

团 体 标 准

T/GDSES 2024—XXXX

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

Water quality – Determination of 7 Neonicotinoid Pesticides and 3 Transformation
Products in Water by Solid Phase Extraction–High Performance Liquid
Chromatography–Tandem Mass Spectrometry

(征求意见稿)

XXXX - XX - XX 发布

XXXX - XX - XX 实施

广东省环境科学学会 发布

目 次

前 言	II
1 适用范围	1
2 规范性引用文件	1
3 术语和定义	1
4 方法和原理	2
5 干扰和消除	2
6 试剂和材料	2
7 仪器和设备	3
8 样品	3
9 分析步骤	4
10 结果计算与表示	4
11 精密度和正确度	5
12 质量保证和质量控制	6
13 废物处理	6
14 参考文献	6
附 录 A （规范性） 新烟碱农药的基本资料	8
附 录 B （规范性） 方法检出限和测定下限	9
附 录 C （资料性） 液相色谱参考条件	10
附 录 D （资料性） 质谱参考条件	11
附 录 E （资料性） 标准曲线线性回归方程、线性范围和复相关系数	13
附 录 F （资料性） 标准物质和提取内标的质谱图	14
附 录 G （资料性） 方法的精密度和正确度	16

前 言

为贯彻《中华人民共和国环境保护法》和《中华人民共和国水污染防治法》，保护环境，保障人体健康，规范水中新烟碱类农药及主要转化产物的监测方法，制定本文件。

本文件按照GB/T 1.1—2020《标准化工作导则 第1部分：标准化文件的结构和起草规则》的规定起草。

请注意本文件的某些内容可能涉及专利。本文件的发布机构不承担识别专利的责任。

本文件由广东省环境科学学会提出并归口。

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

本文件主要起草人：刘思思、应光国、黄明智、易晓辉、刘有胜、陈长二、赵建亮、杨滨、吴建刚、赵金平、区晖、贾成俊、陈鸿展、郭鹏然、宋玉梅、向垒、李彦文、陈智峰、王玉洁、龚剑、吴翠琴、张礼松、杨愿愿、赵南京、杜微、刘昕宇、李润祺。

本文件首次制定。

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

1 适用范围

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

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

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

2 规范性引用文件

下列文件中的内容通过文中的规范性引用而构成本文件必不可少的条款。其中，注日期的引用文件，仅该日期对应的版本适用于本文件；不注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本文件。

GB/T 8170 数值修约规则与极限数值的表示和判定

HJ/T 91 地表水和污水监测技术规范

HJ 91.1 污水监测技术规范

HJ 164 地下水环境监测技术规范

HJ 493 水质采样 样品的保存和管理技术规定

HJ 168 环境监测 分析方法标准制订技术导则

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

3.1

新烟碱类农药 neonicotinoid pesticides

指一类结构区别于传统烟碱杀虫剂的、主要用于防治刺吸式口器害虫、小型鳞翅目和鞘翅目害虫的新型杀虫剂。根据取代基的不同，新烟碱类农药分为氯代烟碱型、硫代烟碱型和呋喃型。

3.2

固相萃取 solid phase extraction

利用固体吸附剂将液体样品中的目标化合物吸附，与样品的基体和干扰化合物分离，然后再用洗脱液洗脱或加热解吸附，达到分离和富集目标化合物的目的。

3.3

提取内标 internal standards

以已知量加入到样品、标准溶液中的纯物质。用于测量待测物和回收率指示物的相对响应值。内标物不应是样品中的组分。

3.4

加标回收率 recovery from spiked matrix

指在空白或样品基质中加入定量的标准物质，按样品的处理步骤分析，得到的结果与理论值的比值。

4 方法和原理

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

5 干扰和消除

仪器分析时若色谱峰出现干扰峰，可通过冲洗或更换色谱柱去除；对于难以去除的干扰峰，通过质控样中目标化合物的保留时间确定试样中目标化合物的色谱峰。对于基质较复杂的样品在满足方法检出限的前提下可适当减少样品体积以消除基质效应。

