

附件 3

**广东省分析测试协会团体标准**  
**《水质 7 种对苯二胺类化合物醌类次生产物和 4-硝基二苯胺的测定 高效液相色谱-三重四极杆质谱法 (征求意见稿)》**

**编制说明**

**《水质 7 种对苯二胺类化合物醌类次生产物和 4-硝基二苯胺的测定 高效液相色谱-三重四极杆质谱法》标准编制组**

**2025 年 11 月**

# 目录

1 项目背景与意义 .....	4
2 任务来源和工作简介 .....	5
2.1 任务来源.....	5
2.2 工作过程.....	5
3 国内外相关分析方法研究 .....	7
3.1 国内外相关分析方法研究.....	7
3.2 国内相关标准分析方法.....	9
4. 标准制订的基本原则和技术路线 .....	9
4.1 标准制定的基本原则 .....	9
4.2 标准制定的技术路线.....	11
5 方法研究报告 .....	11
5.1 方法研究的目标.....	11
5.2 方法原理.....	12
5.3 试剂和材料 .....	12
5.3.1 实验用水和试剂.....	12
5.3.1 实验耗材 .....	12
5.3.3 标准样品 .....	13
5.4 仪器和设备 .....	13
5.5 样品采集、运输和保存 .....	14
5.6 干扰消除 .....	14
5.7 分析步骤 .....	14
5.7.1 提取净化方法 .....	14
5.7.2 仪器参考条件 .....	15
5.7.3 标准曲线的建立 .....	17
5.7.4 方法检出限与测定下限 .....	19
5.7.5 方法精密度和正确度 .....	20
5.7.6 标准参考谱图 .....	24
5.8 结果计算与表示 .....	25

5.8.1 定性分析 .....	25
5.8.2 定量分析 .....	26
5.8.3 结果表示 .....	26
5.9 质量保证和质量控制 .....	26
5.9.1 标准曲线 .....	26
5.9.2 空白样品设置 .....	27
5.9.3 平行样品测定 .....	27
5.9.3 基体测定 .....	27
5.10 废物处置 .....	28
6 方法验证 .....	28
6.1 方法验证方案 .....	28
6.1.1 验证实验室基本情况 .....	28
6.1.2 方法验证方案 .....	28
6.2 方法验证过程和结果 .....	29
6.2.1 方法验证前的准备 .....	29
6.2.2 方法检出限和测定下限 .....	29
6.2.3 精密度 .....	31
6.2.4 正确度 .....	33
6.3 方法验证结论 .....	36
7 标准实施建议 .....	36
8 重大分歧意见的处理经过和依据 .....	36
9 涉及专利的有关说明 .....	36
10 其他应予说明的事项 .....	36

## 1 项目背景与意义

党中央、国务院高度重视新污染物治理工作。《中共中央 国务院关于深入打好污染防治攻坚战的意见》明确提出“加强新污染物治理，制定实施新污染物治理行动方案”，并要求针对持久性有机污染物、内分泌干扰物等新污染物开展调查监测。《新污染物治理行动方案》进一步强调，要“建立完善技术标准体系，构建新污染物环境调查监测制度”。建立系统、规范的新污染物生态环境监测标准体系，是开展新污染物环境调查、风险评估和治理管控的重要技术基础和关键支撑。

然而，目前我国新污染物生态环境监测标准体系仍不完善，现有标准数量相对有限、覆盖指标不全，难以满足新污染物监测需求，在一定程度上制约了新污染物治理工作的推进。因此，针对环境中已表现出明确生态风险、且具有显示监测需求的新污染物，亟需加快分析方法标准制定的研究与制定

对苯二胺类化合物是一类典型的橡胶抗氧化剂，广泛应用于汽车轮胎等橡胶制品中，用于延缓橡胶老化、延长橡胶制品的寿命。随着橡胶工业的快速发展，抗氧化剂的生产和使用规模持续处于较高水平。据统计，2020 年我国抗氧化剂产量达到 36.7 万吨。随着橡胶制品的大量使用和磨损，橡胶磨损颗粒广泛分布于环境介质中，其中的对苯二胺类化合物可在臭氧、紫外辐射等环境条件下发生氧化转化，生成对苯二胺-醌类化合物醌类次生产物。降雨和融雪径流是进入地表水的化学混合物的重要而复杂的来源，暴雨冲刷各类橡胶磨损颗粒，使其中的化学物质溶于雨水，最终汇入水系统中。自 2022 年对苯二胺醌类物质（6PPD-醌）被首次报道，引发大量学者对于对苯二胺类及其次生产物的大量关注。对苯二胺醌类物质引起银鲑鱼“城市径流死亡综合症”，致死率高达 90%。对苯二胺及其次生产物对于淡水鱼类、甲壳类动物具有水生毒性；对小鼠的胚胎产生发育毒性；对胎源性小鼠造成脏器损伤、脑损伤；影响了秀丽隐杆线虫的寿命与健康；通过呼吸进入人体可能引发呼吸道疾病和损害肺部组织。影响儿童健康，增加感染流感和腹泻的风险。虽然它们对于大部分物种的急性毒性较低，但长期暴露可能导致各种不良影响。

目前我国《法庭科学 发射药中有机成分检验 液相色谱质谱法》（GB/T

42429-2023) 中仅规定了二苯胺(DPA)的检测方法,但我国尚未有现行有效的对苯二胺类及其次生产物的分析方法标准。因此,制定水质中对苯二胺及其次生次生产物的检测方法标准,已成为当前保障水质安全、支撑新污染物治理的迫切任务。

因此,本标准拟建立一种水质苯二胺类化合物醌类次生产物和4-硝基二苯胺检测方法,适用于水环境中对苯二胺类化合物醌类次生产物和4-硝基二苯胺的测定。本标准方法具有检出限低、测定范围宽、准确性好、稳定性好等优点,可实现水质7种苯二胺类化合物醌类次生产物和4-硝基二苯胺的同时检测。本标准的实施对保证苯二胺类化合物醌类次生产物和4-硝基二苯胺检测结果的准确性和有效性提供了有力的技术支撑,为水环境管理、污染源控制和环境规划提供了科学依据,对保障水生态环境安全和人体健康有着重大的意义。

## 2 任务来源和工作简介

### 2.1 任务来源

向广东省分析测试协会申请团体标准并于2024年7月获立项。根据《广东省分析测试协会关于2024年第一批团体标准立项的公告》(粤测协字〔2024〕14号),广东省分析测试协会下达了编制“水质13种对苯二胺类化合物及其次生产物测定高效液相色谱-三重四级杆质谱法”的项目计划,项目计划编号为GAIA/JH20240102,任务书起止时间为:2024年7月至2025年7月。广东省科学院测试分析研究所(中国广州分析测试中心)承担该标准的制订工作。

### 2.2 工作过程

#### (1) 成立标准编制工作组

2024年1月,成立标准编制工作组,由广东省科学院测试分析研究所(中国广州分析测试中心)牵头组织,工作组成员长期从事新污染物分析和液相色谱-质谱联用技术的应用,熟悉样品前处理、痕量检测及质量控制等关键环节,具备丰富的标准方法研发经验和实验验证能力,能够承担本标准的编制工作。

## **(2) 标准初稿的起草**

2024 年 2 月至 5 月，标准负责起草单位查阅了大量文献与资料，了解了国内外相关分析方法的研究开展情况、相关质量标准，并在文献资料调研的基础上确定了本标准制定拟采用的原则、方法和技术依据，确定了本标准使用范围，标准适用于我国大部分监测实验室和相关实验室的仪器设备、技术能力的要求。在上述工作的基础上，标准负责起草单位技术人员采用实际样品，经过实验室试验，开发了采用高效液相色谱-三重四极杆质谱法的水质对苯二胺类化合物醌类次生产物和 4-硝基二苯胺测定方法，该方法适用于地表水、地下水和饮用水的对苯二胺类化合物醌类次生产物和 4-硝基二苯胺的测定，并起草了标准文本的初稿。

2024 年 6 月，标准负责起草单位将完成的标准初稿和标准计划项目任务书提交至广东省分析测试协会。

## **(3) 标准计划立项**

在 2024 年 7 月由广东省分析测试协会组织召开的团体标准立项评估会上，该项目顺利通过专家质询，由广东省分析测试协会批准立项。根据《广东省分析测试协会关于 2024 年第一批团体标准立项的公告》(粤测协字〔2024〕14 号)，“水质 13 种对苯二胺类化合物及其次生产物测定高效液相色谱-三重四级杆质谱法”计划项目编号为 GAIA/JH20240102，计划完成时间为 2025 年 7 月。

在标准研制过程中，编制组围绕原计划纳入的 13 种对苯二胺类化合物及其次生产物开展了方法学研究和实验验证。研究发现，DPPD、DTPD、DPA、4sDPA 和 4-HDPA 等 5 种化合物在水体中易发生降解，导致检测回收率波动较大、稳定性不足。尽管编制组通过多轮实验对样品前处理条件进行了优化，上述化合物的回收率和精密度仍难以稳定满足标准方法制定的技术要求。同时，文献调研结果亦表明，在水体中上述 5 种化合物的回收率普遍偏低。基于方法科学性和标准可实施性的综合考虑，从有利于方法推广应用的角度出发，编制组建议暂不将上述 5 种化合物纳入本标准范围。

相比之下，其余 8 种化合物的检测方法经系统验证，表现出良好的稳定性、重现性和准确性，能够满足环境水样中痕量检测的技术要求，具有较高的实际应用价值。鉴于目前国内外尚无针对水中上述对苯二胺类化合物醌类次生产物和二

苯胺类相关化合物的分析方法标准，为更准确反映标准的技术内容和适用范围，经向广东省分析测试协会提出申请并经专家组论证同意，标准名称由原计划名称调整为《水质 7 种对苯二胺类化合物醌类次生产物和 4-硝基二苯胺的测定 高效液相色谱-三重四极杆质谱法》。

