

深圳市环境监测协会团体标准

《水质 6PPD-醌的测定 在线固相萃取-液相
色谱串联质谱法》

编制说明

《水质 6PPD-醌的测定 在线固相萃取-液相色谱串联质谱法》
编制组

2025年9月

目录

1 项目背景	1
1.1 必要性、目的及意义	1
1.2 国内外相关分析方法研究	2
2 工作简况	3
2.1 任务来源	3
2.2 工作过程	3
2.2.1 标准提案和项目立项	3
2.2.2 成立标准编制小组	4
2.2.3 查询国内外相关标准和资料调研	4
2.2.4 开展实验研究工作、组织方法验证	4
2.2.5 编写编制说明、标准征求意见稿并征求意见	4
3 标准编制原则和技术路线	4
3.1 标准编制原则	4
3.2 标准的适用范围和主要技术内容	5
3.2.1 标准的适用范围	5
3.2.2 主要技术内容	5
3.3 标准制修订的技术路线	5
4 方法研究报告	6
4.1 方法研究的目标	6
4.2 方法原理	6
4.3 试剂和材料	6
4.4 仪器和设备	7
4.5 样品	7
4.5.1 样品采集	7
4.5.2 样品保存	8
4.6 分析步骤	9
4.6.1 样品预处理	9
4.6.2 在线固相萃取系统条件的选择	10
4.6.1.2 在线固相萃取流动相梯度程序优化	12
4.6.3 液相色谱串联质谱系统条件的选择	12
4.7 方法性能指标	15
4.8 结果计算	19
4.8.1 定性分析	19
4.8.2 定量分析	19
4.8.3 结果表示	19
4.9 质量保证和质量控制	19
4.9.1 空白试验	19
4.9.2 校准有效性检查	20

4.9.3 精密度控制	20
4.9.4 准确度控制	20
5 方法验证	20
5.1 方法验证方案	20
5.1.1 参与方法验证的实验室和人员的基本情况	20
5.1.2 方法验证方案	21
5.2 方法验证过程	22
5.3 方法验证数据的取舍	22
5.4 方法验证结论	22
6 与现行相关法律、法规和强制性标准的关系	24
7 重大意见分歧的处理依据和结果	24
8 预期的社会效益及贯彻实施标准的要求和措施建议	24
8.1 预期的社会效益	24
8.2 贯彻实施标准的要求和措施建议	24
9 其他应当说明的事项	25
10 附件材料（方法验证报告）	25
11 参考文献	25

《水质 6PPD-醌的测定 在线固相萃取-液相色谱串联质谱法》

编制说明

1 项目背景

1.1 必要性、目的及意义

6PPD-醌（N-（1,3-二甲基丁基）-N'-苯基对苯醌）作为轮胎橡胶抗氧化剂6PPD的剧毒转化产物，其环境与健康风险已成为全球性的环境问题。研究表明，6PPD-醌通过湿沉降等途径广泛存在于水、空气和土壤中，对水生生物神经系统、心脏功能等造成严重损害，是太平洋西北部银鲑鱼急性死亡的主要诱因，并可导致实验动物器官损伤和脂质积聚。随着城镇污水处理厂、城市径流等环境介质中 6PPD-醌检出频率增加，其通过食物链累积威胁人类健康的潜在风险显著上升。然而，目前除美国环保署2024年起草的检测方法外，全球尚无其他国家发布针对6PPD-醌的检测标准，我国在该领域的监测技术空白亟待填补。

当前国内外检测水中6PPD-醌主要依赖传统固相萃取法（SPE）结合液相色谱串联质谱法（LC-MS/MS）。尽管SPE法较传统萃取技术效率更高，但人工操作需经历活化、上样、洗脱等多步骤，单次检测耗时长达2-3小时，且需消耗大量有机溶剂，成本高、效率低，严重制约了区域性水体污染普查和系统性风险评估工作的开展。例如，在珠三角等工业密集区，高频次的新污染物监测需求与传统方法的低效性矛盾突出，亟需引入自动化程度更高的检测技术，提升大规模环境监测的可行性。

在此背景下，制定《水质 6PPD-醌的测定 在线固相萃取-液相色谱串联质谱法》团体标准具有鲜明的必要性与现实意义。本标准旨在整合在线固相萃取技术（Online SPE）与LC-MS/MS的优势，建立从样品采集、富集到检测的全流程自动化方案。通过优化SPE柱类型、流动相体系和质谱参数，实现对地表水、生活饮用水中痕量6PPD-醌的高效定量分析。相较于传统方法，在线固相萃取技术可将样品前处理时间缩短至30分钟以内，样品消耗量减少80%，并显著降低人工操作误差，满足我国对新污染物“快速响应、精准监测”的管控需求。

标准的实施将产生多重效益：其一，填补国内6PPD-醌快速检测技术空白，为生态环境部门、供水企业及第三方检测机构等提供统一的技术方法，支撑《新污染物治理行动方案》落地，助力水生态安全与公众健康防护；其二，通过提升检测效率（单日样品处理量从传统方法的10-15个提升至50-60个），大幅降低监测成本，推动区域性污染调查和长期趋势分析的开展；其三，带动在线SPE设备、国产质谱仪等相关产业发展，可通过标准应用提升市场竞争力，减少对进口设备的依赖；其四，为后续制定6PPD-醌环境限值标准提供技术储备，例如参考美国环保署设定的11 ng/L水生生物筛选值，结合我国水体特征建立本土化风险评估体系。

综上所述，本标准的制定是应对新污染物环境挑战的关键技术突破，既满足我国水质安全监测的迫切需求，也将为全球新污染物检测方法提供“中国方案”。通过技术创新与标准化协同，有望实现从“被动监测”到“主动防控”的转变，为守护水环境质量和人类健康筑牢技术防线。

1.2 国内外相关分析方法研究

在6PPD-醌检测技术探索上，国外研究起步较早。美国环保署（EPA）在2024年起草《EPA Method 1634: Determination of 6PPD - Quinone in Aqueous Matrices Using Liquid Chromatography with Tandem Mass Spectrometry (LC/MS/MS)》，此方法采用液相色谱串联质谱法（LC - MS/MS）对水样中6PPD - 醌开展检测。前处理选用传统离线固相萃取法（SPE），使用C18填料柱或HLB填料柱吸附样品，其能有效富集目标物，为后续仪器分析提供相对纯净样本，但人工操作流程复杂，从活化柱子、上样到洗脱，每个环节都需实验人员精细把控，耗时较长，严重影响检测效率，无法满足大规模快速监测需求。

国内当前检测水中6PPD - 醌主要运用液相色谱串联质谱法（LC - MS/MS），前处理同样以传统固相萃取法（SPE）为主。中国膜工业协会2024年颁布T/ZGM 008-2024《地表水中12种橡胶添加剂及氧化产物的测定 液相色谱串联质谱法》，适用于地表水中包括6PPD-醌在内的橡胶添加剂及氧化产物检测，该标准的出台统一国内部分检测流程，但传统SPE技术的局限性依旧明显。

