

团体标准

T/ NAIA XXX-2023

水质 九氯联苯（PCB206）的测定 液液萃取/气相色谱-质谱法

Water quality--Determination of nine chlorobiphenyls(PCB206)
by gas chromatography-mass spectrometry

2023-XX-XX 发布

2023-XX-XX 实施

宁夏化学分析测试协会 发布

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。

本文件由宁夏化学分析测试协会提出并归口。

本文件起草单位：宁夏中科精科检测技术有限公司、生态环境部太湖流域东海海域生态监督管理局监测科研中心、宁夏回族自治区生态环境监测中心、银川市生态环境监测站、宁夏化学分析测试协会。

本文件主要起草人：靳燕、郭建林、孟江红、毛倩、董亚萍、徐亚宁、田士梅、何保宏、丁靖、王伟、张小飞。

本文件为首次发布。

水质 九氯联苯（PCB206）的测定 液液萃取/气相色谱-质谱法

1 范围

本文件规定了水中九氯联苯（PCB206）的液液萃取气相色谱-质谱法测定方法。

本文件适用于地表水、地下水、工业废水和生活污水中九氯联苯（PCB206）含量的测定。

当取样量为 1000mL 时，方法检出限为 0.7ng/L，测定下限为 2.8ng/L。

2 规范性引用文件

本文件内容引用了下列文件中的条款。凡是不注日期的引用文件，其有效版本适用于本标准。

GB/T 601 化学试剂 标准滴定溶液的配制

GB/T 603 实验方法中所用试剂及制品的制备

GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法

HJ 164 地下水环境监测技术规范

HJ 91.1 污水监测技术规范

HJ 91.2 地表水环境质量监测技术规范

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

3.1 九氯联苯（PCB206）（2,2',3,3',4,4',5,5',6-Nonachlorobiphenyl，CAS号 40186-72-9）是联苯苯环上9个氢原子被氯原子取代的一个单体，2017年被世界卫生组织国际癌症研究机构列入1类致癌物清单中。

