

附件 7

**《土壤和沉积物 氨基甲酸酯类农药的
测定 液相色谱-串联质谱法》
(征求意见稿)**

编制说明

《土壤和沉积物 氨基甲酸酯类农药的测定
液相色谱-串联质谱法》编制组

二〇一五年十月

项目名称：土壤和沉积物 氨基甲酸酯类农药的测定 液相色谱-串联
质谱法

项目统一编号：1055

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：王静 刘铮铮 庞晓露 潘荷芳 刘劲松 叶伟红

标准所技术管理负责人：李敏、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 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 氨基甲酸酯类农药分析方法发展趋势及本方法参照的标准.....	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.....	9
5 方法研究报告.....	11
5.1 方法研究的目标.....	11
5.2 方法原理.....	11
5.3 试剂和材料.....	12
5.4 仪器和设备.....	13
5.5 样品.....	13
5.6 分析步骤.....	15
5.7 质量控制与质量保证.....	25
5.8 注意事项.....	25
6 方法验证.....	26
7 与开题报告的差异说明.....	27
8 参考文献.....	27
附录一：方法验证报告.....	30

《土壤和沉积物 氨基甲酸酯类农药的测定 液相色谱-串联质谱法》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《土壤、沉积物 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 1055，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，1055 标准拆分为《土壤、沉积物 氨基甲酸酯类农药的测定 液相色谱-串联质谱法》、《土壤、沉积物氨基甲酸酯类农药的测定 柱后衍生液相色谱法》、《土壤、沉积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《土壤、沉积物 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，进行土壤和沉积物样品萃取净化条件选择，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《土壤、沉积物 氨基甲酸酯类农药的测定 液相色谱-串联质谱法》、《土壤、沉积物氨基甲酸酯类农药的测定 柱后衍生液相色谱法》、《土壤、沉积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/T168）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 6 家有资质的单位开展了方法验证工作，6 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《土壤、沉积物 氨基甲酸酯类农药的测定 液相色谱-串联质谱法》验证报告、《土壤、沉积物 氨基甲酸酯类农药的测定 液相色谱-串联质谱法》的标准征求意见稿及编制说明征求意见稿。

2015年5月14日,在环保部科技司主持下,在杭州召开该标准的专家研讨会,根据会上专家意见,经修改后于2015年8月再次形成《土壤、沉积物 氨基甲酸酯类农药的测定 液相色谱-串联质谱法》征求意见稿及编制说明征求意见稿。

2 标准制修订的必要性分析

2.1 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。氨基甲酸酯类农药毒作用机理与有机磷农药相似,主要是抑制胆碱酯酶活性,使酶活性中心丝氨酸的羟基被氨基甲酰化,因而失去酶对乙酰胆碱的水解能力。该农药急性中毒时,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。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。表2.1为本标准涉及目标物性质列表。

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	灭多威	Methomyl	16752~77~5	C ₅ H ₁₀ N ₂ O ₂ S	58	78~79	6.65mPa	急性经口: 17~24mg/kg
2	杀线威	oxamyl	23135~22~0	C ₇ H ₁₃ N ₃ O ₃ S	280	101~103	0.051mPa	急性经口: 6.81mg/kg
3	二氧威	dioxacarb	6988~21~2	C ₁₁ H ₁₃ N ₃ O ₄	6	114~115	3×10~7mmhg	急性口服LD ₅₀ , 60~80mg/kg
4	克百威	carbofuran	1563~66~2	C ₁₂ H ₁₅ N ₃ O ₃	0.32	153	0.072mPa	急性经口: 8mg/kg
5	残杀威	propoxur	114~26~1	C ₁₁ H ₁₅ N ₃ O ₃	1.9	90	1.3 mPa	急性经口: 90mg/kg
6	甲萘威	carbaryl	63~25~2	C ₁₂ H ₁₁ N ₃ O ₂	0.12	142	3×10~5Pa	急性经口: 850mg/kg
7	抗蚜威	pirimicarb	23103~98~2	C ₁₁ H ₁₈ N ₄ O ₂	3	90	0.97 mPa	急性经口: 147mg/kg
8	恶虫威	bendiocarb	22781~23~3	C ₁₁ H ₁₃ N ₃ O ₄	0.28	124~128	4.6 mPa	急性经口: 40~156mg/kg
9	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: 0.093mg/kg
10	猛杀威	promecarb	2631~37~0	C ₁₂ H ₁₇ N ₃ O ₂	0.092	87~89	3×10~5Pa	急性口服LD ₅₀ , 75~108mg/kg
11	仲丁威	fenobucarb	3766~81~2	C ₁₂ H ₁₇ N ₃ O ₂	0.42	31~32	1.6 mPa	急性经口: 524mg/kg
12	甲硫威	methiocarb	2032~65~7	C ₁₁ H ₁₅ N ₃ O ₂ S	0.027	119	0.015 mPa	急性经口: 20mg/kg
13	棉铃威	alanycarb	83130~01~2	C ₁₇ H ₂₅ N ₃ O ₄ S ₂	0.02	47	<0.0047 mPa	急性口服LD ₅₀ 440mg/kg
14	苯硫威	fenothiocarb	62850~32~2	C ₁₃ H ₁₉ N ₃ O ₂ S	0.03	40~41	0.166 mPa	急性经口: 1150mg/kg
15	茚虫威	indoxacarb	144171~61~9	C ₂₂ H ₁₇ ClF ₃ N ₃ O ₇	<5×10~4	140	<0.01mpa	急性经口: >5000mg/kg

16	丙硫克百威	benfuracarb	82560~54~1	C20H30N2O5S	0.008	沸点110	26.6 μPa	急性经口: 138mg/kg
17	异丙威	isoprocarb	2631~40~5	C11H15NO2	0.265	93~96	2.8mpa	急性经口: 约450mg/kg
18	乙硫苯威	ethiofencarb	29973~13~5	C11H15NO2S	1.8	33.4	0.45mpa	急性经口: 约200mg/kg
19	呋线威	furathiocarb	65907~30~4	C18H26N2O5S	0.01	沸点160	0.084 mpa	急性经口: 137mgAl/kg
20	4~溴~3,5~二甲苯基~N~甲基氨基甲酸酯	4~bromo~3,5~dimethyl phenyl N~methylcarbamate	672~99~1	CH3NHCO2C6H2(CH3)2Br	/	/	/	/

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 GB3838~2002《地表水环境质量标准》规定了地表水中甲萘威的标准限值,GB5085.6~2007《危险废物鉴别标准》涉及灭多威、甲萘威、涕灭威的标准限值,GB/T5749~2006《生活饮用水卫生标准》规定了克百威的标准限值,具体见表 2.2。

表 2.2 一些标准限值 (mg/kg)

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
		食品中农药最大残留限量、农产品安全质量GB 2763-2014、GB 18406-2001	蔬菜	2
		食品中农药最大残留限量 GB 2763-2014	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
		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、氟草津、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
		食品中农药最大残留限量 GB 2763-2014	苹果、甘蓝类蔬菜	2
			花生油、棉籽油	0.01
			花生	0.02
		棉籽	0.1	
环境质量标准 (mg/L)				
7	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	/
8	克百威	生活饮用水卫生标准 GB5749-2006	饮用水	0.007
9	灭多威	危险废物鉴别标准 GB5085-2007	危险废物	/

“/”：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，土壤等固体样品中氨基甲酸酯前处理方法主要有以下：

1) 加速溶剂萃取技术。

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。该法是在较高温度（50~200℃）和压力条件（1000~3000psi, 1 psi=6.89kPa）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种氨基甲酸酯农药采用振荡法萃取。

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,其中二氧化碳是首选的萃取剂。氨基甲酸酯类农药具有热不稳定性的特点,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 280nm。样品经 SFE 处理后,再用液相色谱-紫外光度法测定^[6]。

1977 年 Moyer 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。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 $\mu\text{g}/\text{L}$,土样中检测限为 10~50 $\mu\text{g}/\text{kg}$,废水样品回收率为 78.3~87.7%,土壤样品回收率为 64.5~80.0%。EPA531.1 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 $\mu\text{g}/\text{L}$ 。该两种标准方法制定时间较早,已经不能满足欧盟 0.1 $\mu\text{g}/\text{L}$ 的要求,迫切需要对方法进行改进。

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，现在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0.02mL/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0.3~0.5mL/min，大气压化学电离的流速高达2mL/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0.5~3.0ng/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5~50pg，大气压化学电离正离子模式测定灵敏度稍低，约100~500pg，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OC I(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、OC I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列出了美国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，液相色谱~串联质谱法还是在科研领域使用较多，尚未大规模引进到环境样品分析标准制定中。

表 3.1 分析技术标准

编号	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
1	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

2	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
3	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
4	EPA8325	水	甲萘威	液相色谱~质谱	1996	美国
5	EPA538	水	涕灭威、涕灭威亚砒、久效威	液相色谱~串联质谱	2009	美国
6	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
7	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
8	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
9	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

3.2 国内相关分析方法研究

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速溶剂萃取为主。吴刚^[28]等以乙腈作为提取溶剂，对试样采用加速溶剂萃取，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 $\mu\text{g}/\text{kg}$ (异丙威)~1.02 $\mu\text{g}/\text{kg}$ (涕灭威亚砒)之间，方法回收率在 62.1% \pm 8.8%~104.0% \pm 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 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ~1.6 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 之间，方法回收率在 73.7% \pm 3.6%~92.1% \pm 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。

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 0.01mg/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 0.02mg/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）反应生成异吲哚强荧光物质，

用荧光检测器定量最低检测浓度为 0.125 μ g/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。

GB5085.6-2007 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，土壤、含油固体废物和油中的 N-甲基氨基甲酸酯用乙腈萃取，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内及实验室间方法验证。

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：涉及目标污染物有限，仅涉及甲萘威和克百威等；所使用的仪器相对落后。液相色谱/质谱法定量分析灵敏度高、定性分析能力强，已经成为农药、特别是氨基甲酸酯等热不稳定、有一定极性农药分析的有效工具，代表了新的发展方向，有广阔的应用前景。我国已经发布了大量液相色谱/质谱法分析食品及农产品中氨基甲酸酯的国家标准，具体见表 3.2。因此急需制定一系列的液相色谱/质谱的环境分析标准。

表 3.2 国内不同介质中氨基甲酸酯农药的液相色谱分析标准

编号	标准	环境介质	测定化合物种类	使用仪器
1	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
2	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
3	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 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
4	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 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
5	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
6	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
7	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
8	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
9	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
10	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

3.3 氨基甲酸酯类农药分析方法发展趋势及本方法参照的标准

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。本标准参照 ASTM-7465-2010，结合国内外常见的前处理方法，用加压流体萃取土壤、沉积物样品，固相萃取小柱净化，液相色谱-串联质谱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土壤和沉积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样品的分析要求，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

4.2.1 标准制定的技术内容

目前氨基甲酸酯农药的分析方法标准仪器分析主要有 2 大类，80~90 年代以液相色谱-柱后衍生为主，2000 年以后液相色谱-串联质谱为主。液相色谱-串联质谱在全球环保系统应用尚处于起步阶段，但发展很快，美国 EPA 和国际测试协会已经制定了一系列的液相色谱-串联质谱的分析方法标准，如 ASTM-7465，我国环保系统目前没有制定液相色谱-串联质谱的分析方法标准，但是农产品、食品等领域已经制定了一些来的分析方法标准。本标准拟参照 ASTM-7465-2010，在从我国实验室实情出发，通过实验室间比对，制定我国环境监测系统液相色谱-串联质谱分析标准。

从表 2.2 可知，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，正在修订的土壤环境质量标准涉及氨基甲酸酯农药，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。我们从 2007 年就开始对全省不同水系地表水中氨基甲酸酯农药进行调查，发现灭多威、涕灭威、克百威、残杀威、杀线威、抗蚜威、仲丁威、甲硫威、棉铃威、异丙威、恶虫威、呋线威、猛杀威是有检出的农药。因此本标准也包括上述检出物质，同时本标准还包括其它一些国内有生产和使用的氨基甲酸酯农药，如丙硫克百威等，具体见表 2.1。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。

前处理技术包括萃取和净化，固体样品的萃取一般为有传统的索氏提取、超声波提取，近年来的加压流体萃取、自动索提、微波消解。索氏提取耗时较长；超声波提取效率较低，一般不推荐；加压流体萃取能全自动完成样品的萃取，萃取效率高且稳定；自动索提将传统的索氏提取自动化，弥补了操作不安全的局限，但是目前使用率仍不高；微波消解主要用于重金属的前处理，因此本标准在制定时选用加压流体萃取法。净化方法有酸洗、碱洗、柱净化等，由于目标物不稳定，酸洗、碱洗均不适合，只有采用柱净化，通过对柱填料和洗脱溶剂的选择达到最优化的净化效率。本标准拟用压力流体萃取固体样品，固相萃取净化萃取液，液相色谱-串联质谱定性定量。

4.2.2 标准制定工作程序流程

- (1) 组织专家论证，确定技术路线；
- (2) 进行方法验证试验；
- (3) 编制标准的征求意见稿和编制说明；
- (4) 对征求的意见进行汇总，编制标准的送审稿和编制说明；
- (5) 送审稿经审查合格后提交标准的报批稿和编制说明；
- (6) 报批稿经审查合格后发布；

技术路线图如图 4.1。

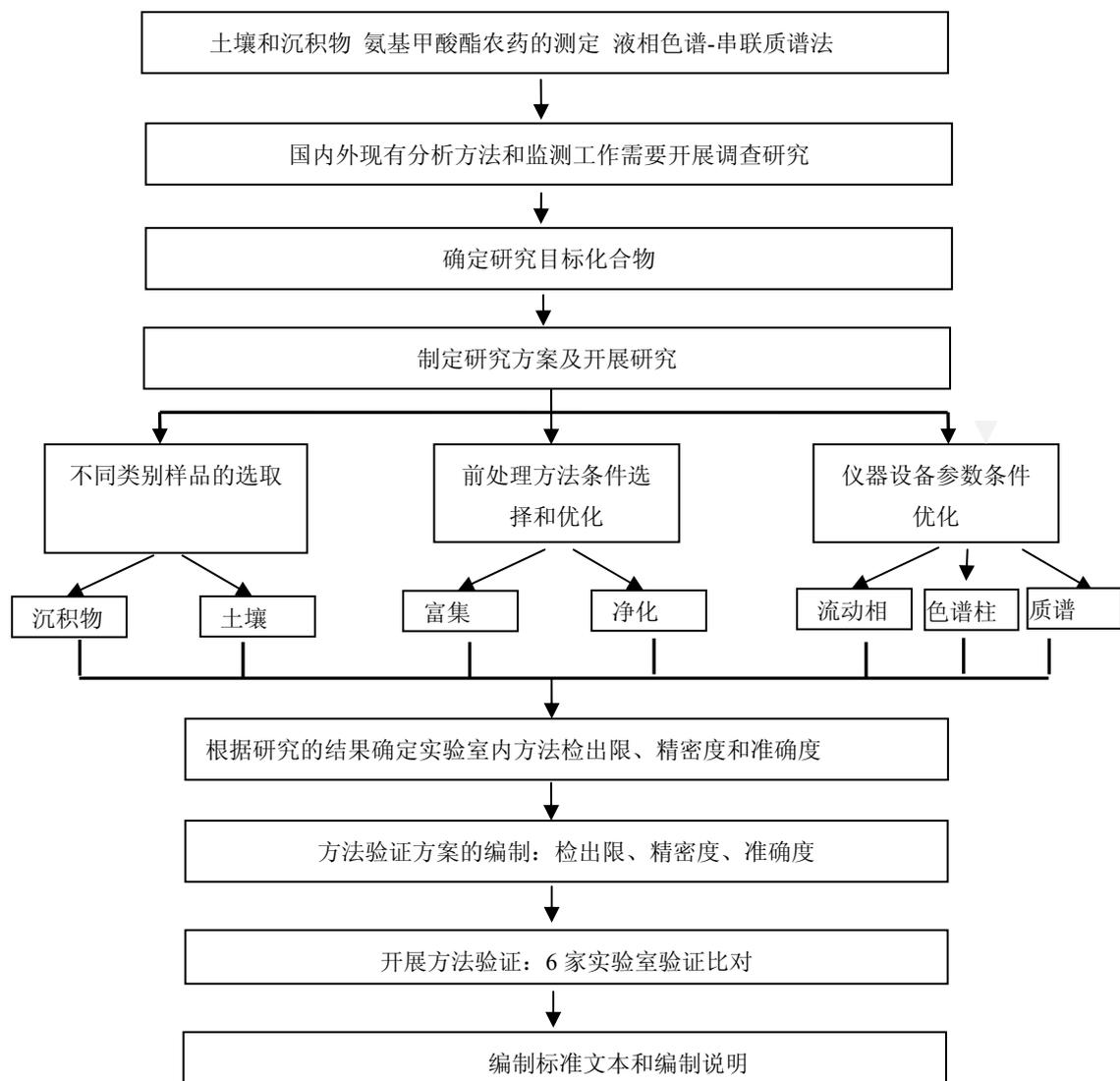


图 4.1 方法编制的技术路线图

5 方法研究报告

5.1 方法研究的目标

本标准规定了土壤和沉积物中氨基甲酸酯类农药的液相色谱~串联质谱测定方法。

本标准适用于土壤和沉积物中氨基甲酸酯类农药的测定。

当取样量为 10 g，定容体积为 1.0ml 时，目标物的方法检出限为 1.0 μ g/kg ~2.5 μ g/kg，测定下限为 4.0 μ g/kg ~10.0 μ g/kg。

5.2 方法原理

用二氯甲烷~甲醇混合溶剂（1+1）提取土壤或沉积物中的氨基甲酸酯类农药，提取液经固相萃取小柱（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-串联质谱法测定。

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和分析纯试剂和蒸馏水。

5.3.1 甲醇 (CH₃OH)：液相色谱级。

在前处理中用于提取样品中氨基甲酸酯农药，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。

5.3.2 二氯甲烷 (CH₂Cl₂)：液相色谱级或农残级。

在前处理中用于提取及净化样品中氨基甲酸酯农药，由于最终检测器是质谱，因此全程需使用液相色谱级、农残级或更高级别的试剂，避免质谱背景过高，进而影响分析方法检出限。

5.3.3 硅藻土：粒状，20~30目。

硅藻土的作用：1) 避免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。

5.3.4 水：超纯水，电阻率为 18.2MΩ.cm。

检测器为质谱，必须使用纯水机出水。

5.3.5 醋酸铵 (CH₃COONH₄)：优级纯。

流动相添加少量缓冲盐，可以增强目标物在质谱中的电离，提高分析方法灵敏度。

5.3.6 固相萃取小柱：石墨化炭黑/N~丙基乙二胺复合填料 GCB/PSA，500mg/6mL。

用于提取液的净化。

5.3.7 气体

氮气：纯度≥99.999%，用于样品的干燥浓缩和液相色谱-串联质谱仪脱溶剂气，有些厂家液相色谱-串联质谱仪也用氮气作碰撞气。

氩气：纯度≥99.999%，有些厂家液相色谱-串联质谱仪用氩气作碰撞气。

5.3.8 针式过滤器：0.22μm 水相滤膜。

5.3.9 氨基甲酸酯标样

氨基甲酸酯类农药标准贮备液，ρ=100μg/ml（市售有证标准溶液）。溶剂为甲醇，4℃避光保存或~10~20℃冷冻保存，使用前应恢复至室温，混匀。

5.3.10 氨基甲酸酯类农药标准使用液，ρ=10.0μg/ml：取 1.00ml 标样于 10ml 容量瓶，用甲醇稀释至标线，冷冻保存。

5.3.11 内标标准溶液：选择甲萘威~D7 和灭多威~D3 为内标物质，浓度为 0.2μg/ml。可用

甲醇为溶剂自行配制，也可购买有证标准溶液。

5.3.12 乙酸铵溶液， $C(\text{CH}_3\text{COONH}_4) = 5\text{mmol/L}$ ：取 192.5mg 的醋酸铵，用水溶解定容至 500ml。

5.3.13 二氯甲烷~甲醇混合溶剂：1+1 (V/V)。

5.4 仪器和设备

除非另有说明，分析时均使用符合国家标准 A 级玻璃量器。

5.4.1 土壤或沉积物采样器

应符合 HJ/T166 和 GB17378.3 技术规范的要求，并使用对农药无吸附作用的不锈钢或铝合金材质器具。

5.4.2 冷冻干燥仪

5.4.3 加压流体萃取仪：萃取压力 10.34MP (1500Psi)，萃取温度需要大于 120℃。

5.4.4 氮吹仪和旋转蒸发器

5.4.5 液相色谱~串联质谱

5.4.5.1 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。

5.4.5.2 色谱具备梯度洗脱功能。

5.4.5.3 色谱柱：本标准制定使用的色谱柱为低键合十八烷基硅烷键合硅胶色谱柱，填料为 1.7 μm ，柱长为 50mm，内径为 2.1mm。只要能满足分析要求，可以使用其它性能相近的色谱柱。

