

中华人民共和国国家环境保护标准

HJ 852-2017

环境空气 指示性毒杀芬的测定 气相色谱-质谱法

Ambient air — Determination of indicative toxaphene —
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。

2017-08-28发布

2017-11-01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 试剂和材料.....	1
5 仪器和设备.....	2
6 样品.....	3
7 分析步骤.....	4
8 结果计算与表示.....	6
9 精密度和准确度.....	8
10 质量保证和质量控制.....	8
11 废物处理.....	9
附录 A （资料性附录）三种指示性毒杀芬的名称、定量离子和辅助定性离子.....	10
附录 B （资料性附录）方法的精密度和准确度.....	11

前 言

为贯彻《中华人民共和国环境保护法》和《中华人民共和国大气污染防治法》，保护环境，保障人体健康，规范环境空气中毒杀芬的测定方法，制定本标准。

本标准规定了测定环境空气中三种指示性毒杀芬的气相色谱-质谱法。

本标准首次发布。

本标准的附录 A 和附录 B 均为资料性附录。

本标准由环境保护部环境监测司和科技标准司组织制订。

本标准主要起草单位：青岛市环境监测中心站。

本标准验证单位：国家环境分析测试中心、农业部农产品质量安全监督检验测试中心（青岛）、山东出入境检验检疫局检验检疫技术中心、中科院青岛生物能源与过程研究所、青岛海洋地质研究所和青岛理工大学。

本标准环境保护部 2017 年 8 月 28 日批准。

本标准自 2017 年 11 月 1 日起实施。

本标准由环境保护部解释。

环境空气 指示性毒杀芬的测定 气相色谱-质谱法

警告：实验中所使用的有机溶剂和标准溶液均为有毒物质，溶液配制和试样的制备应在通风柜中进行，操作时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

本标准规定了测定环境空气中三种指示性毒杀芬的气相色谱-质谱法。

本标准适用于环境空气中三种指示性毒杀芬（P26、P50、P62）的测定。

当采气量为 500 m³（标准状态）时，三种指示性毒杀芬 P26、P50、P62 的方法检出限分别为 4 pg/m³、4 pg/m³、8 pg/m³，测定下限为 16 pg/m³、16 pg/m³、32 pg/m³。

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。凡是不注明日期的引用文件，其有效版本适用于本标准。

HJ 93 环境空气颗粒物（PM₁₀和PM_{2.5}）采样器技术要求及检测方法

HJ 691 环境空气 半挥发性有机物采样技术导则

3 方法原理

用大流量采样器将环境空气中的毒杀芬采集到石英纤维滤膜和聚氨酯泡沫（PUF）上，用适当的有机溶剂提取，提取液浓缩后，经多层酸性硅胶柱和活化硅胶柱净化，用气相色谱分离负化学源质谱进行检测。通过保留时间和特征离子丰度比进行定性，内标法定量。

