《水质 5种精神类药物的测定 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 5种精神类药物的测定 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 3
1.1 任务来源 3
1.2 工作过程 3
2 标准制订的必要性分析 3
2.1 目标物的环境危害 3
2.2 目标物在水环境中的赋存现状与污染特征 1
2.3 相关生态环境标准和生态环境管理工作的需要 1
3 国内外相关分析方法研究 2
3.1 主要国家、地区及国际组织相关分析方法研究 2
3.2 国内相关分析方法研究 2
3.3 本方法与国内外分析方法的关系 2
3.4 国内外相关分析方法对比 2
4 标准制订的基本原则和技术路线 3
4.1 标准制订的基本原则 3
4.2 标准制订的技术路线 3
5 方法研究报告 4
5.1 方法研究的目标 4
5.2 方法原理 4
5.3 试剂和材料 4
5.4 仪器和设备 4
5.5 样品 5
5.6 分析步骤 6
5.7 结果计算与表示 7
5.8 质量保证和质量控制 7
5.9 方法特性指标确认 8
6 方法比对 12
7 方法验证 12
7.1 方法验证方案 12
7.2 方法验证结论 12
8 与立项申请表的差异说明 13
9 标准实施建议 13
参考文献 14
附件：方法验证报告 15

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、生物样品及少数组分的饮用水标准，尚无适用于地表水、地下水、生活污水和工业废水中5种精神类药物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（2026.05）：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（2026.03—2026.05）：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（2026.05—2026.10）：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、地下水、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）：汇总验证数据，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

西酞普兰、帕罗西汀、氟伏沙明、氟西汀、舍曲林属于选择性5-羟色胺再摄取抑制剂（SSRIs）。这5种物质具有较高的脂溶性（logKow在3.09~5.29之间），在水环境中具有较强的持久性，易在水生生物体内富集。其分子结构中的氟、氯

等卤代基团使其难以自然降解。毒理学研究表明，此类物质长期低浓度暴露可对鱼类、无脊椎动物产生神经毒性、行为干扰、繁殖抑制及内分泌干扰效应。其基本理化性质见表 1。

表 1 5 种目标精神类药物的物理化学参数

目标化合物	英文名称	CAS 号	分子式	分子量	logKow	蒸汽压(25℃)	熔点(℃)
西酞普兰	Citalopram	59729-33-8	$C_{20}H_{21}FN_2O$	324.39	3.74	9.4×10^{-8}	182~184
帕罗西汀	Paroxetine	61869-08-7	$C_{19}H_{20}FNO_3$	329.37	3.95	5.6×10^{-9}	114~116
氟伏沙明	Fluvoxamine	54739-18-3	$C_{16}H_{21}F_3N_2O_2$	318.33	3.09	1.3×10^{-7}	118~121
氟西汀	Fluoxetine	54910-89-3	$C_{177}H_{18}F_3NO$	309.33	4.05	6.8×10^{-7}	158~160
舍曲林	Sertraline	79617-96-2	$C_{17}H_{17}Cl_2N$	306.23	5.29	2.1×10^{-8}	243~245

2.2 目标物在水环境中的赋存现状与污染特征

已有综述性研究汇总了全球范围内 SSRIs 在水环境中的监测数据。在污水处理厂进水中，西酞普兰的最高浓度可达 1.725 μg/L，氟西汀可达 1.200 μg/L；在出水中，上述物质的最高浓度仍分别达到 0.5 μg/L 和 0.2525 μg/L。地表水中的检出浓度同样不容忽视，西酞普兰在地表水中的最高浓度达 0.18 μg/L，氟伏沙明达 1.92 μg/L。西酞普兰在地表水研究中的检出频率极高——在 31 篇研究其赋存状况的文献中有 30 篇检出，表明此类药物在水环境中的污染具有普遍性和持续性。

常规活性污泥工艺对 SSRIs 类药物的去除效果并不理想。全球监测综述显示，抗抑郁药物在污水处理厂中频繁出现“负去除”现象，即出水浓度高于进水浓度，这与药物在废水中以结合态形式存在并在处理过程中重新释放母体化合物有关。西酞普兰在活性污泥处理过程中可发生生物转化，已鉴定出十余种转化产物，包括 N-去甲基西酞普兰（N-desmethylcitalopram）、西酞普兰酰胺（citalopram amide）等，部分转化产物在出水中仍被检出。污水处理厂出水的持续排放，成为地表水中此类药物长期赋存的主要来源。

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。精神类药物作为药物类新污染物的典型代表，在生活污水、医疗废水和地表径流中具有明确的检出潜力和生态风险。本标准的制定，为精神类药物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，国内现有的精神类药物检测标准极少，且多针对食品、生物样品或单一饮用水基质。本标准填补了我国水质中 5 种精神类药物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

国外对水体中精神类药物的研究起步较早，美国、欧盟等已在地表水、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，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和生物样本，水质检测标准较少。对于地表水、生活污水和工业废水等复杂基质中 5 种目标物的同时测定，目前缺乏统一的国家标准（GB）或环境行业标准（HJ）。

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 5 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 0.22μm 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。

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 2。

表 2 本方法与相关分析方法对比

对比项目	本方法	传统 SPE/LLE 法	ISO 21676:2018
适用范围	地表水、地下水、生活污水、工业废水	较广，但耗时	饮用水、地下水、地表水、处理后废水
目标物覆盖	5 种目标物全覆盖	视目标物而定	多种药物，未专门针对本方法 5 种目标物
前处理方式	过滤后直接进样(0.22μm)	固相萃取或液液萃取	过滤后直接进样
定量方式	同位素内标法	外标法或内标法	同位素稀释/内标法
方法检出限	0.03~0.04 μg/L	ng/L 级	≥0.025 μg/L（地表水等）
主要优势	操作极简、周期短、无有机溶剂消耗	富集倍数高	直接进样，适合水溶性较好的药物
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	目标物清单与本法不同

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（0.03~0.04 μg/L）满足新污染物筛查及环境管理需求。

（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

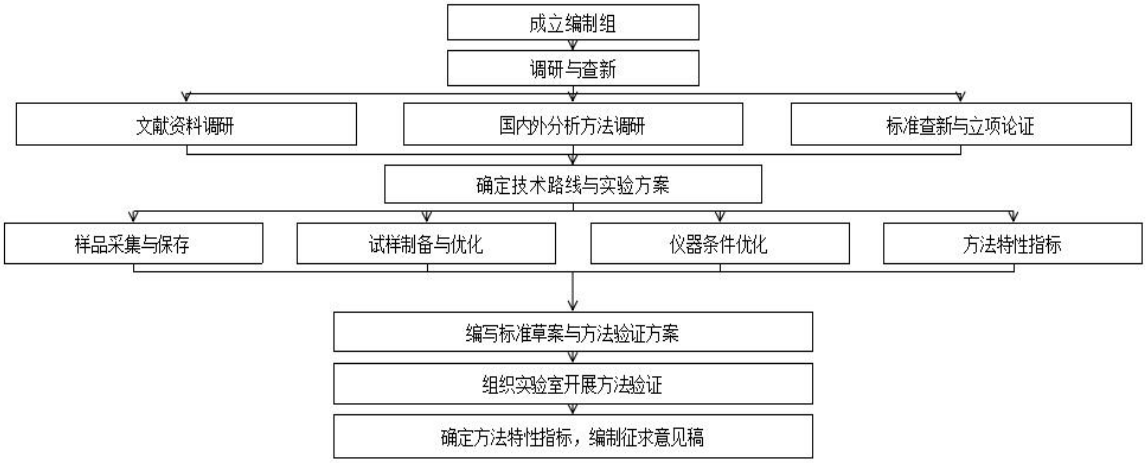


图 1 本方法制定的技术路线图

5 方法研究报告

5.1 方法研究的目标

目标化合物为西酞普兰、帕罗西汀、氟伏沙明、氟西汀、舍曲林。拟达到检出限 ≤0.05 μg/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**：A 相为 5 mmol/L 乙酸铵+0.02%乙酸水溶液，B 相为乙腈。5 种目标物均为碱性化合物，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**：西酞普兰-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。

5.4 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，具有高选择性和高灵敏度。

（2）**色谱柱**：1.8 μm，50 mm × 2.1 mm C18 柱。小粒径短柱可在 0.3 mL/min 流速下实现快速分离。

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。用乙酸或氨水调节 pH 至 6~9，水样应在 4℃以下冷藏、避光运输保存，14 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。

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 10.0 μL 内标使用液，混匀待测。（注：采用过滤后加入内标，可精准补偿样品进入质谱后的基质效应）。

