

附件 3

ICS XXXXXXXX

CCS XXX

团 体 标 准

T/ZJEEMA XXXX—2024

水质 得克隆的测定 气相色谱-质谱联用法

Water quality-Determination of dechlorane plus -Gas chromatography-mass
spectrometry

(征求意见稿)

2024-XX-XX 发布

2024-XX-XX 实施

浙江省生态环境监测协会 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。

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。

本文件由浙江省生态环境监测协会归口。

本文件起草单位：浙江树人学院交叉科学研究院 中国计量大学 浙江中一检测研究院股份有限公司
宁波市生态环境科学研究院 杭州一达环保技术咨询有限公司

本文件主要起草人：陈浚 张碧红 黄郡武 吴蕊 安忠军 毛书端 方文迪 徐健健 董静杰 王少俊 钱鸣蓉 周新怡 郭静 朱震杰 戴娟娟

水质 得克隆的测定 气相色谱-质谱联用法

警示-使用本文件的人员应有正规实验室工作的实践经验。本文件并未指出所有可能的安全问题。使用者有责任采取适当的安全和健康措施，并保证符合国家有关法规规定的条件。

1 适用范围

本标准规定了测定水中得克隆的气相色谱-质谱联用法。

本标准适用于地表水、地下水、工业废水和生活污水中顺式和反式2种得克隆同分异构体的测定。

当取样量为1 L，定容体积为50 μ L时，本标准测定的 syn -DP 方法检出限为 0.12 ng/L，测定下限为0.48 ng/L； $anti$ -DP 方法检出限为 0.08 ng/L，测定下限为 0.32 ng/L。

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。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。

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

HJ 164 地下水环境监测技术规范

HJ 493 水质 样品的保存和管理技术规定

3 方法原理

用二氯甲烷分别在 $pH>11$ 和 $pH>2$ 的条件下，萃取样品中的得克隆，萃取液经脱水、浓缩和定容后，用气相色谱法分离，质谱检测。根据保留时间、碎片离子质荷比及丰度比定性，进行选择离子检测，同位素稀释内标法进行定量。

4 试剂与材料

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不含目标化合物的蒸馏水或通过纯水设备制备的水。

4.1 壬烷（ C_9H_{20} ）：农残级。

4.2 二氯甲烷 (CH_2Cl_2)：农残级。

4.3 正己烷 (C_6H_{14})：农残级。

4.4 二氯甲烷-正己烷混合溶剂

二氯甲烷 (4.2) 和正己烷 (4.3) 以 1:1 的体积比混合。

4.5 甲醇 (CH_3OH)：农残级。

4.6 硫酸 (H_2SO_4)：优级纯， $\rho=1.84 \text{ g/mL}$ 。

4.7 盐酸 (HCl)：优级纯， $\rho=1.18 \text{ g/mL}$ 。

4.8 盐酸溶液：盐酸 (4.6) 和水以 1:1 的体积比混合。

4.9 硫代硫酸钠 ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$)：优级纯。

4.10 氢氧化钠 (NaOH)：优级纯。

4.11 氢氧化钠溶液： $\rho(\text{NaOH})=50.0 \text{ g/L}$ 。

取 50 g 氢氧化钠 (4.10) 溶于少量水中，稀释至 1 L。

4.12 得克隆标准储备液： $\rho=50.0 \text{ }\mu\text{g/mL}$ 。

可直接购买市售有证标准溶液。或以壬烷 (4.1) 为溶剂，用标准物质配制用配制。4℃以下冷藏、密封、避光保存，或按照标准溶液证书要求保存。

4.13 得克隆标准使用液： $\rho=1.00 \text{ }\mu\text{g/mL}$ 。

用壬烷 (4.1) 稀释得克隆标准储备液 (4.12)，4℃以下冷藏、密封、避光保存 1 年。

4.14 替代物标准储备液： $\rho=50.0 \text{ }\mu\text{g/mL}$ 。

宜选用碳标记十氯联苯 ($^{13}\text{C-PCB-209}$) 作为提取内标。可直接购买市售有证标准溶液，4℃以下冷藏、密封、避光保存，或按照标准溶液证书要求保存。

4.15 替代物标准使用液： $\rho=0.100 \text{ }\mu\text{g/mL}$ 。

用壬烷 (4.1) 稀释提取内标储备液 (4.14)，4℃以下冷藏、密封、避光保存 1 年。

4.16 内标标准储备液： $\rho=50.0 \text{ }\mu\text{g/mL}$ 。

宜选用碳标记 2,2',3,4,5,5'-六氯联苯 ($^{13}\text{C-PCB-141}$) 作为进样内标。可直接购买市售有证标准溶液，4℃以下冷藏、密封、避光保存，或按照标准溶液证书要求保存。

