



中华人民共和国国家环境保护标准

HJ□□□-2015

水质 氨基甲酸酯类农药的测定 液相色谱-质谱法

Water quality-Determination of Carbamates Pesticide by High
Performance Liquid Chromatography–Mass Spectrometry

(征求意见稿)

2015-□□-□□发布

2015-□□-□□实施

环 境 保 护 部 发 布

目 录

前 言.....	II
1 适用范围.....	1
2 规范性引用文件.....	1
3 方法原理.....	1
4 干扰及消除.....	1
5 试剂和材料.....	1
6 仪器和设备.....	3
7 样品.....	3
8 分析步骤.....	3
9 结果计算及表示.....	7
10 精密度和准确度.....	9
11 质量保证和控制.....	10
12 废弃物的处理.....	10
13 注意事项.....	10
附录 A（规范性附录） 方法的检出限和测定下限.....	12
附录 B（资料性附录） 方法的精密度和准确度.....	13

前 言

为贯彻《中华人民共和国环境保护法》和《中华人民共和国水污染防治法》，保护环境，保障人体健康，规范水和废水中氨基甲酸酯类农药的监测方法，制定本标准。

本标准规定了测定水中氨基甲酸酯类农药的液相色谱/质谱法。

本标准首次发布。

本标准的附录 A 为规范性附录，附录 B 为资料性附录。

本标准由环境保护部科技标准司组织制订。

本标准主要起草单位：江苏省环境监测中心。

本标准方法验证单位：浙江省舟山海洋生态环境监测站，大连市环境监测站，济南市环境监测中心站，镇江市环境监测中心站，泰州市环境监测站，岛津企业管理（中国）有限公司。

本标准环境保护部 2015 年□□月□□日批准。

本标准自 2015 年□□月□□日起实施。

本标准由环境保护部解释。

水质 氨基甲酸酯类农药的测定

液相色谱-质谱法

警告：氨基甲酸酯类农药属于有毒有机物，实验操作时分析人员应注意避免直接接触。实验操作过程使用的有机溶剂具有较强的挥发性，应在通风橱内进行操作。

1 适用范围

本标准规定了测定水中氨基甲酸酯类农药的液相色谱/质谱法。

本标准适用于地表水、地下水和工业废水中灭多威、灭多威肟、3-羟基克百威、残杀威、恶虫威、甲萘威、混杀威、速灭威、仲丁威、猛杀威、氯灭杀威、克百威、异丙威、灭虫威、抗蚜威共15种氨基甲酸酯类农药的测定。

直接进样法的检出限为0.1 μg/L~1.4 μg/L，测定下限为0.4 μg/L~5.6 μg/L，详见附录A。

当富集样品体积为100 ml，最终浓缩定容后体积为1.0 ml时，固相萃取法的检出限为2.0 ng/L~30.2 ng/L，测定下限为8.0 ng/L~120 ng/L，详见附录A。

2 规范性引用文件

本标准内容引用了下列文件中的条款。凡是不注明日期的引用文件，其有效版本适用于本标准。

HJ/T 91 地表水和污水监测技术规范

HJ/T 164 地下水环境监测技术规范

3 方法原理

水中的氨基甲酸酯类农药经过滤后采用固相萃取法富集或直接进样，用液相色谱/三重四极杆串联质谱（LC/MS/MS）法分离检测。根据保留时间和特征离子峰定性，内标法定量。

4 干扰及消除

4.1 实验过程中使用到的溶剂、试剂应单独、密封存放，避免受到污染。当发现实验室分析过程确实对样品产生干扰，应仔细查找干扰源，及时消除，直至实验室空白检验分析合格后，方能继续进行样品分析。

4.2 当分析一个高浓度样品后，建议进行空白样品检验，待空白结果目标物小于检出限后，方可进入下一样品的测定。

5 试剂和材料

除非另有说明，分析时均使用符合国家标准和分析纯化学试剂。实验用水为新制备的蒸馏水。

5.1 甲醇（CH₃OH），农残级

5.2 水-甲酸混合溶液：100+0.1

移取0.5 ml 甲酸于500 ml 蒸馏水中，0.22 μm 滤膜过滤。

5.3 标准溶液

5.3.1 氨基甲酸酯类化合物标准贮备液： $\rho=100 \mu\text{g}/\text{mL}$

可直接购买有证标准溶液，也可用标准物质制备。贮备液在 0℃~4℃冷藏、避光保存。使用时应恢复至室温，并摇匀。

5.3.2 氨基甲酸酯类化合物标准使用液：

将氨基甲酸酯类化合物贮备液（5.3.1）按需要用甲醇稀释（参考浓度，见表 1）。标准使用液于 0℃~4℃冷藏、避光保存，保质期为两个月。使用时应恢复至室温，并摇匀。

表 1 氨基甲酸酯类化合物标准使用液浓度

目标物	浓度 (µg/mL)
灭多威肟	20
灭多威	4.0
抗蚜威	1.0
3-羟基克百威	4.0
速灭威	2.0
残杀威	4.0
克百威	1.0
恶虫威	4.0
甲萘威	4.0
异丙威	1.0
混杀威	4.0
氯灭杀威	2.0
仲丁威	2.0
灭虫威	1.0
猛杀威	2.0

5.3.3 内标贮备液： $\rho = 100 \mu\text{g}/\text{mL}$

内标物为甲萘威-D7、克百威-D3、灭虫威-D3、灭多威-D3，可直接购买有证标准溶液，也可用标准物质制备。贮备液在 0℃~4℃冷藏、避光保存或参照制造商的产品说明。使用时应恢复至室温，并摇匀。

