

附件7

《水质 百菌清及拟除虫菊酯类农药的测定 气相色谱
—质谱法》
(征求意见稿)
编制说明

《水质 百菌清及拟除虫菊酯类农药的测定 气相色谱-质谱法》

编制组

二〇一五年三月

项目名称：水质 百菌清及拟除虫菊酯类农药的测定 气相色谱-质谱
法

项目统一编号：2011-11

承担单位：国家环境分析测试中心

编制组主要成员：张利飞、钮珊、张秀蓝、史双昕、周丽、郭婧、杨
文龙、董亮、刘金林、杜兵、黄业茹

标准所技术管理负责人：雷晶、周羽化

标准处项目负责人：雷晶、吴文晖

目 录

1.项目背景.....	1
1.1 任务来源.....	1
1.2 工作过程.....	1
2 标准制修订的必要性分析.....	2
2.1 拟除虫菊酯类农药及百菌清的环境危害	2
2.2 相关环保标准和环保工作的需要.....	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.....	9
4 标准制修订的基本原则和技术路线.....	11
4.1 标准制修订的基本原则.....	11
4.2 标准制修订的技术路线.....	11
5.方法研究报告.....	13
5.1 方法研究的目标.....	13
5.2 方法原理.....	14
5.3 目标化合物确定.....	14
5.4 试剂和材料.....	14
5.5 仪器和设备.....	22
5.6 样品.....	22
5.7 分析步骤.....	23
5.8 结果计算与表示.....	27
5.9 检出限和测定下限.....	27
5.10 精密度和准确度.....	31
5.11 质量控制和质量保证	40
6 方法验证.....	41
6.1 方法验证方案.....	41
6.2 方法验证过程.....	41
6.3 方法验证结论.....	42
7 与开题报告的差异说明.....	42
8 标准实施建议.....	42
9 参考文献.....	43
附件一 方法验证报告	45
1 实验室基本情况.....	46
2 方法验证数据汇总.....	94
3 方法验证结论.....	115

《水质 百菌清及拟除虫菊酯类农药的测定 气相色谱-质谱法》

编制说明

1.项目背景

1.1 任务来源

2011 年 3 月，国家环境保护部办公厅发布了《关于开展 2011 年度国家环境保护标准制修订项目工作的通知》（环办函[2011] 312 号），下达了《水质 溴氰菊酯等拟除虫菊酯类农药及百菌清的测定 气相色谱-质谱法》标准制订项目，项目统一编号为 2011-11。国家环境分析测试中心独立承担了该标准的编制工作。

1.2 工作过程

1.2.1 任务下达后标准编制组所展开的相关调查、研究工作

中日友好环境保护中心国家环境分析测试中心接到此任务后，于 2011 年 5 月成立了标准编制组，召开了标准制修订工作启动会。随后标准编制组开始查阅国内外相关文献资料，查阅的相关文献主要集中在溴氰菊酯等拟除虫菊酯类农药及百菌清的国内外分析方法和限值标准方面，重点考察了气相色谱-质谱法测定溴氰菊酯等拟除虫菊酯类农药及百菌清的应用情况。同时对该方法的适用范围、优点、检出限等应用情况进行分析，为标准的制修订工作积累了经验。

1.2.2 标准开题论证会情况

2012 年 5 月 29 日，组织专家进行标准开题论证，论证委员会听取了标准主编单位所作的标准开题论证报告和标准初稿内容介绍，经质询、讨论，形成以下论证意见：1、标准主编单位提供的材料齐全，内容较为详实完整，格式较规范；2、标准主编单位对国内外相关标准及文献进行了充分调研；3.本标准适用范围、主要内容及编制标准的技术路线较为合理可行。论证委员会通过该标准的开题论证，提出以下具体修改意见和建议。1、按照《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》（HJ 168-2010）和《国家环境污染物监测方法标准制修订工作暂行要求》（环科函[2009]10 号）的要求开展实验、验证和标准草案的编制工作；2、由于拟除虫菊酯种类很多，为满足《农药工业水污染物排放标准 菊酯类》^[1]的要求，建议将标准名称改为《水质 百菌清及拟除虫菊酯类农药的测定 气相色谱-质谱法》；3、鉴于现有的地表水环境质量和废水排放标准及我国生产拟除虫菊酯类农药的实际情况，同意方法草案中确定的目标化合物；4、进一步完善质量保证和质量控制内容；5、为配合《农药工业水污染物排放标准 菊酯类》标准的颁布，建议加快标准制定的工作进度。

1.2.3 项目研究工作

开题论证后，根据专家的建议和既定的技术路线，编制组进一步开展优化前处理条件、参数和样品分析仪器条件等，于 2013 年 11 月优化后完善编制说明和标准草案，并组织 6 家实验室进行方法验证，于 2014 年 10 月开始统计和编写验证报告，进行数据汇总和整理分析工作。

1.2.4 编写标准方法征求意见稿和编制说明

2015 年 3 月, 根据国家环境保护部颁布的《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》(HJ 168-2010), 《国家环境保护标准制修订工作管理办法》(国家环保总局 2006 年第 41 号公告), 《国家环境污染物监测方法制修订工作暂行要求》(环科函[2009]10 号)的相关要求编写完成标准征求意见稿和编制说明, 并上报环境标准研究所和科技标准司标准处。

2 标准制修订的必要性分析

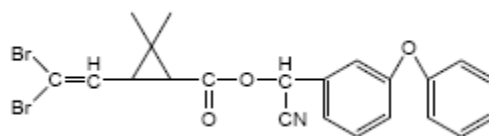
2.1 拟除虫菊酯类农药及百菌清的环境危害

拟除虫菊酯类农药是一类模拟天然除虫菊酯素的化学结构而合成的农药, 亦称仿生合成农药。具有杀虫谱广、药效高、对哺乳类动物毒性一般较低、环境残留时间短特点, 同时还有杀螨、杀菌和抑制霉菌作用。拟除虫菊酯为我国应用广泛的杀虫剂, 在我国使用的有 20 多种, 其生产与使用量仅次于有机磷杀虫剂。拟除虫菊酯类农药多为黏稠油状液体, 为黄色或黄褐色, 易溶于有机溶剂, 难溶于水, 多不易挥发, 在酸性溶液中稳定存在, 遇碱分解失效。根据应用范围, 拟除虫菊酯类杀虫剂可分为农用拟除虫菊酯和卫生用拟除虫菊酯两大类。农用拟除虫菊酯包括氯氰菊酯、高效氯氰菊酯、溴氰菊酯、甲氰菊酯、氰戊菊酯、氯氟氰菊酯、氟氯氰菊酯、联苯菊酯等; 卫生用拟除虫菊酯包括丙烯菊酯、胺菊酯、丙炔菊酯、氯菊酯、苯醚菊酯等, 这些品种在我国都已工业化生产。登记次数最多的拟除虫菊酯原药品种依次为氯氰菊酯、氯氟氰菊酯、氰戊菊酯、丙烯菊酯、溴氰菊酯、甲氰菊酯、氯菊酯、联苯菊酯、胺菊酯等。其中前 8 种菊酯类农药占我国主要拟除虫菊酯(原药)产品产量的 90%以上^[1]。

百菌清是一种非内吸性广谱杀菌剂, 商品名为达克宁、菌乃安, 敌克等, 是一个高效、广谱、安全的杀菌剂, 该药剂可用于水稻、麦类、蔬菜、果树、花生、茶树、橡胶、林木及高尔夫球场的草坪等多种作物的多种病害的防治, 也可用于工业上皮革、涂料等品种的防霉。作为常用的工农业杀菌剂, 百菌清水悬浮剂的用量很大。

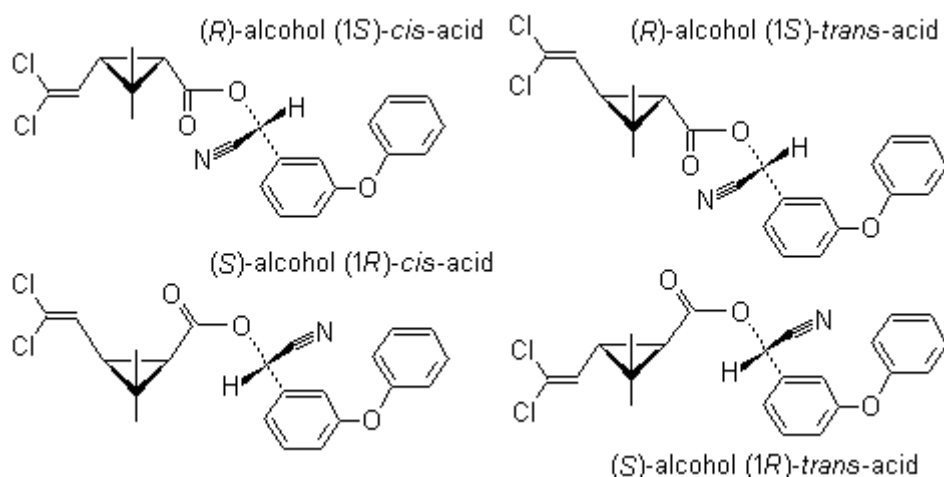
2.1.1 溴氰菊酯

中文通用名称: 溴氰菊酯; 英文通用名称: deltamethrin; 化学名称: α -氰基-3-苯氧基苄基-(1RS)顺式-3-(2,2-二溴乙烯基)-2,2-甲基环丙烷羧酸酯; CAS 号: 52918-63-5; 分子式: $C_{22}H_{19}O_3NBr_2$; 相对分子量: 505.2; 结构式:



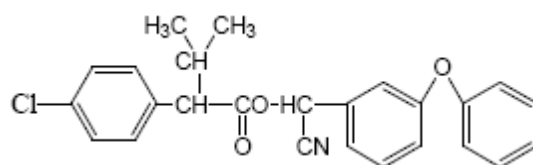
2.1.2 氯氰菊酯

中文通用名称: 氯氰菊酯(高效氯氰菊酯); 英文通用名称: cypermethrin (beta-cypermethrin); 化学名称: (RS)-(α -氰基-3-苯氧基苄基)(RS)-3-(2,2-二氯乙烯基)-2,2-二甲基环丙烷羧酸酯; CAS 号: 52315-07-8; 分子式: $C_{22}H_{19}Cl_2NO_3$; 相对分子质量: 416.3; 结构式:



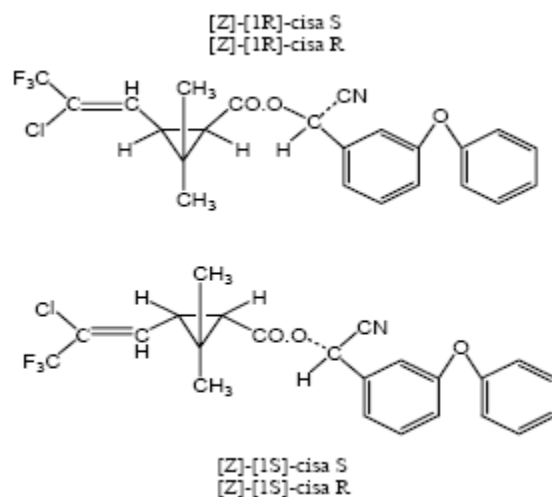
2.1.3 氰戊菊酯

中文通用名称：氰戊菊酯；英文通用名称：fenvaterate；化学名称：(R,S)-2-(4-氯苯基)-3-甲基丁酸(R,S)- α -氰基-3-苯氧基苄基酯；CAS 号：51630-58-1；分子式： $C_{25}H_{22}ClNO_3$ ；相对分子质量：419.9；结构式：



2.1.4 氯氟氰菊酯

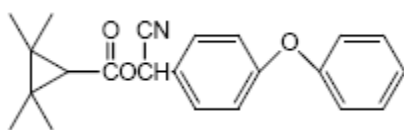
中文通用名称：氯氟氰菊酯、三氟氯氰菊酯、功夫菊酯；英文通用名称：lambda-cyhalothrin；化学名称： α -氰基-3-苯氧基苄基-3-(α -氯-3,3,3-三氟-1-丙烯基)-2,2-二甲基环丙烷羧酸酯 (Z)(1R)cis α S,(2) (1S)cis α R1:1 混合物；CAS 号：68085-85-8，91465-08-6；分子式： $C_{23}H_{19}ClF_3NO_3$ ；相对分子质量：449.9；结构式：



2.1.5 甲氰菊酯

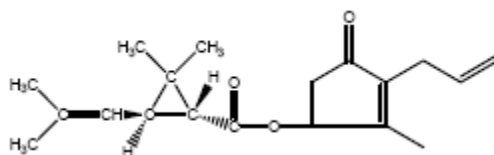
中文通用名称：甲氰菊酯；英文通用名称：fenprothrin；化学名称：2,2,3,3-四甲基环丙烷羧酸 (R,S)- α -氰基-3-苯氧基苄基酯；CAS 号：39515-41-8；分子式： $C_{22}H_{22}O_3N$ ；相

对分子质量：349.4；结构式：



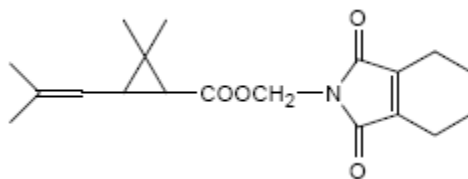
2.1.6 丙烯菊酯

中文通用名称：丙烯菊酯、富右旋反式丙烯菊酯；英文通用名称：rich-d-trans allethrin；
化学名称：富-(1R)-反式菊酸-(R,S)-2-甲基-3-烯丙基-4-氧代-环戊-2-烯基酯；CAS 号：584-79-2；
分子式：C₁₉H₂₆O₃；相对分子质量：302.4；结构式：



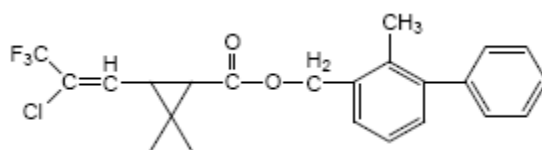
2.1.7 胺菊酯

中文通用名称：胺菊酯；英文通用名称：tetramethrin；化学名称：(R,S)顺、反-2,2-二甲基-3-(2-甲基-1-丙烯基)环丙烷羧酸-3,4,5,6-四氢苯二甲酰亚胺基甲基酯；CAS 号：7696-12-0；
分子式：C₁₉H₂₃O₄N；相对分子质量：331.1；结构式：



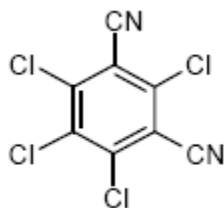
2.1.8 联苯菊酯

中文通用名称：联苯菊酯；英文通用名称：bifenthrin；化学名称：(1R,S)-顺式-(Z)-2,2-二甲基-3-(2-氯-3,3,3-三氟-1-丙烯基)环丙烷羧酸-2-甲基-3-苯基苄酯；CAS 号：82657-04-3；
分子式：C₂₃H₂₂O₂F₃Cl；相对分子质量：422.9；结构式：



2.1.9 百菌清

中文通用名称：百菌清；英文通用名称：chlorothalonil；化学名称：2,4,5,6-四氯-1,3-苯二甲腈；CAS 号：1897-45-6；分子式：C₆N₂Cl₄；相对分子质量：265.9；结构式：



化合物的其它理化性质见下表 2-1

表 2-1 化合物理化性质

序号	化合物名称	熔点 (°C)	沸点 (°C)	溶解度 (μg/L 水中 25°C)	LD ₅₀ (mg/kg 大鼠经口)
1	溴氰菊酯	100	300	≤ 2	138.7
2	氯氰菊酯	80	195	4	251
3	氰戊菊酯	60	300	2	451
4	氯氟氰菊酯	49	190	< 1000	166
5	甲氰菊酯	50	140	330	541
6	丙烯菊酯	--	170	4600	432
7	胺菊酯	80	190	4600	>5000
8	联苯菊酯	70	744	100	55
9	百菌清	250	350	600	10000

中华人民共和国国家职业卫生标准《职业性急性拟除虫菊酯中毒诊断标准》(GBZ 43-2002)^[2] 规定, 标准适用于在职业活动中因接触较高浓度或较大量的含 α -氰基的拟除虫菊酯类杀虫剂(如溴氰菊酯、氰戊菊酯、氯氰菊酯等)引起的急性中毒。不同品种的含 α -氰基的拟除虫菊酯类杀虫剂, 对职业接触者引起的不良反应和中毒症状基本相似。接触后不良反应中以面部异常感觉较为常见, 且多于停止接触 24 小时后恢复, 可伴眼、鼻粘膜刺激症状。污染粘膜(如眼部、会阴部)可引起局部红肿, 部分患者皮肤可出现红斑、丘疹和大疱。

2.2 相关环保标准和环保工作的需要

《生活饮用水卫生标准》(GB/T5749-2006)^[3] 和《地表水环境质量标准》(GB 3838-2002)^[4] 中对百菌清和溴氰菊酯规定了统一的标准限定值, 百菌清为 0.01mg/L, 溴氰菊酯为 0.02mg/L。同时规定所采用分析方法的最低检出限分别为 0.0004 mg/L 和 0.0002 mg/L。

《农药工业水污染物排放标准 菊酯类》(征求意见稿)^[1] 规定了 8 种拟除虫菊酯类农药原药生产过程中污水总排放水污染物排放限值。其中, 溴氰菊酯和氯氟氰菊酯均为 0.001 mg/L, 氯氰菊酯、氰戊菊酯、甲氰菊酯、丙烯菊酯、胺菊酯和联苯菊酯均为 0.005 mg/L。《有机氯类农药工业水污染物排放标准》(征求意见稿)^[5] 规定了百菌清在现有和新建企业水污染物特别排放限值为 2.0 mg/L。表 2-2 是国内标准中百菌清和拟除虫菊酯类农药的排放浓度限值。

表 2-2. 国内百菌清和除虫菊酯类农药的排放浓度限值

标准名称	标准号	项目名称	浓度限值 (单位: mg/L)
生活饮用水卫生标准	GB/T5749-2006	百菌清	0.01
		溴氰菊酯	0.02
地表水环境质量标准	GB 3838-2002	百菌清	0.01

		溴氰菊酯	0.02
农药工业水污染物排放标准 菊酯类	征求意见稿	溴氰菊酯、氯氟氰菊酯	0.001
		氯氰菊酯、氰戊菊酯、甲 氰菊酯、丙烯菊酯、胺菊 酯、联苯菊酯	0.005
有机氯类农药工业水污染物排放 标准	征求意见稿	百菌清	2.0

加拿大水质标准（The Canadian water quality guideline）规定淡水中溴氰菊酯的规定值为 0.4 ng/L，对海水中的溴氰菊酯没有推荐规定值。

饮用水水源保护是我国环境保护的一项重点工作，《地表水环境质量标准》（GB 3838-2002）^[4] 中规定百菌清和拟除虫菊酯（溴氰菊酯）的检测方法采用《生活饮用水卫生标准》（GB/T 5749-2006）^[3] 中规定的方法。该方法是用石油醚液液萃取法提取水中的百菌清和溴氰菊酯，气相色谱-电子捕获检测器测定。《农药工业水污染物排放标准 菊酯类》（征求意见稿）^[1] 在规范性附录 A 和附录 B 中规定了工业用水和地面水体中上述 8 种拟除虫菊酯的测定方法。该方法以正己烷作为提取溶剂采用液液萃取法提取水中的拟除虫菊酯农药，毛细管气相色谱-电子捕获检测器测定。《有机氯类农药工业水污染物排放标准》（征求意见稿）^[5] 在规范性附录 A 中规定了废水中三氯杀螨醇和百菌清的气相色谱-质谱法测定。该方法采用 C18 固相萃取盘富集吸附水样中目标组分，以二氯甲烷洗脱、浓缩，用选择离子监测的质谱扫描模式进行定性定量分析水样测定。

《生活饮用水卫生标准》（GB/T 5749-2006）和《农药工业水污染物排放标准 菊酯类》（征求意见稿）在规范性附录 A 和附录 B 提供的测定方法所采用的萃取溶剂石油醚和正己烷都比水轻，给液液萃取过程带来不便，且上述方法均缺乏对样品的净化环节。此外，采用气相色谱-电子捕获检测器相对于质谱的定性误差较大，尤其在复杂水样的多种拟除虫菊酯测定过程中更为明显。

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

对于各类水体中溴氰菊酯等拟除虫菊酯类农药及百菌清的测定，主要国家和地区采用的方法大多由美国环境保护局（EPA）规定。西班牙学者 Feo 综述了环境样品中拟除虫菊酯杀虫剂测定方法的研究进展，液液萃取和固相萃取是水样中拟除虫菊酯杀虫剂提取的常用技术^[6]。

美国国家环保局（U.S. Environmental Protection Agency）制定了一系列的标准分析方法用于环境监测领域。其中 EPA Method 500 系列标准分析方法（508.1 和 525.2）为饮用水中有机物的分析方法，EPA Method 600 系列标准分析方法（608.2）为城市和工业废水中有机化合物的分析方法，EPA Method 3500 系列（3510、3520 和 3535）是半（非）挥发性有机物的提取方法，EPA Method 8000 系列（8081 和 8270）是有机物分析方法，还包括 EPA 的其他相关方法（1660 和 1699）都是与本标准制定相关。具体调研的相关分析方法汇总如下：

美国 EPA 方法 508.1（液固萃取电子捕获气相色谱法测定有机氯杀虫剂、除草剂和有机卤化物，1995 年）^[7] 测定的农药包含百菌清和氯菊酯。该方法将 1 升水样，用固相萃取（盘）法（SPE C18 disk）进行富集。依次用 5 mL 乙酸乙酯:二氯甲烷（1:1）、甲醇、水对萃取盘进行活化，水样进行富集前需加入 5 mL 甲醇混匀，目标化合物的淋洗依次为 5 mL 乙酸乙酯、5 mL 二氯甲烷和 3 mL 乙酸乙酯:二氯甲烷（1:1）。该方法的检出限为百菌清 2 pg/L，顺

反氯菊酯 7-8 pg/L。方法回收率当添加低浓度 (10 pg/L) 时, 百菌清、顺式氯菊酯和反式氯菊酯的回收率 (相对标准偏差) 分别为 70% (10%)、110% (20%) 和 80% (33.8%); 当添加浓度为 30 pg/L 时, 回收率分别为 106% (19.5%)、81.2% (17.8%) 和 111% (13.4%); 当添加浓度为 48 pg/L 时, 回收率分别为 123% (6%)、102% (18.9%) 和 117% (11.7%); 当添加浓度为 96 pg/L 时, 回收率分别为 82.5% (9.2%)、81.3% (11.1%) 和 85.2% (11.1%)。说明利用该方法在不同添加浓度水平下, 除对百菌清在低浓度下的回收率偏低 (70%) 外, 对氯菊酯的回收率在 80%-120% 之间。

美国 EPA 方法 525.2 (液固萃取毛细管柱气相色谱质谱法测定饮用水中的有机物, 1995 年)^[8] 测定的有机物包含百菌清、顺式氯菊酯和反式氯菊酯。采用固相萃取柱 (SPE C18) 或固相萃取盘 (SPE C18 47 mm, 0.5 mm) 对 1 升水样中的有机物进行富集。C18 柱的活化依次采用 5 mL 乙酸乙酯、5 mL 二氯甲烷 (每次都要抽干), 然后再用 10 mL 甲醇、10 mL 水 (注意不要抽干), 接着上水样 (1 升水样中需加入 5 mL 甲醇混匀, 保证水样 pH 值为 2), 抽干 10 min, 有机物的淋洗依次用 5 mL 乙酸乙酯、5 mL 二氯甲烷, 过无水硫酸钠浓缩; C18 盘的活化依次采用 5 mL 乙酸乙酯: 二氯甲烷 (1:1) (需浸泡 1 min 后抽干)、5 mL 甲醇 (需浸泡 1 min 后再抽去但不要抽干)、5 mL 水 (注意不要抽干), 接着上水样 (每 1 升水样中需加入 5 mL 甲醇混匀, 保证水样 pH 值为 2), 抽干 10 min, 有机物的淋洗依次用 5 mL 乙酸乙酯、5 mL 二氯甲烷, 过无水硫酸钠浓缩至 0.5-1 mL。当水样添加浓度在 500 ng/L 左右, 利用 C18 柱富集水样中的百菌清、顺式氯菊酯和反式氯菊酯的回收率 (相对标准偏差) 分别为 113% (6.9%)、121% (3.7%)、109% (2.7%)。方法检出限分别为 120、34、67 ng/L。利用 C18 盘富集水样中的百菌清、顺式氯菊酯和反式氯菊酯的回收率 (相对标准偏差) 分别为 116% (6.5%)、126% (3.3%)、118% (1.9%)。方法检出限分别为 110、31、51 ng/L。

美国 EPA 方法 608.2 (城市和工业废水中特定有机氯农药的测定)^[9] 测定的农药包含百菌清和氯菊酯。将 1 升水用 60 mL 二氯甲烷振荡萃取 2 min, 静置 10 min, 重复一次, 过无水硫酸钠后浓缩至 10 mL, 用气相色谱电子捕获检测器测定。方法检出限分别为 1 和 200 ng/L。对于百菌清、顺式氯菊酯和反式氯菊酯, 该方法低浓度 (10 ug/L 左右) 添加时回收率 (相对标准偏差) 分别为 84.4% (16.4%)、99.5% (18.8%) 和 78.8% (16.1%), 高浓度 (1000 ug/L 左右) 添加时分别为 94.9% (22.5%)、77.5% (10.6%) 和 88.9% (19.6%)。

美国 EPA 方法 1660 (城市和工业废水中除虫菊酯和拟除虫菊酯的测定 (高效液相色谱法紫外检测器), 1993 年)^[10] 测定的农药包含丙烯菊酯、氟氯氰菊酯两种除虫菊酯类农药和 pyrethrin、苄呋菊酯 (resmethrin)、氰戊菊酯、氯菊酯、苯醚菊酯、胺菊酯六种拟除虫菊酯类农药。该方法将 750 mL 水样以乙腈为萃取溶剂采用液液萃取法进行富集。

美国 EPA 方法 8081B (气相色谱法测定有机氯农药, 2000 年 11 月)^[11] 测定的农药包含百菌清和氯菊酯。该方法将 1 升水样参考 EPA 方法 3510C (分液漏斗液液萃取法, 1996 年 12 月)^[12]、EPA 方法 3520C (连续液液萃取, 1996 年 12 月)^[13] 或 EPA 方法 3535 (固相萃取, 1996 年 12 月)^[14] 进行。其中 3510C 和 3520C 相似, 用 60 mL 二氯甲烷振荡 1-2 min, 萃取三次后合并萃取液, 净化或直接浓缩 (该方法被澳大利亚昆士兰州政府水环境中联苯菊酯、高效氯氰菊酯和 Syn Pyrethroids 监测的推荐使用方法 (WMO010: Water Monitoring Data Collection Standards (Version 2.1) March 2007)); 3535 是用 C18 固相萃取盘富集目标化合物, 萃取盘的活化依次用 20 mL 二氯甲烷、20 mL 甲醇 (注意不要抽干)、20 mL 水。样品的淋洗用 15 mL 二氯甲烷。

美国 EPA 方法 8270D (气相色谱质谱法测定半挥发性有机化合物, 2007 年 2 月)^[15] 中的半挥发性有机化合物不包括百菌清和拟除虫菊酯, 其水样的前处理方法是参考 EPA 方法 3500 系列。

美国 EPA 方法 1699 (高分辨气相色谱-高分辨质谱法测定水体、土壤、沉积物、生物固

体和组织中的农药，2007 年 12 月）^[16] 测定的农药包含百菌清、氯氰菊酯和氯菊酯。其中水体（体积为 1 升）中农药的富集方式分两种，液液萃取法是以二氯甲烷为萃取溶剂，分三次进行，每次用量为 100 mL，最后浓缩时加 1 mL 甲苯防止旋转蒸发干；另一种富集的方式是固相萃取（盘）法（SPE C18 disk），依次用 15 mL 二氯甲烷、丙酮活化萃取盘，抽干后再依次用 20 mL 甲醇和水进行预淋洗，随后将水样以一定的速度通过萃取盘进行富集，样品的淋洗步骤依次为 4-5 mL 丙酮和 20 mL 二氯甲烷。对于上述三种物质的方法检出限在 35-66 pg/L 之间，最低定量限为 100-200 pg/L。采用该方法获得的回收率百菌清为 46.46%，相对标准偏差 5.82%；氯氰菊酯的回收率为 93.57%（4.08%）；氯菊酯的回收率为 144.77%（3.66%）。美国 EPA 方法信息汇总见表 3-1。

表 3-1. 与本标准相关的美国 EPA 方法信息汇总表

方法编号	水样体积	萃取方式	萃取（洗脱）液	目标物及回收率
Method 508.1 (1995)	1000mL	固相萃取盘 SPE C18 disk	5 mL 乙酸乙酯、5 mL 二氯甲烷和 3 mL 乙酸乙酯:二氯甲烷（1:1）	百菌清、顺式氯菊酯和反式氯菊酯的回收率（相对标准偏差）分别为 70%（10%）、110%（20%）和 80%（33.8%）
Method 525.2 (1995)	1000mL， 饮用水	固相萃取柱 （SPE C18） 或固相萃取 盘（SPE C18 47 mm, 0.5 mm）	5 mL 乙酸乙酯、5 mL 二氯甲烷	C18 柱：百菌清、顺式氯菊酯和反式氯菊酯的回收率（相对标准偏差）分别为 113%（6.9%）、121%（3.7%）、109%（2.7%）；C18 盘：百菌清、顺式氯菊酯和反式氯菊酯的回收率（相对标准偏差）分别为 116%（6.5%）、126%（3.3%）、118%（1.9%）
Method 608.2	1000mL， 城市和工业废水	液液萃取	60 mL 二氯甲烷， 重复一次	百菌清、顺式氯菊酯和反式氯菊酯的回收率（相对标准偏差）分别为 84.4%（16.4%）、99.5%（18.8%）和 78.8%（16.1%）
Method 1660 (1993)	750mL， 城市和工业废水	液液萃取	乙腈（HPLC-UV）	丙烯菊酯、氟氯氰菊酯两种除虫菊酯类农药和 pyrethrin、苄呋菊酯（resmethrin）、氰戊菊酯、氯菊酯、苯醚菊酯、胺菊酯
Method 8081B (2000)	1000mL	液液萃取或 C18 固相萃取 盘	60 mL 二氯甲烷， 重复三次；15 mL 二氯甲烷	百菌清和氯菊酯（2007 年，液液萃取法被澳大利亚昆士兰州政府水环境中联苯菊酯、高效氯氰菊酯和 Syn Pyrethroids）
Method 8270D (2007)	1000mL	液液萃取或 C18 固相萃取 盘	60 mL 二氯甲烷， 重复三次；15 mL 二氯甲烷	半挥发性有机化合物，但不包括百菌清和拟除虫菊酯
Method 1699 (2007)	1000mL	液液萃取或 C18 固相萃取 盘	100 mL 二氯甲烷， 重复三次； 4-5 mL 丙酮和 20 mL 二氯甲烷	百菌清、氯氰菊酯和氯菊酯的回收率（相对标准偏差）分别为 46.46%（5.82%）、93.57%（4.08%）和 144.77%（3.66%）

除美国 EPA 的相关标准分析方法外，还有一些机构或组织公开的相关研究报告或文献，汇总如下：

Hladik 等^{[17][18]} 研发了环境样品中拟除虫菊酯类农药分析方法。测定的农药包含丙烯菊酯（Allethrin）、联苯菊酯（Bifenthrin）、百树菊酯（Cyfluthrin）、高效氯氟氰菊酯（λ-Cyhalothrin）、高效氯氰菊酯（Cypermethrin）、溴氰菊酯（Deltamethrin）、高效氰戊菊酯（Esfenvalerate）、甲氰菊酯（Fenpropathrin）、氟胺氰菊酯（τ-Fluvalinate）、氯菊酯（Permethrin）、苄呋菊酯

(Resmethrin)、苯醚菊酯 (Sumithrin)、七氟菊酯 (Tefluthrin) 和胺菊酯 (Tetramethrin) 共 14 种。该方法是由美国地质调查局 (United States Geological Survey, 简称 USGS)、美国加州渔猎局 (California Department of Fish and Game, 简称 CDFG)、美国加州食品农业部 (California Department of Food and Agriculture, 简称 CDFA) 和加州杀虫剂管理部 (California Department of Pesticide Regulation, 简称 CDPR) 联合开发。其中, CDFG 和 CDFA 对水体中拟除虫菊酯类农药的提取方式均为液液萃取法, 取水样 1 升, 依次用 120 mL 二氯甲烷振荡 5 min 萃取, 静置 10 min 收集。回收率在 88.1%-106% 之间, 方法检出限在 1-3 pg/L。USGS 采用固相萃取柱 (SPE Oasis HLB 500 mg, 6 mL) 提取, 先将 1 升水样过玻璃纤维滤膜去除固相颗粒物, HLB 柱活化依次采用 12 mL 乙酸乙酯、12 mL 甲醇和 6 mL 水, 固定水样流速 10 mL/min 进行富集, 水样完全通过后, 再抽约 1 小时使之变干, (向盛水的容器加入无水硫酸钠, 同时用 4 mL 二氯甲烷淋洗容器内壁两遍) 柱上化合物的淋洗用 12 mL 乙酸乙酯。淋洗液与洗容器的二氯甲烷合并后浓缩。该方法的回收率在 83%-107% 之间。方法检出限在 2-6 ng/L。该方法目前被美国加州政府用于加州农作区地表水中农药的监测工作^[19]。

地下水和地表水中百菌清的测定方法 (EMON-SM-05-020)^[20] 是由美国加州食品农业部 (California Department of Food and Agriculture, 简称 CDFA) 分析化学中心开发。向 1 升水样中加入 2.5 mL 浓硫酸混匀后, 依次用 100 mL、80 mL 和 80 mL 二氯甲烷液液萃取法进行提取, 振荡 1-2 min, 过无水硫酸钠除水后浓缩再转换溶剂为甲醇, APCI-LC/MS/MS 法测定。方法回收率为 93.3%。

西班牙学者 Gil-Garcia 等^[21] 报道了固相萃取柱 (SPE Water Plus C18 360 mg, 3 mL) 测定地下水和海水中痕量拟除虫菊酯的方法。其测定的拟除虫菊酯化合物包括甲氰菊酯、高效氯氟氰菊酯、溴氰菊酯、氰戊菊酯、氯菊酯、氟胺氰菊酯和联苯菊酯共七种。固相萃取柱的活化依次用 5 mL 甲醇、5 mL 正己烷、5 mL 甲醇和 5 mL 水, 向 800 mL 水样中加入 200 mL 甲醇 (20%), 上样流速为 10 mL/min, (海水样品上样完后再用 200 mL 水除去柱上的盐) 上样完毕后抽干 30 min, 样品的淋洗用 7 mL 正己烷。作者比较了水样中添加不同百分含量 (0%、10%、15%、20% 和 30%) 甲醇对拟除虫菊酯回收率的影响, 还比较了对于含盐量较高的海水样品, 上样完后再用纯水冲洗对回收率的影响。该方法的检出限为 0.2-0.5 ng/L 和定量限为 0.7-1.5 ng/L。

Wang 等^[22] 报道了水体中 ppt 级有机磷和拟除虫菊酯杀虫剂分析方法的研发。该方法测定的化合物包含甲氰菊酯 (fenpropathrin)、氯氰菊酯 (cypermethrin)、氰戊菊酯 (esfenvalerate) 和溴氰菊酯 (deltamethrin) 等拟除虫菊酯。比较了液液萃取-正相 Supelclean Envi-Carb II (GCB) 和 primary/secondary amine (PSA) (3.0 mg/ 600 mg, 6.0 mL) 净化法和两种 C18 固相萃取柱 (1000 mg, 8 mL) 法对水体中拟除虫菊酯的分析, 结果表明, 液液萃取法的回收率在 77.7%-114.1% 之间, 且干扰较少, 适合于水体中痕量有机磷和拟除虫菊酯的分析。

Wu 等^[23] 用高效液液萃取方法分析容易乳化的地表水样中拟除虫菊酯和苯基吡唑杀虫剂。测定的化合物包含甲氰菊酯 (fenpropathrin)、氯氰菊酯 (cypermethrin)、氰戊菊酯 (esfenvalerate) 和溴氰菊酯 (deltamethrin) 等拟除虫菊酯。液液萃取法与美国 EPA Method 3510C 相似, 将 1 升水样用 60 mL 二氯甲烷液液萃取, 重复两次, 合并萃取液, 浓缩, 通过加压过滤法去除乳化带来的影响。样品的净化采用 Florisil 固相萃取柱 (1000 mg, 6 mL), 淋洗液为 20 mL 左右的甲基叔丁基醚 (MTBE)。该方法的加标回收率在 81%-126% 之间, 相对标准偏差 < 10%。

经查阅, JIS、ISO、ASTM 等未见相关标准。

3.2 国内相关分析方法研究

目前国内对各类水体中溴氰菊酯等拟除虫菊酯类农药及百菌清的分析方法有一定报道,

所采用的提取方法主要有液液萃取和固相萃取柱（盘）等。

江苏省泰州市环境监测中心站制订的《水质 百菌清和溴氰菊酯的测定 气相色谱法》（HJ 698-2014）^[24] 规定，用正己烷萃取样品（100 mL 水样）中的百菌清、溴氰菊酯，萃取液经无水硫酸钠干燥，并浓缩、定容后，用气相色谱仪-电子捕获检测器进行分离和检测，根据保留时间定性，外标法定量。方法的加标回收率大于 82%。

上海市环境监测中心制订的《水质 半挥发性有机物的测定 气相色谱-质谱法》（征求意见稿）^[25] 与美国 EPA 方法 625 相似，采用液液萃取的方法，分别在碱性和酸性的条件下用二氯甲烷分别对水样中的半挥发性有机物进行萃取，萃取液经污水硫酸钠脱水及浓缩器浓缩后，用气相色谱-质谱法分析，但其中不涉及溴氰菊酯等拟除虫菊酯类农药及百菌清。

沈阳化工研究院制订的《农药工业水污染物排放标准 菊酯类》（征求意见稿）^[1] 在规范性附录 A 和附录 B 中规定了工业用水和地面水体中上述 8 种拟除虫菊酯的测定方法。该方法以正己烷作为提取溶剂采用液液萃取法提取水（50 mL）中的拟除虫菊酯农药，毛细管气相色谱-电子捕获检测器测定。该方法的最小检出浓度分别为溴氰菊酯 0.25 µg/L，丙烯菊酯 0.05 µg/L，胺菊酯 0.50 µg/L，联苯菊酯 0.04 µg/L，甲氰菊酯 0.05 µg/L，氯氟氰菊酯 0.07 µg/L，氯氰菊酯 0.20 µg/L，氰戊菊酯 0.20 µg/L，未明确给出具体化合物的加标回收率，8 种菊酯类的回收率在 78.7%-108.8%之间。

环境保护部南京环境科学研究所制订的《有机氯类农药工业水污染物排放标准》（征求意见稿）^[5] 在规范性附录 A 中规定了工业废水和地表水中三氯杀螨醇和百菌清的测定方法。该方法以 C18 固相萃取碟富集吸附水样（500 mL）中目标组分，以二氯甲烷洗脱、浓缩，用选择离子监测的质谱扫描模式进行定性定量分析水样测定。该方法对百菌清的测定下限为 0.024 µg/L，加标回收率在 90.0%-101.1%之间。国内相关标准中分析方法汇总见表 3-2。

表 3-2. 国内相关标准中涉及百菌清和菊酯类农药分析方法信息汇总表

方法标准	水样体积	萃取方式	萃取（洗脱）液	目标物及回收率
《水质 百菌清和溴氰菊酯的测定 气相色谱法》 HJ 698-2014	100mL	液液萃取	10mL 正己烷，重复一次	百菌清和溴氰菊酯回收率（相对标准偏差）分别为 88%（4.2%）和 101%（8.8%）
《水质 半挥发性有机物的测定 气相色谱-质谱法》（征求意见稿）环办函[2011]471 号	1000mL	液液萃取	30mL 二氯甲烷，碱性、酸性分别萃取三次	不涉及百菌清及菊酯类农药
《农药工业水污染物排放标准 菊酯类》（征求意见稿）2008 年	50mL	液液萃取	20mL 正己烷，重复一次	8 种菊酯类农药回收率范围 78.7%-109%，相对标准偏差范围 1.1%-8.8%
《有机氯类农药工业水污染物排放标准》（征求意见稿）环办函[2008]134 号	500mL	固相萃取盘	10mL 二氯甲烷，两次	百菌清加标回收率范围 90%-101%，相对标准偏差范围 4.2%-8.3%
《生活饮用水卫生规范》 GB/T 5750-2001	200mL	液液萃取	10mL 石油醚，重复一次	6 种菊酯类农药回收率范围 87.8%-107.4%，相对标准偏差范围 1.9%-7.6%

此外，章虎等^[26] 报道了用 C18 固相萃取柱提取水（500 mL）中百菌清和甲氰菊酯、氰戊菊酯、溴氰菊酯、氯氰菊酯等 7 中拟除虫菊酯的气相色谱仪-电子捕获检测器定量的方法。柱活化依次用 10 mL 甲醇、10 mL 水，水样流速为 5 mL/min，目标化合物的淋洗用 5 mL 丙酮:正己烷（体积比 3:2）。该方法的平均加标回收率为 62.4%-98.2%。

陈剑刚等^[27]建立了水体中甲氰菊酯、氯氰菊酯、氰戊菊酯和溴氰菊酯等6种拟除虫菊酯，将500 mL水样以15-20 mL/min通过固相萃取盘（SPE Supelco C18 disk 47mm），萃取盘活化依次采用10 mL石油醚:乙酸乙酯（95:5）、10 mL甲醇和10 mL纯水，当水样全部通过后再抽气30 min，最后用10 mL石油醚:乙酸乙酯（95:5）分两次洗脱，并过无水硫酸钠干燥，浓缩至0.2 mL。方法回收率在79.4%-103.4%之间，6次测定的相对标准偏差为5.66%-13.2%。方法检出限在1.6-5.5 ng/L。

薛南冬等^[28]利用固相萃取柱（SPE Oasis HLB 500 mg, 6 mL）测定了北京官厅水库水体中的氯氰菊酯（Cypermethrin）、氰戊菊酯（Fenvalerate）和溴氰菊酯（Deltamethrin）三中拟除虫菊酯农药残留，柱体的活化依次为5 mL甲醇:乙腈（1:1）、5 mL甲醇和5 mL水，水样流速为4 mL/min，上样结束后先用4 mL水洗两次，样品淋洗用4 mL甲醇:乙腈（1:1）洗三次。其回收率和相对标准偏差分别为76%（4%）、89%（5%）和70%（7%）。

