

团体标准

T/GDSES 18—2024

水质 7种新烟碱类农药和3种转化产物的 测定 固相萃取-高效液相色谱-串联质谱 法

Water quality Determination of 7 neonicotinoid pesticides and 3 transformation products—Solid phase extraction high performance liquid chromatography tandem mass spectrometry

2024-11-29 发布

2024-11-29 实施

目 次

前言	III
1 范围	1
2 规范性引用文件	1
3 术语和定义	2
4 方法和原理	2
5 干扰和消除	2
6 试剂和材料	2
7 仪器和设备	3
8 样品	4
9 分析步骤	4
10 结果计算与表示	6
11 精密度和正确度	7
12 质量保证和质量控制	7
13 废物处理	8
附录 A（规范性） 新烟碱农药的基本资料	9
附录 B（规范性） 方法检出限和测定下限	10
附录 C（资料性） 液相色谱参考条件	11
附录 D（资料性） 质谱参考条件	12
附录 E（资料性） 标准曲线线性回归方程和复相关系数	14
附录 F（资料性） 标准物质和替代物的质谱图	15
附录 G（资料性） 方法的精密度和正确度	17

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。

本文件由广东省环境科学学会提出并归口。

本文件起草单位：华南师范大学环境研究院、广东省生态环境监测中心、广东省广州生态环境监测中心站、深圳市环境科学研究院、广东实朴检测服务有限公司、广州智达实验室科技有限公司、陕西华信检测技术有限公司、广东省科学院测试分析研究所（中国广州分析测试中心）、暨南大学环境工程研究所、广东工业大学环境科学与工程学院、广州大学环境科学与工程学院、水利部珠江水利委员会水文水资源局珠江水资源监测评价中心。

本文件主要起草人：刘思思、应光国、黄明智、刘怡虹、易晓辉、胡立新、刘有胜、陈长二、赵建亮、蓝国林、杨滨、吴建刚、赵金平、叶璞、区晖、贾成俊、陈鸿展、郭鹏然、宋玉梅、向垒、付素娜、李彦文、王珩、陈智锋、王玉洁、龚剑、谢林伸、吴翠琴、张礼松、杨愿愿、赵南京、朱婷婷、杜微、刘昕宇、李润淇。

本文件首次制定。

水质 7种新烟碱类农药和3种转化产物的测定

固相萃取-高效液相色谱-串联质谱法

1 范围

本文件规定了水中7种新烟碱农药及3种主要转化产物的固相萃取-高效液相色谱-串联质谱测定方法。

本文件适用于地表水、城镇污水处理厂原水、自来水厂出水和地下水中呋虫胺、吡虫啉、噻虫嗪、噻虫胺、啉虫脒、噻虫啉和烯啶虫胺等7种新烟碱农药以及N-去甲基噻虫嗪、酰胺噻虫啉、N-去甲基啉虫脒等3种转化产物（基本性质详见附录A）的定性和定量检测。其它类型水体经验证后，也可参照本文件分析。

当水样体积为1000 ml，富集浓缩以后定容体积为1.0 ml，进样体积为1.0 μ l时，7种新烟碱农药及3种转化产物在地表水中的方法检出限为0.2 ng/L~4.8 ng/L，测定下限为0.6 ng/L~19 ng/L；在城镇污水处理厂原水中的方法检出限为1.3 ng/L~7.0 ng/L，测定下限为5.0 ng/L~28 ng/L；在自来水厂出水中的方法检出限为0.1 ng/L~5.1 ng/L，测定下限为0.4 ng/L~21 ng/L；在地下水中的方法检出限为0.1 ng/L~1.1 ng/L，测定下限为0.3 ng/L~4.4 ng/L。详见附录B。

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。

- 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 493 水质 样品的保存和管理技术规定
- HJ 168 环境监测分析方法标准制订技术导则

3 术语和定义

HJ 639—2012界定的以及下列术语和定义适用于本文件。

3.1

新烟碱类农药 neonicotinoid pesticides

一类结构区别于传统烟碱杀虫剂的、主要用于防治刺吸式口器害虫、小型鳞翅目和鞘翅目害虫的新型杀虫剂。根据取代基的不同，新烟碱类农药分为氯代烟碱型、硫代烟碱型和呋喃型。

3.2

替代物 surrogate standards

样品中不含有，但其物理化学性质与待测目标化合物相似的物质。一般在样品提取或其他前处理之前加入，通过回收率可以评价样品基体、样品处理过程对分析结果的影响。

[来源：HJ 639—2012，3.3]

4 方法和原理

经滤膜过滤水样中的新烟碱类农药及转化产物经固相萃取柱富集净化，用高效液相色谱-串联质谱仪测定。采用电喷雾正离子模式电离，多反应监测（MRM）方式检测，根据目标化合物的保留时间和特征离子定性，内标法定量。

5 干扰和消除

仪器分析时若色谱峰出现干扰峰，可通过冲洗或更换色谱柱去除；对于难以去除的干扰峰，通过质控样中目标化合物的保留时间确定试样中目标化合物的色谱峰。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以消除基质效应。

