

江 苏 省 地 方 标 准

DB XX/T XXXX—XXXX

地表水新污染物监测技术规范

Technical specifications for monitoring of new pollutants in surface  
water

（征求意见稿）

（本草案完成时间：2025 年 3 月）

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

江 苏 省 市 场 监 督 管 理 局 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

    3.1 新污染物 new pollutants..... 1

    3.2 定量监测 quantitative monitoring ..... 1

    3.3 筛查分析 screening analysis ..... 1

4 监测准备 ..... 1

    4.1 监测项目确定 ..... 1

    4.2 监测方法选择 ..... 2

    4.3 监测方案编制 ..... 2

5 布点与采样 ..... 2

    5.1 布点 ..... 2

    5.2 采样 ..... 2

    5.3 水样运输与交接 ..... 4

6 监测分析方法 ..... 4

7 监测数据处理 ..... 4

8 质量控制与质量保证 ..... 4

    8.1 仪器与设备 ..... 4

    8.2 样品的采集、保存与运输 ..... 5

    8.3 实验室分析 ..... 5

9 原始记录 ..... 5

    9.1 记录内容 ..... 5

    9.2 记录要求 ..... 6

附 录 A （资料性） 地表水新污染物监测推荐分析方法..... 7

附 录 B （规范性） 地表水新污染物监测项目的采样要求..... 14

附 录 C （资料性）地表水新污染物采样记录表..... 19

附 录 D （资料性） 药品和个人护理用品（含抗生素）..... 20

附 录 E （资料性） 内分泌干扰物..... 43

附 录 F （资料性） 农药 ..... 49

## 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。

本文件由江苏省生态环境厅提出、归口并组织实施。

本文件起草单位：江苏省环境监测中心、南京大学、国家环境分析测试中心

本文件主要起草人：张蓓蓓、胡冠九、于南洋、杨文龙、卢羽舒、孙慧婧、贾茜媛、李佩纹、王荟、韦斯、杜兵

# 地表水新污染物监测技术规范

## 1 范围

本文件规定了地表水新污染物监测的监测准备、布点与采样、监测分析方法、监测数据处理、质量控制与质量保证、原始记录等内容。

本文件适用于地表水新污染物的监测。

## 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 8170 数据修约规则与极限数值的表示和判定
- HJ 91.2 地表水环境质量监测技术规范
- HJ 493 水质 样品的保存和管理技术规定
- HJ 494 水质 采样技术指导
- HJ 630 环境监测质量管理技术导则
- HJ 8.2 生态环境档案管理规范 生态环境监测
- 《生态环境监测机构资质认定方法验证通用技术指南》
- 《生态环境监测机构资质认定化学监测方法验证技术规定》

## 3 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

### 3.1 新污染物 new pollutants

新近发现或被关注，对生态环境或人体健康存在风险，尚未纳入管理或者现有管理措施不足以有效防控其风险的污染物。

### 3.2 定量监测 quantitative monitoring

基于色谱、质谱以及光谱等技术，利用已有标准物质，实现样本中化学物质的浓度或含量的准确测定。

### 3.3 筛查分析 screening analysis

基于色谱-高分辨率质谱联用技术，通过污染物的色谱保留行为、高分辨质谱特征等信息，实现化学物质的定性识别。

## 4 监测准备

### 4.1 监测项目确定

针对国家或省级管理需求下达的新污染物监测任务，可利用已开展的全国污染源普查、化学物质环境统计信息调查、管理部门掌握信息等结果，明确监测区域内涉新污染物的生产、使用企业清单，结合企业的建设项目环境影响评价文件、新化学物质环境管理登记证、清洁生产审核报告、排污许可等材料，梳理掌握相关区域内可能存在的新污染物来源、生产、使用及排放情况；针对其他需求（如企业周边环境自测、科学研究等）的新污染物监测任务，可根据相关公开资料和文献信息、或结合企业自身生产工艺环节梳理各类原辅料加工、使用信息等，以掌握相关区域内可能存在的新污染物来源、生产、使用及排放情况；也可借助筛查分析技术对监测区域关键点位开展预监测，利用实测数据掌握新污染物赋存种类。

依据国家管控要求、地方监管需求或任务目标等，结合区域信息梳理或实测筛查结果，确定监测区域地表水中的新污染物监测项目。应结合监测区域污染源的管控措施调整，动态更新新污染物监测项目。

## 4.2 监测方法选择

新污染物监测项目应根据监测需求选择适宜的监测方法。

方法初次使用前应该按照《生态环境监测机构资质认定方法验证通用技术指南》《生态环境监测机构资质认定化学监测方法验证技术规定》开展方法验证。无方法标准或现有方法标准无法满足监测要求的项目，可参考国际/其他国家标准、团体标准、成熟的文献方法，建立作业指导书，并按照《补充要求》的规定进行方法确认后再使用。

## 4.3 监测方案编制

必要时编制新污染物监测方案，详细说明监测内容和各工作环节安排，应包括但不限于以下内容：

- a) 监测目的，包括监测任务来源、目标；
- b) 组织形式与任务分工；
- c) 监测区域范围和点位、监测项目、监测频次与采样时间；
- d) 样品采集方法、样品保存与运输要求；
- e) 样品分析方法及确认；
- f) 质量控制与保证措施；
- g) 结果表示、数据审核、监测报告编写及上报要求等。

## 5 布点与采样

### 5.1 布点

地表水新污染物监测布点按照HJ91.2执行，同时需满足新污染物管控和风险评估中对监测点位代表性的要求。涉及新污染物生产或使用源周边地表水监测，应在污染源排放的受纳河流（湖、库）的上游设置对照断面，下游设置控制断面和消减断面。

### 5.2 采样

#### 5.2.1 采样频次与采样时间

按照监测计划确定的频次开展监测。地表水新污染物监测工作，原则上应在每年的枯（平）、丰水期分别采样1次。敏感区域或实测情况证明需要优化监测频次的，可根据实际需求适当调整。

#### 5.2.2 采样前的准备

##### 5.2.2.1 采样计划制定

采样人员应明确监测任务、目的和要求，了解监测断面周围情况，熟悉地表水采样方法和技术要求。

采样计划内容应包括：监测断面（采样垂线和采样点）、监测项目、采样器具、采样时间和路线、采样人员和分工、现场测定项目、采样质量保证措施和安全保证等。

### 5.2.2.2 采样器材与现场测定仪器的准备

采样器材至少包括采样器、静置容器、样品瓶和其他所需辅助设备。采样器材的材质和结构、容器洗涤方法应符合分析方法要求。

新污染物监测应根据方法要求选取合适材质的采样器材，不应使用会引起干扰的材质。如选取不锈钢材质，应注意不含油漆、润滑油等物质。

现场测定仪器应根据监测目的和需求准备，至少包括用于现场测定pH值、溶解氧、水温等项目的仪器设备。

### 5.2.3 样品采集

#### 5.2.3.1 采样位置及采样方式

按照HJ 91.2执行。

#### 5.2.3.2 采样量

最少采样量应符合标准分析方法或HJ 493的规定。

新污染物各项目采样量具体要求见附录B。

#### 5.2.3.3 采样方法

按照HJ 91.2、HJ 494执行。新污染物项目采样时还应注意：

- a) 地表水新污染物监测采集瞬时水样。
- b) 在满足获取具有充分代表性的监测数据、有助于了解新污染物时空分布和变化规律的基础上每个监测断面上各垂线和各监测点位的瞬时水样，可按照等体积比例混合成一个或多个综合水样开展分析。
- c) 采样时不可搅动水底的沉积物，不能混入漂浮于水面上的物质。先采集用于检测挥发性有机物的水样，然后再采集用于检测其他项目的水样。
- d) 挥发性有机物样品采集后无需进行自然沉降，直接进行水样分装。其他新污染物项目水样采集后自然沉降 30min，取上层非沉降部分，返回实验室的水样不可再次沉降，且测定前必须摇匀。
- e) 邻苯二甲酸酯类、全氟化合物类、烷基酚和双酚 A 类、短链氯化石蜡、有机磷酸酯类等新污染物项目在监测过程中易引入干扰。这些项目应作为现场采样时重点关注项目，采样人员应按照分析方法的要求选择合适的采样器具开展采集，操作过程中应注意避免触碰到各采样器具内壁。
- f) 全程序空白样品应随样品采集过程一并操作。每个新污染物项目同批次应采集至少 1 个全程序空白样品。
- g) 新污染物各项目水样采集具体要求见附录 B。

#### 5.2.3.4 水样保存

采集的水样按监测项目标准方法规定选择合适的保存剂，标准分析方法中没有规定的，按照HJ 493规定执行。添加保存剂的过程中，所用器具不可混用，避免交叉污染。

新污染物各项目水样具体保存方法见附录B。

### 5.2.3.5 采样结束前核查

采样结束前，应核对采样计划、采样记录和样品数量，如有错误或遗漏，应立即重新采样或补采。

### 5.2.3.6 现场监测项目

可现场测定的项目（pH值、溶解氧、水温等）优先选用现场测定方法，并尽量原位监测。

## 5.3 水样运输与交接

水样采集后宜尽快送往实验室。新污染物样品运输过程一般需要低温（ $\leq 4^{\circ}\text{C}$ ）密封避光保存。

根据采样点的地理位置和各监测项目标准分析方法允许的保存时间，合理规划采样送样时间，选用适当的运输方式，以防延误。

## 6 监测分析方法

本文件附录A推荐了相关新污染物已有的定量监测方法，在附录D~附录F分别提供了144种药品和个人护理用品（含抗生素）、22种内分泌干扰物、34种农药3大类项目的具体监测方法。

## 7 监测数据处理

有效数字修约规则、近似计算规则、数值修约规则、异常值的判断和处理、监测结果的表示方法等按照 GB/T 8170、HJ 630等的规定执行。

## 8 质量控制与质量保证

### 8.1 仪器与设备

#### 8.1.1 采样容器及工具

8.1.1.1 采样容器及工具的化学和生物性质应为惰性材质，以防止容器与样品组分发生反应；防止容器或工具吸附目标物组分，引起目标物浓度的变化。

8.1.1.2 新污染物项目地表水采样器材不可与污水采样器材混淆使用。

#### 8.1.2 前处理装置及设备

8.1.2.1 地表水新污染物项目分析时一般使用液液萃取装置、固相萃取装置或自动化设备。各装置或设备中主要管路及关键部位的材质应为惰性，不吸附样品组分，不与样品组分发生反应。

8.1.2.2 各装置或设备在使用前后应注意清洗，确保主要管路及关键部位清洁干燥且无目标组分残留。

#### 8.1.3 分析仪器及设备

8.1.3.1 分析测试过程中使用计量器具等属于国家强制检定的仪器与设备，应按期经有资质的机构检定合格后使用；属于非强制检定或尚无检定规程的仪器应按照相关校准规程自行校准，或经有资质的机构校准合格后使用。

8.1.3.2 新污染物项目一般涉及使用液相色谱-三重四极杆质谱仪、气相色谱-三重四极杆质谱仪、液相色谱-高分辨质谱仪、气相色谱-高分辨质谱仪等大型仪器，这些设备均具备多种离子源或采集模式，应根据项目实际方法情况开展相应离子源或采集模式下的检定或校准工作，以满足项目检测需求。

8.1.3.3 分析仪器设备如果对部分新污染物项目（如邻苯二甲酸酯类、全氟化合物类、烷基酚和双酚A类等）的监测有空白干扰，应按照相关方法要求进行控制。每批样品分析前均应确认仪器设备空白干扰已消除。

## 8.2 样品的采集、保存与运输

8.2.1 采样前应对清洗干净的采样器具进行空白本底抽检，每个采样批次每种器具至少抽取 3%，检测结果应低于方法检出限或方法规定的限值。

8.2.2 对监测质量有影响的试剂耗材使用前应进行抽检，被测目标物检测结果应低于方法检出限或方法规定的限值。

8.2.3 每个项目应采集全程序空白样品、现场平行样品用于评价样品采集过程的质量控制情况。全程序空白样品的检测结果一般应低于方法检出限或方法规定的限值，不得从样品测定结果中扣除全程序空白样品的结果。

## 8.3 实验室分析

### 8.3.1 校准曲线

8.3.1.1 校准曲线应执行相应标准方法的规定，原则上要求线性达到 0.995 以上。标准方法规定的校准曲线浓度点均为参考浓度点，监测时应根据实际样品浓度水平，选择合适的线性范围，确保实际样品浓度水平定量的准确性。

8.3.1.2 新污染物定量监测分析工作中采购用于绘制校准曲线的标准品或标准溶液，应注意核查其溯源性，以确保定量准确。

### 8.3.2 检出组分的定性确认

新污染物项目定量监测时，如目标物有检出，应执行相应标准方法的规定，首先做好检出组分的定性确认工作，避免假阳性数据。

### 8.3.3 质量控制样品

8.3.3.1 监测人员应执行相应标准方法和 HJ 630 中有关质量控制的规定，开展空白、实验室平行、加标、连续校准等质量控制样品监测分析。

8.3.3.2 实验室空白样品的检测结果一般应低于方法检出限或方法规定的限值。

8.3.3.3 实验室平行样品的相对偏差应满足标准分析方法的规定，并用平均值报告测定结果。如果实验室平行样品的相对偏差不满足要求，则需要查找原因并重新开展测定。

8.3.3.4 基体加标样品回收率应满足标准分析方法的规定。如回收率不满足要求，则需要进一步查找原因，应重点考察基质干扰问题，并通过净化、优化仪器条件、选择合适内标等技术手段一定程度解决基质干扰。

8.3.3.5 连续校准样品的测定应执行相应标准分析方法的规定，确保连续校准样品测试结果的相对误差满足要求。

## 9 原始记录

### 9.1 记录内容

#### 9.1.1 地表水新污染物采样记录

9.1.1.1 地表水新污染物采样记录至少包括：水体名称、断面名称及经纬度、水面宽度和水深、断面周边环境、采样日期和时间、天气状况、断面水质表观、采样位置、样品编号、监测项目、采样器材质、样品储存容器、采样体积、保存剂等。

9.1.1.2 断面周边环境描述包括：有无排污口、是否为死水区/回水区、有无居民区/工业区/农业区等。

9.1.1.3 断面水质表观描述包括：水体颜色、气味（嗅）、有无悬浮物或泥沙、水面有无油膜、水体有无藻类等。

9.1.1.4 若采样现场水体出现特殊情况，应在备注中记录现场情况。

9.1.1.5 应在现场填写“地表水新污染物采样记录表”。可参照附录 C 自行设计优化表格。

## 9.1.2 样品运输保存及交接记录

样品运输保存及交接记录至少包括：样品编号、测定项目、样品保存方式、运输条件、交接样品日期和时间、交样人员、接样人员等信息。

## 9.1.3 实验室原始记录

实验室各种原始记录至少包括：样品编号、测定项目、领样日期和时间、分析日期和时间、分析方法、分析仪器名称及型号，标准溶液名称和浓度及配制日期、取样体积、计量单位、测定值、计算公式、校准曲线、质控措施、分析人员、校核人员、审核人员等信息。

## 9.2 记录要求

9.2.1 地表水新污染物样品采集、样品运输保存及交接、样品处理、现场监测和实验室分析等应在原始记录上如实记录，按规定格式认真填写各栏目。

9.2.2 原始记录应有统一编号，个人不得擅自销毁，用毕按期归档保存。

9.2.3 原始记录载体可以是文本记录、电子文件或影像资料，原始记录和报告的保存按照 HJ 8.2 相关规定执行。

附 录 A  
(资料性)  
地表水新污染物监测推荐分析方法

地表水新污染物监测推荐分析方法见表A. 1。

表 A. 1 地表水新污染物推荐分析方法

| 序号                   | 新污染物项目                    | 分析方法                                     | 标准编号              | 备注   |
|----------------------|---------------------------|------------------------------------------|-------------------|------|
| 《重点管控新污染物清单（2023年版）》 |                           |                                          |                   |      |
| 1                    | 全氟辛基磺酸及其盐类和全氟辛基磺酰氟（PFOS类） | 水质 全氟辛基磺酸和全氟辛酸及其盐类的测定 同位素稀释液相色谱-三重四极杆质谱法 | HJ1333-2023       | 行业标准 |
|                      |                           | 水质 17种全氟化合物的测定 高效液相色谱串联质谱法               | DB 32/T 4004-2021 | 地方标准 |
| 2                    | 全氟辛酸及其盐类和相关化合物（PFOA类）     | 水质 全氟辛基磺酸和全氟辛酸及其盐类的测定 同位素稀释液相色谱-三重四极杆质谱法 | HJ1333-2023       | 行业标准 |
|                      |                           | 水质 17种全氟化合物的测定 高效液相色谱串联质谱法               | DB 32/T 4004-2021 | 地方标准 |
| 3                    | 十溴二苯醚                     | 水质 多溴二苯醚的测定气相色谱-质谱法                      | HJ 909-2017       | 行业标准 |
|                      |                           | 生活饮用水源水中多溴联苯醚的测定                         | DB 34/T 3100-2018 | 地方标准 |
| 4                    | 短链氯化石蜡                    | 高效液相色谱-高分辨质谱法/气相色谱-高分辨质谱法                | /                 | 原理推荐 |
| 5                    | 六氯丁二烯                     | 水质 挥发性有机物的测定 吹扫捕集 气相色谱-质谱法               | HJ 639-2012       | 行业标准 |
|                      |                           | 水质挥发性有机物的测定吹扫捕集气相色谱法                     | HJ 686-2014       | 行业标准 |
|                      |                           | 水质 挥发性有机物的测定 顶空 气相色谱-质谱法                 | HJ 810-2016       | 行业标准 |
| 6                    | 五氯苯酚及其盐类和酯类               | 水质 酚类化合物的测定 液液萃取 气相色谱法                   | HJ 676-2013       | 行业标准 |
|                      |                           | 水质 酚类化合物的测定气相色谱-质谱法                      | HJ 744-2015       | 行业标准 |
| 7                    | 三氯杀螨醇                     | 水质 有机氯农药和氯苯类化合物的测定 气相色谱-质谱法              | HJ 699-2014       | 行业标准 |
| 8                    | 全氟己基磺酸及其盐类和相关化合物（PFHxS类）  | 水质 全氟辛基磺酸和全氟辛酸及其盐类的测定 同位素稀释液相色谱-三重四极杆质谱法 | HJ1333-2023       | 行业标准 |
|                      |                           | 水质 17种全氟化合物的测定 高效液相色谱串联质谱法               | DB 32/T 4004-2021 | 地方标准 |
| 9                    | 德克隆及其顺式异构体和反式异构体          | 气相色谱-三重四极杆质谱法/气相色谱-质谱法                   | /                 | 原理推荐 |
| 10                   | 二氯甲烷                      | 水质 挥发性有机物的测定 吹扫捕集 气相色谱-质谱法               | HJ 639-2012       | 行业标准 |
|                      |                           | 水质挥发性有机物的测定吹扫捕集气相色谱法                     | HJ 686-2014       | 行业标准 |
|                      |                           | 水质 挥发性有机物的测定 顶空 气相色谱-质谱法                 | HJ 810-2016       | 行业标准 |

| 序号 | 新污染物项目          | 分析方法                                         | 标准编号                          | 备注       |
|----|-----------------|----------------------------------------------|-------------------------------|----------|
| 11 | 三氯甲烷            | 水质 挥发性有机物的测定 吹扫捕集 气相色谱-质谱法                   | HJ 639-2012                   | 行业标准     |
|    |                 | 水质挥发性有机物的测定吹扫捕集气相色谱法                         | HJ 686-2014                   | 行业标准     |
|    |                 | 水质 挥发性有机物的测定 顶空 气相色谱-质谱法                     | HJ 810-2016                   | 行业标准     |
| 12 | 壬基酚             | 水质 9种烷基酚类化合物和双酚A的测定 固相萃取/高效液相色谱法             | HJ 1192-2021                  | 行业标准     |
|    |                 | 水质 烷基酚化合物和双酚 A 的测定 固相萃取/液相色谱-三重四极杆质谱法        | 《新污染物环境监测作业指导书（2023年版修订）（试行）》 | 行业技术指导文件 |
|    |                 | 水质 烷基酚类化合物和双酚A的测定 气相色谱-质谱法                   | 《新污染物环境监测作业指导书（2023年版修订）（试行）》 | 行业技术指导文件 |
|    |                 | 水中双酚A、壬基酚、雌二醇等22种化合物的测定 在线固相萃取/液相色谱-三重四极杆质谱法 | 附录D                           | 附录方法     |
| 13 | 抗生素             | 水质 18 种磺胺类抗生素和甲氧苄氨嘧啶的测定 高效液相色谱-三重四极杆质谱法      | HJ 1398—2024                  | 行业标准     |
|    |                 | 水质 17 种氟喹诺酮类抗生素的测定 高效液相色谱-三重四极杆质谱法           | HJ 1399—2024                  | 行业标准     |
|    |                 | 水质 抗生素的测定 高效液相色谱-三重四极杆质谱法                    | 《新污染物环境监测作业指导书（2023年版修订）（试行）》 | 行业技术指导文件 |
|    |                 | 水中144种药品和个人护理用品的测定 大体积直接进样/液相色谱-三重四极杆质谱法     | 附录D                           | 附录方法     |
| 14 | 六溴环十二烷          | 海水中六溴环十二烷的测定 高效液相色谱-串联质谱法                    | HY/T 261-2018                 | 行业标准     |
| 15 | 氯丹              | 水质 有机氯农药和氯苯类化合物的测定 气相色谱-质谱法                  | HJ 699-2014                   | 行业标准     |
| 16 | 灭蚁灵             | 水质 有机氯农药和氯苯类化合物的测定 气相色谱-质谱法                  | HJ 699-2014                   | 行业标准     |
| 17 | 六氯苯             | 水质 有机氯农药和氯苯类化合物的测定 气相色谱-质谱法                  | HJ 699-2014                   | 行业标准     |
| 18 | 硫丹原药及其相关异构体     | 水质 有机氯农药和氯苯类化合物的测定 气相色谱-质谱法                  | HJ 699-2014                   | 行业标准     |
| 19 | 滴滴涕             | 水质 有机氯农药和氯苯类化合物的测定 气相色谱-质谱法                  | HJ 699-2014                   | 行业标准     |
|    |                 | 水质 六六六、滴滴涕的测定 气相色谱法                          | GB/T 7492-1987                | 国家标准     |
| 20 | $\alpha$ -六氯环己烷 | 水质 有机氯农药和氯苯类化合物的测定 气相色谱-质谱法                  | HJ 699-2014                   | 行业标准     |
|    |                 | 水质 六六六、滴滴涕的测定 气相色谱法                          | GB/T 7492-1987                | 国家标准     |
| 21 | $\beta$ -六氯环己烷  | 水质 有机氯农药和氯苯类化合物的测定 气相色谱-质谱法                  | HJ 699-2014                   | 行业标准     |

