



中华人民共和国国家环境保护标准

HJ□□□-201□

固体废物 氨基甲酸酯类农药的测定 液相色谱-串联质谱法

Solid Waste—Determination of N-Methylcarbamates Pesticide —Liquid
Chromatography-tandem Mass Spectrometry

（征求意见稿）

201□-□□-□□发布

201□-□□-□□实施

环 境 保 护 部 发 布

目 次

前 言.....	ii
1 适用范围.....	1
2 规范性引用文件.....	1
3 方法原理.....	1
4 试剂和材料.....	1
5 仪器和设备.....	2
6 样品.....	3
7 分析步骤.....	5
8 结果计算与表示.....	7
9 精密度和准确度.....	8
10 质量保证和质量控制.....	9
11 废物处理.....	9
12 注意事项.....	10
附录 A （规范性附录）目标化合物检出限和测定下限	11
附录 B （资料性附录）方法相关参数	13
附录 C （资料性附录）方法的精密度和准确度	14
附录 D （资料性附录）总离子流图.....	18

前 言

为贯彻《中华人民共和国环境保护法》和《中华人民共和国固体废物污染环境防治法》，保护环境，保障人体健康，规范固体废物及其浸出液中氨基甲酸酯类农药的监测方法，制定本标准。

本标准规定了固体废物及其浸出液中氨基甲酸酯类农药的液相色谱-串联质谱法。

本标准为首次发布。

本标准附录A为规范性附录，附录B、附录C和附录D为资料性附录。

本标准由环境保护部科技标准司组织制订。

本标准起草单位：浙江省环境监测中心、环境保护部环境标准研究所。

本标准参与验证单位：江苏省环境监测中心、浙江省舟山海洋生态环境监测站、杭州市环境监测中心站、宁波市环境监测中心、绍兴市环境监测中心站、嘉兴市环境保护监测站。

本标准环境保护部201□年□□月□□日批准。

本标准自201□年□□月□□日起实施。

本标准由环境保护部解释。

固体废物 氨基甲酸酯类农药的测定 液相色谱-串联质谱法

1 适用范围

本标准规定了测定固体废物及其浸出液中氨基甲酸酯类农药的液相色谱-串联质谱法。

本标准适用于固体废物及其浸出液中氨基甲酸酯类农药的测定。

当固体废物取样量为 10 g, 定容体积为 1.0 ml 时, 目标物的方法检出限为 1 µg/kg~3 µg/kg, 测定下限为 4 µg/kg~12 µg/kg。当固体废物浸出液取样体积为 300 ml, 定容体积为 1 ml 时, 目标物的方法检出限为 3 ng/L~7 ng/L, 测定下限为 12 ng/L~28 ng/L。详见附录 A。

2 规范性引用文件

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

HJ/T 20	工业固体废物采样制样技术规范
HJ/T 298	危险废物鉴别技术规范
HJ/T 299	固体废物 浸出毒性浸出方法 硫酸硝酸法
HJ/T 300	固体废物 浸出毒性浸出方法 醋酸缓冲溶液法

3 方法原理

固体废物: 样品用加压流体萃取仪(萃取剂为二氯甲烷/甲醇=1:1)提取, 用固相萃取小柱(石墨化炭黑/N-丙基乙二胺复合填料 GCB/PSA)净化, 浓缩后加入内标, 用液相色谱分离, 质谱法进行定性定量测定。

固废浸出液: 样品用固相萃取小柱富集净化, 浓缩后加入内标, 用液相色谱分离, 质谱法进行定性定量测定。

4 试剂和材料

除非另有说明, 分析时均使用符合国家标准和分析纯试剂, 实验用水为蒸馏水。

4.1 甲醇(CH₃OH): 液相色谱级。

4.2 乙腈(CH₃CN): 液相色谱级。

4.3 二氯甲烷(CH₂Cl₂): 液相色谱级或农残级。

- 4.4 硅藻土：20~30 目。
- 4.5 水：超纯水，电阻率为 18.2 MΩ.cm。
- 4.6 醋酸铵（CH₃COONH₄）：优级纯。
- 4.7 氯乙酸（CH₂ClCOOH）：分析纯。
- 4.8 固相萃取小柱：石墨化炭黑/N-丙基乙二胺复合填料 GCB/PSA，500 mg/6 ml。
- 4.9 固相萃取小柱：乙烯吡咯烷酮/二乙烯苯聚合物填料，500 mg/6 ml，只要能满足分析要求，可以使用其它性能相近的固相萃取小柱。
- 4.10 氮气：纯度≥99.999%。
- 4.11 针式过滤器：0.22 μm 有机相过滤。
- 4.12 氨基甲酸酯标样：市售标准 100 μg/ml。
- 4.13 内标标样：选择甲萘威-D7 和灭多威-D3 为内标物质，市售标准，浓度为 100 μg/ml。
- 4.14 标准贮备液：ρ=10 μg/ml。
- 取 1 ml 标样（4.12），用甲醇（4.1）稀释至 10 ml，冷冻保存。
- 4.15 内标贮备液：ρ=10 μg/ml。
- 取 1 ml 标样（4.13），用甲醇（4.1）稀释至 10 ml，冷冻保存。
- 4.16 乙酸铵溶液，c（CH₃COONH₄）=5 mmol/L。
- 取 192.5 mg 醋酸铵（4.6）用水溶解定容至 500 ml。
- 4.17 萃取有机溶剂：二氯甲烷-甲醇混合溶剂：1+1（v/v）。
- 4.18 洗脱有机溶剂：二氯甲烷-甲醇混合洗脱剂：9+1（v/v）。
- 4.19 淋洗溶剂：水-甲醇混合洗脱剂：9+1（v/v）。
- 4.20 洗脱有机溶剂：甲醇-乙腈混合溶剂：1+1（v/v）。