6 试剂和材料

6.1 试剂

6.1.1 甲醇（ CH_3OH ），色谱纯。

6.1.2 乙腈（ CH_3CN ），色谱纯。

6.1.3 甲酸（ HCOOH ），色谱纯。

6.1.4 0.1%甲酸水溶液：量取 1 ml 甲酸（6.1.3）溶于纯水中，并定容至 1000ml，制备成 0.1%（v/v）甲酸水溶液。临用时现配。

6.1.5 7 种新烟碱类农药及 3 种转化产物的标准储备液：7 种新烟碱类农药和 3 种转化产物的单标可直接使用有证标准溶液，也可用标准物质（纯度 \geq 95%）制备。使用标准物质制备标准储备液的参考方法：准确称取 10.0 mg 新烟碱类农药或转化产物标准物质，溶于甲醇（6.1.1）中，并定容至 100ml，制备的标准储备液浓度为 100 mg/L。储备液应在 -18°C 以下避光保存，保质期为 6 个月或参照制造商的产品说明。使用时应恢复至室温，并摇匀。

6.1.6 新烟碱类农药及转化产物的混合标准使用液：将 7 种新烟碱类农药和 3 种转化产物标准储备液（6.1.5）按需要用甲醇（6.1.1）稀释。混合标准使用液在 -18°C 以下避光保存，保质期为 1 个月。使用时应恢复至室温，并摇匀。

6.1.7 7 种替代物储备液：7 种替代物为呋虫胺-d3、吡虫啉-d4、噻虫嗪-d3、噻虫胺-d3、啶虫脒-d3、噻虫啉-d4 和烯啶虫胺-d3。可直接使用有证标准溶液，也可用标准物质（纯度 \geq 95%）制备。使用标准物质制备替代物储备液的参考方法：准确称取 10.0 mg 替代物标准物质，溶于甲醇（6.1.1）中，并定容至 100ml，制备的替代物储备液浓度为 100 mg/L。储备液应在 -18°C 以下避光保存，保质期为 6 个月或参照制造商的产品说明。使用时应恢复至室温，并摇匀。每种目标组分对应的替代物详见附录 A。其它符合内标物性质的化合物也能够使用。

6.1.8 混合替代物使用液：取 7 种替代物储备液（6.1.7）按需要用甲醇（6.1.1）稀释。混合替代物使用液在 -18°C 以下避光保存，保质期为 1 个月。使用时应恢复至室温，并摇匀。

注：除非另有说明，分析时均使用符合国家标准分析纯试剂，实验用水为新制备不含目标化合物的纯水。

6.2 材料

6.2.1 固相萃取柱：填料为二乙烯苯和 N -乙烯基吡咯烷酮共聚物（HLB）或其他等效固相萃取柱，参考规格为 500 mg/6 ml。

6.2.2 滤膜：0.7 μm 玻璃纤维或其它材质等效滤膜。

6.2.3 针式过滤器：聚丙烯材质，孔径为 0.22 μm 。

6.2.4 氮气：纯度 \geq 99.99%。

7 仪器和设备

7.1 高效液相色谱-串联质谱仪：配有电喷雾离子源（ESI）。

7.2 棕色玻璃瓶，带盖，1000 ml。

7.3 固相萃取装置：自动或手动，流速可调节。

7.4 浓缩装置：氮吹浓缩仪或性能相当的设备。

7.5 色谱柱：苯基或等效反相高效液相色谱柱，参考规格为50 mm（长度）× 2.1 mm（内径），2.7 μm（填料粒径）。

7.6 一般实验室常用仪器和设备。

8 样品

8.1 样品的采集

依次采用甲醇（6.1.1）和纯水清洗棕色玻璃瓶（7.2），待用。按照HJ 91.1、HJ 91.2、HJ 164和HJ 493的相关规定进行采样布点和样品采集。水样现场采用滤膜（6.2.2）过滤后，加入50 ml甲醇（6.1.1）以抑制微生物对目标化合物的降解；采样瓶（7.2）应充满水样，并加盖密封。

注：若样品中不存在肉眼可见的悬浮物，无需过滤。

每批次样品应至少采集1个全程序空白样品，将1份实验用水充满样品瓶中密封，并带到采样现场，与采样样品瓶同时开盖和密封，之后随样品运回实验室。

8.2 样品的保存

样品置于4℃储存箱中运回实验室后，须1 d内进行样品前处理。

8.3 试样制备

分别用10 ml甲醇（6.1.1）和10 ml纯水活化固相萃取柱（6.2.1），保证小柱柱头浸润。准确量取1000 ml过滤后水样（8.1），然后加入100 μl混合替代物使用液（6.1.8）。水样以3 ml/min~5 ml/min的流速通过小柱（6.2.1）。待水样全部通过小柱（6.2.1）后，用5 ml纯水淋洗小柱（6.2.1）。真空抽滤至小柱（6.2.1）干燥。固相萃取过程中宜用锡箔纸包裹固相萃取柱避光。

用10 ml甲醇（6.1.1）以约0.5 ml/min的流速洗脱小柱（6.2.1），洗脱液接收于收集管中。洗脱液经氮气（6.2.4）吹至近干，用1.0 ml甲醇（6.1.1）溶解，经针式过滤器（6.2.3）过滤后待测。中间洗脱液不宜保存，应1 d完成分析。固相萃取过程中所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。操作过程中应采取防护措施。

8.4 空白试样

以纯水代替样品，按照试样制备（8.3）相同操作步骤，制备空白试样。

9 分析步骤

9.1 液相色谱参考条件

液相色谱参考条件如下：

- a) 流动相：流动相 A 为 0.1% (v/v) 甲酸的水溶液 (6.1.4)，流动相 B 为乙腈 (6.1.2)，梯度洗脱程序见附录 C；
- b) 流速：0.5 ml/min；
- c) 柱温：40℃；
- d) 进样体积：1.0 μ l。

