

团 体 标 准

T/SZDEM XXX—XXXX

水质 6PPD-醌的测定 在线固相萃取-液相色谱质谱法 (征求意见稿)

Determination of 6PPD-quinone in water

Online solid phase extraction-Liquid chromatography-mass spectrometry method

XXXX-XX-XX 发布

XXXX-XX-XX 实施

目 次

前 言	II
1 范围	1
2 规范性引用文件	1
3 方法原理	1
4 试剂与材料	1
5 仪器和设备	2
6 样品	2
7 分析步骤	2
8 结果计算与表示	4
9 精密度和准确度	5
10 质量保证和质量控制	5
11 废物处理	6
附录 A（规范性附录） 目标化合物的基本信息及检出限和测定下限	7
附录 B（规范性附录） 方法的精密度和准确度汇总表	8

前 言

本标准按照GB/T1.1-2020给出的规则起草。

本标准的附录A为规范性附录，附录B为资料性附录。

本标准由广东粤海水务检测技术有限公司提出。

本标准由深圳市环境监测协会归口。

本标准主要起草单位：广东粤海水务检测技术有限公司、广东粤海水务股份有限公司、广东粤海珠三角供水有限公司。

本标准验证单位：广州智达实验室科技有限公司、江门公用检测科技有限公司、广州禾信仪器股份有限公司、中山公用水质检测有限公司。

本标准主要起草人：xxx。

本标准为首次发布。

水质 6PPD-醌的测定 在线固相萃取-液相色谱质谱法

警告：实验中使用的标准物质和有机溶剂均为有毒化合物，试剂配制和样品前处理过程应在通风橱内进行；操作时应按要求佩戴防护器具，避免吸入呼吸道或接触皮肤和衣物。

1 适用范围

本标准规定了测定水中 6PPD-醌的在线固相萃取-液相色谱质谱法。

本标准适用于饮用水、地表水和地下水中 6PPD-醌的测定。

直接进样测定，当在线固相萃取系统进样体积为 5 mL 时，本方法的检出限为 0.22 ng/L，测定下限为 0.88 ng/L，详见附录 A。

2 规范性引用文件

下列文件对于本文件的应用是必不可少的。凡是注日期的引用文件，仅所注日期的版本适用于本文件。凡是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 494 水质采样技术指导

GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法

GB/T 5750.2 生活饮用水标准检验方法 水样的采集与保存

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

3 方法原理

在水样过滤后，样品经在线固相萃取系统富集净化，用液相色谱串联质谱仪分离检测。根据保留时间和特征离子定性，内标法定量。

4 试剂与材料

除非另有说明，分析时均使用符合国家标准和分析纯试剂，实验用水为符合 GB/T 6682 标准的一级水。

4.1 甲醇（CH₃OH）：色谱纯。

4.2 乙腈（CH₃CN）：色谱纯。

4.3 异丙醇（CH₃CH(OH)CH₃）：色谱纯。

4.4 甲酸（HCOOH）：色谱纯。

4.5 甲醇-乙腈-异丙醇混合溶液。

甲醇（4.1）、乙腈（4.2）和异丙醇（4.3）按1:1:1的体积比进行混合。

4.6 0.1%甲酸水溶液（体积分数）。

取1 mL甲酸（4.4）于1 000 mL容量瓶中，用纯水定容。

4.7 6PPD-醌标准贮备液：ρ=100 mg/L。

可直接购买市售有证标准溶液，溶剂为乙腈，贮备液按照产品说明书保存。

4.8 6PPD-醌-D5标准贮备液（进样内标）： $\rho=100\text{ mg/L}$ 。

可直接购买市售有证标准溶液，溶剂为乙腈，贮备液按照产品说明书保存。

4.9 6PPD-醌标准中间溶液： $\rho=1.00\text{ mg/L}$ 。

取适量6PPD-醌标准贮备液（4.7），用乙腈（4.2）稀释，于4℃以下冷藏、密封、避光保存。

4.10 6PPD-醌-D5标准使用液（进样内标）： $\rho=100\text{ }\mu\text{g/L}$ 。

取适量6PPD-醌-D5标准贮备液（4.8），用乙腈（4.2）稀释，于4℃以下冷藏、密封、避光保存。

4.11 在线固相萃取柱：填料为硅胶键合十八烷基链，或其他等效在线固相萃取柱。

4.12 滤膜：亲水性聚四氟乙烯或其他材质等效滤膜， $0.22\text{ }\mu\text{m}$ 。

4.13 氮气：纯度 $\geq 99.99\%$ 。

4.14 氩气：纯度 $\geq 99.99\%$ 。

5 仪器和设备

5.1 采样瓶：棕色玻璃瓶，100 mL。

5.2 进样瓶：棕色螺口样品瓶，20 mL。

5.2 液相色谱串联质谱仪：配有电喷雾离子源（ESI）。

5.3 在线固相萃取系统：可与液相色谱串联质谱连接使用，配有阀切换和四元泵系统

5.4 色谱柱：填料为硅胶键合十八烷基链，粒径 $1.7\text{ }\mu\text{m}$ ，长度100 mm，内径2.1 mm，或其他性能相近的色谱柱。

5.5 在线固相萃取柱：填料为硅胶键合十八烷基链，长度30 mm，内径2.1 mm，粒径 $10\text{ }\mu\text{m}$ ，孔径130Å，或其他性能相近的在线固相萃取柱。

5.6 一般实验室常用仪器和设备。

6 样品

6.1 样品的采集

参照HJ 494、HJ 91.2和HJ164的相关规定采集和运输样品，用采样瓶（5.1）采集样品，样品应充满采样瓶（5.1），于4℃以下冷藏、密封、避光保存，7天内完成分析。

6.2 试样的制备

样品恢复至室温，充分混匀，用滤膜（4.12）过滤。取20 mL过滤后的滤液于进样瓶（5.2），待测。

6.3 空白试样的制备

以实验用水代替样品，按照试样制备（6.2）相同操作步骤，制备空白试样。

7 分析步骤

7.1 仪器参考分析条件

7.1.1 在线固相萃取系统参考条件

流动相A：纯水；流动相B：甲醇/乙腈/异丙醇溶液（1:1:1，体积比）；进样体积：5 mL；梯度洗脱程序见表1。

表1 在线固相萃取梯度洗脱程序

时间/min	流速/(mL/min)	流动相A/%	流动相B/%
0.0	2.5	100	0
2.0	2.5	100	0
2.1	0.01	100	0
2.2	1.0	0	100
6.0	1.0	0	100
6.1	2.5	100	0
8.0	2.5	100	0

7.1.2 液相色谱参考条件

流动相A: 0.1%甲酸水溶液; 流动相B: 乙腈; 流速: 0.40 mL/min; 柱温: 40°C; 梯度洗脱程序见表2。

表2 液相色谱梯度洗脱程序

时间/min	流动相A/%	流动相B/%
0.0	90	10
1.00	90	10
5.00	5	95
6.00	5	95
6.10	90	10
7.00	90	10

7.1.3 质谱参考条件

离子源: ESI, 正离子模式; 离子源温度: 450°C; 离子喷射电压: 4500 V; 气帘气: 30 psi; 碰撞气: 9 psi; 喷雾气: 50 psi; 干燥气: 50 psi; 多离子反应检测方式 (MRM), 具体条件见表3。

表3 目标化合物的多离子反应检测条件

序号	目标化合物	母离子	子离子	驻留时间/ms	去簇电压/V	碰撞能量/eV
1	6PPD-醌	299.2	215.2*	250	70	25
			241.1	250	70	38
2	6PPD-醌-D5	304.8	221.1	250	70	25

