ICS 编号
CCS 编号

团 体 标 准

T/CHES XXX—20XX

水质 8 种烷基酚类化合物和双酚 A 的测定 气相色谱-质谱法

Water quality－Determination of 8 alkylphenols and Bisphenol A－Gas chromatography mass spectrometry

（报批稿）

20XX-XX-XX 发布　　20XX-XX-XX 实施

中国水利学会　发 布

目　　次

前言 III
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
6.1　样品采集和保存 2
6.2　样品制备 2
7　分析步骤 3
7.1　样品前处理 3
7.2　气相色谱—质谱条件 3
7.3　仪器性能检查 4
7.4　校准曲线绘制 4
7.5　样品分析 5
8　结果计算与表示 5
8.1 结果计算 5
8.2 结果表示 5
9 精密度和正确度 5
9.1 精密度 5
9.2 正确度 5
10 质量保证和质量控制 6
10.1 空白分析 6
10.2 校准 6
10.3 平行样 6
10.4 加标回收 6
11 废液处理 6
附录 A （规范性）方法检出限和测定下限 7
附录 B （资料性）保留时间与特征离子、精密度和正确度 8
参考文献 11

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 T/CHES 53—2021《水质监测分析方法标准编制技术导则》的规定起草。

本文件共分 11 章和 2 个附录，主要技术内容包括方法原理、试剂和材料、仪器和设备、样品、分析步骤、结果计算与表示、精密度和正确度、质量保证和质量控制、废液处理等。

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这些专利的责任。

本文件由中国水利学会归口。执行过程中如有意见或建议，请寄送至中国水利学会（地址：北京市西城区白广路二条 16 号，邮编 100053），以便今后修订时参考。

本文件主编单位：中国水利水电科学研究院。

本文件参编单位：水利部信息中心、北京师范大学、中国长江三峡集团有限公司、北京市水科学技术研究院、珠江水利委员会水文局。

本文件验证单位：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、太湖流域水文水资源监测中心、江西省水资源监测中心、辽宁省水环境监测中心、北京京创净源环境技术研究院有限公司。

本文件主要起草人：李昆、金喜来、万晓红、文武、翁士创、赵晓辉、张盼伟、霍炜洁、张博、黄智华、徐东昱、李兆欣、徐静、吴文强、高博、郎杭、夏光平、刘胜玉、邓燕青、索赓、孙峰、徐枫、倪洁、宋一凡、刘昕宇、葛秋。

水质 8 种烷基酚类化合物和双酚 A 的测定 气相色谱-质谱法

警示：本文件所使用部分试剂为有害物质，操作时应按规定使用适当的防护设备，如通风橱、防护服、抗溶剂手套等，减少实验人员与这些化合物的接触。

1 范围

本文件规定了测定水中 8 种烷基酚类化合物和双酚 A 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-正已基苯酚、4-叔辛基苯酚、4-正庚基苯酚、4-正辛基苯酚、4-正壬基苯酚共 8 种烷基酚和双酚 A 的测定。

当取样量为 500 mL 时，本方法检出限为 6.9 ng/L ~9.7 ng/L，测定下限为 28 ng/L～39 ng/L。详见附录 A。

2 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 第 2 部分：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 方法原理

利用相同条件下不同化合物在气相色谱—质谱中保留时间及特征离子不同的原理，将一定体积的水样经固相萃取法对其中烷基酚类化合物进行富集萃取，浓缩后经硅烷化试剂（BSTFA-TMCS）衍生化，用带有质谱检测器的气相色谱仪分析测定，根据保留时间定性，外标法定量。