9.2 质谱参考条件

质谱参考条件如下：

- a) 正离子模式，离子化电压：1500 V，离子源加热气体温度：150℃；
- b) 锥孔电压为 50 V；
- c) 脱溶剂气流量为 1000 L/h；
- d) 锥孔反吹气（氮气）流量为 150 L/h；
- e) 检测方式为多反应监测，母离子、子离子、碎裂电压、碰撞能和相对丰度等参数详见附录 D；
- f) 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。

9.3 仪器调谐

按照仪器使用说明书，在规定时间内和频次内，对高效液相色谱-串联质谱仪 (7.1) 进行仪器质量数和灵敏度校正，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度下降时，应立即对仪器重新进行质量数和灵敏度校正。

9.4 标准曲线的绘制

分别取 2 μ l、10 μ l、50 μ l、100 μ l、0.50 ml、1.0 ml 和 2.0 ml 新烟碱农药及转化产物的混合标准使用液 (6.1.6) 于 7 个 10 ml 容量瓶中，用甲醇 (6.1.1) 稀释至刻度，摇匀，制备 7 个浓度的标准系列，使其质量浓度分别为 0.2 μ g/L、1.0 μ g/L、5.0 μ g/L、10 μ g/L、50 μ g/L、100 μ g/L 和 200 μ g/L（参考浓度）。

从各瓶中分别取 1 ml 稀释液于棕色进样瓶中，加入 100 μ l 混合替代物使用液 (6.1.8)（参考上机浓度：100 μ g/L）。混合液于氮气 (6.2.4) 下缓慢吹至近干，以甲醇 (6.1.1) 重新定容至 1.0 ml，由低浓度到高浓度依次对标准系列溶液进行测定。

以标准系列溶液中目标化合物的浓度与对应的替代物浓度的比值为横坐标，以其对应的峰面积与对应的替代物峰面积的比值为纵坐标，制作标准曲线。线性回归方程和相关系数详见附录 E。标准曲线应临用时现配。当样品测量浓度超出标准曲线最高浓度点时，应减少水样体积，按照 8.3 重新制备试样进行测定。

9.5 试样测定

取待测试样（8.3），按照与绘制标准曲线（9.4）相同的仪器分析条件进行测定。

9.6 空白试样测定

按与试样测定相同的仪器分析条件（9.5）进行空白试样（8.4）的测定。

10 结果计算与表示

10.1 定性分析

每种待测组分选择 1 个母离子和 2 个对应的子离子进行监测。在相同的实验条件下，试样中待测组分的保留时间与混合标准溶液中对应该待测组分保留时间偏差在 $\pm 2.5\%$ 之内；各组分定性离子的相对丰度（K）与标准溶液中对应的定性离子的相对丰度偏差超过表 1 规定的范围，则可判定为样品中存在对应的目标组分。10 种目标组分及 7 种替代物的多反应监测谱图见附录 F。

表 1 定性分析时相对离子丰度的最大允许偏差

标准溶液中某组分定性离子的相对丰度（K）的范围	K > 50%	20 < K ≤ 50%	10 < K ≤ 20%	K ≤ 10%
样品中某组分定性离子相对丰度（K）允许的最大偏差	±20%	±25%	±30%	±50%

10.2 定量分析

目标化合物经定性鉴别后，根据定量离子的峰面积，用内标法定量。

目标化合物的定量分析可在相应的定量软件中进行分析，分析时选择内标法。或者用内标法按式（1）来定量计算水体中目标化合物的质量浓度。

$$\rho_i = \frac{\left(\frac{A_i}{A_{is}} - a\right) \cdot \rho_{is} \cdot V_i \times 1000}{b \cdot V} \quad (1)$$

式中：

ρ_i ——水样中目标组分 i 的质量浓度，ng/L；

A_i ——试样中目标组分 i 的峰面积；

A_{is} ——试样中目标组分 i 对应替代物的峰面积；

ρ_{is} ——试样中目标组分 i 对应替代物的浓度， $\mu\text{g/L}$ ；

a ——标准曲线的截距；

b ——标准曲线的斜率；

V_i ——试样定容后的体积，ml；

V ——水样的体积，ml。

10.3 结果表示

当测定结果 ≥ 10 ng/L时保留三位有效数字；当结果 < 10 ng/L且 ≥ 1.0 ng/L时，保留两位有效数字；当结果 < 1.0 ng/L，保留至小数点后一位。

11 精密度和正确度

11.1 精密度

6家实验室对7种新烟碱农药和3种转化产物的统一纯水加标样品分别进行了6次平行测定。其中，呋虫胺、噻虫胺、啶虫脒、噻虫啉和烯啶虫胺的加标浓度为2 ng/L、20 ng/L和100 ng/L，吡虫啉和噻虫嗪的加标浓度为2 ng/L、50 ng/L和250 ng/L，3种转化产物的加标浓度为2 ng/L、50 ng/L和500 ng/L。

低、中、高三个浓度水平下实验室内相对标准偏差范围分为3.1%~18%、1.3%~18%、1.7%~17%，实验室间相对标准偏差分别为0~0.5%、0~8.8%、0~22%。每种目标组分相对标准偏差、重复性限和再现性限详见附录G。

11.2 正确度

6家实验室对7种新烟碱农药和3种转化产物的统一地表水、城镇污水处理厂原水、自来水厂出水和地下水样品分别进行了低、中和高三个不同含量水平的加标分析测定。7种新烟碱农药和3种转化产物的加标回收率范围参见表2，每种目标组分的加标浓度和回收率数据详见附录G.2。