5 仪器和设备

5.1 液相色谱-串联质谱

5.1.1 质谱仪：串联质谱，具备多反应监测功能。能够利用停留时间和特征离子对目标物进行定性分析，利用内标法对化合物进行定量分析。

5.1.2 色谱具备梯度洗脱功能。

5.1.3 色谱柱：填料为 1.7 μm，柱长为 50 mm，内径为 2.1 mm 的低键合十八烷基硅烷键合硅胶色谱柱或其它性能相近的色谱柱。

5.1.4 柱温箱。

5.2 加压流体萃取仪：萃取压力 10.34 MP (1 500 Psi)，萃取温度大于 120 ℃。

5.3 固相萃取萃取仪：能进行固相萃取小柱活化、上样（上样速度 1 ml/min~10 ml/min，上样量 1 L 以上）、吹干、洗脱等功能。

5.4 氮吹仪。

5.5 旋转蒸发仪。

5.6 具塞棕色玻璃瓶。

5.7 一般实验室常用仪器和设备。

6 样品

6.1 采集与保存

按照 HJ/T 20 和 HJ/T 298 的相关规定采集代表性物质。采集的样品保存在洁净、不存在干扰物的具塞棕色玻璃瓶（5.6）内。运输过程中应密封避光，途中避免干扰引入或样品的破坏，尽快运回实验室进行分析。样品如暂不能分析应在 4 ℃ 以下冷藏避光保存，保存时间为 7 天。

6.2 试样的制备

本标准使用如下试样制备方式，只要满足分析要求，也可使用其它方式。

6.2.1 固体废物试样的制备

6.2.1.1 脱水

称取 10 g 固体废物，用硅藻土（4.4）将样品拌匀，直至样品呈散粒状。如样品浓度较高，可减少称样量。

6.2.1.2 萃取

根据分析要求，称取一定量经过脱水和均一化处理后的样品，用加压流体萃取仪萃取，条件如下：

萃取剂：二氯甲烷-甲醇混合溶剂（4.17）

温度：80 ℃

循环：3

冲洗：80%

6.2.1.3 样品的浓缩净化

6.2.1.3.1 低浓度样品

用旋转蒸发仪（5.5）和氮吹仪（5.4）将萃取液浓缩至 1.0 ml，通过预先用 6.0 ml 二氯甲烷-甲醇混合溶剂（4.17）活化的 GCB/PSA 固相萃取小柱，继续用 6.0 ml 二氯甲烷-甲醇混合溶剂（4.17）洗脱小柱，收集滤出液及洗脱液。用氮吹仪（5.4）继续浓缩样品至近干，加入内标，用初始流动相定容至 1.0 ml，内标浓度为 0.2 µg/ml。经 0.22 µm 针式过滤器过滤后进样仪器分析。

处理好的试样在 40 天完成分析。用于样品采集的器械必须经过有效清洗，空白浓度不得影响检测结果。

6.2.1.3.2 高浓度样品

将萃取液浓缩至 1.0 ml，用初始流动相定容至 100 ml。经 0.22 µm 针式过滤器过滤后进样仪器分析。如基质效应很严重，则需要稀释至较大体积或重新称取样品按照 6.2.1.3.1 进行。

6.2.2 固体废物浸出液试样的制备

6.2.2.1 浸出

称取 100 g 样品，根据 HJ/T 299 或 HJ/T 300 的相关要求制备浸出液样品。用 0.1N 的氯乙酸调节至 pH 至 4~5，冷藏避光保存。

6.2.2.2 富集净化

固相萃取：分别用 10 ml 乙腈、甲醇、水活化固相萃取小柱，流量为 5 ml/min。水样上样速度为 4 ml/min，上样量为 300 ml（可根据检出限适当变化，一般不超过 2.0 L），水-甲醇混合洗脱剂（4.19）淋洗，氮气（4.10）吹干 30 min，5 ml 甲醇-乙腈混合溶剂（4.20）洗脱两次，合并洗脱液。

氮吹仪（5.4）浓缩至近干，加入内标，用初始流动相定容至 1.0 ml，经 0.22 µm 针式过滤器过滤后进样仪器分析。

处理好的试样在 40 天完成分析。用于样品采集的器械必须经过有效清洗，空白浓度不得影响检测结果。

6.3 空白试样的制备

固体废物：用硅藻土代替实际样品，按与样品相同步骤进行前处理及仪器分析，检查分析过程中是否有污染。

浸出液：用超纯水代替实际样品，按与样品相同步骤进行前处理及仪器分析，检查分析过程中是否有污染。

7 分析步骤

7.1 仪器参考条件

本标准推荐仪器参考条件如下：

7.1.1 色谱条件

梯度条件见表 1。

进样量为 5.0 μl （在满足工作需求的前提下，可以适当调整进样量）。

柱温：45 $^{\circ}\text{C}$ 。

表 1 梯度条件

时间 (min)	甲醇 (%)	5mM 醋酸铵水溶液 (%)	流速 (ml/min)
0	2	98	0.2
4	50	50	
6	99	1	
7.5	99	1	
9	2	98	