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

由于直接进样法将样品基质全部引入仪器，空白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排查。

（1）**实验用水与试剂**：经验证，全程序空白和实验室空白中 5 种目标物均未检出，基线平稳。实验用水需现制现用。

（2）**滤膜的影响**：考察了 PTFE、尼龙和 PVDF 三种滤膜，尼龙膜对西酞普兰和舍曲林有显著吸附（回收率低于 70%），**亲水性 PTFE 膜吸附损失最小（回收率 92%~105%）**，故本标准选定 PTFE 滤膜。

（3）**初滤液的影响**：过滤前 1 mL 滤液浓度偏低，弃去 1 mL 初滤液后，后续滤液浓度稳定。

（4）**仪器系统残留**：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：乙酸铵+乙酸水溶液（5.2.1）；流动相 B：乙腈溶液（5.1.1）；柱温：40℃；进样体积：2 μL；流速：0.3mL/min；后运行时间：2min。梯度洗脱程序见表 3。

表 3 梯度洗脱程序

时间/min	流动相 A%	流动相 B%
0	95	5
0.5	95	5
11	0	100
15	0	100

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 4。

表 4 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
西酞普兰	325.2>262.2 325.2>109.1	325.2>262.2	166	16 20	西酞普兰-D_6
帕罗西汀	330.1>192.1 330.1>70.1	330.1>192.1	166	16 32	西酞普兰-D_6
氟伏沙明	319.1>87.1 319.1>71.0	319.1>87.1	166	12 16	西酞普兰-D_6
氟西汀	310.1>148.1 310.1>44.0	310.1>148.1	166	2 8	西酞普兰-D_6
舍曲林	306.1>275.0 306.1>244.1	306.1>275.0	166	10 28	西酞普兰-D_6
西酞普兰-D6	331.2>262.1	331.2>262.1	166	23	/

5.6.1.1 仪器抗污染与维护建议

由于样品未经净化直接进样，建议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；定期清洗 ESI 离子源和离子传输毛细管；若发现响应值显著下降，应及时更换色谱柱或清洗质谱前端。

5.6.1.2 仪器调谐

按照仪器说明书，在规定频次内进行质量数和灵敏度校正。

5.6.2 校准（标准曲线）

配制 0.10、0.20、0.50、1.00、2.00、5.00 μg/L 标准系列，内标法定量，以浓度比对应峰面积比绘制标准曲线。

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。超出线性范围时，应重新取样稀释测定。

5.6.4 空白试验

按与试样测定相同的条件进行空白测试。

5.7 结果计算与表示

5.7.1 定性分析

保留时间偏差±2.5%内；离子相对丰度允许偏差符合标准要求（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 个或每批次样品至少分析一个实验室空白和全程序空白，测定结果应低于方法检出限。

（2）**校准**：标准曲线相关系数 R≥0.995；每批次测试中间浓度点，相对偏差≤20%。

（3）**平行样测定**：每批次分析一个平行样，结果的相对偏差应在 20%以内。

（4）**样品加标回收率测定**：每批次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《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ 168-2020）的规定，以 4 倍检出限作为测定下限（RQL=4 × MDL）。经验证，5 种精神类药物的方法检出限为 0.03 μg/L～0.04 μg/L，测定下限为 0.12 μg/L～0.16 μg/L。具体数据见表 5。

表 5 方法检出限和测定下限

序号	化合物	检出限(μg/L)	测定下限(μg/L)
1	西酞普兰	0.03	0.12
2	帕罗西汀	0.04	0.16
3	氟伏沙明	0.03	0.12
4	氟西汀	0.03	0.12
5	舍曲林	0.03	0.12

5.9.2 精密度

6 家实验室对质量浓度为 0.20 μg/L、1.00 μg/L、4.00 μg/L 的地表水、地下水、废水加标样品进行 6 次重复测定：

（1）地表水：实验室内相对标准偏差分别为 0%～8.2%、1.1%～3.8%、0.6%～4.6%；实验室间相对标准偏差分别为 3.6%～4.2%、2.1%～2.5%、1.9%～2.4%。

（2）地下水：实验室内相对标准偏差分别为 2.5%～8.2%、0.9%～7.0%、0.8%～8.1%；实验室间相对标准偏差分别为 3.6%～6.4%、2.4%～4.2%、1.6%～3.8%。

（3）废水：实验室内相对标准偏差分别为 0%～14%、0.7%～5.9%、0.6%～5.9%；实验室间相对标准偏差分别为 4.1%～5.4%、2.7%～3.4%、2.0%～3.4%。重复性限及再现性限等详细数据见表 6。

表 6 精密度汇总表

序号	化合物	样品类型 地下水	加标浓度（μg/L）	平均值（μg/L）	实验室内相对标准偏差（%）	实验室间相对标准偏差（%）	重复性限（μg/L）	再现性限（μg/L）
1	西酞普兰	地表水	0.20	0.20	1.6～8.2	4.2	0.01	0.02
			1.00	1.00	1.2～3.0	2.2	0.02	0.03
			4.00	3.92	0.6～4.2	2.2	0.20	0.27
		地下水	0.20	0.20	2.7～5.5	3.7	0.01	0.01
			1.00	1.00	1.5～3.0	2.4	0.02	0.03
			4.00	3.74	1.3～8.0	2.9	0.24	0.33
		废水	0.20	0.20	2.0～8.2	4.7	0.01	0.01
			1.00	1.00	1.3～3.9	2.7	0.03	0.04
			4.00	3.82	0.6～5.8	3.4	0.26	0.35
2	帕罗西汀	地表水	0.20	0.20	2.3～6.5	3.9	0.01	0.01
			1.00	1.00	1.1～3.6	2.2	0.03	0.04
			4.00	3.86	1.1～4.4	2.4	0.18	0.25
		地下水	0.20	0.19	2.5～8.1	4.5	0.01	0.02
			1.00	0.96	2.4～5.8	3.8	0.04	0.05
			4.00	3.61	0.8～2.2	1.6	0.06	0.09
		废水	0.20	0.21	1.0～14	4.1	0.03	0.05
			1.00	1.01	1.4～3.7	2.8	0.14	0.18
			4.00	3.76	1.3～5.9	3.4	0.22	0.30
3	氟伏沙明	地表水	0.20	0.19	2.3～5.5	3.8	0.01	0.01
			1.00	0.98	1.8～3.8	2.5	0.02	0.02
			4.00	3.78	1.0～4.6	2.4	0.15	0.20
		地下水	0.20	0.20	2.5～15	6.4	0.02	0.03
			1.00	0.97	0.9～6.0	3.3	0.04	0.05
			4.00	3.73	1.7～8.1	3.4	0.24	0.32
		废水	0.20	0.20	0～14	5.4	0.03	0.04
			1.00	0.99	0.7～5.4	2.8	0.04	0.05
			4.00	3.78	0.7～4.6	2.0	0.16	0.21
4	氟西汀	地表水	0.20	0.19	2.7～5.0	3.7	0.01	0.01
			1.00	0.94	1.5～3.1	2.3	0.02	0.03
			4.00	3.93	1.0～4.6	1.9	0.17	0.23
		地下水	0.20	0.20	1.1～12	5.4	0.02	0.03

			1.00	0.98	1.4～7.0	4.2	0.05	0.06
			4.00	3.82	2.0～7.4	3.8	0.21	0.29
		废水	0.20	0.21	1.9～8.5	4.1	0.02	0.02
			1.00	1.02	0.9～7.3	3.4	0.06	0.08
			4.00	3.95	1.4～5.4	2.9	0.16	0.22
5	舍曲林	地表水	0.20	0.19	0～6.7	3.6	0.01	0.02
			1.00	1.00	1.3～3.1	2.1	0.02	0.03
			4.00	3.80	1.0～2.8	1.9	0.07	0.09
		地下水	0.20	0.20	1.8～5.5	3.6	0.01	0.01
			1.00	0.98	2.4～4.5	3.4	0.02	0.03
			4.00	3.68	1.1～7.4	2.9	0.22	0.30
		废水	0.20	0.21	0.6～9.2	4.6	0.02	0.02
			1.00	1.02	1.3～5.9	3.0	0.03	0.04
			4.00	3.85	0.9～5.5	2.8	0.19	0.26

5.9.3 正确度

6 家实验室对质量浓度为 0.20 μg/L、1.00 μg/L、4.00 μg/L 的地表水、地下水、废水加标样品进行 6 次重复测定：

（1）地表水：加标回收率分别为 80.0%～115%、88.7%～107%、82.8%～112%；加标回收率最终值分别为 94.2%±1.3%～101%±1.5%、97.3%±4.8%～101%±4.3%、94.6%±18.5%～99.3%±15.0%。