4 试剂和材料

4.1 除非另有说明，分析时应使用分析纯试剂和 GB/T 6682 规定的二级水。

4.2 固相萃取柱：500 mg，含有疏水性二乙烯基苯和亲水性 N-乙烯基吡咯烷酮结构化合物的萃取柱或其他等效材质。

4.3 盐酸（HCL）：ρ=1.19 g/mL。

4.4 微孔滤膜：玻璃纤维或聚四氟乙烯滤膜，孔径为 0.7 μm。

4.5 8 种烷基酚类化合物和双酚 A 标准物质：4 ℃避光保存。

4.6 回收率指示物标准物质：五氯酚-$^{13}C_6$，4 □避光保存。

4.7 硅烷化试剂（BSTFA-TMCS）：N,O-双（三甲基硅烷基）三氟乙酰胺，含1%三甲基氯硅烷。

4.8 二氯甲烷（CH_2Cl_2）：色谱纯及以上。

4.9 丙酮（C_3H_6O）：色谱纯及以上。

4.10 乙酸乙酯（$C_4H_8O_2$）：色谱纯及以上。

4.11 甲醇（CH_3OH）：色谱纯及以上。

4.12 标准贮备液：ρ=1 mg/L。

用乙酸乙酯（4.10）将标准物质（4.5）稀释至1 mg/L，并储存于样品瓶（5.9）中，4 □避光保存，可保存4周。

4.13 GC/MS性能校核溶液：十氟三苯基膦（DFTPP），用丙酮（4.9）溶剂配制成5 ng/μL的校核溶液，储存样品瓶（5.9）中，4 □低温保存。

4.14 盐酸溶液：c=6 mol/L。

使用二级水（4.1）将盐酸（4.3）稀释至6 mol/L。

4.15 无水硫酸钠（Na_2SO_4）：在 500 □加热 4 h，放入干燥器，备用。

4.16 玻璃棉：在 400 □加热 4 h，放置在洁净的空间里冷却至室温，备用。

4.17 载气：高纯氦气（99.99%）。

4.18 气体：高纯氮气（99.99%）。

5 仪器和设备

5.1 采样瓶：容积为 500 mL，带聚四氟乙烯内衬螺旋盖棕色玻璃瓶或具塞磨口棕色玻璃瓶，采样瓶在使用前先用重铬酸钾洗液清洗，然后依次用自来水和二级水（4.1）冲洗，并在 105 □干燥 1 h，置于洁净空间冷却至室温。

5.2 气相色谱仪：具 EI 源质谱检测器（MS）。

5.3 毛细管色谱柱：30 m×0.25 μm，膜厚0.25 μm（5%-二苯基- 95%二甲基聚硅氧烷固定液），或其他等效毛细管色谱柱。

5.4 浓缩装置：氮吹仪或其他性能相当的浓缩装置。

5.5 固相萃取装置：包括萃取缸、聚四氟乙烯管线和真空泵。

5.6 过滤装置：包括板式过滤器、抽滤瓶、真空泵。

5.7 微量注射器：10 μL、50 μL、100 μL。

5.8 容量瓶：10 mL、100 mL。

5.9 样品瓶：2 mL、20 mL，具聚四氟乙烯螺旋盖。

5.10 K-D 浓缩瓶：25 mL 梨形瓶下部连接有 1 mL 刻度浓缩管。

5.11 干燥柱：高度 8 cm~10 cm，内径 1 cm~2 cm。

5.12 一般实验室常用器皿和设备。

6 样品

6.1 样品采集和保存

按照 SL 219、GB/T 5750.2 的相关规定采集与运输水样。

水样充满采样瓶（5.1），瓶口塞紧后用铝箔纸封口，4 □以下冷藏、避光保存，3 d 内完成萃取。萃取液应于 4 □以下冷藏、避光保存，7 d 内完成分析。

采集样品时应同时采集全程序空白样品。用干净的 1 L 具塞磨口棕色玻璃瓶装满实验用水带至采样现场。采样时，将实验用水转移至采样瓶（5.1）中，充满采样瓶，作为全程序空白样品，随实际样品一起保存并运输至实验室。

6.2 样品制备

样品处理前应静置至室温，用盐酸溶液（4.14）调节样品 pH，使其 pH 值≤2。加入一定量的回收率指示物（4.6）。若水样中有悬浮物，应先用微孔滤膜（4.4）过滤水样，并用量筒测量其体积。

7 分析步骤

7.1 样品前处理

7.1.1 固相萃取柱的清洗：将固相萃取柱（4.2）安装在固相萃取装置（5.5）上，打开出口阀，向每个固相萃取柱（4.2）中加入 5 mL 二氯甲烷（4.8），使其自然流出，重复此操作 1 次。再用 5 mL 乙酸乙酯（4.10）代替二氯甲烷（4.8），对固相萃取柱（4.2）清洗 2 次。清洗流出的有机溶液，按照废液进行处理。

