

附件 8

HJ

中华人民共和国国家环境保护标准

HJ □□□-201□

水质 四乙基铅的测定 顶空/气相色谱-质谱法

Water quality-Determination of tetraethyl lead-Headspace /gas chromatography-mass spectrometry

(征求意见稿)

201□-□□-□□发布

201□-□□-□□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.....	2
7 分析步骤.....	3
8 结果计算.....	5
9 精密度和准确度.....	7
10 质量保证和控制.....	8
11 废物处理.....	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，规范水质中四乙基铅的监测方法，制定本标准。

本标准规定了测定地表水、地下水、工业废水和生活污水中四乙基铅的顶空/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。

本标准主要起草单位：中国环境监测总站、洛阳市环境监测站。

本标准验证单位：北京市环境保护监测中心、天津市环境监测中心、江苏省环境监测中心（江苏省机动车排气污染监督管理中心）、浙江省环境监测中心、广西壮族自治区环境监测中心站、宁波市环境监测中心、徐州市环境监测中心站。

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 四乙基铅的测定 顶空/气相色谱-质谱法

警告：本方法所使用的试剂和标准溶液为易挥发的有毒化合物，配制过程应在通风柜中进行；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

本标准规定了测定水中四乙基铅的顶空/气相色谱-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四乙基铅的测定。

当取样体积为 10 ml 时，四乙基铅的方法检出限为 0.02 $\mu\text{g/L}$ ，测定下限为 0.08 $\mu\text{g/L}$ 。

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

在一定的温度条件下，顶空瓶内水样中的四乙基铅向液上空间挥发，产生蒸气压，在气液两相达到热力学动态平衡后，气相中的四乙基铅经气相色谱分离，用质谱检测器进行检测。通过与标准物质保留时间和关键离子相对丰度相比较进行定性，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，实验用水为新制备的纯水。

4.1 甲醇 (CH_3OH)：色谱纯。

4.2 四乙基铅 ($(\text{CH}_3\text{CH}_2)_4\text{Pb}$) 标准贮备液： $\rho=200 \text{ mg/L}$ ，溶剂为甲醇。

应避光保存，开封后尽快用完。如未使用完，应冷冻密封保存。

4.3 内标贮备液： $\rho=2000 \text{ mg/L}$ ，溶剂为甲醇。

宜选用 1,2-二氯苯-d4 作为内标，可直接购买市售有证标准溶液。

4.4 四乙基铅标准使用液： $\rho=20.0 \text{ mg/L}$ 。

取适量贮备液 (4.2) 用甲醇 (4.1) 配制到适当浓度，一般为 20.0 mg/L ，保存时间为一个月。

4.5 内标使用液： $\rho=2.00 \text{ mg/L}$ 。

用甲醇（4.1）稀释内标贮备液（4.3）配制。

4.6 十氟三苯基膦（DFTPP）， $\rho=50$ mg/L。

可直接购买市售有证标准溶液。

4.7 氦气，纯度 $\geq 99.999\%$ 。

5 仪器和设备

5.1 气相色谱-质谱仪：气相色谱部分具分流/不分流进样口，可程序升温。质谱部分具 70eV 电子轰击（EI）电离源，配 NIST 质谱图库，具有全扫描（SCAN）和选择离子（SIM）扫描、手动/自动调谐、数据采集、定量分析及谱库检索等功能。

