

团 体 标 准

T/CSES XXXX—XXXX

土壤 甲基叔丁基醚的测定 吹扫捕集/气相
色谱-质谱法

Determination of methyl tert-butyl ether in soil—Purge and trap gas
chromatography-mass spectrometry method

(征求意见稿)

XXXX-XX-XX 发布

XXXX-XX-XX 实施

目 次

前 言	1
1 范围	2
2 规范性引用文件	2
3 方法原理	2
4 试剂和材料	2
5 仪器与设备	3
6 样品	4
7 分析步骤	5
8 结果计算与表示	8
9 准确度	11
10 质量保证和质量控制	12
11 废物处置	13
12 注意事项	13
附录 A 参考离子及色谱图（资料性附录）	14
附录 B 方法的准确度（资料性附录）	15

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。

本文件由重庆市生态环境监测中心提出。

本文件由中国环境科学学会归口。

本文件起草单位：重庆市生态环境监测中心、中国环境监测总站、中国科学院大连化学物理研究所。

本文件验证单位：安徽省生态环境监测中心、陕西省环境监测中心站、福建省环境监测中心站、南京大学环境科学系、谱尼测试集团股份有限公司、实朴检测技术（上海）股份有限公司

本文件主要起草人：

土壤 甲基叔丁基醚的测定 吹扫捕集/气相色谱-质谱法

1 范围

本文件规定了测定土壤中甲基叔丁基醚的吹扫捕集/气相色谱-质谱法。

本文件适用于土壤中甲基叔丁基醚的测定。当样品量为5 g时，用标准四级杆质谱进行全扫描分析时，本方法的检出限为0.08 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ，测定下限为0.32 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。

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。

HJ/T 166	土壤环境监测技术规范
HJ 613	土壤 干物质和水分的测定 重量法
HJ 25.2	建设用地土壤污染风险管控和修复监测技术导则

3 方法原理

样品中的甲基叔丁基醚经高纯氦气（或氮气）吹扫富集于捕集管中，将捕集管加热并以高纯氦气反吹，被热脱附出来的组分进入气相色谱并分离后，用质谱仪进行检测，通过与待测目标物标准质谱图相比较和保留时间定性，内标法定量。

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，实验用水为不含目标化合物的纯水。

4.1 甲醇（ CH_3OH ）：农残级。

4.2 甲基叔丁基醚标准贮备液： $\rho=2000 \text{ mg/L}$ 。

市售有证标准溶液。

4.3 甲基叔丁基醚标准使用液： $\rho=100 \text{ mg/L}$

取 50 μL 标准贮备液（4.2），用甲醇（4.1）稀释，定容到 1 mL，或用其他方式稀释。

4.4 内标标准贮备液： $\rho=1000 \mu\text{g/mL}$

可选用氟苯作为内标。可直接购买市售有证标准溶液。

4.5 内标标准使用液： $\rho=25 \mu\text{g/mL}$

取 25 μL 标准贮备液 (4.4), 用甲醇 (4.1) 稀释, 定容到 1 mL, 或用其他方式稀释。

4.6 替代物标准贮备液: $\rho=1000\text{ mg/L}$

可选用二溴氟甲烷作为替代物。可直接购买市售有证标准溶液。

4.7 替代物标准使用液: $\rho=25\text{ }\mu\text{g/mL}$

取 25 μL 标准贮备液 (4.6), 用甲醇 (4.1) 稀释, 定容到 1 mL, 或用其他方式稀释。

4.8 4-溴氟苯标准溶液: $\rho=25\text{ }\mu\text{g/mL}$

可直接购买市售有证标准溶液, 或用高浓度标准溶液配制。

4.9 石英砂: 20~50 目

在 400 $^{\circ}\text{C}$ 下烘烤 2 h, 冷却后, 贮于磨口棕色玻璃瓶中密封保存。

4.10 高纯氦气: 纯度为 99.999% 以上。

4.11 高纯氮气: 纯度为 99.999% 以上。

注1: 除非另有说明, 以上标准溶液均以甲醇为溶剂, 在 4 $^{\circ}\text{C}$ 以下冷藏避光保存或参照制造商的产品说明保存方法, 保存期限参照标准溶液证书且满足本文件的质量保证与质量控制要求。使用前应恢复至室温、混匀。

