

61.1.8 精密度和准确度

5 个实验室分别对质量浓度为 $0.02\ \mu\text{g/L}$ 、 $0.10\ \mu\text{g/L}$ 、 $0.40\ \mu\text{g/L}$ 的人工合成水样重复测定 6 次, 1,2-二溴乙烯的相对标准偏差范围为 $2.2\%\sim 8.3\%$, 回收率范围为 $80.0\%\sim 106\%$; 1,1-二溴乙烷的相对标准偏差范围为 $1.4\%\sim 9.0\%$, 回收率范围为 $80.0\%\sim 107\%$; 1,2-二溴乙烷的相对标准偏差范围为 $1.2\%\sim 9.0\%$, 回收率范围为 $82.0\%\sim 105\%$ 。

61.2 顶空毛细管柱气相色谱法

按 4.3 描述的方法测定。

62 1,2-二溴乙烷

吹扫捕集气相色谱质谱法: 按 61.1 描述的方法测定。

63 1,2,4-三甲苯

吹扫捕集气相色谱质谱法: 按 4.2 描述的方法测定。

64 1,3,5-三甲苯

吹扫捕集气相色谱质谱法: 按 4.2 描述的方法测定。

65 丙苯

吹扫捕集气相色谱质谱法: 按 4.2 描述的方法测定。

66 4-甲基异丙苯

吹扫捕集气相色谱质谱法: 按 4.2 描述的方法测定。

67 丁苯

吹扫捕集气相色谱质谱法: 按 4.2 描述的方法测定。

68 仲丁基苯

吹扫捕集气相色谱质谱法: 按 4.2 描述的方法测定。

69 叔丁基苯

吹扫捕集气相色谱质谱法: 按 4.2 描述的方法测定。

70 五氯苯

顶空毛细管柱气相色谱法:按 4.3 描述的方法测定。

71 2-氯甲苯

吹扫捕集气相色谱质谱法:按 4.2 描述的方法测定。

72 4-氯甲苯

吹扫捕集气相色谱质谱法:按 4.2 描述的方法测定。

73 溴苯

吹扫捕集气相色谱质谱法:按 4.2 描述的方法测定。

74 萘

吹扫捕集气相色谱质谱法:按 4.2 描述的方法测定。

75 双酚 A

75.1 超高效液相色谱串联质谱法

75.1.1 最低检测质量浓度

若取 100 mL 水样富集净化,浓缩到 1 mL 测定,本方法的最低检测质量浓度分别为:双酚 A, 0.005 $\mu\text{g/L}$;双酚 B, 0.001 $\mu\text{g/L}$;双酚 F, 0.005 $\mu\text{g/L}$;4-辛基酚, 0.001 $\mu\text{g/L}$;4-壬基酚, 0.005 $\mu\text{g/L}$ 。

本方法仅用于生活饮用水的测定。

75.1.2 原理

水样经固相萃取柱富集净化,液相色谱串联质谱仪检测,利用多反应监测模式,同位素内标法定量。

75.1.3 试剂

除非另有说明,本方法所用试剂均为分析纯,实验用水为 GB/T 6682 规定的一级水。

75.1.3.1 甲醇(CH_3OH):色谱纯。

75.1.3.2 氨水($\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\rho_{20} = 0.91 \text{ g/mL}$):色谱纯。

75.1.3.3 甲醇溶液(50%):甲醇+水(1+1)。

75.1.3.4 氨水(0.01%):将 100 μL 氨水加入纯水中,定容至 1 L。

75.1.3.5 标准物质:双酚 A($\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{O}_2$, 简称 BPA)、4-辛基酚($\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{O}$, 简称 4-OP)、双酚 B($\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{O}_2$, 简称 BPB)、双酚 F($\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{O}_2$, 简称 BPF)、4-壬基酚($\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{O}$, 简称 4-NP)、双酚 A- D_{16} ($\text{C}_{15}\text{D}_{16}\text{O}_2$, 简称 BPA- D_{16})和 4-壬基酚- D_8 ($\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{D}_8\text{O}$, 简称 4-NP- D_8),纯度要求 $\geq 99.0\%$,或使用有证标准物质。

75.1.3.6 标准储备溶液:准确称取目标物 BPA、BPB、BPF、4-OP、4-NP 及内标物 BPA- D_{16} 、4-NP- D_8 各

10.0 mg 于 7 个 10 mL 容量瓶中,用甲醇溶解并定容至刻度,摇匀。配制成目标物及内标物均为 1 mg/mL 的储备溶液,于 $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、避光和密封,可保存 6 个月。

75.1.3.7 目标物中间溶液:分别取各目标物储备溶液 100 μL 于 5 个 10 mL 容量瓶中,用甲醇定容至刻度,摇匀。配制成各目标物中间溶液均为 10 mg/L,于 $0\text{ }^{\circ}\text{C}\sim 4\text{ }^{\circ}\text{C}$ 冷藏、避光和密封,可保存 1 个月。

75.1.3.8 目标物使用溶液:分别取各目标物中间溶液 1 mL 于 5 个 10 mL 容量瓶中,用甲醇(50%)定容至刻度,摇匀,配制成目标物使用溶液质量浓度均为 1 mg/L。现用现配。

75.1.3.9 内标物混合中间溶液:分别取 BPA- D_{16} 、4-NP- D_8 内标储备溶液各 100 μL 于 2 个 10 mL 容量瓶中,用甲醇定容至刻度,配制成 10 mg/L BPA- D_{16} 和 10 mg/L 4-NP- D_8 内标溶液。再分别各取 1 mL 10 mg/L 的 BPA- D_{16} 和 4-NP- D_8 于 10 mL 容量瓶中,甲醇定容至刻度,配制成内标物混合中间溶液质量浓度为 1 mg/L。于 $0\text{ }^{\circ}\text{C}\sim 4\text{ }^{\circ}\text{C}$ 冷藏、避光和密封,可保存 1 个月。

75.1.3.10 内标物混合使用溶液:取 1 mL 内标物混合中间溶液于 10 mL 容量瓶中,用甲醇(50%)定容至刻度,摇匀,配制成内标物混合使用溶液为 100 $\mu\text{g/L}$ 。现用现配。

75.1.4 仪器设备

75.1.4.1 超高效液相色谱串联质谱联用仪:配有电喷雾电离源。

75.1.4.2 水浴氮吹仪。

75.1.4.3 天平:分辨力不低于 0.01 mg。

75.1.4.4 固相萃取装置。

75.1.4.5 固相萃取柱:*N*-乙烯吡啶咯烷酮-二乙烯基苯共聚物基质(200 mg, 6 mL)或其他等效萃取柱。

75.1.4.6 离心机:转速不低于 10 000 r/min。

75.1.4.7 离心管:15 mL,材质为聚丙烯。

75.1.4.8 移液器吸头:材质为聚丙烯。

75.1.5 样品

75.1.5.1 水样的采集与保存:用棕色玻璃瓶采集样品,采样时用待测水样清洗采样瓶 2 次~3 次,采集后水样于 $0\text{ }^{\circ}\text{C}\sim 4\text{ }^{\circ}\text{C}$ 冷藏保存,保存时间为 7 d。

75.1.5.2 水样的预处理如下。

- a) 取固相萃取柱,依次以 5 mL 甲醇、5 mL 纯水活化。取 100 mL 水样加入 50 μL 100 $\mu\text{g/L}$ 内标混合使用溶液,混匀后上样,水样以 3 mL/min~5 mL/min 流速通过固相萃取柱。上样完毕后,抽干柱中残留水分。用 10 mL 甲醇分 2 次洗脱,洗脱液下降滴速控制在 1 滴/3 s 左右,用玻璃试管收集洗脱液,于 $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ 水浴,用氮气吹至近干,用 50% 甲醇溶液定容至 1.0 mL,涡旋混匀后待测。
- b) 若水样浑浊时先离心,取上清液再按上述方法处理。
- c) 当水样中双酚 A 浓度高时,可采用直接进样分析。取 5 mL 水样加入 50 μL 1 mg/L 内标混合中间溶液于 15 mL 的离心管中,10 000 r/min 高速离心 10 min。取一定量上清液转入色谱进样小瓶,同时加入等体积甲醇(甲醇+上清液=50+50), $0\text{ }^{\circ}\text{C}\sim 4\text{ }^{\circ}\text{C}$ 冷藏、避光保存,待测。

75.1.6 试验步骤

75.1.6.1 仪器参考条件

75.1.6.1.1 色谱参考条件

色谱柱: C_{18} 色谱柱(100 mm $\times$ 2.1 mm, 1.8 μm)或其他等效色谱柱;流动相及梯度洗脱条件见表 17;柱温: $40\text{ }^{\circ}\text{C}$;进样量:10 μL 。

表 17 流动相及梯度洗脱条件

时间/min	流速/(mL/min)	甲醇/%	氨水(0.01%)/%
0.0	0.3	60	40
3.0	0.3	95	5
5.0	0.3	95	5
5.1	0.3	60	40
6.0	0.3	60	40

75.1.6.1.2 质谱仪参考条件

电离方式:电喷雾离子源,负离子模式;毛细管电压:2.4 kV;离子源温度:150 ℃;脱溶剂气温度:500 ℃;脱溶剂气流量:800 L/h;锥孔反吹气流量:50 L/h;质谱采集参数:多反应离子监测模式。各目标物的定性定量离子对及锥孔电压、碰撞能量参见表 18。

表 18 质谱采集参数

组分	相对分子量	母离子(m/z)	子离子(m/z)	锥孔电压/V	碰撞能量/eV
BPA	228	227	212 [*]	46	18
			133	46	26
BPB	242	241	212 [*]	44	18
BPF	200	199	93 [*]	46	22
			105	46	22
BPA-D ₁₆ (内标)	244	241	223 [*]	48	20
			142	48	26
4-OP	206	205	106 [*]	50	20
4-NP	220	219	106 [*]	50	20
4-NP-D ₈ (内标)	228	227	112 [*]	48	22
[*] 表示定量离子。对于不同质谱仪器,仪器参数可能存在差异,测定前应将质谱参数优化到最佳。BPA-D ₁₆ 为 BPA、BPB、BPF 的内标。4-NP-D ₈ 为 4-OP、4-NP 的内标。					

75.1.6.2 试验

75.1.6.2.1 标准曲线的绘制:分别取适量的 BPA、BPB、BPF、4-OP 和 4-NP 标准使用溶液,用 50%甲醇溶液稀释,配制成 BPA、BPF 和 4-NP 质量浓度为 0.5 μg/L、1.0 μg/L、5.0 μg/L、10.0 μg/L、50.0 μg/L 及 BPB 和 4-OP 质量浓度为 0.1 μg/L、1.0 μg/L、5.0 μg/L、10.0 μg/L、50.0 μg/L 的标准混合溶液系列。其中内标 BPA-D₁₆、4-NP-D₈ 添加质量浓度为 5 μg/L。分别取 10 μL 各浓度标准溶液注入超高效液相色谱串联质谱系统,测定记录各目标物和内标物的定量离子峰面积,以各目标物的质量浓度为横坐标,各目标待测物与相应内标物的峰面积比值为纵坐标,绘制标准曲线。

75.1.6.2.2 空白测定:用纯水做空白样品测试。试剂空白除不加试样外,采用完全相同的测定步骤进行操作。

75.1.6.2.3 样品测定:取处理后的样品待测液,与测定标准系列溶液相同的仪器条件进样分析。

75.1.6.3 质量控制

75.1.6.3.1 双酚类化合物为合成碳酸酯塑料的原材料,试验过程中避免使用可能引入干扰物的器具。所用采样瓶等玻璃器皿经重铬酸钾洗液浸泡至少 12 h,纯水反复洗涤后,经甲醇超声洗涤,置于 105 ℃ 烘箱烘干备用。配制流动相的水和甲醇经测定无目标物。每批样品分析过程包括试剂空白、样品空白的控制。

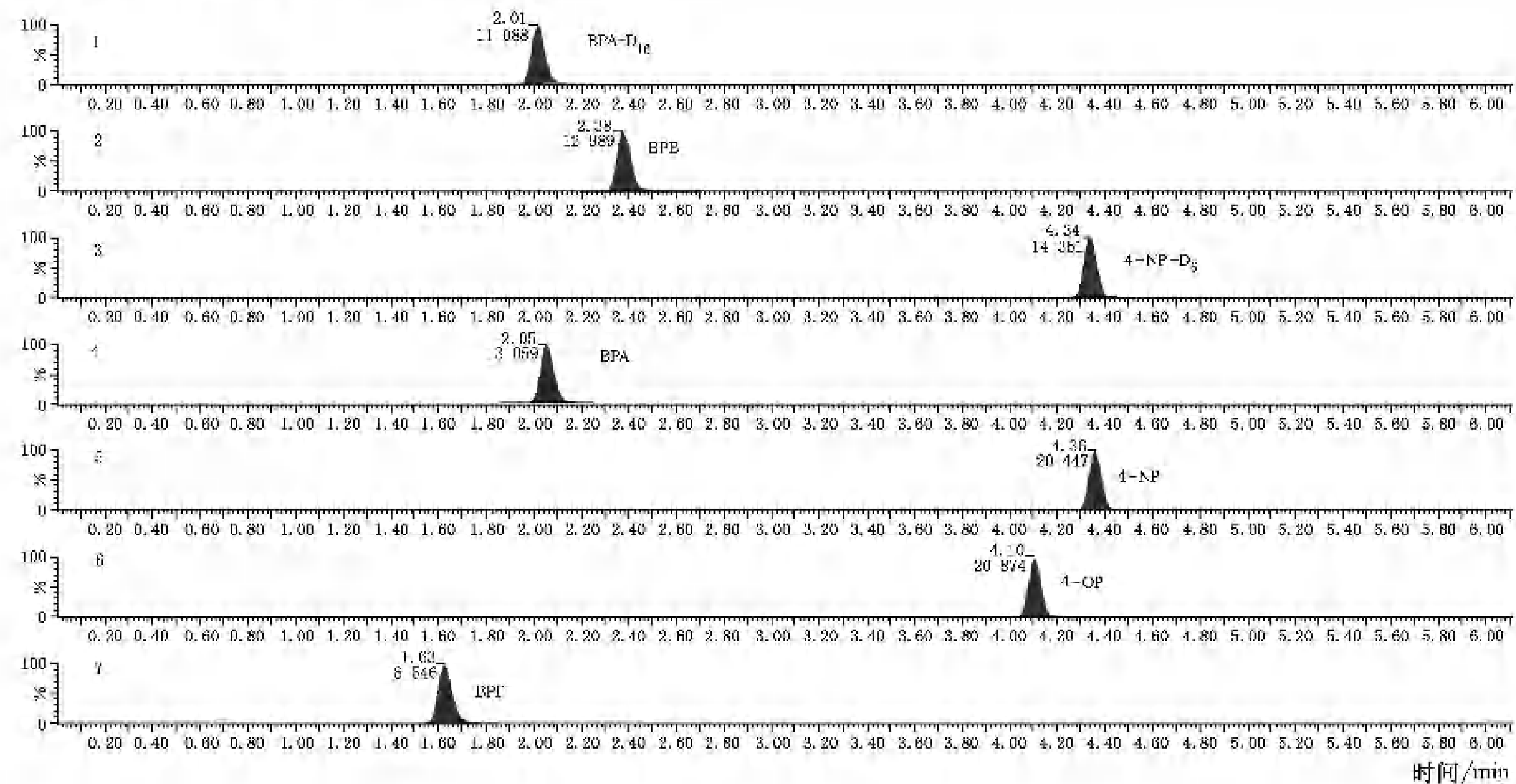
75.1.6.3.2 当固相萃取空白值高时,要分析原因,可以考虑改用玻璃 HLB 柱,或在活化 HLB 柱时加大甲醇体积,降低本底后再测定。

75.1.6.3.3 当直接进样时,建议利用高速离心预处理水样。当采用砂芯漏斗或溶剂过滤器处理水样时应经试验选择过滤膜。实验室常用的混合纤维素滤膜、亲水聚四氟乙烯(PTFE)滤膜、尼龙、水系再生纤维素 RC 滤膜等均对目标物有吸附截留。

75.1.7 试验数据处理

75.1.7.1 定性分析:根据标准多反应监测质谱图各组分的离子对和保留时间确定组分名称。在相同试验条件下进行样品测定,如果检出的色谱峰保留时间与标准一致(变化范围在±2.5%之内),并且在扣除背景后的样品质谱图中,所选择的离子均出现,而且所选择的离子丰度比与标准样品的丰度比相一致(相对丰度>50%,允许的相对偏差为±20%;相对丰度>20%~50%,允许的相对偏差为±25%;相对丰度>10%~20%,允许的相对偏差±30%;相对丰度≤10%,允许的相对偏差为±50%),则可判断样品中存在这种化合物。

75.1.7.2 色谱图的考察,见图 30。



标引序号说明:

- | | | |
|------------------------------------|--------------------|--------------------|
| 1——BPA-D ₁₆ , 2.01 min; | 4——BPA, 2.06 min; | 6——4-OP, 4.10 min; |
| 2——BPB, 2.38 min; | 5——4-NP, 4.36 min; | 7——BPF, 1.63 min. |
| 3——4-NP-D ₈ , 4.34 min; | | |

图 30 BPA、BPB、BPF、4-OP、4-NP 及 BPA-D₁₆、4-NP-D₈ 标准色谱图(质量浓度均为 5 μg/L)

75.1.7.3 定量分析:记录各目标物(BPA、BPB、BPF 和 4-OP、4-NP)定量离子峰面积和其对应内标物(BPA-D₁₆ 和 4-NP-D₈)定量离子的峰面积,计算其比值。采用内标法定量,按照公式(22)计算每种目标物的含量:

$$\rho = \frac{\rho_A \times V_1}{V} \dots\dots\dots (22)$$

式中:

ρ ——水样中目标物的含量,单位为微克每升($\mu\text{g/L}$);

ρ_A ——水样中目标物色谱峰与内标物色谱峰的定量离子峰面积比值对应标准曲线中的质量浓度,单位为微克每升($\mu\text{g/L}$);

V_1 ——样品溶液上机前定容体积,单位为毫升(mL);

V ——样品溶液所代表试样的体积,单位为毫升(mL)。

75.1.8 精密度和准确度

测定纯水加标低、中、高($0.5 \mu\text{g/L} \sim 50 \mu\text{g/L}$)3个质量浓度,每个质量浓度分析6个平行样。4个实验室测定结果为:BPA的相对标准偏差范围为 $1.1\% \sim 9.7\%$,BPB的相对标准偏差范围为 $2.2\% \sim 9.7\%$,BPF的相对标准偏差范围为 $1.2\% \sim 9.2\%$,4-OP的相对标准偏差范围为 $1.3\% \sim 9.5\%$,4-NP的相对标准偏差范围为 $1.8\% \sim 8.7\%$ 。

测定末梢水加标低、中、高($0.5 \mu\text{g/L} \sim 50 \mu\text{g/L}$)3个质量浓度,每个质量浓度分析6个平行样。4个实验室对3个质量浓度加标回收试验,测定结果为:BPA加标回收率范围为 $70.0\% \sim 119\%$,BPB加标回收率范围为 $80.6\% \sim 119\%$,BPF加标回收率范围为 $72.2\% \sim 109\%$,4-OP加标回收率范围为 $77.2\% \sim 118\%$,4-NP加标回收率范围为 $71.4\% \sim 102\%$ 。

直接进样时不同目标物的相对标准偏差范围为 $1.2\% \sim 3.5\%$,回收率范围为 $93.0\% \sim 104\%$ 。

75.2 液相色谱法

75.2.1 最低检测质量浓度

本方法最低检测质量浓度为 0.002 mg/L 。

本方法仅用于生活饮用水的测定。

75.2.2 原理

水样经过滤或高速离心后,用反相高效液相色谱分离,荧光检测器检测,根据色谱峰保留时间定性,外标法定量。

75.2.3 试剂

除非另有说明,本方法所用试剂均为分析纯,实验用水为GB/T 6682规定的一级水。

75.2.3.1 甲醇(CH_3OH):色谱纯。

75.2.3.2 双酚A标准物质($\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{O}_2$):纯度大于 98.0% ,或使用有证标准物质。

75.2.3.3 双酚A标准储备溶液 $[\rho(\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{O}_2) = 1.00 \text{ mg/mL}]$:准确称取双酚A 10.0 mg ,用少量甲醇溶解,转移到 10 mL 容量瓶中,用甲醇定容,混匀,密封, $0 \text{ }^\circ\text{C} \sim 4 \text{ }^\circ\text{C}$ 冷藏、避光保存,至少可存放1年。

75.2.3.4 双酚A标准中间溶液 $[\rho(\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{O}_2) = 10.00 \mu\text{g/mL}]$:移取双酚A储备液 0.1 mL 于 10 mL 容量瓶中,用 50% 甲醇定容, $0 \text{ }^\circ\text{C} \sim 4 \text{ }^\circ\text{C}$ 冷藏、避光保存,至少可存放1个月。

75.2.4 仪器设备

75.2.4.1 液相色谱仪:配有荧光检测器。

75.2.4.2 天平:分辨力不低于 0.01 mg 。

75.2.4.3 离心机:转速不低于 $10\,000 \text{ r/min}$ 。

75.2.4.4 针头式过滤器:外径 13 mm,滤膜孔径 0.22 μm ,滤膜材质为玻璃纤维。

75.2.4.5 塑料离心管:1.5 mL,材质为聚丙烯。

75.2.4.6 移液器吸头:材质为聚丙烯。

75.2.5 样品

75.2.5.1 水样的采集:样品采集用玻璃瓶或聚丙烯塑料瓶作容器。对于不含余氯的样品,无需额外添加保存剂。对于含余氯的样品,每升样品在瓶中先加 0.1 g 抗坏血酸。

75.2.5.2 水样的保存:水样应避光、冷藏保存,保存时间为 7 d。

75.2.5.3 水样的预处理:取 2 mL 水样经玻璃纤维针头式过滤器过滤,取续滤液 1 mL 到色谱进样小瓶,或取 2 mL 水样于一次性离心管中,10 000 r/min 高速离心 15 min,取 1 mL 上清样品转入色谱进样小瓶,避光、0 $^{\circ}\text{C}$ ~4 $^{\circ}\text{C}$ 冷藏保存,待测定。同时用实验纯水代替水样,相同步骤制备实验室内空白试液,空白试液平行制备两份。

注:除了玻璃纤维滤膜几乎不会吸附双酚 A 外,混合纤维、尼龙、聚醚砜等其他实验室常用水系滤膜均会对双酚 A 造成明显的吸附截留。

75.2.6 试验步骤

75.2.6.1 仪器参考条件

75.2.6.1.1 色谱柱: C_{18} 柱(4.6 mm $\times$ 250 mm,5 μm)或其他等效色谱柱。

75.2.6.1.2 流动相:甲醇+纯水=70+30。

75.2.6.1.3 流量:1.0 mL/min。

75.2.6.1.4 荧光检测器:激发波长 228 nm,发射波长 312 nm。

75.2.6.1.5 进样体积:100 μL 。

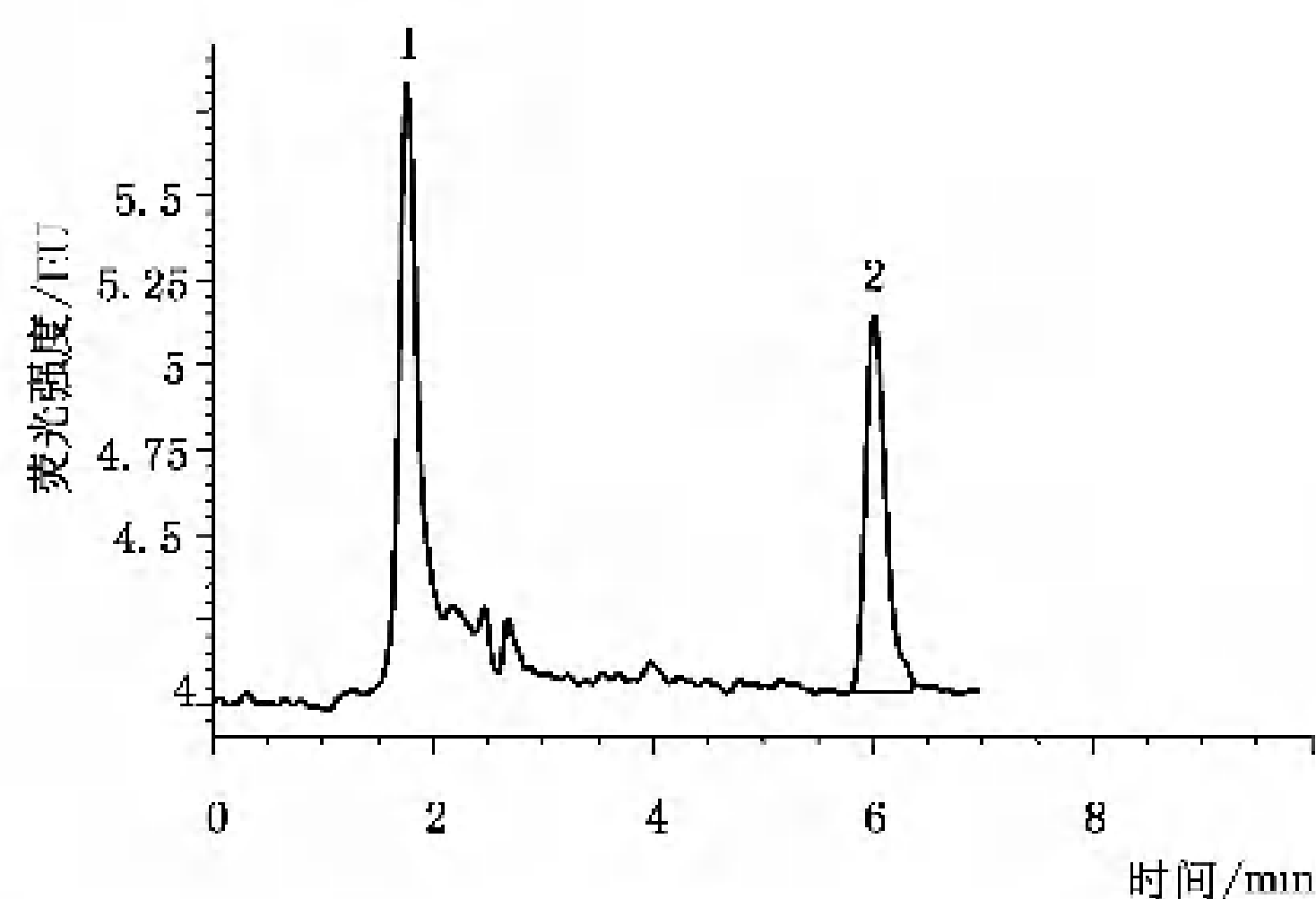
75.2.6.1.6 柱温:室温。

75.2.6.2 校准

75.2.6.2.1 定量分析中的校准方法:外标法。

75.2.6.2.2 标准曲线绘制:移取标准中间溶液 0.1 mL 于 10 mL 容量瓶中,用纯水定容得到 100 $\mu\text{g/L}$ 标准使用溶液(现用现配),再移取不同体积标准使用溶液于 10 mL 容量瓶中,用纯水稀释至刻度,得到 2 $\mu\text{g/L}$ 、4 $\mu\text{g/L}$ 、10 $\mu\text{g/L}$ 、20 $\mu\text{g/L}$ 、40 $\mu\text{g/L}$ 标准系列溶液。

75.2.6.2.3 色谱图的考察,见图 31。



标引序号说明：
1——死体积峰，1.973 min；
2——双酚 A，6.017 min。

图 31 双酚 A 加标的生活饮用水色谱图(质量浓度为 0.01 mg/L)

75.2.7 试验数据处理

75.2.7.1 定性分析

根据标准色谱图中双酚 A 的保留时间定性。

75.2.7.2 定量分析

将标准曲线溶液、实验室内空白试液、样品试液依次上机测定,以双酚 A 色谱峰高或峰面积和标准曲线方程计算上机溶液中双酚 A 的质量浓度,按公式(23)计算样品的质量浓度：

$$\rho(\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{O}_2) = \frac{\rho_1}{1\,000} \dots\dots\dots(23)$$

式中：
 $\rho(\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{O}_2)$ ——水样中双酚 A 质量浓度,单位为毫克每升(mg/L)；
 ρ_1 ——从标准曲线上得到的双酚 A 质量浓度,单位为微克每升($\mu\text{g/L}$)；
1 000——毫克每升与微克每升的换算系数。

计算结果应扣除空白值。

75.2.8 精密度和准确度

5 家实验室进行验证试验,加标质量浓度为 5 $\mu\text{g/L}$ 、10 $\mu\text{g/L}$ 、20 $\mu\text{g/L}$ 时,相对标准偏差分别小于 3.5%、2.9%、1.8%,回收率范围分别为 93.7%~107%、94.2%~103%、95.8%~107%。

76 土臭素

76.1 顶空固相微萃取气相色谱质谱法

76.1.1 最低检测质量浓度

本方法的最低检测质量浓度：土臭素,3.8 ng/L;2-甲基异莰醇,2.2 ng/L。

76.1.2 原理

利用固相微萃取纤维吸附样品中的土臭素和 2-甲基异莰醇,顶空富集后用气相色谱质谱联用仪分

离测定,内标法定量。

76.1.3 试剂或材料

76.1.3.1 高纯氦[$\varphi(\text{He}) \geq 99.999\%$]。

76.1.3.2 纯水:色谱检验无干扰成分。

76.1.3.3 甲醇(CH_3OH):优级纯。

76.1.3.4 氯化钠(NaCl):优级纯,经 $450\text{ }^\circ\text{C}$ 烘烤 2 h 后置干燥器内备用。

76.1.3.5 标准物质:土臭素($\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}$)、2-甲基异茨醇($\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}$),纯度 $\geq 95\%$,或使用有证标准物质。

76.1.3.6 标准储备溶液:称取土臭素、2-甲基异茨醇标准物质各 10.0 mg,分别置于 100 mL 容量瓶中,用甲醇溶解并稀释至刻度,质量浓度均为 100 mg/L。将标准储备溶液置于聚四氟乙烯封口的螺口瓶中或密闭安瓿瓶中,尽量减少瓶内的液上顶空,避光于 $0\text{ }^\circ\text{C} \sim 4\text{ }^\circ\text{C}$ 冷藏保存。

76.1.3.7 标准中间溶液:分别用甲醇将土臭素、2-甲基异茨醇标准储备溶液稀释成质量浓度为 10.0 mg/L 的标准中间溶液。将标准中间溶液置于聚四氟乙烯封口的螺口瓶中或密闭安瓿瓶中,尽量减少瓶内的液上顶空,避光于 $0\text{ }^\circ\text{C} \sim 4\text{ }^\circ\text{C}$ 冷藏保存,使用前要检查溶液是否挥发。

76.1.3.8 标准混合使用溶液:将标准中间溶液放至室温,用甲醇或纯水将 10.0 mg/L 的土臭素、2-甲基异茨醇标准中间溶液逐级稀释成 40.0 $\mu\text{g/L}$ 的标准混合使用液。现用现配。

76.1.3.9 内标物:2-异丁基-3-甲氧基吡嗪($\text{C}_9\text{H}_{11}\text{N}_2\text{O}$),纯度 $\geq 95\%$,或使用有证标准物质。

76.1.3.10 内标储备溶液:称取 2-异丁基-3-甲氧基吡嗪标准物质 10.0 mg,置于 100 mL 容量瓶中,用甲醇溶解并稀释至刻度,质量浓度为 100 mg/L。将内标储备溶液置于聚四氟乙烯封口的螺口瓶中或密闭安瓿瓶中,尽量减少瓶内的液上顶空,避光于 $0\text{ }^\circ\text{C} \sim 4\text{ }^\circ\text{C}$ 冷藏保存。

76.1.3.11 内标中间溶液:用甲醇将 2-异丁基-3-甲氧基吡嗪储备溶液逐级稀释成质量浓度为 10.0 mg/L 的内标中间溶液。将内标中间溶液置于聚四氟乙烯封口的螺口瓶中或密闭安瓿瓶中,尽量减少瓶内的液上顶空,避光于 $0\text{ }^\circ\text{C} \sim 4\text{ }^\circ\text{C}$ 冷藏保存,使用前要检查溶液是否挥发。

76.1.3.12 内标使用溶液的配制:将内标中间溶液放至室温,用甲醇或纯水将 10.0 mg/L 的 2-异丁基-3-甲氧基吡嗪中间溶液逐级稀释成质量浓度为 40.0 $\mu\text{g/L}$ 的内标使用溶液。现用现配。

76.1.4 仪器设备

76.1.4.1 气相色谱质谱联用仪:气相色谱仪(配有记录仪或工作站);色谱柱为 HP-5($30\text{ m} \times 0.25\text{ mm}$, $0.25\text{ }\mu\text{m}$)弹性石英毛细管柱;DB-5($60\text{ m} \times 0.25\text{ mm}$, $1\text{ }\mu\text{m}$)弹性石英毛细管柱;或其他等效色谱柱;固相微萃取专用衬管($78.5\text{ mm} \times 6.3\text{ mm}$, 0.75 mm)。质谱仪使用电子电离源(EI)方式离子化,标准电子能量为 70 eV。

76.1.4.2 固相微萃取装置:包括固相微萃取采样台;固相微萃取手柄;进样导管;固相微萃取纤维(采用 DVB/CAR/PDMS 纤维或为同级品。第一次使用萃取纤维前,应先将其置进样口老化。老化温度为 $230\text{ }^\circ\text{C} \sim 270\text{ }^\circ\text{C}$,老化时间为 1 h,或者参考厂商建议的温度与时间)。

76.1.4.3 微量注射器:10 μL 、50 μL 和 100 μL 。

76.1.4.4 采样瓶:60 mL 棕色玻璃瓶,具有用聚四氟乙烯薄膜包硅橡胶垫的螺旋盖,使用前经 $120\text{ }^\circ\text{C}$ 烘烤 1 h。

76.1.4.5 磁力搅拌子:搅拌子长 15 mm,内径 1.5 mm。

76.1.5 样品

76.1.5.1 水样的稳定性:样品中的待测组分易挥发。

76.1.5.2 水样的采集与保存:样品采集使用具有聚四氟乙烯瓶垫的棕色玻璃瓶。采样时,取水至满瓶,瓶中不可有气泡。采集后冷藏、密封保存,保存时间为 24 h。

76.1.5.3 水样的前处理如下：

- a) 取出水样瓶放置至室温,测定水源水的土臭素和 2-甲基异莰醇时,需经 $0.45\ \mu\text{m}$ 滤膜过滤；
- b) 在 60 mL 采样瓶中置入磁力搅拌子(如图 32),加氯化钠(NaCl)10 g；

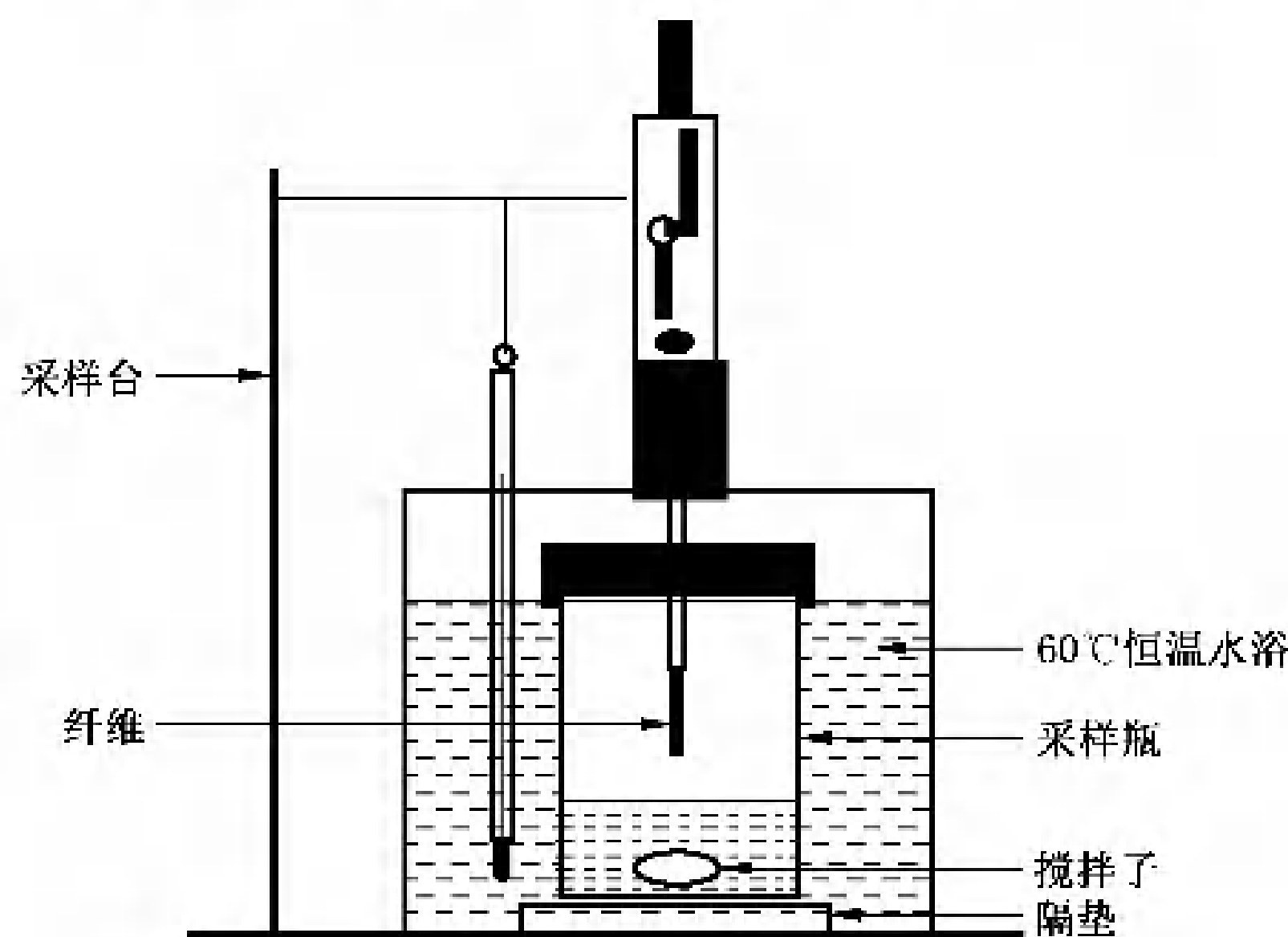


图 32 固相微萃取装置图

- c) 加入水样 40 mL 后再加入 $10\ \mu\text{L}$ 内标使用溶液(质量浓度 $40\ \mu\text{g/L}$),旋紧瓶盖；
- d) 将采样瓶置于采样台,60 °C 水浴加热；
- e) 经 15 s 加热搅拌均匀后,压下萃取纤维至顶部空间进行吸附萃取；
- f) 萃取 40 min 后,取出萃取纤维,擦干吸附针头水分后,将萃取纤维插入气相色谱进样口,在 250 °C 下解吸 5 min。

注：可根据仪器配置选择适当的前处理方式。

76.1.6 试验步骤

76.1.6.1 仪器参考条件

76.1.6.1.1 气相色谱仪器条件如下。

- a) 采用色谱柱 HP-5($30\ \text{m} \times 0.25\ \text{mm}, 0.25\ \mu\text{m}$)时：
 - 1) 载气：高纯氦气 [$\varphi(\text{He}) \geq 99.999\%$]；
 - 2) 进样口压力： $56.5\ \text{kPa}$ ；
 - 3) 进样口温度： $250\ ^\circ\text{C}$ ；
 - 4) 进样模式：不分流进样；
 - 5) 程序升温：起始温度 $60\ ^\circ\text{C}$,保持 2.5 min,以 $8\ ^\circ\text{C}/\text{min}$ 速率升至 $250\ ^\circ\text{C}$,保持 5 min。
- b) 采用色谱柱 DB-5($60\ \text{m} \times 0.25\ \text{mm}, 1\ \mu\text{m}$)时：
 - 1) 载气：高纯氦气 [$\varphi(\text{He}) \geq 99.999\%$]；
 - 2) 进样口压力： $144.8\ \text{kPa}$ ；
 - 3) 进样口温度： $250\ ^\circ\text{C}$ ；
 - 4) 进样模式：不分流进样；
 - 5) 程序升温：起始温度 $40\ ^\circ\text{C}$,保持 2 min,以 $30\ ^\circ\text{C}/\text{min}$ 速率升至 $180\ ^\circ\text{C}$,然后以 $10\ ^\circ\text{C}/\text{min}$ 速率升至 $270\ ^\circ\text{C}$,保持 3 min。

76.1.6.1.2 质谱仪操作条件：

- a) 离子源：电子电离源(EI)；
- b) 离子源温度： $230\ ^\circ\text{C}$ ；

- c) 接口温度:280 ℃;
- d) 离子化能量:70 eV;
- e) 扫描模式:选择离子检测(SIM),参数见表 19、表 20。

表 19 选择离子检测参数(HP-5)

组分	保留时间/min	定性离子(<i>m/z</i>)	定量离子(<i>m/z</i>)
土臭素	14.50	112,125	112
2-甲基异莰醇	10.65	95,107,135	95
2-异丁基-3-甲氧基吡嗪	10.48	94,124,151	124

表 20 选择离子检测参数(DB-5)

组分	保留时间/min	定性离子(<i>m/z</i>)	定量离子(<i>m/z</i>)
土臭素	17.26	112,125	112
2-甲基异莰醇	14.18	95,107,135	95
2-异丁基-3-甲氧基吡嗪	13.45	94,124,151	124

76.1.6.2 校准

76.1.6.2.1 定量分析中的校准方法:内标法。

76.1.6.2.2 气相色谱使用标准样品的条件:

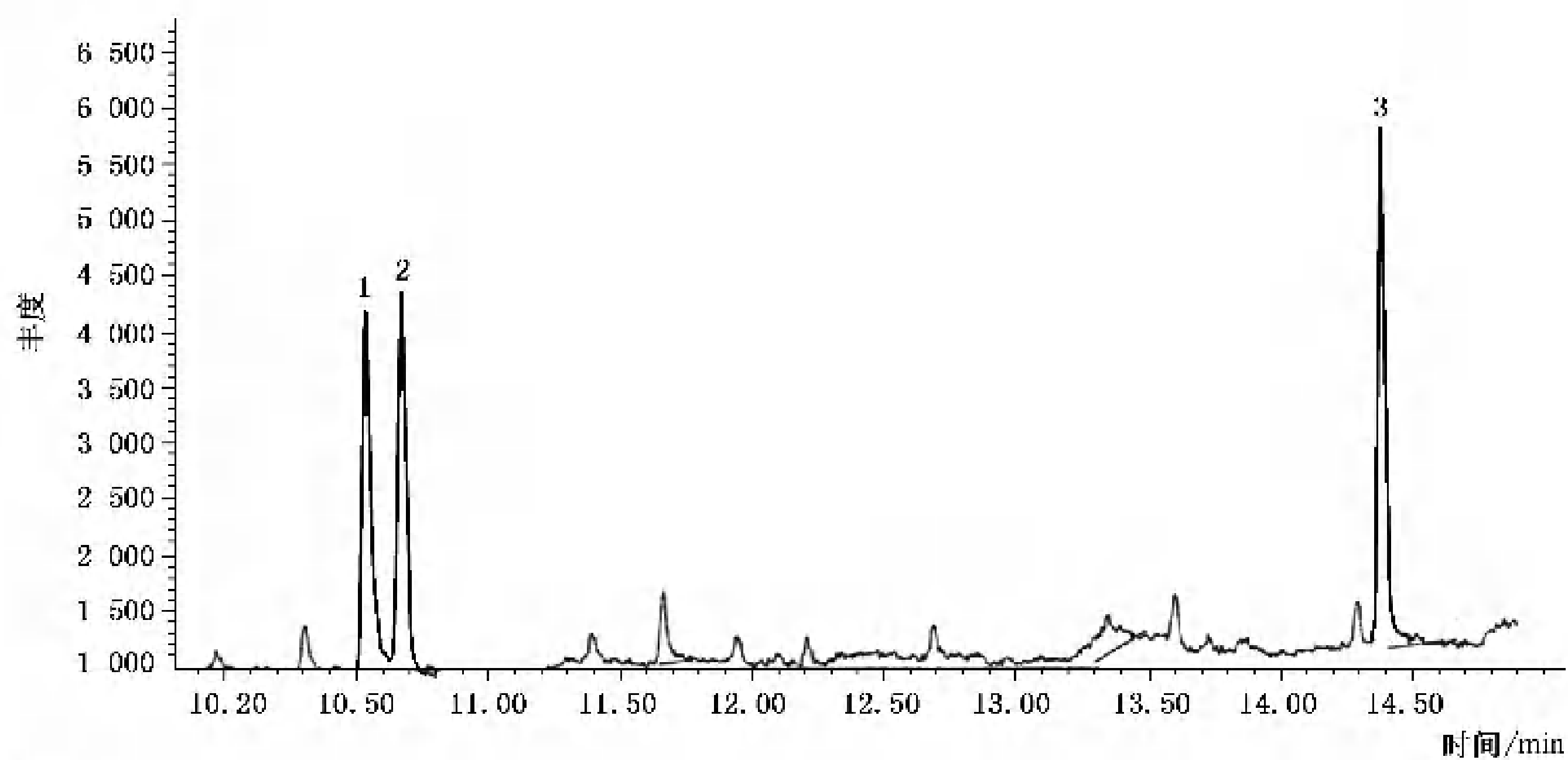
- a) 每批样品要制备工作曲线;
- b) 在工作范围内相对标准偏差小于 10%即可认为仪器处于稳定状态;
- c) 内标物的响应值在每次测定之间的偏离不应大于 30%,否则应说明原因。

