

T/NAIA

团 体 标 准

T/NAIA XXX—XXXX

水质 邻甲苯胺、邻苯二胺、3,3'-二氯联苯胺
液液萃取/气相色谱-质谱法

Water Quality-Determination of o-toluidine、o-phenylenediamine and
3,3'-dichlorobenzidine by gas chromatography mass spectrometry

XXXX-XX-XX 发布

XXXX-XX-XX 实施

宁夏化学分析测试协会

发布

目 次

前言	II
1 适用范围	3
2 规范性引用文件	3
3 方法原理	3
4 试剂与材料	3
5 仪器与设备	4
6 样品采集及保存	5
7 样品前处理步骤	5
8 分析步骤	5
9 精密度和准确度	7
10 结果计算与表示	7
11 质量控制要求	8
12 废物处理	9
附录 A	10

前言

本文件按照GB/T1.1-2020《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。

本文件为首次发布。

本文件由宁夏化学分析测试协会提出并归口。

本文件主要参与单位：宁夏华正检测技术有限公司、宁夏大学化学化工学院、中卫市生态环境监测站、宁夏化学分析测试协会。

本文件主要参与起草人：王梅、马秀琴、纳鹏军、杨巧娥、高鹏程、冯学洋、孟杰、周亚武、张院萍、张小飞

水质 邻甲苯胺、邻苯二胺、3,3'-二氯联苯胺

液液萃取/气相色谱-质谱法

警告：二氯甲烷、邻甲苯胺、邻苯二胺、3,3'-二氯联苯胺等试剂和溶液为挥发性和半挥发性有毒物，溶液配制应在通风厨内进行，操作时应按规定要求佩戴防护面具，避免吸入或接触皮肤和衣物。

1 适用范围

本文件规定了水中3种苯胺类化合物邻甲苯胺、邻苯二胺、3,3'-二氯联苯胺的气相色谱-质谱测定方法。

本文件适用于地下水、地表水、生活污水和工业废水中邻甲苯胺、邻苯二胺、3,3'-二氯联苯胺的测定。

当取样量为 1000ml，浓缩体积为 1.0ml，采用全扫描方式测定时，邻甲苯胺、邻苯二胺、3,3'-二氯联苯胺的方法检出限分别为 0.01 $\mu\text{g/L}$ 、0.35 $\mu\text{g/L}$ 和 0.04 $\mu\text{g/L}$ 。

2 规范性引用文件

本文件内容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 601 化学试剂 标准滴定溶液的配制

GB/T 603 实验方法中所用试剂及制品的制备

GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法

HJ 91.1 污水监测技术规范

HJ 91.2 地表水环境质量监测技术规范

HJ 164 地下水环境监测技术规范

HJ 822 水质 苯胺类化合物的测定 气相色谱-质谱法

3 方法原理

采用液液萃取提取水样中邻甲苯胺、邻苯二胺、3,3'-二氯联苯胺，在 $\text{pH} \geq 11$ 条件下以二氯甲烷萃取，萃取液经脱水、浓缩、净化后，用气相色谱/质谱仪测定。依据目标化合物的保留时间和标准质谱或特征离子定性，用内标法定量。