#### （4）标准的征求意见

2025 年 12 月，标准起草小组对《水质 7 种对苯二胺类化合物醌类次生产物和 4-硝基二苯胺的测定 高效液相色谱-三重四极杆质谱法》团体标准征求意见稿及编制说明进行了意见征求。起草工作小组向高校、科研机构、仪器企业、行业协会等企事业单位的 XX 名专家征求了意见，征求意见单位包括 XXX、XXX。

### 3 国内外相关分析方法研究

#### 3.1 国内外相关分析方法研究

对苯二胺类化合物醌类次生产物 (PPD-Qs) 具有结构相似、理化性质差异较大、环境中浓度水平低等特点，其在环境介质中的准确定性定量分析长期以来是国内外相关研究领域的技术难点之一。近年来，随着轮胎磨损颗粒及其衍生污染物环境风险问题的关注度不断提升，PPD-Qs 的分析方法研究逐渐增多，但总体上仍以科研文献报道为主，尚未形成统一、系统、可推广的标准化分析方法。

##### （1）样品前处理分析方法

PPD-Qs 在环境水样中通常以痕量水平存在，且易发生氧化、吸附等转化行为，因此在分析前通常需要经过适当的前处理步骤，以提高检测灵敏度并降低基质干扰。现有研究中，水体中 PPD-Qs 前处理方法主要包括液液萃取和固相萃取两种方法。

液液萃取基于目标物在水相与有机相之间分配系数的差异实现分离富集，该法适用性较强，但在实际应用中通常需要使用较大体积的有机溶剂，存在溶剂消耗量大、富集倍数有限、易发生乳化且操作重复性受人为因素影响较大的问题，在水体中痕量 PPD-Qs 的常规监测中具有一定局限性。

相比之下，固相萃取通过特定吸附材料对目标化合物进行选择性吸附，可在

实现目标物富集的同时有效去除水样中的无机盐和部分有机干扰物，具有操作简便、富集倍数高、有机溶剂用量少、重复性好等优势，已成为目前水体中 PPD-Qs 分析应用最为广泛的前处理方式。现有研究普遍采用亲水亲脂平衡型固相萃取柱（HLB）对 PPD-Qs 进行富集和净化，该类填料对极性跨度较大的化合物具有良好的适应性，可显著提高目标化合物的回收率和方法稳定性。鉴于 PPD-Qs 在环境样品中稳定性较差，样品采集后通常需在低温条件下保存，并在提取过程中通过添加抗氧化剂等措施，降低目标物在前处理过程中的降解风险。

总而言之，与液液萃取相比，固相萃取在溶剂消耗、富集效率、方法重复性及操作规范性等方面具有明显优势，更适用于环境水样中痕量 PPD-Qs 的常规监测和标准化分析。

## （2）仪器分析方法

目前，国内外针对 PPD-Qs 的检测方法主要包括气相色谱法（GC）、液相色谱法（LC）以及与质谱联用的分析技术，如气相色谱-质谱（GC-MS）、液相色谱-高分辨质谱（LC-HRMS）和液相色谱-三重四极杆质谱（LC-MS/MS）等，此外，电化学分析和光谱法亦有少量研究报道。其中，色谱-质谱联用技术因其高灵敏度、高选择性和良好的定性定量能力，已成为当前环境样品中 PPD-Qs 分析的主流手段。

GC 及 GC-MS 技术适用于挥发性和热稳定性较好的化合物，但 PPD-Qs 普遍具有挥发性低、沸点高及热稳定性较差等特征，在高温进样条件下易发生热降解或响应不足，限制了其在 PPD-Qs 分析中的应用。相比之下，液相色谱在常温或较低温度条件下运行，可有效避免热分解问题，且通过调节流动相组成和梯度洗脱程序实现对不同极性 PPD-Qs 的分离，因此在 PPD-Qs 的分析中具有明显优势。

在质谱检测方面，高分辨质谱（如 Orbitrap 和 TOF）凭借其优异的质量准确度和分辨率，广泛用于 PPD-Qs 的结构鉴定和非靶向筛查研究，而三重四极杆质谱在多反应监测（MRM）模式下具有灵敏度高、定量精准和抗基质干扰能力强等优点，更适合于环境水样中 PPD-Qs 的精准定量分析。综合现有研究成果，液相色谱-三重四极杆质谱联用技术在方法成熟度、稳定性和推广应用潜力方面具

有明显优势，适合构建 PPD-Qs 标准分析方法。

### 3.2 国内相关标准分析方法

在国内，PPD-Qs 和 4-NDPA 的分析研究起步较晚，目前相关研究主要集中在高校和科研机构，仍以科研论文报道为主，尚未形成系统、成熟、可推广的标准分析方法。

从现行标准情况看，我国已发布的环境、水质和相关领域分析方法标准中，尚未建立针对对苯二胺类化合物醌类次生产物的水质检测方法标准。目前仅在《法庭科学 发射药中有机成分检验 液相色谱质谱法》(GB/T 42429—2023) 中规定了二苯胺(DPA)的检测方法，其适用对象和应用场景主要面向法庭科学领域，难以满足环境水体中新污染物调查监测的技术需求。

现有水质有机污染物分析标准主要聚焦于农药、持久性有机污染物、挥发性和半挥发性有机物等传统污染物，对于近年来受到广泛关注的 PPD-Qs 尚未纳入标准体系。这在一定程度上制约了相关物质在水环境中的监测管理和风险管控工作。

国内部分研究虽已采用液相色谱-质谱联用技术对 PPD-Qs 开展探索性分析，但在目标物范围、样品前处理、定量方式和质量控制等方面尚不统一，难以直接用于环境监测的标准化应用。因此，亟需制定一套科学、可行、具有良好重复性和推广性的水质中 PPD-Qs 和 4-NDPA 的分析方法标准，以填补国内相关领域的技术空白。

## 4. 标准制订的基本原则和技术路线

### 4.1 标准制定的基本原则

本标准在制定和编写过程中，遵循《标准化工作导则 第 1 部分：标准的结构和编写规则》(GB/T 1.1-2020)、《标准编写规则 第 4 部分：试验方法标准》(GB/T 20001.4-2015)、《环境监测分析方法标准制修订技术导则》(HJ 168-2020)、《国家生态环境标准制修订工作规则》(国环规法规〔2020〕4 号) 和《国家生态

环境监测标准制修订工作细则（试行）》（监测函〔2021〕25号）等相关规范要求，在充分结合水体中 PPD-Qs 和 4-NDPA 的环境赋存特征和实际监测需求的基础上，遵循以下基本原则：

**（1）方法的检出限和测定范围满足相关环保标准和环保工作的要求**

针对本标准方法目标物在环境水体中以痕量水平存在、检出浓度主要集中在 ng/L 级别的实际情况，所建立的方法在检出限和测定范围等方面，能够满足地表水、地下水和生活污水等不同类型水体中的检测需求。

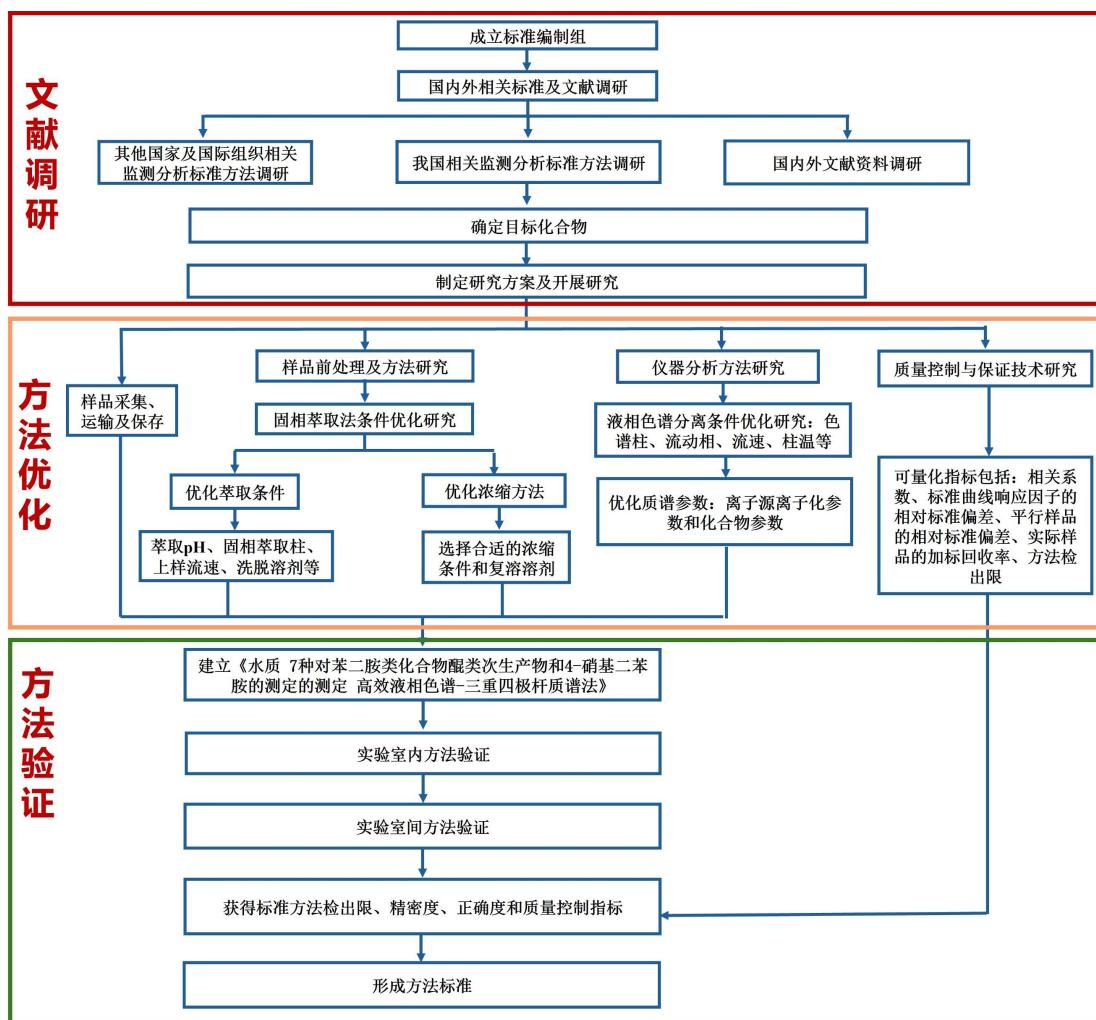
**（2）方法准确可靠，满足各项方法特性指标的要求**

标准方法通过实际水样加标实验，对线性关系、检出限、测定下限、准确度、精密度、回收率及基质效应等关键指标进行验证，并进行不同实验室间的方法验证，以确保本标准方法采用的分析技术和规定的各项技术指标的稳定性、可靠性和再现性。

