

附件 3

《水质 17 种杂环类农药的测定 高效液相
色谱法（征求意见稿）》
编制说明

《水质 17种杂环类农药的测定 高效液相色谱法》

标准编制组

二〇二三年十月

项目名称：水质 17种杂环类农药的测定 高效液相色谱法

项目统一编号：2014-18

项目承担单位：湖南省生态环境监测中心、四川省生态环境监测总站

编制组主要成员：秦迪岚、谢 沙、陈 燕、朱 颖、宋冰冰、

吴文晖、毕军平、刘艳菊、魏 凤、熊 杰

环境标准研究所技术管理负责人：李旭华、余若祯

生态环境监测司负责人：楚宝临

目 录

1	项目背景.....	1
1.1	任务来源.....	1
1.2	工作过程.....	1
2	标准制订的必要性分析.....	4
2.1	杂环类农药的环境危害.....	4
2.2	相关生态环境标准和环境管理工作的需要.....	8
3	国内外相关分析方法研究.....	13
3.1	主要国家、地区及国际组织相关分析方法研究.....	13
3.2	国内相关分析方法研究.....	16
3.3	文献资料研究.....	18
3.4	与本方法标准的关系.....	20
4	标准制订的基本原则和技术路线.....	20
4.1	标准制订的基本原则.....	20
4.2	标准制订的技术路线.....	21
5	方法研究报告.....	22
5.1	方法研究的目标.....	22
5.2	方法原理.....	27
5.3	干扰实验.....	27
5.4	试剂和材料.....	30
5.5	仪器和设备.....	33
5.6	样品.....	34
5.7	分析步骤.....	64
5.8	结果计算.....	73
5.9	质量保证与质量控制.....	73
5.10	实验室内方法的特性指标的确定.....	74
6	方法比对.....	100
6.1	方法比对方案.....	100
6.2	方法比对过程及结论.....	102
7	方法验证.....	104
7.1	方法验证方案.....	104
7.2	方法验证过程及结论.....	106
8	与开题报告的差异说明.....	108
9	标准实施建议.....	108
10	参考文献.....	109
	附件一 方法验证报告.....	114

《水质 17 种杂环类农药的测定 高效液相色谱法(征求意见稿)》 编制说明

1 项目背景

1.1 任务来源

2014 年 4 月,原环境保护部公布了《关于开展 2014 年度国家环境保护标准项目实施工作的通知》(环办函(2014)411 号),原环境保护部科技标准司向湖南省生态环境监测中心下达了编制《水质 杂环类农药的测定 液相色谱法》的项目计划书,项目统一编号为 2014-18,项目承担单位为湖南省生态环境监测中心。

1.2 工作过程

1.2.1 成立标准编制组

2014 年 5 月接到任务后,湖南省生态环境监测中心立即组织研究经验较为丰富的同志成立标准编制组,专门承担此项标准的研究制订工作,小组成员有多年从事有机物分析研究经验。

1.2.2 查询国内外相关标准和文献资料

2014 年 5 月~9 月,标准编制组查阅了大量国内外相关标准、文献、技术资料 and 研究报告等,对国内外关于杂环类农药分析的研究现状、相关分析方法及存在问题等进行了系统的调研,对标准研究所涉及的样品前处理方法、干扰实验、仪器条件优化、方法学研究等关键性问题进行了研究和探讨,初步确定了工作方案和标准方法建立的技术路线。

1.2.3 编写开题论证报告和标准草案

2014 年 10 月~12 月,标准编制组在相关试验和资料的基础上,编写了开题论证报告和标准草案。

1.2.4 召开开题论证会

2014 年 12 月 25 日,由原环境保护部科技标准司组织在北京召开了《水质 杂环类农药的测定 液相色谱法》开题论证会。论证委员会听取了标准主编单位所作的标准开题论证报告和标准草案内容介绍,经质询、讨论,形成以下论证意见:

- 一、标准主编单位提供的材料齐全,内容较为详实完整,格式较规范;
 - 二、标准主编单位对国内外相关分析方法标准及文献进行了调研;
 - 三、本标准适用范围、主要内容及编制标准的技术路线较为合理可行;
- 论证委员会通过了该标准的开题论证。提出如下修改意见和建议:
- 1、进一步进行资料调研,确定目标化合物;
 - 2、根据目标化合物完善技术路线,优化萃取体系和净化方法;
 - 3、针对不同基质,分别使用三个不同浓度的水样进行验证;
 - 4、根据实验结果确定质量控制和质量保证内容。

标准编制组根据开题论证会专家意见，进一步调研了杂环类农药的生产、使用、性质、排放、环境行为及环境危害，国内外相关水质基准、标准及生态环境工作需求，国内外相关分析方法等，提出了本标准建议的目标化合物为 11 种，包括：吡虫啉、氟虫腈、三唑酮、多菌灵、莠去津、2-氯-5-氯甲基吡啶、2-硝基亚氨基咪唑烷、西玛津、氰草津、嗪草酮和扑草净，进一步完善了技术路线，修改了开题论证报告，并于 2015 年 4 月 12 日提请专家技术审核（函审）。

专家技术审核后认为标准编制组根据开题论证意见，对国内外的相关标准及文献进行了细致、充分的调研，根据杂环类农药的环境危害、相关标准、管理需求及分析方法的一致性和便利性，提出了目标化合物的选择原则和思路，适当增加了目标化合物的种类，基本可行。并建议：

1、对水样的保存条件开展研究，根据结果，给出合理的保存期。

2、样品的净化除了 Florisil 柱，还可以考虑研究氨基柱或略有极性的 SPE。

3、在萃取方法中除液液萃取外，应对较清洁的水增加固相萃取，从开题论证报告表 2 中可见，排放限值均很高，完全可以使用直接进样，所以对工业废水应增加直接进样。

4、鉴于莠去津及其代谢物（去乙基莠去津、去异丙基莠去津、羟基莠去津和去乙基去异丙基莠去津）国外有标准，我国水中又有检出的报道，建议做一下研究，如果能与莠去津在一个条件下进行测定，并且不影响其他物质的测定，建议加入目标化合物。

5、尽管 2-硝基亚氨基咪唑烷与咪唑烷为同一物质，但在标准编写时还是与排放标准的名称相同用咪唑烷为好。

6、在研究检测方法的同时，应开展净化方法的研究。建立净化方法尽量使用商品柱。

7、目标化合物选择原则，建议增加一条：（4）超前性，对于目前我国环境质量和污染物排放标准尚未列入，而对水环境危害大的杂环类农药，也列入标准。因为环境质量和污染物排放标准都是动态的，都会进行修订，会增补农药品种。方法标准应该先行，而不能等质量标准和排放标准出台了再来制定，这样无法保障质量标准和排放标准的顺利实施。

8、第 13 页倒数第 5 行，“……其余的啶虫脒、腐霉利、咪鲜胺、三唑醇和异菌脲均属于优控级别 II，优先指数最低的农药，并且在国内外水质标准中也未列入控制对象，因此本标准暂不包含这几种目标化合物。”这里的优先控制农药品种是周军英教授负责的公益项目筛选出来的，是从我国常用的农药品种中筛选出的需要优先控制的，虽然是排在优先级别 II，但也是需要优先控制的。依据是：啶虫脒对鱼类有慢性风险，其余几个品种腐霉利、咪鲜胺、三唑醇和异菌脲都是被列入环境激素污染物名单的，建议标准编制组关注。

标准编制组全部采纳了专家技术审查的意见，拟定目标化合物为 20 种，包括：咪唑烷、去乙基去异丙基莠去津、2-羟基莠去津、去异丙基莠去津、多菌灵、吡虫啉、去乙基莠去津、啶虫脒、西玛津、氰草津、嗪草酮、2-氯-5-氯甲基吡啶、莠去津、三唑醇、扑草净、三唑酮、腐霉利、咪鲜胺、氟虫腈和异菌脲；拟定前处理方式包括直接进样、液液萃取和固相萃取三种，进一步完善标准研究的技术路线。

1.2.5 开展方法条件试验研究，确认实验室内方法特性指标

2015 年 5 月~2018 年 12 月，标准编制组参照 HJ 168-2010 技术要求，结合开题论证意见，开展标准方法条件试验研究，研究发现咪唑烷、去乙基去异丙基莠去津和异菌脲不能与其它 17 种杂环类农药一同分析，因此将目标化合物减少为 17 种，包括：2-羟基莠去津、去异丙基莠去津、多菌灵、吡虫啉、去乙基莠去津、啶虫脒、西玛津、氰草津、嗪草酮、2-氯-5-氯甲基吡啶、莠去津、三唑醇、

扑草净、三唑酮、腐霉利、咪鲜胺和氟虫腓。标准编制组进一步开展了样品采集与保存、样品前处理、干扰试验和样品测试等条件试验研究，确定了最佳实验条件，并对方法检出限、测定范围、精密度和正确度等实验室内方法特性指标进行确认，在此基础上制订了《水质 杂环类农药的测定 液相色谱法》方法验证方案。

1.2.6 召开方法验证前专家研讨会

2019年1月4日，编制单位组织召开了《水质 杂环类农药的测定 液相色谱法》方法验证前专家研讨会。标准研讨委员会形成如下论证意见：

1、在满足地表水等相关标准的条件下，减少固相萃取的体积；进一步确定样品保存、液液萃取和固相萃取的pH值范围，以便于操作和减少干扰；增加实际水样保存实验数据；补充标准使用液保存时间；补充酚类、多环芳烃、其它类除草剂等干扰实验。

2、方法验证方案：（1）直接进样空白加标做高、中、低3个浓度，工业废水做一个相应浓度加标；（2）液液萃取空白加标做高、中、低3个浓度，地表水做低浓度加标，生活污水做中浓度加标，含氟虫腓工业废水做相应浓度加标；（3）固相萃取空白加标做高、中、低3个浓度，地表水做低浓度加标，工业废水做1个相应浓度加标。其中工业废水选择不少于2种类型做验证。

标准编制组全部采纳专家意见，完善相关实验，修改方法验证方案。

1.2.7 完成方法验证

2019年8月~2020年11月，组织了6家有资质的实验室进行方法验证，6家实验室都具备了杂环类农药测定方法验证所需仪器设备和相应的前处理设备。于2020年11月底收回了6家实验室的验证报告，2020年12月，进行了数据的汇总和数据的数理分析工作，并编写完成了6家《水质 杂环类农药的测定 液相色谱法》验证汇总报告。现有海水水质标准和海洋排放标准均无对杂环类农药的控制指标，开题论证会和专家研讨会确定的标准适用范围未包括海水，编制组在海洋环境保护职责整合到生态环境部前已完成6家实验室方法验证，方法验证中未包括海水，后来需要增加海水适用范围，故只开展了实验室内方法验证以验证方法的适用性。

1.2.8 编制标准征求意见稿及编制说明

2021年1月，根据实验研究结果、实验室间验证结果，在总结分析国内外相关标准的基础上，按照《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ 168-2020）的要求编写完成了《水质 杂环类农药的测定 液相色谱法》征求意见稿及编制说明。

1.2.9 合并《水质 杀菌剂苯菌灵和多菌灵的测定 高效液相色谱法》

2021年9月，经生态环境部生态环境监测司审查，由于四川省生态环境监测总站承担的《水质 杀菌剂苯菌灵和多菌灵的测定 高效液相色谱法》（项目编号：2008-940）中的多菌灵与本标准目标物重叠且方法原理一致，而苯菌灵极易降解成多菌灵，不用管控，因此决定将《水质 杀菌剂苯菌灵和多菌灵的测定 高效液相色谱法》合并到本标准中。经文献调研及苯菌灵降解实验验证表明，水质中存在苯菌灵会产生多菌灵降解产物，但由于自然降解很快（如：地表水）或经过污水处理设施（如：生活污水、工业废水）等因素，往往在采样前已达到降解平衡。因此，苯菌灵造成的干扰可不予考虑。

1.2.10 标准征求意见稿技术审查会前审查与函审

2021年12月，编制单位将标准征求意见稿提交生态环境部环境标准研究所审查，建议增加海水实验室内方法验证。2022年1月~2022年2月，标准编制组补充海水实验室内方法验证，并修改完善标准征求意见稿及编制说明。

2022年5月，生态环境部环境标准研究所开展标准征求意见稿专家函审，函审意见主要包括：完善标准使用液的保存时间、增加海水实际样品保存实验、优化净化上样溶剂、对比普适性净化柱净化效果、补充净化对干扰物的去除效果实验、完善氯化钠对固相萃取的影响实验、补充悬浮物的影响实验。2022年6月~2022年8月，编制单位补充相关实验，并修改完善标准征求意见稿及编制说明。

1.2.11 标准征求意见稿技术审查会

2022年9月6日，生态环境部生态环境监测司组织召开了《水质 杂环类农药的测定 液相色谱法》标准征求意见稿技术审查会，专家组听取了标准编制单位所作的标准征求意见稿和编制说明的内容介绍，经质询、讨论，形成以下审查意见：

- 一、标准编制单位提供的材料齐全、内容完整；
- 二、标准定位准确，技术路线合理可行，方法验证内容完善。

专家组通过该标准征求意见稿的技术审查。建议按照以下意见修改完善后，提请公开征求意见：

- 1、标准名称修改为《水质 17种杂环类农药的测定 高效液相色谱法》；
- 2、编制说明中增加实验室内地下水相关实验，以及本标准对于地下水质量标准的适用性说明；根据实验内容完善净化操作过程以及选择方式；
- 3、对标准文本“试样制备”章节和附录B进行修改完善；
- 4、根据HJ 168-2020和HJ 565-2010对标准文本和编制说明进行编辑性修改。

标准编制组全部采纳专家意见，补充了地下水实验室内方法验证、玻璃纤维滤膜作为滤膜的直接进样实验，完善了液液萃取法萃取pH影响实验，修改了直接进样法的适用范围，调整了样品保存、液液萃取和固相萃取3个环节的pH范围，修改并完善了标准征求意见稿文本和编制说明。

2 标准制订的必要性分析

2.1 杂环类农药的环境危害

2.1.1 杂环类农药的基本理化性质

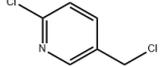
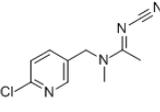
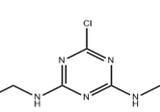
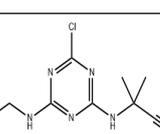
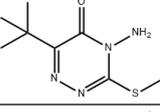
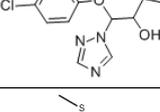
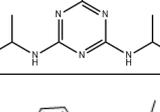
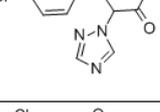
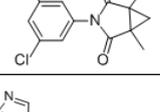
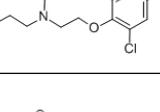
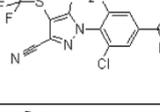
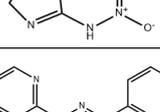
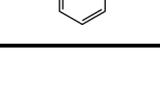
成环碳链中的某些位置被O，S，N等这些非碳元素代替的环状化合物称为杂环化合物，杂环类农药（Heterocyclic Pesticides）是指具有杀虫、除草和除菌效果的各种杂环化合物。杂环类农药是近年来发展最为迅速的一类农药，具有高效和相对低毒的特征，可作为杀虫剂、杀菌剂、除草剂应用于水稻、小麦等农作物的病虫害防治。此类农药从本质上属于杂环化合物的各种分支，由于在学术和商业上更多的是从用途和效果上分类，所以尽管有些化合物是同系列的杂环化合物，但却被归类为不同应用领域的农药。故在杂环类农药污染物排放标准制订工作中，杂环类农药是指无法归入其他9类中去的含杂环的农药^[1]，在本标准方法的制订中也参照这一做法。

杂环类农药一般是环系比较稳定，且都具有不同程度芳香性的杂环化合物，其中以五元和六元杂环最为重要，其余各种更为复杂的稠杂环化合物都可以看作五元环或六元环的派生物。杂环类农药的分类按照“OSN56分类法”进行。所有杂环农药按照氧杂环、硫杂环、氮杂环分3大类。含氧杂环农药以氧

杂五元环咪唑和氧杂六元环吡嗪分为2大类（内含苯并环系列），另外在氧杂基础上增加一个氮原子取代，分别派生出噁唑和吗啉类农药。对于氧杂五元环及派生环，可细分为咪唑、苯并咪唑、二苯并咪唑、噁唑和苯并噁唑；对于氧杂六元环及派生环，可细分为吡嗪、香豆素、异香豆素、氧杂蒽、吩噁嗪和吗啉。含硫杂环农药以硫杂五元环噻吩和硫杂六元环噻喃分为2大类（内含苯并环系列），另外在硫杂基础上增加一个氮原子取代，分别派生出噻唑和噻二嗪类农药。对于硫杂五元环及派生环，可细分为噻吩、苯并噻吩、二苯并噻吩、噻唑和苯并噻唑；对于硫杂六元环及派生环，可细分为噻喃、二氢苯并噻喃、噻吨、吩噻嗪和氧硫杂环己烯。含氮杂环类农药首先按五元环和六元环分类，然后按N原子数量分类。氮杂五元环中，含1N的五元环及派生环可细分为吡咯、吡唑、异吡唑和咪唑；含2N的五元环及派生环，一般统称唑，可细分为咪唑、苯并咪唑、吡唑、苯并吡唑和嘌呤；含3N的五元环及派生环，一般统称三氮唑，可细分为1,2,3-三氮唑和1,2,4-三氮唑。氮杂六元环中，含1N的六元环及派生环可细分为吡啶、喹啉、异喹啉和吡嗪；含2N的六元环及派生环可细分为哒嗪、嘧啶、吡嗪、蝶啶、咯嗪、噌啉、喹啉、喹喔啉和吩嗪；含3N的六元环及派生环，一般统称三嗪，可细分为均三嗪、连三嗪和间三嗪；含4N的六元环及派生环，一般统称四嗪，可细分为1,2,3,4-四嗪和1,2,4,5-四嗪。表1列出了各种杂环类农药的基本理化性质。

表 1 杂环类农药的基本理化性质

序号	名称	分子式	分子量	性状	沸点(°C)	溶解性	稳定性	结构式
1	莠去津	C ₈ H ₁₄ ClN ₅	215.7	无色结晶	200	水中溶解度 33 mg/L (20 °C)	在微酸或微碱性介质中较稳定，但在较高温度下，碱或无机酸可使其水解。莠去津经环境降解和植物代谢后形成去烷基及羟基化2类代谢产物。	
2	2-羟基莠去津	C ₈ H ₁₅ N ₅ O	197.2	未确定	274	水中溶解度 56 mg/L (2 °C)	pH 2~9 环境中稳定	
3	去异丙基莠去津	C ₅ H ₈ ClN ₅	173.6	无色固体	219	水中溶解度 175 mg/L (2 °C)	中性和微酸性介质中稳定，pH≤2时会分解	
4	去乙基莠去津	C ₆ H ₁₀ ClN ₅	187.6	白色粉末	390	水中溶解度 375 mg/L (2 °C)	pH 2~9 环境中稳定	
5	多菌灵	C ₉ H ₉ ClN ₃ O ₂	191.2	白色结晶粉末	406	难溶于水和一般有机溶剂，24 °C时水中溶解度 29 mg/L (pH 4)、8 mg/L (pH 7)，二氯甲烷 68 mg/L，正己烷 0.5 mg/L，乙醇、丙酮 300 mg/L，乙酸乙酯 135 mg/L	对热较稳定，对酸碱不稳定，与硫酸、盐酸和醋酸等有机酸反应可生成相应的盐	
6	吡虫啉	C ₉ H ₁₀ ClN ₅ O ₂	255.7	白色或无色结晶	442	20 °C时水中溶解度 0.51 g/L，二氯甲烷 50 g/L~100 g/L，正己烷<0.1	pH 5~11 环境中稳定	

序号	名称	分子式	分子量	性状	沸点(℃)	溶解性	稳定性	结构式
						g/L		
7	2-氯-5-氯甲基吡啶	C ₆ H ₅ Cl ₂ N	162.0	米色结晶	250	未确定	pH 2~9 环境中稳定	
8	啶虫脒	C ₁₀ H ₁₁ ClN ₄	222.7	白色结晶	352	在水中溶解度为4.2 g/L, 易溶于丙酮、甲醇、二氯甲烷、乙腈等	在中性或偏酸性介质中稳定, pH 值为9时, 于45 °C 逐渐水解	
9	西玛津	C ₇ H ₁₂ ClN ₅	201.6	白色结晶	366	水中溶解度为5 mg/L, 甲醇中溶解度为400 mg/L, 石油醚中溶解度为2 mg/L, 微溶于氯仿	化学性质稳定, 但在较强的酸碱条件下和较高温度下易水解	
10	氰草津	C ₉ H ₁₃ ClN ₆	240.7	白色结晶	350	水中溶解度为171 mg/L, 氯仿 210 g/L, 乙醇45 g/L, 正己烷15 g/L	在微酸、微碱或中性条件下可水解, 对光、热稳定	
11	噻草酮	C ₈ H ₁₄ N ₄ O ₂ S	214.3	无色结晶	312	水中溶解度为1.2 g/L, 甲醇 450 g/L	pH 2~9 环境中稳定	
12	三唑醇	C ₁₄ H ₁₈ ClN ₃ O ₂	295.8	白色、无味的微细结晶粉末	465	水中溶解度为0.12 g/L	在中性或弱酸性介质中稳定, 在强酸性介质中煮沸时易分解	
13	扑草净	C ₁₀ H ₁₉ N ₅ S	241.4	白色结晶	323	20 °C 时在水中溶解度48 mg/L	在微酸和微碱介质中稳定, 热酸和碱中水解, 紫外光下分解	
14	三唑酮	C ₁₄ H ₁₆ ClN ₃ O ₂	293.8	无色结晶, 有特殊芳香味	442	20 °C 时水中溶解度为0.26 g/L, 二氯甲烷、甲苯 >200 g/L, 正己烷5 g/L~10 g/L	pH 1~13 条件下都较稳定	
15	腐霉利	C ₁₃ H ₁₁ Cl ₂ NO ₂	284.1	白色结晶	478	易溶于丙酮、氯仿、微溶于乙醇, 难溶于水	在酸性条件下稳定, 遇碱易分解	
16	咪鲜胺	C ₁₅ H ₁₆ Cl ₃ N ₃ O ₂	376.7	橙黄色针状结晶	500	不溶于水, 微溶于乙醇、苯、乙酸乙酯, 溶于乙醚和热乙酸	在常温及中性介质下稳定, 在浓酸和浓碱介质中分解	
17	氟虫腓	C ₁₂ H ₄ Cl ₂ F ₆ N ₄ OS	437.2	白色固体	510	20 °C 时水中溶解度为1.9 mg/L, 丙酮545.9 g/L, 二氯甲烷22.3 g/L, 正己烷<0.028 g/L	在pH=5、7的水中稳定, 在pH=9时缓慢水解	
18	咪唑烷	C ₃ H ₆ N ₄ O ₂	130.1	白色结晶	255	冷水中微溶, 易溶于热水	213 °C~215 °C 分解	
19	2,2':6',2''-三联吡啶	C ₁₅ H ₁₁ N ₃	233.3	黄棕色结晶	402	25 °C 时水中溶解度1.47 g/L, 二氧六环中溶解度0.1 g/ml	未确定	

2.1.2 杂环类农药的生产使用情况

杂环类农药品种繁多,有几百个品种,目前我国正在生产的品种就有几十种。近些年生产吨位较大、对人类及生态环境污染严重、污染物成份复杂、污染物治理难度较大的代表品种主要有杀虫剂吡虫啉和氟虫腈、杀菌剂三唑酮和多菌灵、除草剂百草枯和莠去津 6 个农药品种,据统计,这 6 种原药年产量占整个杂环类原药年产量的 84.8%^[1]。其中,我国是多菌灵生产和使用大国,其年产量占我国杀菌剂总量的 1/4,并出口国外。莠去津和百草枯是国内生产的大吨位除草剂,2020 年产量分别为 11.43 和 6.34 万吨,分别位居全国原药产量第二和第四。吡虫啉是全球和中国受关注的热门品种,2002 年占世界农药市场第二位。三唑酮在我国使用量很大,2015 年我国三唑酮商品使用量为 1.43 万吨,其原药总消费量占全部三唑类杀菌剂的 30%以上,且出口到东南亚、欧洲等国家和地区^[25]。其它国内正在生产的品种还包括,三唑醇、双苯三唑醇、烯唑醇、腈菌唑、十三吗啉、苯菌灵、噻菌灵、恶霜灵、腐霉利、菌核净、异菌脲、拌种灵、三环唑、叶枯唑、稻瘟灵等杀菌剂;西玛津、扑灭津、氰草津、西草净、异丙净、扑草净等三氮苯类除草剂;二氯喹啉酸、野燕枯、草除灵、环嗪酮、噻草酮、灭草松等除草剂;三唑锡、哒螨酮、四螨嗪、棉隆杀虫剂^[1]。

2.1.3 杂环类农药的毒性与环境危害

杂环类农药虽然是近年来发展最为迅速的一类相对低毒的农药,但仍具有一定的环境毒性和危害性。美国环境保护署已将氟虫腈列为致癌物质,长期暴露会引起甲状腺良性和恶性的肿瘤,对生殖也有影响;氟虫腈对鱼类、水生无脊椎动物、蜜蜂和某些鸟类剧毒,并且在环境中代谢缓慢,在生物体脂肪内有富集作用,目前许多国家已禁用氟虫腈,包括法国、意大利和中国。西玛津可诱发免疫器官重量下降,影响细胞免疫和体液免疫功能,扑草净和莠去津有致突变作用,欧盟已禁用含西玛津和扑草净的产品。西玛津、莠去津、多菌灵、噻草酮被列为环境内分泌干扰物,在低浓度长期暴露下会对人和生物体的内分泌系统产生干扰。莠去津可致癌,三唑醇具有神经毒性和致畸性,多菌灵具有生殖毒性。吡虫啉对家蚕、蜜蜂和虾类高毒,对人类中枢神经系统以及学习记忆具有可能的潜在影响,扑草净和咪鲜胺对鱼和水生生物具有中等毒性,噻草酮对高等动物具有异常的生理效应。

在杂环类农药的生产使用过程中,一方面虽然我国农药工业已取得长足进步,但仍有相当一部分农药生产企业工艺技术及污水处理水平较为落后,废水未经有效处理,甚至未经处理就排放至环境,因农药废水排放造成的污染事故时有发生。如 1997 年吉林四平一莠去津生产厂的污水排入环境后造成 2600 多公顷水稻受害的特大污染事故。另一方面,在农药施用过程中,由于农药的有效利用率只有 10%~20%,其余大部分都残留在了环境中^[3,8-11]。喷洒到农田中的农药一部分蒸发、散逸到空气中,最后散落到土壤中,随雨水或农田排水流入河湖,污染水体甚至饮用水源,对人类健康和生态安全造成威胁。莠去津及其代谢物通过地表径流、淋溶、干/湿沉降等方式进入江湖和地下水层,对饮用水源造成污染。各国地表水和地下水都曾受到莠去津及其代谢物不同程度的污染。1996 年,美国洛瓦 50%的地下水井样品中都检测出莠去津和去乙基莠去津^[12];WHO 对饮用水中莠去津及其代谢物的评估报告认为地表水中残留量最高的是羟基莠去津;在美国农村井水中则主要有莠去津、去乙基莠去津和去乙基去异丙基莠去津的污染^[13];在我国的洋河水^[14]、太湖水^[15]、东辽河^[16]、长江和黄浦江^[17]等水体中均发现了不同程度的莠去津污染,检出率高达 33%,检出浓度高达 64.5 $\mu\text{g/L}$ ^[4-6]。地下水中去乙基莠去津和去异丙基莠去津的含量是莠去津的 6~10 倍,已成为地下水的主要污染。西玛津由于微溶于水,已成为水生态系统中普遍存在的污染物。在法国、美国、西班牙等国的降水、地表水,甚至

地下水中都检测到较高浓度的西玛津。美国环保局的数据显示,美国 16 个州的地表水和 8 个州的地下水都检测到了西玛津的存在,地表水中的西玛津的最大浓度达 1300 $\mu\text{g/L}$,地下水最大浓度达 800 $\mu\text{g/L}$ ^[19]。我国的一些河流和出厂水中也已检出过较高浓度的西玛津。Lawrence 等在地表水中频繁地检测到噻草酮,噻草酮的浓度范围从低于检出限到 10.2 $\mu\text{g/L}$ ^[20]。2012 年平水期~2013 年枯水期,在太湖饮用水源地检出噻草酮与扑草净^[21]。希腊 Axios 河水中曾检出 3.1 $\mu\text{g/L}$ 的扑草净^[23];扑草净在我国太湖流域、长江流域、黑龙江流域、松花江流域和南水北调中线均曾有过检出,检出率高达 59.3%,浓度范围从低于检出限到 104.2 ng/L ^[24]。在西班牙的三条河流中检出三唑醇,检出量为 5 $\mu\text{g/L}$ ^[22]。2014 年在我国南方和北方典型省份农村饮用水中检出多菌灵,浓度为 0.008 $\mu\text{g/L}$ ~0.1 $\mu\text{g/L}$ ^[18]。2008 年~2010 年,在东苕溪上、中、下游检出吡虫啉^[7]。魏琛等^[26]调查了贵州省贵阳市 4 个主要集中式饮用水源地冬季枯水期的农药残留情况,三唑酮检出率为 36.4%,检出浓度为 0.185 $\mu\text{g/L}$ ~5.22 $\mu\text{g/L}$ 。贵州的红枫湖和百花湖 2015 年曾检出腐霉利,检出率为 6.7%~22%,检出浓度从低于检出限到 39.1 $\mu\text{g/L}$ ^[27]。

2.2 相关生态环境标准和环境管理工作的需要

2.2.1 生态环境标准对杂环类农药监测要求

我国和世界主要国家、地区和组织的水质标准中,涉及到杂环类农药的生态环境质量标准见表 2。我国《地表水环境质量标准》(GB 3838-2002)仅规定了集中式生活饮用水地表水源地中莠去津的标准限值;《地下水质量标准》(GB/T 14848-2017)表 2 地下水质量非常规指标及限值规定了莠去津在 I、II、III、IV 和 V 类水质中的限值分别为 $\leq 0.05 \mu\text{g/L}$ 、 $\leq 0.40 \mu\text{g/L}$ 、 $\leq 2.00 \mu\text{g/L}$ 、 $\leq 600 \mu\text{g/L}$ 和 $> 600 \mu\text{g/L}$;《生活饮用水卫生标准》(GB 5749-2022)要求对生活饮用水中莠去津和灭草松进行控制,而《海水水质标准》(GB 3097-1997)尚未将杂环类农药列入控制指标中。

世界卫生组织(WHO)高度重视对水质中各类农药污染物的控制,2011 年发布的饮用水水质准则(第四版)^[28]共对 32 种农药建立了准则值,其中包括莠去津及代谢物氯-s-三嗪(去乙基莠去津、去异丙基莠去津和去乙基去异丙基莠去津)的总量、2-羟基莠去津、西玛津、氰草津、草达灭和特丁津 6 种杂环类农药相关指标。而对灭草松和杀草快由于不大可能出现对人体健康产生危害的浓度水平而没有建立准则值。

欧共体饮用水水质指令(98/83/EC)^[29]对农药的要求非常严格,且简单。规定单种农药浓度不得超过 0.1 $\mu\text{g/L}$ (艾氏剂、狄氏剂、七氯和环氧七氯 4 种农药浓度不得超过 0.03 $\mu\text{g/L}$),所有检出农药总浓度不得超过 0.5 $\mu\text{g/L}$ 。指令中并未指明具体的农药品种,只说明仅需监测登记在用的农药。

根据美国安全饮用水法案(SDWA),2009 年由美国联邦环境保护局(USEPA)制定的强制性标准《国家饮用水基本规则》^[30]中包括莠去津、西玛津、杀草快和毒莠定 4 种杂环类农药,其最大污染物浓度(MCL)与最大污染物浓度目标值(MCLG)是一致的。

加拿大现行的饮用水水质标准^[31]中包括莠去津及代谢物(去乙基莠去津、去异丙基莠去津、羟基莠去津和去乙基去异丙基莠去津)的总量、西玛津、噻草酮、百草枯、杀草快和毒莠定 6 种杂环类农药相关指标。原在加拿大旧版饮用水水质标准中要求控制的氰草津指标,由于在加拿大饮用水及水源中不大可能出现对人体健康产生危害的浓度水平而在新版水质标准中去除。

日本 2004 年修订的生活饮用水水质标准^[32]包括 50 项水质标准项目,没有农药指标,在旧水质标准中要求控制的西玛津指标在新标准中被删减。新水质标准增设了 27 项水质管理目标,农药类被列入,其安全性评价方法为: $\Sigma(\text{检出值}/\text{目标值}) < 1.0$ 。

我国涉及杂环类农药的污染物排放标准有 2 个。一是 2008 年发布的《杂环类农药工业水污染物排放标准》（GB 21523-2008）。该标准规定了杂环类农药原药生产企业废水中吡虫啉、三唑酮、多菌灵、百草枯、莠去津和氟虫腈原药及中间产物等 24 种常规和特征污染因子的排放限值。其中，吡虫啉、三唑酮、多菌灵、氟虫腈、2-氯-5-氯甲基吡啶、咪唑烷和 2,2':6',2''-三联吡啶 7 项指标尚缺乏标准方法。二是《农药工业水污染物排放标准》，该标准发布后将代替 GB 21523-2008。2017 年 2 月《农药工业水污染物排放标准》发布了征求意见稿，整合了各类农药原药及制剂生产过程中水污染物的排放限值，其中杂环类农药活性成分与 GB 21523-2008 一致，同样包括了吡虫啉、三唑酮、多菌灵、莠去津、氟虫腈、2-氯-5-氯甲基吡啶、咪唑烷和 2,2':6',2''-三联吡啶，只是排放限值有变化。2022 年 2 月《农药工业水污染物排放标准》发布了第二次征求意见稿，其表 2 的农药活性成分污染物排放限值只对吡虫啉、三唑酮、多菌灵、莠去津、氟虫腈、百草枯和 2-氯-5-氯甲基吡啶等杂环类农药及中间体进行了规定。杂环类农药原药及制剂生产过程中农药活性成分的排放限值如表 3 所示。本标准方法的制订将为《农药工业水污染物排放标准》中杂环类农药活性成分的分析提供配套方法。

表 2 国内外主要杂环类农药的水质质量标准值/排放限值

单位: mg/L

农药名	《地表水环境质量标准》(GB 3838-2002)	《生活饮用水卫生标准》(GB 5749-2022)	《地下水质量标准》(GB/T 14848-2017)	WHO 饮用水水质准则	USEPA 《国家饮用水水质标准》 ^a	加拿大饮用水水质标准	《杂环类农药工业水污染物排放标准》(GB 21523-2008)	《我国保护水生生物优先控制农药品种名录》	是否计划入选本标准的目标化合物	备注
吡虫啉	—	—	—	—	—	—	3~10	—	√	
三唑酮	—	—	—	—	—	—	1~5	III ^f	√	
多菌灵	—	—	—	—	—	—	1~5	I5	√	
莠去津	0.003	0.002	0.00005~0.6	0.1 ^b	0.003	0.005 ^c	1~5	I6	√	包括莠去津的 3 种代谢物
氟虫腈	—	—	—	-	—	—	0.01~0.05	—	√	
西玛津	—	—	—	0.002	0.004	0.01	—	II3	√	
氰草津	—	—	—	0.0006	—	—	—	II2	√	
噻草酮	—	—	—	—	—	0.08	—	II2	√	
扑草净	—	—	—	—	—	—	—	I5	√	
百草枯	—	—	—	—	—	0.01 ^d	0.01~0.1	—		(1) 已有标准 ^e (2) 阳离子, 需添加离子对试剂, 不能联测
杀草快	—	—	—	—	0.02	0.07	—	I4		
灭草松	—	0.3	—	—	—	—	—	—		(1) 已有标准 ^g (2) 不适联测
毒莠定	—	—	—	—	0.5	0.19	—	—		
草达灭	—	—	—	0.006	—	—	—	—		
特丁津	—	—	—	0.007	—	—	—	—		
啶虫咪	—	—	—	—	—	—	—	II2	√	

农药名	《地表水环境质量标准》(GB 3838-2002)	《生活饮用水卫生标准》(GB 5749-2022)	《地下水质量标准》(GB/T 14848-2017)	WHO 饮用水水质准则	USEPA《国家饮用水水质标准》 ^a	加拿大饮用水水质标准	《杂环类农药工业水污染物排放标准》(GB 21523-2008)	《我国保护水生生物优先控制农药品种名录》	是否计划入选本标准的目标化合物	备注
腐霉利	—	—	—	—	—	—	—	II1	√	
咪鲜胺	—	—	—	—	—	—	—	II1	√	
三唑醇	—	—	—	—	—	—	—	II1	√	
异菌脲	—	—	—	—	—	—	—	II1	√	因分析不稳定未列入目标化合物
2-羟基莠去津	—	—	—	0.2	—	—	—	—	√	莠去津代谢物

^a 污染物最大允许浓度 (MCL)。
^b 莠去津及代谢物氯-s-三嗪 (去乙基莠去津、去异丙基莠去津和去乙基去异丙基莠去津) 的总量。
^c 莠去津及代谢物总量。
^d 二氯百草枯为 0.01, 百草枯离子为 0.007。
^e HJ 914-2017。
^f 表示优先控制级别为 II, 优先指数为 1, 优先指数范围为 1~10, 数值越大, 优先等级越高。
^g GB/T 5750.9-2006, 生活饮用水标准检验方法 农药指标[S]。

注: “—”表示目标物未列入生态环境质量标准。

表 3 杂环类农药工业废水污染物排放限值

序号	污染物项目	GB 21523-2008 排放浓度限值 (mg/L)			《农药工业水污染物排放标准 (征求意见稿)》排放浓度限值 (mg/L)	《农药工业水污染物排放标准 (二次征求意见稿)》排放浓度限值 (mg/L)
		现有企业	新建企业	特别		
1	吡虫啉	10	5	3	1.0	5.0
2	三唑酮	5	2	1	2.0	2.0
3	多菌灵	5	2	1	2.0	2.0
4	百草枯	0.1	0.03	0.01	0.03	0.03
5	莠去津	5	3	1	0.3	1.0
6	氟虫腓	0.05	0.04	0.01	0.04	0.03
7	2-氯-5-氯甲基吡啶	5	2	1	2.0	2.0
8	咪唑烷	15	10	5	10	—
9	2,2':6',2"-三联吡啶	不得检出	不得检出	不得检出	0.08	—

注：“—”表示目标物未列入污染物排放标准。

2.2.2 环境优先控制的杂环类农药

原国家环境保护总局于 1989 年提出的 68 种水中优先控制污染物名单和美国联邦环境保护局 (USEPA) 公布的水环境中 129 种优先污染物名单中均未包括杂环类农药。

2014 年, 生态环境部南京环境科学研究所周军英教授等依托国家公益性行业 (环保) 科研专项项目 (201009033) 开展地表水环境质量农药生态基准预研究, 从我国常用农药品种中筛选出了《我国保护水生生物优先控制农药品种名录》^[33]。名录中包含 58 种农药有效成分, 分 2 个优先级别。优先级别 I 的农药品种有 38 种, 优先级别 II 的农药品种有 20 种。杂环类农药共有 13 个品种被列入名录中, 见表 2, 属于优先级别 I 的包括莠去津、多菌灵、扑草净和杀草快 4 种, 属于优先级别 II 的包括西玛津、啶虫咪、氰草津、嗪草酮、腐霉利、咪鲜胺、三唑酮、三唑醇和异菌脲 9 种。该名录的筛选主要考虑 5 个方面: ①对水生生物具有急、慢性风险; ②具有明显或潜在环境激素效应; ③具有持久性、生物累积性和毒性 (PBT 特性); ④地表水体中残留水平; ⑤国外水质基准中包含的、且在我国登记使用的农药品种。名录的建立将为我国今后进一步开展水质标准的制修订工作提供优先次序。

2.2.3 环境管理重点工作涉及的杂环类农药监测要求

集中式生活饮用水水源地水质监测工作是我国生态环境管理的一项重点工作, 莠去津是《全国集中式生活饮用水水源地水质监测实施方案》(环办函〔2012〕1266 号) 规定的优选项目, 生态环境部要求地级以上城市集中式地表水生活饮用水水源地每月监测一次, 县级行政单位所在城镇的集中式地表水饮用水水源地每季度监测 1 次。

综上所述, 杂环类农药对人类健康和生态安全具有潜在的风险, 国内外对于饮用水及水源地中杂环类农药的控制较为关注, 特别是 2008 年《杂环类农药工业水污染物排放标准》发布后, 为杂环类农药工业污染排放的控制与管理提供更严厉的执法依据。但目前在我国的环境监测标准方法体系中, 涉及水质中杂环类农药测定的标准方法只有《水质 阿特拉津的测定 高效液

相色谱法》(HJ 587-2010)、《水质 阿特拉津的测定 气相色谱法》(HJ 754-2015)和《水质 百草枯和杀草快的测定 固相萃取-高效液相色谱法》(HJ 914-2017)。这些标准方法所涉及的杂环类农药品种少,方法集成度不高,尤其是排放标准要求控制的吡虫啉、三唑酮、多菌灵、氟虫腈及中间产物 2-氯-5-氯甲基吡啶等仍无标准方法可依。因此亟需建立一个能与现阶段我国杂环类农药环境管理需求相适应,在环境管理目标和技术手段上与国际接轨的杂环类农药生态环境监测标准分析方法,为全国范围内开展水质中杂环类农药的监测提供技术依据。

3 国内外相关分析方法研究

3.1 主要国家、地区及国际组织相关分析方法研究

3.1.1 国外标准分析方法的特点、应用情况

目前,国外关于水中杂环类农药测定的分析方法标准主要是 EPA 和 ISO 方法,主要涉及的目标化合物有西玛津、氰草津、嗪草酮、扑草净、莠去津及其代谢物等三嗪类农药、三唑酮和多菌灵,见表 4。

表 4 主要国家、地区及国际组织的相关监测分析方法标准

序号	标准号	标准名称	适用范围	测定项目	方法简介	参考文献
1	EPA 507	气相色谱氮磷检测器测定水中含氮及含磷农药	地下水和自来水	西玛津、嗪草酮、莠去津、扑草净	水样采用二氯甲烷液液萃取,气相色谱氮磷检测器检测	[34]
2	EPA 619	测定生活污水和工业废水中三嗪类农药	生活污水和工业废水	西玛津、莠去津、扑草净	水样采用二氯甲烷液液萃取,气相色谱氮磷检测器检测	[35]
3	ISO 10695:2000	水质 有机氮和有机磷化合物的测定 气相色谱法	饮用水、地表水、地下水和废水	西玛津、氰草津、莠去津	水样采用二氯甲烷液液萃取,气相色谱氮磷检测器检测	[36]
4	EPA 551.1	液液萃取-气相色谱电子捕获测定饮用水中氯化消毒副产物、含氯溶剂和卤化物杀虫剂/除草剂	饮用水及水源水	西玛津、氰草津、嗪草酮、莠去津	水样采用甲基叔丁基醚或戊烷液液萃取,气相色谱电子捕获检测器检测	[37]
5	EPA 505	微量萃取-气相色谱法测定水中有机卤化物杀虫剂和商品化的多氯联苯	饮用水及水源水	西玛津、莠去津	水样采用正己烷液液萃取,气相色谱电子捕获检测器检测	[38]
6	EPA 508.1	液固萃取-气相色谱电子捕获测定氯化杀虫剂、除草剂和有机卤化物	饮用水和地下水	西玛津、氰草津、嗪草酮、莠去津	水样采用 C ₁₈ 固相萃取-气相色谱电子捕获检测器检测	[39]
7	ISO 11369:1997	水质 几种除草剂的测定 固-液萃取后用紫外检测器的高效液相色谱法	饮用水、地下水	西玛津、氰草津、莠去津、去乙基莠去津	水样采用 C ₁₈ 固相萃取,高效液相色谱紫外检测器检测	[40]
8	EPA 629	测定生活污水和工业废水中的氰草津	生活污水和工业废水	氰草津	水样采用二氯甲烷液液萃取,高效液相色谱紫外检测器检测	[41]
9	ISO/TS 11370:2000	水质 几种除草剂的测定 自动多元开发技术	饮用水、地下水	西玛津、氰草津、莠去津	水样采用 C ₁₈ 固相萃取-高效薄层色谱-自动多元开发技术 (AMD)	[42]
10	EPA 525.2	液固萃取-毛细管气相色谱	饮用水及	西玛津、氰草津、	水样采用 C ₁₈ 固相萃取/	[43]

序号	标准号	标准名称	适用范围	测定项目	方法简介	参考文献
		质谱法测定饮用水中有机物	水源水	噻草酮、莠去津、扑草净	气相色谱-质谱法检测，内标法定量	
11	EPA 523	气相色谱质谱法测定饮用水中三嗪类农药及其降解物	饮用水及水源水	西玛津、氰草津、莠去津、扑草净	水样采用 ENVI Carb 固相萃取/气相色谱-质谱法检测，内标法定量	[44]
12	ISO 27108:2010	水质 几种除草剂和杀菌剂的测定 固相微萃取气相色谱质谱法	饮用水、地表水和地下水	西玛津、噻草酮、莠去津、去乙基莠去津	水样采用固相微萃取/气相色谱-质谱法检测，内标法定量	[45]
13	EPA 536	液相色谱/电喷雾/串联质谱法测定饮用水中三嗪类农药及其降解物	饮用水	西玛津、氰草津、莠去津、去乙基莠去津、去异丙基莠去津	水样采用液相色谱/电喷雾/串联质谱法直接进样测定，内标法定量	[46]
14	EPA 4670	免疫分析法测定水中三嗪类除草剂莠去津	水	莠去津	水样采用酶联免疫吸附法测定	[47]
15	EPA 633	生活污水和工业废水中有机氮农药的测定	生活污水和工业废水	三唑酮、噻草酮	水样采用二氯甲烷液液萃取，气相色谱氮磷检测器检测	[48]
16	EPA 631	测定生活污水和工业废水中的苯菌灵和多菌灵	生活污水和工业废水	多菌灵	水样采用二氯甲烷液液萃取，高效液相色谱紫外检测器检测	[49]
17	EPA 8321B	液液萃取-高效液相色谱/热喷雾/质谱法或高效液相色谱/紫外法测定非挥发性化合物	\	多菌灵	水样采用液液萃取-高效液相色谱/热喷雾/质谱法或高效液相色谱/紫外法测定	[50]

3.1.1.1 西玛津、氰草津、噻草酮、扑草净、莠去津及其代谢物等三嗪类农药

国外关于水中三嗪类农药的分析方法较多，主要包括气相色谱法、高效液相色谱法、气相色谱-质谱法和高效液相色谱-串联质谱法等方法。EPA 507、EPA 619、EPA 551.1、EPA 505、EPA 508.1、EPA 525.2、EPA 523、EPA 629、EPA 536、EPA 633、EPA 4670、ISO 10695:2000、ISO 27108:2010、ISO 11369:1997和ISO/TS 11370:2000等方法均涉及到对水中一种或多种三嗪类农药的测定。