| 序号                         | 新污染物项目                                              | 分析方法                                     | 标准编号                          | 备注       |
|----------------------------|-----------------------------------------------------|------------------------------------------|-------------------------------|----------|
|                            |                                                     | 水质 六六六、滴滴涕的测定 气相色谱法                      | GB/T 7492-1987                | 国家标准     |
| 22                         | 林丹                                                  | 水质 有机氯农药和氯苯类化合物的测定 气相色谱-质谱法              | HJ 699-2014                   | 行业标准     |
|                            |                                                     | 水质 六六六、滴滴涕的测定 气相色谱法                      | GB/T 7492-1987                | 国家标准     |
| 23                         | 多氯联苯                                                | 水质 多氯联苯的测定 气相色谱-质谱法                      | HJ 715-2014                   | 行业标准     |
| <b>《第一批化学物质环境风险优先评估计划》</b> |                                                     |                                          |                               |          |
| 24                         | 全氟壬酸及其钠盐和铵盐（PFNA类）                                  | 水质 全氟辛基磺酸和全氟辛酸及其盐类的测定 同位素稀释液相色谱-三重四极杆质谱法 | HJ1333-2023                   | 行业标准     |
|                            |                                                     | 水质 17种全氟化合物的测定 高效液相色谱串联质谱法               | DB 32/T 4004-2021             | 地方标准     |
| 25                         | 2-(2H)-苯并三氮唑-2-基)-4,6-双(1,1-二甲基乙基)苯酚（UV320）         | 液相色谱-三重四极杆质谱法/气相色谱-质谱法                   | /                             | 原理推荐     |
| 26                         | 2-(5-氯-2H-苯并三氮唑-2-基)-4,6-二(1,1-二甲基乙基)苯酚（UV327）      | 液相色谱-三重四极杆质谱法/气相色谱-质谱法                   | /                             | 原理推荐     |
| 27                         | 2-(2,4-二甲基-3-环己烯-1-基)-5-甲基-5-(1-甲基丙基)-1,3-二恶烷（卡拉花醛） | 气相色谱-质谱法                                 | /                             | 原理推荐     |
| 28                         | 三丁基锡化合物（类）                                          | 水质 三丁基锡等4种有机锡化合物的测定 液相色谱-电感耦合等离子体质谱法     | HJ 1074-2019                  | 行业标准     |
| 29                         | 三（2,3-二溴丙磷酸酯）磷酸盐                                    | 液相色谱-三重四极杆质谱法/气相色谱-质谱法                   | /                             | 原理推荐     |
| 30                         | 1-溴丙烷                                               | 水质 1,3-丁二烯和1-溴丙烷的测定 吹扫捕集/气相色谱-质谱法        | 《新污染物环境监测作业指导书（2023年版修订）（试行）》 | 行业技术指导文件 |
| 31                         | 磷酸二甲酚（1:3）酯                                         | 液相色谱-三重四极杆质谱法/气相色谱-质谱法                   | /                             | 原理推荐     |
| 32                         | 1,2-二氯乙烷                                            | 水质 挥发性有机物的测定 吹扫捕集 气相色谱-质谱法               | HJ 639-2012                   | 行业标准     |
|                            |                                                     | 水质挥发性有机物的测定吹扫捕集气相色谱法                     | HJ 686-2014                   | 行业标准     |
|                            |                                                     | 水质 挥发性有机物的测定 顶空 气相色谱-质谱法                 | HJ 810-2016                   | 行业标准     |
| 33                         | 1,4-二氯苯                                             | 水质 挥发性有机物的测定 吹扫捕集 气相色谱-质谱法               | HJ 639-2012                   | 行业标准     |
|                            |                                                     | 水质挥发性有机物的测定吹扫捕集气相色谱法                     | HJ 686-2014                   | 行业标准     |
|                            |                                                     | 水质 挥发性有机物的测定 顶空 气相色谱-质谱法                 | HJ 810-2016                   | 行业标准     |

| 序号 | 新污染物项目                | 分析方法                                  | 标准编号                          | 备注       |
|----|-----------------------|---------------------------------------|-------------------------------|----------|
| 34 | 1,1,2,2-四氯乙烷          | 水质 挥发性有机物的测定 吹扫捕集 气相色谱-质谱法            | HJ 639-2012                   | 行业标准     |
|    |                       | 水质挥发性有机物的测定吹扫捕集气相色谱法                  | HJ 686-2014                   | 行业标准     |
|    |                       | 水质 挥发性有机物的测定 顶空 气相色谱-质谱法              | HJ 810-2016                   | 行业标准     |
| 35 | 邻苯二甲酸二辛酯（DNOP）        | 水质 6 种邻苯二甲酸酯类化合物的测定 液相色谱-三重四极杆质谱法     | HJ 1242-2022                  | 行业标准     |
|    |                       | 水质 5种邻苯二甲酸酯类化合物的测定 液液萃取/气相色谱-质谱法      | 《新污染物环境监测作业指导书（2023年版修订）（试行）》 | 行业技术指导文件 |
| 36 | 邻苯二甲酸二异癸酯（DIDP）       | 水质 3种邻苯二甲酸酯类化合物的测定 液相色谱-三重四极杆质谱法      | 《新污染物环境监测作业指导书（2023年版修订）（试行）》 | 行业技术指导文件 |
| 37 | 邻苯二甲酸二异壬酯（DINP）       | 水质 3 种邻苯二甲酸酯类化合物的测定 液相色谱-三重四极杆质谱法     | 《新污染物环境监测作业指导书（2023年版修订）（试行）》 | 行业技术指导文件 |
| 38 | 邻苯二甲酸二（α-乙基己基）酯（DEHP） | 水质 6 种邻苯二甲酸酯类化合物的测定 液相色谱-三重四极杆质谱法     | HJ 1242-2022                  | 行业标准     |
|    |                       | 水质 5种邻苯二甲酸酯类化合物的测定 液液萃取/气相色谱-质谱法      | 《新污染物环境监测作业指导书（2023年版修订）（试行）》 | 行业技术指导文件 |
| 39 | 邻苯二甲酸二丁酯（DBP）         | 水质 6 种邻苯二甲酸酯类化合物的测定 液相色谱-三重四极杆质谱法     | HJ 1242-2022                  | 行业标准     |
|    |                       | 水质 5种邻苯二甲酸酯类化合物的测定 液液萃取/气相色谱-质谱法      | 《新污染物环境监测作业指导书（2023年版修订）（试行）》 | 行业技术指导文件 |
| 40 | 邻苯二甲酸丁苄酯（BBP）         | 水质 6 种邻苯二甲酸酯类化合物的测定 液相色谱-三重四极杆质谱法     | HJ 1242-2022                  | 行业标准     |
|    |                       | 水质 5 种邻苯二甲酸酯类化合物的测定 液液萃取/气相色谱-质谱法     | 《新污染物环境监测作业指导书（2023年版修订）（试行）》 | 行业技术指导文件 |
| 41 | 邻苯二甲酸二异丁酯（DIBP）       | 水质 3 种邻苯二甲酸酯类化合物的测定 液相色谱-三重四极杆质谱法     | 《新污染物环境监测作业指导书（2023年版修订）（试行）》 | 行业技术指导文件 |
|    |                       | 水质 5 种邻苯二甲酸酯类化合物的测定 液液萃取/气相色谱-质谱法     | 《新污染物环境监测作业指导书（2023年版修订）（试行）》 | 行业技术指导文件 |
| 42 | 双酚A                   | 水质 9种烷基酚类化合物和双酚A的测定 固相萃取/高效液相色谱法      | HJ 1192-2021                  | 行业标准     |
|    |                       | 水质 烷基酚化合物和双酚 A 的测定 固相萃取/液相色谱-三重四极杆质谱法 | 《新污染物环境监测作业指导书（2023年版修订）（试行）》 | 行业技术指导文件 |

| 序号               | 新污染物项目                     | 分析方法                                         | 标准编号                          | 备注       |
|------------------|----------------------------|----------------------------------------------|-------------------------------|----------|
|                  |                            | 水质 烷基酚类化合物和双酚A的测定 气相色谱-质谱法                   | 《新污染物环境监测作业指导书（2023年版修订）（试行）》 | 行业技术指导文件 |
|                  |                            | 水中双酚A、壬基酚、雌二醇等22种化合物的测定 在线固相萃取/液相色谱-三重四极杆质谱法 | 附录E                           | 附录方法     |
| 43               | 4-叔基苯酚                     | 水质 9种烷基酚类化合物和双酚A的测定 固相萃取/高效液相色谱法             | HJ 1192-2021                  | 行业标准     |
|                  |                            | 水质 烷基酚化合物和双酚 A 的测定 固相萃取/液相色谱-三重四极杆质谱法        | 《新污染物环境监测作业指导书（2023年版修订）（试行）》 | 行业技术指导文件 |
|                  |                            | 水质 烷基酚类化合物和双酚A的测定 气相色谱-质谱法                   | 《新污染物环境监测作业指导书（2023年版修订）（试行）》 | 行业技术指导文件 |
|                  |                            | 水中双酚A、壬基酚、雌二醇等22种化合物的测定 在线固相萃取/液相色谱-三重四极杆质谱法 | 附录E                           | 附录方法     |
| 《优先控制化学品名录（第一批）》 |                            |                                              |                               |          |
| 44               | 1,2,4-三氯苯                  | 水质 挥发性有机物的测定 吹扫捕集 气相色谱-质谱法                   | HJ 639-2012                   | 行业标准     |
| 45               | 1,3-丁二烯                    | 水质 1,3-丁二烯和1-溴丙烷的测定 吹扫捕集/气相色谱-质谱法            | 《新污染物环境监测作业指导书（2023年版修订）（试行）》 | 行业技术指导文件 |
| 46               | 5-叔丁基-2,4,6-三硝基间二甲苯（二甲苯麝香） | 气相色谱-质谱法                                     | /                             | 原理推荐     |
| 47               | N,N'-二甲苯基对苯二胺              | 气相色谱-质谱法                                     | /                             | 原理推荐     |
| 48               | 镉及镉化合物                     | 水质65种元素的测定 电感耦合等离子体质谱法                       | HJ 700-2014                   | 行业标准     |
|                  |                            | 水质 32种元素的测定 电感耦合等离子体发射光谱法                    | HJ 776-2015                   | 行业标准     |
|                  |                            | 水质 铜、锌、铅、镉的测定 原子吸收分光光度法                      | GB 7475-87                    | 国家标准     |
| 49               | 汞及汞化合物                     | 水质 汞、砷、硒、铋和锑的测定 原子荧光法                        | HJ 694-2014                   | 行业标准     |
|                  |                            | 水质 总汞的测定 冷原子吸收分光光度法                          | HJ 597-2011                   | 行业标准     |
| 50               | 甲醛                         | 水质 甲醛的测定 乙酰丙酮分光光度法                           | HJ 601-2011                   | 行业标准     |
| 51               | 六价铬化合物                     | 水质 六价铬的测定 二苯碳酰二肼分光光度法                        | GB 7467-87                    | 国家标准     |
|                  |                            | 水质 六价铬的测定 流动注射-二苯碳酰二肼光度法                     | HJ 908-2017                   | 行业标准     |
| 52               | 六氯代-1,3-环戊二烯               | 气相色谱-质谱法                                     | /                             | 原理推荐     |

| 序号               | 新污染物项目                                | 分析方法                               | 标准编号              | 备注   |
|------------------|---------------------------------------|------------------------------------|-------------------|------|
| 53               | 萘                                     | 水质 挥发性有机物的测定 吹扫捕集 气相色谱-质谱法         | HJ 639-2012       | 行业标准 |
|                  |                                       | 水质 多环芳烃的测定 液液萃取和固相萃取高效液相色谱法        | HJ 478-2009       | 行业标准 |
| 54               | 铅化合物                                  | 水质65种元素的测定电感耦合等离子体质谱法              | HJ 700-2014       | 行业标准 |
|                  |                                       | 水质 32种元素的测定 电感耦合等离子体发射光谱法          | HJ 776-2015       | 行业标准 |
|                  |                                       | 水质 铜、铅、锌、镉的测定 原子吸收分光光度法            | GB/T 7475-1987    | 国家标准 |
| 55               | 三氯乙烯                                  | 水质 挥发性有机物的测定 吹扫捕集 气相色谱-质谱法         | HJ 639-2012       | 行业标准 |
|                  |                                       | 水质挥发性有机物的测定吹扫捕集气相色谱法               | HJ 686-2014       | 行业标准 |
|                  |                                       | 水质 挥发性有机物的测定 顶空 气相色谱-质谱法           | HJ 810-2016       | 行业标准 |
| 56               | 砷及砷化合物                                | 水质65种元素的测定电感耦合等离子体质谱法              | HJ 700-2014       | 行业标准 |
|                  |                                       | 水质 汞、砷、硒、铋和锑的测定 原子荧光法              | HJ 694-2014       | 行业标准 |
| 57               | 四氯乙烯                                  | 水质 挥发性有机物的测定 吹扫捕集 气相色谱-质谱法         | HJ 639-2012       | 行业标准 |
| 58               | 乙醛                                    | 生活饮用水标准检验方法 消毒副产物指标（12.1 乙醛 气相色谱法） | GB/T 5750.10-2023 | 国家标准 |
| 《优先控制化学品名录（第二批）》 |                                       |                                    |                   |      |
| 59               | 1,1-二氯乙烯                              | 水质 挥发性有机物的测定 吹扫捕集 气相色谱-质谱法         | HJ 639-2012       | 行业标准 |
| 60               | 1,2-二氯乙烷                              | 水质 挥发性有机物的测定 吹扫捕集 气相色谱-质谱法         | HJ 639-2012       | 行业标准 |
| 61               | 2,4-二硝基甲苯                             | 水质 硝基苯类化合物的测定 气相色谱法                | HJ 592-2010       | 行业标准 |
|                  |                                       | 水质 硝基苯类化合物的测定 气相色谱-质谱法             | HJ716-2014        | 行业标准 |
| 62               | 2,4,6-三叔丁基苯酚                          | 气相色谱-质谱法/液相色谱-三重四极杆质谱法             | /                 | 原理推荐 |
| 63               | 苯                                     | 水质 挥发性有机物的测定 吹扫捕集 气相色谱-质谱法         | HJ 639-2012       | 行业标准 |
|                  |                                       | 水质挥发性有机物的测定吹扫捕集气相色谱法               | HJ 686-2014       | 行业标准 |
|                  |                                       | 水质 挥发性有机物的测定 顶空 气相色谱-质谱法           | HJ 810-2016       | 行业标准 |
|                  |                                       | 水质 苯系物的测定 气相色谱法                    | GB 11890-89       | 国家标准 |
|                  |                                       | 水质 苯系物的测定 顶空/气相色谱法                 | HJ 1067-2019      | 行业标准 |
| 64               | 多环芳烃类（苯并[a]蒽、苯并[a]菲、苯并[a]芘、苯并[b]荧蒽、苯并 | 水质 多环芳烃的测定 液液萃取和固相萃取高效液相色谱法        | HJ 478-2009       | 行业标准 |

| 序号 | 新污染物项目              | 分析方法                                      | 标准编号         | 备注   |
|----|---------------------|-------------------------------------------|--------------|------|
|    | [k] 荧蒽、蒽、二苯并[a,h]蒽) |                                           |              |      |
| 65 | 多氯二苯并对二噁英和多氯二苯并呋喃   | 水质 二噁英类的测定 同位素稀释高分辨气相色谱-高分辨质谱法            | HJ 77.1-2008 | 行业标准 |
| 66 | 甲苯                  | 水质 挥发性有机物的测定 吹扫捕集 气相色谱-质谱法                | HJ 639-2012  | 行业标准 |
|    |                     | 水质 挥发性有机物的测定 吹扫捕集 气相色谱法                   | HJ 686-2014  | 行业标准 |
|    |                     | 水质 挥发性有机物的测定 顶空 气相色谱-质谱法                  | HJ 810-2016  | 行业标准 |
|    |                     | 水质 苯系物的测定 气相色谱法                           | GB 11890-89  | 国家标准 |
|    |                     | 水质 苯系物的测定 顶空/气相色谱法                        | HJ 1067-2019 | 行业标准 |
| 67 | 邻甲苯胺                | 水质 17种苯胺类化合物的测定 液相色谱-三重四极杆质谱法             | HJ 1048-2019 | 行业标准 |
| 68 | 磷酸三(2-氯乙基)酯         | 液相色谱-三重四极杆质谱法                             | /            | 原理推荐 |
| 69 | 六氯丁二烯               | 水质 挥发性有机物的测定 吹扫捕集 气相色谱-质谱法                | HJ 639-2012  | 行业标准 |
| 70 | 五氯苯                 | 水质 有机氯农药和氯苯类化合物的测定 气相色谱-质谱法               | HJ 699-2014  | 行业标准 |
|    |                     | 水质 氯苯类化合物的测定 气相色谱法                        | HJ 621-2011  | 行业标准 |
| 71 | 六氯苯                 | 水质 有机氯农药和氯苯类化合物的测定 气相色谱-质谱法               | HJ 699-2014  | 行业标准 |
|    |                     | 水质 氯苯类化合物的测定 气相色谱法                        | HJ 621-2011  | 行业标准 |
| 72 | 氰化物                 | 水质 氰化物的测定 容量法和分光光度法                       | HJ 484-2009  | 行业标准 |
|    |                     | 水质 氰化物的测定 流动注射-分光光度法                      | HJ 823-2017  | 行业标准 |
| 73 | 铊及铊化合物              | 水质65种元素的测定电感耦合等离子体质谱法                     | HJ 700-2014  | 行业标准 |
| 74 | 五氯苯酚及其盐类和酯类         | 水质 五氯酚的测定 气相色谱法                           | HJ 591-2010  | 行业标准 |
| 75 | 五氯苯硫酚               | 气相色谱-质谱法                                  | /            | 原理推荐 |
| 76 | 异丙基苯酚磷酸酯            | 液相色谱-三重四极杆质谱法/气相色谱-质谱法                    | /            | 原理推荐 |
| 其他 |                     |                                           |              |      |
| 77 | 34种农药               | 水中10种磺酰脲类、10种三嗪类和14种三唑类农药的测定液相色谱-三重四极杆质谱法 | 附录F          | 附录方法 |

附 录 B  
(规范性)  
地表水新污染物监测项目的采样要求

地表水新污染物监测项目的采样要求见表B. 1。

表 B. 1 新污染物监测项目的采样要求

| 序号 | 分析方法                                                    | 采样容器             | 保存剂及用量                               | 保存期              | 最少采样量<br>( mL ) | 采样注意事项                                                                                                                |
|----|---------------------------------------------------------|------------------|--------------------------------------|------------------|-----------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 1  | 水质 全氟辛基磺酸和全氟辛酸及其盐类的测定 同位素稀释液相色谱-三重四极杆质谱法<br>HJ1333-2023 | 聚丙烯或聚乙烯瓶         | /                                    | 4 ℃以下冷藏保存<br>14d | 1000            | 1、采集样品时应同时采集全程序空白样品，用采样瓶装满水带至采样现场，采样时将水转移至另一个采样瓶中，作为全程序空白样品，随实际样品一起保存并运输至实验室。<br>2、玻璃容器可能吸附目标化合物，采样和分析过程中应避免使用玻璃材质器皿。 |
| 2  | 水质 17种全氟化合物的测定 高效液相色谱串联质谱法DB 32/T 4004-2021             | 聚丙烯瓶             | /                                    | 4 ℃以下冷藏保存<br>28d | 1000            |                                                                                                                       |
| 3  | 水质 多溴二苯醚的测定气相色谱-质谱法HJ 909-2017                          | 聚四氟乙烯内衬旋盖棕色细口玻璃瓶 | 1L水加入80mg硫代硫酸钠                       | 4 ℃冷藏保存14d       | 1000            | /                                                                                                                     |
| 4  | 水质 挥发性有机物的测定 吹扫捕集 气相色谱-质谱法HJ 639-2012                   | 40 ml棕色玻璃瓶       | 存在余氯，加入0.5ml盐酸；无余氯，25mg的抗坏血酸和0.5ml盐酸 | 4 ℃以下冷藏保存<br>14d | 40*2            | 所有样品均采集平行双样，每批样品应带一个全程序空白和一个运输空白。样品应充满样品瓶                                                                             |
| 5  | 水质挥发性有机物的测定吹扫捕集气相色谱法<br>HJ 686-2014                     |                  |                                      |                  |                 |                                                                                                                       |
| 6  | 水质 挥发性有机物的测定 顶空 气相色谱-质谱法HJ 810-2016                     |                  |                                      |                  |                 |                                                                                                                       |

| 序号 | 分析方法                                                                | 采样容器       | 保存剂及用量                 | 保存期           | 最少采样量<br>( mL ) | 采样注意事项                                                                                                                                    |
|----|---------------------------------------------------------------------|------------|------------------------|---------------|-----------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 7  | 水质 酚类化合物的测定 液液萃取 气相色谱法HJ 676-2013                                   | 棕色玻璃瓶      | 盐酸，使 pH<2              | 4 ℃避光保存7d     | 500             | 采集样品时，不要用水样预洗采样瓶。样品应充满样品瓶                                                                                                                 |
| 8  | 水质 酚类化合物的测定气相色谱-质谱法HJ 744-2015                                      |            | 硫酸，使 pH≤2              | 4 ℃避光保存7d     | 250             |                                                                                                                                           |
| 9  | 水质 有机氯农药和氯苯类化合物的测定 气相色谱-质谱法HJ 699-2014                              | 棕色玻璃瓶      | 盐酸，使pH<2               | 4 ℃冷藏保存7天     | 500             | /                                                                                                                                         |
| 10 | 水质 六六六、滴滴涕的测定 气相色谱法 GB/T 7492-1987                                  | 棕色玻璃瓶      | 盐酸，使pH<2               | 4 ℃冷藏保存7天     | 1000            |                                                                                                                                           |
| 11 | 水质 氯苯类化合物的测定 气相色谱法 HJ 621-2011                                      | 棕色玻璃瓶      | 1L水加入1mL硫酸             | 2℃-5℃保存7天     | 1000            | 样品应充满样品瓶                                                                                                                                  |
| 12 | 水质 9种烷基酚类化合物和双酚A的测定 固相萃取/高效液相色谱法HJ 1192-2021                        | 棕色玻璃瓶      | 盐酸，pH值1-2              | 4 ℃以下避光保存7天   | 250             | 1、样品应充满采样瓶并加盖密封；<br>2、每批次样品应至少采集 1 个全程序空白样品，将 1 份实验用水放入样品瓶中密封，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。<br>3、在样品采集、前处理及分析过程中不得使用塑料等含有目标化合物的器皿及耗材。 |
| 13 | 水质 烷基酚化合物和双酚 A 的测定 固相萃取/液相色谱-三重四极杆质谱法《新污染物环境监测作业指导书（2023 年版修订）（试行）》 |            |                        | 4 ℃以下避光密封保存7天 | 500             |                                                                                                                                           |
| 14 | 水质 烷基酚类化合物和双酚A的测定 气相色谱-质谱法《新污染物环境监测作业指导书（2023年版修订）（试行）》             |            |                        | 4 ℃以下避光密封保存7天 | 1000            |                                                                                                                                           |
| 15 | 水中双酚A、壬基酚、雌二醇等22种化合物的测定 在线固相萃取/液相色谱-三重四极杆质谱法附录D                     | 40 ml棕色玻璃瓶 |                        | 4 ℃以下避光保存7天   | 40              |                                                                                                                                           |
| 16 | 水质 18 种磺胺类抗生素和甲氧苄氨嘧啶的测定 高效液相色谱-三重四极杆质谱法HJ 1398-2024                 | 棕色玻璃瓶      | 甲酸或氨水，pH 值 4-7<br>抗坏血酸 | 4 ℃以下避光密封保存7天 | 1000            | 样品应充满样品瓶                                                                                                                                  |

