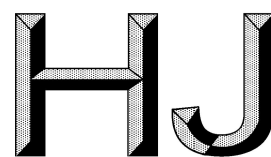


附件 2



中华人民共和国国家环境保护标准

HJ□□□—201□

水质 丁基黄原酸的测定
液相色谱-质谱法

Water quality-Determination of butyl xanthate-
Liquid chromatography- mass spectrometry method

(征求意见稿)

201□-□□-□□发布

201□-□□-□□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.....	3
8 结果计算与表示.....	5
9 精密度和准确度.....	6
10 质量保证和质量控制.....	6
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、地下水和废水中丁基黄原酸的液相色谱-质谱法。

本标准的附录 A 为资料性附录。

本标准首次发布。

本标准由环境保护部环境监测司、科技标准司组织制订。

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、江苏省环境监测中心。

本标准环境保护部 201□年□□月□□日批准。

本标准自 201□年□□月□□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 液相色谱-质谱法

警告：实验中所使用的乙腈、丁基黄原酸盐属于有毒有机物，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-质谱法。

本标准适用于地表水、地下水、工业废水和生活污水中丁基黄原酸（正丁基黄原酸和异丁基黄原酸）的测定。其他黄原酸类物质经验证，也适用于本方法。

当进样体积为 10 μl 时，本方法的检出限为 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

本标准内容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

水样中丁基黄原酸经液相色谱仪分离后，用串联质谱仪在多反应监测（MRM）条件下测定，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的优级纯试剂，实验用水为超纯水。

4.1 乙腈（ CH_3CN ），色谱级。

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

4.3 丁基黄原酸钾（ $\text{C}_4\text{H}_9\text{OCSSK}$ ）：纯度 $\geq 95\%$ 。

4.4 氢氧化钠（ NaOH ）。

4.5 盐酸： $\rho(\text{HCl}) = 1.19 \text{ g/ml}$ 。

4.6 氨水溶液：（ $\text{pH} \approx 9.5$ ）

取一定量氨水（4.2）溶于水中，调节 $\text{pH} \approx 9.5$ ，现用现配。

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

称取4 g氢氧化钠（4.4）溶于水中，稀释至10 ml。

4.8 氢氧化钠溶液： $\rho(\text{NaOH}) = 4 \text{ mg/ml}$ 。

取1.0 ml氢氧化钠溶液（4.7），稀释至100 ml。

4.9 盐酸溶液：1+99（V/V）。

取1.0 ml盐酸（4.5）稀释至100 ml。

4.10 标准溶液

4.10.1 丁基黄原酸标准贮备液： ρ (C₄H₉OCSSH) =100 mg/L。

称取0.0330 g丁基黄原酸钾标准品（4.3），置于250 ml棕色容量瓶内，加少量水溶解，再加3滴氢氧化钠溶液（4.7），使pH为9~10，用水定容至250 ml。贮备液在4℃冷藏避光保存，可稳定保存20 d。丁基黄原酸标准贮备液也可直接购买市售有证标准物质。

