

GB/T 5750.9 《生活饮用水标准检验方法  
第9部分：农药指标》

编制说明

（报批稿）

中国疾病预防控制中心  
环境与健康相关产品安全所

二〇二一年四月

# 目 录

一、工作简况，包括任务来源、协作单位、主要工作过程、国家标准主要起草人及其所做的工作等...	1
二、与有关的现行法律、法规和强制性国家标准的关系 .....	7
三、采用国际标准和国外先进标准的程度，以及与国际、国外同类标准水平的对比情况，或与测试的国外样品、样机的有关数据对比情况 .....	11
四、国家标准编制原则和确定国家标准主要内容（如技术指标、参数、公式、性能要求、试验方法、检验规则等）的论据（包括试验、统计数据），修订国家标准时，应增列新旧国家标准水平的对比.....	14
五、主要试验（或验证）的分析、综述报告，技术经济论证，预期的经济效果 .....	50
六、重大分歧意见的处理经过和依据 .....	50
七、国家标准作为强制性国家标准或推荐性国家标准的建议 .....	51
八、贯彻国家标准的要求和措施建议（包括组织措施、技术措施、过渡办法等内容） .....	51
九、废止现行有关标准的建议 .....	51
十、其他应予说明的事项 .....	51

一、工作简况，包括任务来源、协作单位、主要工作过程、国家标准主要起草人及其所做的工作等

(一) 任务来源

2011年，根据卫生部印发关于《2011年卫生标准制（修）订项目计划》的通知（卫政法函〔2011〕101号）要求，中国疾病预防控制中心环境与健康相关产品安全所组织开展对GB/T 5750《生活饮用水标准检验方法》的修订工作，立项编号为20110101。2019年，根据国家卫生健康委员会办公厅《关于下达2019年卫生标准制修订项目计划的通知》（国卫办发函〔2019〕714号）要求，中国疾病预防控制中心环境与健康相关产品安全所组织开展对GB/T 5750《生活饮用水标准检验方法》的修订工作，立项编号为20190704。

本部分为38个项目共计63个方法，方法修订及任务情况见表1.1。

表 1.1 方法修订及任务情况

序号	项目名称	方法序号	方法名称	立项编号	修订内容
1	滴滴涕	4.1	毛细管柱气相色谱法	20190704	结构调整和编辑性改动
		4.2	固相萃取气相色谱质谱法	20110101	新增方法，参见 GB/T 5750.8 15.1
		—	填充柱气相色谱法	20190704	删除方法
2	六六六	5.1	毛细管柱气相色谱法	20190704	结构调整和编辑性改动，参见 4.1
3	林丹 ( $\gamma$ -666)	6.1	毛细管柱气相色谱法	20190704	结构调整和编辑性改动，参见 4.1
		6.2	固相萃取气相色谱质谱法	20110101	新增方法，参见 GB/T 5750.8 15.1
4	对硫磷	7.1	毛细管柱气相色谱法	20190704	结构调整和编辑性改动
		7.2	固相萃取气相色谱质谱法	20110101	新增方法，参见 GB/T 5750.8 15.1
		—	填充柱气相色谱法	20190704	删除方法
5	甲基对硫磷	8.1	毛细管柱气相色谱法	20190704	结构调整和编辑性改动，参见 7.1
		8.2	固相萃取气相色谱质谱法	20110101	新增方法，参见 GB/T 5750.8 15.1
		8.3	液相色谱串联质谱法	20110101	新增方法
		—	填充柱气相色谱法	20190704	删除方法
6	内吸磷	9.1	毛细管柱气相色谱法	20190704	结构调整和编辑性改动，参见 7.1
		—	填充柱气相色谱法	20190704	删除方法

7	马拉硫磷	10.1	毛细管柱气相色谱法	20190704	结构调整和编辑性改动, 参见 7.1
		10.2	固相萃取气相色谱质谱法	20110101	新增方法, 参见 GB/T 5750.8 15.1
		—	填充柱气相色谱法	20190704	删除方法
8	乐果	11.1	毛细管柱气相色谱法	20190704	结构调整和编辑性改动, 参见 7.1
		11.2	固相萃取气相色谱质谱法	20110101	新增方法, 参见 GB/T 5750.8 15.1
		—	填充柱气相色谱法	20190704	删除方法
9	百菌清	12.1	固相萃取气相色谱质谱法	20110101	新增方法, 参见 GB/T 5750.8 15.1
		12.2	毛细管柱气相色谱法	20110101	新增方法
		—	气相色谱法	20190704	删除方法
10	甲萘威	13.1	高效液相色谱法—紫外检测 器	20190704	结构调整和编辑性改动
		13.2	分光光度法	20190704	结构调整和编辑性改动
		13.3	高效液相色谱法—荧光检测 器	20190704	结构调整和编辑性改动
		13.4	液相色谱串联质谱法	20190704	新增方法
11	溴氰菊酯	14.1	固相萃取气相色谱质谱法	20110101	新增方法, 参见 GB/T 5750.8 15.1
		14.2	高效液相色谱法	20110101	新增方法
		—	气相色谱法	20190704	删除方法
		—	高压液相色谱法	20190704	删除方法
12	灭草松	15.1	液液萃取气相色谱法	20190704	结构调整和编辑性改动
		15.2	液相色谱串联质谱法	20190704	新增方法, 参见 13.4
13	2,4-滴	16.1	液液萃取气相色谱法	20190704	结构调整和编辑性改动, 参见 15.1
		16.2	液相色谱串联质谱法	20190704	新增方法, 参见 13.4
14	敌敌畏	17.1	毛细管柱气相色谱法	20190704	结构调整和编辑性改动, 参见 7.1
		17.2	固相萃取气相色谱质谱法	20110101	新增方法, 参见 GB/T 5750.8 15.1
15	呋喃丹	18.1	高效液相色谱法	20190704	结构调整和编辑性改动

		18.2	液相色谱串联质谱法	20190704	新增方法, 参见 13.4
16	毒死蜱	19.1	液液萃取气相色谱法	20190704	结构调整和编辑性改动
		19.2	固相萃取气相色谱质谱法	20110101	新增方法, 参见 GB/T 5750.8 15.1
17	莠去津	20.1	高效液相色谱法	20190704	结构调整和编辑性改动
		20.2	液相色谱串联质谱法	20190704	新增方法, 参见 13.4
18	草甘膦	21.1	高效液相色谱法	20190704	结构调整和编辑性改动
		21.2	离子色谱法	20110101	新增方法
19	七氯	22.1	液液萃取气相色谱法	20190704	结构调整和编辑性改动
		22.2	固相萃取气相色谱质谱法	20110101	新增方法, 参见 GB/T 5750.8 15.1
20	六氯苯	23.2	顶空毛细管柱气相色谱法	20110101	新增方法, 参见 GB/T 5750.8 4.3
		23.3	固相萃取气相色谱质谱法	20110101	新增方法, 参见 GB/T 5750.8 15.1
21	五氯酚	24.1	衍生化气相色谱法	20190704	结构调整和编辑性改动, 参见 GB/T 5750.10 20.1
		24.2	顶空固相微萃取气相色谱法	20190704	结构调整和编辑性改动, 参见 GB/T 5750.10 20.2
		24.3	固相萃取气相色谱质谱法	20110101	新增方法, 参见 GB/T 5750.8 15.1
		24.4	液相色谱串联质谱法	20190704	新增方法, 参见 13.4
22	氟苯脲	25.1	液相色谱串联质谱法	20110101	新增方法
23	氟虫脲	26.1	液相色谱串联质谱法	20110101	新增方法, 参见 25.1
24	除虫脲	27.1	液相色谱串联质谱法	20110101	新增方法, 参见 25.1
25	氟啶脲	28.1	液相色谱串联质谱法	20110101	新增方法, 参见 25.1
26	氟铃脲	29.1	液相色谱串联质谱法	20110101	新增方法, 参见 25.1
27	杀铃脲	30.1	液相色谱串联质谱法	20110101	新增方法, 参见 25.1
28	氟丙氧脲	31.1	液相色谱串联质谱法	20110101	新增方法, 参见 25.1
29	敌草隆	32.1	液相色谱串联质谱法	20110101	新增方法, 参见 25.1
30	氯虫苯甲酰胺	33.1	液相色谱串联质谱法	20110101	新增方法, 参见 25.1

31	利谷隆	34.1	液相色谱串联质谱法	20110101	新增方法, 参见 25.1
32	甲氧隆	35.1	液相色谱串联质谱法	20110101	新增方法, 参见 25.1
33	氯硝柳胺	36.1	萃取-反萃取分光光度法	20110101	新增方法
		36.2	高效液相色谱法	20110101	新增方法
34	甲氰菊酯	37.1	高效液相色谱法	20110101	新增方法, 参见 14.2
35	氯氟氰菊酯	38.1	高效液相色谱法	20110101	新增方法, 参见 14.2
36	氰戊菊酯	39.1	高效液相色谱法	20110101	新增方法, 参见 14.2
37	氯菊酯	40.1	高效液相色谱法	20110101	新增方法, 参见 14.2
38	乙草胺	41.1	气相色谱质谱法	20190704	新增方法

## (二) 起草单位和起草人

本文件起草单位: 中国疾病预防控制中心环境与健康相关产品安全所。

本文件参加起草单位: 深圳市疾病预防控制中心、黑龙江省疾病预防控制中心、广州市疾病预防控制中心、河北省疾病预防控制中心、广东省疾病预防控制中心、扬州市疾病预防控制中心、江苏省疾病预防控制中心、吉林省疾病预防控制中心、南京大学环境学院。

本文件主要起草人: 施小明、姚孝元、张岚、邢方潇、岳银玲、张晓、朱舟、张剑峰、罗晓燕、刘玉欣、吴西梅、邵爱梅、吴飞、刘华良、刘思洁、刘桂华、高建、陈坤才、李锦、朱炳辉、姜友富、王联红、马杰、郑和辉、张昊、朱峰、阮丽萍、白梅。

## (三) GB/T 5750.9 生活饮用水标准检验方法 农药指标修订任务分工

农药指标修订任务分工见表 1.2。

表 1.2 修订任务分工

人员(单位)	承担工作
施小明、姚孝元、张岚(中国疾病预防控制中心环境所)	项目负责人, 负责项目组织的实施、开展、上报、技术材料的审核工作。
邢方潇、岳银玲、张晓(中国疾病预防控制中心环境所)	用 TCS 软件及 SET 软件对 GB/T 5750.9 文档进行编辑; 按 GB/T 1.1—2020 要求对 GB/T 5750.9 进行修改与撰写; 按专家提出的意见修改标准文本; 汇总和撰写编制说明, 汇总征求意见, 撰写标准解读、上报函等技术资料。
朱舟、刘桂华(深圳市疾病预防控制中心) 郑和辉(中国疾病预防控制中心环境所)	负责 GB/T 5750.9 中第 8 章“甲基对硫磷”8.3“液相色谱串联质谱法”的研制工作: 包括研制实验以及方法文本、研制报告、编制说明的撰写工作。
陈剑刚(珠海市疾病预防控制中心) 宗栋良(深圳市水质检测中心) 岳振峰(深圳出入境检验检疫局)	负责 GB/T 5750.9 中第 8 章“甲基对硫磷”8.3“液相色谱串联质谱法”的验证工作: 包括验证实验、验证报告的撰写工作。

张剑峰、高建（黑龙江省疾病预防控制中心）	负责 GB/T 5750.9 中第 12 章“百菌清”12.2“毛细管柱气相色谱法”的研制工作：包括研制实验以及方法文本、研制报告、编制说明的撰写工作。
孙晓红（哈尔滨市疾病预防控制中心） 焦燕妮（山东省疾病预防控制中心）	负责 GB/T 5750.9 中第 12 章“百菌清”12.2“毛细管柱气相色谱法”的验证工作：包括验证实验、验证报告的撰写工作。
罗晓燕、陈坤才（广州市疾病预防控制中心）	负责 GB/T 5750.9 中第 14 章“溴氰菊酯”14.2“高效液相色谱法”的研制工作：包括研制实验以及方法文本、研制报告、编制说明的撰写工作。
龙朝阳（广东省疾病预防控制中心） 邵立君（山东省疾病预防控制中心） 单晓梅（安徽省疾病预防控制中心）	负责 GB/T 5750.9 中第 14 章“溴氰菊酯”14.2“高效液相色谱法”中的验证工作：包括验证实验、验证报告的撰写工作。
刘玉欣、李锦（河北省疾病预防控制中心）	负责 GB/T 5750.9 中第 21 章“草甘膦”21.2“离子色谱法”的研制工作：包括研制实验以及方法文本、研制报告、编制说明的撰写工作。
朱惠扬（广州市疾病预防控制中心） 杨路平（山东省疾病预防控制中心） 张维（天津市疾病预防控制中心） 龚志华（重庆市渝北区疾病预防控制中心）	负责 GB/T 5750.9 中第 21 章“草甘膦”21.2“离子色谱法”的验证工作：包括验证实验、验证报告的撰写工作。
吴西梅、朱炳辉（广东省疾病预防控制中心）	负责 GB/T 5750.9 中第 25 章“氟苯脲”25.1“液相色谱串联质谱法”的研制工作：包括研制实验以及方法文本、研制报告、编制说明的撰写工作。
罗晓燕（广州市疾病预防控制中心） 陈剑刚（珠海市疾病预防控制中心） 李秋霞、蔡超海（茂名市疾病预防控制中心）	负责 GB/T 5750.9 中第 25 章“氟苯脲”25.1“液相色谱串联质谱法”的验证工作：包括验证实验、验证报告的撰写工作。
邵爱梅、吴飞（扬州市疾病预防控制中心）	负责 GB/T 5750.9 中第 36 章“氯硝柳胺”36.1“萃取-反萃取分光光度法”的研制工作：包括研制实验以及方法文本、研制报告、编制说明的撰写工作。
马永建（江苏省疾病预防控制中心） 李光（南京市疾病预防控制中心） 徐虹（镇江市疾病预防控制中心）	负责 GB/T 5750.9 中第 36 章“氯硝柳胺”36.1“萃取-反萃取分光光度法”的验证工作：包括验证实验、验证报告的撰写工作。
吴飞、姜友富（扬州市疾病预防控制中心）	负责 GB/T 5750.9 中第 36 章“氯硝柳胺”36.2“高效液相色谱法”的研制工作：包括研制实验以及方法文本、研制报告、编制说明的撰写工作。
马永建（江苏省疾病预防控制中心） 黄薇（南京市疾病预防控制中心） 徐虹（镇江市疾病预防控制中心）	负责 GB/T 5750.9 中第 36 章“氯硝柳胺”36.2“高效液相色谱法”的验证工作：包括验证实验、验证报告的撰写工作。

刘华良、张昊、朱峰、阮丽萍（江苏省疾病预防控制中心） 王联红（南京大学环境学院）	负责 GB/T 5750.9 中第 13 章“甲萘威”13.4“液相色谱串联质谱法”的研制工作：包括研制实验以及方法文本、研制报告、编制说明的撰写并征集意见等工作。
邵兵、杨奕（北京市疾病预防控制中心） 单晓梅、谢继安（安徽省疾病预防控制中心） 陈东洋、李帮锐（湖南省疾病预防控制中心）	负责 GB/T 5750.9 中第 13 章“甲萘威”13.4“液相色谱串联质谱法”的验证工作：包括验证实验、验证报告的撰写工作。
刘思洁、马杰、白梅（吉林省疾病预防控制中心）	负责 GB/T 5750.9 中第 41 章“乙草胺”41.1“气相色谱质谱法”的研制工作：包括研制实验以及方法文本、研制报告、编制说明的撰写并征集意见等工作。
顾显显（江苏省疾病预防控制中心） 张媛媛（辽宁省疾病预防控制中心） 曾栋（湖南省疾病预防控制中心） 张菁（芜湖市疾病预防控制中心） 康莉（深圳市疾病预防控制中心）	负责 GB/T 5750.9 中第 41 章“乙草胺”41.1“气相色谱质谱法”的验证工作：包括验证实验、验证报告的撰写工作。

#### （四）标准简要起草过程

##### 1. 立项编号为 20110101 修订工作起草过程

1.1 2011 年 4 月至 6 月，通过资料查询，了解国内外有关农药的标准检验方法，综合考虑我国经济技术可行性、标准的先进性及与国际标准的可比性，确定各自方法研制的技术路线。

1.2 2011 年 7 月至 8 月，购置方法研制所需的标准品、试剂、耗材等，进行方法研制的前期准备工作。

1.3 2011 年 9 月至 12 月，进行方法研制。从试剂保存时间、实验条件的选择、仪器参数的优化、方法的线性范围、检出限、精密度、准确度等方面开展实验研究。最后，整理实验结果，形成方法的初稿。

1.4 2012 年 1 月至 3 月，进行方法验证。在全国范围内组织不同地区 3~5 个单位进行方法验证，主要对方法的线性范围、检出限、精密度、准确度等进行验证，形成征求意见稿。

1.5 2012 年 4 月至 5 月，在全国范围内广泛征求意见，整理征求意见稿汇总表，修改并进一步完善方法，形成征求意见稿。

1.6 2012 年 5 月，在全国范围内广泛征求意见，标准编制组对照意见对《生活饮用水标准检验方法》进行修改和进一步完善，并起草了编制说明（草稿）；标准编制组组织召开预评审会议对标准、编制说明等相关资料进行审核；标准编制组根据评审专家意见修改相关资料，形成《生活饮用水标准检验方法》（送审稿）、编制说明（送审稿）及相关资料，通过中国疾病预防控制中心协同办公系统将相关资料上报环境健康标准专业委员会秘书处。环境健康标准专业委员会秘书处组织召开会审会议，通过了专家评审。

1.7 2018 年 5 月至 8 月，标准编制组根据环境健康标准专业委员会的专家意见修改《生活饮用水标准检验方法》及相关资料，形成了《生活饮用水标准检验方法》（报批稿）及编制说明（报批稿）。

##### 2. 立项编号为 20190704 修订工作起草过程

2.1 2017 年 5 月至 12 月，开展 GB/T 5750—2006《生活饮用水标准检验方法》标准追踪评

价。

2.2 2018年5月,《生活饮用水标准检验方法》修订工作专家研讨会,研讨修订主要工作方向。

2.3 2018年6月至8月,在全国范围内组织开展GB/T 5750使用情况调查工作,汇总收集省、地、区县三级疾病预防控制中心,供水单位、高校和科研机构以及社会第三方实验室等385家单位的意见建议。

2.4 2018年9月至12月,通过资料查询,了解国内外甲萘威、乙草胺等农药的标准检验方法,综合考虑我国经济技术可行性、标准的先进性及与国际标准的可比性,确定各自方法研制的技术路线。

2.5 2019年1月至3月,购置方法研制所需的标准品、试剂、耗材等,进行方法研制的前期准备工作。

2.6 2019年4月至9月,进行方法研制。从样品采集及保存要求、试剂配制及使用要求、实验条件的选择、仪器参数的优化、方法的线性范围、检出限、精密度、准确度等方面开展实验研究。整理实验结果,形成方法的初稿。

2.7 2019年10月至12月,进行方法验证。在全国范围内组织不同地区3~5个单位进行方法验证,主要对方法的线性范围、检出限、精密度、准确度等进行验证,形成征求意见稿。

2.8 2020年1月至9月,在全国范围内广泛征求意见,标准编制组对照意见对《生活饮用水标准检验方法》进行修改和进一步完善,并起草了编制说明(草稿);标准编制组组织召开预评审会议对标准、编制说明等相关资料进行审核;标准编制组根据评审专家意见修改相关资料,形成《生活饮用水标准检验方法》(送审稿)、编制说明(送审稿)及相关资料,通过中国疾病预防控制中心协同办公系统将相关资料上报环境健康标准专业委员会秘书处。环境健康标准专业委员会秘书处组织召开会审会议,对《生活饮用水标准检验方法》进行评审,专家一致同意《生活饮用水标准检验方法》通过评审。

2.9 2020年10月至2021年2月,标准编制组根据环境健康标准专业委员会的专家意见修改《生活饮用水标准检验方法》及相关材料,形成了《生活饮用水标准检验方法》(报批稿)及编制说明(报批稿)。

2.10 2021年4月,标准编制组根据中国疾病预防控制中心标准处组织专家提出的协调性审查意见修改《生活饮用水标准检验方法》及相关材料,对《生活饮用水标准检验方法》(报批稿)及编制说明(报批稿)进行完善。

## (五) 征求意见和采纳情况

征求了54家单位和个人的意见,收到意见54份246条,224条意见已采纳或部分采纳,22条意见未采纳。

收到会审意见9条。7条意见已经采纳,2条意见未采纳。

收到协调性审查意见33条。27条意见已经采纳,6条意见未采纳。

不采纳意见的理由见征求意见汇总表。

## 二、与有关的现行法律、法规和强制性国家标准的关系

本文件为推荐性国家标准,是GB/T 5750.9—2006《生活饮用水标准检验方法 农药指标》的修订版,本次修订收集了2006年以来国内发布的相关指标水质标准检验方法及发表的文献资料,包括但不限于CJ/T 141-2018《我国城镇供水水质标准检验方法》、我国环保行业发布的水质检验标准等。

本文件作为生活饮用水检验技术的推荐性国家标准,与GB 5749《生活饮用水卫生标准》配套,是《生活饮用水卫生标准》的重要技术支撑。

本文件编写格式依据 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》给出的规则编写。

本次修订新增检验方法 9 个，与相关规范性文件和其他标准的关系具体内容分述如下：

(一) 2011 年立项

1. 第 8 章“甲基对硫磷” 8.3 “液相色谱串联质谱法”

针对饮用水及其水源水中呋喃丹、莠去津和甲基对硫磷3种杀虫剂的检测，本方法与国内现行标准检验方法在主要参数方面的比较情况汇总如表2.1~2.3所示。

表 2.1 生活饮用水及其水源水中呋喃丹的国内标准检测方法比较

方法来源	所用仪器	线性范围 μg/L	方法检出限 μg/L	加标水平 μg/L	平均回收率 %	RSD %
GB/T 5750.9—2006，生活饮用水标准检验方法 农药指标，15.1 呋喃丹-高压液相色谱法	HPLC-FLD	2.0~100	0.125	0.050~0.90	81.0~120	4.6~8.9
本方法	HPLC-MS/MS	0.5~50.0	0.04	0.50、10.0、50.0	92.2~102.1	1.17~4.77 (n=7)

