ICS
CCS

团 体 标 准

T/NAIA 2022

土壤和沉积物 吡啶的测定 气相色谱-质谱法

Soil and Sediment-Determination of Pyridine-Gas Chromatography/Mass Spectrometry Method

（征求意见稿）

××××-××-××发布 ××××-××-××实施

宁夏化学分析测试协会 发 布

前　言

本方法按照 GB/T 1.1-2020《标准化工作导则 第 1 部分：标准化文件的结构和起草规则》给出的规则起草。

请注意本方法的某些内容可能涉及专利。本文件的发布机构不承担识别这些专利的责任。

本方法由宁夏回族自治区生态环境监测中心提出。

本方法由宁夏化学分析测试协会归口。

本方法起草单位：宁夏回族自治区生态环境监测中心。

本方法参与起草单位：宁夏华正技术检测有限公司、宁夏华鼎环保科技有限公司、宁夏测衡联合实业有限公司、宁夏化学分析测试协会

本方法主要起草人：周瑞娟、张媛媛、韩文静、魏小芳、任学蓉、耿娜瑶、陈浩、丁肖怡、王臻、吕诚、李宜珈、柳鑫、张丽媛、于海燕、王君波

本文件于2022年　　月　　日首次发布。

土壤和沉积物 吡啶的测定 气相色谱-质谱法

1 适用范围

本标准规定了测定土壤和沉积物中吡啶的气相色谱-质谱法。

本方法适用于土壤和沉积物中吡啶的定性和定量分析。

取样量为 20.0 g，定容体积为 1.0 mL，采用全扫描方式测定时，吡啶的方法检出限为 0.02 mg/kg，测定下限为 0.08 mg/kg。

2 规范性引用文件

本标准内容引用了下列文件或其中的条款。凡是不注明日期的引用文件，其有效版本适用于本标准。

GB 17378.3 海洋监测规范 第 3 部分：样品采集、贮存与运输

GB 17378.5 海洋监测规范 第 5 部分：沉积物分析

HJ 613 土壤 干物质和水分的测定 重量法

HJ 783 土壤和沉积物 有机物的提取 加压流体萃取法

HJ/T 166 土壤环境监测技术规范

USEPA 8270E 气相色谱质谱法测定土壤和底泥中半挥发性有机物

3 方法原理

土壤或沉积物中吡啶采用加压流体萃取提取，硅酸镁净化柱净化、氮吹浓缩、定容，经气相色谱分离、质谱检测。根据保留时间、碎片离子质荷比及其丰度定性，内标法定量。

4 试剂和材料

除非另有说明，分析时均使用符合国家标准的分析纯试剂。实验用水为新制备的超纯水或蒸馏水。

4.1 丙酮（C_3H_6O)：农残级。

4.2 二氯甲烷（CH_2Cl_2)：农残级。

4.3 二氯甲烷-丙酮混合溶剂：1+1。用二氯甲烷（4.2）和丙酮（4.1）按 1:1 体积比混合。

4.4 吡啶标准贮备液：ρ=1000 mg/L，市售有证标准溶液。

4.5 吡啶标准中间液：ρ=200 μg/mL。

用二氯甲烷-丙酮混合溶剂（4.3）稀释吡啶标准贮备液（4.4）。

4.6 内标贮备液：ρ=5000 mg/L

1,4-二氯苯-d4 市售有证标准溶液。

4.7 内标中间液：ρ=200 μg/mL。

用二氯甲烷-丙酮混合溶剂（4.3）稀释配置内标贮备液（4.6），并混匀。

4.8 替代物贮备液：ρ=1000 mg/L。

硝基苯-d5 市售有证标准溶液。

4.9 替代物中间液：ρ=200 μg/mL。

用二氯甲烷-丙酮混合溶剂（4.3）稀释配置替代物贮备液（4.8），并混匀。

4.10 十氟三苯基膦（DFTPP）：ρ=50 mg/L，市售标准溶液。其他浓度用二氯甲烷（4.2）稀释成 50 mg/L 并混匀。

4.11 优级纯无水硫酸钠（Na_2SO_4）或粒状硅藻土 250 μm～150 μm（60 目～100 目）。置于马弗炉中 400 ℃烘烤 4 h，冷却后装入磨口玻璃瓶中密封，于干燥器中保存。