4 试剂和材料

4.1 浓硫酸： ρ （H₂SO₄）=1.84 g/ml，优级纯。

4.2 无水硫酸钠（Na₂SO₄）：分析纯。

使用前在马弗炉中 450℃灼烧 2 h，冷却后，贮于磨口玻璃瓶在干燥器中密封保存。

4.3 丙酮（C₃H₆O）：农残级。

4.4 乙醚（C₂H₆O）：农残级。

4.5 正己烷（C₆H₁₄）：农残级。

4.6 甲苯（C₇H₈）：农残级。

4.7 提取液：乙醚（4.4）和正己烷（4.5）的混合溶液，5+95。

4.8 洗脱液：正己烷（4.5）和甲苯（4.6）的混合溶液，65+35。

4.9 毒杀芬标准溶液： ρ =5.0 μg/ml，溶剂为异辛烷。

含毒杀芬 P26、P50、P62 的标准溶液，直接购买有证标准溶液。

4.10 替代物标准溶液： ρ =1.0 μg/ml，溶剂为壬烷。

用 ¹³C₁₀-γ-氯丹作为替代物，直接购买有证标准溶液。

4.11 内标标准贮备溶液： ρ =100 μg/ml，溶剂为甲醇/甲苯，97+3。

用八氯萘（OCN）作为内标，直接购买有证标准溶液。

4.12 内标标准使用溶液： ρ =10.0 μg/ml。

将内标标准贮备溶液（4.11）用正己烷（4.5）稀释为 10.0 µg/ml。

4.13 硅胶：层析用，178-150 µm（80-100 目）。

4.14 活化硅胶：将硅胶（4.13）于 180℃活化 6 h，放在干燥器中冷却后，贮存于干净的磨口玻璃瓶中密封保存。

4.15 22%酸性硅胶：取活化后的硅胶（4.14）78 g 逐滴加入浓硫酸（4.1）22 g，充分混匀后贮存于干净的磨口玻璃瓶中密封保存。

4.16 44%酸性硅胶：取活化后的硅胶（4.14）56 g 逐滴加入浓硫酸（4.1）44 g，充分混匀后贮存于干净的广口玻璃瓶中密封保存。

4.17 石英纤维滤膜：使用前在马弗炉中 450℃灼烧 4 h，冷却后用铝箔包好，保存于滤膜盒中，保证滤膜在采样前后不受沾污，并在采样前处于平展状态。

滤膜对 0.3 µm 标准粒子的截留效率不低于 99%，在气流速度为 0.45 m/s 时，单张滤膜的阻力不大于 3.5 kPa，在此气流速度下，抽取经高效过滤器净化的空气 5 h，每平方米滤膜的失重不大于 0.012 mg。

4.18 聚氨酯泡沫沫（PUF）：聚醚型，密度为 0.022 g/cm³，切割成圆柱形（直径根据采样头中玻璃采样筒的规格确定）。

使用前先用煮沸的热水烫洗，再放入温水中反复搓洗，干燥后用丙酮（4.3）索氏提取 16 h，再用乙醚/正己烷提取液（4.7）索氏提取 16 h，用经正己烷（4.5）清洗过的铝箔包裹，存放于干燥器中保存。也可购买市售经净化处理的 PUF。

4.19 载气：氦气，纯度 99.999%。

4.20 反应气：甲烷气，纯度 99.999%。

注 1：以上所有标准溶液均在 4℃以下避光保存或参照生产商的产品说明保存方法保存。使用前应恢复至室温、混匀。

注 2：4.15 和 4.16 中的充分混匀可用旋转蒸发仪。

5 仪器和设备

5.1 采样装置：采集空气中毒杀芬的采样装置由采样头、采样器组成。采样装置各部分的结构及性能要求应满足 HJ 691 的要求。

5.1.1 采样器：采样器应具有自动累积采样体积，可根据气温、气压自动换算累计标况采样体积的功能；应具有自动定时、断电再启和自动补偿由于电压波动和阻力变化引起的流量变化的功能。在装有滤膜和吸附剂的情况下，其采样器的负载流量应能达到 250 L/min 以上，工作点的流量为 225 L/min。

5.1.2 采样头：采样头由采样切割器、滤膜及滤膜支撑部分、装填吸附剂的采样筒、采样筒架及硅橡胶密封圈组成，见图 1。采样头的材料应选用不锈钢或聚四氟乙烯等不吸附有机物的材料。采样筒由内径为 60 mm，长 125 mm 的硼硅玻璃制成，吸附剂的支撑体为孔径为 1.2 mm（16 目）不锈钢筛网。应根据监测目的、相关标准的要求选择切割器，切割器的性能参数指标应满足 HJ 93 的要求。

5.1.3 标准流量计或标准累计流量计：校准采样器用的标准流量计或标准累计流量计其量程范围至少在 180~260 L/min，误差在 ±2% 之内。

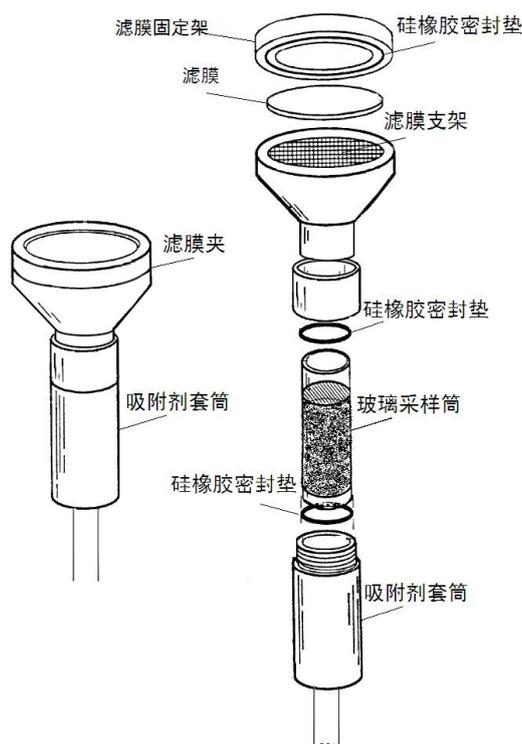


图 1 采样头结构示意图

5.2 气相色谱/质谱仪：色谱部分具有分流/不分流进样口、电子流量控制和程序升温功能；质谱为四级杆质谱并配有负化学源（NCI），具有选择离子扫描模式（SIM）、手动/自动调谐和谱库检索等功能。