4.17 内标标准使用液： $\rho=0.100 \text{ }\mu\text{g/mL}$ 。

用壬烷 (4.1) 稀释进样内标储备液 (4.16)，4℃以下冷藏、密封、避光保存 1 年。

4.18 硅胶：粒径 75~180 μm (200~80 目)。

一定量的硅胶置于烧杯中，加入适量甲醇 (4.5) 使其液面高于硅胶层 1~2 cm，玻璃棒搅拌 1~2 min 后弃去甲醇，重复该步骤 2 次。后用二氯甲烷 (4.2) 继续清洗 2 次，弃去二氯甲烷。硅胶在蒸发皿中

摊开，厚度小于 10 mm。待二氯甲烷挥发完全后，将硅胶置于干燥箱中 180℃下活化 12 h，放入干燥器中冷却 30 min，装入试剂瓶中密封，置于干燥器中保存。

4.19 中性硅胶

取 97 g 活化后硅胶（4.18），逐滴 3 g 超纯水失活，充分搅拌，使之呈流体粉末状。制备完成后装入玻璃试剂瓶中密封，置于干燥器中保存。

4.20 碱性硅胶

取 67 g 活化后硅胶（4.18），逐滴 33 g 氢氧化钠溶液（4.11），充分搅拌，使之呈流体粉末状。制备完成后装入玻璃试剂瓶中密封，置于干燥器中保存。

4.21 硫酸硅胶

取 50 g 活化后硅胶（4.18），逐滴 50 g 硫酸（4.6），充分搅拌，使之呈流体粉末状。制备完成后装入玻璃试剂瓶中密封，置于干燥器中保存。

4.22 脱脂棉

使用前用二氯甲烷（4.2）回流提取 24 h，干燥后保存于密闭玻璃容器中。

4.23 无水硫酸钠（ Na_2SO_4 ）：优级纯。

450℃灼烧 4 h，置于干燥器中冷却至室温，转移至玻璃试剂瓶中密封，置于干燥器中保存。

4.24 高纯氦气：纯度 $\geq 99.999\%$ 。

4.25 高纯甲烷气：纯度 $\geq 99.999\%$ 。

5 仪器与设备

5.1 气相色谱-质谱联用仪：气相色谱配备分流/不分流和脉冲进样功能的进样口，最高使用温度不低于 280℃，也可使用柱上进样或程序升温大体积进样方式；可在 50℃~350℃温度区间内进行调节的可程序升温柱温箱。质谱为四级杆质谱，配有负化学离子源（NCI），具有选择离子扫描模式（SIM）、手动/自动调谐和普库检索等功能。

5.2 色谱柱：15 m（柱长） $\times$ 0.25 mm（内径） $\times$ 0.25 μm （膜厚），固定相为 5%苯基-95%甲基聚硅氧烷的熔融石英毛细管柱，或选用其他等效的色谱柱。

5.3 浓缩装置：旋转蒸发仪、平行蒸发仪或氮吹浓缩仪等装置。

5.4 玻璃层析柱管：内径 8 mm~15 mm，长 200 mm~300 mm 的玻璃层柱。

5.5 采样瓶：1~4 L，带聚四氟乙烯衬垫瓶盖的螺口棕色细口玻璃瓶。

5.6 分液漏斗：2L，具聚四氟乙烯旋塞。

5.7 收集瓶：茄形瓶或梨形瓶（抛光标准口）。

5.8 进样瓶：2mL 带聚四氟乙烯衬垫瓶盖的螺口玻璃进样瓶（配 200 μ L 衬管）。

5.9 一般实验室常用仪器和设备

6. 样品

6.1 样品采集和保存

按照 HJ 91.1、HJ 91.2、HJ 164 的相关要求进行水样的采集和保存。用采样瓶（5.5）采集样品。运输过程中应密封避光、冷藏保存，途中避免干扰引入或样品的破坏，尽快运回实验室进行分析。如暂不能分析，每升水加入 80 mg 硫代硫酸钠（4.9）于 4℃ 保存，14 天内完成萃取。

6.2 试样的制备

6.2.1 萃取

准确量取 1000 mL 水样于 2 L 分液漏斗（5.6）中，加入 10.0 μ L 替代物标准使用液（4.15），用氢氧化钠溶液（4.11）或盐酸溶液（4.8）调节 pH 值至中性。加入 50 mL 二氯甲烷（4.2），摇动萃取 5 min（注意放气），静置 5 min，待两相分层，收集下层有机相。重复上述操作一次。合并萃取液，将萃取液通过无水硫酸钠（4.23）脱水。

