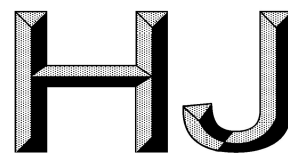


附件2



中华人民共和国国家生态环境标准

HJ □□□□—202□

水质 9种微囊藻毒素的测定 液相色谱-三重四极杆质谱法

Water quality—Determination of 9 microcystins

—Liquid chromatography-triple quadrupole mass spectrometry

(征求意见稿)

202□-□□-□□发布

202□-□□-□□实施

生态环境部发布

目 次

前 言	II
1 适用范围	1
2 规范性引用文件	1
3 术语和定义	1
4 方法原理	1
5 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	6
11 准确度	9
12 质量保证和质量控制	11
13 废物处置	12
14 注意事项	12
附录 A（规范性附录） 13 方法的检出限和测定下限	13
附录 B（资料性附录） 化合物的多反应监测条件	14
附录 C（资料性附录） 方法的准确度	15

前 言

为贯彻《中华人民共和国环境保护法》《中华人民共和国水污染防治法》，防治生态环境污染，改善生态环境质量，规范水中微囊藻毒素的测定方法，制定本标准。

本标准规定了测定地表水、地下水和海水中 9 种微囊藻毒素的液相色谱-三重四极杆质谱法。

本标准的附录 A 为规范性附录，附录 B~附录 C 为资料性附录。

本标准为首次发布。

本标准由生态环境部生态环境监测司、法规与标准司组织制订。

本标准主要起草单位：重庆市生态环境监测中心。

本标准验证单位：浙江省生态环境监测中心、江苏省环境监测中心、国家环境分析测试中心、天津市生态环境监测中心、青海省生态环境监测中心、海南省生态环境监测中心。

本标准生态环境部 202□年□□月□□日批准。

本标准自 202□□年□□月□□日起实施。

本标准由生态环境部解释。

水质 9种微囊藻毒素的测定 液相色谱-三重四极杆 质谱法

警告：实验过程中使用的部分标准物质和溶剂具有腐蚀性或毒性，试剂配制和样品前处理应在通风橱内操作，按要求佩戴防护器具，避免接触皮肤和衣物。

1 适用范围

本标准规定了测定水中9种微囊藻毒素的液相色谱-三重四极杆质谱法。

本标准适用于地表水、地下水和海水中微囊藻毒素-RR、微囊藻毒素-YR、微囊藻毒素-HtyR、微囊藻毒素-LR、微囊藻毒素-WR、微囊藻毒素-LA、微囊藻毒素-LY、微囊藻毒素-LW和微囊藻毒素-LF共9种微囊藻毒素的测定。

直接进样法：进样体积为20 μl 时，方法检出限为0.2 $\mu\text{g/L}$ ~0.4 $\mu\text{g/L}$ ，测定下限为0.8 $\mu\text{g/L}$ ~1.6 $\mu\text{g/L}$ ，详见附录A。

固相萃取法：取样体积为200 ml，定容体积为1.0 ml，进样体积为10 μl 时，方法检出限为0.01 $\mu\text{g/L}$ ~0.02 $\mu\text{g/L}$ ，测定下限为0.04 $\mu\text{g/L}$ ~0.08 $\mu\text{g/L}$ ，详见附录A。

2 规范性引用文件

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

GB 17378.3 海洋监测规范 第3部分：样品采集、贮存与运输

GB/T 14581 水质 湖泊和水库采样技术指导

HJ 91.2 地表水环境监测技术规范

HJ 164 地下水环境监测技术规范

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

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本标准。

3.1

冻融 freeze thaw

将细胞在-18 $^{\circ}\text{C}$ 以下冷冻后，再水浴升温至50 $^{\circ}\text{C}$ 融化，如此反复多次使细胞破碎。

4 方法原理

样品中微囊藻毒素经冻融后，直接进样或经固相萃取法富集，用液相色谱-三重四极杆

质谱仪分离检测，根据保留时间、特征离子丰度比定性，内标法定量。

5 干扰和消除

样品存在基质干扰时，可通过减少取样量、进样体积或固相萃取等方式降低或消除干扰。

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 甲醇溶液 I。

将甲醇（6.1）和水按 3:1 的体积比混合均匀。

6.5 甲醇溶液 II。

将甲醇（6.1）和水按 1:9 的体积比混合均匀。

6.6 甲醇溶液 III。

将甲醇（6.1）和水按 3:7 的体积比混合均匀。

6.7 甲酸-甲醇溶液。

移取 1 ml 甲酸（6.3）于预先加入适量甲醇（6.1）的 1 L 容量瓶中，用甲醇（6.1）定容，混匀。

6.8 甲酸溶液。

移取 1 ml 甲酸（6.3）于预先加入适量水的 1 L 容量瓶中，用水定容，混匀。

6.9 9 种微囊藻毒素标准贮备液： $\rho=5.0\text{ mg/L}\sim 25.0\text{ mg/L}$ 。

市售有证标准溶液，溶剂为甲醇或乙腈，按照标准溶液证书要求保存，使用前应恢复至室温并摇匀。

6.10 9 种微囊藻毒素标准使用液： $\rho=1.0\text{ mg/L}$ 。

移取适量微囊藻毒素标准贮备液（6.9），用甲醇（6.1）配制，使各目标化合物浓度均为 1.0 mg/L，-18 °C 以下冷冻、避光保存，可保存 90 d。

6.11 内标贮备液： $\rho=500\text{ mg/L}$ 。

推荐选用节球藻毒素，若环境中存在，也可选用亮氨酸脑啡肽或环孢菌素-A,¹³C₂,^d₄或其他性质相近的化合物做内标。购买市售有证标准溶液，溶剂为甲醇或乙腈，按照标准溶液证书要求保存，使用前应恢复至室温并摇匀。

6.12 内标使用液： $\rho=5\text{ mg/L}$ 。

移取适量内标贮备液（6.11），用甲醇（6.1）配制成内标使用液，-18 °C 以下冷冻、避光保存，可保存 90 d。

6.13 滤膜 I：孔径为 0.45 μm，玻璃纤维滤膜材质。

- 6.14 滤膜Ⅱ：孔径为 0.45 μm，聚丙烯或聚醚砜材质。
- 6.15 针式过滤器：孔径为 0.22 μm，聚丙烯或聚醚砜材质。
- 6.16 冷冻管：规格为 10 ml，材质为聚四氟乙烯的具塞冷冻管。
- 6.17 氮气：纯度≥99.999%。

7 仪器和设备

- 7.1 采样瓶：500 ml 具塞磨口棕色玻璃瓶或具聚四氟乙烯衬垫螺口棕色玻璃瓶。
- 7.2 液相色谱-三重四极杆质谱仪：配有电喷雾离子源（ESI），具备多反应监测功能。
- 7.3 色谱柱：填料粒径为 3 μm，柱长为 150 mm，内径为 2.1 mm 的 C₁₈ 色谱柱或等效色谱柱。
- 7.4 固相萃取柱：填料为二乙烯苯和 *N*-乙烯基吡咯烷酮共聚物，规格为 500 mg/6 ml，或其他等效萃取柱。
- 7.5 固相萃取装置：自动或手动（带真空泵），流速可调节。
- 7.6 浓缩装置：温度可控，氮吹浓缩仪或其他性能相当的设备。
- 7.7 超声波清洗器：功率≥100 W。
- 7.8 冰箱：温度可设至-18 °C 或以下。
- 7.9 水浴锅。
- 7.10 收集瓶：250 ml 棕色玻璃瓶。
- 7.11 样品瓶：棕色，2 ml 带聚四氟乙烯衬垫的螺旋盖玻璃瓶。
- 7.12 一般实验室常用仪器和设备。

8 样品

8.1 样品采集和保存

按照 GB 17378.3、GB/T 14581、HJ 91.2、HJ 164 和 HJ 442.3 的相关规定采集样品。将样品置于采样瓶（7.1）中，密封、避光，4 °C 以下冷藏保存，5 d 内完成萃取，萃取液可在 4 °C 以下避光保存 28 d。

8.2 试样的制备

8.2.1 直接进样法

取 5 ml 混匀后的样品，装入冷冻管（6.16），置于冰箱（7.8）中，-18 °C ± 2 °C 冷冻 50 min，取出冷冻管（6.16），放入水浴锅（7.13）中，50 °C ± 5 °C 下水浴解冻 15 min，按照以上步骤重复操作 3 次。取 1 ml 混匀后的冻融样品，加入 10.0 μl 内标使用液（6.12），混匀后用针式过滤器（6.15）过滤，置于样品瓶（7.11）中，待测。