7.1.2 质谱条件

离子源：电喷雾源，正离子模式。

检测方式：多反应监测。

7.1.3 质谱仪的校正和优化

7.1.3.1 质量校正

质谱仪必须要按制造商给的说明书进行质量校正，以确保仪器性能稳定后进行测试。

7.1.3.2 质谱仪的优化

利用标准溶液对质谱仪进行优化，锥孔电压和碰撞气能量见附录 B。

7.2 校准曲线绘制

7.2.1 标准溶液系列

配制 5 个不同浓度的标准溶液，分别为 0.02 $\mu\text{g/ml}$ 、0.05 $\mu\text{g/ml}$ 、0.1 $\mu\text{g/ml}$ 、0.2 $\mu\text{g/ml}$ 、0.5 $\mu\text{g/ml}$ 。向 5 个标准溶液中加入一定量内标物质，使其中内标物质甲萘威-D7 和灭多威-D3 浓度均为 0.2 $\mu\text{g/ml}$ 。根据保留时间就近原则，分别选用合适的内标物质，建议保留时间在 4.5 min 之前选择灭多威-D3 作为内标物质，保留时间在 4.5 min 之后选择甲萘威-D7 作为内标物质。

7.2.2 校准曲线

7.2.2.1 用平均相对响应因子计算

标准系列第 i 点中目标物的相对响应因子 (RRF_i)，按照公式 (1) 计算：

$$RRF_i = \frac{A_i}{A_{ISi}} \times \frac{\rho_{ISi}}{\rho_i} \quad (1)$$

式中：

RRF_i —标准系列中第 i 点目标物的相对响应因子；

A_i —标准系列中第 i 点目标物的峰面积；

A_{ISi} —内标物的峰面积；

ρ_{ISi} —内标物的浓度， $\mu\text{g}/\text{ml}$ ；

ρ_i —标准系列中第 i 点目标物的浓度， $\mu\text{g}/\text{ml}$ 。

目标物的平均相对响应因子 $\overline{RRF}$ ，按照公式（2）计算：

$$\overline{RRF} = \frac{\sum_{i=1}^n RRF_i}{n} \quad (2)$$

式中：

$\overline{RRF}$ —目标物的平均相对响应因子；

RRF_i —标准系列中第 i 点目标物的相对响应因子；

n —标准系列点数，5。

RRF 的标准偏差（ SD ），按照公式（3）计算：

$$SD = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (RRF_i - \overline{RRF})^2}{n-1}} \quad (3)$$

RRF 的相对标准偏差（ RSD ），按照公式（4）计算：

$$RSD = \frac{SD}{\overline{RRF}} \times 100\% \quad (4)$$

标准系列目标物的相对响应因子的相对标准偏差（ RSD ）应小于等于 20%。

7.2.2.2 用最小二乘法绘制校准曲线

若标准系列中某个目标物相对响应因子的相对标准偏差（ RSD ）大于 20%，则此目标物需要用最小二乘法校准曲线进行校准，以目标物与内标物的浓度比为横坐标，不同浓度目标

物的峰面积与内标物峰面积的比值为纵坐标，作校准曲线。

7.2.3 总离子流图

见附录 D。

7.3 样品的测定

用液相色谱-串联质谱分析样品中目标污染物，记录色谱峰的保留时间和峰面积。

8 结果计算与表示

8.1 目标物定性分析

根据保留时间定性分析，样品和标准中目标物保留时间应在 $t \pm 3S$ 之内。T 为目标物保留时间，S 为初次校准时目标物保留时间标准偏差。目标物色谱峰的 $S/N \geq 3$ 。且每种物质设定 2 个离子对，定性离子对和定量离子对。

8.2 目标物定量分析

8.2.1 提取液中目标物的浓度计算

8.2.1.1 用平均相对响应因子计算

$$\rho_i = \frac{A_x \times \rho_{IS}}{A_{IS} \times \overline{RRF}} \quad (5)$$

式中：

ρ_i —提取液中目标物的浓度，mg/L；

A_x —目标物的峰面积；

A_{IS} —内标物的峰面积；

ρ_{IS} —内标物的浓度，0.2 µg/ml；

$\overline{RRF}$ —目标物的平均相对响应因子。

8.2.1.2 用校准曲线计算

当目标物采用校准曲线进行校准时，提取液中目标物浓度 C_{ex} 通过校准曲线。

8.2.2 样品中目标物的浓度计算

8.2.2.1 固体废物样品

固体废物样品中目标物浓度用式（6）计算。

$$\omega_1 = \frac{\rho_i \times V}{m} \quad (6)$$

式中：

ω_i —样品浓度，mg/kg；

ρ_i —提取液中目标物浓度，mg/L；

V —定容体积，ml；

M —样品重，g。

8.2.2.2 固体废物浸出液样品

固体废物浸出液样品中目标物浓度用式（7）计算。

$$\omega_i = \frac{\rho_i \times V_2}{V_1} \quad (7)$$

式中：

ω_i —样品浓度，mg/L；

ρ_i —提取液中目标物浓度，mg/L；

V_2 —定容体积，ml；

V_1 —取样量，ml。

8.3 结果表示

对于固体废物，当测定结果大于 100.0 µg/kg 时，结果保留 3 位有效数字；当测定结果小于或等于 100.0 µg/kg 时，结果保留位数与方法检出限一致。

对于固体废物浸出液，当测定结果大于 100.0 µg/L 时，结果保留 3 位有效数字；当测定结果小于或等于 100.0 µg/L 时，结果保留位数与方法检出限一致。

9 精密度和准确度

9.1 精密度

6 家实验室对 40.0µg/kg 的统一沉积物样品进行了 6 次重复测定，实验室内相对偏差范围为 2.4~21.0%；实验室间相对偏差范围为 9.8~39.3%；重复性限范围为 6.77~16.0 µg/kg；再现性限范围为 13.1~33.3 µg/kg。5 家实验室对 2.0 µg/kg 的统一沉积物样品进行了 6 次重复测定，实验室内相对偏差范围为 2.3~23.7%；实验室间相对偏差范围为 4.8~51.9%；重复性限范围