EPA 507、EPA 619、EPA 551.1、EPA 505、EPA 508.1、EPA 633 和 ISO 10695:2000 均采用气相色谱法同时测定了多种目标化合物，包括西玛津、氰草津、噻草酮、扑草净、莠去津及其代谢物等，主要差别是前处理方法和检测器不同。水样的前处理方法主要有两种：液液萃取和固相萃取。ISO 10695:2000 规定了饮用水、地表水、地下水和废水中含氮及含磷农药测定的气相色谱法，同时采用了液液萃取和固相萃取两种前处理方式；液液萃取法以二氯甲烷作为萃取剂，检出限为 0.5 $\mu\text{g/L}$ ，回收率为 90%；固相萃取法以 C_{18} 固相萃取柱富集水样，甲醇或丙酮洗脱，DB 1701 毛细柱分离，氮磷检测器检测，检出限为 0.012 $\mu\text{g/L}$ ~0.015 $\mu\text{g/L}$ 。EPA 508.1 采用 C_{18} 固相萃取膜或萃取柱富集，乙酸乙酯和二氯甲烷洗脱，DB-5 毛细柱分离，ECD 检测，适用于饮用水和地下水中氯化杀虫剂、除草剂（含莠去津、西玛津、氰草津、噻草酮）和有机卤化物的测定，由于浓缩倍数高，检出限很低，为 0.003 $\mu\text{g/L}$ ，但方法的回收率波动较大。其余方法均采用液液萃取方式，但在萃取溶剂和检测器方面略有差异。采用的萃取溶剂主要有：二氯甲烷、正己烷、甲基叔丁基醚和戊烷；在检测器的选择上，由于莠去津、西玛津和氰草津结构中同时含有 Cl 和 N 元素，因此可以采用 ECD 和 NPD 2 种检测器，噻草酮和扑草净只能采用 NPD 检测器。EPA 619、

EPA 507 方法均采用二氯甲烷萃取，气相色谱氮磷检测器检测，在色谱柱的选择、溶剂转换、浓缩倍数及适用范围等方面略有不同，方法的检出限和加标回收率较好，这些方法主要为水中含氮及含磷农药的测定设计。EPA 507 和 EPA 551.1 分别采用正己烷和甲基叔丁基醚（或戊烷）对小体积水样进行萃取，气相色谱 ECD 检测，适用于饮用水及水源水中卤化物杀虫剂、除草剂（含莠去津）的测定。

ISO 11369:1997、EPA 629 和 ISO/TS 11370:2000 采用高效液相色谱法同时测定了多种除草剂，包括西玛津、氰草津、莠去津及其代谢物等。ISO 11369:1997 采用 C₁₈ 固相萃取柱富集水样，甲醇或乙腈等溶剂洗脱，C₁₈ 高效液相色谱柱分离，UV 检测，可用于饮用水和地下水中西玛津、氰草津、莠去津和去乙基莠去津等除草剂的测定，方法检出限为 0.1 μg/L，加标浓度为 50 ng/L 时，回收率为 74%~98%；EPA 629 规定了生活污水和工业废水中氰草津的高效液相色谱法，水样采用二氯甲烷液液萃取后以高效液相色谱紫外检测器检测；ISO/TS 11370:2000 采用 C₁₈ 固相萃取柱富集水样，甲醇或乙腈等溶剂洗脱，高效薄层色谱分离，自动多元开发技术（AMD）检测，可用于饮用水和地下水中西玛津、氰草津和莠去津等除草剂的测定，当加标浓度为 25 ng/L~225 ng/L 时，对西玛津和莠去津的回收率分别为 69%~108%和 52%~105%。

质谱技术具有更高的选择性和抗干扰能力，美国 EPA 525.2、EPA 523 和 ISO 27108:2010 采用气相色谱-质谱法，EPA 536 采用高效液相色谱-串联质谱法同时测定了多种目标化合物，包括莠去津、西玛津、氰草津、噻草酮和扑草净等。EPA 525.2 适用于饮用水和水源水中 118 种有机物的测定，采用 C₁₈ 固相萃取膜或萃取柱富集，乙酸乙酯和二氯甲烷洗脱，DB-5MS 毛细柱分离，内标法定量。EPA 523 采用气相色谱质谱法对饮用水中 13 种三嗪类农药及其降解物进行测定，包括莠去津、西玛津、氰草津和扑草净，采用 ENVI-Carb 固相萃取柱富集，乙酸乙酯和 9:1 (V:V) 的二氯甲烷/甲醇洗脱，Rtx-50 毛细柱分离，内标法定量。ISO 27108:2010 规定了固相微萃取气相色谱-质谱法对饮用水、地表水和地下水中西玛津、噻草酮、莠去津和去乙基莠去津等除草剂和杀菌剂测定的方法，采用固相微萃取对水样富集后，以气相色谱-质谱法检测，内标法定量。EPA 536 采用高效液相色谱-电喷雾串联质谱法直接进样测定饮用水中三嗪类农药及其降解物（含莠去津），内标法定量，无需萃取浓缩等步骤，方法各项性能指标均优于其它方法。

莠去津的免疫分析法是近年来发展起来的快速分析法。2007 年美国 EPA 4670 规定了水中莠去津的酶联免疫吸附法，该方法取样量少、快速、简便，但方法抗干扰能力和精密度欠佳。

3.1.1.2 多菌灵

国外关于水中多菌灵的分析方法标准较少，主要来源于美国 EPA 方法，包括高效液相色谱法和高效液相色谱-串联质谱法。

EPA 631 规定了生活污水和工业废水中苯菌灵和多菌灵测定的高效液相色谱法。水样采用二氯甲烷液液萃取，C₁₈ 高效液相色谱柱分离，UV 检测，对多菌灵的检出限为 8.7 μg/L，平均相对标准偏差为 5.5%~18.5%，平均加标回收率为 106%~117%。

EPA 8321B 采用液液萃取/高效液相色谱-热喷雾质谱法或高效液相色谱/紫外法测定偶氮类染料、蒽醌染料、有机磷化合物、氯化苯氧酸类和氨基甲酸酯类（含多菌灵）5 大类非挥发性化合物。水样采用二氯甲烷萃取，以高效液相色谱-热喷雾质谱法或高效液相色谱/紫外法进行测定。

3.1.1.3 三唑酮

美国 EPA 633 涉及到对生活污水和工业废水中三唑酮的测定,该标准规定了生活污水和工业废水中有机氮农药的测定,水样以二氯甲烷萃取,经脱水、浓缩、定容后,以气相色谱传统的氮磷检测器 TBD 测定。水样采样体积为 1 L 时,检出限为 0.78 $\mu\text{g/L}$,相对标准偏差为 3.8%~6.0%,加标回收率为 70.4%~126%。

3.1.2 国外相关环境监测分析方法的发展趋势

国外关于水中杂环类农药的方法标准仅涉及到三嗪类农药、多菌灵和三唑酮,主要是三嗪类农药的方法。关于三嗪类农药的方法,二十世纪九十年代主要以气相色谱法为主,通常与含氮及含磷农药或卤化物杀虫剂、除草剂一同测定,在前处理方法上,可以采用液液萃取或固相萃取;在检测器上,可以选择 ECD 或 NPD。进入二十一世纪后,三嗪类农药的分析方法朝着选择性更高、灵敏度更高、前处理更简便、分析更快捷的方向发展,相应地,气相色谱-质谱法、高效液相色谱-串联质谱法和免疫分析法等方法和标准也应运而生。

3.2 国内相关分析方法研究

3.2.1 国内标准分析方法的特点、应用情况

对于本标准所研究的杂环类农药,去乙基莠去津、多菌灵、吡虫啉、西玛津、氰草津、莠去津、三唑醇、扑草净、三唑酮、腐霉利和咪鲜胺等有标准分析方法(表 5),采用的分析方法主要是高效液相色谱法、气相色谱法、高效液相色谱-质谱法和高效液相色谱-串联质谱法。

《水质 阿特拉津的测定 高效液相色谱法》(HJ 587-2010)和《生活饮用水标准检验方法 农药指标》(GB/T 5750.9-2006)规定了水中莠去津的液液萃取/高效液相色谱法,两个标准的方法原理一致,采用二氯甲烷液液萃取, C_{18} 高效液相色谱柱分离,UV 检测;水利部标准《水质 阿特拉津的测定 固相萃取-高效液相色谱法》(SL 761-2018)规定了水中莠去津的固相萃取-高效液相色谱法,采用 C_{18} 固相萃取柱富集水样后以二氯甲烷洗脱, C_{18} 高效液相色谱柱分离,UV 检测。

《水质 阿特拉津的测定 气相色谱法》(HJ 754-2015)规定了水中莠去津的气相色谱法,水样采用二氯甲烷液液萃取,气相色谱氮磷检测器检测;农业部渔业局标准《水产养殖环境中扑草净的测定 气相色谱法》(SC/T 9412-2014)规定了水产养殖水中扑草净的气相色谱法,水样采用二氯甲烷液液萃取,气相色谱火焰光度检测器检测。

《水中除草剂残留测定 液相色谱/质谱法》(GB/T 21925-2008)规定了农田灌溉用水、地表水和地下水中莠去津、西玛津和扑草净等除草剂的测定方法,水样采用二氯甲烷液液萃取或 C_{18} 固相萃取柱富集、净化、洗脱,用液相色谱-质谱法检测。

《饮用水中 450 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 23214-2008)规定了饮用水中去乙基莠去津、多菌灵、吡虫啉、氰草津、莠去津、三唑醇、扑草净、三唑酮、腐霉利、咪鲜胺等农药及相关化学品的测定方法,水样用含 1%乙酸的乙腈溶液提取, Sep-Pak Vac 柱净化,乙腈/甲苯洗脱,以液相色谱-串联质谱法检测。

在《杂环类农药工业水污染物排放标准》(GB 21523-2008)附录中,提供了关于水中吡虫啉、三唑酮、多菌灵、莠去津和氟虫腈等杂环类农药的测定方法。其中,三唑酮、多菌灵、莠去

津和氟虫腈均采用液液萃取气相色谱法测定，但萃取溶剂各不相同，检测器也包括了 NPD、ECD 和 FID 3 种；三唑酮采用高效液相色谱紫外检测器直接进样测定。这些方法的缺陷在于，针对单一目标化合物，方法集成度低，没有在分析方法上做技术细节描述，也未提供分析及质量控制的参考数据。

表 5 国内杂环类农药相关标准方法

序号	标准号	标准名称	适用范围	测定项目	方法简介
1	HJ 587-2010	水质 阿特拉津的测定 高效液相色谱法	地表水和地下水	莠去津	水样采用二氯甲烷液液萃取，高效液相色谱紫外检测器检测
2	HJ 754-2015	水质 阿特拉津的测定 气相色谱法	地表水、地下水、生活污水和工业废水	莠去津	水样采用二氯甲烷液液萃取，气相色谱氮磷检测器检测
3	GB/T 5750.9-2006	生活饮用水标准检验方法 农药指标	生活饮用水及水源水	莠去津	水样采用二氯甲烷液液萃取，高效液相色谱紫外检测器检测
4	SL 761-2018	水质 阿特拉津的测定 固相萃取-高效液相色谱法	地表水和地下水	莠去津	水样采用固液萃取，高效液相色谱紫外检测器检测
5	SC/T 9412-2014	水产养殖环境中扑草净的测定 气相色谱法	水产养殖水体和底质	扑草净	水样采用二氯甲烷提取，底质用乙腈-水混合液提取，经脱水、净化后，以气相色谱火焰光度检测器检测
6	GB/T 21925-2008	水中除草剂残留测定 液相色谱/质谱法	农田灌溉用水、地表水、地下水	西玛津、莠去津、扑草净	水样采用二氯甲烷液液萃取或 C ₁₈ 固相萃取柱富集、净化、洗脱，用液相色谱-质谱法检测
7	GB/T 23214-2008	饮用水中 450 种农药及相关化学品残留量的测定 液相色谱-串联质谱法	饮用水	去乙基莠去津、多菌灵、吡虫啉、氟草津、莠去津、三唑醇、扑草净、三唑酮、腐霉利、咪鲜胺	乙酸乙腈提取、净化后，以液相色谱-串联质谱法检测
8	GB 21523-2008 附录 G	废水中莠去津的测定 气相色谱法	工业废水和地表水	莠去津	采用三氯甲烷液液萃取，气相色谱氢火焰离子化检测器检测
9	GB 21523-2008 附录 D	废水中多菌灵的测定 气相色谱法	工业废水和地表水	多菌灵	水样采用乙酸乙酯液液萃取，气相色谱氮磷检测器检测
10	GB 21523-2008 附录 A	废水中吡虫啉农药的测定 液相色谱法	工业废水	吡虫啉	水样采用高效液相色谱紫外检测器直接进样测定
11	GB 21523-2008 附录 C	废水中三唑酮的测定 气相色谱法	工业废水和地表水	三唑酮	水样采用甲苯液液萃取，气相色谱氮磷检测器检测
12	GB 21523-2008 附录 I	废水中氟虫腈的测定 气相色谱法	工业废水和地表水	氟虫腈	水样采用正己烷液液萃取，气相色谱电子捕获检测器检测
13	GB 21523-2008 附录 B	废水中咪唑烷的测定 气相色谱法	工业废水	咪唑烷	水样采用丙酮稀释，经脱水和浓缩后，气相色谱氮磷检测器检测

3.2.2 国内相关环境监测分析方法的发展趋势

目前国内关于水中杂环类农药的标准方法体系尚不完善, 氟虫腈、2-氯-5-氯甲基吡啶、啉虫脒、噻草酮、2-羟基莠去津和去异丙基莠去津等需要优先控制的农药品种、中间体或代谢物暂无标准方法可依, 随着我国《杂环类农药工业水污染物排放标准》(GB 21523-2008)的出台, 关于这些控制指标的标准方法将逐步建立补齐以适应生态环境管理工作的新需求。目前已发布的标准方法主要采用高效液相色谱法、气相色谱法、高效液相色谱-质谱法和高效液相色谱-串联质谱法, 在前处理方法上, 通常采用传统的液液萃取或固相萃取。由于气相色谱仪氮磷检测器随着使用时间增长, 性能变差, 杂环类农药标准分析方法更青睐于选用通用性好的高效液相色谱法和抗干扰能力强、灵敏度高的高效液相色谱-串联质谱法, 所制订的标准方法也朝着更好选择性、更高集成度和更高灵敏度方向发展。

3.2.3 技术方案前景分析

本标准与《杂环类农药工业水污染物排放标准》(GB 21523-2008)和《农药工业水污染物排放标准》控制目标相配套, 在环境管理目标和技术手段上与国际接轨, 可对国内外广泛关注的的 17 种杂环类农药、代谢物及中间体同时测定, 提高了方法的整合度, 并填补国内水质中氟虫腈、2-氯-5-氯甲基吡啶、啉虫脒、噻草酮、2-羟基莠去津和去异丙基莠去津等优先控制杂环类农药及相关化学品标准方法的空缺, 可为全国范围内开展水质中杂环类农药的监测提供技术依据。本标准拟采用的分析方法为直接进样/液液萃取/固相萃取-高效液相色谱-紫外检测法, 从方法的可操作性来看, 直接进样/液液萃取/固相萃取等样品前处理操作简便易行; 从仪器配备来看, 所使用的配置紫外检测器的高效液相色谱仪在国内环境监测系统使用较普遍。因此本标准在目前国内环境监测系统中普适性较好, 易于推广和应用。

3.3 文献资料研究

国内研究论文报道的关于水中杂环类农药测定的方法主要包括 GC、GC-MS、HPLC (UPLC) 和 HPLC (UPLC) -MS/MS 等方法, 如表 6 所示。HPLC-UV 的通用性最好, 适用于上述 17 种农药及中间体的测定, 其前处理方法简便, 对高浓度样品(如废水)可直接进样测定; HPLC-UV 对多菌灵、吡虫啉、啉虫脒、西玛津、氰草津、扑草津、腐霉利、莠去津及其代谢物测定的灵敏度较高, 应用更普遍。杨文武^[51]等采用液液萃取和固相萃取、高效液相色谱二级管阵列检测器同时测定水中西玛津、莠去津、扑草净等 7 种三嗪类除草剂, 在 0.1 mg/L~2.0 mg/L 范围内线性良好, 检出限为 0.06 μg/L~0.15 μg/L, 水样平行测定的 RSD 为 1.6%~6.5%, 加标回收率为 95.0%~106%, 能够满足环境水体的测定要求。HPLC-UV 对于三唑醇、三唑酮、噻草酮、2-氯-5-氯甲基吡啶、咪鲜胺和氟虫腈测定的灵敏度要略低一些, 但通过适当的浓缩手段也可满足水环境测定的需要。UPLC 在柱效和分析速度上优于 HPLC, 但系统易于堵塞, 且仪器的普及性不高。GC-NPD 可用于水中吡虫啉、三唑酮、莠去津和氟虫腈的测定, GC-FID 可用于水中扑草津的测定, 但气相色谱法测定多菌灵等农药时灵敏度欠佳、热稳定性差, 峰形不好。GC-MS 对三嗪类除草剂的检测灵敏度较高, 张贵江^[57]等将磁性石墨烯作为磁性固相萃取吸附剂与气相色谱-质谱相结合建立了环境水样中莠去津、西玛津、氰草津、噻草酮和扑草津等三嗪类除草剂的测定, 方法的线性范围为 0.01 μg/L~10.0 μg/L, 检出限为 1.0 ng/L~5.0 ng/L, 相对标准偏差为 3.6%~

10.5%，实际样品加标回收率为 79.8%~118%，方法回收率和重现性均较好、操作简便灵敏，可以满足实际水样测定的需要。但 GC-MS 因响应信号低较少用于吡虫啉和啶虫脒的测定，对氟虫腈分析时需使用 NCI 源，测定多菌灵时需衍生化。HPLC (UPLC) -MS/MS 前处理简单、抗干扰强、灵敏度高，在农药分析上具有广泛的应用前景，特别是三嗪类除草剂，左海英^[55]等利用固相萃取/高效液相色谱-串联质谱法测定地下水中西玛津、氰草津、嗪草酮、莠去津、扑草净等三嗪类除草剂，方法的检出限为 0.22 μg/L~0.30 μg/L，相对标准偏差为 4.1%~7.2%，加标回收率为 89.2%~104%，检测时间短、测定结果准确可靠、检出限低。但这类方法仪器使用成本高，普及程度低。

杂环类农药常用的分析方法以高效液相色谱法和气相色谱法为主，在前处理方法上，通常采用传统的液液萃取或固相萃取。近年来，气相色谱-质谱法和高效液相色谱-串联质谱法成为杂环类农药分析更强大的武器，方法的选择性更好，集成度更高，灵敏度更高，可以实现痕量甚至超痕量分析。前处理方法也在不断创新及改进，基于纳米技术等新材料的固相萃取技术、固相微萃取和分散液液微萃取等技术应用于杂环类农药的前处理，在减小取样量的同时保证了高的灵敏度。

表 6 国内杂环类农药相关分析方法

序号	测定项目	前处理方法	取样量 (ml)	仪器	检测器	检出限 (μg/L)	参考文献
1	西玛津、扑草净、莠去津及其代谢物	液液萃取	100	HPLC	UV	0.12	[51]
		固相萃取	100	HPLC	UV	0.08	[52]
2	西玛津、莠去津及其代谢物	分散液液微萃取	10	HPLC	UV	1.9	[53]
		直接进样	/	UPLC	MS/MS	0.011	[54]
3	西玛津、氰草津、嗪草酮、扑草净、莠去津及其代谢物	固相萃取	1000	HPLC	MS	0.22	[55]
		固相萃取	1000	UPLC	MS/MS	0.001	[56]
		石墨烯固相萃取	100	GC	MS	0.005	[57]
4	西玛津、氰草津、扑草净、莠去津代谢物	液液萃取	500	GC	MS	0.02	[58]
5	西玛津、扑草净	固相微萃取	10	GC	MS	0.072	[59]
6	多菌灵	液液萃取	150	HPLC	UV	0.17	[60]
7		固相萃取	80	HPLC	UV	0.05	[61]
8		液液萃取-衍生化	200	GC	NPD	0.10	[62]
9	吡虫啉	直接进样	/	HPLC	UV	6.4	[63]
10		液液萃取	200	HPLC	UV	5	[64]
11		固相微萃取	20	HPLC	UV	0.4	[65]
12		液液萃取	200	GC	NPD	18	[66]
13	啶虫脒	原药分析	/	HPLC	UV	/	[67]
14		固相萃取	/	HPLC	MS	0.003	[68]
15		直接进样	/	HPLC	MS/MS	0.2	[69]
16	三唑醇	原药分析	/	HPLC	UV	/	[70]
17		直接进样	/	HPLC	MS/MS	0.017	[71]
18		分散液液萃取	/	GC	MS	0.032	[72]
19	三唑酮	直接进样	/	HPLC	UV	/	[73]
20		固相微萃取	5	GC	MS	0.002	[74]

序号	测定项目	前处理方法	取样量 (ml)	仪器	检测器	检出限 ($\mu\text{g/L}$)	参考文献
21		分散液液微萃取	5	GC	MS	0.023	[75]
22		液液微萃取	10	GC	MS	1.3	[76]
23	腐霉利	原药分析	/	HPLC	UV	/	[77]
24		固相萃取	100	GC	ECD	0.1	[78]
25	咪鲜胺	原药分析	/	HPLC	UV	/	[79]
26	氟虫腈	直接进样	/	HPLC	UV	2	[80]
27		液液萃取	200	GC	NPD	4	[66]
28		固相萃取	1000	GC	ECD	0.016	[81]
29		固相萃取	200	GC	NCI/MS	0.01	[82]
30	2-氯-5-氯甲基吡啶	原药分析	/	HPLC	UV	/	[83]
31		原药分析	/	GC	FID	/	[84]
32		原药分析	/	GC	MS	/	[85]
33	咪唑烷	原药分析	/	HPLC	UV	/	[86]

3.4 与本方法标准的关系

本标准研究旨在建立一项与《杂环类农药工业水污染物排放标准》(GB 21523-2008)、《农药工业水污染物排放标准》和《地表水环境质量标准》(GB 3838-2002)控制目标相配套,在环境管理目标和技术手段上与国际接轨、适应我国大部分环境监测及相关实验室仪器设备和技術能力的监测方法标准。综合比较国内外相关标准和文献资料,本标准拟采用直接进样/液液萃取/固相萃取/高效液相色谱-紫外检测法对水中 2-羟基莠去津、去异丙基莠去津、多菌灵、吡虫啉、去乙基莠去津、啶虫脒、西玛津、氰草津、嗪草酮、2-氯-5-氯甲基吡啶、莠去津、三唑醇、扑草净、三唑酮、腐霉利、咪鲜胺和氟虫腈共 17 种杂环类农药、中间体及降解物进行测定。由于现有国内外标准和文献仅涵盖少数几种目标化合物,因此本标准研究将在综合借鉴的基础上融合创新。水样的前处理步骤、质量控制和保证措施参考 EPA 619、EPA 631 和 HJ 587-2010,样品净化步骤将参考 HJ 754-2015 和文献方法,高效液相色谱分析方法将参考 HJ 587-2010、EPA 631、GB 21523-2008 附录 A 以及其它文献资料,力求方法在稳定、可靠和实用的基础上,达到国际先进水平,以适应我国杂环类农药监测工作的需要。

4 标准制订的基本原则和技术路线

4.1 标准制订的基本原则

本标准制订参考国内外标准及文献的方法技术,兼顾国内现有监测机构的能力和实际情况,确保方法标准的科学性、先进性、普适性和可操作性,并符合《国家环境保护标准制修订工作管理办法》(国环规科技〔2017〕1号)和《环境监测分析方法标准制订技术导则》(HJ 168-2020)的要求。标准制订的基本原则如下:

(1) 方法的检出限和测定范围满足相关生态环境标准和生态环境工作的要求。

为满足生态环境工作的要求,标准方法的测定下限应低于国内外质量标准、风险管控标准或

排放标准中最严格限值，测定范围应能涵盖常见的不同类别的清洁水和废水。

(2) 方法准确可靠，满足各项方法特性指标的要求。

采用有证标准物质、实际样品对本标准方法进行分析验证。选取 6 家通过检验检测机构资质认定或实验室认可的实验室进行方法验证，以确保本标准方法采用的分析技术和规定的各项技术指标准确可靠。

(3) 方法具有普遍适用性，易于推广使用。

本方法标准前处理方法拟采用直接进样、液液萃取和固相萃取 3 种方式，对于浓度较高的农药工业废水样品采用直接进样法，对于清洁的低浓度水样可用固相萃取富集，对于较脏的废水在液液萃取后用便捷、净化效果较好的商业化净化柱对萃取液进行净化处理；色谱分析拟采用最常用的 C₁₈ 反相柱分离、通用的紫外检测器或二极管阵列检测器检测；制定出适应我国大部分环境监测及相关实验室仪器设备、技术能力的水质中杂环类农药的高效液相色谱法监测方法标准。

4.2 标准制订的技术路线

标准编制组在对国内外相关标准和文献调研的基础上，提出标准研究的技术路线和主要研究内容，编制开题论证报告和方法标准文本草案，组织专家论证。根据专家论证意见，开展标准方法实验研究，确定标准主要技术内容，主要是明确标准适用范围，优化样品前处理萃取、净化条件及色谱分离分析条件，确定方法检出限、精密度及正确度等特性指标。通过 6 家实验室方法验证，完成标准征求意见稿和编制说明，在全国范围公开征求意见并汇总，在此基础上编制标准送审稿和编制说明，审查通过后，最终提交标准报批稿。

(1) 拟采用的分析测试技术方案

本标准制订根据我国环境质量标准及排放标准的要求，参考国内外标准及文献的技术方法，兼顾国内监测机构的仪器设备和监测能力现状，确定本标准对杂环类农药的测定拟采用的分析方法为直接进样/液液萃取/固相萃取-高效液相色谱-紫外检测法。本标准研究重点从杂环类农药目标化合物的选择、样品保存、样品前处理、净化条件、干扰实验及色谱分离分析条件等方面对标准进行考量。

在样品保存中，主要是考察保存温度和 pH 影响，目标化合物在各类实际水样中的稳定性，提供推荐的水样保存条件和保存时间。

在样品前处理过程中，对直接进样、液液萃取和固相萃取 3 种前处理方式进行优化。直接进样法主要是选择水样过滤的滤膜材质以确保高回收率。液液萃取法主要是选择液液萃取的有机溶剂种类、用量、萃取 pH 及氯化钠用量，目的是选择高效的萃取溶剂以保证良好的萃取效率，为减少水样基质带来的其它有机物的干扰，考虑在必要时（如废水样品）增加净化步骤。净化时主要考虑净化柱的选择及上样及洗脱条件的优化，以保证良好的净化效果和足够的回收率。固相萃取法主要是选择合适的萃取小柱，优化萃取 pH、氯化钠用量、干燥时间、富集速度和洗脱液体积等参数，以达到高效、稳定的处理效果。

色谱分离分析条件摸索，主要是通过对紫外测定波长、流动相溶剂类型、梯度洗脱条件、样品溶剂和进样量等的优化，实现对多组分杂环类农药的高灵敏同时测定。

(2) 技术路线图

本标准制订研究的技术路线如图 1 所示。

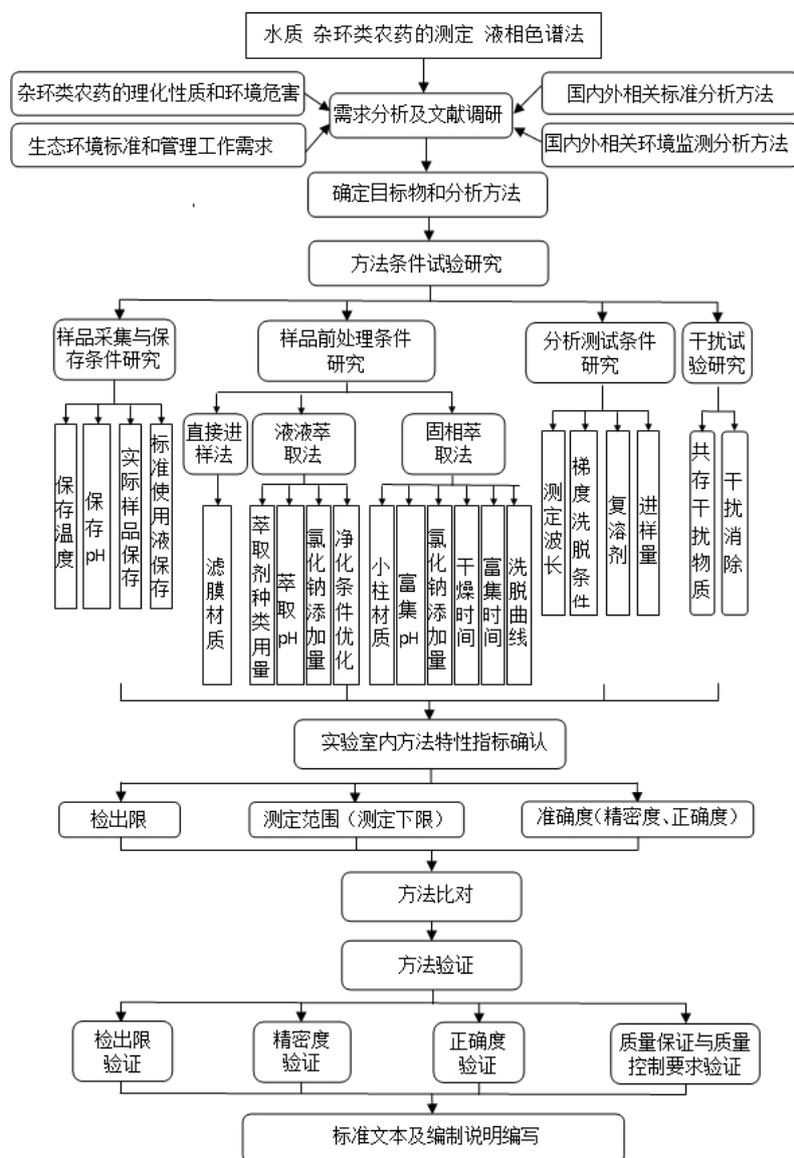


图 1 标准制订技术路线

5 方法研究报告

5.1 方法研究的目标

本标准制定水中 17 种杂环类农药的高效液相色谱法，依据实验确定标准适用范围，优化样品前处理萃取、净化条件及色谱分离分析条件，明确方法检出限、测定范围、精密度、正确度等特性指标，规范操作步骤；通过实验室验证方法的再现性，采用统计检验技术确认验证结果的准确性，建立既适应当前环境保护工作需要、又满足当前实验室仪器设备及技术能力要求的监测方法标准。

5.1.1 目标化合物的确定

杂环类农药是指分子结构中含有杂环的农药，是一个比较宽泛的概念，其结构最为复杂，有氯代烟碱类、三唑类、苯并咪唑类、联吡啶类、苯基吡唑类等多种结构；有些含杂环的农药同时又可归为其他类的农药，例如重要的有机磷农药二嗪农、三唑磷、毒死蜱，有机氯农药硫丹，氨基甲酸酯类农药呋喃丹等都可归于杂环类农药的范畴，这些物质的标准方法分别包含在有机磷、有机氯和氨基甲酸酯类农药的方法中，因此本标准将不涉及这些物质的测定。在杂环类农药污染物排放标准制订工作中，杂环类农药是指归入不到其他 9 类中去的含杂环的农药^[1]，在本标准方法的制订中标准编制组也参照这一做法。

目标化合物的选择遵循以下原则：（1）适用性：面向我国现阶段生态环境标准和生态环境管理工作的需要，与我国生态环境标准管理体系相配套，保障质量标准、风险管控标准与污染物排放（控制）标准的有效实施；（2）先进性：以国内外先进科学研究成果和实践经验为依据，借鉴国外相关标准、技术法规，在技术上处于国际先进水平；（3）可行性：符合现阶段我国环境监测人员的技术水平，方法整合度高、可操作性好、高效；（4）前瞻性：对于水环境危害大的杂环类农药，应适当超前于我国现有环境质量和污染物排放标准。

本标准方法制订中，目标化合物的选择应重点考虑以下几个方面：（1）尽量覆盖《杂环类农药工业水污染物排放标准》（GB 21523-2008）和《农药工业水污染物排放标准（二次征求意见稿）》要求控制的农药品种及尚无标准方法的中间体；这 2 项排放标准选择的吡虫啉、氟虫腈、三唑酮、多菌灵、百草枯和莠去津 6 个农药品种都是国内大吨位、前景看好的农药品种，据统计，这 6 种原药年产量占整个杂环类原药年产量的 84.8%^[1]。（2）尽量覆盖我国水质质量标准要求控制且尚无标准方法的杂环类农药品种；（3）国外水质标准中包含的，且列入《我国保护水生生物优先控制农药品种名录》^[33]中的杂环类农药品种；（4）《我国保护水生生物优先控制农药品种名录》中收录的杂环类农药品种；（5）所有目标化合物的测定应能以同一分析方法实现。

基于上述原则，本标准目标化合物的选择见表 2。下面详细阐述目标化合物选择的具体思路：

（1）《杂环类农药工业水污染物排放标准》（GB 21523-2008）和《农药工业水污染物排放标准（二次征求意见稿）》要求控制的农药及中间体。①原药。这 2 项排放标准需控制的 6 种原药中的吡虫啉、氟虫腈、三唑酮、多菌灵和莠去津，均列入为本标准的目标化合物。百草枯未入选，原因有二，一是水中百草枯为可溶性的阳离子，其前处理方法及色谱分离条件与其余原药截然不同，不能同时测定；二是对于百草枯的测定，目前我国已发布标准方法《水质 百草枯和杀草快的测定 固相萃取-高效液相色谱法》（HJ 914-2017），无需重复研究。②中间体。在 GB 21523-2008 要求控制的中间体中，仅有 2-氯-5-氯甲基吡啶、咪唑烷和 2,2':6',2"-三联吡啶 3 项尚无标准方法，其中 2-氯-5-氯甲基吡啶和咪唑烷是吡虫啉原药生产企业的中间体，计划列入为本标准的目标化合物。2,2':6',2"-三联吡啶目前国内仅有 GC-MS 和 HPLC-MS/MS 方法进行定性定量分析，GB 21523-2008 规定其排放浓度限值为“不得检出”，《农药工业水污染物排放标准（征求意见稿）》根据 GB 21523-2008 附录 F 气相色谱质谱法的检出限将限值修改为 0.08 mg/L，而在《农药工业水污染物排放标准（二次征求意见稿）》的表 2 农药活性成分污染物排放限值和附录 B 常见农药生产品种对应的特征污染物都取消了对该中间体的控制，因此该中间体未列入本标准。

(2) 我国水质质量标准要求控制的杂环类农药有莠去津和灭草松，均已有标准方法。灭草松属于有机酸，极性较强，在反相色谱中保留值较小，易离解，常有双峰出现，高效液相色谱分离时需采用酸性流动相抑制其离解，常与 2,4-滴一同测定^[87]。由于灭草松与其它目标化合物的性质差别较大，不适于联测，因此灭草松将不列入本标准。

(3) WHO、欧盟、美国、日本和加拿大等主要国外水质标准要求控制的杂环类农药，除莠去津和百草枯外，还包括莠去津的代谢物（去乙基莠去津、去异丙基莠去津、羟基莠去津和去乙基去异丙基莠去津）、西玛津、氰草津、嗪草酮、杀草快、毒莠定、草达灭和特丁津，其中毒莠定、草达灭和特丁津由于在我国的使用量、毒性、环境风险或地表水体残留情况等原因未入选《我国保护水生生物优先控制农药品种名录》，将不列为本标准的目标化合物。杀草快也未入选，原因与百草枯类似，同为可溶性的阳离子，不适合与其他目标化合物联测，且已有相关国家生态环境标准方法。莠去津的代谢物因在我国的水体中曾有检出，计划列入本标准的目标化合物，其余的西玛津、氰草津和嗪草酮一同列为目标化合物。

(4) 《我国保护水生生物优先控制农药品种名录》包括 13 种杂环类农药，除上述提到的莠去津、多菌灵和杀草快外，还有扑草净属于优控级别 I、优先指数较高的农药，将列入本标准的目标化合物；其余的啶虫脒、腐霉利、咪鲜胺、三唑醇和异菌脲虽属于优控级别 II，优先指数较低，但啶虫脒对溞类有慢性风险，腐霉利、咪鲜胺、三唑醇和异菌脲是环境激素，也需要优先控制，因此计划列为本标准的目标化合物。

(5) 所有目标化合物的测定应能以同一分析方法实现。经实验研究，咪唑烷、去乙基去异丙基莠去津和异菌脲不能与其余 17 种目标化合物一同分析，最终未列入目标化合物。咪唑烷极性很强，在 C₁₈ 色谱柱上无保留，出峰时间比用于测试色谱柱死时间的丙酮还要早，且峰形极差，不适合用 C₁₈ 反相柱分离，如图 2 所示。去乙基去异丙基莠去津也是强极性化合物，以二氯甲烷或乙酸乙酯液液萃取，回收率均小于 10%，以 HLB、MCX 和 C₁₈ 等小柱固相萃取，回收率均接近 0，以 Envi-Carb 小柱富集，回收率为 84.4%，但 Envi-Carb 对多菌灵、西玛津、嗪草酮、三唑醇、腐霉利和咪鲜胺的回收率很低，因而无论是采用液液萃取法还是固相萃取法，去乙基去异丙基莠去津都不能与其它目标化合物一同测定。在本标准推荐的色谱条件，以乙腈/水（1+1）作为试样溶剂时，异菌脲的出峰时间为 32.5 min；当以甲醇/水（1+1）作为试样溶剂时，保留时间为 32.5 min 的异菌脲峰显著减小，并在 38.5 min 产生新的色谱峰，可能是异菌脲与甲醇发生物理结合或化学反应形成的副产物（图 3）。由于本标准使用的流动相中含有 10% 甲醇，后续实验证明，即使以乙腈作为试样溶剂，流动相中的甲醇也会与异菌脲作用而影响其准确定量。

综上所述，本标准方法包括以下目标化合物：2-羟基莠去津、去异丙基莠去津、多菌灵、吡虫啉、去乙基莠去津、啶虫脒、西玛津、氰草津、嗪草酮、2-氯-5-氯甲基吡啶、莠去津、三唑醇、扑草净、三唑醇、腐霉利、咪鲜胺和氟虫腈共 17 种物质，含 13 种原药和 3 种代谢物和 1 种吡虫啉原药生产企业的中间体。目标化合物的信息如表 7 所示。

对污染物排放标准的配套情况：《杂环类农药工业水污染物排放标准》（GB 21523-2008）和《农药工业水污染物排放标准（二次征求意见稿）》共有 7 项指标缺乏配套的标准方法，本标准方法的目标化合物涵盖了除咪唑烷和 2,2':6',2"-三联吡啶以外的 5 项指标（吡虫啉、三唑醇、多菌灵、氟虫腈、2-氯-5-氯甲基吡啶）。

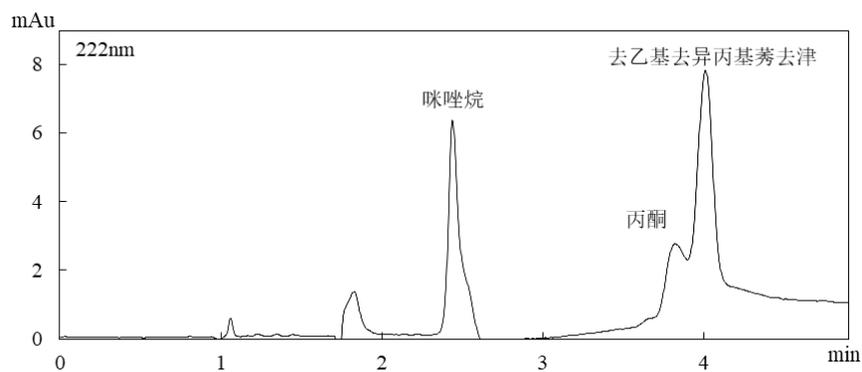
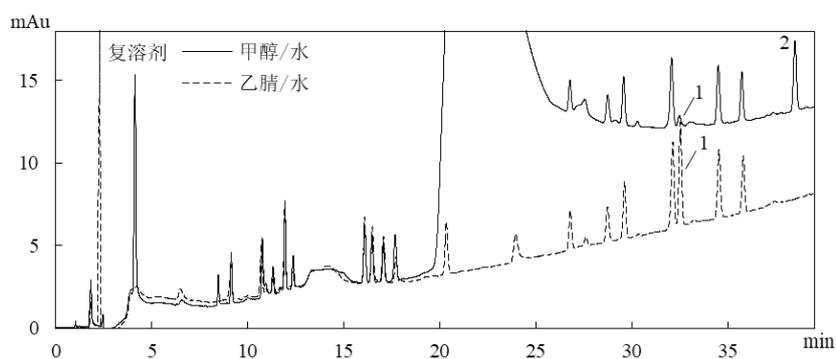


图 2 咪唑烷色谱图



1——异菌脲；2——异菌脲反应产物。（测定波长为214 nm）

图 3 以甲醇/水和乙腈/水为试样溶剂时异菌脲的色谱行为

表 7 目标化合物信息

序号	目标化合物名称	英文名称	CAS No.
1	2-羟基莠去津	atrazine-2-hydroxy	2163-68-0
2	去异丙基莠去津	atrazine-desisopropyl	1007-28-9
3	多菌灵	carbendazim	10605-21-7
4	吡虫啉	imidacloprid	138261-41-3
5	去乙基莠去津	atrazine-desethyl	6190-65-4
6	啶虫脒	acetamiprid	135410-20-7
7	西玛津	simazine	122-34-9
8	氰草津	cyanazine	21725-46-2
9	噻草酮	metribuzin	21087-64-9
10	2-氯-5-氯甲基吡啶	2-chloro-5-(chloromethyl)pyridine	70258-18-3
11	莠去津	atrazine	1912-24-9
12	三唑醇	triadimenol	55219-65-3
13	扑草净	prometryne	7287-19-6
14	三唑酮	triadimefon	43121-43-3
15	腐霉利	procymidone	32809-16-8
16	咪鲜胺	prochloraz	67747-09-5
17	氟虫腈	fipronil	120068-37-3

5.1.2 标准的适用范围

本标准适用于地表水、地下水、生活污水、工业废水和海水中 2-羟基莠去津、去异丙基莠去津、多菌灵、吡虫啉、去乙基莠去津、啉虫脒、西玛津、氰草津、嗉草酮、2-氯-5-氯甲基吡啶、莠去津、三唑醇、扑草净、三唑酮、腐霉利、咪鲜胺和氟虫腈等 17 种杂环类农药的测定。

当进样体积为 50 μl 时，直接进样法的方法检出限为 1 $\mu\text{g/L}$ ~9 $\mu\text{g/L}$ ，测定下限为 4 $\mu\text{g/L}$ ~36 $\mu\text{g/L}$ ；当取样体积为 250 ml，定容体积为 1.0 ml，进样体积为 5 μl 时，液液萃取法和固相萃取法的方法检出限为 0.04 $\mu\text{g/L}$ ~0.4 $\mu\text{g/L}$ ，测定下限为 0.16 $\mu\text{g/L}$ ~1.6 $\mu\text{g/L}$ 。

直接进样法不适用于腐霉利的测定，原因是：水溶液中腐霉利在室温下放置 3 h 降解率高于 20%，在本标准色谱条件下会因降解无法准确定量。

当悬浮物较多时，直接进样法不适用于咪鲜胺的测定，原因是：当水样中悬浮物浓度大于 75 mg/L 且甲醇含量高于 0.4% 时，直接进样法测定咪鲜胺的回收率低于 50%；为了避免额外测定甲醇浓度，建议当悬浮物较多时，采用液液萃取法或固相萃取法测定咪鲜胺。

海水含盐量较高，高效液相色谱仪直接进海水对设备损耗大，不建议使用直接进样法。

液液萃取法不适用于 2-羟基莠去津的测定，原因是：2-羟基莠去津极性太大，二氯甲烷萃不出来。

本标准液液萃取法和固相萃取法适用于《地表水环境质量标准》（GB 3838-2002）、《生活饮用水卫生标准》（GB 5749-2022）与《地下水质量标准》（GB/T 14848-2017）II 类及以下类别水质莠去津的测定，不适用于《地下水质量标准》（GB/T 14848-2017）I 类水质莠去津的测定。

前处理方法的选择：液液萃取法适用面广，对地表水、地下水、生活污水、工业废水和海水环境介质都适用，对清洁的和较脏的水质都适用，对于较脏的废水在液液萃取后用商品化硅胶小柱净化；缺点是对目标物 2-羟基莠去津不适用，操作繁琐，溶剂使用量大，浓缩耗时长。固相萃取法适用于标准中所有的环境介质和所有的目标化合物，操作简便，省时，溶剂使用量小；缺点是当悬浮物较多时会出现堵柱而不适用，SPE 小柱成本高。直接进样法没有浓缩步骤，检出限较高，对地表水、地下水和海水等清洁样品的测定常达不到质量标准限值，主要用于浓度较高的农药工业废水，简便快速。在实际监测工作中监测人员可根据水样的环境介质种类、目标化合物的种类和浓度、悬浮物高低、工作时效性和经济成本等因素择优选用。

5.1.3 本标准拟达到的特性指标

对于本标准所研究的 17 种目标化合物，目前的生态环境质量标准《地表水环境质量标准》（GB 3838-2002）和《生活饮用水卫生标准》（GB 5749-2022）仅对莠去津的限值进行了规定，分别为 3 $\mu\text{g/L}$ 和 2 $\mu\text{g/L}$ ；《地下水质量标准》（GB/T 14848-2017）表 2 地下水质量非常规指标及限值规定了莠去津在 I、II、III、IV 和 V 类水质中的限值分别为 $\leq 0.05 \mu\text{g/L}$ 、 $\leq 0.40 \mu\text{g/L}$ 、 $\leq 2.00 \mu\text{g/L}$ 、 $\leq 600 \mu\text{g/L}$ 和 $> 600 \mu\text{g/L}$ ；《杂环类农药工业水污染物排放标准》（GB 21523-2008）和《农药工业水污染物排放标准（二次征求意见稿）》分别规定杂环类农药原药生产企业废水中吡虫啉、三唑酮、多菌灵、莠去津和氟虫腈原药及中间产物 2-氯-5-氯甲基吡啶的排放限值为 0.01 mg/L~10 mg/L 和 0.03 mg/L~5.0 mg/L。在以上生态环境质量标准中，地下水 I 类水质莠去津限值是地表水的 1/40 倍，液相色谱法难以达到这么低的检出限，不适用于地下水 I 类水质莠去津的测定。为了满足地下水 II 类水质莠去津和农药工业水污染物排放标准对杂环类农药限值的要求，

确定本标准莠去津拟达到的方法检出限为 0.1 $\mu\text{g/L}$ ，其它杂环类农药拟达到的方法检出限为 1 $\mu\text{g/L}$ ，回收率应达到 60%~150%之间。

5.2 方法原理

水样中的杂环类农药经液液萃取、固相萃取处理后，用具有紫外检测器或二极管阵列检测器的高效液相色谱仪分离检测，也可直接进样测定。根据保留时间定性，外标法定量。

若采用液液萃取的方式，在中性条件下，用二氯甲烷萃取水中的目标化合物，萃取液经脱水、浓缩、硅胶柱净化、定容后，用高效液相色谱仪分离检测，依据目标化合物的保留时间定性，根据目标化合物的峰面积或峰高采用外标法定量。若采用固相萃取的方式，在中性条件下，用亲脂性二乙烯苯和亲水性N-乙烯基吡咯烷酮共聚物固相萃取柱富集水中的目标化合物，以甲醇洗脱、浓缩、定容后，用高效液相色谱仪分离检测。

