

附件 2

# 《水质 烷基酚的测定 气相色谱-质谱法》

(征求意见稿 送审稿 报批稿)

## 编制说明

主编单位: 中国水利水电科学研究院

2022 年 10 月 25 日

# 编制说明

## 一、工作简况

### 1.任务来源

随着科学技术的不断进步,水质监测仪器不断更新换代,仪器性能大幅提升,为水利工程建设和保护提供了更准确更便捷的监测工具。规范水质监测方法,统一水质要素检测标准,是确保监测数据准确性的重要监管手段。

烷基酚类化合物(Alkylphenols, APs),具体包括叔丁基苯酚、丁基苯酚、戊基苯酚、己基苯酚、对特辛基苯酚、庚基苯酚、辛基酚、正壬基酚和双酚 A 等 9 种常见烷基酚,既是烷基酚聚氧乙烯醚的合成原料又是其环境中的主要降解产物。该类化合物具有很强的雌激素干扰效应和稳定性,可通过食物链积累放大,危害人类健康和生态环境。1996 年 APs 已被欧盟列为“内分泌干扰物(EDC)”。虽然大多数发达国家已逐步淘汰了这类化合物,但在发展中国家仍被广泛使用(例如在我国地表水中广泛存在),因此 APs 在环境中尤其是水体中的污染状况备受国内外关注。目前我国在相关化合物检测方法方面存在短板,急需相关技术储备。本标准采用固相萃取技术对化合物进行提取,将洗脱液进行衍生化后通过气相色谱-质谱进行测定。

气相色谱-质谱仪在水利行业水质监测中被广泛使用,但目前仅重点关注地表水标准中规定的相关指标,鉴于烷基酚类化合物在地表水中广泛存在且毒性较大的特点,本标准是结合水利行业特点制订的标准方法,一方面满足行业监测需求,另一方面补充完善国内现有相关标准。

因此,我单位于 2020 年 12 月向中国水利学会提出申请,正式编制标准《水质 烷基酚的测定 气相色谱-质谱法》。中国水利学会于 2021 年 3 月 19 日组织专家对标准开展了立项论证,专家组同意该标准立项。

### 2.工作过程

2020 年 10 月,我单位成立标准编制组。

2020 年 10 月~2021 年 3 月,编制组根据水文水资源管理需求分析,调研了国内外有关资料,进行认真分析后制定总的技术路线,进行试验方法研究,确定分析方法的分析条件以及质量控制保证的方法,编写标准初稿。

2021年3月19日，中国水利学会组织专家对标准开展了立项论证，同意该标准立项。

2021年5月~2022年6月，编制组收到立项论证审查意见后，对初稿进行修改，并组织7家有资质的实验室进行方法验证。在此期间，经协商，水利部信息中心、北京师范大学、北京市水科学技术研究院、珠江水资源检测评价中心加入编制组一起完成之后的编制工作。

2020年7月~10月，编制组对方法验证数据进行统计分析，及方法验证过程中发现的问题进行研究分析，并进一步对标准初稿进行了修改，形成了《水质氰化物的测定 连续流动-分光光度法》(征求意见稿)。

### 3. 主要起草人及其所做的工作

本标准由中国水利水电科学研究院、水利部信息中心、北京师范大学、北京市水科学技术研究院和珠江水资源检测评价中心共同编制，标准主要起草人为李昆、金喜来、万晓红、文武、翁士创等。

## 二、主要内容说明及来源依据

### 1. 规定了适用范围

本文件规定了测定水中烷基酚的气相色谱-质谱法。

本文件适用于地表水、地下水及饮用水中 4-叔丁基苯酚、4-正丁基苯酚、4-正戊基苯酚、4-正己基苯酚、4-叔辛基苯酚、4-正庚基苯酚、4-正辛基苯酚、4-正壬基苯酚、双酚 A 共 9 种烷基酚类化合物的测定。

当取样量为 500 mL 时方法的检出限和测定下限。

### 2. 规定了规范性引用文件

下列文件中的内容通过文中的规范性引用而构成本文件必不可少的条款。其中，注日期的引用文件，仅该日期对应的版本适用于本文件；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 生活饮用水标准检验方法 水样的采集与保存

SL 219 水环境监测规范

SL 391 有机分析样品前处理方法

### 3. 规定了方法原理

本标准规定取一定体积的水样，经固相萃取法对水样中烷基酚类化合物进行富集萃取，浓缩后经三甲基氯硅烷（BSTFA-TMCS）衍生化，用带有质谱（MS）检测器的气相色谱（GC）分离和测定。