5.3.4 内标使用液：

将内标贮备液（5.3.3）按需要用甲醇稀释，配制一定浓度的使用液（参考浓度，见表 2）。内标使用液于 0℃~4℃冷藏、避光保存。使用时应恢复至室温，并摇匀。

表 2 内标使用液浓度

内标物	浓度 (µg/mL)
灭多威_D3	2.0
甲萘威_D7	2.0
灭虫威_D3	0.5
克百威_D3	2.0

5.7 固相萃取柱，填料为二乙烯苯和 N-乙基吡咯烷酮共聚物（HLB）或同等柱效的萃取柱，规格为 6 ml/500 mg。

5.8 氮气：纯度 $\geq 99.99\%$

5.9 滤膜：0.22 μm 聚四氟乙烯或其它材质等效滤膜

6 仪器和设备

6.1 固相萃取装置

6.2 浓缩装置：K-D 浓缩器、浓缩仪等性能相当的设备。

6.3 液相色谱/串联质谱仪：配有电喷雾离子化源（ESI）

6.4 色谱柱： C_{18} 反相高效液相色谱柱（规格 2.1 mm \times 50 mm, 1.7 μm ）或其他等效高效液相色谱柱。

6.5 微量注射器：10 μl 、50 μl 、100 μl 、250 μl 。

6.6 一般实验室常用仪器和设备。

7 样品与保存

参照 HJ/T 91 和 HJ/T 164 的相关规定采集样品。

用预先洗涤干净并干燥的磨口棕色玻璃瓶（250 ml）采集水样，采集后应测定样品 pH 值，调节其为中性。水样 0 $^{\circ}\text{C}$ ~4 $^{\circ}\text{C}$ 避光保存，3 天内分析完毕。

8 分析步骤

8.1 水样处理

8.1.1 直接进样法

取混匀后的水样 1.0 ml，加入内标使用液 10.0 μl （5.3.4），经 0.22 μm 滤膜过滤，置于样品瓶中，待测。

8.1.2 固相萃取法

用 10 ml 甲醇（5.1）活化固相萃取柱（5.7），保证小柱柱头浸润。再用 10 ml 水活化小柱，保证小柱柱头浸润。量取 100 ml 水样，以小于 5 ml/min 的流速通过小柱富集，再用 10 ml 水淋洗小柱，将小柱上保留较弱的杂质淋洗下来。用氮气（5.8）吹扫小柱 10 分钟，将小柱中的残留水分完全去除。再用 10 ml 甲醇（5.1）洗脱富集后的小柱，洗脱液接受于接收管中。将上述洗脱液氮吹（6.2）浓缩至尽干，加入甲醇（5.1）定容到 1.0 ml，最后加入内标使用液 10.0 μl （5.3.4），混匀后经 0.22 μm 滤膜过滤，置于样品中，待测。

8.2 空白试样的制备

8.2.1 实验室空白

以 1.0 ml 水代替样品，按照水样处理（8.1.1）相同操作步骤，制备直接进样法空白试样。

以 100 ml 水代替样品，按照水样处理（8.1.2）相同操作步骤，制备固相萃取法空白试样。

8.2.2 全程序空白

采样前按照样品采集与保存（7）方法用水配制全程序空白样品，并将其随采样过程带至采样现场。全程序空白样品与实际样品同时到达实验室后，按照与样品分析相同的操作步骤进行样品前处理及仪器分析。

