

《固体废物 氨基甲酸酯类农药的测定 柱后衍生-液相色谱法》

(征求意见稿)

编制说明

《固体废物 氨基甲酸酯类农药的测定 柱后衍生-液相色谱法》编制组

二〇一五年十月

项目名称：固体废物 氨基甲酸酯类农药的测定 柱后衍生-液相色谱法

项目统一编号：1100

主要起草单位：浙江省环境监测中心、环境保护部环境标准研究所

编制组主要成员：庞晓露、王静、潘荷芳、刘铮铮、刘劲松、叶伟红、孙晓慧、许行义

标准所技术管理负责人：朱静、王海燕

标准处项目管理负责人：张朔

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 被测对象的理化性质及环境危害.....	2
2.2 相关环保标准和环境工作的需要.....	3
3 国内外相关分析方法研究.....	4
3.1 国外相关分析方法研究.....	4
3.2 国内相关分析方法研究.....	7
3.3 小结.....	9
4 标准制修订的基本原则和技术路线.....	9
4.1 标准制修订基本原则.....	9
4.2 标准制修订的技术路线.....	10
5 方法研究报告.....	11
5.1 方法研究的目的.....	11
5.2 方法原理.....	11
5.3 试剂和材料.....	11
5.4 仪器和设备.....	13
5.5 样品.....	13
5.6 分析步骤.....	16
5.7 结果计算与表示.....	22
5.8 质量控制和质量保证.....	23
5.9 注意事项.....	24
6 方法验证.....	24
6.1 方法验证方案.....	24
6.2 方法验证过程.....	25
6.3 方法验证结论.....	25
7 与开题报告的差异说明.....	26
8 参考文献.....	26
附件一.....	27

《固体废物 氨基甲酸酯类农药的测定 柱后衍生-液相色谱法》

编制说明

1 项目背景

1.1 任务来源

为促进我国有效开展环境中氨基甲酸酯类农药监测分析，根据环保部《关于开展 2009 年度国家环境保护标准制修订项目工作的通知》（环办函〔2009〕221 号），环保部下达了国家环境保护标准《固体废物 杀虫剂 气相色谱法、气相色谱-质谱法或高效液相色谱法》的制修订任务，项目统一编号为 1100，项目承担单位为浙江省环境监测中心、环境保护部环境标准研究所。2011 年 11 月 17 日，环保部环境标准研究所在北京组织召开该标准的开题论证会，根据专家意见，1100 标准拆分为《固体废物 氨基甲酸酯类农药的测定 液相色谱-串联质谱法》、《固体废物 氨基甲酸酯类农药的测定 柱后衍生-液相色谱法》、《固体废物 有机磷农药和菊酯类农药的测定 气相色谱-质谱法》3 个标准。

1.2 工作过程

2009 年 6 月，在接到编制《固体废物 杀虫剂 气相色谱法、气相色谱-质谱法或高效液相色谱法》的任务后，立即成立了标准编制小组，成员中包括有多年杀虫剂分析工作经验的同志和目前从事该项目分析工作的同志。开展了国内外相关资料的调查收集工作，确定技术路线，进行样品萃取净化、浸出液富集净化条件选择，仪器分析条件确定等实验研究，在此基础上形成了开题报告和标准草案。

2011 年 11 月 17 日，环保部环境标准研究所在北京组织召开该标准的开题论证会，编制组在论证会上明确了本标准修订的技术路线、原则及内容。与会专家在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后，形成了以下论证意见：该标准拆分成《固体废物 氨基甲酸酯类农药的测定 液相色谱-串联质谱法》、《固体废物 氨基甲酸酯类农药的测定 柱后衍生-液相色谱法》、《固体废物 有机磷农药和菊酯类农药的测定 气相色谱-质谱法》3 个标准。并按照《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ/T 168）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。

2012 年 1 月-4 月，标准编制组按照计划任务书的要求，结合开题论证意见以及其它制定标准的要求，对方法的前处理条件、仪器条件和方法准确度、精密度及检出限的确定进行进一步优化实验工作，并重新编写了方法的标准文本。

2012 年 5 月，组织了 5 家有资质的单位开展了方法验证工作，5 家实验室均具备了分析所需的仪器设备和相应的前处理设备。于 2012 年 12 月收回了全部验证报告，随后对验证数据进行数据的汇总和整理分析，在此基础上编写完成了《固体废物 氨基甲酸酯类农药的测定 柱后衍生-液相色谱法》验证报告、《固体废物 氨基甲酸酯类农药的测定 柱后衍生-液相色谱法》的标准征求意见稿及征求意见稿编制说明。

2015年4月17日,环境保护部科技标准司在北京组织召开了该标准的征求意见稿专家研讨会。专家委员会听取了标准主编单位关于征求意见稿的主要技术内容、技术路线和征求意见稿编制说明的汇报,经质询、讨论,形成如下意见:1、标准主编单位提供的材料齐全、内容完整、格式规范;2、制订的标准具有科学性、适用性和可操作性,能满足固体废物氨基甲酸酯类农药的测定需要。专家委员会提出的修改意见和建议如下:1、编制说明中增加目标物的理化性质及选择依据,增加文献综述和参考文献,补充条件优化试验,明确样品保存条件确定依据,补充方法验证用的样品信息,补充自制净化柱实验数据;修改和完善技术路线图,补充高浓度固体废物样品实验数据,并对文本做相应补充。补充说明验证实验室数量不足的理由。2、文本中补充浸出液计算公式,规范仪器设备及试剂材料的描述,以及数据有效数字、单位和标准的引用。3、按照《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》(HJ 168-2010)和《环境保护标准编制出版技术指南》(HJ 565-2010)对标准文本进行逻辑性修改。会后,编制组按照专家意见对标准文本征求意见稿和征求意见稿编制说明进行了修改完善。

2 标准制修订的必要性分析

2.1 被测对象的理化性质及环境危害

氨基甲酸酯类杀虫剂是20世纪50年代发展起来的杀虫剂,在70年代末就成为与有机磷、菊酯类并驾齐驱的三大农药,具有杀虫效力强、作用迅速等特点。氨基甲酸酯杀虫剂含有一个N-甲基基团,为白色晶体,难溶于水,易溶于丙酮、二氯甲烷、氯仿、乙腈等,碱性和高温条件下很易被水解,其理化性质见表2.1。

该类农药急性中毒时,可出现流泪、肌肉颤动、瞳孔缩小等胆碱酯酶抑制症状,且研究表明,其还是潜在的内分泌干扰物。氨基甲酸酯杀虫剂毒性差别比较大,如仲丁威毒性较低,克百威则毒性较强,农药的残留也会对自然环境产生一定的污染,而自然环境的破坏最终仍将通过食物链的传递影响人类的健康。

表 2.1 目标物性质列表

编号	化合物	英文名称	CAS No	分子式	溶解度(g/L)	熔点(°C)	蒸汽压	毒性数据
1	涕灭威亚砷	Aldicarb Sulfone	1646-87-3	C ₇ H ₁₄ N ₂ O ₃ S	33	/	/	口服-大鼠 LD50: 0.9 mg/kg
2	涕灭威砷	Aldicarb Sulfoxide	1646-88-4	C ₇ H ₁₄ N ₂ O ₄ S	7.8	/	/	口服-大鼠 LD50: 20 mg/kg
3	灭多威	Methomyl	16752-77-5	C ₅ H ₁₀ N ₂ O ₂ S	58	78-79	6.65 mPa	急性经口: 17~24 mg/kg
4	羟基克百威	3-Hydroxycarbofuran	16655-82-6	C ₁₂ H ₁₅ NO ₄	/	/	/	/
5	涕灭威	aldicarb	116-06-3	C ₇ H ₁₄ N ₂ O ₂ S	4.93	98-100	13 mPa	急性经口: 0.093 mg/kg
6	残杀威	propoxur	114-26-1	C ₁₁ H ₁₅ NO ₃	1.9	90	1.3 mPa	急性经口: 90 mg/kg
7	克百威	carbofuran	1563-66-2	C ₁₂ H ₁₅ NO ₃	0.32	153	0.072 mPa	急性经口: 8 mg/kg
8	甲萘威	carbaryl	63-25-2	C ₁₂ H ₁₁ NO ₂	0.12	142	3×10 ⁻⁵ Pa	急性经口: 850 mg/kg
9	异丙威	isoprocarb	2631-40-5	C ₁₁ H ₁₅ NO ₂	0.265	93-96	2.8 mpa	急性经口: 约

								450 mg/kg
10	甲硫威	methiocarb	2032-65-7	C ₁₁ H ₁₅ NO ₂ S	0.027	119	0.015 mPa	急性经口: 20 mg/kg

2.2 相关环保标准和环境工作的需要

环境介质中氨基甲酸酯类农药的残留直接影响农产品品质,目前我国已经制定较全面的食品和农产品中氨基甲酸酯类农药的残留限值,但是环境质量标准中仅涉及少量氨基甲酸酯类农药,如《地表水环境质量标准》(GB3838-2002)规定了地表水中甲萘威的标准限值,《危险废物鉴别标准》(GB5085-2007)涉及灭多威、甲萘威、涕灭威的标准限值,《生活饮用水卫生标准》(GB/T5749-2006)规定了克百威的标准限值,具体见表 2.2。

表 2.2 氨基甲酸类农药的标准限值

编号	农药名称	标准名称及标准号	作物种类	标准限值
食品及农产品质量标准 (mg/kg)				
1	甲萘威	《食品中农药最大残留限量》(GB 2763-2014)	稻谷	5
			蔬菜	2
			大豆、棉籽	1
2	抗蚜威	《食品中农药最大残留限量》(GB 2763-2014)	麦类、大豆	0.05
			油菜籽	0.2
			核果类水果	0.5
		《农产品安全质量》(GB18406-2001)	甘蓝类蔬菜	1
		《农产品安全质量》(GB18406-2001)	蔬菜	1.0
3	克百威	《食品中农药最大残留限量》(GB 2763-2014)	小麦、玉米、马铃薯、甜菜、甘蔗	0.1
			大米、大豆	0.2
			柑橘类水果	0.5
		《花生中甲草胺、克百威、百菌清、苯线磷及异丙甲草胺最大残留限量》(NY662-2003)	花生	0.2
		《玉米中烯唑醇、甲草胺、溴苯腈、氰草津、麦草畏、二甲戊乐灵、氟乐灵、克百威、顺式氰戊菊酯、噻吩磺隆、异丙甲草胺最大残留限量》(NY775-2004)	玉米	0.1
4	丙硫克百威	《食品中农药最大残留限量》(GB 2763-2014)	大米	0.2
			棉籽油	0.05
5	丁硫克百威		稻谷	0.5
			柑橘类水果	0.1
6	灭多威	《食品中农药最大残留限量》(GB 2763-2014)	玉米	0.05
			大豆	0.2
			小麦、棉籽	0.5
			柑橘	1
			苹果、甘蓝类蔬菜	2
		《食品中农药最大残留限量》(GB 2763-2014)	花生油、棉籽油	0.01
			花生	0.02
	棉籽	0.1		

环境质量标准 (mg/L)				
1	甲萘威	《地表水环境质量标准》 (GB3838-2002)	地表水	0.05
		《危险废物鉴别标准》 (GB5085-2007)	危险废物	/
2	克百威	《生活饮用水卫生标准》 (GB5749-2006)	饮用水	0.007
3	灭多威	《危险废物鉴别标准》 (GB5085-2007)	危险废物	/

注：“/”规定一类物质的限值，没有规定一种物质的限值。

3 国内外相关分析方法研究

3.1 国外相关分析方法研究

一个完整的分析方法包括前处理方法和仪器分析，固体样品中氨基甲酸酯前处理方法主要有以下几种：

(1) 加压流体萃取技术

美国戴安公司近年推出的一种全新的处理固体和半固体样品的方法，可以萃取蔬菜、鱼肉、水果、茶叶和土壤中农药残留。该法是在较高温(50-200 °C)和压力条件(1 000-3 000 psi, 1 psi=6.89 kPa)下，使用有机溶剂萃取。与索氏萃取和微波萃取相比，ASE 只需极短的时间，使用最低的溶剂量来满足各种萃取需求。David^[1]等比较了索氏提取、超临界萃取和加速溶剂萃取从土壤中萃取有机磷杀虫剂的提取效果，结果表明3种萃取方法的提取效果相当，但ASE更节省时间和降低成本。利用加速溶剂萃取，可以同时提取多种农药，并且有较高的提取效率，对于传统方法提取效率较低的农药也能得到较好的回收率。

(2) 超声波萃取技术

该方法不需配置昂贵的前处理设备，使用较廉价的设备，一直是有机污染物前处理的主要方法之一。EPA8325规定了超声波萃取测定固体中半挥发性有机物，其中包括甲萘威。C. Sánchez-Brunete^[2]用超声波萃取土壤中甲萘威等7种氨基甲酸酯农药，回收率达82-99%。Kenan^[3]用超声波萃取土壤中三嗪类和氨基甲酸酯类农药。

(3) 振荡法

一种常用的萃取方法，通过振荡，让有机溶剂和样品长时间充分接触，进而达到萃取的目的。EPA8318规定了土壤中涕灭威砒、灭多威、3-羟基克百威、二氧威、猛杀威、克百威、甲萘威、残杀威、甲硫威9种氨基甲酸酯农药的柱后衍生-液相色谱法。

(4) 索氏提取法

索氏提取法是指用适当的提取剂在索氏提取器里连续提取样品数小时的一种方法，是有机污染物前处理的经典提取方法。

(5) 超临界流体萃取

是利用超临界流体的特性，从样品中萃取目标物，当恢复到常压和常温时，溶解在流体中的成分立即以溶于吸收液的液体状态与气态分开，从而达到萃取目的。目前被用于超临界流体的溶剂有乙烷、乙烯、丙烷、丙烯、甲醇、乙醇、二氧化碳等物质，其中CO₂是首选的萃取剂。氨基甲酸酯类农药具有热不稳定性特点，在较高温度下分解成酚和甲基异氰酸

酯,由于二氧化碳具有较低的临界温度,适合这种具有热不稳定性的化合物的提取。Lehotay^[4]报道了在水果和蔬菜中提取西维因、呋喃丹约 40 种农药残留分析的超临界流体萃取方法。此方法的特点是避免使用大量的有机溶剂、提高萃取的选择性、减少了分析时间、实现操作自动化。

(6) 固相微萃取技术

是 1990 年由加拿大 Pawliszyn 等首次提出的,是在固相萃取的基础上发展起来的新方法。SPME 是利用固体吸附剂将液体样品中的目标化合物吸附,使之与样品的基质和干扰化合物分离,然后再用洗脱液洗脱或加热解吸附,达到分离和富集目标化合物的目的。该方法集提取、浓缩、进样为一体,全过程不需要溶剂,可重复使用多次。Sagrati 等^[5]采用固相微萃取-HPLC/MS 联用技术分析了果汁样品中克百威、抗蚜威等 5 种氨基甲酸酯类农药及 3 种除草剂的农药残留量,测得 5 种氨基甲酸酯类农药平均回收率为 95%~105%, RSD<10%,检出限为 0.005~0.05 $\mu\text{g}/\text{kg}$,均低于西班牙及意大利规定的该类农药在果汁样品中的最高残留限量。

仪器分析方法主要有以下几种:

(1) 液相色谱-光度法

由于大多数氨基甲酸酯类农药紫外吸收低,除了早期研究采用液相色谱-紫外光度法外,现在很少使用该方法,如分析测定呋喃丹及其代谢产物残留时多采用 280 nm。样品经 SFE 处理后,再用液相色谱-紫外光度法测定^[6]。

1977 年 Moye 等第一次采用柱后衍生液相色谱荧光检测法测定氨基甲酸酯农药。随后,柱后水解和衍生后进行荧光检测复杂基质中氨基甲酸酯农药的方法已经越来越普遍^[7-12]。首先目标物质经色谱柱分离后在 95 $^{\circ}\text{C}$ 下水解生成甲胺,甲胺在有 2-巯基乙醇(2-ME)存在的碱溶液中与邻苯醛酸(OPA)发生荧光衍生反应。美国 EPA 也利用该原理制定了环境样品中氨基甲酸酯农药的分析方法。

(2) 液相色谱-质谱法

已有的标准方法多采用液相色谱-荧光法来测定氨基甲酸酯,但是该方法仅依据保留时间对化合物进行定性分析,当样品基质干扰较大时,有可能出现分析结果的假阳性。而且液相色谱/荧光法需要对目标物进行衍生,操作繁琐、耗时较长。近年来,随着液相色谱/质谱技术的日益成熟,已成为环境样品分析的有效手段,特别适合有一定极性或热不稳定化合物的测定^[13]。该方法不用对样品衍生即可获得很好的灵敏度,同时根据待测物的结构特征、结合保留时间进行定性分析,将分析假阳性可能降至最低。液相色谱和质谱之间的接口技术包括粒子束(PB)、热喷雾(TS)、大气压电离(API)等,现广泛使用的是大气压电离接口技术。

大气压电离包括电喷雾源(ESI)和大气压化学电离源(APCI)等^[14-19],最初的电喷雾源最大的缺点是要求液相色谱的流速过低(只有 0.02 ml/min),一直限制了电喷雾质谱的应用。现在,技术革新已经使电喷雾质谱能接受的液相色谱流动相流速达 0.3-0.5 ml/min,大气压化学电离的流速高达 2 ml/min。前者适合分析中强极性或大分子量化合物,后者适合分析弱极性或相对小分子量化合物。氨基甲酸酯农药具有一定的极性,有关液相色谱/质谱分析方法已有一定的研究^[20-24]。Nogueira 建立了水样中氨基甲酸酯农药的固相萃取富集-液相色谱/质谱分析方法,检测限达 0.5-3.0 ng/L,完全满足欧盟要求。Fernandez 系统比较研究了

两种源 (ESI 和 APCI) 和不同流动相对氨基甲酸酯农药测定的影响。对于所分析的 13 种农药, 乙腈/水体系的分离效果比甲醇/水体系好, 但是前者的灵敏度明显低于后者, 因为乙腈比甲醇更难电离。电喷雾和大气压化学电离通过适当的条件优化均可用于氨基甲酸酯的分析, 其中, 电喷雾正离子模式和大气压化学电离正离子模式测定的灵敏度相当, 大约为 5-50 pg, 大气压化学电离正离子模式测定灵敏度稍低, 约 100-500 pg, 但是该模式可以提供某些特征碎片, 因此可以用于化合物的鉴别分析^[23]。

(3) 气相色谱法

氨基甲酸酯农药具有热不稳定性, 因此很少直接用气相色谱测定, 一般需首先对其衍生化, 衍生化试剂主要有五氟丙醛^[25]、三甲基硫氢氧化物(TM SH)^[26]等。虽然衍生化后进行 GC 分析具有较高的稳定性, 较好的分离效果和较高的灵敏度, 但操作复杂, 耗时长, 具有很大的局限性, 不代表分析方法的主流。冷柱头进样 OCI (cold on column inject) 是分析热敏化合物最好的进样技术, 不会在进样过程中产生降解。Matten 等^[27]即采用毛细管 GC、OCI 进样技术和化学电离离子阱检测器分析了植物组织中西维因、呋喃丹和其它农药。

表 3.1 列出了国外有关环境样品中氨基甲酸酯农药的分析方法标准, 总的来说, 还是以液相色谱-柱后衍生为主, 但是近年来颁布了一系列的液相色谱-串联质谱法。

表 3.1 国外分析方法标准

标准号	环境介质	测定化合物种类	使用仪器	制定年份	使用国家
EPA8318	水和土壤	涕灭威、涕灭威砒、甲萘威、克百威、3-羟基克百威、灭虫威、灭多威、残杀威、二氧威、猛杀威	柱后衍生-液相色谱	1994	美国
EPA8325	水	甲萘威	液相色谱-质谱	1996	美国
EPA531.2	水	涕灭威、涕灭威砒、涕灭威亚砒、甲萘威、克百威、3-羟基克百威、残杀威、灭多威、残杀威、杀线威	柱后衍生-液相色谱	2001	美国
EN 14185-1	粮食、水果、蔬菜	克百威、甲萘威、甲硫威、灭多威、杀线威、残杀威及甲硫威亚砒	柱后衍生-液相色谱	2003	欧盟
EN 14185-2	粮食、水果、蔬菜	克百威、甲萘威、甲硫威、灭多威、杀线威、残杀威及甲硫威亚砒	柱后衍生-液相色谱	2006	欧盟
EPA632.1	水	甲萘威、克百威、灭害威、甲硫威、灭多威、杀线威、残杀威、兹克威	液相色谱-紫外检测器	2007	美国
ASTM-7600	水	涕灭威、克百威、杀线威、灭多威	液相色谱-串联质谱	2009	全球
EPA538	水	涕灭威、涕灭威亚砒、久效威	液相色谱-串联质谱	2009	美国
ASTM-7465	水	涕灭威, 涕灭威砒, 涕灭威亚砒, 克百威, 灭多威, 杀线威和久效威	液相色谱-串联质谱	2010	全球