76.1.6.2.3 工作曲线的绘制:配制 6 种不同浓度的标准混合溶液,最低一点浓度在最低检出质量浓度附近,配制质量浓度为 0 ng/L、5.0 ng/L、10.0 ng/L、20.0 ng/L、50.0 ng/L、100.0 ng/L。分别取 40 mL 标准混合溶液,加入 10 μL 内标(2-异丁基-3-甲氧基吡嗪)添加液,按照 76.1.5.3 前处理后,经气相色谱质谱联用仪分析。以峰面积为纵坐标,质量浓度为横坐标,绘制工作曲线。

76.1.6.2.4 进样方式:直接进样。

76.1.6.2.5 记录:以标样核对,记录色谱峰的保留时间及对应的化合物。

76.1.6.2.6 色谱图的考察:标准色谱图,见图 33。



标引序号说明：
1——2-异丁基-3-甲氧基吡嗪；
2——2-甲基异茨醇；
3——土臭素。

图 33 土臭素、2-甲基异茨醇和 2-异丁基-3-甲氧基吡嗪的色谱图

76.1.7 试验数据处理

76.1.7.1 定性分析

76.1.7.1.1 各组分出峰顺序：2-异丁基-3-甲氧基吡嗪，2-甲基异茨醇，土臭素。

76.1.7.1.2 保留时间如下：

- a) 采用色谱柱 HP-5(30 m×0.25 mm,0.25 μm)时：2-异丁基-3-甲氧基吡嗪,10.48 min;2-甲基异茨醇,10.65 min;土臭素,14.50 min;
- b) 采用色谱柱 DB-5(60 m×0.25 mm,1 μm)时：2-异丁基-3-甲氧基吡嗪,13.45 min;2-甲基异茨醇,14.18 min;土臭素,17.26 min。

76.1.7.2 定量分析

根据样品中各组分的峰面积在工作曲线上查出样品的质量浓度，按公式(24)进行计算：

$$\rho_i = (A_i/A_{is} - a_i) \times \rho_{is}/b_i \dots\dots\dots (24)$$

式中：

- ρ_i ——样品中土臭素、2-甲基异茨醇的质量浓度，单位为纳克每升(ng/L)；
- A_i ——样品中土臭素、2-甲基异茨醇定量离子峰面积；
- A_{is} ——样品中 2-异丁基-3-甲氧基吡嗪定量离子峰面积；
- a_i ——工作曲线截距；
- ρ_{is} ——样品中 2-异丁基-3-甲氧基吡嗪的质量浓度，单位为纳克每升(ng/L)；
- b_i ——标准曲线斜率。

76.1.7.3 结果的表示

76.1.7.3.1 定性结果：样品中所选择的定性离子和定量离子的丰度比应与标准品的比值基本一致；根据标准色谱图各组分的保留时间确定待测水样中组分的数目和名称。

76.1.7.3.2 定量结果：按公式(24)计算土臭素、2-甲基异茨醇的质量浓度，以纳克每升(ng/L)表示。

76.1.8 精密度和准确度

4 个实验室用本方法测定质量浓度分别为 20 ng/L、100 ng/L 的纯水、生活饮用水和水源水的加标水样,重复测定 6 次,其相对标准偏差(RSD)及回收率分别见表 21、表 22、表 23。

表 21 测定结果相对标准偏差及回收率(纯水)

组分	加标浓度/(ng/L)	回收率/%	RSD/%
土臭素	20	97.7~106	3.3~8.9
	100	97.0~100	2.5~6.0
2-甲基异莰醇	20	101~108	2.1~9.2
	100	97.6~101	4.9~12

表 22 测定结果相对标准偏差及回收率(生活饮用水)

组分	加标浓度/(ng/L)	回收率/%	RSD/%
土臭素	20	93.8~102	5.3~7.6
	100	99.9~104	4.0~7.7
2-甲基异莰醇	20	94.0~104	2.9~7.9
	100	96.1~99.9	2.4~6.6

表 23 测定结果相对标准偏差及回收率(水源水)

组分	加标浓度/(ng/L)	回收率/%	RSD/%
土臭素	20	94.1~106	4.3~7.5
	100	92.9~104	2.4~13
2-甲基异莰醇	20	85.1~101	3.7~8.2
	100	97.5~102	1.5~7.9

77 2-甲基异莰醇

顶空固相微萃取气相色谱质谱法:按 76.1 描述的方法测定。

78 五氯丙烷

78.1 顶空气相色谱法

78.1.1 最低检测质量浓度

本方法进样 1.0 mL 时的最低检测质量浓度分别为:1,1,1,3,3-五氯丙烷,0.03 μg/L;1,1,1,2,3-五氯丙烷,0.05 μg/L;1,1,2,3,3-五氯丙烷,0.20 μg/L。

78.1.2 原理

待测水样于密封顶空瓶中,在一定温度下经一定时间的平衡后,水中的五氯丙烷逸至上部空间,在气液两相中达到动态平衡,此时,五氯丙烷在气相中的浓度与它在液相中的浓度成正比。经气相色谱分离,电子捕获检测器检测,以保留时间定性,外标法定量。

78.1.3 试剂或材料

除非另有说明,本方法所用试剂均为分析纯,实验用水为 GB/T 6682 规定的一级水(经色谱法检验无待测组分)。

78.1.3.1 氮气: $\varphi(\text{N}_2) \geq 99.999\%$ 。

78.1.3.2 甲醇(CH_3OH):色谱纯。

78.1.3.3 抗坏血酸($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$):优级纯。

78.1.3.4 盐酸(HCl , $\rho_{20} = 1.19 \text{ g/mL}$):优级纯。

78.1.3.5 盐酸(1+1):将一定体积的盐酸[$\rho_{20}(\text{HCl}) = 1.19 \text{ g/mL}$]加入等体积纯水中。

78.1.3.6 3种五氯丙烷标准物质:1,1,1,3,3-五氯丙烷[$w(\text{C}_3\text{H}_3\text{Cl}_5) = 98\%$]、1,1,1,2,3-五氯丙烷[$w(\text{C}_3\text{H}_3\text{Cl}_5) = 97\%$]、1,1,2,3,3-五氯丙烷[$w(\text{C}_3\text{H}_3\text{Cl}_5) = 99\%$]均为色谱纯,或使用有证标准物质。

78.1.3.7 1,1,1,3,3-五氯丙烷标准储备溶液[$\rho(1,1,1,3,3\text{-五氯丙烷}) = 1.0 \text{ g/L}$]:准确称取10.20 mg 1,1,1,3,3-五氯丙烷(98%)至装有5 mL 甲醇的10 mL 容量瓶中,用甲醇定容至刻度,此溶液质量浓度为1.0 g/L。将此标准储备溶液转移至具聚四氟乙烯密封垫螺旋盖的小瓶中,于 $-10^\circ\text{C} \sim -20^\circ\text{C}$ 下可保存6个月。

78.1.3.8 1,1,1,2,3-五氯丙烷标准储备溶液[$\rho(1,1,1,2,3\text{-五氯丙烷}) = 1.0 \text{ g/L}$]:准确称取10.31 mg 1,1,1,2,3-五氯丙烷(97%)至装有5 mL 甲醇的10 mL 容量瓶中,用甲醇定容至刻度,此溶液质量浓度为1.0 g/L。将此标准储备溶液转移至具聚四氟乙烯密封垫螺旋盖的小瓶中,于 $-10^\circ\text{C} \sim -20^\circ\text{C}$ 下可保存6个月。

78.1.3.9 1,1,2,3,3-五氯丙烷标准储备溶液[$\rho(1,1,2,3,3\text{-五氯丙烷}) = 2.0 \text{ g/L}$]:准确称取20.20 mg 1,1,2,3,3-五氯丙烷(99%)至装有5 mL 甲醇的10 mL 容量瓶中,用甲醇定容至刻度,溶液质量浓度为2.0 g/L。将此标准储备溶液转移至具聚四氟乙烯密封垫螺旋盖的小瓶中,于 $-10^\circ\text{C} \sim -20^\circ\text{C}$ 下可保存6个月。

78.1.3.10 3种五氯丙烷混合标准使用溶液:于10 mL 容量瓶中加入约5 mL 甲醇,再分别加入20 μL 1,1,1,3,3-五氯丙烷(1.0 g/L)、1,1,1,2,3-五氯丙烷(1.0 g/L)以及50 μL 1,1,2,3,3-五氯丙烷(2.0 g/L)的各单标准储备溶液,用甲醇定容。混合标准使用溶液各组分质量浓度分别为 $\rho(1,1,1,3,3\text{-五氯丙烷}) = 2.0 \mu\text{g/mL}$ 、 $\rho(1,1,1,2,3\text{-五氯丙烷}) = 2.0 \mu\text{g/mL}$ 、 $\rho(1,1,2,3,3\text{-五氯丙烷}) = 10 \mu\text{g/mL}$ 。现用现配。

78.1.4 仪器设备

78.1.4.1 气相色谱仪:配有电子捕获检测器。

78.1.4.2 顶空进样系统。

78.1.4.3 微量注射器:10 μL 、100 μL 、500 μL 。

78.1.4.4 采样瓶:100 mL 棕色螺纹口瓶。

78.1.4.5 顶空瓶:20 mL 玻璃顶空瓶,具密封垫(聚四氟乙烯-硅橡胶或聚四氟乙烯-丁基橡胶垫)和一次性密封金属盖,使用前 120°C 烘烤2 h。

78.1.4.6 天平:分辨力不低于0.01 mg。

78.1.4.7 pH计:精度 ≥ 0.1 。

78.1.5 样品

78.1.5.1 水样的采集:若水样中含有余氯,采样前应向 100 mL 采样瓶中加入 100 mg 抗坏血酸。若无余氯,直接加入适量盐酸溶液(1+1),使样品 $\text{pH} \leq 4$ 。

78.1.5.2 水样的保存:样品采集后,加盖密封,0℃~4℃冷藏保存,保存时间为 48 h,样品存放区应无有机物干扰。

78.1.5.3 水样的预处理:取 10.0 mL 水样于 20 mL 顶空瓶中,立即密封,摇匀,放入自动顶空进样器内,待测。

78.1.6 试验步骤

78.1.6.1 仪器参考条件

78.1.6.1.1 顶空进样器条件:顶空样品瓶加热温度 70℃;进样针温度 90℃;传输线温度 100℃;样品瓶加热平衡时间为 15 min;进样时间为 1 min;进样量为 1.0 mL。

78.1.6.1.2 色谱柱:毛细管柱(30 m × 0.25 mm, 0.25 μm),固定相为 5% 苯基-甲基聚硅氧烷;或其他等效色谱柱。

78.1.6.1.3 色谱条件:气化室温度 250℃,分流比 10:1;程序升温 60℃(保持 1 min),以 15℃/min 升至 180℃(保持 1 min);载气(氮气)流量 2 mL/min;检测器温度 300℃;尾吹气流量 60 mL/min。

78.1.6.2 校准

78.1.6.2.1 定量分析中的校准方法:外标法。

78.1.6.2.2 每批样品要制备工作曲线。

78.1.6.2.3 工作曲线的绘制:取 8 个 100 mL 容量瓶,先加入适量纯水,用微量注射器分别取混合标准使用溶液:0 μL、5 μL、10 μL、25 μL、50 μL、100 μL、200 μL、300 μL,用纯水定容至刻度。配制后的 1,1,1,3,3-五氯丙烷和 1,1,1,2,3-五氯丙烷的质量浓度分别为 0 μg/L、0.10 μg/L、0.20 μg/L、0.50 μg/L、1.0 μg/L、2.0 μg/L、4.0 μg/L、6.0 μg/L;1,1,2,3,3-五氯丙烷的质量浓度分别为 0 μg/L、0.50 μg/L、1.0 μg/L、2.5 μg/L、5.0 μg/L、10 μg/L、20 μg/L、30 μg/L(均为参考浓度系列);取 10.0 mL 该系列标准溶液于 20 mL 顶空瓶中,密封,放入自动顶空进样器。按照仪器条件,从低浓度到高浓度依次取 1.0 mL 液上气体注入气相色谱仪,以峰面积为纵坐标,质量浓度为横坐标,绘制工作曲线。

78.1.6.3 试验

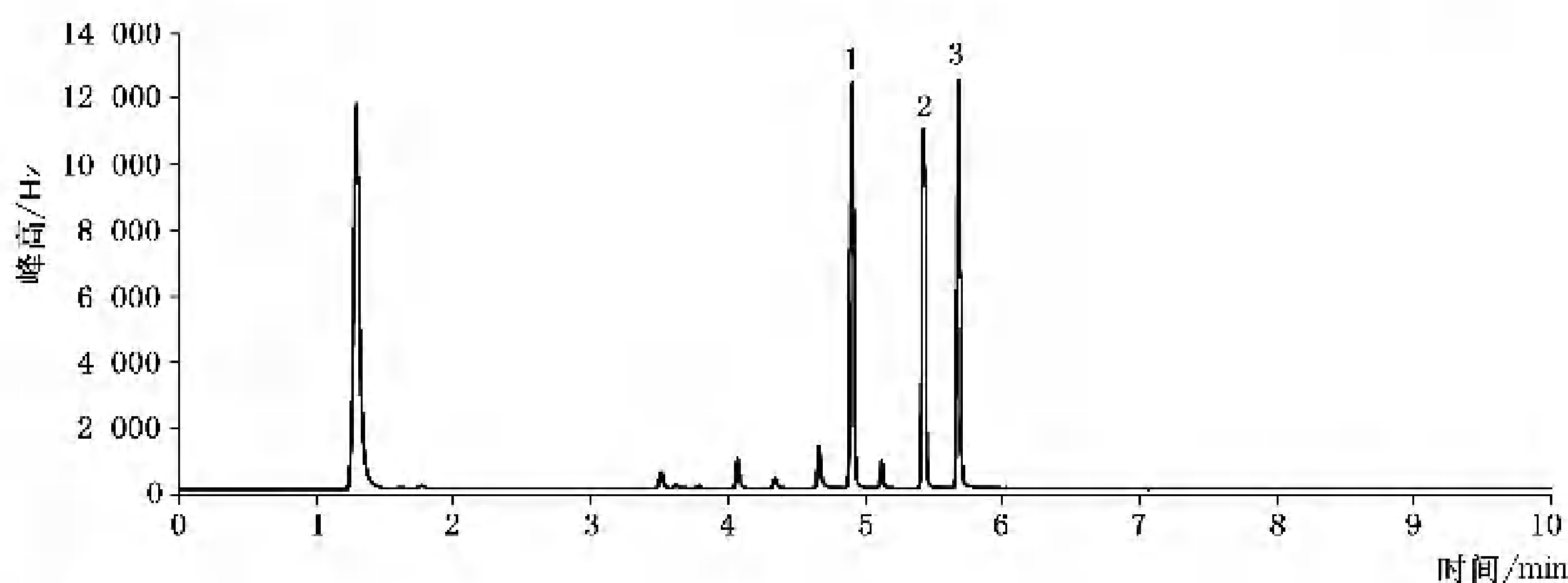
78.1.6.3.1 进样方式:直接进样。

78.1.6.3.2 进样量:1.0 mL。

78.1.6.3.3 操作:10.0 mL 水样于 20 mL 顶空瓶,密封;气液平衡后,顶空进样器自动将气相部分导入气相色谱仪中,进行定性和定量分析。

78.1.6.3.4 记录:以标样核对,记录色谱峰的保留时间及对应的化合物。

78.1.6.3.5 标准色谱图:1,1,1,3,3-五氯丙烷(4.0 μg/L)、1,1,1,2,3-五氯丙烷(4.0 μg/L)和 1,1,2,3,3-五氯丙烷(20 μg/L)的标准色谱图,见图 34。



标引序号说明：
1——1,1,1,3,3-五氯丙烷,4.903 min；
2——1,1,1,2,3-五氯丙烷,5.426 min；
3——1,1,2,3,3-五氯丙烷,5.687 min。

图 34 五氯丙烷标准色谱图

78.1.6.4 注意事项

- 78.1.6.4.1 高浓度和低浓度的样品交替分析时会产生残留性污染,在分析特别高浓度的样品后要分析一个纯水空白。
- 78.1.6.4.2 分析实验室试剂空白:为检查本方法中的待测物或其他干扰物质是否在实验室环境中、试剂中、器皿中存在,要求方法的组分的本底值低于方法检出限。
- 78.1.6.4.3 由于所测项目和试剂均易挥发,整个前处理试验过程结束后,要尽快检测,以避免数据失真。
- 78.1.6.4.4 待测物以及试剂均为有毒有害物质,在操作过程中分析人员要佩戴口罩和手套,并在通风柜中进行作业。

78.1.7 试验数据处理

78.1.7.1 定性结果

根据标准色谱图组分的保留时间确定待测水样中组分的数目和名称。

78.1.7.2 定量结果

直接从工作曲线上查出水样中五氯丙烷的质量浓度,以微克每升($\mu\text{g/L}$)表示。

78.1.7.3 精密度和准确度

6 家实验室在 $0.10\ \mu\text{g/L}$ ~ $30\ \mu\text{g/L}$ 质量浓度范围内,选择低、中、高不同浓度对生活饮用水进行加标回收试验,每个样品重复测定 6 次,质量浓度为 $0.10\ \mu\text{g/L}$ 、 $1.0\ \mu\text{g/L}$ 和 $4.0\ \mu\text{g/L}$ 时,1,1,1,3,3-五氯丙烷的加标回收率为 85.0% ~ 110% ,相对标准偏差为 0.57% ~ 9.0% ;1,1,1,2,3-五氯丙烷的加标回收率为 88.0% ~ 120% ,相对标准偏差为 0.35% ~ 9.5% 。质量浓度为 $0.50\ \mu\text{g/L}$ 、 $5.0\ \mu\text{g/L}$ 和 $20\ \mu\text{g/L}$ 时,1,1,2,3,3-五氯丙烷的加标回收率为 98.0% ~ 115% ,相对标准偏差为 1.5% ~ 8.5% 。

5 家实验室在 $0.10\ \mu\text{g/L}$ ~ $30\ \mu\text{g/L}$ 质量浓度范围内,选择低、中、高不同浓度对水源水进行加标回收试验,每个样品重复测定 6 次,质量浓度为 $0.10\ \mu\text{g/L}$ 、 $1.0\ \mu\text{g/L}$ 和 $4.0\ \mu\text{g/L}$ 时,1,1,1,3,3-五氯丙烷的加标回收率为 92.0% ~ 115% ,相对标准偏差为 1.4% ~ 9.7% ;1,1,1,2,3-五氯丙烷的加标回收率为

94.0%~120%，相对标准偏差为1.5%~9.6%。质量浓度为0.50 $\mu\text{g/L}$ 、5.0 $\mu\text{g/L}$ 和 20 $\mu\text{g/L}$ 时，1,1,2,3,3-五氯丙烷的加标回收率为96.0%~118%，相对标准偏差为1.0%~7.6%。

78.2 吹扫捕集气相色谱质谱法

78.2.1 最低检测质量浓度

本方法进样5.0 mL时，1,1,1,3,3-五氯丙烷、1,1,1,2,3-五氯丙烷、1,1,2,3,3-五氯丙烷的最低检测质量浓度均为0.30 $\mu\text{g/L}$ 。

78.2.2 原理

仪器自动将待测水样用注射器注入吹扫捕集装置的吹扫管中，于室温下通以惰性气体（氦气或氮气），把水样中的挥发性有机化合物以及加入的内标和标记化合物吹脱出来，捕集在装有适当吸附剂的捕集管内。吹脱程序完成后捕集管被加热并以氦气（或氮气）反吹，将所吸附的组分解吸入毛细管气相色谱仪（GC）中，组分经程序升温色谱分离后，用质谱仪（MS）检测。通过与标准物质保留时间和色谱图相比较进行定性，内标法定量。

78.2.3 试剂或材料

除非另有说明，本方法所用试剂均为分析纯，实验用水为GB/T 6682规定的一级水（若水中有干扰物，则于90℃水浴中用氮气吹脱15 min，现用现制）。

78.2.3.1 氦气： $\varphi(\text{He}) \geq 99.999\%$ 。

78.2.3.2 氮气： $\varphi(\text{N}_2) \geq 99.999\%$ 。

78.2.3.3 甲醇（ CH_3OH ）：色谱纯。

78.2.3.4 抗坏血酸（ $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ ）：优级纯。

78.2.3.5 盐酸（ HCl ， $\rho_{20} = 1.19 \text{ g/mL}$ ）：优级纯。

78.2.3.6 盐酸（1+1）：将一定体积的盐酸 [$\rho_{20}(\text{HCl}) = 1.19 \text{ g/mL}$] 加入等体积纯水中。

78.2.3.7 氟苯 [$w(\text{C}_6\text{H}_5\text{F}) = 99\%$ ， $\text{C}_6\text{H}_5\text{F}$]：为色谱纯，或使用有证标准物质。

78.2.3.8 3种五氯丙烷标准物质：1,1,1,3,3-五氯丙烷 [$w(\text{C}_3\text{H}_5\text{Cl}_5) = 98\%$]、1,1,1,2,3-五氯丙烷 [$w(\text{C}_3\text{H}_4\text{Cl}_5) = 97\%$]、1,1,2,3,3-五氯丙烷 [$w(\text{C}_3\text{H}_3\text{Cl}_5) = 99\%$] 均为色谱纯，或使用有证标准物质。

78.2.3.9 1,1,1,3,3-五氯丙烷标准储备溶液 [$\rho(1,1,1,3,3\text{-五氯丙烷}) = 1.0 \text{ g/L}$]：准确称取10.20 mg 1,1,1,3,3-五氯丙烷（98%）于装有5 mL甲醇的10 mL容量瓶中，用甲醇定容至刻度，溶液质量浓度为1.0 g/L。将此标准储备溶液转移至具聚四氟乙烯密封垫螺旋盖的小瓶中，于-10℃~-20℃下可保存6个月。

78.2.3.10 1,1,1,2,3-五氯丙烷标准储备溶液 [$\rho(1,1,1,2,3\text{-五氯丙烷}) = 1.0 \text{ g/L}$]：准确称取10.31 mg 1,1,1,2,3-五氯丙烷（97%）于装有5 mL甲醇的10 mL容量瓶中，用甲醇定容至刻度，溶液质量浓度为1.0 g/L。将此标准储备溶液转移至具聚四氟乙烯密封垫螺旋盖的小瓶中，于-10℃~-20℃下可保存6个月。

78.2.3.11 1,1,2,3,3-五氯丙烷标准储备溶液 [$\rho(1,1,2,3,3\text{-五氯丙烷}) = 2.0 \text{ g/L}$]：准确称取20.20 mg 1,1,2,3,3-五氯丙烷（99%）于装有5 mL甲醇的10 mL容量瓶中，用甲醇定容至刻度，溶液质量浓度为2.0 g/L。将此标准储备溶液转移至具聚四氟乙烯密封垫螺旋盖的小瓶中，于-10℃~-20℃下可保存6个月。

78.2.3.12 三种五氯丙烷混合标准使用溶液：于10 mL容量瓶中加入约5 mL甲醇，再分别加入50 μL 1,1,1,3,3-五氯丙烷（1.0 g/L）、50 μL 1,1,1,2,3-五氯丙烷（1.0 g/L）和25 μL 1,1,2,3,3-五氯丙烷（2.0 g/L）的各标准储备溶液，用甲醇定容至刻度。混合标准使用溶液各组分质量浓度分别为 $\rho(1,1,$

1,3,3-五氯丙烷) = 5.0 $\mu\text{g/mL}$ 、 $\rho(1,1,1,2,3\text{-五氯丙烷}) = 5.0 \mu\text{g/mL}$ 、 $\rho(1,1,2,3,3\text{-五氯丙烷}) = 5.0 \mu\text{g/mL}$,现用现配。

78.2.3.13 内标物氟苯溶液:准确称取 50.50 mg 氟苯于 10 mL 容量瓶中,用甲醇定容至刻度,此溶液质量浓度为 5.0 mg/mL,将此溶液置于 $-10^{\circ}\text{C} \sim -20^{\circ}\text{C}$ 下可保存 6 个月;临用前用甲醇稀释为 5.0 $\mu\text{g/mL}$,现用现配。

78.2.4 仪器设备

78.2.4.1 气相色谱质谱联用仪:配有电子电离源(EI)。

78.2.4.2 吹扫捕集系统:捕集阱填料为 1/3 2,6-二苯基吡喃多孔聚合物树脂(Tenax)、1/3 硅胶、1/3 活性炭混合吸附剂,或其他等效吸附剂。

78.2.4.3 采样瓶:100 mL 棕色螺纹口瓶。

78.2.4.4 棕色玻璃进样瓶:40 mL 具塞螺旋盖和聚四氟乙烯垫片。

78.2.4.5 微量注射器:10 μL 、50 μL 、100 μL 。

78.2.4.6 天平:分辨力不低于 0.01 mg。

78.2.4.7 pH 计:精度 ≥ 0.1 。

78.2.5 样品

78.2.5.1 水样的采集:若水样中含有余氯,采样前应向 100 mL 采样瓶中加入 100 mg 抗坏血酸。若无余氯直接加入适量盐酸溶液(1+1),使样品 pH ≤ 4 。

78.2.5.2 水样的保存:样品采集后,加盖密封, $0^{\circ}\text{C} \sim 4^{\circ}\text{C}$ 冷藏保存,保存时间为 48 h,样品存放区应无有机物干扰。

78.2.5.3 水样的预处理:水样测定前,在无待测物污染的环境下迅速倒出水样,置于进样瓶中,瓶中不留顶上空间和气泡,同时加入内标氟苯溶液,使其质量浓度为 5.0 $\mu\text{g/L}$,旋紧瓶盖放在吹扫捕集进样器上,待测。

78.2.6 试验步骤

78.2.6.1 仪器参考条件

78.2.6.1.1 色谱柱:毛细管柱(30 m $\times$ 0.25 mm,1.4 μm),固定相为 6% 氰丙基苯基-甲基聚硅氧烷;或其他等效色谱柱。

78.2.6.1.2 吹扫捕集条件:吹扫温度为室温;吹扫流速 50 mL/min;吹扫时间 11 min;解吸温度 180°C ;解吸时间 3 min;烘烤温度 280°C ;烘烤时间 2 min。

78.2.6.1.3 色谱条件:进样口温度 250°C ,分流比 30:1;载气(氮气)柱流量 1.0 mL/min,恒流模式;柱箱起始温度 50°C ,保持 1 min,以 10°C/min 的升温速率升至 180°C ,保持 1 min。

78.2.6.1.4 质谱条件:电子电离源(EI),温度 230°C ;离子化能量 70 eV;扫描方式为全扫描;扫描范围 35 u $\sim$ 200 u;传输线温度 200°C 。

78.2.6.2 校准

78.2.6.2.1 定量分析中的校准方法:内标法,选择全扫描模式进行测定。

78.2.6.2.2 工作曲线的绘制:取 7 个 100 mL 容量瓶,先加入适量纯水,用微量注射器分别取混合标准溶液:0 μL 、10 μL 、20 μL 、50 μL 、100 μL 、150 μL 、200 μL ,同时加入 100 μL 内标氟苯溶液,使其质量浓度为 5.0 $\mu\text{g/L}$,用纯水定容至刻度。配制后的 1,1,1,3,3-五氯丙烷、1,1,1,2,3-五氯丙烷和 1,1,2,3,3-五氯丙烷的质量浓度分别为 0 $\mu\text{g/L}$ 、0.50 $\mu\text{g/L}$ 、1.0 $\mu\text{g/L}$ 、2.5 $\mu\text{g/L}$ 、5.0 $\mu\text{g/L}$ 、7.5 $\mu\text{g/L}$ 、10 $\mu\text{g/L}$ (均为

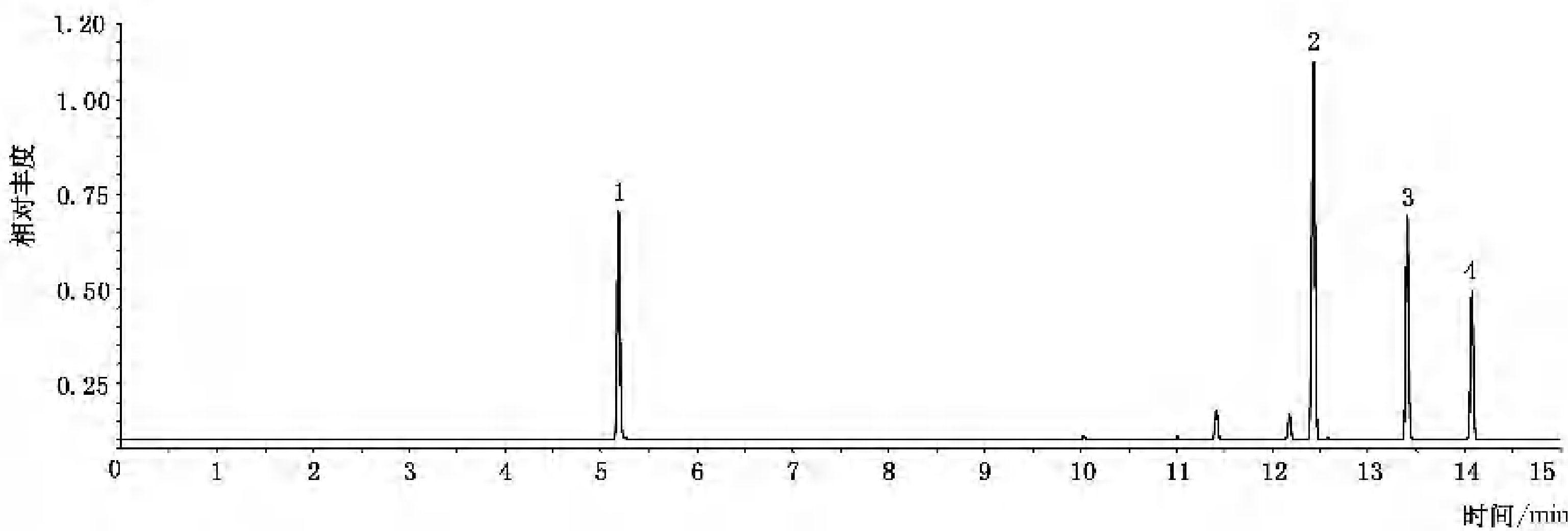
参考浓度系列);取 40 mL 该系列标准溶液于 40 mL 进样瓶中,旋紧瓶盖,放入吹扫捕集仪上。标准系列溶液和内标溶液均由全自动吹扫仪自动按吹扫序列设定值自动加入并运行,以待测组分的峰面积与内标的峰面积比值为纵坐标,以待测组分的质量浓度为横坐标,绘制工作曲线。

78.2.6.3 试验

78.2.6.3.1 操作:水样加满样品瓶,旋紧瓶盖放在吹扫捕集进样器上;吹扫捕集进样器自动进 5.0 mL 含有内标物的标样和含有内标物的待测水样于吹扫捕集装置中,室温下进行吹脱捕集,在一定温度下解析脱附,自动导入气相色谱质谱仪中,进行定性和定量分析,同时做空白试验并绘制工作曲线。

78.2.6.3.2 定性分析:以标样核对特征离子色谱峰的保留时间及对应的化合物。

78.2.6.3.3 标准色谱图:1,1,1,3,3-五氯丙烷、1,1,1,2,3-五氯丙烷和 1,1,2,3,3-五氯丙烷的标准色谱图,见图 35。



标引序号说明:

- | | |
|-------------------------------|-------------------------------|
| 1——氟苯,5.185 min; | 3——1,1,1,2,3-五氯丙烷,13.396 min; |
| 2——1,1,1,3,3-五氯丙烷,12.421 min; | 4——1,1,2,3,3-五氯丙烷,14.073 min。 |

图 35 五氯丙烷标准色谱图(质量浓度均为 5 $\mu\text{g/L}$)

78.2.6.4 注意事项

78.2.6.4.1 高浓度和低浓度的样品交替分析时会产生残留性污染,在分析特别高浓度的样品后要分析一个纯水空白。

78.2.6.4.2 分析实验室试剂空白:为检查本方法中的待测物或其他干扰物质是否在实验室环境中、试剂中、器皿中存在,用甲醇溶液制备 5.0 $\mu\text{g/mL}$ 的氟苯(内标),将 5 μL 内标溶液加入到 5 mL 纯水中,得到的质量浓度为 5.0 $\mu\text{g/L}$,将此水溶液移到吹扫装置中进行 GC-MS 分析,要求测定组分的本底值低于方法检出限。

78.2.6.4.3 由于所测项目和试剂均易挥发,整个前处理试验过程结束后,要尽快检测,以避免数据失真。

78.2.6.4.4 所测项目以及试剂都是有毒有害物质,会对检测人员的健康带来危害,在操作过程中分析人员要佩戴口罩和手套,并在通风柜中进行作业。

78.2.7 试验数据处理

78.2.7.1 定性结果:根据标准色谱图组分的保留时间,确定被测组分的名称,样品中待测物的保留时间与相应标准物质的保留时间相比较,变化范围应在 $\pm 2.5\%$ 之内;同时将待测物的质谱图与标准物质的质谱图作对照。

- 78.2.7.2 定量结果:直接从工作曲线上查出水样中待测组分的质量浓度,以微克每升($\mu\text{g/L}$)表示。
- 78.2.7.3 方法待测组分的相对分子质量和定量离子见表 24。

表 24 方法待测组分的相对分子质量和定量离子(m/z)

序号	组分	相对分子质量	定量离子	辅助离子
1	1,1,1,3,3-五氯丙烷	216	181	83,179
2	1,1,1,2,3-五氯丙烷	216	117	119,83
3	1,1,2,3,3-五氯丙烷	216	143	145,96
4	氟苯	96	96	77

78.2.8 精密度和准确度

6 家实验室在 $0.50\ \mu\text{g/L}\sim 10\ \mu\text{g/L}$ 质量浓度范围内,选择低、中、高不同浓度对生活饮用水进行加标回收试验,每个样品重复测定 6 次,质量浓度为 $1.0\ \mu\text{g/L}$ 、 $5.0\ \mu\text{g/L}$ 和 $8.0\ \mu\text{g/L}$ 时,1,1,1,3,3-五氯丙烷的回收率为 $84.0\%\sim 110\%$,相对标准偏差为 $0.46\%\sim 5.9\%$;1,1,1,2,3-五氯丙烷的回收率为 $88.0\%\sim 120\%$,相对标准偏差为 $0.63\%\sim 6.6\%$;1,1,2,3,3-五氯丙烷的回收率为 $88.0\%\sim 118\%$,相对标准偏差为 $0.84\%\sim 8.8\%$ 。

5 家实验室在 $0.50\ \mu\text{g/L}\sim 10\ \mu\text{g/L}$ 质量浓度范围内,选择低、中、高不同浓度对水源水进行加标回收试验,每个样品重复测定 6 次,质量浓度为 $1.0\ \mu\text{g/L}$ 、 $5.0\ \mu\text{g/L}$ 和 $8.0\ \mu\text{g/L}$ 时,1,1,1,3,3-五氯丙烷的加标回收率为 $82.0\%\sim 110\%$,相对标准偏差为 $0.87\%\sim 11\%$;1,1,1,2,3-五氯丙烷的加标回收率为 $90.0\%\sim 120\%$,相对标准偏差为 $1.2\%\sim 11\%$;1,1,2,3,3-五氯丙烷的加标回收率为 $88.0\%\sim 120\%$,相对标准偏差为 $0.83\%\sim 15\%$ 。

79 丙烯酸

79.1 高效液相色谱法

79.1.1 最低检测质量浓度

本方法丙烯酸的最低检测质量浓度为 $50\ \mu\text{g/L}$ 。

本方法仅用于生活饮用水的测定。

79.1.2 原理

生活饮用水中丙烯酸经十八烷基硅烷键合硅胶色谱柱分离,紫外检测器检测,保留时间定性,外标法定量。

79.1.3 试剂

除非另有说明,本方法所用试剂均为分析纯,实验用水为 GB/T 6682 规定的一级水。

- 79.1.3.1 乙腈($\text{C}_2\text{H}_3\text{N}$):色谱纯。
- 79.1.3.2 磷酸(H_3PO_4 , $\rho_{20}=1.69\ \text{g/mL}$)。
- 79.1.3.3 磷酸溶液(0.2%):准确移取磷酸 $2.0\ \text{mL}$,至 $1\ 000\ \text{mL}$ 容量瓶中,纯水定容至刻度。
- 79.1.3.4 丙烯酸标准品($\text{C}_2\text{H}_3\text{COOH}$):纯度 $\geq 98\%$,或使用有证标准物质。
- 79.1.3.5 丙烯酸标准储备溶液[$\rho(\text{C}_2\text{H}_3\text{COOH})=1\ 000\ \text{mg/L}$]:准确称取 $10.0\ \text{mg}$ 丙烯酸标准品置于

有少量纯水的 10 mL 容量瓶中,并用纯水定容至刻度,于 0℃~4℃ 冷藏、避光和密封保存,可保存 1 个月。

79.1.3.6 丙烯酸标准使用溶液 $[\rho(\text{C}_2\text{H}_3\text{COOH})=10\text{ mg/L}]$:移取 0.5 mL 丙烯酸标准储备溶液置于有少量纯水的 50 mL 容量瓶中,并用纯水定容至刻度,于 0℃~4℃ 冷藏、避光和密封保存,可保存 1 个月。

79.1.4 仪器设备

79.1.4.1 高效液相色谱仪:配有紫外检测器。

79.1.4.2 超声波清洗仪。

79.1.4.3 色谱柱:十八烷基硅烷键合硅胶色谱柱(4.6 mm×250 mm,5 μm),或其他等效色谱柱。

79.1.4.4 具塞磨口玻璃瓶:50 mL,洗涤干净,并用纯水冲洗,晾干备用。

79.1.4.5 混合纤维素酯滤膜:0.22 μm。

79.1.5 样品

79.1.5.1 水样的采集与保存:用具塞磨口玻璃瓶采集水样,置于 0℃~4℃ 冷藏保存,可保存 48 h。

79.1.5.2 水样的预处理:水样经 0.22 μm 滤膜过滤后直接进行测定。

79.1.6 试验步骤

79.1.6.1 仪器参考条件

79.1.6.1.1 检测波长:205 nm。

79.1.6.1.2 柱温:30℃。

79.1.6.1.3 进样体积:100 μL。

79.1.6.1.4 流动相:A 相为 0.2%磷酸溶液,B 相为乙腈,使用梯度洗脱程序,具体程序见表 25。

79.1.6.1.5 流速:1.0 mL/min。

表 25 梯度洗脱程序

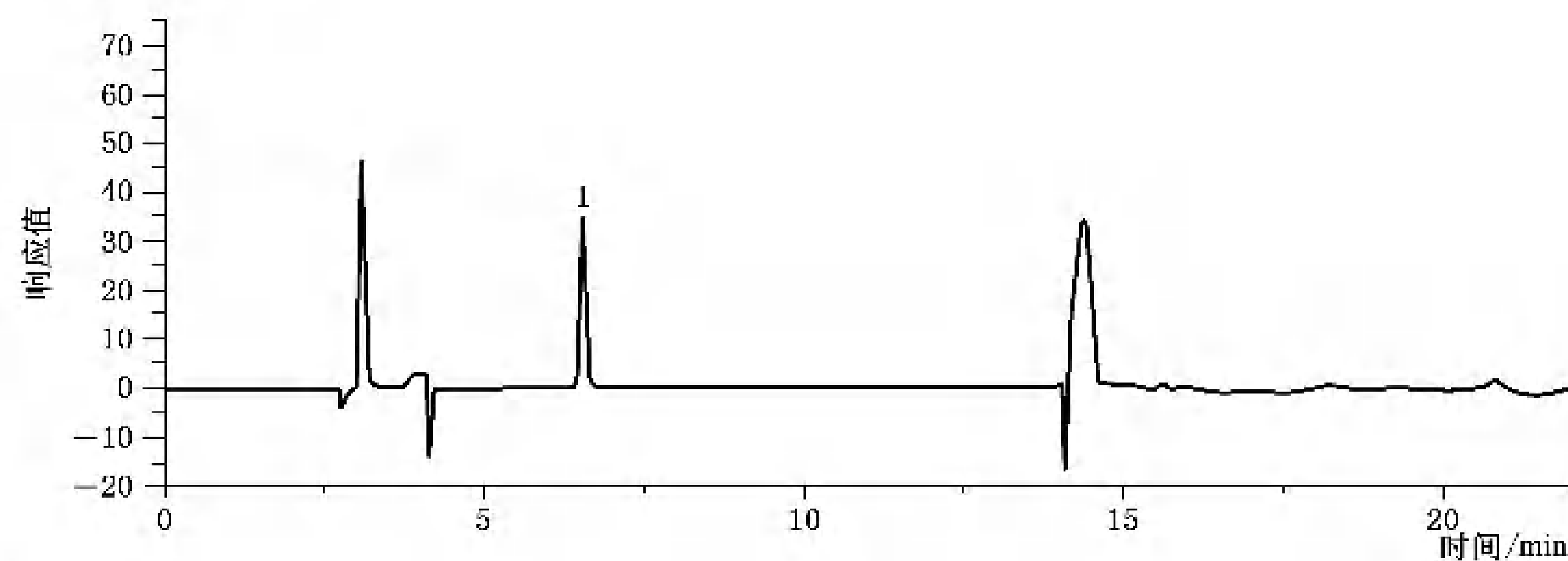
时间/min	流速/(mL/min)	A/%	B/%
0.0	1.0	90	10
10.0	1.0	90	10
10.1	1.0	40	60
17.0	1.0	40	60
17.1	1.0	90	10
22.0	1.0	90	10

79.1.6.2 标准曲线绘制

移取丙烯酸标准使用溶液 $[\rho(\text{C}_2\text{H}_3\text{COOH})=10\text{ mg/L}]$ 0 mL、0.25 mL、0.50 mL、1.00 mL、2.00 mL、3.00 mL、4.00 mL 置于有少量纯水的 50 mL 容量瓶中,并用纯水定容至刻度,得到 0 μg/L、50 μg/L、100 μg/L、200 μg/L、400 μg/L、600 μg/L、800 μg/L 的标准溶液系列。以丙烯酸的峰面积为纵坐标,质量浓度为横坐标,绘制标准曲线。

79.1.6.3 标准色谱图的考察

标准色谱图,见图 36。



标引序号说明:

1——丙烯酸,6.50 min。

图 36 丙烯酸标准色谱图(质量浓度为 200 $\mu\text{g/L}$)

79.1.6.4 干扰和消除

同一批样品至少测定一个空白样品,当高、低浓度的样品交替分析时,为避免污染,在测定高浓度样品时,应紧随着分析空白样品,以保证样品没有交叉污染。同一批样品至少测定一个加标样品,样品量大时,适当增加加标样品的数量。

79.1.7 试验数据处理

79.1.7.1 定性分析:根据标准色谱图组分的保留时间,确定被测组分的名称。样品中待测物色谱峰的保留时间与相应标准色谱峰的保留时间比较,变化范围应在 $\pm 2.5\%$ 之内。

79.1.7.2 定量分析:直接从标准曲线上查出水样中丙烯酸的质量浓度,以微克每升($\mu\text{g/L}$)表示。

79.1.8 精密度和准确度

6 个实验室对丙烯酸质量浓度为 50 $\mu\text{g/L}$ 、200 $\mu\text{g/L}$ 和 600 $\mu\text{g/L}$ 水样进行测定,6 次测量结果的相对标准偏差分别为 0.2%~3.3%、0.3%~1.5% 和 0.3%~2.6%,回收率分别为 93.5%~108%、98.6%~105% 和 98.2%~105%。

79.2 离子色谱法

79.2.1 最低检测质量浓度

本方法丙烯酸的最低检测质量浓度为 4.68 $\mu\text{g/L}$ 。

丙烯酸与水样中常见阴离子氟化物、甲酸、亚氯酸盐、氯化物、氯酸盐、硫酸盐、硝酸盐分离度高,所得峰形对称,响应值高,对检测结果无干扰。

79.2.2 原理

水样中的丙烯酸阴离子随氢氧化钾(或氢氧化钠)淋洗液进入阴离子交换分离系统(由保护柱和分离柱组成),根据分离柱对各离子亲和度的差异被分离,经阴离子抑制后用电导检测器测量,通过丙烯酸的相对保留时间进行定性分析,以色谱峰面积或峰高进行定量测定。