#### 4.规定了所用的试剂和材料

除非另有说明，实验室用水为二级以上纯水；分析时均使用符合国家标准分析纯试剂。

#### 5.规定了所用的仪器和设备

- (1) 一般实验室常用仪器和设备。
- (2) 采样器和采样瓶。
- (3) 样品前处理仪器和设备。
- (4) 气相色谱仪。

#### 6.规定了样品的采集和保存方法

##### (1) 样品的采集

地表水、地下水样品的采集按照 SL 219 的相关规定执行；生活饮用水样品的采集按照 GB/T 5750.2 的相关规定执行。

##### (2) 样品的保存

样品采集后应避光冷藏，其温度不超过 4 ℃；采样后 1 周内应完成样品分析，否则重新采样。

#### 7.规定了分析步骤

##### (1) 样品前处理

规定了固相萃取柱的清洗、固相萃取柱的活化、样品的吸附萃取、目标化合物的洗脱、洗脱液脱水、净化处理、浓缩定容、衍生化。

##### (2) 气相色谱—质谱条件

进样量、进样方式、进样口温度、传输线温度、离子源温度、离子源电子能量、质量范围、数据采集方式、色谱柱升温程序、溶剂延迟、毛细管色谱柱等。

##### (3) 仪器性能检查

仪器使用前用十氟三苯基膦对质谱仪进行调谐。样品分析前以及每运行 12 h 后需注入 1.0 μL 十氟三苯基膦（DFTPP）溶液对仪器整个系统进行检查，所得质量离子的丰度应满足要求。

#### (4) 校准曲线绘制

规定了校准曲线工作液质量浓度及配制步骤, 给出烷基酚类化合物标准物质选择离子流图。

#### (5) 样品分析

规定了样品定性分析和定量分析的要求。

### 8. 规定了结果计算和表示

#### (1) 结果计算

用标准曲线的回归方程进行计算, 得到样品浓缩液中目标化合物的原始浓度(CC)。水样中目标化合物的浓度按公式计算:

$$C_x = \frac{C_c \times V_c}{V_x}$$

式中:

$C_x$  ——水样中目标化合物浓度, ng/L;

$C_c$  ——根据标准曲线计算出的样品浓缩液中目标化合物浓度, ng/L;

$V_x$  ——水样体积, mL;

$V_c$  ——样品浓缩液体积, mL。

#### (2) 结果表示

当测定结果大于等于 1.00 ng/L 时, 结果保留 3 位有效数字; 结果小于 1.00 ng/L 时, 结果保留小数点后 3 位。

### 9. 规定了方法精密度和正确度

#### (1) 精密度的确定

烷基酚类化合物质量浓度为 20 ng/L 的统一样品, 实验室内相对标准偏差为 7.44%~17.62%; 实验室间相对标准偏差为 1.19%~3.89%; 重复性限为 5.66 ng/L~8.35 ng/L; 再现性限为 5.90 ng/L~8.70 ng/L。

烷基酚类化合物质量浓度为 100 ng/L 的统一样品, 实验室内相对标准偏差为 3.68%~10.96%; 实验室间相对标准偏差为 1.32%~4.08%; 重复性限为 42.5 ng/L~117 ng/L; 再现性限为 43.6 ng/L~119 ng/L。

烷基酚类化合物质量浓度为 400 ng/L 的统一样品, 实验室内相对标准偏差为 3.43%~12.87%; 实验室间相对标准偏差为 2.03%~3.89%; 重复性限为 8.35

ng/L~25.5 ng/L; 再现性限为 8.70 ng/L~25.8 ng/L。

### (3) 正确度的确定

地表水样品加标回收率测试, 加标回收率为 77.6%~108%, 加标回收率最终值为  $(84.0 \pm 7.04) \% \sim (103 \pm 8.07) \%$ ; 地下水样品加标回收率测试, 加标回收率为 80.2%~104%, 加标回收率最终值为  $(84.9 \pm 5.05) \% \sim (98.2 \pm 16.8) \%$ ; 饮用水样品加标回收率测试, 加标回收率为 78.8%~104%, 加标回收率最终值为  $(83.4 \pm 5.46) \% \sim (99.5 \pm 6.46) \%$ 。

## 10. 规定了质量保证与控制要求

### (1) 质量保证

应采用现场空白及实验室试剂空白控制实验过程中试剂、玻璃器皿和仪器中残留的污染物干扰目标化合物的测定。

高、低浓度样品穿插分析时, 在高浓度样品分析结束后, 应分析一个实验室试剂空白, 确认无污染后, 再分析下一个样品。

### (2) 质量控制

方法规定了实验室质量控制要求、空白试验检查、标准曲线有效性检查的要求。

## 11. 规定了废物处理要求

实验过程中产生的废液应分类收集和保管, 并做好相应标识, 委托有资质的单位进行处理。

## 13. 方法验证

### (1) 参与方法验证的实验室的基本情况

参与方法验证的实验室为:太湖流域水文水资源监测中心(太湖流域水环境监测中心)、江西省水资源监测中心、辽宁省水环境监测中心、中国科学院生态环境研究中心水质分析实验室、珠江水资源监测评价中心、北京京创净源环境技术研究院有限公司。这 6 家实验室均已取得国家资质认定证书, 具有开展方法验证的条件。