5.2 自动顶空进样器：温度控制范围在室温至 100°C 可调，其他参数按仪器使用说明设置。

5.3 色谱柱：石英毛细管色谱柱，30 m \times 0.25 mm，膜厚 0.25 μ m，固定相为 5%苯基 95%甲基聚硅氧烷；或其他等效毛细管柱。

5.4 采样瓶：40 ml 棕色螺口玻璃瓶，具聚四氟乙烯（PTFE）内衬的硅橡胶垫，或其他同类采样瓶。

5.5 顶空进样瓶：22 ml 螺旋口或钳口顶空瓶，密封盖（螺旋盖或一次性压盖）具聚四氟乙烯硅橡胶垫。

5.6 微量注射器：5 μ l、10 μ l、50 μ l、100 μ l 和 250 μ l。

5.7 2.5 ml 气密注射器或 1.0 ml 定量环，如其他规格定量进样装置满足方法检出限要求也可使用。

5.8 一般实验室常用仪器和设备。

6 样品

6.1 样品采集

按照 HJ/T 91 和 HJ/T 164 中挥发性有机物的相关规定采集样品，将样品沿瓶壁缓慢导入采样瓶（5.4），直至满瓶，应尽量减少由于搅动引起的四乙基铅逸出，并避免将空气气泡引入采样瓶。

注：采样器皿在采样前充分清洗，样品采集时采样瓶不需用水样荡洗；对于采样器，采集第一个样品时不需用水样充分荡洗，但从采集第二个样品到后面的所有样品采集，均应该用所采集的水样充分荡洗。

6.2 样品的保存

样品采集后，每个样品每 10 ml 立即加入 200 μ l 甲醇（4.1）作为保存剂，并低温保存，尽快送至实验室分析，4 $^{\circ}$ C 冷藏避光可保存 2 d。

7 分析步骤

7.1 仪器参考条件

不同型号顶空进样器、气相色谱-质谱仪的最佳工作条件不同，可按照仪器使用说明进行操作。

7.1.1 顶空自动进样器参考条件

加热平衡温度：60 $^{\circ}$ C；加热平衡时间：10 min；振荡；进样量：1.0 ml。

7.1.2 气相色谱参考条件

进样口温度：250 $^{\circ}$ C；载气：氦气（4.7）；进样模式：分流进样（分流比 5：1）；柱流量（恒流模式）：1.0 ml/min；

升温程序：40 $^{\circ}$ C（保持 1 min） $\xrightarrow{15^{\circ}\text{C}/\text{min}}$ 200 $^{\circ}$ C（保持 1 min）。

7.1.3 质谱参考条件

离子源：EI 源；离子源温度：230 $^{\circ}$ C；离子化能量：70 eV；接口温度：280 $^{\circ}$ C；四极杆温度：150 $^{\circ}$ C；扫描方式：选择离子扫描（SIM）。

目标物扫描离子：208，237，295；定量离子：237。

内标物扫描离子：150，152，78；定量离子：150。

注：高浓度样品可选用全扫描模式以准确定性。

7.2 校准

7.2.1 仪器性能检查

每天样品分析前，GC/MS 系统需进行仪器性能检查。移取 1.0 μ l 的 DFTPP 溶液（4.6），通过气相色谱进样口直接进样，用 GC/MS 进行分析。GC/MS 系统得到的 DFTPP 关键离子丰度应满足表 1 中规定，否则需对质谱仪的参数进行调整或清洗离子源。使用离子阱或其他类型质谱仪时，DFTPP 关键离子丰度标准可参照仪器制造商的说明执行。

表 1 DFTPP 关键离子丰度标准

质量	离子丰度标准	质量	离子丰度标准
51	基峰的 30%~60%	199	基峰的 5%~9%
68	小于 69 质量数的 2%	275	基峰的 10%~30%

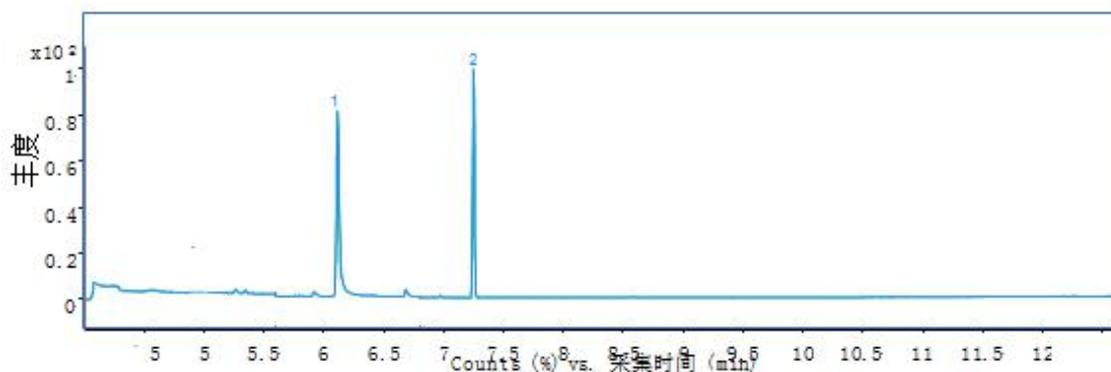
70	小于 69 质量数的 2%	365	大于 198 质量数的 1%
127	基峰的 40%~60%	441	出现, 但小于 443 质量数的丰度
197	小于基峰的 1%	442	大于基峰的 40%
198	基峰, 相对丰度为 100%	443	442 质量数的 17%~23%