3.2 液液萃取：用一定量的溶剂萃取水中目标物质，萃取液经脱水、浓缩、净化后进行色谱分析。

4 原理

采用液液萃取法萃取样品中的多氯联苯，萃取液经脱水、浓缩、净化和定容后经气相色谱-质谱法分离和测定。根据保留时间、碎片离子质荷比及不同离子丰度比定性，内标法定量。

5 干扰及消除

样品中共存的其它多氯联苯同类物的色谱峰会对目标化合物产生干扰,可选用聚50%正辛基/50%甲基硅氧烷色谱柱或其它等效色谱柱进行确认或选用更长的毛细管色谱柱。

6 试剂与材料

除非另有说明,分析时使用符合国家标准的优级纯试剂,实验用水为新制备的蒸馏水。

6.1 正己烷:农残级。

6.2 甲醇:农残级。

6.3 丙酮:农残级。

6.4 氯化钠:450℃烘4h,置于干燥器中冷却至室温,密封保存于干净的试剂瓶中。

6.5 无水硫酸钠:450℃烘4h,置于干燥器中冷却至室温,密封保存于干净的试剂瓶中。

6.6 盐酸溶液:1+1(V/V)。

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

称取40g氢氧化钠,用水稀释至100ml,混匀。

6.8 硫酸: $\rho(\text{H}_2\text{SO}_4)=1.84\text{g/ml}$ 。

6.9 PCB206 标准储备液: $\rho=100\text{ }\mu\text{g/ml}$,溶剂为异辛烷。

购买市售有证标准溶液。4℃以下密封避光保存,或参考生产商推荐的保存条件。

6.10 PCB206 标准使用液: $\rho=1.00\text{ }\mu\text{g/ml}$

准确移取PCB206标准储备液(6.9)100 μl 于10.00ml棕色容量瓶中,用异辛烷定容,混匀,配制成标准使用液,该溶液在4℃条件下可保存半年。

6.11 替代物标准贮备液:PCB28-2,3,5,6-d4, PCB114-2,3,5,6-d4, $\rho=100.0\mu\text{g/ml}$

购买市售有证标准溶液。4℃以下、密封、避光保存,或参考生产商推荐的保存条件。

6.12 替代物标准使用液: $\rho=1.00\text{ }\mu\text{g/ml}$ 。

用正己烷稀释替代物标准贮备液(6.11)。

6.13 内标贮备液(IS):PCB77-d6, PCB156-2,6,6-d3, $\rho=100.0\text{ }\mu\text{g/ml}$ 。

购买市售有证标准溶液。4℃以下、密封、避光保存,或参考生产商推荐的保存条件。

6.14 内标使用液: $\rho=20.00\text{ }\mu\text{g/ml}$ 。

用正己烷稀释内标贮备液(6.13)。

6.15 十氟三苯基膦(DFTPP)贮备液: $\rho=1000.0\text{ mg/ml}$,溶剂为正己烷。

可直接购买有证标准溶液,也可用标准物质制备,用正己烷稀释。

6.16 十氟三苯基膦(DFTPP)使用液: $\rho=50.00\text{mg/ml}$ 。

用正己烷稀释十氟三苯基膦(DFTPP)贮备液(6.15)。

6.17 氮气:纯度不小于99.999%,用于样品浓缩。

6.18 氦气:纯度不小于99.999%。

7 仪器与设备

7.1 样品瓶:1L、2L或10L棕色具磨口塞玻璃瓶。

7.2 气相色谱-质谱联用仪:EI电离源。

7.3 色谱柱：石英毛细管柱，长 30m，内径 0.25mm，膜厚 0.25 μ m，固定为 5%二苯基/95%二甲基聚硅氧烷。

7.4 分液漏斗：60ml、2000ml，具聚四氟乙烯活塞。

7.5 微量注射器：10 μ l、50 μ l、100 μ l 和 500 μ l。

7.6 一般实验室常用仪器和设备。

8 样品

8.1 样品采集与保存

样品应采集在具磨口塞的棕色玻璃瓶（7.1）中，采样后应尽快完成萃取，否则应在 4℃冰箱中保存，保存时间不超过 7 天。萃取后的浓缩液在 40 天内分析完毕。

8.2 试样制备

摇匀并准确量取水样（8.1）1L 至 2L 分液漏斗中，加入 100 μ l 替代物标准使用液（6.12），混匀，用盐酸溶液（6.6）调节水样的 pH 值至 5~9，加入 20g 氯化钠（6.4），完全溶解后加入 60ml 正己烷（6.1），用手振摇 30s 排气，振荡 5min 后静置分层。重复萃取两次，合并三次的萃取液经无水硫酸钠脱水后，用 6ml 正己烷淋洗无水硫酸钠，合并萃取液和淋洗液，浓缩至 10ml。

将 10ml 浓缩液转入 60ml 分液漏斗中，加入 10ml 硫酸，轻轻振摇，注意放气，然后振摇 1min，静置分层后弃去下层硫酸。如果硫酸层中仍有颜色则重复上述操作至硫酸层无色为止。向分液漏斗加入 30ml 氯化钠溶液洗涤有机相，静置分层后弃去水相，有机相经无水硫酸钠脱水后，浓缩至 1ml，待测。

8.3 空白试样的制备

用实验用水代替样品，按照试样制备（8.2）相同的操作步骤，制备空白试样。

9 分析步骤

9.1 仪器分析条件

9.1.1 气相色谱分析条件

进样口温度：280℃，不分流进样；柱流量：1.2ml/min；

柱温：100℃（保持 1 min） $\xrightarrow{16^{\circ}\text{C}/\text{min}}$ 280℃（5 min）；

检测器温度：280℃；

进样量：1.0 μ L。

9.1.2 质谱分析条件

离子源温度：250℃；

离子化能量：70eV；

全扫描（Scan）质量范围：35-550amu；

选择离子（SIM）扫描：分为两段，第一段：扫描时间为 3-10min，扫描离子为：256、264、292、326、300、334、360；第二段：扫描时间为 10-17min，扫描离子为：360、365、394、430、464。