4 试剂与材料

除非另有说明，分析时使用符合国家标准优级纯化学试剂，实验用水为新制备蒸馏水。

4.1 二氯甲烷：农残级

4.2 甲醇：农残级

- 4.3 正己烷：农残级
- 4.4 无水硫酸钠：分析纯，在 400℃下加热 4h，置于干燥器冷却后保存于干净的试剂瓶中。
- 4.5 氢氧化钠：分析纯。
- 4.6 氯化钠：分析纯，400℃下加热 4h，置于干燥器冷却后保存于干净的试剂瓶中。
- 4.7 硫酸溶液：1+1
- 4.8 3,3'-二氯联苯胺标准贮备液： $\rho=1000\mu\text{g/ml}$ ，溶剂为二氯甲烷。购买市售有证标准溶液，4℃以下密封避光保存，或参考生产商推荐的保存条件。
- 4.9 邻甲苯胺和邻苯二胺：纯度 99.5%
- 4.10 邻甲苯胺、邻苯二胺和 3,3'-二氯联苯胺标准中间液： $\rho=100\mu\text{g/ml}$
准确移取 3,3'-二氯联苯胺标准贮备液(4.8)、邻甲苯胺和邻苯二胺(4.9)贮备液 100 μl 于 10.00ml 棕色容量瓶(5.8)中，用二氯甲烷定容，混匀，转移至附聚四氟乙烯旋转盖容量瓶(5.9)，4℃条件下保存。
- 4.11 替代物标准(苯胺- d_5)贮备液， $\rho=2000\text{mg/L}$ ，溶剂为二氯甲烷。
购买市售有证标准溶液，4℃以下密封避光保存，或参考生产商推荐的保存条件。
- 4.12 内标(1,2-二氯苯- d_4)贮备液： $\rho=4000\text{mg/L}$ ，溶剂为二氯甲烷。
购买市售有证标准溶液或纯品，4℃以下密封避光保存，或参考生产商推荐的保存条件。
- 4.13 内标(菲- D_{10})贮备液： $\rho=2000\text{mg/L}$ ，溶剂为二氯甲烷。
购买市售有证标准溶液或纯品，4℃以下密封避光保存，或参考生产商推荐的保存条件。
- 4.14 十氟三苯基膦(DFTPP)贮备液： $\rho=1000.0\text{ mg/ml}$ ，溶剂为正己烷。
可直接购买有证标准溶液，也可用标准物质制备，用正己烷稀释。
- 4.15 氯化钠溶液： $\rho(\text{NaCl})=0.05\text{ g/ml}$ 。称取 5g 氯化钠(NaCl)，用水稀释至 100 ml，混匀。
- 4.16 氮气：纯度不小于 99.999%，用于样品浓缩。
- 4.17 氦气：纯度不小于 99.999%。
- ## 5 仪器与设备
- 5.1 气相色谱-质谱联用仪：EI 电离源，带分流/不分流进样口。
- 5.2 色谱柱：石英毛细管柱，长 30m，内径 0.25mm，液膜厚 0.25 μm 固定为 5%二苯基/95%二甲基聚硅氧烷。
- 5.3 氮吹浓缩装置。
- 5.4 固相萃取装置。
- 5.5 净化柱：弗罗里硅土(Florisil)柱，1000mg/6ml，市售。
- 5.6 分液漏斗：60ml、2000ml，具聚四氟乙烯活塞。
- 5.7 微量注射器：10 μl 、50 μl 、100 μl 和 500 μl 。

5.8 容量瓶：A 级，10ml、25ml。

5.9 试剂瓶：25ml、50ml，附聚四氟乙烯旋转盖。

5.10 一般实验室常用仪器和设备。

6 样品采集及保存

按照 HJ 91.1、HJ 91.2 和 HJ 164 的相关规定采集样品。样品应采集在具磨口塞的棕色玻璃瓶中，水样充满样品瓶。在 4℃ 下避光保存，7d 内完成萃取。

7 样品前处理步骤

7.1 试样制备

7.1.1 液液萃取

摇匀水样，准确量取 1000 ml(萃取所用样品体积根据水质可适当增减)于 2000 ml 分液漏斗中，加入 30g 氯化钠，用氢氧化钠溶液调节水样 pH \geq 11，加入替代物标准使用液混匀，加入 60 ml 二氯甲烷萃取 10 min。静置分层后，收集有机相。再加入 60ml 二氯甲烷重复萃取一次，合并有机相并经无水硫酸钠干燥。