7.2.2 校准曲线的绘制

在装有 10.0 ml 实验用水的顶空瓶 (5.5) 中, 迅速加入 200 μ l 甲醇 (4.1), 密封紧瓶盖, 向顶空瓶 (5.5) 中自隔垫处用微量注射器 (5.6) 注入一定量的标准使用液 (4.4) 配制浓度为 0.10 μ g/L、0.50 μ g/L、2.00 μ g/L、5.00 μ g/L、10.0 μ g/L 的标准系列, 再加入 10.0 μ l 内标物 (4.5)。然后按照仪器参考条件 (7.1), 从低浓度到高浓度依次测定, 记录标准系列目标化合物、内标物的保留时间、定量离子的响应值。

注: 为避免在配置校准曲线或基体加标分析时, 因引入溶剂甲醇造成样品体系整体甲醇加入量的较大波动, 从而对测定结果造成影响, 建议在配置校准曲线或做基体加标分析时应注意甲醇溶剂的使用量, 一般不宜超过 50 μ l。

在本标准规定的色谱条件下, 四乙基铅的总离子流色谱图见图 1。



1— 1,2-二氯苯-d4 (内标), 2—四乙基铅

图 1 四乙基铅的总离子流色谱图

以四乙基铅浓度与内标化合物浓度的比值为横坐标, 以四乙基铅定量离子响应值与内标化合物定量离子响应值的比值为纵坐标, 绘制校准曲线; 也可采用平均相对响应因子法进行计算。

校准系列中第 i 点四乙基铅的相对校正因子 (RRF_i), 按照公式 (1) 进行计算:

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

式中： RRF_i ——校准系列中第*i*点的相对校正因子；

A_i ——校准系列中第*i*点四乙基铅定量离子的响应值；

A_{IS} ——校准系列中第*i*点内标物定量离子的响应值；

ρ_{IS} ——内标物的质量浓度， $\mu\text{g/L}$ ；

ρ_i ——校准系列中第*i*点四乙基铅的质量浓度， $\mu\text{g/L}$ 。

四乙基铅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} ——四乙基铅的平均相对响应因子；

RRF_i ——校准系列中第*i*点四乙基铅的相对响应因子；

n ——校准系列点数。

RRF 的相对标准偏差，按照公式（3）进行计算：

$$RSD = \frac{SD}{\overline{RRF}} \times 100\% \quad (3)$$

式中： SD —— RRF_i 的标准偏差。

7.3 测定

取 10.0 ml 水样于顶空瓶（5.5），立即密封顶空瓶，用微量注射器（5.6）加入 10.0 μl 内标物（4.5）。按仪器参考条件（7.1）进行测定。

注：样品分析后，如出现需要复测的情况，为减少四乙基铅挥发损失，确保数据的准确，建议从未开封的备份样品中取样分析。

7.4 空白试验

取 10.0 ml 实验用水，快速加入 200 μl 甲醇（4.1），按步骤（7.3）和仪器参考条件（7.1）测定。

8 结果计算

8.1 定性分析

根据四乙基铅的保留时间、样品关键离子相对丰度与标准质谱图关键离子相对丰度比较进行定性。

多次分析校准溶液得到四乙基铅的保留时间均值，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。

样品质谱图和标准质谱图中特征离子的相对丰度偏差要在 $\pm 30\%$ 以内。

8.2 定量分析

采用校准曲线法或平均相对响应因子法进行定量计算。

8.2.1 校准曲线法

由校准曲线直接得到四乙基铅的质量浓度，样品中四乙基铅的浓度 ρ_x 按公式（4）进行计算。

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

式中： ρ_x ——样品中四乙基铅的质量浓度， $\mu\text{g/L}$ ；

ρ_1 ——由校准曲线得到的四乙基铅浓度， $\mu\text{g/L}$ ；

f ——样品稀释倍数。

8.2.2 平均相对响应因子法

采用平均相对响应因子法计算时，样品中四乙基铅的质量浓度 ρ_x 按公式（5）进行计算。

$$\rho_x = \frac{A_x \times \rho_{IS} \times f}{A_{IS} \times \overline{RRF}} \quad (5)$$

式中： ρ_x ——样品中四乙基铅的质量浓度， $\mu\text{g/L}$ ；

A_x ——四乙基铅定量离子的响应值；

A_{IS} ——内标物定量离子的响应值；

ρ_{IS} ——内标物的质量浓度， $\mu\text{g/L}$ ；

\overline{RRF} ——四乙基铅的平均相对响应因子；

f ——样品稀释倍数。

8.3 结果表示

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

9 精密度和准确度

9.1 精密度

7家验证实验室分别对浓度为 $0.10\ \mu\text{g/L}$ 、 $1.00\ \mu\text{g/L}$ 和 $5.00\ \mu\text{g/L}$ 的纯水加标样品进行精密度测定，实验室内相对标准偏差分别为： $4.5\%\sim 7.8\%$ 、 $3.1\%\sim 8.3\%$ 和 $1.8\%\sim 8.7\%$ 。实验室间相对标准偏差分别为 7.3% 、 8.0% 和 4.3% ；重复性限分别为 $0.02\ \mu\text{g/L}$ 、 $0.17\ \mu\text{g/L}$ 和 $0.71\ \mu\text{g/L}$ ；再现性限分别为 $0.03\ \mu\text{g/L}$ 、 $0.27\ \mu\text{g/L}$ 和 $0.89\ \mu\text{g/L}$ 。

7家实验室分别对浓度为 $0.10\ \mu\text{g/L}$ 和 $1.00\ \mu\text{g/L}$ 的地表水加标样品进行精密度测定，实验室内相对标准偏差分别为： $2.0\%\sim 13\%$ 和 $1.5\%\sim 8.2\%$ 。实验室间相对标准偏差分别为 11% 和 11% ；重复性限分别为 $0.02\ \mu\text{g/L}$ 和 $0.19\ \mu\text{g/L}$ ；再现性限分别为 $0.04\ \mu\text{g/L}$ 和 $0.35\ \mu\text{g/L}$ 。

7家实验室分别对浓度为 $0.10\ \mu\text{g/L}$ 和 $1.00\ \mu\text{g/L}$ 的地下水加标样品进行精密度测定，实验室内相对标准偏差分别为： $2.6\%\sim 10\%$ 和 $2.1\%\sim 11\%$ 。实验室间相对标准偏差分别为 13% 和 8.5% ；重复性限分别为 $0.02\ \mu\text{g/L}$ 和 $0.18\ \mu\text{g/L}$ ；再现性限分别为 $0.04\ \mu\text{g/L}$ 和 $0.29\ \mu\text{g/L}$ 。

7家实验室分别对浓度为 $0.10\ \mu\text{g/L}$ 、 $1.00\ \mu\text{g/L}$ 和 $5.00\ \mu\text{g/L}$ 的生活污水加标样品进行精密度测定，实验室内相对标准偏差分别为： $3.5\%\sim 11\%$ 、 $3.7\%\sim 16\%$ 、 $1.7\%\sim 6.9\%$ 。实验室间相对标准偏差分别为 3.0% 、 8.6% 、 6.9% ；重复性限分别为 $0.02\ \mu\text{g/L}$ 、 $0.24\ \mu\text{g/L}$ 、 $0.55\ \mu\text{g/L}$ ；再现性限分别为 $0.02\ \mu\text{g/L}$ 、 $0.32\ \mu\text{g/L}$ 、 $1.1\ \mu\text{g/L}$ 。

