附件1

ICS xx. xxx. xx

CCS xxx

团 体 标 准

T/ GDWSA xxxx—xxxx

水质 2-乙基-5,5-二甲基-1,3-二氧六环的测定 顶空固相微萃取-气相色谱质谱法

Water Quality—Determination of 2-Ethyl-5,5-Dimethyl-1,3-Dioxane —Headspace Solid-Phase Microextraction —Gas Chromatography Mass Spectrometry

xxxx-xx-xx 发布 xxxx-xx-xx 实施

广东省城镇供水协会 发 布

目　　次

前　　言 III
1　适用范围 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　试验步骤 3
8　结果计算与表示 4
9　精密度和准确度 5
10　质量保证和质量控制 6
11　废物处理 6

Contents

Foreword III
1 Scope 1
2 Normative References 1
3 Method Principle 1
4 Reagents and Materials 1
5 Apparatus and Equipment 2
6 Sample 3
7 Analytical Procedures 3
8 Calculation and Expression of Results 4
9 Precision and Accuracy 5
10 Quality Assurance and Quality Contro 6
11 Waste Disposal 6

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》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。

本文件由广东省城镇供水协会归口。

本文件起草单位：佛山市水业集团有限公司(国家城市供水水质监测网 佛山监测站)、国家城市供水水质监测网 深圳监测站；珠海水控检测科技有限公司(国家城市供水水质监测网 珠海监测站)；广州市自来水有限公司（国家城市供水水质监测网 广州监测站）；广东粤海水务检测技术有限公司汕头分公司；广州市穗泉水质检测有限公司；肇庆市肇海水质检测有限公司；中山市小榄水质检测有限公司。

本文件主要起草人：誉绚仪、黄剑明、林志宏、付方方、闭凤丽、练紫琦、赵宏、蔡先达、刘欣、麦振宇、刘付明、黄禹坤、张德明、陈霓彤、陈璐、刘永志、冯丽清、钟文辉、王晨、黄亚南、林伟桦、李晓杰。

本文件为首次发布。

水质 2-乙基-5,5-二甲基-1,3-二氧六环的测定 顶空固相微萃取-气相色谱质谱法

1 适用范围

本方法规定了水中 2-乙基-5,5-二甲基-1,3-二氧六环(以下简称 2-EDD)的顶空固相微萃取-气相色谱质谱联用法。

本方法适用于生活饮用水和水源水中 2-EDD 的测定。

当取样量为 10 mL 时，方法检出限为 1.2 ng/L，测定下限为 4.8 ng/L。

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：水样采集与保存

3 方法原理

在一定温度条件下，顶空瓶内待测物在气液两相中达到热力学动态平衡，用固相微萃取纤维吸附顶空中的目标化合物，实现萃取和富集，顶空富集后用气相色谱进行解吸、分离，质谱检测器进行检测。通过与标准物质保留时间及关键离子相对丰度比较进行定性，内标法定量。

4 试剂和材料

4.1 **高纯氦：**纯度≥99.999%。

4.2 **纯水：**一级水，色谱检验无干扰成分。

4.3 **甲醇（CH_3OH）：**色谱纯。

4.4 **氯化钠（NaCl）：**分析纯或色谱纯，450 ℃灼烧 2 h，冷却后装入试剂瓶置于干燥塔中保存。

4.5 **2-EDD 标准储备溶液：**ρ≥100 mg/L。

市售有证标准溶液，溶剂为甲醇，按照说明书要求保存。

4.6 **2-EDD 标准中间溶液：**ρ=10.0 mg/L。

用甲醇稀释 2-EDD 标准储备溶液（4.5）配制，将标准中间溶液置于带聚四氟乙烯衬垫螺口瓶盖的棕色瓶中，尽量减少瓶内的液上顶空，于 0 ℃～4 ℃冷藏避光，可稳定保存 6 个月。