表 2.2 生活饮用水及其水源水中莠去津的国内标准检测方法比较

方法来源	所用仪器	线性范围 μg/L	方法检出限 μg/L	加标水平 μg/L	平均回收率 %	RSD %
GB/T 5750.9—2006，生活饮用水标准检验方法 农药指标，17.1 莠去津-高压液相色谱法	HPLC-UV	50~5 000	0.5	1.95、32.5、72.8	84.6~96.9	1.6~6.9 (n 未知)
本方法	HPLC-MS/MS	0.5~50.0	0.03	0.50、10.0、50.0	92.2~102.0	1.17~4.92 (n=7)

表 2.3 生活饮用水及其水源水中甲基对硫磷的国内标准检测方法比较

方法来源	所用仪器	线性范围 μg/L	方法检出限 μg/L	加标水平 μg/L	平均回收率 %	RSD %
GB/T 5750.9—2006，生活饮用水标准检验方法 农药指标，4.1，对硫磷-填充柱气相色谱法（参见）	GC-FPD	500~1 500	2.5	50	95.0~100	2.7~4.5 (n 未知)
GB/T 5750.9—2006，生活饮用水标准检验方法 农药指标，4.2，对硫磷-毛细管柱气相色谱法（参见）	GC-FPD	—	0.1	050、250、450	78.4~82.0	6.0~6.4 (n=7)
本方法	HPLC-MS/MS	0.5~50.0	0.05	0.50、10.0、50.0	94.0~103.0	2.18~4.50 (n=7)

2. 第 12 章“百菌清” 12.2 “毛细管柱气相色谱法”

GB/T 5750.9—2006《生活饮用水标准检验方法 农药指标》中建立了百菌清填充柱气相

色谱测定方法，第 12 章“百菌清” 12.2 “毛细管柱气相色谱法”是在原来方法的基础上改用石英毛细管柱检测，灵敏度，准确性都有所提高。

### 3. 第 14 章“溴氰菊酯” 14.2 “高效液相色谱法”

目前水中溴氰菊酯的检测方法为 GB/T 5750.9—2006《生活饮用水标准检验方法 农药指标》，该检测方法为正相液相色谱法且前处理方法复杂，水中其余四种拟除虫菊酯农药的检测未见有高效液相色谱的检验标准方法。

### 4. 第 21 章“草甘膦” 21.2 “离子色谱法”

草甘膦 (glyphosate 分子式为  $C_3H_8NO_5P$ )，是由美国 Monsanto 公司于 1971 年开发出的一种广谱除草剂，纯品为非挥发性白色固体，溶于水不溶于一般的有机溶剂，高效低毒，是农业生产中应用最广泛的除草剂之一，其主要代谢产物为氨甲基膦酸 (AMPA)。近年来，随着社会对环境保护的日益重视，草甘膦对人类和环境的危害受到普遍关注。2006 年颁布的 GB 5749-2006《生活饮用水卫生标准》将草甘膦列入饮用水检验指标，规定饮用水中草甘膦浓度不得超过 0.7 mg/L。

草甘膦常用的检测方法有高效液相色谱法，液相色谱质谱串联法，气相色谱法等，气相色谱法、高效液相色谱法操作繁琐、费时。GB/T 5750.9—2006《生活饮用水标准检验方法 农药指标》中规定草甘膦的检验方法也是高效液相色谱法，荧光检测器检测。根据草甘膦和氨甲基膦酸溶于水后的离子性质，使用离子色谱仪对水中草甘膦和氨甲基膦酸进行同时测定，此方法样品不需要前处理，可直接进行测定，操作简便快捷，结果的重现性好，准确度高。相比其它方法能节约大量的人力和物力，便于普及，能够满足饮用水检验标准的要求，可以作为 GB/T 5750.9—2006《生活饮用水标准检验方法 农药指标》中的草甘膦检验方法的完善和补充。

### 5. 第 25 章“氟苯脲” 25.1 “液相色谱串联质谱法”

对于苯基脲的测定，在国内现存文献中，大多数应涉及食品样品，包括肉类、水果、蔬菜、茶叶、西红柿、海藻，早期使用液相分析方法，目前大多数采用液质分析方法，这些文献中样品前处理多采用液液萃取法、加压溶剂萃取法、基质分散萃取法和固相萃取方法。由于分析的基质与水质分析基质不同，可比性较小。国内还没有饮用水中苯基脲测定的相关标准和法规。第 25 章“氟苯脲” 25.1 “液相色谱串联质谱法”采用液质分析 11 种苯基脲农药，检出限在 0.1-0.5ug/l，回收率在 93.2-109%之间，相对标准偏差在 1.68-6.44%，基本涵盖了大部分的苯基脲杀虫剂，适用性广泛。

### 6. 第 36 章“氯硝柳胺” 36.1 “萃取-反萃取分光光度法” 和第 36 章“氯硝柳胺” 36.2 “高效液相色谱法”

氯硝柳胺是世界卫生组织推荐的高效灭螺药物，在我国作为灭螺药物应用多年，虽然世界卫生组织《饮用水水质准则》、美国 EPA 未将其列入指标范围，然而氯硝柳胺持续大范围、大剂量的使用对水体、土壤、植被、生物链及非目标生物的毒性的影响已越来越引起人们的关注。目前对于氯硝柳胺在环境和生物体内残留水平的研究，涉及到原药含量，施药区土壤、水产品、非目标动植物蓄积研究以及施药水体现场氯硝柳胺有效含量的快速测定等方面，分析方法主要有电位滴定法、分光光度计法和高效液相色谱法、液相色谱-质谱法，对于生活饮用水中氯硝柳胺残留量的检测报道不多。第 33 章“氯硝柳胺” 34.2 “高效液相色谱法”根据氯硝柳胺的理化性质，在盐酸酸性条件下，加入氯化钠，以二氯甲烷为萃取剂，建立了生活饮用水中氯硝柳胺残留量的高效液相色谱测定方法。并考虑到我国的实际情况，因很多基层实验室并不具备高效液相色谱仪，同时建立了第 34 章“氯硝柳胺” 34.1 “萃取-

反萃取分光光度法”测定生活饮用水中的氯硝柳胺含量的方法，易于基层单位普及与推广。

## (二) 2019 年立项

### 1. 第 13 章 “甲萘威” 13.4 “液相色谱串联质谱法”

GB/T 5750.9—2006《生活饮用水标准检验方法 农药指标》中的大部分检测方法都只能检测一种农药。借助近年来仪器分析技术的快速发展，把一类项目放到一起实现一次检测多种化合物，不失为一种有效解决办法。

本研究对 GB/T 5750.9—2006 中的 21 种农药项目进行梳理，发现其中有 6 种农药（灭草松、2, 4-滴、呋喃丹、甲萘威、莠去津、五氯酚）的检测方法都是采用溶剂萃取-衍生-气相或液相色谱测定。由于其中的衍生步骤造成步骤多、废液多、误差大，实际工作中一直是个难点。表 2.4 为 GB/T 5750.9—2006 中 6 种农药的检测方法。

表 2.4 GB/T 5750.9—2006 中 6 种农药的检测方法原理

序号	GB/T 5750.9—2006 编号	名称	原理
1	第 12 章	灭草松	萃取-衍生- GC-ECD
2	第 13 章	2, 4-滴	萃取-衍生- GC-ECD
3	第 15 章	呋喃丹	萃取- HPLC-衍生- FLD
4	第 10 章	甲萘威	萃取- HPLC-衍生- FLD
5	第 17 章	莠去津	萃取-HPLC -UV
6	第 21 章	五氯酚	萃取-衍生- GC-ECD

针对该问题，课题组提出一个能同时检测 6 种化合物的方法。新方法用固相萃取（SPE）替代溶剂萃取以减少废液排放；用串联质谱检测器（MS/MS）代替传统色谱检测器以回避衍生步骤；把原来的两种色谱统一为只用液相色谱（HPLC），即提出 SPE- HPLC-MS/MS 测定方法，从而实现绿色、简洁、高效的目的。

毋庸置疑，HPLC-MS/MS 测定多种农药的文献已经很多，但一般都是针对分子结构相近的一类农药，如同时检测多种有机磷类、或同时检测多种氨基甲酸酯类，由于检测对象是分子结构类似的一类农药，其在样品富集方式与色谱分离行为上接近，容易实现同时检测。但本方法的对象是分别属于除草剂、杀虫剂、杀菌剂的 6 种化学结构不同的农药，是检测方法研制的一个关键与难点。

本研究针对 GB/T 5750.9—2006 的农药指标，立足提高饮用水监测效率，全面系统地优化了 SPE、HPLC 与 MS 技术，使分别属于除草剂、杀虫剂、杀菌剂的 6 种用途与化学结构不同的农药一次检测完成，同时减少了衍生化步骤，是一种具有实用推广价值的创新分析方法，为国家标准制定提供支持。

### 2. 第 41 章 “乙草胺” 41.1 气相色谱质谱法

乙草胺(acetochlor)由美国孟山都公司（Monsanto）于 1971 年开发成功，是一种应用广泛的内吸性酰胺类除草剂，主要通过阻碍蛋白质合成而抑制细胞生长，用于防除玉米、棉花、豆类、花生、马铃薯、油菜、大蒜、烟草、向日葵、蓖麻等作物地中一年生禾本科杂草和部分小粒种子的阔叶杂草，在我国的年使用量已超过 1 万吨（原药），乙草胺是我国使用量最大的除草剂之一。自从 1994 年美国环境保护局（USEPA）批准乙草胺有条件注册使用以来，乙草胺在全球的使用量迅速增加。按我国农药毒性分级标准，乙草胺属低毒除草剂，但进入环境后会对土壤、水体、作物和水中生物等造成长期和不可逆的影响，其原药具有内分泌干扰活性和致癌作用，进入人体后也会对肝、肾和红细胞造成损害，已经被美国环境保护署列为 B-2 类致癌物，规定在 1 个月的监测期，在 20 个监测井的地下水中残留浓度不得超过 0.1

μg/L。欧盟委员会已下令欧盟成员国在 2012 年 7 月 23 日取消其登记。关于乙草胺在环境样品中的残留水平近年关注逐渐增多,于建等报对我国南北典型省份农村饮用水中农药残留的现状进行了调查,结果表明,乙草胺的污染主要与种植业有着密切联系。为防除作物地中杂草,容易造成除草剂的污染,在具有发达的集约化种植业,并且是我国玉米、棉花和大豆的某省,110 份农村饮用水中农药的检测结果显示乙草胺的检出率高达 95.5%。于志勇等的研究表明,采集的全国 36 个重点城市的 89 个水源水的 145 个样品中,97 个样品中(66.9%)检出乙草胺,浓度范围为 ND~1054.9 ng L<sup>-1</sup>,平均浓度为 33.9 ng L<sup>-1</sup>。按区域来分,除西北地区 and 西南地区以外,其他区域检出率均高于 60.0%,说明乙草胺的污染比较普遍;东北地区平均检测浓度达到 196.2 ng L<sup>-1</sup>,远高于其他地区,其次为东部地区。乙草胺污染主要与种植业有着密切联系。我国玉米产区主要集中在北方春播玉米区、黄淮海平原夏播玉米区和西南山地玉米区;棉花产区主要集中在长江流域棉区、黄河流域棉区和新疆棉区。研究表明,东北地区、东部南方地区和东部北方地区人口密集、具有发达的集约化种植业,并且是我国玉米、棉花和大豆的主要产区。为了防除作物地中杂草,施用农药集中,容易造成乙草胺污染。特别是东北地区,夏天主要种植玉米,并且由于雨水较少,对农药的稀释作用少,所以乙草胺的污染最为严重,检出率达 94.1%。

国内目前未有生活饮用水中乙草胺检测的标准方法,我国环境质量标准与污染物排放标准均没有对乙草胺的限值及监测提出要求,仅食品领域有乙草胺的标准检测方法—GB 23200.57—2016《食品安全国家标准食品中乙草胺残留量的检测方法》,该标准使用气相色谱法或气相色谱-质谱法,前处理使用凝胶渗透色谱或硅胶固相萃取柱的方法。

### 三、采用国际标准和国外先进标准的程度,以及与国际、国外同类标准水平的对比情况,或与测试的国外样品、样机的有关数据对比情况

本次修订广泛收集了 2006 年以来国内外发布的相关指标水质标准检验方法及发表的文献资料,包括但不限于美国水和废水标准检测方法、国际标准化组织 ISO 发布的水质检验方法、日本水质检验方法以及文献资料中报道或使用的检验方法。

本次修订新增 9 个标准检验方法,现将新增方法与国外相关规定和标准的对比情况分述如下:

#### (一) 2011 年立项

##### 1. 第 8 章“甲基对硫磷” 8.3 “液相色谱串联质谱法”

针对饮用水及其水源水中呋喃丹、莠去津和甲基对硫磷 3 种杀虫剂的检测,本方法与国外现行标准检验方法在主要参数方面的比较情况汇总如表 3.1~3.3 所示。

表 3.1 生活饮用水及其水源水中呋喃丹的国外标准检测方法比较

方法来源	所用仪器	线性范围 μg/L	方法检出限 μg/L	加标水平 μg/L	平均回收率 %	RSD %
EPA-TSC/NERL, Method ID 531.1, 1995 年	HPLC-FLD	—	0.52	1.5、7.5	90~102	5.1~12 (n=7~8)
EPA-OGWDW/TSC, Method ID 531.2, 2001 年	HPLC-FLD	—	0.043	0.20、10	110~112	2.2~6.7 (n=7)
EPA-RCA, Method ID 8270D, 1998 年	GC-MS	—	10	—	—	—
USGS-NWQL, Method ID	GC-MS	0.01~40.0	0.013	0.1、1.0	108~126	4~5

O-1126-95, 1995 年						(n=6~7)
USGS-NWQL, Method ID O-1131-95, 1996 年	HPLC-UV	0.04~1.6	0.028	0.1、1.0	83~88	3~11 (n=7)
USGS-NWQL, Method ID O-2060-01, 2001 年	HPLC-MS	0.01~0.50	0.028	0.025、0.10、0.50	85~99	4~11 (n=9~10)
本方法	HPLC-MS/ MS	0.5~50.0	0.04	0.50、10.0、50.0	92.2~102.1	1.17~4.77 (n=7)

表 3.2 生活饮用水及其水源水中莠去津的国外标准检测方法比较

方法来源	所用仪器	线性范围 μg/L	方法检出限 μg/L	加标水平 μg/L	平均回收率 %	RSD %
EPA-NERL, Method ID 505, 1995 年	GC-ECD	—	2.4	5.0、20.0	85~95	5.2~16.2 (n=5~8)
EPA-TSC/NERL, Method ID 507, 1995 年	GC-NPD	—	0.015	0.13、1.3	92~101	4~8 (n=7~8)
EPA-OGWDW/TSC, Method ID 508.1, 1995 年	GC-ECD	—	0.003	0.01、0.03、0.048、 0.096	70.4~140	6.60~11.4 (n=7~8)
EPA-NERL, Method ID 525.2, 1995 年	GC-MS	—	0.078	0.50	109	4.8 (n=8)
EPA-OGWDW/TSC, Method ID 527, 2005 年	GC-MS	250~10 000	0.036	1.0、5.0	85.8~109	8.7~13 (n=5)
EPA-OGWDW/TSC, Method ID 551.1, 1995 年	GC-ECD	—	0.082	2.520、12.6、50.4	92~119	1.95~3.30 (n=8)
EPA-OW/OST, Method ID 1699, 2007 年	HRGC-HR MS	4.0~400.0	$1.4 \times 10^{-7}$	80	98.95	0.75 (n=4)
USGS-NWQL, Method ID O-1121-91, 1994 年	GC-MS	—	0.088	0.2、2.0	61~67	4~18 (n=7)
USGS-NWQL, Method ID O-1126-95, 1995 年	GC-MS	—	0.017	0.1、1.0	84~89	5~6 (n=6~7)
USGS-NWQL, Method ID O-2060-01, 2001 年	HPLC-MS	0.01~0.50	0.0045	0.025、0.10、0.50	94~105	3~12 (n=9~10)
USGS-NWQL, Method ID O-4433-06, 2007 年	GC-MS	050~40 000	0.08	0.5、4.0	71.22~78.00	6.94~39.90 (n=8)
本方法	HPLC-MS/ MS	0.5~50.0	0.03	0.50、10.0、50.0	92.2~102.0	1.17~4.92 (n=7)

表 3.3 生活饮用水及其水源水中甲基对硫磷的国外标准检测方法比较

方法来源	所用仪器	线性范围 μg/L	方法检出限 μg/L	加标水平 μg/L	平均回收率 %	RSD %
EPA-OW/OST, Method ID 1699, 2007 年	HRGC-HR MS	10.0~1 000.0	$3.9 \times 10^{-7}$	200	74.72	9.93 (n=4)
USGS-NWQL, Method ID O-1104, 1983 年	GC-FPD	50~100	0.01	0.22	72.7	9.2 (n=7)
USGS-NWQL, Method	GC-MS	10~40 000	0.035	0.1、1.0	73~92	6~15

ID O-1126-95, 1995 年						(n=6~7)
USGS-NWQL, Method ID O-1402-01, 2001 年	GC-FPD	5~100	0.005	0.02、0.05、0.5	87.75~108.54	5.64~12.60 (n=8)
USGS-NWQL, Method ID O-3402-03, 2003 年	GC-FPD	5~100	0.003 8	0.02、0.05、0.5	76.75~86.25	10.62~14.34 (n=6~8)
本方法	HPLC-MS/ MS	0.5~50.0	0.05	0.50、10.0、50.0	94.0~103.0	2.18~4.50 (n=7)

## 2. 第 12 章 “百菌清” 12.2 “毛细管柱气相色谱法”

在美国 EPA 方法检测饮用水及水源水中半挥发有机物中百菌清的测定方法为固相萃取气相色谱质谱法, 检出限为 0.044  $\mu\text{g/L}$ 。

## 3. 第 14 章 “溴氰菊酯” 14.2 “高效液相色谱法”

美国 EPA 1660 提供 HPLC 法测定生活污水和工业废水中拟除虫菊酯类农药的测定, 样品经浓缩后用 HPLC 法进行测定, 前处理较为复杂, 检出限为 2.5~5.0  $\mu\text{g/L}$ ; 美国 USGS 提供气相色谱/质谱法测定水和沉积物中拟除虫菊酯类杀虫剂, 经固相萃取小柱对水样进行浓缩后用气相色谱/质谱法测定, 检出限为 GC/MS/MS 0.5~1.0  $\text{ng/L}$ , GC/MS 2.0~6.0  $\text{ng/L}$ ; 本方法用直接进样法 HPLC 法测定生活饮用水中的拟除虫菊酯类农药, 检出限为 3.0~6.0  $\mu\text{g/L}$ , 与 EPA 1660 的检出限相当, 但前处理更加简便快捷。

## 4. 第 21 章 “草甘膦” 21.2 “离子色谱法”

草甘膦 (glyphosate 分子式为  $\text{C}_3\text{H}_8\text{NO}_5\text{P}$ ), 是由美国 Monsanto 公司于 1971 年开发出的一种广谱除草剂, 纯品为非挥发性白色固体, 溶于水不溶于一般的有机溶剂, 高效低毒, 是农业生产中应用最广泛的除草剂之一, 其主要代谢产物为氨甲基膦酸 (AMPA)。近年来, 随着社会对环境保护的日益重视, 草甘膦对人类和环境的危害受到普遍关注。2006 年颁布的 GB 5749-2006《生活饮用水卫生标准》将草甘膦列入饮用水检验指标, 规定饮用水中草甘膦浓度不得超过 0.7  $\text{mg/L}$ 。

草甘膦常用的检测方法有高效液相色谱法, 液相色谱质谱串联法, 气相色谱法等, 气相色谱法、高效液相色谱法操作繁琐、费时; 美国 EPA 方法 (1990) 和美国《水和废水标准检测方法》(第 20 版) 中提供的草甘膦和氨甲基膦酸的检验方法均为高效液相一柱后衍生一荧光检测法。根据草甘膦和氨甲基膦酸溶于水后的离子性质, 使用离子色谱仪对水中草甘膦和氨甲基膦酸进行同时测定, 此方法样品不需要前处理, 可直接进行测定, 操作简便快捷, 结果的重现性好, 准确度高。相比其它方法能节约大量的人力和物力, 便于普及, 能够满足饮用水检验标准的要求, 可以作为 GB/T 5750.9—2006《生活饮用水标准检验方法 农药指标》中的草甘膦检验方法的完善和补充。

## 5. 第 25 章 “氟苯脲” 25.1 “液相色谱串联质谱法”

对于苯基脲的测定, 在国内外现存文献中, 大多数应涉及食品样品, 中包括肉类、水果、蔬菜、茶叶、西红柿、海藻, 早期使用液相分析方法, 目前大多数采用液质分析方法, 这些文献中样品前处理多采用液液萃取法、加压溶剂萃取法、基质分散萃取法和固相萃取方法。由于分析的基质与水质分析基质不同, 可比性较小。国内外还没有饮用水中苯基脲测定的相关标准和法规。仅找到一篇关于地表水中苯基脲测定的文献, 即 2000 年, Arrido Frenieh A 采用液质分析地表水中五种苯基脲农药, 检出限在 0.3  $\text{ng/L}$  -6.0  $\text{ng/L}$ , 回收率在 95%-104%之间, 相对标准偏差在 5%-15%。第 25 章 “氟苯脲” 25.1 “液相色谱串联质谱法” 采用液质分析 11 种苯基脲农药, 检出限在 0.1  $\mu\text{g/L}$  -0.5  $\mu\text{g/L}$ , 回收率在 93.2%-109%之间, 相对标准偏差在 1.68%-6.44%, 与文献方法相比, 分析采用的仪器相同, 分析的种类从 5 种扩大到 11