| 序号 | 分析方法                                                   | 采样容器  | 保存剂及用量                   | 保存期                     | 最少采样量<br>( mL ) | 采样注意事项                                                         |
|----|--------------------------------------------------------|-------|--------------------------|-------------------------|-----------------|----------------------------------------------------------------|
| 17 | 水质 17 种氟喹诺酮类抗生素的测定 高效液相色谱-三重四极杆质谱法HJ 1399-2024         |       | 甲酸, pH值2-4               | 4 ℃以下避光密封保存7天           | 2500            |                                                                |
| 18 | 水质 抗生素的测定 高效液相色谱-三重四极杆质谱法《新污染物环境监测作业指导书（2023年版修订）（试行）》 |       | 添加 1%甲醇<br>抗坏血酸          | 4 ℃避光密封保存72h, 冷冻条件下保存7天 | 1000            |                                                                |
| 19 | 水中144种药品和个人护理用品的测定 大体积直接进样/液相色谱-三重四极杆质谱法附录C            |       | 添加1.0 mL甲醇               | 冷冻保存7天                  | 200             |                                                                |
| 20 | 海水中六溴环十二烷的测定 高效液相色谱-串联质谱法HY/T 261-2018                 | 棕色玻璃瓶 | /                        | /                       | 500             | /                                                              |
| 21 | 水质 多氯联苯的测定 气相色谱-质谱法HJ 715-2014                         | 棕色玻璃瓶 | /                        | 4 ℃避光保存7天               | 1000            | 样品应充满样品瓶                                                       |
| 22 | 水质三丁基锡等4种有机锡化合物的测定 液相色谱-电感耦合等离子体质谱法HJ 1074-2019        | 棕色玻璃瓶 | 盐酸, 使 $\text{pH} \leq 2$ | 4 ℃以下保存24h              | 2500            | /                                                              |
| 23 | 水质 6 种邻苯二甲酸酯类化合物的测定 液相色谱-三重四极杆质谱法HJ 1242-2022          | 棕色玻璃瓶 | 氢氧化钠或盐酸调节至中性             | 4 ℃以下避光保存5天             | 250             | 1、同时采集全程序空白样品;<br>2、采样瓶在采样现场使用萃取溶剂清洗后立即使用;<br>3、采样全过程避免接触塑料制品。 |
| 24 | 水质65种元素的测定电感耦合等离子体质谱法HJ 700-2014                       | 聚乙烯瓶  | 硝酸, 使 $\text{pH} < 2$    | 14天                     | 100             | 采样前, 用洗涤剂和水依次洗净采样瓶, 置于硝酸浸泡24h, 用实验用水彻底洗净。                      |
| 25 | 水质 32种元素的测定 电感耦合等离子发射光谱法 HJ 776-2015                   |       |                          |                         | 100             |                                                                |
| 26 | 水质 铜、锌、铅、镉的测定 原子吸收分光光度法GB 7475-87                      |       |                          |                         | 250             | 采集后立即通过0.45 $\mu\text{m}$ 滤膜过滤, 立即酸化                           |
| 27 | 水质 汞、砷、硒、铋和锑的测定 原子荧光法HJ 694-2014                       | 聚乙烯瓶  | 1L水中加入5mL浓盐酸             | 14天                     | 250             | /                                                              |

| 序号 | 分析方法                                               | 采样容器     | 保存剂及用量                                  | 保存期         | 最少采样量<br>( mL ) | 采样注意事项                                                              |
|----|----------------------------------------------------|----------|-----------------------------------------|-------------|-----------------|---------------------------------------------------------------------|
| 28 | 水质 总汞的测定 冷原子吸收分光光度法HJ 597-2011                     | 聚乙烯瓶     | 1L水中加入10mL浓盐酸，加入0.5g重铬酸钾，若橙色消失，适量补加重铬酸钾 | 30天         | 1000            | 样品应充满样品瓶                                                            |
| 29 | 水质 甲醛的测定 乙酰丙酮分光光度法HJ 601-2011                      | 玻璃瓶或聚乙烯瓶 | 1L水中加入1mL浓硫酸                            | 24小时        | 200             | 采集时应使水样从瓶口溢出后盖上瓶塞塞紧                                                 |
| 30 | 水质 六价铬的测定 二苯碳酰二肼分光光度法GB 7467-87                    | 玻璃瓶      | 氢氧化钠，使pH约为8                             | 24小时        | 250             | 采集后尽快测定                                                             |
| 31 | 水质 六价铬的测定 流动注射-二苯碳酰二肼光度法HJ 908-2017                | 玻璃瓶      | 氢氧化钠，使pH至8-9                            | 24小时        | 250             | /                                                                   |
| 32 | 水质 多环芳烃的测定 液液萃取和固相萃取高效液相色谱法HJ 478-2009             | 棕色玻璃瓶    | 1L水中加入80mg硫代硫酸钠                         | 4℃以下避光保存7天  | 1000            | 1、样品必须采集在预先洗净烘干的采样瓶中，采样前不能用水样预洗采样瓶，以防止样品的沾染或吸附。<br>2、采样瓶要完全注满，不留气泡。 |
| 33 | 生活饮用水标准检验方法 消毒副产物指标（12.1乙醛 气相色谱法）GB/T 5750.10-2023 | 玻璃瓶      | /                                       | 尽快分析        | 100             | /                                                                   |
| 34 | 水质 硝基苯类化合物的测定 气相色谱法HJ 592-2010                     | 棕色玻璃瓶    | 硫酸，使pH≤3                                | 7天          | 1000            | /                                                                   |
| 35 | 水质 硝基苯类化合物的测定 气相色谱-质谱法HJ716-2014                   |          | 1L水中加入80mg硫代硫酸钠                         | 4℃以下避光保存7天  |                 | 样品应充满样品瓶                                                            |
| 36 | 水质 苯系物的测定 气相色谱法GB 11890-89                         | 棕色玻璃瓶    | /                                       | 4℃保存14天     | 500             | /                                                                   |
| 37 | 水质 苯系物的测定 顶空/气相色谱法HJ 1067-2019                     |          | 加入适量盐酸，并加入25mg抗坏血酸，使pH≤2                | 4℃以下避光保存14天 | 40*2            | 所有样均采集平行双样                                                          |

| 序号 | 分析方法                                          | 采样容器        | 保存剂及用量                                    | 保存期                                                | 最少采样量<br>( mL ) | 采样注意事项   |
|----|-----------------------------------------------|-------------|-------------------------------------------|----------------------------------------------------|-----------------|----------|
| 38 | 水质 17种苯胺类化合物的测定 液相色谱-三重四极杆质谱法HJ 1048-2019     | 棕色玻璃瓶       | 用甲酸或氨水调节pH7-8，每500ml加入40mg硫代硫酸钠           | 4℃以下避光保存，其中邻苯二胺保存期3天，联苯胺和3,3-二氯联苯胺保存期5天，其余目标物保存期7天 | 500             | 样品应充满样品瓶 |
| 39 | 水质 氰化物的测定 容量法和分光光度法HJ 484-2009                | 玻璃瓶或聚乙烯瓶    | 1L水中加入0.5g氢氧化钠                            | 4℃以下保存24小时                                         | 500             | /        |
| 40 | 水质 氰化物的测定 流动注射-分光光度法HJ 823-2017               |             |                                           |                                                    |                 |          |
| 41 | 水质 五氯酚的测定 气相色谱法HJ 591-2010                    | 棕色玻璃瓶       | 1L水加入1mL硫酸和0.5g硫酸铜；若有余氯100mL水中加入80mg硫代硫酸钠 | 7天                                                 | 1000            | /        |
| 42 | 附录E 水中10种磺酰脲类、10种三嗪类和14种三唑类农药的测定液相色谱-三重四极杆质谱法 | 1L具塞磨口棕色玻璃瓶 | 如果样品pH不在5~9之间，用磷酸或氢氧化钠调节pH至5~9之间          | 4℃以下避光保存5天                                         | 1000            | /        |

附 录 C

(资料性)

地表水新污染物采样记录表

地表水新污染物采样记录表见表 C.1。

表 C.1 地表水新污染物采样记录表

| 水体名称 |             |        | 断面名称 |        |      | 经度      | 度 分 秒  |    |          | 断面周边环境描述 |     |  |
|------|-------------|--------|------|--------|------|---------|--------|----|----------|----------|-----|--|
|      |             |        |      |        |      | 纬度      | 度 分 秒  |    |          |          |     |  |
| 采样日期 | 年    月    日 |        | 天气状况 |        |      | 水面宽度（m） |        |    |          | 断面水质表观   |     |  |
|      |             |        |      |        |      | 深度（m）   |        |    |          |          |     |  |
| 采样位置 |             | 采样时间   | 样品编号 | 是否综合水样 | 监测项目 | 采样器材质   | 样品储存容器 |    | 采样体积（ml） | 是否现场沉降   | 保存剂 |  |
| 垂线   | 深度          |        |      |        |      |         | 材质     | 颜色 |          |          |     |  |
|      |             | 时    分 |      |        |      |         |        |    |          |          |     |  |
|      |             | 时    分 |      |        |      |         |        |    |          |          |     |  |
|      |             | 时    分 |      |        |      |         |        |    |          |          |     |  |
|      |             | 时    分 |      |        |      |         |        |    |          |          |     |  |
|      |             | 时    分 |      |        |      |         |        |    |          |          |     |  |
|      |             | 时    分 |      |        |      |         |        |    |          |          |     |  |
|      |             | 时    分 |      |        |      |         |        |    |          |          |     |  |
|      |             | 时    分 |      |        |      |         |        |    |          |          |     |  |
|      |             | 时    分 |      |        |      |         |        |    |          |          |     |  |
| 备注   |             |        |      |        |      |         |        |    |          |          |     |  |

采样人：年 月 日

复核人：年 月 日

审核人：年 月 日

附 录 D  
(资料性)  
药品和个人护理用品 (含抗生素)

水中144种药品和个人护理用品的测定 大体积直接进样/液相色谱-三重四极杆质谱法

警告:本方法所使用的试剂和标准溶液具有一定的毒性,试剂配制和样品前处理过程应在通风橱中进行;操作时应按要求佩戴防护器具,避免吸入呼吸道或接触皮肤和衣物。

C.1 范围

本文件规定了测定水中144种药品和个人护理品的大体积直接进样/液相色谱-三重四极杆质谱法。

本文件适用于地表水中53种抗生素、11种降压药、13种降糖药、6种抗病毒药、9种β-受体激动剂、10种硝基咪唑类、2种H2受体拮抗剂、10种精神麻醉类药物、1种降血脂药、18种非甾体抗炎药及11种其他类共144种药物及个人护理品的测定,详见附录A。

进样体积为100 μL时,144种药品和个人护理品的方法检出限为0.1 ng/L~8 ng/L,测定下限为0.4 ng/L~32 ng/L,详见表C.1。

表C.1方法检出限和测定下限

| 序号  | 化合物名称    | CAS号       | 方法检出限/<br>(ng/L) | 测定下限/(ng/L) | 定量内标 <sup>a</sup>             |
|-----|----------|------------|------------------|-------------|-------------------------------|
| 抗生素 |          |            |                  |             |                               |
| 1   | 磺胺氯吡嗪    | 80-32-0    | 1                | 4           | 磺胺甲基嘧啶- <i>d</i> <sub>4</sub> |
| 2   | 磺胺嘧啶     | 68-35-9    | 1                | 4           | 磺胺甲基嘧啶- <i>d</i> <sub>4</sub> |
| 3   | 磺胺间二甲氧嘧啶 | 122-11-2   | 2                | 8           | 磺胺甲恶唑- <i>d</i> <sub>4</sub>  |
| 4   | 磺胺甲基嘧啶   | 127-79-7   | 2                | 8           | 磺胺甲基嘧啶- <i>d</i> <sub>4</sub> |
| 5   | 磺胺二甲嘧啶   | 57-68-1    | 2                | 8           | 磺胺甲基嘧啶- <i>d</i> <sub>4</sub> |
| 6   | 磺胺甲噻二唑   | 144-82-1   | 2                | 8           | 磺胺甲基嘧啶- <i>d</i> <sub>4</sub> |
| 7   | 磺胺甲恶唑    | 723-46-6   | 2                | 8           | 磺胺甲恶唑- <i>d</i> <sub>4</sub>  |
| 8   | 磺胺噻唑     | 72-14-0    | 2                | 8           | 磺胺甲恶唑- <i>d</i> <sub>4</sub>  |
| 9   | 磺胺吡啶     | 144-83-2   | 2                | 8           | 磺胺甲基嘧啶- <i>d</i> <sub>4</sub> |
| 10  | 磺胺二甲异嘧啶  | 515-64-0   | 2                | 8           | 磺胺甲恶唑- <i>d</i> <sub>4</sub>  |
| 11  | 磺胺异恶唑    | 127-69-5   | 0.8              | 3.2         | 磺胺甲恶唑- <i>d</i> <sub>4</sub>  |
| 12  | 磺胺对甲氧嘧啶  | 651-06-9   | 2                | 8           | 磺胺甲恶唑- <i>d</i> <sub>4</sub>  |
| 13  | 磺胺间甲氧嘧啶  | 1220-83-3  | 2                | 8           | 磺胺甲恶唑- <i>d</i> <sub>4</sub>  |
| 14  | 磺胺氯吡嗪    | 102-65-8   | 2                | 8           | 磺胺甲恶唑- <i>d</i> <sub>4</sub>  |
| 15  | 磺胺喹噁啉    | 59-40-5    | 2                | 8           | 磺胺甲恶唑- <i>d</i> <sub>4</sub>  |
| 16  | 克林霉素     | 18323-44-9 | 2                | 8           | 克林霉素- <i>d</i> <sub>3</sub>   |
| 17  | 林可霉素     | 154-21-2   | 3                | 12          | 林可霉素- <i>d</i> <sub>3</sub>   |
| 18  | 土霉素      | 79-57-2    | 4                | 16          | 四环素- <i>d</i> <sub>6</sub>    |
| 19  | 金霉素      | 57-62-5    | 3                | 12          | 四环素- <i>d</i> <sub>6</sub>    |
| 20  | 四环素      | 60-54-8    | 4                | 16          | 四环素- <i>d</i> <sub>6</sub>    |
| 21  | 强力霉素     | 564-25-0   | 5                | 20          | 四环素- <i>d</i> <sub>6</sub>    |

|     |       |             |     |     |                 |
|-----|-------|-------------|-----|-----|-----------------|
| 22  | 罗红霉素  | 80214-83-1  | 6   | 24  | 罗红霉素- $d_1$     |
| 23  | 克拉霉素  | 81103-11-9  | 2   | 8   | 罗红霉素- $d_1$     |
| 24  | 红霉素   | 114-07-8    | 3   | 12  | 红霉素- $d_3$      |
| 25  | 脱水红霉素 | 23893-13-2  | 2   | 8   | 红霉素- $d_3$      |
| 26  | 阿奇霉素  | 83905-01-5  | 3   | 12  | 阿奇霉素- $d_3$     |
| 27  | 头孢噻肟  | 63527-52-6  | 5   | 20  | 头孢氨苄- $d_5$     |
| 28  | 头孢匹林  | 21593-23-7  | 3   | 12  | 头孢氨苄- $d_5$     |
| 29  | 头孢克洛  | 53994-73-3  | 5   | 20  | 头孢氨苄- $d_5$     |
| 30  | 头孢唑啉  | 25953-19-9  | 6   | 24  | 头孢氨苄- $d_5$     |
| 31  | 头孢氨苄  | 15686-71-2  | 6   | 24  | 头孢氨苄- $d_5$     |
| 32  | 氯霉素   | 56-75-7     | 2   | 8   | 氯霉素- $d_5$      |
| 33  | 甲砒霉素  | 15318-45-3  | 2   | 8   | 甲砒霉素- $d_3$     |
| 34  | 氟苯尼考  | 73231-34-2  | 2   | 8   | 氯霉素- $d_5$      |
| 35  | 噁唑酸   | 14698-29-4  | 2   | 8   | 噁唑酸- $d_5$      |
| 36  | 司帕沙星  | 110871-86-8 | 3   | 12  | 氧氟沙星- $d_3$     |
| 37  | 吡哌酸   | 51940-44-4  | 0.8 | 3.2 | 氧氟沙星- $d_3$     |
| 38  | 西诺沙星  | 28657-80-9  | 2   | 8   | 氧氟沙星- $d_3$     |
| 39  | 萘啶酸   | 389-08-2    | 1   | 4   | 萘啶酸- $d_5$      |
| 40  | 氧氟沙星  | 82419-36-1  | 4   | 16  | 氧氟沙星- $d_3$     |
| 41  | 诺氟沙星  | 70458-96-7  | 6   | 24  | 诺氟沙星- $d_5$     |
| 42  | 环丙沙星  | 85721-33-1  | 5   | 20  | 环丙沙星- $d_5$     |
| 43  | 洛美沙星  | 98079-51-7  | 2   | 8   | 氧氟沙星- $d_3$     |
| 44  | 沙拉沙星  | 98105-99-8  | 3   | 12  | 氧氟沙星- $d_3$     |
| 45  | 恩诺沙星  | 93106-60-6  | 2   | 8   | 恩诺沙星- $d_5$     |
| 46  | 马波沙星  | 873945-29-0 | 2   | 8   | 氧氟沙星- $d_3$     |
| 47  | 氟罗沙星  | 79660-72-3  | 2   | 8   | 氟甲喹- $^{13}C_3$ |
| 48  | 培氟沙星  | 70458-92-3  | 2   | 8   | 氧氟沙星- $d_3$     |
| 49  | 依诺沙星  | 74011-58-8  | 5   | 20  | 氧氟沙星- $d_3$     |
| 50  | 奥比沙星  | 113617-63-3 | 2   | 8   | 氧氟沙星- $d_3$     |
| 51  | 二氟沙星  | 98106-17-3  | 2   | 8   | 氧氟沙星- $d_3$     |
| 52  | 氟甲喹   | 42835-25-6  | 3   | 12  | 氟甲喹- $^{13}C_3$ |
| 53  | 达氟沙星  | 112398-08-0 | 5   | 20  | 恩诺沙星- $d_5$     |
| 降压药 |       |             |     |     |                 |
| 54  | 阿替洛尔  | 29122-68-7  | 1   | 4   | 阿替洛尔- $d_1$     |
| 55  | 可乐定   | 4205-90-7   | 2   | 8   | 可乐定- $d_1$      |
| 56  | 尼索地平  | 63675-72-9  | 4   | 16  | 硝苯地平- $d_6$     |
| 57  | 呱唑嗪   | 19237-84-4  | 2   | 8   | 哌唑嗪- $d_5$      |
| 58  | 利血平   | 50-55-5     | 4   | 16  | 利血平- $d_6$      |
| 59  | 硝苯地平  | 21829-25-4  | 2   | 8   | 硝苯地平- $d_6$     |
| 60  | 氨氯地平  | 88150-42-9  | 5   | 20  | 硝苯地平- $d_6$     |
| 61  | 尼群地平  | 39562-70-4  | 3   | 12  | 硝苯地平- $d_6$     |
| 62  | 尼莫地平  | 66085-59-4  | 2   | 8   | 硝苯地平- $d_6$     |

|                |            |             |     |     |                    |
|----------------|------------|-------------|-----|-----|--------------------|
| 63             | 非洛地平       | 86189-69-7  | 2   | 8   | 罗格列酮- $d_5$        |
| 64             | 氢氯噻嗪       | 58-93-5     | 2   | 8   | 氢氯噻嗪- $^{13}C-d_2$ |
| 降糖药            |            |             |     |     |                    |
| 65             | 二甲双胍       | 657-24-9    | 3   | 12  | 二甲双胍- $d_6$        |
| 66             | 丁二胍        | 692-13-7    | 2   | 8   | 二甲双胍- $d_6$        |
| 67             | 苯乙双胍       | 114-86-3    | 1   | 4   | 罗格列酮- $d_5$        |
| 68             | 罗格列酮       | 122320-73-4 | 2   | 8   | 罗格列酮- $d_5$        |
| 69             | 吡格列酮       | 145350-09-0 | 2   | 8   | 罗格列酮- $d_5$        |
| 70             | 瑞格列奈       | 135062-02-1 | 2   | 8   | 瑞格列奈- $d_5$        |
| 71             | 格列吡嗪       | 29094-61-9  | 2   | 8   | 格列吡嗪- $d_{11}$     |
| 72             | 甲苯磺丁脲      | 64-77-7     | 2   | 8   | 甲苯磺丁脲- $d_6$       |
| 73             | 格列齐特       | 21187-98-4  | 2   | 8   | 格列齐特- $d_4$        |
| 74             | 格列波脲       | 26944-48-9  | 0.9 | 3.6 | 格列齐特- $d_4$        |
| 75             | 格列本脲       | 10238-21-8  | 2   | 8   | 格列齐特- $d_4$        |
| 76             | 格列美脲       | 93479-97-1  | 0.9 | 3.6 | 格列美脲- $d_5$        |
| 77             | 格列喹酮       | 33342-05-1  | 2   | 8   | 格列美脲- $d_{51}$     |
| 抗病毒药           |            |             |     |     |                    |
| 78             | 金刚烷胺       | 768-94-5    | 2   | 8   | 金刚烷胺- $d_6$        |
| 79             | 金刚乙胺       | 1501-84-4   | 3   | 12  | 金刚烷胺- $d_6$        |
| 80             | 美金刚        | 19982-08-2  | 3   | 12  | 金刚烷胺- $d_6$        |
| 81             | 咪喹莫特       | 99011-02-6  | 2   | 8   | 金刚烷胺- $d_6$        |
| 82             | 奥司他韦       | 196618-13-0 | 1   | 4   | 金刚烷胺- $d_6$        |
| 83             | 吗啉胍        | 3731-59-7   | 2   | 8   | 金刚烷胺- $d_6$        |
| $\beta$ -受体激动剂 |            |             |     |     |                    |
| 84             | 特布他林       | 23031-25-6  | 2   | 8   | 克伦特罗- $d_5$        |
| 85             | 西马特罗       | 54239-37-1  | 2   | 8   | 克伦特罗- $d_6$        |
| 86             | 沙丁胺醇       | 18559-94-9  | 2   | 8   | 沙丁胺醇- $d_3$        |
| 87             | 菲诺特罗       | 13392-18-2  | 2   | 8   | 克伦特罗- $d_5$        |
| 88             | 氯丙那林       | 3811-25-4   | 2   | 8   | 克伦特罗- $d_6$        |
| 89             | 莱克多巴胺      | 97825-25-7  | 2   | 8   | 克伦特罗- $d_6$        |
| 90             | 克伦特罗       | 37148-27-9  | 2   | 8   | 克伦特罗- $d_5$        |
| 91             | 妥布特罗       | 41570-61-0  | 2   | 8   | 克伦特罗- $d_6$        |
| 92             | 喷布特罗       | 36507-48-9  | 2   | 8   | 克伦特罗- $d_6$        |
| 硝基咪唑类          |            |             |     |     |                    |
| 93             | 羟甲基硝唑      | 4812-40-2   | 3   | 12  | 甲硝唑- $d_4$         |
| 94             | 2-甲基-4硝基咪唑 | 696-23-1    | 3   | 12  | 甲硝唑- $d_4$         |
| 95             | 羟基二甲硝咪唑    | 936-05-0    | 5   | 20  | 甲硝唑- $d_4$         |
| 96             | 甲硝唑        | 443-48-1    | 2   | 8   | 甲硝唑- $d_4$         |
| 97             | 洛硝哒唑       | 7681-76-7   | 2   | 8   | 甲硝唑- $d_4$         |
| 98             | 二甲硝咪唑      | 551-92-8    | 4   | 16  | 克伦特罗- $d_5$        |
| 99             | 氯甲硝咪唑      | 4897-25-0   | 3   | 12  | 克伦特罗- $d_6$        |
| 100            | 苯硝咪唑       | 94-52-0     | 2   | 8   | 克伦特罗- $d_6$        |