8.3 仪器调试

8.3.1 液相色谱/串联质谱联用分析条件

8.3.1.1 液相色谱参考条件

流动相：A相 水-甲酸溶液 100+0.1 (5.2)，B相 甲醇 (5.1)，梯度洗脱程序见表 3。

流速：0.45 ml/min

柱温：40 °C

进样体积：2.0 µl

表 3 液相色谱流动相梯度洗脱程序

时间 (min)	A%	B%
0	80	20
1	80	20
2	60	40
4	20	80
4.2	0	100
6	0	100
7	80	20
9	80	20

8.3.1.2 质谱方法参考条件

正离子模式

离子化电压：5500 V

离子源温度：550 °C

喷雾气流速：50 psi

辅助加热气流速：50 psi

气帘气流速：25 psi

碰撞气流速：6 psi

多离子反应监测方式 (MRM)，具体条件见表 4。

表 4 目标化合物的多离子反应监测条件

化合物	母离子(m/z)	子离子(m/z)	驻留时间/s	锥孔电压/V	碰撞电压/V	定量内标
灭多威	163.2	88.1*	18	44	13	灭多威_D3
		105.9	10	44	12	
灭多威肟	106.1	58.2*	16	72	17	灭多威_D3
		88	10	72	14	
3-羟基克百威	238.3	181*	18	75	16	克百威_D3
		163.1	10	75	21	
抗蚜威	239.3	182.1*	18	60	22	克百威_D3
		72.1	10	60	33	
速灭威	166.1	109.2*	18	60	17	克百威_D3
		94.1	10	60	37	
残杀威	210.3	111.2*	18	62	19	克百威_D3
		168.2	10	62	11	
恶虫威	224	167.2*	18	68	14	克百威_D3
		109.1	10	68	23	
克百威	222.1	165.3*	18	70	17	克百威_D3
		123.1	10	70	30	
甲萘威	202.2	145.2*	18	60	16	甲萘威_D7
		127.1	10	60	38	
异丙威	194.1	95.2*	18	60	22	甲萘威_D7
		137.2	10	60	13	
氯灭杀威	214.1	157.1*	20	70	15	甲萘威_D7
		121.3	18	70	30	
混杀威	194.1	137*	16	76	19	甲萘威_D7
		122.2	10	76	33	
仲丁威	208.2	95*	18	66	21	灭虫威_D3
		152.2	10	66	12	
灭虫威	226.3	169.1*	16	74	14	灭虫威_D3
		121.1	10	74	27	
猛杀威	208.1	151.2*	16	65	13	灭虫威_D3
		109.2	10	65	21	
灭多威_D3	165.9	88.1*	10	44	13	-
甲萘威_D7	209.1	152*	10	60	16	
灭虫威_D3	229.3	169.1*	10	74	14	
抗蚜威_D6	245.1	185.3*	10	60	22	
克百威_D3	225.1	165.3*	10	70	17	

注：带*的为定量离子对，对于不同质谱仪器，参数可能存在差异，测定前应将质谱参数优化到最佳。

8.3.2 液相色谱/质谱图



图 1 15 种氨基甲酸酯类农药标准色谱图

(标准样品浓度: 40 $\mu\text{g/L}$, 以甲萘威计)

8.3.3 校准曲线的绘制

直接进样法: 取一定量氨基甲酸酯类标准使用液 (5.3.2) 于水中, 制备至少 5 个浓度点的标准系列 (氨基甲酸酯类的质量浓度见表 5), 加入内标标准使用液 (5.3.4) 10.0 μl , 涡旋混匀后贮存在棕色样品瓶中, 待测。

固相萃取法: 取一定量氨基甲酸酯类标准使用液 (5.3.2) 于甲醇中, 制备至少 5 个浓度点的标准系列 (氨基甲酸酯类的质量浓度见表 5), 加入内标标准使用液 (5.3.4) 10.0 μl , 涡旋混匀后贮存在棕色样品瓶中, 待测。

表 5 氨基甲酸酯类农药校准曲线浓度点

目标化合物	校准曲线浓度点 (单位: $\mu\text{g/L}$)					
	浓度点 1	浓度点 2	浓度点 3	浓度点 4	浓度点 5	浓度点 6
灭多威肟	10	25	50	100	200	500
灭多威	2	5	10	20	40	100
抗蚜威	0.5	1.25	2.5	5	10	25
3-羟基克百威	2	5	10	20	40	100
速灭威	1	2.5	5	10	20	50
残杀威	2	5	10	20	40	100
克百威	0.5	1.25	2.5	5	10	25
恶虫威	2	5	10	20	40	100
甲萘威	2	5	10	20	40	100
异丙威	0.5	1.25	2.5	5	10	25
混杀威	2	5	10	20	40	100
氯灭杀威	1	2.5	5	10	20	50
仲丁威	1	2.5	5	10	20	50
灭虫威	0.5	1.25	2.5	5	10	25
猛杀威	1	2.5	5	10	20	50

由低浓度到高浓度依次对标准系列溶液进样, 以标准系列溶液中目标组分的浓度为横坐标, 以

其对应的峰面积(或峰高)与内标物峰面积(或峰高)的比值与内标物浓度的乘积为纵坐标, 建立校准曲线。校准曲线的相关系数 ≥ 0.995 , 否则重新绘制校准曲线。

$$y=ax+b \quad (1)$$

式中: x ——目标组分浓度, $\mu\text{g/L}$

y ——目标组分和内标物的峰面积(或峰高)比值与内标物浓度的乘积

a ——校准曲线斜率

b ——校准曲线截距

8.4 样品测定

取待测试样(8.1), 按照与绘制校准曲线相同的仪器分析条件进行测定。

8.5 空白试验

按与试样测定相同的操作步骤(8.4)进行空白试样(8.2)的测定。

9 结果计算及表示

9.1 目标化合物的定性分析

每种被测组分选择1个母离子和2个子离子进行监测。在相同的实验条件下, 试样中待测组分相对于内标的保留时间与标准样品中目标组分的相对保留时间(RRT)比较, 相对标准偏差的绝对值应小于2.5%; 且待测样品谱图中各组分定性离子的相对丰度(K_{sam})与浓度接近的标准溶液谱图中对应的定性离子相对丰度(K_{std})进行比较, 偏差不超过表6规定的范围, 则可判定为样品中存在对应的待测物。

$$RRT = \frac{RT_x}{RT_{is}} \quad (2)$$

式中: RT_x ——目标化合物的保留时间;

RT_{is} ——内标物的保留时间。

$$K_{sam} = \frac{A_2}{A_1} \quad (3)$$

式中: K_{sam} ——样品中某组分定性离子的相对丰度, %

A_2 ——样品中某组分定性离子对的峰面积(或峰高)

A_1 ——样品中某组分定量离子对的峰面积(或峰高)

$$K_{std} = \frac{A_{std2}}{A_{std1}} \quad (4)$$

式中: K_{std} ——标准样品中某组分定性离子的相对丰度, %

A_{std2} ——标准样品中某组分定性离子对的峰面积(或峰高)

A_{std1} ——标准样品中某组分定量离子对的峰面积(或峰高)

