

中华人民共和国国家环境保护标准

HJ 866-2017

水质 松节油的测定 吹扫捕集/ 气相色谱-质谱法

Water quality—Determination of turpentine

—Purge and trap/gas chromatography-mass spectrometry

(发布稿)

本电子版为发布稿。请以中国环境出版社出版的正式标准文本为准。

2017-11-28 发布

2018-01-01 实施

环 境 保 护 部 发 布

目 次

前 言.....	i
1 适用范围.....	1
2 规范性引用文件.....	1
3 方法原理.....	1
4 试剂和材料.....	1
5 仪器和设备.....	2
6 样品.....	2
7 分析步骤.....	2
8 结果计算与表示.....	6
9 精密度和准确度.....	7
10 质量保证和质量控制.....	8
11 废物处理.....	8

前 言

为贯彻《中华人民共和国环境保护法》和《中华人民共和国水污染防治法》，保护环境，保障人体健康，规范水中松节油的测定方法，制定本标准。

本标准规定了测定水中松节油的吹扫捕集/气相色谱-质谱法。

本标准首次发布。

本标准由环境保护部环境监测司和科技标准司组织制订。

本标准起草单位：中国环境监测总站。

本标准验证单位：北京市环境保护监测中心、河北省环境监测中心、浙江省环境监测中心、重庆市生态环境监测中心、扬州市环境监测中心站和宁波市环境监测中心。

本标准环境保护部 2017 年 11 月 28 日批准。

本标准自 2018 年 1 月 1 日起实施。

本标准由环境保护部解释。

水质 松节油的测定 吹扫捕集/气相色谱-质谱法

警告：本方法所使用的试剂和标准溶液为易挥发的有毒化合物，配制过程应在通风柜中进行，应按规定要求佩戴防护器具，避免接触皮肤和衣物。

1 适用范围

本标准规定了测定水中松节油的吹扫捕集/气相色谱-质谱法。

本标准适用于地表水、地下水、生活污水和工业废水中松节油的测定。

当取样体积为 5 ml 时，松节油的方法检出限为 0.5 $\mu\text{g/L}$ ，测定下限为 2.0 $\mu\text{g/L}$ 。

2 规范性引用文件

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

HJ/T 91 地表水和污水监测技术规范

HJ/T 164 地下水环境监测技术规范

3 方法原理

水中的松节油经高纯氦气（或氮气）吹扫后吸附于捕集管中，迅速加热捕集管并以高纯氦气（或氮气）反吹，被热脱附出来的组分经气相色谱分离后，用质谱检测器检测。依据松节油主要成分 α -蒎烯和 β -蒎烯的保留时间和质谱图与标准物质比对定性，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和分析纯试剂，实验用水为不含目标物的纯水。

4.1 甲醇（ CH_3OH ）：色谱纯。

4.2 松节油（ $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$ ）标准溶液： $\rho=500 \mu\text{g/ml}$ ，溶剂为甲醇，市售有证松节油混合标准溶液。

4.3 松节油标准使用溶液： $\rho=20.0 \mu\text{g/ml}$ 。

吸取 400 μl 松节油标准溶液（4.2）至 10 ml 容量瓶中，用甲醇（4.1）定容，转移至带聚四氟乙烯衬垫螺旋瓶盖的棕色试剂瓶中，于 0~4 $^{\circ}\text{C}$ 冷藏可保存一个月。

4.4 内标标准溶液：1,2-二氯苯- d_4 ， $\rho=2000 \mu\text{g/ml}$ ，溶剂为甲醇，市售有证标准溶液。

4.5 内标标准使用液： $\rho=20.0 \mu\text{g/ml}$ 。

吸取 100 μl 内标标准溶液（4.4）至 10 ml 容量瓶中，用甲醇（4.1）定容，转移至带聚四氟乙烯衬垫螺旋瓶盖的棕色试剂瓶中，于 0~4°C 冷藏可保存一个月。