EPA8318 针对水样、土样、油样或其他固废中涕灭威、涕灭威砒、甲萘威、克百威、3-羟基克百威、灭虫威、灭多威、残杀威、二氧威、猛杀威的分析, 用二氯甲烷或乙腈萃取样品, 随后将溶剂替换成甲醇/乙二醇的混合溶液, 继而进行相应的 OPA 衍生反应, 用荧光法

分析，水样中检测限为 1.7~9.4 µg/L，土样中检测限为 10~50 µg/Kg，废水样品回收率为 78.3~87.7%，土壤样品回收率为 64.5~80.0%。

EPA8325 规定了水样和固体样品中甲萘威、涕灭威砒、克百威、甲硫威、灭多威的液相色谱-粒子束质谱分析方法，前处理为用二氯甲烷进行液液萃取、超声萃取、索提等。该方法准确度及灵敏度均高于柱后衍生法，但是现在液相色谱-粒子束质谱产量很低，液相色谱-电喷雾质谱是液质联用的主要产品。

EPA531.2 建立了水样中涕灭威、涕灭威砒、涕灭威亚砒、甲萘威、克百威、3-羟基克百威、残杀威、灭多威、残杀威、杀线威的分析方法，采用直接进样、柱后衍生法测定，回收率在 90~120%之间，检测限为 0.22~1.0 µg/L。

EN14185-1-2003 和 EN14185-2-2006 规定了粮食、水果、蔬菜中克百威、甲萘威、甲硫威、灭多威、杀线威、残杀威及甲硫威亚砒的分析方法，采用匀浆法萃取，固相萃取净化（EN14185-1-2003）或硅藻土净化（EN14185-2-2006），柱后衍生法测定。

EPA 632.1 规定了废水中甲萘威、克百威、灭害威、甲硫威、灭多威、杀线威，残杀威、兹克威分析方法，采用二氯甲烷对水样进行液液萃取，浓缩后用液相色谱紫外检测器对样品进行测定。回收率为 48.2~105%，检测限为 0.02~9.2µg/L。

ASTM-7600 规定了地表水中涕灭威、克百威、杀线威、灭多威中的分析方法，采用直接进样，液相色谱-串联质谱进行测定。

EPA Method538 规定了水样中涕灭威、涕灭威亚砒及久效威的液相色谱-串联质谱分析方法，采用直接进样，液相色谱-串联质谱，多反应监测模式测定。

ASTM-7465-2010 规定了水样中涕灭威，涕灭威砒，涕灭威亚砒，克百威，灭多威，杀线威和久效威的分析方法，采用直接进样，液相色谱-串联质谱，多反应监测模式测定。

3.2 国内相关分析方法研究

表 3.2 列出了国内氨基甲酸酯农药的分析方法标准。

表 3.2 国内分析方法标准

标准名称及编号	环境介质	测定化合物种类	使用仪器
《动物性食品中氨基甲酸酯类农药多组分残留高效液相色谱测定》（GB/T5009.163-2003）	动物性食品	涕灭威、速灭威、呋喃丹、甲萘威、异丙威	液相色谱-紫外法
《生活饮用水标准检验方法》（GB5750-2006）	水	甲萘威、克百威	液相色谱-紫外法和液相色谱-柱后衍生荧光法
《危险废物鉴别标准》（GB5085.6-2007 附录 H）	水、土壤、废物	涕灭威、涕灭威砒、甲萘威、克百威、二氧威、3-羟基克百威、甲硫威、灭多威、猛杀威、残杀威	液相色谱-柱后衍生荧光法
《进出口粮谷中多种氨基甲酸酯类农药残留量检测方法 液相色谱串联质谱法》（SN/T 2085-2008）	进出口粮谷	甲硫威、恶虫威、异丙威、甲萘威、灭多威、克百威、抗蚜威、仲丁威	液相色谱-串联质谱
《蜂蜜中 486 种农药及相关化学品残留量的测定 液相色谱-串联质谱法》（GB/T 20771-2008）	蜂蜜	/	液相色谱-串联质谱

《植物性食品中氨基甲酸酯类农药残留的测定液相色谱-串联质谱法》(NY/T 1679-2009)	植物性食品	抗蚜威、硫双威、灭多威、克百威、甲萘威、异内威、仲丁威和甲硫威	液相色谱-串联质谱
《进出口食品中杀线威等12种氨基甲酸酯类农药残留量的检测方法液相色谱-质谱质谱法》(SN/T 0134-2010)	进出口食品	杀线威、灭多威、抗蚜威、涕灭威、速灭威、噁虫威、克百威、甲萘威、乙硫甲威、异丙威、乙霉威和仲丁威	液相色谱-串联质谱
《进出口蜂王浆中多种氨基甲酸酯类农药残留量检测方法液相色谱-质谱质谱法》(SN/T 2572-2010)	进出口蜂王浆	甲硫威、恶虫威、异丙威、甲萘威、灭多威、克百威、抗蚜威、仲丁威	液相色谱-串联质谱
《进出口食品中氨基甲酸酯类农药残留量的测定液相色谱-质谱/质谱法》(SN/T 2560-2010)	进出口食品	灭害威、涕灭威、涕灭威砒、涕灭威亚砒、灭多威、久效威砒、久效威亚砒、二氧威、抗蚜威、克百威、恶虫威、残杀威、甲萘威、乙硫苯威、灭除威、异丙威、混杀威	液相色谱-串联质谱
《乳及乳制品中多种氨基甲酸酯类农药残留量测定方法液相色谱-串联质谱法》(SN/T 3156-2012)	乳及乳制品	杀线威、灭多威、抗蚜威、涕灭威、恶虫威、克百威、甲萘威、呋线威、异丙威、乙霉威、仲丁威、残杀威和甲硫威	液相色谱-串联质谱

GB3838-2002 和 GB/T5750.9-2006 中规定了高效液相色谱法-紫外检测器、分光光度法、高效液相色谱法-荧光检测器测定生活饮用水和水源水中甲萘威。

高效液相色谱法-紫外检测器：采用二氯甲烷萃取，浓缩，溶剂置换后用液相色谱分离，紫外检测器定量，最低检测浓度为 0.01 mg/L。该方法没有净化步骤，且使用选择性不强的紫外检测器作为定量工具，仅适用于清洁水样，不适合土壤、沉积物、固体废物、废水等干扰杂质较多的样品。

分光光度法：采用二氯甲烷萃取，浓缩，将浓缩液在碱性条件下水解生成 1-萘酚，然后在酸性条件下，1-萘酚与对硝基氟硼化重氮盐进行偶合反应，生成橙色化合物，用分光光度法测定最低检测浓度为 0.02 mg/L。该方法没有使用色谱分离，不能代表先进的分析方法发展方向。

高效液相色谱法-荧光检测器：样品直接进样，高效液相色谱分离后，在碱性条件下水解，生成的甲胺与邻苯二醛（OPA）和 2-巯基乙醇（MERC）反应生成异吲哚啉荧光物质，用荧光检测器定量最低检测浓度为 0.125 μg/L。该方法使用荧光检测器，直接进样，不要对样品进行前处理，即可获得较低的检测限，且荧光检测器选择性比紫外检测器强，因此该方法的抗干扰能力相对较强，方法需要配置商品化的柱后衍生系统。

GB5085-2007 规定了土壤、水、废物中氨基甲酸酯的测定，水体中的 N-甲基氨基甲酸酯用二氯甲烷萃取。对于土壤、含油固体废弃物和油中的 N-甲基氨基甲酸酯，加 50 ml 乙腈并在台式振荡器上振动 2h，混合物静止 5-10 min 后，再把萃取液倒入 250 ml 离心管内，重复萃取 2 次，每次用 20 ml 乙腈，振荡 1 h，倒出并合并三次萃取液，混合的萃取液在 2 000 rpm 下离心 10 min，小心倒出上清液至 100 ml 容量瓶内，用乙腈稀释至定容，随后再用 C18 小柱净化，柱后衍生法定量分析。方法的准确度比紫外法高，方法需要配置商品化的柱后衍生系统。但是该方法是标准的附录方法，直接由美国 EPA 方法翻译而来，没有很完备的实验室室内及实验室间方法验证。

在科研领域,国内对氨基甲酸酯农药的分析方法研究水平几乎与国外同步,目前主要存在液相色谱-柱后衍生荧光法和液相色谱-串联质谱两种方法,前处理以超声波萃取和加压流体萃取为主。吴刚^[28]等以乙腈作为提取溶剂,对试样采用加压流体萃取,建立了动物源食品中12种氨基甲酸酯类农药的液相色谱-柱后衍生荧光法方法。结果12种氨基甲酸酯类农药在样品中的最低检出浓度(S/N=3)在0.24 μg/kg(异丙威)-1.02 μg/kg(涕灭威亚砷)之间,方法回收率在62.1%±8.8%-104.0%±5.6%之间,RSD均小于20%,均符合农药残留分析的要求。张劲强^[29]等以甲醇为提取溶剂,对试样采用超声波萃取,建立了土壤中10种氨基甲酸酯类农药的液相色谱-柱后衍生荧光法方法。结果10种氨基甲酸酯类农药在样品中的最低检出浓度(S/N=3)在0.73 μg/kg-1.6 μg/kg之间,方法回收率在73.7%±3.6%-92.1%±1.6%之间。韩嘉媛^[30]等、陈剑刚^[31]等建立了水样中氨基甲酸酯农药的固相萃取浓缩,液相色谱-质谱测定的分析方法。

综上所述,我国环境样品中氨基甲酸酯农药监测标准存在以下问题:直接翻译,没有很完备的实验室内及实验室间方法验证,方法的准确度和精密度都不明确,且使用的萃取设备(台式振荡器)过于陈旧,耗时很长,采用的C18净化小柱,仅能去除非极性的杂质,无法去除极性杂质。因此需要深入研究前处理方法,建立准确、高效的柱后衍生液相色谱法。

3.3 小结

传统的氨基甲酸酯分析标准多使用液相色谱-柱后衍生法,近年来大量研究集中液相色谱-质谱仪器在样品分析中的应用,其分析灵敏度、定性准确度均比传统的液相色谱-柱后衍生高,因此液相色谱-串联质谱分析标准日益增多,如ASTM-7465-2010、EPA Method538。我国环保系统还没有氨基甲酸酯的液相色谱-质谱分析标准,但是食品、农产品分析已经制定众多液相色谱-质谱分析标准。我国环保系统液相色谱-质谱的使用还处于起步阶段,因此,在制定液相色谱-质谱分析标准的同时仍有必要制定液相色谱-柱后衍生的分析标准。本标准参照EPA8318,用加速溶剂萃取固废样品,固相萃取小柱净化,液相色谱-柱后衍生法测定样品中氨基甲酸酯农药。

4 标准制修订的基本原则和技术路线

4.1 标准制修订基本原则

标准制定的总体原则要体现标准的科学性、可行性、先进性和可操作性,以最佳监测技术依据,既参考国外最新的方法技术,又考虑国内的实际情况,在参考国际先进水平的前提下,针对国内环境监测机构实际情况和实验室技术装备,制订可操作性的技术方法,为有效地监测和控制固体废物中氨基甲酸酯农药提供可行性手段。因此,本方法的编制原则如下:

(1) 方法的覆盖范围尽可能广。

农药种类繁多,因此本标准的覆盖范围应在技术允许的情况下尽可能广,既包括一些传统农药,还包括一些新兴农药。

(2) 引进先进的分析方法,制定的方法准确可靠。

我国环境监测系统硬件设备投入日新月异,标准的制定需引进先进设备,但必须要重视

新方法的可靠性，通过不同实验室间或实验室内比对分析，保证分析结果的准确度、精密度完全满足实验室质控要求，全程空白、试剂空白等非常低，不影响分析结果。

(3) 方法具有普遍适用性，易于推广使用。

建立的方法应该具有可推广性，满足不同的仪器分析要求，同时也可以满足不同类型的固体废物的分析要求，检测结果准确可靠，具有更广泛的适用性。

4.2 标准制修订的技术路线

技术路线图如图 4.1。

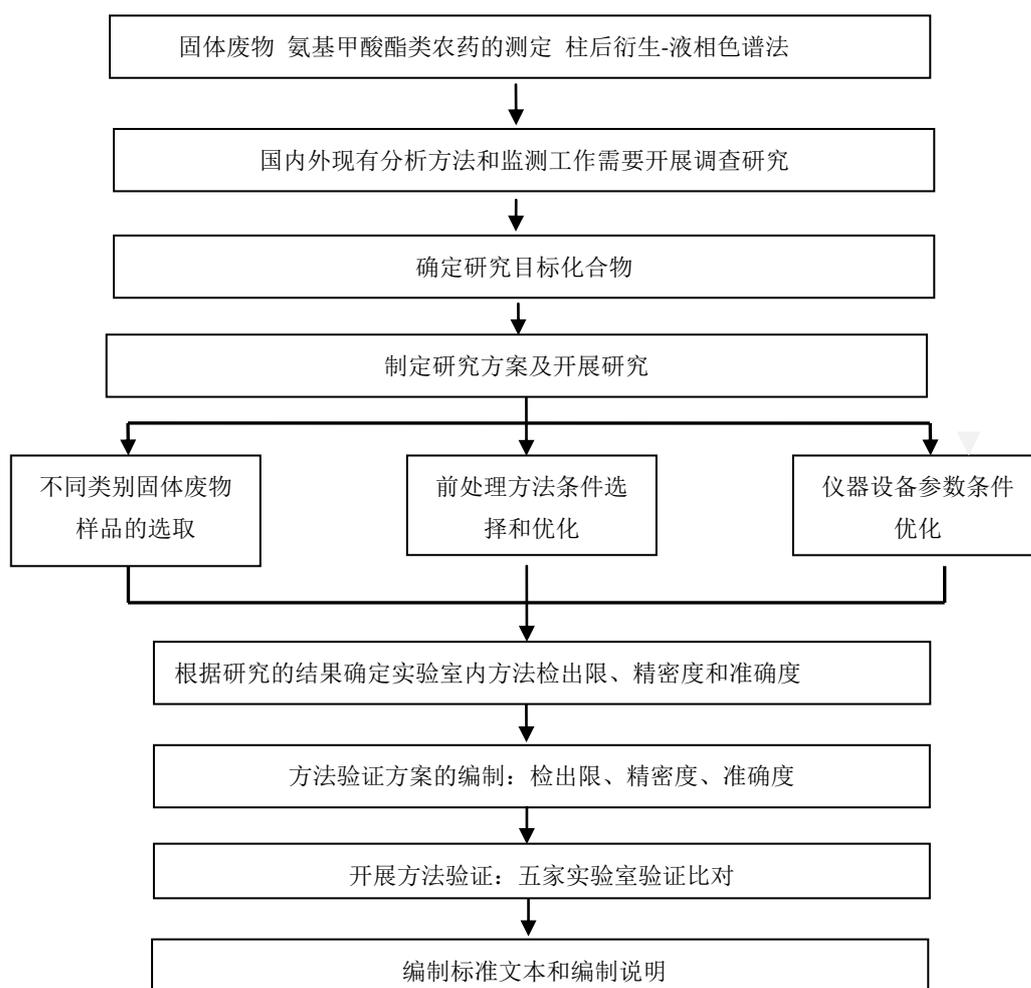


图 4.1 技术路线图

5 方法研究报告

5.1 方法研究的目的

我国目前环境介质中的标准涉及的氨基甲酸酯农药有甲萘威、克百威、灭多威，因此为满足标准要求，本标准必须包括甲萘威、克百威、灭多威的分析。EPA8318 针对水样、土样、油样或其他固废中涕灭威、涕灭威砒、甲萘威、克百威、3-羟基克百威、甲硫威、灭多威、残杀威、二氧威、猛杀威进行分析。由于二氧威和猛杀威在我们多年的地表水调查中未检出过，因此本标准在制定时未涉及，而替代添加了涕灭威亚砒、异丙威、甲硫威等我国常见的氨基甲酸酯种类。随着化工合成及生产工艺的革新，新产品层出不穷，因此只要能满足分析要求，本标准也适用于其它氨基甲酸酯农药的分析。

本标准规定了固体废物及其浸出液中氨基甲酸酯农药的柱后衍生-液相色谱法测定方法。

本标准适用于固体废物及其浸出液中氨基甲酸酯农药的测定。

当样品量为 10g 时，定容体积为 1.0 ml 时，目标物的方法检出限为 2~3 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ，测定下限为 8~12 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。

当固体废物浸出液取样体积为 300 ml 时，定容体积为 1.0 ml 时，目标物的方法检出限为 0.1 $\mu\text{g}/\text{L}$ ，测定下限为 0.4 $\mu\text{g}/\text{L}$ 。

5.2 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，浓缩后用液相色谱分离，在碱性条件下水解生成甲胺，与邻苯二醛发生衍生反应生成具有强荧光的物质，荧光检测器测定。

固体废物浸出液：样品用固相萃取小柱富集净化，用液相色谱分离，在碱性条件下水解生成甲胺，与邻苯二醛发生衍生反应生成具有强荧光的物质，荧光检测器测定。

5.3 试剂和材料

除非另有说明，分析时均使用符合国家标准分析纯化学试剂，实验用水为蒸馏水。

5.3.1 乙腈（ CH_3CN ）：液相色谱级。

在前处理中用于提取固体废物浸出液中氨基甲酸酯农药，由于使用荧光检测器，因此全程需使用液相色谱级或更高级别的试剂，避免背景过高，进而影响分析方法检出限。

5.3.2 甲醇（ CH_3OH ）：液相色谱级。

在前处理中用于提取固体废物中氨基甲酸酯农药，在仪器分析中用作流动相，普通的分析纯试剂无法满足分析需求，必须使用液相色谱级或更高级别的试剂。

5.3.3 二氯甲烷（ CH_2Cl_2 ）：液相色谱级或农残级。

在前处理中用于提取及净化固体废物中氨基甲酸酯农药，由于使用荧光检测器，因此全程需使用液相色谱级、农残级或更高级别的试剂，避免背景过高，进而影响分析方法检出限。

5.3.4 水：超纯水，电阻率为 18.2M Ω .cm。

作为液相色谱流动相，必须使用纯水机出水。

5.3.5 2-二甲胺基乙硫醇盐酸盐 ($C_4H_{11}NS \cdot HCl$): 分析纯。

缓慢释放巯基乙醇, 与邻苯二醛一起作为衍生剂, 为保证衍生效率, 必须使用分析纯或更高品质。

5.3.6 氯乙酸 ($CH_2ClCOOH$): 分析纯。

用于浸出液样品保存。

5.3.7 氮气: 纯度 $\geq 99.999\%$, 用于样品的干燥浓缩。

5.3.8 硅藻土: 20~30 目。

硅藻土的作用: 1) 避免固体废物样品在高压下结块影响萃取效率; 2) 同时能吸收样品中少部分水分, 提高回收率。

5.3.9 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。

用于固体废物提取液的净化。该复合填料既能去除极性杂质和色素, 对弱极性杂质也有很好的去除效果。

5.3.10 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。用于固体废物浸出液的富集和净化。

5.3.11 针式过滤器: 0.22 μm 有机相过滤。

5.3.12 过滤膜: 0.45 μm 玻璃纤维滤膜。

5.3.13 氢氧化钠 (NaOH): 分析纯。

在柱后衍生系统中用于水解液, 水解液的纯度直接影响衍生效率, 为避免杂质影响衍生效率、堵塞柱后衍生系统及背景过高, 必须使用分析纯或更高品质试剂。

5.3.14 四硼酸钠 ($Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$): 分析纯。

硼酸钠杂质过多, 影响衍生效率, 且会堵塞柱后衍生系统, 必须使用分析纯或更高品质。

5.3.15 邻苯二醛 (OPA): 分析纯。

在柱后衍生系统中用作衍生剂, 为保证衍生效率, 必须使用分析纯或更高品质。

5.3.16 氨基甲酸酯标样: 100 $\mu g/ml$ 。

市售标准 100 $\mu g/ml$, 溶剂为甲醇, 4 $^{\circ}C$ 避光保存或 -10~-20 $^{\circ}C$ 冷冻保存, 使用前应恢复至室温, 混匀。

5.3.17 水解液: 氢氧化钠溶液, 0.05 mol/L 氢氧化钠。称取称取 2.0 g 氢氧化钠, 用超纯水溶解并定容至 1.0 L, 经 0.45 μm 滤膜过滤。

5.3.18 四硼酸钠溶液: 0.05 mol/L。称取称取 19.1 g 四硼酸钠, 用超纯水溶解并定容至 1.0 L, 为衍生反应提供碱性环境。

5.3.19 邻苯二醛溶液溶液: 称取 0.1 g OPA, 溶于 10 ml 甲醇, 再加入 1 000 ml 四硼酸钠溶液 (0.05 mol/L), 溶解 2.0 g 的 2-二甲胺基乙硫醇盐酸盐, 经 0.45 μm 滤膜过滤。