4.12 石英砂：150 μm~850 μm（100 目~20 目）。置于马弗炉中 400 ℃烘烤 4 h，冷却后装入具塞磨口玻璃瓶中密封保存。

4.13 高纯氮气：纯度为 99.999%。

4.14 载气：高纯氦气，纯度为 99.999%。

5 仪器和设备

5.1 气相色谱/质谱仪：具电子轰击（EI）电离源。

5.2 色谱柱：石英毛细管柱，长 30 m，内径 0.25 mm，膜厚 0.25 μm，固定相为 5%-苯基-甲基聚硅氧烷。

5.3 加压流体萃取仪。

5.4 氮吹仪。

5.5 真空冷冻干燥仪：空载真空度达 13 Pa 以下。

5.6 硅酸镁净化柱：1000 mg/6 ml。

5.7 一般实验室常用仪器和设备。

6 样品

6.1 样品的采集与保存

土壤样品按照 HJ/T 166 的相关要求采集和保存，沉积物样品按照 GB 17378.3 的相关要求采集和保存。样品应于洁净的具塞磨口棕色玻璃瓶中保存。运输过程中应密封、避光、4 ℃以下冷藏。运至实验室后，若不能及时分析，应于 4 ℃以下冷藏、避光、密封保存，保存时间不超过 10 天。

6.2 水分的测定

土壤样品干物质含量测定按照 HJ 613 执行，沉积物样品含水率测定按照 GB 17378.5 执行。

6.3 试样的制备

6.3.1 样品准备

将样品放在搪瓷盘或不锈钢盘上，混匀，除去枝棒、叶片、石子等异物，按照 HJ/T 166 进行四分

法粗分，采用新鲜样品进行处理。新鲜土壤或沉积物样品可采用冷冻干燥和干燥剂方法干燥。如果土壤或沉积物样品中水分含量较高（大于 30%），应先进行离心分离出水相，再进行干燥处理。

方法一：冻干法。取适量混匀后样品，放入真空冷冻干燥仪（5.6）中进行干燥脱水。干燥后的样品需研磨、过 0.25 mm 孔径的筛子，均化处理成 250 μm（60 目）左右的颗粒。然后称取 20 g（精确到 0.01 g）样品，全部转移至提取器中待用。

方法二：干燥剂法。称取 20 g（精确到 0.01 g）的新鲜样品，加入一定量的干燥剂（4.11）混匀、脱水并研磨成细小颗粒，充分拌匀直到散粒状，全部转移至提取容器中待用。

6.3.2 提取

提取方法采用加压流体萃取，加压流体萃取条件按照 HJ 783 执行。

注：如果上述提取液中存在明显水分，需要进一步过滤和脱水。在玻璃漏斗上垫一层玻璃棉或玻璃纤维滤膜，加入约 5 g 无水硫酸钠（4.11），将提取液过滤至浓缩器皿中。再用少量二氯甲烷-丙酮混合溶剂（4.3）洗涤提取容器 3 次，洗涤液并入漏斗中过滤，最后再用少量二氯甲烷-丙酮混合溶剂（4.3）冲洗漏斗，全部收集至浓缩器皿中，待浓缩。

6.3.3 浓缩、净化

在室温条件下，开启氮气至溶剂表面有气流波动（避免形成气涡），用二氯甲烷（4.2）多次洗涤氮吹过程中已露出的浓缩器管壁，浓缩至约 2 mL，停止浓缩，用硅酸镁净化柱净化。

用 10.0 ml 二氯甲烷-丙酮混合溶剂（4.3）活化净化柱（5.6），弃去，待柱上留有约 1 ml 二氯甲烷-丙酮混合溶剂时，将已浓缩的萃取液全部转移至净化柱，用少量二氯甲烷-丙酮混合溶剂洗涤萃取液的容器，一并加到柱上，并用 5.0 ml 的二氯甲烷-丙酮混合溶剂以 2 ml/min 的速度淋洗净化柱，收集流出液于管中，氮吹浓缩，加入适量内标，并定容至 1.0 mL，混匀后转移至 2 mL 样品瓶中，待测。

6.4 空白试样的制备

用石英砂（4.12）代替实际样品，按照与试样的制备（6.3）相同步骤制备空白试样。

7 分析步骤

7.1 仪器条件

7.1.1 气相色谱条件

进样口温度：280 ℃，不分流；进样量：1.0 μl；柱流量：1.0 mL/min（恒流）；柱温：40 ℃开始保持 4 min；以 10 ℃/min 升温至 180 ℃，保持 5 min。

7.1.2 质谱条件

电子轰击源：全扫描；扫描范围：35~450 amu；离子化能量：70 eV；电子倍增器电压：与调谐电压一致；离子源温度：230 ℃；接口温度：280 ℃；溶剂延迟时间：4 min。

注：为提高灵敏度，也可选用选择离子扫描方式进行分析。吡啶的定量离子（m/z）为79，辅助离子（m/z）为52、51；硝基苯-d5的定量离子（m/z）为82，辅助离子（m/z）为54、128；1,4-二氯苯-d_4的定量离子（m/z）为150，辅助离子（m/z）为152。