|                      |        |             |     |     |                                     |
|----------------------|--------|-------------|-----|-----|-------------------------------------|
| 101                  | 羟基异丙硝唑 | 35175-14-5  | 4   | 16  | 克伦特罗- <i>d</i> <sub>6</sub>         |
| 102                  | 异丙硝唑   | 14885-29-1  | 8   | 32  | 克伦特罗- <i>d</i> <sub>6</sub>         |
| H <sub>2</sub> 受体拮抗剂 |        |             |     |     |                                     |
| 103                  | 雷尼替丁   | 66357-35-5  | 2   | 8   | 克伦特罗- <i>d</i> <sub>6</sub>         |
| 104                  | 西咪替丁   | 51481-61-9  | 2   | 8   | 克伦特罗- <i>d</i> <sub>6</sub>         |
| 精神麻醉类药物              |        |             |     |     |                                     |
| 105                  | 咖啡因    | 58-08-2     | 6   | 24  | 咖啡因- <sup>13</sup> C <sub>3</sub>   |
| 106                  | 卡马西平   | 298-46-4    | 2   | 8   | 克伦特罗- <i>d</i> <sub>6</sub>         |
| 107                  | 苯海拉明   | 58-73-1     | 2   | 8   | 克伦特罗- <i>d</i> <sub>6</sub>         |
| 108                  | 氟西汀    | 54910-89-3  | 2   | 8   | 氟西汀- <i>d</i> <sub>6</sub>          |
| 109                  | 奥氮平    | 132539-06-1 | 2   | 8   | 奥氮平- <i>d</i> <sub>30</sub>         |
| 110                  | 罂粟碱    | 58-74-2     | 0.2 | 0.8 | 阿特拉津- <i>d</i> <sub>5</sub>         |
| 111                  | 那可丁    | 128-62-1    | 0.1 | 0.4 | 阿特拉津- <i>d</i> <sub>5</sub>         |
| 112                  | 蒂巴因    | 115-37-7    | 0.7 | 2.8 | 阿特拉津- <i>d</i> <sub>5</sub>         |
| 113                  | 吗啡     | 57-27-2     | 3   | 12  | 阿特拉津- <i>d</i> <sub>5</sub>         |
| 114                  | 可待因    | 76-57-3     | 1   | 4   | 阿特拉津- <i>d</i> <sub>5</sub>         |
| 降血脂药                 |        |             |     |     |                                     |
| 115                  | 瑞舒伐他汀  | 287714-41-4 | 5   | 20  | 克伦特罗- <i>d</i> <sub>6</sub>         |
| 非甾体抗炎药               |        |             |     |     |                                     |
| 116                  | 对乙酰氨基酚 | 103-90-2    | 3   | 12  | 对乙酰氨基酚- <i>d</i> <sub>5</sub>       |
| 117                  | 舒林酸    | 38194-50-2  | 2   | 8   | 吡罗昔康- <i>d</i> <sub>3</sub>         |
| 118                  | 洛索洛芬   | 68767-14-6  | 2   | 8   | 吡罗昔康- <i>d</i> <sub>3</sub>         |
| 119                  | 酮洛芬    | 22071-15-4  | 3   | 12  | 吡罗昔康- <i>d</i> <sub>3</sub>         |
| 120                  | 甲芬那酸   | 61-68-7     | 1   | 4   | 吡罗昔康- <i>d</i> <sub>3</sub>         |
| 121                  | 萘普酮    | 42924-53-8  | 3   | 12  | 吡罗昔康- <i>d</i> <sub>3</sub>         |
| 122                  | 替诺昔康   | 59804-37-4  | 3   | 12  | 吡罗昔康- <i>d</i> <sub>3</sub>         |
| 123                  | 吡罗昔康   | 36322-90-4  | 2   | 8   | 吡罗昔康- <i>d</i> <sub>3</sub>         |
| 124                  | 美诺西康   | 71125-38-7  | 5   | 20  | 吡罗昔康- <i>d</i> <sub>3</sub>         |
| 125                  | 罗非昔布   | 162011-90-7 | 3   | 12  | 吡罗昔康- <i>d</i> <sub>3</sub>         |
| 126                  | 安替匹林   | 60-80-0     | 5   | 20  | 吡罗昔康- <i>d</i> <sub>3</sub>         |
| 127                  | 保泰松    | 50-33-9     | 5   | 20  | 保泰松- <sup>13</sup> C                |
| 128                  | 托美汀    | 26171-23-3  | 2   | 8   | 吡罗昔康- <i>d</i> <sub>3</sub>         |
| 129                  | 双氯芬酸   | 15307-86-5  | 5   | 20  | 甲氯芬那酸- <sup>13</sup> C <sub>6</sub> |
| 130                  | 甲氯芬那酸  | 644-62-2    | 3   | 12  | 甲氯芬那酸- <sup>13</sup> C <sub>6</sub> |
| 131                  | 尼美舒利   | 51803-78-2  | 2   | 8   | 甲氯芬那酸- <sup>13</sup> C <sub>6</sub> |
| 132                  | 帕瑞昔布   | 198470-84-7 | 1   | 4   | 甲氯芬那酸- <sup>13</sup> C <sub>6</sub> |
| 133                  | 依托度酸   | 41340-25-4  | 2   | 8   | 甲氯芬那酸- <sup>13</sup> C <sub>6</sub> |
| 其他类药品及个人护理品          |        |             |     |     |                                     |
| 134                  | 可替宁    | 486-56-6    | 2   | 8   | 可替宁- <i>d</i> <sub>5</sub>          |
| 135                  | 奥美普林   | 6981-18-6   | 2   | 8   | 克伦特罗- <i>d</i> <sub>6</sub>         |
| 136                  | 地尔硫卓   | 42399-41-7  | 0.9 | 3.6 | 克伦特罗- <i>d</i> <sub>6</sub>         |
| 137                  | 氟康唑    | 86386-73-4  | 2   | 8   | 克伦特罗- <i>d</i> <sub>6</sub>         |

|                           |      |            |   |    |                                    |
|---------------------------|------|------------|---|----|------------------------------------|
| 138                       | 酮康唑  | 65277-42-1 | 4 | 16 | 利血平- <i>d</i> <sub>6</sub>         |
| 139                       | 咪康唑  | 22916-47-8 | 3 | 12 | 克伦特罗- <i>d</i> <sub>6</sub>        |
| 140                       | 吉非罗齐 | 25812-30-0 | 2 | 8  | 吉非罗齐- <i>d</i> <sub>6</sub>        |
| 141                       | 华法林  | 81-81-2    | 1 | 4  | 华法林- <i>d</i> <sub>5</sub>         |
| 142                       | 避蚊胺  | 134-62-3   | 2 | 8  | 阿特拉津- <i>d</i> <sub>5</sub>        |
| 143                       | 三氯生  | 3380-34-5  | 5 | 20 | 三氯卡班- <sup>13</sup> C <sub>6</sub> |
| 144                       | 三氯卡班 | 101-20-2   | 2 | 8  | 三氯卡班- <sup>13</sup> C <sub>6</sub> |
| 注：*也可使用目标待测物本身的同位素内标进行定量。 |      |            |   |    |                                    |

C.2 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

大体积直接进样 large volume direct injection

为兼顾检测的简便性并满足灵敏度要求，针对当前液相色谱-三重四极杆质谱仪，样品未经浓缩处理直接采用进样体积≥50 μL的一种进样方式。

C.3 原理

水样中添加二水合乙二胺四乙酸二钠并将溶液调至pH中性，经滤膜过滤后直接进样，用液相色谱-三重四极杆质谱分离检测。根据保留时间和特征离子定性，内标法定量。

C.4 干扰和消除

金属离子易与含F、N、O、S等富电子基团的有机物形成络合物从而干扰测定，应向水样中加入二水合乙二胺四乙酸二钠抑制络合物的形成。

C.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分析纯试剂，实验用水为新制备不含目标化合物的纯水。

C.5.1 乙腈（CH<sub>3</sub>CN）：色谱纯。

C.5.2 甲醇（CH<sub>3</sub>OH）：色谱纯。

C.5.3 甲酸（HCOOH）：色谱纯。

C.5.4 氨水（NH<sub>4</sub>OH）：优级纯。

C.5.5 二水合乙二胺四乙酸二钠（C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>Na<sub>2</sub>O<sub>8</sub>·2H<sub>2</sub>O）。

C.5.6 甲酸铵（HCOONH<sub>4</sub>）：优级纯。

C.5.7 甲酸铵-甲酸溶液：*c*（HCOONH<sub>4</sub>）=0.005 mol/L，*φ*（HCOOH）=0.1%。

准确称取 0.315 g甲酸铵（C.5.6）溶于适量水中，溶解后转移至1 L容量瓶中，加1 mL甲酸（C.5.3），用实验用水稀释定容至标线，混匀。

C.5.8 酸铵溶液：*c*（HCOONH<sub>4</sub>）=0.005 mol/L。

准确称取0.315 g甲酸铵（C.5.6）溶于适量实验用水中，溶解后转移至1 L容量瓶中，用实验用水稀释定容至标线，混匀。

C.5.9 释溶剂：

量取100 mL实验用水，加入0.027 g二水合乙二胺四乙酸二钠（C.5.5），再用甲酸（C.5.3）或氨水（C.5.4）调节pH值至6~8，加入0.5mL甲醇（C.5.2）配制成含有二水合乙二胺四乙酸二钠的稀释溶液。

C.5.10 腈水溶液：

量取30 mL乙腈（C.5.1）于70 mL的实验用水中。

C.5.11 准贮备液I：*ρ*=100 mg/L~1000 mg/L。

称取5种头孢菌素类抗生素标准物质（头孢噻肟、头孢匹林、头孢克洛、头孢唑啉、头孢氨苄），用乙腈水溶液（C.5.10）溶解，在-20℃以下冷冻、避光保存。也可直接购买有证标准物质（溶液），参照产品说明书保存。

C.5.12 准贮备液II:  $\rho=10\text{ mg/L}\sim 100\text{ mg/L}$ 。

称取139种标准物质（具体见附录A，不包括头孢菌素类5种标准物质），用甲醇（C.5.2）溶解，在 $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以下冷冻、避光保存。也可直接购买有证标准物质（溶液），参照产品说明书保存。

C.5.13 准中间液I:  $\rho=1.0\text{ mg/L}$ 。

取适量标准贮备液I（C.5.11）用乙腈水溶液（C.5.10）溶解。标准中间液于 $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以下冷冻密封避光保存，保存期为1周。

C.5.14 标准中间液II: 罂粟碱、那可丁和蒂巴因 $\rho=0.1\text{ mg/L}$ ；吗啡和可待因 $\rho=0.5\text{ mg/L}$ ，其余化合物 $\rho=1.0\text{ mg/L}$ 。

取适量标准贮备液II（C.5.12）用甲醇（C.5.2）稀释。标准中间液于 $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以下冷冻密封避光保存，保存期为1个月。

C.5.15 标准使用液: 罂粟碱、那可丁和蒂巴因 $\rho=1.0\text{ }\mu\text{g/L}$ ；吗啡和可待因 $\rho=5.0\text{ }\mu\text{g/L}$ ，其余化合物 $\rho=10.0\text{ }\mu\text{g/L}$ 。

取适量标准中间液I（C.5.13）和标准中间液II（C.5.14）用稀释溶剂（C.5.9）稀释。标准使用液于 $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以下冷冻密封避光保存，临用现配。

C.5.16 内标贮备液:  $\rho=100\text{ mg/L}$ 。

推荐内标物为磺胺甲基噻唑- $d_4$ 、磺胺甲恶唑- $d_4$ 、环丙沙星- $d_6$ 、恩诺沙星- $d_6$ 、氧氟沙星- $d_3$ 、诺氟沙星- $d_6$ 、噻啶酸- $d_6$ 、氟甲喹- $^{13}\text{C}_3$ 、萘啶酸- $d_6$ 、阿奇霉素- $d_3$ 、罗红霉素- $d_7$ 、红霉素- $d_3$ 、林可霉素- $d_3$ 、克林霉素- $d_3$ 、头孢氨苄- $d_6$ 、四环素- $d_6$ 、格列齐特- $d_4$ 、格列吡嗪- $d_{11}$ 、罗格列酮- $d_3$ 、格列本脲- $d_{11}$ 、格列美脲- $d_6$ 、瑞格列奈- $d_6$ 、吡罗昔康- $d_6$ 、保泰松- $^{13}\text{C}$ 、对乙酰氨基酚- $d_3$ 、咖啡因- $^{13}\text{C}_3$ 、利血平- $d_6$ 、奥氮平- $d_{30}$ 、氟西汀- $d_6$ 、二甲双胍- $d_6$ 、硝苯地平- $d_6$ 、可乐定- $d_4$ 、沙丁胺醇- $d_3$ 、克伦特罗- $d_6$ 、金刚烷胺- $d_6$ 、阿替洛尔- $d_4$ 、甲硝唑- $d_4$ 、阿特拉津- $d_6$ 、甲苯磺丁脲- $d_6$ 、哌唑嗪- $d_6$ 、可替宁- $d_6$ 、甲氯芬那酸- $^{13}\text{C}_6$ 、三氯卡班- $^{13}\text{C}_6$ 、氢氯噻嗪- $^{13}\text{C}-d_2$ 、华法林- $d_6$ 、吉非罗齐- $d_6$ 、氯霉素- $d_6$ 、甲砒霉素- $d_3$ 共48种，可根据实际需求调整或使用其他同位素物质。

内标物可使用纯度大于99.0%的标准物质，用甲醇（C.5.2）溶解配制，在 $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以下冷冻避光保存。也可直接购买有证标准物质（溶液），参照产品说明书保存。

C.5.17 内标使用液:  $\rho=10\text{ }\mu\text{g/L}$ 。

内标贮备液（C.5.16）用甲醇（C.5.2）稀释配制成质量浓度为 $10.0\text{ }\mu\text{g/L}$ 的内标使用液。内标使用液于 $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以下冷冻密封避光保存，保存期为1个月。

## C.6 仪器和设备

### C.6.1 仪器

液相色谱-三重四极杆质谱仪: 液相色谱系统配有 $100\text{ }\mu\text{L}$ 定量环，具备流动相梯度洗脱功能。质谱系统配有电喷雾离子源（ESI），具有多反应监测功能。

### C.6.2 设备

C.6.2.1 色谱柱: 柱长 $50\text{ mm}$ ，内径 $3\text{ mm}$ ，填料粒径为 $2.6\text{ }\mu\text{m}$ 的反相 $\text{C}_{18}$ 色谱柱或其他性能相近的色谱柱。

C.6.2.2 采样瓶:  $250\text{ mL}$ 具塞磨口棕色玻璃瓶。

C.6.2.3 微量注射器:  $10\text{ }\mu\text{L}$ 、 $50\text{ }\mu\text{L}$ 、 $250\text{ }\mu\text{L}$ 、 $1000\text{ }\mu\text{L}$ 。

C.6.2.4 分析天平: 感量 $0.1\text{ mg}$ 。

C.6.2.5 pH计: 精度为 $0.1$ 个pH单位，具有温度补偿功能。

C.6.2.6 滤膜:  $0.22\text{ }\mu\text{m}$ 再生纤维素滤膜。

C.6.2.7 一般实验室常用仪器和设备。

## C.7 样品

### C.7.1 样品采集和保存

按照HJ 91.2的相关规定进行水样的采集与保存。样品采集200 mL，加入1.0 mL甲醇防止微生物生长。运输过程中应避光、密封、冷冻。样品采集完毕后应尽快分析，若不能及时分析，可于-20 ℃以下避光保存7天。

C.7.2 试样的制备

水样（C.7.1）恢复至室温，量取100 mL水样至250 mL烧杯中，加入0.027 g二水合乙二胺四乙酸二钠（C.5.5），再用甲酸（C.5.3）或氨水（C.5.4）调节pH值至6~8，经0.22 μm的滤膜（C.6.2.6）过滤。弃去初滤液，取过滤后水样1.0 mL至进样小瓶中，加入10 μL内标使用液（C.5.17）混匀，待测。

C.7.3 空白试样的制备

以实验用水代替样品，按照与试样制备（C.7.2）相同操作步骤，制备空白试样。

C.8 分析步骤

C.8.1 仪器参考条件

C.8.1.1 液相色谱参考条件

流动相A：甲酸铵-甲酸溶液（C.5.7），流动相B：乙腈（C.5.1），正离子模式。

流动相A：甲酸铵溶液（C.5.8），流动相B：乙腈（C.5.1），负离子模式。

梯度洗脱程序见表C.2。

流速：0.4 mL/min。

柱温：40 ℃。

进样体积：100 μL。

表C.2液相色谱流动相梯度洗脱程序

| 时间/min | 流动相A/% | 流动相B/% |
|--------|--------|--------|
| 0      | 95     | 5      |
| 1.5    | 95     | 5      |
| 10.0   | 30     | 70     |
| 13.0   | 10     | 90     |
| 14.0   | 10     | 90     |
| 14.2   | 95     | 5      |
| 15.0   | 95     | 5      |

C.8.1.2 质谱参考条件

离子源：电喷雾离子源（ESI），正/负离子模式。

监测方式：智能化分时间段-多反应选择离子监测模式。

质谱参考条件如下：

离子化电压：5500 V；

离子源温度：500 ℃；

雾化气压力：3.45×10<sup>5</sup> Pa（50 psi）；

辅助加热气压力：3.45×10<sup>5</sup> Pa（50 psi）；

气帘气压力：1.72×10<sup>5</sup> Pa（25 psi）；

碰撞气压力：4.14×10<sup>4</sup> Pa（6 psi）。

目标化合物的多反应监测条件见表C.3

表C.3目标化合物的多反应离子监测条件

| 序号  | 化合物 | 保留时间/min | 母离子（ <i>m/z</i> ） | 子离子（ <i>m/z</i> ） | 锥孔电压/V | 碰撞电压/eV |
|-----|-----|----------|-------------------|-------------------|--------|---------|
| 抗生素 |     |          |                   |                   |        |         |

|    |          |      |       |       |     |    |
|----|----------|------|-------|-------|-----|----|
| 1  | 磺胺氯吡嗪    | 5.19 | 285.1 | 156.1 | 21  | 20 |
|    |          |      |       | 92.0  | 21  | 39 |
| 2  | 磺胺嘧啶     | 3.03 | 251.1 | 156   | 40  | 22 |
|    |          |      |       | 92.0  | 40  | 32 |
| 3  | 磺胺间二甲氧嘧啶 | 6.28 | 311.1 | 108.2 | 120 | 47 |
|    |          |      |       | 156.1 | 120 | 28 |
| 4  | 磺胺甲基嘧啶   | 4.07 | 265.2 | 172.1 | 70  | 23 |
|    |          |      |       | 156.1 | 70  | 23 |
| 5  | 磺胺二甲嘧啶   | 4.69 | 279.2 | 186.1 | 45  | 24 |
|    |          |      |       | 124.2 | 45  | 33 |
| 6  | 磺胺甲噻二唑   | 4.64 | 271.0 | 156.2 | 30  | 19 |
|    |          |      |       | 108.1 | 30  | 35 |
| 7  | 磺胺甲恶唑    | 5.43 | 254.0 | 156.1 | 49  | 23 |
|    |          |      |       | 108.1 | 49  | 31 |
| 8  | 磺胺噻唑     | 3.72 | 256.1 | 156.1 | 38  | 21 |
|    |          |      |       | 108.1 | 38  | 31 |
| 9  | 磺胺吡啶     | 3.86 | 250.3 | 184.3 | 60  | 25 |
|    |          |      |       | 156.1 | 60  | 23 |
| 10 | 磺胺二甲异嘧啶  | 3.17 | 279.2 | 186.1 | 70  | 23 |
|    |          |      |       | 124.4 | 70  | 30 |
| 11 | 磺胺异恶唑    | 5.7  | 268.2 | 156.1 | 60  | 20 |
|    |          |      |       | 113.3 | 60  | 19 |
| 12 | 磺胺对甲氧嘧啶  | 4.66 | 281.2 | 215.3 | 60  | 25 |
|    |          |      |       | 156.1 | 60  | 25 |
| 13 | 磺胺间甲氧嘧啶  | 5.1  | 281.1 | 156.1 | 100 | 25 |
|    |          |      |       | 215.1 | 100 | 25 |
| 14 | 磺胺氯吡嗪    | 6.17 | 285.2 | 156.1 | 120 | 22 |
|    |          |      |       | 92.1  | 120 | 37 |
| 15 | 磺胺喹噁啉    | 6.31 | 301.1 | 156.1 | 120 | 22 |
|    |          |      |       | 92.2  | 120 | 40 |
| 16 | 克林霉素     | 5.74 | 425.3 | 126.2 | 80  | 34 |
|    |          |      |       | 377.2 | 80  | 27 |
| 17 | 林可霉素     | 3.97 | 407.2 | 126.2 | 120 | 35 |
|    |          |      |       | 359.2 | 120 | 25 |
| 18 | 土霉素      | 4.5  | 461.3 | 426.2 | 100 | 27 |
|    |          |      |       | 443.2 | 100 | 19 |
| 19 | 金霉素      | 5.36 | 479.2 | 444.1 | 120 | 31 |
| 19 | 金霉素      | 5.36 | 479.2 | 462.1 | 120 | 24 |
| 20 | 四环素      | 4.72 | 445.2 | 410.3 | 120 | 27 |
|    |          |      |       | 427.3 | 120 | 19 |
| 21 | 强力霉素     | 5.67 | 445.2 | 410.1 | 140 | 34 |
|    |          |      |       | 428.2 | 140 | 27 |

|    |       |      |       |       |     |     |
|----|-------|------|-------|-------|-----|-----|
| 22 | 罗红霉素  | 7.61 | 837.3 | 679.2 | 100 | 30  |
|    |       |      |       | 158.1 | 100 | 38  |
| 23 | 克拉霉素  | 7.49 | 748.3 | 590.4 | 120 | 27  |
|    |       |      |       | 158.2 | 120 | 33  |
| 24 | 红霉素   | 6.7  | 734.3 | 576.2 | 80  | 27  |
|    |       |      |       | 158.3 | 80  | 35  |
| 25 | 脱水红霉素 | 7.22 | 716.3 | 558.3 | 90  | 25  |
|    |       |      |       | 158.3 | 90  | 40  |
| 26 | 阿奇霉素  | 5.81 | 749.7 | 591.5 | 160 | 40  |
|    |       |      |       | 573.6 | 160 | 47  |
| 27 | 头孢噻肟  | 4.41 | 456.0 | 396.1 | 60  | 15  |
|    |       |      |       | 324.0 | 60  | 19  |
| 28 | 头孢匹林  | 3.21 | 424.2 | 292.2 | 60  | 21  |
|    |       |      |       | 152.0 | 60  | 29  |
| 30 | 头孢唑啉  | 4.57 | 455.1 | 323.1 | 37  | 15  |
|    |       |      |       | 156.0 | 37  | 22  |
| 31 | 头孢氨苄  | 4.05 | 348.2 | 174.0 | 80  | 23  |
|    |       |      |       | 158.2 | 80  | 15  |
| 32 | 氯霉素   | 5.87 | 321.0 | 152.1 | -40 | -24 |
|    |       |      |       | 257.0 | -40 | -15 |
| 33 | 甲砜霉素  | 4.33 | 354.0 | 185.1 | -50 | -27 |
|    |       |      |       | 290.2 | -50 | -17 |
| 34 | 氟苯尼考  | 5.48 | 356.0 | 244.2 | 50  | 24  |
|    |       |      |       | 216.3 | 50  | 41  |
| 35 | 噻啶酸   | 5.95 | 262.2 | 244.2 | 50  | 24  |
|    |       |      |       | 216.3 | 50  | 41  |
| 36 | 司帕沙星  | 5.35 | 393.2 | 349.2 | 50  | 27  |
|    |       |      |       | 292.1 | 50  | 35  |
| 37 | 吡哌酸   | 4.09 | 304.1 | 286.1 | 118 | 27  |
|    |       |      |       | 217.2 | 142 | 31  |
| 38 | 西诺沙星  | 5.56 | 263.3 | 245.3 | 60  | 22  |
|    |       |      |       | 217.2 | 60  | 30  |
| 39 | 萘啶酸   | 6.81 | 233.2 | 215.3 | 54  | 19  |
|    |       |      |       | 187.0 | 54  | 34  |
| 39 | 萘啶酸   | 6.81 | 233.2 | 215.3 | 54  | 19  |
|    |       |      |       | 187.0 | 54  | 34  |
| 40 | 氧氟沙星  | 4.59 | 362.3 | 318.0 | 140 | 26  |
|    |       |      |       | 261.1 | 140 | 38  |
| 41 | 诺氟沙星  | 4.57 | 320.1 | 302.3 | 140 | 27  |
|    |       |      |       | 276.1 | 140 | 24  |
| 42 | 环丙沙星  | 4.67 | 332.1 | 314.1 | 90  | 31  |
|    |       |      |       | 288.3 | 90  | 25  |

