

中华人民共和国国家环境保护标准

HJ 1074-2019

水质 三丁基锡等 4 种有机锡化合物 的测定 液相色谱-电感耦合 等离子体质谱法

**Water quality—Determination of four organic tin compounds
including tributyltin—Liquid chromatography/inductively
coupled plasma mass spectrometry**

(发布稿)

本电子版为发布稿。请以中国环境出版集团出版的正式标准文本为准。

2019-12-31 发布

2020-06-30 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.....	3
7 分析步骤.....	4
8 结果计算与表示.....	5
9 精密度和准确度.....	6
10 质量保证和质量控制.....	7
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，规范水中三丁基锡等4种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三丁基锡等4种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：辽宁省大连生态环境监测中心。

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、辽宁省沈阳生态环境监测中心、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2019年12月31日批准。

本标准自2020年6月30日起实施。

本标准由生态环境部解释。

水质 三丁基锡等 4 种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，试剂配制和样品前处理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三丁基锡等 4 种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、三丁基锡、二苯基锡、三苯基锡的测定。

当采用液液萃取法，取样量为 1000 ml，浓缩体积为 1.0 ml，进样量为 20.0 μl 时，方法检出限为 0.004 $\mu\text{g/L}$ ~0.005 $\mu\text{g/L}$ ，测定下限为 0.016 $\mu\text{g/L}$ ~0.020 $\mu\text{g/L}$ ；当采用直接进样法，进样量为 20.0 μl 时，方法检出限为 3 $\mu\text{g/L}$ ~6 $\mu\text{g/L}$ ，测定下限为 12 $\mu\text{g/L}$ ~24 $\mu\text{g/L}$ 。详见附录 A。

2 规范性引用文件

本标准引用了下列文件或其中的条款。凡是不注日期的引用文件，其有效版本适用于本标准。

- HJ 91.1 污水监测技术规范
- HJ 442 近岸海域环境监测规范
- HJ 493 水质 样品的保存和管理技术规定
- 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

3 方法原理

样品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，实验用水为新制备的纯水或蒸馏水。

- 4.1 乙腈 (CH_3CN)：液相色谱纯。
- 4.2 乙酸 (CH_3COOH)：优级纯。

- 4.3 三乙胺 (C₆H₁₅N): 优级纯。
- 4.4 甲醇 (CH₃OH): 液相色谱纯。
- 4.5 丙酮 (CH₃COCH₃): 液相色谱纯。
- 4.6 二氯甲烷 (CH₂Cl₂): 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: ρ (HCl) = 1.19 g/ml, 优级纯。
- 4.9 盐酸溶液: 1+1。

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+19。

量取 50.0 ml 盐酸 (4.8), 用实验用水稀释至 1000 ml。

- 4.11 盐酸溶液: 1+99。

量取 1.0 ml 盐酸 (4.8), 用实验用水稀释至 100 ml。

- 4.12 无水硫酸钠 (Na₂SO₄)。

在 400℃ 下灼烧 4 h, 冷却后于干燥器中保存。

- 4.13 有机锡 (二丁基锡、三丁基锡、二苯基锡和三苯基锡) 标准贮备液: ρ = 1000 mg/L。

准确称取 13.05 mg (精确到 0.01 mg) 二丁基氯化锡 (C₈H₁₈Cl₂Sn)、11.22 mg 三丁基氯化锡 (C₁₂H₂₇ClSn)、12.60 mg 二苯基氯化锡 (C₁₂H₁₀Cl₂Sn)、11.01 mg 三苯基氯化锡 (C₁₈H₁₅ClSn) 标准物质, 溶于甲醇 (4.4) 或丙酮 (4.5) 中, 定容至 10.00 ml。每升贮备液中含有 1000 mg 的二丁基锡、三丁基锡、二苯基锡和三苯基锡。在 -18℃ 以下冷冻可保存 1 年。也可直接购买有证标准溶液。

注: 也可购买醋酸有机锡等其它有机锡标准物质配制标准贮备液。

- 4.14 有机锡 (二丁基锡、三丁基锡、二苯基锡和三苯基锡) 标准使用液: ρ = 10.0 mg/L。

量取 1.00 ml 有机锡 (二丁基锡、三丁基锡、二苯基锡和三苯基锡) 标准贮备液 (4.13) 用乙腈 (4.1) 定容至 100 ml。在 -18℃ 以下冷冻可保存 20 d。

