

ICS XX.XXX

CCS XXX

团 体 标 准

T/CCASC XXXX—XXXX

六氯丁二烯检测方法 气相色谱—质谱法

Detection method of hexachlorobutadiene by gas chromatography-mass spectrometry

(征求意见稿)

2024.10

2024-XX-XX 发布

2025-XX-XX 实施

中国氯碱工业协会 发布

目 次

前言	II
1 范围	1
2 规范性引用文件	1
3 术语和定义	1
4 方法原理	1
5 试剂和材料	1
6 仪器和设备	2
7 样品制备	2
8 仪器分析	2
9 数据处理	3
10 质量控制和质量保证	4
11 安全及注意事项	5

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。

本文件由中国氯碱工业协会标准化工作委员会提出并归口。

本文件主要起草单位：XX。

本文件参与起草单位：XX。

本文件主要起草人：XX。

本文件由中国氯碱工业协会负责管理和解释。

六氯丁二烯检测方法 气相色谱-质谱法

1 范围

本文件规定了气相色谱-质谱法检测六氯丁二烯（HCBD）的方法。
本文件适用于化学品生产过程副产物中HCBD的分析检测。

2 规范性引用文件

本文件没有规范性引用文件。

3 术语和定义

本文件没有需要界定的术语和定义。

4 方法原理

试样用正己烷和丙酮混合溶液提取，提取液用复合硅胶柱净化后，采用气相色谱-质谱测定分析。采用特征选择离子监测扫描模式（SIM），以保留时间和定性离子碎片丰度比定性，外标法定量。

5 试剂和材料

5.1 溶剂

正己烷和二氯甲烷为农残级，丙酮为农残级。

5.2 试剂和材料

5.2.1 无水硫酸钠

5.2.2 硅胶

5.2.3 弗洛里硅土

5.2.4 HCBD 标准品：¹³C-HCBD。

5.3 HCBD 标准溶液

HCBD原标准溶液浓度为100 μg/mL。用气相微量进样针取500 μL HCBD原标准溶液，用正己烷稀释定容至50 mL，配置成1 μg mL⁻¹的标准储备液，备用。分别量取适量的HCBD标准储备液，用正己烷逐级稀释成一系列浓度梯度的标准溶液，浓度依次为0.1 ng/mL、1 ng/mL、10 ng/mL、50 ng/mL、100 ng/mL、300 ng/mL、500 ng/mL。

5.4 载气

氦气，纯度 $\geq 99.99\%$ 。

5.5 尾吹气

氦气，纯度 $\geq 99.99\%$ 。

6 仪器和设备

6.1 气相色谱仪

6.2 色谱柱：石英毛细管色谱柱，内径 250 μm ，膜厚 0.25 μm ，柱长 30 m。

6.3 微量注射器：10 μL 。

6.4 分析天平：精度为 0.01 g。

7 样品制备

用天平称取 5.00 g（精确至 0.01 g）样品，提取后进行硅胶-弗罗里硅土复合柱净化。硅胶-弗罗里硅土复合柱填料由下至上依次为玻璃棉、2 g 活化硅胶、4 g 弗罗里硅土、2 g 活化硅胶和 2 cm~3 cm 无水硫酸钠。上样前用 70 mL 正己烷预淋洗，加入样品后用 150 mL 正己烷洗脱。洗脱液通过旋转蒸发仪浓缩至 2 mL~3 mL，转移至 K-D 管中通过氮吹仪浓缩至进样小瓶中，定容为 20 μL 后待仪器检测。

8 仪器分析

8.1 色谱分析参考条件

色谱柱：石英毛细管色谱柱，内径 250 μm ，膜厚 0.25 μm ，柱长 30 m。

升温程序：初始温度 50 $^{\circ}\text{C}$ ，保持 1 min；以 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升至 100 $^{\circ}\text{C}$ 保持 1 min；然后以 5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升至 120 $^{\circ}\text{C}$ 保持 1 min；最后以 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升至 270 $^{\circ}\text{C}$ 保持 2 min。

进样口温度：280 $^{\circ}\text{C}$ ；不分流进样；恒压模式，以氢气作载气。（纯度为 99.999%），流速为 1.0 mL/min。

检测器为电子捕获检测器。

8.2 校准

8.2.1 HCBd 标准储备液的制备

HCBd 原标准溶液浓度为 100 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 。用气相微量进样针取 500 μL HCBd 原标准溶液，用正己烷稀释定容至 50 mL，配置成 1 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的标准储备液，备用。

8.2.2 标准曲线的测定

分别量取适量的 HCBd 标准储备液，用正己烷逐级稀释成一系列浓度梯度的标准溶液，浓度依次为 0.1 ng/mL、1 ng/mL、10 ng/mL、50 ng/mL、100 ng/mL、300 ng/mL、500 ng/mL。然后按照色

谱分析参考条件依次从低浓度到高浓度进行分析。以相对于内标物质的峰面积（或峰高）为纵坐标，质量浓度（ $\mu\text{g/mL}$ ）为横坐标，绘制标准曲线，标准曲线相关系数 $r \geq 0.99$ 。