5.4.5.4 柱温箱

5.5 样品

5.5.1 采集与保存

按照 HJ/T166 和 GB17378.3 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。依据 EPA8318，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。用冷冻干燥仪干燥，研磨过筛（80~100 目）、均一化后放置于玻璃瓶中，密封、避光保存，保存时间为 7 天。

5.5.2 试样的制备

5.5.2.1 脱水

方法一：称取 10g 样品，用硅藻土（5.3.3）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。

方法二：用冷冻干燥仪干燥，如样品存在明显水相，应先进行离心分离，再用该法脱水。

5.5.2.2 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，用加压流体萃取仪萃取经过脱水处理后的样品，条件如下：

萃取溶剂：1+1 二氯甲烷-甲醇混合溶剂（5.3.13）

温度：80°C

循环：3 次

由于氨基甲酸酯遇热易分解，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°C。

在标准制定过程中，根据目标污染物的性质，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、二氯甲烷和甲醇混合溶剂（9:1，7:3，1:1）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，二氯甲烷与甲醇混合溶剂为 9:1（V/V）作为萃取剂时的重现性极差，不能满足定量分析的要求。在这 20 种氨基甲酸酯类农药的回收率中，二氯甲烷与甲醇混合溶剂为 1:1（V/V）时有 18 种物质的回收率超过二氯甲烷与甲醇混合溶剂为 7:3（V/V）时的回收率。因此，本方法选择二氯甲烷与甲醇混合溶剂为 1:1（V/V）为萃取溶液（表 5.1）。

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

5.5.2.3 样品的浓缩净化

用旋转蒸发仪和氮吹仪将萃取液浓缩至 1.0mL，通过预先用 6.0mL 二氯甲烷与甲醇混合溶剂为 9:1（V/V）活化的 GCB/PSA 固相萃取小柱，继续用 6.0mL 二氯甲烷与甲醇混合溶剂为 9:1（V/V）洗脱小柱，收集滤出液及洗脱液。

由于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，而且样品基质直接影响目标物的电离，进而影响质谱的响应。净化一般采用固相萃取小柱净化，EPA8318 采用 C18 小柱净化土壤萃取液，GB5085.6-2007 附录 H 采用 C18 小柱净化土壤、固废萃取液，GB/T 20771-2008 采用氨基小柱净化蜂蜜萃取液。根据目标物的性质，拟选用氨基小柱或者 N-丙基乙二胺用于样品的净化。从表 5.2 可以看出，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。氨基小柱或者 N-丙基乙二胺均可用于样品的净化，但是均对色素去除效率较差。石墨化炭黑填料对色素去除效果明显，但是对其它杂质净化效率较差。为了达到较好的净化效果，本文采用商品化的石墨化炭黑/N-丙基乙二胺复合填料（GCB/PSA）固相萃取小柱，既能除去基质中的色素，又能很好的除去其他杂质。同时对洗脱液的种类及用量进行优化，以二氯甲烷与甲醇混合溶剂为 9:1（V/V）作为洗脱液好于

二氯甲烷与甲醇混合溶剂为 7:3 (V/V)，以 6mL 二氯甲烷与甲醇混合溶剂为 9:1 (V/V) 对目标化合物洗脱，绝大部分目标物的回收率大于 80%。

表 5.2 不同净化方式效率比较

编号	目标污染物	净化回收率%				
		1	2	3	4	5
1	灭多威	127.6	95.0	89.7	97.4	105.4
2	涕灭威	147.7	95.0	88.3	97.7	103.0
3	残杀威	159.3	79.4	63.8	79.9	93.2
4	克百威	159.9	71.5	55.2	72.6	89.3
5	甲萘威	140.8	47.6	32.4	44.9	61.1
6	异丙威	169.7	92.8	86.7	93.8	75.6
7	甲硫威	184.4	53.9	28.7	47.6	61.0

注 1: C18 小柱，洗脱液为 2ml 二氯甲烷与甲醇混合溶剂为 4:6 (V/V)；

注 2: 氨基小柱，洗脱液为 2ml 二氯甲烷与甲醇混合溶剂为 9:1 (V/V)；

注 3: 氨基小柱，洗脱液为 2ml 二氯甲烷与甲醇混合溶剂为 7:3 (V/V)；

注 4: 石墨化炭黑/N-丙基乙二胺复合小柱，洗脱液为 4ml 二氯甲烷与甲醇混合溶剂为 9:1 (V/V)；

注 5: 石墨化炭黑/N-丙基乙二胺复合小柱，洗脱液为 6ml 二氯甲烷与甲醇混合溶剂为 9:1 (V/V)。

用氮吹仪继续浓缩样品至近干，加入内标，用初始流动相定容至 1.0mL，内标物质浓度为 0.2μg/ml。经 0.22μm 针式过滤器过滤后进样仪器分析。

依据 EPA8318，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。

试样浓度较高，且样品基质简单，可将萃取液 (5.5.2.2) 浓缩至 1.0mL，不经过净化处理，用初始流动相适当稀释后经 0.22μm 针式过滤器过滤后进样。若基质干扰严重，必须对样品进行净化。若稀释倍数超过 100 倍，则应适当减少称样量，按 5.5.2.2 重新进行试样的制备。

5.6 分析步骤

5.6.1 仪器参考条件

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作适当调整。

5.6.1.1 色谱条件

梯度条件见表 5.3。

梯度条件的优化目的是对样品进行又快又好的分离。本标准使用的是液相色谱对样品进行分离，质谱对目标物进行检测。由于质谱采用特征离子对进行定性分析，因此不需要色谱部分能完全分开 20 种目标物，质谱可以通过选择不同的特征离子对对 20 种目标物进行检测。在标准研制过程中，表 5.3 所列梯度条件即可满足分析要求。

进样量为 5.0μl。

柱温：45°C。

5.6.1.2 质谱条件

离子源：电喷雾源，正离子模式

现代液相色谱-串联质谱主要使用的电离源有电喷雾源和大气压化学源，前者适合分析

有一定极性的目标物，后者适合分析极性较弱的化合物。由于氨基甲酸酯农药均有一定的极性，故选择电喷雾源。通过查阅国内外一些标准，氨基甲酸酯农药一般均选用电喷雾源的正离子模式。

检测方式：多反应监测。

本标准使用液相色谱-串联质谱法，因此使用多反应模式进行定量分析。多反应监测采用多个离子对对目标物进行定性定量分析，而普通单极质谱仪使用 1 个特征离子对目标物进行定性定量分析，因此多反应监测大大降低了分析的假阳性概率。

5.6.1.3 质谱仪的校正和优化

5.6.1.3.1 质量校正——根据仪器使用要求，通过质量校正，保证仪器处于正常状态。

表 5.3 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	

5.6.1.3.2 质谱仪的优化

对质谱仪进行多种参数优化的目的是提高分析方法的灵敏度。在建立目标物的质谱分析方法前，必须要研究目标物的质谱行为。配制一定浓度（一般为 1.0mg/L）的目标物标准溶液，用蠕动泵直接进样质谱，改变质谱的锥孔电压，观察目标物分子离子峰的反应，确定响应最强时的锥孔电压。打开碰撞气，对分子离子进行裂解，改变碰撞气能量，观察特征碎片的强度，确定碎片强度最大时的碰撞气能量。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表 5.4。

5.6.2 校准

5.6.2.1 标准系列的配制与测定

一般曲线最低点应为目标化合物检出限浓度的 2 倍~10 倍，本标准涉及 20 种氨基甲酸酯农药，不同农药响应灵敏度有区别，丙硫克百威、茚虫威等 MRM 模式时仪器的最低检出限应在 2.0 μ g/L 左右。由于本方法在研制过程中使用的 20 种氨基甲酸酯标准品浓度均为 100 μ g/mL，因此本方法推荐标准配置系列从 0.02 μ g/mL 开始，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污染物可能的浓度范围来设置。本标准推荐的标准溶液系列：在 0.02 μ g/mL~0.5 μ g/mL 浓度间，配制 5 个不同浓度的标准溶液，分别为 0.02 μ g/mL、0.05 μ g/mL、0.1 μ g/mL、0.2 μ g/mL、0.5 μ 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 μ g/mL，根据保留时间就近原则，分别选用合适的内标物质，本标准制定过程中，保留时间 4.5min 之前的选择灭多威-D3 作为内标物质，保留时间 4.5min 之后的选择甲萘威-D7 作为内标物质。按设定的仪器参考条件，用液相色谱分离，串联质谱定性、定量检测。记录目标化合物的保留时间和峰面积。

5.6.2.2 用平均相对响应因子校准

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%。

5.6.2.3 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, 建立校准曲线。

表 5.4 液相色谱~串联质谱法测定目标物列表

序号	化合物	英文名称	CAS No	出峰时间 (min)	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	3.23	163.1 >87.9 163.1 >106.0	15	9
2	杀线威	oxamyl	23135~22~0	2.99	237.1 >71.9 237.1 >90.1	12	10

3	二氧威	dioxacarb	6988~21~2	4.23	224.0 >123.0 224.0 >167.1	25	15
4	克百威	carbofuran	1563~66~2	5.46	222.0 >165.0 222.0 >123.0	25	15
5	残杀威	propoxur	114~26~1	5.43	209.8 >110.8 209.8 >168.1	20	13
6	甲萘威	carbaryl	63~25~2	5.56	202.1 >145.0 202.1 >127.1	20	18
7	抗蚜威	pirimicarb	23103~98~2	5.80	239.2 >71.9 239.2 >182.2	18	19
8	恶虫威	bendiocarb	22781~23~3	4.24	224.1 >167.0 224.1 >109.1	18	9
9	涕灭威	aldicarb	116~06~3	4.99	208.1 >115.9 208.1 >88.9	10	10
10	猛杀威	promecarb	2631~37~0	6.08	207.9 >108.9 207.9 >151.2	20	15
11	仲丁威	fenobucarb	3766~81~2	6.07	208.1 >94.9 208.1 >152.0	15	12
12	甲硫威	methiocarb	2032~65~7	6.11	226.1 >169.0 226.1 >121.0	20	13
13	棉铃威	alanycarb	83130~01~2	6.48	400.0 >237.8 400.0 >91.1	12	8
14	苯硫威	fenothiocarb	62850~32~2	6.48	253.9 >71.9 253.9 >160.2	10	12
15	茚虫威	indoxacarb	144171~61~9	6.61	527.7 >248.8 527.7 >218.0	30	15
16	丙硫克百威	benfuracarb	82560~54~1	6.80	410.8 >189.9 410.8 >252.0	10	15
17	异丙威	isoprocarb	2631~40~5	5.80	194.0 >94.7 194.0 >137.2	15	12
18	乙硫苯威	ethiofencarb	29973~13~5	5.66	226.0 >106.8 226.0 >164.1	15	9
19	呋线威	furathiocarb	65907~30~4	6.84	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	6.08	257.9 >200.7 257.9 >121.9	17	10

5.6.2.3 标样总离子流图

见图 5.1。

5.6.3 试样的测定、结果计算与表示

按与测定标准系列溶液相同的仪器条件和操作步骤进行试样的分离和检测。

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。

本标准方法给出了定量分析目标化合物的有关计算公式，包括最终结果计算、相对响应因子和平均相对响应因子及偏差的计算公式。实际应用中这些计算往往是通过仪器自动完成的。

当样品测定结果大于 100 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 时，保留 3 位有效数字，当样品测定结果小于 100 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 时，结果保留与检测限一致。

5.6.4 空白试验：在分析样品的同时应做空白试验，即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。

5.6.5 检测限

本标准的检出限确定方法参照《环境监测分析方法标准制修订技术导则》(HJ 168-2010)的相关规定,按照样品分析的全部步骤,对浓度值或含量为估计方法检出限值 2~5 倍的样品进行 t (n≥7) 次平行测定。计算 t 次平行测定的标准偏差,用公式: $MDL=S t (n-1, 0.99)$ (连续分析 7 个样品,在 99%的置信区间, $t (6,0.99)=3.14$) 进行计算。其中: $t(n-1,0.99)$ 为置信度为 99%、自由度为 n-1 时的 t 值; n 为重复分析的样品数。本标准的测定下限规定为 4 倍 MDL。

取 10.0g 太湖沉积物样品和砂质壤土(粘土成分为 40%),分别加入 20.0ng 氨基甲酸酯标准品,目标物浓度为 2.0μg/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。测定浓度为 2.0μg/kg 的实验室空白加标样品,将各自的 7 次测定结果计算其标准偏差 S,此时检出限 $MDL=S \times 3.143$ 。本方法以 4 倍检出限为目标物的测定下限。

测定结果见表 5.5~5.6。沉积物中 20 种氨基甲酸酯的检测限为 0.5~1.5μg/kg,测定下限为 2.0~6.0μg/kg。土壤中 20 种氨基甲酸酯的检测限为 0.5~1.0μg/kg,测定下限为 2.0~4.0μg/kg。

检出限是受实验室环境、前处理方法、分析仪器、操作人员等系统及人为因素影响的一个变量,每个实验室应根据本方法操作程序验证其检出限。

5.6.6 精密度和准确度

5.6.6.1 精密度

选用砂质壤土(粘土成分为 40%)和基质复杂的太湖沉积物作为精密度和准确度试验的样品,分别加入高低两个浓度的标准品。

取 6 份 10.0g 太湖沉积物样品和土壤样品,分别加入 400.0ng、20.0ng 氨基甲酸酯标准品,沉积物中目标物浓度分别为 40.0μg/kg、2.0μg/kg,密封、冷藏避光保存过夜,用于精密度样品的测试。测定 6 份样品中目标物的浓度,计算平均值、标准偏差、相对标准偏差。

具体结果见表 5.7~5.8,40.0μg/kg、2.0μg/kg 沉积物样品中 20 种氨基甲酸酯的相对标准偏差分别为 2.1~19.0%、2.2~18.5%。土壤样品中 20 种氨基甲酸酯的相对标准偏差分别为 1.6~14.8%、2.1~16.0%。

5.6.6.2 准确度

取 10.0g 太湖沉积物和土壤样品,分别加入 400.0ng、20.0ng 氨基甲酸酯标准品,沉积物中目标物浓度分别为 40.0μg/kg、2.0μg/kg,密封、冷藏避光保存过夜,用于准确度样品的测试。测定 6 份样品中目标物的浓度,计算加标回收率、相对标准偏差。

具体结果见表 5.7~5.8,沉积物样品中 20 种氨基甲酸酯 400ng 和 20ng 加标量回收率分别为 56.5~116%、81.4~123%。土壤样品中 20 种氨基甲酸酯 400ng 和 20ng 加标量回收率分别为 37.3~112%、27.1~101%。

5.5 沉积物方法检出限和测定下限

平行号	灭多威	杀线威	二氧威	克百威	残杀威	
测定结果	1	1.7	1.9	1.6	2.2	1.9
	2	1.8	2.0	1.7	2.3	2.1

(μg/kg)	3	1.9	1.9	1.8	2.3	2.1
	4	1.9	2.3	1.9	2.6	2.3
	5	1.8	2.1	2.0	2.7	2.4
	6	1.9	2.1	2.1	2.8	2.5
	7	1.9	2.3	2.2	2.4	2.5
平均值 \bar{x}_i (μg/kg)		1.8	2.1	1.9	2.4	2.3
标准偏差 S_i (μg/kg)		0.1	0.2	0.2	0.2	0.2
t 值		3.14	3.14	3.14	3.14	3.14
检出限 (μg/kg)		0.5	1.0	1.0	1.0	1.0
测定下限 (μg/kg)		2.0	4.0	4.0	4.0	4.0
平行号		甲萘威	抗蚜威	恶虫威	涕灭威	猛杀威
测定结果 (μg/kg)	1	1.8	1.6	1.7	1.9	1.8
	2	1.6	1.8	2.0	2.2	1.8
	3	1.5	1.8	2.1	2.2	1.9
	4	1.5	1.8	2.3	2.4	1.9
	5	1.8	1.6	2.6	2.5	2.0
	6	1.7	1.7	2.7	3.0	2.1
	7	1.7	1.7	2.3	2.0	2.1
平均值 \bar{x}_i (μg/kg)		1.6	1.7	2.3	2.3	1.9
标准偏差 S_i (μg/kg)		0.1	0.1	0.3	0.4	0.1
t 值		3.14	3.14	3.14	3.14	3.14
检出限 (μg/kg)		0.5	0.5	1.5	1.5	0.5
测定下限 (μg/kg)		2.0	2.0	6.0	6.0	2.0
平行号		仲丁威	甲硫威	棉铃威	苯硫威	茚虫威
测定结果 (μg/kg)	1	1.9	1.8	1.8	1.7	1.8
	2	2.1	2.0	2.0	1.8	1.8
	3	2.2	2.3	1.8	1.7	2.0
	4	2.3	2.6	2.0	1.7	2.0
	5	2.3	2.8	2.0	1.7	1.8
	6	2.3	2.8	1.9	1.8	1.8
	7	2.3	2.4	1.9	1.8	1.8
平均值 \bar{x}_i (μg/kg)		2.2	2.4	1.9	1.8	1.9
标准偏差 S_i (μg/kg)		0.1	0.4	0.1	0.0	0.1
t 值		3.14	3.14	3.14	3.14	3.14
检出限 (μg/kg)		0.5	1.5	0.5	0.5	0.5
测定下限 (μg/kg)		2.0	6.0	2.0	2.0	2.0
平行号		丙硫克百威	异丙威	乙硫苯威	呋线威	4-溴-3,5-二甲苯基-N-甲基氨基甲酸酯
测定结果 (μg/kg)	1	1.8	1.8	1.7	1.6	1.7
	2	1.7	1.9	1.9	1.7	1.8
	3	1.7	2.0	2.0	1.8	1.9
	4	1.7	2.1	2.0	1.5	1.8
	5	1.7	2.2	2.0	1.6	1.8
	6	1.6	2.2	2.1	1.7	1.9
	7	1.6	2.2	2.1	1.7	1.9
平均值 \bar{x}_i (μg/kg)		1.7	2.1	2.0	1.6	1.8
标准偏差 S_i (μg/kg)		0.04	0.2	0.1	0.1	0.1
t 值		3.14	3.14	3.14	3.14	3.14
检出限 (μg/kg)		0.5	1.0	0.5	0.5	0.5
测定下限 (μg/kg)		2.0	4.0	2.0	2.0	2.0

5.6 土壤方法检出限和测定下限

平行号		灭多威	杀线威	二氧威	克百威	残杀威
测定结果 (μg/kg)	1	1.8	1.7	1.6	2.1	1.7
	2	1.9	1.9	1.2	2.0	1.7
	3	2.0	2.1	1.1	1.9	1.9

	4	2.1	1.7	1.0	2.0	1.7
	5	2.2	1.6	1.2	2.1	1.7
	6	2.2	1.8	1.3	1.9	1.7
	7	1.8	1.7	1.6	2.1	1.7
平均值 \bar{x}_i ($\mu\text{g}/\text{kg}$)		2.0	1.8	1.3	2.0	1.7
标准偏差 S_i ($\mu\text{g}/\text{kg}$)		0.2	0.1	0.2	0.1	0.1
t 值		3.14	3.14	3.14	3.14	3.14
检出限 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)		1.0	0.5	1.0	0.5	0.5
测定下限 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)		4.0	2.0	4.0	2.0	2.0
平行号		甲萘威	抗蚜威	恶虫威	涕灭威	猛杀威
测定结果 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	1	1.8	1.5	1.5	1.6	1.5
	2	1.8	1.8	1.6	2.0	1.6
	3	1.7	1.7	1.5	2.1	1.6
	4	1.9	1.6	1.7	1.5	1.6
	5	1.8	1.7	1.9	2.2	1.6
	6	1.9	1.7	1.8	1.8	1.4
	7	2.0	1.9	1.8	2.0	1.8
平均值 \bar{x}_i ($\mu\text{g}/\text{kg}$)		1.8	1.7	1.7	1.9	1.6
标准偏差 S_i ($\mu\text{g}/\text{kg}$)		0.1	0.1	0.1	0.3	0.1
t 值		3.14	3.14	3.14	3.14	3.14
检出限 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)		0.5	0.5	0.5	1.0	0.5
测定下限 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)		2.0	2.0	2.0	4.0	2.0
平行号		仲丁威	甲硫威	棉铃威	苯硫威	茚虫威
测定结果 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	1	2.0	1.6	1.3	1.4	1.1
	2	2.0	1.6	1.4	1.4	1.0
	3	2.1	1.5	1.3	1.4	1.1
	4	2.0	1.5	1.3	1.3	1.1
	5	2.0	1.6	1.2	1.5	1.3
	6	2.0	1.6	1.4	1.5	1.3
	7	2.1	1.8	1.8	1.5	1.3
平均值 \bar{x}_i ($\mu\text{g}/\text{kg}$)		2.0	1.6	1.4	1.4	1.2
标准偏差 S_i ($\mu\text{g}/\text{kg}$)		0.05	0.1	0.2	0.1	0.1
t 值		3.14	3.14	3.14	3.14	3.14
检出限 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)		0.5	0.5	1.0	0.5	0.5
测定下限 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)		2.0	2.0	4.0	2.0	2.0
平行号		丙硫克百威	异丙威	乙硫苯威	呋线威	4-溴-3,5-二甲苯基-N-甲基氨基甲酸酯
测定结果 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	1	1.5	1.7	1.5	1.5	1.3
	2	1.4	1.7	1.5	1.4	1.3
	3	1.5	1.8	1.7	1.5	1.3
	4	1.3	1.7	1.5	1.3	1.3
	5	1.5	1.9	1.5	1.5	1.3
	6	1.7	1.7	1.6	1.7	1.4
	7	1.7	2.0	1.7	1.7	1.5
平均值 \bar{x}_i ($\mu\text{g}/\text{kg}$)		1.5	1.8	1.6	1.5	1.4
标准偏差 S_i ($\mu\text{g}/\text{kg}$)		0.2	0.1	0.1	0.2	0.1
t 值		3.14	3.14	3.14	3.14	3.14
检出限 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)		0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
测定下限 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)		2.0	2.0	2.0	2.0	2.0

