

T/SDSES

山东环境科学学会团体标准

T/SDSES XXX—202X

水质 阿特拉津等 4 种有机农药的测定 超高效液相色谱-三重四级杆质谱法

Water quality-Determination of atrazine and other 3 organic pesticides by Ultra performance liquid chromatography-triple quadrupole mass spectrometry

(征求意见稿)

在提交反馈意见时，请将您知道的相关专利连同支持性文件一并附上

XXXX - XX - XX 发布

XXXX - XX - XX 实施

山东环境科学学会 发布

目 次

前 言.....	II
1 范围.....	1
2 规范性引用文件.....	1
3 术语和定义.....	1
4 原理.....	1
5 试剂与材料.....	1
6 仪器和设备.....	2
7 样品.....	2
8 分析步骤.....	3
9 结果计算与表示.....	6
10 精密度与准确度.....	7
11 质量保证与质量控制.....	7
12 废物处理.....	8
13 注意事项.....	8
附录 A 方法的检出限和测定下限.....	9
附录 B 精密度和准确度结果统计.....	10

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。

本文件由山东省物化探勘查院提出。

本文件由山东环境科学学会归口。

本文件起草单位：山东省物化探勘查院、山东省济南生态环境监测中心、山东省土壤污染防治中心、国家海洋技术中心、山东省地质矿产勘查开发局第六地质大队（山东省第六地质矿产勘查院）、山东省鲁南地质工程勘察院（山东省地质矿产勘查开发局第二地质大队）、山东省地质矿产勘查开发局八〇一水文地质工程地质大队（山东省地矿工程勘察院）、青岛菲优特检测有限公司、山东省环科院环境检测有限公司、山东蓝城分析测试有限公司。

本文件主要起草人：毕建玲、陈璐、孙鹏飞、郝杰、滕永波、高玉花、于小翠、张秀文、张存良、潘光、张强、李云龙、张宁、邢吉辉、张涛、王永刚、李兴伟、刘朋、李赛钰。

本文件为首次发布。

水质 阿特拉津等 4 种有机农药的测定

超高效液相色谱-三重四级杆质谱法

1 范围

本文件规定了测定水中阿特拉津、2,4-二氯苯氧乙酸（2,4-D）、克百威、涕灭威的超高效液相色谱-三重四级杆质谱法。

本文件适用于地表水、地下水、生活饮用水中阿特拉津、2,4-D、克百威、涕灭威的定性和定量检测。

本文件中阿特拉津、2,4-D、克百威、涕灭威的方法检出限为0.2-0.4 μg/L，测定下限为0.8-1.6 μg/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（包括所有的修订单）适用于本文件。

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 术语和定义

本文件没有需要界定的术语和定义。

4 原理

本方法采用直接进样法，样品过0.22 μm 滤膜后使用超高效液相色谱-三重四级杆质谱法对水中的阿特拉津、2,4-D、克百威、涕灭威进行检测。采用电喷雾正离子、负离子两模式电离，使用多离子反应监测（MRM）方式，根据目标化合物的保留时间和特征离子峰定性，使用外标法定量。

5 试剂与材料

除另有规定外，所用试剂均为分析纯，水为符合GB/T 6682中规定的一级水。

5.1 试剂

5.1.1 甲醇 (CH₃OH) : 色谱纯。

5.1.2 甲酸 (HCOOH) : 色谱纯。

5.1.3 硫酸 (H₂SO₄) : ρ=1.84 g/mL。

5.1.4 氢氧化钠 (NaOH) : 分析纯。

5.1.5 硫酸溶液: 量取 50 mL 硫酸 (5.1.4), 缓慢加入到 50 mL 水中。

5.1.6 氢氧化钠溶液: ρ=0.4 g/mL, 称取 40g 氢氧化钠 (5.1.5) 溶于水中, 定容至 100 mL。

5.1.7 阿特拉津 (CAS 号: 1912-24-9) 标准储备液, ρ=1000 μg/mL。可购买市售阿特拉津有证标准溶液, 溶剂为甲醇, 贮备液于 4 °C 以下冷藏密封避光保存或参照制造商的产品说明。

5.1.8 2,4-D (CAS 号: 94-75-7) : 标准储备液, ρ=1000 μg/mL。可购买市售 2,4-D 有证标准溶液, 溶剂为乙腈, 贮备液于 4 °C 以下冷藏密封避光保存或参照制造商的产品说明。

5.1.9 克百威 (CAS 号: 1563-66-2) 标准储备液, ρ=1000 μg/mL。可购买市售克百威有证标准溶液, 溶剂为甲醇, 贮备液于 4 °C 以下冷藏密封避光保存或参照制造商的产品说明。

