

ICS 13.060  
CCS Z16

T/NAIA

团 体 标 准

T/NAIA □□□-2025

## 水质 涕灭威的测定 液相色谱-质谱法

Water Quality-determination of Aldicarb by Liquid Chromatography Mass Spectrometry

XXXX-XX-XX 发布

XXXX-XX-XX 实施

宁夏化学分析测试协会 发布



# 目 次

前言.....	II
1 适用范围.....	1
2 规范性引用文件.....	1
3 术语和定义.....	1
4 方法原理.....	1
5 试剂与材料.....	1
6 仪器和设备.....	2
7 样品.....	2
8 分析步骤.....	2
9 结果计算与表示.....	4
10 精确度与准确度.....	5
11 质量保证与质量控制.....	5
12 废物处理.....	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。

本文件由宁夏回族自治区生态环境厅提出、归口并组织实施。

本文件起草单位：宁夏回族自治区生态环境监测中心、银川市生态环境监测站、宁夏中科精科检测技术有限公司、宁夏化学分析测试协会。

本文件主要起草人：

# 水质 涕灭威的测定 液相色谱-质谱法

**警告：**实验中所用的有机溶剂及标准物质为有毒有害物质，标准溶液配制及样品前处理过程应在通风橱内进行；操作时应按照要求佩戴防护器具，避免直接接触皮肤和衣物。

## 1 范围

本文件规定了采用液相色谱-质谱法测定水中涕灭威的方法原理、试剂和材料、仪器和设备、样品、分析步骤、结果计算与表示、质量保证和质量控制、废物处理等技术内容。

本文件适用于地表水、地下水中涕灭威的测定。

当进样体积为10.0  $\mu\text{L}$ 时，直接进样法的检出限为0.1  $\mu\text{g/L}$ ，测定下限为0.4  $\mu\text{g/L}$ 。

## 2 规范性引用文件

本标准引用了下列文件或其中的条款。凡是注日期的引用文件，仅注日期的版本适用与本标准。凡是未注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本标准。

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

本标准中没有需要界定的术语和定义。

## 4 方法原理

水中的涕灭威经直接进样，用液相色谱-质谱法分离检测。根据保留时间和特征离子定性，外标法定量。

## 5 试剂和材料

除非另有说明，分析时均使用符合国家标准的优级纯试剂。实验用水为新制备的不含目标物的纯水。

5.1 硫酸。 $\rho(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1.84\text{g/mL}$ 。

5.2 甲酸（ $\text{HCOOH}$ ）。

5.3 氢氧化钠（ $\text{NaOH}$ ）。

5.4 甲醇（ $\text{CH}_3\text{OH}$ ），HPLC-MS 纯。

5.5 硫酸溶液：1+1。量取 50 mL 浓硫酸（5.1），缓慢加入到 50 mL 水中。

5.6 甲酸溶液：1+1000。移取 1 mL 甲酸（5.2）于 1000 mL 水中。

5.7 氢氧化钠溶液。ρ（NaOH）=0.4 g/mL。称取 40g 氢氧化钠（5.3）溶于水，定容至 100 mL。

5.8 标准溶液。以下所有标准溶液应恢复至室温并摇匀后使用。

5.8.1 涕灭威标准贮备液：ρ=100mg/L。

可直接购买市售有证标准溶液，溶剂为甲醇。贮备液于 4℃ 下冷藏密封避光保存或参照标准溶液证书进行保存，使用时应恢复至室温并摇匀。

5.8.2 涕灭威标准使用液：ρ=1.0mg/L（参考浓度）。

取适量的标准贮备液（3.4.1）用甲醇（3.2）稀释，标准使用液于 4℃ 以下冷藏、密封避光保存，保质期为两个月。

5.9 氮气：纯度≥99.99%。

5.10 氩气：纯度≥99.99%。

5.11 滤膜：材质为 0.22μm 亲水聚四氟乙烯或其它等效材质的滤膜。

## 6 仪器和设备

6.1 液相色谱-质谱仪：配有电喷雾离子化源（ESI），具有 MRM（多离子反应监测）模式功能。

6.2 色谱柱：C18(1.7 μm ×2.1mm×50 mm)的反相色谱柱或者其它性能相近的色谱柱。

6.3 微量注射器：10μL、50μL、100μL、200μL、1000μL。

6.4 一般实验室常用仪器和设备。

## 7 样品

### 7.1 样品的采集与保存

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，采集瓶要完全注满不留气泡。用硫酸溶液（5.5）或者氢氧化钠溶液（5.7）调节 pH 为 7—8，水样 4℃ 以下冷藏避光保存。