5 仪器与设备

除非另有说明, 分析时均使用符合国家标准 A 级玻璃量器。

5.1 吹扫捕集装置

带自动进样器的吹扫捕集装置, 能自动定量向样品中添加标准物质和实验用水, 捕集管使用 1/3 Tenax、1/3 硅胶、1/3 活性炭混合吸附剂或其他等效吸附剂。

5.2 气相色谱-质谱仪

气相色谱具有分流/不分流进样口, 有电子流量控制器, 能对载气进行电子压力控制, 柱温箱具有程序升温功能; 质谱具有 70eV 电子轰击电离源 (EI), 具备全扫描 (Scan) / 选择离子监测 (SIM) 模式、自动/手动调谐、谱库检索、数据采集、定性定量分析等功能。

5.3 毛细管柱

石英毛细管色谱柱, 30 m (柱长) \times 250 μm (内径) \times 1.4 μm (膜厚), 固定相为 6% 腈丙基苯基-94% 二甲基聚硅氧烷, 或其他等效性能的毛细管色谱柱。

5.4 样品瓶

具聚四氟乙烯-硅胶衬垫螺旋盖的 60 mL 以上棕色广口玻璃瓶

5.5 吹扫瓶

具聚四氟乙烯-硅胶衬垫螺旋盖的 40 mL 棕色玻璃瓶。

5.6 采样器

一次性塑料注射器或不锈钢专用采样器。

5.7 冷藏箱。

5.8 天平：精度为 0.01 g。

5.9 气密性注射器：5 mL。

5.10 微量注射器：10 μ L、25 μ L、100 μ L、250 μ L 和 500 μ L。

5.11 棕色玻璃瓶：2 mL，具聚四氟乙烯-硅胶衬垫和实芯螺旋盖。

5.12 一次性巴斯德玻璃吸液管。

5.13 一般实验室常用仪器和设备。

6 样品

6.1 样品的采集

按照HJ/T 166和HJ 25.2的相关规定进行土壤样品采集。所有样品均应至少采集4份（1 g和5 g样品各2瓶）于吹扫瓶（5.5）中，并另外采集1份样品于样品瓶中（5.4），用于测定高含量样品和样品含水率。

6.1.1 低浓度样品的采集

采样前，在预先洗净、烘干的吹扫瓶中放一个清洁的磁力搅拌子，密封，贴标签并称重（精确到0.01 g），记录其重量并在标签上注明。采样时，用采样器采集适量样品到吹扫瓶中，快速清除掉样品瓶螺纹及外表面上粘附的样品，密封吹扫瓶。

本采样方法用于采集吹扫瓶的样品。

注2：若使用一次性塑料注射器采集样品，针筒部分的直径应能够伸入吹扫瓶的颈部，针筒末端的注射器部分在采样之前应切断。一个注射器只能用于采集一份样品。若使用不锈钢专用采样器，采样瓶需配有助推器，可将土壤推入样品瓶。

6.1.2 高浓度样品的采集

用铁铲或药勺将样品尽快采集至样品瓶中，并尽量填满，快速清除掉样品瓶螺纹及外表面上粘附的样品，密封样品瓶。

本采样方法用于采集样品瓶的样品。

6.2 样品的保存

样品采集后应冷藏运输。运回实验室后尽快分析。实验室内样品存放区域应无目标化合物干扰。若不能及时分析，应将样品于4℃以下冷藏、避光保存，保存期为7 d。

6.3 干物质含量的测定

按照HJ 613测定土壤样品干物质含量。

6.4 样品的制备

6.4.1 低浓度样品的制备

取出吹扫瓶，恢复至室温，称重（精确至0.01g）并记录其质量，由吹扫捕集仪自动向吹扫瓶中定量加入5 mL实验用水、10 μ L内标标准使用液（4.5）和10 μ L替代物标准使用液（4.7），其余按仪器参考条件（7.1）进行测定。

6.4.2 高浓度样品的制备

取出样品瓶，恢复至室温，从中取出5 g左右样品放入预先称重的吹扫瓶中，称重（精确至0.01g）。迅速加入10.0 mL甲醇，盖好瓶盖并振摇2 min。静置沉降后，用一次性巴斯德玻璃吸液管移取约1 mL提取液至2 mL棕色玻璃小瓶中，必要时，提取液可进行离心分离。用微量注射器量取10.0~100 μ L提取液放入已加5.0 mL实验用水的吹扫瓶中，由吹扫捕集仪自动向吹扫瓶中定量加入5 mL实验用水、10 μ L内标标准使用液（4.5）和10 μ L替代物标准使用液（4.7），其余按仪器参考条件（7.1）进行测定。