综上所述，目前水体中溴氰菊酯等拟除虫菊酯农药及百菌清的提取方法主要有液液萃取和固相萃取两种，我国在有关的标准中规定了该类物质的限定值，但缺乏相关的分析方法标准，因此，有必要建立水体中经济快速且能满足我国当前实际监测状况的气相色谱-质谱法测定溴氰菊酯等拟除虫菊酯农药及百菌清。

4 标准制修订的基本原则和技术路线

4.1 标准制修订的基本原则

本标准依据《国家环境保护标准制修订项目计划管理办法》（环办[2010]86号）、《标准化工作导则》（GB/T1.1-2000）、《标准编写规则第4部分：化学分析方法》（GB/T20001.4-2001）及《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》（HJ 168-2010）的要求遵循以下基本原则：

- (1)本方法的检出限和测定范围应能满足相关环保标准和环保工作的要求；
- (2)标准要与其它环境保护标准相衔接；
- (3)方法稳定可靠，能满足各项方法特性指标的要求，具有科学性、合理性和适用性；
- (4)标准内容完整，表述准确，易于理解，便于实施。

4.2 标准制修订的技术路线

4.2.1 标准制订的工作程序

本标准的修订时在国内外文献调研基础上，通过实验，进一步优化样品采集、保存和分析条件，确定精密度、准确度、检出限和测定范围等技术特性指标，完善质量保证质量控制内容。保证方法标准的科学性、规范性和可操作性。标准制修订工作程序见图4-1。

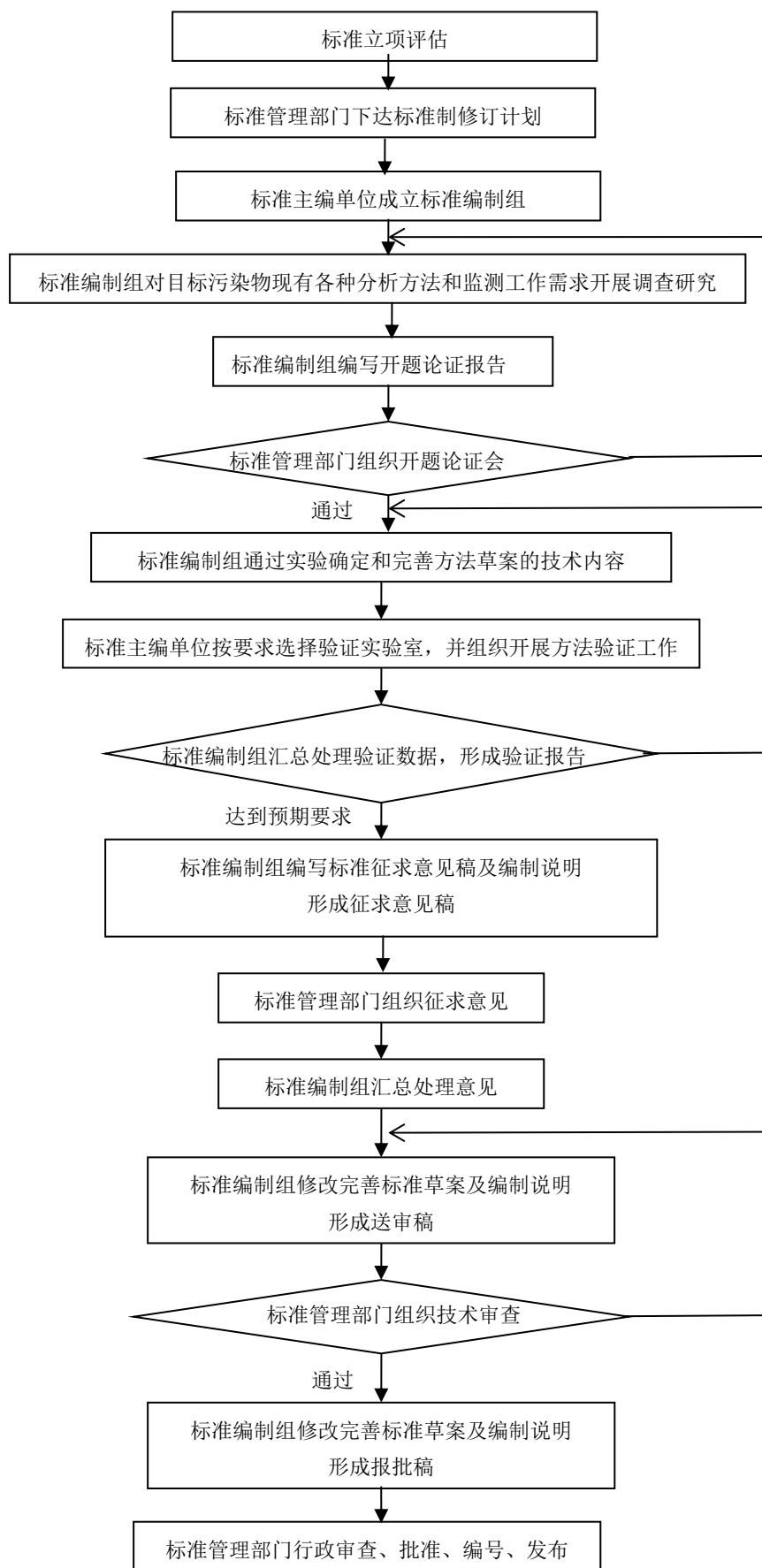


图4-1. 工作程序

4.2.2 方法研究的技术路线

针对水质中溴氰菊酯等拟除虫菊酯类农药及百菌清在实际检测过程中可能遇到的问题，根据标准适用性的基本原则，制定以下技术路线图4-2：

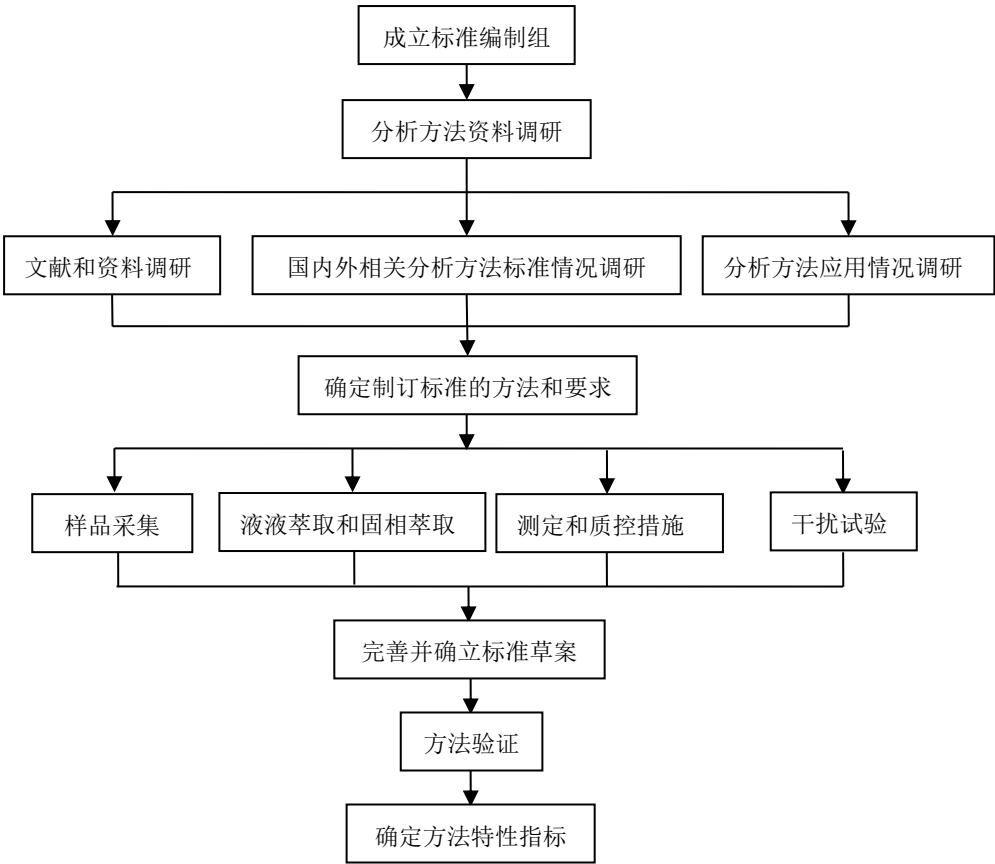


图4-2. 技术路线图

4.2.3 标准制订的技术难点及解决途径

本方法标准的要点主要在于样品的提取、净化和色谱质谱定性定量方法的确定。标准制定过程中，编制组将参考美国 EPA Method 508.1、1699 和《水质 百菌清和溴氰菊酯的测定 气相色谱法》（HJ 698-2014）开展实验。

5.方法研究报告

5.1 方法研究的目标

本标准规定了对水质中溴氰菊酯等拟除虫菊酯类农药及百菌清的监测分析方法,包括适用范围、方法原理、干扰和消除、实验材料和试剂、仪器和设备、样品采集和保存、样品制备、定性定量方法、结果的表示、质量控制和质量保证等方面的内容，研究的主要目的在于建立既适应当前环境保护工作的需要，又满足当前实验室仪器设备要求的标准分析方法。

5.1.1 方法标准适用范围

本方法适用于地表水、地下水、工业废水和生活污水中溴氰菊酯、氯氰菊酯、氟氯氰菊

酯、氰戊菊酯、甲氰菊酯、胺菊酯、联苯菊酯、丙烯菊酯等 8 种拟除虫菊酯农药及百菌清的测定。

5.1.2 本标准拟达到的特性指标

(1) 《农药工业水污染物排放标准 菊酯类》中规定的溴氰菊酯排放限值为 0.001mg/L, 是目前限值标准中浓度最低的。因此本方法检出限要低于该限值 1 个数量级左右。

(2) 回收率要求: 目标化合物回收率 70%-130%。

(3) 精密度和准确度的要求: 实验室内的三种浓度水平的平行测试结果 (大于等于 6 次) 相对标准偏差小于 30%。实验室准确度实验测试结果 (大于等于 6 次) 相对标准偏差小于 20%。

5.2 方法原理

液液萃取: 用二氯甲烷作为萃取剂萃取水中溴氰菊酯等拟除虫菊酯类农药及百菌清, 萃取液经脱水、净化后进行气相色谱质谱分析。

固相萃取: 使用固相萃取柱吸附富集水中溴氰菊酯等拟除虫菊酯类农药及百菌清, 用二氯甲烷洗脱, 洗脱液浓缩定容后进行气相色谱质谱分析。

通过石英毛细管柱将目标化合物分离, 根据保留时间、碎片离子质荷比及不同离子丰度比定性, 内标法定量。

5.3 目标化合物确定

拟除虫菊酯类农药是一类模拟天然除虫菊酯素的化学结构而合成的农药, 具有杀虫谱广、药效高、对哺乳类动物毒性一般较低、环境残留时间短等特点。根据应用范围, 拟除虫菊酯类杀虫剂可分为农用拟除虫菊酯和卫生用拟除虫菊酯两大类。农用拟除虫菊酯包括氯氰菊酯、高效氯氰菊酯、溴氰菊酯、甲氰菊酯、氰戊菊酯、氯氟氰菊酯、氟氯氰菊酯、联苯菊酯等; 卫生用拟除虫菊酯包括丙烯菊酯、胺菊酯、丙炔菊酯、氯菊酯、苯醚菊酯等, 这些品种在我国都已工业化生产。登记次数最多的拟除虫菊酯原药品种依次为氯氰菊酯、氯氟氰菊酯、氰戊菊酯、丙烯菊酯、溴氰菊酯、甲氰菊酯、氯菊酯、联苯菊酯、胺菊酯等。其中前 8 种菊酯类农药占我国主要拟除虫菊酯 (原药) 产品产量的 90% 以上。

《地表水环境质量标准》中规定了百菌清和溴氰菊酯的质量标准, 《农药工业水污染物排放标准 菊酯类》中规定了菊酯类为: 氯氰菊酯、氯氟氰菊酯、溴氰菊酯、丙烯菊酯、氰戊菊酯、甲氰菊酯、胺菊酯、联苯菊酯。

鉴于目前国内拟除虫菊酯类杀虫剂产品生产状况及现有的地表水环境质量和废水排放标准, 本标准拟除虫菊酯类目标化合物确定为氯氰菊酯、氯氟氰菊酯、溴氰菊酯、丙烯菊酯、氰戊菊酯、甲氰菊酯、胺菊酯、联苯菊酯, 本标准最终的目标化合物为: 百菌清、氯氰菊酯、氯氟氰菊酯、溴氰菊酯、丙烯菊酯、氰戊菊酯、甲氰菊酯、胺菊酯、联苯菊酯。开题论证委员会同意该方法确定的目标化合物。

5.4 试剂和材料

除非另有说明, 分析时均使用符合国家标准的色谱级试剂, 试验用水为新制备的去离子水或蒸馏水, 并进行空白试验。

5.4.1 标准溶液

对百菌清、丙烯菊酯、胺菊酯、联苯菊酯、甲氰菊酯、氯氟氰菊酯、氯氰菊酯、氰戊菊酯、溴氰菊酯标准溶液进行仪器测定，结果表明同等浓度下百菌清、丙烯菊酯、胺菊酯、联苯菊酯、甲氰菊酯标准溶液在仪器产生的信噪比（S/N）响应值比氯氟氰菊酯、氯氰菊酯、氰戊菊酯、溴氰菊酯标准溶液产生的响应值高一个数量级。为了保证化合物在仪器产生的 S/N 响应值在同一水平，方便定性定量分析，将混合标准溶液配制为氯氟氰菊酯、氯氰菊酯、氰戊菊酯、溴氰菊酯的浓度为百菌清、丙烯菊酯、胺菊酯、联苯菊酯、甲氰菊酯浓度的 10 倍。以下浓度（含量）描述如非特殊说明均已百菌清浓度计。

5.4.2 萃取剂选择

EPA608.2、EPA8081B、EPA3510C 方法中均是采用二氯甲烷作为萃取溶剂，GB/T5749-2006 方法中萃取剂为石油醚。综合比较，本课题采用二氯甲烷、正己烷作为萃取溶剂，对水样中百菌清及拟除虫菊酯类农药进行提取。

分别在 2L 分液漏斗中放入 1000mL 去离子水，在水样中添加目标化合物混合标准溶液 500ng（以百菌清计，相当于 0.5 μg/L），分别加入 30mL 二氯甲烷、正己烷，摇动萃取 5min，静止 3min，两相分层，收集有机相，重读上述操作 2 次，分别将萃取液通过无水硫酸钠收集于浓缩瓶中，浓缩定容至 1.0mL，加入内标，GC-MS 测定。两种溶剂萃取效率见表 5-1。

表 5-1. 液液萃取不同萃取溶剂提取目标化合物的回收率

序号	化合物名称	回收率（%）	
		二氯甲烷	正己烷
1	百菌清	95.4	89.2
2	丙烯菊酯	93.0	72.9
3	联苯菊酯	92.2	80.2
4	胺菊酯	120	49.8
5	甲氰菊酯	104	88.7
6	氯氟氰菊酯	100	92.0
7	氯氰菊酯	118	101
8	氰戊菊酯	98.3	89.1
9	溴氰菊酯	95.1	80.4

由表 5-1 可以看出液液萃取选用二氯甲烷为萃取剂时，目标化合物的回收率为 92.2%-120%；正己烷做为萃取剂时，目标化合物的回收率为 49.8%-101%，其中胺菊酯和丙烯菊酯的回收率分别为 49.8%和 72.9%，萃取效果不如二氯甲烷好。此外，正己烷密度比水小，萃取时在水的上层，给萃取操作带来不便。

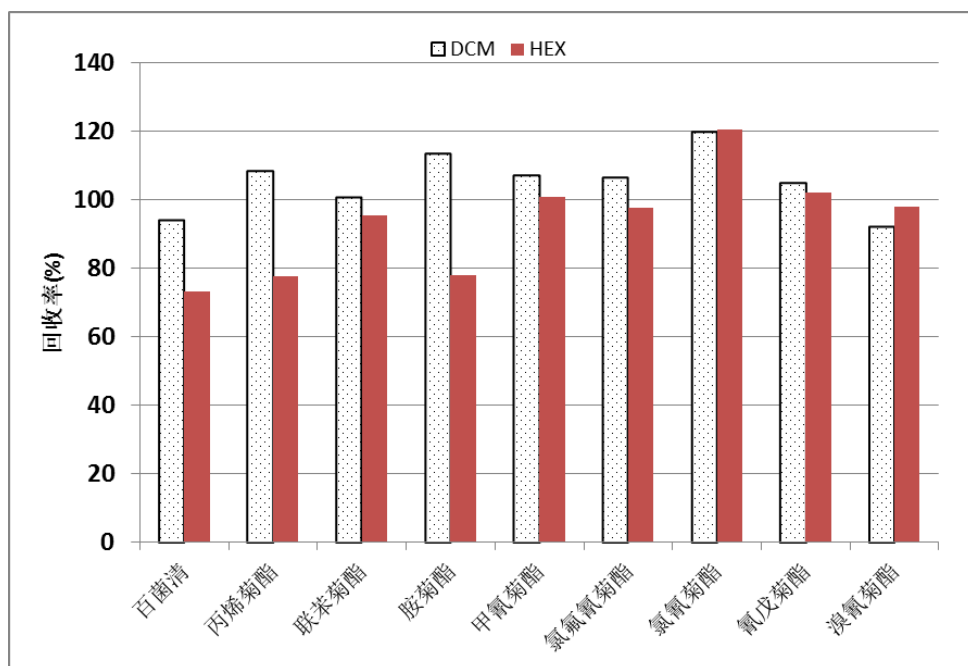


图 5-1. 直接旋转蒸发浓缩（100ng）各化合物的回收率

为考察二氯甲烷和正己烷作为萃取剂在旋转蒸发浓缩时对百菌清和菊酯类农药的回收率，在加入约 100mL（相当于三次液液萃取后的溶剂量）上述萃取剂的圆底烧瓶中，直接添加目标化合物，添加绝对量为 100ng（以百菌清计，相当于 1.0 $\mu\text{g/L}$ ），并进行旋转蒸发浓缩，并将二氯甲烷转换溶剂为正己烷，测定目标物的回收率（图 5-1）。可以看出当选择二氯甲烷作为萃取剂时，无论是萃取还是浓缩阶段，百菌清和菊酯类农药均获得较好的回收率。

综合考虑萃取剂最终选用二氯甲烷。

5.4.3 甲醇添加量

EPA508.1 在水中添加甲醇，以提高萃取效率，本研究考察了在 1L 水样中甲醇添加量为 0mL、60mL、150mL 时，二氯甲烷对百菌清及拟除虫菊酯类农药的萃取效率。分别在 2L 分液漏斗中放入 1000mL 去离子水，在水样中添加目标化合物混合标准溶液 500ng（以百菌清计，相当于 0.5 $\mu\text{g/L}$ ），3 个分液漏斗中分别加入 0mL、60mL、150mL 甲醇，然后分别加入 30mL 二氯甲烷，摇动萃取 5min，静置 3min，两相分层，收集有机相，重读上述操作 2 次，将萃取液通过无水硫酸钠收集于浓缩瓶中，浓缩定容至 1.0mL，加入内标，GC-MS 测定。目标物回收率见表 5-2。

表 5-2. 液液萃取不同甲醇添加量提取目标化合物的回收率

序号	化合物名称	回收率 (%)		
		甲醇量 0mL	甲醇量 60mL	甲醇量 150mL
1	百菌清	108	96.2	120
2	丙烯菊酯	98.4	95.8	101
3	联苯菊酯	91.2	95.6	100
4	胺菊酯	120	120	120
5	甲氧菊酯	100	107	107
6	氯氟氰菊酯	98.4	100	105
7	氯氰菊酯	120	118	120
8	氰戊菊酯	97.2	99.0	106
9	溴氰菊酯	96.4	97.3	104

由表 5-2 可以看出, 甲醇添加量为 0mL 时, 百菌清及拟除虫菊酯类农药的液液萃取回收率为 91.2%-120%; 甲醇添加量为 60mL 时, 百菌清及拟除虫菊酯类农药的液液萃取回收率为 95.6%-120%; 甲醇添加量为 150mL 时, 百菌清及拟除虫菊酯类农药的液液萃取回收率为 100%-120%。综上, 甲醇的添加量并没有对目标化合物的回收率有明显影响, 因此, 该方法确定甲醇添加量为 0mL。

5.4.4 固相萃取柱（盘）选择

选择常用的对有机化合物富集提取的固相萃取柱, 对水中溴氰菊酯等拟除虫菊酯进行萃取。本实验选择了三种不同的固相萃取柱（盘）: C18 柱（硅胶键合十八烷基填料、反相萃取、适用于非极性到中等极性的化合物）、HLB 柱（填料为亲脂性二乙烯苯和亲水性 N-乙基吡咯烷酮两种单体按一定比例聚合成的打孔共聚物, 反相萃取, 通用于非极性到极性化合物）、C18 圆盘（材料与 C18 柱相同, 圆形过滤膜, 适用大体积采样）。

首先对固相萃取柱进行空白实验测定。分别将固相萃取柱（盘）置于固相萃取装置的针座圈上（或固相萃取装置），用 10mL 二氯甲烷预洗萃取柱（盘），活化淋洗后，再用 10mL 甲醇活化小柱（盘），活化过程中保证柱头（盘面）留有 1cm 液面，使柱（盘）床处于湿润和活化状态备用。在固相萃取柱（盘）上添加百菌清及拟除虫菊酯类农药混合标准溶液 500ng（以百菌清计，化合物的绝对量），用 20mL 二氯甲烷淋洗，收集于试管中。将接收管置于浓缩仪中，转换溶剂为正己烷，浓缩定容至 1.0mL 于进样瓶中，加入氘菲氘芘氘屈内标，GC-MS 测定。

结果见图 5-2。由图可以看出，三种固相萃取柱（盘）中百菌清及拟除虫菊酯类农药均未检出。

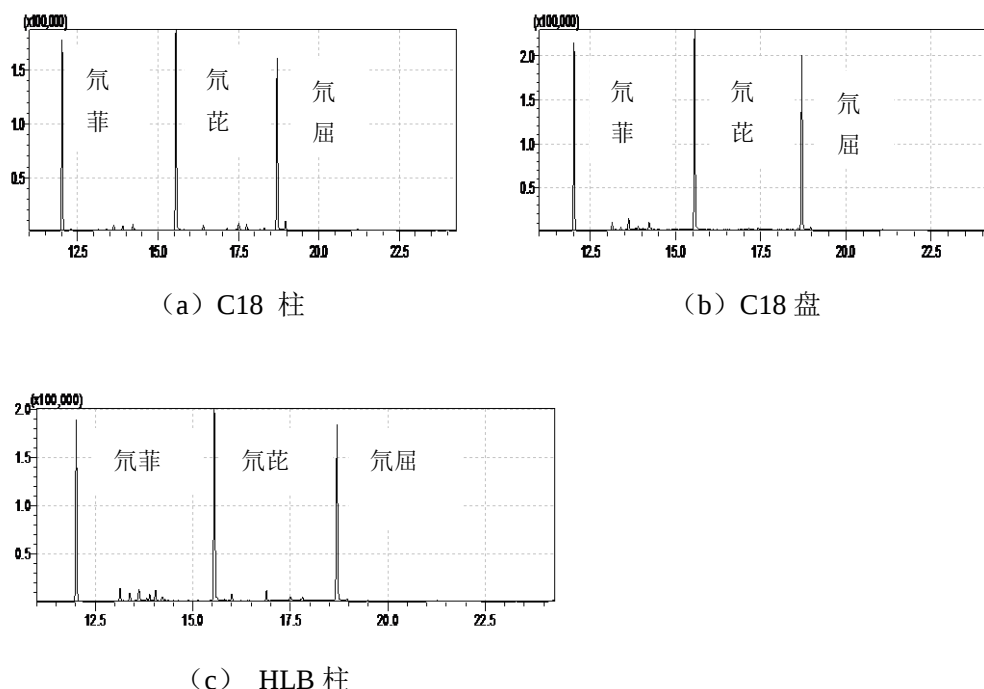


图 5-2. C18 柱 (a)、C18 盘 (b)、HLB 柱 (c) 三种固相萃取柱空白测试

比较三种固相萃取柱(盘)对目标化合物的回收率。分别对 3 个 500mL 自来水加标 100ng（以百菌清计，相当于 0.2 $\mu\text{g/L}$ ），分别采用上述三种固相萃取柱（盘）进行富集。富集前

对固相萃取柱（盘）预活化：依次用 12mL 二氯甲烷、12mL 甲醇、10mL 水淋洗，淋洗过程柱床表面不能干，使其处于湿润和活化状态备用。将水样转移至玻璃注射器，开启真空系统，使水样连续通过活化过的萃取柱（盘），在富集过程中始终保持柱床上有至少 1cm 高水样。当所有样品转移至萃取柱后，用 10mL 水润洗样品瓶壁 3 次，并全部转移至萃取柱（盘），样品富集完成，继续真空抽吸至柱床干燥。使用 20mL 二氯甲烷进行淋洗，收集于样品接收瓶中，将接收瓶置于氮气浓缩仪中氮吹浓缩至 1.0mL 左右，定容至 1.0mL 于进样小瓶中，加入氘菲氘茈氘屈内标，GC-MS 分析。回收率结果见表 5-3。

表 5-3. 不同固相萃取小柱对目标物的回收率

序号	化合物名称	回收率（%）		
		C18 柱	HLB 柱	C18 盘
1	百菌清	120	78.8	38.4
2	丙烯菊酯	9.56	85.6	18.2
3	联苯菊酯	62.3	78.9	41.3
4	胺菊酯	12.4	120	24.8
5	甲氰菊酯	80.0	80.0	41.0
6	氯氟氰菊酯	78.6	81.2	48.6
7	氯氰菊酯	70.2	78.3	44.1
8	氰戊菊酯	78.8	80.0	47.9
9	溴氰菊酯	99.4	99.8	46.3

由实验结果可以看出，C18 柱和 C18 盘对百菌清及拟除虫菊酯类农药的回收率分别为 9.56%-120%，18.2%-48.6%，HLB 柱对百菌清及拟除虫菊酯类农药的回收率为 78.3%-120%。不同类型固相萃取小柱的加标回收率相差较大。造成加标回收率较低的原因主要有：（1）固相萃取小柱的填料极性不适合，对目标化合物的吸附能力-洗脱能力不匹配；（2）在上样过程中，因上样体积过大或目标化合物的含量过高造成“穿透”。

本标准编制组对上述 C18 柱、C18 盘、HLB 柱固相萃取水质百菌清及拟除虫菊酯类实验做了“穿透”实验，即使用液液萃取的方法对富集后的水样进行目标化合物的检测，结果均未检出。C18 柱和 C18 盘回收效率低的原因目前尚不明确，需进一步研究。

本标准编制组进行了穿透体积和固相萃取小柱的柱容量测试试验，结果表明：当取样体积为 500mL，萃取的百菌清及拟除虫菊酯类杀虫剂绝对量为 2000ng（以百菌清计，相当于 4.0 μg/L）（对应的浓度为标准曲线最高点浓度 2 倍）时，没有发生穿透现象。本标准编制组综合考量了目前国内各化合物的质量标准和排放标准，以及方法的适用性，最终选择固相萃取方法的取样量为 500mL。

综上所述，本实验固相萃取柱（盘）选择 HLB 柱，采样体积为 500mL。

5.4.5 淋洗剂选择

淋洗剂的种类对固相萃取法的回收效率有直接影响。由于百菌清及拟除虫菊酯类农药属于弱极性化合物，因此保证淋洗回收率及净化效果的基础上，淋洗剂也选用弱极性或中极性的溶剂。本实验考察了正己烷、乙酸乙酯、乙腈、二氯甲烷、丙酮五种试剂对百菌清及拟除虫菊酯类农药的淋洗效率。选用 5 个 HLB 固相萃取柱分别进行预活化：使用 20mL 二氯甲烷淋洗，过程中柱床表面不能干，使其处于湿润和活化状态备用。在 5 个 HLB 固相萃取柱上分别加标 500ng（以百菌清计，化合物绝对含量），分别使用 20mL 正己烷、乙酸乙酯、乙腈、二氯甲烷、丙酮五种试剂对 5 个萃取柱淋洗，淋洗液收集于样品接收瓶中，将接收瓶

置于氮气浓缩仪中氮吹浓缩至 1.0mL 左右，定容至 1.0mL 于进样瓶中，加入氘菲氘芘氘屈内标，GC-MS 分析。回收率结果见表 5-4。

表 5-4. 固相萃取不同萃取剂的淋洗回收率

序号	化合物名称	回收率 (%)				
		正己烷	乙酸乙酯	乙腈	二氯甲烷	丙酮
1	百菌清	1.29	54.1	4.65	88.4	7.99
2	丙烯菊酯	98.2	87.7	15.4	103	40.6
3	联苯菊酯	117	84.8	12.7	103	35.1
4	胺菊酯	1.31	73.0	11.4	86.4	36.9
5	甲氰菊酯	N.D.	86.9	12.1	106	35.8
6	氯氟氰菊酯	N.D.	80.5	10.0	103	33.3
7	氯氰菊酯	N.D.	78.5	9.85	98.4	31.8
8	氰戊菊酯	N.D.	75.4	8.53	93.8	50.4
9	溴氰菊酯	N.D.	59.4	8.39	84.4	24.6

注：N.D.为低于检出限。

表 5-4 可以看出，正己烷、乙酸乙酯、乙腈、二氯甲烷、丙酮作为淋洗溶剂，百菌清及拟除虫菊酯类农药的回收率为：N.D.-117%，54.1%-87.7%，4.65%-12.7%，84.4%-103%，7.99%-40.6%。由回收率数据可以看出，本实验淋洗溶剂应该选用二氯甲烷。

5.4.6 净化条件优化

本实验净化选用硅酸镁柱，考察了 2%丙酮/正己烷、5%丙酮/正己烷、10%丙酮/正己烷分别在 10mL、20mL 淋洗体积时的净化回收率。选用 6 个硅酸镁柱(规格：1g/6ml 硅酸镁的商品柱 LC-Florisil)分别进行预活化：使用 20mL 二氯甲烷淋洗，过程中柱床表面不能干，使其处于湿润和活化状态备用。在 6 个硅酸镁柱上分别加标 500ng（以百菌清计，化合物绝对含量），分别使用 2%丙酮/正己烷 10mL、20mL、5%丙酮/正己烷 10mL、20mL、10%丙酮/正己烷 10mL、20mL 进行淋洗，淋洗液收集于样品接收瓶中，将接收瓶置于氮气浓缩仪中氮吹浓缩至 1.0mL 左右，定容至 1.0mL 于进样小瓶中，加入氘菲氘芘氘屈内标，GC-MS 测定。结果见表 5-5。

表 5-5. 净化过程不同体积不同淋洗液的回收率

序号	化合物名称	回收率 (%)					
		2%丙酮/正己烷		5%丙酮/正己烷		10%丙酮/正己烷	
		10mL	20mL	10mL	20mL	10mL	20mL
1	百菌清	93.4	100	105	107	110	110
2	丙烯菊酯	97.6	99.4	101	103	105	107
3	联苯菊酯	92.3	95.6	95.1	95.8	95.7	97.0
4	胺菊酯	65.4	96.3	97.3	97.4	100	100
5	甲氰菊酯	91.2	92.5	95.6	94.8	97.6	97.1
6	氯氟氰菊酯	96.4	96.8	96.0	97.2	97.4	97.0
7	氯氰菊酯	98.1	99.2	97.2	97.6	98.2	98.4
8	氰戊菊酯	101	103	99.4	99.4	102	102
9	溴氰菊酯	60.2	61.3	68.2	70.1	60.0	60.8

表 5-5 结果表明，洗脱剂 5%丙酮/正己烷 10mL 回收率与 2%丙酮/正己烷 20mL 的回收率、10%丙酮/正己烷 10mL 的回收率相当，目标化合物除了溴氰菊酯外，都达到 92%以上。

此外，编制组还考察了 10%、20%、30%、40%和 50%的二氯甲烷/正己烷混合溶液的淋洗效率。结果见图 5-3-1。

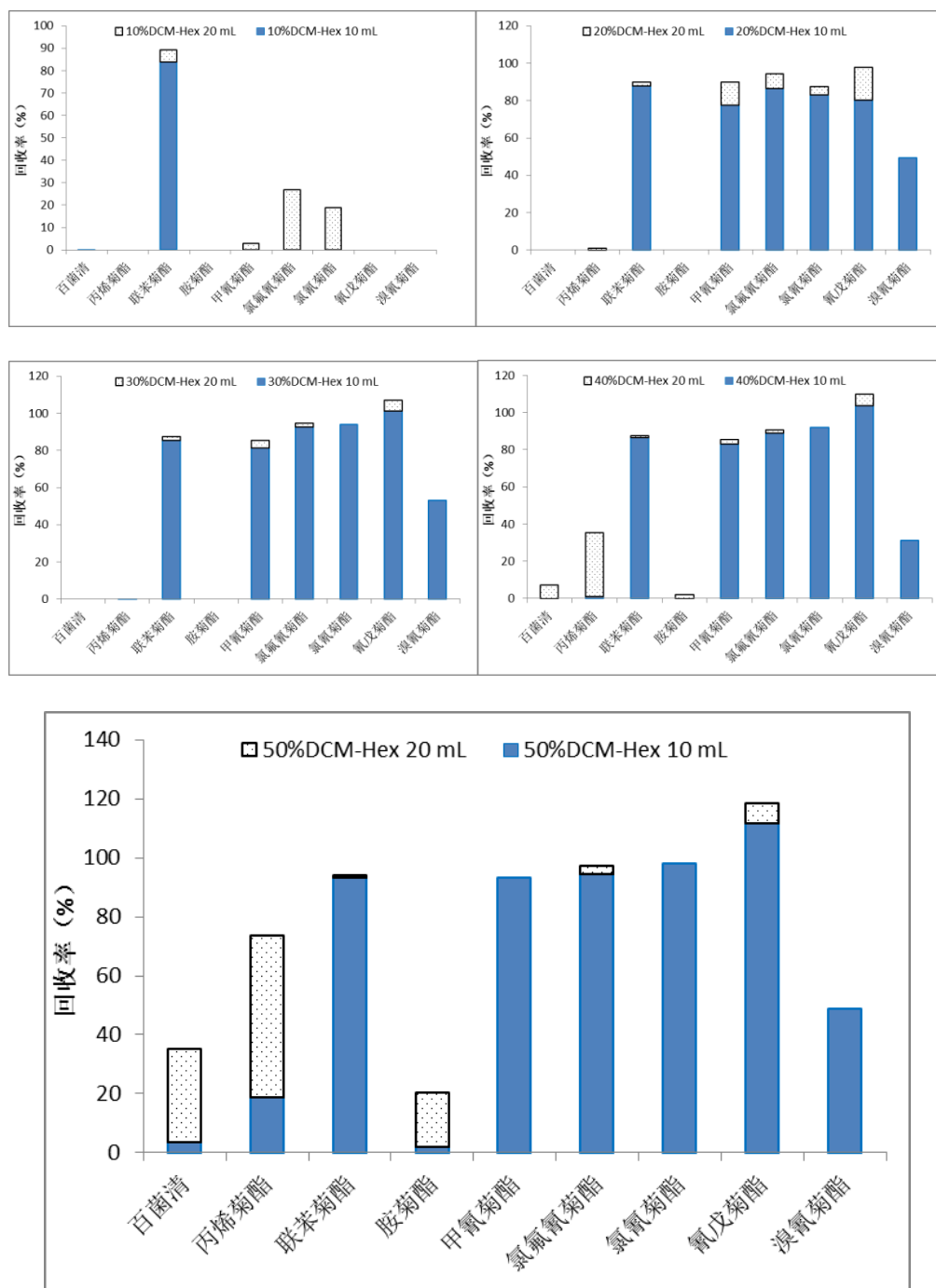


图 5-3-1. 不同比例的二氯甲烷/正己烷淋洗液对目标物的回收率

从图 5-3-1 可以看出，联苯菊酯最容易被淋洗出来，其次是甲氰菊酯、氯氟氰菊酯、氯氰菊酯、氰戊菊酯和溴氰菊酯。但对于百菌清、丙烯菊酯和胺菊酯而言，即使是 20mL 的 50%二氯甲烷/正己烷淋洗液也难以全部淋洗出来。

本方法针对 2%丙酮/正己烷和 5%丙酮/正己烷进一步进行了比较。分别选用 15mL 2%的

丙酮/正己烷和 10mL5%丙酮/正己烷作为淋洗剂。当在柱上添加绝对量为 200ng 的目标物时，其淋出曲线见图 5-3-2。

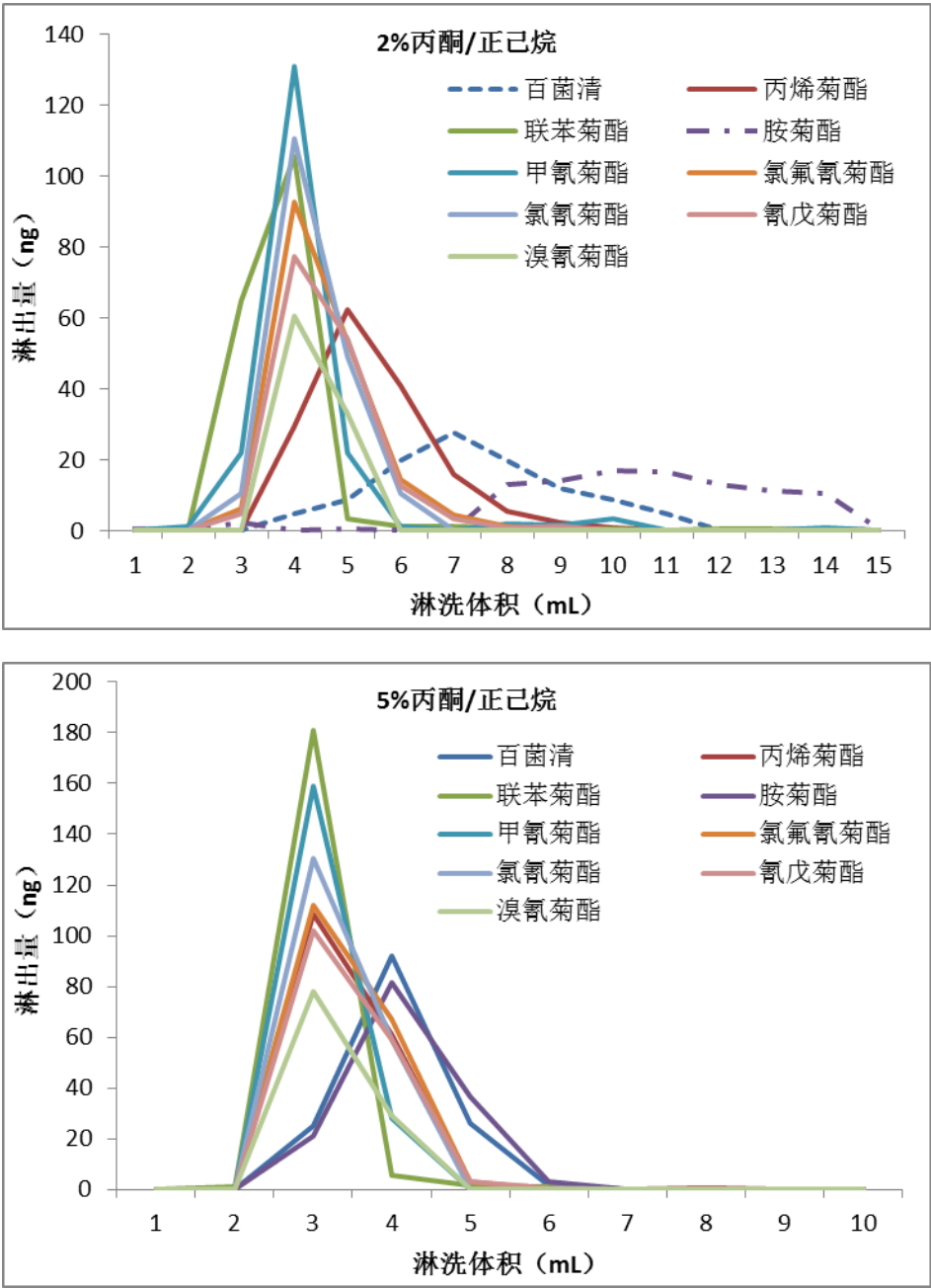


图 5-3-2. 10mL 2%和 5%的丙酮/正己烷淋出曲线

从图 5-3-2 可以看出，当使用 10mL2%丙酮/正己烷淋洗时，百菌清和胺菊酯难以全部淋出，即使 15mL 的淋洗液也不能确保将胺菊酯全部淋出；当使用 10mL5%丙酮/正己烷淋洗时，可以将上述目标物全部淋出。在保证淋洗效率的基础上，综合考虑减少溶剂量，实现良好净化效果，本研究最终将 10mL5%丙酮/正己烷作为净化时的淋洗条件。

5.5 仪器和设备

5.5.1 采样瓶：1L 或 2L 具磨口塞的棕色玻璃细口瓶。

5.5.2 玻璃注射器：通过转接头与固相萃取仪连接在一起，具有良好密封性。

5.5.3 液液萃取净化装置：2L 分液漏斗，具聚四氟乙烯旋塞或玻璃活塞。

5.5.4 固相萃取装置：12 位的固相萃取仪，带真空泵，可控流速。

5.5.5 固相萃取小柱：填料为 HLB（亲脂性二乙烯苯和亲水性 N-乙烯基吡咯烷酮两种单体按一定比例聚合而成的大孔共聚物），规格为 6ml（500mg），或选用相同类型填料的商用固相萃取柱。

5.5.6 净化小柱：填料为硅酸镁，规格为 1g，或选用相同类型的商用固相萃取柱 Supelclean LC-Florisil SPE 1g/6ml。

5.5.7 浓缩装置：旋转蒸发装置或 K-D 浓缩器、浓缩仪等性能相当的设备。

5.5.8 色谱柱：DB-5: 5%苯基-甲基聚硅氧烷，柱长 30m，内径 0.25mm 的熔融石英毛细管柱，液膜厚度 0.25 μ m；DB-1: 1%苯基-甲基聚硅氧烷，柱长 30m，内径 0.25mm 的熔融石英毛细管柱，液膜厚度 0.10 μ m，或同等效果的其他型号色谱柱均可。

5.5.9 气相色谱质谱仪：具有程序升温功能，连接带 EI 源的四级杆气相色谱质谱仪。

5.5.10 一般实验室常用仪器。

5.6 样品

5.6.1 采集与保存

按照 HJ/T 91 和 HJ/T 164 的相关规定采集样品。用具有玻璃塞的棕色磨口瓶或具有聚四氟乙烯衬垫的棕色螺口玻璃瓶采集样品。所采集的样品于 4℃冰箱中保存，7 天内完成萃取。萃取液 40d 内分析完毕（参照 HJ 698-2014《水质 百菌清和溴氰菊酯的测定 气相色谱法》）。

