DB3502

 福建省厦门市地方标准

 DB3502/T XXX-20XX

|  |
| --- |
|  |
|  |

水质 19种藻毒素的测定

液相色谱-串联质谱法

Water Quality Determination of 19 algal toxins

 Liquid chromatography-tandem mass spectrometry

20XX -XX-XX发布

 20XX -XX - XX实施

   厦门市市场监督管理局 发布

目  次

[前 言 II](#_Toc4426)

[1 范围 1](#_Toc4941)

[2 规范性引用文件 1](#_Toc26232)

[3 方法原理 1](#_Toc28684)

[4 干扰与消除 1](#_Toc28684)

[5 试剂和材料 2](#_Toc24068)

[6 仪器和设备 3](#_Toc30769)

[7 样品 3](#_Toc30769)

[8 分析步骤 4](#_Toc5897)

[9 结果计算与表示 7](#_Toc14068)

[10 精密度和正确度 8](#_Toc31267)

[11 质量保证和质量控制 9](#_Toc31267)

[12 废物处理 9](#_Toc31267)

[13 注意事项 1](#_Toc32684)0

[附　录　A （资料性附录）方法检出限和测定下限 1](#_Toc31680)1

[附　录　B （资料性附录）标准使用液浓度 1](#_Toc13224)2

[附　录　C （资料性附录）目标化合物的测定参考参数 13](#_Toc20727)

[附　录　D （资料性附录）方法的精密度和正确度 1](#_Toc20727)4

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这些专利的责任。

本文件由厦门市生态环境局提出。

本文件由厦门市市场监督管理局归口。

本文件由厦门大学、厦门市产品质量监督检验院、福建省厦门环境监测中心站、厦门市标准化研究院共同起草。

本文件主要起草人：陈猛、王倩、高静、梁榕源、李振良、许方巧。

水质 19种藻毒素的测定 液相色谱-串联质谱法

1. 范围

本文件规定了测定水中19种藻毒素的液相色谱-串联质谱法。

本文件适用于地表水和海水中19种藻毒素的测定。

当取样量为1 L，定容体积为1.0 mL，进样体积为10 μL时，19种藻毒素的方法检出限为0.8 ng/L～3 ng/L，测定下限为3.2 ng/L～12 ng/L。详见附录 A。

1. 规范性引用文件

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

HJ 91.2 地表水环境质量监测技术规范

HJ 442.3 近岸海域环境监测技术规范 第三部分 近岸海域水质监测

HJ 493 水质 样品的保存和管理技术规定

GB 17378.3 海洋监测规范 第3部分：样品采集、贮存与运输

1. 方法原理

水中的藻毒素经固相萃取柱富集，用液相色谱-串联质谱分离检测，通过保留时间和特征离子丰度比进行定性，外标法定量。

1. 干扰与消除

金属离子与部分目标化合物能形成络合物，使固相萃取效率降低，可通过向水样中加入乙二胺四乙酸二钠抑制络合物的形成，从而消除干扰。

1. 试剂和材料

除非另有说明，分析时均使用符合国家标准的色谱纯试剂，实验用水为GB/T 6682规定的一级水。

5.1 试剂

5.1.1 甲醇（CH3OH）：色谱纯。

5.1.2 乙腈（CH3CN）：色谱纯。

5.1.3 甲酸（CHOOH）：色谱纯。

5.1.4 甲酸溶液（0.1%）：移取1 mL甲酸（5.1.3）溶于1000 mL实验用水中。

5.1.5 甲醇-水（2+8）溶剂：甲醇（5.1.1）和实验用水按照2：8的体积比混合，摇匀。

5.1.6 含0.1%甲酸的甲醇-水（2+8）溶剂：取1 mL甲酸（5.1.3）与999 mL甲醇-水（2+8）溶剂（5.1.5）混合，摇匀。

5.1.7 含0.1%甲酸的乙腈溶剂：取1 mL甲酸（5.1.3）与999 mL乙腈（5.1.2）混合，摇匀。

5.18 标准贮备液

可直接购买有证标准溶液，也可用标准物质配制，标准物质纯度大于99.0%，用适量的甲醇（5.1.1）溶解。标准贮备液于-18℃以下冷冻、避光保存不超过6个月或参照制造商的产品说明。