种，基本涵盖了大部分的苯基脲杀虫剂，适用性更加广泛。

## 6. 第 36 章“氯硝柳胺” 36.1 “萃取-反萃取分光光度法” 和第 36 章“氯硝柳胺” 36.2 “高效液相色谱法”

氯硝柳胺是世界卫生组织推荐的高效灭螺药物，在我国作为灭螺药物应用多年，虽然世界卫生组织《饮用水水质准则》、美国 EPA 未将其列入指标范围，然而氯硝柳胺持续大范围、大剂量的使用对水体、土壤、植被、生物链及非目标生物的毒性的影响已越来越引起人们的关注。目前对于氯硝柳胺在环境和生物体内残留水平的研究，涉及到原药含量，施药区土壤、水产品、非目标动植物蓄积研究以及施药水体现场氯硝柳胺有效含量的快速测定等方面，分析方法主要有电位滴定法、分光光度计法和高效液相色谱法、液相色谱-质谱法，对于生活饮用水中氯硝柳胺残留量的检测的相关报道较少。第 36 章“氯硝柳胺” 36.2 “高效液相色谱法”根据氯硝柳胺的理化性质，在盐酸酸性条件下，加入氯化钠，以二氯甲烷为萃取剂，建立了生活饮用水中氯硝柳胺残留量的高效液相色谱测定方法。并考虑到我国的实际情况，因很多基层实验室并不具备高效液相色谱仪，同时建立了第 36 章“氯硝柳胺” 36.1 “萃取-反萃取分光光度法”测定生活饮用水中的氯硝柳胺含量的方法，易于基层单位普及与推广。

### (二) 2019 年立项

#### 1. 第 13 章“甲萘威” 13.4 “液相色谱串联质谱法”

国际组织与发达国家也有饮用水卫生标准及其标准检验方法，但我国的水污染有自己的特点，比如说把五氯酚农药品种纳入标准就是因为上世纪在长江流域灭钉螺曾广泛使用过。GB 5749 选择的农药水质指标与发达国家不一样，并且本方法检测的 6 种农药是需要衍生步骤，可操作性差的。从国外标准文献未检测到本标准中 6 种农药的检测方法，所以没有现成的国外检测标准采纳，必须要进行研制。

#### 2. 第 41 章“乙草胺” 41.1 气相色谱质谱法

在美国 EPA 方法 505 检测饮用水及水源水中半挥发有机物，包含乙草胺的测定，方法为气相色谱电子捕获检测器，正己烷液液萃取，检出限为 0.2 μg/L。

四、国家标准编制原则和确定国家标准主要内容（如技术指标、参数、公式、性能要求、试验方法、检验规则等）的论据（包括试验、统计数据），修订国家标准时，应增列新旧国家标准水平的对比

本次修订以 2006 年以来国内外发布的相关指标水质标准检验方法、发表的文献资料及水质检验领域的新技术、新方法为基础，确定技术路线，从样品采集和保存要求、试剂配制和使用要求、实验条件的选择、仪器参数的优化、方法的线性范围、检出限、精密度、准确度、实际水样测定以及干扰去除等方面开展实验研究，建立检验方法。同时在全国范围内选择不同区域的 3-5 个单位开展方法验证，进一步确认方法的有效性和适用性。同时，根据前期开展的对现行 GB/T 5750.9—2006《生活饮用水标准检验方法》追踪性评价中调查对象反映的问题及修订建议等对原有的国标方法进行重新评估和专家论证，对个别方法进行了补充和完善，同时删除了不能满足 GB 5749 评价要求、技术落后或现阶段已不适用的检验方法。

本次修订新增 9 个标准检验方法，现将新增方法中技术内容的依据分述如下：

### (一) 2011 年立项

## 1. 第8章“甲基对硫磷”8.3“液相色谱串联质谱法”编制依据

### 1.1. 方法原理

本方法采用水样经针式微孔滤膜过滤后直接进样的方法，以液相色谱-质谱/质谱的多反应监测(MRM)进行检测生活饮用水及其水源水中呋喃丹、莠去津和甲基对硫磷3种杀虫剂，外标法定量。

### 1.2. 方法适用范围

本方法适用于生活饮用水及其水源水中呋喃丹、莠去津和甲基对硫磷 3 种杀虫剂的测定。

### 1.3. 确定本方法内容的依据

方法研制单位为深圳市疾病预防控制中心(实验室编号1)，方法验证单位为：珠海市疾病预防控制中心(实验室编号2)、深圳市水质检测中心(实验室编号3)、深圳出入境检验检疫局(实验室编号4)。

#### 1.3.1. 方法线性范围和相关系数

本法呋喃丹、莠去津和甲基对硫磷 3 种杀虫剂的线性范围分别为 0.15  $\mu\text{g/L}$  -50.0  $\mu\text{g/L}$ 、0.10  $\mu\text{g/L}$  -50.0  $\mu\text{g/L}$  和 0.20  $\mu\text{g/L}$  -50.0  $\mu\text{g/L}$ ，线性相关系数 ( $r$ ) 均大于 0.998。

#### 1.3.2. 方法检出限

本法 3 种杀虫剂的最低检测质量分别为莠去津 0.002 ng、呋喃丹 0.003 ng 和甲基对硫磷 0.004 ng。取 20  $\mu\text{L}$  水样直接进样测定时，3 种杀虫剂的定量下限分别为莠去津 0.10  $\mu\text{g/L}$ 、呋喃丹 0.15  $\mu\text{g/L}$  和甲基对硫磷 0.20  $\mu\text{g/L}$ 。四家实验室测得的方法检出限和定量限结果详见表 4.1.1。

表 4.1.1 3 种杀虫剂方法检出限、定量限汇总表

单位为： $\mu\text{g/L}$

化合物名称	指标	实验室编号				均值
		1	2	3	4	
莠去津	检出限	0.03	0.020	0.018	0.02	0.02
	定量限	0.10	0.066	0.06	0.07	0.07
呋喃丹	检出限	0.04	0.037	0.038	0.04	0.04
	定量限	0.15	0.12	0.13	0.13	0.13
甲基对硫磷	检出限	0.05	0.048	0.051	0.05	0.05
	定量限	0.20	0.15	0.17	0.17	0.17

注：实验室编号：1 深圳市疾病预防控制中心，2 珠海市疾病预防控制中心，3 深圳市水质检测中心，4 深圳出入境检验检疫局。

#### 1.3.3. 干扰及消除

3 种杀虫剂浓度均为 5.0  $\mu\text{g/L}$  时，水中可能共存的己内酰胺、邻苯二甲酸酯、丙烯酰胺等多种化合物在浓度均为 20.0  $\mu\text{g/L}$  时不会干扰 3 种痕量杀虫剂的测定。

#### 1.3.4. 方法精密度

当呋喃丹、莠去津和甲基对硫磷 3 种杀虫剂的浓度为 0.50  $\mu\text{g/L}$ 、10.0  $\mu\text{g/L}$  和 50.0  $\mu\text{g/L}$  时，日内重复测定的相对标准偏差分别在 1.17%-4.92%之间；10 天日间重复测定的相对标准偏差在 2.09%-4.77%之间。四家实验室的精密度试验结果详见表 4.1.2。

表 4.1.2 3 种杀虫剂精密度测试数据汇总表

化合物	实验室	低浓度	中浓度	高浓度
-----	-----	-----	-----	-----

名称	编号	日内RSD %	日间RSD %	日内RSD %	日间RSD %	日内RSD %	日间RSD %
莠去津	1	4.92	4.65	4.35	4.57	2.17	3.99
	2	3.26	4.77	2.07	4.58	2.05	4.09
	3	3.54	3.78	3.05	3.65	2.36	2.87
	4	4.02	4.77	3.35	3.78	1.17	3.62
呋喃丹	1	4.77	3.86	2.31	3.33	2.02	2.71
	2	2.98	3.57	2.53	3.05	1.17	3.13
	3	3.62	4.67	2.94	3.88	1.67	3.93
	4	4.29	4.02	2.77	3.35	2.33	2.89
甲基对硫磷	1	4.25	3.68	3.25	3.33	2.18	2.21
	2	4.50	4.08	4.00	3.82	2.18	3.52
	3	4.34	4.71	3.65	2.36	2.83	3.39
	4	4.44	4.06	3.07	3.27	2.57	2.09

注：实验室编号：1 深圳市疾病预防控制中心，2 珠海市疾病预防控制中心，3 深圳市水质检测中心，4 深圳出入境检验检疫局。

### 1.3.5. 方法加标回收率

取饮用水样进行加标回收试验，当呋喃丹、莠去津和甲基对硫磷 3 种杀虫剂加入浓度分别为 0.50  $\mu\text{g/L}$ 、10.0  $\mu\text{g/L}$  和 50.0  $\mu\text{g/L}$  时，回收率在 91.0%~103.0%之间，四家实验室方法加标回收试验结果详见表 4.1.3。水源水和饮用水的加标实验结果一致。

表 4.1.3 3 种杀虫剂方法加标回收试验结果

化合物名称	实验室编号	回收率/%		
		低浓度	中浓度	高浓度
莠去津	1	93.4	96.1	98.0
	2	96.8	102.0	98.2
	3	95.0	97.6	97.8
	4	92.2	98.5	95.4
呋喃丹	1	92.2	98.0	98.4
	2	97.8	97.8	97.4
	3	91.0	102.1	93.2
	4	93.8	95.3	99.6
甲基对硫磷	1	96.2	94.0	99.0
	2	99.8	98.0	101.0
	3	97.4	94.7	103.0
	4	97.2	95.6	97.8

注：实验室编号：1 深圳市疾病预防控制中心，2 珠海市疾病预防控制中心，3 深圳市水质检测中心，4 深圳出入境检验检疫局。

### 1.3.6. 与现行标准方法（GB/T 5750.9—2006）的比较

当水样中3种杀虫剂呋喃丹、莠去津和甲基对硫磷的加标浓度分别为0.50  $\mu\text{g/L}$ 、10.0  $\mu\text{g/L}$  和50.0  $\mu\text{g/L}$ 时，本方法与现行GB/T 5750.9—2006《生活饮用水标准检验方法》测定的结果基本一致，相对标准偏差在0.82%~4.34%之间。

### 1.4. 小结

本标准采用直接进样方式经液相色谱串联质谱法测定生活饮用水及其水源水中呋喃丹、莠去津和甲基对硫磷3种杀虫剂的含量。

通过研究资料提出了直接进样方式，并优化了测定的仪器条件。本方法操作简便，测定结果可靠，方法的稳定性和重复性较好，四家实验室结果基本一致，所有参数均达到检验方法标准制定细则的要求，可以作为国家标准方法颁布使用。

## 2. 第12章“百菌清” 12.2“毛细管柱气相色谱法”编制依据

### 2.1. 方法原理

生活饮用水中的百菌清农药经过有机溶剂萃取后，进入色谱进行分离，用具有电子捕获检测器的气相色谱仪测定，以保留时间定性，外标法定量。

### 2.2. 方法适用范围

本标准适用于生活饮用水及其水源水中百菌清的测定。

### 2.3. 确定本方法内容的依据

方法研制单位为黑龙江省疾病预防控制中心（实验室编号1），方法验证单位为：哈尔滨市疾病预防控制中心（实验室编号2）、山东省疾病预防控制中心（实验室编号3）。

#### 2.3.1. 方法线性范围、回归方程及相关系数

水样中百菌清的测定范围为 0.000 12  $\mu\text{g/L}$ ~0.04  $\text{mg/L}$ 。配制百菌清标准系列浓度分别为 0、1  $\mu\text{g/L}$ 、2  $\mu\text{g/L}$ 、10  $\mu\text{g/L}$ 、20  $\mu\text{g/L}$ 、40  $\mu\text{g/L}$ ，取 1  $\mu\text{L}$  标准进样，测量保留时间及峰面积响应值，每个浓度重复测定 3 次，取峰面积响应值的平均值。三家实验室得到的线性范围、回归方程及相关系数详见表 4.2.1。

表 4.2.1 百菌清的方法线性范围、回归方程及相关系数

实验室编号	浓度范围/ ( $\mu\text{g/L}$ )	回归方程式	相关系数 r
1	0~40	$Y=39\ 406x+136.8$	0.9998
2	0~40	$Y=35\ 159x+503.4$	0.9995
3	0~40	$Y=33\ 888x+154.7$	0.9996

注：实验室编号：1 黑龙江省疾病预防控制中心，2 哈尔滨市疾病预防控制中心，3 山东省疾病预防控制中心。

#### 2.3.2. 方法检出限

若取 500 mL 水样经过处理后测定，则最低检测质量浓度为 0.04  $\mu\text{g/L}$ 。百菌清最低检测质量为 0.006 ng，若取 500 mL 水样经过处理后测定，百菌清的定量下限为 0.12  $\mu\text{g/L}$ 。三家实验室的方法检出限和定量下限结果详见表 4.2.2。

表 4.2.2 百菌清的方法检出限、定量下限汇总表

实验室编号	检出限/ ( $\mu\text{g/L}$ )	定量下限/ ( $\mu\text{g/L}$ )
1	0.04	0.12
2	0.02	0.06
3	0.02	0.06
最高值	0.04	0.12

注：实验室编号：1 黑龙江省疾病预防控制中心，2 哈尔滨市疾病预防控制中心，3 山东省疾病预防控制中心。

#### 2.3.3. 方法的干扰及消除

生活饮用水和饮用水，可能的共存的干扰农残有氯菊酯，林丹、三氯杀螨醇等，其结

果表明，在本实验条件下，各组分均不对百菌清产生干扰。

#### 2.3.4. 方法精密度试验

当水样加入标准百菌清 5 µg/L、15 µg/L 和 30 µg/L 时，三家实验室重复测定的百菌清相对标准偏差平均值为 4.7 %、4.1 % 和 1.9 %。三家实验室的精密度试验结果详见表 4.2.3。

表 4.2.3 百菌清的精密度试验结果 (n=6)

实验室 编号	低浓度			中浓度			高浓度		
	$\bar{x}_i$ µg/L	$S_i$ µg/L	RSD %	$\bar{x}_i$ µg/L	$S_i$ µg/L	RSD %	$\bar{x}_i$ µg/L	$S_i$ µg/L	RSD %
1	4.99	0.24	4.8	14.92	0.36	2.4	29.51	0.56	1.9
2	4.94	0.25	5.0	15.18	0.70	4.6	29.44	0.70	2.4
3	5.50	0.259	4.3	14.81	0.55	5.3	29.17	0.42	1.4
均值	5.14	0.25	4.7	14.97	0.54	4.1	29.37	0.56	1.9

#### 2.3.5. 方法加标回收试验

当百菌清加入量为 2.0 µg/L、10.0 µg/L 和 15.0 µg/L 时，三家实验室重复测定的百菌清回收率平均值分别为 91.3 %、97.0 % 和 97.1 %。三家实验室的加标回收试验结果详见表 4.2.4。

表 4.2.4 百菌清的回收率测试数据汇总表

实验室编号	回收率/%		
	低浓度	中浓度	高浓度
1	92.3	103.6	97.8
2	90.0	94.0	96.6
3	91.5	93.4	96.8
均值	91.3	97.0	97.1

注：实验室编号：1 黑龙江省疾病预防控制中心，2 哈尔滨市疾病预防控制中心，3 山东省疾病预防控制中心。

#### 2.3.6. 实际样品的测定

生活饮用水中的和水源水中百菌清主要是农药污染才能检测出来，正常水样中均未检出。

#### 2.4. 小结

本方法由哈尔滨市疾病预防控制中心、山东省疾病预防控制中心两家单位进行了验证，采用的测定条件与起草单位基本一致，三家研究结果基本一致。

采用液液萃取高弹石英毛细管柱气相色谱法测定生活饮用水和水源水中百菌清，具有操作简单、准确和易行等优点，该方法检出限满足要求，其他技术参数符合检测方法的要求。

### 3. 第 14 章 “溴氰菊酯” 14.2 “高效液相色谱法” 编制依据

#### 3.1. 方法原理

水样经 0.45 µm 水系滤膜过滤，滤液用高效液相色谱仪分离测定。根据拟除虫菊酯（甲氰菊酯、氯氟氰菊酯、溴氰菊酯；氰戊菊酯、氯菊酯）的保留时间定性（当拟除虫菊酯色谱峰强度合适时，可用其对应的紫外光谱图进一步确证），外标法定量。

#### 3.2. 方法适用范围

本方法适用于生活饮用水中拟除虫菊酯（甲氰菊酯、氯氟氰菊酯、溴氰菊酯；氰戊菊酯、氯菊酯）残留量的测定。

### 3.3. 确定本方法内容的依据

方法研制单位为广州市疾病预防控制中心（实验室编号 1），方法验证单位为：山东省疾病预防控制中心（实验室编号 2）、安徽省疾病预防控制中心（实验室编号 3）、广东省疾病预防控制中心（实验室编号 4）。

#### 3.3.1. 方法线性范围、回归方程及相关系数

本检测方法线性范围较宽，四家实验室分别测定了 0.05 mg/L~5.0 mg/L 的拟除虫菊酯（甲氰菊酯、氯氟氰菊酯、溴氰菊酯；氰戊菊酯、氯菊酯）的标准曲线，线性相关系数均在 0.999 以上。四家实验室测定结果见表 4.3.1。

表 4.3.1 拟除虫菊酯的方法线性范围、回归方程及相关系数

化合物名称	实验室编号	线性范围/(mg/L)	回归方程	相关系数 r
甲氰菊酯	1	0.05~5.0	$y=538\ 230.2x+790.4$	0.999 99
	2	0.05~5.0	$y=188\ 014.9+743\ 490.2x$	0.999 3
	3	0.05~5.0	$y=14.374x-1.041\ 1$	0.9995
	4	0.05~5.0	$y=546\ 016.5x-18\ 450.7$	0.999 92
氯氟氰菊酯	1	0.05~5.0	$y=546\ 483.2x+68.6$	0.999 99
	2	0.05~5.0	$y=132\ 207.3+509\ 779.1x$	0.999 9
	3	0.05~5.0	$y=11.748x-0.514\ 2$	0.999 5
	4	0.05~5.0	$y=559\ 975.9x-16\ 614.1$	0.999 93
溴氰菊酯	1	0.05~5.0	$y=385\ 207.1x-34.0$	0.999 99
	2	0.05~5.0	$y=137\ 888.7+467\ 630.2x$	0.999 2
	3	0.05~5.0	$y=11.578x-0.791\ 8$	0.999 6
	4	0.05~5.0	$y=380\ 118.8x-8\ 315.1$	0.999 93
氰戊菊酯	1	0.05~5.0	$y=410\ 511.1x+409.5$	0.999 99
	2	0.05~5.0	$y=147\ 167+615\ 119.4x$	0.999 5
	3	0.05~5.0	$y=12.599x-0.723\ 5$	0.999 5
	4	0.05~5.0	$y=388\ 460.6x-7\ 536.3$	0.999 94
氯菊酯（顺式）	1	0.05~5.0	$y=576\ 326.2x-458.7$	0.999 99
	2	0.05~5.0	$y=81\ 923.3+389664.6x$	0.999 9
	3	0.05~5.0	$y=8.192\ 8x-0.297\ 8$	0.999 5
	4	0.05~5.0	$y=546\ 415.7x-9\ 838.2$	0.999 94
氯菊酯（反式）	1	0.05~5.0	$y=574\ 939.4x-1\ 530.3$	0.999 82
	2	0.05~5.0	$y=24\ 795.7+161\ 501.7x$	0.999 7
	3	0.05~5.0	$y=5.316\ 7x-0.192$	0.999 6
	4	0.05~5.0	$y=549\ 062.3x-7\ 247.4$	0.999 81

注：实验室编号：1广州市疾病预防控制中心，2山东省疾病预防控制中心，3安徽省疾病预防控制中心，4广东省疾病预防控制中心。

#### 3.3.2. 方法检出限

按照信噪比等于 3 计算方法检出限。由于各单位所用仪器灵敏度、色谱柱型号及新旧程度不同，测得检出限有所不同。四家实验室测定结果见表 4.3.2。结果显示，拟除虫菊酯的方法检出限为甲氰菊酯 3.0 μg/L、氯氟氰菊酯 4.0 μg/L、溴氰菊酯 6.0 μg/L、氰戊菊酯 5.0 μg/L、氯菊酯（顺式+反式）4.0 μg/L。

表 4.3.2 拟除虫菊酯的方法检出限

实验室 编号	检出限/( $\mu\text{g/L}$ )					
	甲氰菊酯	氯氟氰菊酯	溴氰菊酯	氰戊菊酯	氯菊酯(顺式)	氯菊酯(反式)
1	2.8	3.2	5.7	5	3.5	4.1
2	2.4	3.8	6	4.5	2.8	5.2
3	2.5	3	3	3	4	5
4	2.7	3.4	5.5	4.5	3.8	4.5

注：实验室编号：1广州市疾病预防控制中心，2山东省疾病预防控制中心，3安徽省疾病预防控制中心，4广东省疾病预防控制中心。

### 3.3.3. 干扰及消除

在上述色谱条件下，分析呋喃丹、甲萘威、莠去津、草甘膦、氯唑磷、残杀威、三唑磷，这些组分不会对检测 5 种拟除虫菊酯造成干扰。

### 3.3.4. 方法精密度试验

四家实验室精密度试验测定结果见表 4.3.3。结果显示 5 种拟除虫菊酯重复测量的 RSD 分别为甲氰菊酯 $<0.5\%$ 、氯氟氰菊酯 $<0.5\%$ 、溴氰菊酯 $<0.5\%$ 、氰戊菊酯 $<0.6\%$ 、氯菊酯(顺式+反式) $<0.6\%$ 。