注3：若提取液不能立即分析，可于4 $^{\circ}$ C以下避光保存14 d，分析时应恢复至室温。

注4：若提取液中目标物浓度超过校准系列最高点，提取液可用甲醇适当稀释后测定；若采用高含量样品测定方法，当取100 μ L提取液进行分析，目标物质量浓度低于标准系列最低点时，应采用低含量样品测定方法重新分析样品。

6.4.3 空白样品的制备

全程序空白：采样前在实验室将5 mL实验用水和5 g石英砂放入吹扫瓶中密封，将其带到采样现场，与采样的样品瓶同时开盖和密封，之后随样品运回实验室，按与低浓度样品相同的操作步骤进行试验，用于检查从样品采集到分析全过程是否受到污染。

实验室空白：用石英砂代替样品，低浓度样品空白按照低浓度样品制备相同的步骤制备空白样品，高浓度样品空白按照高浓度样品制备相同的步骤制备空白样品。

7 分析步骤

7.1 仪器参考条件

7.1.1 吹扫捕集装置参考条件

吹扫流量：40 mL/min；吹扫温度：30 $^{\circ}$ C；预热时间：2 min；吹扫时间：11 min；干吹时间：2 min；脱附温度：190 $^{\circ}$ C；脱附时间：2 min；烘烤温度：200 $^{\circ}$ C；烘烤时间：8 min；传输线温度：200 $^{\circ}$ C。

7.1.2 气相色谱参考条件

进样方式：20:1 分流；进样口温度：200 $^{\circ}$ C；程序升温：柱温 35 $^{\circ}$ C保持 6 min，以 8 $^{\circ}$ C/min 的速率升至 220 $^{\circ}$ C；载气：高纯氦气（4.10）；主流量（恒流模式）：1.0 mL/min。

7.1.3 质谱参考条件

扫描方式：全扫描；扫描范围：35~270 u；离子化方式：EI；离子化能量：70 eV；离子源温度：220 $^{\circ}$ C；其余参数按照仪器使用说明书进行设定。

注5：为提高灵敏度，降低复杂基质的背景干扰，也可选用选择离子扫描方式进行分析，其目标物、替代物和内标的参考定量和定性离子见附录A。

7.2 校准

7.2.1 仪器性能检查

样品分析前，用4-溴氟苯（4.8）进行仪器性能检查。通过气相色谱进样口直接进样1.0 μL，或加入到装有5 mL实验用水的吹扫瓶中，通过吹扫捕集仪进样，按仪器参考条件（7.1）进行测定。经质谱分析，得到的4-溴氟苯关键离子丰度应符合表1中规定的要求，否则应检查仪器，或清洗离子源。

表 1 4-溴氟苯关键离子丰度标准

质量	离子丰度标准	质量	离子丰度标准
50	95 峰的 15%~40%	174	大于 95 峰的 50%
75	95 峰的 30%~60%	175	174 峰的 5%~9%
95	基峰, 100%相对丰度	176	174 峰的 95%~101%
96	95 峰的 5%~9%	177	176 峰的 5%~9%
173	小于 174 峰的 2%	—	—

7.2.2 校准曲线的建立

向5支低浓度标准系列和5支高浓度标准系列吹扫瓶中依次加入5 g石英砂（4.9）和5 mL实验用水，再分别向吹扫瓶中移取一定量的标准使用液（4.3）和替代物标准使用液（4.7），配置成标准系列（标准系列中标准物质参考含量见表2），立即密封，由吹扫捕集仪自动向吹扫瓶中定量加入10 μL内标准使用液（4.5），其他按照仪器参考条件（7.1）进行分析。可用平均相对响应因子法或校准曲线法进行校准曲线绘制。

在本标准推荐的仪器参考条件下，目标化合物、替代物和内标的总离子色谱图见附录A。

表 2 标准系列中标准物质参考含量

类别	化合物	标准系列中标准物质的含量 (ng)				
		CS-1	CS-2	CS-3	CS-4	CS-5
低浓度曲线	甲基叔丁基醚	5	10	20	40	50
	二溴氟甲烷	25	50	100	200	250
高浓度曲线	甲基叔丁基醚	50	100	250	500	1000
	二溴氟甲烷	50	100	250	500	1000
内标	氟苯	250				