对于高浓度的工业废水，采用滤膜II过滤直接进样的方式测定。

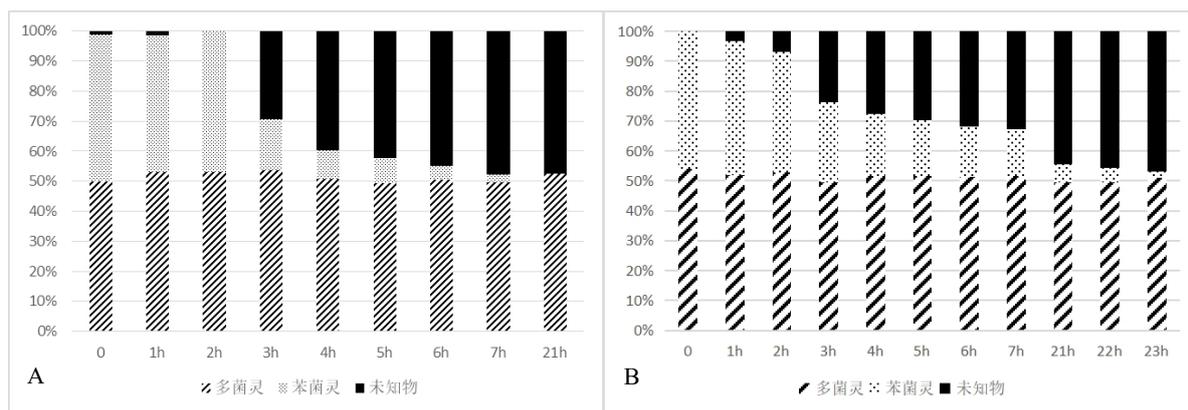
5.3 干扰实验

5.3.1 苯菌灵

苯菌灵和多菌灵均属于苯并咪唑类杀菌剂，常用于防治多种作物由真菌（如半知菌、多子囊菌）引起的病害。苯菌灵化学性质不稳定，在环境中、植物体内和甲醇、乙腈等有机溶剂中很快代谢降解为多菌灵，而多菌灵正是本标准需要测定的目标化合物。苯菌灵的降解无法避免，根据其降解的时间阶段，可分为监测采样前的降解和监测采样后的降解两种情况。采样前，苯菌灵在各类水环境中自然降解产生的多菌灵实际上是计入水质中多菌灵总量的，不能算是干扰；而采样后苯菌灵在样品保存、前处理和测定过程中降解产生的多菌灵可视作是对多菌灵测定的正干扰。

关于苯菌灵在水中的稳定性，曾有文献报道，在 21 $^{\circ}\text{C}$ 下，苯菌灵在 pH 值为 2~7 的蒸馏水和缓冲溶液中半衰期为 5.2 h~7.7 h^[88]。标准编制组分别考察了地表水中苯菌灵在室温下和 4 $^{\circ}\text{C}$ 保存条件下的降解规律。在地表水中添加苯菌灵使其浓度水平为 4 mg/L，以配好后 1 min 内直接进样高效液相色谱分析结果为基准，分别测定不同保存时间时苯菌灵的降解情况，如图 4 所示。在初始测定时间（坐标轴的 0 min），已经有 50%左右的苯菌灵降解为多菌灵，这时苯菌灵的降解主要是由于标准溶液保存、溶液配制、高效液相色谱分析等因素造成；随着时间的推移，在室温和 4 $^{\circ}\text{C}$ 保存条件下，苯菌灵分别于 3 h 和 4 h 时降解至 20%以下，而此时苯菌灵约为 0 min 时 50%，大致得出地表水中 4 mg/L 苯菌灵在室温和 4 $^{\circ}\text{C}$ 保存条件下的半衰期分别为 3 h 和 4 h，苯菌灵浓度越低，半衰期越短，与文献报道的半衰期接近。

综上所述，水质中存在苯菌灵会产生多菌灵降解产物，对多菌灵的测定产生正干扰。但在实际监测工作中，水质中苯菌灵因为自然降解很快（如：地表水）或经过污水处理设施（如：生活污水、工业废水）等因素，往往在采样前已达到降解平衡。因此，苯菌灵造成的干扰可不予考虑。



A——室温；B——4℃。

图4 地表水中苯菌灵的稳定性

5.3.2 多环芳烃、酚类化合物、苯氧羧酸类除草剂和磺酰脲类农药

在本方法的色谱条件下，考察了多环芳烃、酚类化合物、苯氧羧酸类除草剂和磺酰脲类农药对17种杂环类农药高效液相色谱分析的干扰情况。

(1) 多环芳烃

浓度均为1 mg/L的16种多环芳烃甲醇溶液与17种杂环类农药甲醇溶液的高效液相色谱分析色谱图如图5所示。16种多环芳烃中只有萘对腐霉利产生干扰，萘在214 nm的信号非常强，对腐霉利干扰很大，但在242 nm时，萘的信号很弱，如果样品中存在萘干扰，测定腐霉利可以在242 nm处测定，这时腐霉利与萘的分离度 R 可达到1.0，不影响测定。

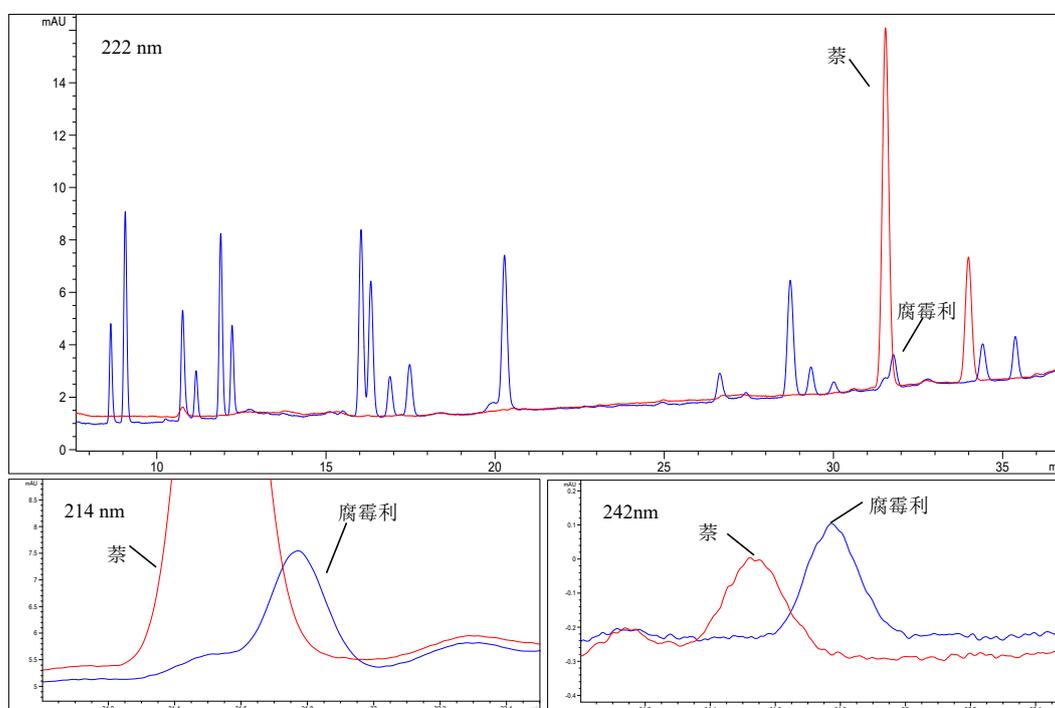
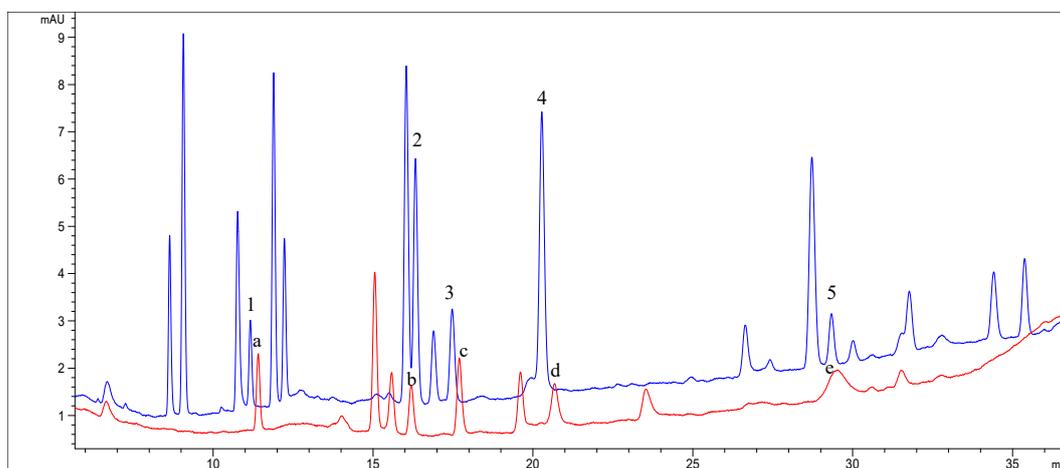


图5 多环芳烃与杂环类农药的高效液相色谱分析色谱图

(2) 酚类化合物

浓度均为1 mg/L的14种酚类化合物甲醇溶液与17种杂环类农药甲醇溶液的高效液相色谱分析色谱图如图6所示。14种酚类化合物包括苯酚、邻甲酚、间甲酚、对甲酚、2,4-二甲酚、2-氯苯酚、4-氯苯酚、2,6-二氯酚、2,4-二氯酚、2,4,5-三氯酚、2,4,6-三氯酚、对硝基苯酚、2,3,4,5-四氯酚、五氯酚。苯酚对吡虫啉 ($R=1.0$)、2-氯酚对氟草津 ($R=0.5$)、4-氯酚对2-氯-5-氯甲基吡啶 ($R=0.8$)、2,6-二氯酚对莠去津 ($R=1.0$)和2,4,6-三氯酚对三唑酮 ($R=0.2$)产生干扰。

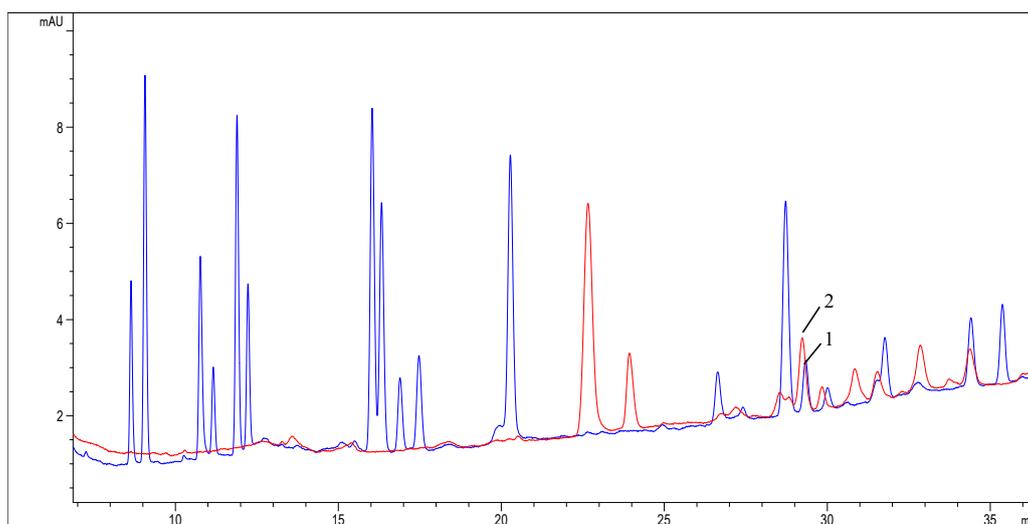


1——吡虫啉；2——氟草津；3——2-氯-5-氯甲基吡啶；4——莠去津；5——三唑酮。
a——苯酚；b——2-氯酚；c——4-氯酚；d——2,6-二氯酚；e——2,4,6-三氯酚。

图6 酚类化合物与杂环类农药的高效液相色谱分析色谱图 (222 nm)

(3) 苯氧羧酸类除草剂

浓度均为1 mg/L的7种苯氧羧酸类除草剂甲醇溶液与17种杂环类农药甲醇溶液的高效液相色谱分析色谱图如图7所示。7种苯氧羧酸类除草剂包括麦草畏、2,4-D、MCPA、2,4-DP、2,4,5-T、2,4-DB、2,4,5-TP。2,4-DB对三唑酮 ($R=0.2$)产生干扰。

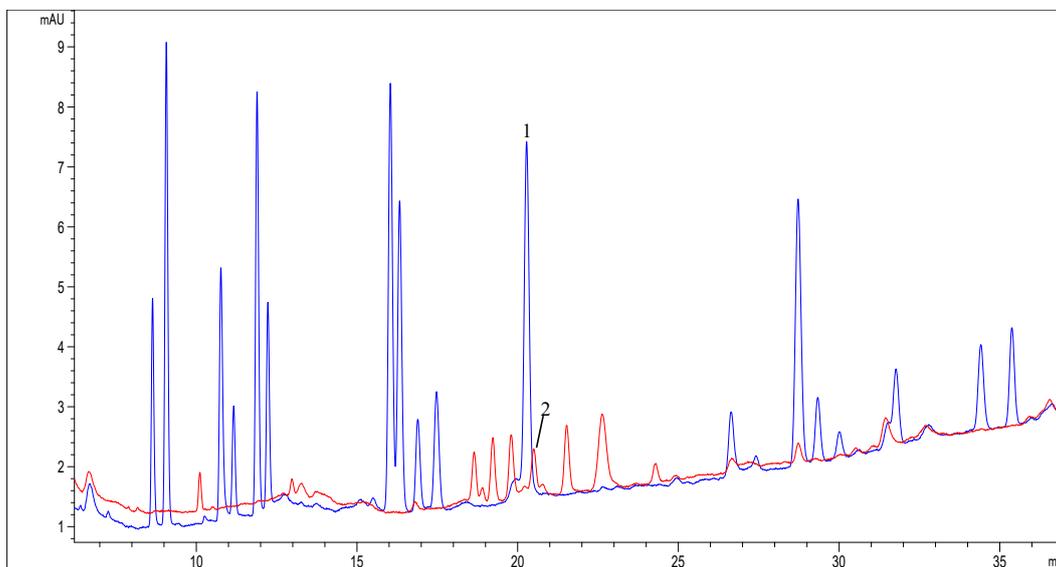


1——三唑酮；2——2,4-DB。

图7 苯氧羧酸类除草剂与杂环类农药的高效液相色谱分析色谱图 (222 nm)

(4) 磺酰脲类农药

浓度均为1 mg/L的10种磺酰脲类农药甲醇溶液与17种杂环类农药甲醇溶液的高效液相色谱分析色谱图如图8所示。10种苯氧羧酸类除草剂包括烟嘧磺隆、噻吩磺隆、甲磺隆、甲嘧磺隆、醚苯磺隆、氯磺隆、胺苯磺隆、苄嘧磺隆、吡嘧磺隆。其中胺苯磺隆对莠去津 ($R=1.0$) 产生干扰。



1——莠去津；2——胺苯磺隆。

图8 磺酰脲类农药与杂环类农药的高效液相色谱分析色谱图 (222 nm)

5.4 试剂和材料

除非另有说明,分析时均使用符合国家标准分析纯试剂,实验用水为不含目标化合物的纯水。

5.4.1 盐酸 (HCl): $\rho=1.19\text{ g/ml}$, $\omega\in[36.0\%, 38.0\%]$ 。

用于配制盐酸溶液,在水样保存时调节水样 pH。

5.4.2 二氯甲烷 (CH_2Cl_2): 色谱纯。

用于液液萃取的萃取溶剂,建议使用农残级试剂,当空白试验证明无干扰时可选用色谱纯试剂。萃取剂的选择见 5.6.4.1。

5.4.3 正己烷 (C_6H_{14}): 色谱纯。

用于净化,建议使用农残级试剂,当空白试验证明无干扰时可选用色谱纯试剂。净化洗脱液的选择见 5.6.7。

5.4.4 丙酮 ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$): 色谱纯。

用于净化,建议使用农残级试剂,当空白试验证明无干扰时可选用色谱纯试剂。净化洗脱液的选择见 5.6.7。

5.4.5 乙腈 ($\text{C}_2\text{H}_3\text{N}$): 色谱纯。

用于配制高效液相色谱分析的流动相和液液萃取法试样的溶剂。分别使用色谱纯和农残级乙

腈作为流动相，在标准推荐的色谱分离条件下测得空白信号如图 9 所示，色谱纯和农残级乙腈的鬼峰均不会对目标物产生干扰，因此选择价格相对便宜些的色谱纯乙腈。高效液相色谱流动相的选择见 5.7.1.2，试样溶剂的选择见 5.7.1.3。

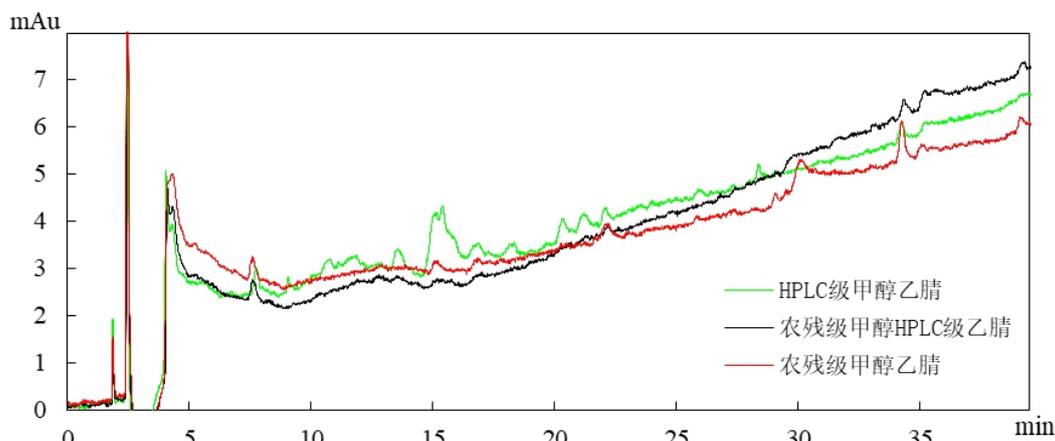


图 9 不同纯度流动相溶剂的空白信号 (214 nm)

5.4.6 甲醇 (CH₃OH)：农残级。

用于配制高效液相色谱分析的流动相、固相萃取洗脱液及固相萃取法试样的溶剂。分别使用色谱纯和农残级甲醇作为流动相，在标准推荐的色谱分离条件下测得空白信号如图 9 所示，色谱纯甲醇在梯度洗脱中产生的鬼峰较多（见图 9），在本标准推荐的色谱条件下，莠去津、三唑醇和腐霉利易于受到流动相溶剂鬼峰干扰，建议使用农残级甲醇。高效液相色谱流动相的选择见 5.7.1.2，试样溶剂的选择见 5.7.1.3。

5.4.7 乙酸 (C₂H₄O₂)：色谱纯。

用于配制高效液相色谱分析的流动相。高效液相色谱流动相的选择见 5.7.1.2。

5.4.8 氯化钠 (NaCl)。

用于液液萃取法水样的萃取步骤，可提高二氯甲烷对于去异丙基莠去津、多菌灵和去乙基莠去津的萃取效率。使用前置于马弗炉中 400 °C 烘 4 h，冷却后装入具塞磨口玻璃瓶中密封，置于干燥器中保存。

5.4.9 无水硫酸钠 (Na₂SO₄)。

用于液液萃取法有机相萃取液的脱水。使用前置于马弗炉中 400 °C 烘 4 h，冷却后装入具塞磨口玻璃瓶中密封，置于干燥器中保存。

5.4.10 氢氧化钠 (NaOH)。

用于水样保存时调节水样 pH。

5.4.11 盐酸溶液。

盐酸和水以 1:1 的体积比混合，用于水样保存时调节水样 pH。

5.4.12 氢氧化钠溶液：ρ(NaOH)=0.05 g/ml。

称取 5 g 氢氧化钠，溶于 100 ml 水中，摇匀，用于水样保存时调节水样 pH。

5.4.13 正己烷-二氯甲烷混合溶液。

正己烷和二氯甲烷按 2:1 体积比混合，用于净化步骤中的上样溶剂。净化上样溶剂的配比见

5.6.7.3。

5.4.14 正己烷-丙酮混合溶液 I。

正己烷和丙酮按 85:15 体积比混合，用于净化步骤中西玛津、氰草津、噻草酮、2-氯-5-氯甲基吡啶、莠去津、扑草净、三唑酮、腐霉利和氟虫腈的洗脱。净化洗脱液的配比见 5.6.7.3。

5.4.15 正己烷-丙酮混合溶液 II。

正己烷和丙酮按 77:23 体积比混合，用于净化步骤中去异丙基莠去津、去乙基莠去津、三唑醇和咪鲜胺的洗脱。净化洗脱液的配比见 5.6.7.3。

5.4.16 正己烷-丙酮混合溶液 III。

正己烷和丙酮按 3:2 体积比混合，用于净化步骤中多菌灵、吡虫啉和啉虫脒的洗脱。净化洗脱液的配比见 5.6.7.3。

5.4.17 含 0.01%乙酸的甲醇溶液。

移取 50 μl 乙酸至 500 ml 容量瓶，用甲醇定容。流动相的配比见 5.7.1.2。

5.4.18 杂环类农药标准贮备液： $\rho=100\text{ mg/L}$ 。

可购买市售有证标准溶液，目标化合物包括 2-羟基莠去津、去异丙基莠去津、多菌灵、吡虫啉、去乙基莠去津、啉虫脒、西玛津、氰草津、噻草酮、2-氯-5-氯甲基吡啶、莠去津、三唑醇、扑草净、三唑酮、腐霉利、咪鲜胺和氟虫腈，参照标准溶液证书要求进行保存；也可以甲醇为溶剂，用标准物质配制，冷冻可保存 70 d。

5.4.19 杂环类农药标准使用液。

5.4.19.1 直接进样法标准使用液（标准使用液 I）

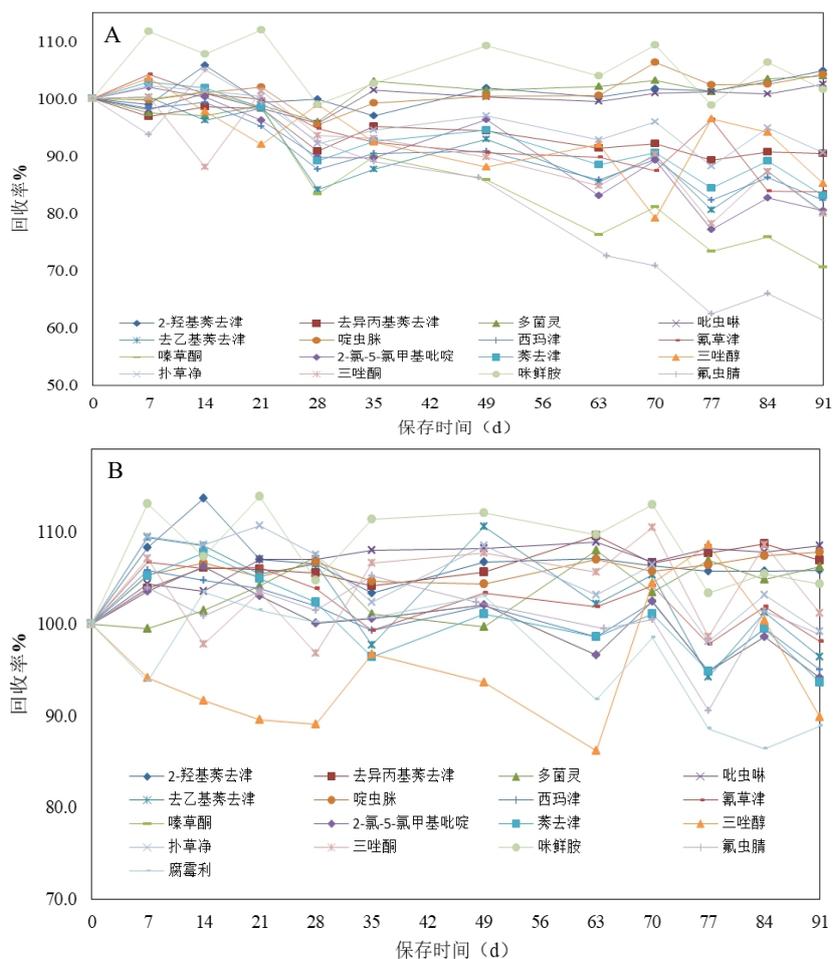
标准使用液 I ($\rho=5.00\text{ mg/L}$)：取适量标准贮备液（5.18）用水稀释，4 $^{\circ}\text{C}$ 冷藏、密封、避光保存。由于氟虫腈在水中的溶解度低，标准使用液 I 的浓度不应大于 5.00 mg/L。

考察标准使用液 I 在 4 $^{\circ}\text{C}$ 保存的稳定性，见图 10。4 $^{\circ}\text{C}$ 保存的标准使用液 I 在 21 d 内浓度最多降至初始浓度的 92.0%，至 28 d 时去乙基莠去津、西玛津、噻草酮、2-氯-5-氯甲基吡啶和莠去津降至初始浓度的 83.3%~89.8%，低于 90.0%，考虑到定量分析时对标准使用液浓度准确性的要求较高，以标准使用液在保存期内浓度下降不超过 10%为限，规定标准使用液 I 4 $^{\circ}\text{C}$ 保存的稳定期为 21 d。

5.4.19.2 液液萃取法和固相萃取法标准使用液（标准使用液 II）

标准使用液 II ($\rho=25.0\text{ mg/L}$)：取适量标准贮备液用甲醇，冷冻保存稀释。标准使用液 II 使用前应恢复至室温、混匀。

考察标准使用液 II 冷冻保存的稳定性，见图 10。冷冻保存的标准使用液 II 在 70 d 内除三唑醇以外浓度最多降至初始浓度的 91.7%。三唑醇因灵敏度较低导致在测定浓度下数据偏差较大，数据偏差在 86.2%~109%之间，其标准使用液在 91 d 内保持稳定。至 77 d 后腐霉利浓度降至初始浓度的 88.5%以下，其它目标物的标准使用液在 91 d 内保持稳定。考虑到定量分析时对标准使用液浓度准确性的要求较高，以标准使用液在保存期内浓度下降不超过 10%为限，标准使用液 II 冷冻保存的稳定期为 70 d。



A——标准使用液 I 在 4 °C 保存的稳定性；B——标准使用液 II 冷冻保存的稳定性。

图 10 杂环类农药标准使用液保存的稳定性

5.4.20 硅胶净化小柱：1 000 mg/6 ml，或其他同等效果规格的净化小柱。

用于液液萃取法的净化，小柱的选择见 5.6.7。

5.4.21 固相萃取柱：填料为亲脂性二乙烯苯和亲水性 *N*-乙基吡咯烷酮共聚物，500 mg/6 ml，或其他性能相近的固相萃取柱。

用于固相萃取，小柱的选择见 5.6.8。

5.4.22 氮气：纯度 $\geq 99.999\%$ 。

用于试样的氮吹浓缩。

5.5 仪器和设备

5.5.1 高效液相色谱仪

本标准要求高效液相色谱仪应具有支持双波长联测的紫外检测器或二极管阵列检测器和梯度洗脱功能，单通道可调波长紫外检测器因波长切换干扰，不能同时满足17种目标化合物的测定。

5.5.2 色谱柱

本标准选用高效液相色谱分析中最常用的柱长150 mm，内径4.6 mm，填料粒径为5.0 μm 的

ODS（十八烷基硅烷键合硅胶）反相色谱柱，可以实现对17种杂环类农药的有效分离，若其他色谱柱经验证能产生等效的分离检测效果也可采用。

5.5.3 浓缩装置

常见的氮吹仪、旋转蒸发仪、平行蒸发仪、K-D浓缩仪等浓缩装置均可使用。

5.5.4 固相萃取装置

可使用手动或自动固相萃取装置。

5.5.5 滤膜

采用直接进样法时，水样经滤膜 II 过滤后直接上高效液相色谱仪分析，本标准比较了不同材质的水系滤膜对 17 种杂环类农药的吸附情况（5.6.3），优选出适合的滤膜 II 为再生纤维素滤膜，孔径可为 0.45 μm 或 0.22 μm 。采用液液萃取法和固相萃取法时，试样上机分析前需用滤膜 I 过滤以避免固体杂质进入色谱柱而缩短色谱柱的寿命，滤膜 I 可采用常见的 0.45 μm 或 0.22 μm 的有机系滤膜，包括尼龙滤膜、聚四氟乙烯滤膜或再生纤维素滤膜等。

5.5.6 分液漏斗

液液萃取法取样量为 250 ml，因此选择 500 ml 具聚四氟乙烯旋塞分液漏斗，聚四氟乙烯旋塞密封性好，且对目标化合物无吸附。

5.6 样品

5.6.1 样品采集

按照 HJ 91.2-2022 的相关规定采集地表水样品，按照 HJ 91.1-2019 的相关规定采集废水样品，按照 HJ 164-2020 的相关规定采集地下水样品，按照 GB 17378.3-2007 和 HJ 442.3-2020 的相关规定采集海水样品。HJ 91.1-2019 和 HJ 164-2020 中对有机物样品采集和保存已有规定：水样注满容器，上部不留空间，水样不需荡洗容器等要求；采样容器一般采用硬质玻璃瓶（G）；本标准参考上述标准对样品采集的规定。关于采样瓶的容积，本标准采用直接进样法、液液萃取法和固相萃取法单次分析分别需要 2 ml、250 ml 和 250 ml 取样量，根据质量控制和质量保证需要和水质实际情况，采样瓶体积定为取样量的 4 倍，为 1 L；采样瓶材质选择对有机物吸附较小且价廉的玻璃材质；由于腐霉利会产生光解现象，因此采样瓶选用棕色以利于避光保存；采样瓶瓶盖可采用聚四氟乙烯内衬旋盖或玻璃磨口塞，聚四氟乙烯内衬旋盖密封性好，玻璃磨口塞价廉，具体根据实际情况确定。

5.6.2 样品的保存方法

我国标准 HJ 587-2010、HJ 754-2015、GB/T 5750.9-2006、SL 761-2018 规定莠去津的保存方法为：4 $^{\circ}\text{C}$ 避光保存，7 d 内完成萃取；SC/T 9412-2014 规定水产养殖环境中扑草净在 2 $^{\circ}\text{C}$ ~8 $^{\circ}\text{C}$ 保存 72 h。国外标准 EPA 523 规定含莠去津、去乙基莠去津、去异丙基莠去津、氰草津、西玛津和扑草净等目标化合物的水样需在不高于 6 $^{\circ}\text{C}$ 温度下保存，28 d 完成萃取，28 d 完成萃取液的分析；EPA 536 规定含西玛津、氰草津、莠去津、去乙基莠去津和去异丙基莠去津等目标化合物

的水样需在不高于 10 °C 温度下运输不超过 2 d, 6 °C 以下保存, 28 d 完成萃取; EPA 508.1 规定含莠去津、氰草津、西玛津和噻草酮等目标化合物的水样采集后调 pH≤2, 4 °C 保存, 14 d 完成萃取, 氰草津不能酸化; EPA 507 规定含莠去津、扑草净、西玛津和噻草酮等目标化合物的水样在 4 °C 保存, 14 d 完成萃取, 28 d 完成萃取液的分析; EPA 551.1 规定含莠去津、氰草津、西玛津和噻草酮等目标化合物的水样在 4 °C 保存, 14 d 完成萃取, 14 d 完成萃取液的分析; ISO 11369:1997 规定含西玛津、氰草津、莠去津和去乙基莠去津等目标化合物的水样在 4 °C 下保存, 7 d 完成萃取; EPA 619 规定含莠去津、扑草净和西玛津等目标化合物的水样在 4 °C 下保存, 7 d 完成萃取, 40 d 完成萃取液的分析; EPA 633 规定含噻草酮和三唑酮等目标化合物的水样 4 °C 保存, 7 d 完成萃取, 40 d 完成萃取液的分析; EPA 631 规定多菌灵需在 4 °C 保存, 7 d 完成萃取, 40 d 完成萃取液的分析; ISO/TS 11370:2000 规定含西玛津、氰草津和莠去津等目标化合物的水样 4 °C 避光保存, 3 d 完成萃取; ISO 10695:2000 规定含西玛津、氰草津和莠去津等目标化合物的水样采集后调 pH 值为 6~9 之间, 4 °C 保存, 2 d 完成萃取。由于现有各标准方法所涉及的目标化合物各异, 因此即使对于同一种目标化合物的保存条件也千差万别, 并且还有多种目标化合物的保存条件尚未有资料报道。因此标准编制组对本标准所涉及的 17 种目标化合物的保存方法进行了系统研究。

5.6.2.1 保存温度的影响

研究比较了 30 µg/L 杂环类农药水溶液在室温下和 4 °C 避光保存条件下的稳定性, 如图 11 和表 8 所示。由图 11 腐霉利的降解曲线可见, 腐霉利在室温下降解迅速, 3 h 降解为初始浓度的 77.3%, 12 h 时仅剩余 27% 的量, 因此不适宜保存于室温条件。

水中 17 种杂环类农药在 4 °C 冷藏条件下的保存数据 (表 8) 显示, 在 4 °C 冷藏保存条件下, 各农药在水中的稳定性均较好, 多菌灵和三唑醇稳定时间为 35 d, 腐霉利稳定时间为 28 d, 其余目标化合物直到 49 d 时仍较稳定。故确定水样冷藏保存。

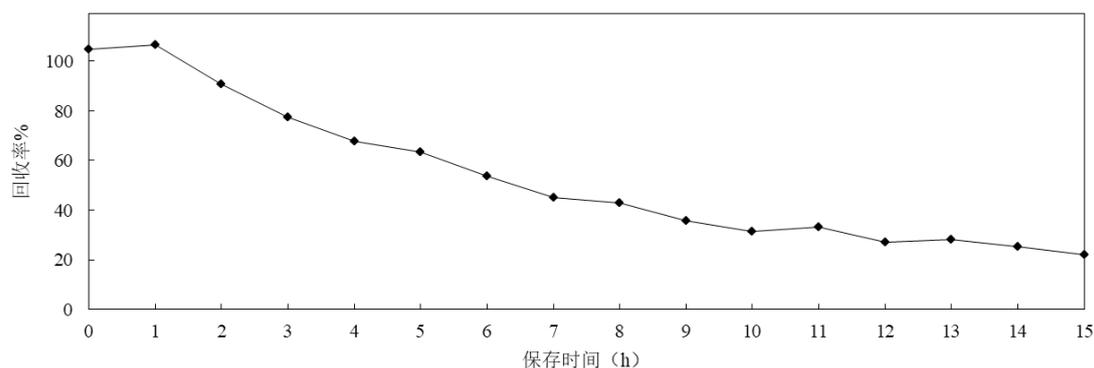


图 11 水中腐霉利室温下的稳定性

表 8 水中 17 种杂环类农药在 4 °C 冷藏条件下的稳定性

序号	目标化合物	回收率 (%)							
		0 d	4 d	7 d	14 d	21 d	28 d	35 d	49 d
1	2-羟基莠去津	100	101	105	102	102	101	103	104

序号	目标化合物	回收率 (%)							
		0 d	4 d	7 d	14 d	21 d	28 d	35 d	49 d
2	去异丙基莠去津	100	103	103	102	102	102	101	99.4
3	多菌灵	100	99.2	104	99.0	97.2	93.0	96.4	87.8
4	吡虫啉	100	94.6	96.8	96.2	94.9	93.6	95.7	92.5
5	去乙基莠去津	100	103	106	96.7	104	103	99.3	101
6	啶虫脒	100	100	98.1	104	101	97.5	101	97.1
7	西玛津	100	101	101	104	102	104	106	103
8	氰草津	100	98.0	100	100	97.9	99.2	100	98.5
9	噻草酮	100	101	110	101	101	93.0	96.8	97.6
10	2-氯-5-氯甲基吡啶	100	97.4	100	97.2	98.2	100	91.0	98.6
11	莠去津	100	101	97.8	98.7	97.7	100	102	95.8
12	三唑醇	100	95.7	88.5	84.6	92.6	82.1	94.3	76.5
13	扑草净	100	100	98.6	101	101	98.9	94.5	98.1
14	三唑酮	100	94.0	90.9	88.7	86.2	86.3	78.6	91.4
15	腐霉利	100	90.4	96.8	97.5	89.2	91.6	86.1	82.2
16	咪鲜胺	100	104	105	103	99.3	98.4	88.8	100
17	氟虫腓	100	112	107	112	110	111	99.0	106

5.6.2.2 保存 pH 的影响

研究比较了4℃避光下不同保存pH (pH=2~9)对30 μg/L杂环类农药水溶液稳定性的影响,如表9所示。当pH=2时,去异丙基莠去津、去乙基莠去津、氰草津、噻草酮和腐霉利的降解速度加快,尤其对于氰草津、噻草酮和腐霉利3种目标化合物,其酸解现象十分显著。当pH=3时,氰草津仍呈现一定的酸解现象。pH=4~9时,各目标化合物的稳定性均较好,此条件下保存至21 d时,腐霉利的含量均为初始浓度的89.2%以上,至28 d时,部分水样中腐霉利的含量降至初始浓度的77.7%,其余16种目标化合物保存至42 d仍显示出很好的稳定性。pH=10时,腐霉利发生显著的碱解,保存1 d其浓度就降为初始浓度的38.1%,因此强酸和强碱条件都不适于腐霉利的保存。水样保存pH值可在4~9范围内,保存时间为21 d。

表9 杂环类农药在不同 pH 下的稳定性

序号	目标化合物	pH	回收率 (%)						
			0 d	4 d	7 d	14 d	21 d	28 d	42 d
1	2-羟基莠去津	2	100	101	104	104	105	108	109
		3	100	105	102	102	102	104	100
		4	100	97.1	97.1	98.5	97.0	98.5	97.9
		5	100	104	100	100	99.0	99.2	100
		7	100	101	105	102	102	101	103
		8	100	102	100	100	100	99.2	99.5
		9	100	102	104	103	99.0	100	100
2	去异丙基莠去津	2	100	100	95.3	92.3	91.5	87.8	88.0

序号	目标化合物	pH	回收率 (%)						
			0 d	4 d	7 d	14 d	21 d	28 d	42 d
		3	100	103	104	102	101	100	99.2
		4	100	98.3	96.6	101	99.5	98.0	98.6
		5	100	99.2	99.2	96.8	99.0	101	97.7
		7	100	103	103	102	102	102	101
		8	100	103	102	102	99.0	103	102
		9	100	105	98.9	102	100	100	100
3	多菌灵	2	100	110	108	118	105	107	110
		3	100	97.5	94.0	100	98.3	92.7	104
		4	100	92.4	88.8	92.7	88.7	87.1	84.1
		5	100	108	113	112	99.2	106	96.0
		7	100	99.2	104	99.0	97.2	93.0	96.4
		8	100	103	92.3	86.8	94.1	94.5	93.5
4	吡虫啉	9	100	108	106	104	99.1	98.3	100
		2	100	99.4	98.0	100	92.1	96.9	95.7
		3	100	100	96.8	98.1	93.9	97.2	95.6
		4	100	105	105	108	104	103	104
		5	100	105	107	103	104	103	101
		7	100	94.6	96.8	96.2	94.9	93.6	95.7
5	去乙基莠去津	8	100	97.6	96.4	95.1	94.6	92.9	91.8
		9	100	104	96.1	101	97.3	98.7	99.2
		2	100	97.4	101	98.2	96.3	92.3	86.8
		3	100	97.8	100	105	100	97.9	101
		4	100	109	97.7	100	97.4	101	98.5
		5	100	107	103	109	101	100	99.3
6	啶虫脒	7	100	103	106	96.7	104	103	99.3
		8	100	104	112	109	105	106	108
		9	100	97.1	97.7	102	96.8	104	102
		2	100	100	98.9	102	101	101	100
		3	100	100	95.6	99.2	96.4	102	102
		4	100	96.7	94.0	97.6	96.2	97.1	96.8
7	西玛津	5	100	100	101	101	94.7	101	98.3
		7	100	100	98.1	104	101	97.5	101
		8	100	100	101	102	100	99.2	96.0
		9	100	100	100	98.3	99.1	97.6	101
		2	100	100	97.6	94.9	95.6	94.5	95.0
		3	100	96.8	100	102	105	103	95.1
		4	100	101	98.7	100	106	108	99.3
		5	100	103	100	104	109	109	101
		7	100	101	101	104	102	104	106
		8	100	102	98.3	98.0	102	106	106
		9	100	102	98.3	98.7	101	104	107

序号	目标化合物	pH	回收率 (%)						
			0 d	4 d	7 d	14 d	21 d	28 d	42 d
8	氟草津	2	100	81.6	70.8	55.1	39.1	29.9	23.5
		3	100	98.8	93.0	93.0	91.4	88.9	85.6
		4	100	103	97.5	99.2	100	102	97.3
		5	100	102	102	99.3	102	101	102
		7	100	98.0	100	100	97.9	99.2	100
		8	100	103	101	100	101	105	102
		9	100	101	102	98.9	100	100	100
9	噻草酮	2	100	84.7	93.3	87.0	73.8	65.8	59.7
		3	100	97.3	96.0	95.9	98.7	89.7	91.6
		4	100	95.5	98.5	96.5	109	94.8	94.6
		5	100	103	93.9	90.6	91.6	91.6	92.6
		7	100	101	110	101	101	93.0	96.8
		8	100	103	101	98.0	98.1	101	95.2
		9	100	106	109	110	102	101	103
10	2-氯-5-氯甲基吡啶	2	100	95.2	98.7	102	96.2	96.1	101
		3	100	95.5	100	96.8	95.1	93.8	88.2
		4	100	102	98.2	97.7	100	95.0	92.2
		5	100	98.2	102	104	94.2	98.2	101
		7	100	97.4	100	97.2	98.2	100	91.0
		8	100	97.1	93.7	102	95	93	96
		9	100	100	95.2	99.5	97.7	94.1	99.1
11	莠去津	2	100	96.2	96.1	94.3	95.7	94.4	89.1
		3	100	100	103	102	102	100	100
		4	100	98.0	97.8	99.2	102	97.6	98.8
		5	100	98.2	100	101	103	100	97.9
		7	100	101	97.8	98.7	97.7	100	102
		8	100	103	99.2	102	99.4	101	101
		9	100	97.7	100	99.2	97.9	98.7	95.2
12	三唑醇	2	100	79.7	98.2	90.9	87.4	87.2	86.9
		3	100	100	100	97.4	80.9	94.7	110
		4	100	86.2	88.4	77.9	89.8	82.1	91.0
		5	100	100	103	90.3	90.8	87.3	88.9
		7	100	95.7	88.5	84.6	92.6	82.1	94.3
		8	100	101	103	93.8	94.9	95.2	102
		9	100	104	98.9	115	102	100	98.0
13	扑草净	2	100	97.5	97.7	99.4	97.2	99.3	98.7
		3	100	97.4	97.2	100	97.5	98.3	94.7
		4	100	100	99.1	98.2	96.8	97.3	94.2
		5	100	101	101	100	101	97.1	95.1
		7	100	100	98.6	101	101	98.9	94.5
		8	100	96.6	97.1	98.7	98.7	100	96.9

序号	目标化合物	pH	回收率 (%)						
			0 d	4 d	7 d	14 d	21 d	28 d	42 d
		9	100	94.0	96.6	102	98.8	100	94.6
14	三唑酮	2	100	92.2	106	100	97.1	104	109
		3	100	108	94.4	97.8	89.1	108	104
		4	100	98.2	111	98.6	96.6	101	94.4
		5	100	100	95.1	94.8	101	94.7	92.0
		7	100	94.0	90.9	88.7	86.2	86.3	78.6
		8	100	116	117	97.3	111	107	120
		9	100	99.5	95.1	77.6	95.6	105	111
15	腐霉利	2	100	77.3	57.7	84.7	27.6	75.3	43.0
		3	100	97.4	104	102	94.5	106	102
		4	100	98.2	105	100	97.2	86.1	75.6
		5	100	100	103	105	99.2	77.7	65.5
		7	100	90.4	96.8	97.5	89.2	91.6	86.1
		8	100	101	101	102	104	108	96.2
		9	100	96.6	100	95.7	89.1	95.6	85.1
16	咪鲜胺	2	100	112	110	117	108	112	113
		3	100	93.8	103	104	107	94.9	103
		4	100	114	112	106	103	105	109
		5	100	95.8	100	104	103	96.8	101
		7	100	104	105	103	99.3	98.4	88.8
		8	100	108	109	105	110	103	98.8
		9	100	92.1	90.1	89.3	96.6	94.2	95.0
17	氟虫腓	2	100	120	122	117	125	124	116
		3	100	110	99.4	109	112	100	105
		4	100	106	103	101	100	70.3	96.8
		5	100	101	99.1	97.2	104	110	100
		7	100	112	107	112	110	111	99.0
		8	100	102	101	97.7	106	106	96.0
		9	100	105	100	101	98.7	103	104

5.6.2.3 实际样品保存时间

分别在地表水、生活污水、农药工业废水和海水实际样品中添加30 μg/L 17种杂环类农药，4 °C避光保存，考察17种杂环类农药在各类实际样品中的稳定性，如图12~17所示，pH值均为6~8。腐霉利和2-氯-5-氯甲基吡啶在地表水中稳定性差，海水次之，呈持续降解趋势，在地表水中1 d后分别降解至初始浓度的92.8%和89.6%，2 d后分别降解至初始浓度的80.5%和72.4%，以水样在保存期内浓度下降不超过20%为限，腐霉利和2-氯-5-氯甲基吡啶的保存时间分别不能超过48 h和24 h。

除腐霉利和2-氯-5-氯甲基吡啶以外，其它杂环类农药在地表水、生活污水和工业废水中4 °C避光保存28 d的浓度下降不超过20%，啶虫脒和氟虫腓在海水中稳定性略差一些，啶虫脒在海水

中保存7 d和14 d分别降解至初始浓度的91.8%和74.3%，氟虫脞在海水中保存21 d和28 d分别降解至初始浓度的83.1%和79.5%。以水样在保存期内浓度下降不超过20%为限，考虑啉虫脞在海水中最差的稳定性，确定样品的保存时间为7 d。