5.3.20 标准贮备液: 取 1 ml 氨基甲酸酯标样, 用甲醇稀释至 10 ml, 浓度为 10 $\mu g/ml$, 冷冻保存。

5.3.21 标准使用液: 分别用甲醇配制 0.1、0.5、1.0、2.5、5.0 $\mu g/ml$ 标准溶液。

5.4 仪器和设备

5.4.1 采样装置

采样装置：应符合 HJ/T 20 和 HJ/T 298 的相关规定，并使用对农药无吸附作用的不锈钢或铝合金材质器具。

浸出装置：应符合 HJ/T 299 和 HJ/T 300 的相关规定。

5.4.2 液相色谱仪

5.4.2.1 具有荧光检测器和梯度洗脱功能。

荧光检测器和紫外检测器是液相色谱仪常用的 2 种，前者灵敏度高，选择性强，因为很多物质都不能发射荧光；后者灵敏度低，选择性差。国内外现有的标准也大部分使用的是荧光法。

5.4.2.2 柱后衍生系统能自动完成衍生反应，且性能稳定。

由于氨基甲酸酯农药本身不能发射荧光，因此必须通过一定的衍生反应，生成具有荧光的物质。现有的柱后衍生的分析方法标准均基于该原理：在碱性条件下水解生成甲胺，与邻苯二醛发生衍生反应生成具有强荧光的物质，荧光检测器测定。因此该标准需配置柱后衍生系统，目标物经过色谱柱分离后，进入该系统，发生衍生反应。

5.4.2.3 色谱柱：填料为 5 μm ，柱长为 25.0 cm，内径为 4.0 mm 氨基甲酸酯专用柱或其它性能相近的色谱柱。

5.4.2.4 柱温箱。

5.4.3 加压流体萃取仪：萃取压力 10.34 MP (1 500 Psi)，萃取温度达 120 $^{\circ}\text{C}$ 。

加压流体萃取能完成样品的自动萃取，且回收率高，时间快，能弥补我们环境监测人员紧缺的局限，因此本标准在方法开发时使用加压流体萃取。任何实验室在使用该标准时也可利用其它萃取方式如索氏提取等，只要能满足分析方法性能要求。

5.4.4 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。

5.4.5 氮吹仪。

5.4.6 旋转蒸发仪。

5.4.7 具塞棕色玻璃瓶。

5.4.8 一般实验室常用仪器和设备。

5.5 样品

5.5.1 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。依据 EPA 8318，样品如暂不能分析应在 4 $^{\circ}\text{C}$ 以下冷藏避光保存，保存时间为 7 天。所有器械必须经过有效清洗，空白浓度不得影响检测结果。

5.5.2 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。

5.5.2.1 固体废物试样的制备

5.5.2.1.1 脱水

称取 10 g 固体废物，用硅藻土（4.12）将样品拌匀，直至样品呈散粒状。

5.5.2.1.2 萃取

本标准使用加压流体萃取提取样品中目标物，只要满足分析要求，也可使用其它方式，如索氏提取等。

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（v/v）=1:1；压力：10.34 MP（1 500 Psi）；温度：80 ℃；循环：3；冲洗：80%。

在标准制定过程中，根据目标化合物的性质，结合文献调研，选择甲醇、二氯甲烷与甲醇的混合溶剂为萃取剂萃取目标化合物，分别考察甲醇、二氯甲烷/甲醇(7/3, 1/1)作为萃取剂时各种氨基甲酸酯类农药的回收情况。甲醇作为萃取剂时，回收率很低，以二氯甲烷/甲醇=1:1 和二氯甲烷/甲醇=7:3 为萃取剂时，测量结果重现性较好，且大多数 RSD 在 10% 以内，能满足痕量定量分析要求。萃取剂为二氯甲烷/甲醇=1:1 时的回收率略高于二氯甲烷/甲醇=7:3 时的回收率。因此，本方法选择二氯甲烷/甲醇=1:1 为萃取溶液（表 5.1）。

考虑目标污染物热不稳定性，因此加压流体萃取设置的温度为 80 ℃。

表 5.1 不同萃取剂的萃取效率%

编号	化合物	二氯甲烷/甲醇 =1/1(n=5)	甲醇(n=5)	二氯甲烷/甲 醇=7/3(n=5)	编号	化合物	二氯甲烷/甲 醇=1/1(n=5)	甲醇 (n=5)	二氯甲烷/甲 醇=7/3(n=5)
1	涕灭威亚砷	104±5.8	38.2±4.4	96.9±6.5	6	残杀威	98.1±13.5	63.1±0.8	91.3±16.0
2	涕灭威砷	92.4±5.7	33.3±11.3	88.4±4.2	7	克百威	87.1±13.4	50.0±5.8	80.5±15.2
3	灭多威	104±6.2	105±3.6	102±7.4	8	甲萘威	82.2±11.1	6.7±2.5	77.0±8.8
4	羟基克百威	97.1±4.5	19.4±11.2	92.2±7.6	9	异丙威	96.4±17.3	89.3±2.2	89.2±20.7
5	涕灭威	94.6±11.5	96.7±2.9	89.9±13.8	10	甲硫威	76.2±18.3	7.3±15.7	66.3±21.9

5.5.2.1.3 样品的浓缩净化

固废萃取液基质比较复杂，若不经净化处理就直接进样会对色谱柱造成堵塞和污染，样品基质太复杂，也影响色谱柱的分离。C18 小柱对样品的净化能力较差，回收率普遍偏高，主要因为 C18 小柱仅能去除非极性杂质，无法去除与目标物性质接近的杂质，造成普遍的假阳性。文献介绍氨基小柱也用于目标物的净化，从表 5.2 可以看出，2 ml 的二氯甲烷/甲醇（v/v）=9/1 洗脱效率高于 2 ml 的二氯甲烷/甲醇（v/v）=7/3，但是均不够高，说明 2 ml 洗脱量是不够的。氨基小柱不能去除色素，石墨化炭黑常用来去除色素，为了同时能去除色素，实验又选择了石墨化炭黑/N-丙基乙二胺复合填料（GCB/PSA）固相萃取小柱，对比研究了 4 ml 和 6 ml 二氯甲烷/甲醇（v/v）=9/1 洗脱效果，结果表明，6 ml 洗脱效果更佳。

净化方式为：将萃取液浓缩至小体积，通过预先用 6.0 ml 二氯甲烷/甲醇（v/v）=9:1 活化的 GCB/PSA 固相萃取小柱，继续用 6.0 ml 二氯甲烷/甲醇（v/v）=9:1 洗脱小柱，收集滤出液及洗脱液。用氮吹仪继续浓缩样品至近干，用甲醇定容至 1.0 ml。经 0.22 μm 过滤头过滤后进样仪器分析。如样品浓度很高，则将萃取液浓缩至 1.0 ml，用甲醇定容至 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，则需要稀释至更大体积或重新称取样品按照低浓度样品进行。

表 5.2 洗脱液用量对目标物回收率的影响%(n=2)

编号	化合物	1	2	3	4	5
1	涕灭威亚砷	67.0	62.7	64.3	85.3	127
2	涕灭威砷	62.8	48.7	63.3	84.4	128
3	灭多威	95.0	89.7	97.4	105.4	128
4	羟基克百威	57.4	41.9	56.5	71.1	111
5	涕灭威	95.0	88.3	97.7	103	148
6	残杀威	79.4	63.8	79.9	93.2	159
7	克百威	71.5	55.2	72.6	89.3	160
8	甲萘威	47.6	32.4	44.9	75.7	141
9	异丙威	75.6	86.7	92.8	93.8	170
10	甲硫威	53.9	28.7	47.6	61.0	184

1: 氨基固相萃取小柱, 2 ml 二氯甲烷/甲醇 (v/v) =9:1 洗脱; 2: 氨基固相萃取小柱, 2 ml 二氯甲烷/甲醇 (v/v) =7/3 洗脱 3: GCB/PSA 固相萃取小柱, 4 ml 二氯甲烷/甲醇 (v/v) =9:1 洗脱; 4: GCB/PSA 固相萃取小柱, 6 ml 二氯甲烷/甲醇 (v/v) =9:1 洗脱; 5: C18 固相萃取小柱, 2 ml 二氯甲烷/甲醇 (v/v) =9:1 洗脱。

5.5.2.2 固体废物浸出液试样的制备

5.5.2.2.1 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。浸出液用 0.1N 氯乙酸调节 pH 至 4-5, 密封、冷藏避光保存, 7 天内萃取, 40 天内分析。

5.5.2.2.2 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 (可根据检测限适当变化, 一般不超过 2.0 L), 10% 甲醇淋洗, 氮气吹干 30 min, 5 ml 甲醇/乙腈洗脱两次, 合并洗脱液。洗脱剂的种类的极性与目标物的匹配是影响固相萃取效率的重要因素之一, 本标准以实验室模拟水样为研究对象 (500 ml 空白水样中加入 250 ng 氨基甲酸酯标准品, 水样浓度为 0.5 µg/L), 对比研究了几种常见的不同极性的有机溶剂 (二氯甲烷、甲醇/乙腈=1: 1) 作为洗脱剂的回收率, 结果见表 5.3。对目标污染物而言, 甲醇/乙腈溶液的洗脱效率明显高于二氯甲烷, 回收率为 92.5%~117.3%, 满足实际样品分析要求。本方法确定甲醇/乙腈溶液为固相萃取洗脱剂。

固废浸出液富集净化方式: 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 300ml (可根据检测限适当变化, 一般不超过 2.0L), 10% 甲醇淋洗, 氮气吹干 30 min, 5 ml 甲醇/乙腈 (V/V) =1:1 洗脱两次, 合并洗脱液。用氮吹仪继续浓缩样品至近干, 用甲醇定容至 1.0ml。经 0.22 µm 过滤头过滤后进样仪器分析。

表 5.3 不同洗脱剂的萃取效率%

编号	物质	二氯甲烷	甲醇/乙腈=1: 1	编号	物质	二氯甲烷	甲醇/乙腈=1: 1
1	灭多威	61.7	97.4	6	羟基克百威	48.4	105.5
2	涕灭威亚砷	52.6	117.3	7	涕灭威	54.0	97.3
3	涕灭威砷	47.2	100.8	8	甲硫威	51.2	103.4
4	克百威	61.8	92.5	9	甲萘威	65.8	114.9
5	残杀威	63.5	98.6				

5.5.2.3 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。

5.6 分析步骤

5.6.1 仪器分析

本标准在研制过程中使用的仪器条件如下，实验时可根据具体情况适当调整。

梯度条件见表 5.4。梯度条件的优化目的是对样品进行又快又好的分离。在标准研制过程中，表 5.4 所列梯度条件即可满足分析要求。液相色谱常用的流动相为甲醇和水体系、乙腈和水体系。图 5.1 为不同流动相色谱图，可以看出，乙腈和水体系作为流动相时目标物峰形较好。采用乙腈和水作为流动相，初始流动相含有 88%的水，为了让极性强的目标物，如涕灭威亚砷和涕灭威砷尽快出峰，不断降低流动相中水的比例，提高有机相的比例，目的是让极性相对较弱的目标物如甲硫威等也尽快出峰，进而提高分析效率，缩短分析时间。本标准在研制中使用氨基甲酸酯专用柱，目的是在较短的时间内让目标物得到很好的分离，也可以使用 C18 色谱柱，但是需要更长的分析时间才能达到目标物的完全分离。由于本标准使用的是荧光检测器属于光度型检测器，而不是质谱，所以样品需要尽可能完全分离，这样才能提高方法的准确度。

表 5.4 梯度条件

时间 (min)	乙腈 (%)	水 (%)	流速 (ml/min)
0	12	88	0.8
2	12	88	
42	66	34	
45	100	0	
48	12	88	

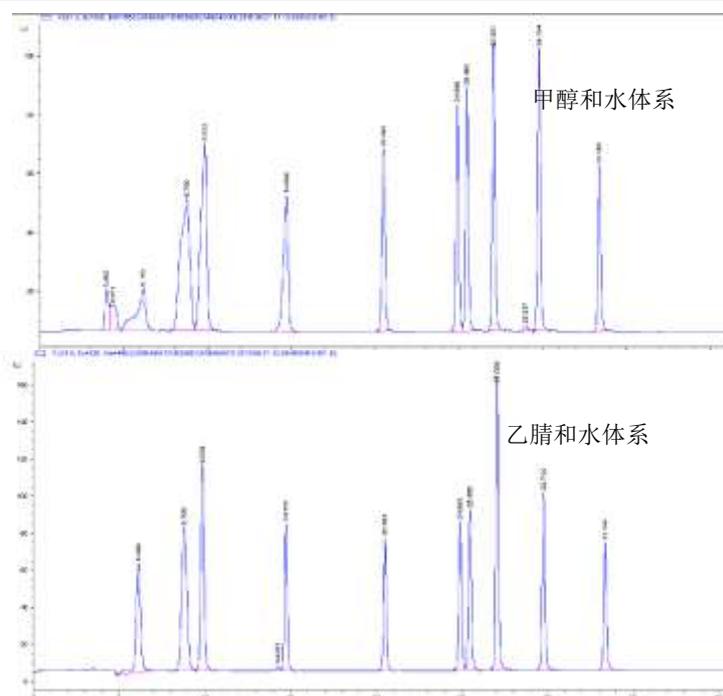


图 5.1 不同流动相色谱图

由于氨基甲酸酯农药本身无强荧光，因此必须通过合适的衍生反应，生产具有强荧光的产物，现有的柱后衍生的分析方法标准均基于该原理：在碱性条件下水解生成甲胺，与邻苯

二醛发生衍生反应生成具有强荧光的物质 1-(2-羟乙基)-硫基-2-甲基异吲唑。柱后衍生系统的制造厂家对氨基甲酸酯农药的衍生均有很成熟的使用条件。

进样量：15 μl （在满足工作需求的前提下，可以适当调整进样量），柱温：30 $^{\circ}\text{C}$ ，

柱后衍生系统：反应器温度：80 $^{\circ}\text{C}$ ；衍生泵流速：0.3 ml/min。

检测器：激发波 338 nm，发射波 446 nm。

5.6.2 校准曲线绘制

标准系列：曲线系列的选择可以根据实际工作需要，如果处于环境管理需要，就要考虑标准限值，保证曲线系列一定要覆盖相应的标准限值。危险废物鉴别标准中列出灭多威等属于剧毒物，但是没有规定每种剧毒物的标准限值，而是规定剧毒物总量的限值。因此本标准参照固废标准中其它农药标准限值配制工作曲线系列。分别用甲醇配制 0.1、0.5、1.0、2.5、5.0 $\mu\text{g/ml}$ 标准溶液。

配置校准曲线的范围不是一个固定范围，实验室可以根据自身仪器的状况及所测化合物可能的浓度范围来设置。

工作曲线：分别进样不同浓度标准系列，进样量为 15 μl ，以峰面积为纵坐标，浓度为横坐标，绘制工作曲线，相关系数大于 0.999。

5.6.3 标样色谱图

标样色谱图见图 5.2。

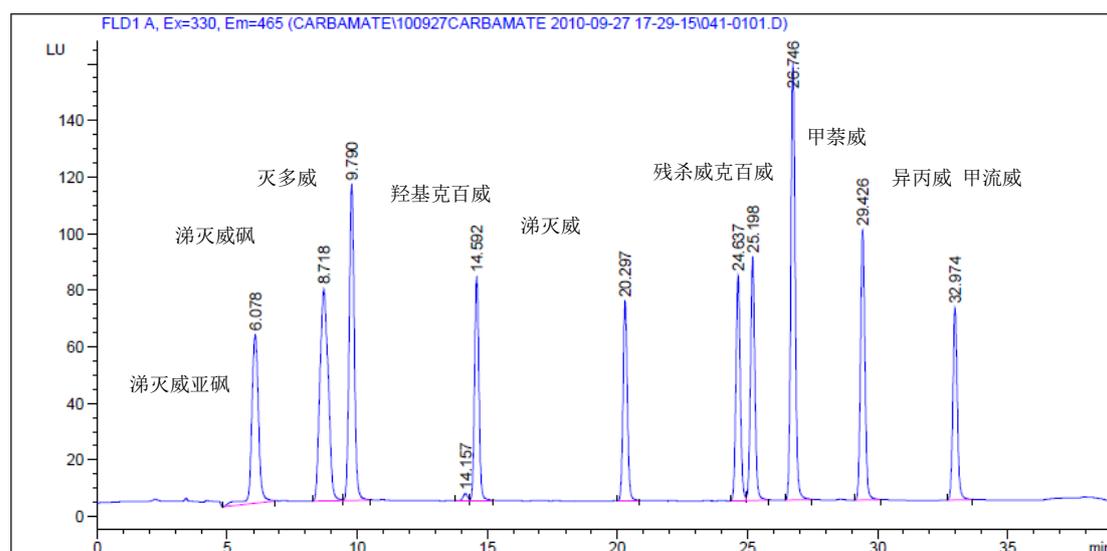


图 5.2 标样色谱图

5.6.4 样品的测定

将处理好的实际样品进样仪器分析，记录色谱峰的保留时间和峰面积。

5.6.5 空白试验

在分析样品的同时应做空白试验，用硅藻土代替实际样品，按相同步骤分析，检查分析过程中是否有污染。本方法的前处理过程中使用的玻璃器皿材质和有机溶剂均不含有目标物。仪器进样系统、色谱柱系统及连接管路也不含有目标物，因此正常情况下，本方法的实验室内空白是小于检测限的。唯一有可能就是玻璃器皿被高浓度样品污染，一旦存在交叉污染，必须对所有可能引起污染的器皿进行有效清洗。

5.6.6 检出限

固体废物：取 10.0 g 太湖沉积物样品，加入 50.0 ng 氨基甲酸酯标准品，沉积物中目标物浓度为 5.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ，密封、冷藏避光保存过夜，用于检出限和测定下限样品的测试。同时测定 7 份浓度为 5.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 的实验室空白固体加标样品，计算其标准偏差 S ，此时检出限 $\text{MDL} = S \times 3.143$ 。本方法以 4 倍检出限为目标物的测定下限（表 5.5）。

固废浸出液：取 300 ml 太湖沉积物浸出液样品，加入 50 ng 氨基甲酸酯标准品，浸出液浓度为 0.17 $\mu\text{g}/\text{L}$ ，用 0.1N 氯乙酸调节 pH 至 4-5，密封、冷藏避光保存过夜，用于检出限和测定下限样品的测试。同时测定 7 份浓度为 0.17 $\mu\text{g}/\text{L}$ 的实验室空白固体废物浸出液加标样品，计算其标准偏差 S ，此时检出限 $\text{MDL} = S \times 3.143$ 。本方法以 4 倍检出限为测定下限（表 5.5）。

表 5.5 方法检出限及测定下限

固体废物	编号	1	2	3	4	5	
	平行号	涕灭威亚砷	涕灭威砷	灭多威	羟基克百威	涕灭威	
	测定结果 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	1	5.00	4.53	4.50	4.68	4.12
		2	5.29	4.93	4.50	4.38	4.16
		3	5.57	4.12	4.57	4.58	4.08
		4	5.86	5.03	4.79	4.38	4.12
		5	6.00	4.43	4.14	4.38	3.92
		6	5.14	4.23	4.72	4.18	4.41
		7	6.29	4.12	3.85	3.97	3.54
	平均值 \bar{x}_i ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	5.6	4.5	4.4	4.4	4.0	
	标准偏差 S_i ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	0.5	0.4	0.3	0.2	0.3	
	t 值	3.14	3.14	3.14	3.14	3.14	
	检出限 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	1.5	1.2	1.1	0.8	0.9	
	测定下限 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	6.0	4.8	4.4	3.2	3.6	
	编号	6	7	8	9	10	
	平行号	残杀威	克百威	甲萘威	异丙威	甲硫威	
	测定结果 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	1	4.27	4.52	4.52	4.22	4.41
		2	4.31	4.27	4.36	4.22	4.23
		3	4.31	4.61	4.52	4.14	4.23
		4	4.27	4.10	4.58	4.14	4.59
5		4.15	4.19	4.36	3.85	4.23	
6		4.48	4.52	4.13	4.22	3.78	
7		3.67	3.52	3.96	3.48	3.96	
平均值 \bar{x}_i ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	4.2	4.2	4.4	4.0	4.2		
标准偏差 S_i ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	0.3	0.4	0.2	0.3	0.3		
t 值	3.14	3.14	3.14	3.14	3.14		
检出限 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	0.9	1.2	0.8	0.9	0.9		
测定下限 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	3.6	4.8	3.2	3.6	3.6		
固体废物 浸出液	编号	1	2	3	4	5	
	平行号	涕灭威亚砷	涕灭威砷	灭多威	羟基克百威	涕灭威	
	测定结果 ($\mu\text{g}/\text{L}$)	1	0.11	0.16	0.16	0.16	0.15
		2	0.13	0.17	0.18	0.18	0.17
		3	0.14	0.21	0.21	0.19	0.19
		4	0.13	0.18	0.16	0.17	0.16
		5	0.11	0.16	0.16	0.17	0.16
6		0.14	0.18	0.17	0.17	0.16	

