

团 体 标 准

T/CSES XXXX—XXXX

土壤 多氯萘的测定 气相色谱-串联质谱法

Soil -Determination of polychlorinated naphthalene—Gas chromatography-tandom
mass spectrometry

(征求意见稿)

XXXX-XX-XX 发布

XXXX-XX-XX 实施

目 次

前言	I
1 范围	1
2 规范性引用文件	1
3 术语和定义	1
4 方法原理	1
5 试剂和材料	1
6 仪器和设备	3
7 样品	4
1 分析步骤	5
9 结果计算与表示	7
10 精密度和正确度	9
11 质量保证和质量控制	9
12 废物处置	10
附录 A	11
附录 B	12

土壤 多氯萘的测定 气相色谱-串联质谱法

1 范围

本文件规定了土壤中多氯萘测定的气相色谱-串联质谱法。

本文件适用于土壤中1,4-二氯萘, 1,2-二氯萘, 1,4,6-三氯萘, 1,2,3-三氯萘, 1,3,5,7-四氯萘, 1,4,5,8-四氯萘, 1,2,3,5,7-五氯萘, 1,2,3,5,8-五氯萘, 1,2,3,4,6,7-六氯萘, 1,2,3,5,6,8-七氯萘和1,2,3,4,5,6,7,8-八氯萘等二至八氯萘的测定。

当样品量为 10 g, 定容体积为 50 μL 时, 本标准规定的二至八氯萘的方法检出限为 5-9 pg/g, 测定下限为 20-36 pg/g。详见附录 A.1。

2 规范性引用文件

本标准引用了下列文件或其中的条款。凡是注明日期的引用文件, 仅注日期的版本适用于本标准。凡是未注日期的引用文件, 其最新版本(包括所有的修改单)适用于本标准。

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

ISO/TS 16780 Water quality-Determination of polychlorinated naphthalenes (PCN)-Method using gas chromatography (GC) and mass spectrometry (MS)

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

3.1 多氯萘 polychlorinated naphthalenes (PCNs)

一类基于萘环上的氢原子被氯原子所取代的氯代芳环化合物。

3.2 异构体 isomer

在本标准中, 具有相同化学组成但氯取代位置不同的多氯萘互为异构体。

3.3 同类物 congeners

多氯萘所有化合物互为同类物。多氯萘共有 75 种同类物(见附表 B.5)。

4 方法原理

土壤中的多氯萘经有机溶剂提取、浓缩、净化、定容后, 采用气相色谱-串联质谱仪分离、检测, 根据保留时间、特征离子质荷比和丰度比定性, 同位素内标法定量。

5 试剂和材料

5.1 正己烷 (C_6H_{14}): 农残级

- 5.2 二氯甲烷(CH_2Cl_2): 农残级。
- 5.3 丙酮($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$): 农残级。
- 5.4 壬烷(C_9H_{20}): 农残级。
- 5.5 硫酸(H_2SO_4): 优级纯, $\rho=1.84 \text{ g/mL}$ 。
- 5.6 氢氧化钾(KOH): 优级纯。
- 5.7 硝酸银(AgNO_3): 优级纯。
- 5.8 无水硫酸钠: 优级纯。

