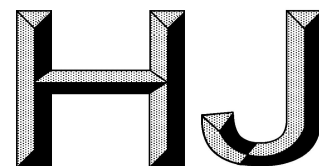


附件 8



中华人民共和国国家环境保护标准

HJ □□□—201□

水质 环氧氯丙烷的测定
液液萃取/气相色谱-质谱法

Water quality — Determination of epichlorohydrin — Liquid
liquid extraction/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.....	2
8 结果计算与表示.....	4
9 精密度和准确度.....	4
10 质量保证和质量控制.....	5
11 废物处理.....	5
12 注意事项.....	5
附录 A（资料性附录）质荷比为 62 离子作为定量离子的方法检出限和测定下限.....	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，规范水中环氧氯丙烷的测定方法，制定本标准。

本标准规定了测定水中环氧氯丙烷的液液萃取/气相色谱-质谱法。

本标准首次发布。

本标准由环境保护部环境监测司、科技标准司组织制订。

本标准主要起草单位：国家环境分析测试中心。

本标准验证单位：湖南省环境监测中心站、山东省分析测试中心、湘潭市环境保护监测站、岳阳市环境监测中心、常德市环境监测站、北京锦绣大地技术检测分析中心有限公司。

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 环氧氯丙烷的测定 液液萃取/气相色谱-质谱法

警告：实验中所使用的溶剂和标准样品均为有毒有害化合物，其溶液配制应在通风柜中进行，操作时应按规定要求佩带防护器具，避免接触皮肤和衣物。

1 适用范围

本标准规定了测定水中环氧氯丙烷的液液萃取/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环氧氯丙烷的测定。

当取样量为 200 ml 时，环氧氯丙烷的方法检出限为 0.6 $\mu\text{g/L}$ ，测定下限为 2.4 $\mu\text{g/L}$ 。

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。凡是未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

3 方法原理

在酸性条件下（pH 值 <2 ），用二氯甲烷萃取水样中的环氧氯丙烷，萃取液除水后取 1 ml 进样。在制备样品试样同时制备工作曲线试样。使用气相色谱质谱仪进行分析，根据保留时间、碎片离子质荷比及丰度比定性，使用外标法定量。