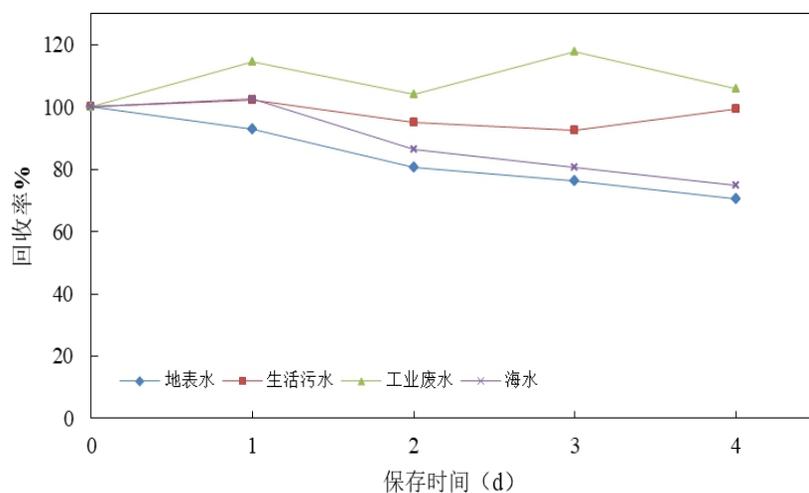


图12 腐霉利在实际水样中的稳定性

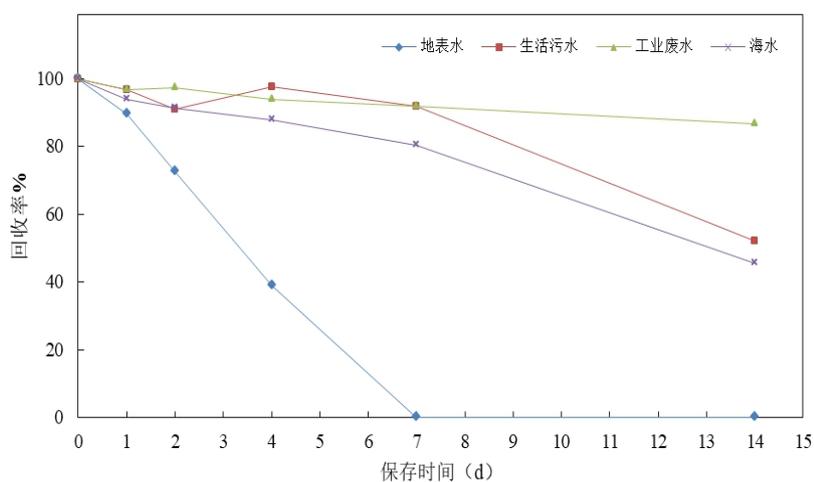


图13 2-氯-5-氯甲基吡啉在实际水样中的稳定性

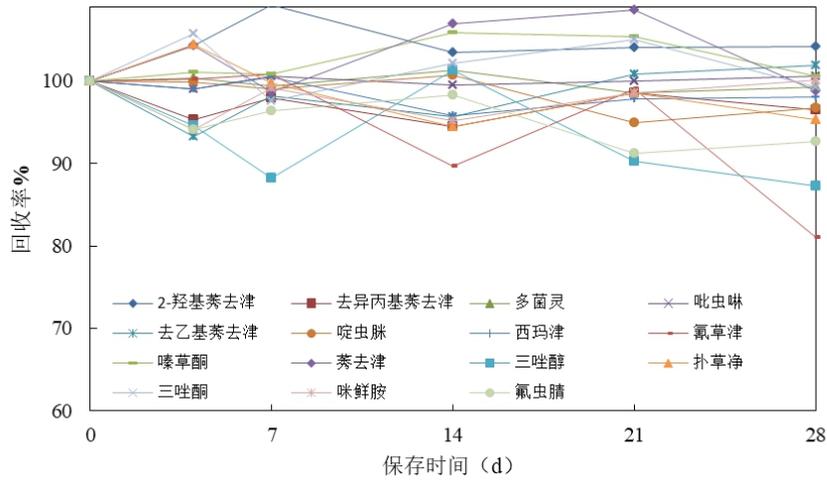


图 14 杂环类农药在地表水中的稳定性

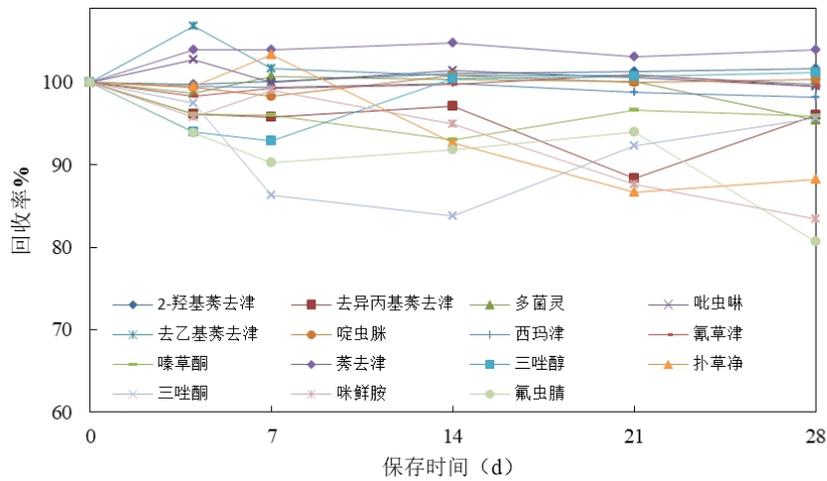


图 15 杂环类农药在生活污水中的稳定性

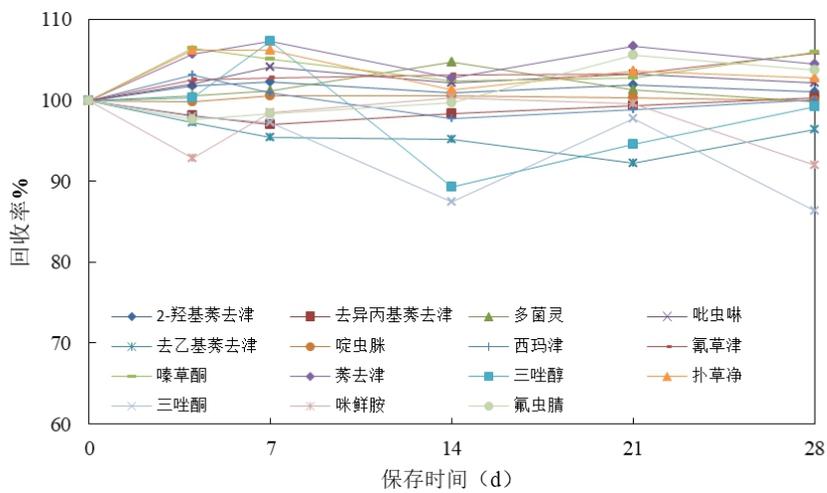


图 16 杂环类农药在农药工业废水中的稳定性

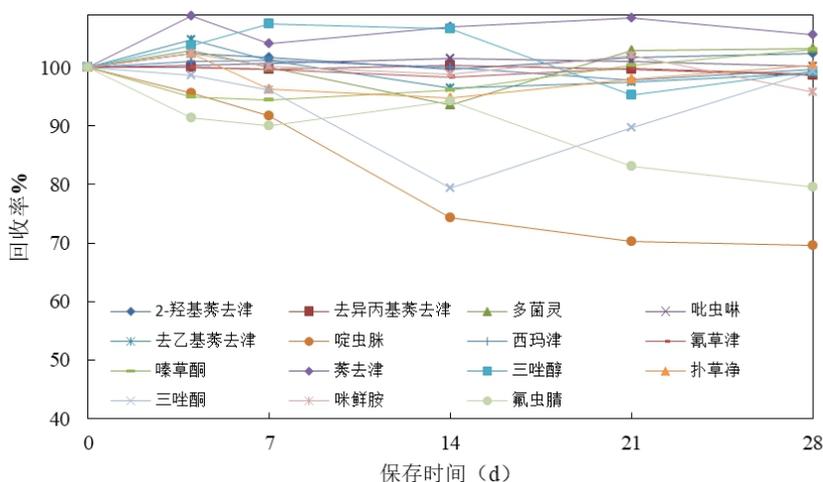


图 17 杂环类农药在海水中的稳定性

5.6.3 直接进样法滤膜的选择

高浓度水样经滤膜 II 过滤除去固体杂质后可直接进高效液相色谱分析。由于本标准所研究的 17 种目标化合物极性相差很大, 2-羟基莠去津、去异丙基莠去津、多菌灵、吡虫啉、去乙基莠去津和啶虫脒等极性较强, 而腐霉利、咪鲜胺和氟虫腈等极性较弱, 故对滤膜材质的要求较高。因样品的基质为水, 需选用适用于水系的微孔滤膜。根据上述要求, 本标准选取了聚苯醚砜(PES)、尼龙(NY)、亲水性聚四氟乙烯(PTFE-Q)、再生纤维素(RC)和玻璃纤维膜(GF)5种常见的水系微孔滤膜开展比较研究。浓度为 0.2 mg/L 的杂环类农药水溶液分别经 5 种滤膜过滤后, 以高效液相色谱仪分离检测, 测定结果见图 18。5 种材质的滤膜对水中杂环类农药吸附的差异性主要体现在氟虫腈、咪鲜胺和 2-氯-5-氯甲基吡啶 3 种目标化合物上。PES 材质对氟虫腈、咪鲜胺和 2-氯-5-氯甲基吡啶的吸附最强, 回收率仅为 38.3%、74.2%和 89.4%; GF 材质的效果也不佳, 对氟虫腈、咪鲜胺和 2-氯-5-氯甲基吡啶的回收率分别为 77.9%、61.0%和 96.9%; NY 材质对这 3 种目标化合物的吸附有所改善, 对咪鲜胺和 2-氯-5-氯甲基吡啶的回收率分别达到了 114%和 93.6%, 但对氟虫腈仍有吸附, 回收率为 59.8%; PTFE-Q 材质的效果优于 NY 材质, 对氟虫腈、咪鲜胺和 2-氯-5-氯甲基吡啶的回收率分别为 78.7%、108%和 91.7%; 再生纤维素材质效果最佳, 对 17 种目标化合物的回收率在 95.9%~108%之间。因此, 确定直接进样法滤膜 II 材质为再生纤维素滤膜, 孔径选择最常用的 0.45 μm 。

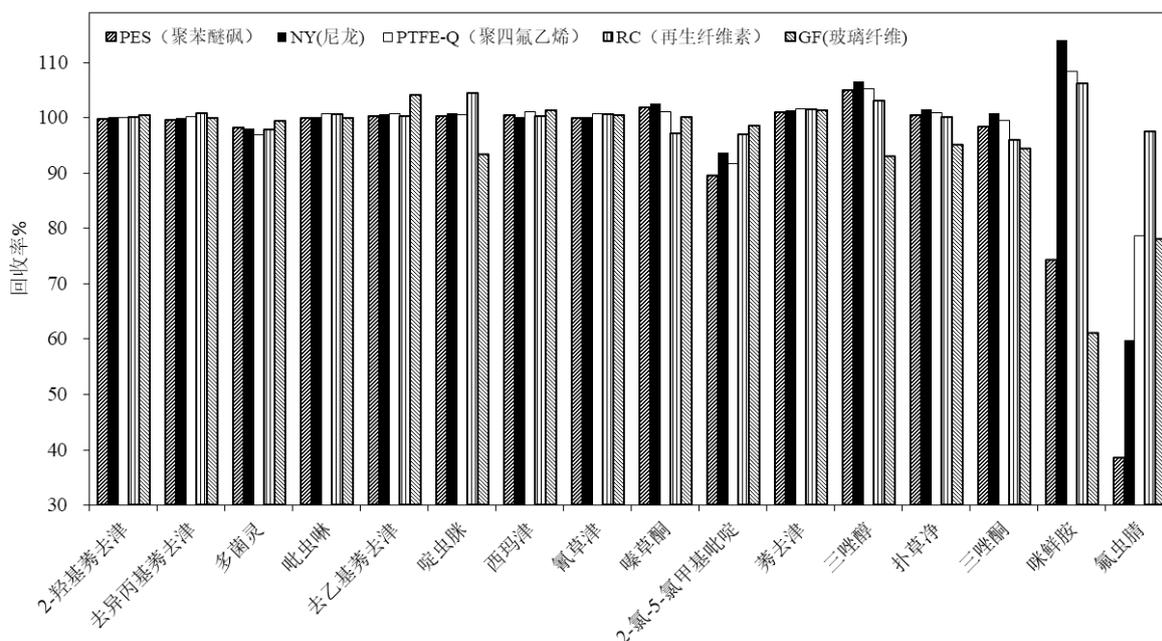


图 18 不同材质的微孔滤膜对直接进样法测定水中 17 种杂环类农药回收率的影响

5.6.4 液液萃取法萃取剂的优化

5.6.4.1 萃取剂种类的优化

我国标准HJ 587-2010、HJ 754-2015和GB/T 5750.9-2006采用二氯甲烷萃取水样中的莠去津，SC/T 9412-2014以二氯甲烷萃取水产养殖环境中的扑草净；GB/T 21925-2008以二氯甲烷萃取水中西玛津、莠去津和扑草净。国外标准EPA 507采用二氯甲烷作为萃取剂对含莠去津、扑草净、西玛津和噁草酮等目标化合物的水样进行液液萃取；ISO 10695:2000采用二氯甲烷萃取含西玛津、氟草津和莠去津等目标化合物的水样；EPA 633用二氯甲烷萃取含噁草酮和三唑酮等目标化合物的水样；EPA 631用二氯甲烷萃取多菌灵；EPA 551.1采用甲基叔丁基醚或戊烷萃取含莠去津、氟草津、西玛津和噁草酮等目标化合物的水样；EPA 505用正己烷萃取含莠去津和西玛津等目标化合物的水样。综合上述标准方法，主要的萃取剂是二氯甲烷。

本标准所研究的17种目标化合物极性相差很大，2-羟基莠去津、去异丙基莠去津、多菌灵、吡虫啉、去乙基莠去津和啶虫脒等极性较强，而腐霉利、咪鲜胺和氟虫腈等极性较弱。正己烷属弱极性溶剂，适用于对中等极性物质及弱极性物质的萃取，其对于强极性物质的萃取效率低，不适用于本标准的情况。标准编制组选取中等极性溶剂二氯甲烷（DCM）、乙酸乙酯（EtAc）及其不同比例的混合液作为萃取溶剂，研究不同种类萃取剂对17种杂环类农药萃取的适用性。在250 ml浓度为4 μg/L的杂环类农药水溶液中加入10 g氯化钠，以萃取剂萃取2次，萃取剂用量为30 ml + 20 ml，合并萃取液，经脱水浓缩后，以高效液相色谱仪分离检测，测定结果如表10所示。由于2-羟基莠去津极性太强，所采用的各萃取剂均不能将其萃出，因此液液萃取法不适用于2-羟基莠去津的测定。二氯甲烷作为萃取剂时，仅对去异丙基莠去津和去乙基莠去津的萃取率低于乙酸乙酯，其萃取率分别为42.9%（乙酸乙酯萃取率为78.8%）和80.6%（乙酸乙酯萃取率为99.3%）；二氯甲烷对其余目标化合物的萃取率在72.9%~104%之间，均高于或等同于乙酸乙酯的萃取率。乙酸乙酯作为萃取剂时，对多菌灵、吡虫啉、啶虫脒、噁草酮和扑草净的萃取率均低于二氯甲烷，

萃取率分别为多菌灵59.2%(二氯甲烷萃取率为72.9%)、吡虫啉63.5%(二氯甲烷萃取率为98.8%)、啶虫脒61.2%(二氯甲烷萃取率为98.8%)、噻草酮75.2%(二氯甲烷萃取率为99.7%)、扑草净67.6%(二氯甲烷萃取率为99.9%)。不同比例二氯甲烷/乙酸乙酯混合溶液的萃取率介于二氯甲烷和乙酸乙酯之间。综合比较,二氯甲烷作为萃取剂更具优势,因此确定液液萃取法的萃取剂为二氯甲烷。

表 10 不同萃取剂对水中 17 种杂环类农药液液萃取回收率的影响

序号	目标化合物	回收率 (%)				
		DCM	DCM:EtAc=3:1	DCM:EtAc=1:1	DCM:EtAc=1:3	EtAc
1	2-羟基莠去津	0	0	0	0	0
2	去异丙基莠去津	42.9	60.8	61.5	62.0	78.8
3	多菌灵	72.9	64.3	59.1	41.6	59.2
4	吡虫啉	98.8	85.3	77.7	64.4	63.5
5	去乙基莠去津	80.6	99.6	92.6	97.4	99.3
6	啶虫脒	98.8	88.8	80.5	67.6	61.2
7	西玛津	99.2	97.3	97.4	92.8	91.2
8	氰草津	99.8	94.3	94.7	90.5	96.3
9	噻草酮	99.7	90.1	85.8	77.9	75.2
10	2-氯-5-氯甲基吡啶	83.7	67.3	57.5	58.2	59.1
11	莠去津	88.5	92.0	85.6	84.8	87.6
12	三唑醇	104	99.8	92.4	96.1	101
13	扑草净	99.9	89.9	82.0	78.1	67.6
14	三唑酮	99.9	92.5	90.6	91.2	94.2
15	腐霉利	103	89.0	86.7	85.7	91.3
16	咪鲜胺	101	92.0	92.1	98.9	100
17	氟虫腓	100	93.9	91.7	90.5	101

5.6.4.2 萃取剂用量的优化

萃取剂用量优化的目标是在保证高回收率的前提下尽量减小萃取剂使用量以减小环境危害及方法使用成本。本标准比较了萃取剂用量对于液液萃取法测定水中 16 种杂环类农药(不含 2-羟基莠去津)回收率的影响。在 250 ml 浓度为 4 $\mu\text{g/L}$ 的杂环类农药水溶液中添加 25 g 氯化钠,以不同量的二氯甲烷萃取 3 次,合并萃取液,经脱水浓缩后,以高效液相色谱仪分离检测,测定结果如图 19 所示。随着二氯甲烷用量从 60 ml 增加到 90 ml,去异丙基莠去津的回收率由 64.5% 增加到 81.0%,影响最为显著,多菌灵和吡虫啉的回收率也略有增加,其它目标化合物则影响不大。当二氯甲烷用量从 90 ml 增加到 120 ml 时,各目标化合物回收率的改变均不明显。因此,确定液液萃取法萃取剂二氯甲烷的用量为 90 ml。

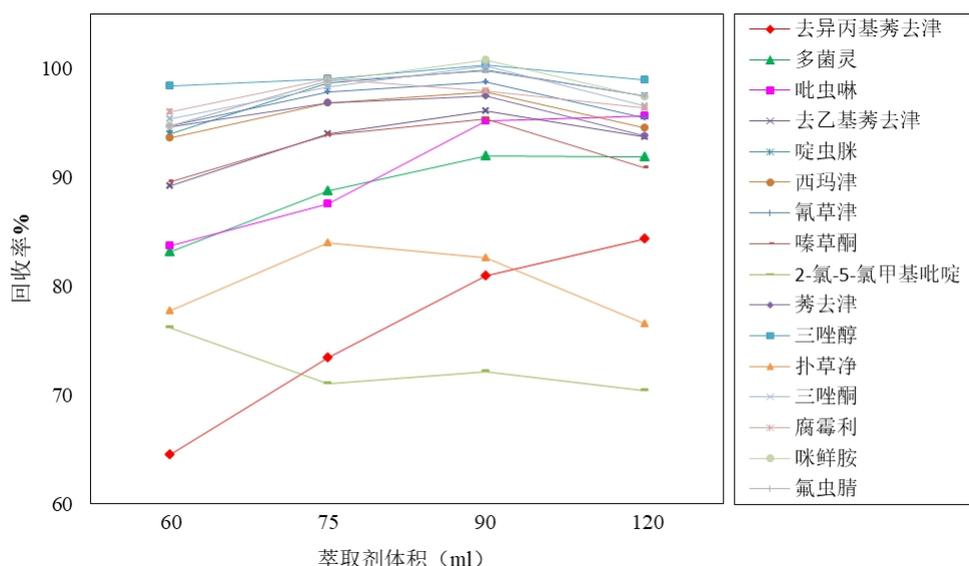


图 19 萃取剂用量对水中 16 种杂环类农药液液萃取回收率的影响

5.6.5 液液萃取法萃取 pH 的影响

液液萃取时水样 pH 值调节至关重要。水样的 pH 值影响极性目标化合物的电离状态从而会影响其萃取效率，另一方面，强酸和强碱条件下还会引起目标化合物降解，影响其准确定量。本标准中多菌灵的溶剂萃取效率最低，是限制方法整体性能的关键目标化合物。多菌灵的酸度系数为 4.48 (25 °C)，在酸性条件下将以离子形态存在，不能被二氯甲烷萃取。因此，标准编制组主要考虑中性和碱性条件下水样 pH 对于液液萃取法测定水中 16 种杂环类农药（不含 2-羟基莠去津）回收率的影响。取 250 ml 浓度为 2 μg/L 的杂环类农药水溶液，调节水样为不同的 pH 值，加入 25 g 氯化钠，用 90 ml 二氯甲烷萃取 3 次，合并萃取液，经脱水浓缩后，以高效液相色谱仪分离检测，测定结果见表 11。当 pH 值为 7 和 8 时，各目标化合物的回收率均较稳定；pH 值为 10 时，腐霉利发生轻微降解，回收率降至 88.6%，其余目标化合物未发生明显的降解现象；pH 值为 11 时，腐霉利发生严重降解，回收率仅剩 8.7%，其余目标化合物未明显降解；pH 值为 12 时，多菌灵、腐霉利、咪鲜胺和氟虫腈均发生不同程度的降解，回收率分别为降至 38.0%、9.2%、78.7%和 74.5%。水样适宜在中性和弱碱性条件下进行液液萃取，适宜的萃取 pH 值范围 7~9。

表 11 水样 pH 对液液萃取法测定水中 16 种杂环类农药回收率的影响

序号	目标化合物	pH 值							
		4	5	6	7	8	10	11	12
1	去异丙基莠去津	74.1	81.3	74.3	78.5	80.4	82.6	88.4	89.9
2	多菌灵	72.7	75.6	70.5	82.6	93.0	94.5	91.5	38.0
3	吡虫啉	85.9	88.2	86.5	95.3	97.6	99.3	97.2	94.2
4	去乙基莠去津	96.1	98.7	91.3	102	91.3	94.5	92.7	93.4
5	啶虫脒	86.5	88.3	82.5	96.8	97.8	98.7	96.2	92.0
6	西玛津	85.2	88.5	78.1	94.7	103	104	102	104
7	氰草津	85.1	87.7	81.8	95.7	97.6	98.9	99.0	101
8	嗟草酮	76.8	85.2	75.7	90.7	91.3	94.5	89.8	92.1

序号	目标化合物	pH 值	回收率 (%)							
			4	5	6	7	8	10	11	12
9	2-氯-5-氯甲基吡啶		66.3	75.6	74.1	73.2	68.8	65.4	71.3	74.3
10	莠去津		86.5	88.8	84.2	97.3	95.5	94.6	96.0	94.6
11	三唑醇		87.5	88.3	86.0	94.8	99.4	99.1	99.9	101
12	扑草净		82.7	81.2	80.2	92.0	91.3	96.1	95.7	96.6
13	三唑酮		80.4	83.7	90.0	97.3	95.5	98.8	97.7	99.5
14	腐霉利		81.4	91.8	85.9	102	101	88.6	8.7	9.2
15	咪鲜胺		89.8	95.8	91.2	98.6	95.4	97.0	94.9	78.7
16	氟虫腈		84.7	90.3	86.4	96.5	98.2	97.9	93.8	74.5

5.6.6 液液萃取法氯化钠添加量的优化

在液液萃取中加入氯化钠等盐可以提高水溶液的离子强度，抑制极性目标化合物的电离，使极性目标化合物尽量以分子的形式存在，从而减小其溶解度，提高被有机溶剂萃取的效率。当氯化钠添加量为10 g，采用二氯甲烷对水中16种杂环类农药液液萃取时，极性目标化合物去异丙基莠去津和多菌灵的回收率不理想，仅为42.9%和72.9%。增加氯化钠的用量，比较不同氯化钠添加量对于液液萃取法测定水中16种杂环类农药（不含2-羟基莠去津）回收率的影响。在250 ml浓度为2 µg/L的杂环类农药水溶液中加入不同量的氯化钠，用90 ml二氯甲烷萃取3次，合并萃取液，经脱水浓缩后，以高效液相色谱仪分离检测，测定结果如表12和图20所示。氯化钠添加量对去异丙基莠去津、多菌灵和去乙基莠去津的回收率影响最大，随着氯化钠用量的增加，这3种目标化合物的回收率呈逐渐上升的趋势，氯化钠添加量由25 g增加到75 g，去异丙基莠去津的回收率由78.5%增加到96.6%，增加显著；多菌灵回收率由82.3%增加至86.2%，略微增加；去异丙基莠去津的回收率由89.5%增加到91.9%，略微增加。氯化钠添加量对其它目标化合物回收率的影响很小。当氯化钠添加量为75 g时，各目标化合物的回收率均接近最高值，因此确定液液萃取法氯化钠的添加量为75 g。

表 12 氯化钠添加量对液液萃取法测定水中 16 种杂环类农药回收率的影响

序号	目标化合物	回收率 (%)				
		25 g NaCl	37.5 g NaCl	50 g NaCl	62.5 g NaCl	75 g NaCl
1	去异丙基莠去津	78.5	80.6	84.4	90.3	96.6
2	多菌灵	82.3	81.3	82.4	84.3	86.2
3	吡虫啉	95.2	93.5	91.8	94.2	93.9
4	去乙基莠去津	89.5	88.4	88.6	90.4	91.9
5	啶虫脒	98.3	95.3	91.8	95.2	94.5
6	西玛津	95.1	93.4	92.5	94.1	96.2
7	氰草津	100	93.1	91.6	100.2	97.5
8	噻草酮	94.1	90.3	89.6	91.7	92.6
9	2-氯-5-氯甲基吡啶	69.1	67.8	74.4	66.3	72.6
10	莠去津	97.1	93.1	92.4	94.1	95.1

序号	目标化合物				回收率 (%)				
					25 g NaCl	37.5 g NaCl	50 g NaCl	62.5 g NaCl	75 g NaCl
11	三唑醇				99.7	96.8	94.9	97.5	96.4
12	扑草净				92.9	89.6	89.8	92.2	92.5
13	三唑酮				92.6	92.5	89.4	96.1	93.8
14	腐霉利				88.8	86.8	87.3	90.0	87.4
15	咪鲜胺				90.9	87.9	85.7	92.6	89.9
16	氟虫腴	93.6	92.3	87.8	94.2		91.6		

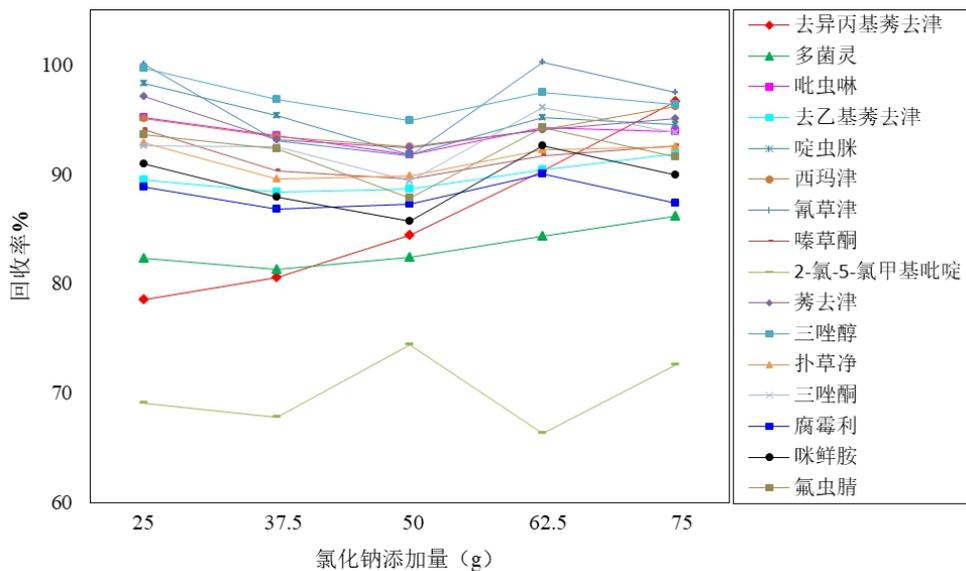


图20 氯化钠添加量对液液萃取法测定水中16种杂环类农药回收率的影响

5.6.7 液液萃取法净化条件优化

对于背景干扰高的废水样，水样经液液萃取后，其浓缩液常需要进行净化处理。我国标准 HJ 754-2015 采用硅胶小柱净化，正己烷/乙酸乙酯（体积比9:1）洗脱莠去津；GB/T 5750.9-2006 采用硅酸镁层析柱净化，乙醚/石油醚（体积比1:1）洗脱莠去津；SC/T 9412-2014 采用硅酸镁层析柱净化，二氯甲烷洗脱扑草净；GB/T 23214-2008 采用 Sep-Pak Vac 层析柱净化，乙腈/甲苯（体积比3:1）洗脱去乙基莠去津、多菌灵、吡虫啉、氟草津、莠去津、三唑醇、扑草净、三唑酮、腐霉利和咪鲜胺等目标化合物。国外标准 EPA 619 采用弗罗里硅土层析柱净化，乙酸乙酯/正己烷（体积比6:94）淋洗后，分别以乙酸乙酯/正己烷（体积比15:85）、乙酸乙酯/正己烷（体积比50:50）和乙酸乙酯分三段洗脱，80%的莠去津处于第一段洗脱液中，100%扑草净和西玛津处于第二段洗脱液；EPA 629 对氟草津的净化方法与 EPA 619 相同，氟草津处于第二段洗脱液中。文献报道去异丙基莠去津、去乙基莠去津、西玛津、氟草津、噻草酮和扑草净可采用弗罗里硅土小柱和硅胶小柱净化除杂，多菌灵、啶虫脒、三唑醇、三唑酮、腐霉利和氟虫腴可用氨基小柱净化，莠去津可采用弗罗里硅土柱、硅胶柱和氨基柱等 SPE 小柱进行净化除杂，吡虫啉可用弗罗里硅土小柱净

化。综合考虑，标准编制组选取硅胶小柱、弗罗里硅土小柱和氨基小柱3种材质的SPE小柱对16种杂环类农药（不含2-羟基莠去津）的净化进行适用性比较研究。

5.6.7.1 一次洗脱

分别采用硅胶小柱（6 ml，1 g）、弗罗里硅土小柱（6 ml，1 g）和氨基小柱（6 ml，1 g）对浓度为20 mg/L的杂环类农药进行净化，比较不同比例的正己烷/丙酮混合溶液、二氯甲烷/乙腈混合溶液作为洗脱溶剂，洗脱液体积为10 ml时，进行一次性洗脱的净化回收率，如表13~表18所示。弗罗里硅土小柱对多菌灵的吸附很强，无论是采用正己烷/丙酮混合溶液还是二氯甲烷/乙腈混合溶液作为洗脱溶剂，多菌灵在弗罗里硅土柱的残留量均大于13%，因此弗罗里硅土小柱不适用（表13和表14）。当硅胶小柱作为净化柱时，使用体积比为60:40的正己烷/丙酮洗脱溶液或体积比为30:70的二氯甲烷/乙腈洗脱溶剂，16种杂环类农药的回收率均可达到90%以上（表15和表16）。当氨基小柱作为净化柱时，正己烷/丙酮混合溶液对噻草酮的洗脱效果不佳，残留量大于25%（表17），而使用体积比为30:70的二氯甲烷/乙腈洗脱溶剂，16种杂环类农药的回收率均可达到90%以上（表18）。综上所述，对于16种杂环类农药的净化，可以采用硅胶小柱作为净化柱，以体积比为60:40的正己烷/丙酮混合溶剂或体积比为30:70的二氯甲烷/乙腈混合溶剂洗脱；或采用氨基小柱作为净化柱，以体积比为30:70的二氯甲烷/乙腈混合溶剂洗脱。

表 13 以正己烷/丙酮混合溶液为洗脱溶剂时弗罗里硅土小柱对杂环类农药的净化回收率

序号	目标化合物	回收率 (%)				
		正己烷:丙酮 =70:30 (V:V)	正己烷:丙酮 =60:40 (V:V)	正己烷:丙酮 =50:50 (V:V)	正己烷:丙酮 =30:70 (V:V)	丙酮
1	去异丙基莠去津	102	95.8	95.1	97.4	99.0
2	多菌灵	77.3	77.6	81.2	79.5	86.7
3	吡虫啉	34.2	78.4	92.2	96.7	99.8
4	去乙基莠去津	102	96.8	94.8	95.6	96.1
5	啶虫脒	64.0	89.9	94.1	96.4	100
6	西玛津	94.5	96.1	95.1	97.0	97.8
7	氰草津	93.1	93.4	95.8	97.1	98.6
8	噻草酮	95.9	96.2	95.0	98.5	99.2
9	2-氯-5-氯甲基吡啶	73.5	85.5	85.0	68.6	78.3
10	莠去津	97.0	96.6	97.0	96.4	99.5
11	三唑醇	97.7	97.4	95.4	96.6	102
12	扑草净	95.0	96.3	95.5	96.1	99.3
13	三唑酮	95.8	95.1	95.3	97.7	103
14	腐霉利	99.9	92.8	94.1	97.0	93.9
15	咪鲜胺	95.2	97.3	95.0	96.3	99.6
16	氟虫腈	94.2	96.3	93.7	94.8	97.7

表 14 以二氯甲烷/乙腈混合溶液为洗脱溶剂时弗罗里硅土小柱对杂环类农药的净化回收率

序号	目标化合物	回收率 (%)
----	-------	---------

		二氯甲烷	二氯甲烷:乙腈 =50:50 (V:V)	二氯甲烷:乙腈 =30:70 (V:V)	二氯甲烷:乙腈 =10:90 (V:V)	乙腈
1	去异丙基莠去津	ND	98.1	96.6	97.3	104
2	多菌灵	ND	67.3	65.9	81.2	84.2
3	吡虫啉	7.4	98.1	96.9	97.0	104
4	去乙基莠去津	58.3	97.4	96.0	97.8	104
5	啶虫脒	ND	97.7	97.0	97.5	105
6	西玛津	80.9	98.0	98.2	98.7	104
7	氰草津	76.4	98.4	96.6	98.8	105
8	噻草酮	86.1	97.1	100	98.5	105
9	2-氯-5-氯甲基吡啶	23.7	87.8	90.1	90.1	73.0
10	莠去津	85.3	97.8	97.1	97.4	105
11	三唑醇	ND	97.8	97.7	98.6	105
12	扑草净	85.4	98.0	97.0	97.8	105
13	三唑酮	84.3	98.4	98.4	99.4	106
14	腐霉利	86.5	95.2	93.1	94.0	96.9
15	咪鲜胺	ND	96.7	96.6	97.3	104
16	氟虫腈	85.6	96.0	97.7	98.7	105

表 15 以正己烷/丙酮混合溶液为洗脱溶剂时硅胶小柱对杂环类农药的净化回收率

序号	目标化合物	回收率 (%)				
		正己烷:丙酮 =95:5 (V:V)	正己烷:丙酮 =95:10 (V:V)	正己烷:丙酮 =80:20 (V:V)	正己烷:丙酮 =70:30 (V:V)	正己烷:丙酮 =60:40 (V:V)
1	去异丙基莠去津	ND	ND	103	93.4	96.1
2	多菌灵	ND	ND	90.6	89.3	94.9
3	吡虫啉	ND	ND	55.0	85.9	95.0
4	去乙基莠去津	ND	ND	101	95.1	96.3
5	啶虫脒	ND	ND	46.0	64.8	94.9
6	西玛津	1.6	92.7	102	93.1	96.6
7	氰草津	0.9	61.8	102	91.8	97.4
8	噻草酮	20.7	88.3	104	92.2	96.5
9	2-氯-5-氯甲基吡啶	77.1	77.6	94.0	92.1	90.2
10	莠去津	60.8	93.3	103	94.6	98.4
11	三唑醇	ND	ND	102	93.6	96.7
12	扑草净	90.5	89.7	103	93.6	96.7
13	三唑酮	2.5	83.0	104	95.2	96.5
14	腐霉利	86.6	94.5	96.9	93.3	97.0
15	咪鲜胺	ND	ND	94.5	94.2	96.5
16	氟虫腈	ND	86.7	103	93.8	95.4

表 16 以二氯甲烷/乙腈混合溶液为洗脱溶剂时硅胶小柱对杂环类农药的净化回收率

序号	目标化合物	回收率 (%)			
		二氯甲烷	二氯甲烷:乙腈 =50:50 (V:V)	二氯甲烷:乙腈 =40:60 (V:V)	二氯甲烷:乙腈 =30:70 (V:V)
1	去异丙基莠去津	ND	98.0	98.6	101
2	多菌灵	ND	83.7	84.4	90.2
3	吡虫啉	ND	97.3	98.8	99.9
4	去乙基莠去津	ND	98.6	99.0	99.1
5	啶虫脒	ND	97.1	98.7	99.6
6	西玛津	ND	96.9	99.5	100
7	氰草津	ND	97.7	98.8	99.8
8	噻草酮	15.0	95.5	98.0	99.1
9	2-氯-5-氯甲基吡啶	100	92.9	88.0	94.5
10	莠去津	ND	96.5	99.4	99.2
11	三唑醇	ND	95.6	102	102
12	扑草净	ND	97.2	97.9	99.5
13	三唑酮	ND	97.7	99.3	102
14	腐霉利	104	94.6	93.0	95.5
15	咪鲜胺	ND	95.8	98.0	99.8
16	氟虫腈	87.0	97.1	97.9	99.5

表 17 以正己烷/丙酮混合溶液为洗脱溶剂时氨基小柱对杂环类农药的净化回收率

序号	目标化合物	回收率 (%)		
		正己烷:丙酮=30:70 (V:V)	正己烷:丙酮=10:90 (V:V)	丙酮
1	去异丙基莠去津	104	99.5	97.2
2	多菌灵	98.7	97.2	91.9
3	吡虫啉	102	98.3	96.8
4	去乙基莠去津	100	96.8	95.3
5	啶虫脒	101	98.4	96.7
6	西玛津	102	100	93.1
7	氰草津	102	97.5	97.3
8	噻草酮	66.9	66.6	74.1
9	2-氯-5-氯甲基吡啶	78.7	81.0	69.1
10	莠去津	101	97.8	96.9
11	三唑醇	104	101	102
12	扑草净	101	98.8	96.7
13	三唑酮	104	104	97.9
14	腐霉利	102	95.5	89.4
15	咪鲜胺	102	97.8	96.7
16	氟虫腈	101	98.6	96.3

表 18 以二氯甲烷/乙腈混合溶液为洗脱溶剂时氨基小柱对杂环类农药的净化回收率

序号	目标化合物	回收率 (%)			
		二氯甲烷	二氯甲烷:乙腈 =50:50 (V:V)	二氯甲烷:乙腈 =40:60 (V:V)	二氯甲烷:乙腈 =30:70 (V:V)
1	去异丙基莠去津	ND	96.8	95.3	99.5
2	多菌灵	ND	88.2	83.7	96.5
3	吡虫啉	11.6	98.4	97.3	99.3
4	去乙基莠去津	15.2	95.7	94.8	97.6
5	啶虫脒	65.8	97.8	96.9	99.1
6	西玛津	85.0	97.5	97.6	98.8
7	氰草津	71.4	98.2	95.9	98.1
8	噻草酮	87.3	98.0	96.7	99.2
9	2-氯-5-氯甲基吡啶	61.1	93.3	93.4	96.8
10	莠去津	84.4	97.1	96.3	98.3
11	三唑醇	ND	95.9	98.4	99.6
12	扑草净	85.9	97.2	96.4	98.6
13	三唑酮	90.0	97.1	96.8	100
14	腐霉利	94.6	102	97.2	94.9
15	咪鲜胺	80.4	98.0	96.1	98.1
16	氟虫腈	72.6	98.8	97.0	98.9

5.6.7.2 分级洗脱

由于本标准所研究的目标化合物极性相差很大,需采用的洗脱剂强度也相差较大。实际工作中较少需要对16种目标化合物进行同时监测,若以高强度洗脱液洗脱弱保留的目标化合物,样品中共存的杂质也会被同时洗脱下来,将难以达到净化除杂的效果。因此,在本标准中,针对目标化合物的性质,采用不同强度的洗脱液分级洗脱具有更大的优势。以浓度为20 mg/L的16种杂环类农药为研究对象,以硅胶小柱作为净化柱,分别以正己烷/丙酮混合溶液和二氯甲烷/乙腈混合溶液作为洗脱溶剂(各分级洗脱剂体积为10 ml),对分级洗脱条件进行优化,得到最优的洗脱条件,其净化回收率如表19和表20所示;以氨基小柱作为净化柱,以正己烷/二氯甲烷/乙腈混合溶液作为洗脱溶剂(各分级洗脱剂体积为10 ml),对分级洗脱条件进行优化,得到最优的洗脱条件,其净化回收率如表21所示。以硅胶小柱作为净化柱,使用不同强度的正己烷/丙酮洗脱液分三级洗脱,西玛津、氰草津、噻草酮、2-氯-5-氯甲基吡啶、莠去津、扑草净、三唑酮、腐霉利和氟虫腈以洗脱液1(体积比为87:13的正己烷/丙酮混合溶液)可以洗脱下来,去异丙基莠去津、去乙基莠去津和三唑醇可用洗脱液2(体积比为80:20的正己烷/丙酮混合溶液)洗脱,多菌灵、吡虫啉、啶虫脒和咪鲜胺则要用洗脱液3(体积比为60:40正己烷/丙酮混合溶液)才能洗脱下来,各目标化合物的回收率均在87%以上。以硅胶小柱作为净化柱,使用不同强度的二氯甲烷/乙腈混合溶液分级洗脱时,多菌灵、氟虫腈和噻草酮的回收率偏低;以氨基小柱作为净化柱,使用不同强度的正己烷/二氯甲烷/乙腈混合溶液分级洗脱时,氰草津和西玛津的回收率偏低。综上所述,本标准选取硅胶小柱作为净化柱,以10 ml洗脱液1(体积比为87:13的正己烷/丙酮混合溶液)收

集西玛津、氰草津、嗪草酮、2-氯-5-氯甲基吡啶、莠去津、扑草净、三唑酮、腐霉利和氟虫腓等目标化合物；再用10 ml洗脱液2（体积比为80:20的正己烷/丙酮混合溶液）收集去异丙基莠去津、去乙基莠去津和三唑醇；最后用10 ml洗脱液3（体积比为60:40的正己烷/丙酮混合溶液）收集多菌灵、吡虫啉、啶虫脒和咪鲜胺。

表 19 以正己烷/丙酮混合溶液为洗脱溶剂时硅胶小柱对杂环类农药分级净化的回收率

序号	目标化合物	回收率 (%)		
		洗脱液 I 正己烷:丙酮=87:13 (V:V)	洗脱液 II 正己烷:丙酮=80:20 (V:V)	洗脱液 III 正己烷:丙酮=60:40 (V:V)
1	去异丙基莠去津	ND	91.7	ND
2	多菌灵	ND	ND	95.4
3	吡虫啉	ND	ND	97.4
4	去乙基莠去津	ND	89.7	ND
5	啶虫脒	ND	ND	97.5
6	西玛津	97.4	ND	ND
7	氰草津	94.6	1.6	ND
8	嗪草酮	88.8	ND	ND
9	2-氯-5-氯甲基吡啶	94.5	ND	ND
10	莠去津	97.3	ND	ND
11	三唑醇	ND	86.3	9.5
12	扑草净	87.0	ND	ND
13	三唑酮	96.0	ND	ND
14	腐霉利	102	ND	ND
15	咪鲜胺	ND	8.9	88.4
16	氟虫腓	88.8	ND	ND

表 20 以二氯甲烷/乙腈混合溶液为洗脱溶剂时硅胶小柱对杂环类农药的净化回收率

序号	目标化合物	回收率 (%)			
		洗脱液 I 二氯甲烷	洗脱液 II 二氯甲烷:乙腈=87:13 (V:V)	洗脱液 III 二氯甲烷:乙腈=60:40 (V:V)	洗脱液 IV 二氯甲烷:乙腈=70:30 (V:V)
1	去异丙基莠去津	ND	ND	96.4	ND
2	多菌灵	ND	ND	40.5	50.5
3	吡虫啉	ND	ND	96.0	ND
4	去乙基莠去津	ND	ND	93.5	ND
5	啶虫脒	ND	ND	98.0	ND
6	西玛津	ND	94.3	1.0	ND
7	氰草津	ND	96.2	ND	ND
8	嗪草酮	4.7	79.8	ND	ND
9	2-氯-5-氯甲基吡啶	82.8	ND	ND	ND
10	莠去津	ND	96.0	ND	ND
11	三唑醇	ND	ND	89.9	7.8

序号	目标化合物	回收率 (%)			
		洗脱液 I 二氯甲烷	洗脱液 II 二氯甲烷:乙腈=87:13 (V:V)	洗脱液 III 二氯甲烷:乙腈=60:40 (V:V)	洗脱液 IV 二氯甲烷:乙腈=70:30 (V:V)
12	扑草净	ND	89.5	ND	ND
13	三唑酮	ND	97.9	ND	ND
14	腐霉利	104.5	ND	ND	ND
15	咪鲜胺	ND	ND	96.0	ND
16	氟虫腈	56.9	12.3	ND	ND

表 21 以正己烷/二氯甲烷/乙腈混合溶液为洗脱溶剂时氨基小柱对杂环类农药分级净化的回收率

序号	目标化合物	回收率 (%)		
		洗脱液 I 正己烷:二氯甲烷=30:70 (V:V)	洗脱液 II 二氯甲烷:乙腈=80:20 (V:V)	洗脱液 III 二氯甲烷:乙腈=30:70 (V:V)
1	去异丙基莠去津	ND	81.0	2.1
2	多菌灵	ND	ND	88.9
3	吡虫啉	ND	99.1	ND
4	去乙基莠去津	ND	83.0	ND
5	啶虫脒	ND	99.7	ND
6	西玛津	69.9	22.3	ND
7	氰草津	36.1	44.4	ND
8	噻草酮	95.5	0.9	0.5
9	2-氯-5-氯甲基吡啶	74.5	ND	ND
10	莠去津	87.4	7.5	ND
11	三唑醇	ND	74.8	23.0
12	扑草净	94.0	0.9	ND
13	三唑酮	96.5	4.4	ND
14	腐霉利	99.3	1.5	1.5
15	咪鲜胺	1.7	94.7	ND
16	氟虫腈	81.5	ND	ND

5.6.7.3 上样溶剂的优化

在净化过程中，上样溶剂的极性影响到净化小柱对目标物和杂质的保留特性，极性越强，目标物和杂质的保留越少，相反，极性越弱，则二者的保留越多。通常情况下，应通过优化上样溶剂的配比，使上样后目标物能尽可能多地保留在净化柱上。本标准液液萃取法的萃取剂为二氯甲烷，首先考虑直接使用二氯甲烷作为上样溶剂，这样将萃取液浓缩后可不用进行溶剂转化直接上样，从而使操作步骤更为简化。由表 14、表 16 和表 18 二氯甲烷洗脱的回收率可知，使用弗罗里硅土小柱和氨基小柱时，大部分目标物都穿透了，硅胶小柱要好很多，只有 2-氯-5-氯甲基吡啶、腐霉利和氟虫腈穿透，其它 13 种目标物全部保留在柱上。又进一步试验了 HLB 通用型 SPE