### 7.2 试样制备

直接进样法：水样恢复至室温，经 0.22μm 滤膜过滤后，准确移取 1.0mL 样品，混匀待测。

### 7.3 空白试样制备

以水代替样品，按照试样制备（7.2）相同操作步骤，制备直接进样法空白试样。

## 8 分析步骤

### 8.1 仪器参考条件

### 8.1.1 高效液相色谱参考条件

流动相：流动相 A 甲酸溶液（5.6），流动相 B 甲醇（5.4），梯度洗脱程序见表 1；

流速：0.3 mL/min；

柱温：40 °C；

进样体积：10.0 μL。

表1 液相色谱流动相梯度洗脱程序

时间 (min)	A%	B%
0	95	5
2	95	5
5	80	20
6	80	20
8	60	40
10	60	40
11	95	5

### 8.1.2 质谱参考条件

监测方式：正离子模式、多离子反应监测（MRM）；

毛细管电压：3.0 KV

离子源温度：150 °C

脱溶剂温度：350 °C

脱溶剂气流量：650 L/h

锥孔气流量：50 L/h

具体条件见表 2。

注：对于不同质谱仪器，参数可能存在差异，根据仪器应在测试前将质谱参数优化到最佳。

表 2 目标化合物的多离子反应监测条件

化合物	监测离子对 (m/z)	锥孔电压/V	碰撞电压/V
涕灭威	213.1→88.99* (定量离子对)	26	16
	213.1→116.06	26	13

## 8.2 校准

### 8.2.1 质谱仪性能检查

根据仪器使用说明书在规定时间和频次内对液相色谱串联质谱仪进行仪器质量数和分辨率校正。

### 8.2.2 标准曲线的建立

取 6 个 5mL 的棕色容量瓶，预先加入 1mL 甲醇（5.4），分别量取适量的涕灭威标准使用液（5.7.2），用甲醇定容后混匀，配制成 6 个质量浓度点的标准系列，目标物的质量浓度一次为 0.0005

μg、0.001 μg、0.002 μg、0.005 μg、0.008 μg、0.010 μg。也可以根据仪器灵敏度或者样品中目标物浓度配制其他适合高效液相色谱质谱仪分析测试质量浓度水平。

按照仪器条件（8.1），从低浓度到高浓度依次进样分析。以目标化合物质量浓度为横坐标，以其对应的峰面积（峰高）为纵坐标，建立标准曲线。

### 8.3 试样测定

按照与校准曲线的建立（8.2.2）相同的仪器分析条件进行试样（7.2）的测定。

### 8.4 空白试验

按照与试样测定（8.3）相同的仪器分析条件进行空白试样（7.3）的测定。

## 9 结果计算与表示

### 9.1 定性分析

按照表 2 中确定的母离子与子离子进行监测，根据保留时间定性。样品中目标化合物的保留时间与标准溶液中该组分的保留时间的相对偏差应控制在±X%之内；且样品中目标化合物定性子离子的相对丰度（K<sub>sam</sub>，见式 1）与浓度接近的标准溶液中对应的定性子离子相对丰度（K<sub>std</sub>，见式 2）进行比较，所得偏如果实际样品存在明显的背景干扰，应扣除背景影响。在本标准推荐的仪器参考条件下，目标物的总离子流色谱图见图 1。

$$K_{\text{sam}} = \frac{A_2}{A_1} \times 100 \quad (1)$$

式中：K<sub>sam</sub>——样品中涕灭威定性子离子的相对丰度，%；  
A<sub>2</sub>——样品中涕灭威二级质谱定性子离子的峰面积（或峰高）；  
A<sub>1</sub>——样品中涕灭威二级质谱定量子离子的峰面积（或峰高）。

$$K_{\text{std}} = \frac{A_{\text{std}2}}{A_{\text{std}1}} \times 100 \quad (2)$$

式中：K<sub>std</sub>——标准溶液中涕灭威定性子离子的相对丰度，%；  
A<sub>std2</sub>——标准溶液中涕灭威二级质谱定性子离子的峰面积（或峰高）；  
A<sub>std1</sub>——标准溶液中涕灭威二级质谱定量子离子的峰面积（或峰高）。

表3 定性确证时相对离子丰度的最大允许偏差

Kstd/%	Ksam 最大允许偏差/%
Kstd > 50	20
20 < Kstd ≤ 50	25
10 < Kstd ≤ 20	30
Kstd ≤ 10	50