为 0.26~1.09 $\mu\text{g/kg}$ ；再现性限范围为 0.36~2.63 $\mu\text{g/kg}$ 。

6 家实验室分别对 1.1 $\mu\text{g/L}$ 和 6.7 ng/L 的统一样品进行了 6 次重复测定，实验室内相对偏差范围分别为 2.6%~29.6%、2.2~37.0%；实验室间相对偏差范围分别为 11.5~50.6%、8.2~41.0%；重复性限范围分别为 0.21~0.42 $\mu\text{g/L}$ 、1.40~3.16 ng/L ；再现性限范围分别为 0.38~1.19 $\mu\text{g/L}$ 、2.06~7.64 ng/L 。

9.2 准确度

6 家实验室对加标量为 40.0 $\mu\text{g/kg}$ 的 10 g 固体样品进行测定，加标回收率范围为 83.2 $\pm$ 43.8%~117 $\pm$ 47.0%，5 家实验室对加标量为 2.0 $\mu\text{g/kg}$ 的 10 g 固体样品进行测定，加标回收率范围为 73.6 $\pm$ 47.6%~125 $\pm$ 46.4%。

6 家实验室对 300 ml 样品进行了加标分析测定，加标量分别为 1.1 $\mu\text{g/L}$ 和 6.7 ng/L ，加标回收率范围分别为 53.8 $\pm$ 19.8%~97.6 $\pm$ 31.0%、79.4 $\pm$ 33.0%~111 $\pm$ 64.2%。

10 质量保证和质量控制

10.1 空白

每分析一批样品（20 个）至少分析一个实验室空白，空白测试结果应低于方法检出限。

10.2 加标回收

每批样品至少做 1 个加标样，大部分物质加标回收率一般在 25%-160%之间。

10.3 平行样

每批样品至少分析 10%的平行样，样品数量小于 10 个时至少分析 1 个平行样。平行样相对偏差小于 30%。

10.4 连续校准

选择标准曲线的中间浓度点，每隔 12 小时测定一次，响应值变化值在 $\pm$ 20%以内。如果超过这个范围，应查找原因，重新测定。

11 废物处理

试验中产生的所有废液和废物（包括检测后的残液）应置于密闭容器中保存，委托有资质的单位进行处理。

12 注意事项

12.1 试验使用的溶剂、气体、玻璃器皿和其它处理设备都可能会给测定带来干扰，因此，必须进行空白试验，如不能满足要求，必须更换相应耗材或对系统进行清洗。

12.2 玻璃器皿的清洗至关重要，因为玻璃不仅可能污染样品，还会吸附某些目标化合物。玻璃器皿用洗涤剂清洗后，要尽快用水冲干净，接着依次用甲醇、丙酮、二氯甲烷冲洗。尽量不要用烘箱烘玻璃器皿，因为高温烘烤会导致玻璃器皿表面活性点增多，吸附目标污染物。

12.3 分析完高浓度样品后要多进几针空白样，检查交叉污染。如已知样品浓度过高，则可取少量样品进行前处理，此时特别要注意取样的代表性。

12.4 对于高浓度样品，萃取后稀释直接进样仪器分析。

附录 A
(规范性附录)

目标化合物检出限和测定下限

附表 A.1 给出了固体废物测定方法的检出限和测定下限；附表 A.2 给出了固体废物浸出液测定方法的检出限和测定下限。

附表 A.1 固体废物测定方法的检出限和测定下限 (μg/kg)

序号	化合物	英文名称	CAS No	检测限	测定下限
1	灭多威	Methomyl	16752-77-5	1	4
2	杀线威	oxamyl	23135-22-0	2	8
3	二氧威	dioxacarb	6988-21-2	1	4
4	克百威	carbofuran	1563-66-2	1	4
5	残杀威	propoxur	114-26-1	1	4
6	甲萘威	carbaryl	63-25-2	1	4
7	抗蚜威	pirimicarb	23103-98-2	1	4
8	恶虫威	bendiocarb	22781-23-3	1	4
9	涕灭威	aldicarb	116-06-3	1	4
10	猛杀威	promecarb	2631-37-0	1	4
11	仲丁威	fenobucarb	3766-81-2	1	4
12	甲硫威	methiocarb	2032-65-7	1	4
13	棉铃威	alanycarb	83130-01-2	1	4
14	苯硫威	fenothiocarb	62850-32-2	2	8
15	茚虫威	indoxacarb	144171-61-9	3	12
16	丙硫克百威	benfuracarb	82560-54-1	1	4
17	异丙威	isoprocarb	2631-40-5	1	4
18	乙硫苯威	ethiofencarb	29973-13-5	1	4
19	呋线威	furathiocarb	65907-30-4	1	4
20	4-溴-3,5-二甲苯基-N-甲基氨基甲酸酯	4-bromo-3,5-dimethylphenyl N-methylcarbamate	672-99-1	2	8

附表 A.2 固体废物浸出液测定方法的检出限和测定下限 (ng/L)