小柱在以二氯甲烷为上样溶剂时对杂环类农药的穿透情况，如表 22 所示，所有目标物都穿透了，可见 HLB 小柱对杂环类农药净化不适用。硅胶小柱对杂环类农药的保留效果最好。采用硅胶小柱对浓度为 20 mg/L 的杂环类农药进行净化，比较不同比例的二氯甲烷/正己烷混合溶液作为上样溶剂和洗脱液，洗脱液体积为 10 ml 时，各目标物的穿透情况，如表 22 所示。当二氯甲烷:正己烷=1:2 时，目标物全部保留在小柱中。上样的具体操作步骤为：将液液萃取后的二氯甲烷萃取液浓缩至 1 ml 后，加入 2 ml 正己烷，混匀后上样，用 3 ml 体积比为 1:2 的二氯甲烷/正己烷混合溶液分 3 次洗涤装样品的容器，洗涤液一并上柱，用 4 ml 体积比为 1:2 的二氯甲烷/正己烷混合溶液淋洗，弃去淋洗液。

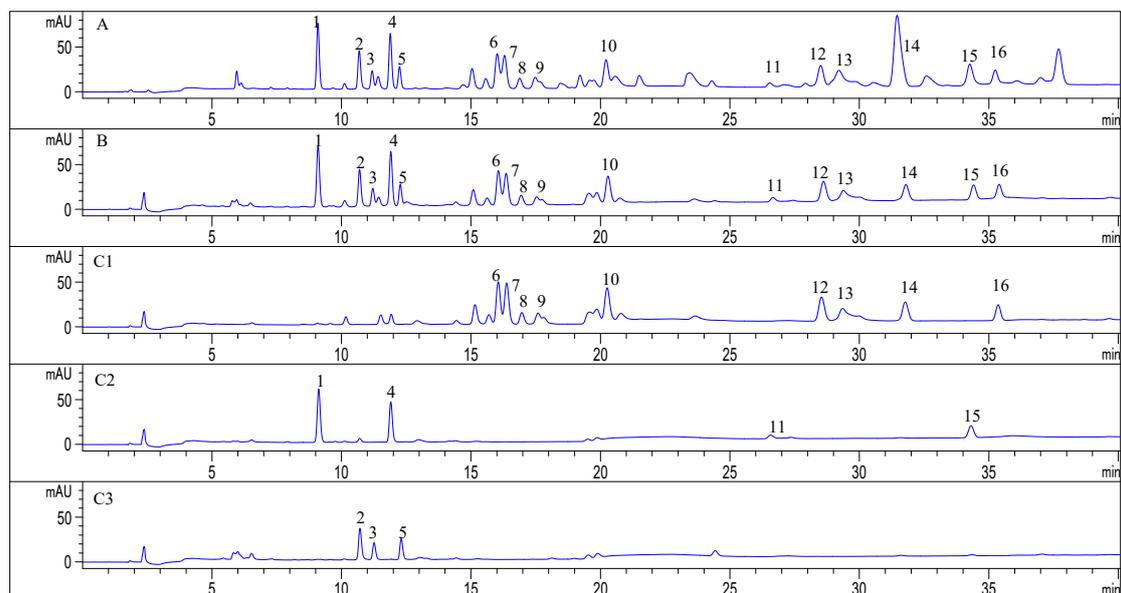
表 22 上样溶剂对杂环类农药在 SPE 小柱穿透性的影响

序号	目标化合物	穿透率 (%)				
		HLB 小柱 (上样溶剂: 二氯甲烷)	硅胶小柱上样溶剂			
			二氯甲烷:正己 烷=3:1 (V:V)	二氯甲烷:正己 烷=1:1 (V:V)	二氯甲烷:正己 烷=1:2 (V:V)	二氯甲烷:正己 烷=1:3 (V:V)
1	去异丙基莠去津	98.7	ND	ND	ND	ND
2	多菌灵	99.5	ND	ND	ND	ND
3	吡虫啉	99.5	ND	ND	ND	ND
4	去乙基莠去津	100	ND	ND	ND	ND
5	啶虫脒	99.5	ND	ND	ND	ND
6	西玛津	99.5	ND	ND	ND	ND
7	氰草津	99.6	ND	ND	ND	ND
8	噻草酮	99.3	11.1	ND	ND	ND
9	2-氯-5-氯甲基吡啶	85.1	84.1	105	ND	ND
10	莠去津	98.5	ND	ND	ND	ND
11	三唑醇	101	ND	ND	ND	ND
12	扑草净	98.3	ND	ND	ND	ND
13	三唑酮	99.4	ND	ND	ND	ND
14	腐霉利	99.9	99.6	97.2	ND	ND
15	咪鲜胺	99.2	ND	ND	ND	ND
16	氟虫腈	99.6	88.5	ND	ND	ND

5.6.7.4 净化对干扰物的去除作用

为了考察净化对于干扰物的去除作用，将 16 种杂环类农药（不含 2-羟基莠去津）与萘、茚、14 种酚类化合物、7 种苯氧羧酸类除草剂和 10 种磺酰胺类农药混合，各物质浓度均为 10 mg/L，比较未净化、一次洗脱方式净化、分级洗脱方式净化后高效液相色谱分析的色谱图，如图 21 所示。所添加同浓度的干扰物大多与杂环类目标物分离较好，不造成干扰，干扰最大的是萘对腐霉利的干扰，在 214 nm 测定时，萘的峰掩盖了腐霉利的峰；较小的干扰还有苯酚对吡虫啉的干扰，2,6-二氯酚和胺苯磺隆对莠去津的干扰、4-氯酚对 2-氯-5-氯甲基吡啶，分离度都达到了 0.8 以上。采用一次洗脱方式和分级洗脱方式净化后，萘的干扰完全去除，2,6-二氯酚和胺苯磺隆对莠去津的干扰、4-氯酚对 2-氯-5-氯甲基吡啶的干扰也减小了；但一次洗脱方式不能去除苯酚对吡虫啉

的干扰（见图 21A 和 B），分级洗脱方式净化后苯酚处于洗脱液 I（正己烷:丙酮=85:15（V:V））中，而吡虫啉处于洗脱液 III（正己烷:丙酮=60:40（V:V））中，有效地分离了吡虫啉与苯酚。对于 2-氯酚对氰草津的干扰、2,4,6-三氯酚和 2,4-DB 对三唑酮的干扰，采用一次洗脱方式和分级洗脱方式净化后都没能消除。综上所述，一次洗脱和分级洗脱方式都起到了净化除杂的作用，相较而言，分级洗脱具有更优的去除杂质干扰的能力。



1——去异丙基莠去津；2——多菌灵；3——吡虫啉；4——去乙基莠去津；5——啶虫脒；6——西玛津；7——氰草津；8——噻草酮；9——2-氯-5-氯甲基吡啶；10——莠去津；11——三唑醇；12——扑草净；13——三唑酮；14——腐霉利；15——咪鲜胺；16——氟虫腓。

A——未净化；B——一次洗脱方式净化；C1——分级洗脱方式净化（洗脱液 I：正己烷:丙酮=85:15（V:V）收集的组分）；C2——分级洗脱方式净化（洗脱液 II：正己烷:丙酮=77:23（V:V）收集的组分）；C3——分级洗脱方式净化（洗脱液 III：正己烷:丙酮=60:40（V:V）收集的组分）。

图 21 16 种杂环类农药与干扰物混合溶液净化前后高效液相色谱分析的色谱图（214 nm）

5. 6. 7. 5 净化方式的选择

采用硅胶净化小柱净化试样时，分级洗脱方式各段洗脱液和一次洗脱方式洗脱液中目标化合物参考洗脱率见表 23。

表 23 硅胶净化小柱各段洗脱液中目标化合物参考洗脱率

序号	化合物名称	分级洗脱洗脱率（%）			一次洗脱洗脱率（%）
		洗脱液 I 正己烷-丙酮 =85:15（V:V）	洗脱液 II 正己烷-丙酮 =77:23（V:V）	洗脱液 III 正己烷-丙酮 =3:2（V:V）	洗脱液 III 正己烷-丙酮=3:2（V:V）
1	去异丙基莠去津	—	93.8	0.7	100
2	多菌灵	—	19.2	80.8	99.1
3	吡虫啉	—	—	95.2	100

序号	化合物名称	分级洗脱洗脱率 (%)			一次洗脱 洗脱率 (%)
		洗脱液 I 正己烷-丙酮 =85:15 (V:V)	洗脱液 II 正己烷-丙酮 =77:23 (V:V)	洗脱液 III 正己烷-丙酮 =3:2 (V:V)	洗脱液 III 正己烷-丙酮=3:2 (V:V)
4	去乙基莠去津	9.2	93.2	—	101
5	啶虫脒	—	0.2	96.4	99.2
6	西玛津	94.4	—	—	101
7	氰草津	99.1	0.2	—	102
8	噻草酮	94.4	—	—	97.6
9	2-氯-5-氯甲基吡啶	100	—	—	97.1
10	莠去津	97.0	—	—	98.9
11	三唑醇	—	92.2	9.5	97.0
12	扑草净	91.8	—	—	93.0
13	三唑酮	93.4	—	—	99.0
14	腐霉利	90.1	—	—	101
15	咪鲜胺	—	90.1	9.9	101
16	氟虫腓	96.4	—	—	100

注：“—”表示该段洗脱液中未检出此目标化合物。

当水样干扰程度一般,目标化合物含有除 2-羟基莠去津外的 16 种杂环类农药时,依次用 4 ml 丙酮、10 ml 正己烷活化硅胶净化小柱;待柱上正己烷近干时,在液液萃取后的二氯甲烷浓缩液中加入 2 ml 正己烷,混匀后转移至柱中,用 3 ml 正己烷-二氯甲烷混合溶液 (V:V=2:1) 分 3 次洗涤装样品的容器,洗涤液一并上柱,弃去流出液;用 4 ml 正己烷-二氯甲烷混合溶液 (V:V=2:1) 淋洗柱子,弃去淋洗液;用 10 ml 正己烷-丙酮混合溶液 (V:V=3:2) 以 1 ml/min~2 ml/min 的速度洗脱,收集洗脱液;将洗脱液浓缩并更换溶剂为乙腈,定容至 1.0 ml,待测。

当水样干扰严重时,采用分级洗脱的方式进行净化:依次用 4 ml 丙酮、10 ml 正己烷活化硅胶净化小柱;待柱上正己烷近干时,在液液萃取后的二氯甲烷浓缩液中加入 2 ml 正己烷,混匀后转移至柱中,用 3 ml 正己烷-二氯甲烷混合溶液 (V:V=2:1) 分 3 次洗涤装样品的容器,洗涤液一并上柱,弃去流出液;用 4 ml 正己烷-二氯甲烷混合溶液 (V:V=2:1) 淋洗柱子,弃去淋洗液;先用 10 ml 正己烷-丙酮混合溶液 (V:V=85:15) 以 1 ml/min~2 ml/min 的速度洗脱,收集洗脱液 1;再用 10 ml 正己烷-丙酮混合溶液 (V:V=77:23) 洗脱,收集洗脱液 2;最后用 10 ml 正己烷-丙酮混合溶液 (V:V=3:2) 洗脱,收集洗脱液 3;将洗脱液分别浓缩并更换溶剂为乙腈,定容至 1.0 ml,待测;在洗脱液 1 中测定西玛津、氰草津、噻草酮、2-氯-5-氯甲基吡啶、莠去津、扑草净、三唑酮、腐霉利和氟虫腓的浓度,在洗脱液 2 中测定去异丙基莠去津、去乙基莠去津、三唑醇和咪鲜胺的浓度,在洗脱液 3 中测定多菌灵、吡虫啉和啶虫脒的浓度。

当目标化合物仅为西玛津、氰草津、噻草酮、2-氯-5-氯甲基吡啶、莠去津、扑草净、三唑酮、腐霉利和氟虫腓时,采用以下方式净化:依次用 4 ml 丙酮、10 ml 正己烷活化硅胶净化小柱;待柱上正己烷近干时,在液液萃取后的二氯甲烷浓缩液中加入 2 ml 正己烷,混匀后转移至柱中,用 3 ml 正己烷-二氯甲烷混合溶液 (V:V=2:1) 分 3 次洗涤装样品的容器,洗涤液一并上柱,弃去流出液;用 4 ml 正己烷-二氯甲烷混合溶液 (V:V=2:1) 淋洗柱子,弃去淋洗液;用 10 ml 正己烷

-丙酮混合溶液 ($V:V=85:15$) 以 1 ml/min~2 ml/min 的速度洗脱, 收集洗脱液; 将洗脱液浓缩并更换溶剂为乙腈, 定容至 1.0 ml, 待测。

当目标化合物仅为去异丙基莠去津和去乙基莠去津时, 采用以下方式净化: 依次用 4 ml 丙酮、10 ml 正己烷活化硅胶净化小柱; 待柱上正己烷近干时, 在液液萃取后的二氯甲烷浓缩液中加入 2 ml 正己烷, 混匀后转移至柱中, 用 3 ml 正己烷-二氯甲烷混合溶液 ($V:V=2:1$) 分 3 次洗涤装样品的容器, 洗涤液一并上柱, 弃去流出液; 用 10 ml 正己烷-丙酮混合溶液 ($V:V=85:15$) 淋洗柱子, 弃去淋洗液; 用 10 ml 正己烷-丙酮混合溶液 ($V:V=77:23$) 以 1 ml/min~2 ml/min 的速度洗脱, 收集洗脱液; 将洗脱液浓缩并更换溶剂为乙腈, 定容至 1.0 ml, 待测。

当目标化合物仅为多菌灵、三唑醇和咪鲜胺时, 采用以下方式净化: 依次用 4 ml 丙酮、10 ml 正己烷活化硅胶净化小柱; 待柱上正己烷近干时, 在液液萃取后的二氯甲烷浓缩液中加入 2 ml 正己烷, 混匀后转移至柱中, 用 3 ml 正己烷-二氯甲烷混合溶液 ($V:V=2:1$) 分 3 次洗涤装样品的容器, 洗涤液一并上柱, 弃去流出液; 用 10 ml 正己烷-丙酮混合溶液 ($V:V=85:15$) 淋洗柱子, 弃去淋洗液; 用 10 ml 正己烷-丙酮混合溶液 ($V:V=3:2$) 以 1 ml/min~2 ml/min 的速度洗脱, 收集洗脱液; 将洗脱液浓缩并更换溶剂为乙腈, 定容至 1.0 ml, 待测。

当目标化合物仅为吡虫啉和啮虫脒时, 采用以下方式净化: 依次用 4 ml 丙酮、10 ml 正己烷活化硅胶净化小柱; 待柱上正己烷近干时, 在液液萃取后的二氯甲烷浓缩液中加入 2 ml 正己烷, 混匀后转移至柱中, 用 3 ml 正己烷-二氯甲烷混合溶液 ($V:V=2:1$) 分 3 次洗涤装样品的容器, 洗涤液一并上柱, 弃去流出液; 用 10 ml 正己烷-丙酮混合溶液 ($V:V=77:23$) 淋洗柱子, 弃去淋洗液; 用 10 ml 正己烷-丙酮混合溶液 ($V:V=3:2$) 以 1 ml/min~2 ml/min 的速度洗脱, 收集洗脱液; 将洗脱液浓缩并更换溶剂为乙腈, 定容至 1.0 ml, 待测。

5.6.8 固相萃取小柱材质选择

我国标准 SL 761-2018 采用 C_{18} 固相萃取柱富集水样中莠去津, 二氯甲烷洗脱; GB/T 21925-2008 以 C_{18} 固相萃取柱富集水样中的西玛津、莠去津和扑草净, 乙腈洗脱。国外标准 ISO 10695:2000、ISO/TS 11370:2000 以 C_{18} 固相萃取柱富集水样中的西玛津、氰草津和莠去津, 甲醇或丙酮洗脱; EPA 525.2 以 C_{18} 固相萃取膜或柱富集水样中的西玛津、氰草津、嗉草酮、莠去津和扑草净, 乙酸乙酯洗脱; EPA 508.1 固相萃取方法与 EPA 525.2 相同; ISO 11369:1997 以 C_{18} 固相萃取柱富集水样中的西玛津、氰草津、莠去津和去乙基莠去津, 甲醇、乙腈或丙酮洗脱; EPA 523 以 ENVI-Carb 固相萃取柱富集水样中的西玛津、氰草津、莠去津和扑草净, 二氯甲烷/甲醇 (体积比 9:1) 洗脱。文献报道 2-羟基莠去津、去异丙基莠去津、多菌灵、吡虫啉、去乙基莠去津、啮虫脒、西玛津、氰草津、嗉草酮、莠去津、扑草净、三唑酮和氟虫腈可采用 C_{18} 小柱进行富集, 2-羟基莠去津、去异丙基莠去津、多菌灵、去乙基莠去津和莠去津可采用 MCX 小柱富集, 2-羟基莠去津、去异丙基莠去津、多菌灵、吡虫啉、去乙基莠去津、西玛津、氰草津、嗉草酮、莠去津、三唑醇、扑草净、三唑酮、腐霉利、咪鲜胺和氟虫腈可采用 HLB 小柱富集。本标准所研究的 17 种目标化合物极性相差很大, 2-羟基莠去津、去异丙基莠去津、多菌灵、吡虫啉、去乙基莠去津和啮虫脒等极性较强, 而腐霉利、咪鲜胺和氟虫腈等极性较弱。HLB 属通用型小柱, 适用于极性和非极性物质的富集; MCX 是阳离子交换型小柱, 适用于离子态化合物; Envi-Carb 利用石墨化碳黑的吸附作用, 适用于极性和非极性物质的富集; C_{18} 主要适用于中等极性非极

性物质的富集。根据小柱填充材料的性质推断通用型 HLB 更适合我们的目标物体系。综上考虑，标准编制组选取 HLB、MCX、Envi-Carb 和 C₁₈ 4 种材质的 SPE 小柱，比较其对水中 17 种杂环类农药进行固相萃取的适用性。

采用 HLB (6 ml, 500 mg)、MCX (6 ml, 500 mg)、Envi-Carb (6 ml, 500 mg) 和 C₁₈ (6 ml, 500 mg) SPE 小柱，分别对 250 ml 浓度为 8 μg/L 的杂环类农药，以小于 5 ml/min 的流速进行富集，以 10 ml 甲醇洗脱，经浓缩后，以高效液相色谱仪分离检测，测定结果如图 22 所示。HLB 小柱对所有目标化合物的回收率均在 85% 以上，富集效果最佳；Envi-Carb 小柱对多菌灵、西玛津、噻草酮、三唑酮、腐霉利和咪鲜胺的回收率较差，低于 50%；C₁₈ 小柱对去异丙基莠去津、多菌灵、去乙基莠去津、噻草酮和 2-氯-5-氯甲基吡啶的回收率较差，低于 50%；MCX 小柱效果最差。因此，确定固相萃取小柱的材质为亲脂性二乙烯苯和亲水性 N-乙烯基吡咯烷酮共聚物 (HLB)。

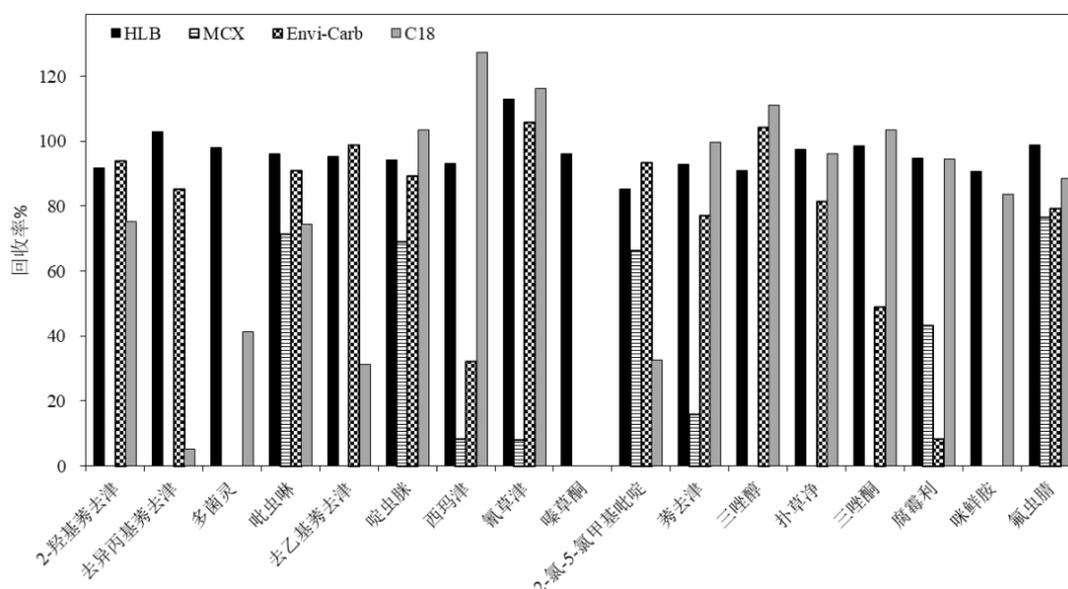


图 22 固相萃取小柱材质对固相萃取法测定水中 17 种杂环类农药回收率的影响

5.6.9 固相萃取法富集 pH 优化

水样的 pH 影响极性目标化合物的电离状态，导致目标化合物在小柱填充材料上的吸附与离子交换性质发生改变，从而影响小柱对目标化合物的富集效率；强酸和强碱条件下还会引起目标化合物降解。标准编制组考察了不同水样 pH 对 17 种杂环类农药固相萃取回收率的影响。250 ml 浓度为 8 μg/L 的杂环类农药水溶液以盐酸或氢氧化钠分别调至不同 pH，采用 HLB 小柱以小于 5 ml/min 的流速进行富集，以 10 ml 甲醇洗脱，经浓缩后，以高效液相色谱仪分离检测，测定结果如表 24 所示。pH 值为 4~8 时，各目标化合物的回收率在 80.5%~118% 之间；当 pH 值低至 3 时，2-羟基莠去津回收率仅为 39.5%；当 pH 值升高至 9，腐霉利和氟虫腓的回收率分别降低至 64.3% 和 82.9%；pH 值升至 10，腐霉利、咪鲜胺和氟虫腓回收率偏低。因此，固相萃取法水样的适宜 pH 值范围为 4~8。

表 24 水样 pH 对固相萃取法测定水中 17 种杂环类农药回收率的影响

序号	目标化合物	回收率 (%)							
		pH 3	pH 4	pH 5	pH 6	pH 7	pH 8	pH 9	pH 11
1	2-羟基莠去津	39.5	97.3	103	103	99.5	112	108	103
2	去异丙基莠去津	106	104	98.3	108	106	116	109	103
3	多菌灵	99.6	104	93.8	101	101	108	107	101
4	吡虫啉	103	105	98.0	110	103	118	110	100
5	去乙基莠去津	105	104	95.6	113	101	114	113	102
6	啶虫脒	107	106	103	112	107	118	113	102
7	西玛津	104	107	93.4	114	108	116	114	106
8	氰草津	105	106	101	110	105	116	112	104
9	噻草酮	96.5	97.3	97.5	106	93.1	110	106	94.5
10	2-氯-5-氯甲基吡啶	88.6	95.7	80.4	91.9	85.0	82.5	98.9	85.3
11	莠去津	102	103	97.2	108	99.2	112	109	103
12	三唑醇	100	106	104	112	103	111	110	105
13	扑草净	101	96.5	93.4	104	95.3	105	106	101
14	三唑酮	96.8	99.9	100	108	97.5	111	106	107
15	腐霉利	83.9	102	90.3	101	103	99.4	64.3	32.5
16	咪鲜胺	92.0	84.4	80.5	84.6	87.8	83.8	84.5	66.7
17	氟虫腓	92.6	99.2	98.2	104	98.5	99.0	82.9	42.7

5.6.10 固相萃取法水样氯化钠添加量的影响

在水环境中，海水盐度最大，一般在 3.0%~3.5%之间。为了研究固相萃取法在较大盐度水环境样品中的适用性，考察了水样中氯化钠含量对 17 种杂环类农药固相萃取回收率的影响。在 250 ml 浓度为 8 μg/L 的杂环类农药水溶液中分别添加 0~5%含量不同的氯化钠，采用 HLB 小柱以 5 ml/min 的流速富集水样，干燥小柱，以 10 ml 甲醇洗脱后，经高效液相色谱仪分离检测，测定结果如表 25 所示。结果表明，在水样中添加 0~5%含量不同的氯化钠对固相萃取法测定 17 种目标物的回收率没有影响。

表 25 水样氯化钠添加量对固相萃取法测定水中 17 种杂环类农药回收率的影响

序号	目标化合物	回收率 (%)					
		NaCl 含量 0	NaCl 含量 1%	NaCl 含量 2%	NaCl 含量 3%	NaCl 含量 4%	NaCl 含量 5%
1	2-羟基莠去津	90.9	100	80.0	99.8	89.1	98.2
2	去异丙基莠去津	92.2	90.7	88.3	98.6	94.5	97.5
3	多菌灵	85.7	90.6	86.1	95.8	88.3	94.9
4	吡虫啉	92.8	90.9	87.9	97.8	95.4	98.0
5	去乙基莠去津	92.7	91.8	88.9	97.5	93.8	96.6
6	啶虫脒	92.7	90.6	87.7	98.3	95.2	98.0
7	西玛津	93.0	91.6	88.8	95.6	91.6	95.1
8	氰草津	92.9	91.8	88.4	98.0	94.2	97.9

序号	目标化合物	回收率 (%)					
		NaCl 含量 0	NaCl 含量 1%	NaCl 含量 2%	NaCl 含量 3%	NaCl 含量 4%	NaCl 含量 5%
9	噻草酮	93.0	90.8	87.6	98.9	93.1	96.9
10	2-氯-5-氯甲基吡啶	85.1	88.7	84.1	76.6	84.7	77.8
11	莠去津	91.0	88.8	86.7	94.9	91.3	93.2
12	三唑醇	78.5	83.0	82.7	91.0	91.5	100.4
13	扑草净	90.5	88.4	86.2	93.9	90.2	94.8
14	三唑酮	96.2	93.3	87.5	96.4	93.1	98.5
15	腐霉利	98.4	89.6	88.9	102.0	104.0	108.0
16	咪鲜胺	78.8	83.8	75.8	86.5	73.8	80.9
17	氟虫腈	91.0	82.5	78.8	88.7	83.1	85.2

5.6.11 固相萃取法小柱干燥时间的影响

小柱富集后抽真空使小柱干燥,考察了干燥时间对 17 种杂环类农药固相萃取回收率的影响。采用 HLB 小柱对 250 ml 浓度为 8 $\mu\text{g/L}$ 的杂环类农药水溶液以 5 ml/min 的流速富集,分别干燥小柱 0.5 h~2 h,以 10 ml 甲醇洗脱后,采用高效液相色谱仪分离检测,测定结果如图 23 所示。干燥 0.5 h 和 1 h,各目标化合物的回收率变化不大;干燥 2 h,噻草酮、莠去津和扑草净的回收率偏低,为 73.4%~87.2%。为了节省前处理时间,小柱富集水样后抽真空干燥小柱的时间为 0.5 h。

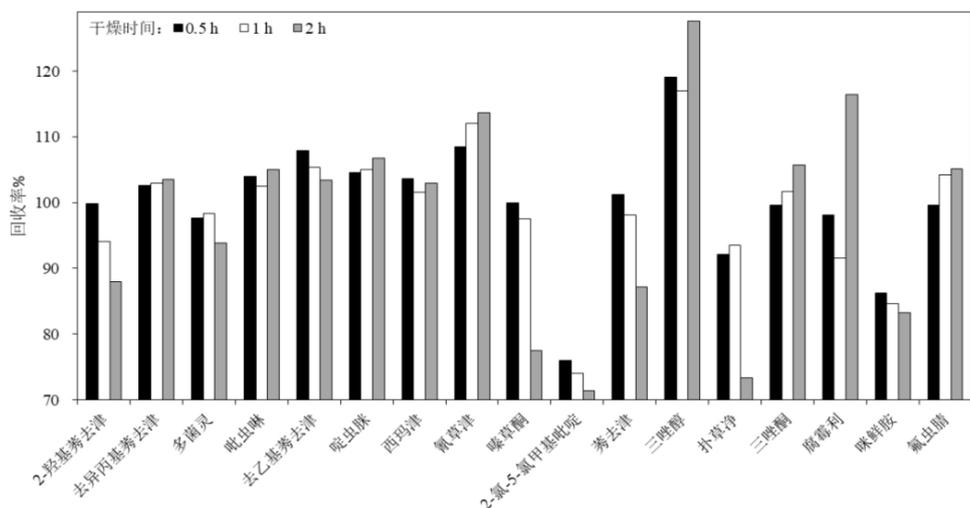


图 23 小柱干燥时间对固相萃取法测定水中 17 种杂环类农药回收率的影响

5.6.12 固相萃取法水样富集速度的影响

采用固相萃取法富集水样时,富集速度太快,目标化合物与填料之间的吸附不足以达到平衡,将影响最终的富集效率;速度太慢则会延长前处理时间,最常用的富集速度是 5 ml/min。标准编制组比较了不同富集速度对 17 种杂环类农药固相萃取回收率的影响。采用 HLB 小柱对 250 ml 浓度为 8 $\mu\text{g/L}$ 的杂环类农药水溶液分别以 2.5 ml/min~10 ml/min 的流速富集,真空抽 30 min 使

小柱干燥，以 10 ml 甲醇洗脱后，采用高效液相色谱仪分离检测，测定结果如图 24 所示。当富集速度为 2.5 ml/min 时，因富集时间太长，室温下腐霉利在水中不稳定，导致回收率降低至 75.9%；当富集速度为 10 ml/min，咪鲜胺的回收率略有降低，为 78.2%。综合考虑，杂环类农药固相萃取法的富集速度为 5 ml/min。

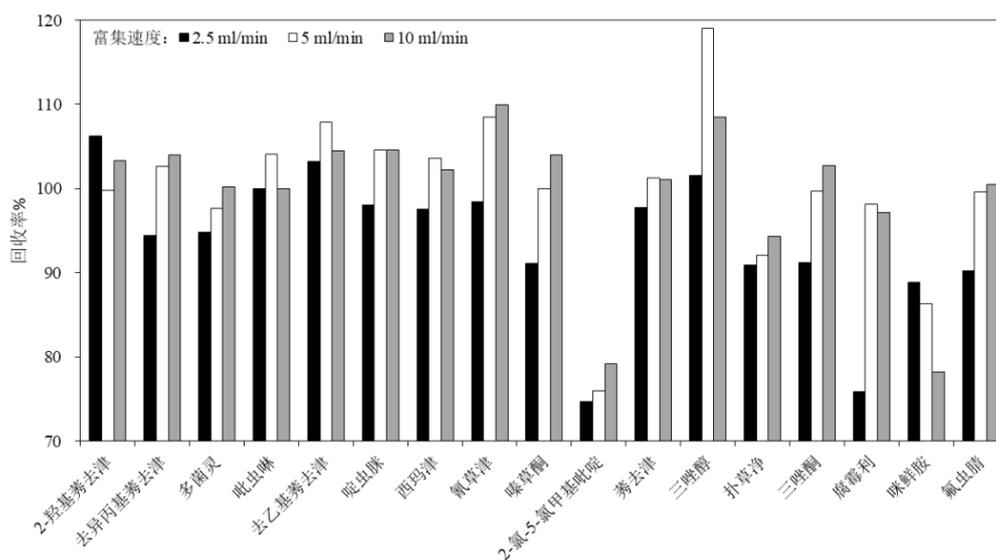


图 24 水样富集速度对固相萃取法测定水中 17 种杂环类农药回收率的影响

5. 6. 13 固相萃取法洗脱液体积的确定

通过洗脱曲线确定固相萃取法洗脱液的体积。采用 HLB 小柱对 250 ml 浓度为 80 $\mu\text{g/L}$ 的杂环类农药水溶液以 5 ml/min 的流速富集，真空抽 30 min 使小柱干燥，以甲醇洗脱，每流出 1 ml 收集一次洗脱液，采用高效液相色谱仪分离检测，绘制洗脱曲线，如图 25 所示。当收集的洗脱液体积达到 5 ml 时，所有目标化合物都达到了完全洗脱。由于小柱中会残余一些洗脱液，若要收集到 5 ml 洗脱液，在不吹下柱中残余洗脱液的情况下，需要添加 7 ml 洗脱液。由此，确定杂环类农药固相萃取法的洗脱液体积为 7 ml。

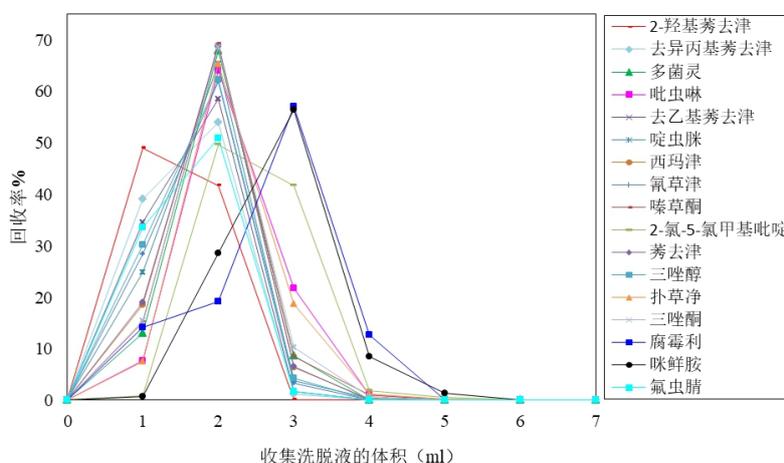


图 25 17 种杂环类农药的固相萃取洗脱曲线

5.6.14 悬浮物的影响

在液液萃取法中,使用二氯甲烷对水样进行充分摇振萃取,悬浮物吸附的目标化合物可被充分萃取,悬浮物不会对目标物测定造成显著影响。在固相萃取法中,水样上样前不需要过滤,柱上驻留的悬浮物同样经过甲醇洗脱过程,悬浮物上吸附的目标化合物也会被洗脱下来。因而,悬浮物对固相萃取的影响主要体现在水样中的悬浮物是否在富集过程中使 SPE 小柱堵塞而造成水样无法完全通过的问题上。本标准的上样量为 250 ml,上样体积不大,一般不会出现堵柱。如果悬浮物非常多,确实出现堵柱,水样无法完全通过时,可以换另一根柱子继续富集剩余水样,重复此操作,直到水样富集完毕,合并所有柱子的洗脱液分析,或直接改用液液萃取法完成。

在直接进样法中,水样经过滤后直接上机测定,由于没有经过溶剂萃取或溶剂洗脱过程,若水样中目标化合物被悬浮物吸附,将被过滤除去,造成测定值偏低。标准编制组考察了悬浮物对直接进样法测定杂环类农药的影响。分别在纯水和含悬浮物 800 mg/L 的水样中添加 16 种杂环类农药标准溶液使终浓度为 0.400 mg/L,由于标准储备液溶剂为甲醇,所以加标后水样中含有甲醇,甲醇含量为 0.8%,采用直接进样法测定,测定结果如表 26 所示。纯水加标样各目标化合物的回收率在 94.7%~107%之间,而含悬浮物 800 mg/L 的加标水样咪鲜胺回收率为 40.4%,显著降低,其余目标化合物回收率良好,在 86.4%~106%之间。减小含悬浮物 800 mg/L 加标水样的甲醇含量至 0.4%,咪鲜胺回收率显著提高至 89.1% (表 26),其余目标化合物均保持良好的回收率。在含悬浮物 800 mg/L 的水样中添加 16 种杂环类农药标准溶液使终浓度分别为 0.040 mg/L (甲醇含量为 0.4%) 和 4.00 mg/L (甲醇含量为 8%),考察悬浮物对低浓度和高浓度水样测定的影响。由于高浓度加标水样需要加入较多标准储备液,所以加标水样中甲醇含量比较高。低浓度加标水样各目标化合物回收率良好,在 88.8%~103%之间;高浓度加标水样由于甲醇含量>0.4%,咪鲜胺回收率较低,为 45.7%,其余目标化合物回收率良好,在 90.6%~101%之间 (表 26)。由此可见,当水样中甲醇含量不高于 0.4%时,水样中的悬浮物对直接进样法测定水中 16 种杂环类农药无影响。

当水样中甲醇含量高于 0.4%时,标准编制组考察了悬浮物浓度对直接进样法测定杂环类农药的影响。在含有不同浓度悬浮物的水样中分别添加 16 种杂环类农药标准溶液使终浓度为 0.400 mg/L,甲醇含量为 0.8%,采用直接进样法测定,测定结果如表 27 所示。悬浮物浓度由 0 增加到 100 mg/L,咪鲜胺的测定回收率由 95.0%逐渐降低到 50.7%,其余目标化合物回收率均良好,在 86.4%~107%。因此,当水样中甲醇含量高于 0.4%,水样中悬浮物浓度不高于 75 mg/L 时,直接进样法适用于咪鲜胺的测定。

综上所述,水样中的悬浮物对直接进样法测定水中除咪鲜胺以外的 15 种杂环类农药无影响;当水样中甲醇含量不高于 0.4%,或水样中甲醇含量高于 0.4%而悬浮物浓度不大于 75 mg/L 时,直接进样法适用于咪鲜胺的测定。由于在环境监测分析工作中,甲醇不是常规监测指标,所以当水样悬浮物浓度>75 mg/L 时,建议对咪鲜胺指标进行基体加标实验,如果咪鲜胺的回收率不在 65%~135%范围内,改用液液萃取法或固相萃取法测定。

表 26 悬浮物和甲醇含量对直接进样法测定水中 16 种杂环类农药回收率的影响

序号	目标化合物	回收率 (%)				
		悬浮物浓度: 0 甲醇含量: 0.8% 加标浓度: 0.400 mg/L	悬浮物浓度: 800 mg/L 甲醇含量: 0.8% 加标浓度: 0.400 mg/L	悬浮物浓度: 800 mg/L 甲醇含量: 0.4% 加标浓度: 0.400 mg/L	悬浮物浓度: 800 mg/L 甲醇含量: 0.4% 加标浓度: 0.040 mg/L	悬浮物浓度: 800 mg/L 甲醇含量: 8% 加标浓度: 4.00 mg/L
1	2-羟基莠去津	95.2	98.5	94.2	90.0	97.9
2	去异丙基莠去津	103	102	98.4	96.7	101
3	多菌灵	99.3	86.4	99.6	90.0	101
4	吡虫啉	104	103	98.9	103	101
5	去乙基莠去津	103	103	98.3	95.3	101
6	啶虫脒	102	101	97.3	93.7	101
7	西玛津	107	106	101	97.3	101
8	氰草津	104	103	99.2	100	101
9	噻草酮	94.7	103	96.7	98.1	101
10	2-氯-5-氯甲基吡啶	101	102	99.7	97.6	98.5
11	莠去津	105	105	101	88.8	100
12	三唑醇	97.8	106	98.3	90.8	99.7
13	扑草净	103	87.4	98.8	97.9	90.6
14	三唑酮	99.9	102	97.5	94.7	97.5
15	咪鲜胺	95.0	40.4	89.1	83.0	45.7
16	氟虫腓	104	101	101	102	94.4

表 27 悬浮物含量对直接进样法测定水中 16 种杂环类农药回收率的影响 (甲醇含量=0.8%)

序号	目标化合物	回收率 (%)				
		悬浮物浓度: 0 mg/L	悬浮物浓度: 25 mg/L	悬浮物浓度: 50 mg/L	悬浮物浓度: 75 mg/L	悬浮物浓度: 100 mg/L
1	2-羟基莠去津	95.2	96.2	95.2	100	94.0
2	去异丙基莠去津	103	100	101	102	96.0
3	多菌灵	99.3	95.4	96.4	96.7	91.1
4	吡虫啉	104	101	102	102	97.1
5	去乙基莠去津	103	100	100	101	95.2
6	啶虫脒	102	98.7	100	100	95.0
7	西玛津	107	99.7	102	103	100
8	氰草津	104	101	105	103	97.0
9	噻草酮	94.7	90.1	92.0	93.1	86.4
10	2-氯-5-氯甲基吡啶	101	101	99.5	102	93.3
11	莠去津	105	101	102	104	98.3
12	三唑醇	97.8	104	101	99.8	94.4
13	扑草净	103	99.1	98.9	97.2	87.9
14	三唑酮	99.9	97.9	99.3	98.0	94.7
15	咪鲜胺	95.0	88.0	80.8	75.0	50.7

序号	目标化合物	回收率 (%)				
		悬浮物浓度: 0 mg/L	悬浮物浓度: 25 mg/L	悬浮物浓度: 50 mg/L	悬浮物浓度: 75 mg/L	悬浮物浓度: 100 mg/L
16	氟虫腓	104	103	105	106	97.1

5.7 分析步骤

本方法选用最常用的C₁₈色谱（ODS，填料为十八烷基硅烷键合硅胶）进行目标化合物的高效液相色谱分离，色谱柱规格为：柱长150 mm，内径4.6 mm，填料为5.0 μm，是应用最为普遍的色谱柱规格。采用柱长为150 mm的色谱柱，通过优化梯度洗脱程序，可以实现17种杂环类农药的有效分离，其柱压比250 mm的色谱柱低，且分析时间更短，因此选用了柱长为150 mm的色谱柱。

5.7.1 高效液相色谱条件优化

5.7.1.1 测定波长的确定

在本标准推荐的色谱分析条件下，采用高效液相色谱对17种杂环类农药分离的同时以二极管阵列检测器（DAD）进行波长全扫描，对采集到的各目标化合物的紫外吸收光谱进行归一化处理，如图26所示，统计各目标化合物的最大吸收波长（ λ_{\max} ），见表28。测定波长的选择有以下3个原则：（1）灵敏度最大化原则：测定波长尽量接近 λ_{\max} ，以获得尽可能大的灵敏度；（2）干扰最小化原则：测定波长尽量避开易于产生干扰的波段，一般波长越大，干扰越小；（3）集成化原则：多目标化合物测定时， λ_{\max} 相互靠近的目标化合物尽量选择统一的测定波长，以简化参数设置。在本标准中，去异丙基莠去津和去乙基莠去津的 λ_{\max} 为214 nm，测定波长与其 λ_{\max} 一致，腐霉利、咪鲜胺和氟虫腓的 λ_{\max} <210 nm，已接近流动相乙腈或甲醇的截止波长，为了避免流动相信号波动的影响，采用214 nm作为测定波长；西玛津、氰草津、2-氯-5-氯甲基吡啶、莠去津、三唑醇、扑草净和三唑酮的 λ_{\max} 在218 nm~224 nm之间，采用222 nm作为这7种目标化合物的测定波长，在此测定波长下7种目标化合物的吸收值均在0.93~1.0倍 λ_{\max} 之间；测定波长214 nm和222 nm没有折中取218 nm，是因为此时灵敏度最低的三唑醇的吸收值只有0.8倍 λ_{\max} 。2-羟基莠去津和啶虫脒的 λ_{\max} 分别为240和246 nm，二者的测定波长折中取为242 nm，此时它们的吸收值均为0.96倍 λ_{\max} ；吡虫啉的测定波长与其 λ_{\max} 一致，为270 nm；多菌灵和啶草酮 λ_{\max} 均<210 nm，但分别在282 nm和294 nm有另一较强的吸收峰，为了减少干扰，分别选择波长较大的282 nm和294 nm为多菌灵和啶草酮的测定波长。在实际测定时，目标化合物出峰处如遇杂质干扰，可选择干扰较小的波长进行测定。

5.7.1.2 梯度洗脱条件的优化

对于反相高效液相色谱，流动相一般为水、甲醇和乙腈。甲醇的截止波长为210 nm，乙腈的截止波长为190 nm。由于甲醇的截止波长距本标准检测波长（214 nm）太近，梯度洗脱将产生较强的基线上升，且基线波动较大，影响方法检出限，见图27，当测定波长为222 nm时，在同样的梯度洗脱条件下，甲醇/水作为流动相，基线上升的程度是乙腈/水作为流动相的8倍。所以本标准不选择甲醇/水二元混合溶剂作为流动相。

多菌灵、吡虫啉、去乙基莠去津是难分离对，以甲醇/水作为流动相时，吡虫啉与多菌灵分离很好（图27A），但乙腈/水作为流动相时，无论如何优化梯度，二者均无法分离（图27B）。在流动相乙腈/水中添加一定比例的甲醇，可以极大改善吡虫啉与多菌灵的分离度，保持甲醇比例在整个梯度中不变，仅改变乙腈/水的比例，可以避免甲醇比例增大造成的基线上升。甲醇/乙腈/水三元流动相在减缓基线上升的情况下，解决了多菌灵与吡虫啉分离度不好的问题，但是多菌灵与去乙基莠去津之间仍分离不佳。甲醇的比例为20%时，去乙基莠去津与多菌灵的分离度最优，但分离度才为1.0，勉强实现分离，如图28所示。

多菌灵是弱酸性物质，其酸度系数为4.48（25℃），在酸性条件下将以离子形态存在，在流动相中添加酸将会缩短多菌灵的保留时间，使其出峰时间与其它目标化合物错开。在乙腈/水二元流动相中添加0.01%磷酸，各目标化合物的分离均得到改善，但多菌灵峰形拖尾严重。因此标准编制组考察了乙腈/0.01%磷酸二元流动相、乙腈/磷酸盐（5 mmol/L，pH 3.0）二元流动相、甲醇/乙腈/0.01%磷酸三元流动相、甲醇（含0.01%乙酸）/乙腈/水三元流动相4种酸性流动相对多菌灵色谱峰形的影响，如图29所示。多菌灵在添加磷酸或磷酸盐的二元或三元流动相中，峰形对称性不好，有拖尾现象（图29A、图29B和图29C）；而在添加乙酸的三元流动相中，峰形对称性好，无拖尾。因此，甲醇（含0.01%乙酸）/乙腈/水三元流动相是更适合的流动相。实验证明，甲醇（含0.01%~0.1%甲酸或乙酸）/乙腈/水三元流动相均可以实现目标化合物的有效分离且不会导致基线显著上升。但由于甲酸在本标准检测波长（214 nm）背景信号太大，0.1%乙酸也将比0.01%乙酸产生更大的背景信号。综上考虑，选择甲醇（含0.01%乙酸）/乙腈/水三元流动相作为色谱分离的流动相。