5.1.9 标准使用液

分别移取适量19种藻毒素的标准储备液（5.1.8），用甲醇（5.1.1）配制成为附录B表B.1中浓度的标准使用液，于-18℃以下冷冻、避光保存。

5.2 材料

5.2.1 乙二胺四乙酸二钠（Na2EDTA）：优级纯。

5.2.2 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）或等效萃取柱，规格为1 g/20 mL。

5.2.3 针式微孔滤膜：0.22 μm聚四氟乙烯滤膜（PTFE）或其他等效滤膜。

5.2.4 滤膜：0.45 μm玻璃纤维或其他材质等效滤膜。

1. 仪器和设备

6.1 液相色谱-三重四极杆质谱仪：配有电喷雾离子化源（ESI）。

6.2 固相萃取装置：自动或手动，流速可调节。

6.3 浓缩装置：氮吹浓缩仪或其他类型性能相当的设备。

6.4 一般实验室常用仪器和设备。

1. 样品

7.1 样品采集和保存

7.1.1 样品采集

按照HJ 91.2、HJ 442.3、HJ 493和GB 17378.3的相关规定进行样品采集。用预先洗涤干净并干燥的磨口棕色玻璃瓶采集水样，采样瓶要完全注满不留气泡。

7.1.2 样品的保存

样品采集后应于4℃以下冷藏、避光运输，及时分析。若不能及时分析，应置于4℃以下冷藏、避光保存，保存期为3 d。萃取液可置于-18℃以下冷冻保存，保存期为30 d。

7.2 试样的制备

7.2.1 水样预处理

水样经0.45 μm滤膜（5.2.4）过滤后，量取1000 mL水样，加入0.5 g的Na2EDTA（5.2.1），振荡至完全溶解，待富集净化。

7.2.2 固相萃取法

将固相萃取柱（5.2.2）固定在固相萃取装置（6.2）上，分别用10 mL甲醇（5.1.1）和10 mL实验用水活化，在活化过程中应保证柱头浸润。

将水样以6 mL/min流速通过活化后的固相萃取柱，再用10 mL实验用水淋洗萃取柱，负压抽干。用12 mL甲醇（5.1.1）洗脱富集后的小柱，收集洗脱液。将上述洗脱液浓缩（6.3）至干（注意保持液面微微波动），以含0.1%甲酸的甲醇-水（2+8）溶剂（5.1.6）定容至1.0 mL，经0.22 μm针式微孔滤膜（5.2.3）过滤，置于样品瓶中，待测。

7.3 空白试样的制备

以实验用水代替水样，按照与试样的制备（7.2）相同的步骤，制备空白试样。

1. 分析步骤

8.1 仪器参考条件

8.1.1液相色谱参考条件

1. 色谱柱：C18柱，柱长150 mm，内径3 mm，粒径2.6 μm，或等效反相高效液相色谱柱；
2. 流动相：

正离子模式：A相-甲酸溶液（5.1.4），B相-含0.1%甲酸的乙腈溶液（5.1.7）；负离子模式：A相-实验用水，B相-乙腈（5.1.2）；梯度洗脱程序见表1、表2；

c）进样体积：10 μL；

d）流速：0.25 mL/min。

1. 正离子模式流动相梯度条件

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 时间（min） | 流动相A（%） | 流动相B（%） |
| 0.00  | 75 | 25 |
| 1.00  | 75 | 25 |
| 3.00  | 55 | 45 |
| 6.00  | 55 | 45 |
| 8.50  | 5 | 95 |
| 10.50  | 5 | 95 |
| 10.51  | 75 | 25 |
| 14.00  | 75 | 25 |

1. 负离子模式流动相梯度条件

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 时间（min） | 流动相 A（%） | 流动相 B（%） |
| 0.00  | 75 | 25 |
| 1.00  | 75 | 25 |
| 4.00  | 40 | 60 |
| 5.00  | 40 | 60 |
| 7.00  | 10 | 90 |
| 8.00  | 10 | 90 |
| 8.01  | 75 | 25 |
| 11.00  | 75 | 25 |

8.1.2 质谱参考条件

a）离子源类型：电喷雾离子源；

b）扫描方式：正离子和负离子同时扫描；

c）离子源温度：350℃；

d）毛细管电压：正离子3500 V，负离子-3000 V；

e）检测方式：多离子反应监测（MRM）。

具体条件参见附录C。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。

8.1.3 仪器调谐

按照仪器使用说明书在规定时间和频次内对液相色谱-串联质谱仪进行质量数和分辨率的校正，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分辨率的校正。

8.2 标准曲线的建立

依次吸取10.0 μL、20.0 μL、50.0 μL、100 μL、200 μL、400 μL标准使用液（5.1.9，参考体积），用含0.1%甲酸的甲醇-水（2+8）溶剂（5.1.6）定容至1 mL，配制至少5个浓度点的标准系列。按照仪器参考条件（8.1）测定并记录标准系列目标物的保留时间、定量离子的峰面积。

由低浓度到高浓度依次对标准系列溶液进样，以目标化合物定量离子的响应峰面积为纵坐标，标准系列溶液的质量浓度为横坐标，绘制校准曲线。待测样品中19种藻毒素的质量浓度应在检测的线性范围内。