**（3）方法具有普遍适用性，易于推广使用。**

本标准采用固相萃取作为前处理技术，结合高效液相色谱-三重四极杆质谱法进行检测。相关仪器设备和前处理技术已在我国生态环境监测体系中得到广泛配置和应用，方法操作流程成熟，技术要求明确，适用于国内主要环境监测和分析检测实验室开展水体中 PPD-Qs 和 4-NDPA 的常规监测与调查工作，具备良好的推广应用基础，能被国内主要的环境分析实验室所使用并达到所规定的要求。

## 4.2 标准制定的技术路线



## 5 方法研究报告

### 5.1 方法研究的目标

本标准规定了测定水中 7 种对苯二胺类化合物醌类次生产物和 4-硝基二苯胺的固相萃取-高效液相色谱-三重四极杆质谱法。

本方法包括测试目标物的适用范围、方法原理、干扰和消除、实验材料和试剂、仪器和设备、样品采集和保存、样品制备、定性定量方法、结果的表示、质量控制和质量保证等几方面的内容，研究的主要目的在于建立既适应当前环境保

护工作的需要，又满足当前实验室仪器设备要求的标准分析方法。

本方法拟达到的性能指标为，方法检出限 $<1\text{ ng/L}$ ，正确度要求回收率范围拟控制在 60%~140%，精密度要求各实验室内平行样品测定结果（ $\geq 7$  次）的相对标准偏差在 $\pm 25\%$ 以内。

## 5.2 方法原理

水样经滤膜过滤去除颗粒物，经固相萃取柱富集净化，用高效液相色谱-三重四极杆质谱仪分离测定。根据保留时间和特征离子定性，采用内标法和外标法定量。

## 5.3 试剂和材料

### 5.3.1 实验用水和试剂

除非另有说明，分析时均采用符合国家标准的分析纯试剂，实验用水为新制备的不含目标化合物的超纯水。

- (1) 甲醇 ( $\text{CH}_3\text{OH}$ )：色谱纯。
- (2) 乙腈 ( $\text{CH}_3\text{CN}$ )：色谱纯。
- (3) 甲酸 ( $\text{HCOOH}$ )：色谱纯。
- (4) 乙酸铵 ( $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ )：色谱纯。
- (5) 丙酮 ( $\text{CH}_3\text{COCH}_3$ )：色谱纯。
- (6) 二氯甲烷 ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )：色谱纯。
- (7) 盐酸： $\rho=1.19\text{ g/mL}$ ,  $w\in[36.0\%, 38.0\%]$ 。
- (8) 乙酸铵/甲酸缓冲液： $C(\text{CH}_3\text{COONH}_4)=5\text{ mmol}$ ,  $\phi(\text{HCOOH})=0.1\%$ 。

准确称取 0.385 g 乙酸铵，用超纯水溶解，转移至 1000 ml 容量瓶中，加入 1 mL 甲酸，稀释定容至标线，混匀。

- (10) 甲醇溶液：用甲醇和超纯水按 1:9 体积比混合。

### 5.3.1 实验耗材

- (1) 固相萃取柱：填料为二乙烯苯 N-乙烯基吡咯烷酮共聚物 (HLB) 或其它等

效固相萃取柱，聚丙烯外壳，参考规格为 6 mL、200 mg。

- (2) 滤膜：孔径为 0.45  $\mu\text{m}$ ，玻璃纤维或其他等效材质滤膜。
- (3) 过滤器：0.22  $\mu\text{m}$  聚四氟乙烯（PTFE）滤膜或其他等效材质过滤器。
- (4) 氮气：纯度≥99.999%。

### 5.3.3 标准样品

- (1) 标准贮备液： $\rho=100 \text{ mg/L}$ 。

可用标准物质配制，标准物质纯度大于 99.0%，用甲醇溶解，于-20°C 条件下冷冻、密封、避光保存。也可直接购买有证标准溶液，参照制造商的产品说明书保存。

- (2) 标准使用液： $\rho=100 \text{ }\mu\text{g/L}$ （参考浓度）。

移取适量标准贮备液，用甲醇稀释，配置成目标物浓度为 100  $\mu\text{g/L}$  的混合标准使用液，于-20°C 条件下冷冻、密封、避光保存。使用时应恢复至室温，超声 1 min，并使用漩涡混合器摇匀。标准使用液需每次分析时新鲜配制。

- (3) 内标贮备液： $\rho=100 \text{ mg/L}$ 。

推荐内标物为 2-羟基-4 甲氧基二苯甲酮-D<sub>5</sub>，也可使用其它同位素物质。用标准物质配制，标准物质纯度大于 99.0%，用甲醇溶解，于-20°C 条件下冷冻、密封、避光保存。也可直接购买有证标准溶液，参照制造商的产品说明书保存。

- (4) 内标使用液： $\rho=100 \text{ }\mu\text{g/L}$ （参考浓度）。

将内标贮备液按需要用甲醇稀释，于-20°C 条件下冷冻、密封、避光保存。使用时应恢复至室温，超声 1 min，并使用漩涡混合器摇匀。

### 5.4 仪器和设备

- (1) 高效液相色谱-三重四极杆质谱仪：液相色谱具备梯度洗脱功能；质谱配有电喷雾离子源（ESI），具备多反应监测功能（MRM），具备可识别色谱峰的数据分析系统。
- (2) 色谱柱：填料粒径为 2.5  $\mu\text{m}$ ，柱长 100 mm，内径 2.1 mm 的 C18 反相色谱柱，或其他性能相近的色谱柱。

- (3) 样品瓶: 1 L 磨口或具聚四氟乙烯内衬垫瓶盖的棕色玻璃瓶。
- (4) 进样瓶: 2 mL 具聚四氟乙烯内衬垫螺旋盖的棕色玻璃瓶。
- (5) 天平: 精确度达 0.0001 g。
- (6) 固相萃取装置: 配有真空系统、缓冲瓶, 自动或手动, 流速可调节。
- (7) 浓缩装置: 氮气浓缩仪或其他性能相当的设备。
- (8) 混合装置: 涡旋混匀器 (0~3000 r/min) 或其他可混合样品仪器。
- (9) 一般实验室常用仪器和设备。

## 5.5 样品采集、运输和保存

参照 GB 17378.3、HJ/T 91、HJ/T 91.1、HJ 164 和 HJ 493 的相关规定进行采样布点、样品采集、运输和保存。

- (1) 样品采集: 采样前依次采用甲醇和纯水清洗 1 L 棕色带盖玻璃瓶; 采样时采样人需戴丁腈橡胶手套进行采样, 以避免来自食物包装、食物和饮料中的污染; 采集样品应充满样品瓶, 记录样品编号、采样地点、采样时间、采样人等信息。
- (2) 样品运输: 采集后的样品应放置在加入冰块或其他制冷剂的保温箱中, 尽快运回实验室。
- (3) 样品保存: 水样运回实验室, 立即加入叠氮化钠以抑制微生物对目标化合物的降解, 并于 4°C以下冷藏、密封、避光保存, 于 7 天内完成样品前处理。

## 5.6 干扰消除

当样品中存在基质干扰时, 可通过优化色谱条件、稀释样品、减少进样体积以及优化样品预处理条件等方式降低或消除。对于基质较复杂的样品在满足方法检出限的前提下可适当减少样品体积或增加试样稀释倍数以降低基质干扰。

## 5.7 分析步骤

### 5.7.1 提取净化方法

在样品前处理方法研究过程中, 标准编制组系统梳理并考察了可能引入背景

干扰或影响目标化合物回收率的关键环节。首先，对实验过程中所使用的样品容器和器材材质进行了比选，包括不同类型的玻璃容器及针式过滤器，以有效降低实验空白污染和外源引入风险。在此基础上，围绕水体样品中目标物的提取与净化效果，对前处理条件进行了系统优化，重点考察了水样 pH 条件、样品加载速率、洗脱溶剂的组成与体积以及浓缩方式等关键参数，并选取地表水、地下水及污水处理厂进水等典型实际水样进行方法验证。

研究结果表明，在水样中加入叠氮化钠 ( $\text{NaN}_3$ ) 以抑制生物降解、将水样 pH 调节至中性条件，并采用 HLB 柱进行富集和净化，可显著提高方法的稳定性并获得较为理想的回收效果。在综合比较不同前处理条件后，最终确定的样品前处理流程如下：将调节至  $\text{pH}=7$  的水样加载至预先活化的 HLB 固相萃取柱，采用超纯水进行淋洗以去除基体干扰，随后使吸附剂脱水至流沙状；依次采用 2 mL 甲醇、2 mL 丙酮和 3 mL 二氯甲烷对目标化合物进行洗脱。洗脱液经柔和氮吹浓缩至近干后，以含 10% 甲醇的水溶液进行复溶并充分涡旋混匀，最终经  $0.22 \mu\text{m}$  PTFE 针式过滤器过滤，以待仪器分析。

## 5.7.2 仪器参考条件

### 5.7.2.1. 液相色谱参考条件

流动相 A：含有 0.1% 甲酸和 5mM 乙酸铵的超纯水溶液；流动相 B：甲醇；梯度洗脱程序见下表 5-1；流速：0.35 mL/min；柱温：40 °C；进样体积：2  $\mu\text{L}$ 。

表 5-1 梯度洗脱程序

时间 (min)	流动相 A (%)	流动相 B (%)
0	70	30
1	40	60
10	10	90
10.5	0	100
12	0	100
13	70	30
后运行时间：5min		