|     |      |       |        |        |     |    |
|-----|------|-------|--------|--------|-----|----|
| 43  | 洛美沙星 | 4. 81 | 352. 0 | 265. 2 | 100 | 32 |
|     |      |       |        | 308. 1 | 100 | 23 |
| 44  | 沙拉沙星 | 5. 26 | 386. 2 | 342. 3 | 100 | 25 |
|     |      |       |        | 299. 0 | 100 | 38 |
| 45  | 恩诺沙星 | 4. 93 | 360. 0 | 316. 2 | 100 | 27 |
|     |      |       |        | 245. 2 | 100 | 36 |
| 46  | 马波沙星 | 4. 43 | 363. 2 | 320. 1 | 80  | 23 |
| 46  | 马波沙星 | 4. 43 | 363. 2 | 72. 2  | 80  | 41 |
| 47  | 氟罗沙星 | 4. 55 | 370. 1 | 326. 1 | 100 | 27 |
|     |      |       |        | 352. 2 | 100 | 30 |
| 48  | 培氟沙星 | 4. 63 | 334. 2 | 316. 1 | 124 | 29 |
|     |      |       |        | 290. 1 | 124 | 25 |
| 49  | 依诺沙星 | 4. 46 | 321. 1 | 303. 4 | 108 | 27 |
|     |      |       |        | 234. 3 | 108 | 32 |
| 50  | 奥比沙星 | 5. 02 | 396. 2 | 352. 3 | 125 | 26 |
|     |      |       |        | 378. 0 | 125 | 30 |
| 51  | 二氟沙星 | 5. 31 | 400. 1 | 382. 1 | 143 | 31 |
|     |      |       |        | 356. 0 | 100 | 29 |
| 52  | 氟甲喹  | 7. 05 | 262. 2 | 244. 2 | 100 | 23 |
|     |      |       |        | 202. 2 | 100 | 44 |
| 53  | 达氟沙星 | 4. 81 | 358. 3 | 340. 4 | 119 | 32 |
|     |      |       |        | 314. 0 | 119 | 26 |
| 降压药 |      |       |        |        |     |    |
| 54  | 阿替洛尔 | 2. 44 | 267. 0 | 190. 0 | 90  | 30 |
|     |      |       |        | 145. 1 | 90  | 27 |
| 55  | 可乐定  | 3. 37 | 230. 1 | 213. 0 | 114 | 34 |
|     |      |       |        | 160. 1 | 114 | 47 |
| 56  | 尼索地平 | 9. 80 | 389. 1 | 239. 1 | 40  | 24 |
|     |      |       |        | 195. 3 | 40  | 57 |
| 57  | 呱唑嗪  | 5. 46 | 384. 3 | 247. 2 | 170 | 38 |
|     |      |       |        | 138. 1 | 170 | 42 |
| 58  | 利血平  | 7. 67 | 609. 2 | 397. 2 | 215 | 39 |
|     |      |       |        | 195. 2 | 215 | 46 |
| 59  | 硝苯地平 | 8. 17 | 347. 2 | 315. 2 | 41  | 12 |
|     |      |       |        | 254. 2 | 41  | 27 |
| 60  | 氨氯地平 | 7. 14 | 409. 0 | 238. 1 | 50  | 15 |
|     |      |       |        | 294. 1 | 50  | 14 |
| 61  | 尼群地平 | 9. 17 | 361. 3 | 315. 1 | 50  | 25 |
|     |      |       |        | 328. 8 | 50  | 19 |
| 62  | 尼莫地平 | 9. 58 | 419. 2 | 343. 1 | 40  | 10 |
|     |      |       |        | 301. 3 | 40  | 38 |
| 63  | 非洛地平 | 10. 1 | 384. 3 | 338. 1 | 38  | 14 |

|      |       |        |        |        |     |     |
|------|-------|--------|--------|--------|-----|-----|
|      |       |        |        | 352. 1 | 38  | 14  |
| 64   | 氢氯噻嗪  | 3. 12  | 296. 0 | 269. 0 | -77 | -27 |
|      |       |        |        | 204. 9 | -77 | -32 |
| 降糖药  |       |        |        |        |     |     |
| 65   | 二甲双胍  | 0. 88  | 130. 0 | 60. 2  | 30  | 18  |
|      |       |        |        | 71. 1  | 30  | 29  |
| 66   | 丁二胍   | 1. 51  | 158. 1 | 60. 1  | 40  | 19  |
|      |       |        |        | 116. 1 | 40  | 34  |
| 67   | 苯乙二双胍 | 3. 98  | 206. 0 | 60. 2  | 50  | 22  |
|      |       |        |        | 105. 0 | 50  | 38  |
| 68   | 罗格列酮  | 5. 48  | 358. 1 | 135. 3 | 115 | 34  |
|      |       |        |        | 107. 3 | 115 | 57  |
| 69   | 吡格列酮  | 6. 35  | 357. 2 | 134. 0 | 115 | 36  |
|      |       |        |        | 119. 3 | 115 | 66  |
| 70   | 瑞格列奈  | 9. 60  | 453. 1 | 162. 3 | 80  | 29  |
|      |       |        |        | 86. 3  | 80  | 31  |
| 71   | 格列吡嗪  | 7. 73  | 446. 1 | 321. 3 | 65  | 19  |
|      |       |        |        | 346. 9 | 65  | 20  |
| 72   | 甲苯磺丁脲 | 7. 72  | 271. 0 | 155. 0 | 48  | 23  |
| 72   | 甲苯磺丁脲 | 7. 72  | 271. 0 | 74. 3  | 48  | 17  |
| 73   | 格列齐特  | 8. 42  | 324. 1 | 127. 3 | 116 | 24  |
|      |       |        |        | 110. 3 | 116 | 27  |
| 74   | 格列波脲  | 8. 8   | 367. 2 | 170. 0 | 93  | 22  |
|      |       |        |        | 152. 3 | 93  | 27  |
| 75   | 格列本脲  | 9. 28  | 495. 1 | 370. 2 | 50  | 20  |
|      |       |        |        | 169. 3 | 50  | 46  |
| 76   | 格列美脲  | 9. 5   | 491. 1 | 126. 2 | 161 | 34  |
|      |       |        |        | 352. 9 | 161 | 28  |
| 77   | 格列喹酮  | 10. 13 | 528. 1 | 403. 1 | 175 | 19  |
|      |       |        |        | 386. 2 | 175 | 30  |
| 抗病毒药 |       |        |        |        |     |     |
| 78   | 金刚烷胺  | 4. 3   | 152. 2 | 135. 2 | 45  | 25  |
|      |       |        |        | 93. 0  | 45  | 41  |
| 79   | 金刚乙胺  | 5. 7   | 180. 4 | 163. 1 | 50  | 22  |
|      |       |        |        | 121. 2 | 50  | 34  |
| 80   | 美金刚   | 5. 83  | 180. 3 | 163. 3 | 50  | 21  |
|      |       |        |        | 107. 0 | 50  | 34  |
| 81   | 咪喹莫特  | 5. 64  | 240. 8 | 185. 3 | 123 | 34  |
|      |       |        |        | 168. 2 | 123 | 47  |
| 82   | 奥司他韦  | 5. 95  | 313. 1 | 166. 0 | 40  | 27  |
|      |       |        |        | 225. 3 | 40  | 15  |
| 83   | 吗啉胍   | 0. 94  | 172. 2 | 130. 2 | 68  | 25  |

|                      |            |       |        |        |       |    |
|----------------------|------------|-------|--------|--------|-------|----|
|                      |            |       |        | 113. 2 | 68    | 27 |
| β-受体激动剂              |            |       |        |        |       |    |
| 84                   | 特布他林       | 1. 9  | 226. 2 | 152. 2 | 49    | 22 |
|                      |            |       |        | 125. 0 | 49    | 17 |
| 85                   | 西马特罗       | 2. 06 | 220. 3 | 202. 3 | 23    | 15 |
|                      |            |       |        | 160. 3 | 23    | 24 |
| 86                   | 沙丁胺醇       | 2. 02 | 240. 3 | 222. 2 | 40    | 15 |
|                      |            |       |        | 148. 0 | 40    | 26 |
| 87                   | 菲诺特罗       | 3. 77 | 304. 2 | 135. 1 | 90    | 24 |
|                      |            |       |        | 107. 2 | 90    | 47 |
| 88                   | 氯丙那林       | 4. 62 | 214. 2 | 196. 2 | 33    | 18 |
|                      |            |       |        | 154. 2 | 33    | 25 |
| 89                   | 莱克多巴胺      | 4. 71 | 302. 2 | 164. 1 | 63    | 23 |
|                      |            |       |        | 107. 1 | 63    | 51 |
| 90                   | 克伦特罗       | 5. 12 | 277. 1 | 203. 1 | 40    | 23 |
|                      |            |       |        | 259. 0 | 40    | 16 |
| 91                   | 妥布特罗       | 5. 08 | 228. 3 | 154. 1 | 38    | 24 |
|                      |            |       |        | 172. 1 | 38    | 16 |
| 92                   | 喷布特罗       | 7. 47 | 292. 3 | 236. 3 | 65    | 23 |
|                      |            |       |        | 201. 1 | 65    | 30 |
| 硝基咪唑类                |            |       |        |        |       |    |
| 93                   | 羟甲基硝唑      | 1. 51 | 188. 1 | 123. 2 | 47. 8 | 18 |
|                      |            |       |        | 126. 2 | 47. 8 | 24 |
| 94                   | 2-甲基-4硝基咪唑 | 1. 48 | 128. 2 | 82. 1  | 56    | 24 |
|                      |            |       |        | 42. 1  | 56    | 51 |
| 95                   | 羟基二甲硝咪唑    | 1. 91 | 158. 0 | 140. 0 | 35    | 17 |
|                      |            |       |        | 55. 1  | 35    | 24 |
| 96                   | 甲硝唑        | 2. 21 | 172. 1 | 128. 2 | 39    | 20 |
|                      |            |       |        | 82. 0  | 39    | 33 |
| 97                   | 洛硝哒唑       | 2. 52 | 201. 4 | 140. 2 | 31    | 16 |
|                      |            |       |        | 55. 0  | 31    | 24 |
| 98                   | 二甲硝咪唑      | 2. 93 | 142    | 96. 0  | 54    | 22 |
|                      |            |       |        | 81. 0  | 54    | 36 |
| 99                   | 氯甲硝咪唑      | 3. 6  | 162. 1 | 116. 0 | 44    | 24 |
|                      |            |       |        | 145. 1 | 44    | 23 |
| 100                  | 苯硝咪唑       | 4. 23 | 164    | 118. 2 | 46    | 30 |
|                      |            |       |        | 91. 2  | 46    | 50 |
| 101                  | 羟基异丙硝唑     | 4. 54 | 186    | 168. 1 | 28    | 19 |
|                      |            |       |        | 122. 3 | 28    | 27 |
| 102                  | 异丙硝唑       | 5. 62 | 170. 2 | 124. 2 | 56    | 24 |
|                      |            |       |        | 109. 2 | 56    | 34 |
| H <sub>2</sub> 受体拮抗剂 |            |       |        |        |       |    |

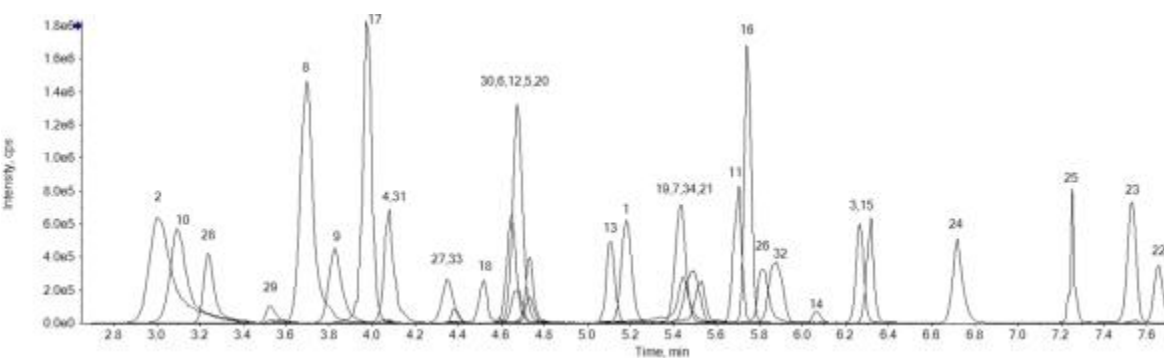
|         |        |      |       |       |     |    |
|---------|--------|------|-------|-------|-----|----|
| 103     | 咖啡因    | 4    | 195   | 176.1 | 40  | 24 |
|         |        |      |       | 130.2 | 40  | 33 |
| 104     | 卡马西平   | 6.85 | 237.3 | 159.1 | 48  | 20 |
|         |        |      |       | 117.2 | 48  | 22 |
| 精神麻醉类药物 |        |      |       |       |     |    |
| 105     | 咖啡因    | 4    | 195   | 138.0 | 80  | 27 |
|         |        |      |       | 110.0 | 80  | 31 |
| 106     | 卡马西平   | 6.85 | 237.3 | 194.2 | 135 | 26 |
|         |        |      |       | 191.9 | 135 | 34 |
| 107     | 苯海拉明   | 6.5  | 256.4 | 167.0 | 32  | 20 |
|         |        |      |       | 152.0 | 32  | 52 |
| 108     | 氟西汀    | 7.56 | 310   | 148.3 | 50  | 12 |
|         |        |      |       | 44.3  | 50  | 56 |
| 109     | 奥氮平    | 4.19 | 313.4 | 256.2 | 100 | 37 |
|         |        |      |       | 84.2  | 100 | 29 |
| 110     | 罂粟碱    | 5.8  | 340.2 | 202.1 | 100 | 35 |
|         |        |      |       | 324.0 | 100 | 44 |
| 111     | 那可丁    | 5.87 | 414.1 | 220.2 | 80  | 29 |
|         |        |      |       | 353.2 | 80  | 34 |
| 112     | 蒂巴因    | 5.26 | 312   | 58.0  | 50  | 38 |
|         |        |      |       | 266.2 | 50  | 25 |
| 113     | 吗啡     | 1.37 | 286.3 | 201.1 | 100 | 36 |
|         |        |      |       | 185.1 | 100 | 42 |
| 114     | 可待因    | 3.52 | 300   | 215.3 | 113 | 36 |
|         |        |      |       | 199.0 | 113 | 41 |
| 降血脂药    |        |      |       |       |     |    |
| 115     | 瑞舒伐他汀  | 7.83 | 482.4 | 258.2 | 223 | 46 |
|         |        |      |       | 272.4 | 223 | 46 |
| 非甾体抗炎药  |        |      |       |       |     |    |
| 116     | 对乙酰氨基酚 | 2.04 | 152   | 110.0 | 20  | 23 |
|         |        |      |       | 93.0  | 20  | 31 |
| 117     | 舒林酸    | 7.53 | 357.1 | 233.3 | 120 | 65 |
|         |        |      |       | 248.1 | 120 | 46 |
| 118     | 洛索洛芬   | 7.46 | 264.3 | 117.2 | 30  | 45 |
|         |        |      |       | 201.3 | 30  | 18 |
| 119     | 酮洛芬    | 7.94 | 255.1 | 209.2 | 88  | 21 |
|         |        |      |       | 105.1 | 88  | 32 |
| 120     | 甲芬那酸   | 9.8  | 242.2 | 223.9 | 35  | 20 |
|         |        |      |       | 209.2 | 35  | 38 |
| 121     | 萘普酮    | 8.97 | 229.1 | 171.1 | 55  | 26 |
|         |        |      |       | 128.2 | 55  | 52 |
| 122     | 替诺昔康   | 5.75 | 338.3 | 121.0 | 122 | 27 |

|             |       |       |       |       |      |     |
|-------------|-------|-------|-------|-------|------|-----|
|             |       |       |       | 95.0  | 122  | 26  |
| 123         | 吡罗昔康  | 7.12  | 332.2 | 95.1  | 115  | 23  |
|             |       |       |       | 121.2 | 115  | 26  |
| 124         | 美诺西康  | 8.05  | 352.3 | 115.1 | 153  | 23  |
|             |       |       |       | 141.1 | 153  | 27  |
| 125         | 罗非昔布  | 7.42  | 315.1 | 269   | 110  | 29  |
|             |       |       |       | 192.2 | 110  | 33  |
| 126         | 安替匹林  | 4.74  | 189.1 | 77.0  | 95   | 54  |
|             |       |       |       | 106.1 | 95   | 36  |
| 127         | 保泰松   | 9.55  | 309.1 | 160.3 | 126  | 29  |
|             |       |       |       | 188.3 | 126  | 22  |
| 128         | 托美汀   | 7.66  | 258   | 119.0 | 45   | 50  |
|             |       |       |       | 91.0  | 45   | 23  |
| 129         | 双氯芬酸  | 8.74  | 294   | 250.0 | -12  | -17 |
|             |       |       |       | 214.0 | -12  | -27 |
| 130         | 甲氯芬那酸 | 7.71  | 293.8 | 258.1 | -40  | -19 |
|             |       |       |       | 214.1 | -40  | -27 |
| 131         | 尼美舒利  | 8.55  | 306.9 | 229.0 | -35  | -23 |
|             |       |       |       | 198.0 | -35  | -38 |
| 132         | 帕瑞昔布  | 6.92  | 369.1 | 119.0 | -100 | -38 |
|             |       |       |       | 234.2 | -100 | -32 |
| 133         | 依托度酸  | 8.87  | 285.7 | 212.1 | -36  | -34 |
|             |       |       |       | 242.1 | -36  | -26 |
| 其他类药品及个人护理品 |       |       |       |       |      |     |
| 134         | 可替宁   | 1.19  | 177.1 | 98.1  | 25   | 21  |
|             |       |       |       | 80.2  | 133  | 31  |
| 135         | 奥美普林  | 4.6   | 275.2 | 259.3 | 145  | 36  |
|             |       |       |       | 123.2 | 145  | 33  |
| 136         | 地尔硫卓  | 6.72  | 415.2 | 178.1 | 80   | 34  |
|             |       |       |       | 150.2 | 80   | 62  |
| 137         | 氟康唑   | 5.09  | 306.9 | 238.0 | 60   | 20  |
|             |       |       |       | 220.0 | 60   | 25  |
| 138         | 酮康唑   | 7.06  | 531.0 | 489.1 | 50   | 43  |
|             |       |       | 533.0 | 491.0 | 50   | 46  |
| 139         | 咪康唑   | 8.74  | 417.1 | 159.0 | 50   | 36  |
|             |       |       |       | 161.1 | 50   | 36  |
| 140         | 吉非罗齐  | 10.02 | 249.3 | 121.0 | -35  | -22 |
|             |       |       |       | 127.0 | -35  | -14 |
| 141         | 华法林   | 6.65  | 307.2 | 161.0 | -85  | -27 |
|             |       |       |       | 250.1 | -85  | -30 |
| 142         | 避蚊胺   | 7.63  | 192.1 | 119.1 | 80   | 25  |
|             |       |       |       | 91.1  | 80   | 40  |

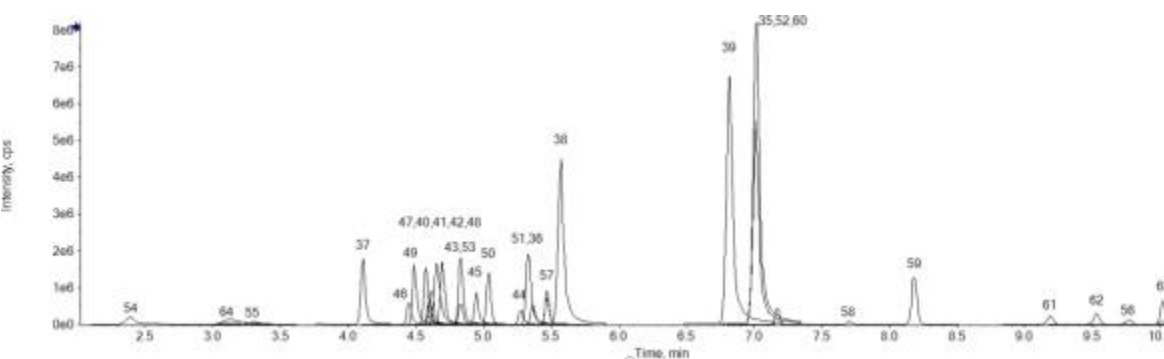
|     |                       |       |       |       |      |     |
|-----|-----------------------|-------|-------|-------|------|-----|
| 143 | 三氯生                   | 10.54 | 287.0 | 35.0  | -104 | -45 |
|     |                       |       | 289.0 | 35.0  | -104 | -45 |
| 144 | 三氯卡班                  | 10.46 | 315.0 | 162.0 | -60  | -23 |
|     |                       |       | 313.1 | 160.0 | -140 | -22 |
| 内标  |                       |       |       |       |      |     |
| 1   | 磺胺甲基嘧啶- $d_4$         | 4.07  | 269.2 | 172.1 | 70   | 23  |
| 2   | 磺胺甲恶唑- $d_4$          | 5.43  | 258.3 | 160.0 | 49   | 23  |
| 3   | 环丙沙星- $d_8$           | 4.7   | 340.0 | 322.0 | 90   | 31  |
| 4   | 恩诺沙星- $d_6$           | 4.94  | 365.0 | 321.0 | 100  | 26  |
| 5   | 氧氟沙星- $d_5$           | 4.6   | 365.2 | 321.0 | 140  | 26  |
| 6   | 诺氟沙星- $d_5$           | 4.57  | 325.3 | 307.1 | 85   | 29  |
| 7   | 噁啉酸- $d_5$            | 5.96  | 267.2 | 249.3 | 70   | 25  |
| 8   | 氟甲喹- $^{13}C_3$       | 7.08  | 265.0 | 247.1 | 80   | 27  |
| 9   | 萘啶酸- $d_5$            | 6.85  | 238.2 | 220.2 | 50   | 21  |
| 10  | 阿奇霉素- $d_3$           | 5.9   | 752.7 | 594.5 | 160  | 40  |
| 11  | 罗红霉素- $d_7$           | 7.61  | 844.3 | 686.2 | 100  | 30  |
| 12  | 红霉素- $^{13}C$ - $d_3$ | 6.7   | 738.7 | 580.3 | 80   | 27  |
| 13  | 林可霉素- $d_3$           | 4     | 410.2 | 129.0 | 120  | 35  |
| 14  | 克林霉素- $d_3$           | 5.74  | 428.0 | 129.0 | 80   | 34  |
| 15  | 头孢氨苄- $d_5$           | 4.01  | 353.0 | 179.0 | 80   | 23  |
| 16  | 四环素- $d_6$            | 4.72  | 451.4 | 416.2 | 120  | 27  |
| 17  | 格列齐特- $d_4$           | 8.42  | 328.1 | 127.3 | 100  | 25  |
| 18  | 格列吡嗪- $d_{11}$        | 7.73  | 457.2 | 321.3 | 65   | 19  |
| 19  | 罗格列酮- $d_3$           | 5.5   | 361.0 | 138.4 | 115  | 36  |
| 20  | 格列本脲- $d_{11}$        | 9.28  | 505.4 | 369.3 | 158  | 19  |
| 21  | 格列美脲- $d_5$           | 9.53  | 496.2 | 357.0 | 158  | 20  |
| 22  | 瑞格列奈- $d_5$           | 9.6   | 458.1 | 230.4 | 84   | 40  |
| 23  | 吡罗昔康- $d_3$           | 7.14  | 335.2 | 95.0  | 115  | 23  |
| 24  | 保泰松- $^{13}C$         | 9.56  | 321.0 | 166.2 | 128  | 30  |
| 25  | 对乙酰氨基酚- $d_3$         | 2.05  | 155.0 | 111.3 | 20   | 23  |
| 26  | 咖啡因- $^{13}C_3$       | 4.02  | 198.0 | 140.0 | 80   | 27  |
| 27  | 利血平- $d_6$            | 7.65  | 618.4 | 397.2 | 215  | 38  |
| 28  | 奥氮平- $d_{30}$         | 4.19  | 316.0 | 256.1 | 100  | 32  |
| 29  | 氟西汀- $d_5$            | 7.55  | 315.0 | 44.0  | 50   | 54  |
| 30  | 二甲双胍- $d_6$           | 0.9   | 136.3 | 60.0  | 36   | 18  |
| 31  | 硝苯地平- $d_6$           | 8.17  | 353.4 | 318.1 | 38   | 12  |
| 32  | 可乐定- $d_4$            | 3.35  | 234.1 | 217.1 | 122  | 36  |
| 33  | 沙丁胺醇- $d_3$           | 2.02  | 243.3 | 225.1 | 27   | 15  |
| 34  | 克伦特罗- $d_6$           | 5.12  | 286.2 | 268.3 | 40   | 16  |
| 35  | 金刚烷胺- $d_6$           | 4.3   | 158.4 | 141.3 | 38   | 24  |
| 36  | 阿替洛尔- $d_7$           | 2.44  | 274.1 | 190.3 | 90   | 30  |
| 37  | 甲硝唑- $d_4$            | 2.21  | 176.1 | 128.2 | 39   | 20  |

|    |                                              |       |       |       |      |     |
|----|----------------------------------------------|-------|-------|-------|------|-----|
| 38 | 阿特拉津- <i>d</i> <sub>5</sub>                  | 7.44  | 221.1 | 179.0 | 70   | 26  |
| 39 | 甲苯磺丁脲- <i>d</i> <sub>5</sub>                 | 7.73  | 280.1 | 155.0 | 50   | 26  |
| 40 | 哌唑嗪- <i>d</i> <sub>5</sub>                   | 5.47  | 392.2 | 251.0 | 60   | 42  |
| 41 | 可替宁- <i>d</i> <sub>5</sub>                   | 1.2   | 180.1 | 101.0 | 25   | 21  |
| 42 | 甲氯芬那酸- <sup>13</sup> C <sub>6</sub>          | 9.88  | 299.8 | 264.1 | -35  | -19 |
| 43 | 三氯卡班- <sup>13</sup> C <sub>6</sub>           | 10.5  | 318.9 | 159.7 | -53  | -20 |
| 44 | 氢氯噻嗪- <sup>13</sup> C- <i>d</i> <sub>5</sub> | 3.12  | 299.1 | 269.9 | -77  | -29 |
| 45 | 华法林- <i>d</i> <sub>5</sub>                   | 8.52  | 312.0 | 161.0 | -111 | -27 |
| 46 | 吉非罗齐- <i>d</i> <sub>5</sub>                  | 10.02 | 255.3 | 121.0 | -34  | -33 |
| 47 | 氯霉素- <i>d</i> <sub>5</sub>                   | 5.87  | 326.1 | 157.0 | -40  | -24 |
| 48 | 甲矾霉素- <i>d</i> <sub>5</sub>                  | 4.33  | 359.1 | 295.0 | -50  | -18 |