	7	0.13	0.19	0.16	0.16	0.16
平均值 \bar{x}_i ($\mu\text{g/L}$)		0.13	0.18	0.17	0.17	0.16
标准偏差 S_i ($\mu\text{g/L}$)		0.01	0.02	0.02	0.01	0.01
t 值		3.14	3.14	3.14	3.14	3.14
检出限 ($\mu\text{g/L}$)		0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
测定下限 ($\mu\text{g/L}$)		0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
编号		6	7	8	9	10
平行号		残杀威	克百威	甲萘威	异丙威	甲硫威
测定结果 ($\mu\text{g/L}$)	1	0.18	0.15	0.16	0.16	0.15
	2	0.19	0.18	0.17	0.18	0.16
	3	0.22	0.19	0.19	0.20	0.18
	4	0.19	0.16	0.16	0.17	0.16
	5	0.19	0.16	0.16	0.16	0.15
	6	0.19	0.17	0.17	0.17	0.16
	7	0.19	0.16	0.17	0.17	0.16
平均值 \bar{x}_i ($\mu\text{g/L}$)		0.19	0.17	0.178	0.17	0.16
标准偏差 S_i ($\mu\text{g/L}$)		0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
t 值		3.14	3.14	3.14	3.14	3.14
检出限 ($\mu\text{g/L}$)		0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
测定下限 ($\mu\text{g/L}$)		0.4	0.4	0.4	0.4	0.4

5.6.7 精密度和准确度

5.6.7.1 固体废物

固废高浓度：同时取 6 份 10.0 g 太湖沉积物样品，分别加入 5 000 ng 氨基甲酸酯标样，沉积物中目标物浓度为 500.0 $\mu\text{g/kg}$ ，密封、冷藏避光保存过夜，经过前处理后定容至 10 ml，用于高浓度样品精密度测试。计算 6 个样品的平均值、相对标准偏差。计算加标回收率、相对标准偏差（表 5.6）。

固废低浓度：同时取 6 份取 10.0 g 太湖沉积物样品，分别加入 50 ng 氨基甲酸酯标样，沉积物中目标物浓度为 5.0 $\mu\text{g/kg}$ ，密封、冷藏避光保存过夜，经过前处理后定容至 1 ml，用于低浓度样品精密度测试。计算 6 个样品计算平均值、相对标准偏差。计算加标回收率、相对标准偏差（表 5.6）。

表 5.6 编制组内固体废物精密度与准确度结果（平行测定 6 次）

500 $\mu\text{g/kg}$ 加标样品										
编号	化合物名称	测定次数						均值	RSD%	回收率%
		1	2	3	4	5	6			
1	涕灭威亚砷	504	534	500	494	571	514	520	5.6	104
2	涕灭威砷	402	443	414	407	458	423	425	5.1	84.9
3	灭多威	390	442	405	400	449	443	422	6.2	84.3
4	羟基克百威	390	445	414	406	460	439	426	6.2	85.2
5	涕灭威	375	420	381	373	433	412	399	6.5	79.8
6	残杀威	390	428	388	381	423	403	402	4.8	80.4
7	克百威	391	437	400	392	429	420	412	4.8	82.3
8	甲萘威	399	442	410	401	452	439	424	5.5	84.8
9	异丙威	382	411	368	364	417	421	394	6.5	78.7
10	甲硫威	397	443	406	398	454	446	424	6.2	84.8
5.0 $\mu\text{g/kg}$ 加标样品										
1	涕灭威亚砷	5.0	5.3	5.6	5.9	6.0	5.1	5.5	7.3	109
2	涕灭威砷	4.5	4.9	4.1	5.0	4.4	4.2	4.5	8.1	90.9

3	灭多威	4.5	4.5	4.6	4.8	4.1	4.7	4.5	5.0	90.7
4	羟基克百威	4.7	4.4	4.6	4.4	4.4	4.2	4.4	4.0	88.6
5	涕灭威	4.1	4.2	4.1	4.1	3.9	4.4	4.1	3.9	82.7
6	残杀威	4.3	4.3	4.3	4.3	4.2	4.5	4.3	2.4	86.0
7	克百威	4.5	4.3	4.6	4.1	4.2	4.5	4.4	4.8	87.4
8	甲萘威	4.5	4.4	4.5	4.6	4.4	4.1	4.4	3.8	88.2
9	异丙威	4.2	4.2	4.1	4.1	3.9	4.2	4.1	3.5	82.6
10	甲硫威	4.4	4.2	4.2	4.6	4.2	3.8	4.3	6.3	85.0

5.6.7.2 固废浸出液

取 300 ml 太湖沉积物浸出液样品，分别加入 3000 ng、50 ng 氨基甲酸酯标准品，浸出液浓度为 1.00 $\mu\text{g/L}$ 、0.17 $\mu\text{g/L}$ ，用 0.1N 氯乙酸调节 pH 至 4-5，密封、冷藏避光保存过夜，用于精密度样品的测试。测定浓度为 10.0 $\mu\text{g/L}$ 、0.17 $\mu\text{g/L}$ 的实验室空白固体废物浸出液加标样品，做 6 个平行样，计算平均值、标准偏差、相对标准偏差（表 5.7）。

取 300 ml 太湖沉积物浸出液样品，分别加入 3000 ng、50 ng 氨基甲酸酯标准品，浸出液浓度为 10.0 $\mu\text{g/L}$ 、0.17 $\mu\text{g/L}$ ，用 0.1N 氯乙酸调节 pH 至 4-5，密封、冷藏避光保存过夜，用于准确度样品的测试。测定浓度为 10.0 $\mu\text{g/L}$ 、0.17 $\mu\text{g/L}$ 的实验室空白固体废物浸出液加标样品，做 6 个平行样，计算加标回收率、相对标准偏差（表 5.7）。

表 5.7 编制组内空白加标时精密度与准确度结果（平行测定 6 次）

		10.0 $\mu\text{g/L}$						均值	RSD%	回收率%
编号	化合物名称	测定次数								
		1	2	3	4	5	6			
1	涕灭威亚砷	9.6	8.2	8.0	8.7	8.7	7.7	8.5	7.8	84.5
2	涕灭威砷	9.7	10.1	10.9	10.7	12.1	10.5	10.7	7.7	107
3	灭多威	9.9	10.1	11.1	10.9	12.3	10.6	10.8	8.2	108
4	羟基克百威	12.1	12.5	13.7	13.7	14.9	13.0	13.3	7.6	133
5	涕灭威	8.7	9.2	10.1	9.9	11.0	9.7	9.8	8.3	97.5
6	残杀威	9.1	9.4	10.2	10.1	11.3	9.8	10.0	7.6	99.5
7	克百威	9.6	9.9	11.0	10.8	12.1	10.5	10.6	8.2	106
8	甲萘威	9.1	9.5	10.4	10.3	11.5	10.0	10.1	8.0	101
9	异丙威	9.5	9.8	10.8	10.6	11.8	10.3	10.5	7.7	105
10	甲硫威	8.8	9.2	10.0	10.0	11.0	9.6	9.8	7.9	97.6
		0.17 $\mu\text{g/L}$						均值	RSD%	回收率%
编号	化合物名称	1	2	3	4	5	6			
1	涕灭威亚砷	0.13	0.14	0.13	0.11	0.14	0.13	0.13	9.3	77.5
2	涕灭威砷	0.17	0.21	0.18	0.16	0.18	0.19	0.18	9.9	107.2
3	灭多威	0.18	0.21	0.16	0.16	0.17	0.16	0.17	10.7	104.2
4	羟基克百威	0.18	0.19	0.17	0.17	0.17	0.16	0.17	5.8	103.5
5	涕灭威	0.17	0.19	0.16	0.16	0.16	0.16	0.17	7.4	99.1
6	残杀威	0.19	0.22	0.19	0.19	0.19	0.19	0.20	5.6	117.0
7	克百威	0.18	0.19	0.16	0.16	0.17	0.16	0.17	6.9	102.5
8	甲萘威	0.172	0.19	0.16	0.16	0.17	0.17	0.17	6.4	101.8
9	异丙威	0.177	0.20	0.17	0.16	0.17	0.17	0.18	6.6	104.6
10	甲硫威	0.165	0.18	0.16	0.15	0.16	0.16	0.16	6.6	97.5

5.6.8 自制净化柱实验

5.6.8.1 净化柱制作

干法装柱：在玻璃层析柱（内径 15 mm）底部添加一些玻璃棉，依次加入 1 g 石墨化炭黑(GCB, 120-400 目)、2 gN-丙基乙二胺（PSA, 粒径 40 μm-63 μm）。填充的多层硅胶柱见图 5.3。

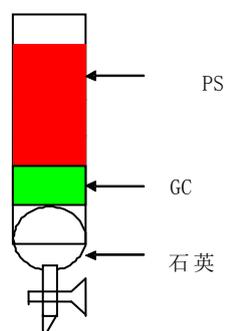


图 5.3 净化柱填充示意图

5.6.8.2 净化

用 50 ml 二氯甲烷-甲醇 (v/v) =9:1 淋洗净化柱，保持液面在填料之上。将 1 ml 浓缩液缓慢注入净化柱，液面保持在柱子填充部分的上端，用 0.5 ml 二氯甲烷-甲醇 (v/v) =9:1 洗净浓缩液容器，洗液沿着玻璃柱的内壁缓慢注入，洗净操作反复 2-3 次。将 100 ml 二氯甲烷-甲醇 (v/v) =9:1 装入分液漏斗置于硅胶柱上方，以 2.5 ml/min（每秒 1 滴）的流速缓慢滴入柱中进行淋洗。

5.6.8.3 浓缩

用旋转蒸发仪将萃取液浓缩至小体积，再用氮吹仪浓缩定容至 1.0 ml，经 0.22 μm 针式过滤器过滤后进样仪器分析。

5.6.8.4 净化效率

同时取 2 份 10.0 g 太湖沉积物萃取液样品，分别加入 5 000 ng 氨基甲酸酯标样，经过自制净化柱净化前处理后定容至 1.0 ml，回收率见表 5.8。

表 5.8 自制净化柱回收率%

编号	污染物	回收率 1	回收率 2
1	涕灭威亚砷	72.6	88.9
2	涕灭威砷	90.3	96.7
3	灭多威	92.0	96.0
4	羟基克百威	93.6	109.6
5	涕灭威	90.6	93.3
6	残杀威	96.3	99.2
7	克百威	95.9	97.6
8	甲萘威	89.6	98.0
9	异丙威	95.0	100.0
10	甲硫威	91.5	99.5

5.6.9 不同类型固体废物样品的方法适应性

选用不同流域的沉积物样品，包括长江、海河、滇池沉积物样品，应用本方法进行 500.0 μg/kg 的加标实验，结果见表 5.9。

表 5.9 不同固体废物方法适应性实验 (n=6)

编号	化合物	长江沉积物		滇池沉积物		海河沉积物	
		RSD%	回收率%	RSD%	回收率%	RSD%	回收率%

1	涕灭威亚砷	11.5	89.1	10.2	92.8	8.7	101
2	涕灭威砷	8.1	94.0	10.0	98.5	17.0	98.5
3	灭多威	9.0	92.4	11.0	91.7	9.7	103
4	羟基克百威	10.5	108	10.2	111	9.4	90.2
5	涕灭威	9.3	89.5	10.6	92.7	9.1	102
6	残杀威	9.3	95.4	8.9	101	8.6	99.4
7	克百威	16.0	116	10.9	99.3	8.8	98.0
8	甲萘威	11.1	96.8	6.7	95.5	10.5	86.4
9	异丙威	9.8	101	10.0	101	8.0	97.2
10	甲硫威	7.2	103	10.6	99.8	9.2	87.2

5.6.10 农药厂固体废物样品的方法适应性

固体废物样品取自浙江省某克百威生产企业。称取 2.0 g 固废样品，经过前处理后，用仪器分析，同时称取 2.0 g 固废样品，加入 1.0 μg 标样，经过相同前处理后，用仪器分析，测定结果见表 5.10，色谱图见 5.4。

表 5.10 农药生产企业固体废物方法适应性实验 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)

编号	目标物	固体废物	加标回收率%
1	涕灭威亚砷	<8	/
2	涕灭威砷	<8	/
3	灭多威	<8	/
4	羟基克百威	<8	/
5	涕灭威	<8	/
6	残杀威	<8	/
7	克百威	139	98.5
8	甲萘威	<12	/
9	异丙威	<8	/
10	甲硫威	<8	/

“/”：未测定

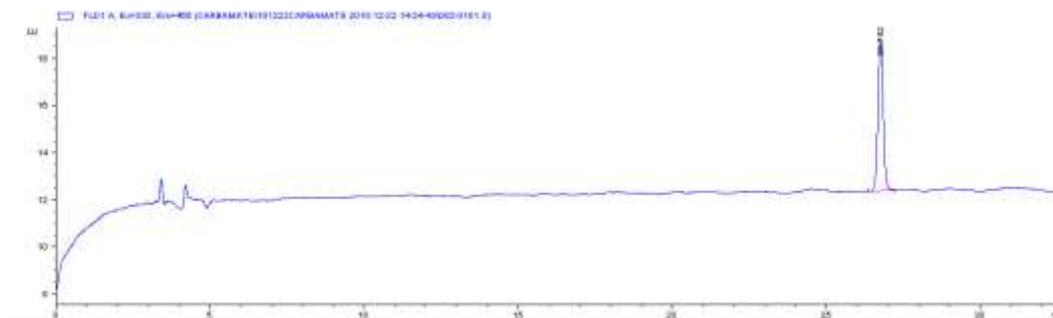


图 5.4 农药厂固废样品色谱图

5.7 结果计算与表示

5.7.1 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 $S/N \geq 3$ 。

5.7.2 目标物定量分析

本标准方法给出了定量分析固体废物中目标化合物的有关计算公式，实际应用中这些计算往往是通过仪器自动完成的。

5.7.2.1 提取液中目标物的浓度计算

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。

5.7.2.2 样品中目标物的浓度计算

固废中目标物浓度用公式（1）计算，废物浸出液中目标物浓度用公式（2）计算。

$$\omega_i = \frac{\rho_i \times V}{m} \quad (1)$$

式中：

ω_i —样品中目标物浓度，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。

$$\omega_i = \frac{\rho_i \times V_2}{V_1} \quad (2)$$

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。

5.7.3 结果表示

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

5.8 质量控制和质量保证

方法根据液相色谱定性、定量分析特点和分析过程技术关键点，参考国内外有机物分析标准，结合标准验证过程中的性能指标，从空白干扰消除、校准曲线检查和基体干扰几个方面制定了质量保证和质量控制的建议和要求。

5.8.1 空白

参照已发布标准，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。

5.8.2 加标回收

参照已发布标准，每批样品至少做 1 个加标样，参照标准验证的结果，建议大部分物质加标回收率一般在 50%-150% 之间。

5.8.3 平行样

参照已发布标准，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。参照标准验证的结果，平行样相对偏差小于 20%。

5.8.4 连续校准

参照已发布标准，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。

5.9 注意事项

本标准在方法研制过程中发现的一些问题和解决办法放在了该部分内容中,以便帮助使用者提高分析质量。

5.9.1 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。

5.9.2 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。

5.9.3 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。

5.9.4 对于高浓度样品,可考虑萃取后稀释直接进样仪器分析。

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)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5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 参与方法验证的实验室、验证人员的基本情况

表 6.1 验证单位及验证人员概况

序号	单位	人员	职称	参加分析 工作年限
1	江苏省环境监测中心	张蓓蓓	工程师	7
2	杭州市环境监测中心站	唐访良	教高	20
		张明	工程师	9
3	苏州市环境监测站	顾海东	高工	17
4	绍兴市环境监测中心站	寿捷	助理工程师	3
		徐峰	工程师	8
5	浙江省环境监测中心	王静	高工	9
		刘铮铮	工程师	6

6.1.2 验证方案

6.1.2.1 检出限及测定下限的确定

固体废物:平行测定7次5.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 的太湖沉积物样品,计算测定结果的标准偏差S,此时检出限 $\text{MDL}=\text{S}\times 3.143$ 。本方法以4倍检出限为目标物的测定下限。

固废浸出液:平行测定7次0.17 $\mu\text{g}/\text{L}$ 的太湖沉积物浸出液样品,计算测定结果的标准偏差S,此时检出限 $\text{MDL}=\text{S}\times 3.143$ 。本方法以4倍检出限为目标物的测定下限。

6.1.2.2 精密度的测定

6.1.2.2.1 固体废物

分别对500.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 、5.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 的10.0 g太湖沉积物高、低浓度加标样品进行6次测定,计算,平均值、标准偏差、相对标准偏差。

6.1.2.2.2 固废浸出液

分别对 10.0 µg/L、0.17 µg/L 的 300 ml 浸出液高、低浓度加标样品进行 6 次测定，计算平均值、标准偏差、相对标准偏差。

6.1.2.3 实际样品的测定及加标回收率测定

6.1.2.3.1 固体废物

分别对 500.0 µg/kg、5.0 µg/kg 的 10.0 g 太湖沉积物高、低浓度加标样品进行 6 次测定，计算加标回收率、相对标准偏差。

6.1.2.3.2 固废浸出液

分别对 10.0 µg/L、0.17 µg/L 的 300 ml 浸出液高、低浓度加标样品进行 6 次测定，计算加标回收率、相对标准偏差。

6.2 方法验证过程

由于液相色谱-柱后衍生在环境监测系统使用极少，大部分监测机构缺乏实际样品分析经验，因此在方法验证时只选择了 5 家实验室（江苏省环境监测中心、杭州市环境监测中心站、绍兴市环境监测中心站、苏州市环境监测中心站、浙江省环境监测中心）进行比对分析。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。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。

6.3 方法验证结论

6.3.1 固体废物

检出限和测定下限：当样品量为 10 克时，目标物的方法检出限为 2~3 µg/kg，测定下限为 8~12 µg/kg。

精密度：5 家实验室分别对 500.0 µg/kg 和 5.0 µg/kg 的统一样品进行了测定，实验室内相对偏差范围分别为：2.5~7.6%、2.4~11.5%；实验室间相对偏差范围分别为：4.5~13.2%、5.8~20.8%；重复性限范围分别为：59.3~78.6µg/kg、0.6~1.1µg/kg；再现性限范围分别为：84.3~177 µg/kg、1.1~3.1 µg/kg。

准确度：5 家实验室对 10 g 固体样品进行了加标分析测定，加标量分别为 500.0 µg/kg、5.0 µg/kg，加标回收率范围分别为：86.1±22.0%~102±9.2%、92.6±18.6%~114±29.4%。

6.3.2 固废浸出液

检出限和测定下限：当样品量为 300ml 时，目标物的方法检出限为 0.1 µg/L，测定下限为 0.4 µg/L。

精密度：5 家实验室分别对 10.0 µg/L、0.17 µg/L 的统一样品进行了测定，实验室内相对偏差范围分别为：4.4~13.8%、4.8~16.0%；实验室间相对偏差范围分别为：9.4~23.1%、6.9~30.2%；重复性限范围分别为：2.0~2.7 µg/L、0.03~0.05 µg/L；再现性限范围分别为：3.2~7.4 µg/L、0.04~0.14 µg/L。

5 家实验室对 300ml 固废浸出液样品进行加标测定，加标量分别为 10.0 µg/L、0.17 µg/L

加标回收率分别为 78.5±25.6%~109±50.4%、81.7±28.2%~100±22.8%。

方法各项特性指标达到预期要求。具体的《方法验证报告》，见附一。

7 与开题报告的差异说明

本方法开题时名称为《固体废物 杀虫剂 气相色谱法、气相色谱-质谱法或高效液相色谱法》(1100)。2011 年 11 月 17 日,本方法在北京召开了开题论证会议,根据专家意见,1100 拆分为《固体废物 氨基甲酸酯类农药的测定 液相色谱-串联质谱法》、《固体废物 氨基甲酸酯类农药的测定 柱后衍生液相色谱法》、《固体废物 有机磷农药和菊酯类农药的测定 气相色谱-质谱法》3 个标准。

8 参考文献

- [1]David M D, Seiber J N. Comparison of extraction techniques, including supercritical fluid, high-pressure solvent, and Soxhlet, for organophosphorus hydraulic fluids from soil[J]. Analytical Chemistry, 1996, 68: 3038-3044.
- [2] C. Sánchez-Brunete, A. Rodríguez, J.L. Tadeo, Multiresidue analysis of carbamate pesticides in soil by sonication-assisted extraction in small columns and liquid chromatography. J. Chromatogr. A 1007 (2003) 85.
- [3] Kenan Dost, David C. Jones, Rita Auerbach and George Davidson. Determination of pesticides in soil samples by supercritical fluid chromatography-atmospheric pressure chemical ionisation mass spectrometric detection. Analyst, 2000, 125, 1751-1755
- [4] Lehotay S J, Aharonson N, Emy P.J. AOAC Int. 1995, 78(3): 831.
- [5] G. Sagratini, J. Mañes, D. Giardinà. Analysis of carbamate and phenylurea pesticide residues in fruit juices by solid-phase microextraction and liquid chromatography-mass spectrometry. Journal of Chromatography A, 1147(2007): 135-143
- [6] 李萍. 氨基甲酸酯农药残留分析方法. 国外医学卫生学分册, 1999, 26 (6): 366-370.