4.10.2 丁基黄原酸标准使用液： ρ (C₄H₉OCSSH) =1.00 mg/L。

吸取1.00 ml丁基黄原酸标准贮备溶液（4.10.1），置于100 ml棕色容量瓶内，用氨水溶液（4.6）定容。此溶液现用现配。

4.10.3 内标（2,4-二氯苯氧乙酸-¹³C₆）贮备液： ρ =100 µg/ml。

直接购买有证标准溶液。内标贮备液于4℃冷藏避光保存或参照制造商的产品说明保存。

4.10.4 内标使用液： ρ =1.0 µg/ml。

将内标贮备液（4.10.3）用乙腈稀释至1.0 µg/ml，内标使用液于4℃冷藏避光保存或参照制造商的产品说明保存。

4.11 氮气：纯度≥99.9%。

4.12 氩气：纯度≥99.999%。

5 仪器和设备

除非另有说明，分析时均使用符合国家标准A级玻璃量器。

5.1 液相色谱/质谱仪：配有电喷雾离子化源（ESI），三重四极杆质谱或具有同等功能质谱。

5.2 色谱柱：C₁₈柱或其他等效色谱柱，参考规格为50 mm×2.1 mm，1.7 µm（色谱柱需耐受pH不小于10流动相）。

5.3 分析天平：感量为0.0001 g。

5.4 滤膜：孔径0.22 µm，亲水性聚丙烯、玻璃纤维、亲水性PTFE或其它等效材质。

5.5 棕色样品瓶：2.0 ml。

5.6 微量注射器：10 µl、50 µl、100 µl、1 ml。

5.7 一般实验室常用仪器和设备。

6 样品

6.1 样品采集与保存

按照HJ/T 91和HJ/T 164的相关规定进行样品的采集。

水样采集在40 ml棕色玻璃容器中，采样瓶应完全注满不留气泡，采样后用氢氧化钠溶液（4.8）或盐酸溶液（4.9）将样品pH调至9~10，水样4℃冷藏避光保存，48 h内完成分析。

6.2 试样制备

水样恢复至室温，测定其pH，确保pH为9~10，否则用氢氧化钠溶液（4.8）调节，经滤膜（5.4）过滤后，取水样1.0 ml，置于棕色样品瓶（5.5）中，加入内标使用液（4.10.4）

10.0 µl, 混匀待测。

6.3 空白试样的制备

6.3.1 实验室空白

以实验用水代替水样,按照与试样制备(6.2)相同的步骤进行实验室空白试样的制备。

6.3.2 全程序空白

采样前按照样品采集与保存(6.1)方法,用实验用水配制全程序空白样品,并将其随采样过程带至采样现场,全程序空白样品与实际样品同时到达实验室,按照与试样制备(6.2)相同的步骤进行全程序空白试样的制备。

7 分析步骤

7.1 仪器参考条件

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(4.6),梯度洗脱程序见表1。

柱温:40℃

进样体积:10 µl

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	20	80
6	20	80

7.1.2 质谱仪参考条件

负离子模式(ESI⁻),离子化电压:3000 V,离子源加热气体温度:120℃,检测方式为多反应监测(MRM),具体条件见表2。

注:对于不同质谱仪器,参数可能存在差异,测定前应将质谱参数优化到最佳。

表2 目标化合物的多反应监测条件

目标化合物	检测离子对 (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
	148.9→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*的为定量离子对

7.1.3 仪器调谐

对液相色谱/质谱仪进行仪器质量数和分辨率校正，其中仪器质量数偏移在 ± 0.5 Da之内，质谱峰半峰宽在0.6 Da~0.9 Da之间。

7.2 校准

7.2.1 校准曲线的建立

取一定量丁基黄原酸标准使用液（4.10.2）于氨水溶液（4.6）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1.0 $\mu\text{g/L}$ 、5.0 $\mu\text{g/L}$ 、10.0 $\mu\text{g/L}$ 、50.0 $\mu\text{g/L}$ 和100 $\mu\text{g/L}$ ，每毫升标准系列溶液中加入10.0 μl 内标使用液（4.10.4），使内标的质量浓度为10.0 $\mu\text{g/L}$ ，贮存在棕色样品瓶（5.5）中。

将标准系列溶液按浓度由低到高的顺序依次进样，以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，标准系列溶液中丁基黄原酸的质量浓度为横坐标，绘制校准曲线，回归方程见公式（1）。