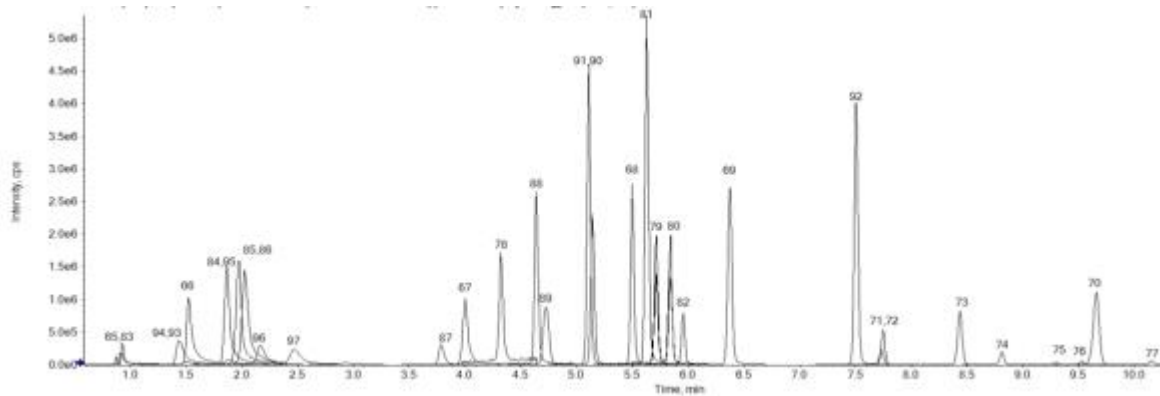
参考条件下对应的总离子色谱图见图C. 1–图C. 5。



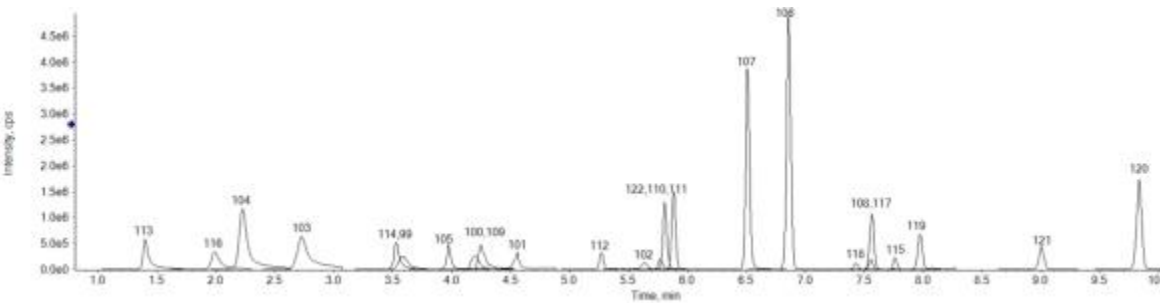
图C. 1选择离子流图化合物名称见表C. 1 序号1–34。



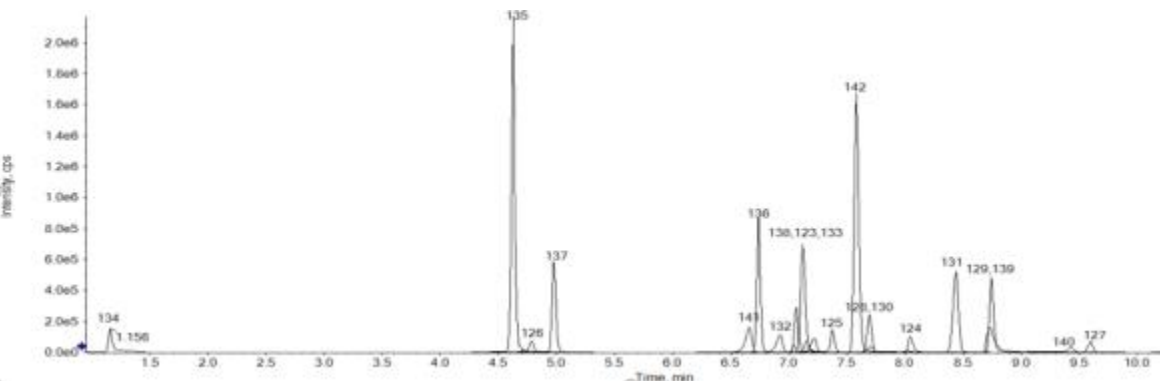
图C. 2选择离子流图化合物名称见表C. 1 序号35–64



图C. 3选择离子流图化合物名称见表C. 1 序号65-98



图C. 4选择离子流图化合物名称见表C. 1 序号99-122



图C. 5选择离子流图化合物名称见表C. 1 序号123-144

C. 8. 1. 3 仪器调谐

不同厂家的仪器调谐参数存在一定差异，应按照仪器使用说明书在规定时间和频次内对液相色谱-三重四极杆质谱仪进行仪器质量数和分辨率校正，以确保仪器处于最佳测试状态。

C. 8. 1. 4 校准曲线的建立

取一定量标准使用液（C. 5. 15）和10  $\mu$ L内标使用液（C. 5. 17），用稀释溶剂（C. 5. 9）稀释，配制至少5个浓度点的标准系列，标准溶液中各化合物质量浓度水平参考表C. 4。分别取适量制备好的标准系列贮存在进样瓶中，待测。

由低浓度到高浓度依次对标准系列溶液测定，以目标化合物的质量浓度（ng/L）为横坐标，以其对应响应值与内标物响应值的比值和内标物浓度的乘积为纵坐标，建立标准曲线。

表C. 4标准曲线的参考浓度

| 序号  | 化合物      | 标曲质量浓度/（ng/L）                           |
|-----|----------|-----------------------------------------|
| 抗生素 |          |                                         |
| 1   | 磺胺氯哒嗪    | 2.0、5.0、10.0、20.0、50.0、100、200、500、1000 |
| 2   | 磺胺嘧啶     |                                         |
| 3   | 磺胺间二甲氧嘧啶 |                                         |
| 4   | 磺胺甲基嘧啶   |                                         |
| 5   | 磺胺二甲嘧啶   |                                         |
| 6   | 磺胺甲噻二唑   |                                         |
| 7   | 磺胺甲恶唑    |                                         |
| 8   | 磺胺噻唑     |                                         |
| 9   | 磺胺吡啶     |                                         |
| 10  | 磺胺二甲异嘧啶  |                                         |
| 11  | 磺胺异恶唑    |                                         |
| 12  | 磺胺对甲氧嘧啶  |                                         |
| 13  | 磺胺间甲氧嘧啶  |                                         |
| 14  | 磺胺氯吡嗪    |                                         |
| 15  | 磺胺喹噁啉    |                                         |
| 16  | 克林霉素     |                                         |
| 17  | 林可霉素     |                                         |
| 18  | 土霉素      | 5.0、10.0、20.0、50.0、100、200、500、1000     |
| 19  | 金霉素      |                                         |
| 20  | 四环素      |                                         |
| 21  | 强力霉素     |                                         |
| 22  | 罗红霉素     | 10.0、20.0、50.0、100、200、500、1000         |
| 23  | 克拉霉素     |                                         |
| 24  | 红霉素      |                                         |
| 25  | 脱水红霉素    | 5.0、10.0、20.0、50.0、100、200、500、1000     |
| 26  | 阿奇霉素     | 10.0、20.0、50.0、100、200、500、1000         |
| 27  | 头孢噻肟     | 10.0、20.0、50.0、100、200、500、1000         |
| 28  | 头孢匹林     |                                         |
| 29  | 头孢克洛     |                                         |
| 30  | 头孢唑啉     |                                         |
| 31  | 头孢氨苄     |                                         |
| 32  | 氯霉素      | 1.0、5.0、10.0、20.0、50.0、100、200、500、1000 |
| 33  | 甲砒霉素     |                                         |
| 34  | 氟苯尼考     |                                         |
| 35  | 噁喹酸      | 5.0、10.0、20.0、50.0、100、200、500、1000     |
| 36  | 司帕沙星     | 5.0、10.0、20.0、50.0、100、200、500、1000     |

|     |       |                                         |
|-----|-------|-----------------------------------------|
| 37  | 吡哌酸   | 2.0、5.0、10.0、20.0、50.0、100、200、500、1000 |
| 38  | 西诺沙星  |                                         |
| 39  | 萘啶酸   |                                         |
| 40  | 氧氟沙星  |                                         |
| 41  | 诺氟沙星  |                                         |
| 42  | 环丙沙星  |                                         |
| 43  | 洛美沙星  | 5.0、10.0、20.0、50.0、100、200、500、1000     |
| 44  | 沙拉沙星  |                                         |
| 45  | 恩诺沙星  |                                         |
| 46  | 马波沙星  |                                         |
| 47  | 氟罗沙星  |                                         |
| 48  | 培氟沙星  |                                         |
| 49  | 依诺沙星  |                                         |
| 50  | 奥比沙星  |                                         |
| 51  | 二氟沙星  |                                         |
| 52  | 氟甲喹   |                                         |
| 53  | 达氟沙星  |                                         |
| 降压药 |       |                                         |
| 54  | 阿替洛尔  | 2.0、5.0、10.0、20.0、50.0、100、200、500、1000 |
| 55  | 可乐定   | 5.0、10.0、20.0、50.0、100、200、500、1000     |
| 56  | 尼索地平  | 5.0、10.0、20.0、50.0、100、200、500、1000     |
| 57  | 呱唑嗪   | 5.0、10.0、20.0、50.0、100、200、500、1000     |
| 58  | 利血平   | 10.0、20.0、50.0、100、200、500、1000         |
| 59  | 硝苯地平  | 5.0、10.0、20.0、50.0、100、200、500、1000     |
| 60  | 氨氯地平  | 10.0、20.0、50.0、100、200、500、1000         |
| 61  | 尼群地平  | 10.0、20.0、50.0、100、200、500、1000         |
| 62  | 尼莫地平  | 5.0、10.0、20.0、50.0、100、200、500、1000     |
| 63  | 非洛地平  | 5.0、10.0、20.0、50.0、100、200、500、1000     |
| 64  | 氢氯噻嗪  | 5.0、10.0、20.0、50.0、100、200、500、1000     |
| 降糖药 |       |                                         |
| 65  | 二甲双胍  | 10.0、20.0、50.0、100、200、500、1000         |
| 66  | 丁二胍   | 5.0、10.0、20.0、50.0、100、200、500、1000     |
| 67  | 苯乙二双胍 | 2.0、5.0、10.0、20.0、50.0、100、200、500、1000 |
| 68  | 罗格列酮  | 5.0、10.0、20.0、50.0、100、200、500、1000     |
| 69  | 吡格列酮  | 5.0、10.0、20.0、50.0、100、200、500、1000     |
| 70  | 瑞格列奈  | 5.0、10.0、20.0、50.0、100、200、500、1000     |
| 71  | 格列吡嗪  | 5.0、10.0、20.0、50.0、100、200、500、1000     |
| 72  | 甲苯磺丁脲 | 5.0、10.0、20.0、50.0、100、200、500、1000     |
| 73  | 格列齐特  | 5.0、10.0、20.0、50.0、100、200、500、1000     |
| 74  | 格列波脲  | 2.0、5.0、10.0、20.0、50.0、100、200、500、1000 |
| 75  | 格列本脲  | 5.0、10.0、20.0、50.0、100、200、500、1000     |
| 76  | 格列美脲  | 2.0、5.0、10.0、20.0、50.0、100、200、500、1000 |

|                      |            |                                         |
|----------------------|------------|-----------------------------------------|
| 77                   | 格列喹酮       | 5.0、10.0、20.0、50.0、100、200、500、1000     |
| 抗病毒药                 |            |                                         |
| 78                   | 金刚烷胺       | 5.0、10.0、20.0、50.0、100、200、500、1000     |
| 79                   | 金刚乙胺       |                                         |
| 80                   | 美金刚        |                                         |
| 81                   | 咪喹莫特       |                                         |
| 82                   | 奥司他韦       |                                         |
| 83                   | 吗啉胍        | 2.0、5.0、10.0、20.0、50.0、100、200、500、1000 |
| β-受体激动剂              |            |                                         |
| 84                   | 特布他林       |                                         |
| 85                   | 西马特罗       |                                         |
| 86                   | 沙丁胺醇       |                                         |
| 87                   | 菲诺特罗       |                                         |
| 88                   | 氯丙那林       |                                         |
| 89                   | 莱克多巴胺      |                                         |
| 90                   | 克伦特罗       |                                         |
| 91                   | 妥布特罗       | 5.0、10.0、20.0、50.0、100、200、500、1000     |
| 92                   | 喷布特罗       |                                         |
| 硝基咪唑类                |            |                                         |
| 93                   | 羟甲基硝唑      | 5.0、10.0、20.0、50.0、100、200、500、1000     |
| 94                   | 2-甲基-4硝基咪唑 | 5.0、10.0、20.0、50.0、100、200、500、1000     |
| 95                   | 羟基二甲硝咪唑    | 10.0、20.0、50.0、100、200、500、1000         |
| 96                   | 甲硝唑        | 5.0、10.0、20.0、50.0、100、200、500、1000     |
| 97                   | 洛硝哒唑       | 5.0、10.0、20.0、50.0、100、200、500、1000     |
| 98                   | 二甲硝咪唑      | 10.0、20.0、50.0、100、200、500、1000         |
| 99                   | 氯甲硝咪唑      | 10.0、20.0、50.0、100、200、500、1000         |
| 100                  | 苯硝咪唑       | 5.0、10.0、20.0、50.0、100、200、500、1000     |
| 101                  | 羟基异丙硝唑     | 10.0、20.0、50.0、100、200、500、1000         |
| 102                  | 异丙硝唑       | 10.0、20.0、50.0、100、200、500、1000         |
| H <sub>2</sub> 受体拮抗剂 |            |                                         |
| 103                  | 雷尼替丁       | 5.0、10.0、20.0、50.0、100、200、500、1000     |
| 104                  | 西咪替丁       |                                         |
| 精神麻醉类药物              |            |                                         |
| 105                  | 咖啡因        | 10.0、20.0、50.0、100、200、500、1000         |
| 106                  | 卡马西平       | 5.0、10.0、20.0、50.0、100、200、500、1000     |
| 107                  | 苯海拉明       | 5.0、10.0、20.0、50.0、100、200、500、1000     |
| 108                  | 氟西汀        | 5.0、10.0、20.0、50.0、100、200、500、1000     |
| 109                  | 奥氮平        | 5.0、10.0、20.0、50.0、100、200、500、1000     |
| 110                  | 罂粟碱        | 0.2、0.5、1.0、2.0、5.0、10、20、50、100        |
| 111                  | 那可丁        | 0.2、0.5、1.0、2.0、5.0、10、20、50、100        |
| 112                  | 蒂巴因        | 0.5、1.0、2.0、5.0、10、20、50、100            |
| 113                  | 吗啡         | 2.5、5.0、10.0、25、50、100、250、500          |

|             |        |                                         |
|-------------|--------|-----------------------------------------|
| 114         | 可待因    | 2.5、5.0、10.0、25、50、100、250、500          |
| 降血脂药        |        |                                         |
| 115         | 瑞舒伐他汀  | 5.0、10.0、20.0、50.0、100、200、500、1000     |
| 非甾体抗炎药      |        |                                         |
| 116         | 对乙酰氨基酚 | 5.0、10.0、20.0、50.0、100、200、500、1000     |
| 117         | 舒林酸    | 5.0、10.0、20.0、50.0、100、200、500、1000     |
| 118         | 洛索洛芬   | 5.0、10.0、20.0、50.0、100、200、500、1000     |
| 119         | 酮洛芬    | 5.0、10.0、20.0、50.0、100、200、500、1000     |
| 120         | 甲芬那酸   | 2.0、5.0、10.0、20.0、50.0、100、200、500、1000 |
| 121         | 萘普酮    | 10.0、20.0、50.0、100、200、500、1000         |
| 122         | 替诺昔康   | 10.0、20.0、50.0、100、200、500、1000         |
| 123         | 吡罗昔康   | 5.0、10.0、20.0、50.0、100、200、500、1000     |
| 124         | 美诺西康   | 20.0、50.0、100、200、500、1000              |
| 125         | 罗非昔布   | 5.0、10.0、20.0、50.0、100、200、500、1000     |
| 126         | 安替匹林   | 10.0、20.0、50.0、100、200、500、1000         |
| 127         | 保泰松    | 10.0、20.0、50.0、100、200、500、1000         |
| 128         | 托美汀    | 5.0、10.0、20.0、50.0、100、200、500、1000     |
| 129         | 双氯芬酸   | 5.0、10.0、20.0、50.0、100、200、500、1000     |
| 130         | 甲氯芬那酸  | 5.0、10.0、20.0、50.0、100、200、500、1000     |
| 131         | 尼美舒利   | 5.0、10.0、20.0、50.0、100、200、500、1000     |
| 132         | 帕瑞昔布   | 2.0、5.0、10.0、20.0、50.0、100、200、500、1000 |
| 133         | 依托度酸   | 2.0、5.0、10.0、20.0、50.0、100、200、500、1000 |
| 其他类药品及个人护理品 |        |                                         |
| 134         | 可替宁    | 5.0、10.0、20.0、50.0、100、200、500、1000     |
| 135         | 奥美普林   | 5.0、10.0、20.0、50.0、100、200、500、1000     |
| 136         | 地尔硫卓   | 2.0、5.0、10.0、20.0、50.0、100、200、500、1000 |
| 137         | 氟康唑    | 5.0、10.0、20.0、50.0、100、200、500、1000     |
| 138         | 酮康唑    | 10.0、20.0、50.0、100、200、500、1000         |
| 139         | 咪康唑    | 10.0、20.0、50.0、100、200、500、1000         |
| 140         | 吉非罗齐   | 2.0、5.0、10.0、20.0、50.0、100、200、500、1000 |
| 141         | 华法林    | 2.0、5.0、10.0、20.0、50.0、100、200、500、1000 |
| 142         | 避蚊胺    | 2.0、5.0、10.0、20.0、50.0、100、200、500、1000 |
| 143         | 三氯生    | 20.0、50.0、100、200、500、1000              |
| 144         | 三氯卡班   | 10.0、20.0、50.0、100、200、500、1000         |

C.8.1.5 试样测定

取待测试样（C.7.1），按照与校准曲线相同的条件进行测定。浓度超过校准曲线线性范围，应适当将水样稀释后取样，按照试样制备步骤（C.7.2）重新制备样品并测定。

C.8.1.6 空白试验

按与试样测定相同的条件（C.9.3）进行空白试样（C.8.3）的测定。

C.9 结果计算与表示

C.9.1 定性分析

按照质谱仪器参考条件（C. 8. 1. 2）中确定的母离子与子离子进行监测，试样中目标化合物的保留时间与标准样品中该目标化合物的保留时间的相对偏差的绝对值应小于2. 5%；且对待测样品中各组分定性离子的相对丰度[ $K_{sam}$ ，计算见公式（1）]与浓度接近的标准溶液中对应的定性离子相对丰度[ $K_{std}$ ，计算见公式（2）]进行比较，所得偏差在表C. 5规定的最大允许偏差范围内，则可判定为样品中存在对应的目标化合物。

$$K_{sam} = \frac{A_2}{A_1} \times 100\%$$

..... (1)

式中：  
 $K_{sam}$ ——试样中某组分定性离子的相对丰度；  
 $A_2$  ——试样中某组分定性离子对的峰面积（或峰高）；  
 $A_1$  ——试样中某组分定量离子对的峰面积（或峰高）。

$$K_{std} = \frac{A_{std2}}{A_{std1}} \times 100\%$$

..... (2)

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）。

C. 5定性确证时相对离子丰度的最大允许偏差

| $K_{std}$ /%           | $K_{sam}$ 最大允许偏差/% |
|------------------------|--------------------|
| $K_{std} > 50$         | ±20                |
| $20 < K_{std} \leq 50$ | ±25                |
| $10 < K_{std} \leq 20$ | ±30                |
| $K_{std} \leq 10$      | ±50                |

C. 9. 2结果计算  
样品中的目标化合物的质量浓度按公式（3）进行计算：

$$\rho_i = \rho_1 \times D$$

..... (3)

式中：  
 $\rho_i$  ——样品中目标化合物*i*的质量浓度，ng/L；  
 $\rho_1$  ——从标准曲线上计算得到的试样中目标化合物*i*的质量浓度，ng/L；  
 $D$  ——水样稀释倍数。

C. 9. 3结果表示  
测定结果小数点后位数与方法检出限一致，最多保留3位有效数字。

C. 10 质量保证和质量控制

C. 10. 1空白分析

每20个样品或每批次（少于20个样品）至少测定1个实验室空白，其测定结果应低于方法检出限。

C. 10. 2校准

C. 10. 2. 1每批样品应建立校准曲线，线性相关系数应不小于0. 990，否则重新建立校准曲线。

C. 10. 2. 2每20个样品或每批次样品（少于20个样品）应测定1个校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误差应在±20%以内，否则需重新建立校准曲线。

**C. 10. 3 平行样**

每20个样品或每批次（少于20个样品/批）至少测定1个平行样，当测定结果 $\geq$ 测定下限时，平行双样测定结果的相对偏差应在 $\pm 40\%$ 以内。

**C. 10. 4 基体加标**

每20个样品或每批次（少于20个样品）至少测定1个基体加标样。基体加标回收率应在50%~150%之间。

**C. 11 废物处置**

实验过程中产生的废液和固体废物应分类收集和保管，并做好相应标识，依法委托有资质的单位进行处理。

附 录 E  
(资料性)  
内分泌干扰物

水中双酚 A、壬基酚、雌二醇等 22 种化合物的测定 在线固相萃取/液相色谱-三重四极杆质谱法

警告:本方法所使用的试剂和标准溶液具有一定的毒性，试剂配制和样品前处理过程应在通风橱中进行；操作时应按要求佩戴防护器具，避免吸入呼吸道或接触皮肤和衣物。

D.1 范围

本文件规定了测定水中双酚A、壬基酚、雌二醇等22种化合物的在线固相萃取/液相色谱-三重四极杆质谱法。

本文件适用于地表水及地下水中双酚A、双酚B、双酚E、双酚S、双酚Z、双酚AF、双酚AP、4-正-壬基酚、4-支链壬基酚、4-辛基苯酚、4-叔辛基苯酚、17-α-雌二醇、17-β-雌二醇、乙炔雌二醇、雌三醇、己烯雌酚、雌酮、4-叔丁基苯酚、4-丁基苯酚、4-戊基苯酚、4-己基苯酚、4-庚基苯酚共22种化合物的测定。