- 4.15 流动相。

分别量取 65.0 ml 乙腈 (4.1)、12.0 ml 乙酸 (4.2) 和 0.05 ml 三乙胺 (4.3) 置于 100 ml 棕色玻璃容量瓶中, 用实验用水定容至 100 ml。

- 4.16 聚四氟乙烯微孔滤膜: 0.22 μ m。

- 4.17 氩气: 纯度不低于 99.99 %。

- 4.18 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、配备有机排废管的雾化器、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 μ m, 柱长 250 mm, 内径 4.6 mm 的 C₁₈ 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：2 L。

5.6 棕色样品瓶：2.0 ml。

5.7 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 91.1、HJ/T 91、HJ/T 164、HJ 442 和 HJ 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 样品，加入适量盐酸溶液（4.9），调节样品 pH≤2。样品避光、4℃ 以下冷藏运输和保存。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，确认样品 pH≤2。量取 1000 ml（样品浓度较高时，减少取样体积）样品于分液漏斗（5.5）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，收集有机相，再用 60 ml 二氯甲烷（4.6）萃取两次，合并萃取液，经无水硫酸钠（4.12）脱水，待浓缩。

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：海水样品可适当减少氯化钠（4.7）的加入量。

6.2.1.2 浓缩与溶剂转换

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）并充分混匀，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（4.15）定容至 1.0 ml。经聚四氟乙烯微孔滤膜（4.16）过滤后，置于棕色样品瓶（5.6）中，待测。

注：浓缩过程溶剂蒸干对目标物的回收率影响较大。

6.2.2 直接进样法

将样品恢复至室温，用盐酸溶液（4.9）调节样品 pH≤2。取 1.0 ml 样品用聚四氟乙烯微孔滤膜（4.16）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，按照与试样的制备（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

流动相：V（乙腈）：V（水）：V（乙酸）=65：23：12，含三乙胺 0.05%。

柱温：18℃~30℃。

流速：0.8 ml/min。

进样体积：20.0 μl。

7.1.2 电感耦合等离子体质谱参考条件

电感耦合等离子体质谱（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（矩管与样品锥之间的距离）	9.0 mm
等离子气/冷却气（氩气）	15.0 L·min ⁻¹
辅助气（氩气）	0.00 L·min ⁻¹
载气（氩气）	0.55 L·min ⁻¹
外加气（氩氧混合气）	0.25 L·min ⁻¹
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	¹¹⁶ Sn、 ¹¹⁸ Sn、 ¹²⁰ 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（二丁基锡、三丁基锡、二苯基锡和三苯基锡）标准使用液（4.14）用流动相（4.15）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（二丁基锡、三丁基锡、二苯基锡和三苯基锡）标准使用液（4.14）用盐酸溶液（4.11）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