国内外现有标准及公开发表的研究中，尚未见采用Online SPE-LC-MS/MS技术测定水样中6PPD-醌的报道。本标准创新性地将Online SPE与LC-MS/MS技术结合，针对地表水和生活饮用水中6PPD-醌进行定量检测，且其他类型水体经验证后也可参照使用。通过优化采样及保存条件、LC-MS/MS条件、在线SPE条件等，建立更高效、灵敏、准确的检测方法，填补了国内外在水中6PPD-醌快速检测标准的空白，提高了水环境中6PPD-醌调查工作的能力和效率，具有显著的技术先进性和实际应用价值。

2 工作简况

2.1 任务来源

本标准的制定旨在规范在线固相萃取-液相色谱串联质谱法在水中6PPD-醌快速检测中的应用。广东粤海水务检测技术有限公司于2025年3月在水中6PPD-醌快速检测技术研究基础上，向深圳市环境监测协会提出该团体标准制定计划，并开展了相关预研工作。

2025年4月9日，深圳市环境监测协会组织专家对团体标准进行立项评审，经过评审专家的充分讨论，同意《水质 6PPD-醌 在线固相萃取-液相色谱串联质谱法》的立项申请。

本标准由广东粤海水务检测技术有限公司提出，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共同起草。广州智达实验室科技有限公司、中山公用水质检测有限公司、广州禾信仪器股份有限公司、江门公用水务环境股份有限公司参与了标准方法的验证工作。

2.2 工作过程

2.2.1 标准提案和项目立项

2025年3月，广东粤海水务检测技术有限公司对水体中6PPD-醌检测的相关技术成果进行汇总整理，编写团体标准《水质 6PPD-醌的测定 在线固相萃取-液相色谱串联质谱法》项目任务书和标准草案，开展标准提案工作。2025年4月，深圳市环境监测协会召开了团体标准制定计划立项评审会议，专家一致同意《水质 6PPD-

酞的测定 在线固相萃取-液相色谱串联质谱法》项目立项。

2.2.2 成立标准编制小组

2025年4月，广东粤海水务检测技术有限公司承担了深圳市分析测试协会团体标准《水质 6PPD-酞的测定 在线固相萃取-液相色谱串联质谱法》的编制工作，成立了标准编制小组，确定了标准制定计划，并根据项目研究需要，增加了协作单位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。

2.2.3 查询国内外相关标准和资料调研

2025年4月，本标准编制组成员查询和搜集国内外相关标准和文献资料，确立建立团体标准的指导思想，对现有各种方法和监测工作需求开展广泛而深入的调查研究，对比、筛选后初步提出工作方案和标准研究技术路线，并详细制定了前处理条件的实验优化方案。该部分工作主要由彭俊翔承担。

2.2.4 开展实验研究工作、组织方法验证

2025年5月-6月，标准编制组按照项目拟定的实验方案，对方法的前处理条件、仪器分析条件、样品保存条件进行了优化试验工作，确定实验室内方法线性范围、准确度、精密度及检出限。该部分工作主要由郑丹苗、曾义胜和彭俊翔承担。

2025年6月-8月组织了4家实验室对该方法的适用性进行了方法验证，确定检出限、实验室内和实验室间的精密度等方法特性指标。标准编制组进行了验证数据的汇总和整理分析工作，并编写了方法验证报告。该部分工作主要由彭俊翔承担。

2.2.5 编写编制说明、标准征求意见稿并征求意见

2025年9月，标准编制组编制完成标准征求意见稿和编制说明，并提交给深圳市环境监测协会。2025年9月-10月，通过公开挂网、邮件沟通等形式，向社会各专家学者公开征求意见。

3 标准编制原则和技术路线

3.1 标准编制原则

本标准依据《深圳市环境监测协会团体标准管理办法》、《标准编写规则第4

部分：试验方法标准》（GB/T 20001.4-2015）、《标准化工作导则第1部分：标准的结构和编写》（GB/T 1.1-2020）及《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ 168-2020）的要求，参考国内同行业已使用的较成熟的参考文献，同时考虑国内现有监测机构的监测能力和实际情况，确保方法标准的科学性、先进性、可行性和可操作性。

本标准制订的基本原则如下：

- （1）方法的检出限和测定范围满足相关环保标准和环保工作的要求。
- （2）方法准确可靠，满足各项方法特性指标的要求。
- （3）方法具有先进性，可以为后续标准制定提供参考依据。

3.2 标准的适用范围和主要技术内容

3.2.1 标准的适用范围

本标准适用于地表水、地下水和生活饮用水中6PPD-醌（N-（1,3-二甲基丁基）-N'-苯基对苯醌）的测定。

3.2.2 主要技术内容

本标准是新制订标准，根据水体中6PPD-醌的特点，结合我国仪器设备现状和标准要求，研究采用在线固相萃取系统对水样中的农药进行前处理，结合液相色谱串联质谱仪进行检测，推广省时省力、切实有效的分析方法，为水中农药的分析提供技术支撑。

本标准的主要技术内容包括对样品采集和保存条件的研究、在线固相萃取系统前处理条件优化和液相色谱串联质谱仪条件优化，以及对方法的检出限、精密度和准确度的验证。

3.3 标准制修订的技术路线

本标准的制订工作将依据《环境监测分析方法标准制修订技术导则》

（HJ168-2020）的要求严格执行。首先对国内外的分析方法进行调研，分析标准建立的可行性，然后将通过一系列实验建立完善样品采集与保存方法、样品分析条件，完成特性指标参数优化及质量保证和质量控制等内容，并进行方法验证。技术路线如图1所示。

