

中华人民共和国国家环境保护标准

HJ 896-2017

水质 丁基黄原酸的测定 吹扫捕集/ 气相色谱-质谱法

Water quality—Determination of butyl xanthate—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。

2017-12-21 发布

2018-02-01 实施

环 境 保 护 部 发 布

目 次

| | |
|-------------------|----|
| 前 言..... | ii |
| 1 适用范围..... | 1 |
| 2 规范性引用文件..... | 1 |
| 3 方法原理..... | 1 |
| 4 干扰及消除..... | 1 |
| 5 试剂和材料..... | 1 |
| 6 仪器和设备..... | 2 |
| 7 样品..... | 3 |
| 8 分析步骤..... | 3 |
| 9 结果计算与表示..... | 5 |
| 10 精密度和准确度..... | 7 |
| 11 质量控制和质量保证..... | 8 |
| 12 废物处理..... | 8 |
| 13 注意事项..... | 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，规范水中丁基黄原酸的测定方法，制定本标准。

本标准规定了测定水中丁基黄原酸的吹扫捕集/气相色谱-质谱法。

本标准为首次发布。

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、宁波市环境监测中心和扬州市环境监测中心站。

本标准环境保护部 2017 年 12 月 21 日批准。

本标准自 2018 年 2 月 1 日起实施。

本标准由环境保护部解释。

水质 丁基黄原酸的测定 吹扫捕集/气相色谱-质谱法

1 适用范围

本标准规定了测定水中丁基黄原酸的吹扫捕集/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丁基黄原酸的测定。

本标准不适用于含盐量高于 25 g/L 的高盐工业废水以及存在代森锌（锰）类农药或二乙基二硫代氨基甲酸盐（如：铜试剂）等物质水样的测定。

若水样中检出丁基黄原酸，必要时可选用其他分析方法进一步确认。

当取样体积为 5 ml 时，丁基黄原酸的检出限为 0.04 $\mu\text{g/L}$ ，测定下限为 0.16 $\mu\text{g/L}$ 。

2 规范性引用文件

本标准内容引用了下列文件中的条款。凡是不注明日期的引用文件，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

水中丁基黄原酸在酸性条件下分解产生二硫化碳（ CS_2 ），通过测定 CS_2 间接确定水中丁基黄原酸浓度。 CS_2 经高纯氮气（或氮气）吹扫后吸附于捕集管中，迅速加热捕集管并以高纯氮气（或氮气）反吹，被热脱附出来的 CS_2 经气相色谱分离后，用质谱检测器检测。通过与丁基黄原酸标准溶液反应生成 CS_2 的保留时间和质谱图比较进行定性，内标法定量。

4 干扰及消除

水样中存在 CS_2 会干扰测定，可通过加酸前后的测定值之差扣除。

水样中存在氧化性物质会使测定结果偏低，可适量添加 5~20 mg 硫代硫酸钠去除。

5 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化学试剂，实验用水为不含目标物的纯水。

5.1 甲醇（ CH_3OH ）：色谱纯。

5.2 浓磷酸（ H_3PO_4 ）： $\rho=1.69\text{ g/ml}$ 。

5.3 氢氧化钠（ NaOH ）。

5.4 硫代硫酸钠（ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ）。

5.5 丁基黄原酸钾 (C_4H_9OCSSK): 纯度 $\geq 95\%$ 。

5.6 磷酸溶液: 1+6。

5.7 氢氧化钠溶液: $\rho(NaOH) = 400 \text{ g/L}$ 。

称取 10 g 氢氧化钠 (5.3), 用水溶解至 25 ml。

5.8 氢氧化钠溶液: $\rho(NaOH) = 40 \text{ g/L}$ 。

用水稀释氢氧化钠溶液 (5.7)。

5.9 氢氧化钠溶液: $\rho(NaOH) = 0.08 \text{ g/L}$ 。

取 200 μl 氢氧化钠溶液 (5.7) 加入到 1L 水中。

5.10 丁基黄原酸标准贮备溶液: $\rho(C_4H_9OCSSH) = 100 \mu\text{g/ml}$ 。

准确称取 0.0330 g 丁基黄原酸钾 (5.5), 溶于少量水后加 100 μl 氢氧化钠溶液 (5.7), 用水定容至 250 ml, 4°C 左右冷藏, 可稳定保存两周。