表2 10种目标组分加标回收范围

样品类型	地表水	城镇污水处理厂原水	自来水厂出水	地下水
低浓度加标回收率范围%	55.4~142	32.7~141	52.5~145	59.0~143
中浓度加标回收率范围%	55.2~126	40.6~151	58.4~145	76.0~127
高浓度加标回收率范围%	55.4~145	39.6~126	50.5~124	73.2~144

12 质量保证和质量控制

12.1 标准曲线

标准曲线的复相关系数应 ≥ 0.990 。

12.2 替代物响应值

样品中替代物响应值的波动范围应控制在标准系列内标物平均响应值的 $\pm 50\%$ 以内。

12.3 空白分析

每批次（ ≤ 20 个样品）分析至少做一组空白试验，目标组分的浓度应低于检出限。

12.4 平行样测定

每批次应进行至少 5% 的平行样品（ ≥ 1 个）测定。当测定结果为 10 倍检出限以内（含 10 倍检出限），平行样的相对偏差应 $\leq 40\%$ ；当测定结果大于 10 倍检出限，平行样的相对偏差应 $\leq 30\%$ 。

12.5 基体加标

每批次应进行至少 5% 的基体加标样（ ≥ 1 个）测定，实际样品加标回收率应在 30%~155% 以内。

12.6 中间浓度检验

每 20 个样品或每批样品（ ≤ 20 个）至少进行 1 次中间浓度检验，测定值与校准点浓度值的相对偏差应 $\leq 20\%$ 。若超出允许范围，应重新配制标准溶液，绘制标准曲线。

13 废物处理

实验操作过程产生的有机溶剂废液、使用过的标准物质和固相萃取柱不能随意倾倒，应集中存放，并交有资质的机构处置。

附录 A

(规范性)

新烟碱农药的基本资料

表A.1列出了7种新烟碱农药和3种转化产物及其对应替代物的英文名称、CAS号和分子式。

表 A.1 7 种新烟碱农药和 3 种转化产物及其对应替代物的英文名称、缩写、CAS 号和分子式

序号	化合物	英文名称	英文缩写	CAS号	分子式	替代物
1	呋虫胺	dinotefuran	DNF	165252-70-0	$C_7H_{14}N_4O_3$	呋虫胺-d ₃
2	吡虫啉	imidacloprid	IMI	138261-41-3	$C_8H_{10}ClN_5O_2$	吡虫啉-d ₄
3	噻虫嗪	thiamethoxam	THM	153719-23-4	$C_8H_{10}ClN_5O_3S$	噻虫嗪-d ₃
4	噻虫胺	clothianidin	CLO	210880-92-5	$C_8H_8ClN_5O_2S$	噻虫胺-d ₃
5	啶虫脒	acetamiprid	ACE	135410-20-7	$C_{10}H_{11}ClN_4$	啶虫脒-d ₃
6	噻虫啉	thiacloprid	THA	111988-49-9	$C_{10}H_9ClN_4S$	噻虫啉-d ₄
7	烯啶虫胺	nitenpyram	NTP	150824-47-8	$C_{11}H_{15}ClN_4O_2$	烯啶虫胺-d ₃
8	N-去甲基噻虫嗪	N-desmethylthiamethoxam	DM-THM	171103-04-1	$C_7H_8ClN_5O_3S$	噻虫嗪-d ₃
9	酰胺噻虫啉	thiacloprid-amide	THA-amide	676228-91-4	$C_{10}H_{11}ClN_4OS$	噻虫啉-d ₄
10	N-去甲基啶虫脒	N-desmethylacetamiprid	DM-ACE	190604-92-3	$C_9H_9ClN_4$	啶虫脒-d ₃
11	呋虫胺-d ₃	dinotefuran-d ₃	DNF-d ₃	-	$C_7H_{11}D_3N_4O_3$	-
12	吡虫啉-d ₄	imidacloprid-d ₄	IMI-d ₄	1015855-75-0	$C_8D_4H_6ClN_5O_2$	-
13	噻虫嗪-d ₃	thiamethoxam-d ₃	THM-d ₃	1294048-82-0	$C_8D_3H_7ClN_5O_3S$	-
14	噻虫胺-d ₃	clothianidin-d ₃	CLO-d ₃	1262776-24-8	$C_8D_3H_5ClN_5O_2S$	-
15	啶虫脒-d ₃	acetamiprid-d ₃	ACE-d ₃	-	$C_{10}D_3H_8ClN_4$	-
16	噻虫啉-d ₄	thiacloprid-d ₄	THA-d ₄	1793071-39-2	$C_{10}D_4H_5ClN_4S$	-
17	烯啶虫胺-d ₃	nitenpyram-d ₃	NTP-d ₃	-	$C_{11}H_{12}D_3ClN_4O_2$	-

附录 B

(规范性)