.....等 31 个参考文献

附件一

方法验证报告

方法名称： 固体废物 氨基甲酸酯类农药的测定 柱后衍生-液相色谱法

项目承担单位： 浙江省环境监测中心

验证单位： 江苏省环境监测中心、杭州市环境监测中心站、苏州市环境监测中心站
绍兴市环境监测中心站、浙江省环境监测中心

项目负责人及职称： 王静 高级工程师

通讯地址： 杭州市杭行路 208# 电话： 0571-89975339

报告编写人及职称： 王静 高级工程师

报告日期： 2013 年 2 月 6 日

1 原始测试数据

1.1 实验室基本情况

按照《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》(HJ 168-2010)的规定,组织 5 家有资质的实验室对《固体废物 氨基甲酸酯类农药的测定 柱后衍生液相色谱法》进行方法验证,其中:实验室 1 为江苏省环境监测中心、2 为杭州市环境监测中心站、3 为苏州市环境监测中心站、4 为绍兴市环境监测中心站、5 为浙江省环境监测中心。

附表 1-1.1 参加验证的人员情况登记表

姓名	性别	年龄	职务或职称	所学专业	参加分析工作年份	方法验证单位名称
张蓓蓓	女	31	工程师	药物分析	7	江苏省环境监测中心
唐访良	男	48	教高	分析化学	20	杭州市环境监测中心站
张明	男	31	工程师	化学	9	
顾海东	男	40	高工	分析化学	17	苏州市环境监测中心站
徐峰	男	32	工程师	化学	8	绍兴市环境监测中心站
寿捷	女	27	助工	环境工程	3	
王静	女	36	高工	环境化学	9	浙江省环境监测中心
刘铮铮	女	32	工程师	化学	6	

附表 1-1.2 使用仪器情况登记表

仪器名称	规格型号	性能状况	方法验证单位名称
液相色谱-柱后衍生	Waters 2695	正常	江苏省环境监测中心
加速溶剂萃取仪	ASE300	正常	
固相萃取仪	热电	正常	
液相色谱-柱后衍生	Waters 2695	正常	杭州市环境监测中心站
加速溶剂萃取仪	ASE300	正常	
固相萃取仪	热电	正常	
液相色谱-柱后衍生	Agilent 1100	正常	苏州市环境监测中心站
加速溶剂萃取仪	ASE300	正常	
固相萃取仪	SUPECLO	正常	
液相色谱-柱后衍生	Waters 2695	正常	绍兴市环境监测中心
加速溶剂萃取仪	ASE300	正常	
固相萃取仪	SUPECLO	正常	
液相色谱-柱后衍生	Agilent 1200	正常	浙江省环境监测中心
加速溶剂萃取仪	ASE300	正常	
固相萃取仪	热电	正常	

附表 1-1.3 使用试剂及溶剂登记表

名称	厂家、规格	纯化处理方法	备注
甲醇	FISHER LC	/	/
乙腈	FISHER MS	/	/
二氯甲烷	天地 农残级	/	/
氨基甲酸酯单标	百灵威	/	/
邻苯二醛	百灵威分析纯	/	/
硼酸钠	百灵威分析纯	/	/
氢氧化钠	默克优级纯	/	/
巯基乙胺盐酸盐	百灵威分析纯	/	/

1.2 检出限和测定下限测试数据

按照 HJ168 的检出限确定方法,对 5 家实验室测定《固体废物 氨基甲酸酯类农药的测定 柱后衍生液相色谱法》中目标化合物的检出限和测定下限数据进行汇总,见附表 1-2.1

至 1.2.5。

附表 1-2.1 固体废物方法检出限、测定下限测试数据表-实验室 1

固体废物	编号		1	2	3	4	5
	平行号		涕灭威亚砷	涕灭威砷	灭多威	羟基克百威	涕灭威
	测定结果 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	1	5.3	5.3	5.3	4.9	4.8
		2	4.6	4.6	4.5	4.4	4.4
		3	5.7	5.7	4.9	5.1	5.0
		4	5.0	4.7	4.9	5.3	5.1
		5	5.1	4.9	5.5	4.8	5.2
		6	5.4	5.1	5.4	4.4	5.1
		7	5.1	5.3	4.9	5.4	5.2
	平均值 \bar{x}_i ($\mu\text{g}/\text{kg}$)		5.2	5.1	5.1	4.9	5.0
	标准偏差 S_i ($\mu\text{g}/\text{kg}$)		0.3	0.4	0.3	0.4	0.3
	t 值		3.14	3.14	3.14	3.14	3.14
	检出限 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)		1.1	1.3	1.1	1.3	1.0
	测定下限 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)		4.4	5.2	4.4	5.2	4.0
	编号		6	7	8	9	10
	平行号		残杀威	克百威	甲萘威	异丙威	甲硫威
	测定结果 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	1	4.6	4.9	5.2	5.3	4.6
		2	4.3	4.9	5.0	4.6	4.7
		3	5.4	5.4	5.0	5.5	5.5
		4	4.9	5.3	4.7	5.1	5.1
5		4.8	4.9	5.4	4.7	5.1	
6		5.1	4.6	5.4	4.6	4.4	
7		5.1	5.0	4.7	5.2	4.6	
平均值 \bar{x}_i ($\mu\text{g}/\text{kg}$)		4.9	5.0	5.0	5.0	4.9	
标准偏差 S_i ($\mu\text{g}/\text{kg}$)		0.4	0.3	0.3	0.4	0.4	
t 值		3.14	3.14	3.14	3.14	3.14	
检出限 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)		1.2	1.0	1.0	1.3	1.2	
测定下限 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)		4.8	4.0	4.0	5.2	4.8	
固体废物 浸出液	编号		1	2	3	4	5
	平行号		涕灭威亚砷	涕灭威砷	灭多威	羟基克百威	涕灭威
	测定结果 ($\mu\text{g}/\text{L}$)	1	0.14	0.16	0.15	0.16	0.17
		2	0.15	0.18	0.17	0.17	0.18
		3	0.16	0.17	0.14	0.13	0.15
		4	0.17	0.17	0.16	0.18	0.19
		5	0.17	0.18	0.13	0.15	0.13
		6	0.17	0.15	0.15	0.14	0.17
		7	0.18	0.18	0.19	0.20	0.18
	平均值 \bar{x}_i ($\mu\text{g}/\text{L}$)		0.16	0.17	0.16	0.16	0.17
	标准偏差 S_i ($\mu\text{g}/\text{L}$)		0.01	0.01	0.02	0.02	0.02
	t 值		3.14	3.14	3.14	3.14	3.14
	检出限 ($\mu\text{g}/\text{L}$)		0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
	测定下限 ($\mu\text{g}/\text{L}$)		0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
	编号		6	7	8	9	10
	平行号		残杀威	克百威	甲萘威	异丙威	甲硫威
	测定结果 ($\mu\text{g}/\text{L}$)	1	0.15	0.15	0.16	0.16	0.14
		2	0.17	0.16	0.19	0.17	0.17
		3	0.14	0.14	0.14	0.14	0.14
		4	0.18	0.16	0.17	0.18	0.17
5		0.16	0.15	0.15	0.16	0.16	

	6	0.17	0.18	0.19	0.15	0.14
	7	0.18	0.18	0.16	0.18	0.19
	平均值 \bar{x}_i ($\mu\text{g/L}$)	0.16	0.16	0.16	0.16	0.16
	标准偏差 S_i ($\mu\text{g/L}$)	0.02	0.02	0.02	0.01	0.02
	t 值	3.14	3.14	3.14	3.14	3.14
	检出限 ($\mu\text{g/L}$)	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
	测定下限 ($\mu\text{g/L}$)	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4

附表 1-2.2 固体废物方法检出限、测定下限测试数据表-实验室 2

固体废物	编号	1	2	3	4	5	
	平行号	涕灭威亚砷	涕灭威砷	灭多威	羟基克百威	涕灭威	
	测定结果 ($\mu\text{g/kg}$)	1	6.8	6.4	5.9	7.8	5.6
		2	7.4	6.1	6.0	7.3	5.4
		3	7.2	6.2	5.8	7.5	5.2
		4	6.8	6.3	5.9	7.7	5.5
		5	6.8	6.0	6.1	6.9	5.0
		6	6.5	5.8	5.9	6.7	5.7
		7	7.1	5.3	4.9	6.4	4.7
	平均值 \bar{x}_i ($\mu\text{g/kg}$)	6.9	6.0	5.8	7.2	5.3	
	标准偏差 S_i ($\mu\text{g/kg}$)	0.3	0.4	0.4	0.5	0.4	
	t 值	3.14	3.14	3.14	3.14	3.14	
检出限 ($\mu\text{g/kg}$)	1.0	1.2	1.4	1.7	1.2		
测定下限 ($\mu\text{g/kg}$)	4.0	4.8	5.6	6.8	4.8		
固体废物	编号	6	7	8	9	10	
	平行号	残杀威	克百威	甲萘威	异丙威	甲硫威	
	测定结果 ($\mu\text{g/kg}$)	1	5.7	6.2	6.8	5.9	5.6
		2	5.7	6.1	5.8	6.6	5.1
		3	5.5	6.0	5.9	5.9	5.5
		4	5.7	6.2	5.9	6.7	5.4
		5	5.3	5.7	5.3	6.6	5.0
		6	5.7	5.9	4.7	6.8	4.4
		7	5.0	5.5	5.0	5.9	4.7
	平均值 \bar{x}_i ($\mu\text{g/kg}$)	5.5	5.9	5.6	6.4	5.1	
	标准偏差 S_i ($\mu\text{g/kg}$)	0.3	0.3	0.7	0.4	0.4	
	t 值	3.14	3.14	3.14	3.14	3.14	
检出限 ($\mu\text{g/kg}$)	0.9	0.9	2.3	1.4	1.5		
测定下限 ($\mu\text{g/kg}$)	3.6	3.6	9.2	5.6	6.0		
固体废物 浸出液	编号	1	2	3	4	5	
	平行号	涕灭威亚砷	涕灭威砷	灭多威	羟基克百威	涕灭威	
	测定结果 ($\mu\text{g/L}$)	1	0.14	0.16	0.13	0.12	0.16
		2	0.15	0.17	0.15	0.12	0.18
		3	0.14	0.16	0.14	0.12	0.17
		4	0.14	0.16	0.14	0.13	0.16
		5	0.14	0.16	0.14	0.11	0.18
		6	0.13	0.15	0.13	0.12	0.16
		7	0.16	0.19	0.16	0.13	0.20
	平均值 \bar{x}_i ($\mu\text{g/L}$)	0.14	0.16	0.14	0.12	0.17	
	标准偏差 S_i ($\mu\text{g/L}$)	9.51×10^{-3}	0.01	0.01	6.90×10^{-3}	0.01	
	t 值	3.14	3.14	3.14	3.14	3.14	
检出限 ($\mu\text{g/L}$)	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1		

测定下限 (µg/L)		0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
编号		6	7	8	9	10
平行号		残杀威	克百威	甲萘威	异丙威	甲硫威
测定结果 (µg/L)	1	0.18	0.16	0.15	0.17	0.16
	2	0.19	0.17	0.16	0.18	0.16
	3	0.19	0.16	0.15	0.18	0.16
	4	0.18	0.15	0.15	0.18	0.16
	5	0.18	0.15	0.14	0.17	0.15
	6	0.18	0.15	0.14	0.17	0.15
	7	0.20	0.18	0.17	0.21	0.18
平均值 \bar{x}_i (µg/L)		0.19	0.16	0.15	0.18	0.16
标准偏差 S_i (µg/L)		8.60×10^{-3}	0.01	9.10×10^{-3}	0.01	0.01
t 值		3.14	3.14	3.14	3.14	3.14
检出限 (µg/L)		0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
测定下限 (µg/L)		0.4	0.4	0.4	0.4	0.4

附表 1-2.3 固体废物方法检出限、测定下限测试数据表-实验室 3

		编号	1	2	3	4	5
		平行号	涕灭威亚砷	涕灭威砷	灭多威	羟基克百威	涕灭威
测定结果 (µg/kg)	1	5.8	4.9	4.6	4.9	4.4	
	2	5.1	4.9	4.6	4.5	4.5	
	3	5.3	4.8	4.5	5.3	4.3	
	4	5.9	4.7	4.9	5.0	4.6	
	5	5.3	5.1	4.4	4.5	4.1	
	6	5.7	4.5	4.9	4.9	4.6	
	7	5.0	3.9	4.6	4.5	3.9	
平均值 \bar{x}_i (µg/kg)		5.4	4.7	4.6	4.8	4.4	
标准偏差 S_i (µg/kg)		0.4	0.4	0.2	0.3	0.3	
t 值		3.14	3.14	3.14	3.14	3.14	
检出限 (µg/kg)		1.1	1.3	0.7	1.0	0.9	
测定下限 (µg/kg)		4.4	5.2	2.8	4.0	3.6	
固体废物	编号		6	7	8	9	10
	平行号		残杀威	克百威	甲萘威	异丙威	甲硫威
	测定结果 (µg/kg)	1	4.5	4.8	4.8	4.4	4.9
		2	4.7	4.7	4.8	4.6	4.9
		3	4.4	4.7	4.8	4.4	4.7
		4	4.8	4.9	4.9	4.6	4.9
		5	4.3	4.4	4.6	4.1	4.5
		6	4.7	4.9	4.3	4.8	4.1
		7	4.1	4.2	4.4	3.9	4.1
	平均值 \bar{x}_i (µg/kg)		4.5	4.6	4.6	4.4	4.6
	标准偏差 S_i (µg/kg)		0.2	0.3	0.2	0.3	0.4
	t 值		3.14	3.14	3.14	3.14	3.14
	检出限 (µg/kg)		0.8	0.9	0.8	1.0	1.1
	测定下限 (µg/kg)		3.2	3.6	3.2	4.0	4.4
固体废物 浸出液	编号		1	2	3	4	5
	平行号		涕灭威亚砷	涕灭威砷	灭多威	羟基克百威	涕灭威
	测定结果 (µg/L)	1	0.10	0.14	0.12	0.09	0.10
		2	0.12	0.13	0.13	0.12	0.11
		3	0.11	0.16	0.15	0.12	0.13
4		0.11	0.14	0.12	0.09	0.11	

		5	0.09	0.12	0.12	0.11	0.10
		6	0.09	0.12	0.12	0.11	0.10
		7	0.11	0.16	0.15	0.12	0.13
	平均值 \bar{x}_i ($\mu\text{g/L}$)		0.11	0.14	0.13	0.11	0.11
	标准偏差 S_j ($\mu\text{g/L}$)		0.01	0.02	0.01	0.01	0.01
	t 值		3.14	3.14	3.14	3.14	3.14
	检出限 ($\mu\text{g/L}$)		0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
	测定下限 ($\mu\text{g/L}$)		0.4	0.4	0.4	0.4	0.4

固体废物 浸出液	编号	6	7	8	9	10	
	平行号	残杀威	克百威	甲萘威	异丙威	甲硫威	
	测定 结果 ($\mu\text{g/L}$)	1	0.07	0.12	0.12	0.12	0.13
		2	0.08	0.14	0.14	0.14	0.14
		3	0.09	0.14	0.15	0.15	0.15
		4	0.07	0.12	0.13	0.13	0.13
		5	0.08	0.13	0.13	0.13	0.13
		6	0.08	0.13	0.13	0.13	0.13
		7	0.09	0.14	0.15	0.15	0.15
	平均值 \bar{x}_i ($\mu\text{g/L}$)	0.08	0.13	0.14	0.14	0.14	
	标准偏差 S_j ($\mu\text{g/L}$)	5.00×10^{-3}	0.01	0.01	0.01	0.01	
	t 值	3.14	3.14	3.14	3.14	3.14	
	检出限 ($\mu\text{g/L}$)	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	
	测定下限 ($\mu\text{g/L}$)	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	

附表 1-2.4 固体废物方法检出限、测定下限测试数据表-实验室 4

固体废物	编号	1	2	3	4	5	
	平行号	涕灭威亚砷	涕灭威砷	灭多威	羟基克百威	涕灭威	
	测定 结果 ($\mu\text{g/kg}$)	1	5.6	4.8	4.5	4.6	4.3
		2	5.4	5.1	4.6	5.1	4.4
		3	5.0	4.6	4.5	4.8	4.3
		4	6.4	4.8	4.6	5.0	4.4
		5	5.0	4.8	4.9	4.3	4.2
		6	4.7	4.4	4.8	4.3	4.6
		7	4.9	4.2	4.2	4.4	3.8
	平均值 \bar{x}_i ($\mu\text{g/kg}$)	5.3	4.7	4.6	4.6	4.3	
	标准偏差 S_j ($\mu\text{g/kg}$)	0.6	0.3	0.2	0.3	0.2	
	t 值	3.14	3.14	3.14	3.14	3.14	
	检出限 ($\mu\text{g/kg}$)	1.9	1.0	0.8	1.0	0.8	
	测定下限 ($\mu\text{g/kg}$)	7.6	4.0	3.2	4.0	3.2	
	编号	6	7	8	9	10	
	平行号	残杀威	克百威	甲萘威	异丙威	甲硫威	
	测定 结果 ($\mu\text{g/kg}$)	1	4.4	4.4	4.7	4.2	4.9
		2	4.6	4.6	4.6	4.5	4.7
		3	4.6	4.7	4.7	4.4	4.9
		4	4.8	4.8	4.9	4.5	4.9
		5	4.4	4.4	4.6	4.2	4.7
6		4.8	4.7	4.3	4.5	4.2	
7		4.1	4.4	4.2	3.9	4.4	
平均值 \bar{x}_i ($\mu\text{g/kg}$)	4.5	4.6	4.6	4.3	4.6		

	标准偏差 S_i ($\mu\text{g/kg}$)	0.2	0.2	0.2	0.2	0.3
	t 值	3.14	3.14	3.14	3.14	3.14
	检出限 ($\mu\text{g/kg}$)	0.8	0.6	0.8	0.8	0.9
	测定下限 ($\mu\text{g/kg}$)	3.2	2.4	3.2	3.2	3.6

编号		1	2	3	4	5
平行号		涕灭威亚砷	涕灭威砷	灭多威	羟基克百威	涕灭威
测定结果 ($\mu\text{g/L}$)	1	0.14	0.16	0.16	0.17	0.16
	2	0.12	0.21	0.18	0.17	0.18
	3	0.15	0.21	0.20	0.21	0.20
	4	0.14	0.17	0.17	0.18	0.17
	5	0.11	0.16	0.18	0.16	0.16
	6	0.12	0.20	0.18	0.16	0.17
	7	0.14	0.18	0.16	0.20	0.16
平均值 \bar{x}_i ($\mu\text{g/L}$)		0.13	0.18	0.18	0.18	0.17
标准偏差 S_i ($\mu\text{g/L}$)		0.01	0.02	0.01	0.02	0.01
t 值		3.14	3.14	3.14	3.14	3.14
检出限 ($\mu\text{g/L}$)		0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
测定下限 ($\mu\text{g/L}$)		0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
编号		6	7	8	9	10
平行号		残杀威	克百威	甲萘威	异丙威	甲硫威
测定结果 ($\mu\text{g/L}$)	1	0.19	0.16	0.16	0.17	0.16
	2	0.20	0.18	0.18	0.18	0.17
	3	0.23	0.20	0.20	0.20	0.20
	4	0.20	0.17	0.17	0.18	0.17
	5	0.20	0.17	0.16	0.17	0.17
	6	0.20	0.17	0.17	0.18	0.16
	7	0.20	0.17	0.17	0.18	0.16
平均值 \bar{x}_i ($\mu\text{g/L}$)		0.20	0.17	0.17	0.18	0.17
标准偏差 S_i ($\mu\text{g/L}$)		0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
t 值		3.14	3.14	3.14	3.14	3.14
检出限 ($\mu\text{g/L}$)		0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
测定下限 ($\mu\text{g/L}$)		0.4	0.4	0.4	0.4	0.4

附表 1-2.5 固体废物方法检出限、测定下限测试数据表-实验室 5

编号		1	2	3	4	5
平行号		涕灭威亚砷	涕灭威砷	灭多威	羟基克百威	涕灭威
测定结果 ($\mu\text{g/kg}$)	1	5.0	4.5	4.5	4.7	4.1
	2	5.3	4.9	4.5	4.4	4.2
	3	5.6	4.1	4.6	4.6	4.1
	4	5.9	5.0	4.8	4.4	4.1
	5	6.0	4.4	4.1	4.4	3.9
	6	5.1	4.2	4.7	4.2	4.4
	7	6.3	4.1	3.9	4.0	3.5
平均值 \bar{x}_i ($\mu\text{g/kg}$)		5.6	4.5	4.4	4.4	4.0
标准偏差 S_i ($\mu\text{g/kg}$)		0.5	0.4	0.3	0.2	0.3
t 值		3.14	3.14	3.14	3.14	3.14
检出限 ($\mu\text{g/kg}$)		1.6	1.2	1.1	0.8	0.9
测定下限 ($\mu\text{g/kg}$)		6.4	4.8	4.4	3.2	3.6