5.1.10 涕灭威 (CAS 号: 116-06-3) 标准储备液, ρ=1000 μg/mL。可购买市售涕灭威有证标准溶液, 溶剂为甲醇, 贮备液于 4 °C 以下冷藏密封避光保存或参照制造商的产品说明。

5.2 标准溶液配制

5.2.1 4种农药标准使用液(10 μg/mL): 取适量阿特拉津标准贮备液(5.1.8)、2,4-D 标准贮备液(5.1.9)、克百威标准贮备液(5.1.10)、涕灭威标准贮备液(5.1.11)用甲醇稀释, 使各目标物浓度为 10 μg/mL, 使用液在 4 °C 以下冷藏避光保存, 保质期为两个月。

5.3 材料

有机滤膜: 0.22 μm。

6 仪器和设备

6.1 超高效液相色谱-三重四级杆质谱仪: 配有电喷雾离子源(ESI)、可使用多离子反应监测模式(MRM)。

6.2 微量进样器: 10 μL、50 μL、100 μL。

6.3 玻璃移液管: 1mL。

6.4 色谱柱: C18 2.1 mm×100 mm×1.7 μm 或性能相当的其他型号色谱柱。

7 样品

7.1 样品采集和保存

按照HJ/T 91和HJ/T 164的相关规定进行水样的采集与保存。

用预先洗涤干净并干燥的磨口棕色玻璃瓶（250 mL）采集水样，采样瓶需完全注满不留气泡后于4 °C以下冷藏保存，7 d内完成分析。若样品非中性，则需使用硫酸溶液（5.1.6）或氢氧化钠溶液（5.1.7）调节至中性。

7.2 样品制备

样品过0.22 μm微孔滤膜后直接进样测定，如含量超出标准曲线，则稀释后重新进样测定。

7.3 空白试样的制备

7.3.1 实验室空白

以实验用水代替样品，按照水样处理（7.2）相同操作步骤，制备空白试样。

7.3.2 全程序空白

采样前按照样品采集与保存（7.1）方法，用实验用水配制全程序空白样品，并将其随采样过程带至采样现场。全程序空白样品与实际空白样品同时到达实验室。

8 分析步骤

8.1 仪器参考条件

8.1.1 超高效液相色谱参考条件

- a) 流动相：流动相A为0.1% 甲酸（4.3），B为乙腈（4.2），梯度洗脱程序见表1；
- b) 流速：0.1 mL/min；
- c) 柱温：35 °C；
- d) 进样量：10.0 μL。

表1 梯度洗脱程序

时间（min）	A（%）	B（%）
0	98	2
2	98	2
5	50	50
7	30	70
9	30	70
10	98	2
11	98	2

8.1.2 质谱参考条件

- a) 离子源：电喷雾电离（ESI）正负离子；
- b) 扫描模式：多离子反应监测（MRM）模式；
- c) 毛细管电压：+ 2.8 kv，-2.8 kv；
- d) 离子源温度：150 °C；
- e) 脱溶剂气温度及流量：350 °C、900 L/min。
- f) 多离子反应监测条件见表2。

表2 多离子反应监测条件

化合物	母离子 (m/z)	子离子 (m/z)	驻留时间 (ms)	锥孔电压 (V)	碰撞电压 (V)
涕灭威	213.1	89.0*	32	35	20
		116.0	32	35	11
克百威	222.1	165.1*	32	30	10
		123.0	32	30	19
阿特拉津	216.1	174.0*	32	30	16
		104.0	32	30	26
2,4-D	218.9	161.0*	32	20	12
		125.0	32	20	24

注：带*的为定量离子对。

8.1.3 仪器调谐

按照仪器使用说明书在规定时间和频次内对超高效液相色谱-三重四级杆质谱仪进行仪器质量数和灵敏度校正，以确保仪器处于最近测试状态。

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下降时，应立即对仪器进行质量数和灵敏度校正。

8.2 校准

8.2.1 校准曲线的绘制

取一定量的移取4种有机农药标准使用液（5.2.5），用水配制至少5个浓度点的标准系列溶液，使有机农药的质量浓度分别为0 μg/L、1 μg/L、2 μg/L、5 μg/L、10 μg/L、50 μg/L、100 μg/L（此为参考浓度），后移入棕色进样小瓶中待测。