表 4.3.3 拟除虫菊酯的方法精密度测定结果

实验室编号	各组份添加量 mg/L	RSD/%				
		甲氰菊酯	氯氟氰菊酯	溴氰菊酯	氰戊菊酯	氯菊酯(顺+反)
1 (n=8)	0.05	0.48	0.32	0.35	0.30	0.51
	0.50	0.42	0.30	0.11	0.31	0.45
	5.0	0.29	0.21	0.13	0.30	0.41
2 (n=6)	0.05	0.39	0.45	0.37	0.48	0.53
	0.50	0.30	0.44	0.28	0.37	0.41
	5.0	0.26	0.18	0.34	0.22	0.36
3 (n=6)	0.05	0.40	0.35	0.42	0.51	0.48
	0.50	0.30	0.32	0.38	0.42	0.31
	5.0	0.29	0.11	0.15	0.22	0.40
4 (n=6)	0.05	0.45	0.40	0.38	0.42	0.55
	0.50	0.40	0.35	0.22	0.35	0.50
	5.0	0.30	0.25	0.18	0.32	0.45

注：实验室编号：1广州市疾病预防控制中心，2山东省疾病预防控制中心，3安徽省疾病预防控制中心，4广东省疾病预防控制中心。

### 3.3.5. 方法加标回收试验

四家实验室加标回收试验结果见表 4.3.4。结果显示拟除虫菊酯的加标回收率分别为甲氰菊酯 97%~101%、氯氟氰菊酯 98%~100%、溴氰菊酯 99%~102%、氰戊菊酯 98%~102%、氯菊酯(顺式+反式) 97%~100%。

表 4.3.4 拟除虫菊酯的加标回收试验结果

实验室编号	本底值 mg/L	各组份添加量 mg/L	回收率/%				
			甲氰菊酯	氯氟氰菊酯	溴氰菊酯	氰戊菊酯	氯菊酯(顺+反)
1 (n=8)	0	0.05	98	98.6	99.8	101	97.6
	0	0.50	101	98.3	99.2	98.6	99.2
	0	5.0	100	100	99.9	99.8	100

2 (n=6)	0	0.05	97.8	98.5	98.1	99.2	97.4
	0	0.50	98.9	99.4	100.6	98.2	99.1
	0	5.0	99.7	100	99.2	100	99.8
3 (n=6)	0	0.05	99.2	98.4	99.6	101	97.2
	0	0.50	102	98	98.8	102	99.2
	0	5.0	100	100	100	99.8	99.9
4 (n=6)	0	0.05	98.5	98.5	99.1	100	97.2
	0	0.50	101	99	99.5	101	98.5
	0	5.0	99.5	99.3	102	98.5	99.4

注：实验室编号：1广州市疾病预防控制中心，2山东省疾病预防控制中心，3安徽省疾病预防控制中心，4广东省疾病预防控制中心。

### 3.3.6. 实际样品测定

四家实验室实际样品测定结果见表 4.3.5。

表 4.3.5 拟除虫菊酯实际样品测定结果

实验室编号	样品份数	拟除虫菊酯含量/( $\mu\text{g/L}$ )
1	40	未检出
2	30	未检出
3	30	未检出
4	25	未检出

注：实验室编号：1广州市疾病预防控制中心，2山东省疾病预防控制中心，3安徽省疾病预防控制中心，4广东省疾病预防控制中心。

### 3.3.7. 谱图

拟除虫菊酯标准色谱图详见图 4.3.1。各组分出峰顺序及保留时间为：甲氰菊酯 10.357 min；氯氟氰菊酯 11.385 min；溴氰菊酯 11.970 min；氰戊菊酯 12.432 min；氯菊酯(顺式)13.291 min；氯菊酯(反式) 14.804 min。

当拟除虫菊酯色谱峰强度合适时，可用其对应的紫外光谱图进一步确证。紫外光谱图见图 4.3.2。

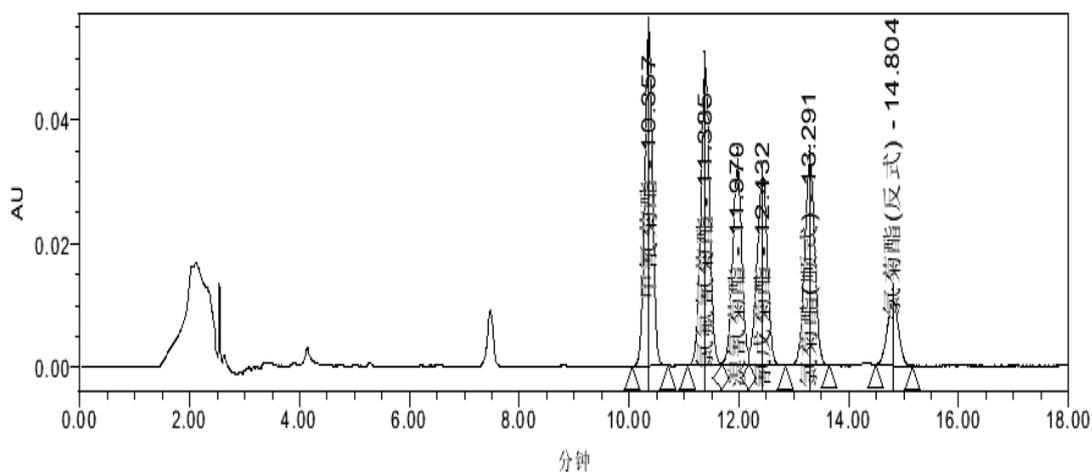


图 4.3.1 拟除虫菊酯标准液相色谱图

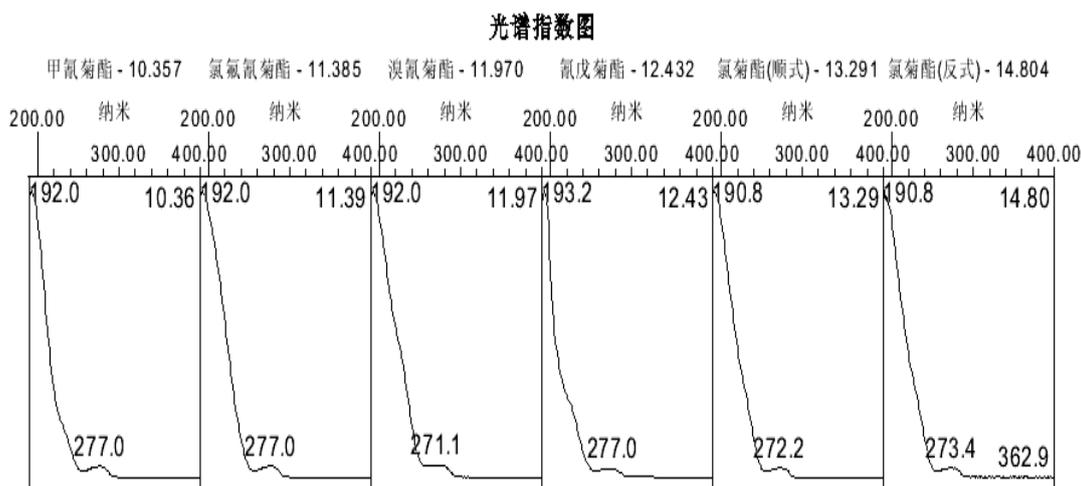


图 4.3.2 拟除虫菊酯的紫外光谱图

### 3.4. 小结

本法经四家实验室研究结果显示,在不同仪器型号及条件下,四家实验室的各项技术指标基本一致,方法检出限、线性范围、精密度、加标回收率等均能满足国家卫生标准的要求,具有可行性。

## 4. 第 21 章“草甘膦” 21.2 “离子色谱法” 编制依据

### 4.1. 方法原理

水样中草甘膦和氨甲基膦酸以及其它阴离子随氢氧根体系(氢氧化钾或氢氧化钠)淋洗液进入离子交换柱系统(由保护柱和分离柱组成),根据分析柱对各离子的亲和力不同进行分离,已分离的草甘膦和氨甲基膦酸经抑制器系统转换成高电导率的离子型化合物,而淋洗液则转化成低电导率的水,由电导检测器测量各种组分的电导率,以保留时间定性,以峰面积或峰高定量。

### 4.2. 方法适用范围

本方法适用于生活饮用水中草甘膦和氨甲基膦酸浓度的测定。

### 4.3. 确定本方法内容的依据

方法研制单位为河北省疾病预防控制中心(实验室编号 1),方法验证单位为:广州市疾病预防控制中心(实验室编号 2)、山东省疾病预防控制中心(实验室编号 3)、天津市疾病预防控制中心(实验室编号 4)、重庆渝北区疾病预防控制中心(实验室编号 5)。

#### 4.3.1. 色谱条件

四家实验室的色谱条件见表4.4.1。

表4.4.1 四个验证单位的色谱条件汇总

色谱条件	广州市疾病预防控制中心	山东省疾病预防控制中心	天津市疾病预防控制中心	重庆渝北区疾病预防控制中心
分析柱	Dionex IonPac AS19 (250 mm×2 mm)	Dionex IonPac AS19	Dionex IonPac AS19 (250 mm×4 mm)	Dionex IonPac AS19 (250 mm×4 mm)
保护柱	Dionex IonPac AG19	Dionex IonPac AG19	Dionex IonPac AG19	Dionex IonPac AG19

	(50 mm×2 mm)		(50 mm×4 mm)	(50 mm×4 mm)
流动相	KOH	KOH	KOH	KOH
淋洗液浓度/梯度淋洗程序	0~25 min, 10 mmol/L; 25.1 min~40 min, 30 mmol/L; 40.1 min, 浓度还原为 10 mmol/L	0~25 min, 12 mmol/L; 25.1~48 min, 30 mmol/L; 48.1~55 min, 12 mmol/L	0~20 min, 12 mmol/L; 20.1 min~35 min, 30 mmol/L; 35.1 min, 浓度还原为 12 mmol/L	0~25 min, 12 mmol/L; 25.1~55 min, 30 mmol/L; 55.1 min, 浓度还原为 12 mmol/L
淋洗液流速 mL/min	0.25	1.00	1.00	1.00
抑制电流 mA	28	75	75	75
进样量/μL	150	100	100	100
柱温/°C	25	25	30	25

#### 4.3.2. 线性范围、方法检出限和定量限汇总

草甘膦和氨甲基磷酸的标准工作曲线见图 4.4.1 和图 4.4.2。

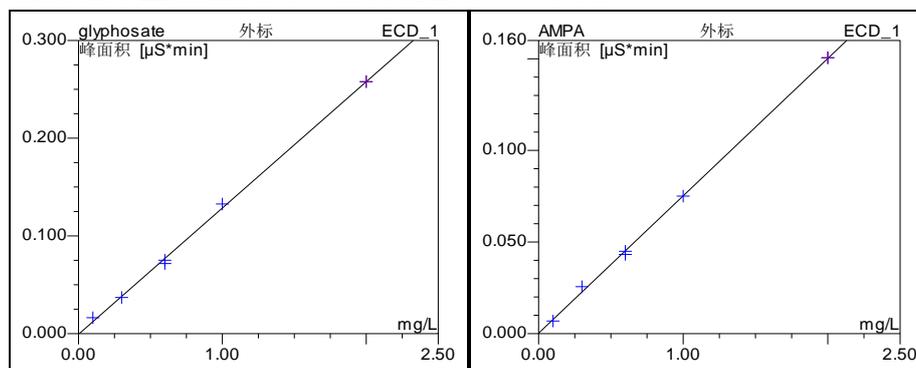


图 4.4.1 草甘膦标准工作曲线

图 4.4.2 氨甲基磷酸标准工作曲线

根据三倍信噪比 (Signal/Noise) 计算方法的检出限, 十倍信噪比 (Signal/Noise) 计算方法的定量限, 即最低检测质量浓度。五家实验室的结果见表 4.4.2。五家实验室得出的草甘膦检出限为 0.004 4 mg/L~0.05 mg/L, 定量限 0.015 mg/L~0.15 mg/L; 氨甲基磷酸检出限为 0.017 mg/L~0.06 mg/L, 定量限 0.056 mg/L~0.18 mg/L。

综合各实验室的测定情况, 确定本方法草甘膦最低检测质量为 15 ng, 若取样 100μL 直接进样, 则其最低检测质量浓度为 0.15 mg/L, 线性范围 0.15 mg/L~2.0 mg/L; 氨甲基磷酸最低检测质量为 18 ng, 若取样 100μL 直接进样, 则其最低检测质量浓度为 0.18 mg/L, 线性范围 0.18 mg/L~2.0 mg/L。

表 4.4.2 草甘膦和氨甲基磷酸的线性范围、检出限和定量限

实验室编号	组分名称	线性范围 mg/L	回归方程	相关系数	检出限 mg/L	定量限 mg/L
1	草甘膦	0.10~2.0	y=0.082 5x-0.001 6	0.999 3	0.025	0.084
	氨甲基磷酸	0.10~2.0	y=0.055 6x-0.000 1	0.995 6	0.03	0.10
2	草甘膦	0.10~2.0	y=0.736 9x+0.003 41	0.999 8	0.004 4	0.015
	氨甲基磷酸	0.10~2.0	y=1.816 4x-0.092 4	0.999 6	0.017	0.056
3	草甘膦	0.30~2.0	y=0.211 3x-0.008 2	0.998 4	0.03	0.10

	氨甲基膦酸	0.30~2.0	$y=0.0889x-0.0025$	0.9987	0.03	0.10
4	草甘膦	0.10~2.0	$y=0.1661x+0.0002$	0.9999	0.03	0.10
	氨甲基膦酸	0.10~2.0	$y=0.047x-0.0005$	0.9999	0.03	0.10
5	草甘膦	0.30~2.0	$y=0.2126x+0.008319$	0.9997	0.05	0.15
	氨甲基膦酸	0.18~1.20	$y=0.1232x+0.01811$	0.9998	0.06	0.18

注：实验室编号：1 河北省疾病预防控制中心，2 广州市疾病预防控制中心，3 山东省疾病预防控制中心，4 天津市疾病预防控制中心，5 重庆渝北区疾病预防控制中心。

#### 4.3.3. 干扰及消除

依据国标 GB 5749—2006 规定，出厂水中余氯含量不得高于 4 mg/L，不得低于 0.3 mg/L，管网末梢水中余氯含量不得低于 0.05 mg/L。配制含草甘膦 0.78 mg/L 的自来水溶液，分别加入不同浓度的有效氯，分别用 3, 3', 5, 5'-四甲基联苯胺比色法和本法测定样品中的余氯和草甘膦含量。结果见表 4.4.3。数据显示，随着水中余氯浓度的升高，草甘膦的浓度逐渐降低，可见水中余氯对草甘膦的检测具有负干扰，因此在采样时需加入抗坏血酸除去余氯。

表 4.4.3 不同浓度余氯下测得的草甘膦含量

$\rho_B / (\text{mg/L})$		$\rho_B / (\text{mg/L})$	
水样余氯	草甘膦	水样余氯	草甘膦
0	0.778	1.0	<0.10
0.05	0.656	2.0	<0.10
0.1	0.633	3.0	<0.10
0.2	0.57	4.0	<0.10

用余氯含量 0.3 mg/L 的纯水配制草甘膦标准溶液进行测定，放置一天，草甘膦含量降低 29%；放置两天，草甘膦含量降低 38%。

利用本方法测定饮用水，草甘膦和氨甲基膦酸可与水中的常见阴离子  $\text{Cl}^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{NO}_3^-$  实现很好的分离（图 4.4.3）。国标 GB 5749—2006 规定，饮用水中氯化物和硫酸盐含量均不得高于 250 mg/L，经多次实验证明水样中同时含有 250 mg/L 氯化物和 250 mg/L 硫酸盐不干扰草甘膦和氨甲基膦酸的测定；向含  $\text{Ca}^{2+}$  200 mg/L、 $\text{Mg}^{2+}$  20 mg/L、 $\text{Fe}^{3+}$  0.6 mg/L、 $\text{Mn}^{2+}$  0.2 mg/L、 $\text{Cu}^{2+}$  2.0 mg/L、 $\text{Zn}^{2+}$  2.0 mg/L 的实际水样中，加入草甘膦和氨甲基膦酸标准测定，其回收率良好。此外，一般的非离子有机物在离子电导检测时不会产生信号，也不会影响其测定。

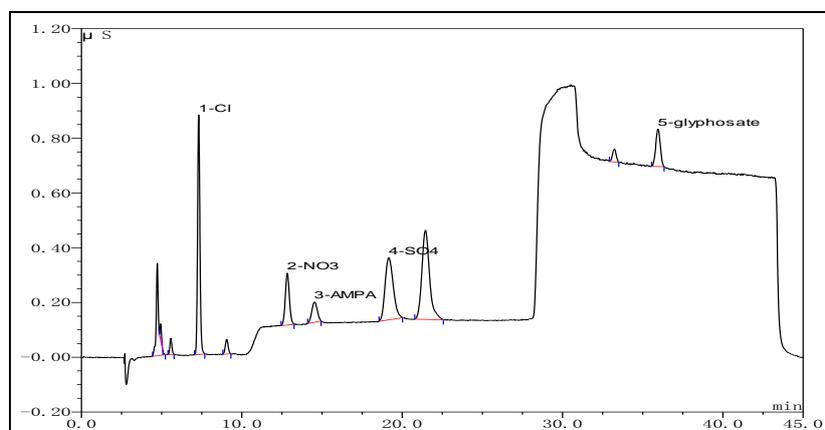


图 4.4.3 混合标准溶液色谱图 (0.6 mg/L)

#### 4.3.4. 方法精密度试验

五家实验室用本法对低、中、高浓度草甘膦标准溶液（浓度范围 0.06 mg/L~1.50 mg/L）重复测定的相对标准偏差分别为 0.87%~3.4%、0.14%~1.7%、0.51%~1.57%，结果详见表 4.4.4。

五家实验室用本法对低、中、高浓度氨甲基磷酸标准溶液（浓度范围 0.08 mg/L~1.20 mg/L）重复测定的相对标准偏差分别为 0.74%~7.9%，0.35%~5.34%，0.18%~5.63%，结果详见表 4.4.5。

实际样品低、中、高浓度草甘膦标准溶液加标（加标浓度范围 0.20 mg/L~1.0 mg/L）重复测定的相对标准偏差分别为 0.54%~6.16%，0.47%~5.67%，0.63%~4.97%，实际样品低、中、高浓度氨甲基磷酸标准溶液加标（加标浓度范围 0.20 mg/L~1.0 mg/L）重复测定的相对标准偏差分别为 0.53%~11.8%，0.14%~2.66%，1.62%~2.83%。五家实验室的结果详见表 4.4.6。

表 4.4.4 草甘膦标准溶液的精密度测试结果 (n=6)

实验室 编号	低浓度/ (mg/L)			中浓度/ (mg/L)			高浓度/ (mg/L)		
	$\bar{x}_i$	$S_i$	RSD <sub>i</sub> %	$\bar{x}_i$	$S_i$	RSD <sub>i</sub> %	$\bar{x}_i$	$S_i$	RSD <sub>i</sub> %
1	0.062	0.002 1	3.4	0.470	0.007 9	1.7	1.146	0.014 4	1.3
2	0.207	0.002 16	1.05	0.585	0.002 48	0.424	0.986	0.001 55	1.57
3	0.201	0.002 2	1.07	0.606	0.002 3	0.38	1.02	0.012	1.18
4	0.1984	0.001 7	0.87	0.601 3	0.000 8	0.14	1.022 5	0.014 8	1.45
5	0.2973	0.001 6	1.13	0.897 0	0.004 3	0.41	1.501	0.007 7	0.51

注：实验室编号：1 河北省疾病预防控制中心，2 广州市疾病预防控制中心，3 山东省疾病预防控制中心，4 天津市疾病预防控制中心，5 重庆渝北区疾病预防控制中心。

表 4.4.5 氨甲基磷酸标准溶液的精密度测试结果 (n=6)

实验室 编号	低浓度/ (mg/L)			中浓度/ (mg/L)			高浓度/ (mg/L)		
	$\bar{x}_i$	$S_i$	RSD <sub>i</sub> %	$\bar{x}_i$	$S_i$	RSD <sub>i</sub> %	$\bar{x}_i$	$S_i$	RSD <sub>i</sub> %
1	0.088	0.007 0	7.9	0.650	0.010 3	1.6	1.179	0.006 6	0.56
2	0.186	0.004 68	2.51	0.574	0.030 6	5.34	0.999	0.056 2	5.63
3	0.204	0.002 0	1.00	0.606	0.002 9	0.48	1.05	0.015	1.47
4	0.200 6	0.003 6	1.79	0.603 0	0.002 5	0.42	1.002 1	0.010 2	1.02
5	0.180 5	0.001 2	0.74	0.542 3	0.000 82	0.35	0.899 5	0.001 5	0.18

注：实验室编号：1 河北省疾病预防控制中心，2 广州市疾病预防控制中心，3 山东省疾病预防控制中心，4 天津市疾病预防控制中心，5 重庆渝北区疾病预防控制中心。

表 4.4.6 草甘膦和氨甲基磷酸实际样品的精密度测试结果 (n=6)

实验室编 号*	低浓度 RSD <sub>i</sub> /%		中浓度 RSD <sub>i</sub> /%		高浓度 RSD <sub>i</sub> /%	
	草甘膦	氨甲基磷酸	草甘膦	氨甲基磷酸	草甘膦	氨甲基磷酸
1	6.16	11.8	5.67	2.66	4.97	1.98
2	1.97	2.94	0.79	1.28	3.35	1.91
3	1.96	1.18	0.31	0.37	1.51	1.62
4	1.67	1.59	0.19	4.40	0.63	2.83
5	0.54	0.53	0.47	0.14	1.60	2.33
均值	2.46	3.61	1.49	1.77	2.41	2.13

注：实验室编号：1 河北省疾病预防控制中心，2 广州市疾病预防控制中心，3 山东省疾病预防控制中心，

4 天津市疾病预防控制中心，5 重庆渝北区疾病预防控制中心。

#### 4.3.5. 方法加标回收试验

以不同地区的样品进行低、中、高浓度加标试验（加标浓度范围 0.20 mg/L~1.0 mg/L），草甘膦回收率范围分别为 92.5%~101%、86.3%~100%、96.3%~102%，氨甲基膦酸回收率范围分别为 81.3%~98.9%、96.5%~103%、97.9%~109%。五家实验室的加标回收试验结果详见表 4.4.7。自来水加标色谱图见图 4.4.4。