7.2 校准

7.2.1 质谱性能检查

在分析样品前，气相色谱-质谱仪必须进行仪器性能检查。用微量注射器移取 1.0 μl 十氟三苯基膦（DFTPP）（4.10）通过气相色谱进样口直接进行分析，分析条件参考 7.1。用四级杆质谱得到的十氟三苯基膦（DFTPP）关键离子丰度应符合表 1 中规定的标准，否则需对质谱仪的参数进行调整或考虑清洗离子源。若仪器软件不能自动判定十氟三苯基膦（DFTPP）关键离子丰度是否符合表 1 标准时，可通过取峰顶扫描点及其前后两个扫描点离子丰度的平均值扣除背景值后获得关键离子丰度，并应符合表 1 标准。背景值的选取可以是十氟三苯基膦（DFTPP）出峰前 20 次扫描点中的任意一点，该背景值应是柱流失或仪器背景离子产生的。

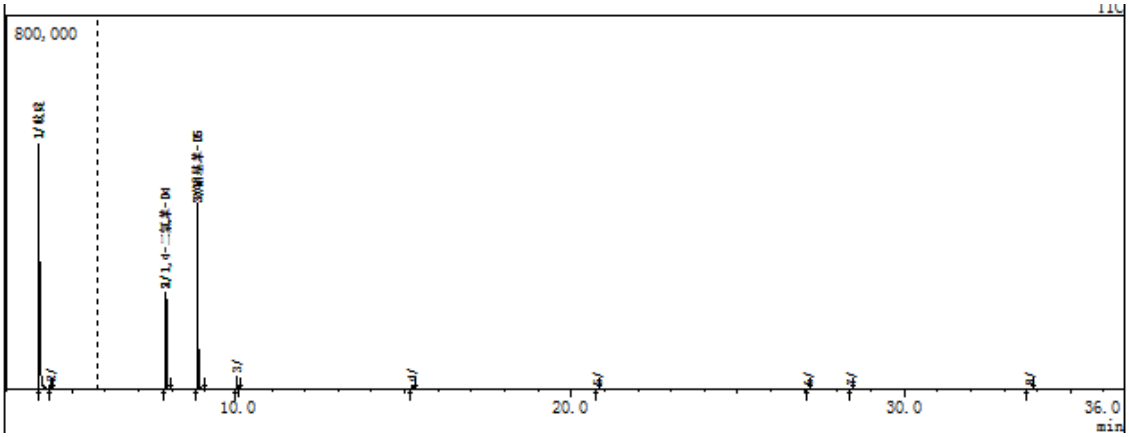
表1　十氟三苯基膦（DFTPP）离子丰度规范要求

质荷比（m/z）	相对丰度规范	质荷比（m/z）	相对丰度规范
51	198 峰（基峰）的 30-60%	199	198 峰的 5-9%
68	小于 6 峰的 2%	275	基峰的 10-30%
70	小于 69 峰的 2%	365	大于基峰的 1%
127	基峰的 40-60%	441	存在且小于 443 峰
197	小于 198 峰的 1%	442	基峰或大于 198 峰的 40%
198	基峰，丰度 100%	443	442 峰的 17-23%

7.2.2 校准曲线的绘制

分别移取一定量的吡啶标准中间液（4.5）、替代物中间液（4.9）和内标中间液（4.7）用二氯甲烷-丙酮 1+1 混合液（4.3）定容后摇匀，吡啶和替代物的质量均分别为 1.00、2.00、5.00、10.0、30.0 和 50.0 μg/mL 的标准系列，内标质量浓度均为 40.0 μg/mL。按照仪器参考条件（7.1），依次从低浓度到高浓度进行测定。

图 1 为在本标准规定的仪器条件下，吡啶的总离子流色谱图。



1-吡啶　　2-1,4-二氯苯-d4　　3-硝基苯-d5

图 1 吡啶的总离子流色谱图

7.3 试样的测定

按照与校准曲线绘制相同的仪器分析条件（7.1）测定待测的试样（6.3.3）。

7.4 空白试验

按照与试样测定相同的仪器分析条件（7.1）测定空白试样（6.4）。

8 结果计算与表示

8.1 定性分析

以相对保留时间（或保留时间）和与标准物质质谱图比较进行定性。定性离子相对于定量离子的相对丰度与最近获得的标准样品的相对丰度比较，其相对偏差应≤30%。如果实际样品存在明显的背景干扰，应扣除背景影响。