4.6 4-溴氟苯（BFB）： $\rho=25 \mu\text{g}/\text{ml}$ ，市售有证标准溶液。

4.7 氦气，纯度 $\geq 99.999\%$ 。

4.8 氮气，纯度 $\geq 99.999\%$ 。

5 仪器和设备

5.1 气相色谱-质谱仪：色谱部分具分流/不分流进样口，可程序升温。质谱部分具电子轰击（EI）电离源，具有手动/自动调谐、数据采集、定量分析及谱库检索等功能。

5.2 吹扫捕集装置：带 5 ml 吹扫管。捕集管使用 1/3 Tenax、1/3 硅胶、1/3 活性炭混合吸附剂或其他等效吸附剂。

5.3 色谱柱：石英毛细管柱，30 m \times 0.25 mm，膜厚 1.4 μm ，固定相为 6%腈丙苯基/94%二甲基聚硅氧烷，或其他等效毛细管柱。

5.4 样品瓶：带聚四氟乙烯衬垫螺旋盖的 40 ml 棕色宽口玻璃瓶。

5.5 气密性注射器：5 ml。

5.6 微量注射器：10 μl 、25 μl 、50 μl 和 250 μl 。

5.7 一般实验室常用仪器和设备。

6 样品

6.1 样品的采集

按照 HJ/T 91 和 HJ/T 164 的相关规定采集样品，将样品沿壁缓慢导入样品瓶（5.4），直至满瓶，应尽量减少由于搅动引起的松节油逸出，并避免将空气气泡引入采样瓶。

注：样品中不能加入酸。

6.2 样品的保存

样品采集后 1~5°C 冷藏运输。运回实验室后尽快分析，否则应在 1~5°C 冷藏保存，2 d 内分析完毕。

7 分析步骤

7.1 仪器参考条件

7.1.1 吹扫捕集参考条件

取样体积 5.0 ml, 吹扫温度: 40°C; 吹扫流量: 40 ml/min; 吹扫时间: 11 min; 脱附温度: 180°C; 脱附时间: 1 min; 烘烤温度: 190°C; 烘烤时间: 10 min。其余参数参照仪器使用说明书进行设定。

7.1.2 气相色谱分析参考条件

程序升温: 38°C 保持 1.0 min, 以 5°C/min 升至 150°C, 再以 25°C/min 升至 230°C, 保持 3.0 min; 进样口温度: 230°C; 载气流量: 1.0 ml/min; 进样方式: 分流进样(分流比 25:1)。

7.1.3 质谱分析参考条件

电子轰击源: EI 源; 离子化能量: 70 eV; 离子源温度: 230°C; 传输线温度 250°C; 扫描方式: 全扫描; 扫描范围: 35~300 amu; 溶剂延迟时间: 6.0 min; 其余参数参照仪器使用说明书进行设定。

注: 为提高灵敏度, 也可选用选择离子扫描方式进行分析, 其定量离子和辅助离子选择参照表 2。

7.2 校准

7.2.1 仪器性能检查

在分析样品前, 气相色谱-质谱仪必须进行仪器性能检查。吸取 2 μ l 的 4-溴氟苯(4.6)通过气相色谱进样口直接进样或用容量瓶配制浓度为 25.0 μ g/L 的 4-溴氟苯水溶液, 然后通过吹扫捕集装置进样, 用气相色谱-质谱仪进行分析, 分析条件参考 7.1。得到的 4-溴氟苯关键离子丰度应满足表 1 中的要求, 否则需对质谱仪的参数进行调整或清洗离子源。

表 1 4-溴氟苯关键离子丰度标准

质量	离子丰度标准	质量	离子丰度标准
50	质量 95 的 15%~40%	174	大于质量 95 的 50%
95	基峰, 100%相对丰度	175	质量 174 的 5%~9%
96	质量 95 的 5%~9%	176	质量 174 的 95%~105%
173	小于质量 174 的 2%	177	质量 176 的 5%~10%

7.2.2 校准曲线的绘制

移取一定量的松节油标准使用溶液(4.3)快速加到装有实验用水的 50 ml 容量瓶中, 定容至刻度, 配制成低、高两种浓度系列。低浓度系列为 2.0 μ g/L、4.0 μ g/L、10.0 μ g/L、20.0 μ g/L、40.0 μ g/L, 量取松节油标准使用溶液(4.3)分别为 5.0 μ l、10.0 μ l、25.0 μ l、50.0 μ l、100 μ l; 高浓度系列为 40.0 μ g/L、100 μ g/L、200 μ g/L、400 μ g/L、 1.00×10^3 μ g/L, 量取松节油标准使用溶液(4.3)分别为 0.10 ml、0.25 ml、0.50 ml、1.00 ml、2.50 ml。用 5 ml 的气密性注射器吸取标准溶液 5.0 ml, 加入 5.0 μ l 的内标标准使用液(4.5), 按照 7.1 的参考条件, 从低浓度