5.6.2 试样的制备

5.6.2.1 液液萃取法

5.6.2.1.1 萃取

摇匀水样，准确量取 1000mL 水样于 2000 mL 分液漏斗。加入 30mL 二氯甲烷，摇动萃取 5min，静止 3min，两相分层，收集有机相，重复上述操作 2 次，将萃取液通过无水硫酸钠收集于浓缩管中，待净化。

注 1：萃取过程中出现乳化现象时，可采用盐析、搅动、离心、冷冻或用玻璃棉过滤等方法破乳。

5.6.2.1.2 净化

地下水、海水以及背景干扰低的地表水、工业废水和生活污水的萃取液可不经净化，直接进行气相色谱质谱分析。

使用弗罗里柱小柱对萃取液进行净化：使用 10mL 5% 丙酮/正己烷溶液进行活化，再用 10mL 正己烷活化淋洗，最后淋洗液留液面，将浓缩后的样品全部转移到净化柱上，使用 10mL 5% 丙酮/正己烷的淋洗液淋洗，收集淋洗液于 10mL 试管中。

5.6.2.1.3 浓缩

将浓缩管置于浓缩仪中，浓缩至近 1.0 mL 左右，用正己烷定容至 1.0 mL 于进样小瓶中，加入氘菲氘芘氘屈内标，通常添加量为 100ng，供 GC-MS 分析。

5.6.2.2 固相萃取法

(1) 固相萃取小柱活化

将固相萃取柱置于固相萃取装置的针座圈上，用 10mL 二氯甲烷预洗萃取柱，活化淋洗后，再用 10mL 甲醇活化小柱，在甲醇完全流过萃取柱后，再用 10mL 水淋洗小柱，不能将水完全抽干，保证小柱柱头留有 1cm 水面，使柱床处于湿润和活化状态备用。

(2) 水样的富集

准确量取水样 500mL 于上样瓶中，开启固相萃取装置真空系统，使水样连续通过活化过的萃取柱，保持流速 10mL/min 进行水样富集，在富集过程中要始终保持柱床上至少有 1cm 高水样，上样速度应保持稳定，不能过快或过慢，并且尽量避免让空气通过柱床。当所有样品都通过萃取柱后，用 10mL 水冲洗上样瓶内壁，继续真空抽吸 30min 或者用高纯氮气吹，使萃取柱干燥。若使用自动固相萃取仪萃取样品，按照各自仪器的操作规程进行萃取。

(3) 样品的洗脱和浓缩

用 12mL 二氯甲烷冲洗上样瓶后以 2mL/min 的速度洗脱样品，收集于接收管中。将接收管置于浓缩仪中，转换溶剂为正己烷，浓缩至 1.0mL 左右，定容至 1.0mL 于进样小瓶中。

注 2：若水样含较高浓度的悬浮物，应先将水样过滤。

5.6.3 空白试样的制备

空白样品分为现场空白和实验室空白两种。空白值主要用于扣除实验室分析和采样过程中的各种干扰。

现场空白试样制备：将无有机物水在采样现场和样品采集的同时，一起装在样品瓶中，按照与试样制备相同的萃取、净化步骤、制备空白试样。

实验室空白试样制备：液液萃取取 1000mL 实验用水，固相萃取取 500mL 实验用水代替水样，按照与试样制备相同的萃取、净化步骤、制备空白试样。

5.7 分析步骤

5.7.1 参考分析条件

5.7.1.1 色谱条件

比较了 DB-5 和 DB-1 色谱柱分离能力，规格均为柱长 30m，内径 0.25mm 的熔融石英毛细管柱，其中 DB-5 液膜厚度为 0.25 μ m，DB-1 液膜厚度为 0.1 μ m。具体色谱条件如下：

(1) DB-5 色谱柱

由于百菌清及拟除虫菊酯类农药的沸点较高，进样口温度需要较高的温度，经过实验，确定进样口温度为 280℃，恒流模式，柱流速为 1.0mL/min，进样量 1.0 μL。

由于目标化合物沸点高，因此采取快速升温至 220℃，然后保留 3min，由于氯氟氰菊酯、氯氰菊酯、氰戊菊酯和溴氰菊酯都有异构体，为了保证异构体出峰分离，因此采用 5℃/min 的速率升温到 280℃，最后快速升温至 300℃。因此色谱柱升温程序如下：初始温度为 70℃，保持 2 min，然后以 30 °C/min 的速率升温至 220 °C，保持 3 min，以 5 °C/min 的速率升温至 280℃，保持 5min，以 20 °C/min 的速率升温至 300 °C，保持 5min，共计 33min。

(2) DB-1 色谱柱

进样口温度为 270℃，恒流模式，柱流速为 2.0mL/min，不分流进样，进样量 1.0 μL。色谱柱升序升温条件为：50℃(3min) 20℃/min 200℃(1.0min) 5℃/min 300℃(5min)，共计 36.5min。

5.7.1.2 质谱条件

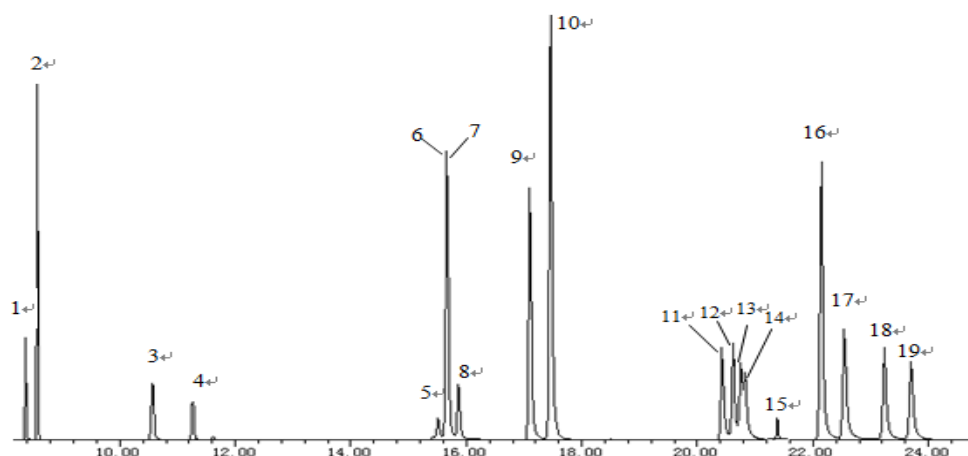
(1) DB-5 色谱柱

质谱离子源为 230℃，四级杆温度 150℃，气相色谱-质谱的传输温度为 300℃，选择离子扫描（SIM）方式，溶剂切割时间 7.9min，目标化合物的主要选择离子和保留时间见表 5-6-1。目标化合物总离子流图见图 5-4。

表 5-6-1. DB-5 色谱柱化合物的出峰顺序、保留时间及主要特征离子

序号	化合物名称	保留时间 (min)	SIM 离子
1	氘菲	8.366	188*/187
2	百菌清	8.567	266*/ 264/268
3	丙烯菊酯	10.568	123*/107/136
4	氘茚	11.258	212*/211
5	氘蒎	15.507	240*/236
6	胺菊酯	15.643	164*/123/165
7	联苯菊酯	15.671	181*/166/182
8	甲氰菊酯	15.864	181*/ 265/209
9	氟氯氰菊酯 1	17.099	181*/197/449
10	氟氯氰菊酯 2	17.455	181*/197/449
11	氯氰菊酯 1	20.428	181*/165/127
12	氯氰菊酯 2	20.622	181*/165/127
13	氯氰菊酯 3	20.753	181*/165/127
14	氯氰菊酯 4	20.824	181*/165/127
15	¹³ C-PCB-209	21.280	509*/511
16	氰戊菊酯 1	22.149	167*/225/419
17	氰戊菊酯 2	22.553	167*/ 225/419
18	溴氰菊酯 1	23.240	181*/253/251
19	溴氰菊酯 2	23.697	181*/253/251

注：加*的离子为该化合物的定量离子。



1 苡菲, 2 百菌清, 3 丙烯菊酯, 4 苡芘, 5, 苡蒎, 6 联苯菊酯, 7 胺菊酯, 8 甲氰菊酯, 9 氯氟氰菊酯 1, 10 氯氟氰菊酯 2, 11 氯氰菊酯 1, 12 氯氰菊酯 2, 13 氯氰菊酯 3, 14 氯氰菊酯 4, 15 ¹³C-PCB209, 16 氰戊菊酯 1, 17 氰戊菊酯 2, 18 溴氰菊酯 1, 19 溴氰菊酯 2

图 5-4. 百菌清及拟除虫菊酯类农药的总离子流图

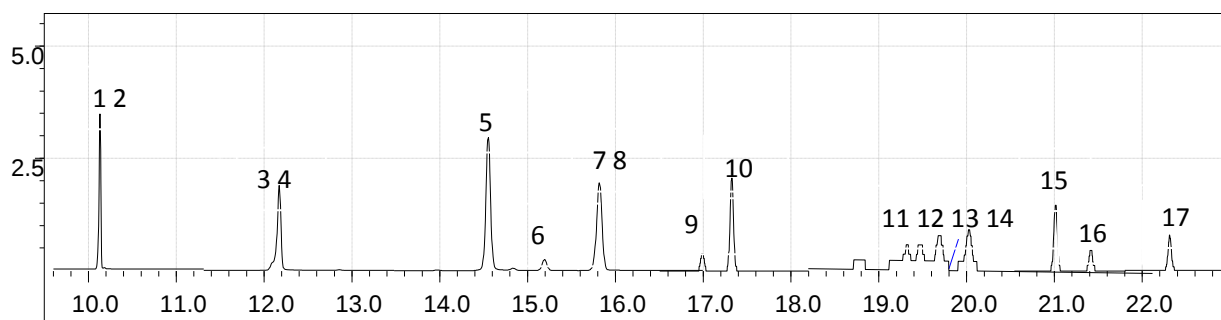
(2) DB-1 色谱柱

质谱离子源为 230℃，四级杆温度 150℃，气相色谱-质谱的传输温度为 300℃，选择离子扫描（SIM）方式，溶剂切割时间 7.9min，目标化合物的主要选择离子和保留时间见表 5-6-2。

表 5-6-2. DB-1 色谱柱化合物的出峰顺序、保留时间及主要特征离子

序号	化合物名称	保留时间 (min)	SIM 离子
1	百菌清	10.172	266*/ 264/268
2	丙烯菊酯	12.045	123*/107/136
3	胺菊酯	15.255	164*/123/165
4	甲氰菊酯	15.782	181*/ 265
5	联苯菊酯	15.800	181*/166/182
6	氟氯氰菊酯 1	16.930	181*/197/449
7	氟氯氰菊酯 2	17.231	181*/197/449
8	氯氰菊酯 1	19.625	165*/181/127
9	氯氰菊酯 2	19.762	165*/181/127
10	氯氰菊酯 3	19.773	165*/181/127
11	氯氰菊酯 4	20.003	165*/181/127
12	氰戊菊酯 1	21.041	167*/225/419
13	氰戊菊酯 2	21.425	167*/ 225/419
14	溴氰菊酯 2	22.314	181*/253/251

注：加*的离子为该化合物的定量离子。



其中：1 氰菲，2 百菌清，3 丙烯菊酯，4 氰茈，5 氰屈，6 胺菊酯，7 甲氰菊酯，8 联苯菊酯，9 氯氟氰菊酯 1，10 氯氟氰菊酯 2，11 氯氰菊酯 1，12 氯氰菊酯 2，13 氯氰菊酯 3，14 氯氰菊酯 4，15 氰戊菊酯 1，16 氰戊菊酯 2，17 溴氰菊酯

图 5-5. 百菌清及拟除虫菊酯类农药的总离子流图

实验证明使用 DB-1 色谱柱分离目标化合物时，氰菲氰茈氰屈峰形前伸，溴氰菊酯有一个同分异构体相应低，当需要定量目标化合物每个单体时 DB-1 色谱柱不推荐使用，当定量目标化合物总量时，DB-5 和 DB-1 色谱柱均可使用。

5.7.2 校准

5.7.2.1 校准溶液

取 5 个 2.0mL 进样瓶，分别加入 969、965、960、950、920 μ L 的正己烷溶液，再分别加入 1.0、5.0、10.0、20.0、50.0 μ L 8 种菊酯和百菌清的混合标准溶液（10.0 μ g/mL），在各瓶中分别加入 10.0 μ L 氰菲氰茈氰屈（10.0 μ g/mL）、20.0 μ L 13 C-PCB-209 混合标准溶液（10.0 μ g/mL），配制成五个浓度分别为 10.0、50.0、100、200、500ng/mL 的标准溶液，根据 GC-MS 测定结果绘制校准曲线。

5.7.2.2 校准曲线的建立

按照参考分析条件，由低浓度到高浓度依次进行 GC-MS 测定。以标准系列质量浓度与内标质量浓度比值为横坐标，对应的色谱峰峰面积与内标物的峰面积比值为纵坐标，绘制校准曲线。

注：制备校准曲线，计算化合物的相对响应因子及其相对标准偏差，其校准曲线 5 个浓度点 RRF 的相对标准偏差应不大于 30%。若分析人员发现校准曲线某一浓度点大部分目标化合物偏差较大，应补做此点。

5.7.3 测定

用微量注射器或自动进样器取 1.0 μ L 试样，按照与绘制标准曲线相同的仪器参考分析条件进行测定。若样品中待测物质浓度超出校准曲线范围，需稀释后重新测定，稀释倍数为 f 。

5.7.4 空白试验

空白样品目标物含量应该低于检出限。

5.8 结果计算与表示

5.8.1 结果计算

根据样品中目标化合物的保留时间、碎片离子质荷比及其丰度比定性。

按照 HJ 716-2014《水质 硝基苯类化合物的测定 气相色谱-质谱法》“结果计算与表示”中的相关要求，样品中目标化合物的保留时间与标准溶液保留时间的相对偏差应控制在±3%以内；样品中目标化合物的不同选择离子丰度比与标准溶液中不同选择离子丰度比的相对偏差应控制在±30%以内。

百菌清及拟除虫菊酯类农药的测定采用内标法进行定量计算，样品浓度按公式（1）计算：

$$C = \frac{C_1 \times V_1}{V} \times \frac{1}{1000} \times f \quad \text{公式(1)}$$

式中：C——样品中拟除虫菊酯或百菌清的浓度，μg/L；

C₁——工作曲线得出的拟除虫菊酯或百菌清的浓度，ng/mL；

V₁——浓缩液体积，mL；

V——水样体积，L；

f——稀释倍数。

5.8.2 结果表示

当测定结果大于等于 1.00 μg/L 时，数据保留三位有效数字，当结果小于 1.00μg/L 时，数据保留两位有效数字。

5.9 检出限和测定下限

按照《水质 百菌清及拟除虫菊酯类农药的测定 气相色谱-质谱法》样品分析的全步骤，以产生仪器信噪比 2-5 倍响应值所对应浓度（含量）的样品进行重复 7 次平行测定，计算测定结果的标准偏差，按照公式（2）计算方法检出限。根据 HJ 168-2010 的规定，以 4 倍检出限作为测定下限。

$$MDL=t_{(n-1,0.99)} \times S \quad \text{公式（2）}$$

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 t 分布（单侧），当自由度 n-1 为 6 时，置信度为 99%时的 t 值为 3.143；

S——7 次平行测定的标准偏差。

其中，对于有多个峰的化合物，如氯氟氰菊酯、氯氰菊酯、氰戊菊酯和溴氰菊酯，以多个峰的标准偏差的平均值作为该物质最终的标准偏差进行计算。如果样品的浓度（含量）超

过计算出的方法检出限 10 倍，或者样品浓度（含量）低于计算出的方法检出限，则都需要调整样品浓度重新进行测定。

液液萃取：配制含目标化合物百菌清、丙烯菊酯、胺菊酯、联苯菊酯、甲氰菊酯浓度为 0.010 $\mu\text{g/L}$ ，氯氟氰菊酯、氯氰菊酯、氰戊菊酯、溴氰菊酯浓度为 0.100 $\mu\text{g/L}$ 的实验室用水加标样品，完全按照方法中规定的分析步骤，平行测定 7 次，结果见表 5-7；固相萃取：配制含目标化合物百菌清、丙烯菊酯、胺菊酯、联苯菊酯、甲氰菊酯浓度为 0.020 $\mu\text{g/L}$ ，氯氟氰菊酯、氯氰菊酯、氰戊菊酯、溴氰菊酯浓度为 0.200 $\mu\text{g/L}$ 的实验室用水加标样品，完全按照方法中规定的分析步骤，平行测定 7 次，结果见表 5-7 和表 5-8。

表 5-7. 水质中百菌清及拟除虫菊酯类农药液液萃取方法检出限和定量限 单位: $\mu\text{g/L}$

化合物	样品编号							标准偏差 ($\mu\text{g/L}$)	方法检出限 ($\mu\text{g/L}$)	方法定量限 ($\mu\text{g/L}$)
	1	2	3	4	5	6	7			
百菌清	8.57×10^{-3}	0.0104	9.31×10^{-3}	0.0103	9.42×10^{-3}	9.08×10^{-3}	9.37×10^{-3}	6.5×10^{-4}	2.0×10^{-3}	8.0×10^{-3}
丙烯菊酯	0.0107	0.0114	0.0103	9.44×10^{-3}	9.56×10^{-3}	0.01	0.0112	7.7×10^{-4}	2.4×10^{-3}	9.6×10^{-3}
胺菊酯	0.0109	9.38×10^{-3}	8.06×10^{-3}	9.60×10^{-3}	0.0112	0.0102	8.79×10^{-3}	1.1×10^{-3}	3.5×10^{-3}	0.014
联苯菊酯	0.0107	0.0118	9.85×10^{-3}	0.0124	9.30×10^{-3}	0.0103	0.0113	1.1×10^{-3}	3.5×10^{-3}	0.014
甲氰菊酯	0.0106	0.0116	0.0124	0.0119	0.0107	9.86×10^{-3}	9.53×10^{-3}	1.1×10^{-3}	3.4×10^{-3}	0.014
氯氟氰菊酯	0.103	0.109	0.0911	0.0962	0.113	0.109	0.0956	8.3×10^{-3}	0.026	0.10
氯氰菊酯	0.0942	0.0939	0.109	0.118	0.0969	0.106	0.107	9.0×10^{-3}	0.028	0.11
氰戊菊酯	0.107	0.115	0.102	0.0911	0.098	0.117	0.0965	9.7×10^{-3}	0.030	0.12
溴氰菊酯	0.0984	0.103	0.0915	0.0915	0.0897	0.108	0.0987	6.8×10^{-3}	0.021	0.084

表 5-8. 水质中百菌清及拟除虫菊酯类农药固相萃取方法检出限和定量限 单位: $\mu\text{g/L}$

化合物	样品编号							标准偏差	方法检出限	方法定量限
	1	2	3	4	5	6	7	($\mu\text{g/L}$)	($\mu\text{g/L}$)	($\mu\text{g/L}$)
百菌清	0.0217	0.0206	0.0175	0.0182	0.018	0.0176	0.0190	1.6×10^{-3}	5.1×10^{-3}	0.020
丙烯菊酯	0.0161	0.0167	0.0157	0.0162	0.0184	0.0181	0.0200	1.6×10^{-3}	4.9×10^{-3}	0.020
胺菊酯	0.0172	0.0155	0.0164	0.0148	0.018	0.0176	0.0200	1.7×10^{-3}	5.4×10^{-3}	0.022
联苯菊酯	0.0149	0.0147	0.013	0.0133	0.017	0.0163	0.0170	1.6×10^{-3}	5.2×10^{-3}	0.021
甲氰菊酯	0.0206	0.0179	0.0175	0.0183	0.022	0.0201	0.0200	1.6×10^{-3}	5.1×10^{-3}	0.021
氯氟氰菊酯	0.175	0.181	0.172	0.197	0.184	0.203	0.185	0.011	0.035	0.14
氯氰菊酯	0.227	0.217	0.195	0.206	0.208	0.220	0.180	0.016	0.050	0.20
氰戊菊酯	0.229	0.219	0.217	0.221	0.170	0.190	0.195	0.021	0.067	0.27
溴氰菊酯	0.224	0.215	0.206	0.216	0.175	0.182	0.210	0.018	0.058	0.23

结论: 实验室内验证数据表明, 目标化合物的方法检出限范围和测定下限范围, 对液液萃取法而言分别在 2.0×10^{-3} 至 $0.030 \mu\text{g/L}$ 之间和 8.0×10^{-3} 至 $0.12 \mu\text{g/L}$ 之间; 对固相萃取法而言分别在 5.1×10^{-3} 至 $0.067 \mu\text{g/L}$ 之间和 0.02 至 $0.27 \mu\text{g/L}$ 之间。

5.10 精密度和准确度

5.10.1 精密度实验

以实验室自来水为地下水模拟水体样品，采取加标方式配制低、中、高三个浓度进行实验室内的精密度实验。

液液萃取法配制含各目标化合物浓度（以百菌清计）分别为 0.010、0.100 和 1.00 $\mu\text{g/L}$ 的样品，各平行测定 6 次，分别计算平行样品的平均值、标准偏差（SD）及相对标准偏差（RSD），结果见表 5-9 至表 5-11；固相萃取法配制含各目标化合物浓度（以百菌清计）分别为 0.020 $\mu\text{g/L}$ 、0.200 $\mu\text{g/L}$ 和 2.00 $\mu\text{g/L}$ 的样品，各平行测定 6 次，分别计算平行样品的平均值、标准偏差（SD）及相对标准偏差（RSD），结果见表 5-12 至 5-14。

表 5-9. 液液萃取法低浓度加标精密度试验数据表

化合物	样品编号						平均值 (μg/L)	加标量 (μg/L)	SD (μg/L)	RSD (%)
	1	2	3	4	5	6				
百菌清	8.57×10 ⁻³	0.0104	9.31×10 ⁻³	0.0103	9.42×10 ⁻³	9.08×10 ⁻³	9.51×10 ⁻³	0.010	7.1×10 ⁻⁴	7.5
丙烯菊酯	0.0107	0.0114	0.0103	9.44×10 ⁻³	9.56×10 ⁻³	0.01	0.0102	0.010	7.4×10 ⁻⁴	7.2
胺菊酯	0.0109	9.38×10 ⁻³	8.06×10 ⁻³	9.60×10 ⁻³	0.0112	0.0102	9.89×10 ⁻³	0.010	1.1×10 ⁻³	11
联苯菊酯	0.0107	0.0118	9.85×10 ⁻³	0.0124	9.30×10 ⁻³	0.0103	0.0107	0.010	1.2×10 ⁻³	10
甲氰菊酯	0.0106	0.0116	0.0124	0.0119	0.0107	9.86×10 ⁻³	0.011	0.010	9.5×10 ⁻⁴	8.5
氯氟氰菊酯	0.103	0.109	0.0911	0.0962	0.113	0.109	0.104	0.100	8.5×10 ⁻³	8.2
氯菊酯	0.0942	0.0939	0.109	0.118	0.0969	0.106	0.103	0.100	9.7×10 ⁻³	9.4
氰戊菊酯	0.107	0.115	0.102	0.0911	0.098	0.117	0.105	0.100	0.010	9.5
溴氰菊酯	0.0984	0.103	0.0915	0.0915	0.0897	0.108	0.0970	0.100	7.4×10 ⁻³	7.6

表 5-10. 液液萃取法中浓度加标精密度试验数据表

化合物	样品编号						平均值 (μg/L)	加标量 (μg/L)	SD (μg/L)	RSD (%)
	1	2	3	4	5	6				
百菌清	0.0972	0.0891	0.0924	0.0811	0.105	0.0987	0.0939	0.100	8.3×10 ⁻³	8.9
丙烯菊酯	0.0984	0.105	0.111	0.107	0.0986	0.114	0.106	0.100	6.4×10 ⁻³	6.0
胺菊酯	0.0978	0.102	0.101	0.0947	0.112	0.0983	0.101	0.100	6.0×10 ⁻³	5.9
联苯菊酯	0.0977	0.101	0.107	0.0892	0.104	0.0902	0.0982	0.100	7.3×10 ⁻³	7.4
甲氰菊酯	0.0967	0.0994	0.0943	0.106	0.0984	0.0866	0.0969	0.100	6.4×10 ⁻³	6.6
氯氟氰菊酯	0.891	0.912	0.936	1.02	0.978	1.05	0.965	1.00	0.063	6.5

氯氰菊酯	0.995	0.965	0.876	1.08	1.04	0.857	0.968833	1.00	0.089	9.1
氰戊菊酯	0.985	1.04	0.936	1.10	0.896	1.14	1.02	1.00	0.095	9.3
溴氰菊酯	0.943	0.94	1.11	1.01	0.876	0.936	0.968	1.00	0.078	8.0

表 5-11. 液液萃取法高浓度加标精密度试验数据表

化合物	样品编号						平均值 (μg/L)	加标量 (μg/L)	SD (μg/L)	RSD (%)
	1	2	3	4	5	6				
百菌清	1.14	0.986	0.946	0.982	1.08	0.915	1.01	1.00	0.085	8.4
丙烯菊酯	1.05	0.90	1.16	1.09	1.11	1.08	1.06	1.00	0.089	8.3
胺菊酯	1.02	1.11	1.09	0.884	1.03	1.07	1.03	1.00	0.081	7.8
联苯菊酯	0.998	0.921	1.09	0.977	1.18	0.950	1.02	1.00	0.098	9.6
甲氰菊酯	1.02	0.846	1.07	0.967	1.16	0.931	0.999	1.00	0.11	11
氯氟氰菊酯	9.18	9.52	9.65	8.77	11.1	8.52	9.46	10.0	0.91	9.7
氯氰菊酯	9.46	9.13	10.7	9.79	10.7	9.46	9.87	10.0	0.67	6.8
氰戊菊酯	9.86	10.8	9.33	8.51	10.4	8.31	9.54	10.0	1.0	10
溴氰菊酯	8.79	8.95	10.4	9.31	10.6	9.01	9.51	10.0	0.79	8.3

表 5-12. 固相萃取法低浓度加标精密度试验数据表

化合物	样品编号						平均值 (μg/L)	加标量 (μg/L)	SD (μg/L)	RSD (%)
	1	2	3	4	5	6				
百菌清	0.0217	0.0206	0.0175	0.0182	0.018	0.0176	0.0189	0.020	1.8×10^{-3}	9.4
丙烯菊酯	0.0161	0.0167	0.0157	0.0162	0.0184	0.0181	0.0169	0.020	1.1×10^{-3}	6.6
胺菊酯	0.0172	0.0155	0.0164	0.0148	0.018	0.0176	0.0166	0.020	1.3×10^{-3}	7.5
联苯菊酯	0.0149	0.0147	0.013	0.0133	0.0170	0.0163	0.0149	0.020	1.6×10^{-3}	10
甲氰菊酯	0.0206	0.0179	0.0175	0.0183	0.022	0.0201	0.0194	0.020	1.8×10^{-3}	9.1
氯氟氰菊酯	0.0175	0.0181	0.0172	0.0197	0.0184	0.0203	0.0185	0.200	1.2×10^{-3}	6.6
氯氰菊酯	0.0227	0.0217	0.0195	0.0206	0.0208	0.0220	0.0212	0.200	1.1×10^{-3}	5.4
氰戊菊酯	0.0229	0.0219	0.0217	0.0221	0.0170	0.0190	0.0208	0.200	2.3×10^{-3}	10
溴氰菊酯	0.0224	0.0215	0.0206	0.0216	0.0175	0.0182	0.0203	0.200	2.0×10^{-3}	9.8

表 5-13. 固相萃取法中浓度加标精密度试验数据表

化合物	样品编号						平均值 (μg/L)	加标量 (μg/L)	SD (μg/L)	RSD (%)
	1	2	3	4	5	6				
百菌清	0.176	0.198	0.207	0.214	0.181	0.194	0.195	0.200	0.015	7.5
丙烯菊酯	0.178	0.208	0.201	0.186	0.218	0.173	0.194	0.200	0.018	9.2
胺菊酯	0.163	0.158	0.162	0.177	0.148	0.141	0.158	0.200	0.012	7.9
联苯菊酯	0.154	0.143	0.137	0.156	0.162	0.128	0.147	0.200	0.013	8.8
甲氰菊酯	0.165	0.175	0.152	0.177	0.188	0.156	0.169	0.200	0.014	8.1

氯氟氰菊酯	1.45	1.55	1.71	1.56	1.49	1.38	1.52	2.00	0.11	7.4
氯氰菊酯	1.95	1.80	1.92	2.02	2.11	1.74	1.92	2.00	0.14	7.1
氰戊菊酯	1.78	1.82	1.64	2.06	2.04	1.75	1.85	2.00	0.17	9.0
溴氰菊酯	1.69	1.81	1.57	1.90	1.62	1.82	1.74	2.00	0.13	7.4

表 5-14. 固相萃取法高浓度加标精密度试验数据表

化合物	样品编号						平均值 (μg/L)	加标量 (μg/L)	SD (μg/L)	RSD (%)
	1	2	3	4	5	6				
百菌清	1.67	1.74	1.53	1.86	1.84	1.79	1.74	2.00	0.12	7.1
丙烯菊酯	1.98	1.76	1.87	2.12	1.83	2.08	1.94	2.00	0.14	7.4
胺菊酯	1.56	1.42	1.38	1.73	1.68	1.61	1.56	2.00	0.14	8.9
联苯菊酯	1.74	1.92	1.61	1.84	1.73	1.97	1.80	2.00	0.13	7.4
甲氰菊酯	1.56	1.85	1.41	1.82	1.79	1.68	1.68	2.00	0.17	10
氯氟氰菊酯	13.8	16.9	14.1	13.6	15.4	17.1	15.2	20.0	1.56	10
氯氰菊酯	18.2	19.5	15.3	16.6	17.1	18.6	17.6	20.0	1.52	8.6
氰戊菊酯	16.4	17.7	13.5	14.6	16.7	18.3	16.2	20.0	1.8	11
溴氰菊酯	17.3	15.2	14.9	13.7	16.8	18	16.0	20.0	1.6	10

结论: 实验室内验证数据表明, 目标化合物的精密度结果, 对液液萃取法而言低、中、高浓度加标测定结果相对标准偏差分别为 7.2%-11%、6.0%-9.3% 和 6.8%-11%; 对固相萃取法而言低、中、高浓度加标测定结果相对标准偏差分别为 5.4%-10%、7.1%-9.2%和 7.1%-11%。

5.10.2 准确度实验

选择景观水、生活污水厂出水、农药厂废水样品各一个，作为实际样品精度度和准确度实验代表水质。选取北京某公园景观水为地表水代表样品，于 2013 年 11 月进行采集，该公园为遗址公园，景观水水质较干净，周围有居民区。选取北京某再生水厂污水处理出水为生活污水代表样品，于 2013 年 11 月进行采集，该再生水厂处理的废水主要为生活污水代表，每天可生产 6 万立方米再生水。选取江苏某农药化工厂生产废水为工业废水代表样品，于 2014 年 9 月进行采集，该厂生产拟除虫菊酯类农药十多种，年生产能力达到两千吨以上。经测定，景观水及生活污水厂出水中百菌清及拟除虫菊酯类农药均为未检出；农药厂废水中部分目标物有检出，主要检出物质和浓度分别为：丙烯菊酯（约 0.214 $\mu\text{g/L}$ ）和联苯菊酯（约 0.024 $\mu\text{g/L}$ ），部分样品检出了甲氰菊酯。以实际样品加标的方式进行实验室内的准确度试验。

液液萃取法在污水处理厂出水、农药厂污水中加标目标化合物浓度（以百菌清计）均为 0.100 $\mu\text{g/L}$ ，完全按照方法中规定的分析步骤，各平行测定 6 次，计算平均值、回收率等，结果见表 5-15 至表 5-16；固相萃取法在景观水中加标化合物浓度（以百菌清计）为 0.200 $\mu\text{g/L}$ ，完全按照方法中规定的分析步骤，各平行测定 6 次，计算平均值、回收率等，结果见表 5-17。

表 5-15. 液液萃取法准确度试验数据表（污水处理厂出水）

平行样品编号		百菌清		丙烯菊酯		胺菊酯		联苯菊酯		甲氰菊酯		氯氟氰菊酯		氯氰菊酯		氰戊菊酯		溴氰菊酯	
		样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品
测定结果 ($\mu\text{g/L}$)	1	N.D.	0.108	N.D.	0.0963	N.D.	0.103	N.D.	0.0845	N.D.	0.104	N.D.	0.805	N.D.	1.01	N.D.	1.12	N.D.	0.954
	2	N.D.	0.102	N.D.	0.0913	N.D.	0.0974	N.D.	0.0857	N.D.	0.0932	N.D.	0.813	N.D.	0.889	N.D.	0.994	N.D.	1.02
	3	N.D.	0.0984	N.D.	0.102	N.D.	0.093	N.D.	0.0842	N.D.	0.0953	N.D.	0.768	N.D.	0.941	N.D.	0.947	N.D.	0.991
	4	N.D.	0.0976	N.D.	0.112	N.D.	0.0942	N.D.	0.114	N.D.	0.108	N.D.	0.975	N.D.	1.07	N.D.	1.07	N.D.	1.15
	5	N.D.	0.109	N.D.	0.0987	N.D.	0.0864	N.D.	0.103	N.D.	0.111	N.D.	0.912	N.D.	0.932	N.D.	0.885	N.D.	1.13
	6	N.D.	0.0958	N.D.	0.0975	N.D.	0.0878	N.D.	0.0896	N.D.	0.0854	N.D.	0.876	N.D.	0.982	N.D.	0.878	N.D.	0.924
平均值 $\bar{x}_i$ 、 $\bar{y}_i$ ($\mu\text{g/L}$)		N.D.	0.102	N.D.	0.0996	N.D.	0.0936	N.D.	0.0935	N.D.	0.0995	N.D.	0.858	N.D.	0.971	N.D.	0.982	N.D.	1.028
加标量 ($\mu\text{g/L}$)		0.100		0.100		0.100		0.100		0.100		0.100		1.00		1.00		1.00	
加标回收率 P_i (%)		102		99.6		93.6		93.5		99.5		85.8		97.1		98.2		103	

表 5-16. 液液萃取法准确度试验数据表（农药厂污水）

平行样编号		百菌清		丙烯菊酯		胺菊酯		联苯菊酯		甲氰菊酯		氯氟氰菊酯		氯氰菊酯		氰戊菊酯		溴氰菊酯	
		样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品
测定结果 ($\mu\text{g/L}$)	1	N.D.	0.0912	0.182	0.289	N.D.	0.106	0.0238	0.135	N.D.	0.102	N.D.	0.795	N.D.	0.908	N.D.	0.853	N.D.	0.764
	2	N.D.	0.0956	0.192	0.315	N.D.	0.0959	0.0243	0.13	N.D.	0.118	N.D.	0.85	N.D.	0.962	N.D.	0.864	N.D.	0.809
	3	N.D.	0.086	0.242	0.323	N.D.	0.11	0.0241	0.136	N.D.	0.0958	N.D.	0.865	N.D.	0.952	N.D.	0.915	N.D.	0.826
	4	N.D.	0.0871	0.231	0.293	N.D.	0.102	0.0223	0.124	N.D.	0.0867	N.D.	0.764	N.D.	0.795	N.D.	0.721	N.D.	0.791
	5	N.D.	0.0967	0.219	0.34	N.D.	0.00945	0.0238	0.11	N.D.	0.0981	N.D.	0.769	N.D.	0.902	N.D.	0.843	N.D.	0.761
	6	N.D.	0.0879	0.22	0.304	N.D.	0.102	0.0229	0.14	N.D.	0.0862	N.D.	0.734	N.D.	0.784	N.D.	0.725	N.D.	0.742
平均值 $\bar{X}_i$ 、 — $\bar{Y}_i$ ($\mu\text{g/L}$)		N.D.	0.0908	0.214	0.311	N.D.	0.0876	0.0235	0.129	N.D.	0.0978	N.D.	0.796	N.D.	0.884	N.D.	0.820	N.D.	0.782
加标量 $\mu\text{g/L}$		0.100		0.100		0.100		0.100		0.100		0.100		1.00		1.00		1.00	
加标回收率 P_i (%)		90.8		96.3		87.6		106		97.8		79.6		88.3		82.0		78.2	

表 5-17. 固相萃取法准确度试验数据表（景观水）

平行样品编号		百菌清		丙烯菊酯		胺菊酯		联苯菊酯		甲氰菊酯		氯氟氰菊酯		氯氰菊酯		氰戊菊酯		溴氰菊酯	
		样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品
测定结果 ($\mu\text{g/L}$)	1	N.D.	0.19	N.D.	0.176	N.D.	0.148	N.D.	0.16	N.D.	0.176	N.D.	1.62	N.D.	1.83	N.D.	1.84	N.D.	1.68
	2	N.D.	0.185	N.D.	0.181	N.D.	0.154	N.D.	0.154	N.D.	0.156	N.D.	1.58	N.D.	1.77	N.D.	1.61	N.D.	1.59
	3	N.D.	0.188	N.D.	0.175	N.D.	0.151	N.D.	0.158	N.D.	0.172	N.D.	1.63	N.D.	1.74	N.D.	1.73	N.D.	1.48
	4	N.D.	0.192	N.D.	0.162	N.D.	0.139	N.D.	0.148	N.D.	0.161	N.D.	1.57	N.D.	1.7	N.D.	1.72	N.D.	1.53
	5	N.D.	0.179	N.D.	0.19	N.D.	0.167	N.D.	0.147	N.D.	0.148	N.D.	1.54	N.D.	1.76	N.D.	1.51	N.D.	1.57
	6	N.D.	0.196	N.D.	0.187	N.D.	0.156	N.D.	0.169	N.D.	0.158	N.D.	1.6	N.D.	1.81	N.D.	1.8	N.D.	1.8
平均值 $\bar{x}_i$ 、 $\bar{y}_i$ ($\mu\text{g/L}$)		N.D.	0.188	N.D.	0.179	N.D.	0.153	N.D.	0.156	N.D.	0.162	N.D.	1.59	N.D.	1.77	N.D.	1.72	N.D.	1.608
加标量 ($\mu\text{g/L}$)		0.200		0.200		0.200		0.200		0.200		0.200		2.00		2.00		2.00	
加标回收率 P_i (%)		94.2		89.3		76.3		78.0		81.0		80.0		88.4		86.0		80.1	

结论：实验室内验证数据表明：目标化合物的准确度结果，对液液萃取法而言污水处理厂出水和农药厂污水在加标浓度为 0.100 $\mu\text{g/L}$ （以百菌清计）时的回收率范围分别为 85.8%-103%和 78.2%-106%；对固相萃取法而言景观水在加标浓度为 0.200 $\mu\text{g/L}$ （以百菌清计）时的回收率范围为 76.3%-94.5%。

5.11 质量控制和质量保证

5.11.1 空白

实验用器皿等使用前用二氯甲烷洗涤 3 次。在样品分析完成后各类器皿用丙酮洗涤 2 次后，再以洗涤剂、自来水和纯水洗涤后烘干。

每分析一批（或 20 个）样品至少做一个实验室空白，空白结果应小于方法检出限。

全程序空白除无实际样品外，按照与样品分析相同的操作步骤进行样品制备、前处理仪器分析和数据处理。

5.11.2 平行样

每批样品应至少测定 10% 的平行样品，样品数量少于 10 个时，应至少测定一个平行双样。当测定结果为 10 倍检出限以内（包括 10 倍检出限），根据低浓度和中浓度加标相对偏差范围 1.3%~21%，确定最终平行双样测定结果的相对偏差应≤25%；

当测定结果大于 10 倍检出限，根据高浓度加标和实际样品加标相对偏差范围 1.7%~17%，确定最终平行双样测定结果的相对偏差应≤15%。

5.11.3 加标回收率

每批样品（20 个样品）至少做一次加标回收率测定，根据实际样品加标准确度范围 76.3%~110% 和标准偏差范围 2.6%~11.5%，确定最终实际样品的加标回收率范围为 70%~120%。

5.11.4 校准

由于本方法研究化合物性质不稳定，因此标准曲线相关系数均应大于 0.990。

利用标准曲线中间浓度点进行标准曲线核查，目标化合物的测定值与标准值间的偏差应在±20%以内，否则应重新绘制标准曲线。 ρ_c 与初始校准曲线 ρ_i 的偏差（D%），按照公式（3）进行计算。

$$D\% = \frac{\rho_c - \rho_i}{\rho_i} \times 100\% \quad \text{公式（3）}$$

式中：D%——校准物的计算浓度与标准浓度的相对偏差；

ρ_i ——校准物的标准浓度；

ρ_c ——用所选择的定量方法测定的该校准物浓度。

5.11.5 仪器调谐要求

仪器使用前用全氟三丁胺对质谱仪系统进行调谐。借鉴美国 EPA method 8270D 标准，样品分析前及每运行 12h，需注入 1.0μL 十氟三苯基膦（DFTPP，50μg/mL），对仪器整个系统进行检查。DFTPP 的关键离子丰度应符合下表 5-18 要求，或参照制造商的说明。

表 5-18. DFTPP 关键离子及离子丰度标准

质量离子 (m/z)	丰度标准	质量离子 (m/z)	丰度标准
51	基峰的 30%-60%	199	基峰的 5%-9%
68	小于 69 峰的 2%	275	基峰的 10%-30%
70	小于 69 峰的 2%	365	大于基峰的 1%
127	基峰的 40%-60%	441	存在且小于 443 峰
197	小于基峰的 1%	442	大于基峰的 40%
198	基峰, 丰度为 100%	443	442 峰的 17%-23%

6 方法验证

6.1 方法验证方案

6.1.1 基本情况

按照《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》(HJ 168-2010), 组织六家有资质的实验室进行验证。根据影响方法的精密度和准确度的主要因素和数理统计学要求, 编制方法验证报告, 验证数据主要包括检出限、测定下限、精密度、准确度及实际样品加标回收率等。

六家实验室分别为: 湖南省环境监测中心站、湖北省环境监测中心站、珠江流域水环境监测中心、湘潭市环境保护监测站、长沙市环境监测中心站、株洲市环境监测中心站。参加验证的实验室及人员基本情况、仪器使用情况及试剂使用情况, 见附件一《方法验证报告》。

6.1.2 方法验证方案

按照《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》(HJ 168-2010) 的规定, 组织六家有资质的实验室, 按照“水质 百菌清及拟除虫菊酯类农药 气相色谱-质谱法”(草案) 中样品分析的全部步骤进行分析和方法验证。根据影响方法的精密度和准确度的主要因素和数理统计学的要求, 编制方法验证报告, 确定样品类型、含量水平、分析人员、分析设备、分析时间及重复测试次数等, 验证单位按照要求完成方法验证报告。

方法检出限、测定下限、精密度、准确度等方法特性指标均按照 HJ 168-2010 附录 A 的规定进行验证, 验证结果符合方法特性的要求。

6.2 方法验证过程

通过筛选确定有资质方法验证单位。按照方法验证方案准备实验用品, 与验证单位确定验证时间。在方法验证前, 确保参加验证的操作人员应熟悉和掌握方法原理、操作步骤及流程。方法验证过程中所用的试剂和材料、仪器和设备及分析步骤应符合方法相关要求。