450°C焙烧 4 小时, 冷却至 150°C后转移至干燥器, 待冷却至室温后装入玻璃试剂瓶, 于干燥器中密封保存。

5.9 丙酮-正己烷溶液混合溶剂

丙酮 (5.3) 与正己烷 (5.1) 以 1:1 的体积比混合。

5.10 二氯甲烷-正己烷混合溶剂

二氯甲烷 (5.2) 与正己烷 (5.1) 以 5:95 的体积比混合。

5.11 二氯甲烷-正己烷溶液混合溶剂

二氯甲烷 (5.2) 与正己烷 (5.1) 以 1:1 的体积比混合。

5.12 氢氧化钾溶液: $\rho=50 \text{ g/L}$ 。

取 5 g 氢氧化钾 (5.6) 溶于少量水中, 稀释至 100 mL。

5.13 硝酸银溶液: $\rho=400 \text{ g/L}$ 。

称取 40.0 g 硝酸银 (5.7) 溶于少量水中, 稀释至 100 mL。

5.14 多氯萘标准贮备液: $\rho=1 \mu\text{g/mL}$ 。

用壬烷或其他溶剂配制的多氯萘标准溶液, 参加附录 B 中标 B.4。可直接购买市售有证标准溶液, -20°C以下冷冻、密封、避光保存, 或按照标准溶液证书要求保存。

5.15 多氯萘标准使用液: $\rho=100 \text{ ng/mL}$ 。

用壬烷 (5.4) 稀释多氯萘标准贮备液 (5.14), -20°C以下冷冻、密封、避光保存 3 个月。

5.16 提取内标贮备液: $\rho=1 \mu\text{g/mL}$ 。

选择同位素标记的多氯萘化合物作为提取内标, 详见附录 B 中表 B.4。可直接购买市售有证标准溶液, -20°C以下冷冻、密封、避光保存, 或按照标准溶液证书要求保存。

5.17 提取内标使用液: $\rho=100 \text{ ng/mL}$ 。

用壬烷 (5.4) 稀释提取内标贮备液 (5.16), -20°C以下冷冻、密封、避光保存 3 个月。

5.18 进样内标贮备液： $\rho=1\ \mu\text{g/mL}$ 。

选择同位素标记的多氯萘化合物作为进样内标，详见附录 B 中表 B.4。可直接购买市售有证标准溶液， $-20\text{ }^\circ\text{C}$ 以下冷冻、密封、避光保存，或按照标准溶液证书要求保存。

5.19 进样内标使用液： $\rho=100\ \text{ng/mL}$ 。

用壬烷（5.4）稀释提取内标贮备液（5.18）， $-20\text{ }^\circ\text{C}$ 以下冷冻、密封、避光保存 3 个月。

5.20 硅胶：粒径 $75\ \mu\text{m}\sim 230\ \mu\text{m}$ （200 目~100 目）。

$450\text{ }^\circ\text{C}$ 焙烧 4 小时，冷却至 $150\text{ }^\circ\text{C}$ 后转移至干燥器，待冷却至室温后装入玻璃试剂瓶，于干燥器中密封保存。

5.21 碱性硅胶

取 98 g 硅胶（5.20）置于圆底烧瓶中，滴加 40 mL 50 g/L 氢氧化钾溶液（5.12），充分搅拌，使之成流体粉末状。制备完成后装入玻璃试剂瓶中密封，于干燥器中保存。

5.22 酸化硅胶

取硅胶（5.20）100 g，加入 78.6 g 硫酸（5.5），充分搅拌，使之成流体粉末状。制备完成后装入玻璃试剂瓶中密封，于干燥器中保存。

5.23 硝酸银硅胶

取硅胶（5.20）90 g，加入 28 mL 400 g/L 硝酸银溶液（5.13），充分搅拌，使之成流体粉末状。制备完成后装入棕色玻璃试剂瓶中密封，于干燥器中保存。

5.24 氧化铝（中性，活性度 I）

可以直接使用活性氧化铝。必要时可以按如下步骤进行活化：将氧化铝在烧杯中铺成厚度小于 10 mm 的薄层，在 $130\text{ }^\circ\text{C}$ 温度下处理 18 h，或者在培养皿中铺成厚度小于 5 mm 的薄层，在 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 温度下处理 8 h，活化后的氧化铝在干燥器内冷却 30 min，贮存在密封的试剂瓶中。活化后的氧化铝应尽快使用。

5.25 硅藻土

$450\text{ }^\circ\text{C}$ 焙烧 4 小时，冷却至 $150\text{ }^\circ\text{C}$ 后转移至干燥器，待冷却至室温后装入玻璃试剂瓶，于干燥器中密封保存。