5.3 毛细管柱：柱长30 m，内径0.25 mm，膜厚0.25 μm ，固定相为5%苯基95%甲基聚硅氧烷石英毛细管色谱柱，或其它等效色谱柱。

5.4 层析柱：内径 20 mm，长 350 mm，底部具 PTFE 活塞的玻璃柱。

5.5 多层酸性硅胶柱：干法装柱，从下到上依次为玻璃棉、44% 酸性硅胶（4.16）12.5 g、22% 酸性硅胶（4.15）10.0 g、无水硫酸钠（4.2）2 g。也可以购买商品柱。

5.6 活化硅胶柱：干法装柱，从下到上依次为玻璃棉、活化硅胶（4.14）10.0 g、无水硫酸钠（4.2）2 g。也可以购买商品柱。

5.7 索氏提取器：1000 ml，索氏提取器内径应与 PUF 直径相匹配。亦可采用其它性能相当的提取装置。

5.8 浓缩装置。

5.9 一般实验室常用的仪器。

6 样品

6.1 样品的采集与保存

按照 HJ 691 的要求进行采样器的安装、校准和样品的采集、运输。采样流量一般设定为 220~230 L/min。采样前向 PUF 吸附剂中加入 50.0 μl 的替代物（4.10）。

样品采集后将 PUF 和滤膜用铝箔分别包好后放入样品保存盒中，避光密封，并尽快送至实验室分析。样品在 4 °C 以下保存，应在 7 d 内提取，提取液在 40 d 内分析。

6.2 试样的制备

6.2.1 样品的提取

将采样后的 PUF 和滤膜一起置于 1000 ml 索氏提取器（5.7）中，圆底烧瓶内加入 500 ml 提取液（4.7），以每小时 4~5 个循环的速度提取 18 h。提取结束后，将提取液浓缩至 1 ml，待净化。

注：经实验证实满足方法要求的情况下，可以使用其它的提取方法和提取溶剂。

6.2.2 试样的净化

6.2.2.1 多层酸性硅胶柱净化

先用 50 ml 正己烷（4.5）淋洗多层酸性硅胶柱（5.5），待正己烷刚要接近硫酸钠层时，关闭 PTFE 活塞，然后将浓缩后的提取液（6.2.1）全部转移至多层酸性硅胶柱上，再用 90 ml 正己烷（4.5）洗脱，洗脱速度约为 2.5 ml/min（大约 1 滴/s），收集洗脱液，浓缩至 2 ml，待下一步净化。

6.2.2.2 活化硅胶柱净化

先用 50 ml 正己烷（4.5）淋洗活化硅胶柱（5.6），待正己烷刚要接近硫酸钠层时，关闭 PTFE 活塞，将多层酸性硅胶柱洗脱后的浓缩液（6.2.2.1）转移至活化硅胶柱上，用 35 ml 正己烷（4.5）淋洗，弃去淋洗液，再用 50 ml 洗脱液（4.8）洗脱，洗脱速度约为 2.5 ml/min（大约 1 滴/s），收集洗脱液，然后将洗脱液浓缩至 1 ml 以下，再用正己烷（4.5）定容至 1.0 ml，最后加入 5.0 μ l 的内标标准使用溶液（4.12），待测。

6.3 全程序空白试样的制备

将密封保存的 PUF 和石英纤维滤膜带到现场，向 PUF 吸附剂中加入 50.0 μ l 的替代物（4.10），采样时暴露在现场但不进行采样，采样后与样品一样用铝箔分别包好后放入样品保存盒中，随样品一起带回实验室，按与样品相同的操作步骤进行处理，制成全程序空白试样，再用正己烷（4.5）定容至 1.0 ml，最后加入 5.0 μ l 的内标标准使用溶液（4.12），待测。

7 分析步骤

7.1 仪器参考条件

7.1.1 气相色谱参考条件

进样口温度：250 °C；进样方式：不分流进样；进样量：1.0 μ l；载气流速：1.0 ml/min；程序升温：100 °C（1 min） $\xrightarrow{15^{\circ}\text{C}/\text{min}}$ 160 °C（2 min） $\xrightarrow{5^{\circ}\text{C}/\text{min}}$ 275 °C（7 min）。