8.3 试样测定

按照与标准曲线的建立（8.2）相同的条件进行试样（7.2）的测定。

8.4 空白试验

按照与试样测定（8.3）相同的条件进行空白试样（7.3）的测定。

1. 结果计算与表示
	1. 定性分析

每种被测组分选择1个母离子和2-3个子离子进行监测。在相同的实验条件下，样品中待测组分的保留时间与标准样品中目标组分的保留时间比较，相对标准偏差的绝对值应小于2.5%；且待测样品谱图中，各组分定性子离子的相对丰度（*Ksam*，见式1）与浓度接近的标准溶液谱图中对应的定性子离子相对丰度（*Kstd*，见式2）进行比较，偏差在表 3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待测物。19种藻毒素的总离子流图见图1和图2。

..........................................................................（1）

式中：*Ksam-*样品中某组分定性子离子的相对丰度的数值，单位为百分比（%）；

*A2*-样品中某组分二级质谱定性子离子的峰面积；

*A1*-样品中某组分二级质谱定量子离子的峰面积。

.......................................................................（2）

式中：*Kstd-*标准样品中某组分定性子离子的相对丰度,单位为百分比（%）；

*Astd2-*标准样品中某组分二级质谱定性子离子的峰面积；

*Astd1-*标准样品中某组分二级质谱定量子离子的峰面积。

表3 定性确证时相对离子丰度的最大允许偏差

|  |  |
| --- | --- |
| *Kstd*（%） | *Ksam*最大允许偏差（%） |
| *Kstd*>50 | 20 |
| *20<Kstd≤*50 | 25 |
| *10<Kstd≤2*0 | 30 |
| *Kstd≤1*0 | 50 |



1：MC-RR；2：NOD；3：GYM；4：MC-YR；5：MC-HtyR；6：MC-LR；7：MC-WR；8：SPX1；9：MC-LA；10：MC-LY；11：MC-LW；12：MC-LF；13：AZA3；14：PTX2；15：AZA1；16：AZA2。

图1 ESI+模式下16种目标化合物的总离子流图



1：OA；2：DTX2；3：DTX1。

图2 ESI-模式下3种目标化合物的总离子流图

* 1. 定量分析

根据样品峰面积在标准曲线上得出相应的质量浓度。样品中藻毒素质量浓度为*ρi* （ng/L），按式（3）进行计算。

....................................................................（3）

式中：*ρi*-样品中微囊藻毒素的质量浓度，单位为微克每升（ng/L）；

*ρis*-由标准曲线得出的测试液中藻毒素质量浓度，单位为微克每升（μg/L）；

K-浓缩倍数。

* 1. 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。

1. 精密度和正确度
	1. 精密度

3家实验室对三个加标浓度的统一地表水样品进行了6次重复测定：

实验室内相对标准偏差分别为1.7%～13%、0.6%～13%和0.6%～8.2%；实验室间相对标准偏差分别为2.1%～20%、0.4%～19%和2.8%～19%；重复性限分别为13 ng/L～25 ng/L、7.5 ng/L～26 ng/L和2.6 ng/L～18 ng/L；再现性限分别为13 ng/L～25 ng/L、7.8 ng/L～30 ng/L和8.0 ng/L～46 ng/L。

3家实验室对三个加标浓度的统一海水样品进行了6次重复测定：

实验室内相对标准偏差分别为1.6%～18%、0.8%～12%和0.6%～9.4%；实验室间相对标准偏差分别为2.4%～20%、0.5%～16%和2.1%～20%；重复性限分别为8.6 ng/L～49 ng/L、7.6 ng/L～27 ng/L和8.3 ng/L～49 ng/L；再现性限分别为8.6 ng/L～36 ng/L、7.6 ng/L～27 ng/L和8.3 ng/L～49 ng/L。

方法精密度结果统计参见表 D.1。

* 1. 正确度

3家实验室对三个加标浓度的统一地表水样品进行了6次重复测定：

加标回收率范围分别为50.7%～111%、51.0%～115%和51.3%～117%，加标回收率最终值分别为（52.6±3.5）%～（90.4±36.0）%、（51.2±0.4）%～（99.9±27.7）%和（53.7±2.2）%～（94.6±12.1）%。

3家实验室对三个加标浓度的统一海水样品进行了6次重复测定：

加标回收率范围分别为51.1%～110%、51.0%～107%和52.4%～112%，加标回收率最终值分别为（51.9±2.5）%～（91.5±.5.3）%、（52.0±2.4）%～（94.9±20.8）%和（54.3±2.5）%～（96.4±27.6）%。