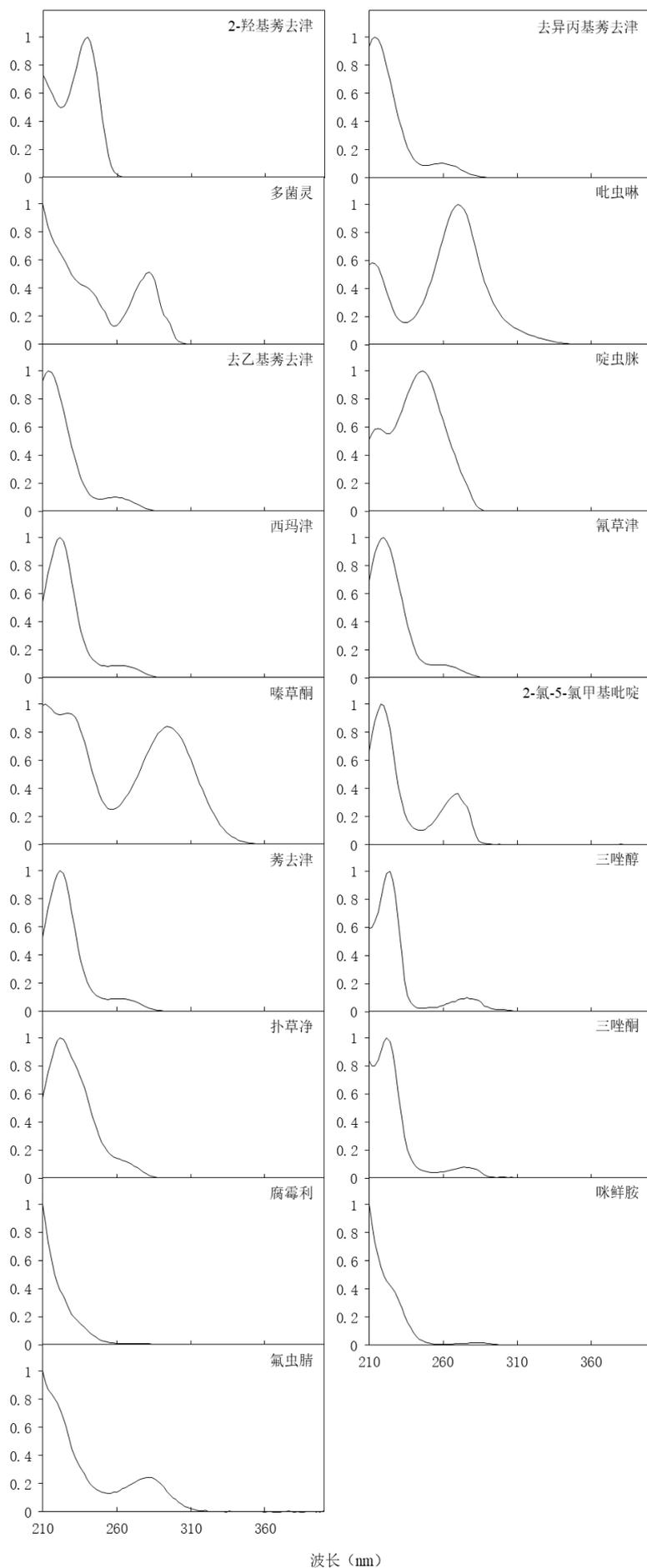
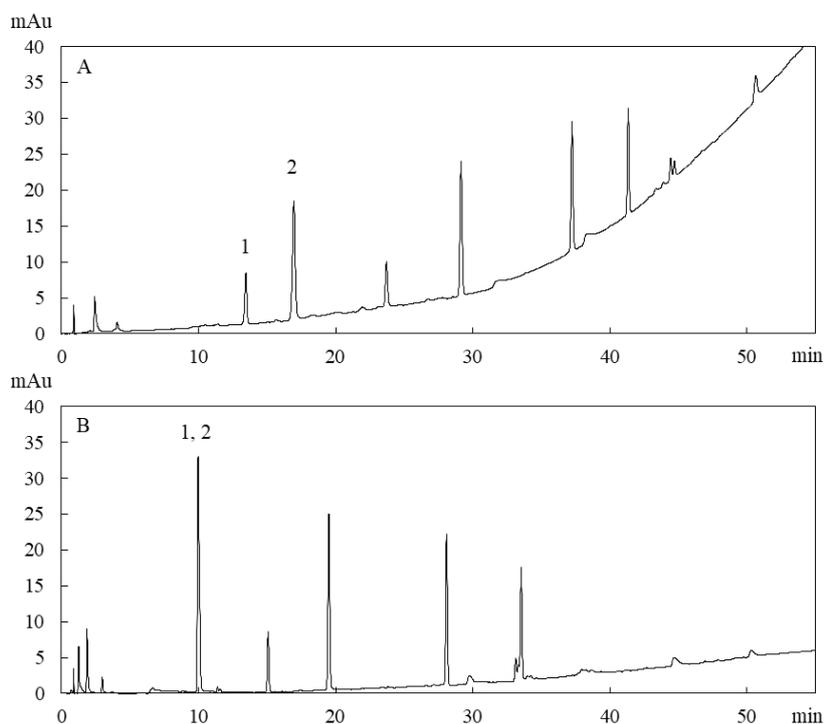


图 26 17 种杂环类农药的紫外吸收光谱图

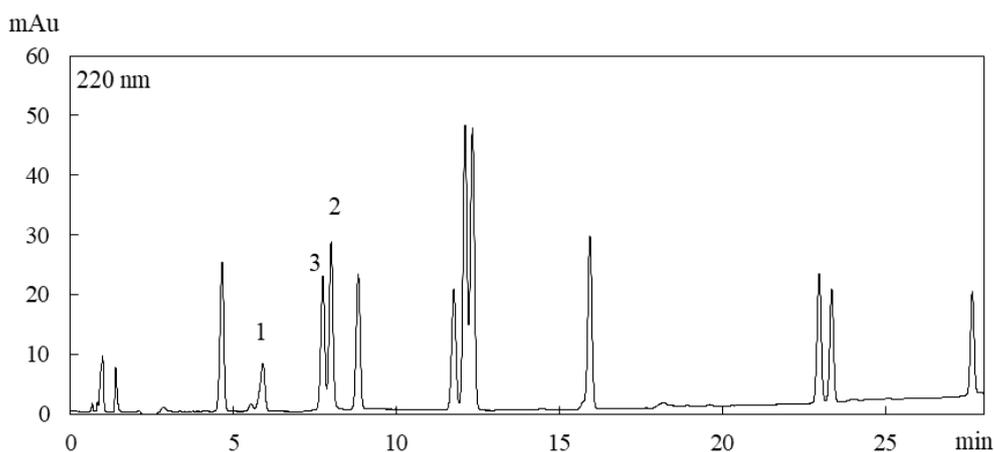
表 28 目标化合物对应的紫外检测波长

序号	目标化合物名称	最大吸收波长 (nm)	推荐紫外吸收波长 (nm)
1	2-羟基莠去津	240	242
2	去异丙基莠去津	214	214
3	多菌灵	<210, 282	282
4	吡虫啉	270	270
5	去乙基莠去津	214	214
6	啶虫脒	246	242
7	西玛津	222	222
8	氰草津	220	222
9	噻草酮	212, 294	294
10	2-氯-5-氯甲基吡啶	218	222
11	莠去津	222	222
12	三唑醇	224	222
13	扑草净	222	222
14	三唑酮	222	222
15	腐霉利	<210	214
16	咪鲜胺	<210	214
17	氟虫腓	<210	214



流动相：A——甲醇/水；B——乙腈/水。（1——吡虫啉；2——多菌灵。测定波长为 222 nm，有机溶剂在 60 min 内由 5%升到 100%，流速为 2 ml/min）

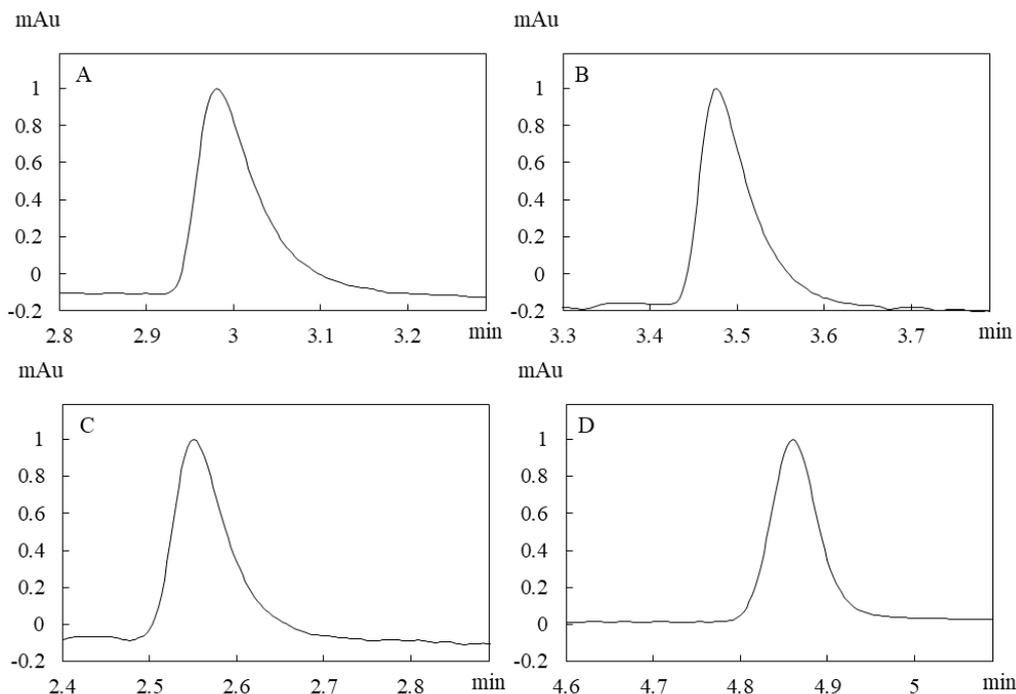
图 27 杂环类农药在甲醇/水和乙腈/水流动相中的色谱行为



1——吡虫啉; 2——多菌灵; 3——去乙基莠去津。(甲醇 20%, 乙腈在 42 min 内由 0 升到 70%, 流速为 2 ml/min)

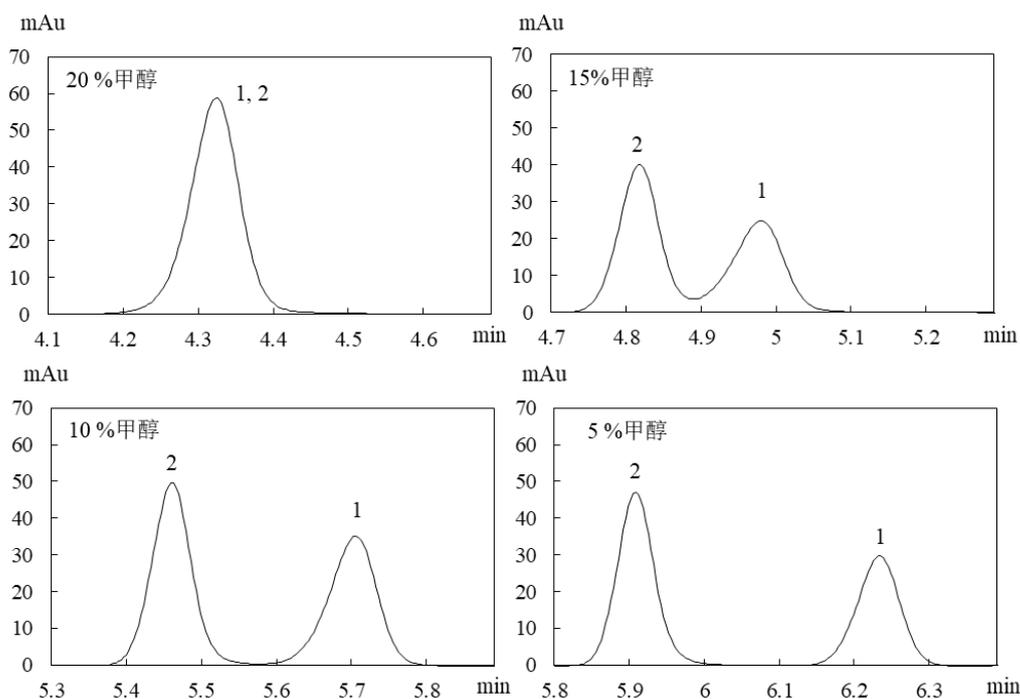
图 28 杂环类农药在甲醇/乙腈/水三元流动相中的色谱行为

甲醇(含0.01%乙酸)/乙腈/水三元流动相中, 2-羟基莠去津与去异丙基莠去津之间, 多菌灵和吡虫啉之间, 西玛津和氰草津之间, 扑草净与三唑酮之间是难分离对。多菌灵和吡虫啉的分离度可通过甲醇(含0.01%乙酸)的比例调节, 如图30所示, 甲醇(含0.01%乙酸)比例为20%时, 多菌灵和吡虫啉的峰重合, 随着甲醇(含0.01%乙酸)比例的减小, 多菌灵和吡虫啉的分离度逐渐增大, 比例为10%时, 多菌灵和吡虫啉完全分离, 因此选择甲醇(含0.01%乙酸)的比例为10%。其余难分离对通过减小梯度变化速率实现完全分离, 见图31。最后确定梯度洗脱程序如表29所示。



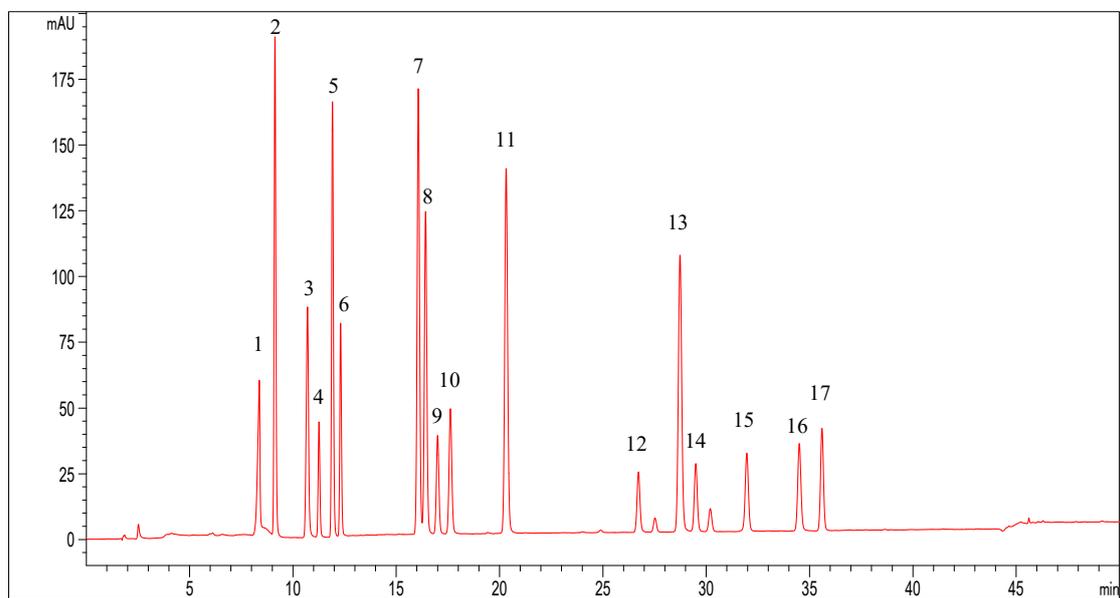
流动相: A——乙腈/0.01%磷酸; B——乙腈/磷酸盐(5 mmol/L, pH 3.0); C——甲醇/乙腈/0.01%磷酸; D——甲醇(含0.01%乙酸)/乙腈/水。(测定波长为282 nm, 甲醇15%, 乙腈在14 min内由5%升到75%, 流速为2 ml/min)

图 29 不同酸性流动相中多菌灵的色谱峰



1——吡虫啉；2——多菌灵。（甲醇中含0.01%乙酸，测定波长为282 nm，乙腈在14 min内由0升到70%，流速为2 ml/min）

图 30 流动相甲醇比例对多菌灵-吡虫啉分离度的影响



1——2-羟基莠去津；2——去异丙基莠去津；3——多菌灵；4——吡虫啉；5——去乙基莠去津；6——啶虫脒；7——西玛津；8——氰草津；9——噻草酮；10——2-氯-5-氯甲基吡啶；11——莠去津；12——三唑醇；13——扑草净；14——三唑酮；15——腐霉利；16——咪鲜胺；17——氟虫腈。

图 31 17 种杂环类农药标准色谱图

表 29 梯度洗脱程序

时间 (min)	流动相 A (%)	流动相 B (%)	流动相 C (%)
0	90	10	0
10	65	10	25
42	25	10	65
43	5	10	85
50	5	10	85
51	90	10	0
65	90	10	0

注：流动相A——水；流动相B——含0.01%乙酸的甲醇溶液；流动相C——乙腈。
0 min~42 min 为梯度洗脱；43 min~50 min 为清洗色谱柱，51 min~65 min 为柱平衡。

5.7.1.3 试样溶剂与进样量的优化

在反相高效液相色谱分析中，试样溶剂的成分主要是甲醇、乙腈、甲醇/水或乙腈/水。试样溶剂对色谱分析主要产生2个方面的影响：（1）影响目标化合物的溶解度：试样溶剂中水含量越多，溶剂强度越弱，对非极性目标化合物的溶解性越差，方法的线性范围越小；（2）影响高效液相色谱进样量：试样溶剂中甲醇或乙腈含量越高，溶剂强度较强，对高效液相色谱分离的溶剂效应越大，允许的进样量越小，方法灵敏度越低。本标准的前处理方式有3种：直接进样、液液萃取与固相萃取。前处理方式不同，样品的制备方法不同，因而采用的试样溶剂也不同，高效液相色谱进样量也要做相应的改变。

直接进样法是将水样过滤后直接上机，水样的稀释和标准曲线的配制都是使用水，水溶液的溶剂强度低，进样不会对色谱分离产生溶剂效应，可以使用更高的进样量。由于直接进样法没有浓缩过程，灵敏度较低，增加进样量可以提高灵敏度。标准编制组比较了不同进样量对17种杂环类农药的色谱分离性能的影响，如图32所示。进样量增加，峰宽并没有明显增加，但100 μ l进样量是Agilent 1200允许的最大进样体积，因此折中选择50 μ l作为直接进样法的进样量。

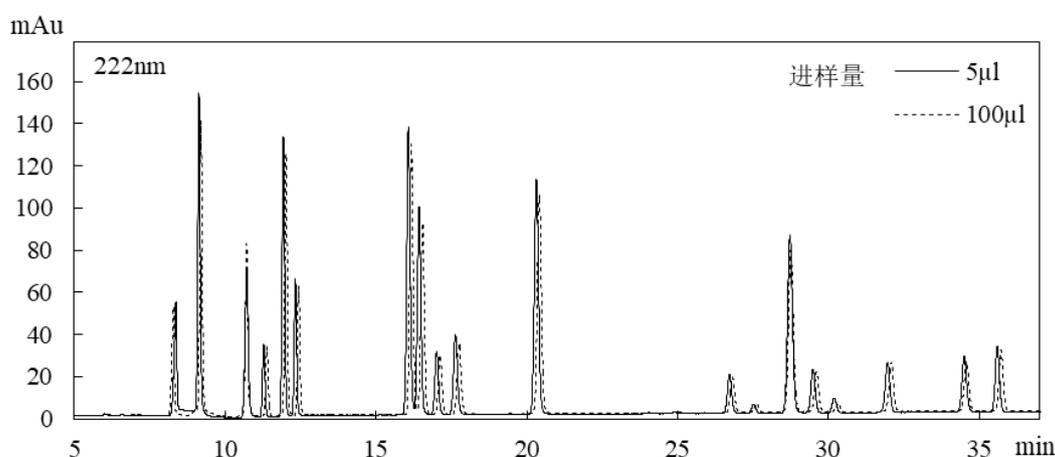


图 32 不同进样量下直接进样法测定 17 种杂环类农药的色谱图（注入目标化合物的质量相等）

液液萃取法样品浓缩后更换溶剂为乙腈，由于氟虫腈、咪鲜胺和腐霉利在水中的溶解度小，若以乙腈/水（1/1，V/V）作为试样溶剂，这些物质在高浓度的情况下会析出，导致线性范围减小，方法的实用性变差，因此需要使用纯乙腈作为试样溶剂。当试样溶剂为乙腈时，溶剂强度大，对色谱分离极易产生溶剂效应，需要使用小进样量。以乙腈为试样溶剂，标准编制组比较了不同进样量对17种杂环类农药的色谱峰形的影响，如图33所示。当进样量 $\geq 10 \mu\text{l}$ 时，2-羟基莠去津和多菌灵会产生裂峰；进样量为 $5 \mu\text{l}$ ，各目标化合物峰形均较好。因此选择 $5 \mu\text{l}$ 作为液液萃取法的进样量。

固相萃取法水样富集后，以甲醇洗脱，浓缩后直接以甲醇作为试样溶剂。甲醇的溶剂效应与乙腈类似，因此也选择 $5 \mu\text{l}$ 作为固相萃取法的进样量。

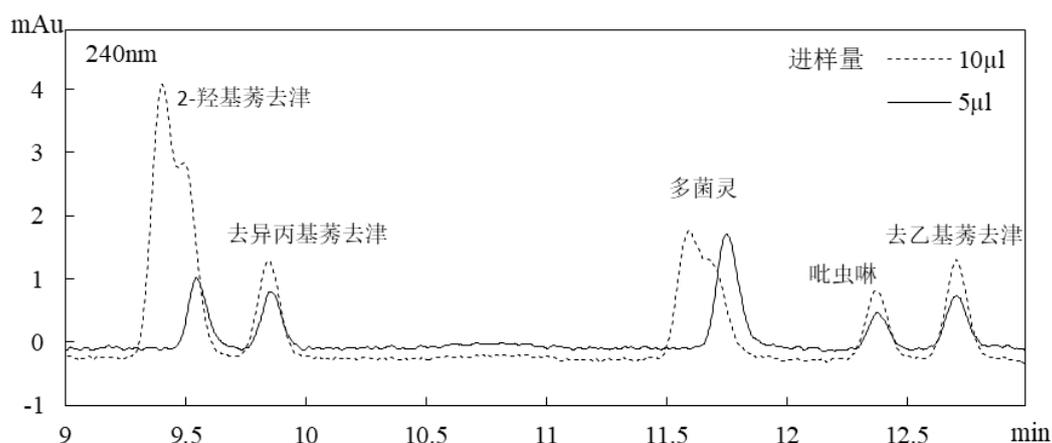


图 33 乙腈为试样溶剂时不同进样量对杂环类农药色谱峰形的影响

5.7.2 校准曲线

直接进样法分别量取适量的杂环类农药标准使用液 I，用水稀释，制备成至少 5 个浓度点的标准系列，杂环类农药的质量浓度分别为 0.020 mg/L、0.100 mg/L、0.500 mg/L、1.00 mg/L、2.00 mg/L、5.00 mg/L，按照仪器参考条件（进样量为 $50 \mu\text{l}$ ），由低浓度到高浓度依次进样分析。以标准系列溶液中目标化合物质量浓度为横坐标，以其对应的峰高或峰面积为纵坐标，建立标准曲线。校准曲线的线性范围及相关系数见表 30。16 种杂环类农药（不包括腐霉利）在 0.02 mg/L~5 mg/L 范围内线性关系良好，线性相关系数为 0.9998~0.9999。室温下腐霉利在水中易降解，不能准确定量。

表 30 16 种杂环类农药直接进样法的标准曲线和相关系数

序号	目标化合物名称	标准曲线	相关系数
1	2-羟基莠去津	$y=337.45x-5.508$	0.9998
2	去异丙基莠去津	$y=541.65x-1.845$	0.9999
3	多菌灵	$y=208.01x-0.802$	0.9999
4	吡虫啉	$y=275.22x-1.285$	0.9999
5	去乙基莠去津	$y=484.47x+0.366$	0.9999
6	啶虫脒	$y=306.91x-0.603$	0.9999

序号	目标化合物名称	标准曲线	相关系数
7	西玛津	$y=554.91x-3.277$	0.9999
8	氰草津	$y=406.01x-2.814$	0.9999
9	噻草酮	$y=126.25x+0.207$	0.9999
10	2-氯-5-氯甲基吡啶	$y=162.15x+2.665$	0.9999
11	莠去津	$y=528.52x-1.105$	0.9999
12	三唑醇	$y=90.44x-0.260$	0.9999
13	扑草净	$y=469.29x-2.552$	0.9999
14	三唑酮	$y=104.32x-0.504$	0.9999
15	咪鲜胺	$y=220.81x-4.581$	0.9999
16	氟虫腓	$y=160.14x+2.845$	0.9999

液液萃取法和固相萃取法量取适量的杂环类农药标准使用液 II，用甲醇稀释，制备成至少 5 个浓度点的标准系列，杂环类农药的质量浓度分别为 0.100 mg/L、0.500 mg/L、1.00 mg/L、5.00 mg/L、10.0 mg/L、25.0 mg/L，按照仪器参考条件（进样量为 5 μ l），由低浓度到高浓度依次进样分析。以标准系列溶液中目标化合物质量浓度为横坐标，以其对应的峰高或峰面积为纵坐标，建立标准曲线。校准曲线的线性范围及相关系数见表 31。17 种杂环类农药在 0.1 mg/L~25 mg/L 范围内线性关系良好，线性相关系数为 0.9997~0.9999。

表 31 17 种杂环类农药液液萃取法和固相萃取法的标准曲线和相关系数

序号	目标化合物名称	标准曲线	相关系数
1	2-羟基莠去津	$y=36.85x-0.203$	0.9999
2	去异丙基莠去津	$y=59.11x+0.088$	0.9999
3	多菌灵	$y=22.84x-0.422$	0.9999
4	吡虫啉	$y=29.99x+0.133$	0.9999
5	去乙基莠去津	$y=52.81x-0.078$	0.9999
6	啶虫脒	$y=33.54x+0.332$	0.9999
7	西玛津	$y=60.78x+0.033$	0.9999
8	氰草津	$y=44.53x-0.578$	0.9999
9	噻草酮	$y=13.70x+0.645$	0.9999
10	2-氯-5-氯甲基吡啶	$y=18.57x+0.214$	0.9999
11	莠去津	$y=58.24x+0.040$	0.9999
12	三唑醇	$y=9.94x+0.786$	0.9997
13	扑草净	$y=51.27x+0.243$	0.9999
14	三唑酮	$y=11.90x-0.262$	0.9999
15	腐霉利	$y=28.18x-1.625$	0.9998
16	咪鲜胺	$y=25.28x-0.850$	0.9999
17	氟虫腓	$y=19.91x+0.352$	0.9999

5.8 结果计算

5.8.1 直接进样法

样品中目标化合物的质量浓度，按照公式（1）计算：

$$\rho_i = \rho_{1i} \times D \quad (1)$$

式中： ρ_i ——样品中第*i*种目标化合物的质量浓度，mg/L；

ρ_{1i} ——从标准曲线得到试样中目标化合物*i*的质量浓度，mg/L；

D——稀释倍数。

5.8.2 液液萃取法和固相萃取法

样品中目标化合物的质量浓度，按照公式（2）计算：

$$\rho_i = \frac{\rho_{1i} \times V_1}{V} \times D \times 1000 \quad (2)$$

式中： ρ_i ——样品中第*i*种目标化合物的质量浓度， $\mu\text{g/L}$ ；

ρ_{1i} ——从标准曲线得到试样中目标化合物*i*的质量浓度，mg/L；

V_1 ——试样定容体积，ml；

V——水样体积，ml；

D——稀释倍数；

1000——mg 转换为 μg 的单位换算系数。

5.8.3 结果表示

测定结果最多保留3位有效数字，小数点后位数的保留与方法检出限一致。

5.9 质量保证与质量控制

5.9.1 空白试验

实验证明，一般情况下，在空白试验中杂环类农药无检出。参照我国目前颁布的同类监测方法标准对空白的要求，每20个样品或每批次（少于20个样品）应做1个空白试验，空白中目标化合物测定结果应低于方法检出限。

5.9.2 校准

6家实验室测定17种杂环类农药校准曲线的相关系数均大于0.998，EPA 8000系列规定用于定量分析时， $r \geq 0.99$ 。结合EPA的要求和实验数据，本标准规定校准曲线的线性相关系数 ≥ 0.995 。

EPA 8000系列标准规定，作为一般规则，每12 h应该对曲线进行中间浓度检验，中间浓度的测定值与曲线的值相对偏差低于15%时，曲线才有效。本标准由于每个样品测定的时间需65 min，考虑到科学性和效率，规定每24 h测定一次校准曲线中间浓度标准溶液，6家实验室每24 h测定一次校准曲线中间浓度标准溶液，测定值与理论浓度值相对误差范围为-19.2%~19.3%。因此本标准规定每24 h测定一次校准曲线中间浓度标准溶液，测定值与理论浓度值相对误差应在 $\leq 20\%$ 以

内。否则，须重新绘制校准曲线。

5.9.3 平行样

参照我国目前颁布的同类监测方法标准对平行样的要求，每20个样品或每批次（少于20个样品）应分析1个平行样。本标准验证的结果表明，对于直接进样，6家实验室验证数据的最大偏差在0~22%之间；对液液萃取，6家实验室验证数据的最大偏差在0~28%之间；对于固相萃取，6家实验室验证数据的最大偏差在0~24%之间；因此，基于验证结果，本标准规定，平行样的允许偏差为30%。

5.9.4 基体加标

参照我国目前颁布的同类监测方法标准对基体加标的要求，每20个样品或每批次（少于20个样品/批）应分析1个基体加标样品。方法验证的数据表明，对于直接进样法，6家实验室加标回收率范围为70.0%~128%，对于液液萃取法的加标回收率范围为67.5%~131%之间，对固相萃取加标回收率范围为69.9%~126%，因此确定回收率在65%~135%之间。当水样中悬浮物浓度大于75 mg/L，采用直接进样法测定咪鲜胺时，每个样品都应进行基体加标回收率验证；若验证不合格，改用液液萃取法或固相萃取法测定。

5.10 实验室内方法的特性指标的确定

5.10.1 直接进样法

5.10.1.1 方法检出限及测定下限

选取不含目标化合物的超纯水空白基质样品，加入16种杂环类农药标准溶液，加标后各目标化合物浓度为4 μg/L~30 μg/L，按照直接进样法样品制备及分析步骤做7个平行样品，计算7个平行样品结果的标准偏差，按HJ 168-2020中检出限的计算公式得出方法检出限，测定下限为检出限值的4倍，见表32。本实验室内的研究表明，当进样体积为50 μl时，直接进样法测定杂环类农药的检出限为0.002 mg/L~0.01 mg/L，测定下限为0.008 mg/L~0.04 mg/L。16种目标化合物样品浓度在3.1~4.7倍计算出的方法检出限范围内，检出限测定时加标浓度合理。

表 32 16 种杂环类农药直接进样法的检出限及测定下限

目标化合物名称	测定值 (μg/L)							平均值 (μg/L)	标准偏差 (μg/L)	t 值	计算的方法检出限 (mg/L)	仪器检出限 (mg/L)	方法检出限 (mg/L)	测定下限 (mg/L)
	1	2	3	4	5	6	7							
2-羟基莠去津	3.3	4.0	4.0	4.3	3.9	3.7	4.2	3.9	0.33	3.143	0.002	0.001	0.002	0.008
去异丙基莠去津	4.5	4.9	4.4	5.3	5.2	5.0	4.5	4.8	0.36	3.143	0.002	0.001	0.002	0.008
多菌灵	17.4	16.7	15.6	17.3	16.1	14.8	14.2	16.0	1.2	3.143	0.004	0.004	0.004	0.016
吡虫啉	7.6	7.0	6.8	5.9	7.7	7.4	7.5	7.1	0.63	3.143	0.002	0.002	0.002	0.008
去乙基莠去津	15.2	17.8	15.0	19.1	17.7	16.1	15.2	16.6	1.6	3.143	0.006	0.005	0.006	0.024
啶虫脒	5.5	5.3	6.4	5.2	6.6	6.0	6.5	5.9	0.59	3.143	0.002	0.002	0.002	0.008
西玛津	6.0	6.2	6.4	6.6	6.2	5.3	5.9	6.1	0.42	3.143	0.002	0.001	0.002	0.008
氰草津	6.8	8.5	7.1	7.6	7.2	7.5	8.0	7.5	0.58	3.143	0.002	0.002	0.002	0.008

目标化合物名称	测定值 (µg/L)							平均值 (µg/L)	标准偏差 (µg/L)	t 值	计算的方法检出限 (mg/L)	仪器检出限 (mg/L)	方法检出限 (mg/L)	测定下限 (mg/L)
	1	2	3	4	5	6	7							
噻草酮	20.5	19.5	18.8	17.9	17.6	19.4	16.7	18.6	1.3	3.143	0.005	0.004	0.005	0.020
2-氯-5-氯甲基吡啶	16.7	22.2	19.1	21.1	18.2	19.5	17.4	19.2	2.0	3.143	0.007	0.006	0.007	0.028
莠去津	9.3	9.3	8.8	8.6	7.8	7.6	8.4	8.5	0.67	3.143	0.003	0.002	0.003	0.012
三唑醇	32.3	24.5	27.7	26.8	27.4	29.2	29.7	28.2	2.5	3.143	0.008	0.008	0.008	0.032
扑草净	7.4	9.1	7.3	7.6	7.4	8.9	8.2	8.0	0.76	3.143	0.003	0.002	0.003	0.012
三唑酮	30	28	28	30	26	35	27	29	3.0	3.143	0.01	0.009	0.01	0.04
咪鲜胺	20.8	17.4	17.3	17.4	18.5	18.5	19.0	18.4	1.2	3.143	0.004	0.004	0.004	0.016
氟虫腓	20.3	17.7	18.1	19.3	17.5	18.3	19.0	18.6	0.99	3.143	0.004	0.003	0.004	0.016

5.10.1.2 方法的准确度（精密度和正确度）

向超纯水空白基质样品和海水实际样品中添加杂环类农药标准溶液使终浓度分别为 0.040 mg/L、0.400 mg/L 和 4.00 mg/L 的杂环类农药标准溶液，地下水实际样品采于国家地下水考核监测点位白沙井点位，海水实际样品采于青岛黄海。加标浓度分别为测定下限附近的浓度、校准曲线中间点附近浓度和校准曲线线性范围上限 80%附近浓度。杂环类农药工业废水污染物排放限值大多在 1 mg/L~5 mg/L 范围，加标浓度基本能涵盖此范围。向工业废水实际样品中分别添加 0.040 mg/L、0.400 mg/L 和 2.00 mg/L 的杂环类农药标准使用液，工业废水为扬州某农化厂处理设施前的废水，吡虫啉和 2-氯-5-氯甲基吡啶有检出。按照直接进样法样品分析的全部步骤进行处理和测定，重复 6 次平行试验，分别计算不同浓度样品的平均值、相对标准偏差、相对误差和加标回收率。结果见表 33~表 44。

表 33 直接进样法低浓度标准样品 (0.040 mg/L) 准确度结果

目标化合物名称	测定值 (mg/L)						平均值 (mg/L)	标准偏差 (mg/L)	相对标准偏差 (%)	相对误差 (%)
	1	2	3	4	5	6				
2-羟基莠去津	0.040	0.040	0.042	0.040	0.041	0.044	0.041	0.0016	3.9	2.5
去异丙基莠去津	0.039	0.038	0.040	0.040	0.041	0.041	0.040	0.0012	2.9	0
多菌灵	0.040	0.036	0.036	0.038	0.041	0.040	0.039	0.0022	5.6	-2.5
吡虫啉	0.039	0.039	0.040	0.040	0.039	0.040	0.040	0.00055	1.4	0
去乙基莠去津	0.037	0.036	0.038	0.039	0.035	0.040	0.038	0.0019	5.0	-5.0
啶虫脒	0.038	0.037	0.041	0.038	0.042	0.039	0.039	0.0019	5.0	-2.5
西玛津	0.039	0.037	0.039	0.040	0.040	0.038	0.039	0.0012	3.0	-2.5
氰草津	0.040	0.038	0.041	0.041	0.040	0.038	0.040	0.0014	3.4	0
噻草酮	0.039	0.036	0.039	0.040	0.039	0.039	0.039	0.0014	3.5	-2.5
2-氯-5-氯甲基吡啶	0.041	0.042	0.040	0.042	0.038	0.035	0.040	0.0027	6.9	0
莠去津	0.038	0.038	0.037	0.038	0.038	0.039	0.038	0.00063	1.7	-5.0
三唑醇	0.049	0.042	0.042	0.038	0.039	0.038	0.041	0.0042	10	2.5
扑草净	0.037	0.039	0.036	0.037	0.036	0.037	0.037	0.0011	3.0	-7.5
三唑酮	0.04	0.04	0.04	0.05	0.03	0.04	0.04	0.0041	11	0

目标化合物名称	测定值 (mg/L)						平均值 (mg/L)	标准偏差 (mg/L)	相对标准偏差 (%)	相对误差 (%)
	1	2	3	4	5	6				
咪鲜胺	0.036	0.038	0.039	0.039	0.038	0.039	0.038	0.0012	3.1	-5.0
氟虫腓	0.036	0.041	0.039	0.039	0.043	0.038	0.039	0.0024	6.2	-2.5

表 34 直接进样法中浓度标准样品 (0.400 mg/L) 准确度结果

目标化合物名称	测定值 (mg/L)						平均值 (mg/L)	标准偏差 (mg/L)	相对标准偏差 (%)	相对误差 (%)
	1	2	3	4	5	6				
2-羟基莠去津	0.405	0.407	0.404	0.403	0.404	0.405	0.405	0.0014	0.34	1.3
去异丙基莠去津	0.418	0.417	0.416	0.417	0.416	0.417	0.417	0.00075	0.18	4.2
多菌灵	0.413	0.409	0.413	0.411	0.406	0.415	0.411	0.0033	0.79	2.7
吡虫啉	0.421	0.418	0.416	0.416	0.418	0.418	0.418	0.0018	0.44	4.5
去乙基莠去津	0.412	0.366	0.364	0.366	0.363	0.376	0.377	0.020	5.4	-5.8
啶虫脒	0.416	0.423	0.415	0.422	0.422	0.419	0.420	0.0034	0.81	5.0
西玛津	0.417	0.417	0.417	0.417	0.417	0.417	0.417	0	0	4.2
氰草津	0.417	0.418	0.417	0.418	0.417	0.422	0.418	0.0019	0.46	4.5
噻草酮	0.416	0.416	0.421	0.418	0.416	0.419	0.418	0.0021	0.49	4.5
2-氯-5-氯甲基吡啶	0.407	0.405	0.405	0.406	0.398	0.405	0.404	0.0032	0.79	1.0
莠去津	0.415	0.415	0.416	0.415	0.416	0.415	0.415	0.00052	0.12	3.7
三唑醇	0.414	0.391	0.408	0.405	0.399	0.421	0.406	0.011	2.6	1.5
扑草净	0.408	0.407	0.405	0.408	0.402	0.407	0.406	0.0023	0.57	1.5
三唑酮	0.40	0.40	0.40	0.41	0.40	0.40	0.40	0.0032	0.80	0
咪鲜胺	0.359	0.363	0.360	0.356	0.351	0.353	0.356	0.0038	1.1	-11
氟虫腓	0.400	0.397	0.397	0.396	0.393	0.398	0.397	0.0023	0.58	-0.75

表 35 直接进样法高浓度标准样品 (4.00 mg/L) 准确度结果

目标化合物名称	测定值 (mg/L)						平均值 (mg/L)	标准偏差 (mg/L)	相对标准偏差 (%)	相对误差 (%)
	1	2	3	4	5	6				
2-羟基莠去津	3.96	3.96	3.96	3.93	3.94	3.93	3.95	0.015	0.38	-1.3
去异丙基莠去津	4.29	4.28	4.13	4.12	4.13	4.12	4.18	0.083	2.0	4.5
多菌灵	4.17	4.14	4.15	4.13	4.13	4.14	4.14	0.015	0.36	3.5
吡虫啉	4.17	4.16	4.15	4.13	4.13	4.12	4.14	0.020	0.47	3.5
去乙基莠去津	4.17	4.17	4.17	4.13	4.16	4.15	4.16	0.016	0.39	4.0
啶虫脒	4.18	4.16	4.15	4.14	4.14	4.13	4.15	0.018	0.43	3.8
西玛津	4.17	4.17	4.17	4.12	4.16	4.15	4.16	0.020	0.47	4.0
氰草津	4.17	4.18	4.19	4.13	4.17	4.16	4.17	0.021	0.50	4.3
噻草酮	4.16	4.16	4.16	4.12	4.16	4.14	4.15	0.017	0.40	3.8
2-氯-5-氯甲基吡啶	4.11	4.15	4.16	4.13	4.13	4.13	4.14	0.018	0.43	3.5
莠去津	4.15	4.17	4.17	4.14	4.16	4.15	4.16	0.012	0.29	4.0
三唑醇	4.11	4.12	4.12	4.09	4.12	4.11	4.11	0.012	0.28	2.8

目标化合物名称	测定值 (mg/L)						平均值 (mg/L)	标准偏差 (mg/L)	相对标准偏差 (%)	相对误差 (%)
	1	2	3	4	5	6				
扑草净	4.07	4.11	4.1	4.06	4.11	4.09	4.09	0.021	0.51	2.3
三唑酮	4.06	4.09	4.09	4.05	4.1	4.08	4.08	0.019	0.48	2.0
咪鲜胺	3.67	3.77	3.71	3.68	3.73	3.67	3.71	0.040	1.1	-7.3
氟虫腓	3.99	4.05	3.99	3.88	3.97	3.83	3.95	0.081	2.1	-1.3

表 36 直接进样法地下水实际样品低浓度 (0.040 mg/L) 加标准准确度结果

目标化合物名称	样品测定浓度 (mg/L)	加标后测定值 (mg/L)						平均值 (mg/L)	标准偏差 (mg/L)	相对标准偏差 (%)	平均回收率 (%)
		1	2	3	4	5	6				
2-羟基莠去津	ND	0.039	0.039	0.040	0.040	0.039	0.041	0.040	0.00082	2.1	99.2
去异丙基莠去津	ND	0.044	0.042	0.041	0.042	0.041	0.041	0.042	0.0012	2.8	105
多菌灵	ND	0.040	0.042	0.039	0.041	0.040	0.041	0.041	0.0010	2.6	101
吡虫啉	ND	0.042	0.041	0.039	0.041	0.039	0.042	0.041	0.0014	3.4	102
去乙基莠去津	ND	0.039	0.035	0.038	0.039	0.035	0.040	0.038	0.0022	5.7	94.2
啶虫脒	ND	0.040	0.039	0.039	0.039	0.038	0.040	0.039	0.00075	1.9	97.9
西玛津	ND	0.041	0.040	0.040	0.041	0.039	0.041	0.040	0.00082	2.0	101
氰草津	ND	0.039	0.039	0.039	0.040	0.038	0.038	0.039	0.00075	1.9	97.1
噻草酮	ND	0.044	0.040	0.042	0.042	0.044	0.042	0.042	0.0015	3.6	106
2-氯-5-氯甲基吡啶	ND	0.040	0.049	0.039	0.046	0.044	0.046	0.044	0.0038	8.7	110
莠去津	ND	0.039	0.042	0.038	0.040	0.044	0.043	0.041	0.0024	5.8	103
三唑醇	ND	0.040	0.046	0.046	0.041	0.041	0.044	0.043	0.0027	6.2	108
扑草净	ND	0.044	0.044	0.042	0.042	0.043	0.044	0.043	0.00098	2.3	108
三唑酮	ND	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0	0	100
咪鲜胺	ND	0.036	0.035	0.034	0.038	0.039	0.036	0.036	0.0019	5.1	90.8
氟虫腓	ND	0.041	0.042	0.040	0.042	0.038	0.042	0.041	0.0016	3.9	102

表 37 直接进样法地下水实际样品中浓度 (0.400 mg/L) 加标准准确度结果

目标化合物名称	样品测定浓度 (mg/L)	加标后测定值 (mg/L)						平均值 (mg/L)	标准偏差 (mg/L)	相对标准偏差 (%)	平均回收率 (%)
		1	2	3	4	5	6				
2-羟基莠去津	ND	0.396	0.398	0.399	0.394	0.395	0.392	0.396	0.0026	0.65	98.9
去异丙基莠去津	ND	0.406	0.408	0.398	0.401	0.395	0.402	0.402	0.0048	1.2	100
多菌灵	ND	0.395	0.396	0.397	0.392	0.392	0.391	0.394	0.0025	0.63	98.5
吡虫啉	ND	0.397	0.398	0.398	0.396	0.394	0.394	0.396	0.0018	0.46	99.0
去乙基莠去津	ND	0.405	0.399	0.399	0.399	0.393	0.392	0.398	0.0048	1.2	99.5
啶虫脒	ND	0.396	0.398	0.398	0.395	0.392	0.391	0.395	0.0030	0.75	98.8
西玛津	ND	0.397	0.400	0.399	0.396	0.395	0.395	0.397	0.0021	0.53	99.3
氰草津	ND	0.397	0.402	0.400	0.397	0.392	0.393	0.397	0.0039	1.0	99.2

目标化合物名称	样品测定浓度 (mg/L)	加标后测定值 (mg/L)						平均值 (mg/L)	标准偏差 (mg/L)	相对标准偏差 (%)	平均回收率 (%)
		1	2	3	4	5	6				
噻草酮	ND	0.404	0.399	0.400	0.399	0.395	0.385	0.397	0.0065	1.6	99.3
2-氯-5-氯甲基吡啶	ND	0.396	0.401	0.393	0.394	0.388	0.392	0.394	0.0043	1.1	98.5
莠去津	ND	0.396	0.397	0.396	0.395	0.395	0.395	0.396	0.00082	0.21	98.9
三唑醇	ND	0.392	0.412	0.429	0.403	0.399	0.406	0.407	0.013	3.1	102
扑草净	ND	0.402	0.401	0.397	0.396	0.398	0.396	0.398	0.0026	0.65	99.6
三唑酮	ND	0.39	0.40	0.39	0.40	0.40	0.40	0.40	0.0052	1.3	99.2
咪鲜胺	ND	0.335	0.377	0.391	0.393	0.394	0.413	0.384	0.027	6.9	96.0
氟虫腓	ND	0.343	0.408	0.387	0.388	0.386	0.391	0.384	0.022	5.6	96.0

表 38 直接进样法地下水实际样品高浓度 (4.00 mg/L) 加标准准确度结果

目标化合物名称	样品测定浓度 (mg/L)	加标后测定值 (mg/L)						平均值 (mg/L)	标准偏差 (mg/L)	相对标准偏差 (%)	平均回收率 (%)
		1	2	3	4	5	6				
2-羟基莠去津	ND	4.03	4.10	4.13	4.07	4.14	4.07	4.09	0.041	1.0	102
去异丙基莠去津	ND	4.02	4.09	4.16	4.09	4.12	4.06	4.09	0.048	1.2	102
多菌灵	ND	4.03	4.09	4.14	4.08	4.14	4.07	4.09	0.043	1.0	102
吡虫啉	ND	4.03	4.08	4.13	4.07	4.12	4.06	4.08	0.038	0.92	102
去乙基莠去津	ND	4.06	4.09	4.14	4.09	4.13	4.07	4.10	0.032	0.78	102
啶虫脒	ND	4.03	4.08	4.12	4.07	4.13	4.07	4.08	0.037	0.90	102
西玛津	ND	4.02	4.08	4.13	4.07	4.11	4.05	4.08	0.040	0.98	102
氰草津	ND	4.02	4.09	4.13	4.07	4.13	4.06	4.08	0.043	1.0	102
噻草酮	ND	4.01	4.05	4.12	4.05	4.11	4.04	4.06	0.043	1.1	102
2-氯-5-氯甲基吡啶	ND	3.96	3.96	3.97	3.96	3.95	3.93	3.96	0.014	0.35	98.9
莠去津	ND	4.02	4.09	4.14	4.09	4.12	4.07	4.09	0.042	1.0	102
三唑醇	ND	4.00	4.08	4.12	4.07	4.12	4.08	4.08	0.044	1.1	102
扑草净	ND	3.96	4.06	4.12	4.05	4.11	4.04	4.06	0.058	1.4	101
三唑酮	ND	3.96	4.07	4.13	4.05	4.11	4.03	4.06	0.061	1.5	101
咪鲜胺	ND	3.72	3.94	4.05	3.99	4.06	3.95	3.95	0.12	3.1	98.8
氟虫腓	ND	3.84	4.01	4.08	4.06	4.11	4.05	4.03	0.096	2.4	101