7.1.2 质谱参考条件

负化学源（NCI）：离子源温度：150 °C；扫描范围：m/z 50~450 amu；扫描方式：选择离子扫描（SIM）。传输线温度：250 °C；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。反应气为甲烷气，流速：1.5 ml/min。

7.2 定量离子和辅助定性离子

使用选择离子模式（SIM）测定，对目标化合物定量离子和辅助定性离子的选择应根据三种指示性毒杀芬标准的全扫描负化学源质谱图进行确定，也可参考附录 A 中表 A.2 确定。

7.3 校准

7.3.1 仪器调谐

仪器选定负化学源模式和通甲烷气后，通过仪器软件对负化学源进行调谐，调谐通过后建立校准曲线和进行测定。

7.3.2 校准曲线

用微量注射器分别取适量毒杀芬混合标准使用液（4.9）和替代物标准（4.10），用正己烷（4.5）配制浓度分别为 20.0 μg/L、40.0 μg/L、80.0 μg/L、120 μg/L、200 μg/L 的标准系列，并向校准曲线中各浓度点添加内标标准使用溶液（4.12），使内标化合物的浓度为 50.0 μg/L，按照仪器的参考条件从低浓度到高浓度依次进行测定。记录标准系列中目标化合物、替代物和内标的保留时间、定量离子的响应值。

7.3.3 平均相对响应因子的计算方法

标准系列第 i 点中目标化合物的相对响应因子（ RRF_i ）按公式（1）计算：

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

式中： RRF_i ——标准系列中第 i 点目标化合物的相对响应因子；

A_i ——标准系列中第 i 点目标化合物定量离子的响应值；

A_{is} ——内标定量离子的响应值；

ρ_{is} ——内标物的质量浓度，μg/L；

ρ_i ——标准系列中第 i 点目标化合物的质量浓度，μg/L。

目标化合物的平均相对响应因子（ \overline{RRF} ）按公式（2）计算：

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

式中： \overline{RRF} ——目标化合物的平均相对响应因子；

RRF_i ——标准系列中第 i 点目标化合物的相对响应因子；

n ——标准系列点数。

RRF 的标准偏差（SD）按公式（3）计算：

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

RRF 的相对标准偏差 (RSD) 按公式 (4) 计算:

