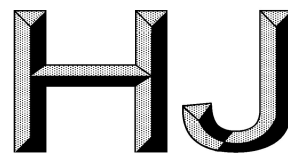


附件 4



# 中华人民共和国国家环境保护标准

HJ □□□-20□□

---

## 水质 有机锡化合物的测定 液相色谱-电感耦合等离子体质谱法

Water quality — Determination of organic tin

— Liquid chromatography/Inductively coupled plasma mass  
spectrometry

(征求意见稿)

201□-□□-□□发布

201□-□□-□□实施

---

生态环境部 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.....	3
8 结果计算与表示.....	4
9 精密度和准确度.....	6
10 质量保证和质量控制.....	6
11 废物处理.....	7
12 注意事项.....	7
附录 A（规范性附录） 方法的检出限和测定下限.....	8
附录 B（资料性附录） 方法的精密度和准确度.....	9

# 前 言

为贯彻《中华人民共和国环境保护法》、《中华人民共和国水污染防治法》和《中华人民共和国海洋环境保护法》，保护生态环境，保障人体健康，规范水中有机锡化合物的测定方法，制定本标准。

本标准规定了地表水、地下水、海水、生活污水和工业废水中有机锡的液相色谱-电感耦合等离子体质谱法。

本标准的附录A为规范性附录，附录B为资料性附录。

本标准首次发布。

本标准由生态环境部生态环境监测司、法规与标准司组织制订。

本标准起草单位：大连市环境监测中心。

本标准验证单位：国家环境分析测试中心、国家海洋环境监测中心、沈阳市环境监测中心站、抚顺市环境监测中心站、大连市食品检验所和大连市产品质量检测研究院。

本标准生态环境部20□□年□□月□□日批准。

本标准自20□□年□□月□□日起实施。

本标准由生态环境部解释。

# 水质 有机锡化合物的测定

## 液相色谱-电感耦合等离子体质谱法

警告：本方法所使用的试剂和标准溶液具有腐蚀性和毒性，配制过程应在通风橱中进行，操作时应按照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有机锡化合物的液相色谱-电感耦合等离子体质谱法。

本标准适用于地表水、地下水、海水、生活污水和工业废水中二丁基锡（DDT）、三丁基锡（TDT）、二苯基锡（DPT）、三苯基锡（TPT）的测定。

当采用萃取法，取样量为 1 L，浓缩体积为 1 ml，进样量为 20.0  $\mu\text{l}$  时，方法检出限为 0.003  $\mu\text{g/L}$ ~0.005  $\mu\text{g/L}$ ，测定下限为 0.012  $\mu\text{g/L}$ ~0.020  $\mu\text{g/L}$ ；当采用直接进样法，进样量为 20.0  $\mu\text{l}$  时，方法检出限为 3  $\mu\text{g/L}$ ~5  $\mu\text{g/L}$ ，测定下限为 12  $\mu\text{g/L}$ ~20  $\mu\text{g/L}$ 。详见附录 A。

### 2 规范性引用文件

本标准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 14581	水质 湖泊和水库采样技术指导
HJ 442	近岸海域环境监测规范
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
HJ/T 493	水质 样品的保存和管理技术规定

### 3 方法原理

水中的有机锡化合物经液液萃取法富集或直接进样后，用液相色谱柱分离，电感耦合等离子体质谱仪测定。根据保留时间定性，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和分析纯试剂和实验用水。

- 4.1 乙腈（ $\text{C}_2\text{H}_3\text{N}$ ）：液相色谱纯。
- 4.2 乙酸（ $\text{CH}_3\text{COOH}$ ）：优级纯。
- 4.3 三乙胺（ $\text{C}_6\text{H}_{15}\text{N}$ ）：优级纯。
- 4.4 甲醇（ $\text{CH}_3\text{OH}$ ）：液相色谱纯。
- 4.5 丙酮（ $\text{CH}_3\text{COCH}_3$ ）：气相色谱纯。
- 4.6 二氯甲烷（ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ）：农残级。

