

附件 3

《水质 灭多威和灭多威肟的测定 液相色谱法》

（征求意见稿）

编制说明

《水质 灭多威和灭多威肟的测定 液相色谱法》标准编制组

二〇一五年九月

项目名称：水质 灭多威和灭多威肟的测定 液相色谱法

项目统一编号： 2012-55

项目承担单位：青岛市环境监测中心站

编制组主要成员： 谭丕功、房贤文、刘丽丽、宋志法、徐少才

标准所技术管理负责人：雷晶、张虞

标准处项目负责人：张朔

目 录

1	项目背景	16
1.1	任务来源	16
1.2	工作过程	16
2	标准修订的必要性分析	17
2.1	灭多威、灭多威的理化性质及环境危害	17
2.2	相关环保标准和环保工作的需要	18
2.3	现行环境监测分析方法标准的实施情况和存在的问题	18
3	国内外相关分析方法研究	18
3.1	主要国家、地区及国际组织相关分析方法研究	18
3.2	我国的相关标准	19
3.3	国内外有关灭多威和灭多威监测方法的研究进展	19
3.4	本标准与国内外标准的关系	21
4	标准修订的基本原则和技术路线	21
4.1	标准修订的基本原则	21
4.2	标准修订的技术路线	21
5	方法研究报告	23
5.1	方法研究的内容	23
5.2	适用范围和目标化合物的选择	23
5.3	规范性引用文件	23
5.4	方法原理	23
5.5	试剂和材料	23
5.6	仪器和设备	23
5.7	样品	24
5.8	分析步骤	30
5.9	检出限的确定	36
5.10	结果计算与表示	36
5.11	方法的精密度	37
5.12	方法的准确度	38
5.13	质量保证和质量控制	41
6	方法验证	41
6.1	方法验证方案	41
6.2	方法验证过程	43
6.3	方法验证结论	43
7	与开题报告的差异说明	43
8	参考文献	43
附一	方法验证报告	46

《水质 灭多威和灭多威肟的测定 液相色谱法》编制说明

1 项目背景

1.1 任务来源

《水质 灭多威肟的测定 液相色谱法》标准制订是国家环保部 2012 年度国家环境保护标准制修订项目之一，项目统一编号 2012-55。项目承担单位为青岛市环境监测中心站。

1.2 工作过程

（1）成立标准编制组，查询国内外资料

接到任务后，青岛市环境监测中心站立即成立标准编制组，标准编制组查阅大量国内外相关文献，根据资料确定了初步工作方案，在相关试验和资料的基础上，编写了开题论证报告和标准草案。

（2）组织专家开题论证

2013 年 1 月 18 日，由环保部科技标准司组织在北京召开了《水质 灭多威肟的测定 液相色谱法》的开题论证会。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：

- 一、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；
- 二、标准主编单位对国内外相关标准及文献进行了充分调研；
- 三、本标准适用范围、主要内容及编制标准的技术路线较合理可行。

论证委员会通过了该标准的开题论证。提出了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、适用范围需要考虑工业废水、地表水和地下水；
- 3、进一步优化萃取条件；
- 4、增加干扰及其消除的内容；
- 5、在开题报告中补充灭多威肟的理化和毒性参数；
- 6、方法验证方案，高浓度样品采用废水处理前进口浓度。

（3）制定技术路线，进行方法研究

2013 年 2 月～2014 年 9 月，查阅国内外有关水中灭多威肟的相关资料 and 标准，确定的实验方案，制定总的技术路线，进行实验方法研究，确定出分析方法的最佳分析条件以及质量控制/质量保证的方法。

2014 年 10 月～2014 年 12 月，根据专家论证会的意见和建议，将目标物修改为灭多威肟和灭多威，使用直接进样方式分析。课题组重新查阅了国内外发布的相关标准和论文，并重新进行了

实验研究。

(4) 进行方法验证工作

2015 年 1 月~2015 年 4 月, 根据《环境监测 分析方法标准制订技术导则》(HJ 168-2010) 的要求, 选择 6 家有资质的实验室进行方法的验证, 2015 年 4 月~5 月, 进行了数据的汇总和统计分析工作。

(5) 编写征求意见稿和编制说明

2015 年 5 月~6 月, 根据实验研究结果、实验室间方法验证结果, 在总结分析国内外相关标准的基础上, 完成了《水质 灭多威和灭多威肟的测定 液相色谱法》的征求意见稿及编制说明的编写。

2 标准修订的必要性分析

2.1 灭多威肟、灭多威的理化性质及环境危害

灭多威是一种氨基甲酸酯类广谱性杀虫剂, 具有强烈的触杀和胃毒作用, 无内吸传导作用。它又称灭多虫, 纯品外观为白色结晶体, 熔点为 78~79℃, 略具有硫磺的气味, 具有挥发性强, 吸入毒性高等特性。灭多威溶于水, 在水中溶解度为 5.8%, 其水溶液在中性条件下贮存稳定, 在酸性条件缓慢水解 (pH 值 3 时, 半衰期为 9 d), 在碱性条件迅速水解。60℃时稳定, 水悬液因日光而分解, 遇酸、碱、金属盐、黄铜和铁锈易分解。

灭多威在自然环境中降解速度较快, 在田间土壤中的降解半衰期为 5.04 d; 在碱性条件下会迅速分解, 水中半衰期为 2 天, 土壤中半衰期为 3 天。灭多威在水中首先转化为亚砷和 N-氯化灭多威, 进一步降解为乙酸、甲磺酸和双氯代甲胺^[7-10]。王宏青等^[11]将灭多威超声降解, 张曼平等^[12]采用 TiO₂ 光催化降解, 灭多威均转化为 SO₄²⁻、NH₄⁺、CO₂⁺等简单成分。

灭多威在 1966 年由美国杜邦公司首先以“Lannate/万灵”的商品名将其推广使用, 至今已有 40 多年的历史。灭多威具有杀伤力强、渗透性强、见效快、杀虫广谱、残留量小、适用的作物多以及使用安全等特点, 广泛应用于棉花、甘蓝、大豆、烟草、花生、柑桔等 30 余种农作物^[4,5], 主要用于防治棉铃虫、棉红铃虫、棉蚜、棉叶夜蛾、大豆夜蛾、甘蓝夜蛾、小菜蛾、烟草夜蛾、柑桔卷蛾、甜菜夜蛾、粘虫、菠菜潜叶花蝇、棉跳盲蝽等 120 多种鳞翅目、鞘翅目、同翅目、双翅目、半翅目害虫以及对有机磷、菊酯类杀虫剂产生抗性的害虫^[6]。

1997 年世界野生动物基金会将灭多威列为可疑内分泌干扰物, 其对环境的生物毒性表现为破坏动物间的捕食关系, 威胁生态系统平衡等。由于灭多威在农业生产中的用量很大, 加之其在土壤中的强移动性、强水溶性(57.9 mg/ml, 25℃), 因此灭多威用量较大的地区很可能会污染周围水体, 特别是地下水, 从而破坏水生态系统, 并威胁人类饮用水源水安全。

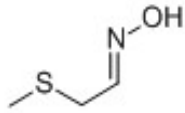
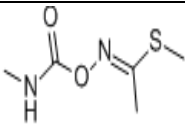
灭多威肟又称甲硫基乙醛肟, 纯品外观为白色或淡黄色固体, 熔点为 92~94℃, 有刺激性气味, 其 20℃时在水中的溶解度为 4-5%, 能溶于大多数有机溶剂, 对光、热不稳定, 并具有

升华的特性^[1,2,3]。灭多威肟水溶液在 pH=7 时 12 h 内不分解，pH=2 时 24 h 分解 12%，72 h 分解 18%。其毒性比灭多威低，也是一种乙酰胆碱脂酶的抑制剂。

灭多威肟是合成灭多威农药的主要中间体，主要存在于灭多威和灭多威肟的生产废水中。灭多威的合成分为两步，第一步先合成灭多威肟；第二步用灭多威肟合成灭多威。因此，灭多威生产初级废水中含灭多威 3%~5%，灭多威肟 0.4%~0.8%，且 COD 含量高^[13]。生产废水中的灭多威肟主要产自灭多威肟合成工段，该生产废水呈红棕色，特点是废水量较大，成份复杂，有毒，COD 值较高，盐度大，并伴有恶臭^[14]，排放的水污染物主要有灭多威肟、少量乙醛肟、硫酸羟胺、甲硫醇钠、二甲基二硫、甲硫醚、含硫肟类、含硫酯类、NaCl 等，如直接排放生产废水将对生态环境造成严重污染。

灭多威、灭多威肟的基本信息见表1。

表1 灭多威、灭多威肟基本信息

中文名称	化学名称	英文名称	CAS	结构式
灭多威肟	甲硫基乙醛肟	Methomyl-oxime	10533-67-2	
灭多威	O-[1-(甲硫基)乙叉氨基]-N-甲基氨基甲酸酯	methomyl	16752-77-5	

2.2 相关环保标准和环保工作的需要

目前我国已将《农药工业水污染物排放标准》制定列入环保部的工作计划，灭多威肟、灭多威作为该标准控制的特征污染物，但至今没有相关的标准分析方法。因此，为配合《农药工业水污染物排放标准》标准的实施，需要制定灭多威肟、灭多威的分析方法。

2.3 现行环境监测分析方法标准的实施情况和存在的问题

我国《农药工业水污染物排放标准》（初稿）中对灭多威肟、灭多威规定，新建企业直接排放限值为0.05 mg/L、0.02 mg/L，现有企业直接排放限值为0.1 mg/L、0.04 mg/L，间接排放限值均为0.1 mg/L；对于环境容量较小、生态环境脆弱，容易发生严重环境污染问题而需要采取特别保护措施的地区，企业生产车间或设施废水排放口不得检出。

目前，我国尚未颁布水中灭多威肟、灭多威的监测方法。

3 国内外相关分析方法研究

3.1 主要国家、地区及国际组织相关分析方法研究

国际标准化组织（ISO）、美国环保局（EPA）、美国材料与试验协会（ASTM）、日本标准化组织（JIS）和欧盟等主要国家、地区及国际组织机构，国外尚未有任何机构或组织颁布有关水中

灭多威肟、灭多威的控制标准及监测方法。

3.2 我国的相关标准

目前,我国尚未颁布水中灭多威肟、灭多威的监测方法。

3.3 国内外有关灭多威和灭多威肟监测方法的研究进展

目前发表的有关灭多威肟、灭多威的分析方法主要是测定农药中灭多威肟、灭多威的成分分析和作物中灭多威肟、灭多威的分析,主要方法包括气相色谱法(GC)和液相色谱法(HPLC)两种。

3.3.1 富集方法研究

3.3.1.1 液液萃取

液液萃取(liquid liquid extraction, LLE)是富集水质中有机物质的传统方法,原理是利用化合物在两种互不相溶(或微溶)的溶剂中溶解度或分配系数的不同,使化合物从一种溶剂内转移到另外一种溶剂中。溶质在两相中的分配情况,受到其极性、离子强度、时间、温度等因素的影响。该法特点是可供选择的溶剂多,灵活性强,操作简单,对仪器设备的要求较低,适用于常规的实验室分析,不足是易产生乳化现象,且有机试剂用量大,毒性较大^[15,16]。

在美国联合碳化物公司^[17]发表的测定棉花和大豆种子中硫双灭多威的方法中,加入氢氧化钠溶液至萃取液,在 60℃ 水浴将灭多威和硫双灭多威水解为灭多威肟,然后用二氯甲烷萃取灭多威肟,再经水浴蒸发,溶于乙醚、异己烷和甲醇的混合溶剂中,过硅胶柱,用乙醚、异己烷和甲醇混合溶剂淋洗,淋洗液浓缩至 2 ml,上机检测。方法检出限为 0.02 µg/g,平均回收率为 85%。贺兰等^[18]在研究灭多威在棉田中的残留检测方法时,同样将灭多威提取后碱解为灭多威肟。碱解后采用二氯甲烷萃取灭多威肟,检出限为 0.02 µg/g,在 0.1、0.5、5.0 mg/L 添加灭多威浓度水平下,方法回收率分别为 95.6%~106.0%、83.5%~96.3%和 87.9%~97.9%。慕卫等^[19]、代雪芳等^[20]根据灭多威在碱性条件下迅速分解这一特点,在测定棉花及土壤中残留灭多威的过程中,在灭多威萃取液中加入氢氧化钠溶液,80℃~90℃ 水浴加热,将灭多威水解为灭多威肟,用乙酸乙酯萃取灭多威肟,方法平均回收率为 83.5%~110.8%。

3.3.1.2 固相萃取

固相萃取(solid phase extraction, SPE)是一种由液固萃取和柱液相色谱技术相结合发展而来,由柱色谱分离过程、分离机理、固定相和溶剂的选择等组成的试样预处理技术^[21]。该技术发展至今已经有 30 多年的历史,从痕量样品的前处理到工业规模的化学分离,得到了快速地发展。

固相萃取过程包括吸附和洗脱两部分。在吸附过程中,溶液中的待测物质被颗粒细小的多孔固相吸附剂选择性吸附;洗脱过程中,采用较小体积的溶剂洗脱或者用热解析的方法解析待测物质,将其从吸附剂上去除,最终分离富集被测物质。

固相萃取可以很容易地实现自动化^[22,23],应用固相萃取技术可以达到富集痕量被测组分,降低分析方法检出限,提高灵敏度;消除基体干扰对测定的影响,提高分析的准确度;高盐样品的

脱盐处理等目的。该技术上述特点使它可以作为气相色谱、液相色谱、质谱等检测方法有效的样品前处理技术^[24-26]。

现有研究报道中，没有采用固相萃取方法萃取水中灭多威肟、灭多威的相关研究。

3.3.2 分析方法研究

样品进行前处理后，需要对灭多威肟进行分析。常用的分析方法主要有：气相色谱法（GC），液相色谱法（LC）。

3.3.2.1 气相色谱法（GC）

王永昌等^[27]采用GC/FID，以5%SE-30+FFAP/Gas Chrom Q(150-180 μm)为固定相，确定了检测灭多威肟的气相色谱条件，其最小检测限量为 6.0×10^{-30} g，方法标准偏差为0.35，变异系数为0.45%，回收率为99.9%。祝建华等^[28]采用气相色谱法和灵敏度较低的热导检测器测定灭多威肟，方法标准偏差为0.075，平均回收率为98.2%。

美国联合碳化物公司^[17]发表的测定棉花和大豆种子中硫双灭多威的方法中，将灭多威和硫双灭多威水解为灭多威肟，通过GC/FPD检测。慕卫等^[19]根据灭多威在碱性条件下迅速分解这一特点，用乙酸乙酯萃取灭多威肟，同样采用GC/FPD检测。灭多威纯品碱解成灭多威肟的转化率达96.5%~98.7%，添加灭多威浓度为0.5、1.0、3.0 $\mu\text{g/ml}$ 时，方法平均回收率为83.5%~111%。

代雪芳等^[8]用气相色谱法测定烟草中的灭多威残留量过程中，采用与慕卫等^[19]相同的碱解灭多威的方法，采用氮磷检测器测定灭多威肟，方法最低检出浓度为0.01 $\mu\text{g/g}$ ，在添加浓度为0.1~1.0 mg/kg时，方法回收率平均值为88.9%~91.7%。贺兰等^[18]在研究灭多威在棉田中的残留检测方法时，同样将灭多威提取后碱解为灭多威肟，用GC/NPD测定。碱解后采用比乙酸乙酯用量更少的二氯甲烷萃取灭多威肟，检出限为0.02 $\mu\text{g/g}$ ，在0.1、0.5、5.0 mg/L添加灭多威浓度水平下，方法回收率分别为95.6%~106%、83.5%~96.3%和87.9%~97.9%。

3.3.2.2 液相色谱法（HPLC）

德国学者M.A.Alawi和H.A.Rüssel^[29]建立了反相液相色谱法检测果树和水质中残留灭多威及灭多威肟的方法。作者指出采用紫外和电化学检测器串联系统可对灭多威和灭多威肟同时测定。紫外检测器在波长233 nm处串联电化学检测器系统，以乙腈/水为流动相，测定水中灭多威肟的检出限为0.1 ng/ml，方法回收率为93.7 $\pm$ 4%。董鹏等^[30]采用反相高效液相色谱测定灭多威肟，以甲醇/水为流动相，通过紫外检测器在波长235 nm处测定。灭多威肟在0.1~0.4 mg/ml范围内与色谱峰面积呈良好的线性关系（ $r = 0.9983$ ），方法精密度标准偏差为0.26，变异系数为0.27%，平均回收率为99.6%。徐广通等^[31]建立了反相高效液相色谱法/紫外检测器测定灭多威及其合成中间体的方法，并讨论了检测波长的选择、流动相的配比。方法以甲醇/水为流动相，在波长232 nm处同时测定灭多威肟和灭多威，分离效果好，方法精密度标准偏差为0.70，变异系数为0.73%，方法回收率为98.8%~100%。

贺水济等^[32]在定量分析灭多威及其中间体时采用正相高效液相色谱法/二极管阵列检测器，以甲醇、异丙醇和石油醚按一定体积比作为流动相，灭多威肟最大吸收波长在225 nm，为了消除杂