5.26 石英砂

$450\text{ }^\circ\text{C}$ 焙烧 4 小时以上，置于干燥器中，冷却后密封于试剂瓶中，并保存在干燥器中。

5.27 氮气：纯度 $\geq 99.999\%$

5.28 氦气：纯度 $\geq 99.999\%$

5.29 氩气：纯度 $\geq 99.999\%$

6 仪器和设备

- 6.1 **采样工具**：应符合 HJ/T 166 和 GB 17378 的要求，并使用对多氯萘无吸附作用的不锈钢或铝合金材质器具。
- 6.2 **样品容器**：应符合 HJ/T 166 和 GB 17378 的要求，并使用对多氯萘无吸附作用的不锈钢或玻璃材质可密封器具。
- 6.3 **索氏提取器或性能相当设备**
- 6.4 **加压流体萃取仪**：萃取压力不低于 1500 psi，萃取温度不低于 100℃。
- 6.5 **浓缩装置**：旋转蒸发装置、氮吹仪或性能相当设备。
- 6.6 **多层硅胶柱**：内径 12 mm~22 mm，长 200~300 mm 的玻璃填充柱，由下而上依次装填无水硫酸钠 2 g，硅胶 1 g，碱性硅胶 3 g，硅胶 1 g，硫酸硅胶 8 g，硅胶 1 g，硝酸银硅胶 2 g，无水硫酸钠 2 g。
- 6.7 **氧化铝柱**：内径 8 mm~15 mm，长 200~300 mm 的玻璃填充柱，由下而上依次装填无水硫酸钠 2 g，氧化铝 10 g，无水硫酸钠 2 g。
- 6.8 **真空冷冻干燥仪**。
- 6.9 **气相色谱-串联质谱仪**：具有不分流进样功能，最高使用温度不低于 280℃；柱温箱具有程序升温功能，可在 50℃~350℃温度区间内进行调节；具有电子轰击离子源，电子能量可在 25 eV~70 eV 范围调节；具有选择反应监测（SRM）和选择离子监测（SIM）功能。
- 6.10 **色谱柱**：内径 0.25 mm，膜厚 0.25 μm，柱长 60 m 的毛细管色谱柱，固定相为 5%苯基-二甲基聚硅氧烷，最高使用温度不低于 350℃，或选用其他同等效果的色谱柱。
- 6.11 **一般实验室常用仪器和设备**。

7 样品

7.1 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。样品保存在事先清洗干净的广口棕色玻璃瓶或聚四氟乙烯衬垫螺口玻璃瓶中，运输过程应密封避光，尽快送至实验室进行样品制备和分析。如暂不能分析，应在 4℃以下冷藏保存，保存时间不超过 10 天，样品提取液在 4℃以下避光冷藏保存时间为 30 天。

7.2 样品的制备

去除样品中的异物（石子、叶片等），称取约 10 g（精确到 0.01 g）双份，土壤样品一份按照 HJ 613 测定干物质含量，另一份加入适量无水硫酸钠（5.8），研磨均化成流砂状，如使用加压流体萃取，则用硅藻土（5.25）脱水。

注：土壤样品也可采用真空冷冻干燥仪（6.8）对样品进行脱水，将冷冻后的样品进行充分研磨，均化成 1mm 左右的细小颗粒。

7.3 水分的测定

土壤样品干物质含量的测定按照 HJ 613 执行。

7.4 试样的制备

7.4.1 提取

7.4.1.1 索氏提取

用纸质套筒称取制备好的试样约 10 g(可根据试样中待测化合物浓度适当增加或减少取样量),加入 25 μ L 提取内标使用液(5.17),用 200 mL~300 mL 丙酮-正己烷混合溶剂(5.9)提取 16~18 h,每小时回流 3~4 次。