- 4.7 氯化钠 (NaCl)：优级纯。  
在 400℃ 下灼烧 2 h，冷却后于干燥器中保存。
- 4.8 盐酸： $\rho(\text{HCl}) = 1.19 \text{ g/ml}$ ，优级纯。
- 4.9 盐酸溶液：1+1 (V/V)。  
量取 50.0 ml 盐酸 (4.8)，用实验用水稀释至 100 ml。
- 4.10 盐酸溶液：1+99 (V/V)。  
量取 1.0 ml 盐酸 (4.8)，用实验用水稀释至 100 ml。
- 4.11 无水硫酸钠 ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ )。  
于 400℃ 下灼烧 4 h，冷却后于干燥器中保存。
- 4.12 有机锡标准贮备液： $\rho = 1000 \text{ mg/L}$ 。  
准确称取 13.05 mg (精确到 0.01 mg) 二丁基氯化锡、11.22 mg 三丁基氯化锡、12.60 mg 二苯基氯化锡、11.42 mg 三苯基氯化锡标准物质，溶于甲醇 (4.4) 或丙酮 (4.5) 中，定容至 10.00 ml。在 -18℃ 冷冻条件下，可保存 1 年。也可直接购买有证标准溶液。
- 4.13 有机锡标准使用液： $\rho = 10.0 \text{ mg/L}$ 。  
量取 1.0 ml 有机锡标准贮备液 (4.12) 用乙腈 (4.1) 定容至 100 ml。在 -18℃ 冷冻条件下，可保存 20 天。
- 4.14 尼龙微孔滤膜：0.22  $\mu\text{m}$ 。
- 4.15 聚四氟乙烯微孔滤膜：0.22  $\mu\text{m}$ 。
- 4.16 氩气：纯度不低于 99.99 %。
- 4.17 外加气：80% 氩气和 20% 氧气混合气 (V/V)，氩气和氧气的纯度均不低于 99.99%。

## 5 仪器和设备

除非另有说明，分析时均使用符合国家标准的 A 级玻璃量器。

- 5.1 电感耦合等离子体质谱仪：配备外加气控制单元、铂采样锥、铂截取锥及有机专用矩管。
- 5.2 液相色谱仪。
- 5.3 色谱柱：填料粒径为 5.0  $\mu\text{m}$ ，柱长 250 mm，内径 4.6 mm 的  $\text{C}_{18}$  柱，或其它等效色谱柱。
- 5.4 浓缩装置：旋转蒸发装置、KD 浓缩器、氮吹仪或其它性能相当的设备。
- 5.5 分液漏斗：2000 ml。
- 5.6 棕色样品瓶：2.0 ml。
- 5.7 十万分之一天平。
- 5.8 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 GB/T 14581、HJ/T 91、HJ/T 164、HJ 442 和 HJ/T 493 的相关规定进行采样布点和

样品采集。

用棕色玻璃瓶采集 2.5 l 水样，加入适量盐酸（4.9），调节样品 pH ≤ 2。样品避光、冷藏（4℃）运输和保存。采用萃取法时，需在 24 h 内完成样品萃取，萃取液可保存 7 d；采用直接进样法时，样品应在 24 h 内分析完毕。

## 6.2 试样的制备

### 6.2.1 液液萃取法

#### 6.2.1.1 萃取

将样品恢复至室温，测定其 pH，若 pH 大于 2，用盐酸（4.9）调节样品 pH ≤ 2。量取 1000 ml 样品于 2000 ml 分液漏斗中，加入 30 g 氯化钠（4.7）摇匀。加入 60 ml 的二氯甲烷（4.6），震荡 5 min，静置分层，将有机相从分液漏斗底部放出，再用 60 ml 二氯甲烷（4.6）萃取两次，合并三次萃取液，用无水硫酸钠（4.12）脱水。

