

水质 联苯胺的测定 固相萃取-液相色谱-串联质谱法

Water quality—Determination of benzidine—Solid phase extraction-Liquid chromatography-Tandem mass spectrometry

2020 - 09 - 25 发布

2020 - 10 - 25 实施

山东省市场监督管理局 发布

目 次

前言.....	II
1 范围.....	1
2 规范性引用文件.....	1
3 方法原理.....	1
4 试剂和材料.....	1
5 仪器和设备.....	2
6 样品.....	2
7 分析步骤.....	2
8 结果计算与表示.....	4
9 精密度和准确度.....	4
10 质量保证和质量控制.....	5

前 言

本标准按照GB/T 1.1—2009给出的规则起草。

本标准由山东省住房和城乡建设厅提出并组织实施。

本标准由山东省城镇给水排水标准化技术委员会归口。

本标准起草单位：山东省城市供排水水质监测中心、国家城市供水水质监测网武汉监测站、国家城市供水水质监测网杭州监测站、国家城市供水水质监测网青岛监测站、山东省分析测试中心、中国兵器工业集团第五三研究所。

本标准主要起草人：宋艳、贾瑞宝、孙韶华、赵清华、刘莉、许燕、李世蔚、张立亚、王晓芳、赵汝松、王晓利、高岩立、冀克俭、潘慧慧、黄允河。

水质 联苯胺的测定 固相萃取-液相色谱-串联质谱法

警告：实验中使用的溶剂和试剂均具有一定的毒性，对健康具有潜在的危害，应尽量避免与这些化学品的直接接触。样品制备过程应在通风橱中进行，操作时应按规定要求佩戴防护器具，避免接触皮肤和衣物。

1 范围

本标准规定了测定生活饮用水及其水源水中联苯胺的固相萃取-液相色谱-串联质谱法。

本标准适用于生活饮用水及其水源水中联苯胺的测定。

取水样500 mL，浓缩倍数为125倍时，本标准测定联苯胺的方法检出限为0.010 $\mu\text{g/L}$ ，测定下限为0.040 $\mu\text{g/L}$ 。

2 规范性引用文件

下列文件对于本文件的应用是必不可少的。凡是注日期的引用文件，仅所注日期的版本适用于本文件。凡是不注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本文件。

GB/T 5750.2-2006 生活饮用水标准检验方法 水样的采集与保存

GB/T 5750.3-2006 生活饮用水标准检验方法 水质分析质量控制

GB/T 32465 化学分析方法验证确认和内部质量控制要求

GB/T 33087 仪器分析用高纯水规格及试验方法

HJ/T 91 地表水和污水监测技术规范

HJ/T 164 地下水环境监测技术规范

3 方法原理

本方法采用固相萃取柱对水中的联苯胺进行富集，经甲醇洗脱后，进入液相色谱分离后串联质谱检测，根据保留时间、碎片离子质荷比定性，外标法定量测定。

4 试剂和材料

4.1 固相萃取柱：HLB（6 mL，200 mg）或等效固相萃取柱。

4.2 高纯水：水质满足 GB/T 33087 的规定。

4.3 甲醇：色谱纯。

4.4 氮气：纯度 $\geq 99.999\%$ 。

4.5 乙酸铵：分析纯。

4.6 硫代硫酸钠：分析纯。

4.7 联苯胺标准溶液： $\rho = 100 \text{ mg/L}$ ，溶剂为甲醇，有证标准物质。

- 4.8 标准使用液： $\rho=1.0\text{ mg/L}$ 。取1 000 μL 联苯胺标准溶液（4.7），用甲醇（4.3）稀释并定容至100 mL，配制1.0 mg/L 标准使用液。于4 $^{\circ}\text{C}$ 以下冷藏密封避光保存。
- 4.9 乙酸铵-水溶液： $c=10.0\text{ mmol/L}$ 。称取0.7708 g 乙酸铵（4.5）用高纯水（4.2）溶解并定容至1 L。
- 4.10 硫代硫酸钠溶液：用硫代硫酸钠（4.6）、高纯水（4.2）配制，浓度为5 g/L。

