

中华人民共和国国家环境保护标准

HJ 1002-2018

水质 丁基黄原酸的测定 液相色谱-三重四极杆串联质谱法

Water quality—Determination of butyl xanthate

—Liquid chromatography/triple quadrupole tandem mass spectrometry

(发布稿)

本电子版为发布稿。请以中国环境出版集团出版的正式标准文本为准。

2018-12-26 发布

2019-06-01 实施

生态环境部 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 试剂和材料.....	1
5 仪器和设备.....	2
6 样品.....	2
7 分析步骤.....	3
8 结果计算与表示.....	5
9 精密度和准确度.....	7
10 质量保证和质量控制.....	7
11 废物处理.....	7
附录 A（资料性附录）方法的精密度和准确度.....	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》，保护生态环境，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。

本标准规定了测定地表水、地下水、生活污水和工业废水中丁基黄原酸的液相色谱-三重四极杆串联质谱法。

本标准的附录A为资料性附录。

本标准为首次发布。

本标准由生态环境部生态环境监测司、法规与标准司组织制订。

本标准起草单位：大连市环境监测中心。

本标准验证单位：辽宁省环境监测实验中心、成都市环境监测中心站石化园区监测站、四川省环境监测总站、重庆市生态环境监测中心、辽宁省海洋水产科学研究院和江苏省环境监测中心。

本标准生态环境部2018年12月26日批准。

本标准自2019年6月1日起实施。

本标准由生态环境部解释。

水质 丁基黄原酸的测定 液相色谱-三重四极杆串联质谱法

警告：实验中所使用的乙腈、丁基黄原酸盐等属于有毒有害的化合物，实验操作时应避免接触皮肤和衣物，溶液配制过程应在通风橱内进行。

1 适用范围

本标准规定了测定水中丁基黄原酸的液相色谱-三重四极杆串联质谱法。

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。本标准测定的目标物为丁基黄原酸，不包括其他黄原酸类物质。

当进样体积为 10.0 μl 时，本标准测定的丁基黄原酸的方法检出限为 0.2 $\mu\text{g/L}$ ，测定下限为 0.8 $\mu\text{g/L}$ 。

2 规范性引用文件

本标准引用了下列文件或其中的条款。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

样品过滤后直接进样，经液相色谱柱分离，用质谱仪在多反应监测（MRM）条件下检测丁基黄原酸，根据保留时间和特征离子定性，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 乙腈（ CH_3CN ）：液相色谱纯。

4.2 氨水（ $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ ）：优级纯。

4.3 丁基黄原酸盐：丁基黄原酸钾（ $\text{C}_5\text{H}_9\text{OS}_2\text{K}$ ）或丁基黄原酸钠（ $\text{C}_5\text{H}_9\text{OS}_2\text{Na}$ ），纯度 $\geq 95\%$ 。

4.4 甲酸（ HCOOH ）：优级纯。

4.5 氢氧化钠（ NaOH ）。

4.6 氢氧化钠溶液： $\rho(\text{NaOH}) = 0.4 \text{ g/ml}$ 。

称取4 g氢氧化钠（4.5）溶于水中，稀释至10 ml。

4.7 氨水溶液1：1+1。

4.8 氨水溶液2。

取一定量氨水（4.2）溶于水中，调节pH≈9.5，8 h内使用。

4.9 甲酸溶液：1+1。

4.10 丁基黄原酸标准贮备液： $\rho(\text{C}_4\text{H}_9\text{OCSSH})=100\text{ mg/L}$ 。

称取丁基黄原酸盐（0.0330 g丁基黄原酸钾或0.0302 g丁基黄原酸钠）（4.3），加少量水溶解，转移至250 ml棕色容量瓶（5.4）中，加水近标线，再滴加3滴氢氧化钠溶液（4.6）摇匀，使pH为9~10，再加水定容。将溶液转移至棕色玻璃试剂瓶中，贮备液在4℃以下冷藏避光保存，可稳定保存20 d。也可直接购买市售有证标准溶液。

4.11 丁基黄原酸标准使用液： $\rho(\text{C}_4\text{H}_9\text{OCSSH})=1.00\text{ mg/L}$ 。

吸取1.00 ml丁基黄原酸标准贮备溶液（4.10），置于100 ml棕色容量瓶内，用氨水溶液2（4.8）定容。临用现配。

4.12 内标贮备液： $\rho(\text{C}_8\text{H}_6\text{Cl}_2\text{O}_3\text{-}^{13}\text{C}_6)=100\text{ mg/L}$ 。