表 5.7 编制组内沉积物加标样精密度与准确度结果（平行测定 6 次）

40.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 样品							
序号	化合物名称	测定次数			均值	RSD%	回收

		1	2	3	4	5	6			率%
1	灭多威	31.9	34.5	35.3	37.7	39.0	40.4	36.4	8.6	91.1
2	杀线威	18.6	21.2	21.4	22.9	24.2	27.2	22.6	13.0	56.5
3	二氧威	31.2	23.4	22.8	19.5	20.0	25.6	23.7	18.0	59.4
4	克百威	49.6	43.0	42.1	44.6	41.5	58.9	46.6	14.4	116
5	残杀威	33.4	34.8	36.9	33.1	33.8	33.8	34.3	4.1	85.8
6	甲萘威	35.4	34.9	34.6	37.5	36.2	38.1	36.1	3.9	90.3
7	抗蚜威	30.6	35.0	33.5	31.0	34.6	34.1	33.1	5.7	82.8
8	恶虫威	30.7	31.9	30.4	34.7	37.8	35.7	33.5	8.9	83.8
9	涕灭威	43.0	40.8	41.2	38.7	43.1	35.2	40.3	7.4	101
10	猛杀威	30.8	32.3	32.5	31.8	32.6	28.5	31.4	5.0	78.5
11	仲丁威	40.0	39.1	41.6	39.5	39.9	40.1	40.1	2.1	100
12	甲硫威	31.1	32.4	30.2	29.6	31.5	31.9	31.1	3.3	77.8
13	棉铃威	26.6	27.9	26.8	26.2	23.7	27.4	26.4	5.5	66.1
14	苯硫威	27.4	27.9	27.7	26.3	29.9	29.4	28.1	4.7	70.2
15	茚虫威	21.9	19.3	21.8	21.8	26.7	25.4	22.8	11.9	57.1
16	丙硫克百威	29.2	27.6	30.0	26.4	30.8	34.7	29.8	9.7	74.5
17	异丙威	37.6	33.7	36.8	34.2	37.0	34.8	35.7	4.6	89.2
18	乙硫苯威	30.8	30.2	33.0	30.6	30.6	31.4	31.1	3.2	77.8
19	呋线威	21.2	19.6	22.0	26.4	18.8	14.7	20.5	19.0	51.2
20	4-溴-3,5-二甲苯基-N-甲基氨基甲酸酯	26.1	25.4	26.4	26.1	26.8	28.1	26.5	3.4	66.2
2.0μg/kg 样品										
1	灭多威	1.7	1.8	1.9	1.9	1.8	1.9	1.8	5.1	91.5
2	杀线威	1.9	2.0	1.9	2.3	2.1	2.1	2.0	7.4	102
3	二氧威	1.6	1.7	1.8	1.9	2.0	2.1	1.9	9.6	92.9
4	克百威	2.2	2.3	2.3	2.6	2.7	2.8	2.5	10.2	123
5	残杀威	1.9	2.1	2.1	2.3	2.4	2.5	2.2	11.0	111
6	甲萘威	1.8	1.6	1.5	1.5	1.8	1.7	1.6	8.8	81.4
7	抗蚜威	1.6	1.8	1.8	1.8	1.6	1.7	1.7	5.0	85.0
8	恶虫威	1.7	2.0	2.1	2.3	2.6	2.7	2.2	16.0	112
9	涕灭威	1.9	2.2	2.2	2.4	2.5	3.0	2.4	16.0	119
10	猛杀威	1.8	1.8	1.9	1.9	2.0	2.1	1.9	5.1	96.4
11	仲丁威	1.9	2.1	2.2	2.3	2.3	2.3	2.2	6.7	110
12	甲硫威	1.8	2.0	2.3	2.6	2.8	2.8	2.4	18.5	119
13	棉铃威	1.8	2.0	1.8	2.0	2.0	1.9	1.9	4.6	95.9
14	苯硫威	1.7	1.8	1.7	1.7	1.7	1.8	1.7	2.2	87.1
15	茚虫威	1.8	1.8	2.0	2.0	1.8	1.8	1.9	4.4	94.5
16	丙硫克百威	1.8	1.7	1.7	1.7	1.7	1.6	1.7	2.3	85.2
17	异丙威	1.8	1.9	2.0	2.1	2.2	2.2	2.0	8.5	102
18	乙硫苯威	1.7	1.9	2.0	2.0	2.0	2.1	1.9	7.3	97.2
19	呋线威	1.6	1.7	1.8	1.5	1.6	1.7	1.6	4.4	82.2
20	4-溴-3,5-二甲苯基-N-甲基氨基甲酸酯	1.7	1.8	1.9	1.8	1.8	1.9	1.8	4.6	88.9

表 5.8 编制组内土壤加标样精密度与准确度结果（平行测定 6 次）

40.0μg/kg 样品										
序号	化合物名称	测定次数						均值	RSD%	回收率%
		1	2	3	4	5	6			
1	灭多威	35.0	38.5	38.6	38.3	31.4	25.9	34.6	14.8	86.6

2	杀线威	16.1	16.2	14.4	15.4	15.1	12.2	14.9	9.8	37.3
3	二氧威	32.5	29.8	30.8	30.1	29.0	31.0	30.5	4.0	76.3
4	克百威	44.4	37.0	37.0	43.1	38.0	30.0	38.2	13.5	95.6
5	残杀威	39.0	36.9	37.3	36.3	38.1	28.8	36.1	10.3	90.1
6	甲萘威	44.9	43.3	42.2	40.8	39.7	44.8	42.6	4.9	107
7	抗蚜威	38.9	39.1	38.8	37.7	40.0	40.7	39.2	2.6	98.0
8	恶虫威	32.7	32.4	31.1	30.9	32.0	25.1	30.7	9.2	76.8
9	涕灭威	41.2	41.0	38.6	40.1	41.8	40.3	40.5	2.8	101
10	猛杀威	38.8	39.1	38.0	37.3	39.0	40.6	38.8	2.9	97.0
11	仲丁威	34.5	33.9	33.3	32.7	34.4	25.8	32.4	10.2	81.1
12	甲硫威	35.4	35.0	33.8	33.7	34.9	36.3	34.8	2.8	87.1
13	棉铃威	37.8	36.0	30.8	33.8	38.3	40.4	36.2	9.5	90.4
14	苯硫威	39.9	38.2	39.5	39.0	38.5	39.1	39.0	1.6	97.6
15	茚虫威	35.7	37.2	35.9	36.2	36.0	38.5	36.6	3.0	91.5
16	丙硫克百威	26.6	26.2	24.2	25.5	24.9	19.6	24.5	10.5	61.3
17	异丙威	43.3	44.5	43.7	42.8	46.7	47.0	44.7	4.0	112
18	乙硫苯威	21.3	19.7	20.1	20.4	18.6	18.6	19.8	5.3	49.4
19	呋线威	17.8	15.7	16.2	16.7	18.3	19.4	17.3	8.2	43.4
20	4-溴-3,5-二甲苯基-N-甲基氨基甲酸酯	36.5	34.6	36.2	34.9	34.7	34.9	35.3	2.4	88.2
2.0µg/kg 样品										
1	灭多威	1.8	1.9	2.0	2.1	2.2	2.2	2.0	7.8	101
2	杀线威	1.7	1.9	2.1	1.7	1.6	1.8	1.8	8.6	89.9
3	二氧威	1.6	1.2	1.1	1.0	1.2	1.3	1.2	16.0	60.8
4	克百威	2.1	2.0	1.9	2.0	2.1	1.9	2.0	3.7	99.9
5	残杀威	1.7	1.7	1.9	1.7	1.7	1.7	1.7	4.1	85.8
6	甲萘威	1.8	1.8	1.7	1.9	1.8	1.9	1.8	3.9	90.3
7	抗蚜威	1.5	1.8	1.7	1.6	1.7	1.7	1.7	5.7	82.8
8	恶虫威	1.5	1.6	1.5	1.7	1.9	1.8	1.7	8.8	83.8
9	涕灭威	1.6	2.0	2.1	1.5	2.2	1.8	1.9	14.7	92.5
10	猛杀威	1.5	1.6	1.6	1.6	1.6	1.4	1.6	5.0	78.5
11	仲丁威	2.0	2.0	2.1	2.0	2.0	2.0	2.0	2.1	100
12	甲硫威	1.6	1.6	1.5	1.5	1.6	1.6	1.6	3.3	77.8
13	棉铃威	1.3	1.4	1.3	1.3	1.2	1.4	1.3	5.5	66.1
14	苯硫威	1.4	1.4	1.4	1.3	1.5	1.5	1.4	4.7	70.2
15	茚虫威	1.1	1.0	1.1	1.1	1.3	1.3	1.1	11.8	57.1
16	丙硫克百威	1.5	1.4	1.5	1.3	1.5	1.7	1.5	9.7	74.5
17	异丙威	1.7	1.7	1.8	1.7	1.9	1.7	1.8	4.3	87.6
18	乙硫苯威	1.5	1.5	1.7	1.5	1.5	1.6	1.6	3.2	77.8
19	呋线威	1.5	1.4	1.5	1.3	1.5	1.7	1.5	9.7	74.5
20	4-溴-3,5-二甲苯基-N-甲基氨基甲酸酯	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.4	1.3	3.4	66.2

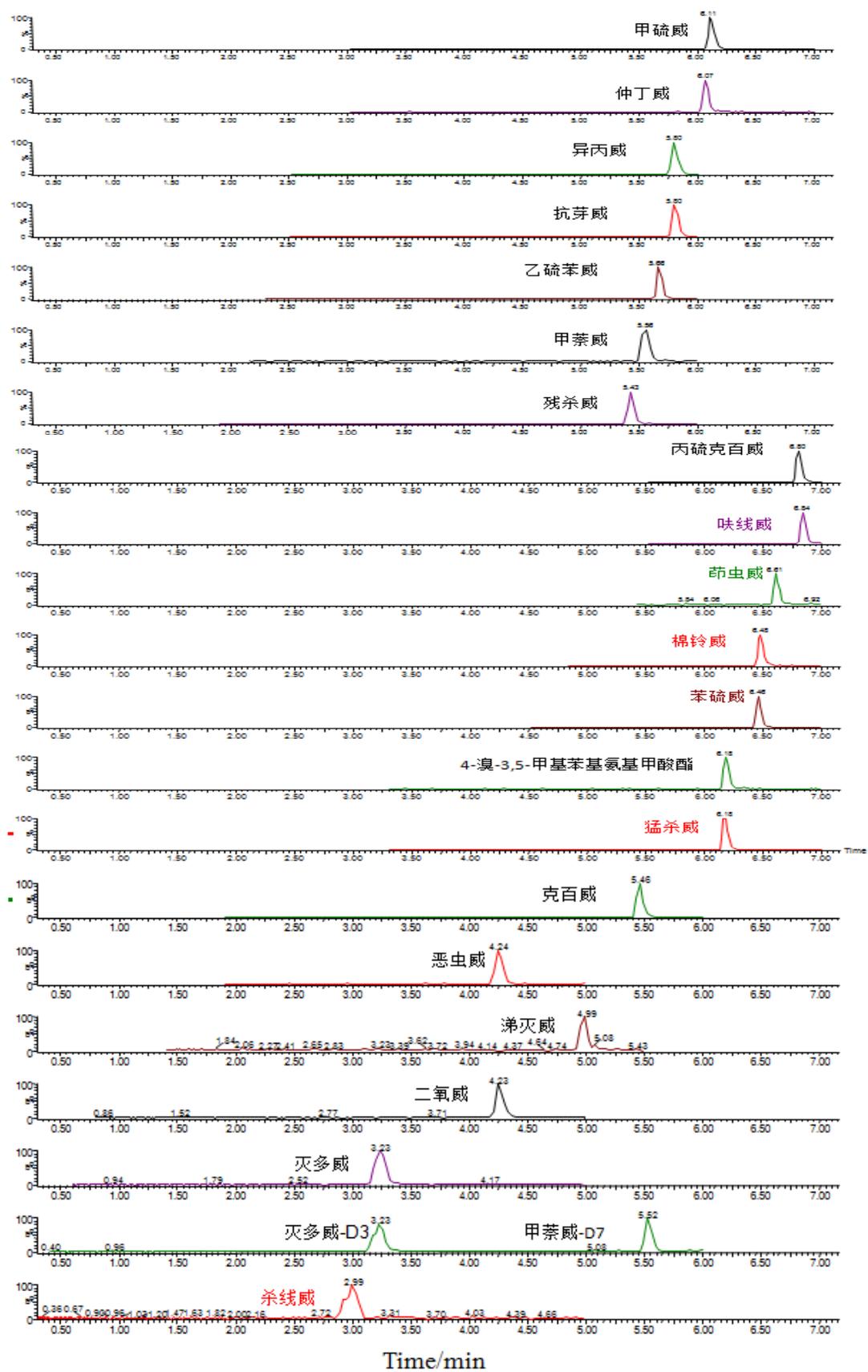


图 5.1 总离子流图

5.6.7 实际样品测定

取 10.0g 钱塘江桐庐段、钱塘江杭州段、杭嘉湖平原河网冻干沉积物样品，按照本方法对样品中目标污染物进行测定，结果见表 5.9。

表 5.9 编制组内实际样品测定 $\mu\text{g}/\text{kg}$

序号	化合物名称	英文名称	CAS No	钱塘江	钱塘江	平原河网
				桐庐段	杭州段	
1	灭多威	Methomyl	16752-77-5	20.1	31.2	20.1
2	杀线威	oxamyl	23135-22-0	30.0	<1.0	<1.0
3	二氧威	dioxacarb	6988-21-2	11.1	202	60.3
4	克百威	carbofuran	1563-66-2	10.4	50.4	6.1
5	残杀威	propoxur	114-26-1	<1.0	22.1	10.1
6	甲萘威	carbaryl	63-25-2	<0.5	3.1	<0.5
7	抗蚜威	pirimicarb	23103-98-2	<0.5	<0.5	<0.5
8	恶虫威	bendiocarb	22781-23-3	<1.5	<1.5	<1.5
9	涕灭威	aldicarb	116-06-3	<1.5	<1.5	<1.5
10	猛杀威	promecarb	2631-37-0	<0.5	<0.5	<0.5
11	仲丁威	fenobucarb	3766-81-2	<0.5	<0.5	<0.5
12	甲硫威	methiocarb	2032-65-7	30.1	71.1	81.0
13	棉铃威	alanycarb	83130-01-2	<0.5	<0.5	<0.5
14	苯硫威	fenothiocarb	62850-32-2	<0.5	<0.5	<0.5
15	茚虫威	indoxacarb	144171-61-9	<0.5	<0.5	<0.5
16	丙硫克百威	benfuracarb	82560-54-1	<0.5	<0.5	<0.5
17	异丙威	isoprocarb	2631-40-5	22.1	60.4	40.1
18	乙硫苯威	ethiofencarb	29973-13-5	<0.5	<0.5	<0.5
19	呋线威	furathiocarb	65907-30-4	<0.5	<0.5	<0.5
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	<0.5	<0.5	<0.5

5.7 质量控制与质量保证

方法根据 LC/MS 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，从空白干扰消除、仪器性能、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。这些措施和要求是关系到分析数据质量的影响因素。

5.8 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。

5.8.1 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。

5.8.2 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。

5.8.3 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，则可取适量少点样品进行前处理，此时特别要注意取样的代表性。

5.8.4 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 6 家有资质的实验室进行验证。根据影响方法的精密度和准确度的主要因素和数理统计学的要求，编制方法验证报告，验证数据主要包括检出限、测定下限、精密度以及加标回收率等。

6.1 方法验证方案

6.1.1 参与方法验证的实验室、验证人员的基本情况见表 6.1。

6.1.2 验证方案

(1) 检出限及测定下限的确定

取 10.0g 太湖沉积物样品，分别加入 20.0ng 和 0.5ng 氨基甲酸酯标准品，沉积物中目标物浓度分别为 2.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 和 0.05 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ，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。

实验室 1、2、4、5、6：平行测定 7 次 2.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 的太湖沉积物样品，计算测定结果的标准偏差 S，检出限 MDL=S \times 3.143。本方法以 4 倍检出限为目标物的测定下限。

实验室 3:仪器很先进，灵敏度和精密度均很好。平行测定 7 次 0.05 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 的太湖沉积物样品，计算测定结果的标准偏差 S，检出限 MDL=S \times 3.143。本方法以 4 倍检出限为目标物的测定下限。

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	浙江省舟山海洋生态环境监测站	母庆林	工程师	7
3	杭州市环境监测中心站	唐访良	教高	20
		张明	工程师	9
4	宁波市环境监测中心	朱丽波	高工	15
		冯加勇	助理工程师	2
5	嘉兴市环境保护监测站	胡文凌	工程师	6
		余卫娟	助理工程师	2
6	绍兴市环境监测中心站	寿捷	助理工程师	3
		徐峰	工程师	8

(2) 精密度的测定

取 10.0g 太湖沉积物样品，分别加入 400.0ng、20.0ng 氨基甲酸酯标准品，沉积物中目标物浓度分别为 40.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 、2.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ，密封、冷藏避光保存过夜，用于精密度样品的测试。

实验室 1、2、4、5、6：分别对 40.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 、2.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 的太湖沉积物加标样品分别进行 6 次测定，计算平均值、标准偏差、相对标准偏差。

实验室 3：分别对 40.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 、0.05g/kg 的太湖沉积物加标样品分别进行 6 次测定，计算平均值、标准偏差、相对标准偏差。。

(3) 实际样品的测定及加标回收率测定

取 10.0g 太湖沉积物样品，分别加入 400.0ng、20.0ng 氨基甲酸酯标准品，沉积物中目

标物浓度分别为 40.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 、2.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ，密封、冷藏避光保存过夜，用于准确度样品的测试。

实验室 1、2、4、5、6：分别对 40.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 、2.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 太湖沉积物加标样品进行 6 此平行测定，计算加标回收率、相对标准偏差。

实验室 3：分别对 40.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 、0.05 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 太湖沉积物加标样品进行 6 此平行测定，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~串联质谱在环境监测系统使用尚处于起步阶段，因此在方法验证时选择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和嘉兴环保监测站 6 家有硬件设备的且仪器使用率相对较高的验证单位，向验证单位提供方法草案、验证方案、标准溶液和验证报告格式。验证单位按照方法草案 6.1.2 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 家实验室对加标浓度为 40.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 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 2.4~21.4%；实验室间相对偏差范围为 9.8~30.8%；重复性限范围为 7.7~16.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ；再现性限范围为 13.1~36.2 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。5 家实验室对加标浓度为 2.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 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 2.3~33.3%；实验室间相对偏差范围为 4.8~32.6%；重复性限范围为 0.3~1.1 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ；再现性限范围为 0.4~1.9 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。

6 家实验室分别对 10g 沉积物样品进行了加标分析测定，加标量为 40.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ，加标回收率范围为 80.2 \pm 49.2%~117 \pm 46.8%，加标量为 2.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ，加标回收率范围为 73.7 \pm 47.8%~125 \pm 46.4%。

当取样量为 10 g，定容体积为 1.0ml 时，目标物的方法检出限为 1.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ~2.5 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ，测定下限为 4.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$ -10.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$