质干扰，选择了在灵敏度稍低的254 nm处同时测定灭多威和灭多威肟，方法标准偏差在0.29~0.35之间，变异系数在0.26%~0.68%之间，方法回收率为99.3%~101%。

液相色谱法和气相色谱法用于检测灭多威肟的灵敏度均较高。由于灭多威肟、灭多威的热稳定性较差^[33]，因此采用液相色谱分析，方法回收率更高。目前，反相液相色谱应用范围较正相液相色谱广，容易满足开展检测工作的仪器条件要求，因而采用反相液相色谱法测定灭多威肟、灭多威更为实际。

3.4 本标准与国内外标准的关系

本方法是在参照国内外研究进展的基础上建立的。

4 标准修订的基本原则和技术路线

4.1 标准修订的基本原则

- (1) 方法的检出限和测定范围满足相关环保标准和环保工作的要求。
- (2) 制订的方法应与国际检验方法接轨。
- (3) 广泛征求、采纳使用者的意见。
- (4) 方法准确可靠，满足各项方法特性指标的要求。
- (5) 方法具有普遍适用性，适合我国国情，可操作性强，易于推广使用。

4.2 标准修订的技术路线

- (1) 收集国内外有关水中灭多威肟的资料及最新研究报道。
- (2) 制定总体技术路线，确定目标化合物，建立分析方法的最佳分析条件，包括样品前条件、液相色谱的最佳条件、浓度范围、检出限、定量限、回收率以及质量控制/质量保证的方法。
- (3) 根据《环境监测分析方法标准制订技术导则》(HJ 168-2010)的要求，进行实验室间的比对及验证试验。

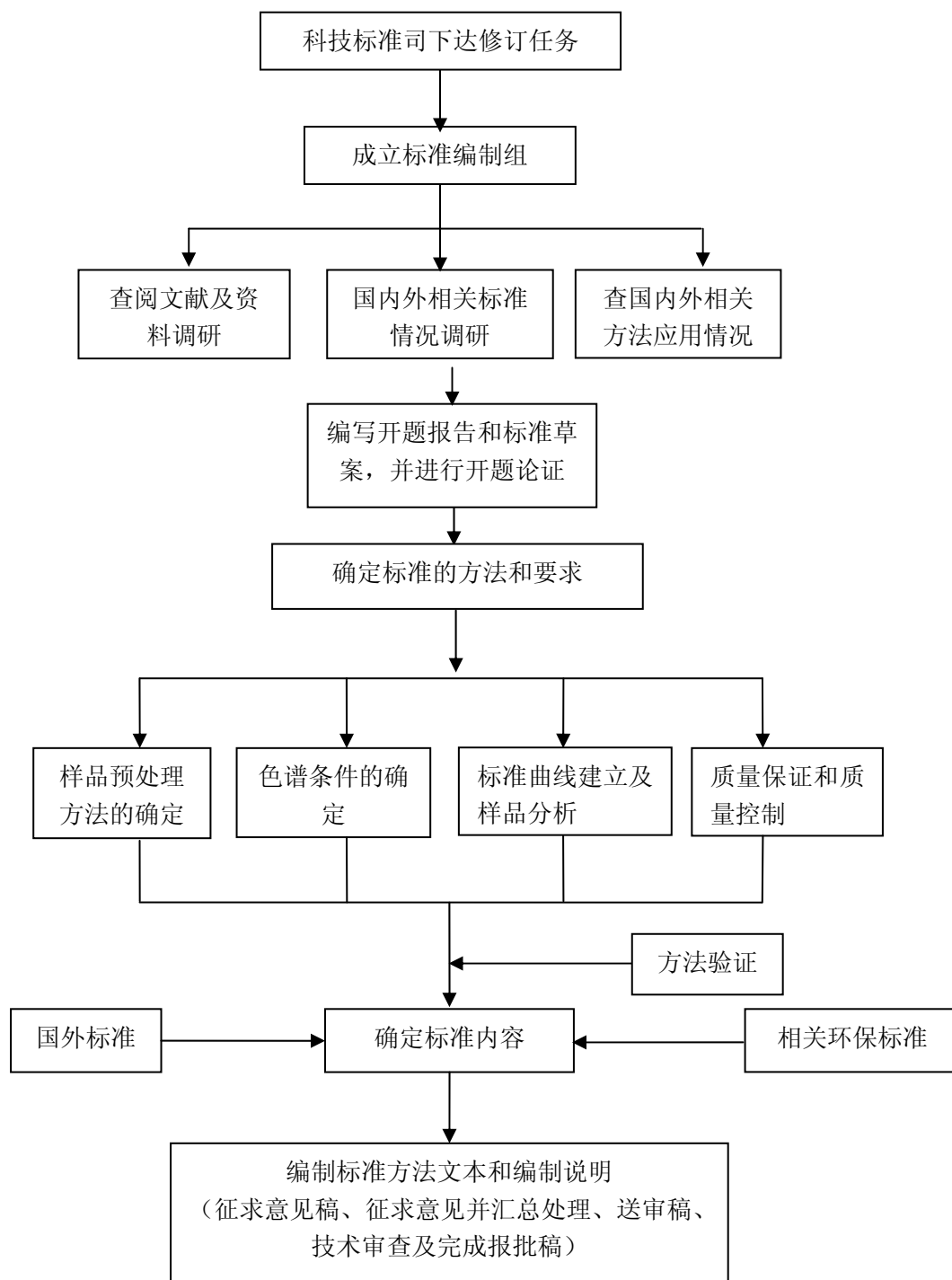


图 1 制定灭多威肟监测方法的技术路线图

(4) 编写《水质 灭多威和灭多威肟的测定 液相色谱法》的征求意见稿及编制说明，全国范围征求意见。

(5) 汇总征求的意见，对有关技术性问题进行更深入的实验确认，在此基础上编写送审稿及编制说明，送交专家评审。

(6) 根据专家评审意见进行改进，编写报批稿及编制说明。

《水质 灭多威和灭多威肟的测定 液相色谱法》标准制订的技术路线图，见图 1。

5 方法研究报告

5.1 方法研究的内容

- (1) 确定方法的适用范围。
- (2) 确定方法的目标化合物。
- (3) 通过实验和实验室间验证确定方法的精密度、准确度和适用性。
- (4) 依据《环境监测分析方法标准制修订技术导则》(HJ 168-2010) 要求编写标准文本。

5.2 适用范围和目标化合物的选择

本标准最初用于工业废水中灭多威的测定，由于灭多威、灭多威废水来源相近，性质相似，在验证前经专家讨论修改为灭多威、灭多威同时测定，同时将测定范围修改为地表水、地下水、生活污水、工业废水。

5.3 规范性引用文件

因为本标准适用范围确定为地表水、地下水、生活污水、工业废水中灭多威、灭多威的测定，所以标准内容引用了《地表水和污水监测技术规范》(HJ/T 91) 和《地下水环境监测技术规范》(HJ/T 164)，这个规范引用主要用于样品采集、样品保存和及质量控制。

5.4 方法原理

水样调至中性后经 0.45 μm 滤膜过滤，以乙腈/水为流动相，检测波长为 232nm，辅助波长为 230 nm，用液相色谱紫外检测器检测，以保留时间定性，外标法定量。

5.5 试剂和材料

乙腈为液相色谱纯。

灭多威、灭多威标准贮备液浓度为 100 $\mu\text{g/ml}$ 。准确称取 0.0100 g 含量不少于 98% 的灭多威、灭多威标准样品，用乙腈溶解后，再定容到 100ml 或直接购买有证标准溶液。

灭多威、灭多威标准使用液： $\rho(\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{NO}_5) = 10.0 \mu\text{g/ml}$ 。

盐酸溶液 ($c = 0.1 \text{ mol/L}$)：准确移取 3.1 ml 浓盐酸溶于少量水中，稀释至 1L。

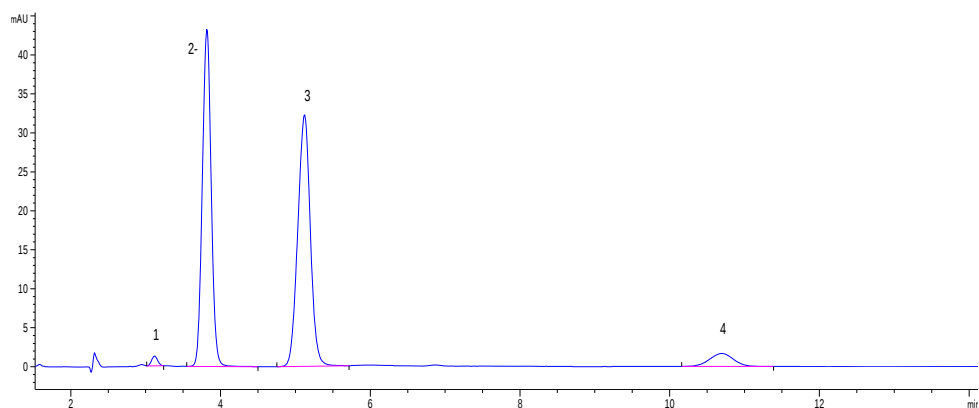
氢氧化钠溶液 ($c(\text{NaOH}) = 0.1 \text{ mol/L}$)：准确称取 4 g 氢氧化钠溶于少量水中，稀释至 1 L。

5.6 仪器和设备

5.6.1 高效液相色谱仪：具紫外检测器或二极管阵列检测器。

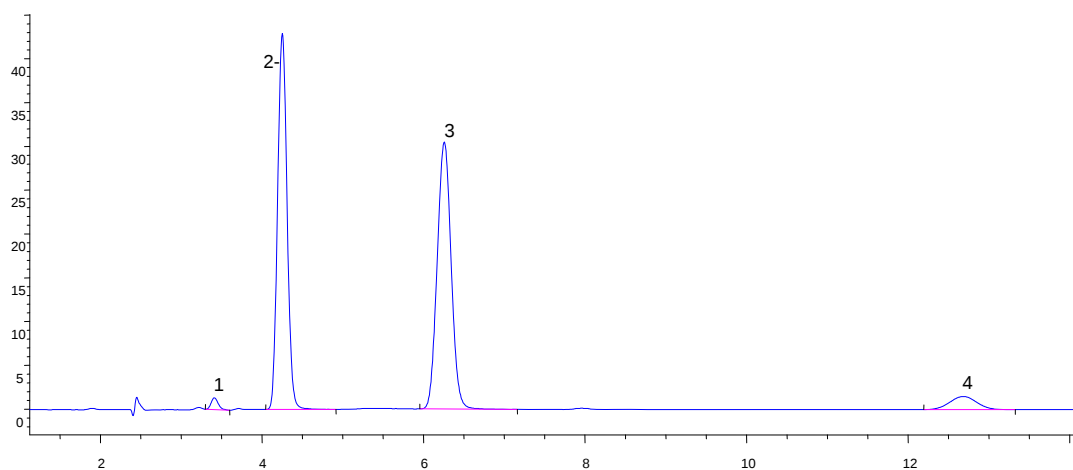
5.6.2 色谱柱： C_{18} 液相色谱柱，250 mm $\times$ 4.6 mm i.d, 5 μm 。

在其他色谱条件相同的条件下，研究了安捷伦公司的 Zorbax StableBond SB- C_{18} 液相色谱柱 (250 $\times$ 4.6mm, 5 μm) 和 Zorbax StableBond SB- C_8 液相色谱柱 (250 $\times$ 4.6 mm, 5 μm) 分离灭多威及其干扰物。色谱图见图 2 和图 3。



1-乙醛肟，2-灭多威肟，3-灭多威，4-三羟基克百威

图 2 C₁₈ 柱液相色谱柱色谱图



1-乙醛肟，2-灭多威肟，3-灭多威，4-三羟基克百威

图 3 C₈ 柱液相色谱柱色谱图

由色谱图可以看出，C₁₈ 液相色谱柱和 C₈ 液相色谱柱对灭多威肟及其干扰物的分离效果均较好，且灭多威肟在两种色谱柱的响应值相同。鉴于 C₁₈ 色谱柱的应用范围较 C₈ 色谱柱更广，故确定 C₁₈ 色谱柱为本次研究的液相色谱柱。

5.6.3 具塞棕色玻璃采样瓶： 100ml。

实验时样品用量为 1ml，为了平行样或加标回收等质量控制/质量保证的需要，选取采样瓶体积定为 100 ml，而且由于采集的样品需要避光保存，故确定棕色玻璃瓶。

5.7 样品

5.7.1 样品采集与保存

由于目前尚见报道有关水质中灭多威肟的稳定性的研究，而美国 EPA 现有的许多半挥发性有机物均在 pH≤2 的情况下保存。为此本文分别研究了灭多威肟在中性水溶液、酸性水溶液分别

在常温下和在冷藏（4℃）保存后的稳定性。即在中性水和 pH=2 磷酸水溶液中加入灭多威标准，使浓度为 5 mg/L，分别研究在室温和冷藏条件下，样品中灭多威稳定性。按照直接进样的方法，将样品连续 14 天每天上机一次，15 至 30 天每两天上机一次，观察灭多威降解情况，如图 4。

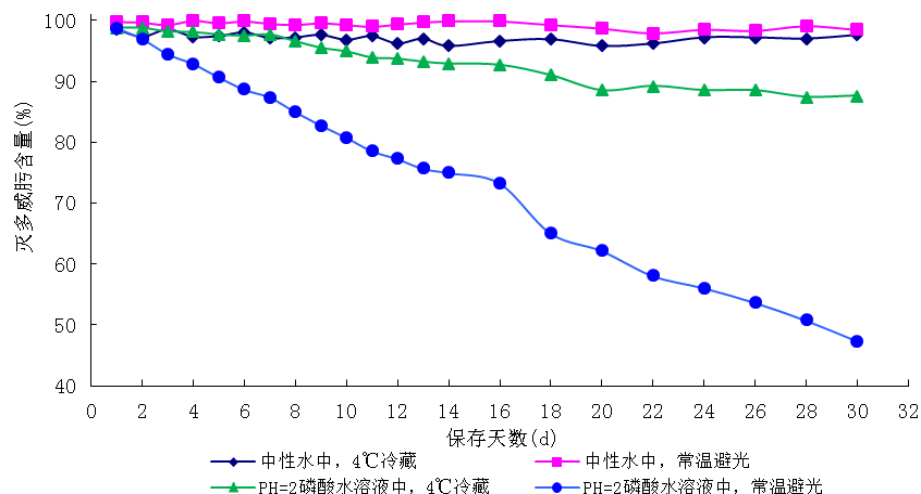


图 4 四种保存条件下灭多威样品含量变化曲线

由图 4 可知，在中性水样中，样品在 4℃冷藏和常温避光两种条件下，灭多威在 30d 内其回收率为 98.5%~97.6%和 99.8%~98.5%。而在 pH=2 的磷酸水溶液中，在 4℃冷藏条件下，随着保存天数增加，灭多威的回收率逐渐降低，在 30d 时，其回收率只有 90%左右；而在常温下灭多威的回收率更是显著下降，在 30d 时回收率只有 45%，即灭多威在酸性条件下很不稳定。因此本方法按照 HJ/T91 的相关规定进行样品的采样，样品采集后在常温或冷藏避光保存，在 30 d 内分析。

5.7.2 试样制备

实验初期为了获得较低的检出限，我们对水样进行了多种萃取方法的实验研究，我们对各个影响因素进行了研究。

5.7.2.1 液液萃取

5.7.2.1.1 萃取溶剂对萃取效率的影响

取 100 ml 加标水样，在 pH=7 下，加入 4g NaCl，分别使用 20 ml 的二氯甲烷、乙酸乙酯、甲基叔丁基醚和正己烷各萃取两次，通过计算回收率来比较这四种萃取剂的萃取效率。结果见表 2。

表 2 三种萃取剂萃取灭多威的回收率

萃取剂	二氯甲烷	乙酸乙酯	甲基叔丁基醚	正己烷
回收率(%)	29.3	29.0	25.4	0
	31.2	30.0	22.3	0
	30.3	27.7	23.1	0
平均回收率(%)	30.3	28.9	23.6	0

由表 2 可见，在中性条件下，正己烷的萃取效率为 0，说明不能萃取水中灭多威脒；二氯甲烷、乙酸乙酯和甲基叔丁基醚的回收率在 23.6%~30.3%之间，表明三种萃取剂的萃取效率均很低。从四种溶剂的极性看，正己烷的极性最小，甲基叔丁基醚的极性最大。正己烷萃取不出灭多威脒说明灭多威脒的极性非常大，从水溶性也证实该化合物的极性是非常大的，但其余三种溶剂萃取率几乎差不多，二氯甲烷的萃取率比其他两种稍大。

5.7.2.1.2 pH 值对萃取效率的影响

取 100 ml 加标水样，分别在水样 pH 为 2、3、4、5、6、7、8、9、10 条件下，用 20 ml 二氯甲烷萃取两次，灭多威脒的回收率见表 3。

表 3 水样不同 pH 条件下灭多威脒的回收率

水样 pH	2	3	4	5	6	7	8	9	10
回收率 (%)	22.4	22.9	22.1	24.7	27.3	30.0	30.2	30.8	26.1

由表 3 可知，水样的 pH 在 2~5 之间时，回收率在 22.4%~24.7%之间。当 pH 在 6~9 时，回收率在 27.3%~30.8%之间。整体来看，水样 pH 值对萃取效率的影响较少，但碱性比酸性略高，可能是灭多威脒在酸性不稳定引起的。因此本研究采用 pH 为中性作为水样萃取条件。