注:提取溶剂丙酮-正己烷混合溶剂(5.9),也可选择二氯甲烷-正己烷混合溶剂(5.11)。

7.4.1.2 加压流体萃取

称取 10 g 试样(可根据试样中待测化合物浓度适当增加或减少取样量)转移至加压流体萃取装置(6.4)的萃取池中,加入 25 μ L 提取内标使用液(5.17)。按照以下参考条件进行萃取:萃取温度 100 $^{\circ}$ C,提取溶剂为二氯甲烷-正己烷混合溶剂(5.11),萃取压力 1500 psi,静态萃取时间 5 min,淋洗为 60%池体积,氮气吹扫时间 60 s,萃取循环次数为 2 次。将提取液浓缩至 1 mL~2 mL,待净化。

注:样品含硫时,可在提取过程中加入铜粉。样品浓缩液如不能尽快分析,应在-10 $^{\circ}$ C 以下冷冻、避光保存。

7.4.2 净化

7.4.2.1 多层硅胶柱净化

转移浓缩后的提取液(7.4.1)至多层硅胶柱(6.6)中,用 1 mL~2 mL 正己烷(5.1)冲洗容器壁,反复进行 2~3 次。使用 150 mL 正己烷以 2.5 mL/min(约 1 滴/秒)的流速进行洗脱,收集洗脱液;洗脱液使用浓缩装置(6.5)浓缩至 1 mL~2 mL 时,加入 10 mL 正己烷进行溶剂置换,再次浓缩至 1 mL~2 mL。

7.4.2.2 氧化铝柱净化

转移多层硅胶柱净化后的浓缩液至氧化铝柱(6.7)上,使用 100 mL 二氯甲烷-正己烷混合溶剂(5.10)以 2.5 mL/min(约 1 滴/秒)的流速进行洗脱,收集洗脱液;洗脱液使用浓缩装置(6.5)浓缩至 1 mL~2 mL 时,将其转移至衬管中,用氮气吹扫仪(6.5)进一步吹至近干;为防止吹干,可向衬管中加入 25 μ L 壬烷,最后,添加 25 μ L 进样内标使用液(5.19),混匀后待测。

7.4.3 其他净化方法

可以使用凝胶渗透色谱、自动样品处理装置或固相萃取等进行样品的净化处理。使用前使用标准样品或标准溶液进行分离和净化效果试验,确认满足本方法的质量控制和质量保证要求。

7.4.4 空白试样的制备

用石英砂代替实际样品,按照与试样制备(7.4)相同的步骤进行实验室空白试样的制备。

1 分析步骤

1.1 仪器参考条件

8.1.1 气相色谱条件

柱温箱程序升温条件：初始温度 80 °C，保持 1 分钟后以 15 °C/min 的速度升温至 160 °C，继续以 3 °C/min 的速度升温至 265 °C，再以 5 °C/min 的速度升温至 280 °C 保持 10 分钟。载气流量：1.0 mL/min。

进样方式：不分流进样。进样量：1.0 μL，进样口温度：260 °C，色质接口温度：280 °C

8.1.2 质谱条件

离子源温度：240 °C；数据采集方式：选择反应监测；定性离子对、定量离子对和碰撞气能量参见附录 B.3。仪器分析开始前先进行质量校正，然后通过多氯萘标准品和工业产品对多氯萘同类物进行色谱峰确认，出峰顺序见附录 B.6。

1.2 校准

仪器分析开始前需进行质量校正，该校正过程由仪器自动完成。校正过程完成后保存质量校正文件。校正结果应满足仪器规定标准，否则需对质谱仪的一些参数进行调整或清洗离子源。

8.3 标准曲线的建立

8.3.1 标准溶液的配制和测定

用多氯萘标准贮备液（5.14）和标准使用液（5.15）、提取内标使用液（5.17）和进样内标使用液（5.19），以壬烷为溶剂配制标准系列溶液，可参考附录 B.4；溶液浓度序列应有 5 种以上浓度，对每个浓度应重复 3 次进样测定。