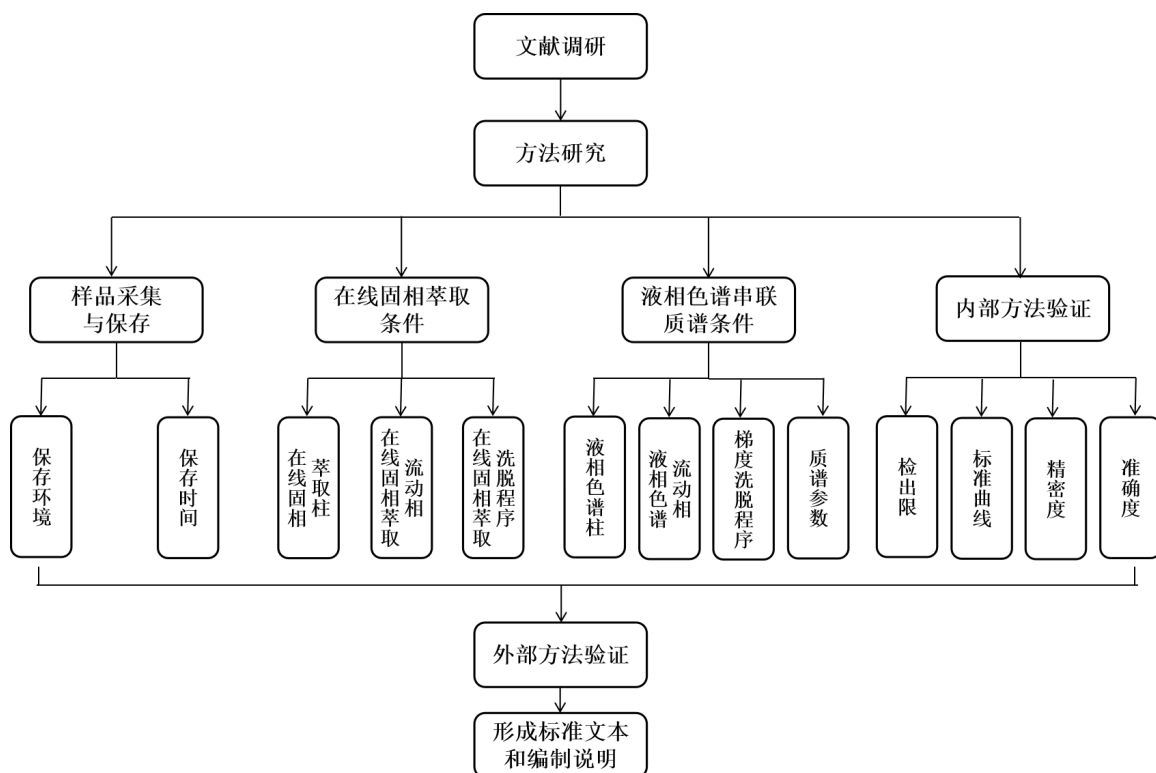


图1 标准制订技术路线图

4 方法研究报告

4.1 方法研究的目标

建立适用于地表水、地下水和生活饮用水中6PPD-醌的在线固相萃取-液相色谱串联质谱法，可实现快速痕量定量分析。

4.2 方法原理

利用在线固相萃取柱富集样品中的6PPD-醌，通过在线固相萃取系统洗脱，进入液相色谱串联质谱仪分离测定，按多反应监测（MRM）方式，根据保留时间和特征离子峰定性，内标法定量。

4.3 试剂和材料

4.3.1 试剂

- （1）甲醇（CH₃OH）：色谱纯；
- （2）乙腈（CH₃CN）：色谱纯；

(3) 甲酸 (CH_2O_2)：色谱纯；

(4) 抗坏血酸：分析纯。

4.3.2 标准物质

(1) 乙腈中6PPD-醌标准溶液，100 mg/L，上海安谱瑾世标准技术有限公司；

(2) 乙腈中6PPD-醌-D5标准溶液，100 mg/L，上海安谱瑾世标准技术有限公司。

4.3.3 实验用水：参照GB/T 6682-2008，采用一级水作为实验用水。

4.3.4 实验用气：本实验用的氢气和氮气纯度均为： $\geq 99.999\%$ 。

4.3.5 滤膜：亲水性聚四氟乙烯或其他材质等效滤膜，0.22 μm 。

4.3.6 氮气：纯度 $\geq 99.99\%$ 。

4.3.7 氩气：纯度 $\geq 99.99\%$ 。

4.4 仪器和设备

4.4.1 在线固相萃取设备：具有梯度洗脱泵和在线阀切换系统，能与液相色谱串联质谱仪联用。本标准编制小组采用型号为PAL RSI的在线固相萃取系统。

4.4.2 液相色谱串联质谱仪：本标准编制小组采用型号为AB Sciex 3500的液相色谱串联质谱仪。

4.4.3 在线固相萃取柱：长度30 mm，内径2.1 mm，粒径10 μm ，孔径130Å（十八烷基硅烷填料），对6PPD-醌有良好的分离效果。其他等效的在线固相萃取柱如满足分析要求也可使用。

4.4.4 液相色谱柱： C_{18} 柱，长度100 mm，内径2.1 mm，粒径1.7 μm 或性能相当的色谱柱。

4.4.5 采样瓶：棕色玻璃瓶，100 mL。

4.4.6 进样瓶：棕色螺口样品瓶，20 mL。

4.5 样品

4.5.1 样品采集

参考《地表水和污水监测技术规范》（HJ/T 91-2002）、《水样的采集与保存》（GB/T 5750.2）、《EPA Method 1634: Determination of 6PPD - Quinone in Aqueous

Matrices Using Liquid Chromatography with Tandem Mass Spectrometry (LC/MS/MS)》和《地表水中12种橡胶添加剂及氧化产物的测定 液相色谱串联质谱法》（T/ZGM 008-2024），样品采集使用50 mL棕色玻璃瓶，并于4℃冰箱保存，7天内分析完毕。采样时，取水至满瓶，瓶中不可有气泡。

4.5.2 样品保存

4.5.2.1 保存环境和保存时间

综合参考《EPA Method 1634: Determination of 6PPD - Quinone in Aqueous Matrices Using Liquid Chromatography with Tandem Mass Spectrometry (LC/MS/MS)》和《地表水中12种橡胶添加剂及氧化产物的测定 液相色谱串联质谱法》（T/ZGM 008-2024），地表水及地下水等不含余氯样品采集后，在4℃下避光保存，7d内完成分析。

生活饮用水样品采集后添加1%抗坏血酸溶液除氯（每100 mL水样添加0.10 mL），在4℃下避光保存，7d内完成分析。

4.5.2.2 生活饮用水中加入除氯剂的影响

在生活饮用水样品中，余氯具有较强的氧化性，可与6PPD-醌及其内标6PPD-醌-D5分子中的醌环及不饱和结构发生亲电加成、氧化或氯化等反应，导致目标物及内标降解，造成检测结果显著偏低、重现性变差（如图2所示）。因此，在生活饮用水样品采集后需立即加入除氯剂以消除余氯干扰。为避免有机类除氯剂在后续在线固相萃取过程中与目标物竞争吸附或引入干扰，本标准选用抗坏血酸作为除氯剂。其还原性强、水溶性好，可快速将余氯还原为氯离子。依据GB 5749-2022《生活饮用水卫生标准》规定，出厂水余氯限值为 ≤ 2 mg/L，添加适量抗坏血酸可有效消除余氯对6PPD-醌测定带来的负干扰，建议加入量为每100 mL水样加入0.10 mL 1%抗坏血酸溶液（即每升水约0.01 g抗坏血酸）。

