

TB

团体标准

水质 敌百虫的测定 液相色谱串联 质谱法

Water quality-determination of trichlorfon by liquid chromatography
mass spectrometry

宁夏化学分析测试协会 发布

前言

本标准按照 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》的规定编写。

本标准由宁夏化学分析测试协会提出并归口。

本标准起草单位：银川中铁水务集团有限公司、宁夏水润检测技术有限公司、中铁水务集团有限公司、宁夏化学分析测试协会。

本标准主要起草人：何康丽、王庆利、杨宏娟、王旭乾、雷岩斌、赵羽、宋云、孟红福、张任丽、汪寅莹、徐宁宁、刘铭、张彦文、李晓强、陈浩浩、袁廷彦、黄永亮、郑琳琳、晋雪婷、唐晓宇。

本标准为首次发布。

水质 敌百虫的测定 液相色谱串联质谱法

1 范围

本文件规定了用液相色谱串联质谱法测定生活饮用水、地表水中的敌百虫。

本文件适用于生活饮用水、水源水中敌百虫的测定。

本方法当进样体积为 10 μ L 时，最低检测质量浓度为 0.2 μ 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 6682 《分析实验室用水规格和试验方法》。

GB/T 5750.2 生活饮用水标准检验方法 水样的采集与保存

GB/T 5750.3 生活饮用水标准检验方法 水质分析质量控制

3 术语和定义

无

4 原理

水样经针式微孔滤膜过滤后直接进样，以液相色谱串联质谱的多反应监测（MRM）方式检测生活饮用水、地表水中的敌百虫，外标法定量。

5 试剂和材料

除非另有说明，本方法所用试剂均为分析纯，实验用水为 GB/T 6682 规定的一级水。

5.1 甲醇：色谱纯。

5.2 甲酸：色谱纯。

5.3 甲醇溶液（1+1）。

5.4 抗坏血酸：优级纯。。

5.5 辅助气体：高纯氮气[纯度 \geq 99.999%]。

5.6 甲酸溶液（ $\rho=0.1\%$ ）：取 1mL 甲酸（或乙酸）于 1000mL 容量瓶中，用纯水定容。

5.7 超纯水：电阻率 \geq 18.2M Ω •cm。

5.8 0.22 微米微孔滤膜过滤器。

5.9 2.5mL 一次性注射器。

5.10 标准储备溶液[$\rho_0=1000\text{mg/L}$]。该溶液分别为敌百虫储备溶液，避光于 $0^\circ\text{C}\sim 4^\circ\text{C}$ 冷藏保存，有效期至少为 6 个月。

5.11 标准中间使用液[$\rho_1=10.00\text{ug/mL}$]：准确吸取敌百虫农药的标准储备液 ρ_0 0.1mL 到 1 个 2mL 棕色小瓶内，并用甲醇溶液定容到 1mL。该农药标准中间液浓度 10000ug/L。现用现配。

5.12 混合标准使用溶液[$\rho_2=1.00\text{ug/mL}$]：准确吸取敌百虫农药的标准中间液 ρ_1 0.1mL 到 1 个 2mL 棕色小瓶内，并用甲醇溶液定容到 1mL。该农药标准使用溶液浓度 1000ug/L。

6 仪器和设备

6.1 三重四极杆液相色谱串联质谱仪：配有电喷雾离子源。

6.2 色谱柱：Plus C18 (2.1mm \times 50mm, 1.7 μm) 色谱柱。

7 样品

7.1 样品采集

用硬质磨口玻璃瓶采集水样，对于含余氯等氧化剂的样品，应向水样中加入 0.1mL 抗坏血酸溶液（5.4）脱氯，样品于 $0^\circ\text{C}\sim 4^\circ\text{C}$ 冷藏避光保存，保存时间为 24h。

7.2 水样的预处理

用一次性注射器抽取水样，用 0.22 微米微孔滤膜过滤器过滤，装入进样瓶中，待机分析。

7.3 空白试样制备

以实验用水代替样品，按照 7.2 方法制备空白试样。

8 试验步骤

8.1 仪器参考条件

8.1.1 流速：0.25mL/min。流动相及梯度洗脱条件见下表：

时间/min	流量/(mL/min)	0.1%甲酸-水	甲醇
0.00	0.25	0.00	100
1.50	0.25	60	40
3.00	0.25	40	60
6.00	0.25	5	95
8.00	0.25	95	5
9.00	0.25	95	5

8.1.2 进样量：10 μ L。

8.1.3 柱温：35 $^{\circ}$ C；电离方式：电喷雾离子源，正离子模式；毛细管电压：3.0kV；源温度：325 $^{\circ}$ C；干燥气温度：250 $^{\circ}$ C；干燥气流量：11L/min；鞘气流量：11L/min。质谱采集参数：多反应离子监测模式，离子及其对应的锥孔电压、碰撞能量见表。