6.2.1 方法检出限、检出下限验证

按照“水质 百菌清及拟除虫菊酯类农药 气相色谱-质谱法”(草案) 中样品分析的全部步骤进行分析, 按 HJ 168-2010 附录 A 中检出限的计算公式得出方法检出限。最终方法的检出限为各实验室所得检出限数据的最高值。测定下限为检出限值的 4 倍。

6.2.2 精密度验证

以自来水作为地下水的代表性水样, 进行水样加标回收实验, 添加浓度为低、中、高三个浓度, 具体浓度因萃取方法和化合物而不同, 详见《方法验证报告》, 每个浓度测试 6 个平行样品, 计算其平均值、标准偏差、相对标准偏差等。实际样品采用准确度验证的样品进

行，统计计算方法与空白水质样品加标的计算方法相同。

6.2.3 准确度验证

选取北京某公园景观水为地表水代表样品，于 2013 年 11 月进行采集，该公园为遗址公园，景观水水质较干净，周围有居民区。选取北京某再生水厂污水处理出水为生活污水代表样品，于 2013 年 11 月进行采集，该再生水厂处理的废水主要为生活污水，每天可生产 6 万立方米再生水。选取江苏某农药化工厂生产废水为工业废水代表样品，于 2014 年 9 月进行采集，该厂生产拟除虫菊酯类农药十多种，年生产能力达到两千吨以上，农药厂废水中部分目标物有检出，主要检出物质和浓度分别为：丙烯菊酯（浓度为 0.214 $\mu\text{g/L}$ 左右）和联苯菊酯（浓度为 0.024 $\mu\text{g/L}$ 左右），部分样品检出了甲氰菊酯。选取的每一种代表样品均平行测定 6 次，取其平均值，再将实际样品加入标准溶液（百菌清、丙烯菊酯、胺菊酯、联苯菊酯、甲氰菊酯 0.100 $\mu\text{g/L}$ ，氯氟氰菊酯、氯氰菊酯、氰戊菊酯、溴氰菊酯 1.00 $\mu\text{g/L}$ ），平行测定，对 6 次测定结果计算平均值、加标回收率等。生活污水和工业废水用以验证液液萃取法的准确度，景观水用以验证固相萃取法的准确度。

6.3 方法验证结论

见附件一《方法验证报告》。

7 与开题报告的差异说明

2012 年 5 月开题论证会上，标准题目由《水质 溴氰菊酯等拟除虫菊酯类农药及百菌清的测定 气相色谱质谱法》改为《水质 百菌清及拟除虫菊酯类农药的测定 气相色谱质谱法》，其他与开题报告无差异。

8 标准实施建议

本标准为配套《地表水环境质量标准》和《农药行业水污染物排放标准》等标准的监测方法标准，在实施过程建议根据实际水样的来源和特点选择适宜的萃取方法。

9 参考文献

- [1] 《农药工业水污染物排放标准 菊酯类》(征求意见稿和编制说明), 沈阳化工研究院 2008年1月
- [2] GBZ 43-2002, 中华人民共和国国家职业卫生标准《职业性急性拟除虫菊酯中毒诊断标准》
- [3] GB/T5749-2006, 《生活饮用水卫生标准》
- [4] GB 3838-2002, 《地表水环境质量标准》
- [5] 《有机氯类农药工业水污染物排放标准》(征求意见稿和编制说明), 环境保护部南京环境科学研究所, 环办函[2008]134号 2008年4月
- [6] Feo M.L., Eljarrat E., Barcelo D. Determination of pyrethroid insecticides in environmental samples. *Trends in Analytical Chemistry*, 2010, 29(7): 692-705. 中文综述名称: 环境样品中拟除虫菊酯杀虫剂的测定
- [7] US EPA Method 508.1: Determination of chlorinated pesticides, herbicides, and organohalides by liquid-solid extraction and electron capture gas chromatography (中文名称: 液固萃取电子捕获气相色谱法测定有机氯杀虫剂、除草剂和有机卤化物, 1995年)
- [8] US EPA Method 525.2: Determination of organic compounds in drinking water by liquid-solid extraction and capillary column gas chromatography/mass spectrometry (中文名称: 液固萃取毛细管柱气相色谱质谱法测定饮用水中的有机物, 1995年)
- [9] US EPA Method 608.2: The determination of certain organochlorine pesticides in municipal and industrial wastewater (中文名称: 城市和工业废水中特定有机氯农药的测定)
- [10] US EPA Method 1660: The determination of pyrethrins and pyrethroids in municipal and industrial wastewater (中文名称: 城市和工业废水中除虫菊酯和拟除虫菊酯的测定(高效液相色谱法紫外检测器), 1993年)
- [11] US EPA Method 8081B: Organochlorine pesticides by gas chromatography (中文名称: 气相色谱法测定有机氯农药, 2000年11月)
- [12] EPA Method 3510C: Separatory funnel liquid-liquid extraction (中文名称: 分液漏斗液液萃取法, 1996年12月)
- [13] EPA Method 3520C: Continuous liquid-liquid extraction (中文名称: 连续液液萃取, 1996年12月)
- [14] EPA Method 3535: Solid-phase extraction (SPE) (中文名称: 固相萃取, 1996年12月)
- [15] US EPA Method 8270D: Semivolatile organic compounds by gas chromatography/mass spectrometry (GC/MS) (中文名称: 气相色谱质谱法测定半挥发性有机化合物, 2007年2月)
- [16] US EPA Method 1699: Pesticides in water, soil, sediment, biosolids, and tissue by HRGC/HRMS (中文名称: 高分辨气相色谱-高分辨质谱法测定水体、土壤、沉积物、生物固体和组织中的农药, 2007年12月)
- [17] Final Report for CALFED: Methods development for the analysis of pyrethroid pesticides in environmental samples (中文名称: 环境样品中拟除虫菊酯类农药分析方法的研发, 2007年12月, Recipient Agreement No. ERP-02-P42)。
- [18] Hladik, M.L., Smalling, K.L., and Kuivila, K.M., 2009, Methods of analysis—Determination of pyrethroid insecticides in water and sediment using gas chromatography/mass spectrometry: U.S. Geological Survey Techniques and Methods 5-C2, 18 p. (中文名称: 利用GC-MS测定水和沉积物中拟除虫菊酯杀虫剂的方法, 美国地质调查技术和方法, 2009)

年)

- [19] Study 271. Surface Water Monitoring for Pesticides in Agricultural Areas of California, 2011. Keith Starner, April 7, 2011 (中文名称: 加州农区地表水中农药监测方法, 2011年4月)
- [20] EMON-SM-05-020: Determination of chlorothalonil in ground and surface water(中文名称: 地下水和地表水中百菌清的测定APCI-LC/MS/MS法, 2010年10月)
- [21] Gil-Garcia M.D., Barranco-Martinez D., Martinez-Galera M., Parrilla-Vazquez P. Simple, rapid solid-phase extraction procedure for the determination of ultra-trace levels of pyrethroids in ground and sea water by liquid chromatography/electrospray ionization mass spectroscopy. (中文名称: 简单快速固相萃取液相色谱质谱法测定地下水和海水中痕量拟除虫菊酯) Rapid communications in mass spectrometry, 2006, 20: 2395-2403.
- [22] Wang D., Weston D.P., Lydy M.J., Method development for the analysis of organophosphate and pyrethroid insecticides at low parts per trillion levels in water. (中文名称: 水体中ppt级有机磷和拟除虫菊酯杀虫剂分析方法的研发) Talanta, 2009, 78: 1345-1351.
- [23] Wu J., Lu J., Wilson C., Lin Y., Lu H., Effective liquid-liquid extraction method for analysis of pyrethroid and phenylpyrazole pesticides in emulsion-prone surface water samples. (中文名称: 高效液液萃取方法分析容易乳化的地表水样中拟除虫菊酯和苯基吡唑杀虫剂) Journal of Chromatography A, 2010, 1217: 6327-6333.
- [24] 《水质 百菌清和溴氰菊酯的测定 气相色谱法》HJ 698-2014, 江苏省泰州市环境监测中心站, (征求意见稿和编制说明, 环办函[2010]1316号 2010年12月)
- [25] 《水质 半挥发性有机物的测定 气相色谱-质谱法》(征求意见稿和编制说明) 上海市环境监测中心, 环办函[2011]471号 2011年5月
- [26] 章虎, 李振, 徐浩, 吴声敢, 吴俐勤, 固相萃取法测定水中百菌清和拟除虫菊酯, 浙江农业学报, 2004, 16(5): 279-281
- [27] 陈剑刚, 朱克先, 张亦庸, 范晓军, 谭爱军, 固相萃取-气相色谱-质谱联用测定水体中拟除虫菊酯残留, 现代预防医学, 2005, 32(6): 648-650
- [28] Xue Nandong, Xu Xiaobai, Jin Zuliang. Screening 31 endocrine-disrupting pesticides in water and surface sediment samples from Beijing Guanting reservoir. (中文名称: 北京官厅水库水和表层沉积物中31种内分泌干扰性农药的扫描) Chemosphere, 2005, 61: 1594-1606

附件一

方法验证报告

方法名称：水质 百菌清及拟除虫菊酯类农药的测定

气相色谱-质谱法

项目主编单位：国家环境分析测试中心

验证单位：湖南省环境监测中心站、湖北省环境监测中心站、珠江流域水环境监测中心、湘潭市环境保护监测站、长沙市环境监测中心站、株洲市环境监测中心站

项目负责人及职称：张利飞（副研究员）

通讯地址：北京市朝阳区育慧南路 1 号 电话：（010）84665755

报告编写人及职称：钮珊（工程师）

报告日期：2014 年 10 月 20 日

按照《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》（HJ 168-2010）的规定，组织六家有资质的实验室进行方法验证。根据影响方法的精密度和准确度的主要因素和数理统计学的要求，编制方法验证报告。

1 原始测试数据

1.1 实验室基本情况

参加验证的实验室及人员基本情况、仪器使用情况及试剂使用情况，见附表 1~附表 3。

附表 1. 参加验证的人员情况登记表

编号	单位	姓名	性别	年龄	职务或职称	所学专业	从事相关分析年限
1	湖南省环境监测中心站	郭倩	女	28	助理工程师	分析化学	3
		朱颖	女	26	助理工程师	分析化学	2
		宋冰冰	女	29	工程师	分析化学	4
		秦迪兰	女	34	高级工程师	分析化学	6
		刘荔彬	女	33	高级工程师	分析化学	7
2	湖北省环境监测中心站	李爱民	男	36	工程师	分析化学	14
		贺小敏	女	32	工程师	分析化学	10
		李永蓉	女	28	助理工程师	分析化学	3
3	珠江流域水环境监测中心	张荧	女	30	工程师	环境科学	6
		刘昕宇	男	46	高级工程师	分析化学	24
		刘胜玉	男	35	工程师	生物化工	10
		李逸	男	35	工程师	分析化学	12
		魏立菲	女	27	助理工程师	制药化学技术	3
4	湘潭市环境保护监测站	刘可	女	32	工程师	分析化学	10
5	长沙市环境监测中心站	瞿白露	女	30	工程师	分析化学	6
		许雄飞	男	33	副站长	分析化学	11
		王燕	女	31	工程师	分析化学	11
6	株洲市环境监测中心站	胡希	女	28	助工	应用化学	3
		万阳丽	男	25	助工	化学工程	5
		吕鹂	女	38	工程师	环境工程	20
		李世荣	男	28	助工	环境工程	5

附表 2. 参加验证单位仪器情况登记表

仪器名称	规格型号	仪器出厂编号	性能状况	验证单位
气相色谱质谱联用仪	Aglient 7890A-5975C	CN 11191066	检定合格（湖南省 计量检测技术研 究院）	湖南省环境监测 中心站
气相色谱质谱联用仪	Aglient	CN10805151	检定合格（湖北省	湖北省环境监测

	7890A-5975C		计量检测技术研究院)	中心站
气相色谱质谱联用仪	Thermo, TSQ QUANTUM XLS	TQU03940	检定合格(广州计量检测技术研究院)	珠江流域水环境监测中心
气相色谱质谱联用仪	Aglient 7890/5975C	CN11191068	检定合格(湖南省计量检测技术研究院)	湘潭市环境保护监测站
气相色谱质谱联用仪	岛津 GCMS-QP2010Ultra	225-20010-44	检定合格(湖南省计量检测研究院)	长沙市环境监测中心站
气相色谱质谱联用仪	Agilent, 7890A-5975C	US11253917	计量合格(湖南省计量院)	株洲市环境监测中心站

附表 3. 参加验证单位试剂及溶剂登记表

名称	厂家、规格	纯化处理方法	验证单位
正己烷	TEDIA 色谱纯	无	湖南省环境监测中心站
二氯甲烷	Mtedia 色谱纯	无	湖南省环境监测中心站
无水硫酸钠	光复牌分析纯	马弗炉中 500℃灼烧 4 小时	湖南省环境监测中心站
正己烷	TEDIA 色谱纯	无	湖北省环境监测中心站
二氯甲烷	TEDIA 色谱纯	无	湖北省环境监测中心站
无水硫酸钠	国药分析纯	马弗炉中 500℃灼烧 4 小时	湖北省环境监测中心站
正己烷	TEDIA 色谱纯	无	珠江流域水环境监测中心
二氯甲烷	OCEANPAK 色谱纯	无	珠江流域水环境监测中心
无水硫酸钠	广州牌分析纯	马弗炉中 500℃灼烧 4 小时	珠江流域水环境监测中心
正己烷	TEDIA 色谱纯	无	湘潭市环境保护监测站
二氯甲烷	OCEANPAK 色谱纯	无	湘潭市环境保护监测站
无水硫酸钠	广州牌分析纯	马弗炉中 500℃灼烧 4 小时	湘潭市环境保护监测站
正己烷	TEDIA 色谱纯	无	长沙市环境监测中心站
二氯甲烷	OCEANPAK 色谱纯	无	长沙市环境监测中心站
无水硫酸钠	国药集团分析纯	马弗炉中 500℃灼烧 4 小时	长沙市环境监测中心站
正己烷	TEDIA 色谱纯	无	株洲市环境监测中心站
二氯甲烷	OCEANPAK 色谱纯	无	株洲市环境监测中心站
无水硫酸钠	广州牌分析纯	马弗炉中 500℃灼烧 4 小时	株洲市环境监测中心站

1.2 方法检出限、测定下限测试数据

1.2.1 液液萃取方法检出限、测定下限测试数据表

表 1-2-1 湖南省环境监测中心站方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位：湖南省环境监测中心站

测试日期：2013-12-3

平行样品 编号		百菌清	丙烯 菊酯	胺菊酯	联苯 菊酯	甲氰 菊酯	氯氟氰 菊酯	氯氰 菊酯	氰戊 菊酯	溴氰 菊酯
测定 结果 ($\mu\text{g/L}$)	1	1.09×10^{-2}	1.14×10^{-2}	1.06×10^{-2}	1.09×10^{-2}	1.09×10^{-2}	0.132	0.127	0.134	0.102
	2	8.37×10^{-3}	7.47×10^{-3}	1.06×10^{-2}	1.03×10^{-2}	8.70×10^{-3}	7.11×10^{-2}	7.47×10^{-2}	7.16×10^{-2}	9.78×10^{-2}
	3	1.15×10^{-2}	7.38×10^{-3}	1.29×10^{-2}	1.13×10^{-2}	1.12×10^{-2}	0.108	0.113	0.1131	0.105
	4	1.03×10^{-2}	8.18×10^{-3}	1.09×10^{-2}	1.05×10^{-2}	9.77×10^{-3}	0.108	0.134	0.117	0.133
	5	1.03×10^{-2}	9.90×10^{-3}	1.21×10^{-2}	1.05×10^{-2}	1.23×10^{-2}	0.108	0.107	0.116	8.53×10^{-2}
	6	9.19×10^{-3}	1.13×10^{-2}	1.15×10^{-2}	8.56×10^{-3}	8.08×10^{-3}	0.134	0.121	0.129	0.126
	7	8.20×10^{-3}	8.63×10^{-3}	1.29×10^{-2}	9.96×10^{-3}	8.36×10^{-3}	0.127	8.96×10^{-2}	8.36×10^{-2}	7.98×10^{-2}
平均值 $\bar{X}_i$ ($\mu\text{g/L}$)		1.01×10^{-2}	9.27×10^{-3}	1.14×10^{-2}	1.03×10^{-2}	1.02×10^{-2}	0.110	0.113	0.113	0.108
标准偏差 S_i ($\mu\text{g/L}$)		1.3×10^{-3}	1.7×10^{-3}	1.0×10^{-3}	9.0×10^{-4}	1.6×10^{-3}	2.2×10^{-2}	2.1×10^{-2}	2.3×10^{-2}	2.0×10^{-2}
t 值		3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143
检出限 ($\mu\text{g/L}$)		4.0×10^{-3}	5.4×10^{-3}	3.2×10^{-3}	2.7×10^{-3}	5.1×10^{-3}	6.8×10^{-2}	6.6×10^{-2}	7.3×10^{-2}	6.2×10^{-2}
测定下限 ($\mu\text{g/L}$)		1.6×10^{-2}	2.1×10^{-2}	1.3×10^{-2}	1.1×10^{-2}	2.0×10^{-2}	0.27	0.26	0.29	0.25
注：i 为实验室编号										

计算公式：检出限= $t \cdot SD$ ；测定下限= $4 \cdot t \cdot SD$

表 1-2-2 湖北省环境监测中心方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位：湖北省环境监测中心

测试日期：2013-12-7

平行样品 编号		百菌清	丙烯 菊酯	胺菊酯	联苯 菊酯	甲氰 菊酯	氯氟氰 菊酯	氯氰 菊酯	氰戊 菊酯	溴氰 菊酯
测定 结果	1	0.0112	9.78×10^{-3}	0.0105	8.02×10^{-3}	7.23×10^{-3}	0.0776	0.119	0.0773	0.126
	2	9.34×10^{-3}	0.0102	7.81×10^{-3}	7.23×10^{-3}	7.93×10^{-3}	0.0776	0.105	0.0706	0.117
	3	9.95×10^{-3}	9.70×10^{-3}	9.47×10^{-3}	8.48×10^{-3}	8.68×10^{-3}	0.0765	0.115	0.0702	0.130
	4	0.0118	0.0128	0.0111	9.72×10^{-3}	7.60×10^{-3}	0.0788	0.0954	0.0723	0.119

(μg/L)	5	0.0120	0.0120	0.0103	8.99×10^{-3}	0.0100	0.0779	0.125	0.0811	0.124
	6	8.20×10^{-3}	0.0106	0.0109	0.0110	0.0110	0.0863	0.106	0.111	0.129
	7	0.0101	0.0107	0.0105	8.02×10^{-3}	0.0100	0.0713	0.122	0.0721	0.122
平均值 $\bar{X}_i$ (μg/L)		0.0102	0.0110	0.0100	8.91×10^{-3}	9.20×10^{-3}	0.0781	0.112	0.0795	0.123
标准偏差 S_i (μg/L)		1.3×10^{-3}	1.2×10^{-3}	1.1×10^{-3}	1.3×10^{-3}	1.4×10^{-3}	4.4×10^{-3}	1.1×10^{-3}	1.4×10^{-3}	4.8×10^{-3}
t 值		3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143
检出限 (μg/L)		4.3×10^{-3}	3.6×10^{-3}	3.6×10^{-3}	4.0×10^{-3}	4.5×10^{-3}	1.4×10^{-3}	0.033	0.046	0.015
测定下限 (μg/L)		0.017	0.015	0.014	0.016	0.018	0.056	0.130	0.180	0.061
注： i 为实验室编号										

表 1-2-3 珠江流域水环境监测中心方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位：珠江流域水环境监测中心

测试日期：2013-12-3

平行样品 编号		百菌清	丙烯 菊酯	胺菊酯	联苯 菊酯	甲氰 菊酯	氯氟氰 菊酯	氯氰 菊酯	氰戊 菊酯	溴氰 菊酯
测定 结果 (μg/L)	1	9.00×10^{-3}	9.43×10^{-3}	0.0117	0.0116	0.0109	0.0965	0.0885	0.107	0.122
	2	0.0103	9.76×10^{-3}	0.0109	0.0128	0.0112	0.109	0.0867	0.110	0.133
	3	9.68×10^{-3}	0.0103	0.0112	9.85×10^{-3}	0.0122	0.0911	0.100	0.0984	0.122
	4	0.0106	0.0111	0.0104	0.0124	0.0114	0.0962	0.107	0.0899	0.124
	5	0.0110	0.0105	0.0102	0.0123	0.0107	0.113	0.0829	0.0925	0.137
	6	9.40×10^{-3}	0.0101	9.89×10^{-3}	0.0120	9.82×10^{-3}	0.109	0.0820	0.104	0.131
	7	9.85×10^{-3}	0.0100	0.0105	0.0113	9.37×10^{-3}	0.0956	0.0945	0.0977	0.120
平均值 $\bar{X}_i$ (μg/L)		9.98×10^{-3}	0.0102	0.0107	0.0118	0.0108	0.102	0.0916	0.0999	0.127
标准偏差 S_i (μg/L)		7.0×10^{-4}	5.4×10^{-4}	6.2×10^{-4}	9.8×10^{-4}	9.6×10^{-4}	8.6×10^{-3}	9.3×10^{-3}	7.4×10^{-3}	6.6×10^{-3}
t 值		3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143
检出限 (μg/L)		2.4×10^{-3}	1.8×10^{-3}	2.1×10^{-3}	3.4×10^{-3}	3.3×10^{-3}	0.029	0.032	0.025	0.028
测定下限 (μg/L)		9.6×10^{-3}	7.2×10^{-3}	8.4×10^{-3}	0.014	0.013	0.12	0.13	0.10	0.11
注： i 为实验室编号										

表 1-2-4 湘潭市环境保护监测站方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位: 湘潭市环境保护监测站

测试日期: 2013-12-3

平行样品 编号		百菌清	丙烯 菊酯	胺菊酯	联苯 菊酯	甲氰 菊酯	氯氟氰 菊酯	氯氰 菊酯	氰戊 菊酯	溴氰 菊酯
测定 结果 ($\mu\text{g/L}$)	1	8.79×10^{-3}	0.0111	0.0119	0.0127	0.0126	0.102	0.0972	0.117	0.104
	2	0.0102	0.0115	9.83×10^{-3}	0.0128	0.0136	0.109	0.0939	0.117	0.103
	3	9.27×10^{-3}	0.0101	8.06×10^{-3}	9.85×10^{-3}	0.0124	0.0911	0.109	0.102	0.0915
	4	0.0104	9.44×10^{-3}	0.0120	0.0124	0.0139	0.0962	0.118	0.0911	0.0915
	5	9.42×10^{-3}	0.0103	0.0122	0.0133	0.0137	0.113	0.0969	0.0980	0.0897
	6	9.11×10^{-3}	0.0100	0.0121	0.0130	0.0130	0.109	0.106	0.117	0.104
	7	9.37×10^{-3}	0.0110	8.79×10^{-3}	0.0113	0.0124	0.0956	0.107	0.0965	0.0987
平均值 $\bar{X}_i$ ($\mu\text{g/L}$)		9.51×10^{-3}	0.0105	0.0107	0.0122	0.0131	0.102	0.104	0.105	0.0975
标准偏差 S_i ($\mu\text{g/L}$)		5.9×10^{-4}	7.2×10^{-4}	1.77×10^{-3}	1.21×10^{-3}	6.5×10^{-4}	8.3×10^{-3}	8.5×10^{-3}	0.0112	6.4×10^{-3}
t 值		3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143
检出限 ($\mu\text{g/L}$)		1.8×10^{-3}	2.3×10^{-3}	5.6×10^{-3}	3.8×10^{-3}	2.0×10^{-3}	0.026	0.027	0.035	0.020
测定下限 ($\mu\text{g/L}$)		7.2×10^{-3}	9.2×10^{-3}	0.022	0.015	8.0×10^{-3}	0.104	0.108	0.140	0.080
注: i 为实验室编号										

表 1-2-5 长沙市环境监测中心站方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位: 长沙市环境监测中心站

测试日期: 2013-12-3

平行样品 编号		百菌清	丙烯 菊酯	胺菊酯	联苯 菊酯	甲氰 菊酯	氯氟氰 菊酯	氯氰 菊酯	氰戊 菊酯	溴氰 菊酯
测定 结果 ($\mu\text{g/L}$)	1	7.17×10^{-3}	7.91×10^{-3}	8.79×10^{-3}	0.0105	8.23×10^{-3}	0.0795	0.0914	0.0814	0.0799
	2	7.13×10^{-3}	8.92×10^{-3}	9.99×10^{-3}	8.27×10^{-3}	9.55×10^{-3}	0.0865	0.102	0.0899	0.0771
	3	7.62×10^{-3}	8.57×10^{-3}	0.0112	0.0104	7.88×10^{-3}	0.0888	0.103	0.0794	0.0937
	4	8.83×10^{-3}	9.66×10^{-3}	0.0104	8.42×10^{-3}	7.92×10^{-3}	0.102	0.103	0.0854	0.0944
	5	8.37×10^{-3}	9.90×10^{-3}	0.0111	0.0122	9.18×10^{-3}	0.0895	0.102	0.0763	0.0775
	6	8.01×10^{-3}	0.0118	9.69×10^{-3}	0.0104	8.99×10^{-3}	0.0959	0.101	0.0729	0.0878
	7	8.87×10^{-3}	8.57×10^{-3}	0.0123	8.55×10^{-3}	8.07×10^{-3}	0.0974	0.108	0.0852	0.0874
平均值		8.00×10^{-3}	9.33×10^{-3}	0.0105	9.82×10^{-3}	8.55×10^{-3}	0.0914	0.101	0.0815	0.0854

$\bar{X}_i$ ($\mu\text{g/L}$)									
标准偏差 S_i ($\mu\text{g/L}$)	7.3×10^{-4}	1.3×10^{-3}	1.2×10^{-3}	1.5×10^{-3}	6.8×10^{-3}	7.6×10^{-3}	5.0×10^{-3}	5.8×10^{-3}	7.3×10^{-3}
t 值	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143
检出限 ($\mu\text{g/L}$)	2.3×10^{-3}	4.1×10^{-3}	3.8×10^{-3}	4.4×10^{-3}	2.1×10^{-3}	2.4×10^{-3}	1.6×10^{-3}	1.9×10^{-3}	2.3×10^{-3}
测定下限 ($\mu\text{g/L}$)	9.2×10^{-3}	0.016	0.015	0.017	8.4×10^{-3}	9.6×10^{-3}	6.4×10^{-3}	7.6×10^{-3}	9.2×10^{-3}
注: i 为实验室编号									

表 1-2-6 株洲市环境监测中心站方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位: 株洲市环境监测中心站

测试日期: 2013-12-3

平行样品 编号	百菌清	丙烯 菊酯	胺菊酯	联苯 菊酯	甲氰 菊酯	氯氟氰 菊酯	氯氰 菊酯	氰戊 菊酯	溴氰 菊酯
测定 结果 ($\mu\text{g/L}$)	1	8.15×10^{-3}	8.85×10^{-3}	9.56×10^{-3}	8.75×10^{-3}	8.47×10^{-3}	0.0808	0.0804	0.0782
	2	8.38×10^{-3}	7.19×10^{-3}	8.74×10^{-3}	9.09×10^{-3}	8.85×10^{-3}	0.0859	0.0876	0.0815
	3	8.64×10^{-3}	0.0108	0.0109	0.0107	0.0112	0.0766	0.0979	0.0894
	4	8.63×10^{-3}	9.20×10^{-3}	0.0107	0.0125	0.0107	0.0796	0.109	0.100
	5	9.07×10^{-3}	0.0128	8.68×10^{-3}	0.0112	9.76×10^{-3}	0.0866	0.106	0.0966
	6	9.09×10^{-3}	0.0116	9.21×10^{-3}	9.96×10^{-3}	0.0122	0.0924	0.0952	0.0893
	7	9.89×10^{-3}	8.85×10^{-3}	0.0104	0.0113	0.0111	0.0835	0.0925	0.106
平均值 $\bar{X}_i$ ($\mu\text{g/L}$)	8.84×10^{-3}	9.90×10^{-3}	9.73×10^{-3}	0.0105	0.0103	0.0836	0.0956	0.0917	0.0927
标准偏差 S_i ($\mu\text{g/L}$)	5.8×10^{-4}	1.9×10^{-3}	9.3×10^{-4}	1.3×10^{-3}	1.4×10^{-3}	0.052	0.010	0.010	9.8×10^{-3}
t 值	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143
检出限 ($\mu\text{g/L}$)	1.8×10^{-3}	6.0×10^{-3}	2.9×10^{-3}	4.2×10^{-3}	4.2×10^{-3}	0.016	0.031	0.031	0.031
测定下限 ($\mu\text{g/L}$)	7.2×10^{-3}	0.024	0.012	0.017	0.017	0.066	0.12	0.12	0.12
注: i 为实验室编号									

1.2.2 固相萃取方法检出限、测定下限测试数据表

表 1-2-7 湖南省环境监测中心站方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位：湖南省环境监测中心站

测试日期：2014-3-27

平行样品 编号		百菌清	丙烯 菊酯	胺菊酯	联苯 菊酯	甲氰 菊酯	氯氟氰 菊酯	氯氰 菊酯	氰戊 菊酯	溴氰 菊酯
测定 结果 ($\mu\text{g/L}$)	1	0.0226	0.0172	0.0161	0.0188	0.0161	0.154	0.175	0.174	0.194
	2	0.0192	0.0175	0.0147	0.0201	0.0206	0.156	0.142	0.242	0.226
	3	0.0191	0.0166	0.0159	0.0166	0.0161	0.155	0.153	0.218	0.194
	4	0.0240	0.0182	0.0128	0.0160	0.0141	0.174	0.162	0.216	0.204
	5	0.0244	0.0155	0.0124	0.0179	0.0173	0.151	0.182	0.210	0.200
	6	0.0218	0.0177	0.0143	0.0163	0.0164	0.175	0.172	0.210	0.212
	7	0.0199	0.0170	0.0143	0.0175	0.0179	0.138	0.202	0.192	0.184
平均值 $\bar{X}_i$ ($\mu\text{g/L}$)		0.0216	0.0171	0.0144	0.0176	0.0169	0.158	0.170	0.201	0.202
标准偏差 S_i ($\mu\text{g/L}$)		2.2×10^{-3}	8.7×10^{-4}	1.4×10^{-3}	1.4×10^{-3}	2.0×10^{-3}	1.3×10^{-2}	2.0×10^{-2}	2.1×10^{-2}	1.4×10^{-2}
t 值		3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143
检出限 ($\mu\text{g/L}$)		6.9×10^{-3}	2.7×10^{-3}	4.4×10^{-3}	4.4×10^{-3}	6.2×10^{-3}	4.1×10^{-2}	6.2×10^{-2}	6.6×10^{-2}	4.4×10^{-2}
测定下限 ($\mu\text{g/L}$)		0.028	0.011	0.018	0.018	0.025	0.016	0.025	0.026	0.018
注：i 为实验室编号										

表 1-2-8 湖北省环境监测中心站方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位：湖北省环境监测中心站

测试日期：2014-4-14

平行样品 编号		百菌清	丙烯 菊酯	胺菊酯	联苯 菊酯	甲氰 菊酯	氯氟氰 菊酯	氯氰 菊酯	氰戊 菊酯	溴氰 菊酯
测定 结果 ($\mu\text{g/L}$)	1	0.0155	0.0176	0.0137	0.0172	0.0181	0.141	0.164	0.155	0.152
	2	0.0165	0.0161	0.0140	0.0185	0.0163	0.155	0.156	0.165	0.131
	3	0.0158	0.0184	0.0135	0.0170	0.0154	0.160	0.162	0.161	0.142
	4	0.0145	0.0171	0.0142	0.0154	0.0161	0.157	0.170	0.159	0.129
	5	0.0142	0.0160	0.0150	0.0160	0.0159	0.154	0.164	0.163	0.139
	6	0.0164	0.0184	0.0151	0.0165	0.0165	0.141	0.183	0.144	0.140

	7	0.0144	0.0179	0.0138	0.0171	0.0168	0.130	0.164	0.174	0.150
平均值 $\bar{X}_i$ ($\mu\text{g/L}$)		0.0153	0.0174	0.0142	0.0168	0.0164	0.148	0.166	0.160	0.141
标准偏差 S_i ($\mu\text{g/L}$)		9.9×10^{-4}	9.9×10^{-4}	6.2×10^{-4}	9.8×10^{-4}	8.5×10^{-4}	0.011	8.6×10^{-3}	9.3×10^{-3}	8.4×10^{-3}
t 值		3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143
检出限 ($\mu\text{g/L}$)		3.1×10^{-3}	3.1×10^{-3}	1.9×10^{-3}	3.1×10^{-3}	2.7×10^{-3}	0.034	0.027	0.029	0.026
测定下限 ($\mu\text{g/L}$)		0.012	0.013	7.8×10^{-3}	0.012	0.011	0.14	0.11	0.12	0.11
注: i 为实验室编号										

表 1-2-9 珠江流域水环境监测中心方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位: 珠江流域水环境监测中心

测试日期: 2014-4-3

平行样品 编号		百菌清 菊酯	丙烯 菊酯	胺菊酯	联苯 菊酯	甲氰 菊酯	氯氟氰 菊酯	氯氰 菊酯	氰戊 菊酯	溴氰 菊酯
测定 结果 ($\mu\text{g/L}$)	1	0.0206	0.0206	0.0151	0.0212	0.0143	0.149	0.216	0.202	0.224
	2	0.0224	0.0240	0.0146	0.0210	0.0169	0.147	0.216	0.182	0.180
	3	0.0184	0.0230	0.0165	0.0185	0.0144	0.152	0.190	0.179	0.188
	4	0.0230	0.0212	0.0150	0.0183	0.0173	0.150	0.224	0.192	0.179
	5	0.0240	0.0230	0.0162	0.0183	0.0146	0.149	0.197	0.224	0.175
	6	0.0178	0.0206	0.0163	0.0232	0.0162	0.157	0.182	0.186	0.196
	7	0.0226	0.0210	0.0148	0.0226	0.0156	0.152	0.194	0.170	0.178
平均值 $\bar{X}_i$ ($\mu\text{g/L}$)		0.0212	0.0219	0.0155	0.0204	0.0156	0.151	0.203	0.191	0.188
标准偏差 S_i ($\mu\text{g/L}$)		2.4×10^{-3}	1.4×10^{-3}	7.9×10^{-4}	2.1×10^{-3}	1.2×10^{-3}	3.2×10^{-3}	0.0157	0.0177	0.0172
t 值		3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143
检出限 ($\mu\text{g/L}$)		7.5×10^{-3}	4.3×10^{-3}	2.5×10^{-3}	6.6×10^{-3}	3.8×10^{-3}	0.0101	0.0494	0.0558	0.0541
测定下限 ($\mu\text{g/L}$)		0.030	0.017	0.010	0.026	0.015	0.040	0.20	0.22	0.22
注: i 为实验室编号										

表 1-2-10 湘潭市环境保护监测站方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位: 湘潭市环境保护监测站

测试日期：2014-3-26

平行样品 编号		百菌清	丙烯 菊酯	胺菊酯	联苯 菊酯	甲氰 菊酯	氯氟氰 菊酯	氯氰 菊酯	氰戊 菊酯	溴氰 菊酯
测定 结果 ($\mu\text{g/L}$)	1	0.0182	0.0210	0.0164	0.0193	0.183	0.183	0.182	0.181	0.164
	2	0.0204	0.0195	0.0160	0.0190	0.186	0.182	0.192	0.204	0.168
	3	0.0204	0.0200	0.0170	0.0171	0.183	0.155	0.181	0.175	0.164
	4	0.0200	0.0214	0.0166	0.0191	0.170	0.155	0.177	0.171	0.170
	5	0.0192	0.0206	0.0162	0.0166	0.173	0.166	0.168	0.168	0.158
	6	0.0202	0.0200	0.0165	0.0193	0.190	0.165	0.177	0.206	0.168
	7	0.0197	0.0214	0.0157	0.0202	0.151	0.150	0.172	0.181	0.155
平均值 $\bar{X}_i$ ($\mu\text{g/L}$)		0.0197	0.0205	0.0164	0.0187	0.0177	0.165	0.178	0.184	0.164
标准偏差 S_i ($\mu\text{g/L}$)		8×10^{-4}	8×10^{-4}	4×10^{-4}	1.3×10^{-3}	1.3×10^{-3}	0.013	7.7×10^{-3}	0.015	5.6×10^{-3}
t 值		3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143
检出限 ($\mu\text{g/L}$)		2.5×10^{-3}	2.5×10^{-3}	1.3×10^{-3}	4.1×10^{-3}	4.1×10^{-3}	0.041	0.025	0.048	0.018
测定下限 ($\mu\text{g/L}$)		0.010	0.010	5.2×10^{-3}	0.017	0.017	0.164	0.100	0.192	0.072
注：i 为实验室编号										

表 1-2-11 长沙市环境监测中心站方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位：长沙市环境监测中心站

测试日期：2014-4-3

平行样品 编号		百菌清	丙烯 菊酯	胺菊酯	联苯 菊酯	甲氰 菊酯	氯氟氰 菊酯	氯氰 菊酯	氰戊 菊酯	溴氰 菊酯
测定 结果 ($\mu\text{g/L}$)	1	0.0144	0.0151	0.0138	0.0173	0.0151	0.167	0.151	0.159	0.153
	2	0.0170	0.0179	0.0136	0.0189	0.0148	0.185	0.160	0.158	0.162
	3	0.0154	0.0171	0.0147	0.0165	0.0161	0.165	0.141	0.189	0.157
	4	0.0161	0.0150	0.0158	0.0159	0.0143	0.151	0.141	0.145	0.167
	5	0.0149	0.0175	0.0133	0.0155	0.0165	0.169	0.156	0.161	0.149
	6	0.0159	0.0181	0.0149	0.0172	0.0142	0.182	0.183	0.159	0.168
	7	0.0144	0.0185	0.0136	0.0161	0.0159	0.175	0.166	0.172	0.159
平均值 $\bar{X}_i$		0.0154	0.0170	0.0142	0.0168	0.0153	0.171	0.157	0.163	0.159

($\mu\text{g/L}$)									
标准偏差 S_i ($\mu\text{g/L}$)	9.6×10^{-4}	1.4×10^{-3}	9.1×10^{-4}	1.1×10^{-3}	9.1×10^{-4}	0.011	0.015	0.014	7.0×10^{-3}
t 值	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143
检出限 ($\mu\text{g/L}$)	3.0×10^{-3}	4.4×10^{-3}	2.9×10^{-3}	3.8×10^{-3}	2.9×10^{-3}	0.035	0.047	0.044	0.022
测定下限 ($\mu\text{g/L}$)	0.012	0.018	0.012	0.015	0.012	0.14	0.19	0.18	0.088
注: i 为实验室编号									

表 1-2-12 株洲市环境监测中心站方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位: 株洲市环境监测中心站

测试日期: 2013-12-3

平行样品 编号		百菌清	丙烯 菊酯	胺菊酯	联苯 菊酯	甲氰 菊酯	氯氟氰 菊酯	氯氰 菊酯	氰戊 菊酯	溴氰 菊酯
测定 结果 (μg/L)	1	0.0182	0.0180	0.0151	0.0160	0.0166	0.163	0.179	0.176	0.159
	2	0.0154	0.0190	0.0146	0.0184	0.0174	0.172	0.185	0.182	0.181
	3	0.0194	0.0216	0.0165	0.0172	0.0142	0.171	0.165	0.171	0.178
	4	0.0185	0.0155	0.0171	0.0142	0.0152	0.167	0.169	0.193	0.162
	5	0.0201	0.0190	0.0162	0.0178	0.0141	0.156	0.154	0.182	0.155
	6	0.0168	0.0159	0.0163	0.0166	0.0154	0.181	0.151	0.162	0.157
	7	0.0188	0.186	0.0142	0.0154	0.0158	0.148	0.144	0.151	0.144
平均值 $\bar{X}_i$ (μg/L)	0.0182	0.0182	0.0157	0.0165	0.0155	0.165	0.163	0.174	0.162	
标准偏差 S_i (μg/L)	1.60×10 ⁻³	2.1×10 ⁻³	1.1×10 ⁻³	1.4×10 ⁻³	1.2×10 ⁻³	0.011	0.015	0.014	0.013	
t 值	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	
检出限 (μg/L)	5.0×10 ⁻³	6.6×10 ⁻³	3.5×10 ⁻³	4.4×10 ⁻³	3.8×10 ⁻³	0.035	0.047	0.044	0.041	
测定下限 (μg/L)	0.020	0.026	0.014	0.018	0.015	0.14	0.19	0.18	0.16	
注： i 为实验室编号										

1.3 方法精密度测试数据

1.3.1 液液萃取方法精密度测试数据

表 1-3-1 湖南省环境监测中心站精密度测试数据 1

验证单位: 湖南省环境监测中心站

测试日期: 2013-12-3

平行号		浓度（含量）1：百菌清、丙烯菊酯、胺菊酯、联苯菊酯、甲氰菊酯 0.0100 µg/L 氯氟氰菊酯、氯氰菊酯、氰戊菊酯、溴氰菊酯 0.100 µg/L								
		百菌清	丙烯菊酯	胺菊酯	联苯菊酯	甲氰菊酯	氯氟氰菊酯	氯氰菊酯	氰戊菊酯	溴氰菊酯
测定结果 (µg/L)	1	1.09×10 ⁻²	1.14×10 ⁻²	1.06×10 ⁻²	1.09×10 ⁻²	1.09×10 ⁻²	0.132	0.127	0.134	0.102
	2	8.37×10 ⁻³	7.47×10 ⁻³	1.06×10 ⁻²	1.03×10 ⁻²	8.70×10 ⁻³	7.11×10 ⁻²	7.47×10 ⁻²	7.16×10 ⁻²	9.78×10 ⁻²
	3	1.15×10 ⁻²	7.38×10 ⁻³	1.29×10 ⁻²	1.13×10 ⁻²	1.12×10 ⁻²	0.108	0.113	0.113	0.105
	4	1.03×10 ⁻²	8.18×10 ⁻³	1.09×10 ⁻²	1.05×10 ⁻²	9.77×10 ⁻³	0.108	0.134	0.117	0.133
	5	1.03×10 ⁻²	9.90×10 ⁻³	1.21×10 ⁻²	1.05×10 ⁻²	1.23×10 ⁻²	0.108	0.107	0.116	8.53×10 ⁻²
	6	9.19×10 ⁻³	1.13×10 ⁻²	1.15×10 ⁻²	8.56×10 ⁻³	8.08×10 ⁻³	0.134	0.121	0.129	0.126
平均值 $\bar{X}_i$ (µg/L)		1.01×10 ⁻²	9.26×10 ⁻³	1.14×10 ⁻²	2.32×10 ⁻²	1.02×10 ⁻²	0.110	0.113	0.113	0.108
标准偏差 S_i (µg/L)		1.1×10 ⁻³	1.8×10 ⁻³	9.2×10 ⁻⁴	9.4×10 ⁻⁴	1.6×10 ⁻³	2.3×10 ⁻²	2.1×10 ⁻²	2.2×10 ⁻²	1.8×10 ⁻²
相对标准偏差 RSD _i (%)		11	20	8.1	9.1	16	21	19	19	17
注 1：试样浓度（含量）在测定下限附近取值，浓度（含量）1<浓度（含量）2<浓度（含量）3。 注 2：i 为实验室编号。										