*表示定量离子对

7.1.4 仪器调谐

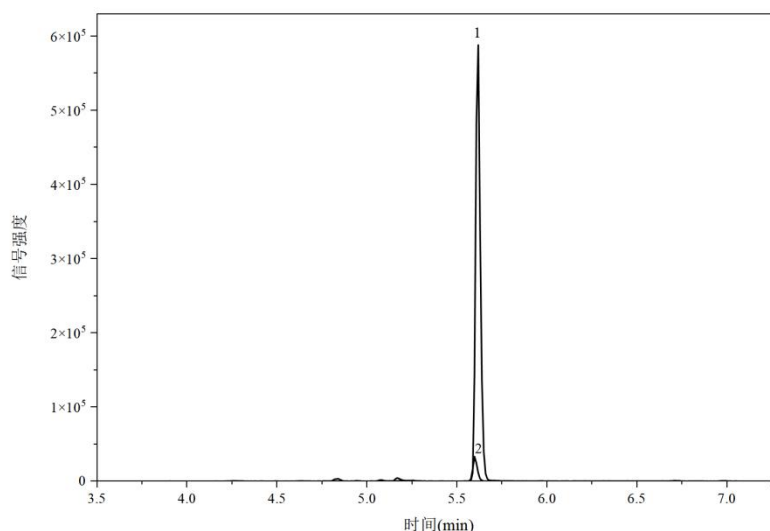
在规定时间和频次内, 应校正液相色谱串联质谱仪质量数和灵敏度。

7.2 校准

7.2.1 校准曲线的绘制

移取适量6PPD-醌标准中间溶液 (4.9), 用乙腈 (4.2) 逐级稀释成浓度为100 µg/L、10.0 µg/L、1.00 µg/L的6PPD-醌标准使用液, 分别吸取不同体积的6PPD-醌标准使用液, 用纯水配制至少5个浓度点的标准系列, 标准系列参考浓度依次为1.00、4.00、20.0、100、200 ng/L。分别取20.0 mL配制好的标准系列于进样瓶 (5.2) 中, 加入25 µL 6PPD-醌-D5标准使用液 (4.10), 混匀, 待测。以标准系列溶液中目标化合物与进样内标浓度的比值为横坐标, 以目标化合物与进样内标响应值的比值为纵坐标, 建立校准曲线。

目标化合物及进样内标的总离子流色谱图见图1。



1——6PPD-醌（100 ng/L）；2——6PPD-醌-D5（50 ng/L）。

图1 目标化合物及进样内标的总离子流色谱图

7.3 测定

7.3.1 试样测定

取待测样品（6.2），按照与绘制校准曲线相同的仪器分析条件进行测定。

7.3.2 空白试验

按照与试样测定（7.3.1）相同的操作步骤进行空白试样（6.3）的测定。

8 结果计算与表示

8.1 定性分析

根据试样中目标化合物的保留时间与离子丰度比定性。在相同的实验条件下，试样中目标化合物保留时间和标准溶液中目标化合物保留时间的相对偏差在 $\pm 2.5\%$ 以内；目标化合物定性离子的相对丰度与标准溶液定性离子的相对丰度进行比较，所得偏差不超过表4“最大允许偏差”规定的范围，则可判定为样品中存在对应的目标化合物。

表4 定性分析时相对离子丰度的最大允许偏差

相对离子丰度 K	K > 50	20 < K ≤ 50	10 < K ≤ 20	K ≤ 10
允许的最大偏差	±20%	±25%	±30%	±50%

8.2 定量分析

样品中 6PPD-醌的浓度 ρ 按照公式（1）进行计算。

$$\rho = (A_i / A_{is} - b) \times \rho_{is} / a \quad (1)$$

式中： ρ ——样品中6PPD-醌的质量浓度，ng/L；

ρ_{is} ——样品中6PPD-醌-D5的质量浓度，ng/L；

- ρ ——样品中6PPD-醌的定量离子峰面积；
 ρ_{is} ——样品中6PPD-醌-D5的定量离子峰面积；
 a ——校准曲线方法的斜率；
 b ——校准曲线方法的截距。