### 5.7.2.2. 质谱参考条件

离子源：电喷雾离子源（ESI），正离子模式。监测方式：多反应监测（MRM）模式，多反应监测参考条件见表附表B。毛细管电压：3000 V。干燥气流量：7 L/min。干燥气温度：200 °C。鞘气流量：10 L/min。鞘气流量：350 °C。雾化器压力：20 psi。目标化合物多反应离子监测条件见表 5-2。

表 5-2 目标化合物多反应离子监测条件

序号	目标物	保留时间 (min)	母离子 (m/z)	锥孔电压 (V)	子离子 (m/z)	碰撞能 (V)
1	IPPD-Q	4.220	257.3	135	215.0*	16
					187.1	28
2	4-NDPA	4.987	215.2	103	167.4*	42
					168.4	26
3	DPPD-Q	5.153	291.3	135	263.1*	24
					77.0	65
4	CPPD-Q	6.044	297.4	125	215.0*	16
					187.0	32
5	DTPD-Q	6.144	319.4	140	212.0*	20
					184.1	28
6	6PPD-Q	6.487	299.4	105	215.0*	16
					187.1	32
7	6PPD-Q-D <sub>5</sub>	6.446	304.3	150	220.1*	16
					192.1	32
8	7PPD-Q	7.493	313.4	140	215.0*	16
					187.1	32
9	77PD-Q	9.408	335.5	145	237.1*	20
					111.0	48

注：\*为定量离子对；对于不同质谱仪器，参数可能存在差异，测定前应将质谱参数优化到最佳。

### 5.7.2.3. 仪器调谐

不同厂家的仪器调谐参数存在一定差异，应按照仪器使用说明书在规定时间和频次内校正高效液相色谱-三重四极杆质谱仪的质量数和分辨率，以确保仪器处于最佳测试状态。

在仪器使用过程中，如发现仪器质量数出现明显偏差或灵敏度大幅下降时，应立即对仪器重新进行质量数和灵敏度校正。

### 5.7.3 标准曲线建立

#### (1) 校准标准溶液系列配制过程

分别取 1、2、5、10、20、50、100、200、300  $\mu\text{L}$  浓度为 1.0 mg/L 标准使用液，加入 20  $\mu\text{L}$  内标（20 ng）使用液，配成溶剂为甲醇/水（1:1）的浓度为 1、2、5、10、20、50、100、200、300  $\mu\text{g}/\text{L}$  的校准标准溶液系列。

#### (2) 校准曲线

标准曲线进样分析结果表明：在该浓度范围内 4 种目标物均呈现较好的线性关系，相关系数 ( $R^2$ ) 均大于 0.999，各目标物标准曲线的相关参数见表 5-3，标准曲线见图 5-1。

表 5-3 8 种目标化合物的标准曲线线性方程、线性范围、相关系数、准确度

目标化合物	线性范围 ( $\mu\text{g}/\text{L}$ )	线性方程	相关系数 ( $R^2$ )	准确度 (%)
6PPD-Q	1-300	$Y=0.022642x-0.002549$	1.000	95.8-104.5
77PD-Q	1-300	$Y=0.132918x-0.002505$	1.000	98.6-102.9
7PPD-Q	1-300	$Y=0.12101x-0.028539$	1.000	91.1-116.0
DPPD-Q	1-200	$Y=0.013319x+0.009168$	0.997	78.9-118.3
IPPD-Q	1-300	$Y=0.031657x-0.012287$	1.000	90.2-118.0
CPPD-Q	1-300	$Y=0.059856x-0.019431$	1.000	91.9-114.0
DTPD-Q	1-300	$Y=0.033892x-0.015223$	1.000	90.2-115.6
4-NDPA	1-200	$Y=0.146794X+0.074815$	0.999	84.6-107.4

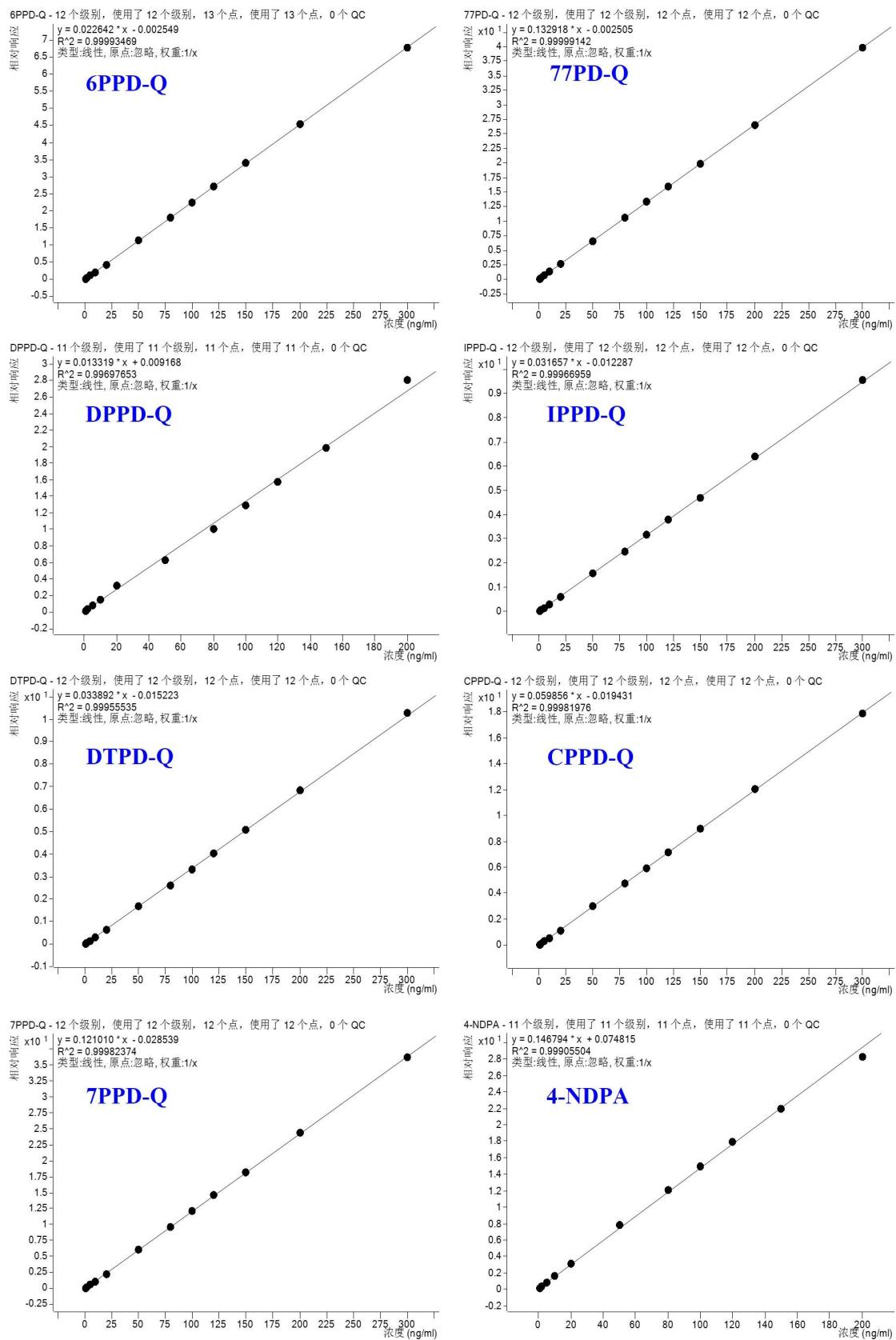


图 5-1 8 种目标化合物标准曲线

## 5.7.4 方法检出限与测定下限

### (1) 方法检出限

按照标准 HJ 168-2020 要求，测定空白试验中未检出目标物的方法检出限 (MDL)。

对于目标物为多组分的分析方法，一般要求至少有 50% 的目标物样品浓度在 3~5 倍计算出的方法检出限的范围内，同时，至少 90% 的目标物浓度在 1~10 倍计算出的方法检出限的范围内，其余不多于 10% 的目标物浓度不应超过 20 倍计算出的方法检出限。若满足上述条件，说明初次用于测定 MDL 的样品浓度比较合适。对于初次加标样品测定平均值与 MDL 比值不在 3~5 之间的目标物，应调整样品浓度，重新进行平行分析，直至比值在 3~5 之间。选择比值在 3~5 之间的 MDL 作为该化合物的 MDL。

本实验按照样品分析的全部步骤，首先进行全流程空白（超纯水）实验，全流程空白中均未检出 7 种对苯二胺类化合物醌类次生产物和 4-硝基二苯胺，进而通过在空白样品中添加含量为估计方法检出限值 3~5 倍的样品进行  $n$  ( $n \geq 7$ ) 次平行测定。计算  $n$  次平行测定的标准偏差，计算公式如下：

$$MDL = t_{(n-1, 0.99)} \times S$$

式中：MDL：方法检出限；

$n$ ：样品的平行测定次数；

$t$ ：自由度为  $n-1$ ，置信度为 99% 时的  $t$  分布值（单侧）；

$S$ ： $n$  次平均测定的标准偏差。

其中，根据 HJ 168-2020 附录 A (A.1) 中的  $t$  值表，本实验平行测定次数为 7 次， $t_{(n-1, 0.99)}$  取值为 3.143。方法检出限数据见下表 5-4。

当样品取样量为 1 L，定容体积为 1.0 mL 时，IPPD-Q 的方法检出限为 1.1 ng/L，4-NDPA 的方法检出限为 1.3 ng/L，DPPD-Q 的方法检出限为 0.8 ng/L，CPPD-Q 的方法检出限为 0.5 ng/L，DTPD-Q 的方法检出限为 0.5 ng/L，6PPD-Q 的方法检出限为 0.4 ng/L，7PPD-Q 的方法检出限为 0.7 ng/L，77PD-Q 的方法检出限为 0.4 ng/L。本实验室内建立的方法检出限范围为 0.4~1.3 ng/L，符合文献报

道的环境浓度中 ng/L 级的要求，因此能够满足水环境中检测需求。

表 5-4 超纯水中 8 种目标化合物的方法检出限与测定下限 (ng/L)