注：直接进样法检出限或测定下限不满足监测要求时，可采用固相萃取法。

8.2.2 固相萃取法

8.2.2.1 样品预处理

取 200 ml 混匀后的样品，用滤膜 I（6.13）过滤，收集滤液 I 至收集瓶（7.10）中。滤膜装入冷冻管（6.16），置于冰箱（7.8）中， $-18\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$ 冷冻 50 min，取出冷冻管（6.16），放入水浴锅（7.9）中， $50\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 5\text{ }^{\circ}\text{C}$ 水浴解冻 15 min，按照以上步骤重复操作 3 次。冷冻管（6.16）中加入 4 ml 甲醇溶液 I（6.4），置于超声仪（7.7）中超声 10 min 后，用滤膜 II（6.14）过滤，收集滤液 II，重复 2 次。合并滤液 I 和滤液 II，待用。

注：样品浓度大于 $2\text{ }\mu\text{g/L}$ 时，可减少样品富集量或采用直接进样法。

8.2.2.2 固相萃取

将固相萃取柱（7.4）固定在固相萃取装置（7.5）上，依次用 10 ml 甲醇（6.1）和 10 ml 水活化，保持柱头浸润。将预处理后的样品以 $5\text{ ml/min} \sim 10\text{ ml/min}$ 的流速通过固相萃取柱（7.4）。用 5 ml 甲醇溶液 II（6.5）以 $1\text{ ml/min} \sim 5\text{ ml/min}$ 速率淋洗小柱，弃去淋洗液。再以真空抽吸或氮吹的方式使小柱干燥。用 10 ml 的甲酸-甲醇混合溶液（6.7）以 $1\text{ ml/min} \sim 3\text{ ml/min}$ 速率洗脱，收集洗脱液。洗脱液在 $40\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 5\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下经浓缩装置（7.6）浓缩至近干。用甲醇溶液 III（6.6）定容至 1.0 ml，加入 $20.0\text{ }\mu\text{l}$ 内标使用液（6.12），混匀后用针式过滤器（7.10）过滤，置于样品瓶（7.11）中，待测。

8.3 空白试样的制备

用实验用水代替样品，按照与试样的制备（8.2）相同的步骤制备实验室空白试样。

9 分析步骤

9.1 仪器参考条件

9.1.1 液相色谱仪参考条件

流动相 A：甲酸溶液（6.8）；流动相 B：乙腈（6.2）；梯度洗脱程序见表 1。流速： 0.4 ml/min ；柱温： $35\text{ }^{\circ}\text{C}$ ；进样体积：直接进样法为 $20\text{ }\mu\text{l}$ ，固相萃取法为 $10\text{ }\mu\text{l}$ 。

表 1 梯度洗脱程序

时间 (min)	流动相 A (%)	流动相 B (%)
0	70	30
1	70	30
8	40	60
10	0	100
14	0	100
16	70	30
20	70	30

9.1.2 质谱仪参考条件

离子源：电喷雾离子源（ESI），正离子模式；监测方式：多反应监测（MRM）；毛细管温度：350 ℃；喷雾电压：3500 V；鞘气流速：45 L/min；辅助气流速：15 L/min；具体参数见附录 B。

9.1.3 仪器调谐

不同厂家的仪器调谐参数存在一定差异，应按照仪器使用说明书在规定时间和频次内校正质谱仪仪器质量数和分辨率，以确保仪器处于最佳测试状态。

9.2 校准

9.2.1 标准曲线的建立

9.2.1.1 直接进样法

移取适量的微囊藻毒素标准使用液（6.10），用实验用水稀释，配制成质量浓度分别为 0.5 μg/L、1.0 μg/L、2.0 μg/L、5.0 μg/L、10.0 μg/L、20.0 μg/L 和 50.0 μg/L 的标准系列（此为参考浓度），1.0 ml 标准系列中加入 10.0 μl 内标使用液（6.12），混匀待测。

按照仪器参考条件（9.1），由低浓度到高浓度依次进样，以标准系列中目标化合物的质量浓度为横坐标，以其对应峰面积与内标物峰面积的比值和内标物浓度的乘积为纵坐标，建立标准曲线。

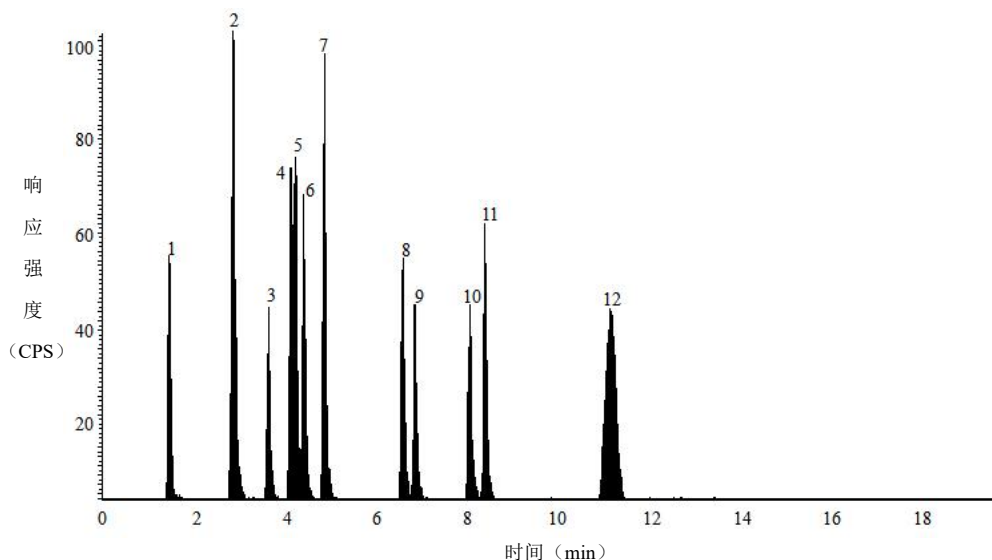
9.2.1.2 固相萃取法

移取适量的微囊藻毒素标准使用液（6.10），用甲醇溶液（6.6）稀释，配制成质量浓度分别为 5.0 μg/L、10.0 μg/L、20.0 μg/L、50.0 μg/L、100 μg/L、200 μg/L 和 400 μg/L 的标准系列（此为参考浓度），1.0 ml 标准系列溶液中加入 20.0 μl 内标使用液（6.12），混匀待测。

按照仪器参考条件（9.1），由低浓度到高浓度依次进样，以标准系列中目标化合物的质量浓度为横坐标，以其对应峰面积与内标物峰面积的比值和内标物浓度的乘积为纵坐标，建立标准曲线。

9.2.2 标准参考谱图

在本标准的仪器参考条件（9.1）下，浓度为100 μg/L的目标化合物总离子色谱图见图1。



1——亮氨酸脑啡肽（内标1）；2——微囊藻毒素-RR；3——节球藻毒素（内标2）；4——微囊藻毒素-YR；5——微囊藻毒素-HtyR；6——微囊藻毒素-R；7——微囊藻毒素-WR；8——微囊藻毒素-LA；9——微囊藻毒素-LY；10——微囊藻毒素-LW；11——微囊藻毒素-LF；12——环孢菌素-A,¹³C₂,d₄（内标3）。

图 1 微囊藻毒素和内标的总离子色谱图

9.3 试样测试

按照与标准曲线的建立（9.2.1）相同的仪器条件测定试样（8.2）。当试样浓度超出标准曲线浓度范围时，应适当减少样品取样量，按照（8.2）重新制备样品并测定。

9.4 空白试验

按照与试样测定（9.3）相同的仪器条件测定实验室空白试样（8.3）。

10 结果计算与表示

10.1 定性分析

选择 1 个母离子和 2 个子离子对目标化合物定性分析。在相同的实验条件下，比较试样中目标化合物的保留时间与标准样品中该目标化合物的保留时间，相对偏差应在±3%以内；比较试样中目标化合物定性离子的相对丰度（ $K_{\text{sam},i}$ ）与浓度接近的标准溶液中对应的定性离子相对丰度（ $K_{\text{std},i}$ ），偏差不超过表 2 规定的范围，则可判定样品中存在对应的目标化合物。 $K_{\text{sam},i}$ 和 $K_{\text{std},i}$ 分别按照式（1）和式（2）计算。

$$K_{\text{sam},i} = \frac{A_{\text{sam}2,i}}{A_{\text{sam}1,i}} \times 100\% \quad (1)$$