直接购买有证2,4-二氯苯氧乙酸-¹³C₆标准溶液。内标贮备液于4℃以下冷藏避光保存，可保存一年。或参照制造商的产品说明保存。

4.13 内标使用液： $\rho=1.0\text{ mg/L}$ 。

将内标贮备液（4.12）用水稀释至1.0 mg/L。现用现配。

4.14 滤膜：孔径0.22 μm，亲水性聚丙烯、玻璃纤维、亲水性聚四氟乙烯或其他等效材质。

4.15 氮气：纯度≥99.9%。

5 仪器和设备

5.1 高效液相色谱-三重四极杆串联质谱仪：高效液相色谱具备梯度洗脱功能，质谱仪配有电喷雾离子化源（ESI）。

5.2 色谱柱： C_{18} 柱或其他等效色谱柱，柱长50 mm，内径2.1 mm，填料粒径1.7 μm。

注：由于流动相为pH为9.5，因此应选用适用于流动相pH≥10的色谱柱。

5.3 棕色样品瓶：2.0 ml。

5.4 棕色容量瓶：250 ml。

5.5 采样瓶：40 ml棕色玻璃瓶，螺旋盖（具聚四氟乙烯涂层的密封垫）。

5.6 微量注射器：10 μl、50 μl、100 μl和1 ml。

5.7 一般实验室常用仪器和设备。

6 样品

6.1 样品采集和保存

按照HJ/T 91和HJ/T 164的相关规定采集样品。

采集样品时，将样品缓慢倒入采样瓶（5.5）近满瓶，用氨水溶液1（4.7）或甲酸溶液（4.9）调节样品pH为9~10，再加样品至满瓶，混匀。样品于4℃以下冷藏避光保存，48 h内完成分析。

6.2 试样的制备

样品经滤膜（4.14）过滤，取1.0 ml置于棕色样品瓶（5.3）中，加入10.0 μ l内标使用液（4.13），混匀待测。

注：样品恢复至室温，测定 pH，如果样品 pH 有变化，重新用氨水 1（4.7）或甲酸（4.9）调节 pH 为 9~10。

6.3 空白试样的制备

用实验用水代替样品，按照与试样的制备（6.2）相同的步骤制备实验室空白试样。

7 分析步骤

7.1 测量条件

7.1.1 液相色谱仪参考条件

流动相：流动相A为乙腈（4.1），流动相B为氨水溶液2（4.8），梯度洗脱程序见表1；

柱温：40℃；

进样体积：10.0 μ l；

流速：0.2 ml/min。

表1 液相色谱流动相梯度洗脱程序

时间 (min)	流动相 A (%)	流动相 B (%)
0	20	80
1.5	20	80
2.5	90	10
3.5	90	10
4.0	20	80
6.0	20	80

7.1.2 质谱仪参考条件

电离方式：负离子模式（ESI⁻）；

离子化电压：3000 V；

离子源加热气体温度：120℃；

检测方式：多反应监测（MRM），具体条件见表2。

表2 目标化合物的多反应监测条件

目标化合物	母离子 (m/z)	子离子 (m/z)	驻留时间 (ms)	锥孔电压 (V)	碰撞电压 (V)
丁基黄原酸	148.9	72.9*	20	-22	-11
		70.9**	20	-22	-17
2,4-二氯苯氧乙酸- ¹³ C ₆	227.0	169.0*	20	-15	-10

注：带*的为定量离子，带**的为定性离子。

7.1.3 调谐

按照仪器使用说明进行质谱仪质量数和分辨率调谐，仪器性能正常后进行测试。。

7.2 校准

7.2.1 标准曲线的建立

取一定量丁基黄原酸标准使用液（4.11）于氨水溶液2（4.8）中，制备5个浓度点的标准系列，丁基黄原酸的质量浓度分别为1.00 μg/L、5.00 μg/L、10.0 μg/L、50.0 μg/L和100 μg/L，每毫升标准系列溶液中加入10.0 μl内标使用液（4.13），使内标的质量浓度为10.0 μg/L，贮存在棕色样品瓶（5.3）中。

将标准系列溶液按浓度由低到高的顺序依次进样，以标准系列溶液中丁基黄原酸的质量浓度为横坐标，丁基黄原酸的峰面积（或峰高）与内标物的峰面积（或峰高）比值和内标物浓度的乘积为纵坐标，建立标准曲线。或者按照公式（1）和公式（2）计算丁基黄原酸的平均相对响应因子 \overline{RRF} 。