注：用二氯甲烷萃取时注意放气；若萃取时出现乳化现象，可采用盐析、搅动、离心、冷冻或用玻璃棉过滤等方法破乳。

6.2.2 浓缩和更换溶剂

将萃取液（6.2.1）转移至收集瓶（5.7）中，用浓缩装置（5.3）将萃取液浓缩至约 2 mL，加入 10 mL 正己烷（4.3）继续浓缩至约 2 mL，重复该步骤 1~2 次，直至萃取液溶剂完全转化成为正己烷。

6.2.3 净化

在玻璃层析柱管（5.4）底部垫一团脱脂棉（4.22），然后下而上依次填装 3g 中性硅胶（4.19）、5g 碱性硅胶（4.20）、2g 中性硅胶（4.19）、10g 硫酸硅胶（4.21）、2g 中性硅胶（4.19）、5g 无水硫酸钠（4.23）。多层硅胶柱填充后用正己烷（4.3）淋洗，保持正己烷液面刚好与上层无水硫酸钠齐平。将浓缩后的提取液（6.2.2）全部转移至多层硅胶柱上，用 100 mL 二氯甲烷-正己烷混合溶剂（4.4）淋洗，收集淋洗液。

注 1：若通过验证，也可使用市售成品多层硅胶柱进行样品净化。

注 2：地下水及背景干扰低的地表水等样品的萃取液一般不需净化。

6.2.4 浓缩定容

用浓缩装置（5.3）将淋洗液浓缩并全部转移至配有衬管的进样瓶中（5.8），进一步浓缩至近干，加入 10.0 μL 内标标准使用液（4.17）与 40.0 mL 壬烷（4.1），混匀后待测。

6.3 空白试样的制备

用实验用水按照与试样制备（6.2）相同的步骤制备实验室空白试样。

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：260°C，脉冲或高压(120 kPa, 1 min)不分流进样；载气流速：1.5 mL/min；进样体积：1.0 μL ；程序升温：110°C(保持 0.5 min)，以 20°C/min 升至 200°C(保持 5 min)，以 3°C/min 升至 250°C，再以 30°C/min 升至 300°C(保持 5 min)。

7.1.2 质谱参考条件

负化学源（NCI）；离子源温度：150°C；传输线温度：250°C；扫描范围： m/z 50~500 amu；扫描方式：选择离子检测（SIM）。反应气为甲烷气，流速 1.5 mL/min。其余参数参照仪器使用说明书进行设定。

7.2 定量离子和辅助定性离子

使用选择离子模式（SIM）测定，得克隆定量离子和辅助定性离子的选择根据全扫描标准品获取的质谱图确定，也可参考参见附录 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，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进行测定。

7.3.2 校准曲线系列

用微量注射器分别取适量得克隆标准使用液（4.13）、替代物标准使用液（4.15）和内标标准使用液（4.17），使用正己烷制成六个不同浓度的标准系列，得克隆和替代物的质量浓度分别为 1.00 ng/mL、5.00 ng/mL、20.0 ng/mL、50.0 ng/mL、100 ng/mL、200 ng/mL、500 ng/mL，内标质量浓度均为 50.0 ng/mL。也可根据仪器灵敏度或样品中目标物浓度配制其他气相色谱-质谱仪适合浓度水平的标准系列。

按照仪器参考分析条件（7.1），将配制的标准系列由低浓度到高浓度依次进行 GC-MS 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

标准系列第 i 点目标物（或替代物）的相对响应因子（ RRF_i ），按公式（1）进行计算：

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

式中： RRF_i ——标准系列中第 i 点目标物（或替代物）的相对响应因子；

A_i ——标准系列中第 i 点目标物（或替代物）定量离子的响应值；

A_{ISi} ——标准系列中第 i 点目标物（或替代物）相对应内标定量离子的响应值；

ρ_{ISi} ——标准系列中内标的质量浓度，ng/mL；

ρ_i ——标准系列中第 i 点目标物（或替代物）的质量浓度，ng/mL；

校准标准系列中目标物（或替代物）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： $\overline{RRF}$ ——目标物（或替代物）的平均相对响应因子；

RRF_i ——标准系列中第 i 点目标物（或替代物）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）进行计算：

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

RRF 的标准偏差（ RSD ）按公式（4）进行计算：

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

标准系列目标物（或替代物）相对响应因子（ RRF ）的相对标准偏差（ RSD ）应小于等于 20%。

7.3.4 用最小二乘法绘制校准曲线

以内标物与目标物（或替代物）的浓度比（ $\frac{\rho_{ISi}}{\rho_i}$ ）为横坐标，目标化合物与内标定量离子响应值的比值（ $\frac{A_i}{A_{ISi}}$ ）为纵坐标，用最小二乘法建立校准曲线。