序号	化合物	英文名称	CAS No	检测限	测定下限
1	灭多威	Methomyl	16752-77-5	3	12
2	杀线威	oxamyl	23135-22-0	3	12
3	二氧威	dioxacarb	6988-21-2	5	20
4	克百威	carbofuran	1563-66-2	4	16
5	残杀威	propoxur	114-26-1	4	16
6	甲萘威	carbaryl	63-25-2	5	20
7	抗蚜威	pirimicarb	23103-98-2	4	16
8	恶虫威	bendiocarb	22781-23-3	3	12
9	涕灭威	aldicarb	116-06-3	3	12
10	猛杀威	promecarb	2631-37-0	5	20
11	仲丁威	fenobucarb	3766-81-2	3	12
12	甲硫威	methiocarb	2032-65-7	4	16
13	棉铃威	alanycarb	83130-01-2	4	16
14	苯硫威	fenothiocarb	62850-32-2	4	16
15	茚虫威	indoxacarb	144171-61-9	7	28
16	丙硫克百威	benfuracarb	82560-54-1	3	12
17	异丙威	isoproc carb	2631-40-5	3	12
18	乙硫苯威	ethiofencarb	29973-13-5	3	12
19	呋线威	furathiocarb	65907-30-4	3	12
20	4-溴-3,5-二甲苯基 -N-甲基氨基甲酸酯	4-bromo-3,5-dimeth ylphenyl N-methylcarbamate	672-99-1	7	28

附录 B
(资料性附录)
方法相关参数

附表 B.1 给出了目标化合物的中英文名称、定性定量离子对相关参数。

附表 B.1 液相色谱-串联质谱法测定目标物列表

编号	化合物	英文名称	CAS No	母离子(Q1)/子离子(Q3)(m/z)/(m/z)	锥孔电压/V	碰撞能量/V
1	灭多威	Methomyl	16752-77-5	163.1 > 87.9 163.1 > 106.0	15	9
2	杀线威	oxamyl	23135-22-0	237.1 > 71.9 237.1 > 90.1	12	10
3	二氧威	dioxacarb	6988-21-2	224.0 > 123.0 224.0 > 167.1	25	15
4	克百威	carbofuran	1563-66-2	222.0 > 165.0 222.0 > 123.0	25	15
5	残杀威	propoxur	114-26-1	209.8 > 110.8 209.8 > 168.1	20	13
6	甲萘威	carbaryl	63-25-2	202.1 > 145.0 202.1 > 127.1	20	18
7	抗蚜威	pirimicarb	23103-98-2	239.2 > 71.9 239.2 > 182.2	18	19
8	恶虫威	bendiocarb	22781-23-3	224.1 > 167.0 224.1 > 109.1	18	9
9	涕灭威	aldicarb	116-06-3	208.1 > 115.9 208.1 > 88.9	10	10
10	猛杀威	promecarb	2631-37-0	207.9 > 108.9 207.9 > 151.2	20	15
11	仲丁威	fenobucarb	3766-81-2	208.1 > 94.9 208.1 > 152.0	15	12
12	甲硫威	methiocarb	2032-65-7	226.1 > 169.0 226.1 > 121.0	20	13
13	棉铃威	alanycarb	83130-01-2	400.0 > 237.8 400.0 > 91.1	12	8
14	苯硫威	fenothiocarb	62850-32-2	253.9 > 71.9 253.9 > 160.2	10	12
15	茚虫威	indoxacarb	144171-61-9	527.7 > 248.8 527.7 > 218.0	30	15
16	丙硫克百威	benfuracarb	82560-54-1	410.8 > 189.9 410.8 > 252.0	10	15
17	异丙威	isoprocarb	2631-40-5	194.0 > 94.7 194.0 > 137.2	15	12
18	乙硫苯威	ethiofencarb	29973-13-5	226.0 > 106.8 226.0 > 164.1	15	9
19	呋线威	furathiocarb	65907-30-4	382.8 > 194.7 382.8 > 252.2	20	17
20	4-溴-3,5-二甲苯基-N-甲基氨基甲酸酯	4-bromo-3,5-dimethylphenyl N-methylcarbamate	672-99-1	257.9 > 200.7 257.9 > 121.9	17	10

注：涂黑为定量离子对。

附录 C
(资料性附录)
方法的精密度和准确度

附表 C.1 给出了固体废物方法的精密度；附表 C.2 给出了固体废物浸出液方法的精密度；附表 C.3 给出了固体废物方法的准确度；附表 C.4 给出了固体废物浸出液方法的准确度。