注 1：如果萃取过程中乳化现象严重，可以采用包括搅动、离心、玻璃棉过滤、冷冻等方法破乳。

注 2：海水可适当减少 NaCl 的加入量。

注 3：若浓缩液浓度超过曲线最高点应当降低浓缩时样品取样量。

#### 6.2.1.2 浓缩

用浓缩装置（5.4）将萃取液浓缩至约 0.5 ml，加入 1 ml 的乙腈（4.1），浓缩至约 0.5 ml，再重复加乙腈（4.1）浓缩 2 次，最后用流动相定容至 1.0 ml。经滤膜（4.14）过滤后，置于棕色样品瓶（5.6）中，待测。

### 6.2.2 直接进样法

将样品恢复至室温，测定其 pH，用盐酸（4.9）调节样品 pH ≤ 2。取 1.0 ml 水样用滤膜（4.15）过滤，滤液收集在棕色样品瓶（5.6）中，再取 1.0 ml 乙腈（4.1）洗涤该滤膜，洗涤液合并于棕色样品瓶（5.6）中，待测。

## 6.3 空白试样的制备

以实验用水代替样品，按照试样的制备（6.2）相同的步骤制备空白试样。

## 7 分析步骤

### 7.1 仪器参考条件

#### 7.1.1 液相色谱参考条件

7.1.1.1 流动相：V（乙腈）：V（水）：V（乙酸）：V（三乙胺）= 65：23：12：0.05。

7.1.1.2 流速：0.8 ml/min。

7.1.1.3 进样量：20.0 μl。

#### 7.1.2 电感耦合等离子体质谱参考条件

ICP-MS 参考条件见表 1。

表 1 ICP-MS 工作条件及参数

参 数	数 值
射频功率	1600 W
采样深度	9.0 mm
等离子气/冷却气 (氩气)	15.0 L · min <sup>-1</sup>
辅助气 (氩气)	0.00 L · min <sup>-1</sup>
载气 (氩气)	0.55 L · min <sup>-1</sup>
外加气 (氩氧混合气)	0.25 L · min <sup>-1</sup>
采样锥直径	1.0 mm
截取锥直径	0.4 mm
采样模式	时间分辨
采集时间	1200 s
检测元素	<sup>116</sup> Sn 、 <sup>118</sup> Sn 、 <sup>120</sup> Sn

## 7.2 标准曲线的建立

### 7.2.1 标准系列的制备

#### 7.2.1.1 液液萃取法标准系列制备

将有机锡标准使用溶液(4.13)用流动相(7.1.1.1)稀释成 10.0 μg/L、20.0 μg/L、50.0 μg/L、100 μg/L、150 μg/L、200 μg/L 的标准系列, 贮存在棕色样品瓶(5.6)中。

#### 7.2.1.2 直接进样法标准系列制备

将有机锡标准使用溶液(4.13)用盐酸溶液(4.10)稀释成 10.0 μg/L、20.0 μg/L、50.0 μg/L、100 μg/L、150 μg/L、200 μg/L 的标准系列, 贮存在棕色样品瓶(5.6)中。