表 1-3-2 湖南省环境监测中心站精密度测试数据 2

验证单位：湖南省环境监测中心站

测试日期：2013-12-3

平行号		浓度（含量）2：百菌清、丙烯菊酯、胺菊酯、联苯菊酯、甲氰菊酯 0.100 µg/L 氯氟氰菊酯、氯氰菊酯、氰戊菊酯、溴氰菊酯 1.00 µg/L								
		百菌清	丙烯菊酯	胺菊酯	联苯菊酯	甲氰菊酯	氯氟氰菊酯	氯氰菊酯	氰戊菊酯	溴氰菊酯
测定结果 (µg/L)	1	0.103	0.128	9.66×10 ⁻²	0.106	0.108	1.10	1.04	1.05	1.07
	2	0.100	0.134	0.125	0.104	9.89×10 ⁻²	0.973	1.06	0.945	0.948
	3	0.104	0.106	0.108	0.107	0.111	1.09	1.13	1.07	0.709
	4	8.30×10 ⁻²	0.127	0.108	0.103	0.116	0.862	1.06	0.860	0.948
	5	8.03×10 ⁻²	0.126	0.0972	0.101	9.02×10 ⁻²	0.801	0.773	0.873	0.705
	6	8.03×10 ⁻²	0.128	0.111	0.109	9.02×10 ⁻²	0.864	0.827	0.925	0.780
平均值 $\bar{X}_i$ (µg/L)		9.18×10 ⁻²	0.125	0.108	0.105	0.102	0.948	0.982	0.954	0.860
标准偏差 S_i		1.2×10 ⁻²	9.6×10 ⁻³	1.0×10 ⁻²	2.9×10 ⁻³	1.1×10 ⁻²	0.13	0.15	8.8×10 ⁻²	0.15

($\mu\text{g/L}$)									
相对标准偏差 RSD_i (%)	13	7.7	9.7	2.8	11	13	15	9.3	17
注 1: 试样浓度 (含量) 在测定下限附近取值, 浓度 (含量) 1<浓度 (含量) 2<浓度 (含量) 3。 注 2: i 为实验室编号。									

表 1-3-3 湖南省环境监测中心站精密度测试数据 3

验证单位: 湖南省环境监测中心站

测试日期: 2013-12-3

平行号		浓度 (含量) 3: 百菌清、丙烯菊酯、胺菊酯、联苯菊酯、甲氰菊酯 1.00 $\mu\text{g/L}$ 氯氟氰菊酯、氯氰菊酯、氰戊菊酯、溴氰菊酯 10.0 $\mu\text{g/L}$								
		百菌清	丙烯菊酯	胺菊酯	联苯菊酯	甲氰菊酯	氯氟氰菊酯	氯氰菊酯	氰戊菊酯	溴氰菊酯
测定结果 ($\mu\text{g/L}$)	1	0.928	1.03	1.03	0.994	0.979	9.04	10.1	8.82	10.2
	2	0.878	1.08	1.24	0.915	0.901	11.2	9.30	10.9	9.36
	3	0.992	0.918	0.917	0.915	1.03	9.63	11.0	9.38	9.08
	4	0.921	0.994	0.842	0.978	0.944	9.55	10.0	9.30	10.3
	5	0.980	0.992	0.812	0.983	0.902	11.3	9.06	11.0	8.97
	6	0.935	0.857	0.880	0.969	0.963	9.04	10.1	8.78	10.4
平均值 $\bar{X}_i$ ($\mu\text{g/L}$)		0.939	0.979	0.954	0.959	0.953	9.96	9.93	9.70	9.72
标准偏差 S_i ($\mu\text{g/L}$)		4.2×10^{-2}	8.0×10^{-2}	0.16	3.5×10^{-2}	4.9×10^{-2}	1.0	0.69	1.0	0.65
相对标准偏差 RSD_i (%)		4.4	8.2	17	3.7	5.2	10	6.9	10	6.7
注 1: 试样浓度 (含量) 在测定下限附近取值, 浓度 (含量) 1<浓度 (含量) 2<浓度 (含量) 3。 注 2: i 为实验室编号。										

表 1-3-4 湖北省环境监测中心站精密度测试数据 1

验证单位: 湖北省环境监测中心站

测试日期: 2013-12-7

平行号		浓度 (含量) 1: 百菌清、丙烯菊酯、胺菊酯、联苯菊酯、甲氰菊酯 0.0100 $\mu\text{g/L}$ 氯氟氰菊酯、氯氰菊酯、氰戊菊酯、溴氰菊酯 0.100 $\mu\text{g/L}$								
		百菌清	丙烯菊酯	胺菊酯	联苯菊酯	甲氰菊酯	氯氟氰菊酯	氯氰菊酯	氰戊菊酯	溴氰菊酯
测定	1	0.0112	9.78×10^{-3}	0.0105	8.02×10^{-3}	7.23×10^{-3}	0.0776	0.119	0.0773	0.126
	2	9.34×10^{-3}	0.0102	7.81×10^{-3}	7.23×10^{-3}	7.93×10^{-3}	0.0776	0.105	0.0706	0.117

结果 ($\mu\text{g/L}$)	3	9.95×10^{-3}	9.70×10^{-3}	9.47×10^{-3}	8.48×10^{-3}	8.68×10^{-3}	0.0765	0.115	0.0702	0.130
	4	0.0118	0.0128	0.0111	9.72×10^{-3}	7.60×10^{-3}	0.0788	0.0954	0.0723	0.119
	5	0.0120	0.0120	0.0103	8.99×10^{-3}	0.0100	0.0779	0.125	0.0811	0.124
	6	8.20×10^{-3}	0.0106	0.0109	0.0110	0.0110	0.0863	0.106	0.111	0.129
平均值 $\bar{X}_i$ ($\mu\text{g/L}$)		0.0104	0.0108	0.0100	0.00891	0.00874	0.0791	0.111	0.0804	0.124
标准偏差 S_i ($\mu\text{g/L}$)		1.5×10^{-3}	1.3×10^{-3}	1.2×10^{-3}	1.3×10^{-3}	1.5×10^{-3}	3.6×10^{-3}	0.011	0.016	5.2×10^{-3}
相对标准偏差 $RSD_i(\%)$		14	12	12	15	17	5.0	10	19	4.2
注 1: 试样浓度 (含量) 在测定下限附近取值, 浓度 (含量) 1<浓度 (含量) 2<浓度 (含量) 3。										
注 2: i 为实验室编号。										

表 1-3-5 湖北省环境监测中心站精密度测试数据 2

验证单位: 湖北省环境监测中心站

测试日期: 2013-12-3

平行号		浓度 (含量) 2: 百菌清、丙烯菊酯、胺菊酯、联苯菊酯、甲氰菊酯 0.100 $\mu\text{g/L}$ 氯氟氰菊酯、氯氰菊酯、氰戊菊酯、溴氰菊酯 1.00 $\mu\text{g/L}$								
		百菌清	丙烯菊酯	胺菊酯	联苯菊酯	甲氰菊酯	氯氟氰菊酯	氯氰菊酯	氰戊菊酯	溴氰菊酯
测定结果 ($\mu\text{g/L}$)	1	0.0920	0.119	0.125	0.129	0.127	1.01	1.13	0.943	1.17
	2	0.0884	0.115	0.129	0.103	0.126	1.24	1.18	0.998	1.14
	3	0.127	0.118	0.118	0.128	0.122	0.985	1.20	0.917	0.939
	4	0.121	0.118	0.111	0.114	0.128	1.08	1.11	1.02	1.08
	5	0.106	0.112	0.125	0.116	0.110	0.872	1.15	0.856	1.22
	6	0.112	0.116	0.126	0.116	0.115	1.12	1.11	1.12	1.20
平均值 $\bar{X}_i$ ($\mu\text{g/L}$)		0.108	0.116	0.122	0.118	0.121	1.05	1.15	0.976	1.13
标准偏差 S_i ($\mu\text{g/L}$)		0.015	2.5×10^{-3}	6.6×10^{-3}	9.7×10^{-3}	7.3×10^{-3}	0.13	0.037	0.092	0.10
相对标准偏差 $RSD_i(\%)$		14	2.2	5.4	8.2	6.0	12	3.2	9.4	9.2
注 1: 试样浓度 (含量) 在测定下限附近取值, 浓度 (含量) 1<浓度 (含量) 2<浓度 (含量) 3。										
注 2: i 为实验室编号。										

表 1-3-6 湖北省环境监测中心站精密度测试数据 3

验证单位: 湖北省环境监测中心站

测试日期：2013-12-3

平行号		浓度（含量）3：百菌清、丙烯菊酯、胺菊酯、联苯菊酯、甲氰菊酯 1.00 µg/L 氯氟氰菊酯、氯氰菊酯、氰戊菊酯、溴氰菊酯 10.0 µg/L								
		百菌清	丙烯菊酯	胺菊酯	联苯菊酯	甲氰菊酯	氯氟氰菊酯	氯氰菊酯	氰戊菊酯	溴氰菊酯
测定结果 (µg/L)	1	1.17	1.27	1.25	1.18	1.12	10.2	11.7	10.5	11.3
	2	1.06	1.11	1.25	1.04	0.993	9.02	10.5	9.44	9.36
	3	1.26	1.26	1.25	1.26	1.21	11.1	12.0	11.8	11.4
	4	1.04	1.13	1.28	1.04	0.988	9.05	10.5	9.16	10.2
	5	1.26	1.24	1.23	1.25	1.20	11.0	12.5	11.3	10.9
	6	1.09	1.14	1.21	1.04	0.999	9.14	10.6	9.26	9.49
平均值 $\bar{X}_i$ (µg/L)		1.15	1.19	1.24	1.14	1.08	9.92	11.3	10.2	10.4
标准偏差 S_i (µg/L)		0.096	0.072	0.023	0.11	0.10	0.98	0.88	1.1	0.89
相对标准偏差 RSD_i (%)		8.6	6.1	1.9	9.5	9.7	9.9	7.8	11	8.6
注 1：试样浓度（含量）在测定下限附近取值，浓度（含量）1<浓度（含量）2<浓度（含量）3。 注 2：i 为实验室编号。										

表 1-3-7 珠江流域水环境监测中心精密度测试数据 1

验证单位：珠江流域水环境监测中心

测试日期：2013-12-7

平行号		浓度（含量）1：百菌清、丙烯菊酯、胺菊酯、联苯菊酯、甲氰菊酯 0.0100 µg/L 氯氟氰菊酯、氯氰菊酯、氰戊菊酯、溴氰菊酯 0.100 µg/L								
		百菌清	丙烯菊酯	胺菊酯	联苯菊酯	甲氰菊酯	氯氟氰菊酯	氯氰菊酯	氰戊菊酯	溴氰菊酯
测定结果 (µg/L)	1	9.00×10 ⁻³	9.43×10 ⁻³	0.0117	0.0116	0.0109	0.0965	0.0885	0.107	0.122
	2	0.0103	9.76×10 ⁻³	0.0109	0.0128	0.0112	0.109	0.0867	0.110	0.133
	3	9.68×10 ⁻³	0.0103	0.0112	9.85×10 ⁻³	0.0122	0.0911	0.100	0.0984	0.122
	4	0.0106	0.0111	0.0104	0.0124	0.0114	0.0962	0.107	0.0899	0.124
	5	0.0110	0.0105	0.0102	0.0123	0.0107	0.113	0.0829	0.0925	0.137
	6	9.40×10 ⁻³	0.0101	9.89×10 ⁻³	0.0120	9.82×10 ⁻³	0.109	0.082	0.104	0.131
平均值 $\bar{X}_i$ (µg/L)		0.0100	0.0102	0.0107	0.0118	0.0110	0.102	0.0912	0.100	0.128

标准偏差 S_i ($\mu\text{g/L}$)	7.6×10^{-4}	5.8×10^{-4}	6.8×10^{-4}	1.1×10^{-3}	7.9×10^{-4}	8.9×10^{-3}	0.010	8.1×10^{-3}	6.4×10^{-3}
相对标准偏差 $RSD_i(\%)$	7.6	5.7	6.4	9.3	7.2	8.7	11	8.1	5.0
注 1: 试样浓度 (含量) 在测定下限附近取值, 浓度 (含量) 1<浓度 (含量) 2<浓度 (含量) 3。 注 2: i 为实验室编号。									

表 1-3-8 珠江流域水环境监测中心精密度测试数据 2

验证单位: 珠江流域水环境监测中心

测试日期: 2013-12-3

平行号		浓度 (含量) 2: 百菌清、丙烯菊酯、胺菊酯、联苯菊酯、甲氰菊酯 0.100 $\mu\text{g/L}$ 氯氟氰菊酯、氯氰菊酯、氰戊菊酯、溴氰菊酯 1.00 $\mu\text{g/L}$								
		百菌清	丙烯菊酯	胺菊酯	联苯菊酯	甲氰菊酯	氯氟氰菊酯	氯氰菊酯	氰戊菊酯	溴氰菊酯
测定结果 ($\mu\text{g/L}$)	1	0.0958	0.0994	0.0976	0.104	0.100	1.04	0.961	1.100	1.03
	2	0.0918	0.101	0.0962	0.0957	0.0982	0.977	0.968	0.968	1.01
	3	0.0967	0.101	0.0973	0.110	0.0943	0.977	0.963	1.05	1.06
	4	0.0968	0.107	0.0956	0.108	0.107	1.08	0.937	0.979	1.15
	5	0.0974	0.110	0.111	0.105	0.104	0.982	0.946	1.05	1.06
	6	0.0993	0.0984	0.108	0.0953	0.111	0.968	0.942	1.10	1.05
平均值 $\bar{X}_i$ ($\mu\text{g/L}$)		0.0963	0.103	0.101	0.103	0.102	1.00	0.95	1.04	1.06
标准偏差 S_i ($\mu\text{g/L}$)		2.5×10^{-3}	4.6×10^{-3}	6.7×10^{-3}	6.2×10^{-3}	6.1×10^{-3}	0.045	0.013	0.057	0.048
相对标准偏差 $RSD_i(\%)$		2.6	4.5	6.7	6.0	6.0	4.5	1.3	5.5	4.5
注 1: 试样浓度 (含量) 在测定下限附近取值, 浓度 (含量) 1<浓度 (含量) 2<浓度 (含量) 3。 注 2: i 为实验室编号。										

表 1-3-9 珠江流域水环境监测中心精密度测试数据 3

验证单位: 珠江流域水环境监测中心

测试日期: 2013-12-3

平行号		浓度 (含量) 3: 百菌清、丙烯菊酯、胺菊酯、联苯菊酯、甲氰菊酯 1.00 $\mu\text{g/L}$ 氯氟氰菊酯、氯氰菊酯、氰戊菊酯、溴氰菊酯 10.0 $\mu\text{g/L}$								
		百菌清	丙烯菊酯	胺菊酯	联苯菊酯	甲氰菊酯	氯氟氰菊酯	氯氰菊酯	氰戊菊酯	溴氰菊酯
测	1	1.09	1.07	1.03	1.06	0.989	9.65	10.4	9.36	9.87

定 结 果 ($\mu\text{g/L}$)	2	0.999	1.07	1.03	0.968	1.03	9.46	9.88	10.5	9.86
	3	1.06	1.09	1.03	1.09	1.12	9.87	10.2	9.46	10.1
	4	1.03	1.01	1.04	0.943	0.965	9.41	9.88	8.90	9.68
	5	1.05	1.00	1.03	1.09	1.13	10.6	10.8	10.5	11.6
	6	0.956	1.10	1.04	0.965	0.946	9.52	9.46	9.31	8.99
平均值 $\bar{X}_i$ ($\mu\text{g/L}$)		1.03	1.06	1.03	1.02	1.03	9.75	10.1	9.67	10.0
标准偏差 S_i ($\mu\text{g/L}$)		0.048	0.042	0.0052	0.068	0.079	0.44	0.47	0.67	0.86
相对标准偏差 RSD_i (%)		4.6	3.9	0.50	6.7	7.7	4.5	4.6	6.9	8.6
注 1: 试样浓度 (含量) 在测定下限附近取值, 浓度 (含量) 1<浓度 (含量) 2<浓度 (含量) 3。										
注 2: i 为实验室编号。										

表 1-3-10 湘潭市环境保护监测站精密度测试数据 1

验证单位: 湘潭市环境保护监测站

测试日期: 2013-12-7

平行号		浓度 (含量) 1: 百菌清、丙烯菊酯、胺菊酯、联苯菊酯、甲氰菊酯 0.0100 $\mu\text{g/L}$ 氯氟氰菊酯、氯氰菊酯、氰戊菊酯、溴氰菊酯 0.100 $\mu\text{g/L}$								
		百菌清	丙烯菊酯	胺菊酯	联苯菊酯	甲氰菊酯	氯氟氰菊酯	氯氰菊酯	氰戊菊酯	溴氰菊酯
测 定 结 果 ($\mu\text{g/L}$)	1	8.79×10^{-3}	0.0111	0.0119	0.0127	0.0126	0.102	0.0972	0.117	0.104
	2	0.0102	0.0115	9.83×10^{-3}	0.0128	0.0136	0.109	0.0939	0.117	0.103
	3	9.27×10^{-3}	0.0101	8.06×10^{-3}	9.85×10^{-3}	0.0124	0.0911	0.109	0.102	0.0915
	4	0.0104	9.44×10^{-3}	0.0120	0.0124	0.0139	0.0962	0.118	0.0911	0.0915
	5	9.42×10^{-3}	0.0103	0.0122	0.0133	0.0137	0.113	0.0969	0.0980	0.0897
	6	9.11×10^{-3}	0.0100	0.0121	0.0130	0.0130	0.109	0.106	0.117	0.104
平均值 $\bar{X}_i$ ($\mu\text{g/L}$)		9.53×10^{-3}	0.0104	0.0110	0.0123	0.0132	0.103	0.104	0.107	0.0973
标准偏差 S_i ($\mu\text{g/L}$)		6.4×10^{-4}	7.6×10^{-4}	1.7×10^{-3}	1.3×10^{-3}	6.3×10^{-4}	8.5×10^{-3}	9.2×10^{-3}	0.0115	7.0×10^{-3}
相对标准偏差 RSD_i (%)		6.7	7.3	15	10	4.8	8.2	8.9	11	7.2
注 1: 试样浓度 (含量) 在测定下限附近取值, 浓度 (含量) 1<浓度 (含量) 2<浓度 (含量) 3。										
注 2: i 为实验室编号。										

表 1-3-11 湘潭市环境保护监测站精密度测试数据 2

验证单位：湘潭市环境保护监测站

测试日期：2013-12-3

平行号		浓度（含量）2：百菌清、丙烯菊酯、胺菊酯、联苯菊酯、甲氰菊酯 0.100 µg/L 氯氟氰菊酯、氯氰菊酯、氰戊菊酯、溴氰菊酯 1.00 µg/L								
		百菌清	丙烯菊酯	胺菊酯	联苯菊酯	甲氰菊酯	氯氟氰菊酯	氯氰菊酯	氰戊菊酯	溴氰菊酯
测定结果 (µg/L)	1	0.107	0.101	0.0987	0.107	0.106	1.00	0.995	1.07	0.950
	2	0.0891	0.105	0.100	0.101	0.0996	0.992	965	1.04	0.934
	3	0.0924	0.102	0.101	0.107	0.0943	0.996	1.07	1.15	1.10
	4	0.0811	0.107	0.0941	0.108	0.106	1.02	1.08	1.10	1.09
	5	0.115	0.117	0.112	0.104	0.106	0.978	1.04	1.10	1.01
	6	0.107	0.116	0.113	0.0902	0.110	1.05	1.05	1.14	0.936
平均值 $\bar{X}_i$ (µg/L)		0.0986	0.108	0.103	0.103	0.104	1.01	1.03	1.10	1.00
标准偏差 S_i (µg/L)		0.013	6.9×10^{-3}	7.6×10^{-3}	6.7×10^{-3}	5.7×10^{-3}	0.026	0.045	0.042	0.076
相对标准偏差 RSD_i (%)		13	6.4	7.4	6.5	5.5	2.5	4.3	3.8	7.6
注 1：试样浓度（含量）在测定下限附近取值，浓度（含量）1<浓度（含量）2<浓度（含量）3。 注 2：i 为实验室编号。										

表 1-3-12 湘潭市环境保护监测站精密度测试数据 3

验证单位：湘潭市环境保护监测站

测试日期：2013-12-3

平行号		浓度（含量）3：百菌清、丙烯菊酯、胺菊酯、联苯菊酯、甲氰菊酯 1.00 µg/L 氯氟氰菊酯、氯氰菊酯、氰戊菊酯、溴氰菊酯 10.0 µg/L								
		百菌清	丙烯菊酯	胺菊酯	联苯菊酯	甲氰菊酯	氯氟氰菊酯	氯氰菊酯	氰戊菊酯	溴氰菊酯
测定结果 (µg/L)	1	1.19	1.18	1.16	1.04	1.02	9.30	10.4	9.10	9.58
	2	1.01	0.900	1.11	0.921	1.00	9.46	9.96	11.8	9.94
	3	0.946	1.16	1.09	1.09	1.07	9.65	10.7	9.33	10.4
	4	0.982	1.09	0.884	0.977	0.967	8.77	9.79	8.51	9.31
	5	1.12	1.11	1.03	1.18	1.26	11.4	12.7	11.2	12.6
	6	0.915	1.08	1.07	0.950	0.931	8.52	9.46	8.31	9.01

平均值 $\bar{X}_i$ ($\mu\text{g/L}$)	1.03	1.09	1.06	1.03	1.04	9.52	10.5	9.71	10.1
标准偏差 S_i ($\mu\text{g/L}$)	0.11	0.10	0.095	0.097	0.12	1.0	1.2	1.5	1.3
相对标准偏差 RSD_i (%)	10	9.2	9.0	9.5	11	11	11	15	13
注 1: 试样浓度 (含量) 在测定下限附近取值, 浓度 (含量) 1<浓度 (含量) 2<浓度 (含量) 3。									
注 2: i 为实验室编号。									

表 1-3-13 长沙市环境监测中心站精密度测试数据 1

验证单位: 长沙市环境监测中心站

测试日期: 2013-12-7

平行号		浓度（含量）1：百菌清、丙烯菊酯、胺菊酯、联苯菊酯、甲氰菊酯 0.0100 μg/L								
		氯氟氰菊酯、氯氰菊酯、氰戊菊酯、溴氰菊酯 0.100 μg/L								
		百菌清	丙烯菊酯	胺菊酯	联苯菊酯	甲氰菊酯	氯氟氰菊酯	氯氰菊酯	氰戊菊酯	溴氰菊酯
测定结果 (μg/L)	1	7.17×10 ⁻³	7.91×10 ⁻³	8.79×10 ⁻³	0.0105	8.23×10 ⁻³	0.0795	0.0914	0.0814	0.0799
	2	7.13×10 ⁻³	8.92×10 ⁻³	9.99×10 ⁻³	8.27×10 ⁻³	9.55×10 ⁻³	0.0865	0.102	0.0899	0.0771
	3	7.62×10 ⁻³	8.57×10 ⁻³	0.0112	0.0104	7.88×10 ⁻³	0.0888	0.103	0.0794	0.0937
	4	8.83×10 ⁻³	9.66×10 ⁻³	0.0104	8.42×10 ⁻³	7.92×10 ⁻³	0.102	0.103	0.0854	0.0944
	5	8.37×10 ⁻³	9.90×10 ⁻³	0.0111	0.0122	9.18×10 ⁻³	0.0895	0.102	0.0763	0.0775
	6	8.01×10 ⁻³	0.0118	9.69×10 ⁻³	0.0104	8.99×10 ⁻³	0.0959	0.101	0.0729	0.0878
平均值 $\bar{X}_i$ (μg/L)		7.86×10 ⁻³	9.46×10 ⁻³	1.02×10 ⁻²	1.00×10 ⁻²	8.63×10 ⁻³	0.0904	0.100	0.0809	0.0851
标准偏差 S_i (μg/L)		6.8×10 ⁻⁴	1.4×10 ⁻³	9.1×10 ⁻⁴	1.5×10 ⁻³	7.1×10 ⁻⁴	7.8×10 ⁻³	4.5×10 ⁻³	6.1×10 ⁻³	8.0×10 ⁻³
相对标准偏差 RSD_i (%)		8.6	14	8.9	15	8.2	8.6	4.4	7.6	9.4
注 1：试样浓度（含量）在测定下限附近取值，浓度（含量）1<浓度（含量）2<浓度（含量）3。										
注 2：i 为实验室编号。										

表 1-3-14 长沙市环境监测中心站精密度测试数据 2

验证单位: 长沙市环境监测中心站

测试日期: 2013-12-3

平行号	浓度（含量）2：百菌清、丙烯菊酯、胺菊酯、联苯菊酯、甲氰菊酯 0.100 μg/L 氯氟氰菊酯、氯氰菊酯、氰戊菊酯、溴氰菊酯 1.00 μg/L								
	百菌清	丙烯	胺菊酯	联苯	甲氰	氯氟氰	氯氰	氰戊	溴氰

			菊酯		菊酯	菊酯	菊酯	菊酯	菊酯	菊酯
测定结果 ($\mu\text{g/L}$)	1	0.0723	0.121	0.112	0.101	0.101	0.851	0.857	0.732	0.817
	2	0.0826	0.112	0.125	0.0914	0.0976	0.861	0.897	0.750	0.881
	3	0.0788	0.0973	0.119	0.0922	0.101	0.900	0.925	0.76	0.873
	4	0.0793	0.106	0.126	0.0886	0.0951	0.866	0.918	0.746	0.839
	5	0.0803	0.108	0.117	0.101	0.105	0.936	0.994	0.810	0.917
	6	0.0821	0.117	0.122	0.101	0.106	0.951	0.990	0.820	0.931
平均值 $\bar{X}_i$ ($\mu\text{g/L}$)		0.0792	0.110	0.120	0.0959	0.101	0.894	0.930	0.772	0.876
标准偏差 S_i ($\mu\text{g/L}$)		3.7×10^{-3}	8.4×10^{-3}	5.3×10^{-3}	5.7×10^{-3}	4.2×10^{-3}	0.042	0.053	0.040	0.044
相对标准偏差 RSD_i (%)		4.7	7.6	4.4	6.0	4.1	4.7	5.7	5.2	5.0
注 1: 试样浓度 (含量) 在测定下限附近取值, 浓度 (含量) 1<浓度 (含量) 2<浓度 (含量) 3。 注 2: i 为实验室编号。										

表 1-3-15 长沙市环境监测中心站精密度测试数据 3

验证单位: 长沙市环境监测中心站

测试日期: 2013-12-3

平行号		浓度 (含量) 3: 百菌清、丙烯菊酯、胺菊酯、联苯菊酯、甲氧菊酯 1.00 $\mu\text{g/L}$ 氯氟氰菊酯、氯氰菊酯、氰戊菊酯、溴氰菊酯 10.0 $\mu\text{g/L}$								
		百菌清	丙烯菊酯	胺菊酯	联苯菊酯	甲氧菊酯	氯氟氰菊酯	氯氰菊酯	氰戊菊酯	溴氰菊酯
测定结果 ($\mu\text{g/L}$)	1	1.02	1.16	1.18	1.02	1.18	8.95	12.8	10.8	11.2
	2	1.05	1.02	1.22	0.929	0.970	8.70	12.2	10.4	10.8
	3	0.854	1.42	1.29	1.21	0.875	9.00	10.0	8.69	8.78
	4	1.02	1.14	1.20	0.998	1.15	8.74	12.0	10.3	10.6
	5	0.837	1.01	1.07	1.23	0.938	8.60	9.68	8.45	8.56
	6	1.01	1.16	1.30	1.00	0.936	8.75	12.0	10.3	10.6
平均值 $\bar{X}_i$ ($\mu\text{g/L}$)		0.965	1.15	1.21	1.06	1.01	8.79	11.4	9.82	10.1
标准偏差 S_i ($\mu\text{g/L}$)		0.094	0.15	0.084	0.12	0.13	0.15	1.3	0.99	1.1
相对标准偏差 RSD_i (%)		9.7	13	6.9	12	13	1.7	11	9.9	11
注 1: 试样浓度 (含量) 在测定下限附近取值, 浓度 (含量) 1<浓度 (含量) 2<浓度 (含量) 3。 注 2: i 为实验室编号。										

表 1-3-16 株洲环境监测中心站精密度测试数据 1

验证单位: 株洲环境监测中心站

测试日期: 2013-12-7

平行号		浓度 (含量) 1: 百菌清、丙烯菊酯、胺菊酯、联苯菊酯、甲氰菊酯 0.0100 µg/L 氯氟氰菊酯、氯氰菊酯、氰戊菊酯、溴氰菊酯 0.100 µg/L								
		百菌清	丙烯菊酯	胺菊酯	联苯菊酯	甲氰菊酯	氯氟氰菊酯	氯氰菊酯	氰戊菊酯	溴氰菊酯
测定结果 (µg/L)	1	8.15×10 ⁻³	8.85×10 ⁻³	9.56×10 ⁻³	8.75×10 ⁻³	8.47×10 ⁻³	0.0808	0.0804	0.0782	0.0801
	2	8.38×10 ⁻³	7.19×10 ⁻³	8.74×10 ⁻³	9.09×10 ⁻³	8.85×10 ⁻³	0.0859	0.0876	0.0815	0.0831
	3	8.64×10 ⁻³	0.0108	0.0109	0.0107	0.0112	0.0766	0.0979	0.0894	0.0904
	4	8.63×10 ⁻³	9.20×10 ⁻³	0.0107	0.0125	0.0107	0.0796	0.109	0.100	0.101
	5	9.07×10 ⁻³	0.0128	8.68×10 ⁻³	0.0112	9.76×10 ⁻³	0.0866	0.106	0.0966	0.0967
	6	9.09×10 ⁻³	0.0116	9.21×10 ⁻³	9.96×10 ⁻³	0.0122	0.0924	0.0952	0.0893	0.0906
平均值 $\bar{X}_i$ (µg/L)		8.70×10 ⁻³	0.0101	9.63×10 ⁻³	0.0104	0.0102	0.0836	0.0960	0.0892	0.0904
标准偏差 S_i (µg/L)		3.7×10 ⁻⁴	2.0×10 ⁻³	9.6×10 ⁻⁴	1.4×10 ⁻³	1.4×10 ⁻³	5.7×10 ⁻³	0.011	8.4×10 ⁻³	7.9×10 ⁻³
相对标准偏差 $RSD_i(\%)$		4.3	20	10	13	14	6.8	11	9.4	8.7
注 1: 试样浓度 (含量) 在测定下限附近取值, 浓度 (含量) 1<浓度 (含量) 2<浓度 (含量) 3。 注 2: i 为实验室编号。										

表 1-3-17 株洲环境监测中心站精密度测试数据 2

验证单位: 株洲环境监测中心站

测试日期: 2013-12-7

平行号		浓度 (含量) 2: 百菌清、丙烯菊酯、胺菊酯、联苯菊酯、甲氰菊酯 0.100 µg/L 氯氟氰菊酯、氯氰菊酯、氰戊菊酯、溴氰菊酯 1.00 µg/L								
		百菌清	丙烯菊酯	胺菊酯	联苯菊酯	甲氰菊酯	氯氟氰菊酯	氯氰菊酯	氰戊菊酯	溴氰菊酯
测定结果 (µg/L)	1	0.104	0.117	0.0983	0.111	0.106	0.964	1.17	0.918	0.983
	2	0.111	0.106	0.103	0.102	0.0995	0.888	1.15	0.897	0.971
	3	0.101	0.0936	0.0910	0.0921	0.0939	1.04	1.10	1.05	0.943
	4	0.0871	0.110	0.102	0.0913	0.0941	1.02	1.11	1.02	0.960
	5	0.107	0.109	0.111	0.0986	0.103	0.917	1.16	0.916	1.04
	6	0.105	0.125	0.118	0.109	0.106	1.00	1.21	0.994	1.13

平均值 $\bar{X}_i$ ($\mu\text{g/L}$)	0.103	0.110	0.104	0.101	0.100	0.972	1.15	0.965	1.00
标准偏差 S_i ($\mu\text{g/L}$)	8.2×10^{-3}	0.011	9.5×10^{-3}	8.3×10^{-3}	5.5×10^{-3}	6.0×10^{-2}	4.0×10^{-2}	6.4×10^{-2}	7.0×10^{-2}
相对标准偏差 RSD_i (%)	8.0	9.6	9.1	8.3	5.5	6.2	3.5	6.6	6.9
注 1: 试样浓度 (含量) 在测定下限附近取值, 浓度 (含量) 1<浓度 (含量) 2<浓度 (含量) 3。 注 2: i 为实验室编号。									

表 1-3-18 株洲环境监测中心站精密度测试数据 1

验证单位: 株洲环境监测中心站

测试日期: 2013-12-7

平行号		浓度 (含量) 3: 百菌清、丙烯菊酯、胺菊酯、联苯菊酯、甲氰菊酯 1.00 $\mu\text{g/L}$ 氯氟氰菊酯、氯氰菊酯、氰戊菊酯、溴氰菊酯 10.0 $\mu\text{g/L}$								
		百菌清	丙烯菊酯	胺菊酯	联苯菊酯	甲氰菊酯	氯氟氰菊酯	氯氰菊酯	氰戊菊酯	溴氰菊酯
测定结果 ($\mu\text{g/L}$)	1	1.01	0.977	0.847	0.962	0.873	8.32	9.64	8.38	8.25
	2	1.02	1.00	0.905	0.968	0.912	9.30	9.30	8.60	9.52
	3	1.11	1.05	1.02	1.02	0.964	9.38	9.64	9.70	9.85
	4	1.19	1.14	1.13	1.03	1.00	10.7	8.80	10.0	10.8
	5	1.26	1.17	1.07	1.16	1.06	10.5	10.6	11.5	10.2
	6	1.13	1.29	1.16	1.20	1.15	11.2	11.3	12.6	11.0
平均值 $\bar{X}_i$ ($\mu\text{g/L}$)		1.12	1.11	1.02	1.06	0.993	9.90	9.88	10.1	9.94
标准偏差 S_i ($\mu\text{g/L}$)		0.097	0.12	0.12	0.10	0.10	1.1	0.91	1.6	1.0
相对标准偏差 RSD_i (%)		8.6	11	12	9.5	10	11	9.2	16	10
注 1: 试样浓度 (含量) 在测定下限附近取值, 浓度 (含量) 1<浓度 (含量) 2<浓度 (含量) 3。 注 2: i 为实验室编号。										

1.3.2 固相萃取方法精密度测试数据

表 1-3-19 湖南省环境监测中心站精密度测试数据 1

验证单位: 湖南省环境监测中心站

测试日期: 2014-3-27

平行号		浓度（含量）1：百菌清、丙烯菊酯、胺菊酯、联苯菊酯、甲氰菊酯 0.0200 µg/L 氯氟氰菊酯、氯氰菊酯、氰戊菊酯、溴氰菊酯 0.200µg/L								
		百菌清	丙烯菊酯	胺菊酯	联苯菊酯	甲氰菊酯	氯氟氰菊酯	氯氰菊酯	氰戊菊酯	溴氰菊酯
测定结果 (µg/L)	1	0.0226	0.0172	0.0161	0.0188	0.0161	0.154	0.175	0.174	0.194
	2	0.0192	0.0175	0.0147	0.0201	0.0206	0.156	0.142	0.242	0.226
	3	0.0191	0.0166	0.0159	0.0166	0.0161	0.155	0.153	0.218	0.194
	4	0.0240	0.0182	0.0128	0.0160	0.0141	0.174	0.162	0.216	0.204
	5	0.0244	0.0155	0.0124	0.0179	0.0173	0.151	0.182	0.210	0.200
	6	0.0218	0.0177	0.0143	0.0163	0.0164	0.175	0.172	0.210	0.212
平均值 $\bar{X}_i$ (µg/L)		0.0218	0.0171	0.0144	0.0176	0.0168	0.161	0.164	0.212	0.205
标准偏差 S_i (µg/L)		2.3×10^{-3}	9.5×10^{-4}	1.5×10^{-3}	1.6×10^{-3}	2.2×10^{-3}	1.1×10^{-2}	1.5×10^{-2}	2.2×10^{-2}	1.2×10^{-2}
相对标准偏差 RSD _i (%)		10	5.6	11	9.0	13	6.7	9.1	10	6.0
注 1：试样浓度（含量）在测定下限附近取值，浓度（含量）1<浓度（含量）2<浓度（含量）3。 注 2： i 为实验室编号。										

表 1-3-20 湖南省环境监测中心站精密度测试数据 2

验证单位：湖南省环境监测中心站

测试日期：2014-3-27

平行号		浓度（含量）2：百菌清、丙烯菊酯、胺菊酯、联苯菊酯、甲氰菊酯 0.200 µg/L 氯氟氰菊酯、氯氰菊酯、氰戊菊酯、溴氰菊酯 2.00µg/L								
		百菌清	丙烯菊酯	胺菊酯	联苯菊酯	甲氰菊酯	氯氟氰菊酯	氯氰菊酯	氰戊菊酯	溴氰菊酯
测定结果 (µg/L)	1	0.169	0.200	0.194	0.214	0.208	2.14	1.79	2.06	2.28
	2	0.187	0.162	0.193	0.222	0.197	1.85	1.87	1.87	2.24
	3	0.178	0.200	0.206	0.181	0.191	2.34	1.98	2.18	2.28
	4	0.169	0.180	0.200	0.224	0.199	1.93	1.87	2.28	2.34
	5	0.177	0.193	0.189	0.184	0.178	1.98	1.94	2.16	2.26
	6	0.164	0.168	0.198	0.187	0.167	1.95	1.97	1.80	2.18
平均值 $\bar{X}_i$ (µg/L)		0.174	0.184	0.197	0.202	0.190	2.03	1.91	2.05	2.26
标准偏差 S_i		8.5×10^{-3}	0.016	6.1×10^{-3}	0.020	0.015	0.18	0.073	0.19	0.053

($\mu\text{g/L}$)									
相对标准偏差 RSD_i (%)	4.8	8.9	3.1	10	8.1	8.8	3.8	9.1	2.3
注 1: 试样浓度 (含量) 在测定下限附近取值, 浓度 (含量) 1<浓度 (含量) 2<浓度 (含量) 3。 注 2: i 为实验室编号。									

表 1-3-21 湖南省环境监测中心站精密度测试数据 3

验证单位: 湖南省环境监测中心站

测试日期: 2014-3-27

平行号		浓度 (含量) 3: 百菌清、丙烯菊酯、胺菊酯、联苯菊酯、甲氰菊酯 2.00 $\mu\text{g/L}$ 氯氟氰菊酯、氯氰菊酯、氰戊菊酯、溴氰菊酯 20.0 $\mu\text{g/L}$								
		百菌清	丙烯菊酯	胺菊酯	联苯菊酯	甲氰菊酯	氯氟氰菊酯	氯氰菊酯	氰戊菊酯	溴氰菊酯
测定结果 ($\mu\text{g/L}$)	1	1.97	2.18	2.16	1.80	1.76	17.4	17.6	18.7	2.00
	2	1.93	2.06	2.38	1.57	1.50	14.7	15.1	17.3	1.93
	3	2.08	2.02	2.1	1.82	1.81	17.2	18.5	17.8	1.77
	4	2.06	2.36	1.97	1.57	1.76	17.3	16.8	14.5	1.63
	5	1.99	2.08	2.02	1.96	1.14	16.5	15.5	17.1	16.2
	6	2.14	1.90	1.81	1.54	1.71	16.9	16.3	17.9	1.77
平均值 $\bar{X}_i$ ($\mu\text{g/L}$)		2.03	2.10	2.07	1.71	1.66	16.6	16.6	17.2	17.8
标准偏差 S_i ($\mu\text{g/L}$)		0.079	0.16	0.19	0.17	0.16	1.0	1.3	1.5	1.5
相对标准偏差 RSD_i (%)		3.9	7.6	9.3	10	9.8	9.9	7.8	8.5	8.7
注 1: 试样浓度 (含量) 在测定下限附近取值, 浓度 (含量) 1<浓度 (含量) 2<浓度 (含量) 3。 注 2: i 为实验室编号。										

表 1-3-22 湖北省环境监测中心站精密度测试数据 1

验证单位: 湖北省环境监测中心站

测试日期: 2014-4-14

平行号		浓度 (含量) 1: 百菌清、丙烯菊酯、胺菊酯、联苯菊酯、甲氰菊酯 0.0200 $\mu\text{g/L}$ 氯氟氰菊酯、氯氰菊酯、氰戊菊酯、溴氰菊酯 0.200 $\mu\text{g/L}$								
		百菌清	丙烯菊酯	胺菊酯	联苯菊酯	甲氰菊酯	氯氟氰菊酯	氯氰菊酯	氰戊菊酯	溴氰菊酯
测定	1	0.0155	0.0176	0.0137	0.0172	0.0181	0.141	0.164	0.155	0.152
	2	0.0165	0.0161	0.0140	0.0185	0.0163	0.155	0.156	0.165	0.131

结 果 ($\mu\text{g/L}$)	3	0.0158	0.0184	0.0135	0.0170	0.0154	0.160	0.162	0.161	0.142
	4	0.0145	0.0171	0.0142	0.0154	0.0161	0.157	0.170	0.159	0.129
	5	0.0142	0.0160	0.0150	0.0160	0.0159	0.154	0.164	0.163	0.139
	6	0.0164	0.0184	0.0151	0.0165	0.0165	0.141	0.183	0.144	0.140
平均值 $\bar{X}_i$ ($\mu\text{g/L}$)		0.0155	0.0173	0.0143	0.0168	0.0164	0.151	0.167	0.158	0.141
标准偏差 S_i ($\mu\text{g/L}$)		9.6×10^{-4}	1.1×10^{-3}	6.7×10^{-4}	1.1×10^{-3}	9.2×10^{-4}	8.3×10^{-3}	9.2×10^{-3}	7.6×10^{-3}	7.5×10^{-3}
相对标准偏差 RSD_i (%)		6.2	6.2	4.7	6.4	5.6	5.5	5.6	4.8	5.3
注 1: 试样浓度 (含量) 在测定下限附近取值, 浓度 (含量) 1<浓度 (含量) 2<浓度 (含量) 3。										
注 2: i 为实验室编号。										