附表 C.1 固体废物方法的精密度

序号	化合物	平均值	实验室内相对标准偏差%	实验室间相对标准偏差%	重现性r (µg/kg)	再现性R (µg/kg)
40.0 µg/kg加标样品						
1	灭多威	41.4	5.0-12.3	27.0	9.53	32.6
2	杀线威	33.0	2.6-17.4	39.3	6.77	36.8
3	二氧威	40.3	3.8-11.1	14.8	8.38	18.4
4	克百威	46.7	3.1-11.4	20.0	9.82	27.7
5	残杀威	41.7	4.0-10.3	16.3	8.70	20.6
6	甲萘威	39.6	2.9-15.0	11.4	9.97	15.6
7	抗蚜威	41.3	4.5-9.5	15.0	8.20	18.9
8	恶虫威	37.3	2.4-13.8	13.9	9.33	16.8
9	涕灭威	41.0	2.5-13.1	12.0	9.20	16.1
10	猛杀威	43.4	3.4-15.0	11.9	9.32	16.8
11	仲丁威	40.8	3.5-10.1	13.5	8.37	17.3
12	甲硫威	39.2	3.8-9.0	9.8	8.17	13.1
13	棉铃威	40.1	6.0-14.1	11.3	11.2	16.2
14	苯硫威	44.0	4.0-8.4	23.6	7.99	30.0
15	茚虫威	43.4	4.2-20.0	27.2	16.0	36.2
16	丙硫克百威	43.2	3.9-21.0	19.7	14.8	27.4
17	异丙威	41.0	2.7-11.0	10.8	9.70	15.2
18	乙硫苯威	34.2	4.5-11.0	21.6	8.68	22.2
19	呋线威	32.1	9.2-18.1	30.6	11.8	29.6
20	4-溴-3,5-二甲苯基-N-甲基氨基甲酸酯	40.1	3.5-10.0	10.1	9.56	14.3
2.0 µg/kg 加标样品						
1	灭多威	1.93	4.4-11.2	29.4	0.39	1.62
2	杀线威	1.77	7.2-20.9	51.9	0.65	2.63
3	二氧威	1.91	4.1-16.6	15.8	0.51	0.96
4	克百威	2.49	3.1-8.0	18.6	0.40	1.35
5	残杀威	2.11	4.1-6.6	9.2	0.35	0.63
6	甲萘威	2.00	3.5-7.0	9.9	0.30	0.62
7	抗蚜威	2.09	2.9-8.0	12.4	0.31	0.78
8	恶虫威	1.86	5.4-11.3	9.6	0.40	0.62
9	涕灭威	2.08	4.9-8.2	10.0	0.37	0.68
10	猛杀威	2.05	3.4-5.5	4.8	0.26	0.36
11	仲丁威	1.93	2.3-12.3	8.9	0.35	0.58
12	甲硫威	1.87	3.8-8.8	9.8	0.33	0.59
13	棉铃威	2.01	5.7-14.5	6.5	0.50	0.58
14	苯硫威	2.06	4.9-17.6	8.4	0.60	0.73
15	茚虫威	1.98	6.6-33.3	16.1	1.09	1.34
16	丙硫克百威	1.96	6.5-11.0	10.0	0.43	0.68
17	异丙威	1.96	3.8-13.7	12.4	0.38	0.76
18	乙硫苯威	2.04	4.8-10.9	12.6	0.41	0.81
19	呋线威	1.47	5.7-22.4	32.4	0.49	1.41
20	4-溴-3,5-二甲苯基-N-甲基氨基甲酸酯	1.89	5.8-23.7	8.4	0.60	0.71

附表 C. 2 固体废物浸出液方法的精密度

序号	化合物	平均值	实验室内相对标准偏差%	实验室间相对标准偏差%	重现性r (µg/L)	再现性R (µg/L)
1.11 µg/L加标样品						
1	灭多威	1.08	5.3-14.5	17.0	0.27	0.57
2	杀线威	0.96	3.3-16.0	14.4	0.25	0.45
3	二氧威	1.00	3.1-15.4	11.5	0.23	0.38
4	克百威	1.03	3.4-14.5	16.3	0.21	0.51
5	残杀威	1.03	4.7-15.9	14.6	0.25	0.48
6	甲萘威	1.02	2.7-15.6	14.9	0.22	0.47
7	抗蚜威	0.99	4.8-17.1	13.2	0.34	0.48
8	恶虫威	1.02	3.1-16.7	19.5	0.27	0.61
9	涕灭威	1.03	4.7-17.5	16.8	0.28	0.55
10	猛杀威	1.00	3.8-19.9	17.5	0.30	0.56
11	仲丁威	0.99	3.8-16.3	14.7	0.27	0.48
12	甲硫威	0.99	3.0-16.0	16.1	0.28	0.52
13	棉铃威	0.88	4.0-18.4	20.1	0.28	0.56
14	苯硫威	1.08	5.9-19.2	22.7	0.32	0.75
15	茚虫威	0.79	6.6-26.4	50.6	0.42	1.19
16	丙硫克百威	0.67	5.4-20.3	29.1	0.22	0.58
17	异丙威	0.98	5.0-17.0	12.4	0.29	0.43
18	乙硫苯威	0.92	2.6-17.1	13.3	0.22	0.40
19	呋线威	0.78	5.9-17.2	31.7	0.25	0.73
20	4-溴-3,5-二甲苯基-N-甲基氨基甲酸酯	0.92	4.4-29.6	13.7	0.27	0.43
6.67 ng/L 加标样品						
1	灭多威	6.16	5.4-13.5	18.3	1.63	3.48
2	杀线威	6.04	6.6-13.9	8.2	1.66	2.06
3	二氧威	6.83	6.9-23.1	12.2	2.87	3.50
4	克百威	7.39	4.2-10.1	28.9	1.80	6.20
5	残杀威	6.86	2.2-14.7	27.5	2.18	5.65
6	甲萘威	6.67	2.7-12.7	27.1	2.42	5.53
7	抗蚜威	6.64	2.9-15.6	29.8	2.05	5.85
8	恶虫威	7.03	3.6-18.1	25.3	1.93	5.29
9	涕灭威	5.83	8.3-20.9	27.6	1.87	4.83
10	猛杀威	6.71	5.3-14.4	27.6	2.07	5.52
11	仲丁威	6.72	5.9-17.4	27.2	1.92	5.41
12	甲硫威	6.64	4.6-16.9	26.7	2.11	5.33
13	棉铃威	5.94	5.5-17.0	18.3	2.07	3.58
14	苯硫威	6.52	5.8-12.3	29.2	1.72	5.55
15	茚虫威	6.02	4.1-24.4	32.6	2.94	6.11
16	丙硫克百威	5.30	4.3-14.7	20.8	1.42	3.34
17	异丙威	6.37	5.5-13.1	23.3	1.70	4.44
18	乙硫苯威	5.53	5.5-10.0	29.6	1.40	4.75
19	呋线威	6.50	3.8-15.8	41.0	1.75	7.64
20	4-溴-3,5-二甲苯基-N-甲基氨基甲酸酯	6.07	7.1-37.0	31.3	3.16	6.05