4 试剂和材料

除非另有说明，分析时均使用符合国家标准的分析纯试剂和不含目标物的实验用水。

4.1 二氯甲烷（ CH_2Cl_2 ）：农残级。

4.2 正己烷（ C_6H_{14} ）：农残级。

4.3 甲醇（ CH_3OH ）：农残级。

4.4 硫酸（ H_2SO_4 ）： $\rho(\text{H}_2\text{SO}_4)=1.84\text{ g/ml}$ 。

4.5 硫酸溶液：1+19（V/V），用硫酸（4.4）配制。

4.6 环氧氯丙烷标准溶液： $\rho=2000\text{mg/L}$ ，溶剂为甲醇。市售有证标准溶液。

4.7 环氧氯丙烷标准使用液 I： $\rho=50\text{ mg/L}$ 。

移取 25 μl 环氧氯丙烷标准溶液（4.6）和 975 μl 甲醇（4.3）至 1.5 ml 棕色气相色谱进样小瓶中，混匀。现用现配。

4.8 环氧氯丙烷标准使用液 II： $\rho=500\text{ mg/L}$ 。

移取 250 μl 环氧氯丙烷标准溶液（4.6）和 750 μl 甲醇（4.3）至 1.5 ml 棕色气相色谱进样小瓶中，混匀。现用现配。

4.9 十氟三苯基磷（DFTPP）溶液： $\rho=1000\text{mg/L}$ ，溶剂为甲醇。市售有证标准溶液。

4.10 十氟三苯基磷使用液： $\rho=50\text{ mg/L}$ 。

移取 50 μl 十氟三苯基磷标准溶液（4.9）至 1.5 ml 进样瓶中，加入 950 μl 正己烷（4.2），

现配现用。

4.11 无水硫酸钠 (Na_2SO_4)：分析纯。

在马弗炉中 400℃ 下烘烤 4 h，冷却后装入磨口玻璃瓶中，置于干燥器中保存。

4.12 氯化钠 (NaCl)：分析纯。

在马弗炉中 400℃ 下烘烤 4 h，冷却后装入磨口玻璃瓶中，置于干燥器中保存。

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

4.14 石英丝或石英棉：使用前在 400℃ 下烘烤 4 h，密封保存。

4.15 载气：氦气，纯度 $\geq 99.999\%$ 。

5 仪器和设备

5.1 气相色谱质谱仪：具毛细管柱和分流/不分流进样口，可程序升温，质谱带 EI 源。

5.2 色谱柱：固定相为 6% 氰丙基苯基-94% 二甲基聚硅氧烷的熔融石英毛细管柱，柱长 60m，内径 0.32mm，液膜厚度 1.8 μm 。或选用其他同等效果的色谱柱。

5.3 采样瓶：1 L 具磨口塞的棕色玻璃细口瓶。

5.4 分液漏斗：250 ml 具聚四氟乙烯旋塞。

5.5 一般实验室常用仪器和设备。

6 样品

6.1 样品的采集与保存

按照 HJ/T 91 的相关规定采集水样。水样收集在采样瓶 (5.3) 中，用硫酸溶液 (4.5) 调至酸性 (pH 值 < 2)，每 1 L 水加入 80 mg 硫代硫酸钠 (4.13)。运输过程中应密封避光，尽快运回实验室分析。如暂不能分析，于 4℃ 避光保存，4d 内完成萃取。含有高浓度环氧氯丙烷的工业废水在当日完成萃取，萃取液可在 4℃ 下保存 4d。

采样现场，使用实验用水制备现场空白水样，按照 (6.1) 相同的方式制备。

6.2 试样的制备

准确量取 200 ml 水样于 250 ml 分液漏斗 (5.4)，加入 10 g 氯化钠 (4.12)，摇匀至氯化钠完全溶解。使用移液管准确加入 10.0 ml 二氯甲烷，摇动萃取 5 min，静置 5 min，待两相分层，萃取液通过装有石英丝或石英棉 (4.14) 和无水硫酸钠 (4.11) 的锥形漏斗脱水，移取 1 ml 至 1.5 ml 棕色气相色谱进样小瓶中，备 GC-MS 分析。

注：用二氯甲烷萃取时注意放气。先慢慢振摇，不断放气，再稍剧烈振摇。

6.3 空白试样的制备

现场空白水样按照与试样的制备 (6.2) 相同步骤，制备现场空白试样。

在分析样品的同时，取 200ml 实验用水代替水样，按照与试样的制备 (6.2) 相同步骤，制备全程序空白试样。

7 分析步骤

7.1 仪器参考分析条件

7.1.1 气相色谱参考条件

进样口温度：220℃；分流进样（分流比 10）；载气流速：1.77ml/min；进样体积：2.0 μl；柱箱温度：50℃（保持 1 min），以 25℃/min 升至 100℃，再以 5℃/min 升至 120℃，以 30℃/min 升至 240℃，保持 5 min。

7.1.2 质谱参考条件

离子源温度：230℃；传输线温度：240℃；离子化能量：70eV。数据采集方式：选择离子监测。环氧氯丙烷的定量离子 m/z 数为 57，定性参比离子 m/z 数为 62 和 64。

7.2 仪器性能检查

7.2.1 质谱系统调谐

仪器使用前用全氟三丁胺对质谱仪系统进行调谐。样品分析前及每运行 24 h，需注入 1.0μl DFTPP（4.10），对仪器整个系统进行检查。DFTPP 的关键离子丰度应符合表 1 要求。

表 1 DFTPP 关键离子及离子丰度标准

质量离子 (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%	365	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%