7.2.3 平均相对响应因子法

标准系列中第*i*点某目标组分的相对响应因子（RRF_{*i*}），按照式（1）进行计算：

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

式中：RRF_{*i*}——标准系列中第*i*点甲基叔丁基醚（或二溴氟甲烷）的相对响应因子；

A_i——标准系列中第*i*点甲基叔丁基醚（或二溴氟甲烷）定量离子的响应值；

*A_{IS*i*}*——标准系列中第*i*点内标物氟苯定量离子的响应值；

ρ_{IS} ——标准系列中内标物氟苯的含量，ng；

ρ_i ——标准系列中第*i*点甲基叔丁基醚（或二溴氟甲烷）的含量，ng。

某目标组分的平均相对响应因子 \overline{RRF} ，按照式（2）进行计算：

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

式中： \overline{RRF} ——甲基叔丁醚（或二溴氟甲烷）的平均相对响应因子；

RRF_i ——标准系列中第 i 点甲基叔丁醚（或二溴氟甲烷）的相对响应因子；

n ——标准系列点数。

RRF的标准偏差（SD），按照式（3）进行计算：

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

式中：SD——标准系列相对响应因子的标准偏差

\overline{RRF} ——甲基叔丁醚（或二溴氟甲烷）的平均相对响应因子；

RRF_i ——标准系列中第 i 点甲基叔丁醚（或二溴氟甲烷）的相对响应因子；

n ——标准系列点数。

RRF的相对标准偏差（RSD），按照式（4）进行计算：

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

式中：RSD——标准系列相对响应因子的相对标准偏差

SD——标准系列相对响应因子的标准偏差

\overline{RRF} ——甲基叔丁醚（或二溴氟甲烷）的平均相对响应因子；

7.2.4 校准曲线法

以目标组分含量与内标物含量的比值为横坐标，以目标组分定量离子响应值与内标物定量离子响应值的比值为纵坐标，绘制校准曲线。

7.3 样品测定

将已制备的样品（6.4）按照仪器参考条件（7.1）进行样品的测定。

7.4 空白实验

将已制备的空白样品（6.4）按照仪器参考条件（7.1）进行空白样品的测定。

8 结果计算与表示

8.1 定性分析

通过样品中目标物与校准系列中目标物的相对保留时间和质谱图比较，对目标物进行定性。

8.1.1 相对保留时间

样品中目标物的相对保留时间（目标物保留时间与内标保留时间之比）与校准系列中间点该化合物的相对保留时间的差值应在 ± 0.03 以内。

相对保留时间（RRT），按照公式（5）进行计算。

$$\text{RRT} = \frac{RT_x}{RT_{IS}} \quad (5)$$

式中： RRT——相对保留时间；
RT_x——目标化合物的保留时间，min；
RT_{IS}——内标物氟苯的保留时间，min。

8.1.2 质谱图比较

用扣除背景后的实际样品质谱图与扣除背景后的校准确认样品质谱图比较。校准确认样品质谱图中特征离子在样品质谱图中要存在，并且实际样品目标化合物质谱图中特征离子的相对丰度变化要在校准确认样品质谱图特征离子丰度的 $\pm 30\%$ 之内。

8.2 定量分析

目标组分经定性鉴别后，采用平均相对响应因子或校准曲线法进行定量计算。

8.2.1 平均相对响应因子法

采用平均相对响应因子法计算时，样品中目标组分的质量浓度 C_x 按式（6）进行计算。

$$C_x = \frac{A_x \times \rho_{IS} \times D}{A_{IS} \times \overline{\text{RRF}} \times m} \quad (6)$$

式中： C_x ——样品中某目标组分的质量浓度， $\mu\text{g}/\text{kg}$ ；
 A_x ——某目标组分定量离子的响应值；
 A_{IS} ——内标物定量离子的响应值；
 ρ_{IS} ——内标物的含量，ng；
 $\overline{\text{RRF}}$ ——某目标组分的平均相对响应因子；
 D ——样品的稀释倍数；
 m ——样品的取样量（干重），g

8.2.2 校准曲线法

采用校准曲线法计算时，样品中目标组分的质量浓度 C_x 按式（7）进行计算。

$$C_x = \frac{\rho_x \times D}{m} \quad (7)$$

式中： C_x ——样品中某目标组分的质量浓度， $\mu\text{g}/\text{kg}$ ；
 ρ_x ——由校准曲线得到的某目标组分的含量，ng；
 D ——样品稀释倍数；
 m ——样品的取样量（干重），g。