到高浓度依次测定，记录标准系列目标物及内标的保留时间、定量离子的响应值。

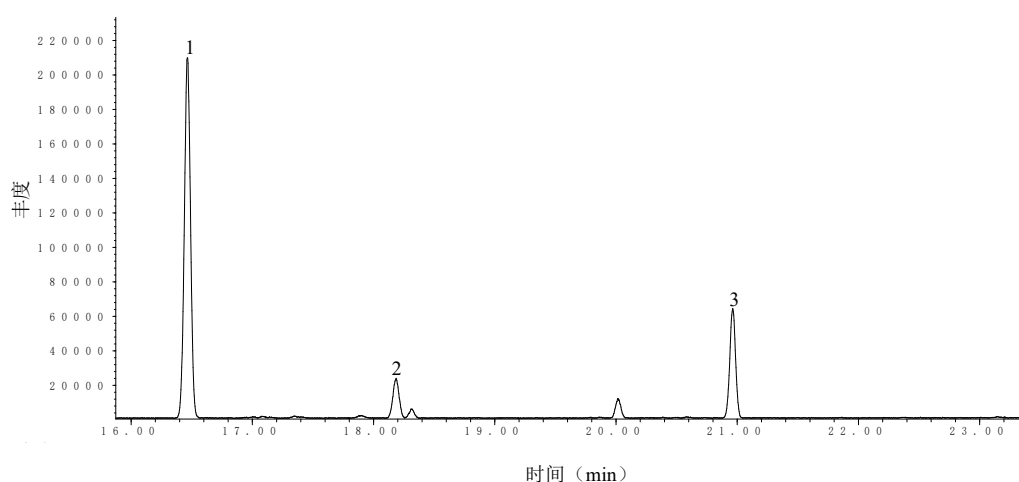
实际工作中，根据待测样品中松节油可能的浓度范围选择配制低浓度系列校准曲线或高浓度系列校准曲线。通常情况下，地表水、地下水、生活污水测试时选用 2.0~40.0 μg/L 的标准系列，工业废水测试时依据可能的浓度范围选择配制低浓度或高浓度标准系列。

注 1：若使用带自动进样器的吹扫捕集仪，则上述过程可按仪器说明进行操作。

注 2：校准系列溶液不稳定，因此需用现配。

注 3：吹扫捕集装置在每次开机后和关机前应进行烘烤，确保系统无污染。

在本标准规定的色谱条件下，目标化合物的总离子流色谱图见图 1。



1—α-蒎烯；2—β-蒎烯；3—1,2-二氯苯-d4（内标）

图 1 目标化合物的总离子流图

7.2.2.1 平均相对响应因子的计算方法

校准系列第 i 点中松节油的相对响应因子 (RRF_i)，按照式 (1) 进行计算：

$$RRF_i = \frac{(A_{1i} + A_{2i})}{A_{ISi}} \times \frac{\rho_{IS}}{\rho_i} \quad (1)$$

式中： RRF_i —— 校准系列中第 i 点松节油的相对响应因子；

A_{1i} —— 校准系列中第 i 点α-蒎烯定量离子的响应值；

A_{2i} —— 校准系列中第 i 点β-蒎烯定量离子的响应值；

A_{ISi} —— 校准系列中第 i 点内标定量离子的响应值；

ρ_{IS} —— 校准系列中内标的浓度，μg/L；

ρ_i —— 校准系列中第 i 点松节油的浓度，μg/L。

松节油的平均相对响应因子 \overline{RRF} ，按照公式（2）进行计算：

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

式中： \overline{RRF} ——松节油的平均相对响应因子；

RRF_i ——校准系列中第 i 点松节油的相对响应因子；

n ——校准系列点数。

RRF 的标准偏差，按照公式（3）进行计算：

$$SD = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (RRF_i - \overline{RRF})^2}{n-1}} \quad (3)$$