式中： $K_{\text{sam},i}$ ——样品溶液中目标化合物 i 定性离子的相对丰度，%；

$A_{\text{sam}2,i}$ ——样品溶液中目标化合物 i 定性离子的响应值；

$A_{\text{sam},i}$ ——样品溶液中目标化合物 i 定量离子的响应值。

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

式中： $K_{\text{std},i}$ ——标准溶液中目标化合物 i 定性离子的相对丰度，%；

$A_{\text{std}2,i}$ ——标准溶液中目标化合物 i 定性离子的响应值；

$A_{\text{std}1,i}$ ——标准溶液中目标化合物 i 定量离子的响应值。

表 2 定性确证时相对离子丰度的最大允许偏差

$K_{\text{std},i}$ (%)	$K_{\text{sam},i}$ 最大允许偏差 (%)
$K_{\text{std},i} > 50$	±20
$20 < K_{\text{std},i} \leq 50$	±25
$10 < K_{\text{std},i} \leq 20$	±30
$K_{\text{std},i} \leq 10$	±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，内标法定量。

10.3 结果计算

10.3.1 平均相对响应因子法

标准系列中第 j 点目标化合物 i 的相对响应因子 (RRF_{ij})，按照式 (3) 计算。

$$\text{RRF}_{ij} = \frac{A_{ij}}{A_{\text{is},ij}} \times \frac{\rho_{\text{is},ij}}{\rho_{ij}} \quad (3)$$

式中： RRF_{ij} ——标准系列中第 j 点目标化合物 i 的相对响应因子；

A_{ij} ——标准系列中第 j 点目标化合物 i 定量离子的峰面积；

$A_{\text{is},ij}$ ——标准系列中第 j 点目标化合物 i 相对应的内标化合物定量离子的峰面积；

$\rho_{\text{is},ij}$ ——标准系列中第 j 点目标化合物 i 对应内标化合物的质量浓度， $\mu\text{g/L}$ ；

ρ_{ij} ——标准系列中第 j 点目标化合物 i 的质量浓度， $\mu\text{g/L}$ 。

标准系列中目标化合物 i 的平均相对响应因子 ($\overline{\text{RRF}}_i$)，按照式 (4) 计算。

$$\overline{\text{RRF}}_i = \frac{\sum_{j=1}^n \text{RRF}_{ij}}{n} \quad (4)$$

式中： $\overline{\text{RRF}}_i$ ——标准系列中目标化合物 i 的平均相对响应因子；

RRF_{ij} ——标准系列中第 j 点目标化合物 i 的相对响应因子；

n ——标准系列点数。

标准系列中目标化合物的标准偏差，按照式 (5) 计算。

$$SD = \sqrt{\frac{\sum_{j=1}^n (\overline{RRF}_{ij} - \overline{RRF}_i)^2}{n-1}} \quad (5)$$

式中：SD——标准偏差；

\overline{RRF}_{ij} ——标准系列中第 j 点目标化合物 i 的相对响应因子；

\overline{RRF}_i ——标准系列中目标化合物 i 的平均相对响应因子；

n ——标准系列点数。

标准系列中目标化合物 i 的相对标准偏差（RSD），按照式（6）计算。

$$RSD = \frac{SD}{\overline{RRF}_i} \times 100\% \quad (6)$$

式中：RSD——相对标准偏差；

SD——标准偏差；

\overline{RRF}_i ——标准系列中目标化合物 i 的平均相对响应因子。

采用平均相对响应因子计算时，直接进样法与固相萃取法中目标化合物的质量浓度 ρ_i ，分别按照式（7）和式（8）计算：

$$\rho_i = \frac{A_i \times \rho_{is}}{A_{is} \times \overline{RRF}_i} \times D \quad (7)$$

式中： ρ_i ——样品中目标化合物 i 的质量浓度， $\mu\text{g/L}$ ；

A_i ——样品中目标化合物 i 定量离子的峰面积；

ρ_{is} ——内标化合物的质量浓度， $\mu\text{g/L}$ ；

A_{is} ——内标化合物定量离子的峰面积；

\overline{RRF}_i ——目标化合物 i 的平均相对响应因子；

D ——稀释倍数。

$$\rho_i = \frac{V_1 \times A_i \times \rho_{is}}{V_2 \times A_{is} \times \overline{RRF}_i} \quad (8)$$

式中： ρ_i ——样品中目标化合物的质量浓度， $\mu\text{g/L}$ ；

V_1 ——定容体积，ml；

A_i ——样品中目标化合物定量离子的峰面积；

ρ_{is} ——内标化合物的质量浓度， $\mu\text{g/L}$ ；

V_2 ——取样体积，ml；

A_{is} ——内标化合物定量离子的峰面积；

\overline{RRF}_i ——目标化合物的平均相对响应因子。

10.3.2 标准曲线法

当目标化合物采用标准曲线法计算时，直接进样法与固相萃取法中目标化合物的质量浓度 ρ_i ，分别按照式（9）和式（10）计算：

$$\rho_i = \rho_{x,i} \times D \quad (9)$$

式中： ρ_i ——样品中目标化合物 i 的质量浓度， $\mu\text{g/L}$ ；

$\rho_{x,i}$ ——试样中目标化合物 i 的质量浓度, $\mu\text{g/L}$;

D ——稀释倍数。

$$\rho_i = \frac{\rho_{x,i} \times V_1}{V_2} \quad (10)$$

式中: ρ_i ——样品中目标化合物 i 的质量浓度, $\mu\text{g/L}$;

$\rho_{x,i}$ ——试样中目标化合物 i 的质量浓度, $\mu\text{g/L}$;

V_1 ——定容体积, ml;

V_2 ——取样体积, ml。

10.4 结果表示

测定结果最多保留 3 位有效数字, 小数点后位数的保留与方法检出限一致。

11 准确度

11.1 精密度

11.1.1 直接进样法

6家实验室分别对9种微囊藻毒素加标浓度均为1.00 $\mu\text{g/L}$ 、10.0 $\mu\text{g/L}$ 和45.0 $\mu\text{g/L}$ 的空白样品重复测定6次: 实验室内相对标准偏差分别为4.4%~13%、1.2%~18%和1.0%~20%; 实验室间相对标准偏差分别为9.1%~14%、6.4%~15%和8.2%~16%; 重复性限分别为0.17 $\mu\text{g/L}$ ~0.21 $\mu\text{g/L}$ 、1.8 $\mu\text{g/L}$ ~2.5 $\mu\text{g/L}$ 和4.4 $\mu\text{g/L}$ ~9.9 $\mu\text{g/L}$; 再现性限分别为0.26 $\mu\text{g/L}$ ~0.40 $\mu\text{g/L}$ 、2.5 $\mu\text{g/L}$ ~3.9 $\mu\text{g/L}$ 和10 $\mu\text{g/L}$ ~19 $\mu\text{g/L}$ 。

6家实验室分别对9种微囊藻毒素加标浓度均为1.00 $\mu\text{g/L}$ 、10.0 $\mu\text{g/L}$ 和45.0 $\mu\text{g/L}$ 的地表水样品重复测定6次: 实验室内相对标准偏差分别为1.7%~19%、1.9%~19%和0.76%~19%; 实验室间相对标准偏差分别为6.4%~18%、7.5%~16%和11%~17%; 重复性限分别为0.15 $\mu\text{g/L}$ ~0.32 $\mu\text{g/L}$ 、1.6 $\mu\text{g/L}$ ~2.8 $\mu\text{g/L}$ 和8.1 $\mu\text{g/L}$ ~13 $\mu\text{g/L}$; 再现性限分别为0.27 $\mu\text{g/L}$ ~0.46 $\mu\text{g/L}$ 、2.4 $\mu\text{g/L}$ ~4.6 $\mu\text{g/L}$ 和13 $\mu\text{g/L}$ ~22 $\mu\text{g/L}$ 。

6家实验室分别对9种微囊藻毒素加标浓度均为1.00 $\mu\text{g/L}$ 、10.0 $\mu\text{g/L}$ 和45.0 $\mu\text{g/L}$ 的地下水样品重复测定6次: 实验室内相对标准偏差分别为1.7%~20%、1.1%~18%和3.3%~18%; 实验室间相对标准偏差分别为8.0%~17%、6.1%~16%和7.5%~16%; 重复性限分别为0.16 $\mu\text{g/L}$ ~0.31 $\mu\text{g/L}$ 、1.8 $\mu\text{g/L}$ ~2.5 $\mu\text{g/L}$ 和12 $\mu\text{g/L}$ ~15 $\mu\text{g/L}$; 再现性限分别为0.27 $\mu\text{g/L}$ ~0.47 $\mu\text{g/L}$ 、2.1 $\mu\text{g/L}$ ~4.4 $\mu\text{g/L}$ 和10 $\mu\text{g/L}$ ~20 $\mu\text{g/L}$ 。

