



团 体 标 准

T/CCASC 0052—2024

六氯丁二烯的检测 气相色谱-质谱法

Detection of hexachlorobutadiene—Gas chromatography-mass spectrometry

2024-12-15 发布

2025-03-15 实施

中国氯碱工业协会 发布
中国标准出版社 出版

中国氯碱工业协会于 1981 年成立,是我国成立最早的全国性工业协会之一。中国氯碱工业协会团体标准按《中国氯碱工业协会团体标准管理办法》进行制定和管理。

中国境内的团体和个人,均可提出制修订中国氯碱工业协会团体标准的建议并参与有关工作。

本文件实施过程中,如发现需要修改或补充之处,请将意见和有关资料寄送中国氯碱工业协会,以便修订时参考。

地址:天津市南开区白堤路 186 号天津电子科技中心 1105 室;邮编:300192;电话:022-27428255。

本标准版权为中国氯碱工业协会所有,除了用于国家法律或事先得到中国氯碱工业协会的许可外,不得以任何形式或任何手段复制、再版或使用本标准及其章节,包括电子版、影印件,或发布在互联网及内部网络等。

目 次

前言	III
1 范围	1
2 规范性引用文件	1
3 术语和定义	1
4 原理	1
5 试剂和材料	1
6 仪器和设备	2
7 样品前处理	2
8 分析步骤	2
9 数据处理	3
10 质量保证和控制	4
附录 A (资料性) 分析参考条件	6
附录 B (资料性) 参考色谱图	7

前 言

本文件按照 GB/T 1.1—2020《标准化工作导则 第1部分：标准化文件的结构和起草规则》的规定起草。

请注意本文件的某些内容可能涉及专利。本文件的发布机构不承担识别专利的责任。

本文件由中国氯碱工业协会标准化工作委员会提出并归口。

本文件主要起草单位：浙江巨化股份有限公司电化厂、中国科学院生态环境研究中心、山东新龙科技股份有限公司。

本文件参与起草单位：内蒙古伊东集团东兴化工有限责任公司、滨化集团股份有限公司、阿拉善达康三四氯乙烯有限公司、芜湖融汇化工有限公司、浙江师范大学。

本文件主要起草人：王奇、刘国瑞、苗乃芬、郑结斌、李利峰、孙凤美、赵雁宁、危伟、江泳、赵晨妍、杨怀平、刘增强、陈婷婷、王婷媛、马振、王玉霜、唐君豪、郭晶、浦达飞、杨莉莉、孙宇翔。

本文件由中国氯碱工业协会负责管理和解释。

六氯丁二烯的检测 气相色谱-质谱法

1 范围

本文件规定了气相色谱-质谱法检测六氯丁二烯(以下简称 HCBd)的方法。
本文件适用于固体与不含水液体样品中 HCBd 的分析检测。

2 规范性引用文件

下列文件中的内容通过文中的规范性引用而构成本文件必不可少的条款。其中,注日期的引用文件,仅该日期对应的版本适用于本文件;不注日期的引用文件,其最新版本(包括所有的修改单)适用于本文件。

GB/T 8170 数值修约规则与极限数值的表示和判定

HG/T 4746 农药残留检测用试剂 丙酮

HG/T 4747 农药残留检测用试剂 正己烷

3 术语和定义

本文件没有需要界定的术语和定义。

4 原理

试样用正己烷和丙酮混合溶液提取,提取液用复合硅胶柱净化后,采用气相色谱-质谱测定分析。采用特征选择离子监测扫描模式(SIM),以保留时间和定性离子碎片丰度比定性,外标法定量。

5 试剂和材料

5.1 试剂

5.1.1 丙酮,符合 HG/T 4746 的规定。

5.1.2 正己烷,符合 HG/T 4747 的规定。

5.1.3 二氯甲烷,农残级。

5.1.4 无水硫酸钠,优级纯,使用前在马弗炉中 660 °C 下烘烤 6 h。

5.1.5 硅胶,优级纯,使用前在马弗炉中 550 °C 下烘烤 6 h。

5.1.6 弗罗里硅土,优级纯,使用前在马弗炉中 550 °C 下烘烤 12 h。

5.1.7 HCBd 标准溶液原液,100 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 。HCBd 标准溶液原液应在密封的玻璃容器中避光低温保存,以避免溶剂挥发引起浓度变化。宜在每次使用前后称量并记录标准溶液的质量。