方法各项特性指标达到预期要求。具体的《方法验证报告》，见附录一。

7 与开题报告的差异说明

本方法开题时名称为《土壤、沉积物 杀虫剂 气相色谱法、气相色谱-质谱法或高效液相色谱法》(1055)。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，1055 拆分为《土壤、沉积物 氨基甲酸酯类农药的测定 液相色谱-串联质谱法》、《土壤、沉积物 氨基甲酸酯类农药的测定 柱后衍生液相色谱法》、《土壤、沉积物 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。2015 年 5 月 14 日，在杭州召开该标准的专家研讨会，与会专家建议将标准名称改为《土壤和沉积物 氨基甲酸酯类农药的测定 液相色谱-串联质谱法》。

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. Giardin a. 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.
- [7] TSUMURA Y, UJITA K, NAKAMURA Y, TONOGAI Y, ITO Y. Simultaneous determination of aldicarb, ethiofencarb, methiocarb and their oxidized metabolites in grains, fruits and vegetables by high performance liquid chromatography [J]. *J Food Prot*, 1994, 57: 1001-1006.
- [8] YANG S S, SMETENA I. Determination of aldicarb, aldicarb sulfoxide and aldicarb sulfone in tobacco using high-performance liquid chromatography with dual post-column reaction and fluorescence detection [J]. *J Chromatography A*, 1994, 664: 289-294.
- [9] ARGAUER R J, ELLER K Y, IBRAHIM M A, BROWN R T. Determining propoxur and other carbamates in meat using HPLC fluorescence and gas chromatography /ion mass spectrometry after supercritical fluid extraction [J]. *J Agri Food Chem*, 1995, 43: 2774-2778.
- [10] SIMON V A, PEARSON K S, TAYLOR A. Determination of N-methylcarbamates and N-methylcarbamoyloximes in water by high-performance liquid chromatography with the use of fluorescence detection and a single o-phthalaldehyde post-column reaction [J]. *J Chromatography A*, 1993, 643: 317-320.
- [11] DE KOK A, HIEMSTRA M, BRINKMAN U A. Low ng/L level determination of twenty N-methylcarbamate pesticides and twelve of their polar metabolites in surface water via off-line solid phase extraction and high performance liquid chromatography with post column reaction and fluorescence detection [J]. *J Chromatography A*, 1992, 623: 265-276.
- [12] CHIRON S, BARCELO D. Determination of pesticides in drinking water by on-line solid-phase disk extraction followed by various liquid chromatographic systems [J]. *J Chromatography A*, 1993, 645: 125-134.
- [13] WU J, TRAGAS C, LORD H, PAWLISZYN J. Analysis of polar pesticides in water and wine samples by automated in-tube solid-phase microextraction coupled with high-performance liquid chromatography-mass spectrometry [J]. *J. Chromatography. A*, 2002, 976: 357-367.
- [14] DICORCIA A, CRESZENCI C, LAGANA A, SEBASTIANI E. Evaluation of a method based on liquid chromatography-electrospray mass spectrometry for analyzing carbamates insecticides in fruits and vegetables [J]. *J. Agric. Food Chem.* 1996, 44: 1930-1938.
- [15] LACASSIE L, DREYFUSS M D, DAGUET J L, VIGNAUD M, MARQUET P, LACHATRE G. Liquid chromatography-electrospray mass spectrometry multiresidue determination of pesticides in apples and pears [J]. *J. Chromatogra. A*, 1999, 830: 135-143.
- [16] GIRAUD D, VENTURA A, CAMEL V, BERMOND A, ARPINO P. Determination of traces pesticides in water by solidphase extraction and liquid chromatography ~ionspray mass spectrometry [J]. *J. Chromatography. A* 1997, 777: 115-126.
- [17] ITOH H, KAWASAKE S, TADANO J. Application of liquid-chromatography / mass spectrometry to pesticide analysis [J]. *J. Chromatogr. A*, 1996, 754: 61-76.
- [18] AGUILAR C, FERRER I, BORRULL F, MARCE R M, BARCELO D. Comparison of automated on-line solid phase extraction followed by liquid chromatography-mass spectrometry with atmospheric pressure chemical ionization particle beam mass spectrometry for the determination of a priority group of pesticides in environmental waters [J]. *J. Chromatogr. A*, 1998, 794: 147-163.
- [19] SABIH H, JEANNOT R. Determination of organonitrogen pesticides in large volumes of surface water [J]. *J. Chromatogr. A*, 1998, 818(2): 197-207.
- [20] NOGUEIRA J M F, SANDRA T, SANDRA P. Multiresidue screening of neutral pesticides

- in water samples by high performance liquid chromatography~electrospray mass spectrometry [J]. *Analytica Chimica Acta*, 2004, 505, 209~215.
- [21] NOGUEIRA J M F, SANDRA T, SANDRA P. Considerations on ultra trace analysis of carbamates in water samples [J]. *J. Chromatography A*, 2003, 996: 133~140.
- [22] SAGRATNI G, MANES J, GIARDINA D, DAMIANI P, PICO Y. Analysis of carbamate and phenylurea pesticide residues in fruit juices by solid~phase microextraction and liquid chromatography~mass spectrometry [J]. *J. Chromatography A.*, 2007, 1147: 135~143.
- [23] FERNANDEZ M, PICO Y, MANES J. Determination of carbamate residues in fruits and vegetables by matrix solid~phase dispersion and liquid chromatography ~mass spectrometry [J]. *J. Chromatography A*. 2000, 87: 43~56.
- [24] LIU M, HASHI Y, SONG Y Y, LIN J M. Simultaneous determination of carbamate and organophosphorus pesticides in fruits and vegetables by liquid chromatography~mass spectrometry [J]. *J. Chromatography A*. 2005, 1097: 183~187.
- [25] BALLESTEROS E, GALLEGO M, VALCARCEL M. Automatic gas chromatographic determination of N~carbamates in milk with electron capture detector [J]. *Anal Chem*, 1993, 65: 1773~1778.
- [26] FAEBER H, SCHOELER H F. Gas chromatographic determination of carbamate pesticides after flash~heater methylation with trimethylsulfonium hydroxide [J]. *J. Agri Food Chem.*, 1993, 41(2): 217~220.
- [27] MATTERN G C, SINGER G M, LOUIS J, ROBSON M, ROSEN J D. Determination of several pesticides with a chemical ionization ion~trap detector [J]. *J. Agri Food Chem.*, 1990, 38: 402~407.
- [28] 吴刚, 王华雄, 俞春燕, 鲍晓霞, 叶庆富, 吴慧明.加速溶剂萃取-GPC液相色谱柱后衍生化测定动物源性食品中多种氨基甲酸酯类农药残留量. *中国食品卫生杂志*, 2008,20(5): 409~413
- [29]张劲强, 董元华, 安琼, 刘新程.不同种植方式下土壤和蔬菜中氨基甲酸酯类农药残留状况研究.*土壤学报*, 2006,43 (5): 772~779
- [30]韩嘉媛, 赵人睁, 乔善磊, 张淳文, 周建伟.液相色谱串联质谱法同时检测饮用水中 8 种氨基甲酸酯类农药的方法学研究[J]. *中国卫生检验杂志*, 2007, 17 (2) :227~230.
- [31]陈剑刚, 赵倩铃, 连宗衍, 王月娜, 范晓军, 谭爱军. 高效液相色谱~质谱法分析测定水中氨基甲酸酯 [J]. *分析化学*, 2005, 33 (8): 1167~1170.

附录一：方法验证报告

方法验证报告

方法名称：土壤和沉积物 氨基甲酸酯类农药的测定 液相色谱-串联质谱法

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、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、嘉兴市环保监测站、绍兴市环境监测中心站

项目负责人及职称：王静 高工

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 高工

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 6 家有资质的实验室进行对《土壤和沉积物 氨基甲酸酯类农药的测定 液相色谱-串联质谱法》进行方法验证,其中实验室 1 为江苏省环境监测中心、2 为浙江省舟山海洋生态环境监测站、3 为杭州市环境监测中心站、4 为宁波市环境监测中心、5 为嘉兴市环保监测站、6 为绍兴市环境监测中心站。

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	参加分析工作年限	方法验证单位名称
张蓓蓓	女	31	工程师	药物分析	7	浙江省环境监测中心
母庆林	男	32	工程师	环境化学	7	浙江省舟山海洋生态环境监测站
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	
朱丽波	女	40	高工	化学	15	宁波市环境监测中心
冯加永	男	27	助工	分析化学	2	
胡文凌	女	31	工程师	分析化学	6	嘉兴市环保监测站
余卫娟	女	29	助工	生物学	2	
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	

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
超高效液相色谱~质谱联用	Waters UPLC- TQD MS	正常	江苏省环境监测中心
加压流体萃取仪	ASE300	正常	
高效液相色谱~质谱联用	Varian 1200L LC- MS	正常	浙江省舟山海洋生态环境监测站
加压流体萃取仪	ASE300	正常	
超高效液相色谱~质谱联用	Waters UPLC-Xevo TQ MS	正常	杭州市环境监测中心站
加压流体萃取仪	ASE300	正常	
超高效液相色谱~质谱联用	Waters UPLC-Premier MS	正常	宁波市环境监测中心
加压流体萃取仪	ASE300	正常	
高效液相色谱~质谱联用	Waters LC-TQD MS	正常	嘉兴市环保监测站
加压流体萃取仪	ASE300	正常	
超高效液相色谱~质谱联用	Waters UPLC- TQD MS	正常	绍兴市环境监测中心
加压流体萃取仪	ASE300	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	MERCK LC	/	/
二氯甲烷	天地 农残级	/	/
乙酸铵	MERCK 优级纯	/	/
氨基甲酸酯单标	百灵威	/	/

1.2 方法检出限、测定下限测试数据

6 家实验室测定《土壤和沉积物 氨基甲酸酯类农药的测定 液相色谱-串联质谱法》中目标化合物的检出限和测定下限测试数据见附表 1-2.1-1-2.6。

附表 1-2.1 方法检出限、测定下限测试数据表-实验室 1 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)

编号		1	2	3	4	5
平行号		灭多威	杀线威	二氧威	克百威	残杀威
测定结果 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	1	1.0	0.3	1.5	2.7	2.3
	2	0.9	0.2	1.3	2.5	2.1
	3	1.2	0.3	1.5	3.1	2.3
	4	0.9	0.3	1.5	2.8	2.2
	5	0.9	0.2	1.6	2.8	2.4
	6	1.1	0.2	1.6	2.9	2.2
	7	1.0	0.2	1.6	2.8	2.3
平均值 \bar{x}_i ($\mu\text{g}/\text{kg}$)		1.0	0.2	1.5	2.8	2.3
标准偏差 S_j ($\mu\text{g}/\text{kg}$)		0.1	0.1	0.1	0.2	0.1
t 值		3.1	3.1	3.1	3.1	3.1
检出限 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)		0.5	1.0	0.5	1.0	0.5
测定下限 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)		2.0	4.0	2.0	4.0	2.0
编号		6	7	8	9	10
平行号		甲萘威	抗蚜威	恶虫威	涕灭威	猛杀威
测定结果 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	1	2.3	1.9	2.1	2.1	2.1
	2	2.2	1.7	1.9	2.0	2.0
	3	2.2	2.0	2.1	2.2	2.3
	4	2.3	1.7	2.3	2.0	2.0
	5	2.4	2.0	2.2	2.3	2.1
	6	2.3	1.9	2.1	2.0	2.1
	7	2.4	2.1	2.3	2.3	2.2
平均值 \bar{x}_i ($\mu\text{g}/\text{kg}$)		2.3	1.9	2.2	2.1	2.1
标准偏差 S_j ($\mu\text{g}/\text{kg}$)		0.1	0.2	0.1	0.1	0.1
t 值		3.1	3.1	3.1	3.1	3.1
检出限 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)		0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
测定下限 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)		2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
编号		11	12	13	14	15
平行号		仲丁威	甲硫威	棉铃威	苯硫威	茚虫威
测定结果 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	1	1.9	2.1	2.2	2.2	1.5
	2	1.7	1.9	1.9	1.9	1.6
	3	1.9	2.0	2.0	2.0	1.8
	4	1.9	2.0	1.8	1.8	1.9
	5	1.9	2.1	2.0	2.0	1.3
	6	1.7	2.0	2.1	2.1	1.3
	7	1.8	2.1	2.1	2.1	1.6
平均值 \bar{x}_i ($\mu\text{g}/\text{kg}$)		1.8	2.0	2.0	2.0	1.6
标准偏差 S_j ($\mu\text{g}/\text{kg}$)		0.1	0.1	0.1	0.1	0.2
t 值		3.1	3.1	3.1	3.1	3.1
检出限 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)		0.5	0.5	0.5	0.5	1.0
测定下限 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)		2.0	2.0	2.0	2.0	4.0
编号		16	17	18	19	20
平行号		丙硫克百威	异丙威	乙硫苯威	呋线威	4-溴-3,5-二甲苯基-N-甲基氨基甲酸酯
测定结果 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	1	1.6	2.2	2.1	1.4	1.9
	2	1.4	2.2	1.9	1.3	1.8
	3	2.0	2.3	2.7	1.5	2.0
	4	1.6	1.9	2.2	1.3	1.9
	5	1.9	2.2	2.4	1.4	1.7
	6	1.6	2.2	2.3	1.5	1.8
	7	1.9	2.2	2.4	1.3	1.9
平均值 \bar{x}_i ($\mu\text{g}/\text{kg}$)		1.7	2.2	2.3	1.4	1.8
标准偏差 S_j ($\mu\text{g}/\text{kg}$)		0.2	0.1	0.2	0.1	0.1
t 值		3.1	3.1	3.1	3.1	3.1
检出限 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)		1.0	0.5	1.0	0.5	0.5
测定下限 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)		4.0	2.0	4.0	2.0	2.0

附表 1-2.2 方法检出限、测定下限测试数据表-实验室 2 (µg/kg)

编号		1	2	3	4	5
平行号		灭多威	杀线威	二氧威	克百威	残杀威
测定结果 (µg/kg)	2.0	3.4	2.0	3.0	2.1	2.3
	2.4	3.4	1.9	3.2	2.3	2.1
	2.6	2.2	2.2	3.0	2.4	2.3
	2.4	2.1	2.2	3.0	2.5	2.2
	2.3	2.7	1.7	3.0	2.3	2.4
	2.5	2.8	1.7	2.8	2.2	2.2
	2.3	2.8	1.4	2.9	2.1	2.3
平均值 \bar{x}_i (µg/kg)		2.4	2.8	1.9	3.0	2.3
标准偏差 S_j (µg/kg)		0.2	0.5	0.3	0.1	0.2
t 值		3.1	3.1	3.1	3.1	3.1
检出限 (µg/kg)		1.0	2.0	1.0	0.5	0.5
测定下限 (µg/kg)		4.0	8.0	4.0	2.0	2.0
编号		6	7	8	9	10
平行号		甲萘威	抗蚜威	恶虫威	涕灭威	猛杀威
测定结果 (µg/kg)	1.8	2.2	1.7	2.2	2.0	2.1
	2.0	2.3	1.7	2.1	2.2	2.0
	2.1	2.5	1.9	2.3	2.3	2.3
	2.1	2.5	1.9	2.4	2.3	2.0
	2.1	2.4	1.5	2.5	2.1	2.1
	1.9	2.4	1.6	2.3	2.1	2.1
	2.0	2.3	1.5	2.4	2.1	2.2
平均值 \bar{x}_i (µg/kg)		2.0	2.4	1.7	2.3	2.2
标准偏差 S_j (µg/kg)		0.1	0.1	0.2	0.1	0.1
t 值		3.1	3.1	3.1	3.1	3.1
检出限 (µg/kg)		0.5	0.5	1.0	0.5	0.5
测定下限 (µg/kg)		2.0	2.0	4.0	2.0	2.0
编号		11	12	13	14	15
平行号		仲丁威	甲硫威	棉铃威	苯硫威	茚虫威
测定结果 (µg/kg)	2.0	1.9	1.7	2.2	2.1	1.5
	2.1	2.1	1.6	2.4	2.0	1.6
	2.2	2.2	2.3	2.4	2.0	1.8
	2.2	2.0	2.4	2.4	2.1	1.9
	2.2	1.9	2.1	2.2	1.9	1.3
	2.2	1.9	1.9	2.2	1.7	1.3
	2.2	2.0	2.1	2.2	2.0	1.6
平均值 \bar{x}_i (µg/kg)		2.2	2.0	2.0	2.3	2.0
标准偏差 S_j (µg/kg)		0.1	0.1	0.3	0.1	0.1
t 值		3.1	3.1	3.1	3.1	3.1
检出限 (µg/kg)		0.5	0.5	1.0	0.5	0.5
测定下限 (µg/kg)		2.0	2.0	4.0	2.0	2.0
编号		16	17	18	19	20
平行号		丙硫克百威	异丙威	乙硫苯威	呋线威	4-溴-3,5-二甲苯基-N-甲基氨基甲酸酯
测定结果 (µg/kg)	1.5	2.0	2.0	0.5	1.8	1.9
	1.9	2.0	2.2	0.9	1.9	1.8
	2.3	2.1	2.3	0.9	2.1	2.0
	2.3	2.2	2.4	0.6	1.8	1.9
	2.2	2.2	2.1	0.6	2.1	1.7
	2.0	2.2	2.2	1.1	1.8	1.8
	2.0	2.2	2.1	0.7	1.7	1.9
平均值 \bar{x}_i (µg/kg)		2.0	2.1	2.2	0.8	1.9
标准偏差 S_j (µg/kg)		0.3	0.1	0.1	0.2	0.1
t 值		3.1	3.1	3.1	3.1	3.1
检出限 (µg/kg)		1.0	0.5	0.5	1.0	0.5
测定下限 (µg/kg)		4.0	2.0	2.0	4.0	2.0

附表 1-2.3 方法检出限、测定下限测试数据表-实验室 3 (µg/kg)

编号		1	2	3	4	5
平行号		灭多威	杀线威	二氧威	克百威	残杀威
测定结果 (µg/kg)	1	0.06	0.05	0.06	0.04	0.04
	2	0.04	0.03	0.06	0.04	0.04
	3	0.06	0.04	0.06	0.04	0.05
	4	0.06	0.04	0.07	0.05	0.05
	5	0.05	0.04	0.06	0.04	0.04
	6	0.06	0.04	0.06	0.04	0.04
	7	0.05	0.04	0.05	0.04	0.05
平均值 \bar{x}_i (µg/kg)		0.05	0.04	0.06	0.04	0.05
标准偏差 S_i (µg/kg)		0.01	0.01	4.3×10^{-3}	3.5×10^{-3}	5.1×10^{-3}
t 值		3.14	3.14	3.14	3.14	3.14
检出限 (µg/kg)		0.03	0.02	0.02	0.02	0.02
测定下限 (µg/kg)		0.12	0.08	0.08	0.08	0.08
编号		6	7	8	9	10
平行号		甲萘威	抗蚜威	恶虫威	涕灭威	猛杀威
测定结果 (µg/kg)	1	0.04	0.07	0.04	0.04	0.06
	2	0.04	0.07	0.05	0.02	0.05
	3	0.02	0.07	0.05	0.03	0.05
	4	0.05	0.08	0.05	0.04	0.06
	5	0.03	0.08	0.06	0.04	0.06
	6	0.02	0.07	0.05	0.03	0.06
	7	0.04	0.07	0.05	0.04	0.06
平均值 \bar{x}_i (µg/kg)		0.03	0.08	0.05	0.03	0.06
标准偏差 S_i (µg/kg)		0.01	5.2×10^{-3}	5.5×10^{-3}	6.9×10^{-3}	2.9×10^{-3}
t 值		3.14	3.14	3.14	3.14	3.14
检出限 (µg/kg)		0.02	0.07	0.05	0.03	0.06
测定下限 (µg/kg)		0.04	0.07	0.05	0.04	0.06
编号		11	12	13	14	15
平行号		仲丁威	甲硫威	棉铃威	苯硫威	茚虫威
测定结果 (µg/kg)	1	0.06	0.038	0.066	0.096	0.105
	2	0.05	0.044	0.052	0.075	0.092
	3	0.06	0.047	0.063	0.084	0.130
	4	0.06	0.056	0.073	0.084	0.129
	5	0.06	0.048	0.058	0.080	0.128
	6	0.06	0.043	0.070	0.085	0.212
	7	0.06	0.042	0.066	0.085	0.189
平均值 \bar{x}_i (µg/kg)		0.06	0.046	0.064	0.084	0.141
标准偏差 S_i (µg/kg)		3.4×10^{-3}	5.6×10^{-3}	7.1×10^{-3}	6.4×10^{-3}	0.04
t 值		3.14	3.14	3.14	3.14	3.14
检出限 (µg/kg)		0.02	0.03	0.03	0.03	0.08
测定下限 (µg/kg)		0.08	0.12	0.12	0.12	0.32
编号		16	17	18	19	20
平行号		丙硫克百威	异丙威	乙硫苯威	呋线威	4-溴-3,5-二甲苯基-N-甲基氨基甲酸酯
测定结果 (µg/kg)	1	0.05	0.05	0.04	0.05	0.07
	2	0.04	0.05	0.03	0.05	0.06
	3	0.05	0.06	0.04	0.06	0.06
	4	0.05	0.06	0.05	0.06	0.07
	5	0.05	0.06	0.04	0.05	0.06
	6	0.05	0.05	0.04	0.05	0.06
	7	0.05	0.07	0.04	0.05	0.07
平均值 \bar{x}_i (µg/kg)		0.05	0.06	0.04	0.05	0.06
标准偏差 S_i (µg/kg)		3.3×10^{-3}	8.7×10^{-3}	5.5×10^{-3}	4.8×10^{-3}	6.3×10^{-3}
t 值		3.14	3.14	3.14	3.14	3.14
检出限 (µg/kg)		0.02	0.03	0.02	0.02	0.02
测定下限 (µg/kg)		0.08	0.12	0.08	0.08	0.08