化合物	电离方式	母离子	子离子	碰撞能量/eV
敌百虫	+	256.9	221*	5
		256.9	109	15

带*为定量离子对

8.2 标准曲线

8.2.1 定量分析中的校准方法：外标法

8.2.2 标准曲线绘制：用甲醇溶液（5.3）逐级稀释配制得到 0.2 μ g/L，1 μ g/L，5 μ g/L，10 μ g/L，20 μ g/L，50 μ g/L，100 μ g/L 的标准工作液系列。直接进样，以峰面积为纵坐标，浓度为横坐标，绘制标准曲线。

8.2.3 样品分析

待仪器基线稳定后，取处理后的样品直接进样按照 8.2.2 的标准曲线进行测定分析，以保留时间、电离离子对定性，峰面积或者峰高定量。

8.2.4 空白试样测定

按照 8.2.3 相同测定条件及步骤进行测定。

9 色谱和质谱图考察

敌百虫标准物质的选择离子流图和碎片离子质谱图，见图 1 和图 2。

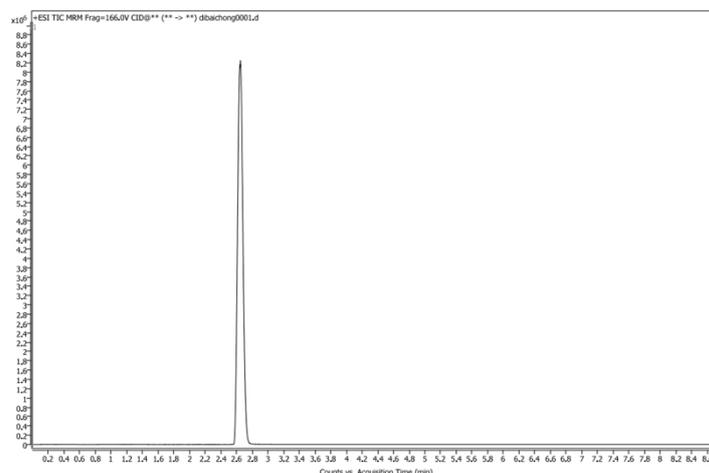


图 1 敌百虫 m/z 221/109 选择离子流图

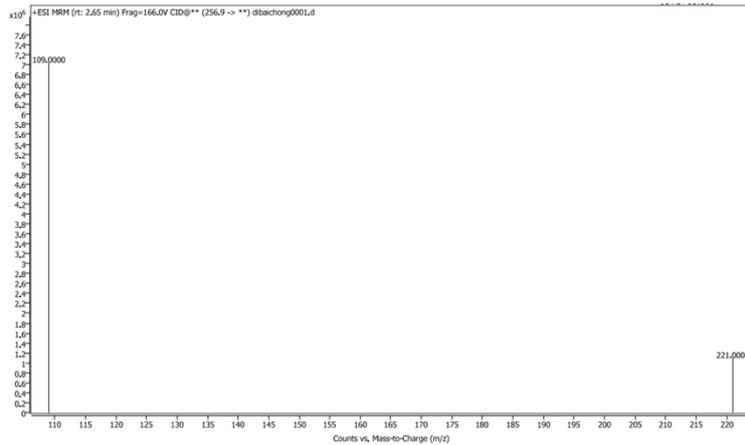


图 2 敌百虫的碎片离子质谱图

10 精密度和准确度

10.1 精密度 取地表水和生活饮用水，经试样制备 0.2 $\mu\text{g/L}$ 、1 $\mu\text{g/L}$ 浓度样品，其对应的 RSD 分别为 1.2%~4.8%、1.5%~5.0%和 2.2%~4.8%、1.8%~4.9%。

10.2 准确度 取地表水和生活饮用水，经试样制备分别配制 0.5 $\mu\text{g/L}$ 、10 $\mu\text{g/L}$ 、50 $\mu\text{g/L}$ 的敌百虫标准样品，进行加标回收试验，连续测定 7 次，其平均回收率均在 80%~120%。

11 质量控制

11.1 空白试验

每批次 (≤ 20 个) 样品应至少做 2 个实验室空白试验，空白试验结果应低于方法检出限。否则应查明原因，重新分析直至合格之后才能测定样品。

11.2 相关性检验

标准曲线的相关系数应 ≥ 0.990 ，否则应重新绘制标准曲线。

11.3 连续校准

每批次 (≤ 20 个) 样品，应分析一个标准曲线中间点浓度的标准溶液，其测定结果与标准曲线该点浓度之间的相对误差应 $\leq 10\%$ 。否则，应重新绘制标准曲线。

11.4 精密度控制

每批次 (≤ 20 个) 样品，应至少测定 10% 的平行双样，样品数量少于 10 个时，应至少测定一个平行双样。平行双样测定结果的相对偏差应 $\leq 10\%$ 。

11.5 准确度控制

每批次 (≤ 20 个) 样品，应至少做 1 个加标回收率测定，实际样品的加标回收率应控制在 80%~120% 之间。

12 废物处理

实验过程中产生的废液和废物应分类收集和保管，委托有资质的单位进行处理。