8.2.3 标准色谱图

HCBd的参考色谱图，如图1所示。

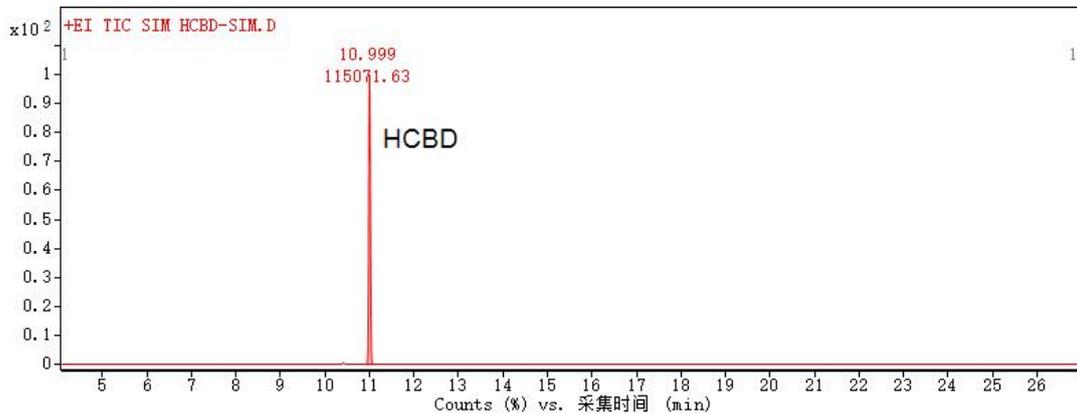


图 1 HCBd 的标准色谱图

8.3 样品的测定

用微量注射器取 $1.0 \mu\text{L}$ 样品注入气相色谱仪，按照参考色谱条件（7.1）进行测定，记录色谱峰的保留时间和峰面积（或峰高）。

8.3.1 定性分析

根据标准色谱图中HCBd的保留时间定性。

8.3.2 定量分析

定量计算样品中HCBd的浓度，再根据数据处理中的方法计算出样品中HCBd的含量。

9 数据处理

9.1 HCBd 含量的计算

采用外标法对HCBd进行定量。根据样品中HCBd在色谱图上的相对峰面积通过标准曲线计算出相应的质量浓度。具体方法如下：

$$X = C \times V / m \quad (1)$$

式中：

X ——试样中HCBd的含量，单位为毫克每千克（ $\mu\text{g/g}$ ）；

C ——试样溶液中HCBd的质量浓度，单位为微克每毫升（ $\mu\text{g/mL}$ ）；

V ——试样测定液的定容体积，单位为毫升（ mL ）；

m ——试样的质量，单位为克（g）。
计算结果精确至小数点后一位数字。

10 质量控制和质量保证

10.1 检出限

10.1.1 HCBd 检出限

HCBd的检出限取参照通用的气相色谱分析检出限计算方法，使用与实际操作相同的试剂和方法，分析接近于检出限附近的最低浓度的HCBd标准溶液，连续进行7次重复测定，计算测定值的标准偏差，按照公式（2）计算HCBd的检出限。

$$MDL_{HCBd} = t_{(n-1,0.99)} \times S \quad (2)$$

式中：

MDL_{HCBd} ——HCBd的检出限；

n ——样品重复测定的次数；

$t_{(n-1,0.99)}$ ——自由度为 $n-1$ ，置信度为99%时的t分布（单侧）；

S —— n 次重复测定的标准偏差。

当测得的HCBd检出限高于限值时，应查找原因，重新测定使其满足标准限值的要求。应定期对仪器的检出限进行检验和确认。

10.2 方法的精密度

本标准中方法的精密度包括日内精密度和日间精密度。日内精密度是指该样品在一天之内重复3次进样、分析，所得样品中HCBd质量分数的相对标准偏差。日间精密度是指相同样品一周内重复分析三次，所得样品中HCBd质量分数的相对标准偏差，一般应在20%以内。

10.3 准确度

采用HCBd标准溶液加入内标物质后进行分析测定准确度。将测量结果根据8.1中数据处理方法进行计算，并与标准溶液中HCBd的含量进行比较，平行测定6次。

10.4 空白试验

每批（20个）样品至少做一个空白试验。空白样品以正己烷代替，不添加任何HCBd样品，空白样品与实际样品用相同方法分析测定，其目标化合物浓度应低于检出限。

当样品间可能存在交叉污染时（如高浓度样品）或样品分析过程中有重大变化时（如更换催化剂）应重新进行空白试验。

10.5 平行样品

每分析一批（20个）样品至少做10%的平行样品测定，平行样品相对偏差在30%以内。

10.6 中间浓度检验

样品分析时应定期进行中间浓度检验，中间浓度的测定值与标准曲线的值相对偏差应 $\leq 15\%$ ，否则应建立新的标准曲线。

11 安全及注意事项

11.1 高浓度样品与低浓度样品交替分析会造成干扰，当分析高浓度样品后应分析一个空白以防止交叉污染。

11.2 标准溶液应在密封的玻璃容器中避光低温保存，以避免由于溶剂挥发引起的浓度变化，建议在每次使用前后称量并记录标准溶液的重量。

11.3 定期对仪器的检出限进行检验和确认，当测得的 HCBd 检出限高于限值时，应查找原因，重新测定使其满足标准限值的要求。定期更换进样垫等易受污染的部件。

11.4 实验操作过程应有原始记录，包括详细的样品配制记录、仪器使用记录和质控记录，对具体的实验操作进行详细的描述。

11.5 实验过程中产生的废弃溶剂等，需放入专门的容器内保管和处理，避免废物排放污染周边环境。

11.6 分析实验室应制定切实可行的规章制度，以保证仪器的正常运行、实验的规范操作、样品的正确处理、有机溶剂妥善处置、实验记录和文件及时存档。