

中华人民共和国国家环境保护标准

HJ 959—2018

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

2018-07-29 发布

2019-01-01 实施

生态环境部 发布

中华人民共和国生态环境部 公 告

2018 年 第 23 号

为贯彻《中华人民共和国环境保护法》，保护生态环境，保障人体健康，规范生态环境监测工作，现批准《水质 钴的测定 火焰原子吸收分光光度法》等三项标准为国家环境保护标准，并予发布。

标准名称、编号如下：

- 一、《水质 钴的测定 火焰原子吸收分光光度法》（HJ 957—2018）；
- 二、《水质 钴的测定 石墨炉原子吸收分光光度法》（HJ 958—2018）；
- 三、《水质 四乙基铅的测定 顶空/气相色谱-质谱法》（HJ 959—2018）。

以上标准自 2019 年 1 月 1 日起实施，由中国环境出版集团出版。标准内容可在生态环境部网站（kjs.mep.gov.cn/hjbhbz/）查询。

特此公告。

生态环境部
2018 年 7 月 29 日

目 次

前 言.....	iv
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.....	2
8 结果计算与表示.....	4
9 精密度和准确度.....	5
10 质量保证和质量控制.....	6
11 废物处理.....	6

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四乙基铅的顶空/气相色谱-质谱法。

本标准首次发布。

本标准由环境监测司、科技标准司组织制订。

本标准起草单位：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、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和徐州市环境监测中心站。

本标准生态环境部 2018 年 7 月 29 日批准。

本标准自 2019 年 1 月 1 日起实施。

本标准由生态环境部解释。

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，配制过程应在通风橱中进行；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、生活污水和工业废水中四乙基铅的测定。

当取水样体积为 10.0 ml、顶空进样量为 1.0 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

本标准引用了下列文件或其中的条款。凡是未注明日期的引用文件，其最新版本适用于本标准。

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，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，实验用水为不含目标化合物的纯水。

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。

市售有证标准溶液，按照说明书要求保存。

4.3 四乙基铅标准使用液 I： $\rho=2.00\text{ mg/L}$ 。

用甲醇（4.1）稀释四乙基铅标准贮备液（4.2）配制，转移至带聚四氟乙烯衬垫螺旋瓶盖的棕色试剂瓶中，于 0~4℃ 冷藏避光可保存 1 个月。

4.4 四乙基铅标准使用液 II： $\rho=0.20\text{ mg/L}$ 。

用甲醇（4.1）稀释四乙基铅中间液（4.3）配制，转移至带聚四氟乙烯衬垫螺旋瓶盖的棕色试剂瓶中，于 0~4℃ 冷藏避光可保存 1 个月。

4.5 内标贮备液： $\rho=2\,000\text{ mg/L}$ ，溶剂为甲醇。

宜选用 1,2-二氯苯- d_4 作为内标，可直接购买市售有证标准溶液。

4.6 内标使用液： $\rho=2.00\text{ mg/L}$ 。

用甲醇（4.1）稀释内标贮备液（4.5）配制。

4.7 氦气，纯度 $\geq 99.999\%$ 。

5 仪器和设备

5.1 气相色谱-质谱仪：色谱部分具分流/不分流进样口，可程序升温。质谱部分具电子轰击（EI）电离源，具有手动/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℃可调。

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 一般实验室常用仪器和设备。

6 样品

6.1 样品采集

现场向 40 ml 采样瓶内加入 800 μ l 甲醇（4.1）保存剂（每 10 ml 水样加入 200 μ l 甲醇（4.1）保存剂），然后按照 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。现场采集平行双样，一份供实验室测定，一份备用。

6.2 样品保存

样品采集后 4℃左右避光保存，尽快送至实验室，24 h 内分析完毕。

注：水中四乙基铅不稳定，易分解，难于保存，应尽快分析。

7 分析步骤

7.1 仪器参考条件

7.1.1 顶空自动进样器

加热平衡温度：60℃；加热平衡时间：10 min；振荡；进样量：1.0 ml。

7.1.2 气相色谱

进样口温度：250℃；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℃（保持 1 min） $\xrightarrow{15^\circ\text{C}/\text{min}}$ 200℃（保持 1 min）。

7.1.3 质谱

离子源：EI 源；离子源温度：230℃；离子化能量：70 eV；接口温度：280℃；四极杆温度：150℃；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：为更准确定性，高浓度样品可选用全扫描模式。