表 6 定性确证时相对离子丰度的最大允许偏差

单位：%

标准样品中某组分的定性离子的 相对离子丰度 (K_{std})	$K_{std} > 50$	$20 < K_{std} \leq 50$	$10 < K_{std} \leq 20$	$K_{std} \leq 10$
样品中某组分的定性离子的相对 离子丰度 (K_{std}) 允许的最大偏差	± 20	± 25	± 30	± 50

9.2 目标化合物的定量分析

目标化合物经定性鉴别后，根据定量离子的峰面积，用标准曲线法或平均响应因子法定量。

9.3 结果计算

9.3.1 标准曲线法

根据样品中氨基甲酸酯类农药的峰面积及对应的内标物峰面积和内标物浓度，按公式 (5) 计算样品中氨基甲酸酯类农药的质量浓度：

$$\rho_i = \frac{\left(\frac{A_i \times \rho_{is}}{A_{is}} - b \right) \times V_1}{a \times V} \quad (5)$$

式中： ρ_i ——样品中组分 i 的质量浓度， $\mu\text{g/L}$ ；

A_i ——样品中目标组分 i 的峰面积（或峰高）；

A_{is} ——样品中内标物的峰面积（或峰高）；

ρ_{is} ——样品中内标物的浓度， $\mu\text{g/L}$ ；

a ——标准曲线的斜率；

b ——标准曲线的截距；

V_1 ——定容后体积，ml；

V ——水样体积，ml。

9.3.2 平均响应因子法

采用平均响应因子法，按公式 (6) ~ (8) 计算。

$$\rho_i = \frac{V_1 \times A_i \times \rho_{is}}{V \times A_{is} \times RRF} \quad (6)$$

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

$$\overline{RRF} = \frac{\sum_i^n RRF_i}{n} \quad (8)$$

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

A_i ——样品中目标组分 i 的峰面积（或峰高）；

A_{is} ——样品中内标物的峰面积（或峰高）；

ρ_{is} ——样品中内标物的浓度， $\mu\text{g/L}$ ；

V_l ——定容后体积，ml；

V ——水样体积，ml；

RRF ——标准系列中目标物的相对响应因子，无量纲；

\overline{RRF} ——目标物的平均响应因子，无量纲；

n ——标准系列点数。

9.4 结果表示

直接进样法：当测定结果大于等于 10.0 $\mu\text{g/L}$ 时，数据保留三位有效数字；当结果小于 10.0 $\mu\text{g/L}$ ，保留至小数点后一位。

固相萃取法：当测定结果大于等于 10.0 ng/L 时，数据保留三位有效数字；当结果小于 10.0 ng/L ，保留至小数点后一位。

10 精密度和准确度

10.1 精密度

10.1.1 直接进样法

6 个实验室对含氨基甲酸酯类农药浓度为 2.0 $\mu\text{g/L}$ 、20.0 $\mu\text{g/L}$ 、80.0 $\mu\text{g/L}$ （以甲萘威计）的统一空白加标水样进行了 6 次重复测定：

实验室内相对标准偏差分别为：1.5%~11.6%、0.4%~9.2%、1.2%~9.6%；

实验室间相对标准偏差分别为：3.5%~11.9%、2.9%~12.5%、2.8~10.0%；

重复性限范围为：0.09 $\mu\text{g/L}$ ~1.60 $\mu\text{g/L}$ 、0.53 $\mu\text{g/L}$ ~16.4 $\mu\text{g/L}$ 、2.07 $\mu\text{g/L}$ ~51.6 $\mu\text{g/L}$ 。

再现性限范围为：0.10 $\mu\text{g/L}$ ~2.27 $\mu\text{g/L}$ 、0.70 $\mu\text{g/L}$ ~21.54 $\mu\text{g/L}$ 、2.39 $\mu\text{g/L}$ ~63.7 $\mu\text{g/L}$ 。

10.1.2 固相萃取法

6 个实验室对含氨基甲酸酯类农药浓度为 40.0 ng/L 、200 ng/L 、800 ng/L （以甲萘威计）的统一空白加标水样进行了 6 次重复测定：

实验室内相对标准偏差分别为：2.5%~15.3%、3.3%~13.2%、1.8%~10.4%；

实验室间相对标准偏差分别为：3.1%~15.4%、3.9%~14.5%、3.1~14.4%；

重复性限范围为：1.52 ng/L ~36.0 ng/L 、8.38 ng/L ~139 ng/L 、24.2 ng/L ~675 ng/L 。

再现性限范围为：1.88 ng/L ~36.4 ng/L 、15.2 ng/L ~154 ng/L 、31.6 ng/L ~704 ng/L 。

10.2 准确度

10.2.1 直接进样法

6 家实验室对地表水、地下水、废水三种类型水样进行加标量为 5.0 $\mu\text{g/L}$ 、80.0 $\mu\text{g/L}$ （以甲萘

威计)的加标回收实验,加标回收率范围分别为:89.1%~101%,89.8%~103%。

精密度和准确度结果统计见附录 B。

10.2.2 固相萃取法

6家实验室对地表水、地下水、废水三种类型水样进行加标量为100 ng/L、800 ng/L(以甲萘威计)的加标回收实验,加标回收率范围分别为:78.2%~99.7%,83.8%~101%。

精密度和准确度结果统计见附录 B。

11 质量保证和控制

11.1 空白分析

每次分析至少做一个试剂空白和全程序空白。以检查可能存在的干扰。

全程序空白中检出每个目标化合物的浓度不得超过方法的检出限,否则应重新采样。

11.2 平行样的测定

每20个样品或每批次(少于20个样品/批)需分析一个平行样。平行样的相对标准偏差应控制在20%以内。

11.3 基体加标

每20个样品或每批次(少于20个样品/批)需做1个基体加标样,加标样与原样品在完全相同的测试条件下进行分析。直接进样法加标回收率范围应在80%~110%之间,固相萃取法加标回收率应在65%~120%之间。