7.1.2 浓缩 在 35℃ 左右水浴温度浓缩至 1.0ml。

7.1.3 净化

用 10ml 正己烷平衡弗罗里硅土柱，在液面消失前，将萃取液的浓缩液转移至净化柱中，用 3-4ml 正己烷洗涤浓缩管，洗涤液一并转移至弗罗里硅土柱上，先用 50ml 二氯甲烷/正己烷(1:1)洗脱该柱，收集洗脱液 1；再用 50ml 异丙醇/正己烷(5:95)洗脱柱，收集洗脱液 2；最后用 50ml 甲醇/正己烷(5:95)第三次洗脱柱，收集洗脱液 3。将洗脱液浓缩至 0.5-1.0ml 加入内标，用二氯甲烷定容 1.0ml，混匀，待测。

7.2 空白样制备

用实验用水代替样品，按照试样制备(7.1)相同的操作步骤，制备空白试样。

8 分析步骤

8.1 仪器参考条件

8.1.1 气相色谱参考条件

进样口温度：260℃；

进样方式：不分流进样；

控制模式：恒压

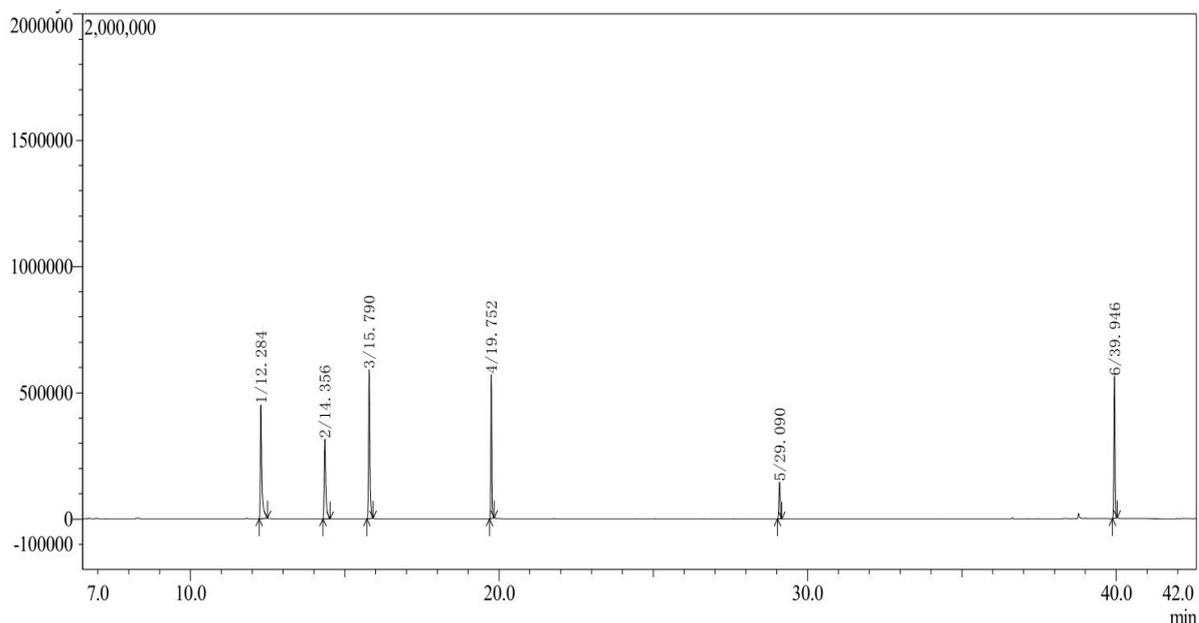
色谱柱流量：1.5ml/min；

吹扫流量：3.0ml/min；

程序升温：40℃开始保持 5min，以 5℃/min 升温至 100℃，以 10℃/min 升温至 200℃保持 8min，以 30℃/min 升温至 280℃保持 5min。