7.4 试样测定

按照与校准曲线系列（7.3.2）相同的仪器条件进行试样（6.2.4）的测定。

7.5 空白试验

按照与试样测定（7.4）相同的步骤进行空白试样（7.5）的测定。

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，得克隆、替代物和内标的总离子流色谱图见图 1。

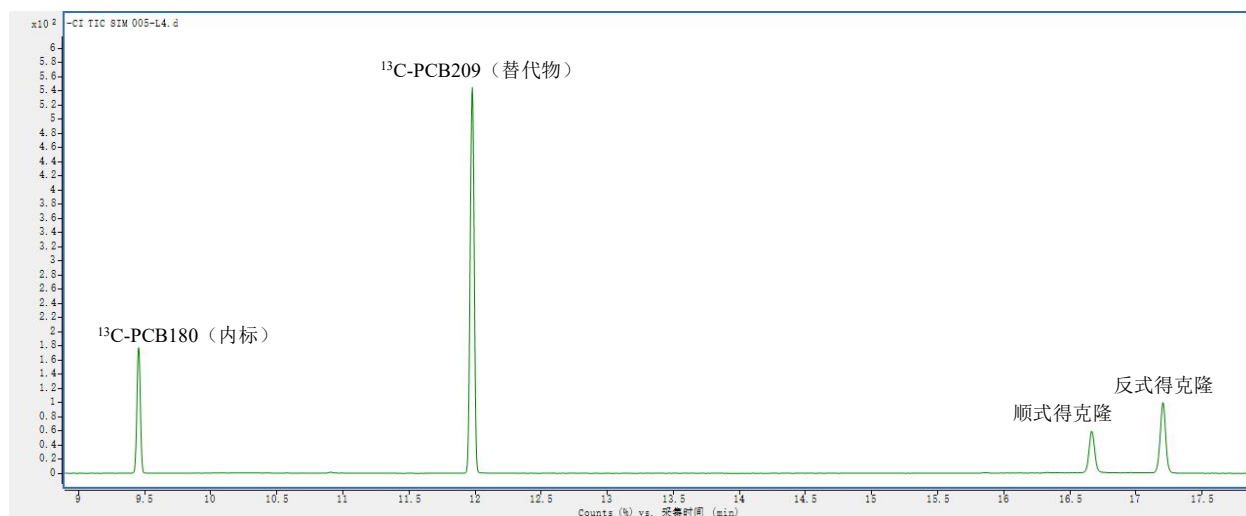


图 1 得克隆、替代物、内标的总离子流色谱图

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 试样中目标物（或替代物）绝对含量计算

8.3.1.1 用平均相对响应因子计算

当目标物（或替代物）采用平均相对响应因子进行校准时，试样中目标物的绝对含量 m 按公式（7）进行计算：

$$m = \frac{A_x \times m_{IS}}{A_{IS} \times \overline{RRF}} \quad (7)$$

式中： m ——试样中目标物的绝对含量，ng；

A_i ——试样中目标物（或替代物）定量离子的响应值；

A_{IS} ——试样中目标物（或替代物）相对应内标定量离子的响应值；

m_{IS} ——试样中加入的内标物的绝对含量，ng；

$\overline{RRF}$ ——目标物（或替代物）的平均相对响应因子。

8.3.1.2 用校准曲线计算

当目标物采用校准曲线进行校准时，目标物的绝对含量 m 通过相对应的校准曲线（8.3.4）计算。

8.3.2 样品中目标化合物的计算

土壤样品中得克隆的质量浓度（ $\mu\text{g/L}$ ）按照公式（8）进行计算：

$$\omega = \frac{m}{V} \times f \quad (8)$$

式中： ω ——水样中目标物的质量浓度， $\mu\text{g/L}$ ；

m ——以平均相对响应因子或校准曲线计算得到的试样中目标物的绝对质量，ng；

V ——水样体积，mL；

f ——稀释倍数。

8.4 结果表示

测定结果小数点后位数的保留与方法检出限一致，最多保留 3 位有效数字。

9 精密度和准确度

9.1 精密度

六家实验室对加标质量浓度分别为 0.5 ng/L、2 ng/L、5 ng/L 的实际样品进行了 6 次重复测定。

实验室内相对标准偏差分别为 5.11%~10.30%、4.44%~8.09%和 3.11%~7.02%。

9.2 准确度

六家实验室对加标质量浓度分别为 0.5 ng/L、2 ng/L、5 ng/L 的实际样品进行了测定和统计。

加标回收率范围分别为 80.49%~94.24%、82.02%~96.84%和 80.32%~98.70%。

精密度和准确度结果参见附录 B。

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 ≥ 0.997 。否则应查找原因，重新建立校准曲线。

10.2 校准曲线核查

每测定 20 个样品或每批(少于 20 个样品为一批)须测定一个校准曲线中间点浓度的标准溶液,测定值与初始校准曲线该点浓度的相对误差应 $\leq 30\%$ 。否则应查找原因,重新建立校准曲线。