6 试剂和材料

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

6.1 甲醇（CH₃OH），色谱纯。

6.2 乙腈（CH₃CN），色谱纯。

6.3 甲酸（HCOOH），色谱纯。

6.4 0.1%甲酸水溶液：量取 1 ml 甲酸（6.3）溶于 1000 ml 纯水中，制备成 0.1%（V/V）甲酸水溶液。临用现配。

6.5 7 种新烟碱类农药及 3 种转化产物的标准储备液： $\rho = 100 \text{ mg/L}$ （参考浓度）

7种新烟碱类农药和3种转化产物的单标可直接购买有证标准溶液，也可用标准物质（纯度 $\geq 95\%$ ）制备。

使用标准物质制备标准储备液的参考方法：准确称取10.0 mg 新烟碱类农药或转化产物标准物质，溶于100 ml甲醇（6.1）中，最终浓度为100 mg/L。储备液应在-18 °C以下避光保存，保质期为3个月或参照制造商的产品说明。使用时应恢复至室温，并摇匀。

6.6 7 种新烟碱类农药及 3 种转化产物的标准使用液： $\rho = 1.0 \text{ mg/L}$ （参考浓度）

将7种新烟碱类农药和3种转化产物标准储备液（6.5）按需要用甲醇（6.1）稀释。标准使用液在-18 °C以下避光保存，保质期为3个月。使用时应恢复至室温，并摇匀。

6.7 7 种提取内标储备液： $\rho = 100 \text{ mg/L}$ （参考浓度）

7种提取内标为呋虫胺-d₃、吡虫啉-d₄、噻虫嗪-d₃、噻虫胺-d₃、啶虫脒-d₃、噻虫啉-d₄和烯啶虫胺-d₃。可直接购买有证标准溶液，也可用标准物质（纯度 $\geq 95\%$ ）制备。储备液应在-18 °C以下避光保存，保质期为3个月或参照制造商的产品说明。使用时应恢复至室温，并摇匀。每种目标组分对应的提取内标详见附录A。其它符合内标物性质的化合物也能够使用。

6.8 7种提取内标使用液： $\rho=1.0$ mg/L（参考浓度）

取7种提取内标储备液（6.7）按需要用甲醇（6.1）稀释。提取内标使用液在-18℃以下避光保存，保质期为3个月。使用时应恢复至室温，并摇匀。

6.9 固相萃取柱：填料为二乙烯苯和N-乙烯基吡咯烷酮共聚物（HLB）或同等柱效的萃取柱，参考规格为6 ml/500 mg。

6.10 滤膜：0.7 μm 玻璃纤维或其它材质等效滤膜。

6.11 针式过滤器：聚丙烯材质，孔径为0.22 μm 。

6.12 氮气：纯度 $\geq 99.99\%$ 。

7 仪器和设备

7.1 棕色玻璃瓶，带盖，1 L。

7.2 固相萃取装置：自动或手动，流速可调节。

7.2 浓缩装置：氮吹浓缩仪或性能相当的设备。

7.3 高效液相色谱-串联质谱仪：配有电喷雾离子源（ESI）。

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

7.5 一般实验室常用仪器和设备。

8 样品

8.1 样品的采集

依次采用甲醇（6.1）和纯水清洗1 L棕色玻璃瓶（7.1），待用。按照HJ/T 91、HJ/T 91.1、HJ 164和HJ 493的相关规定进行采样布点和样品采集。

8.2 样品的保存

样品置于低温储存箱中运回实验室后，须立即进行样品前处理。

8.3 试样制备

8.3.1 样品预处理

固相萃取前，水样采用滤膜（6.10）过滤后备用。

8.3.2 固相萃取

分别用10 ml甲醇（6.1）和10 ml纯水活化固相萃取柱（6.9），保证小柱柱头浸润。量取1000 ml过滤后水样（8.3.1），然后加入100 μl 提取内标使用液（6.8）。水样以5~10 ml/min的流速通过小柱。待水样全部通过小柱后，用5 ml纯水淋洗小柱。真空抽滤至HLB小柱干燥。

注：固相萃取净化过程中宜用锡箔纸包裹固相萃取柱避光。

用10 ml甲醇（6.1）以约0.5 ml/min的流速洗脱小柱，洗脱液接收于收集管中。洗脱液经氮气（6.12）吹至近干，用1.0 ml甲醇（6.1）溶解，经针式过滤器（6.11）过滤后待测。中间洗脱液不宜保存，应尽快完成分析。