附表 C. 3 固体废物方法的准确度

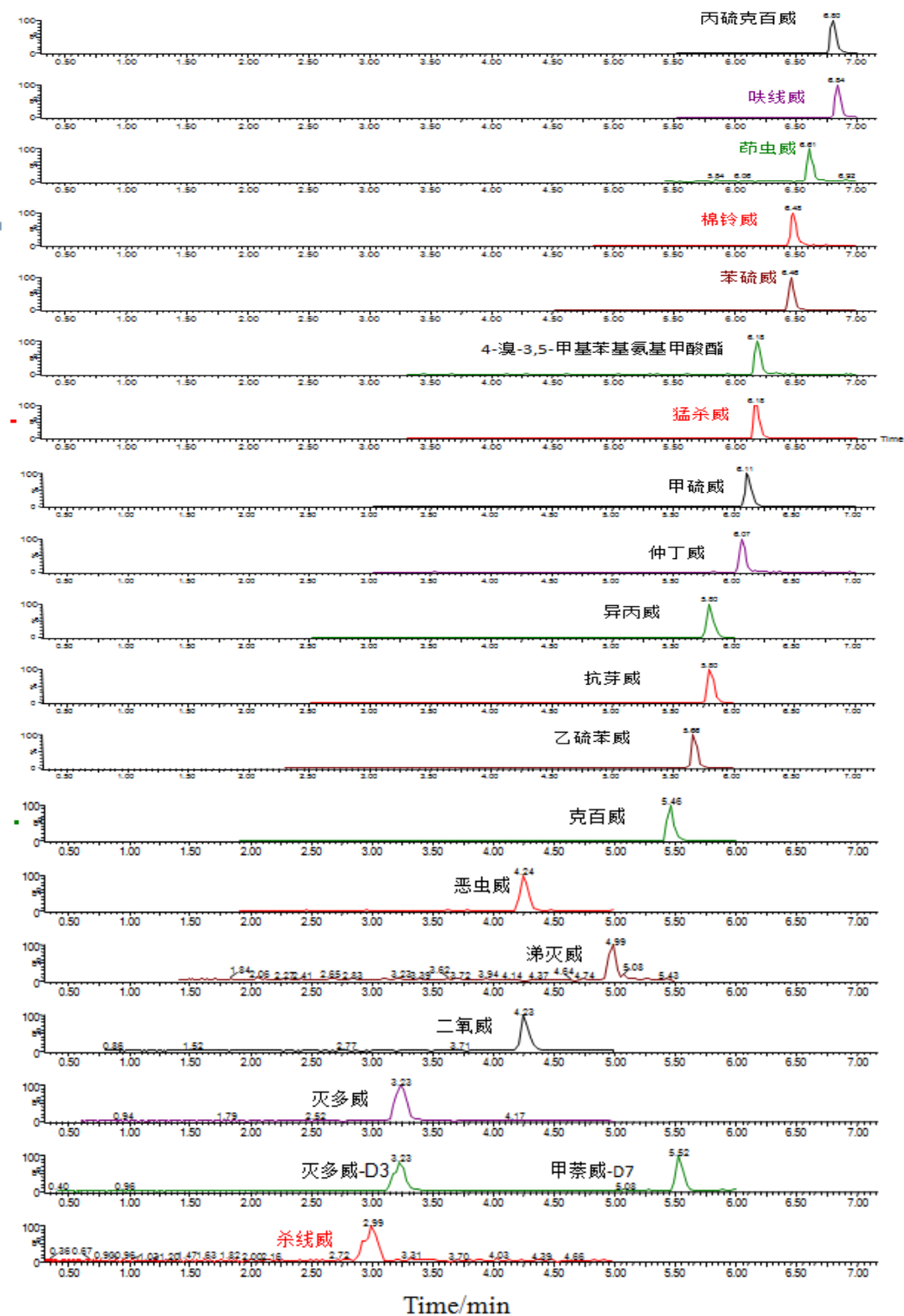
序号	化合物	平均值	$\overline{P(\%)}$	$S_{\overline{P}}$	$\overline{P\%} \pm 2S_{\overline{P}}$
40.0 $\mu\text{g/kg}$ 加标样品					
1	灭多威	41.4	98.4	27.8	98.4 $\pm$ 55.8
2	杀线威	33.0	82.7	36.3	82.7 $\pm$ 72.6
3	二氧威	40.3	101	15.0	101 $\pm$ 30.0
4	克百威	46.7	117	23.5	117 $\pm$ 47.0
5	残杀威	41.7	104	17.1	104 $\pm$ 34.2
6	甲萘威	39.6	99.5	10.8	99.5 $\pm$ 21.6
7	抗蚜威	41.3	104	17.3	104 $\pm$ 34.6
8	恶虫威	37.3	96.1	15.7	96.1 $\pm$ 31.48
9	涕灭威	41.0	102	10.6	102 $\pm$ 21.2
10	猛杀威	43.4	107	14.0	107 $\pm$ 28.0
11	仲丁威	40.8	108	12.4	108 $\pm$ 24.8
12	甲硫威	39.2	98.9	10.3	98.9 $\pm$ 20.6
13	棉铃威	40.1	102	11.3	102 $\pm$ 22.6
14	苯硫威	44.0	120	27.2	120 $\pm$ 54.4
15	茚虫威	43.4	117	24.6	117 $\pm$ 24.6
16	丙硫克百威	43.2	110	24.7	110 $\pm$ 49.4
17	异丙威	41.0	103	11.1	103 $\pm$ 22.2
18	乙硫苯威	34.2	83.2	21.9	83.2 $\pm$ 43.8
19	呋线威	32.1	87.3	19.1	87.3 $\pm$ 38.2
20	4-溴-3,5-二甲苯基-N-甲基氨基甲酸酯	40.1	100	10.1	100 $\pm$ 20.2
2.0 $\mu\text{g/kg}$ 加标样品					
1	灭多威	1.93	96.1	28.1	96.1 $\pm$ 56.2
2	杀线威	1.77	88.2	45.7	88.2 $\pm$ 91.4
3	二氧威	1.91	95.3	15.0	95.3 $\pm$ 30.2
4	克百威	2.49	125	23.2	125 $\pm$ 46.4
5	残杀威	2.11	106	9.9	106 $\pm$ 19.8
6	甲萘威	2.00	100	9.9	100 $\pm$ 19.8
7	抗蚜威	2.09	105	13.1	105 $\pm$ 26.2
8	恶虫威	1.86	93.0	9.0	93.0 $\pm$ 18.0
9	涕灭威	2.08	104	10.4	104 $\pm$ 20.8
10	猛杀威	2.05	102	5.0	102 $\pm$ 10.0
11	仲丁威	1.93	96.4	8.5	96.4 $\pm$ 17.0
12	甲硫威	1.87	93.6	9.1	93.6 $\pm$ 18.2
13	棉铃威	2.01	100	6.6	100 $\pm$ 13.2
14	苯硫威	2.06	103	8.8	103 $\pm$ 17.6
15	茚虫威	1.98	98.9	15.9	98.9 $\pm$ 31.8
16	丙硫克百威	1.96	98.1	9.8	98.1 $\pm$ 19.6
17	异丙威	1.96	98.0	12.2	98.0 $\pm$ 24.4
18	乙硫苯威	2.04	102	12.8	102 $\pm$ 25.6
19	呋线威	1.47	73.6	23.8	73.6 $\pm$ 47.6
20	4-溴-3,5-二甲苯基-N-甲基氨基甲酸酯	1.89	94.8	8.0	94.8 $\pm$ 16.0