5 仪器和设备

- 5.1 液相色谱-串联质谱仪：配有电喷雾离子源。
- 5.2 色谱柱： C_{18} 柱或其他等效色谱柱。
- 5.3 固相萃取装置。
- 5.4 棕色样品瓶：2 mL。
- 5.5 容量瓶：100 mL。
- 5.6 采样瓶：1 L~4 L 棕色玻璃瓶，螺旋盖（具聚四氟乙烯涂层的密封垫）。
- 5.7 微量注射器：100 μL 和1 000 μL 。

6 样品

6.1 样品采集与保存

按照HJ/T 91和HJ/T 164的相关规定采集样品。用采样瓶（5.6）采集样品。

按照GB/T 5750.2—2006的相关规定贮存样品。样品采集后在4 $^{\circ}\text{C}$ 下冷藏避光保存，24 h内完成前处理，5 d内完成样品分析。若水样中存在残留氯，加入硫代硫酸钠溶液（4.10）去除余氯。

6.2 试样制备

6.2.1 活化

依次用10 mL甲醇（4.3）和10 mL高纯水（4.2）活化固相萃取柱（4.1）。

6.2.2 样品富集

量取500 mL水样，以10 mL/min流速通过活化后的固相萃取柱，完成固相萃取富集。

注：富集所用水样体积根据水样实际情况可适当增减；不同型号的自动固相萃取仪或手动固相萃取仪，按照各自型号仪器或手动进样操作规程进行萃取。

6.2.3 淋洗

用5 mL高纯水（4.2）以10 mL/min流速淋洗萃取柱，淋洗完成后用氮气吹干。

6.2.4 洗脱

用4 mL甲醇（4.3）以1 mL/min流速洗脱吸附在固相萃取柱上的被测组分，收集洗脱液至浓缩管中，并用甲醇（4.3）定容至4 mL，取1 mL上机测定。

6.3 空白试样制备

用高纯水（4.2）代替样品，按照与样品（6.2）相同的步骤制备空白试样。

7 分析步骤

7.1 液相色谱条件

7.1.1 流动相：A相——甲醇（4.3）、B相——10 mmol/L 乙酸铵-水溶液（4.9）。

7.1.2 洗脱模式及洗脱流速：采用等度洗脱，流动相为A:B= 98:2（V:V），洗脱速率为0.3 mL/min。

7.1.3 柱温：30℃。

7.1.4 进样体积：10 μL。

7.2 质谱条件

7.2.1 离子源：电喷雾离子源，正离子模式。

7.2.2 离子源温度：350℃。

7.2.3 扫描方式：MRM，多反应监测条件见表1。

表1 质谱参考参数设置

物质名称	母离子	子离子	碎裂电压 V	碰撞电压 V
联苯胺	185	167*	130	29
		151**		30

注：带*为定量离子，带**为定性离子。

7.3 校准曲线的绘制

7.3.1 本方法使用外标法定量。

7.3.2 校准系列的配制：分别取5 μL、25 μL、50 μL、100 μL、150 μL、200 μL、250 μL标准使用液（4.8），用甲醇（4.3）定容至1 mL，配制成浓度分别为5 μg/L、25 μg/L、50 μg/L、100 μg/L、150 μg/L、200 μg/L、250 μg/L校准系列溶液，保存在2 mL棕色样品瓶（5.4）中待上机测试。