7.2 工作曲线的建立

7.2.1 仪器性能检查

样品分析前，应按仪器说明书规定的校准化合物及程序进行调谐和检查，如不符合要求，则需对质谱仪的参数进行调整或清洗离子源。

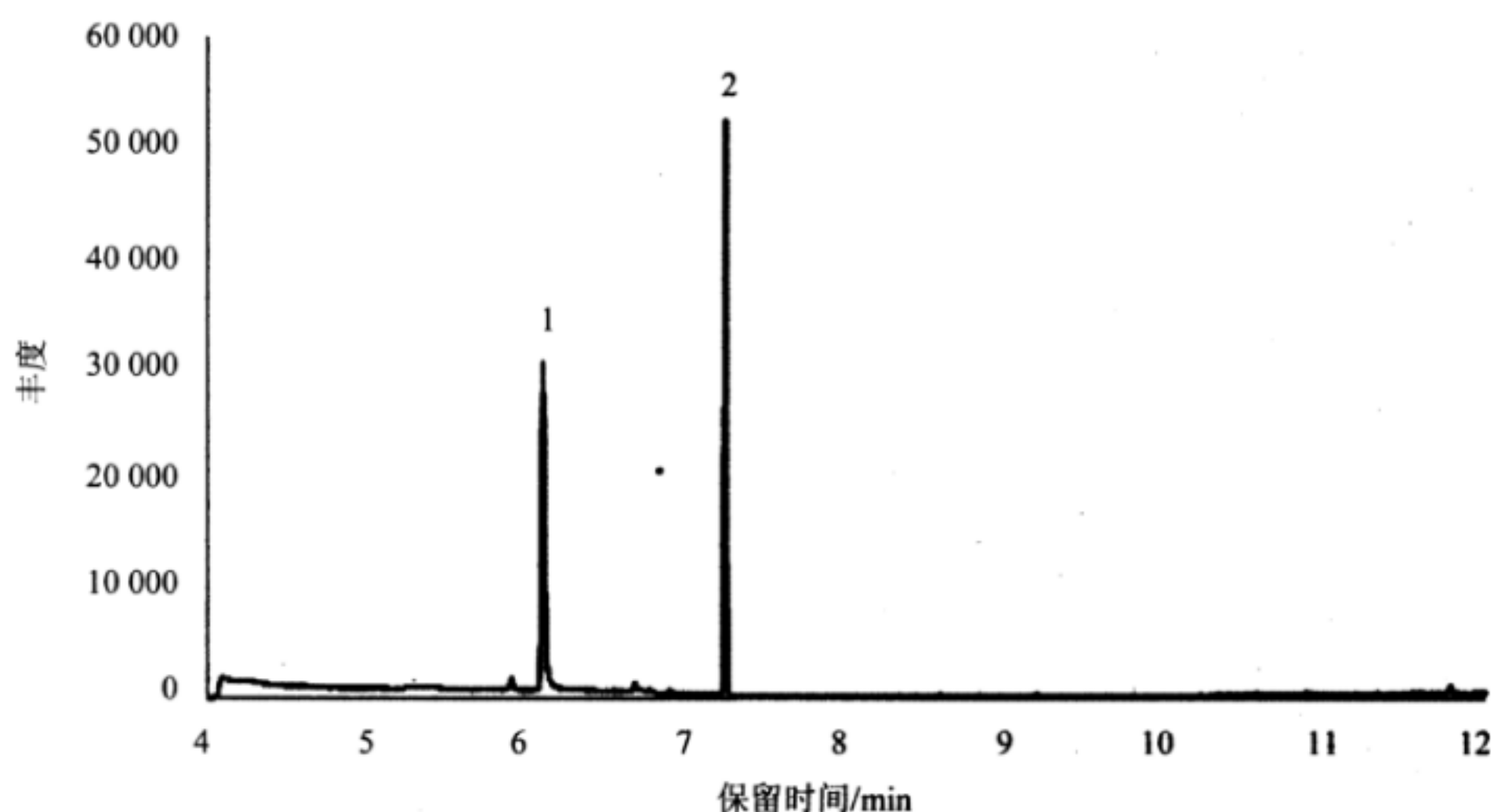
7.2.2 工作曲线的建立

在 5 个装有 10 ml 实验用水的顶空瓶（5.5）中，分别迅速加入 200 μl 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）分别注入 5.0 μl 的标准使用液 II（4.4）、2.5 μl 、5.0 μl 、10.0 μl 、25.0 μl 的标准使用液 I（4.3）配制质量浓度为 0.10 $\mu\text{g/L}$ 、0.50 $\mu\text{g/L}$ 、1.00 $\mu\text{g/L}$ 、2.00 $\mu\text{g/L}$ 、5.00 $\mu\text{g/L}$ 的标准系列，再自隔垫处用微量注射器（5.6）加入 10.0 μl 内标物（4.6）。然后按照仪器参考条件（7.1），从低浓度到高浓度依次测定，记录校准系列目标化合物、内标物的保留时间、定量离子的响应值。