5.7.2.1.3 NaCl 浓度对萃取效率的影响

取 100ml 加标水样，在 pH=7 下，分别加入 0、1、2、5、10 gNaCl 使水样中 NaCl 浓度为 0、1%、2%、5%、10%，用 20ml 二氯甲烷萃取两次，实验结果见表 4。添加不同浓度 NaCl 后，灭多威脒回收率均在 30%左右。由此可见，NaCl 对提高萃取效率并无显著影响。

表 4 水样不同 NaCl 的量条件下灭多威脒的回收率

NaCl(g)	0	1	2	5	10
回收率(%)	30.2	29.7	30.6	30.1	30.0

通过研究四种萃取剂的萃取效率、水样 pH 的影响、NaCl 投加量的影响等因素。试验结果表明，灭多威脒的最大回收率仅为 30%左右，说明使用常规的萃取剂的液液萃取方法不适于富集水中灭多威脒。

5.7.2.2 固相萃取

根据文献^[34-37]的报道，萃取强极性物质时，一般采用甲醇预活化和洗脱萃取盘或萃取柱。因此，本文确定固相萃取盘和萃取柱的活化、洗脱溶液均采用甲醇。

5.7.2.2.1 固相萃取盘对富集效率的影响

萃取盘中分别采用 SDB-XC、SDB-RPS 和 HLB 萃取膜进行加标试验，各平行三次，结果见表 5。

表 5 三种萃取膜的萃取效率

固相萃取膜	SDB-XC	SDB-RPS	HLB
	2.58	7.91	25.8
回收率(%)	3.14	8.24	25.6
	3.28	8.30	26.0
平均回收率(%)	3.00	8.15	25.8

由表 5 可知, SDB-RPS、SDB-XC 和 HLB 三种膜的萃取效率均较低。其中 SDB-XC (聚苯乙烯联二乙烯苯共聚物) 的萃取效率为 3.00%, SDB-RPS (聚苯乙烯联二乙烯苯共聚物被磺酸官能团修饰而具有亲水性的吸附剂) 的萃取效率为 8.15%。这是因为 SDB-RPS 中的吸附剂聚苯乙烯联二乙烯苯共聚物被磺酸官能团修饰, 吸附剂极性比 SDB-XC (聚苯乙烯联二乙烯苯共聚物) 强, 因而 SDB-RPS 萃取灭多威的回收率更高。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) 的极性比 SDB-RPS 的更强, 因此, 三种萃取膜中 HLB 的萃取效率最高, 回收率为 25.8%。

5.7.2.2.2 固相萃取柱对富集效率的影响

三种固相萃取柱的萃取效率见表 6, C₁₈ 固相萃取柱的平均回收率为 12%, Pesticarb 固相萃取柱平均回收率可达到 61.6%, HLB 固相萃取柱的萃取效率最高, 平均回收率为 85.0%。

表 6 三种萃取柱的萃取效率

固相萃取柱	C ₁₈	Pesticarb	HLB
	12.0	60.2	86.2
回收率(%)	13.1	63.1	82.9
	12.2	61.6	85.8
平均回收率(%)	12.4	61.6	85.0

由表 6 可以看出, HLB 固相萃取柱回收率较高, 因此我们又研究了不同水样流速条件下灭多威的回收率, 选择流速分别为 1 ml/min 和 2 ml/min, 结果见表 7。

表 7 水样不同流速条件下灭多威的回收率

水样流速(ml/min)	1	2
	86.2	40.7
回收率(%)	82.9	44.3
	85.8	56.8
平均回收率(%)	85.0	47.3

由表 7 可知, 当水样流速为 2 ml/min 时, 方法平均回收率为 47.3%; 当水样流速为 1 ml/min

时,方法回收率为85.0%。根据文献^[34-37]的相关报道,固相萃取法水样流速一般在5 ml/min 以上,但本文实验结果表明,水样流速大于1 ml/min 以上,将会严重影响灭多威的萃取效率,而采用1 ml/min 流速,萃取时间大大加长,不适合大批量样品使用,因此固相萃取方法也未采用。

5.7.2.3 乙腈萃取

我们又参考我国农业行业标准《蔬菜和水果中有机磷、有机氯、拟除虫菊酯和氨基甲酸酯类农药多残留的测定》(NY/T 761-2008)中的乙腈萃取法,研究了富集水中灭多威的方法。

具体方法为:取10ml 水样,调pH 为中性,加入2 gNaCl,震荡使其充分溶解,加入25 ml 乙腈,震荡放气后震荡萃取5 min,静置分层,收集乙腈相,氮吹至0.5 ml,用超纯水定容至1.0 ml,经0.45 μm 滤膜过滤后上机测定。

5.7.2.3.1 乙腈用量对萃取效率的影响

取20 ml 中性水样,加入4 gNaCl,分别用5 ml~65 ml(每次递增5ml)乙腈萃取一次,萃取液经氮吹浓缩。

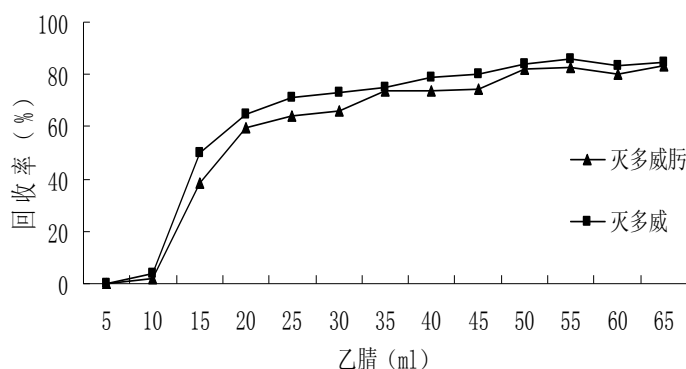


图5 萃取剂乙腈的用量对回收率的影响

实验表明,乙腈的用量为5ml 时,乙腈与水是混溶的,无法进行分离。随着乙腈用量从10 ml 至65 ml 逐渐增大,灭多威的萃取效率也相应增大,在乙腈用量为50ml 左右时,即乙腈相与水相的比值在2.5:1 后,灭多威、灭多威的回收率达到80%以上。

5.7.2.3.2 NaCl 浓度对萃取效率的影响

取10 ml 中性水样,分别加入0.5 g~3 g (每次递增0.5 g) 的NaCl,然后用25 ml 乙腈萃取一次。

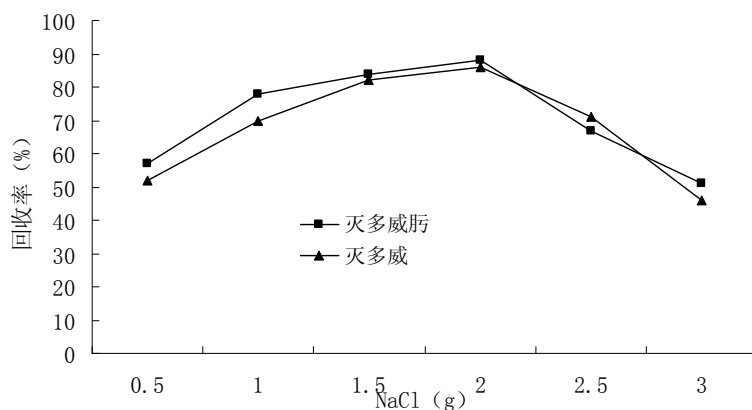


图 6 NaCl 用量对回收率的影响

结果表明，在 NaCl 用量为 2 g 之前，随着氯化钠的加入量增大，灭多威和灭多威肟的回收率增大，在 NaCl 为 2 g 时，两者的回收率最大，分别为 88%、86%，以后氯化钠在该混合相达到饱和，两种物质的回收率也逐渐降低。因此确定 NaCl 用量为 2 g。

5.7.2.3.3 pH 值对萃取效率的影响

分别调节水样 pH 为 2、3、4、5、6、7、8、9、10，取 10 ml 水样，并加入 2 g NaCl，震荡使 NaCl 充分溶解，再分别加入 25 ml 乙腈萃取一次。结果表明，水样 pH 值对萃取效率的影响较小，因此，确定水样 pH 为中性。

5.7.2.3.4 浓缩方式对结果的影响

我们对浓缩方式进行了研究，实验表明，浓缩方式对灭多威肟和灭多威的回收率有很大的影响，为考察不同的浓缩方式对测定结果的影响，分别研究用水浴 83℃ 蒸发、45℃ 减压旋蒸+氮吹（真空泵参数：流速 1.8 m³/h，最终真空<10 mbar）和直接氮吹三种浓缩方法。加入等量标准溶液于 25ml 乙腈中，按照三种浓缩方法均浓缩至 1 ml。结果表明采用直接氮吹对萃取液进行浓缩损失最小，灭多威肟、灭多威回收率为 95.9%、94.4%，确定氮吹作为前处理的浓缩方法。

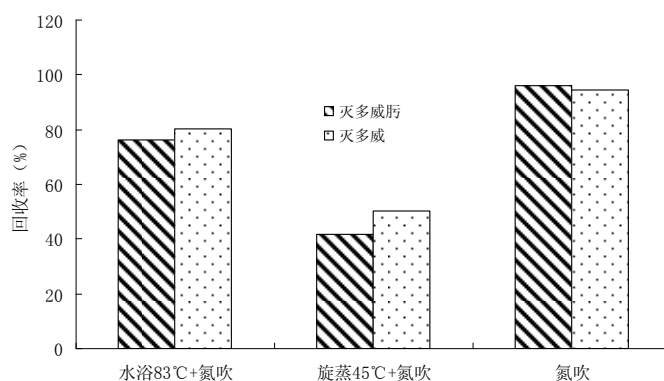


图 7 浓缩方式对回收率的影响

通过实验研究发现，液液萃取 10 ml 水样就需要用 25 ml 乙腈，溶剂量较大且乙腈沸点较高不易浓缩，且操作过程复杂繁琐，浓缩倍数仅有 10 倍。经与专家讨论研究决定采取直接进样方式进行分析，同时将进样量由 20 μ l 增加到 50 μ l，检出限也完全可以满足《农药工业水污染物排放标准》（初稿）要求。具体预处理过程为：当水样不是中性时，首先将水样用盐酸或氢氧化钠溶液调成中性，然后经 0.45 μ m 滤膜过滤后，取水样上机测定。对于高浓度样品，可以将其稀释到曲线范围内进行测定；对于特别复杂的样品，取 10.0 ml 水样用 2.0 ml 正己烷萃取一遍，弃去正己烷相，取水相进行测定。

5.8 分析步骤

5.8.1 液相色谱参考条件

流动相：乙腈，A 相；水，B 相；流速：1.0 ml/min；柱温 30℃；检测波长为 232 nm；进样量：50 μ l。梯度洗脱程序见表 8。

表 8 梯度洗脱条件

时间（min）	流动相 A（%）	流动相 B（%）
0	30	70
6	30	70
8	100	0
14	100	0

5.8.1.1 最佳波长的确定

为确定最佳的测定波长，使用二极管阵列检测器，采集光谱范围为 200 nm~380 nm，步长为 2 nm，采集到的光谱信号见图 8，同时测定了不同波长下同一浓度的灭多威肟、灭多威的响应值，见表 9。

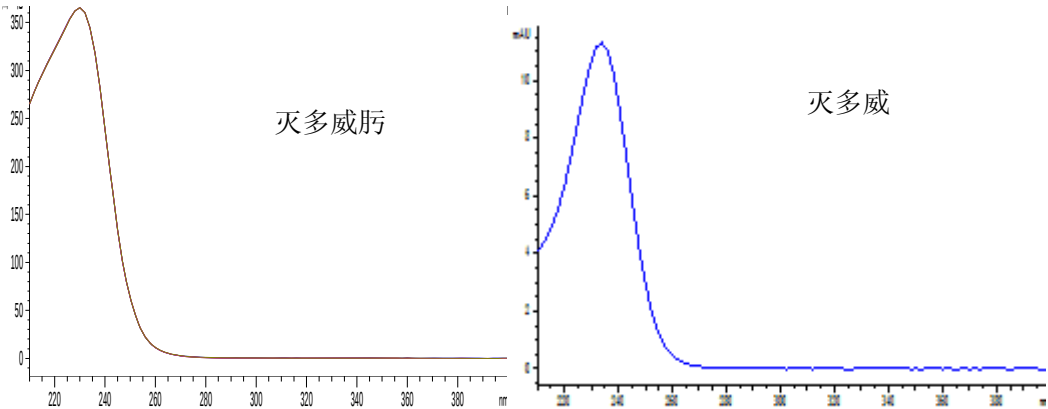


图 8 灭多威肟、灭多威光谱信号图

表 9 不同波长下灭多威肟、灭多威的响应值

波长	灭多威肟峰面积	灭多威峰面积
230nm	162	153
232nm	160	161
240nm	105	132

由吸收光谱图可知, 230 nm 处灭多威肟可达到最大吸收, 232 nm 处灭多威可达到最大吸收, 且从表 9 中也可以看出 232 nm 处灭多威峰面积最大, 而灭多威肟的响应也没有降低太多, 故确定 232 nm 为最佳测定波长, 同时选取 240 nm 为辅助波长。

5.8.1.2 分离条件的优化

通过调研各灭多威厂家的生产工艺, 灭多威的工艺中使用的原料和中间体主要有乙醛肟、灭多威、克百威、三羟基克百威、异丙威、仲丁威、呋喃酚、邻异丙基酚和邻仲丁基酚。为了使测定灭多威和灭多威肟时, 共存的化合物不对灭多威和灭多威肟产生色谱干扰, 本文研究了灭多威肟及其 9 种干扰物的分离条件。

5.8.1.2.1 甲醇洗脱分离条件优化

比较了下列六种等度洗脱条件下灭多威肟、灭多威及其干扰物乙醛肟、三羟基克百威、克百威的分离情况: (1) 50%甲醇/50%水, 流速 1.0 ml/min; (2) 45%甲醇/55%水, 流速 1.0 ml/min; (3) 40%甲醇/60%水, 流速 1.0 ml/min; (4) 35%甲醇/65%水, 流速 1.0 ml/min; (5) 30%甲醇/70%水, 流速 1.0 ml/min; (6) 25%甲醇/75%水, 流速 1.0 ml/min;

六种等度洗脱条件下灭多威肟的分离情况见图 9 至图 11。由于其他杂质保留时间靠后, 例如, 在 25%甲醇/75%水条件下, 出峰最慢的仲丁威保留时间为 60 min 左右。因为出峰晚的杂质对灭多威肟的分离没有影响, 所以在下列图中只标出其保留时间在灭多威肟附近化合物的色谱图。