6家实验室分别对9种微囊藻毒素加标浓度均为1.00 $\mu\text{g/L}$ 、10.0 $\mu\text{g/L}$ 和45.0 $\mu\text{g/L}$ 的海水样品重复测定6次: 实验室内相对标准偏差分别为4.8%~19%、2.4%~19%和1.1%~19%; 实验室间相对标准偏差分别为7.8%~17%、8.9%~16%和8.8%~16%; 重复性限分别为0.22 $\mu\text{g/L}$ ~0.32 $\mu\text{g/L}$ 、1.6 $\mu\text{g/L}$ ~2.9 $\mu\text{g/L}$ 和7.0 $\mu\text{g/L}$ ~15 $\mu\text{g/L}$; 再现性限分别为0.28 $\mu\text{g/L}$ ~0.47 $\mu\text{g/L}$ 、2.8 $\mu\text{g/L}$ ~4.3 $\mu\text{g/L}$ 和13 $\mu\text{g/L}$ ~21 $\mu\text{g/L}$ 。精密度结果详见附录C中表C.1。

11.1.2 固相萃取法

6家实验室分别对9种微囊藻毒素加标浓度均为0.05 µg/L、0.25 µg/L和1.80 µg/L的空白样品重复测定6次：实验室内相对标准偏差分别为5.5%~11%、2.8%~19%和1.3%~18%；实验室间相对标准偏差分别为4.8%~15%、8.0%~14%和11%~15%；重复性限分别为0.0074 µg/L~0.010 µg/L、0.034 µg/L~0.067 µg/L和0.32 µg/L~0.42 µg/L；再现性限分别为0.0087 µg/L~0.019 µg/L、0.065 µg/L~0.11 µg/L和0.56 µg/L~0.74 µg/L。

6家实验室分别对9种微囊藻毒素加标浓度均为0.05 µg/L、0.25 µg/L和1.80 µg/L的地表水样品重复测定6次：实验室内相对标准偏差分别为1.3%~18%、0.75%~20%和4.4%~26%；实验室间相对标准偏差分别为9.0%~24%、7.1%~21%和12%~23%；重复性限分别为0.0045 µg/L~0.015 µg/L、0.032 µg/L~0.070 µg/L和0.31 µg/L~0.57 µg/L；再现性限分别为0.012 µg/L~0.028 µg/L、0.052 µg/L~0.14 µg/L和0.60 µg/L~1.1 µg/L。

6家实验室分别对9种微囊藻毒素加标浓度均为0.05 µg/L、0.25 µg/L和1.80 µg/L的地下水样品重复测定6次：实验室内相对标准偏差分别为3.0%~22%、2.2%~19%和2.7%~25%；实验室间相对标准偏差分别为8.2%~26%、8.6%~21%和11%~19%；重复性限分别为0.011 µg/L~0.020 µg/L、0.038 µg/L~0.093 µg/L和0.30 µg/L~0.62 µg/L；再现性限分别为0.016 µg/L~0.033 µg/L、0.064 µg/L~0.15 µg/L和0.56 µg/L~0.86 µg/L。

6家实验室分别对9种微囊藻毒素加标浓度均为0.05 µg/L、0.25 µg/L和1.80 µg/L的海水样品重复测定6次：实验室内相对标准偏差分别为1.5%~17%、2.1%~20%和1.2%~21%；实验室间相对标准偏差分别为11%~26%、9.5%~23%和11%~23%；重复性限分别为0.0042 µg/L~0.013 µg/L、0.040 µg/L~0.069 µg/L和0.19 µg/L~0.48 µg/L；再现性限分别为0.015 µg/L~0.031 µg/L、0.073 µg/L~0.14 µg/L和0.56 µg/L~1.0 µg/L。精密度结果详见附录C中表C.2。

11.2 正确度

11.2.1 直接进样法

6家实验室分别对9种微囊藻毒素加标浓度均为1.00 µg/L、10.0 µg/L和45.0 µg/L的空白样品重复测定6次：加标回收率范围分别为67.4%~107%、64.7%~105%和66.7%~116%，加标回收率最终值分别为76.1%±14%~90.1%±26%、80.2%±19%~89.7%±19.6%和73.4%±18%~94.9%±26%。

6家实验室分别对9种微囊藻毒素加标浓度均为1.00 µg/L、10.0 µg/L和45.0 µg/L的地表水样品重复测定6次：加标回收率范围分别为57.9%~104%、63.4%~109%和63.1%~118%，加标回收率最终值分别为75.4%±20%~90.9%±17%、77.8%±22%~86.7%±28%和77.4%±23%~92.2%±30%。

6家实验室分别对9种微囊藻毒素加标浓度均为1.00 µg/L、10.0 µg/L和45.0 µg/L的地下水样品重复测定6次：加标回收率范围分别为58.4%~102%、59.0%~108%和62.7%~113%，加标回收率最终值分别为74.3%±20%~85.4%±23%、73.9%±18%~83.5%±22%和75.0%±14%~90.0%±28%。

6家实验室分别对9种微囊藻毒素加标浓度均为1.00 µg/L、10.0 µg/L和45.0 µg/L的

海水样品重复测定 6 次：加标回收率范围分别为 61.7%~107%、66.8%~112%和 64.2%~109%，加标回收率最终值分别为 79.9%±20%~88.0%±19%、78.1%±14%~89.0%±28%和 80.0%±27%~90.9%±19%。正确度结果详见附录 C 中表 C.3。

11.2.2 固相萃取法

6 家实验室分别对 9 种微囊藻毒素加标浓度均为 0.05 µg/L、0.25 µg/L 和 1.80 µg/L 的空白样品重复测定 6 次：加标回收率范围分别为 58.3%~106%、68.4%~103%和 57.7%~97.5%，加标回收率最终值分别为 77.0%±23%~83.4%±25%、82.6%±13%~91.7%±18%和 74.4%±18.5%~82.1%±22%。

6 家实验室分别对 9 种微囊藻毒素加标浓度均为 0.05 µg/L、0.25 µg/L 和 1.80 µg/L 的地表水样品重复测定 6 次：加标回收率范围分别为 57.4%~117%、58.1%~115%和 52.9%~111%，加标回收率最终值分别为 80.3%±24%~92.8%±32%、77.7%±30%~87.6%±37%和 76.0%±33%~83.5%±38%。

6 家实验室分别对 9 种微囊藻毒素加标浓度均为 0.05 µg/L、0.25 µg/L 和 1.80 µg/L 的地下水样品重复测定 6 次：加标回收率范围分别为 57.3%~123%、51.8%~113%和 52.7%~103%，加标回收率最终值分别为 81.7%±20%~96.2%±32%、83.2%±17%~88.4%±27%和 74.6%±28%~83.1%±22%。

6 家实验室分别对 9 种微囊藻毒素加标浓度均为 0.05 µg/L、0.25 µg/L 和 1.80 µg/L 的海水样品重复测定 6 次：加标回收率范围分别为 55.9%~124%、56.8%~112%和 50.1%~118%，加标回收率最终值分别为 83.1%±43%~95.8%±25%、79.7%±25%~96.9%±29%和 74.8%±32%~87.4%±24%。正确度结果详见附录 C 中表 C.4。

12 质量保证和质量控制

12.1 空白试验

每 20 个或每批次样品（少于 20 个）至少分析 1 个实验室空白，空白测试结果应低于方法检出限。

12.2 校准

相对响应因子的相对标准偏差应 $\leq 30\%$ ，或者标准曲线相关系数应 ≥ 0.990 。

每 20 个或每批次样品（少于 20 个）应分析 1 个标准曲线中间浓度点标准溶液，其测定结果与该点浓度的相对误差应在 $\pm 30\%$ 以内，否则应重新建立标准曲线。

12.3 平行样

每 20 个或每批次样品（少于 20 个）应至少分析 1 个平行样，平行样测定结果的相对偏差应在 $\pm 30\%$ 以内。

12.4 基体加标

每 20 个或每批次样品（少于 20 个）应至少分析 1 个基体加标样品，加标回收率应在

50%~130%之间。

13 废物处置

实验中产生的废弃物应分类收集，集中保管，并做好相应标识，依法处置。

14 注意事项

14.1 水华样品一般采用直接进样法分析，也可采用固相萃取法。当采用固相萃取法，需使用多张滤膜过滤时，可增加75%甲醇溶液的量，使滤膜完全浸润在甲醇溶液中，按照8.2.2.1超声提取后，合并提取液与滤液（当75%甲醇溶液加入量过多时，应在合并液中加入适量水，使甲醇含量≤总体积的10%），再按照8.2.2.2进行固相萃取。