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

式中： RRF_i ——标准系列中第*i*点丁基黄原酸的相对响应因子，无量纲；

A_i ——标准系列中第*i*点丁基黄原酸定量离子的峰面积（或峰高）；

A_{is} ——标准系列中第*i*点丁基黄原酸相对应内标定量离子的峰面积（或峰高）；

ρ_{is} ——标准系列中内标的浓度，μg/L；

ρ_i ——标准系列中第*i*点丁基黄原酸的质量浓度，μg/L。

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

式中： \overline{RRF} ——目标物的平均相对响应因子，无量纲；

n ——标准系列点数。

7.2.2 标准样品谱图

内标物和丁基黄原酸的总离子流图见图1。

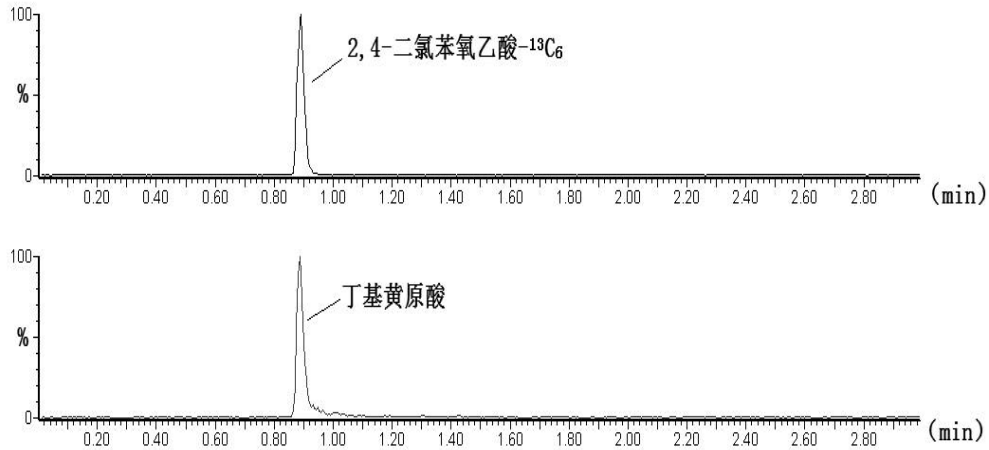


图 1 内标物和丁基黄原酸的总离子流图

7.3 试样测定

按照与标准曲线的建立（7.2.1）相同的步骤进行试样（6.2）的测定。

注：若样品中丁基黄原酸浓度超出校准曲线最高点，用氨水溶液 2(4.8) 稀释后测定。

7.4 空白试验

按照与试样测定（7.3）相同的步骤进行空白试样（6.3）的测定。

8 结果计算与表示

8.1 定性分析

以样品的保留时间和定性离子/定量离子的相对丰度定性。

样品中定性离子/定量离子的相对丰度 (K_{sam}) 与浓度接近的标准溶液中对应的定性离子/定量离子相对丰度 (K_{std}) 进行比较，所得偏差在表3规定的最大允许偏差范围内，则可判定样品中存在丁基黄原酸。 K_{sam} 和 K_{std} 分别按照公式（3）和公式（4）计算。

$$K_{sam} = \frac{A_2}{A_1} \times 100\% \quad (3)$$

式中： K_{sam} ——样品中丁基黄原酸定性离子/定量离子的相对丰度，%；

A_2 ——样品中丁基黄原酸定性离子的峰面积（或峰高）；

A_1 ——样品中丁基黄原酸定量离子的峰面积（或峰高）。

$$K_{std} = \frac{A_{std2}}{A_{std1}} \times 100\% \quad (4)$$

式中： K_{std} ——标准溶液中丁基黄原酸定性离子/定量离子的相对丰度，%；

A_{std2} ——标准溶液中丁基黄原酸定性离子的峰面积（或峰高）；

A_{std1} ——标准溶液中丁基黄原酸定量离子的峰面积（或峰高）。

表3 相对离子丰度的最大允许偏差

K_{std}	K_{sam} 相对于 K_{std} 的最大允许偏差
$K_{std} > 50\%$	$\pm 20\%$
$20\% < K_{std} \leq 50\%$	$\pm 25\%$
$10\% < K_{std} \leq 20\%$	$\pm 30\%$
$K_{std} \leq 10\%$	$\pm 50\%$

