

团体标准

T/GAIA 041—2026

水质 4-硝基二苯胺和 7 种对苯二胺类化合物醌类次生产物的测定 高效液相色谱-三重四极杆质谱法

Water quality—Determination of 4-nitro-*N*-phenylaniline and 7 *p*-phenylenediamine
quinone-type secondary products—

Liquid chromatography-triple quadrupole mass spectrometry method

2026-03-25 发布

2026-04-01 实施

广东省分析测试协会 发布

全国团体标准信息平台

GAIA

目 次

1 范围 1

2 规范性引用文件 1

3 方法原理 1

4 干扰和消除 1

5 试剂与材料 2

6 仪器和设备 3

7 样品 4

8 仪器参考条件 5

9 校准 5

10 结果计算与表示 6

11 准确度 8

12 质量保证和质量控制 8

13 废物处理 9

附录 A（资料性）8 种目标物及其内标相关信息 10

附录 B（资料性）质谱多反应监测参考条件 11

附录 C（资料性）方法的精密度和正确度 12

前 言

本文件按照GB/T 1.1-2020《标准化工作导则 第1部分：标准化文件的结构和起草规则》和GB/T 2001.4-2015《标准编写规则 第4部分：试验方法标准》的规定起草。

请注意本文件的某些内容可能涉及专利。本文件的发布机构不承担识别专利的责任。

本文件由广东省分析测试协会提出并归口。

本文件起草单位：广东省科学院测试分析研究所（中国广州分析测试中心）、中山大学、广东省广州生态环境监测中心站、广东省环境科学研究院、广东粤海水务检测技术有限公司广州分公司、华南师范大学、安捷伦科技（中国）有限公司广州分公司、广州汇标检测技术中心。

本文件主要起草人：郭鹏然、张瑞玲、王畅、陈炳基、张景茹、宋玉梅、刘思思、王庆生、贾成俊、王倩、张蔚键、佟宇俊、谭胜达、符传理、郝燕娟、何振乾、谢书越。

本文件为首次发布。

水质 4-硝基二苯胺和7种对苯二胺类化合物醌类次生产物的测定

高效液相色谱-三重四极杆质谱法

1 范围

本文件规定了测定水中4-硝基二苯胺和7种对苯二胺类化合物醌类次生产物的高效液相色谱-三重四极杆质谱法。

本文件适用于地表水、地下水和生活污水中4-硝基二苯胺（4-NDPA）、*N*-(1,3-二甲基丁基)-*N'*-苯基对苯二胺-醌（6PPD-Q）、*N,N'*-双(1,4-二甲基基)对苯二胺-醌（77PD-Q）、*N*-(1,4-二甲基戊基)-*N'*-苯基对苯二胺-醌（7PPD-Q）、*N,N'*-二苯基对苯二胺-醌（DPPD-Q）、*N*-异丙基-*N'*-苯基对苯二胺-醌（IPPD-Q）、*N*-环己基-*N'*-苯基对苯二胺-醌（CPPD-Q）、*N,N'*-二甲苯基对苯二胺-醌（DTPD-Q）等4-硝基二苯胺和7种对苯二胺类化合物醌类次生产物的测定。

当地表水、地下水和生活污水取样量为1 L，定容体积为1 mL，进样量为2 μ L时，4-NDPA方法检出限为1.3 ng/L，测定下限为5.3 ng/L；6PPD-Q方法检出限为0.8 ng/L，测定下限为3.1 ng/L；77PD-Q方法检出限为0.6 ng/L，测定下限为2.5 ng/L；7PPD-Q方法检出限为0.7 ng/L，测定下限为2.8 ng/L；DPPD-Q方法检出限为0.8 ng/L，测定下限为3.2 ng/L；IPPD-Q方法检出限为1.1 ng/L，测定下限为4.5 ng/L；CPPD-Q方法检出限为0.6 ng/L，测定下限为2.6 ng/L；DTPD-Q方法检出限为1.1 ng/L，测定下限为4.6 ng/L。

2 规范性引用文件

本文件引用了下列文件或其中的条款。凡是注明日期的引用文件，仅注日期的版本适用于本文件。凡是未注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本文件。