附表 1-2.4 方法检出限、测定下限测试数据表-实验室 4 (µg/kg)

编号		1	2	3	4	5
平行号		灭多威	杀线威	二氧威	克百威	残杀威
测定结果 (µg/kg)	1	1.9	1.9	2.0	1.9	1.8
	2	2.1	1.9	2.0	2.3	2.0
	3	1.5	1.5	1.6	1.9	1.8
	4	1.8	1.7	1.9	1.8	1.8
	5	1.7	1.6	1.8	1.7	1.8
	6	1.9	1.8	1.8	1.9	1.6
	7	2.1	1.8	1.8	1.7	1.9
平均值 \bar{x}_i (µg/kg)		1.9	1.7	1.8	1.9	1.8
标准偏差 S_i (µg/kg)		0.2	0.1	0.1	0.2	0.1
t 值		3.1	3.1	3.1	3.1	3.1
检出限 (µg/kg)		1.0	0.5	1.0	0.5	0.5
测定下限 (µg/kg)		4.0	2.0	4.0	2.0	2.0
编号		6	7	8	9	10
平行号		甲萘威	抗蚜威	恶虫威	涕灭威	猛杀威
测定结果 (µg/kg)	1	1.9	1.9	1.9	1.8	2.0
	2	2.1	2.0	2.0	1.8	1.9
	3	1.7	1.8	1.8	1.8	1.9
	4	1.8	1.9	1.9	1.7	1.8
	5	1.7	1.9	1.8	1.7	2.0
	6	1.6	1.6	1.6	1.5	1.8
	7	1.8	1.9	1.8	1.9	2.0
平均值 \bar{x}_i (µg/kg)		1.8	1.8	1.8	1.8	1.9
标准偏差 S_i (µg/kg)		0.2	0.1	0.1	0.1	0.1
t 值		3.1	3.1	3.1	3.1	3.1
检出限 (µg/kg)		0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
测定下限 (µg/kg)		2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
编号		11	12	13	14	15
平行号		仲丁威	甲硫威	棉铃威	苯硫威	茚虫威
测定结果 (µg/kg)	1	2.1	1.8	2.2	2.1	2.3
	2	1.6	1.7	1.9	1.7	2.3
	3	1.9	1.7	2.1	1.8	2.0
	4	1.6	1.7	2.3	1.9	2.0
	5	1.6	1.6	2.2	1.9	2.0
	6	1.6	1.5	1.9	1.6	1.9
	7	1.8	1.8	2.1	1.8	2.1
平均值 \bar{x}_i (µg/kg)		1.7	1.7	2.1	1.8	2.1
标准偏差 S_i (µg/kg)		0.2	0.1	0.2	0.2	0.2
t 值		3.1	3.1	3.1	3.1	3.1
检出限 (µg/kg)		1.0	0.5	0.5	1.0	1.0
测定下限 (µg/kg)		4.0	2.0	2.0	4.0	4.0
编号		16	17	18	19	20
平行号		丙硫克百威	异丙威	乙硫苯威	呋线威	4-溴-3,5-二甲苯基-N-甲基氨基甲酸酯
测定结果 (µg/kg)	1	2.0	1.5	1.6	2.0	2.1
	2	2.0	1.9	1.8	2.0	1.9
	3	2.1	1.5	1.7	2.0	1.9
	4	2.2	1.4	1.6	2.1	2.1
	5	2.2	2.0	1.7	2.1	2.2
	6	1.9	1.5	1.5	1.9	1.8
	7	2.1	1.8	1.7	2.2	2.1
平均值 \bar{x}_i (µg/kg)		2.1	1.6	1.6	2.0	2.0
标准偏差 S_i (µg/kg)		0.1	0.2	0.1	0.1	0.1
t 值		3.1	3.1	3.1	3.1	3.1
检出限 (µg/kg)		0.5	1.0	0.5	0.5	0.5
测定下限 (µg/kg)		2.0	4.0	2.0	2.0	2.0

附表 1-2.5 方法检出限、测定下限测试数据表-实验室 5 (µg/kg)

编号		1	2	3	4	5
平行号		灭多威	杀线威	二氧威	克百威	残杀威
测定结果 (µg/kg)	1	2.2	1.9	1.9	2.6	2.1
	2	2.2	2.2	2.3	2.5	1.9
	3	2.4	2.2	2.6	2.8	2.2
	4	2.4	2.0	2.2	2.6	2.1
	5	2.2	2.1	2.3	2.6	2.2
	6	2.3	2.3	2.4	2.6	2.2
	7	2.5	2.3	2.5	2.8	2.3
平均值 \bar{x}_i (µg/kg)		2.3	2.2	2.2	2.6	2.2
标准偏差 S_i (µg/kg)		0.1	0.1	0.2	0.1	0.1
t 值		3.1	3.1	3.1	3.1	3.1
检出限 (µg/kg)		0.5	0.5	1.0	0.5	0.5
测定下限 (µg/kg)		2.0	2.0	4.0	2.0	2.0
编号		6	7	8	9	10
平行号		甲萘威	抗蚜威	恶虫威	涕灭威	猛杀威
测定结果 (µg/kg)	1	1.9	2.2	1.9	2.1	2.0
	2	1.9	2.2	1.7	1.9	2.0
	3	2.3	2.6	2.0	2.4	2.2
	4	1.8	2.2	1.6	2.1	2.0
	5	1.9	2.4	1.7	2.2	2.0
	6	1.9	2.4	1.8	2.4	2.1
	7	2.2	2.5	2.0	2.3	2.2
平均值 \bar{x}_i (µg/kg)		2.0	2.4	1.8	2.2	2.1
标准偏差 S_i (µg/kg)		0.2	0.2	0.2	0.2	0.1
t 值		3.1	3.1	3.1	3.1	3.1
检出限 (µg/kg)		0.5	0.5	0.5	1.0	0.5
测定下限 (µg/kg)		2.0	2.0	2.0	4.0	2.0
编号		11	12	13	14	15
平行号		仲丁威	甲硫威	棉铃威	苯硫威	茚虫威
测定结果 (µg/kg)	1	1.7	1.6	1.6	2.0	2.8
	2	1.8	1.8	1.9	2.5	3.4
	3	2.0	1.8	2.1	2.4	2.7
	4	1.8	1.5	1.6	2.1	2.0
	5	1.9	1.6	1.8	1.7	1.8
	6	1.8	1.6	1.9	1.6	1.5
	7	2.1	1.9	1.8	2.3	3.3
平均值 \bar{x}_i (µg/kg)		1.9	1.7	1.8	2.1	2.5
标准偏差 S_i (µg/kg)		0.1	0.2	0.2	0.4	0.8
t 值		3.1	3.1	3.1	3.1	3.1
检出限 (µg/kg)		0.5	0.5	0.5	1.5	2.5
测定下限 (µg/kg)		2.0	2.0	2.0	6.0	10.0
编号		16	17	18	19	20
平行号		丙硫克百威	异丙威	乙硫苯威	呋线威	4-溴-3,5-二甲苯基-N-甲基氨基甲酸酯
测定结果 (µg/kg)	1	1.6	1.8	1.9	1.0	1.6
	2	2.0	1.7	2.0	1.4	2.3
	3	2.2	2.1	2.3	1.6	2.0
	4	1.8	1.8	1.9	1.2	1.5
	5	1.8	1.9	1.9	1.2	1.1
	6	1.8	1.9	2.0	1.7	1.8
	7	2.0	1.9	2.1	1.5	1.7
平均值 \bar{x}_i (µg/kg)		1.9	1.9	2.0	1.4	1.7
标准偏差 S_i (µg/kg)		0.2	0.1	0.1	0.2	0.4
t 值		3.1	3.1	3.1	3.1	3.1
检出限 (µg/kg)		1.0	0.5	0.5	1.0	1.5
测定下限 (µg/kg)		4.0	2.0	2.0	4.0	6.0

附表 1-2.6 方法检出限、测定下限测试数据表-实验室 6 (µg/kg)

编号		1	2	3	4	5
平行号		灭多威	杀线威	二氧威	克百威	残杀威
测定结果 (µg/kg)	1	2.1	2.3	2.2	2.2	2.0
	2	2.0	1.9	2.0	2.3	2.0
	3	2.0	2.0	2.0	2.1	2.1
	4	2.3	2.1	2.0	2.4	2.1
	5	2.0	1.9	2.1	2.2	2.0
	6	2.3	2.2	2.2	2.5	2.4
	7	2.4	2.3	2.4	2.5	2.2
平均值 \bar{x}_i (µg/kg)		2.2	2.2	2.2	2.4	2.2
标准偏差 S_i (µg/kg)		0.2	0.2	0.1	0.1	0.1
t 值		3.1	3.1	3.1	3.1	3.1
检出限 (µg/kg)		0.5	1.0	0.5	0.5	0.5
测定下限 (µg/kg)		2.0	4.0	2.0	2.0	2.0
编号		6	7	8	9	10
平行号		甲萘威	抗蚜威	恶虫威	涕灭威	猛杀威
测定结果 (µg/kg)	1	2.0	2.0	2.0	2.1	2.1
	2	2.0	2.1	1.8	2.1	1.9
	3	1.9	2.0	1.8	2.0	2.0
	4	2.0	2.2	2.0	2.2	2.0
	5	1.9	2.0	1.9	2.1	1.9
	6	2.3	2.3	2.0	2.3	2.1
	7	2.2	2.3	2.0	2.2	2.2
平均值 \bar{x}_i (µg/kg)		2.1	2.2	2.1	2.2	2.1
标准偏差 S_i (µg/kg)		0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
t 值		3.1	3.1	3.1	3.1	3.1
检出限 (µg/kg)		0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
测定下限 (µg/kg)		2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
编号		11	12	13	14	15
平行号		仲丁威	甲硫威	棉铃威	苯硫威	茚虫威
测定结果 (µg/kg)	1	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
	2	1.9	1.9	2.0	2.0	1.8
	3	1.9	1.9	2.1	2.0	1.8
	4	2.0	2.1	2.2	2.2	1.7
	5	2.1	1.9	2.0	2.0	1.7
	6	2.2	2.2	2.3	2.5	1.9
	7	2.3	2.3	2.2	2.5	2.1
平均值 \bar{x}_i (µg/kg)		2.2	2.2	2.2	2.3	2.0
标准偏差 S_i (µg/kg)		0.1	0.1	0.1	0.2	0.2
t 值		3.1	3.1	3.1	3.1	3.1
检出限 (µg/kg)		0.5	0.5	0.5	1.0	0.5
测定下限 (µg/kg)		2.0	2.0	2.0	4.0	2.0
编号		16	17	18	19	20
平行号		丙硫克百威	异丙威	乙硫苯威	呋线威	4-溴-3,5-二甲苯基-N-甲基氨基甲酸酯
测定结果 (µg/kg)	1	2.0	2.0	2.1	2.1	2.0
	2	2.1	2.0	2.1	1.8	2.1
	3	2.0	2.1	2.1	1.5	1.9
	4	2.2	2.1	2.2	1.7	2.2
	5	2.2	2.0	2.0	1.8	2.1
	6	2.2	2.2	2.3	2.1	2.2
	7	2.3	2.3	2.3	2.2	2.4
平均值 \bar{x}_i (µg/kg)		2.3	2.2	2.3	1.9	2.2
标准偏差 S_i (µg/kg)		0.1	0.1	0.1	0.2	0.2
t 值		3.1	3.1	3.1	3.1	3.1
检出限 (µg/kg)		0.5	0.5	0.5	1.0	0.5
测定下限 (µg/kg)		2.0	2.0	2.0	4.0	2.0

1.3 方法精密度测试数据

对浓度分别为 40.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 、2.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$ （实验室 3 的样品浓度为 40.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 、0.05 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ）的样品进行精密度测定，6 家实验室方法精密度测试数据见附表 1-3.1。

附表 1-3.1 精密度测试数据 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)

40.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$											
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	灭多威	1	23.6	18.4	22.4	19.1	23.9	24.4	21.9	2.6	11.8
		2	46.5	52.1	49.5	49.6	53.2	49.7	50.1	2.3	4.6
		3	45.3	53.8	46.9	47.8	48.7	43.8	47.7	3.5	7.2
		4	45.6	39.9	44.7	37.0	40.2	37.1	40.7	3.7	9.1
		5	45.4	51.7	51.9	54.4	55.0	52.3	51.8	3.4	7.0
		6	43.8	36.6	32.1	33.8	33.0	39.4	36.5	4.5	12.3
2	杀线威	1	24.8	16.6	23.2	16.4	23.7	21.2	21.0	3.6	17.4
		2	30.4	32.9	31.8	31.9	35.0	33.4	32.6	1.6	4.8
		3	32.9	31.5	31.6	28.6	29.8	29.5	30.7	1.6	5.3
		4	44.8	39.6	43.8	39.8	40.0	39.5	41.2	2.4	5.8
		5	40.7	47.6	52.2	52.3	51.8	49.9	49.1	4.5	9.1
		6	33.3	34.5	33.5	34.7	32.7	34.9	33.9	0.9	2.6
3	二氧威	1	34.2	30.9	28.6	30.4	33.8	32.2	31.7	2.1	6.7
		2	38.5	41.6	41.8	41.3	41.2	43.2	41.3	1.5	3.7
		3	43.5	46.2	45.3	45.5	42.3	46.8	44.9	1.7	3.8
		4	41.3	47.5	44.2	48.3	40.3	42.3	44.0	3.3	7.5
		5	38.5	43.7	46.9	48.7	50.3	47.6	46.0	4.3	9.3
		6	32.6	34.4	34.1	31.3	31.4	41.5	34.2	3.8	11.1
4	克百威	1	46.8	48.1	46.9	47.3	48.6	61.5	49.9	5.7	11.4
		2	54.2	61.8	61.6	66.7	63.8	65.5	62.3	4.4	7.1
		3	41.0	47.7	43.2	43.7	46.7	44.2	44.4	2.4	5.5
		4	47.9	45.9	44.8	46.4	47.5	44.3	46.1	1.4	3.1
		5	42.2	44.7	41.8	49.4	45.9	40.1	44.0	3.4	7.6
		6	35.3	31.1	33.9	34.2	33.7	33.1	33.6	1.4	4.2
5	残杀威	1	46.6	46.0	45.4	44.2	47.1	50.4	46.6	2.1	4.5
		2	43.8	46.9	47.3	50.1	41.6	50.0	46.6	3.4	7.3
		3	38.4	41.4	38.1	38.8	39.3	42.9	39.8	1.9	4.8
		4	40.9	31.3	33.0	35.0	35.4	37.8	35.6	3.4	9.6
		5	41.8	45.7	48.2	50.4	56.3	51.9	49.1	5.0	10.3
		6	32.2	33.5	32.7	31.8	30.2	33.8	32.4	1.3	4.0

接上表

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	甲萘威	1	44.6	43.6	43.7	42.3	45.0	46.0	44.2	1.3	2.9
		2	36.1	42.2	44.0	44.1	43.4	47.5	42.9	3.7	8.7
		3	38.8	40.8	38.2	36.8	34.0	36.4	37.5	2.3	6.2
		4	38.5	35.8	35.1	29.5	32.0	36.4	34.6	3.3	9.4
		5	37.2	41.2	44.1	45.5	49.0	45.9	43.8	4.1	9.4
		6	33.6	33.6	33.1	33.1	30.5	45.3	34.9	5.2	15.0
7	抗蚜威	1	39.5	39.0	36.9	38.4	40.6	44.8	39.9	2.7	6.8
		2	42.0	49.2	49.3	51.8	46.1	51.3	48.3	3.7	7.6
		3	39.1	42.9	38.9	39.0	38.9	42.0	40.1	1.8	4.5
		4	42.6	35.5	33.4	40.2	38.4	42.1	38.7	3.7	9.5
		5	43.3	45.8	48.7	51.8	51.3	49.4	48.4	3.3	6.8
		6	30.4	34.9	32.1	31.9	30.6	33.5	32.2	1.7	5.4
8	恶虫	1	47.6	43.1	42.8	43.0	46.2	45.3	44.7	2.0	4.5

	威	2	26.0	33.0	35.2	34.1	35.9	39.4	33.9	4.5	13.1
		3	38.8	38.5	39.7	37.8	37.4	39.5	38.6	0.9	2.4
		4	37.6	33.1	32.6	36.1	38.2	39.5	36.2	2.8	7.7
		5	30.7	37.3	42.8	43.4	45.8	43.2	40.5	5.6	13.8
		6	31.6	30.3	29.0	29.6	27.2	31.5	29.9	1.7	5.6
9	涕灭威	1	42.2	38.6	38.8	39.5	42.6	43.2	40.8	2.1	5.1
		2	44.1	47.6	47.1	50.1	42.3	50.8	47.0	3.3	7.1
		3	37.8	40.5	39.2	39.3	38.4	39.7	39.1	1.0	2.5
		4	40.3	32.5	33.5	33.6	33.8	39.7	35.6	3.5	9.7
		5	41.8	43.5	47.2	49.3	51.4	48.2	46.9	3.6	7.7
10	猛杀威	1	39.8	38.8	39.0	41.8	43.7	48.0	41.8	3.6	8.5
		2	46.5	50.3	50.4	52.1	45.9	51.4	49.4	2.6	5.3
		3	39.3	42.1	39.8	40.0	39.6	42.5	40.5	1.4	3.4
		4	41.5	47.4	48.8	49.2	46.8	47.4	46.9	2.8	5.9
		5	41.7	43.1	47.5	47.4	49.8	48.0	46.3	3.1	6.8
11	仲丁威	1	37.6	34.7	35.2	36.8	40.8	42.8	38.0	3.2	8.5
		2	47.6	50.1	50.4	52.6	43.7	52.5	49.5	3.4	6.8
		3	40.5	43.8	41.0	40.4	40.0	42.2	41.3	1.4	3.5
		4	40.9	38.4	38.5	37.3	39.4	34.9	38.2	2.0	5.3
		5	36.9	41.2	46.7	47.1	48.6	46.3	44.5	4.5	10.1
6	32.1	35.5	31.1	33.5	30.0	36.7	33.8	2.3	6.9		