表 1-3-23 湖北省环境监测中心站精密度测试数据 2

验证单位: 湖北省环境监测中心站

测试日期: 2014-4-14

平行号		浓度 (含量) 2: 百菌清、丙烯菊酯、胺菊酯、联苯菊酯、甲氰菊酯 0.200 $\mu\text{g/L}$ 氯氟氰菊酯、氯氰菊酯、氰戊菊酯、溴氰菊酯 2.00 $\mu\text{g/L}$								
		百菌清	丙烯菊酯	胺菊酯	联苯菊酯	甲氰菊酯	氯氟氰菊酯	氯氰菊酯	氰戊菊酯	溴氰菊酯
测 定 结 果 ($\mu\text{g/L}$)	1	0.150	0.160	0.141	0.157	0.140	1.31	1.60	1.70	1.31
	2	0.161	0.175	0.142	0.159	0.157	1.36	1.57	1.88	1.33
	3	0.158	0.180	0.132	0.149	0.155	1.57	1.51	1.56	1.50
	4	0.144	0.175	0.152	0.175	0.169	1.43	1.76	1.74	1.35
	5	0.154	0.172	0.134	0.160	0.157	1.36	1.59	1.60	1.43
	6	0.163	0.176	0.137	0.156	0.168	1.53	1.64	1.60	1.52
平均值 $\bar{X}_i$ ($\mu\text{g/L}$)		0.155	0.173	0.140	0.159	0.158	1.43	1.61	1.67	1.41
标准偏差 S_i ($\mu\text{g/L}$)		7.0×10^{-3}	7.0×10^{-3}	7.0×10^{-3}	8.5×10^{-3}	0.011	0.11	0.082	0.12	0.089
相对标准偏差 RSD_i (%)		4.5	4.0	5.0	5.3	6.7	7.4	5.1	7.0	6.3
注 1: 试样浓度 (含量) 在测定下限附近取值, 浓度 (含量) 1<浓度 (含量) 2<浓度 (含量) 3。										
注 2: i 为实验室编号。										

表 1-3-24 湖北省环境监测中心站精密度测试数据 3

验证单位：湖北省环境监测中心站

测试日期：2014-4-14

平行号		浓度（含量）3：百菌清、丙烯菊酯、胺菊酯、联苯菊酯、甲氰菊酯 2.00 µg/L 氯氟氰菊酯、氯氰菊酯、氰戊菊酯、溴氰菊酯 20.0µg/L								
		百菌清	丙烯菊酯	胺菊酯	联苯菊酯	甲氰菊酯	氯氟氰菊酯	氯氰菊酯	氰戊菊酯	溴氰菊酯
测定结果 (µg/L)	1	1.42	1.62	1.51	1.60	1.57	15.1	16.1	16.2	13.4
	2	1.42	1.69	1.37	1.71	1.80	13.8	15.3	16.5	13.9
	3	1.62	1.71	1.48	1.55	1.62	15.4	15.7	15.1	14.3
	4	1.60	1.60	1.42	1.81	1.63	14.9	16.6	15.8	15.6
	5	1.50	1.73	1.41	1.71	1.60	14.1	15.1	15.3	13.3
	6	1.45	1.61	1.37	1.67	1.69	13.5	16.5	16.8	13.4
平均值 $\bar{X}_i$ (µg/L)		1.50	1.66	1.43	1.67	1.65	14.5	15.9	16.0	14.0
标准偏差 S_i (µg/L)		0.089	0.056	0.058	0.092	0.082	0.80	0.61	0.68	0.87
相对标准偏差 RSD_i (%)		5.9	3.3	4.1	5.5	5.0	5.5	3.9	4.3	6.2
注 1：试样浓度（含量）在测定下限附近取值，浓度（含量）1<浓度（含量）2<浓度（含量）3。 注 2：i 为实验室编号。										

表 1-3-25 珠江流域水环境监测中心精密度测试数据 1

验证单位：珠江流域水环境监测中心

测试日期：2014-4-3

平行号		浓度（含量）1：百菌清、丙烯菊酯、胺菊酯、联苯菊酯、甲氰菊酯 0.0200 µg/L 氯氟氰菊酯、氯氰菊酯、氰戊菊酯、溴氰菊酯 0.200µg/L								
		百菌清	丙烯菊酯	胺菊酯	联苯菊酯	甲氰菊酯	氯氟氰菊酯	氯氰菊酯	氰戊菊酯	溴氰菊酯
测定结果 (µg/L)	1	0.0206	0.0206	0.0151	0.0212	0.0143	0.149	0.216	0.202	0.224
	2	0.0224	0.0240	0.0146	0.0210	0.0169	0.147	0.216	0.182	0.180
	3	0.0184	0.0230	0.0165	0.0185	0.0144	0.152	0.190	0.179	0.188
	4	0.0230	0.0212	0.0150	0.0183	0.0173	0.150	0.224	0.192	0.179
	5	0.0240	0.0230	0.0162	0.0183	0.0146	0.149	0.197	0.224	0.175
	6	0.0178	0.0206	0.0163	0.0232	0.0162	0.157	0.182	0.186	0.196
平均值 $\bar{X}_i$		0.0210	0.0221	0.0156	0.0201	0.0156	0.151	0.204	0.194	0.190

($\mu\text{g/L}$)									
标准偏差 S_i ($\mu\text{g/L}$)	2.5×10^{-3}	1.4×10^{-3}	8.0×10^{-4}	2.0×10^{-3}	1.3×10^{-3}	3.4×10^{-3}	0.0167	0.0167	0.0181
相对标准偏差 RSD_i (%)	12	6.6	5.1	10	8.6	2.3	8.2	8.6	9.5
注 1: 试样浓度 (含量) 在测定下限附近取值, 浓度 (含量) 1<浓度 (含量) 2<浓度 (含量) 3。 注 2: i 为实验室编号。									

表 1-3-26 珠江流域水环境监测中心精密度测试数据 2

验证单位: 珠江流域水环境监测中心

测试日期: 2014-4-3

平行号		浓度 (含量) 2: 百菌清、丙烯菊酯、胺菊酯、联苯菊酯、甲氰菊酯 0.200 $\mu\text{g/L}$ 氯氟氰菊酯、氯氰菊酯、氰戊菊酯、溴氰菊酯 2.00 $\mu\text{g/L}$								
		百菌清	丙烯菊酯	胺菊酯	联苯菊酯	甲氰菊酯	氯氟氰菊酯	氯氰菊酯	氰戊菊酯	溴氰菊酯
测定结果 ($\mu\text{g/L}$)	1	0.214	0.167	0.161	0.212	0.163	1.54	2.30	2.52	2.24
	2	0.208	0.179	0.141	0.212	0.144	1.62	2.04	1.52	1.63
	3	0.206	0.200	0.162	0.204	0.165	1.57	2.30	1.99	2.16
	4	0.214	0.212	0.158	0.240	0.151	1.48	2.18	2.18	2.26
	5	0.202	0.222	0.144	0.234	0.169	1.56	2.14	2.16	2.14
	6	0.214	0.167	0.145	0.210	0.147	1.55	2.14	1.81	1.80
平均值 $\bar{X}_i$ ($\mu\text{g/L}$)		0.210	0.191	0.152	0.219	0.156	1.55	2.18	2.03	2.04
标准偏差 S_i ($\mu\text{g/L}$)		5.1×10^{-3}	0.024	9.7×10^{-3}	0.015	0.010	0.044	0.10	0.34	0.26
相对标准偏差 RSD_i (%)		2.4	12	6.4	6.7	6.8	2.9	4.6	17	13
注 1: 试样浓度 (含量) 在测定下限附近取值, 浓度 (含量) 1<浓度 (含量) 2<浓度 (含量) 3。 注 2: i 为实验室编号。										

表 1-3-27 珠江流域水环境监测中心精密度测试数据 3

验证单位: 珠江流域水环境监测中心

测试日期: 2014-4-3

平行号		浓度 (含量) 3: 百菌清、丙烯菊酯、胺菊酯、联苯菊酯、甲氰菊酯 2.00 $\mu\text{g/L}$ 氯氟氰菊酯、氯氰菊酯、氰戊菊酯、溴氰菊酯 20.0 $\mu\text{g/L}$								
		百菌清	丙烯菊酯	胺菊酯	联苯菊酯	甲氰菊酯	氯氟氰菊酯	氯氰菊酯	氰戊菊酯	溴氰菊酯

测定结果 ($\mu\text{g/L}$)	1	1.52	1.69	1.36	1.76	1.56	15.1	22.2	16.0	15.0
	2	1.73	1.69	1.59	2.14	1.54	13.5	22.8	18.2	17.0
	3	1.60	1.81	1.37	1.55	1.55	14.5	22.2	13.2	14.6
	4	1.76	1.90	1.54	1.77	1.37	15.9	20.8	16.2	16.4
	5	1.65	1.59	1.44	1.88	1.48	15.6	22	18.9	17.2
	6	1.85	1.93	1.63	2.08	1.68	14.2	22.4	19.3	17.0
平均值 $\bar{X}_i$ ($\mu\text{g/L}$)		1.69	1.77	1.49	1.86	1.53	14.8	22.1	17.0	16.2
标准偏差 S_i ($\mu\text{g/L}$)		0.12	0.14	0.12	0.22	0.10	0.90	0.68	2.31	1.11
相对标准偏差 RSD_i (%)		7.1	7.7	7.8	12	6.6	6.1	3.1	14	6.9
注 1: 试样浓度 (含量) 在测定下限附近取值, 浓度 (含量) 1<浓度 (含量) 2<浓度 (含量) 3。 注 2: i 为实验室编号。										

表 1-3-28 湘潭市环境保护监测站精密度测试数据 1

验证单位: 湘潭市环境保护监测站

测试日期: 2014-3-26

平行号		浓度 (含量) 1: 百菌清、丙烯菊酯、胺菊酯、联苯菊酯、甲氰菊酯 0.0200 $\mu\text{g/L}$ 氯氟氰菊酯、氯氰菊酯、氰戊菊酯、溴氰菊酯 0.200 $\mu\text{g/L}$								
		百菌清	丙烯菊酯	胺菊酯	联苯菊酯	甲氰菊酯	氯氟氰菊酯	氯氰菊酯	氰戊菊酯	溴氰菊酯
测定结果 ($\mu\text{g/L}$)	1	0.0182	0.0210	0.0164	0.0193	0.183	0.183	0.182	0.181	0.164
	2	0.0204	0.0195	0.0160	0.0190	0.186	0.182	0.192	0.204	0.168
	3	0.0204	0.0200	0.0170	0.0171	0.183	0.155	0.181	0.175	0.164
	4	0.0200	0.0214	0.0166	0.0191	0.170	0.155	0.177	0.171	0.170
	5	0.0192	0.0206	0.0162	0.0166	0.173	0.166	0.168	0.168	0.158
	6	0.0202	0.0200	0.0165	0.0193	0.190	0.165	0.177	0.206	0.168
平均值 $\bar{X}_i$ ($\mu\text{g/L}$)		0.0197	0.0204	0.0165	0.0184	0.0181	0.168	0.180	0.184	0.165
标准偏差 S_i ($\mu\text{g/L}$)		9×10^{-4}	7×10^{-4}	3×10^{-4}	1.2×10^{-3}	8×10^{-4}	0.012	7.9×10^{-3}	0.017	4.3×10^{-3}
相对标准偏差 RSD_i (%)		4.4	3.6	2.0	6.7	4.2	7.4	4.4	9.1	2.7
注 1: 试样浓度 (含量) 在测定下限附近取值, 浓度 (含量) 1<浓度 (含量) 2<浓度 (含量) 3。 注 2: i 为实验室编号。										

表 1-3-29 湘潭市环境保护监测站精密度测试数据 2

验证单位: 湘潭市环境保护监测站

测试日期: 2014-3-26

平行号		浓度 (含量) 2: 百菌清、丙烯菊酯、胺菊酯、联苯菊酯、甲氰菊酯 0.200 µg/L 氯氟氰菊酯、氯氰菊酯、氰戊菊酯、溴氰菊酯 2.00µg/L								
		百菌清	丙烯菊酯	胺菊酯	联苯菊酯	甲氰菊酯	氯氟氰菊酯	氯氰菊酯	氰戊菊酯	溴氰菊酯
测定结果 (µg/L)	1	0.184	0.172	0.151	0.140	0.165	1.47	1.90	1.87	1.72
	2	0.202	0.208	0.163	0.149	0.157	1.55	1.98	1.88	1.71
	3	0.210	0.204	0.158	0.137	0.172	1.51	1.98	1.84	1.67
	4	0.214	0.222	0.170	0.154	0.177	1.56	2.02	2.00	1.80
	5	0.181	0.220	0.158	0.162	0.182	1.59	1.98	2.04 ³	1.82
	6	0.191	0.153	0.141	0.120	0.156	1.46	1.94	1.75	1.62
平均值 $\bar{X}_i$ (µg/L)		0.197	0.197	0.157	0.144	0.168	1.52	1.97	1.90	1.72
标准偏差 S_i (µg/L)		0.014	0.028	0.010	0.015	0.011	0.052	0.041	0.107	0.077
相对标准偏差 RSD_i (%)		7.0	14	6.4	11	6.4	3.4	2.1	5.6	4.5
注 1: 试样浓度 (含量) 在测定下限附近取值, 浓度 (含量) 1<浓度 (含量) 2<浓度 (含量) 3。 注 2: i 为实验室编号。										

表 1-3-30 湘潭市环境保护监测站精密度测试数据 3

验证单位: 湘潭市环境保护监测站

测试日期: 2014-3-26

平行号		浓度 (含量) 3: 百菌清、丙烯菊酯、胺菊酯、联苯菊酯、甲氰菊酯 2.00 µg/L 氯氟氰菊酯、氯氰菊酯、氰戊菊酯、溴氰菊酯 20.0µg/L								
		百菌清	丙烯菊酯	胺菊酯	联苯菊酯	甲氰菊酯	氯氟氰菊酯	氯氰菊酯	氰戊菊酯	溴氰菊酯
测定结果 (µg/L)	1	1.57	2.08	1.69	1.70	1.68	14.5	17.7	15.6	15.4
	2	1.74	1.94	1.42	1.94	2.16	16.9	20.2	17.7	15.7
	3	1.53	1.90	1.44	1.69	1.41	14.1	15.3	13.5	12.9
	4	1.75	2.12	1.73	1.80	1.82	14.0	16.6	14.6	13.7
	5	1.64	1.83	1.40	1.79	1.79	15.0	17.1	16.7	15.7
	6	1.79	2.20	1.61	1.97	2.20	17.1	19.7	18.3	16.0

平均值 $\bar{X}_i$ ($\mu\text{g/L}$)	1.67	2.01	1.55	1.82	1.84	15.3	17.8	16.1	14.9
标准偏差 S_i ($\mu\text{g/L}$)	0.106	0.14	0.15	0.12	0.30	1.4	1.9	1.8	1.3
相对标准偏差 RSD_i (%)	6.4	7.1	9.4	6.5	16	9.1	11	12	8.6
注 1: 试样浓度 (含量) 在测定下限附近取值, 浓度 (含量) 1<浓度 (含量) 2<浓度 (含量) 3。 注 2: i 为实验室编号。									

表 1-3-31 长沙市环境监测中心站精密度测试数据 1

验证单位: 长沙市环境监测中心站

测试日期: 2014-4-3

平行号		浓度 (含量) 1: 百菌清、丙烯菊酯、胺菊酯、联苯菊酯、甲氰菊酯 0.0200 $\mu\text{g/L}$ 氯氟氰菊酯、氯氰菊酯、氰戊菊酯、溴氰菊酯 0.200 $\mu\text{g/L}$								
		百菌清	丙烯菊酯	胺菊酯	联苯菊酯	甲氰菊酯	氯氟氰菊酯	氯氰菊酯	氰戊菊酯	溴氰菊酯
测定结果 ($\mu\text{g/L}$)	1	0.0144	0.0151	0.0138	0.0173	0.0151	0.167	0.151	0.159	0.153
	2	0.0170	0.0179	0.0136	0.0189	0.0148	0.185	0.160	0.158	0.162
	3	0.0154	0.0171	0.0147	0.0165	0.0161	0.165	0.141	0.189	0.157
	4	0.0161	0.0150	0.0158	0.0159	0.0143	0.151	0.141	0.145	0.167
	5	0.0149	0.0175	0.0133	0.0155	0.0165	0.169	0.156	0.161	0.149
	6	0.0159	0.0181	0.0149	0.0172	0.0142	0.182	0.183	0.159	0.168
平均值 $\bar{X}_i$ ($\mu\text{g/L}$)		0.0156	0.0168	0.0144	0.0169	0.0152	0.170	0.155	0.162	0.159
标准偏差 S_i ($\mu\text{g/L}$)		9.2×10^{-4}	1.4×10^{-3}	9.5×10^{-4}	1.2×10^{-3}	9.5×10^{-4}	0.012	0.016	0.015	7.7×10^{-3}
相对标准偏差 RSD_i (%)		5.9	8.3	6.6	7.2	6.2	7.3	10	9.3	4.8
注 1: 试样浓度 (含量) 在测定下限附近取值, 浓度 (含量) 1<浓度 (含量) 2<浓度 (含量) 3。 注 2: i 为实验室编号。										

表 1-3-32 长沙市环境监测中心站精密度测试数据 2

验证单位: 长沙市环境监测中心站

测试日期: 2014-4-3

平行号		浓度 (含量) 2: 百菌清、丙烯菊酯、胺菊酯、联苯菊酯、甲氰菊酯 0.200 $\mu\text{g/L}$ 氯氟氰菊酯、氯氰菊酯、氰戊菊酯、溴氰菊酯 2.00 $\mu\text{g/L}$								
		百菌清	丙烯菊酯	胺菊酯	联苯菊酯	甲氰菊酯	氯氟氰菊酯	氯氰菊酯	氰戊菊酯	溴氰菊酯

测定结果 ($\mu\text{g/L}$)	1	0.162	0.169	0.131	0.170	0.140	1.55	1.49	1.52	1.51
	2	0.174	0.177	0.134	0.177	0.153	1.77	1.71	1.84	1.71
	3	0.194	0.187	0.148	0.175	0.153	1.64	1.60	1.62	1.61
	4	0.186	0.163	0.130	0.165	0.154	1.59	1.52	1.56	1.54
	5	0.196	0.185	0.138	0.161	0.158	1.60	1.54	1.57	1.56
	6	0.162	0.161	0.138	0.179	0.159	1.68	1.61	1.65	1.63
平均值 $\bar{X}_i$ ($\mu\text{g/L}$)		0.179	0.174	0.137	0.171	0.153	1.64	1.58	1.63	1.59
标准偏差 S_i ($\mu\text{g/L}$)		0.015	0.011	6.6×10^{-3}	7.1×10^{-3}	6.8×10^{-3}	0.078	0.079	0.11	0.072
相对标准偏差 RSD_i (%)		8.5	6.4	4.8	4.2	4.4	4.8	5.0	6.7	4.5
注 1: 试样浓度 (含量) 在测定下限附近取值, 浓度 (含量) 1<浓度 (含量) 2<浓度 (含量) 3。										
注 2: i 为实验室编号。										

表 1-3-33 长沙市环境监测中心站精密度测试数据 3

验证单位: 长沙市环境监测中心站

测试日期: 2014-4-3

平行号		浓度 (含量) 3: 百菌清、丙烯菊酯、胺菊酯、联苯菊酯、甲氰菊酯 2.00 $\mu\text{g/L}$ 氯氟氰菊酯、氯氰菊酯、氰戊菊酯、溴氰菊酯 20.0 $\mu\text{g/L}$								
		百菌清	丙烯菊酯	胺菊酯	联苯菊酯	甲氰菊酯	氯氟氰菊酯	氯氰菊酯	氰戊菊酯	溴氰菊酯
测定结果 ($\mu\text{g/L}$)	1	1.57	1.67	1.40	1.46	1.47	14.4	14.0	14.8	14.1
	2	1.71	1.65	1.30	1.52	1.56	15.7	14.1	17.3	14.9
	3	1.43	1.63	1.32	1.41	1.44	16.0	14.0	15.0	14.0
	4	1.58	1.60	1.47	1.43	1.56	13.2	14.4	15.1	13.4
	5	1.48	1.76	1.39	1.56	1.63	13.0	14.6	15.8	13.8
	6	1.40	1.55	1.63	1.40	1.62	16.2	15.6	14.5	14.8
平均值 $\bar{X}_i$ ($\mu\text{g/L}$)		1.53	1.64	1.42	1.46	1.55	14.8	14.5	15.4	14.2
标准偏差 S_i ($\mu\text{g/L}$)		0.11	0.071	0.12	0.064	0.078	1.4	0.61	1.0	0.57
相对标准偏差 RSD_i (%)		7.2	4.3	8.5	4.4	5.0	9.5	4.2	6.5	4.0
注 1: 试样浓度 (含量) 在测定下限附近取值, 浓度 (含量) 1<浓度 (含量) 2<浓度 (含量) 3。										
注 2: i 为实验室编号。										

表 1-3-34 株洲环境监测中心站精密度测试数据 1

验证单位：株洲环境监测中心站

测试日期：2014-4-3

平行号		浓度（含量）1：百菌清、丙烯菊酯、胺菊酯、联苯菊酯、甲氰菊酯 0.0200 µg/L 氯氟氰菊酯、氯氰菊酯、氰戊菊酯、溴氰菊酯 0.200 µg/L								
		百菌清	丙烯菊酯	胺菊酯	联苯菊酯	甲氰菊酯	氯氟氰菊酯	氯氰菊酯	氰戊菊酯	溴氰菊酯
测定结果 (µg/L)	1	0.0182	0.018	0.0151	0.016	0.0166	0.163	0.179	0.176	0.159
	2	0.0154	0.019	0.0146	0.0184	0.0174	0.172	0.185	0.182	0.181
	3	0.0194	0.0216	0.0165	0.0172	0.0142	0.171	0.165	0.171	0.178
	4	0.0185	0.0155	0.0171	0.0142	0.0152	0.167	0.169	0.193	0.162
	5	0.0201	0.019	0.0162	0.0178	0.0141	0.156	0.154	0.182	0.155
	6	0.0168	0.01592	0.0163	0.0166	0.0154	0.181	0.151	0.162	0.157
平均值 $\bar{X}_i$ (µg/L)		0.0181	0.0182	0.0160	0.0167	0.0155	0.168	0.167	0.178	0.165
标准偏差 S_i (µg/L)		1.72×10^{-3}	2.25×10^{-3}	9.33×10^{-4}	1.49×10^{-3}	1.31×10^{-3}	8.52×10^{-3}	0.0134	0.0106	0.0113
相对标准偏差 RSD_i (%)		9.5	12	5.8	8.9	8.5	5.1	8.0	6.0	6.8
注 1：试样浓度（含量）在测定下限附近取值，浓度（含量）1<浓度（含量）2<浓度（含量）3。 注 2：i 为实验室编号。										

表 1-3-35 株洲环境监测中心站精密度测试数据 2

验证单位：株洲环境监测中心站

测试日期：2014-4-3

平行号		浓度（含量）2：百菌清、丙烯菊酯、胺菊酯、联苯菊酯、甲氰菊酯 0.200 µg/L 氯氟氰菊酯、氯氰菊酯、氰戊菊酯、溴氰菊酯 2.00 µg/L								
		百菌清	丙烯菊酯	胺菊酯	联苯菊酯	甲氰菊酯	氯氟氰菊酯	氯氰菊酯	氰戊菊酯	溴氰菊酯
测定结果 (µg/L)	1	0.180	0.174	0.141	0.179	0.134	1.44	1.85	1.81	1.86
	2	0.212	0.188	0.157	0.188	0.163	1.51	1.76	1.89	1.70
	3	0.216	0.172	0.162	0.171	0.165	1.61	1.61	2.04	1.68
	4	0.184	0.186	0.162	0.180	0.176	1.73	1.77	1.82	1.83
	5	0.192	0.192	0.166	0.178	0.154	1.67	1.82	1.87	2.00
	6	0.191	0.165	0.146	0.153	0.144	1.38	1.63	1.74	1.58

平均值 $\bar{X}_i$ ($\mu\text{g/L}$)	0.196	0.180	0.156	0.175	0.157	1.56	1.74	1.86	1.78
标准偏差 S_i ($\mu\text{g/L}$)	0.015	0.010	0.010	0.012	0.019	0.14	0.10	0.10	0.15
相对标准偏差 RSD_i (%)	7.6	5.7	6.5	6.8	8.7	8.7	5.7	5.5	8.5
注 1: 试样浓度 (含量) 在测定下限附近取值, 浓度 (含量) 1<浓度 (含量) 2<浓度 (含量) 3。 注 2: i 为实验室编号。									

表 1-3-36 株洲环境监测中心站精密度测试数据 3

验证单位: 株洲环境监测中心站

测试日期: 2014-4-3

平行号		浓度 (含量) 3: 百菌清、丙烯菊酯、胺菊酯、联苯菊酯、甲氰菊酯 2.00 $\mu\text{g/L}$ 氯氟氰菊酯、氯氰菊酯、氰戊菊酯、溴氰菊酯 20.0 $\mu\text{g/L}$								
		百菌清	丙烯菊酯	胺菊酯	联苯菊酯	甲氰菊酯	氯氟氰菊酯	氯氰菊酯	氰戊菊酯	溴氰菊酯
测定结果 ($\mu\text{g/L}$)	1	1.69	1.54	1.58	1.95	1.81	15.9	17.0	18.7	16.7
	2	2.01	1.83	1.49	1.86	1.74	16.1	22.1	15.4	17.4
	3	1.72	1.71	1.51	1.77	1.65	14.4	20.4	17.8	18.3
	4	1.88	1.94	1.58	2.10	1.68	13.8	18.4	19.4	14.9
	5	1.89	1.78	1.60	1.92	1.56	15.3	17.6	15.2	18.6
	6	2.10	2.01	1.79	1.62	1.93	17.1	17.5	16.9	16.2
平均值 $\bar{X}_i$ ($\mu\text{g/L}$)		1.88	1.80	1.59	1.87	1.73	15.4	18.8	17.2	17.0
标准偏差 S_i ($\mu\text{g/L}$)		0.16	0.17	0.10	0.16	0.13	1.20	2.0	1.7	1.4
相对标准偏差 RSD_i (%)		8.5	9.4	6.6	8.7	7.5	7.8	11	10	8.1
注 1: 试样浓度 (含量) 在测定下限附近取值, 浓度 (含量) 1<浓度 (含量) 2<浓度 (含量) 3。 注 2: i 为实验室编号。										

1.4 方法准确度测试数据

1.4.1 液液萃取方法准确度测试数据表

表 1-4-1 实际样品加标测试数据(污水处理厂出水)

验证单位：湖南省环境监测中心站

测试日期：2013-12-3

平行样品编号		样品 1 污水处理厂出水实际样品加标测试数据																	
		百菌清		丙烯菊酯		胺菊酯		联苯菊酯		甲氰菊酯		氯氟氰菊酯		氯氰菊酯		氰戊菊酯		溴氰菊酯	
		样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品
测定结果 (µg/L)	1	N.D.	9.71×10 ⁻²	N.D.	9.72×10 ⁻²	N.D.	0.110	N.D.	0.100	N.D.	9.27×10 ⁻²	N.D.	0.751	N.D.	0.865	N.D.	1.03	N.D.	0.731
	2	N.D.	9.71×10 ⁻²	N.D.	0.108	N.D.	0.122	N.D.	0.105	N.D.	9.88×10 ⁻²	N.D.	0.820	N.D.	0.800	N.D.	0.876	N.D.	0.929
	3	N.D.	9.14×10 ⁻²	N.D.	8.88×10 ⁻²	N.D.	0.112	N.D.	0.109	N.D.	9.72×10 ⁻²	N.D.	0.916	N.D.	0.815	N.D.	0.896	N.D.	1.11
	4	N.D.	9.17×10 ⁻²	N.D.	0.105	N.D.	0.128	N.D.	0.101	N.D.	9.56×10 ⁻²	N.D.	0.824	N.D.	1.01	N.D.	1.10	N.D.	0.932
	5	N.D.	9.64×10 ⁻²	N.D.	9.08×10 ⁻²	N.D.	8.73×10 ⁻²	N.D.	0.103	N.D.	8.63×10 ⁻²	N.D.	0.745	N.D.	0.875	N.D.	0.877	N.D.	0.710
	6	N.D.	9.14×10 ⁻²	N.D.	9.71×10 ⁻²	N.D.	9.60×10 ⁻²	N.D.	0.107	N.D.	9.12×10 ⁻²	N.D.	0.828	N.D.	1.07	N.D.	1.12	N.D.	0.937
平均值 $\bar{x}_i$ 、 $\bar{y}_i$ (µg/L)		N.D.	9.42×10 ⁻²	N.D.	9.78×10 ⁻²	N.D.	0.109	N.D.	0.104	N.D.	9.36×10 ⁻²	N.D.	0.814	N.D.	0.906	N.D.	0.983	N.D.	0.892
加标量(µg/L)		0.100		0.100		0.100		0.100		0.100		1.00		1.00		1.00		1.00	
加标回收率 P_i (%)		94.0		98.0		109		104		94.0		81.4		90.6		98.3		89.2	
注 1: $\bar{x}_i$ 为实际样品测试均值, $\bar{y}_i$ 为加标样品测试均值。 注 2: i 为实验室编号。																			

表 1-4-2 实际样品加标测试数据（农药厂废水）

验证单位：湖南省环境监测中心站

测试日期：2014- 10-08

平行样品编号		样品 2 农药厂废水实际样品加标测试数据																	
		百菌清		丙烯菊酯		胺菊酯		联苯菊酯		甲氰菊酯		氯氟氰菊酯		氯氰菊酯		氰戊菊酯		溴氰菊酯	
		样 品	加标样 品	样品	加标样 品	样 品	加标样 品	样品	加标样 品	样 品	加标样 品	样 品	加标样 品	样 品	加标样 品	样 品	加标样 品	样 品	加标样 品
测 定 结 果 (µg/L)	1	N.D.	0.101	0.275	0.362	N.D.	7.41×10 ⁻²	4.72×10 ⁻²	0.136	N.D.	8.12×10 ⁻²	N.D.	0.851	N.D.	0.702	N.D.	0.830	N.D.	0.741
	2	N.D.	0.112	0.271	0.383	N.D.	8.76×10 ⁻²	6.12×10 ⁻²	0.149	N.D.	8.90×10 ⁻²	N.D.	0.747	N.D.	1.02	N.D.	0.715	N.D.	0.723
	3	N.D.	9.00×10 ⁻²	0.268	0.348	N.D.	9.85×10 ⁻²	5.10×10 ⁻²	0.154	N.D.	9.13×10 ⁻²	N.D.	0.802	N.D.	0.856	N.D.	0.752	N.D.	0.880
	4	N.D.	0.100	0.282	0.365	N.D.	9.14×10 ⁻²	5.42×10 ⁻²	0.120	N.D.	8.09×10 ⁻²	N.D.	0.822	N.D.	0.857	N.D.	0.990	N.D.	0.868
	5	N.D.	9.50×10 ⁻²	0.288	0.380	N.D.	0.100	2.26×10 ⁻²	0.111	N.D.	9.25×10 ⁻²	N.D.	0.932	N.D.	0.781	N.D.	0.701	N.D.	0.818
	6	N.D.	9.80×10 ⁻²	0.284	0.381	N.D.	9.92×10 ⁻²	2.25×10 ⁻²	0.100	N.D.	8.20×10 ⁻²	N.D.	0.909	N.D.	0.825	N.D.	0.797	N.D.	0.809
平均值 $\bar{x}_i$ 、 $\bar{y}_i$ (µg/L)		N.D.	9.90×10 ⁻²	0.278	0.370	N.D.	9.18×10 ⁻²	4.30×10 ⁻²	0.128	N.D.	8.62×10 ⁻²	N.D.	0.844	N.D.	0.840	N.D.	0.798	N.D.	0.807
加标量 µg/L		0.100		0.100		0.100		0.100		0.100		1.00		1.00		1.00		1.00	
加标回收率 P_i (%)		99.0		92.0		91.8		84.9		86.2		84.4		84.0		79.8		80.7	
注 1: $\bar{x}_i$ 为实际样品测试均值, $\bar{y}_i$ 为加标样品测试均值。																			
注 2: i 为实验室编号。																			

表 1-4-3 实际样品加标测试数据 (污水处理厂出水)

验证单位：湖北省环境监测中心站

测试日期：2013-12-7

平行样品编号		样品 1 污水处理厂出水实际样品加标测试数据																	
		百菌清		丙烯菊酯		胺菊酯		联苯菊酯		甲氰菊酯		氯氟氰菊酯		氯氰菊酯		氰戊菊酯		溴氰菊酯	
		样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品
测	1	N.D.	0.107	N.D.	0.124	N.D.	0.107	N.D.	0.118	N.D.	0.118	N.D.	1.08	N.D.	1.07	N.D.	1.08	N.D.	0.987

定 结 果 ($\mu\text{g/L}$)	2	N.D.	0.0982	N.D.	0.101	N.D.	0.119	N.D.	0.109	N.D.	0.127	N.D.	1.19	N.D.	1.25	N.D.	0.978	N.D.	1.15
	3	N.D.	0.117	N.D.	0.115	N.D.	0.127	N.D.	0.127	N.D.	0.109	N.D.	1.01	N.D.	1.17	N.D.	1.05	N.D.	1.19
	4	N.D.	0.105	N.D.	0.119	N.D.	0.123	N.D.	0.109	N.D.	0.129	N.D.	0.975	N.D.	1.04	N.D.	0.854	N.D.	0.975
	5	N.D.	0.124	N.D.	0.121	N.D.	0.126	N.D.	0.128	N.D.	0.120	N.D.	0.876	N.D.	1.21	N.D.	0.814	N.D.	1.18
	6	N.D.	0.0980	N.D.	0.113	N.D.	0.127	N.D.	0.118	N.D.	0.118	N.D.	1.15	N.D.	1.17	N.D.	1.08	N.D.	1.27
平均值 $\bar{x}_i$ 、 $\bar{y}_i$ ($\mu\text{g/L}$)		N.D.	0.108	N.D.	0.116	N.D.	0.122	N.D.	0.118	N.D.	0.120	N.D.	1.05	N.D.	1.15	N.D.	0.976	N.D.	1.13
加标量 $\mu\text{g/L}$		0.100		0.100		0.100		0.100		0.100		1.00		1.00		1.00		1.00	
加标回收率 P_i (%)		108		116		122		118		120		105		115		97.6		113	
注 1: $\bar{x}_i$ 为实际样品测试均值, $\bar{y}_i$ 为加标样品测试均值。																			
注 2: i 为实验室编号。																			

表 1-4-4 实际样品加标测试数据 (农药厂废水)

验证单位: 湖北省环境监测中心站

测试日期: 2014-10-8

平行样品编号		样品 2 农药厂废水实际样品加标测试数据																	
		百菌清		丙烯菊酯		胺菊酯		联苯菊酯		甲氰菊酯		氯氟氰菊酯		氯氰菊酯		氰戊菊酯		溴氰菊酯	
		样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品
测 定 结 果 ($\mu\text{g/L}$)	1	N.D.	0.108	0.110	0.241	N.D.	0.0981	0.0461	0.146	N.D.	0.0897	N.D.	0.921	N.D.	1.08	N.D.	0.975	N.D.	0.754
	2	N.D.	0.110	0.092	0.185	N.D.	0.0897	0.0356	0.128	N.D.	0.115	N.D.	0.807	N.D.	0.948	N.D.	0.813	N.D.	0.803
	3	N.D.	0.0954	0.171	0.241	N.D.	0.106	0.0751	0.128	N.D.	0.121	N.D.	0.752	N.D.	1.12	N.D.	1.02	N.D.	0.792
	4	N.D.	0.0987	0.098	0.207	N.D.	0.0910	0.0614	0.114	N.D.	0.0915	N.D.	0.731	N.D.	0.876	N.D.	0.791	N.D.	0.791
	5	N.D.	0.112	0.096	0.184	N.D.	0.0851	0.0221	0.112	N.D.	0.0802	N.D.	0.814	N.D.	0.946	N.D.	0.943	N.D.	0.727
	6	N.D.	0.105	0.154	0.241	N.D.	0.0867	0.0247	0.121	N.D.	0.0797	N.D.	0.708	N.D.	0.787	N.D.	0.728	N.D.	0.779

平均值 $\bar{x}_i$ 、 $\bar{y}_i$ ($\mu\text{g/L}$)	N.D.	0.105	0.120	0.217	N.D.	0.0927	0.0441	0.125	N.D.	0.0962	N.D.	0.789	N.D.	0.960	N.D.	0.878	N.D.	0.774
加标量 $\mu\text{g/L}$	0.100		0.100		0.100		0.100		0.100		1.00		1.00		1.00		1.00	
加标回收率 $P_i(\%)$	105		97.0		92.7		80.9		96.2		78.9		96.0		87.8		77.4	
注 1: $\bar{x}_i$ 为实际样品测试均值, $\bar{y}_i$ 为加标样品测试均值。 注 2: i 为实验室编号。																		

表 1-4-5 实际样品加标测试数据 (污水处理厂出水)

验证单位: 珠江流域水环境监测中心

测试日期: 2013-12-3

平行样品编号		样品 1 污水处理厂出水实际样品加标测试数据																	
		百菌清		丙烯菊酯		胺菊酯		联苯菊酯		甲氰菊酯		氯氟氰菊酯		氯氰菊酯		氰戊菊酯		溴氰菊酯	
		样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品
测定结果 ($\mu\text{g/L}$)	1	N.D.	0.0975	N.D.	0.109	N.D.	0.114	N.D.	0.0879	N.D.	0.113	N.D.	0.918	N.D.	0.856	N.D.	1.12	N.D.	0.876
	2	N.D.	0.0963	N.D.	0.119	N.D.	0.107	N.D.	0.0956	N.D.	0.121	N.D.	0.956	N.D.	0.908	N.D.	1.08	N.D.	0.956
	3	N.D.	0.0988	N.D.	0.113	N.D.	0.108	N.D.	0.0935	N.D.	0.106	N.D.	0.966	N.D.	0.915	N.D.	1.09	N.D.	0.965
	4	N.D.	0.0895	N.D.	0.110	N.D.	0.107	N.D.	0.0887	N.D.	0.107	N.D.	0.993	N.D.	0.875	N.D.	1.12	N.D.	0.986
	5	N.D.	0.0912	N.D.	0.117	N.D.	0.113	N.D.	0.0921	N.D.	0.108	N.D.	0.985	N.D.	0.885	N.D.	1.10	N.D.	0.853
	6	N.D.	0.0989	N.D.	0.118	N.D.	0.102	N.D.	0.0966	N.D.	0.105	N.D.	0.925	N.D.	0.918	N.D.	1.20	N.D.	0.942
平均值 $\bar{x}_i$ 、 $\bar{y}_i$ ($\mu\text{g/L}$)		N.D.	0.0954	N.D.	0.114	N.D.	0.109	N.D.	0.0924	N.D.	0.110	N.D.	0.957	N.D.	0.893	N.D.	1.12	N.D.	0.930
加标量 $\mu\text{g/L}$		0.100		0.100		0.100		0.100		0.100		1.00		1.00		1.00		1.00	
加标回收率 $P_i(\%)$		95.4		114		109		92.4		110		95.7		89.3		112		93.0	
注 1: $\bar{x}_i$ 为实际样品测试均值, $\bar{y}_i$ 为加标样品测试均值。 注 2: i 为实验室编号。																			

表 1-4-6 实际样品加标测试数据（农药厂废水）

验证单位：珠江流域水环境监测中心

测试日期：2014-9-28

平行样品编号		样品 2 农药厂废水实际样品加标测试数据																	
		百菌清		丙烯菊酯		胺菊酯		联苯菊酯		甲氰菊酯		氯氟氰菊酯		氯氰菊酯		氰戊菊酯		溴氰菊酯	
		样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品
测定结果 (µg/L)	1	N.D.	0.104	0.106	0.227	N.D.	0.0979	0.0469	0.147	N.D.	0.0963	N.D.	0.934	N.D.	1.12	N.D.	0.968	N.D.	0.769
	2	N.D.	0.106	0.089	0.196	N.D.	0.0921	0.0343	0.129	N.D.	0.121	N.D.	0.821	N.D.	0.972	N.D.	1.11	N.D.	0.812
	3	N.D.	0.0962	0.165	0.248	N.D.	0.115	0.0801	0.179	N.D.	0.112	N.D.	0.721	N.D.	1.22	N.D.	1.08	N.D.	0.753
	4	N.D.	0.0978	0.097	0.213	N.D.	0.0915	0.0596	0.163	N.D.	0.0925	N.D.	0.749	N.D.	0.986	N.D.	0.875	N.D.	0.732
	5	N.D.	0.108	0.099	0.197	N.D.	0.0876	0.0236	0.117	N.D.	0.0796	N.D.	0.808	N.D.	0.897	N.D.	0.924	N.D.	0.748
	6	N.D.	0.103	0.148	0.239	N.D.	0.0895	0.0251	0.129	N.D.	0.0807	N.D.	0.769	N.D.	0.798	N.D.	0.836	N.D.	0.775
平均值 $\bar{x}_i$ 、 $\bar{y}_i$ (µg/L)		ND	0.103	0.117	0.220	ND	0.0956	0.0449	0.144	ND	0.0970	ND	0.800	ND	0.999	ND	0.966	ND	0.765
加标量 µg/L		0.100		0.100		0.100		0.100		0.100		1.00		1.00		1.00		1.00	
加标回收率 P_i (%)		103		103		95.6		99.1		97.0		80.0		99.9		96.6		76.5	
注 1: $\bar{x}_i$ 为实际样品测试均值, $\bar{y}_i$ 为加标样品测试均值。 注 2: i 为实验室编号。																			

表 1-4-7 实际样品加标测试数据(污水处理厂出水)

验证单位：湘潭市环境保护监测站

测试日期：2013-12-3

平行样品编号		样品 1 污水处理厂出水实际样品加标测试数据																	
		百菌清		丙烯菊酯		胺菊酯		联苯菊酯		甲氰菊酯		氯氟氰菊酯		氯氰菊酯		氰戊菊酯		溴氰菊酯	
		样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品