将配制好的标准系列溶液由低浓度至高浓度依次进样，以标准系列溶液中目标组分的浓度为横坐标，以对应的峰面积（或峰高）为纵坐标，建立校准曲线。校准曲线的相关系数 ≥ 0.995 ，否则重新绘制校准曲线。

$$y = ax + b \cdots \cdots \cdots (1)$$

式中： x ——目标组分浓度， $\mu\text{g/L}$

y ——目标组分的峰面积（或峰高）

a ——校准曲线斜率

b ——校准曲线截距

8.2.2 液相色谱-质谱图

4种有机农药多反应监测（MRM）色谱图见图1~图4

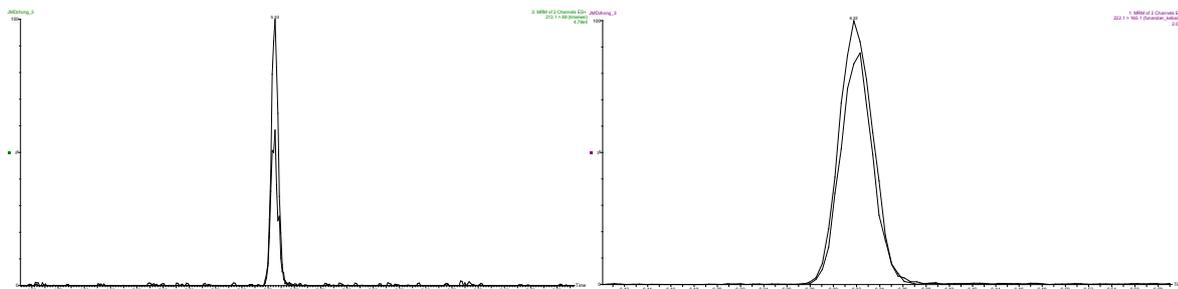


图1 涕灭威

图2 克百威

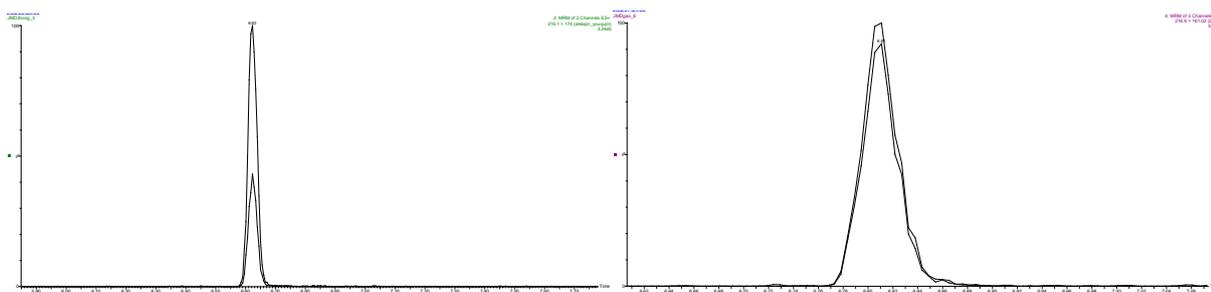


图3 阿特拉津

图4 2,4-D

8.3 试样的测定

按照与绘制曲线相同的仪器分析条件进行测定。

8.4 空白测定

按照与试样测定相同的仪器分析条件（8.1）进行空白试样（7.3）的测定。

9 结果计算与表示

9.1 目标化合物的定性分析

每种被测组分选择 1 个母离子和 2 个子离子进行监测。在相同的实验条件下，试样中待测组分的保留时间与标准样品中目标组分的保留时间比较，相对标准偏差的绝对值应小于 2.5%。

待测样品谱图中，各组分定性离子的相对丰度 (K_{sam}) 与浓度接近的标准溶液谱图中对于的定性离子相对丰度 (K_{std}) 进行比较，偏差不超过表 3 规定的范围，则可判定为样品中存在相应的待测物。

$$K_{sam} = \frac{A_2}{A_1} \dots\dots\dots(2)$$

式中： K_{sam} ——样品中某组分定性离子的相对丰度，%

A_2 ——样品中某组分定性离子对的峰面积（或峰高）

A_1 ——样品中某组分定量离子对的峰面积（或峰高）

$$K_{std} = \frac{A_{std2}}{A_{std1}} \dots\dots\dots(3)$$

式中： K_{std} ——标准样品中某组分定性离子的相对丰度，%

A_{std2} ——标准样品中某组分定性离子对的峰面积（或峰高）

A_{std1} ——标准样品中某组分定量离子对的峰面积（或峰高）

表3 定性时相对离子丰度的最大允许偏差

相对离子丰度 (K_{std}) /%	$K_{std} < 10$	$10 < K_{std} < 20$	$20 < K_{std} < 50$	$K_{std} > 50$
允许的相对偏差 (K_{sam}) /%	±50	±30	±25	±20