接上表

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			
12	甲硫威	1	42.3	38.8	41.4	41.5	43.6	49.6	42.9	3.7	8.6
		2	38.9	45.0	46.3	44.6	37.3	44.8	42.8	3.7	8.6
		3	40.0	41.5	41.2	39.2	38.5	42.6	40.5	1.6	3.8
		4	38.2	37.7	35.2	32.2	39.2	39.1	36.9	2.7	7.4
		5	33.3	40.1	41.3	39.3	40.6	39.1	39.0	2.9	7.4
		6	31.5	35.1	31.8	33.2	29.6	35.7	32.8	2.3	7.1
13	棉铃威	1	44.4	38.2	42.4	42.2	39.6	38.7	40.9	2.4	6.0
		2	40.1	37.9	45.9	52.9	45.6	49.1	45.2	5.6	12.3
		3	40.2	39.9	39.7	38.9	34.7	32.6	37.6	3.2	8.5
		4	37.9	40.1	35.4	33.9	32.8	35.6	36.0	2.7	7.5
		5	42.0	39.2	47.3	49.8	48.6	46.3	45.5	4.1	9.0
		6	40.9	39.8	32.8	32.1	28.4	38.1	35.4	5.0	14.1
14	苯硫威	1	37.3	35.8	36.6	37.5	40.7	43.1	38.5	2.8	7.3
		2	48.4	52.3	53.2	53.4	49.8	50.8	51.3	2.0	3.9
		3	58.0	63.9	59.4	58.5	57.5	64.1	60.2	3.0	4.9
		4	48.6	43.5	49.8	48.7	42.6	40.8	45.7	3.8	8.4
		5	36.4	32.1	35.6	34.7	35.7	30.3	34.1	2.4	7.0
		6	33.6	37.0	32.6	33.9	30.9	38.4	34.4	2.8	8.1
15	茚虫威	1	42.6	44.0	45.2	45.2	44.7	40.5	43.7	1.8	4.2
		2	40.2	54.4	65.6	73.8	59.9	67.7	60.3	11.9	19.7
		3	51.3	56.2	49.1	49.8	46.8	50.9	50.7	3.1	6.2
		4	41.1	45.4	48.6	46.8	40.1	49.1	45.2	3.8	8.4
		5	36.1	27.7	28.1	21.3	25.3	25.3	27.3	4.9	18.1
		6	32.6	34.1	32.4	33.4	31.4	36.7	33.4	1.8	5.5
16	丙硫克百威	1	32.5	33.8	37.7	36.6	37.1	38.7	36.1	2.4	6.6
		2	51.0	59.1	64.3	61.3	34.9	68.4	56.5	12.1	21.4
		3	45.9	44.6	45.0	46.1	41.2	43.9	44.4	1.8	4.0
		4	48.5	44.7	46.9	45.7	52.1	43.9	47.0	3.0	6.4
		5	41.1	41.9	44.0	44.3	45.2	41.8	43.1	1.7	3.9
		6	33.1	30.8	32.8	33.9	29.9	33.2	32.3	1.6	4.9
17	异丙威	1	43.0	42.3	42.7	41.9	42.9	45.2	43.0	1.1	2.7

		2	39.9	46.6	46.8	49.8	38.2	49.9	45.2	5.0	11.1
		3	40.1	43.2	39.2	39.6	40.4	42.0	40.7	1.5	3.8
		4	44.0	34.2	36.3	40.3	40.1	41.4	39.4	3.5	9.0
		5	39.6	41.5	43.1	43.5	52.8	47.9	44.7	4.8	10.8
		6	32.4	33.7	30.7	33.3	31.1	38.4	33.3	2.8	8.3

接上表

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			
18	乙硫苯威	1	28.8	28.1	26.3	30.0	29.6	28.2	28.5	1.3	4.5
		2	33.7	41.5	40.9	44.0	35.1	43.9	39.8	4.4	11.1
		3	28.1	32.2	28.1	29.3	27.1	26.6	28.6	2.0	7.1
		4	32.2	37.7	31.4	31.1	29.2	30.2	32.0	3.0	9.4
		5	41.1	43.6	47.4	49.3	50.4	47.2	46.5	3.5	7.6
		6	30.0	33.8	26.9	28.5	25.5	33.1	29.6	3.3	11.2
19	呋线威	1	37.2	26.3	30.3	29.8	35.4	22.5	30.3	5.5	18.1
		2	19.8	19.0	20.8	14.6	15.4	17.0	17.8	2.5	14.0
		3	46.8	45.2	46.6	44.7	38.9	36.8	43.2	4.3	9.8
		4	50.3	43.2	43.8	38.2	41.1	43.8	43.4	4.0	9.2
		5	28.8	28.9	32.8	26.6	19.8	27.5	27.4	4.3	15.6
		6	30.4	36.5	28.7	30.0	24.4	33.7	30.6	4.2	13.6
20	4-溴-3,5-二甲苯基-N-甲基氨基甲酸酯	1	41.6	40.7	43.1	44.5	44.6	52.0	44.4	4.0	9.0
		2	37.5	44.2	45.2	43.2	35.6	43.7	41.6	4.0	9.6
		3	38.9	40.6	38.5	37.8	36.8	39.7	38.7	1.4	3.5
		4	43.9	43.2	48.8	36.4	39.5	42.7	42.4	4.2	10.0
		5	40.2	45.2	41.9	40.6	41.7	35.3	40.8	3.2	8.0
		6	32.7	34.3	31.0	32.1	29.1	37.4	32.8	2.9	8.7
2.0 μ g/kg (实验室3的样品浓度为0.05 μ g/kg)											
1	灭多威	1	1.0	0.9	1.2	0.9	1.1	1.0	1.0	0.1	11.2
		2	2.4	2.6	2.4	2.3	2.5	2.3	2.4	0.1	5.0
		3	0.04	0.06	0.07	0.05	0.06	0.05	0.05	9.9 $\times 10^{-3}$	19.2
		4	1.9	1.5	1.8	1.7	1.9	2.1	1.8	0.2	11.1
		5	2.2	2.2	2.4	2.2	2.3	2.5	2.3	0.1	4.4
		6	2.1	2.0	2.0	2.3	2.0	2.3	2.1	0.1	6.4
2	杀线威	1	1.1	0.7	1.3	1.0	0.9	0.8	1.1	0.2	20.9
		2	3.4	2.2	2.1	2.7	2.8	2.8	2.7	0.5	16.8
		3	0.03	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	4.5 $\times 10^{-3}$	11.7
		4	1.9	1.5	1.7	1.6	1.8	1.8	1.7	0.1	7.9
		5	1.9	2.2	2.0	2.1	2.3	2.3	2.1	0.2	7.2
		6	2.3	1.9	2.0	2.1	1.9	2.2	2.1	0.2	7.9
3	二氧威	1	1.5	1.3	1.5	1.5	1.6	1.6	1.5	0.1	7.6
		2	1.9	2.2	2.2	1.7	1.7	1.4	1.9	0.3	16.6
		3	0.06	0.06	0.07	0.06	0.06	0.05	0.06	4.5 $\times 10^{-3}$	7.6
		4	2.0	1.6	1.9	1.8	1.8	1.8	1.8	0.1	5.7
		5	1.9	2.3	2.2	2.3	2.4	2.5	2.3	0.2	8.7
		6	2.2	2.0	2.0	2.0	2.1	2.2	2.1	0.1	4.1
4	克百威	1	2.7	2.5	3.1	2.8	2.9	2.8	2.8	0.2	8.0
		2	3.2	3.0	3.0	3.0	2.8	2.9	3.0	0.1	4.7
		3	0.04	0.04	0.05	0.04	0.04	0.04	0.04	3.4 $\times 10^{-3}$	8.1
		4	1.9	1.9	1.8	1.7	1.9	1.7	1.8	0.1	6.1
		5	2.6	2.5	2.6	2.6	2.6	2.8	2.6	0.1	3.1
		6	2.2	2.3	2.1	2.4	2.2	2.5	2.3	0.1	5.3
5	残杀威	1	2.3	2.1	2.3	2.2	2.2	2.3	2.2	0.1	4.1
		2	2.3	2.4	2.5	2.3	2.2	2.1	2.3	0.2	6.6
		3	0.04	0.05	0.05	0.04	0.04	0.05	0.05	4.0 $\times 10^{-3}$	8.5
		4	1.8	1.8	1.8	1.8	1.6	1.9	1.8	0.1	6.1
		5	2.1	1.9	2.1	2.2	2.2	2.3	2.2	0.1	5.7

		6	2.0	2.0	2.1	2.1	2.0	2.4	2.1	0.1	6.4
6	甲萘威	1	2.3	2.2	2.2	2.3	2.3	2.4	2.3	0.1	3.5
		2	2.0	2.1	2.1	2.1	1.9	2.0	2.0	0.1	3.9
		3	0.04	0.02	0.05	0.03	0.02	0.04	0.03	0.01	36.0
		4	1.9	1.7	1.8	1.7	1.6	1.8	1.7	0.1	5.7
		5	1.9	1.9	1.8	1.9	1.9	2.2	2.0	0.1	6.7
		6	2.0	2.0	1.9	2.0	1.9	2.3	2.0	0.1	7.0
7	抗蚜威	1	1.9	1.7	2.0	1.7	1.9	2.1	1.9	0.2	8.0
		2	2.3	2.5	2.5	2.4	2.4	2.3	2.4	0.1	2.9
		3	0.07	0.07	0.09	0.08	0.07	0.07	0.08	5.5×10^{-3}	7.4
		4	1.9	1.8	1.9	1.9	1.6	1.9	1.8	0.1	5.3
		5	2.2	2.2	2.2	2.4	2.4	2.5	2.3	0.1	5.2
		6	2.0	2.1	2.0	2.2	2.0	2.3	2.1	0.1	5.2
8	恶虫威	1	2.1	1.9	2.1	2.3	2.1	2.3	2.1	0.1	6.4
		2	1.7	1.9	1.9	1.5	1.6	1.5	1.7	0.2	11.3
		3	0.05	0.05	0.05	0.06	0.05	0.05	0.05	3.3×10^{-3}	6.9
		4	1.9	1.8	1.9	1.8	1.6	1.8	1.8	0.1	5.4
		5	1.9	1.7	1.6	1.7	1.8	2.0	1.8	0.2	8.9
		6	2.0	1.8	1.8	2.0	1.9	2.0	1.9	0.1	6.0
9	涕灭威	1	2.1	2.0	2.2	2.0	2.0	2.3	2.1	0.1	5.6
		2	2.1	2.3	2.4	2.5	2.3	2.4	2.3	0.1	5.7
		3	0.02	0.03	0.05	0.04	0.03	0.04	0.03	7.4×10^{-3}	21.7
		4	1.8	1.8	1.7	1.7	1.5	1.9	1.7	0.1	6.8
		5	2.1	1.9	2.1	2.2	2.4	2.3	2.2	0.2	8.2
		6	2.1	2.1	2.0	2.2	2.1	2.3	2.1	0.1	4.9
10	猛杀威	1	2.1	2.0	2.3	2.0	2.1	2.2	2.1	0.1	5.5
		2	2.2	2.3	2.3	2.1	2.1	2.1	2.2	0.1	3.4
		3	0.06	0.05	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	3.3×10^{-3}	5.6
		4	2.0	1.9	1.8	2.0	1.8	2.0	1.9	0.1	5.3
		5	2.0	2.0	2.0	2.0	2.1	2.2	2.0	0.1	3.7
		6	2.1	1.9	2.0	2.0	1.9	2.1	2.0	0.1	4.3
11	仲丁威	1	1.9	1.7	1.9	1.9	1.7	1.8	1.8	0.1	4.6
		2	2.1	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2	0.1	2.3
		3	0.05	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	3.6×10^{-3}	6.1
		4	2.1	1.9	1.6	1.6	1.6	1.8	1.8	0.2	12.3
		5	1.7	1.8	1.8	1.9	1.8	2.1	1.9	0.1	6.4
		6	2.0	1.9	1.9	2.0	2.1	2.2	2.0	0.1	4.8
12	甲硫威	1	2.1	1.9	2.0	2.0	2.0	2.1	2.0	0.1	3.8
		2	2.1	2.2	2.0	1.9	1.9	2.0	2.0	0.1	6.0
		3	0.04	0.05	0.06	0.05	0.04	0.04	0.05	5.1×10^{-3}	11.0
		4	1.8	1.7	1.7	1.6	1.5	1.8	1.7	0.1	7.8
		5	1.6	1.8	1.5	1.6	1.6	1.9	1.7	0.1	8.8
		6	2.0	1.9	1.9	2.1	1.9	2.2	2.0	0.1	5.2
13	棉铃威	1	2.2	1.9	2.0	1.8	2.1	2.1	2.0	0.2	7.4
		2	1.6	2.3	2.4	2.1	1.9	2.1	2.0	0.3	14.5
		3	0.05	0.06	0.07	0.06	0.07	0.07	0.06	7.8×10^{-3}	12.2
		4	2.2	2.1	2.3	2.2	1.9	2.1	2.1	0.1	5.7
		5	1.6	1.9	1.6	1.8	1.9	1.8	1.8	0.1	7.7
		6	2.0	2.0	2.1	2.2	2.0	2.3	2.1	0.1	5.88
14	苯硫威	1	2.2	1.9	2.0	1.8	2.1	2.1	2.0	0.2	7.4
		2	2.4	2.4	2.4	2.2	2.2	2.2	2.3	0.1	4.9
		3	0.08	0.08	0.08	0.08	0.09	0.09	0.08	4.0×10^{-3}	4.8
		4	2.1	1.8	1.9	1.9	1.6	1.8	1.8	0.2	9.0
		5	2.0	2.5	2.1	1.7	1.6	2.3	2.0	0.4	17.6
		6	2.0	2.0	2.0	2.2	2.0	2.5	2.1	0.2	9.4
15	茚虫威	1	1.5	1.6	1.8	1.9	1.3	1.6	1.6	0.2	12.2
		2	2.0	2.0	2.1	1.9	1.7	2.0	1.9	0.1	6.7

		3	0.05	0.06	0.06	0.06	0.11	0.10	0.07	0.02	30.5	
		4	2.3	2.0	2.0	2.0	1.9	2.1	2.1	0.1	6.6	
		5	2.8	3.4	2.0	1.8	1.5	3.3	2.5	0.8	33.3	
		6	2.0	1.8	1.8	1.7	1.7	1.9	1.8	0.1	7.0	
16	丙硫克百威	1	1.6	1.4	2.0	1.6	1.6	1.9	1.7	0.2	11.0	
		2	1.9	2.3	2.3	2.2	2.0	2.0	2.1	0.2	8.7	
		3	0.04	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	3.2×10^{-3}	6.6
		4	2.0	2.1	2.2	2.2	1.9	2.1	2.1	0.1	6.5	
		5	1.6	2.0	1.8	1.8	1.8	2.0	1.8	0.2	8.6	
		6	2.0	2.1	2.0	2.2	2.2	2.2	2.1	0.1	4.2	
17	异丙威	1	2.2	2.2	2.3	1.9	2.2	2.2	2.2	0.1	6.3	
		2	2.0	2.1	2.2	2.2	2.2	2.2	2.1	0.1	4.0	
		3	0.05	0.07	0.06	0.06	0.05	0.07	0.06	7.4×10^{-3}	12.5	
		4	1.5	1.5	1.4	2.0	1.5	1.8	1.6	0.2	13.7	
		5	1.8	1.7	1.8	1.9	1.9	1.9	1.8	0.1	5.5	
		6	2.0	2.0	2.1	2.1	2.0	2.2	2.1	0.1	3.8	
18	乙硫苯威	1	2.1	1.9	2.7	2.2	2.3	2.4	2.3	0.3	10.9	
		2	2.2	2.3	2.4	2.1	2.2	2.1	2.2	0.1	5.7	
		3	0.03	0.04	0.05	0.04	0.04	0.04	0.04	5.6×10^{-3}	13.9	
		4	1.6	1.7	1.6	1.7	1.5	1.7	1.6	0.1	5.9	
		5	1.9	2.0	1.9	1.9	2.0	2.1	2.0	0.1	4.8	
		6	2.1	2.1	2.1	2.2	2.0	2.3	2.1	0.1	5.5	
19	呋线威	1	1.4	1.3	1.5	1.3	1.5	1.3	1.4	0.1	6.2	
		2	0.9	0.9	0.6	0.6	1.1	0.7	0.8	0.2	22.4	
		3	0.05	0.06	0.06	0.05	0.05	0.05	0.05	5.2×10^{-3}	9.7	
		4	2.0	2.0	2.1	2.1	1.9	2.2	2.0	0.1	5.7	
		5	1.0	1.4	1.2	1.2	1.7	1.5	1.3	0.2	18.2	
		6	2.1	1.8	1.5	1.7	1.8	2.1	1.8	0.2	11.2	
20	4-溴-3,5-二甲苯基-N-甲基氨基甲酸酯	1	1.9	1.8	2.0	1.9	1.8	1.9	1.9	0.1	5.8	
		2	1.9	2.1	1.8	2.1	1.8	1.7	1.9	0.2	7.9	
		3	0.06	0.06	0.07	0.06	0.06	0.07	0.06	7.0×10^{-3}	11.0	
		4	2.1	1.9	2.1	2.2	1.8	2.1	2.0	0.2	7.6	
		5	1.6	2.3	1.5	1.1	1.8	1.7	1.7	0.4	23.7	
		6	2.0	2.1	1.9	2.2	2.1	2.2	2.1	0.1	6.3	

1.4 方法准确度测试数据

样品加标测试数据见附表 1-4.1。

附表 1-4.1 实际样品加标测试数据 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)

40.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$											
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	灭多威	1	23.6	18.4	22.4	19.1	23.9	24.4	21.9	40.0	54.9
		2	46.5	52.1	49.5	49.6	53.2	49.7	50.1	40.0	125
		3	45.3	53.8	46.9	47.8	48.7	43.8	47.7	40.0	119
		4	45.6	39.9	44.7	37.0	40.2	37.1	40.7	40.0	102
		5	45.4	51.7	51.9	54.4	55.0	52.3	51.8	40.0	130
		6	43.8	36.6	32.1	33.8	33.0	39.4	36.5	40.0	91.1
2	杀线威	1	24.8	16.6	23.2	16.4	23.7	21.2	21.0	40.0	52.5
		2	30.4	32.9	31.8	31.9	35.0	33.4	32.6	40.0	81.4
		3	32.9	31.5	31.6	28.6	29.8	29.5	30.7	40.0	76.6
		4	44.8	39.6	43.8	39.8	40.0	39.5	41.2	40.0	103
		5	40.7	47.6	52.2	52.3	51.8	49.9	49.1	40.0	123
		6	33.3	34.5	33.5	34.7	32.7	34.9	33.9	40.0	84.8
3	二氧威	1	34.2	30.9	28.6	30.4	33.8	32.2	31.7	40.0	79.2
		2	38.5	41.6	41.8	41.3	41.2	43.2	41.3	40.0	103
		3	43.5	46.2	45.3	45.5	42.3	46.8	44.9	40.0	112
		4	41.3	47.5	44.2	48.3	40.3	42.3	44.0	40.0	110

		5	38.5	43.7	46.9	48.7	50.3	47.6	46.0	40.0	115
		6	32.6	34.4	34.1	31.3	31.4	41.5	34.2	40.0	85.5
4	克百威	1	46.8	48.1	46.9	47.3	48.6	61.5	49.9	40.0	125
		2	54.2	61.8	61.6	66.7	63.8	65.5	62.3	40.0	156
		3	41.0	47.7	43.2	43.7	46.7	44.2	44.4	40.0	111
		4	47.9	45.9	44.8	46.4	47.5	44.3	46.1	40.0	115
		5	42.2	44.7	41.8	49.4	45.9	40.1	44.0	40.0	110
		6	35.3	31.1	33.9	34.2	33.7	33.1	33.6	40.0	83.9
5	残杀威	1	46.6	46.0	45.4	44.2	47.1	50.4	46.6	40.0	117
		2	43.8	46.9	47.3	50.1	41.6	50.0	46.6	40.0	116
		3	38.4	41.4	38.1	38.8	39.3	42.9	39.8	40.0	99.6
		4	40.9	31.3	33.0	35.0	35.4	37.8	35.6	40.0	88.9
		5	41.8	45.7	48.2	50.4	56.3	51.9	49.1	40.0	123
		6	32.2	33.5	32.7	31.8	30.2	33.8	32.4	40.0	80.9
6	甲萘威	1	44.6	43.6	43.7	42.3	45.0	46.0	44.2	40.0	110
		2	36.1	42.2	44.0	44.1	43.4	47.5	42.9	40.0	107
		3	38.8	40.8	38.2	36.8	34.0	36.4	37.5	40.0	93.7
		4	38.5	35.8	35.1	29.5	32.0	36.4	34.6	40.0	86.4
		5	37.2	41.2	44.1	45.5	49.0	45.9	43.8	40.0	110
		6	33.6	33.6	33.1	33.1	30.5	45.3	34.9	40.0	87.2