附表 C. 4 固体废物浸出液方法的准确度

序号	化合物	平均值	$\overline{P(\%)}$	$S_{\overline{P}}$	$\overline{P\%} \pm 2S_{\overline{P}}$
1.11 $\mu\text{g/L}$ 加标样品					
1	灭多威	1.08	96.9	16.4	96.9 $\pm$ 32.8
2	杀线威	0.96	71.3	5.9	71.3 $\pm$ 11.8
3	二氧威	1.00	80.0	11.7	80.0 $\pm$ 23.48
4	克百威	1.03	97.6	15.5	97.6 $\pm$ 31.0
5	残杀威	1.03	87.7	27.3	87.7 $\pm$ 54.6
6	甲萘威	1.02	87.4	12.8	87.4 $\pm$ 25.6
7	抗蚜威	0.99	85.7	13.4	85.7 $\pm$ 26.8
8	恶虫威	1.02	91.6	17.8	91.6 $\pm$ 35.68
9	涕灭威	1.03	92.9	18.4	92.9 $\pm$ 36.8
10	猛杀威	1.00	90.4	17.9	90.4 $\pm$ 35.8
11	仲丁威	0.99	86.9	13.6	86.9 $\pm$ 27.2
12	甲硫威	0.99	71	15.2	71 $\pm$ 30.4
13	棉铃威	0.88	76.2	16.0	76.2 $\pm$ 32.0
14	苯硫威	1.08	92.1	27.7	92.1 $\pm$ 45.4
15	茚虫威	0.79	71.5	36.1	71.5 $\pm$ 72.2
16	丙硫克百威	0.67	53.8	9.9	53.8 $\pm$ 19.88
17	异丙威	0.98	80.0	8.7	80.0 $\pm$ 17.4
18	乙硫苯威	0.92	82.6	10.9	82.6 $\pm$ 21.8
19	呋线威	0.78	70.0	22.2	70.0 $\pm$ 44.4
20	4-溴-3,5-二甲苯基-N-甲基氨基甲酸酯	0.92	77.8	9.5	77.8 $\pm$ 19.0
6.67 ng/L 加标样品					
1	灭多威	6.16	92.3	16.9	92.3 $\pm$ 33.8
2	杀线威	6.04	90.6	7.5	90.6 $\pm$ 15.0
3	二氧威	6.83	102	12.3	102 $\pm$ 24.6
4	克百威	7.39	111	32.1	111 $\pm$ 64.2
5	残杀威	6.86	103	28.1	103 $\pm$ 56.2
6	甲萘威	6.67	100	27.1	100 $\pm$ 54.2
7	抗蚜威	6.64	99.5	29.7	99.5 $\pm$ 59.4
8	恶虫威	7.03	105	26.7	105 $\pm$ 53.4
9	涕灭威	5.83	87.6	24.3	87.6 $\pm$ 48.6
10	猛杀威	6.71	100	27.8	100 $\pm$ 55.6
11	仲丁威	6.72	101	27.4	101 $\pm$ 54.8
12	甲硫威	6.64	99.6	26.7	99.6 $\pm$ 53.4
13	棉铃威	5.94	89.0	16.3	89.0 $\pm$ 32.6
14	苯硫威	6.52	97.6	28.4	97.6 $\pm$ 56.8
15	茚虫威	6.02	90.3	29.5	90.3 $\pm$ 59.0
16	丙硫克百威	5.30	79.4	16.5	79.4 $\pm$ 33.0
17	异丙威	6.37	95.6	22.2	95.6 $\pm$ 44.4
18	乙硫苯威	5.53	82.9	24.6	82.9 $\pm$ 49.2
19	呋线威	6.50	97.5	40.0	97.5 $\pm$ 80.0
20	4-溴-3,5-二甲苯基-N-甲基氨基甲酸酯	6.07	91.0	28.5	91.0 $\pm$ 57.0

附录 D
(资料性附录)
总离子流图

附图 D.1 为目标物总离子流图。



附图 D.1 总离子流图