7.1.2 固相萃取柱的活化：向每个固相萃取柱（4.2）中加入 5 mL 甲醇（4.11），使甲醇完全浸泡固相萃取柱（4.2）30 s，打开出口阀，使其自然流出，再次重复此操作 2 次。再将甲醇（4.11）改用二级水（4.1），同样操作重复 3 次。活化结束后，关闭出口阀，并向固相萃取柱（4.2）中加入柱体积 3/4 量的二级水（4.1）。活化过程固相萃取柱中的吸附剂不可暴露于空气中，否则应重新进行活化。

7.1.3 样品的吸附萃取：聚四氟乙烯管插入采样瓶（5.1）底部，打开真空泵，水样的流出速度宜为 15 mL/min。当所有样品流经固相萃取柱（4.2）后，加入 10 mL 二级水（4.1）至每个采样瓶（5.1）清洗样品瓶内壁，继续抽吸至瓶内无液体，关闭真空泵。

7.1.4 目标化合物的洗脱：打开固相萃取装置（5.5）的顶部，将干净的 K-D 浓缩瓶（5.10）放入萃取缸中收集洗脱液。加 5 mL 乙酸乙酯（4.10）洗脱固相萃取柱（4.2）上富集的目标化合物，待洗脱液完全流出后，再用 5 mL 乙酸乙酯（4.10）洗脱固相萃取柱上富集的目标化合物，收集合并洗脱液至 K-D 浓缩瓶（5.10）中。

7.1.5 洗脱液脱水：在干燥柱（5.11）底部放置少许玻璃棉（4.16），然后填充 3 cm~4 cm 高的无水硫酸钠（4.15）。每次用 5 mL 二氯甲烷（4.8）预淋洗无水硫酸钠（4.15）干燥柱，淋洗 2 次，弃去有机溶液，按照废液进行处理。在干燥柱下方放置 K-D 浓缩瓶（5.10），将洗脱液加入干燥柱中，再用 5 mL 乙酸乙酯（4.10）清洗干燥柱 2 次，收集合并洗脱液至 K-D 浓缩瓶中。

7.1.6 净化处理：如果样品中含有干扰分析的杂质，应按 SL 391 进行净化处理。

7.1.7 浓缩定容：将盛装洗脱液或净化液的 K-D 浓缩瓶（5.10）放置在不高于 40 □的浓缩装置（5.4）中，用缓和的氮气（4.18）流浓缩至 0.5 mL 以下，用乙酸乙酯（4.10）定容至 0.5 mL，并将溶液转移到样品瓶（5.9）中，4 □保存，待衍生化。

7.1.8 衍生化：所有样品在进样测定前均应进行衍生化。取 50 μL 标准物质或浓缩后的样品至样品瓶（5.9）中的 250 μL 内衬管内，加入 50 μL 硅烷化试剂（4.7），立即拧紧瓶盖，充分混匀，30 s 后用气相色谱仪（5.2）测定。整个过程应避免与水接触并且样品及衍生化试剂避免暴露于空气中。

7.2 气相色谱—质谱条件

7.2.1 进样量：1 μL。

7.2.2 进样方式：无分流进样。

7.2.3 进样口温度：280 □。

7.2.4 载气流速：1.5 mL/min。

7.2.5 传输线温度：280 □。

7.2.6 离子源温度：230 □。

7.2.7 离子源电子能量：70 eV。

7.2.8 质量范围：45 amu~550 amu。

7.2.9 数据采集方式：选择离子扫描（SIM）。

7.2.10 色谱柱升温程序：初温 50 □，然后以 3 □/min 升温至 125 □，再以 10 □/min 升温至 280 □，保持 1 min。

7.2.11 溶剂延迟：4.50 min。

7.3 仪器性能检查

仪器使用前用十氟三苯基膦（DFTPP）溶液（4.13）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（4.13），对仪器整个系统进行检查，所得质量离子的丰度应满足表 1 的要求。

表 1 DFTPP 关键离子及离子丰度评价

质量离子 m/z	丰度评价	质量离子 m/z	丰度评价
51	强度为 198 碎片的 30%~60%	199	强度为 198 碎片的 5%~9%
68	强度小于 69 碎片的 2%	275	强度为 198 碎片的 10%~30%
70	强度小于 69 碎片的 2%	365	强度大于 198 碎片的 1%
127	强度为 198 碎片的 40%~60%	441	存在但不超过 443 碎片的强度
197	强度小于 198 碎片的 1%	442	强度大于 198 碎片的 40%
198	基峰，相对强度 100%	443	强度为 442 碎片的 17%~23%