方法正确度结果统计参见表 D.2。

1. 质量保证和质量控制
	1. 空白试验

每批样品（≤20个/批）应至少做一个空白试验，测定结果应低于方法检出限。

* 1. 校准

每批样品应绘制标准曲线，相关系数应≥0.990，否则重新绘制标准曲线。

每批样品（≤20个/批）应测定一个标准曲线中间浓度点标准溶液，其测定结果与该点浓度的相对偏差应在±20%以内，否则，须重新绘制标准曲线。

* 1. 平行样的测定

每批样品（≤20个/批）应至少测定一个平行双样。平行双样测定结果的相对偏差应控制在20%以内。

* 1. 基体加标

每批样品（≤20个/批）应至少测定一个基体加标样，加标样与原样品在完全相同的测试条件下进行分析。各目标物的加标回收率范围应满足附录D中方法正确度的要求。

1. 废物处理

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

1. 注意事项

在分析完高浓度样品后，应分析一个或多个空白试验样品检查仪器残留。

1.

（资料性附录）

方法检出限和测定下限

表A.1给出了19种藻毒素的方法检出限和测定下限。

表A.1 方法检出限和测定下限

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 序号 | 目标化合物 | 英文名称 | CAS No. | 化学式 | 方法检出限（ng/L） | 测定下限（ng/L） |
| 1 | 原多甲酸毒素1（AZA1） | Azaspiracid-1 | 214899-21-5 | C47H71NO12 | 1 | 8 |
| 2 | 原多甲酸毒素2（AZA2） | Azaspiracid-2 | 265996-92-7 | C48H73NO12 | 2 | 8 |
| 3 | 原多甲酸毒素3（AZA3） | Azaspiracid-3 | 265996-93-8 | C46H69NO12 | 1 | 8 |
| 4 | 环亚胺毒素（GYM） | Gymnodimine | 173792-58-0 | C32H45NO4 | 0.8 | 3.2 |
| 5 | 蛤毒素-2（PTX2） | Pectenotoxin-2 | 97564-91-5 | C47H70O14 | 2 | 8 |
| 6 | 13-去甲螺旋内酯C （SPX1） | 13-desmethylspirolide C | 334974-07-1 | C42H61NO7 | 2 | 8 |
| 7 | 大田软海绵酸（OA） | Okadaic acid | 78111-17-8 | C44H68O13 | 2 | 8 |
| 8 | 鳍藻毒素1（DTX1） | Dinophysistonxin-1 | 81720-10-7 | C45H70O13 | 2 | 8 |
| 9 | 鳍藻毒素2（DTX2） | Dinophysistonxin-2 | 139933-46-3 | C44H68O13 | 1 | 4 |
| 10 | 节球藻素（NOD） | Nodularin | 118399-22-7 | C41H60N8O10 | 2 | 8 |
| 11 | 微囊藻毒素-RR（MC-RR） | Microcystin-RR | 111755-37-4 | C49H75N13O12 | 2 | 8 |
| 12 | 微囊藻毒素-YR（MC-YR） | Microcystin-YR | 101064-48-6 | C52H72N10O13 | 3 | 12 |
| 13 | 微囊藻毒素-HtyR（MC-HtyR） | Microcystin-HtyR | 478001-08-0 | C53H74N10O13 | 3 | 12 |
| 14 | 微囊藻毒素-LR（MC-LR） | Microcystin-LR | 101043-37-2 | C49H74N10O12 | 2 | 8 |
| 15 | 微囊藻毒素-WR（MC-WR） | Microcystin-WR | 138234-58-9 | C54H73N11O12 | 3 | 12 |
| 16 | 微囊藻毒素-LA（MC-LA） | Microcystin-LA | 96180-79-9 | C46H67N7O12 | 2 | 8 |
| 17 | 微囊藻毒素-LY（MC-LY） | Microcystin-LY | 123304-10-9 | C52H71N7O13 | 2 | 8 |
| 18 | 微囊藻毒素-LW（MC-LW） | Microcystin-LW | 157622-02-1 | C54H72N8O12 | 3 | 12 |
| 19 | 微囊藻毒素-LF（MC-LF） | Microcystin-LF | 154037-70-4 | C52H71N7O12 | 2 | 8 |

（资料性附录）

标准使用液浓度

表B.1给出了19种藻毒素标准使用液的浓度。

表B.1 19种藻毒素标准使用液的浓度

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 序号 | 目标化合物 | 溶剂 | 标准使用液浓度（μg/L） |
| 1 | AZA1 | 甲醇 | 260 |
| 2 | AZA2 | 甲醇 | 244 |
| 3 | AZA3 | 甲醇 | 236 |
| 4 | GYM | 甲醇 | 125 |
| 5 | PTX2 | 甲醇 | 220 |
| 6 | SPX1 | 甲醇 | 251 |
| 7 | OA | 甲醇 | 420 |
| 8 | DTX1 | 甲醇 | 390 |
| 9 | DTX2 | 甲醇 | 190 |
| 10 | NOD | 甲醇 | 500 |
| 11 | MC-RR | 甲醇 | 500 |
| 12 | MC-YR | 甲醇 | 500 |
| 13 | MC-HtyR | 甲醇 | 500 |
| 14 | MC-LR | 甲醇 | 500 |
| 15 | MC-WR | 甲醇 | 500 |
| 16 | MC-LA | 甲醇 | 500 |
| 17 | MC-LY | 甲醇 | 500 |
| 18 | MC-LW | 甲醇 | 500 |
| 19 | MC-LF | 甲醇 | 500 |