GB 6682 分析实验室用水规格和试验方法

GB 8170 数值修约规则与极限数值的表示和判定

HJ 91.1 污水监测技术规范

HJ 91.2 地表水环境质量监测技术规范

HJ 164 地下水环境监测技术规范

HJ 168 环境监测分析方法标准制订技术导则

3 方法原理

水样过滤后经固相萃取柱富集和净化，用高效液相色谱-串联质谱法分离检测。根据目标化合物的保留时间和特征离子定性，采用内标法和外标法定量。

4 干扰和消除

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 试剂与材料

除非另有说明，分析时均使用符合国家标准的分析纯试剂。

5.1 甲酸

色谱级。

5.2 乙酸铵

色谱级。

5.3 甲醇

色谱级。

5.4 丙酮

色谱级。

5.5 二氯甲烷

色谱级。

5.6 实验用水

应符合GB/T 6682 中一级水要求。

5.7 浓盐酸： $\rho=1.18\text{ g/mL}$

优级纯，质量浓度36%~38%。

5.8 氨水： $\rho=0.91\text{ g/mL}$

色谱级，质量浓度>25%。

5.9 谷胱甘肽

纯度 $\geq 98\%$ 。

5.10 叠氮化钠

纯度 $\geq 99.5\%$ 。

5.11 盐酸溶液

用盐酸（5.7）和实验用水（5.6）按1：4的体积比进行混合。

5.12 氨水溶液

用氨水（5.8）和实验用水（5.6）按1：4的体积比进行混合。

5.13 谷胱甘肽溶液： $\rho=0.5\text{ mol/L}$

称取15.4 g谷胱甘肽（5.9），用实验用水（5.6）溶解，定容至100 mL，混匀，临用时配制。

5.14 甲醇-水溶液

用甲醇（5.3）和实验用水（5.6）按1: 9的体积比混合，临用时现配。

5.15 甲酸/乙酸铵缓冲液： $\rho(\text{HCOOH})=0.1\%$, $c(\text{CH}_3\text{COONH}_4)=5\text{ mmol/L}$

称取0.39 g乙酸铵（5.2），用实验用水（5.6）溶解，加入1 mL甲酸（5.1），定容至1000 mL，混匀，临用时现配。

5.16 标准品

4-硝基二苯胺和7种对苯二胺类化合物醌类次生产物与1种内标标准品的中英文名称、CAS号、分子式、相对分子质量见附录A，纯度均 $\geq 95\%$ 。

5.17 目标物标准贮备液： $\rho=100\text{ mg/L}\sim 1000\text{ mg/L}$

可购买市售有证标准溶液，按标准溶液证书要求保存。也可用市售有证标准物质制备，制备的溶剂为甲醇（5.3），标准贮备溶液于 -20°C 密封、避光保存。

5.18 目标物标准使用液： $\rho=1.0\text{ mg/L}$

用甲醇（5.3）稀释目标物标准贮备液（5.17），配置成浓度为 1.0 mg/L 的标准使用液。标准使用液于 -20°C 密封、避光保存。

5.19 内标标准贮备溶液： $\rho=100\text{ mg/L}$

可购买市售有证标准溶液，内标物为*N*-(1,3-二甲基丁基)-*N'*-苯基对苯二胺-醌- D_5 （6PPD-Q- D_5 ），溶剂为甲醇，按标准溶液证书要求保存。