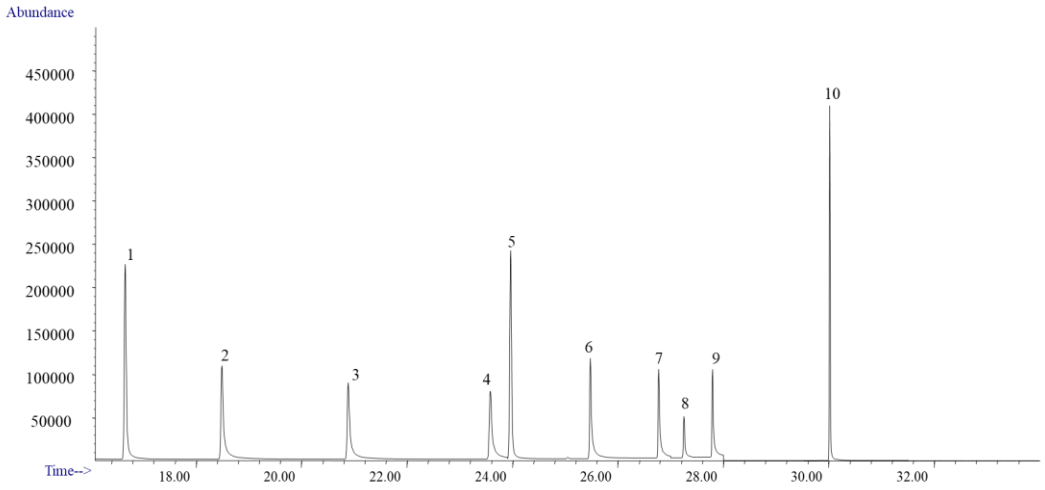
7.4 校准曲线绘制

7.4.1 校准曲线工作液质量浓度及配制步骤应符合下列要求：

a） 工作液质量浓度要求：配制至少 5 个浓度点的标准曲线工作液，每种化合物标准曲线工作液的最低浓度点接近但高于检出限，其他浓度系列应包括实际样品中化合物的预计浓度，如实际样品的浓度超出标准曲线的线性范围，可根据实际情况对实际样品稀释处理。推荐标准曲线工作液浓度为 20 μg/L、40 μg/L、100 μg/L、200 μg/L、400 μg/L、1000 μg/L、2000 μg/L；

b） 标准曲线工作液的配制步骤：将标准贮备液（4.12）用乙酸乙酯（4.10）进行稀释配制标准曲线工作液，保存于样品瓶（5.9）中。

7.4.2 按气相色谱—质谱条件（7.2），经衍生化处理（7.1.8）后，从低浓度向高浓度依次对标准曲线工作液进行色谱分析。烷基酚类化合物标准物质选择离子流图如图 1 所示。



1——4-叔丁基苯酚（16.65 min）；2——4-正丁基苯酚（18.49 min）；3——4-正戊基苯酚（20.88 min）；4——4-正已基苯酚（23.58 min）；5——4-叔辛基苯酚（23.99 min）；6——4-正庚基苯酚（25.48 min）；7——4-正辛基苯酚（26.77 min）；8——五氯酚-$^{13}C_6$（27.25 min）；9——4-正壬基苯酚（27.80 min）；10——双酚 A（30.02 min）

图 1 烷基酚类化合物（SIM）选择离子流图

7.5 样品分析

应按气相色谱—质谱条件对样品进行定性分析和定量分析，并符合下列要求：

a） 定性分析：根据标准物质各组分保留时间、碎片离子质荷比以及不同离子丰度比进行定性分析。各化合物的保留时间和特征离子参考附录 B；

b） 定量分析：采用外标法进行定量分析。当样品浓度超出标准曲线线性范围时，将样品浓度稀释至标准曲线线性范围内再测定。

8 结果计算与表示

8.1 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（C_C）。水样中目标化合物的浓度按公式（1）计算：

$$Cx = \frac{Cc \times Vc}{Vx} \quad \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots（1）$$