5.11 丁基黄原酸标准使用液: $\rho(C_4H_9OCSSH) = 10.0 \mu\text{g/ml}$ 。

用氢氧化钠溶液 (5.9) 准确稀释丁基黄原酸标准贮备液 (5.10), 临用现配。

5.12 丁基黄原酸标准使用液: $\rho(C_4H_9OCSSH) = 1.00 \mu\text{g/ml}$ 。

用氢氧化钠溶液 (5.9) 准确稀释丁基黄原酸标准使用液 (5.11), 临用现配。

5.13 内标标准溶液: 氟苯, $\rho = 100 \mu\text{g/ml}$, 溶剂为甲醇, 市售有证标准溶液。

5.14 内标溶液: 氟苯, $\rho = 10.0 \mu\text{g/ml}$ 。

用甲醇 (5.1) 准确稀释内标标准溶液 (5.13)。

5.15 氦气: 纯度 $\geq 99.999\%$ 。

5.16 氮气: 纯度 $\geq 99.999\%$ 。

6 仪器和设备

6.1 气相色谱-质谱联用仪: 气相色谱部分具分流/不分流进样口, 可程序升温, 质谱带 EI 源。

6.2 吹扫捕集装置: 带自动进样器和 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。

6.3 色谱柱: 石英毛细管柱, 柱长 60 m, 内径 0.20 mm, 膜厚 1.12 μm , 固定相为 6% 氰丙苯基/94% 二甲基聚硅氧烷, 或其他等效毛细管柱。

6.4 样品瓶: 40 ml 棕色玻璃瓶, 螺旋盖具聚四氟乙烯涂层的密封垫。

6.5 容量瓶: 棕色, 50 ml 和 250 ml。

6.6 进样针: 20 μl 、100 μl 和 500 μl , 具耐酸聚四氟乙烯活塞。

6.7 一般实验室常用仪器和设备。

7 样品

7.1 样品的采集

按照 HJ/T 91 和 HJ/T 164 的相关规定采集样品，每份样品至少采集两瓶。

采集样品时，将样品缓慢导入样品瓶（6.4），接近满瓶时，加入氢氧化钠溶液（5.8），使样品 pH 在 10 左右，最后加满密封。

7.2 样品的保存

样品采集后 4°C 左右冷藏、避光保存和运输，1d 内分析完毕。若不能及时分析，应加 5~20 mg 硫代硫酸钠（5.4），4°C 左右冷藏、避光条件下可保存两周。样品存放区域应无二硫化碳干扰。

8 分析步骤

8.1 仪器参考条件

8.1.1 吹扫捕集条件

取样体积：5 ml；吹扫温度：40°C；吹扫流速：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。

8.1.2 气相色谱分析条件

程序升温：40°C 保持 1.0 min，以 5°C/min 升至 120°C，保持 1.0 min，再以 20°C/min 升至 250°C，保持 2.0 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 10:1）。

8.1.3 质谱分析条件

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：280°C；扫描模式：全扫描；扫描范围：30-300 amu；四极杆温度：150°C；溶剂延迟时间：6 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，也可用选择离子扫描方式进行分析，其特征离子选择参照 9.2。

8.2 校准曲线绘制的参考方法

分别移取一定量的丁基黄原酸标准溶液（5.11、5.12），加到装有氢氧化钠溶液（5.9）的 50 ml 容量瓶（6.5）中，配制低、高两种标准浓度系列，用氢氧化钠溶液（5.9）定容。

测试目标物浓度较低的水样时选用低浓度标准系列，浓度依次为 0.20 µg/L、1.00 µg/L、2.00 µg/L、10.0 µg/L、20.0 µg/L，量取丁基黄原酸标准使用液（5.12）体积为 0.01 ml、0.05 ml、0.10 ml、0.50 ml、1.00 ml；测试目标物浓度较高的水样时选用高浓度标准系列，浓度依次为 10.0 µg/L、50.0 µg/L、100 µg/L、200 µg/L、500 µg/L，量取丁基黄原酸标准使用液（5.11）体积为 0.05 ml、0.25 ml、0.50 ml、