5.20 内标标准使用液

用甲醇（5.3）稀释内标物贮备液（5.19），配置成浓度为 1.0 mg/L 的标准使用液。标准使用液于 -20°C 密封、避光保存。

5.21 氮气

纯度大于99.999%（体积分数）。

6 仪器和设备

6.1 高效液相色谱-三重四极杆质谱仪：配有电喷雾离子源（ESI），具备流动相梯度洗脱和质谱多反应监测（MRM）功能。

6.2 色谱柱：柱长为100 mm，内径为2.1 mm，填料粒径为 $2.5\text{ }\mu\text{m}$ 的反相C18相色谱柱。

6.3 固相萃取柱：建议填料为聚苯乙烯二乙烯基苯吡咯烷酮的固相萃取柱，规格为200 mg/6 mL。

6.4 固相萃取装置：包括萃取缸、聚四氟乙烯管线、真空泵，配有真空系统、缓冲瓶，流速可调节。

6.5 浓缩装置：氮气浓缩仪。

6.6 混合装置：涡旋混匀器。

6.7 超声波清洗器。

6.8 pH计。

6.9 采样瓶：1 L，磨口棕色玻璃瓶。

6.10 PP瓶：1 L。

6.11 进样瓶：棕色玻璃瓶 2.0 mL，具有预开口聚四氟乙烯/橡胶隔垫螺旋盖。

6.12 微量移液器：10 μ L、100 μ L、200 μ L、1000 μ L。

6.13 滤膜：玻璃纤维滤膜，孔径 0.45 μ m。

6.14 滤膜：聚四氟乙烯（PTFE）滤膜，孔径 0.22 μ m。

7 样品

7.1 样品采集和保存

按照HJ/T 91和HJ/T 164的相关规定用采样瓶（6.9）采集样品，用滤膜（6.13）过滤，水样过滤后放于PP瓶（6.10）中，加入0.05 g叠氮化钠（5.10）和1 mL谷胱甘肽溶液（5.13），混匀，保存于-20 $^{\circ}$ C，于3天内完成样品预处理。

7.2 试样制备

7.2.1 样品预处理

将水样室温自然解冻，加入0~200 μ L盐酸（5.11）或氨水溶液（5.12）将样品调节至pH=7.0 $\pm$ 0.3。

7.2.2 内标添加

用移液器移取20 μ L内标标准使用液（5.20）至水样中，混匀。

7.2.3 调节固相萃取柱

将固相萃取柱（6.3）固定在固相萃取装置（6.4）上，依次用6 mL甲醇（5.3）、6 mL实验用水（5.6）活化，活化过程中应确保固相萃取柱中的填料不露出液面，流速控制在每秒1滴。在润洗的最后一步保持少量纯水在固相萃取柱内。

7.2.4 负载样品

将已添加内标的水样以5~10 mL/min的流速通过固相萃取柱，上样完毕后，用实验用水（5.6）冲洗样品瓶3次，洗涤液一并转移至柱上。用5 mL实验用水（5.6）淋洗固相萃取柱，然后抽真空干燥固相萃取柱或用冷冻干燥机冷干。

7.2.5 洗脱样品

用2 mL甲醇（5.3）、2 mL丙酮（5.4）和3 mL二氯甲烷（5.5）以约0.5 mL/min（1~2滴/秒）的流速依次洗脱固相萃取柱，洗脱液收集于玻璃管中。

7.2.6 浓缩样品

用浓缩装置（6.5）浓缩洗脱液至近干，加入1 mL甲醇-水溶液（5.14）复溶，经滤膜（6.14）过滤后待测。制备好的待测试样应于-20 $^{\circ}$ C以下避光保存，3天内完成分析。

7.3 空白试样的制备

用实验用水（5.6）代替样品，按照与试样制备（7.2）相同的步骤制备实验室空白试样。

8 仪器参考条件

8.1 液相色谱参考条件

流动相A：甲酸/乙酸铵缓冲液（5.15）；流动相B：甲醇（5.3）；梯度洗脱程序见表1。流速：0.35 mL/min，柱温：40℃，进样体积：2 μL。

表1 液相色谱流动相梯度洗脱程序

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：5 min		

注：对于不同的仪器和色谱柱，流动相洗脱程序应针对目标化合物进行优化确定。

8.2 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，质谱多反应监测参考条件见附表B。毛细管电压：3000 V。干燥气流量：7 L/min，温度：200℃。鞘气流量：10 L/min，温度：350℃。雾化气压力：1.38×10⁵ Pa。碰撞气：氮气（5.20）。

8.3 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灵敏度，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。