4.7 2-EDD 标准使用溶液：ρ=50.0 μg/L。

用甲醇或纯水逐级稀释 2-EDD 标准中间溶液（4.6）配制，现用现配。

4.8 内标物储备溶液：ρ=100 mg/L。

选用 2-异丁基-3-甲氧基吡嗪（$C_9H_{14}N_2O$）作为内标，可直接购买市售有证标准溶液，溶剂为甲醇，按照说明书要求保存。

4.9 内标中间溶液：ρ=10.0 mg/L。

用甲醇稀释 2-异丁基-3-甲氧基吡嗪储备溶液（4.8）配制。将内标中间溶液置于聚四氟乙烯封口的螺口瓶中，尽量减少瓶内的液上顶空，于 0 ℃～4 ℃避光冷藏保存，使用前需检查溶液是否挥发。

4.10 内标使用溶液的配制：ρ=50.0 μg/L。

用甲醇或纯水逐级稀释 2-异丁基-3-甲氧基吡嗪中间溶液（4.9）配制，现用现配。

5 仪器和设备

5.1 气相色谱仪：具有分流/不分流进样口。

5.2 质谱仪：电子轰击（EI）电离源。

5.3 毛细管柱：HP-5ms（30 m×0.25 mm，0.25 μm）石英毛细管柱；或 DB-5ms（30 m×0.25 mm，0.25 μm）石英毛细管柱；或其他等效色谱柱。

5.4 衬管：固相微萃取专用衬管。

5.5 全自动固相微萃取装置：由固相微萃取加热台、固相微萃取手柄和固相微萃取纤维组成。

5.6 固相微萃取纤维：可采用 DVB/PDMS//Carbon-WR/PDMS 纤维、DVB/CAR/PDMS 纤维或为同级品萃取纤维。第一次使用萃取纤维前，应先老化（老化条件参考厂商建议的温度与时间）。

5.7 采样瓶：100 mL 螺口棕色玻璃瓶，具有聚四氟乙烯内衬的硅橡胶垫，或其他同类型采样瓶，使用前经 120 ℃烘烧 1 h。

5.8 顶空进样瓶：20 mL 螺旋口顶空瓶，带聚四氟乙烯硅橡胶垫的螺纹盖。

5.9 微量注射器：10 μL、50 μL 和 100 μL。

6 样品

6.1 样品的采集与保存

按照 GB/T 5750.2 的要求采集样品，将样品沿瓶壁缓慢导入采样瓶（5.7）直至满瓶，瓶中不可有气泡。采集后于 4 ℃冷藏密封保存，保存期为 3 d。

6.2 水样的前处理

取出水样瓶放置至室温。在 20mL 顶空进样瓶中加入 3.0 g 氯化钠（4.4），取 10 mL 水样至顶空样品瓶中，加入 10 μL 内标使用溶液（4.10），旋紧瓶盖并摇匀，待氯化钠充分溶解后置于自动进样器样品盘等待测定。

7 试验步骤

7.1 仪器参考条件

7.1.1 全自动顶空固相微萃取参数：

加热平衡温度：55 ℃；平衡时间 5 min；萃取时间：30 min；振荡速率：500 r/min；解吸温度：250 ℃；解吸时间：5 min。

7.1.2 气相色谱仪器条件：

进样口温度：250 ℃；恒流，载气流量：1.0 mL/min；进样模式：不分流进样；程序升温：起始温度 35 ℃，保持 2 min，以 10 ℃/min 速率升至 100 ℃，再以 30 ℃/min 速率升至 250 ℃，保持 1 min。

7.1.3 质谱仪操作条件：

离子源：电子电离源（EI）；离子源温度：230 ℃；接口温度：280 ℃；离子化能量：70 eV；扫描模式：选择离子检测（SIM），参数见表 1。

表 1 选择离子检测参数

组分	保留时间（ min）	定量离子（m/z）	定性离子（m/z）
2-EDD	7.540	115	56,69,115
2—异丁基—3—甲氧基吡嗪	10.462	124	94,124,151