9.2 校准

9.2.1 仪器性能检查

仪器使用前用全氟三丁胺对质谱仪进行调谐。样品分析前以及每运行 12h，将 1.0μl 十氟三苯基膦（DFTPP）使用液注入色谱，对仪器系统进行检查，所得质量离子丰度应全部符合表 1 中的要求。

表 1 十氟三苯基膦（DFTPP）关键离子及丰度标准

质荷比（m/z）	丰度标准	质量离子（m/z）	丰度标准
51	基峰的 30%~60%	199	基峰的 5%~9%
68	小于 69 峰的 2%	275	基峰的 10%~30%
70	小于 69 峰的 2%	265	大于基峰的 1%
127	基峰的 40%~60%	441	存在且小于 443 峰
197	小于基峰的 1%	442	大于基峰的 40%
198	基峰，丰度为 100%	443	442 峰的 17%~23%

9.2.2 标准曲线的绘制

分别吸取不同体积的标准贮备液和替代物标准使用液，配制成浓度为 5.00、10.0、20.0、50.0、100、200、500μg/L 的标准系列，并同时加入 5.00μl 内标使用液，用异辛烷稀释至 1.00ml，密封，混匀。按照仪器参考条件（9.1）进行分析，得到不同目标化合物质谱图。以目标化合物浓度与内标化合物浓度的比值为横坐标，以目标化合物定量离子的响应值与内标化合物定量离子的响应值的比值为纵坐标，绘制校准曲线

9.3 样品测定

对待测试样（8.2），按照与绘制校准曲线相同的仪器分析条件进行测定。

9.4 实验室空白试验

在分析样品的同时，将空白试样（8.3）按照与绘制校准曲线相同的仪器分析条件进行测定。

10 结果计算与表示

10.1 定性分析

以全扫描方式（Scan）采集数据，以样品中目标化合物相对保留时间（RRT）、辅助定性离子和目标离子丰度比（Q）与标准溶液中的变化范围来定性。样品中目标化合物的相对保留时间与校准曲线该化合物的平均相对保留时间的差值应在±0.06 内。样品中目标化合物的辅助定性离子和定量离子峰面积比（Q 样品）与标准曲线目标化合物的辅助定性离子和定量离子峰面积比（Q 标准）相对偏差控制在±30%以内。

按公式（1）计算相对保留时间 RRT

$$RRT = \frac{RT_c}{RT_{is}} \tag{1}$$

式中：RT_c-目标化合物的保留时间，min；

RT_{is}-内标物的保留时间，min；

平均相对保留时间（RRT）：标准系列中同一目标化合物的相对保留时间平均值

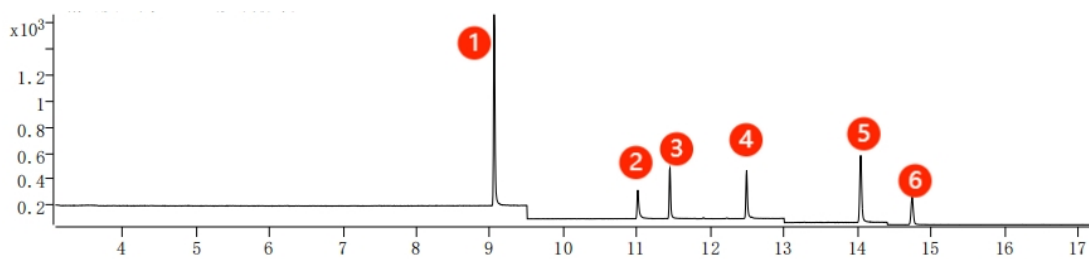
按公式(2)计算辅助定性离子和定量离子峰面积比 (Q)

$$Q = \frac{A_q}{A_t} \quad (2)$$

式中: A_q -定量离子峰面积;

A_t -辅助定性离子峰面积。

多氯联苯标准物质的选择离子扫描总离子流图, 见图 1



图中化合物: 1-PCB28-2,3,5,6- d_4 , 2-PCB77- d_6 , 3-PCB114-2,3,5,6- d_4 , 4-PCB156-2,6,6- d_3 , 5-PCB194, 6-PCB206.