固体废物	编号	6	7	8	9	10	
	平行号	残杀威	克百威	甲萘威	异丙威	甲硫威	
	测定 结果 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	1	4.3	4.5	4.5	4.2	4.4
		2	4.3	4.3	4.4	4.2	4.2
		3	4.3	4.6	4.5	4.1	4.2
		4	4.3	4.1	4.6	4.1	4.6
		5	4.2	4.2	4.4	3.9	4.2
		6	4.5	4.5	4.1	4.2	3.8
		7	3.7	3.5	4.0	3.5	4.0
	平均值 \bar{x}_i ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	4.2	4.2	4.4	4.0	4.2	
	标准偏差 S_i ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	0.3	0.4	0.2	0.3	0.3	
	t 值	3.14	3.14	3.14	3.14	3.14	
	检出限 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	0.9	1.0	0.8	0.9	0.9	
测定下限 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	3.6	4	3.2	3.6	3.6		
固体废物 浸出液	编号	1	2	3	4	5	
	平行号	涕灭威亚砷	涕灭威砷	灭多威	羟基克百威	涕灭威	
	测定 结果 ($\mu\text{g}/\text{L}$)	1	0.11	0.16	0.16	0.16	0.15
		2	0.13	0.17	0.18	0.18	0.17
		3	0.14	0.21	0.21	0.19	0.19
		4	0.13	0.18	0.16	0.17	0.16
		5	0.11	0.16	0.16	0.17	0.16
		6	0.14	0.18	0.17	0.17	0.16
		7	0.13	0.19	0.16	0.16	0.16
	平均值 \bar{x}_i ($\mu\text{g}/\text{L}$)	0.13	0.18	0.17	0.17	0.16	
	标准偏差 S_i ($\mu\text{g}/\text{L}$)	0.01	0.02	0.02	0.01	0.01	
	t 值	3.14	3.14	3.14	3.14	3.14	
	检出限 ($\mu\text{g}/\text{L}$)	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	
	测定下限 ($\mu\text{g}/\text{L}$)	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	
	编号	6	7	8	9	10	
	平行号	残杀威	克百威	甲萘威	异丙威	甲硫威	
	测定 结果 ($\mu\text{g}/\text{L}$)	1	0.18	0.15	0.16	0.16	0.15
		2	0.19	0.18	0.17	0.18	0.16
		3	0.22	0.19	0.19	0.20	0.18
		4	0.19	0.16	0.16	0.17	0.16
		5	0.19	0.16	0.16	0.16	0.15
		6	0.19	0.17	0.17	0.17	0.16
		7	0.19	0.16	0.17	0.17	0.16
平均值 \bar{x}_i ($\mu\text{g}/\text{L}$)	0.19	0.17	0.178	0.17	0.16		
标准偏差 S_i ($\mu\text{g}/\text{L}$)	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01		
t 值	3.14	3.14	3.14	3.14	3.14		
检出限 ($\mu\text{g}/\text{L}$)	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1		
测定下限 ($\mu\text{g}/\text{L}$)	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4		

1.3 精密度测试数据

分别对 500.0 µg/kg、5.0 µg/kg 的固体废物实际样品和 10.0 µg/L、0.17 µg/L 的浸出液加标样品进行精密度测定，5 家实验室测试原始数据分别见附表 1-3.1 和表 1-3.2。

附表 1-3.1 固废样品精密度测试数据 (µg/kg)

500.0 µg/kg 加标样品											
编号	化合物名称	实验室号	测定值						平均值	标准偏差	相对标准偏差%
			平行样-1	平行样-2	平行样-3	平行样-4	平行样-5	平行样-6			
1	涕灭威亚砷	1	545	563	548	473	495	478	517	39.5	7.6
		2	537	513	519	542	482	510	517	21.3	4.1
		3	499	550	516	513	571	531	530	26.8	5.1
		4	458	497	450	465	492	462	471	19.3	4.1
		5	504	534	500	494	571	514	520	28.9	5.6
2	涕灭威砷	1	493	455	468	480	443	498	473	21.5	4.6
		2	529	500	498	541	463	501	505	27.1	5.4
		3	399	449	429	425	458	436	432	20.4	4.7
		4	400	451	419	417	452	428	428	20.5	4.8
		5	402	443	414	407	458	423	425	21.5	5.1
3	灭多威	1	463	458	478	438	448	455	456	13.6	3.0
		2	509	479	476	510	445	496	486	24.8	5.1
		3	391	440	422	422	441	436	425	18.9	4.5
		4	394	447	418	411	441	434	424	20.1	4.7
		5	390	442	405	400	449	443	422	26.0	6.2
4	羟基克百威	1	438	480	453	480	495	440	464	24.0	5.2
		2	486	461	458	495	426	465	465	24.1	5.2
		3	390	449	431	428	460	439	433	24.2	5.6
		4	385	454	416	420	453	424	425	25.6	6.0
		5	390	445	414	406	460	439	426	26.5	6.2
5	涕灭威	1	553	548	543	478	495	513	521	31.0	5.9
		2	521	483	481	528	461	516	498	27.0	5.4
		3	374	428	401	400	425	426	409	21.5	5.2
		4	373	426	392	387	419	419	403	21.9	5.4
		5	375	420	381	373	433	412	399	25.9	6.5
6	残杀威	1	495	453	495	538	438	465	480	36.2	7.5
		2	507	491	472	511	455	496	488	21.4	4.4
		3	388	434	407	409	435	431	417	19.2	4.6
		4	390	436	403	399	430	427	414	19.0	4.6
		5	390	428	388	381	423	403	402	19.4	4.8
7	克百威	1	463	435	473	463	405	423	443	26.7	6.0
		2	532	500	500	537	477	515	510	22.4	4.4
		3	393	440	441	420	444	441	430	20.1	4.7
		4	397	449	421	413	444	437	427	20.1	4.7
		5	391	437	400	392	429	420	412	19.8	4.8
8	甲萘威	1	495	463	480	433	478	465	469	21.3	4.5
		2	490	441	466	503	440	463	467	25.4	5.4
		3	394	449	426	429	454	439	432	21.4	5.0
		4	398	444	415	413	443	424	423	18.1	4.3
		5	399	442	410	401	452	439	424	23.3	5.5
编号	化合物名称	实验室号	测定值						平均值	标准偏差	相对标准偏差%
			平行样-1	平行样-2	平行样-3	平行样-4	平行样-5	平行样-6			
9	异丙威	1	473	430	460	448	410	405	438	27.2	6.2
		2	545	485	504	557	511	540	524	27.8	5.3

		3	381	417	389	393	417	421	403	17.4	4.3
		4	347	423	383	383	419	418	395	29.9	7.6
		5	382	411	368	364	417	421	394	25.6	6.5
10	甲硫威	1	448	470	440	445	460	445	451	11.4	2.5
		2	511	476	483	521	463	482	489	22.3	4.6
		3	398	474	431	431	454	446	439	25.7	5.8
		4	399	450	417	418	445	425	426	18.8	4.4
		5	397	443	406	398	454	446	424	26.3	6.2
5.0 µg/kg 加标样品											
1	涕灭威 亚砷	1	5.3	4.6	5.0	5.1	5.4	5.1	5.1	0.3	5.3
		2	7.4	7.2	6.8	6.8	6.5	7.1	7.0	0.3	4.6
		3	5.8	5.1	5.3	5.9	5.3	5.7	5.5	0.3	5.7
		4	5.6	5.4	5.0	6.4	5.0	4.7	5.4	0.6	11.5
		5	5.0	5.3	5.6	5.9	6.0	5.1	5.5	0.4	7.3
2	涕灭威 砷	1	5.3	4.6	4.7	4.9	5.1	5.3	5.0	0.3	6.4
		2	6.1	6.2	6.3	6.0	5.8	5.3	6.0	0.4	6.1
		3	4.9	4.9	4.8	4.7	5.1	4.5	4.9	0.2	4.2
		4	4.8	5.1	4.6	4.8	4.8	4.4	4.7	0.2	5.1
		5	4.5	4.9	4.1	5.0	4.4	4.2	4.5	0.4	8.1
3	灭多威	1	5.3	4.5	4.9	5.5	5.4	4.9	5.1	0.4	7.2
		2	6.0	5.8	5.9	6.1	5.9	4.9	5.8	0.5	7.9
		3	4.6	4.6	4.5	4.9	4.4	4.9	4.6	0.2	4.8
		4	4.5	4.6	4.5	4.6	4.9	4.8	4.7	0.2	3.6
		5	4.5	4.5	4.6	4.8	4.1	4.7	4.5	0.2	5.0
4	羟基克 百威	1	4.9	4.4	5.3	4.8	4.4	5.4	4.9	0.4	8.5
		2	7.3	7.5	7.7	6.9	6.7	6.4	7.1	0.5	7.1
		3	4.9	4.5	5.3	5.0	4.5	4.9	4.8	0.3	6.5
		4	4.6	5.1	4.8	5.0	4.3	4.3	4.7	0.3	6.7
		5	4.7	4.4	4.6	4.4	4.4	4.2	4.4	0.2	4.0
5	涕灭威	1	4.8	4.4	5.1	5.2	5.1	5.2	5.0	0.3	6.4
		2	5.4	5.2	5.5	5.0	5.7	4.7	5.3	0.4	7.2
		3	4.4	4.5	4.3	4.6	4.1	4.6	4.4	0.2	4.3
		4	4.3	4.4	4.3	4.4	4.2	4.6	4.4	0.1	3.1
		5	4.1	4.2	4.1	4.1	3.9	4.4	4.1	0.2	3.9

编号	化合物名称	实验 室号	测定值						平均 值	标准 偏差	相对标准 偏差%
			平行样-1	平行样-2	平行样-3	平行样-4	平行样-5	平行样-6			
6	残杀威	1	4.6	4.3	4.9	4.8	5.1	5.1	4.8	0.3	6.3
		2	5.7	5.5	5.7	5.3	5.7	5.0	5.5	0.3	5.4
		3	4.5	4.7	4.4	4.8	4.3	4.7	4.6	0.2	4.2
		4	4.4	4.6	4.6	4.8	4.4	4.8	4.6	0.2	3.3
		5	4.3	4.3	4.3	4.3	4.2	4.5	4.3	0.1	2.4
7	克百威	1	4.9	4.9	5.3	4.9	4.6	5.0	4.9	0.2	4.9
		2	6.1	6.0	6.2	5.7	5.9	5.5	5.9	0.3	4.6
		3	4.8	4.7	4.7	4.9	4.4	4.9	4.7	0.2	4.3
		4	4.4	4.6	4.7	4.8	4.4	4.7	4.6	0.2	3.8
		5	4.5	4.3	4.6	4.1	4.2	4.5	4.4	0.2	4.8
8	甲萘威	1	5.2	5.0	4.7	5.4	5.4	4.7	5.1	0.3	6.3
		2	5.8	5.9	5.9	5.3	4.7	5.0	5.4	0.5	9.3
		3	4.8	4.8	4.8	4.9	4.6	4.3	4.7	0.2	4.6
		4	4.7	4.6	4.7	4.9	4.6	4.3	4.6	0.2	4.2
		5	4.5	4.4	4.5	4.6	4.4	4.1	4.4	0.2	3.8
9	异丙威	1	5.3	4.6	5.1	4.7	4.6	5.2	4.9	0.3	6.9
		2	6.6	5.9	6.7	6.6	6.8	5.9	6.4	0.4	6.4

		3	4.4	4.6	4.4	4.6	4.1	4.8	4.5	0.3	5.5
		4	4.2	4.5	4.4	4.5	4.2	4.5	4.4	0.2	3.9
		5	4.2	4.2	4.1	4.1	3.9	4.2	4.1	0.1	3.5
10	甲硫威	1	4.6	4.7	5.1	5.1	4.4	4.6	4.8	0.3	6.2
		2	5.1	5.5	5.4	5.0	4.4	4.7	5.0	0.4	8.4
		3	4.9	4.9	4.7	4.9	4.5	4.1	4.7	0.3	6.2
		4	4.9	4.7	4.9	4.9	4.7	4.2	4.7	0.3	5.6
		5	4.4	4.2	4.2	4.6	4.2	3.8	4.3	0.3	6.3

附表 1-3.2 不同浓度固废浸出液样品的精密度测试原始数据 (μg/L)

10.0 μg/L											
编号	化合物名称	实验 室号	测定值						平均 值	标准 偏差	相对标准 偏差%
			平行样-1	平行样-2	平行样-3	平行样-4	平行样-5	平行样-6			
1	涕灭威 亚砷	1	8.5	8.2	9.2	8.6	11.0	10.7	9.4	1.2	12.8
		2	7.8	6.9	7.1	7.2	7.7	6.8	7.3	0.4	5.9
		3	5.5	6.0	5.9	6.2	6.1	6.3	6.0	0.3	4.7
		4	8.7	7.6	7.7	8.1	9.3	7.8	8.2	0.7	8.3
		5	9.6	8.2	8.0	8.7	8.7	7.7	8.5	0.7	7.8
2	涕灭威 砷	1	10.2	8.9	11.3	9.2	10.8	10.8	10.2	1.0	9.4
		2	9.7	9.6	10.3	10.1	11.6	9.9	10.2	0.7	7.2
		3	7.9	8.1	7.3	7.1	9.5	8.2	8.0	0.9	10.6
		4	9.9	10.5	11.3	11.3	12.5	10.8	11.0	0.9	7.8
		5	9.7	10.1	10.9	10.7	12.1	10.5	10.7	0.8	7.7

编号	化合物名称	实验 室号	测定值						平均值	标准 偏差	相对标准 偏差%
			平行样-1	平行样-2	平行样-3	平行样-4	平行样-5	平行样-6			
3	灭多威	1	10.7	8.2	11.1	8.3	10.7	10.8	10.0	1.3	13.4
		2	8.2	9.1	10.0	9.7	11.0	9.5	9.6	1.0	10.0
		3	7.8	7.9	7.2	7.1	9.2	8.1	7.9	0.8	9.7
		4	10.1	10.5	11.3	11.2	10.4	10.8	10.7	0.5	4.5
		5	9.9	10.1	11.1	10.9	12.3	10.6	10.8	0.9	8.2
4	羟基克 百威	1	9.7	8.7	8.2	9.9	10.7	10.5	9.6	1.0	10.3
		2	8.9	9.9	9.5	10.8	10.8	9.3	9.9	0.8	8.1
		3	7.7	8.0	7.3	7.1	9.2	8.2	7.9	0.8	9.5
		4	12.4	12.6	14.3	13.7	15.6	13.5	13.7	1.2	8.4
		5	12.1	12.5	13.7	13.7	14.9	13.0	13.3	1.0	7.6
5	涕灭威	1	9.8	8.8	10.5	8.4	10.8	10.9	9.9	1.1	10.8
		2	8.9	9.0	10.4	10.0	11.3	9.9	9.9	0.9	9.2
		3	7.5	7.6	7.0	6.7	9.2	8.0	7.7	0.9	11.2
		4	9.0	9.4	10.4	9.4	11.5	10.0	9.9	0.9	9.1
		5	8.7	9.2	10.1	9.9	11.0	9.7	9.8	0.8	8.3
6	残杀威	1	10.1	8.9	8.2	10.4	10.1	9.8	9.6	0.9	8.9
		2	8.8	8.8	10.1	9.6	11.1	9.6	9.7	0.9	9.0
		3	7.8	7.8	7.2	7.1	9.5	8.2	7.9	0.9	10.9
		4	9.4	9.6	10.4	10.4	11.6	10.0	10.2	0.8	7.5
		5	9.1	9.4	10.2	10.1	11.3	9.8	10.0	0.8	7.6
7	克百威	1	9.4	8.8	10.5	9.2	9.9	10.6	9.7	0.7	7.5
		2	9.3	9.5	10.5	11.9	11.5	9.9	10.4	1.1	10.2
		3	7.6	7.9	7.2	7.1	9.3	8.0	7.9	0.8	10.3
		4	10.0	10.2	11.2	11.1	12.4	10.8	11.0	0.9	7.9
		5	9.6	9.9	11.0	10.8	12.1	10.5	10.6	0.9	8.2
8	甲萘威	1	10.2	9.9	10.5	9.4	10.4	10.6	10.2	0.5	4.4

		2	8.6	8.8	9.5	9.1	10.7	9.2	9.3	0.7	7.8
		3	7.8	8.0	7.3	7.1	9.4	8.0	7.9	0.8	10.2
		4	9.4	9.8	10.8	10.6	11.9	10.2	10.4	0.9	8.3
		5	9.1	9.5	10.4	10.3	11.5	10.0	10.1	0.8	8.0
9	异丙威	1	9.7	9.9	8.8	10.3	10.8	9.5	9.8	0.7	7.0
		2	10.0	10.4	11.2	10.6	12.4	10.9	10.9	0.8	7.7
		3	7.6	8.0	7.2	7.0	9.5	8.1	7.9	0.9	11.1
		4	9.8	10.2	11.2	10.9	12.2	10.7	10.8	0.8	7.8
		5	9.5	9.8	10.8	10.6	11.8	10.3	10.5	0.8	7.7
10	甲硫威	1	9.1	8.1	8.8	11.3	10.8	11.1	9.9	1.4	13.8
		2	8.7	9.2	10.1	9.7	11.1	9.4	9.7	0.8	8.4
		3	7.6	7.9	7.2	7.1	9.6	8.1	7.9	0.9	11.4
		4	9.8	10.2	11.2	10.9	12.2	10.7	10.8	0.8	8.0
		5	8.8	9.2	10.0	10.0	11.0	9.6	9.8	0.8	7.9

0.17 µg/L 加标样品											
编号	化合物名称	实验室号	测定值						平均值	标准偏差	相对标准偏差%
			平行样-1	平行样-2	平行样-3	平行样-4	平行样-5	平行样-6			
1	涕灭威亚砷	1	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.01	6.3
		2	0.1	0.2	0.1	0.1	0.1	0.2	0.1	8.59×10 ⁻³	6.0
		3	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.01	11.7
		4	0.1	0.1	0.2	0.1	0.1	0.1	0.1	0.01	8.8
		5	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.01	9.3
2	涕灭威砷	1	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	9.20×10 ⁻³	5.5
		2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.01	8.4
		3	0.1	0.2	0.1	0.1	0.1	0.2	0.1	0.02	12.6
		4	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.02	11.3
		5	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.02	9.9
3	灭多威	1	0.2	0.1	0.2	0.1	0.2	0.2	0.2	0.02	13.6
		2	0.1	0.2	0.1	0.1	0.1	0.2	0.1	9.75×10 ⁻³	6.9
		3	0.1	0.2	0.1	0.1	0.1	0.2	0.1	0.01	10.3
		4	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.01	8.1
		5	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.02	10.7
4	羟基克百威	1	0.2	0.1	0.2	0.2	0.1	0.2	0.2	0.02	16.0
		2	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	6.56×10 ⁻³	5.3
		3	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.01	9.3
		4	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.02	10.2
		5	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.01	5.8
5	涕灭威	1	0.2	0.2	0.2	0.1	0.2	0.2	0.2	0.02	12.2
		2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.01	8.7
		3	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.01	10.0
		4	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.01	8.3
		5	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.01	7.4
6	残杀威	1	0.2	0.1	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.01	8.0
		2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	9.11×10 ⁻³	4.8
		3	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	4.86×10 ⁻³	6.1
		4	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.01	6.7
		5	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.01	5.6
7	克百威	1	0.2	0.1	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.01	9.1
		2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.01	6.8
		3	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.01	7.6
		4	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.01	7.8
		5	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.01	6.9
8	甲萘威	1	0.2	0.1	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.02	12.3
		2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.1	0.2	0.2	9.29×10 ⁻³	6.1
		3	0.1	0.2	0.1	0.1	0.1	0.2	0.1	0.01	8.4
		4	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.01	6.8
		5	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.01	6.4

编号	化合物名称	实验室号	测定值						平均值	标准偏差	相对标准偏差%
			平行样-1	平行样-2	平行样-3	平行样-4	平行样-5	平行样-6			
9	异丙威	1	0.2	0.1	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.02	10.1
		2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.01	6.8
		3	0.1	0.2	0.1	0.1	0.1	0.2	0.1	0.01	9.2
		4	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.01	6.7
		5	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.01	6.6
10	甲硫威	1	0.2	0.1	0.2	0.2	0.1	0.2	0.2	0.02	11.0
		2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.01	6.6
		3	0.1	0.2	0.1	0.1	0.1	0.2	0.1	0.01	8.3

	4	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.01	7.3
	5	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.01	6.6

1.4 准确度测试原始结果

分别对 500.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 、5.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 的固体废物实际样品和 10.0 $\mu\text{g}/\text{L}$ 、0.17 $\mu\text{g}/\text{L}$ 固体废物浸出液样品进行准确度测试，其结果见附表 1-4.1-附表 1-4.2。