7家实验室分别对浓度为 $0.10\ \mu\text{g/L}$ 、 $1.00\ \mu\text{g/L}$ 和 $5.00\ \mu\text{g/L}$ 的工业废水加标样品进行精密度测定，实验室内相对标准偏差分别为： $4.7\%\sim 11\%$ 、 $4.3\%\sim 11\%$ 、 $2.1\%\sim 6.1\%$ 。实验室间相对标准偏差分别为 12% 、 10% 、 8.4% ；重复性限分别为 $0.02\ \mu\text{g/L}$ 、 $0.19\ \mu\text{g/L}$ 、 $0.55\ \mu\text{g/L}$ ；再现性限分别为 $0.04\ \mu\text{g/L}$ 、 $0.32\ \mu\text{g/L}$ 、 $1.2\ \mu\text{g/L}$ 。

9.2 准确度

7家实验室分别对浓度为 $0.10\ \mu\text{g/L}$ 和 $1.00\ \mu\text{g/L}$ 的地表水加标样品进行准确度测定，平均加标回收率范围分别为 $84.0\%\sim 117\%$ 和 $81.3\%\sim 115\%$ ，加标回收率最终值分别为 $97.6\%\pm 22\%$ 和 $98.7\%\pm 22\%$ 。

7家实验室分别对浓度为 $0.10\ \mu\text{g/L}$ 和 $1.00\ \mu\text{g/L}$ 的地下水加标样品进行准确度测定，平均加标回收率范围分别为 $83.0\%\sim 120\%$ 和 $86.1\%\sim 112\%$ ，加标回收率最终值分别为 $94.8\%\pm 26\%$ 和 $99.0\%\pm 8.4\%$ 。

7 家实验室分别对浓度为 0.10 μg/L、1.00 μg/L 和 5.00 μg/L 的生活污水加标样品进行准确度测定，平均加标回收率范围分别为 89.5%~97.0%、81.9%~102%和 82.6%~103%，加标回收率最终值分别为 93.5%±5.6%、93.7%±17%、96.7%±14%。

7 家实验室分别对浓度为 0.10 μg/L、1.00 μg/L 和 5.00 μg/L 的工业废水加标样品进行准确度测定，平均加标回收率范围分别为 80.0%~114%、76.0%~105%和 81.2%~99.0%，加标回收率最终值分别为 92.6%±24%、95.0%±20%、91.8%±17%。

10 质量保证和控制

10.1 仪器性能检查

每批样品分析之前或每 24 h 内，需进行仪器性能检查，得到的 DFTPP 质谱图离子丰度必须全部符合表 1 中的标准。

10.2 初始校准

校准曲线至少需要 5 个浓度系列，四乙基铅的相对响应因子的 RSD 应≤20%，或者校准曲线相关系数≥0.995，否则应查找原因或重新建立校准曲线。

10.3 连续校准

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相对偏差要≤20%，否则应重新制作标准曲线。

10.4 内标

样品中内标的保留时间与当天连续校准或者最近绘制的校准曲线中内标保留时间偏差应不超过 20 s，定量离子响应值变化在 50%~200%之间。

10.5 样品

10.5.1 每 20 个样品或每批次（少于 20 个样品/批）应至少分析一个实验室空白样品，实验室空白中四乙基铅的测定结果应低于方法检出限。

10.5.2 每 20 个样品或每批次（少于 20 个样品/批）应分析一个平行样和基体加标，平行样分析时目标化合物的相对偏差应小于 30%，基体加标回收率应在 65%~125%之间。

11 废物处理

实验室产生含有有机试剂的废物应置于密闭容器中集中收集和保管，做好标记，贴上标签，送有资质的单位统一处理。