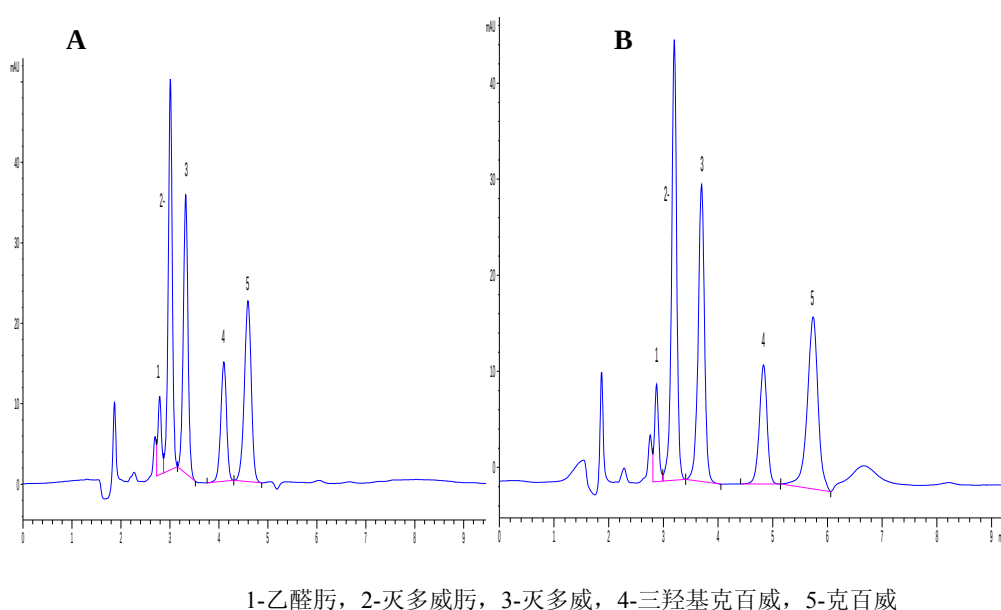
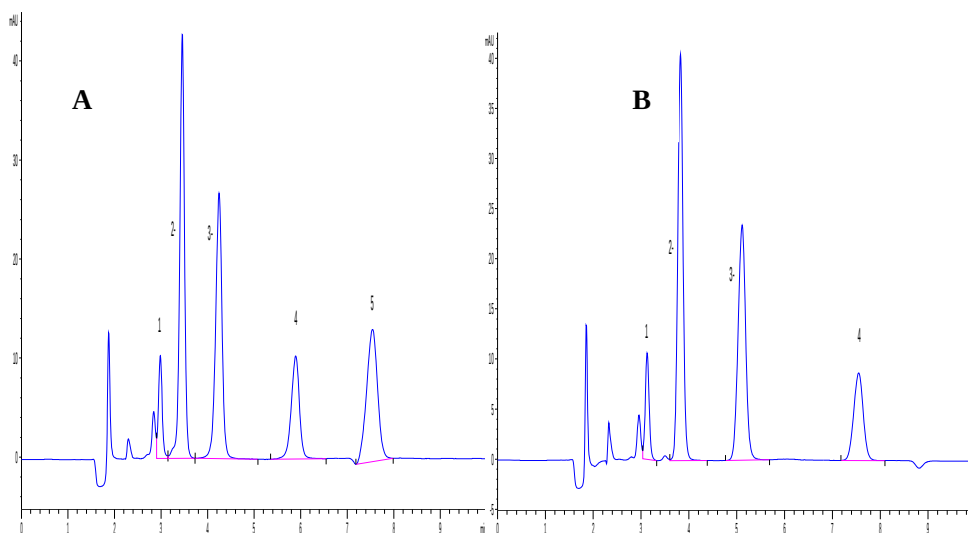
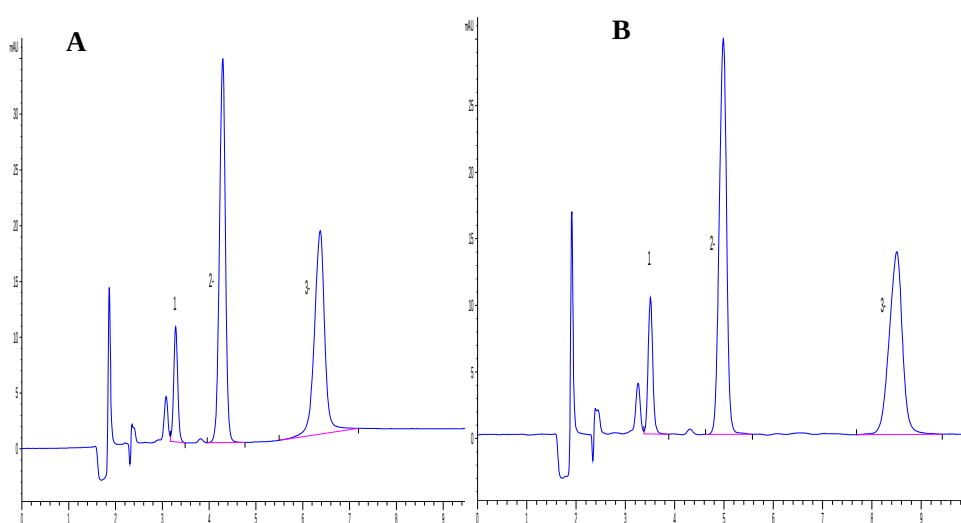


图 9 A: 流动相为 50%甲醇/50%水 B: 流动相为 45%甲醇/55%水



1-乙醛肟, 2-灭多威肟, 3-灭多威, 4-三羟基克百威, 5-克百威

图 10 A: 流动相为 40%甲醇/60%水 B: 流动相为 35%甲醇/65%水



1-乙醛肟, 2-灭多威肟, 3-灭多威, 4-三羟基克百威, 5-克百威

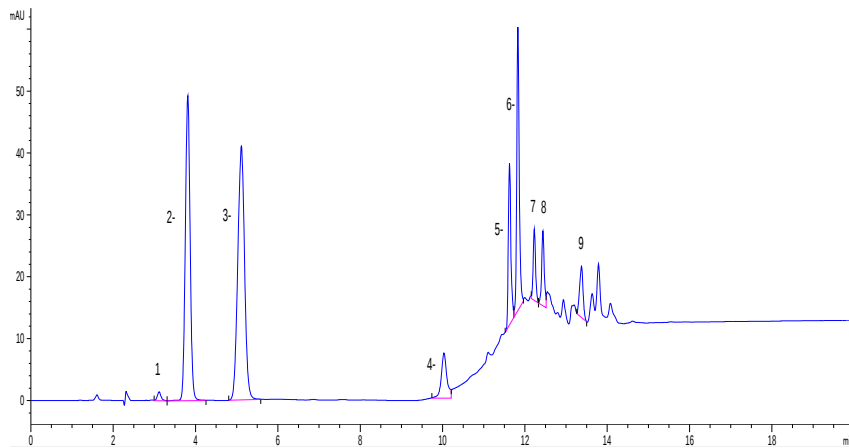
图 11 A: 流动相为 30%甲醇/70%水 B: 流动相为 25%甲醇/75%水

由以上图可见，在灭多威肟附近出峰的化合物有乙醛肟和灭多威。在六种流动相配比中，甲醇的比例大于等于 50%时灭多威肟和灭多威不能完全分离，随着甲醇比例的下降，化合物间保留时间的间隔逐渐增大，灭多威肟及其干扰物能有效分离，但响应值逐渐降低。其中配比为 35%甲醇/65%水的流动相，能将灭多威肟及其干扰物完全分离，且灭多威肟的响应良好。因此，确定 35%甲醇/65%水为流动相的初始组成。

等度洗脱条件下，灭多威肟及其干扰物共 10 种物质全部出峰完全耗时长，且灭多威肟出峰时间早，因此，采用梯度洗脱杂质。按照表 10 梯度洗脱条件，在灭多威肟与杂质峰完全分离后将杂质全部洗出，见图 12。

表 10 梯度洗脱条件

时间 (min)	流动相 A (%)	流动相 B (%)
0	35	65
6	35	65
9	100	0
20	100	0



1-乙醛肟, 2-灭多威肟, 3-灭多威, 4-三羟基克百威, 5-克百威、呋喃酚, 6-邻异丙基酚, 7-邻仲丁基酚, 8-异丙威, 9-仲丁威

图 12 梯度洗脱色谱图

由图 12 可见, 在表 4 梯度洗脱条件下, 100%甲醇可将干扰物快速洗出, 15 min 即出峰完全, 确定该梯度洗脱条件下分析时长为 15min。为方便连续进样, 确定后运行 9 min 以稳定基线。

5.8.1.2.2 乙腈洗脱分离条件优化

乙腈是液相色谱常用的流动相, 与甲醇作流动相相比, 乙腈的粘度系数比甲醇小, 柱压低, 分析时间短, 所以国外普遍选用乙腈/水二元混合溶剂作为流动相。

研究了灭多威肟在乙醛肟、灭多威、克百威、三羟基克百威、异丙威、仲丁威、呋喃酚、邻异丙基酚和邻仲丁基酚存在下等度洗脱分离条件: (1) 45%乙腈/55%水, 流速 1.0ml/min; (2) 40%乙腈/60%水, 流速 1.0 ml/min; (3) 35%乙腈/65%水, 流速 1.0 ml/min; (4) 30%乙腈/70%水, 流速 1.0 ml/min; (5) 25%乙腈/75%水, 流速 1.0 ml/min; (6) 20%乙腈/80%水, 流速 1.0 ml/min; 六种等度洗脱条件下灭多威肟的分离情况见 13 至图 15。

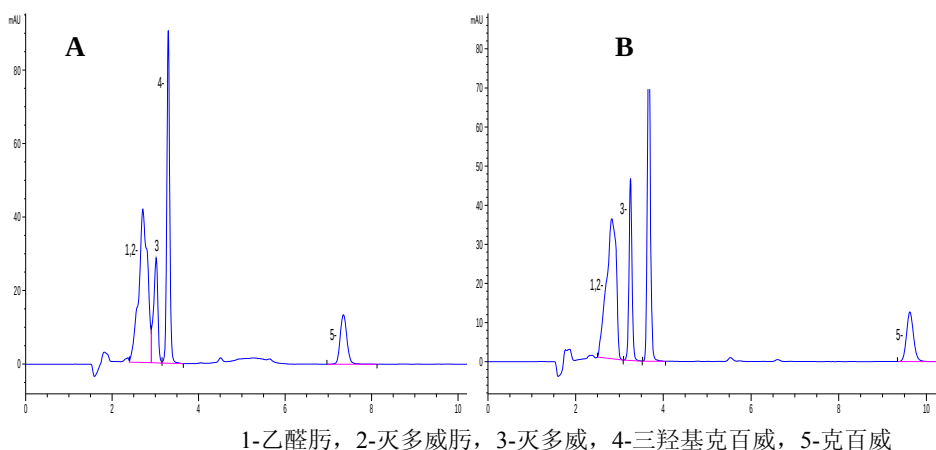


图 13 A: 流动相为 45%乙腈/55%水色谱图 B: 40%乙腈/60%水色谱图

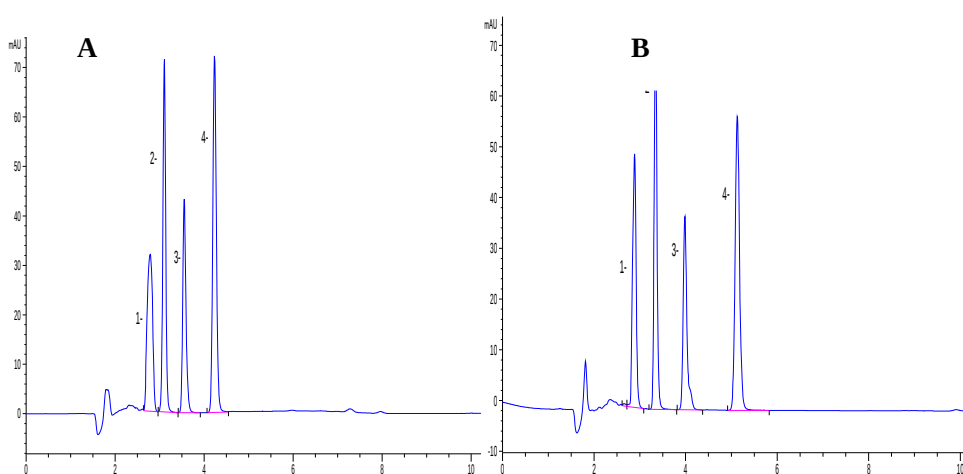


图 14 A: 流动相为 35%乙腈/65%水色谱图 B: 30%乙腈/70%水色谱图

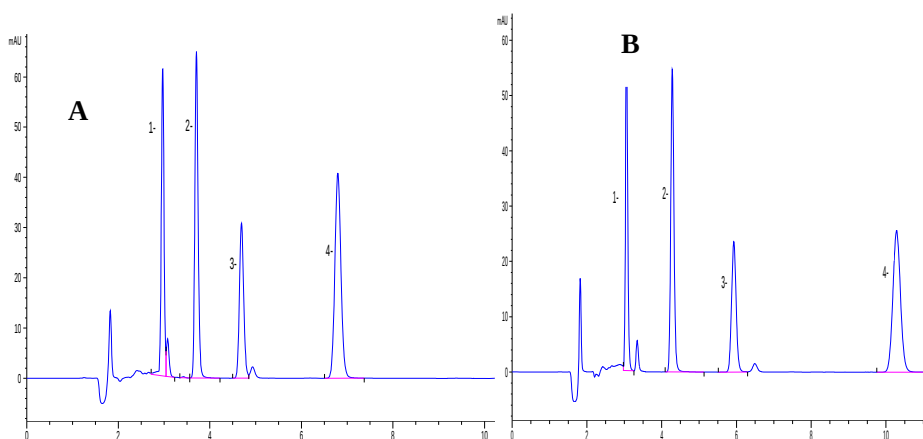


图 15 A: 流动相为 25%乙腈/75%水色谱图 B: 20%乙腈/80%水色谱图

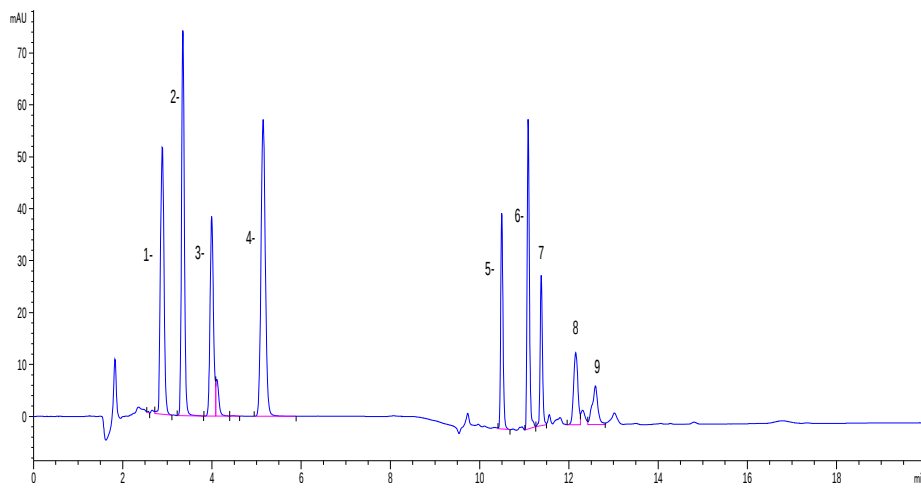
由以上图可见，这六种流动相配比中，乙腈的比例大于等于 40%时灭多威肟与杂质不能完全分离，随着乙腈比例的下降，化合物间保留时间的间隔逐渐增大，灭多威肟及其干扰物能有效分离，而灭多威肟的响应逐渐降低。其中配比为 30%乙腈/70%水的流动相，能将灭多威肟及其干扰物完全分离，且灭多威肟响应良好，因此，确定 30%乙腈/70%水为流动相的初始组成。

4.3.4.2 梯度洗脱分离条件优化

等度洗脱条件下，灭多威肟及其干扰物共 10 种物质全部出峰完全耗时长，且灭多威肟出峰时间早，因此，采用梯度洗脱杂质。按照表 11 梯度洗脱条件，在灭多威肟与杂质峰完全分离后将杂质全部洗出，见图 11。

表 11 梯度洗脱条件

时间（min）	流动相乙腈（%）	流动相水（%）
0	30	70
6	30	70
8	100	0
20	100	0



1-乙醛肟，2-灭多威肟，3-灭多威，4-三羟基克百威，5-克百威、呋喃酚，6-邻异丙基酚，7-邻仲丁基酚，
8-异丙威，9-仲丁威

图 16 梯度洗脱色谱图

由上图可见，在表 11 梯度洗脱条件下，100%乙腈可将干扰物快速洗出，14 min 即出峰完全，确定该梯度洗脱条件下分析时长为 14 min。为方便连续进样，确定后运行 9 min 以稳定基线。

实验表明甲醇/水和乙腈/水两个体系都可以将灭多威、灭多威肟较好地分离、测定，但用乙腈/水体系基线更好些，因此确定流动相比比例以乙腈/水=30:70 较适宜。

5.8.2 标准曲线的建立

在 6 个 2 ml 样品瓶中，分别加入灭多威肟、灭多威的标准使用液和标准储备液，然后加入纯水到 1 ml，使样品瓶中灭多威肟、灭多威的浓度分别为 5、10、50、100、500 和 1000 $\mu\text{g/L}$ ，按照确定的仪器条件进行测定，以浓度为横坐标，峰面积为纵坐标建立工作曲线。

5.8.3 测定

取 50.0 μl 经预处理的试样注入液相色谱仪中，在与校准曲线相同的色谱条件下进行测定。记

录色谱峰的保留时间和峰面积（峰高）。

5.8.4 干扰及消除

取 10.0 ml 加标水样，用 2 ml 正己烷进行萃取，将萃取前后水样浓度进行比较，结果见表 12。由结果可见，用正己烷萃取净化并不会影响样品中的灭多威、灭多威肟浓度，因此复杂样品中的干扰可以采用正己烷进行萃取消除。

表 12 正己烷净化对灭多威、灭多威肟的测定的影响

平行样品编号	灭多威		灭多威肟	
	萃取前浓度	萃取后浓度	萃取前浓度	萃取后浓度
1	178	178	188	187
2	180	177	189	188
3	177	176	188	187
平均值	178	177	188	187
净化后回收率	99.4%		99.5%	

5.9 检出限的确定

本标准的检出限确定方法参照《环境监测分析方法标准制修订技术导则》（HJ 168-2010）的相关规定，由于本实验的实际空白不含灭多威肟、灭多威，因此本标准采用连续分析7个接近于检出限浓度的实验室空白加标样品，计算其标准偏差 S 。用公式： $MDL=S \cdot t_{(n-1, 0.99)}$ （连续分析7个样品，在99%的置信区间， $t_{6, 0.99}=3.143$ ）进行计算。其中： $t_{(n-1, 0.99)}$ 为置信度为99%、自由度为 $n-1$ 时的 t 值； n 为重复分析的样品数。