平行样品编号	IPPD-Q	4-NDPA	DPPD-Q	CPPD-Q	DTPD-Q	6PPD-Q	7PPD-Q	77PD-Q
1	2.0	1.4	2.8	1.6	1.9	1.8	1.3	0.9
2	2.0	1.6	2.2	1.9	1.9	1.6	1.4	1.2
3	2.0	1.5	2.9	2.0	2.1	2.0	1.6	1.1
4	3.0	2.6	2.8	1.9	2.1	1.8	1.7	1.2
5	2.3	2.2	2.4	1.9	2.2	1.7	1.8	1.2
6	2.4	2.0	2.6	2.0	2.3	2.0	1.8	1.3
7	2.5	2.0	2.6	2.1	2.2	1.9	1.8	1.3
平均值 $\bar{x}$ (ng/L)	2.3	1.9	2.6	1.9	2.1	1.8	1.6	1.2
标准偏差 $S$ (ng/L)	0.4	0.4	0.2	0.2	0.2	0.1	0.2	0.1
$t$ 值	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143
方法检出限(ng/L)	1.1	1.3	0.8	0.5	0.5	0.4	0.7	0.4
测定下限(ng/L)	4.5	5.3	3.0	2.0	2.0	1.7	2.8	1.7

## (2) 测定下限

测定下限以 4 倍方法检出限确定为本方法目标物的测定下限，见表 5-4。

当样品取样量为 1 L, 定容体积为 1.0 mL 时, IPPD-Q 的测定下限为 4.5 ng/L, 4-NDPA 的测定下限为 5.3 ng/L, DPPD-Q 的测定下限为 3.0 ng/L, CPPD-Q 的测定下限为 2.0 ng/L, DTPD-Q 的测定下限为 2.0 ng/L, 6PPD-Q 的测定下限为 1.7 ng/L, 7PPD-Q 的测定下限为 2.8 ng/L, 77PD-Q 的测定下限为 1.7 ng/L。

## 5.7.5 方法精密度和正确度

本实验方法精密度和正确度按照标准 HJ 168-2020 要求, 分别根据其附录 A.4 和附录 A.5 中的公式进行计算。

### 5.7.5.1 空白基质精密度和正确度

选取实验用水作为基质, 采用低、中、高 3 种浓度的空白基质加标样品的浓度测定, 计算相对标准偏差来检验方法精密度, 计算加标回收率检验方法正确度。

每个浓度测试 7 个平行样，分别计算其平均值、标准偏差、相对标准偏差和加标回收率等。

实验用水选用超纯水，加标浓度分别为 2 ng/L、20 ng/L、100 ng/L，测量结果的精密度和正确度数据如下表 5-5~5-7 所示。

表5-5 实验用水加标测试结果（低浓度）

平行样品编号		浓度（含量）1: 2 ng/L							
		IPPD-Q	4-NDPA	DPPD-Q	CPPD-Q	DTPD-Q	6PPD-Q	7PPD-Q	77PD-Q
测定结果 (ng/L)	1	2.0	1.4	2.8	1.6	1.9	1.8	1.3	0.9
	2	2.0	1.6	2.2	1.9	1.9	1.6	1.4	1.2
	3	2.0	1.5	2.9	2.0	2.1	2.0	1.6	1.1
	4	3.0	2.6	2.8	1.9	2.1	1.8	1.7	1.2
	5	2.3	2.2	2.4	1.9	2.2	1.7	1.8	1.2
	6	2.4	2.0	2.6	2.0	2.3	2.0	1.8	1.3
	7	2.5	2.0	2.6	2.1	2.2	1.9	1.8	1.3
平均值 $\bar{x}$ (ng/L)		2.3	1.9	2.6	1.9	2.1	1.8	1.6	1.2
标准偏差 S (ng/L)		0.4	0.4	0.2	0.2	0.2	0.1	0.2	0.1
相对标准偏差 RSD (%)		15.7	22.5	9.2	8.5	7.6	7.3	13.4	11.8
加标回收率 (%)		114.8	94.4	130.9	94.6	104.5	92.0	81.7	58.8

表5-6 实验用水加标测试结果（中浓度）

平行样品编号		浓度（含量）1: 20 ng/L							
		IPPD-Q	4-NDPA	DPPD-Q	CPPD-Q	DTPD-Q	6PPD-Q	7PPD-Q	77PD-Q
测定结果 (ng/L)	1	27.2	19.2	23.1	19.0	23.5	19.7	16.9	11.8
	2	23.3	15.3	19.3	19.5	21.3	17.5	17.0	14.6
	3	27.1	18.5	23.9	22.4	23.3	21.4	20.3	16.9
	4	22.7	14.9	18.5	19.8	21.0	17.5	16.6	13.4
	5	22.7	11.5	22.9	17.3	19.3	16.8	16.6	13.8
	6	22.2	11.3	23.8	18.0	19.2	17.1	17.1	13.4
	7	21.9	12.7	22.3	17.7	20.3	16.8	17.3	15.7
平均值 $\bar{x}$ (ng/L)		23.9	14.8	22.0	19.1	21.1	18.1	17.4	14.2
标准偏差 S (ng/L)		2.3	3.2	2.2	1.7	1.7	1.8	1.3	1.7

平行样品编号	浓度(含量) 1: 20 ng/L							
	IPPD-Q	4-NDPA	DPPD-Q	CPPD-Q	DTPD-Q	6PPD-Q	7PPD-Q	77PD-Q
相对标准偏差 RSD (%)	9.6	21.6	9.9	9.1	8.1	9.8	7.4	11.8
加标回收率 (%)	119.3	73.9	109.9	95.5	105.7	90.4	87.1	71.1

表5-7 实验用水加标测试结果(高浓度)

平行样品编号	浓度(含量) 1: 100 ng/L								
	IPPD-Q	4-NDPA	DPPD-Q	CPPD-Q	DTPD-Q	6PPD-Q	7PPD-Q	77PD-Q	
测定结果 (ng/L)	1	95.2	74.1	83.6	86.8	96.2	88.4	77.5	61.3
	2	102.2	67.5	84.6	88.2	87.1	82.2	70.5	64.2
	3	108.1	61.2	84.7	88.9	93.7	85.6	76.2	61.8
	4	109.2	69.8	95.2	91.9	96.9	85.5	76.3	64.1
	5	112.9	55.2	112.2	90.8	98.9	85.1	84.6	67.9
	6	116.8	60.2	92.7	92.5	93.1	87.0	83.4	66.8
	7	119.9	62.1	114.1	94.9	104.3	87.2	88.1	71.0
平均值 $\bar{x}$ (ng/L)	109.2	64.3	95.3	90.6	95.7	85.9	79.5	65.3	
标准偏差 S (ng/L)	8.5	6.4	13.0	2.8	5.3	2.0	6.1	3.5	
相对标准偏差 RSD (%)	7.8	10.0	13.6	3.1	5.6	2.3	7.6	5.3	
加标回收率 (%)	109.2	64.3	95.3	90.6	95.7	85.9	79.5	65.3	

### 5.7.5.1 实际样品精密度和正确度

选取广州市花都区地下水样品制备低浓度地下水加标样品, 选取广州市越秀区某河涌样品制备中浓度加标样品, 选取广州市白云区某生活污水处理厂出水样品制备高浓度污水加标样品, 通过测定不同类型、不同浓度的加标水样, 计算相对标准偏差检验方法精密度, 计算加标回收率来检验方法正确度。

每个浓度样品测试 7 个平行样, 计算其平均值、标准偏差、相对标准偏差和加标回收率等。其中, 地下水样品加标浓度为 5 ng/L, 地表水样品加标浓度为 20 ng/L, 污水处理厂出水样品加标浓度为 100 ng/L。测量结果的精密度和正确度数据如下表 5-8~5-10 所示。

表5-8 地下水样品加标测试结果(低浓度)

平行样品编号		浓度(含量) 1: 5.0 ng/L							
		IPPD-Q	4-NDPA	DPPD-Q	CPPD-Q	DTPD-Q	6PPD-Q	7PPD-Q	77PD-Q
测定结果 (ng/L)	1	5.4	4.0	3.8	4.4	4.5	4.3	4.2	3.9
	2	5.2	4.7	5.3	4.5	5.0	4.2	3.9	2.9
	3	5.3	4.2	4.2	4.5	4.7	4.3	3.8	2.9
	4	4.9	4.5	6.1	4.4	4.7	4.3	4.2	3.9
	5	5.0	4.1	5.1	4.4	4.7	4.3	4.1	3.8
	6	5.4	4.9	5.6	4.8	4.9	4.3	4.1	3.2
	7	4.9	4.8	5.0	4.4	5.0	4.3	4.1	3.6
平均值 $\bar{x}$ (ng/L)		5.2	4.5	5.0	4.5	4.8	4.3	4.1	3.5
标准偏差 S (ng/L)		0.2	0.4	0.8	0.2	0.2	0.0	0.1	0.4
相对标准偏差 RSD (%)		4.7	8.4	15.7	3.5	4.1	0.9	3.4	12.3
加标回收率 (%)		103.0	89.2	100.3	89.7	95.5	86.1	81.4	69.1

表5-9 地表水样品加标测试数据(中浓度)

平行样品编号		浓度(含量) 1: 20.0 ng/L							
		IPPD-Q	4-NDPA	DPPD-Q	CPPD-Q	DTPD-Q	6PPD-Q	7PPD-Q	77PD-Q
测定结果 (ng/L)	1	14.8	11.9	13.7	18.9	20.6	18.4	14.3	10.3
	2	15.6	12.2	15.8	19.7	21.9	19.5	14.2	10.1
	3	15.3	12.7	15.1	18.6	20.0	18.2	14.2	10.3
	4	15.0	12.3	14.6	18.0	20.5	18.0	14.3	10.3
	5	15.2	11.3	13.3	17.2	20.1	18.0	15.2	12.4
	6	15.0	12.8	10.9	18.2	19.8	18.6	14.4	10.8
	7	15.9	10.7	19.6	18.3	21.6	18.4	16.9	15.4
平均值 $\bar{x}$ (ng/L)		15.3	12.0	14.7	18.4	20.6	18.4	14.8	11.4
标准偏差 S (ng/L)		0.4	0.7	2.7	0.8	0.8	0.5	1.0	1.9
相对标准偏差 RSD (%)		2.6	6.3	18.1	4.3	3.8	2.7	6.6	16.9
加标回收率 (%)		76.4	59.8	73.6	92.1	103.2	92.2	73.9	56.9

