《水质 18 种β-受体激动剂的测定 高效液相色谱-三重四极杆质谱法》编制说明

（征求意见稿）

《水质 **18** 种**β-**受体激动剂的测定 高效液相色谱**-**三重四极杆质谱法》标准编制组

二〇二六年十一月

目录

1 项目背景 4
1.1 任务来源 4
1.2 工作过程 4
2 标准制订的必要性分析 4
2.1 目标物的环境危害 4
2.2 目标物在水环境中的赋存现状与污染特征 5
2.3 相关生态环境标准和生态环境管理工作的需要 5
3 国内外相关分析方法研究 6
3.1 主要国家、地区及国际组织相关分析方法研究 6
3.2 国内相关分析方法研究 6
3.3 本方法与国内外分析方法的关系 6
3.4 国内外相关分析方法对比 7
4 标准制订的基本原则和技术路线 8
4.1 标准制订的基本原则 8
4.2 标准制订的技术路线 8
5 方法研究报告 8
5.1 方法研究的目标 8
5.2 方法原理 9
5.3 试剂和材料 9
5.4 仪器和设备 9
5.5 样品 9
5.5.1 样品采集与保存 10
5.5.2 试样制备（直接进样法） 10
5.5.3 空白试样制备 10
5.5.4 空白干扰与消除 10
5.5.5 干扰和消除 11
5.6 分析步骤 11
5.6.1 仪器参考条件 11
5.6.2 校准（标准曲线） 14
5.6.3 试样测定 14
5.6.4 空白试验 14
5.7 结果计算与表示 14
5.7.1 定性分析 14
5.7.2 定量分析 14
5.7.3 结果计算 14
5.7.4 结果表示 15
5.8 质量保证和质量控制 15
5.9 方法特性指标确认 15
5.9.1 检出限与测定下限 15
5.9.2 精密度 16
5.9.3 正确度 19

6 方法比对 22
7 方法验证 22
7.1 方法验证方案 22
7.2 方法验证结论 23
8 与立项申请表的差异说明 23
9 标准实施建议 23
参考文献 24
附件：方法验证报告 25

1 项目背景

1.1 任务来源

本标准由广东省中山生态环境监测站提出，经中山市环境科学学会批准立项，列入2026年团体标准制修订计划。主编单位为广东省中山生态环境监测站，参编单位为中山公用水质检测有限公司、利诚检测认证集团股份有限公司。编制起止时间为2025年10月至2026年11月。

1.2 工作过程

（1）**成立编制组（2025.10）：**联合参编单位成立编制组，明确分工与进度。

（2）**调研与资料查询（2025.10—2025.11）：**系统检索国内外相关标准与文献，并出具《团体标准查新报告》。查新结果表明，国内相关标准多聚焦于食品、饲料和生物样品（如GB/T 20189-2025、NY/T 3145-2017），尚无适用于地表水、地下水、生活污水和工业废水中18种β-受体激动剂同时测定的统一水质检测标准，本标准填补了该领域的方法空白。

（3）**召开立项论证会（2026.5）：**由中山市环境科学学会组织专家召开立项论证会，专家组听取了技术路线汇报，认为本标准立项依据充分，提出的“过滤后直接进样+同位素内标”技术路线合理可行，一致同意通过立项论证，并建议加强复杂基质水样的空白控制研究。

（4）**方法研究与条件优化（2026.05—2026.08）：**开展色谱质谱条件优化、滤膜吸附考察、样品保存条件、内标法定量等研究，形成标准草案。

（5）**方法验证（2026.08—2026.11）：**组织6家有资质的实验室开展方法验证，涵盖空白加标、地表水、生活污水等基质，回收验证报告并进行数据统计。

（6）**征求意见稿编制（2026.11）：**根据验证结果确定检出限、精密度、正确度等特性指标，形成征求意见稿及编制说明。

2 标准制订的必要性分析

2.1 目标物的环境危害

β-受体激动剂（俗称“瘦肉精”）是一类苯乙醇胺类衍生物，广泛用于畜禽养殖与医药领域。此类物质可通过养殖废水、生活污水、医药化工废水、地表径流等途径

进入水环境。研究表明，β-受体激动剂具有内分泌干扰、神经毒性、心脏毒性及潜在生态风险。近期对黄河三角洲水环境的研究进一步证实，福莫特罗和莱克多巴胺在水生生态系统中表现出低水平生态风险，建议将两者作为优先控制对象；同时发现妥布特罗在鱼类中具有显著的生物富集能力（BCF 达 11,255 L/kg）。此类物质在环境中的残留不仅威胁水生生态系统健康，还可能通过饮用水源和食物链累积，对人体健康构成潜在威胁。

2.2 目标物在水环境中的赋存现状与污染特征

随着我国畜禽养殖业和医药化工产业的快速发展，β-受体激动剂在水环境中的检出频率逐渐升高。养殖密集区周边水体、城镇污水处理厂进出水及医药化工园区废水中均有此类物质检出的报道。由于常规污水处理工艺对这类极性较强、水溶性较好的化合物去除效率有限，其持续排放成为地表水长期赋存的主要来源。此外，β-受体激动剂种类繁多，环境基质复杂，痕量水平（ng/L 级）的多种目标物同时存在，对分析方法的灵敏度、选择性和通量提出了极高要求。黄河三角洲的研究表明，β-受体激动剂在水体、沉积物和水生动物中均有检出，且实验区与缓冲区浓度显著高于核心区，提示人类活动强度与污染水平直接相关。科学界已将该类物质视为水环境新污染物的重点关注对象。

2.3 相关生态环境标准和生态环境管理工作的需要

（1）**支撑新污染物环境调查监测制度的落地实施。**《新污染物治理行动方案》（国办发〔2022〕15 号）明确提出“建立健全化学物质环境信息调查、环境调查监测”等制度，要求“完善新污染物环境监测技术体系”。β-受体激动剂虽未被列入《重点管控新污染物清单（2023 年版）》，但其作为兽药类物质，在养殖废水、医药化工废水及地表径流中具有明确的检出潜力和生态风险，属于该方案所指向的“高环境检出率、分散式用途”特征物质，是水环境新污染物调查监测中应当关注的对象类别。目前，国内尚无适用于地表水、地下水、生活污水和工业废水中 18 种β-受体激动剂同时测定的标准方法。本标准的制定，直接服务于该方案部署的新污染物环境调查监测工作，为β-受体激动剂在水环境中的赋存状况摸底、污染源识别和风险筛查提供统一、规范、可推广的检测技术手段。

（2）**填补国内水质标准空白。**依据查新报告，国内现有的 GB/T 20189-2025 和 NY/T 3145-2017 仅适用于饲料基质，不适用于水质分析；现有水质标准（如 T/CAQI 380-2024）仅针对少数组分，且未覆盖生活污水和工业废水等复杂介质。本标准的制定填补了我国水质中 18 种β-受体激动剂多组分同时检测的方法空白。

（3）**解决监测数据可比性问题。**缺乏统一方法导致各实验室在样品处理、仪器条件、质控要求等方面存在差异。本方法统一了技术流程，可提升不同实验室数据的可比性、准确性与公信力。

（4）**支撑饮用水水源地安全保障与执法监管。**为生态风险评估、排污许可、环境执法与应急监测提供关键技术支撑，助力跨区域联防联控，切实守护水环境安全与公众健康。

3 国内外相关分析方法研究

3.1 主要国家、地区及国际组织相关分析方法研究

国外对水体中β-受体激动剂研究起步较早，美国、欧盟、日本等已在地表水、饮用水、污水中频繁检出相关物质，监测技术以液相色谱-串联质谱（LC-MS/MS）为主。但现有研究多为科研方法或仅针对少数组分，尚未形成多基体、多组分统一的水质检测标准。在技术路线上，本研究参考了 ISO 21676:2018 的“直接进样”策略，该策略免去了富集净化步骤，极大提高了分析效率。

3.2 国内相关分析方法研究

国内相关标准主要集中于食品、饲料、动物源性样品等领域，如《动物性食品中β-受体激动剂残留量的测定 液相色谱-串联质谱法》（GB 31658.22-2022）及《饲料中β-受体激动剂的测定 液相色谱-串联质谱法》（GB/T 20189-2025）。水质检测标准较少，如《水中 144 种药品和个人护理品的测定 大体积直接进样/液相色谱-三重四极杆质谱法》（T/CAQI 380-2024）仅针对 9 种组分，且不覆盖地下水/生活污水/工业废水。目前尚无适用于复杂环境水体并可同时测定 18 种β-受体激动剂的统一检测方法。

3.3 本方法与国内外分析方法的关系

本方法在技术路线上与直接进样 LC-MS/MS 策略保持一致，但针对本标准 18 种目标物进行了系统的色谱质谱条件优化，并采用同位素内标法定量以补偿基质效应。与传统的固相萃取（SPE）或液液萃取（LLE）相比，本方法的核心优势在于免去了富集净化步骤，仅需 0.22 μm 滤膜过滤即可进样分析。这一设计显著降低了操作复杂度、缩短了分析周期、减少了有机溶剂消耗和交叉污染风险，同时避免了富集过程中目标物的潜在损失。

3.4 国内外相关分析方法对比

为直观展示本方法的技术定位与特点，将本方法与相关方法的主要技术要素对比列于表 1。

表 1 本方法与相关分析方法对比

对比项目	本方法	传统 SPE/LLE 法	大体积直接进样法 (T/CAQI 380-2024)
适用范围	地表水、地下水、生活污水、工业废水	较广，但耗时	地表水、饮用水
目标物覆盖	18 种β-受体激动剂全覆盖	视目标物而定	9 种组分，无β-受体激动剂全覆盖
前处理方式	过滤后直接进样（0.22 μm）	固相萃取或液液萃取	大体积直接进样
定量方式	同位素内标法（13 种内标）	外标法或内标法	同位素内标法
方法检出限	1.0~1.8 ng/L	ng/L 级	ng/L 级
主要优势	操作极简、周期短、无有机溶剂消耗	富集倍数高	进样量大，灵敏度高

对比项目	本方法	传统 SPE/LLE 法	大体积直接进样法 (T/CAQI 380-2024)
主要局限	基质直接进入仪器，需加强维护	前处理繁琐、耗时长、溶剂用量大	需专用大体积进样设备，普及性低

4 标准制订的基本原则和技术路线

4.1 标准制订的基本原则

依据 HJ 168-2020，遵循：

（1）**适用性**：方法检出限（1.0~1.8 ng/L）满足《地表水环境质量标准》及新污染物筛查的环境管理需求。

（2）**准确性**：加标回收率及精密度满足痕量有机物分析要求。

（3）**普适性与绿色环保**：前处理仅需过滤，无需使用大量有机萃取溶剂，减少了对实验人员和环境的危害，易于基层监测机构推广。

4.2 标准制订的技术路线

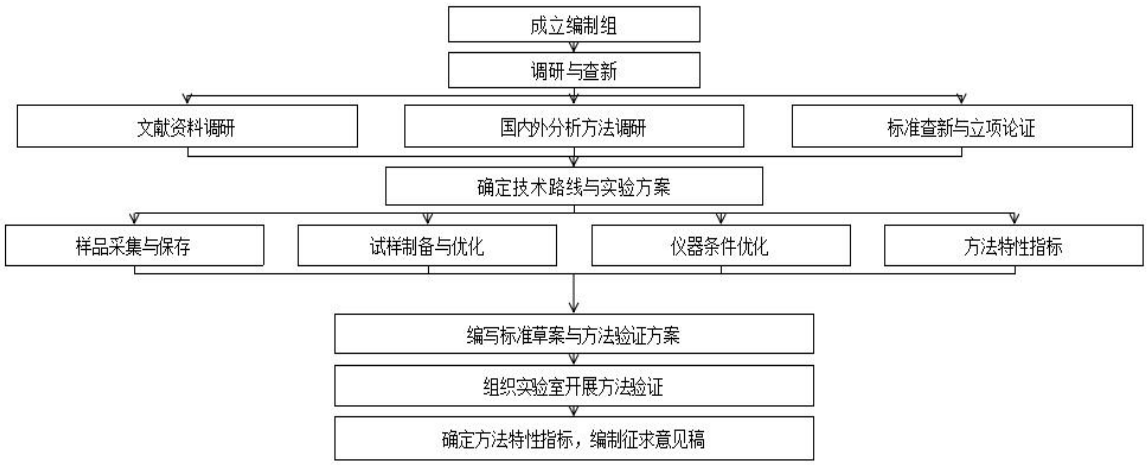


图 1 本方法制定的技术路线图

5 方法研究报告

5.1 方法研究的目标

目标化合物为克仑特罗、莱克多巴胺、沙丁胺醇等 18 种β-受体激动剂。拟达到检出限≤2.0 ng/L，平行样相对偏差≤20%，加标回收率控制在 70%~130%之间。

5.2 方法原理

样品经过滤后直接进样，经 C18 色谱柱分离，三重四极杆质谱 ESI 正离子模式下多反应监测（MRM）测定，保留时间和特征离子对丰度比定性，同位素内标法定量。

5.3 试剂和材料

（1）**流动相**：甲酸水溶液（1+1000）-甲酸乙腈溶液（1+1000）。β-受体激动剂多为碱性化合物，在酸性流动相下以质子化形态存在，有助于提高 ESI 正离子模式的响应。

（2）**标准溶液**：储备液（100 mg/L，甲醇介质，-20℃保存 12 个月）；使用液（10.0 μg/L，-20℃保存 6 个月）。

（3）**内标**：采用 13 种同位素内标（克仑特罗-D9、莱克多巴胺-D6、沙丁胺醇-D3、西马特罗-D7、齐帕特罗-D7、氯丙那林-D7、特布他林-D9、西布特罗-D9、马布特罗-D9、班布特罗-D9、克仑丙罗-D7、妥布特罗-D9、羟甲基克仑特罗-D6，100 mg/L）。同位素内标在离子化过程中与目标物行为一致，是补偿复杂基质效应的最佳定量方式。

（4）**滤膜**：亲水性聚四氟乙烯（PTFE）滤膜（0.22 μm），用于去除颗粒物，保护色谱柱和质谱系统。

（5）**pH 调节试剂**：甲酸（用于酸化）或氨水（用于碱化），用于将水样调节至中性。

5.4 仪器和设备

（1）**液相色谱-三重四极杆质谱仪**：配有 ESI 源，MRM 模式，高选择性和高灵敏度。

（2）**色谱柱**：2.7 μm，150 mm × 3.0 mm C18 柱。小粒径长柱可在 0.4 mL/min 流速下实现 18 种目标物及内标的有效分离。

5.5 样品

5.5.1 样品采集与保存

按照 GB/T 14851、HJ 91.1、HJ 91.2、HJ 164 等相关规范采集。采样瓶要完全注满不留气泡。用甲酸或氨水溶液调节其为中性，水样应在 4℃以下冷藏、避光运输保存，7 d 内完成分析。每批次样品应至少采集 1 个全程序空白样品，将 1 份实验用水放入样品瓶中密封，并带到采样现场，与采样样品瓶同时开盖和密封，之后随样品运回实验室。

5.5.2 试样制备（直接进样法）

样品恢复室温后，取适量样品经 0.22 μm 亲水性 PTFE 滤膜过滤。弃去至少 1 mL 初滤液（以防止滤膜对目标物的吸附损失），准确移取 1.0 mL 滤液于进样瓶中，加入 5.0 μL 内标使用液，混匀待测。

5.5.3 空白试样制备

以实验用水代替样品，按照试样制备（5.5.2）相同操作步骤，制备空白试样。

5.5.4 空白干扰与消除

由于β-受体激动剂在环境中广泛存在，且直接进样法将样品基质全部引入仪器，实验过程中的背景干扰控制是方法成功的关键。编制组对实验用水、滤膜、进样小瓶及仪器系统进行了系统排查。

（1）**实验用水与试剂**：经测定，实验室自制纯水及市售色谱级溶剂中目标物均低于检出限。实验用水现制现用，溶剂开瓶后密封避光保存。

（2）**滤膜的影响**：考察了亲水性 PTFE、尼龙（Nylon）和聚偏氟乙烯（PVDF）三种 0.22 μm 滤膜对 18 种目标物的吸附情况。结果表明，尼龙膜对特布他林和沙丁胺醇有显著吸附（回收率低于 75%），PVDF 膜对部分化合物有一定吸附；亲水性 PTFE 膜对目标物的吸附损失最小（回收率在 90%~105%之间），故本标准选定 PTFE 滤膜。

（3）**初滤液的影响**：实验发现，过滤前 1 mL 滤液由于滤膜吸附和死体积影响，目标物浓度偏低。经连续分段收集测定，弃去 1 mL 初滤液后，后续滤液浓度稳定，故标准规定“弃去至少 1 mL 初滤液”。

（4）**仪器系统残留**：β-受体激动剂易在色谱柱头及 ESI 离子源处产生残留。建议在每批次样品分析前及高浓度样品分析后，进样 2~3 针空白溶剂进行冲洗，以消除交叉污染。

5.5.5 干扰和消除

样品颜色较深等基质干扰较强时，可通过适当减少进样量、增加稀释倍数或优化色谱条件等方式降低干扰。

5.6 分析步骤

5.6.1 仪器参考条件

5.6.1.1 液相色谱参考条件

流动相 A：甲酸水溶液（5.2.1）；流动相 B：甲酸乙腈溶液（5.2.2）；柱温：40℃；进样体积：5 μL；流速：0.4 mL/min；梯度洗脱程序见表 1。

表 2 梯度洗脱程序

时间/min	流动相 A%	流动相 B%
0	95	5
1	95	5
8	40	60
9	5	95
11	5	95
11.1	95	5
14	95	5

5.6.1.2 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）。质谱多反应监测条件见表 2。

表 3 质谱多反应监测条件

化合物	定性离子对（m/z）	定量离子对（m/z）	传输电压（V）	碰撞电压（V）	定量内标
克仑特罗	277.1>203.0	277.1>203.0	166	12	克仑特罗

	277.1>132.0			30	-D_9
克仑特罗-D_9	286.0>204.0	286.0>204.0	166	12	/
莱克多巴胺	302.2>164.1	302.2>164.1	166	10	莱克多巴胺-D_6
	302.2>121.0			22	
莱克多巴胺-D_6	308.0>168.0	308.0>168.0	166	10	/
沙丁胺醇	240.2>148.0	240.2>148.0	166	13	沙丁胺醇-D_3
	240.2>222.1			5	
沙丁胺醇-D_3	243.0>151.0	243.0>151.0	166	13	/
西马特罗	220.1>160.1	220.1>160.1	166	13	西马特罗-D_7
	220.1>202.1			5	
西马特罗-D_7	227.0>161.0	227.0>161.0	166	13	/
齐帕特罗	262.2>185.0	262.2>185.0	166	23	齐帕特罗-D_7
	262.2>244.1			7	
齐帕特罗-D_7	269.0>185.0	269.0>185.0	166	23	/
氯丙那林	214.1>154.0	214.1>154.0	166	13	氯丙那林-D_7
	214.1>196.1		166	5	
氯丙那林-D_7	221.0>155.0	221.0>155.0	166	13	/
特布他林	226.1>152.1	226.1>152.1	166	13	特布他林-D_9
	226.1>107.0			29	
特布他林-D_9	235.1>153.1	235.1>153.1	166	13	/
西布特罗	234.0>160.0	234.0>160.0	166	10	西布特罗-D_9
	234.0>143.0			30	
西布特罗-D_9	243.2>161.1	243.2>161.1	166	10	/
马布特罗	311.1>237.0	311.1>237.0	166	13	马布特罗-D_9
	311.1>293.0			5	
马布特罗-D_9	320.0>238.0	320.0>238.0	166	13	/