接上表

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			
7	抗蚜威	1	39.5	39.0	36.9	38.4	40.6	44.8	39.9	40.0	99.7
		2	42.0	49.2	49.3	51.8	46.1	51.3	48.3	40.0	121
		3	39.1	42.9	38.9	39.0	38.9	42.0	40.1	40.0	100
		4	42.6	35.5	33.4	40.2	38.4	42.1	38.7	40.0	96.7
		5	43.3	45.8	48.7	51.8	51.3	49.4	48.4	40.0	121
		6	30.4	34.9	32.1	31.9	30.6	33.5	32.2	40.0	80.6
8	恶虫威	1	47.6	43.1	42.8	43.0	46.2	45.3	44.7	40.0	112
		2	26.0	33.0	35.2	34.1	35.9	39.4	33.9	40.0	84.8
		3	38.8	38.5	39.7	37.8	37.4	39.5	38.6	40.0	96.5
		4	37.6	33.1	32.6	36.1	38.2	39.5	36.2	40.0	90.4
		5	30.7	37.3	42.8	43.4	45.8	43.2	40.5	40.0	101
		6	31.6	30.3	29.0	29.6	27.2	31.5	29.9	40.0	74.7
9	涕灭威	1	42.2	38.6	38.8	39.5	42.6	43.2	40.8	40.0	102
		2	44.1	47.6	47.1	50.1	42.3	50.8	47.0	40.0	118
		3	37.8	40.5	39.2	39.3	38.4	39.7	39.1	40.0	97.9
		4	40.3	32.5	33.5	33.6	33.8	39.7	35.6	40.0	89.0
		5	41.8	43.5	47.2	49.3	51.4	48.2	46.9	40.0	117
		6	41.2	44.4	33.3	34.1	32.3	36.2	36.9	40.0	92.3
10	猛杀威	1	39.8	38.8	39.0	41.8	43.7	48.0	41.8	40.0	105
		2	46.5	50.3	50.4	52.1	45.9	51.4	49.4	40.0	124
		3	39.3	42.1	39.8	40.0	39.6	42.5	40.5	40.0	101
		4	41.5	47.4	48.8	49.2	46.8	47.4	46.9	40.0	117
		5	41.7	43.1	47.5	47.4	49.8	48.0	46.3	40.0	116
		6	32.9	36.5	32.8	33.0	31.0	45.4	35.3	40.0	88.2
11	仲丁威	1	37.6	34.7	35.2	36.8	40.8	42.8	38.0	40.0	94.9
		2	47.6	50.1	50.4	52.6	43.7	52.5	49.5	40.0	124
		3	40.5	43.8	41.0	40.4	40.0	42.2	41.3	40.0	103
		4	40.9	38.4	38.5	37.3	39.4	34.9	38.2	40.0	95.6
		5	36.9	41.2	46.7	47.1	48.6	46.3	44.5	40.0	111
		6	32.1	35.5	31.1	33.5	30.0	36.7	33.8	40.0	84.5
12	甲硫威	1	42.3	38.8	41.4	41.5	43.6	49.6	42.9	40.0	107
		2	38.9	45.0	46.3	44.6	37.3	44.8	42.8	40.0	107
		3	40.0	41.5	41.2	39.2	38.5	42.6	40.5	40.0	101

		4	38.2	37.7	35.2	32.2	39.2	39.1	36.9	40.0	92.3
		5	33.3	40.1	41.3	39.3	40.6	39.1	39.0	40.0	97.5
		6	31.5	35.1	31.8	33.2	29.6	35.7	32.8	40.0	82.0
13	棉铃威	1	44.4	38.2	42.4	42.2	39.6	38.7	40.9	40.0	102
		2	40.1	37.9	45.9	52.9	45.6	49.1	45.2	40.0	113
		3	40.2	39.9	39.7	38.9	34.7	32.6	37.6	40.0	94.1
		4	37.9	40.1	35.4	33.9	32.8	35.6	36.0	40.0	89.9
		5	42.0	39.2	47.3	49.8	48.6	46.3	45.5	40.0	114
		6	40.9	39.8	32.8	32.1	28.4	38.1	35.4	40.0	88.4
14	苯硫威	1	37.3	35.8	36.6	37.5	40.7	43.1	38.5	40.0	96.3
		2	48.4	52.3	53.2	53.4	49.8	50.8	51.3	40.0	128
		3	58.0	63.9	59.4	58.5	57.5	64.1	60.2	40.0	151
		4	48.6	43.5	49.8	48.7	42.6	40.8	45.7	40.0	114
		5	36.4	32.1	35.6	34.7	35.7	30.3	34.1	40.0	85.3
		6	33.6	37.0	32.6	33.9	30.9	38.4	34.4	40.0	86.0
15	茚虫威	1	42.6	44.0	45.2	45.2	44.7	40.5	43.7	40.0	109
		2	40.2	54.4	65.6	73.8	59.9	67.7	60.3	40.0	151
		3	51.3	56.2	49.1	49.8	46.8	50.9	50.7	40.0	127
		4	41.1	45.4	48.6	46.8	40.1	49.1	45.2	40.0	113
		5	36.1	27.7	28.1	21.3	25.3	25.3	27.3	40.0	68.3
		6	32.6	34.1	32.4	33.4	31.4	36.7	33.4	40.0	83.6
16	丙硫克百威	1	32.5	33.8	37.7	36.6	37.1	38.7	36.1	40.0	90.1
		2	51.0	59.1	64.3	61.3	34.9	68.4	56.5	40.0	141
		3	45.9	44.6	45.0	46.1	41.2	43.9	44.4	40.0	111
		4	48.5	44.7	46.9	45.7	52.1	43.9	47.0	40.0	117
		5	41.1	41.9	44.0	44.3	45.2	41.8	43.1	40.0	108
		6	33.1	30.8	32.8	33.9	29.9	33.2	32.3	40.0	80.7
17	异丙威	1	43.0	42.3	42.7	41.9	42.9	45.2	43.0	40.0	108
		2	39.9	46.6	46.8	49.8	38.2	49.9	45.2	40.0	113
		3	40.1	43.2	39.2	39.6	40.4	42.0	40.7	40.0	102
		4	44.0	34.2	36.3	40.3	40.1	41.4	39.4	40.0	98.5
		5	39.6	41.5	43.1	43.5	52.8	47.9	44.7	40.0	112
		6	32.4	33.7	30.7	33.3	31.1	38.4	33.3	40.0	83.2
18	乙硫苯威	1	28.8	28.1	26.3	30.0	29.6	28.2	28.5	40.0	71.2
		2	33.7	41.5	40.9	44.0	35.1	43.9	39.8	40.0	99.6
		3	28.1	32.2	28.1	29.3	27.1	26.6	28.6	40.0	71.4
		4	32.2	37.7	31.4	31.1	29.2	30.2	32.0	40.0	79.9
		5	41.1	43.6	47.4	49.3	50.4	47.2	46.5	40.0	116
		6	30.0	33.8	26.9	28.5	25.5	33.1	29.6	40.0	74.1
19	呋线威	1	37.2	26.3	30.3	29.8	35.4	22.5	30.3	40.0	75.6
		2	19.8	19.0	20.8	14.6	15.4	17.0	17.8	40.0	44.5
		3	46.8	45.2	46.6	44.7	38.9	36.8	43.2	40.0	108
		4	50.3	43.2	43.8	38.2	41.1	43.8	43.4	40.0	108
		5	28.8	28.9	32.8	26.6	19.8	27.5	27.4	40.0	68.5
		6	30.4	36.5	28.7	30.0	24.4	33.7	30.6	40.0	76.5
20	4-溴-3,5-二甲苯基-N-甲基氨基甲酸酯	1	41.6	40.7	43.1	44.5	44.6	52.0	44.4	40.0	111
		2	37.5	44.2	45.2	43.2	35.6	43.7	41.6	40.0	104
		3	38.9	40.6	38.5	37.8	36.8	39.7	38.7	40.0	96.8
		4	43.9	43.2	48.8	36.4	39.5	42.7	42.4	40.0	106
		5	40.2	45.2	41.9	40.6	41.7	35.3	40.8	40.0	102
		6	32.7	34.3	31.0	32.1	29.1	37.4	32.8	40.0	81.9
2.0μg/kg 加标样品 (实验室3 加标样品为 0.050μg/kg)											
1	灭多威	1	1.0	0.9	1.2	0.9	1.1	1.0	1.0	2.0	50.0
		2	2.4	2.6	2.4	2.3	2.5	2.3	2.4	2.0	120
		3	0.04	0.06	0.07	0.05	0.06	0.05	0.05	0.05	103
		4	1.9	1.5	1.8	1.7	1.9	2.1	1.8	2.0	90.5
		5	2.2	2.2	2.4	2.2	2.3	2.5	2.3	2.0	115

		6	2.1	2.0	2.0	2.3	2.0	2.3	2.1	2.0	105	
2	杀线威	1	1.1	0.7	1.3	1.0	0.9	0.8	1.1	2.0	49.0	
		2	3.4	2.2	2.1	2.7	2.8	2.8	2.7	2.0	133	
		3	0.03	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.05	76.7
		4	1.9	1.5	1.7	1.6	1.8	1.8	1.7	2.0	85.7	
		5	1.9	2.2	2.0	2.1	2.3	2.3	2.1	2.0	107	
		6	2.3	1.9	2.0	2.1	1.9	2.2	2.1	2.0	103	
3	二氧威	1	1.5	1.3	1.5	1.5	1.6	1.6	1.5	2.0	74.6	
		2	1.9	2.2	2.2	1.7	1.7	1.4	1.9	2.0	92.3	
		3	0.06	0.06	0.07	0.06	0.06	0.05	0.06	0.05	117	
		4	2.0	1.6	1.9	1.8	1.8	1.8	1.8	2.0	90.8	
		5	1.9	2.3	2.2	2.3	2.4	2.5	2.3	2.0	114	
		6	2.2	2.0	2.0	2.0	2.1	2.2	2.1	2.0	105	
4	克百威	1	2.7	2.5	3.1	2.8	2.9	2.8	2.8	2.0	140	
		2	3.2	3.0	3.0	3.0	2.8	2.9	3.0	2.0	149	
		3	0.04	0.04	0.05	0.04	0.04	0.04	0.04	0.05	83.7	
		4	1.9	1.9	1.8	1.7	1.9	1.7	1.8	2.0	90.0	
		5	2.6	2.5	2.6	2.6	2.6	2.8	2.6	2.0	130	
		6	2.2	2.3	2.1	2.4	2.2	2.5	2.3	2.0	114	
5	残杀威	1	2.3	2.1	2.3	2.2	2.2	2.3	2.2	2.0	112	
		2	2.3	2.4	2.5	2.3	2.2	2.1	2.3	2.0	115	
		3	0.04	0.05	0.05	0.04	0.04	0.05	0.05	0.05	94.0	
		4	1.8	1.8	1.8	1.8	1.6	1.9	1.8	2.0	89.6	
		5	2.1	1.9	2.1	2.2	2.2	2.3	2.2	2.0	107	
		6	2.0	2.0	2.1	2.1	2.0	2.4	2.1	2.0	104	
6	甲萘威	1	2.3	2.2	2.2	2.3	2.3	2.4	2.3	2.0	115	
		2	2.0	2.1	2.1	2.1	1.9	2.0	2.0	2.0	102	
		3	0.04	0.02	0.05	0.03	0.02	0.04	0.03	0.05	63.0	
		4	1.9	1.7	1.8	1.7	1.6	1.8	1.7	2.0	87.2	
		5	1.9	1.9	1.8	1.9	1.9	2.2	2.0	2.0	97.5	
		6	2.0	2.0	1.9	2.0	1.9	2.3	2.0	2.0	99.9	
7	抗蚜威	1	1.9	1.7	2.0	1.7	1.9	2.1	1.9	2.0	92.9	
		2	2.3	2.5	2.5	2.4	2.4	2.3	2.4	2.0	120	
		3	0.07	0.07	0.09	0.08	0.07	0.07	0.08	0.05	151	
		4	1.9	1.8	1.9	1.9	1.6	1.9	1.8	2.0	91.0	
		5	2.2	2.2	2.2	2.4	2.4	2.5	2.3	2.0	116	
		6	2.0	2.1	2.0	2.2	2.0	2.3	2.1	2.0	104	
8	恶虫威	1	2.1	1.9	2.1	2.3	2.1	2.3	2.1	2.0	107	
		2	1.7	1.9	1.9	1.5	1.6	1.5	1.7	2.0	83.0	
		3	0.05	0.05	0.05	0.06	0.05	0.05	0.05	0.05	97.0	
		4	1.9	1.8	1.9	1.8	1.6	1.8	1.8	2.0	90.8	
		5	1.9	1.7	1.6	1.7	1.8	2.0	1.8	2.0	88.8	
		6	2.0	1.8	1.8	2.0	1.9	2.0	1.9	2.0	95.8	
9	涕灭威	1	2.1	2.0	2.2	2.0	2.0	2.3	2.1	2.0	104	
		2	2.1	2.3	2.4	2.5	2.3	2.4	2.3	2.0	115	
		3	0.02	0.03	0.05	0.04	0.03	0.04	0.03	0.05	68.3	
		4	1.8	1.8	1.7	1.7	1.5	1.9	1.7	2.0	87.0	
		5	2.1	1.9	2.1	2.2	2.4	2.3	2.2	2.0	108	
		6	2.1	2.1	2.0	2.2	2.1	2.3	2.1	2.0	106	
10	猛杀威	1	2.1	2.0	2.3	2.0	2.1	2.2	2.1	2.0	105	
		2	2.2	2.3	2.3	2.1	2.1	2.1	2.2	2.0	109	
		3	0.06	0.05	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.05	116	
		4	2.0	1.9	1.8	2.0	1.8	2.0	1.9	2.0	95.8	
		5	2.0	2.0	2.0	2.0	2.1	2.2	2.0	2.0	102	
		6	2.1	1.9	2.0	2.0	1.9	2.1	2.0	2.0	99.9	
11	仲丁威	1	1.9	1.7	1.9	1.9	1.7	1.8	1.8	2.0	91.4	
		2	2.1	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2	2.0	109	

		3	0.05	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.05	118
		4	2.1	1.9	1.6	1.6	1.6	1.8	1.8	2.0	87.7
		5	1.7	1.8	1.8	1.9	1.8	2.1	1.9	2.0	93.0
		6	2.0	1.9	1.9	2.0	2.1	2.2	2.0	2.0	101
12	甲硫威	1	2.1	1.9	2.0	2.0	2.0	2.1	2.0	2.0	101
		2	2.1	2.2	2.0	1.9	1.9	2.0	2.0	2.0	100
		3	0.04	0.05	0.06	0.05	0.04	0.04	0.05	0.05	93.3
		4	1.8	1.7	1.7	1.6	1.5	1.8	1.7	2.0	84.5
		5	1.6	1.8	1.5	1.6	1.6	1.9	1.7	2.0	82.8
		6	2.0	1.9	1.9	2.1	1.9	2.2	2.0	2.0	99.8
13	棉铃威	1	2.2	1.9	2.0	1.8	2.1	2.1	2.0	2.0	101
		2	1.6	2.3	2.4	2.1	1.9	2.1	2.0	2.0	102
		3	0.05	0.06	0.07	0.06	0.07	0.07	0.06	0.05	127
		4	2.2	2.1	2.3	2.2	1.9	2.1	2.1	2.0	106
		5	1.6	1.9	1.6	1.8	1.9	1.8	1.8	2.0	89.2
		6	2.0	2.0	2.1	2.2	2.0	2.3	2.1	2.0	104
14	苯硫威	1	2.2	1.9	2.0	1.8	2.1	2.1	2.0	2.0	101
		2	2.4	2.4	2.4	2.2	2.2	2.2	2.3	2.0	116
		3	0.08	0.08	0.08	0.08	0.09	0.09	0.08	0.05	164
		4	2.1	1.8	1.9	1.9	1.6	1.8	1.8	2.0	92.0
		5	2.0	2.5	2.1	1.7	1.6	2.3	2.0	2.0	101
		6	2.0	2.0	2.0	2.2	2.0	2.5	2.1	2.0	106
15	茚虫威	1	1.5	1.6	1.8	1.9	1.3	1.6	1.6	2.0	80.1
		2	2.0	2.0	2.1	1.9	1.7	2.0	1.9	2.0	97.0
		3	0.05	0.06	0.06	0.06	0.11	0.10	0.07	0.05	147
		4	2.3	2.0	2.0	2.0	1.9	2.1	2.1	2.0	103
		5	2.8	3.4	2.0	1.8	1.5	3.3	2.5	2.0	123
		6	2.0	1.8	1.8	1.7	1.7	1.9	1.8	2.0	91.2
16	丙硫克百威	1	1.6	1.4	2.0	1.6	1.6	1.9	1.7	2.0	84.3
		2	1.9	2.3	2.3	2.2	2.0	2.0	2.1	2.0	106
		3	0.04	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	97.3
		4	2.0	2.1	2.2	2.2	1.9	2.1	2.1	2.0	103
		5	1.6	2.0	1.8	1.8	1.8	2.0	1.8	2.0	91.3
		6	2.0	2.1	2.0	2.2	2.2	2.2	2.1	2.0	106
17	异丙威	1	2.2	2.2	2.3	1.9	2.2	2.2	2.2	2.0	108
		2	2.0	2.1	2.2	2.2	2.2	2.2	2.1	2.0	107
		3	0.05	0.07	0.06	0.06	0.05	0.07	0.06	0.05	118
		4	1.5	1.5	1.4	2.0	1.5	1.8	1.6	2.0	79.8
		5	1.8	1.7	1.8	1.9	1.9	1.9	1.8	2.0	91.3
		6	2.0	2.0	2.1	2.1	2.0	2.2	2.1	2.0	104
18	乙硫苯威	1	2.1	1.9	2.7	2.2	2.3	2.4	2.3	2.0	113
		2	2.2	2.3	2.4	2.1	2.2	2.1	2.2	2.0	110
		3	0.03	0.04	0.05	0.04	0.04	0.04	0.04	0.05	81.3
		4	1.6	1.7	1.6	1.7	1.5	1.7	1.6	2.0	81.0
		5	1.9	2.0	1.9	1.9	2.0	2.1	2.0	2.0	98.6
		6	2.1	2.1	2.1	2.2	2.0	2.3	2.1	2.0	106
19	吡线威	1	1.4	1.3	1.5	1.3	1.5	1.3	1.4	2.0	68.5
		2	0.9	0.9	0.6	0.6	1.1	0.7	0.8	2.0	40.3
		3	0.05	0.06	0.06	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	107
		4	2.0	2.0	2.1	2.1	1.9	2.2	2.0	2.0	101
		5	1.0	1.4	1.2	1.2	1.7	1.5	1.3	2.0	66.6
		6	2.1	1.8	1.5	1.7	1.8	2.1	1.8	2.0	91.8
20	4-溴-3,5-二甲苯基-N-甲基氨基	1	1.9	1.8	2.0	1.9	1.8	1.9	1.9	2.0	93.3
		2	1.9	2.1	1.8	2.1	1.8	1.7	1.9	2.0	93.8
		3	0.06	0.06	0.07	0.06	0.06	0.07	0.06	0.05	126
		4	2.1	1.9	2.1	2.2	1.8	2.1	2.0	2.0	101
		5	1.6	1.9	1.6	1.8	1.9	1.8	1.8	2.0	82.7

	甲酸酯	6	2.0	2.0	2.0	2.2	2.0	2.3	2.00	2.0	103
--	-----	---	-----	-----	-----	-----	-----	-----	------	-----	-----

2 方法验证数据汇总

2.1 方法检出限、测定下限汇总

附表 2~1.1 方法检测限和测定下限汇总表 (µg/kg)

编号	1		2		3		4		5	
实验 室号	灭多威		杀线威		二氧威		克百威		残杀威	
	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	0.5	2.0	1.0	4.0	0.5	2.0	1.0	4.0	0.5	2.0
2	1.0	4.0	2.0	8.0	1.0	4.0	0.5	2.0	0.5	2.0
3	0.03	0.12	0.02	0.08	0.02	0.08	0.02	0.08	0.02	0.08
4	1.0	4.0	0.5	2.0	1.0	4.0	0.5	2.0	0.5	2.0
5	0.5	2.0	0.5	2.0	0.5	2.0	1.0	4.0	0.5	2.0
6	0.5	2.0	1.0	4.0	0.5	2.0	0.5	2.0	0.5	2.0
编号	6		7		8		9		10	
实验 室号	甲萘威		抗蚜威		恶虫威		涕灭威		猛杀威	
	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	0.5	2.0	0.5	2.0	0.5	2.0	0.5	2.0	0.5	2.0
2	0.5	2.0	0.5	2.0	1.0	4.0	0.5	2.0	0.5	2.0
3	0.04	0.16	0.02	0.08	0.02	0.08	0.03	0.12	0.02	0.08
4	0.5	2.0	0.5	2.0	0.5	2.0	0.5	2.0	0.5	2.0
5	0.5	2.0	0.5	2.0	0.5	2.0	1.0	4.0	0.5	2.0
6	0.5	2.0	0.5	2.0	0.5	2.0	0.5	2.0	0.5	2.0
编号	11		12		13		14		15	
实验 室号	仲丁威		甲硫威		棉铃威		苯硫威		茚虫威	
	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	0.5	2.0	0.5	2.0	0.5	2.0	0.5	2.0	1.0	4.0
2	0.5	2.0	0.5	2.0	1.0	4.0	0.5	2.0	0.5	2.0
3	0.02	0.08	0.03	0.12	0.03	0.12	0.03	0.12	0.02	0.08
4	1.0	4.0	0.5	2.0	0.5	2.0	1.0	4.0	1.0	4.0
5	0.5	2.0	0.5	2.0	0.5	2.0	1.5	6.0	2.5	10.0
6	0.5	2.0	0.5	2.0	0.5	2.0	0.5	2.0	0.5	2.0
编号	16		17		18		19		20	
实验 室号	丙硫克百威		异丙威		乙硫苯威		呋线威		4-溴-3,5-二甲苯基-N-甲基氨基甲酸酯	
	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	1.0	4.0	0.5	2.0	1.0	4.0	0.5	2.0	0.5	2.0
2	1.0	4.0	0.5	2.0	0.5	2.0	1.0	4.0	0.5	2.0
3	0.02	0.08	0.03	0.12	0.02	0.08	0.02	0.08	0.02	0.08
4	0.5	2.0	1.0	4.0	0.5	2.0	0.5	2.0	0.5	2.0
5	1.0	4.0	0.5	2.0	0.5	2.0	1.0	4.0	1.5	6.0
6	0.5	2.0	0.5	2.0	0.5	2.0	1.0	4.0	0.5	2.0