附表 1-4.1 固体废物基体加标的准确度测试原始数据 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)

500 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 加标样品											
编号	化合物名称	实验室号	测定值						平均值	加标量	加标回收率%
			平行样-1	平行样-2	平行样-3	平行样-4	平行样-5	平行样-6			
1	涕灭威亚砷	1	545	563	548	473	495	478	517	500	103
		2	537	513	519	542	482	510	517	500	103
		3	499	550	516	513	571	531	530	500	106
		4	458	497	450	465	492	462	471	500	94.1
		5	504	534	500	494	571	514	520	500	104
2	涕灭威砷	1	493	455	468	480	443	498	473	500	94.6
		2	529	500	498	541	463	501	505	500	101
		3	399	449	429	425	458	436	432	500	86.5
		4	400	451	419	417	452	428	428	500	85.6
		5	402	443	414	407	458	423	425	500	84.9
3	灭多威	1	463	458	478	438	448	455	456	500	91.2
		2	509	479	476	510	445	496	486	500	97.1
		3	391	440	422	422	441	436	425	500	85.1
		4	394	447	418	411	441	434	424	500	84.8
		5	390	442	405	400	449	443	422	500	84.3
4	羟基克百威	1	438	480	453	480	495	440	464	500	92.8
		2	486	461	458	495	426	465	465	500	93.0
		3	390	449	431	428	460	439	433	500	86.6
		4	385	454	416	420	453	424	425	500	85.0
		5	390	445	414	406	460	439	426	500	85.2

编号	化合物名称	实验室号	测定值						平均值	加标量	加标回收率%
			平行样-1	平行样-2	平行样-3	平行样-4	平行样-5	平行样-6			
5	涕灭威	1	553	548	543	478	495	513	521	500	104
		2	521	483	481	528	461	516	498	500	99.7
		3	374	428	401	400	425	426	409	500	81.8
		4	373	426	392	387	419	419	403	500	80.5
		5	375	420	381	373	433	412	399	500	79.8
6	残杀威	1	495	453	495	538	438	465	480	500	96.0
		2	507	491	472	511	455	496	488	500	97.7
		3	388	434	407	409	435	431	417	500	83.5
		4	390	436	403	399	430	427	414	500	82.8
		5	390	428	388	381	423	403	402	500	80.4
7	克百威	1	463	435	473	463	405	423	443	500	88.6
		2	532	500	500	537	477	515	510	500	102
		3	393	440	441	420	444	441	430	500	86.0
		4	397	449	421	413	444	437	427	500	85.4
		5	391	437	400	392	429	420	412	500	82.3
8	甲萘威	1	495	463	480	433	478	465	469	500	93.8
		2	490	441	466	503	440	463	467	500	93.4
		3	394	449	426	429	454	439	432	500	86.3

		4	398	444	415	413	443	424	423	500	84.6
		5	399	442	410	401	452	439	424	500	84.8
9	异丙威	1	473	430	460	448	410	405	438	500	87.6
		2	545	485	504	557	511	540	524	500	105
		3	381	417	389	393	417	421	403	500	80.6
		4	347	423	383	383	419	418	395	500	79.0
		5	382	411	368	364	417	421	394	500	78.7
10	甲硫威	1	448	470	440	445	460	445	451	500	90.2
		2	511	476	483	521	463	482	489	500	97.9
		3	398	474	431	431	454	446	439	500	87.8
		4	399	450	417	418	445	425	426	500	85.1
		5	397	443	406	398	454	446	424	500	84.8
5.0 µg/kg 加标样品											
1	涕灭威亚砷	1	5.3	4.6	5.0	5.1	5.4	5.1	5.1	5.0	102
		2	7.4	7.2	6.8	6.8	6.5	7.1	7.0	5.0	139
		3	5.8	5.1	5.3	5.9	5.3	5.7	5.5	5.0	110
		4	5.6	5.4	5.0	6.4	5.0	4.7	5.4	5.0	107
		5	5.0	5.3	5.6	5.9	6.0	5.1	5.5	5.0	109

编号	化合物名称	实验室号	测定值						平均值	加标量	加标回收率%
			平行样-1	平行样-2	平行样-3	平行样-4	平行样-5	平行样-6			
2	涕灭威砷	1	5.3	4.6	4.7	4.9	5.1	5.3	5.0	5.0	99.2
		2	6.1	6.2	6.3	6.0	5.8	5.3	6.0	5.0	119
		3	4.9	4.9	4.8	4.7	5.1	4.5	4.9	5.0	96.9
		4	4.8	5.1	4.6	4.8	4.8	4.4	4.7	5.0	94.8
		5	4.5	4.9	4.1	5.0	4.4	4.2	4.5	5.0	90.9
3	灭多威	1	5.3	4.5	4.9	5.5	5.4	4.9	5.1	5.0	102
		2	6.0	5.8	5.9	6.1	5.9	4.9	5.8	5.0	115
		3	4.6	4.6	4.5	4.9	4.4	4.9	4.6	5.0	92.6
		4	4.5	4.6	4.5	4.6	4.9	4.8	4.7	5.0	93.0
		5	4.5	4.5	4.6	4.8	4.1	4.7	4.5	5.0	90.7
4	羟基克百威	1	4.9	4.4	5.3	4.8	4.4	5.4	4.9	5.0	97.2
		2	7.3	7.5	7.7	6.9	6.7	6.4	7.1	5.0	141
		3	4.9	4.5	5.3	5.0	4.5	4.9	4.8	5.0	96.8
		4	4.6	5.1	4.8	5.0	4.3	4.3	4.7	5.0	93.5
		5	4.7	4.4	4.6	4.4	4.4	4.2	4.4	5.0	88.6
5	涕灭威	1	4.8	4.4	5.1	5.2	5.1	5.2	5.0	5.0	99.5
		2	5.4	5.2	5.5	5.0	5.7	4.7	5.3	5.0	105
		3	4.4	4.5	4.3	4.6	4.1	4.6	4.4	5.0	88.5
		4	4.3	4.4	4.3	4.4	4.2	4.6	4.4	5.0	87.0
		5	4.1	4.2	4.1	4.1	3.9	4.4	4.1	5.0	82.7
6	残杀威	1	4.6	4.3	4.9	4.8	5.1	5.1	4.8	5.0	95.9
		2	5.7	5.5	5.7	5.3	5.7	5.0	5.5	5.0	110
		3	4.5	4.7	4.4	4.8	4.3	4.7	4.6	5.0	91.7
		4	4.4	4.6	4.6	4.8	4.4	4.8	4.6	5.0	91.8
		5	4.3	4.3	4.3	4.3	4.2	4.5	4.3	5.0	86.0
7	克百威	1	4.9	4.9	5.3	4.9	4.6	5.0	4.9	5.0	98.7
		2	6.1	6.0	6.2	5.7	5.9	5.5	5.9	5.0	118
		3	4.8	4.7	4.7	4.9	4.4	4.9	4.7	5.0	94.4
		4	4.4	4.6	4.7	4.8	4.4	4.7	4.6	5.0	92.1
		5	4.5	4.3	4.6	4.1	4.2	4.5	4.4	5.0	87.4
8	甲萘威	1	5.2	5.0	4.7	5.4	5.4	4.7	5.1	5.0	101
		2	5.8	5.9	5.9	5.3	4.7	5.0	5.4	5.0	109
		3	4.8	4.8	4.8	4.9	4.6	4.3	4.7	5.0	93.5

		4	4.7	4.6	4.7	4.9	4.6	4.3	4.6	5.0	92.4
		5	4.5	4.4	4.5	4.6	4.4	4.1	4.4	5.0	88.2
9	异丙威	1	5.3	4.6	5.1	4.7	4.6	5.2	4.9	5.0	98.2
		2	6.6	5.9	6.7	6.6	6.8	5.9	6.4	5.0	128
		3	4.4	4.6	4.4	4.6	4.1	4.8	4.5	5.0	89.8
		4	4.2	4.5	4.4	4.5	4.2	4.5	4.4	5.0	87.9
		5	4.2	4.2	4.1	4.1	3.9	4.2	4.1	5.0	82.6
10	甲硫威	1	4.6	4.7	5.1	5.1	4.4	4.6	4.8	5.0	95.2
		2	5.1	5.5	5.4	5.0	4.4	4.7	5.0	5.0	100
		3	4.9	4.9	4.7	4.9	4.5	4.1	4.7	5.0	93.0
		4	4.9	4.7	4.9	4.9	4.7	4.2	4.7	5.0	93.5
		5	4.4	4.2	4.2	4.6	4.2	3.8	4.3	5.0	85.0

附表 1-4.2 浸出液基体加标的准确度测试原始数据 (µg/L)

10.0 µg/L 加标样品											
编号	化合物名称	实验室号	测定值						平均值	加标量	加标回收率%
			平行样-1	平行样-2	平行样-3	平行样-4	平行样-5	平行样-6			
1	涕灭威亚砷	1	8.5	8.2	9.2	8.6	11.0	10.7	9.4	10.0	93.7
		2	7.8	6.9	7.1	7.2	7.7	6.8	7.3	10.0	72.6
		3	5.5	6.0	5.9	6.2	6.1	6.3	6.0	10.0	59.9
		4	8.7	7.6	7.7	8.1	9.3	7.8	8.2	10.0	81.8
		5	9.6	8.2	8.0	8.7	8.7	7.7	8.5	10.0	84.5
2	涕灭威砷	1	10.2	8.9	11.3	9.2	10.8	10.8	10.2	10.0	102
		2	9.7	9.6	10.3	10.1	11.6	9.9	10.2	10.0	102
		3	7.9	8.1	7.3	7.1	9.5	8.2	8.0	10.0	80.0
		4	9.9	10.5	11.3	11.3	12.5	10.8	11.0	10.0	110
		5	9.7	10.1	10.9	10.7	12.1	10.5	10.7	10.0	107
3	灭多威	1	10.7	8.2	11.1	8.3	10.7	10.8	10.0	10.0	99.7
		2	8.2	9.1	10.0	9.7	11.0	9.5	9.6	10.0	95.8
		3	7.8	7.9	7.2	7.1	9.2	8.1	7.9	10.0	78.6
		4	10.1	10.5	11.3	11.2	10.4	10.8	10.7	10.0	107
		5	9.9	10.1	11.1	10.9	12.3	10.6	10.8	10.0	108
4	羟基克百威	1	9.7	8.7	8.2	9.9	10.7	10.5	9.6	10.0	79.1
		2	8.9	9.9	9.5	10.8	10.8	9.3	9.9	10.0	98.8
		3	7.7	8.0	7.3	7.1	9.2	8.2	7.9	10.0	96.2
		4	12.4	12.6	14.3	13.7	15.6	13.5	13.7	10.0	137
		5	12.1	12.5	13.7	13.7	14.9	13.0	13.3	10.0	133
5	涕灭威	1	9.8	8.8	10.5	8.4	10.8	10.9	9.9	10.0	96.2
		2	8.9	9.0	10.4	10.0	11.3	9.9	9.9	10.0	98.8
		3	7.5	7.6	7.0	6.7	9.2	8.0	7.7	10.0	79.1
		4	9.0	9.4	10.4	9.4	11.5	10.0	9.9	10.0	137
		5	8.7	9.2	10.1	9.9	11.0	9.7	9.8	10.0	97.5
6	残杀威	1	10.1	8.9	8.2	10.4	10.1	9.8	9.6	10.0	98.7
		2	8.8	8.8	10.1	9.6	11.1	9.6	9.7	10.0	99.1
		3	7.8	7.8	7.2	7.1	9.5	8.2	7.9	10.0	76.6
		4	9.4	9.6	10.4	10.4	11.6	10.0	10.2	10.0	99.4
		5	9.1	9.4	10.2	10.1	11.3	9.8	10.0	10.0	99.5
7	克百威	1	9.4	8.8	10.5	9.2	9.9	10.6	9.7	10.0	95.8
		2	9.3	9.5	10.5	11.9	11.5	9.9	10.4	10.0	96.9
		3	7.6	7.9	7.2	7.1	9.3	8.0	7.9	10.0	79.4
		4	10.0	10.2	11.2	11.1	12.4	10.8	11.0	10.0	102
		5	9.6	9.9	11.0	10.8	12.1	10.5	10.6	10.0	106
8	甲萘威	1	10.2	9.9	10.5	9.4	10.4	10.6	10.2	10.0	97.3
		2	8.6	8.8	9.5	9.1	10.7	9.2	9.3	10.0	104
		3	7.8	8.0	7.3	7.1	9.4	8.0	7.9	10.0	78.5

		4	9.4	9.8	10.8	10.6	11.9	10.2	10.4	10.0	110
		5	9.1	9.5	10.4	10.3	11.5	10.0	10.1	10.0	101
9	异丙威	1	9.7	9.9	8.8	10.3	10.8	9.5	9.8	10.0	102
		2	10.0	10.4	11.2	10.6	12.4	10.9	10.9	10.0	93.1
		3	7.6	8.0	7.2	7.0	9.5	8.1	7.9	10.0	79.1
		4	9.8	10.2	11.2	10.9	12.2	10.7	10.8	10.0	104
		5	9.5	9.8	10.8	10.6	11.8	10.3	10.5	10.0	105
10	甲硫威	1	9.1	8.1	8.8	11.3	10.8	11.1	9.9	10.0	98.3
		2	8.7	9.2	10.1	9.7	11.1	9.4	9.7	10.0	109
		3	7.6	7.9	7.2	7.1	9.6	8.1	7.9	10.0	78.9
		4	9.8	10.2	11.2	10.9	12.2	10.7	10.8	10.0	108
		5	8.8	9.2	10.0	10.0	11.0	9.6	9.8	10.0	97.6

0.17 µg/L 加标样品

编号	化合物名称	实验室号	测定值						平均值	加标量	加标回收率%
			平行样-1	平行样-2	平行样-3	平行样-4	平行样-5	平行样-6			
1	涕灭威亚砷	1	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.17	102
		2	0.1	0.2	0.1	0.1	0.1	0.2	0.1	0.17	85.0
		3	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.17	63.5
		4	0.1	0.1	0.2	0.1	0.1	0.1	0.1	0.17	80.2
		5	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.17	77.5
2	涕灭威砷	1	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.17	100
		2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.17	98.2
		3	0.1	0.2	0.1	0.1	0.1	0.2	0.1	0.17	83.8
		4	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.17	112
		5	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.17	107
3	灭多威	1	0.2	0.1	0.2	0.1	0.2	0.2	0.2	0.17	95.2
		2	0.1	0.2	0.1	0.1	0.1	0.2	0.1	0.17	84.4
		3	0.1	0.2	0.1	0.1	0.1	0.2	0.1	0.17	78.4
		4	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.17	106
		5	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.17	104
4	羟基克百威	1	0.2	0.1	0.2	0.2	0.1	0.2	0.2	0.17	96.4
		2	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.17	73.7
		3	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.17	65.9
		4	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.17	110
		5	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.17	104
5	涕灭威	1	0.2	0.2	0.2	0.1	0.2	0.2	0.2	0.17	99.4
		2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.17	102
		3	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.17	68.3
		4	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.17	102
		5	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.17	99.1
6	残杀威	1	0.2	0.1	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.17	100
		2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.17	113
		3	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.17	48.0
		4	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.17	120
		5	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.17	117
7	克百威	1	0.2	0.1	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.17	97.0
		2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.17	96.4
		3	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.17	80.2
		4	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.17	105
		5	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.17	103
8	甲萘威	1	0.2	0.1	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.17	98.8
		2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.1	0.2	0.2	0.17	92.2
		3	0.1	0.2	0.1	0.1	0.1	0.2	0.1	0.17	82.0
		4	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.17	105.4
		5	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.17	102

9	异丙威	1	0.2	0.1	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.17	97.0	
		2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.17	110
		3	0.1	0.2	0.1	0.1	0.1	0.1	0.2	0.1	0.17	82.0
		4	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.17	108
		5	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.17	105
10	甲硫威	1	0.2	0.1	0.2	0.2	0.1	0.2	0.2	0.17	97.0	
		2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.17	97.0
		3	0.1	0.2	0.1	0.1	0.1	0.1	0.2	0.1	0.17	83.2
		4	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.17	103
		5	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.17	97.5

2 方法验证数据汇总

2.1 方法检出限、测定下限汇总

附表 2-1 方法检测限和测定下限汇总表 (μg/kg)

固体废物	编号	1		2		3		4		5	
	实验	涕灭威亚砷		涕灭威砷		灭多威		羟基克百威		涕灭威	
	室号	检测限	测定下限	检测限	测定下限	检测限	测定下限	检测限	测定下限	检测限	测定下限
	1	1.1	4.4	1.3	5.2	1.1	4.4	1.3	5.2	1.0	4.0
	2	1.0	4.0	1.2	4.8	1.4	5.6	1.7	6.8	1.2	4.8
	3	1.1	4.4	1.3	5.2	0.7	2.8	1.0	4.0	0.9	3.6
	4	1.9	7.6	1.0	4.0	0.8	3.2	1.0	4.0	0.8	3.2
	5	1.6	6.4	1.2	4.8	1.1	4.4	0.8	3.2	0.9	3.6
	编号	6		7		8		9		10	
	实验	残杀威		克百威		甲萘威		异丙威		甲硫威	
	室号	检测限	测定下限	检测限	测定下限	检测限	测定下限	检测限	测定下限	检测限	测定下限
1	1.2	4.8	1.0	4.0	1.0	4.0	1.3	5.2	1.2	4.8	
2	0.9	3.6	0.9	3.6	2.3	9.2	1.4	5.6	1.5	6.0	
3	0.8	3.2	0.9	3.6	0.8	3.2	1.0	4.0	1.1	4.4	
4	0.8	3.2	0.6	2.4	0.8	3.2	0.8	3.2	0.9	3.6	
5	0.9	3.6	1.0	4.0	0.8	3.2	0.9	3.6	0.9	3.6	
固废浸出液	编号	1		2		3		4		5	
	实验	涕灭威亚砷		涕灭威砷		灭多威		羟基克百威		涕灭威	
	室号	检测限	测定下限	检测限	测定下限	检测限	测定下限	检测限	测定下限	检测限	测定下限
	1	0.1	0.4	0.1	0.4	0.1	0.4	0.1	0.4	0.1	0.4
	2	0.1	0.4	0.1	0.4	0.1	0.4	0.1	0.4	0.1	0.4
	3	0.1	0.4	0.1	0.4	0.1	0.4	0.1	0.4	0.1	0.4
	4	0.1	0.4	0.1	0.4	0.1	0.4	0.1	0.4	0.1	0.4
	5	0.1	0.4	0.1	0.4	0.1	0.4	0.1	0.4	0.1	0.4
	编号	6		7		8		9		10	
	实验	残杀威		克百威		甲萘威		异丙威		甲硫威	
	室号	检测限	测定下限	检测限	测定下限	检测限	测定下限	检测限	测定下限	检测限	测定下限
1	0.1	0.4	0.1	0.4	0.1	0.4	0.1	0.4	0.1	0.4	
2	0.1	0.4	0.1	0.4	0.1	0.4	0.1	0.4	0.1	0.4	
3	0.1	0.4	0.1	0.4	0.1	0.4	0.1	0.4	0.1	0.4	
4	0.1	0.4	0.1	0.4	0.1	0.4	0.1	0.4	0.1	0.4	
5	0.1	0.4	0.1	0.4	0.1	0.4	0.1	0.4	0.1	0.4	

2.2 方法精密度数据汇总

附表 2-2.1 不同浓度固废样品（500 μg/kg、5.0μg/kg）的重现性和再现性限（μg/kg）

500 μg/kg												
编号	化合物名称		实验室 1	实验室 2	实验室 3	实验室 4	实验室 5	\bar{x}	S'	RSD'	重现性 r	再现性 R
1	涕灭威亚砷	\bar{x}_i	517	517	530	471	520	511	23.1	4.5	78.6	95.6
		S_i	39.5	21.3	26.8	19.3	28.9					
		RSD_i	7.6	4.1	5.1	4.1	5.6					
2	涕灭威砷	\bar{x}_i	473	505	432	428	425	453	35.3	7.8	62.6	114
		S_i	21.5	27.1	20.4	20.5	21.5					
		RSD_i	4.6	5.4	4.7	4.8	5.1					
3	灭多威	\bar{x}_i	456	486	425	424	422	443	27.9	6.3	59.3	94.3
		S_i	13.6	24.8	18.9	20.1	26.0					
		RSD_i	3.0	5.1	4.5	4.7	6.2					
4	羟基克百威	\bar{x}_i	464	465	433	425	426	443	20.3	4.6	69.7	84.3
		S_i	24.0	24.1	24.2	25.6	26.5					
		RSD_i	5.2	5.2	5.6	6.0	6.2					
5	涕灭威	\bar{x}_i	521	498	409	403	399	446	58.8	13.2	72.0	177
		S_i	31.0	27.0	21.5	21.9	25.9					
		RSD_i	5.9	5.4	5.2	5.4	6.5					
6	残杀威	\bar{x}_i	480	488	417	414	402	440	40.5	9.2	67.1	128
		S_i	36.2	21.4	19.2	19.0	19.4					
		RSD_i	7.5	4.4	4.6	4.6	4.8					