### 7.2.2 标准曲线的建立

量取 20.0 μl 标准系列溶液, 注入液相色谱, 按照仪器参考条件(7.1)进行测定, 以目标物浓度为横坐标, 响应值为纵坐标, 绘制标准曲线。

## 7.3 样品分析

量取 20.0 μl 试样(6.2), 按照与标准曲线建立相同的步骤进行测定。

## 7.4 空白试验

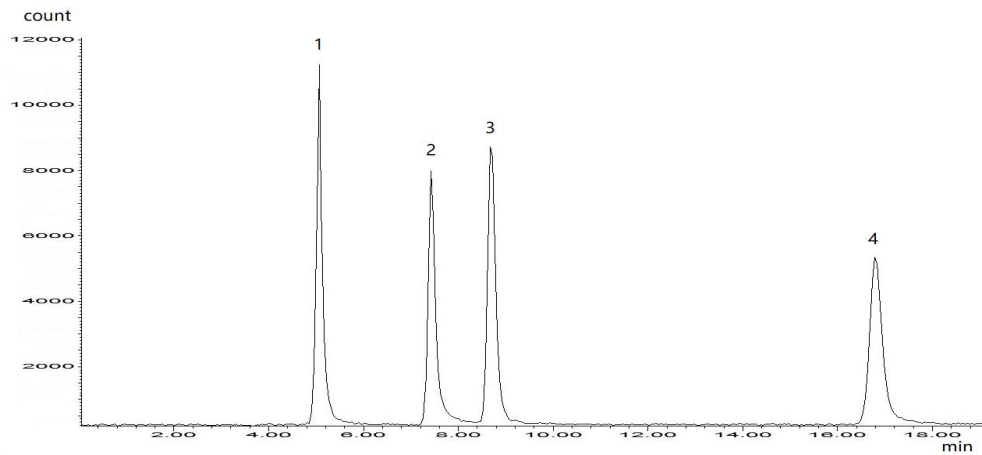
量取 20.0 μl 空白试样(6.3), 按照与样品分析(7.3)相同步骤进行测定。

## 8 结果计算与表示

### 8.1 定性分析

根据保留时间定性。

四种有机锡的标准色谱图见图 1。



1-二苯基锡 (DPT); 2-二丁基锡 (DBT); 3-三苯基锡 (TPT); 4-三丁基锡 (TBT)

图 1 有机锡的标准色谱图

## 8.2 结果计算

### 8.2.1 萃取法

样品中有机锡质量浓度，按照公式 (1) 进行计算。

$$\rho = \frac{\rho_1 \times V}{V_0} \quad (1)$$

式中：

$\rho$  ——样品中有机锡的质量浓度， $\mu\text{g/L}$ ；

$\rho_1$  ——由标准曲线计算的试样中有机锡的质量浓度， $\mu\text{g/L}$ ；

$V$  ——试样定容体积，ml；

$V_0$  ——萃取水样体积，ml。

### 8.2.2 直接进样法

样品中有机锡质量浓度，按照公式 (2) 进行计算。

$$\rho = \rho_1 \times D \times 2 \quad (2)$$

式中：

$\rho$  ——样品中有机锡的质量浓度， $\mu\text{g/L}$ ；

$\rho_1$  ——由标准曲线计算的试样中有机锡的质量浓度， $\mu\text{g/L}$ ；

$D$  ——样品稀释倍数；

2 ——样品体积的 2 倍 (1.0ml 样品+1.0ml 乙腈)。



### 8.3 结果表示

测定结果小数位数与方法检出限保持一致，最多保留三位有效数字。

## 9 精密度和准确度

### 9.1 精密度

6家实验室对有机锡加标浓度为0.100 μg/L的地表水、0.020 μg/L的地下水和0.020 μg/L的海水样品进行6次重复测定，实验室内相对标准偏差范围分别为1.6%~5.1%、2.4%~9.9%和2.5%~9.8%，实验室间相对标准偏差范围分别为2.0%~3.5%、3.1%~5.9%和4.6%~13%，重复性限范围分别为0.007 μg/L~0.010 μg/L、0.003 μg/L~0.004 μg/L和0.003 μg/L~0.005 μg/L，再现性限范围分别为0.008 μg/L~0.011 μg/L、0.003 μg/L~0.005 μg/L和0.003 μg/L~0.008 μg/L。

6家实验室对有机锡加标浓度为100 μg/L的生活污水和200 μg/L工业废水样品进行6次重复测定，实验室内相对标准偏差范围分别为0.8%~5.5%和0.9%~4.6%，实验室间相对标准偏差范围分别为3.2%~12%和1.3%~9.4%，重复性限范围分别为4 μg/L~8 μg/L和10 μg/L~15 μg/L，再现性限范围分别为10 μg/L~37 μg/L和15 μg/L~47 μg/L。