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

7.3.4 用最小二乘法建立校准曲线

以 $\frac{A_i \rho_{is}}{A_{is}}$ 为纵坐标, 毒杀芬标准溶液的浓度 (ρ_i) 为横坐标, 用最小二乘法建立校准曲线。

7.4 测定

待测的试样 (6.2.2.2) 按与校准曲线相同的条件进行测定。

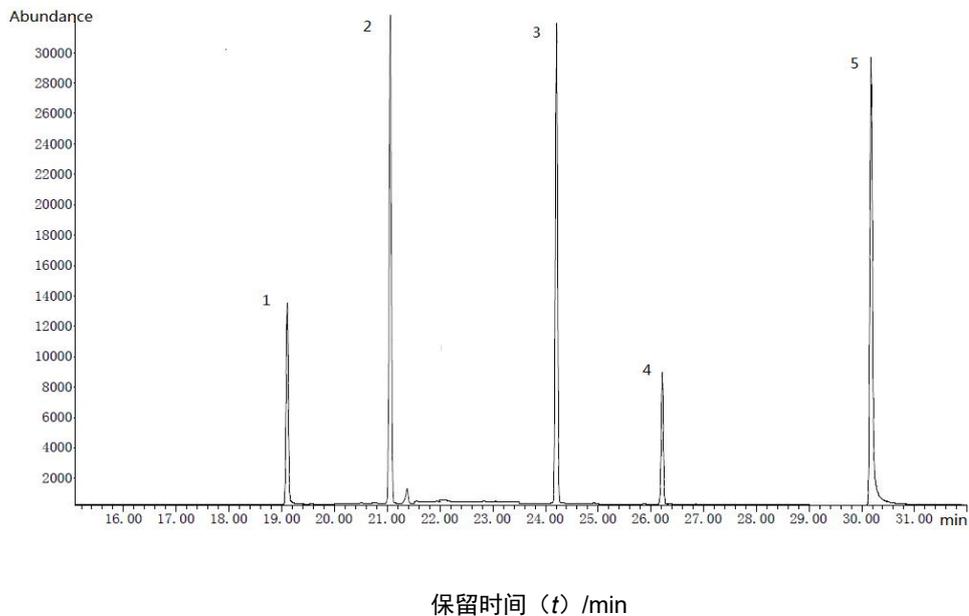
7.5 空白试验

待测的全程序空白试样 (6.3) 按与样品相同的条件进行测定。

8 结果计算与表示

8.1 标准参考色谱图

在本标准给出的仪器参考条件 (7.1) 下, 指示性毒杀芬 P26、P50、P62、内标和替代物的总离子流色谱图见图 2。



1— $^{13}\text{C}_{10}$ - γ -氯丹; 2—P26; 3—P50; 4—P62; 5—八氯萘。

图 2 三种指示性毒杀芬、内标和替代物的总离子流色谱图

8.2 定性分析

根据样品中目标物的相对保留时间、碎片离子质荷比和不同离子丰度比定性。样品中目标化合物的相对保留时间（RRT）与最新校准标准的相对保留时间偏差在±0.06之间。目标化合物的辅助定性离子应在样品中存在。样品中目标化合物的辅助定性离子和定量离子峰面积的比（ $Q_{\text{样品}}$ ）与校准曲线目标化合物的辅助定性离子和定量离子峰面积的比（ $Q_{\text{标准}}$ ）相对偏差控制在±30%以内。

相对保留时间（RRT）按公式（5）计算：

$$RRT = \frac{RT_i}{RT_{is}} \quad (5)$$

式中： RT_i ——目标化合物的保留时间，min；

RT_{is} ——内标的保留时间，min。

目标化合物的辅助定性离子和定量离子峰面积的比（Q）按公式（6）计算：

$$Q = \frac{A_t}{A_q} \quad (6)$$

式中： A_t ——辅助定性离子峰面积；

A_q ——定量离子峰面积。

8.3 定量分析

8.3.1 按公式（7）用平均相对响应因子的方法计算试样中目标化合物的质量浓度（ ρ_i ）：

$$\rho_i = \frac{\rho_{is} \times A_i}{\overline{RRF}_i \times A_{is}} \quad (7)$$

式中： ρ_i ——试样中目标化合物的质量浓度， $\mu\text{g/L}$ ；

A_i ——目标化合物定量离子的响应值；

A_{is} ——内标化合物定量离子的响应值；

ρ_{is} ——试样中内标化合物的质量浓度， $\mu\text{g/L}$ ；

\overline{RRF}_i ——目标化合物的平均相对响应因子。

8.3.2 样品中目标化合物的质量浓度（ ρ ）按公式（8）计算：

$$\rho = \frac{\rho_i \times V_t \times D_f \times 10^3}{V_{nd}} \quad (8)$$

式中： ρ ——环境空气中目标化合物的浓度， pg/m^3 ；

ρ_i ——从平均相对响应因子或校准曲线得到试样中目标化合物的质量浓度， $\mu\text{g/L}$ ；

V_t ——净化浓缩后试样的定容体积，ml；

V_{nd} ——标准状况下的采样体积， m^3 ；

D_f ——稀释因子。

8.4 结果表示

测定结果应分别报出 P26、P50、P62 三种指示性毒杀芬的浓度值。当测定结果小于 $100 \text{ pg}/m^3$ 时，保留到整数位；当测定结果大于等于 $100 \text{ pg}/m^3$ 时，保留 3 位有效数字。

9 精密度和准确度

9.1 精密度

6 个实验室对添加三种指示性毒杀芬和替代物浓度为 $20.0 \text{ pg}/m^3$ 、 $100 \text{ pg}/m^3$ 、 $200 \text{ pg}/m^3$ 的样品进行了 6 次重复测定：

实验室内相对标准偏差分别为：2.4%~17%，2.8%~21%，2.7%~23%；

实验室间相对标准偏差分别为：9.0%~25%，11%~16%，8.9%~17%；

重复性限 r 为：4~6 pg/m^3 、25~31 pg/m^3 、36~68 pg/m^3 ；

再现性限 R 为：8~16 pg/m^3 、41~49 pg/m^3 、56~104 pg/m^3 。

9.2 准确度

6 个实验室对添加三种指示性毒杀芬和替代物浓度为 $20.0 \text{ pg}/m^3$ 、 $100 \text{ pg}/m^3$ 、 $200 \text{ pg}/m^3$ 的样品进行了加标分析测定：