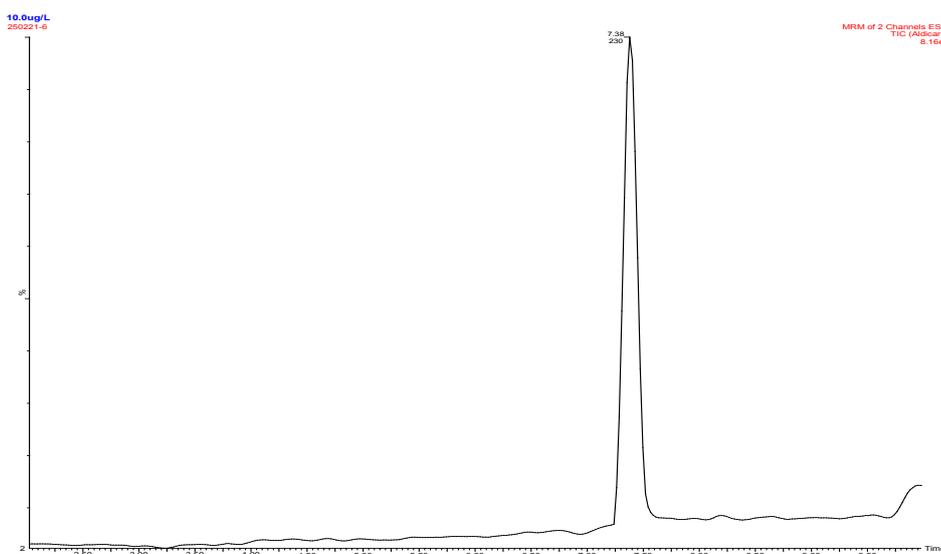


图 1 总离子流色谱图

## 9.2 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，用外标法定量。

## 9.3 结果计算

样品中的目标物的质量浓度按公式（3）：

$$\rho = \frac{\rho_1 \times V_1}{V} \times f \quad (3)$$

式中： $\rho$ ——样品中涕灭威的质量浓度， $\mu\text{g/L}$ ；

$\rho_1$ ——从标准曲线上查得的试样中涕灭威的浓度， $\mu\text{g/L}$ ；

$V_1$ ——试样体积， $\text{mL}$ ；

$V$ ——水样体积， $\text{mL}$ ；

$f$ ——稀释倍数。

## 9.4 结果表示

测定结果小数点后位数的保留与方法检出限一致，最多保留 3 位有效数字。

## 10 精密度和准确度

### 10.1 精密度

2 家实验室分别对加标浓度为  $0.5\mu\text{g/L}$ 、 $4.0\mu\text{g/L}$  和  $8.0\mu\text{g/L}$  的空白加标样品进行了 6 次重复测定：

实验室内相对标准偏差分别为 5.6%~7.1%、2.4%~3.3%、1.2%~4.9%；实验室间相对标准偏差分别为 16.1%、3.7%、3.6%；重复性限范围分别为  $16.1\mu\text{g/L}$ 、 $3.7\mu\text{g/L}$ 、 $3.6\mu\text{g/L}$ ；再现性限范围分别为  $0.451\mu\text{g/L}$ 、 $0.104\mu\text{g/L}$ 、 $0.101\mu\text{g/L}$ 。

### 10.2 准确度

2 家实验室分别对涕灭威加标浓度为  $4.00\mu\text{g/L}$  和  $8.00\mu\text{g/L}$  的地表水和地下水加标样品进行了 6 次

重复测定：加标回收率范围分别为 94.3%~109%和 96.5%~114%；加标回收率最终值分别(99.8±9)%、(103±9)%。

## 11 质量保证和质量控制

### 11.1 空白试验

每 20 个样品或每批次（不超过 20 个样品/批）应至少分析一个实验室空白，测定结果中目标物的浓度不得超过方法检出限。

### 11.2 校准

校准曲线至少需 5 个浓度系列，初始校准曲线相关系数应 $\geq 0.995$ ，否则应重新绘制标准曲线。

连续分析时，每 20 个样品或每批次（不超过 20 个样品/批）需测定一个标准曲线中间浓度点的标准溶液，其测定结果与该点浓度的相对偏差应在 20%以内，否则应重新绘制标准曲线。

### 11.3 平行样测定

每 20 个样品或每批次（不超过 20 个样品/批）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 $\leq 30\%$ 。

### 11.4 样品加标回收率测定

每 20 个样品或每批次（不超过 20 个样品/批）应至少分析 1 个基体加标样品，其加标样品的回收率范围为 70%~130%。

## 12 废物处理

实验中产生的所有废液和废物应分类收集，置于密闭容器中集中保管，粘贴明显标识，委托具有资质的单位处置。

---