图 1 多氯联苯总离子流图

10.2 定量分析

以选择离子扫描方式 (SIM) 采集数据, 内标法定量。

样品中目标物的质量浓度 ρ_i (ng/L) 按照公式 (3) 进行计算。

$$\rho_i = \frac{\rho_{is} \times V}{V_s} \quad (3)$$

式中: ρ_i -样品中多氯联苯化合物或替代物的浓度, ng/L

ρ_{is} -根据曲线查得多氯联苯化合物或替代物浓度, $\mu\text{g/L}$

V -试样体积, ml

V_s -水样体积, ml

10.3 结果表示

当测定结果 $\geq 100 \text{ ng/L}$ 时, 数据保留三位有效数字; 当结果 $< 100 \text{ ng/L}$ 时, 数据应保留至小数点后一位。

11 质量控制要求

11.1 空白

每批样品 (< 20 个样品) 应至少做一个空白试验, 也即全程序空白试验, 如果目标化合物有检出, 应查明原因。

11.2 平行样测定

每批样品至少测定 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。当测定结果为 10 倍检出限以内 (包括 10 倍检出限), 平行双样测定结果的相对偏差应 $\leq 50\%$, 当测定结果大于 10 倍检出限, 平行双样测定结果的相对偏差应 $\leq 20\%$ 。

11.3 样品加标回收率测定

每批样品至少做一次加标回收率测定，实际样品的加标回收率应在 60%~140%。

11.4 替代物回收率测定

所有样品和空白中都需加入替代物，按与样品相同的步骤分析，替代物的回收率应在 60%~140%。

11.5 仪器性能检查

每 24h 需进行仪器性能检查，得到的 DFTPP 的关键离子和丰度必须全部满足表 1 的要求。

11.6 校准

校准曲线至少需 5 个浓度系列，目标化合物相对响应因子的 RSD 应小于等于 20%。或者校准曲线的相关系数大于等于 0.990，否则应查找原因或重新建立校准曲线。

每 12 小时分析 1 次校准曲线中间浓度点，中间浓度点测定值与校准曲线相应点浓度的相对偏差不超过 30%。

11.7 内标响应和保留时间

样品中每个内标特征离子的峰面积要在同批连续校准中内标特征离子的峰面积的-50%~100%；样品中每个内标的保留时间与在连续校准中相应内标保留时间偏差在 $\pm 0.50\text{min}$ 以内。

12 废物处理

分析过程中产生的废液和废物应置于密闭容器中保存，委托有资质的单位进行处理

附录 A

表 A 目标化合物测定参考参数

物质名称	类别	CAS 号	定量内标	定量离子 (m/z)	定性离子 (m/z)
PCB28-2,3,5,6-d ₄	替代物 1	1219799-32-2	内标 1	264	266
PCB77-d ₆	内标 1	93952-23-9	-	300	302
PCB114-2,3,5,6-d ₄	替代物 2	1219799-24-2	内标 2	334	336
PCB156-2,6,6-d ₃	内标 2	1219798-44-3	-	365	363
PCB194 (2,2',3,3',4,4',5,5'-Octachlorobiphenyl)	目标物	35694-08-7	内标 2	430	-
PCB206 (2,2',3,3',4,4',5,5',6-Nonachlorobiphenyl)	目标物	40186-72-9	内标 2	464	-