79.2.3 试剂或材料

除非另有说明,本方法所用试剂均为分析纯,实验用水为 GB/T 6682 规定的一级水。

79.2.3.1 辅助气体:高纯氮 $[\varphi(\text{N}_2)\geq 99.999\%]$ 。

79.2.3.2 淋洗液:氢氧化钾淋洗液,可采用氢氧化钾淋洗液发生器或性能等效的淋洗液发生装置生成,也可手工配制氢氧化钾(或氢氧化钠)淋洗液。

79.2.3.3 丙烯酸($\text{C}_2\text{H}_3\text{COOH}$,纯度 $\geq 99\%$):含稳定剂对羟基苯甲醚(质量浓度为 200 mg/L),或使用有证标准物质溶液。

79.2.3.4 丙烯酸标准储备溶液 $[\rho(\text{C}_2\text{H}_3\text{COOH})=1\,000\text{ mg/L}]$:取丙烯酸标准品 1.010 1 g,用纯水稀释后转移至棕色容量瓶中,定容至 1 000 mL,得到丙烯酸标准储备溶液 $[\rho(\text{C}_2\text{H}_3\text{COOH})=1\,000\text{ mg/L}]$,0℃~4℃冷藏、避光可保存 30 d。

79.2.3.5 丙烯酸标准使用溶液 $[\rho(\text{C}_2\text{H}_3\text{COOH})=2.00\text{ mg/L}]$:取丙烯酸标准储备溶液,用纯水逐级稀释并定容至棕色容量瓶中,得到丙烯酸标准使用溶液 $[\rho(\text{C}_2\text{H}_3\text{COOH})=2.00\text{ mg/L}]$,现用现配。

79.2.4 仪器设备

79.2.4.1 离子色谱仪:配有电导检测器。

79.2.4.2 阴离子色谱柱:填料为聚苯乙烯-二乙烯基苯共聚物,具有羧酸功能基的分离柱(4 mm×250 mm,5.5 μm)或其他等效色谱柱。

79.2.4.3 阴离子保护柱:有机酸阴离子保护柱(4 mm×50 mm),或其他等效保护柱。

79.2.4.4 抑制器:阴离子抑制器或其他性能等效的抑制器。

79.2.4.5 聚偏氟乙烯材质滤膜:0.22 μm。

79.2.4.6 采样瓶:250 mL 棕色玻璃瓶,洗涤干净,并用纯水冲洗,晾干备用。

79.2.5 样品

79.2.5.1 水样的采集:使用清洁干燥的 250 mL 棕色玻璃瓶进行采样。

79.2.5.2 水样的保存:水样于 0℃~4℃条件下,冷藏、避光运输或保存,可以保存 14 d。

79.2.5.3 水样的预处理:水样经 0.22 μm 滤膜过滤后直接进样测定。

79.2.6 试验步骤

79.2.6.1 仪器参考条件

79.2.6.1.1 进样量:100 μL;柱箱温度:35℃;抑制器电流:124 mA。

79.2.6.1.2 淋洗液流速:1.0 mL/min,淋洗液浓度梯度见表 26。

表 26 淋洗液浓度梯度表

时间/min	氢氧化钾浓度/(mmol/L)
0.00	3
12.00	3
12.10	50
20.00	50
20.10	3
25.00	3

79.2.6.1.3 色谱柱：阴离子色谱柱或其他等效色谱柱。

79.2.6.2 校准

79.2.6.2.1 定量分析中的校准方法：外标法。

79.2.6.2.2 标准曲线绘制：取 9 个 50 mL 棕色容量瓶，依次准确移取 0 mL、0.125 mL、0.250 mL、0.500 mL、1.00 mL、2.00 mL、3.00 mL、4.00 mL、5.00 mL 丙烯酸标准使用溶液，用纯水定容，配制丙烯酸质量浓度分别为 0 mg/L、0.005 mg/L、0.010 mg/L、0.020 mg/L、0.040 mg/L、0.080 mg/L、0.120 mg/L、0.160 mg/L、0.200 mg/L 的标准系列溶液。按照浓度由小到大的顺序，依次上机测定。以丙烯酸的峰面积（或峰高）为纵坐标，以丙烯酸的质量浓度为横坐标，绘制标准曲线。为确保标准曲线的有效性，标准样品进样完成后，进行一次单点校正。

79.2.6.2.3 色谱图的考察：丙烯酸标准色谱图、丙烯酸管网水加标色谱图分别见图 37 和图 38。

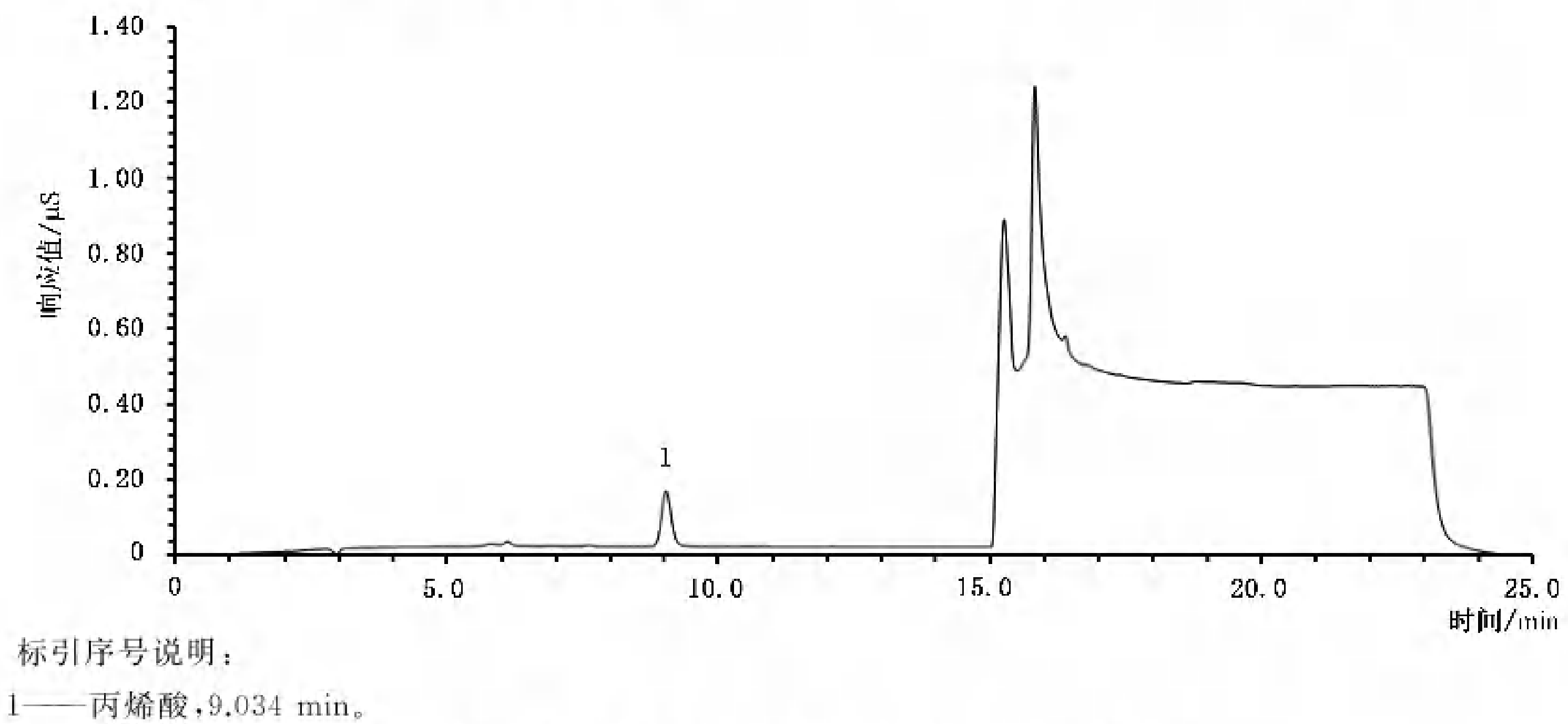


图 37 丙烯酸标准色谱图（质量浓度为 0.18 mg/L）

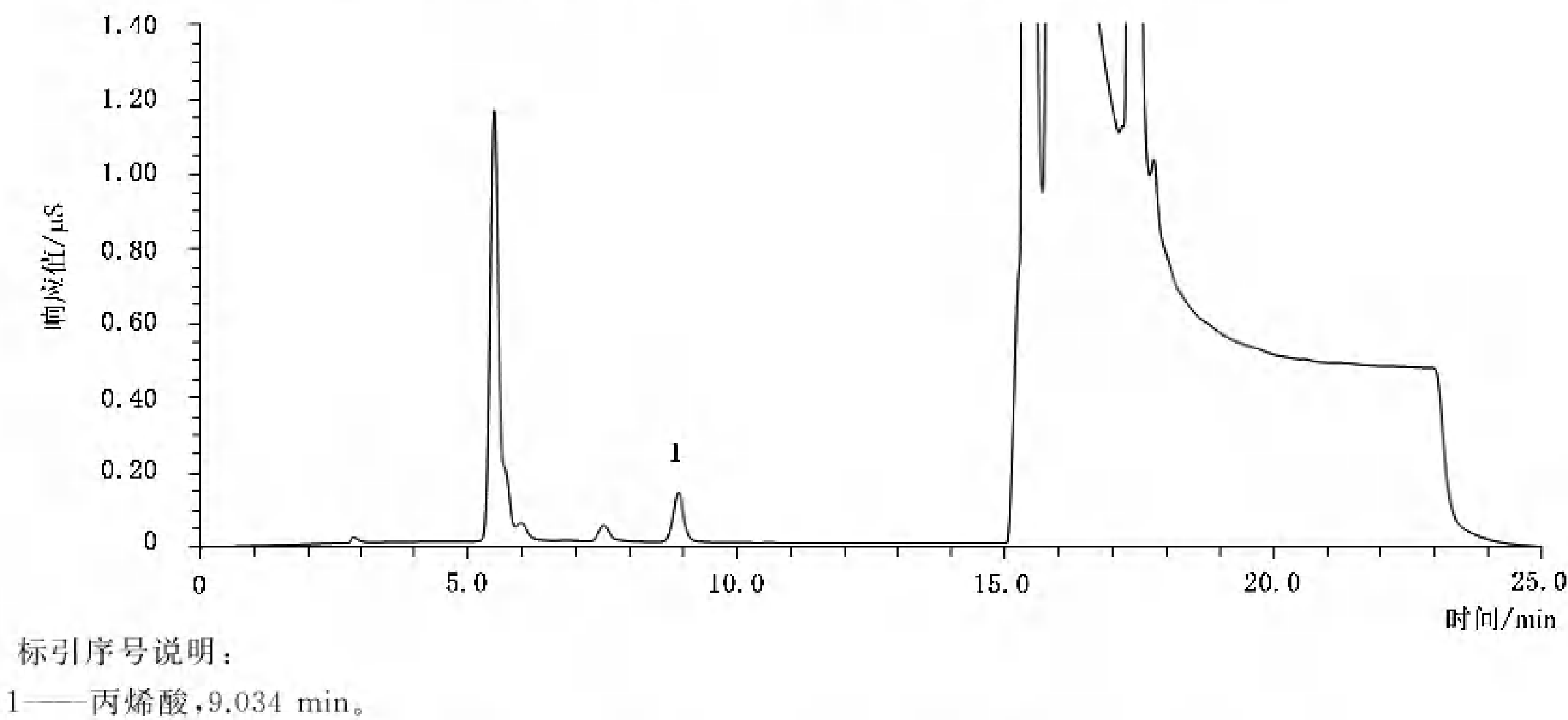


图 38 丙烯酸管网水加标色谱图（质量浓度为 0.16 mg/L）

79.2.7 试验数据处理

79.2.7.1 定性分析：根据丙烯酸标准色谱图（图 37）中丙烯酸的保留时间进行定性分析。

79.2.7.2 定量分析：根据丙烯酸电导响应的峰面积或峰高从标准曲线上查出丙烯酸的质量浓度。

79.2.8 精密度和准确度

6 个实验室对质量浓度为 10.0 $\mu\text{g/L}$ ~180 $\mu\text{g/L}$ 的丙烯酸进行精密度和准确度测试,低(20.0 $\mu\text{g/L}$)、中(100 $\mu\text{g/L}$)、高(180 $\mu\text{g/L}$)3 个质量浓度的水源水相对标准偏差(RSD)范围分别为0.26%~6.0%、0.56%~5.0%、0.85%~3.2%,回收率分别为 79.0%~112%、97.8%~101%、94.1%~100%;低(20.0 $\mu\text{g/L}$)、中(100 $\mu\text{g/L}$)、高(180 $\mu\text{g/L}$)3 个质量浓度的生活饮用水相对标准偏差(RSD)范围分别为 0.16%~3.8%、0.14%~4.2%、0.17%~4.6%,回收率分别为 74.3%~110%、91.4%~105%、96.3%~117%。

79.2.9 质量保证和控制

79.2.9.1 精密度和回收率试验中,为避免不同浓度加标样品之间,特别是高浓度切换到低浓度时的交叉污染或残留干扰,不同浓度加标样品之间应进行空白样测试。

79.2.9.2 为确保标准曲线的有效性,每 20 个样品应进行一次单点校正。

79.2.9.3 丙烯酸样品常温下不稳定,样品上机后需尽快完成分析。

80 戊二醛

80.1 液相色谱串联质谱法

80.1.1 最低检测质量浓度

进样量为 10 μL 时,戊二醛的最低检测质量浓度为 1.00 $\mu\text{g/L}$,当样品中戊二醛质量浓度超过 100 $\mu\text{g/L}$ 时,应稀释后再进行测定。

80.1.2 原理

水中戊二醛与 2,4-二硝基苯肼(DNPH)反应生成戊二醛-2,4-二硝基苯腙(戊二醛-DNPH 的反应示意图,见图 39),滤膜过滤后进样。经液相色谱仪分离后进入串联质谱仪,采用多反应监测(MRM)模式,选取高响应异构体为定性定量离子,根据保留时间和特征离子定性,外标法定量。

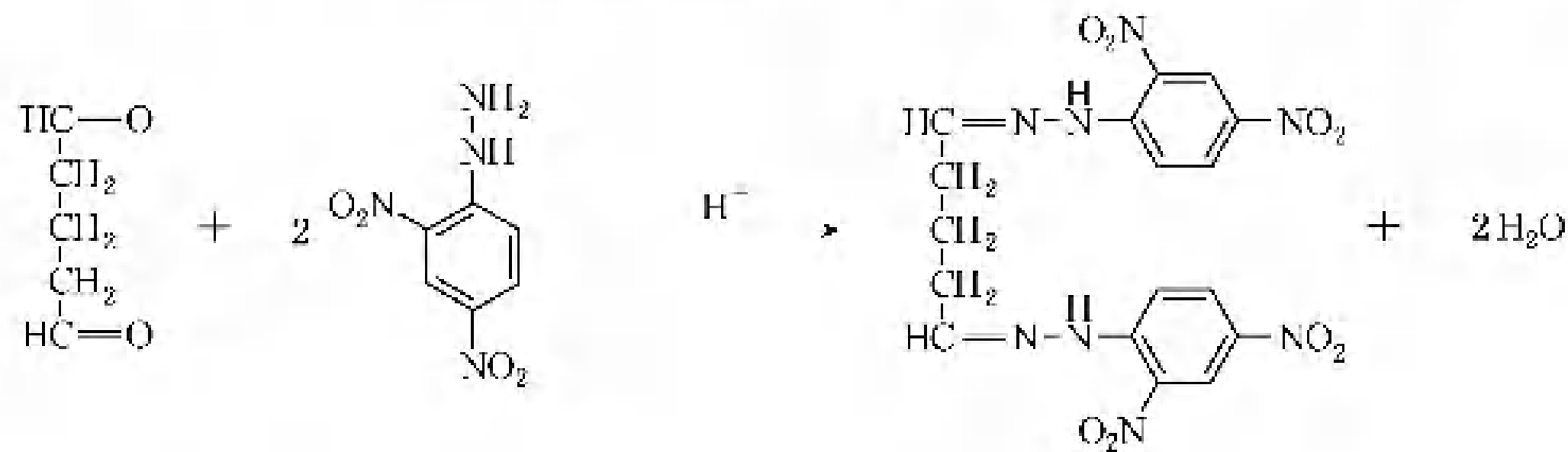


图 39 戊二醛与 DNPH 的反应示意图

80.1.3 试剂或材料

除非另有说明,本方法所用试剂均为分析纯,实验用水为 GB/T 6682 规定的一级水。

80.1.3.1 脱溶剂气:高纯氮[$\varphi(\text{N}_2) \geq 99.999\%$]。

80.1.3.2 碰撞气:高纯氮[$\varphi(\text{N}_2) \geq 99.999\%$]或高纯氩[$\varphi(\text{Ar}) \geq 99.999\%$]。

80.1.3.3 乙腈($\text{C}_2\text{H}_5\text{N}$):色谱纯。

80.1.3.4 乙酸铵($\text{CH}_3\text{COONH}_4$):色谱纯。

- 80.1.3.5 2,4-二硝基苯肼($\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_4\text{O}_4$)。
- 80.1.3.6 抗坏血酸($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$)。
- 80.1.3.7 高氯酸(HClO_4 , $\rho_{20}=1.67\text{ g/mL}$):优级纯。
- 80.1.3.8 无水乙醇($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$)。
- 80.1.3.9 硫酸(H_2SO_4 , $\rho_{20}=1.84\text{ g/mL}$)。
- 80.1.3.10 盐酸(HCl , $\rho_{20}=1.19\text{ g/mL}$)。
- 80.1.3.11 三乙醇胺 $[\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_3]$ 。
- 80.1.3.12 高氯酸溶液(1+4):取 50 mL 高氯酸(HClO_4 , $\rho_{20}=1.67\text{ g/mL}$)用纯水稀释至 250 mL。
- 80.1.3.13 抗坏血酸溶液(20 g/L):称取 2.0 g 抗坏血酸,用纯水溶解,定容至 100 mL。于 $0\text{ }^\circ\text{C}\sim 4\text{ }^\circ\text{C}$ 冷藏保存,若发现颜色变黄需重新配制。
- 80.1.3.14 2,4-二硝基苯肼溶液 $[c(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_4\text{O}_4)=0.12\text{ mmol/L}]$:准确称取 0.237 8 g 2,4-二硝基苯肼,用高氯酸溶液(1+4)溶解,并定容至 100 mL,此溶液浓度为 12 mmol/L。吸取 1 000 μL 12 mmol/L 的 2,4-二硝基苯肼溶液于 100 mL 容量瓶中,用高氯酸溶液(1+4)定容至刻度,此溶液浓度为 0.12 mmol/L。
- 80.1.3.15 三乙醇胺溶液(6.5%):取 6.5 mL 三乙醇胺,用纯水稀释至 100 mL。
- 80.1.3.16 盐酸溶液(1%):取 1 mL 盐酸($\rho_{20}=1.19\text{ g/mL}$),用纯水稀释至 100 mL。
- 80.1.3.17 氢氧化钠溶液(10 g/L):称取 1 g 氢氧化钠溶于纯水中,稀释至 100 mL。
- 80.1.3.18 溴酚蓝乙醇溶液(0.4 g/L):称取 0.04 g 溴酚蓝,溶于无水乙醇中,并稀释至 100 mL。
- 80.1.3.19 盐酸羟胺中性溶液:称取 17.5 g 盐酸羟胺加纯水 75 mL 溶解,并加入异丙醇稀释至 500 mL,摇匀。加 0.4 g/L 溴酚蓝乙醇溶液 15 mL,用 6.5%三乙醇胺溶液滴定至溶液显蓝绿色。
- 80.1.3.20 甲基红乙醇溶液(1 g/L):称取 0.1 g 甲基红,溶于无水乙醇中,并稀释至 100 mL。
- 80.1.3.21 溴甲酚绿乙醇溶液(2 g/L):称取 0.2 g 溴甲酚绿,溶于无水乙醇中,并稀释至 100 mL。
- 80.1.3.22 甲基红-溴甲酚绿混合指示液:将 20 mL 甲基红乙醇溶液(1 g/L)加入 30 mL 溴甲酚绿乙醇溶液(2 g/L),混匀。
- 80.1.3.23 戊二醛标准物质($\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2$):戊二醛标准溶液 $[\omega(\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2)=50\%,\text{水中}]$,用前需进行标定,也可使用经过标定的戊二醛有证标准物质(甲醇中)。
- 80.1.3.24 戊二醛标准储备溶液 $[\rho(\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2)=10\text{ g/L}]$:移取戊二醛标准溶液 $[\omega(\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2)=50\%,\text{水中}]$ 1 000 μL 于 50 mL 容量瓶中,用纯水稀释至刻度,得到质量浓度约为 10 g/L 的戊二醛标准储备溶液,储存于试剂瓶中。使用前按 80.1.6.3 标定其准确浓度。

80.1.4 仪器设备

- 80.1.4.1 液相色谱串联质谱仪:配有电喷雾电离源。
- 80.1.4.2 色谱柱: C_{18} 色谱柱(2.1 mm $\times$ 100 mm,1.8 μm),或其他等效色谱柱。
- 80.1.4.3 天平:分辨力不低于 0.01 mg。
- 80.1.4.4 滤膜:聚四氟乙烯材质,孔径为 0.22 mm。

80.1.5 样品

- 80.1.5.1 水样的采集:使用棕色玻璃瓶采集样品。对于含余氯的样品,可采用抗坏血酸溶液去除余氯干扰,按样品体积与抗坏血酸溶液体积为 1 000 : 1 的比例加入。
- 80.1.5.2 水样的保存: $0\text{ }^\circ\text{C}\sim 4\text{ }^\circ\text{C}$ 冷藏、避光保存,保存时间为 24 h。
- 80.1.5.3 水样的预处理:吸取 1.00 mL 样品于玻璃瓶中,加入 3.50 mL 乙腈和 0.50 mL 2,4-二硝基苯肼 $[c(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_4\text{O}_4)=0.12\text{ mmol/L}]$,立即混匀,室温($10\text{ }^\circ\text{C}\sim 30\text{ }^\circ\text{C}$)下反应 30 min,经 0.22 μm 滤膜过

滤后进行测定。

80.1.6 试验步骤

80.1.6.1 仪器参考条件

80.1.6.1.1 液相色谱参考条件

流动相：流动相 A 为 2.5 mmol/L 的乙酸铵水溶液，流动相 B 为乙腈；流速：0.40 mL/min；进样量：10 μ L；梯度洗脱程序，见表 27。

表 27 流动相参考梯度洗脱程序

时间/min	流动相 A/%	流动相 B/%
0	80	20
1.00	40	60
3.50	10	90
4.50	10	90
4.70	80	20
6.50	80	20

80.1.6.1.2 质谱参考条件

电离方式：电喷雾负离子模式；离子喷雾电压：4 500 V；离子源温度：500 $^{\circ}$ C；气帘气：137.9 kPa；碰撞气：41.4 kPa；雾化气：344.8 kPa；辅助气：344.8 kPa；检测方式：多反应监测（MRM）。戊二醛-DNPH 的质谱参考条件见表 28。

表 28 戊二醛-DNPH 的质谱参考条件

母离子(m/z)	定量离子(m/z)	定性离子(m/z)	锥孔电压/V	定量离子碰撞能/eV	定性离子碰撞能/eV
459.0	182.1	163.0	90	23.8	25.2

80.1.6.2 校准

定量分析中的校准方法：外标法。

80.1.6.3 戊二醛标准储备溶液的标定

80.1.6.3.1 硫酸滴定液 [$c(\text{H}_2\text{SO}_4) \approx 0.25 \text{ mol/L}$]：取硫酸 15 mL，沿盛有纯水的烧杯壁缓缓注入水中。待溶液温度降至室温，再加纯水稀释至 1 000 mL，摇匀，按照以下方法进行标定。

80.1.6.3.2 称取经 270 $^{\circ}$ C ~ 300 $^{\circ}$ C 烘干至恒量的基准无水碳酸钠 0.8 g（精确至 0.000 1 g），置于 250 mL 碘量瓶中，加纯水 50 mL 使其溶解。加甲基红-溴甲酚绿混合指示液 10 滴，用配制的硫酸滴定液进行滴定。待溶液由绿色转变为紫红色时，煮沸 2 min。冷却至室温后，继续滴定至溶液由绿色变为暗紫色，记录用去的硫酸滴定液体积。按公式(25)计算硫酸滴定液浓度：

$$c = \frac{m}{0.106\ 0 \times V} \quad \dots\dots\dots (25)$$

式中:

- c —— 硫酸滴定液浓度,单位为摩尔每升(mol/L);
 m —— 无水碳酸钠质量,单位为克(g);
 V —— 硫酸滴定液体积,单位为毫升(mL);
0.106 0 —— 与 1.00 mL 硫酸滴定液 [$c(\text{H}_2\text{SO}_4)=1.000\text{ mol/L}$] 相当的以克表示的无水碳酸钠的质量,单位为克每毫摩尔(g/mmol)。

80.1.6.3.3 吸取适量标准储备溶液,使其相当于戊二醛约 0.2 g,置于 250 mL 碘量瓶中,准确加入 6.5% 三乙醇胺溶液 20.0 mL 与盐酸羟胺中性溶液 25.0 mL,摇匀。静置反应 1 h 后,用 0.25 mol/L 硫酸滴定液进行滴定。待溶液显蓝绿色,记录硫酸滴定液用量。同时,以不含戊二醛的三乙醇胺、盐酸羟胺中性溶液重复上述操作作为空白对照。重复测定 2 次,取平均值,按公式(26)计算戊二醛含量:

$$\rho(\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2) = \frac{c \times (V_2 - V_1) \times 0.100\ 1}{V} \times 1\ 000 \quad \dots\dots\dots (26)$$

式中:

- $\rho(\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2)$ —— 标准储备溶液中戊二醛含量,单位为克每升(g/L);
 c —— 硫酸滴定液浓度,单位为摩尔每升(mol/L);
 V_2 —— 标准储备溶液滴定中用去的硫酸滴定液体积,单位为毫升(mL);
 V_1 —— 空白对照滴定中用去的硫酸滴定液体积,单位为毫升(mL);
 V —— 戊二醛标准溶液体积,单位为毫升(mL);
0.100 1 —— 与 1.00 mL 硫酸滴定液 [$c(\text{H}_2\text{SO}_4)=1.000\text{ mol/L}$] 相当的以克表示的戊二醛的质量,单位为毫克每摩尔(mg/mol)。

注:先用盐酸(1%)或 10 g/L 氢氧化钠溶液将戊二醛标准储备溶液调节 pH 至 7.0,再用上法进行含量测定。

80.1.6.3.4 戊二醛标准中间溶液 [$\rho(\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2)=1\ 000\text{ mg/L}$]:直接使用有证标准物质(甲醇中)或者准确移取 1 000 μL 经过标定的戊二醛标准储备溶液 [$\rho(\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2)=10\text{ g/L}$] 于 10 mL 容量瓶中,用纯水定容至刻度。

80.1.6.3.5 戊二醛标准使用溶液 I [$\rho(\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2)=5.00\text{ mg/L}$]:准确移取 50.0 μL 戊二醛标准中间溶液于 10 mL 容量瓶中,用纯水定容至刻度,得到质量浓度为 5.00 mg/L 的戊二醛标准使用溶液 I。于 0 $^{\circ}\text{C}$ ~4 $^{\circ}\text{C}$ 冷藏、密封保存,保存期为 7 d。

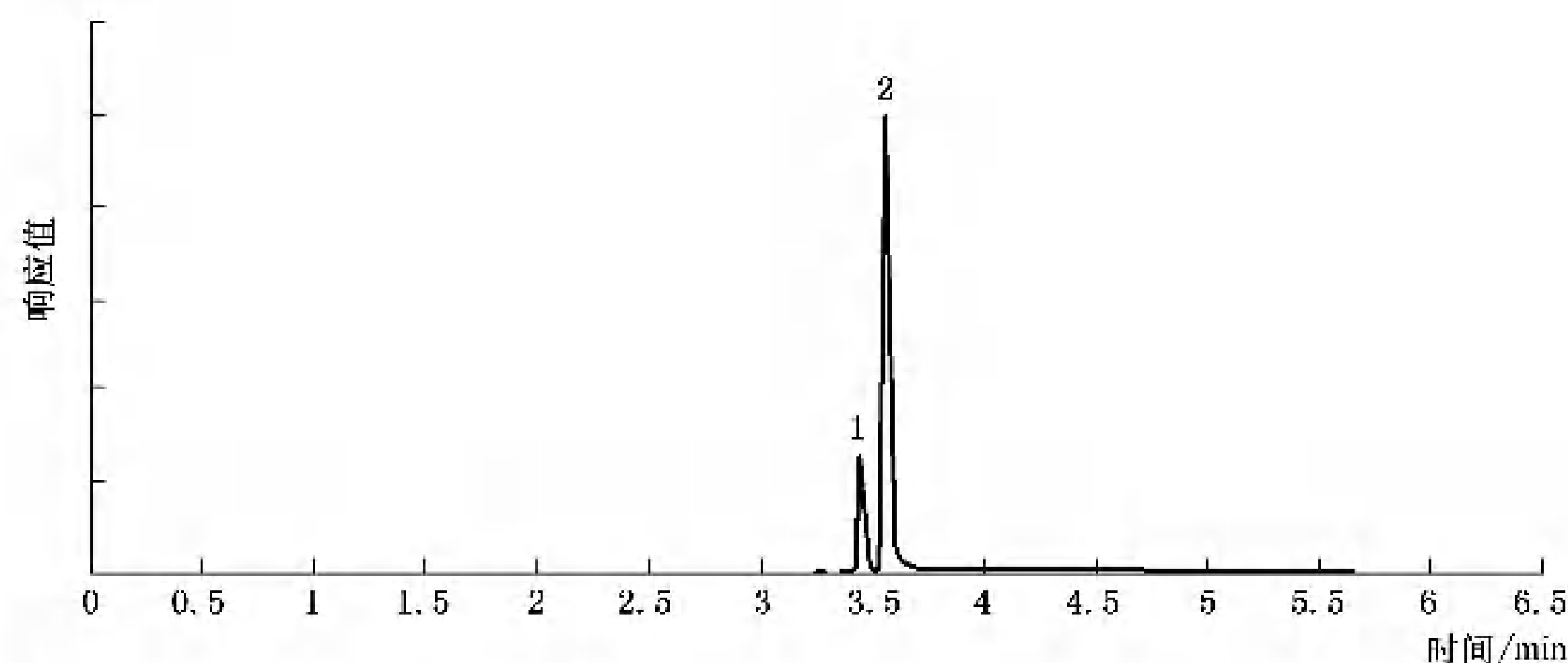
80.1.6.3.6 戊二醛标准使用溶液 II [$\rho(\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2)=500\text{ }\mu\text{g/L}$]:准确移取 1 000 μL 戊二醛标准使用溶液 I 于 10 mL 容量瓶中,用纯水定容至刻度,得到质量浓度为 500 $\mu\text{g/L}$ 的戊二醛标准使用溶液 II,现用现配。

80.1.6.4 工作曲线绘制

分别准确移取 20 μL 、40 μL 、100 μL 、200 μL 的标准使用溶液 II ($\rho=500\text{ }\mu\text{g/L}$) 及 50 μL 、100 μL 、150 μL 、200 μL 的标准使用溶液 I ($\rho=5.00\text{ mg/L}$) 置于 8 个 10 mL 容量瓶中,用纯水定容至刻度,得到质量浓度为 1.00 $\mu\text{g/L}$ 、2.00 $\mu\text{g/L}$ 、5.00 $\mu\text{g/L}$ 、10.0 $\mu\text{g/L}$ 、25.0 $\mu\text{g/L}$ 、50.0 $\mu\text{g/L}$ 、75.0 $\mu\text{g/L}$ 、100 $\mu\text{g/L}$ 的戊二醛标准系列溶液。按照 80.1.5.3 的步骤进行衍生化后,将标准系列溶液按浓度从低到高的顺序依次上机测定。以质量浓度为横坐标,选取高响应衍生组分 2 的色谱峰面积为纵坐标,绘制工作曲线。

80.1.6.5 色谱图的考察

戊二醛-2,4-二硝基苯肼(DNPH)的衍生组分色谱图,见图 40。



标引序号说明：
1——衍生组分 1,3.46 min；
2——衍生组分 2,3.57 min。
注：衍生组分 1(保留时间 3.46 min)和衍生组分 2(保留时间 3.57 min)为戊二醛-DNPH 的同分异构体，采用衍生组分 2 进行定量。

图 40 戊二醛-2,4-二硝基苯肼(DNPH)衍生组分色谱图

80.1.7 试验数据处理

80.1.7.1 定性分析：根据戊二醛-DNPH 衍生组分色谱图中的保留时间和特征离子对进行定性分析。
80.1.7.2 定量分析：根据水样衍生化生成的组分 2 的峰高或峰面积，从工作曲线上查出戊二醛的质量浓度。

80.1.8 精密度和准确度

在生活饮用水中加入 1.00 $\mu\text{g/L}$ 、10.0 $\mu\text{g/L}$ 、50.0 $\mu\text{g/L}$ 3 个质量浓度加标水平的戊二醛时，经 6 个实验室测定，平均精密度(RSD)和回收率的范围分别为 1.2%~22%和 80.7%~120%，1.4%~19%和 78.0%~127%，1.3%~18%和 75.7%~120%。水源水中加入 1.00 $\mu\text{g/L}$ 、10.0 $\mu\text{g/L}$ 、50.0 $\mu\text{g/L}$ 戊二醛时，经 6 个实验室测定，平均精密度(RSD)和回收率的范围分别为 4.3%~17%和 76.8%~125%，2.6%~11%和 89.4%~127%，2.2%~11%和 74.1%~120%。

81 环烷酸

81.1 超高效液相色谱质谱法

81.1.1 最低检测质量浓度

当进样量为 10 μL 时，本方法的最低检测质量浓度分别为：环戊基甲酸，8.19 $\mu\text{g/L}$ ；环戊基丙酸，1.82 $\mu\text{g/L}$ ；环己基乙酸，5.13 $\mu\text{g/L}$ ；环己基丙酸，1.68 $\mu\text{g/L}$ ；环己基丁酸，1.89 $\mu\text{g/L}$ ；环己基戊酸，1.81 $\mu\text{g/L}$ ；环戊基乙酸+环己基甲酸(以环戊基乙酸计)，3.85 $\mu\text{g/L}$ 。

81.1.2 原理

水样经过滤后直接进样，然后经超高效液相色谱仪分离后进入质谱，采用单离子检测扫描(SIM)模式，根据保留时间和特征离子定性，外标法定量。
环烷酸总质量浓度以 8 种一元环烷酸的总质量浓度计，其中环戊基乙酸+环己基甲酸的总质量浓度以环戊基乙酸计。

81.1.3 试剂

除非另有说明,本方法所用试剂均为分析纯,实验用水为 GB/T 6682 规定的一级水。

- 81.1.3.1 乙腈(C₂H₃N):色谱纯。
- 81.1.3.2 甲酸(HCOOH):色谱纯。
- 81.1.3.3 氨水(NH₃·H₂O,ρ₂₀=0.91 g/mL):色谱纯。
- 81.1.3.4 氨水(1+99):准确移取 1 mL 氨水于 100 mL 容量瓶中,用纯水稀释至刻度,倒入试剂瓶中备用。
- 81.1.3.5 环烷酸标准品:环戊基甲酸、环戊基乙酸、环戊基丙酸、环己基乙酸、环己基丙酸、环己基丁酸和环己基戊酸,各组分纯度≥97%,或使用有证标准物质。
- 81.1.3.6 环烷酸标准储备溶液(ρ=1 000 mg/L):分别准确称取 10.0 mg 不同组分的环烷酸标准品,用氨水(1+99)溶解并定容至 10 mL,得到环烷酸标准储备溶液,在棕色试剂瓶中于 0℃~4℃冷藏保存,可保存 3 个月。
- 81.1.3.7 环烷酸标准使用溶液:分别准确移取 500 μL 质量浓度为 1 000 mg/L 的环戊基甲酸标准储备溶液、200.0 μL 质量浓度为 1 000 mg/L 的环戊基乙酸标准储备溶液、100.0 μL 浓度为 1 000 mg/L 的其他 5 种环烷酸标准储备溶液置于同一 50 mL 容量瓶中,用纯水定容至刻度,得到质量浓度为 10.0 mg/L 的环戊基甲酸、质量浓度为 4.00 mg/L 的环戊基乙酸和质量浓度为 2.00 mg/L 的其他 5 种环烷酸的标准使用溶液,现用现配。

81.1.4 仪器设备

- 81.1.4.1 超高效液相色谱质谱仪:配有电喷雾电离源。
- 81.1.4.2 色谱柱:C₁₈反相柱(2.1 mm×100 mm,1.7 μm)或其他等效色谱柱。
- 81.1.4.3 天平:分辨力不低于 0.01 mg。
- 81.1.4.4 棕色容量瓶:10 mL,50 mL。
- 81.1.4.5 聚偏氟乙烯(PVDF)滤膜:0.22 μm。
- 81.1.4.6 样品瓶:2 mL。

81.1.5 样品

- 81.1.5.1 水样的采集:使用干净干燥的 100 mL 棕色玻璃瓶采集水样。
- 81.1.5.2 水样的保存:水样在常温下可保存 3 d,0℃~4℃冷藏条件下可保存 7 d。
- 81.1.5.3 水样的预处理:水样经 0.22 μm 滤膜过滤,按水样体积比 1:1 000 加入甲酸后直接测定。

81.1.6 试验步骤

81.1.6.1 仪器参考条件

81.1.6.1.1 液相色谱参考条件:流动相 A 为纯水;流动相 B 为乙腈/异丙醇(90:10,体积比)溶液;流动相参考梯度洗脱程序见表 29;流速 0.3 mL/min;柱温 30℃;进样量 10 μL。

表 29 流动相参考梯度洗脱程序

时间/ min	流动相 A /%	流动相 B /%
0	75	25
3.00	40	60

表 29 流动相参考梯度洗脱程序（续）

时间/min	流动相 A/%	流动相 B/%
4.00	5	95
5.00	5	95
5.01	75	25
6.00	75	25
注：此条件为超高效液相色谱仪的参考条件,高效液相色谱的参考条件可根据实际情况进行调整。		

81.1.6.1.2 质谱参考条件:质谱采用电喷雾源 ESI,负离子模式,单离子检测扫描(SIM);毛细管电压 2.5 kV;离子源温度 120 ℃;脱溶剂气温度 400 ℃;脱溶剂气流速 800 L/h;锥孔气流速 50 L/h。8 种环烷酸的质谱参数见表 30。

表 30 8 种环烷酸的质谱参数表

序号	环烷酸名称	分子式	相对分子质量	分子离子	锥孔电压/V
1	环戊基甲酸	C ₆ H ₁₀ O ₂	114.14	112.97	34.0
2	环戊基乙酸	C ₇ H ₁₂ O ₂	128.17	126.97	30.0
3	环己基甲酸				
4	环戊基丙酸	C ₈ H ₁₄ O ₂	142.20	141.09	30.0
5	环己基乙酸	C ₈ H ₁₄ O ₂	142.20	140.97	34.0
6	环己基丙酸	C ₉ H ₁₆ O ₂	156.22	155.03	38.0
7	环己基丁酸	C ₁₀ H ₁₈ O ₂	170.25	169.10	38.0
8	环己基戊酸	C ₁₁ H ₂₀ O ₂	184.28	183.10	38.0

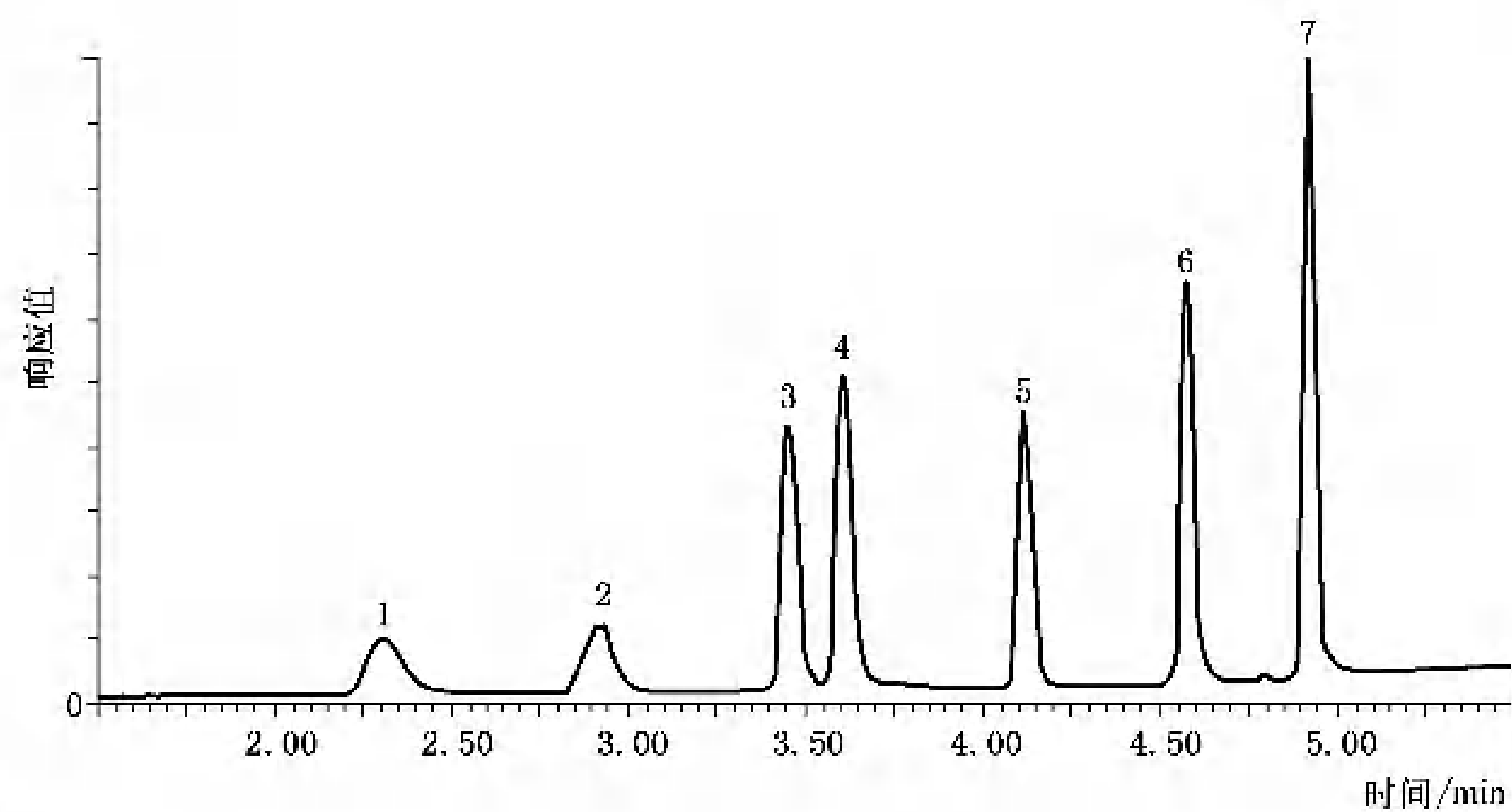
81.1.6.2 校准

81.1.6.2.1 定量分析的校准方法:外标法。

81.1.6.2.2 标准曲线绘制:准确移取 10.0 μL、25.0 μL、50.0 μL、100 μL、250 μL、500 μL、1 000 μL 的环烷酸标准使用溶液置于 7 个 10 mL 容量瓶中,用 0.1%甲酸水溶液稀释至刻度,配制成质量浓度分别为 10.0 μg/L、25.0 μg/L、50.0 μg/L、100 μg/L、250 μg/L、500 μg/L、1 000 μg/L 的环戊基甲酸;质量浓度分别为 4.00 μg/L、10.0 μg/L、20.0 μg/L、40.0 μg/L、100 μg/L、200 μg/L、400 μg/L 的环戊基乙酸和质量浓度分别为 2.00 μg/L、5.00 μg/L、10.0 μg/L、20.0 μg/L、50.0 μg/L、100 μg/L、200 μg/L 的其他 5 种环烷酸的标准系列溶液。按浓度从低到高的顺序,依次上机测定,以待测物的峰面积为纵坐标,其对应的质量浓度为横坐标,绘制标准曲线。

81.1.6.3 色谱图的考察

8 种环烷酸的标准色谱图,见图 41。



- 标引序号说明：
- 1——环戊基甲酸,2.28 min;

2——环戊基乙酸+环己基甲酸,2.89 min;

3——环己基乙酸,3.42 min;

4——环戊基丙酸,3.58 min;

5——环己基丙酸,4.10 min;

6——环己基丁酸,4.56 min;