表5-10 污水处理厂出水样品加标测试数据(高浓度)

平行样品编号		浓度(含量)1: 100.0 ng/L							
		IPPD-Q	4-NDPA	DPPD-Q	CPPD-Q	DTPD-Q	6PPD-Q	7PPD-Q	77PD-Q
测定结果 (ng/L)	1	105.1	121.6	91.2	103.3	105.8	104.8	104.3	96.4
	2	100.8	103.4	86.7	99.4	101.5	104.1	100.3	84.8
	3	96.4	101.9	87.7	98.2	94.5	102.0	97.1	89.5
	4	96.0	101.3	88.6	99.1	101.2	106.4	104.8	97.6
	5	105.0	107.5	91.8	100.1	111.3	106.2	102.3	95.1
	6	103.4	104.5	85.5	97.8	97.2	104.9	100.3	92.6
	7	96.4	97.1	85.0	101.2	97.5	111.7	106.4	96.8
平均值 $\bar{x}$ (ng/L)		100.4	105.3	88.1	99.9	101.3	105.8	102.2	93.3
标准偏差 S (ng/L)		4.2	7.9	2.7	1.9	5.7	3.0	3.2	4.7
相对标准偏差 RSD (%)		4.1	7.5	3.0	1.9	5.7	2.8	3.2	5.0
加标回收率 (%)		100.4	105.3	88.1	99.9	101.3	105.8	102.2	93.3

**实验室精密度:** 对 7 种对苯二胺类化合物醌类次生产物和 4-硝基二苯胺平均加标浓度为 2 ng/L、20 ng/L、100 ng/L 的空白加标样品进行了 7 次重复测定, 相对标准偏差分别为 7.3%~22.5%、7.4%~21.6% 和 2.3%~13.6%。对加标浓度分别为 5.0 ng/L、20.0 ng/L、100 ng/L 的地下水、地表水和污水处理厂出水样品进行 7 次重复测定, 相对标准偏差分别为 0.9%~15.7%、2.6%~18.1% 和 1.9%~7.5%, 说明方法的精密度良好。

**实验室正确度:** 对 7 种对苯二胺类化合物醌类次生产物和 4-硝基二苯胺平均加标浓度为 2 ng/L、20 ng/L、100 ng/L 的空白加标样品进行了 7 次重复测定, 平均加标回收率范围分别为 58.8%~114.8%、71.1%~119.3% 和 64.3%~109.2%。对加标浓度分别为 5.0 ng/L、20.0 ng/L、100 ng/L 的地下水、地表水和污水处理厂出水样品进行 7 次重复测定, 平均加标回收率范围分别为 69.1%~103.0%、56.9%~103.2% 和 88.1%~105.8%, 说明方法的正确度良好。

## 5.7.6 标准参考谱图

按照在本文件推荐的仪器参考条件下, 7 种对苯二胺类化合物醌类次生产物和 4-硝基二苯胺的总离子流色谱图见图 5-2。

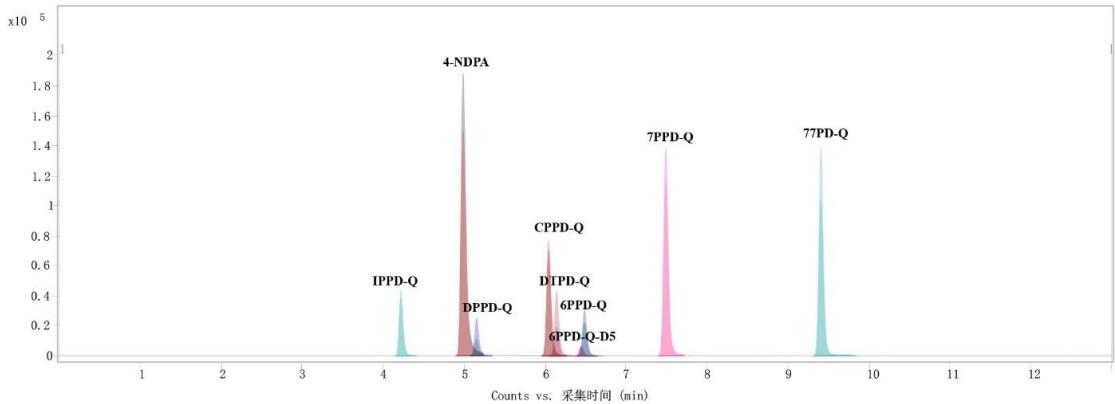


图 5-2 目标化合物机器内标物的总离子流色谱图（目标化合物： $\rho=200 \mu\text{g/L}$ ，内标： $\rho=20 \mu\text{g/L}$ ）。

## 5.8 结果计算与表示

### 5.8.1 定性分析

按照质谱参考条件（5.7.2.2）中确定的母离子与子离子进行监测，试样中目标化合物的保留时间与标准样品中该目标化合物的保留时间的相对偏差的绝对值应小于 2.5%；且对试样中目标化合物定性离子相对丰度 ( $K_{\text{sam}}$ ) 与浓度接近的标准溶液中对应的定性离子相对丰度 ( $K_{\text{std}}$ ) 进行比较，偏差不超过表 5-11 规定的最大允许偏差范围，则可判定样品中存在对应的目标化合物。

定性离子相对离子丰度分别按照公式（1）和公式（2）计算。

$$K_{\text{sam}} = \frac{A_2}{A_1} \times 100\% \quad (1)$$

式中： $K_{\text{sam}}$ ——样品中某目标化合物定性离子的相对丰度，%；

$A_2$ ——样品中某目标化合物二级质谱定性子离子的响应值(峰面积或峰高)；

$A_1$ ——样品中某目标化合物二级质谱定量子离子的响应值(峰面积或峰高)。

样品中目标化合物二级质谱定量子离子的响应值。

$$K_{\text{std}} = \frac{A_{\text{std}2}}{A_{\text{std}1}} \times 100\% \quad (2)$$

式中： $K_{\text{std}}$ ——标准样品中某目标化合物定性子离子的相对丰度比，%；

$A_{\text{std}2}$ ——标准样品中某目标化合物定性离子对响应值 (峰面积或峰高)；

$A_{\text{std}1}$ ——标准样品中某目标化合物二级质谱定量子离子的响应值 (峰面积或

峰高)。

表5-11 相对离子丰度比的最大允许偏差

$K_{std}$ (%)	$K_{sam}$ 允许的偏差 (%)
$K_{std} > 50$	$\pm 20$
$20 < K_{std} \leq 50$	$\pm 25$
$10 < K_{std} \leq 20$	$\pm 30$
$K_{std} \leq 10$	$\pm 50$

## 5.8.2 定量分析

通过定性子离子的丰度进行定量。如出现干扰情况，可用二级子离子进行定量。式样中目标化合物 i 对应的浓度按照公式 (3) 计算：

$$C_i = \frac{X_s V_I D}{V} \quad (3)$$

式中：  $C_i$ ——样品中某目标化合物的质量浓度， ng/L；

$X_s$ ——由标准曲线得到的样品中某目标化合物的质量浓度， ng/L；

$V_I$ ——样品经过固相萃取后的体积， mL；

$D$ ——稀释倍数，若样品萃取液经过稀释后进样则计算相应的稀释系数，若未稀释  $D=1$ ；

$V$ ——样品固相萃取前的体积， mL。

## 5.8.3 结果表示

结果以 ng/L 表示，测定结果小数点后位数与方法检出限保持一致，最多保留 3 位有效数字。

## 5.9 质量保证和质量控制

### 5.9.1 标准曲线

(1) 标准曲线至少需要 5 个浓度，标准曲线线性相关系数 ( $R^2$ ) 应  $\geq 0.990$ ；或标准曲线系数的相对标准偏差应  $\leq 20\%$ ；每个标准样品的计算浓度应为理论浓度的 75%~125%。

(2) 每 20 个样品或每批次样品 ( $\leq 20$  个) 应测定一个标准曲线中间浓度点标准溶液，其测定结果与校准曲线相应点浓度的相对误差应在 $\pm 20\%$ 以内，否则应重新建立标准曲线。

## 5.9.2 空白样品设置

为确保测定结果的准确性与可靠性，实验过程中应设置仪器空白样、样品制备空白样和现场空白样等，以排除各环节可能引入的污染。

### (1) 仪器空白样

仪器空白样由甲醇/水溶液 ( $v/v=1:1$ ) 与  $20 \mu\text{L}$  ( $20 \text{ ng}$ ) 浓度为  $1.0 \text{ mg/L}$  的内标使用液组成，用于检测仪器系统的背景污染情况。仪器空白样应在仪器运行后首个进样测定，并在最高浓度标准样品进样后再次测定；此后，每分析 20 个样品或每批次样品 (少于 20 个) 应至少测定 1 次仪器空白样。仪器空白样中目标化合物浓度应低于定量限的  $1/2$ 。

### (2) 样品制备空白样

每 20 个样品或每批次样品 (少于 20 个) 应设置 1 个样品制备空白样。该样品以  $1 \text{ L}$  实验用水为基体，按样品全程序进行制备和分析，用以排除样品制备过程中带来的污染。样品制备空白样中目标物浓度应低于定量限的  $1/2$ 。

### (3) 现场空白样品

每 20 个样品或每批次样品 (少于 20 个) 应至少设置 1 个现场空白样品。现场空白样品随其他样品运输至实验室进行分析，以排除采样、运输过程中的污染。现场空白样中目标化合物的浓度应低于定量限的  $1/2$ 。