按照仪器参考条件（7.1）进行测定，以目标物浓度为横坐标，与其对应的响应值为纵坐标，建立标准曲线。

7.3 试样的测定

量取 20.0 μl 试样，按照与标准曲线建立相同的步骤进行测定。

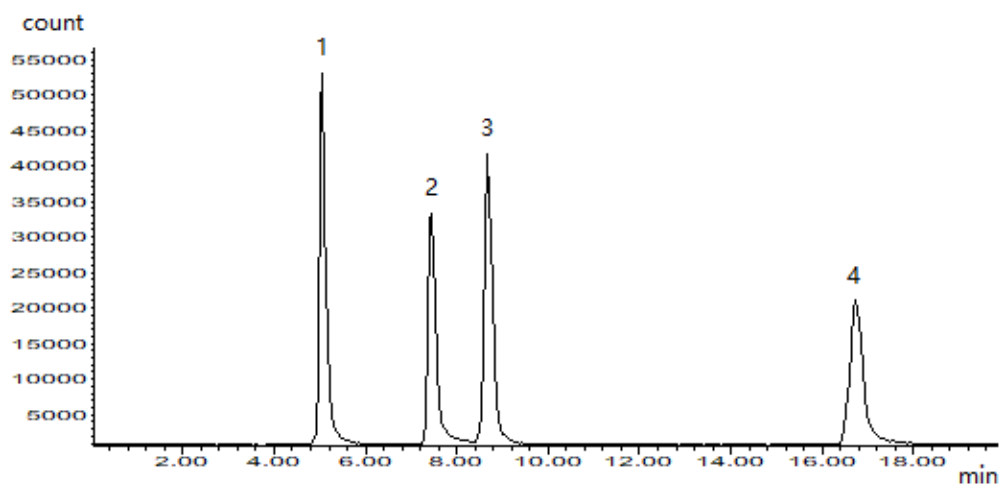
7.4 空白试验

量取 20.0 μl 空白试样，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。4 种有机锡的标准色谱图见图 1。



1—二苯基锡；2—二丁基锡；3—三苯基锡；4—三丁基锡。

图 1 4 种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。

$$\rho_i = \frac{\rho'_i \times V}{V_0} \quad (1)$$

式中： ρ_i ——样品中有机锡的质量浓度， $\mu\text{g/L}$ ；
 ρ'_i ——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 ——样品体积， 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。

$$\rho_i = \rho'_i \times D \times 2 \quad (2)$$

式中： ρ_i ——样品中有机锡的质量浓度， $\mu\text{g/L}$ ；
 ρ'_i ——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。

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4种有机锡加标浓度为 $0.100 \mu\text{g/L}$ 的地表水、 $0.020 \mu\text{g/L}$ 的地下水和 $0.020 \mu\text{g/L}$ 的海水样品采用萃取法进行6次重复测定：实验室内相对标准偏差范围分别为 $1.6\% \sim 5.1\%$ 、 $2.4\% \sim 9.9\%$ 和 $2.5\% \sim 9.8\%$ ，实验室间相对标准偏差范围分别为 $2.0\% \sim 3.5\%$ 、 $3.1\% \sim 7.8\%$ 和 $4.6\% \sim 13\%$ ，重复性限范围分别为 $0.007 \mu\text{g/L} \sim 0.010 \mu\text{g/L}$ 、 $0.003 \mu\text{g/L} \sim 0.004 \mu\text{g/L}$ 和 $0.003 \mu\text{g/L} \sim 0.005 \mu\text{g/L}$ ，再现性限范围分别为 $0.008 \mu\text{g/L} \sim 0.011 \mu\text{g/L}$ 、 $0.003 \mu\text{g/L} \sim 0.005 \mu\text{g/L}$ 和 $0.003 \mu\text{g/L} \sim 0.008 \mu\text{g/L}$ 。

6家实验室对4种有机锡加标后浓度为 $100 \mu\text{g/L}$ 的生活污水和 $200 \mu\text{g/L}$ 工业废水样品采用直接进样法进行6次重复测定：实验室内相对标准偏差范围分别为 $0.8\% \sim 5.5\%$ 和 $0.9\% \sim 4.6\%$ ，实验室间相对标准偏差范围分别为 $3.2\% \sim 12\%$ 和 $1.3\% \sim 9.4\%$ ，重复性限范围分别为 $4 \mu\text{g/L} \sim 8 \mu\text{g/L}$ 和 $10 \mu\text{g/L} \sim 15 \mu\text{g/L}$ ，再现性限范围分别为 $10 \mu\text{g/L} \sim 37 \mu\text{g/L}$ 和 $15 \mu\text{g/L} \sim 47 \mu\text{g/L}$ 。

精密度的具体数据见附录B。

9.2 准确度

6家实验室对4种有机锡加标浓度为 $0.100 \mu\text{g/L}$ 的地表水、 $0.020 \mu\text{g/L}$ 的地下水和 $0.020 \mu\text{g/L}$ 的海水采用萃取法进行测定：加标回收率范围分别为 $74.6\% \sim 90.3\%$ 、 $68.5\% \sim 93.0\%$ 和 $69.0\% \sim 109\%$ ，加标回收率最终值范围分别为 $77.5\% \pm 4.8\% \sim 86.1\% \pm 5.0\%$ 、 $78.8\% \pm 12.4\% \sim 85.9\% \pm 8.4\%$ 和 $77.3\% \pm 7.2\% \sim 90.3\% \pm 24.2\%$ 。