14.2 采用节球藻毒素为内标时，其定量离子峰面积应稳定在50%~150%之间，若不在该范围，应先查找原因，如仪器状态是否正常。若仪器正常，而样品中内标定量离子峰面积 $\geq 150\%$ ，此时该样品中可能存在较大量的节球藻毒素而影响内标定量，则应考虑用环孢菌素-A, $^{13}\text{C}_2, \text{d}_4$ 或亮氨酸脑啡肽或其他性质相近的化合物作内标。

附 录 A

(规范性附录)

方法的检出限和测定下限

表 A.1 给出了本方法中目标化合物的检出限和测定下限,固相萃取法以 200 ml 样品计。

表 A.1 方法检出限和测定下限

序号	化合物名称	CAS No.	直接进样法		固相萃取法	
			检出限 ($\mu\text{g/L}$)	测定下限 ($\mu\text{g/L}$)	检出限 ($\mu\text{g/L}$)	测定下限 ($\mu\text{g/L}$)
1	微囊藻毒素-RR	111755-37-4	0.3	1.2	0.01	0.04
2	微囊藻毒素-YR	101064-48-6	0.3	1.2	0.01	0.04
3	微囊藻毒素-HtyR	913178-65-1	0.3	1.2	0.02	0.08
4	微囊藻毒素-LR	101043-37-2	0.2	0.8	0.02	0.08
5	微囊藻毒素-WR	138234-58-9	0.4	1.6	0.02	0.08
6	微囊藻毒素-LA	96180-79-9	0.3	1.2	0.02	0.08
7	微囊藻毒素-LY	123304-10-9	0.4	1.6	0.02	0.08
8	微囊藻毒素-LW	157622-02-1	0.3	1.2	0.02	0.08
9	微囊藻毒素-LF	154037-70-4	0.4	1.6	0.02	0.08

附 录 B

(资料性附录)

化合物的多反应监测条件

表 B.1 给出了化合物的多反应监测条件参数。

表B.1 化合物的多反应监测条件

序号	目标化合物	英文简称	母离子 (<i>m/z</i>)	子离子 (<i>m/z</i>)	锥孔电压 (eV)	碰撞能量 (eV)
1	亮氨酸脑啡肽 (内标 1)	Leucine enkephalin	555.9	119.8	92	33
				135.8*		42
2	微囊藻毒素-RR	MC-RR	519.8	134.9*	87	25
				103.1		40
3	节球藻毒素 (内标 2)	NOD	825.0	134.9*	132	50
				226.7		51
4	微囊藻毒素-YR	MC-YR	523.1	135.1*	78	15
				103.1		35
5	微囊藻毒素-HtyR	MC-HtyR	530.3	134.9*	70	12
				103.0		59
6	微囊藻毒素-LR	MC-LR	498.4	135.0*	74	15
				103.1		48
7	微囊藻毒素-WR	MC-WR	534.7	134.9*	72	15
				103.1		60
8	微囊藻毒素-LA	MC-LA	910.4	776.2*	107	16
				135.1		40
9	微囊藻毒素-LY	MC-LY	1002.2	374.9*	107	33
				135.1		55
10	微囊藻毒素-LW	MC-LW	1025.4	375.1*	117	35
				135.1		50
11	微囊藻毒素-LF	MC-LF	985.9	852.0*	95	18
				135.0		50
12	环孢菌素-A, ¹³ C ₂ , <i>d</i> ₄ (内标 3)	Cyclosporin-A, ¹³ C ₂ , <i>d</i> ₄	604.3	100.1*	69	30
				198.8		40

注：带*的为定量离子，另一个为定性离子。

附 录 C
(资料性附录)
方法的准确度

直接进样法和固相萃取法的相对标准偏差、重复性限、再现性限等精密度结果见表 C.1~表 C.2;

直接进样法和固相萃取法的加标回收率范围和加标回收率最终值等正确度结果见表 C.3~表 C.4。

表C.1 直接进样法的精密度汇总表

序号	目标化合物	样品类型	加标浓度 (µg/L)	总均值 (µg/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 (µg/L)	再现性限 (µg/L)
1	MC-RR	空白	1.00	0.8	5.4~9.4	13	0.17	0.34
			10.0	8.4	2.1~14	15	1.9	3.9
			45.0	42.7	1.9~5.8	8.9	4.4	11
		地表水	1.00	0.9	2.7~9.1	9.4	0.15	0.28
			10.0	8.7	2.6~12	16	1.6	4.2
			45.0	41.5	4.8~9.3	15	8.1	19
		地下水	1.00	0.9	4.2~11	13	0.16	0.35
			10.0	8.4	5.5~9.9	13	1.8	3.5
			45.0	40.5	8.6~12	15	12	20
		海水	1.00	0.8	4.8~14	13	0.22	0.36
			10.0	8.8	2.7~13	15	2.0	4.2
			45.0	40.1	7.3~19	12	13	18
2	MC-YR	空白	1.00	0.8	4.4~11	13	0.19	0.35
			10.0	8.8	2.4~11	7.6	1.8	2.5
			45.0	42.7	1.9~12	14	8.4	18
		地表水	1.00	0.8	7.0~15	18	0.25	0.46
			10.0	8.2	2.0~13	13	1.7	3.3
			45.0	40.2	6.3~12	14	10	18
		地下水	1.00	0.8	3.8~13	11	0.20	0.30
			10.0	8.1	4.7~16	13	2.5	3.7
			45.0	37.6	6.2~18	13	13	18
		海水	1.00	0.8	7.5~19	12	0.28	0.37
			10.0	8.1	2.5~13	11	1.9	3.1
			45.0	38.4	7.7~16	11	13	17
3	MC-HtyR	空白	1.00	0.8	5.3~10	13	0.21	0.36
			10.0	8.3	1.8~18	12	2.0	3.4
			45.0	37.5	1.0~11	8.2	6.1	10

序号	目标化合物	样品类型	加标浓度 (µg/L)	总均值 (µg/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 (µg/L)	再现性限 (µg/L)
		地表水	1.00	0.8	1.7~18	6.4	0.24	0.27
			10.0	8.4	1.9~14	7.5	1.8	2.4
			45.0	36.1	0.76~14	11	8.3	13
		地下水	1.00	0.8	3.8~17	12	0.23	0.35
			10.0	7.8	5.5~12	6.1	1.8	2.1
			45.0	35.9	3.4~15	9.6	9.8	13
		海水	1.00	0.8	4.8~12	7.8	0.23	0.28
			10.0	8.2	4.1~15	9.4	2.1	2.9
			45.0	36.0	1.1~10	16	7.0	18
4	MC-LR	空白	1.00	0.8	6.8~9.2	9.3	0.17	0.26
			10.0	8.0	3.1~16	12	2.1	3.3
			45.0	35.3	1.5~12	11	6.7	13
		地表水	1.00	0.8	6.8~16	13	0.26	0.36
			10.0	7.8	2.2~18	14	2.2	3.6
			45.0	34.9	3.0~12	13	7.2	15
		地下水	1.00	0.7	3.9~12	13	0.16	0.32
			10.0	7.4	6.8~14	12	2.1	3.2
			45.0	33.8	3.3~15	7.5	8.1	10
		海水	1.00	0.8	6.5~13	17	0.24	0.44
			10.0	7.8	3.1~13	8.9	2.1	2.8
			45.0	37.1	3.8~11	16	8.4	19
5	MC-WR	空白	1.00	0.9	5.4~10	14	0.20	0.40
			10.0	9.0	2.1~17	11	2.5	3.5
			45.0	38.7	3.1~14	9.1	9.5	13
		地表水	1.00	0.9	3.5~19	12	0.32	0.41
			10.0	8.2	3.5~19	13	2.7	3.9
			45.0	40.0	4.0~19	17	12	22
		地下水	1.00	0.9	1.7~15	14	0.26	0.40
			10.0	8.0	1.1~14	14	2.1	3.6
			45.0	38.8	3.6~15	16	11	20
		海水	1.00	0.9	6.3~19	11	0.32	0.39
			10.0	8.4	3.9~18	11	2.9	3.7
			45.0	39.4	4.9~17	8.8	9.5	13
6	MC-LA	空白	1.00	0.8	5.1~11	9.1	0.18	0.26
			10.0	8.2	2.2~17	6.4	2.3	2.6
			45.0	39.4	2.1~10	15	8.6	18
		地表水	1.00	0.8	4.5~16	15	0.25	0.42
			10.0	7.9	2.1~16	14	2.1	3.7
			45.0	36.6	6.0~18	15	13	19