注：8.3.2中所用的溶剂和试剂均具有一定的毒性，对健康具有潜在的危害，应尽量避免与这些化学品的直接接触。操作过程中应采取防护措施。

8.4 空白试样

以纯水代替样品，按照试样制备（8.3）相同操作步骤，制备空白试样。

9 分析步骤

9.1 液相色谱参考条件

流动相：流动相 A 为 0.1% (V/V) 甲酸的水溶液 (6.4)，流动相 B 为乙腈 (6.2)，梯度洗脱程序见附录 C。

流速：0.5 ml/min。

柱温：40 °C。

进样体积：1.0 μl。

9.2 质谱参考条件

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

注：对于不同质谱仪器，参数可能存在差异，测定前应将质谱参数优化到最佳。

9.3 仪器调谐

按照仪器使用说明书，在规定时间内和频次内，对高效液相色谱-串联质谱仪进行仪器质量数和灵敏度校正，以确保仪器处于最佳测试状态。在仪器使用过程中，如发现仪器质量数出现明显偏差或灵敏度大幅度下降时，应立即对仪器重新进行质量数和灵敏度校正。

9.4 标准曲线的绘制

分别取 2 μl、10 μl、50 μl、100 μl、0.50 ml、1.0 ml 和 2.0 ml 新烟碱农药及转化产物的标准使用液 (6.6) 于 7 个 10 ml 容量瓶中，用甲醇 (6.1) 稀释至刻度，摇匀，制备 7 个浓度的标准系列，使其质量浓度分别为 0.2 μg/L、1.0 μg/L、5.0 μg/L、10 μg/L、50 μg/L、100 μg/L 和 200 μg/L (参考浓度)。

从各瓶中分别取 1 ml 稀释液于棕色进样瓶中，加入 100 μl 提取内标使用液 (6.8) (提取内标参考上机浓度：100 μg/L)。混合液于氮气 (6.12) 下缓慢吹至近干，以甲醇 (6.1) 重新定容至 1.0 ml，由低浓度到高浓度依次对标准系列溶液进行测定。

以标准系列溶液中目标化合物的浓度与对应的提取内标浓度的比值为横坐标，以其对应的峰面积与对应的提取内标峰面积的比值为纵坐标，制作标准曲线。线性回归方程、线性范围和相关系数详见附录 E。

注：标准曲线应现用现配。当样品测量浓度超出标准曲线线性范围上限时，应减少水样体积，按照 8.3 重新制备试样进行测定。

9.5 试样测定

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

9.6 空白试样测定

按与试样测定相同的仪器分析条件 (9.5) 进行空白试样 (8.4) 的测定。

10 结果计算与表示

10.1 定性分析

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

表 1 定性分析时相对离子丰度的最大允许偏差

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

10.2 定量分析

目标化合物经定性鉴别后，根据定量离子的峰面积，用内标法定量。

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

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

式中：

ρ_i ——水样中目标组分*i*的质量浓度，ng/L；

A_i ——试样中目标组分*i*的峰面积；

A_{is} ——试样中目标组分*i*对应提取内标的峰面积；

ρ_{is} ——试样中目标组分*i*对应提取内标的浓度，ng/L；

a ——标准曲线的截距；

b ——标准曲线的斜率；

V_i ——试样定容后的体积，ml；

V ——水样的体积，ml。

10.3 结果表示

按照GB/T 8170和HJ 168的相关规定进行数值修约。当测定结果大于或等于10 ng/L时保留三位有效数字；当结果小于10 ng/L且大于或等于1.0 ng/L时，保留两位有效数字；当结果小于1.0 ng/L，保留至小数点后一位。

11 精密度和正确度

11.1 精密度

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

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

11.2 正确度

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

表 2 10种目标组分加标回收范围

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

12 质量保证和质量控制

12.1 标准曲线

标准曲线的复相关系数应 ≥ 0.990 。

12.2 提取内标响应值

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

12.3 空白分析

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

12.4 平行样测定

每批次应进行至少5%的平行样品(不少于1个)测定。当测定结果为10倍检出限以内(含10倍检出限),平行样的相对偏差应 $\leq 50\%$;当测定结果大于10倍检出限,平行样的相对偏差应 $\leq 40\%$ 。