9 校准

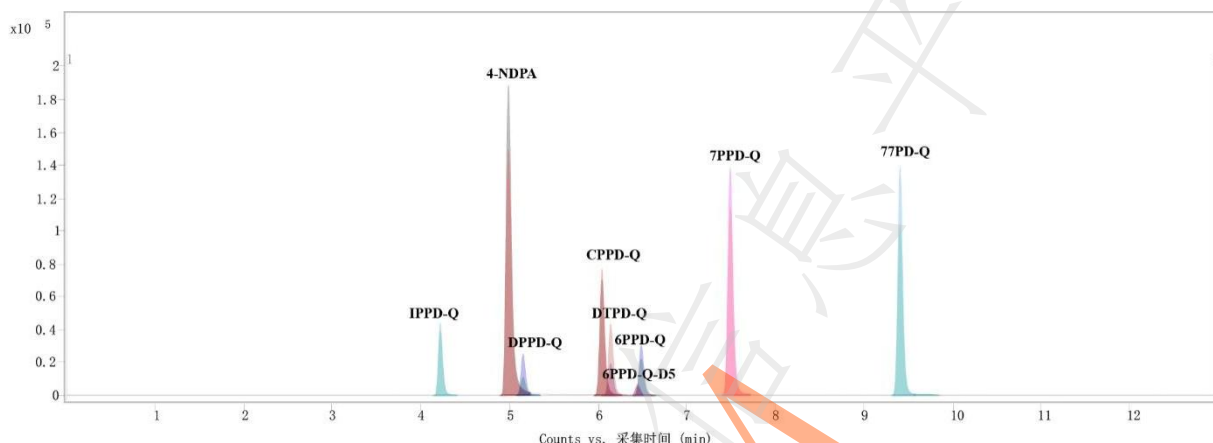
9.1 校准曲线绘制

移取适量目标物标准使用液（5.18）和内标标准使用液（5.20），用甲醇-水溶液（5.14）配制浓度范围在1 μg/L ~200 μg/L，8个浓度点的标准系列工作溶液，临用时配制。标准溶液中，8种目标物的质量浓度为1 μg/L、2 μg/L、5 μg/L、10 μg/L、20 μg/L、50 μg/L、100 μg/L和200 μg/L，内标物质量浓度均为20 μg/L（此为参考浓度，可根据实际样品的情况调整曲线范围）。定量时DPPD-Q采用外标法定量，其余物质采用内标法定量。

按照仪器参考条件（8），从低浓度到高浓度依次测定，得到不同浓度目标化合物色谱图。内标法以目标化合物定量离子峰面积与内标化合物定量离子峰面积的比值为纵坐标，以目标化合物标准溶液浓度为横坐标，绘制校准曲线。校准曲线相关系数 ≥ 0.995 ，否则重新绘制校准曲线。

9.2 标准样品的液相色谱质谱图

在本文件推荐的仪器参考条件（8）下，8种目标化合物及其内标物的总离子流色谱图见图1。



（4-NDPA：4-硝基二苯胺，IPPD-Q：N-异丙基-N'-苯基对苯二胺-醌，DPPD-Q：N,N'-二苯基对苯二胺-醌，CPPD-Q：N-环己基-N'-苯基对苯二胺-醌，DTPD-Q：N,N'-二甲苯基对苯二胺-醌，6PPD-Q：N-(1,3-二甲基丁基)-N'-苯基对苯二胺-醌，6PPD-Q-D₅：N-(1,3-二甲基丁基)-N'-苯基对苯二胺-醌-D₅，7PPD-Q：N-(1,4-二甲基戊基)-N'-苯基对苯二胺-醌，77PD-Q：N,N'-双(1,4-二甲基)对苯二胺-醌。）

图1 目标化合物及其内标物的总离子流色谱图（目标化合物： $\rho=200\text{ }\mu\text{g/L}$ ，内标： $\rho=20.0\text{ }\mu\text{g/L}$ ）

9.3 试样测定

按照与标准曲线测定相同的仪器参考条件（8）进行试样（7.2）的测定。浓度超过标准曲线线性范围时，将水样适当稀释后测定，或适当减少水样取样量（污水），按照试样制备（7.2）重新制备样品进行测定。

9.4 空白试验

按照与试样测定（9.3）相同的仪器条件（8）测定实验室空白试样（7.3）。

10 结果计算与表示

10.1 定性分析

按照质谱参考条件（8.2）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%；且对待测样品中各目标化合物定性离子的相对丰度（ K_{sam} ）与浓度接近的标准溶液中对应的定性离子相对丰度（ K_{std} ）进行比较，偏差不超过表2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。 K_{sam} 按照公式（1）计算。