当进样体积为500 μL时，双酚A、壬基酚、雌二醇等22种化合物方法检出限为2 ng/L~6 ng/L，测定下限为8 ng/L~24 ng/L，详见表D.1。

表D.1方法的检出限及定量限

| 化合物      | 检出限/（ng/L） | 测定下限/（ng/L） | CAS号       |
|----------|------------|-------------|------------|
| 双酚A      | 4          | 16          | 80-05-7    |
| 双酚B      | 2          | 8           | 77-40-7    |
| 双酚E      | 2          | 8           | 2081-08-5  |
| 双酚S      | 2          | 8           | 80-09-1    |
| 双酚Z      | 3          | 12          | 843-55-0   |
| 双酚AF     | 2          | 8           | 1478-61-1  |
| 双酚AP     | 2          | 8           | 1571-75-1  |
| 4-正-壬基酚  | 2          | 8           | 104-40-5   |
| 4-支链壬基酚  | 6          | 24          | 84852-15-3 |
| 4-正辛基苯酚  | 2          | 8           | 1806-26-4  |
| 4-叔辛基苯酚  | 2          | 8           | 140-66-9   |
| 17-α-雌二醇 | 2          | 8           | 57-91-0    |
| 17-β-雌二醇 | 2          | 8           | 50-28-2    |
| 乙炔雌二醇    | 3          | 12          | 57-63-6    |
| 雌三醇      | 2          | 8           | 50-27-1    |
| 己烯雌酚     | 3          | 12          | 56-53-1    |
| 雌酮       | 2          | 8           | 53-16-7    |
| 4-叔丁基苯酚  | 5          | 20          | 98-54-4    |
| 4-正丁基苯酚  | 2          | 8           | 1638-22-8  |
| 4-正戊基苯酚  | 2          | 8           | 14938-35-3 |
| 4-正己基苯酚  | 2          | 8           | 2446-69-7  |

|         |   |   |           |
|---------|---|---|-----------|
| 4-正庚基苯酚 | 2 | 8 | 1987-50-4 |
|---------|---|---|-----------|

D.2 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

在线固相萃取系统 on-line solid phase extraction system

将固相萃取装置与液相色谱-三重四极杆质谱仪连接，实现一体化联用功能的分析仪器。

D.3 原理

水样经过滤后，利用在线固相萃取系统中的萃取小柱对样品中双酚A、壬基酚、雌三醇等22种目标物进行富集、净化，然后采用合适的流动相反冲萃取小柱，使目标物进入液相系统分离并经三重四极杆质谱检测，根据保留时间和碎片离子质荷比定性，内标法定量分析。

D.4 干扰与消除

双酚A、壬基酚类化合物在测定过程中存在本底干扰，需在在线固相萃取系统和液相色谱系统中分别安装捕集柱以消除干扰。

D.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分析纯试剂，实验用水为新制备的不含目标化合物的蒸馏水或纯水。

D.5.1 乙腈（CH<sub>3</sub>CN）：色谱纯。

D.5.2 甲醇（CH<sub>3</sub>OH）：色谱纯。

D.5.3 丙酮（CH<sub>3</sub>COCH<sub>3</sub>）：色谱纯。

D.5.4 盐酸： $\rho=1.19\text{ g/mL}$ 。

D.5.5 盐酸溶液：1+1。量取100 mL盐酸（D.5.4），缓慢加入到100 mL实验用水中，混匀。

D.5.6 氢氧化钠（NaOH）：优级纯。

D.5.7 氢氧化钠溶液：1.0 mol/L。将氢氧化钠（D.5.6）4.0 g溶于实验用水并稀释至100 mL。

D.5.8 氟化铵：优级纯。

D.5.9 氟化铵水溶液 I：1 mol/L。称量1.85 g氟化铵（D.5.8），加入到50 mL实验用水中，混匀。4℃冷藏密封避光保存，保质期为一个月。

D.5.10 氟化铵水溶液 II：0.05 mmol/L。量取50.0  $\mu\text{L}$ 氟化铵水溶液 I（D.5.9），加入到1000 mL实验用水中，混匀。临用现配。

D.5.11 甲醇乙腈溶液：1+1。用甲醇（D.5.2）和乙腈（D.5.1）按1:1体积混合。

D.5.12 22种化合物标准贮备液：采用市售购买标准溶液，贮备液浓度为100 mg/L，参照产品说明书保存。

D.5.13 22种化合物标准使用液：精密量取上述标准储备液1 mL，用甲醇（D.5.2）稀释并定容至100mL，配制1.00 mg/L的标准使用液。于4℃冷藏密封避光保存，保质期为三个月。

D.5.14 内标贮备液：浓度为100 mg/L。内标物分别为双酚A-d<sub>4</sub>、壬基酚-d<sub>4</sub>、雌二醇-d<sub>4</sub>、双酚S-<sup>13</sup>C<sub>12</sub>、4-叔丁基苯酚-d<sub>13</sub>、4-戊基酚-d<sub>5</sub>、4-辛基酚-d<sub>17</sub>，可直接购买有证标准溶液，也可用标准物质制备。贮备液在4℃以下避光保存或参照制造商的产品说明。使用时应恢复至室温，并摇匀。

D.5.15 内标使用液：浓度为500  $\mu\text{g/L}$ （参考浓度）。将内标贮备液（D.5.14）按需要用甲醇稀释。内标使用液于4℃冷藏、避光保存，保质期为三个月。使用时应恢复至室温，并摇匀。

D.5.16 针式过滤器：聚四氟乙烯材质，孔径为0.45  $\mu\text{m}$ 。

D.6 仪器和设备

D.6.1 在线固相萃取/液相色谱-三重四极杆质谱仪：在线固相萃取系统具备上样、淋洗、洗脱、柱再生功能，液相色谱系统自动进样器具备温控功能（4℃-40℃），三重四极杆质谱配有电喷雾离子源。

D.6.2 固相萃取柱：在线固相萃取柱，2.1 mm×12.5 mm，15  $\mu\text{m}$ ~20  $\mu\text{m}$ ，填料为刚性大孔苯乙烯/二乙烯基苯，或其他等效固相萃取柱。

D.6.3 液相色谱柱：2.1 mm×50 mm，2.7 μm的C<sub>18</sub>反相色谱柱或其他性能相近的色谱柱。

D.6.4 捕集柱：在线固相萃取系统，15 mm×12 mm，2.1 μm、填料材质与固相萃取柱一致；液相色谱系统，4.6 mm×50 mm，2.7 μm、填料材质与液相色谱柱一致，或等效色谱柱。

D.6.5 采样瓶：40 mL棕色玻璃吹扫瓶。使用前可用实验用水、丙酮（D.5.3）依次清洗，应避免接触表面活性剂类洗涤剂。

D.6.6 进样小瓶：2 mL，玻璃材质；瓶盖，聚四氟乙烯材质。

D.6.7 一般实验室常用器材、仪器和设备。

D.7 样品

D.7.1 样品采集与保存

按照HJ 91.2和HJ 164的相关规定进行样品采集和保存。用采样瓶（D.6.5）采集样品，加盐酸溶液（D.5.5）调节样品pH值为1~2。样品应充满采样瓶（D.6.5）并加盖密封，于4℃以下冷藏、避光保存，7天内完成分析。

D.7.2 样品制备

将采样瓶中水样全部转移至100 mL烧杯中，加入氢氧化钠溶液（D.5.7）调节pH为中性。取15.0 mL甲醇（D.5.2）荡洗采样瓶后一并转移至烧杯，摇匀水样，加入8.0 μL内标使用液（D.5.15）后混匀，取出适量经针式过滤器（D.5.16）过滤，弃去初滤液，收集约1 mL于进样瓶（D.6.6）中，待进样。

D.7.3 空白样品制备

用试验用水代替样品，按照与样品处理相同的步骤（D.7.2）制备空白试样。

D.8 分析步骤

D.8.1 在线固相萃取参考条件

D.8.1.1 淋洗液A：水；淋洗液B：甲醇（D.5.2）。

D.8.1.2 洗脱模式及洗脱流速：采用梯度洗脱，初始洗脱速率为0.4 mL/min，洗脱条件如表D.2所示。

D.8.1.3 进样量：500 μL。

表D.2在线固相萃取流动相冲洗梯度

| 时间/min | A相/% | B相/% | 流速/（mL/min） |
|--------|------|------|-------------|
| 0.0    | 100  | 0    | 0.4         |
| 0.25   | 100  | 0    | 1.0         |
| 2.50   | 100  | 0    | 1.0         |
| 3.00   | 0    | 100  | 1.2         |
| 8.00   | 0    | 100  | 1.2         |
| 8.50   | 100  | 0    | 1.2         |
| 13.5   | 100  | 0    | 1.2         |
| 14.0   | 100  | 0    | 0.4         |

注：阀切时间为2.50min

D.8.2 液相色谱参考条件

D.8.2.1 流动相A：0.05 mmol/L氟化铵（D.5.10）；流动相B：甲醇：乙腈=1:1（D.5.11）。

D.8.2.2 洗脱模式及洗脱流速：采用梯度洗脱，洗脱速率为0.5 mL/min，洗脱条件见表D.3。

D.8.2.3 柱温：40℃。

D.3流动相梯度条件

| 时间/min | A相/% | B相/% |
|--------|------|------|
| 0.0    | 90   | 10   |

|      |    |     |
|------|----|-----|
| 2.50 | 70 | 30  |
| 8.00 | 45 | 55  |
| 12.0 | 0  | 100 |
| 14.0 | 0  | 100 |

**D.8.3 质谱参考条件**  
离子源：电喷雾离子源，负离子模式。  
监测方式：多反应监测（MRM）。  
干燥气温度：250 °C。  
干燥气流速：14 L/min。  
雾化器电压：15 psi。  
鞘气温度：375 °C。  
鞘气流速：11 L/min。  
毛细管电压：2500 V。  
喷嘴电压：1000 V。  
目标物质谱参考参数设置见表D.4。

表D.4质谱参考条件

| 编号 | 化合物                  | 类型  | 参考内标                               | 监测离子对（m/z）          | 碰撞能量/eV |
|----|----------------------|-----|------------------------------------|---------------------|---------|
| 1  | 双酚A                  | 目标物 | 双酚A-d <sub>4</sub>                 | 227.1->212.3*/133.0 | 18/26   |
| 2  | 双酚B                  | 目标物 | 双酚A-d <sub>4</sub>                 | 241.1->212.1*/225.1 | 18/14   |
| 3  | 双酚E                  | 目标物 | 双酚A-d <sub>4</sub>                 | 213.1->198.2*/197.1 | 18/34   |
| 4  | 双酚S                  | 目标物 | 双酚S- <sup>13</sup> C <sub>12</sub> | 249.0->108.0*/92.1  | 30/34   |
| 5  | 双酚Z                  | 目标物 | 双酚A-d <sub>4</sub>                 | 267.1->223.1*/145.2 | 38/42   |
| 6  | 双酚AF                 | 目标物 | 双酚A-d <sub>4</sub>                 | 335.0->265.1*/197.1 | 26/46   |
| 7  | 双酚AP                 | 目标物 | 双酚A-d <sub>4</sub>                 | 289.1->274.1*/273.1 | 22/42   |
| 8  | 4-正-壬基酚              | 目标物 | 4-壬基酚-d <sub>4</sub>               | 219.2->106.1*       | 22      |
| 9  | 4-支链壬基酚              | 目标物 | 4-壬基酚~d <sub>4</sub>               | 219.2->133.1*/147.1 | 34/38   |
| 10 | 4-正辛基苯酚              | 目标物 | 4-辛基酚~d <sub>17</sub>              | 205.2->106.0*       | 22      |
| 11 | 4-叔辛基苯酚              | 目标物 | 4-辛基酚-d <sub>17</sub>              | 205.2->133.1*/134.0 | 30/18   |
| 12 | 17-α-雌二醇             | 目标物 | 雌二醇-d <sub>4</sub>                 | 271.2->145.1*/239.2 | 50/46   |
| 13 | 17-β-雌二醇             | 目标物 | 雌二醇-d <sub>4</sub>                 | 271.2->183.1*/145.0 | 50/46   |
| 14 | 乙炔雌二醇                | 目标物 | 雌二醇-d <sub>4</sub>                 | 295.2->145.0*/159.0 | 50/50   |
| 15 | 雌三醇                  | 目标物 | 雌二醇-d <sub>4</sub>                 | 287.2->171.1*/145.1 | 42/46   |
| 16 | 己烯雌酚                 | 目标物 | 雌二醇-d <sub>4</sub>                 | 267.1->237.1*/251.2 | 30/26   |
| 17 | 雌酮                   | 目标物 | 雌二醇-d <sub>4</sub>                 | 269.1->145.2*/183.1 | 46/50   |
| 18 | 4-叔丁基苯酚              | 目标物 | 4-叔丁基苯酚-d <sub>13</sub>            | 149.1->133.1*/116.9 | 22/6    |
| 19 | 4-丁基苯酚               | 目标物 | 4-壬基酚-d <sub>4</sub>               | 149.1->106.0*       | 14      |
| 20 | 4-戊基苯酚               | 目标物 | 4-戊基酚-d <sub>5</sub>               | 163.1->106.1*       | 14      |
| 21 | 4-己基苯酚               | 目标物 | 4-壬基酚-d <sub>4</sub>               | 177.1->106.1*       | 18      |
| 22 | 4-庚基苯酚               | 目标物 | 4-壬基酚-d <sub>4</sub>               | 191.1->106.0*       | 18      |
| 23 | 4-壬基酚-d <sub>4</sub> | 内标  | —                                  | 223.2->110.1*       | 22      |
| 24 | 双酚A-d <sub>4</sub>   | 内标  | —                                  | 231.1->216.1*/215.1 | 18/34   |

|    |                                   |    |   |                     |       |
|----|-----------------------------------|----|---|---------------------|-------|
| 25 | 雌二醇-d <sub>4</sub>                | 内标 | — | 275.2->187.1*/273.2 | 46/38 |
| 26 | 双酚S- <sup>3</sup> C <sub>12</sub> | 内标 | — | 261.2->114*/98      | 50/50 |
| 27 | 4-叔丁基苯酚-d <sub>13</sub>           | 内标 | — | 162.1->146.1*/133.1 | 18    |
| 28 | 4-戊基酚-d <sub>5</sub>              | 内标 | — | 168.1->111*/110     | 17    |
| 29 | 4-辛基酚-d <sub>17</sub>             | 内标 | — | 222.3->108*/122.1   | 41/25 |

注：\*为定量离子。

D.8.4 校准曲线的绘制

用100 mL容量瓶分别配制浓度为0.00 ng/L、5.00 ng/L、10.0 ng/L、20.0 ng/L、50.0 ng/L、100 ng/L、200 ng/L、400 ng/L、500 ng/L（参考范围）的系列标准溶液，将其分别倒入采样瓶（D.6.5）中（满瓶），按照样品制备过程（D.7.2）配制校准曲线系列溶液，进样分析。以目标物与相应内标物峰面积的比值和内标物浓度的乘积为纵坐标，浓度为横坐标，绘制校准曲线，计算回归方程及相关系数。

D.8.5 样品测定

将D7.2制备的样品按照与校准曲线相同的测量条件进行测定。当试样浓度超出校准曲线浓度范围时，应适当稀释后测定。

D.8.6 空白样品的测定

将实验用水按照样品制备过程（D.7.2）配制空白样品，与样品测定的相同步骤（D.8.5）进行空白样品的测定。

D.9 结果计算与表示

D.9.1 定性结果

试样中目标化合物的保留时间与标准样品中该目标化合物的保留时间的相对偏差的绝对值应小于2.5%；且对待测样品中各目标化合物定性离子的相对丰度[K<sub>sam</sub>，公式（1）]与浓度接近的标准溶液中对应的定性离子相对丰度[K<sub>std</sub>，公式（2）]进行比较，所得偏差在表D.5规定的最大允许偏差范围内，则可判定为样品中存在对应的目标化合物。

$$K_{sam} = \frac{A_2}{A_1} \times 100\%$$

..... (1)

式中：

- K<sub>sam</sub>——试样中某目标化合物定性离子的相对丰度；
- A<sub>2</sub> ——试样中某目标化合物定性离子对的峰面积（或峰高）；
- A<sub>1</sub> ——试样中某目标化合物定量离子对的峰面积（或峰高）。

$$K_{std} = \frac{A_{std2}}{A_{std1}} \times 100\%$$

..... (2)

式中：

- K<sub>std</sub> ——标准样品中某目标化合物定性离子的相对丰度；
- A<sub>std2</sub>——标准样品中某目标化合物定性离子对的峰面积（或峰高）；
- A<sub>std1</sub>——标准样品中某目标化合物定量离子对的峰面积（或峰高）。

表D. 5定性确证时相对离子丰度的最大允许偏差偏差

| $K_{std}/\%$        | $K_{san}$ 最大允许偏差/% |
|---------------------|--------------------|
| $K_{std}>50$        | ±20                |
| $20<K_{std}\leq 50$ | ±25                |
| $10<K_{std}\leq 20$ | ±30                |
| $K_{std}\leq 10$    | ±50                |

D. 9. 2 定量结果

目标化合物经定性鉴别后，根据定量离子的峰面积，用内标法计算。按公式（3）计算样品中目标化合物的质量浓度：

$$\rho_i = \rho_{xi} \times D \dots\dots\dots (3)$$

式中：

- $\rho_i$ ——样品中目标化合物*i*的质量浓度，μg/L；
- $\rho_{xi}$ ——从校准曲线上计算得到的试样中目标化合物*i*的质量浓度，μg/L；
- D*——稀释倍数。

D. 9. 3 结果表示

测定结果小数点后位数与方法检出限一致，最多保留3位有效数字。

D. 10 质量保证和质量控制

D. 10. 1 空白分析

每20个样品或每批次（少于20个样品）至少测定1个实验室空白，其测定结果应低于方法测定下限。

D. 10. 2 标准曲线

D. 10. 2. 1 每批样品应建立校准曲线，线性相关系数不小于0. 990。

D. 10. 2. 2 每20个样品或每批次（少于20个样品/批）应测定1个校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误差应在±20%以内。

D. 10. 3 内标稳定性

样品中内标物响应值的波动范围应控制在校准系列内标物平均响应值的±50%以内。

D. 10. 4 平行样

每20个样品或每批次（少于20个样品）至少测定1个平行样，当测定结果≥测定下限时，平行双样测定结果的相对偏差应不大于30%。

D. 10. 5 基体加标

每20个样品或每批次（少于20个样品）至少测定一个基体加标样。基体加标回收率应在50%~150%之间。

D. 11 废物处置

实验过程中产生的废弃物应分类收集，集中保管，并做好相应标识，依法委托有资质单位进行处理。

D. 12 注意事项

D. 12. 1 在样品采集、前处理及分析过程中不应使用塑料等含有目标化合物的器皿和耗材。

D. 12. 2 雌三醇和己烯雌酚热稳定性差，检测时应控制实验室室温不超过20 ℃。样品处理后置于液相色谱自动进样器中，应开启自动控温模式使其温度在4 ℃~8 ℃。

附 录 F  
(资料性)  
农药

水中10种磺酰脲类、10种三嗪类和14种三唑类农药的测定液相色谱-三重四极杆质谱法

**警告：**本方法所使用的试剂和标准溶液具有一定的毒性，试剂配制和样品前处理过程应在通风橱中进行；操作时应按要求佩戴防护器具，避免吸入呼吸道或接触皮肤和衣物。

E.1 范围

本文件规定了测定水中10种磺酰脲类、10种三嗪类和14种三唑类农药的液相色谱-三重四极杆质谱法。

本文件适用于地表水、地下水和工业废水中烟嘧磺隆、噻吩磺隆、甲嘧磺隆、胺苯磺隆、苄嘧磺隆、吡嘧磺隆、氯嘧磺隆、甲磺隆、醚苯磺隆、氯磺隆10种磺酰脲类，西玛津、莠去通、西草净、莠去津、扑灭通、莠灭净、扑灭津、扑草净、特丁净、特丁津10种三嗪类，腈菌唑、戊菌唑、联苯三唑醇、腈苯唑、氟硅唑、粉唑醇、己唑醇、多效唑、丙环唑、戊唑醇、三唑酮、三唑醇、三环唑、烯效唑14种三唑类共34种农药的测定。

当取样体积为500 mL，进样体积为2.0 μL时，34种目标化合物的方法检出限为3 ng/L～8ng/L，测定下限为12ng/L～32 ng/L，详见表E.1。

表E.1方法检出限和测定下限

| 序号 | 化合物  | CAS号        | 检出限/（ng/L） | 测定下限/（ng/L） |
|----|------|-------------|------------|-------------|
| 1  | 烟嘧磺隆 | 111991-09-4 | 4          | 16          |
| 2  | 噻吩磺隆 | 79277-27-3  | 4          | 16          |
| 3  | 甲嘧磺隆 | 74222-97-2  | 4          | 16          |
| 4  | 胺苯磺隆 | 97780-06-8  | 3          | 12          |
| 5  | 苄嘧磺隆 | 83055-99-6  | 5          | 15          |
| 6  | 吡嘧磺隆 | 93697-74-6  | 3          | 12          |
| 7  | 氯嘧磺隆 | 90982-32-4  | 3          | 12          |
| 8  | 甲磺隆  | 74223-64-6  | 7          | 28          |
| 9  | 醚苯磺隆 | 82097-50-5  | 5          | 20          |
| 10 | 氯磺隆  | 64902-72-3  | 4          | 16          |
| 11 | 西玛津  | 122-34-9    | 8          | 32          |
| 12 | 莠去通  | 1610-17-9   | 3          | 12          |
| 13 | 西草净  | 1014-70-6   | 3          | 12          |
| 14 | 莠去津  | 1912-24-9   | 6          | 24          |
| 15 | 扑灭通  | 1610-18-0   | 4          | 16          |
| 16 | 莠灭净  | 834-12-8    | 7          | 28          |
| 17 | 扑灭津  | 139-40-2    | 4          | 16          |
| 18 | 扑草净  | 7287-19-6   | 8          | 32          |
| 19 | 特丁净  | 886-50-0    | 4          | 16          |
| 20 | 特丁津  | 5915-41-3   | 3          | 12          |

|    |       |             |   |    |
|----|-------|-------------|---|----|
| 21 | 腈菌唑   | 88671-89-0  | 3 | 12 |
| 22 | 戊菌唑   | 66246-88-6  | 4 | 16 |
| 23 | 联苯三唑醇 | 55179-31-2  | 3 | 12 |
| 24 | 腈苯唑   | 114369-43-6 | 4 | 16 |
| 25 | 氟硅唑   | 85509-19-9  | 4 | 16 |
| 26 | 粉唑醇   | 76674-21-0  | 3 | 12 |
| 27 | 己唑醇   | 79983-71-4  | 4 | 16 |
| 28 | 多效唑   | 76738-62-0  | 4 | 16 |
| 29 | 丙环唑   | 60207-90-1  | 4 | 16 |
| 30 | 戊唑醇   | 107534-96-3 | 3 | 12 |
| 31 | 三唑酮   | 43121-43-3  | 3 | 12 |
| 32 | 三唑醇   | 55219-65-3  | 4 | 16 |
| 33 | 三环唑   | 41814-78-2  | 3 | 12 |
| 34 | 烯效唑   | 83657-22-1  | 5 | 20 |