（2）地下水：加标回收率分别为 80.0%～115%、84.0%～108%、77.4%～119%；加标回收率最终值分别为 96.8%±1.6%～99.6%±1.5%、95.0%±4.6%～99.8%±4.4%、91.6%±19.3%～98.1%±15.0%。

（3）废水：加标回收率分别为 91.7%～120%、85.0%～122%、77.4%～117%；加标回收率最终值分别为 100%±1.5%～106%±1.6%、98.8%±4.8%～103%±4.3%、93.0%±19.3%～99.0%±15.0%。详细数据见表 7。

表 7 正确度汇总表

序号	化合物	样品类型	加标浓度（μg/L）	原样浓度均值（μg/L）	加标后浓度均值（μg/L）	加标回收率范围（%）	加标回收率最终值（%）
1	西酞普兰	地表水	0.20	ND	0.20	85.0～113	98.3±1.5
			1.00	ND	1.00	91.8～105	99.7±4.4
			4.00	ND	3.92	85.8～112	98.0±18.2
		地下水	0.20	ND	0.20	85.0～116	98.1±1.5
			1.00	ND	1.00	95.5～105	99.8±4.4
			4.00	ND	3.84	79.4～113	96.1±18.2
		废水	0.20	ND	0.20	91.7～116	100±1.5
			1.00	ND	1.00	98.3～103	100±4.4
			4.00	ND	3.87	77.4～112	94.5±18.2
2	帕罗西汀	地表水	0.20	ND	0.20	85.0～105	97.6±1.6
			1.00	ND	0.99	91.9～107	98.9±4.6
			4.00	ND	3.85	82.8～107	96.3±19.3
		地下水	0.20	ND	0.19	80.0～110	96.8±1.6
			1.00	ND	0.95	84.0～107	95.0±4.6
			4.00	ND	3.67	78.0～106	91.6±19.3
		废水	0.20	ND	0.21	95.7～120	106±1.6
			1.00	ND	1.00	94.7～109	100±4.6
			4.00	ND	3.85	78.7～107	93.0±19.3
3	氟伏沙明	地表水	0.20	ND	0.19	80.0～115	95.1±1.5
			1.00	ND	0.97	88.7～106	97.3±4.8
			4.00	ND	3.78	83.3～105	94.6±18.5
		地下水	0.20	ND	0.20	88.3～110	97.8±1.5
			1.00	ND	0.97	87.8～106	96.8±4.8
			4.00	ND	3.80	77.4～106	95.0±18.5
		废水	0.20	ND	0.20	95.0～109	101±1.5
			1.00	ND	0.99	89.0～108	98.8±4.8
			4.00	ND	3.86	79.1～106	93.9±18.5
4	氟西汀	地表水	0.20	ND	0.20	80.0～113	97.7±1.5
			1.00	ND	0.98	88.7～106	98.3±4.3
			4.00	ND	3.97	86.8～112	99.3±15
		地下水	0.20	ND	0.20	88.3～112	99.6±1.5

			1.00	ND	0.99	92.0～108	99.0±4.3
			4.00	ND	3.92	78.3～119	98.1±15
		废水	0.20	ND	0.21	95.0～115	105.7±1.5
			1.00	ND	1.02	93.8～110	102.4±4.3
			4.00	ND	4.05	81.9～117	99.0±15
5	舍曲林	地表水	0.20	ND	0.19	80.0～109	94.2±1.3
			1.00	ND	1.01	94.3～107	101±4.3
			4.00	ND	3.81	84.5～111	95.2±14.3
		地下水	0.20	ND	0.20	90.0～110	99.4±1.3
			1.00	ND	0.97	88.5～104	97.8±4.3
			4.00	ND	3.78	79.5～109	94.6±14.3
		废水	0.20	ND	0.21	95.0～110	105±1.3
			1.00	ND	1.03	85.0～122	103±4.3
			4.00	ND	3.91	80.8～114	95.6±14.3

结论：综合 6 家实验室验证数据，5 种目标物在不同基质中的实验室内相对标准偏差（RSD）均不大于 14%，加标回收率总体在 77.4%～122% 之间。方法具有良好的精密度与正确度，满足痕量精神类药物监测的方法学要求。

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。与 ISO 21676:2018 等直接进样法相比，本方法无需专用特殊设备，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、地下水、废水等基质进行 3 个浓度水平（0.20、1.00、4.00 μg/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 0.03 μg/L～0.04 μg/L 级别的检出限；不同基质样品的实验室内相对标准偏差（RSD）均不大于 14%，加标回收率总体介于 77.4%～122% 之间。验证数据充分证明，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、稳定性和普适性，各项特性指标均满足《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ 168-2020）的要求。

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 5 种精神类药物的测定 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 5 种，未作增减

（2）前处理方式微调：立项申请时拟采用“0.22 μm 滤膜过滤后直接进样”。在方法验证中发现，若不过滤直接进样会导致色谱柱堵塞，最终确定“过滤并弃去 1 mL 初滤液”的细化步骤。

（3）样品保存条件细化：经稳定性实验验证，增加了“用乙酸或氨水调节 pH 至 6~9”的前置条件，并将保存期限明确为 14 d。

（4）方法特性指标调整：立项时拟检出限<0.05 μg/L。经 6 家实验室验证，最终方法的检出限为 0.03~ 0.04μg/L0.03~ 0.04μg/L，优于立项预期指标。

9 标准实施建议

无。

参考文献

[1] Wang W, Zhang J, Hu M, et al. Antidepressants in wastewater treatment plants: Occurrence, transformation and acute toxicity evaluation[J]. Science of the Total Environment, 2023, 903: 166120.

[2] Beretsou V G, Psoma A K, Gago-Ferrero P, et al. Identification of biotransformation products of citalopram formed in activated sludge[J]. Water Research, 2016, 103: 205-214.

[3] Wu G, Wang X, Zhang Y, et al. Nontarget screening based on molecular networking strategy to identify transformation products of citalopram and sertraline in wastewater[J]. Water Research, 2023, 232: 119509.

[4] 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.

[5] HJ 91.1 污水监测技术规范.

[6] HJ 91.2 地表水环境质量监测技术规范.

[7] HJ 164 地下水环境监测技术规范.

[8] GB/T 14851 水质 湖泊和水库采样技术指导.

[9] HJ 168-2020 环境监测分析方法标准制订技术导则.

[10] 《新污染物治理行动方案》（国办发〔2022〕15 号）.

附件：方法验证报告

方法验证报告

方法名称：水质 5 种精神类药物的测定 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 25 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	/
乙酸	CNW、HPLC、500mL	/
乙酸铵	默克、LC-MS、100g	/
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 3μL 标准使用液（10 μg/L），配制浓度为 0.03μg/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(μg/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				
西酞普兰	0.027	0.027	0.032	0.027	0.025	0.027	0.027	0.027	0.0021	0.007	0.028
帕罗西汀	0.027	0.025	0.031	0.028	0.028	0.028	0.032	0.028	0.0024	0.008	0.032
氟伏沙明	0.031	0.031	0.034	0.031	0.029	0.030	0.032	0.031	0.0016	0.006	0.024
氟西汀	0.028	0.026	0.032	0.027	0.027	0.025	0.028	0.028	0.0022	0.007	0.028
舍曲林	0.027	0.026	0.032	0.028	0.027	0.025	0.030	0.028	0.0024	0.008	0.032

三、方法精密度

对质量浓度为 0.20 μg/L、1.00 μg/L、4.00μg/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。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 3.3%～8.2%、1.9%～3.9%、1.0%～8.0%。详细数据见表 5、6、7。

表 5 地表水加标样品精密度数据汇总

序号	化合物	本底值（μg/L）	加标量（μg/L）	平均值（μg/L）	标准偏差（μg/L）	相对标准偏差(%)
1	西酞普兰	0.007L	0.20	0.17	0.014	8.2
		0.007L	1.00	1.05	0.032	3.0
		0.007L	4.00	4.08	0.17	4.2
2	帕罗西汀	0.008L	0.20	0.20	0.013	6.5
		0.008L	1.00	1.07	0.027	2.5
		0.008L	4.00	4.17	0.17	4.1
3	氟伏沙明	0.006L	0.20	0.19	0.01	5.3
		0.006L	1.00	1.06	0.02	1.9
		0.006L	4.00	4.13	0.19	4.6
4	氟西汀	0.007L	0.20	0.20	0.01	5.0
		0.007L	1.00	1.05	0.03	2.9
		0.007L	4.00	4.07	0.04	1.0
5	舍曲林	0.008L	0.20	0.18	0.01	5.6
		0.008L	1.00	1.03	0.03	2.9
		0.008L	4.00	3.98	0.04	1.0