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

式中：

K_{sam} —试样中某目标化合物定性离子的相对丰度比，%；

A_2 —试样中某目标化合物定性离子对的响应值（峰面积或峰高）；

A_1 —试样中某目标化合物定量离子对的响应值（峰面积或峰高）。

K_{std} 按照公式（2）计算。

$$K_{std} = \frac{A_{std2}}{A_{std1}} \times 100\% \quad (2)$$

式中：

K_{std} —标准样品中某目标化合物定性离子的相对丰度比，%；

A_{std2} —标准样品中某目标化合物定性离子对的响应值（峰面积或峰高）；

A_{std1} —标准样品中某目标化合物定量离子对的响应值（峰面积或峰高）。

表 2 定性确证时相对离子丰度比的最大允许偏差

K_{std} (%)	K_{sam} 最大允许偏差 (%)
$K_{std} > 50$	± 20
$20 < K_{std} \leq 50$	± 25
$10 < K_{std} \leq 20$	± 30
$K_{std} \leq 10$	± 50

10.2 定量分析

通过定性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。试样中目标化合物 i 对应的浓度按照公式（3）计算：

$$C_i = \frac{X_s V_1 D}{V} \quad (3)$$

式中：

C_i —样品中某目标化合物的质量浓度，单位为纳克每升（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，单位为纳克每升（ng/L）；

V_1 —样品经过固相萃取后的体积，单位为毫升（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，单位为毫升（mL）。

10.3 结果表示

按照GB/T 8170和HJ 168的相关规定进行数值修约，检出限、重复性限、再现性限、标准偏差和相对标准偏差保留两位有效数字，浓度值和回收率保留三位有效数字。

11 准确度

11.1 精密度

5家实验室对4-硝基二苯胺和7种对苯二胺类化合物醌类次生产物加标浓度为2.0 ng/L、20.0 ng/L、100 ng/L三个浓度水平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3.0%~23%、1.5%~22%、1.1%~21%；实验室间相对标准偏差分别为1.9%~33%、3.9%~18%、2.4%~18%；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 ng/L~37 ng/L；再现性限范围分别为0.5 ng/L~1.7 ng/L、3.3 ng/L~11 ng/L、11 ng/L~52 ng/L。

5家实验室对4-硝基二苯胺和7种对苯二胺类化合物醌类次生产物加标浓度分别为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%~16%、2.1%~18%、1.1%~17%；实验室间相对标准偏差分别为1.7%~11%、1.5%~12%、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 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 ng/L~34 ng/L。

精密度结果统计参见附录 C 中 C.1。

11.2 正确度

5家实验室对4-硝基二苯胺和7种对苯二胺类化合物醌类次生产物平均测定浓度为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：回收率范围分别为45.6%~148%、50.2%~136%、49.4%~120%；回收率最终值分别为70.3%±9.79%~113.0%±2.18%、62.8%±5.70%~108%±6.80%、67.2%±1.61%~107%±2.59%。

5家实验室对4-硝基二苯胺和7种对苯二胺类化合物醌类次生产物加标浓度分别为5.0 ng/L、20.0 ng/L、100 ng/L的地下水、地表水、生活污水的统一实际样品进行了7次重复测定：回收率范围分别为58.5%~134%、50.6%~115%、70.9%~140%；回收率最终值分别为72.7%±3.89%~115%±12.1%、59.4%±1.89%~103%±1.55%、83.4%±5.19%~101%±3.33%。

正确度结果统计参见附录 C 中表 C.2

12 质量保证和质量控制

12.1 仪器与耗材污染控制

为避免橡胶类材料中抗氧化剂及其醌类产物析出造成实验室空白污染，样品前处理与分析过程中应避免使用橡胶材质的塞子、手套、导管等耗材。

12.2 空白样品

每20个样品或每批次（少于20个）至少测定1个实验室空白，测定结果应低于方法检出限。

12.3 平行样

每20个样品或每批次（少于20个）至少测定1个平行样，平行样相对标准偏差应≤30%。

12.4 基体加标

每20个样品或每批次（少于20个）至少测定1个基体加标样，4-NDPA、DPPD-Q和77PD-Q基体加标回收率应在50%~140%之间，其它物质基体加标回收率应在60%~120%之间。