表 39 直接进样法海水实际样品低浓度 (0.040 mg/L) 加标准准确度结果

目标化合物名称	样品测定浓度 (mg/L)	加标后测定值 (mg/L)						平均值 (mg/L)	标准偏差 (mg/L)	相对标准偏差 (%)	平均回收率 (%)
		1	2	3	4	5	6				
2-羟基莠去津	ND	0.039	0.040	0.040	0.039	0.039	0.039	0.039	0.00052	1.3	97.8
去异丙基莠去津	ND	0.040	0.040	0.039	0.039	0.039	0.039	0.039	0.00052	1.3	98.3
多菌灵	ND	0.038	0.040	0.038	0.038	0.037	0.038	0.038	0.00098	2.6	95.4
吡虫啉	ND	0.039	0.038	0.038	0.038	0.038	0.039	0.038	0.00052	1.3	95.5

目标化合物名称	样品测定浓度 (mg/L)	加标后测定值 (mg/L)						平均值 (mg/L)	标准偏差 (mg/L)	相对标准偏差 (%)	平均回收率 (%)
		1	2	3	4	5	6				
去乙基莠去津	ND	0.034	0.034	0.034	0.034	0.034	0.034	0.034	0	0	85.6
啶虫脒	ND	0.042	0.041	0.043	0.039	0.042	0.043	0.042	0.0015	3.6	104
西玛津	ND	0.036	0.034	0.035	0.033	0.035	0.034	0.035	0.0010	3.0	86.8
氰草津	ND	0.041	0.041	0.040	0.041	0.040	0.041	0.041	0.00052	1.3	102
噻草酮	ND	0.037	0.040	0.038	0.041	0.038	0.042	0.039	0.0020	5.0	98.3
2-氯-5-氯甲基吡啶	ND	0.035	0.040	0.037	0.035	0.035	0.036	0.036	0.0020	5.4	91.1
莠去津	ND	0.041	0.039	0.040	0.039	0.038	0.041	0.040	0.0012	3.1	99.4
三唑醇	ND	0.040	0.040	0.042	0.040	0.041	0.039	0.040	0.0010	2.6	101
扑草净	ND	0.039	0.039	0.039	0.038	0.040	0.040	0.039	0.00075	1.9	97.4
三唑酮	ND	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0	0	100
咪鲜胺	ND	0.036	0.035	0.032	0.032	0.029	0.033	0.033	0.0025	7.6	81.7
氟虫腓	ND	0.040	0.040	0.040	0.044	0.032	0.042	0.040	0.0041	10	99.4

表 40 直接进样法海水实际样品中浓度 (0.400 mg/L) 加标准确度结果

目标化合物名称	样品测定浓度 (mg/L)	加标后测定值 (mg/L)						平均值 (mg/L)	标准偏差 (mg/L)	相对标准偏差 (%)	平均回收率 (%)
		1	2	3	4	5	6				
2-羟基莠去津	ND	0.408	0.410	0.406	0.409	0.412	0.405	0.408	0.0026	0.63	102
去异丙基莠去津	ND	0.401	0.405	0.389	0.401	0.402	0.391	0.398	0.0065	1.6	99.5
多菌灵	ND	0.399	0.398	0.399	0.400	0.401	0.397	0.399	0.0014	0.35	99.7
吡虫啉	ND	0.398	0.401	0.400	0.398	0.401	0.397	0.399	0.0017	0.43	99.8
去乙基莠去津	ND	0.395	0.396	0.395	0.394	0.398	0.396	0.396	0.0014	0.35	98.9
啶虫脒	ND	0.399	0.398	0.398	0.399	0.398	0.399	0.398	0.00055	0.14	99.6
西玛津	ND	0.397	0.398	0.399	0.397	0.400	0.399	0.398	0.0012	0.30	99.6
氰草津	ND	0.408	0.411	0.409	0.403	0.407	0.408	0.408	0.0027	0.65	102
噻草酮	ND	0.394	0.395	0.402	0.387	0.396	0.390	0.394	0.0052	1.3	98.5
2-氯-5-氯甲基吡啶	ND	0.388	0.393	0.391	0.391	0.384	0.383	0.388	0.0041	1.1	97.1
莠去津	ND	0.398	0.399	0.397	0.397	0.400	0.405	0.399	0.0030	0.75	99.8
三唑醇	ND	0.401	0.392	0.385	0.396	0.400	0.387	0.394	0.0067	1.7	98.4
扑草净	ND	0.390	0.391	0.385	0.388	0.391	0.387	0.389	0.0024	0.62	97.2
三唑酮	ND	0.40	0.40	0.39	0.40	0.41	0.39	0.40	0.0075	1.9	100
咪鲜胺	ND	0.343	0.333	0.304	0.330	0.384	0.297	0.332	0.031	9.4	83.0
氟虫腓	ND	0.374	0.363	0.340	0.354	0.372	0.345	0.358	0.014	3.9	89.5

表 41 直接进样法海水实际样品高浓度 (4.00 mg/L) 加标准确度结果

目标化合物名称	样品测定浓度 (mg/L)	加标后测定值 (mg/L)						平均值 (mg/L)	标准偏差 (mg/L)	相对标准偏差 (%)	平均回收率 (%)
		1	2	3	4	5	6				
2-羟基莠去津	ND	3.99	3.98	3.99	3.99	3.99	3.98	3.98	0.0037	0.092	99.6
去异丙基莠去津	ND	3.94	3.94	3.94	3.95	3.94	3.94	3.94	0.0037	0.094	98.5
多菌灵	ND	3.97	3.97	3.97	3.97	3.97	3.96	3.97	0.0048	0.12	99.1
吡虫啉	ND	3.96	3.96	3.96	3.96	3.96	3.95	3.96	0.0024	0.061	98.9
去乙基莠去津	ND	3.99	3.98	3.99	3.99	3.99	3.98	3.98	0.0022	0.054	99.6
啶虫脒	ND	3.95	3.94	3.95	3.95	3.95	3.94	3.95	0.0033	0.082	98.7
西玛津	ND	3.98	3.97	3.98	3.98	3.97	3.97	3.97	0.0039	0.099	99.4
氰草津	ND	4.06	4.05	4.05	4.05	4.05	4.05	4.05	0.0035	0.087	101
噻草酮	ND	3.99	3.99	3.98	3.99	3.99	3.98	3.99	0.0034	0.085	99.7
2-氯-5-氯甲基吡啶	ND	3.85	3.85	3.84	3.84	3.84	3.82	3.84	0.013	0.33	96.0
莠去津	ND	3.96	3.96	3.96	3.96	3.96	3.95	3.96	0.0029	0.074	98.9
三唑醇	ND	3.93	3.92	3.93	3.94	3.96	3.94	3.94	0.014	0.36	98.4
扑草净	ND	3.91	3.91	3.91	3.91	3.92	3.89	3.91	0.011	0.27	97.7
三唑酮	ND	3.91	3.91	3.92	3.91	3.93	3.89	3.91	0.012	0.31	97.8
咪鲜胺	ND	3.66	3.65	3.68	3.65	3.65	3.55	3.64	0.047	1.3	90.9
氟虫腓	ND	3.85	3.83	3.85	3.83	3.84	3.77	3.83	0.032	0.85	95.7

表 42 直接进样法工业废水实际样品低浓度 (0.040 mg/L) 加标准确度结果

目标化合物名称	样品测定浓度 (mg/L)	加标后测定值 (mg/L)						平均值 (mg/L)	标准偏差 (mg/L)	相对标准偏差 (%)	平均回收率 (%)
		1	2	3	4	5	6				
2-羟基莠去津	ND	0.041	0.039	0.040	0.041	0.041	0.041	0.041	0.00084	2.1	103
去异丙基莠去津	ND	0.037	0.037	0.040	0.040	0.040	0.038	0.039	0.0015	3.9	97.5
多菌灵	ND	0.038	0.042	0.042	0.040	0.037	0.036	0.039	0.0026	6.5	97.5
吡虫啉	0.069	0.111	0.114	0.110	0.112	0.112	0.113	0.112	0.0014	1.3	108
去乙基莠去津	ND	0.039	0.037	0.038	0.038	0.039	0.037	0.038	0.00089	2.4	95.0
啶虫脒	ND	0.041	0.041	0.042	0.037	0.040	0.041	0.040	0.0018	4.3	100
西玛津	ND	0.034	0.035	0.037	0.035	0.034	0.034	0.035	0.0012	3.4	87.5
氰草津	ND	0.038	0.042	0.041	0.036	0.038	0.039	0.039	0.0022	5.6	97.5
噻草酮	ND	0.040	0.037	0.041	0.038	0.040	0.038	0.039	0.0015	4.0	97.5
2-氯-5-氯甲基吡啶	0.049	0.083	0.081	0.085	0.084	0.084	0.085	0.084	0.0015	1.8	87.5
莠去津	ND	0.035	0.035	0.036	0.038	0.037	0.037	0.036	0.0012	3.3	90.0
三唑醇	ND	0.044	0.052	0.052	0.043	0.043	0.043	0.046	0.0045	9.8	115
扑草净	ND	0.044	0.041	0.044	0.043	0.043	0.041	0.043	0.0014	3.2	108
三唑酮	ND	0.04	0.04	0.03	0.04	0.04	0.04	0.04	0.0039	9.9	100
咪鲜胺	ND	0.044	0.037	0.039	0.034	0.040	0.035	0.038	0.0037	9.6	95.0
氟虫腓	ND	0.037	0.032	0.032	0.036	0.038	0.036	0.035	0.0026	7.3	87.5

表 43 直接进样法工业废水实际样品中浓度 (0.400 mg/L) 加标准确度结果

目标化合物名称	样品测定浓度 (mg/L)	加标后测定值 (mg/L)						平均值 (mg/L)	标准偏差 (mg/L)	相对标准偏差 (%)	平均回收率 (%)
		1	2	3	4	5	6				
2-羟基莠去津	ND	0.405	0.411	0.415	0.414	0.416	0.420	0.414	0.0051	1.2	104
去异丙基莠去津	ND	0.380	0.389	0.394	0.389	0.391	0.399	0.390	0.0063	1.6	97.5
多菌灵	ND	0.385	0.377	0.394	0.377	0.384	0.393	0.385	0.0074	1.9	96.3
吡虫啉	0.072	0.487	0.480	0.470	0.475	0.476	0.475	0.477	0.0058	1.2	101
去乙基莠去津	ND	0.395	0.394	0.392	0.397	0.395	0.403	0.396	0.0038	1.0	99.0
啶虫脒	ND	0.397	0.404	0.408	0.405	0.403	0.420	0.406	0.0077	1.9	102
西玛津	ND	0.390	0.396	0.399	0.399	0.402	0.406	0.399	0.0054	1.4	100
氰草津	ND	0.393	0.397	0.399	0.403	0.403	0.407	0.400	0.0050	1.3	100
噻草酮	ND	0.395	0.400	0.397	0.403	0.403	0.408	0.401	0.0047	1.2	100
2-氯-5-氯甲基吡啶	0.489	0.845	0.842	0.847	0.847	0.849	0.841	0.845	0.0031	0.37	89.0
莠去津	ND	0.389	0.393	0.392	0.395	0.396	0.401	0.394	0.0041	1.0	98.5
三唑醇	ND	0.400	0.384	0.400	0.390	0.398	0.401	0.396	0.0069	1.7	99.0
扑草净	ND	0.386	0.392	0.393	0.392	0.393	0.397	0.392	0.0035	0.90	98.0
三唑酮	ND	0.37	0.38	0.38	0.37	0.38	0.37	0.37	0.0032	0.85	92.5
咪鲜胺	ND	0.359	0.362	0.362	0.362	0.363	0.376	0.364	0.0060	1.7	91.0
氟虫腓	ND	0.377	0.387	0.392	0.386	0.391	0.386	0.387	0.0053	1.4	96.8

表 44 直接进样法工业废水实际样品高浓度 (2.00 mg/L) 加标准确度结果

目标化合物名称	样品测定浓度 (mg/L)	加标后测定值 (mg/L)						平均值 (mg/L)	标准偏差 (mg/L)	相对标准偏差 (%)	平均回收率 (%)
		1	2	3	4	5	6				
2-羟基莠去津	ND	2.07	2.06	2.06	2.07	2.06	2.12	2.07	0.023	1.1	104
去异丙基莠去津	ND	1.92	1.92	1.92	1.92	1.91	1.95	1.92	0.014	0.71	96.0
多菌灵	ND	1.92	1.91	1.92	1.92	1.90	1.96	1.92	0.020	1.1	96.0
吡虫啉	0.070	1.94	1.93	1.92	1.93	2.01	1.99	1.95	0.037	1.9	94.0
去乙基莠去津	ND	1.96	1.97	1.97	1.97	1.95	2.01	1.97	0.020	1.0	98.5
啶虫脒	ND	1.97	1.97	1.96	1.98	1.96	2.03	1.98	0.026	1.3	99.0
西玛津	ND	1.93	1.93	1.94	1.93	1.92	1.98	1.94	0.021	1.1	97.0
氰草津	ND	1.93	1.94	1.93	1.93	1.92	1.97	1.94	0.018	0.90	97.0
噻草酮	ND	1.94	1.93	1.93	1.93	1.92	1.97	1.94	0.018	0.90	97.0
2-氯-5-氯甲基吡啶	2.46	4.27	4.25	4.24	4.22	4.23	4.20	4.24	0.024	0.57	89.0
莠去津	ND	1.94	1.94	1.94	1.94	1.93	1.99	1.95	0.022	1.1	97.5
三唑醇	ND	1.93	1.93	1.91	1.91	1.90	1.98	1.93	0.029	1.5	96.5
扑草净	ND	1.93	1.92	1.92	1.92	1.91	1.96	1.93	0.018	0.91	96.5
三唑酮	ND	1.89	1.89	1.90	1.89	1.88	1.94	1.90	0.021	1.1	95.0
咪鲜胺	ND	1.90	1.89	1.88	1.90	1.87	1.93	1.90	0.021	1.1	95.0
氟虫腓	ND	2.04	2.03	2.05	2.05	2.03	2.06	2.04	0.012	0.59	102

由表 33~表 44 可见, 直接进样法测定 16 种杂环类农药标准样品的相对误差范围为-11%~5.0%, 相对标准偏差范围为 0%~11%; 3 种不同浓度的地下水实际样品加标回收率范围为 90.8%~108%, 相对标准偏差范围为 0%~8.7%; 3 种不同浓度的海水实际样品加标回收率范围为 81.7%~104%, 相对标准偏差范围为 0%~10%。3 种不同浓度的工业废水实际样品加标回收率范围为 87.5%~115%, 相对标准偏差范围为 0.37%~10%。

5.10.2 液液萃取法

5.10.2.1 方法检出限及测定下限

选取不含目标化合物的超纯水空白基质样品, 加入 16 种杂环类农药标准溶液, 加标后各目标化合物浓度为 0.12 $\mu\text{g/L}$ ~0.80 $\mu\text{g/L}$, 按照液液萃取法样品制备及分析步骤做 7 个平行样品, 计算 7 个平行样品结果的标准偏差, 按 HJ 168-2020 中检出限的计算公式得出方法检出限, 测定下限为检出限值的 4 倍, 见表 45。本实验室内的研究表明, 当取样体积为 250 ml, 定容体积为 1.0 ml, 进样体积为 5 μl 时, 液液萃取法测定杂环类农药的方法检出限为 0.04 $\mu\text{g/L}$ ~0.3 $\mu\text{g/L}$, 测定下限为 0.16 $\mu\text{g/L}$ ~1.2 $\mu\text{g/L}$ 。16 种目标化合物样品浓度在 2.9~4.8 倍计算出的方法检出限范围内, 94%的目标化合物样品浓度在 3~5 倍计算出的方法检出限范围内, 100%的目标化合物样品浓度在 1~10 倍计算出的方法检出限范围内, 检出限测定时加标浓度合理。

表 45 16 种杂环类农药液液萃取法的检出限及测定下限

目标化合物名称	测定值 ($\mu\text{g/L}$)							平均值 ($\mu\text{g/L}$)	标准偏差 ($\mu\text{g/L}$)	t 值	计算的方法检出限 ($\mu\text{g/L}$)	仪器检出限 (mg/L)	方法检出限 ($\mu\text{g/L}$)	测定下限 ($\mu\text{g/L}$)
	1	2	3	4	5	6	7							
去异丙基莠去津	0.168	0.135	0.155	0.159	0.156	0.165	0.152	0.156	0.011	3.143	0.04	0.02	0.04	0.16
多菌灵	0.33	0.35	0.27	0.31	0.34	0.33	0.38	0.33	0.035	3.143	0.2	0.04	0.2	0.8
吡虫啉	0.145	0.138	0.157	0.130	0.153	0.132	0.163	0.145	0.013	3.143	0.04	0.02	0.04	0.16
去乙基莠去津	0.52	0.56	0.65	0.59	0.57	0.60	0.50	0.57	0.049	3.143	0.2	0.05	0.2	0.8
啶虫脒	0.152	0.157	0.144	0.144	0.166	0.176	0.155	0.156	0.012	3.143	0.04	0.02	0.04	0.16
西玛津	0.101	0.107	0.117	0.130	0.125	0.117	0.102	0.114	0.011	3.143	0.04	0.02	0.04	0.16
氰草津	0.169	0.175	0.165	0.148	0.17	0.155	0.144	0.161	0.012	3.143	0.04	0.02	0.04	0.16
噻草酮	0.69	0.75	0.64	0.70	0.79	0.71	0.72	0.72	0.047	3.143	0.2	0.04	0.2	0.8
2-氯-5-氯甲基吡啶	0.46	0.57	0.49	0.57	0.57	0.63	0.50	0.54	0.058	3.143	0.2	0.06	0.2	0.8
莠去津	0.160	0.157	0.156	0.134	0.156	0.168	0.182	0.159	0.014	3.143	0.05	0.02	0.05	0.20
三唑醇	0.80	0.66	0.80	0.76	0.83	0.70	0.77	0.76	0.061	3.143	0.2	0.08	0.2	0.8
扑草净	0.149	0.168	0.139	0.124	0.142	0.153	0.158	0.148	0.014	3.143	0.05	0.03	0.05	0.20
三唑酮	0.74	0.81	0.87	0.78	0.86	0.89	0.91	0.84	0.062	3.143	0.2	0.1	0.2	0.8
腐霉利	0.86	0.91	0.79	0.91	0.97	0.70	0.90	0.86	0.089	3.143	0.3	0.04	0.3	1.2
咪鲜胺	0.44	0.45	0.40	0.47	0.37	0.45	0.39	0.42	0.037	3.143	0.2	0.04	0.2	0.8
氟虫腈	0.381	0.357	0.379	0.361	0.369	0.305	0.369	0.360	0.026	3.143	0.09	0.04	0.09	0.36

5.10.2.2 方法的准确度（精密度和正确度）

向超纯水空白基质样品、地表水、地下水、生活污水和海水实际样品中添加杂环类农药标准溶液使终浓度分别为 0.80 $\mu\text{g/L}$ 、8.00 $\mu\text{g/L}$ 和 80.0 $\mu\text{g/L}$ ，地表水实际样品采于湘江猴子石断面；地下水实际样品采于国家地下水考核监测点位白沙井点位；生活污水实际样品采于湘潭市河东污水处理厂出口。向工业废水(吡虫啉和 2-氯-5-氯甲基吡啶有检出)实际样品中分别添加 0.80 $\mu\text{g/L}$ 、8.00 $\mu\text{g/L}$ 和 40.0 $\mu\text{g/L}$ 杂环类农药标准溶液。按照液液萃取法样品分析的全部步骤进行处理和测定，重复 6 次平行试验，分别计算不同浓度样品的平均值、相对标准偏差、相对误差和加标回收率。实验结果见表 46~表 63。

表 46 液液萃取法低浓度标准样品（0.80 $\mu\text{g/L}$ ）准确度结果

目标化合物名称	测定值 ($\mu\text{g/L}$)						平均值 ($\mu\text{g/L}$)	标准偏差 ($\mu\text{g/L}$)	相对标准偏差 (%)	相对误差 (%)
	1	2	3	4	5	6				
去异丙基莠去津	0.76	0.74	0.78	0.74	0.76	0.74	0.75	0.015	2.1	-6.3
多菌灵	0.7	0.7	0.7	0.7	0.8	0.7	0.7	0.038	5.3	-13
吡虫啉	0.71	0.73	0.75	0.74	0.77	0.72	0.74	0.022	2.9	-7.5
去乙基莠去津	0.8	0.7	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.032	4.1	0
啶虫脒	0.71	0.75	0.74	0.77	0.73	0.74	0.74	0.018	2.5	-7.5
西玛津	0.72	0.74	0.72	0.70	0.72	0.72	0.72	0.011	1.5	-10
氰草津	0.77	0.74	0.76	0.74	0.77	0.76	0.75	0.015	2.0	-6.3
噻草酮	0.8	0.7	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.057	7.3	0
2-氯-5-氯甲基吡啶	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.031	5.3	-25
莠去津	0.77	0.75	0.78	0.75	0.77	0.77	0.77	0.012	1.6	-3.8
三唑醇	0.8	0.8	0.9	0.9	0.8	0.9	0.8	0.064	7.6	0
扑草净	0.76	0.75	0.74	0.73	0.78	0.76	0.75	0.017	2.2	-6.3
三唑酮	0.8	0.8	0.7	0.7	0.8	0.7	0.8	0.045	5.9	0
腐霉利	0.9	0.9	0.8	0.9	0.8	0.8	0.8	0.058	6.9	0
咪鲜胺	0.7	0.7	0.7	0.8	0.8	0.7	0.7	0.025	3.4	-13
氟虫腈	0.72	0.73	0.76	0.72	0.76	0.75	0.74	0.016	2.2	-7.5

表 47 液液萃取法中浓度标准样品（8.00 $\mu\text{g/L}$ ）准确度结果

目标化合物名称	测定值 ($\mu\text{g/L}$)						平均值 ($\mu\text{g/L}$)	标准偏差 ($\mu\text{g/L}$)	相对标准偏差 (%)	相对误差 (%)
	1	2	3	4	5	6				
去异丙基莠去津	7.62	7.57	7.58	7.82	7.54	7.70	7.64	0.10	1.4	-4.5
多菌灵	7.7	7.6	7.6	7.8	7.6	7.8	7.7	0.086	1.1	-3.8
吡虫啉	7.91	7.77	7.89	8.04	7.80	7.90	7.89	0.095	1.2	-1.4
去乙基莠去津	7.9	7.7	7.6	8.1	7.7	8.0	7.8	0.16	2.1	-2.5
啶虫脒	7.88	7.81	7.84	7.96	7.84	7.87	7.87	0.052	0.66	-1.6
西玛津	7.95	7.86	7.89	8.06	7.83	7.96	7.93	0.083	1.0	-0.88
氰草津	7.78	7.72	7.81	7.84	7.70	7.78	7.77	0.053	0.68	-2.9
噻草酮	7.9	7.8	7.8	7.9	7.8	7.8	7.8	0.078	1.0	-2.5

目标化合物名称	测定值 (µg/L)						平均值 (µg/L)	标准偏差 (µg/L)	相对标准偏差 (%)	相对误差 (%)
	1	2	3	4	5	6				
2-氯-5-氯甲基吡啶	6.4	6.6	6.7	7.2	6.5	6.3	6.6	0.31	4.7	-18
莠去津	7.87	7.79	7.83	8.01	7.86	7.93	7.88	0.078	1.0	-1.5
三唑醇	8.0	7.8	7.9	8.0	7.7	7.9	7.9	0.092	1.2	-1.3
扑草净	7.86	7.74	7.85	7.99	7.80	7.84	7.85	0.083	1.1	-1.9
三唑酮	8.0	7.7	8.0	8.2	7.9	7.9	7.9	0.13	1.7	-1.3
腐霉利	7.9	7.8	7.9	8.0	7.7	7.9	7.9	0.10	1.3	-1.3
咪鲜胺	7.6	7.7	7.5	7.8	7.6	7.6	7.6	0.11	1.5	-5.0
氟虫腓	7.79	7.73	7.75	8.08	7.72	7.82	7.82	0.14	1.7	-2.3

表 48 液液萃取法高浓度标准样品 (80.0 µg/L) 准确度结果

目标化合物名称	测定值 (µg/L)						平均值 (µg/L)	标准偏差 (µg/L)	相对标准偏差 (%)	相对误差 (%)
	1	2	3	4	5	6				
去异丙基莠去津	79.3	76.7	77.4	78.2	77.3	77.6	77.8	0.90	1.2	-2.8
多菌灵	78.5	76.2	77.1	77.6	76.5	77.0	77.2	0.82	1.1	-3.6
吡虫啉	80.7	78.1	79.1	79.8	78.6	79.0	79.2	0.92	1.2	-1.0
去乙基莠去津	80.6	78.3	79.4	79.9	78.7	79.2	79.4	0.83	1.0	-0.81
啶虫脒	80.7	78.2	79.2	79.8	78.7	79.0	79.3	0.88	1.1	-0.92
西玛津	80.7	78.1	78.8	80.0	78.8	79.1	79.3	0.94	1.2	-0.94
氰草津	81.1	78.7	80.0	80.9	79.3	79.6	79.9	0.93	1.2	-0.08
噻草酮	80.5	77.9	78.8	79.8	78.4	78.8	79.0	0.95	1.2	-1.2
2-氯-5-氯甲基吡啶	72.2	65.3	69.2	70.9	66.2	66.2	68.3	2.8	4.2	-15
莠去津	80.4	78.0	79.3	80.0	78.6	79.0	79.2	0.89	1.1	-1.0
三唑醇	80.4	78.6	79.9	79.7	79.2	79.2	79.5	0.63	0.80	-0.63
扑草净	80.3	77.9	78.8	79.7	78.5	78.8	79.0	0.86	1.1	-1.3
三唑酮	80.4	77.8	79.2	79.7	78.5	78.9	79.1	0.91	1.2	-1.1
腐霉利	81.1	78.6	79.8	80.3	79.4	79.6	79.8	0.85	1.1	-0.25
咪鲜胺	80.2	77.6	78.7	79.6	78.4	78.4	78.8	0.93	1.2	-1.5
氟虫腓	80.4	77.8	79.0	79.7	78.5	78.7	79.0	0.92	1.2	-1.2

表 49 液液萃取法地表水实际样品低浓度 (0.80 µg/L) 加标准准确度结果

目标化合物名称	样品测定浓度 (µg/L)	加标后测定值 (µg/L)						平均值 (µg/L)	标准偏差 (µg/L)	相对标准偏差 (%)	平均回收率 (%)
		1	2	3	4	5	6				
去异丙基莠去津	ND	0.82	0.78	0.75	0.74	0.79	0.76	0.77	0.030	3.9	96.3
多菌灵	ND	0.7	0.8	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.043	6.0	87.5
吡虫啉	ND	0.73	0.74	0.77	0.82	0.76	0.72	0.76	0.038	5.0	95.0
去乙基莠去津	ND	0.8	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.030	4.2	87.5
啶虫脒	ND	0.77	0.74	0.77	0.78	0.73	0.75	0.76	0.020	2.6	95.0
西玛津	ND	0.75	0.73	0.79	0.78	0.78	0.77	0.77	0.023	3.0	96.3

目标化合物名称	样品测定浓度 (µg/L)	加标后测定值 (µg/L)						平均值 (µg/L)	标准偏差 (µg/L)	相对标准偏差 (%)	平均回收率 (%)
		1	2	3	4	5	6				
氰草津	ND	0.74	0.72	0.74	0.76	0.76	0.74	0.74	0.013	1.7	92.5
噻草酮	ND	0.8	0.7	0.8	0.8	0.7	0.7	0.7	0.035	4.7	87.5
2-氯-5-氯甲基吡啶	ND	0.5	0.6	0.6	0.6	0.7	0.6	0.6	0.048	8.0	75.0
莠去津	ND	0.76	0.77	0.75	0.79	0.76	0.77	0.76	0.013	1.7	95.0
三唑醇	ND	0.7	0.6	0.8	0.8	0.8	0.8	0.7	0.093	13	87.5
扑草净	ND	0.76	0.77	0.79	0.76	0.74	0.74	0.76	0.018	2.4	95.0
三唑酮	ND	0.7	0.8	0.7	0.9	0.7	0.8	0.8	0.066	8.7	100
腐霉利	ND	0.8	0.8	0.9	1.0	0.8	0.8	0.9	0.080	9.4	113
咪鲜胺	ND	0.8	0.7	0.7	0.8	0.7	0.7	0.7	0.034	4.6	87.5
氟虫腓	ND	0.80	0.77	0.79	0.81	0.73	0.74	0.77	0.033	4.3	96.3

表 50 液液萃取法地表水实际样品中浓度 (8.00 µg/L) 加标准准确度结果

目标化合物名称	样品测定浓度 (µg/L)	加标后测定值 (µg/L)						平均值 (µg/L)	标准偏差 (µg/L)	相对标准偏差 (%)	平均回收率 (%)
		1	2	3	4	5	6				
去异丙基莠去津	ND	7.56	7.94	7.06	7.56	7.32	7.78	7.54	0.32	4.2	94.3
多菌灵	ND	7.7	7.9	7.2	7.5	7.3	7.8	7.6	0.28	3.7	95.0
吡虫啉	ND	7.88	8.03	7.27	7.75	7.61	8.01	7.76	0.29	3.7	97.0
去乙基莠去津	ND	7.6	8.0	7.2	7.7	7.4	8.0	7.6	0.32	4.2	95.0
啶虫脒	ND	7.86	8.10	7.34	7.69	7.54	8.00	7.76	0.29	3.7	97.0
西玛津	ND	8.26	8.55	7.72	8.2	7.97	8.48	8.20	0.31	3.8	103
氰草津	ND	8.62	8.05	7.3	7.86	8.21	7.98	8.00	0.43	5.4	100
噻草酮	ND	7.8	8.1	7.2	7.6	7.5	7.9	7.7	0.32	4.2	96.3
2-氯-5-氯甲基吡啶	ND	6.6	7.0	6.1	6.4	6.5	7.3	6.6	0.44	6.6	82.5
莠去津	ND	7.80	8.04	7.30	7.76	7.64	8.07	7.77	0.28	3.6	97.1
三唑醇	ND	8.0	8.1	7.6	7.9	7.6	8.0	7.9	0.24	3.0	98.8
扑草净	ND	7.91	8.13	7.33	7.73	7.56	7.98	7.77	0.29	3.8	97.1
三唑酮	ND	8.1	8.2	7.6	7.8	7.7	8.0	7.9	0.25	3.2	98.8
腐霉利	ND	8.0	8.4	7.8	7.9	7.9	8.4	8.1	0.28	3.5	101
咪鲜胺	ND	7.6	8.0	7.1	7.6	7.5	7.8	7.6	0.30	4.0	95.0
氟虫腓	ND	7.79	8.08	7.27	7.62	7.56	7.99	7.72	0.30	3.9	96.5

表 51 液液萃取法地表水实际样品高浓度 (80.0 µg/L) 加标准准确度结果

目标化合物名称	样品测定浓度 (µg/L)	加标后测定值 (µg/L)						平均值 (µg/L)	标准偏差 (µg/L)	相对标准偏差 (%)	平均回收率 (%)
		1	2	3	4	5	6				
去异丙基莠去津	ND	71.8	71.6	70.8	71.9	73.4	71.6	71.9	0.85	1.2	89.9
多菌灵	ND	73.6	73.0	72.7	74.1	75.5	73.2	73.7	1.0	1.4	92.1
吡虫啉	ND	74.4	73.8	73.6	74.9	76.4	74.1	74.5	1.0	1.4	93.1

目标化合物名称	样品测定浓度 (µg/L)	加标后测定值 (µg/L)						平均值 (µg/L)	标准偏差 (µg/L)	相对标准偏差 (%)	平均回收率 (%)
		1	2	3	4	5	6				
去乙基莠去津	ND	74.4	73.9	73.6	75.0	76.4	74.3	74.6	1.0	1.3	93.3
啶虫脒	ND	74.3	73.7	73.4	74.9	76.4	74.2	74.5	1.1	1.4	93.1
西玛津	ND	74.0	73.7	73.6	74.8	76.5	74.2	74.5	1.1	1.5	93.1
氰草津	ND	73.6	73.6	73.8	75.4	78.8	74.6	75.0	2.0	2.7	93.8
噻草酮	ND	74.0	73.4	73.3	74.8	76.1	74.0	74.3	1.0	1.4	92.9
2-氯-5-氯甲基吡啶	ND	62.8	62.9	65.6	69.0	70.8	65.0	66.0	3.3	4.9	82.5
莠去津	ND	74.2	73.9	73.4	74.8	76.4	74.1	74.5	1.1	1.4	93.1
三唑醇	ND	74.0	74.0	73.4	75.1	76.4	74.0	74.5	1.1	1.5	93.1
扑草净	ND	73.8	73.4	73.1	74.7	76.3	73.9	74.2	1.2	1.6	92.8
三唑酮	ND	74.0	73.8	73.3	74.8	76.5	74.2	74.4	1.1	1.5	93.0
腐霉利	ND	75.3	74.9	74.4	76.3	78.2	76.1	75.9	1.3	1.8	94.9
咪鲜胺	ND	73.2	72.7	72.4	74.2	75.6	73.0	73.5	1.2	1.6	91.9
氟虫腓	ND	73.8	73.4	73.0	74.8	76.2	74.0	74.2	1.2	1.6	92.8

表 52 液液萃取法地下水实际样品低浓度 (0.80 µg/L) 加标准准确度结果

目标化合物名称	样品测定浓度 (µg/L)	加标后测定值 (µg/L)						平均值 (µg/L)	标准偏差 (µg/L)	相对标准偏差 (%)	平均回收率 (%)
		1	2	3	4	5	6				
去异丙基莠去津	ND	0.70	0.68	0.77	0.69	0.66	0.70	0.70	0.037	5.3	87.5
多菌灵	ND	0.9	0.8	0.8	0.7	0.7	0.8	0.8	0.075	9.6	97.9
吡虫啉	ND	0.76	0.65	0.74	0.69	0.78	0.79	0.74	0.055	7.4	91.9
去乙基莠去津	ND	0.8	0.7	0.8	0.8	0.8	0.7	0.8	0.052	6.7	95.8
啶虫脒	ND	0.75	0.70	0.77	0.69	0.74	0.76	0.74	0.033	4.5	91.9
西玛津	ND	0.71	0.64	0.71	0.61	0.65	0.75	0.68	0.053	7.8	84.8
氰草津	ND	0.76	0.69	0.76	0.70	0.71	0.71	0.72	0.031	4.2	90.2
噻草酮	ND	0.7	0.6	0.7	0.6	0.7	0.7	0.7	0.052	7.7	83.3
2-氯-5-氯甲基吡啶	ND	0.7	0.6	0.7	0.6	0.6	0.6	0.6	0.052	8.2	79.2
莠去津	ND	0.80	0.73	0.78	0.79	0.56	0.76	0.74	0.090	12	92.1
三唑醇	ND	0.9	0.8	0.8	0.8	0.9	0.7	0.8	0.075	9.2	102
扑草净	ND	0.82	0.65	0.79	0.75	0.73	0.79	0.76	0.061	8.0	94.4
三唑酮	ND	0.8	0.8	1.0	0.9	0.8	0.9	0.9	0.082	9.4	108
腐霉利	ND	0.6	0.7	0.7	0.7	0.7	0.6	0.7	0.052	7.7	83.3
咪鲜胺	ND	0.8	0.7	0.9	0.6	0.6	0.7	0.7	0.12	16	89.6
氟虫腓	ND	0.81	0.83	0.98	0.72	0.79	0.68	0.80	0.10	13	100

表 53 液液萃取法地下水实际样品中浓度 (8.00 µg/L) 加标准准确度结果

目标化合物名称	样品测定浓度 (µg/L)	加标后测定值 (µg/L)						平均值 (µg/L)	标准偏差 (µg/L)	相对标准偏差 (%)	平均回收率 (%)
		1	2	3	4	5	6				
去异丙基莠去津	ND	7.04	6.80	7.80	7.44	7.47	7.00	7.26	0.37	5.1	90.7
多菌灵	ND	7.0	6.8	7.9	7.4	7.2	7.0	7.2	0.39	5.4	90.2
吡虫啉	ND	7.20	6.89	7.97	7.40	7.65	7.16	7.38	0.39	5.2	92.2
去乙基莠去津	ND	7.1	6.8	7.9	7.4	7.5	6.9	7.3	0.41	5.7	90.8
啶虫脒	ND	7.21	6.83	7.86	7.33	7.56	7.11	7.32	0.36	4.9	91.5
西玛津	ND	7.27	6.23	7.23	6.72	6.80	7.13	6.90	0.40	5.8	86.2
氰草津	ND	7.25	7.31	8.48	7.83	8.09	7.11	7.68	0.54	7.1	96.0
噻草酮	ND	6.9	6.5	7.5	7.2	7.3	6.8	7.0	0.37	5.2	87.9
2-氯-5-氯甲基吡啶	ND	6.2	6.8	6.9	6.3	5.6	6.3	6.4	0.47	7.4	79.4
莠去津	ND	7.01	6.86	8.09	7.51	7.87	6.87	7.37	0.53	7.3	92.1
三唑醇	ND	6.9	6.3	7.4	6.7	7.9	7.0	7.0	0.55	7.9	87.8
扑草净	ND	7.28	6.83	8.17	7.42	7.60	7.10	7.40	0.46	6.2	92.5
三唑酮	ND	7.5	6.9	8.1	7.5	7.6	6.9	7.4	0.46	6.2	92.7
腐霉利	ND	6.7	5.9	7.1	6.7	6.4	6.6	6.6	0.40	6.1	82.1
咪鲜胺	ND	7.1	7.2	8.6	7.4	7.0	7.4	7.5	0.59	7.9	93.1
氟虫腈	ND	7.31	7.03	8.21	7.62	7.83	7.25	7.54	0.43	5.7	94.3

表 54 液液萃取法地下水实际样品高浓度 (80.0 µg/L) 加标准准确度结果

目标化合物名称	样品测定浓度 (µg/L)	加标后测定值 (µg/L)						平均值 (µg/L)	标准偏差 (µg/L)	相对标准偏差 (%)	平均回收率 (%)
		1	2	3	4	5	6				
去异丙基莠去津	ND	75.9	73.4	79.3	71.2	75.8	74.4	75.0	2.7	3.6	93.8
多菌灵	ND	77.6	75.9	80.4	73.0	77.9	73.9	76.5	2.7	3.6	95.6
吡虫啉	ND	77.3	76.3	82.1	74.0	78.8	75.9	77.4	2.8	3.6	96.8
去乙基莠去津	ND	75.6	74.9	80.6	72.5	77.2	74.3	75.9	2.8	3.7	94.8
啶虫脒	ND	77.4	76.1	81.7	73.6	78.5	76.1	77.2	2.7	3.5	96.5
西玛津	ND	78.8	69.7	73.8	64.6	73.4	76.2	72.8	5.0	6.9	90.9
氰草津	ND	77.4	79.6	84.7	75.1	84.7	76.1	79.6	4.2	5.3	99.5
噻草酮	ND	74.9	73.5	76.5	71.4	75.3	74.0	74.3	1.8	2.4	92.8
2-氯-5-氯甲基吡啶	ND	58.9	64.6	61.2	70.7	65.2	65.1	64.3	4.0	6.3	80.4
莠去津	ND	76.3	75.0	81.7	73.6	77.7	74.4	76.5	3.0	3.9	95.6
三唑醇	ND	76.1	71.4	78.8	68.7	75.0	74.8	74.1	3.6	4.8	92.7
扑草净	ND	77.0	75.5	82.4	73.5	78.1	75.7	77.0	3.1	4.0	96.3
三唑酮	ND	78.3	76.5	83.8	74.6	79.5	76.9	78.3	3.2	4.1	97.8
腐霉利	ND	78.6	70.3	77.3	69.9	76.6	76.0	74.8	3.7	5.0	93.5
咪鲜胺	ND	77.1	76.8	81.6	73.2	78.5	76.0	77.2	2.8	3.6	96.5
氟虫腈	ND	77.9	76.9	83.3	74.0	79.6	76.2	78.0	3.2	4.1	97.5

表 55 液液萃取法生活污水实际样品低浓度 (0.80 µg/L) 加标准确度结果

目标化合物名称	样品测定浓度 (µg/L)	加标后测定值 (µg/L)						平均值 (µg/L)	标准偏差 (µg/L)	相对标准偏差 (%)	平均回收率 (%)
		1	2	3	4	5	6				
去异丙基莠去津	ND	0.77	0.77	0.81	0.79	0.81	0.82	0.80	0.022	2.8	100
多菌灵	ND	0.7	0.8	0.8	0.7	0.7	0.8	0.8	0.036	4.7	100
吡虫啉	ND	0.81	0.76	0.81	0.81	0.81	0.80	0.80	0.019	2.3	100
去乙基莠去津	ND	0.8	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.051	7.1	87.5
啶虫脒	ND	0.80	0.82	0.81	0.82	0.82	0.87	0.82	0.024	2.9	103
西玛津	ND	0.86	0.80	0.82	0.81	0.79	0.88	0.83	0.034	4.1	104
氰草津	ND	0.77	0.77	0.75	0.81	0.76	0.82	0.78	0.026	3.3	97.5
噻草酮	ND	0.8	0.7	0.7	0.8	0.7	0.8	0.8	0.039	5.1	100
2-氯-5-氯甲基吡啶	ND	0.7	0.7	0.7	0.7	0.6	0.7	0.7	0.031	4.5	87.5
莠去津	ND	0.78	0.76	0.76	0.79	0.76	0.79	0.77	0.014	1.8	96.3
三唑醇	ND	0.7	0.8	0.7	0.7	0.8	0.8	0.8	0.045	5.9	100
扑草净	ND	0.77	0.79	0.80	0.78	0.78	0.78	0.78	0.0092	1.2	97.5
三唑酮	ND	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.9	0.8	0.020	2.4	100
腐霉利	ND	0.9	0.9	0.9	0.9	1.0	0.8	0.9	0.044	4.8	113
咪鲜胺	ND	0.8	0.8	0.8	0.8	0.7	0.8	0.8	0.027	3.4	100
氟虫腓	ND	0.87	0.81	0.82	0.80	0.78	0.77	0.81	0.037	4.5	101

表 56 液液萃取法生活污水实际样品中浓度 (8.00 µg/L) 加标准确度结果

目标化合物名称	样品测定浓度 (µg/L)	加标后测定值 (µg/L)						平均值 (µg/L)	标准偏差 (µg/L)	相对标准偏差 (%)	平均回收率 (%)
		1	2	3	4	5	6				
去异丙基莠去津	ND	7.33	7.39	7.54	7.67	8.25	7.54	7.62	0.33	4.3	95.3
多菌灵	ND	7.2	7.3	7.7	7.6	7.8	7.4	7.5	0.23	3.0	93.8
吡虫啉	ND	7.46	7.53	7.53	7.78	8.24	7.57	7.69	0.29	3.8	96.1
去乙基莠去津	ND	7.5	7.4	7.5	7.6	8.0	7.6	7.6	0.19	2.6	95.0
啶虫脒	ND	7.48	7.58	7.60	7.78	8.22	7.69	7.73	0.26	3.4	96.6
西玛津	ND	7.43	7.56	7.60	7.80	8.18	7.70	7.71	0.26	3.4	96.4
氰草津	ND	7.77	7.99	8.28	8.32	9.27	8.09	8.29	0.52	6.3	104
噻草酮	ND	7.2	7.0	7.1	7.3	8.0	7.1	7.3	0.35	4.8	91.3
2-氯-5-氯甲基吡啶	ND	5.5	5.0	5.4	5.4	7.0	5.4	5.6	0.69	12	70.0
莠去津	ND	7.41	7.52	7.59	7.72	8.14	7.62	7.67	0.25	3.3	95.9
三唑醇	ND	7.5	7.6	7.7	8.0	8.4	7.8	7.8	0.33	4.2	97.5
扑草净	ND	7.40	7.56	7.62	7.74	8.16	7.64	7.69	0.26	3.4	96.1
三唑酮	ND	7.4	7.7	7.7	7.8	8.3	7.7	7.7	0.31	4.0	96.3
腐霉利	ND	7.5	7.5	7.2	7.7	8.5	7.4	7.6	0.46	6.1	95.0
咪鲜胺	ND	7.2	7.4	7.4	7.5	7.9	7.3	7.5	0.25	3.3	93.8
氟虫腓	ND	6.87	7.00	6.82	7.08	7.98	6.90	7.11	0.44	6.2	88.9

表 57 液液萃取法生活污水实际样品高浓度 (80.0 µg/L) 加标准确度结果

目标化合物名称	样品测定浓度 (µg/L)	加标后测定值 (µg/L)						平均值 (µg/L)	标准偏差 (µg/L)	相对标准偏差 (%)	平均回收率 (%)
		1	2	3	4	5	6				
去异丙基莠去津	ND	76.4	69.5	70.2	75.0	78.2	79.8	74.9	4.2	5.6	93.6
多菌灵	ND	77.8	69.9	71.1	74.4	76.8	78.1	74.7	3.5	4.7	93.4
吡虫啉	ND	78.0	70.4	71.7	74.6	77.1	78.4	75.0	3.4	4.5	93.8
去乙基莠去津	ND	77.9	70.6	71.8	74.7	77.4	78.5	75.2	3.3	4.5	94.0
啶虫脒	ND	78.0	70.4	71.8	74.8	77.2	78.6	75.1	3.4	4.5	93.9
西玛津	ND	78.2	71.2	72.4	75.3	77.8	79.1	75.7	3.3	4.3	94.6
氰草津	ND	77.9	70.1	71.6	74.6	77.2	78.5	75.0	3.5	4.7	93.8
噻草酮	ND	77.3	69.9	71.2	74.3	76.8	78.1	74.6	3.4	4.6	93.3
2-氯-5-氯甲基吡啶	ND	68.1	63.0	57.7	66.3	69.5	67.2	65.3	4.3	6.6	81.6
莠去津	ND	77.2	70.2	71.6	74.4	77.0	78.2	74.8	3.3	4.4	93.5
三唑醇	ND	77.5	70.0	71.6	74.4	77.4	78.8	75.0	3.6	4.7	93.8
扑草净	ND	76.5	69.8	71.2	73.9	76.7	77.9	74.3	3.3	4.4	92.9
三唑酮	ND	77.4	70.3	71.5	74.4	77.2	78.6	74.9	3.4	4.6	93.6
腐霉利	ND	76.7	70.2	71.5	74.3	77.1	78.4	74.7	3.3	4.4	93.4
咪鲜胺	ND	76.3	69.3	70.6	73.4	76.2	77.2	73.8	3.3	4.5	92.3
氟虫腈	ND	78.0	70.4	71.8	74.9	77.4	78.8	75.2	3.5	4.6	94.0