表 6 地下水加标样品精密度数据汇总

序号	化合物	本底值（μg/L）	加标量（μg/L）	平均值（μg/L）	标准偏差（μg/L）	相对标准偏差(%)
1	西酞普兰	0.007L	0.20	0.19	0.01	5.3
		0.007L	1.00	1.01	0.03	3.0
		0.007L	4.00	3.51	0.28	8.0
2	帕罗西汀	0.008L	0.20	0.20	0.01	5.0
		0.008L	1.00	1.04	0.03	2.9
		0.008L	4.00	3.67	0.08	2.2
3	氟伏沙明	0.006L	0.20	0.20	0.01	5.0
		0.006L	1.00	1.03	0.03	2.9
		0.006L	4.00	3.58	0.29	8.1
4	氟西汀	0.007L	0.20	0.20	0.01	5.0
		0.007L	1.00	1.02	0.03	2.9
		0.007L	4.00	3.52	0.26	7.4

5	舍曲林	0.008L	0.20	0.20	0.01	5.0
		0.008L	1.00	1.00	0.03	3.0
		0.008L	4.00	3.50	0.26	7.4

表 7 废水加标样品精密度数据汇总

序号	化合物	本底值（μg/L）	加标量（μg/L）	平均值（μg/L）	标准偏差（μg/L）	相对标准偏差(%)
1	西酞普兰	0.007L	0.20	0.19	0.009	4.7
		0.007L	1.00	1.03	0.04	3.9
		0.007L	4.00	3.79	0.20	5.3
2	帕罗西汀	0.008L	0.20	0.24	0.008	3.3
		0.008L	1.00	1.09	0.04	3.7
		0.008L	4.00	3.92	0.23	5.9
3	氟伏沙明	0.006L	0.20	0.20	0.008	4.0
		0.006L	1.00	1.03	0.03	2.9
		0.006L	4.00	3.82	0.05	1.3
4	氟西汀	0.007L	0.20	0.23	0.01	4.3
		0.007L	1.00	1.06	0.04	3.8
		0.007L	4.00	3.86	0.21	5.4
5	舍曲林	0.008L	0.20	0.19	0.01	5.3
		0.008L	1.00	1.02	0.03	2.9
		0.008L	4.00	3.80	0.21	5.5

四、方法正确度

对质量浓度为 0.20 μg/L、1.00 μg/L、4.00μg/L 的地表水、地下水、废水加标样品，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为 85.0%～120%、100%～107%、87.5%～104%。详细数据见表 8、9、10。

表 8 地表水加标样品正确度数据汇总

序号	化合物	本底值（μg/L）	加标浓度（μg/L）	平均值（μg/L）	加标回收率（%）
1	西酞普兰	0.007L	0.20	0.17	85.0
		0.007L	1.00	1.05	105
		0.007L	4.00	4.08	102
2	帕罗西汀	0.008L	0.20	0.20	100
		0.008L	1.00	1.07	107
		0.008L	4.00	4.17	104

3	氟伏沙明	0.006L	0.20	0.19	95.0
		0.006L	1.00	1.06	106
		0.006L	4.00	4.13	103
4	氟西汀	0.007L	0.20	0.20	100
		0.007L	1.00	1.05	105
		0.007L	4.00	4.07	102
5	舍曲林	0.008L	0.20	0.18	90.0
		0.008L	1.00	1.03	103
		0.008L	4.00	3.98	99.5

表 9 地下水加标样品正确度数据汇总

序号	化合物	本底值（μg/L）	加标浓度（μg/L）	平均值（μg/L）	加标回收率（%）
1	西酞普兰	0.007L	0.20	0.19	95.0
		0.007L	1.00	1.01	101
		0.007L	4.00	3.51	87.8
2	帕罗西汀	0.008L	0.20	0.20	100
		0.008L	1.00	1.04	104
		0.008L	4.00	3.67	91.8
3	氟伏沙明	0.006L	0.20	0.20	100
		0.006L	1.00	1.03	103
		0.006L	4.00	3.58	89.5
4	氟西汀	0.007L	0.20	0.20	100
		0.007L	1.00	1.02	102
		0.007L	4.00	3.52	88.0
5	舍曲林	0.008L	0.20	0.20	100
		0.008L	1.00	1.00	100
		0.008L	4.00	3.50	87.5

表 10 废水加标样品正确度数据汇总

序号	化合物	本底值（μg/L）	加标浓度（μg/L）	平均值（μg/L）	加标回收率（%）
1	西酞普兰	0.007L	0.20	0.19	95.0
		0.007L	1.00	1.03	103
		0.007L	4.00	3.79	94.8
2	帕罗西汀	0.008L	0.20	0.24	120
		0.008L	1.00	1.09	109
		0.008L	4.00	3.92	98.0
3	氟伏沙明	0.006L	0.20	0.20	100
		0.006L	1.00	1.03	103

		0.006L	4.00	3.82	95.5
4	氟西汀	0.007L	0.20	0.23	115
		0.007L	1.00	1.06	106
		0.007L	4.00	3.86	96.5
5	舍曲林	0.008L	0.20	0.19	95.0
		0.008L	1.00	1.02	102
		0.008L	4.00	3.80	95.0

方法验证报告

方法名称：水质 5 种精神类药物的测定 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-三重四极杆质谱仪	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	/
乙酸	天津科密欧，500mL，GR	/
乙酸铵	麦克林，5g，LC-MS 级	/
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 1.0 μL 标准使用液（0.1 mg/L），配制浓度为 0.1 ug/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(μg/L)							平均值 (μg/L)	标准偏差 (μg/L)	检出限 (μg/L)	测定下限 (μg/L)
	1	2	3	4	5	6	7				
西酞普兰	0.136	0.126	0.135	0.134	0.139	0.099	0.132	0.129	0.014	0.04	0.16
帕罗西汀	0.095	0.082	0.092	0.08	0.091	0.076	0.086	0.086	0.007	0.02	0.08

目标物	测量值(μg/L)							平均值 (μg/L)	标准偏差 (μg/L)	检出限 (μg/L)	测定下限 (μg/L)
	1	2	3	4	5	6	7				
氟伏沙明	0.126	0.114	0.109	0.13	0.111	0.105	0.113	0.115	0.009	0.03	0.12
氟西汀	0.125	0.114	0.117	0.143	0.115	0.122	0.137	0.125	0.011	0.03	0.12
舍曲林	0.117	0.121	0.131	0.127	0.130	0.121	0.135	0.126	0.007	0.02	0.08

三、方法精密度

对质量浓度为 0.20 μg/L、1.00 μg/L、4.00μg/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。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 0.6%～4.4%、0.9%～3.6%、1.2%～5.8%。详细数据见表 5、6、7。

表 5 地表水加标样品精密度数据汇总

序号	化合物	本底值（μg/L）	加标量（μg/L）	平均值（μg/L）	标准偏差 (μg/L)	相对标准偏差 (%)
1	西酞普兰	ND	0.20	0.2221	0.0036	1.6
		ND	1.00	1.0325	0.0300	2.9
		ND	4.00	4.5113	0.1910	4.2
2	帕罗西汀	ND	0.20	0.1929	0.0048	2.5
		ND	1.00	1.0576	0.0377	3.6
		ND	4.00	4.3651	0.1901	4.4
3	氟伏沙明	ND	0.20	0.2246	0.0099	4.4
		ND	1.00	1.0600	0.0261	2.5
		ND	4.00	4.2317	0.1023	2.4
4	氟西汀	ND	0.20	0.217	0.0072	3.3
		ND	1.00	1.0742	0.0166	1.5
		ND	4.00	4.3118	0.1967	4.6
5	舍曲林	ND	0.20	0.2176	0.0029	1.3
		ND	1.00	1.0407	0.0135	1.3
		ND	4.00	4.4312	0.0801	1.8

表 6 地下水加标样品精密度数据汇总

序号	化合物	本底值（μg/L）	加标量（μg/L）	平均值（μg/L）	标准偏差 (μg/L)	相对标准偏差 (%)
1	西酞普兰	ND	0.20	0.2246	0.0069	3.1
		ND	1.00	1.0285	0.0298	2.9
		ND	4.00	4.4617	0.0576	1.3
2	帕罗西汀	ND	0.20	0.1889	0.0048	2.5
		ND	1.00	1.0312	0.0251	2.4
		ND	4.00	4.4229	0.0715	1.6