12.5 校准

每20个样品或每批次（少于20个）测定1个标准系列中间浓度点，测定结果的相对误差 $\leq 20\%$ 。

13 废物处理

实验中产生的所有废液和废物应分类收集和保管，并做好相应的标识，委托有资质的单位进行处理。

附录 A

(资料性)

8 种目标物及其内标相关信息

8 种目标物及其内标相关信息见表 A.1。

表A.1 8种目标物及其内标相关信息

序号	中文名称	英文名称	英文缩写	CAS号	分子式	分子量
1	<i>N</i> -(1,3-二甲基丁基)- <i>N'</i> -苯基对苯二胺-醌	<i>N</i> -(1,3-dimethylbutyl)- <i>N'</i> -phenyl-1,4-phenylenediamine-quinone	6PPD-Q	2754428-18-5	C ₁₈ H ₂₂ N ₂ O ₂	298.38
2	<i>N,N'</i> -双(1,4-二甲基)对苯二胺-醌	<i>N</i> -(1,4-dimethylpentyl)- <i>N'</i> -phenylbenzene-1,4-diamine-quinone	77PD-Q	/	C ₂₀ H ₃₄ N ₂ O ₂	334.50
3	<i>N</i> -(1,4-二甲基戊基)- <i>N'</i> -苯基对苯二胺-醌	<i>N</i> -(1,4-dimethylpentyl)- <i>N'</i> -phenylbenzene-1,4-diamine-quinone	7PPD-Q	/	C ₁₉ H ₂₄ N ₂ O ₂	312.41
4	<i>N,N'</i> -二苯基对苯二胺-醌	<i>N,N'</i> -diphenyl- <i>p</i> -phenylenediamine-quinone	DPPD-Q	3421-08-7	C ₁₈ H ₁₄ N ₂ O ₂	290.32
5	<i>N</i> -异丙基- <i>N'</i> -苯基对苯二胺-醌	2-(Isopropylamino)-5-(phenylamino) cyclohexa-2,5-diene-1,4-dione	IPPD-Q	68054-73-9	C ₁₅ H ₁₆ N ₂ O ₂	256.30
6	<i>N</i> -环己基- <i>N'</i> -苯基对苯二胺-醌	<i>N</i> -phenyl- <i>N'</i> -cyclohexyl- <i>p</i> -phenylenediamine-quinone	CPPD-Q	68054-78-4	C ₁₈ H ₂₀ N ₂ O ₂	296.36
7	<i>N,N'</i> -二甲苯基对苯二胺-醌	<i>N,N'</i> -di-(<i>p</i> -tolyl)- <i>p</i> -phenylenediamine-quinone	DTPD-Q	252950-46-5	C ₂₀ H ₂₀ N ₂ O ₂	318.36
8	4-硝基二苯胺	4-nitrodiphenylamine	4-NDPA	836-30-6	C ₁₂ H ₁₀ N ₂ O ₂	214.22
9	<i>N</i> -(1,3-二甲基丁基)- <i>N'</i> -苯基对苯二胺-醌-D ₅	<i>N</i> -(1,3-dimethylbutyl)- <i>N'</i> -phenyl-1,4-phenylenediamine-quinone-D ₅	6PPD-Q-D ₅	/	C ₁₈ H ₁₇ D ₅ N ₂ O ₂	303.42

附录 B
(资料性)
质谱多反应监测参考条件

质谱多反应监测参考条件见表 B.1。

表B.1 质谱参考条件

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)	定量方法/内 标
1	IPPD-Q	4.22	257.3	135	215.0*	16	6PPD-Q-D ₅
					187.1	28	
2	4-NDPA	4.99	215.2	103	167.4*	42	6PPD-Q-D ₅
					168.4	26	
3	DPPD-Q	5.15	291.3	135	263.1*	24	外标法
					77.0	65	
4	CPPD-Q	6.04	297.4	125	215.0*	16	6PPD-Q-D ₅
					187.0	32	
5	DTPD-Q	6.14	319.4	140	212.0*	20	6PPD-Q-D ₅
					184.1	28	
6	6PPD-Q	6.49	299.4	105	215.0*	16	6PPD-Q-D ₅
					187.1	32	
7	6PPD-Q-D ₅	6.45	304.3	150	220.1*	16	/
					192.1	32	
8	7PPD-Q	7.49	313.4	140	215.0*	16	6PPD-Q-D ₅
					187.1	32	
9	77PD-Q	9.41	335.5	145	237.1*	20	6PPD-Q-D ₅
					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。