测定结果 ($\mu\text{g/L}$)	1	N.D.	0.118	N.D.	0.100	N.D.	0.104	N.D.	0.0922	N.D.	0.106	N.D.	0.850	N.D.	1.05	N.D.	1.09	N.D.	1.09
	2	N.D.	0.102	N.D.	0.0913	N.D.	0.0974	N.D.	0.0866	N.D.	0.0932	N.D.	0.813	N.D.	1.00	N.D.	0.994	N.D.	1.00
	3	N.D.	0.0984	N.D.	0.109	N.D.	0.0930	N.D.	0.0842	N.D.	0.0953	N.D.	0.768	N.D.	0.941	N.D.	0.947	N.D.	0.991
	4	N.D.	0.112	N.D.	0.112	N.D.	0.100	N.D.	0.100	N.D.	0.108	N.D.	0.975	N.D.	1.07	N.D.	1.13	N.D.	1.20
	5	N.D.	0.109	N.D.	0.0987	N.D.	0.0864	N.D.	0.103	N.D.	0.111	N.D.	0.900	N.D.	1.14	N.D.	1.05	N.D.	1.13
	6	N.D.	0.0993	N.D.	0.0968	N.D.	0.0856	N.D.	0.0896	N.D.	0.104	N.D.	0.892	N.D.	0.982	N.D.	1.03	N.D.	1.05
平均值 $\bar{x}_i$ 、 $\bar{y}_i$ ($\mu\text{g/L}$)		N.D.	0.106	N.D.	0.101	N.D.	0.0944	N.D.	0.0926	N.D.	0.103	N.D.	0.866	N.D.	1.03	N.D.	1.04	N.D.	1.08
加标量 ($\mu\text{g/L}$)		0.100		0.100		0.100		0.100		0.100		1.00		1.00		1.00		1.00	
加标回收率 P_i (%)		106		101		94.4		92.6		103		86.6		103		104		108	
注 1: $\bar{x}_i$ 为实际样品测试均值, $\bar{y}_i$ 为加标样品测试均值。																			
注 2: i 为实验室编号。																			

表 1-4-8 实际样品加标测试数据（农药厂废水）

验证单位：湘潭市环境保护监测站

测试日期：2014-10-8

平行样编号		样品 2 农药厂废水实际样品加标测试数据																	
		百菌清		丙烯菊酯		胺菊酯		联苯菊酯		甲氰菊酯		氯氟氰菊酯		氯氰菊酯		氰戊菊酯		溴氰菊酯	
		样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品
测定结果	1	N.D.	0.0891	0.190	0.315	N.D.	0.107	0.0244	0.131	N.D.	0.106	N.D.	0.813	N.D.	0.908	N.D.	0.853	N.D.	0.758
	2	N.D.	0.0968	0.192	0.315	N.D.	0.112	0.0243	0.134	N.D.	0.118	N.D.	0.850	N.D.	0.962	N.D.	0.891	N.D.	0.809
	3	N.D.	0.0860	0.250	0.323	N.D.	0.124	0.0249	0.136	N.D.	0.122	N.D.	0.865	N.D.	0.998	N.D.	0.926	N.D.	0.826
	4	N.D.	0.0871	0.265	0.293	N.D.	0.102	0.0223	0.0919	N.D.	0.0867	N.D.	0.772	N.D.	0.795	N.D.	0.721	N.D.	0.794

($\mu\text{g/L}$)	5	N.D.	0.102	0.214	0.340	N.D.	0.119	0.0238	0.110	N.D.	0.0981	N.D.	0.769	N.D.	0.905	N.D.	0.843	N.D.	0.761
	6	N.D.	0.0954	0.220	0.325	N.D.	0.102	0.0239	0.0911	N.D.	0.0864	N.D.	0.734	N.D.	0.752	N.D.	0.700	N.D.	0.749
平均值 $\bar{x}_i$ 、 $\bar{y}_i$ ($\mu\text{g/L}$)		N.D.	0.927	0.222	0.318	N.D.	0.111	0.0239	0.116	N.D.	0.103	N.D.	0.801	N.D.	0.887	N.D.	0.822	N.D.	0.783
加标量 $\mu\text{g/L}$		0.100		0.100		0.100		0.100		0.100		1.00		1.00		1.00		1.00	
加标回收率 P_i (%)		92.7		96.0		111		92.1		103		80.1		88.7		82.2		78.3	
注 1: $\bar{x}_i$ 为实际样品测试均值, $\bar{y}_i$ 为加标样品测试均值。 注 2: i 为实验室编号。																			

表 1-4-9 实际样品加标测试数据

验证单位: 长沙市环境监测中心站
 测试日期: 2013-12-3

平行样品编号		样品 1 污水处理厂出水实际样品测试数据																	
		百菌清		丙烯菊酯		胺菊酯		联苯菊酯		甲氰菊酯		氯氟氰菊酯		氯氰菊酯		氰戊菊酯		溴氰菊酯	
		样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品
测定结果 ($\mu\text{g/L}$)	1	N.D.	0.0827	N.D.	0.116	N.D.	0.123	N.D.	0.101	N.D.	0.0980	N.D.	0.846	N.D.	0.956	N.D.	0.882	N.D.	0.813
	2	N.D.	0.0866	N.D.	0.113	N.D.	0.129	N.D.	0.0870	N.D.	0.0850	N.D.	0.857	N.D.	0.823	N.D.	0.940	N.D.	0.898
	3	N.D.	0.0847	N.D.	0.107	N.D.	0.122	N.D.	0.103	N.D.	0.0985	N.D.	1.03	N.D.	0.973	N.D.	0.878	N.D.	1.01
	4	N.D.	0.0975	N.D.	0.105	N.D.	0.118	N.D.	0.120	N.D.	0.119	N.D.	0.917	N.D.	1.18	N.D.	0.998	N.D.	0.866
	5	N.D.	0.0985	N.D.	0.107	N.D.	0.125	N.D.	0.110	N.D.	0.104	N.D.	1.07	N.D.	1.17	N.D.	1.07	N.D.	1.10
	6	N.D.	0.0888	N.D.	0.114	N.D.	0.128	N.D.	0.125	N.D.	0.121	N.D.	1.12	N.D.	1.17	N.D.	1.14	N.D.	1.13
平均值 $\bar{x}_i$ 、 $\bar{y}_i$		N.D.	0.0898	N.D.	0.110	N.D.	0.124	N.D.	0.108	N.D.	0.104	N.D.	0.973	N.D.	1.04	N.D.	0.985	N.D.	0.969

(μg/L)																	
加标量 μg/L	0.100		0.100		0.100		0.100		0.100		1.00		1.00		1.00		1.00
加标回收率 P_i (%)	89.8		110		124		108		104		97.3		104		98.5		96.9
注 1: $\bar{x}_i$ 为实际样品测试均值, $\bar{y}_i$ 为加标样品测试均值。																	
注 2: i 为实验室编号。																	

表 1-4-10 实际样品加标测试数据

验证单位: 长沙市环境监测中心站
测试日期: 2014- 09- 29

平行样品编号		样品 2 农药厂废水实际样品测试数据																	
		百菌清		丙烯菊酯		胺菊酯		联苯菊酯		甲氰菊酯		氯氟氰菊酯		氯氰菊酯		氰戊菊酯		溴氰菊酯	
		样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品
测定结果 (µg/L)	1	N.D.	0.0905	0.259	0.398	N.D.	0.106	0.103	0.184	0.171	0.294	N.D.	0.912	N.D.	0.843	N.D.	0.905	N.D.	0.811
	2	N.D.	0.113	0.241	0.396	N.D.	0.109	0.101	0.183	0.165	0.263	N.D.	0.928	N.D.	0.818	N.D.	0.877	N.D.	0.819
	3	N.D.	0.0900	0.214	0.327	N.D.	0.104	0.108	0.172	0.121	0.218	N.D.	0.887	N.D.	0.839	N.D.	0.856	N.D.	0.875
	4	N.D.	0.0958	0.210	0.293	N.D.	0.102	0.110	0.189	0.120	0.198	N.D.	0.838	N.D.	0.837	N.D.	0.913	N.D.	0.836
	5	N.D.	0.0933	0.280	0.369	N.D.	0.101	0.0145	0.0962	0.153	0.250	N.D.	0.843	N.D.	0.865	N.D.	0.895	N.D.	0.823
	6	N.D.	0.107	0.261	0.331	N.D.	0.0962	0.0137	0.0914	0.150	0.242	N.D.	0.849	N.D.	0.908	N.D.	0.866	N.D.	0.841
平均值 $\bar{x}_i$ 、 $\bar{y}_i$ (µg/L)		N.D.	0.0983	0.244	0.352	N.D.	0.103	0.0750	0.153	0.147	0.244	N.D.	0.876	N.D.	0.852	N.D.	0.885	N.D.	0.834
加标量 µg/L		0.100		0.100		0.100		0.100		0.100		1.00		1.00		1.00		1.00	
加标回收率 P_i (%)		98.3		108		103		78.0		97.2		87.6		85.2		88.5		83.4	
注 1: $\bar{x}_i$ 为实际样品测试均值, $\bar{y}_i$ 为加标样品测试均值。																			
注 2: i 为实验室编号。																			

表 1-4-11 实际样品加标测试数据(污水处理厂出水)

验证单位: 株洲环境监测中心站

测试日期: 2013-12-5

平行样品编号		样品 1 污水处理厂出水实际样品加标测试数据																	
		百菌清		丙烯菊酯		胺菊酯		联苯菊酯		甲氰菊酯		氯氟氰菊酯		氯氰菊酯		氰戊菊酯		溴氰菊酯	
		样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品
测定结果 (µg/L)	1	N.D.	0.0961	N.D.	0.110	N.D.	0.102	N.D.	0.0977	N.D.	0.119	N.D.	0.928	N.D.	0.951	N.D.	0.940	N.D.	0.920
	2	N.D.	0.0956	N.D.	0.0878	N.D.	0.0828	N.D.	0.104	N.D.	0.0979	N.D.	0.930	N.D.	0.836	N.D.	1.04	N.D.	0.887
	3	N.D.	0.117	N.D.	0.0974	N.D.	0.0951	N.D.	0.106	N.D.	0.114	N.D.	1.11	N.D.	0.941	N.D.	1.02	N.D.	0.865
	4	N.D.	0.112	N.D.	0.119	N.D.	0.0992	N.D.	0.115	N.D.	0.102	N.D.	1.03	N.D.	0.995	N.D.	1.12	N.D.	0.979
	5	N.D.	0.122	N.D.	0.105	N.D.	0.107	N.D.	0.116	N.D.	0.0902	N.D.	1.14	N.D.	1.04	N.D.	1.15	N.D.	1.10
	6	N.D.	0.124	N.D.	0.102	N.D.	0.117	N.D.	0.120	N.D.	0.106	N.D.	1.13	N.D.	1.14	N.D.	1.19	N.D.	1.14
平均值 $\bar{x}_i$ 、 $\bar{y}_i$ (µg/L)		N.D.	0.111	N.D.	0.104	N.D.	0.101	N.D.	0.110	N.D.	0.105	N.D.	1.04	N.D.	0.984	N.D.	1.08	N.D.	0.982
加标量 µg/L		0.100		0.100		0.100		0.100		0.100		1.00		1.00		1.00		1.00	
加标回收率 P_i (%)		111		104		101		110		105		104		98.4		108		98.2	
注 1: $\bar{x}_i$ 为实际样品测试均值, $\bar{y}_i$ 为加标样品测试均值。 注 2: i 为实验室编号。																			

表 1-4-12 实际样品加标测试数据（农药厂废水）

验证单位： 株洲环境监测中心站

测试日期： 2014-10-20

平行样品编号		样品 2 农药厂废水实际样品加标测试数据																	
		百菌清		丙烯菊酯		胺菊酯		联苯菊酯		甲氧菊酯		氯氟氰菊酯		氯氰菊酯		氰戊菊酯		溴氰菊酯	
		样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品
测定结果 (µg/L)	1	N.D.	0.111	0.265	0.342	N.D.	7.81×10^{-2}	4.71×10^{-2}	0.136	N.D.	8.12×10^{-2}	N.D.	0.851	N.D.	0.702	N.D.	0.830	N.D.	0.741
	2	N.D.	0.102	0.278	0.353	N.D.	8.56×10^{-2}	3.98×10^{-2}	0.129	N.D.	8.90×10^{-2}	N.D.	0.747	N.D.	1.02	N.D.	0.715	N.D.	0.723
	3	N.D.	9.18×10^{-2}	0.268	0.358	N.D.	9.35×10^{-2}	4.15×10^{-2}	0.142	N.D.	9.13×10^{-2}	N.D.	0.802	N.D.	0.856	N.D.	0.752	N.D.	0.880
	4	N.D.	0.107	0.284	0.363	N.D.	9.10×10^{-2}	5.40×10^{-2}	0.137	N.D.	8.09×10^{-2}	N.D.	0.822	N.D.	0.857	N.D.	0.990	N.D.	0.868
	5	N.D.	9.50×10^{-2}	0.276	0.382	N.D.	8.89×10^{-2}	4.24×10^{-2}	0.141	N.D.	9.25×10^{-2}	N.D.	0.932	N.D.	0.781	N.D.	0.701	N.D.	0.818
	6	N.D.	9.73×10^{-2}	0.259	0.374	N.D.	9.42×10^{-2}	4.52×10^{-2}	0.129	N.D.	8.20×10^{-2}	N.D.	0.909	N.D.	0.825	N.D.	0.797	N.D.	0.809
平均值 $\bar{x}_i$ 、 $\bar{y}_i$ (µg/L)		N.D.	0.101	0.272	0.362	N.D.	8.86×10^{-2}	4.50×10^{-2}	0.136	N.D.	8.62×10^{-2}	N.D.	0.844	N.D.	0.840	N.D.	0.798	N.D.	0.807
加标量 µg/L		0.100		0.100		0.100		0.100		0.100		1.00		1.00		1.00		1.00	
加标回收率 P_i (%)		101		90.0		88.6		90.7		86.2		84.4		84.0		79.8		80.7	
注 1: $\bar{x}_i$ 为实际样品测试均值, $\bar{y}_i$ 为加标样品测试均值。 注 2: i 为实验室编号。																			

1.4.2 固相萃取方法准确度测试数据表

表 1-4-13 景观水实际样品加标测试数据

验证单位：湖南省环境监测中心站
测试日期：2014-3-27

平行样品编号		景观水实际样品加标测试数据																	
		百菌清		丙烯菊酯		胺菊酯		联苯菊酯		甲氰菊酯		氯氟氰菊酯		氯氰菊酯		氰戊菊酯		溴氰菊酯	
		样 品	加标样 品	样 品	加标样 品	样 品	加标样 品	样 品	加标样 品	样 品	加标样 品	样 品	加标样 品	样 品	加标样 品	样 品	加标样 品	样 品	加标样 品
测定结果 (µg/L)	1	N.D.	0.176	N.D.	0.232	N.D.	0.170	N.D.	0.174	N.D.	0.204	N.D.	1.70	N.D.	1.90	N.D.	1.79	N.D.	1.28
	2	N.D.	0.180	N.D.	0.234	N.D.	0.160	N.D.	0.167	N.D.	0.175	N.D.	1.58	N.D.	1.93	N.D.	1.50	N.D.	1.25
	3	N.D.	0.202	N.D.	0.224	N.D.	0.152	N.D.	0.148	N.D.	0.182	N.D.	1.62	N.D.	1.73	N.D.	2.16	N.D.	1.50
	4	N.D.	0.147	N.D.	0.228	N.D.	0.155	N.D.	0.145	N.D.	0.208	N.D.	1.60	N.D.	2.12	N.D.	2.08	N.D.	1.44
	5	N.D.	0.171	N.D.	0.202	N.D.	0.159	N.D.	0.167	N.D.	0.169	N.D.	1.51	N.D.	1.92	N.D.	1.98	N.D.	1.47
	6	N.D.	0.142	N.D.	0.199	N.D.	0.162	N.D.	0.147	N.D.	0.188	N.D.	1.55	N.D.	2.06	N.D.	1.83	N.D.	1.42
平均值 $\bar{x}_i$ 、 $\bar{y}_i$ (µg/L)		N.D.	0.170	N.D.	0.220	N.D.	0.160	N.D.	0.158	N.D.	0.188	N.D.	1.60	N.D.	1.94	N.D.	1.89	N.D.	1.39
加标量 µg/L		0.200		0.200		0.200		0.200		0.200		2.00		2.00		2.00		2.00	
加标回收率 P_i (%)		84.8		110		79.9		79.1		93.9		79.8		97.2		94.5		69.7	
注 1: $\bar{x}_i$ 为实际样品测试均值, $\bar{y}_i$ 为加标样品测试均值。																			
注 2: i 为实验室编号。																			

表 1-4-14 实际样品加标测试数据

验证单位: 湖北省环境监测中心站

测试日期: 2014-4-14

平行样品编号		景观水实际样品测试数据																	
		百菌清		丙烯菊酯		胺菊酯		联苯菊酯		甲氰菊酯		氯氟氰菊酯		氯氰菊酯		氰戊菊酯		溴氰菊酯	
		样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品
测定结果 (µg/L)	1	N.D.	0.165	N.D.	0.172	N.D.	0.131	N.D.	0.175	N.D.	0.153	N.D.	1.37	N.D.	1.30	N.D.	1.62	N.D.	1.35
	2	N.D.	0.162	N.D.	0.182	N.D.	0.140	N.D.	0.170	N.D.	0.156	N.D.	1.53	N.D.	1.55	N.D.	1.63	N.D.	1.43
	3	N.D.	0.168	N.D.	0.178	N.D.	0.141	N.D.	0.153	N.D.	0.161	N.D.	1.39	N.D.	1.52	N.D.	1.56	N.D.	1.48
	4	N.D.	0.153	N.D.	0.163	N.D.	0.137	N.D.	0.183	N.D.	0.163	N.D.	1.62	N.D.	1.58	N.D.	1.61	N.D.	1.51
	5	N.D.	0.139	N.D.	0.167	N.D.	0.135	N.D.	0.167	N.D.	0.159	N.D.	1.48	N.D.	1.62	N.D.	1.66	N.D.	1.34
	6	N.D.	0.137	N.D.	0.153	N.D.	0.150	N.D.	0.165	N.D.	0.170	N.D.	1.52	N.D.	1.77	N.D.	1.75	N.D.	1.57
平均值 $\bar{x}_i$ 、 $\bar{y}_i$ (µg/L)		N.D.	0.154	N.D.	0.169	N.D.	0.139	N.D.	0.169	N.D.	0.160	N.D.	1.49	N.D.	1.56	N.D.	1.64	N.D.	1.45
加标量 µg/L		0.200		0.200		0.200		0.200		0.200		2.00		2.00		2.00		2.00	
加标回收率 P_i (%)		77.0		84.7		69.5		84.4		80.1		74.4		77.8		81.9		72.3	
注 1: $\bar{x}_i$ 为实际样品测试均值， $\bar{y}_i$ 为加标样品测试均值。																			
注 2: i 为实验室编号。																			

表 1-4-15 实际样品加标测试数据

验证单位: 珠江流域水环境监测中心

测试日期: 2014-4-3

平行样品编号		景观水实际样品测试数据																	
		百菌清		丙烯菊酯		胺菊酯		联苯菊酯		甲氰菊酯		氯氟氰菊酯		氯氰菊酯		氰戊菊酯		溴氰菊酯	
		样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品
测定结果 (µg/L)	1	N.D.	0.208	N.D.	0.202	N.D.	0.163	N.D.	0.222	N.D.	0.142	N.D.	1.60	N.D.	2.16	N.D.	2.00	N.D.	1.94
	2	N.D.	0.171	N.D.	0.222	N.D.	0.144	N.D.	0.183	N.D.	0.157	N.D.	1.64	N.D.	1.84	N.D.	1.61	N.D.	1.98
	3	N.D.	0.175	N.D.	0.189	N.D.	0.162	N.D.	0.191	N.D.	0.164	N.D.	1.59	N.D.	1.93	N.D.	1.52	N.D.	2.12
	4	N.D.	0.160	N.D.	0.157	N.D.	0.163	N.D.	0.189	N.D.	0.165	N.D.	1.54	N.D.	1.92	N.D.	1.55	N.D.	1.98
	5	N.D.	0.169	N.D.	0.167	N.D.	0.152	N.D.	0.168	N.D.	0.143	N.D.	1.51	N.D.	1.76	N.D.	1.50	N.D.	1.95
	6	N.D.	0.177	N.D.	0.165	N.D.	0.142	N.D.	0.214	N.D.	0.162	N.D.	1.53	N.D.	2.00	N.D.	1.44	N.D.	1.93
平均值 $\bar{X}_i$ 、 $\bar{Y}_i$ (µg/L)		N.D.	0.176	N.D.	0.184	N.D.	0.154	N.D.	0.194	N.D.	0.155	N.D.	1.57	N.D.	1.93	N.D.	1.60	N.D.	1.98
加标量 µg/L		0.200		0.200		0.200		0.200		0.200		2.00		2.00		2.00		2.00	
加标回收率 P_i (%)		88.2		91.9		77.2		97.2		77.7		78.4		96.7		80.1		99.1	
注 1: $\bar{x}_i$ 为实际样品测试均值, $\bar{y}_i$ 为加标样品测试均值。 注 2: i 为实验室编号。																			

表 1-4-16 实际样品加标测试数据(景观水实际样品)

验证单位: 湘潭市环境保护监测站

测试日期: 2014-3-26

平行样品编号		景观水实际样品测试数据																	
		百菌清		丙烯菊酯		胺菊酯		联苯菊酯		甲氧菊酯		氯氟氰菊酯		氯氰菊酯		氰戊菊酯		溴氰菊酯	
		样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品
测定结果 (µg/L)	1	N.D.	0.192	N.D.	0.177	N.D.	0.154	N.D.	0.161	N.D.	0.178	N.D.	1.67	N.D.	1.81	N.D.	1.90	N.D.	1.70
	2	N.D.	0.185	N.D.	0.181	N.D.	0.154	N.D.	0.151	N.D.	0.156	N.D.	1.58	N.D.	1.77	N.D.	1.61	N.D.	1.59
	3	N.D.	0.192	N.D.	0.178	N.D.	0.151	N.D.	0.158	N.D.	0.170	N.D.	1.63	N.D.	1.70	N.D.	1.73	N.D.	1.53
	4	N.D.	0.178	N.D.	0.168	N.D.	0.145	N.D.	0.156	N.D.	0.161	N.D.	1.61	N.D.	1.74	N.D.	1.72	N.D.	1.53
	5	N.D.	0.191	N.D.	0.192	N.D.	0.167	N.D.	0.147	N.D.	0.148	N.D.	1.54	N.D.	1.76	N.D.	1.51	N.D.	1.52
	6	N.D.	0.197	N.D.	0.187	N.D.	0.156	N.D.	0.166	N.D.	0.158	N.D.	1.67	N.D.	1.76	N.D.	1.86	N.D.	1.80
平均值 $\bar{x}_i$ 、 $\bar{y}_i$ (µg/L)		N.D.	0.189	N.D.	0.181	N.D.	0.155	N.D.	0.157	N.D.	0.162	N.D.	1.62	N.D.	1.76 ³	N.D.	1.72	N.D.	1.61
加标量(µg/L)		0.200		0.200		0.200		0.200		0.200		2.00		2.00		2.00		2.00	
加标回收率 P_i (%)		94.5		90.0		77.5		78.5		81.0		81.0		88.0		86.0		80.5	
注 1: $\bar{x}_i$ 为实际样品测试均值, $\bar{y}_i$ 为加标样品测试均值。																			
注 2: i 为实验室编号。																			

表 1-4-17 实际样品加标测试数据

验证单位：长沙市环境监测中心站

测试日期：2014-4-3

平行样品编号		景观水实际样品测试数据																	
		百菌清		丙烯菊酯		胺菊酯		联苯菊酯		甲氰菊酯		氯氟氰菊酯		氯氰菊酯		氰戊菊酯		溴氰菊酯	
		样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品
测定结果 (μg/L)	1	N.D.	0.193	N.D.	0.216	N.D.	0.176	N.D.	0.182	N.D.	0.187	N.D.	1.63	N.D.	1.64	N.D.	1.93	N.D.	1.85
	2	N.D.	0.200	N.D.	0.204	N.D.	0.187	N.D.	0.191	N.D.	0.188	N.D.	1.51	N.D.	1.46	N.D.	1.90	N.D.	1.80
	3	N.D.	0.187	N.D.	0.206	N.D.	0.186	N.D.	0.191	N.D.	0.178	N.D.	1.62	N.D.	1.51	N.D.	1.91	N.D.	1.74
	4	N.D.	0.176	N.D.	0.168	N.D.	0.173	N.D.	0.196	N.D.	0.163	N.D.	1.68	N.D.	1.60	N.D.	1.82	N.D.	1.66
	5	N.D.	0.193	N.D.	0.206	N.D.	0.181	N.D.	0.190	N.D.	0.158	N.D.	1.47	N.D.	1.45	N.D.	1.75	N.D.	1.73
	6	N.D.	0.190	N.D.	0.195	N.D.	0.188	N.D.	0.198	N.D.	0.186	N.D.	1.81	N.D.	1.75	N.D.	1.98	N.D.	1.86
平均值 $\bar{x}_i$ 、 $\bar{y}_i$ (μg/L)		N.D.	0.190	N.D.	0.199	N.D.	0.182	N.D.	0.191	N.D.	0.177	N.D.	1.62	N.D.	1.57	N.D.	1.88	N.D.	1.77
加标量 μg/L		0.200		0.200		0.200		0.200		0.200		2.00		2.00		2.00		2.00	
加标回收率 P_i (%)		94.9		99.6		90.9		95.5		88.5		81.0		78.5		94.1		88.5	
注 1: $\bar{x}_i$ 为实际样品测试均值, $\bar{y}_i$ 为加标样品测试均值。 注 2: i 为实验室编号。																			

表 1-4-18 实际样品加标测试数据

验证单位: 株洲环境监测中心站

测试日期: 2014-4-3

平行样品编号		景观水实际样品测试数据																	
		百菌清		丙烯菊酯		胺菊酯		联苯菊酯		甲氰菊酯		氯氟氰菊酯		氯氰菊酯		氰戊菊酯		溴氰菊酯	
		样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品
测定结果 (μg/L)	1	N.D.	0.232	N.D.	0.178	N.D.	0.151	N.D.	0.183	N.D.	0.184	N.D.	1.60	N.D.	1.53	N.D.	1.74	N.D.	1.59
	2	N.D.	0.206	N.D.	0.160	N.D.	0.143	N.D.	0.148	N.D.	0.157	N.D.	1.42	N.D.	1.71	N.D.	1.45	N.D.	1.48
	3	N.D.	0.222	N.D.	0.152	N.D.	0.153	N.D.	0.163	N.D.	0.164	N.D.	1.52	N.D.	1.56	N.D.	1.67	N.D.	1.70
	4	N.D.	0.195	N.D.	0.188	N.D.	0.160	N.D.	0.151	N.D.	0.175	N.D.	1.37	N.D.	1.57	N.D.	1.69	N.D.	1.58
	5	N.D.	0.214	N.D.	0.210	N.D.	0.161	N.D.	0.142	N.D.	0.133	N.D.	1.41	N.D.	1.61	N.D.	1.46	N.D.	1.42
	6	N.D.	0.232	N.D.	0.202	N.D.	0.169	N.D.	0.205	N.D.	0.163	N.D.	1.67	N.D.	1.54	N.D.	1.75	N.D.	1.71
平均值 $\bar{x}_i$ 、 $\bar{y}_i$ (μg/L)		N.D.	0.216	N.D.	0.182	N.D.	0.156	N.D.	0.165	N.D.	0.162	N.D.	1.50	N.D.	1.59	N.D.	1.63	N.D.	1.58
加标量 μg/L		0.200		0.200		0.200		0.200		0.200		2.00		2.00		2.00		2.00	
加标回收率 P_i (%)		108		90.8		78.1		82.7		81.3		75.0		79.5		81.5		79.0	
注 1: $\bar{x}_i$ 为实际样品测试均值, $\bar{y}_i$ 为加标样品测试均值。																			
注 2: i 为实验室编号。																			

1.5 其他需要说明的问题

(1) 测试中的异常或意外情况：除湖北省环境监测中心报告固相萃取时“放样时间有点久，导致样品的回收率普遍偏低。”外，其他五家实验室测试中无异常或意外情况。

(2) 对方法适用性、分析步骤、干扰消除等方面的意见和建议：六家实验室对方法适用性、分析步骤、干扰消除等方面无意见和建议。

2 方法验证数据汇总

2.1 方法检出限、测定下限汇总

按照《水质 百菌清及拟除虫菊酯类农药的测定 气相色谱-质谱法》中样品分析的全部步骤，进行 7 次平行测定。计算 7 次平行测定的标准偏差，计算方法检出限，当自由度为 6，置信度为 99%时， t 值为 3.143。实验室编号 1 为湖南省环境监测中心站，实验室编号 2 湖北省环境监测中心站，实验室编号 3 珠江流域水环境监测中心，实验室编号 4 湘潭市环境保护监测站，实验室编号 5 长沙市环境监测中心站，实验室编号 6 株洲市环境监测中心站。六家实验室对方法检出限和测定下限进行了验证，方法检出限和测定下限的汇总情况，见附表 4 和附表 5。

附表 4 方法检出限、测定下限汇总结果（液液萃取法）

单位: $\mu\text{g/L}$

化合物名称	实验室编号												MDL	RQL
	1		2		3		4		5		6			
	MDL	RQL	MDL	RQL	MDL	RQL	MDL	RQL	MDL	RQL	MDL	RQL		
百菌清	4.0×10 ⁻³	0.016	4.3×10 ⁻³	0.017	2.4×10 ⁻³	9.6×10 ⁻³	1.8×10 ⁻³	7.2×10 ⁻³	2.3×10 ⁻³	9.2×10 ⁻³	1.8×10 ⁻³	7.2×10 ⁻³	4.3×10 ⁻³	0.017
丙烯菊酯	5.4×10 ⁻³	0.021	3.6×10 ⁻³	0.015	1.8×10 ⁻³	7.2×10 ⁻³	2.3×10 ⁻³	9.2×10 ⁻³	4.1×10 ⁻³	0.016	6.0×10 ⁻³	0.024	6.0×10 ⁻³	0.024
胺菊酯	3.2×10 ⁻³	0.013	3.6×10 ⁻³	0.014	2.1×10 ⁻³	8.4×10 ⁻³	5.6×10 ⁻³	0.022	3.8×10 ⁻³	0.015	2.9×10 ⁻³	0.012	5.6×10 ⁻³	0.022
联苯菊酯	2.7×10 ⁻³	0.011	4.0×10 ⁻³	0.016	3.4×10 ⁻³	0.014	3.8×10 ⁻³	0.015	4.4×10 ⁻³	0.018	4.2×10 ⁻³	0.017	4.4×10 ⁻³	0.018
甲氰菊酯	5.1×10 ⁻³	0.020	4.5×10 ⁻³	0.018	3.3×10 ⁻³	0.013	2.0×10 ⁻³	8.0×10 ⁻³	2.1×10 ⁻³	8.4×10 ⁻³	4.2×10 ⁻³	0.017	4.5×10 ⁻³	0.018
氯氟氰菊酯	0.068	0.27	0.014	0.056	0.029	0.12	0.026	0.10	0.024	0.096	0.016	0.066	0.029	0.12
氯氰菊酯	0.066	0.26	0.033	0.13	0.032	0.13	0.027	0.11	0.016	0.064	0.031	0.12	0.033	0.13
氰戊菊酯	0.073	0.29	0.046	0.18	0.025	0.10	0.035	0.14	0.019	0.076	0.031	0.12	0.046	0.18
溴氰菊酯	0.062	0.25	0.015	0.060	0.028	0.11	0.020	0.080	0.023	0.092	0.031	0.12	0.031	0.12

附表 5 方法检出限、测定下限汇总结果（固相萃取法）

单位: $\mu\text{g/L}$

化合物名称	实验室编号												MDL	RQL
	1		2		3		4		5		6			
	MDL	RQL	MDL	RQL	MDL	RQL	MDL	RQL	MDL	RQL	MDL	RQL		
百菌清	6.9×10 ⁻³	0.028	3.1×10 ⁻³	0.012	7.5×10 ⁻³	0.030	2.5×10 ⁻³	0.010	3.0×10 ⁻³	0.012	5.0×10 ⁻³	0.020	7.5×10 ⁻³	0.030
丙烯菊酯	2.7×10 ⁻³	0.011	3.1×10 ⁻³	0.013	4.3×10 ⁻³	0.017	2.5×10 ⁻³	0.010	4.4×10 ⁻³	0.018	6.6×10 ⁻³	0.026	6.6×10 ⁻³	0.026
胺菊酯	4.4×10 ⁻³	0.018	1.9×10 ⁻³	7.8×10 ⁻³	2.5×10 ⁻³	0.010	2.3×10 ⁻³	9.2×10 ⁻³	2.9×10 ⁻³	0.012	3.5×10 ⁻³	0.014	4.4×10 ⁻³	0.018
联苯菊酯	4.4×10 ⁻³	0.018	3.1×10 ⁻³	0.012	6.6×10 ⁻³	0.026	4.1×10 ⁻³	0.017	3.5×10 ⁻³	0.014	4.4×10 ⁻³	0.018	6.6×10 ⁻³	0.026
甲氰菊酯	6.2×10 ⁻³	0.025	2.7×10 ⁻³	0.011	3.8×10 ⁻³	0.015	4.1×10 ⁻³	0.017	2.9×10 ⁻³	0.012	3.8×10 ⁻³	0.015	6.2×10 ⁻³	0.025
氯氟氰菊酯	0.041	0.16	0.034	0.14	0.010	0.040	0.041	0.16	0.035	0.14	0.035	0.14	0.041	0.16
氯氰菊酯	0.062	0.25	0.027	0.11	0.049	0.20	0.025	0.10	0.047	0.19	0.047	0.19	0.062	0.25

氰戊菊酯	0.062	0.25	0.029	0.12	0.056	0.22	0.048	0.19	0.044	0.18	0.044	0.18	0.062	0.25
溴氰菊酯	0.074	0.30	0.026	0.11	0.054	0.22	0.018	0.072	0.022	0.088	0.041	0.16	0.074	0.30

结论：六家实验室按照“水质 百菌清及拟除虫菊酯类农药 气相色谱-质谱法”（草案）中样品分析的全部步骤进行分析，按 HJ 168-2010 中检出限的计算公式得出方法检出限（MDL）及测定下限（RQL）。该标准的检出限为各实验室所得检出限数据的最高值：液液萃取法取样量为 1L 时，方法检出限为 0.0043μg/L~0.073μg/L，测定下限为 0.017μg/L~0.29μg/L；固相萃取法取样量为 500mL 时，方法检出限为 0.0044μg/L~0.074μg/L，测定下限为 0.018μg/L~0.30μg/L。两种前处理方法检出限基本一致的原因是由于 1 号实验室液液萃取结果导致。排除 1 号实验室液液萃取数据后，液液萃取法取样量为 1L 时，方法检出限为 0.0043μg/L~0.046μg/L，测定下限为 0.017μg/L~0.18μg/L。

2.2 方法精密度数据汇总

2.2.1 液液萃取法

六家实验室进行了方法精密度的验证工作，数据汇总见附表 6 至附表 14。实验室编号 1 为湖南省环境监测中心站，实验室编号 2 湖北省环境监测中心站，实验室编号 3 珠江流域水环境监测中心，实验室编号 4 湘潭市环境保护监测站，实验室编号 5 长沙市环境监测中心站，实验室编号 6 株洲市环境监测中心站。

附表 6 百菌清精密度试验数据

实验室编号	浓度（含量）1			浓度（含量）2			浓度（含量）3		
	$\bar{X}_i$	S_i	RSD_i (%)	$\bar{X}_i$	S_i	RSD_i (%)	$\bar{X}_i$	S_i	RSD_i (%)
1	0.0101	1.1×10^{-3}	11	0.0918	0.012	13	0.939	0.042	4.4
2	0.0104	1.5×10^{-3}	14	0.108	0.015	14	1.15	0.096	8.6
3	0.0100	7.6×10^{-4}	7.6	0.0963	2.5×10^{-3}	2.6	1.03	0.048	4.6
4	9.53×10^{-3}	6.4×10^{-4}	6.7	0.0986	0.013	13	1.03	0.11	10
5	7.86×10^{-3}	6.8×10^{-4}	8.6	0.0792	3.7×10^{-3}	4.7	0.965	0.094	9.7
6	8.70×10^{-3}	3.7×10^{-4}	4.3	0.103	8.2×10^{-3}	8.0	1.12	0.097	8.6
总 $\bar{X}_i$	9.4×10^{-3}			0.096			1.0		
S	9.7×10^{-4}			0.010			0.083		
RSD	10			10			8.0		
重复性限 r	2.6×10^{-3}			0.029			0.24		
再现性限 R	3.6×10^{-3}			0.038			0.32		

附表 7 丙烯菊酯精密度试验数据

实验室编号	浓度（含量）1			浓度（含量）2			浓度（含量）3		
	$\bar{X}_i$	S_i	RSD_i (%)	$\bar{X}_i$	S_i	RSD_i (%)	$\bar{X}_i$	S_i	RSD_i (%)
1	9.26×10^{-3}	1.8×10^{-3}	20	0.125	9.6×10^{-3}	7.7	0.979	0.080	8.2
2	0.0108	1.3×10^{-3}	12	0.116	2.5×10^{-3}	2.2	1.19	0.072	6.1
3	0.0102	5.8×10^{-4}	5.7	0.103	4.6×10^{-3}	4.5	1.06	0.042	3.9
4	0.0104	7.6×10^{-4}	7.3	0.108	6.9×10^{-3}	6.4	1.09	0.10	9.2
5	9.46×10^{-3}	1.4×10^{-3}	14	0.110	8.4×10^{-3}	7.6	1.15	0.15	13
6	0.0101	2.0×10^{-3}	20	0.110	0.011	9.6	1.11	0.12	11
总 $\bar{X}_i$	0.01			0.112			1.09		
S	5.8×10^{-4}			7.6×10^{-3}			0.073		
RSD	5.8			6.8			6.7		
重复性限 r	3.9×10^{-3}			0.022			0.28		
再现性限 R	3.9×10^{-3}			0.029			0.33		

附表 8 胺菊酯精密度试验数据

实验室编号	浓度（含量）1			浓度（含量）2			浓度（含量）3		
	$\bar{X}_i$	S_i	RSD_i (%)	$\bar{X}_i$	S_i	RSD_i (%)	$\bar{X}_i$	S_i	RSD_i (%)
1	0.0114	9.2×10^{-4}	8.1	0.108	0.010	9.7	0.954	0.16	17
2	0.0100	1.2×10^{-3}	12	0.122	6.6×10^{-3}	5.4	1.24	0.023	1.9
3	0.0107	6.8×10^{-4}	6.4	0.101	6.7×10^{-3}	6.7	1.03	0.052	5.0
4	0.0110	1.7×10^{-3}	15	0.0103	7.6×10^{-3}	7.4	1.06	0.095	9.0
5	0.0102	9.1×10^{-4}	8.9	0.120	5.3×10^{-3}	4.4	1.21	0.084	6.9
6	9.63×10^{-3}	9.6×10^{-4}	10	0.104	9.5×10^{-3}	9.1	1.02	0.12	12
总 $\bar{X}_i$	0.0105			0.110			1.09		
S	6.6×10^{-4}			9.1×10^{-3}			0.11		
RSD	6.3			8.3			10		
重复性限 r	3.1×10^{-3}			0.020			0.28		
再现性限 R	3.4×10^{-3}			0.031			0.41		

附表 9 联苯菊酯精密度试验数据

实验室编号	浓度（含量）1			浓度（含量）2			浓度（含量）3		
	$\bar{X}_i$	S_i	RSD_i (%)	$\bar{X}_i$	S_i	RSD_i (%)	$\bar{X}_i$	S_i	RSD_i (%)
1	0.0232	9.4×10^{-4}	9.1	0.105	2.9×10^{-3}	2.8	0.959	0.035	3.7
2	8.91×10^{-3}	1.3×10^{-3}	15	0.118	9.7×10^{-3}	8.2	1.14	0.11	9.5
3	0.0118	1.1×10^{-3}	9.3	0.103	6.2×10^{-3}	6.0	1.02	0.068	6.7
4	0.0123	1.3×10^{-3}	10	0.103	6.7×10^{-3}	6.5	1.03	0.097	9.5
5	0.0100	1.5×10^{-3}	15	0.0959	5.7×10^{-3}	6.0	1.06	0.12	11
6	0.0104	1.4×10^{-3}	13	0.101	8.3×10^{-3}	8.3	1.06	0.10	9.5
总 $\bar{X}_i$	0.0106			0.104			1.04		
S	1.2×10^{-3}			7.4×10^{-3}			0.060		
RSD	12			7.1			5.7		
重复性限 r	3.6×10^{-3}			0.019			0.26		
再现性限 R	4.8×10^{-3}			0.027			0.29		

附表 10 甲氰菊酯精密度试验数据

实验室编号	浓度（含量）1			浓度（含量）2			浓度（含量）3		
	$\bar{X}_i$	S_i	RSD_i (%)	$\bar{X}_i$	S_i	RSD_i (%)	$\bar{X}_i$	S_i	RSD_i (%)
1	0.0102	1.6×10^{-3}	16	0.102	0.011	11	0.953	0.049	5.2
2	8.74×10^{-3}	1.5×10^{-3}	17	0.121	7.3×10^{-3}	6.0	1.08	0.10	9.7
3	0.0110	7.9×10^{-4}	7.2	0.102	6.1×10^{-3}	6.0	1.03	0.079	7.7
4	0.0132	6.3×10^{-4}	4.8	0.104	5.7×10^{-3}	5.5	1.04	0.12	11
5	8.63×10^{-3}	7.1×10^{-4}	8.2	0.101	4.2×10^{-3}	4.1	1.01	0.13	13

6	0.0102	1.4×10^{-3}	14	0.100	5.5×10^{-3}	5.5	0.993	0.10	10
总 $\bar{X}_i$	0.0103			0.105			1.02		
S	1.7×10^{-3}			7.9×10^{-3}			0.043		
RSD	16			7.6			4.3		
重复性限 r	3.3×10^{-3}			0.020			0.28		
再现性限 R	5.6×10^{-3}			0.029			0.28		

附表 11 氯氟氰菊酯精密度试验数据

实验室编号	浓度（含量）1			浓度（含量）2			浓度（含量）3		
	$\bar{X}_i$	S_i	RSD _i (%)	$\bar{X}_i$	S_i	RSD _i (%)	$\bar{X}_i$	S_i	RSD _i (%)
1	0.110	0.023	21	0.948	0.13	13	9.96	1.0	10
2	0.0791	3.6×10^{-3}	5.0	1.05	0.13	12	9.92	0.98	9.9
3	0.102	8.9×10^{-3}	8.7	1.00	0.045	4.5	9.75	0.44	4.5
4	0.103	8.5×10^{-3}	8.2	1.01	0.026	2.5	9.52	1.0	11
5	0.0904	7.8×10^{-3}	8.6	0.894	0.042	4.7	8.79	0.15	1.7
6	0.0836	5.7×10^{-3}	6.8	0.972	0.06	6.2	9.90	1.1	11
总 $\bar{X}_i$	0.0947			0.979			9.64		
S	0.012			0.054			0.45		
RSD	13			5.5			4.6		
重复性限 r	0.032			0.23			2.4		
再现性限 R	0.045			0.26			2.5		