8.2 定量分析

在定性判断的基础上，根据定量离子的峰面积，采用内标法进行定量。当样品中吡啶的定量离子有干扰时，可使用辅助离子定量。

8.3 结果计算

8.3.1 平均相对响应因子（$\overline{RRF}$）的计算

标准系列第 *i* 点吡啶（或替代物）的相对响应因子（RRF_i），按公式（1）进行计算。

$$RRF_i = \frac{A_i}{A_{ISi}} \times \frac{\rho_{ISi}}{\rho_i} \qquad (1)$$

式中：

RRF_i——标准系列中第 *i* 点吡啶（或替代物）的相对响应因子；

A_i——标准系列中第 i 点吡啶（或替代物）定量离子的响应值；

A_{ISi}——标准系列中第 *i* 点内标物定量离子的响应值；

ρ_{ISi}——标准系列中内标物的质量浓度，40 μg/mL；

ρ_i——标准系列中第 *i* 点吡啶（或替代物）的质量浓度，μg/mL。

吡啶的平均相对响应因子 $\overline{RRF}$，按照公式（2）进行计算。

$$\overline{RRF} = \frac{\sum_{i=1}^{n} RRF_i}{n} \qquad (2)$$

式中：

$\overline{RRF}$——吡啶（或替代物）的平均相对响应因子；

RRF_i——标准系列中第 i 点吡啶（或替代物）的相对响应因子；

n——标准系列点数。

8.3.2 土壤样品的结果计算

土壤样品中的吡啶含量（mg/kg），按照公式（3）进行计算。

$$\omega = \frac{A_x \times \rho_{IS} \times V_x}{A_{IS} \times \overline{RRF} \times m \times W_{dm}} \quad (3)$$

式中：

ω——样品中的吡啶含量，mg/kg；

A_x——试样中吡啶定量离子的峰面积；

A_{IS}——试样中内标化合物定量离子的峰面积；

ρ_{IS}——试样中内标的浓度，μg/mL；

$\overline{RRF}$——校准系列中吡啶的平均相对响应因子；

V_x——试样的定容体积，mL；

m——样品的称取量，g；

W_{dm}——样品干物质含量，%。

8.3.3 沉积物样品的结果计算

沉积物样品中的吡啶含量（mg/kg），按照公式（4）计算。

$$\omega = \frac{A_x \times \rho_{IS} \times V_x}{A_{IS} \times \overline{RRF} \times m \times (1-w)} \quad (4)$$

式中：

ω——样品中的吡啶含量，mg/kg；

A_x——试样中吡啶定量离子的峰面积；

A_{IS}——试样中内标化合物定量离子的峰面积；

ρ_{IS}——试样中内标的浓度，μg/mL；

$\overline{RRF}$——校准曲线的平均相对响应因子；

V_x——浓缩定容体积，mL；

m——样品量，g；

w——样品的含水率，%。

8.4 结果表示

当测定结果小于 1 mg/kg 时，小数位数的保留与方法检出限一致；当测定结果大于或等于 1

mg/kg 时，结果最多保留三位有效数字。

9 精密度和正确度

9.1 精密度

3 家实验室分别对 0.5 mg/kg 和 2.0 mg/kg 的土壤和沉积物样品进行了测定，土壤样品的相对标准偏差为 4.5%~10.2%，沉积物样品的相对标准偏差为 8.6%~16.0%。

9.2 正确度

3 家实验室分别对加标量为 2.0 μg、50.0 μg 的土壤和沉积物样品进行了加标测定，土壤样品的加标回收率为 83.7%~105.5%，沉积物样品的回收率为 80.1%~101.2%.

10 质量保证和质量控制

10.1 空白实验

每 20 个样品至少做一个空白试验，测定结果中目标物浓度不应超过方法检出限。

10.2 校准曲线检查

初始校准曲线中目标化合物相对响应因子的相对标准偏差应不大于 30%，或相关系数大于等于 0.999。

每 24 小时分析一次校准曲线中间点浓度，其测定值和初始测定值的相对偏差应小于 30%。

10.3 每 20 个样品至少应分析 1 个平行样，浓度水平在定量下限以上的平行样测定结果的相对偏差应小于 40%。

10.4 每 20 个样品至少做 1 个基体加标样，加标浓度为原样品浓度的 1~5 倍或曲线中间浓度点。加标回收率 70%~120%。

10.5 替代物的回收率

实验室应建立替代物加标回收控制图，按同一批样品（20 至 30 个样品）进行统计，剔除离群值，计算替代物的平均回收率 p 及相对标准偏差 s，替代物的平均应控制在 p±3s 内。

11 废弃物的处理

试验中所产生的所有废液和其它废弃物（包括检测后的残液）应集中密封存放，并附警示标志，委托有资质单位集中处置。