

ICS 13.080.01

CCS Z.18

团 体 标 准

T/CQEEMA 13—2025

土壤和沉积物 9 种硝基咪唑类抗生素的
测定 液相色谱—三重四极杆质谱法

Soil and sediment—Determination of 9 nitroimidazole antibiotics
—Liquid chromatography-triple quadrupole mass spectrometry

2025-09-10 发布

2025-09-10 实施

重庆市生态环境监测协会 发 布

目 次

前 言 II

1 范围 1

2 规范性引用文件 1

3 方法原理 1

4 干扰和消除 1

5 试剂和材料 2

6 仪器和设备 3

7 样品 3

8 分析步骤 4

9 结果计算与表示 8

10 准确度 10

11 质量保证和质量控制 11

附录 A（规范性） 方法检出限和测定下限 13

附录 B（资料性） 方法的准确度 14

前 言

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

请注意本文件的某些内容可能涉及专利。本文件的发布机构不承担识别专利的责任。

本文件由重庆市生态环境监测中心提出。

本文件由重庆市生态环境监测协会归口。

本文件起草单位：重庆市生态环境监测中心。

本文件主要起草人：沈冬君、杨利利、蔡素婷、皮宁宁、邹志芬、郑璇、郭志顺、孙静、朱明吉、周隐、吴晓妍、谭铃、安杰、杜磊、杜兰、李莉、刘丹、翟金茹、向冯瑜。

土壤和沉积物 9 种硝基咪唑类抗生素的测定

液相色谱-三重四极杆质谱法

警告：实验中使用的标准物质和有机溶剂均为有毒化合物，试剂配制和样品前处理过程应在通风橱内进行；操作时应按要求佩戴防护器具，避免吸入呼吸道或接触皮肤和衣物。

1 范围

本文件规定了测定土壤和沉积物中 9 种硝基咪唑类抗生素的液相色谱-三重四极杆质谱法。

本文件适用于土壤和沉积物中甲硝唑、异丙硝唑、洛硝哒唑、氯甲硝咪唑、苯硝咪唑、奥硝唑、替硝唑、塞克硝唑、特尼哒唑共 9 种硝基咪唑类抗生素的测定。

取样量为 1 g，试样定容体积为 1.0 mL，进样量为 2 μ L 时，9 种硝基咪唑类抗生素方法检出限为 0.3 μ g/kg~0.6 μ g/kg，测定下限为 1.2 μ g/kg~2.4 μ g/kg，详见附录 A。

2 规范性引用文件

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

GB 17378.3 海洋监测规范第 3 部分：样品采集、贮存与运输

GB 17378.5 海洋监测规范第 5 部分：沉积物分析

HJ/T 166 土壤环境监测技术规范

HJ 442.4 近岸海域环境监测技术规范 第四部分 近岸海域沉积物监测

HJ 613 土壤干物质和水分的测定 重量法

HJ 783 土壤和沉积物 有机物的提取 加压流体萃取法

3 方法原理

土壤和沉积物中的硝基咪唑类抗生素经甲醇-柠檬酸盐缓冲溶液提取、固相萃取柱净化、浓缩定容，用液相色谱-三重四极杆质谱测定。根据保留时间、特征离子丰度比定性，内标法定量。

4 干扰和消除

当样品中存在基质效应干扰时，可通过净化样品、优化色谱条件、减少取样量或进样

体积等方法降低或消除干扰。

5 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蒸馏水或通过纯水设备制备。

5.1 甲醇 (CH_3OH)：色谱纯。

5.2 甲酸 (HCOOH)：色谱纯。

5.3 柠檬酸一水合物 ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$)。

5.4 柠檬酸钠二水合物 ($\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)。

5.5 甲酸溶液：0.1%

移取 1ml 甲酸 (5.2)，用水稀释至 1L。

5.6 柠檬酸溶液：0.1mol/L。

称量 21.01g 的柠檬酸一水合物 (5.3)，用水稀释至 1L。

5.7 柠檬酸钠溶液：0.1mol/L。

称量 29.41g 的柠檬酸钠二水合物 (5.4)，用水定容至 1L。

5.8 柠檬酸-柠檬酸钠缓冲溶液

量取 80ml 的 0.1mol/L 柠檬酸溶液 (5.6) 和 120mL 的 0.1mol/L 柠檬酸钠溶液 (5.7)，混合，即可得 pH=5.0 的柠檬酸-柠檬酸钠的缓冲溶液。

5.9 甲醇-柠檬酸盐缓冲溶液。

量取 100 mL 甲醇 (5.1) 和 100 mL 柠檬酸-柠檬酸钠缓冲溶液 (5.8) 混匀。

5.10 硝基咪唑类抗生素标准贮备液： $\rho=100 \text{ mg/L}$ 。

可用标准物质配制，标准物质纯度大于 95.0%，用甲醇溶液 (5.1) 溶解。也可购买有证标准溶液，标准物质或有证标准溶液参照标准证书推荐的保存条件保存。

5.11 硝基咪唑类抗生素标准使用液： $\rho=1.00 \text{ mg/L}$ 。

移取适量抗生素标准贮备液 (5.10)，用甲醇溶液 (5.1) 配制成各目标化合物质量浓度均为 1.00 mg/L 的标准使用液，-18℃ 以下冷冻、密封、避光，保存期为 90 d。