序号	目标化合物	样品类型	加标浓度 (µg/L)	总均值 (µg/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 (µg/L)	再现性限 (µg/L)
		地下水	1.00	0.8	4.0~20	17	0.31	0.47
			10.0	7.6	6.6~18	11	2.3	3.1
			45.0	37.8	6.6~18	14	15	20
		海水	1.00	0.8	4.8~16	15	0.27	0.43
			10.0	8.0	2.9~10	13	1.6	3.3
			45.0	38.8	7.0~19	14	15	21
7	MC-LY	空白	1.00	0.8	6.6~13	11	0.21	0.32
			10.0	8.6	1.2~14	11	2.2	3.2
			45.0	37.7	1.0~19	11	9.4	15
		地表水	1.00	0.8	5.4~17	9.3	0.31	0.35
			10.0	8.4	2.2~18	13	2.6	3.9
			45.0	35.3	2.6~16	14	11	17
		地下水	1.00	0.8	3.5~18	16	0.27	0.43
			10.0	8.1	5.8~15	13	2.3	3.6
			45.0	35.8	5.1~13	16	8.2	17
		海水	1.00	0.8	6.6~17	12	0.27	0.38
			10.0	8.5	3.0~19	16	2.4	4.3
			45.0	40.0	4.4~13	16	9.1	20
8	MC-LW	空白	1.00	0.8	5.9~11	14	0.21	0.39
			10.0	8.7	4.2~15	11	2.1	3.3
			45.0	41.5	2.6~11	16	6.0	19
		地表水	1.00	0.8	7.9~19	15	0.31	0.45
			10.0	8.6	6.3~18	16	2.8	4.6
			45.0	36.2	3.3~13	14	9.5	16
		地下水	1.00	0.8	7.2~16	15	0.31	0.45
			10.0	8.3	5.6~16	16	2.3	4.4
			45.0	38.7	5.3~12	16	8.8	19
		海水	1.00	0.89	5.6~17	16	0.28	0.47
			10.0	8.9	5.4~13	16	2.2	4.3
			45.0	40.9	7.2~18	11	13	17
9	MC-LF	空白	1.00	0.8	7.7~11	11	0.21	0.32
			10.0	8.3	1.8~15	6.7	2.2	2.5
			45.0	40.6	1.8~20	10	9.9	15
		地表水	1.00	0.8	4.6~13	10	0.22	0.31
			10.0	8.2	3.4~17	9.0	2.2	2.9
			45.0	39.0	6.2~18	13	11	18
		地下水	1.00	0.78	3.2~14	8.0	0.23	0.27
			10.0	7.9	6.5~12	9.2	2.0	2.7
			45.0	38.6	8.7~15	15	13	20

序号	目标化合物	样品类型	加标浓度 ($\mu\text{g/L}$)	总均值 ($\mu\text{g/L}$)	实验室内相对标准偏差 (%)	实验室间相对标准偏差 (%)	重复性限 ($\mu\text{g/L}$)	再现性限 ($\mu\text{g/L}$)
		海水	1.00	0.9	6.0~19	13	0.30	0.42
			10.0	8.5	2.4~17	14	2.7	4.1
			45.0	39.4	5.7~18	13	15	20
注：实际样品中目标化合物均未检出。								

表C.2 固相萃取法的精密度汇总表

序号	目标化合物	样品类型	加标浓度 (µg/L)	总均值 (µg/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 (µg/L)	再现性限 (µg/L)
1	MC-RR	空白	0.05	0.04	5.5~7.7	6.9	0.0075	0.011
			0.25	0.22	3.1~7.0	10	0.034	0.067
			1.80	1.44	7.4~11	15	0.38	0.69
		地表水	0.05	0.04	2.1~5.7	10	0.0045	0.012
			0.25	0.22	0.75~7.9	7.1	0.032	0.052
			1.80	1.41	4.4~9.9	13	0.31	0.60
		地下水	0.05	0.04	3.7~13	11	0.011	0.016
			0.25	0.22	3.7~7.6	8.6	0.038	0.064
			1.80	1.39	6.3~12	12	0.36	0.56
		海水	0.05	0.04	1.5~5.8	12	0.0042	0.015
			0.25	0.23	2.1~8.6	11	0.040	0.079
			1.80	1.57	2.2~7.1	14	0.19	0.62
2	MC-YR	空白	0.05	0.04	5.5~7.5	4.8	0.0075	0.0087
			0.25	0.23	4.3~9.5	8.6	0.047	0.070
			1.80	1.47	5.9~9.1	15	0.34	0.68
		地表水	0.05	0.04	1.3~15	9.0	0.012	0.015
			0.25	0.22	3.4~14	19	0.046	0.13
			1.80	1.50	5.3~16	16	0.47	0.80
		地下水	0.05	0.04	5.9~19	11	0.016	0.020
			0.25	0.22	3.6~14	15	0.047	0.10
			1.80	1.44	3.6~13	13	0.30	0.58
		海水	0.05	0.04	6.4~14	14	0.011	0.019
			0.25	0.24	5.0~16	15	0.067	0.12
			1.80	1.52	1.2~14	16	0.44	0.80
3	MC-HtyR	空白	0.05	0.04	5.7~11	6.2	0.0080	0.010
			0.25	0.21	4.8~17	8.0	0.050	0.065
			1.80	1.34	5.4~13	12	0.35	0.57
		地表水	0.05	0.04	3.4~17	12	0.010	0.017
			0.25	0.21	2.6~10	13	0.041	0.084
			1.80	1.39	4.5~26	13	0.57	0.73
		地下水	0.05	0.04	3.8~16	12	0.011	0.017
			0.25	0.21	4.0~10	10	0.041	0.071
			1.80	1.39	2.7~17	11	0.49	0.61
		海水	0.05	0.04	1.7~10	11	0.0087	0.015
			0.25	0.22	2.4~11	9.5	0.048	0.073
			1.80	1.50	1.6~9.6	12	0.28	0.56
4	MC-LR	空白	0.05	0.04	5.2~11	11	0.0092	0.015

序号	目标化合物	样品类型	加标浓度 (μg/L)	总均值 (μg/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 (μg/L)	再现性限 (μg/L)
			0.25	0.22	6.2~14	8.4	0.059	0.075
			1.80	1.47	4.3~15	15	0.42	0.74
			0.05	0.04	3.6~12	16	0.0093	0.021
		地表水	0.25	0.21	4.1~12	15	0.051	0.099
			1.80	1.43	4.9~14	15	0.39	0.69
			0.05	0.04	3.8~16	8.2	0.013	0.016
		地下水	0.25	0.22	4.4~10	14	0.051	0.097
			1.80	1.47	3.6~16	16	0.43	0.77
			0.05	0.05	2.5~16	14	0.010	0.019
		海水	0.25	0.23	4.2~9.9	21	0.052	0.14
			1.80	1.50	1.5~10	16	0.29	0.72
			0.05	0.04	6.7~11	9.0	0.010	0.013
5	MC-WR	空白	0.25	0.23	4.1~13	10	0.062	0.084
			1.80	1.43	3.7~12	14	0.32	0.64
			0.05	0.04	2.0~16	15	0.011	0.019
		地表水	0.25	0.22	2.8~12	21	0.057	0.14
			1.80	1.37	5.2~13	21	0.38	0.89
			0.05	0.04	4.9~17	17	0.014	0.024
		地下水	0.25	0.21	4.3~19	19	0.082	0.14
			1.80	1.34	6.5~19	19	0.52	0.85
			0.05	0.04	3.4~15	18	0.010	0.023
		海水	0.25	0.24	7.4~16	10	0.067	0.092
			1.80	1.35	2.8~17	21	0.37	0.87
			0.05	0.04	5.9~7.8	15	0.0074	0.017
6	MC-LA	空白	0.25	0.22	2.8~18	14	0.055	0.099
			1.80	1.46	1.3~15	11	0.39	0.57
			0.05	0.04	2.4~11	24	0.0074	0.028
		地表水	0.25	0.20	3.8~13	14	0.055	0.093
			1.80	1.47	5.3~20	12	0.50	0.67
			0.05	0.04	4.6~15	26	0.013	0.033
		地下水	0.25	0.21	4.5~18	18	0.069	0.12
			1.80	1.50	6.6~15	13	0.41	0.67
			0.05	0.04	2.9~17	25	0.010	0.031
		海水	0.25	0.21	4.9~14	21	0.063	0.14
			1.80	1.48	3.2~12	15	0.38	0.73
			0.05	0.04	5.3~8.1	8.3	0.0077	0.012
7	MC-LY	空白	0.25	0.22	5.4~15	9.4	0.061	0.080
			1.80	1.43	7.8~14	14	0.42	0.68
			0.05	0.05	4.5~12	17	0.010	0.024
		地表	0.05	0.05	4.5~12	17	0.010	0.024