方法检出限和测定下限

表B.1列出了7种新烟碱农药和3种转化产物的检出限和测定下限。

表 B. 17 种新烟碱农药和 3 种转化产物的检出限和测定下限

序号	化合物	地表水		城镇污水处理厂原水		自来水厂出水		地下水	
		检出限 ng/L	测定下限 ng/L	检出限 ng/L	测定下限 ng/L	检出限 ng/L	测定下限 ng/L	检出限 ng/L	测定下限 ng/L
1	呋虫胺	4.7	19	5.8	23	2.7	11	0.6	2.1
2	吡虫啉	2.0	7.9	4.2	17	3.1	13	0.6	2.2
3	噻虫嗪	4.8	19	7.0	28	5.1	21	0.4	1.5
4	噻虫胺	1.7	6.5	6.3	26	2.5	9.7	0.3	1.2
5	啶虫脒	1.0	3.8	2.6	11	1.3	5.1	0.5	1.9
6	噻虫啉	0.2	0.6	4.4	18	0.1	0.4	0.1	0.3
7	烯啶虫胺	1.8	6.9	1.3	5.0	3.9	16	1.1	4.4
8	<i>N</i> -去甲基噻虫嗪	0.8	3.2	1.8	7.1	0.8	3.0	0.8	3.2
9	酰胺噻虫啉	2.1	8.4	2.0	7.7	0.4	1.3	0.4	1.3
10	<i>N</i> -去甲基啶虫脒	0.7	2.8	5.8	23	0.6	2.3	0.7	2.7

注：目标化合物的方法检出限和测定下限是以水样体积1000 ml计。

附录 C
(资料性)
液相色谱参考条件

表C.1列出了液相色谱流动相梯度洗脱程序。

表 C.1 液相色谱流动相梯度洗脱程序

时间 min	0.1% (v/v) 甲酸的水溶液 (A) %	乙腈 (B) %
0	95	5
0.5	95	5
3	35	65
3.1	95	5
3.5	95	5

附 录 D
(资料性)
质谱参考条件

表D.1列出了目标化合物及其替代物的多反应检测条件。

表 D.1 目标化合物及其替代物的多反应监测条件

序号	化合物	保留时间 min	母离子 m/z	子离子 m/z	碎裂电压 V	碰撞能 eV	相对丰度 ^a %
1	呋虫胺	0.96	203	87 129 ^a	380	16 8	10.9
2	吡虫啉	1.74	256	175 ^a 209	380	20 10	52.8
3	噻虫嗪	1.53	292	181 211 ^a	380	24 8	42.3
4	噻虫胺	1.61	250	132 169 ^a	380	22 10	15.7
5	啶虫脒	1.81	223	56 126 ^a	380	14 10	18.9
6	噻虫啉	2.04	253	126 ^a 186	380	26 12	68.5
7	烯啶虫胺	1.33	271	126 225 ^a	380	15 15	97.2
8	<i>N</i> -去甲基噻虫嗪	1.80	278	132 ^a 197	380	21 18	68.0
9	酰胺噻虫啉	1.63	271	126 ^a 228	380	36 20	85.2
10	<i>N</i> -去甲基啶虫脒	1.64	209	90 126 ^a	380	40 21	74.5
11	呋虫胺-d ₃	0.96	206	132 ^a 160	380	10 6	15.8
12	吡虫啉-d ₄	1.73	260	179 ^a 213	380	18 14	47.1

表 D.1 目标化合物及其替代物的多反应监测条件 (续)

序号	化合物	保留时间 min	母离子 m/z	子离子 m/z	碎裂电压 V	碰撞能 eV	相对丰度 ^a %
13	噻虫嗪-d ₃	1.53	295	184 214 ^a	380	26 6	45.3
14	噻虫胺-d ₃	1.61	253	132 172 ^a	380	10 10	34.1
15	啉虫脒-d ₃	1.80	226	59 126 ^a	380	20 14	55.6
16	噻虫啉-d ₄	2.03	257	126 ^a 190	380	16 16	78.4
17	烯啶虫胺-d ₃	1.32	274	126 228 ^a	380	15 15	71.2
注：如有 2 个子离子，第一个子离子为定量子离子。							
^a 相对丰度 (%) = (定性离子峰面积/定量离子峰面积) × 100。							

附录 E

(资料性)

标准曲线线性回归方程和复相关系数

表E.1列出了7种新烟碱农药和3种转化产物的标准曲线线性回归方程和复相关系数。

表 E.1 7 种新烟碱农药和 3 种转化产物的标准曲线线性回归方程和复相关系数

序号	化合物	线性回归方程	复相关系数 R^2
1	呋虫胺	$Y=0.6844X-0.0464$	0.994
2	吡虫啉	$Y=4.1544X+0.1581$	0.997
3	噻虫嗪	$Y=0.1581X+0.0074$	0.996
4	噻虫胺	$Y=2.1882X+0.1279$	0.997
5	啶虫脒	$Y=0.7168X+0.0324$	0.999
6	噻虫啉	$Y=0.1896X+0.0163$	0.997
7	烯啶虫胺	$Y=1.2486X+0.1291$	0.997
8	<i>N</i> -去甲基噻虫嗪	$Y=0.2433X+0.0304$	0.993
9	酰胺噻虫啉	$Y=0.1568X-0.0069$	0.994
10	<i>N</i> -去甲基啶虫脒	$Y=0.8563X+0.1019$	0.991