本标准的测定下限规定为4倍MDL。

本方法灭多威肟、灭多威的空白加标浓度为3.0 $\mu\text{g/L}$ ，计算方法的检出限及测定下限见表13。

表 13 方法检出限、测定下限（ $n=7$ ）

平行样品编号		化合物	
		灭多威肟	灭多威
测定结果 ($\mu\text{g/L}$)	1	4.25	5.04
	2	3.92	4.64
	3	4.55	4.43
	4	4.17	4.88
	5	3.95	5.04
	6	4.12	5.47
	7	4.77	5.14
平均值 $\bar{x}_i$		4.25	4.95
标准偏差 S_i		0.31	0.34
t 值		3.143	3.143
方法检出限 ($\mu\text{g/L}$)		0.98	1.07
测定下限 ($\mu\text{g/L}$)		3.92	4.28

5.10 结果计算与表示

5.10.1 标准色谱图

在本标准规定的色谱条件下，500 µg/L 的灭多威肟、灭多威的标准色谱图见图 17。

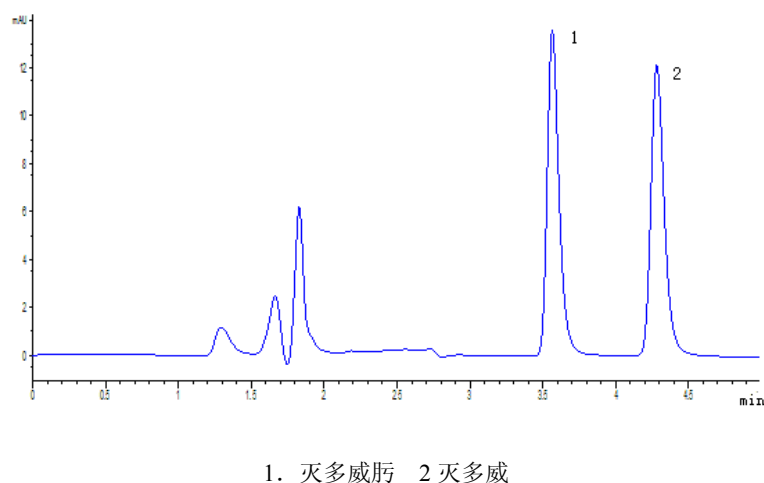


图 17 灭多威肟、灭多威标准色谱图

5.10.2 定性分析

以样品的保留时间和标准溶液中灭多威肟、灭多威的保留时间进行比较来定性。当水样可能有共存的有机物在紫外检测器有响应产生干扰时，可以通过辅助波长对比确认。当样品中两个波长下的结果比值与标准中两个波长下的结果比值相同时，确认为该种物质。

5.10.3 定量分析

样品中灭多威肟、灭多威的含量按照公式（1）进行计算。

$$\rho = \rho_{\text{标}} \quad (1)$$

式中：

ρ —水样中灭多威肟、灭多威的含量，µg/L；

$\rho_{\text{标}}$ —由校准曲线计算所得分析物浓度，µg/L；

5.10.4 结果表示

当样品中灭多威肟的含量大于 100 µg/L 时，保留 3 位有效数字；当含量小于 100 µg/L 时，小数点后保留 1 位。

5.11 方法的精密度

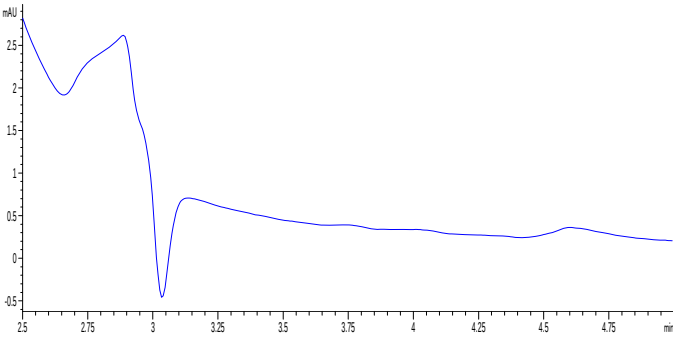
分别取三组每组 6 个 2 ml 的样品瓶，在三组中分别加入灭多威肟、灭多威的标准溶液，使样品瓶中的浓度分别为 10.0、100、800µg/L，按上述方法分别对三个不同浓度水平的灭多威肟、灭多威进行液相色谱测定。灭多威肟、灭多威的相对标准偏差在 0.8%~2.4%之间，方法重现性较好，具体结果见表 14。

表 14 精密度测试数据表（n=6）

平行号		灭多威肟			灭多威		
		10 μg/L	100 μg/L	800 μg/L	10 μg/L	100 μg/L	800 μg/L
测定结果 (μg/L)	1	10.6	95.7	733	10.9	99.1	745
	2	10.6	96.0	737	11.0	97.0	748
	3	10.4	94.7	738	10.9	99.6	748
	4	10.2	96.0	736	10.8	98.9	749
	5	10.0	92.3	740	10.8	98.6	733
	6	10.6	94.9	749	11.1	99.5	747
平均值 $\bar{x}_i$		10.4	94.9	739	10.9	98.8	745
标准偏差 S_i		0.25	1.40	5.62	0.12	0.95	5.85
相对标准偏差 RSD (%)		2.4	1.5	0.8	1.1	1.0	0.8

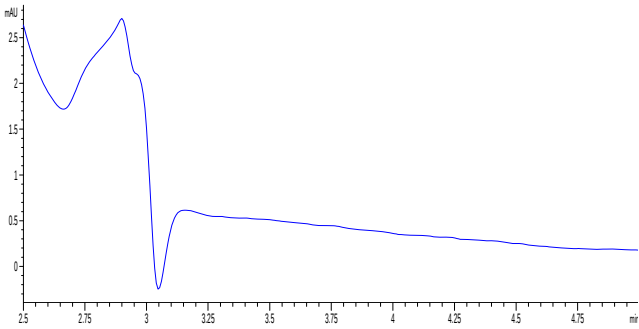
5.12 方法的准确度

分别采集地表水、生活污水、工业废水样品，进行加标实验。其中地表水选择的是青岛市大沽河河流水样，其氨氮值为 0.15 mg/L，化学需氧量值小于 10 mg/L；生活污水选择的是青岛市李村河污水厂出口的水样，其氨氮值为 0.40 mg/L，化学需氧量值为 28 mg/L；工业废水选择的是泰安市某农药生产企业生产车间的废水，呈红棕色，其氨氮值为 7 万多 mg/L，化学需氧量值为 9 万多 mg/L，还含有甲酸脂类、乙酸脂类化合物、丙醛肟及一些离子化合物。水样样品谱图见图 18-图 20。



1. 灭多威肟 2 灭多威

图 18 地表水样品谱图



1. 灭多威肟 2 灭多威

图 19 生活污水样品谱图

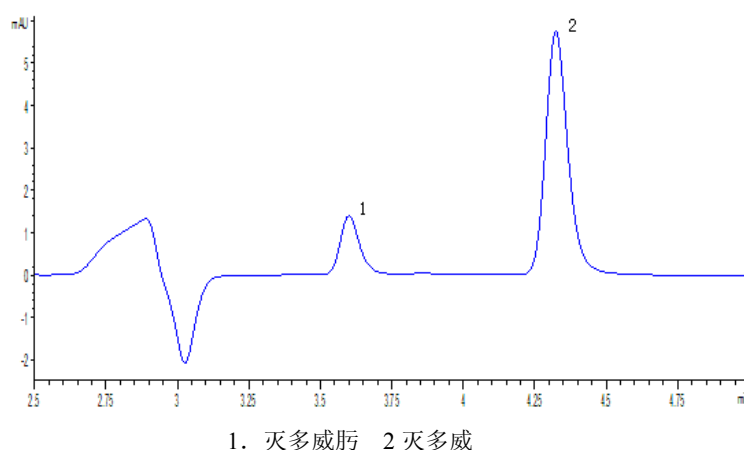


图 20 中浓度工业废水样品谱图

地表水、生活污水样品用 $0.45\ \mu\text{m}$ 滤膜过滤后，对样品分别加标 10.0 、 100 、 $800\ \mu\text{g/L}$ 浓度，水样及加标样品均平行测定 6 个，计算加标回收率。工业废水由于原样浓度较高，首先稀释 500 倍后，再分别稀释成低（灭多威 $21.3\ \mu\text{g/L}$ ，灭多威肟 $5.6\ \mu\text{g/L}$ ）、中（灭多威 $199\ \mu\text{g/L}$ ，灭多威肟 $42.7\ \mu\text{g/L}$ ）、高（灭多威 $646\ \mu\text{g/L}$ ，灭多威肟 $142\ \mu\text{g/L}$ ）3 种浓度，过滤后分别加入 $100\ \mu\text{g/L}$ 的灭多威肟、灭多威标准进行测定，水样及加标样品均平行测定 6 个。样品加标后谱图见图 21-图 23。

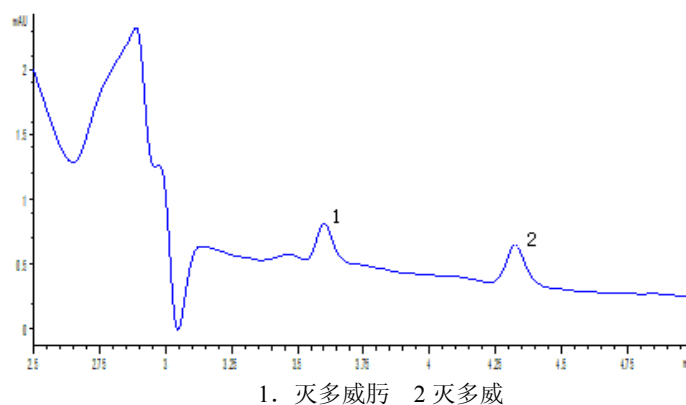


图 21 地表水样品加标 $10\ \mu\text{g/L}$ 样品谱图

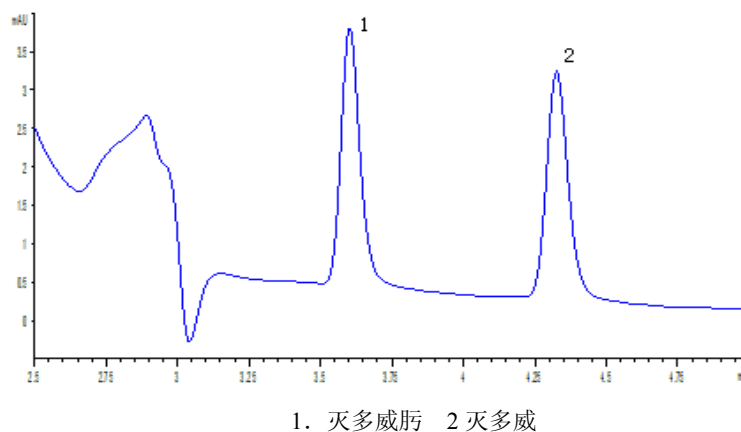
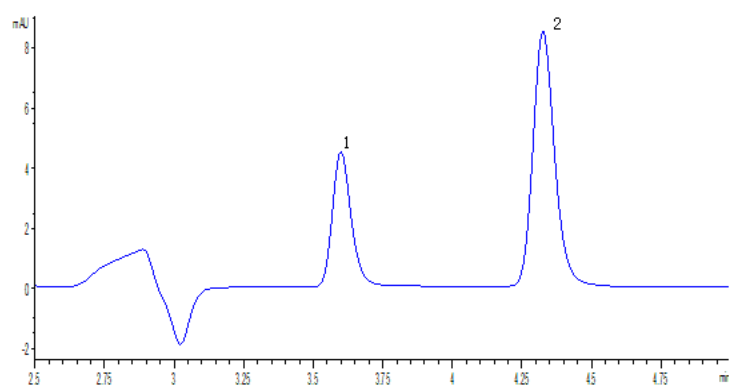


图 22 生活污水加标 $100\ \mu\text{g/L}$ 样品谱图



1. 灭多威肟 2 灭多威

图 23 高浓度工业废水加标 100 $\mu\text{g/L}$ 样品谱图

对三种不同基质的水样中三个不同浓度水平的灭多威肟、灭多威进行了加标测定。回收率在 90.1%~109%之间，方法重现性较好，具体结果见表 15。

表 15 准确度测试数据表 (n=6)

平行号		灭多威肟						灭多威					
		地表水		污水处理厂		工业废水 1		地表水		污水处理厂		工业废水 1	
		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	0.00	10.6	0.00	10.9	5.48	99.3	0.00	9.90	0.00	10.4	21.5	116
	2	0.00	11.0	0.00	11.1	5.68	99.3	0.00	10.3	0.00	10.1	21.5	116
	3	0.00	10.4	0.00	10.8	5.50	100	0.00	10.2	0.00	10.7	21.0	116
	4	0.00	10.5	0.00	11.1	5.42	99.9	0.00	10.6	0.00	10.0	22.1	116
	5	0.00	10.2	0.00	10.7	5.74	100	0.00	10.7	0.00	10.1	20.1	115
	6	0.00	10.4	0.00	10.6	5.48	101	0.00	10.5	0.00	10.5	21.5	116
平均值		0.00	10.5	0.00	10.9	5.55	100	0.00	9.90	0.00	10.3	21.3	116
加标量		10.0		10.0		100		10.0		10.0		100	
加标回收率(%)		105		109		94.5		99.0		103		94.7	
平行号		灭多威肟						灭多威					
		地表水		污水处理厂		工业废水 2		地表水		污水处理厂		工业废水 2	
		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	0.00	98.7	0.00	99.9	42.1	135	0.00	100	0.00	102	199	295
	2	0.00	98.1	0.00	100	42.9	135	0.00	101	0.00	101	200	295
	3	0.00	97.8	0.00	99.8	43.1	136	0.00	101	0.00	100	198	290
	4	0.00	99.2	0.00	99.9	41.5	133	0.00	101	0.00	102	196	296
	5	0.00	98.8	0.00	101	42.3	135	0.00	101	0.00	101	198	293
	6	0.00	97.7	0.00	99.3	44.1	136	0.00	101	0.00	102	203	292
平均值		0.00	98.4	0.00	99.9	42.7	135	0.00	101	0.00	101	199	294
加标量		100		100		100		100		100		100	
加标回收率(%)		98.4		99.9		92.4		101		101		94.5	
平行号		灭多威肟						灭多威					
		地表水		污水处理厂		工业废水 3		地表水		污水处理厂		工业废水 3	
		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	1	0.00	783	0.00	796	139	231	0.00	775	0.00	774	654	737
	2	0.00	783	0.00	798	141	236	0.00	775	0.00	772	642	736

结果	3	0.00	784	0.00	794	145	231	0.00	774	0.00	773	641	739
	4	0.00	778	0.00	798	141	237	0.00	773	0.00	771	650	729
	5	0.00	780	0.00	790	146	228	0.00	770	0.00	765	648	740
	6	0.00	779	0.00	791	138	228	0.00	769	0.00	769	639	741
平均值		0.00	781	0.00	794	142	232	0.00	773	0.00	771	646	737
加标量		800		800		100		800		800		100	
加标回收率(%)		97.7		99.3		90.1		96.6		96.3		91.5	

5.13 质量保证和质量控制

基本按照分析程序，规定了包括空白试验、平行样、校准、连续校准、内标、替代物回收率、样品基体加标和质量控制样品、废物处理共个方面的质量保证和质量控制内容，涵盖了全部分析过程。

5.13.1 空白试验

每批样品（20 个）至少做一个空白样品，空白中灭多威肟、灭多威浓度应低于检出限。

5.13.2 初始校准

校准曲线的相关系数 ≥ 0.999

5.13.3 中间浓度检验

样品分析时应进行中间浓度检验，中间浓度的测定值与曲线的值相对偏差应 $\leq 15\%$ ，否则应建立新的校准曲线。

5.13.4 平行样

每批样品（20 个）应带一个平行样，平行样的相对偏差在 20%以内。

5.13.5 加标样

每批样品（20 个）应进行一个空白加标样和基体加标样的分析。空白加标样回收率应控制在 80%~120%，基体加标回收率应控制在 70%~130%。

6 方法验证

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，组织 6 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的要求，编制方法验证报告，验证数据主要包括检出限、测定下限、精密度以及加标回收率等。

6.1 方法验证方案

6.1.1 表 16 列出了参与方法验证的实验室、验证人员的基本情况

表 16 参与方法验证的实验室、验证人员的基本情况

编号	验证单位	验证人员	验证人员 职称	参加分析 工作年限
1	山东省环境监测中心站	朱晨	研究员	24
		郭文建	工程师	3
		颜涛	工程师	8
2	济南市环境监测中心站	张厚勇	工程师	7
		李海滨	助理工程师	7
3	泰安市环境保护监测站	梅如波	高工	26
		刘敏	工程师	14
		赵玉娟	助工	6
		崔然	助工	1
4	农业部农产品检测中心（青岛）	于彦彬	研究员	26
5	辽宁北方环境检测技术有限公司	李欣	实验分析师	2
6	青岛中一监测有限公司	宋罡星	实验分析师	2
		卜庆尖	仪器室主任	4

6.1.2 方法的验证方案

（1）检出限及测定下限的确定

分别配制 7 个灭多威、灭多威肟的浓度为 $3.0 \mu\text{g/L}$ 的空白样品，用标准曲线计算测定值，计算 7 次测定值的标准偏差 S ，方法检出限 $\text{MDL} = S \times 3.143$ 。本方法以 4 倍检出限为目标物的测定下限。