11.4 校准

11.4.1 初始校准

在初次使用仪器,或在仪器维修、更换色谱柱或连续校准不合格时需要进行初始校准。即建立校准曲线。

11.4.2 连续校准

用分析校准曲线的中间浓度点进行连续校准。每20个样品或每批次(少于20个样品/批)分析1次连续校准。按式(9)计算 C_c 与校准点 C_i 的相对偏差(D):

$$D = \frac{C_c - C_i}{C_i} \times 100 \% \quad (9)$$

式中:D—— C_c 与校准点 C_i 的相对偏差,%;

C_i ——校准点的质量浓度;

C_c ——测定的该校准点的质量浓度。

如果 $D \leq 20\%$,则初始标准曲线仍能继续使用;如果任何一个化合物的 $D > 20\%$,应重新绘制新的标准曲线。

12 废弃物的处理

使用过的标准物质不能随意倾倒,应集中存放。实验操作过程产生的有机溶剂废液,应交有资质的单位处置。

13 注意事项

13.1 氨基甲酸酯类农药部分组分沸点较低,氮吹浓缩时应控制较小流量,防止目标物挥发损失。

13.2 实验操作过程使用的有机溶剂具有较强的挥发性，应在通风橱内进行操作。

13.3 废水样品经 0.22 μm 滤膜过滤后仍然浑浊，则不能采用直接进样法进行分析，以免损伤仪器。

13.4 高浓度水样需稀释或减少取样量，使得最终定容后的进样样品浓度在标准曲线线性浓度的范围内，方可进样。

附录 A
(规范性附录)
方法的检出限和测定下限

表A.1给出了本方法中目标化合物的检出限和测定下限，固相萃取法以100 ml水样计。

表A.1 方法的检出限和测定下限

序号	化合物名称	英文简称	CAS号	直接进样法		固相萃取法	
				检出限 ($\mu\text{g/L}$)	测定下限 ($\mu\text{g/L}$)	检出限 (ng/L)	测定下限 (ng/L)
1	残杀威	Propoxur	114-26-1	0.4	1.6	7.3	29.0
2	甲萘威	Carbaryl	63-25-2	0.3	1.2	9.1	36.3
3	抗蚜威	Pirimicarb	23103-98-2	0.2	0.8	2.0	7.9
4	氯灭杀威	Carbanolate	671-04-5	0.2	0.8	5.3	21.4
5	猛杀威	Promecarb	2631-37-0	0.2	0.8	3.9	15.5
6	速灭威	Metolcarb	1129-41-5	0.3	1.2	4.0	16
7	异丙威	Isoprocarb	2631-40-5	0.2	0.8	2.9	11.8
8	混杀威	2,3,5-Trimethacarb	2655-15-4	0.3	1.2	6.3	25.3
9	仲丁威	Fenobucarb	3766-81-2	0.2	0.8	7.0	27.9
10	3-羟基克百威	3- Hydroxy carbofuran	16655-82-6	0.4	1.6	8.7	34.8
11	灭多威肟	Methomyl-oxime	13749-94-5	1.4	5.6	30.2	121
12	灭多威	Methomyl	16752-77-5	0.6	2.4	11.2	44.9
13	恶虫威	Bendiocarb	22781-23-3	0.6	2.4	6.7	26.8
14	克百威	Carbofuran	1563-66-2	0.1	0.4	4.3	17.3
15	灭虫威	Mercaptodimethur	2032-65-7	0.2	0.8	3.5	13.9

附录 B
(资料性附录)
方法的精密度和准确度

表 B.1 给出了直接进样法方法的重复性、再现性等精密度指标。

表 B.1 方法的精密度 (直接进样法)

化合物名称	精密度统计结果					
	加标浓度 ($\mu\text{g/L}$)	总均值 ($\mu\text{g/L}$)	实验室内相对 标准偏差 (%)	实验室间相对 标准偏差 (%)	重复性限 r ($\mu\text{g/L}$)	再现性限 R ($\mu\text{g/L}$)
残杀威	2.0	1.99	2.4-7.9	9.6	0.35	0.62
	20.0	19.5	1.3-7.3	5.7	2.74	3.99
	80.0	77.4	1.2-5.1	9.1	7.29	20.7
甲萘威	2.0	1.89	3.7-7.0	5.8	0.27	0.39
	20.0	19.1	1.7-6.5	10.8	2.47	6.20
	80.0	77.2	1.4-6.5	7.7	9.82	19.0
抗蚜威	0.5	0.47	3.1-9.5	4.4	0.09	0.10
	5.0	4.72	1.7-7.4	2.9	0.64	0.70
	20.0	19.0	1.5-7.4	2.8	2.07	2.39
氯灭杀威	1.0	0.94	2.7-10.5	8.3	0.19	0.28
	10.0	9.50	2.2-5.0	8.5	1.04	2.46
	40.0	38.3	1.5-6.2	5.5	4.88	7.40
猛杀威	1.0	0.92	1.8-9.3	11.9	0.17	0.34
	10.0	9.25	1.7-5.9	5.1	1.04	1.62
	40.0	37.5	2.3-6.5	8.0	5.44	9.76
速灭威	1.0	0.90	3.6-8.3	6.0	0.14	0.20
	10.0	9.21	1.7-6.7	5.7	1.30	1.89
	40.0	38.6	2.1-8.0	4.3	4.93	6.50
异丙威	0.5	0.49	3.8-8.1	6.4	0.09	0.12
	5.0	4.83	1.5-7.3	3.6	0.71	0.81
	20.0	18.9	1.4-7.7	7.9	2.49	4.78
混杀威	2.0	1.88	2.5-7.9	3.5	0.29	0.33
	20.0	19.4	0.7-8.6	6.7	2.70	4.40
	80.0	77.7	1.3-7.3	6.0	10.4	16.1
仲丁威	1.0	0.97	1.5-8.9	8.9	0.19	0.30
	10.0	9.52	1.9-5.8	5.2	1.12	1.71
	40.0	38.3	2.1-7.3	5.2	5.08	7.29
3-羟基克百威	2.0	1.84	3.2-3.8	9.2	0.31	0.55
	20.0	19.5	1.9-5.6	12.5	2.45	7.21
	80.0	75.9	1.8-5.7	10.0	7.95	22.5