（资料性附录）

目标化合物的测定参考参数

表C.1给出了目标化合物的保留时间及多离子反应监测条件等测定参考参数。

表C.1 目标化合物的保留时间、多离子反应监测条件等测定参考参数

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 目标化合物 | 保留时间（min） | 采集模式 | 母离子（m/z） | 定量子离子 | 定性子离子 |
| m/z | 碰撞能（eV） | m/z | 碰撞能（eV） |
| MC-RR | 4.632  | ESI+ | 519.8 | 135.2 | 36 | 105.0 | 49 |
| NOD | 4.684  | ESI+ | 825.5 | 135.2 | 60 | 227.0 | 55 |
| GYM | 4.826  | ESI+ | 508.4 | 490.3 | 30 | 392.3 | 40 |
| MC-YR | 5.086  | ESI+ | 523.4 | 135.2 | 30 | 911.5 | 30 |
| MC-HtyR | 5.087  | ESI+ | 1059.2 | 135.1 | 55 | 107.1 | 60 |
| MC-LR | 5.096  | ESI+ | 995.4 | 135.2 | 65 | 213.1 | 64 |
| MC-WR | 5.461  | ESI+ | 1068.5 | 135.2 | 65 | 213.1 | 64 |
| SPX1 | 5.480  | ESI+ | 692.5 | 164.1 | 40 | 444.2 | 40 |
| MC-LA | 6.326  | ESI+ | 910.4 | 135.2 | 60 | 213.1 | 50 |
| MC-LY | 6.947  | ESI+ | 1002.4 | 135.2 | 55 | 127.0  | 40 |
| MC-LW | 8.637  | ESI+ | 1025.4 | 135.2 | 60 | 213.1 | 60 |
| MC-LF | 8.752  | ESI+ | 986.4 | 135.2 | 60 | 478.1 | 40 |
| AZA3 | 10.111  | ESI+ | 828.5 | 810.5 | 35 | 792.5 | 40 |
| PTX2 | 10.164  | ESI+ | 876.6 | 823.0 | 35 | 212.7 | 40 |
| AZA1 | 10.465  | ESI+ | 842.6 | 824.6 | 35 | 806.6 | 40 |
| AZA2 | 10.706  | ESI+ | 856.5 | 838.5 | 45 | 820.5 | 50 |
| OA | 4.908 | ESI- | 803.5 | 255.0 | 50 | 113.0  | 50 |
| DTX2 | 5.118 | ESI- | 803.5 | 255.2 | 50 | 113.0 | 50 |
| DTX1 | 5.648 | ESI- | 817.5 | 255.2 | 50 | 113.0 | 40 |

