

DB37

山东省地方标准

DB37/T 4159—2020

水质 苦味酸的测定 液相色谱-串联质谱法

Water quality—Determination of trinitrophenol—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 3

9 精密度与准确度 4

10 质量保证和质量控制 4

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、山东珞珈计量检测有限公司、济南市疾病预防控制中心、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：孙韶华、贾瑞宝、王明泉、赵清华、辛晓东、宋艳、刘莉、刘仲、王晓芳、赵汝松、高岩立、冀克俭、王晓利、梁玉、刘岚铮。

水质 苦味酸的测定 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苦味酸的液相色谱-串联质谱法。

本标准适用于生活饮用水及其水源水中苦味酸的测定。

进样量10 μL 时，本标准的方法检出限为1 $\mu\text{g/L}$ ，测定下限为4 $\mu\text{g/L}$ 。

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

样品经0.22 μm 针头过滤器过滤后直接进样，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，根据保留时间和特征离子峰进行定性分析，外标法定量分析。

4 试剂和材料

4.1 载气：高纯氮，纯度 $\geq 99.999\%$ 。

4.2 高纯水：水质应满足GB/T 33087的规定。

4.3 甲醇：色谱纯。

4.4 苦味酸标准溶液： $\rho=100\text{mg/L}$ ，溶剂为甲醇，有证标准物质。

4.5 一次性针头过滤器：0.22 μm ，聚四氟乙烯（PTFE）材质。

4.6 一次性注射器：2.5 mL。

4.7 标准贮备液的制备： $\rho=10.0\text{mg/L}$ 。取1.00 mL苦味酸标准溶液（4.4），用高纯水（4.2）稀释并定容至10 mL，配制10.0 mg/L苦味酸标准贮备液。于4 $^{\circ}\text{C}$ 以下冷藏密封避光保存。

4.8 标准使用液的制备： $\rho=1.00\text{ mg/L}$ 。取 1.00 mL 苦味酸贮备液（4.7），用高纯水（4.2）稀释并定容至 10 mL，配制 1.00 mg/L 苦味酸标准使用液。于 4℃ 以下冷藏密封避光保存。

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} 色谱柱（3.5 μm ，2.1 mm $\times$ 100 mm）或其他性能等效的色谱柱。
- 5.3 样品瓶：玻璃瓶，2 mL。
- 5.4 容量瓶：10 mL。
- 5.5 采样瓶：棕色玻璃瓶，具有玻璃塞。
- 5.6 微量注射器：100 μL 和 1 000 μL 。

6 样品

6.1 样品的采集和保存

按照 HJ/T 91 和 HJ/T 164 的相关规定采集样品。用采样瓶（5.5）采集样品。

按照 GB/T 5750.2—2006 的相关规定保存样品。样品采集后在 4℃ 以下冷藏保存，24 h 内完成水样过滤处理并上机测试。若水样中存在残留氯，加入抗坏血酸去除余氯。

6.2 试样制备

将水样经一次性针头过滤器（4.5）过滤后，置于进样瓶中，待测。如水样浓度较高或基体复杂，可将样品适当稀释后，再经过一次性针头过滤器过滤。

6.3 空白试样制备

用高纯水（4.2）代替样品，按照与试样制备（6.2）相同的步骤制备空白试样。

7 分析步骤

7.1 色谱分析条件

- 7.1.1 流动相：A 相——高纯水（4.2），B 相——甲醇（4.3），A:B=10:90（V:V），等度洗脱。
- 7.1.2 流速：0.25 mL/min。
- 7.1.3 柱温：30℃。
- 7.1.4 进样体积：10 μL 。

7.2 质谱分析条件

- 7.2.1 离子源：电喷雾离子源，负离子模式。
- 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 苦味酸的 ESI-MS/MS 质量条件参数