1.00 ml、2.50 ml。

将标准系列转移至 40 ml 样品瓶 (6.4)，加满后密封，用进样针 (6.6) 取出 200 μl 后再用进样针 (6.6) 加 20 μl 内标标准溶液 (5.14)，使内标浓度为 5 $\mu\text{g/L}$ ，最后用进样针 (6.6) 迅速加入 100 μl 磷酸溶液 (5.6)。按照仪器参考条件 (8.1)，从低浓度到高浓度依次测定，记录 CS_2 和氟苯的保留时间及定量离子的响应值。

注：也可根据自动进样器使用说明书，用自动进样器自动添加内标。

在本标准的参考仪器条件下，目标化合物的总离子流色谱图见图 1。

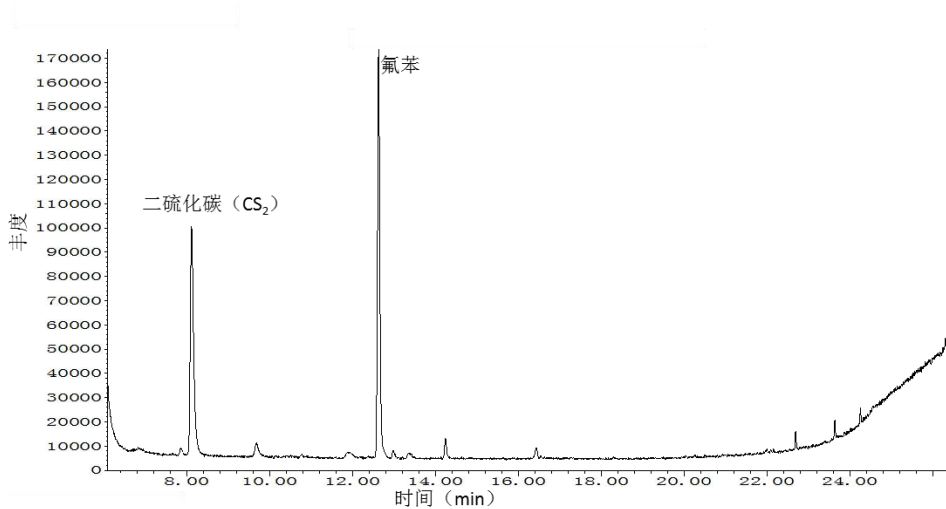


图 1 目标化合物的总离子流图

8.2.1 平均相对响应因子法

标准系列第 i 点中丁基黄原酸的相对响应因子 (RRF_i)，按照式 (1) 进行计算：

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

式中： RRF_i ——标准系列中第 i 点 CS_2 的相对响应因子；

A_i ——标准系列中第 i 点 CS_2 的响应值；

A_{ISi} ——标准系列中第 i 点内标的响应值；

ρ_{IS} ——标准系列中内标的浓度， $\mu\text{g/L}$ ；

ρ_i ——标准系列中第 i 点丁基黄原酸的浓度， $\mu\text{g/L}$ 。

丁基黄原酸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} ——丁基黄原酸的平均相对响应因子；

RRF_i ——标准系列中第 i 点 CS_2 的相对响应因子；

n ——标准系列点数。

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} ——丁基黄原酸的平均相对响应因子；

RRF_i ——标准系列中第 i 点 CS_2 的相对响应因子；

n ——标准系列点数。

RRF 的相对标准偏差，按照公式（4）进行计算：

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

式中： RSD —— RRF 的相对标准偏差；

SD —— RRF 的标准偏差；

\overline{RRF} ——丁基黄原酸的平均相对响应因子。

8.2.2 校准曲线法

若丁基黄原酸的相对响应因子（ RRF ）的相对标准偏差（ RSD ）>20%，则需要用校准曲线法进行校准。以丁基黄原酸浓度为横坐标， CS_2 的响应值与内标物响应值的比值为纵坐标，绘制校准曲线。

8.3 测定

所有样品需平衡至室温后测定。按照标准溶液的前处理步骤（8.2）取样和添加内标，向每份样品的其中一瓶添加 100 μ l 磷酸溶液（5.6），另一瓶加入 100 μ l 水，按照仪器参考条件（8.1），使用 8.2 的校准曲线进行测定。