7——环己基戊酸,4.91 min。

图 41 8 种环烷酸的标准色谱图

81.1.7 试验数据处理

81.1.7.1 定性分析：本方法同时检测 8 种环烷酸，环戊基丙酸和环己基乙酸通过分子离子峰和保留时间综合定性，其他 5 种环烷酸通过分子离子峰进行定性。

81.1.7.2 定量分析：工作站自动测量并记录峰面积，根据峰面积在标准曲线上查出相应的质量浓度，其中，环戊基乙酸+环己基甲酸的质量浓度根据环戊基乙酸和环己基甲酸的总峰面积在环戊基乙酸的标准曲线上查出，环烷酸的总质量浓度按公式(27)计算：

$$\rho = \sum_{i=1}^6 (\rho_i) + \rho_j \dots\dots\dots (27)$$

- 式中：
- ρ ——水样中环烷酸总质量浓度，单位为微克每升($\mu\text{g/L}$)；

ρ_i ——水样中环戊基甲酸、环戊基丙酸、环己基乙酸、环己基丙酸、环己基丁酸和环己基戊酸等 6 种单体的质量浓度，单位为微克每升($\mu\text{g/L}$)；

ρ_j ——水样中环戊基乙酸+环己基甲酸的总质量浓度，以环戊基乙酸计，单位为微克每升($\mu\text{g/L}$)。

81.1.8 精密度和准确度

经 5 个实验室测定，不同类型水样中加标不同浓度环烷酸的精密度(RSD)和回收率的范围见表 31。

表 31 不同类型水样中加标不同浓度环烷酸的精密度和回收率范围

水样类型	加标浓度/($\mu\text{g/L}$)		环烷酸名称	精密度/%	回收率/%
生活 饮用水	低浓度	25.0	环戊基甲酸	0.71~5.0	77.7~109
		10.0	环戊基乙酸+环己基甲酸 ^a	1.1~7.5	81.8~109
		5.00	环戊基丙酸	1.0~6.5	79.7~104
		5.00	环己基乙酸	1.0~6.9	80.0~108

表 31 不同类型水样中加标不同浓度环烷酸的精密度和回收率范围（续）

水样类型	加标浓度/(μg/L)		环烷酸名称	精密度/%	回收率/%
生活 饮用水	低浓度	5.00	环己基丙酸	0.92~4.7	83.2~108
		5.00	环己基丁酸	0.94~8.8	81.7~108
		5.00	环己基戊酸	1.2~13	75.9~105
	中浓度	100	环戊基甲酸	0.36~3.8	91.9~117
		40.0	环戊基乙酸+环己基甲酸 ^a	1.3~4.9	84.5~108
		20.0	环戊基丙酸	0.61~5.3	85.3~115
		20.0	环己基乙酸	0.43~5.3	89.0~113
		20.0	环己基丙酸	0.67~3.2	90.4~116
		20.0	环己基丁酸	0.56~4.4	88.4~118
		20.0	环己基戊酸	0.72~6.1	76.8~111
	高浓度	500	环戊基甲酸	0.41~3.1	81.0~105
		200	环戊基乙酸+环己基甲酸 ^a	0.41~2.8	85.0~106
		100	环戊基丙酸	0.45~2.9	85.3~110
		100	环己基乙酸	0.47~3.6	90.8~109
		100	环己基丙酸	0.33~4.1	84.4~113
		100	环己基丁酸	0.95~4.1	78.0~114
		100	环己基戊酸	0.80~6.4	74.6~107
水源水	低浓度	25.0	环戊基甲酸	0.94~4.3	90.4~100
		10.0	环戊基乙酸+环己基甲酸 ^a	1.9~9.1	85.0~98.1
		5.00	环戊基丙酸	0.82~3.1	88.8~97.3
		5.00	环己基乙酸	0.94~7.5	82.6~99.3
		5.00	环己基丙酸	1.6~3.7	88.9~98.1
		5.00	环己基丁酸	1.6~4.9	86.5~99.1
		5.00	环己基戊酸	1.4~5.0	82.7~94.6
	中浓度	100	环戊基甲酸	0.39~3.6	91.6~96.0
		40.0	环戊基乙酸+环己基甲酸 ^a	1.5~5.8	87.5~97.4
		20.0	环戊基丙酸	0.77~3.5	92.4~97.4
		20.0	环己基乙酸	0.52~5.3	91.0~97.1
		20.0	环己基丙酸	0.71~2.9	89.5~96.9
		20.0	环己基丁酸	0.95~4.3	87.8~96.6
		20.0	环己基戊酸	1.2~2.9	78.2~80.2
	高浓度	500	环戊基甲酸	0.48~4.9	84.3~91.3
		200	环戊基乙酸+环己基甲酸 ^a	1.2~4.1	87.8~95.3
		100	环戊基丙酸	0.76~2.4	86.7~91.4

表 31 不同类型水样中加标不同浓度环烷酸的精密度和回收率范围（续）

水样类型	加标浓度/($\mu\text{g/L}$)		环烷酸名称	精密度/%	回收率/%
水源水	高浓度	100	环己基乙酸	0.83~4.0	89.0~92.8
		100	环己基丙酸	0.22~2.8	86.9~93.1
		100	环己基丁酸	0.91~3.6	86.3~94.9
		100	环己基戊酸	1.5~4.4	85.6~93.8
a 环戊基乙酸+环己基甲酸以环戊基乙酸计。					

81.1.9 质量保证和控制

81.1.9.1 精密度和回收率试验中,为避免不同浓度加标样品之间,特别是高浓度切换到低浓度时的交叉污染或残留干扰,不同浓度加标样品之间应进行空白样测试。

81.1.9.2 为确保标准曲线的有效性,每进样 20 个样品后,应进行一次单点校正。

82 苯甲醚

82.1 吹扫捕集气相色谱质谱法

82.1.1 最低检测质量浓度

吹扫捕集 5.0 mL 水样时,苯甲醚的最低检测质量浓度为 1.0 $\mu\text{g/L}$ 。
本方法仅用于生活饮用水的测定。

82.1.2 原理

水样中的低水溶性挥发性有机化合物苯甲醚及内标物氟苯经吹扫捕集装置吹脱、捕集、加热解吸脱附后,导入气相色谱质谱联用仪中分离、测定。根据特征离子和保留时间定性,内标法定量。

82.1.3 试剂或材料

- 82.1.3.1 实验用水:无干扰测定杂质且苯甲醚低于检出限,现用现制。
- 82.1.3.2 氦气: $\varphi(\text{He})\geq 99.999\%$ 。
- 82.1.3.3 氮气: $\varphi(\text{N}_2)\geq 99.999\%$ 。
- 82.1.3.4 氟苯($\text{C}_6\text{H}_5\text{F}$):纯度 $\geq 99\%$ 或色谱纯,或使用有证标准物质。
- 82.1.3.5 甲醇(CH_3OH):色谱纯。
- 82.1.3.6 标准物质:苯甲醚($\text{C}_6\text{H}_5\text{OCH}_3$),纯度 $\geq 99.5\%$ 或色谱纯,或使用有证标准物质。
- 82.1.3.7 标准储备溶液 $[\rho(\text{C}_6\text{H}_5\text{OCH}_3)=2.00\text{ mg/mL}]$:称取苯甲醚标准物质 0.1 g(精确至 0.000 1 g),用甲醇定容至 500 mL,现用现配。
- 82.1.3.8 标准使用溶液 $[\rho(\text{C}_6\text{H}_5\text{OCH}_3)=0.50\text{ mg/L}]$:吸取一定量的苯甲醚标准储备溶液,用甲醇逐级稀释定容至质量浓度为 0.50 mg/L 的标准使用溶液,现用现配。
- 82.1.3.9 内标物氟苯溶液:称取 0.1 g(精确至 0.000 1 g)氟苯于装有少量甲醇的 100 mL 容量瓶中,用甲醇定容至刻度。氟苯储备溶液的质量浓度为 1.00 mg/mL。准确吸取 50 μL $[\rho(\text{C}_6\text{H}_5\text{F})=1.00\text{ mg/mL}]$ 的氟苯溶液于装有少量甲醇的 10 mL 容量瓶中,用甲醇定容至刻度,氟苯使用溶液的质量浓度为 5.00 $\mu\text{g/mL}$,现用现配。

82.1.4 仪器设备

82.1.4.1 气相色谱质谱联用仪：配有电子电离源(EI)。

82.1.4.2 吹扫捕集仪：配 5 mL 吹扫样品管，捕集阱填料为 1/3 Tenax(2,6-二苯基吡喃多孔聚合物树脂)和 1/3 硅胶以及 1/3 活性炭混合吸附剂，或其他等效吸附剂。

82.1.4.3 色谱柱：石英毛细管柱(30 m×0.25 mm,0.25 μm)，固定相为聚乙二醇(PEG-20 M)，或其他等效色谱柱。

82.1.4.4 微量注射器：10 μL、50 μL、100 μL。

82.1.4.5 棕色玻璃进样瓶：40 mL 具塞螺旋盖和聚四氟乙烯垫片。

82.1.4.6 采样瓶：100 mL 棕色玻璃瓶。

82.1.4.7 天平：分辨力不低于 0.01 mg。

82.1.5 样品

82.1.5.1 水样的采集：水样采集于 100 mL 棕色玻璃瓶中，瓶中不留顶上空间和气泡，加盖密封，尽快运回实验室分析。

82.1.5.2 水样的保存：若不能及时分析，水样 0℃~4℃冷藏保存，保存时间为 24 h。

82.1.6 试验步骤

82.1.6.1 仪器参考条件

82.1.6.1.1 吹扫捕集条件：吹扫流速 40 mL/min，吹扫时间 11 min；解吸温度 250℃，解吸时间 2 min；烘烤温度 275℃，烘烤时间 2 min；进样体积 5 mL，内标体积 2 μL。

82.1.6.1.2 色谱条件：进样口温度 200℃，分流比 50：1；柱流量 1.0 mL/min，恒流模式；柱箱起始温度 50℃，保持 1 min，以 5℃/min 的速率升温至 75℃，再以 10℃/min 的速率升温至 120℃，保持 1 min。

82.1.6.1.3 质谱条件：电子电离源(EI)，温度 230℃；离子化能量 70 eV；全扫描模式，扫描范围 60 u~140 u；传输线温度 150℃。

82.1.6.2 校准

采用内标法。以 6 个浓度的苯甲醚标准溶液(其中内标的浓度恒定)绘制工作曲线。苯甲醚定量离子峰面积与内标氟苯的定量离子峰面积之比为纵坐标，苯甲醚标准溶液质量浓度为横坐标，实际样品在测定前加入等量的内标物，根据样品的苯甲醚定量离子峰面积与内标氟苯的定量离子峰面积之比，通过工作曲线测得样品中苯甲醚质量浓度。

82.1.6.3 试验

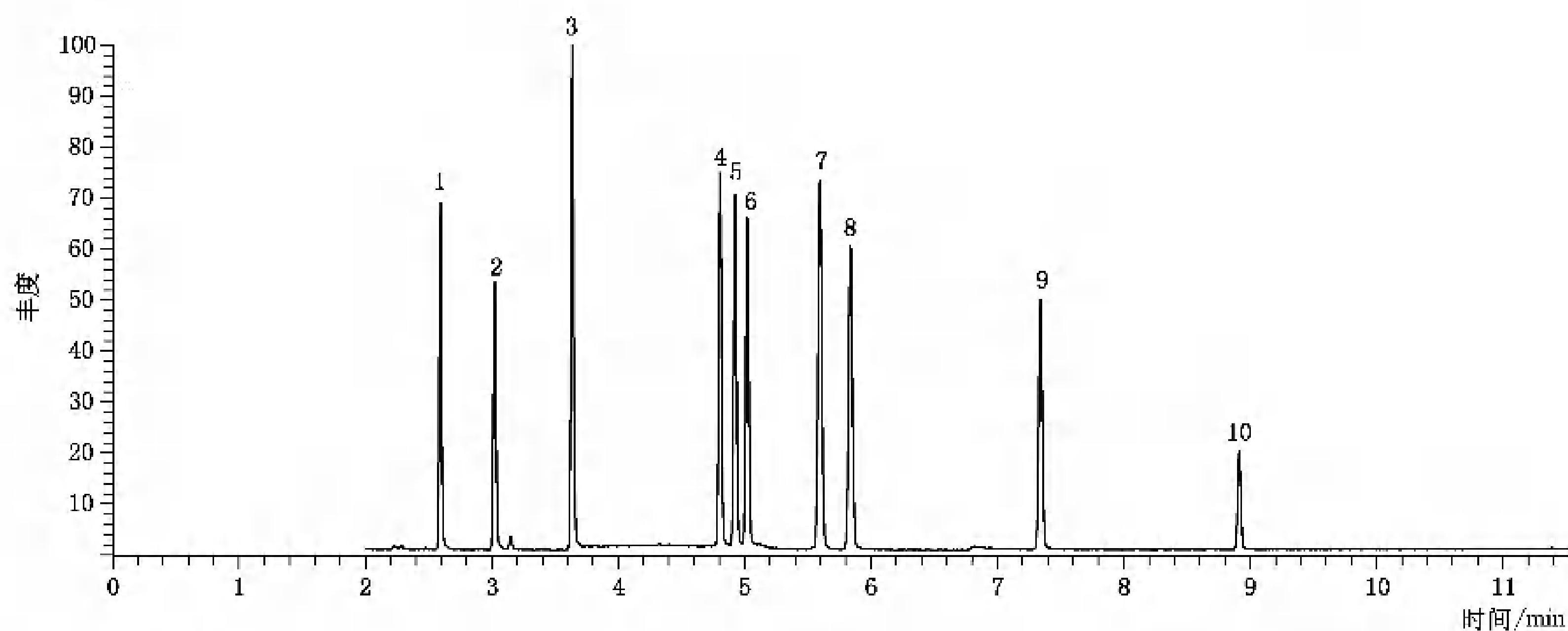
82.1.6.3.1 分析前将样品和标准溶液放至室温。

82.1.6.3.2 标准系列溶液制备：取不同体积标准使用溶液[$\rho(\text{C}_6\text{H}_5\text{OCH}_3)=0.5\text{ mg/L}$]，用纯水稀释至质量浓度分别为 1.0 μg/L、2.0 μg/L、5.0 μg/L、10.0 μg/L、20.0 μg/L、40.0 μg/L 的标准系列溶液。

82.1.6.3.3 将待测水样和标准系列溶液加满进样瓶，不留顶上空间和气泡，加盖密封，放入自动进样器中，自动进水样 5.0 mL 和质量浓度为 5.0 μg/mL 的内标物氟苯 2 μL 于吹扫捕集装置中，吹脱、捕集、加热脱附后，自动导入气相色谱质谱仪中，进行定性和定量分析，同时做空白试验和标准系列溶液试验。

82.1.6.3.4 以标样核对特征离子色谱峰的保留时间及对应的化合物。

82.1.6.3.5 标准物质总离子流图，见图 42。



- 标引序号说明：
- | | |
|---------------------|---------------------|
| 1——苯, 2.59 min; | 6——间-二甲苯, 5.03 min; |
| 2——氟苯, 3.02 min; | 7——异丙苯, 5.6 min; |
| 3——甲苯, 3.64 min; | 8——邻-二甲苯, 5.84 min; |
| 4——乙苯, 4.80 min; | 9——苯乙烯, 7.34 min; |
| 5——对-二甲苯, 4.94 min; | 10——苯甲醚, 8.91 min。 |

图 42 苯甲醚、苯及 8 种苯系物标准物质总离子流图

82.1.6.4 注意事项

高低浓度样品交替分析时会产生残留性污染,分析高浓度样品后要分析一个纯水空白;为避免残留污染,每批样品测定前,采样瓶、进样瓶和吹扫样品管均在 120 ℃下烘烤 2 h。

82.1.7 试验数据处理

82.1.7.1 定性分析:根据待测组分的特征离子和保留时间定性。定性、定量离子见表 32。

表 32 方法待测组分的分子量和定性、定量离子

组分	相对分子质量	定量离子(m/z)	定性离子(m/z)
苯甲醚	108	108	78,65
氟苯	96	96	77

82.1.7.2 定量结果:从工作曲线直接测得水样中苯甲醚的质量浓度 $\rho(\text{C}_6\text{H}_5\text{OCH}_3)$,见公式(28):

$$\rho(\text{C}_6\text{H}_5\text{OCH}_3) = \rho_1 \dots\dots\dots (28)$$

式中:

$\rho(\text{C}_6\text{H}_5\text{OCH}_3)$ ——水样中苯甲醚的质量浓度,单位为微克每升($\mu\text{g/L}$);

ρ_1 ——工作曲线查得的苯甲醚质量浓度,单位为微克每升($\mu\text{g/L}$)。

82.1.8 精密度和准确度

5 个实验室分别对质量浓度为 1.0 $\mu\text{g/L}$ 、10.0 $\mu\text{g/L}$ 、40.0 $\mu\text{g/L}$ 的人工合成水样重复测定 6 次,相对标准偏差为 2.2%~3.2%,回收率为 82.0%~101%。

83 萘酚

83.1 高效液相色谱法

83.1.1 最低检测质量浓度

α -萘酚和 β -萘酚最低检测质量浓度分别为 $1.0\ \mu\text{g/L}$ 和 $0.10\ \mu\text{g/L}$ 。
本方法仅用于生活饮用水的测定。

83.1.2 原理

水样经滤膜过滤后,直接进样,经高效液相色谱柱分离,荧光检测器测定。

83.1.3 试剂

除非另有说明,本方法所用试剂均为分析纯,实验用水为 GB/T 6682 规定的一级水。

83.1.3.1 甲醇(CH_3OH):色谱纯,使用前经过滤脱气处理。

83.1.3.2 标准物质: α -萘酚($\alpha\text{-C}_{10}\text{H}_7\text{OH}$,纯度 $\geq 99\%$)、 β -萘酚($\beta\text{-C}_{10}\text{H}_7\text{OH}$,纯度 $\geq 99\%$),或使用有证标准物质。

83.1.3.3 α -萘酚标准储备溶液 $[\rho(\alpha\text{-C}_{10}\text{H}_7\text{OH})=1\ 000\ \text{mg/L}]$:称取 $0.05\ \text{g}$ (精确至 $0.000\ 1\ \text{g}$) α -萘酚于 $50\ \text{mL}$ 容量瓶,用甲醇溶解定容至刻度。 $-10\ ^\circ\text{C}$ 冰箱中避光保存,可保存 6 个月。

83.1.3.4 β -萘酚标准储备溶液 $[\rho(\beta\text{-C}_{10}\text{H}_7\text{OH})=1\ 000\ \text{mg/L}]$:称取 $0.05\ \text{g}$ (精确至 $0.000\ 1\ \text{g}$) β -萘酚于 $50\ \text{mL}$ 容量瓶,用甲醇溶解定容至刻度。 $-10\ ^\circ\text{C}$ 冰箱中避光保存,可保存 6 个月。

83.1.3.5 混合标准中间溶液 I $[\rho(\alpha\text{-C}_{10}\text{H}_7\text{OH})=50.0\ \text{mg/L}, \rho(\beta\text{-C}_{10}\text{H}_7\text{OH})=5.00\ \text{mg/L}]$:准确吸取 α -萘酚标准储备溶液 $5.00\ \text{mL}$ 、 β -萘酚标准储备溶液 $0.50\ \text{mL}$ 于 $100\ \text{mL}$ 容量瓶,用甲醇定容至刻度。 $-10\ ^\circ\text{C}$ 冰箱中避光保存,可保存 6 个月。

83.1.3.6 混合标准中间溶液 II $[\rho(\alpha\text{-C}_{10}\text{H}_7\text{OH})=0.50\ \text{mg/L}, \rho(\beta\text{-C}_{10}\text{H}_7\text{OH})=0.050\ \text{mg/L}]$:吸取混合标准使用溶液 I $[\rho(\alpha\text{-C}_{10}\text{H}_7\text{OH})=50.0\ \text{mg/L}, \rho(\beta\text{-C}_{10}\text{H}_7\text{OH})=5.0\ \text{mg/L}]$ $1.00\ \text{mL}$ 于 $100\ \text{mL}$ 容量瓶,用甲醇定容至刻度。 $-10\ ^\circ\text{C}$ 冰箱中避光保存,可保存 6 个月。

83.1.4 仪器设备

83.1.4.1 高效液相色谱仪:配有荧光检测器。

83.1.4.2 天平:分辨力不低于 $0.01\ \text{mg}$ 。

83.1.4.3 聚偏氟乙烯材质滤膜: $0.22\ \mu\text{m}$ 。

83.1.5 样品

83.1.5.1 水样的采集:采样时,使水样在瓶中溢流出而不留气泡。对于不含余氯的水样,在 $100\ \text{mL}$ 硬质玻璃瓶加入柠檬酸二氢钾(每 $100\ \text{mL}$ 水样加 $0.92\ \text{g}\sim 0.95\ \text{g}$),用精密 pH 试纸调节水样 pH 至 3.8 左右,以防水中可能存在的甲萘威水解干扰 α -萘酚测定。对于含余氯的水样,在瓶中先加入硫代硫酸钠(每 $100\ \text{mL}$ 水样加 $8\ \text{mg}\sim 32\ \text{mg}$),再加入柠檬酸二氢钾(每 $100\ \text{mL}$ 水样加 $0.92\ \text{g}\sim 0.95\ \text{g}$)。

83.1.5.2 水样的保存:样品 $0\ ^\circ\text{C}\sim 4\ ^\circ\text{C}$ 冷藏、避光保存,可保存 28 d。

83.1.5.3 水样的预处理:水样经 $0.22\ \mu\text{m}$ 滤膜过滤后直接进行测定。

83.1.6 试验步骤

83.1.6.1 仪器参考条件

83.1.6.1.1 检测波长: α -萘酚:激发波长 $E_x=230\ \text{nm}$,发射波长 $E_m=460\ \text{nm}$; β -萘酚: $E_x=230\ \text{nm}$,

$E_m=360\text{ nm}$ 。

83.1.6.1.2 色谱柱： C_{18} 色谱柱(150 mm×2.1 mm,3.5 μm)或其他等效色谱柱。

83.1.6.1.3 流动相：甲醇+纯水=60+40。

83.1.6.1.4 流速：0.2 mL/min。

83.1.6.1.5 柱温：25 $^{\circ}\text{C}$ 。

83.1.6.1.6 进样量：10 μL 。

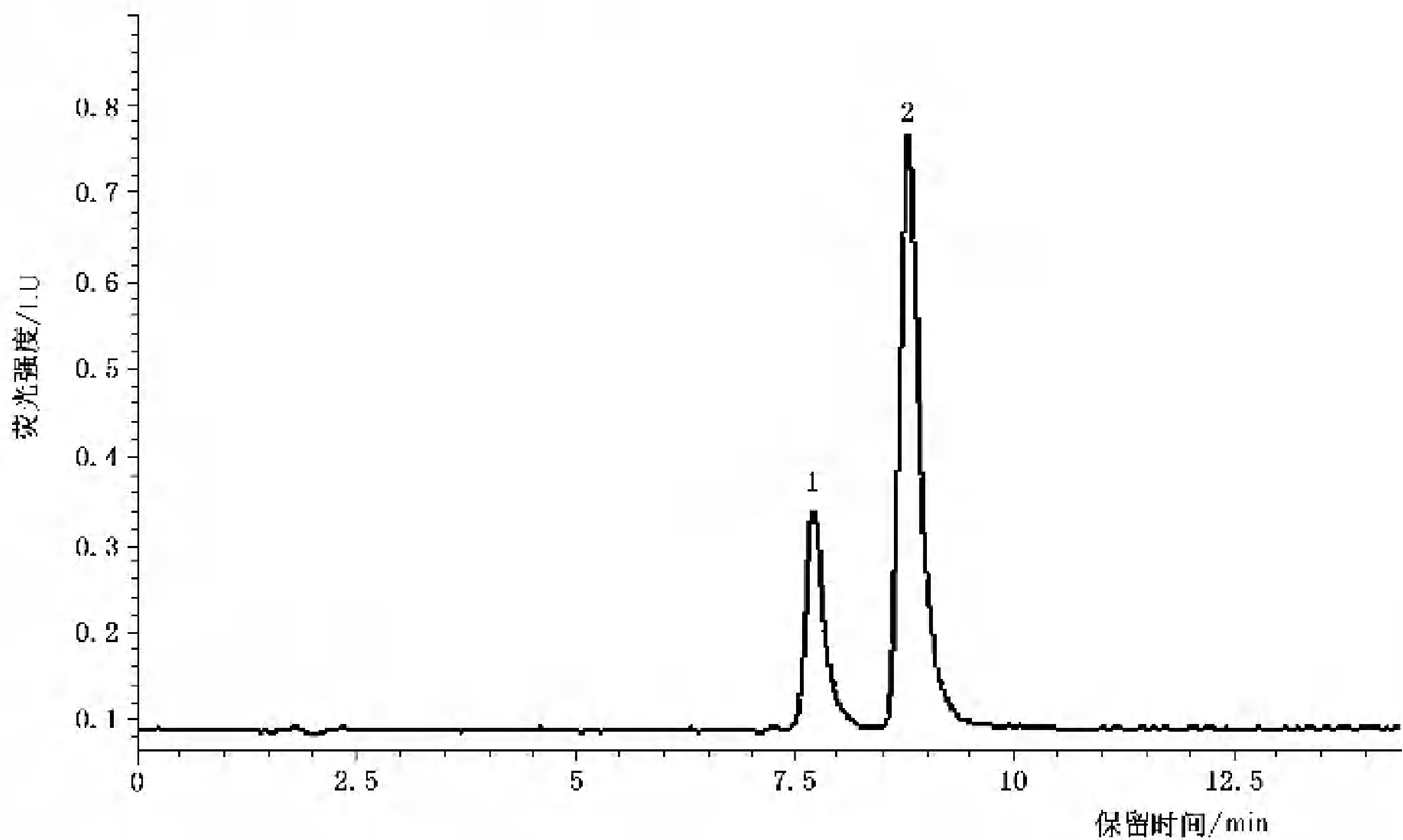
83.1.6.2 测定

83.1.6.2.1 标准系列溶液配制时，高浓度和低浓度标准使用溶液配制分别如下：

- a) 高浓度标准使用溶液配制：用 6 个 10 mL 容量瓶，依次准确加入 0.02 mL、0.04 mL、0.10 mL、0.20 mL、0.40 mL、1.00 mL 混合标准中间溶液 I [$\rho(\alpha\text{-C}_{10}\text{H}_7\text{OH})=50.0\text{ mg/L}$ ， $\rho(\beta\text{-C}_{10}\text{H}_7\text{OH})=5.00\text{ mg/L}$]，用纯水定容至刻度，摇匀，配制成 α -萘酚质量浓度为 0.1 mg/L、0.2 mg/L、0.5 mg/L、1.0 mg/L、2.0 mg/L、5.0 mg/L， β -萘酚质量浓度为 0.01 mg/L、0.02 mg/L、0.05 mg/L、0.10 mg/L、0.20 mg/L、0.50 mg/L 的标准系列使用溶液，现用现配；
- b) 低浓度标准使用溶液配制：用 6 个 10 mL 容量瓶，依次准确加入 0.02 mL、0.04 mL、0.10 mL、0.20 mL、0.40 mL、2.00 mL 混合标准中间溶液 II [$\rho(\alpha\text{-C}_{10}\text{H}_7\text{OH})=0.50\text{ mg/L}$ ， $\rho(\beta\text{-C}_{10}\text{H}_7\text{OH})=0.050\text{ mg/L}$]，用纯水定容至刻度，摇匀。配制成 α -萘酚质量浓度为 0.001 mg/L、0.002 mg/L、0.005 mg/L、0.01 mg/L、0.02 mg/L、0.10 mg/L； β -萘酚质量浓度为 0.000 1 mg/L、0.000 2 mg/L、0.000 5 mg/L、0.001 mg/L、0.002 mg/L、0.010 mg/L 的标准系列使用溶液，现用现配。根据样品中萘酚的含量水平选择不同浓度的标准曲线。

83.1.6.2.2 标准曲线绘制：取标准使用溶液注入高效液相色谱仪分析，以峰高或峰面积为纵坐标，质量浓度为横坐标，绘制标准曲线。

83.1.6.2.3 色谱图的考察：标准色谱图，见图 43 和图 44。

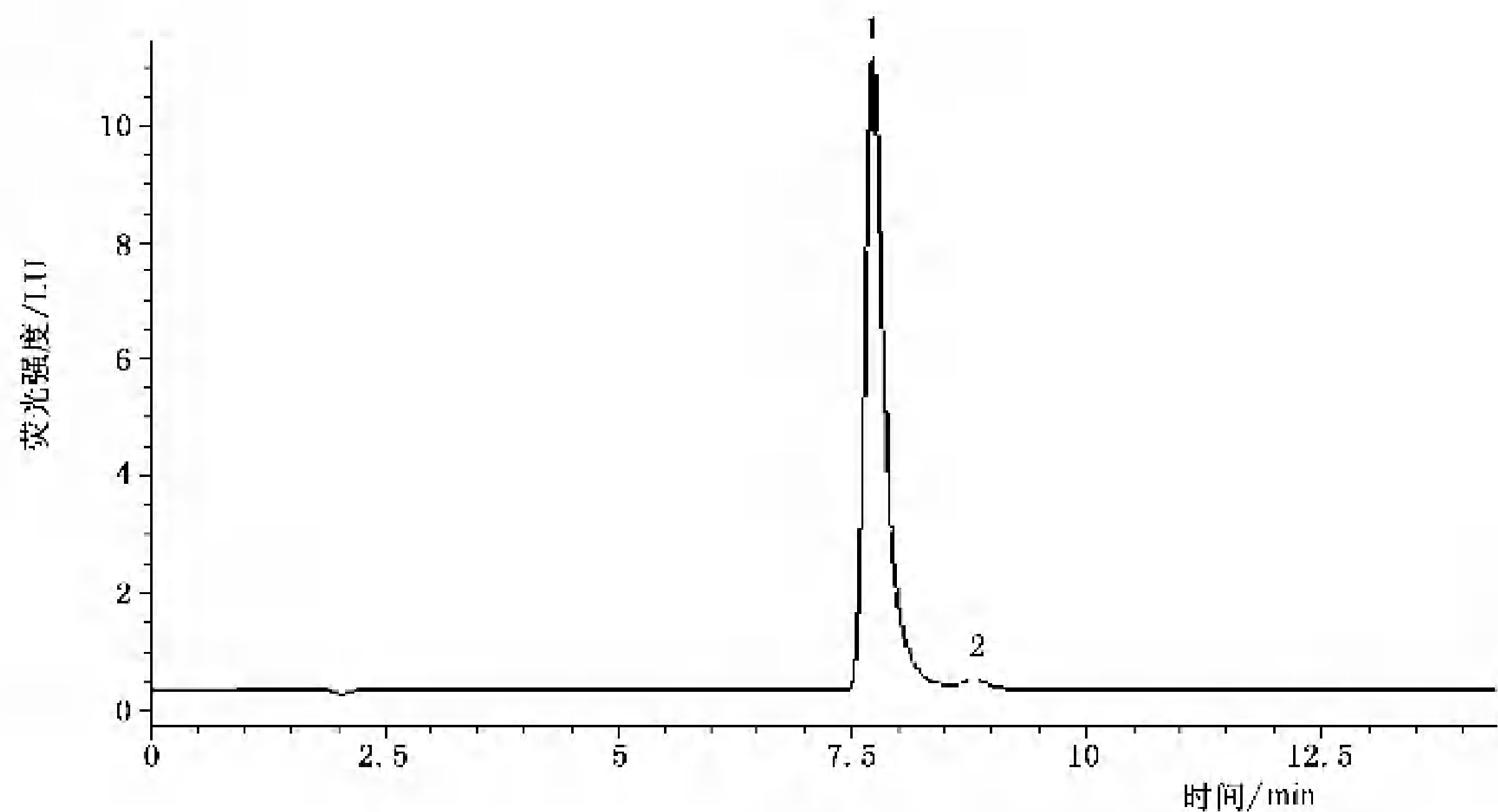


标引序号说明：

1—— β -萘酚；

2—— α -萘酚。

图 43 α -萘酚标准荧光色谱图(质量浓度均为 0.5 mg/L)



标引序号说明：
1—— β -萘酚；
2—— α -萘酚。

图 44 β -萘酚标准荧光色谱图(质量浓度均为 0.5 mg/L)

83.1.7 试验数据处理

83.1.7.1 定性分析：

- a) 各组分出峰顺序： β -萘酚， α -萘酚；
- b) 各组分保留时间： β -萘酚，7.70 min； α -萘酚，9.00 min。

83.1.7.2 定量分析：根据样品的含量，选取高浓度系列或低浓度系列的标准曲线，以样品峰高或峰面积从各自标准曲线上查出 α -萘酚和 β -萘酚的质量浓度，按公式(29)计算样品的质量浓度：

$$\rho(C_{10}H_7OH) = \rho_1 \dots\dots\dots (29)$$

式中：
 $\rho(C_{10}H_7OH)$ ——水中 α -萘酚或 β -萘酚的质量浓度，单位为毫克每升(mg/L)；
 ρ_1 ——由曲线查得的溶液中 α -萘酚或 β -萘酚的质量浓度，单位为毫克每升(mg/L)。

83.1.8 精密度和准确度

α -萘酚加标质量浓度为 0.005 mg/L 时，重复 6 次试验，相对标准偏差为 2.1%~4.7%，回收率为 80.0%~98.8%；加标质量浓度为 0.050 mg/L 时，相对标准偏差为 0.6%~2.9%，回收率为 94.7%~101%；加标质量浓度为 0.500 mg/L 时，相对标准偏差为 0.2%~2.8%，回收率为 93.0%~100%。

β -萘酚加标质量浓度为 0.005 mg/L 时，重复 6 次试验，相对标准偏差 2.3%~6.6%，回收率为 93.3%~104%；加标质量浓度为 0.050 mg/L 时，相对标准偏差为 0.8%~7.9%，回收率为 84.0%~96.9%；加标质量浓度为 0.500 mg/L 时，相对标准偏差为 0.2%~1.7%，回收率为 96.3%~99.3%。

84 全氟辛酸

84.1 超高效液相色谱串联质谱法

84.1.1 最低检测质量浓度

全氟丁酸、全氟戊酸、全氟己酸、全氟庚酸、全氟辛酸和全氟癸酸最低检测质量浓度为 5.0 ng/L，全

氟壬酸、全氟丁烷磺酸、全氟己烷磺酸、全氟庚烷磺酸和全氟辛烷磺酸最低检测质量浓度为 3.0 ng/L。

本方法仅用于生活饮用水的测定。

84.1.2 原理

水样经固相萃取柱富集浓缩后氮吹至近干,复溶后上机测定;以超高效液相色谱串联质谱的多反应监测(MRM)模式检测,根据保留时间以及特征离子定性,采用同位素内标法定量分析。

84.1.3 试剂或材料

除非另有说明,本方法所用试剂均为分析纯,实验用水为 GB/T 6682 规定的一级水。

84.1.3.1 高纯氮气: $\varphi(\text{N}_2) \geq 99.999\%$ 。

84.1.3.2 高纯氩气: $\varphi(\text{Ar}) \geq 99.999\%$,质谱碰撞气。

84.1.3.3 甲醇(CH_3OH):色谱纯。

84.1.3.4 氨水($\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\rho_{20} = 0.92 \text{ g/mL}$):色谱纯。

84.1.3.5 乙酸铵($\text{CH}_3\text{COONH}_4$):色谱纯。

84.1.3.6 乙酸铵($\text{CH}_3\text{COONH}_4$)。

84.1.3.7 冰醋酸(CH_3COOH)。

84.1.3.8 氨水-甲醇溶液[$\varphi(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) = 0.1\%$]:取 500 μL 氨水于甲醇中,定容至 500 mL,混匀,现用现配。

84.1.3.9 乙酸铵水溶液[$c(\text{CH}_3\text{COONH}_4) = 0.025 \text{ mol/L}$]:称取 0.963 5 g 乙酸铵溶于 500 mL 纯水中,混匀,用冰醋酸调节 $\text{pH} = 4$ 。

84.1.3.10 乙酸铵水溶液[$c(\text{CH}_3\text{COONH}_4) = 0.005 \text{ mol/L}$]:称取 0.385 4 g 乙酸铵(色谱纯)溶于 1 L 纯水中,混匀,供电喷雾离子源负离子模式时使用,现用现配。

84.1.3.11 甲醇水溶液(3+7)。

84.1.3.12 标准物质:全氟丁酸(PFBA, $\text{C}_4\text{HF}_7\text{O}_2$)纯度 $\geq 98\%$ 、全氟戊酸(PFPA, $\text{C}_5\text{HF}_9\text{O}_2$)纯度 $\geq 97\%$ 、全氟己酸(PFHxA, $\text{C}_6\text{HF}_{11}\text{O}_2$)纯度 $\geq 99.2\%$ 、全氟庚酸(PFHpA, $\text{C}_7\text{HF}_{13}\text{O}_2$)纯度 $\geq 99\%$ 、全氟辛酸(PFOA, $\text{C}_8\text{HF}_{15}\text{O}_2$)纯度 $\geq 95.5\%$ 、全氟壬酸(PFNA, $\text{C}_9\text{HF}_{17}\text{O}_2$)纯度 $\geq 97\%$ 、全氟癸酸(PFDA, $\text{C}_{10}\text{HF}_{19}\text{O}_2$)纯度 $\geq 98\%$ 、全氟丁烷磺酸(PFBS, $\text{C}_4\text{HF}_9\text{O}_3\text{S}$)纯度 $\geq 97\%$ 、全氟己烷磺酸(PFHxS, $\text{C}_6\text{HF}_{13}\text{O}_3\text{S}$)纯度 $\geq 98\%$ 、全氟庚烷磺酸(PFHpS, $\text{C}_7\text{HF}_{15}\text{O}_3\text{S}$)纯度 $\geq 99\%$ 、全氟辛烷磺酸(PFOS, $\text{C}_8\text{HF}_{17}\text{O}_3\text{S}$)纯度 $\geq 98\%$ 。或使用有证标准物质。

84.1.3.13 同位素内标物质:全氟己酸同位素内标 $^{13}\text{C}_2$ (MPFHxA)质量浓度为 50 $\mu\text{g/mL}$,全氟辛酸同位素内标 $^{13}\text{C}_4$ (MPFOA)质量浓度为 50 $\mu\text{g/mL}$,全氟辛烷磺酸同位素内标 $^{13}\text{C}_4$ (MPFOS)质量浓度为 50 $\mu\text{g/mL}$,纯度均 $\geq 98\%$ 。或使用有证标准物质。

84.1.3.14 标准储备溶液:分别准确称取 10.0 mg 全氟化合物标准物质,溶于甲醇并定容至 10 mL 容量瓶中,配制成质量浓度为 1 000 mg/L 的标准储备溶液,置于 0 $^{\circ}\text{C} \sim 4^{\circ}\text{C}$ 冷藏、密封,可保存 1 个月。亦可使用其他有证标准溶液作适当稀释,溶剂为甲醇。将 3 种同位素内标标准物质分别准确吸取 1.00 mL 至 10 mL 容量瓶中,用甲醇定容,即为 5 mg/L 的同位素内标储备溶液,置于 0 $^{\circ}\text{C} \sim 4^{\circ}\text{C}$ 冷藏、密封,可保存 1 周。

84.1.3.15 混合标准溶液配制:分别准确吸取全氟化合物标准储备溶液 1.00 mL 至 10 mL 容量瓶中,用甲醇定容至刻度,配制为 100 mg/L 的混合标准溶液,准确吸取 100 mg/L 的全氟化合物混合标准溶液 500 μL 至 10 mL 容量瓶中,用甲醇定容至刻度,配制为 5 mg/L 全氟化合物混合标准溶液,置于 0 $^{\circ}\text{C} \sim 4^{\circ}\text{C}$ 冷藏、密封,可保存 1 周。将 3 种同位素内标储备溶液分别吸取 1.00 mL 至 50 mL 容量瓶中,用甲醇定容,即为 100 $\mu\text{g/L}$ 同位素内标混合标准溶液。

84.1.4 仪器设备

84.1.4.1 超高效液相色谱串联质谱联用仪(UPLC-MS/MS):配电喷雾离子源(ESI)。

84.1.4.2 固相萃取装置。

84.1.4.3 混合型弱阴离子交换反相吸附剂(WAX)固相萃取柱:填充量为 150 mg,容量为 6 mL,或其他等效固相萃取柱。

84.1.4.4 氮吹仪。

84.1.4.5 天平:分辨力不低于 0.01 mg。

84.1.4.6 pH 计。

84.1.4.7 超声波清洗仪。

84.1.4.8 涡旋振荡器。

84.1.4.9 离心管:15 mL,聚丙烯材质。

84.1.4.10 容量瓶:10 mL、25 mL、50 mL,聚丙烯材质。

84.1.4.11 进样瓶:1 mL,聚丙烯材质。

84.1.4.12 醋酸纤维微孔滤膜:孔径 0.22 μm 。

84.1.5 样品

84.1.5.1 水样的采集:用 1 L 棕色螺口聚丙烯采样瓶采集样品,采样前应用自来水反复冲洗,再用纯水冲洗 3 遍,最后用甲醇冲洗 2 遍,晾干备用。采样人员需佩戴手套,从龙头处取水时先放水 3 min~5 min,确保将管道中残留水样放空。采样时,使水样在瓶中溢流出而不留气泡,加盖密封。

84.1.5.2 水样的保存:样品在 0 $^{\circ}\text{C}$ ~4 $^{\circ}\text{C}$ 冷藏、避光保存和运输。实验室接收样品后一周内完成预处理,萃取液装于密闭聚丙烯离心管中 0 $^{\circ}\text{C}$ ~4 $^{\circ}\text{C}$ 冷藏保存。

84.1.5.3 水样的预处理如下:

- 预处理:量取 1 L 待测水样,加入 4.625 g 乙酸铵后 pH 调节至 6.8~7.0,每升水样中加入同位素内标混合标准溶液(100 $\mu\text{g/L}$)100 μL ,混匀,若水样浑浊需经醋酸纤维滤膜抽滤后再进行处理;
- 活化:将混合型弱阴离子交换反相吸附剂(WAX)固相萃取柱连接到固相萃取装置上,依次用 5 mL 氨水-甲醇溶液[$\varphi(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})=0.1\%$],7 mL 甲醇和 10 mL 纯水活化;
- 上样:将经过预处理样品全部上柱,流速控制在 8 mL/min;
- 淋洗:上样结束后用 5 mL 乙酸铵水溶液[$c(\text{CH}_3\text{COONH}_4)=0.025 \text{ mol/L}$](pH=4)和 12 mL 纯水淋洗;
- 吹干:负压抽取 15 min 吹干固相萃取柱;
- 洗脱:依次用 5 mL 甲醇和 7 mL 氨水-甲醇溶液[$\varphi(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})=0.1\%$]进行洗脱,收集全部洗脱液于 15 mL 聚丙烯离心管中;
- 氮吹:将收集的样品在 ≤ 40 $^{\circ}\text{C}$ 水浴温度下氮吹至近干,用甲醇水溶液(3+7)定容至 1 mL,涡旋混匀后待测定。

注:样品处理过程避免使用特氟龙材料。若复溶后的样品出现混浊现象,必要时进行超高速离心处理。

84.1.6 试验步骤

84.1.6.1 仪器参考条件

84.1.6.1.1 液相色谱柱:BEH C_{18} 色谱柱(2.1 mm $\times$ 50 mm,1.7 μm),或其他等效色谱柱。

84.1.6.1.2 流动相:A 相为甲醇;B 相为 0.005 mol/L 乙酸铵水溶液。

84.1.6.1.3 流速:0.3 mL/min。

- 84.1.6.1.4 柱温:40 ℃。
- 84.1.6.1.5 进样量:10 μL。
- 84.1.6.1.6 离子源模式:ESI 负离子模式;温度:150 ℃;脱溶剂温度:500 ℃,气流量:1 000 L/h。
- 84.1.6.1.7 梯度洗脱程序:见表 33。

表 33 流动相梯度洗脱程序

时间/min	甲醇/%	0.005 mol/L 乙酸铵水溶液/%
0	25	75
0.5	25	75
10.0	85	15
10.5	95	5
14.0	95	5
14.1	25	75
16.0	25	75

- 84.1.6.1.8 11 种全氟化合物及其同位素内标质谱参考条件见表 34。

表 34 11 种全氟化合物及其同位素内标质谱参考条件

序号	组分	母离子(m/z)	锥孔电压/V	子离子(m/z)	碰撞能量/eV
1	全氟丁酸(PFBA)	212.88	20	169.00 ^a	8
				96.76	14
2	全氟戊酸(PFPA)	262.88	15	219.00 ^a	6
				68.79	46
3	全氟己酸(PFH _x A)	312.97	12	268.92 ^a	10
				118.87	18
4	全氟庚酸(PFH _p A)	362.94	15	168.88 ^a	14
				118.87	22
5	全氟辛酸(PFOA)	412.94	20	168.87 ^a	18
				218.86	12
6	全氟壬酸(PFNA)	462.87	15	218.87 ^a	14
				168.87	16
7	全氟癸酸(PFDA)	512.86	10	218.87 ^a	15
				268.87	15
8	全氟丁烷磺酸(PFBS)	298.92	40	79.78 ^a	30
				98.77	26
9	全氟己烷磺酸(PFH _x S)	398.84	20	79.78 ^a	38
				98.70	34
10	全氟庚烷磺酸(PFH _p S)	448.84	15	79.78 ^a	38
				98.77	34