（资料性附录）

方法的精密度和正确度

表D.1～D.2给出了方法的精密度和正确度汇总数据。

表D.1 精密度汇总表

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 序号 | 目标化合物 | 加标浓度（ng/L） | 实验室内相对标准偏差（%） | 实验室间相对标准偏差（%） | 重复性限（ng/L） | 再现性限（ng/L） |
| 地表水 | 海水 | 地表水 | 海水 | 地表水 | 海水 | 地表水 | 海水 |
| 1 | AZA1 | 13.0  | 3.5~11 | 3.0~3.2 | 4.1 | 4.8 | 21 | 8.6 | 21 | 8.6 |
| 26.0  | 1.7~3.9 | 1.4~5.8 | 6.8 | 5.6 | 7.5 | 12 | 7.8 | 12 |
| 52.0  | 0.6~5.8 | 1.2~2.9 | 6.3 | 7.6 | 9.5 | 5.6 | 11.8 | 11 |
| 2 | AZA2 | 12.2  | 2.6~11 | 4.8~11 | 5.1 | 2.4 | 21 | 25 | 21 | 25. |
| 24.4  | 1.0~5.0 | 1.9~9.1 | 9.3 | 5.7 | 11 | 17 | 11 | 17 |
| 48.8  | 0.7~1.2 | 1.8~3.4 | 6.6 | 4.7 | 2.6 | 7.8 | 8.0 | 9.0 |
| 3 | AZA3 | 11.8  | 3.9~12 | 7.4~14 | 5.9 | 4.2 | 21 | 32 | 21 | 32 |
| 23.6  | 1.0~4.6 | 1.2~3.6 | 6.4 | 4.5 | 9.6 | 7.6 | 9.6 | 7.6 |
| 47.2  | 1.0~2.2 | 1.4~4.5 | 7.6 | 2.2 | 4.6 | 8.3 | 9.5 | 8.3 |
| 4 | GYM | 6.25  | 5.9~7.4 | 7.3~13 | 9.5 | 19 | 19 | 29 | 19 | 29 |
| 12.5  | 5.1~11 | 1.6~7.7 | 15 | 14 | 23 | 17 | 23 | 17 |
| 25.0  | 3.0~6.3 | 1.5~7.5 | 19 | 9.4 | 15. | 14 | 19 | 14 |
| 5 | PTX2 | 11.0  | 4.6~6.8 | 2.1~18 | 6.6 | 13 | 17 | 36 | 17 | 36 |
| 22.0  | 3.5~6.9 | 2.8~4.3 | 15 | 15 | 14 | 9.9 | 14 | 12 |
| 44.0  | 1.2~3.9 | 2.2~9.4 | 9.6 | 6.7 | 8.6 | 17 | 13 | 17 |
| 6 | SPX1 | 12.5  | 6.0~12 | 4.9~12 | 14 | 17 | 25 | 24 | 25 | 24 |
| 25.1  | 1.8~7.5 | 3.3~8.1 | 14 | 4.5 | 14 | 17 | 17 | 17 |
| 50.1  | 4.1~8.2 | 4.9~7.5 | 19 | 18 | 19 | 18 | 30 | 27 |
| 7 | OA | 21.0  | 2.3~7.6 | 2.8~12 | 20 | 15 | 16 | 23 | 18 | 23 |
| 42.0  | 0.6~9.7 | 1.4~3.0 | 2.0 | 13 | 16 | 6.3 | 16 | 15 |
| 84.0  | 1.6~4.7 | 0.6~6.8 | 6.4 | 15 | 9.0 | 13 | 16 | 35 |
| 8 | DTX1 | 19.5  | 1.7~6.5 | 3.3~9.7 | 18 | 7.6 | 15 | 18 | 16 | 18 |
| 39.0  | 1.6~13 | 0.8~5.7 | 19 | 5.2 | 24 | 12 | 27 | 12 |
| 78.0  | 1.9~5.9 | 0.6~8.9 | 12 | 7.8 | 11 | 18 | 24 | 24 |
| 9 | DTX2 | 9.50  | 2.4~11 | 1.6~9.7 | 9.5 | 20 | 22 | 17 | 22 | 17 |
| 19.0  | 1.2~4.4 | 1.7~3.4 | 2.8 | 11 | 8.8 | 7.5 | 8.8 | 8.8 |
| 38.0  | 1.4~6.3 | 1.2~5.3 | 12 | 7.3 | 15 | 9.4 | 18 | 12 |