式中：

Cx ——水样中目标化合物浓度，ng/L；

Cc ——样品浓缩液中目标化合物浓度，ng/L：

Vx ——水样体积，mL；

Vc ——样品浓缩液体积，mL。

8.2 结果表示

测定结果小数点后的位数与方法检出限一致，最多保留 3 位有效数字。

9 精密度和正确度

9.1 精密度

选取7家实验室分别对烷基酚加标浓度为20 ng/L、100 ng/L和400 ng/L的统一空白加标样品进行6 次重复测定，计算精密度。

a）实验室内相对标准偏差分别为7.44%～17.62%、3.68%～10.96%、3.43%～12.87%；

b)实验室间相对标准偏差分别为1.19%～3.89%、1.32%～4.08%、2.03%～3.89%；

c）重复性限分别为5.66 ng/L～8.35 ng/L、42.5 ng/L～117 ng/L、8.35 ng/L～25.5 ng/L；

d）再现性限分别为5.90 ng/L～8.70 ng/L、43.6 ng/L～119 ng/L、8.70 ng/L～25.8 ng/L。

本方法精密度测试结果参见附录B。

9.2 正确度

选7家实验室分别对烷基酚加标浓度为100 ng/L的地表水、地下水和饮用水加标样品进行6次重复测定，计算精密度。

a)地表水加标样品加标回收率范围为77.6%～108%，加标回收率最终值为（84.0±7.04）%～（103±8.07）%；

b)地下水加标样品加标回收率范围为80.2%~104%，加标回收率最终值为（84.9±

5.05）%～（98.2±16.8）%；

c)饮用水加标样品加标回收率范围为78.8%~104%，加标回收率最终值为（83.4±5.46）%～（99.5±6.46）%。

本方法正确度测试结果参见附录B。

10 质量保证和质量控制

10.1 空白分析

每 20 个样品或每批次（≤20 个样品）应至少测定 1 个实验室空白和全程序空白样品，其测定结果应低于方法检出限。

10.2 校准

每批样品应建立标准曲线，线性相关系数应≥0.995，否则重新建立标准曲线。

每 20 个样品或每批次（≤20 个样品）应测定 1 个标准曲线中间浓度点标准溶液，其测定结果与该点浓度的相对误差应在±20%以内，否则应重新建立标准曲线。

10.3 平行样

每 20 个样品或每批次（≤20 个样品）应至少测定 1 个平行样，当测定结果大于等于测定下限时，平行双样测定结果的相对偏差应在±20%以内。

10.4 加标回收

每 20 个样品或每批次（≤20 个样品）应做 1 个加标样，加标回收率应在 75%~125%之间。

11 废液处理

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

附录 A
（规范性）

方法检出限和测定下限

表 A.1 方法检出限和测定下限数据表

化合物名称	检出限（ng/L）	测定下限（ng/L）
4-叔丁基苯酚	7.6	30
4-正丁基苯酚	7.5	30
4-正戊基苯酚	8.2	33
4-正已基苯酚	7.1	28
4-叔辛基苯酚	6.9	28
4-正庚基苯酚	6.9	28
4-正辛基苯酚	7.5	30
4-正壬基苯酚	8.1	32
双酚 A	9.7	39

附录 B
（资料性）

保留时间与特征离子、精密度和正确度

表 B.1 保留时间与特征离子数据表

化合物	保留时间	目标离子	辅助离子
4-叔丁基苯酚	16.65	222	207
4-正丁基苯酚	18.49	222	179、207
4-正戊基苯酚	20.88	236	179、207
4-正已基苯酚	23.58	250	179、207
4-叔辛基苯酚	24.00	208	207
4-正庚基苯酚	25.48	264	179、207
4-正辛基苯酚	26.77	278	179、207
五氯苯酚-C^{13}	27.25	331	207、328
4-正壬基苯酚	27.80	292	179、207
双酚 A	30.02	372	357