序号	目标化合物	样品类型	加标浓度 (µg/L)	总均值 (µg/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 (µg/L)	再现性限 (µg/L)		
		水	0.25	0.21	6.2~13	20	0.054	0.13		
			1.80	1.43	9.2~16	21	0.51	0.96		
			0.05	0.05	3.5~13	16	0.014	0.025		
		地下水	0.25	0.22	2.2~18	17	0.078	0.13		
			1.80	1.46	6.8~25	15	0.62	0.84		
			0.05	0.05	3.2~12	13	0.011	0.020		
		海水	0.25	0.20	4.9~20	16	0.069	0.11		
			1.80	1.51	1.3~19	23	0.45	1.0		
			0.05	0.04	6.4~8.7	9.4	0.0085	0.013		
8	MC-LW	空白	0.25	0.21	4.7~17	14	0.067	0.11		
			1.80	1.36	2.9~18	12	0.35	0.56		
			0.05	0.04	3.0~18	16	0.010	0.020		
		地表水	0.25	0.19	5.5~18	19	0.070	0.12		
			1.80	1.50	5.7~19	23	0.50	1.1		
			0.05	0.05	4.2~22	18	0.020	0.029		
		地下水	0.25	0.21	4.3~19	21	0.093	0.15		
			1.80	1.45	4.3~16	19	0.46	0.86		
			0.05	0.04	1.7~17	26	0.0092	0.031		
		海水	0.25	0.20	7.6~15	23	0.067	0.14		
			1.80	1.35	3.7~17	21	0.40	0.87		
			0.05	0.04	6.8~9.7	15	0.010	0.019		
		9	MC-LF	空白	0.25	0.22	5.2~19	9.8	0.065	0.085
					1.80	1.48	5.4~16	13	0.38	0.65
					0.05	0.04	2.9~17	18	0.015	0.026
地表水	0.25			0.20	2.7~20	13	0.061	0.093		
	1.80			1.40	5.3~17	17	0.45	0.78		
	0.05			0.05	5.6~19	14	0.016	0.023		
地下水	0.25			0.21	4.2~15	11	0.066	0.088		
	1.80			1.38	5.4~20	11	0.56	0.66		
	0.05			0.05	3.4~13	20	0.013	0.028		
海水	0.25			0.21	5.6~15	18	0.053	0.12		
	1.80			1.39	2.9~21	11	0.48	0.62		

注：实际样品中目标化合物均未检出。

表C.3 直接进样法的正确度汇总表

序号	目标化合物	样品类型	加标浓度 ($\mu\text{g/L}$)	加标回收率范围 (%)	加标回收率最终值 (%)
1	MC-RR	空白	1.00	67.4~96.6	81.6 \pm 22
			10.0	65.4~97.1	83.6 \pm 25
			45.0	82.6~104	94.9 \pm 17
		地表水	1.00	81.5~102	90.9 \pm 17
			10.0	71.1~109	86.7 \pm 28
			45.0	75.3~112	92.2 \pm 28
		地下水	1.00	72.7~99.8	85.4 \pm 23
			10.0	70.1~98.5	83.5 \pm 22
			45.0	75.5~106	90.0 \pm 27
		海水	1.00	70.1~98.3	84.8 \pm 22
			10.0	66.8~105	87.6 \pm 27
			45.0	72.7~102	89.2 \pm 21
2	MC-YR	空白	1.00	75.8~105	84.9 \pm 22
			10.0	79.4~96.1	87.8 \pm 13
			45.0	73.5~108	94.9 \pm 26
		地表水	1.00	64.5~104	80.4 \pm 28
			10.0	72.8~96.2	82.4 \pm 21
			45.0	71.9~109	89.3 \pm 25
		地下水	1.00	66.8~85.5	77.3 \pm 17
			10.0	69.8~98.4	81.4 \pm 21
			45.0	69.2~94.2	83.5 \pm 21
		海水	1.00	66.1~89.8	79.9 \pm 20
			10.0	73.2~98.7	81.4 \pm 18
			45.0	72.5~97.1	85.4 \pm 20
3	MC-HtyR	空白	1.00	72.7~101	84.7 \pm 22
			10.0	64.7~90.9	83.0 \pm 20
			45.0	73.2~92.7	83.3 \pm 14
		地表水	1.00	77.7~93.7	84.6 \pm 11
			10.0	75.8~93.2	84.2 \pm 13
			45.0	66.7~91.4	80.3 \pm 17
		地下水	1.00	72.6~94.8	81.5 \pm 20
			10.0	70.2~83.3	77.5 \pm 9.4
			45.0	67.1~90.7	79.7 \pm 15
		海水	1.00	77.7~93.0	83.3 \pm 13
			10.0	69.5~92.0	81.5 \pm 15
			45.0	73.1~102	80.0 \pm 26
4	MC-LR	空白	1.00	73.4~95.4	81.1 \pm 15
			10.0	66.7~90.0	80.2 \pm 19

序号	目标化合物	样品类型	加标浓度 ($\mu\text{g/L}$)	加标回收率范围 (%)	加标回收率最终值 (%)		
		地表水	45.0	67.3~91.0	78.4 \pm 18		
			1.00	57.9~84.5	75.4 \pm 20		
			10.0	63.4~92.2	77.8 \pm 22		
		地下水	45.0	66.8~94.0	77.4 \pm 21		
			1.00	58.4~88.9	74.3 \pm 20		
			10.0	59.0~86.7	73.9 \pm 18		
		海水	45.0	68.5~83.3	75.0 \pm 11		
			1.00	61.7~97.0	80.3 \pm 27		
			10.0	72.0~87.1	78.1 \pm 14		
		5	MC-WR	空白	45.0	73.3~109	82.4 \pm 27
					1.00	74.2~107	90.2 \pm 26
					10.0	75.4~100	89.7 \pm 20
地表水	45.0			76.7~95.5	86.0 \pm 15		
	1.00			74.5~98.3	86.7 \pm 21		
	10.0			67.4~100	82.4 \pm 22		
地下水	45.0			74.3~118	89.0 \pm 30		
	1.00			72.9~100	85.1 \pm 23		
	10.0			64.9~96.8	79.5 \pm 22		
海水	45.0			75.8~113	86.3 \pm 28		
	1.00			80.1~105	88.0 \pm 19		
	10.0			71.9~99.2	84.5 \pm 18		
6	MC-LA	空白	45.0	78.3~95.3	87.5 \pm 15		
			1.00	68.1~88.7	76.1 \pm 14		
			10.0	76.1~90.1	81.6 \pm 10		
		地表水	45.0	66.7~108	87.5 \pm 27		
			1.00	70.2~98.7	80.2 \pm 25		
			10.0	67.6~100	79.2 \pm 23		
		地下水	45.0	65.5~98.2	81.2 \pm 25		
			1.00	66.6~102	79.8 \pm 27		
			10.0	70.3~91.7	75.5 \pm 16		
		海水	45.0	73.8~104	84.1 \pm 24		
			1.00	72.8~106	84.1 \pm 25		
			10.0	68.7~95.5	80.3 \pm 21		
7	MC-LY	空白	45.0	73.5~104	86.3 \pm 25		
			1.00	71.1~96.0	82.4 \pm 18		
			10.0	75.5~101	85.9 \pm 18		
		地表水	45.0	73.9~96.0	83.8 \pm 19		
			1.00	70.4~90.8	81.1 \pm 15		
			10.0	72.1~98.3	83.6 \pm 22		
					45.0	64.5~93.3	78.5 \pm 22