5.12 内标贮备液： $\rho=100 \text{ mg/L}$ 。

内标物为洛硝唑-D₃、甲硝唑-D₄、异丙硝唑 D₃，亦可选用其他性质相近的同位素物质作内标，标准物质纯度大于 97.0%，用甲醇溶液 (5.1) 溶解。可直接购买市售有证标准溶液，贮备液参照产品说明书保存。

5.13 内标使用液： $\rho=1.00 \text{ mg/L}$ 。

移取适量内标贮备液 (5.12)，用甲醇溶液 (5.1) 稀释，于 -18℃ 以下冷冻、密封、避光，保存期为 90 d。

5.14 替代物贮备液： $\rho=100 \text{ mg/L}$ 。

替代物为替硝唑-D₅，亦可选用其他性质相近的同位素物质作替代物，标准物质纯度大于 97.0%，用甲醇溶液 (5.1) 溶解。可直接购买市售有证标准溶液，贮备液参照产品说明

书保存。

5.15 替代物使用液： $\rho=1.00\text{ mg/L}$ 。

移取适量替代物贮备液（5.14），用甲醇溶液（5.1）稀释， -18°C 以下冷冻、密封、避光，保存期为90 d。

5.16 硅藻土： $150\text{ }\mu\text{m}\sim 250\text{ }\mu\text{m}$ （20目~60目）。

马弗炉中 450°C 灼烧4 h，稍冷却后置于洁净干燥器中备用。

5.17 石英砂： $150\text{ }\mu\text{m}\sim 250\text{ }\mu\text{m}$ （20目~60目）。

马弗炉中 450°C 灼烧4 h，稍冷却后置于洁净干燥器中备用。

5.18 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。

5.19 针头式过滤器：孔径为 $0.22\text{ }\mu\text{m}$ ，聚四氟乙烯、聚醚砜或其他等效材质滤膜。

5.20 氮气：纯度 $\geq 99.99\%$ 。

5.21 氩气：纯度 $\geq 99.999\%$ 。

6 仪器和设备

6.1 采样瓶：棕色，具有聚四氟乙烯衬垫磨口玻璃瓶。

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

6.3 色谱柱：填料粒径为 $1.7\text{ }\mu\text{m}$ ，柱长为100 mm，内径为2.1 mm的 C_{18} 液相色谱柱，或其他等效色谱柱。

6.4 萃取池：34 mL或其他规格。

6.5 冷冻干燥仪。

6.6 提取装置：加压流体萃取仪等性能相当的设备。

6.7 浓缩装置：旋转蒸发仪、氮吹仪或其他同等性能的设备。

6.8 固相萃取装置：自动或手动，流速可调节。

6.9 进样瓶：棕色玻璃瓶，2 mL。

6.10 样品筛：不锈钢材质，孔径为 $250\text{ }\mu\text{m}$ （60目）。

6.11 一般实验室常用仪器和设备。

7 样品

7.1 样品采集和保存

分别按照 HJ/T 166、GB 17378.3 的相关要求采集和保存土壤和沉积物样品。样品应置于洁净的采样瓶（6.1）中， $0^{\circ}\text{C}\sim 4^{\circ}\text{C}$ 以下避光、冷藏保存，7 d内完成提取。

7.2 样品的制备

除去样品中的异物（枝棒、叶片、石子等），自然阴干或冷冻干燥后，研磨、均质、过样品筛（6.10）。

7.3 水分的测定

土壤样品干物质含量测定按照 HJ 613 执行，沉积物样品含水率测定按照 GB 17378.5 执行。

7.4 试样制备

7.4.1 提取

称取 1 g 试样（可根据试样中待测化合物浓度适当增加或减少取样量），加入 10.0 μL 替代物（5.15），混匀后，置于萃取池（6.4）中，将萃取池（6.4）置于提取装置（6.6）中，以甲醇-柠檬酸盐缓冲溶液（5.9）为提取溶剂，按以下参考条件进行提取：提取温度为 80℃，提取压力为 10.34 MPa，静态提取时间为 15 min，淋洗体积为 60%池体积，氮气（5.20）吹扫时间为 120s，循环次数为 2 次，收集提取液，并用实验室水稀释至 500 mL，待净化。

7.4.2 净化

将固相萃取柱（5.18）固定在固相萃取装置（6.8）上，依次用 10 mL 甲醇（5.1）、10 mL 水活化固相萃取柱（5.18）。将提取液（7.4.1）以 8 mL/min ~ 10 mL/min 的流速通过固相萃取柱后，用 10 mL 水淋洗固相萃取柱（5.18），然后用真空泵抽气干燥小柱或用氮气（5.20）吹干小柱。再用 10 mL 甲醇（5.1）以 1 mL/min ~ 3 mL/min 的流速洗脱固相萃取柱，收集洗脱液。

7.4.3 浓缩定容

用浓缩装置（6.7）将洗脱液（7.4.2）浓缩至近干，用甲醇（5.1）定容至 1.0 mL，加入 10.0 μL 内标使用液（5.13），混匀后经针头式过滤器（5.19）过滤至进样瓶（6.9）中，密封、避光，-18℃以下冷冻保存，30 d 内完成分析。