### 9.2 准确度

6家实验室对有机锡加标浓度为0.100 μg/L的地表水、0.020 μg/L的地下水和0.020 μg/L的海水进行测定，加标回收率范围分别为74.6%~90.3%、68.5%~93.0%和69.0%~109%，加标回收率最终值范围分别为77.5%±3.2%~86.1%±5.0%、78.8%±12.4%~85.9%±8.4%和77.3%±7.2%~90.3%±24.2%。

6家实验室对有机锡加标浓度为100 μg/L的生活污水和200 μg/L工业废水样品进行测定，加标回收率范围分别为80.4%~106%和80.5%~102%，加标回收率最终值范围分别为86.4%±5.6%~93.7%±13.2%和86.4%±16.6%~94.3%±7.0%。

精密度和准确度的具体数据见附录B。

## 10 质量保证和质量控制

10.1 实验室空白测定结果应低于方法检出限。

10.2 每20个样品或每批次（少于20个样品/批）须用标准曲线的中间浓度点进行1次标准校核，标准校核的相对误差应≤20%，否则应查找原因，重新绘制标准曲线。标准曲线的相关系数应≥0.99。

10.3 每20个样品或每批次（少于20个样品/批）应选择一个样品进行平行分析，平行双样测定结果的相对偏差应≤20%。

10.4 每批样品应做一个样品加标，加标回收率应在65%~120%之间。

## 11 废物处理

实验产生的有机废物应集中保管，委托有资质的单位进行处理。

## 12 注意事项

12.1 当仪器信号本底较高或出现倒峰时，应检查乙腈和用于配制流动相的试剂纯度，必要时更换试剂。

12.2 所有玻璃器皿使用前，均需使用 5% 盐酸（4.8）溶液浸泡 24 h 以上。

附录 A  
(规范性附录)  
方法的检出限和测定下限

萃取法各目标化合物的检出限和测定下限见表 A.1。

表 A.1 萃取法检出限和测定下限

序号	化合物名称	检出限 (µg/L)	测定下限 (µg/L)
1	二苯基锡	0.003	0.012
2	二丁基锡	0.005	0.020
3	三苯基锡	0.003	0.012
4	三丁基锡	0.003	0.012

直接进样法各目标化合物的检出限和测定下限见表 A.2。

表 A.2 直接进样法检出限和测定下限

序号	化合物名称	检出限 (µg/L)	测定下限 (µg/L)
1	二苯基锡	3	12
2	二丁基锡	5	20
3	三苯基锡	3	12
4	三丁基锡	3	12

附录 B  
(资料性附录)  
方法的精密度和准确度

B.1 萃取法

萃取法精密度汇总结果见表 B.1.1。

表 B.1.1 萃取法精密度

序号	化合物名称	CAS 号	样品种类	浓度 (μg/L)	实验室内相对标准偏差范围 (%)	实验室间相对标准偏差范围 (%)	重复性限 r (μg/L)	再现性限 R (μg/L)
1	二苯基锡	1135-99-5	地表水	0.100	2.4 ~ 5.1	3.1	0.010	0.011
			地下水	0.020	3.4 ~ 9.9	7.8	0.003	0.005
			海水	0.020	4.8 ~ 8.5	4.6	0.003	0.003
2	二丁基锡	683-18-1	地表水	0.100	2.4 ~ 4.9	2.9	0.009	0.010
			地下水	0.020	2.9 ~ 9.9	4.9	0.004	0.004
			海水	0.020	7.5 ~ 9.8	13	0.005	0.008
3	三苯基锡	639-58-7	地表水	0.100	1.6 ~ 3.7	3.5	0.007	0.011
			地下水	0.020	2.4 ~ 8.8	5.9	0.003	0.004
			海水	0.020	2.5 ~ 9.4	8.7	0.004	0.006
4	三丁基锡	1461-22-9	地表水	0.100	1.9 ~ 3.7	2.0	0.007	0.008
			地下水	0.020	3.6 ~ 8.6	3.1	0.003	0.003
			海水	0.020	3.9 ~ 7.9	9.3	0.003	0.005