| 10 | NOD | 20.0  | 1.8~12 | 2.6~6.7 | 13 | 14 | 22 | 16 | 22 | 16 |
| 50.0  | 0.9~4.6 | 1.5~8.1 | 13 | 16 | 9.0 | 18 | 14.7 | 25 |
| 100  | 2.3~5.9 | 2.9~5.6 | 7.4 | 16 | 12 | 12 | 20 | 41 |
| 11 | MC-RR | 20.0  | 4.3~5.2 | 7.6~12 | 16 | 5.7 | 14 | 27 | 14 | 27 |
| 50.0  | 4.1~8.7 | 2.7~8.0 | 8.6 | 11 | 18 | 16 | 18 | 17 |
| 100  | 4.1~7.4 | 2.7~5.9 | 19 | 6.9 | 16 | 14 | 38 | 18 |
| 12 | MC-YR | 20.0  | 3.7~5.8 | 3.5~11 | 14.6 | 2.6 | 15 | 20 | 15 | 20 |
| 50.0  | 4.3~9.3 | 3.8~11 | 4.7 | 4.6 | 23 | 23 | 23 | 23 |
| 100  | 5.4~5.9 | 1.3~6.5 | 5.8 | 2.3 | 16 | 11 | 21 | 12 |
| 13 | MC-HtyR | 20.0  | 2.6~8.9 | 3.2~13 | 18 | 9.4 | 18 | 25 | 19 | 25 |
| 50.0  | 6.1~11 | 3.0~6.6 | 16 | 6.6 | 26 | 15 | 31 | 15 |
| 100  | 3.1~6.6 | 3.5~7.3 | 8.1 | 4.4 | 14 | 17 | 24 | 18 |
| 14 | MC-LR | 20.0  | 4.8~13 | 3.3~11 | 9.2 | 5.6 | 23 | 21 | 23 | 21 |
| 50.0  | 3.3~8.7 | 4.8~9.1 | 5.3 | 3.8 | 19 | 19 | 19 | 19 |
| 100  | 1.6~5.1 | 4.3~7.4 | 4.4 | 11 | 12 | 16 | 16 | 31 |
| 15 | MC-WR | 20.0  | 3.1~9.6 | 7.7~12 | 2.1 | 2.4 | 18 | 27 | 18 | 27 |
| 50.0  | 2.3~7.6 | 2.6~5.3 | 0.4 | 2.3 | 17 | 12 | 17 | 12 |
| 100  | 5.2~7.0 | 1.2~4.5 | 7.1 | 4.9 | 18 | 11 | 20 | 12 |
| 16 | MC-LA | 20.0  | 2.9~12 | 4.8~12 | 7.7 | 9.2 | 21 | 22 | 21 | 22 |
| 50.0  | 3.9~7.7 | 5.1~12 | 6.7 | 0.5 | 16 | 23 | 18 | 23 |
| 100  | 1.3~4.8 | 1.6~4.6 | 3.5 | 4.5 | 11 | 11 | 14 | 17 |
| 17 | MC-LY | 20.0  | 2.7~8.6 | 6.1~9.8 | 4.2 | 13 | 20 | 22 | 20 | 22 |
| 50.0  | 5.6~6.4 | 6.4~9.3 | 17 | 16 | 18 | 23 | 24 | 27 |
| 100  | 1.7~2.9 | 1.2~9.1 | 13 | 20 | 6.7 | 16 | 27 | 49 |
| 18 | MC-LW | 20.0  | 4.1~9.0 | 7.1~13 | 3.3 | 2.8 | 18 | 28 | 18 | 28 |
| 50.0  | 2.3~6.1 | 3.2~7.1 | 3.1 | 3.4 | 12 | 15 | 12 | 15 |
| 100  | 2.2~7.1 | 4.5~6.4 | 2.8 | 2.1 | 16 | 16 | 16 | 16 |
| 19 | MC-LF | 20.0  | 4.0~9.5 | 4.7~6.6 | 20 | 18 | 19 | 16 | 19 | 17 |
| 50.0  | 4.4~6.3 | 2.1~4.3 | 18 | 14 | 15 | 9.2 | 23 | 18 |
| 100  | 3.9~4.2 | 2.3~8.2 | 19 | 9.1 | 12 | 15 | 46 | 27 |