8.2 结果表示

当测定结果 <1.00 ng/L时，保留至小数点后2位；当测定结果 ≥ 1.00 ng/L时，保留3位有效数字。

9 精密度和准确度

9.1 精密度

5家实验室对6PPD-醌低、中、高三个浓度水平的空白加标样品进行测定。实验室内相对标准偏差分别为0.9%~2.7%、1.0%~4.0%、0.4%~6.5%；实验室间相对标准偏差分别为9.6%、7.6%、7.8%。重复性限分别为：0.28 ng/L、9.3 ng/L、22 ng/L；再现性限分别为：1.4 ng/L、22 ng/L、39 ng/L。

9.2 准确度

5家实验室对地表水水样分别进行低、中、高三个浓度水平的加标回收测定，加标回收率范围分别为90.0%~108%、88.4%~116%、84.4%~109%，加标回收率最终值为：98.2% $\pm$ 7.1%、100% $\pm$ 9.1%、97.9% $\pm$ 8.6%。

5家实验室对地下水水样分别进行低、中、高三个浓度水平的加标回收测定，加标回收率范围分别为85.8%~106%、84.2%~109%、87.2%~116%，加标回收率最终值为：97.3% $\pm$ 4.7%、96.2% $\pm$ 8.5%、100% $\pm$ 9.2%。

5家实验室对生活饮用水水样分别进行低、中、高三个浓度水平的加标回收测定，加标回收率范围分别为92.2%~116%、92.4%~117%、91.7%~112%，加标回收率最终值为：102% $\pm$ 9.1%、106% $\pm$ 7.2%、100% $\pm$ 5.3%。

10 质量保证和质量控制

10.1 空白试验

每批样品需至少测定一个空白样品，测定空白值不得超过方法检出限。

10.2 校准曲线

校准曲线的相关系数应满足 $r \geq 0.995$ 。

10.3 中间浓度校准

每20个样品或每批次（少于20个样品/批）应进行1次中间浓度检验，其测定结果与初始曲线在该点测定浓度的相对偏差应小于20%。

10.4 平行样的测定

每批样品应进行至少10%的平行样品（不少于1个）测定。平行样的相对偏差应 $\leq 20\%$ 。

10.5 基体加标

每批样品应进行至少 10%的基体加标样（不少于 1 个）测定，实际样品加标回收率应在 70%~130%范围内。

11 废物处理

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

附 录 A
(规范性附录)

目标化合物基本信息及检出限和测定下限

表A给出了本方法的检出限和测定下限。

表 A 6PPD-醌基本信息及检出限和测定下限

化合物名称	英文缩写	CAS号	分子式	检出限 (ng/L)	测定下限 (ng/L)
6PPD-醌	6PPD-Q	2754428-18-5	$C_{18}H_{22}N_2O_2$	0.22	0.88

附录 B
(资料性附录)
方法的精密度和准确度

表 B.1、B.2 给出了方法的精密度和准确度

表 B.1 方法的精密度

目标化合物	加标浓度 (ng/L)	总平均值 (ng/L)	实验室内相对 标准偏差(%)	实验室间相对 标准偏差(%)	重复性限 r (ng/L)	再现性限 R (ng/L)
6PPD-醌	5.00	5.13	0.9-2.7	9.6	0.28	1.4
	100	105	1.0-4.0	7.6	9.3	22
	180	181	0.4-6.5	7.8	22	39

表 B.2 方法的准确度

目标化合物	加标 浓度 (ng/L)	生活饮用水			地表水			地下水		
		回收率 范围(%)	平均 回收 率 (%)	加标回 收率终 值 (%)	回收率 范围(%)	平均 回收 率 (%)	加标回 收率终 值 (%)	回收率 范围(%)	平均 回收 率 (%)	加标回 收率终 值 (%)
6PPD-醌	5.00	92.2-116	102	102±9.1	90.0-108	98.2	98.2±7.1	85.8-106	97.3	97.3±4.7
	100	92.4-117	106	106±7.2	88.4-116	100	100±9.1	84.2-109	96.2	96.2±8.5
	180	91.7-112	101	100±5.3	84.4-109	97.9	97.9±8.6	87.2-116	101	100±9.2