$$y = a + bx \quad (1)$$

式中： y ——丁基黄原酸和内标物的峰面积（或峰高）的比值和内标物浓度的乘积；

a ——校准曲线截距；

b ——校准曲线斜率；

x ——丁基黄原酸的质量浓度， $\mu\text{g/L}$ 。

7.2.2 标准样品谱图

丁基黄原酸和内标物的总离子流图见图1。

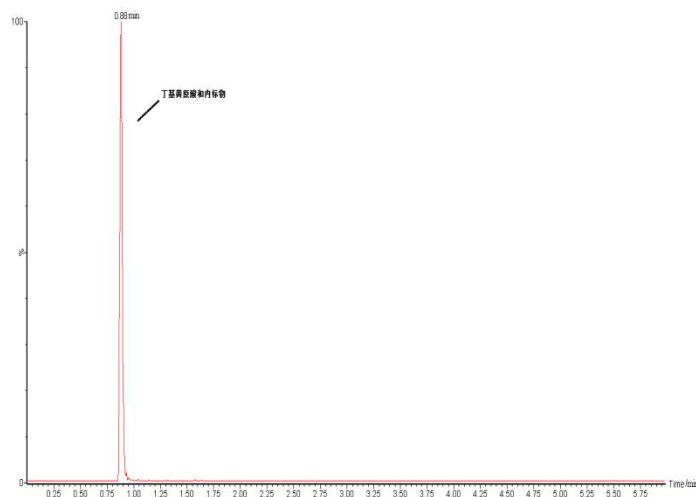


图1 丁基黄原酸和内标物的总离子流图

7.3 测定

7.3.1 试样测定

按照与校准曲线的建立（7.2.1）相同的步骤（相同的仪器条件）进行试样（6.2）的测定。

注：若样品中丁基黄原酸浓度过高，超出校准曲线范围，应稀释后测定，稀释水选择氨水溶液(4.6)。

7.3.2 空白试验

按照与试样测定（7.3.1）相同的步骤进行实验室空白试样（6.3）的测定。

8 结果计算与表示

8.1 丁基黄原酸的定性分析

按照表2中确定的丁基黄原酸的母离子和子离子进行检测，在相同实验条件下，试样中丁基黄原酸的保留时间与标准样品中丁基黄原酸的保留时间相对偏差的绝对值应小于2.5%；且待测样品中定性离子的相对丰度（ K_{sam} 见公式2）与浓度接近的标准溶液中对应的定性离子相对丰度（ K_{std} 见公式3）进行比较，所得偏差在表3规定的最大允许偏差范围内，则可判定为样品中存在丁基黄原酸。

$$K_{sam} = \frac{A_2}{A_1} \times 100\% \quad (2)$$

式中： K_{sam} ——样品中丁基黄原酸定性离子的相对丰度，%；

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）。

$$K_{std} = \frac{A_{std2}}{A_{std1}} \times 100\% \quad (3)$$

式中： K_{std} ——标准样品中丁基黄原酸定性离子的相对丰度，%；

A_{std2} ——标准样品中丁基黄原酸定性离子的峰面积（或峰高）；

A_{std1} ——标准样品中丁基黄原酸定量离子的峰面积（或峰高）。

表3 定性确证时相对离子丰度的最大允许偏差

标准样品中丁基黄原酸定性离子的相对丰度 (K_{std}) /%	样品中丁基黄原酸定性离子的相对丰度 (K_{sam}) 最大允许偏差/%
$K_{std} > 50$	±20%
$20 < K_{std} \leq 50$	±25%
$10 < K_{std} \leq 20$	±30%
$K_{std} \leq 10$	±50%

8.2 丁基黄原酸的定量分析

丁基黄原酸经定性鉴别后，根据定量离子的峰面积（或峰高），用内标法计算。

8.3 结果计算

样品中丁基黄原酸的质量浓度按公式（4）计算：

$$\rho = \rho_1 \times f \quad (4)$$

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

ρ_1 ——从校准曲线上查得的样品中丁基黄原酸的质量浓度， $\mu\text{g/L}$ ；

f ——稀释倍数。

8.4 结果表示

当测定结果小于 $10.0 \mu\text{g/L}$ 时，保留至小数点后一位；当测定结果大于等于 $10.0 \mu\text{g/L}$ 时，保留三位有效数字。

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 $1.0 \mu\text{g/L}$ 、 $10.0 \mu\text{g/L}$ 和 $50.0 \mu\text{g/L}$ 的地表水和加标浓度为 $20.0 \mu\text{g/L}$ 、 $100 \mu\text{g/L}$ 和 $500 \mu\text{g/L}$ 的尾矿浸提废水和污水厂废水进行了6次重复测定，地表水实验室内相对标准偏差为 1.6% ~ 10.8% ，实验室间相对标准偏差为 1.0% ~ 2.3% ，重复性限范围 $0.3\sim 6.4 \mu\text{g/L}$ ，再现性限范围 $0.3\sim 6.4 \mu\text{g/L}$ ；尾矿浸提废水和污水厂废水实验室内相对标准偏差为 1.5% ~ 8.1% ；实验室间相对标准偏差为 0.5% ~ 7.3% ，重复性限范围 $3.7\sim 31.9 \mu\text{g/L}$ ，再现性限范围 $4.7\sim 31.9 \mu\text{g/L}$ ，具体见附录A中表A.1。