3	氟伏沙明	ND	0.20	0.2183	0.0054	2.5
		ND	1.00	1.0558	0.0093	0.9
		ND	4.00	4.3661	0.0743	1.7
4	氟西汀	ND	0.20	0.2266	0.0025	1.1
		ND	1.00	1.0693	0.0147	1.4
		ND	4.00	4.5362	0.1942	4.3
5	舍曲林	ND	0.20	0.2039	0.0036	1.8
		ND	1.00	1.0584	0.0254	2.4
		ND	4.00	4.2276	0.1359	3.2

表 7 废水加标样品精密度数据汇总

序号	化合物	本底值（μg/L）	加标量（μg/L）	平均值（μg/L）	标准偏差(μg/L)	相对标准偏差(%)
1	西酞普兰	ND	0.20	0.2330	0.0102	4.4
		ND	1.00	1.0054	0.0127	1.3
		ND	4.00	4.6193	0.2679	5.8
2	帕罗西汀	ND	0.20	0.1907	0.0020	1
		ND	1.00	1.0072	0.0163	1.6
		ND	4.00	4.4726	0.1452	3.2
3	氟伏沙明	ND	0.20	0.223	0.0076	3.4
		ND	1.00	1.0388	0.0209	2
		ND	4.00	4.4485	0.0520	1.2
4	氟西汀	ND	0.20	0.2228	0.0077	3.5
		ND	1.00	1.0788	0.0096	0.9
		ND	4.00	4.4135	0.1166	2.6
5	舍曲林	ND	0.20	0.2080	0.0012	0.6
		ND	1.00	1.0516	0.0190	1.8
		ND	4.00	4.5202	0.0577	1.3

四、方法正确度

对质量浓度为 0.20 μg/L、1.00 μg/L、4.00μg/L 的地表水、地下水、废水加标样品，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为 95.7%～115.6%、96.5%～109.9%、105.2%～114.8%。详细数据见表 8、9、10。

表 8 地表水加标样品正确度数据汇总

序号	化合物	本底值（μg/L）	加标浓度（μg/L）	平均值（μg/L）	加标回收率（%）

1	西酞普兰	ND	0.20	0.2262	113.1
			1.00	0.9914	99.1
			4.00	4.4944	112.4
2	帕罗西汀	ND	0.20	0.1946	97.3
			1.00	0.9966	99.7
			4.00	4.2870	107.2
3	氟伏沙明	ND	0.20	0.2296	114.8
			1.00	1.016	101.6
			4.00	4.2094	105.2
4	氟西汀	ND	0.20	0.2253	112.7
			1.00	1.0561	105.6
			4.00	4.486	112.2
5	舍曲林	ND	0.20	0.2172	108.6
			1.00	1.0696	107
			4.00	4.4367	110.9

表 9 地下水加标样品正确度数据汇总

序号	化合物	本底值（μg/L）	加标浓度（μg/L）	平均值（μg/L）	加标回收率（%）
1	西酞普兰	ND	0.20	0.2309	115.5
			1.00	0.9800	98.0
			4.00	4.5353	113.4
2	帕罗西汀	ND	0.20	0.2013	100.7
			1.00	0.9944	99.4
			4.00	4.2182	105.5
3	氟伏沙明	ND	0.20	0.2208	110.4
			1.00	1.0214	102.1
			4.00	4.2464	106.2
4	氟西汀	ND	0.20	0.2247	112.4
			1.00	1.0809	108.1
			4.00	4.5932	114.8
5	舍曲林	ND	0.20	0.2159	108
			1.00	1.0389	103.9
			4.00	4.3524	108.8

表 10 废水加标样品正确度数据汇总

序号	化合物	本底值（μg/L）	加标浓度（μg/L）	平均值（μg/L）	加标回收率（%）
1	西酞普兰	ND	0.20	0.2311	115.6

			1.00	0.9948	99.5
			4.00	4.4811	112
2	帕罗西汀	ND	0.20	0.1914	95.7
			1.00	0.9654	96.5
			4.00	4.2622	106.6
3	氟伏沙明	ND	0.20	0.2184	109.2
			1.00	1.0166	101.7
			4.00	4.2594	106.5
4	氟西汀	ND	0.20	0.215	107.5
			1.00	1.099	109.9
			4.00	4.4533	111.3
5	舍曲林	ND	0.20	0.2192	109.6
			1.00	1.0537	105.4
			4.00	4.3988	110

方法验证报告

方法名称：水质 5 种精神类药物的测定 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 7 月 30 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
乙酸铵	阿拉丁、HPLC 级、500g	无
乙酸	科密欧、HPLC、500mL	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 10 μL 标准使用液（10μg/L），配制浓度为 0.1μg/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(μg/L)							平均值 (μg/L)	标准偏差 (μg/L)	检出限 (μg/L)	测定下限 (μg/L)
	1	2	3	4	5	6	7				
西酞普兰	0.1095	0.1109	0.1121	0.1189	0.1224	0.1149	0.1158	0.1149	0.0046	0.02	0.08
帕罗西汀	0.0806	0.0790	0.0700	0.0809	0.0704	0.0804	0.0838	0.0779	0.0046	0.02	0.08
氟伏沙明	0.1088	0.0964	0.0974	0.0988	0.0939	0.1034	0.1095	0.1012	0.0062	0.02	0.08
氟西汀	0.1121	0.1034	0.0982	0.0938	0.0974	0.0999	0.1030	0.1011	0.0059	0.02	0.08

目标物	测量值(μg/L)							平均值	标准偏差	检出限	测定下限
	1	2	3	4	5	6	7	(μg/L)	(μg/L)	(μg/L)	(μg/L)
舍曲林	0.1112	0.1058	0.0952	0.0997	0.1049	0.0998	0.1028	0.1028	0.0052	0.02	0.08

三、方法精密度

对质量浓度为 0.20 μg/L、1.00 μg/L、4.00μg/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。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 2.8%～13.6%、0.7%～4.0%、0.8%～3.7%。详细数据见表 5、6、7。

表 5 地表水加标样品精密度数据汇总

序号	化合物	本底值（μg/L）	加标量（μg/L）	平均值（μg/L）	标准偏差 (μg/L)	相对标准偏差 (%)
1	西酞普兰	0.2L	0.20	0.20	0.01	6.7
		0.2L	1.00	1.05	0.02	2.3
		0.2L	4.00	4.07	0.07	1.8
2	帕罗西汀	0.2L	0.20	0.17	0.01	4.8
		0.2L	1.00	0.99	0.02	1.5
		0.2L	4.00	3.74	0.07	2.0
3	氟伏沙明	0.2L	0.20	0.16	0.01	5.5
		0.2L	1.00	0.98	0.02	2.2
		0.2L	4.00	3.71	0.07	2.0
4	氟西汀	0.2L	0.20	0.16	0.01	4.8
		0.2L	1.00	0.95	0.01	1.6
		0.2L	4.00	3.82	0.04	1.1
5	舍曲林	0.2L	0.20	0.16	0.01	5.7
		0.2L	1.00	1.03	0.02	1.7
		0.2L	4.00	4.03	0.10	2.4

表 6 地下水加标样品精密度数据汇总

序号	化合物	本底值（μg/L）	加标量（μg/L）	平均值（μg/L）	标准偏差 (μg/L)	相对标准偏差 (%)
1	西酞普兰	0.2L	0.20	0.20	0.01	2.8
		0.2L	1.00	1.04	0.03	2.6
		0.2L	4.00	3.99	0.08	2.0
2	帕罗西汀	0.2L	0.20	0.16	0.01	4.7
		0.2L	1.00	0.84	0.02	2.7
		0.2L	4.00	3.36	0.03	0.8
3	氟伏沙明	0.2L	0.20	0.20	0.01	5.3
		0.2L	1.00	1.02	0.03	2.6

		0.2L	4.00	4.05	0.13	3.2
4	氟西汀	0.2L	0.20	0.18	0.01	5.0
		0.2L	1.00	0.95	0.04	4.0
		0.2L	4.00	3.82	0.10	2.6
5	舍曲林	0.2L	0.20	0.18	0.01	5.5
		0.2L	1.00	1.01	0.03	2.8
		0.2L	4.00	4.07	0.05	1.1

表 7 废水加标样品精密度数据汇总

序号	化合物	本底值（μg/L）	加标量（μg/L）	平均值（μg/L）	标准偏差(μg/L)	相对标准偏差(%)
1	西酞普兰	0.2L	0.20	0.21	0.01	6.0
		0.2L	1.00	1.03	0.02	2.2
		0.2L	4.00	4.05	0.11	2.6
2	帕罗西汀	0.2L	0.20	0.20	0.03	13.6
		0.2L	1.00	1.03	0.01	1.4
		0.2L	4.00	3.89	0.09	2.3
3	氟伏沙明	0.2L	0.20	0.19	0.02	8.0
		0.2L	1.00	1.08	0.01	0.7
		0.2L	4.00	4.15	0.05	1.3
4	氟西汀	0.2L	0.20	0.19	0.02	8.5
		0.2L	1.00	1.06	0.02	2.1
		0.2L	4.00	4.12	0.06	1.4
5	舍曲林	0.2L	0.20	0.22	0.02	9.2
		0.2L	1.00	1.22	0.02	1.3
		0.2L	4.00	4.56	0.17	3.7