灭多威肟	10.0	9.18	3.6-8.7	6.7	1.60	2.27
	100	94.8	1.6-9.2	5.82	16.39	21.51
	400	361	1.2-8.9	4.3	51.6	63.7
灭多威	2.0	1.87	3.2-7.5	6.5	0.33	0.46
	20.0	18.4	1.5-8.1	6.3	2.71	4.11
	80.0	74.9	1.9-5.1	8.6	10.9	20.7
恶虫威	2.0	1.93	2.0-9.4	5.2	0.36	0.43
	20.0	19.2	0.4-8.8	9.3	2.97	5.71
	80.0	76.6	1.3-7.1	5.0	8.25	13.0
克百威	0.5	0.47	2.4-11.6	6.2	0.09	0.12
	5.0	4.72	1.4-4.8	3.9	0.53	0.71
	20.0	18.7	1.2-9.6	7.7	2.77	4.78
灭虫威	0.5	0.48	5.5-11.0	7.4	0.10	0.14
	5.0	4.74	1.7-6.4	7.4	0.67	1.15
	20.0	18.9	1.4-7.9	8.4	2.52	4.98

表 B.2 给出了固相萃取方法的重复性、再现性等精密度指标。

表 B.2 方法的精密度（固相萃取法）

化合物名称	精密度统计结果					
	加标浓度 (ng/L)	总均值 (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 r (ng/L)	再现性限 R (ng/L)
残杀威	40.0	33.5	2.5-12.0	6.9	8.00	9.73
	200	160	3.8-7.2	6.8	29.3	40.7
	800	668	3.1-6.4	8.8	104	190
甲萘威	40.0	35.5	3.1-14.7	8.0	9.46	11.8
	200	183	3.5-5.8	9.1	25.5	51.9
	800	685	2.8-6.3	5.5	91.4	134
抗蚜威	10.0	8.7	4.4-10.2	14.5	1.92	3.95
	50.0	43.5	3.6-11.9	11.0	9.70	16.1
	200	162	3.7-7.6	4.4	26.8	31.7
氯灭杀威	20.0	15.7	4.6-12.7	3.9	3.87	3.92
	100	78.2	3.5-7.9	3.9	13.9	15.2
	400	321	5.1-10.4	6.2	65.2	81.8
猛杀威	20.0	16.8	6.1-11.0	12.7	3.94	6.98
	100	79.5	5.3-6.8	8.6	13.1	22.7
	400	343	4.2-6.9	14.1	52.8	144
速灭威	20.0	16.6	3.9-13.0	8.7	3.57	5.19
	100	78.7	3.3-6.5	7.4	12.3	19.8
	400	357	3.9-7.8	14.4	58.8	154
异丙威	10.0	7.8	5.6-12.0	11.9	2.09	3.22
	50.0	47.8	4.0-13.2	13.2	9.52	19.7
	200	198	4.2-7.4	11.6	34.2	71.5
混杀威	40.0	35.6	4.0-15.3	13.6	9.08	15.9
	200	172	4.2-9.3	11.0	36.0	62.0
	800	681	3.1-8.0	3.1	104	112
仲丁威	20.0	16.2	3.7-9.8	9.4	3.03	5.06
	100	78.8	4.1-8.1	9.7	14.3	25.0
	400	341	4.9-8.1	11.4	61.1	123
3-羟基克百威	40.0	35.2	3.9-14.5	15.4	9.35	17.4
	200	206	5.0-8.0	10.9	38.3	71.9
	800	807	3.2-7.1	9.5	117	240
灭多威肟	200	152	2.5-13.6	3.6	36.1	36.4
	1000	762	3.9-10.3	4.0	139	154
	4000	3178	4.3-10.3	2.1	675	703

灭多威	40.0	32.3	6.3-12.4	3.1	8.96	9.26
	200	158	3.9-8.0	14.5	24.0	67.8
	800	667	2.3-5.8	12.6	88.4	249
恶虫威	40.0	33.1	4.1-8.3	11.5	5.89	11.9
	200	165	3.6-9.1	11.6	24.8	58.1
	800	681	1.8-7.8	13.8	102	278
克百威	10.0	9.2	5.0-7.7	12.2	1.56	3.46
	50.0	42.2	4.3-10.5	14.1	9.31	18.7
	200	167	3.8-7.1	12.0	26.7	61.0
灭虫威	10.0	8.0	3.4-8.5	5.6	1.52	1.88
	50.0	42.7	5.1-8.0	11.1	8.38	15.3
	200	183	2.5-7.5	12.9	24.2	69.8