（2）精密度的测定

分别配制成 10.0、100、800 $\mu\text{g/L}$ 3 种浓度的空白水样，每种浓度配制 6 个平行样，分别进行测定。得到的结果分别计算每个浓度级别 6 次的平均值、标准偏差、相对标准偏差。

（3）实际样品的测定及加标回收率测定

分别采集地表水、生活污水、工业废水样品，进行加标实验。其中地表水选择的是青岛市大沽河河流水样，其氨氮值为 0.15 mg/L ，化学需氧量值小于 10 mg/L ；生活污水选择的是青岛市李村河污水厂出口的水样，其氨氮值为 0.40 mg/L ，化学需氧量值为 28 mg/L ；工业废水选择的是泰安市某农药生产企业生产车间的废水，呈红棕色，其氨氮值为 7 万多 mg/L ，化学需氧量值为 9 万多 mg/L ，还含有甲酸脂类、乙酸脂类化合物、丙醛肟及一些离子化合物。

地表水、生活污水样品用 $0.45 \mu\text{m}$ 滤膜过滤后，对样品分别加标 10.0、100、800 $\mu\text{g/L}$ 浓度，水样及加标样品均平行测定 6 个，计算加标回收率。工业废水由于原样浓度较高，首先稀释 500 倍后，再分别稀释成低（灭多威 $21.3 \mu\text{g/L}$ ，灭多威肟 $5.6 \mu\text{g/L}$ ）、中（灭多威 $199 \mu\text{g/L}$ ，灭多威肟 $42.7 \mu\text{g/L}$ ）、高（灭多威 $646 \mu\text{g/L}$ ，灭多威肟 $142 \mu\text{g/L}$ ）3 种浓度，过滤后分别加入 100 $\mu\text{g/L}$ 的灭多威肟、灭多威标准进行测定，水样及加标样品均平行测定 6 个。

6.2 方法验证过程

(1) 筛选有资质的 6 家验证单位。向验证单位提供方法草案、验证方案、标准溶液和验证报告格式。验证单位按照方法草案准备实验用品, 在规定时间内完成验证实验并反馈验证结果报告。在方法验证前, 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。提供。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。

(2) 验证数据收集、确认、汇总和统计。

6.3 方法验证结论

本标准制定的《方法验证报告》见附件二。

(1) 验证过程中 6 家验证实验室未报告异常值的情况。

(2) 6 家验证实验室对灭多威肟、灭多威化合物进行测定, 灭多威肟的方法检出限为 0.8 $\mu\text{g/L}$, 测定下限为 3.2 $\mu\text{g/L}$, 灭多威的方法检出限为 0.9 $\mu\text{g/L}$, 测定下限为 3.6 $\mu\text{g/L}$ 。

6 家实验室分别对含灭多威肟、灭多威化合物浓度为 10.0 $\mu\text{g/L}$ 、100 $\mu\text{g/L}$ 、800 $\mu\text{g/L}$ 的样品进行了精密度的测定, 灭多威的试验室内相对标准偏差为: 1.1%~5.0%、1.0%~3.6%、0.2%~1.2% , 实验室间相对标准偏差分别为: 8.3%、4.3%、8.2%, 重复性限 r 分别为: 0.9 $\mu\text{g/L}$ 、6.1 $\mu\text{g/L}$ 、18.0 $\mu\text{g/L}$, 再现性限 R 分别为: 2.5 $\mu\text{g/L}$ 、13.1 $\mu\text{g/L}$ 、182 $\mu\text{g/L}$; 灭多威肟的试验室内相对标准偏差为: 1.9%~4.2%、1.1%~4.1%、0.3%~1.7%, 实验室间相对标准偏差分别为: 8.7%、5.4%、6.7%, 重复性限 r 分别为: 0.8 $\mu\text{g/L}$ 、7.7 $\mu\text{g/L}$ 、23.6 $\mu\text{g/L}$; 再现性限 R 分别为: 2.6 $\mu\text{g/L}$ 、16.6 $\mu\text{g/L}$ 、153 $\mu\text{g/L}$ 。

6 家实验室对地表水、生活污水加标浓度为 10.0 $\mu\text{g/L}$ 、100 $\mu\text{g/L}$ 、800 $\mu\text{g/L}$ 时, 灭多威的平均回收率为: 99.3%~106%、99.7%~101%、98.6%~101%, 灭多威肟平均回收率为: 82.0%~112%、91.4%~113%、84.1%~114%。对含有灭多威浓度为 21.3 $\mu\text{g/L}$ 、199 $\mu\text{g/L}$ 和 646 $\mu\text{g/L}$, 灭多威肟浓度为 5.6 $\mu\text{g/L}$ 、42.7 $\mu\text{g/L}$ 和 142 $\mu\text{g/L}$ 的三种工业废水, 分别加标 100 $\mu\text{g/L}$ 的灭多威和灭多威肟, 灭多威的平均回收率为: 101%~102%、95.9%~104%、95.3%~100%。灭多威肟的平均回收率为: 93.3%~112%、80.6%~115%、84.2%~117%。

(3) 方法各项特性指标达到预期要求。

7 与开题报告的差异说明

经专家讨论后目标化合物由灭多威肟修改为灭多威肟和灭多威两种, 预处理方式由液液萃取改为直接进样, 进样体积由 20 μl 增加为 50 μl 。

8 参考文献

[1] 郑雯.灭多威肟废水处理研究[D].济南: 山东大学, 2006.

[2] 张之行, 夏兴林. 共沸脱水法干燥灭多威肟新技术研究[J].应用化工, 2003, 32(6): 55,56.

- [3] 方仁慈,邢晓东,陈式棣.灭多威肟和灭多威的热稳定性[J].农药,1997,36(2):16~17.
- [4] 中国农业百科全书(农药卷)[M] 北京:农业出版社,1993.
- [5] 张苏,王洪刚,王海昕.灭多威肟的合成工艺研究[J].齐鲁药事,2006,25(5):302~303.
- [6] 成四喜,傅德玲,聂萍.灭多威及其中间体合成路线述评[J].湖南化工,1993,4:3~7.
- [7] 卢英华,陈雁君,黄丽.灭多威在土壤中降解规律的研究[J].济宁医学院学报,1995,18(4):20~21.
- [8] Miles,C. J.and W.C. Oshiro,Environ.Toxicol.Chem. 1990,9(5):535~540.
- [9] 李少南.灭多威的环境毒理研究进展[J].环境科学进展,1997,5(3):65~68.
- [10] 赵华,吴珉,彭金波.灭多威在土壤中的吸附、移动及降解行为[J].浙江农业科学,2008,20(4):287~290.
- [11] 王宏青,聂长明,徐伟昌.灭多威的超生降解研究[J].应用声学,2001,(2):35~37.
- [12] 张曼平,战闰,夏宗凤.灭多威的光催化降解动力学研究[J].高等学校化学学报,1998,(9):1475~1478.
- [13] 王小宝,邱德跃,张燕.Fenton法处理灭多威废水的工艺研究[J].精细化工中间体,2011,41(3):67~72.
- [14] 陶贤鉴,胡汉兴,朱瑞林.灭多威废水的处理研究[J].湖南化工,2000,30(3):29~31.
- [15] 郁亚娟,黄宏,王格慧.水中痕量有机污染物的富集与分离方法[J].环境科学与技术,2004,27(4):104~106.
- [16] 杨晓琼.水中痕量有机物分析方法的研究[J].四川化工,2010,13(2):43,44.
- [17] Union Carbide Corporation.A method for the determination of total UC 51762 residues in cotton and soybean seed. Charleston: Union Carbide Corporation,1978.
- [18] 贺兰,龚道新,何宗桃.灭多威在棉田中的残留分析与检测方法[J].湖南农业科学,2009,(9):94~96.
- [19] 慕卫,王开运,刘峰.灭多威在棉花及土壤中降解动态及残留量研究[J].农药,1996,35(3):31~33.
- [20] 代雪芳,张雪燕,杨韶松.气相色谱法测定烟草中灭多威残留量[J].云南农业大学学报,2007,22(4):507~509.
- [21] 李存法,何金环.固相萃取技术及其应用[J].天中学刊,2005,20(5):13~16.
- [22] 赵利剑,杨亚玲,夏静.固相萃取技术的研究[J].四川化工,2005,8(3):21~24.
- [23] 王璟林,刘国宏,李善茂.固相萃取技术及其应用[J].长治学院学报,2005,22(5):21~25.
- [24] 江桂斌.环境样品前处理技术[M].北京:化学工业出版社,2004.
- [25] 刘岩,马育松.固相萃取技术在农药残留分析中的应用[J].河北大学学报,2005,25(1):109~115.
- [26] 王玉健,黄惠玲,卓海华.固相萃取技术在农药残留分析中的应用[J].检验检疫学刊,2009,19(2):74~76.

- [27] 王永昌, 周仕胜, 邢艳美. 灭多威肟的气相色谱分析[J]. 山东化工, 1998, (1): 46~49.
- [28] 祝建华, 张昊, 滑培林. 灭多威肟的气相色谱分析[J]. 农药, 1992, 31(3): 21, 31.
- [29] M.A. Alawi and H.A. Rüssel. Determination of methomyl and methomyl-oxime in fruit crops and water by HPLC. Fresenius Zeitschrift für Analytische Chemie. 1981, (309): 8~12.
- [30] 董鹏, 高建敏, 刘自友. 灭多威肟液相色谱分析方法研究[J]. 山东化工, 1999, (1): 33~34.
- [31] 徐广通, 郑树学, 许崇娟. 灭多威及其合成中间体的高效液相色谱分析测试研究[J]. 山东化工, 1995, (4): 38~40.
- [32] 贺水济, 方仁慈, 陈式棣. 灭多威及其中间体的定量分析方法[J]. 农药, 1998, 37(5): 21~23.
- [33] 李少南. 灭多威的环境毒理研究进展[J]. 环境科学进展, 1997, 5(3): 65~68.
- [34] 陈剑刚, 刘中青. 固相萃取-高效液相色谱法测定水源水中16种多环芳烃[J]. 中国卫生检验杂志, 2008, 18(11): 2206~2208, 2233.
- [35] 陈剑刚, 刘丹. 固相萃取-气质联用法测定水中邻苯二甲酸酯[J]. 中国卫生检验杂志, 2010, 30(12): 3171~3173.
- [36] 孟莉莉, 徐广志. 固相萃取法高效液相色谱仪测定水中痕量酚类化合物的研究[J]. 现代仪器, 2005, 3: 31, 38.
- [37] 万祎, 胡建英, 邵兵. 固相萃取-GC-MS法检测环境中痕量农药类内分泌干扰物质[J]. 环境科学, 2002, 23增刊: 79~82.

附一：

方法验证报告

方法名称： 水质 灭多威肟、灭多威的测定 液相色谱法

项目承担单位： 青岛市环境监测中心站 和青岛理工大学

验证单位： 山东省环境监测中心站、济南市环境监测中心站、泰安市环境保护监测站、农业部农产品检测中心（青岛）、辽宁北方环境检测技术有限公司、青岛中一监测有限公司

项目负责人及职称： 谭丕功 研究员

通讯地址： 青岛市延安一路 39 号

电话： 0532-82869261

报告编写人及职称： 房贤文 工程师

报告日期： 2015 年 05 月 15 日

按照《环境监测分析方法标准制修订技术导则》(HJ/T168-2010)的规定,组织6家有资质的实验室进行对《水质 灭多威的测定 液相色谱法》进行方法验证,其中实验室1为山东省环境监测中心站,实验室2为济南市环境监测中心站,实验室3为泰安市环境保护监测站,实验室4为农业部农产品检测中心(青岛),实验室5辽宁北方环境检测技术有限公司,实验室6为青岛中一监测有限公司。

其中山东省环境监测中心站、济南市环境监测中心站、泰安市环境监测中心站是由相关人员带着标准及样品到其实验室,由其实验室人员进行样品配制、分析及数据处理工作,农业部农产品检测中心(青岛)、辽宁北方环境检测技术有限公司、青岛中一监测有限公司则是安排实验人员统一在青岛市环境监测中心站进行样品的配制,然后将配制好的样品带回实验室分析,并进行数据的处理。另外山东省环境监测中心站、济南市环境监测中心站、泰安市环境监测中心站是用到的色谱柱长度为150 mm。

对验证数据进行汇总及统计分析,其结果如下:

1 原始测试数据

1.1 实验室基本情况

表 1-1 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	从事相关工作年限
1	山东省环境监测中心站	朱晨	女	45	研究员	分析化学	24
		郭文建	男	30	工程师	分析化学	3
		颜涛	男	34	工程师	微生物学	8
2	济南市环境监测中心站	张厚勇	男	33	工程师	环境科学	7
		李海滨	男	31	助理工程师	应用化学	7
3	泰安市环境保护监测站	梅如波	男	42	工程师	环境科学	26
		刘敏	女	29	助工	环境科学	14
		赵玉娟	女	27	助工	预防兽医学	6
		崔然	女	47	高工	环境工程	1
4	农业部农产品检测中心(青岛)	于彦彬	女	52	研究员	分析化学	26
5	辽宁北方环境检测技术有限公司	李欣	女	28	实验分析师	环境科学	2
6	青岛中一监测有限公司	宋罡星	男	28	仪器室主任	应用化学	2
		卜庆尖	男	29	无	食品质量与安全	4

表 1-2 使用仪器情况登记表

验证实验室	仪器名称	规格型号	仪器出厂编号	性能状况
山东省环境监测中心站	高效液相色谱仪	Agilent1260 G1311B	DEAB706860	正常
济南市环境监测中心站	高效液相色谱仪	岛津LC-20A	L20154604348	正常
泰安市环境保护监测站	高效液相色谱仪	Waterse2695	L09SM7077A	良好
辽宁北方环境检测技术有限公司	高效液相色谱仪	岛津 LC-20A	L20134814093/L20494800480	良好
农业部农产品检测中心(青岛)	高效液相色谱仪	Alliance2695	A02SM7017M	良好
青岛中一监测有限公司	高效液相色谱仪	LC1260	DEABB05963	正常

表 1-3 使用试剂及溶剂登记表

名称	厂家、规格	纯化处理方法	备注
乙腈	Fisher Sci. 4L/瓶	HPLC 级	山东省环境监测中心站
乙腈	Merck	色谱纯	青岛中一监测有限公司
乙腈	天津市永大化学试剂有限公司	高效液相色谱专用	泰安市环境保护监测站

1.2 方法检出限、测定下限测试数据

表 1-4 检出限、测定下限测试数据表

验证单位：山东省环境监测中心站

测试日期：2015-01-21

平行样品编号		化合物	
		灭多威肟	灭多威
测定结果 ($\mu\text{g/L}$)	1	3.02	3.77
	2	3.38	3.44
	3	3.14	3.61
	4	3.54	3.75
	5	3.14	2.94
	6	3.53	3.48
	7	3.49	3.36
平均值 $\bar{x}_i$		3.32	3.48
标准偏差 S_i		0.22	0.28
t 值		3.143	3.143
方法检出限 ($\mu\text{g/L}$)		0.7	0.9
测定下限 ($\mu\text{g/L}$)		2.8	3.6

表 1-5 检出限、测定下限测试数据表

验证单位: 济南市环境监测中心站测试日期: 2015-01-25

平行样品编号		化合物	
		灭多威肟	灭多威
测定结果 ($\mu\text{g/L}$)	1	3.12	2.64
	2	3.04	2.59
	3	2.96	3.19
	4	2.61	2.53
	5	2.68	2.92
	6	3.14	2.80
	7	3.35	2.59
平均值 $\bar{x}_i$		2.99	2.75
标准偏差 S_i		0.261	0.236
t 值		3.143	3.143
方法检出限 ($\mu\text{g/L}$)		0.8	0.7
测定下限 ($\mu\text{g/L}$)		3.2	2.8

表 1-6 检出限、测定下限测试数据表

验证单位: 泰安市环境保护监测站测试日期: 2015-01-06

平行样品编号		化合物	
		灭多威肟	灭多威
测定结果 ($\mu\text{g/L}$)	1	1.64	1.69
	2	1.51	2.02
	3	1.61	1.71
	4	1.46	1.93
	5	1.62	1.96
	6	1.73	1.71
	7	1.76	1.98
平均值 $\bar{x}_i$		1.62	1.86
标准偏差 S_i		0.11	0.15
t 值		3.143	3.143
方法检出限 ($\mu\text{g/L}$)		0.3	0.5
测定下限 ($\mu\text{g/L}$)		1.2	2.0

表 1-7 检出限、测定下限测试数据表

验证单位： 农业部农产品检测中心（青岛）

测试日期： 2015-01-28

平行样品编号		化合物	
		灭多威肟	灭多威
测定结果 ($\mu\text{g/L}$)	1	1.89	0.95
	2	1.79	0.92
	3	1.62	1.06
	4	1.76	1.01
	5	1.63	0.91
	6	1.73	0.91
	7	1.56	1.03
平均值 $\bar{x}_i$		1.71	0.970
标准偏差 S_i		0.113	0.062
t 值		3.143	3.143
方法检出限 ($\mu\text{g/L}$)		0.4	0.2
测定下限 ($\mu\text{g/L}$)		1.6	0.8