中文名	母离子 m/z	子离子 m/z	碎裂电压 V	碰撞能 V
苦味酸	228	197.9	109	8
		181.9	109	12

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：取 6 个 10 mL 容量瓶，用微量注射器（5.6）依次准确加入 40 μL、100 μL、150 μL、200 μL、250 μL、500 μL 标准使用液（4.8），用高纯水（4.2）定容至刻度，配制浓度分别为 4 μg/L、10 μg/L、15 μg/L、20 μg/L、25 μg/L、50 μg/L 校准系列，现用现配。

7.3.3 按照质量浓度从低到高依次进样，以校准系列溶液中目标组分的质量浓度为横坐标，以峰面积为纵坐标，绘制校准曲线。

7.4 试样测定

7.4.1 采用自动进样器，进样量为 10 μL。

7.4.2 按照与校准曲线的绘制（7.3）相同的步骤进行试样（6.2）的测定。

7.4.3 苦味酸 MRM 色谱图见图 1。

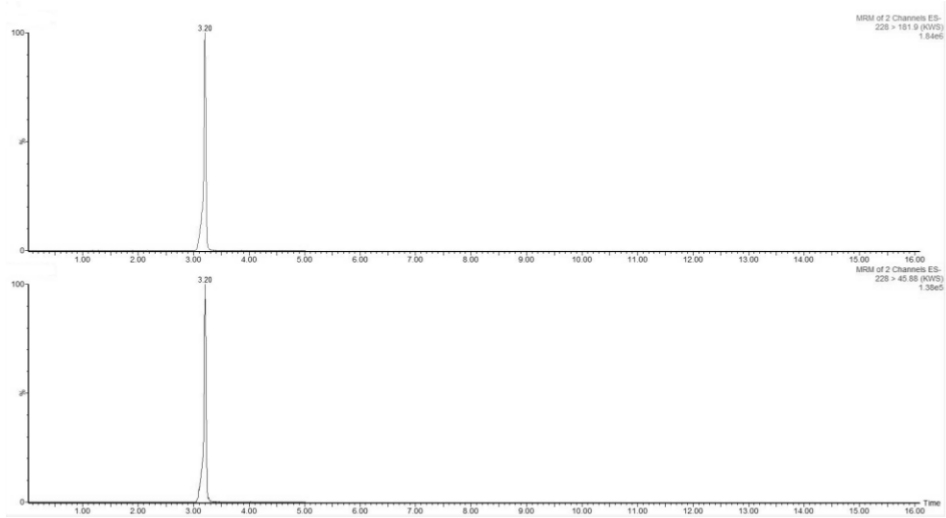


图1 苦味酸 MRM 色谱图

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

根据苦味酸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

根据样品中目标物定量离子对的峰面积，外标法定量。苦味酸的定量离子对为228>181.9。

8.3 结果计算

水样中目标化合物的质量浓度计算见式（1）：

$$\rho = \frac{A-b}{k} \dots\dots\dots (1)$$

式中：

ρ ——水样中目标化合物的质量浓度（ $\mu\text{g/L}$ ）；

A ——水样中目标化合物对应的峰面积；

k ——校准曲线的斜率；

b ——校准曲线的截距。

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。

9 精密度与准确度

9.1 精密度

4家实验室分别测定浓度为4 $\mu\text{g/L}$ 、30 $\mu\text{g/L}$ 、50 $\mu\text{g/L}$ 的样品，实验室内相对标准偏差为0.8%~4.5%；实验室间相对标准偏差分别为6.8%、7.0%和5.5%；重复性限为0.35 $\mu\text{g/L}$ 、1.3 $\mu\text{g/L}$ 和2.1 $\mu\text{g/L}$ ；再现性限为0.86 $\mu\text{g/L}$ 、7.0 $\mu\text{g/L}$ 和8.7 $\mu\text{g/L}$ 。

9.2 准确度

4家实验室分别测定地表水、地下水、出厂水及管网水加标样品。加标浓度分别为4 $\mu\text{g/L}$ 、30 $\mu\text{g/L}$ 、50 $\mu\text{g/L}$ 时，加标回收率分别为80.9%~107%、93.0%~101%、88.7%~97.7%。

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。