5.1.8 载气与尾吹气均为氦气,纯度不低于 99.99%。

5.2 HCBd 标准溶液

取 500 μL 的 HCBd 标准溶液原液并称重定标,精确至 0.000 1 g,用正己烷稀释定容至 5 mL,配制

成 10 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的标准储备液备用。量取 100 μL 浓度为 10 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的 HCBd 标准溶液于干净的进样瓶中,用正己烷定容至 1 mL,得到 1 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的标准储备液备用;分别量取不同体积的 HCBd 标准储备液,用正己烷逐级稀释成一系列浓度梯度的标准溶液,浓度依次为 0.1 ng/mL 、1 ng/mL 、10 ng/mL 、50 ng/mL 、100 ng/mL 、300 ng/mL 、500 ng/mL ,单次稀释倍数应不超过 10 倍。

6 仪器和设备

- 6.1 气相色谱-质谱仪。
- 6.2 色谱柱:石英毛细管色谱柱,内径 250 μm ,膜厚 0.25 μm ,柱长 30 m。
- 6.3 微量注射器:10 μL 。
- 6.4 电子天平:精度为 0.01 g。
- 6.5 分析天平:精度为 0.000 1 g。

7 样品前处理

7.1 通则

试验操作过程应有原始记录,包括详细的样品配制记录、仪器使用记录和质控记录,对具体的试验操作进行详细的描述。

试验过程中产生的废弃溶剂等,需放入专门的容器内保管和处理,避免污染周边环境。

7.2 固体样品

固体样品(如飞灰等)用天平称取 5.00 g,样品精确至 0.01 g,每个样品用 400 mL 丙酮/正己烷溶液(体积比 1:1)通过索氏提取法提取 12 h,然后通过旋转蒸发仪将提取液浓缩至 1 mL,旋转蒸发仪的水温不高于 55 $^{\circ}\text{C}$,转速为 50 r/min,初始气压为 1 000 MPa,在保证液体不发生爆沸的前提下可以缓慢降低气压。浓缩后的提取液再进行硅胶-弗罗里硅土复合柱净化,硅胶-弗罗里硅土复合柱填料由下至上依次为玻璃棉、2 g 活化硅胶、4 g 弗罗里硅土、2 g 活化硅胶和 2 cm~3 cm 无水硫酸钠。上样前用 70 mL 正己烷预淋洗,加入样品后用 150 mL 二氯甲烷/正己烷溶液(体积比 1:1)洗脱。洗脱液通过旋转蒸发仪浓缩至 2 mL~3 mL,加入正己烷定容至 5 mL 待仪器检测,浓度过高的样品可以通过加入正己烷单次或多次稀释后(单次稀释倍数不超过 10 倍)重新测试;浓度过高则转移至 K-D 管中通过氮吹仪浓缩至约 0.5 mL,再转移至进样瓶内衬管中通过氮吹至 50 μL (内衬管变径处)待仪器检测,若仍未检出,可以取 1/2 检出限浓度。

7.3 液体样品

不含水的液体样品(如塔底液等样品)取 100 μL 无需提取,直接利用硅胶-弗罗里硅土复合柱净化,其余流程与固体样品相同。

8 分析步骤

8.1 参考分析条件

色谱、质谱分析的参考条件见附录 A。

8.2 校准

8.2.1 标准曲线的测定

按照色谱分析参考条件依次从低浓度到高浓度分析浓度梯队为 0.1 ng/mL、1 ng/mL、10 ng/mL、50 ng/mL、100 ng/mL、300 ng/mL、500 ng/mL 的 HCBd 标准使用溶液。以不同浓度所测得响应值为纵坐标，HCBd 浓度为横坐标，绘制标准曲线，标准曲线相关系数 $r \geq 0.99$ 。

8.2.2 色谱图

HCBd 的标准色谱、质谱图见附录 B。

8.3 样品的检测

8.3.1 检测方法

气相色谱仪单次进样体积为 1.0 μL ，按照参考色谱条件(8.1)进行测定，记录色谱峰的保留时间和峰面积(或峰高)。参考定量离子保留时间为 11.02 min，左右两侧变化量均为 1 min。定性离子 223 与 260 的相对丰度参考值分别为 62.8 与 32.2，不确定度一般可取 20。