结论：目标物检测限为：灭多威 1.0µg/kg；杀线威 2.0µg/kg；二氧威 1.0µg/kg；克百威 1.0µg/kg；残杀威 1.0µg/kg；甲萘威 1.0µg/kg；抗蚜威 1.0µg/kg；恶虫威 1.0µg/kg；涕灭威 1.0µg/kg；猛杀威 1.0µg/kg；仲丁威 1.0µg/kg；甲硫威 1.0µg/kg；棉铃威 1.0µg/kg；苯硫威 1.5µg/kg；茚虫威 2.5µg/kg；丙硫克百威 1.0µg/kg；异丙威 1.0µg/kg；乙硫苯威 1.0µg/kg；呋线威 1.0µg/kg；4-溴-3,5-二甲苯基-N-甲基氨基甲酸酯 1.5µg/kg。目标物测定下限为：灭多威 4.0µg/kg；杀线威 8.0µg/kg；二氧威 4.0µg/kg；克百威 4.0µg/kg；残杀威 4.0µg/kg；甲萘威 4.0µg/kg；抗蚜威 4.0µg/kg；恶虫威 4.0µg/kg；涕灭威 4.0µg/kg；猛杀威 4.0µg/kg；仲丁威

4.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$; 甲硫威 4.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$; 棉铃威 4.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$; 苯硫威 6.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$; 茚虫威 10.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$; 丙硫克百威 4.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$; 异丙威 4.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$; 乙硫苯威 4.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$; 呋线威 4.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$; 4-溴-3,5-二甲苯基-N-甲基氨基甲酸酯 6.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。

综上所述, 当取样量为 10 g, 定容体积为 1.0ml 时, 目标物的方法检出限为 1.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ~2.5 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 测定下限为 4.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ~10.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。

2.2 方法精密度数据汇总

附表 2-2.1 精密度测试数据汇总表 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)

40.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 加标样品													
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	实验室 6	\bar{x}	S'	RSD'	重现性 r	再现性 R
1	灭多威	\bar{x}_i	21.9	50.1	47.7	40.7	51.8	36.5	41.4	11.2	27.0	9.5	32.6
		S_i	2.6	2.3	3.5	3.7	3.4	4.6					
		RSD_i	11.8	4.7	7.3	9.1	6.6	12.3					
2	杀线威	\bar{x}_i	21.0	32.6	30.6	41.2	49.1	33.9	34.7	9.6	27.6	7.7	27.8
		S_i	3.6	1.6	1.6	2.4	4.5	0.9					
		RSD_i	17.4	4.8	5.3	5.8	9.2	2.6					
3	二氧化威	\bar{x}_i	31.7	41.3	44.9	44.0	46.0	34.2	40.3	6.0	14.8	8.4	18.4
		S_i	2.14	1.53	1.71	3.32	4.30	3.80					
		RSD_i	6.7	3.7	3.8	7.5	9.3	11.1					
4	克百威	\bar{x}_i	49.9	62.2	44.4	46.1	44.0	33.6	46.7	9.4	20.0	9.8	27.7
		S_i	5.7	4.4	2.4	1.4	3.4	1.4					
		RSD_i	11.4	7.1	5.5	3.1	7.7	4.2					
5	残杀威	\bar{x}_i	46.6	46.6	39.8	35.6	49.1	32.4	41.7	6.8	16.3	8.7	20.6
		S_i	2.1	3.4	1.9	3.4	5.0	1.3					
		RSD_i	4.5	7.3	4.8	9.6	10.2	4.0					
6	甲萘威	\bar{x}_i	44.2	42.9	37.5	34.6	43.8	34.9	39.6	4.5	11.4	10.0	15.6
		S_i	1.3	3.7	2.3	3.3	4.1	5.2					
		RSD_i	2.9	8.7	6.2	9.4	9.4	15.0					
7	抗蚜威	\bar{x}_i	39.9	48.3	40.1	38.7	48.4	32.2	41.3	6.2	15.0	8.2	18.9
		S_i	2.7	3.7	1.8	3.7	3.3	1.7					
		RSD_i	6.8	7.6	4.5	9.5	6.8	5.4					
8	恶虫威	\bar{x}_i	44.7	33.9	38.6	36.2	40.5	29.9	37.3	5.2	13.9	9.3	16.8
		S_i	2.0	4.5	0.9	2.8	5.6	1.7					
		RSD_i	4.5	13.1	2.4	7.7	13.8	5.6					
9	涕灭威	\bar{x}_i	40.8	47.0	39.1	35.6	46.9	36.9	41.0	4.9	12.0	9.2	16.1
		S_i	2.1	3.3	1.0	3.5	3.6	4.8					
		RSD_i	5.1	7.1	2.5	9.7	7.7	13.1					
10	猛杀威	\bar{x}_i	41.8	49.4	40.5	46.8	46.3	35.3	43.4	5.2	11.9	9.3	16.8
		S_i	3.6	2.6	1.4	2.8	3.1	5.3					
		RSD_i	8.5	5.3	3.4	5.9	6.7	15.0					

接上表

编号	化合物名称		实验室	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	6					
11	仲丁威	\bar{x}_i	38.0	49.5	41.3	38.2	44.5	33.8	40.8	5.5	13.5	8.4	17.3
		S_i	3.2	3.4	1.4	2.0	4.5	2.3					
		RSD_i	8.5	6.8	3.5	5.3	10.1	6.9					
12	甲硫威	\bar{x}_i	42.9	42.8	40.5	36.9	39.0	32.8	39.2	3.8	9.8	8.2	13.1
		S_i	3.7	3.7	1.6	2.7	2.9	2.3					
		RSD_i	8.6	8.7	3.8	7.4	7.4	7.1					
13	棉铃威	\bar{x}_i	40.9	45.2	37.6	36.0	45.5	35.4	40.1	4.5	11.3	11.2	16.2
		S_i	2.4	5.6	3.2	2.7	4.1	5.0					
		RSD_i	6.0	12.3	8.5	7.5	9.0	14.1					
14	苯硫威	\bar{x}_i	38.5	51.3	60.2	45.7	34.1	34.4	44.0	10.4	23.6	8.0	30.0
		S_i	2.8	2.0	3.0	3.8	2.4	2.8					
		RSD_i	7.3	3.9	4.9	8.4	7.0	8.1					
15	茛虫威	\bar{x}_i	43.7	60.3	50.7	45.2	27.3	33.4	43.4	11.8	27.2	16.0	36.2
		S_i	1.8	11.9	3.1	3.8	4.9	1.8					
		RSD_i	4.2	19.7	6.2	8.4	17.9	5.5					
16	丙硫克 百威	\bar{x}_i	36.0	56.5	44.4	47.0	43.1	32.3	43.2	8.5	19.7	14.8	27.4
		S_i	2.4	12.1	1.8	3.0	1.7	1.6					
		RSD_i	6.6	21.4	4.0	6.4	3.9	4.9					
17	异丙威	\bar{x}_i	43.0	45.2	40.7	39.4	44.7	33.3	41.0	4.4	10.8	9.7	15.2
		S_i	1.1	5.0	1.5	3.5	4.8	2.8					
		RSD_i	2.7	11.1	3.8	9.0	10.7	8.3					
18	乙硫苯 威	\bar{x}_i	28.5	39.8	28.6	32.0	46.5	29.6	34.2	7.4	21.6	8.7	22.2
		S_i	1.3	4.4	2.0	3.0	3.5	3.3					
		RSD_i	4.5	11.1	7.1	9.4	7.5	11.2					
19	呋线威	\bar{x}_i	30.2	17.8	43.2	43.4	27.4	30.6	32.1	9.8	30.6	11.8	29.6
		S_i	5.5	2.5	4.3	4.0	4.3	4.2					
		RSD_i	18.1	14.0	9.8	9.2	15.7	13.6					
20	4-溴 -3,5-二 甲苯基 -N-甲 基氨基 甲酸酯	\bar{x}_i	44.4	41.6	38.7	42.4	40.8	32.8	40.1	4.0	10.1	9.6	14.3
		S_i	4.0	4.0	1.4	4.2	3.2	2.9					
		RSD_i	9.0	9.6	3.5	10.0	7.8	8.7					
2.0 μ g/Kg 加标样品													
1	灭多威	\bar{x}_i	1.0	2.4	/	1.8	2.3	2.1	1.9	0.6	29.4	0.4	1.6
		S_i	0.1	0.1	/	0.2	0.1	0.1					
		RSD_i	11.2	5.0	/	11.1	4.4	6.4					
2	杀线威	\bar{x}_i	1.0	2.7	/	1.7	2.1	2.1	1.9	0.6	32.6	0.7	1.9
		S_i	0.2	0.4	/	0.1	0.2	0.2					
		RSD_i	20.9	16.8	/	7.9	7.2	7.9					
3	二氧威	\bar{x}_i	1.5	1.8	/	1.8	2.3	2.1	1.9	0.3	15.8	0.5	1.0
		S_i	0.1	0.3	/	0.1	0.2	0.1					
		RSD_i	7.6	16.6	/	5.7	8.7	4.1					

接上表

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	实验室6	\bar{x}	S'	RSD'	重现性r	再现性R
4	克百威	\bar{x}_i	2.8	3.0	/	1.8	2.6	2.3	2.5	0.5	18.6	0.4	1.4
		S_i	0.2	0.1	/	0.1	0.1	0.1					
		RSD_i	8.0	4.7	/	6.1	3.1	5.3					
5	残杀威	\bar{x}_i	2.2	2.3	/	1.8	2.2	2.1	2.1	0.2	9.2	0.4	0.6
		S_i	0.1	0.2	/	0.1	0.1	0.1					
		RSD_i	4.1	6.6	/	6.1	5.7	6.4					
6	甲萘威	\bar{x}_i	2.3	2.0	/	1.7	2.0	2.0	2.0	0.2	9.9	0.3	0.6
		S_i	0.1	0.1	/	0.1	0.1	0.1					
		RSD_i	3.5	3.9	/	5.7	6.7	7.0					
7	抗蚜威	\bar{x}_i	1.9	2.4	/	1.8	2.3	2.1	2.1	0.3	12.4	0.3	0.8
		S_i	0.2	0.1	/	0.1	0.1	0.1					
		RSD_i	8.0	2.9	/	5.3	5.2	5.2					
8	恶虫威	\bar{x}_i	2.1	1.7	/	1.8	1.8	1.9	1.9	0.2	9.6	0.4	0.6
		S_i	0.1	0.2	/	0.1	0.2	0.1					
		RSD_i	6.4	11.3	/	5.4	8.9	6.0					
9	涕灭威	\bar{x}_i	2.1	2.3	/	1.7	2.2	2.1	2.1	0.2	10.0	0.4	0.7
		S_i	0.1	0.1	/	0.1	0.2	0.1					
		RSD_i	5.6	5.7	/	6.8	8.2	4.9					
10	猛杀威	\bar{x}_i	2.1	2.2	/	1.9	2.0	2.0	2.0	0.1	4.8	0.3	0.4
		S_i	0.1	0.1	/	0.1	0.1	0.1					
		RSD_i	5.5	3.4	/	5.3	3.7	4.3					
11	仲丁威	\bar{x}_i	1.8	2.2	/	1.8	1.9	2.0	1.9	0.2	8.9	0.4	0.6
		S_i	0.1	0.1	/	0.2	0.1	0.1					
		RSD_i	4.6	2.3	/	12.3	6.4	4.8					
12	甲硫威	\bar{x}_i	2.0	2.0	/	1.7	1.7	2.0	1.9	0.2	9.8	0.3	0.6
		S_i	0.1	0.1	/	0.1	0.2	0.1					
		RSD_i	3.8	6.0	/	7.8	8.8	5.2					
13	棉铃威	\bar{x}_i	2.0	2.0	/	2.1	1.8	2.1	2.0	0.1	6.5	0.5	0.6
		S_i	0.2	0.3	/	0.1	0.1	0.1					
		RSD_i	7.4	14.5	/	5.7	7.7	5.9					
14	苯硫威	\bar{x}_i	2.0	2.3	/	1.8	2.0	2.1	2.1	0.2	8.4	0.6	0.7
		S_i	0.2	0.1	/	0.2	0.4	0.2					
		RSD_i	7.4	4.9	/	9.0	17.6	9.4					
15	茚虫威	\bar{x}_i	1.6	1.9	/	2.0	2.5	1.8	2.0	0.3	16.1	1.1	1.3
		S_i	0.2	0.1	/	0.1	0.8	0.1					
		RSD_i	12.2	6.7	/	6.6	33.3	7.0					

接上表

编号	化合物名称		实验室	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	6					
16	丙硫克百威	\bar{x}_i	1.7	2.1	/	2.1	1.8	2.1	2.0	0.2	10.0	0.4	0.7
		S_i	0.2	0.2	/	0.1	0.2	0.1					
		RSD_i	11.0	8.7	/	6.5	8.6	4.2					
17	异丙威	\bar{x}_i	2.2	2.1	/	1.6	1.8	2.1	2.0	0.2	12.4	0.4	0.8
		S_i	0.1	0.1	/	0.2	0.1	0.1					
		RSD_i	6.3	4.0	/	13.7	5.5	3.8					
18	乙硫苯威	\bar{x}_i	2.3	2.2	/	1.6	2.0	2.1	2.0	0.3	12.6	0.4	0.8
		S_i	0.2	0.1	/	0.1	0.1	0.1					
		RSD_i	10.9	5.7	/	5.9	4.8	5.5					
19	呋线威	\bar{x}_i	1.4	0.8	/	2.0	1.3	1.8	1.5	0.5	32.4	0.5	1.4
		S_i	0.1	0.2	/	0.1	0.2	0.2					
		RSD_i	6.2	22.4	/	5.7	18.2	11.2					
20	4-溴-3,5-二甲苯基-N-甲基氨基甲酸酯	\bar{x}_i	1.9	1.9	/	2.0	1.6	2.1	1.9	0.2	8.4	0.6	0.7
		S_i	0.1	0.2	/	0.2	0.4	0.1					
		RSD_i	5.8	7.9	/	7.6	23.7	6.3					

结论：6家实验室对加标浓度为40.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 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2.4~21.4%；实验室间相对偏差范围为9.8~30.8%；重复性限范围为7.7~16.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ；再现性限范围为13.1~36.2 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。6家实验室对加标浓度为2.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 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2.3~33.3%；实验室间相对偏差范围为4.8~32.6%；重复性限范围为0.3~1.1 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ；再现性限范围为0.4~1.9 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。

2.3 方法准确度数据汇总

附表 2-3.1 实际样品加标测试数据汇总表

40.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 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	实验室 6			
1	灭多威	54.9	125	119	102	130	91.1	104	28.0	104 \pm 56.0
2	杀线威	52.5	81.4	76.6	103	123	84.8	86.8	24.0	86.8 \pm 48.0
3	二氧威	79.2	103	112	110	115	85.5	101	15.0	101 \pm 30.0
4	克百威	125	156	111	115	110	83.9	117	23.4	117 \pm 46.8
5	残杀威	117	116	99.6	88.9	123	80.9	104	17.0	104 \pm 34.0
6	甲萘威	110	107	93.7	86.4	110	87.2	99.1	11.3	99.1 \pm 22.6
7	抗芽威	99.7	121	100	96.7	121	80.6	103	15.5	103 \pm 31.0
8	恶虫威	112	84.8	96.5	90.4	101	74.7	93.2	12.9	93.2 \pm 25.8
9	涕灭威	102	118	97.9	89.0	117	92.3	103	12.3	103 \pm 24.6
10	猛杀威	105	124	101	117	116	88.2	108	12.9	108 \pm 25.8
11	仲丁威	94.9	124	103	95.6	111	84.5	102	13.8	102 \pm 27.8

12	甲硫威	107	107	101	92.3	97.5	82.0	97.9	9.6	97.9±19.2
13	棉铃威	102	113	94.1	89.9	114	88.4	100	11.3	100±22.6
14	苯硫威	96.3	128	151	114	85.3	86.0	110	26.0	110±52.0
15	茚虫威	109	151	127	113	68.3	83.6	108	29.6	108±59.2
16	丙硫克百威	90.1	141	111	117	108	80.7	108	21.3	108±42.6
17	异丙威	108	113	102	98.5	112	83.2	103	11.1	103±22.2
18	乙硫苯威	71.2	99.6	71.4	79.9	116	74.1	85.4	18.5	85.4±37.0
19	呋线威	75.6	44.5	108	108	68.5	76.5	80.2	24.6	80.2±49.2
20	4-溴-3,5-二甲苯基-N-甲基氨基甲酸酯	111	104	96.8	106	102	81.9	100	10.1	100±20.2
2.0µg/kg 加标样品										
1	灭多威	50.0	120	/	90.5	115	105	96.3	28.3	96.3±56.6
2	杀线威	49.0	133	/	85.7	107	103	95.7	31.2	95.7±62.4
3	二氧威	74.6	92.3	/	90.8	114	105	95.4	15.1	95.4±30.2
4	克百威	140	149	/	90.0	130	114	125	23.2	125±46.4
5	残杀威	112	115	/	89.6	107	104	106	9.7	106±19.4
6	甲萘威	115	102	/	87.2	97.5	99.9	100	9.9	100±19.8
7	抗芽威	92.9	120	/	91.0	116	104	105	13.0	105±26.0
8	恶虫威	107	83.0	/	90.8	88.8	95.8	93.0	8.9	93.0±17.8
9	涕灭威	104	115	/	87.0	108	106	104	10.4	104±20.8
10	猛杀威	105	109	/	95.8	102	99.9	102	4.9	102±9.8
11	仲丁威	91.4	109	/	87.7	93.0	101	96.4	8.6	96.4±17.2
12	甲硫威	101	100	/	84.5	82.8	99.8	93.7	9.1	93.7±18.2
13	棉铃威	101	102	/	106	89.2	104	100	6.5	100±13.0
14	苯硫威	101	116	/	92.0	101	106	103	8.7	103±17.4
15	茚虫威	80.1	97.0	/	103	123	91.2	98.8	15.9	98.8±31.8
16	丙硫克百威	84.3	106	/	103	91.3	106	98.1	9.8	98.1±19.6
17	异丙威	108	107	/	79.8	91.3	104	98.0	12.2	98.0±24.4
18	乙硫苯威	113	110	/	81.0	98.6	106	102	12.8	102±25.6
19	呋线威	68.5	40.3	/	101	66.6	91.8	73.7	23.9	73.7±47.8
20	4-溴-3,5-二甲苯基-N-甲基氨基甲酸酯	93.3	93.8	/	101	82.7	103	94.7	8.0	94.7±16.0

6家实验室分别对10g沉积物样品进行了加标分析测定，加标量为40.0µg/kg，加标回收率范围为80.2±49.2%~117±46.8%，加标量为2.0µg/kg，加标回收率范围为73.7±47.8%~125±46.4%。

3 方法验证结论

实验室 3 的仪器灵敏度和精密度均高于一般仪器,在精密度验证和准确度验证中没有测定 2.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 的样品,而测定 0.05 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 的样品,因此在计算 2.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 样品的精密度和准确度统计中未包括实验室 3 的数据。

检出限和测定下限:当样品量为 10 克,定容体积为 1.0ml 时,目标物的方法检出限为 1.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ~2.5 $\mu\text{g}/\text{kg}$,测定下限为 4.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ~10.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。

精密度:6 家实验室对加标浓度为 40.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 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 2.4~21.4%;实验室间相对偏差范围为 9.8~30.8%;重复性限范围为 7.7~16.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$;再现性限范围为 13.1~36.2 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。5 家实验室对加标浓度为 2.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 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 2.3~33.3%;实验室间相对偏差范围为 4.8~32.6%;重复性限范围为 0.3~1.1 $\mu\text{g}/\text{kg}$;再现性限范围为 0.4~1.9 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。

准确度:6 家实验室分别对 10g 沉积物样品进行了加标分析测定,加标量为 40.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$,加标回收率范围为 80.2 \pm 49.2%~117 \pm 46.8%,加标量为 2.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$,加标回收率范围为 73.7 \pm 47.8%~125 \pm 46.4%。

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。