7.5 空白试样制备

用石英砂（5.17）代替样品，按照与试样制备（7.4）相同步骤制备空白试样。

8 分析步骤

8.1 仪器参考条件

8.1.1 液相色谱参考条件

流动相 A 为 0.1%甲酸水溶液（5.5），B 为甲醇（5.1）；参考梯度洗脱程序见表 1；

流速为 0.3 mL/min；进样体积：2 μ L；柱温：40℃。

表 1 梯度洗脱程序

时间/min	流动相 A/%	流动相 B/%
0	90	10
1.0	90	10
7.0	10	90
9.0	10	90
12.0	90	10
13.0	90	10

8.1.2 质谱参考条件

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）；离子化电压：5500V；离子源温度：400℃；雾化气压力：50psi；辅助加热气压力：50psi；气帘气压力：35psi；多反应监测条件参见表2。

表 2 质谱多反应监测条件

序号	化合物	母离子 (m/z)	子离子 (m/z)	锥孔电压 (V)	碰撞能量 (V)	定量内标
1	甲硝唑	172.1	128.0*	45	20	甲硝唑 D ₄
			82.0		37	
2	异丙硝唑	170.1	124.1*	60	25	异丙硝唑 D ₃
			109.1		35	
3	洛硝哒唑	201.1	140.1*	40	17	洛硝哒唑 D ₃
			55.0		31	
4	氯甲硝咪唑	162.0	116.1*	40	23	洛硝哒唑 D ₃
			145.1		21.5	
5	苯硝咪唑	164.0	118.1*	40	30.5	洛硝哒唑 D ₃
			91.0		46	
			75.0		44	
6	奥硝唑	220.0	128.0*	60	23	洛硝哒唑 D ₃
			82.0		40	
7	替硝唑	248.1	121.1*	80	21.8	洛硝哒唑 D ₃
			128.1		30	
8	塞克硝唑	186.1	128.1*	52	20	洛硝哒唑 D ₃
			82.0		20	
9	特尼哒唑	186.1	128.0*	52	19	洛硝哒唑 D ₃
			82.0		20	

序号	化合物	母离子 (m/z)	子离子 (m/z)	锥孔电压 (V)	碰撞能量 (V)	定量内标
			126.1		25	
10	洛硝哒唑 D ₃	204.1	143.1*	60	16	—
			186.0		9	
11	异丙硝唑 D ₃	173.1	127.2*	60	26	—
			112.1		33	

表 2 质谱多反应监测条件 (续)

序号	化合物	母离子 (m/z)	子离子 (m/z)	锥孔电压 (eV)	碰撞能量 (eV)	定量内标
12	甲硝唑 D ₄	176.1	128.1*	50	21	—
			82.0		34	
13	替硝唑 D ₅	253.1	126.1*	90	24	洛硝哒唑 D ₃
			129.1		30	