式中： SD —— RRF 的标准偏差；

\overline{RRF} ——松节油的平均相对响应因子；

RRF_i ——校准系列中第 i 点松节油的相对响应因子；

n ——校准系列点数。

RRF 的相对标准偏差，按照公式（4）进行计算：

$$RSD = \frac{SD}{\overline{RRF}} \times 100\% \quad (4)$$

式中： RSD —— RRF 的相对标准偏差；

SD —— RRF 的标准偏差；

\overline{RRF} ——松节油的平均相对响应因子。

7.2.2.2 校准曲线法

以松节油浓度与内标物浓度的比值为横坐标， α -蒎烯和 β -蒎烯定量离子的响应值之和与内标物定量离子响应值的比值为纵坐标，绘制校准曲线。

7.3 测定

待样品恢复至室温后，用气密注射器吸取 5.0 ml 样品，向样品中加入 5.0 μ l 的内标标准使用液（4.5），使样品中内标物浓度为 20.0 μ g/L，将样品快速注入吹扫管中，按仪器参考条件（7.1），使用 7.2.2 的校准曲线进行测定。有自动进样器的吹扫捕集仪可参照仪器说明进行操作。

注 1：当分析一个高浓度样品后，应分析一个或多个空白样品检查交叉污染。

注 2：测定工业废水样品时，若松节油浓度较高，建议稀释后再测定。

7.4 空白试验

以实验用水代替样品，按照与样品相同的测定步骤（7.3）进行空白试验。

8 结果计算与表示

8.1 目标化合物的定性

根据样品中松节油主要成分 α -蒎烯和 β -蒎烯的保留时间、质谱图、碎片离子质荷比及其丰度等信息与标准物质比较进行定性。应多次分析校准溶液得到目标物的保留时间均值，以平均保留时间 ± 3 倍的标准偏差为保留时间窗口，样品中目标物的保留时间应在其范围内。

目标物标准质谱图中相对丰度高于 30%的所有离子应在样品质谱图中存在，样品质谱图和标准质谱图中上述特征离子的相对丰度偏差应在 $\pm 30\%$ 以内。

8.2 目标化合物的定量

目标化合物经定性鉴别后，根据定量离子的响应值，用内标法计算。目标物的定量离子和辅助离子见表 2。

表 2 化合物的定量离子和辅助离子一览表

序号	目标物	类型	定量离子	辅助离子
1	α -蒎烯	目标化合物	93	92,91,77
2	β -蒎烯	目标化合物	93	41,69,39
3	1,2-二氯苯-d4	内标物	150	152,115

8.2.1 用平均相对响应因子定量

当目标化合物采用平均相对响应因子进行计算时，样品中松节油的质量浓度 ρ_x 按公式（5）进行计算。

$$\rho_x = \frac{(A_{1x} + A_{2x}) \times \rho_{IS} \times f}{A_{IS} \times RRF} \quad (5)$$

式中： ρ_x —— 样品中松节油的质量浓度， $\mu\text{g/L}$ ；

A_{1x} —— α -蒎烯定量离子的响应值；

A_{2x} —— β -蒎烯定量离子的响应值；

A_{IS} —— 内标物定量离子的响应值；

ρ_{IS} —— 内标物的质量浓度， $\mu\text{g/L}$ ；

\overline{RRF} —— 松节油的平均相对响应因子；

f —— 稀释倍数。

8.2.2 用校准曲线定量

当目标化合物采用校准曲线法进行定量时，根据 α -蒎烯和 β -蒎烯的定量离子响应值之和，从校准曲线上直接得到松节油的质量浓度，样品中松节油的浓度 ρ_x 按公式（6）进行计算。

$$\rho_x = \rho_1 \times f \quad (6)$$

式中： ρ_x —— 样品中松节油的质量浓度， $\mu\text{g/L}$ ；

ρ_1 —— 由校准曲线得到的松节油浓度， $\mu\text{g/L}$ ；

f —— 稀释倍数。

8.3 结果表示

当测定结果 $<100 \mu\text{g/L}$ 时，保留小数点后1位；当测定结果 $\geq 100 \mu\text{g/L}$ 时，保留3位有效数字。

9 精密度和准确度

9.1 精密度

6家实验室分别对松节油浓度为 $5.0 \mu\text{g/L}$ 、 $100 \mu\text{g/L}$ 和 $400 \mu\text{g/L}$ 的统一空白加标样品进行测定，实验室内相对标准偏差分别为： $2.1\% \sim 8.9\%$ 、 $2.4\% \sim 6.5\%$ 、 $3.3\% \sim 7.9\%$ ；实验室间相对标准偏差分别为： 12% 、 5.4% 、 6.7% ；重复性限分别为： $0.6 \mu\text{g/L}$ 、 $12.6 \mu\text{g/L}$ 、 $49.5 \mu\text{g/L}$ ；再现性限分别为： $1.5 \mu\text{g/L}$ 、 $18.2 \mu\text{g/L}$ 、 $82.6 \mu\text{g/L}$ 。