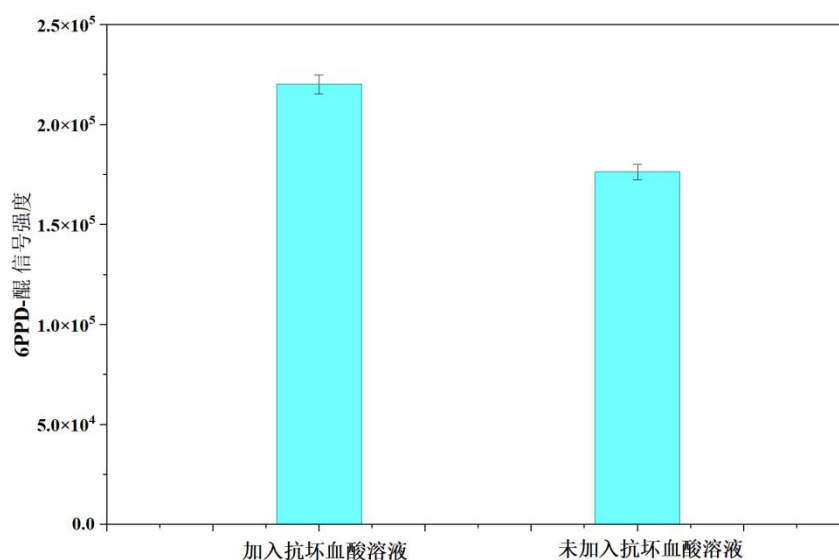


图2 抗坏血酸加入至生活饮用水时对6PPD-醌测定的影响

4.6 分析步骤

4.6.1 样品预处理

水样上样前使用0.22 μm 亲水聚四氟乙烯（PTFE）滤膜进行过滤，以防止颗粒物进入在线固相萃取系统和色谱系统造成堵塞。为验证过滤过程对检测结果的影响，本标准编制组对添加目标化合物的同一干净水样分别进行低、中、高浓度滤前和滤后浓度测定，数据见表1。实验结果显示，经0.22 μm PTFE滤膜处理后，目标化合物浓度未发生显著变化，证实该过滤方法不会干扰样品检测结果的准确性。

表1 滤膜影响测试结果

目标化合物	样品	第一次 (ng/L)	第二次 (ng/L)	第三次 (ng/L)	平均值 (ng/L)
6PPD-醌	水样（滤前）	4.73	4.67	4.61	4.67
	水样（滤后）	4.65	4.63	4.67	4.65
	水样（滤前）	102	106	104	104
	水样（滤后）	103	104	104	104
	水样（滤前）	180	177	186	181
	水样（滤后）	182	179	184	182

4.6.2 在线固相萃取系统条件的选择

4.6.1.1 在线固相萃取柱填料的选择

选择HLB、WAX、C8和C18四种常见的在线固相萃取柱填料，在其他前处理条件相同的情况下，考察不同填料的出峰和富集效果，结果如图3和图4所示。当采用C18填料的在线固相萃取柱时，6PPD-醌的峰型和富集效果最好。因此，选择C18填料的萃取柱为最优在线固相萃取柱。