*为定量离子对

8.1.3 质谱仪调谐

按照仪器使用说明书调谐仪器并确认仪器性能，仪器性能正常后测定样品。

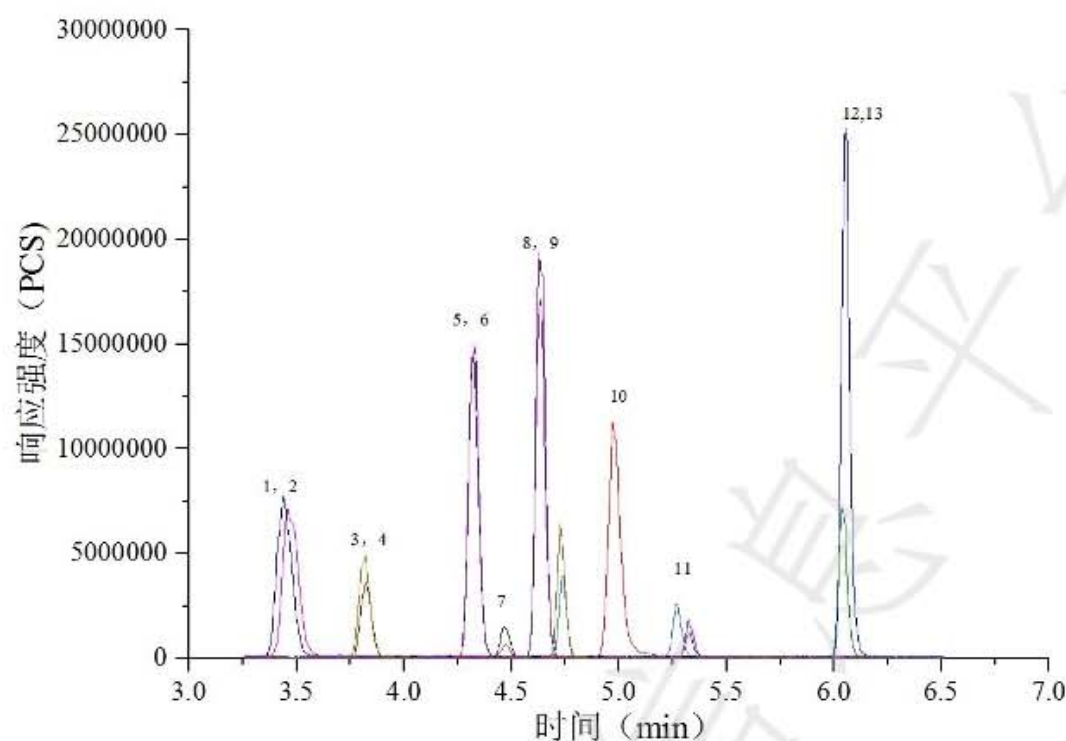
8.2 校准

8.2.1 标准系列的配制

分别移取适量的硝基咪唑类抗生素标准使用液 (5.11)、替代物使用液 (5.15)，于进样瓶中 (6.9) 中，用甲醇 (5.1) 配制不少于 5 个浓度点的标准系列，目标化合物和替代物的质量浓度分别为 1.0 µg/L、2.0 µg/L、5.0 µg/L、10.0 µg/L、20.0 µg/L、50.0 µg/L 和 100 µg/L (此为参考浓度)。1mL 标准系列中加入 10µL 内标使用液 (5.13)，混匀，待测。

8.2.2 标准系列的测定

按照仪器参考条件 (8.1)，由低浓度到高浓度依次对标准系列溶液进行测定。记录各目标化合物、提取内标、进样内标的保留时间和定量离子峰面积。各总离子色谱图见图 1。



1-甲硝唑；2-甲硝唑-D₄；3-洛硝哒唑；4-洛硝哒唑-D₃；5-塞克硝唑；6-特尼哒唑；7-氯甲硝咪唑；8--替硝唑；9-替硝唑-D₅；10-苯硝咪唑；11-奥硝唑；12-异丙硝唑；13-异丙硝唑-D₃

图1 各目标化合物、替代物及内标物的总离子流图

8.2.3 用最小二乘法绘制标准曲线

以标准系列溶液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。

8.2.4 平均相对响应因子计算

标准系列中第 j 点目标化合物 i 的相对响应因子 (RRF_{ij}), 按照公式 (1) 计算。

$$RRF_{ij} = \frac{A_{s,ij}}{A_{is,ij}} \times \frac{\rho_{is,ij}}{\rho_{s,ij}} \dots\dots\dots (1)$$

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;

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

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

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 ($\overline{RRF}_i$), 按照公式 (2) 计算。

$$\overline{RRF}_i = \frac{\sum_{j=1}^n RRF_{ij}}{n} \dots\dots\dots (2)$$

式中:

$\overline{RRF}_i$ ——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。

8.3 试样测定

按照与标准系列的配制与测定（8.2.1）相同的仪器条件进行试样（7.4）测定。

8.4 空白试验

按照与试样测定（8.3）相同的仪器条件进行空白试样（7.5）的测定。

9 结果计算与表示

9.1 定性分析

根据保留时间与离子对丰度比例定性分析。在相同的实验条件下，试样中目标化合物的保留时间与标准溶液中该目标化合物的保留时间比较，相差 ± 0.2 min 以内；样品中各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（ $K_{\text{std},i}$ ）进行比较，所得偏差在表 3 规定的最大允许偏差范围内，则可判定样品中存在该目标化合物。 $K_{\text{std},i}$ 和 $K_{\text{sam},i}$ 分别按照公式（3）和公式（4）计算。

$$K_{\text{sam},i} = \frac{A_{\text{sam}2,i}}{A_{\text{sam}1,i}} \times 100\% \quad \dots\dots\dots (3)$$

式中：

$K_{\text{sam},i}$ ——试样中目标化合物 i 定性离子的相对丰度，%；

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

$A_{\text{sam}1,i}$ ——试样中目标化合物 i 定量离子的响应值。

$$K_{\text{std},i} = \frac{A_{\text{std}2,i}}{A_{\text{std}1,i}} \times 100\% \quad \dots\dots\dots (4)$$

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3 相对离子丰度的最大允许偏差

K_{std} (%)	K_{sam} 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

9.2 定量分析

9.2.1 平均相对响应因子法

土壤样品中目标化合物 i 的质量浓度按照公式 (5) 计算:

$$w_i = \frac{A_{c,i} \times \rho_{is,i} \times V_c}{m \times w_{dm} \times A_{is,i} \times \overline{RRF}_i} \times D \quad (5)$$

式中:

- w_i ——样品中目标化合物 i 的含量, $\mu\text{g/kg}$;
- $A_{c,i}$ ——样品中目标化合物 i 定量离子的峰面积;
- $\rho_{is,i}$ ——内标物的质量浓度, $\mu\text{g/L}$;
- V_c ——试样定容的体积, mL ;
- m ——试样称样量, g ;
- w_{dm} ——试样干物质含量, %;
- $A_{is,i}$ ——内标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。

沉积物样品中目标化合物 i 的质量浓度按照公式 (6) 计算:

$$w_i = \frac{A_{c,i} \times \rho_{is,i} \times V_c}{m \times (1 - w_{H_2O}) \times A_{is,i} \times \overline{RRF}_i} \times D \quad (6)$$

式中:

- w_i ——样品中目标化合物 i 的含量, $\mu\text{g/kg}$;
- $A_{c,i}$ ——样品中目标化合物 i 定量离子的峰面积;
- $\rho_{is,i}$ ——内标物的质量浓度, $\mu\text{g/L}$;
- V_c ——试样定容的体积, mL ;
- m ——试样称样量, g ;
- w_{H_2O} ——试样含水率, %;
- $A_{is,i}$ ——内标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。