进样体积：1μl

目标化合物的离子流色谱图见图 1。



1—苯胺-d₅, 2—1,2-二氯苯-d₄, 3—邻甲苯胺, 4—邻苯二胺, 5—菲-D₁₀, 6—3,3'-二氯联苯胺

图 1 邻甲苯胺、邻苯二胺、3,3'-二氯联苯胺总离子流图(10μg/ml)

8.1.2 质谱参考条件：

离子源：EI 源；离子源温度：230℃；离子化能量：70eV；接口温度：290℃；扫描方式：全扫描(Scan)；质量范围：m/z35~500amu；溶剂延迟时间：7min

8.2 校准

8.2.1 仪器性能检查

仪器使用前用十氟三苯基膦(DFTPP)对质谱仪进行调谐。样品分析前以及每运行 12h，将 1.0μl 十氟三苯基膦(DFTPP)使用液(4.14)注入色谱对仪器系统进行检查，所得质量离子丰度应全部符合表 1 中要求或参照制造商的说明。

表 1 十氟三苯基膦(DFTPP)离子丰度规范要求

质荷比(m/z)	丰度标准	质荷比(m/z)	丰度标准
51	基峰的 30%-60%	198	198 峰的 5-9%
68	小于 69 基峰 2%	275	基峰的 10-30%
70	小于 69 基峰 2%	365	大于基峰的 1%
129	基峰的 40-60%	441	存在且小于 443 峰
197	小于 198 峰的 1%	442	基峰或大于 198 峰的 40%
198	基峰, 丰度 100%	443	442 峰的 17-23%

8.2.2 标准曲线的配制

分别吸取不同体积的邻甲苯胺、邻苯二胺和 3,3'-二氯联苯胺标准使用液和替代物标准使用液于二氯甲烷中，制备成 6 个浓度点标准系列，其中邻甲苯胺和 3,3'-二氯联苯胺的质量浓度分别为 0.5 $\mu\text{g/ml}$ 、1.00 $\mu\text{g/ml}$ 、2.00 $\mu\text{g/ml}$ 、3.00 $\mu\text{g/ml}$ 、5.00 $\mu\text{g/ml}$ ，邻苯二胺的质量浓度为 5.00 $\mu\text{g/ml}$ 、10.0 $\mu\text{g/ml}$ 、20.0 $\mu\text{g/ml}$ 、30.0 $\mu\text{g/ml}$ 、50.0 $\mu\text{g/ml}$ ，加入内标标准使用液，使内标浓度为 2.00 $\mu\text{g/ml}$ 。按照仪器参考条件(8.1)进行分析，得到不同目标化合物质谱图。以目标化合物浓度与内标化合物浓度的比值为横坐标，以目标化合物定量离子响应值与内标化合物定量离子响应值的比值为纵坐标，建立校准曲线。

8.3 样品测定

取待测试样(7.1)，按照与绘制校准曲线相同的仪器分析条件进行测定。

8.4 实验室空白试验

分析样品时，将空白试样(7.2)按照与绘制校准曲线相同的仪器分析条件进行测定。

9 精密度和准确度

9.1 精密度

2 家实验室分别对加标量为 0.5 μg 、3.0 μg 和 5.0 μg 水质空白加标样品进行了平行测定，实验室间相对标准偏差分别为邻甲苯胺 2.9%~7.0%、邻苯二胺 4.9%~6.6%和 3,3'-二氯联苯胺 9.3%~10.8%。

9.2 准确度

2 家实验室分别对加标量为 0.5 μg 、3.0 μg 和 5.0 μg 水质空白加标样品进行了加标回收测定，实验室间样品加标回收率分别为邻甲苯胺 59.2%~102%、邻苯二胺 62.2%~104%和 3,3'-二氯联苯胺 57.6%~115%。