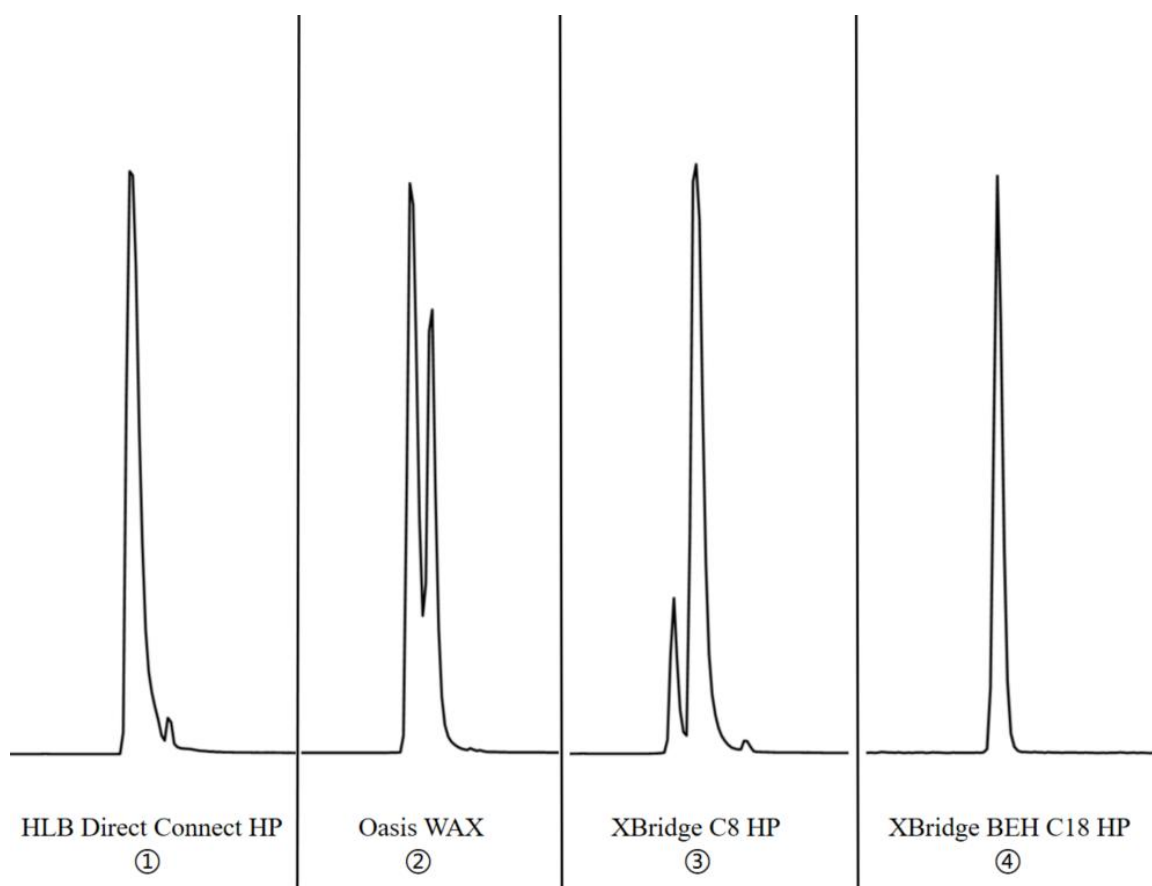


图3 不同在线固相萃取柱的峰型

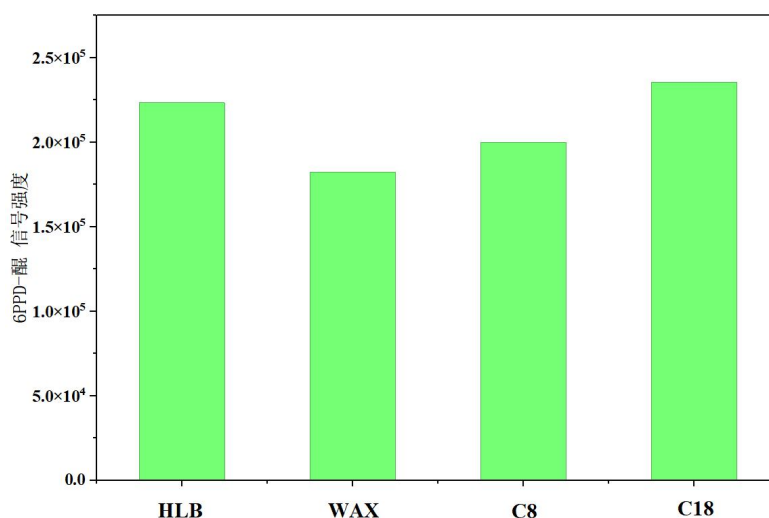


图4 不同在线固相萃取柱的富集效果

4.6.1.2 在线固相萃取流动相的选择

在线固相萃取系统流动相的选择直接影响目标物的富集效率、在线固相萃取柱的再生效果以及整个分析方法的稳定性和重现性。参考EPA Method 1634和T/ZGM 008-2024两项标准中采用的离线固相萃取前处理条件，并结合在线SPE技术特点，本研究对流动相体系进行了优化。上样流动相选用超纯水，可确保水样中的6PPD-醌在进入在线SPE柱时得到有效保留，避免因有机相过早引入而导致目标物穿透。在柱活化与再生流动相的选择中，使用100 ng/L的加标样品对比了甲醇、乙腈以及甲醇/乙腈/异丙醇（1:1:1，v/v/v）混合溶液的效果，在进完100 ng/L样品后接着检测3次空白水样测试残留量，以及测试在不同活化与再生流动相下加标样品的回收率。实验结果表明，甲醇/乙腈/异丙醇混合溶液作为强洗脱溶剂，可更彻底地将目标物从富集柱中洗脱并输送至分析柱，同时有效清洁并再生SPE柱，减少残留携带，确保后续样品分析的准确性，数据见表2。因此，最终确定以超纯水为上样流动相，乙腈/甲醇/异丙醇（1:1:1）作为柱活化与再生流动相。

表2 在线固相萃取系统流动相测试结果

活化再生 流动相	样品	第一次	第二次	第三次
甲醇	残留量 (ng/L)	0.23	0.14	ND
	回收率 (%)	87.3	88.6	90.3
乙腈	残留量 (ng/L)	0.19	ND	ND
	回收率 (%)	89.7	92.3	92.7
甲醇/乙腈/异丙醇 (1:1:1, v/v/v)	残留量 (ng/L)	ND	ND	ND
	回收率 (%)	98.3	98.9	98.7

4.6.1.2 在线固相萃取流动相梯度程序优化

以超纯水和甲醇/乙腈/异丙醇溶液（1:1:1，v/v/v）作为在线固相萃取系统流动相，C18填料的萃取柱为在线固相萃取柱，优化了梯度洗脱程序，实验结果如表3所示。

表3 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

注：A为超纯水，B为甲醇/乙腈/异丙醇（1:1:1，v/v/v）。

4.6.3 液相色谱串联质谱系统条件的选择

4.6.3.1 液相色谱流动相的选择

参考EPA Method 1634和T/ZGM 008-2024两项标准，采用甲酸水溶液和乙腈作为流动相时，6PPD-醌的峰型和信号强度更好。本标准编制组研究了不同比例乙酸水溶液作为流动相时，6PPD-醌的分离效果和响应情况，结果如图5所示。在流动相中加入0.10%的甲酸时，6PPD-醌的分离效果较好，随着甲酸比例进一步增大时，目

标化合物的响应值会降低。因此，本标准编制小组选择0.10%的甲酸水溶液和已经溶液作为流动相。

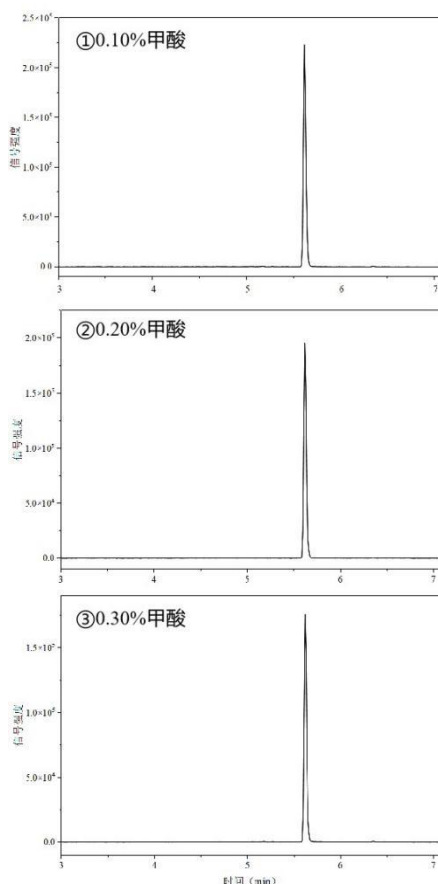


图5 流动相中不同浓度甲酸的影响

4.6.3.1 液相色谱柱的选择

本标准编制组参考EPA Method 1634和T/ZGM 008-2024两项标准，研究了Waters ACQUITY UPLC HSS T3、Waters ACQUITY UPLC CSH Fluoro-Phenyl和Waters ACQUITY UPLC BEH C18三种不同液相色谱柱对目标化合物的分离效果，详见图6。结果表明，采用Waters ACQUITY UPLC HSS T3和Waters ACQUITY UPLC BEH C18作为液相色谱柱，目标化合物的分离效果均较好，但Waters ACQUITY UPLC HSS T3的色谱峰有少许拖尾，且信号强度稍弱于Waters ACQUITY UPLC BEH C18。因此，本标准编制小组建议采用Waters ACQUITY UPLC BEH C18或具有相同效果的色谱柱作为水中6PPD-醌检测的色谱分析柱。