溴布特罗	367.0>293.0 367.0>349.0	367.0>293.0	166	20 10	班布特罗-D_9
班布特罗	368.0>294.0 368.0>312.0	368.0>294.0	166	20 8	班布特罗-D_9
班布特罗-D_9	377.0>295.0	377.0>295.0	166	20	/
克仑丙罗	263.0>203.0 263.0>245.0	263.0>203.0	166	18 8	克仑丙罗-D_7
克仑丙罗-D_7	270.0>204.0	270.0>204.0	166	18	/
妥布特罗	228.1>154.0 228.1>172.0	228.1>154.0	166	13 5	妥布特罗-D9
妥布特罗-D9	237.0>155.0	237.0>155.0	166	13	/
利托君	288.2>270.1 288.2>121.0	288.2>270.1	166	6 18	羟甲基克仑特罗-D_6
克仑赛罗	319.0>203.0 319.0>132.0	319.0>203.0	166	20 37	羟甲基克仑特罗-D_6
马喷特罗	325.1>237.0 325.1>217.0	325.1>237.0	166	13 13	羟甲基克仑特罗-D_6
克仑潘特	291.0>203.0 291.0>132.0	291.0>203.0	166	14 36	羟甲基克仑特罗-D_6
羟甲基克仑特罗	293.0>203.0 293.0>132.0	293.0>203.0	166	36 18	羟甲基克仑特罗-D_6
羟甲基克仑特罗-D_6	299.0>203.0	299.0>203.0	166	36	/

5.6.1.3 仪器调谐

按照仪器使用说明书，在规定时间和频次内，对三重四极杆质谱仪进行质量数和灵敏度校正。使用过程中如发现质量数明显偏差或灵敏度大幅下降，应立即重新校正。

5.6.1.4 仪器抗污染与维护建议

由于样品未经净化直接进样，基质中的水溶性有机物和无机盐会沉积在 ESI 源和离子传输管中。建议：

（1）在色谱柱前加装保护柱，每分析 50~100 个复杂废水样品更换一次；

（2）定期（如每周或每 200 个样品）清洗 ESI 离子源和离子传输毛细管；

（3）若发现目标物响应值显著下降或峰形变差，应及时更换色谱柱或清洗质谱前端。

5.6.2 校准（标准曲线）

取一定量标准使用液，用水溶液配制至少 5 个浓度点的标准系列（参考质量浓度 5.0、10.0、20.0、50.0、100、200、500 ng/L）。分别取 1.0 mL 标准系列，加入 5.0 μL 内标使用液，混匀后储存于棕色样品瓶中待测。由低浓度到高浓度依次进样，以目标物浓度与内标物浓度的比值为横坐标，对应峰面积与内标峰面积的比值为纵坐标，用最小二乘法绘制标准曲线。

5.6.3 试样测定

取待测试样（5.5.2），按照与绘制标准曲线相同的仪器分析条件进行测定。当水样浓度超出标准曲线线性范围时，应重新取样、适当稀释，按照 5.5.2 重新制备样品并测定。

5.6.4 空白试验

按与试样测定相同的条件（5.6.1）进行空白测试。

5.7 结果计算与表示

5.7.1 定性分析

试样中目标组分的保留时间与标准溶液中该组分的保留时间偏差应在±2.5%之内；试样溶液中的离子相对丰度与标准溶液中的离子相对丰度相比，允许偏差应符合标准文本表 3 要求（K>50 时±20%；20<K≤50 时±25%；10<K≤20 时±30%；K≤10 时±50%）。

5.7.2 定量分析

目标物经定性鉴别后，根据定量离子的峰面积，用内标法定量。

5.7.3 结果计算

$C = C_1 \times f$， 式中：C 为试样中目标物质量浓度（ng/L）；C_1为从标准曲线上计算得到的试样中目标物质量浓度（ng/L）；f 为稀释倍数。

5.7.4 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。

5.8 质量保证和质量控制

（1）**空白分析**：每 20 个或每批次样品（少于 20 个）至少分析一个实验室空白和全程序空白，其测定结果应低于方法检出限。

（2）**校准**：标准曲线相关系数 R 应不小于 0.995，否则应重新绘制。每 20 个或每批次样品（少于 20 个）应测试标准曲线中间浓度点，其测定结果与实际浓度值相对偏差应不大于 20%，否则应重新绘制标准曲线。

（3）**平行样测定**：每 20 个或每批次样品（少于 20 个）应分析一个平行样，结果的相对偏差应在 20%以内。

（4）**样品加标回收率测定**：每 20 个或每批次样品（少于 20 个）应分析一个基体加标样，基体加标回收率应控制在 70%~130%之间。

5.9 方法特性指标确认

5.9.1 检出限与测定下限

按照 HJ 168-2020 规定，以 4 倍检出限作为测定下限。18 种β-受体激动剂的方法检出限为 1.0~1.8 ng/L，测定下限为 4.0~7.2 ng/L。其中，特布他林、西布特罗检出限为 1.3 ng/L，齐帕特罗、克仑赛罗、羟甲基克仑特罗为 1.7 ng/L，其余化合物为 1.4~1.6 ng/L。

表 4 方法检出限和测定下限

序号	化合物	英文名称	CAS 号	检出限（ng/L）	测定下限（ng/L）
1	特布他林	Terbutaline	23031-25-6	1.3	5.2
2	齐帕特罗	Zilpaterol	119520-05-7	1.7	6.8
3	沙丁胺醇	Salbutamol	18559-94-9	1.4	5.6
4	西马特罗	Cimaterol	54239-37-1	1.4	5.6

5	西布特罗	cimbuterol	54239-39-3	1.3	5.2
6	利托君	Ritodrine	26652-09-5	1.6	6.4
7	克仑赛罗	Clencyclohexerol	157877-79-7	1.7	6.8
8	羟甲基克仑特罗	Clenbuterol-hydroxymethyl	38339-18-3	1.7	6.8
9	莱克多巴胺	Ractopamine	97825-25-7	1.2	4.8
10	氯丙那林	Clorprenaline	3811-25-4	1.4	5.6
11	克仑丙罗	clenproperol	38339-11-6	1.8	7.2
12	妥布特罗	Tulobuterol	41570-61-0	1.3	5.2
13	克仑特罗	Clenbuterol	37148-27-9	1.3	5.2
14	班布特罗	Bambuterol	81732-65-2	1.1	4.4
15	溴布特罗	Brombuterol	41937-02-4	1.1	4.4
16	克仑潘特	clenpenterol	38339-21-8	1.2	4.8
17	马布特罗	Mabuterol	56341-08-3	1.5	6.0
18	马喷特罗	Mapenterol	95656-68-1	1.8	7.2

5.9.2 精密度

6 家实验室对含β-受体激动剂质量浓度为 10.0、50.0、200 ng/L 的统一空白加标样品进行 6 次重复测定：

实验室内相对标准偏差分别为 1.5%~22%、0.8%~11%、0.7%~6.7%；

实验室间相对标准偏差分别为 5.6%~10%、1.2%~9.7%、2.4%~11%；

重复性限分别为 1.1~3.4 ng/L、3.1~13.0 ng/L、11.5~26.7 ng/L；

再现性限分别为 1.6~3.5 ng/L、3.9~15.4 ng/L、17.8~60.1 ng/L。

6 家实验室对含β-受体激动剂质量浓度为 10.0 ng/L 的地表水实际加标样品进行 6 次重复测定：实验室内 RSD 为 0.9%~18%，实验室间 RSD 为 4.8%~16%，重复性限 1.2~2.7 ng/L，再现性限 2.0~4.5 ng/L。

6 家实验室对含β-受体激动剂质量浓度为 10.0 ng/L 的生活污水实际加标样品进行 6 次重复测定：实验室内 RSD 为 0.7%~15%，实验室间 RSD 为 5.4%~13%，重复性限 1.0~2.9 ng/L，再现性限 2.0~3.5 ng/L。

表 5 精密度汇总表

序号	化合物	样品类型	加标浓度（ng/L）	平均值（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）
1	特布他林	空白	10.0	9.4	1.8~6.2	5.6	1.3	1.9
			50.0	49.8	1.5~4.1	3.3	3.5	5.7
			200	194	1.2~2.7	3.8	12	24
		地表水	10.0	9.8	1.4~11	6.6	1.7	2.4
		生活污水	10.0	9.8	2.6~13	6.7	2.0	2.6
2	齐帕特罗	空白	10.0	9.6	2.3~15	7.2	1.9	2.5
			50.0	49.8	3.4~7.2	2.6	6.1	6.6
			200	197	1.1~6.2	7.0	18	41
		地表水	10.0	9.6	2.1~10	5.1	1.5	2.0
		生活污水	10.0	10.0	4.0~15	8.5	2.5	3.4
3	沙丁胺醇	空白	10.0	9.0	1.9~13	8.1	1.9	2.7
			50.0	50.2	2.0~10	4.7	6.4	8.9
			200	196	1.3~6.7	4.9	19	30
		地表水	10.0	9.6	2.6~14	11	2.7	3.2
		生活污水	10.0	9.4	3.3~13	12	1.7	2.8
4	西马特罗	空白	10.0	9.5	2.4~18	7.8	2.2	2.7
			50.0	49.9	1.3~8.7	3.0	5.8	6.3
			200	187	1.7~3.2	11	21	60
		地表水	10.0	10.0	2.6~8.7	9.2	1.7	3.3
		生活污水	10.0	9.6	4.0~9.0	9.7	1.6	3.1
5	西布特罗	空白	10.0	9.4	1.5~22	7.8	2.9	3.3
			50.0	49.2	1.2~5.9	5.2	4.0	7.9
			200	198	1.0~5.3	5.2	19	32
		地表水	10.0	9.7	0.9~14	8.2	1.7	2.6
		生活污水	10.0	9.8	1.3~12	6.5	1.8	2.3
6	利托君	空白	10.0	9.2	3.7~9.3	6.2	1.7	2.1
			50.0	50.2	0.9~8.6	3.9	6.6	8.5
			200	198	1.0~6.3	3.0	22	26
		地表水	10.0	9.8	1.5~14	7.9	2.1	2.8
		生活污水	10.0	9.8	2.4~11	5.8	1.6	2.2
7	克仑赛罗	空白	10.0	9.3	2.1~13	9.0	2.0	2.8
			50.0	49.5	1.1~8.9	5.6	8.3	11

			200	198	1.6~6.2	5.7	27	38
		地表水	10.0	9.8	3.9~14	11	2.2	3.3
		生活污水	10.0	10.0	7.2~11	5.4	2.5	2.7
8	羟甲基克仑特罗	空白	10.0	9.7	5.0~19	6.2	3.4	3.5
			50.0	50.4	2.0~11	6.7	13	15
			200	201	1.2~6.1	2.6	26	27
		地表水	10.0	9.9	2.6~12	10	2.4	3.4
		生活污水	10.0	10.6	2.9~14	8.8	2.9	3.5
9	莱克多巴胺	空白	10.0	9.0	2.7~7.2	10	1.3	2.7
			50.0	47.9	0.8~3.8	7.6	3.1	10
			200	190	2.0~3.1	8.3	13	43
		地表水	10.0	9.3	2.1~7.6	16	1.2	3.5
		生活污水	10.0	9.3	3.1~7.8	13	1.0	3.0
10	氯丙那林	空白	10.0	9.6	2.4~5.0	5.5	1.1	1.6
			50.0	49.9	1.5~6.4	3.9	4.7	6.9
			200	198	0.6~5.6	5.8	20	35
		地表水	10.0	10.1	3.7~9.3	11	1.8	3.2
		生活污水	10.0	10.0	2.6~7.4	7.9	1.5	2.3
11	克仑丙罗	空白	10.0	9.8	3.4~6.7	10	1.6	2.9
			50.0	50.4	1.1~9.2	1.2	6.6	6.3
			200	194	1.0~2.7	6.0	12	33
		地表水	10.0	9.9	2.4~10	4.8	2.1	2.8
		生活污水	10.0	9.9	4.2~6.9	7.3	2.1	2.8
12	妥布特罗	空白	10.0	9.3	2.8~8.5	4.9	1.3	1.7
			50.0	50.8	1.1~11	5.1	7.5	10
			200	199	0.7~4.6	4.0	16	26
		地表水	10.0	9.7	2.0~9.3	8.8	1.3	2.3
		生活污水	10.0	9.6	0.7~6.4	6.6	1.4	2.0
13	克仑特罗	空白	10.0	9.5	2.3~7.4	7.7	1.6	2.3
			50.0	50.8	1.3~3.4	2.3	3.5	3.9
			200	198	1.2~4.2	5.7	13	30
		地表水	10.0	9.9	4.1~8.6	6.9	1.7	2.5
		生活污水	10.0	9.8	1.7~5.3	7.2	1.2	2.0
14	班布特罗	空白	10.0	9.6	3.2~5.1	9.6	1.2	2.8
			50.0	48.7	1.4~2.9	3.4	3.9	6.0
			200	195	0.7~3.4	4.6	18	32

		地表水	10.0	10.1	2.6~5.6	15	1.4	3.2
		生活污水	10.0	10.0	2.0~5.9	10	1.5	2.7
15	溴布特罗	空白	10.0	9.9	5.3~11	9.5	2.4	3.1
			50.0	49.4	1.0~8.6	3.6	6.9	6.8
			200	197	1.7~3.3	6.9	13	36
		地表水	10.0	10.1	1.2~11	7.4	2.2	3.5
		生活污水	10.0	10.4	2.3~13	6.5	2.0	2.7
16	克仑潘特	空白	10.0	9.5	4.0~10	9.4	1.9	3.0
			50.0	51.4	2.4~7.4	6.2	7.1	11
			200	202	1.1~6.0	4.1	18	27
		地表水	10.0	10.1	1.9~8.7	12	1.9	3.5
		生活污水	10.0	10.5	3.5~12	7.5	1.8	2.7
17	马布特罗	空白	10.0	9.8	2.5~12	10	1.8	3.1
			50.0	50.4	1.5~7.1	2.8	6.5	6.9
			200	199	0.6~3.5	2.4	13	18
		地表水	10.0	10.1	1.5~11	8.3	2.4	3.0
		生活污水	10.0	9.9	3.3~9.7	6.3	1.9	2.3
18	马喷特罗	空白	10.0	9.3	1.9~13	8.1	2.0	2.7
			50.0	51.7	1.7~5.9	9.7	6.2	11
			200	198	0.8~5.8	7.1	23	40
		地表水	10.0	10.1	1.9~12	16	2.6	4.5
		生活污水	10.0	10.0	1.4~11	9.3	2.1	3.0

5.9.3 正确度

6 家实验室对含β-受体激动剂质量浓度为 10.0、50.0、200 ng/L 的统一空白加标样品进行 6 次重复测定，加标回收率分别为 79.9%~112%、83.2%~115%、83.2%~111%；加标回收率最终值分别为 89.5%±17.8%~99.3%±18.8%、95.8%±14.4%~103%±20.0%、93.5%±20.8%~101%±8.2%。

6 家实验室对含β-受体激动剂质量浓度为 10.0 ng/L 的地表水实际加标样品进行 6 次重复测定，加标回收率范围 79.8%~129%，加标回收率最终值 93.4%±29.0%~101%±23.6%。

6 家实验室对含β-受体激动剂质量浓度为 10.0 ng/L 的生活污水实际加标样品进行 6 次重复测定，加标回收率范围 80.2%~123%，加标回收率最终值 93.1%±24.4%~106%±18.8%。

表 6 正确度汇总表

序号	化合物	样品类型	加标浓度（ng/L）	原样浓度均值（ng/L）	加标后浓度均值（ng/L）	加标回收率范围（%）	加标回收率最终值（%）
1	特布他林	空白	10.0	ND	9.4	84.5~99.6	94.4±10.6
			50.0	ND	49.8	95.6~106	99.6±6.6
			200	ND	194	93.1~102	97.2±7.4
		地表水	10.0	ND	9.8	91.8~110	97.9±12.8
		生活污水	10.0	ND	9.8	93~109	98.5±13.2
2	齐帕特罗	空白	10.0	ND	9.6	85.7~103	96.1±13.8
			50.0	ND	49.8	96.6~103	99.7±5.0
			200	ND	197	91.1~106	98.3±13.8
		地表水	10.0	ND	9.6	90.4~103	96.0±9.8
		生活污水	10.0	ND	10.0	90.4~112	100±17.0
3	沙丁胺醇	空白	10.0	ND	9.0	78.2~98.8	90.0±14.6
			50.0	ND	50.2	95.2~107	100±9.4
			200	ND	196	93.0~105	97.9±9.6
		地表水	10.0	ND	9.6	87.4~117	96.4±21.0
		生活污水	10.0	ND	9.4	80.2~113	94.0±21.6
4	西马特罗	空白	10.0	ND	9.5	83.7~105	94.8±14.8
			50.0	ND	49.9	96.1~103	99.9±6.0
			200	ND	187	83.2~110	93.5±20.8
		地表水	10.0	ND	10.0	87.0~111	100±18.6
		生活污水	10.0	ND	9.6	79.8~108	96.3±18.6
5	西布特罗	空白	10.0	ND	9.4	83.9~104	94.3±14.8
			50.0	ND	49.2	91.8~103	98.4±10.4
			200	ND	198	93.3~105	98.7±10.2
		地表水	10.0	ND	9.7	87.6~111	97.0±16.0
		生活污水	10.0	ND	9.8	88.0~107	98.4±12.8
6	利托君	空白	10.0	ND	9.2	83.2~97.7	91.5±11.2
			50.0	ND	50.2	96.0~104	100±7.8
			200	ND	198	96.1~104	99.1±5.8
		地表水	10.0	ND	9.8	86.5~110	98.1±15.4
		生活污水	10.0	ND	9.8	94.0~107	98.5±11.4
7	克仑赛罗	空白	10.0	ND	9.3	83.8~107	93.0±16.8
			50.0	ND	49.5	89.5~104	98.9±11.0

			200	ND	198	93.2~107	99.2±11.4
		地表水	10.0	ND	9.8	85.3~116	98.0±20.8
		生活污水	10.0	ND	10.0	92.6~107	100±11.0
8	羟甲基克仑特罗	空白	10.0	ND	9.7	90.7~105	97.4±12.2
			50.0	ND	50.4	90.8~109	101±13.6
			200	ND	201	97.4~103	100±5.2
		地表水	10.0	ND	9.9	86.2~116	98.6±20.2
		生活污水	10.0	ND	10.6	93.3~116	106±18.8
9	莱克多巴胺	空白	10.0	ND	9.0	77.1~99.5	89.5±17.8
			50.0	ND	47.9	82.0~102	95.8±14.4
			200	ND	190	88.2~108	95.0±15.8
		地表水	10.0	ND	9.3	74.7~116	93.4±29.0
		生活污水	10.0	ND	9.3	74.5~110	93.1±24.4
10	氯丙那林	空白	10.0	ND	9.6	87.7~102	96.3±10.6
			50.0	ND	49.9	93.2~106	99.7±7.8
			200	ND	198	92.6~105	98.8±11.4
		地表水	10.0	ND	10.1	84.6~115	101±21.0
		生活污水	10.0	ND	10.0	90.4~113	99.5±15.6
11	克仑丙罗	空白	10.0	ND	9.8	83.6~112	98.2±20.0
			50.0	ND	50.4	98.9~102	101±2.4
			200	ND	194	91.8~107	97.0±11.6
		地表水	10.0	ND	9.9	95.1~108	99.1±9.6
		生活污水	10.0	ND	9.9	90.7~106	98.6±14.4
12	妥布特罗	空白	10.0	ND	9.3	84.6~96.3	93.0±9.2
			50.0	ND	50.8	98.0~112	102±10.4
			200	ND	199	95.5~105	99.7±7.8
		地表水	10.0	ND	9.7	90.5~114	97.4±17.2
		生活污水	10.0	ND	9.6	91.3~109	96.4±12.8
13	克仑特罗	空白	10.0	ND	9.5	84.0~107	95.1±14.6
			50.0	ND	50.8	98.4~105	102±4.6
			200	ND	198	93.1~107	99.2±11.2
		地表水	10.0	ND	9.9	92.5~112	99.1±13.8
		生活污水	10.0	ND	9.8	89.4~110	98.2±14.2
14	班布特罗	空白	10.0	ND	9.6	86.8~111	95.5±18.4
			50.0	ND	48.7	93.2~103	97.3±6.6
			200	ND	195	93.5~106	97.5±9.0