萃取法准确度汇总结果见表 B.1.2。

表 B.1.2 萃取法准确度

序号	化合物名称	CAS 号	样品类型	实际样品浓度 (μg/L)	加标后样品浓度 (μg/L)	$\bar{P}(\%)$	$S_{\bar{P}}$	$\bar{P} \pm 2S_{\bar{P}}(\%)$
1	二苯基锡	1135-99-5	地表水	0.000	0.100	77.5	2.4	77.5 ± 4.8
			地下水	0.000	0.020	78.8	6.2	78.8 ± 12.4
			海水	0.000	0.020	77.3	3.6	77.3 ± 7.2
2	二丁基锡	683-18-1	地表水	0.000	0.100	86.1	2.5	86.1 ± 5.0
			地下水	0.000	0.020	85.9	4.2	85.9 ± 8.4
			海水	0.000	0.020	90.3	12	90.3 ± 24.2
3	三苯基锡	639-58-7	地表水	0.000	0.100	86.0	3.0	86.0 ± 6.0
			地下水	0.000	0.020	83.7	5.0	83.7 ± 10.0
			海水	0.000	0.020	88.2	7.6	88.2 ± 15.2
4	三丁基锡	1461-22-9	地表水	0.000	0.100	80.2	1.6	80.2 ± 3.2
			地下水	0.000	0.020	84.8	2.7	84.8 ± 5.4
			海水	0.000	0.020	80.6	7.5	80.6 ± 15.0

B.2 直接进样法

直接进样法精密度汇总结果见表 B.2.1。

表 B.2.1 直接进样法精密度

序号	化合物名称	CAS 号	样品种类	浓度 (μg/L)	实验室内相对标准偏差范围 (%)	实验室间相对标准偏差范围 (%)	重复性限 (μg/L)	再现性限 (μg/L)
1	二苯基锡	1135-99-5	生活污水	100	1.6 ~ 4.7	12	8	37
			工业废水	200	1.5 ~ 3.9	9.4	13	47
2	二丁基锡	683-18-1	生活污水	100	1.0 ~ 2.1	7.6	4	20
			工业废水	200	0.9 ~ 2.8	3.7	10	21
3	三苯基锡	639-58-7	生活污水	100	0.8 ~ 3.9	7.1	6	19
			工业废水	200	1.7 ~ 4.4	4.4	15	26
4	三丁基锡	1461-22-9	生活污水	100	1.5 ~ 5.5	3.2	7	10
			工业废水	200	1.4 ~ 4.6	1.3	15	15

直接进样的准确度汇总结果见表 B.2.2。

表 B.2.2 直接进样法准确度

序号	化合物名称	CAS 号	样品类型	实际样品浓度 (μg/L)	加标后样品浓度 (μg/L)	$\bar{P}(\%)$	$S_{\bar{P}}$	$\bar{P} \pm 2S_{\bar{P}}(\%)$
1	二苯基锡	1135-99-5	生活污水	0	100	92.3	11	92.3 ± 21.4
			工业废水	0	200	86.4	8.3	86.4 ± 16.6
2	二丁基锡	683-18-1	生活污水	0	100	92.8	7.3	92.8 ± 14.6
			工业废水	0	200	94.3	3.5	94.3 ± 7.0
3	三苯基锡	639-58-7	生活污水	0	100	93.7	6.6	93.7 ± 13.2
			工业废水	0	200	88.5	3.9	88.5 ± 7.8
4	三苯基锡	1461-22-9	生活污水	0	100	86.4	2.8	86.4 ± 5.6
			工业废水	0	200	91.3	1.2	91.3 ± 2.4

注：CAS 号对应的物质均为氯化有机锡。