附录 C
(资料性)
方法的精密度和正确度

5 家实验室测定的方法精密度和正确度数据见表 C.1 和表 C.2。

表C.1 方法精密度汇总表

目标物	样品	加标浓度 (ng/L)	本底浓度 均值 (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	ND	2.26	3.1~16	1.9	0.6	0.7
		20.0	ND	21.5	1.8~9.6	6.3	3.8	5.2
		100	ND	107	3.0~7.8	2.4	16	16
	地下水加标	5.0	ND	5.19	3.5~5.3	3.7	0.7	0.8
	地表水加标	20.0	1.5~1.8	15.5	2.6~5.6	1.8	1.8	1.8
	生活污水加标	100	ND	95.9	3.2~5.4	4.9	12	17
4-NDPA	空白加标	2.0	ND	1.80	9.1~23	8.7	0.8	0.9
		20.0	ND	15.3	5.7~22	16	6.3	9.0
		100	ND	75.8	6.4~31	18	37	52
	地下水加标	5.0	ND	4.07	8.3~13	7.6	1.1	1.3
	地表水加标	20.0	ND	11.9	2.9~6.3	3.2	1.6	1.8
	生活污水加标	100	ND	98.6	7.5~17	6.5	31	34
DPPD-Q	空白加标	2.0	ND	1.77	5.5~20	33	0.6	1.7
		20.0	ND	20.4	3.4~17	18	5.8	11
		100	ND	84.7	6.6~21	13	37	45
	地下水加标	5.0	ND	5.73	1.7~16	11	1.5	2.2
	地表水加标	20.0	1.1~2.1	18.3	2.4~18	12	4.7	7.5
	生活污水加标	100	1.5~2.1	83.4	3.0~9.5	6.2	12	19
CPPD-Q	空白加标	2.0	ND	1.67	3.0~11	11	0.4	0.7
		20.0	ND	19.6	1.8~19	15	5.8	10
		100	ND	91.7	1.1~9.4	4.4	13	16
	地下水加标	5.0	ND	4.30	2.0~7.0	4.1	0.6	0.7
	地表水加标	20.0	ND	18.7	2.3~5.5	2.6	2.0	2.3
	生活污水加标	100	ND	93.5	1.9~6.8	4.8	10	16
DTPD-Q	空白加标	2.0	ND	2.00	5.3~17	12	0.6	0.9
		20.0	ND	18.7	2.2~14	8.5	4.1	5.9
		100	ND	97.2	1.6~8.2	4.1	13	16
	地下水加标	5.0	ND	4.69	2.4~13	1.7	0.9	0.9
	地表水加标	20.0	ND~1.3	20.7	2.9~5.8	1.5	2.5	2.5
	生活污水加标	100	ND	101	3.6~7.8	3.2	15	17
6PPD-Q	空白加标	2.0	ND	1.93	4.8~14	6.7	0.4	0.5
		20.0	ND	17.6	1.5~9.8	3.9	3.0	3.3
		100	ND	88.6	2.3~7.7	6.3	12	19
	地下水加标	5.0	ND	4.32	0.9~5.5	3.8	0.6	0.7

表C.1 方法精密度汇总表（续表）

目标物	样品	加标浓度 (ng/L)	本底浓度 均值 (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)	再现性限 (ng/L)
6PPD-Q	地表水加标	20.0	12.4~13.8	18.6	2.7~6.0	2.6	2.6	2.8
	生活污水加标	100	ND	101	1.4~3.4	3.3	7.7	12
7PPD-Q	空白加标	2.0	ND	1.71	5.0~13	10	0.5	0.7
		20.0	ND	15.9	2.6~7.4	6.6	2.3	3.7
	空白加标	100	ND	82.8	2.7~7.6	3.3	11	13
	地下水加标	5.0	ND	3.88	1.5~3.7	3.1	0.3	0.5
	地表水加标	20.0	ND	15.5	2.1~8.5	3.8	2.4	2.7
	生活污水加标	100	ND	98.9	1.3~4.7	2.9	8.6	11
77PD-Q	空白加标	2.0	ND	1.41	4.5~15	14	0.4	0.7
		20.0	ND	12.6	4.5~12	9.1	2.8	4.1
		100	ND	67.2	3.6~7.7	2.4	11	11
	地下水加标	5.0	ND	3.63	3.2~12	5.4	0.7	0.9
	地表水加标	20.0	ND	12.2	6.6~18	5.7	4.1	4.3
	生活污水加标	100	ND	95.4	1.1~6.4	2.9	13	13