		地表水	10.0	ND	10.1	87.1~126	101±29.4
		生活污水	10.0	ND	10.0	90.7~114	100±20.4
15	溴布特罗	空白	10.0	ND	9.9	86.3~107	99.3±18.8
			50.0	ND	49.4	95.8~106	98.8±7.0
			200	ND	197	92.2~109	98.5±13.6
		地表水	10.0	ND	10.1	94.8~115	101±15.0
		生活污水	10.0	ND	10.4	92.3~110	104±13.4
16	克仑潘特	空白	10.0	ND	9.5	85.7~104	95.2±18.0
			50.0	ND	51.4	96.0~112	103±12.8
			200	ND	202	95.0~105	101±8.2
		地表水	10.0	ND	10.1	83.6~118	101±23.6
		生活污水	10.0	ND	10.5	92.0~114	105±15.8
17	马布特罗	空白	10.0	ND	9.8	84.7~116	98.0±20.4
			50.0	ND	50.4	98.6~106	101±5.6
			200	ND	199	97.0~103	99.5±4.8
		地表水	10.0	ND	10.1	91.1~114	101±16.8
		生活污水	10.0	ND	9.9	92.7~107	98.6±12.6
18	马喷特罗	空白	10.0	ND	9.3	85.5~107	92.9±15.0
			50.0	ND	51.7	96.4~118	103±20.0
			200	ND	198	92.4~111	99.2±14.0
		地表水	10.0	ND	10.1	84.9~129	101±32.6
		生活污水	10.0	ND	10.0	91.6~116	99.7±18.6

结论：综合 6 家实验室验证数据，18 种目标物在空白、地表水、生活污水三种基质中的实验室内 RSD 均不大于 22%，加标回收率总体在 74.5%~129%之间，方法具有良好的精密度与正确度，满足痕量β-受体激动剂监测的方法学要求。

6 方法比对

将本方法与常规固相萃取/液液萃取法比对，本方法最大的优势在于“直接进样”，免去了萃取、浓缩等复杂步骤；同时适用基质范围更广（包含复杂废水）、定量方式（同位素内标）更精准，非常适合大批量环境样品的快速筛查与监测。与 T/CAQI 380-2024 等大体积直接进样法相比，本方法无需专用大体积进样设备，常规 LC-MS/MS 即可实现，普及性更高。

7 方法验证

7.1 方法验证方案

参照 HJ 168-2020，组织 6 家有资质的实验室，对空白、地表水、生活污水等基质进行 3 个浓度水平（10.0、50.0、200 ng/L）的加标回收实验，计算方法检出限（MDL=t×S）、精密度和正确度，并统计重复性限和再现性限。

7.2 方法验证结论

验证结果表明：直接进样法能达到 1.0~1.8 ng/L 级别的检出限；不同基质样品的实验室内 RSD 均不大于 22%，加标回收率介于 74.5%~129%之间。证明了在采用同位素内标校正的前提下，直接进样法具有极高的可靠性和稳定性，各项指标满足 HJ 168-2020 要求。

8 与立项申请表的差异说明

本标准在立项时拟定的名称为《水质 18 种β-受体激动剂的测定 高效液相色谱-三重四极杆质谱法》。在标准编制及方法验证过程中，与立项申请表相比，主要存在以下差异及说明：

（1）**目标物无变化**：立项申请及最终定稿的目标物均为 18 种β-受体激动剂，未作增减。

（2）**前处理方式微调**：立项申请时拟采用“过滤后直接进样”。在方法验证中发现，若不过滤直接进样会导致色谱柱堵塞和质谱污染，最终确定“过滤并弃去 1 mL 初滤液”的细化步骤，有效降低了滤膜吸附带来的负误差。

（3）**样品保存条件细化**：立项时仅规定“4℃冷藏避光保存”。经稳定性实验验证，水样 pH 值对部分β-受体激动剂的稳定性影响显著，故在标准文本中增加了“用甲酸或氨水调节至中性”的前置条件，并将保存期限明确为 7 d。

（4）**方法特性指标调整**：立项时拟检出限≤5.0 ng/L。经 6 家实验室验证，最终方法的检出限为 1.0~1.8 ng/L，优于立项预期指标；但部分化合物（如齐帕特罗、克仑赛罗、羟甲基克仑特罗）检出限为 1.7 ng/L，略高于最初设想的 1.0 ng/L 统一值，已在标准文本中如实表述为 1.0~1.8 ng/L 的区间。

9 标准实施建议

无。

参考文献

[1] 国务院办公厅. 新污染物治理行动方案（国办发〔2022〕15 号）[Z]. 2022.

[2] 生态环境部, 等. 重点管控新污染物清单（2023 年版）（部令第 28 号）[Z]. 2022.

[3] 广东省人民政府办公厅. 广东省新污染物治理工作方案（粤府办〔2023〕2 号）[Z]. 2023.

[4] Wu Y, et al. Risk assessment and bioaccumulation of β-agonists in the Yellow River Delta of China: Implications for environmental safety[J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2026, 310: 119843.

[5] GB/T 20189-2025 饲料中β-受体激动剂的测定 液相色谱-串联质谱法.

[6] NY/T 3145-2017 饲料中 22 种β-受体激动剂的测定 液相色谱-串联质谱法.

[7] GB 31658.22-2022 动物性食品中β-受体激动剂残留量的测定 液相色谱-串联质谱法.

[8] T/CAQI 380-2024 水中 144 种药品和个人护理品的测定 大体积直接进样/液相色谱-三重四极杆质谱法.

[9] ISO 21676:2018 Water quality — Determination of the dissolved fraction of selected active pharmaceutical ingredients, transformation products and other organic substances — Method using high performance liquid chromatography and mass spectrometric detection (HPLC-MS/MS or -HRMS) after direct injection.

[10] HJ 91.1 污水监测技术规范.

[11] HJ 91.2 地表水环境质量监测技术规范.

[12] HJ 164 地下水环境监测技术规范.

[13] GB/T 14851 水质 湖泊和水库采样技术指导.

[14] HJ 168-2020 环境监测分析方法标准制订技术导则.

[15] 团体标准查新报告（水质 18 种β-受体激动剂的测定 高效液相色谱-三重四极杆质谱法）. 2026.

附件：方法验证报告

方法验证报告

方法名称：水质 18 种β-受体激动剂的测定

高效液相色谱-三重四极杆质谱法

项目主编单位：广东省中山生态环境监测站

验证单位：广东省东莞生态环境监测站

验证人员及职称：黄泽馨

生态环境监测工程师

报告日期：2026 年 5 月 26 日

一、实验室基本条件

参与本项目的验证人员、验证用仪器及试剂耗材等见表 1~3。

表 1 参加验证的人员情况登记表

姓名	性别	年龄	职务或职称	所学专业	参加分析工作年份
黄泽馨	女	31	生态环境监测工程师	环境工程	2017

表 2 参加验证单位仪器情况登记表

仪器名称	规格型号	仪器编号	性能状况
液相色谱-三重四极杆质谱仪	Agilent 1260infinityII-6495D	DHJ-CSYQ-269	良好

表 3 参加验证单位材料与试剂情况登记表

名称	厂家、规格	纯化处理方法
乙腈	默克、LC-MS、2.5L	/
甲酸	CNW、LC-MS、50mL	/
甲醇	默克、LC-MS、2.5L	/

二、方法检出限和测定下限

按照《环境监测分析方法标准制定技术导则》（HJ 168-2020）（以下简称 HJ 168）附录 A.1 规定，进行方法检出限和测定下限验证。

于 1mL 空白样品中加入 4 μL 标准使用液（1 μg/L），配制浓度为 4 ng/L 的空白加标样品，按照方法步骤进行 7 次重复性测定，计算 7 次平行测定结果的标准偏差，按公式（A.1）计算方法检出限。其中，当 n 为 7 次，置信度为 99%时，$t_{(n-1,0.99)}$=3.143。以 4 倍的样品检出限作为测定下限，即 RQL=4*MDL。本方法检出限及测定下限计算结果见表 A-7。

$$MDL=t_{(n-1,0.99)}*S \qquad (A.1)$$

式中：MDL——方法检出限；

n——样品的平行测定次数；

t——自由度为 n-1，置信度为 99%时的分布（单侧）；

S——n 次平行测定的标准偏差。

表 4 方法检出限和测定下限计算结果

目标物	测量值(ng/L)							平均值 (ng/L)	标准偏差 (ng/L)	检出限 (ng/L)	测定下限 (ng/L)
	1	2	3	4	5	6	7				
特布他林	4.29	4.05	4.56	4.29	4.00	4.61	3.78	4.23	0.30	1.0	4.0
齐帕特罗	3.79	4.01	3.57	4.37	3.84	4.34	3.70	3.95	0.31	1.0	4.0
沙丁胺醇	4.27	3.93	4.63	3.94	3.95	4.09	4.02	4.12	0.26	0.9	3.6
西马特罗	4.22	4.70	4.17	4.59	4.39	4.65	4.99	4.53	0.29	1.0	4.0
西布特罗	4.31	4.20	4.39	4.12	4.52	4.17	3.86	4.22	0.21	0.7	2.8
利托君	4.51	4.92	4.94	4.31	4.31	4.74	4.20	4.56	0.31	1.0	4.0
克仑赛罗	4.14	4.33	4.01	4.47	4.72	4.36	4.65	4.38	0.26	0.9	3.6

目标物	测量值(ng/L)							平均值 (ng/L)	标准偏差 (ng/L)	检出限 (ng/L)	测定下限 (ng/L)
	1	2	3	4	5	6	7				
羟甲基克仑特罗	4.31	5.01	4.73	4.73	4.23	4.44	4.42	4.55	0.28	0.9	3.6
莱克多巴胺	4.21	3.64	4.13	3.79	4.00	3.84	4.16	3.97	0.22	0.7	2.8
氯丙那林	3.53	4.39	3.83	4.50	4.37	4.01	4.35	4.14	0.36	1.2	4.8
克仑丙罗	4.29	3.97	4.06	4.53	3.41	4.14	3.69	4.01	0.37	1.2	4.8
妥布特罗	4.42	4.29	4.98	4.21	4.48	4.82	4.38	4.51	0.28	0.9	3.6
克仑特罗	3.89	4.00	4.47	3.99	3.90	4.53	4.47	4.18	0.29	1.0	4.0
溴布特罗	4.71	3.99	4.17	3.90	3.90	3.70	3.94	4.04	0.32	1.1	4.4
班布特罗	3.57	4.32	4.23	4.43	4.13	4.41	4.00	4.16	0.30	1.0	4.0
克仑潘特	4.21	4.67	4.18	4.50	4.24	3.93	4.18	4.27	0.24	0.8	3.2
马布特罗	4.19	4.24	4.28	3.73	4.68	3.83	3.87	4.12	0.33	1.1	4.4
马喷特罗	4.09	5.09	4.65	4.64	4.44	4.78	4.15	4.55	0.35	1.2	4.8

三、方法精密度

对质量浓度为 10.0 ng/L、50.0 ng/L、200 ng/L 的统一空白加标样品，按照全程序平行测定 6 次，分别计算不同浓度样品的平均值、标准偏差和相对标准偏差。所有目标物三个浓度水平下实验室内相对标准偏差范围分别为 3.5%～13.2%、2.1%～9.4%、1.1%～6.3%。详细数据见表 5。

表 5 空白加标样品精密度数据汇总

序号	化合物	本底值（ng/L）	加标量（ng/L）	平均值（ng/L）	标准偏差（ng/L）	相对标准偏差(%)
1	特布他林	1.0L	10.0	9.33	0.41	4.4
		1.0L	50.0	49.6	1.03	2.1
		1.0L	200	190	3.49	1.8
2	齐帕特罗	1.0L	10.0	9.15	0.46	5.0
		1.0L	50.0	48.3	1.68	3.5
		1.0L	200	212	2.38	1.1
3	沙丁胺醇	0.9L	10.0	9.55	1.26	13.2
		0.9L	50.0	48.3	1.31	2.7
		0.9L	200	186	4.93	2.7
4	西马特罗	1.0L	10.0	9.43	0.42	4.5
		1.0L	50.0	49.5	1.49	3.0
		1.0L	200	179	3.10	1.7
5	西布特罗	0.7L	10.0	8.74	0.41	4.7
		0.7L	50.0	45.9	1.11	2.4
		0.7L	200	195	3.65	1.9
6	利托君	1.0L	10.0	9.24	0.86	9.3
		1.0L	50.0	48.5	3.07	6.3
		1.0L	200	195	12.3	6.3

7	克仑赛罗	0.9L	10.0	9.23	0.84	9.1
		0.9L	50.0	47.6	3.11	6.5
		0.9L	200	196	12.06	6.2
8	羟甲基克仑特罗	0.9L	10.0	10.02	1.29	12.9
		0.9L	50.0	49.7	4.68	9.4
		0.9L	200	196	11.9	6.1
9	莱克多巴胺	0.7L	10.0	8.42	0.23	2.7
		0.7L	50.0	47.5	1.81	3.8
		0.7L	200	188	4.65	2.5
10	氯丙那林	1.2L	10.0	9.93	0.40	4.0
		1.2L	50.0	49.9	1.66	3.3
		1.2L	200	205	4.35	2.1
11	克仑丙罗	1.2L	10.0	11.2	0.73	6.5
		1.2L	50.0	51.2	2.23	4.4
		1.2L	200	199	5.29	2.7
12	妥布特罗	0.9L	10.0	9.07	0.43	4.7
		0.9L	50.0	49.4	1.57	3.2
		0.9L	200	201	3.25	1.6
13	克仑特罗	1.0L	10.0	9.41	0.56	6.0
		1.0L	50.0	51.4	1.52	3.0
		1.0L	200	191	4.06	2.1
14	溴布特罗	1.1L	10.0	8.68	0.44	5.1
		1.1L	50.0	48.7	1.17	2.4
		1.1L	200	191	6.40	3.4
15	班布特罗	1.0L	10.0	10.6	1.17	11.0
		1.0L	50.0	49.3	1.82	3.7
		1.0L	200	191	6.25	3.3
16	克仑潘特	0.8L	10.0	8.57	0.61	7.1
		0.8L	50.0	48.0	2.64	5.5
		0.8L	200	190	11.4	6.0
17	马布特罗	1.1L	10.0	9.97	1.16	11.6
		1.1L	50.0	51.0	3.41	6.7
		1.1L	200	202	4.83	2.4
18	马喷特罗	1.2L	10.0	8.55	0.53	6.2
		1.2L	50.0	48.2	2.85	5.9
		1.2L	200	190	11.0	5.8

对地表水、废水两种水质类型实际样品进行加标回收试验（加标浓度 10.0 ng/L），经 6 次重复测定，相对标准偏差分别为 3.3%～12.4%、3.1%～13.2%。详细数据见表 6。

表 6 实际样品加标精密度数据汇总

序号	化合物	样品类型	本底值（ng/L）	加标量（ng/L）	平均值（ng/L）	标准偏差（ng/L）	相对标准偏差(%)
1	特布他林	地表水	1.0L	10.0	9.18	0.42	4.6
		废水	1.0L	10.0	9.30	0.36	3.9
2	齐帕特罗	地表水	1.0L	10.0	9.04	0.37	4.1
		废水	1.0L	10.0	9.04	0.54	6.0
3	沙丁胺醇	地表水	0.9L	10.0	9.40	1.17	12.4
		废水	0.9L	10.0	8.02	1.06	13.2
4	西马特罗	地表水	1.0L	10.0	9.19	0.70	7.6
		废水	1.0L	10.0	9.89	0.40	4.0
5	西布特罗	地表水	0.7L	10.0	8.76	0.29	3.3
		废水	0.7L	10.0	8.80	0.44	5.0
6	利托君	地表水	1.0L	10.0	8.65	0.88	10.2
		废水	1.0L	10.0	9.43	1.04	11.0
7	克仑赛罗	地表水	0.9L	10.0	9.28	0.93	10.0
		废水	0.9L	10.0	9.51	0.86	9.0
8	羟甲基克仑特罗	地表水	0.9L	10.0	9.99	1.04	10.4
		废水	0.9L	10.0	10.7	1.25	11.7
9	莱克多巴胺	地表水	0.7L	10.0	8.41	0.59	7.0
		废水	0.7L	10.0	8.45	0.26	3.1
10	氯丙那林	地表水	1.2L	10.0	10.7	1.00	9.3
		废水	1.2L	10.0	10.3	0.47	4.6
11	克仑丙罗	地表水	1.2L	10.0	10.1	1.02	10.1
		废水	1.2L	10.0	10.6	0.63	5.9
12	妥布特罗	地表水	0.9L	10.0	9.13	0.41	4.5
		废水	0.9L	10.0	9.13	0.49	5.4
13	克仑特罗	地表水	1.0L	10.0	9.62	0.54	5.6
		废水	1.0L	10.0	9.43	0.46	4.9
14	溴布特罗	地表水	1.1L	10.0	8.71	0.49	5.6
		废水	1.1L	10.0	9.07	0.48	5.3
15	班布特罗	地表水	1.0L	10.0	9.94	1.05	10.6
		废水	1.0L	10.0	10.1	1.34	13.3
16	克仑潘特	地表水	0.8L	10.0	8.36	0.73	8.7
		废水	0.8L	10.0	9.20	1.08	11.7
17	马布特罗	地表水	1.1L	10.0	9.64	1.09	11.3
		废水	1.1L	10.0	9.83	0.65	6.6

18	马喷特罗	地表水	1.2L	10.0	8.49	0.60	7.1
		废水	1.2L	10.0	9.56	0.84	8.8

四、方法正确度

对质量浓度为 10.0 ng/L、50.0 ng/L、200 ng/L 的统一空白加标样品，按照全程序每个样品平行测定 6 次，分别计算不同浓度样品的加标回收率。所有目标物三个浓度水平下实验室内加标回收率范围分别为 84.2%～112%、91.8%～103%、89.5%～106%。详细数据见表 7。

表 7 空白加标样品正确度数据汇总

序号	化合物	本底值（ng/L）	加标浓度（ng/L）	平均值（ng/L）	加标回收率（%）
1	特布他林	1.0L	10.0	9.33	93.3
		1.0L	50.0	49.6	99.2
		1.0L	200	190	95.0
2	齐帕特罗	1.0L	10.0	9.15	91.5
		1.0L	50.0	48.3	96.6
		1.0L	200	212	106
3	沙丁胺醇	0.9L	10.0	9.55	95.5
		0.9L	50.0	48.3	96.6
		0.9L	200	186	93.0
4	西马特罗	1.0L	10.0	9.43	94.3
		1.0L	50.0	49.5	99.0
		1.0L	200	179	89.5
5	西布特罗	0.7L	10.0	8.74	87.4
		0.7L	50.0	45.9	91.8
		0.7L	200	195	97.5
6	利托君	1.0L	10.0	9.24	92.4
		1.0L	50.0	48.5	97.0
		1.0L	200	195	97.5
7	克仑赛罗	0.9L	10.0	9.23	92.3
		0.9L	50.0	47.6	95.2
		0.9L	200	196	98.0
8	羟甲基克仑特罗	0.9L	10.0	10.02	100
		0.9L	50.0	49.7	99.4
		0.9L	200	196	98.0
9	莱克多巴胺	0.7L	10.0	8.42	84.2
		0.7L	50.0	47.5	95.0

		0.7L	200	188	94.0
10	氯丙那林	1.2L	10.0	9.93	99.3
		1.2L	50.0	49.9	99.8
		1.2L	200	205	102
11	克仑丙罗	1.2L	10.0	11.2	112
		1.2L	50.0	51.2	102
		1.2L	200	199	99.5
12	妥布特罗	0.9L	10.0	9.07	90.7
		0.9L	50.0	49.4	98.8
		0.9L	200	201	100.5
13	克仑特罗	1.0L	10.0	9.41	94.1
		1.0L	50.0	51.4	102.8
		1.0L	200	191	95.5
14	溴布特罗	1.1L	10.0	8.68	86.8
		1.1L	50.0	48.7	97.4
		1.1L	200	191	95.5
15	班布特罗	1.0L	10.0	10.6	106
		1.0L	50.0	49.3	98.6
		1.0L	200	191	95.5
16	克仑潘特	0.8L	10.0	8.57	85.7
		0.8L	50.0	48.0	96
		0.8L	200	190	95
17	马布特罗	1.1L	10.0	9.97	99.7
		1.1L	50.0	51.0	102
		1.1L	200	202	101
18	马喷特罗	1.2L	10.0	8.55	85.5
		1.2L	50.0	48.2	96.4
		1.2L	200	190	95