9.2.2 最小二乘法

土壤样品中目标化合物 i 的质量浓度按照公式 (7) 计算:

$$w_i = \frac{\rho_{c,i} \times V_c}{m \times w_{dm}} \times D \quad (7)$$

式中:

- w_i ——样品中目标化合物 i 的含量, $\mu\text{g/kg}$;
 $\rho_{c,i}$ ——试样中目标化合物 i 的质量浓度, $\mu\text{g/L}$;
 V_c ——试样定容的体积, mL ;
 m ——试样称样量, g ;
 w_{dm} ——试样干物质含量, %;
 D ——稀释倍数。

沉积物样品中的目标化合物含量 i 的质量浓度按照公式 (8) 进行计算:

$$w_i = \frac{\rho_{is,i} \times V_c}{m \times (1 - w_{H_2O})} \times D \quad \dots\dots\dots (8)$$

式中:

- w_i ——样品中目标化合物 i 的含量, $\mu\text{g/kg}$;
 $\rho_{c,i}$ ——试样中目标化合物 i 的质量浓度, $\mu\text{g/L}$;
 V_c ——试样定容的体积, mL ;
 m ——试样称样量, g ;
 w_{H_2O} ——试样含水率, %;
 D ——稀释倍数。

9.3 结果表示

测定结果小数点后位数的保留与方法检出限一致, 最多保留 3 位有效数字。

10 准确度

10.1 精密度

6 家实验室, 分别对 $2 \mu\text{g/kg}$ 、 $10 \mu\text{g/kg}$ 和 $90 \mu\text{g/kg}$ 的空白加标样品进行了 6 次重复测定, 实验室内相对标准偏差分别为 3.5 %~16 %、2.8 %~28 %和 1.8 %~9.6 %; 实验室间相对标准偏差分别为 14 %~41 %、4.7 %~31 %和 8.0 %~29 %; 重复性限分别为: $0.20 \mu\text{g/kg}$ ~ $0.29 \mu\text{g/kg}$ 、 $1.3 \mu\text{g/kg}$ ~ $3.1 \mu\text{g/kg}$ 和 $8.8 \mu\text{g/kg}$ ~ $14 \mu\text{g/kg}$; 再现性限分别为: $0.50 \mu\text{g/kg}$ ~ $1.4 \mu\text{g/kg}$ 、 $1.6 \mu\text{g/kg}$ ~ $8.3 \mu\text{g/kg}$ 和 $17 \mu\text{g/kg}$ ~ $64 \mu\text{g/kg}$ 。

6 家实验室, 分别对 $2 \mu\text{g/kg}$ 、 $10 \mu\text{g/kg}$ 和 $90 \mu\text{g/kg}$ 的土壤样品进行了 6 次重复测定, 实验室内相对标准偏差分别为 2.8 %~34 %、3.3 %~24 %和 1.9 %~15 %; 实验室间相对标准偏差分别为 16 %~38 %、3.5 %~36 %和 5.5 %~31 %; 重复性限分别为: $0.25 \mu\text{g/kg}$ ~ $0.65 \mu\text{g/kg}$ 、 $1.7 \mu\text{g/kg}$ ~ $2.3 \mu\text{g/kg}$ 和 $11 \mu\text{g/kg}$ ~ $17 \mu\text{g/kg}$; 再现性限分别为: $0.55 \mu\text{g/kg}$ ~ $1.4 \mu\text{g/kg}$ 、 $1.7 \mu\text{g/kg}$ ~ $9.1 \mu\text{g/kg}$ 和 $15 \mu\text{g/kg}$ ~ $63 \mu\text{g/kg}$ 。

6 家实验室, 分别对 $2 \mu\text{g/kg}$ 、 $10 \mu\text{g/kg}$ 和 $90 \mu\text{g/kg}$ 的沉积物加标样品进行了 6 次重复测定, 实验室内相对标准偏差分别为 0 %~28 %、1.9 %~21 %和 2.7 %~21.1 %; 实验室间相对标准偏差分别为 14 %~44 %、4.1 %~34 %和 8.1 %~32 %; 重复性限分别为:

0.22 $\mu\text{g/kg}$ ~0.46 $\mu\text{g/kg}$ 、1.2 $\mu\text{g/kg}$ ~2.6 $\mu\text{g/kg}$ 和7.7 $\mu\text{g/kg}$ ~17 $\mu\text{g/kg}$ ；再现性限分别为：0.47 $\mu\text{g/kg}$ ~1.6 $\mu\text{g/kg}$ 、1.7 $\mu\text{g/kg}$ ~8.9 $\mu\text{g/kg}$ 和14 $\mu\text{g/kg}$ ~60 $\mu\text{g/kg}$ 。

精密度结果统计参见附录 B 中表 B.1。

10.2 正确度

6家实验室，分别对2 $\mu\text{g/kg}$ 、10 $\mu\text{g/kg}$ 和90 $\mu\text{g/kg}$ 的空白加标样品进行了6次重复测定，加标回收率分别为40.1%~111%、44.0%~148%和47.2%~128%；加标回收率最终值分别为49.8% $\pm$ 17%~61.4% $\pm$ 50%、77.0% $\pm$ 38%~94.4% $\pm$ 24%和63.2% $\pm$ 36%~90.3% $\pm$ 38%。