## 5.9.3 平行样品测定

每批次 ( $\leq 20$  个样品) 至少测定一个平行样。在重复性条件下获得的两次独立测定结果的绝对差值不大于其算术平均值的  $20\%$ 。

## 5.9.3 基体测定

每 20 个样品或每批次样品 ( $\leq 20$  个样品) 至少测定 1 个基体加标样品，加

标回收率应在 50%~150%之间。

## 5.10 废物处置

实验中产生的废物应集中收集，尤其是包含有机溶剂（如甲醇、乙腈等）的废液。收集后的废液应置于通风橱中分类保存，并做好相应标识，标识应包含废物累积起始时间、废物组成、废物收集人、收集实验室位置等相关信息。委托有资质的单位进行处理。

# 6 方法验证

## 6.1 方法验证方案

按照《环境监测分析方法标准制修订技术导则》(HJ 168-2020) 和《国家环境污染物监测方法标准制修订工作暂行要求》(环科函〔2009〕10号) 的要求，组织了 5 家在新污染物分析方面具有丰富分析测试经验的实验室进行验证。方法验证内容包括方法检出限、定量下限、精密度和准确度等方法性能指标数据。

### 6.1.1 验证实验室基本情况

开展验证前，编制组通过组织验证单位相关人员结合本标准的原理对样品的前处理和上机测试进行了系统的学习，使参与验证的实验人员熟练掌握本标准的操作要求。根据影响方法的精密度和正确度的主要因素和数理统计学的要求，编制方法验证报告，确定样品类型、含量水平、分析人员、分析设备、分析时间及重复测试次数等，验证单位需按照要求完成方法验证报告。参与方法验证的单位包括广东省科学院测试分析研究所(中国广州分析测试中心)、广州汇标检测技术中心、安捷伦科技(中国)有限公司广州分公司、广东托斯特检测技术服务有限公司等 5 家验证单位。

### 6.1.2 方法验证方案

按照《环境监测分析方法标准制订技术导则》(HJ 168-2020) 的规定，选取

实验用水作为空白基质,通过分析 2.0 ng/L 空白基质加标样品来计算方法检出限。

选取实验用水作为基质,采用低、中、高 3 种浓度的空白基质加标样品的浓度测定,每个浓度测试 7 个平行样,计算实验室相对标准偏差、实验室间相对标准偏差、重复性限、再限性限检验空白基质的方法精密度,计算加标回收率和加标回收率最终值检验空白基质的方法正确度。

选取广州市花都区地下水样品制备低浓度地下水加标样品,选取广州市越秀区某河涌样品制备中浓度加标样品,选取广州市白云区某生活污水处理厂出水样品制备高浓度污水加标样品。每个浓度设置 7 个平行样,通过测定不同类型、不同浓度的加标水样,计算实验室相对标准偏差、实验室间相对标准偏差、重复性限、再限性限检验实际样品的方法精密度,计算加标回收率和加标回收率最终值检验实际样品的方法正确度。

## 6.2 方法验证过程和结果

### 6.2.1 方法验证前的准备

筛选了有资历的验证单位,并提供方法草案、验证方案、标准溶液、实际样品和验证报告格式。各验证单位按照本标准草案中的要求准备试样、标准取值和实验设备,在规定时间内完成验证试验并反馈验证结果报告。

在方法验证前,参加验证的分析人员熟练掌握了方法原理、操作步骤及流程。方法验证过程中所用的试剂和材料、仪器和设备及分析步骤符合方法相关要求。

### 6.2.2 方法检出限和测定下限

按照标准 HJ 168-2020 要求,选取实验用水作为空白基质,通过分析全程序空白样品及空白基质加标样品计算方法检出限。

各验证试验室实验用水均选取 1 L 超纯水,按照本标准草案分析全程序空白样品,5 家实验室空白试验中均未检测出目标物质,进而对加标浓度为 2.0 ng/L 的空白加标样品进行分析,且每个实验室均设置 7 个平行样,计算  $n=7$  次平行测定的标准偏差,当自由度为 6,置信度为 99% 时,  $t$  值为 3.143,按照 HJ 168-2020 附录 A 中检出限的计算公式得出方法检出限,测定下限为 4 倍检出限。5 家实验

室的方法检出限和测定下限数据汇总结果见下表 6-1。

最终方法的检出限为各实验室所得检出限结果的最高值。方法检出限和测定下限验证结果如下：

(1) 方法检出限：7 种对苯二胺类化合物醌类次生产物和 4-硝基二苯胺的方法检出限范围为 0.6 ng/L~1.3 ng/L。其中，IPPD-Q 方法检出限为 1.1 ng/L，4-NDPA 方法检出限为 1.3 ng/L，DPPD-Q 方法检出限为 0.8 ng/L，CPPD-Q 方法检出限为 0.6 ng/L，DTPD-Q 方法检出限为 1.1 ng/L，6PPD-Q 方法检出限为 0.8 ng/L，7PPD-Q 方法检出限为 0.7 ng/L，77PD-Q 方法检出限为 0.6 ng/L。

(2) 测定下限：测定下限范围为 2.6 ng/L~5.3 ng/L。其中，IPPD-Q 测定下限为 4.5 ng/L，4-NDPA 测定下限为 5.3 ng/L，DPPD-Q 测定下限为 3.2 ng/L，CPPD-Q 测定下限为 2.6 ng/L，DTPD-Q 测定下限为 4.6 ng/L，6PPD-Q 测定下限为 3.1 ng/L，7PPD-Q 测定下限为 2.8 ng/L，77PD-Q 测定下限为 2.5 ng/L

表 6-1 方法验证的方法检出限和测定下限汇总表

实验室编号		1	2	3	4	5	最大值
检出限 (ng/L)	IPPD-Q	1.1	0.8	0.7	0.5	0.2	1.1
	4-NDPA	1.3	1.0	0.7	1.0	0.4	1.3
	DPPD-Q	0.8	0.7	0.8	0.8	0.3	0.8
	CPPD-Q	0.5	0.4	0.6	0.6	0.1	0.6
	DTPD-Q	0.5	0.8	1.1	0.3	0.4	1.1
	6PPD-Q	0.4	0.8	0.3	0.4	0.3	0.8
	7PPD-Q	0.7	0.6	0.6	0.3	0.3	0.7
	77PD-Q	0.4	0.6	0.6	0.3	0.2	0.6
测定下限 (ng/L)	IPPD-Q	4.5	3.2	2.9	1.8	0.9	4.5
	4-NDPA	5.3	4.0	3.0	4.0	1.8	5.3
	DPPD-Q	3.0	2.7	3.2	3.0	1.3	3.2
	CPPD-Q	2.0	1.7	2.3	2.6	0.6	2.6
	DTPD-Q	2.0	3.1	4.6	1.3	1.8	4.6
	6PPD-Q	1.7	3.1	1.3	1.4	1.3	3.1
	7PPD-Q	2.8	2.4	2.4	1.3	1.2	2.8
	77PD-Q	1.7	2.5	2.5	1.1	1.0	2.5

### 6.2.3 精密度

5家实验室对空白基质中低、中、高3种浓度的空白基质加标样品进行浓度测定，每个浓度测试7个平行样，计算空白基质的方法精密度。

5家实验室对地下水、地表水和生活污水处理厂水三种实际样品基质加标进行测定，计算实际样品的方法精密度。其中，地下水样品加标浓度为5 ng/L，地表水样品加标浓度为20 ng/L，污水处理厂出水样品加标浓度为100 ng/L，每个样品均测试7个平行样。

5家实验室的方法精密度数据汇总结果见下表6-2。

表6-2 方法精密度汇总表

目标物	样品	加标浓度 (ng/L)	浓度均值 (ng/L)	实验室内相对标 准偏差(%)	实验室间相对标 准偏差(%)	重复性限 (ng/L)	再限性限 (ng/L)
IPPD-Q	空白加标	2.0	2.3	3.1~13.0	1.9	0.7	0.7
		20.0	21.5	1.8~9.6	6.3	3.8	5.2
		100.0	106.6	3.0~7.8	2.4	15.5	16.1
	地下水加标	5.0	5.2	3.5~5.3	3.7	0.7	0.8
	地表水加标	20.0	15.5	2.6~5.6	1.8	1.8	1.8
	污水加标 <sup>a</sup>	100.0	95.9	3.2~5.4	4.9	12.3	17.4
4-NDPA	空白加标	2.0	1.8	2.9~17.5	8.7	0.8	0.9
		20.0	15.3	5.7~21.6	16.0	6.3	9.0
		100.0	75.8	6.4~30.5	18.2	37.0	51.6
	地下水加标	5.0	4.1	8.3~13.5	7.6	1.1	1.3
	地表水加标	20.0	11.9	2.9~6.3	3.2	1.6	1.8
	污水加标	100.0	98.6	7.5~16.8	6.5	31.2	33.9
DPPD-Q	空白加标	2.0	1.8	5.5~37.5	33.2	0.6	1.7
		20.0	20.4	3.4~16.6	17.7	5.8	11.4
		100.0	84.7	6.6~21.3	13.4	33.6	44.5
	地下水加标	5.0	5.7	1.7~15.7	10.5	1.5	2.2
	地表水加标	20.0	18.3	2.4~18.1	11.9	4.7	7.5
	污水加标	100.0	83.4	3.0~9.5	6.2	12.3	18.5
CPPD-Q	空白加标	2.0	1.7	3.0~17.4	11.1	0.4	0.7
		20.0	19.6	1.8~18.8	15.4	5.8	10.0