注 1：测定丁基黄原酸浓度较高的水样时，建议用氢氧化钠溶液（5.9）稀释后测定。

注 2：对强碱性废水（水样本底 $pH > 10$ ）可根据实际情况适量增加磷酸溶液（5.6）的体积或浓度。

8.4 空白试验

以氢氧化钠溶液（5.9）代替样品，按照与样品相同的测定步骤（8.3）进行空白试验。

9 结果计算与表示

9.1 目标物的定性

根据样品中丁基黄原酸与酸反应所生成二硫化碳的保留时间、质谱图、碎片离子质荷比及其丰度等信息与标准溶液进行比较后定性。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 10%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要在±30%以内。

9.2 目标物的定量

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 1。

表 1 目标物和内标的定量离子和辅助离子一览表

| 目标物名称 | 类型 | 定量离子 | 辅助离子 |
|-------|-----|------|-------|
| 二硫化碳 | 目标物 | 76 | 32、44 |
| 氟苯 | 内标物 | 96 | 70 |

9.2.1 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，样品中丁基黄原酸的质量浓度 ρ_x 按公式（5）进行计算。

$$\rho_x = \left(\frac{A_x}{A_{ISx}} - \frac{A_o}{A_{ISo}} \right) \frac{\rho_{IS} \times f}{\overline{RRF}} \quad (5)$$

式中： ρ_x ——样品中丁基黄原酸的质量浓度， $\mu\text{g/L}$ ；

A_x ——加酸样品 CS_2 定量离子的响应值；

A_{ISx} ——加酸样品内标定量离子的响应值；

A_o ——未加酸样品 CS_2 定量离子的响应值；

A_{ISo} ——未加酸样品内标定量离子的响应值；

ρ_{IS} ——内标的质量浓度， $\mu\text{g/L}$ ；

f ——稀释倍数；

\overline{RRF} ——丁基黄原酸的平均相对响应因子。

9.2.2 用校准曲线定量

当目标化合物采用校准曲线进行定量时，样品中丁基黄原酸的质量浓度 ρ_x 按公式（6）进行计算。

$$\rho_x = \left(\frac{A_x}{A_{ISx}} - \frac{A_o}{A_{ISo}} - b \right) \times \frac{f}{a} \quad (6)$$

式中： ρ_x ——样品中丁基黄原酸的质量浓度， $\mu\text{g/L}$ ；

A_x ——加酸样品 CS_2 定量离子的响应值；

A_{ISx} ——加酸样品内标定量离子的响应值；

A_o ——未加酸样品 CS_2 定量离子的响应值；

A_{ISo} ——未加酸样品内标定量离子的响应值；

b ——校准曲线截距；

f ——稀释倍数；

a ——校准曲线斜率。

9.3 结果表示

当测定结果 $< 1 \mu\text{g/L}$ 时，保留小数点后 2 位，当测定结果 $\geq 1 \mu\text{g/L}$ 时，保留 3 位有效数字。

10 精密度和准确度

10.1 精密度

6 家实验室对丁基黄原酸浓度为 $1.00 \mu\text{g/L}$ 、 $20.0 \mu\text{g/L}$ 、 $400 \mu\text{g/L}$ 的统一样品进行了测定，实验室内相对标准偏差分别为： $3.3\% \sim 8.4\%$ 、 $1.9\% \sim 5.6\%$ 、 $0.7\% \sim 3.7\%$ ；实验室间相对标准偏差分别为： 5.6% 、 3.6% 、 1.9% ；重复性限分别为： $0.17 \mu\text{g/L}$ 、 $2.2 \mu\text{g/L}$ 、 $18 \mu\text{g/L}$ ；再现性限分别为： $0.29 \mu\text{g/L}$ 、 $4.3 \mu\text{g/L}$ 、 $50 \mu\text{g/L}$ 。