8.3 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 准确度

9.1 精密度

6家实验室分别对甲基叔丁基醚的加标浓度为5.0 μg/kg、20.0 μg/kg和100 μg/kg的空白石英砂样品进行了6次重复测定，实验室内相对标准偏差分别为1.3~10.7%、3.0~8.5%和1.8~15.9%，实验室间相对标准偏差分别为11%、7.8%和6.6%，重复性限分别为0.92μg/kg、2.6μg/kg和18.9μg/kg，再现性限分别为1.8μg/kg、4.9μg/kg和25μg/kg。

6家实验室分别对甲基叔丁基醚的加标浓度为25.0 ng和500 ng的黄棕壤、红壤和黄绵土实际土壤样品进行了6次重复测定，实验室内相对标准偏差分别为2.6~8.8%和2.1~12.7%，实验室间相对标准偏差分别为11%和13%，重复性限分别为6.5ng和104ng，再现性限分别为8.4ng和143ng。6家实验室分别加标浓度为25ng和250ng的对紫色土进行了6次重复测定，实验室内相对标准偏差分别为5.5%~13.3%和2.5%~6.9%。

9.2 正确度

6家实验室分别对甲基叔丁基醚的加标浓度为5.0 μg/kg、20.0 μg/kg和100 μg/kg的空白石英砂样品进行了6次重复测定，相对误差分别为-9.6~18.3%、-14.9~5.3%和-9.0~6.0%，相对误差最终值分别为-1.4±11%、-2.3±7.7%和-0.79±6.6%。

6家实验室分别对甲基叔丁基醚的加标浓度为25.0 ng和500 ng的黄棕壤、红壤和黄绵土统一实际土壤样品进行了6次重复测定，加标回收率范围分别为85.2~119%和75.8~131%，加标回收率最终值分别为93.9±17%和96.1±15%。6家实验室分别对加标浓度为25ng和250ng的对紫色土进行了6次重复测定，加标回收率范围为85.9%~121%和85.5%~116%。