8.3.2 定性分析

根据标准色谱图中 HCBd 的保留时间定性。

8.3.3 定量分析

定量计算样品中 HCBd 的浓度，再根据数据处理中的方法计算出样品中 HCBd 的含量。

9 数据处理

9.1 计算方法

采用外标法对 HCBd 进行定量。根据样品中 HCBd 在色谱图上的相对峰面积，通过标准曲线计算出相应的质量浓度。其中，固体样品的 HCBd 浓度按公式(1)计算，液体样品的 HCBd 浓度按公式(2)计算。

$$X_s = \frac{kCV}{m} \dots\dots\dots(1)$$

$$X_l = \frac{kCV}{V_0} \dots\dots\dots(2)$$

式中：

X_s —— 固体样品中 HCBd 的含量，单位为微克每克($\mu\text{g/g}$)；

X_l —— 液体样品中 HCBd 的含量，单位为微克每毫升($\mu\text{g/mL}$)；

k —— 试样的稀释或浓缩倍数；

C —— 试样溶液中 HCBd 的质量浓度，单位为微克每毫升($\mu\text{g/mL}$)；

V —— 试样测定液的定容体积，单位为毫升(mL)；

m —— 试样的质量，单位为克(g)；

V_0 —— 试样测定液的定容体积，单位为毫升(mL)。

按 GB/T 8170 进行修约,计算结果保留 3 位有效数字。

9.2 精密度

本文件中方法的精密度包括日内精密度和日间精密度。日内精密度是指该样品在一天之内重复 3 次进样、分析,所得样品中 HCBd 质量分数的相对标准偏差,一般应在 10% 以内。日间精密度是指相同样品一周内重复分析 3 次,所得样品中 HCBd 质量分数的相对标准偏差,一般应在 20% 以内。

9.3 准确度

加入 10 μ L 浓度为 100 μ g/mL 的 HCBd 标准溶液进行分析测定准确度。平行测定 6 次,将测量结果根据 9.1 中的数据处理方法进行计算,计算得到 6 次结果的平均值与相对标准偏差(RSD<15%),将均值与标准溶液中 HCBd 的含量进行比较,得到基质加标回收率(50%~120%)。

10 质量保证和控制

10.1 一般规定

完成前处理过后进行上机检测的样品中 HCBd 浓度应当在标准曲线浓度梯队范围以内。若低于标准曲线最低浓度,应对样品进行浓缩;若高于最高浓度,应对样品进行稀释。

高浓度样品与低浓度样品交替分析会造成干扰,分析高浓度样品后应至少间隔一个空白样品以防止交叉污染

10.2 检出限

定期对仪器的检出限进行检验和确认,当测得的 HCBd 检出限高于限值时,应查找原因,重新测定使其满足标准限值的要求。定期更换进样垫等易受污染的部件。

HCBd 的检出限参照通用的气相色谱分析检出限计算方法,使用与实际操作相同的试剂和方法,分析接近于检出限附近的最低浓度的 HCBd 标准溶液,至少连续进行 7 次重复测定,计算测定值的标准偏差,按照公式(3)计算 HCBd 的检出限。

$$MDL_{HCBd} = t_{(n-1,0.99)} \times S \dots\dots\dots (3)$$

式中:

- MDL_{HCBd} —— HCBd 的检出限;
- n —— 样品重复测定的次数;
- t_(n-1,0.99) —— 自由度为 n-1,置信度为 99%时的 t 分布(单侧);
- S —— n 次重复测定的标准偏差。

10.3 空白试验

10.3.1 每批(20 个)样品至少做一个空白试验。空白样品以正己烷代替,不添加任何 HCBd 样品,空白样品与实际样品用相同方法分析测定,其 HCBd 的浓度应低于检出限。

10.3.2 当样品间可能存在交叉污染(如高浓度样品和低浓度样品交替分析)或样品分析过程中有重大变化(如更换催化剂)时,应重新进行空白试验。

10.4 平行样品

每分析一批(20 个)样品至少做 10%的平行样品测定,不足 20 个时,应至少做一个平行样品,平行

样品相对偏差在 30% 以内。

10.5 中间浓度检验

样品分析时应定期进行中间浓度检验,中间浓度的测定值与标准曲线的值相对偏差应不大于 15%,否则应建立新的标准曲线。



CCAA

附录 A
(资料性)
分析参考条件

A.1 色谱分析条件

色谱分析参考条件如下：

- a) 色谱柱：石英毛细管色谱柱，内径 250 μm ，膜厚 0.25 μm ，柱长 30 m；
- b) 色谱柱固定相：DB-5ms；
- c) 升温程序：初始温度 50 $^{\circ}\text{C}$ ，保持 1 min；以 20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升至 150 $^{\circ}\text{C}$ 保持 1 min；然后以 5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升至 180 $^{\circ}\text{C}$ 保持 1 min；最后以 20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升至 300 $^{\circ}\text{C}$ ；后运行 270 $^{\circ}\text{C}$ ，2 min；
- d) 进样口温度：280 $^{\circ}\text{C}$ ；不分流进样；恒压模式，以氦气作载气（纯度为 99.99%），流速为 1.0 mL/min；
- e) 检测器：电子捕获检测器，检测器温度为 280 $^{\circ}\text{C}$ 。