序号	目标化合物	样品类型	加标浓度 ($\mu\text{g/L}$)	加标回收率范围 (%)	加标回收率最终值 (%)		
		地下水	1.00	68.0~101	80.9 \pm 25		
			10.0	66.7~96.9	80.7 \pm 21		
			45.0	62.7~95.8	79.6 \pm 25		
		海水	1.00	72.4~95.5	84.2 \pm 21		
			10.0	74.0~109	84.7 \pm 26		
			45.0	71.6~107	88.8 \pm 28		
8	MC-LW	空白	1.00	70.9~100	84.0 \pm 24		
			10.0	78.3~105	87.1 \pm 19		
			45.0	72.7~116	92.1 \pm 29		
		地表水	1.00	63.5~96.9	84.0 \pm 25		
			10.0	72.9~108	85.7 \pm 28		
			45.0	63.1~94.2	80.5 \pm 22		
		地下水	1.00	62.8~100	82.0 \pm 25		
			10.0	72.8~108	83.1 \pm 27		
			45.0	65.0~102	85.9 \pm 28		
		海水	1.00	66.1~107	87.9 \pm 28		
			10.0	76.8~112	89.0 \pm 28		
			45.0	74.6~103	90.9 \pm 20		
		9	MC-LF	空白	1.00	72.7~98.0	82.4 \pm 19
					10.0	73.4~87.2	82.7 \pm 11
					45.0	84.3~106	90.2 \pm 19
地表水	1.00			71.8~94.4	84.5 \pm 17		
	10.0			74.5~95.4	81.6 \pm 15		
	45.0			73.2~106	86.7 \pm 23		
地下水	1.00			71.5~86.3	77.7 \pm 12		
	10.0			70.9~88.2	79.1 \pm 15		
	45.0			74.9~104	85.7 \pm 26		
海水	1.00			72.0~98.8	85.1 \pm 23		
	10.0			72.5~99.6	84.7 \pm 24		
	45.0			72.9~107	87.7 \pm 24		
注：实际样品中目标化合物均未检出。							

表C.4 固相萃取法的正确度汇总表

序号	目标化合物	样品类型	加标浓度 ($\mu\text{g/L}$)	加标回收率范围 (%)	加标回收率最终值 (%)
1	MC-RR	空白	0.05	76.8~90.9	82.4 \pm 11
			0.25	80.0~102	88.0 \pm 17
			1.80	59.2~89.4	79.9 \pm 23
		地表水	0.05	69.9~91.3	81.9 \pm 16
			0.25	81.1~96.1	86.4 \pm 12
			1.80	60.2~90.3	78.5 \pm 21
		地下水	0.05	70.5~97.4	84.0 \pm 18
			0.25	81.5~98.6	87.9 \pm 15
			1.80	61.4~87.5	77.0 \pm 18
		海水	0.05	76.4~104	87.4 \pm 20
			0.25	84.2~112	92.7 \pm 20
			1.80	66.1~97.0	87.4 \pm 24
2	MC-YR	空白	0.05	75.4~85.7	81.0 \pm 7.7
			0.25	81.4~101	91.5 \pm 16
			1.80	59.1~92.2	81.7 \pm 24
		地表水	0.05	72.3~93.5	85.3 \pm 15.
			0.25	60.1~108	86.9 \pm 34
			1.80	61.9~95.8	83.4 \pm 17
		地下水	0.05	73.1~95.6	85.1 \pm 19
			0.25	64.9~100	88.4 \pm 27
			1.80	64.8~91.9	80.1 \pm 20
		海水	0.05	66.5~95.6	87.9 \pm 24
			0.25	73.2~111	96.9 \pm 29
			1.80	67.1~96.9	84.7 \pm 27
3	MC-HtyR	空白	0.05	74.5~84.8	78.3 \pm 9.7
			0.25	72.2~91.4	82.6 \pm 13
			1.80	59.3~87.6	74.4 \pm 19
		地表水	0.05	66.4~90.6	80.7 \pm 20
			0.25	70.4~101	84.1 \pm 21
			1.80	59.7~88.4	77.0 \pm 20
		地下水	0.05	70.1~95.7	81.7 \pm 20
			0.25	69.0~91.0	83.2 \pm 17
			1.80	63.8~87.7	77.4 \pm 17
		海水	0.05	71.2~97.4	87.4 \pm 18
			0.25	75.4~95.8	87.4 \pm 17
			1.80	65.6~93.0	83.1 \pm 20
4	MC-LR	空白	0.05	69.7~94.8	80.9 \pm 18
			0.25	82.6~100	88.5 \pm 15

序号	目标化合物	样品类型	加标浓度 ($\mu\text{g/L}$)	加标回收率范围 (%)	加标回收率最终值 (%)		
		地表水	1.80	57.7~91.8	81.6 \pm 25		
			0.05	69.7~107	84.1 \pm 27		
			0.25	65.8~103	84.0 \pm 25		
		地下水	1.80	59.8~95.3	79.7 \pm 24		
			0.05	77.6~96.9	84.8 \pm 14		
			0.25	70.9~108	87.3 \pm 24		
		海水	1.80	62.4~103	81.4 \pm 26		
			0.05	72.5~109	89.2 \pm 24		
			0.25	56.8~112	90.5 \pm 38		
		5	MC-WR	空白	1.80	65.4~102	83.1 \pm 26
					0.05	66.3~83.5	77.8 \pm 14
					0.25	78.9~102	91.7 \pm 18
地表水	1.80			58.9~89.6	79.3 \pm 22		
	0.05			61.8~96.1	80.3 \pm 24		
	0.25			58.1~112	87.6 \pm 37		
地下水	1.80			52.9~94.9	76.0 \pm 33		
	0.05			64.5~99.9	83.0 \pm 29		
	0.25			51.8~96.5	83.4 \pm 32		
海水	1.80			52.7~87.7	74.6 \pm 28		
	0.05			57.8~99.2	86.8 \pm 31		
	0.25			77.4~103	94.4 \pm 20		
6	MC-LA	空白	1.80	50.1~90.6	74.8 \pm 32		
			0.05	58.3~93.1	77.0 \pm 23		
			0.25	68.4~101	86.5 \pm 24		
		地表水	1.80	69.8~90.5	81.3 \pm 18		
			0.05	57.4~117	81.6 \pm 39		
			0.25	63.0~93.3	78.0 \pm 22		
		地下水	1.80	70.3~96.3	81.8 \pm 19		
			0.05	57.3~123	84.1 \pm 43		
			0.25	65.1~98.8	83.9 \pm 29		
		海水	1.80	71.6~96.1	83.1 \pm 22		
			0.05	60.2~124	85.2 \pm 43		
			0.25	63.2~103	83.3 \pm 36		
7	MC-LY	空白	1.80	67.6~105	82.3 \pm 25		
			0.05	66.4~84.2	78.3 \pm 13		
			0.25	73.8~95.8	87.4 \pm 16		
		地表水	1.80	57.9~88.1	79.7 \pm 22		
			0.05	68.6~110	92.8 \pm 32		
			0.25	71.7~115	83.7 \pm 34		
			1.80	63.4~102	79.6 \pm 33		

序号	目标化合物	样品类型	加标浓度 ($\mu\text{g/L}$)	加标回收率范围 (%)	加标回收率最终值 (%)
		地下水	0.05	72.6~113	96.2 \pm 32
			0.25	71.0~113	87.0 \pm 30
			1.80	67.8~93.8	81.2 \pm 25
		海水	0.05	81.9~112	95.8 \pm 25
			0.25	59.9~97.1	79.7 \pm 25
			1.80	63.3~118	84.0 \pm 38
8	MC-LW	空白	0.05	71.9~91.6	79.3 \pm 15
			0.25	69.0~103	84.3 \pm 24.
			1.80	58.4~84.5	75.4 \pm 18
		地表水	0.05	63.2~96.6	81.1 \pm 26
			0.25	62.1~101	77.7 \pm 30
			1.80	61.3~111	83.5 \pm 38
		地下水	0.05	75.5~120	91.0 \pm 33
			0.25	66.8~113	84.7 \pm 35
			1.80	63.5~103	80.5 \pm 30
		海水	0.05	55.9~112	83.1 \pm 43
			0.25	57.4~112	81.3 \pm 38
			1.80	50.5~98.0	75.0 \pm 31
9	MC-LF	空白	0.05	72.8~106	83.4 \pm 25
			0.25	72.9~96.0	89.0 \pm 18
			1.80	69.2~97.5	82.1 \pm 22
		地表水	0.05	72.9~116	88.7 \pm 32
			0.25	66.8~90.6	79.2 \pm 21
			1.80	64.8~93.3	78.0 \pm 26
		地下水	0.05	80.6~114	95.3 \pm 26
			0.25	75.0~97.7	84.0 \pm 19
			1.80	65.7~87.4	76.4 \pm 17
		海水	0.05	65.1~118	91.1 \pm 36
			0.25	66.4~101	85.3 \pm 31
			1.80	67.8~90.5	77.2 \pm 17
注：实际样品中目标化合物均未检出。					