6家实验室对4种有机锡加标浓度为 $100 \mu\text{g/L}$ 的生活污水和 $200 \mu\text{g/L}$ 工业废水样品采

用直接进样法进行测定：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 $86.4\% \pm 5.6\% \sim 93.7\% \pm 13.2\%$ 和 $86.4\% \pm 16.6\% \sim 94.3\% \pm 7.0\%$ 。

准确度的具体数据见附录 B。

10 质量保证和质量控制

10.1 空白试验

每 20 个样品或每批样品 (≤ 20 个/批) 至少做一个空白试验，测定结果应低于方法的检出限。

10.2 校准

标准曲线的相关系数 $r \geq 0.990$ ，每 20 个样品或每批样品 (≤ 20 个/批) 测定一个曲线中间校核点，其测定结果与标准曲线相应点浓度的相对误差应在 $\pm 20\%$ 之间。

10.3 平行样

每 20 个样品或每批样品 (≤ 20 个/批) 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 基体加标

每 20 个样品或每批样品 (≤ 20 个/批) 至少测定一个基体加标样品，其加标回收率范围应在 60%~120% 之间。

11 废物处理

实验中产生的废物应集中收集，并做好相应标识，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时，应检查乙腈和用于配制流动相的试剂，必要时进行更换。

12.2 所有玻璃器皿使用前，均需使用盐酸溶液 (4.10) 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	0.004	0.016
2	二丁基锡	0.005	0.020
3	三苯基锡	0.004	0.016
4	三丁基锡	0.004	0.016

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	4	16
2	二丁基锡	6	24
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。

表 B.1 萃取法精密度

序号	化合物名称	样品类型	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	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	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	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	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.2。

表 B.2 萃取法准确度

序号	化合物名称	样品类型	实际样品浓度 (μg/L)	加标后样品浓度 (μg/L)	加标回收率范围 (%)	$\bar{P}(\%)$	$S_p(\%)$	$\bar{P} \pm 2S_p(\%)$
1	二苯基锡	地表水	ND	0.100	74.6~80.6	77.5	2.4	77.5±4.8
		地下水	ND	0.020	68.5~86.0	78.8	6.2	78.8±12.4
		海水	ND	0.020	73.5~82.0	77.3	3.6	77.3±7.2
2	二丁基锡	地表水	ND	0.100	83.1~90.3	86.1	2.5	86.1±5.0
		地下水	ND	0.020	78.5~90.0	85.9	4.2	85.9±8.4
		海水	ND	0.020	71.5~109	90.3	12	90.3±24
3	三苯基锡	地表水	ND	0.100	82.3~90.3	86.0	3.0	86.0±6.0
		地下水	ND	0.020	79.5~93.0	83.7	5.0	83.7±10.0
		海水	ND	0.020	76.5~97.0	88.2	7.6	88.2±15.2
4	三丁基锡	地表水	ND	0.100	77.9~82.2	80.2	1.6	80.2±3.2
		地下水	ND	0.020	79.5~86.5	84.8	2.7	84.8±5.4
		海水	ND	0.020	69.0~89.0	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.3。

表 B.3 直接进样法精密度

序号	化合物名称	样品类型	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	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	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	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	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.4。

表 B.4 直接进样法准确度

序号	化合物名称	样品类型	实际样品浓度(μg/L)	加标样品浓度(μg/L)	加标回收率范围(%)	$\bar{P}(\%)$	$S_{\bar{P}}(\%)$	$\bar{P} \pm 2S_{\bar{P}}(\%)$
1	二苯基锡	生活污水	ND	100	80.4~106	92.3	11	92.3±22
		工业废水	ND	200	80.5~102	86.4	8.3	86.4±16.6
2	二丁基锡	生活污水	ND	100	86.5~103	92.8	7.3	92.8±14.6
		工业废水	ND	200	90.0~100	94.3	3.5	94.3±7.0
3	三苯基锡	生活污水	ND	100	86.4~106	93.7	6.6	93.7±13.2
		工业废水	ND	200	85.0~95.5	88.5	3.9	88.5±7.8
4	三丁基锡	生活污水	ND	100	81.5~89.7	86.4	2.8	86.4±5.6
		工业废水	ND	200	89.0~92.5	91.3	1.2	91.3±2.4