6家实验室分别对松节油浓度为 $5.0 \mu\text{g/L}$ 和 $200 \mu\text{g/L}$ 的地表水样品进行测定，实验室内相对标准偏差分别为： $2.1\% \sim 4.4\%$ 、 $3.0\% \sim 8.6\%$ ；实验室间相对标准偏差分别为： 9.6% 、 12% ；重复性限分别为： $0.4 \mu\text{g/L}$ 、 $27.8 \mu\text{g/L}$ ；再现性限分别为： $1.3 \mu\text{g/L}$ 、 $70.8 \mu\text{g/L}$ 。

6家实验室分别对松节油浓度为 $50.0 \mu\text{g/L}$ 和 $400 \mu\text{g/L}$ 的生活污水样品进行测定，实验室内相对标准偏差分别为： $2.4\% \sim 6.3\%$ 、 $1.2\% \sim 9.8\%$ ；实验室间相对标准偏差分别为： 8.7% 、 8.3% ；重复性限分别为： $6.5 \mu\text{g/L}$ 、 $51.5 \mu\text{g/L}$ ；再现性限分别为： $13.0 \mu\text{g/L}$ 、 $93.9 \mu\text{g/L}$ 。

6家实验室分别对松节油浓度为 $50.0 \mu\text{g/L}$ 和 $400 \mu\text{g/L}$ 的工业废水样品进行测定，实验室内相对标准偏差分别为： $1.7\% \sim 9.6\%$ 、 $1.1\% \sim 8.7\%$ ；实验室间相对标准偏差分别为： 11% 、 15% ；重复性限分别为： $8.2 \mu\text{g/L}$ 、 $52.5 \mu\text{g/L}$ ；再现性限分别为： $16.2 \mu\text{g/L}$ 、 $157 \mu\text{g/L}$ 。

9.2 准确度

6家实验室分别对松节油加标浓度为5.0 μg/L、200 μg/L的地表水样品进行测定，加标回收率分别为：76.0%~96.0%、77.9%~112%；加标回收率最终值分别为：88.7%±17%、95.6%±23%。

6家实验室分别对松节油加标浓度为50.0 μg/L、400 μg/L的生活污水样品进行测定，加标回收率分别为：88.5%~110%、77.3%~95.0%；加标回收率最终值分别为：95.6%±16%、87.4%±14%。

6家实验室分别对松节油加标浓度为50.0 μg/L、400 μg/L的工业废水样品进行测定，加标回收率分别为：75.9%~106%、71.1%~109%；加标回收率最终值分别为：91.6%±20%、89.2%±27%。

10 质量保证和质量控制

10.1 仪器性能检查

每批样品分析之前或每24 h内，需进行仪器性能检查，得到的4-溴氟苯（4.6）关键离子丰度必须全部符合表1中的标准。

10.2 初始校准

校准曲线至少需要5个浓度系列，初始校准曲线相关系数应 ≥ 0.995 或相对响应因子(*RRF*)的相对标准偏差(*RSD*)应 $\leq 20\%$ ，否则应查找原因或重新绘制校准曲线。

10.3 连续校准

每24 h分析一次校准曲线中间浓度点，其测定结果与实际浓度值相对偏差应 $\leq 20\%$ ，否则应查找原因或重新绘制校准曲线。

10.4 样品

10.4.1 每20个样品或每批次（ ≤ 20 个/批）须做一个空白实验，测定结果中目标物浓度不应超过方法检出限。

10.4.2 每10个样品或每批次（ ≤ 10 个/批）应分析一个平行样和基体加标，平行样分析时目标化合物的相对偏差应 $\leq 30\%$ ，基体加标回收率应在70.0%~120%之间。

11 废物处理

实验室产生含有有机试剂的废物应置于密闭容器中集中收集和保管，做好标记，贴上标签，送具有资质的单位统一处理。