表 4.4.7 草甘膦和氨甲基膦酸实际样品加标回收率测定结果汇总表

实验室 编号	低浓度/%		中浓度/%		高浓度/%	
	草甘膦	氨甲基膦酸	草甘膦	氨甲基膦酸	草甘膦	氨甲基膦酸
1	92.8	81.3	97.4	103	98.2	109
2	93.2	94.6	86.3	98.1	98.7	97.9
3	92.5	91.5	97.5	96.5	99.6	99.4
4	101	98.9	100	96.9	102	101
5	97.2	97.5	97.4	97.9	96.3	98.2
均值	95.3	92.8	95.7	98.5	98.9	101.1

注：实验室编号：1 河北省疾病预防控制中心，2 广州市疾病预防控制中心，3 山东省疾病预防控制中心，4 天津市疾病预防控制中心，5 重庆渝北区疾病预防控制中心。

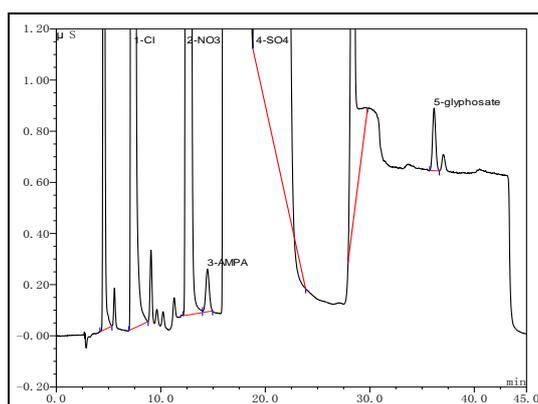


图 4.4.4 自来水加标色谱图（1.0 mg/L）

#### 4.3.6. 实际样品测定

2013 年，用本法对河北省若干地区的百余份水样（市政自来水）进行检测，均未检出草甘膦和氨甲基膦酸。

#### 4.4. 小结

综上所述，离子色谱法测定饮用水中草甘膦和氨甲基膦酸，方法简便，快速，稳定，灵敏度高，精密度、准确度、重复性好，能够满足生活饮用水的标准要求。并且离子色谱仪运行成本较低且普及，可以更好地完善国标方法，建议推广使用。

### 5. 第 25 章“氟苯脒” 25.1 “液相色谱串联质谱法” 编制依据

#### 5.1. 方法原理

样品采用高效液相色谱串联质谱直接测定，保留时间和两对母子离子对定性，外标法定量。

#### 5.2. 方法适用范围

本标准方法适用于生活饮用水中 11 种苯基脲素类杀虫剂的定性定量测定。

### 5.3. 材料与方法

#### 5.3.1. 仪器

Waters 公司 H-Class 型超高效液相色谱仪、AB 公司 API 4000 三重四极质谱、Barnstead 公司 Nanopure 纯水机。

#### 5.3.2. 试剂

标准品：纯度大于 99%，购于德国 Dr. Ehrenstorfer；甲醇和乙腈为色谱纯，购于 Fisher 公司；乙酸铵分析纯购于广州化学试剂公司。

#### 5.3.3. 方法

##### 5.3.3.1. 色谱条件

色谱柱：Waters BEH C<sub>18</sub>, 2.3 mm×100 mm, 1.7 μm；流速：250 μL/min；进样量：10 μL；柱温：40 °C；运行时间：12 min。

流动相：A：甲醇，B：5 mmol 乙酸铵，梯度洗脱。

表 4.5.1 梯度洗脱条件

时间/min	A/%	B/%
0	40	60
5	90	10
8	90	10
8.1	40	60
12	40	60

##### 5.3.3.2. 质谱条件

ESI 负电离；多离子反应监测 (MRM)；碰撞气 (CAD)：68.95 KPa (10 psi)；气帘气 (CUR) 137.9 KPa (20 psi)；雾化气 (GS1)：344.75 KPa (50 psi)；加热气 (GS2)：344.75 KPa (50 psi)；喷雾电压 (IS)：-4 500 v；去溶剂温度 (TEM)：600 °C；扫描时间：50 ms；各苯基脲素类杀虫剂的保留时间 (t<sub>R</sub>)、离子对(m/z)、去簇电压(DP)和碰撞电压(CE)见表 4.5.2。

表 4.5.2 11 种苯基脲素类杀虫剂的保留时间、离子对、去簇电压和碰撞电压

化合物名称	t <sub>R</sub> min	离子对 m/z	去簇电压 DP eV	碰撞电压 CE eV
甲氧隆	3.01	227.0/212.0*/168.0	57	17 / 25
敌草隆	4.82	230.9/186*/150.0	45	24 / 32
氯虫苯甲酰胺	5.02	482.0/204*/202.0	36	20 / 27
利谷隆	5.32	246.8/159.8*/231.9	35	16 / 18
除虫脲	6.16	308.9/288.9*/156.0	45	9 / 13
杀铃脲	6.55	356.8/154.3*/84.0	60	18 / 55
氟铃脲	6.82	459.1/439.0*/403.1	40	20 / 20
氟丙氧脲	7.21	509.1/325.9*/175.0	45	27 / 50
氟苯脲	7.30	379.1/195.9*/358.8	35	29 / 9

氟虫脲	7.61	487.0/156.3*/467.0	45	21 / 9
氟啶脲	7.87	539.9/520.1*/356.6	60	17 / 30

注：\*为定量离子，其他为定性离子。

#### 5.3.3.3. 标准溶液的配制

标准储备溶液 11 种苯基脲素类杀虫剂标准溶液：准确称取 11 种苯基脲素类杀虫剂 10.0 mg，置于 10 mL 容量瓶中，用甲醇稀释至刻度。本储备标准溶液置于冰箱-18℃ 保存。

混合标准中间液：准确量取储备标准溶液标准溶液各 1.00 mL，将标准储备溶液用甲醇分别稀释，配制成浓度分别为 50 μg/mL、10 μg/mL、5 μg/mL、2 μg/mL 和 1.0 μg/mL 的混合标准中间液。本溶液置于冰箱 4℃ 保存。

#### 5.3.3.4. 样品测定

取样品溶液 10 μL 进样分析，根据保留时间和两对母子离子对定性。记录色谱峰面积，从标准曲线获得相对应的被测组分浓度。

#### 5.3.3.5. 计算

取混合标准中间液，用超纯水稀释，配制成浓度 0 ng/mL、0.10 ng/mL、0.50 ng/mL、1.00 ng/mL、5.00 ng/mL、10.0 ng/mL、50.0 ng/mL 的标准系列，取 10 μL 进样分析，绘制标准曲线。样品中目标化合物浓度根据下列公式计算得出。

$$\rho = \rho_1 \times k$$

式中：

$\rho$ ——样品中被测组分浓度，mg/L；

$\rho_1$ ——从标准曲线上查出测试溶液中被测组分的质量浓度，μg/L；

$k$ ——样品稀释倍数。

若测定液经过稀释，则在计算时加入稀释倍数。

### 5.4. 确定本方法内容的依据

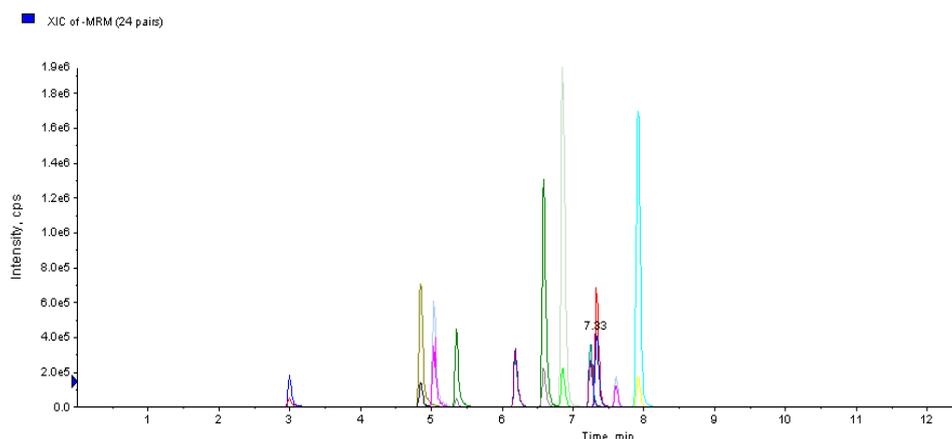
方法研制单位为广东省疾病预防控制中心（实验室编号 1），方法验证单位为：广州市疾病预防控制中心（实验室编号 2）、珠海市疾病预防控制中心（实验室编号 3）、茂名市疾病预防控制中心（实验室编号 4）。

#### 5.4.1. 质谱条件的选择

根据待测物的化学电离性质，选用 ESI 负电离作为离子化模式。实验以 11 种物质母离子为基础，采用子离子扫描方式选择最优的两特征离子为化合物的定量离子和定性离子，并优化碰撞电压（CE）、去簇电压（DP）使子离子的强度最大。最后配制 11 种物质的混标以多反应监测（MRM）方式优化雾化气（GS1）、辅助气（GS2）、气帘气（CUR）、碰撞气（CAD）、离子源电压（IS）、离子化温度（TEM）等质谱参数，使混标中每种物质的离子化效率达到最佳。

#### 5.4.2. 流动相的选择

实验比较了甲醇和乙腈两种流动相对 11 种苯基脲素类杀虫剂的分离效果，使用乙腈为流动相时，由于乙腈洗脱能力强，11 种苯基脲素类杀虫剂不能完全分开，实验中使用甲醇和乙酸铵（10 mmol/L）为（4+6）作为初始流动相梯度洗脱，取得较好的分离效果，且样品运行时间短，在 12 分钟内能完全出峰。11 种苯基脲素类杀虫剂的标准质谱离子流图见图 4.5.1。



1、甲氧隆 (3.01 min); 2、敌草隆 (4.82 min); 3、氯虫苯甲酰胺 (5.02 min); 4、利谷隆 (5.32 min); 5、除虫脲 (6.16 min); 6、杀铃脲 (6.55 min); 7、氟铃脲 (6.55 min); 8、氟丙氧脲 (6.82 min); 9、氟苯脲 (7.21 min); 10、氟虫脲 (7.61 min); 11、氟啶脲 (7.87 min)。

图 4.5.1 11 种苯基脲素类杀虫剂的标准质谱离子流图 (10.0 μg/L)

#### 5.4.3. 柱温的选择

实验比较了 25 °C, 30 °C, 40 °C, 50 °C 四种柱温的分离效果, 在 25 °C, 30 °C 条件下, 出峰时间较长, 而且柱压较高; 在 50 °C 下氯虫苯甲酰胺和氟苯脲两种物质强度明显下降, 可能温度过高发生降解, 柱温在 40 °C 条件下, 分离度和峰型都比较好, 同时避免了农药在测定过程中由于温度升高造成的降解。

#### 5.4.4. 前处理条件的选择

实验中比较了液液萃取和直接进样两种方法。液液萃取分别使用二氯甲烷和三氯甲烷进行提取, 提取液真空浓缩后用甲醇定容进样分析, 结果回收率不高。考虑到苯基脲素类杀虫剂降解快, 需要找一种快速简单的前处理方法以减少苯基脲素类杀虫的降解。液质联用测定这 11 种物质具有较高的灵敏度, 检出限均能达到 μg/L 级, 所以样品前处理可以采用过滤后直接进样。

#### 5.4.5. 方法线性范围及相关系数

在设定的色谱条件下, 分别配制不同浓度的标准溶液, 在选定的色谱和质谱条件下进行测定, 以苯基脲素类杀虫剂的浓度为横坐标, 以质谱的响应值为纵坐标, 做标准曲线, 各实验室的线性范围及相关系数结果见表 4.5.3。

表 4.5.3 4 家实验室的 11 种苯基脲素杀虫剂线性范围及相关系数

化合物名称	1		2		3		4	
	线性范围 μg/L	相关系数	线性范围 μg/L	相关系数	线性范围 μg/L	相关系数	线性范围 μg/L	相关系数
甲氧隆	0.2~500	0.999 7	0.10~200	0.999 8	0.05~200	0.9991	0.2~300	0.999 1
敌草隆	0.2~500	0.999 6	0.10~200	0.999 1	0.02~100	0.999 8	0.2~200	0.999 9
氯虫苯甲酰胺	0.2~500	0.999 5	0.20~200	0.999 7	0.05~200	0.999 8	0.5~500	0.999 3
利谷隆	0.2~500	0.999 8	0.20~200	0.999 8	0.05~200	0.999 3	0.5~500	0.999 5
除虫脲	0.2~500	0.999 7	0.50~500	0.999 8	0.5~200	0.999 8	0.5~500	0.999 0
杀铃脲	0.2~500	0.999 6	0.50~500	0.999 6	0.5~200	0.999 9	0.2~500	0.999 7

氟铃脲	0.05~200	0.999 9	0.50~500	0.999 8	0.5~200	0.999 3	0.3~200	0.999 3
氟丙氧脲	0.05~200	0.999 3	0.20~200	0.999 2	0.02~200	0.999 8	0.02~200	0.999 4
氟苯脲	0.05~200	0.999 9	0.50~500	0.999 4	0.5~100	0.999 2	0.5~300	0.999 7
氟虫脲	0.1~300	0.999 7	0.50~500	0.999 5	0.5~200	0.999 1	0.5~500	0.999 5
氟啶脲	0.1~300	0.999 6	0.50~500	0.999 6	0.5~200	0.999 7	0.5~200	0.999 7

注：实验室编号：1 为广东省疾病预防控制中心；2 为广州市疾病预防控制中心；3 为珠海市疾病预防控制中心；4 为茂名市疾病预防控制中心。

#### 5.4.6. 方法的最低检测质量浓度

在空白水样中分别添加苯基脲素类杀虫剂，以 3 倍信噪比 (S/N) 计算，在进样量 10  $\mu\text{L}$  时，得到各实验室的苯基脲素类杀虫剂最低检测质量浓度详见表 4.5.4。

表 4.5.4 4 家实验室的 11 种苯基脲素杀虫剂最低检测质量浓度

化合物名称	最低检测质量浓度 / ( $\mu\text{g/L}$ )			
	1	2	3	4
甲氧隆	0.05	0.03	0.03	0.05
敌草隆	0.01	0.01	0.02	0.02
氯虫苯甲酰胺	0.01	0.03	0.05	0.02
利谷隆	0.01	0.03	0.02	0.02
除虫脲	0.03	0.02	0.01	0.03
杀铃脲	0.02	0.02	0.02	0.01
氟铃脲	0.01	0.02	0.02	0.01
氟丙氧脲	0.03	0.01	0.01	0.03
氟苯脲	0.02	0.05	0.03	0.02
氟虫脲	0.05	0.06	0.01	0.02
氟啶脲	0.01	0.03	0.05	0.01

注：实验室编号：1 为广东省疾病预防控制中心；2 为广州市疾病预防控制中心；3 为珠海市疾病预防控制中心；4 为茂名市疾病预防控制中心。

#### 5.4.7. 加标回收试验和精密度试验

取空白水样为本底，分别作中浓度和低浓度的加标实验测定回收率，每个加标样品做六个平行样测定，分别计算加标回收率和相对标准偏差。四家实验室的加标回收试验结果及精密度结果见表 4.5.5。

表 4.5.5 4 家实验室的 11 种苯基脲素杀虫剂加标回收试验结果及精密度结果 (n=6)

化合物名称	实验室编号*	低浓度			中浓度		
		加标浓度 $\mu\text{g/L}$	回收率 %	RSD %	加标浓度 $\mu\text{g/L}$	回收率 %	RSD %
甲氧隆	1	1	93.2	4.71	50	99.1	5.13
	2	2	99.4	5.77	100	99.4	3.97
	3	1	94.8	5.68	40	96.9	1.69
	4	2	97.1	5.25	50	99.3	4.09
敌草隆	1	1	99.3	6.37	50	98.2	4.00
	2	2	101.5	5.36	100	100.7	3.91

	3	1	100.8	5.04	40	99.4	2.27
	4	2	97.5	4.45	50	98.8	3.57
氯虫苯甲酰胺	1	1	99.5	5.96	50	102	4.53
	2	2	98.8	4.45	100	98.2	3.16
	3	1	94.1	5.31	40	99.7	2.30
	4	2	99.7	2.97	50	101	3.64
利谷隆	1	1	98.2	5.15	50	96.0	2.82
	2	2	95.5	4.19	100	102.2	4.08
	3	1	105.6	5.80	40	98.5	2.82
	4	2	97.5	4.53	50	96.8	2.16
除虫脲	1	1	100	5.18	50	100	5.18
	2	2	95.3	5.43	100	105.7	2.97
	3	1	96.5	2.54	40	99.2	4.11
	4	2	95.9	5.73	50	100	4.18
杀铃脲	1	1	100	4.02	50	97.6	2.92
	2	2	96.9	3.72	100	102.3	3.37
	3	1	93.3	5.19	40	97.8	3.83
	4	2	95.2	4.80	50	101	2.37
氟铃脲	1	1	107	5.39	50	101	2.67
	2	2	103.3	2.78	100	96.8	4.76
	3	1	106.7	5.39	40	97.1	2.12
	4	2	94.4	5.29	50	101	2.57
氟丙氧脲	1	1	99.2	5.43	50	94.5	3.10
	2	2	99.8	2.90	100	101.3	4.92
	3	1	96.2	4.99	40	97.5	1.28
	4	2	96.8	4.33	50	98.9	2.08
氟苯脲	1	1	108	3.56	50	107	3.70
	2	2	99.2	5.02	100	100.0	3.63
	3	1	109.4	4.39	40	98.2	2.05
	4	2	95.4	5.70	50	105	3.00
氟虫脲	1	1	98.9	4.26	50	98.7	6.10
	2	2	94.9	5.46	100	98.5	2.18
	3	1	97.5	6.03	40	99.1	5.69
	4	2	99.1	3.07	50	97.9	3.28
氟啶脲	1	1	100	6.44	50	96.3	2.56
	2	2	97.9	5.52	100	97.6	1.58
	3	1	95.6	2.82	40	98.1	3.64
	4	2	93.4	3.30	50	97.1	1.97

注：实验室编号：1 为广东省疾病预防控制中心；2 为广州市疾病预防控制中心；3 为珠海市疾病预防控制中心；4 为茂名市疾病预防控制中心。

#### 5.4.8. 样品测定

分别采集广州市越秀区和海珠区两个点的生活饮用水、广州海珠桥段珠江水和江湾桥段的珠江水作为实际样品，11 种苯基脲素类杀虫剂均未检出，结果见表 4.5.6。

表 4.5.6 4 家实验室的 11 种苯基脲素杀虫剂实际水样的测定结果

化合物名称	样品	测定值/( $\mu\text{g/L}$ )
氟苯脲	生活饮用水 1 (越秀区)	<LOD
	生活饮用水 2 (海珠区)	<LOD
	珠江水 1 (海珠桥段)	<LOD
	珠江水 2 (江湾桥段)	<LOD
杀铃脲	生活饮用水 1 (越秀区)	<LOD
	生活饮用水 2 (海珠区)	<LOD
	珠江水 1 (海珠桥段)	<LOD
	珠江水 2 (江湾桥段)	<LOD
氟虫脲	生活饮用水 1 (越秀区)	<LOD
	生活饮用水 2 (海珠区)	<LOD
	珠江水 1 (海珠桥段)	<LOD
	珠江水 2 (江湾桥段)	<LOD
除虫脲	生活饮用水 1 (越秀区)	<LOD
	生活饮用水 2 (海珠区)	<LOD
	珠江水 1 (海珠桥段)	<LOD
	珠江水 2 (江湾桥段)	<LOD
氟啶脲	生活饮用水 1 (越秀区)	<LOD
	生活饮用水 2 (海珠区)	<LOD
	珠江水 1 (海珠桥段)	<LOD
	珠江水 2 (江湾桥段)	<LOD
氟铃脲	生活饮用水 1 (越秀区)	<LOD
	生活饮用水 2 (海珠区)	<LOD
	珠江水 1 (海珠桥段)	<LOD
	珠江水 2 (江湾桥段)	<LOD
敌草隆	生活饮用水 1 (越秀区)	<LOD
	生活饮用水 2 (海珠区)	<LOD
	珠江水 1 (海珠桥段)	<LOD
	珠江水 2 (江湾桥段)	<LOD
甲氧隆	生活饮用水 1 (越秀区)	<LOD
	生活饮用水 2 (海珠区)	<LOD
	珠江水 1 (海珠桥段)	<LOD
	珠江水 2 (江湾桥段)	<LOD
利谷隆	生活饮用水 1 (越秀区)	<LOD
	生活饮用水 2 (海珠区)	<LOD
	珠江水 1 (海珠桥段)	<LOD
	珠江水 2 (江湾桥段)	<LOD
氯虫苯甲酰胺	生活饮用水 1 (越秀区)	<LOD
	生活饮用水 2 (海珠区)	<LOD
	珠江水 1 (海珠桥段)	<LOD
	珠江水 2 (江湾桥段)	<LOD
氟丙氧脲	生活饮用水 1 (越秀区)	<LOD

	生活饮用水 2 (海珠区)	<LOD
	珠江水 1 (海珠桥段)	<LOD
	珠江水 2 (江湾桥段)	<LOD

### 5.5. 小结

本方法采用液相色谱串联质谱同时测定生活饮用水中 11 种苯基脲素类杀虫剂，利用高效液相色谱的高效分离和串联质谱灵敏度高、特异性好的优点进行 11 种物质的定性定量分析。前处理方法采用直接进样，简单高效。本方法适宜于生活饮用水中 11 种苯基脲素类杀虫剂的定性定量分析，可为卫生监督提供良好的技术支持。