对地表水、废水两种水质类型实际加标样品（加标浓度 10.0 ng/L）分别进行 6 次重复测定，加标回收率分别为 83.6%～107%、80.2%～107%。详细数据见表 8。

表 8 实际样品加标正确度数据汇总

序号	化合物	样品类型	本底值（ng/L）	加标浓度（ng/L）	平均值（ng/L）	加标回收率（%）
1	特布他林	地表水	1.0L	10.0	9.18	91.8
		废水	1.0L	10.0	9.30	93.0
2	齐帕特罗	地表水	1.0L	10.0	9.04	90.4
		废水	1.0L	10.0	9.04	90.4
3	沙丁胺醇	地表水	0.9L	10.0	9.40	94.0
		废水	0.9L	10.0	8.02	80.2

4	西马特罗	地表水	1.0L	10.0	9.19	91.9
		废水	1.0L	10.0	9.89	98.9
5	西布特罗	地表水	0.7L	10.0	8.76	87.6
		废水	0.7L	10.0	8.80	88.0
6	利托君	地表水	1.0L	10.0	8.65	86.5
		废水	1.0L	10.0	9.43	94.3
7	克仑赛罗	地表水	0.9L	10.0	9.28	92.8
		废水	0.9L	10.0	9.51	95.1
8	羟甲基克仑特罗	地表水	0.9L	10.0	9.99	99.9
		废水	0.9L	10.0	10.7	107
9	莱克多巴胺	地表水	0.7L	10.0	8.41	84.1
		废水	0.7L	10.0	8.45	84.5
10	氯丙那林	地表水	1.2L	10.0	10.7	107
		废水	1.2L	10.0	10.3	103
11	克仑丙罗	地表水	1.2L	10.0	10.1	101
		废水	1.2L	10.0	10.6	106
12	妥布特罗	地表水	0.9L	10.0	9.13	91.3
		废水	0.9L	10.0	9.13	91.3
13	克仑特罗	地表水	1.0L	10.0	9.62	96.2
		废水	1.0L	10.0	9.43	94.3
14	溴布特罗	地表水	1.1L	10.0	8.71	87.1
		废水	1.1L	10.0	9.07	90.7
15	班布特罗	地表水	1.0L	10.0	9.94	99.4
		废水	1.0L	10.0	10.1	101
16	克仑潘特	地表水	0.8L	10.0	8.36	83.6
		废水	0.8L	10.0	9.20	92.0
17	马布特罗	地表水	1.1L	10.0	9.64	96.4
		废水	1.1L	10.0	8.64	86.4
18	马喷特罗	地表水	1.2L	10.0	8.49	84.9
		废水	1.2L	10.0	9.56	95.6

方法验证报告

方法名称：水质 18 种β-受体激动剂的测定
高效液相色谱-三重四极杆质谱法

项目主编单位：广东省中山生态环境监测站

验证单位：广东省江门生态环境监测站

验证人员及职称：彭奇（生态环境监测工程师）、陈小凡（生态环境监测工程师）、陈汕（助理工程师）、秦淳（生态环境监测高级工程师）

报告日期：2026 年 10 月 28 日

一、实验室基本条件

参与本项目的验证人员、验证用仪器及试剂耗材等见表 1~3。

表 1 参加验证的人员情况登记表

姓名	性别	年龄	职务或职称	所学专业	参加分析工作年份
彭奇	男	35	工程师	有机化学	2016.7
陈小凡	女	29	工程师	环境工程	2023.5
陈汕	女	26	助理工程师	环境工程	2025.8
秦淳	男	39	高级工程师	分析化学	2014.7

表 2 参加验证单位仪器情况登记表

仪器名称	规格型号	仪器编号	性能状况
超高效液相色谱-三重四级杆质谱仪	YS EXACT 9050MD	JMJ2021-12	正常

表 3 参加验证单位材料与试剂情况登记表

名称	厂家、规格	纯化处理方法
乙腈	Fisher chemical，4L，HPLC 级	/
甲酸	Fisher chemical，50mL，色谱纯	/
一级纯水	/	/

二、方法检出限和测定下限

按照《环境监测分析方法标准制定技术导则》（HJ 168-2020）（以下简称 HJ 168）附录 A.1 规定，进行方法检出限和测定下限验证。

于 1.0mL 空白样品中加入 5.0 μL 标准使用液（5.0 μg/L），配制浓度为 5.0 ng/L 的空白加标样品，按照方法步骤进行 7 次重复性测定，计算 7 次平行测定结果的标准偏差，按公式（A.1）计算方法检出限。其中，当 n 为 7 次，置信度为 99%时，$t_{(n-1,0.99)}$=3.143。以 4 倍的样品检出限作为测定下限，即 RQL=4*MDL。本方法检出限及测定下限计算结果见表 4。

$$MDL=t_{(n-1,0.99)}*S \qquad (A.1)$$

式中：MDL——方法检出限；

n——样品的平行测定次数；

t——自由度为 n-1，置信度为 99%时的分布（单侧）；

S——n 次平行测定的标准偏差。

表 4 方法检出限和测定下限计算结果

目标物	测量值(ng/L)							平均值 (ng/L)	标准偏差 (ng/L)	检出限 (ng/L)	测定下限 (ng/L)
	1	2	3	4	5	6	7				
沙汀胺醇	4.30	5.06	4.73	5.06	4.08	4.55	4.21	4.63	0.4	1.3	5.2
特布他林	5.32	5.66	5.33	5.08	5.22	4.45	4.89	5.18	0.4	1.3	5.2
齐帕特罗	3.21	4.09	3.75	3.63	4.07	3.45	4.13	3.7	0.35	1.1	4.4

目标物	测量值(ng/L)							平均值	标准偏差	检出限	测定下限
	1	2	3	4	5	6	7	(ng/L)	(ng/L)	(ng/L)	(ng/L)
西马特罗	3.81	4.45	4.93	4.18	4.71	4.87	4.91	4.49	0.44	1.4	5.6
西布特罗	6.01	5.88	6.22	5.84	5.08	5.57	5.94	5.77	0.40	1.3	5.2
利托君	4.59	5.05	4.84	4.05	4.51	4.56	5.23	4.60	0.34	1.1	4.4
克仑赛罗	5.40	5.53	6.17	5.86	5.42	5.50	6.29	5.65	0.31	1.0	4.0
羟甲基克伦特罗	6.14	6.05	5.73	5.04	5.63	5.96	5.34	5.76	0.40	1.3	5.2
莱克多巴胺	4.43	3.93	3.81	4.10	4.55	4.73	4.19	4.26	0.37	1.2	4.8
氯丙那林	3.67	4.25	4.69	4.25	4.39	4.97	4.19	4.37	0.44	1.4	5.6
克伦丙罗	5.65	5.16	5.41	5.43	4.20	4.59	4.58	5.07	0.56	1.8	7.2
妥布特罗	5.40	4.75	5.21	5.94	5.60	5.59	4.19	5.42	0.41	1.3	5.2
克伦特罗	5.75	5.98	5.04	5.57	4.98	5.73	5.87	5.51	0.41	1.3	5.2
溴布特罗	5.20	5.53	5.04	6.00	5.23	5.62	6.53	5.44	0.35	1.1	4.4
班布特罗	5.24	5.68	5.86	5.78	5.57	6.27	6.34	5.73	0.34	1.1	4.4
克仑潘特	6.57	5.66	5.94	5.55	5.91	5.65	5.97	5.88	0.37	1.2	4.8
马布特罗	5.31	5.7	5.47	5.53	6.32	5.33	6.07	5.61	0.38	1.2	4.8
马喷特罗	6.08	6.51	5.35	5.83	5.75	5.53	4.49	5.84	0.41	1.3	5.2

三、方法精密度

对质量浓度为 10.0 ng/L、50.0 ng/L、200 ng/L 的统一空白加标样品，按照全程序平行测定 6 次，分别计算不同浓度样品的平均值、标准偏差和相对标准偏差。所有目标物三个浓度水平下实验室内相对标准偏差范围分别为 3.2%～22.3%、1.2%～11.4%、1.5%～6.7%。详细数据见表 5。

表 5 空白加标样品精密度数据汇总

序号	**化合物**	**本底值（ng/L）**	**加标量（ng/L）**	**平均值（ng/L）**	**标准偏差 (ng/L)**	**相对标准偏差 (%)**
1	沙汀胺醇	ND	10.0	9.96	0.618	6.2
		ND	50.0	49.13	1.992	4.1
		ND	200	186.18	5.111	2.7
2	特布他林	ND	10.0	10.18	0.323	3.2
		ND	50.0	51.55	3.712	7.2
		ND	200	186.13	11.597	6.2
3	齐帕特罗	ND	10.0	7.82	0.406	5.2
		ND	50.0	47.58	4.939	10.4
		ND	200	189.62	12.611	6.7
4	西马特罗	ND	10.0	9.6	1.693	17.6
		ND	50.0	48.05	4.186	8.7
		ND	200	185.45	5.92	3.2
5	西布特罗	ND	10.0	10.38	2.315	22.3
		ND	50.0	45.93	2.692	5.9

		ND	200	194.83	10.367	5.3
6	利托君	ND	10.0	9.13	0.55	6.0
		ND	50.0	48	4.133	8.6
		ND	200	201.53	11.592	5.8
7	克仑赛罗	ND	10.0	8.63	1.094	12.7
		ND	50.0	44.77	3.14	7.0
		ND	200	186.38	10.346	5.6
8	羟甲基克伦特罗	ND	10.0	9.15	1.376	15.0
		ND	50.0	48.72	5.54	11.4
		ND	200	197.57	10.281	5.2
9	莱克多巴胺	ND	10.0	7.71	0.557	7.2
		ND	50.0	41.01	0.49	1.2
		ND	200	180.24	5.675	3.1
10	氯丙那林	ND	10.0	10.21	0.413	4.0
		ND	50.0	46.62	2.991	6.4
		ND	200	190.91	10.658	5.6
11	克伦丙罗	ND	10.0	10.63	0.365	3.4
		ND	50.0	50.36	4.644	9.2
		ND	200	194.58	2.878	1.5
12	妥布特罗	ND	10.0	9.63	0.818	8.5
		ND	50.0	55.88	5.852	10.5
		ND	200	206.01	9.483	4.6
13	克伦特罗	ND	10.0	10.68	0.787	7.4
		ND	50.0	50.65	1.713	3.4
		ND	200	199.69	8.48	4.2
14	溴布特罗	ND	10.0	11.1	0.357	3.2
		ND	50.0	51.57	1.127	2.2
		ND	200	198.68	4.943	2.5
15	班布特罗	ND	10.0	10.53	0.743	7.1
		ND	50.0	47.91	4.138	8.6
		ND	200	194.47	4.942	2.5
16	克仑潘特	ND	10.0	10.42	1.067	10.2
		ND	50.0	54.67	4.036	7.4
		ND	200	207.57	8.622	4.2
17	马布特罗	ND	10.0	11.59	0.603	5.2
		ND	50.0	49.3	3.49	7.1
		ND	200	197.13	6.856	3.5
18	马喷特罗	ND	10.0	10.7	1.4	13.1
		ND	50.0	58.77	1.254	2.1
		ND	200	203.48	6.489	3.2

对地表水、废水两种水质类型实际样品进行加标回收试验（加标浓度 10.0 ng/L），经 6 次

重复测定，相对标准偏差分别为 3.7%～14.3%、3.3%～15.4%。详细数据见表 6。

表 6 实际样品加标精密度数据汇总

序号	化合物	样品类型	本底值（ng/L）	加标量（ng/L）	平均值（ng/L）	标准偏差 (ng/L)	相对标准偏差 (%)
1	沙汀胺醇	地表水	ND	10.0	9.88	0.753	7.6
		废水	ND	10.0	9.50	0.876	9.2
2	特布他林	地表水	ND	10.0	9.13	0.909	10
		废水	ND	10.0	9.19	1.416	15.4
3	齐帕特罗	地表水	ND	10.0	9.37	1.307	13.9
		废水	ND	10.0	8.82	0.29	3.3
4	西马特罗	地表水	ND	10.0	10.78	0.939	8.7
		废水	ND	10.0	9.36	0.84	9.0
5	西布特罗	地表水	ND	10.0	9.65	1.309	13.6
		废水	ND	10.0	10.19	1.195	11.7
6	利托君	地表水	ND	10.0	10	1.37	13.7
		废水	ND	10.0	9.4	0.727	7.7
7	克仑赛罗	地表水	ND	10.0	9.39	1.34	14.3
		废水	ND	10.0	9.26	0.716	7.7
8	羟甲基克伦特罗	地表水	ND	10.0	8.62	0.703	8.2
		废水	ND	10.0	9.33	0.584	6.3
9	莱克多巴胺	地表水	ND	10.0	7.47	0.466	6.2
		废水	ND	10.0	7.45	0.34	4.6
10	氯丙那林	地表水	ND	10.0	10.31	0.505	4.9
		废水	ND	10.0	9.89	0.728	7.4
11	克伦丙罗	地表水	ND	10.0	9.62	0.357	3.7
		废水	ND	10.0	10.58	0.444	4.2
12	妥布特罗	地表水	ND	10.0	9.82	0.618	6.3
		废水	ND	10.0	9.32	0.593	6.4
13	克伦特罗	地表水	ND	10.0	10.1	0.872	8.6
		废水	ND	10.0	10.14	0.542	5.3
14	溴布特罗	地表水	ND	10.0	10.88	0.577	5.3
		废水	ND	10.0	11.19	0.625	5.6
15	班布特罗	地表水	ND	10.0	9.48	0.969	10.2
		废水	ND	10.0	10.76	0.762	7.1
16	克仑潘特	地表水	ND	10.0	9.59	0.684	7.1
		废水	ND	10.0	11.26	0.792	7.0
17	马布特罗	地表水	ND	10.0	10.8	1.021	9.5
		废水	ND	10.0	10.54	1.019	9.7
18	马喷特罗	地表水	ND	10.0	9.64	1.179	12.2

		废水	ND	10.0	9.6	1.094	11.4

四、方法正确度

对质量浓度为 10.0 ng/L、50.0 ng/L、200 ng/L 的统一空白加标样品，按照全程序每个样品平行测定 6 次，分别计算不同浓度样品的加标回收率。所有目标物三个浓度水平下实验室内加标回收率范围分别为 79.9%～112.1%、83.2%～109.3%、94.2%～107.3%。详细数据见表 7。

表 7 空白加标样品正确度数据汇总

序号	化合物	本底值（ng/L）	加标浓度（ng/L）	平均值（ng/L）	加标回收率(%)
1	沙汀胺醇	ND	10.0	9.81	98.1
		ND	50.0	47.47	94.9
		ND	200	190.08	95
2	特布他林	ND	10.0	10.34	103.4
		ND	50.0	49.16	98.3
		ND	200	202.71	101.4
3	齐帕特罗	ND	10.0	9.37	93.7
		ND	50.0	51.18	102.4
		ND	200	191.01	95.5
4	西马特罗	ND	10.0	10.19	101.9
		ND	50.0	50.06	100.1
		ND	200	199.85	99.9
5	西布特罗	ND	10.0	10.37	103.7
		ND	50.0	49.35	98.7
		ND	200	196.21	98.1
6	利托君	ND	10.0	9.13	91.3
		ND	50.0	51.73	103.5
		ND	200	200.4	100.2
7	克仑赛罗	ND	10.0	9.26	92.6
		ND	50.0	44.06	88.1
		ND	200	188.35	94.2
8	羟甲基克伦特罗	ND	10.0	9.47	94.7
		ND	50.0	44.1	88.2
		ND	200	190.96	95.5
9	莱克多巴胺	ND	10.0	7.99	79.9
		ND	50.0	41.6	83.2
		ND	200	189.59	94.8
10	氯丙那林	ND	10.0	9.64	96.4
		ND	50.0	45.23	90.5
		ND	200	192.43	96.2

11	克伦丙罗	ND	10.0	10.56	105.6
		ND	50.0	46.33	92.7
		ND	200	190.66	95.3
12	妥布特罗	ND	10.0	10.17	101.7
		ND	50.0	52.12	104.2
		ND	200	192.82	96.4
13	克伦特罗	ND	10.0	10.36	103.6
		ND	50.0	50.39	100.8
		ND	200	197.09	98.5
14	溴布特罗	ND	10.0	10.8	108
		ND	50.0	50.64	101.3
		ND	200	200.24	100.1
15	班布特罗	ND	10.0	10.56	105.6
		ND	50.0	49.69	99.4
		ND	200	196.03	98
16	克仑潘特	ND	10.0	11.21	112.1
		ND	50.0	50.76	101.5
		ND	200	214.58	107.3
17	马布特罗	ND	10.0	10.43	104.3
		ND	50.0	46.89	93.8
		ND	200	200.62	100.3
18	马喷特罗	ND	10.0	9.47	94.7
		ND	50.0	54.64	109.3
		ND	200	200.28	100.1

对地表水、废水两种水质类型实际加标样品（加标浓度 10.0 ng/L）分别进行 6 次重复测定，加标回收率分别为 81.3%～114.2%、80.2%～111.4%。详细数据见表 8。

表 8 实际样品加标正确度数据汇总

序号	化合物	样品类型	本底值（ng/L）	加标浓度（ng/L）	平均值（ng/L）	加标回收率(%)
1	沙汀胺醇	地表水	ND	10.0	9.63	96.3
		废水	ND	10.0	9.48	94.8
2	特布他林	地表水	ND	10.0	9.47	94.7
		废水	ND	10.0	9.42	94.2
3	齐帕特罗	地表水	ND	10.0	8.52	85.2
		废水	ND	10.0	8.69	86.9
4	西马特罗	地表水	ND	10.0	9.64	96.4
		废水	ND	10.0	8.67	86.7
5	西布特罗	地表水	ND	10.0	10.16	101.6
		废水	ND	10.0	9.48	94.8
6	利托君	地表水	ND	10.0	8.46	84.6

		废水	ND	10.0	8.66	86.6
7	克仑赛罗	地表水	ND	10.0	8.58	85.8
		废水	ND	10.0	8.63	86.3
8	羟甲基克伦特罗	地表水	ND	10.0	9.55	95.5
		废水	ND	10.0	9.37	93.7
9	莱克多巴胺	地表水	ND	10.0	8.13	81.3
		废水	ND	10.0	8.02	80.2
10	氯丙那林	地表水	ND	10.0	9.93	99.3
		废水	ND	10.0	9.89	98.9
11	克伦丙罗	地表水	ND	10.0	9.99	99.9
		废水	ND	10.0	9.73	97.3
12	妥布特罗	地表水	ND	10.0	9.35	93.5
		废水	ND	10.0	9.07	90.7
13	克伦特罗	地表水	ND	10.0	10.39	103.9
		废水	ND	10.0	10.37	103.7
14	溴布特罗	地表水	ND	10.0	11.42	114.2
		废水	ND	10.0	10.98	109.8
15	班布特罗	地表水	ND	10.0	11.26	112.6
		废水	ND	10.0	11.14	111.4
16	克仑潘特	地表水	ND	10.0	10.55	105.5
		废水	ND	10.0	10.98	109.8
17	马布特罗	地表水	ND	10.0	10.71	107.1
		废水	ND	10.0	10.57	105.7
18	马喷特罗	地表水	ND	10.0	11.00	110
		废水	ND	10.0	9.98	99.8

方法验证报告

方法名称：水质 18 种β-受体激动剂的测定
高效液相色谱-三重四极杆质谱法

项目主编单位：广东省中山生态环境监测站

验证单位：广东省汕头生态环境监测中心站

验证人员及职称：许文帅 中级工程师

黄倩燕

薛俊发 中级工程师

报告日期：2026 年 8 月 24 日

一、实验室基本条件

参与本项目的验证人员、验证用仪器及试剂耗材等见表 1~3。

表 1 参加验证的人员情况登记表

姓名	性别	年龄	职务或职称	所学专业	参加分析工作年份
许文帅	男	29	中级工程师	环境工程	4
黄倩燕	女	28	无	环境化学	3
薛俊发	男	36	中级工程师	无机化学	10