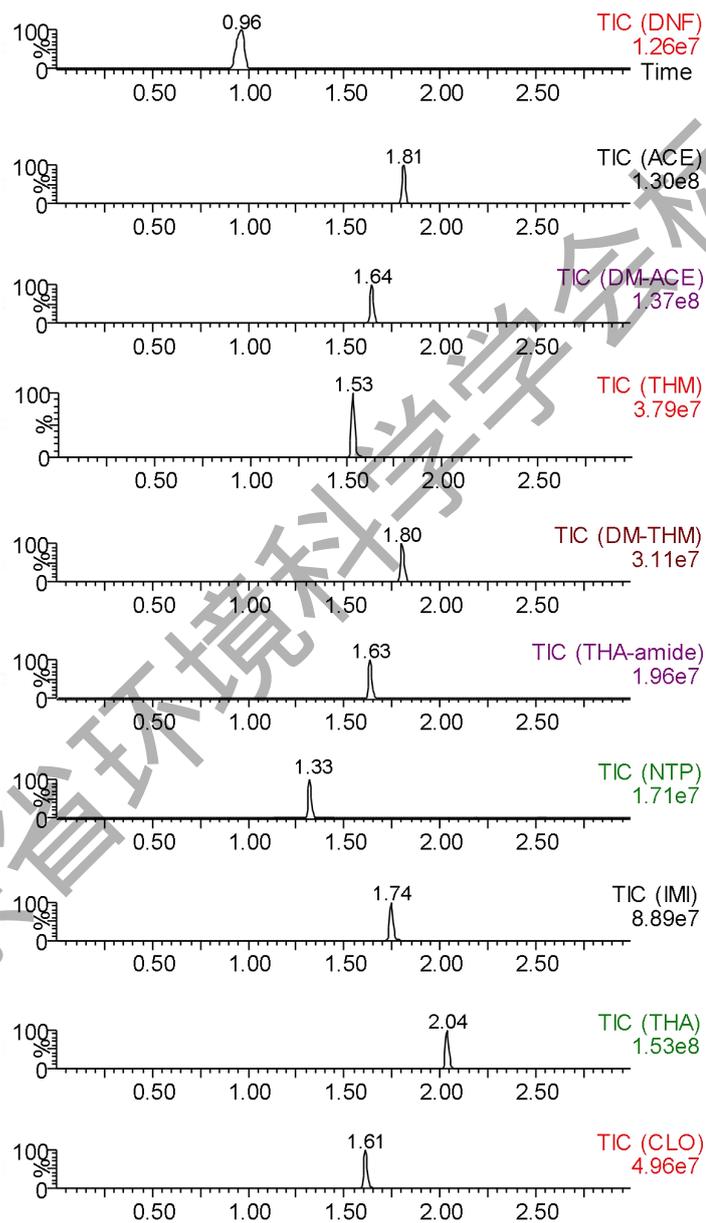
注：线性回归方程中的 Y 表示相对峰面积之比， X 表示相对理论浓度之比，权重为 $1/X$ 。

附录 F

(资料性)

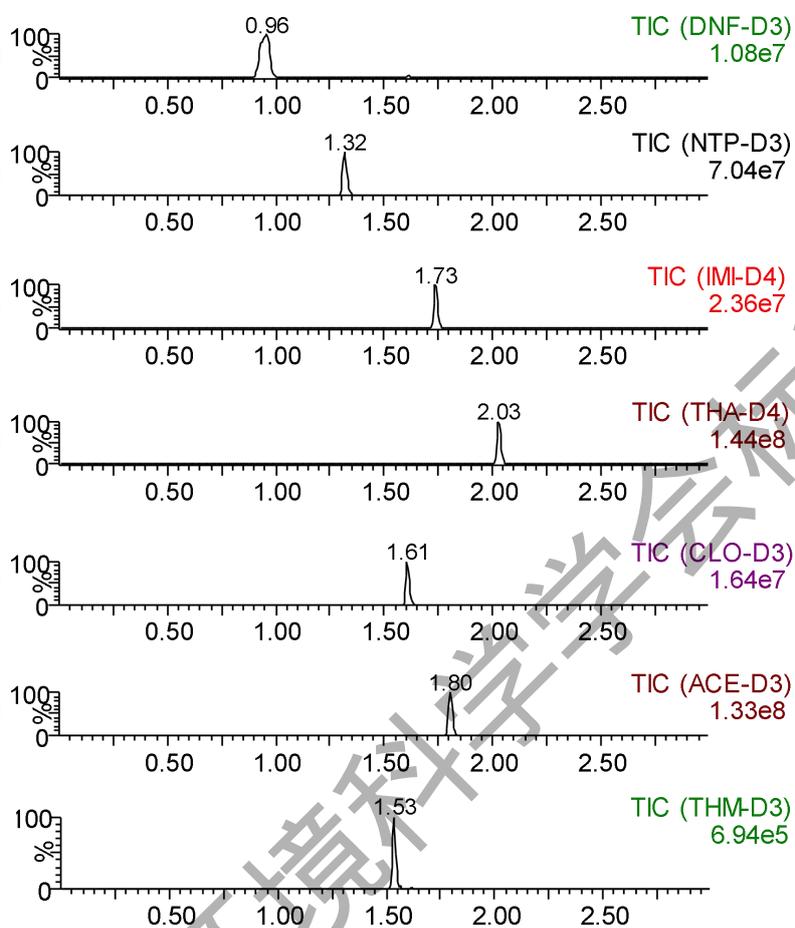
标准物质和替代物的质谱图

图F.1和图F.2分别列出了标准物质和替代物的多重反应监测谱图。



注：对于不同的质谱仪器和色谱柱，保留时间、母离子>子离子、峰面积可能存在差异。

图 F.1 100 $\mu\text{g/L}$ 标准物质的多反应监测谱图



注：对于不同的质谱仪器和色谱柱，保留时间、母离子>子离子、峰面积可能存在差异。

图 F.2 100 $\mu\text{g/L}$ 替代物的多反应监测谱图

附录 G

(资料性)