A.2 质谱分析参考条件

质谱分析参考条件如下：

- a) 电离方式：电子轰击离子源(EI)，电离能量为 70 eV；
- b) 离子源温度：250 $^{\circ}\text{C}$ ；
- c) 四极杆温度：150 $^{\circ}\text{C}$ ；
- d) 溶剂延迟：4 min；
- e) 扫描模式：离子检测模式(SIM)；
- f) 扫描范围：50~550；
- g) 扫描离子(m/z)：225(定量)，223(定性)，260(定性)。

CCAI A

附录 B
(资料性)
参考色谱图

B.1 标准色谱图

HCBD 的参考色谱图见图 B.1。

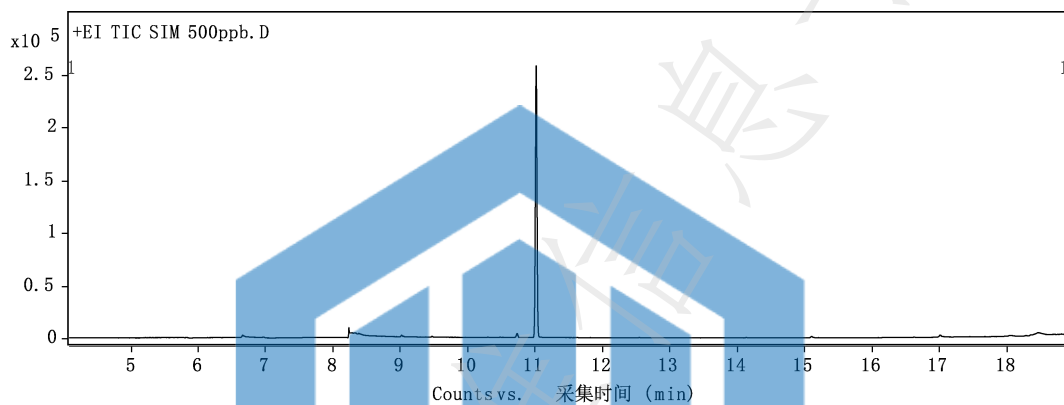


图 B.1 HCBD 的标准色谱图

B.2 标准质谱图

HCBD 的质谱参考图见图 B.2。

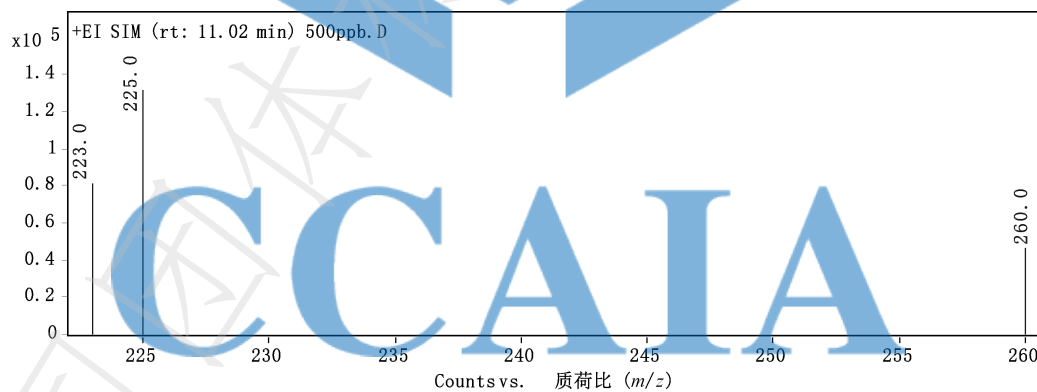


图 B.2 HCBD 的标准质谱图



CCCAIA

中国氯碱工业协会
团体标准
六氯丁二烯的检测 气相色谱-质谱法
T/CCASC 0052—2024

中国标准出版社出版发行
北京市朝阳区和平里西街甲2号(100029)

网址 www.spc.net.cn
总编室:(010)68533533 发行中心:(010)51780238
读者服务部:(010)68523946

中国标准出版社秦皇岛印刷厂印刷
各地新华书店经销

开本 880×1230 1/16 印张 1 字数 17 千字
2025年1月第1版 2025年1月第1次印刷

书号: 155066·5-11038 定价 31.00 元

如有印装差错 由本社发行中心调换
版权专有 侵权必究
举报电话:(010)68510107



T/CCASC 0052-2024