8.2 定量分析

根据定量离子的峰面积（或峰高），内标法定量。

8.3 结果计算

8.3.1 标准曲线法

当丁基黄原酸采用标准曲线法进行定量时，样品中丁基黄原酸的质量浓度 ρ_x 按公式（5）计算：

$$\rho_x = \rho_1 \times D \quad (5)$$

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

ρ_1 ——由标准曲线所得试样中丁基黄原酸的质量浓度， $\mu\text{g/L}$ ；

D ——稀释倍数。

8.3.2 平均相对响应因子法

当丁基黄原酸采用平均相对响应因子法进行定量时，样品中丁基黄原酸的质量浓度 ρ_x 按公式（6）计算。

$$\rho_x = \frac{A_x \times \rho_{is}}{A_{is} \times \overline{RRF}} \quad (6)$$

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

A_x ——样品中丁基黄原酸的峰面积（或峰高）；

A_{is} ——样品中内标物的峰面积（或峰高）；

ρ_{is} ——样品中内标物的浓度， $\mu\text{g/L}$ ；

\overline{RRF} ——由公式（2）所得目标物的平均相对响应因子，无量纲。

8.4 结果表示

当测定结果小于 $100 \mu\text{g/L}$ 时，保留小数点后 1 位，当测定结果大于等于 $100 \mu\text{g/L}$ 时，保留 3 位有效数字。

9 精密度和准确度

9.1 精密度

6家实验室分别对丁基黄原酸的加标浓度为1.0 μg/L、10.0 μg/L和50.0 μg/L的地表水，加标浓度为20.0 μg/L、100 μg/L和500 μg/L的尾矿浸提废水和污水处理厂进水进行了6次重复测定，实验室内相对标准偏差范围为1.5%~11%，实验室间相对标准偏差范围为0.5%~7.3%，重复性限范围0.3 μg/L~32 μg/L，再现性限范围0.3 μg/L~32 μg/L。参见附录A。

9.2 准确度

6家实验室分别对丁基黄原酸的加标浓度为1.0 μg/L、10.0 μg/L和50.0 μg/L的地表水，加标浓度为20.0 μg/L、100 μg/L和500 μg/L的尾矿浸提废水和污水处理厂进水进行了6次重复测定，加标回收率范围为77.2%~113%。参见附录A。

10 质量保证和质量控制

10.1 空白试验

每批样品（≤20个/批）至少做一个空白试验，测定结果不能超过方法的检出限。

10.2 校准

标准曲线的相关系数 $r \geq 0.995$ ，或相对响应因子（RRF）的相对标准偏差应在±20%之间；每批样品（≤20个/批）测定一个曲线中间校核点，其测定结果与标准曲线相应点浓度的相对误差应在±20%之间。

10.3 平行样

每批样品（≤20个/批）至少测定一个平行双样，平行双样测定结果的相对偏差应在±20%之间。

10.4 基体加标

每批样品（≤20个/批）至少测定一个基体加标样品，其加标回收率范围应在70%~120%之间。

11 废物处理

实验中产生的废液应集中收集，并做好相应标识，委托有资质的单位进行处理。

附录 A
(资料性附录)
方法的精密度和准确度

六家实验室分别对不同浓度的样品进行了测定。精密度和准确度结果见表 A.1 和表 A.2。

表A.1 方法的精密度

样品类型	实际样品浓度(μg/L)	加标浓度(μg/L)	测定结果平均值(μg/L)	实验室内相对标准偏差(%)	实验室间相对标准偏差(%)	重复性限 r (μg/L)	再现性限 R (μg/L)
地表水	ND	1.0	0.9	10~11	2.3	0.3	0.3
	ND	10.0	9.5	3.5~5.8	1.9	1.4	1.4
	ND	50.0	49.0	1.6~5.3	1.0	6.4	6.4
尾矿浸提废水	2.8	20.0	19.5	3.4~8.1	6.1	3.7	4.7
	2.8	100	97.5	2.5~6.1	1.5	12	12
	2.8	500	498	1.5~2.9	0.5	32	32
污水处理厂进水	ND	20.0	18.2	5.2~8.0	7.3	3.8	5.4
	ND	100	97.3	3.5~6.8	0.9	15	15
	ND	500	498	2.0~2.6	0.9	31	31

表A.2 方法的准确度

样品类型	实际样品浓度(μg/L)	加标浓度(μg/L)	回收率范围(%)	加标回收率最终值(%) $\bar{P} \pm 2S_{\bar{P}}$
地表水	ND	1.0	85.8~91.3	89.5±4.2
	ND	10.0	93.4~98.3	95.2±3.6
	ND	50.0	96.3~99.0	98.0±2.0
尾矿浸提废水	2.8	20.0	77.2~91.2	83.5±12
	2.8	100	93.0~97.5	94.7±3.2
	2.8	500	98.4~99.7	99.0±1.0
污水处理厂进水	ND	20.0	91.5~113	99.1±14
	ND	100	95.7~98.1	97.3±1.8
	ND	500	98.1~101	99.5±1.6