按照仪器参考条件（8.1）进行分析，得到不同浓度各目标化合物的总离子色谱图，记录各目标化合物的保留时间和定量离子质谱峰的峰面积。

8.3.2 信噪比确认

标准溶液浓度序列中最低浓度的化合物信噪比(S/N)应大于 10。

8.3.3 相对响应因子的计算

与各浓度点目标化合物相对应的提取内标的相对响应因子(RRF_{es,i})由(1)式计算。

$$RRF_{es,i} = \frac{Q_{es,i}}{Q_{s,i}} \times \frac{A_{s,i}}{A_{es,i}} \dots\dots\dots(1)$$

式中：RRF_{es,i}—标准系列中第 *i* 点目标化合物相对提取内标的相对响应因子；

*Q*_{es,*i*}—标准系列中第 *i* 点提取内标物质的绝对量，pg；

*Q*_{s,*i*}—标准系列中第 *i* 点待测化合物的绝对量，pg；

*A*_{s,*i*}—标准系列中第 *i* 点目标化合物的监测离子峰面积；

*A*_{es,*i*}—标准系列中第 *i* 点提取内标的监测离子峰面积。

同样，用(2)式计算提取内标相对于进样内标的相对响应因子 RRF_{rs,i}。

$$RRF_{rs,i} = \frac{Q_{rs,i}}{Q_{es,i}} \times \frac{A_{es,i}}{A_{rs,i}} \dots\dots\dots(2)$$

式中： $RRF_{rs,i}$ —标准系列中第 i 点提取内标相对进样内标的相对响应因子

$Q_{rs,i}$ —标准系列中第 i 点进样内标物质的绝对量，pg；

$Q_{es,i}$ —标准系列中第 i 点提取内标物质的绝对量，pg；

$A_{es,i}$ —标准系列中第 i 点提取内标物质的监测离子峰面积；

$A_{rs,i}$ —标准系列中第 i 点进样内标物质的监测离子峰面积。

目标化合物相对提取内标的平均相对响应因子用公式(3) 计算。

$$RRF_{es} = \frac{\sum_{i=1}^n RRF_{es,i}}{n} \dots\dots\dots(3)$$

式中： RRF_{es} —目标化合物相对提取内标的平均相对响应因子；

$RRF_{es,i}$ —标准系列中第 i 点目标化合物相对提取内标的相对响应因子；

n —标准系列点数。

提取内标相对进样内标的平均相对响应因子用公式(4) 计算。

$$RRF_{rs} = \frac{\sum_{i=1}^n RRF_{rs,i}}{n} \dots\dots\dots(4)$$

式中： RRF_{rs} —提取内标相对进样内标的平均相对响应因子；

$RRF_{rs,i}$ —标准系列中第 i 点提取内标相对进样内标的相对响应因子；

n —标准系列点数。

8.4 试样测定

按照与标准曲线建立（8.3）相同的仪器条件（8.1）进行试样的测定。

8.5 空白试验

按照与试样测定（8.4）相同的步骤进行空白试样（7.4.4）的测定。

9 结果计算与表示

9.1 定性分析

9.1.1 有标准溶液的多氯萘定性分析

以样品中目标化合物的保留时间、特征离子质荷比和丰度比与标准样品比较来定性。

样品中目标化合物的保留时间与标准系列溶液中该化合物的相对保留时间差值应该在 ± 3 s 之内；样品中目标化合物定性离子与定量离子的丰度比与标准溶液中定性离子与定量离子丰度比相对偏差应该在 $\pm 20\%$ 以内。多氯萘的总离子色谱图见图1。