表 2 参加验证单位仪器情况登记表

仪器名称	规格型号	仪器编号	性能状况
液相色谱-三重四极杆串联质谱仪	EXEPC 5700	2601221256925C000	正常

表 3 参加验证单位材料与试剂情况登记表

名称	厂家、规格	纯化处理方法
乙腈	默克、4L	无
甲酸	安谱、HPLC 级、500mL	无
硫酸	广东光华科技股份有限公司、GR、500mL	无
氢氧化钠	科密欧、GR、500g	无
甲醇	默克、梯度级、4L	无

二、方法检出限和测定下限

按照《环境监测分析方法标准制定技术导则》（HJ 168-2020）（以下简称 HJ 168）附录 A.1 规定，进行方法检出限和测定下限验证。

于 1mL 空白样品中加入 5 μL 标准使用液（1 μg/L），配制浓度为 5 ng/L 的空白加标样品，按照方法步骤进行 7 次重复性测定，计算 7 次平行测定结果的标准偏差，按公式（A.1）计算方法检出限。其中，当 n 为 7 次，置信度为 99%时，$t_{(n-1,0.99)}$=3.143。以 4 倍的样品检出限作为测定下限，即 RQL=4*MDL。本方法检出限及测定下限计算结果见表 A-7。

$$MDL=t_{(n-1,0.99)}*S \qquad (A.1)$$

式中：MDL——方法检出限；

n——样品的平行测定次数；

t——自由度为 n-1，置信度为 99%时的分布（单侧）；

S——n 次平行测定的标准偏差。

表 4 方法检出限和测定下限计算结果

目标物	测量值(ng/L)							平均值 (ng/L)	标准偏差 (ng/L)	检出限 (ng/L)	测定下限 (ng/L)
	1	2	3	4	5	6	7				
特布他林	5.10	5.18	5.80	5.39	5.67	5.15	5.14	5.35	0.28	0.9	3.6
齐帕特罗	5.00	5.42	5.36	5.75	5.49	5.07	5.54	5.38	0.27	0.9	3.6
西马特罗	4.86	5.48	5.12	4.93	5.35	5.03	4.99	5.11	0.23	0.8	3.2

目标物	测量值(ng/L)							平均值	标准偏差	检出限	测定下限
	1	2	3	4	5	6	7	(ng/L)	(ng/L)	(ng/L)	(ng/L)
沙丁胺醇	5.75	5.52	5.93	5.76	5.54	5.91	5.07	5.64	0.30	1.0	4.0
西布特罗	5.43	5.07	5.05	5.09	5.13	5.64	5.83	5.32	0.31	1.0	4.0
利托君	5.87	5.93	5.70	5.16	5.68	5.69	5.63	5.66	0.25	0.8	3.2
克仑赛罗	5.26	5.34	5.55	5.30	5.94	5.21	5.33	5.42	0.25	0.8	3.2
羧甲基克仑特罗	5.54	6.20	5.76	5.61	5.52	5.95	5.94	5.79	0.25	0.8	3.2
克仑丙罗	5.70	5.66	5.66	6.08	5.82	5.02	6.46	5.77	0.44	1.4	5.6
氯丙那林	5.82	5.91	5.95	5.59	5.87	6.09	5.00	5.75	0.36	1.2	4.8
莱克多巴胺	5.71	5.82	5.57	5.73	5.95	5.58	5.01	5.62	0.30	1	4.0
克仑特罗	5.44	5.11	4.99	4.94	5.22	5.17	5.04	5.13	0.17	0.6	2.4
妥布特罗	5.08	5.41	5.36	4.96	5.40	5.39	5.25	5.26	0.18	0.6	2.4
溴布特罗	5.45	5.30	5.50	4.86	5.50	5.15	5.18	5.27	0.24	0.8	3.2
班布特罗	5.71	5.98	5.65	5.20	5.94	5.72	5.07	5.61	0.35	1.1	4.4
克仑潘特	6.21	6.08	6.27	5.67	6.23	6.23	5.56	6.04	0.29	1.0	4.0
马布特罗	5.71	5.24	5.63	5.01	5.83	5.67	5.40	5.50	0.29	1.0	4.0
马喷特罗	5.17	5.71	5.03	5.48	6.63	5.80	6.24	5.72	0.57	1.8	7.2

三、方法精密度

对质量浓度为 10.0 ng/L、50.0 ng/L、200 ng/L 的统一空白加标样品，按照全程序平行测定 6 次，分别计算不同浓度样品的平均值、标准偏差和相对标准偏差。所有目标物三个浓度水平下实验室内相对标准偏差范围分别为 2.1%～6.7%、1.0%～4.9%、1.0%～2.9%。详细数据见表 5。

表 5 空白加标样品精密度数据汇总

序号	**化合物**	**本底值**（ng/L）	**加标量**（ng/L）	**平均值**（ng/L）	**标准偏差** (ng/L)	**相对标准偏差** (%)
1	特布他林	0.9L	10	8.45	0.50	5.9
		0.9L	50	52.8	1.31	2.5
		0.9L	200	204	5.23	2.6
2	齐帕特罗	0.9L	10	8.57	0.20	2.3
		0.9L	50	49.9	1.70	3.4
		0.9L	200	203	4.25	2.1
3	西马特罗	0.8L	10	8.59	0.22	2.6
		0.8L	50	50.0	1.11	2.2
		0.8L	200	206	2.62	1.3
4	沙丁胺醇	1.0L	10	8.37	0.20	2.4
		1.0L	50	51.7	0.99	1.9
		1.0L	200	203	3.78	1.9
5	西布特罗	1.0L	10	8.39	0.34	4.1
		1.0L	50	51.6	1.52	2.9

		1.0L	200	209	4.42	2.1
6	利托君	0.8L	10	8.32	0.31	3.7
		0.8L	50	51.7	1.58	3.1
		0.8L	200	200	4.63	2.3
7	克仑赛罗	0.8L	10	8.38	0.18	2.1
		0.8L	50	51.7	2.52	4.9
		0.8L	200	214	4.11	1.9
8	羧甲基克仑特罗	0.8L	10	9.43	0.35	3.7
		0.8L	50	50.4	1.00	2.0
		0.8L	200	206	5.86	2.9
9	克仑丙罗	1.4L	10	8.48	0.23	2.7
		1.4L	50	50.6	1.37	2.7
		1.4L	200	201	5.11	2.5
10	氯丙那林	1.2L	10	8.77	0.44	5.0
		1.2L	50	52.8	1.16	2.2
		1.2L	200	209	5.58	2.7
11	莱克多巴胺	1.0L	10	8.36	0.31	3.7
		1.0L	50	50.0	0.57	1.1
		1.0L	200	186	1.77	1.0
12	克仑特罗	0.6L	10	8.46	0.24	2.8
		0.6L	50	51.1	0.75	1.5
		0.6L	200	196	2.12	1.1
13	妥布特罗	0.6L	10	8.40	0.19	2.3
		0.6L	50	52.5	1.19	2.3
		0.6L	200	209	5.26	2.5
14	溴布特罗	0.8L	10	8.83	0.39	4.5
		0.8L	50	46.6	0.66	1.4
		0.8L	200	194	2.77	1.4
15	班布特罗	1.1L	10	8.63	0.46	5.3
		1.1L	50	52.8	0.54	1.0
		1.1L	200	210	5.08	2.4
16	克仑潘特	1.0L	10	8.68	0.53	6.1
		1.0L	50	55.8	1.35	2.4
		1.0L	200	210	3.62	1.7
17	马布特罗	1.0L	10	8.47	0.54	6.4
		1.0L	50	52.9	1.20	2.3
		1.0L	200	201	5.42	2.7
18	马喷特罗	1.8L	10	8.77	0.59	6.7
		1.8L	50	57.5	1.39	2.4
		1.8L	200	221	2.47	1.1

对地表水、地下水、废水三种水质类型实际样品进行加标回收试验（加标浓度 10.0 ng/L），

经 6 次重复测定，相对标准偏差分别为 0.9%～7.6%、2.1%～6.8%、0.7%～8.4%。详细数据见表 6。

表 6 实际样品加标精密度数据汇总

序号	化合物	样品类型	本底值（ng/L）	加标量（ng/L）	平均值（ng/L）	标准偏差 (ng/L)	相对标准偏差 (%)
1	特布他林	地表水	0.9L	10	11.0	0.34	3.1
		地下水	0.9L	10	10.9	0.55	5.0
		废水	0.9L	10	10.9	0.57	5.2
2	齐帕特罗	地表水	0.9L	10	9.5	0.47	4.9
		地下水	0.9L	10	11.0	0.62	5.7
		废水	0.9L	10	11.2	0.45	4.0
3	西马特罗	地表水	0.8L	10	11.7	0.31	2.6
		地下水	0.8L	10	11.2	0.68	6.1
		废水	0.8L	10	11.3	0.41	3.6
4	沙丁胺醇	地表水	1.0L	10	11.1	0.41	3.7
		地下水	1.0L	10	11.2	0.50	4.4
		废水	1.0L	10	10.8	0.30	2.8
5	西布特罗	地表水	1.0L	10	11.1	0.10	0.9
		地下水	1.0L	10	11.2	0.45	4.0
		废水	1.0L	10	10.7	0.31	2.9
6	利托君	地表水	0.8L	10	11.0	0.44	4.0
		地下水	0.8L	10	10.7	0.46	4.3
		废水	0.8L	10	10.5	0.28	2.7
7	克仑赛罗	地表水	0.8L	10	11.6	0.53	4.6
		地下水	0.8L	10	11.2	0.49	4.4
		废水	0.8L	10	10.3	0.87	8.4
8	羧甲基克仑特罗	地表水	0.8L	10	11.6	0.30	2.6
		地下水	0.8L	10	11.0	0.39	3.5
		废水	0.8L	10	11.6	0.33	2.9
9	克仑丙罗	地表水	1.4L	10	11.6	0.88	7.6
		地下水	1.4L	10	11.2	0.62	5.5
		废水	1.4L	10	11.0	0.86	7.8
10	氯丙那林	地表水	1.2L	10	11.5	0.43	3.7
		地下水	1.2L	10	11.3	0.26	2.3
		废水	1.2L	10	11.3	0.33	2.9
11	莱克多巴胺	地表水	1.0L	10	10.8	0.26	2.4
		地下水	1.0L	10	10.9	0.45	4.2
		废水	1.0L	10	10.3	0.37	3.6
12	克仑特罗	地表水	0.6L	10	11.4	0.37	3.2

		地下水	0.6L	10	11.4	0.29	2.5
		废水	0.6L	10	10.9	0.08	0.7
13	妥布特罗	地表水	0.6L	10	11.2	0.45	4.1
		地下水	0.6L	10	11.5	0.41	3.6
		废水	0.6L	10	11.0	0.22	2.0
14	溴布特罗	地表水	0.8L	10	12.6	0.32	2.6
		地下水	0.8L	10	10.8	0.40	3.7
		废水	0.8L	10	11.4	0.34	3.0
15	班布特罗	地表水	1.1L	10	11.5	0.17	1.4
		地下水	1.1L	10	11.2	0.28	2.5
		废水	1.1L	10	11.0	0.44	4.0
16	克仑潘特	地表水	1.0L	10	11.8	0.22	1.9
		地下水	1.08	10	13.1	0.89	6.8
		废水	1.0L	10	11.4	0.43	3.7
17	马布特罗	地表水	1.0L	10	11.4	0.60	5.3
		地下水	1.0L	10	8.2	0.37	4.5
		废水	1.0L	10	10.7	0.43	4.0
18	马喷特罗	地表水	1.8L	10	12.9	0.37	2.9
		地下水	1.8L	10	13.4	0.28	2.1
		废水	1.8L	10	11.6	0.33	2.8

四、方法正确度

对质量浓度为 10.0 ng/L、50.0 ng/L、200 ng/L 的统一空白加标样品，按照全程序每个样品平行测定 6 次，分别计算不同浓度样品的加标回收率。所有目标物三个浓度水平下实验室内加标回收率范围分别为 83.2%～94.3%、93.2%～115%、93.0%～111%。详细数据见表 7。

表 7 空白加标样品正确度数据汇总

序号	化合物	本底值（ng/L）	加标量（ng/L）	平均值（ng/L）	加标回收率（%）
1	特布他林	0.9L	10	8.45	84.5
			50	52.8	106
			200	204	102
2	齐帕特罗	0.9L	10	8.57	85.7
			50	49.9	99.8
			200	203	102
3	西马特罗	0.8L	10	8.59	85.9
			50	50.0	100
			200	206	103

4	沙丁胺醇	1.0L	10	8.37	83.7
			50	51.7	103
			200	203	102
5	西布特罗	1.0L	10	8.39	83.9
			50	51.6	103
			200	209	105
6	利托君	0.8L	10	8.32	83.2
			50	51.7	103
			200	200	100
7	克仑赛罗	0.8L	10	8.38	83.8
			50	51.7	103
			200	214	107
8	羧甲基克仑特罗	0.8L	10	9.43	94.3
			50	50.4	101
			200	206	103
9	克仑丙罗	1.4L	10	8.48	84.8
			50	50.6	101
			200	201	101
10	氯丙那林	1.2L	10	8.77	87.7
			50	52.8	106
			200	209	105
11	莱克多巴胺	1.0L	10	8.36	83.6
			50	50.0	100
			200	186	93.0
12	克仑特罗	0.6L	10	8.46	84.6
			50	51.1	102
			200	196	98.0
13	妥布特罗	0.6L	10	8.40	84.0
			50	52.5	105
			200	209	105
14	溴布特罗	0.8L	10	8.83	88.3
			50	46.6	93.2
			200	194	97.0
15	班布特罗	1.1L	10	8.63	86.3
			50	52.8	106
			200	210	105
16	克仑潘特	1.0L	10	8.68	86.8
			50	55.8	112
			200	210	105
17	马布特罗	1.0L	10	8.47	84.7
			50	52.9	106

			200	201	101
18	马喷特罗	1.8L	10	8.77	87.7
			50	57.5	115
			200	221	111

对地表水、地下水、废水三种水质类型实际加标样品（加标浓度 10.0 ng/L）分别进行 6 次重复测定，加标回收率分别为 95%～129%、82%～134%、103%～116%。详细数据见表 8。

表 8 实际样品加标正确度数据汇总

序号	化合物	样品类型	本底值（ng/L）	加标浓度（ng/L）	平均值（ng/L）	加标回收率(%)
1	特布他林	地表水	0.9L	10	11.0	110
		地下水	0.9L	10	10.9	109
		废水	0.9L	10	10.9	109
2	齐帕特罗	地表水	0.9L	10	9.5	95.0
		地下水	0.9L	10	11.0	110
		废水	0.9L	10	11.2	112
3	西马特罗	地表水	0.8L	10	11.7	117
		地下水	0.8L	10	11.2	112
		废水	0.8L	10	11.3	113
4	沙丁胺醇	地表水	1.0L	10	11.1	111
		地下水	1.0L	10	11.2	112
		废水	1.0L	10	10.8	108
5	西布特罗	地表水	1.0L	10	11.1	111
		地下水	1.0L	10	11.2	112
		废水	1.0L	10	10.7	107
6	利托君	地表水	0.8L	10	11.0	110
		地下水	0.8L	10	10.7	107
		废水	0.8L	10	10.5	105
7	克仑赛罗	地表水	0.8L	10	11.6	116
		地下水	0.8L	10	11.2	112
		废水	0.8L	10	10.3	103
8	羧甲基克仑特罗	地表水	0.8L	10	11.6	116
		地下水	0.8L	10	11.0	110
		废水	0.8L	10	11.6	116
9	克仑丙罗	地表水	1.4L	10	11.6	116
		地下水	1.4L	10	11.2	112
		废水	1.4L	10	11.0	110
10	氯丙那林	地表水	1.2L	10	11.5	115
		地下水	1.2L	10	11.3	113
		废水	1.2L	10	11.3	113
11	莱克多巴胺	地表水	1.0L	10	10.8	108

		地下水	1.0L	10	10.9	109
		废水	1.0L	10	10.3	103
12	克仑特罗	地表水	0.6L	10	11.4	114
		地下水	0.6L	10	11.4	114
		废水	0.6L	10	10.9	109
13	妥布特罗	地表水	0.6L	10	11.2	112
		地下水	0.6L	10	11.5	115
		废水	0.6L	10	11.0	110
14	溴布特罗	地表水	0.8L	10	12.6	126
		地下水	0.8L	10	10.8	108
		废水	0.8L	10	11.4	114
15	班布特罗	地表水	1.1L	10	11.5	115
		地下水	1.1L	10	11.2	112
		废水	1.1L	10	11.0	110
16	克仑潘特	地表水	1.0L	10	11.8	118
		地下水	1.08	10	13.1	120
		废水	1.0L	10	11.4	114
17	马布特罗	地表水	1.0L	10	11.4	114
		地下水	1.0L	10	8.2	82.0
		废水	1.0L	10	10.7	107
18	马喷特罗	地表水	1.8L	10	12.9	129
		地下水	1.8L	10	13.4	134
		废水	1.8L	10	11.6	116

方法验证报告

方法名称：水质 18 种β-受体激动剂的测定
高效液相色谱-三重四极杆质谱法

项目主编单位：广东省中山生态环境监测站

验证单位：广东省肇庆生态环境监测站

验证人员及职称：黎大端 高级工程师

蓝建为 工程师

钟德建 工程师

丁皇廷 助理工程师

报告日期：2026 年 9 月 3 日

一、实验室基本条件

参与本项目的验证人员、验证用仪器及试剂耗材等见表 1~3。

表 1 参加验证的人员情况登记表

姓名	性别	年龄	职务或职称	所学专业	参加分析工作年份
黎大端	男	40	高级工程师	化学工程与工艺	15
蓝建为	男	33	工程师	环境保护与管理	11
钟德建	男	33	工程师	环境工程	10
丁皇廷	男	29	助理工程师	分析化学	2
莫树燃	男	34	助理工程师	环境监测与治理技术	11
杜炜豪	男	40	工程师	网络管理与维护	14

表 2 参加验证单位仪器情况登记表

仪器名称	规格型号	仪器编号	性能状况
液相色谱三重四极杆质谱仪	1290-6495D	C-469-01	良好

表 3 参加验证单位材料与试剂情况登记表

名称	厂家、规格	纯化处理方法
甲醇	Blefu，LCMS 级	/
乙腈	Blefu，LCMS 级	/
甲酸	麦克林，LCMS 级	/
聚四氟乙烯滤膜	津腾，0.22μm	/

二、方法检出限和测定下限

按照《环境监测分析方法标准制定技术导则》（HJ 168-2020）（以下简称 HJ 168）附录 A.1 规定，进行方法检出限和测定下限验证。

于 1.0 mL 空白样品中加入 5 μL 标准使用液（1.0 μg/L），配制浓度为 5 ng/L 的空白加标样品，按照方法步骤进行 7 次重复性测定，计算 7 次平行测定结果的标准偏差，按公式（A.1）计算方法检出限。其中，当 n 为 7 次，置信度为 99%时，$t_{(n-1,0.99)}$=3.143。以 4 倍的样品检出限作为测定下限，即 RQL=4*MDL。本方法检出限及测定下限计算结果见表 A-7。

$$MDL=t_{(n-1,0.99)}*S \qquad (A.1)$$

式中：MDL——方法检出限；

n——样品的平行测定次数；

t——自由度为 n-1，置信度为 99%时的分布（单侧）；

S——n 次平行测定的标准偏差。

表 4 方法检出限和测定下限计算结果

目标物	测量值(ng/L)	平均值	标准偏差	检出限	测定下限

	1	2	3	4	5	6	7				
特布他林	4.32	4.26	4.47	4.18	4.42	4.34	5.16	4.45	0.327	1.1	4.4
齐帕特罗	6.24	5.47	5.44	5.76	5.52	5.81	4.98	5.60	0.390	1.3	5.2
沙丁胺醇	4.03	4.43	4.33	4.18	3.74	4.26	4.15	4.16	0.226	0.8	3.2
西马特罗	4.59	4.02	5.19	4.55	4.95	3.80	4.19	4.47	0.500	1.6	6.4
西布特罗	5.24	4.84	5.26	4.86	5.29	4.79	5.60	5.13	0.302	1.0	4.4
利托君	4.68	5.68	4.95	4.81	4.81	4.76	4.68	4.91	0.352	1.2	4.8
克仑赛罗	4.18	4.24	4.39	4.33	4.59	4.33	4.86	4.42	0.234	0.8	3.2
羟甲基克仑特罗	5.00	4.41	4.77	4.23	4.91	4.06	5.33	4.67	0.456	1.5	6.0
莱克多巴胺	4.65	4.50	4.39	4.69	4.36	4.37	4.45	4.49	0.135	0.5	2.0
氯丙那林	4.35	3.89	4.22	3.75	4.16	4.22	3.83	4.06	0.232	0.8	3.2
克仑丙罗	5.94	5.93	5.49	5.04	4.73	5.37	5.85	5.48	0.469	1.5	6.0
妥布特罗	4.46	4.10	4.07	4.30	4.30	5.03	4.01	4.32	0.349	1.1	4.4
克仑特罗	4.85	5.03	4.81	4.35	4.57	4.57	4.47	4.66	0.239	0.8	3.2
班布特罗	4.26	4.06	4.54	4.15	4.13	4.11	3.90	4.16	0.198	0.7	2.8
溴布特罗	4.57	4.18	4.71	4.71	4.45	4.40	4.31	4.48	0.200	0.7	2.8
克仑潘特	4.60	4.51	4.60	4.49	4.02	4.48	4.79	4.50	0.236	0.8	3.2
马布特罗	5.35	5.37	5.43	5.39	5.36	5.36	5.42	5.38	0.031	0.1	0.4
马喷特罗	4.90	4.88	4.72	4.73	4.95	4.40	4.87	4.78	0.188	0.6	2.4