加标回收率分别为：71.3%~132%，67.5%~115%，70.1%~113%。

加标回收率最终值为：99.9%±36.4%~111%±56.0%，88.0%±24.2%~89.5%±28.8%，88.6%±16.2%~92.3%±16.5%。

精密度和准确度结果详见附录 B 中的表 B.1、表 B.2。

10 质量保证和质量控制

10.1 校准曲线

校准曲线需至少 5 个浓度点，标准系列目标化合物相对响应因子（RRF）的相对标准偏差（RSD）应 \leq 20%或校准曲线的相关系数 \geq 0.995。

10.2 全程序空白

每批样品应做一个全程序空白的测定，空白中目标化合物的测定值应低于方法检出限。

10.3 校准曲线核查

每 20 个样品需测定一个校准曲线中间点浓度的标准溶液，测定值与校准曲线该点浓度的相对偏差应 \leq 20%。否则，应建立新的校准曲线。

10.4 内标响应和保留时间

内标在样品中特征离子的峰面积与校准曲线中的峰面积偏差应在-50%~100%以内，内标在样品中的保留时间与在校准曲线中的保留时间偏差在 10 s 以内。

10.5 采样效率

按照 HJ 691 的要求进行采样效率的测定，采样的动态保留效率一般应在 65%~125%之间，当采样效率低于 50%或高于 150%均为无效。

10.6 替代物回收率

所有空白和样品中均应加入替代物，替代物的回收率应在 65%~125%以内。

11 废物处理

实验中产生的废物应分类存放，集中保管，送交有资质单位进行处理。

附录 A
(资料性附录)

三种指示性毒杀芬的名称、定量离子、辅助定性离子

表 A.1~表 A.2 分别给出三种指示性毒杀芬的名称、定量离子、辅助定性离子。

表 A.1 三种指示性毒杀芬的 Parlar 编号、中英文名称

Parlar 编号	化合物名称	IUPAC 名称	CAS 号
P26	2-内,3-外,5-内,6-外,8,8,10,10-八氯蒎烷	2-endo,3-exo,5-endo,6-exo, 8,8,10,10-octachlorobornane	142534-71-2
P50	2-内,3-外,5-内,6-外,8,8,9,10,10-九氯蒎烷	2-endo,3-exo,5-endo,6-exo, 8,8,9,10,10-nonachlorobornane	66860-80-8
P62	2,2,5,5,8,9,9,10,10-九氯蒎烷	2,2,5,5,8,9,9,10,10- nonachloro- bornane	154159-06-5

表 A.2 三种指示物毒杀芬、内标和替代物的定量离子和辅助定性离子

化合物	定量离子	辅助定性离子
P26	377	381, 379
P50	413	411, 415
P62	377	379, 413
OCN	404	402, 368
¹³ C ₁₀ -γ-氯丹	276	420, 310

附录 B
(资料性附录)
方法的精密度和准确度

表 B.1~表 B.2 分别给出方法的精密度和准确度。

表 B.1 方法的精密度

化合物	平均值 (pg/m ³)	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 (pg/m ³)	再现性限 R (pg/m ³)
P26	20	3.6~12	18	4	11
	88	2.4~17	14	25	41
	177	3.9~16	9.3	54	68
P50	21	3.7~9.7	19	4	12
	89	2.8~21	11	29	41
	185	4.2~18	8.9	57	69
P62	22	4.4~9.1	25	4	16
	90	2.7~23	16	31	49
	178	5.2~19	17	68	104
¹³ C ₁₀ -γ-氯丹	21	4.7~15	9.0	6	8
	90	6.4~18	15	29	45
	177	4.7~11	9.1	36	56

表 B.2 方法的准确度

化合物	加标浓度 (pg/m ³)	加标回收率范围(%)	加标回收率最终值 $\bar{P} \pm 2 S_p$ (%)
P26	20	71.3~120	99.9±36.4
	100	73.2~109	88.0±24.2
	200	71.9~93.8	88.7±16.7
P50	20	77.0~125	106±39.2
	100	76.5~106	89.4±22.2
	200	81.0~103	92.3±16.5
P62	20	78.4~132	111±56.0
	100	67.5~105	89.5±28.8
	200	70.1~113	89.2±29.6
¹³ C ₁₀ -γ-氯丹	20	90.0~120	107±19.2
	100	77.7~115	89.6±26.4
	200	79.3~101	88.6±16.2