表 1-8 检出限、测定下限测试数据表

验证单位： 辽宁北方环境检测技术有限公司

测试日期： 2015-01-29

平行样品编号		化合物	
		灭多威肟	灭多威
测定结果 ($\mu\text{g/L}$)	1	2.86	2.87
	2	2.33	2.84
	3	2.32	2.97
	4	2.18	2.41
	5	2.31	2.26
	6	2.43	2.54
	7	2.75	2.75
平均值 $\bar{x}_i$		2.45	2.66
标准偏差 S_i		0.25	0.26
t 值		3.143	3.143
方法检出限 ($\mu\text{g/L}$)		0.8	0.8
测定下限 ($\mu\text{g/L}$)		3.2	3.2

表 1-9 检出限、测定下限测试数据表

验证单位: 青岛中一监测有限公司测试日期: 2015-01-29

平行样品编号		化合物	
		灭多威肟	灭多威
测定结果 ($\mu\text{g/L}$)	1	1.31	1.23
	2	1.30	1.30
	3	1.09	1.13
	4	1.18	1.15
	5	1.03	1.25
	6	1.39	1.09
	7	1.27	1.36
平均值 $\bar{x}_i$		1.22	1.22
标准偏差 S_i		0.13	0.10
t 值		3.143	3.143
方法检出限 ($\mu\text{g/L}$)		0.4	0.3
测定下限 ($\mu\text{g/L}$)		1.6	1.2

1.3 方法精密度测试数据

表 1-10 精密度测试数据表

验证单位: 山东省环境监测中心站测试日期: 2015-01-21

平行号		灭多威肟			灭多威		
		10 $\mu\text{g/L}$	100 $\mu\text{g/L}$	800 $\mu\text{g/L}$	10 $\mu\text{g/L}$	100 $\mu\text{g/L}$	800 $\mu\text{g/L}$
测定结果 ($\mu\text{g/L}$)	1	9.58	94.0	782	9.57	96.7	804
	2	10.3	100	824	10.1	98.1	800
	3	10.1	90.3	807	9.91	90.6	801
	4	10.3	98.4	809	9.92	99.2	798
	5	10.1	98.9	802	10.2	98.5	802
	6	9.80	97.7	805	10.1	97.4	801
平均值 $\bar{x}_i$		10.0	96.6	805	10.0	96.8	801
标准偏差 S_i		0.29	3.70	13.4	0.22	3.13	1.89
相对标准偏差 RSD (%)		2.9	3.8	1.7	2.3	3.2	0.2

表 1-11 精密度测试数据表

验证单位：济南市环境监测中心站

测试日期：2015-01-25

平行号		灭多威肟			灭多威		
		10 μg/L	100 μg/L	800 μg/L	10 μg/L	100 μg/L	800 μg/L
测定结果 (μg/L)	1	9.68	111	910	9.65	107	901
	2	10.3	109	902	10.8	108	912
	3	10.3	103	896	10.8	101	920
	4	10.1	102	912	9.98	102	926
	5	9.89	101	880	10.6	100	902
	6	9.78	109	899	9.88	99.6	916
平均值 $\bar{x}_i$		10.0	106	900	10.3	103	913
标准偏差 S_i		0.26	4.31	11.5	0.51	3.68	9.93
相对标准偏差 RSD (%)		2.6	4.1	1.3	5.0	3.6	1.2

表 1-12 精密度测试数据表

验证单位：泰安市环境保护监测站

测试日期：2015-01-06

平行号		灭多威肟			灭多威		
		10 μg/L	100 μg/L	800 μg/L	10 μg/L	100 μg/L	800 μg/L
测定结果 (μg/L)	1	10.6	95.7	733	10.9	99.1	745
	2	10.6	96.0	737	11.0	97.0	748
	3	10.4	94.7	738	10.9	99.6	748
	4	10.2	96.0	736	10.8	98.9	749
	5	10.0	92.3	740	10.8	98.6	733
	6	10.6	94.9	749	11.1	99.5	747
平均值 $\bar{x}_i$		10.4	94.9	739	10.9	98.8	745
标准偏差 S_i		0.25	1.40	5.62	0.12	0.95	5.85
相对标准偏差 RSD (%)		2.4	1.5	0.8	1.1	1.0	0.8

表 1-13 精密度测试数据表

验证单位：农业部农产品检测中心（青岛）

测试日期：2015-01-28

平行号		灭多威肟			灭多威		
		10 μg/L	100 μg/L	800 μg/L	10 μg/L	100 μg/L	800 μg/L
测定结果 (μg/L)	1	11.7	91.4	793	9.53	93.3	788
	2	11.6	95.4	795	9.24	93.0	772
	3	11.4	90.4	795	9.51	90.7	782
	4	11.6	93.8	791	9.25	93.1	786
	5	11.4	93.8	793	10.0	93.2	789
	6	11.1	94.2	789	9.44	92.3	794
平均值 $\bar{x}_i$		11.5	93.2	792	9.49	92.6	785
标准偏差 S_i		0.22	1.88	2.29	0.27	1.00	7.64
相对标准偏差 RSD (%)		1.9	2.0	0.3	2.9	1.1	1.0

表 1-14 精密度测试数据表

验证单位： 辽宁北方环境检测技术有限公司测试日期： 2015-01-29

平行号		灭多威肟			灭多威		
		10 μg/L	100 μg/L	800 μg/L	10 μg/L	100 μg/L	800 μg/L
测定结果 (μg/L)	1	11.1	101	769	11.2	104	724
	2	10.2	103	767	11.2	105	737
	3	11.3	108	769	11.1	106	729
	4	11.3	105	778	11.2	104	733
	5	11.5	106	774	11.2	104	727
	6	11.1	106	779	11.8	102	731
平均值 $\bar{x}_i$		11.1	105	773	11.3	104	730
标准偏差 S_i		0.47	2.63	5.09	0.26	1.30	4.64
相对标准偏差 RSD (%)		4.2	2.5	0.7	2.3	1.3	0.6

表 1-15 精密度测试数据表

验证单位： 青岛中一监测有限公司测试日期： 2015-01-29

平行号		灭多威肟			灭多威		
		10 μg/L	100 μg/L	800 μg/L	10 μg/L	100 μg/L	800 μg/L
测定结果 (μg/L)	1	8.89	96.7	786	9.03	99.3	791
	2	9.15	99.8	807	8.60	96.6	784
	3	9.00	97.6	792	9.10	96.8	779
	4	9.19	97.4	791	9.74	97.6	773
	5	8.87	97.5	796	9.20	97.2	782
	6	8.66	97.1	795	8.58	95.0	779
平均值 $\bar{x}_i$		8.96	97.7	795	9.04	97.1	781
标准偏差 S_i		0.20	1.09	7.17	0.43	1.40	5.91
相对标准偏差 RSD (%)		2.2	1.1	0.9	4.8	1.5	0.8

1.4 方法准确度测试数据

表 1-16 样品加标回收测试数据表

验证单位：山东省环境监测中心站

测试日期：2015-01-21

单位：μg/L

平行号		灭多威肟						灭多威					
		地表水		污水处理厂		工业废水 1		地表水		污水处理厂		工业废水 1	
		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	0.00	10.9	0.00	9.93	2.87	94.6	0.00	10.6	0.00	10.6	20.1	117
	2	0.00	10.8	0.00	9.69	2.35	95.0	0.00	10.5	0.00	9.62	20.2	116
	3	0.00	10.5	0.00	10.2	2.68	99.2	0.00	10.2	0.00	9.27	19.5	120
	4	0.00	9.73	0.00	9.65	2.17	94.5	0.00	9.05	0.00	9.45	19.9	120
	5	0.00	9.57	0.00	10.2	2.19	94.9	0.00	9.09	0.00	8.54	19.3	117
	6	0.00	9.88	0.00	9.45	2.26	96.4	0.00	9.32	0.00	9.31	19.9	113
平均值		0.00	10.2	0.00	9.85	2.42	95.8	0.00	9.79	0.00	9.47	19.8	117
加标量		10.0		10.0		100		10.0		10.0		100	
加标回收率(%)		102		98.5		93.4		97.9		94.7		97.2	
平行号		灭多威肟						灭多威					
		地表水		污水处理厂		工业废水 2		地表水		污水处理厂		工业废水 2	
		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	0.00	99.3	0.00	100	33.8	134	0.00	95.1	0.00	98.3	200	298
	2	0.00	100	0.00	98.6	35.4	131	0.00	95.1	0.00	95.6	201	299
	3	0.00	99.5	0.00	103	34.5	134	0.00	96.6	0.00	97.2	201	299
	4	0.00	97.6	0.00	98.5	36.2	134	0.00	95.7	0.00	96.1	202	295
	5	0.00	99.0	0.00	99.1	36.5	134	0.00	95.2	0.00	95.9	200	293
	6	0.00	99.6	0.00	101	35.7	133	0.00	97.7	0.00	97.0	202	296
平均值		0.00	99.2	0.00	100	35.4	133	0.00	95.9	0.00	96.7	201	297
加标量		100		100		100		100		100		100	
加标回收率(%)		99.2		100		97.6		95.9		96.7		95.8	
平行号		灭多威肟						灭多威					
		地表水		污水处理厂		工业废水 3		地表水		污水处理厂		工业废水 3	
		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	0.00	832	0.00	849	129	225	0.00	806	0.00	826	652	748
	2	0.00	825	0.00	842	127	224	0.00	819	0.00	826	652	746
	3	0.00	825	0.00	843	124	220	0.00	821	0.00	826	652	749
	4	0.00	819	0.00	848	129	223	0.00	818	0.00	830	652	744
	5	0.00	827	0.00	841	126	228	0.00	821	0.00	820	651	746
	6	0.00	819	0.00	843	129	222	0.00	813	0.00	822	651	744
平均值		0.00	825	0.00	844	127	224	0.00	816	0.00	825	652	746
加标量		800		800		100		800		800		100	
加标回收率(%)		103		106		96.3		102		103		94.4	

表 1-17 样品加标回收测试数据表

验证单位： 济南市环境监测中心站

测试日期： 2015-01-25

平行号		灭多威肟						灭多威					
		地表水		污水处理厂		工业废水 1		地表水		污水处理厂		工业废水 1	
		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	0.00	10.6	0.00	11.2	6.05	121	0.00	10.0	0.00	10.6	22.7	132
	2	0.00	10.8	0.00	11.5	6.34	109	0.00	10.6	0.00	10.9	23.5	136
	3	0.00	10.9	0.00	11.2	6.02	118	0.00	10.2	0.00	11.3	25.6	132
	4	0.00	10.2	0.00	10.8	5.94	116	0.00	9.8	0.00	11.6	22.6	137
	5	0.00	10.2	0.00	10.6	6.12	109	0.00	10.6	0.00	10.8	24.9	139
	6	0.00	10.6	0.00	11.5	6.28	118	0.00	10.8	0.00	10.6	23.9	138
平均值		0.00	10.6	0.00	11.1	6.13	115	0.00	10.3	0.00	11.0	23.9	136
加标量		10.0		10.0		100		10.0		10.0		100	
加标回收率(%)		106		111		109		103		110		112	
平行号		灭多威肟						灭多威					
		地表水		污水处理厂		工业废水 2		地表水		污水处理厂		工业废水 2	
		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	0.00	110	0.00	119	46.1	153	0.00	111	0.00	114	209	308
	2	0.00	107	0.00	115	47.5	165	0.00	111	0.00	117	213	315
	3	0.00	111	0.00	116	43.4	158	0.00	110	0.00	114	199	322
	4	0.00	109	0.00	117	44.1	149	0.00	116	0.00	110	201	309
	5	0.00	104	0.00	109	47.2	161	0.00	109	0.00	115	208	318
	6	0.00	103	0.00	104	45.8	158	0.00	103	0.00	104	214	305
平均值		0.00	107	0.00	113	45.7	157	0.00	110	0.00	112	207	313
加标量		100		100		100		100		100		100	
加标回收率(%)		107		113		112		110		112		106	
平行号		灭多威肟						灭多威					
		地表水		污水处理厂		工业废水 3		地表水		污水处理厂		工业废水 3	
		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	0.00	909	0.00	908	152	256	0.00	885	0.00	877	702	819
	2	0.00	928	0.00	897	160	252	0.00	876	0.00	865	698	802
	3	0.00	905	0.00	925	148	269	0.00	852	0.00	879	683	806
	4	0.00	892	0.00	918	156	268	0.00	906	0.00	832	685	830
	5	0.00	906	0.00	922	149	259	0.00	912	0.00	860	696	799
	6	0.00	902	0.00	879	155	252	0.00	922	0.00	886	702	812
平均值		0.00	907	0.00	908	153	259	0.00	892	0.00	867	694	811
加标量		800		800		100		800		800		100	
加标回收率(%)		113		114		106		112		108		117	

表 1-18 样品加标回收测试数据表

验证单位: 泰安市环境保护监测站

测试日期: 2015-01-06

平行号		灭多威肟						灭多威					
		地表水		污水处理厂		工业废水 1		地表水		污水处理厂		工业废水 1	
		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	0.00	10.5	0.00	10.4	3.28	96.1	0.00	10.6	0.00	10.1	19.1	116
	2	0.00	10.9	0.00	10.2	3.14	97.5	0.00	10.7	0.00	10.4	19.0	116
	3	0.00	10.5	0.00	10.3	3.10	97.2	0.00	10.7	0.00	10.1	19.6	115
	4	0.00	10.6	0.00	10.7	3.26	96.9	0.00	10.9	0.00	10.3	19.5	115
	5	0.00	10.2	0.00	10.4	3.11	99.7	0.00	10.6	0.00	10.9	19.1	119
	6	0.00	10.4	0.00	10.2	3.19	97.2	0.00	10.6	0.00	10.1	19.1	115
平均值		0.00	10.5	0.00	10.4	3.18	97.4	0.00	10.7	0.00	10.3	19.2	116
加标量		10.0		10.0		100		10.0		10.0		100	
加标回收率(%)		105		104		94.3		107		103		96.8	
平行号		灭多威肟						灭多威					
		地表水		污水处理厂		工业废水 2		地表水		污水处理厂		工业废水 2	
		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	0.00	100	0.00	92.8	29.1	128	0.00	103	0.00	95.6	201	299
	2	0.00	100	0.00	95.8	29.6	128	0.00	103	0.00	96.6	200	299
	3	0.00	100	0.00	95.3	30.2	127	0.00	103	0.00	96.5	200	298
	4	0.00	102	0.00	93.4	30.5	127	0.00	104	0.00	96.9	201	299
	5	0.00	100	0.00	95.2	29.4	128	0.00	102	0.00	95.9	200	298
	6	0.00	100	0.00	92.7	29.0	128	0.00	103	0.00	96.0	199	298
平均值		0.00	100	0.00	94.2	29.6	127	0.00	103	0.00	96.3	200	298
加标量		100		100		100		100		100		100	
加标回收率(%)		100		94.2		97.8		103		96.3		98.1	
平行号		灭多威肟						灭多威					
		地表水		污水处理厂		工业废水 3		地表水		污水处理厂		工业废水 3	
		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	0.00	809	0.00	801	148	242	0.00	801	0.00	795	651	750
	2	0.00	811	0.00	800	148	239	0.00	801	0.00	803	656	744
	3	0.00	807	0.00	798	146	240	0.00	800	0.00	798	654	744
	4	0.00	811	0.00	802	147	241	0.00	801	0.00	802	652	748
	5	0.00	807	0.00	799	147	238	0.00	799	0.00	797	654	743
	6	0.00	804	0.00	803	148	241	0.00	801	0.00	802	655	745
平均值		0.00	808	0.00	801	147	240	0.00	800	801	800	654	746
加标量		800		800		100		800		800		100	
加标回收率(%)		101		100		92.8		100		100		92.0	