附表 12 氯氰菊酯精密度试验数据

实验室编号	浓度（含量）1			浓度（含量）2			浓度（含量）3		
	$\bar{X}_i$	S_i	RSD _i (%)	$\bar{X}_i$	S_i	RSD _i (%)	$\bar{X}_i$	S_i	RSD _i (%)
1	0.113	0.021	19	0.982	0.15	15	9.93	0.69	6.9
2	0.111	0.011	10	1.15	0.037	3.2	11.3	0.88	7.8
3	0.0912	0.010	11	0.95	0.013	1.3	10.1	0.47	4.6
4	0.104	9.2×10^{-3}	8.9	1.03	0.045	4.3	10.5	1.2	11
5	0.100	4.5×10^{-3}	4.5	0.930	0.053	5.7	11.4	1.3	11
6	0.0960	0.011	11	1.15	0.04	3.5	9.88	0.91	9.2
总 $\bar{X}_i$	0.103			1.03			10.5		
S	8.5×10^{-3}			0.097			0.68		
RSD	8.3			9.4			6.5		
重复性限 r	0.034			0.20			2.7		
再现性限 R	0.039			0.33			3.1		

附表 13 氰戊菊酯精密度试验数据

实验室编号	浓度（含量）1			浓度（含量）2			浓度（含量）3		
	$\bar{X}_i$	S_i	RSD _i (%)	$\bar{X}_i$	S_i	RSD _i (%)	$\bar{X}_i$	S_i	RSD _i (%)
1	0.113	0.022	19	0.954	0.088	9.3	9.70	1.0	10
2	0.0804	0.016	19	0.976	0.092	9.4	10.2	1.1	11
3	0.100	8.1×10^{-3}	8.1	1.04	0.057	5.5	9.67	0.67	6.9
4	0.107	0.012	11	1.10	0.042	3.8	9.71	1.5	15
5	0.0809	6.1×10^{-3}	7.5	0.770	0.036	4.7	9.82	0.99	10
6	0.0892	8.4×10^{-3}	9.4	0.965	0.064	6.6	10.1	1.6	16
总 $\bar{X}_i$	0.0951			0.968			9.87		
S	0.014			0.11			0.63		
RSD	14			11			6.3		
重复性限 r	0.037			0.19			3.3		
再现性限 R	0.051			0.36			3.1		

附表 14 溴氰菊酯精密度试验数据

实验室编号	浓度（含量）1			浓度（含量）2			浓度（含量）3		
	$\bar{X}_i$	S_i	RSD _i (%)	$\bar{X}_i$	S_i	RSD _i (%)	$\bar{X}_i$	S_i	RSD _i (%)
1	0.108	0.018	17	0.860	0.15	17	9.72	0.65	6.7
2	0.124	5.2×10^{-3}	4.2	1.13	0.10	9.2	10.4	0.89	8.6
3	0.128	6.4×10^{-3}	5.0	1.06	0.048	4.5	10.0	0.86	8.6
4	0.0973	7.0×10^{-3}	7.2	1.00	0.076	7.6	10.1	1.3	13
5	0.0851	8.0×10^{-3}	9.4	0.876	0.044	5.0	10.1	1.1	11
6	0.0904	7.9×10^{-3}	8.7	1.00	0.07	6.9	9.94	1.0	10
总 $\bar{X}_i$	0.105			0.988			10.0		
S	0.018			0.10			0.92		
RSD	17			10			9.2		
重复性限 r	0.027			0.25			2.8		
再现性限 R	0.055			0.37			2.6		

附表 14-1 实际样品精密度试验实验室内相对标准偏差数据（%）

水样 类型	化合物名称	实验室编号					
		1	2	3	4	5	6
生活 污水	百菌清	3.1	9.6	4.2	7.4	7.4	11.3
	丙烯菊酯	7.7	7.0	3.7	7.7	4.1	10.3
	胺菊酯	14.1	6.4	4.1	7.9	3.3	11.4
	联苯菊酯	3.3	7.0	3.8	8.1	12.8	7.8
	甲氰菊酯	4.9	6.0	5.5	6.9	13.2	10.1

	氯氟氰菊酯	7.7	11.1	3.2	8.4	11.9	9.3
	氯氰菊酯	12.1	7.0	2.8	6.9	14.3	10.4
	氰戊菊酯	11.6	12.0	3.9	6.3	10.7	8.6
	溴氰菊酯	16.8	10.5	5.7	7.4	13.4	11.7
工业 废水	百菌清	7.4	6.2	4.5	6.8	9.7	7.3
	丙烯菊酯	3.8	13.0	9.9	4.9	12.0	4.0
	胺菊酯	10.9	8.5	10.6	8.2	4.3	6.8
	联苯菊酯	16.8	9.9	16.4	18.1	8.8	4.2
	甲氰菊酯	6.2	18.4	17.2	14.8	13.8	6.2
	氯氟氰菊酯	8.2	9.8	9.4	6.4	4.4	8.2
	氯氰菊酯	12.6	13.0	15.2	10.7	3.7	12.6
	氰戊菊酯	13.3	13.3	11.4	11.2	2.6	13.3
	溴氰菊酯	8.0	3.7	3.6	4.0	2.7	8.0

附表 14-2 实际样品精密度试验其他数据

水样 类型	化合物名称	实验室编号						平均值	标准偏差	RSD (%)	重复性限 r	再现性限 R
		1	2	3	4	5	6					
生活 污水	百菌清	0.094	0.108	0.095	0.106	0.090	0.111	0.101	0.008	8.0	0.023	0.032
	丙烯菊酯	0.098	0.116	0.114	0.101	0.110	0.104	0.107	0.007	6.2	0.021	0.028
	胺菊酯	0.109	0.122	0.109	0.094	0.124	0.101	0.110	0.011	9.6	0.026	0.040
	联苯菊酯	0.104	0.118	0.092	0.093	0.108	0.110	0.104	0.009	8.9	0.023	0.035
	甲氰菊酯	0.094	0.120	0.110	0.103	0.104	0.105	0.106	0.008	7.5	0.025	0.033
	氯氟氰菊酯	0.814	1.047	0.957	0.866	0.973	1.045	0.950	0.086	9.1	0.247	0.347
	氯氰菊酯	0.906	1.152	0.893	1.031	1.045	0.984	1.002	0.088	8.8	0.273	0.368
	氰戊菊酯	0.983	0.976	1.118	1.040	0.985	1.077	1.030	0.054	5.2	0.262	0.290
	溴氰菊酯	0.892	1.125	0.930	1.077	0.970	0.982	0.996	0.081	8.1	0.314	0.380
工业 废水	百菌清	0.099	0.105	0.103	0.093	0.098	0.101	0.100	0.004	3.8	0.020	0.022
	丙烯菊酯	0.370	0.217	0.220	0.319	0.352	0.362	0.307	0.006	6.3	0.070	0.209
	胺菊酯	0.092	0.093	0.096	0.111	0.103	0.089	0.097	0.008	7.9	0.023	0.031
	联苯菊酯	0.128	0.125	0.144	0.116	0.153	0.136	0.134	0.012	9.2	0.070	0.074
	甲氰菊酯	0.086	0.096	0.097	0.103	0.098	0.086	0.119	0.007	7.2	0.038	0.133
	氯氟氰菊酯	0.844	0.789	0.800	0.801	0.876	0.844	0.826	0.031	3.8	0.181	0.191
	氯氰菊酯	0.840	0.960	0.999	0.887	0.852	0.840	0.896	0.062	6.9	0.304	0.336
	氰戊菊酯	0.798	0.878	0.966	0.822	0.885	0.798	0.858	0.060	6.9	0.273	0.309
	溴氰菊酯	0.807	0.774	0.765	0.783	0.834	0.807	0.795	0.023	2.9	0.122	0.132

液液萃取法结论：六家实验室分别对含百菌清、丙烯菊酯、甲氰菊酯、联苯菊酯、胺菊酯浓度为 0.0100 $\mu\text{g/L}$ 、0.100 $\mu\text{g/L}$ 、1.00 $\mu\text{g/L}$ ，含氯氟氰菊酯、氯氰菊酯、氰戊菊酯、溴氰菊酯浓度为 0.100 $\mu\text{g/L}$ 、1.00 $\mu\text{g/L}$ 、10.0 $\mu\text{g/L}$ 的统一样品进行了测定和统计。

实验室内相对标准偏差分别为：4.2%~21%、1.3%~18.4%、1.7%~17%；实验室间相对标准偏差为：5.8%~17%、2.9%~11%、4.3%~10%，实验室间相对标准偏差和实验室内相对标准偏差在一个水平，实验室间相对标准偏差略高；重复性限（r）分别为：

0.0026 $\mu\text{g/L}$ ~0.037 $\mu\text{g/L}$ 、0.019 $\mu\text{g/L}$ ~0.314 $\mu\text{g/L}$ 、0.24 $\mu\text{g/L}$ ~3.3 $\mu\text{g/L}$ ；再现性限（R）分别为：0.0034 $\mu\text{g/L}$ ~0.055 $\mu\text{g/L}$ 、0.022 $\mu\text{g/L}$ ~0.38 $\mu\text{g/L}$ 、0.28 $\mu\text{g/L}$ ~3.1 $\mu\text{g/L}$ 。

2.2.2 固相萃取法

六家实验室进行了方法精密度的验证工作，数据汇总见附表 15 至附表 23。实验室编号 1 为湖南省环境监测中心站，实验室编号 2 湖北省环境监测中心站，实验室编号 3 珠江流域水环境监测中心，实验室编号 4 湘潭市环境保护监测站，实验室编号 5 长沙市环境监测中心站，实验室编号 6 株洲市环境监测中心站。

附表 15 百菌清精密度试验数据

实验室编号	浓度（含量）1			浓度（含量）2			浓度（含量）3		
	$\bar{X}_i$	S_i	RSD_i (%)	$\bar{X}_i$	S_i	RSD_i (%)	$\bar{X}_i$	S_i	RSD_i (%)
1	0.0218	2.3×10^{-3}	10	0.174	8.5×10^{-3}	4.8	2.03	0.079	3.9
2	0.0155	9.6×10^{-4}	6.2	0.155	7.0×10^{-3}	4.5	1.50	0.089	5.9
3	0.0210	2.5×10^{-3}	12	0.210	5.1×10^{-3}	2.4	1.69	0.12	7.1
4	0.0197	9.0×10^{-4}	4.4	0.197	0.014	7.0	1.67	0.106	6.4
5	0.0156	9.2×10^{-4}	5.9	0.179	0.015	8.4	1.53	0.11	7.2
6	0.0181	1.7×10^{-3}	9.5	0.196	0.015	7.6	1.88	0.16	8.5
总 $\bar{X}_i$	0.0186			0.185			1.72		
S	2.7×10^{-3}			0.020			0.20		
RSD	14			10			12		
重复性限 r	4.7×10^{-3}			0.032			0.32		
再现性限 R	8.7×10^{-3}			0.063			0.64		

附表 16 丙烯菊酯精密度试验数据

实验室编号	浓度（含量）1			浓度（含量）2			浓度（含量）3		
	$\bar{X}_i$	S_i	RSD_i (%)	$\bar{X}_i$	S_i	RSD_i (%)	$\bar{X}_i$	S_i	RSD_i (%)
1	0.0171	9.5×10^{-4}	5.6	0.184	0.016	8.9	2.10	0.16	7.6
2	0.0173	1.1×10^{-3}	6.2	0.173	7.0×10^{-3}	4.0	1.66	0.056	3.3
3	0.0221	1.4×10^{-3}	6.6	0.191	0.024	12	1.77	0.14	7.7
4	0.0204	7.0×10^{-4}	3.6	0.197	0.028	14	2.01	0.14	7.1
5	0.0168	1.4×10^{-3}	8.3	0.174	0.011	6.3	1.64	0.071	4.3
6	0.0182	2.3×10^{-3}	12	0.180	0.010	5.7	1.80	0.17	9.4

总 $\bar{X}_i$	0.0186	0.183	1.83
S	2.1×10^{-3}	9.5×10^{-3}	0.19
RSD	11	5.2	10
重复性限 r	3.9×10^{-3}	0.050	0.36
再现性限 R	7.0×10^{-3}	0.053	0.62

附表 17 胺菊酯精密度试验数据

实验室编号	浓度（含量）1			浓度（含量）2			浓度（含量）3		
	$\bar{X}_i$	S_i	RSD _i (%)	$\bar{X}_i$	S_i	RSD _i (%)	$\bar{X}_i$	S_i	RSD _i (%)
1	0.0144	1.5×10^{-3}	11	0.197	6.1×10^{-3}	3.1	2.07	0.19	9.3
2	0.0143	6.7×10^{-4}	4.7	0.140	7.0×10^{-3}	5.0	1.43	0.058	4.1
3	0.0156	8.0×10^{-4}	5.1	0.152	9.7×10^{-3}	6.4	1.49	0.12	7.8
4	0.0165	3.0×10^{-4}	2.0	0.157	0.010	6.4	1.55	0.15	9.4
5	0.0144	9.5×10^{-4}	6.6	0.136	6.6×10^{-3}	4.9	1.42	0.12	8.5
6	0.0160	9.3×10^{-4}	5.8	0.156	0.010	6.5	1.59	0.10	6.6
总 $\bar{X}_i$	0.0152			0.156			1.59		
S	9.6×10^{-4}			0.022			0.24		
RSD	6.3			13			15		
重复性限 r	2.6×10^{-3}			0.023			0.36		
再现性限 R	3.6×10^{-3}			0.064			0.76		

附表 18 联苯菊酯精密度试验数据

实验室编号	浓度（含量）1			浓度（含量）2			浓度（含量）3		
	$\bar{X}_i$	S_i	RSD _i (%)	$\bar{X}_i$	S_i	RSD _i (%)	$\bar{X}_i$	S_i	RSD _i (%)
1	0.0176	1.6×10^{-3}	9.0	0.202	0.020	10	1.71	0.17	10
2	0.0168	1.1×10^{-3}	6.4	0.159	8.5×10^{-3}	5.3	1.67	0.092	5.5
3	0.0201	2.0×10^{-3}	10	0.219	0.015	6.7	1.86	0.22	12
4	0.0184	1.2×10^{-3}	6.7	0.144	0.015	11	1.82	0.12	6.5
5	0.0169	1.2×10^{-3}	7.1	0.171	7.1×10^{-3}	4.2	1.46	0.064	4.4
6	0.0167	1.5×10^{-3}	8.9	0.175	0.012	6.8	1.87	0.16	8.7
总 $\bar{X}_i$	0.0177			0.178			1.73		
S	1.3×10^{-3}			0.028			0.16		
RSD	7.4			15			9.0		
重复性限 r	4.1×10^{-3}			0.038			0.41		
再现性限 R	5.3×10^{-3}			0.085			0.58		

附表 19 甲氰菊酯精密度试验数据

实验室编号	浓度（含量）1	浓度（含量）2	浓度（含量）3
-------	---------	---------	---------

	$\bar{X}_i$	S_i	RSD_i (%)	$\bar{X}_i$	S_i	RSD_i (%)	$\bar{X}_i$	S_i	RSD_i (%)
1	0.0168	2.2×10^{-3}	13	0.190	0.015	8.1	1.66	0.16	9.8
2	0.0164	9.2×10^{-4}	5.6	0.158	0.011	6.7	1.65	0.082	5.0
3	0.0156	1.3×10^{-3}	8.6	0.156	0.010	6.8	1.53	0.10	6.6
4	0.0181	8.0×10^{-4}	4.2	0.168	0.011	6.4	1.84	0.30	16
5	0.0152	9.5×10^{-4}	6.2	0.153	6.8×10^{-3}	4.4	1.55	0.077	5.0
6	0.0155	1.3×10^{-3}	8.5	0.157	0.019	8.7	1.73	0.13	7.5
总 $\bar{X}_i$	0.0163			0.164			1.66		
S	1.1×10^{-3}			0.014			0.11		
RSD	6.6			8.5			6.9		
重复性限 r	3.7×10^{-3}			0.036			0.45		
再现性限 R	4.6×10^{-3}			0.051			0.52		

附表 20 氯氟氰菊酯精密度试验数据

实验室编号	浓度（含量）1			浓度（含量）2			浓度（含量）3		
	$\bar{X}_i$	S_i	RSD_i (%)	$\bar{X}_i$	S_i	RSD_i (%)	$\bar{X}_i$	S_i	RSD_i (%)
1	0.161	0.011	6.7	2.03	0.18	8.8	16.6	1.0	9.9
2	0.151	8.3×10^{-3}	5.5	1.43	0.11	7.4	14.5	0.80	5.5
3	0.151	3.4×10^{-3}	2.3	1.55	0.044	2.9	14.8	0.90	6.1
4	0.168	0.012	7.4	1.52	0.052	3.4	15.3	1.4	9.1
5	0.170	0.012	7.1	1.64	0.078	4.8	14.8	1.4	9.5
6	0.168	8.5×10^{-3}	5.1	1.56	0.14	8.7	15.4	1.20	7.8
总 $\bar{X}_i$	0.161			1.62			15.2		
S	8.7×10^{-3}			0.21			0.75		
RSD	5.4			13			4.9		
重复性限 r	0.027			0.31			3.2		
再现性限 R	0.035			0.66			3.6		

附表 21 氯氰菊酯精密度试验数据

实验室编号	浓度（含量）1			浓度（含量）2			浓度（含量）3		
	$\bar{X}_i$	S_i	RSD_i (%)	$\bar{X}_i$	S_i	RSD_i (%)	$\bar{X}_i$	S_i	RSD_i (%)
1	0.164	0.015	9.1	1.91	0.073	3.8	16.6	1.3	7.8
2	0.167	9.2×10^{-3}	5.6	1.61	0.082	5.1	15.9	0.61	3.9
3	0.204	0.017	8.2	2.18	0.10	4.6	22.1	0.68	3.1
4	0.180	7.9×10^{-3}	4.4	1.97	0.041	2.1	17.8	1.9	11
5	0.155	0.016	10	1.59	0.079	5.0	14.4	0.61	4.2
6	0.167	0.014	8.0	1.74	0.10	5.7	18.8	2.0	11

总 $\bar{X}_i$	0.173	1.83	17.6
S	0.017	0.23	2.7
RSD	10	12	15
重复性限 r	0.038	0.23	3.7
再现性限 R	0.060	0.67	8.2

附表 22 氰戊菊酯精密度试验数据

实验室编号	浓度（含量）1			浓度（含量）2			浓度（含量）3		
	$\bar{X}_i$	S_i	RSD _i (%)	$\bar{X}_i$	S_i	RSD _i (%)	$\bar{X}_i$	S_i	RSD _i (%)
1	0.212	0.022	10	2.05	0.19	9.1	17.2	1.5	8.5
2	0.158	7.6×10^{-3}	4.8	1.67	0.12	7.0	16.0	0.68	4.3
3	0.194	0.017	8.6	2.03	0.34	17	17.0	2.31	14
4	0.184	0.017	9.1	1.90	0.11	5.6	16.1	1.8	12
5	0.162	0.015	9.3	1.63	0.11	6.7	15.4	1.0	6.5
6	0.178	0.011	6.0	1.86	0.10	5.5	17.2	1.7	10
总 $\bar{X}_i$	0.181			1.86			16.5		
S	0.020			0.18			0.75		
RSD	11			9.5			4.6		
重复性限 r	0.044			0.51			4.5		
再现性限 R	0.069			0.68			4.6		

附表 23 溴氰菊酯精密度试验数据

实验室编号	浓度（含量）1			浓度（含量）2			浓度（含量）3		
	$\bar{X}_i$	S_i	RSD _i (%)	$\bar{X}_i$	S_i	RSD _i (%)	$\bar{X}_i$	S_i	RSD _i (%)
1	0.205	0.012	6.0	2.26	0.053	2.3	17.8	1.5	8.7
2	0.141	7.5×10^{-3}	5.3	1.41	0.089	6.3	14.0	0.87	6.2
3	0.190	0.018	9.5	2.04	0.26	13	16.2	1.11	6.9
4	0.165	4.3×10^{-3}	2.7	1.72	0.077	4.5	14.9	1.3	8.6
5	0.159	7.7×10^{-3}	4.8	1.59	0.072	4.5	14.2	0.58	4.1
6	0.165	0.011	6.8	1.78	0.15	8.5	17.0	1.4	8.1
总 $\bar{X}_i$	0.171			1.80			15.7		
S	0.023			0.31			1.55		
RSD	13			17			9.9		
重复性限 r	0.031			0.38			3.3		
再现性限 R	0.070			0.93			5.3		

附表 23-1 实际样品精密度试验实验室内相对标准偏差数据 (%)

水样 类型	化合物名称	实验室编号					
		1	2	3	4	5	6
景观 水	百菌清	13.1	8.7	9.3	3.5	4.2	6.8
	丙烯菊酯	7.0	6.2	13.7	4.6	8.4	12.6
	胺菊酯	3.9	4.7	6.3	4.7	3.4	5.8
	联苯菊酯	8.0	6.0	10.3	4.4	2.9	14.7
	甲氰菊酯	8.3	3.7	6.7	6.6	7.4	10.7
	氯氟氰菊酯	4.1	6.3	3.2	3.2	7.5	7.9
	氯氰菊酯	7.0	9.8	7.1	2.1	7.5	4.2
	氰戊菊酯	12.6	3.9	12.6	8.5	4.4	8.4
	溴氰菊酯	7.4	6.3	3.5	7.1	4.4	7.3

附表 23-2 实际样品精密度试验数据

水样 类型	化合物名称	实验室编号						平均值	标准偏差	RSD (%)	重复性限 r	再现性限 R
		1	2	3	4	5	6					
景观 水	百菌清	0.170	0.154	0.177	0.189	0.190	0.217	0.183	0.020	10.7	0.041	0.071
	丙烯菊酯	0.220	0.169	0.184	0.181	0.199	0.182	0.189	0.016	8.6	0.049	0.067
	胺菊酯	0.160	0.139	0.154	0.155	0.182	0.156	0.158	0.013	8.0	0.021	0.043
	联苯菊酯	0.158	0.169	0.195	0.157	0.191	0.165	0.172	0.015	8.8	0.042	0.060
	甲氰菊酯	0.188	0.160	0.156	0.162	0.177	0.163	0.167	0.011	6.6	0.036	0.047
	氯氟氰菊酯	1.593	1.485	1.568	1.617	1.620	1.498	1.564	0.054	3.4	0.248	0.280
	氯氰菊酯	1.943	1.557	1.935	1.757	1.568	1.587	1.724	0.166	9.6	0.324	0.588
	氰戊菊酯	1.890	1.638	1.603	1.722	1.882	1.627	1.727	0.118	6.8	0.441	0.541
	溴氰菊酯	1.393	1.447	1.983	1.612	1.773	1.580	1.631	0.199	12.2	0.271	0.659

固相萃取法结论：六家实验室对含百菌清、丙烯菊酯、甲氰菊酯、联苯菊酯、胺菊酯浓度为 0.0200 $\mu\text{g/L}$ 、0.200 $\mu\text{g/L}$ 、2.00 $\mu\text{g/L}$ ，含氯氟氰菊酯、氯氰菊酯、氰戊菊酯、溴氰菊酯浓度为 0.200 $\mu\text{g/L}$ 、2.00 $\mu\text{g/L}$ 、20.0 $\mu\text{g/L}$ 的统一样品进行了测定，固相萃取精密度数据没有异常值，所有数据均进行计算。

实验室内相对标准偏差分别为：2.0%~13%、2.1%~17%、3.1%~16%，实验室间相对标准偏差为：5.4%~14%、3.4%~17%、4.6%~15%，实验室间相对标准偏差和实验室内相对标准偏差在一个水平，实验室间相对标准偏差略高；重复性限（r）分别为：0.0026 $\mu\text{g/L}$ ~0.044 $\mu\text{g/L}$ 、0.021 $\mu\text{g/L}$ ~0.441 $\mu\text{g/L}$ 、0.32 $\mu\text{g/L}$ ~4.5 $\mu\text{g/L}$ ；再现性限（R）分别为：0.0036 $\mu\text{g/L}$ ~0.070 $\mu\text{g/L}$ 、0.043 $\mu\text{g/L}$ ~0.93 $\mu\text{g/L}$ 、0.52 $\mu\text{g/L}$ ~8.2 $\mu\text{g/L}$ 。

2.3 方法准确度数据汇总

2.3.1 液液萃取法

六家实验室对生活污水和工业废水等实际样品进行了加标回收试验，数据汇总见附表 24 至附表 32。实验室编号 1 为湖南省环境监测中心站，实验室编号 2 湖北省环境监测中心站，实验室编号 3 珠江流域水环境监测中心，实验室编号 4 湘潭市环境保护监测站，实验室编号 5 长沙市环境监测中心站，实验室编号 6 株洲市环境监测中心站。

附表 24 百菌清准确度试验数据

实验室编号	生活污水			工业废水		
	水样测试	加标测试	加标回收率 $P_i(\%)$	水样测试	加标测试	加标回收率 $P_i(\%)$
1	N.D.	0.0942	94.2	N.D.	0.0990	99.0
2	N.D.	0.108	108	N.D.	0.105	105
3	N.D.	0.0954	95.4	N.D.	0.103	103
4	N.D.	0.106	106	N.D.	0.0927	92.7
5	N.D.	0.0898	89.8	N.D.	0.0983	98.3
6	N.D.	0.101	101	N.D.	0.0947	94.7
平均 $P_i(\%)$	99.1			98.8		
标准偏差 $S_p(\%)$	7.1			4.7		

附表 25 丙烯菊酯准确度试验数据

实验室编号	生活污水			工业废水		
	水样测试	加标测试	加标回收率 $P_i(\%)$	水样测试	加标测试	加标回收率 $P_i(\%)$
1	N.D.	0.0978	97.8	0.278	0.370	92.0
2	N.D.	0.116	116	0.120	0.217	97.0
3	N.D.	0.114	114	0.117	0.220	103
4	N.D.	0.101	101	0.222	0.318	96.0
5	N.D.	0.110	110	0.244	0.352	108
6	N.D.	0.104	104	0.272	0.362	90.0
平均 $P_i(\%)$	107			97.7		
标准偏差 $S_p(\%)$	7.3			6.8		

附表 26 胺菊酯准确度试验数据

实验室编号	生活污水			工业废水		
	水样测试	加标测试	加标回收率 $P_i(\%)$	水样测试	加标测试	加标回收率 $P_i(\%)$
1	N.D.	0.109	109	N.D.	0.918	91.8
2	N.D.	0.122	122	N.D.	0.0927	92.7
3	N.D.	0.109	109	N.D.	0.0956	95.6
4	N.D.	0.0944	94.4	N.D.	0.111	111
5	N.D.	0.124	124	N.D.	0.103	103
6	N.D.	0.101	101	N.D.	0.0886	88.6
平均 $P_i(\%)$	110			97.1		
标准偏差 $S_p(\%)$	11.5			8.4		

附表 27 联苯菊酯准确度试验数据

实验室编号	生活污水			工业废水		
	水样测试	加标测试	加标回收率 $P_i(\%)$	水样测试	加标测试	加标回收率 $P_i(\%)$
1	N.D.	0.104	104	0.0430	0.128	84.9
2	N.D.	0.118	118	0.0441	0.125	80.9
3	N.D.	0.0924	92.4	0.0449	0.144	99.1
4	N.D.	0.0926	92.6	0.0239	0.116	92.1
5	N.D.	0.108	108	0.0470	0.135	88.0
6	N.D.	0.110	110	0.0450	0.136	90.7
平均 $P_i(\%)$	104			89.3		
标准偏差 $S_p(\%)$	10.1			6.3		

附表 28 甲氰菊酯准确度试验数据

实验室编号	生活污水			工业废水		
	水样测试	加标测试	加标回收率 $P_i(\%)$	水样测试	加标测试	加标回收率 $P_i(\%)$
1	N.D.	0.936	93.6	N.D.	0.0862	86.2
2	N.D.	0.120	120	N.D.	0.0962	96.2
3	N.D.	0.110	110	N.D.	0.970	97.0
4	N.D.	0.103	103	N.D.	0.103	103
5	N.D.	0.104	104	0.147	0.244	97.0
6	N.D.	0.105	105	N.D.	0.0862	86.2
平均 $P_i(\%)$	106			94.3		
标准偏差 $S_p(\%)$	8.7			6.7		

附表 29 氯氟氰菊酯准确度试验数据

实验室编号	生活污水			工业废水		
	水样测试	加标测试	加标回收率 $P_i(\%)$	水样测试	加标测试	加标回收率 $P_i(\%)$
1	N.D.	0.814	81.4	N.D.	0.844	84.4
2	N.D.	1.05	105	N.D.	0.789	78.9
3	N.D.	0.957	95.7	N.D.	0.800	80.0
4	N.D.	0.866	86.6	N.D.	0.801	80.1
5	N.D.	0.973	97.3	N.D.	0.876	87.6
6	N.D.	1.04	104	N.D.	0.844	84.4
平均 $P_i(\%)$	95.0			82.6		
标准偏差 $S_p(\%)$	9.4			3.4		

附表 30 氯氰菊酯准确度试验数据

实验室编号	生活污水			工业废水		
	水样测试	加标测试	加标回收率 $P_i(\%)$	水样测试	加标测试	加标回收率 $P_i(\%)$
1	N.D.	0.906	90.6	N.D.	0.840	84.0
2	N.D.	1.15	115	N.D.	0.960	96.0
3	N.D.	0.893	89.3	N.D.	0.999	99.9

4	N.D.	1.03	103	N.D.	0.887	88.7
5	N.D.	1.04	104	N.D.	0.852	85.2
6	N.D.	0.984	98.4	N.D.	0.840	84.0
平均 $P_i(\%)$	100			99.6		
标准偏差 $S_p(\%)$	9.5			6.8		

附表 31 氰戊菊酯准确度试验数据

实验室编号	生活污水			工业废水		
	水样测试	加标测试	加标回收率 $P_i(\%)$	水样测试	加标测试	加标回收率 $P_i(\%)$
1	N.D.	0.983	98.3	N.D.	0.798	79.8
2	N.D.	0.976	97.6	N.D.	0.878	87.8
3	N.D.	1.12	112	N.D.	0.966	96.6
4	N.D.	1.04	104	N.D.	0.822	82.2
5	N.D.	0.985	98.5	N.D.	0.885	88.5
6	N.D.	1.08	108	N.D.	0.798	79.8
平均 $P_i(\%)$	103			85.8		
标准偏差 $S_p(\%)$	6.0			6.5		

附表 32 溴氰菊酯准确度试验数据

实验室编号	生活污水			工业废水		
	水样测试	加标测试	加标回收率 $P_i(\%)$	水样测试	加标测试	加标回收率 $P_i(\%)$
1	N.D.	0.892	89.2	N.D.	0.807	80.7
2	N.D.	1.13	113	N.D.	0.774	77.4
3	N.D.	0.930	93.0	N.D.	0.765	76.5
4	N.D.	1.08	108	N.D.	0.783	78.3
5	N.D.	0.970	97.0	N.D.	0.834	83.4
6	N.D.	0.982	98.2	N.D.	0.807	80.7
平均 $P_i(\%)$	99.7			79.5		
标准偏差 $S_p(\%)$	9.1			2.6		

液液萃取法结论：六家实验室对污水处理厂出水、农药厂污水实际水体进行加标分析测定，加标量均为 0.100 $\mu\text{g/L}$ 。液液萃取准确度数据没有异常值，所有数据均进行计算。生活污水（污水处理厂出水）加标回收率范围 95.0%-110%，标准偏差范围 6%-11.5%；工业废水（农药厂污水）加标回收率范围 79.5%-99.6%，标准偏差范围 2.6%-8.4%。

2.3.2 固相萃取法

六家实验室对景观水实际样品进行了加标回收试验，数据汇总见附表 33 至附表 41。实验室编号 1 为湖南省环境监测中心站，实验室编号 2 湖北省环境监测中心站，实验室编号 3 珠江流域水环境监测中心，实验室编号 4 湘潭市环境保护监测站，实验室编号 5 长沙市环境监测中心站，实验室编号 6 株洲市环境监测中心站。

附表 33 百菌清准确度试验数据

实验室编号	景观水		
	水样测试	加标测试	加标回收率 $P_i(\%)$
1	N.D.	0.170	84.8
2	N.D.	0.154	77.0
3	N.D.	0.176	88.2
4	N.D.	0.189	94.5
5	N.D.	0.190	95.0
6	N.D.	0.216	108
平均 $P_i(\%)$	91.3		
标准偏差 $S_p(\%)$	10.6		

附表 34 丙烯菊酯准确度试验数据

实验室编号	景观水		
	水样测试	加标测试	加标回收率 $P_i(\%)$
1	N.D.	0.220	110
2	N.D.	0.169	84.7
3	N.D.	0.184	91.9
4	N.D.	0.181	90.0
5	N.D.	0.199	99.5
6	N.D.	0.182	90.8
平均 $P_i(\%)$	94.5		
标准偏差 $S_p(\%)$	9.0		

附表 35 胺菊酯准确度试验数据

实验室编号	景观水		
	水样测试	加标测试	加标回收率 $P_i(\%)$
1	N.D.	0.160	79.9
2	N.D.	0.139	69.5
3	N.D.	0.154	77.2
4	N.D.	0.155	77.5
5	N.D.	0.182	91.0
6	N.D.	0.156	78.1
平均 $P_i(\%)$	78.9		
标准偏差 $S_p(\%)$	6.9		

附表 36 联苯菊酯准确度试验数据

实验室编号	景观水		
	水样测试	加标测试	加标回收率 $P_i(\%)$
1	N.D.	0.158	79.1
2	N.D.	0.169	84.4
3	N.D.	0.194	97.2
4	N.D.	0.157	78.5
5	N.D.	0.191	95.5

6	N.D.	0.165	82.7
平均 $P_i(\%)$	86.3		
标准偏差 $S_p(\%)$	8.2		

附表 37 甲氰菊酯准确度试验数据

实验室编号	景观水		
	水样测试	加标测试	加标回收率 $P_i(\%)$
1	N.D.	0.188	93.9
2	N.D.	0.160	80.1
3	N.D.	0.155	77.7
4	N.D.	0.162	81.0
5	N.D.	0.177	88.5
6	N.D.	0.162	81.3
平均 $P_i(\%)$	83.8		
标准偏差 $S_p(\%)$	6.1		

附表 38 氯氟氰菊酯准确度试验数据

实验室编号	景观水		
	水样测试	加标测试	加标回收率 $P_i(\%)$
1	N.D.	1.60	79.8
2	N.D.	1.49	74.4
3	N.D.	1.57	78.4
4	N.D.	1.62	81.0
5	N.D.	1.62	81.0
6	N.D.	1.50	75.0
平均 $P_i(\%)$	78.3		
标准偏差 $S_p(\%)$	2.9		

附表 39 氯氰菊酯准确度试验数据

实验室编号	景观水		
	水样测试	加标测试	加标回收率 $P_i(\%)$
1	N.D.	1.94	97.2
2	N.D.	1.56	77.8
3	N.D.	1.93	96.7
4	N.D.	1.76	88.0
5	N.D.	1.57	78.5
6	N.D.	1.59	79.5
平均 $P_i(\%)$	86.3		
标准偏差 $S_p(\%)$	9.0		

附表 40 氰戊菊酯准确度试验数据

实验室编号	景观水		
	水样测试	加标测试	加标回收率 $P_i(\%)$

1	N.D.	1.89	94.5
2	N.D.	1.64	81.9
3	N.D.	1.60	80.1
4	N.D.	1.72	86.0
5	N.D.	1.88	94.0
6	N.D.	1.63	81.5
平均 $P_i(\%)$	86.3		
标准偏差 $S_p(\%)$	6.4		

附表 41 溴氰菊酯准确度试验数据

实验室编号	景观水		
	水样测试	加标测试	加标回收率 $P_i(\%)$
1	N.D.	1.39	69.7
2	N.D.	1.45	72.3
3	N.D.	1.98	99.1
4	N.D.	1.61	80.5
5	N.D.	1.77	88.5
6	N.D.	1.58	79.0
平均 $P_i(\%)$	81.5		
标准偏差 $S_p(\%)$	10.9		

固相萃取法结论：六家实验室对景观水进行加标分析测定，加标量为 0.200 μ g/L，固相萃取准确度数据没有异常值，所有数据均进行计算。地表水（景观水）加标回收率范围 78.3%-94.5%，标准偏差范围 2.9%-10.9%。

3 方法验证结论

经过实验室内和六家实验室间的验证得到如下结论：

(1) 方法的检出限和测定下限

实验室内验证数据表明，液液萃取法：取样量为 1L 时，方法检出限为 0.0020 $\mu\text{g/L}$ ~0.030 $\mu\text{g/L}$ ，测定下限为 0.0080 $\mu\text{g/L}$ ~0.12 $\mu\text{g/L}$ 之间；固相萃取法：取样量为 500mL 时，方法检出限为 0.0051 $\mu\text{g/L}$ ~0.067 $\mu\text{g/L}$ ，测定下限为 0.020 $\mu\text{g/L}$ ~0.27 $\mu\text{g/L}$ 。

六家实验室间验证数据表明，液液萃取法：取样量为 1L 时，方法检出限为 0.0043 $\mu\text{g/L}$ ~0.046 $\mu\text{g/L}$ ，测定下限为 0.017 $\mu\text{g/L}$ ~0.18 $\mu\text{g/L}$ ；固相萃取法：取样量为 500mL 时，方法检出限为 0.0044 $\mu\text{g/L}$ ~0.074 $\mu\text{g/L}$ ，测定下限为 0.018 $\mu\text{g/L}$ ~0.30 $\mu\text{g/L}$ 。

(2) 精密度

实验室内低中高加标验证数据表明，液液萃取法：当加标浓度为 0.010 $\mu\text{g/L}$ 、0.100 $\mu\text{g/L}$ 和 1.00 $\mu\text{g/L}$ （以百菌清计）时，其 6 次结果的相对标准偏差分别为：7.2%~11%、5.9%~9.3% 和 6.8%~11%（稀释后测定）；固相萃取法：当加标浓度为 0.020 $\mu\text{g/L}$ 、0.200 $\mu\text{g/L}$ 和 2.00 $\mu\text{g/L}$ （以百菌清计）时，其 6 次结果的相对标准偏差分别为：5.4%~10%、7.1%~9.2%和 7.1%~11%（稀释后测定）。

六家实验室低中高加标和实际样品加标（液液萃取加标浓度 0.100 $\mu\text{g/L}$ ，固相萃取加标浓度 0.200 $\mu\text{g/L}$ ）验证数据表明，液液萃取法：当加标浓度为 0.010 $\mu\text{g/L}$ 、0.100 $\mu\text{g/L}$ 和 1.00 $\mu\text{g/L}$ （以百菌清计）时，实验室内相对标准偏差分别为：4.2%~21%、1.3%~18%和 1.7%~17%，实验室间相对标准偏差为：5.8%~17%、2.9%~11%和 4.3%~10%，重复性限（r）分别为：0.0026 $\mu\text{g/L}$ ~0.037 $\mu\text{g/L}$ 、0.019 $\mu\text{g/L}$ ~0.32 $\mu\text{g/L}$ 和 0.24 $\mu\text{g/L}$ ~3.3 $\mu\text{g/L}$ ，再现性限（R）分别为：0.0034 $\mu\text{g/L}$ ~0.055 $\mu\text{g/L}$ 、0.022 $\mu\text{g/L}$ ~0.38 $\mu\text{g/L}$ 和 0.28 $\mu\text{g/L}$ ~3.1 $\mu\text{g/L}$ ；固相萃取法：当加标浓度为 0.020 $\mu\text{g/L}$ 、0.200 $\mu\text{g/L}$ 和 2.00 $\mu\text{g/L}$ （以百菌清计）时，实验室内相对标准偏差分别为：2.0%~13%、2.1%~17%和 3.1%~16%，实验室间相对标准偏差为：5.4%~14%、3.4%~17%和 4.6%~15%，重复性限（r）分别为：0.0026 $\mu\text{g/L}$ ~0.044 $\mu\text{g/L}$ 、0.021 $\mu\text{g/L}$ ~0.45 $\mu\text{g/L}$ 和 0.32 $\mu\text{g/L}$ ~4.5 $\mu\text{g/L}$ ，再现性限（R）分别为：0.0036 $\mu\text{g/L}$ ~0.070 $\mu\text{g/L}$ 、0.043 $\mu\text{g/L}$ ~0.93 $\mu\text{g/L}$ 和 0.52 $\mu\text{g/L}$ ~8.2 $\mu\text{g/L}$ 。

(3) 准确度

实验室内验证数据表明，液液萃取法：当生活污水和工业废水加标浓度 0.100 $\mu\text{g/L}$ （以百菌清计），加标回收率范围分别为 85.8%~103%和 78.2%~106%；固相萃取法：当地表水加标浓度为 0.200 $\mu\text{g/L}$ （以百菌清计），加标回收率范围为 76.3%~94.5%。

六家实验室间验证数据表明，液液萃取法：当生活污水和工业废水加标浓度 0.100 $\mu\text{g/L}$ （以百菌清计），加标回收率范围分别为 95.0%-110%和 79.5%-99.6%，标准偏差范围分别为 6%-12%和 2.6%-8.4%；固相萃取法：当地表水加标浓度为 0.200 $\mu\text{g/L}$ （以百菌清计），加标回收率范围为 78.3%-94.5%，标准偏差范围 2.9%-11%。

（4）整体结论

在方法检出限和测定下限方面，对于 8 种拟除虫菊酯类农药和百菌清，其液液萃取法和固相萃取法数据的上限与浓缩倍数间差异一致。百菌清和溴氰菊酯的最终方法检出限结果（取两种前处理方法的最大值）分别为 0.0075 $\mu\text{g/L}$ 和 0.074 $\mu\text{g/L}$ ，均低于《地表水环境质量标准》（GB3838-2002）及其修订版中规定的报告检出限 0.4 $\mu\text{g/L}$ 和 0.2 $\mu\text{g/L}$ 要求。此外，其他菊酯类农药的方法检出限范围为 0.0044 $\mu\text{g/L}$ ~0.074 $\mu\text{g/L}$ ，低于《农药工业水污染物排放标准菊酯类》（征求意见稿）中规定的 1.0 $\mu\text{g/L}$ 排放要求。

在方法精密度方面，经六家实验室低中高和实际样品加标验证后，液液萃取和固相萃取获得的相对标准偏差范围均较实验室内验证结果增大，最终液液萃取法的实验室内和实验室间结果范围分别为 1.3%~21%和 2.9%~17%，固相萃取法的结果范围分别为 2.0%~17%和 3.4%~17%。

在方法准确度方面，经六家实验室实际样品在较低浓度加标验证后，液液萃取和固相萃取获得的回收率范围与实验室内验证结果一致，最终液液萃取法和固相萃取法的回收率范围分别为 78.2%~110%和 76.3%~94.5%。