三、方法精密度

对质量浓度为 10.0 ng/L、50.0 ng/L、200 ng/L 的统一空白加标样品，按照全程序平行测定 6 次，分别计算不同浓度样品的平均值、标准偏差和相对标准偏差。所有目标物三个浓度水平下实验室内相对标准偏差范围分别为 1.9%～15%、1.1%～4.9%、0.7%～2.5%。详细数据见表 5。

表 5 空白加标样品精密度数据汇总

序号	化合物	本底值（ng/L）	加标浓度（ng/L）	平均值（ng/L）	标准偏差（ng/L）	相对标准偏差(%)
1	特布他林	ND	10	9.46	0.57	6.0
			50	47.78	1.07	2.2
			200	203.12	4.61	2.3
2	齐帕特罗	ND	10	9.35	1.37	15
			50	48.40	1.74	3.6
			200	211.03	3.83	1.8
3	沙丁胺醇	ND	10	9.12	0.17	1.9
			50	49.52	1.10	2.2
			200	209.56	4.28	2.0
4	西马特罗	ND	10	9.03	0.52	5.8
			50	51.67	1.72	3.3
			200	219.53	5.48	2.5

5	西布特罗	ND	10	9.54	0.81	8.5
			50	50.68	0.86	1.7
			200	210.84	4.92	2.3
6	利托君	ND	10	8.73	0.52	5.9
			50	48.70	1.67	3.4
			200	207.24	3.05	1.5
7	克仑赛罗	ND	10	9.06	0.22	2.4
			50	49.83	0.57	1.1
			200	210.27	3.46	1.6
8	羟甲基克仑特罗	ND	10	9.07	0.45	5.0
			50	45.39	2.24	4.9
			200	205.03	2.42	1.2
9	莱克多巴胺	ND	10	9.29	0.36	3.8
			50	51.01	0.99	1.9
			200	216.47	4.32	2.0
10	氯丙那林	ND	10	9.21	0.22	2.4
			50	49.69	1.04	2.1
			200	209.38	3.56	1.7
11	克仑丙罗	ND	10	9.34	0.63	6.7
			50	50.85	1.23	2.4
			200	214.28	2.62	1.2
12	妥布特罗	ND	10	9.56	0.39	4.1
			50	50.23	0.58	1.1
			200	210.39	1.41	0.7
13	克仑特罗	ND	10	9.34	0.63	6.7
			50	50.85	1.23	2.4
			200	214.28	2.62	1.2
14	班布特罗	ND	10	8.98	0.38	4.2
			50	48.89	1.22	2.5
			200	211.13	5.05	2.4
15	溴布特罗	ND	10	8.82	0.63	7.1
			50	49.24	0.97	2.0
			200	217.16	4.49	2.1
16	克仑潘特	ND	10	8.87	0.36	4.0
			50	48.62	1.31	2.7
			200	209.50	2.47	1.2
17	马布特罗	ND	10	9.39	0.31	3.4
			50	50.22	1.48	3.0
			200	206.12	3.05	1.5
18	马喷特罗	ND	10	9.18	0.49	5.3
			50	48.80	1.32	2.7

			200	204.71	1.73	0.8

对质量浓度为 10.0 ng/L、50.0 ng/L、200 ng/L 的统一地表水、地下水、废水加标样品，按照全程序平行测定 6 次，分别计算不同浓度样品的平均值、标准偏差和相对标准偏差。三个类型样品所有目标物三个浓度水平下实验室内相对标准偏差范围分别为 1.2%～18%、0.4%～11%、0.7%～4.0%。详细数据见表 6、7、8。

表 6 地表水加标样品精密度数据汇总

序号	化合物	本底值（ng/L）	加标浓度（ng/L）	平均值（ng/L）	标准偏差（ng/L）	相对标准偏差(%)
1	特布他林	ND	10	9.39	1.07	11
			50	48.49	0.99	2.0
			200	197.42	3.67	1.9
2	齐帕特罗	ND	10	10.06	0.21	2.1
			50	46.30	2.84	6.1
			200	201.59	4.49	2.2
3	沙丁胺醇	ND	10	8.74	0.30	3.5
			50	48.63	0.18	0.4
			200	200.77	4.27	2.1
4	西马特罗	ND	10	8.70	0.64	7.3
			50	47.62	1.30	2.7
			200	206.84	3.48	1.7
5	西布特罗	ND	10	9.12	0.43	4.8
			50	47.28	1.79	3.8
			200	202.27	3.65	1.8
6	利托君	ND	10	9.40	0.61	6.5
			50	50.25	1.93	3.8
			200	205.56	3.32	1.6
7	克仑赛罗	ND	10	8.53	0.47	5.5
			50	49.66	2.49	5.0
			200	205.14	4.66	2.3
8	羟甲基克仑特罗	ND	10	9.37	1.09	12
			50	52.71	1.63	3.1
			200	209.68	4.44	2.1
9	莱克多巴胺	ND	10	8.74	0.23	2.7
			50	47.96	0.79	1.6
			200	197.72	3.90	2.0
10	氯丙那林	ND	10	8.46	0.53	6.2
			50	47.92	0.74	1.5
			200	198.06	2.48	1.3
11	克仑丙罗	ND	10	9.71	0.54	5.6
			50	47.60	1.37	2.9

			200	202.05	2.20	1.1
12	妥布特罗	ND	10	9.05	0.33	3.7
			50	49.39	1.84	3.7
			200	201.57	2.67	1.3
13	克仑特罗	ND	10	9.25	0.46	5.0
			50	48.07	1.67	3.5
			200	201.12	2.62	1.3
14	班布特罗	ND	10	8.79	0.37	4.3
			50	48.52	1.23	2.5
			200	199.27	4.69	2.4
15	溴布特罗	ND	10	9.51	0.11	1.2
			50	48.34	1.22	2.5
			200	199.30	4.28	2.1
16	克仑潘特	ND	10	10.70	0.51	4.8
			50	47.81	1.45	3.0
			200	199.85	3.24	1.6
17	马布特罗	ND	10	10.07	0.30	3.0
			50	48.87	0.75	1.5
			200	205.33	3.64	1.8
18	马喷特罗	ND	10	11.10	0.57	5.1
			50	49.98	0.95	1.9
			200	205.72	1.43	0.7

表 7 地下水加标样品精密度数据汇总

序号	**化合物**	**本底值（ng/L）**	**加标浓度（ng/L）**	**平均值（ng/L）**	**标准偏差（ng/L）**	**相对标准偏差(%)**
1	特布他林	ND	10	9.75	0.90	9.3
			50	49.61	1.84	3.7
			200	204.52	5.25	2.6
2	齐帕特罗	ND	10	9.47	0.84	8.8
			50	51.30	2.11	4.1
			200	207.50	6.29	3.0
3	沙丁胺醇	ND	10	9.42	0.31	3.3
			50	51.04	1.14	2.2
			200	212.68	3.17	1.5
4	西马特罗	ND	10	9.06	0.89	9.8
			50	48.92	1.66	3.4
			200	206.04	4.10	2.0
5	西布特罗	ND	10	8.49	0.66	7.8
			50	45.57	1.10	2.4
			200	189.85	2.89	1.5

6	利托君	ND	10	9.94	0.73	7.3
			50	56.61	2.25	4.0
			200	246.41	8.80	3.6
7	克仑赛罗	ND	10	9.53	0.60	6.3
			50	53.90	1.82	3.4
			200	229.97	5.73	2.5
8	羟甲基克仑特罗	ND	10	10.31	1.83	18
			50	53.56	2.57	4.8
			200	234.36	6.17	2.6
9	莱克多巴胺	ND	10	8.64	0.43	5.0
			50	47.79	1.16	2.4
			200	198.21	4.95	2.5
10	氯丙那林	ND	10	9.36	0.41	4.4
			50	53.60	1.37	2.6
			200	229.78	4.77	2.1
11	克仑丙罗	ND	10	9.43	0.70	7.5
			50	49.86	1.18	2.4
			200	215.66	4.58	2.1
12	妥布特罗	ND	10	10.40	0.55	5.3
			50	53.77	0.78	1.5
			200	224.85	4.43	2.0
13	克仑特罗	ND	10	9.05	0.30	3.3
			50	52.99	1.24	2.3
			200	221.70	3.20	1.4
14	班布特罗	ND	10	9.06	0.47	5.1
			50	48.66	0.77	1.6
			200	208.02	2.95	1.4
15	溴布特罗	ND	10	8.46	0.52	6.1
			50	46.26	1.40	3.0
			200	197.33	3.47	1.8
16	克仑潘特	ND	10	9.74	0.30	3.1
			50	56.33	1.22	2.2
			200	237.25	5.09	2.1
17	马布特罗	ND	10	10.09	0.61	6.0
			50	51.46	0.50	1.0
			200	213.55	2.62	1.2
18	马喷特罗	ND	10	11.22	1.46	13
			50	54.40	3.07	5.6
			200	237.65	4.63	2.0

表 8 废水加标样品精密度数据汇总

序号	化合物	本底值（ng/L）	加标浓度（ng/L）	平均值（ng/L）	标准偏差（ng/L）	相对标准偏差(%)
1	特布他林	ND	10	10.47	1.33	13
			50	51.46	4.12	8.0
			200	206.48	5.33	2.6
2	齐帕特罗	ND	10	10.30	1.34	13
			50	52.04	5.01	9.6
			200	215.62	7.28	3.4
3	沙丁胺醇	ND	10	9.48	0.61	6.4
			50	49.37	3.09	6.3
			200	207.70	3.37	1.6
4	西马特罗	ND	10	7.98	0.55	6.8
			50	46.42	2.94	6.3
			200	205.03	5.19	2.5
5	西布特罗	ND	10	10.03	0.73	7.2
			50	53.36	3.54	6.6
			200	221.36	4.52	2.0
6	利托君	ND	10	10.66	0.39	3.7
			50	50.99	3.69	7.2
			200	214.38	4.10	1.9
7	克仑赛罗	ND	10	10.74	0.80	7.5
			50	55.27	5.59	10
			200	240.64	4.12	1.7
8	羟甲基克仑特罗	ND	10	11.49	0.92	8.0
			50	53.06	4.85	9.1
			200	217.10	4.78	2.2
9	莱克多巴胺	ND	10	9.68	0.38	3.9
			50	50.73	2.57	5.1
			200	215.71	4.39	2.0
10	氯丙那林	ND	10	9.04	0.24	2.6
			50	47.55	4.00	8.4
			200	211.77	3.85	1.8
11	克仑丙罗	ND	10	9.07	0.63	6.9
			50	47.48	2.46	5.2
			200	215.22	8.60	4.0
12	妥布特罗	ND	10	9.56	0.29	3.0
			50	48.21	2.37	4.9
			200	209.82	3.95	1.9
13	克仑特罗	ND	10	8.94	0.40	4.5
			50	48.98	2.33	4.8

			200	213.58	4.35	2.0
14	班布特罗	ND	10	9.21	0.54	5.9
			50	50.42	2.73	5.4
			200	215.47	4.11	1.9
15	溴布特罗	ND	10	9.23	0.21	2.3
			50	50.32	3.25	6.5
			200	213.12	2.69	1.3
16	克仑潘特	ND	10	10.47	0.37	3.5
			50	54.88	4.17	7.6
			200	244.16	6.23	2.6
17	马布特罗	ND	10	9.27	0.55	5.9
			50	48.13	2.00	4.2
			200	206.20	3.26	1.6
18	马喷特罗	ND	10	10.52	0.22	2.1
			50	53.33	6.00	11
			200	243.94	5.40	2.2

四、方法正确度

对质量浓度为 10.0 ng/L、50.0 ng/L、200 ng/L 的统一空白加标样品，按照全程序每个样品平行测定 6 次，分别计算不同浓度样品的加标回收率。所有目标物三个浓度水平下实验室内加标回收率范围分别为 87.3%～95.6%、90.8%～103%、102%～110%。详细数据见表 9。

表 9 空白水加标样品正确度数据汇总

序号	化合物	本底值（ng/L）	加标浓度（ng/L）	平均值（ng/L）	加标回收率(%)
1	特布他林	ND	10	9.46	94.6
			50	47.78	95.6
			200	203.12	102
2	齐帕特罗	ND	10	9.35	93.5
			50	48.40	96.8
			200	211.03	106
3	沙丁胺醇	ND	10	9.12	91.2
			50	49.52	99.0
			200	209.56	105
4	西马特罗	ND	10	9.03	90.3
			50	51.67	103
			200	219.53	110
5	西布特罗	ND	10	9.54	95.4
			50	50.68	101
			200	210.84	105

6	利托君	ND	10	8.73	87.3
			50	48.70	97.4
			200	207.24	104
7	克仑赛罗	ND	10	9.16	91.6
			50	50.44	101
			200	216.46	108
8	羟甲基克仑特罗	ND	10	9.07	90.7
			50	45.39	90.8
			200	205.03	103
9	莱克多巴胺	ND	10	9.29	92.9
			50	51.01	102
			200	216.47	108
10	氯丙那林	ND	10	9.21	92.1
			50	49.69	99.4
			200	209.38	105
11	克仑丙罗	ND	10	9.34	93.4
			50	50.85	102
			200	214.28	107
12	妥布特罗	ND	10	9.56	95.6
			50	50.23	100
			200	210.39	105
13	克仑特罗	ND	10	9.34	90.6
			50	50.85	100
			200	214.28	105
14	班布特罗	ND	10	8.98	89.8
			50	48.89	97.8
			200	211.13	106
15	溴布特罗	ND	10	8.82	88.2
			50	49.24	98.5
			200	217.16	109
16	克仑潘特	ND	10	8.87	88.7
			50	48.62	97.2
			200	209.50	105
17	马布特罗	ND	10	9.39	93.9
			50	50.22	100
			200	206.12	103
18	马喷特罗	ND	10	9.18	91.8
			50	48.80	97.6
			200	204.71	102

对地表水、地下水、废水三种水质类型实际加标样品（加标浓度 10.0 ng/L、50.0 ng/L、200 ng/L）

分别进行 6 次重复测定，三个水质类型样品所有目标物三个浓度水平下加标回收率分别为 79.8%～115%、91.1%～113%、94.9%～123%。详细数据见表 10、11、12。

表 10 地表水加标样品正确度数据汇总

序号	化合物	本底值（ng/L）	加标浓度（ng/L）	平均值（ng/L）	加标回收率(%)
1	特布他林	ND	10	9.39	93.9
			50	48.49	97.0
			200	197.42	98.7
2	齐帕特罗	ND	10	10.06	101
			50	46.30	92.6
			200	201.59	101
3	沙丁胺醇	ND	10	8.74	87.4
			50	48.63	97.3
			200	200.77	100
4	西马特罗	ND	10	8.70	87.0
			50	47.62	95.2
			200	206.84	103
5	西布特罗	ND	10	9.12	91.2
			50	47.28	94.6
			200	202.27	101
6	利托君	ND	10	9.40	94.0
			50	50.25	100
			200	205.56	103
7	克仑赛罗	ND	10	8.53	85.3
			50	49.66	99.3
			200	205.14	103
8	羟甲基克仑特罗	ND	10	9.37	93.7
			50	52.71	105
			200	209.68	105
9	莱克多巴胺	ND	10	8.74	87.4
			50	47.96	95.9
			200	197.72	98.9
10	氯丙那林	ND	10	8.46	84.6
			50	47.92	95.8
			200	198.06	99.0
11	克仑丙罗	ND	10	9.71	97.1
			50	47.60	95.2
			200	202.05	101
12	妥布特罗	ND	10	9.05	90.5
			50	49.39	98.8

			200	201.57	101
13	克仑特罗	ND	10	9.25	92.5
			50	48.07	96.1
			200	201.12	101
14	班布特罗	ND	10	8.79	87.9
			50	48.52	97.0
			200	199.27	99.6
15	溴布特罗	ND	10	9.51	95.1
			50	48.34	96.7
			200	199.30	99.6
16	克仑潘特	ND	10	10.70	107
			50	47.81	95.6
			200	199.85	99.9
17	马布特罗	ND	10	10.07	93.4
			50	48.87	96.3
			200	205.33	102
18	马喷特罗	ND	10	11.10	108
			50	49.98	99.4
			200	205.72	103

表 11 地下水加标样品正确度数据汇总

序号	**化合物**	**本底值（ng/L）**	**加标浓度（ng/L）**	**平均值（ng/L）**	**加标回收率(%)**
1	特布他林	ND	10	9.75	97.5
			50	49.61	99.2
			200	204.52	102
2	齐帕特罗	ND	10	9.47	94.7
			50	51.30	103
			200	207.50	104
3	沙丁胺醇	ND	10	9.42	94.2
			50	51.04	102
			200	212.68	106
4	西马特罗	ND	10	9.06	90.6
			50	48.92	97.8
			200	206.04	103
5	西布特罗	ND	10	8.49	84.9
			50	45.57	91.1
			200	189.85	94.9
6	利托君	ND	10	9.94	99.4
			50	56.61	113

			200	246.41	123
7	克仑赛罗	ND	10	9.53	95.3
			50	53.90	108
			200	229.97	115
8	羟甲基克仑特罗	ND	10	10.31	103
			50	53.56	107
			200	234.36	117
9	莱克多巴胺	ND	10	8.64	86.4
			50	47.79	95.6
			200	198.21	99.1
10	氯丙那林	ND	10	9.36	93.6
			50	53.60	107
			200	229.78	115
11	克仑丙罗	ND	10	9.43	94.3
			50	49.86	99.7
			200	215.66	108
12	妥布特罗	ND	10	10.40	104
			50	53.77	108
			200	224.85	112
13	克仑特罗	ND	10	9.05	90.5
			50	52.99	106
			200	221.70	111
14	班布特罗	ND	10	9.06	90.6
			50	48.66	97.3
			200	208.02	104
15	溴布特罗	ND	10	8.46	84.6
			50	46.26	92.5
			200	197.33	98.7
16	克仑潘特	ND	10	9.74	97.4
			50	56.33	113
			200	237.25	119
17	马布特罗	ND	10	10.09	101
			50	51.46	103
			200	213.55	107
18	马喷特罗	ND	10	11.22	112
			50	54.40	109
			200	237.65	119