6家实验室，分别对2 $\mu\text{g/kg}$ 、10 $\mu\text{g/kg}$ 和90 $\mu\text{g/kg}$ 的土壤样品进行了6次重复测定，加标回收率分别为41.3%~116%、44.9%~149%和43.5%~123%；加标回收率最终值分别为53.9% $\pm$ 20%~68.6% $\pm$ 48%、71.7% $\pm$ 32%~88.6% $\pm$ 62%和59.1% $\pm$ 32%~79.4% $\pm$ 44%。

6家实验室，分别对2 $\mu\text{g/kg}$ 、10 $\mu\text{g/kg}$ 和90 $\mu\text{g/kg}$ 的沉积物加标样品进行了6次重复测定，加标回收率分别为40.3%~118%、45.4%~150%和40%~106%；加标回收率最终值分别为48.9% $\pm$ 14%~63.3% $\pm$ 56%、74.3% $\pm$ 22%~91.3% $\pm$ 62%和53.9% $\pm$ 24%~66.4% $\pm$ 42%。

正确度统计结果参见附录 B 中表 B.2。

11 质量保证和质量控制

11.1 空白试验

每20个样品或每批次（ ≤ 20 个样品/批）应至少分析1个空白样品，测定结果应低于方法检出限。

11.2 校准

采用平均相对响应因子法时，相对响应因子的相对标准偏差应 $\leq 20\%$ 。采用最小二乘法时，标准曲线线性相关系数应 ≥ 0.995 。否则应查找原因，重新绘制标准曲线。

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

11.3 平行样

每20个样品或每批次（ ≤ 20 个样品/批）应至少分析1个平行样，平行样品测定结果的相对偏差应在 $\pm 40\%$ 以内。

11.4 基体加标

每20个样品或每批次（ ≤ 20 个样品/批）应至少分析1个基体加标样品，加标回收率范围应在40%~150%。

11.5 替代物的回收率

每个样品均需加入替代物，替代物回收率应在 40% ~ 150%之间。

附录 A

(规范性)

方法检出限和测定下限

各目标化合物的方法检出限和测定下限见表 A.1。

表A.1 方法检出限和测定下限

出峰顺序	化合物中文名称	化合物英文名称	CAS号	方法检出限/ ($\mu\text{g/kg}$)	测定下限/ ($\mu\text{g/kg}$)
1	甲硝唑	Metronidazole	443-48-1	0.5	2.0
2	异丙硝唑	Ipronidazole	14885-29-1	0.4	1.6
3	洛硝哒唑	Ronidazole	7681-76-7	0.5	2.0
4	氯甲硝咪唑	5-Chloro-1-methyl-4-nitroimidazole	4897-25-0	0.5	2.0
5	苯硝咪唑	5-Nitrobenzimidazole	94-52-0	0.5	2.0
6	奥硝唑	Ornidazole	16773-42-5	0.3	1.2
7	替硝唑	Tinidazole	19387-91-8	0.4	1.6
8	塞克硝唑	Secnidazole	3366-95-8	0.6	2.4
9	特尼哒唑	Ternidazole	70028-95-4	0.4	1.6

附录 B

(资料性)

方法的准确度

方法的精密度数据见表 B.1，正确度数据见表 B.2。

表 B.1 方法的精密度汇总表

目标化合物	样品名称	加标浓度 ($\mu\text{g/kg}$)	实验室内相对 标准偏差 (%)	实验室间相对 标准偏差 (%)	重复性限 ($\mu\text{g/kg}$)	再现性限 ($\mu\text{g/kg}$)
异丙硝唑	石英砂	2.0	4.4~8.6	17	0.21	0.51
		10	3.2~28	15	3.1	4.4
		90	2.2~8.8	17	11	35
	土壤	2.0	4.1~17	18	0.27	0.61
		10	4.6~13	12	1.7	2.9
		90	2.7~13	14	13	26
	沉积物	2.0	4.4~11	17	0.24	0.54
		10	2.9~8.8	15	1.4	3.4
		90	2.8~6.5	15	7.7	22
洛硝哒唑	石英砂	2.0	4.7~12	16	0.24	0.52
		10	3.5~8.9	6.2	1.4	1.9
		90	3.2~6.3	8	8.8	17
	土壤	2.0	5.9~17	18	0.34	0.66
		10	6.2~13	9.3	1.7	2.4
		90	4.5~9.1	5.5	13	15
	沉积物	2.0	4.4~15	17	0.31	0.57
		10	3.0~7.2	10	1.2	2.4
		90	4.1~9.7	8.1	9.6	14
氯甲硝咪唑	石英砂	2.0	4.8~11	33	0.28	1.1
		10	3.8~14	31	2.1	7.0
		90	2.7~7.5	29	11	64
	土壤	2.0	2.8~34	21	0.65	0.97
		10	4.8~14	26	2.3	6.2
		90	4.0~13.4	31	17	63
	沉积物	2.0	3.6~28	23	0.43	0.89
		10	4.6~9.3	26	1.9	6.3
		90	4.8~18.7	32	15	60
苯硝咪唑	石英砂	2.0	3.9~9.9	41	0.29	1.4
		10	4.2~15	30	2.2	8.3
		90	2.1~6.3	21	9.9	49
	土壤	2.0	2.9~13	35	0.37	1.4
		10	5.9~10	36	2.3	9.1
		90	3.7~9.5	28	13	57