表 B.3 给出了直接进样法方法的准确度指标。

表 B.3 方法的准确度（直接进样法）

化合物名称	样品类型	加标浓度 ($\mu\text{g/L}$)	回收率范围 (%)	$\overline{p\%} \pm 2S_p$
残杀威	地表水	5.0	86.1-110	95.6 \pm 8.6
		80.0	92.7-113	98.6 \pm 7.4
	地下水	5.0	86.9-99.1	93.3 \pm 3.9
		80.0	95.2-101	96.8 \pm 2.1
	废水	5.0	85.3-108	90.2 \pm 6.9
		80.0	92.5-101	95.7 \pm 4.1
甲萘威	地表水	5.0	89.1-97.2	92.9 \pm 3.3
		80.0	90.5-112	98.8 \pm 7.4
	地下水	5.0	95.5-106	98.6 \pm 3.8
		80.0	93.9-101	97.4 \pm 3.0
	废水	5.0	90.1-108	98.5 \pm 6.0
		80.0	91.4-105	96.0 \pm 5.1
抗蚜威	地表水	1.3	91.0-102	94.5 \pm 4.9
		20.0	89.6-116	98.6 \pm 9.4
	地下水	1.3	90.4-105	98.7 \pm 5.7
		20.0	93.0-120	98.5 \pm 10.5
	废水	1.3	91.1-107	99.7 \pm 6.4
		20.0	85.3-115	102.9 \pm 11.7
氯灭杀威	地表水	2.5	82.2-101	92.9 \pm 6.3
		40.0	82.5-105	93.9 \pm 8.5
	地下水	2.5	86.8-100	93.6 \pm 5.2
		40.0	79.3-98.0	91.2 \pm 6.8
	废水	2.5	78.9-96.8	90.6 \pm 6.6
		40.0	82.4-104	91.3 \pm 9.5
猛杀威	地表水	2.5	77.3-95.2	90.4 \pm 6.6
		40.0	90.5-102	95.1 \pm 4.6
	地下水	2.5	84.3-99.6	92.8 \pm 5.4
		40.0	90.5-96.3	94.3 \pm 2.9
	废水	2.5	86.2-102	91.0 \pm 5.8
		40.0	90.3-98.8	93.5 \pm 3.4
速灭威	地表水	2.5	82.6-96.1	90.7 \pm 5.2
		40.0	87.4-103	94.7 \pm 6.0
	地下水	2.5	86.7-103	93.5 \pm 5.6
		40.0	89.5-99.0	95.6 \pm 3.6
	废水	2.5	82.4-103	91.5 \pm 7.1
		40.0	89.0-93.4	89.8 \pm 2.5

异丙威	地表水	1.3	76.5-103	95.6±9.77
		20.0	90.2-107	94.6±6.5
	地下水	1.3	78.1-104	98.6±10.1
		20.0	85.4-110	97.5±8.2
	废水	1.3	77.7-105	96.6±10.0
		20.0	81.9-109	97.4±10.2
混杀威	地表水	5.0	80.0-101	92.8±7.2
		80.0	89.9-105	98.0±5.7
	地下水	5.0	84.6-101	93.7±5.2
		80.0	88.3-108	97.5±6.7
	废水	5.0	84.7-100	92.7±5.8
		80.0	90.6-105	98.4±7.0
仲丁威	地表水	2.5	78.2-110	92.4±10.3
		40.0	91.4-105	97.2±4.9
	地下水	2.5	85.1-97.2	93.4±4.4
		40.0	90.5-105	95.6±5.2
	废水	2.5	86.4-101	91.9±5.8
		40.0	89.3-103	92.7±5.2
3-羟基克百威	地表水	5.0	87.5-106	97.5±6.8
		80.0	88.2-107	94.5±6.9
	地下水	5.0	88.5-102	95.2±4.8
		80.0	93.5-103	94.9±4.7
	废水	5.0	91.5-111	98.7±8.9
		80.0	89.8-105	96.6±6.8
灭多威肟	地表水	25.0	88.5-101	92.5±4.5
		400	82.0-98.1	91.8±5.7
	地下水	25.0	87.4-104	93.8±5.5
		400	86.5-96.2	92.1±4.1
	废水	25.0	84.8-93.7	89.1±3.6
		400	88.7-109	95.7±7.5
灭多威	地表水	5.0	86.0-103	93.4±5.0
		80.0	93.2-97.8	94.8±1.6
	地下水	5.0	90.1-95.9	92.9±2.1
		80.0	92.8-106	97.6±5.1
	废水	5.0	90.2-109	101.4±7.7
		80.0	92.3-104	95.5±4.4
恶虫威	地表水	5.0	83.7-95.8	91.3±4.2
		80.0	80.9-105	95.5±8.4
	地下水	5.0	82.8-101	93.5±6.5
		80.0	78.7-100	91.9±7.8
	废水	5.0	82.9-109	94.0±8.8
		80.0	80.2-102	93.1±7.7