表 12 废水加标样品正确度数据汇总

序号	化合物	本底值	加标浓度	平均值	加标回收率

		（ng/L）	（ng/L）	（ng/L）	(%)
1	特布他林	ND	10	10.47	105
			50	51.46	103
			200	206.48	103
2	齐帕特罗	ND	10	10.30	103
			50	52.04	104
			200	215.62	108
3	沙丁胺醇	ND	10	9.48	94.8
			50	49.37	98.7
			200	207.70	104
4	西马特罗	ND	10	7.98	79.8
			50	46.42	92.8
			200	205.03	102
5	西布特罗	ND	10	10.03	100
			50	53.36	107
			200	221.36	111
6	利托君	ND	10	10.66	107
			50	50.99	102
			200	214.38	107
7	克仑赛罗	ND	10	10.74	107
			50	55.27	110
			200	240.64	120
8	羟甲基克仑特罗	ND	10	11.49	115
			50	53.06	106
			200	217.10	109
9	莱克多巴胺	ND	10	9.68	96.8
			50	50.73	102
			200	215.71	108
10	氯丙那林	ND	10	9.04	90.4
			50	47.55	95.1
			200	211.77	106
11	克仑丙罗	ND	10	9.07	90.7
			50	47.48	95.0
			200	215.22	108
12	妥布特罗	ND	10	9.56	95.6
			50	48.21	96.4
			200	209.82	105
13	克仑特罗	ND	10	8.94	89.4
			50	48.98	98.0
			200	213.58	107
14	班布特罗	ND	10	9.21	92.1

			50	50.42	101
			200	215.47	108
15	溴布特罗	ND	10	9.23	92.3
			50	50.32	101
			200	213.12	107
16	克仑潘特	ND	10	10.47	105
			50	54.88	110
			200	244.16	122
17	马布特罗	ND	10	9.27	92.7
			50	48.13	96.3
			200	206.20	103
18	马喷特罗	ND	10	10.52	105
			50	53.33	107
			200	243.94	122

方法验证报告

方法名称：水质 18 种β-受体激动剂的测定

高效液相色谱-三重四极杆质谱法

项目主编单位：广东省中山生态环境监测站

验证单位：华南师范大学环境学院

验证人员及职称：杨海燕 副研究员

杨卓英

钟茜悦

报告日期：2026 年 10 月 12 日

一、实验室基本条件

参与本项目的验证人员、验证用仪器及试剂耗材等见表 1~3。

表 1 参加验证的人员情况登记表

姓名	性别	年龄	职务或职称	所学专业	参加分析工作年份
杨海燕	女	40	副研究员	环境工程	2014
杨卓英	女	24	硕士研究生	生态学	—
钟茜悦	女	24	硕士研究生	环境科学	—

表 2 参加验证单位仪器情况登记表

仪器名称	规格型号	仪器编号	性能状况
液相色谱-三重四极杆质谱仪	Agilent 1290-6495	DEBAS01483	良好

表 3 参加验证单位材料与试剂情况登记表

名称	厂家、规格	纯化处理方法
乙腈	默克、LC-MS、2.5L	/
甲酸	CNW、LC-MS、50mL	/
甲醇	默克、LC-MS、2.5L	/

二、方法检出限和测定下限

按照《环境监测分析方法标准制定技术导则》（HJ 168-2020）（以下简称 HJ 168）附录 A.1 规定，进行方法检出限和测定下限验证。

于 1.0 mL 空白样品中加入 5.0 μL 标准使用液（1.0 μg/L），配制浓度为 5.0 ng/L 的空白加标样品，按照方法步骤进行 7 次重复性测定，计算 7 次平行测定结果的标准偏差，按公式（A.1）计算方法检出限。其中，当 n 为 7 次，置信度为 99%时，$t_{(n-1,0.99)}$=3.143。以 4 倍的样品检出限作为测定下限，即 RQL=4*MDL。本方法检出限及测定下限计算结果见表 A-7。

$$MDL=t_{(n-1,0.99)}*S \qquad (A.1)$$

式中：MDL——方法检出限；

n——样品的平行测定次数；

t——自由度为 n-1，置信度为 99%时的分布（单侧）；

S——n 次平行测定的标准偏差。

表 4 方法检出限和测定下限计算结果

目标物	测量值(ng/L)							平均值 (ng/L)	标准偏差 (ng/L)	检出限 (ng/L)	测定下限 (ng/L)
	1	2	3	4	5	6	7				
特布他林	4.88	4.72	4.83	4.64	4.93	5.02	5.14	4.88	0.171	0.6	2.4
齐帕特罗	5.51	4.19	5.23	5.42	5.27	4.59	5.16	5.05	0.482	1.6	6.4
沙丁胺醇	3.91	3.94	3.48	3.89	3.78	4.37	3.29	3.81	0.348	1.1	4.4
西马特罗	5.26	4.92	5.32	5.22	4.79	4.99	5.06	5.08	0.195	0.7	2.8
西布特罗	4.83	4.83	4.77	4.62	4.63	4.75	4.78	4.74	0.087	0.3	1.2

目标物	测量值(ng/L)							平均值 (ng/L)	标准偏差 (ng/L)	检出限 (ng/L)	测定下限 (ng/L)
	1	2	3	4	5	6	7				
利托君	4.24	4.83	4.88	4.87	4.37	4.73	5.1	4.72	0.305	1.0	4.0
克仑赛罗	4.65	4.96	4.7	4.03	5.67	5.38	5.17	4.94	0.540	1.7	6.8
羟甲基克仑特罗	5.29	3.97	4.14	3.93	5.11	4.61	4.58	4.52	0.540	1.7	6.8
莱克多巴胺	4.87	5.11	5.04	4.92	4.73	5.2	5.03	4.99	0.158	0.5	2.0
氯丙那林	4.91	4.55	4.87	4.7	4.84	5.01	4.94	4.83	0.157	0.5	2.0
克仑丙罗	3.81	4.32	4.09	5.25	4.02	4.58	3.75	4.26	0.522	1.7	6.8
妥布特罗	4.72	4.63	4.75	4.75	5.15	5.02	4.33	4.76	0.266	0.9	3.6
克仑特罗	4.77	4.48	4.89	4.51	4.82	4.66	4.67	4.69	0.153	0.5	2.0
班布特罗	5.07	4.71	4.5	4.21	4.53	4.57	4.74	4.62	0.264	0.9	3.6
溴布特罗	4.75	4.96	5.55	5.03	5.13	5.6	4.94	5.14	0.321	1.1	4.4
克仑潘特	5.09	4.95	4.96	4.92	5.11	4.57	4.52	4.87	0.236	0.8	3.2
马布特罗	2.96	3.12	3.83	3.25	2.87	3.28	3.46	3.25	0.323	1.0	4.0
马喷特罗	4.63	4.45	4.53	4.51	4.51	4.42	4.62	4.52	0.079	0.3	1.2

三、方法精密度

对质量浓度为 10.0 ng/L、50.0 ng/L、200 ng/L 的统一空白加标样品，按照全程序平行测定 6 次，分别计算不同浓度样品的平均值、标准偏差和相对标准偏差。所有目标物三个浓度水平下实验室内相对标准偏差范围分别为 1.5%～10.2%、1.2%～8.4%、1.1%～4.8%。详细数据见表 5。

表 5 空白加标样品精密度数据汇总

序号	**化合物**	**本底值（ng/L）**	**加标量（ng/L）**	**平均值（ng/L）**	**标准偏差（ng/L）**	**相对标准偏差(%)**
1	特布他林	0.6L	10.0	9.67	0.179	1.8
		0.6L	50.0	49.66	1.010	2.0
		0.6L	200	190.12	2.284	1.2
2	齐帕特罗	1.6L	10.0	10.27	0.430	4.2
		1.6L	50.0	50.55	1.791	3.5
		1.6L	200	182.14	3.236	1.8
3	沙丁胺醇	1.1L	10.0	9.05	0.377	4.2
		1.1L	50.0	52.50	1.092	2.1
		1.1L	200	189.82	2.954	1.6
4	西马特罗	0.7L	10.0	9.97	0.283	2.8
		0.7L	50.0	48.75	1.192	2.4
		0.7L	200	166.43	3.401	2.0
5	西布特罗	0.3L	10.0	9.81	0.143	1.5
		0.3L	50.0	50.43	0.619	1.2
		0.3L	200	186.68	2.672	1.4
6	利托君	1.0 L	10.0	9.73	0.392	4.0

		1.0 L	50.0	52.01	1.315	2.5
		1.0 L	200	192.25	3.871	2.0
7	克仑赛罗	1.7L	10.0	10.65	0.549	5.2
		1.7L	50.0	51.83	2.954	5.7
		1.7L	200	195.56	6.240	3.2
8	羟甲基克仑特罗	1.7L	10.0	10.54	1.074	10.2
		1.7L	50.0	54.62	4.561	8.4
		1.7L	200	205.18	9.791	4.8
9	莱克多巴胺	0.5L	10.0	9.87	0.391	4.0
		0.5L	50.0	48.67	1.079	2.2
		0.5L	200	176.33	3.877	2.2
10	氯丙那林	0.5L	10.0	9.84	0.382	3.9
		0.5L	50.0	49.88	0.760	1.5
		0.5L	200	185.13	3.452	1.9
11	克仑丙罗	1.7L	10.0	9.60	0.448	4.7
		1.7L	50.0	50.49	1.629	3.2
		1.7L	200	183.62	3.389	1.8
12	妥布特罗	0.9L	10.0	9.48	0.271	2.9
		0.9L	50.0	48.98	1.080	2.2
		0.9L	200	191.53	3.197	1.7
13	克仑特罗	0.5L	10.0	9.60	0.488	5.1
		0.5L	50.0	49.19	0.638	1.3
		0.5L	200	186.19	2.844	1.5
14	溴布特罗	0.9L	10.0	9.93	0.337	3.4
		0.9L	50.0	47.97	1.385	2.9
		0.9L	200	186.91	1.970	1.1
15	班布特罗	1.1 L	10.0	10.68	0.705	6.6
		1.1 L	50.0	49.18	1.101	2.2
		1.1 L	200	184.43	3.203	1.7
16	克仑潘特	0.8L	10.0	10.41	0.484	4.7
		0.8L	50.0	50.84	1.298	2.6
		0.8L	200	198.10	3.390	1.7
17	马布特罗	1.0L	10.0	9.76	0.245	2.5
		1.0L	50.0	49.41	0.731	1.5
		1.0L	200	193.92	3.701	1.9
18	马喷特罗	0.3L	10.0	9.22	0.181	2.0
		0.3L	50.0	48.56	0.806	1.7
		0.3L	200	186.07	3.804	2.0

对地表水、地下水及废水三种水质类型实际样品进行加标回收试验（加标浓度 10.0 ng/L），经 6 次重复测定，相对标准偏差分别为 1.4%～9.6%、2.0%～13.2%、1.3%~13.6%。详细数据见

表 6。

表 6 实际样品加标精密度数据汇总

序号	化合物	样品类型	本底值（ng/L）	加标量（ng/L）	平均值（ng/L）	标准偏差（ng/L）	相对标准偏差(%)
1	特布他林	地表水	0.6L	10.0	9.54	0.134	1.4
		地下水	0.6L	10.0	9.18	0.227	2.5
		废水	0.6L	10.0	9.39	0.253	2.7
2	齐帕特罗	地表水	1.6L	10.0	9.59	0.272	2.8
		地下水	1.6L	10.0	9.69	0.404	4.2
		废水	1.6L	10.0	10.66	0.520	4.9
3	沙丁胺醇	地表水	1.1L	10.0	9.10	0.807	8.9
		地下水	1.1L	10.0	8.59	0.688	8.0
		废水	1.1L	10.0	9.49	0.440	4.6
4	西马特罗	地表水	0.7L	10.0	10.31	0.266	2.6
		地下水	0.7L	10.0	9.48	0.207	2.2
		废水	0.7L	10.0	9.75	0.429	4.4
5	西布特罗	地表水	0.3L	10.0	9.79	0.165	1.7
		地下水	0.3L	10.0	9.24	0.226	2.4
		废水	0.3L	10.0	9.58	0.124	1.3
6	利托君	地表水	1.0 L	10.0	9.88	0.332	3.4
		地下水	1.0 L	10.0	9.24	0.502	5.4
		废水	1.0 L	10.0	9.55	0.320	3.4
7	克仑赛罗	地表水	1.7L	10.0	9.99	0.389	3.9
		地下水	1.7L	10.0	9.29	0.873	9.4
		废水	1.7L	10.0	10.20	1.155	11.3
8	羟甲基克仑特罗	地表水	1.7L	10.0	10.22	0.978	9.6
		地下水	1.7L	10.0	9.64	1.274	13.2
		废水	1.7L	10.0	10.77	1.461	13.6
9	莱克多巴胺	地表水	0.5L	10.0	9.82	0.204	2.1
		地下水	0.5L	10.0	9.15	0.287	3.1
		废水	0.5L	10.0	9.56	0.322	3.4
10	氯丙那林	地表水	0.5L	10.0	9.39	0.350	3.7
		地下水	0.5L	10.0	9.44	0.196	2.1
		废水	0.5L	10.0	9.52	0.251	2.6
11	克仑丙罗	地表水	1.7L	10.0	9.73	0.496	5.1
		地下水	1.7L	10.0	9.13	0.328	3.6
		废水	1.7L	10.0	9.10	0.574	6.3
12	妥布特罗	地表水	0.9L	10.0	9.51	0.410	4.3
		地下水	0.9L	10.0	9.23	0.380	4.1

		废水	0.9L	10.0	9.49	0.393	4.1
13	克仑特罗	地表水	0.5L	10.0	9.70	0.399	4.1
		地下水	0.5L	10.0	9.23	0.416	4.5
		废水	0.5L	10.0	9.84	0.169	1.7
14	溴布特罗	地表水	0.9L	10.0	9.58	0.321	3.4
		地下水	0.9L	10.0	9.22	0.181	2.0
		废水	0.9L	10.0	9.56	0.385	4.0
15	班布特罗	地表水	1.1 L	10.0	9.92	0.232	2.3
		地下水	1.1 L	10.0	9.92	0.400	4.0
		废水	1.1 L	10.0	10.16	0.341	3.4
16	克仑潘特	地表水	0.8L	10.0	9.69	0.251	2.6
		地下水	0.8L	10.0	9.56	0.609	6.4
		废水	0.8L	10.0	10.40	0.436	4.2
17	马布特罗	地表水	1.0L	10.0	9.11	0.724	7.9
		地下水	1.0L	10.0	8.60	0.375	4.4
		废水	1.0L	10.0	9.35	0.368	3.9
18	马喷特罗	地表水	0.3L	10.0	9.12	0.194	2.1
		地下水	0.3L	10.0	8.71	0.506	5.8
		废水	0.3L	10.0	9.16	0.129	1.4

四、方法正确度

对质量浓度为 10.0 ng/L、50.0 ng/L、200 ng/L 的统一空白加标样品，按照全程序每个样品平行测定 6 次，分别计算不同浓度样品的加标回收率。所有目标物三个浓度水平下实验室内加标回收率范围分别为 90.5%～107%、95.9%～109%、83.2%～103%。详细数据见表 7。

表 7 空白加标样品正确度数据汇总

序号	化合物	本底值（ng/L）	加标浓度（ng/L）	平均值（ng/L）	加标回收率（%）
1	特布他林	0.6L	10.0	9.67	96.7
		0.6L	50.0	49.66	99.3
		0.6L	200	190.12	95.1
2	齐帕特罗	1.6L	10.0	10.27	103
		1.6L	50.0	50.55	101
		1.6L	200	182.14	91.1
3	沙丁胺醇	1.1L	10.0	9.05	90.5
		1.1L	50.0	52.50	105
		1.1L	200	189.82	94.9
4	西马特罗	0.7L	10.0	9.97	99.7
		0.7L	50.0	48.75	97.5
		0.7L	200	166.43	83.2

5	西布特罗	0.3L	10.0	9.81	98.1
		0.3L	50.0	50.43	101
		0.3L	200	186.68	93.3
6	利托君	1.0 L	10.0	9.73	97.3
		1.0 L	50.0	52.01	104
		1.0 L	200	192.25	96.1
7	克仑赛罗	1.7L	10.0	10.65	107
		1.7L	50.0	51.83	104
		1.7L	200	195.56	97.8
8	羟甲基克仑特罗	1.7L	10.0	10.54	105
		1.7L	50.0	54.62	109
		1.7L	200	205.18	103
9	莱克多巴胺	0.5L	10.0	9.87	98.7
		0.5L	50.0	48.67	97.3
		0.5L	200	176.33	88.2
10	氯丙那林	0.5L	10.0	9.84	98.4
		0.5L	50.0	49.88	99.8
		0.5L	200	185.13	92.6
11	克仑丙罗	1.7L	10.0	9.60	96.0
		1.7L	50.0	50.49	101
		1.7L	200	183.62	91.8
12	妥布特罗	0.9L	10.0	9.48	94.8
		0.9L	50.0	48.98	98.0
		0.9L	200	191.53	95.8
13	克仑特罗	0.5L	10.0	9.60	96.0
		0.5L	50.0	49.19	98.4
		0.5L	200	186.19	93.1
14	溴布特罗	0.9L	10.0	9.93	99.3
		0.9L	50.0	47.97	95.9
		0.9L	200	186.91	93.5
15	班布特罗	1.1 L	10.0	10.68	107
		1.1 L	50.0	49.18	98.4
		1.1 L	200	184.43	92.2
16	克仑潘特	0.8L	10.0	10.41	104
		0.8L	50.0	50.84	102
		0.8L	200	198.10	99.1
17	马布特罗	1.0L	10.0	9.76	97.6
		1.0L	50.0	49.41	98.8
		1.0L	200	193.92	97.0
18	马喷特罗	0.3L	10.0	9.22	92.2
		0.3L	50.0	48.56	97.1

		0.3L	200	186.07	93.0

对地表水、地下水、废水三种水质类型实际加标样品（加标浓度 10.0 ng/L）分别进行 6 次重复测定，加标回收率分别为 91.0%～103%、85.9%～99.2%、91.0%~108%。详细数据见表 8。

表 8 实际样品加标正确度数据汇总

序号	化合物	样品类型	本底值（ng/L）	加标浓度（ng/L）	平均值（ng/L）	加标回收率(%)
1	特布他林	地表水	0.6L	10.0	9.54	95.4
		地下水	0.6L	10.0	9.18	91.8
		废水	0.6L	10.0	9.39	93.9
2	齐帕特罗	地表水	1.6L	10.0	9.59	95.9
		地下水	1.6L	10.0	9.69	96.9
		废水	1.6L	10.0	10.66	107
3	沙丁胺醇	地表水	1.1L	10.0	9.10	91.0
		地下水	1.1L	10.0	8.59	85.9
		废水	1.1L	10.0	9.49	94.9
4	西马特罗	地表水	0.7L	10.0	10.31	103
		地下水	0.7L	10.0	9.48	94.8
		废水	0.7L	10.0	9.75	97.5
5	西布特罗	地表水	0.3L	10.0	9.79	97.9
		地下水	0.3L	10.0	9.24	92.4
		废水	0.3L	10.0	9.58	95.8
6	利托君	地表水	1.0 L	10.0	9.88	98.8
		地下水	1.0 L	10.0	9.24	92.4
		废水	1.0 L	10.0	9.55	95.5
7	克仑赛罗	地表水	1.7L	10.0	9.99	99.9
		地下水	1.7L	10.0	9.29	92.9
		废水	1.7L	10.0	10.20	102
8	羟甲基克仑特罗	地表水	1.7L	10.0	10.22	102
		地下水	1.7L	10.0	9.64	96.4
		废水	1.7L	10.0	10.77	108
9	莱克多巴胺	地表水	0.5L	10.0	9.82	98.2
		地下水	0.5L	10.0	9.15	91.5
		废水	0.5L	10.0	9.56	95.6
10	氯丙那林	地表水	0.5L	10.0	9.39	93.9
		地下水	0.5L	10.0	9.44	94.4
		废水	0.5L	10.0	9.52	95.2
11	克仑丙罗	地表水	1.7L	10.0	9.73	97.3