方法的精密度和正确度

表G.1和G.2分别列出了7种新烟碱农药和3种转化产物的方法精密度和正确度。

表 G.1 方法精密度汇总表

序号	目标化合物	本底值 ng/L	加标量 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 %	r^a ng/L	R^b ng/L
1	呋虫胺	ND	2	2.3	3.1	0.050	0.4	0.4
		ND	20	15	1.3	0	2.0	2.0
		ND	100	55	1.7	0	15	15
2	吡虫啉	ND	2	3.0	6.0	0.15	0.7	0.8
		ND	50	42	11	4.0	9.0	15
		ND	250	209	11	22	40	73
3	噻虫嗪	ND	2	3.0	12	0.33	0.8	1.2
		ND	50	38	7.0	2.3	9.6	12
		ND	250	186	12	20	55	77
4	噻虫胺	ND	2	3.0	4.7	0	1.3	1.3
		ND	20	17	1.5	0	2.0	2.0
		ND	100	81	3.7	2.2	14	15
5	啶虫脒	ND	2	2.3	9.8	0.22	0.6	0.8
		ND	20	19	6.9	1.3	2.7	4.4
		ND	100	95	4.1	3.3	14	17
6	噻虫啉	ND	2	1.9	3.4	0	0.9	0.9
		ND	20	19	6.6	1.2	3.0	4.4
		ND	100	94	12	11	20	35
7	烯啶虫胺	ND	2	2.1	16	0.30	1.1	1.4
		ND	20	17	12	1.9	3.4	6.2
		ND	100	79	17	14	11	39
8	N-去甲基噻虫嗪	ND	2	2.0	12	0.16	1.2	1.3
		ND	50	40	4.9	1.3	11	11
		ND	500	317	4.4	9.0	73	77

表 G.1 方法精密度汇总表（续）

序号	目标化合物	本底值 ng/L	加标量 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 %	r^a ng/L	R^b ng/L
9	酰胺噻虫啉	ND	2	2.4	9.1	0.17	1.0	1.1
		ND	50	50	18	8.8	14	28
		ND	500	375	5.0	0	123	123
10	N-去甲基噻虫脒	ND	2	2.7	18	0.41	1.5	1.9
		ND	50	53	2.7	0	11	11
		ND	500	399	8.0	22	160	171
注：ND 表示未检出。								
^a 重复性限。								
^b 再现性限。								

表 G.2 方法正确度汇总表

序号	化合物	样品类型	本底值 ng/L	加标浓度 ng/L	加标回收率范围 %	\bar{P}^a %	$\bar{P} \pm S_P^b$ %
1	呋虫胺	地表水	11±3.5	10	68.3~89.8	84.0	84.0±7.9
				20	55.2~72.0	62.4	62.4±8
				100	59.4~65.3	62.6	62.6±2.7
		城镇污水处理厂原水	76±20	50	81.2~87.7	84.9	84.9±2.6
				100	85.5~103	92.0	92.0±6.3
		自来水厂出水	7.6±1.0	10	84.7~93.8	90.6	90.6±3.1
				20	134~138	136	136±1.6
				100	111~124	117	117±5.4
		地下水	0.5±0.08	2	116~130	122	122±5.7
				10	99.8~108	104	104±3.3
50	105~115			110	110±4.3		
2	吡虫啉	地表水	28±0.9	20	112~139	122	122±9.3
				40	90.1~114	101	101±11
				100	101~138	118	118±17
		城镇污水处理厂原水	40±1.4	25	102~141	124	124±17
				50	102~144	130	130±17
				250	71.8~112	92.6	92.6±16
		自来水厂出水	13±0.4	20	80.2~84.3	82.5	82.5±1.6
				50	108~128	117	117±7.9
				250	81.2~95.9	88.2	88.2±6.7
		地下水	1.0±0.04	2	110~143	127	127±14
10	86.4~98.2			90.2	90.2±4.3		
250	79.2~144			109	109±23		
3	噻虫嗪	地表水	92±4.0	50	126~135	130	130±3.3
				100	99.0~124	111	111±11
				250	101~145	122	122±21
		城镇污水处理厂原水	20±1.4	15	98.3~109	105	105±4.1
				50	75.2~89.0	81.8	81.8±5.1
				250	59.4~81.8	69.1	69.1±10

表 G.2 方法正确度汇总表 (续)

序号	化合物	样品类型	本底值 ng/L	加标浓度 ng/L	加标回收率范围 %	\bar{P} · %	$\bar{P} \pm S_{\bar{P}}^b$ %
3	噻虫嗪	自来水厂出水	27±0.9	20	126~137	131	131±4.4
				50	130~145	136	136±5.7
				250	84.2~106	93.2	93.2±9.5
		地下水	0.7±0.02	2	114~126	120	120±5.7
				10	79.5~86.4	83.9	83.9±2.6
				250	73.2~128	99.5	99.5±25
4	噻虫胺	地表水	23±0.5	20	79.3~107	97.8	97.8±9.7
				40	81.2~84.4	83.1	83.1±1.3
				100	95.0~105	99.7	99.7±4.2
		城镇污水处理厂原水	19±0.5	20	78.9~90.8	84.9	84.9±4.8
				50	103~110	108	108±2.4
				100	80.5~103	94.0	94.0±7.7
		自来水厂出水	12±0.2	20	71.6~80.7	74.7	74.7±3.4
				50	58.4~75.5	64.9	64.9±7.7
				100	95.0~102	97.7	97.7±2.8
		地下水	0.8±0.06	5	59.0~92.5	72.6	72.6±15
				10	82.5~90.8	86.5	86.5±3.2
				50	78.0~110	84.4	84.4±13
5	啶虫脒	地表水	5.2±0.1	10	79.1~91.8	87.0	87±4.5
				20	109~126	118	118±7.3
				100	97.8~104	101	101±2.4
		城镇污水处理厂原水	7.9±1.0	10	118~127	122	122±3.6
				50	80.6~117	98.8	98.8±18
				100	87.0~113	103	103±10
		自来水厂出水	5.1±0.2	10	69.7~81.6	75.7	75.7±4.7
				20	118~132	125	125±5.1
				100	98.1~109	104	104±3.9
		地下水	1.0±0.05	5	59.4~84.0	70.2	70.2±11
				10	92.5~112	104	104±7.8
				50	87.1~100	92.7	92.7±5.4