表 B.2　精密度数据表

化合物名称	加标水平（ng/L）	总均值（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 r（ng/L）	再现性限 R（ng/L）
4-叔丁基苯酚	20.0	19.4	10.8~12.6	1.91	6.35	6.70
	100	96.3	4.73~8.82	2.67	19.4	19.4
	400	392	4.14~6.17	1.99	58.6	58.7
4-正丁基苯酚	20.0	17.3	10.2~13.5	2.55	5.81	6.09
	100	88.3	4.90~8.20	2.39	16.3	16.4
	400	331	7.41~9.61	2.48	54.6	54.9
4-正戊基苯酚	20.0	16.3	12.5~15.8	1.19	6.27	6.68
	100	96.9	5.65~8.63	2.56	18.9	19.0
	400	343	8.21~10.8	4.08	93.4	94.9
4-正已基苯酚	20.0	18.4	9.25~12.0	2.71	5.85	6.10
	100	97.7	6.77~11.0	3.22	25.5	25.8
	400	395	9.31~12.6	3.32	117	119
4-叔辛基苯酚	20.0	18.2	10.9~12.3	2.12	5.87	6.18
	100	95.6	5.61~8.05	2.34	18.3	18.6
	400	366	6.71~9.29	1.89	87.4	91.4
4-正庚基苯酚	20.0	19.9	8.12~11.3	2.41	5.66	5.90
	100	89.3	6.93~9.52	2.09	20.0	20.8
	400	375	7.69~12.9	4.03	103	104
4-正辛基苯酚	20.0	18.5	7.44~13.2	2.23	5.88	6.18
	100	99.5	4.00~6.25	2.03	13.6	13.8
	400	371	5.47~9.08	2.13	78.9	81.4
4-正壬基苯酚	20.0	16.4	13.2~16.1	2.24	6.82	7.22
	100	100	3.68~6.00	2.14	13.2	13.6
	400	326	6.07~8.40	2.14	69.1	71.2
双酚 A	20.0	18.1	15.3~17.6	3.89	8.35	8.70
	100	91.8	6.77~10.3	3.47	23.3	23.4
	400	342	3.43~5.03	1.32	42.5	43.6

表 B.3　正确度数据表

目标化合物	样品类型	样品浓度（ng/L）	加标浓度（ng/L）	加标回收率范围（%）	加标回收率最终值(ng/L) $\overline{P} \pm 2S_{\overline{P}}$
4-叔丁基苯酚	地表水	<7.14	100	87.8~99.2	94.5±7.14
	地下水	<7.14	100	90.5~101	97.9±7.86
	饮用水	<7.14	100	90.0~99.8	94.2±6.61
4-正丁基苯酚	地表水	<5.52	100	77.7~88.5	84.0±7.04
	地下水	<5.52	100	80.4~88.4	84.9±5.05
	饮用水	<5.52	100	79.6~87.9	83.4±5.46
4-正戊基苯酚	地表水	<6.71	100	87.0~98.3	93.4±7.15
	地下水	<6.71	100	80.4~93.5	85.2±9.16
	饮用水	<6.71	100	81.2~94.2	89.2±9.01
4-正已基苯酚	地表水	<6.88	100	95.6~108	103±8.07
	地下水	<6.88	100	94.0~103	97.8±5.91
	饮用水	<6.88	100	94.6~104	99.5±6.46
4-叔辛基苯酚	地表水	<6.39	100	93.5~102	98.2±5.08
	地下水	<6.39	100	89.1~97.7	92.5±5.63
	饮用水	<6.39	100	90.7~102	96.9±7.71
4-正庚基苯酚	地表水	<6.04	100	77.6~88.8	84.9±8.19
	地下水	<6.04	100	84.3~104	98.2±16.8
	饮用水	<6.04	100	78.8~103	87.2±19.5
4-正辛基苯酚	地表水	<4.49	100	87.9~97.8	93.8±6.43
	地下水	<4.49	100	89.4~94.1	91.3±3.74
	饮用水	<4.49	100	89.9~95.9	93.1±4.18
4-正壬基苯酚	地表水	<7.55	100	88.5~100	96.5±8.53
	地下水	<7.55	100	80.2~97.2	85.4±13.4
	饮用水	<7.55	100	80.9~96.7	90.5±11.1
双酚 A	地表水	<9.46	100	88.0~95.8	92.7±4.84
	地下水	<9.46	100	88.3~92.9	89.8±3.69
	饮用水	<9.46	100	86.1~97.4	92.5±7.22

参考文献

[1] GB/T 6682—2008 分析实验室用水规格和试验方法

[2] GB 3838—2002 地表水环境质量标准

[3] GB/T 5750—2023 生活饮用水标准检验方法

[4] SL/Z 390—2007 水环境监测实验室安全技术导则