7.3.3 将校准系列溶液按浓度由低到高的顺序依次进样，以校准系列浓度为横坐标，峰面积为纵坐标，绘制校准曲线。

7.4 试样测定

7.4.1 采用自动进样器进样，进样量为10 μL。

7.4.2 将6.2处理后的试样上机测定。

注：若样品中联苯胺浓度超出校准曲线最高点，用甲醇（4.3）稀释后测定。

7.4.3 联苯胺MRM色谱图见图1所示。

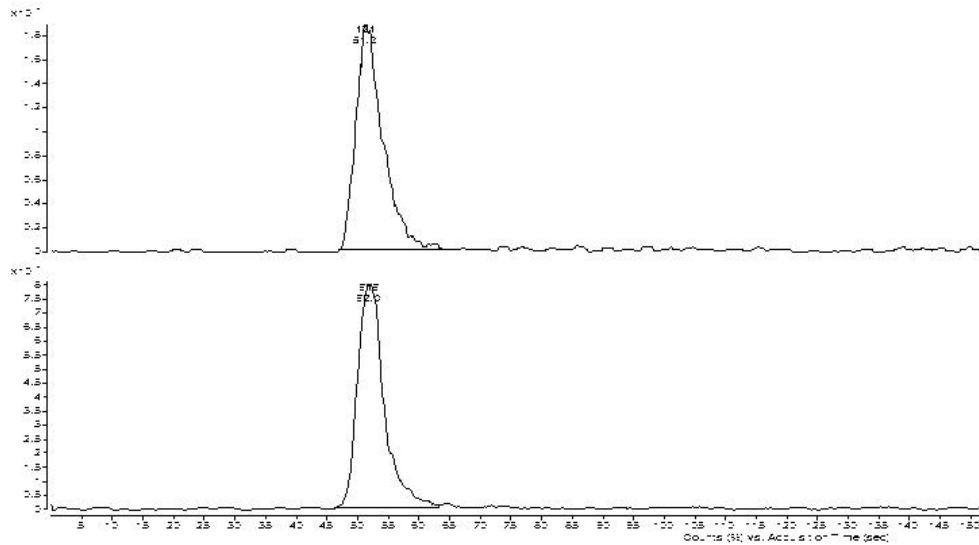


图1 联苯胺 MRM 色谱图

7.5 空白试验

按照与试样测定（7.4）相同的步骤进行空白试样（6.3）的测定。

8 结果计算与表示

8.1 定性结果

根据联苯胺MRM色谱图中的保留时间和特征离子对进行定性分析。

8.2 定量结果

根据定量离子的峰面积外标法定量。由校准曲线得到样品中待测物的浓度 ρ_x 按照公式（1）计算，测定结果位数的保留与测定下限一致，最多保留三位有效数字。

$$\rho_x = \dots\dots\dots (1)$$

式中：

- ρ_x ——样品中组分质量浓度，单位为微克每升（ $\mu\text{g/L}$ ）；
- ρ_0 ——固相萃取洗脱液质量浓度，单位为微克每升（ $\mu\text{g/L}$ ）；
- V_1 ——固相萃取洗脱液浓缩后定容体积，单位为毫升（mL）；
- V_s ——水样体积，单位为毫升（mL）。

9 精密度和准确度

9.1 精密度

4家实验室分别测定浓度为0.08 $\mu\text{g/L}$ ~1.00 $\mu\text{g/L}$ 的高纯水加标样品。实验室内相对标准偏差为0.9%~14%；实验室间的相对标准偏差为8.0%~12%。

9.2 准确度

4家实验室分别测定地表水、地下水及生活饮用水加标样品。加标浓度为 $0.08 \mu\text{g/L}$ ~ $1.00 \mu\text{g/L}$ ，其加标回收率为72.1%~117%。

10 质量保证和质量控制

10.1 空白试验

每批次样品应做空白试验，测定结果不能超过方法的检出限。

10.2 校准曲线要求

分析样品之前，应建立能够覆盖样品浓度范围的至少6个浓度点的校准曲线，曲线的相关系数 r^2 应大于0.995。

10.3 平行样

平行双样测定结果的相对偏差满足GB/T 5750.3—2006的要求。

10.4 基体加标

基体加标样品的加标回收率范围满足GB/T 32465的要求。