四、方法正确度

对质量浓度为 0.20 μg/L、1.00 μg/L、4.00μg/L 的地表水、地下水、废水加标样品，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为 80%～110%、84%～122%、84%～114%

表 8 地表水加标样品正确度数据汇总

序号	化合物	本底值（μg/L）	加标浓度（μg/L）	平均值（μg/L）	加标回收率（%）
1	西酞普兰	0.2L	0.20	0.20	100
			1.00	1.05	105
			4.00	4.07	102
2	帕罗西汀	0.2L	0.20	0.17	85.0

			1.00	0.99	99.0
			4.00	3.74	93.5
3	氟伏沙明	0.2L	0.20	0.16	80.0
			1.00	0.98	98.0
			4.00	3.71	92.8
4	氟西汀	0.2L	0.20	0.16	80.0
			1.00	0.95	95.0
			4.00	3.82	95.5
5	舍曲林	0.2L	0.20	0.16	80.0
			1.00	1.03	103
			4.00	4.03	101

表 9 地下水加标样品正确度数据汇总

序号	化合物	本底值（μg/L）	加标浓度（μg/L）	平均值（μg/L）	加标回收率（%）
1	西酞普兰	0.2L	0.20	0.20	100.0
			1.00	1.04	104
			4.00	3.99	100
2	帕罗西汀	0.2L	0.20	0.16	80.0
			1.00	0.84	84.0
			4.00	3.36	84.0
3	氟伏沙明	0.2L	0.20	0.20	100.0
			1.00	1.02	102
			4.00	4.05	101
4	氟西汀	0.2L	0.20	0.18	90.0
			1.00	0.95	95.0
			4.00	3.82	95.5
5	舍曲林	0.2L	0.20	0.18	90.0
			1.00	1.01	101
			4.00	4.07	102

表 10 废水加标样品正确度数据汇总

序号	化合物	本底值（μg/L）	加标浓度（μg/L）	平均值（μg/L）	加标回收率（%）
1	西酞普兰	0.2L	0.20	0.21	105
			1.00	1.03	103
			4.00	4.05	101
2	帕罗西汀	0.2L	0.20	0.20	100
			1.00	1.03	103
			4.00	3.89	97.3
3	氟伏沙明	0.2L	0.20	0.19	95.0

			1.00	1.08	108
			4.00	4.15	104
4	氟西汀	0.2L	0.20	0.19	95.0
			1.00	1.06	106
			4.00	4.12	103
5	舍曲林	0.2L	0.20	0.22	110
			1.00	1.22	122
			4.00	4.56	114

方法验证报告

方法名称：水质 5 种精神类药物的测定 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
乙腈	Blefu，LCMS 级	/
甲醇	Blefu，LCMS 级	/
乙酸	广州化学试剂厂，AR	/
乙酸铵	捷世凯，AR	/
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 10 μL 标准使用液（10 μg/L），配制浓度为 0.1 μg/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(μg/L)							平均值 (μg/L)	标准偏差 (μg/L)	检出限 (μg/L)	测定下限 (μg/L)
	1	2	3	4	5	6	7				
西酞普兰	0.99	0.103	0.112	0.098	0.1	0.099	0.104	0.102	0.0049	0.02	0.08
帕罗沙明	0.087	0.086	0.098	0.097	0.083	0.093	0.099	0.092	0.0065	0.03	0.12
氟伏沙明	0.079	0.09	0.077	0.086	0.082	0.092	0.086	0.085	0.0055	0.02	0.08
氟西汀	0.071	0.086	0.088	0.086	0.08	0.087	0.091	0.084	0.0067	0.03	0.12
舍曲林	0.074	0.077	0.093	0.085	0.082	0.084	0.094	0.084	0.0075	0.03	0.12

三、方法精密度

对质量浓度为 0.20 μg/L、1.00 μg/L、4.00 μg/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。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 2.3%～15%、1.1%～7.3%、1.0%～8.2%。详细数据见表 5、6、7。

表 5 地表水加标样品精密度数据汇总

序号	化合物	本底值（μg/L）	加标浓度（μg/L）	平均值（μg/L）	标准偏差 (μg/L)	相对标准偏差 (%)
1	西酞普兰	ND	0.20	0.18	0.008	4.5
			1.00	0.92	0.011	1.2
			4.00	3.94	0.040	1.0
2	帕罗西汀	ND	0.20	0.21	0.005	2.3
			1.00	0.92	0.011	1.1
			4.00	4.05	0.045	1.1
3	氟伏沙明	ND	0.20	0.19	0.005	2.6
			1.00	0.94	0.027	2.8
			4.00	3.72	0.095	2.5
4	氟西汀	ND	0.20	0.20	0.006	3.1
			1.00	0.89	0.022	2.5
			4.00	4.13	0.069	1.7
5	舍曲林	ND	0.20	0.18	0.011	6.7
			1.00	0.94	0.017	1.8
			4.00	3.38	0.094	2.8

表 6 地下水加标样品精密度数据汇总

序号	化合物	本底值（μg/L）	加标浓度（μg/L）	平均值（μg/L）	标准偏差 (μg/L)	相对标准偏差 (%)
1	西酞普兰	ND	0.20	0.19	0.010	5.5
			1.00	0.96	0.023	2.5
			4.00	4.07	0.085	2.1
2	帕罗西汀	ND	0.20	0.22	0.018	8.1

序号	化合物	本底值（μg/L）	加标浓度（μg/L）	平均值（μg/L）	标准偏差(μg/L)	相对标准偏差(%)
			1.00	0.93	0.050	5.4
			4.00	4.00	0.078	2.0
3	氟伏沙明	ND	0.20	0.20	0.029	15
			1.00	0.88	0.053	6.0
			4.00	4.19	0.099	2.4
4	氟西汀	ND	0.20	0.22	0.027	12
			1.00	1.01	0.053	5.3
			4.00	4.76	0.183	3.8
5	舍曲林	ND	0.20	0.22	0.006	2.9
			1.00	0.89	0.029	3.3
			4.00	3.93	0.069	1.7

表 7 废水加标样品精密度数据汇总

序号	化合物	本底值（μg/L）	加标浓度（μg/L）	平均值（μg/L）	标准偏差(μg/L)	相对标准偏差(%)
1	西酞普兰	ND	0.20	0.98	0.031	3.2
			1.00	4.01	0.056	1.4
			4.00	0.18	0.015	8.2
2	帕罗西汀	ND	0.20	0.23	0.025	2.6
			1.00	0.95	0.141	3.6
			4.00	3.88	0.012	5.2
3	氟伏沙明	ND	0.20	0.20	0.029	14
			1.00	0.89	0.048	5.4
			4.00	3.93	0.179	4.6
4	氟西汀	ND	0.20	0.22	0.008	3.7
			1.00	0.94	0.069	7.3
			4.00	4.67	0.114	2.4
5	舍曲林	ND	0.20	0.22	0.012	5.6
			1.00	0.85	0.050	5.9
			4.00	3.70	0.082	2.2

四、方法正确度

对质量浓度为 0.20 μg/L、1.00 μg/L、4.00 μg/L 的地表水、地下水、废水加标样品，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为 83.2%～117%、85%～101%、84.5%～119%。详细数据见表 8、9、

10。

表 8 地表水加标样品正确度数据汇总

序号	化合物	本底值（μg/L）	加标浓度（μg/L）	平均值（μg/L）	加标回收率(%)
1	西酞普兰	ND	0.20	0.18	91.8
			1.00	0.92	91.8
			4.00	3.94	98.5
2	帕罗西汀	ND	0.20	0.21	105
			1.00	0.92	91.9
			4.00	4.05	101
3	氟伏沙明	ND	0.20	0.19	93.8
			1.00	0.94	94.4
			4.00	3.72	93.0
4	氟西汀	ND	0.20	0.20	97.4
			1.00	0.89	88.7
			4.00	4.13	103
5	舍曲林	ND	0.20	0.18	83.2
			1.00	0.94	94.3
			4.00	3.38	84.5