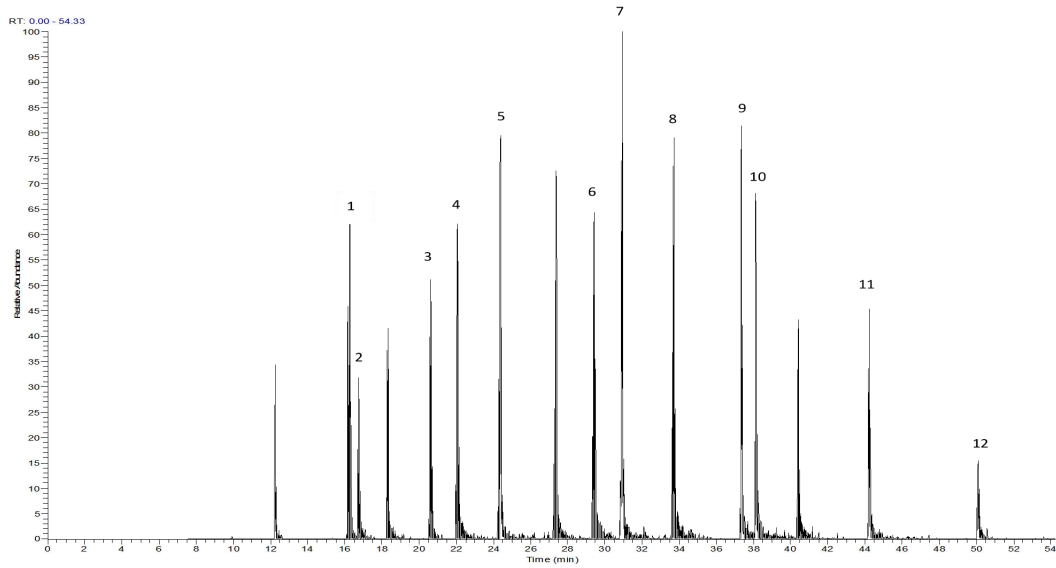


图1 12种多氯萘的气相色谱-质谱总离子色谱图

1—1,4-二氯萘, 2—1,2-二氯萘, 3—1,4,6-三氯萘, 4—1,2,3-三氯萘, 5—1,3,5,7-四氯萘, 6—1,4,5,8-四氯萘, 7—1,2,3,5,7-五氯萘, 8—1,2,3,5,8-五氯萘, 9—1,2,3,4,6,7-六氯萘, 10—1,2,3,5,6,8-七氯萘, 11—1,2,3,4,5,6,7-七氯萘和12—1,2,3,4,5,6,7,8-八氯萘

9.1.2 无标准溶液的多氯萘定性分析

结合多氯萘标准溶液以及多氯萘工业品标准溶液, 以及多氯萘同族体检测相关文献进行无标准溶液的其他多氯萘同族体的定性。除halowax产品中不含的多氯萘同族体 (CN-25, CN-26, CN-29, CN-44, CN-70) 外, 其他多氯萘同族体参考保留时间见表B.6。

9.2 定量分析

9.2.1 待测物绝对量

采用内标法计算分析试样中被检出的PCNs的绝对量 (Q_i)。

$$Q_i = \frac{A_i}{A_{esi}} \times \frac{Q_{esi}}{RRF_{es}} \dots \dots \dots (5)$$

式中: Q_i —分析试样中第 i 个目标化合物的量, ng;

A_i —色谱图上第 i 个目标化合物的监测离子峰面积;

A_{esi} —第 i 个目标化合物对应提取内标的监测离子峰面积;

Q_{esi} —第 i 个目标化合物对应提取内标的添加量, ng;

RRF_{es} —第 i 个目标化合物相对提取内标的平均相对响应因子。

9.2.2 待测物浓度

根据所计算的同类物的 Q , 用(5)式计算出样品中的目标化合物浓度。

$$C_i = \frac{Q_i}{M} \dots \dots \dots (6)$$

式中: C_i —样品中第 i 个同类物的浓度, ng/kg;

Q_i —提取液总量中第 i 个同类物的质量, ng;

以上内容仅为本文档的试下载部分，为可阅读页数的一半内容。如要下载或阅读全文，请访问：<https://d.book118.com/705040304241011111>