7.2 分析步骤

7.2.1 仪器性能检查

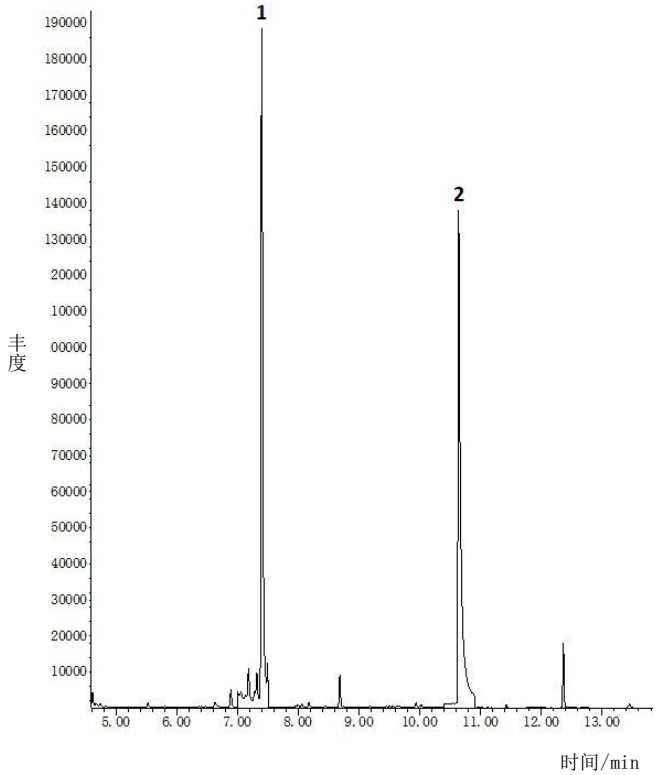
样品分析前，应按仪器说明书要求进行调谐和检查。工作范围内相对偏差小于 10%可认为仪器处于稳定状态。如若不符合要求，则需对质谱的参数进行调整或清洗离子源。

7.2.2 工作曲线的建立

用微量注射器取适量 2-EDD 标准使用液（50 μg/L），配制质量浓度为 5.0 ng/L、10.0 ng/L、20.0 ng/L、50.0 ng/L、100 ng/L、150 ng/L、200 ng/L 的标准系列（最低一点浓度在最低检出质量浓度附近），加入 10 μL 内标（50.0 μg/L），按照样品前处理步骤处理后，经气相色谱质谱联用仪进行测定，以 2-EDD 质量浓度与内标化合物质量浓度的比值为横坐标，以 2-EDD 定量离子响应值与内标化合物定量离子响应值的比值为纵坐标，绘制工作曲线。

注 1：可根据样品中 2-EDD 的浓度水平选择合适的工作曲线浓度范围。

7.2.3 按本标准规定的前处理和仪器条件下，2-EDD 的总离子色谱图见图 1。



标引序号说明：

1——2-EDD；

2——2-异丁基-3-甲氧基吡嗪。

图 1 2-EDD 和 2-异丁基-3-甲氧基吡嗪的总离子色谱图

7.3 试样测定

称取 3.0 g 氯化钠（4.4）于 20 mL 顶空样品瓶中，加入 10 mL 水样和 10 μL 内标使用溶液（50 μg/L），旋紧瓶盖并摇匀，待氯化钠充分溶解后置于自动进样器样品盘，按仪器参考条件（7.1）进行测定。

7.4 空白试验

按照与试样测定（7.3）相同的条件进行空白试样（4.2）的测定。

8 结果计算与表示

8.1 定性分析

以全扫描方式采集数据，以 2-EDD 的保留时间、辅助离子和目标离子丰度比定性。样品中 2-EDD 的保留时间应在最新标准曲线中 2-EDD 的平均保留时间±3 倍标准偏差之内。

样品中所选择的定性离子和定量离子应与标准品的比值基本一致。样品中 2-EDD 的辅助离子和目标离子的相对丰度与标准品的辅助离子和目标离子的相对丰度偏差应在±30%以内。

8.2 定量分析

按式（1）计算样品中 2-EDD 的质量浓度：

$$\rho_x=(A_x\ /A_s\text{-}b)\times\ \rho_s/a\ldots\ldots(1)$$

式中：

ρ_x——样品中 2-EDD 的质量浓度，ng/L；

A_x——样品中 2-EDD 定量离子的响应值；

A_s——样品中 2-异丁基-3-甲氧基吡嗪定量离子的响应值；

b ——工作曲线截距；

ρ_s——样品中 2-异丁基-3-甲氧基吡嗪的质量浓度， ng/L；

a ——标准曲线斜率。

8.3 结果的表示

以纳克每升（ ng/L）表示。当测定结果大于等于 100 ng/L 时，数据保留 3 位有效位数字；当测定结果小于 100 ng/L 时，数据保留到小数点后一位。