10 质量保证和质量控制

10.1 空白

10.1.1 每批样品（≤20个）应至少测定一个实验室空白样品（6.4.3），测定结果应小于方法检出限。

10.1.2 每批样品（≤20个）应至少测定一个全程序空白样品（6.4.3），测定结果应小于方法测定下限。

10.2 校准

10.2.1 校准曲线至少5个浓度点，相对响应因子（RRF）的相对标准偏差（RSD）应≤20%；或线性校准曲线的相关系数 $r \geq 0.99$ 。

10.2.2 每批样品（≤20个）或者24 h之内应测定一个曲线中间校核点，其测定结果与校准曲线相应点浓度的相对误差应在±20%以内。

10.2.3 样品中内标与校准曲线中内标比较，保留时间的偏差不超过20s，定量离子峰面积变化在60%~140%之间。

10.2.4 样品中替代物加标回收率应在70%~140%之间。

10.3 样品

10.3.1 每批样品（最多20个）应选择一个样品进行平行分析，测定结果的相对偏差应 $\leq 20\%$ 。

10.3.2 每批样品（最多20个）应选择一个样品进行基体加标分析，加标回收率应在70%~140%之间。

11 废物处置

实验中产生的废液和废物应集中收集，分类保管，并做好相应标识，依法委托有资质的单位进行处理。

12 注意事项

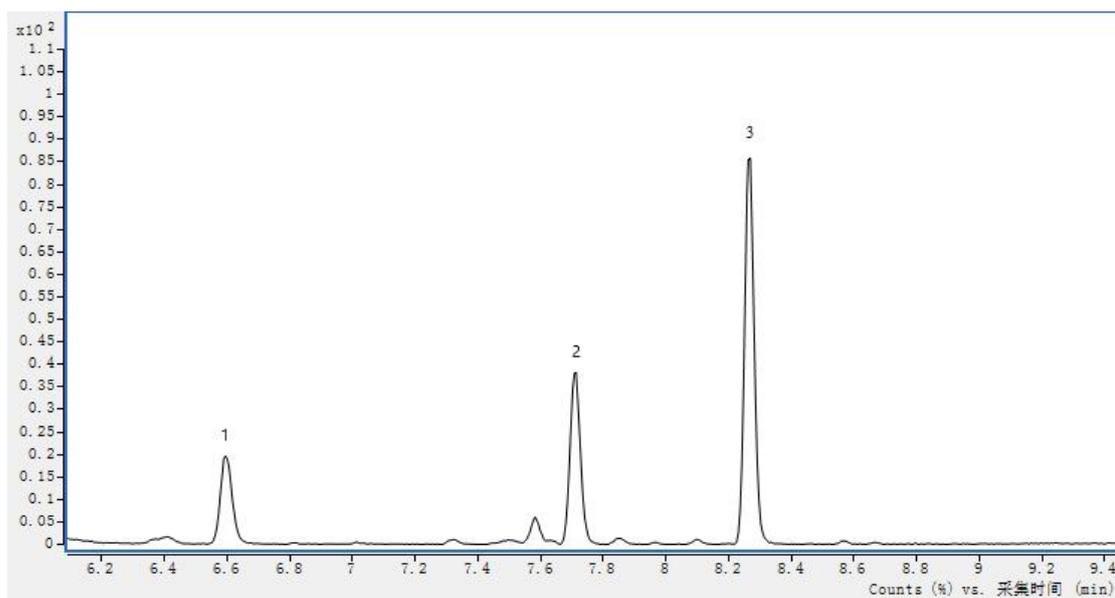
12.1 在分析完高含量样品后，应分析一个或多个空白试验样品检查交叉污染。

12.2 若样品中含有大量水溶性物质、悬浮物、高沸点有机化合物或高含量有机化合物，在分析完后需用肥皂水和空白试剂水清洗吹扫装置和进样针，然后在烘箱中105℃烘干。若吹扫管有水垢，可将吹扫管拆下，依次用稀盐酸，自来水，空白试剂水清洗，然后在烘箱中105℃烘干。

附录 A
参考离子及色谱图
(资料性附录)

表A 目标物、替代物和内标参考定量和定性离子

出峰 顺序	目标化合物 中文名称	目标化合物 英文名称	CAS号	类型	目标离子 (m/z)	辅助离子 (m/z)
1	甲基叔丁基醚 (MTBE)	Methyl tert-butyl ether	1634-04-4	目标化合物	73	57、45
2	二溴氟甲烷 (CHBr ₂ F)	Dibromofluoromethane	1868-53-7	目标化合物	113	-
3	氟苯 (C ₆ H ₅ F)	Fluorobenzene	462-06-6	内标化合物	96	-



1-甲基叔丁基醚，2-二溴氟甲烷（替代物），3-氟苯（内标）
图A 甲基叔丁基醚和替代物、内标物（含量为25 ng）的全扫描总离子色谱图

附录 B
方法的准确度
(资料性附录)

表B 方法的准确度

六家实验室分别对六种不同浓度的样品进行了测定。当取样量为5.0 g时,方法准确度结果见表B.1、表B.2和表B.3。

表B.1方法的精密度

样品类型	精密度统计结果				
	加标浓度	实验室内相对标准偏差	实验室间相对标准偏差	重复性限	再现性限
空白石英砂	5.0 µg/kg	1.3~10.7%	11%	0.92 µg/kg	1.8 µg/kg
	20.0 µg/kg	3.0~8.5%	7.8%	2.6 µg/kg	4.9 µg/kg
	100 µg/kg	1.8~15.9%	6.6%	18.9 µg/kg	25 µg/kg
土壤	25.0 ng	2.6~8.8%	11%	6.5 ng	8.4 ng
	500 ng	2.1~12.7%	13%	104 ng	143 ng

表B.2 方法的有证标准物质正确度

样品类型	标物浓度 (µg/kg)	相对误差 (%)	\overline{RE} (%)	$S_{\overline{RE}}$ (%)	$\overline{RE} \pm 2 S_{\overline{RE}}$ (%)
空白石英砂	5.0	-3.1~18.3	-1.4	5.5	-1.4±11
	20.0	-14.9~5.3	-2.3	3.8	-2.3±7.7
	100.0	-9.0~6.0	-0.79	3.3	-0.79±6.6

表B.3 方法的实际样品正确度

样品类型	加标浓度 (ng)	加标回收率范围 (%)	\overline{P} (%)	$S_{\overline{P}}$ (%)	$\overline{P} \pm 2 S_{\overline{P}}$ (%)
土壤	25.0	85.2~119	93.9	8.6	93.9±17
	500	75.8~131	96.1	7.5	96.1±15