表 B.1 方法的精密度汇总表 (续)

目标化合物	样品名称	加标浓度 ($\mu\text{g/kg}$)	实验室内相对 标准偏差 (%)	实验室间相对 标准偏差 (%)	重复性限 ($\mu\text{g/kg}$)	再现性限 ($\mu\text{g/kg}$)
苯硝咪唑	沉积物	2.0	0.0~21	44	0.44	1.6
		10	3.8~13	34	2.6	8.9
		90	3.8~8.2	18	12	33
奥硝唑	石英砂	2.0	4.5~11	32	0.20	1.0
		10	3.1~9.6	22	1.5	5.0
		90	2.9~7.7	29	9.5	47
	土壤	2.0	3.4~19	38	0.35	1.2
		10	4.7~13	26	2.1	5.7
		90	3.8~9.5	27	11	42
	沉积物	2.0	3.5~9.4	36	0.22	1.1
		10	4.1~14	28	1.9	6.2
		90	5.1~21.1	22	16.7	38
替硝唑	石英砂	2.0	4.0~10	17	0.23	0.55
		10	2.8~9.6	13	1.9	3.8
		90	2.4~9.6	19	14	39
	土壤	2.0	4.9~19	28	0.39	0.93
		10	4.3~14	21	2.3	5.4
		90	3.3~12.5	23	13	43
	沉积物	2.0	3.4~24	18	0.46	0.68
		10	2.9~17	27	2.3	7
		90	2.9~11.5	18	13	57
塞克硝唑	石英砂	2.0	3.7~16	19	0.29	0.60
		10	3.3~15	25	1.9	5.6
		90	2.9~9.5	22	13	45
	土壤	2.0	4.5~19	18	0.32	0.62
		10	4.6~11	22	1.9	4.7
		90	3.6~15	22	16	38
	沉积物	2.0	0.0~15	14	0.27	0.47
		10	2.5~21	26	1.8	5.7
		90	3.7~11.1	23	10.7	39
特尼哒唑	石英砂	2.0	3.9~7.0	36	0.23	1.2
		10	4.1~12	23	1.6	5.8
		90	2.6~8.0	29	13	63
	土壤	2.0	2.9~14	28	0.29	1
		10	3.3~16	20	1.9	4.7
		90	1.9~11	30	13	55

表 B.1 方法的精密度汇总表 (续)

目标化合物	样品名称	加标浓度 ($\mu\text{g/kg}$)	实验室内相对 标准偏差 (%)	实验室间相对 标准偏差 (%)	重复性限 ($\mu\text{g/kg}$)	再现性限 ($\mu\text{g/kg}$)
特尼哒唑	沉积物	2.0	2.8~17	32	0.3	1
		10	2.9~13	24	1.9	5.7
		90	2.7~8.2	26	11	43
甲硝唑	石英砂	2.0	3.5~11	14	0.25	0.50
		10	4.1~7.2	4.7	1.3	1.6
		90	1.8~7.3	12	9.2	26
	土壤	2.0	5.3~13	16	0.25	0.55
		10	5.6~11	3.5	1.7	1.7
		90	3.7~9.9	12	12	24
	沉积物	2.0	4.2~13	16	0.25	0.51
		10	1.9~11	4.1	1.6	1.7
		90	3.7~8.2	9.5	9.1	16

表 B.2 方法的正确度汇总表

目标化合物	样品名称	样品测定值 ($\mu\text{g/kg}$)	加标浓度 ($\mu\text{g/kg}$)	加标回收率范围 (%)	加标回收率最终值 (%)
异丙硝唑	石英砂	N.D.	2.0	41.1~62.7	49.8 $\pm$ 17
		N.D.	10	70.9~102	81.2 $\pm$ 24
		N.D.	90	68.3~97.8	79.1 $\pm$ 26
	土壤	N.D.	2.0	44.5~67.4	54.8 $\pm$ 20
		N.D.	10	66.3~90.0	73.7 $\pm$ 18
		N.D.	90	58.7~78.4	65.7 $\pm$ 18
	沉积物	N.D.	2.0	40.3~62.8	51.2 $\pm$ 17
		N.D.	10	64.6~95.8	74.3 $\pm$ 22
		N.D.	90	48.9~65.9	56.3 $\pm$ 16
洛硝哒唑	石英砂	N.D.	2.0	43.5~61.8	52.3 $\pm$ 17
		N.D.	10	76.2~88.8	81.9 $\pm$ 10
		N.D.	90	67.4~85.7	77.0 $\pm$ 12
	土壤	N.D.	2.0	41.6~68.3	55.7 $\pm$ 20
		N.D.	10	63.1~81.6	73.4 $\pm$ 14
		N.D.	90	63.2~72.4	67.9 $\pm$ 7.6
	沉积物	N.D.	2.0	41.5~62.5	53.3 $\pm$ 18
		N.D.	10	64.1~86.4	76.0 $\pm$ 15
		N.D.	90	51.1~63.2	56.3 $\pm$ 9.2
氯甲硝咪唑	石英砂	N.D.	2.0	41.5~92.3	57.7 $\pm$ 38
		N.D.	10	51.7~129	88.8 $\pm$ 54