## 6. 第 36 章 “氯硝柳胺” 36.1 “萃取-反萃取分光光度法” 编制依据

### 6.1. 方法原理

本法根据氯硝柳胺在酸性条件下溶于乙酸丁酯-石油醚混合萃取溶剂 (1+9)，再用氢氧化钠反萃取有机相中的氯硝柳胺，用分光光度法测定。

### 6.2. 方法适用范围

本法适用于生活饮用水及其水源水中氯硝柳胺 ( $C_{13}H_8Cl_2N_2O$ ) 的测定。

### 6.3. 确定本方法内容的依据

方法研制单位为扬州市疾病预防控制中心 (实验室编号 1)，方法验证单位为：江苏省疾病预防控制中心 (实验室编号 2)、南京市疾病预防控制中心 (实验室编号 3)、镇江市疾病预防控制中心 (实验室编号 4)。

#### 6.3.1. 方法的线性和检出限

本实验中配制氯硝柳胺的浓度为 0.02 mg/L、0.04 mg/L、0.06 mg/L、0.1 mg/L、0.2 mg/L，重复测定 6 次，线性方程为  $y=0.001752x+0.006209$ ，相关系数为 0.999 5，线性范围为 0.020 mg/L~0.200 mg/L。根据标准曲线的斜率，以吸光度 (扣除空白) 为 0.010 相对应的浓度值为检出限，以净吸光度 0.02 所对应的含量为测定下限。样品取样量为 250 mL，计算出检出限为 2.2  $\mu\text{g}$ ，即样品最低检出浓度为 0.008 8 mg/L，测定下限为 5  $\mu\text{g}$ ，即样品最低测定浓度为 0.020 mg/L。

#### 6.3.2. 方法的精密度试验

四家实验室测定 0.020 mg/L、0.100 mg/L、0.200 mg/L 的水样，重复测定 6 次，结果见表 4.6.1。

表 4.6.1 氯硝柳胺的精密度测定结果 (n=6)

浓度 mg/L	实验室 编号	测定值 mg/L						均值 mg/L	RSD %
0.0200	1	0.018 6	0.021 2	0.021 2	0.021 2	0.018 6	0.018 6	0.019 9	7.1
	2	0.018 6	0.021 1	0.021 2	0.021 6	0.019 9	0.019 3	0.020 3	6.0
	3	0.018 6	0.021 1	0.021 2	0.018 7	0.018 9	0.019 9	0.019 7	6.1
	4	0.019 5	0.019 0	0.018 6	0.020 0	0.020 5	0.021 0	0.019 8	4.5
0.1000	1	0.099 0	0.099 0	0.101 6	0.096 4	0.104 2	0.101 6	0.100 3	2.7
	2	0.101 7	0.104 5	0.104 5	0.098 6	0.105 3	0.105 2	0.103 3	2.6
	3	0.103 9	0.104 5	0.104 6	0.098 8	0.097 4	0.100 0	0.101 5	3.2
	4	0.105 2	0.104 1	0.098 6	0.104 5	0.101 2	0.104 5	0.103 0	2.5
0.2000	1	0.197 6	0.192 4	0.205 4	0.200 2	0.202 8	0.195 0	0.198 9	2.4
	2	0.200 5	0.204 0	0.208 2	0.200 5	0.195 8	0.197 4	0.201 1	2.2

	3	0.205 4	0.204 0	0.209 2	0.205 3	0.197 2	0.192 9	0.202 4	3.0
	4	0.207 2	0.204 5	0.203 8	0.198 5	0.195 8	0.192 9	0.200 5	2.8

注：实验室编号：1 扬州市疾病预防控制中心；2 江苏省疾病预防控制中心；3 南京市疾病预防控制中心；4 镇江市疾病预防控制中心。

### 6.3.3. 方法的加标回收试验

四家实验室取自来水样进行加标回收试验，氯硝柳胺加标量分别为0.020 0、0.100 0、0.200 0 mg/L，重复测定6次，测定其回收率，结果见表4.6.2。氯硝柳胺加标量分别为0.020 0、0.100 0、0.200 0 mg/L的回收率范围分别为93.0%~108%、96.4%~105%和96.2%~105%。

表4.6.2 氯硝柳胺的加标回收测定结果 (n=6)

本底值 mg/L	加标量 mg/L	实验室 编号	测定值 mg/L						回收率 %
0	0.0200	1	0.018 6	0.021 2	0.021 2	0.021 2	0.018 6	0.018 6	93.0~106
		2	0.018 6	0.021 1	0.021 2	0.021 6	0.019 9	0.019 3	93.0~108
		3	0.018 6	0.021 1	0.021 2	0.018 7	0.018 9	0.019 9	93.0~106
		4	0.019 5	0.019 0	0.018 6	0.020 0	0.020 5	0.021 0	93.0~105
0	0.1000	1	0.099 0	0.099 0	0.101 6	0.096 4	0.104 2	0.101 6	96.4~104
		2	0.101 7	0.104 5	0.104 5	0.098 6	0.105 3	0.105 2	98.6~105
		3	0.103 9	0.104 5	0.104 6	0.098 8	0.097 4	0.100 0	97.4~105
		4	0.105 2	0.104 1	0.098 6	0.104 5	0.101 2	0.104 5	98.6~105
0	0.2000	1	0.197 6	0.192 4	0.205 4	0.200 2	0.202 8	0.195 0	96.2~103
		2	0.200 5	0.204 0	0.208 2	0.200 5	0.195 8	0.197 4	97.9~104
		3	0.205 4	0.204 0	0.209 2	0.205 3	0.197 2	0.192 9	96.4~105
		4	0.207 2	0.204 5	0.203 8	0.198 5	0.195 8	0.192 9	96.4~104

注：实验室编号：1 扬州市疾病预防控制中心；2 江苏省疾病预防控制中心；3 南京市疾病预防控制中心；4 镇江市疾病预防控制中心。

### 6.3.4. 干扰试验

分别在不含余氯(余氯浓度<0.05 mg/L)、含余氯(余氯浓度为0.30 mg/L)的水样中添加氯硝柳胺(加标浓度为0.200 0 mg/L)，分别于常温和低温(<4 ℃)条件下保存，连续3天测定氯硝柳胺的回收率。结果见表4.6.3。

结果显示，水样中余氯浓度、测定时间以及保存的温度对氯硝柳胺的加标回收率均有影响。氯硝柳胺的加标回收率随着测定时间的延长而明显下降。水样中含有余氯时，回收率明显低于不含余氯的测定结果。保存温度对氯硝柳胺的加标回收率也有影响，但影响不大，低温保存的回收率稍高于常温保存的回收率。总的来说，水样中的余氯浓度以及测定时间对测定结果影响最大，在实际工作中应去除水样中余氯的干扰，并尽快测定样品。

表4.6.3 氯硝柳胺的干扰试验

余氯浓度 (Cl <sub>2</sub> ,mg/L)	保存 条件	氯硝柳胺本底浓度 mg/L	氯硝柳胺加标浓度 mg/L	氯硝柳胺实测值/(mg/L)			回收率/%		
				第1天	第2天	第3天	第1天	第2天	第3天
<0.05	<4 ℃	0	0.2	0.200 8	0.170 4	0.162 8	100.4	85.2	81.4
	常温	0	0.2	0.197 2	0.166 4	0.158 8	98.6	83.2	79.4
0.3	<4 ℃	0	0.2	0.187 2	0.117 6	0.112 8	93.6	58.8	56.4
	常温	0	0.2	0.183 2	0.116 4	0.106 0	91.6	58.2	53.0

### 6.3.5. 去除干扰试验

分别在不含余氯（余氯浓度 $<0.05$  mg/L）、含余氯（余氯浓度为 $0.30$  mg/L）的水样中添加氯硝柳胺（加标浓度为 $0.2000$  mg/L），分别加入抗坏血酸（浓度为 $0.02$  g/L）和硫代硫酸钠（浓度为 $0.10$  g/L），分别于 $0$ 小时， $24$ 小时， $48$ 小时测定氯硝柳胺的回收率。结果见表4.6.4。结果显示， $0.02$  g/L的抗坏血酸和 $0.10$  g/L硫代硫酸钠可以很好的去除水中余氯的干扰， $48$ h内的氯硝柳胺的加标回收率在 $96.6\% \sim 102\%$ 。

表 4.6.4 氯硝柳胺的去除干扰试验结果

抗干扰剂 (浓度)	余氯浓度 mg/L	氯硝柳胺本底浓度 mg/L	氯硝柳胺加标浓度 mg/L	氯硝柳胺实测值/(mg/L)			回收率/%		
				0 h	24 h	48 h	0 h	24 h	48 h
抗坏血酸 (0.02g/L)	0.3	0	0.2	0.198 4	0.197 2	0.193 2	99.2	98.6	96.6
	$<0.05$	0	0.2	0.199 6	0.199 2	0.197 2	99.8	99.6	98.6
硫代硫酸钠 (0.10g/L)	0.3	0	0.2	0.196	0.198 4	0.194 0	98.0	99.2	97.0
	$<0.05$	0	0.2	0.200 4	0.199 2	0.195 6	100.2	99.6	97.8

### 6.3.6. 与高效液相色谱法的比较

配制 $0.2000$  mg/L的氯硝柳胺水样，分别用高效液相色谱法与萃取-反萃取分光光度计法测定，比较两种方法的检测结果，经F检验，P值 $<0.05$ ， $F=0.198$ ，经查表 $F_{0.05, (5, 5)}=7.15$ ， $F < F_{0.05, (5, 5)}$ ，在 $\alpha=0.05$ 水平上，两种方法的检测结果没有显著性差异。

表 4.6.5 氯硝柳胺的 HPLC 与化学法的比较

方法	本底浓度 mg/L)	加入浓度 mg/L	测得浓度 mg/L	平均值 mg/L	相对标准偏差 %
HPLC 法	0	0.200	0.199 0.205 0.206 0.206 0.210 0.202	0.205	1.8
化学法	0	0.200	0.194 0.206 0.208 0.195 0.186 0.189	0.196	4.5

### 6.3.7. 样品测定

使用本方法对水源水、自来水、湖水水样进行测定，其检测结果见表4.6.6。

表 4.6.6 实际样品氯硝柳胺的测定结果

水样编号（类型）	本底值 mg/L	加标浓度 mg/L	测定值 mg/L	回收率 %
1（一厂水源水）	0	0.200	0.192 6	96.3
2（三厂水源水）	0	0.200	0.193 1	96.6
3（四厂水源水）	0	0.200	0.197 8	98.9
4（五厂水源水）	0	0.200	0.201 5	100.8
5（湖水）	0	0.200	0.183 3	91.6
6（末梢水）	0	0.200	0.198 8	99.4

## 6.4. 小结

综上所述，本方法精密度、准确度、回收率和重复性均能满足国际要求，而且仪器价格便宜，可以作为液相方法的补充，以满足不同地区的需要。

## 7. 第 36 章“氯硝柳胺” 36.2 “高效液相色谱法” 编制依据

### 7.1. 方法原理

本方法根据氯硝柳胺的理化性质，采用磨口塞玻璃瓶采集水样，在盐酸酸性条件下，加入氯化钠，以二氯甲烷为萃取剂，经 Kromasil -C<sub>18</sub> 柱（4.6 mm×250 mm，5 μm，100 Å）分离，配有二极管阵列检测器的高效液相色谱检测。

## 7.2. 方法适用范围

本法适用于生活饮用水中氯硝柳胺的测定。

## 7.3. 确定本方法内容的依据

方法研制单位为扬州市疾病预防控制中心（实验室编号 4），方法验证单位为：江苏省疾病预防控制中心（实验室编号 1）、南京市疾病预防控制中心（实验室编号 2）、镇江市疾病预防控制中心（实验室编号 3）。

### 7.3.1. 色谱条件的选择：

#### 7.3.1.1. 流动相条件的选择

在其他实验条件相同的情况下比较了不同配比的甲醇+水与乙腈+水两种流动相；在甲醇:水=85:15 条件下峰型对称性和分离效果都较好，且甲醇毒性小于乙腈，因此，本方法选用甲醇:水=85:15 作为流动相。

#### 7.3.1.2. 检测波长的选择

本方法利用二极管阵列检测器对氯硝柳胺在 190 nm~700 nm 之间进行波长扫描，在本流动相条件下氯硝柳胺在 330 nm 处有最大吸收波长，本实验采用甲醇作为溶剂定容处理样品，甲醇的紫外吸收波长在 190 nm~200 nm，对本实验无干扰，故选用有较强吸收的 330 nm 作为本方法的检测波长。

### 7.3.2. 水样前处理方法的选择

在盐酸酸性条件下，分别选择二氯甲烷液液萃取方法、石油醚液液萃取方法和 C<sub>18</sub> 小柱吸附甲醇洗脱的固相萃取方法，对相同浓度的加标水样进行加标回收率对比实验，经色谱分析，结果表明二氯甲烷的萃取回收率优于其它三种方法，通过进一步实验发现在加入氯化钠的条件下能降低氯硝柳胺在水相溶解度，有效提高二氯甲烷萃取率，故本方法选择在盐酸酸性条件，加入氯化钠，以二氯甲烷作为萃取剂，提取、浓缩水样。

### 7.3.3. 方法的线性和检测限

四家实验室以氯硝柳胺浓度为横坐标，峰面积为纵坐标，绘制标准曲线，方法线性范围、相关系数以及最低检测质量浓度见表 4.7.1。线性范围为 0.2 mg/L~25 mg/L，相关系数 r 为 0.999 9。最低检测质量为 2 ng，以 3 倍噪声信号比计算，最低检测限为 0.06 mg/L。若取 200 ml 水样测定，最低检测浓度为 0.000 3 mg/L，最低检出质量浓度为 0.001 mg/L。

氯硝柳胺标准色谱图见图 4.7.1。

表4.7.1 氯硝柳胺的方法线性范围、回归方程、相关系数及最低检出质量浓度

实验室编号	线性范围 mg/L	回归方程	相关系数	最低检出质量浓度 mg/L
1	0.2~25.0	$Y=3.787 \times 10^4 X+7.009 \times 10^2$	0.999 9	0.001
2	0.2~25.0	$Y=3.786 \times 10^4 X+7.326 \times 10^2$	0.999 9	0.001
3	0.2~25.0	$Y=3.833 \times 10^4 X+2.783 \times 10^2$	0.999 9	0.001
4	0.2~25.0	$Y=3.834 \times 10^4 X+2.279 \times 10^2$	0.999 9	0.001

注：实验室编号：1 江苏省疾病预防控制中心，2 南京市疾病预防控制中心，3 镇江市疾病预防控制中心，4 扬州市疾病预防控制中心。

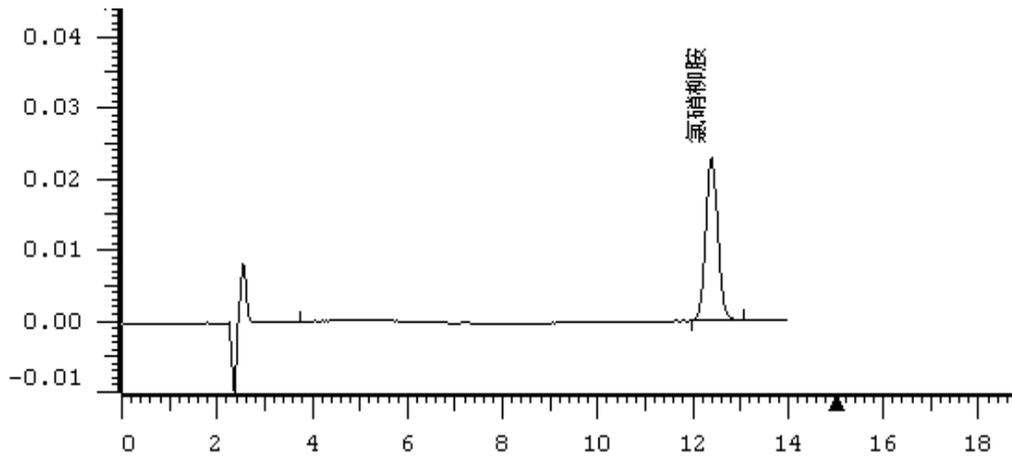


图 4.7.1 氯硝柳胺标准色谱图

#### 7.3.4. 方法的准确度和精密度试验

四家实验室分别在 200 ml 水样中加入 4  $\mu\text{g}$ 、40  $\mu\text{g}$ 、200  $\mu\text{g}$ （相当于水样中氯硝柳胺浓度为 0.02 mg/L、0.2 mg/L、1.0 mg/L）三个浓度的氯硝柳胺标准溶液，按上述实验条件重复测定 6 次，测定结果见表 4.7.2。

表 4.7.2 样品氯硝柳胺加标回收率和精密度试验 (n=6)

实验室 编号	本底值 mg/L	加标浓度 mg/L	测定值/ (mg/L)						测定均值 mg/L	加标回收率 %	RSD %
			1	2	3	4	5	6			
1	0	0.02	0.019	0.021	0.020	0.019	0.021	0.021	0.020	95.02~103.9	1.37~3.77
		0.20	0.194	0.195	0.197	0.204	0.204	0.197	0.198		
		1.00	0.996	1.013	0.975	1.011	0.996	0.994	0.998		
2	0	0.02	0.019	0.021	0.020	0.019	0.021	0.021	0.020		
		0.20	0.199	0.197	0.194	0.201	0.204	0.199	0.199		
		1.00	1.013	0.982	1.013	0.978	0.997	0.988	0.997		
3	0	0.02	0.021	0.021	0.020	0.021	0.021	0.019	0.020		
		0.20	0.195	0.197	0.204	0.195	0.200	0.202	0.207		
		1.00	0.988	1.020	0.975	1.014	0.990	0.980	0.997		
4	0	0.02	0.021	0.020	0.019	0.020	0.020	0.021	0.020		
		0.20	0.207	0.193	0.193	0.200	0.203	0.198	0.199		
		1.00	0.992	1.011	0.977	1.007	0.996	0.996	0.996		

注：实验室编号：1 江苏省疾病预防控制中心，2 南京市疾病预防控制中心，3 镇江市疾病预防控制中心，4 扬州市疾病预防控制中心。

#### 7.3.5. 样品测定

使用本方法对水源水、自来水、湖水水样进行测定，其检测结果见表 4.7.3，样品加标色谱图见图 4.7.2。

表 4.7.3 氯硝柳胺的实际样品测定结果

水样编号 (类型)	本底值 mg/L	加标浓度 mg/L	测定值 mg/L	回收率 %
1 (一厂水源水)	<0.000 3	0.2	0.190 2	95.1
2 (三厂水源水)	<0.000 3	0.2	0.193 6	96.8

3 (四厂水源水)	<0.000 3	0.2	0.206 7	103.4
4 (五厂水源水)	<0.000 3	0.2	0.192 2	96.1
5 (湖水)	<0.000 3	0.2	0.181 9	90.9
6 (末梢水)	<0.000 3	0.2	0.195 7	97.9

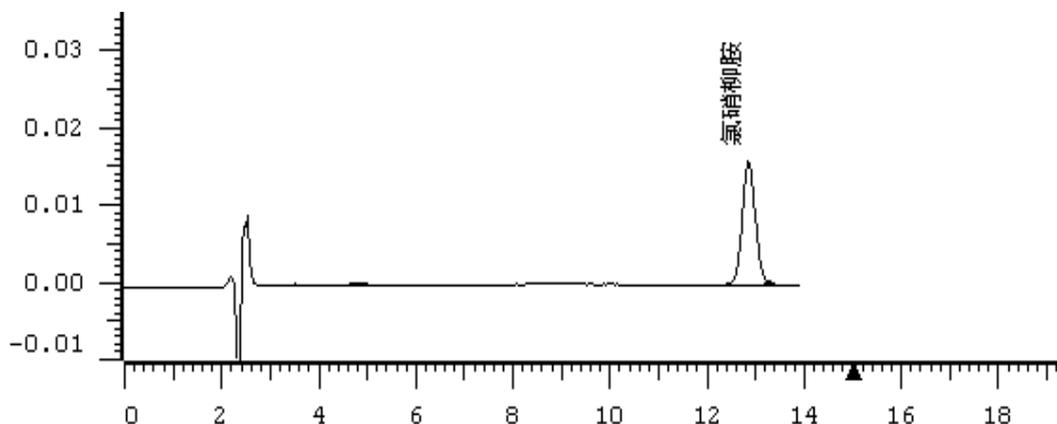


图 4.7.2 样品加标色谱图

### 7.3.6. 干扰试验

取末梢水和水箱水样，测定余氯含量，得到末梢水样余氯为 0.3 mg/L，水箱水样余氯为 <0.05 mg/L。分别在上述两种水中加入氯硝柳胺标准，配制成 0.2 mg/L 的加标水样，连续 3 天测定氯硝柳胺的回收率。结果见表 4.7.4。结果显示，水样中余氯浓度、测定时间对氯硝柳胺的加标回收率均有影响。氯硝柳胺的回收率随着测定时间的延长而下降。水样中含有余氯时，回收率随着测定时间的延长而明显下降。通过加入硫代硫酸钠可消除氯带来的影响。水样采集后应尽快测定。

表 4.7.4 氯硝柳胺的干扰试验结果

水样名称	余氯浓度 mg/L	本底浓度 mg/L	加标浓度 mg/L	氯硝柳胺实测值/mg/L			回收率/%		
				第 1 天	第 2 天	第 3 天	第 1 天	第 2 天	第 3 天
末梢水	0.3	0	0.2	0.192	0.114	0.062	96.0	57.0	30.9
水箱水	<0.05	0	0.2	0.194	0.186	0.183	97.0	93.0	91.5

### 7.3.7. 稳定性试验

用二氯甲烷萃取 1.0 mg/L 的加标水样，萃取液于 4 °C 冰箱保存。分别于 1、3、5 天测定，结果见表 4.7.5。结果表明萃取液在 4 °C 冰箱保存条件下，5 天内萃取液中的氯硝柳胺含量无显著变化。

表 4.7.5 氯硝柳胺的稳定性试验结果

保存条件	本底浓度 mg/L	加标浓度 mg/L	实测值/(mg/L)			回收率/%		
			第 1 天	第 3 天	第 5 天	第 1 天	第 3 天	第 5 天
4 °C	0	1.0	0.989	0.994	1.01	98.9	99.4	101