6 家实验室对丁基黄原酸加标浓度为 $1.00 \mu\text{g/L}$ 和 $5.00 \mu\text{g/L}$ 的地表水样进行精密度测定，实验室内相对标准偏差分别为： $1.6\% \sim 14\%$ 、 $1.0\% \sim 7.2\%$ ；实验室间相对标准偏差分别为 12% 、 10% ；重复性限分别为 $0.30 \mu\text{g/L}$ 、 $0.59 \mu\text{g/L}$ ；再现性限分别为 $0.41 \mu\text{g/L}$ 、 $1.3 \mu\text{g/L}$ 。

6 家实验室对丁基黄原酸加标浓度为 $1.00 \mu\text{g/L}$ 和 $5.00 \mu\text{g/L}$ 的地下水样进行精密度测定，实验室内相对标准偏差分别为： $3.0\% \sim 11\%$ 、 $1.7\% \sim 6.8\%$ ；实验室间相对标准偏差分别为 7.1% 、 5.5% ；重复性限分别为 $0.18 \mu\text{g/L}$ 、 $0.51 \mu\text{g/L}$ ；再现性限分别为 $0.23 \mu\text{g/L}$ 、 $0.78 \mu\text{g/L}$ 。

6 家实验室对丁基黄原酸加标浓度为 $10.0 \mu\text{g/L}$ 和 $100 \mu\text{g/L}$ 的生活污水或工业废水样进行精密度测定，实验室内相对标准偏差分别为： $1.4\% \sim 18\%$ 、 $2.0\% \sim 7.8\%$ ；实验室间相对标准偏差分别为 9.5% 、 8.9% ；重复性限分别为 $2.4 \mu\text{g/L}$ 、 $14 \mu\text{g/L}$ ；再现性限分别为 $3.1 \mu\text{g/L}$ 、 $24 \mu\text{g/L}$ 。

10.2 准确度

6家实验室对丁基黄原酸加标浓度为 1.00 µg/L、5.00 µg/L 的地表水样品进行了加标分析测定，加标回收率分别为 88.5%~122%、76.2%~99.1%，加标回收率最终值为：103%±25.2%、90.8%±19.0%。

6家实验室对丁基黄原酸加标浓度为 1.00 µg/L、5.00 µg/L 的地下水样品进行了加标分析测定，加标回收率分别为 90.7%~107%、91.4%~105%，加标回收率最终值为：97.2%±14.0%、96.6%±10.4%。

6家实验室对丁基黄原酸加标浓度为 10.0 µg/L、100 µg/L 的生活污水或工业废水样品进行了加标分析测定，加标回收率分别为 79.2%~104%、78.9%~104%，加标回收率最终值为：96.8%±18.2%、95.2%±17.0%。

11 质量控制和质量保证

11.1 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）的相对标准偏差应 $\leq 20\%$ ，否则应查找原因或重新绘制校准曲线。

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的相对偏差应 $\leq 20\%$ ，否则应查找原因或重新绘制校准曲线。

11.2 空白试验：每批次样品（ ≤ 20 个/批）应进行一个空白样品分析。空白样品中目标物含量应低于方法检出限，否则应查明原因，重新分析直至满足要求后再测定样品。

11.3 平行样的测定：每批次样品（ ≤ 20 个/批）应至少测定 5% 的平行样，样品数量少于 20 个时，应至少测定一个平行样。平行样测定结果的相对偏差应 $\leq 30\%$ 。

注：鉴于丁基黄原酸测定的特殊性，每个样品瓶中的样品只能分析一次。

11.4 加标样的测定：每批次样品（ ≤ 20 个/批）应至少测定 1 个基体加标样品，其加标回收率在 70.0%~130% 之间。

12 废物处理

实验中产生的废液应集中收集，妥善保管，委托有资质的单位处理。

13 注意事项

13.1 反应产物 CS₂ 挥发性强，需选用密封性良好的样品瓶。

13.2 在实验操作过程中，进样针、吹扫管路等长期处于酸体系条件下易被腐蚀，建议加酸和未加酸样品交叉测试，且测试完成后用水彻底清洗进样体系。

13.3 反应酸也可选用 1+1 的盐酸，但因其挥发性强，需特别注意测试后对吹扫管路进行清洗。

13.4 若多次测定后样品基体加标回收率均低于 70%，可考虑水样的碱性过大或含盐量高于 25g/L。