表D.2 正确度汇总表

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 序号 | 目标化合物 | 加标浓度（ng/L） | 地表水 | 海水 |
| 回收率范围（%） | （%）  | 回收率范围（%） |  （%） |
| 1 | AZA1 | 13 | 63.8~68.7 | 67.0±5.5 | 66.7~73.0 | 70.5±6.7 |
| 26 | 71.3~81.6 | 76.6±10.4 | 73.5~82.0 | 77.2±8.7 |
| 52 | 81.0~91.9 | 86.3±5.5 | 76.0~88.4 | 82.4±6.7 |
| 2 | AZA2 | 12.2 | 64.1~71.1 | 67.8±7.0 | 69.5~72.5 | 71.5±3.4 |
| 24.4 | 72.5~85.9 | 77.7±14.4 | 73.2~81.9 | 77.4±8.8 |
| 48.8 | 80.0~91.0 | 85.0±7.0 | 80.2~87.7 | 84.6±3.4 |
| 3 | AZA3 | 11.8 | 63.1~71.0 | 66.9±8.0 | 65.6~71.2 | 68.8±5.8 |
| 23.6 | 72.5~81.4 | 75.9±9.7 | 72.9~79.8 | 76.4±6.9 |
| 47.2 | 80.4~92.7 | 85.4±8.0 | 80.2~83.8 | 82.1±5.8 |
| 4 | GYM | 6.25 | 59.3~70.7 | 63.8±12.1 | 57.0~82.5 | 69.7±25.5 |
| 12.5 | 65.5~87.2 | 78.3±22.7 | 65.4~85.3 | 75.6±19.9 |
| 25 | 82.6~115 | 94.6±12.1 | 68.9~81.6 | 77.2±25.5 |
| 5 | PTX2 | 11 | 51.9~58.6 | 54.5±7.2 | 76.0~96.4 | 84.2±21.6 |
| 22 | 53.6~71.7 | 62.2±18.2 | 80.1~103 | 88.0±25.9 |
| 44 | 78.0~93.7 | 84.6±7.2 | 78.4~89.6 | 84.7±21.6 |
| 6 | SPX1 | 12.5 | 67.5~88.3 | 79.7±21.7 | 60.0~83.7 | 72.8±23.9 |
| 25.1 | 86.6~114 | 99.9±27.7 | 80.9~88.3 | 85.1±7.6 |
| 50.1 | 74.6~109 | 93.0±21.7 | 72.1~103 | 88.3±23.9 |
| 7 | OA | 21 | 75.3~110 | 90.4±36.0 | 80.0~107 | 92.3±27.6 |
| 42 | 86.1~89.2 | 87.1±3.6 | 84.9~106 | 93.3±23.0 |
| 84 | 84.7~96.1 | 91.2±36.0 | 86.6~112 | 96.4±27.6 |
| 8 | DTX1 | 19.5 | 60.7~86.5 | 74.2±25.9 | 75.1~87.3 | 81.8±12.4 |
| 39 | 62.1~90.0 | 79.2±29.9 | 85.8~94.4 | 89.1±9.3 |
| 78 | 75.6~95.1 | 85.7±25.9 | 91.2~106 | 97.2±12.4 |
| 9 | DTX2 | 9.5 | 72.5~87.5 | 81.0±15.4 | 74.5~110 | 91.5±35.3 |
| 19 | 85.5~90.2 | 87.5±4.9 | 87.0~107 | 94.9±20.8 |
| 38 | 86.9~109 | 96.1±15.4 | 90.6~105 | 98.2±35.3 |
| 10 | NOD | 20 | 64.2~81.4 | 71.0±18.2 | 72.1~93.8 | 81.9±22.0 |
| 50 | 62.8~79.8 | 70.1±17.5 | 76.8~101 | 86.1±26.3 |
| 100 | 71.8~83.3 | 77.8±18.2 | 81.9~106 | 90.0±22.0 |
| 11 | MC-RR | 20 | 51.0~68.5 | 58.8±17.9 | 52.7~58.2 | 54.7±6.2 |
| 50 | 54.7~64.7 | 59.0±10.2 | 52.3~63.0 | 56.2±11.9 |
| 100 | 51.7~76.1 | 64.7±17.9 | 61.8~70.3 | 67.1±6.2 |
| 12 | MC-YR | 20 | 79.6~102 | 87.0±25.5 | 77.4~81.5 | 79.2±4.2 |
| 50 | 86.1~93.8 | 88.9±8.4 | 74.9~81.2 | 79.1±7.2 |
| 100 | 87.9~98.7 | 93.6±25.5 | 86.1~90.2 | 88.2±4.2 |
| 13 | MC-HtyR | 20 | 67.6~97.1 | 83.6±29.8 | 70.3~83.3 | 75.1±14.2 |
| 50 | 75.8~103 | 88.6±27.3 | 72.5~81.9 | 76.2±10.1 |
| 100 | 81.5~95.9 | 88.7±29.8 | 80.7~87.2 | 83.0±14.2 |
| 14 | MC-LR | 20 | 75.9~91.2 | 83.4±15.3 | 70.3~77.5 | 72.8±8.1 |
| 50 | 78.5~86.3 | 83.6±8.8 | 78.3~84.5 | 81.2±6.2 |
| 100 | 86.3~94.3 | 90.6±15.3 | 84.1~101 | 90.5±8.1 |
| 15 | MC-WR | 20 | 51.3~53.4 | 52.2±2.2 | 51.1~53.3 | 51.9±2.5 |
| 50 | 51.0~51.4 | 51.2±0.4 | 51.0~53.3 | 52.0±2.4 |
| 100 | 51.3~58.1 | 53.7±2.2 | 52.4~57.3 | 54.3±2.5 |
| 16 | MC-LA | 20 | 88.8~104 | 96.2±14.8 | 83.9~100 | 91.2±16.9 |
| 50 | 97.1~111 | 104±13.9 | 94.0~95.0 | 94.5±1.0 |
| 100 | 97.9~104 | 101±14.8 | 99.9~109 | 106±16.9 |
| 17 | MC-LY | 20 | 69.7~75.7 | 72.8±6.1 | 63.0~80.7 | 72.8±18.0 |
| 50 | 59.7~83.3 | 73.2±24.3 | 64.6~88.9 | 78.2±24.9 |
| 100 | 66.7~84.3 | 77.4±6.1 | 67.3~98.4 | 86.4±18.0 |
| 18 | MC-LW | 20 | 50.7~54.1 | 52.6±3.5 | 51.9~54.6 | 53.0±2.9 |
| 50 | 51.4~54.4 | 52.5±3.3 | 52.4~56.0 | 53.9±3.7 |
| 100 | 55.2~58.5 | 56.9±3.5 | 52.5~54.8 | 53.7±2.9 |
| 19 | MC-LF | 20 | 60.1~88.8 | 74.1±28.7 | 72.2~97.6 | 80.8±29.0 |
| 50 | 60.1~84.0 | 75.1±26.1 | 74.9~94.4 | 81.8±21.9 |
| 100 | 70.8~103 | 86.3±28.7 | 82.9~98.0 | 88.7±29.0 |