12.5 基体加标

每批次应进行至少5%的基体加标样(不少于1个)测定,实际样品加标回收率应在30%~160%以内。

12.6 中间浓度检验

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

13 废物处理

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

14 参考文献

- [1] 中华人民共和国海关总署. 出口植物源食品中7种烟碱类农药残留量的测定 液相色谱-质谱/质谱法: SN/T 2073-2022 [S]. 北京: 中华人民共和国海关总署, 2022: 12.
- [2] ZHANG C, YI X H, XIE L T, et al. Contamination of drinking water by neonicotinoid insecticides in China: Human exposure potential through drinking water consumption and percutaneous penetration[J]. Environment International, 2021, 156: 106650.
- [3] ZHANG C, YI X H, CHEN C, et al. Contamination of neonicotinoid insecticides in soil-water-sediment systems of the urban and rural areas in a rapidly developing region: Guangzhou, South China[J]. Environment International, 2020, 139: 105719.
- [4] YI X H, ZHANG C, LIU H, et al. Occurrence and distribution of neonicotinoid insecticides in surface water and sediment of the Guangzhou section of the Pearl River, South China[J]. Environmental Pollution,

2019, 251: 892-900.

附录 A

(规范性)

新烟碱农药的基本资料

表A.1列出了7种新烟碱农药和3种转化产物及其对应提取内标的英文名称、CAS号和分子式。

表 A.1 7 种新烟碱农药和 3 种转化产物及其对应提取内标的英文名称、CAS 号和分子式

序号	化合物	英文名称	CAS号	分子式	提取内标物质
1	呋虫胺	dinotefuran	165252-70-0	C ₇ H ₁₄ N ₄ O ₃	呋虫胺-d ₃
2	吡虫啉	imidacloprid	138261-41-3	C ₉ H ₁₀ ClN ₅ O ₂	吡虫啉-d ₄
3	噻虫嗪	thiamethoxam	153719-23-4	C ₈ H ₁₀ ClN ₅ O ₃ S	噻虫嗪-d ₃
4	噻虫胺	clothianidin	210880-92-5	C ₆ H ₈ ClN ₅ O ₂ S	噻虫胺-d ₃
5	啉虫脒	acetamiprid	135410-20-7	C ₁₀ H ₁₁ ClN ₄	啉虫脒-d ₃
6	噻虫啉	thiacloprid	111988-49-9	C ₁₀ H ₉ ClN ₄ S	噻虫啉-d ₄
7	烯啶虫胺	nitenpyram	150824-47-8	C ₁₁ H ₁₅ ClN ₄ O ₂	烯啶虫胺-d ₃
8	N-去甲基噻虫嗪	N-desmethylthiamethoxam	171103-04-1	C ₇ H ₈ ClN ₅ O ₃ S	噻虫嗪-d ₃
9	酰胺噻虫啉	thiacloprid-amide	676228-91-4	C ₁₀ H ₁₁ ClN ₄ OS	噻虫啉-d ₄
10	N-去甲基啉虫脒	acetamiprid-N-desmethyl	190604-92-3	C ₉ H ₉ ClN ₄	啉虫脒-d ₃
11	呋虫胺-d ₃	dinotefuran-d ₃	-	C ₇ H ₁₁ D ₃ N ₄ O ₃	-
12	吡虫啉-d ₄	imidacloprid-d ₄	1015855-75-0	C ₉ D ₄ H ₆ ClN ₅ O ₂	-
13	噻虫嗪-d ₃	thiamethoxam-d ₃	1294048-82-0	C ₈ D ₃ H ₇ ClN ₅ O ₃ S	-
14	噻虫胺-d ₃	clothianidin-d ₃	1262776-24-8	C ₆ D ₃ H ₅ ClN ₅ O ₂ S	-
15	啉虫脒-d ₃	acetamiprid-d ₃	-	C ₁₀ D ₃ H ₈ ClN ₄	-
16	噻虫啉-d ₄	thiacloprid-d ₄	1793071-39-2	C ₁₀ D ₄ H ₅ ClN ₄ S	-
17	烯啶虫胺-d ₃	nitenpyram-d ₃	-	C ₁₁ H ₁₂ D ₃ ClN ₄ O ₂	-

附 录 B
(规范性)
方法检出限和测定下限

表B.1列出了7种新烟碱农药和3种转化产物的检出限和测定下限。

表 B.1 7 种新烟碱农药和 3 种转化产物的检出限和测定下限

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

注：目标化合物的方法检出限和测定下限是以水样体积1000 ml计。

以上内容仅为本文档的试下载部分，为可阅读页数的一半内容。如要下载或阅读全文，请访问：<https://d.book118.com/166021214004010215>