9 精密度和准确度

9.1 精密度

8 家实验室用本方法对加标浓度为 10.0 ng/L、100 ng/L、180 ng/L 的纯水样品进行 6 次重复测定，实验室内相对标准偏差分别为：1.5%～13%、1.8%～7.9%、1.0%～4.5%；实验室间相对标准偏差分别为：4.9%、4.4%、4.4%；重复性限 r 分别为：1.6 ng/L、11.7 ng/L、12.4 ng/L；再现性限 R 分别为：2.0ng/L、16.3ng/L、25.0 ng/L。

8 家实验室用本方法对加标浓度为 10.0 ng/L、100 ng/L、180 ng/L 的生活饮用水样品进行 6 次重复测定，实验室内相对标准偏差分别为：1.5%～10%、1.2%～4.5%、0.9%～6.0%；实验室间相对标准偏差分别为：5.6%、7.1%、3.7%；重复性限 r 分别为：1.7 ng/L、8.7 ng/L、16.4 ng/L；再现性限 R 分别为：2.2 ng/L、21.4 ng/L、23.7 ng/L。

8 家实验室用本方法对加标浓度为 10.0 ng/L、100 ng/L、180 ng/L 的水源水样品进行 6 次重复测定，实验室内相对标准偏差分别为：1.8%～11%、0.87%～5.2%、1.4%～4.7%；实验室间相对标准偏差分别为：7.0%、7.8%、5.2%；重复性限 r 分别为：1.6 ng/L、9.2 ng/L、13.9 ng/L；再现性限 R 分别为：2.4 ng/L、23.5 ng/L、28.7 ng/L。

9.2 准确度

8 家实验室分别对加标浓度为 10.0 ng/L、100 ng/L、180 ng/L 的纯水样品进行 6 次重复测定，加标回收率范围分别为：89.0%～108%、92.0%～105%、90.4%～104%，加标回收率最终值分别为：（98.6±6.0）%、（99.1±4.6）%、（100±4.5）%。

8 家实验室分别对加标浓度为 10.0 ng/L、100 ng/L、180 ng/L 的生活饮用水样品进行 6 次重复测定，加标回收率范围分别为：88.0%～105%、90.7%～114%、95.5%～103%，加标回收率最终值分别为：（99.5±5.2）%、（101±7.1）%、（100±3.1）%。

8 家实验室分别对加标浓度为 10.0 ng/L、100 ng/L、180 ng/L 的水源水样品进行 6 次重复测定，加标回收率范围分别为：84.0%～100%、87.9%～112%、89.2%～102%，加标回收率最终值分别为：（95.0±7.2）%、（98.2±8.7）%、（97.7±5.2）%。

8 家实验室用本方法对浓度为 10.0ng/L、100ng/L、180ng/L 的标准样品进行 6 次重复测定，实验室内相对误差分别为：0.0%～8.0%、0.10%～8.0%、1.1%～9.6%；实验室间相对误差均值分别为：3.2%、3.5%、3.9%；实验室间相对误差的标准偏差分别为：3.0%、2.4%、2.9%；实验室间相对误差最终值范围：（3.2±3.0）%、（3.5±2.4）%、（3.9±2.9）%。

10 质量保证和质量控制

10.1 校准

校准曲线浓度点应大于等于 5 个浓度点（不包括 0 点），曲线相关系数应≥0.999，否则应重新绘制标准曲线。

每分析 30 个样品应测定一个曲线中间校准点，其测定结果与校准曲线该点浓度的相对偏差应在 30%以内，否则应重新绘制校准曲线。

10.2 空白试验

每批样品应至少做一个实验室空白实验，空白样品中 2-EDD 浓度应低于方法检出限。

10.3 平行样

每 10 个样品或每批次（≤10 个）样品应至少测定一个平行样。平行样测定结果的相对偏差应在 30%以内。

10.4 基体加标

每批样品应至少做一个基体加标样品，基体样品加标回收率应控制在 60%～120%。

11 废物处理

分析过程中产生的 2-EDD、甲醇等有机物的废液和废物均应置于密闭容器中保存，做好登记，委托有资质的单位统一处理。