9.2 目标化合物的定量分析

目标化合物经定性分析后，根据定量离子的峰面积（或峰高），用标准曲线法定量。

9.3 结果计算

将样品中4种有机农药的峰面积代入公式（1）中初步计算出上机样品的质量浓度，送测样品的真实浓度按以下公式计算：

$$\rho_m = \rho_x \times N \dots\dots\dots(4)$$

式中：

ρ_m ——送测样品中待测物的质量浓度， $\mu\text{g/L}$ ；

ρ_x ——从标准曲线中计算得出的上机样品待测物的质量浓度， $\mu\text{g/L}$ ；

N ——水样的稀释倍数

9.4 结果表示

计算结果表示到小数点后一位。

10 精密度与准确度

10.1 精密度

6家实验室分别对加标浓度为2.0 μg/L、10.0 μg/L、50 μg/L的统一空白加标样进行了6次重复测定：

6家实验室内相对标准偏差分别为：0.58%~4.91%、0.58%~2.48%、0.88%~2.95%；实验室间相对偏差分别为：0.03%~0.05%、0.05%~0.17%、0.20%~0.57%；重复性限范围为：0.14%~0.17%、0.35%~0.44%、1.96%~3.22%。再现性范围为：0.17%~0.19%、0.43%~0.62%、1.96%~3.22%。

10.2 准确度

6家实验室对地表水、地下水、生活饮用水进行加标回收实验，加标浓度分别为10.0 μg/L、50.0 μg/L。加标回收率范围分别为90.5%~99.0%、91.5%~98.0%。

精密度和准确度结果统计见附录B。

11 质量保证与质量控制

11.1 校准曲线

分析样品之前，应建立能够覆盖样品浓度范围的至少5个浓度点的校准曲线，曲线的相关系数应满足 $r^2 \geq 0.995$ 。

每20个样品或每批次样品（少于20个样品）应测定一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偏差应 $\leq 20\%$ ，否则，须重新绘制标准曲线。

11.2 空白试验

每批次样品至少测定一个空白试样，测定结果应低于方法检出限。

11.3 平行样

每20个样品或每批次（少于20个样品/批）需做1个平行双样，平行双样测定结果的相对偏差应 $\leq 20\%$ 。

11.4 样品加标回收率测定

每20个样品或每批次（少于20个样品/批）需做1个基体加标样，加标样与原样品在完全相同的测试条件下进行分析。加标回收率范围应在70%~115%之间。

12 废物处理

实验中产生的所有废液和废物(包括检测后的残液)应置于密闭容器中保存,委托相关单位进行处理。

13 注意事项

13.1 有机试剂均有毒性,配制标准系列与流动相时应在通风罩或通风橱内操作,并做好个人防护。

13.2 操作时应按规定要求佩带防护器具,避免直接接触皮肤、衣服;

13.3 彻底清洗所用的任何玻璃器皿,以消除干扰物质。

附录 A
(资料性)

方法的检出限和测定下限

表A. 1给出了本方法中目标化合物的检出限和测定下限。

表A. 1 方法的检出限和测定下限

序号	化合物名称	英文简称	CAS 号	检出限 ($\mu\text{g/L}$)	测定下限 ($\mu\text{g/L}$)
1	涕灭威	Aldicarb	116-06-3	0.4	1.6
2	克百威	Carbofuran	1563-66-2	0.3	1.2
3	阿特拉津	Atrazine	1912-24-9	0.2	0.8
4	2,4-D	2,4-Dichlorophenoxyacetic acid	94-75-7	0.3	1.2

附录 B

(资料性)

精密度和准确度结果统计

表 B.1 给出了空白水样加标测定时，方法的重复性、再现性等精密度指标。

表B.1 空白水样加标测定精密度汇总表

化合物名称	精密度统计结果					
	加标浓度 ($\mu\text{g/L}$)	总均值 ($\mu\text{g/L}$)	实验室内相对标准偏差 RSD (%)	实验室间相对标准偏差 RSD (%)	重复性限 r ($\mu\text{g/L}$)	再现性限 R ($\mu\text{g/L}$)
涕灭威	2	1.91	1.79~4.74	1.43	0.2	0.2
	10	9.58	1.15~1.92	0.53	0.4	0.4
	50	48.4	1.44~1.91	0.54	2.3	2.3
克百威	2	1.90	0.58~3.86	2.61	0.1	0.2
	10	9.58	0.58~1.64	1.55	0.4	0.5
	50	47.6	1.38~2.95	0.81	3.2	3.2
阿特拉津	2	1.92	2.09~3.62	1.95	0.2	0.2
	10	9.51	1.05~2.48	1.83	0.4	0.6
	50	47.7	1.27~1.66	0.43	2.0	2.0
2,4-D	2	1.90	2.1~4.91	1.70	0.2	0.2
	10	9.56	1.15~1.92	0.66	0.4	0.4
	50	46.2	0.88~2.41	1.23	2.3	2.6