E.2 术语和定义

本文件没有需要界定的术语和定义。

E.3 方法原理

水中34种目标化合物采用固相萃取法进行富集净化。当水样通过固相萃取柱，目标化合物被小柱中的填料吸附，采用合适极性的溶剂将目标化合物洗脱下来并收集，经浓缩后过滤膜，采用液相色谱-三重四极杆质谱法进行检测。根据保留时间和特征离子峰定性，内标法定量。

E.4 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。

E.4.1 乙腈（CH<sub>3</sub>CN）：液相色谱纯。

E.4.2 甲醇（CH<sub>3</sub>OH）：液相色谱纯。

E.4.3 甲酸（HCOOH）：液相色谱纯。

E.4.4 甲酸溶液： $\rho$ （HCOOH）=0.1%。

准确移取1 mL甲酸（E.4.3）至1 L容量瓶中，用水稀释定容至标线，混匀。

E.4.5 甲醇水溶液：1+1。取50 mL甲醇（E.4.2）和50 mL纯水混合。

E.4.6 磷酸： $\rho$ （H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>）=1.69 g/L。

E.4.7 氢氧化钠（NaOH）：优级纯。

E.4.8 氢氧化钠溶液： $c$ （NaOH）=0.1 mol/L。称取0.4 g氢氧化钠（E.4.7）溶于水，然后用水稀释至100 mL。

E.4.9 氮气：纯度≥99.99%。

E.4.10 标准贮备液： $\rho$ =100 mg/L~1000 mg/L。

可直接购买烟嘧磺隆、噻吩磺隆、甲嘧磺隆、胺苯磺隆、吡嘧磺隆、氯嘧磺隆、苄嘧磺隆、甲磺隆、醚苯磺隆、氯磺隆、西玛津、莠去通、西草净、莠去津、扑灭通、扑草净、特丁净、特丁津、腈菌唑、戊菌唑、联苯三唑醇、腈苯唑、氟硅唑、粉唑醇、己唑醇、多效唑、丙环唑、戊唑醇、三唑酮、三唑醇、三环唑、烯效唑有证标准物质（溶液），也可用标准物质制备，贮备液在-20℃以下冷藏避光保存或参照制造商产品说明保存。使用时恢复至室温，并摇匀。

E.4.11 标准中间液： $\rho$ =10.0 mg/L。

取适量标准贮备液用甲醇溶解。标准中间液于-20℃以下冷冻密封避光保存，保存期为1周。

E. 4. 12 标准使用液： $\rho=1.0$  mg/L。

取适量标准中间液用甲醇溶解。标准使用液于 $-20$  °C以下冷冻密封避光保存，临用现配。

E. 4. 13 内标贮备液： $\rho=100$  mg/L。

磺酰脲类宜用甲磺隆-*d3*，三嗪类宜选用特丁津-*d5*，三唑类宜用三环唑-*d3*做为内标物质，也可使用其他同类农药同位素物质。可用标准物质配制，标准物质纯度大于99.0%，用甲醇溶解，在 $-20$  °C以下冷冻、避光保存。也可直接购买有证标准物质（溶液），参照产品说明书保存。

E. 4. 14 内标使用液： $\rho=5.0$  mg/L。

内标贮备液用甲醇稀释配制质量浓度为5.0 mg/L的内标使用液。内标使用液于 $-20$  °C以下冷冻密封避光保存，保存期为1个月。

## E. 5 仪器设备

E. 5. 1 液相色谱-三重四极杆质谱仪：配有电喷雾离子源（ESI），具备流动相梯度洗脱和质谱多反应监测功能。

E. 5. 2 色谱柱：柱长50 mm，内径2.1 mm，填料粒径为1.7  $\mu\text{m}$ 的反相 $\text{C}_{18}$ 色谱柱或其他性能相近的色谱柱。

E. 5. 3 采样瓶：1 L具塞磨口棕色玻璃瓶。

E. 5. 4 抽滤设备：配孔径0.45  $\mu\text{m}$ 水系滤膜。

E. 5. 5 固相萃取装置：自动固相萃取仪或其他固相萃取装置。

E. 5. 6 浓缩装置：氮吹仪或其他性能相当的浓缩装置。

E. 5. 7 微量注射器：10  $\mu\text{L}$ 、50  $\mu\text{L}$ 、250  $\mu\text{L}$ 、1000  $\mu\text{L}$ 。

E. 5. 8 分析天平：感量0.1 mg。

E. 5. 9 固相萃取柱：填料为二乙烯苯和N-乙烯基吡咯烷酮共聚物或等效萃取柱，规格为6 mL/500 mg。

E. 5. 10 针式过滤器：材质为0.22  $\mu\text{m}$ 聚四氟乙烯或其他等效材质。

E. 5. 11 一般实验室常用仪器和设备。

## E. 6 样品

### E. 6. 1 样品采集和保存

按照HJ 91.1、HJ 91.2和HJ 164的相关规定进行水样的采集与保存。采集样品时，应使样品充满采样瓶，不留液上空间。如果样品pH不在5~9之间，用磷酸（E. 4. 6）或氢氧化钠（E. 4. 8）调节样品pH至5~9。采集的样品应在4 °C以下避光、冷藏保存，5 d内分析或萃取完毕。

### E. 6. 2 试样的制备

#### E. 6. 2. 1 柱活化

将固相萃取柱（E. 5. 9）固定在固相萃取装置（E. 5. 5）上，先用10 mL甲醇以约10 mL/min的流速通过固相萃取柱，在填料暴露于空气之前，向柱上加10 mL水以约10 mL/min的流速通过固相萃取柱，待填料暴露于空气前关闭阀门，活化完成。

#### E. 6. 2. 2 富集与浓缩

水样经抽滤设备（E. 5. 4）进行过滤。量取500 mL滤液，以5 mL/min的流速进行上样，通过活化的萃取柱，样品完全富集后，用10 mL纯水以5 mL/min进行淋洗后使用氮气将固相萃取柱吹干，用10 mL甲醇以3 mL/min的流速进行洗脱，洗脱液收集至浓缩瓶中，35 °C氮吹至0.5 mL，用纯水定容至1.0 mL，加入10  $\mu\text{L}$ 内标使用液（E. 4. 14），混匀后经针式过滤器（E. 5. 10）过滤至棕色进样瓶中，待测。

注：当样品中目标化合物浓度超过标准曲线最高浓度点时，可适当减少样品上样量，重新进行试样的制备。

### E. 6. 3 空白试样的制备

以实验用水代替样品，按照与试样制备（E. 6. 2）相同操作步骤，制备空白试样。

## E. 7 分析步骤

E.7.1 仪器参考条件

E.7.1.1 液相色谱仪参考条件

色谱柱：C<sub>18</sub>柱，填料粒径为1.7 μm，柱长50 mm，内径2.1 mm，或其他等效色谱柱。  
流动相：A相为0.1%甲酸水溶液（E.4.4），B相为甲醇（E.4.2）。流动相梯度条件见表E.2。  
流速：0.4 mL/min。  
柱温：40 °C。  
进样量：2.0 μL。

表E.2液相色谱流动相梯度洗脱程序

| 时间/min | 流动相A/% | 流动相B/% |
|--------|--------|--------|
| 0.0    | 97.0   | 3.0    |
| 1.0    | 97.0   | 3.0    |
| 4.0    | 50.0   | 50.0   |
| 13.0   | 2.0    | 98.0   |
| 15.0   | 2.0    | 98.0   |
| 15.5   | 97.0   | 3.0    |
| 18.0   | 97.0   | 3.0    |

E.7.1.2 质谱仪参考条件

离子源：电喷雾离子源（ESI）。  
扫描方式：正离子模式。  
电喷雾电压：正离子5500 V。  
离子源温度：400 °C。  
喷雾气压力：50 psi。  
辅助加热气压力：50 psi。  
气帘气压力：25 psi。  
碰撞气压力：6 psi。  
多反应监测（MRM）：每种农药的保留时间、母离子、子离子及离子对质谱参数，参见表E.3。

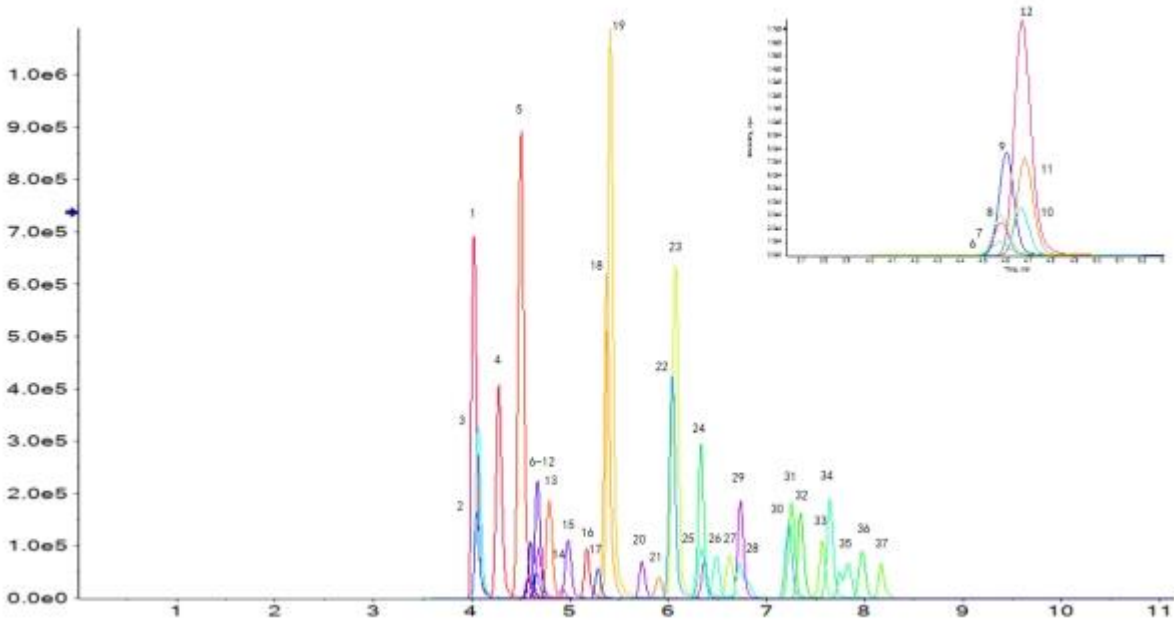
表E.3目标化合物的多反应离子监测条件

| 序号 | 中文名  | 母离子<br>(m/z) | 子离子<br>(m/z) | 保留时间/min | 锥孔电压/V | 碰撞电压/eV | 定量内标            |
|----|------|--------------|--------------|----------|--------|---------|-----------------|
| 1  | 烟嘧磺隆 | 411.5        | 182.1*       | 4.5      | 90     | 25      | 甲磺隆- <i>d</i> 3 |
|    |      | 411.5        | 213.1        | 4.5      | 90     | 20      |                 |
| 2  | 噻吩磺隆 | 388.5        | 167.4*       | 4.5      | 85     | 20      |                 |
|    |      | 388.5        | 205.4        | 4.5      | 85     | 38      |                 |
| 3  | 甲嘧磺隆 | 365.4        | 150.0*       | 4.6      | 85     | 26      |                 |
|    |      | 365.4        | 107          | 4.6      | 85     | 60      |                 |
| 4  | 胺苯磺隆 | 411.5        | 196.2*       | 4.9      | 80     | 22      |                 |
|    |      | 411.5        | 168.2        | 4.9      | 80     | 41      |                 |
| 5  | 苄嘧磺隆 | 411.5        | 182.2*       | 5.6      | 100    | 26      |                 |
|    |      | 411.5        | 149          | 5.6      | 100    | 25      |                 |
| 6  | 吡嘧磺隆 | 415          | 182.0*       | 6.6      | 100    | 23      |                 |
|    |      | 415          | 139          | 6.6      | 100    | 61      |                 |
| 7  | 氯嘧磺隆 | 415          | 186.0*       | 6.2      | 120    | 26      |                 |

|    |       |       |        |     |     |    |                |
|----|-------|-------|--------|-----|-----|----|----------------|
|    |       | 415   | 185.3  | 6.2 | 120 | 37 |                |
| 8  | 甲磺隆   | 382.4 | 167.4* | 4.6 | 85  | 19 |                |
|    |       | 382.4 | 199.3  | 4.6 | 85  | 32 |                |
| 9  | 醚苯磺隆  | 402.3 | 167.3* | 4.5 | 100 | 25 |                |
|    |       | 402.3 | 141    | 4.5 | 100 | 27 |                |
| 10 | 氯磺隆   | 358.3 | 167.3* | 4.8 | 100 | 25 |                |
|    |       | 358.3 | 141    | 4.8 | 100 | 28 |                |
| 11 | 西玛津   | 202.3 | 132.1* | 4.5 | 90  | 25 |                |
|    |       | 202.3 | 124.2  | 4.5 | 90  | 25 |                |
| 12 | 莠去通   | 212   | 170.0* | 4   | 90  | 25 |                |
|    |       | 212   | 100    | 4   | 90  | 36 |                |
| 13 | 西草净   | 214.2 | 124.2* | 4.2 | 90  | 28 | 特丁津- <i>d5</i> |
|    |       | 214.2 | 96.4   | 4.2 | 90  | 35 |                |
| 14 | 莠去津   | 216.3 | 174.2* | 5.1 | 85  | 24 |                |
|    |       | 216.3 | 96.4   | 5.1 | 85  | 35 |                |
| 15 | 扑灭通   | 226.3 | 184.1* | 4.5 | 90  | 25 |                |
|    |       | 226.3 | 142.3  | 4.5 | 90  | 31 |                |
| 16 | 莠灭净   | 228.2 | 96.4*  | 4.8 | 90  | 36 |                |
|    |       | 228.2 | 116.2  | 4.8 | 90  | 36 |                |
| 17 | 扑灭津   | 230.4 | 188.4* | 5.8 | 90  | 25 |                |
|    |       | 230.4 | 146    | 5.8 | 90  | 31 |                |
| 18 | 扑草净   | 242.2 | 200.0* | 5.3 | 100 | 25 |                |
|    |       | 242.2 | 157.9  | 5.3 | 100 | 32 |                |
| 19 | 特丁净   | 242.3 | 186.2* | 5.4 | 94  | 25 |                |
|    |       | 242.3 | 71     | 5.4 | 94  | 44 |                |
| 20 | 特丁津   | 230.1 | 174.2* | 5.9 | 75  | 23 |                |
|    |       | 230.1 | 104    | 5.9 | 75  | 34 |                |
| 21 | 腈菌唑   | 289   | 70.0*  | 6.5 | 80  | 35 | 三环唑- <i>d3</i> |
|    |       | 289   | 125    | 6.5 | 80  | 46 |                |
| 22 | 戊菌唑   | 284   | 159.0* | 7.4 | 81  | 39 |                |
|    |       | 284   | 70     | 7.4 | 81  | 29 |                |
| 23 | 联苯三唑醇 | 338.2 | 269.0* | 8   | 20  | 13 |                |
|    |       | 338.2 | 251    | 8   | 20  | 16 |                |
| 24 | 腈苯唑   | 337.1 | 124.9* | 7.1 | 95  | 42 |                |
|    |       | 337.1 | 70     | 7.1 | 95  | 43 |                |
| 25 | 氟硅唑   | 316   | 247.1* | 7.2 | 50  | 26 |                |
|    |       | 316   | 165    | 7.2 | 50  | 37 |                |
| 26 | 粉唑醇   | 302.1 | 123.0* | 5.2 | 69  | 39 |                |
|    |       | 302.1 | 109    | 5.2 | 69  | 43 |                |
| 27 | 己唑醇   | 314.1 | 70.1*  | 7.8 | 85  | 45 |                |
|    |       | 314.1 | 159    | 7.8 | 85  | 40 |                |
| 28 | 多效唑   | 294   | 70.0*  | 6.2 | 90  | 40 |                |

|                                               |                 |       |        |     |    |    |   |
|-----------------------------------------------|-----------------|-------|--------|-----|----|----|---|
|                                               |                 | 294   | 125    | 6.2 | 90 | 45 |   |
| 29                                            | 丙环唑             | 342.1 | 159.0* | 7.6 | 70 | 43 |   |
|                                               |                 | 344.1 | 161    | 7.6 | 70 | 43 |   |
| 30                                            | 戊唑醇             | 308   | 70.0*  | 7.5 | 95 | 49 |   |
|                                               |                 | 308   | 125    | 7.5 | 95 | 47 |   |
| 31                                            | 三唑酮             | 294   | 197*   | 6.3 | 70 | 21 |   |
|                                               |                 | 294   | 225    | 6.3 | 70 | 17 |   |
| 32                                            | 三唑醇             | 296.1 | 70.0*  | 6.6 | 15 | 40 |   |
|                                               |                 | 296.1 | 227    | 6.6 | 15 | 11 |   |
| 33                                            | 三环唑             | 190   | 163.1* | 4   | 70 | 32 |   |
|                                               |                 | 190   | 136    | 4   | 70 | 38 |   |
| 34                                            | 烯效唑             | 292.1 | 70.0*  | 7   | 30 | 50 |   |
|                                               |                 | 292.1 | 125    | 7   | 30 | 39 |   |
| 35                                            | 甲磺隆- <i>d</i> 3 | 385.4 | 170.2* | 4.7 | 94 | 19 | — |
|                                               |                 | 385.4 | 199.3  | 4.7 | 94 | 29 |   |
| 36                                            | 特丁津- <i>d</i> 5 | 235.3 | 179*   | 5.8 | 80 | 24 |   |
|                                               |                 | 235.3 | 101.1  | 5.8 | 80 | 36 |   |
| 37                                            | 三环唑- <i>d</i> 3 | 193   | 166.2* | 4.1 | 89 | 30 |   |
|                                               |                 | 193   | 139.2  | 4.1 | 89 | 42 |   |
| 注：带*的为定量离子对，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。 |                 |       |        |     |    |    |   |

在本文件推荐的仪器参考条件下，34种目标化合物的总离子色谱图见图E.1。



- 标引序号说明：
- 1— 莠去通；

2— 三环唑；

3— 三环唑-*d*3；

11— 甲磺隆-*d*3；

12— 甲磺隆；

13— 莠灭净；

21— 扑灭津；

22— 特丁津-*d*5；

23— 特丁津；

31— 腈苯唑；

32— 氟硅唑；

33— 戊菌唑；

|           |           |           |            |
|-----------|-----------|-----------|------------|
| 4— 西草净；   | 14— 氯磺隆；  | 24— 多效唑；  | 34— 戊唑醇；   |
| 5— 扑灭通；   | 15— 胺苯磺隆； | 25— 氯嘧磺隆； | 35— 丙环唑；   |
| 6— 西玛津；   | 16— 莠去津；  | 26— 三唑酮；  | 36— 己唑醇；   |
| 7— 醚苯磺隆；  | 17— 粉唑醇；  | 27— 腈菌唑；  | 37— 联苯三唑醇。 |
| 8— 噻吩磺隆；  | 18— 扑草净；  | 28— 三唑醇；  |            |
| 9— 烟嘧磺隆；  | 19— 特丁净；  | 29— 吡嘧磺隆； |            |
| 10— 甲嘧磺隆； | 20— 苄嘧磺隆； | 30— 烯效唑；  |            |

图E.1 34种目标化合物总离子流图

E.7.1.3 仪器调谐

不同厂家的仪器调谐参数存在一定差异，应按照仪器使用说明书在规定时间和频次内对液相色谱-三重四极杆质谱仪进行仪器质量数和分辨率校正，以确保仪器处于最佳测试状态。

E.7.2 标准曲线的建立

精确移取一定量的标准使用液（E.4.12）和内标使用液（E.4.14），用1+1甲醇水溶液（E.4.5）逐级稀释成2.00 μg/L、5.00 μg/L、10.0 μg/L、20.0 μg/L、50.0 μg/L、100 μg/L的标准工作溶液，根据仪器性能和检测需要选择不少于5个浓度点，以目标化合物的质量浓度为横坐标，以其对应响应值与内标物响应值的比值和内标物浓度的乘积为纵坐标，绘制标准曲线。

E.7.3 试样测定

取E.6.2制得的待测试样，按照与标准曲线相同的条件进行测定。

E.7.4 空白试验

按与试样测定相同的仪器参考条件（E.7.1）进行空白试样（E.6.3）的测定。

E.8 结果计算与表示

E.8.1 定性分析

按照质谱仪器参考条件（E.7.1.2）中确定的母离子与子离子进行监测，试样中目标化合物的保留时间与标准样品中该目标化合物的保留时间的相对偏差的绝对值应小于2.5%；且对待测样品中各组分定性离子的相对丰度[ $K_{sam}$ ，计算见公式（1）]与浓度接近的标准溶液中对应的定性离子相对丰度[ $K_{std}$ ，计算见公式（2）]进行比较，所得偏差在表E.4规定的最大允许偏差范围内，则可判定为样品中存在对应的目标化合物。

$$K_{sam} = \frac{A_2}{A_1} \times 100\% \dots\dots\dots (1)$$

式中：  
 $K_{sam}$ ——试样中某组分定性离子的相对丰度，%；  
 $A_1$ ——试样中某组分定量离子对的峰面积（或峰高）；  
 $A_2$ ——试样中某组分定性离子对的峰面积（或峰高）。

$$K_{std} = \frac{A_{std2}}{A_{std1}} \times 100\% \dots\dots\dots (2)$$

式中：  
 $K_{std}$ ——标准样品中某组分定性离子的相对丰度，%；  
 $A_{std1}$ ——标准样品中某组分定量离子对的峰面积（或峰高）；  
 $A_{std2}$ ——标准样品中某组分定性离子对的峰面积（或峰高）。

表E. 4定性确证时相对离子丰度的最大允许偏差

| $K_{std} / \%$         | $K_{sam}$ 最大允许偏差/% |
|------------------------|--------------------|
| $K_{std} > 50$         | $\pm 20$           |
| $20 < K_{std} \leq 50$ | $\pm 25$           |
| $10 < K_{std} \leq 20$ | $\pm 30$           |
| $K_{std} \leq 10$      | $\pm 50$           |

E. 8. 2结果计算

样品中的目标化合物的质量浓度按公式（3）进行计算：

$$\rho_i = \frac{\rho_I \times V_I \times f \times 1000}{V}$$

..... (3)

式中：

- $\rho_i$  ——样品中目标化合物*i*的质量浓度，ng/L；
- $\rho_I$  ——从标准曲线上计算得到的试样中目标化合物*i*的质量浓度，μg/L；
- $V_I$  ——试样制备后的定容体积，mL；
- $V$  ——取样体积，mL；
- $f$  ——水样稀释倍数。

E. 8. 3 结果表示

测定结果小数点后位数与方法检出限一致，最多保留3位有效数字。

E. 9 质量保障和质量控制

E. 9. 1 空白分析

每20个样品或每批次（少于20个样品/批）至少测定1个实验室空白和全程序空白样品，其测定结果应低于方法检出限。

E. 9. 2 校准

E. 9. 2. 1 每批样品应建立标准曲线，线性相关系数应不小于0. 995，否则重新建立标准曲线。

E. 9. 2. 2 每20个样品或每批次样品（少于20个样品/批）应测定1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误差应在±20%以内，否则需重新建立标准曲线。

E. 9. 3 平行样

每20个样品或每批次（少于20个样品/批）至少测定1个平行样，当测定结果≥测定下限时，平行双样测定结果的相对偏差应在±30%以内。

E. 9. 4 基体加标

每20个样品或每批次（少于20个样品/批）至少测定1个基体加标样。基体加标回收率应在45%～150%之间。

E. 10 废物处置

实验过程中产生的废液和固体废物应分类收集和保管，并做好相应标识，依法委托有资质的单位进行处理。