表 34 全氟化合物及其同位素内标质谱参考条件（续）

序号	组分	母离子(m/z)	锥孔电压/V	子离子(m/z)	碰撞能量/eV
11	全氟辛烷磺酸(PFOS)	498.78	18	79.78 ^a	52
				98.77	36
12	全氟己酸内标(PFH _x A ¹³ C ₂)	314.75	15	269.90 ^a	10
				119.31	20
13	全氟辛酸内标(PFOA ¹³ C ₁)	416.75	15	168.88 ^a	16
				221.86	12
14	全氟辛烷磺酸内标(PFOS ¹³ C ₁)	502.96	18	79.84 ^a	52
				98.83	36
注：在特征性子离子的选取上可根据各实验室检测设备的具体情况来确定。					
^a 标注的为各物质的定量离子。					

84.1.6.2 测定

84.1.6.2.1 标准系列溶液配制：用甲醇将质量浓度为 5 mg/L 的混合标准溶液逐级稀释配制成 1 000 μg/L、100 μg/L 和 10 μg/L 的中间混合标准溶液。取以上中间混合标准溶液，用甲醇水溶液（3+7）逐级稀释配制成标准系列溶液，其中含内标 10 μg/L，具体配制方法见表 35。

表 35 标准系列溶液配制

标准点	S1	S2	S3	S4	S5	S6
质量浓度系列/(μg/L)	5.00	10.00	20.00	50.00	100.00	200.00
中间标准混合溶液质量浓度/(μg/L)	10	100			1 000	
中间标准混合溶液添加体积/mL	5	1	2	5	1	2
内标物质混合溶液添加体积	100 μg/L 同位素内标混合标准溶液，添加 1 mL					
定容体积/mL	10					

84.1.6.2.2 标准曲线绘制：将标准系列溶液由低浓度至高浓度依次进样检测，以目标待测物浓度（μg/L）为横坐标，外标峰面积与其对应的内标峰面积比值为纵坐标进行线性回归，绘制标准曲线。11 种目标待测物线性范围及对应内标物质详见表 36。

表 36 11 种目标待测物线性范围及对应的内标物质

序号	目标待测物	线性范围/(μg/L)	内标物质 ^a
1	全氟丁酸(PFBA)	5.0~200	全氟己酸 ¹³ C ₂
2	全氟戊酸(PFPA)	5.0~200	全氟己酸 ¹³ C ₂
3	全氟己酸(PFH _x A)	5.0~100	全氟己酸 ¹³ C ₂
4	全氟庚酸(PFH _p A)	5.0~100	全氟己酸 ¹³ C ₂
5	全氟辛酸(PFOA)	5.0~200	全氟辛酸 ¹³ C ₁

表 36 11 种目标待测物线性范围及对应的内标物质（续）

序号	目标待测物	线性范围/(μg/L)	内标物质 ^a
6	全氟壬酸(PFNA)	5.0~100	全氟辛酸 ¹³ C ₄
7	全氟癸酸(PFDA)	5.0~100	全氟辛酸 ¹³ C ₄
8	全氟丁烷磺酸(PFBS)	5.0~100	全氟辛烷磺酸 ¹³ C ₄
9	全氟己烷磺酸(PFH _x S)	5.0~100	全氟辛烷磺酸 ¹³ C ₄
10	全氟庚烷磺酸(PFH _p S)	5.0~100	全氟辛烷磺酸 ¹³ C ₄
11	全氟辛烷磺酸(PFOS)	5.0~100	全氟辛烷磺酸 ¹³ C ₄
^a 首选目标待测物本身的同位素内标进行定量,若无目标待测物同位素内标可选择结构相似、性质相近的同类物质作为对应同位素内标。			

84.1.6.2.3 色谱图的考察:标准色谱图,见图 45。

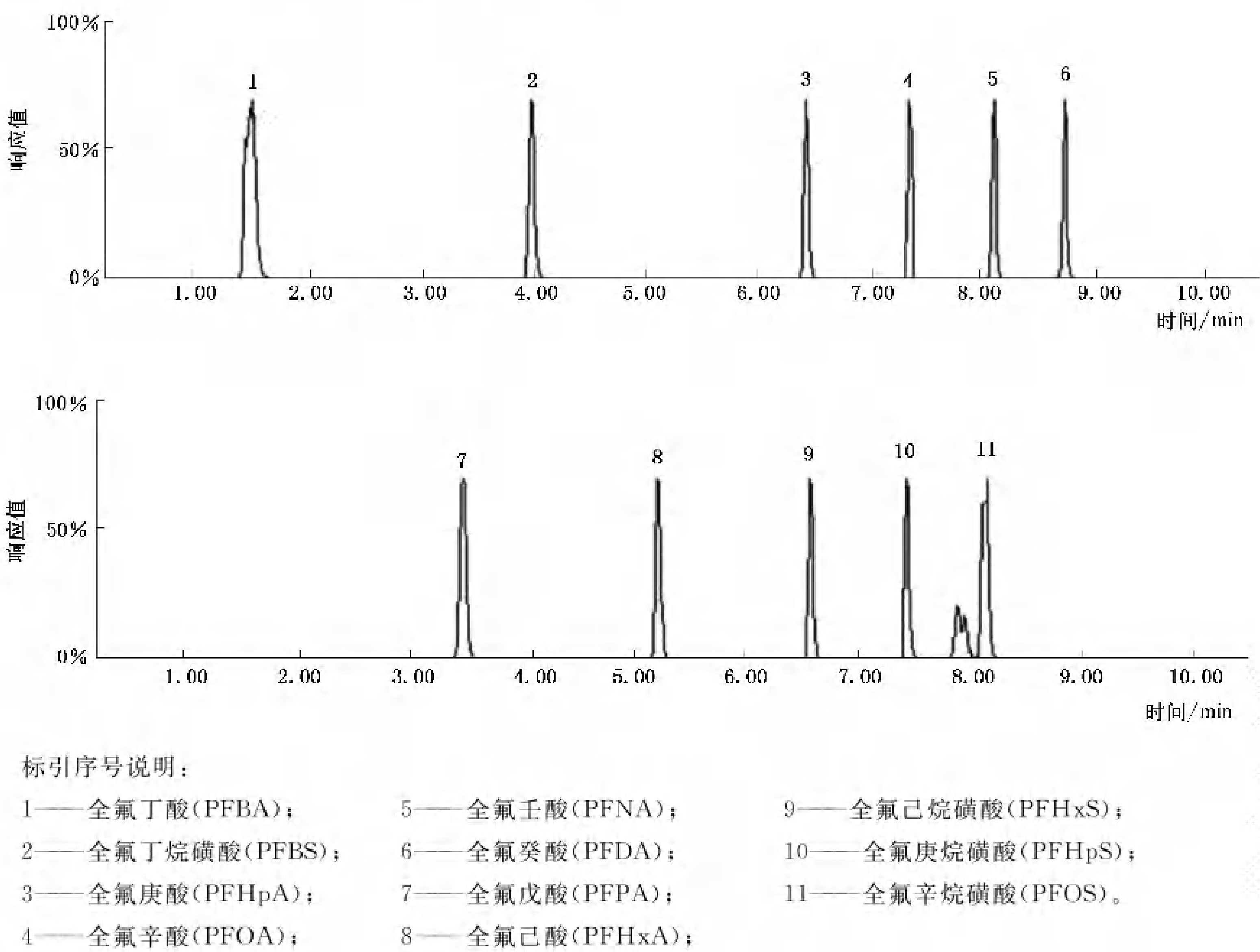


图 45 11 种全氟化合物标准色谱图(质量浓度均为 10 μg/L)

84.1.7 试验数据处理

84.1.7.1 定性分析:按本方法色谱条件对样品分析后,分析物的相对保留时间与校准溶液的保留时间在±5%范围内,分析物参考离子丰度/定量离子丰度的比值与对应标准物质中定性离子丰度/定量离子丰度的比值的偏差不大于 20%,前后运行过程中各色谱峰的峰面积的差异小于 15%。各目标待测物保

留时间：PFBA，1.51 min；PFPA，3.51 min；PFBS，4.03 min；PFHxA，5.26 min；PFHpA，6.48 min；PFHxS，6.60 min；PFOA，7.40 min；PFHpS，7.47 min；PFNA，8.15 min；PFOS，8.20 min；PFDA，8.79 min。

84.1.7.2 定量分析：将待测样品中各目标待测物峰面积与其对应的内标峰面积比值代入标准曲线获得各目标待测物的进样浓度，再根据公式(30)计算水样中的目标待测物质量浓度。计算结果需扣除空白值，测定结果用平行测定的算术平均值表示。

$$\rho = \frac{\rho_1 \times V_1}{V}$$

.....(30)

式中：

- ρ ——样品中各目标待测物质量浓度，单位为纳克每升(ng/L)；
- ρ_1 ——进样质量浓度，单位为微克每升(μ g/L)；
- V_1 ——样品的定容体积，单位为毫升(mL)；
- V ——取样体积，单位为升(L)。

84.1.8 精密度和准确度

选取生活饮用水进行加标回收率测定，在低(5 ng/L)、中(10 ng/L)、高(50 ng/L)3 个质量浓度加标水平，按照所建立的方法进行样品处理及测定，每个质量浓度重复 6 份平行样品，计算平均加标回收率和精密度。5 家实验室平均加标回收率和精密度测定结果见表 37。

表 37 方法回收率和精密度($n=6$)

序号	组分	低浓度		中浓度		高浓度	
		回收率/%	RSD/%	回收率/%	RSD/%	回收率/%	RSD/%
1	PFBA	80.9~95.9	1.8~5.1	60.7~95.9	1.3~12	80.0~102	0.96~5.2
2	PFPA	88.8~107	2.4~9.2	83.3~95.4	2.2~7.2	84.0~105	2.1~6.9
3	PFHxA	84.1~116	1.2~9.1	91.2~103	2.4~4.9	91.8~101	1.6~6.4
4	PFHpA	66.7~102	1.2~11	92.6~105	2.1~8.9	94.3~114	2.2~13
5	PFOA	85.4~123	2.3~13	88.9~98.8	2.5~11	96.9~107	2.4~11
6	PFNA	95.9~111	1.0~9.2	52.4~98.8	2.1~10	84.7~101	3.2~9.8
7	PFDA	68.8~110	2.6~12	82.2~121	2.8~14	81.5~103	2.3~7.1
8	PFBS	97.1~122	1.6~6.2	96.0~121	1.7~5.6	97.3~115	2.4~9.2
9	PFHxS	81.1~121	2.5~7.3	89.5~109	1.4~4.8	95.6~108	2.1~7.6
10	PFHpS	56.1~121	1.7~7.4	90.4~130	0.74~9.1	90.8~116	2.0~11
11	PFOS	64.1~113	2.8~6.5	75.4~113	2.4~7.9	86.6~110	2.4~7.0

85 全氟辛烷磺酸

超高效液相色谱串联质谱法：按 84.1 描述的方法测定。

86 二甲基二硫醚

86.1 吹扫捕集气相色谱质谱法

86.1.1 最低检测质量浓度

本方法二甲基二硫醚、二甲基三硫醚的最低检测质量浓度均为 10 ng/L。

86.1.2 原理

使用吹扫捕集装置,在设定的温度下,惰性气体将在特制吹扫瓶内水样中的二甲基二硫醚和二甲基三硫醚吹出,被捕集阱吸附,经热脱附,待测物由惰性气体带人气相色谱质谱仪进行分离和测定。

86.1.3 试剂或材料

86.1.3.1 氦气: $\varphi(\text{He}) \geq 99.999\%$ 。

86.1.3.2 氮气: $\varphi(\text{N}_2) \geq 99.999\%$ 。

86.1.3.3 实验用水:GB/T 6682 中规定的一级水,吹扫捕集法检验无干扰组分。

86.1.3.4 甲醇(CH_3OH):色谱纯,吹扫捕集法检验无干扰组分。

86.1.3.5 抗坏血酸溶液 $[\rho(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6) = 100.0 \text{ mg/mL}]$:称取 1.0 g 抗坏血酸溶于纯水中,并定容至 10 mL,现用现配。

86.1.3.6 盐酸羟胺溶液 $[\rho(\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}) = 200.0 \text{ mg/mL}]$:称取 2.0 g 盐酸羟胺溶于纯水中,并定容至 10 mL,现用现配。

86.1.3.7 二甲基二硫醚标准品($\text{C}_2\text{H}_6\text{S}_2$):纯度 $\geq 99.0\%$,或使用有证标准物质。

86.1.3.8 二甲基三硫醚标准品($\text{C}_2\text{H}_6\text{S}_3$):纯度 $\geq 99.3\%$,或使用有证标准物质。

86.1.3.9 二甲基二硫醚标准储备溶液:称取 0.01 g(精确至 0.000 1 g)二甲基二硫醚于装有少量甲醇的 100 mL 容量瓶中,用甲醇稀释至刻度。盖上瓶盖,摇匀,此标准储备溶液的质量浓度为 0.10 mg/mL,于 0 °C~4 °C 冷藏条件下可以保存 6 个月。

86.1.3.10 二甲基三硫醚标准储备溶液:称取 0.01 g(精确至 0.000 1 g)二甲基三硫醚,配制步骤与保存条件同二甲基二硫醚标准储备溶液一致。

86.1.3.11 二甲基二硫醚标准中间溶液:准确吸取二甲基二硫醚标准储备溶液 0.50 mL 于装有少量甲醇的 50 mL 容量瓶中,用甲醇稀释至刻度。盖上瓶盖,摇匀,此标准中间溶液的质量浓度为 1.0 mg/L,于 0 °C~4 °C 冷藏条件保存,可保存 1 个月。

86.1.3.12 二甲基三硫醚标准中间溶液:准确吸取二甲基三硫醚标准储备溶液,配制步骤与保存条件同二甲基二硫醚标准中间溶液一致。

86.1.3.13 混合标准使用溶液:准确吸取二甲基二硫醚标准中间溶液 0.50 mL 和二甲基三硫醚标准中间溶液 0.50 mL 于装有少量甲醇的 50 mL 容量瓶中,用甲醇稀释至刻度,此时标准混合使用溶液的浓度为 10 $\mu\text{g/L}$ 。混合标准使用溶液需现用现配。

86.1.4 仪器设备

86.1.4.1 气相色谱质谱仪:配有吹扫捕集系统、四级杆检测器和电子电离源(EI)。

86.1.4.2 天平:分辨力不低于 0.01 mg。

86.1.4.3 采样瓶:500 mL 棕色玻璃瓶,具有聚四氟乙烯硅橡胶垫片的螺旋盖,正常清洗后,采样瓶在使用前于 105 °C 烘烤 1 h。

86.1.4.4 吹扫瓶:40 mL 玻璃瓶,具有聚四氟乙烯硅橡胶垫片的螺旋盖,正常清洗后,吹扫瓶在使用前

于 105 °C 烘烤 1 h。

86.1.5 样品

86.1.5.1 水样的采集与保存方法如下：

- a) 现场测定水样中消毒剂(余氯、二氧化氯)浓度,水源水除外；
- b) 采集水样于 500 mL 棕色样品瓶中至满瓶；
- c) 根据水样消毒剂浓度,定量添加能够刚好完全消除消毒剂的抗坏血酸和盐酸羟胺:液氯消毒的末梢水,每消除 1 mg 余氯需要分别加入 20 μ L 抗坏血酸溶液和 90 μ L 盐酸羟胺溶液;二氧化氯消毒的末梢水,每消除 1 mg 二氧化氯需要分别加入 40 μ L 抗坏血酸溶液和 1.55 mL 盐酸羟胺溶液;水源水中无需添加保存剂。密封样品瓶,冷藏保存,保存时间为 8 h。

86.1.5.2 水样的预处理:取出水样放置到室温,小心地将水样倒入 40 mL 吹扫瓶中至正好溢流并盖上瓶盖;同时取实验室用水倒入 40 mL 吹扫瓶中至正好溢流并盖上瓶盖,此为样品空白。

86.1.6 试验步骤

86.1.6.1 仪器参考条件

86.1.6.1.1 吹扫捕集参考条件如下：

- a) 吹扫管和定量环:25 mL；
- b) 捕集阱:填料为 2,6-二苯基吡喃多孔聚合物树脂(Tenax)/硅胶(Silica gel)/活性炭混合吸附剂(Carbon Molecular Sieve),或其他等效捕集阱；
- c) 吹扫温度:60 °C；
- d) 吹扫时间:11 min；
- e) 热脱附温度:200 °C；
- f) 热脱附时间:1 min；
- g) 烘焙温度:210 °C；
- h) 烘焙时间:10 min。

86.1.6.1.2 气相色谱参考条件如下：

- a) 毛细管色谱柱:中等极性毛细管色谱柱 Elite-624,固定液为 6%氰丙基苯和 94%二甲基硅氧烷(60 m $\times$ 0.25 mm,1.8 μ m),或其他等效色谱柱；
- b) 柱温箱升温程序:初始温度 70 °C,以 30 °C/min 速率升至 220 °C,保持 5 min；
- c) 载气:氮气,流速 2 mL/min；
- d) 进样口温度:280 °C；
- e) 进样模式:分流模式,分流比为 10:1。

86.1.6.1.3 质谱参考条件如下：

- a) 电子电离源:70 eV；
- b) 溶剂延迟:4 min；
- c) 离子源温度:230 °C；
- d) 四级杆温度:150 °C；
- e) 质谱检测模式:选择离子检测(SIM)。每种组分的保留时间、定量离子、定性离子以及各定性离子的相对丰度见表 38。

表 38 二甲基二硫醚和二甲基三硫醚保留时间、定量离子、定性离子以及各定性离子的相对丰度

组分	保留时间/min	定量离子(m/z)	定性离子 1(m/z)	定性离子 2(m/z)
二甲基二硫醚	5.495	94(100)	79(57)	46(25)
二甲基三硫醚	7.288	126(100)	79(51)	47(36)

86.1.6.2 校准

86.1.6.2.1 定量分析中的校准方法：外标法。

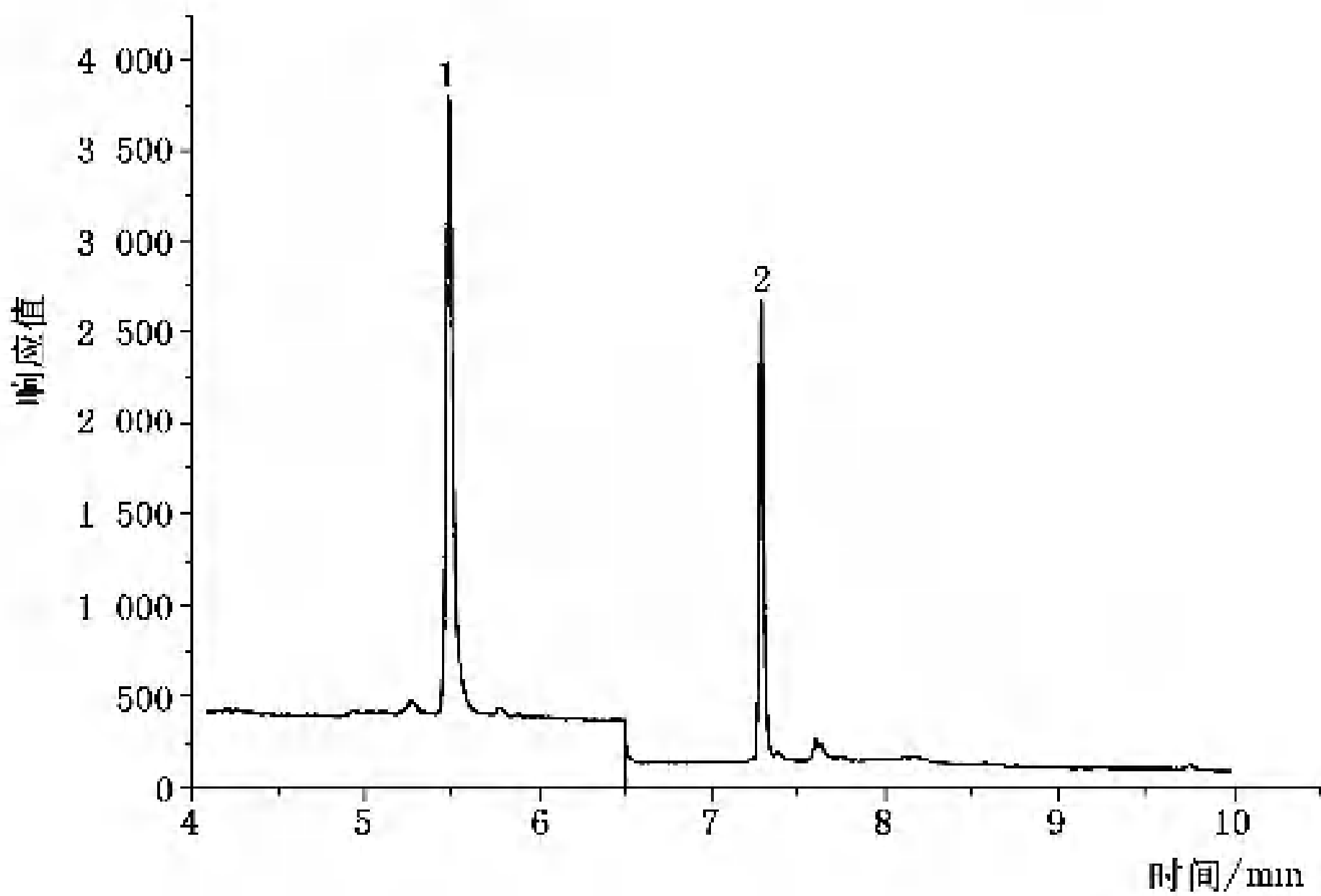
86.1.6.2.2 工作曲线绘制：在每批样品分析前制备工作曲线。准确吸取混合标准使用溶液 0.10 mL、0.30 mL、0.50 mL、0.70 mL、0.90 mL 以及 1.00 mL 于 100 mL 容量瓶中，用纯水稀释定容至刻度。标准系列溶液质量浓度分别为 10 ng/L、30 ng/L、50 ng/L、70 ng/L、90 ng/L 以及 100 ng/L。将工作曲线溶液按水样的预处理步骤进行吹扫捕集和色谱质谱分析。以定量离子的峰面积为纵坐标，质量浓度为横坐标，绘制工作曲线。

86.1.6.3 试验

86.1.6.3.1 进样方式：吹扫后直接进样测定。

86.1.6.3.2 记录：以标样核对，记录色谱峰的保留时间以及对应的化合物。

86.1.6.3.3 标准样品选择离子流图，见图 46。



标引序号说明：
1——二甲基二硫醚，5.49 min；
2——二甲基三硫醚，7.29 min。

图 46 二甲基二硫醚和二甲基三硫醚标准溶液选择离子流图(质量浓度均为 30 ng/L)

86.1.6.3.4 定性分析：进行样品测定时，如果检出的色谱峰的保留时间和标准样品一致，并且在扣除背景后的样品质谱图中，所选择的离子均出现，而且所选择的离子的相对丰度与标准物质的离子相对丰度相一致(相对丰度>50%，允许±30%偏差；相对丰度在 20%~50%之间，允许±50%偏差)，则可确定水样中存在待测物。

86.1.6.3.5 定量测定：本方法采用外标法单离子定量测定，直接从工作曲线上查出水样中待测物的质量浓度。

86.1.7 试验数据处理

86.1.7.1 定性结果:根据标准样品选择离子流图中各组分的保留时间、监测离子以及各监测离子之间的丰度比,确定待测组分的数目以及各组分的名称。

86.1.7.2 定量结果:水样中待测物的质量浓度以毫克每升(mg/L)表示。

86.1.8 精密度和准确度

5个实验室对低(10 ng/L)、中(40 ng/L)、高(80 ng/L)3个质量浓度加标水平的末梢水(出厂水)及水源水中的二甲基二硫醚和二甲基三硫醚,进行回收率和相对标准偏差试验,分别重复测定6次,结果见表39。

表 39 二甲基二硫醚和二甲基三硫醚的回收率和相对标准偏差

组分	回收率/%	相对标准偏差/%
二甲基二硫醚	81.3~120	0.90~7.9
二甲基三硫醚	73.6~118	1.1~7.6

87 二甲基三硫醚

吹扫捕集气相色谱质谱法:按 86.1 描述的方法测定。

88 多环芳烃

88.1 高效液相色谱法

88.1.1 最低检测质量浓度

在取样量为 500 mL 时,本方法最低检出质量浓度为:蔡,20.0 ng/L;萘烯,8.0 ng/L;萘,8.0 ng/L;芴,16.0 ng/L;菲,20.0 ng/L;蒽,12.0 ng/L;荧蒽,16.0 ng/L;芘,12.0 ng/L;苯并[*a*]蒽,5.0 ng/L;蒎,8.0 ng/L;苯并[*b*]荧蒽,5.0 ng/L;苯并[*k*]荧蒽,4.0 ng/L;苯并[*a*]芘,2.0 ng/L;二苯并[*a,h*]蒽,8.0 ng/L;苯并[*ghi*]芘,8.0 ng/L;茚并[1,2,3-*cd*]芘,6.0 ng/L。

88.1.2 原理

水中多环芳烃经苯乙烯二苯乙烯聚合物柱富集后,甲醇水溶液淋洗杂质,二氯甲烷洗脱,浓缩后用乙腈水溶液复溶,经高效液相色谱分离,紫外串联荧光检测器检测,保留时间定性,峰面积外标法定量。

88.1.3 试剂或材料

除非另有说明,本方法所用试剂均为分析纯,实验用水为 GB/T 6682 规定的一级水。

- 88.1.3.1 氮气: $\varphi(\text{N}_2) \geq 99.999\%$ 。
- 88.1.3.2 二氯甲烷(CH_2Cl_2):色谱纯。
- 88.1.3.3 甲醇(CH_3OH):色谱纯。
- 88.1.3.4 乙腈(CH_3CN):色谱纯。
- 88.1.3.5 抗坏血酸($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$)。
- 88.1.3.6 磷酸(H_3PO_4 , $\rho_{20} = 1.69 \text{ g/mL}$)。

- 88.1.3.7 吐温-20。
- 88.1.3.8 甲醇水溶液(50%)：准确量取 500 mL 的超纯水，加入 500 mL 甲醇，混匀，加磷酸调节 pH<2。
- 88.1.3.9 甲醇水溶液(80%)：准确量取 200 mL 的超纯水，加入 800 mL 甲醇，混匀。
- 88.1.3.10 乙腈水溶液(50%)：准确量取 500 mL 的超纯水，加入 500 mL 乙腈，混匀。
- 88.1.3.11 吐温-20 甲醇溶液(0.1 g/mL)：准确称量 1 g 吐温-20，加入 10 mL 甲醇，振荡混匀。
- 88.1.3.12 16 种多环芳烃混合标准[$\rho(\text{PAHs})=200\text{ mg/L}$]：包括萘、苊烯、苊、芴、菲、蒽、荧蒽、芘、苯并[*a*]蒽、蒾、苯并[*b*]荧蒽、苯并[*k*]荧蒽、苯并[*a*]芘、二苯并[*a,h*]蒽、苯并[*ghi*]芘、茚并[1,2,3-*cd*]芘，溶于乙腈，纯度>99.9%，或使用有证标准物质。16 种多环芳烃基本信息见表 40。
- 88.1.3.13 混合标准储备溶液[$\rho(\text{PAHs})=20\text{ mg/L}$]：准确吸取 1.00 mL 多环芳烃混合标准溶液，置于 10 mL 棕色容量瓶中，用乙腈定容至 10 mL，此溶液质量浓度为 20 mg/L。于-20℃下避光保存，可保存 6 个月。
- 88.1.3.14 混合标准中间溶液[$\rho(\text{PAHs})=1.0\text{ mg/L}$]：准确吸取 0.50 mL 混合标准储备溶液，置于 10 mL 棕色容量瓶中，用乙腈定容至 10 mL，此溶液质量浓度为 1.0 mg/L，于 0℃~4℃冷藏、避光和密封，可保存 2 个月。
- 88.1.3.15 混合标准使用溶液[$\rho(\text{PAHs})=0.10\text{ mg/L}$]：准确吸取 1.00 mL 混合标准中间溶液，置于 10 mL 棕色容量瓶中，用乙腈定容至 10 mL，此溶液质量浓度为 0.10 mg/L，于 0℃~4℃冷藏、避光和密封，可保存 2 个月。

表 40 16 种多环芳烃化合物的基本信息

序号	组分	英文名称	英文简称	分子式	相对分子质量
1	萘	Naphthalene	NAP	C ₁₀ H ₈	128.18
2	苊烯	Acenaphthylene	ACY	C ₁₂ H ₈	152.20
3	苊	Acenaphthene	ACP	C ₁₂ H ₁₀	154.21
4	芴	Fluorene	FLR	C ₁₃ H ₁₀	166.22
5	菲	Phenanthrene	PHE	C ₁₄ H ₁₀	178.23
6	蒽	Anthracene	ANT	C ₁₄ H ₁₀	178.22
7	荧蒽	Fluoranthene	FLT	C ₁₅ H ₁₀	202.25
8	芘	Pyrene	PYR	C ₁₅ H ₁₀	202.26
9	苯并[<i>a</i>]蒽	Benz[<i>a</i>]anthracene	BaA	C ₁₈ H ₁₂	228.29
10	蒾	Chrysene	CHR	C ₁₈ H ₁₂	228.29
11	苯并[<i>b</i>]荧蒽	Benzo[<i>b</i>]fluorathene	BbFA	C ₂₀ H ₁₂	252.30
12	苯并[<i>k</i>]荧蒽	Benzo[<i>k</i>]fluoranthene	BkFA	C ₂₀ H ₁₂	252.30
13	苯并[<i>a</i>]芘	Benzo[<i>a</i>]pyrene	BaP	C ₂₀ H ₁₂	252.32
14	二苯并[<i>a,h</i>]蒽	Dibenz[<i>a,h</i>]anthracene	DBahA	C ₂₂ H ₁₄	278.35
15	苯并[<i>ghi</i>]芘	Benzo[<i>ghi</i>]perylene	BghiP	C ₂₂ H ₁₂	276.33
16	茚并[1,2,3- <i>cd</i>]芘	Indeno[1,2,3- <i>cd</i>]pyrene	Ind-1,2,3-cdP	C ₂₂ H ₁₂	276.33

88.1.4 仪器设备

88.1.4.1 固相萃取仪。

- 88.1.4.2 高效液相色谱仪:配有荧光检测器和紫外检测器或二极管阵列检测器。
- 88.1.4.3 氮吹浓缩仪。
- 88.1.4.4 色谱柱:PAH C₁₈ 色谱柱(250 mm×4.6 mm,5 μm)或其他等效色谱柱。
- 88.1.4.5 苯乙烯二苯乙烯聚合物柱(填料 250 mg,容量 6 mL)或其他等效固相萃取柱。
- 88.1.4.6 漩涡振荡仪。
- 88.1.4.7 天平:分辨力不低于 0.1 mg。
- 88.1.4.8 广口玻璃瓶:500 mL。
- 88.1.4.9 容量瓶:10 mL。
- 88.1.4.10 固相萃取仪接收管。
- 88.1.4.11 移液管:1 mL、5 mL、10 mL。
- 88.1.4.12 进样瓶:2 mL。
- 88.1.4.13 量筒:500 mL。
- 88.1.4.14 移液器:1 mL、100 μL、200 μL。
- 88.1.4.15 尼龙滤膜:13 mm、0.22 μm。
- 88.1.4.16 亲水性滤膜:13 mm、0.22 μm。

88.1.5 样品

88.1.5.1 水样的采集与保存:采集水样时,若含有余氯,先加抗坏血酸于采样瓶中(每升水样加 0.1 g 抗坏血酸;余氯含量高时可增加用量)。采 2 L~4 L 水样,加磷酸调节 pH<2,密封;水样于 0℃~4℃ 避光保存,保存时间为 7 d。

注:为降低本底值,试验用玻璃器皿要在马弗炉中 300℃ 烧至少 2 h,或玻璃瓶在盛水样前,用 5 mL~10 mL 的甲醇润洗瓶壁两遍,去除瓶中的多环芳烃本底。本底值可能来自溶剂、试剂和玻璃器皿,如使用塑料材料,可选择聚四氟乙烯材质。氮吹时,连接管路采用可拆卸、易清洗的不锈钢材质(尽量避免使用塑料材质的物品)。

88.1.5.2 样品的预处理如下:

- a) 取样:取 500 mL 水样于广口玻璃瓶或聚四氟乙烯的瓶中,加入 10 mL 甲醇,摇匀;
- b) 固相萃取柱活化:依次加入 10 mL 二氯甲烷、6 mL 甲醇、6 mL 水活化;
- c) 上样:3 mL/min~6 mL/min 速度上样;为降低瓶壁对目标物吸附,上样结束后用 10 mL 50% 甲醇水溶液(pH<2)润洗样品瓶,继续上样;
- d) 淋洗:用 6 mL 80% 甲醇水淋洗(流速≤3 mL/min);淋洗结束后用洗耳球按压挤干固相萃取柱上液体(不宜负压抽干,否则会造成苯等部分目标物回收率偏低);
- e) 洗脱:用 10 mL 二氯甲烷洗脱(流速≤1 mL/min)或分次浸泡洗脱(5 次×2 mL,浸泡 2 min),洗脱液用 10 mL 玻璃试管收集;
- f) 浓缩:向洗脱液表面滴加 100 μL 吐温-20 的甲醇溶液后氮吹,小流量氮吹至近干。用 50% 乙腈水溶液 1.0 mL 复溶,在漩涡振荡仪震荡混匀,将浓缩的洗脱液通过滤膜(尼龙滤膜或亲水性滤膜)过滤后转移至进样瓶中,进样分析。

注 1:氮吹时需控制水浴温度在 40℃ 以下,用微弱气流氮吹,不要吹干,吹干会导致损失增加。

注 2:空白试验:用纯水代替样品,其他步骤同样品处理。

88.1.6 试验步骤

88.1.6.1 仪器参考条件如下:

- a) PAH-C₁₈ 色谱柱(250 mm×4.6 mm,5 μm),或其他等效色谱柱;
- b) 柱温:30℃;
- c) 流速:1.0 mL/min;

- d) 进样量:20 μL;
- e) 流动相为乙腈(B)和纯水(A),洗脱程序见表 41;

表 41 HPLC 梯度洗脱程序

时间/min	B/%	A/%
0	50	50
5	50	50
20	100	0
28	100	0
32	50	50
36	50	50

- f) 检测波长:16 种多环芳烃用紫外与荧光检测器串联检测,对应的检测波长见表 42。因 16 种多环芳烃中萘烯无荧光响应,采用紫外检测器或二极管阵列检测器(波长 228 nm)测定,其他 15 种化合物用荧光检测器检测,方法通过保留时间定性,峰面积定量。

表 42 16 种多环芳烃参考保留时间和对应检测波长

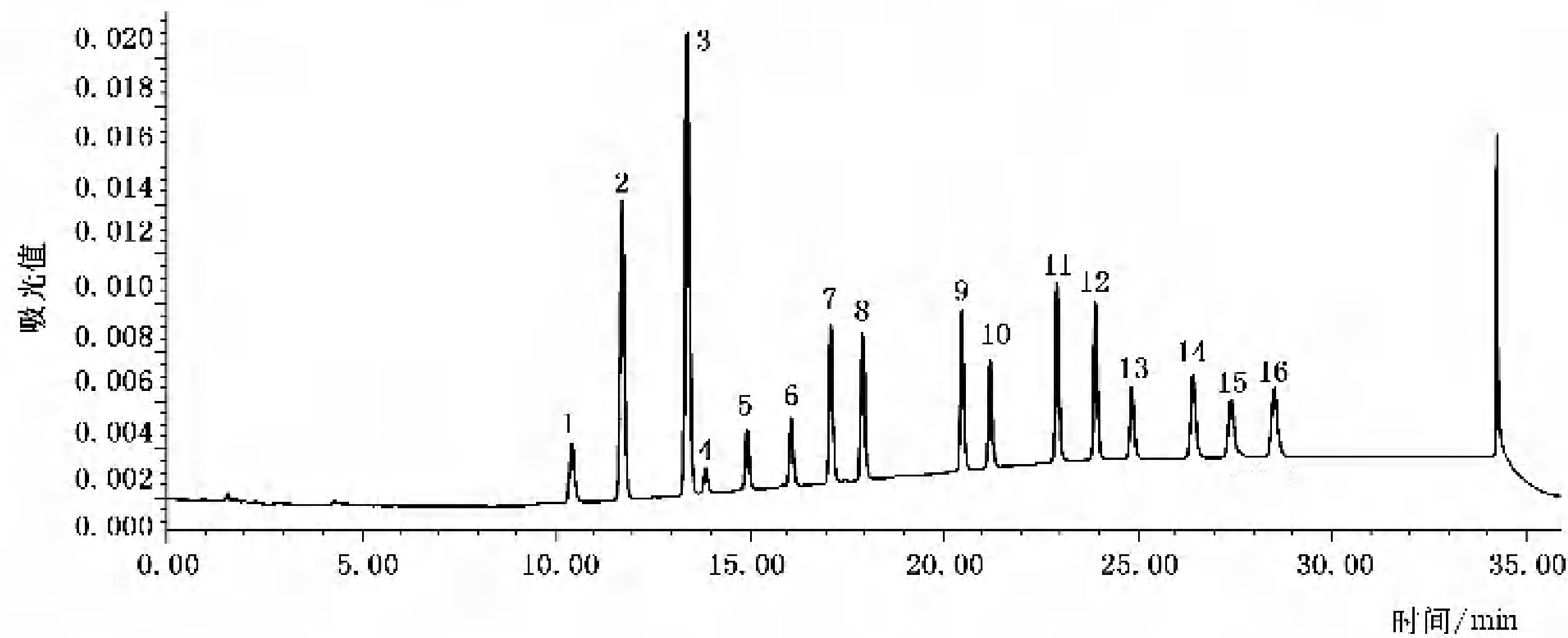
组分	保留时间/min	荧光激发波长/nm	荧光发射波长/nm	紫外检测波长/nm
萘	10.494	280	340	—
萘烯	11.734	—	—	228
苊	13.480	280	340	—
芴	13.957	280	340	—
菲	15.028	300	400	—
蒽	16.174	300	400	—
荧蒽	17.189	300	500	—
芘	18.008	300	400	—
苯并[a]蒽	20.576	300	400	—
䓛	21.299	300	400	—
苯并[b]荧蒽	23.017	300	430	—
苯并[k]荧蒽	24.015	300	430	—
苯并[a]芘	24.946	300	430	—
二苯并[a,h]蒽	26.517	300	400	—
苯并[ghi]芘	27.499	300	430	—
茚并[1,2,3-cd]芘	28.604	300	500	—

88.1.6.2 标准系列溶液的制备:准确移取 0 μL、20 μL、50 μL、100 μL、150 μL、200 μL 混合标准中间溶液分别于 6 个 2.0 mL 进样瓶中,加乙腈至 1.0 mL,摇匀。标准系列溶液的质量浓度分别为 0 ng/mL、20.0 ng/mL、50.0 ng/mL、100.0 ng/mL、150.0 ng/mL、200.0 ng/mL;同时移取 20 μL、50 μL、100 μL 混合标准使用溶液分别于 3 个 2.0 mL 进样瓶中,加乙腈至 1.0 mL,得到苯并[a]芘标准系列溶液的质

量浓度分别为 0 ng/mL、2.0 ng/mL、5.0 ng/mL、10.0 ng/mL、20.0 ng/mL、50.0 ng/mL、100.0 ng/mL，其余 15 种多环芳烃标准系列溶液的质量浓度分别为 0 ng/mL、20.0 ng/mL、50.0 ng/mL、100.0 ng/mL、150.0 ng/mL、200.0 ng/mL。在仪器参数条件下测定，以标准物质的质量浓度为横坐标，对应峰面积为纵坐标，绘制标准曲线。

88.1.6.3 样品测定：将待测液进样分析。

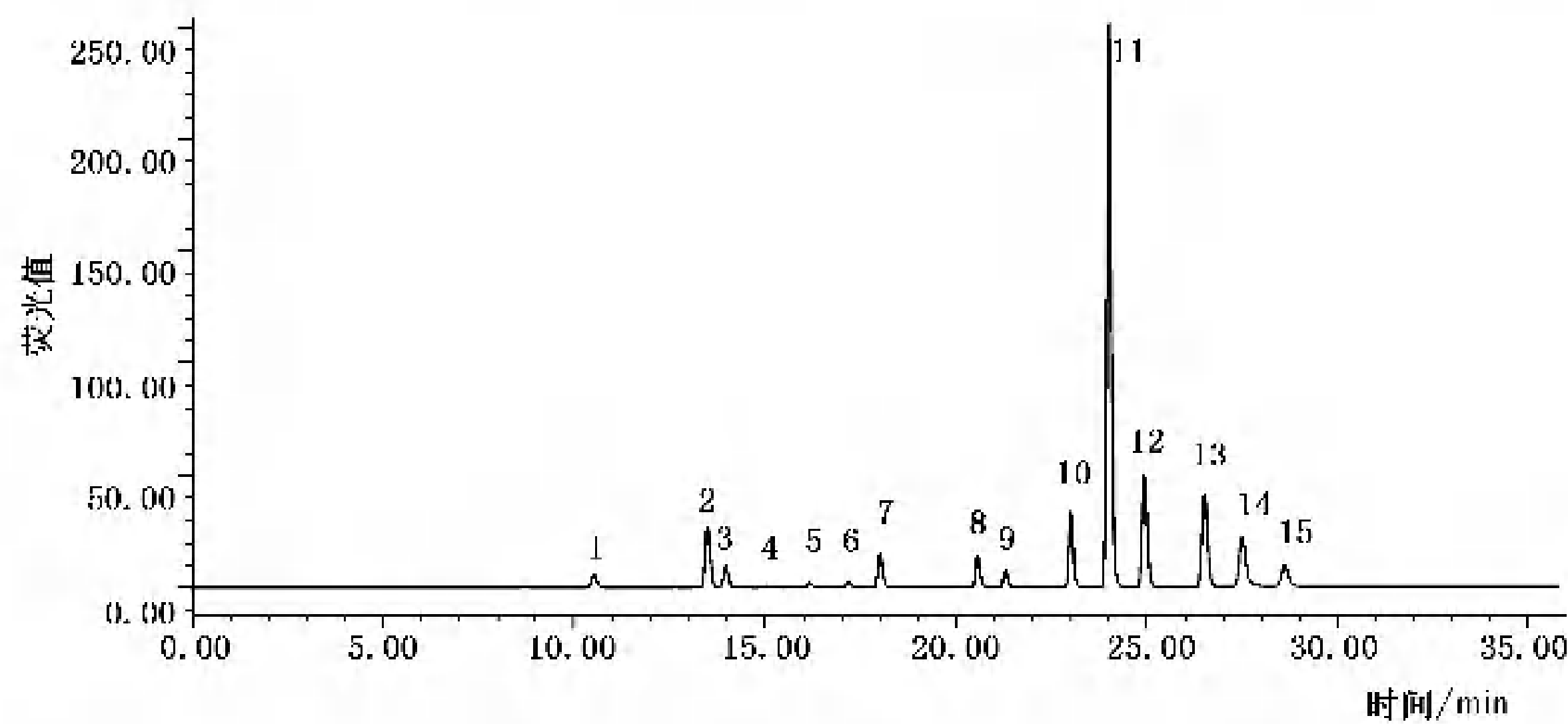
88.1.6.4 色谱图的考察：在参考的色谱条件下，多环芳烃色谱图，见图 47、图 48。



标引序号说明：

1—— 萘,10.400 min;	7—— 荧蒹,17.090 min;	12—— 苯并[<i>k</i>]荧蒹,23.917 min;
2—— 苊烯,11.636 min;	8—— 芘,17.909 min;	13—— 苯并[<i>a</i>]芘,24.844 min;
3—— 苊,13.380 min;	9—— 苯并[<i>a</i>]蒽,20.477 min;	14—— 二苯并[<i>a,h</i>]蒽,26.419 min;
4—— 芴,13.854 min;	10—— 蒽,21.198 min;	15—— 苯并[<i>ghi</i>]芘,27.412 min;
5—— 菲,14.939 min;	11—— 苯并[<i>b</i>]荧蒹,22.919 min;	16—— 茚并[1,2,3- <i>cd</i>]芘,28.504 min。
6—— 蒽,16.076 min;		

图 47 紫外检测器 228 nm 下 16 种多环芳烃色谱图(质量浓度均为 100 ng/mL)



标引序号说明：

1—— 萘,10.494 min;	6—— 荧蒹,17.189 min;	11—— 苯并[<i>k</i>]荧蒹,24.015 min;
2—— 苊,13.480 min;	7—— 芘,18.008 min;	12—— 苯并[<i>a</i>]芘,24.946 min;
3—— 芴,13.957 min;	8—— 苯并[<i>a</i>]蒽,20.576;	13—— 二苯并[<i>a,h</i>]蒽,26.517 min;
4—— 菲,15.028 min;	9—— 蒽,21.299 min;	14—— 苯并[<i>ghi</i>]芘,27.499 min;
5—— 蒽,16.174 min;	10—— 苯并[<i>b</i>]荧蒹,23.017 min;	15—— 茚并[1,2,3- <i>cd</i>]芘,28.604 min。