### (2) 方法验证的方案

验证工作主要内容有方法检出限、测定下限、方法精密度及准确度的试验。

### ①检出限的确定

七家实验室按照测定步骤,均连续分析7个接近于检出限浓度的游离氰化物和总氰化物实验室空白样品。按照公式(2)和公式(3)计算检出限。

$$MDL=S\times t_{(n-1,0.99)} \quad (2)$$

其中:  $t_{(n-1, 0.99)}$ 为置信度为99%、自由度为  $n-1$  时的  $t$  值。对连续7个接近于检出限浓度的实验室空白样品的分析,在99%的置信区间,此时  $t(6, 0.99)=3.143$ 。  $n$  为重复分析的样品数。

$$RQL=4MDL \quad (3)$$

### ②精密度的测定

七家实验室均分别对烷基酚统一浓度的空白加标样品连续测定6次,计算其标准偏差、相对标准偏差、实验室间相对标准偏差、重复性限和再现性限。

### ③准确度的测定

七家实验室均分别对游离氰化物和总氰化物各三个有证标准物质连续平行测定6次,计算其与保证值的相对误差。对游离氰化物和总氰化物地表水、地下水、饮用水和生活污水样品加标测定,测定加标回收率。

### (3) 方法验证过程

2021年5月~2022年6月,联系6家验证实验室分析人员,根据统一的验证内容、要求及方法步骤,统一发放标准样品,并提供验证报告统一格式。与验证单位确定验证时间。要求在方法验证前,参加验证的操作人员应熟练掌握方法原理、操作步骤;方法验证过程中所用的试剂和材料、仪器和设备及分析步骤应符合方法相关要求;最后按要求完成方法验证报告。编制组在收到方法验证报告后对数据进行了统计分析,获得了标准最终的方法检出限、精密度和准确度。

## 三、专利情况说明

无。

## 四、与相关标准的关系分析

1. 与国际、国外同类标准水平的对比情况,或与测试的国外样品、样机的有关数据对比情况。

国外对水中 APs 的标准分析方法,主要有 ISO 方法、欧洲标准方法、美

国 ASTM 方法、美国 EPA 方法。

(1) ISO 18857-2-2009 方法为气相色谱-质谱 (GC-MS) 法, 适用于饮用水、地下水、地表水及废水体系, 分析 7 种烷基酚类化合物, 采用固相萃取法提取分析物(洗脱溶剂采用丙酮)、2,2,2-三氟-N-甲基-N-(三甲基硅)乙酰胺(MSTFA)衍生化处理等前处理操作。

(2) EN ISO 18857-2-2011 方法是欧洲标准委员会采用的方法, 内容与 ISO18857-2 方法相同, 欧洲标准委员会成员国均须采用此标准作为本国标准; DIN EN ISO 18857-2-2012 方法、BS EN ISO 18857-2-2011、NF T90-184-2-2012 等方法分别是德、英、法标准化协会发布的标准方法, 内容均与 ISO 18857-2 方法相同。

(3) ASTM D7065-11 方法为 GC-MS 法, 适用于地表水及废水体系, 分析 5 种烷基酚类化合物, 采用液液萃取法提取分析物(萃取溶剂采用二氯甲烷)、未采用衍生化处理操作直接采用 GC-MS 法测定。

(4) ASTM D7574-09 方法为液相色谱-质谱 (LC-MS) 法, 适用于地表水、地下水及污水处理厂外排水体系, 分析对象是 5 种烷基酚类化合物。该方法采用固相萃取法提取水中的 APs, 洗脱溶剂选用 10% 甲醇-甲基叔丁基醚 (MTBE) 溶液, 萃取液经浓缩、甲醇-水混合溶剂置换、添加内标物后直接采用 LC-MS 法测定。

(5) JIS K 0450-10-10-2006 方法为 GC-MS 法, 适用于工业用水和工业废水体系, 分析对象是双酚 A。该方法分别采用液液萃取法和固相萃取法提取水中的双酚 A, 经色谱柱净化、N, O-双(三甲基硅烷基)三氟乙酰胺 (BSTFA) 衍生化前处理。GC-MS 仪器分析溶液为二氯甲烷溶液。

本标准在上述各类烷基酚的基础上, 将 Aps 扩增为 9 项, 增加了方法的实用性; 本标准方法拟选用 GC-MS 方法对烷基酚进行检测, 与 ISO 18857-2-2009、ASTM D7065-11 和 JIS K 0450-10-10-2006 三项标准方法检测手段相一致, 一定程度上既保证了技术先进性, 也有利于本方法在我国进一步的推广应用; 本方法拟采用 BSTFA 进行衍生化前处理, 反应时间短数据准确度高, 技术具有一定先进性。

综上, 拟纳入本标准的技术先进, 成熟度高且不涉及相关专利。

2. 与国内相关标准协调性分析。

国内暂无相关标准。

五、重大分歧或重难点的处理经过和依据

无。

六、预期效益（报批阶段填写）

七、其他说明事项