注 1：为避免甲醇加入量对分析结果的影响，在配制校准曲线或做基体加标分析时应注意标准使用液的体积不宜超过 50 μl 。

注 2：可根据样品中目标物的浓度水平选择合适的工作曲线浓度范围。

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- d_4 （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，建立工作曲线；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)，按照式 (1) 进行计算：

$$\text{RRF}_i = \frac{A_i}{A_{\text{IS}i}} \times \frac{\rho_{\text{IS}}}{\rho_i} \quad (1)$$

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；

$A_{\text{IS}i}$ ——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 $\overline{\text{RRF}}$, 按照式 (2) 进行计算:

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

式中: $\overline{\text{RRF}}$ ——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, 按照式 (3) 进行计算:

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

式中: SD——RRF_i 的标准偏差。

7.3 试样测定

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 (4.6)。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, 应使用未开封的备用样品。

7.4 空白试验

取 10.0 ml 实验用水于顶空瓶 (5.5), 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 结果计算与表示

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工作曲线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

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 按式 (5) 进行计算。

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

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加标质量浓度为 $0.10 \mu\text{g/L}$ 、 $1.00 \mu\text{g/L}$ 和 $5.00 \mu\text{g/L}$ 的纯水样品进行6次重复测定，实验室内相对标准偏差分别为：4.5%~7.8%、3.1%~8.3%和1.8%~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家实验室分别对加标质量浓度为 $0.10 \mu\text{g/L}$ 和 $1.00 \mu\text{g/L}$ 的地表水样品进行6次重复测定，实验室内相对标准偏差分别为：2.0%~13%和1.5%~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家实验室分别对加标质量浓度为 $0.10 \mu\text{g/L}$ 和 $1.00 \mu\text{g/L}$ 的地下水样品进行6次重复测定，实验室内相对标准偏差分别为：2.6%~10%和2.1%~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家实验室分别对加标质量浓度为 $0.10 \mu\text{g/L}$ 、 $1.00 \mu\text{g/L}$ 和 $5.00 \mu\text{g/L}$ 的生活污水样品进行6次重复测定，实验室内相对标准偏差分别为：3.5%~11%、3.7%~16%、1.7%~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家实验室分别对加标质量浓度为 $0.10 \mu\text{g/L}$ 、 $1.00 \mu\text{g/L}$ 和 $5.00 \mu\text{g/L}$ 的工业废水样品进行6次重复测定，实验室内相对标准偏差分别为：4.7%~11%、4.3%~11%、2.1%~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家实验室分别对加标质量浓度为 $0.10 \mu\text{g/L}$ 和 $1.00 \mu\text{g/L}$ 的地表水样品进行6次重复测定，平均加标回收率范围分别为84.0%~117%和81.3%~115%，加标回收率最终值分别为 $97.6\% \pm 22\%$ 和 $98.7\% \pm 22\%$ 。

7家实验室分别对加标质量浓度为 $0.10 \mu\text{g/L}$ 和 $1.00 \mu\text{g/L}$ 的地下水样品进行6次重复测定，平均加标回收率范围分别为83.0%~120%和86.1%~112%，加标回收率最终值分别为 $94.8\% \pm 26\%$ 和 $99.0\% \pm 8.4\%$ 。

7 家实验室分别对加标质量浓度为 0.10 $\mu\text{g/L}$ 、1.00 $\mu\text{g/L}$ 和 5.00 $\mu\text{g/L}$ 的生活污水样品进行 6 次重复测定, 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% \pm 5.6%、93.7% \pm 17%、96.7% \pm 14%。

7 家实验室分别对加标质量浓度为 0.10 $\mu\text{g/L}$ 、1.00 $\mu\text{g/L}$ 和 5.00 $\mu\text{g/L}$ 的工业废水样品进行 6 次重复测定, 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% \pm 24%、95.0% \pm 20%、91.8% \pm 17%。

10 质量保证和质量控制

10.1 校准

工作曲线至少需要 5 个浓度点 (不含 0 点), 曲线相关系数应 \geq 0.995, 或相对响应因子的相对标准偏差应 \leq 20%。

每 24 h 分析一次曲线中间浓度点, 其测定结果与标准值的相对误差应在 \pm 20%以内, 否则应查找原因或重新绘制校准曲线。

10.2 空白测定

每 20 个样品或每批次 (少于 20 个样品/批) 应至少分析 1 个空白样品, 空白样品中四乙基铅的测定结果应低于方法检出限。

10.3 平行样的测定

每 20 个样品或每批次 (少于 20 个样品/批) 应分析 1 个平行样, 平行样分析时目标化合物的相对偏差应小于 30%。

10.4 加标样的测定

每 20 个样品或每批次 (少于 20 个样品/批) 应分析基体加标, 基体加标回收率应在 60%~125%。

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, 送有资质的单位统一处理。