图 48 荧光检测器下 15 种多环芳烃色谱图(质量浓度均为 100 ng/mL)

88.1.7 试验数据处理

88.1.7.1 定性分析：以保留时间定性。

88.1.7.2 定量分析：在标准曲线上查出样品中待测物的质量浓度，再根据公式(31)计算水样中待测物质量浓度：

$$\rho = \frac{\rho_1 \times V_1}{V} \times 1\,000 \dots\dots\dots (31)$$

- 式中：
- ρ ——样品中各目标待测物质量浓度，单位为纳克每升(ng/L)；
 - ρ_1 ——曲线上查得的待测物质量浓度，单位为纳克每毫升(ng/mL)；
 - V_1 ——样品的定容体积，单位为毫升(mL)；
 - V ——取样体积，单位为毫升(mL)。

88.1.8 精密度和准确度

经 5 个实验室测定，精密度和准确度($n=6$)见表 43。

表 43 水样加标的精密度和准确度

组分	加标浓度/(ng/L)	末梢水加标回收率/%	水源水加标回收率/%	RSD/%
萘	20	60.5~91.0	71.8~83.8	2.6~9.3
	100	62.0~75.2	64.0~86.8	0.95~14
	200	60.0~89.0	61.7~83.9	0.85~14
萘烯	20	76.9~119	90.1~119	1.3~5.6
	100	81.8~95.7	90.0~106	1.1~5.6
	200	83.9~96.0	84.7~99.5	0.73~4.4
萘	20	65.6~93.3	68.0~95.1	1.7~7.5
	100	77.4~92.9	79.9~99.7	0.49~6.1
	200	74.3~95.6	74.9~90.5	0.43~3.9
芴	20	81.1~99.0	83.6~99.5	1.2~7.8
	100	80.1~97.6	89.6~107	1.3~5.7
	200	85.7~95.4	86.1~97.3	1.1~4.8
菲	20	77.8~112	88.4~106	3.4~7.0
	100	88.1~115	91.4~111	0.34~5.7
	200	94.1~102	96.3~103	1.5~5.5
蒽	20	87.0~113	87.4~115	3.2~6.7
	100	83.1~98.1	84.9~110	0.44~5.7
	200	76.5~95.2	77.7~103	0.28~5.6

表 43 水样加标的精密度和准确度（续）

组分	加标浓度/(ng/L)	末梢水加标回收率/%	水源水加标回收率/%	RSD/%
茚 萘	20	80.5~101	86.6~97.7	1.6~6.9
	100	94.9~101	90.0~107	0.32~4.9
	200	94.1~97.6	95.0~97.8	0.39~4.3
芘	20	92.3~102	92.0~110	0.75~7.3
	100	85.6~101	87.5~106	0.16~6.0
	200	90.2~99.8	81.3~99.0	0.12~6.5
苯并[a]茚	20	79.0~101	85.7~103	1.4~8.6
	100	85.9~95.2	85.9~103	0.53~5.6
	200	91.3~93.9	89.3~96.6	0.71~6.6
蒽	20	95.2~107	92.3~110	1.2~6.1
	100	92.4~98	93.0~105	0.44~6.4
	200	88.3~95.3	89.8~96.0	0.77~5.1
苯并[b]茚	20	86.0~96.7	80.2~92.2	2.6~7.5
	100	88.5~92.9	87.9~101	0.51~5.6
	200	89.3~93.3	83.0~95.4	1.2~6.2
苯并[k]茚	20	83.5~92.6	78.1~88.6	1.3~8.7
	100	86.3~90.5	84.2~102	0.13~6.8
	200	82.4~92.7	80.3~97.0	0.45~5.7
苯并[a]芘	10	76.1~85.0	78.8~102	1.1~3.8
	20	79.2~87.5	72.9~91.4	1.7~8.8
	100	76.1~84.6	82.2~93.1	0.48~7.1
	200	74.8~89.3	77.5~88.4	0.94~6.2
二苯并[a,h]茚	20	75.6~87.4	70.5~87.3	1.3~6.8
	100	81.4~90.0	81.4~96.0	0.16~7.7
	200	77.0~89.9	80.1~90.6	1.1~5.4
苯并[ghi]芘	20	76.8~86.8	70.9~93.5	2.0~6.7
	100	77.8~87.7	77.8~93.3	0.26~6.1
	200	80.5~93.8	77.4~93.3	0.39~5.3
茚并[1,2,3-cd]芘	20	74.2~92.9	72.3~95.0	1.8~7.3
	100	78.1~88.9	80.9~94.6	0.30~6.5
	200	79.4~91.5	81.1~94.6	0.48~5.2

89 多氯联苯

89.1 气相色谱质谱法

89.1.1 最低检测质量浓度

本方法的最低检测质量浓度分别为:2,4,4'-三氯联苯(PCB28),0.005 $\mu\text{g/L}$;2,2',5,5'-四氯联苯(PCB52),0.005 $\mu\text{g/L}$;2,2',4,5,5'-五氯联苯(PCB101),0.008 $\mu\text{g/L}$;3,4,4',5-四氯联苯(PCB81),0.007 $\mu\text{g/L}$;3,3',4,4'-四氯联苯(PCB77),0.006 $\mu\text{g/L}$;2',3,4,4',5-五氯联苯(PCB123),0.010 $\mu\text{g/L}$;2,3',4,4',5-五氯联苯(PCB118),0.010 $\mu\text{g/L}$;2,3,4,4',5-五氯联苯(PCB114),0.012 $\mu\text{g/L}$;2,2',4,4',5,5'-六氯联苯(PCB153),0.010 $\mu\text{g/L}$;2,3,3',4,4'-五氯联苯(PCB105),0.011 $\mu\text{g/L}$;2,2',3,4,4',5'-六氯联苯(PCB138),0.019 $\mu\text{g/L}$;3,3',4,4',5-五氯联苯(PCB126),0.014 $\mu\text{g/L}$;2,3',4,4',5,5'-六氯联苯(PCB167),0.012 $\mu\text{g/L}$;2,3,3',4,4',5-六氯联苯(PCB156),0.009 $\mu\text{g/L}$;2,3,3',4,4',5'-六氯联苯(PCB157),0.012 $\mu\text{g/L}$;2,2',3,4,4',5,5'-七氯联苯(PCB180),0.010 $\mu\text{g/L}$;3,3',4,4',5,5'-六氯联苯(PCB169),0.008 $\mu\text{g/L}$;2,3,3',4,4',5,5'-七氯联苯(PCB189),0.017 $\mu\text{g/L}$ 。

89.1.2 原理

水样中多氯联苯被 C_{18} 固相萃取柱吸附,用二氯甲烷和乙酸乙酯洗脱,洗脱液经浓缩,用气相色谱毛细管柱分离各组分后,以质谱作为检测器,进行测定。根据保留时间和碎片离子质荷比定性,内标法定量。

89.1.3 试剂或材料

除非另有说明,本方法实验用水为 GB/T 6682 规定的一级水。

89.1.3.1 氦气: $\varphi(\text{He}) \geq 99.999\%$ 。

89.1.3.2 氮气: $\varphi(\text{N}_2) \geq 99.999\%$ 。

89.1.3.3 甲醇(CH_3OH):色谱纯。

89.1.3.4 正己烷(C_6H_{14}):色谱纯。

89.1.3.5 二氯甲烷(CH_2Cl_2):色谱纯。

89.1.3.6 乙酸乙酯($\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$):色谱纯。

89.1.3.7 标准储备溶液($\rho=10\text{ mg/L}$):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。包括 PCB28、PCB52、PCB77、PCB81、PCB101、PCB105、PCB114、PCB118、PCB123、PCB126、PCB138、PCB153、PCB156、PCB157、PCB167、PCB169、PCB180 和 PCB189,纯度均 $\geq 98\%$ 。0℃~4℃ 冷藏、密封、避光保存,可保存至少 1 年。

89.1.3.8 标准使用溶液($\rho=1.0\text{ mg/L}$):用正己烷稀释标准储备溶液。0℃~4℃ 冷藏、密封、避光保存,可保存至少 1 年。

89.1.3.9 定量内标储备溶液($\rho=10\text{ mg/L}$):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。包括 $^{13}\text{C}_{12}$ -PCB28、 $^{13}\text{C}_{12}$ -PCB52、 $^{13}\text{C}_{12}$ -PCB101、 $^{13}\text{C}_{12}$ -PCB138、 $^{13}\text{C}_{12}$ -PCB153 和 $^{13}\text{C}_{12}$ -PCB180。0℃~4℃ 冷藏、密封、避光保存,可保存至少 1 年。

89.1.3.10 定量内标使用溶液($\rho=0.1\text{ mg/L}$):用正己烷稀释定量内标储备溶液。0℃~4℃ 冷藏、密封、避光保存,可保存至少 1 年。

89.1.3.11 回收内标储备溶液: $[\rho(^{13}\text{C}_{12}\text{-PCB194})]=10\text{ mg/L}$,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。0℃~4℃ 冷藏、密封、避光保存,可保存至少 1 年。

89.1.3.12 回收内标使用溶液: $[\rho(^{13}\text{C}_{12}\text{-PCB194})]=0.1\text{ mg/L}$,用正己烷稀释回收内标储备溶液。

0℃~4℃冷藏、密封、避光保存,可保存至少1年。

89.1.4 仪器设备

89.1.4.1 气相色谱质谱联用仪:配有电子电离源(EI)。

89.1.4.2 色谱柱:石英毛细管柱(30 m×0.25 mm,0.25 μm),固定相为5%二苯基-95%二甲基聚硅氧烷;或其他等效色谱柱。

89.1.4.3 固相萃取装置:包括真空泵和支架。

89.1.4.4 氮吹浓缩仪。

89.1.4.5 醋酸纤维素滤膜:0.45 μm。

89.1.4.6 棕色玻璃瓶:1 L或2 L。

89.1.4.7 容量瓶:10 mL或25 mL。

89.1.4.8 量筒:1 L或2 L。

89.1.4.9 C₁₈固相萃取柱:填料500 mg,容积6 mL。

89.1.5 样品

89.1.5.1 水样的采集:水样采集在棕色玻璃瓶中,采样体积应为1 L~2 L。

89.1.5.2 水样的保存:样品0℃~4℃冷藏、避光保存,保存时间为14 d。

89.1.5.3 水样的预处理:取1 L水样(若水样有浑浊杂质,需经0.45 μm滤膜过滤)加入5 mL甲醇和0.15 mL定量内标使用溶液,混匀待用。

89.1.5.4 水样的预处理如下:

- a) 活化:依次用5 mL二氯甲烷、5 mL乙酸乙酯、5 mL甲醇和5 mL纯水活化C₁₈固相萃取柱,活化时,使液面始终高于吸附剂顶部;
- b) 吸附:水样以约10 mL/min的流速通过活化的C₁₈固相萃取柱,水样近干时瓶中加5 mL甲醇和10 mL纯水清洗后继续上样;
- c) 干燥:吸附完毕后,保持真空泵继续工作,使C₁₈固相萃取柱干燥(约30 min);
- d) 洗脱:依次用5 mL二氯甲烷和5 mL乙酸乙酯洗脱C₁₈固相萃取柱,洗脱速度约为1 mL/min,收集复合洗脱液;
- e) 浓缩:洗脱液在40℃下,用氮气吹干(约1.5 h);
- f) 复溶:加正己烷至0.35 mL,加入回收内标使用溶液0.15 mL,混匀后待测。

89.1.6 试验步骤

89.1.6.1 仪器参考条件

89.1.6.1.1 气相色谱参考条件

色谱柱进样口温度:270℃;进样方式:不分流进样;载气(氦气)流量:恒流模式,1.0 mL/min;进样量:1 μL;升温程序:起始温度100℃,保持2 min,以15℃/min升温至180℃,再以3℃/min升温至240℃,再以10℃/min升温至285℃,保持4 min。

89.1.6.1.2 质谱参考条件

接口温度:270℃;离子源温度:230℃;电离模式:电子电离源(EI);电子能量:70 eV;扫描方式:选择离子模式(SIM),分为三段,第一段(8 min~20.5 min),第二段(20.5 min~25.5 min),第三段(25.5 min~35.8 min),相关参数见表44。

表 44 多氯联苯测定相关参数

组分	类别	定量内标	保留时间/min	定性离子(m/z)	定量离子(m/z)
¹³ C ₁₂ -PCB28	定量内标 1	—	13.072	268	270
PCB28	目标物	定量内标 1	13.072	256	258
¹³ C ₁₂ -PCB52	定量内标 2	—	14.297	302	304
PCB52	目标物	定量内标 2	14.297	290	292
¹³ C ₁₂ -PCB101	定量内标 3	—	17.906	336	338
PCB101	目标物	定量内标 3	17.906	324	326
PCB81	目标物	定量内标 3	19.141	290	292
PCB77	目标物	定量内标 3	19.607	290	292
PCB123	目标物	定量内标 3	20.720	324	326
PCB118	目标物	定量内标 3	20.834	324	326
PCB114	目标物	定量内标 3	21.373	324	326
¹³ C ₁₂ -PCB153	定量内标 4	—	21.946	372	374
PCB153	目标物	定量内标 4	21.946	360	362
PCB105	目标物	定量内标 5	22.134	324	326
¹³ C ₁₂ -PCB138	定量内标 5	—	23.330	372	374
PCB138	目标物	定量内标 5	23.330	360	362
PCB126	目标物	定量内标 5	23.789	324	326
PCB167	目标物	定量内标 5	24.784	360	362
PCB156	目标物	定量内标 5	25.950	360	362
PCB157	目标物	定量内标 6	26.248	360	362
¹³ C ₁₂ -PCB180	定量内标 6	—	26.836	406	408
PCB180	目标物	定量内标 6	26.836	394	396
PCB169	目标物	定量内标 6	27.907	360	362
PCB189	目标物	定量内标 6	29.452	394	396
¹³ C ₁₂ -PCB194	回收内标	定量内标 6	30.628	440	442

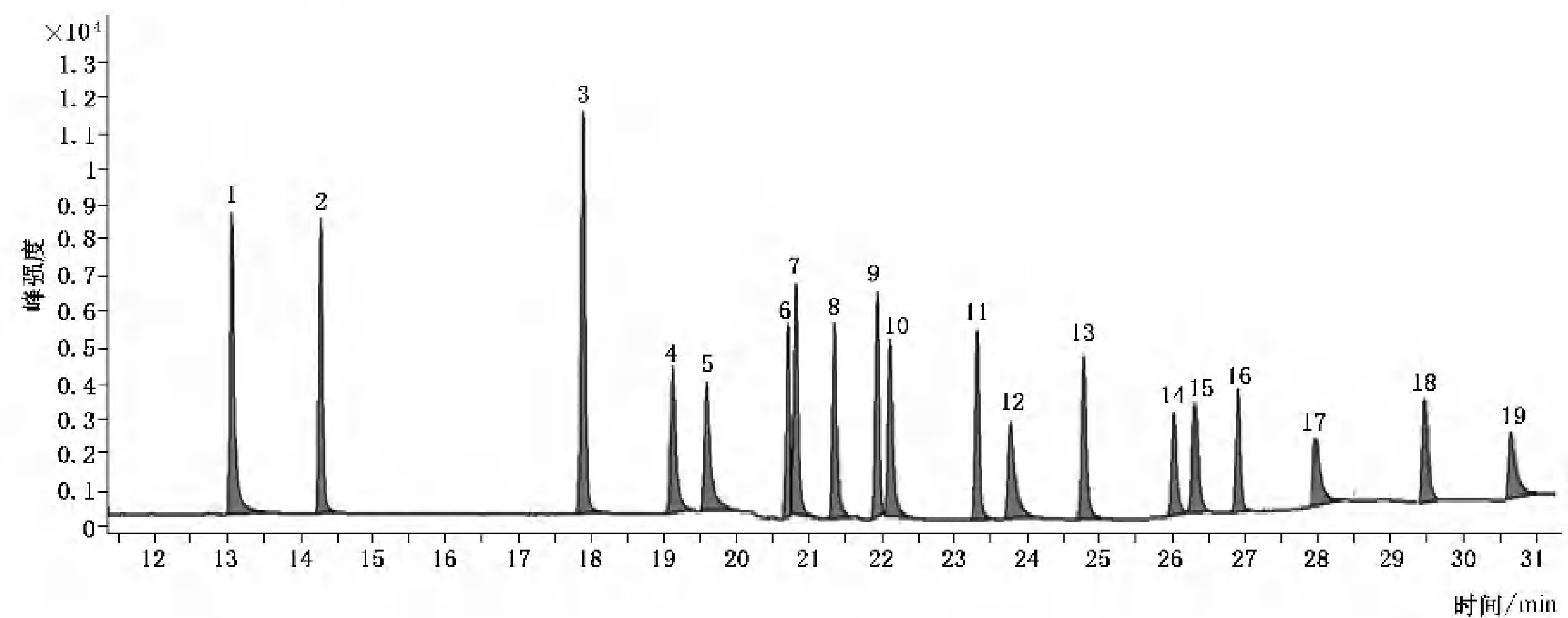
89.1.6.2 测定

89.1.6.2.1 标准系列溶液制备：分别吸取不同体积的标准使用溶液、定量内标使用溶液和回收内标使用溶液，用正己烷配制成质量浓度为 5 μg/L、10 μg/L、25 μg/L、50 μg/L、100 μg/L、200 μg/L，定量内标和回收内标质量浓度均为 30 μg/L 的标准系列溶液。

89.1.6.2.2 标准曲线的绘制：按照仪器参考条件对标准系列溶液进行分析，以待测物与对应定量内标物浓度的比值为横坐标，待测物与对应定量内标物峰面积的比值为纵坐标，绘制标准曲线。

89.1.6.2.3 样品测定：取待测样品，按照与绘制标准曲线相同的仪器参考条件进行测定。每批次分析样品中，回收内标响应值的相对标准偏差应小于 20%。

89.1.6.2.4 总离子流图的考察：标准系列溶液的总离子流图，见图 49。



标引序号说明：

1—— ¹³ C ₁₂ -PCB28, PCB28;	8——PCB114;	14——PCB156;
2—— ¹³ C ₁₂ -PCB52, PCB52;	9—— ¹³ C ₁₂ -PCB153, PCB153;	15——PCB157;
3—— ¹³ C ₁₂ -PCB101, PCB101;	10——PCB105;	16—— ¹³ C ₁₂ -PCB180, PCB180;
4——PCB81;	11—— ¹³ C ₁₂ -PCB138, PCB138;	17——PCB169;
5——PCB77;	12——PCB126;	18——PCB189;
6——PCB123;	13——PCB167;	19—— ¹³ C ₁₂ -PCB194。
7——PCB118;		

图 49 多氯联苯标准系列溶液总离子流图(质量浓度均为 100 μg/L)

89.1.7 试验数据处理

89.1.7.1 定性分析:根据标准系列溶液总离子流图组分的保留时间和碎片离子质荷比定性,确定待测组分。各组分的出峰顺序和时间分别为:¹³C₁₂-PCB28,13.072 min;PCB28,13.072 min;¹³C₁₂-PCB52,14.297 min;PCB52,14.297 min;¹³C₁₂-PCB101,17.906 min;PCB101,17.906 min;PCB81,19.141 min;PCB77,19.607 min;PCB123,20.720 min;PCB118,20.834 min;PCB114,21.373 min;¹³C₁₂-PCB153,21.946 min;PCB153,21.946 min;PCB105,22.134 min;¹³C₁₂-PCB138,23.330 min;PCB138,23.330 min;PCB126,23.789 min;PCB167,24.784 min;PCB156,25.950 min;PCB157,26.248 min;¹³C₁₂-PCB180,26.836 min;PCB180,26.836 min;PCB169,27.907 min;PCB189,29.452 min;¹³C₁₂-PCB194,30.628 min。

89.1.7.2 定量分析:内标法定量,样品中各组分的质量浓度按公式(32)计算:

$$\rho = \frac{(A_x / A_{is}) - b}{a} \times \frac{C_{is}}{V} \dots\dots\dots (32)$$

式中:

- ρ ——样品中目标物的质量浓度,单位为微克每升(μg/L);
- A_x ——目标物的峰面积;
- A_{is} ——定量内标组分的峰面积;
- C_{is} ——样品中加入的定量内标含量,单位为微克(μg);
- a ——标准曲线斜率;
- b ——标准曲线截距;
- V ——水样体积,单位为升(L)。

89.1.8 精密度和准确度

6 个实验室对各组分加标质量浓度在 0.01 μg/L~0.40 μg/L 之间的样品重复测定 6 次,加标回收率和精密度范围见表 45。

表 45 多氯联苯加标回收率和精密度参数

序号	组分	加标回收率/%	精密度/%
1	PCB28	78.7~110	0.36~7.8
2	PCB52	65.7~109	0.31~9.2
3	PCB101	70.2~108	0.45~7.9
4	PCB81	75.8~120	0.59~15
5	PCB77	70.4~120	0.82~15
6	PCB123	72.2~115	0.18~13
7	PCB118	77.8~116	0.13~9.4
8	PCB114	80.8~114	0.22~8.9
9	PCB153	67.0~133	0.18~13
10	PCB105	77.9~118	0.20~11
11	PCB138	75.7~124	0.35~14
12	PCB126	71.4~115	0.61~13
13	PCB167	70.4~125	0.22~13
14	PCB156	61.2~128	0.17~18
15	PCB157	71.8~113	0.22~11
16	PCB180	76.8~113	1.2~9.3
17	PCB169	74.2~120	0.94~12
18	PCB189	73.7~118	0.85~9.2

6 个实验室重复测定 6 次,回收内标¹³C₁₂-PCB194 精密度范围为 2.2%~4.6%。

90 药品及个人护理品

90.1 超高效液相色谱串联质谱法

90.1.1 最低检测质量浓度

若取水样 1 L 浓缩至 1 mL,10 μL 进样测定,本方法各药品及个人护理品最低检测质量浓度分别为:青霉素 G,0.6 ng/L;氨苄西林,5 ng/L;苯唑西林,5 ng/L;氯唑西林,2 ng/L;头孢拉定,1 ng/L;头孢氨苄,0.5 ng/L;头孢噻吩,1 ng/L;红霉素,2 ng/L;克拉红霉素,0.4 ng/L;泰乐菌素,0.3 ng/L;磺胺醋酰,1 ng/L;磺胺吡啶,0.2 ng/L;磺胺嘧啶,0.5 ng/L;磺胺甲噁唑,0.1 ng/L;磺胺甲基嘧啶,0.2 ng/L;磺胺甲二唑,0.05 ng/L;磺胺二甲嘧啶,0.2 ng/L;磺胺对甲氧嘧啶,0.2 ng/L;磺胺氯哒嗪,0.1 ng/L;磺胺喹噁啉,0.2 ng/L;磺胺间二甲氧嘧啶,0.1 ng/L;磺胺邻二甲氧嘧啶,0.2 ng/L;磺胺苯吡唑,0.2 ng/L;氟甲喹,0.1 ng/L;噁喹酸,0.3 ng/L;西诺沙星,0.7 ng/L;环丙沙星,0.9 ng/L;恩氟沙星,0.5 ng/L;沙拉沙星,0.3 ng/L;

噻菌灵,0.3 ng/L;对乙酰氨基酚,0.5 ng/L;卡马西平,0.3 ng/L;氟西汀,0.8 ng/L;地尔硫卓,0.06 ng/L;脱氢硝苯地平,0.1 ng/L;苯海拉明,0.3 ng/L;奥美普林,0.3 ng/L;甲氧苄啶,0.3 ng/L;1,7-二甲基黄嘌呤,0.5 ng/L。

本方法仅用于生活饮用水的测定。

90.1.2 原理

水样经固相萃取柱吸附浓缩,用甲醇溶液洗脱后,氮气吹至近干,用初始流动相定容,以超高效液相色谱串联质谱的多反应监测(MRM)模式检测生活饮用水中 39 种药品及个人护理品(PPCPs),根据保留时间和特征离子定性,内标法定量。

90.1.3 试剂或材料

除非另有说明,本方法中所用试剂均为分析纯,实验用水为 GB/T 6682 规定的一级水。

- 90.1.3.1 高纯氮气: $\varphi(\text{N}_2) \geq 99.999\%$ 。
- 90.1.3.2 高纯氩气: $\varphi(\text{Ar}) \geq 99.999\%$,质谱碰撞气。
- 90.1.3.3 甲醇(CH_3OH):色谱纯。
- 90.1.3.4 乙腈(CH_3CN):色谱纯。
- 90.1.3.5 甲酸(HCOOH):质谱纯(HPLC-MS 级)。
- 90.1.3.6 二水合乙二胺四乙酸二钠($\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{Na}_2\text{O}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)。
- 90.1.3.7 磷酸(H_3PO_4 , $\rho_{20} = 1.69 \text{ g/mL}$)。
- 90.1.3.8 磷酸二氢钾(KH_2PO_4)。
- 90.1.3.9 甲醇溶液[$\varphi(\text{CH}_3\text{OH}) = 5\%$]:取 10.0 mL 甲醇于纯水中,定容至 200 mL。
- 90.1.3.10 甲酸水溶液[$\varphi(\text{HCOOH}) = 0.1\%$]:取 1.0 mL 甲酸于 1 000 mL 容量瓶中,用纯水定容。现用现配。
- 90.1.3.11 PPCPs 标准品:包括青霉素 G、氨苄西林、苯唑西林、氯唑西林、头孢拉定、头孢氨苄、头孢噻吩、红霉素、克拉红霉素、泰乐菌素、磺胺醋酰、磺胺吡啶、磺胺嘧啶、磺胺甲噁唑、磺胺甲基嘧啶、磺胺甲二唑、磺胺二甲嘧啶、磺胺对甲氧嘧啶、磺胺氯噻嗪、磺胺喹噁啉、磺胺间二甲氧嘧啶、磺胺邻二甲氧嘧啶、磺胺苯吡唑、氟甲喹、噻嗪酸、西诺沙星、环丙沙星、恩氟沙星、沙拉沙星、噻菌灵、对乙酰氨基酚、卡马西平、氟西汀、地尔硫卓、脱氢硝苯地平、苯海拉明、奥美普林、甲氧苄啶、1,7-二甲基黄嘌呤 39 种 PPCPs,各组分纯度 $\geq 97\%$ 。也可使用具有标准物质证书的混合标准溶液或单组分标准溶液,溶剂为甲醇或乙腈。标准品物质信息见表 46。
- 90.1.3.12 内标物质标准品:沙拉沙星 D_8 、红霉素 $^{13}\text{C}\text{-D}_3$ 、甲氧苄啶 $^{13}\text{C}_5$ 、磺胺甲噁唑 $^{13}\text{C}_6$ 、氟西汀 D_5 、磺胺二甲嘧啶 $^{13}\text{C}_6$ 、环丙沙星 $^{13}\text{C}_3\text{-}^{15}\text{N}$ 、对乙酰氨基酚 D_8 、噻菌灵 D_4 、头孢氨苄 D_5 。内标物质信息见表 46。

表 46 39 种 PPCPs 及内标物质信息表

序号	组分	英文名称	分子式
1	青霉素 G	Penicillin G	$\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_4\text{S}$
2	氨苄西林	Ampicillin	$\text{C}_{16}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O}_4\text{S}$
3	苯唑西林	Oxacillin	$\text{C}_{19}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O}_5\text{S}$
4	氯唑西林	Cloxacillin	$\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{ClN}_3\text{O}_5\text{S}$
5	头孢拉定	Cefradine	$\text{C}_{16}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O}_4\text{S}$
6	头孢氨苄	Cephalexin	$\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}_4\text{S}$
7	头孢噻吩	Ceftiofur	$\text{C}_{19}\text{H}_{17}\text{N}_5\text{O}_7\text{S}_2$
8	红霉素	Erythromycin	$\text{C}_{27}\text{H}_{47}\text{NO}_{12}$

表 46 39 种 PPCPs 及内标物质信息表（续）

序号	组分	英文名称	分子式
9	克拉红霉素	Clarithromycin	C ₃₈ H ₆₉ NO ₁₃
10	泰乐菌素	Tylosin	C ₄₆ H ₇₇ NO ₁₇
11	磺胺醋酰	Sulfacetamide	C ₈ H ₁₀ N ₂ O ₃ S
12	磺胺吡啶	Sulfapyridine	C ₁₁ H ₁₁ N ₃ O ₂ S
13	磺胺嘧啶	Sulfadiazine	C ₁₀ H ₁₀ N ₄ O ₂ S
14	磺胺甲噁唑	Sulfamethoxazole	C ₁₀ H ₁₁ N ₃ O ₃ S
15	磺胺甲基嘧啶	Sulfamerazine	C ₁₁ H ₁₂ N ₄ O ₂ S
16	磺胺甲二唑	Sulfamethizole	C ₉ H ₁₀ N ₄ O ₂ S ₂
17	磺胺二甲嘧啶	Sulfamethazine	C ₁₂ H ₁₄ N ₄ O ₂ S
18	磺胺对甲氧嘧啶	Sulfameter	C ₁₁ H ₁₂ N ₄ O ₃ S
19	磺胺氯吡嗪	Sulfachloropyridazine	C ₁₀ H ₉ ClN ₄ O ₂ S
20	磺胺喹噁啉	Sulfaquinoxaline	C ₁₄ H ₁₂ N ₄ O ₂ S
21	磺胺间二甲氧嘧啶	Sulfadimethoxine	C ₁₂ H ₁₄ N ₄ O ₄ S
22	磺胺邻二甲氧嘧啶	Sulfadoxin	C ₁₂ H ₁₄ N ₄ O ₄ S
23	磺胺苯吡唑	Sulfaphenazole	C ₁₅ H ₁₄ N ₄ O ₂ S
24	氟甲喹	Flumequine	C ₁₄ H ₁₂ FNO ₃
25	噁喹酸	Oxolinic acid	C ₁₃ H ₁₁ NO ₅
26	西诺沙星	Cinoxacin	C ₁₂ H ₁₀ N ₂ O ₅
27	环丙沙星	Ciprofloxacin	C ₁₇ H ₁₈ FN ₃ O ₃
28	恩氟沙星	Enrofloxacin	C ₁₉ H ₂₂ FN ₃ O ₃
29	沙拉沙星	Sarafloxacin	C ₂₀ H ₁₇ F ₂ N ₃ O ₃
30	噻菌灵	Thiabendazole	C ₁₀ H ₇ N ₃ S
31	对乙酰氨基酚	Acetaminophen	C ₈ H ₉ NO ₂
32	卡马西平	Carbamazepine	C ₁₅ H ₁₂ N ₂ O
33	氟西汀	Fluoxetine	C ₁₇ H ₁₈ F ₃ NO
34	地尔硫卓	Diltiazem	C ₂₂ H ₂₆ N ₂ O ₄ S
35	脱氢硝苯地平	Dehydronifedipine	C ₁₇ H ₁₆ N ₂ O ₆
36	苯海拉明	Diphenhydramine	C ₁₇ H ₂₁ NO
37	奥美普林	Ormetoprim	C ₁₄ H ₁₈ N ₄ O ₂
38	甲氧苄啶	Trimethoprim	C ₁₄ H ₁₈ N ₄ O ₃
39	1,7-二甲基黄嘌呤	Dimethylxanthine	C ₇ H ₈ N ₄ O ₂
40	磺胺二甲嘧啶 ¹³ C ₆	Sulfamethazine ¹³ C ₆	C ₆ ¹³ C ₆ H ₁₄ N ₄ O ₂ S
41	磺胺甲噁唑 ¹³ C ₆	Sulfamethoxazole ¹³ C ₆	C ₄ ¹³ C ₆ H ₁₁ N ₃ O ₃ S
42	甲氧苄啶 ¹³ C ₃	Trimethoprim ¹³ C ₃	C ₁₁ ¹³ C ₃ H ₁₈ N ₄ O ₃

表 46 39 种 PPCPs 及内标物质信息表 (续)

序号	组分	英文名称	分子式
43	头孢氨苄 D ₅	Cephalexin D ₅	C ₁₆ H ₁₃ D ₅ N ₃ O ₄ S
44	环丙沙星 ¹³ C ₃ - ¹⁵ N	Ciprofloxacin ¹³ C ₃ - ¹⁵ N	C ₁₄ ¹³ C ₃ H ₁₈ FN ₂ ¹⁵ N ¹⁵ O ₃
45	对乙酰氨基酚 D ₅	Acetaminophen D ₅	C ₈ H ₉ D ₅ NO ₂
46	氟西汀 D ₅	Fluoxetine D ₅	C ₁₇ H ₁₃ D ₅ F ₃ NO
47	红霉素 ¹³ C-D ₃	Erythromycin ¹³ C-D ₃	C ₃₆ ¹³ CH ₆₄ D ₃ NO ₁₃
48	噻菌灵 D ₁	Thiabendazole D ₁	C ₁₀ H ₃ D ₄ N ₃ S
49	沙拉沙星 D ₈	Sarafloxacin D ₈	C ₂₀ D ₈ H ₉ F ₂ N ₂ O ₃

90.1.3.13 标准储备溶液制备如下：

- a) 准确称取 39 种 PPCPs 标准品各 10 mg 于 10 mL 容量瓶,分别用甲醇或乙腈溶解并定容至 10 mL,配制完成 39 种 PPCPs 单标储备溶液,质量浓度均为 1 000 mg/L,－18 ℃ 避光保存,可保存 1 个月。也可使用有证标准溶液,溶剂为甲醇或乙腈；
- b) 准确称取 10 种 PPCPs 内标标准品各 10 mg 于 10 mL 容量瓶,分别用甲醇或乙腈溶解并定容至 10 mL,配制完成 10 种 PPCPs 内标物质单标储备溶液,质量浓度均为 1 000 mg/L,－18 ℃ 避光保存,可保存 1 个月。也可使用有证标准溶液,溶剂为甲醇或乙腈。

90.1.3.14 混合标准溶液制备如下：

- a) 39 种 PPCPs 混合标准储备溶液(10 mg/L):分别移取 100 μL 质量浓度为 1 000 mg/L 的 39 种 PPCPs 的单标准储备溶液至 10 mL 容量瓶中,用甲醇定容后混匀,－18 ℃ 避光保存,可保存 1 周；
- b) 10 种 PPCPs 混合内标物质储备溶液(10 mg/L):分别移取 100 μL 浓度为 1 000 mg/L 的 10 种内标物质单标准储备溶液至 10 mL 容量瓶中,用甲醇定容后混匀,－18 ℃ 避光保存,可保存 1 周。

90.1.4 仪器设备

- 90.1.4.1 超高效液相色谱串联质谱仪(UPLC-MS/MS)。
- 90.1.4.2 固相萃取装置。
- 90.1.4.3 HLB 固相萃取柱:填料 200 mg,容量 6 mL。或其他等效固相萃取柱。
- 90.1.4.4 氮吹仪。
- 90.1.4.5 涡流振荡器。
- 90.1.4.6 天平:分辨力不低于 0.1 mg。
- 90.1.4.7 超声波清洗仪。
- 90.1.4.8 样品瓶:2 mL,螺口棕色玻璃材质,带聚四氟乙烯内衬螺旋盖。
- 90.1.4.9 采样瓶:1 L,螺口棕色玻璃材质,带聚四氟乙烯内衬螺旋盖。
- 90.1.4.10 聚醚砜滤膜:孔径 0.45 μm。

90.1.5 样品

90.1.5.1 水样的采集与保存

- 90.1.5.1.1 用 1 L 棕色螺口玻璃瓶采集水样,满瓶采样,密封保存,避免水样在运输过程中受到污染。
- 90.1.5.1.2 采样前采样瓶需用自来水反复冲洗,用甲醇冲洗 2 遍,再用纯水冲洗 3 遍,晾干备用(不使用洗涤剂进行清洗,不加热和刷洗)。
- 90.1.5.1.3 采样时,采样人员佩戴一次性手套,避免涂抹皮肤用药。水样如从龙头处取样,应打开龙头放水数分钟再采集水样。
- 90.1.5.1.4 采样现场在水样中添加抗坏血酸(每升水样中添加 30 mg),适当振荡至抗坏血酸溶解,抗

坏血酸需要避光保存。

90.1.5.1.5 采集的水样低温(0℃~4℃)避光保存。水样运输过程中加冰排冷藏,冰排体积不少于水样体积的1/2。采样前冰排在-18℃以下的冰箱或冰柜中冷冻24 h以上,冰排内的蓄冷剂应全部冻结结冰、凝固透彻后方可使用。

90.1.5.2 水样的预处理

90.1.5.2.1 水样如有悬浮物需经0.45 μm滤膜过滤。

90.1.5.2.2 量取1 L水样,加入质量浓度为1 000 μg/L的内标混合溶液20 μL,充分混匀后加入5.848 g磷酸二氢钾、3.8 mL磷酸调节pH约为2,再加入0.5 g金属螯合剂乙二胺四乙酸二钠充分混匀。

90.1.5.2.3 用HLB固相萃取柱进行富集净化。上样前分别用10 mL甲醇和10 mL纯水活化平衡固相萃取柱,以6 mL/min的流速上样后,用10 mL纯水淋洗,在负压下固相萃取柱干燥10 min后,用10 mL甲醇进行洗脱。洗脱液收集在15 mL离心管中,氮气吹至近干。用1 mL初始流动相(5%甲醇溶液)复溶,充分混匀后超声30 s,转移至进样瓶后上机测定。

90.1.6 试验步骤

90.1.6.1 仪器参考条件

90.1.6.1.1 色谱参考条件

色谱柱:HSS T₃柱(2.1 mm×100 mm,1.8 μm),或其他等效柱。柱温:40℃。进样量:10 μL。流动相A:0.1%甲酸水溶液,流动相B:甲醇,流速:0.35 mL/min。梯度洗脱,洗脱程序见表47。

表 47 梯度洗脱程序

时间/min	流动相 A/%	流动相 B/%
0	95	5
3.00	80	20
6.00	70	30
10.00	60	40
12.00	30	70
15.00	5	95
15.50	95	5
18.00	95	5

90.1.6.1.2 质谱参考条件

离子源为电喷雾离子源(ESI),正离子扫描,多反应监测(MRM)模式分析,源温度120℃,脱溶剂温度350℃,脱溶剂气流量650 L/h,锥孔气流量50 L/h,毛细管电压2.0 kV。多反应监测(MRM)条件见表48。

表 48 39 种 PPCPs 和 10 种内标物质的多反应监测(MRM)条件

序号	组分	特征离子(<i>m/z</i>)	锥孔电压/V	碰撞能量/eV
1	对乙酰氨基酚	151.84>64.90 ^a	38	28
		151.84>92.67	38	22
2	1,7-二甲基黄嘌呤	180.97>123.89 ^a	14	18
		180.97>68.92	14	30

表 48 39 种 PPCPs 和 10 种内标物质的多反应监测(MRM)条件 (续)

序号	组分	特征离子(m/z)	锥孔电压/V	碰撞能量/eV
3	噻菌灵	202.00>174.90 ^a	24	24
		202.00>130.90	24	32
4	磺胺醋酰	214.95>155.87 ^a	25	10
		214.95>91.81	25	20
5	卡马西平	237.07>178.90 ^a	48	36
		237.06>164.99	48	40
6	磺胺吡啶	249.96>91.89 ^a	38	28
		249.96>155.89	38	16
7	磺胺嘧啶	250.96>91.88 ^a	30	26
		250.96>155.93	30	14
8	磺胺甲噁唑	253.96>91.94 ^a	36	26
		253.96>155.87	36	14
9	苯海拉明	256.07>151.92 ^a	20	36
		256.07>167.01	20	10
10	氟甲唑	262.05>244.00 ^a	28	16
		262.05>201.93	30	32
11	噻嗪酸	262.20>244.20 ^a	28	16
		262.20>160.20	28	36
12	西诺沙星	263.00>245.20 ^a	27	15
		263.00>189.00	45	28
13	磺胺甲基嘧啶	264.97>91.88 ^a	36	28
		264.97>107.88	36	26
14	磺胺甲二唑	270.93>155.94 ^a	34	14
		270.93>91.88	34	26
15	奥美普林	275.11>122.91 ^a	26	24
		275.11>80.89	26	44
16	磺胺二甲嘧啶	278.99>185.92 ^a	44	16
		278.99>91.88	44	32
17	磺胺对甲氧嘧啶	280.97>91.88 ^a	44	28
		280.97>107.82	44	26
18	磺胺氯哒嗪	284.92>155.88 ^a	40	14
		284.92>91.88	40	28
19	甲氧苄啶	291.11>230.02 ^a	30	22
		291.11>122.91	30	24

表 48 39 种 PPCPs 和 10 种内标物质的多反应监测(MRM)条件 (续)

序号	组分	特征离子(m/z)	锥孔电压/V	碰撞能量/eV
20	磺胺喹噁啉	300.97>91.88 ^a	18	30
		300.97>155.88	18	16
21	氟西汀	310.10>147.99 ^a	20	8
		310.10>90.96	20	80
22	磺胺间二甲氧嘧啶	310.98>155.94 ^a	40	20
		310.98>91.88	40	32
23	磺胺邻二甲氧嘧啶	311.04>155.94 ^a	30	18
		311.04>91.88	30	28
24	磺胺苯吡唑	315.05>158.07 ^a	40	28
		315.05>91.87	40	36
25	环丙沙星	332.10>230.98 ^a	22	34
		332.10>245.02	22	22
26	青霉素 G	334.97>159.90 ^a	20	10
		334.97>175.97	20	10
27	脱氢硝苯地平	345.07>284.07 ^a	40	26
		345.07>267.95	40	26
28	头孢氨苄	348.13>157.94 ^a	28	6
		348.13>105.85	28	26
29	头孢拉定	350.10>157.94 ^a	30	6
		350.10>105.85	30	26
30	氨苄西林	350.14>105.92 ^a	22	18
		350.14>113.85	22	32
31	恩氟沙星	360.20>316.10 ^a	32	22
		360.20>342.20	32	20
32	沙拉沙星	386.20>342.10 ^a	37	18
		386.20>299.10	37	27
33	苯唑西林	402.04>159.96 ^a	32	12
		402.04>242.99	32	12
34	地尔硫卓	415.19>177.92 ^a	30	26
		415.19>108.85	30	66
35	氯唑西林	436.07>159.97 ^a	40	12
		436.07>276.96	40	12
36	头孢噻呋	524.06>240.98 ^a	28	16
		524.06>125.10	28	56

表 48 39 种 PPCPs 和 10 种内标物质的多反应监测(MRM)条件 (续)

序号	组分	特征离子(m/z)	锥孔电压/V	碰撞能量/eV
37	红霉素	734.56>158.06 ^a	28	32
		734.56>82.90	28	52
38	克拉红霉素	748.57>158.00 ^a	20	30
		748.57>82.96	20	48
39	泰乐菌素	916.49>174.05 ^a	35	40
		916.49>100.85	35	50
40	红霉素 ¹³ C-D ₃	738.34>162.03 ^a	28	32
		738.34>82.96	28	50
41	沙拉沙星 D ₈	394.18>303.08 ^a	37	26
		394.18>274.02	37	40
42	氟西汀 D ₅	315.13>153.02 ^a	20	8
		315.13>94.94	20	80
43	甲氧苄啶 ¹³ C ₅	294.00>122.96 ^a	30	24
		294.00>230.98	30	22
44	磺胺二甲嘧啶 ¹³ C ₆	284.94>185.94 ^a	44	16
		284.94>97.93	44	32
45	磺胺甲噁唑 ¹³ C ₆	259.95>98.05 ^a	36	26
		259.95>161.93	36	14
46	头孢氨苄 D ₅	353.13>110.85 ^a	28	26
		353.13>179.10	28	20
47	噻菌灵 D ₁	206.00>178.92 ^a	24	24
		206.00>134.90	24	32
48	环丙沙星 ¹³ C ₃ - ¹⁵ N	336.10>234.98 ^a	22	34
		336.10>245.02	22	22
49	对乙酰氨基酚 D ₃	155.09>64.95 ^a	38	28
		155.09>92.92	38	22
^a 定量离子对,可根据各实验室检测的具体情况来确定。				

90.1.6.2 校准

90.1.6.2.1 标准系列溶液配制如下:

- a) 39 种 PPCPs 混合标准中间溶液(1 000 μg/L):准确移取 1.00 mL 质量浓度为 10 mg/L 的外标混合溶液至 10 mL 容量瓶中,5%甲醇水溶液定容后混匀,现用现配;
- b) 39 种 PPCPs 混合标准中间溶液(100 μg/L):取 1.00 mL 质量浓度为 1 000 μg/L 的外标混合溶液至 10 mL 容量瓶中,5%甲醇水溶液定容后混匀,现用现配;
- c) 39 种 PPCPs 混合标准中间溶液(10 μg/L):取 1.00 mL 质量浓度 100 μg/L 的混合标准中间溶液至 10 mL 容量瓶中,5%甲醇水溶液定容后混匀,现用现配;
- d) 10 种 PPCPs 混合内标物质中间溶液(1 000 μg/L):取 1.00 mL 质量浓度 10 mg/L 的内标混合标准溶液至 10 mL 容量瓶中,甲醇定容后混匀,-18℃避光保存;
- e) 标准系列溶液配制:取一定体积的混合标准中间溶液和 200 μL 质量浓度为 1 000 μg/L 的内标混合溶液至 10 mL 容量瓶中,5%甲醇溶液定容后混匀,配制方法见表 49。