表 9 地下水加标样品正确度数据汇总

序号	化合物	本底值（μg/L）	加标浓度（μg/L）	平均值（μg/L）	加标回收率(%)
1	西酞普兰	ND	0.20	0.19	93.3
			1.00	0.96	95.5
			4.00	4.07	102
2	帕罗西汀	ND	0.20	0.22	110
			1.00	0.93	92.7
			4.00	4.00	100
3	氟伏沙明	ND	0.20	0.20	100
			1.00	0.88	87.8
			4.00	4.19	105
4	氟西汀	ND	0.20	0.22	110
			1.00	1.01	101
			4.00	4.76	119
5	舍曲林	ND	0.20	0.22	110
			1.00	0.89	88.5
			4.00	3.93	98.2

表 10 废水加标样品正确度数据汇总

序号	化合物	本底值（μg/L）	加标浓度（μg/L）	平均值（μg/L）	加标回收率(%)
1	西酞普兰	ND	0.20	0.98	91.7
			1.00	4.01	98.3
			4.00	0.18	100
2	帕罗西汀	ND	0.20	0.23	117
			1.00	0.95	94.7
			4.00	3.88	96.9
3	氟伏沙明	ND	0.20	0.20	102
			1.00	0.89	89.0
			4.00	3.93	98.2
4	氟西汀	ND	0.20	0.22	112
			1.00	0.94	93.8
			4.00	4.67	117
5	舍曲林	ND	0.20	0.22	108
			1.00	0.85	85.0
			4.00	3.70	92.4

方法验证报告

方法名称：水质 5 种精神类药物的测定 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 5 月 25 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	/
乙酸	CNW、HPLC、500mL	/
乙酸铵	默克、LC-MS、100g	/
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 3μL 标准使用液（10 μg/L），配制浓度为 0.03μg/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(μg/L)							平均值 (μg/L)	标准偏差 (μg/L)	检出限 (μg/L)	测定下限 (μg/L)
	1	2	3	4	5	6	7				
西酞普兰	0.1011	0.0907	0.093	0.0934	0.0931	0.096	0.0896	0.0938	0.00380	0.02	0.08
帕罗西汀	0.1033	0.0945	0.099	0.0969	0.0973	0.0947	0.0947	0.0972	0.00317	0.01	0.04
氟伏沙明	0.102	0.0927	0.0948	0.0891	0.0926	0.093	0.0823	0.0924	0.00593	0.02	0.08
氟西汀	0.1033	0.0982	0.102	0.1005	0.1018	0.1024	0.0938	0.1003	0.00330	0.02	0.08

目标物	测量值(μg/L)							平均值	标准偏差	检出限	测定下限
	1	2	3	4	5	6	7	(μg/L)	(μg/L)	(μg/L)	(μg/L)
舍曲林	0.1016	0.098	0.098	0.0997	0.0997	0.1006	0.098	0.0994	0.00143	0.01	0.04

三、方法精密度

对质量浓度为 0.20 μg/L、1.00 μg/L、4.00μg/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。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%～4.0%、1.5%～4.4%、1.3%～4.8%。详细数据见表 5、6、7。

表 5 地表水加标样品精密度数据汇总

序号	化合物	本底值（μg/L）	加标量（μg/L）	平均值（μg/L）	标准偏差（μg/L）	相对标准偏差(%)
1	西酞普兰	0.02L	0.20	0.20	0.00408	2.0
		0.02L	1.00	0.99	0.0194	2.0
		0.02L	4.00	3.51	0.0547	1.6
2	帕罗西汀	0.01L	0.20	0.20	0.00632	3.2
		0.01L	1.00	0.95	0.0297	3.1
		0.01L	4.00	3.30	0.0445	1.3
3	氟伏沙明	0.02L	0.20	0.18	0.00408	2.3
		0.02L	1.00	0.90	0.0339	3.8
		0.02L	4.00	3.30	0.0628	1.9
4	氟西汀	0.02L	0.20	0.19	0.00632	3.3
		0.02L	1.00	0.94	0.0294	3.1
		0.02L	4.00	3.44	0.0554	1.6
5	舍曲林	0.01L	0.20	0.20	0.00408	2.0
		0.01L	1.00	0.96	0.0301	3.1
		0.01L	4.00	3.40	0.0579	1.7

表 6 地下水加标样品精密度数据汇总

序号	化合物	本底值（μg/L）	加标量（μg/L）	平均值（μg/L）	标准偏差（μg/L）	相对标准偏差(%)
1	西酞普兰	0.02L	0.20	0.20	0.00548	2.7
		0.02L	1.00	1.00	0.0152	1.5
		0.02L	4.00	3.21	0.0704	2.2
2	帕罗西汀	0.01L	0.20	0.20	0.00516	2.6
		0.01L	1.00	0.97	0.0352	3.6
		0.01L	4.00	3.12	0.0685	2.2
3	氟伏沙明	0.02L	0.20	0.19	0.00753	4.0
		0.02L	1.00	0.94	0.0308	3.3

		0.02L	4.00	3.10	0.0841	2.7
4	氟西汀	0.02L	0.20	0.19	0.00516	2.7
		0.02L	1.00	0.95	0.0415	4.4
		0.02L	4.00	3.13	0.0885	2.8
5	舍曲林	0.01L	0.20	0.20	0.00516	2.6
		0.01L	1.00	0.97	0.0431	4.4
		0.01L	4.00	3.18	0.0700	2.2

表 7 废水加标样品精密度数据汇总

序号	化合物	本底值（μg/L）	加标量（μg/L）	平均值（μg/L）	标准偏差（μg/L）	相对标准偏差(%)
1	西酞普兰	0.02L	0.20	0.20	0.00408	2.0
		0.02L	1.00	0.99	0.0333	3.4
		0.02L	4.00	3.36	0.1613	4.8
2	帕罗西汀	0.01L	0.20	0.21	0.00408	1.9
		0.01L	1.00	0.98	0.0303	3.1
		0.01L	4.00	3.16	0.0821	2.6
3	氟伏沙明	0.02L	0.20	0.20	0.00548	2.7
		0.02L	1.00	0.95	0.0327	3.4
		0.02L	4.00	3.18	0.0891	2.8
4	氟西汀	0.02L	0.20	0.21	0.00516	2.5
		0.02L	1.00	0.97	0.0354	3.6
		0.02L	4.00	3.30	0.1166	3.5
5	舍曲林	0.01L	0.20	0.20	0.00548	2.7
		0.01L	1.00	0.98	0.0352	3.6
		0.01L	4.00	3.28	0.1121	3.4

四、方法正确度

对质量浓度为 0.20 μg/L、1.00 μg/L、4.00μg/L 的地表水、地下水、废水加标样品，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为 95.0%～105%、88.0%～103%、74.5%～89.8%。详细数据见表 8、9、10。

表 8 地表水加标样品正确度数据汇总

序号	化合物	本底值（μg/L）	加标浓度（μg/L）	平均值（μg/L）	加标回收率（%）
1	西酞普兰	0.02L	0.20	0.20	100
		0.02L	1.00	0.99	99.0

		0.02L	4.00	3.50	87.5
2	帕罗西汀	0.01L	0.20	0.20	98.3
		0.01L	1.00	0.95	95.0
		0.01L	4.00	3.31	82.8
3	氟伏沙明	0.02L	0.20	0.18	90.0
		0.02L	1.00	0.89	88.7
		0.02L	4.00	3.33	83.3
4	氟西汀	0.02L	0.20	0.19	95.0
		0.02L	1.00	0.93	93.3
		0.02L	4.00	3.47	86.8
5	舍曲林	0.01L	0.20	0.20	98.3
		0.01L	1.00	0.96	96.3
		0.01L	4.00	3.44	85.9

表 9 地下水加标样品正确度数据汇总

序号	化合物	本底值（μg/L）	加标浓度（μg/L）	平均值（μg/L）	加标回收率（%）
1	西酞普兰	0.02L	0.20	0.20	98.3
		0.02L	1.00	0.99	99.0
		0.02L	4.00	3.18	79.4
2	帕罗西汀	0.01L	0.20	0.20	98.3
		0.01L	1.00	0.95	94.7
		0.01L	4.00	3.12	78.0
3	氟伏沙明	0.02L	0.20	0.19	93.3
		0.02L	1.00	0.92	92.0
		0.02L	4.00	3.10	77.4
4	氟西汀	0.02L	0.20	0.19	96.7
		0.02L	1.00	0.93	93.0
		0.02L	4.00	3.12	78.3
5	舍曲林	0.01L	0.20	0.20	98.3
		0.01L	1.00	0.91	94.0
		0.01L	4.00	3.18	79.5