### 7.4. 小结

本方法具有选择性强、线性范围宽、精密度高、准确度好。经四个实验室对浓度范围为 0.01 mg/L~1.25 mg/L 的加标水样重复六次测定，其相对标准偏差均小于 5%，加标回收率为 95.02%~103.9%，适用于生活饮用水中氯硝柳胺残留量检测。

## (二) 2019 年立项

### 1. 第 13 章“甲萘威” 13.4 “液相色谱串联质谱法” 编制依据

方法研制单位为江苏省疾病预防控制中心（实验室编号 1），方法验证单位为：北京市疾病预防控制中心（实验室编号 2）、安徽省疾病预防控制中心（实验室编号 3）、湖南省疾病预防控制中心（实验室编号 4）。

新增方法包含 6 个指标，都属于 GB/T 5750.9—2006《生活饮用水标准检验方法 农药指标》，排序见表 4.8.1。本次修订后的排序为 GB/T 5750.9 中第 13 章。

表 4.8.1 检测项目的排序

名称	GB/T 5750.9—2006 编号	新排序
灭草松	第 12 章	5750.9 第 13 章
2,4-滴	第 13 章	
呋喃丹	第 15 章	
甲萘威	第 10 章	
莠去津	第 17 章	
五氯酚	第 21 章	

为了使方法适用于不同灵敏度的仪器设备，方法研制单位方法开发过程中用到的 2 台高效液相色谱串联质谱仪器，两者投入使用时间相差近 10 年。

仪器 1: Acquity UPLC / Quattro Micro，江苏省疾病预防控制中心理化实验室 2002 年安装投入使用，用于 SPE 富集后上机检测。

仪器 2: ACCELA / TSQ Quatum Access Max，江苏省疾病预防控制中心理化实验室 2011 年安装投入使用，用于直接进样检测。

#### 1.1. 范围和最低检测质量浓度

本方法规定了生活饮用水中灭草松、2,4-滴、呋喃丹、甲萘威、莠去津和五氯酚的高效液相色谱-串联质谱法测定方法。

本方法适用于生活饮用水。

最低检测质量浓度的确定：依据 GB/T 5750.3-2006《生活饮用水标准检验方法 水质分析质量控制》中检出限的估算方法，把标准曲线最低点 5.0  $\mu\text{g/L}$  的标准溶液连续进样 20 次，求出峰面积的标准偏差，乘以信噪比 10，再除以线性方程的斜率，得到各化合物在仪器上的定量限浓度均小于 5  $\mu\text{g/L}$ （具体为 0.2~4.1  $\mu\text{g/L}$ ），见表 4.8.2。由于样品前处理富集了 10 倍，所以方法最低检测质量浓度是仪器定量限的十分之一，即 0.5  $\mu\text{g/L}$ ，即 0.000 5  $\text{mg/L}$ 。

表 4.8.2 线性方程与仪器最低定量浓度（固相萃取法）

化合物	线性方程	最低定量浓度/ ( $\mu\text{g/L}$ )
灭草松	$Y = 57.0 X + 11$	4.1
2, 4-滴	$Y = 32.5 X + 14$	2.3
呋喃丹	$Y = 570 X - 7.0$	0.2
甲萘威	$Y = 114 X + 5.5$	1.6
莠去津	$Y = 144 X - 8.6$	1.7
五氯酚	$Y = 39.3 X + 6.8$	3.9

GB/T 5750 是为 GB 5749 为服务的。表 4.8.3 为检测方法的最低检测质量浓度与卫生限值浓度对比。由表可见，现行 GB/T 5750 中 6 种化合物最低检测质量浓度与限值浓度比值介于 0.1%~25%，本方法最低检测质量浓度为 0.000 5  $\text{mg/L}$ ，其与限值浓度比值介于 0.2%~25%。本方法灵敏度满足卫生限值的需要，且与现有方法的检出限保持在同一水平。

表 4.8.3 检测方法的最低检测质量浓度与卫生限值浓度对比

序号	名称	GB 5749 限值 mg/L	GB/T 5750 最低 检测质量浓度 mg/L	GB/T 5750 最低检 测质量浓度/限值 浓度	本方法最低检 测质量浓度 mg/L	本方法最低检 测质量浓度/限 值浓度
1	灭草松	0.3	0.000 2	0.1%	0.000 5	0.2%
2	2, 4-滴	0.03	0.000 05	0.2%	0.000 5	1.7%
3	呋喃丹	0.007	0.000 125	1.8%	0.000 5	7.1%
4	甲萘威	0.05	0.01	20.0%	0.000 5	1.0%
5	莠去津	0.002	0.000 5	25.0%	0.000 5	25.0%
6	五氯酚	0.009	0.000 03	0.3%	0.000 5	5.6%

### 1.2. 原理

从我国第一项 HPLC-MS-MS 检测方法标准 GB/T 18932—2003《蜂蜜中土霉素、四环素、金霉素、强力霉素残留量的测定方法 液相色谱-串联质谱法》发布以来，液相色谱-串联质谱仪发展迅速，该仪器设备的检测灵敏度也有了很大提高。目前全国各实验室在用的液相色谱-串联质谱仪因投入使用的时间早晚，其检测限在 1 µg/L~1 pg/L 之间。

由于在用新旧仪器设备的灵敏度不同，在方法原理部分进行了区别应对。检测仪器灵敏度满足最低定量浓度 0.000 5 mg/L 时，水样经微孔滤膜过滤后直接上机测定。否则，用固相萃取柱富集净化 10~200 倍后上机测定。

### 1.3. 试剂或材料

对操作步骤中用到的主要试剂与耗材规格型号进行了详细的表述，如：微孔过滤膜，不仅给出了尺寸型号为 13 mm(直径)，0.22 µm (孔径)，也规定材质为尼龙，方便实验室购买时选型。

### 1.4. 仪器设备

液相色谱-串联质谱仪是主要检测仪器，在省级疾病预防控制中心及部分设区市都有配置。以江苏省为例，截止 2018 年底，13 个设区市都已经配置。

天平的 2 个感量分别针对标准品（感量 0.1 mg）与乙酸铵（感量 1 mg）的称量。

用砂芯漏斗或溶剂过滤器（配有玻璃纤维滤膜）过滤样品以除去悬浮物、沉淀、藻类及其他微生物。砂芯漏斗过滤是经典方法，但由于其堵塞后不易清洗，本标准也采用了溶剂过滤器（早期主要用于液相色谱的流动相过滤），后者由于采用了一次性的玻璃纤维滤膜，不存在清洗问题，目前已经广为应用。

### 1.5. 样品采集、保存与前处理

样品送到实验室后，检验人员一般要进行二次加工，包括样品的过滤和分装到几个小体积试剂瓶中，分发于承担不同项目的检测人员。根据待测项目不同，加入不同的保存试剂，贴标签后冷藏暂存待测。

试样的保存方法与化合物在光照、酸、碱条件下的稳定性有关（见表 4.8.4）。

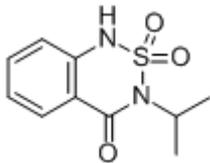
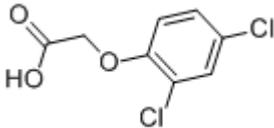
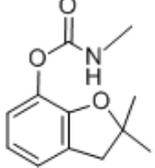
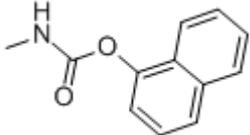
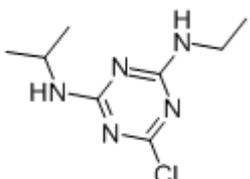
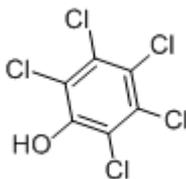
表 4.8.4 6 种农药在光照、酸、碱条件下的稳定性

序号	商品名称	稳定性参数
1	灭草松	酸、碱、光稳定
2	2, 4-滴	避免与氧化物、碱类接触
3	呋喃丹	在碱性介质中易水解失效
4	甲萘威	对光、热较稳定，遇碱性物质迅速分解失效

5	莠去津	在较高温度下，碱或无机酸可使其水解
6	五氯酚	在光照下易分解，脱出氯化氢，常温下很稳定

呋喃丹、甲萘威、莠去津由于有氨基（6种农药的化学名称及其结构式见表4.8.5），在碱性条件下易分解；莠去津在较高温度下，碱或无机酸可使其水解；五氯酚在光照下易分解，脱出氯化氢。故试样保存时需要加入盐酸调节至酸性、避光、冷藏保存。

表 4.8.5 6种农药的化学名称及其分子结构式

序号	商品名称	化学名称	分子结构式
1	灭草松	苯并硫二嗪酮	
2	2, 4-滴	2,4-二氯苯氧乙酸	
3	呋喃丹	2,3-二氢-2,2-二甲基-7-苯并呋喃基甲基氨基甲酸酯	
4	甲萘威	1-萘基-N-甲基氨基甲酸酯	
5	莠去津	2-氯-4-二乙胺基-6-异丙胺基-1, 3, 5-三嗪	
6	五氯酚	五氯苯酚	

样品采集用玻璃瓶做容器，对于不含游离余氯的样品，无需额外添加保存剂。对于含游离余氯的样品，每升水样添加 0.1 g 抗坏血酸。向水样中加入 0.2%（体积比）的盐酸酸化，使 pH ≤ 2，密封避光冷藏保存，保存时间为 7 天。水样中 6 种农药指标的稳定性试验数据见表 4.8.6。

表 4.8.6 水样中 6 种农药指标的稳定性试验结果

基质	指标	浓度值/ (μg/L)					降解率/%
		0 天	1 天	2 天	4 天	7 天	

纯水	呋喃丹	4.75	4.69	4.64	4.68	4.69	0.9
	莠去津	4.85	4.71	4.86	4.73	4.94	2.0
	仲丁威	5.06	4.99	4.80	4.86	4.93	2.1
	灭草松	4.84	4.72	4.82	4.66	4.70	1.6
	2,4 D	4.40	4.43	4.45	4.33	4.38	1.0
	五氯酚	5.05	5.13	4.95	5.10	5.07	1.4
	甲萘威	4.80	4.68	4.64	4.66	4.71	1.4
生活饮用水	呋喃丹	5.15	5.26	5.24	5.25	5.21	0.9
	莠去津	5.64	6.14	5.72	6.87	6.18	8.0
	仲丁威	5.50	5.91	5.57	6.87	5.83	9.2
	灭草松	5.43	5.38	5.39	5.36	5.44	0.6
	2,4 D	4.96	5.17	5.15	5.44	5.32	3.5
	五氯酚	5.44	5.54	5.50	5.28	5.56	2.1
	甲萘威	4.59	3.70	4.85	2.76	3.73	21.1
生活饮用水（含0.01%抗坏血酸）	呋喃丹	4.98	4.96	4.90	4.88	5.05	1.4
	莠去津	5.14	5.23	5.14	5.20	5.19	0.7
	仲丁威	5.07	5.19	4.97	5.18	5.18	1.8
	灭草松	4.94	5.01	5.22	5.06	4.95	2.3
	2,4 D	4.69	4.70	4.75	4.73	4.76	0.6
	五氯酚	5.29	5.19	5.22	5.22	5.25	0.7
	甲萘威	4.74	4.99	4.83	4.81	4.89	1.9
生活饮用水（pH≤2，0.2%盐酸酸化）	呋喃丹	5.24	5.13	5.18	5.18	5.29	1.2
	莠去津	6.34	6.43	6.74	6.73	6.39	3.0
	仲丁威	5.83	6.46	6.64	6.92	6.36	6.3
	灭草松	5.38	5.38	5.40	5.34	5.51	1.1
	2,4 D	5.02	5.04	4.95	4.98	4.97	0.8
	五氯酚	5.45	5.84	5.39	5.61	5.55	3.1
	甲萘威	5.55	6.12	6.24	6.51	6.09	5.7
生活饮用水（含80mg/L 硫代硫酸钠）	呋喃丹	5.40	5.39	5.30	5.33	5.32	0.8
	莠去津	6.98	5.68	6.26	6.00	5.91	8.1
	仲丁威	6.56	5.83	6.04	5.83	5.90	5.1
	灭草松	5.38	5.48	5.42	5.44	5.58	1.4
	2,4 D	5.40	5.33	5.45	5.32	5.28	1.3
	五氯酚	5.56	5.74	5.59	5.49	5.49	1.8
	甲萘威	1.46	4.67	3.65	4.39	4.21	35.2

由于不同公司的仪器设备的灵敏度不同，决定了试样是否要进行浓缩富集。

本实验室仪器 ACCELA / TSQ Quatum Access Max（2010 年投入使用）灵敏度满足最低定量浓度 0.000 5 mg/L，水样经微孔滤膜过滤后直接上机测定。

本实验室仪器 Acquity UPLC / Quattro Micro（2002 投入使用）灵敏度不足，则需要用 C<sub>18</sub> 固相萃取柱富集净化后上机测定。

固相萃取柱富集净化记录如下：

上样：配制浓度为 50 μg/L 的加标水样 3 份，其中 2 份分别加入盐酸溶液与氨水，比较

了酸性、中性及碱性上样，发现只有酸性上样，才能使 6 个化合物都保留在小柱上。进一步对饱和富集的水量进行调查，发现在 200 mL 以内，6 个化合物都能被完全保留在小柱上，未出现饱和。

洗脱：首先采用 2 mL 甲醇对待测物进行洗脱，结果发现呋喃丹、甲萘威与莠去津可以完全洗脱下来，但灭草松、2,4-滴与五氯酚的洗脱回收率低，分别为 62%、75%与 45%。当把甲醇洗脱溶剂体积增大到 4 mL，仍有五氯酚洗脱回收率达不到要求。于是往洗脱溶剂中加入 1% 体积的氨水，发现 4 mL 碱性甲醇可以把 6 种化合物都洗脱下来，但在氮气吹干溶剂过程中，导致呋喃丹与甲萘威损失，这是由于这两种化合物在碱性条件下热不稳定所致。最后把洗脱溶剂换成 6 mL 丙酮，6 种化合物都能完全洗脱下来，并且氮气吹干时无损失，所以选择洗脱溶剂为 6 mL 丙酮。

## 1.6. 试验步骤

### 1.6.1. 液相色谱流动相的优化

首先选择通用的甲醇与水作为流动相。

酸性条件下，3 个 ESI 负电离的化合物离子化受到抑制；碱性条件，3 个 ESI 正电离的化合物离子化受到抑制。所以选择中性流动相。

实验中比较了 2 种中性流动相的区别，即甲醇-水与甲醇-乙酸铵溶液的区别，当采用前者时，2,4-滴与五氯酚的峰形扁平，且 2,4-滴与呋喃丹色谱峰有重叠。采用后者，则明显改善峰形，且 6 个化合物都很好地分离，为质谱仪分段采集，提高检测灵敏度创造了条件。

### 1.6.2. 串联质谱条件的优化

根据化合物分子结构式，灭草松、2,4-滴及五氯酚 3 种化合物采用负 ESI，呋喃丹、甲萘威和莠去津采用正 ESI。

在串联质谱仪的 MS<sub>1</sub> 中对化合物标准溶液进行扫描，确定分子离子峰丰度最大的条件；在 MS<sub>2</sub> 中进行子离子扫描，通过优化碰撞能量，使得 2 个子离子在保证分辨率的条件下灵敏度最佳。

根据欧盟 2002 / 675 / EC 指令对质谱确证方法的规定，化合物定性需要 1 个母离子和 2 个子离子或者 4 个母离子。五氯酚与其余 5 个化合物不同，无法碰撞得到分子碎片。但可以利用其含氯的特点进行定性。五氯酚具有 5 个氯原子，而氯元素又具有 Cl<sup>35</sup> 与 Cl<sup>37</sup> 两个同位素，五氯酚 m/z 分别为 263、265、267、269、271、273，它们的[M-H]峰的丰度比例理论上为：243 : 405 : 270 : 90 : 15 : 1。选择丰度最强的 m/z 265 作为定量离子，m/z 263、267、269 作为定性离子。

### 1.6.3. 校准

#### 1.6.3.1. 定量分析方法

采用基质匹配外标法定量。质谱法由于有基质效应，一般采用基质标准曲线法或者同位素内标法来扣除基质效应。前者如 GB/T 22388—2008《原料乳与乳制品中三聚氰胺检测方法》，后者则使检测成本大大提高，一般用于基质效应大的基质，如食品类样品和尿血等生物样品。本法检测对象为水，基质简单，采用了前者，即基质匹配外标法定量。

#### 1.6.3.2. 标准溶液的配制

标准溶液单标储备液有效期至少 6 个月内稳定。有效期的规定来自 GB/T 27404—2008《实验室质量控制规范 食品理化检测》附录 C 标准溶液参考有效期。

标准溶液的配制考虑了农药的溶解性质（见表 4.8.7）。依据目标物质溶解性质及浓度水平，储备液的溶剂选用丙酮，中间液用甲醇，标准曲线使用液用水。

表 4.8.7 6 种农药的溶解性质一览表

序号	名称	溶解性质
1	灭草松	丙酮 150.7%，乙醇 0.02%，水 0.05%
2	2, 4-滴	溶于乙醇、丙酮，不溶于水
3	呋喃丹	丙酮 15%、乙腈 14%、水中溶解度为 700 mg/L (25 °C)
4	甲萘威	丙酮>20%，乙醇>5%，水 40 mg/L(30 °C)
5	莠去津	易溶于多数有机溶剂，在水中 33 mg/L
6	五氯酚	溶于稀碱液及丙酮、乙醇、乙醚、苯等有机溶剂，微溶于水 14 mg/L(20 °C)

标准曲线使用液的配制（直接进样法）：取空白水样将混标溶液逐级稀释得到 0.5 μg/L、2 μg/L、5 μg/L、20 μg/L、50 μg/L。

标准曲线使用液的配制（以固相萃取柱富集 10 倍后进样为例）：取空白水样按照样品处理，用所得的样品溶液将混标溶液逐级稀释得到 5 μg/L、20 μg/L、50 μg/L、200 μg/L、500 μg/L 的混合标准工作溶液系列。

### 1.6.3.3. 色谱图

为了提高灵敏度，6 个化合物分 3 个时间段进行采集。浓度为 10 μg/L 混合标准溶液多反应监测质量色谱图见图 4.8.1。

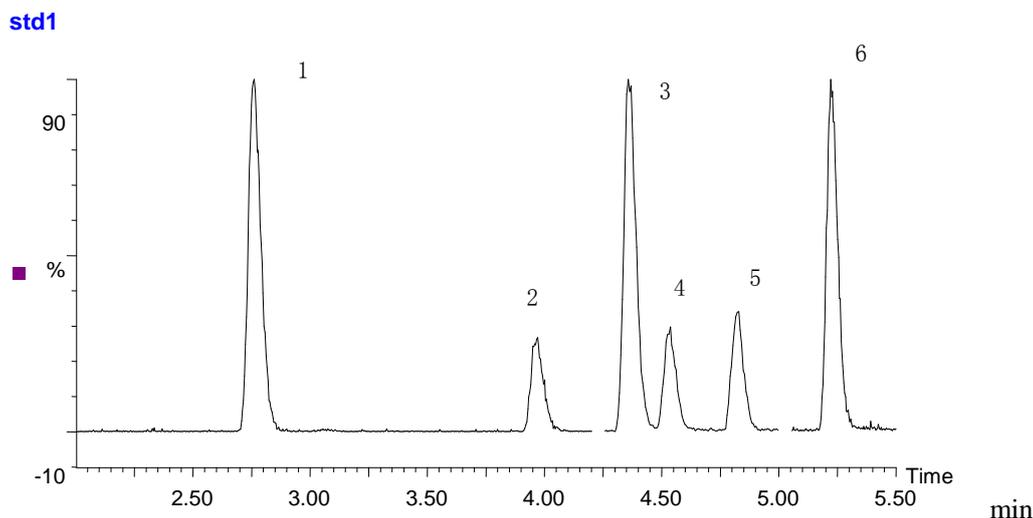


图 4.8.1 浓度为 10 μg/L 混合标准溶液的多反应监测色谱图  
1: 灭草松 (2.75 min); 2: 2, 4-滴 (3.96 min); 3: 呋喃丹 (4.36 min);  
4: 甲萘威 (4.54 min); 5: 莠去津 (4.82 min); 6: 五氯酚 (5.22 min)

## 1.7. 实验数据处理

### 1.7.1. 定性

样品试液的保留时间、离子对及其丰度比 3 个指标都与标准溶液一致，则判断阳性。

本标准中，五氯酚与其余 5 种农药不同，后者都可以碰撞得到 2 个以上的子离子，但五氯酚的分子结构成环，非常稳定，碰撞后得不到碎片离子。根据欧盟 2002 / 675 / EC 指令对质谱确证方法的规定，含氯化合物定性也可用 4 个母离子。

### 1.7.2. 定量

线性范围：6 种农药浓度在 0~500 μg/L 范围内，其进样浓度与峰面积呈线性，相关系数  $r$  为 0.999。

### 1.8. 精密度和准确度

### 1.8.1. 固相萃取富集法

精密度、准确度分别用相对标准偏差、回收率表示。往空白水样中添加混合标准溶液，制成 3 个浓度水平的样品，其浓度分别为 0.5、5 和 50  $\mu\text{g/L}$  3 个水平，每个浓度水平设 6 个平行样品。固相萃取富集后上液质联用仪进行检测，平均回收率在 75%~114% 之间，相对标准偏差在 1.5%~9.6% 之间，数据见表 4.8.8。

表 4.8.8 固相萃取法平均回收率与相对标准偏差 (n=6)

化合物	加标浓度 $\mu\text{g/L}$	回收率范围 %	RSD %	化合物	加标浓度 $\mu\text{g/L}$	回收率范围 %	RSD %
灭草松	0.5	99.8-112	4.5	甲萘威	0.5	90.5-110	6.6
	5	110-118	2.9		5	73.0-79.5	4.5
	50	98.5-103	1.8		50	97.0-101	1.5
2, 4-滴	0.5	103-117	5.5	莠去津	0.5	89.0-109	8.8
	5	99.5-106	2.2		5	91.0-108	6.7
	50	98.0-102	1.6		50	95.5-99.5	1.6
呋喃丹	0.5	71.0-81.0	6.3	五氯酚	0.5	71.0-93.0	9.6
	5	90.0-98.0	3.5		5	70.0-80.5	4.8
	50	91.0-95.0	1.9		50	77.0-80.0	1.5