10 结果计算与表示

10.1 定性分析

根据目标化合物的保留时间和扣除背景后的样品质谱图与标准质谱图中的定量离子比较确定。

10.2 定量分析

在定性分析基础上，根据定量离子峰面积或峰高，用内标法定量。当样品中邻甲苯胺、邻苯二胺和 3,3'-二氯联苯胺目标化合物定量离子有干扰时，可使用辅助离子定量。

10.2.1 平均相对响应因子(RRF)的计算

用 RRF 定量时，样品中目标化合物的质量浓度 ρ_x 按公式(1)进行计算。

$$\rho_x = \frac{(A_x)(\rho_{is})}{(A_{is})(\overline{RF}_i)} \times V_{ex} \times DF / V_0 \quad (1)$$

式中： ρ_x 一样品中目标化合物质量浓度， $\mu\text{g/L}$ ；
 A_x 一目标化合物定量离子响应值；
 A_{is} 一与目标化合物相对应的内标物定量离子响应值；
 ρ_{is} 一内标物的质量浓度， $\mu\text{g/ml}$ ；
 RF_i 一目标化合物平均响应因子；
 V_{ex} 一样品提取液体积， ml ；
 V_0 一水样取样体积， L ；
 DF 一稀释倍数。

10.2.2 校准曲线定量

目标化合物采用线性校准曲线定量时，目标化合物质量浓度 ρ_x 通过相应的校准曲线方程进行计算。

10.3 结果表示

当测定结果 $\geq 1.00\mu\text{g/L}$ 时，数据保留三位有效数字；当测定结果 $< 1.00\mu\text{g/L}$ 时，数据应保留至小数点后二位。

11 质量控制要求

11.1 空白

每批样品(<20 个样品)应至少做一个空白试验，即全程序空白试验，如果目标化合物有检出，应查明原因。

11.2 平行样测定

每批样品至少测定 10%的平行样，样品数量少于 10 个时，应至少测定一个平行样。

当测定结果为 10 倍检出限以内(包括 10 倍检出限)，平行样测定结果相对偏差应 $\leq 50\%$ ，当测定结果大于 10 倍检出限，平行样测定结果相对偏差应 $\leq 25\%$ 。

11.3 样品加标回收率测定

每批样品至少做一次加标回收率测定，实际样品的加标回收率应在 50%~150%。

11.4 替代物回收率测定

所有样品和空白中都需加入替代物，按与样品相同的步骤分析，替代物的回收率应在 50%~150%。

11.5 仪器性能检查

每 24h 需进行仪器性能检查，得到 DFTPP 关键离子和丰度必须全部满足表 1 要求。

11.6 校准

校准曲线至少需 5 个浓度系列，目标化合物相对响应因子的 RSD 应小于等于 30%或校准曲线相关系数大于等于 0.990，否则应查找原因或重新建立校准曲线。

每 12 小时分析 1 次校准曲线中间浓度点，中间浓度点测定值与校准曲线相应点浓度的相对偏差不超过 20%。

11.7 内标响应和保留时间

样品中每个内标特征离子的峰面积要在同批连续校准中内标特征离子的峰面积的-50%~100%；样品中每个内标保留时间与在连续校准中相应内标保留时间偏差在 $\pm 0.50\text{min}$ 以内。

12 废物处理

试验中产生的所有废液和其它废弃物(包括检测后的残液)应分类收集，集中保管，依法委托有资质单位进行处理。

附录 A

(资料性)

目标化合物测定参数

目标化合物测定参数参考表 A。

表 A 目标化合物测定参数

物质名称	类别	保留时间(min)	定量离子(m/z)	定性离子(m/z)	CAS 号
苯胺-d ₅	替代物	12.285	98	71/70	4165-61-1
1,2-二氯苯-d ₄	内标	14.360	150	152/115	2199-69-1
邻甲苯胺	目标化合物	15.790	106	107/77	95-53-4
邻苯二胺	目标化合物	19.750	108	80/81	95-54-5
菲-D ₁₀	内标	29.090	188	80/94	1517-22-2
3,3'-二氯联苯胺	目标化合物	39.950	252	254/253	91-94-1