表 49 标准系列溶液配制

标准系列溶液质量浓度 /(μg/L)	39 种 PPCPs 混合标准中间溶液		10 种 PPCPs 混合内标标准中间溶液		定容体积 /mL
	添加质量浓度 /(μg/L)	添加体积 /μL	添加质量浓度 /(μg/L)	添加体积 /μL	
0.050	10	50	1 000	200	10
0.100	10	100	1 000	200	10
0.200	10	200	1 000	200	10
0.500	10	500	1 000	200	10
1.00	100	100	1 000	200	10
2.00	100	200	1 000	200	10
5.00	100	500	1 000	200	10
10.0	100	1 000	1 000	200	10
12.5	1 000	125	1 000	200	10
20.0	1 000	200	1 000	200	10
25.0	1 000	250	1 000	200	10
40.0	1 000	400	1 000	200	10
50.0	1 000	500	1 000	200	10
100	1 000	1 000	1 000	200	10

90.1.6.2.2 标准曲线绘制

标准系列溶液按照浓度从低到高的顺序依次上机测定,以待测物峰面积与相应内标物质(见表 50)峰面积的比值为纵坐标,其对应的质量浓度为横坐标,绘制标准曲线。将表 49 各混合标准溶液进样分析,根据表 51 中所规定的各目标待测物的测定曲线浓度范围,汇总内标法线性回归曲线。

表 50 39 种 PPCPs 对应的内标物质

序号	内标物质 ^a	目标待测物
1	磺胺二甲嘧啶 ¹³ C ₆	磺胺吡啶、磺胺醋酰、磺胺对甲氧嘧啶、磺胺二甲嘧啶、磺胺甲基嘧啶、磺胺间二甲氧嘧啶、磺胺邻二甲氧嘧啶、磺胺氯哒嗪、磺胺嘧啶
2	磺胺甲噁唑 ¹³ C ₆	磺胺苯吡唑、磺胺甲噁唑、磺胺甲二唑、磺胺喹噁啉
3	甲氧苄啶 ¹³ C ₃	噁唑酸、氟甲唑、西诺沙星、克拉红霉素、地尔硫卓、苯海拉明、奥美普林、甲氧苄啶、1,7-二甲基黄嘌呤、卡马西平、脱氢硝苯地平
4	头孢氨苄 D ₃	氨苄西林、苯唑西林、氯唑西林、青霉素 G、头孢氨苄、头孢拉定、头孢噻呋
5	环丙沙星 ¹³ C ₃ - ¹⁵ N	恩氟沙星、环丙沙星
6	对乙酰氨基酚 D ₃	对乙酰氨基酚
7	氟西汀 D ₃	氟西汀
8	红霉素 ¹³ C-D ₃	红霉素
9	噻菌灵 D ₄	泰乐菌素、噻菌灵
10	沙拉沙星 D ₈	沙拉沙星
^a 也可使用目标待测物本身的同位素内标进行定量。		

表 51 39 种 PPCPs 标准曲线绘制时推荐的质量浓度点

单位为微克每升

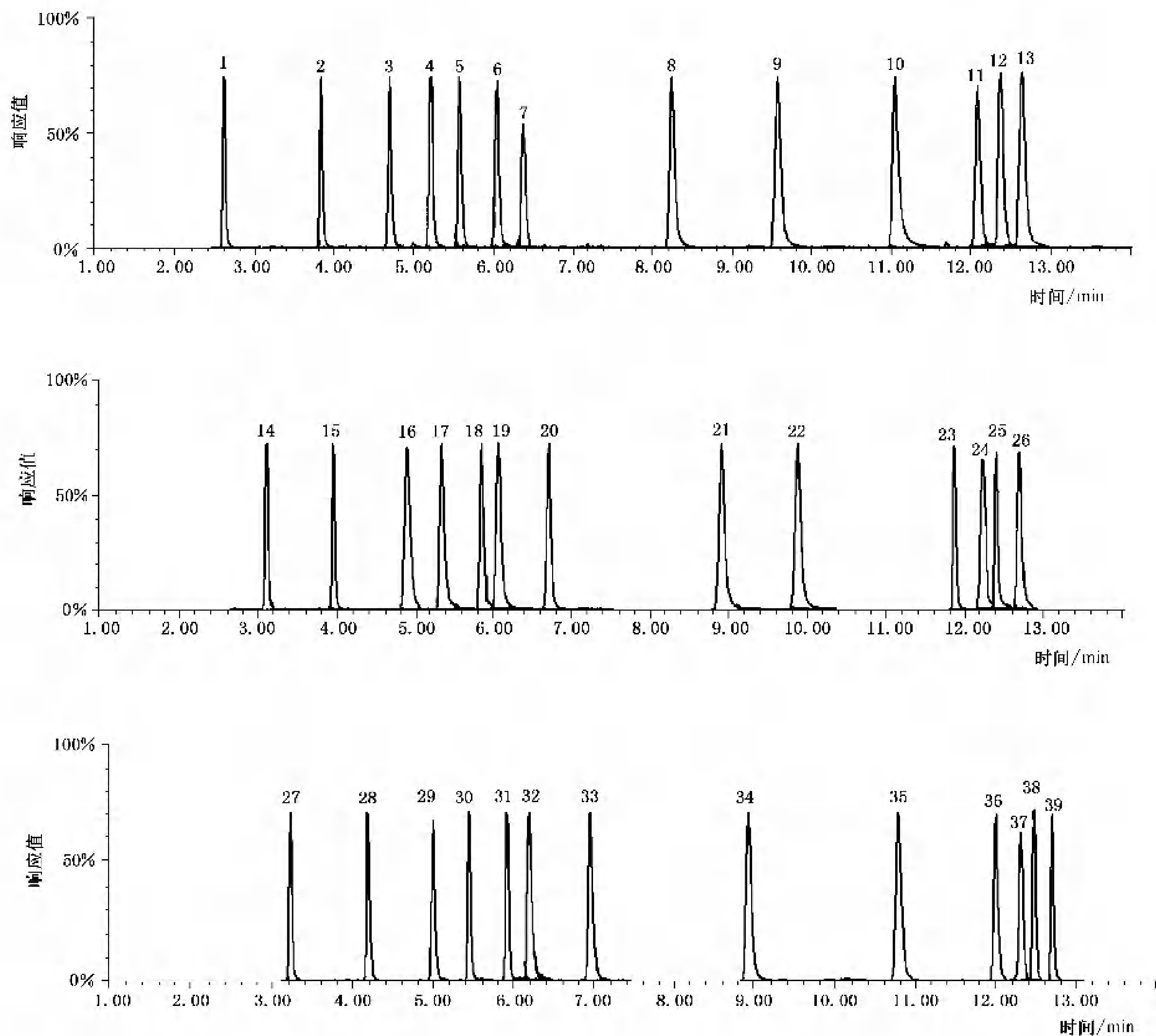
组分	CS1	CS2	CS3	CS4	CS5	CS6	CS7
青霉素 G	1	2	5	10	12.5	20	50
氨苄西林	5	10	12.5	20	25	40	50
苯唑西林	5	10	12.5	20	25	40	50
氯唑西林	2	5	10	20	25	50	100
头孢拉定	1	5	10	12.5	20	25	50
头孢氨苄	0.5	1	2	5	10	20	50
头孢噻吩	1	5	10	12.5	20	25	50
红霉素	2	5	10	12.5	20	25	50
克拉红霉素	0.5	1	5	10	20	50	100
泰乐菌素	0.5	1	2	5	10	20	50
磺胺醋酰	1	2	5	10	20	50	100
磺胺吡啶	0.2	0.5	1	2	5	10	20
磺胺嘧啶	0.5	1	2	5	10	12.5	20
磺胺甲噁唑	0.1	0.5	1	2	5	10	20
磺胺甲基嘧啶	0.2	0.5	1	2	5	10	20
磺胺甲二唑	0.05	0.1	0.5	1	5	10	20
磺胺二甲嘧啶	0.2	0.5	1	2	5	10	20
磺胺对甲氧嘧啶	0.2	0.5	1	2	5	10	20
磺胺氯哒嗪	0.1	0.5	1	2	5	10	20
磺胺喹噁啉	0.2	0.5	1	2	5	10	20
磺胺间二甲氧嘧啶	0.1	0.5	1	5	10	20	50
磺胺邻二甲氧嘧啶	0.2	0.5	1	5	10	20	50
磺胺苯吡唑	0.2	0.5	1	5	10	20	50
氟甲喹	0.1	0.5	1	2	5	10	20
噻嗪酸	0.5	0.5	1	2	5	10	20
西诺沙星	1	2	5	10	12.5	20	40
环丙沙星	1	2	5	10	20	50	100
恩氟沙星	0.5	1	5	10	20	50	100
沙拉沙星	0.5	1	5	10	20	50	100
噻菌灵	0.5	1	2	5	10	12.5	20
对乙酰氨基酚	0.5	1	2	5	10	12.5	20
卡马西平	0.5	1	2	5	10	12.5	20
氟西汀	1	2	5	10	12.5	20	50
地尔硫卓	0.1	0.5	1	5	10	50	100
脱氢硝苯地平	0.1	0.5	1	5	10	20	50
苯海拉明	0.5	1	5	10	20	50	100
奥美普林	0.5	1	2	5	10	12.5	20
甲氧苄啶	0.5	1	2	5	10	12.5	20
1,7-二甲基黄嘌呤	0.5	1	2	5	10	20	50

90.1.6.3 样品测定

样品经固相萃取处理后，与标准系列溶液相同条件下进行分析测定，记录总离子流图，按公式(33)计算测定组分的质量浓度。

90.1.6.4 色谱图的考察

39 种 PPCPs 的标准色谱图，见图 50。



标引序号说明:

- | | | |
|-------------------------|-----------------------------|---------------------------|
| 1 —— 磺胺醋酰, 2.61 min; | 14 —— 对乙酰氨基酚, 3.11 min; | 27 —— 磺胺嘧啶, 3.22 min; |
| 2 —— 磺胺吡啶, 3.82 min; | 15 —— 1,7-二甲基黄嘌呤, 3.96 min; | 28 —— 磺胺甲基嘧啶, 4.18 min; |
| 3 —— 甲氧苄啶, 4.69 min; | 16 —— 磺胺对甲氧嘧啶, 4.91 min; | 29 —— 磺胺甲二唑, 5.01 min; |
| 4 —— 磺胺二甲嘧啶, 5.20 min; | 17 —— 噻菌灵, 5.31 min; | 30 —— 奥美普林, 5.44 min; |
| 5 —— 头孢氨苄, 5.59 min; | 18 —— 磺胺氯哒嗪, 5.85 min; | 31 —— 环丙沙星, 5.95 min; |
| 6 —— 磺胺甲噁唑, 6.03 min; | 19 —— 氨苄西林, 6.11 min; | 32 —— 恩氟沙星, 6.20 min; |
| 7 —— 头孢拉定, 6.39 min; | 20 —— 磺胺邻二甲氧嘧啶, 6.69 min; | 33 —— 沙拉沙星, 6.96 min; |
| 8 —— 磺胺苯吡唑, 8.23 min; | 21 —— 西诺沙星, 8.88 min; | 34 —— 磺胺间二甲氧嘧啶, 8.96 min; |
| 9 —— 磺胺喹噁啉, 9.56 min; | 22 —— 噁喹酸, 9.87 min; | 35 —— 头孢噻呋, 10.80 min; |
| 10 —— 苯海拉明, 11.05 min; | 23 —— 地尔硫卓, 11.87 min; | 36 —— 氟甲喹, 12.05 min; |
| 11 —— 青霉素 G, 12.09 min; | 24 —— 卡马西平, 12.30 min; | 37 —— 红霉素, 12.37 min; |
| 12 —— 泰乐菌素, 12.37 min; | 25 —— 氟西汀, 12.39 min; | 38 —— 脱氢硝苯地平, 12.48 min; |
| 13 —— 苯唑西林, 12.64 min; | 26 —— 氯唑西林, 12.69 min; | 39 —— 克拉红霉素, 12.78 min。 |

图 50 39 种 PPCPs 标准溶液色谱图

90.1.7 试验数据处理

90.1.7.1 定性分析:通过与标准物质比对,根据 PPCPs 的保留时间和特征离子确定待测组分。

90.1.7.2 定量分析:分别将测定的 39 种 PPCPs 峰面积与对应的内标物质峰面积比值代入标准曲线,得到进样质量浓度 ρ_1 ,按公式(33)计算样品的质量浓度:

$$\rho = \frac{\rho_1 \times V_1}{V}$$

.....(33)

式中:

- ρ ——样品中 PPCPs 的质量浓度,单位为纳克每升(ng/L);
- ρ_1 ——进样质量浓度,单位为微克每升($\mu\text{g/L}$);
- V_1 ——样品的定容体积,单位为毫升(mL);
- V ——取样体积,单位为升(L)。

90.1.8 精密度和准确度

对生活饮用水水样进行 PPCPs 加标回收测定,在低(1 ng/L~5 ng/L)、中(4 ng/L~20 ng/L)、高(20 ng/L~100 ng/L)3 个加标质量浓度水平,按照上述方法进行样品处理及测定。每个质量浓度水平重复测定 6 份平行样品,计算加标回收率和相对标准偏差(RSD)。5 个实验室加标回收率和精密度结果见表 52。

表 52 方法回收率和精密度($n=6$)

序号	组分	低浓度		中浓度		高浓度	
		回收率/%	RSD/%	回收率/%	RSD/%	回收率/%	RSD/%
1	青霉素 G	71.6~101	5.8~15	68.0~79.0	4.8~17	66.7~80.8	4.4~16
2	氨苄西林	78.3~118	5.0~16	67.6~114	4.1~17	80.8~109	0.40~14
3	苯唑西林	83.5~117	4.0~17	76.1~113	3.1~15	81.4~110	1.4~16
4	氯唑西林	69.7~120	0.60~26	80.9~116	4.5~14	65.3~109	3.9~18
5	头孢拉定	63.2~114	5.2~27	87.8~120	3.0~15	86.4~120	2.6~11
6	头孢氨苄	78.4~120	1.1~14	83.8~120	3.4~11	81.2~112	4.9~17
7	头孢噻吩	68.1~115	5.4~15	78.3~117	4.0~16	75.9~114	3.1~7.9
8	红霉素	103~120	1.2~6.9	89.7~120	3.5~12	98.7~120	2.5~16
9	克拉红霉素	81.6~113	2.8~7.7	67.4~118	1.8~17	69.9~98.4	5.6~8.3
10	泰乐菌素	76.1~112	4.0~10	62.5~123	4.7~27	80.2~124	3.9~14
11	磺胺醋酰	91.9~107	2.2~11	92.7~116	3.5~17	89.3~120	3.0~13
12	磺胺吡啶	101~109	2.6~8.7	87.2~115	2.2~17	93.2~111	2.9~20
13	磺胺嘧啶	74.8~115	2.0~11	76.9~103	3.5~17	87.8~109	3.7~12
14	磺胺甲噁唑	73.0~112	1.6~6.9	86.2~111	3.3~12	85.9~114	1.2~5.6
15	磺胺甲基嘧啶	72.0~114	3.1~9.2	65.9~114	2.2~8.0	64.2~119	2.6~16
16	磺胺甲二唑	75.0~117	5.3~9.8	82.2~104	3.5~18	86.9~112	1.9~14
17	磺胺二甲嘧啶	94.7~110	1.9~9.3	82.8~113	1.7~16	94.9~112	1.0~13

表 52 方法回收率和精密度(*n* = 6) (续)

序号	组分	低浓度		中浓度		高浓度	
		回收率/%	RSD/%	回收率/%	RSD/%	回收率/%	RSD/%
18	磺胺对甲氧嘧啶	90.7~117	2.7~12	84.7~116	3.9~16	90.8~109	2.1~12
19	磺胺氯哒嗪	62.3~116	3.8~11	60.0~103	2.6~18	63.2~111	1.0~11
20	磺胺喹啉	80.9~114	3.5~11	82.0~111	1.7~16	86.8~119	3.5~12
21	磺胺间二甲氧嘧啶	94.3~115	2.8~8.1	87.9~118	1.4~18	101~120	3.5~12
22	磺胺邻二甲氧嘧啶	97.1~120	2.5~10	88.3~120	1.8~17	96.3~120	1.7~13
23	磺胺苯吡唑	77.6~111	3.4~9.2	82.5~116	1.7~16	76.1~119	2.7~8.8
24	氟甲唑	85.7~115	1.1~10	71.5~105	3.5~16	81.2~114	2.1~13
25	噻唑酸	76.3~124	1.4~9.5	66.3~104	4.1~14	73.1~106	1.9~14
26	西诺沙星	109~120	1.8~9.8	64.7~114	3.7~25	86.4~110	0.7~18
27	环丙沙星	97.3~117	6.0~8.2	83.7~118	6.8~15	73.9~113	2.7~14
28	恩氟沙星	81.2~108	1.9~20	69.3~103	4.1~16	83.0~120	1.6~12
29	沙拉沙星	90.0~115	1.7~13	75.9~98.9	4.4~16	67.7~119	1.7~7.8
30	噻菌灵	61.0~110	3.6~9.1	77.5~110	2.4~14	72.8~109	1.0~6.2
31	对乙酰氨基酚	96.7~116	2.1~14	87.6~116	7.7~14	87.1~111	2.7~12
32	卡马西平	91.0~102	2.0~7.3	82.8~109	2.8~17	81.1~103	3.5~6
33	氟西汀	84.7~122	2.7~11	81.9~108	1.7~13	87.0~113	4.6~11
34	地尔硫卓	91.0~117	2.2~11	95.1~108	1.7~16	87.1~103	3.4~12
35	脱氢硝苯地平	92.3~119	1.8~8.1	93.8~104	1.4~12	93.4~105	1.2~6.5
36	苯海拉明	79.7~104	2.2~20	77.9~103	2.8~19	76.1~113	2.9~17
37	奥美普林	80.3~103	2.4~8.0	67.9~107	3.5~15	72.0~105	2.1~8.3
38	甲氧苄啶	75.0~112	1.9~8.5	80.0~110	2.0~12	95.7~116	1.7~6.8
39	1,7-二甲基黄嘌呤	91.4~114	1.4~11	73.4~118	3.1~16	77.5~100	1.1~14

附 录 A

(资料性)

吹扫捕集气相色谱质谱法测定挥发性有机物

A.1 最低检测质量浓度

本方法适用于测定生活饮用水、水源地表水和地下水中的可吹脱有机化合物,本方法测定挥发性有机化合物的种类(见表 A.1)和检出限随仪器和操作条件而变,水样为 25 mL 时的方法检出限见表 A.2。

表 A.1 吹扫捕集气相色谱质谱法测定的挥发性有机化合物

序号	组分	序号	组分	序号	组分
1	丙酮	29	1,3-二氯苯	57	甲基丙烯酸甲酯
2	丙烯腈	30	1,4-二氯苯	58	4-甲基-2-戊酮
3	3-氯-1-丙烯	31	反-1,4-二氯-2-丁烯	59	甲基叔丁基醚
4	苯	32	二氟二氯甲烷	60	萘
5	溴苯	33	1,1-二氯乙烷	61	硝基苯
6	一氯一溴甲烷	34	1,2-二氯乙烷	62	2-硝基丙烷
7	二氯一溴甲烷	35	1,1-二氯乙烯	63	五氯乙烷
8	三溴甲烷	36	顺-1,2-二氯乙烯	64	丙腈
9	一溴甲烷	37	反-1,2-二氯乙烯	65	正丙基苯
10	丁酮	38	1,2-二氯丙烷	66	苯乙烯
11	丁苯	39	1,3-二氯丙烷	67	1,1,1,2-四氯乙烷
12	仲丁基苯	40	2,2-二氯丙烷	68	1,1,2,2-四氯乙烷
13	叔丁基苯	41	1,1-二氯丙烯	69	四氯乙烯
14	二硫化碳	42	1,1-二氯丙酮	70	四氢呋喃
15	四氯化碳	43	顺-1,3-二氯丙烯	71	甲苯
16	氯乙腈	44	反-1,3-二氯丙烯	72	1,2,3-三氯苯
17	氯苯	45	乙醚	73	1,2,4-三氯苯
18	氯丁烷	46	乙苯	74	1,1,1-三氯乙烷
19	氯乙烷	47	甲基丙烯酸乙酯	75	1,1,2-三氯乙烷
20	三氯甲烷	48	六氯丁二烯	76	三氯乙烯
21	氯甲烷	49	六氯乙烷	77	三氯氟甲烷
22	2-氯甲苯	50	2-己酮	78	1,2,3-三氯丙烷
23	4-氯甲苯	51	异丙基苯	79	1,2,4-三甲苯
24	一氯二溴甲烷	52	4-异丙基甲苯	80	1,3,5-三甲苯
25	1,2-二溴-3-氯丙烷	53	甲基丙烯腈	81	氯乙烯
26	1,2-二溴乙烷	54	丙烯酸甲酯	82	邻-二甲苯
27	二溴甲烷	55	二氯甲烷	83	间-二甲苯
28	1,2-二氯苯	56	碘甲烷	84	对-二甲苯

表 A.2 挥发性有机化合物方法的回收率、精密度和方法检出限(MDL)

组分	组分浓度/(μg/L)	回收率/%	RSD/%	MDL/(μg/L)
苯	0.1~10	97	5.7	0.04
溴苯	0.1~10	100	5.5	0.03
一氯一溴甲烷	0.5~10	90	6.4	0.04
二氯一溴甲烷	0.1~10	95	6.1	0.08
三溴甲烷	0.5~10	101	6.3	0.12
一溴甲烷	0.5~10	95	8.2	0.11
丁苯	0.5~10	100	7.6	0.11
仲丁基苯	0.5~10	100	7.6	0.13
叔丁基苯	0.5~10	102	7.3	0.14
四氯化碳	0.5~10	84	8.8	0.21
氯苯	0.1~10	98	5.9	0.04
一氯乙烷	0.5~10	89	9.0	0.10
三氯甲烷	0.5~10	90	6.1	0.03
一氯甲烷	0.5~10	93	8.9	0.13
2-氯甲苯	0.1~10	90	6.2	0.04
4-氯甲苯	0.1~10	99	8.3	0.06
一氯二溴甲烷	0.1~10	92	7.0	0.05
1,2-二溴-3-氯丙烷	0.5~10	83	20	0.26
1,2-二溴乙烷	0.5~10	102	3.9	0.06
二溴甲烷	0.5~10	100	5.6	0.24
1,2-二氯苯	0.1~10	93	6.2	0.03
1,3-二氯苯	0.5~10	99	6.9	0.12
1,4-二氯苯	0.2~20	103	6.4	0.03
二氟二氯甲烷	0.5~10	90	7.7	0.10
1,1-二氯乙烷	0.5~10	96	5.3	0.04
1,2-二氯乙烷	0.1~10	95	5.4	0.06
1,1-二氯乙烯	0.1~10	94	6.7	0.12
顺-1,2-二氯乙烯	0.5~10	101	6.7	0.12
反-1,2-二氯乙烯	0.1~10	93	5.6	0.06
1,2-二氯丙烷	0.1~10	97	6.1	0.04
1,3-二氯丙烷	0.1~10	96	6.0	0.04
2,2-二氯丙烷	0.5~10	86	17	0.35
1,1-二氯丙烯	0.5~10	98	8.9	0.10
顺-1,3-二氯丙烯	0.1~10	97	3.1	0.02

表 A.2 挥发性有机化合物方法的回收率、精密度和方法检出限(MDL) (续)

组分	组分浓度/(μg/L)	回收率/%	RSD/%	MDL/(μg/L)
反-1,3-二氯丙烯	0.1~10	96	14	0.048
乙苯	0.1~10	99	8.6	0.06
六氯丁二烯	0.5~10	100	6.8	0.11
异丙苯	0.5~10	101	7.6	0.15
4-异丙基甲苯	0.1~10	99	6.7	0.12
二氯甲烷	0.1~10	95	5.3	0.03
萘	0.1~100	104	8.2	0.04
丙苯	0.1~10	100	5.8	0.04
苯乙烯	0.1~100	102	7.2	0.04
1,1,1,2-四氯乙烷	0.5~10	90	6.8	0.05
1,1,2,2-四氯乙烷	0.1~10	91	6.3	0.04
四氯乙烯	0.5~10	89	6.8	0.14
甲苯	0.5~10	102	8.0	0.11
1,2,3-三氯苯	0.5~10	109	8.6	0.03
1,2,4-三氯苯	0.5~10	108	8.3	0.04
1,1,1-三氯乙烷	0.5~10	98	8.1	0.08
1,1,2-三氯乙烷	0.5~10	104	7.3	0.10
三氯乙烯	0.5~10	90	7.3	0.19
三氯氟甲烷	0.5~10	89	8.1	0.08
1,2,3-三氯丙烷	0.5~10	108	15	0.32
1,2,4-三甲苯	0.5~10	99	8.1	0.13
1,3,5-三甲苯	0.5~10	92	7.4	0.05
氯乙烯	0.5~10	98	6.7	0.17
邻-二甲苯	0.1~31	103	7.2	0.11
间-二甲苯	0.1~10	97	6.5	0.05
对-二甲苯	0.5~10	104	7.7	0.13

A.2 原理

将待测水样用注射器注入吹扫捕集装置的吹脱管中,于室温下通以惰性气体(氦气),把水样中低水溶性的挥发性有机化合物及加入的内标和标记化合物吹脱出来,捕集在装有适当吸附剂的捕集管内。吹脱程序完成后,捕集管被瞬间加热并以氦气反吹,将所吸附的组分解吸入毛细管气相色谱仪(GC)中,组分经程序升温色谱分离后,用质谱仪(MS)检测。

通过目标组分的质谱图和保留时间与计算机谱库中的质谱图和保留时间作对照进行定性;每个定性出来的组分的浓度取决于其定量离子与内标物定量离子的质谱响应之比。每个样品中含已知浓度的内标化合物,用内标校正程序测定。

A.3 干扰及消除

主要的污染源是吹脱气体及捕集管路中的挥发性有机化合物,使用聚四氟乙烯材质的管路和密封圈,吹扫装置中的流量计不应含橡胶元件;每天在操作条件下分析纯水空白,检查系统中是否有污染(不准从样品检测结果中扣除空白值);仪器实验室不应有溶剂污染,特别是二氯甲烷和甲基叔丁基醚(MtBE)。

高、低浓度的样品交替分析时会产生残留性污染。为避免此类污染,在测定样品之间要用纯水将吹脱管和进样器冲洗两次。在分析特别高浓度的样品后要分析一个实验室纯水空白。若样品中含有大量水溶性物质、悬浮固体、高沸点物质或高浓度的有机物,会污染吹脱管,此时要用洗涤液清洗吹脱管,再用二次水淋洗干净后于 105 °C 烘箱中烘干后使用。吹扫系统的捕集管和其他部位也易被污染,要经常烘烤、吹脱整个系统。

样品在运输和储藏过程中可能会因挥发性有机化合物(尤其是氟代烃和二氯甲烷)渗透过密封垫而受到污染。在采样、加固定剂和运输的全过程中携带纯水作为现场试剂空白来检查此类污染。

高纯甲醇中可能含有石油、二氯甲烷和其他有机污染物,在配制标准之前应检测是否含有此类污染物。

A.4 样品采集与保存

A.4.1 样品采集

所有样品均采集平行样,每批样品要带一个现场空白,即在实验室中用纯水充满样品瓶,封好后与空的样品瓶一同运至采样点。

采样时,使水样在瓶中溢流出而不留气泡。若从水龙头采样,应先打开龙头放水至水温稳定(一般需 10 min)。调节水流速度约为 500 mL/min,从流水中采集平行样;若从开放的水体中采样,先用 1 L 的广口瓶或烧杯从有代表性的区域中采样,再小心把水样从广口瓶或烧杯中倒入样品瓶中。

对于不含余氯的样品和现场空白,每 40 mL 水样中加 4 滴 4 mol/L 的盐酸作固定剂,以防水中发生生物降解,要确保盐酸中不含痕量有机杂质。

对于含余氯的样品和现场空白,在样品瓶中先加入抗坏血酸(每 40 mL 水样加 25 mg),待样品瓶中充满水样并溢流后,每 20 mL 样品中加入 1 滴 4 mol/L 盐酸,调节样品 pH<2,再密封样品瓶。注意垫片的聚四氟乙烯(PTFE)面朝下。

A.4.2 样品保存

样品保存取决于待测目标组分和样品基体,采样后应将样品冷却至 4 °C,并维持此温度直到分析。现场水样在到达实验室前应用冰块降温以保持在 4 °C。样品存放区域应无有机物污染。

A.5 试剂或材料

A.5.1 甲醇:优级纯。

A.5.2 纯水:普通纯水于 90 °C 水浴中用氮气吹脱 15 min,现用现制。所得纯水中应无干扰测定的杂质,或水中杂质含量小于方法中目标组分的检出限。

A.5.3 盐酸(1+1):将一定体积的盐酸[$\rho(\text{HCl})=1.19\text{ g/mL}$]加入等体积纯水中。

A.5.4 氯乙烯:标准气。

A.5.5 抗坏血酸。

A.5.6 硫代硫酸钠。

A.5.7 标准储备溶液:可直接购买具有标准物质证书的标准溶液,标准溶液应包括所有相关的待测组

分,也可用纯标准物质制备(称量法),常用质量浓度为 1 mg/mL~5 mg/mL。将其置于 PTFE 封口的螺旋口瓶中或密闭安瓿瓶中,尽量减少瓶内的液上顶空,避光于冰箱保存:

- a) 将 10 mL 容量瓶放在天平上归零,加入大约 9.8 mL 甲醇,使其静置约 10 min,不要加盖,直至沾有甲醇液体的容器表面干燥为止,精确称量至 0.1 mg。
- b) 依下述步骤,加入已预先确认过纯度的标准参考品。
 - 1) 液体:使用 100 μ L 的注射针,立即加入两滴或两滴以上已预先分析过的标准参考品于容量瓶中,再称量。加入的标准品液体必须直接落入甲醇液体中,不得与容量瓶的瓶颈部分接触。
 - 2) 气体:制备沸点在 30 $^{\circ}$ C 以下的标准品(如溴甲烷、氯乙烷、氯甲烷、二氟二氯甲烷、一氟三氯甲烷、氯乙烯等),将 5 mL 气密式注射针阀内充满标准参考品至刻度,将针头伸入容量瓶内甲醇液体表面上 5 mm 处,在液面上缓缓将标准参考品释出,密度较重的气体很快的溶入甲醇液体中。
- c) 再称量,稀释至刻度,盖上瓶盖,倒置容量瓶数次,使充分混合。以标准参考品的净重,计算其于溶液中的质量浓度(mg/L)。若该化合物的纯度为 96% 或更高时,则所称的质量,可直接计算储备标准溶液的质量浓度,而不需考虑因标准品纯度不足 100% 所造成之误差。任何浓度之市售标准品,经制造商或一独立机构确认过,皆可使用;
- d) 将标准储备溶液倒入有 PTFE 内衬附螺旋盖的玻璃瓶。瓶内的液面上顶空愈少愈好,储存于 $-10\text{ }^{\circ}\text{C}\sim-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 低温,避光;
- e) 气体标准储备溶液,需每周重新配制。其他的标准储备溶液需每月重新配制或与校准标准品比对发现问题时需重新配制。

A.5.8 标准中间溶液:用甲醇稀释标准储备溶液,其浓度要便于配制校准溶液,并能包括校准曲线的浓度范围。将其置于 PTFE 封口的螺旋口瓶中或密闭安瓿瓶中,尽量减少瓶内的液上顶空,避光于冰箱保存。经常检查溶液是否变质或挥发,在它配制使用液时要将其放至室温。

A.5.9 内标及标记物添加液:用甲醇配制内标(氟苯)、标记物(1,2-二氯苯- D_1 及 4-溴氟苯),使其质量浓度为 5 μ g/mL。该混合液要加到样品、标样和空白中,例如,将 5 μ L 内标及标记物的甲醇溶液加入 5 mL(或 25 mL)水样中,使内标及标记物在水样中的质量浓度为 5 μ g/L(或 1 μ g/L)。在满足方法要求并不干扰目标组分测定的前提下,也可用其他的内标和标记物。

A.5.10 校准使用液:将一定量的标准中间溶液加入到纯水中,倒转摇动 2 次,配制至少 5 个标准曲线点,其中一个接近但高于方法的最低检出限(MDL),或在实际工作范围的最低限处。其余标准曲线点要对应样品的浓度范围。在无液面上顶空时将此校准标准置于螺口瓶中,可保存 24 h。也可在 5 mL(或 25 mL)注射器中直接注入一定量的标准使用溶液和内标及标记物混合液,然后立刻将此校准液注入吹扫捕集装置中。

A.6 仪器设备

A.6.1 微量注射器:10 μ L。

A.6.2 气密性注射器:5 mL 或 25 mL。

A.6.3 样品瓶:40 mL,棕色玻璃瓶附螺旋盖及聚四氟乙烯垫片。

A.6.4 吹扫捕集系统:此系统包括吹扫装置、捕集管及脱附装置。能容纳 25 mL 水样,且水样深度不低于 5 cm。若 GC-MS 系统的灵敏度足以达到方法的检出限,可使用 5 mL 的吹脱管。样品上方气体空间应小于 15 mL,吹脱气的初始气泡直径应小于 3 mm,吹脱气从距水样底部不大于 5 mm 处引入。

A.6.5 捕集管:25 cm $\times$ 3 mm(内径),内填有 1/3 聚 2,6-苯基对苯醚(Tenax)、1/3 硅胶、1/3 椰壳炭。若能满足质控要求,也可使用其他的填充物。

A.6.6 气相色谱仪:可程序升温,所有的玻璃元件(如进样口插件)均是用硅烷化试剂处理脱活。

A.6.7 气相色谱柱:要保证脱附气流与柱型匹配,可用以下色谱柱:

- 柱 1:60 m×0.75 mm(内径),1.5 μm,VOCOL 宽口径毛细柱。
- 柱 2:30 m×0.53 mm(内径),3 μm,DB-624 大口径毛细柱。
- 柱 3:30 m×0.32 mm(内径),1 μm,DB-5 毛细柱。
- 柱 4:30 m×0.25 mm(内径),1.4 μm,DB-624 毛细柱。

也可使用其他等效色谱柱。

A.6.8 质谱仪:0.7 s 内可由 35 u 扫描至 265 u,使用 EI 方式离子化,标准电子能量为 70 eV。

A.6.9 毛细界面管柱:连接脱附装置与气相色谱仪分离管柱间之界面管柱,此界面管柱具有将吹扫捕集装置中高温脱附后之各成分,以液氮低温(−150 ℃)收集于一个未涂布固定相的空毛细界面管柱前端,再将此毛细界面管柱以 15 s 或更短时间内加热到 250 ℃的方式,瞬间将各成分传输到气相色谱仪之分离管柱中。此毛细界面管柱前端与后端所连接的吸附管及分离管柱内径不同,应利用不锈钢螺旋帽转接,以不漏气为连接原则。

A.7 试验步骤

A.7.1 仪器参考条件

A.7.1.1 吹扫捕集装置条件:吹脱温度:室温;吹脱时间:11 min;解吸温度 180 ℃;解吸时间:4 min;烘烤温度:230 ℃;烘烤时间:10 min;毛细管界面冷却温度:−150 ℃;气体流速:高纯度氮气或氦气(99.95%以上),流量为 40 mL/min±5 mL/min。

A.7.1.2 气相色谱仪条件:DB-624 柱:35 ℃(5 min)→(6 ℃/min)→160 ℃(6 min)→(20 ℃/min)→210 ℃(2 min);载气:氦气[φ(He)≥99.999%],流量 1.0 mL/min。

A.7.1.3 质谱仪操作条件:离子源:EI;离子源温度:200 ℃;接口温度:220 ℃;离子化能量:70 eV;扫描范围:35 u~300 u;扫描时间:0.45 s;回扫时间:0.05 s。

A.7.2 仪器校准

A.7.2.1 GC-MS 性能试验:直接导入 25 ng 的 4-溴氟苯(BFB)于 GC 中,或将 1 μL 25 μg/mL 的 BFB 加入到 5 mL(或 25 mL)纯水中进行吹扫捕集,得到的 BFB 质谱在扣除背景后,其质荷比(m/z)应满足表 A.3 的要求,否则要重新调谐质谱仪直至符合要求。

表 A.3 4-溴氟苯(BFB)离子丰度指标

质荷比(m/z)	相对丰度指标
50	质量为 95 的离子丰度的 15%~40%
75	质量为 95 的离子丰度的 30%~80%
95	基峰,相对丰度为 100%
96	质量为 95 的离子丰度的 5%~9%
173	小于质量为 174 的离子丰度的 2%
174	大于质量为 95 的离子丰度的 50%
175	质量为 174 离子丰度的 5%~9%
176	在质量为 174 离子丰度的 95%~101%
177	质量为 176 离子丰度的 5%~9%

A.7.2.2 内标法初始校准:使用氟苯(或用标记物 1,2-二氯苯-D₄)作为内标。将内标物直接加入到注射器中,配制至少 5 个点的校准标准,按样品分析法分析每个校准标准,检查各组分的色谱图和质谱灵敏度,要求色谱峰窄而对称,多数无拖尾,灵敏度高;质谱识别校准溶液中每个化合物在适当保留时间窗

口的色谱峰能初步确认,可辨认的化合物不少于 99%。按公式(A.1)计算响应因子(RF):

$$RF = \frac{A_x \times c_{is}}{A_{is} \times c_x}$$

.....(A.1)

式中:

- RF —— 响应因子;
- A_x —— 各组分定量离子峰面积;
- c_{is} —— 内标物质量浓度,单位为微克每升(μg/L);
- A_{is} —— 内标物定量离子峰面积;
- c_x —— 各组分质量浓度,单位为微克每升(μg/L)。

每种组分、标记化合物的平均 RF 的相对标准偏差应小于 20%。

A.7.2.3 再校正:使用与初始校正相同条件吹脱,并分析中间浓度校正溶液,确定内标物和标记物定量离子的峰面积不得比前一次连续校正低 30%以上,或比初始校正时少 50%以上,已再校正测得的数据计算每个组分和标记物的 RF 值,该 RF 值在初始校正时应在测出 RF 平均值的 30%以内。

A.7.3 测定

- A.7.3.1 分析前将样品和标准品恢复至室温。
- A.7.3.2 校正气相色谱质谱仪条件使符合分析条件。
- A.7.3.3 开启样品瓶,用 5 mL(或 25 mL)注射器抽出略多的水样,倒转注射器,排除空气使水样体积为 5.0 mL(或 25.0 mL),通过注射器的顶端加入一定量(5 μL)的内标物和标记物,立刻注入吹扫捕集装置中,在室温下进行吹脱、捕集、脱附、自动导入气相色谱质谱仪中,进行定性及定量之分析。

A.7.4 色谱图的考察

挥发性有机化合物的标准色谱图,见图 A.1。

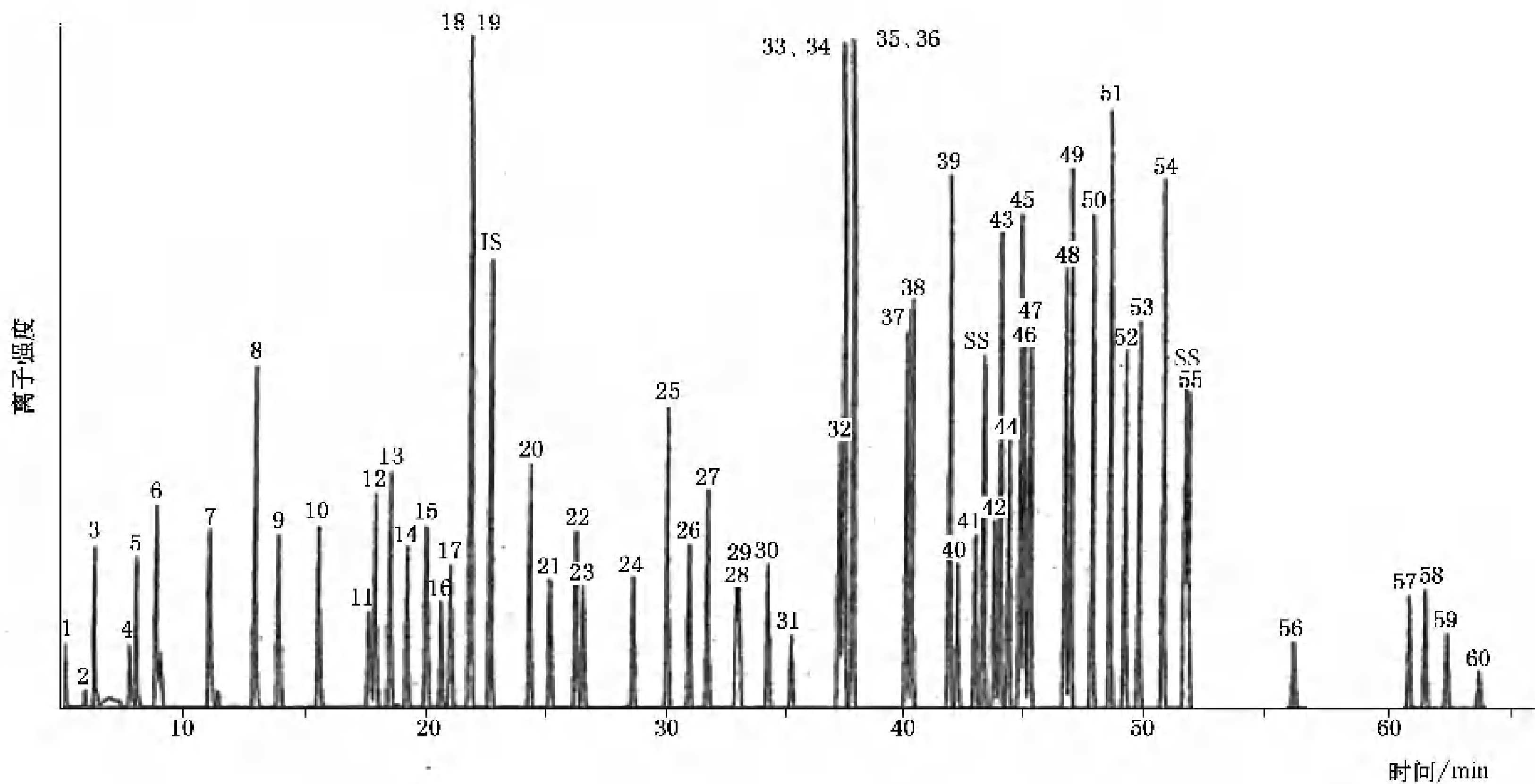


图 A.1 挥发性有机化合物的标准色谱图

A.8 试验数据处理

A.8.1 定性分析

定性分析的原则是以样品与标准品之特征离子图谱比较,且应符合下列条件:

- a) 若气相色谱质谱仪对 BFB 的校正测定结果符合每日校正要求,则可进行样品与标准品之特征离子做比较;
- b) 样品与标准品比较其相对保留时间差,最多不应超过其保留时间的 3 倍相对偏差范围;
- c) 比较特征离子时应符合下列要求:
 - 1) 标准质谱中相对强度大于 10% 的特征离子(见表 A.4)均应出现在样品中;
 - 2) 样品中符合上项要求特征离子的大小应在标准品相对离子强度的 $\pm 20\%$ 间;
 - 3) 对于有些重要的离子(如分子离子),虽然其相对强度小于 10%,亦应列入评估中。

A.8.2 定量分析

A.8.2.1 用 5 种不同浓度的标准品(其中内标的浓度恒定)绘制标准曲线,该曲线的纵坐标为组分定量离子峰面积 A_x 与其浓度 c_x 之比,横坐标为内标氟苯的定量离子峰面积 A_{is} 与其浓度 c_{is} 之比。由此求得响应因子 RF 。

A.8.2.2 实际样品在测定前加入同样浓度的内标,测得未知物的定量离子峰面积 A_x 后,通过校准曲线并根据公式(A.2)计算实际样品待测组分质量浓度 c_x :

$$c_x = \frac{A_x \times c_{is}}{A_{is} \times RF} \quad \dots\dots\dots (A.2)$$

式中:

c_x ——实际样品待测组分质量浓度,单位为微克每升($\mu\text{g/L}$);

A_x ——各组分定量离子峰面积;

c_{is} ——内标物质量浓度,单位为微克每升($\mu\text{g/L}$);

A_{is} ——内标物定量离子峰面积;