表 10 废水加标样品正确度数据汇总

序号	化合物	本底值（μg/L）	加标浓度（μg/L）	平均值（μg/L）	加标回收率（%）
1	西酞普兰	0.02L	0.20	0.20	98.3
		0.02L	1.00	1.00	99.7
		0.02L	4.00	3.79	81.6
2	帕罗西汀	0.01L	0.20	0.21	103.3

		0.01L	1.00	0.99	98.7
		0.01L	4.00	3.92	78.7
3	氟伏沙明	0.02L	0.20	0.20	101.7
		0.02L	1.00	0.96	96.3
		0.02L	4.00	3.82	79.1
4	氟西汀	0.02L	0.20	0.20	101.7
		0.02L	1.00	0.98	97.7
		0.02L	4.00	3.86	81.9
5	舍曲林	0.01L	0.20	0.20	101.7
		0.01L	1.00	0.99	99.0
		0.01L	4.00	3.80	81.6

方法验证报告

方法名称：水质 5 种精神类药物的测定 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 5 月 25 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	/
乙酸	CNW、HPLC、500mL	/
乙酸铵	默克、LC-MS、100g	/
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 3μL 标准使用液（10 μg/L），配制浓度为 0.03μg/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(μg/L)							平均值	标准偏差	检出限	测定下限
	1	2	3	4	5	6	7	(μg/L)	(μg/L)	(μg/L)	(μg/L)
西酞普兰	0.1114	0.1009	0.1026	0.1037	0.1017	0.1029	0.1046	0.104	0.00349	0.02	0.08
帕罗西汀	0.1114	0.1009	0.1026	0.1037	0.1017	0.1029	0.1046	0.104	0.00349	0.02	0.08
氟伏沙明	0.1081	0.0991	0.0963	0.0958	0.0987	0.0993	0.0869	0.0977	0.00627	0.02	0.08
氟西汀	0.1075	0.1034	0.1034	0.1027	0.1035	0.1048	0.0967	0.1031	0.00326	0.02	0.08
舍曲林	0.1033	0.0962	0.1018	0.1014	0.101	0.101	0.1012	0.1008	0.00220	0.01	0.04

三、方法精密度

对质量浓度为 0.20 μg/L、1.00 μg/L、4.00μg/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。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%～4.0%、1.5%～4.4%、1.3%～4.8%。详细数据见表 5、6、7。

表 5 地表水加标样品精密度数据汇总

序号	化合物	本底值（μg/L）	加标量（μg/L）	平均值（μg/L）	标准偏差（μg/L）	相对标准偏差(%)
1	西酞普兰	0.02L	0.20	0.20	0.00408	2.4
		0.02L	1.00	0.97	0.0190	2.0
		0.02L	4.00	3.42	0.0207	0.6
2	帕罗西汀	0.02L	0.20	0.20	0.00837	4.2
		0.02L	1.00	1.00	0.0121	1.2
		0.02L	4.00	3.52	0.0579	1.6
3	氟伏沙明	0.02L	0.20	0.20	0.00548	2.7
		0.02L	1.00	0.95	0.0175	1.8
		0.02L	4.00	3.60	0.0346	1.0
4	氟西汀	0.02L	0.20	0.20	0.00548	2.7
		0.02L	1.00	1.02	0.0219	2.1
		0.02L	4.00	3.82	0.0500	1.3
5	舍曲林	0.01L	0.20	0.21	0.000	0.0
		0.01L	1.00	1.01	0.0187	1.9
		0.01L	4.00	3.57	0.0568	1.6

表 6 地下水加标样品精密度数据汇总

序号	化合物	本底值（μg/L）	加标量（μg/L）	平均值（μg/L）	标准偏差（μg/L）	相对标准偏差(%)
1	西酞普兰	0.02L	0.20	0.20	0.00548	2.7
		0.02L	1.00	0.97	0.0179	1.8
		0.02L	4.00	3.20	0.0497	1.6
2	帕罗西汀	0.02L	0.20	0.19	0.00753	4.0
		0.02L	1.00	0.93	0.0538	5.8
		0.02L	4.00	3.11	0.0314	1.0
3	氟伏沙明	0.02L	0.20	0.18	0.01211	6.7
		0.02L	1.00	0.89	0.0383	4.3
		0.02L	4.00	3.11	0.0692	2.2
4	氟西汀	0.02L	0.20	0.19	0.01225	6.4
		0.02L	1.00	0.91	0.0635	7.0
		0.02L	4.00	3.17	0.0620	2.0
5	舍曲林	0.02L	0.20	0.20	0.00753	3.8

		0.02L	1.00	0.97	0.0441	4.5
		0.02L	4.00	3.18	0.0635	2.0

表 7 废水加标样品精密度数据汇总

序号	化合物	本底值（μg/L）	加标量（μg/L）	平均值（μg/L）	标准偏差（μg/L）	相对标准偏差(%)
1	西酞普兰	0.02L	0.20	0.20	0.00516	2.6
		0.02L	1.00	0.98	0.0226	2.3
		0.02L	4.00	3.10	0.0197	0.6
2	帕罗西汀	0.02L	0.20	0.21	0.00408	1.9
		0.02L	1.00	1.00	0.0306	3.1
		0.02L	4.00	3.22	0.0418	1.3
3	氟伏沙明	0.02L	0.20	0.20	0.000	0.0
		0.02L	1.00	0.95	0.0207	2.2
		0.02L	4.00	3.18	0.0207	0.7
4	氟西汀	0.02L	0.20	0.21	0.00408	1.9
		0.02L	1.00	1.01	0.0258	2.6
		0.02L	4.00	3.36	0.0442	1.9
5	舍曲林	0.01L	0.20	0.21	0.00816	3.9
		0.01L	1.00	1.02	0.0225	2.2
		0.01L	4.00	3.24	0.0286	0.9

四、方法正确度

对质量浓度为 0.20 μg/L、1.00 μg/L、4.00μg/L 的地表水、地下水、废水加标样品，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为 85.0%～110%、84.0%～104%、75.3%～97.5%。详细数据见表 8、9、10。

表 8 地表水加标样品正确度数据汇总

序号	化合物	本底值（μg/L）	加标浓度（μg/L）	平均值（μg/L）	加标回收率（%）
1	西酞普兰	0.02L	0.20	0.20	100
		0.02L	1.00	0.98	98.0
		0.02L	4.00	3.43	85.8
2	帕罗西汀	0.02L	0.20	0.20	100
		0.02L	1.00	1.01	101
		0.02L	4.00	3.56	89.0
3	氟伏沙明	0.02L	0.20	0.19	96.7

		0.02L	1.00	0.95	95.0
		0.02L	4.00	3.61	90.2
4	氟西汀	0.02L	0.20	0.20	101
		0.02L	1.00	1.02	102
		0.02L	4.00	3.85	96.2
5	舍曲林	0.01L	0.20	0.21	105
		0.01L	1.00	1.01	101
		0.01L	4.00	3.58	89.6

表 9 地下水加标样品正确度数据汇总

序号	化合物	本底值（μg/L）	加标浓度（μg/L）	平均值（μg/L）	加标回收率（%）
1	西酞普兰	0.02L	0.20	0.19	96.7
		0.02L	1.00	0.97	97.3
		0.02L	4.00	3.19	79.8
2	帕罗西汀	0.02L	0.20	0.18	91.7
		0.02L	1.00	0.92	92.3
		0.02L	4.00	3.13	78.2
3	氟伏沙明	0.02L	0.20	0.18	88.3
		0.02L	1.00	0.91	91.0
		0.02L	4.00	3.10	77.5
4	氟西汀	0.02L	0.20	0.18	88.3
		0.02L	1.00	0.92	92.0
		0.02L	4.00	3.16	79.1
5	舍曲林	0.01L	0.20	0.20	100
		0.01L	1.00	0.96	96.3
		0.01L	4.00	3.19	79.7

表 10 废水加标样品正确度数据汇总

序号	化合物	本底值（μg/L）	加标浓度（μg/L）	平均值（μg/L）	加标回收率（%）
1	西酞普兰	0.02L	0.20	0.20	98.3
		0.02L	1.00	0.98	98.3
		0.02L	4.00	3.10	77.4
2	帕罗西汀	0.02L	0.20	0.21	103
		0.02L	1.00	1.00	100
		0.02L	4.00	3.22	80.6
3	氟伏沙明	0.02L	0.20	0.20	100
		0.02L	1.00	0.95	95.0
		0.02L	4.00	3.19	79.8
4	氟西汀	0.02L	0.20	0.21	103

		0.02L	1.00	1.01	101
		0.02L	4.00	3.36	84.1
5	舍曲林	0.01L	0.20	0.21	105
		0.01L	1.00	1.02	102
		0.01L	4.00	3.23	80.8