7.3 校准

7.3.1 工作曲线的建立

取实验用水 200ml 分别加入到 6 个 250 ml 分液漏斗中（5.4），用微量注射器取 8.0μl 和 20μl 环氧氯丙烷标准使用液 I（4.7）加入到前 2 个分液漏斗中，然后用微量注射器取 4.0μl、8.0μl、20μl 和 40 μl 环氧氯丙烷标准使用液 II（4.8）依次加入另外 4 个分液漏斗中，配置成环氧氯丙烷浓度为 2.0 μg/L、5.0 μg/L、10.0μg/L、20.0μg/L、50.0μg/L 和 100 μg/L 的水溶液。工作曲线试样按照步骤 6.2 进行制备。

7.3.2 校准

按照仪器参考分析条件（7.1），工作曲线试样由低浓度到高浓度依次进行 GC-MS 测定。以标准系列中环氧氯丙烷的浓度为横坐标，以对应的色谱峰峰面积为纵坐标，建立校准曲线。

7.4 试样测定

按照相同的仪器分析条件（7.1）进行测定。若样品中环氧氯丙烷的浓度超出工作曲线范围，样品需要用实验用水按比例稀释，准确移取 200 ml 稀释水样，按照（6.2）相同步骤重新萃取测定。

注：样品和工作曲线水溶液需同时萃取。

7.5 空白试验

空白试样（6.3）按照相同的仪器分析条件（7.1）进行测定。

8 结果计算与表示

8.1 定性分析

环氧氯丙烷的定量离子 m/z 数为 57，定性参比离子 m/z 数为 62 和 64。根据环氧氯丙烷的保留时间、碎片离子质荷比及其丰度比定性，参见表 2。样品中环氧氯丙烷参比离子与定量离子的相对丰度比与理论值相对偏差应小于 40%。环氧氯丙烷的总离子流色谱图见图 1。

表 2 环氧氯丙烷标准溶液保留时间及离子丰度比率

化合物	保留时间 (min)	定量离子	定性离子 1 (比率)	定性离子 2 (比率)
环氧氯丙烷	10.152	57 (100)	62 (16.5)	64 (5.38)

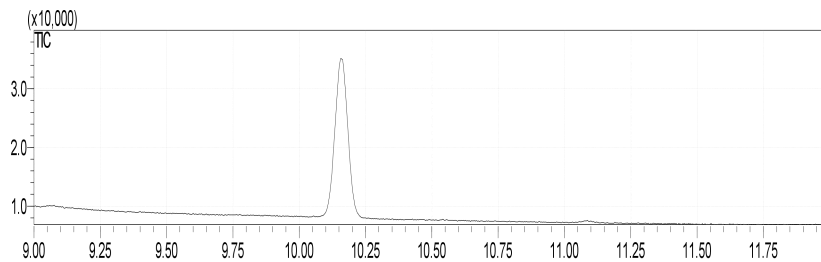


图 1 环氧氯丙烷的总离子流色谱图

8.2 定量分析

样品中环氧氯丙烷的浓度 ρ ($\mu\text{g/L}$) 由仪器工作站按外标法自动计算，按公式 (1) 进行计算：

$$\rho = \rho_x \times f \quad (1)$$

式中： ρ —样品中环氧氯丙烷的浓度， $\mu\text{g/L}$ ；

ρ_x —根据校准曲线计算得到的试样中环氧氯丙烷的浓度， $\mu\text{g/L}$ ；

f —稀释倍数。

8.3 结果表示

当测定结果大于 $10.0\mu\text{g/L}$ 时，数据保留三位有效数字，当结果小于等于 $10.0\mu\text{g/L}$ 时，数据保留小数点后两位。