RF ——响应因子。

A.9 精密度和准确度

方法的精密度和准确度见表 A.2。

A.10 注意事项

A.10.1 吹扫捕集装置:第一次使用时要用 20 mL/min 惰性气体在 180 °C 下反吹捕集管 12 h,以后在每天使用后老化 10 min。

A.10.2 分析实验室试剂空白:为检查本方法中的待测物或其他干扰物质是否在实验室环境中、试剂中、器皿中存在,用甲醇溶液制备质量浓度为 5 $\mu\text{g/mL}$ 的氟苯(内标)及 4-溴氟苯(标记物),将 5 μL 上述甲醇溶液加入到 25 mL 纯水中,得到的质量浓度为 1 $\mu\text{g/L}$,将此水溶液移到吹扫装置中进行 GC-MS 分析。要求方法组分的本底值低于方法检出限。

A.10.3 实验室加标空白:为控制该实验室是否有能力在所要求的方法检出限内进行准确而精密的测量,要求各组分及标记化合物的平均回收率应在 80%~120%,相对标准偏差应小于 20%,出峰较早的组分和最后出峰的高沸点组分的准确度和精密度会低于其他组分;方法检出限应满足各组分所要求的浓度水平。

A.10.4 内标及标记物的定量离子的峰面积在一段时间内保持相对稳定,内标的漂移不得大于 50%,实

验室加标样的峰面积也应相对稳定。

表 A.4 方法待测组分的分子量、定量离子和特征离子

序号	组分	相对分子质量 ^a	定量离子(m/z)	特征离子(m/z)
1	丙酮	58	43	58
2	丙烯腈	53	52	53
3	3-氯-1-丙烯	76	76	49
4	苯	78	78	77
5	溴苯	156	156	77,158
6	一氯一溴甲烷	128	128	49,130
7	二氯一溴甲烷	162	83	85,127
8	三溴甲烷	250	173	175,252
9	一溴甲烷	94	94	96
10	2-丁酮	72	43	57,72
11	丁苯	134	91	134
12	仲丁基苯	134	105	134
13	叔丁基苯	134	119	91
14	二硫化碳	76	76	—
15	四氯化碳	152	117	119
16	一氯乙腈	75	48	75
17	氯苯	112	112	77,114
18	一氯丁烷	92	56	49
19	一氯乙烷	64	64	66
20	三氯甲烷	118	83	85
21	一氯甲烷	50	50	52
22	2-氯甲苯	126	91	126
23	4-氯甲苯	126	91	126
24	一氯二溴甲烷	206	129	127
25	1,2-二溴-3-氯丙烷	234	75	155,157
26	1,2-二溴乙烷	186	107	109,188
27	二溴甲烷	172	93	95,174
28	1,2-二氯苯	146	146	111,148
29	1,3-二氯苯	146	146	111,148
30	1,4-二氯苯	146	146	111,148
31	反-1,4-二氯-2-丁烯	124	53	88,75
32	二氟二氯甲烷	120	85	87
33	1,1-二氯乙烷	98	63	65,83

表 A.4 方法待测组分的分子量、定量离子和特征离子（续）

序号	组分	相对分子质量 ^a	定量离子(m/z)	特征离子(m/z)
34	1,2-二氯乙烷	98	62	98
35	1,1-二氯乙烯	96	96	61,63
36	顺-1,2-二氯乙烯	96	96	61,98
37	反-1,2-二氯乙烯	96	96	61,98
38	1,2-二氯丙烷	112	63	112
39	1,3-二氯丙烷	112	76	78
40	2,2-二氯丙烷	112	77	97
41	1,1-二氯丙烯	110	75	110,77
42	1,1-二氯丙酮	126	43	83
43	顺-1,3-二氯丙烯	110	75	110
44	反-1,3-二氯丙烯	110	75	110
45	乙醚	74	59	45,73
46	乙苯	106	91	106
47	甲基丙烯酸乙酯	114	69	99
48	六氯丁二烯	258	225	260
49	六氯乙烷	234	117	119,201
50	2-己酮	100	43	58
51	异丙苯	120	105	120
52	4-异丙基甲苯	134	119	134,91
53	甲基丙烯腈	67	67	52
54	丙烯酸甲酯	86	55	85
55	二氯甲烷	84	84	86,49
56	碘甲烷	142	142	127
57	甲基丙烯酸甲酯	100	69	99
58	4-甲基-2-戊酮	100	43	58,85
59	甲基叔丁基醚	88	73	57
60	萘	128	128	—
61	硝基苯	123	51	77
62	2-硝基丙烷	89	46	—
63	五氯乙烷	200	117	119,167
64	丙腈	55	54	—
65	丙苯	120	91	120
66	苯乙烯	104	104	78
67	1,1,1,2-四氯乙烷	166	131	133,119

表 A.4 方法待测组分的分子量、定量离子和特征离子（续）

序号	组分	相对分子质量 ^a	定量离子(m/z)	特征离子(m/z)
68	1,1,2,2-四氯乙烷	166	83	131,85
69	四氯乙烯	164	166	168,129
70	四氢呋喃	72	71	72,42
71	甲苯	92	92	91
72	1,2,3-三氯苯	180	180	182
73	1,2,4-三氯苯	180	180	182
74	1,1,1-三氯乙烷	132	97	99,61
75	1,1,2-三氯乙烷	132	83	97,85
76	三氯乙烯	130	95	130,132
77	三氯氟甲烷	136	101	103
78	1,2,3-三氯丙烷	146	75	77
79	1,2,4-三甲苯	120	105	120
80	1,3,5-三甲苯	120	105	120
81	氯乙烯	62	62	64
82	邻-二甲苯	106	106	91
83	间-二甲苯	106	106	91
84	对-二甲苯	106	106	91
85	氟苯(内标)	96	96	77
86	4-溴氟苯(标记物)	174	95	174,176
87	1,2-二氯苯-D ₄	150	152	115,150
^a 根据具有最小质量同位素的原子质量计算的单同位素分子量。				

附录 B
(资料性)

固相萃取气相色谱质谱法测定半挥发性有机物

B.1 最低检测质量浓度

本方法适用于测定生活饮用水、水源地表水和地下水中可被 C₁₈ 固相萃取柱吸附并具有热稳定性的有机化合物,本方法测定有机化合物的种类,见表 B.1,水样为 1 L 时的方法检出限见表 B.2。

表 B.1 固相萃取气相色谱质谱法测定的半挥发性有机化合物

序号	组分英文名称	组分中文名称	相对分子质量 ^a
1	Acenaphthylene	萵烯	152
2	Alachlor	甲草胺;草不绿	269
3	Aldrin	艾氏剂	362
4	Ametryn	莠灭净	227
5	Anthracene	蒽	178
6	Atraton	莠去通	211
7	Atrazine	莠去津;阿特拉津	215
8	Benz[<i>a</i>]anthracene	苯并[<i>a</i>]蒽;苯并蒽	228
9	Benzo[<i>b</i>]fluoranthene	苯并[<i>b</i>]荧蒽	252
10	Benzo[<i>k</i>]fluoranthene	苯并[<i>k</i>]荧蒽	252
11	Benzo[<i>a</i>]pyrene	苯并[<i>a</i>]芘	252
12	Benzo[<i>ghi</i>]perylene	苯并[<i>ghi</i>]芘	276
13	Bromacil	除草定	260
14	Butachlor	丁草胺	311
15	Butylate	丁草敌	217
16	Butylbenzyl phthalate	邻苯二甲酸丁基苄基酯	312
17	Carboxin ^b	萎锈灵	235
18	α -Chlordane	α -氯丹	406
19	γ -Chlordane	γ -氯丹	406
20	<i>trans</i> -Nonachlor	反-九氯	440
21	Chloroneb	氯苯甲醚;地茂散	206
22	Chlorobenzilate	乙酯杀螨醇	324
23	Chlorpropham	氯苯胺灵	213
24	Chlorothalonil	百菌清	264
25	Chlorpyrifos	毒死蜱	349

表 B.1 固相萃取气相色谱质谱法测定的半挥发性有机化合物（续）

序号	组分英文名称	组分中文名称	相对分子质量 ^a
26	2-Chlorobiphenyl	2-氯联苯	188
27	Chrysene	蒽	228
28	Cyanazine	氰草津	240
29	Cycloate	环草敌	215
30	Dacthal(DCPA)	氯酞酸甲酯	330
31	4,4'-DDD	4,4'-滴滴滴	318
32	4,4'-DDE	4,4'-滴滴伊	316
33	4,4'-DDT	4,4'-滴滴涕	352
34	Diazinon ^b	二嗪磷	304
35	Dibenz[<i>a,h</i>]anthracene	二苯并[<i>a,h</i>]蒽	278
36	Di- <i>n</i> -Butyl phthalate	邻苯二甲酸二正丁酯	278
37	2,3-Dichlorobiphenyl	2,3-二氯联苯	222
38	Dichlorvos	敌敌畏	220
39	Dieldrin	狄氏剂	378
40	Diethyl phthalate	邻苯二甲酸二乙酯	222
41	Di(2-ethylhexyl)adipate	己二酸二(2-乙基己基)酯	370
42	Di(2-ethylhexyl)phthalate	邻苯二甲酸(2-乙基己基)酯	390
43	Dimethyl phthalate	邻苯二甲酸二甲酯	194
44	2,4-Dinitrotoluene	2,4-二硝基甲苯	182
45	2,6-Dinitrotoluene	2,6-二硝基甲苯	182
46	Diphenamid	双苯酰草胺	239
47	Disulfoton ^b	乙拌磷	274
48	Disulfoton sulfoxide ^b	乙拌磷亚砷	290
49	Disulfoton sulfone	乙拌磷砷	306
50	Endosulfan I	硫丹 I	404
51	Endosulfan II	硫丹 II	404
52	Endosulfan sulfate	硫丹硫酸酯	420
53	Endrin	异狄氏剂	378
54	Endrin aldehyde	异狄氏剂醛	378
55	EPTC	菌草敌	189
56	Ethoprop	灭线磷	242
57	Etridiazole	土菌灵	246
58	Fenamiphos ^b	苯线磷；克线磷	303
59	Fenarimol	氯苯嘧啶醇	330

表 B.1 固相萃取气相色谱质谱法测定的半挥发性有机化合物（续）

序号	组分英文名称	组分中文名称	相对分子质量 ^a
60	Fluorene	芴	166
61	Fluridone	氟苯酮;氟啶草酮	328
62	Heptachlor	七氯	370
63	Heptachlor epoxide	环氧七氯	386
64	2,2',3,3',4,4',6-Heptachlorobiphenyl	2,2',3,3',4,4',6-七氯联苯	392
65	Hexachlorobenzene	六氯苯	282
66	2,2',4,4',5,6'-Hexachlorobiphenyl	2,2',4,4',5,6'-六氯联苯	358
67	Hexachlorocyclohexane, alpha	α -六六六	288
68	Hexachlorocyclohexane, beta	β -六六六	288
69	Hexachlorocyclohexane, delta	δ -六六六	288
70	Hexachlorocyclopentadiene	六氯代环戊二烯	270
71	Hexazinone	环嗪酮;六嗪酮	252
72	Indeno[1,2,3- <i>cd</i>]pyrene	茚并[1,2,3- <i>cd</i>]芘	276
73	Isophorone	异佛尔酮	138
74	Lindane	γ -六六六	288
75	Merphos ^b	三硫代磷酸三丁酯	298
76	Methoxychlor	甲氧滴滴涕	344
77	Methyl paraoxon	甲基对氧磷	247
78	Metolachlor	异丙甲草胺	283
79	Metribuzin	嗪草酮	214
80	Mevinphos	速灭磷	224
81	MGK-264	增效胺	275
82	Molinate	禾草敌	187
83	Napropamide	敌草胺	271
84	Norflurazon	氟草敏	303
85	2,2',3,3',4,5',6,6'-Octachlorobiphenyl	2,2',3,3',4,5',6,6'-八氯联苯	426
86	Pebulate	克草敌;克草猛	203
87	2,2',3',4,6'-pentachlorobiphenyl	2,2',3',4,6'-五氯联苯	324
88	Pentachlorophenol	五氯酚	264
89	Phenanthrene	菲	178
90	<i>cis</i> -Permethrin	顺-氯菊酯	390
91	<i>trans</i> -Permethrin	反-氯菊酯	390
92	Prometon	扑灭通	225
93	Prometryn	扑草净	241

表 B.1 固相萃取气相色谱质谱法测定的半挥发性有机化合物（续）

序号	组分英文名称	组分中文名称	相对分子质量 ^a
94	Propyzamide	拿草特	255
95	Propachlor	毒草胺	211
96	Propazine	扑灭津	229
97	Pyrene	芘	202
98	Simazine	西玛津	201
99	Simetryn	西草净	213
100	Stirofos	杀虫威	364
101	Tebuthiuron	丁噻隆	228
102	Terbacil	特草定	216
103	Terbufos ^b	特丁硫磷	288
104	Terbutryn	特丁净	241
105	2,2',4,4'-Tetrachlorobiphenyl	2,2',4,4'-四氯联苯	290
106	Toxaphene	毒杀芬	
107	Triademefon	三唑酮	293
108	2,4,5-Trichlorobiphenyl	2,4,5-三氯联苯	256
109	Tricyclazole	三环唑	189
110	Trifluralin	氟乐灵	335
111	Vernolate	灭草敌	203
112	Aroclor 1016	多氯联苯-1016	222
113	Aroclor 1221	多氯联苯-1221	190
114	Aroclor 1232	多氯联苯-1232	190
115	Aroclor 1242	多氯联苯-1242	222
116	Aroclor 1248	多氯联苯-1248	292
117	Aroclor 1254	多氯联苯-1254	292
118	Aroclor 1260	多氯联苯-1260	360
^a 根据具有最小质量的同位素的原子质量计算的单同位素分子量。			
^b 由于化合物在水中不稳定，只可用于定性分析。三磷代磷酸三丁酯、萎锈灵、乙拌磷和乙拌磷亚砷在 1 h 后开始不稳定。7 d 内，在本方法所定义的样品保存条件下，二噻磷、苯线磷和特丁硫磷有明显的损失。			

表 B.2 方法的相对标准偏差、回收率和方法检出限(MDL)

组分	加标量 /(μg/L)	平均测定值 /(μg/L)	相对标准偏差 /%	回收率 /%	MDL /(μg/L)
1,3-二甲基-2-硝基苯	5.0	4.7	3.9	94	—
芘-D ₁₂	5.0	4.9	4.8	98	—

表 B.2 方法的相对标准偏差、回收率和方法检出限(MDL) (续)

组分	加标量 /(μg/L)	平均测定值 /(μg/L)	相对标准偏差 /%	回收率 /%	MDL /(μg/L)
磷酸三苯酯	5.0	5.5	6.3	110	—
萘烯	0.50	0.45	8.2	91	0.11
甲草胺	0.50	0.47	12	93	0.16
艾氏剂	0.50	0.40	9.3	80	0.11
莠灭净	0.50	0.44	6.9	88	0.092
莠	0.50	0.53	4.3	106	0.068
莠去通 ^a	0.50	0.35	15	70	0.16
阿特拉津	0.50	0.54	4.8	109	0.078
苯并[<i>a</i>]蒽	0.50	0.41	16	82	0.20
苯并[<i>b</i>]荧蒽	0.50	0.49	20	98	0.30
苯并[<i>k</i>]荧蒽	0.50	0.51	35	102	0.54
苯并[<i>ghi</i>]花	0.50	0.72	2.2	144	0.047
苯并[<i>a</i>]芘	0.50	0.58	1.9	116	0.032
除草定	0.50	0.54	6.4	108	0.10
丁草胺	0.50	0.62	4.1	124	0.076
丁草敌	0.50	0.52	4.1	105	0.064
邻苯二甲酸丁基苄基酯	0.50	0.77	11	154	0.25
萎锈灵	5.0	3.8	12	76	1.4
α-氯丹	0.50	0.36	11	72	0.12
γ-氯丹	0.50	0.40	8.8	80	0.11
反-九氯	0.50	0.43	17	87	0.22
二氯甲氧苯	0.5	0.51	5.7	102	0.088
乙酯杀螨醇	5	6.5	6.9	130	1.3
2-氯联苯	0.5	0.4	7.2	80	0.086
氯苯胺灵	0.5	0.61	6.2	121	0.11
毒死蜱	0.5	0.55	2.7	110	0.044
百菌清	0.5	0.57	6.9	113	0.12
茚	0.5	0.39	7	78	0.082
氰草津	0.5	0.71	8	141	0.17
环草敌	0.5	0.52	6.1	104	0.095
氯酞酸甲酯	0.5	0.55	5.8	109	0.094
4,4'-滴滴滴	0.5	0.54	4.4	107	0.071
4,4'-滴滴伊	0.5	0.40	6.3	80	0.075

表 B.2 方法的相对标准偏差、回收率和方法检出限(MDL) (续)

组分	加标量 /(μg/L)	平均测定值 /(μg/L)	相对标准偏差 /%	回收率 /%	MDL /(μg/L)
4,4'-滴滴涕	0.5	0.79	3.5	159	0.083
二嗪磷	0.5	0.41	8.8	83	0.11
二苯并[<i>a,h</i>]蒽	0.5	0.53	0.5	106	0.01
2,3-二氯联苯	0.5	0.4	11	80	0.14
敌敌畏	0.5	0.55	9.1	110	0.15
狄氏剂	0.5	0.48	3.7	96	0.053
己二酸(2-乙基己基)酯	0.5	0.42	7.1	84	0.09
邻苯二甲酸二乙酯	0.5	0.59	9.6	118	0.17
邻苯二甲酸二甲酯	0.5	0.6	3.2	120	0.058
2,4-二硝基甲苯	0.5	0.6	5.6	119	0.099
2,6-二硝基甲苯	0.5	0.6	8.8	121	0.16
双苯酰草胺	0.5	0.54	2.5	107	0.041
乙拌磷	5.0	3.99	5.1	80	0.62
乙拌磷砒	0.5	0.74	3.2	148	0.07
乙拌磷亚砒	0.5	0.58	12	116	0.2
硫丹 I	0.5	0.55	18	110	0.3
硫丹 II	0.5	0.50	29	99	0.44
硫丹硫酸酯	0.5	0.62	7.2	124	0.13
异狄氏剂	0.5	0.54	18	108	0.29
异狄氏剂醛	0.5	0.43	15	87	0.19
菌草敌	0.5	0.5	7.2	100	0.11
灭线磷	0.5	0.62	6.1	123	0.11
土菌灵	0.5	0.69	7.6	139	0.16
苯线磷	5.0	5.2	6.1	103	0.95
氯苯嘧啶醇	5.0	6.3	6.5	126	1.2
茚	0.5	0.46	4.2	93	0.059
氟草酮	5	5.1	3.6	102	0.55
α-六六六	0.5	0.51	13	102	0.2
β-六六六	0.5	0.51	20	102	0.31
δ-六六六	0.5	0.56	13	112	0.21
γ-六六六(林丹)	0.5	0.63	8	126	0.15
七氯	0.5	0.41	12	83	0.15
环氧七氯	0.5	0.35	5.5	70	0.058

表 B.2 方法的相对标准偏差、回收率和方法检出限(MDL) (续)

组分	加标量 /(μg/L)	平均测定值 /(μg/L)	相对标准偏差 /%	回收率 /%	MDL /(μg/L)
2,2',3,3',4,4',6-七氯联苯	0.5	0.35	10	71	0.11
六氯苯	0.5	0.39	11	78	0.13
2,2',4,4',5,6'-六氯联苯	0.5	0.37	9.6	73	0.11
六氯环戊二烯	0.5	0.43	5.6	86	0.072
环嗪酮	0.5	0.7	5	140	0.11
茚并[1,2,3- <i>cd</i>]芘	0.5	0.69	2.7	139	0.057
异佛尔酮	0.5	0.44	3.2	88	0.042
甲氧滴滴涕	0.5	0.62	4.2	123	0.077
甲基对硫磷	0.5	0.57	10	115	0.17
异丙甲草胺	0.5	0.37	8	75	0.09
噻草酮	0.5	0.49	11	97	0.16
速灭磷	0.5	0.57	12	114	0.2
增效胺 - 同分异构体 a	0.33	0.39	3.4	116	0.04
增效胺 - 同分异构体 b	0.17	0.16	6.4	96	0.03
禾草敌	0.5	0.53	5.5	105	0.087
敌草胺	0.5	0.58	3.5	116	0.06
氟草敏	0.5	0.63	7.1	126	0.13
2,2',3,3',4,5',6,6'-八氯联苯	0.5	0.5	8.7	101	0.13
克草敌	0.5	0.49	5.4	98	0.08
2,2',3',4,6-五氯联苯	0.5	0.3	16	61	0.15
顺-氯菊酯	0.25	0.3	3.7	121	0.034
反-氯菊酯	0.75	0.82	2.7	109	0.067
菲	0.5	0.46	4.3	92	0.059
扑灭通 ^a	0.5	0.3	42	60	0.38
扑草净	0.5	0.46	5.6	92	0.078
拿草特	0.5	0.54	5.9	108	0.095
毒草胺	0.5	0.49	7.5	98	0.11
扑灭津	0.5	0.54	7.1	108	0.12
芘	0.5	0.38	5.7	77	0.066
西玛津	0.5	0.55	9.1	109	0.15
西草净	0.5	0.52	8.2	105	0.13
杀虫危	0.5	0.75	5.8	149	0.13
丁噻隆	5	6.8	14	136	2.8

表 B.2 方法的相对标准偏差、回收率和方法检出限(MDL) (续)

组分	加标量 /(μg/L)	平均测定值 /(μg/L)	相对标准偏差 /%	回收率 /%	MDL /(μg/L)
特草定	5	4.9	14	97	2.1
特丁硫磷	0.5	0.53	6.1	106	0.096
特丁净	0.5	0.47	7.6	95	0.11
2,2',4,4'-四氯联苯	0.5	0.36	4.1	71	0.044
三唑酮	0.5	0.57	20	113	0.33
2,4,5-三氯联苯	0.5	0.38	6.7	75	0.075
三环唑	5	4.6	19	92	2.6
氟乐灵	0.5	0.63	5.1	127	0.096
灭草敌	0.5	0.51	5.5	102	0.084
a) 回收率数据是在 pH=2 条件下萃取得到的,为了更准确地测定,需在盐水的 pH 值条件下萃取。					

B.2 原理

水样中有机化合物被 C₁₈ 固相萃取柱吸附、用二氯甲烷和乙酸乙酯洗脱,洗脱液经浓缩;用气相色谱毛细柱分离各个组分后,再以质谱作为检测器,进行水中有机化合物的测定。

通过目标组分的质谱图和保留时间与计算机谱库中的质谱图和保留时间作对照进行定性;每个定性出来的组分的浓度取决于其定量离子与内标物定量离子的质谱响应峰高或峰面积之比。每个样品中含已知浓度的内标化合物,用内标校正程序测定。

B.3 干扰及消除

B.3.1 分析过程中污染的主要来源是试剂和固相萃取装置。现场空白和实验室试剂空白可提示是否存在污染物。

B.3.2 污染也可能发生在分析高浓度样品后立即分析低浓度样品,注射器和无分流进样口应彻底清洗或更换,以去除此类污染。分析过程如遇到高浓度样品时,应紧随着分析溶剂空白,以保证样品没有交叉污染。

B.4 试剂或材料

B.4.1 溶剂:二氯甲烷、乙酸乙酯、丙酮、甲苯、甲醇为农残级。

B.4.2 纯水:本方法需使用不含有机物的纯水,纯水中干扰物的浓度需低于方法中待测物的检出限。

B.4.3 盐酸: $c(\text{HCl})=6\text{ mol/L}$ 。

B.4.4 无水硫酸钠:于马弗炉中 400 °C 加热 2 h。

B.4.4.1 标准储备溶液制备如下。

- a) 可直接购买具有标准物质证书的标准溶液,标准溶液应包括所有相关的分析组分、内标及标记物。也可用纯标准物质制备(称量法)。使用预先确认过成分纯度的液体或固体来制备以甲醇、乙酸乙酯或丙酮为溶剂的标准储备溶液,常用质量浓度为 1 mg/mL~5 mg/mL。
- b) 准确称取 10.0 mg 标准样品放于 2 mL 容量瓶中,加入约 1.8 mL 甲醇、乙酸乙酯或丙酮溶解,定容至刻度。把标准溶液转移到安瓿瓶中于 0 °C~4 °C 冷藏保存。多环芳烃的标样用甲苯作

为溶剂。

B.4.5 标准中间溶液:将标准储备溶液用丙酮或乙酸乙酯稀释配制成所需的单一或混合化合物的标准中间溶液。将标准中间溶液转移到安瓿瓶中于 0℃~4℃冷藏保存。

B.4.6 内标及标记物添加液:用甲醇、乙酸乙酯或丙酮配制质量浓度为 500 μg/mL 的萘-D₁₀、菲-D₁₀ 和蒽-D₁₂ 内标溶液,作为制备校准曲线用;将内标液稀释 10 倍后,使其质量浓度为 50.0 μg/mL,该混合液要加到样品和空白中。用甲醇、乙酸乙酯或丙酮配制质量浓度为 500 μg/mL 和 50.0 μg/mL 的 1,3-二甲基-2-硝基苯、萘-D₁₀ 和磷酸三苯酯的标记溶液,分别作为标准和添加用。内标及标记物添加液放于安瓿瓶中于 0℃~4℃冷藏保存。

B.4.7 GC-MS 性能校准溶液:用二氯甲烷配制质量浓度为 5.0 μg/mL 的十氟三苯基磷(DFTPP)、艾氏剂、4,4'-滴滴涕校准溶液,放于安瓿瓶中于 0℃~4℃冷藏保存。

B.4.8 标准使用溶液制备如下。

- 用乙酸乙酯将一定量的标准中间溶液(五氯酚、毒杀芬和多氯联苯除外)配制成质量浓度为 0.1 μg/mL、0.5 μg/mL、1 μg/mL、2 μg/mL、5 μg/mL、10 μg/mL,内标和标记物质量浓度均为 5 μg/mL 的标准使用溶液。所有的校准溶液需含有 80% 以上的乙酸乙酯。如果要分析方法中的所有化合物,需配制 2 套~3 套标准使用溶液。
- 在标准使用溶液中,五氯酚质量浓度为其他组分质量浓度的 4 倍;单独配制毒杀芬质量浓度为 10 μg/mL、25 μg/mL、50 μg/mL、100 μg/mL、200 μg/mL、250 μg/mL,多氯联苯质量浓度为 0.2 μg/mL、0.5 μg/mL、1 μg/mL、2.5 μg/mL、5 μg/mL、10 μg/mL、25 μg/mL。
- 标准使用溶液放于安瓿瓶中避光于 0℃~4℃冷藏保存,经常检查是否发生降解,如检出蒽醌表明蒽被氧化。

B.5 仪器设备

B.5.1 固相萃取装置:包括真空泵、支架和 C₁₈ 固相萃取柱。

B.5.2 洗脱装置。

B.5.3 干燥柱:装有 5 g~7 g 无水硫酸钠的玻璃柱。

B.5.4 微量注射器:10 μL。

B.5.5 天平:可准确称量至 0.1 mg。

B.5.6 小样品瓶:2 mL,供配制标准品用。

B.5.7 样品瓶:1 000 mL,带螺旋盖及聚四氟乙烯垫片的棕色玻璃瓶。

B.5.8 马弗炉。

B.5.9 气相色谱仪:可程序升温,所有的玻璃元件(如进样口插件)均用硅烷化试剂处理脱活。

B.5.10 气相色谱柱:DB-5 MS 柱或等效石英毛细色谱柱,30 m×0.25 mm(内径),液膜厚度 0.25 μm。

B.5.11 质谱仪:当进样量约 5 ng DFTPP 时,GC-MS 系统所得到的关键离子丰度应符合表 B.4 的要求。仪器性能测试参数要求:电子能量为 70 eV,在每次不超过 1 s 的扫描周期内,从 35 u 扫描至 300 u,每个峰至少扫描 5 次。

B.6 仪器操作条件

B.6.1 色谱参考条件:

- 气化室温度:300℃;
- 柱温:起始温度 45℃保持 1 min,以 40℃/min 升温至 130℃,再以 12℃/min 升到 180℃;再以 7℃/min 升到 240℃;再以 12℃/min 升到 320℃;
- 检测器温度:300℃;
- 载气(氦气)线速度:33 cm/s,不分流方式进样。

B.6.2 质谱参考条件：

- a) 离子源：EI, 70 eV；
- b) 质谱扫描范围：45 u~450 u, 4 min 时开始采集数据；
- c) 离子源温度：280 ℃；
- d) 扫描时间：每一尖峰至少应扫描 5 次，且每次扫描时间不得超过 0.7 s；
- e) 定量离子：见表 B.3。

表 B.3 半挥发性有机化合物的定量离子

序号	组分英文名称	组分中文名称	定量离子(m/z)
1	Acenaphthene-D ₁₀	萵-D ₁₀	164
2	Chrysene-D ₁₂	蒽-D ₁₂	240
3	Phenanthrene-D ₁₀	菲-D ₁₀	188
4	1,3-Dimethyl-2-Nitrobenzene	1,3-二甲基-2-硝基苯	134
5	Perylene-D ₁₂	芘-D ₁₂	264
6	Triphenylphosphate	磷酸三苯酯	326, 325
7	Acenaphthylene	萵烯	152
8	Alachlor	甲草胺	160
9	Aldrin	艾氏剂	66
10	Ametryn	莠灭净	227, 170
11	Anthracene	蒽	178
12	Atraton	莠去通	196, 169
13	Atrazine	莠去津	200, 215
14	Benz[<i>a</i>]anthracene	苯并[<i>a</i>]蒽	228
15	Benzo[<i>b</i>]fluoranthene	苯并[<i>b</i>]荧蒽	252
16	Benzo[<i>k</i>]fluoranthene	苯并[<i>k</i>]荧蒽	252
17	Benzo[<i>a</i>]pyrene	苯并[<i>a</i>]芘	252
18	Benzo[<i>ghi</i>]perylene	苯并[<i>ghi</i>]芘	276
19	Bromacil	除草定	205
20	Butachlor	丁草胺	176, 160
21	Butylate	丁草敌	57, 146
22	Butylbenzyl phthalate	邻苯二甲酸丁基苄基酯	149
23	Carboxin	萎锈灵	143
24	alpha-Chlordane	α-氯丹	375, 373
25	gamma-Chlordane	γ-氯丹	373
26	trans-Nonachlor	反-九氯	409
27	Chloroneb	氯苯甲醚	191
28	Chlorobenzilate	乙酯杀螨醇	139
29	Chlorpropham	氯苯胺灵	127
30	Chlorothalonil	百菌清	266

表 B.3 半挥发性有机化合物的定量离子（续）

序号	组分英文名称	组分中文名称	定量离子(m/z)
31	Chlorpyrifos	毒死蜱	197,97
32	2-Chlorobiphenyl	2-氯联苯	188
33	Chrysene	蒽	228
34	Cyanazine	氰草津	225,68
35	Cycloate	环草敌	83,154
36	Dacthal(DCPA)	氯酞酸甲酯	301
37	4,4'-DDD	4,4'-滴滴滴	235,165
38	4,4'-DDE	4,4'-滴滴伊	246
39	4,4'-DDT	4,4'-滴滴涕	235,165
40	Diazinon	二嗪磷	137,179
41	Dibenz[<i>a,h</i>]anthracene	二苯并[<i>a,h</i>]蒽	278
42	Di- <i>n</i> -butyl phthalate	邻苯二甲酸二丁酯	149
43	2,3-Dichlorobiphenyl	2,3-二氯联苯	222,152
44	Dichlorvos	敌敌畏	109
45	Dieldrin	狄氏剂	79
46	Diethyl phthalate	邻苯二甲酸二乙酯	149
47	Di(2-ethylhexyl)adipate	己二酸二(2-乙基己基)酯	129
48	Di(2-ethylhexyl)phthalate	邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯	149
49	Dimethyl phthalate	邻苯二甲酸二甲酯	163
50	2,4-Dinitrotoluene	2,4-二硝基甲苯	165
51	2,6-Dinitrotoluene	2,6-二硝基甲苯	165
52	Diphenamid	双苯酰草胺	72,167
53	Disulfoton	乙拌磷	88
54	Disulfoton sulfoxide	乙拌磷亚砷	213,153
55	Disulfoton sulfone	乙拌磷砷	97
56	Endosulfan I	硫丹 I	195
57	Endosulfan II	硫丹 II	195
58	Endosulfan sulfate	硫丹硫酸酯	272
59	Endrin	异狄氏剂	67,81
60	Endrin aldehyde	异狄氏剂醛	67
61	EPTC	菌草敌	128
62	Ethoprop	灭线磷	158
63	Etridiazole	土菌灵	211,183
64	Fenamiphos	苯线磷	303,154

表 B.3 半挥发性有机化合物的定量离子（续）

序号	组分英文名称	组分中文名称	定量离子(m/z)
65	Fenarimol	氯苯嘧啶醇	139
66	Fluorene	芴	166
67	Fluridone	氟苯酮	328
68	Heptachlor	七氯	100
69	Heptachlor epoxide	环氧七氯	81
70	2,2',3,3',4,4'-Hexachloro-biphenyl	2,2',3,3',4,4',6-七氯联苯	394,396
71	Hexachlorobenzene	六氯苯	284
72	2,2',4,4',5,6'-Hexachloro-biphenyl	2,2',4,4',5,6'-六氯联苯	360
73	Hexachlorocyclohexane, alpha	α -六六六	181
74	Hexachlorocyclohexane, beta	β -六六六	181
75	Hexachlorocyclohexane, delta	δ -六六六	181
76	Hexachlorocyclopentadiene	六氯代环戊二烯	237
77	Hexazinone	环嗪酮	171
78	Indeno[1,2,3- <i>cd</i>]pyrene	茚并[1,2,3- <i>cd</i>]芘	276
79	Isophorone	异佛尔酮	82
80	Lindane	γ -六六六	181
81	Merphos	三硫代亚磷酸三丁酯	209,153
82	Methoxychlor	甲氧滴滴涕	227
83	Methyl paraoxon	甲基对氧磷	109
84	Metolachlor	异丙甲草胺	162
85	Metribuzin	嗪草酮	198
86	Mevinphos	速灭磷	127
87	MGK-264	增效胺	164,66
88	Molinate	禾草敌	126
89	Napropamide	敌草胺	72
90	Norflurazon	氟草敏	145
91	2,2',3,3',4,5',6,6'-Octachloro-biphenyl	2,2',3,3',4,5',6,6'-八氯联苯	430,428
92	Pebulate	克草敌	128
93	2,2',3',4,6'-Pentachlorobiphenyl	2,2',3',4,6'-五氯联苯	326
94	Pentachlorophenol	五氯酚	266
95	Phenanthrene	菲	178
96	<i>cis</i> -Permethrin	顺-氯菊酯	183
97	<i>trans</i> -Permethrin	反-氯菊酯	183
98	Prometon	扑灭通	225,168

表 B.3 半挥发性有机化合物的定量离子（续）

序号	组分英文名称	组分中文名称	定量离子(m/z)
99	Prometryn	扑草净	241,184
100	Pronamide	拿草特	173
101	Propachlor	毒草胺	120
102	Propazine	扑灭津	214,172
103	Pyrene	芘	202
104	Simazine	西玛津	201,186
105	Simetryn	西草净	213
106	Stirofos	杀敌威	109
107	Tebuthiuron	丁噻隆	156
108	Terbacil	特草定	161
109	Terbufos	特丁硫磷	57
110	Terbutryn	特丁净	226,185
111	2,2',4,4'-Tetrachloro biphenyl	2,2',4,4'-四氯联苯	292
112	Toxaphene	毒杀芬	159
113	Triademefon	三唑酮	57
114	2,4,5-Trichlorobiphenyl	2,4,5-三氯联苯	256
115	Tricyclazole	三环唑	189
116	Trifluralin	氟乐灵	306
117	Vernolate	灭草敌	128
118	Aroclor 1016	多氯联苯-1016	152,256,292
119	Aroclor 1221	多氯联苯-1221	152,222,256
120	Aroclor 1232	多氯联苯-1232	152,256,292
121	Aroclor 1242	多氯联苯-1242	152,256,292
122	Aroclor 1248	多氯联苯-1248	152,256,292
123	Aroclor 1254	多氯联苯-1254	220,326,360
124	Aroclor 1260	多氯联苯-1260	326,369,394

B.7 GC-MS 系统性能测试

每天分析运行开始时,都应以 DFTPP 检查 GC-MS 系统是否达到性能指标要求。性能测试要求仪器参数为:电子能量 70 eV,质量范围 35 u~500 u,扫描时间为每个峰至少应有 5 次扫描,但每次扫描不超过 1 s。得到背景校正的 DFTPP 质谱后,确认所有关键质量数是否都达到表 B.4 的要求。

表 B.4 DFTPP 特征离子和离子丰度指标

质量数	离子丰度指标	质量数	离子丰度指标
51	是基峰质量数的 10%~80%	199	198 质量数的 5%~9%
68	小于 69 质量数的 2%	275	是基峰质量数的 10%~60%
70	小于 69 质量数的 2%	365	大于基峰质量数的 1%
127	是基峰质量数的 10%~80%	441	出现,但小于 443 质量数的丰度
197	小于 198 质量数的 2%	442	基峰或大于 198 质量数的 50%
198	基峰或大于 442 质量数的 50%	443	是 442 质量数的 15%~24%

B.8 试验步骤

B.8.1 样品采集与保存如下：

- a) 采集自来水水样时,先打开自来水放水约 2 min 后,调节水流量至 500 mL/min,用采样瓶采集水样,封好采样瓶；
- b) 水样脱氯和保护:样品送到实验室后,加入 40 mg~50 mg 亚硫酸钠去除余氯(在加酸调节 pH 前应去除余氯),0℃~4℃冷藏保存；
- c) 所有样品应在采集后 24 h 之内进行固相萃取,萃取液装于密闭玻璃瓶,要避光并储存于 4℃ 以下,2 d 内完成分析;吸附水样后的小柱若不能及时洗脱,可在室温下短期保存,一般不超过 10 d,最好在 0℃ 以下低温保存,以减少因吸附滞留而造成的有机物损失；
- d) 每批样品要带一个现场空白。

B.8.2 样品预处理步骤如下：

- a) 按下列步骤进行固相萃取：
 - 1) 活化:每一个固相萃取柱分别依次用 5 mL 二氯甲烷、5 mL 乙酸乙酯、10 mL 甲醇和 10 mL 水活化,活化时,不要让甲醇和水流干(液面不低于吸附剂顶部)；
 - 2) 吸附:把 1 L 水样倒进固相萃取装置的分液漏斗中,用 6 mol/L 的盐酸调节 pH<2,加入 5 mL 甲醇,混匀,加入 100 μL 质量浓度为 50 μg/mL 的内标及标记物添加液,立刻混匀,加标物在水中的质量浓度为 5.0 μg/L,水样以约 15 mL/min 的流量通过固相萃取柱；
 - 3) 干燥:用氮气干燥固相萃取柱(吹约 10 min)。
- b) 按下列步骤进行洗脱：
 - 1) 把 125 mL 的分液漏斗和固相萃取柱转移到洗脱装置中,用 5 mL 乙酸乙酯洗 2 L 的分液漏斗和样品瓶,通过固相萃取柱进入收集瓶,再用 5 mL 二氯甲烷洗分液漏斗和样品瓶,通过固相萃取柱进入同一收集瓶；
 - 2) 使洗脱液通过干燥柱中并用 10 mL 收集管收集,用 2 mL 二氯甲烷洗干燥柱,液体收集于同一管中；
 - 3) 洗脱液在 45℃ 下,用氮气吹至约 0.5 mL,用乙酸乙酯定容至 0.5 mL。

B.8.3 标准曲线的绘制:分别取 5 种不同浓度的标准使用溶液,按仪器操作条件,将气相色谱质谱仪调到最佳状态,1.0 μL 进样测定,以测得的峰面积分别对相应的标准物浓度绘制标准曲线。

B.8.4 样品测定:取 1.0 μL 样品洗脱液在与标准曲线相同的条件下进样分析。

B.9 质量控制

B.9.1 质量控制要求

通过试剂空白、标准样品和加标样品的分析证明实验室具有相应的分析能力。应确定每个待测物

的方法检出限(MDL),实验室要有记录数据质量的文件,建议有质量管理规范。

B.9.2 固相萃取系统的空白试验

B.9.2.1 在检测样品之前,或新购固相萃取管后,应做空白试验,以保证待分析的化合物不会受到污染;

B.9.2.2 影响检测的潜在污染源是萃取管中有邻苯二甲酸酯、硅酮或其他污染物。尽管固相萃取管是用惰性材料做成的,但他们仍有邻苯二甲酸酯类化合物。邻苯二甲酸酯类化合物能溶于二氯甲烷和乙酸乙酯中,会使水样本底变化,如果污染物导致本底值影响测定的准确度和精密度,那么试验前就应进行处理;

B.9.2.3 本底污染的其他来源有所采用的溶剂、试剂和玻璃容器。本底污染应控制在可接受的范围内,通常应低于方法检出限;

B.9.2.4 萃取时间不宜变化太大。

B.9.3 试验的准确度和精密度

B.9.3.1 分析 4 个~7 个质量浓度为 $2\ \mu\text{g/L}$ ~ $5\ \mu\text{g/L}$ 的标准样品,根据仪器的灵敏度,选择的质量浓度应在校正曲线的中间范围。

B.9.3.2 根据样品组分添加亚硫酸钠或盐酸,把标准原液或质控标样加到实验用水中,配制标准样品。

B.9.3.3 测出标准样品中每个组分的浓度、平均浓度、平均准确度(与真值的百分比)、精密度(相对标准偏差,RSD)。

B.9.3.4 每个待测化合物和内标化合物的准确度应在 70%~130%之间, $\text{RSD}<30\%$,如果不符合这个标准,应查找问题的来源,配制新的标准样品,重新测定。

B.9.3.5 配制 7 个包含所有待测组分的标准样品,每个组分的质量浓度为 $0.5\ \mu\text{g/L}$ 左右,计算出每个组分的方法检出限。建议分析过程间隔 3 d~4 d,这样更符合实际的方法检出限。

B.9.3.6 绘制待测化合物和内标化合物检测准确度和精密度对时间的质量控制图。内标化合物回收率的质量控制图很有用,因为内标化合物加在所有的样品中,它们的分析结果对分析质量有显著的影响。

B.9.4 连续监测内标化合物定量离子的峰面积。在标准样品或加标样品分析中,虽然内标化合物定量离子的峰面积不恒定,但它们与标准样品峰面积的比率应合理稳定。建议加 $10\ \mu\text{L}$ 质量浓度为 $500\ \mu\text{g/mL}$ 的三联苯 D_{11} 做回收率标准测定标准,内标回收率应大于 70%。

B.9.5 同一批次的样品在 12 h 内应做一次空白试验,以确定系统的背景污染状况。当更换新的固相萃取管或试剂时,也要进行本底空白试验。

B.9.6 同一批次的样品可以进行一个标准样品分析。如果样品量超过 20 个,应每 20 个样品增加一个标准样品分析。如果准确度达不到要求,应查找原因并解决,将结果记录下来,加到质量控制图中。

B.9.7 检测样品基体是否含有影响测定结果的物质。可以通过基体加标样品的测定来完成,确定基体加标样品的准确度、精密度及检出限是否与无基体干扰时一致。

B.9.8 同一批次的样品应做一个现场试剂空白分析,以确定污染是由采样现场产生的,还是由样品转运过程中产生的。

B.9.9 定期分析一次外面来源的质控样品。如果结果不在允许范围内,检查整个分析过程,找出问题的原因并纠正。

B.9.10 还有大量其他的质量控制措施可结合在检测过程的其他方面应用,提醒分析人员一些潜在的问题。

B.10 试验数据处理

B.10.1 定性分析

本方法中测定的各化合物的定性鉴定是根据保留时间和扣除背景后的样品质谱图与参考质谱图中

的特征离子比较完成的。参考质谱图中的特征离子被定义为最大相对强度的三个离子,或者任何相对强度超过 30% 的离子。

B.10.2 定量分析

用 5 种不同浓度的标准品(其中内标的浓度恒定)绘制标准曲线,该曲线的纵坐标为组分定量离子峰面积 A_x 与其浓度 c_x 之比,横坐标为内标的定量离子峰面积 A_{is} 与其质量浓度 c_{is} 之比。由此求得响应因子 RF 。

实际样品在测定前加入同样浓度的内标,测得未知物的定量离子峰面积 A_x 后,通过校准曲线并根据公式(B.1)计算实际样品待测组分质量浓度:

$$c_x = \frac{A_x \times Q_{is}}{A_{is} \times RF \times V}$$

.....(B.1)

式中:

- c_x ——实际样品待测组分质量浓度,单位为微克每升($\mu\text{g/L}$);
- A_x ——各组分定量离子峰面积;
- Q_{is} ——加入水样中内标物量,单位为微克(μg)。
- A_{is} ——内标物定量离子峰面积;
- RF ——响应因子;
- V ——水样体积,单位为升(L)。

参 考 文 献

- [1] USEPA Method 524.2 Measurement of Purgeable Organic Compounds in Water by Capillary Column Gas Chromatography/Mass Spectrometry
- [2] USEPA Method 525.2 Determination of Organic Compounds in Drinking Water by Liquid-Solid Extraction and Capillary Column Gas Chromatography/Mass Spectrometry
-