		地下水	1.7L	10.0	9.13	91.3
		废水	1.7L	10.0	9.10	91.0
12	妥布特罗	地表水	0.9L	10.0	9.51	95.1
		地下水	0.9L	10.0	9.23	92.3
		废水	0.9L	10.0	9.49	94.9
13	克仑特罗	地表水	0.5L	10.0	9.70	97.0
		地下水	0.5L	10.0	9.23	92.3
		废水	0.5L	10.0	9.84	98.4
14	溴布特罗	地表水	0.9L	10.0	9.58	95.8
		地下水	0.9L	10.0	9.22	92.2
		废水	0.9L	10.0	9.56	95.6
15	班布特罗	地表水	1.1 L	10.0	9.92	99.2
		地下水	1.1 L	10.0	9.92	99.2
		废水	1.1 L	10.0	10.16	102
16	克仑潘特	地表水	0.8L	10.0	9.69	96.9
		地下水	0.8L	10.0	9.56	95.6
		废水	0.8L	10.0	10.40	104
17	马布特罗	地表水	1.0L	10.0	9.11	91.1
		地下水	1.0L	10.0	8.60	86.0
		废水	1.0L	10.0	9.35	93.5
18	马喷特罗	地表水	0.3L	10.0	9.12	91.2
		地下水	0.3L	10.0	8.71	87.1
		废水	0.3L	10.0	9.16	91.6

方法验证报告

方法名称：水质 18 种β-受体激动剂的测定

高效液相色谱-三重四极杆质谱法

项目主编单位：广东省中山生态环境监测站

验证单位：华南师范大学环境学院

验证人员及职称：杨海燕 副研究员

杨茗淞

李慧诗

报告日期：2026 年 11 月 5 日

一、实验室基本条件

参与本项目的验证人员、验证用仪器及试剂耗材等见表 1~3。

表 1 参加验证的人员情况登记表

姓名	性别	年龄	职务或职称	所学专业	参加分析工作年份
杨海燕	女	40	副研究员	环境工程	2014
杨茗淞	男	25	硕士研究生	环境工程	—
李慧诗	女	24	硕士研究生	环境工程	—

表 2 参加验证单位仪器情况登记表

仪器名称	规格型号	仪器编号	性能状况
液相色谱-三重四极杆质谱仪	Agilent 1290-6495	DEBAS01483	良好

表 3 参加验证单位材料与试剂情况登记表

名称	厂家、规格	纯化处理方法
乙腈	默克、LC-MS、2.5L	/
甲酸	CNW、LC-MS、50mL	/
甲醇	默克、LC-MS、2.5L	/

二、方法检出限和测定下限

按照《环境监测分析方法标准制定技术导则》（HJ 168-2020）（以下简称 HJ 168）附录 A.1 规定，进行方法检出限和测定下限验证。

于 1mL 空白样品中加入 5 μL 标准使用液（1.0μg/L），配制浓度为 5.0 ng/L 的空白加标样品，按照方法步骤进行 7 次重复性测定，计算 7 次平行测定结果的标准偏差，按公式（A.1）计算方法检出限。其中，当 n 为 7 次，置信度为 99%时，$t_{(n-1,0.99)}$=3.143。以 4 倍的样品检出限作为测定下限，即 RQL=4*MDL。本方法检出限及测定下限计算结果见表 A-7。

$$MDL=t_{(n-1,0.99)}*S \qquad (A.1)$$

式中：MDL——方法检出限；

n——样品的平行测定次数；

t——自由度为 n-1，置信度为 99%时的分布（单侧）；

S——n 次平行测定的标准偏差。

表 4 方法检出限和测定下限计算结果

目标物	测量值(ng/L)							平均值 (ng/L)	标准偏差 (ng/L)	检出限 (ng/L)	测定下限 (ng/L)
	1	2	3	4	5	6	7				
特布他林	4.72	5.03	4.78	4.94	4.64	4.77	4.98	4.84	0.146	0.5	2.0
齐帕特罗	5.06	4.63	5.61	4.91	4.21	5.77	4.95	5.02	0.538	1.7	6.8
沙丁胺醇	3.65	4.46	3.87	3.43	4.16	4.49	3.50	3.94	0.440	1.4	5.6
西马特罗	4.83	5.25	5.01	4.94	4.63	5.90	5.02	5.08	0.407	1.3	5.2
西布特罗	4.83	4.89	4.85	4.72	4.83	4.54	4.89	4.79	0.125	0.4	1.6
利托君	4.34	4.55	4.76	4.69	4.30	4.07	5.58	4.61	0.489	1.6	6.4
克仑赛罗	4.67	5.14	5.72	4.64	4.45	5.67	4.68	5.00	0.521	1.7	6.8

目标物	测量值(ng/L)							平均值 (ng/L)	标准偏差 (ng/L)	检出限 (ng/L)	测定下限 (ng/L)
	1	2	3	4	5	6	7				
羟甲基克仑特罗	4.66	3.98	4.80	3.76	4.56	3.57	3.53	4.12	0.540	1.7	6.8
莱克多巴胺	5.34	5.03	4.89	4.91	5.34	4.99	4.71	5.03	0.235	0.8	3.2
氯丙那林	4.87	5.22	4.99	4.51	4.83	4.71	4.99	4.87	0.227	0.8	3.2
克仑丙罗	3.72	4.45	4.64	3.91	4.31	4.26	4.82	4.30	0.387	1.3	5.2
妥布特罗	4.80	4.76	5.15	4.26	4.58	4.94	5.04	4.79	0.300	1.0	4.0
克仑特罗	4.97	5.11	4.68	5.09	4.91	5.09	4.99	4.98	0.151	0.5	2.0
班布特罗	5.08	5.13	5.15	4.94	4.83	5.01	5.15	5.04	0.122	0.4	1.6
溴布特罗	5.37	5.31	5.21	5.33	5.54	5.19	5.86	5.40	0.233	0.8	3.2
克仑潘特	5.06	4.91	5.17	5.16	5.25	4.95	5.29	5.11	0.145	0.5	2.0
马布特罗	4.61	4.20	3.92	3.74	4.41	3.39	4.62	4.13	0.465	1.5	6.0
马喷特罗	4.43	4.34	4.41	4.63	4.62	4.57	4.61	4.52	0.119	0.4	1.6

三、方法精密度

对质量浓度为 10.0 ng/L、50.0 ng/L、200 ng/L 的统一空白加标样品，按照全程序平行测定 6 次，分别计算不同浓度样品的平均值、标准偏差和相对标准偏差。所有目标物三个浓度水平下实验室内相对标准偏差范围分别为 1.5%～18.9%、0.8%～10.4%、0.6%～5.6%。详细数据见表 5。

表 5 空白加标样品精密度数据汇总

序号	化合物	本底值（ng/L）	加标量（ng/L）	平均值（ng/L）	标准偏差（ng/L）	相对标准偏差 (%)
1	特布他林	0.5L	10.0	9.76	0.30	3.1
		0.5L	50.0	49.83	0.74	1.5
		0.5L	200	192.39	3.09	1.6
2	齐帕特罗	1.7L	10.0	10.11	0.37	3.6
		1.7L	50.0	50.32	1.79	3.6
		1.7L	200	184.76	4.57	2.5
3	沙丁胺醇	1.4L	10.0	9.88	0.79	8.0
		1.4L	50.0	53.59	1.09	2.0
		1.4L	200	194.13	2.63	1.4
4	西马特罗	1.3L	10.0	10.50	0.35	3.3
		1.3L	50.0	49.92	0.64	1.3
		1.3L	200	168.24	2.48	1.5
5	西布特罗	0.4L	10.0	9.73	0.15	1.5
		0.4L	50.0	50.69	0.82	1.6
		0.4L	200	188.47	1.94	1.0
6	利托君	1.6L	10.0	9.77	0.45	4.6
		1.6L	50.0	52.07	0.47	0.9
		1.6L	200	192.68	1.93	1.0

7	克仑赛罗	1.7L	10.0	9.87	0.56	5.7
		1.7L	50.0	50.93	4.54	8.9
		1.7L	200	188.30	9.85	5.2
8	羟甲基克仑特罗	1.7L	10.0	10.23	1.93	18.9
		1.7L	50.0	53.78	5.58	10.4
		1.7L	200	194.89	10.89	5.6
9	莱克多巴胺	0.8L	10.0	9.95	0.33	3.3
		0.8L	50.0	48.61	0.41	0.8
		0.8L	200	177.98	4.03	2.3
10	氯丙那林	0.8L	10.0	9.80	0.36	3.6
		0.8L	50.0	50.32	1.27	2.5
		0.8L	200	186.25	1.20	0.6
11	克仑丙罗	1.3L	10.0	9.78	0.50	5.1
		1.3L	50.0	49.47	1.10	2.2
		1.3L	200	186.16	3.42	1.8
12	妥布特罗	1.0L	10.0	9.58	0.33	3.5
		1.0L	50.0	49.25	0.90	1.8
		1.0L	200	191.05	3.50	1.8
13	克仑特罗	0.5L	10.0	9.65	0.27	2.8
		0.5L	50.0	49.98	1.00	2.0
		0.5L	200	190.15	3.40	1.8
14	溴布特罗	0.4L	10.0	9.76	0.31	3.2
		0.4L	50.0	48.24	0.99	2.0
		0.4L	200	188.40	1.28	0.7
15	班布特罗	0.8L	10.0	10.34	0.69	6.7
		0.8L	50.0	48.04	3.56	7.4
		0.8L	200	185.10	4.39	2.4
16	克仑潘特	0.5L	10.0	10.14	0.55	5.4
		0.5L	50.0	50.26	2.06	4.1
		0.5L	200	196.40	2.26	1.1
17	马布特罗	1.5L	10.0	9.60	0.53	5.6
		1.5L	50.0	49.43	1.39	2.8
		1.5L	200	194.30	1.21	0.6
18	马喷特罗	0.4L	10.0	9.29	0.18	1.9
		0.4L	50.0	48.46	1.72	3.5
		0.4L	200	184.85	2.26	1.2

对地表水、地下水及废水三种水质类型实际样品进行加标回收试验（加标浓度 10.0 ng/L），经 6 次重复测定，相对标准偏差分别为 1.1%～10.4%、1.5%～8.8%、1.8%~7.2%。详细数据见表 6。

表 6 实际样品加标精密度数据汇总

序号	化合物	样品类型	本底值（ng/L）	加标量（ng/L）	平均值（ng/L）	标准偏差（ng/L）	相对标准偏差(%)
1	特布他林	地表水	0.5L	10.0	9.74	0.27	2.8
		地下水	0.5L	10.0	9.21	0.30	3.3
		废水	0.5L	10.0	9.56	0.25	2.6
2	齐帕特罗	地表水	1.7L	10.0	10.27	0.73	7.1
		地下水	1.7L	10.0	9.80	0.53	5.4
		废水	1.7L	10.0	9.75	0.40	4.1
3	沙丁胺醇	地表水	1.4L	10.0	9.54	0.99	10.4
		地下水	1.4L	10.0	8.99	0.43	4.8
		废水	1.4L	10.0	9.30	0.45	4.8
4	西马特罗	地表水	1.3L	10.0	10.17	0.26	2.6
		地下水	1.3L	10.0	9.66	0.45	4.6
		废水	1.3L	10.0	9.97	0.46	4.7
5	西布特罗	地表水	0.4L	10.0	9.78	0.10	1.1
		地下水	0.4L	10.0	9.26	0.25	2.7
		废水	0.4L	10.0	9.71	0.17	1.8
6	利托君	地表水	1.6L	10.0	9.93	0.15	1.5
		地下水	1.6L	10.0	9.14	0.22	2.5
		废水	1.6L	10.0	9.57	0.23	2.4
7	克仑赛罗	地表水	1.7L	10.0	10.02	0.49	4.9
		地下水	1.7L	10.0	9.35	0.79	8.4
		废水	1.7L	10.0	10.19	0.73	7.2
8	羟甲基克仑特罗	地表水	1.7L	10.0	9.42	0.52	5.5
		地下水	1.7L	10.0	9.60	0.63	6.6
		废水	1.7L	10.0	9.63	0.67	6.9
9	莱克多巴胺	地表水	0.8L	10.0	10.01	0.38	3.8
		地下水	0.8L	10.0	9.47	0.30	3.1
		废水	0.8L	10.0	9.74	0.51	5.2
10	氯丙那林	地表水	0.8L	10.0	10.09	0.38	3.7
		地下水	0.8L	10.0	9.46	0.41	4.3
		废水	0.8L	10.0	9.65	0.39	4.0
11	克仑丙罗	地表水	1.3L	10.0	9.51	0.54	5.7
		地下水	1.3L	10.0	9.12	0.81	8.8
		废水	1.3L	10.0	9.50	0.57	6.0
12	妥布特罗	地表水	1.0L	10.0	9.54	0.20	2.0
		地下水	1.0L	10.0	9.01	0.36	4.0
		废水	1.0L	10.0	9.44	0.35	3.7
13	克仑特罗	地表水	0.5L	10.0	9.60	0.40	4.1
		地下水	0.5L	10.0	9.25	0.14	1.5
		废水	0.5L	10.0	9.55	0.27	2.8

14	溴布特罗	地表水	0.4L	10.0	9.91	0.30	3.0
		地下水	0.4L	10.0	9.29	0.40	4.3
		废水	0.4L	10.0	9.66	0.19	2.0
15	班布特罗	地表水	0.8L	10.0	10.28	0.74	7.2
		地下水	0.8L	10.0	9.98	0.42	4.2
		废水	0.8L	10.0	10.90	0.52	4.8
16	克仑潘特	地表水	0.5L	10.0	10.64	0.60	5.7
		地下水	0.5L	10.0	9.59	0.54	5.6
		废水	0.5L	10.0	10.38	0.43	4.2
17	马布特罗	地表水	1.5L	10.0	9.73	0.14	1.5
		地下水	1.5L	10.0	9.04	0.32	3.5
		废水	1.5L	10.0	9.44	0.32	3.3
18	马喷特罗	地表水	0.4L	10.0	9.24	0.18	1.9
		地下水	0.4L	10.0	8.94	0.49	5.4
		废水	0.4L	10.0	9.36	0.53	5.7

四、方法正确度

对质量浓度为 10.0 ng/L、50.0 ng/L、200 ng/L 的统一空白加标样品，按照全程序每个样品平行测定 6 次，分别计算不同浓度样品的加标回收率。所有目标物三个浓度水平下实验室内加标回收率范围分别为 92.9%～105%、96.1%～108%、84.1%～98.2%。详细数据见表 7。

表 7 空白加标样品正确度数据汇总

序号	化合物	本底值（ng/L）	加标浓度（ng/L）	平均值（ng/L）	加标回收率（%）
1	特布他林	0.5L	10.0	9.76	97.6
		0.5L	50.0	49.83	99.7
		0.5L	200	192.39	96.2
2	齐帕特罗	1.7L	10.0	10.11	101
		1.7L	50.0	50.32	101
		1.7L	200	184.76	92.4
3	沙丁胺醇	1.4L	10.0	9.88	98.8
		1.4L	50.0	53.59	107
		1.4L	200	194.13	97.1
4	西马特罗	1.3L	10.0	10.50	105
		1.3L	50.0	49.92	99.8
		1.3L	200	168.24	84.1
5	西布特罗	0.4L	10.0	9.73	97.3
		0.4L	50.0	50.69	101
		0.4L	200	188.47	94.2
6	利托君	1.6L	10.0	9.77	97.7
		1.6L	50.0	52.07	104
		1.6L	200	192.68	96.3

7	克仑赛罗	1.7L	10.0	9.87	98.7
		1.7L	50.0	50.93	102
		1.7L	200	188.30	94.2
8	羟甲基克仑特罗	1.7L	10.0	10.23	102
		1.7L	50.0	53.78	108
		1.7L	200	194.89	97.4
9	莱克多巴胺	0.8L	10.0	9.95	99.5
		0.8L	50.0	48.61	97.2
		0.8L	200	177.98	89.0
10	氯丙那林	0.8L	10.0	9.80	98.0
		0.8L	50.0	50.32	101
		0.8L	200	186.25	93.1
11	克仑丙罗	1.3L	10.0	9.78	97.8
		1.3L	50.0	49.47	98.9
		1.3L	200	186.16	93.1
12	妥布特罗	1.0L	10.0	9.58	95.8
		1.0L	50.0	49.25	98.5
		1.0L	200	191.05	95.5
13	克仑特罗	0.5L	10.0	9.65	96.5
		0.5L	50.0	49.98	100
		0.5L	200	190.15	95.1
14	溴布特罗	0.4L	10.0	9.76	97.6
		0.4L	50.0	48.24	96.5
		0.4L	200	188.40	94.2
15	班布特罗	0.8L	10.0	10.34	103
		0.8L	50.0	48.04	96.1
		0.8L	200	185.10	92.6
16	克仑潘特	0.5L	10.0	10.14	101
		0.5L	50.0	50.26	101
		0.5L	200	196.40	98.2
17	马布特罗	1.5L	10.0	9.60	96.0
		1.5L	50.0	49.43	98.9
		1.5L	200	194.30	97.2
18	马喷特罗	0.4L	10.0	9.29	92.9
		0.4L	50.0	48.46	96.9
		0.4L	200	184.85	92.4

对地表水、地下水、废水三种水质类型实际加标样品（加标浓度 10.0 ng/L）分别进行 6 次重复测定，加标回收率分别为 92.4%～106%、89.4%～99.8%、93.0%~109%。详细数据见表 8。

表 8 实际样品加标正确度数据汇总

序号	化合物	样品类型	本底值（ng/L）	加标浓度（ng/L）	平均值（ng/L）	加标回收率(%)
1	特布他林	地表水	0.5L	10.0	9.74	97.4
		地下水	0.5L	10.0	9.21	92.1
		废水	0.5L	10.0	9.56	95.6
2	齐帕特罗	地表水	1.7L	10.0	10.27	103
		地下水	1.7L	10.0	9.80	98.0
		废水	1.7L	10.0	9.75	97.5
3	沙丁胺醇	地表水	1.4L	10.0	9.54	95.4
		地下水	1.4L	10.0	8.99	89.9
		废水	1.4L	10.0	9.30	93.0
4	西马特罗	地表水	1.3L	10.0	10.17	102
		地下水	1.3L	10.0	9.66	96.6
		废水	1.3L	10.0	9.97	99.7
5	西布特罗	地表水	0.4L	10.0	9.78	97.8
		地下水	0.4L	10.0	9.26	92.6
		废水	0.4L	10.0	9.71	97.1
6	利托君	地表水	1.6L	10.0	9.93	99.3
		地下水	1.6L	10.0	9.14	91.4
		废水	1.6L	10.0	9.57	95.7
7	克仑赛罗	地表水	1.7L	10.0	10.02	100
		地下水	1.7L	10.0	9.35	93.5
		废水	1.7L	10.0	10.19	102
8	羟甲基克仑特罗	地表水	1.7L	10.0	9.42	94.2
		地下水	1.7L	10.0	9.60	96.0
		废水	1.7L	10.0	9.63	96.3
9	莱克多巴胺	地表水	0.8L	10.0	10.01	100
		地下水	0.8L	10.0	9.47	94.7
		废水	0.8L	10.0	9.74	97.4
10	氯丙那林	地表水	0.8L	10.0	10.09	101
		地下水	0.8L	10.0	9.46	94.6
		废水	0.8L	10.0	9.65	96.5
11	克仑丙罗	地表水	1.3L	10.0	9.51	95.1
		地下水	1.3L	10.0	9.12	91.2
		废水	1.3L	10.0	9.50	95.0
12	妥布特罗	地表水	1.0L	10.0	9.54	95.4
		地下水	1.0L	10.0	9.01	90.1
		废水	1.0L	10.0	9.44	94.4
13	克仑特罗	地表水	0.5L	10.0	9.60	96.0
		地下水	0.5L	10.0	9.25	92.5

		废水	0.5L	10.0	9.55	95.5
14	溴布特罗	地表水	0.4L	10.0	9.91	99.1
		地下水	0.4L	10.0	9.29	92.9
		废水	0.4L	10.0	9.66	96.6
15	班布特罗	地表水	0.8L	10.0	10.28	103
		地下水	0.8L	10.0	9.98	99.8
		废水	0.8L	10.0	10.90	109
16	克仑潘特	地表水	0.5L	10.0	10.64	106
		地下水	0.5L	10.0	9.59	95.9
		废水	0.5L	10.0	10.38	104
17	马布特罗	地表水	1.5L	10.0	9.73	97.3
		地下水	1.5L	10.0	9.04	90.4
		废水	1.5L	10.0	9.44	94.4
18	马喷特罗	地表水	0.4L	10.0	9.24	92.4
		地下水	0.4L	10.0	8.94	89.4
		废水	0.4L	10.0	9.36	93.6