### 1.8.2. 直接进样法

往空白水样中添加混合标准溶液，制成 3 个浓度水平的样品，其浓度分别为 0.5、5 和 50  $\mu\text{g/L}$  3 个水平，每个浓度水平设 6 个平行样品。直接上液质联用仪进行检测，平均回收率在 96%~104% 之间，相对标准偏差在 1.6%~4.8% 之间，数据见表 4.8.9。

表 4.8.9 直接进样法平均回收率与相对标准偏差 (n=6)

化合物	加标浓度 $\mu\text{g/L}$	回收率范围 %	RSD %	化合物	加标浓度 $\mu\text{g/L}$	回收率范围 %	RSD %
灭草松	0.5	97.5-108	4.0	甲萘威	0.5	95.0-106	4.0
	5	99.6-105	2.6		5	99.1-108	3.2
	50	97.8-104	2.8		50	98.8-103	1.5
2, 4-滴	0.5	92.8-102	4.8	莠去津	0.5	91.0-100	4.2
	5	97.5-106	3.2		5	96.1-103	2.7
	50	96.2-100	1.6		50	98.5-103	1.8
呋喃丹	0.5	94.5-103	4.3	五氯酚	0.5	93.5-106	4.5
	5	92.0-102	3.5		5	94.0-101	2.6
	50	99.8-105	2.1		50	97.5-101	1.6

直接进样法较固相萃取后再进样，回收率与精密度的数据更优，这是由于检测步骤少使然，但对仪器硬件的灵敏度要求高。据调查，2010 年后生产的液相色谱质谱联用仪，其灵敏度能够满足直接进样法的要求。

## 1.9. 其他

### 1.9.1. 方法验证情况

本检测方法的 3 家验证单位分别是北京市疾控、安徽省疾控、湖南省疾控的理化实验室。北京市疾控验证后，对方法中一个参数提出了修改的建议，即在固相萃取富集样品的步

骤中，把洗脱液丙酮的用量从 4 mL 调整为 6 mL，使洗脱过程更稳定与可靠，起草单位已经采纳。

安徽省疾病预防控制中心与湖南省疾病预防控制中心 2 个单位的仪器均为 2010 年后采购安装，灵敏度高。该 2 家单位均提出增加直接进样法，起草单位已经采纳。

3 家验证单位的验证结果统计见表 4.8.10。

验证单位液质联用设备都是进口仪器，国内无生产厂家。

方法最低检测质量浓度：北京疾控仪器（2003）投入使用较其他 2 家（2013）早，灵敏度不及其他 2 家，样品固相萃取富集 10 倍后的最低检测浓度 0.01-0.1  $\mu\text{g/L}$  与其他 2 家直接进样相当，都小于 0.5  $\mu\text{g/L}$ ，满足方法文本的规定。

验证单位提供的回收率都良好，介于 83%-117% 之间。

验证单位提供的检测精密度良好，北京与湖南在 10  $\mu\text{g/L}$  水平时，相对标准偏差（RSD， $n=6$ ）分别为 2.1%-6.4%、1.4-4.0%；安徽在 0.5  $\mu\text{g/L}$  水平时，RSD 为 1.3%-9.8%，满足质控要求。

表 4.8.10 6 种农药验证单位验证情况一览

	北京疾控	安徽疾控	湖南疾控
仪器	美国 Waters (2003)	美国 AB SCIEX (2013)	美国 Waters (2013)
液相型号	Acquity UPLC	UPLC 30 A	Acquity UPLC
质谱型号	Quattro Ultima Pt	Triple Quad 5 500	Xevo TQ-S
最低检测质量浓度	0.1 $\mu\text{g/L}$ (富集 10 倍)	0.1 $\mu\text{g/L}$ (直接进样)	0.2 $\mu\text{g/L}$ (直接进样)
标准曲线	$r > 0.99$	$r > 0.99$	$r > 0.99$
回收率	83%-117%	94%-104%	96%-100%
相对标准偏差 ( $n=6$ )	2.1%-6.4% (10 $\mu\text{g/L}$ )	1.3%-9.8% (0.5 $\mu\text{g/L}$ )	1.4-4.0% (10 $\mu\text{g/L}$ )
建议	洗脱液丙酮的体积从 4 mL 增加到 6 mL	直接上机检测即可满足检出限，不需用 SPE 富集	直接上机检测即可满足检出限，不需用 SPE 富集

### 1.9.2. 本方法与 GB/T 5750—2006 检测技术参数的比较

分别从回收率、精密度 ( $n=6$ )、相对偏差 3 个方面对本方法与 GB/T 5750—2006 法进行了比较，结果见表 4.8.11 和表 4.8.12。

表 4.8.11 第 3 列是 GB/T 5750—2006 方法的回收率数据，该数据来源于 GB/T 5750—2006 文本。第 4 列是 3 家验证单位提供的回收率范围。GB/T 5750—2006 法中 6 种农药的回收率范围是 75%~120%，本法中 6 种农药的回收率范围是 86%~117%，后者更好。

表 4.8.11 本方法与 GB/T 5750—2006 对 6 种农药检测技术参数的比较——回收率

出峰序号	化合物	GB/T 5750—2006 回收率/%	本方法回收率/%
1	灭草松	82-99	96-117
2	2, 4-滴	82-99	97-109
3	呋喃丹	81-120	83-102
4	甲萘威	85-120	96-104
5	莠去津	75-93	86-101
6	五氯酚	88-111	89-98

表 4.8.12 第 3 列是 GB/T 5750—2006 方法的精密度（用相对标准偏差 RSD 表示）数据，该数据来源于 GB/T 5750—2006 文本。第 4 列是 3 家验证单位提供的 RSD 范围。GB/T 5750

—2006 方法中 6 种农药的 RSD 范围是 1.6%~8.9%，本法中 6 种农药的 RSD 范围是 1.4%~6.4%，后者更好。

表 4.8.12 本方法与 GB/T 5750—2006 对 6 种农药检测技术参数的比较——精密度

出峰序号	化合物	GB/T 5750—2006 RSD/%	本方法 RSD/%
1	灭草松	5.3-6.4	1.6-3.3
2	2, 4-滴	5.1-7.2	4.0-5.6
3	呋喃丹	4.6-8.9	2.1-2.6
4	甲萘威	3.9-7.7	2.9-4.0
5	莠去津	1.6-6.9	1.4-2.4
6	五氯酚	2.0-8.5	2.0-6.4

## 2. 第 41 章 “乙草胺” 41.1 “气相色谱质谱法” 编制依据

本方法应纳入 GB/T 5750.9《生活饮用水标准检验方法 农药指标》中，新增乙草胺指标气相色谱质谱法。

### 2.1. 方法原理

生活饮用水中乙草胺通过以聚合物为吸附剂的大体积固相萃取柱吸附萃取，用乙酸乙酯洗脱，洗脱液经脱水、浓缩定容后，用气相色谱-质谱联用仪分离测定。根据待测物的保留时间和特征离子定性，外标法定量。

### 2.2. 方法的适用范围

本标准规定了测定生活饮用水中乙草胺的气相色谱质谱法。本标准适用于生活饮用水中乙草胺的测定。本法测定质量范围为 0.01 ng~0.25 ng，若取水样 500 mL 浓缩至 1.0 mL 测定，样品最低检测质量浓度为 0.02 µg/L。

### 2.3. 确定本方法内容的依据

方法研制单位为吉林省疾病预防控制中心（实验室编号 6），方法验证单位为：湖南省疾病预防控制中心（实验室编号 1）、江苏省疾病预防控制中心（实验室编号 2）、辽宁省疾病预防控制中心（实验室编号 3）、深圳市疾病预防控制中心（实验室编号 4）、芜湖市疾病预防控制中心（实验室编号 5）。

#### 2.3.1. 试验条件的优化

##### 2.3.1.1. 水样保存条件的选择

样品采集使用具有聚四氟乙烯瓶垫的棕色玻璃瓶。采样时，取水至满瓶，采集后置于 4 °C 冰箱中密封保存，24 h 内完成测定。经实验验证，自来水在加标（加标质量均为 1.0 µg，后续加标实验在未说明质量时加标质量均为 1.0 µg）后置于 4 °C 冰箱中密封保存，24 h 内完成测定的情况下，与加标后直接测定，相对偏差均小于 5%。

##### 2.3.1.2. 自来水中还原剂的选择

自来水样在进入实验室后，每升水样中加入约 100 mg 抗坏血酸，混合摇匀，以去除余氯。我们选择了在自来水中加入抗坏血酸和亚硫酸钠进行加标回收率比较，抗坏血酸的加标回收率在 82%~87% 之间，亚硫酸钠的加标回收率在 69%~76% 之间，最终本实验选择了抗坏血酸作为除去余氯的还原剂。

##### 2.3.1.3. 酸碱度的选择

经查阅文献，在半挥发有机物的测定过程中，有调节 pH 增加化合物稳定性的过程，本实验用盐酸+水（1+1）的溶液调节加标后的自来水（加入还原剂）水样，具体回收率见表

4.9.1. 通过查阅文献,发现pH增大会增强乙草胺的降解效率,通过试验验证在不调节pH的情况下,置于4℃冰箱中密封保存,24 h内完成测定与直接测定比较,相对偏差小于5%。因此,本实验中我们最终选择不调节水样的酸碱度。

表 4.9.1 酸碱度对乙草胺提取效率的影响

回收率 水样	pH=2	pH=3	pH=4	pH=5	pH=6	未调节
自来水1	0.68	0.67	0.69	0.78	0.80	0.84
自来水2	0.67	0.68	0.70	0.79	0.79	0.86
自来水3	0.67	0.69	0.69	0.77	0.81	0.85

#### 2.3.1.4. 固相萃取柱的选择

半挥发有机物的测定中一般选用C<sub>18</sub>固相萃取柱或者HLB固相萃取柱,这两款产品在酰胺类农药的测定都有相关文献报道,本实验比较了使用C<sub>18</sub>固相萃取柱和HLB固相萃取柱的回收率,使用C<sub>18</sub>固相萃取柱乙草胺的回收率范围为78%~85%,使用HLB固相萃取柱乙草胺的回收率范围为42%~56%,最终我们选择使用C<sub>18</sub>固相萃取柱对乙草胺进行富集。

#### 2.3.1.5. 活化及洗脱试剂的选择

在固相萃取柱活化阶段,为了对固相萃取柱完全活化,增加其对乙草胺的富集效率,依次用5 mL二氯甲烷、5 mL乙酸乙酯以大约3 mL/min的流速缓慢过柱,加压或抽真空尽量让溶剂流干(约半分钟);然后再依次用10 mL甲醇、10 mL纯水过柱活化,此过程不能让吸附剂暴露在空气中。

在洗脱阶段,验证了单独使用3 mL乙酸乙酯,单独使用3 mL二氯甲烷和依次用3 mL乙酸乙酯、3 mL二氯甲烷洗脱,三种洗脱手段,结果表明,三种洗脱手段对回收率的影响无明显差异。最终,本实验考虑到样品的多种可能性,最终谨慎地选用依次用3 mL乙酸乙酯、3 mL二氯甲烷通过固相萃取柱洗脱,每种溶剂洗脱时浸泡吸附剂10至15分钟,所有洗脱液收集在同一收集瓶中,以此来避免洗脱不完全的情况。

本方法比较了使用C<sub>18</sub>固相萃取柱和HLB固相萃取柱的回收率,经过试验验证,使用C<sub>18</sub>固相萃取柱对乙草胺进行富集的回收率较高。

本方法固相萃取柱活化的关键指标:依次用10 mL甲醇、10 mL纯水过柱活化时,此过程不能让吸附剂暴露在空气中。

本方法固相萃取柱洗脱的关键指标:在洗脱前保证固相萃取柱脱水完全,再用3 mL乙酸乙酯洗脱。若洗脱液有水分需用无水硫酸钠干燥除水

#### 2.3.1.6. 色谱条件的选择

进样口温度:280℃。柱温:初始温度85℃,以每分钟20℃升温至165℃,保持2 min,以每分钟5℃升温至220℃,再以每分钟50℃升温至280℃。载气:高纯氮气。柱流量:1.0 mL/min,不分流。乙草胺在此条件下14.95 min时出峰。关于色谱条件只是选择了常用的测试半挥发有机物的色谱条件,可根据各实验室的具体情况调整。

#### 2.3.1.7. 质谱条件的选择

质谱扫描范围:45 amu~350 amu。

离子源温度:230℃。

传输线温度:280℃。

扫描时间:0.45 s/scan或更少,每个峰有8次扫描。

扫描模式:选择离子检测(SIM),定量离子(m/z)为146,定性离子(m/z)为162、174。实验表明,各定量离子和定性离子的选择无干扰。

#### 2.3.1.8. 方法的最优试验条件

样品制备：取出水样放置室温，如水样较为浑浊，由于水样中的颗粒物会堵塞固相萃取柱降低萃取速率，可使用 0.45 μm 水系滤膜过滤水样，自来水每升水样中加入约 100 mg 抗坏血酸，混合摇匀，以去除余氯，混匀后取 500 mL 待用。

固相萃取柱的活化与除杂：固相萃取柱依次用 5 mL 二氯甲烷、5 mL 乙酸乙酯以大约 3 mL/min 的流速缓慢过柱，加压或抽真空尽量让溶剂流干(约半分钟)；然后再依次用 10 mL 甲醇、10 mL 纯水过柱活化，此过程不能让吸附剂暴露在空气中。

上样吸附：准确量取 500 mL 水样，以约 15 mL/min 的流速过固相萃取柱。

脱水干燥：真空抽吸固相萃取柱至干，以去除水分。

洗脱：依次用 3 mL 乙酸乙酯、3 mL 二氯甲烷通过固相萃取柱洗脱，每种溶剂洗脱时浸泡吸附剂 10 至 15 分钟，所有洗脱液收集在同一收集瓶中。若洗脱液有水分需用无水硫酸钠干燥除水。

洗脱液浓缩与定容：在室温下用氮气将洗脱液浓缩至 1.0 mL，待测。

### 2.3.2. 方法的线性范围、检出限及最低检测质量浓度

本方法研制工作完成后，按照标准方法研制要求邀请了全国五家实验室开展了方法验证工作，并获得了相关方法学实验结果。各实验室编号如下：1.湖南省疾病预防控制中心；2.江苏省疾病预防控制中心；3.辽宁省疾病预防控制中心；4.深圳市疾病预防控制中心；5.芜湖市疾病预防控制中心；6.吉林省疾病预防控制中心。

表 4.9.2 乙草胺线性范围、检出限及最低检测质量浓度

实验室编号	浓度范围/μg/L	相关系数 r	方法检出限 μg/L	最低检测质量浓度 μg/L
1	0.010~0.25	0.999 8	0.005	0.015
2	0.010~0.25	0.999 9	0.01	0.02
3	0.010~0.25	0.999 7	0.005	0.02
4	0.010~0.25	0.999 6	0.006	0.02
5	0.010~0.25	0.999 0	0.005	0.02
6	0.010~0.25	0.999 7	0.005	0.02

### 2.3.3. 方法的精密度试验

表 4.9.3 乙草胺精密度测定结果 (n=6)

实验室 编号	低浓度 (C <sub>14</sub> H <sub>20</sub> ClNO <sub>2</sub> , 0.02 μg/L)			中浓度 (C <sub>14</sub> H <sub>20</sub> ClNO <sub>2</sub> , 0.30 μg/L)			高浓度 (C <sub>14</sub> H <sub>20</sub> ClNO <sub>2</sub> , 0.50 μg/L)		
	平均值 μg/L	标准差 μg/L	RSD %	平均值 μg/L	标准差 μg/L	RSD %	平均值 μg/L	标准差 μg/L	RSD %
1	0.018	0.000 3	1.70	0.27	0.003	1.03	0.47	0.008	1.70
2	0.019	0.001 0	5.72	0.27	0.012	4.52	0.51	0.017	3.26
3	0.016	0.000 9	5.69	0.28	0.008	3.05	0.50	0.009	1.67
4	0.021	0.000 5	2.57	0.29	0.012	4.26	0.45	0.018	3.98
5	0.021	0.001 0	4.68	0.28	0.015	5.43	0.45	0.021	4.79
6	0.017	0.000 6	3.55	0.27	0.009	3.52	0.45	0.020	4.41

### 2.3.4. 方法的准确度试验

表 4.9.4 乙草胺加标回收测定结果

实验室编号	加标量 (C <sub>14</sub> H <sub>20</sub> ClNO <sub>2</sub> , 0.02 μg/L)		加标量 (C <sub>14</sub> H <sub>20</sub> ClNO <sub>2</sub> , 0.30 μg/L)		加标量 (C <sub>14</sub> H <sub>20</sub> ClNO <sub>2</sub> , 0.50 μg/L)	
	实测值 ng/L	平均回收率 %	实测值 ng/L	平均回收率 %	实测值 ng/L	平均回收率 %

1	0.017~0.018	88.6	0.26~0.27	90.8	0.45~0.47	94.1
2	0.018~0.021	95.7	0.24~0.30	89.1	0.50~0.54	103.2
3	0.014~0.016	78.5	0.27~0.29	94.6	0.49~0.51	99.7
4	0.020~0.022	106.4	0.27~0.30	95.7	0.42~0.47	89.7
5	0.02~0.022	105	0.26~0.29	93.9	0.39~0.46	89.5
6	0.015~0.018	85.3	0.24~0.27	89.1	0.41~0.47	90.3

### 2.3.5. 实际样品的测定

表 4.9.5 乙草胺实际样品的测定

实验室编号	样品类型	样品数量/个	检出个数/个	结果范围/ (ng/L)
1	出厂水	5	0	N.D.
	末梢水	5	0	N.D.
2	水源水	5	3	N.D. ~0.070
	末梢水	5	0	N.D.
3	出厂水	5	0	N.D.
	末梢水	5	0	N.D.
4	出厂水	5	0	N.D.
	末梢水	5	0	N.D.
5	出厂水	5	0	N.D.
	末梢水	5	0	N.D.
6	出厂水	5	0	N.D.
	末梢水	5	0	N.D.
	水源水	5	0	N.D.

注： N.D.表示检测浓度小于该实验室测定的方法检出限。

### 2.4. 小结

本方法汲取了现有标准中的可借鉴部分,并针对样品处理过程和仪器条件进行了适配性优化,使方法更适用于符合国情的生活饮用水中乙草胺的检测。方法经过验证及实际样品的检验具有准确、可靠、稳定、易操作等优点,可在全国推广。

## 五、主要试验（或验证）的分析、综述报告，技术经济论证，预期的经济效果

本次修订新增方法主要验证验证数据及报告见验证报告附件。

我国地域广大,水质类型复杂,本次制修订的过程中,每个方法均在不同地区选择3-5个单位进行了方法验证。近年来水污染事件频发,在水污染事件应急处置过程中急需大量高效、灵敏、准确且能同时测定水中多种化合物的分析方法,提高检测效率,缩短应急响应时间。同时,水环境日益复杂,一些新发污染物逐渐在水体出现,部分新发污染物的分析方法紧缺。为此,本次修订重点开展了多组分同时测定、现场检测方法以及新的水质指标分析方法的研制工作。对于部分方法存在的灵敏度不高、操作步骤繁琐、大量使用有毒有害有机溶剂等问题,进行修改、删除和补充。同时,考虑我国目前国情,部分地区经济条件以及技术条件有所差异,对方法的可行性和适用性均进行了充分考虑。通过本次修订,希望能够更好地满足各级检验机构的实际应用需求,切实保障新版 GB 5749《生活饮用水卫生标准》的实施。

## 六、重大分歧意见的处理经过和依据

本标准在制定过程中未出现重大分歧意见。

## 七、国家标准作为强制性国家标准或推荐性国家标准的建议

本标准作为生活饮用水检验技术的推荐性国家标准，与 GB 5749《生活饮用水卫生标准》配套，是《生活饮用水卫生标准》的重要技术支撑，为贯彻实施《生活饮用水卫生标准》、开展生活饮用水卫生安全性评价提供检验方法支持。近年来，国内外水质检验技术得到快速发展，卫生、建设、水务等相关部门的各级检测机构水质检验仪器设备配置亦得到一定提升。为满足《生活饮用水卫生标准》中水质指标的检验需求，高效、准确开展饮用水水质检验工作，急需对生活饮用水标准检验方法进行滚动修订，对检验方法进行补充和完善，一是将近年来发展成熟的先进检验技术和样品前处理技术纳入到标准中，提高检验技术水平；二是根据检验项目的化学性质和化学机构对其进行合理归类，力求在一个水质检验方法中同时完成多组分的检验要求，提高检验工作效率；三是有针对性的解决当前标准中部分指标存在的灵敏度不高、操作步骤繁琐、大量使用有机溶剂等问题，提高检验方法适用性；四是针对水源水中存在的，可能对饮用水造成威胁的新污染物质开展检验方法研究，做好检验技术储备。因此，标准的修订工作势在必行，建议本标准通过审定后尽快发布。

## 八、贯彻国家标准的要求和措施建议（包括组织措施、技术措施、过渡办法等内容）

本文件建议发布后六个月实施，届时，应对相关人员进行标准解读、宣贯培训。（本文件需要使用单位有充分的过渡期，建议发布后 6 个月实施，过渡期间，应当按照 GB/T 5750.9—2006 标准实施。）

## 九、废止现行有关标准的建议

本文件与 GB/T 5750.9—2006 标准不一致，建议自本文件实施之日起，GB/T 5750.9—2006 标准中相应的内容废止。

## 十、其他应予说明的事项

GB/T 5750《生活饮用水标准检验方法》作为生活饮用水检验技术的推荐性国家标准，共分为 13 个部分。本文件为“生活饮用水标准检验方法 第 9 部分：农药指标”，对应的英文名称为“Standard examination methods for drinking water— Part 9: Peaticides indices”。