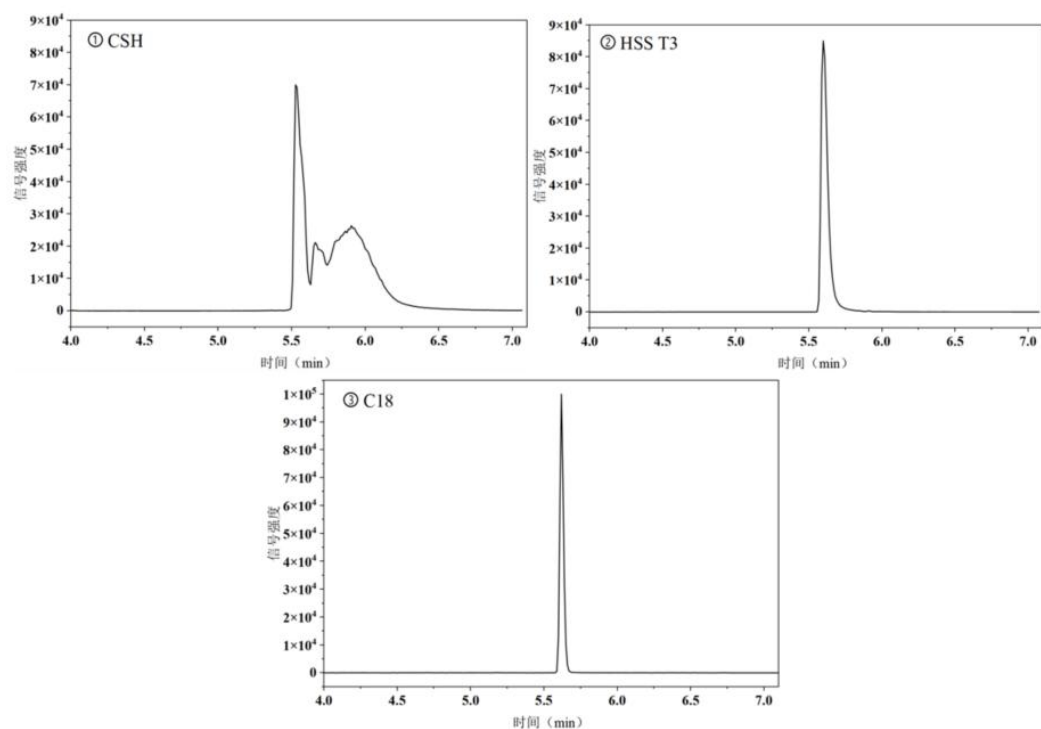


图6 不同液相色谱柱的影响

4.6.3.1 液相色谱梯度洗脱程序优化

以0.10%甲酸水溶液和乙腈作为液相色谱流动相，Waters ACQUITY UPLC BEH C18作为液相色谱柱，优化了梯度洗脱程序，实验结果如表4所示。

表4 液相色谱梯度洗脱程序

时间/min	流速/(mL/min)	流动相A/%	流动相B/%
0.0	0.40	90	10
1.00		90	10
5.00		5	95
6.00		5	95
6.10		90	10
7.00		90	10

注：A为0.10%甲酸水，B为乙腈。

4.6.3.2 质谱条件优化

本实验中，以0.10%甲酸水溶液和乙腈溶液为流动相，采用电喷雾离子源(ESI+)，对目标化合物的质谱条件进行优化。在确定化合物的母离子后，采用子离子扫描方式对子离子进行优化选择，确定了定量离子和辅助定性离子对。通过优化离子源喷

射电压、去簇电压、碰撞能量等质谱参数，使目标化合物信号强度达到最佳。然后，进一步对离子源温度、离子源喷射电压、气帘气、碰撞气等参数进行优化，使目标化合物的离子化效率达到最佳，最终确定目标化合物的多离子反应监测（MRM）条件如表 5 所示。

表5 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						

4.7 方法性能指标

4.7.1 仪器性能检查

样品分析前，应按仪器说明书规定的校准化合物及程序进行调谐和检查，如不符合要求，则需对质谱仪的参数进行调整或清洗离子源校准。

4.7.2 标准曲线绘制

6PPD-醌的标准系列为 1.00 ng/L、2.00 ng/L、5.00 ng/L、20.0 ng/L、50.0 ng/L、100 ng/L 和 200 ng/L，内标 6PPD-醌-D5 浓度为 50 ng/L。

以标准系列溶液中目标化合物浓度与对应内标物浓度的比值为横坐标，以目标化合物定量离子峰面积与对应内标物定量离子峰面积的比值为纵坐标，建立校准曲线（如图 7）。标准曲线 $y=14.85x-8.79\times10^{-4}$ 曲线相关系数 $R>0.999$ ，线性良好。

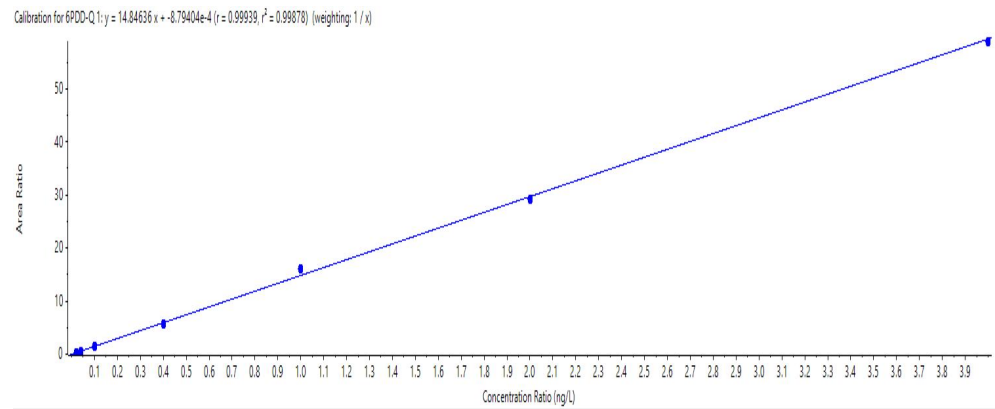


图 7 6PPD-醌标准曲线

4.7.3 实验室内检出限

按照《环境监测分析方法标准制修订技术导则》（HJ 168-2020）的相关规定，重复分析 7 个接近于检出限浓度的实验室空白加标样品，计算其标准偏差 S。用公式： $MDL=S \times t_{(n-1, 0.99)}$ （重复分析 7 个样品，在 99% 的置信区间， $t_{(6,0.99)}=3.143$ ）进行计算。其中： $t_{(n-1,0.99)}$ 为置信度为 99%、自由度为 n-1 时的 t 值；n 为重复分析的样品数。测定下限为 4 倍检出限。

对实验室实验用水不定期进行多次测定，11 种异味物质均未检出。配制 6PPD-醌的浓度为 1.00 ng/L 的空白加标样品，平行检测 7 次，方法的检出限和测定下限结果见表 6。检出限的确定方法及结果满足 HJ 168-2020 要求。

表6 方法检出限、测定下限计算结果

化合物	测定值 (ng/L)							标准偏差 (ng/L)	检出限 (ng/L)	测定下限 (ng/L)
	1	2	3	4	5	6	7			
6PPD-醌	1.07	1.02	1.09	1.03	1.10	1.03	1.01	0.036	0.11	0.44

4.7.4 方法精密度

配制 6PPD-醌低、中、高浓度分别为 5.00 ng/L、100 ng/L、180 ng/L 的空白加标样品，平行测定 6 次进行精密度实验，按上述优化后的实验条件进行测定，分别计算平均值、标准偏差和相对标准偏差，见表 7。从表中可以看出，不同浓度的空白加标水样，测试的相对标准偏差为 0.4%-1.0%，说明方法的精密度良好。