编号	化合物名称		实验室	实验室	实验室	实验室	实验室	\bar{x}	S'	RSD'	重现性 r	再现性 R
			1	2	3	4	5					
7	克百威	\bar{x}_i	443	510	430	427	412	444	38.5	8.7	61.6	121
		S_i	26.7	22.4	20.1	20.1	19.8					
		RSD_i	6.0	4.4	4.7	4.7	4.8					
8	甲萘威	\bar{x}_i	469	467	432	423	424	443	23.2	5.2	61.7	85.2
		S_i	21.3	25.4	21.4	18.1	23.3					
		RSD_i	4.5	5.4	5.0	4.3	5.5					
9	异丙威	\bar{x}_i	438	524	403	395	394	431	54.9	12.8	72.7	167
		S_i	27.2	27.8	17.4	29.9	25.6					
		RSD_i	6.2	5.3	4.3	7.6	6.5					
10	甲硫威	\bar{x}_i	451	489	439	426	424	446	26.7	6.0	60.4	92.2
		S_i	11.4	22.3	25.7	18.8	26.3					
		RSD_i	2.5	4.6	5.8	4.4	6.2					
5.0 µg/kg												
1	涕灭威亚砷	\bar{x}_i	5.1	7.0	5.5	5.4	5.5	5.7	0.7	12.9	1.1	2.3
		S_i	0.3	0.3	0.3	0.6	0.4					
		RSD_i	5.3	4.6	5.7	11.5	7.3					
2	涕灭威砷	\bar{x}_i	5.0	6.0	4.9	4.7	4.5	5.0	0.6	11.0	0.9	1.7
		S_i	0.3	0.4	0.2	0.2	0.4					
		RSD_i	6.4	6.1	4.2	5.1	8.1					

5.0 µg/kg												
编号	化合物名称		实验室 1	实验室 2	实验室 3	实验室 4	实验室 5	\bar{x}	S'	RSD'	重现性 r	再现性 R
3	灭多威	\bar{x}_i	5.1	5.8	4.6	4.7	4.5	4.9	0.5	10.3	0.9	1.6
		S_i	0.4	0.5	0.2	0.2	0.2					
		RSD_i	7.2	7.9	4.8	3.6	5.0					
4	羟基克百威	\bar{x}_i	4.9	7.1	4.8	4.7	4.4	5.2	1.1	20.8	1.0	3.1
		S_i	0.4	0.5	0.3	0.3	0.2					
		RSD_i	8.5	7.1	6.5	6.7	4.0					
5	涕灭威	\bar{x}_i	5.0	5.3	4.4	4.4	4.1	4.6	0.5	10.0	0.7	1.4
		S_i	0.3	0.4	0.2	0.1	0.2					
		RSD_i	6.4	7.2	4.3	3.1	3.9					
6	残杀威	\bar{x}_i	4.8	5.5	4.6	4.6	4.3	4.8	0.4	9.4	0.6	1.4
		S_i	0.3	0.3	0.2	0.2	0.1					
		RSD_i	6.3	5.4	4.2	3.3	2.4					
7	克百威	\bar{x}_i	4.9	5.9	4.7	4.6	4.4	4.9	0.6	11.9	0.6	1.7
		S_i	0.2	0.3	0.2	0.2	0.2					
		RSD_i	4.9	4.6	4.3	3.8	4.8					
8	甲萘威	\bar{x}_i	5.1	5.4	4.7	4.6	4.4	4.8	0.4	8.4	0.9	1.4
		S_i	0.3	0.5	0.2	0.2	0.2					
		RSD_i	6.3	9.3	4.6	4.2	3.8					

编号	化合物名称		实验室	实验室	实验室	实验室	实验室	= \bar{x}	S'	RSD'	重现性 r	再现性 R
			1	2	3	4	5					
9	异丙威	\bar{x}_i	4.9	6.4	4.5	4.4	4.1	4.9	0.9	18.7	0.8	2.6
		S_i	0.3	0.4	0.3	0.2	0.1					
		RSD_i	6.9	6.4	5.5	3.9	3.5					
10	甲硫威	\bar{x}_i	4.8	5.0	4.7	4.7	4.3	4.7	0.3	5.8	0.9	1.1
		S_i	0.3	0.4	0.3	0.3	0.3					
		RSD_i	6.2	8.4	6.2	5.6	6.3					

附表 2-1.2 不同浓度固废浸出液的重现性和再现性限统计原始数据 ($\mu\text{g/L}$)

10.0 $\mu\text{g/L}$												
编号	化合物名称		实验室	实验室	实验室	实验室	实验室	= \bar{x}	S'	RSD'	重现性 r	再现性 R
			1	2	3	4	5					
1	涕灭威亚砷	\bar{x}_i	9.4	7.3	6.0	8.2	8.5	7.9	1.3	16.3	2.0	4.0
		S_i	1.2	0.4	0.3	0.7	0.7					
		RSD_i	12.8	5.9	4.7	8.3	7.8					
2	涕灭威砷	\bar{x}_i	10.2	10.2	8.0	11.0	10.7	10.0	1.2	11.8	2.4	4.0
		S_i	1.0	0.7	0.9	0.9	0.8					
		RSD_i	9.4	7.2	10.6	7.8	7.7					
3	灭多威	\bar{x}_i	10.0	9.6	7.9	10.7	10.8	9.8	1.2	12.2	2.6	4.1
		S_i	1.3	1.0	0.8	0.5	0.9					
		RSD_i	13.4	10.0	9.7	4.5	8.2					
4	羟基克百威	\bar{x}_i	9.6	9.9	7.9	13.7	13.3	10.9	2.5	23.1	2.7	7.4
		S_i	1.0	0.8	0.8	1.2	1.0					
		RSD_i	10.3	8.1	9.5	8.4	7.6					

5	涕灭威	\bar{x}_i	9.9	9.9	7.7	9.9	9.8	9.4	1.0	10.5	2.6	3.6
		S_i	1.1	0.9	0.9	0.9	0.8					
		RSD_i	10.8	9.2	11.2	9.1	8.3					
6	残杀威	\bar{x}_i	9.6	9.7	7.9	10.2	10.0	9.5	0.9	9.4	2.1	3.2
		S_i	0.9	0.9	0.9	0.8	0.1					
		RSD_i	8.9	9.0	10.9	7.6	7.6					

编号	化合物名称		实验室 1	实验室 2	实验室 3	实验室 4	实验室 5	\bar{x}	S'	RSD'	重现性 r	再现性 R
7	克百威	\bar{x}_i	9.7	10.4	7.9	11.0	10.6	9.9	1.2	12.5	2.5	4.1
		S_i	0.7	1.1	0.8	0.9	0.9					
		RSD_i	7.5	10.2	10.3	7.9	8.2					
8	甲萘威	\bar{x}_i	10.2	9.3	7.9	10.4	10.1	9.6	1.0	10.8	2.1	3.5
		S_i	0.5	0.7	0.8	0.9	0.8					
		RSD_i	4.4	7.8	10.2	8.3	8.0					
9	异丙威	\bar{x}_i	9.8	10.9	7.9	10.8	10.5	10.0	1.3	12.5	2.3	4.1
		S_i	0.7	0.8	0.9	0.8	0.8					
		RSD_i	7.0	7.7	11.1	7.8	7.7					
10	甲硫威	\bar{x}_i	9.9	9.7	7.9	10.2	9.8	9.5	0.9	9.5	2.7	3.5
		S_i	1.4	0.8	0.9	0.8	0.8					
		RSD_i	13.8	8.4	11.4	8.0	11					
0.17 $\mu\text{g/L}$												
1	涕灭威 亚砷	\bar{x}_i	0.2	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.02	16.1	0.03	0.07

		S_i	0.01	8.59×10^{-3}	0.01	0.01	0.01					
		RSD_i	6.3	6.0	11.7	8.8	9.3					
2	涕灭威 砒	\bar{x}_i	0.2	0.2	0.1	0.2	0.2	0.2	0.02	11.4	0.05	0.07
		S_i	9.20×10^{-3}	0.01	0.02	0.02	0.02					
		RSD_i	5.5	8.4	12.6	11.3	9.9					

编号	化合物 名称		实验室	实验室	实验室	实验室	实验室	\bar{x}	S'	RSD'	重现性	再现性
			1	2	3	4	5				r	R
3	灭多威	\bar{x}_i	0.2	0.1	0.1	0.2	0.2	0.2	0.02	13.3	0.05	0.07
		S_i	0.02	0.01	0.01	0.01	0.02					
		RSD_i	13.6	6.9	10.3	8.1	10.7					
4	羟基克 百威	\bar{x}_i	0.2	0.1	0.1	0.2	0.2	0.2	0.03	21.0	0.04	0.09
		S_i	0.02	6.56×10^{-3}	0.01	0.02	0.01					
		RSD_i	16.0	5.3	9.3	10.2	5.8					
5	涕灭威	\bar{x}_i	0.2	0.2	0.1	0.2	0.2	0.2	0.03	17.0	0.04	0.08
		S_i	0.02	0.01	0.01	0.01	0.01					
		RSD_i	12.2	8.7	10.0	8.3	7.4					
6	残杀威	\bar{x}_i	0.2	0.2	0.1	0.2	0.2	0.2	0.05	30.2	0.03	0.14
		S_i	0.01	9.11×10^{-3}	4.86×10^{-3}	0.01	0.01					
		RSD_i	8.0	4.8	6.1	6.7	5.6					
7	克百威	\bar{x}_i	0.2	0.2	0.1	0.2	0.2	0.2	0.02	11.7	0.03	0.06
		S_i	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01					

		RSD_i	9.1	6.8	7.6	7.8	6.9					
8	甲萘威	\bar{x}_i	0.2	0.2	0.1	0.2	0.2	0.2	0.02	9.9	0.04	0.05
		S_i	0.02	9.29×10^{-3}	0.01	0.01	0.01					
		RSD_i	12.3	6.1	8.4	6.8	6.4					

编号	化合物名称		实验室 1	实验室 2	实验室 3	实验室 4	实验室 5	\bar{x}	S'	RSD'	重现性 r	再现性 R
9	异丙威	\bar{x}_i	0.2	0.2	0.1	0.2	0.2	0.2	0.02	10.6	0.04	0.06
		S_i	0.02	0.01	0.01	0.01	0.01					
		RSD_i	10.1	6.8	9.2	6.7	6.6					
10	甲硫威	\bar{x}_i	0.2	0.2	0.1	0.2	0.2	0.2	0.01	6.9	0.04	0.04
		S_i	0.02	0.01	0.01	0.01	0.01					
		RSD_i	11.0	6.6	8.3	7.3	6.6					

2.3 方法准确度数据汇总

附表 2-2.1 固体废物加标测定的准确度测试数据汇总

500 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 加标样品									
编号	化合物名称	P_i					$\bar{P}_{\%}$	$S_{\bar{P}}$	$\bar{P} \pm 2 S_{\bar{P}}$
		实验室 1	实验室 2	实验室 3	实验室 4	实验室 5			
1	涕灭威亚砷	103	103	106	94.1	104	102	4.6	102 \pm 9.2
2	涕灭威砷	94.6	101	86.5	85.6	84.9	90.5	7.1	90.5 \pm 14.2
3	灭多威	91.2	97.1	85.1	84.8	84.3	88.5	5.6	88.5 \pm 11.2
4	羟基克百威	92.8	93.0	86.6	85.0	85.2	88.5	4.1	88.5 \pm 8.2
5	涕灭威	104	99.7	81.8	80.5	79.8	89.2	11.8	89.2 \pm 23.6
6	残杀威	96.0	97.7	83.5	82.8	80.4	88.1	8.1	88.1 \pm 16.2
7	克百威	88.6	102	86.0	85.4	82.3	88.9	7.7	88.9 \pm 15.4
8	甲萘威	93.8	93.4	86.3	84.6	84.8	88.6	4.6	88.6 \pm 9.2
9	异丙威	87.6	105	80.6	79.0	78.7	86.1	11.0	86.1 \pm 22.0
10	甲硫威	90.2	97.9	87.8	85.1	84.8	89.2	5.3	89.2 \pm 10.6
5.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 加标样品									
1	涕灭威亚砷	102	139	110	107	109	114	14.7	114 \pm 29.4
2	涕灭威砷	99.2	119	96.9	94.8	90.9	100	11.0	100 \pm 22.0
3	灭多威	102	115	92.6	93.0	90.7	98.7	10.2	98.7 \pm 20.4

4	羟基克百威	97.2	141	96.8	93.5	88.6	104	21.5	104±43.0
5	涕灭威	99.5	105	88.5	87.0	82.7	92.6	9.3	92.6±18.6
6	残杀威	95.9	110	91.7	91.8	86.0	95.0	8.9	95.0±17.8
7	克百威	98.7	118	94.4	92.1	87.4	98.1	11.8	98.1±23.6
8	甲萘威	101	109	93.5	92.4	88.2	96.8	8.2	96.8±16.4
9	异丙威	98.1	128	89.8	87.9	82.6	97.4	18.2	97.4±36.4
10	甲硫威	95.2	100	93.0	93.5	85.0	93.4	5.5	93.4±11.0

附表 2-2.2 浸出液基体加标测定的准确度测试数据汇总

10.0 µg/L 加标样品									
编号	化合物名称	P_i					$\bar{P} \%$	$S_{\bar{P}}$	$\bar{P} \pm 2S_{\bar{P}}$
		实验室 1	实验室 2	实验室 3	实验室 4	实验室 5			
1	涕灭威亚砷	93.7	72.6	59.9	81.8	84.5	78.5	12.8	78.5±25.6
2	涕灭威砷	102	102	80.0	110	107	100	11.8	100±23.6
3	灭多威	99.7	95.8	78.6	107	108	97.8	11.9	97.8±23.8
4	羟基克百威	79.1	98.8	96.2	137	133	109	25.2	109±50.4
5	涕灭威	96.2	98.8	79.1	137	97.5	102	21.3	102±42.6
6	残杀威	98.7	99.1	76.6	99.4	99.5	94.7	10.1	94.7±20.2
7	克百威	95.8	96.9	79.4	102	106	96.1	10.2	96.1±20.4
8	甲萘威	97.3	104.0	78.5	110	101	98.2	12.0	98.2±24.0
9	异丙威	102	93.1	79.1	104	105	96.6	10.8	96.6±21.6
10	甲硫威	98.3	109.0	78.9	108	97.6	98.4	12.1	98.4±24.2
0.17 µg/L 加标样品									
1	涕灭威亚砷	102	85.0	63.5	80.2	77.5	81.7	14.1	81.7±28.2
2	涕灭威砷	100	98.2	83.8	112	107	100	10.7	100.2±21.4
3	灭多威	95.2	84.4	78.4	106	104	93.6	12.1	93.6±24.2
4	羟基克百威	96.4	73.7	65.9	110	104	89.8	19.1	89.8±38.2
5	涕灭威	99.4	102	68.3	102	99.1	94.2	14.6	94.2±29.2
6	残杀威	100	113	48.0	120	117	99.5	29.8	99.5±59.6
7	克百威	97.0	96.4	80.2	105	102	96.3	9.8	96.3±19.6
8	甲萘威	98.8	92.2	82.0	105	102	96.0	9.2	96.0±18.4
9	异丙威	97.0	110	82.0	108	105	100	11.4	100.3±22.8
10	甲硫威	97.0	97.0	83.2	103	97.5	95.5	7.3	95.5±14.6

3 方法验证结论

对 5 家实验室方法验证结果的检出限及测定下限进行统计分析，结果见附表 3.1-3.2。
对 5 家实验室方法验证结果中的实际样品的重复性限、再现性限及加标回收率进行统计分析，其结果见附表 3.1-3.2。

附表 3.1 固体废物方法性能数据汇总表

编号	化合物名称	检测限 µg/kg	测定下限 µg/kg	加标浓度 µg/kg	重现性 µg/kg	再现性 µg/kg	加标回收率%
1	涕灭威亚砷	2	8	500.0	78.6	95.6	102±9.2

				5.0	1.1	2.3	114±29.4
2	涕灭威砒	2	8	500.0	62.6	114	90.5±14.2
				5.0	0.9	1.7	100±22.0
3	灭多威	2	8	500.0	59.3	94.3	88.5±11.2
				5.0	0.9	1.6	98.7±20.4
4	羟基克百威	2	8	500.0	69.7	84.3	88.5±8.2
				5.0	1.0	3.1	104±43.0
5	涕灭威	2	8	500.0	72.0	177	89.2±23.6
				5.0	0.7	1.4	92.6±18.6
6	残杀威	2	8	500.0	67.1	128	88.1±16.2
				5.0	0.6	1.4	95.0±17.8
7	克百威	2	8	500.0	61.6	121	88.9±15.4
				5.0	0.6	1.7	98.1±23.4
8	甲萘威	3	12	500.0	61.7	85.2	88.6±9.2
				5.0	0.9	1.4	96.8±16.4
9	异丙威	2	8	500.0	72.7	167	86.1±22.0
				5.0	0.8	2.6	97.4±36.4
10	甲硫威	2	8	500.0	60.4	92.2	89.2±10.6
				5.0	0.9	1.1	93.4±11.0

附表 3.2 浸出液方法性能数据汇总表

编号	化合物名称	检测限 µg/L	测定下限 µg/L	加标浓度 µg/L	重现性 µg/L	再现性 µg/L	加标回收率%
1	涕灭威亚砒	0.1	0.4	10.0	2.0	4.0	78.5±25.6
				0.17	0.03	0.07	81.7±28.2
2	涕灭威砒	0.1	0.4	10.0	2.4	4.0	100±23.6
				0.17	0.05	0.07	100.2±21.4
3	灭多威	0.1	0.4	10.0	2.6	4.1	97.8±23.8
				0.17	0.04	0.07	93.6±24.2
4	羟基克百威	0.1	0.4	10.0	2.7	7.4	109±50.4
				0.17	0.04	0.09	89.8±38.2
5	涕灭威	0.1	0.4	10.0	2.6	3.6	102±42.6
				0.17	0.04	0.08	94.2±29.2
6	残杀威	0.1	0.4	10.0	2.1	3.2	94.7±20.2
				0.17	0.03	0.14	99.5±59.6
7	克百威	0.1	0.4	10.0	2.45	4.1	96.1±20.4
				0.17	0.03	0.06	96.3±19.6
8	甲萘威	0.1	0.4	10.0	2.1	3.5	98.2±24.0
				0.17	0.04	0.05	96.0±18.4
9	异丙威	0.1	0.4	10.0	2.3	4.1	96.6±21.6
				0.17	0.04	0.06	100±22.8
10	甲硫威	0.1	0.4	10.0	2.7	3.5	98.4±24.2
				0.17	0.04	0.04	95.5±14.6

3.1 固体废物

检出限和测定下限：当样品量为 10 克时，目标物的方法检出限为 2~3 µg/kg，测定下限为 8~12 µg/kg。

精密度：5 家实验室分别对 500.0 µg/kg 和 5.0 µg/kg 的统一样品进行了测定，实验室内相对标准偏差范围分别为：2.5~7.6%、2.4~11.5%；实验室间相对标准偏差范围分别为：4.5~13.2%、5.8~20.8%；重复性限范围分别为：59.3~78.6µg/kg、0.6~1.1µg/kg；再现性限范围分别为：84.3~177 µg/kg、1.1~3.1 µg/kg。

准确度：5 家实验室对 10 g 固体样品进行了加标分析测定，加标量分别为 500.0 µg/kg、5.0 µg/kg，加标回收率范围分别为：86.1±22.0%~102±9.2%、92.6±18.6%~114±29.4%。

3.2 固废浸出液

检出限和测定下限：当样品量为 300 ml 时，目标物的方法检出限为 0.1 $\mu\text{g/L}$ ，测定下限为 0.4 $\mu\text{g/L}$ 。

精密度：5 家实验室分别对 10.0 $\mu\text{g/L}$ 、0.17 $\mu\text{g/L}$ 的统一样品进行了测定，实验室内相对标准偏差范围分别为：4.4~13.8%、4.8~16.0%；实验室间相对标准偏差范围分别为：9.4~23.1%、6.9~30.2%；重复性限范围分别为：2.0~2.7 $\mu\text{g/L}$ 、0.03~0.05 $\mu\text{g/L}$ ；再现性限范围分别为：3.2~7.4 $\mu\text{g/L}$ 、0.04~0.14 $\mu\text{g/L}$ 。

5 家实验室对 300 ml 固废浸出液样品进行加标测定，加标量分别为 10.0 $\mu\text{g/L}$ 、0.17 $\mu\text{g/L}$ ，加标回收率范围分别为 78.5 \pm 25.6%~109 \pm 50.4%、81.7 \pm 28.2%~100 \pm 22.8%。

方法的检出限、重复性限及再现性限、准确度等均满足国家标准制定相关质量控制要求。