目标物	样品	加标浓度 (ng/L)	浓度均值 (ng/L)	实验室内相对标 准偏差 (%)	实验室间相对标 准偏差 (%)	重复性限 (ng/L)	再限性限 (ng/L)
DTPD-Q		100.0	91.7	1.1~9.4	4.4	12.9	16.4
	地下水加标	5.0	4.3	2.0~7.0	4.1	0.6	0.7
	地表水加标	20.0	18.7	2.3~5.5	2.6	2.0	2.3
	污水加标	100.0	93.5	1.9~6.8	4.8	10.0	15.6
6PPD-Q	空白加标	2.0	2.0	6.6~22.4	11.7	0.6	0.9
		20.0	18.7	2.2~13.9	8.5	4.1	5.9
		100.0	97.2	1.6~8.2	4.1	13.0	16.4
	地下水加标	5.0	4.7	2.4~12.6	1.7	0.9	0.9
	地表水加标	20.0	20.7	2.9~5.8	1.5	2.5	2.5
	污水加标	100.0	100.9	3.6~7.8	3.2	15.2	16.7
7PPD-Q	空白加标	2.0	1.9	4.8~14.2	6.7	0.4	0.5
		20.0	17.6	1.5~9.8	3.9	3.0	3.3
		100.0	88.6	2.3~7.7	6.3	12.3	19.4
	地下水加标	5.0	4.3	0.9~5.5	3.8	0.6	0.7
	地表水加标	20.0	18.6	2.7~6.0	2.6	2.6	2.8
	污水加标	100.0	101.1	1.4~3.4	3.3	7.7	11.7
77PD-Q	空白加标	2.0	1.7	4.7~18.1	10.1	0.5	0.7
		20.0	15.9	2.6~7.4	6.6	2.3	3.7
		100.0	82.8	2.7~7.6	3.3	11.1	12.8
	地下水加标	5.0	3.9	1.5~3.7	3.1	0.3	0.5
	地表水加标	20.0	15.5	2.1~8.5	3.8	2.4	2.7
	污水加标	100.0	98.9	1.3~4.7	2.9	8.6	11.2

<sup>a</sup>: 生活污水处理厂出水加标。

精密度验证结论如下：

(1) 5个实验室分别对7种对苯二胺类化合物醌类次生产物和4-硝基二苯胺平均测定浓度为2.0 ng/L、20.0 ng/L、100 ng/L的空白加标样品进行了7次重复测定：

实验室内相对标准偏差分别为2.9%~37.5%、1.5%~21.6%、1.1%~20.5%；

实验室间相对标准偏差分别为1.9%~33.2%、3.9%~17.7%、2.4%~18.2%；

重复性限范围分别为0.4 ng/L~0.8 ng/L、2.3 ng/L~6.3 ng/L、11.1 ng/L~37.0 ng/L；

再现性限范围分别为0.5 ng/L~1.7 ng/L、3.3 ng/L~11.4 ng/L、11.3 ng/L~51.6 ng/L。

(2) 5个实验室分别对7种对苯二胺类化合物醌类次生产物和4-硝基二苯胺加标浓度分别为5.0 ng/L、20.0 ng/L、100 ng/L的地下水、地表水、生活污水处理厂出水的统一实际样品进行了7次重复测定：

实验室内相对标准偏差分别为0.9%~15.7%、2.1%~18.4%、1.1%~16.8%；

实验室间相对标准偏差分别为1.7%~10.5%、1.5%~11.9%、2.9%~6.5%；

重复性限范围分别为0.3 ng/L~1.5 ng/L、1.6 ng/L~4.7 ng/L、7.7 ng/L~31.2 ng/L；

再现性限范围分别为0.5 ng/L~2.2 ng/L、1.8 ng/L~7.5 ng/L、11.2 ng/L~33.9 ng/L。

#### 6.2.4 正确度

5家实验室对空白基质中低、中、高3种浓度的空白基质加标样品进行浓度测定，每个浓度测试7个平行样，计算空白基质的方法正确度。

5家实验室对地下水、地表水和生活污水处理厂水三种实际样品基质加标进行测定，计算实际样品的方法正确度。其中，地下水样品加标浓度为5 ng/L，地表水样品加标浓度为20 ng/L，污水处理厂出水样品加标浓度为100 ng/L，每个样品均测试7个平行样。

5家实验室的方法正确度数据汇总结果见下表6-3。验证结论如下：

表6-3 方法正确度汇总表

化合物	样品类型	加标浓度 (ng/L)	加标回收率 范围 (%)	P (%) <sup>a</sup>	S <sub>P</sub> (%) <sup>b</sup>	P±2S <sub>P</sub> (%) <sup>c</sup>
IPPD-Q	空白加标	2	91.1~148.1	113.0	2.2	113.0±2.2
		20	97.6~136.0	107.7	6.8	107.7±6.8
		100	95.0~119.9	106.6	2.6	106.6±2.6
	地下水	5	93.2~120.3	103.7	3.8	103.7±3.8
	地表水	20	72.4~84.9	77.6	1.4	77.6±1.4
	污水加标	100	83.7~105.1	95.9	4.7	95.9±4.7
4-NDPA	空白加标	2	63.2~133.0	90.0	7.8	90.0±7.8
		20	52.3~112.8	76.4	12.2	76.4±12.2
		100	49.4~103.9	75.8	13.8	75.8±13.8
	地下水	5	63.7~98.2	81.5	6.2	81.5±6.2
	地表水	20	53.5~66.8	59.4	1.9	59.4±1.9
	污水加标	100	78.8~139.6	98.6	6.4	98.6±6.4
DPPD-Q	空白加标	2	48.5~141.2	88.6	29.4	88.6±29.4
		20	58.8~123.9	101.9	18.0	101.9±18.0
		100	64.1~118.1	84.7	11.4	84.7±11.4
	地下水	5	75.9~134.3	114.6	12.1	114.6±12.1
	地表水	20	54.4~105.8	91.6	10.9	91.6±10.9
	污水加标	100	70.9~93.1	83.4	5.2	83.4±5.2
CPPD-Q	空白加标	2	62.6~104.5	83.4	9.3	83.4±9.3
		20	75.4~130.1	98.1	15.2	98.1±15.2
		100	76.2~99.7	91.7	4.0	91.7±4.0
	地下水	5	76.3~97.2	86.0	3.6	86.0±3.6
	地表水	20	85.8~103.3	93.3	2.4	93.3±2.4
	污水加标	100	85.6~104.6	93.5	4.5	93.5±4.5
DTPD-Q	空白加标	2	61.7~133.1	99.9	11.7	99.9±11.7
		20	70.0~117.5	93.4	7.9	93.4±7.9
		100	82.5~106.1	97.2	4.0	97.2±4.0
	地下水	5	68.7~102.3	93.8	1.6	93.8±1.6
	地表水	20	98.2~115.2	103.5	1.5	103.5±1.5
	污水加标	100	90.1~113.9	100.9	3.2	100.9±3.2
6PPD-Q	空白加标	2	70.7~113.3	96.6	6.5	96.6±6.5

化合物	样品类型	加标浓度 (ng/L)	加标回收率 范围 (%)	P (%) <sup>a</sup>	S <sub>P</sub> (%) <sup>b</sup>	P±2S <sub>P</sub> (%) <sup>c</sup>
7PPD-Q		20	76.7~106.9	88.1	3.4	88.1±3.4
		100	76.8~99.2	88.6	5.6	88.6±5.6
	地下水	5	75.0~98.2	86.5	3.2	86.5±3.2
	地表水	20	85.1~103.7	93.0	2.4	93.0±2.4
	污水加标	100	95.1~111.7	101.1	3.3	101.1±3.3
	空白加标	2	58.7~101.8	85.5	8.6	85.5±8.6
		20	69.2~101.5	79.5	5.3	79.5±5.3
		100	70.5~88.6	82.8	2.7	82.8±2.7
	地下水	5	71.4~84.0	77.6	2.4	77.6±2.4
	地表水	20	69.8~86.4	77.6	2.9	77.6±2.9
	污水加标	100	87.9~106.4	98.9	2.8	98.9±2.8
77PD-Q	空白加标	2	45.6~90.2	70.3	9.8	70.3±9.8
		20	50.2~84.4	62.8	5.7	62.8±5.7
		100	58.3~75.2	67.2	1.6	67.2±1.6
	地下水	5	58.5~81.7	72.7	3.9	72.7±3.9
	地表水	20	50.6~77.0	61.2	3.5	61.2±3.5
	污水加标	100	82.6~102.9	95.4	2.7	95.4±2.7

<sup>a</sup>: P 表示 5 家验证实验室加标回收率的均值; <sup>b</sup>: S<sub>P</sub> 表示 5 家验证实验室加标回收率的标准偏差; <sup>c</sup>: P±2S<sub>P</sub> 表示 5 家验证实验室加标回收率最终值。

正确度验证结论如下:

(1) 5 个实验室分别对 7 种对苯二胺类化合物醌类次生产物和 4-硝基二苯胺平均测定浓度为 2.0 ng/L、20.0 ng/L、100 ng/L 的空白加标样品进行了 7 次重复测定:

加标回收率范围分别为 45.6%~148.1%、50.2%~136.0%、49.4%~119.9%; 加标回收率最终值分别为 70.3%±9.8%~113.0%±2.2%、62.8%±5.7%~107.7%±6.8%、67.2%±1.6%~106.6%±2.6%。

(2) 5 个实验室分别对 7 种对苯二胺类化合物醌类次生产物和 4-硝基二苯胺加标浓度分别为 5.0 ng/L、20.0 ng/L、100 ng/L 的地下水、地表水、生活污水处理厂出水的统一实际样品进行了 7 次重复测定:

加标回收率范围分别为 58.5%~134.3%、50.6%~115.2%、70.9%~139.6%；  
加标回收率最终值分别为 72.7%±3.9%~114.6%±12.1%、59.4%±1.9%~103.5%±1.5%、83.4%±5.2%~101.1%±3.3%。

### 6.3 方法验证结论

(1) 7 种对苯二胺类化合物醌类次生产物和 4-硝基二苯胺的方法检出限范围为 0.6 ng/L~1.3 ng/L，测定下限范围为 2.5 ng/L~5.3 ng/L，能够满足水环境中痕量分析的要求。

(2) 5 个实验室对地下水、地表水和生活污水处理厂出水加样品加标实验结果统计显示，实验室内和实验室间相对标准偏差范围分别为 0.9%~18.4% 和 1.5%~11.9%，加标回收率范围为 50.6%~139.6%，加标回收率最终值范围为 59.4%±1.9%~114.6%±12.1%，说明方法的精密度和准确度良好，方法各项特性指标及质控指标均达到了预期要求。

## 7 标准实施建议

本标准属于分析方法标准，同时也属于环境监测与化学分析技术领域，建议作为推荐性标准批准发布。

## 8 重大分歧意见的处理经过和依据

无。

## 9 涉及专利的有关说明

本标准目前没有检索到涉及专利的信息。

## 10 其他应予说明的事项

无。