克百威	地表水	1.3	91.6-103	97.2±4.6
		20.0	90.8-106	96.4±5.2
	地下水	1.3	91.4-103	97.7±4.9
		20.0	86.5-104	97.8±7.5
	废水	1.3	91.3-107	98.0±6.2
		20.0	84.0-108	98.3±9.3
灭虫威	地表水	1.3	74.2-110	93.5±12.5
		20.0	84.3-108	92.1±8.1
	地下水	1.3	80.9-100	92.4±6.9
		20.0	82.0-100	90.2±6.9
	废水	1.3	79.4-103	96.3±9.1
		20.0	84.1-99.4	91.6±6.5

表 B.4 给出了固相萃取法方法的准确度指标。

表 B.4 方法的准确度（固相萃取法）

化合物名称	样品类型	加标浓度 (ng/L)	回收率范围 (%)	$\overline{p\%} \pm 2S_p$
残杀威	地表水	100	80.5-88.0	83.9±2.9
		800	76.0-85.9	81.6±3.3
	地下水	100	81.5-90.0	85.7±3.5
		800	85.1-91.0	87.2±2.4
	废水	100	76.4-83.1	80.7±2.6
		800	74.5-90.2	82.9±5.2
甲萘威	地表水	100	81.7-90.1	84.7±3.2
		800	80.7-90.2	85.0±4.3
	地下水	100	79.1-116	93.6±12.2
		800	84.1-105	92.1±7.8
	废水	100	77.4-98.0	84.5±7.2
		800	82.3-101	89.7±6.9
抗蚜威	地表水	25.0	76.1-107	89.9±12.0
		100	81.0-102	91.8±9.6
	地下水	25.0	76.6-108	89.6±11.9
		100	81.4-108	88.1±10.0
	废水	25.0	74.2-112	94.9±16.0
		100	81.2-109	89.4±11.5
氯灭杀威	地表水	50.0	74.6-80.5	78.4±2.3
		400	78.5-97.0	83.4±7.0
	地下水	50.0	77.0-111	84.1±13.6
		400	80.0-89.0	84.1±3.7
	废水	50.0	75.6-97.6	83.0±7.8
		400	82.5-95.0	86.7±4.6
猛杀威	地表水	50.0	74.0-91.5	83.7±5.9
		400	77.5-102	89.6±11.0
	地下水	50.0	75.0-92.7	83.3±6.1
		400	78.6-92.4	86.5±4.7
	废水	50.0	77.5-84.2	81.9±2.6
		400	82.9-102	89.6±6.7
速灭威	地表水	50.0	73.4-102	89.1±12.6
		400	80.1-105	93.1±8.8
	地下水	50.0	75.3-110	88.6±11.6
		400	82.4-106	90.1±8.8
	废水	50.0	76.0-87.8	83.4±4.5

		400	79.4-105	89.2±8.9
异丙威	地表水	25.0	80.7-119	92.0±14.2
		200	82.2-101	87.5±6.9
	地下水	25.0	85.4-110	94.6±11.5
		200	77.2-114	93.7±13.7
	废水	25.0	81.8-106	88.5±9.6
		200	76.4-106	92.0±10.2
混杀威	地表水	100	84.0-93.3	87.3±3.7
		800	82.5-101	87.9±6.8
	地下水	100	79.7-96.3	86.2±5.7
		800	86.7-96.8	89.9±4.6
	废水	100	77.3-109	88.2±10.3
		800	78.3-87.4	83.5±3.4
仲丁威	地表水	50.0	78.8-102	86.7±9.4
		400	81.1-92.6	85.8±4.4
	地下水	50.0	77.7-106	90.1±11.4
		400	84.0-105	91.0±9.9
	废水	50.0	77.9-87.0	83.8±4.8
		400	83.0-91.8	87.4±3.3
3-羟基克百威	地表水	100	72.7-107	88.0±12.2
		800	79.8-106	85.5±10.1
	地下水	100	83.5-110	99.7±12.0
		800	77.9-103	89.5±10.6
	废水	100	75.1-110	86.0±13.1
		800	85.9-106	90.5±8.4
灭多威肟	地表水	500	74.2-96.0	78.6±8.4
		4000	75.5-87.0	80.4±4.3
	地下水	500	72.1-95.7	81.2±7.9
		4000	76.2-96.8	82.5±7.6
	废水	500	66.1-86.7	76.6±6.2
		4000	78.5-88.1	82.3±4.1
灭多威	地表水	100	75.3-111	88.7±11.2
		800	78.2-97.4	86.1±6.1
	地下水	100	78.2-99.0	86.2±7.4
		800	78.9-102	86.3±8.3
	废水	100	74.4-92.0	84.4±6.4
		800	78.8-121	84.7±6.2
恶虫威	地表水	100	78.9-103	90.2±10.0
		800	84.1-103	89.6±7.1
	地下水	100	75.8-93.6	88.3±6.6
		800	64.0-92.4	84.1±10.3
	废水	100	75.9-107	87.2±10.7
		800	82.9-89.1	86.2±2.7

克百威	地表水	25.0	79.0-105	85.3±9.9
		200	80.2-109	89.3±10.9
	地下水	25.0	80.4-110	92.7±12.4
		200	82.0-111	98.0±13.7
	废水	25.0	75.3-111	97.5±16.0
		200	79.2-114	97.1±16.4
灭虫威	地表水	25.0	78.5-92.9	85.7±5.4
		200	76.1-89.8	83.3±4.7
	地下水	25.0	78.2-103	89.1±10.4
		200	82.1-90.7	85.7±3.0
	废水	25.0	81.2-93.3	85.0±5.0
		200	82.6-94.0	86.3±4.3