目标化合物	样品名称	样品测定值 ($\mu\text{g/kg}$)	加标浓度 ($\mu\text{g/kg}$)	加标回收率范围 (%)	加标回收率最终值 (%)
		N.D.	90	60.7~128	87.8 $\pm$ 50

表 B.2 方法的正确度汇总表 (续)

目标化合物	样品名称	样品测定值 ($\mu\text{g/kg}$)	加标浓度 ($\mu\text{g/kg}$)	加标回收率范围 (%)	加标回收率最终值 (%)
氯甲硝咪唑	土壤	N.D.	2.0	48.3~85.5	65.6 $\pm$ 28
		N.D.	10	50.0~107	79.4 $\pm$ 42
		N.D.	90	47.6~110	78.3 $\pm$ 48
	沉积物	N.D.	2.0	45.8~85.7	62.5 $\pm$ 28
		N.D.	10	48.5~109	81.6 $\pm$ 44
		N.D.	90	48.7~106	66.4 $\pm$ 42
苯硝咪唑	石英砂	N.D.	2.0	41.6~111	61.4 $\pm$ 50
		N.D.	10	68.0~148	94.2 $\pm$ 58
		N.D.	90	71.4~120	90.3 $\pm$ 38
	土壤	N.D.	2.0	51.5~116	68.6 $\pm$ 48
		N.D.	10	60.7~149	88.6 $\pm$ 62
		N.D.	90	61.5~123	79.4 $\pm$ 44
	沉积物	N.D.	2.0	45.6~117.8	63.3 $\pm$ 56
		N.D.	10	62.5~150	91.3 $\pm$ 62
		N.D.	90	53.5~81.9	66.2 $\pm$ 24
奥硝唑	石英砂	N.D.	2.0	41.3~84.8	51.3 $\pm$ 34
		N.D.	10	62.0~103	80.5 $\pm$ 34
		N.D.	90	47.2~96.4	63.2 $\pm$ 36
	土壤	N.D.	2.0	41.3~93.7	55.1 $\pm$ 42
		N.D.	10	52.8~101	73.1 $\pm$ 38
		N.D.	90	43.5~81.3	59.1 $\pm$ 32
	沉积物	N.D.	2.0	40.5~54.5	52.5 $\pm$ 38
		N.D.	10	52.3~100	75.0 $\pm$ 42
		N.D.	90	40.0~72.6	53.9 $\pm$ 24
替硝唑	石英砂	N.D.	2.0	43.8~64.3	52.8 $\pm$ 18
		N.D.	10	84.7~110	94.4 $\pm$ 24
		N.D.	90	60.6~102	76.6 $\pm$ 28
	土壤	N.D.	2.0	41.5~79.6	55.2 $\pm$ 30
		N.D.	10	59.1~112	83.6 $\pm$ 36
		N.D.	90	43.7~84.3	70.4 $\pm$ 32
	沉积物	N.D.	2.0	42.0~67.2	52.1 $\pm$ 18
		N.D.	10	51.4~122	86.6 $\pm$ 48
		N.D.	90	49.6~76.3	64.6 $\pm$ 24

目标化合物	样品名称	样品测定值 ($\mu\text{g/kg}$)	加标浓度 ($\mu\text{g/kg}$)	加标回收率范围 (%)	加标回收率最终值 (%)
塞克硝唑	石英砂	N.D.	2.0	40.1~65.3	50.2 $\pm$ 20
		N.D.	10	44.0~103	77.0 $\pm$ 38
		N.D.	90	63.2~112	78.3 $\pm$ 34

表 B.2 方法的正确度汇总表 (续)

目标化合物	样品名称	样品测定值 ($\mu\text{g/kg}$)	加标浓度 ($\mu\text{g/kg}$)	加标回收率范围 (%)	加标回收率最终值 (%)
塞克硝唑	土壤	N.D.	2.0	42.7~64.2	53.9±20
		N.D.	10	44.9~93.9	71.7±32
		N.D.	90	44.7~85.3	62.0±28
	沉积物	N.D.	2.0	41.8~57.9	48.9±14
		N.D.	10	45.4~107	75.2±40
		N.D.	90	45.7~83.1	59.7±28
特尼吡唑	石英砂	N.D.	2.0	40.4~90.9	58.8±42
		N.D.	10	63.0~120	86.5±40
		N.D.	90	63.5~122	84.5±48
	土壤	N.D.	2.0	42.1~82.1	59.4±34
		N.D.	10	54.8~100	76.8±32
		N.D.	90	53.9~109	71.5±42
	沉积物	N.D.	2.0	41.2~81.8	56.3±36
		N.D.	10	56.3~113	81.2±38
		N.D.	90	46.5~88.6	62.9±32
甲硝唑	石英砂	N.D.	2.0	44.3~67.0	54.7±16
		N.D.	10	76.6~87.6	81.6±7.6
		N.D.	90	72.0~97.1	81.2±20
	土壤	N.D.	2.0	46.0~69.2	56.7±18
		N.D.	10	72.5~77.6	74.5±5.2
		N.D.	90	62.6~87.3	70.6±17
	沉积物	N.D.	2.0	40.7~61.7	52.8±17
		N.D.	10	73.7~83.4	79.4±6.6
		N.D.	90	51.2~67.8	59.4±11
注：ND 为未检出					