9 精密度和准确度

9.1 精密度

六家实验室分别对空白基质和地表水中环氧氯丙烷加标浓度为 $2.50\mu\text{g/L}$ 、空白基质和生活污水中环氧氯丙烷加标浓度为 $50.0\mu\text{g/L}$ 、空白基质和工业废水环氧氯丙烷加标浓度为 $100\mu\text{g/L}$ 的样品进行了测定和统计。低、中、高三个浓度水平加标实验的实验内相对标准偏差分别为 1.6~9.7%、0.65~5.1%和 1.5~11%；实验室间相对标准偏差分别为 6.9%、2.7%、6.3%；重复性限 (r) 分别为 $0.34\mu\text{g/L}$ 、 $4.5\mu\text{g/L}$ 、 $18\mu\text{g/L}$ ；再现性限 (R) 分别为 $0.56\mu\text{g/L}$ 、 $5.6\mu\text{g/L}$ 、 $24\mu\text{g/L}$ 。

9.2 准确度

六家实验室对地表水加标浓度为 $2.50\mu\text{g/L}$ 、 $20.0\mu\text{g/L}$ 、 $50.0\mu\text{g/L}$ 的实际样品进行分析测试，加标回收率分别为 $93.5\pm 11\%$ 、 $99.0\pm 3.8\%$ 和 $99.6\pm 9.0\%$ ；对生活污水加标浓度为 $50.0\mu\text{g/L}$ 和 $100\mu\text{g/L}$ 的实际样品进行分析测试，加标回收率分别为 $101\pm 6.4\%$ 和 $102\pm 11\%$ ；对工业废

水加标浓度为 20.0 $\mu\text{g/L}$ 和 100 $\mu\text{g/L}$ 的实际样品进行分析测试，加标回收率分别为 $99.5 \pm 2.4\%$ 和 $100 \pm 12\%$ 。

10 质量保证和质量控制

10.1 空白试验

每批样品（以 20 个样品为一批次）应至少做一个实验室全程序空白。现场空白和全程序测试结果中的环氧氯丙烷浓度应小于方法检出限，如有检出，应查明原因。

注：样品不足 20 个做一个实验室全程序空白。

10.2 校准

工作曲线的相关系数应 ≥ 0.998 ，工作曲线水溶液和样品应同时萃取，同时上机。

10.3 平行样测定

每批样品应至少测定 10% 的平行样品，样品数量少于 20 个时，应至少测定一个平行双样。平行双样测定结果的相对偏差应 $\leq 20\%$ 。

10.4 样品加标回收率测定

每批样品应进行不少于 10% 的空白加标回收率测定，加标回收率应在 80%~120% 以内。

11 废物处理

对实验过程中产生的废液及分析后的高浓度样品，应放置于适当的密闭容器中保存，并委托有资质的单位进行处理。

12 注意事项

特殊情况下，如果工业废水中含有高浓度 C8~C9 的烷烃或烯烃，尤其是 3-甲基戊烷浓度太高影响环氧氯丙烷色谱峰的分离，选择 62 作为定量离子，57 和 64 作为定性参比离子，其方法检出限结果见附录 A。

附录 A

(资料性附录)

质荷比为 62 离子作为定量离子的方法检出限和测定下限

空白水样中添加 ECH 标准溶液，配置成水溶液浓度为 10.0 $\mu\text{g/L}$ 的空白基质加标样品，7 个平行样品在完全相同的条件下进行同步分析，使用质荷比为 62 的碎片离子作为定量离子，计算各个空白水样品中 ECH 含量和标准偏差，标准偏差 $\times 3.143$ 为方法检出限，以 4 倍检出限作为测定下限。工作曲线浓度梯度设置为 10.0、20.0、50.0、100、200、500 $\mu\text{g/L}$ ，结果见表 A.1。

表 A.1 使用 62 作为定量离子的方法检出限和测定下限（单位： $\mu\text{g/L}$ ）

1	2	3	4	5	6	7	方法检出限	定量限
11.9	8.02	12.5	12.4	8.12	11.0	8.45	2.1	8.4