表7 方法精密度实验（低、中、高浓度）

n=6

化合物	浓度水平	测定值 (ng/L)						标准偏差 (ng/L)	平均值 (ng/L)	RSD (%)
		1	2	3	4	5	6			
6PPD-醌	低浓度	5.02	4.94	4.94	5.00	4.99	5.05	0.044	4.99	0.9
	中浓度	104	103	104	104	106	105	1.03	104	1.0
	高浓度	177	177	176	177	178	178	0.75	177	0.4

4.7.5 方法准确度

配制本底浓度为 2.00 ng/L 的空白加标水样，并进行三个浓度级别的加标，重复测定 6 次进行准确度实验，分别计算每个浓度级别的加标回收率，如表 8 所示。结果表明，回收率范围为 94.9%~102%，准确度良好，满足检测要求。

采集 3 种不同类型实际水样：地表水、地下水和生活饮用水进行测定，其中 6PPD-醌在饮用水中未检出，在地表水中检出浓度 1.00 ng/L，在地下水中检出浓度 0.15 ng/L。分别对这三类水样进行三个不同浓度的加标测定，数据结果见表 9 至表 11。结果表明，加标回收率范围为 95.0%~108%之间，准确度良好，满足检测要求。

表8 方法的准确度（空白加标）

n=6

化合物	本底值 (ng/L)	添加水平 (ng/L)	测定值 (ng/L)						平均值 (ng/L)	回收率 (%)
			1	2	3	4	5	6		
6PPD-醌	2.00	5.00	6.98	6.70	6.66	6.82	6.68	6.62	6.74	94.9
		100	105	104	101	104	105	104	104	102
		180	182	178	181	178	175	177	178	98.1

表9 方法的准确度（地表水）

n=6

化合物	本底值 (ng/L)	添加水平 (ng/L)	测定值 (ng/L)						平均值 (ng/L)	回收率 (%)
			1	2	3	4	5	6		
6PPD-醌	1.00	5.00	6.00	5.71	5.60	5.71	5.74	5.73	5.75	95.0
		100	107	103	107	102	117	111	109	108
		180	187	193	193	194	181	189	190	105

表 10 方法的准确度（地下水）

n=6

化合物	本底值 (ng/L)	添加水平 (ng/L)	测定值 (ng/L)						平均值 (ng/L)	回收率 (%)
			1	2	3	4	5	6		
6PPD-醌	0.15	5.00	4.86	4.85	4.90	5.05	4.94	5.05	4.94	95.8
		100	103	102	102	100	98.1	97.9	101	101
		180	180	181	178	179	176	174	178	98.8

表11 方法的准确度（饮用水）

n=6

化合物	本底值 (ng/L)	添加水平 (ng/L)	测定值 (ng/L)						平均值 (ng/L)	回收率 (%)
			1	2	3	4	5	6		
6PPD-醌	ND	5.00	4.89	5.33	5.09	4.95	5.12	4.87	5.04	101
		100	106	108	106	104	104	103	105	105
		180	175	175	177	173	183	185	179	99.4

4.8 结果计算

4.8.1 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 12“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 12 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%

4.8.2 定量分析

目标物经定性鉴别后，由内标法定量。按公式（1）计算样品中 6PPD-醌的质量浓度：

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

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。

4.8.3 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。

4.9 质量保证和质量控制

4.9.1 空白试验

每批样品应至少做一个实验室空白，空白值应低于方法检出限。

4.9.2 校准有效性检查

每批次样品应建立校准曲线，相关系数应 ≥ 0.995 。

每 20 个样品或每批次（少于 20 个样品/批）进行 1 次中间浓度检验，其测定结果与校准点浓度值的相对误差应 $\leq 20\%$ 。

4.9.3 精密度控制

5 家实验室的实验室内相对标准偏差范围为 0.4%~6.5%，参照《化学分析方法验证确认和内部质量控制要求》（GB/T 32465-2015）的要求，因此本标准建议：每批样品应至少测定 10%的平行双样，样品数量少于 10 个时，应至少测定一个平行双样。当测定结果为 10 倍检出限以内（包括 10 倍检出限），平行样的相对偏差应 $\leq 50\%$ ，当测定结果大于 10 倍检出限，平行样的相对偏差应 $\leq 20\%$ 。

4.9.4 准确度控制

5 家实验室的水样加标回收率范围为 84.2%~117%。因此本标准建议：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%以内。

5 方法验证

5.1 方法验证方案

5.1.1 参与方法验证的实验室和人员的基本情况

选择有丰富实践经验的单位进行验证工作，参与方法验证的实验室分别是广州智达实验室科技有限公司、江门公用水务环境股份有限公司、广州禾信仪器股份有限公司、中山公用水质检测有限公司。验证人员和使用仪器的基本情况见表 13 和表 14。

表 13 参加验证人员情况表

单位	姓名	性别	年龄	职称	所学专业	工作年限
广州智达实验室科技有限公司	何智俐	女	30	中级工程师	分析化学	3 年
广州智达实验室科技有限公司	杨愿愿	男	38	应用工程师	环境科学	7 年
江门公用水务环境股份有限公司	王碧仪	女	43	化学分析工程师	环境科学	20 年
江门公用水务环境股份有限公司	马东亮	男	37	化学分析工程师	环境工程	14 年

江门公用水务环境股份有限公司	麦靖熔	女	28	助理工程师	生物制药	5 年
广州禾信仪器股份有限公司	李露	女	30	中级工程师	食品科学与工程	5 年
中山公用水质检测有限公司	陈海莹	男	35 岁	中级工程师	工业分析与检验	13 年
中山公用水质检测有限公司	郑楚欣	女	27 岁	助理工程师	化学工程与工艺	5 年

表 13 使用仪器情况表

单位名称	仪器名称	仪器型号	性能状况
广州智达实验室科技有限公司	液相色谱串联质谱仪	AB Sciex 5500+	良好
	在线固相萃取系统	PAL RSI	良好
江门公用水务环境股份有限公司	液相色谱串联质谱仪	Waters Xevo TQ-S micro	良好
	在线固相萃取系统	PAL RSI	良好
广州禾信仪器股份有限公司	液相色谱串联质谱仪	禾信 LC TQ-5200	良好
	在线固相萃取系统	PAL RSI	良好
中山公用水质检测有限公司	液相色谱串联质谱仪	AB Sciex 4500	良好
	在线固相萃取系统	PAL RSI	良好

5.1.2 方法验证方案

按照《环境监测分析方法标准制订技术导则》(HJ 168-2020)的规定,验证工作主要内容有方法检出限、测定下限、方法精密度及准确度的试验。根据影响方法的精密度和准确度的主要因素和数理统计学的要求,编制方法验证报告。具体如下:

5.1.2.1 方法检出限的测定

按照样品分析的全部步骤,配制 7 份低浓度空白加标水样进行测定,计算 7 次测定的标准偏差 S , 检出限 $MDL = S \times 3.143$ 。以 5 家实验室(含本标准编制组实验室)各自的方法检出限测定值中的最大值作为本方法的方法检出限,以 4 倍方法检出限作为方法的测定下限。

5.1.2.2 精密度的验证

各验证实验室对 6PPD-醌三个浓度水平分别为 5.00 ng/L、100 ng/L、180 ng/L 的空白加标水样进行了精密度测试,每个浓度水平配制 6 份平行样品,分别计算不同浓度样品的平均值、标准偏差、相对标准偏差。

5.1.2.3 准确度的验证

各验证实验室对地表水、地下水和生活饮用水进行加标测定，加标浓度分别为 5.00 ng/L、100 ng/L、180 ng/L。每个样品平行测定 6 次，分别计算不同浓度样品的加标回收率。

5.2 方法验证过程

通过筛选确定方法验证单位。按照方法验证方案准备实验用品，与验证单位确定验证时间。在方法验证前，参加验证的操作人员应熟悉和掌握方法原理、操作步骤及流程。方法验证过程中所用的试剂和材料、仪器和设备及分析步骤应符合方法相关要求。

《方法验证报告》见附件一至附件四。

5.3 方法验证数据的取舍

- (1) 检出限：将 5 家实验室的结果的最大值，确定为本方法的检出限；
- (2) 标准编制组在进行数据统计时，所有数据全部采用，未进行取舍；
- (3) 方法精密度和准确度统计结果能满足方法特性指标要求

5.4 方法验证结论

- (1) 检出限及测定下限

根据5家实验室（含本标准编制组实验室）的检出限结果可知，当进样体积为5 mL时，方法的检出限为0.22 ng/L，测定下限为0.88 ng/L。

表 14 五家实验室检出限和测定下限结果汇总

实验室编号	6PPD-醌	
	检出限(ng/L)	测定下限(ng/L)
验证单位 1	0.15	0.60
验证单位 2	0.21	0.84
验证单位 3	0.22	0.88
验证单位 4	0.19	0.76
本实验室	0.11	0.44
最大值	0.22	0.88

(2) 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，实验结果汇总如表15所示。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。方法具有良好的重现性及再现性。

表 15 五家实验室精密度结果汇总

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

(3) 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%±7.1%、100%±9.1%、97.9%±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%±4.7%、96.2%±8.5%、100%±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%±9.1%、106%±7.2%、100%±5.3%。实验结果汇总如表16所示。

本方法各项特性指标均达到预期要求。

表 16 五家实验室准确度结果汇总

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

6 与现行相关法律、法规和强制性标准的关系

符合现行法律、法规和强制性标准的规定。

7 重大意见分歧的处理依据和结果

本标准的编写过程中无重大意见分歧。

8 预期的社会效益及贯彻实施标准的要求和措施建议

8.1 预期的社会效益

该标准通过建立基于在线固相萃取-液相色谱串联质谱法（Online SPE-LC-MS/MS）的检测方法，实现对水中痕量新污染物 6PPD-醌的快速、高灵敏度和高通量监测。该技术可显著提升对水质安全风险的早期识别与预警能力，为供水系统的水质安全管理提供及时、可靠的数据支撑，有效防范健康风险，保障供水安全。同时，该方法自动化程度高，有利于降低实验室人工成本与有机溶剂消耗，提升监测效率，为政府监管和企业自查提供高效技术手段，对维护公众健康和水环境可持续发展具有重要意义。

8.2 贯彻实施标准的要求和措施建议

建议该标准发布后，作为水中 6PPD-醌检测的推荐方法，为各相关环境监测

站、供水单位及第三方检测机构提供技术依据。鉴于在线固相萃取系统（Online SPE）尚未完全普及，建议具备条件的单位优先采用本方法，以实现高效、准确的自动化监测；暂不具备 Online SPE 条件的单位，可参照本标准中关于样品保存、除氯处理、液相色谱及质谱检测的核心条件，采用离线富集方式进行测定，保障数据可比性。同时，应通过技术培训、比对交流等方式，加强对本标准的方法推广与应用指导，推动行业监测能力的整体提升，为水质安全风险提供坚实支撑。

9 其他应当说明的事项

无。

10 附件材料（方法验证报告）

附件一：广州智达实验室科技有限公司方法验证报告

附件二：江门公用水务环境股份有限公司方法验证报告

附件三：广州禾信仪器股份有限公司方法验证报告

附件四：中山公用水质检测有限公司方法验证报告

11 参考文献

- [1] Tian, Zhenyu, et al. "A Ubiquitous Tire Rubber-Derived Chemical Induces Acute Mortality in Coho Salmon." *Science*, vol. 371, no. 6525, 2021, pp. 185-89, doi:10.1126/science.abd6951.
- [2] "A Review of N-(1,3-Dimethylbutyl)-N'-phenyl-p-Phenylenediamine (6PPD) and Its Derivative 6PPD-Quinone in the Environment." *Toxics*, vol. 12, no. 6, 2025, doi:10.3390/toxics12060394.
- [3] 程嘉雯, et al."对苯二胺类橡胶防老剂及其醌类转化产物分析方法研究进展." *色谱* 1-13.
- [4] 原晓喻, et al."环境中橡胶防老剂 6PPD 及其转化物检测方法." *环境化学* 43.12(2024):3976-3989.
- [5] 钟琦, et al."橡胶衍生物 6PPD-醌的分布和水生毒性研究进展." *环境与健康杂志* 1-6.
- [6] 中国国家标准化管理委员会. GB/T 32470-2016.生活饮用水臭味物质 土臭素和 2-甲基异莰醇检验方法[S]. 北京：中国标准出版社，2016.

- [7] 中国国家标准化管理委员会. GB/T 20001.4-2015.标准编写规则第 4 部分：试验方法标准[S].北京：中国标准出版社，2015.
- [8] 中国国家标准化管理委员会. GB/T 1.1-2020.标准化工作导则第 1 部分：标准的结构和编写[S].北京：中国标准出版社，2020.
- [9] 环境保护部.HJ 168-2020.环境监测分析方法标准制订技术导则[S].北京：中国环境科学出版社，2020.
- [10] EPA METHOD 1634 Determination of 6PPD-Quinone in Aqueous Matrices Using Liquid Chromatography with Tandem Mass Spectrometry (LC/MS/MS)[S].
- [11] Research Summary for the Single-laboratory Validation Study of a Draft EPA LC-MS-MS Isotope Dilution Method for 6PPD-Quinone [R].
- [12]EPA Method 1634： Determination of 6PPD - Quinone in Aqueous Matrices Using Liquid Chromatography with Tandem Mass Spectrometry (LC/MS/MS).
- [13]T/ZGM 008-2024《地表水中 12 种橡胶添加剂及氧化产物的测定 液相色谱串联质谱法》.