表 1-19 样品加标回收测试数据表

验证单位：农业部农产品检测中心（青岛）

测试日期：2015-01-28

平行号		灭多威肟						灭多威					
		地表水		污水处理厂		工业废水 1		地表水		污水处理厂		工业废水 1	
		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	0.00	10.5	0.00	10.2	6.95	106	0.00	10.4	0.00	9.35	18.6	110
	2	0.00	10.9	0.00	10.8	6.79	106	0.00	10.2	0.00	9.71	18.9	112
	3	0.00	10.6	0.00	11.0	6.89	105	0.00	10.3	0.00	9.22	19.0	115
	4	0.00	10.1	0.00	10.5	6.77	106	0.00	10.8	0.00	9.15	18.3	114
	5	0.00	10.6	0.00	10.9	6.98	105	0.00	10.5	0.00	9.27	19.5	113
	6	0.00	10.1	0.00	10.2	6.69	106	0.00	10.4	0.00	9.52	18.1	114
平均值		0.00	10.5	0.00	10.6	6.85	106	0.00	10.4	0.00	9.37	18.7	113
加标量		10.0		10.0		100		10.0		10.0		100	
加标回收率(%)		105		106		98.9		104		93.7		94.3	
平行号		灭多威肟						灭多威					
		地表水		污水处理厂		工业废水 2		地表水		污水处理厂		工业废水 2	
		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	0.00	95.8	0.00	98.6	40.8	133	0.00	95.9	0.00	96.1	200	291
	2	0.00	96.9	0.00	98.0	40.9	135	0.00	96.5	0.00	96.7	196	294
	3	0.00	98.0	0.00	98.0	41.9	135	0.00	98.1	0.00	96.8	203	293
	4	0.00	96.1	0.00	98.9	41.7	133	0.00	97.4	0.00	96.5	205	293
	5	0.00	99.1	0.00	98.0	42.3	136	0.00	96.8	0.00	96.2	198	289
	6	0.00	97.2	0.00	98.1	42.5	135	0.00	97.0	0.00	99.6	194	286
平均值		0.00	97.2	0.00	98.3	41.7	134	0.00	97.0	0.00	97.0	199	291
加标量		100		100		100		100		100		100	
加标回收率(%)		97.2		98.3		92.7		97.0		97.0		91.6	
平行号		灭多威肟						灭多威					
		地表水		污水处理厂		工业废水 3		地表水		污水处理厂		工业废水 3	
		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	0.00	769	0.00	764	157	253	0.00	763	0.00	804	671	746
	2	0.00	770	0.00	765	159	251	0.00	803	0.00	809	661	770
	3	0.00	762	0.00	766	146	254	0.00	766	0.00	818	654	753
	4	0.00	771	0.00	767	160	252	0.00	765	0.00	800	648	740
	5	0.00	772	0.00	765	146	255	0.00	773	0.00	809	679	742
	6	0.00	779	0.00	766	162	260	0.00	759	0.00	813	680	747
平均值		0.00	771	0.00	766	155	254	0.00	772	0.00	809	666	750
加标量		800		800		100		800		800		100	
加标回收率(%)		96.3		95.7		99.0		96.4		101		84.2	

表 1-20 样品加标回收测试数据表

验证单位: 辽宁北方环境检测技术有限公司

测试日期: 2015-01-29

平行号		灭多威肟						灭多威					
		地表水		污水处理厂		工业废水 1		地表水		污水处理厂		工业废水 1	
		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	0.00	10.1	0.00	8.09	8.33	135	0.00	10.1	0.00	10.3	34.2	147
	2	0.00	11.3	0.00	8.17	8.47	112	0.00	10.2	0.00	10.3	34.3	158
	3	0.00	11.3	0.00	8.38	8.29	106	0.00	10.3	0.00	10.4	34.5	130
	4	0.00	11.5	0.00	8.37	9.29	113	0.00	10.3	0.00	10.4	34.9	157
	5	0.00	11.3	0.00	8.27	8.41	100	0.00	10.1	0.00	10.2	33.7	133
	6	0.00	11.5	0.00	8.22	8.63	125	0.00	10.2	0.00	10.1	34.9	139
平均值		0.00	11.2	0.00	8.25	8.57	115	0.00	10.2	0.00	10.3	34.4	144
加标量		10.0		10.0		100		10.0		10.0		100	
加标回收率(%)		112		82.5		107		102		103		110	
平行号		灭多威肟						灭多威					
		地表水		污水处理厂		工业废水 2		地表水		污水处理厂		工业废水 2	
		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	0.00	96.6	0.00	93.5	51.8	168	0.00	99.7	0.00	102	209	296
	2	0.00	95.9	0.00	96.4	48.3	169	0.00	99.4	0.00	103	201	287
	3	0.00	96.3	0.00	96.3	49.9	168	0.00	99.5	0.00	102	199	278
	4	0.00	98.9	0.00	96.1	51.6	165	0.00	102	0.00	102	203	278
	5	0.00	99.0	0.00	96.9	50.6	170	0.00	103	0.00	102	207	286
	6	0.00	96.1	0.00	96.4	49.9	152	0.00	100	0.00	102	188	264
平均值		0.00	97.1	0.00	95.9	50.4	165	0.00	101	0.00	102	201	282
加标量		100		100		100		100		100		100	
加标回收率(%)		97.1		95.9		115		101		102		80.6	
平行号		灭多威肟						灭多威					
		地表水		污水处理厂		工业废水 3		地表水		污水处理厂		工业废水 3	
		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	0.00	776	0.00	718	195	251	0.00	706	0.00	671	577	653
	2	0.00	778	0.00	723	175	270	0.00	711	0.00	673	563	678
	3	0.00	778	0.00	721	174	290	0.00	711	0.00	669	560	682
	4	0.00	779	0.00	721	173	290	0.00	708	0.00	673	562	687
	5	0.00	780	0.00	727	172	307	0.00	713	0.00	674	599	680
	6	0.00	776	0.00	728	171	317	0.00	709	0.00	677	598	640
平均值		0.00	778	0.00	723	177	288	0.00	710	0.00	673	576	670
加标量		800		800		100		800		800		100	
加标回收率(%)		97.2		90.4		111		88.7		84.1		93.9	

表 1-21 样品加标回收测试数据表

验证单位：青岛中一监测有限公司

测试日期：2015-01-29

平行号		灭多威肟						灭多威					
		地表水		污水处理厂		工业废水 1		地表水		污水处理厂		工业废水 1	
		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	0.00	12.5	0.00	9.37	4.53	105	0.00	8.74	0.00	9.55	21.9	121
	2	0.00	12.2	0.00	10.3	3.70	106	0.00	7.90	0.00	10.9	22.5	124
	3	0.00	10.6	0.00	10.2	3.66	107	0.00	8.21	0.00	11.4	21.6	124
	4	0.00	9.64	0.00	9.78	4.78	104	0.00	7.99	0.00	10.7	18.9	121
	5	0.00	9.52	0.00	9.47	3.43	106	0.00	8.07	0.00	9.93	18.3	123
	6	0.00	9.98	0.00	9.47	3.85	108	0.00	8.28	0.00	10.0	19.6	125
平均值		0.00	10.7	0.00	9.77	3.90	106	0.00	8.20	0.00	10.4	20.3	123
加标量		10.0		10.0		100		10.0		10.0		100	
加标回收率(%)		107		97.7		102		82.0		104		103	
平行号		灭多威肟						灭多威					
		地表水		污水处理厂		工业废水 2		地表水		污水处理厂		工业废水 2	
		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	0.00	113	0.00	100	46.1	152	0.00	87.6	0.00	101	201	300
	2	0.00	105	0.00	99.7	45.6	151	0.00	92.9	0.00	99.8	199	295
	3	0.00	106	0.00	102	44.5	152	0.00	91.0	0.00	103	190	296
	4	0.00	103	0.00	102	43.2	153	0.00	92.5	0.00	101	187	299
	5	0.00	102	0.00	100	42.6	151	0.00	92.9	0.00	91.7	198	296
	6	0.00	103	0.00	92.1	42.8	152	0.00	91.7	0.00	97.7	185	295
平均值		0.00	105	0.00	99.3	44.1	152	0.00	91.4	0.00	99.1	193	297
加标量		100		100		100		100		100		100	
加标回收率(%)		105		99.3		108		91.4		99.1		104	
平行号		灭多威肟						灭多威					
		地表水		污水处理厂		工业废水 3		地表水		污水处理厂		工业废水 3	
		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	0.00	793	0.00	800	129	230	0.00	765	0.00	773	628	727
	2	0.00	791	0.00	793	138	230	0.00	757	0.00	783	649	726
	3	0.00	791	0.00	799	125	230	0.00	762	0.00	801	638	725
	4	0.00	791	0.00	800	139	228	0.00	756	0.00	806	622	722
	5	0.00	789	0.00	790	127	230	0.00	752	0.00	778	632	726
	6	0.00	791	0.00	798	140	229	0.00	755	0.00	792	639	727
平均值		0.00	791	0.00	797	133	230	0.00	758	0.00	789	635	726
加标量		800		800		100		800		800		100	
加标回收率(%)		98.9		99.6		96.6		94.7		98.6		90.4	

2 方法验证数据汇总

2.1 方法检测限、测定下限汇总

表 2-1 方法检出限、测定下限汇总表

单位: $\mu\text{g/L}$

实验室号	灭多威肟		灭多威	
	检出限	测定下限	检出限	测定下限
1	0.7	2.8	0.9	3.6
2	0.8	3.2	0.7	2.8
3	0.3	1.2	0.5	2.0
4	0.4	1.6	0.2	0.8
5	0.8	3.2	0.8	3.2
6	0.4	1.6	0.3	1.2
最终结果	0.8	3.2	0.9	3.6

2.2 方法精密度数据汇总

表 2-2 10.0 $\mu\text{g/L}$ 标准溶液的方法精密度测试数据汇总表

单位: $\mu\text{g/L}$

化合物	实验室号	$\bar{x}_i$	S_i	RSD_i	$\bar{x}$	S'	RSD'	重复性限 r	再现性限 R
灭多威肟	1	10.0	0.29	2.9	10.3	0.90	8.7	0.8	2.6
	2	10.0	0.26	2.6					
	3	10.4	0.25	2.4					
	4	11.5	0.22	1.9					
	5	11.1	0.47	4.2					
	6	8.96	0.20	2.2					
灭多威	1	10.0	0.22	2.3	10.2	0.85	8.3	0.9	2.5
	2	10.3	0.51	5.0					
	3	10.9	0.12	1.1					
	4	9.49	0.27	2.8					
	5	11.3	0.26	2.3					
	6	9.04	0.43	4.8					

表 2-3 100 $\mu\text{g/L}$ 标准溶液的方法精密度测试数据汇总表

单位: $\mu\text{g/L}$

化合物	实验室号	$\bar{x}_i$	S_i	RSD_i	$\bar{x}$	S'	RSD'	重复性限 r	再现性限 R
灭多威肟	1	96.6	3.70	3.8	98.9	5.34	5.4	7.7	16.6
	2	106	4.31	4.1					
	3	94.9	1.40	1.5					
	4	93.2	1.88	2.0					
	5	105	2.63	2.5					
	6	97.7	1.09	1.1					
灭多威	1	96.8	3.13	3.2	98.7	4.24	4.3	6.1	13.1
	2	103	3.68	3.6					
	3	98.9	0.95	1.0					
	4	92.6	1.00	1.1					
	5	104	1.30	1.2					
	6	97.1	1.40	1.4					

表 2-4 800μg/L 标准溶液的方法精密度测试数据汇总表

单位：μg/L

化合物	实验室号	$\bar{x}_i$	S_i	RSD_i	$\bar{x}$	S'	RSD'	重复性限 r	再现性限 R
灭多威肟	1	805	13.4	1.7	801	54.0	6.7	23.6	153
	2	900	11.5	1.3					
	3	739	5.62	0.8					
	4	792	2.29	0.3					
	5	773	5.09	0.7					
	6	795	7.17	0.9					
灭多威	1	801	1.89	0.2	793	64.7	8.2	18.0	182
	2	913	9.93	1.2					
	3	745	5.58	0.8					
	4	785	7.64	1.0					
	5	730	4.64	0.6					
	6	781	5.91	0.8					

2.3 方法准确度数据汇总

表 2-5 地表水样品加标测试数据汇总表

单位：μg/L

化合物	加标量 (μg/L)	6 个验证实验室所测加标回收率 $P_i\%$						$\bar{P}\%$	$S_{\bar{P}}$	$\bar{P}\% \pm 2S_{\bar{P}}$
		1	2	3	4	5	6			
灭多威肟	10.0	102	106	105	105	112	107	106	3.3	106±6.6
	100	99.2	107	100	97.2	97.1	105	101	4.1	101±8.2
	800	103	111	101	96.3	97.2	98.9	101	5.4	101±10.8
灭多威	10.0	97.9	103	107	104	102	82.0	99.3	9.0	99.3±18.0
	100	95.9	110	103	97.0	101	91.4	99.7	6.5	99.7±13.0
	800	102	110	100	96.4	88.7	94.7	98.6	7.2	98.6±14.4

表 2-6 生活污水样品加标测试数据汇总表

单位：μg/L

化合物	加标量 (μg/L)	6 个验证实验室所测加标回收率 $P_i\%$						$\bar{P}\%$	$S_{\bar{P}}$	$\bar{P}\% \pm 2S_{\bar{P}}$
		1	2	3	4	5	6			
灭多威肟	10.0	98.5	111	104	106	82.5	97.7	100	9.9	100±19.8
	100	100	113	94.2	98.3	95.9	99.3	100	6.7	100±13.4
	800	106	114	100	95.7	90.4	99.6	101	8.2	101±16.4
灭多威	10.0	94.7	110	103	93.7	103	104	101	6.2	101±12.4
	100	96.7	112	96.3	97.0	102	99.1	101	6.0	101±12.0
	800	103	108	100	101	84.1	98.6	99.1	8.1	99.1±16.2

表 2-7 工业废水样品加标测试数据汇总表

单位: $\mu\text{g/L}$

化合物	废水样品	6 个验证实验室所测加标回收率 $P_i\%$						$\bar{P}\%$	$S_{\bar{P}}$	$\bar{P}\% \pm 2S_{\bar{P}}$
		1	2	3	4	5	6			
灭多威肟	低	93.3	109	94.3	98.9	107	102	101	6.5	101 $\pm$ 13.0
	中	97.6	112	97.8	92.7	115	108	104	9.0	104 $\pm$ 18.0
	高	96.3	106	92.8	99.0	111	96.6	100	6.8	100 $\pm$ 13.6
灭多威	低	97.3	112	96.8	94.3	110	103	102	7.4	102 $\pm$ 14.4
	中	95.8	106	98.1	91.6	80.6	103	95.9	9.1	95.9 $\pm$ 18.2
	高	94.4	117	92.0	84.2	93.9	90.4	95.3	11.2	95.3 $\pm$ 22.4

2.4 方法验证结论

(1) 验证过程中 6 家验证实验室未报告异常值的情况。

(2) 6 家验证实验室对灭多威肟、灭多威化合物进行测定, 灭多威肟的方法检出限为 $0.8 \mu\text{g/L}$, 测定下限为 $3.2 \mu\text{g/L}$, 灭多威的方法检出限为 $0.9 \mu\text{g/L}$, 测定下限为 $3.6 \mu\text{g/L}$ 。

6 家实验室分别对含灭多威肟、灭多威化合物浓度为 $10.0 \mu\text{g/L}$ 、 $100 \mu\text{g/L}$ 、 $800 \mu\text{g/L}$ 的样品进行了精密度的测定, 灭多威的试验室内相对标准偏差为: $1.1\% \sim 5.0\%$ 、 $1.0\% \sim 3.6\%$ 、 $0.2\% \sim 1.2\%$, 实验室间相对标准偏差分别为: 8.3% 、 4.3% 、 8.2% , 重复性限 r 分别为: $0.9 \mu\text{g/L}$ 、 $6.1 \mu\text{g/L}$ 、 $18.0 \mu\text{g/L}$, 再现性限 R 分别为: $2.5 \mu\text{g/L}$ 、 $13.1 \mu\text{g/L}$ 、 $182 \mu\text{g/L}$; 灭多威肟的试验室内相对标准偏差为: $1.9\% \sim 4.2\%$ 、 $1.1\% \sim 4.1\%$ 、 $0.3\% \sim 1.7\%$, 实验室间相对标准偏差分别为: 8.7% 、 5.4% 、 6.7% , 重复性限 r 分别为: $0.8 \mu\text{g/L}$ 、 $7.7 \mu\text{g/L}$ 、 $23.6 \mu\text{g/L}$; 再现性限 R 分别为: $2.6 \mu\text{g/L}$ 、 $16.6 \mu\text{g/L}$ 、 $153 \mu\text{g/L}$ 。

6 家验证实验室对 3 种实际样品分别进行了加标, 地表水加标浓度为 10.0 、 100 、 $800 \mu\text{g/L}$ 时, 灭多威肟、灭多威化合物的平均加标回收率范围分别为: $82.0\% \sim 112\%$ 、 $91.4\% \sim 110\%$ 、 $88.7\% \sim 111\%$, 平均加标回收率范围分别为: $99.3\% \sim 106\%$ 、 $99.7\% \sim 101\%$ 、 $98.6\% \sim 101\%$ 。生活污水加标浓度为 $10.0 \mu\text{g/L}$ 、 $100 \mu\text{g/L}$ 、 $800 \mu\text{g/L}$ 时, 灭多威肟、灭多威化合物的平均加标回收率范围分别为: $82.5\% \sim 111\%$ 、 $94.2\% \sim 113\%$ 、 $84.1\% \sim 114\%$, 平均加标回收率范围分别为: $100\% \sim 101\%$ 、 $100\% \sim 101\%$ 、 $99.1\% \sim 101\%$ 。对含有灭多威浓度为 $21.3 \mu\text{g/L}$ 、 $199 \mu\text{g/L}$ 和 $646 \mu\text{g/L}$, 灭多威肟浓度为 $5.6 \mu\text{g/L}$ 、 $42.7 \mu\text{g/L}$ 和 $142 \mu\text{g/L}$ 的三种工业废水, 分别加标 $100 \mu\text{g/L}$ 的灭多威和灭多威肟, 灭多威的平均回收率为: $101\% \sim 102\%$ 、 $95.9\% \sim 104\%$ 、 $95.3\% \sim 100\%$ 。灭多威肟的平均回收率为: $93.3\% \sim 112\%$ 、 $80.6\% \sim 115\%$ 、 $84.2\% \sim 117\%$ 。

(3) 方法各项特性指标达到预期要求。