10.3 空白实验

每 20 个样品或每批(少于 20 个样品/批)须做一个实验室空白实验,测试结果中的目标化合物浓度不应超过方法检出限。

10.4 平行样品

每 20 个样品或每批(少于 20 个样品/批)至少分析测定一个平行双样。平行双样测定结果的相对偏差应在 $\pm 40\%$ 以内。

10.5 回收率

每批样品至少做一次加标回收率测定,样品中目标物和替代物加标回收率应在 70%~130%之间,否则重复分析样品。若重复测定替代物回收率仍不合格,说明样品存在基体效应。应分析一个空白加标样品。

11 废物处理

实验中产生的废物应分类收集,并送具有资质的单位集中处理。

附录 A

(资料性附录)

两种得克隆的名称、定量离子、辅助定性离子

表 A.1 2 种得克隆的编号及中文名称

中文名称	英文缩写	IUPAC 名称	CAS 号
顺式得克隆	<i>syn</i> -DP	(1R, 2R, 5R, 6R, 9S, 10S, 13S, 14S)-1, 6, 7, 8, 9, 14, 15, 16, 17, 18, 18-十二氯五环[12. 2. 1. 1 ^{6,9} . 0 ^{2,13} . 0 ^{5,10}]-7, 15-十八碳二烯	135821-03-3
反式得克隆	<i>anti</i> -DP	(1R, 2R, 5R, 6R, 9S, 10S, 13S, 14S)-1, 6, 7, 8, 9, 14, 15, 16, 17, 17, 18, 18-十二氯五环[12. 2. 1. 1 ^{6,9} . 0 ^{2,13} . 0 ^{5,10}]-7, 15-十八碳二烯	135821-74-8

表 A.2 两种得克隆、内标及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
<i>syn</i> -DP	652	654
<i>anti</i> -DP	652	654
¹³ C-PCB209	440	442
¹³ C-PCB141	336	338

附录 B

(资料性附录)

方法精密度

样品取样量为 1 L，浓缩定容体积为 50 μl 时，方法精密度（ $n=6$ ）汇总见表 B.1。

表 B.1 方法精密度汇总

序号	化合物名称	加标浓度 (ng/L)	实验室 1 相对标准偏 差(%)	实验室 2 相对标准偏 差(%)	实验室 3 相对标准偏 差(%)	实验室 4 相对标准偏 差(%)	实验室 5 相对标准偏 差(%)	实验室 6 相对标准偏 差(%)	实验室间 相对标准偏差 (%)
1	syn-DP	0.50	10.30	7.68	8.02	8.34	6.71	8.06	14.43
		2.00	8.09	7.20	6.76	7.54	6.65	4.44	18.61
		5.00	5.26	6.18	5.42	3.11	4.20	6.70	25.51
2	anti-DP	0.50	8.40	5.68	6.98	8.97	5.11	4.49	27.52
		2.00	7.70	7.54	6.20	7.70	5.42	6.30	14.36
		5.00	5.75	6.29	5.31	4.10	4.87	7.02	18.65

附录 C

(资料性附录)

方法正确度

样品取样量为 1 L，浓缩定容体积为 50 μl 时，方法加标回收率汇总见表 C.1。

表 C.1 方法正确度汇总表

序号	化合物名称	加标浓度 (ng/L)	实验室1 回收率(%)	实验室2 回收率(%)	实验室3 回收率(%)	实验室4 回收率(%)	实验室5 回收率(%)	实验室6 回收率(%)	最终回收率范围(%)
1	syn-DP	0.50	80.49	86.27	89.81	90.16	91.14	86.91	80.32~94.37
		2.00	82.02	84.23	93.39	87.48	94.37	90.64	
		5.00	80.32	86.61	92.76	86.14	96.34	93.02	
2	anti-DP	0.50	82.77	89.09	89.60	94.24	90.52	86.44	82.45~98.70
		2.00	85.41	87.30	96.84	87.43	96.58	94.82	
		5.00	82.45	87.45	93.94	87.37	98.70	95.97	