表B.2 给出了实际水样加标测定时，方法的重复性、再现性等精密度指标。

表B.2 实际水样加标测定精密度汇总表

化合物名称	样品类型	加标浓度(μg/L)	总均值(μg/L)	实验室内相对标准偏差 RSD (%)	实验室间相对标准偏差 RSD (%)	重复性限 r (μg/L)	再现性限 R (μg/L)
涕灭威	地表水	10	9.53	1.17~2.25	0.30	0.5	0.5
		50	47.7	0.67~1.48	0.53	1.3	1.4
	地下水	10	9.58	0.95~2.07	0.87	0.4	0.4
		50	47.4	1.22~1.91	0.94	2.3	2.4
	生活饮用水	10	9.50	1.24~1.77	0.48	0.4	0.4
		50	48.1	0.49~1.51	0.47	1.4	1.5
克百威	地表水	10	9.25	0.47~1.16	1.72	0.2	0.5
		50	47.1	1.16~2.13	0.61	2.0	2.0
	地下水	10	9.58	0.64~1.6	0.79	0.3	0.4
		50	48.4	1.11~1.81	0.77	1.9	2.0
	生活饮用水	10	9.48	1.2~2.62	0.48	0.5	0.5
		50	47.1	0.73~1.9	0.99	1.9	2.2
阿特拉津	地表水	10	9.34	1.71~2.99	1.29	0.6	0.6
		50	47.7	0.55~1.72	0.72	1.7	1.8
	地下水	10	9.67	0.31~1.09	1.24	0.2	0.4
		50	47.2	1.11~2.13	0.74	2.3	2.3
	生活饮用水	10	9.48	1.13~2.58	0.79	0.5	0.5
		50	48.6	0.66~2.28	0.67	2.4	2.4
2,4-D	地表水	10	9.16	1.16~1.43	2.07	0.3	0.6
		50	46.2	1.32~2.44	0.65	2.4	2.4
	地下水	10	9.49	1.02~2.05	1.39	0.4	0.5
		50	46.3	1.04~2.32	0.55	2.1	2.1
	生活饮用水	10	9.51	1.03~2.18	0.52	0.4	0.4
		50	46.2	1.1~2.13	0.57	2.0	2.0

表B.3 给出了实际水样加标测定时，方法的准确度指标。

表B.3 实际水样加标测定精密度汇总表

化合物名称	样品类型	实际样品浓度 ($\mu\text{g/L}$)	加标浓度 ($\mu\text{g/L}$)	回收率范围 (%)	$\bar{p}\% \pm 2S_p$
涕灭威	地表水	0	10	95.0~95.8	95.3 \pm 0.6
		0	50	94.8~96.2	95.3 \pm 1
	地下水	0	10	94.5~96.6	95.8 \pm 1.7
		0	50	93.9~96.3	94.9 \pm 1.8
	生活饮用水	0	10	94.2~95.5	95 \pm 0.9
		0	50	95.7~96.9	96.2 \pm 0.9
克百威	地表水	0	10	91.2~95.5	92.5 \pm 3.2
		0	50	93.6~95.3	94.2 \pm 1.1
	地下水	0	10	94.3~96.4	95.8 \pm 1.5
		0	50	96.0~98.0	96.7 \pm 1.5
	生活饮用水	0	10	94.2~95.3	94.8 \pm 0.9
		0	50	93.0~95.6	94.2 \pm 1.9
阿特拉津	地表水	0	10	92.2~95.2	93.4 \pm 2.4
		0	50	94.8~96.5	95.3 \pm 1.4
	地下水	0	10	95.9~99.0	96.7 \pm 2.4
		0	50	93.8~95.5	94.5 \pm 1.4
	生活饮用水	0	10	93.9~96.0	94.8 \pm 1.5
		0	50	96.1~97.8	97.1 \pm 1.3
2,4-D	地表水	0	10	90.5~95.4	91.6 \pm 3.8
		0	50	91.5~93.3	92.5 \pm 1.2
	地下水	0	10	93.7~97.3	94.9 \pm 2.6
		0	50	91.8~93.1	92.6 \pm 1
	生活饮用水	0	10	94.7~96.0	95.1 \pm 1
		0	50	92.0~93.1	92.4 \pm 1.1