9.2 准确度

6家实验室分别对丁基黄原酸的加标浓度为 $1.0 \mu\text{g/L}$ 、 $10.0 \mu\text{g/L}$ 和 $50.0 \mu\text{g/L}$ 的地表水和加标浓度为 $20.0 \mu\text{g/L}$ 、 $100 \mu\text{g/L}$ 和 $500 \mu\text{g/L}$ 的尾矿浸提废水和污水厂废水进行了6次重复测定，加标回收率为地表水 85.8% ~ 99.0% ，尾矿浸提废水和污水厂废水 77.2% ~ 113% ，具体见附录A中表A.2。

10 质量保证和质量控制

10.1 空白试验

每次分析至少测定一个实验室空白和一个全程序空白，实验室空白和全程序空白中检出丁基黄原酸的浓度不得超过方法的检出限。

10.2 校准有效性检查

校准曲线的相关系数 $r \geq 0.995$ ，否则应重新绘制校准曲线；每批样品（ ≤ 20 ）应测定一个曲线中间校核点，其测定结果与校准曲线相应点浓度的相对误差应 $\leq 20\%$ 。

10.3 精密度控制

每批样品应至少测定10%的平行双样，样品数量少于10个时，应至少测定一个平行双样，平行双样测定结果的相对偏差应 $\leq 20\%$ 。

10.4 准确度控制

每批样品应至少测定5%的基体加标样品，样品数量少于10个时，应至少测定一个基体加标样品，加标回收率应在70%~120%之间。

11 废物处理

实验过程中产生的废液和废物应分类收集和保管，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

六家实验室分别对六种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

化合物名称 (样品类型)	精密度统计结果					
	加标浓度 ($\mu\text{g/L}$)	总均值 ($\mu\text{g/L}$)	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 ($\mu\text{g/L}$)	再现性限 R ($\mu\text{g/L}$)
丁基黄原酸 (地表水)	1.0	0.90	10.3~10.8	2.3	0.3	0.3
	10.0	9.52	3.5~5.8	1.9	1.4	1.4
	50.0	49.0	1.6~5.3	1.0	6.4	6.4
丁基黄原酸 (尾矿 浸提废水)	20.0	19.5	3.4~8.1	6.1	3.7	4.7
	100	97.5	2.5~6.1	1.5	12.3	12.3
	500	498	1.5~2.9	0.5	31.9	31.9
丁基黄原酸 (污水厂废水)	20.0	19.8	5.2~8.0	7.3	3.8	5.4
	100	97.3	3.5~6.8	0.9	14.8	14.8
	500	498	2.0~2.6	0.9	31.2	31.2

表A.2 方法的准确度

化合物名称	样品类型	实际样品浓度 ($\mu\text{g/L}$)	加标浓度 ($\mu\text{g/L}$)	回收率范围 (%)	加标回收率最终值 (%) $\bar{P} \pm 2S_{\bar{P}}$
丁基黄原酸	地表水	0	1.0	85.8~91.3	89.5 \pm 4.2
		0	10.0	93.4~98.3	95.2 \pm 3.6
		0	50.0	96.3~99.0	98.0 \pm 2.0
	尾矿浸提 废水	2.78	20.0	77.2~91.2	83.5 \pm 11.6
		2.78	100	93.0~97.5	94.7 \pm 3.2
		2.78	500	98.4~99.7	99.0 \pm 1.0
	污水厂废水	0	20.0	91.5~113	99.1 \pm 14.4
		0	100	95.7~98.1	97.3 \pm 1.8
		0	500	98.1~101	99.5 \pm 1.6