表C.2 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 (%)	P (%) ^a	P±2S _p (%) ^c
IPPD-Q	空白加标	2.0	91.1~148	113	113.0±2.18
		20.0	97.6~136	108	107.7±6.80
		100	95.0~120	107	106.6±2.59
	地下水加标	5.0	93.2~120	104	103.7±3.81
	地表水加标	20.0	72.4~84.9	77.6	77.6±1.36
	生活污水加标	100	83.7~105	95.9	95.9±4.71
4-NDPA	空白加标	2.0	63.2~133	90.0	90.0±7.84
		20.0	52.3~113	76.4	76.4±12.2
		100	49.4~104	75.8	75.8±13.8
	地下水加标	5.0	63.7~98.2	81.5	81.5±6.16
	地表水加标	20.0	53.5~66.8	59.4	59.4±1.89
	生活污水加标	100	78.8~140	98.6	98.6±6.39
DPPD-Q	空白加标	2.0	48.5~141	88.6	88.6±29.4
		20.0	58.8~124	102	101.9±18.0
		100	64.1~118	84.7	84.7±11.4
	地下水加标	5.0	75.9~134	115	115±12.1
	地表水加标	20.0	54.4~106	91.6	91.6±10.9
	生活污水加标	100	70.9~93.1	83.4	83.4±5.19
CPPD-Q	空白加标	2.0	62.6~105	83.4	83.4±9.28
		20.0	75.4~130	98.1	98.1±15.2
		100	76.2~99.7	91.7	91.7±4.02
	地下水加标	5.0	76.3~97.2	86.0	86.0±3.56
	地表水加标	20.0	85.8~103	93.3	93.3±2.45
	生活污水加标	100	85.6~105	93.5	93.5±4.49
DTPD-Q	空白加标	2.0	61.7~133	99.9	99.9±11.7
		20.0	70.0~118	93.4	93.4±7.94
		100	82.5~106	97.2	97.2±3.96
	地下水加标	5.0	68.7~102	93.8	93.8±1.55
	地表水加标	20.0	98.2~115	103	103±1.55
	生活污水加标	100	90.1~114	101	101±3.20
6PPD-Q	空白加标	2.0	70.7~113	96.6	96.6±6.5
		20.0	76.7~107	88.1	88.1±3.4
		100	76.8~99.2	88.6	88.6±5.6
	地下水加标	5.0	75.0~98.2	86.5	86.5±3.25
	地表水加标	20.0	85.1~104	93.0	93.0±2.44
	生活污水加标	100	95.1~112	101	101±3.30
7PPD-Q	空白加标	2.0	58.7~102	85.5	85.5±8.62
		20.0	69.2~102	79.5	79.5±5.25
		100	70.5~88.6	82.8	82.8±2.72
	地下水加标	5.0	71.4~84.0	77.6	77.6±2.43
	地表水加标	20.0	69.8~86.4	77.6	77.6±2.91
	生活污水加标	100	87.9~106	98.9	98.9±2.83

表C.2 方法正确度汇总表（续表）

化合物	样品类型	加标浓度（ng/L）	加标回收率（%）	P（%） ^a	P±2S _p （%） ^c
77PD-Q	空白加标	2.0	45.6~90.2	70.3	70.3±9.79
		20.0	50.2~84.4	62.8	62.8±5.70
		100	58.3~75.2	67.2	67.2±1.61
	地下水加标	5.0	58.5~81.7	72.7	72.7±3.89
	地表水加标	20.0	50.6~77.0	61.2	61.2±3.52
	生活污水加标	100	82.6~103	95.4	95.4±2.74

^a：P 表示 5 家验证实验室加标回收率的均值；^b：S_p 表示 5 家验证实验室加标回收率的标准偏差；^c：P±2S_p 表示 5 家验证实验室加标回收率最终值。