表 G.2 方法正确度汇总表 (续)

序号	化合物	样品类型	本底值 ng/L	加标浓度 ng/L	加标回收率范围 %	\bar{P}^a %	$\bar{P} \pm S_P^b$ %
6	噻虫啉	地表水	0.2±0.05	5	82.2~104	92.6	92.6±7.7
				20	87.1~101	93.9	93.9±6.5
				100	84.2~108	95.2	95.2±12
		城镇污水处理厂原水	ND	5	96.0~108	101	101±4.7
				20	90.0~109	97.0	97.0±7.7
				100	90.0~114	96.7	96.7±11
		自来水厂出水	0.18±0.04	2	103~111	108	108±3
				20	89.1~100	92.7	92.7±4
				100	90.1~107	96.7	96.7±6.7
地下水	ND	2	102~109	105	105±2.6		
		10	86.1~94.1	89.2	89.2±2.9		
		50	87.7~104	94.1	94.1±6.7		
7	烯啶虫胺	地表水	0.6±0.2	5	82.0~108	91.0	91.0±13
				20	78.2~117	96.7	96.7±19
				100	63.4~95.9	78.5	78.5±16
		城镇污水处理厂原水	0.6±0.07	5	80.2~127	99.2	99.2±21
				20	78.0~91.9	83.1	83.1±5.7
				100	61.4~113	82.7	82.7±24
		自来水厂出水	303±57	2	85.9~109	94.9	94.9±8.1
				20	83.0~125	101	101±20
				100	79.2~117	95.8	95.8±18
地下水	ND	2	73.3~101	86.0	86.0±14		
		10	76.0~105	87.3	87.3±13		
		50	78.0~113	92.5	92.5±14		
8	N-去甲基噻虫嗪	地表水	ND	5	55.4~82.9	68.5	68.5±13
				50	58.4~89.0	72.3	72.3±14
				500	55.4~78.0	63.7	63.7±9.1
		城镇污水处理厂原水	ND	5	32.7~47.0	37.2	37.2±5.2
				50	40.6~45.7	42.6	42.6±2.1
				500	39.6~54.5	45.7	45.7±7.0

表 G.2 方法正确度汇总表 (续)

序号	化合物	样品类型	本底值 ng/L	加标浓度 ng/L	加标回收率范围 %	\bar{P}^a %	$\bar{P} \pm S_P^b$ %
8	N-去甲基噻虫 嗪	自来水厂出 水	ND	2	52.5~91.3	70.5	70.5±18
				50	59.4~101	78.7	78.7±21
				500	50.5~91.1	65.7	65.7±19
		地下水	ND	2	86.1~101	91.6	91.6±5.5
				10	81.0~101	89.2	89.2±9.1
				50	79.2~100	89.3	89.3±10
9	酰胺噻虫啉	地表水	ND	5	94.1~142	119	119±21
				50	86.9~125	106	106±19
				500	91.2~110	101	101±7.9
		城镇污水处 理厂原水	ND	5	91.7~111	103	103±7.4
				50	91.0~103	96.2	96.2±5
				500	89.0~114	97.9	97.9±11
		自来水厂出 水	ND	2	115~145	131	131±12
				50	105~130	118	118±11
				500	74.6~97.9	86.0	86.0±12
		地下水	ND	2	94.0~116	105	105±12
				10	89.0~124	105	105±18
				50	88.1~109	101	101±7.5
10	N-去甲基噻虫 脒	地表水	0.7±0.04	5	102~130	117	117±13
				50	96.8~115	108	108±7
				500	71.5~82.6	77.3	77.3±4.4
		城镇污水处 理厂原水	5.8±0.2	5	107~139	127	127±13
				50	109~151	128	128±16
				500	88.9~126	109	109±18
		自来水厂出 水	0.5±0.05	2	106~133	120	120±13
				50	105~125	116	116±8.2
				500	60.4~95.1	75.3	75.3±13

表 G.2 方法正确度汇总表 (续)

序号	化合物	样品类型	本底值 ng/L	加标浓度 ng/L	加标回收率范围 %	\bar{P}^a %	$\bar{P} \pm S_P^b$ %
10	N-去甲基啶虫脒	地下水	ND	2	114~128	120	120±5.9
				10	116~127	121	121±4.3
				50	104~131	121	121±9.3
注：ND 表示未检出。							
^a 6 家验证实验室加标回收率的均值。							
^b 6 家验证实验室加标回收率的标准偏差。							

广东省环境科学学会标准