表 58 液液萃取法海水实际样品低浓度 (0.80 µg/L) 加标准确度结果

目标化合物名称	样品测定浓度 (µg/L)	加标后测定值 (µg/L)						平均值 (µg/L)	标准偏差 (µg/L)	相对标准偏差 (%)	平均回收率 (%)
		1	2	3	4	5	6				
去异丙基莠去津	ND	0.84	0.85	0.73	0.76	0.80	0.73	0.79	0.053	6.8	98.8
多菌灵	ND	0.7	0.8	0.7	0.7	0.8	0.7	0.7	0.052	7.0	87.5
吡虫啉	ND	0.83	0.84	0.79	0.80	0.81	0.79	0.81	0.021	2.6	101
去乙基莠去津	ND	1.0	0.9	0.7	0.8	0.9	0.7	0.8	0.12	15	100
啶虫脒	ND	0.84	0.85	0.76	0.80	0.79	0.78	0.80	0.035	4.4	100
西玛津	ND	0.72	0.81	0.76	0.76	0.77	0.76	0.76	0.029	3.8	95.0
氰草津	ND	0.72	0.83	0.76	0.77	0.81	0.78	0.78	0.039	5.0	97.5
噻草酮	ND	0.8	0.9	0.8	0.8	0.8	0.7	0.8	0.063	7.9	100
2-氯-5-氯甲基吡啶	ND	0.6	0.6	0.6	0.6	0.7	0.6	0.6	0.041	6.6	75.0
莠去津	ND	0.86	0.92	0.84	0.90	0.89	0.86	0.88	0.030	3.4	110
三唑醇	ND	0.6	0.9	1.0	0.9	1.0	1.0	0.9	0.15	17	113
扑草净	ND	0.98	1.00	0.88	0.89	0.91	0.87	0.92	0.055	6.0	115
三唑酮	ND	1.0	0.9	0.8	0.9	0.9	0.8	0.9	0.075	8.5	113
腐霉利	ND	0.9	0.7	0.8	0.9	0.9	1.0	0.9	0.10	12	113
咪鲜胺	ND	0.7	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.041	6.6	75.0
氟虫腈	ND	0.84	0.89	0.84	0.79	0.79	0.74	0.82	0.052	6.4	103

表 59 液液萃取法海水实际样品中浓度 (8.00 $\mu\text{g/L}$) 加标准确度结果

目标化合物名称	样品测定浓度 ($\mu\text{g/L}$)	加标后测定值 ($\mu\text{g/L}$)						平均值 ($\mu\text{g/L}$)	标准偏差 ($\mu\text{g/L}$)	相对标准偏差 (%)	平均回收率 (%)
		1	2	3	4	5	6				
去异丙基莠去津	ND	7.24	7.45	7.18	7.54	7.26	7.38	7.34	0.14	1.9	91.8
多菌灵	ND	7.3	7.3	7.5	7.5	7.6	7.5	7.5	0.12	1.6	93.8
吡虫啉	ND	7.39	7.33	7.49	7.45	7.66	7.58	7.48	0.12	1.6	93.5
去乙基莠去津	ND	8.0	8.4	7.8	8.2	8.0	7.7	8.0	0.26	3.2	100
啶虫脒	ND	7.50	7.46	7.70	7.59	8.01	7.94	7.70	0.23	3.0	96.3
西玛津	ND	7.37	7.33	7.45	7.41	7.66	7.68	7.48	0.15	2.0	93.5
氰草津	ND	7.38	7.28	7.38	7.38	7.62	7.68	7.45	0.16	2.1	93.1
噻草酮	ND	7.9	7.6	7.6	7.6	7.6	8.2	7.8	0.25	3.2	97.5
2-氯-5-氯甲基吡啶	ND	5.6	6	5.4	6.5	5.7	6.3	5.9	0.43	7.2	73.8
莠去津	ND	7.27	7.22	7.22	7.23	7.42	7.43	7.30	0.10	1.4	91.3
三唑醇	ND	7.2	7.4	7.6	7.8	7.4	7.7	7.5	0.22	3.0	93.8
扑草净	ND	7.42	7.31	7.46	7.48	7.81	7.77	7.54	0.20	2.7	94.3
三唑酮	ND	7.9	7.1	7.7	7.4	8.5	8.2	7.8	0.51	6.6	97.5
腐霉利	ND	8.1	7.6	7.5	8.0	8.0	8.7	8.0	0.43	5.3	100
咪鲜胺	ND	7.3	7.6	7.7	7.6	7.0	7.5	7.5	0.26	3.5	93.8
氟虫腈	ND	7.71	7.78	7.51	7.59	7.84	8.06	7.75	0.19	2.5	96.9

表 60 液液萃取法海水实际样品高浓度 (80.0 $\mu\text{g/L}$) 加标准确度结果

目标化合物名称	样品测定浓度 ($\mu\text{g/L}$)	加标后测定值 ($\mu\text{g/L}$)						平均值 ($\mu\text{g/L}$)	标准偏差 ($\mu\text{g/L}$)	相对标准偏差 (%)	平均回收率 (%)
		1	2	3	4	5	6				
去异丙基莠去津	ND	72.3	71.5	72.9	72.6	75.8	75.9	73.5	1.9	2.6	91.9
多菌灵	ND	72.3	71.1	73.4	72.6	75.4	75.9	73.4	1.9	2.6	91.8
吡虫啉	ND	74.7	74.6	75.5	74.8	78.4	78.2	76.1	1.8	2.4	95.1
去乙基莠去津	ND	76.4	78.1	78.3	76.6	78.5	78.6	77.8	1.0	1.3	97.2
啶虫脒	ND	73.3	72.7	74.1	73.2	77.5	77.1	74.6	2.1	2.8	93.3
西玛津	ND	73.5	73.0	74.5	73.6	77.3	77.2	74.8	1.9	2.6	93.6
氰草津	ND	73.4	73.0	74.3	73.3	77.3	77.2	74.7	2.0	2.6	93.4
噻草酮	ND	74.5	72.9	75.2	74.3	77.2	77.1	75.2	1.7	2.2	94.0
2-氯-5-氯甲基吡啶	ND	55.3	64.8	58.0	59.0	60.5	60.7	59.7	3.2	5.3	74.7
莠去津	ND	73.1	73.0	74.0	73.0	76.7	76.9	74.4	1.9	2.5	93.1
三唑醇	ND	71.2	71.1	71.9	69.4	72.5	74.8	71.8	1.8	2.5	89.8
扑草净	ND	71.8	71.8	73.1	72.7	76.2	76.4	73.7	2.1	2.8	92.1
三唑酮	ND	71.0	70.7	72.3	72.1	78.8	78.4	73.9	3.7	5.0	92.4
腐霉利	ND	72.3	72.2	74.5	73.0	76.0	75.0	73.8	1.6	2.1	92.3
咪鲜胺	ND	72.1	72.6	73.3	72.3	76.0	76.2	73.7	1.9	2.5	92.2
氟虫腈	ND	72.9	72.9	73.7	73.0	76.4	76.2	74.2	1.7	2.3	92.7

表 61 液液萃取法工业废水实际样品低浓度 (0.80 µg/L) 加标准确度结果

目标化合物名称	样品测定浓度 (µg/L)	加标后测定值 (µg/L)						平均值 (µg/L)	标准偏差 (µg/L)	相对标准偏差 (%)	平均回收率 (%)
		1	2	3	4	5	6				
去异丙基莠去津	ND	0.70	0.72	0.70	0.73	0.66	0.70	0.70	0.024	3.4	87.5
多菌灵	ND	0.6	0.7	0.7	0.6	0.9	0.7	0.7	0.11	16	87.5
吡虫啉	0.50	1.16	1.17	1.22	1.19	1.17	1.15	1.18	0.025	2.1	85.0
去乙基莠去津	ND	0.7	0.6	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.034	4.9	87.5
啶虫脒	ND	0.75	0.78	0.72	0.68	0.72	0.74	0.73	0.033	4.5	91.3
西玛津	ND	0.70	0.66	0.76	0.75	0.73	0.70	0.72	0.038	5.3	90.0
氰草津	ND	0.75	0.62	0.68	0.75	0.71	0.70	0.70	0.049	7.0	87.5
噻草酮	ND	0.7	0.7	0.7	0.8	0.6	0.8	0.7	0.085	12	87.5
2-氯-5-氯甲基吡啶	0.6	1.1	1.2	1.2	1.2	1.3	1.2	1.2	0.070	5.8	75.0
莠去津	ND	0.67	0.78	0.68	0.74	0.70	0.63	0.70	0.053	7.6	87.5
三唑醇	ND	0.8	0.8	0.6	0.6	0.8	0.6	0.7	0.093	13	87.5
扑草净	ND	0.78	0.74	0.76	0.79	0.76	0.68	0.75	0.038	5.1	93.8
三唑酮	ND	0.7	0.8	0.9	0.9	0.8	0.9	0.8	0.064	7.7	100
腐霉利	ND	0.7	0.7	0.7	0.8	0.8	0.8	0.7	0.034	4.7	87.5
咪鲜胺	ND	0.9	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.045	5.6	100
氟虫腓	ND	0.76	0.64	0.84	0.72	0.87	0.79	0.77	0.083	11	96.3

表 62 液液萃取法工业废水实际样品中浓度 (8.00 µg/L) 加标准确度结果

目标化合物名称	样品测定浓度 (µg/L)	加标后测定值 (µg/L)						平均值 (µg/L)	标准偏差 (µg/L)	相对标准偏差 (%)	平均回收率 (%)
		1	2	3	4	5	6				
去异丙基莠去津	ND	6.40	6.51	6.90	7.02	7.16	7.36	6.89	0.37	5.4	86.1
多菌灵	ND	6.7	6.4	7.3	7.0	7.0	6.2	6.8	0.44	6.5	85.0
吡虫啉	0.47	7.35	7.58	7.85	7.68	7.51	7.38	7.56	0.19	2.5	88.6
去乙基莠去津	ND	6.5	6.2	7.2	6.9	6.6	6.9	6.7	0.36	5.4	83.8
啶虫脒	ND	6.96	7.13	7.44	7.64	7.10	7.63	7.32	0.29	4.0	91.5
西玛津	ND	6.70	6.64	7.28	7.07	7.11	7.47	7.05	0.32	4.6	88.1
氰草津	ND	7.07	6.80	7.24	7.17	7.10	7.52	7.15	0.24	3.3	89.4
噻草酮	ND	6.9	7.0	7.1	7.4	7.5	7.3	7.2	0.23	3.2	90.0
2-氯-5-氯甲基吡啶	6.2	11.6	12.0	11.1	12.2	12.8	11.7	11.9	0.58	4.9	71.3
莠去津	ND	7.17	6.78	7.37	7.23	7.02	7.52	7.18	0.26	3.6	89.8
三唑醇	ND	6.5	7.0	6.8	6.9	6.6	7.0	6.8	0.21	3.1	85.0
扑草净	ND	6.78	6.47	7.20	7.16	7.08	6.88	6.93	0.28	4.0	86.6
三唑酮	ND	6.6	6.7	7.6	7.0	6.2	8.1	7.0	0.70	10	87.5
腐霉利	ND	8.1	7.9	8.2	8.4	8.4	8.5	8.2	0.26	3.1	103
咪鲜胺	ND	6.9	6.8	7.4	7.3	6.9	7.5	7.1	0.30	4.2	88.8
氟虫腓	ND	6.45	6.66	7.30	7.00	7.15	7.49	7.01	0.39	5.6	87.6

表 63 液液萃取法工业废水实际样品高浓度 (40.0 μg/L) 加标准准确度结果

目标化合物名称	样品测定浓度 (μg/L)	加标后测定值 (μg/L)						平均值 (μg/L)	标准偏差 (μg/L)	相对标准偏差 (%)	平均回收率 (%)
		1	2	3	4	5	6				
去异丙基莠去津	ND	37.6	36.5	36.0	37.0	37.3	37.1	36.9	0.58	1.6	92.3
多菌灵	ND	34.9	33.3	35.3	35.8	36.4	29.7	34.2	2.5	7.2	85.5
吡虫啉	0.46	34.2	34.8	34.1	38.6	37.3	35.8	35.8	1.8	5.1	88.4
去乙基莠去津	ND	37.3	36.2	35.6	36.6	36.3	36.4	36.4	0.55	1.5	91.0
啶虫脒	ND	38.9	37.5	36.5	37.7	38.3	38.0	37.8	0.81	2.1	94.5
西玛津	ND	37.6	36.6	36.6	37.5	37.7	37.3	37.2	0.50	1.3	93.0
氰草津	ND	38.3	37.0	36.4	37.4	37.9	37.6	37.4	0.67	1.8	93.5
噻草酮	ND	37.2	36.2	35.7	36.8	37.1	33.5	36.1	1.4	3.8	90.3
2-氯-5-氯甲基吡啶	33.0	67.0	63.0	56.1	63.3	66.9	58.7	62.5	4.4	7.0	73.8
莠去津	ND	38.0	36.6	36.2	37.5	37.8	37.3	37.2	0.70	1.9	93.0
三唑醇	ND	37.7	35.7	36.1	36.9	37.5	38.3	37.0	0.99	2.7	92.5
扑草净	ND	37.7	36.2	35.7	36.7	37.0	33.1	36.1	1.6	4.5	90.3
三唑酮	ND	36.9	36.1	35.7	37.7	37.5	37.9	37.0	0.90	2.4	92.5
腐霉利	ND	37.3	36.5	35.9	36.9	37.6	36.6	36.8	0.61	1.6	92.0
咪鲜胺	ND	37.4	36.1	35.9	36.8	37.3	35.8	36.6	0.71	1.9	91.5
氟虫腈	ND	37.6	36.1	36.5	37.3	37.1	37.2	37.0	0.56	1.5	92.5

由表 46~表 63 可见, 液液萃取法测定 16 种杂环类农药标准样品的相对误差范围为-25%~0%, 相对标准偏差范围为 0.66%~7.6%; 3 种不同浓度的地表水实际样品加标回收率范围为 75.0%~113%, 相对标准偏差为 1.2%~13%; 3 种不同浓度的地下水实际样品加标回收率范围为 79.2%~108%, 相对标准偏差为 2.4%~16%; 3 种不同浓度的生活污水实际样品加标回收率范围为 70.0%~113%, 相对标准偏差范围为 1.2%~12%; 3 种不同浓度的海水实际样品加标回收率范围为 73.8%~115%, 相对标准偏差范围为 1.3%~17%; 3 种不同浓度的工业废水实际样品加标回收率范围为 71.3%~103%, 相对标准偏差范围为 1.3%~16%。

5.10.3 固相萃取法

5.10.3.1 方法检出限及测定下限

选取不含目标化合物的超纯水空白基质样品, 加入 17 种杂环类农药标准溶液, 加标后各目标化合物浓度为 0.16 μg/L~0.80 μg/L, 按照固相萃取法样品制备及分析步骤做 7 个平行样品, 计算 7 个平行样品结果的标准偏差, 按 HJ 168-2020 中检出限的计算公式得出方法检出限, 测定下限为检出限值的 4 倍, 见表 64。本实验室内的研究表明, 当取样体积为 250 ml, 富集体积为 1.0 ml, 进样体积为 5 μl 时, 固相萃取法测定杂环类农药的方法检出限为 0.05 μg/L~0.3 μg/L, 测定下限为 0.20 μg/L~1.2 μg/L。17 种目标化合物样品浓度在 3.0~5.5 倍计算出的方法检出限范围内, 88%的目标化合物样品浓度在 3~5 倍计算出的方法检出限范围内, 100%的目标化合物样品浓度在 1~10 倍计算出的方法检出限范围内, 检出限测定时加标浓度合理。

表 64 17 种杂环类农药固相萃取法的检出限及测定下限

目标化合物名称	测定值 (µg/L)							平均值 (µg/L)	标准偏差 (µg/L)	t 值	计算的方法检出限 (µg/L)	仪器检出限 (mg/L)	方法检出限 (µg/L)	测定下限 (µg/L)
	1	2	3	4	5	6	7							
2-羟基莠去津	0.176	0.180	0.156	0.160	0.196	0.160	0.184	0.173	0.015	3.143	0.05	0.02	0.05	0.20
去异丙基莠去津	0.204	0.236	0.188	0.196	0.232	0.188	0.220	0.209	0.020	3.143	0.07	0.02	0.07	0.28
多菌灵	0.60	0.62	0.54	0.49	0.62	0.63	0.51	0.57	0.059	3.143	0.2	0.04	0.2	0.8
吡虫啉	0.152	0.168	0.164	0.196	0.160	0.148	0.180	0.167	0.017	3.143	0.06	0.02	0.06	0.24
去乙基莠去津	0.64	0.65	0.59	0.65	0.68	0.72	0.64	0.65	0.041	3.143	0.2	0.05	0.2	0.8
啶虫脒	0.144	0.160	0.168	0.160	0.188	0.172	0.192	0.169	0.017	3.143	0.06	0.02	0.06	0.24
西玛津	0.200	0.212	0.200	0.172	0.172	0.196	0.180	0.190	0.016	3.143	0.05	0.02	0.05	0.20
氰草津	0.164	0.188	0.216	0.160	0.188	0.192	0.192	0.186	0.019	3.143	0.06	0.02	0.06	0.24
噻草酮	0.74	0.93	0.72	0.77	0.86	0.76	0.87	0.81	0.080	3.143	0.3	0.04	0.3	1.2
2-氯-5-氯甲基吡啶	0.70	0.70	0.71	0.73	0.84	0.74	0.84	0.75	0.061	3.143	0.2	0.06	0.2	0.8
莠去津	0.164	0.176	0.152	0.164	0.192	0.164	0.180	0.170	0.013	3.143	0.05	0.02	0.05	0.20
三唑醇	0.96	0.86	0.92	0.98	0.81	0.94	0.96	0.92	0.060	3.143	0.2	0.08	0.2	0.8
扑草净	0.180	0.144	0.176	0.164	0.140	0.148	0.148	0.157	0.016	3.143	0.06	0.03	0.06	0.24
三唑酮	0.94	0.84	0.96	0.86	1.01	0.96	0.90	0.92	0.061	3.143	0.2	0.1	0.2	0.8
腐霉利	0.94	0.87	0.83	0.93	0.80	0.86	0.86	0.87	0.049	3.143	0.2	0.04	0.2	0.8
咪鲜胺	0.41	0.39	0.33	0.31	0.33	0.38	0.34	0.36	0.037	3.143	0.2	0.04	0.2	0.8
氟虫腈	0.61	0.64	0.54	0.54	0.57	0.60	0.56	0.58	0.038	3.143	0.2	0.04	0.2	0.8

5.10.3.2 方法的准确度（精密度和正确度）

向超纯水空白基质样品、地表水实际样品、地下水实际样品和海水实际样品中添加杂环类农药标准溶液，使终浓度分别为 0.80 µg/L、8.00 µg/L 和 80.0 µg/L，按照固相萃取法样品分析的全部步骤进行处理和测定，重复 6 次平行试验，分别计算不同浓度样品的平均值、相对标准偏差、相对误差和加标回收率。实验结果见表 65~表 76。

表 65 固相萃取法低浓度标准样品 (0.80 µg/L) 准确度结果

目标化合物名称	测定值 (µg/L)						平均值 (µg/L)	标准偏差 (µg/L)	相对标准偏差 (%)	相对误差 (%)
	1	2	3	4	5	6				
2-羟基莠去津	0.83	0.90	0.77	0.75	0.80	0.80	0.81	0.053	6.5	1.3
去异丙基莠去津	0.88	0.84	0.78	0.84	0.80	0.86	0.83	0.037	4.5	3.7
多菌灵	0.8	0.7	0.7	0.8	0.7	0.9	0.8	0.064	8.2	0
吡虫啉	0.90	0.89	0.88	0.84	0.83	0.86	0.87	0.028	3.2	8.7
去乙基莠去津	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.037	4.1	13
啶虫脒	0.90	0.92	0.81	0.89	0.91	0.88	0.89	0.039	4.4	11
西玛津	1.02	0.95	0.94	1.00	0.90	0.96	0.96	0.043	4.5	20
氰草津	0.97	0.89	0.83	0.97	0.84	0.93	0.91	0.062	6.8	14

目标化合物名称	测定值 (µg/L)						平均值 (µg/L)	标准偏差 (µg/L)	相对标准偏差 (%)	相对误差 (%)
	1	2	3	4	5	6				
噻草酮	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.025	3.1	0
2-氯-5-氯甲基吡啶	0.7	0.5	0.5	0.5	0.5	0.7	0.6	0.11	19	-25
莠去津	0.92	0.84	0.87	0.90	0.84	0.90	0.88	0.034	3.8	10
三唑醇	0.8	0.9	0.9	0.9	0.8	0.9	0.9	0.043	5.0	13
扑草净	0.84	0.82	0.82	0.86	0.86	0.87	0.85	0.022	2.6	6.2
三唑酮	1.0	1.1	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	0.038	3.8	25
腐霉利	0.8	0.8	0.8	0.8	0.7	0.8	0.8	0.049	6.3	0
咪鲜胺	0.8	0.7	0.7	0.7	0.7	0.8	0.7	0.065	8.9	-13
氟虫腓	0.9	0.8	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.035	4.0	13

表 66 固相萃取法中浓度标准样品 (8.00 µg/L) 准确度结果

目标化合物名称	测定值 (µg/L)						平均值 (µg/L)	标准偏差 (µg/L)	相对标准偏差 (%)	相对误差 (%)
	1	2	3	4	5	6				
2-羟基莠去津	8.36	8.56	8.24	8.52	8.36	8.08	8.35	0.18	2.1	4.4
去异丙基莠去津	8.84	8.96	9.24	9.12	8.64	9.32	9.02	0.26	2.8	13
多菌灵	8.9	8.7	8.2	8.7	8.1	8.1	8.4	0.36	4.2	5.0
吡虫啉	8.80	8.84	9.12	8.88	8.76	8.72	8.85	0.14	1.6	11
去乙基莠去津	9.2	9.2	9.7	9.2	9.1	9.2	9.2	0.22	2.4	15
啶虫脒	9.00	8.88	9.20	8.96	8.80	8.80	8.94	0.15	1.7	12
西玛津	9.04	8.96	9.36	9.08	8.96	8.84	9.04	0.18	2.0	13
氰草津	9.20	9.12	9.56	9.16	9.00	9.04	9.18	0.20	2.2	15
噻草酮	9.0	8.9	9.3	8.9	8.8	8.9	8.9	0.18	2.0	11
2-氯-5-氯甲基吡啶	7.2	7.6	7.4	7.7	7.1	7.6	7.4	0.25	3.3	-7.5
莠去津	8.88	8.84	9.24	8.96	8.72	8.80	8.91	0.18	2.0	11
三唑醇	9.4	9.2	9.8	9.5	9.1	9.4	9.4	0.24	2.5	18
扑草净	8.60	8.52	8.76	8.60	8.44	8.24	8.53	0.18	2.1	6.6
三唑酮	8.7	9.0	9.0	8.9	8.7	8.7	8.8	0.16	1.8	10
腐霉利	8.7	8.8	9.2	8.8	8.8	8.4	8.8	0.26	2.9	10
咪鲜胺	7.9	7.9	7.5	8.0	7.6	7.2	7.7	0.30	3.9	-3.8
氟虫腓	8.8	8.6	8.8	8.8	8.6	8.3	8.7	0.21	2.4	8.7

表 67 固相萃取法高浓度标准样品 (80.0 µg/L) 准确度结果

目标化合物名称	测定值 (µg/L)						平均值 (µg/L)	标准偏差 (µg/L)	相对标准偏差 (%)	相对误差 (%)
	1	2	3	4	5	6				
2-羟基莠去津	70.8	72.4	72.8	71.6	72.8	74.4	72.5	1.2	1.7	-9.4
去异丙基莠去津	75.6	77.6	78.4	76.4	76.4	79.2	77.3	1.4	1.8	-3.4
多菌灵	77.6	79.6	80.4	78.4	78.4	80.8	79.2	1.3	1.6	-1.0
吡虫啉	76.0	77.6	78.8	76.4	76.4	78.8	77.3	1.3	1.6	-3.4

目标化合物名称	测定值 (µg/L)						平均值 (µg/L)	标准偏差 (µg/L)	相对标准 偏差 (%)	相对误差 (%)
	1	2	3	4	5	6				
去乙基莠去津	78.8	80.8	81.6	79.2	79.6	81.2	80.2	1.2	1.4	0.25
啶虫脒	76.0	78.0	78.8	76.4	77.2	78.8	77.5	1.2	1.5	-3.1
西玛津	78.8	80.4	82.0	78.8	79.6	81.2	80.1	1.3	1.6	0.12
氰草津	77.6	79.2	80.8	77.6	78.4	80.4	79.0	1.4	1.7	-1.3
噻草酮	76.4	78.4	79.2	76.8	76.8	79.2	77.8	1.3	1.7	-2.8
2-氯-5-氯甲基吡啶	70.4	69.6	69.6	66.8	71.6	70.0	69.7	1.6	2.3	-13
莠去津	76.8	78.8	79.6	77.2	77.6	79.6	78.3	1.2	1.6	-2.1
三唑醇	77.2	78.4	79.6	77.2	78.0	79.2	78.3	1.0	1.3	-2.1
扑草净	76.0	77.2	78.0	75.6	76.0	78.0	76.8	1.1	1.4	-4.0
三唑酮	76.4	78.0	79.2	76.8	76.4	78.8	77.6	1.2	1.6	-3.0
腐霉利	54.0	82.8	62.4	78.8	76.8	80.4	72.5	12	16	-9.4
咪鲜胺	67.6	74.8	69.2	71.6	72.8	74.8	71.8	2.9	4.1	-10
氟虫腓	66.8	77.2	64.4	74.0	73.6	76.0	72.0	5.2	7.2	-10

表 68 固相萃取法地表水实际样品低浓度 (0.80 µg/L) 加标准确度结果

目标化合物名称	样品测定浓度 (µg/L)	加标后测定值 (µg/L)						平均值 (µg/L)	标准偏差 (µg/L)	相对标准 偏差 (%)	平均回 收率 (%)
		1	2	3	4	5	6				
2-羟基莠去津	ND	0.94	0.91	0.92	0.95	0.88	0.94	0.92	0.026	2.8	115
去异丙基莠去津	ND	0.90	0.82	0.82	0.81	0.76	0.87	0.83	0.049	5.9	104
多菌灵	ND	0.9	0.8	0.9	0.8	0.8	0.9	0.8	0.068	8.1	100
吡虫啉	ND	0.88	0.83	0.89	0.84	0.78	0.91	0.86	0.048	5.6	108
去乙基莠去津	ND	0.7	0.7	0.8	0.8	0.9	0.9	0.8	0.093	12	100
啶虫脒	ND	0.90	0.88	0.94	0.90	0.86	0.89	0.90	0.027	3.0	113
西玛津	ND	0.90	0.92	0.92	0.91	0.85	0.91	0.90	0.026	2.9	113
氰草津	ND	0.90	0.88	0.88	0.88	0.86	0.89	0.88	0.013	1.5	110
噻草酮	ND	0.8	0.8	0.8	0.9	0.8	0.8	0.8	0.045	5.4	100
2-氯-5-氯甲基吡啶	ND	0.7	0.6	0.8	0.7	0.6	0.7	0.7	0.048	7.0	87.5
莠去津	ND	0.92	0.92	0.95	0.92	0.85	0.96	0.92	0.038	4.2	115
三唑醇	ND	0.9	0.9	0.9	0.8	0.9	1.0	0.9	0.054	6.0	113
扑草净	ND	0.90	0.86	0.91	0.90	0.87	0.92	0.89	0.023	2.6	111
三唑酮	ND	0.9	1.0	1.0	1.1	1.1	1.1	1.0	0.062	6.0	125
腐霉利	ND	0.9	0.9	0.9	0.8	0.8	0.9	0.8	0.062	7.4	100
咪鲜胺	ND	0.9	0.9	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.060	7.4	100
氟虫腓	ND	0.9	0.9	1.0	0.9	0.8	0.9	0.9	0.068	7.7	113

表 69 固相萃取法地表水实际样品中浓度 (8.00 µg/L) 加标准准确度结果

目标化合物名称	样品测定浓度 (µg/L)	加标后测定值 (µg/L)						平均值 (µg/L)	标准偏差 (µg/L)	相对标准偏差 (%)	平均回收率 (%)
		1	2	3	4	5	6				
2-羟基莠去津	ND	8.68	8.40	8.76	8.24	8.48	8.40	8.49	0.19	2.3	106
去异丙基莠去津	ND	8.96	8.92	9.20	8.84	9.08	8.76	8.96	0.16	1.8	112
多菌灵	ND	8.8	8.8	9.2	8.3	8.8	8.6	8.7	0.32	3.6	109
吡虫啉	ND	8.80	8.92	9.00	8.68	8.92	8.60	8.82	0.16	1.8	110
去乙基莠去津	ND	8.8	9.0	9.3	8.6	8.9	9.0	8.9	0.23	2.6	111
啶虫脒	ND	9.00	8.84	9.00	8.52	8.72	8.80	8.81	0.18	2.1	110
西玛津	ND	9.32	9.00	9.20	8.64	8.80	8.80	8.96	0.26	2.9	112
氰草津	ND	8.96	8.92	9.12	8.68	8.84	8.88	8.90	0.14	1.6	111
噻草酮	ND	8.8	8.8	9.0	8.5	8.7	8.7	8.8	0.16	1.8	110
2-氯-5-氯甲基吡啶	ND	6.1	5.8	7.3	7.3	6.5	6.4	6.6	0.62	9.4	82.5
莠去津	ND	8.92	8.84	9.04	8.60	8.76	8.84	8.83	0.15	1.7	110
三唑醇	ND	8.8	8.9	9.0	8.2	8.3	8.7	8.6	0.31	3.6	108
扑草净	ND	8.68	8.60	8.92	8.32	8.60	8.56	8.61	0.19	2.2	108
三唑酮	ND	8.8	8.7	9.2	8.4	8.7	8.6	8.7	0.29	3.4	109
腐霉利	ND	7.9	8.5	8.5	8.4	8.5	8.5	8.4	0.23	2.7	105
咪鲜胺	ND	8.0	8.5	8.8	8.4	8.6	8.4	8.4	0.26	3.1	105
氟虫腓	ND	8.9	8.8	8.7	8.4	8.6	8.5	8.7	0.19	2.2	109

表 70 固相萃取法地表水实际样品高浓度 (80.0 µg/L) 加标准准确度结果

目标化合物名称	样品测定浓度 (µg/L)	加标后测定值 (µg/L)						平均值 (µg/L)	标准偏差 (µg/L)	相对标准偏差 (%)	平均回收率 (%)
		1	2	3	4	5	6				
2-羟基莠去津	ND	74.4	73.2	79.2	74.4	73.6	73.6	74.7	2.2	3.0	93.4
去异丙基莠去津	ND	77.6	77.6	82.8	79.2	78.4	78.4	79.0	2.0	2.5	98.8
多菌灵	ND	72.4	78.4	77.6	74.0	79.2	79.2	76.8	2.9	3.8	96.0
吡虫啉	ND	79.6	76.8	82.0	78.4	77.6	77.2	78.6	1.9	2.5	98.3
去乙基莠去津	ND	79.2	79.2	82.8	78.8	78.4	78.0	79.4	1.7	2.2	99.3
啶虫脒	ND	76.4	77.2	82.0	78.4	78.0	77.2	78.2	2.0	2.5	97.8
西玛津	ND	74.8	79.6	80.0	76.4	75.6	75.6	77.0	2.2	2.9	96.3
氰草津	ND	76.4	78.8	80.8	78.4	77.6	77.6	78.3	1.5	1.9	97.9
噻草酮	ND	75.6	77.2	80.8	77.6	76.8	76.8	77.5	1.8	2.3	96.9
2-氯-5-氯甲基吡啶	ND	58.4	64.0	63.6	56.4	60.0	55.6	59.7	3.6	6.0	74.6
莠去津	ND	76.0	77.2	81.6	78.0	77.2	77.2	77.9	1.9	2.5	97.4
三唑醇	ND	76.8	77.6	82.0	79.2	78.4	77.6	78.6	1.9	2.4	98.3
扑草净	ND	74.8	75.6	80.8	77.2	76.0	76.0	76.7	2.1	2.8	95.9
三唑酮	ND	75.6	76.4	80.8	77.2	76.4	76.0	77.1	1.9	2.5	96.4
腐霉利	ND	79.6	83.2	85.6	79.6	81.2	80.4	81.6	2.4	2.9	102.0
咪鲜胺	ND	73.2	74.8	76.8	72.4	72.4	71.2	73.5	2.0	2.7	91.9
氟虫腓	ND	75.6	77.2	79.6	74.8	76.0	76.0	76.5	1.7	2.2	95.6

表 71 固相萃取法地下水实际样品低浓度 (0.80 µg/L) 加标准准确度结果

目标化合物名称	样品测定浓度 (µg/L)	加标后测定值 (µg/L)						平均值 (µg/L)	标准偏差 (µg/L)	相对标准偏差 (%)	平均回收率 (%)
		1	2	3	4	5	6				
2-羟基莠去津	ND	0.57	0.72	0.75	0.78	0.60	0.67	0.68	0.084	12	85.2
去异丙基莠去津	ND	0.81	0.84	0.82	0.92	0.77	0.85	0.84	0.050	6.0	104
多菌灵	ND	0.6	0.7	0.7	0.8	0.6	0.7	0.7	0.075	11	85.4
吡虫啉	ND	0.75	0.80	0.77	0.84	0.76	0.72	0.77	0.042	5.4	96.7
去乙基莠去津	ND	0.8	0.8	0.8	0.9	0.8	0.7	0.8	0.063	7.9	100
啶虫脒	ND	0.79	0.82	0.80	0.85	0.79	0.78	0.81	0.026	3.2	101
西玛津	ND	0.75	0.81	0.79	0.86	0.78	0.81	0.80	0.037	4.6	100
氰草津	ND	0.80	0.86	0.87	0.88	0.82	0.85	0.85	0.031	3.6	106
噻草酮	ND	0.9	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.041	5.0	102
2-氯-5-氯甲基吡啶	ND	0.7	0.8	0.7	0.9	0.8	0.7	0.8	0.082	11	95.8
莠去津	ND	0.71	0.70	0.62	0.64	0.60	0.78	0.68	0.067	10	84.4
三唑醇	ND	0.8	0.8	0.7	0.7	0.6	0.8	0.7	0.082	11	91.7
扑草净	ND	0.76	0.87	0.83	0.79	0.70	0.75	0.78	0.061	7.7	97.9
三唑酮	ND	0.8	0.8	1.0	1.1	1.0	0.8	0.92	0.133	14	115
腐霉利	ND	0.8	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.041	5.7	89.6
咪鲜胺	ND	0.7	0.7	0.7	0.8	0.8	0.8	0.8	0.055	7.3	93.8
氟虫腓	ND	0.8	0.8	0.8	0.7	0.8	0.8	0.8	0.041	5.2	97.9

表 72 固相萃取法地下水实际样品中浓度 (8.00 µg/L) 加标准准确度结果

目标化合物名称	样品测定浓度 (µg/L)	加标后测定值 (µg/L)						平均值 (µg/L)	标准偏差 (µg/L)	相对标准偏差 (%)	平均回收率 (%)
		1	2	3	4	5	6				
2-羟基莠去津	ND	7.58	7.60	7.99	8.02	7.70	8.34	7.87	0.30	3.8	98.4
去异丙基莠去津	ND	7.80	7.77	7.73	7.49	7.93	8.55	7.88	0.36	4.6	98.5
多菌灵	ND	7.7	7.6	7.7	7.3	7.7	8.4	7.7	0.36	4.7	96.7
吡虫啉	ND	7.84	7.76	7.74	7.48	7.87	8.53	7.87	0.35	4.5	98.4
去乙基莠去津	ND	7.8	7.8	7.7	7.5	7.9	8.5	7.9	0.34	4.3	98.3
啶虫脒	ND	7.83	7.73	7.77	7.48	7.87	8.49	7.86	0.34	4.3	98.3
西玛津	ND	7.77	7.72	7.64	7.29	7.68	8.33	7.74	0.34	4.3	96.7
氰草津	ND	7.72	7.71	7.59	7.23	7.57	8.27	7.68	0.34	4.4	96.0
噻草酮	ND	7.7	7.6	7.7	7.5	7.8	8.3	7.8	0.28	3.6	97.1
2-氯-5-氯甲基吡啶	ND	6.9	7.3	6.7	7.3	7.2	7.8	7.2	0.38	5.3	90.0
莠去津	ND	7.63	7.56	7.76	7.44	7.92	8.35	7.78	0.33	4.2	97.2
三唑醇	ND	8.2	7.6	7.9	7.6	7.7	8.3	7.9	0.31	3.9	98.5
扑草净	ND	7.70	7.59	7.61	7.35	7.72	8.37	7.72	0.34	4.4	96.5
三唑酮	ND	7.8	7.8	7.9	7.7	7.8	8.6	7.9	0.33	4.2	99.2
腐霉利	ND	8.1	7.5	7.2	7.4	7.3	8.4	7.7	0.48	6.3	95.6
咪鲜胺	ND	7.8	7.3	7.3	6.2	7.7	8.1	7.4	0.66	9.0	92.5
氟虫腓	ND	7.8	7.4	7.5	7.5	7.8	8.5	7.8	0.40	5.2	96.9

表 73 固相萃取法地下水实际样品高浓度 (80.0 µg/L) 加标准确度结果

目标化合物名称	样品测定浓度 (µg/L)	加标后测定值 (µg/L)						平均值 (µg/L)	标准偏差 (µg/L)	相对标准偏差 (%)	平均回收率 (%)
		1	2	3	4	5	6				
2-羟基莠去津	ND	74.6	76.3	62.8	78.2	76.3	83.7	75.3	6.9	9.2	94.1
去异丙基莠去津	ND	77.9	78.1	77.6	74.4	79.0	86.0	78.8	3.8	4.9	98.5
多菌灵	ND	75.7	76.2	75.7	71.9	77.0	84.1	76.8	4.0	5.2	96.0
吡虫啉	ND	77.0	77.4	76.6	73.5	78.1	85.0	77.9	3.8	4.9	97.4
去乙基莠去津	ND	77.2	77.7	76.6	73.9	76.8	85.4	77.9	3.9	5.0	97.4
啶虫脒	ND	77.3	77.7	77.0	73.9	78.4	85.3	78.3	3.8	4.8	97.8
西玛津	ND	77.9	78.5	77.0	74.6	79.0	85.9	78.8	3.8	4.8	98.5
氰草津	ND	78.5	79.2	77.4	75.2	79.5	86.5	79.4	3.8	4.8	99.2
噻草酮	ND	77.1	77.8	76.2	73.7	77.9	84.9	77.9	3.7	4.8	97.4
2-氯-5-氯甲基吡啶	ND	70.2	72.8	66.0	70.6	71.9	79.4	71.8	4.4	6.1	89.8
莠去津	ND	76.9	77.3	76.4	73.6	77.8	84.7	77.8	3.7	4.8	97.2
三唑醇	ND	77.1	77.8	76.9	73.7	78.1	84.8	78.1	3.7	4.7	97.6
扑草净	ND	76.0	76.1	75.0	72.6	76.5	83.5	76.6	3.7	4.8	95.8
三唑酮	ND	76.9	77.0	76.2	73.1	77.3	84.4	77.5	3.7	4.8	96.9
腐霉利	ND	89.6	90.0	88.0	83.7	90.4	96.9	89.8	4.3	4.8	112
咪鲜胺	ND	75.4	75.4	73.8	62.8	73.8	82.7	74.0	6.4	8.7	92.5
氟虫腈	ND	76.6	75.0	74.9	72.7	76.7	83.8	76.6	3.8	5.0	95.8

表 74 固相萃取法海水实际样品低浓度 (0.80 µg/L) 加标准确度结果

目标化合物名称	样品测定浓度 (µg/L)	加标后测定值 (µg/L)						平均值 (µg/L)	标准偏差 (µg/L)	相对标准偏差 (%)	平均回收率 (%)
		1	2	3	4	5	6				
2-羟基莠去津	ND	0.77	0.86	0.9	0.76	0.77	0.82	0.81	0.057	7.1	101
去异丙基莠去津	ND	0.73	0.71	0.75	0.73	0.74	0.74	0.73	0.014	1.9	91.3
多菌灵	ND	0.7	0.7	0.8	0.8	0.7	0.8	0.8	0.055	6.8	100
吡虫啉	ND	0.67	0.69	0.73	0.69	0.72	0.73	0.71	0.025	3.5	88.8
去乙基莠去津	ND	0.7	0.9	0.7	0.7	0.6	0.6	0.7	0.11	16	87.5
啶虫脒	ND	0.71	0.73	0.77	0.76	0.73	0.76	0.74	0.023	3.2	92.5
西玛津	ND	0.73	0.75	0.76	0.77	0.75	0.76	0.75	0.014	1.8	93.8
氰草津	ND	0.68	0.69	0.73	0.80	0.68	0.79	0.73	0.055	7.5	91.3
噻草酮	ND	0.8	0.8	0.9	0.8	0.8	0.9	0.8	0.052	6.5	100
2-氯-5-氯甲基吡啶	ND	0.6	0.6	0.6	0.7	0.6	0.7	0.6	0.052	8.6	75.0
莠去津	ND	0.70	0.73	0.79	0.8	0.81	0.72	0.76	0.047	6.2	95.0
三唑醇	ND	0.8	0.7	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.041	5.1	100
扑草净	ND	0.68	0.75	0.75	0.97	0.73	0.99	0.81	0.13	16	101
三唑酮	ND	0.7	0.8	0.7	0.6	0.6	0.7	0.7	0.075	11	87.5
腐霉利	ND	0.8	0.7	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.041	5.1	100
咪鲜胺	ND	0.6	0.6	0.7	0.6	0.5	0.6	0.6	0.063	11	75.0
氟虫腈	ND	0.6	0.7	0.6	0.7	0.7	0.7	0.7	0.052	7.4	87.5

表 75 固相萃取法海水实际样品中浓度 (8.00 µg/L) 加标准准确度结果

目标化合物名称	样品测定浓度 (µg/L)	加标后测定值 (µg/L)						平均值 (µg/L)	标准偏差 (µg/L)	相对标准偏差 (%)	平均回收率 (%)
		1	2	3	4	5	6				
2-羟基莠去津	ND	7.44	7.48	7.24	7.39	7.29	7.70	7.42	0.16	2.2	92.8
去异丙基莠去津	ND	7.84	7.97	7.60	7.88	7.83	7.87	7.83	0.12	1.6	97.9
多菌灵	ND	7.8	7.9	7.5	7.7	7.7	7.8	7.7	0.14	1.8	96.3
吡虫啉	ND	7.86	8.14	7.72	7.98	7.93	8.03	7.94	0.14	1.8	99.3
去乙基莠去津	ND	9.0	9.0	8.4	8.8	7.4	7.1	8.3	0.84	10	104
啶虫脒	ND	7.97	7.98	7.54	7.90	8.13	7.74	7.88	0.21	2.6	98.5
西玛津	ND	7.68	7.83	7.48	7.78	7.74	7.82	7.72	0.13	1.7	96.5
氰草津	ND	7.82	7.97	7.53	7.81	7.89	7.84	7.81	0.15	1.9	97.6
噻草酮	ND	7.5	7.5	7.8	7.9	7.6	7.6	7.7	0.16	2.1	96.3
2-氯-5-氯甲基吡啶	ND	6.6	7.5	6.7	5.8	5.5	5.9	6.3	0.74	12	78.8
莠去津	ND	7.60	7.86	7.59	7.76	7.67	7.76	7.71	0.11	1.4	96.4
三唑醇	ND	6.7	6.6	6.6	6.6	6.8	6.6	6.7	0.084	1.2	83.8
扑草净	ND	7.69	7.94	7.39	7.82	7.73	7.78	7.73	0.19	2.4	96.6
三唑酮	ND	7.8	8.3	7.3	8.1	8.0	7.6	7.9	0.36	4.6	98.8
腐霉利	ND	8.0	7.5	8.5	9.2	9.4	8.4	8.5	0.72	8.4	106
咪鲜胺	ND	6.9	7.3	6.8	6.9	6.8	7.1	7.0	0.20	2.8	87.5
氟虫腓	ND	7.3	7.5	7.1	7.3	7.3	7.5	7.3	0.15	2.1	91.3

表 76 固相萃取法海水实际样品高浓度 (80.0 µg/L) 加标准准确度结果

目标化合物名称	样品测定浓度 (µg/L)	加标后测定值 (µg/L)						平均值 (µg/L)	标准偏差 (µg/L)	相对标准偏差 (%)	平均回收率 (%)
		1	2	3	4	5	6				
2-羟基莠去津	ND	74.8	75.3	71.7	70.3	73.6	75.7	73.6	2.1	2.9	92.0
去异丙基莠去津	ND	77.4	77.9	74.7	73.9	77.2	76.0	76.2	1.6	2.1	95.2
多菌灵	ND	75.5	76.5	73.7	72.2	74.9	75.7	74.8	1.5	2.0	93.4
吡虫啉	ND	76.7	77.8	74.8	74.0	77.3	77.0	76.2	1.5	2.0	95.3
去乙基莠去津	ND	80.7	81.3	77.7	76.8	92.6	78.1	81.2	5.9	7.2	102
啶虫脒	ND	80.3	78.8	75.8	79.5	76.7	77.4	78.1	1.7	2.2	97.6
西玛津	ND	76.7	77.4	75.6	73.7	76.6	76.6	76.1	1.3	1.7	95.1
氰草津	ND	79.8	78.5	76.1	74.1	77.3	76.9	77.1	2.0	2.5	96.4
噻草酮	ND	78.4	77.5	75.9	74.6	77.2	77.3	76.8	1.4	1.8	96.0
2-氯-5-氯甲基吡啶	ND	64.6	64.0	60.0	54.7	59.2	60.3	60.5	3.6	6.0	75.6
莠去津	ND	78.1	77.4	75.0	73.4	76.8	76.4	76.2	1.7	2.2	95.2
三唑醇	ND	82.8	78.0	73.2	73.6	75.6	75.7	76.5	3.5	4.6	95.6
扑草净	ND	75.9	76.9	74.1	72.7	76.2	76.1	75.3	1.6	2.1	94.1
三唑酮	ND	75.7	77.7	74.1	73.1	77.1	76.2	75.6	1.8	2.3	94.6
腐霉利	ND	92.4	91.3	89.0	87.9	87.9	89.8	89.7	1.8	2.1	112
咪鲜胺	ND	67.8	71.5	67.5	67.2	65.7	71.5	68.5	2.4	3.5	85.7
氟虫腓	ND	71.2	71.1	70.6	68.1	71.4	72.6	70.8	1.5	2.1	88.5

由表 65~表 76 可见，固相萃取法测定 17 种杂环类农药标准样品的相对误差范围为-25%~25%，相对标准偏差范围为 1.3%~19%；3 种不同浓度的地表水实际样品加标回收率范围为 74.6%~125%，相对标准偏差范围为 1.5%~12%；3 种不同浓度的地表水实际样品加标回收率范围为 84.4%~115%，相对标准偏差范围为 3.6%~14%；3 种不同浓度的海水实际样品加标回收率范围为 75.0%~112%，相对标准偏差范围为 1.2%~16%。

6 方法比对

依照《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ 168-2020）的要求进行方法比对。

6.1 方法比对方案

6.1.1 选取的比对方法情况

关于杂环类农药的国内标准分析方法有：《水质 阿特拉津的测定 高效液相色谱法》（HJ 587-2010）、《水质 阿特拉津的测定 气相色谱法》（HJ 754-2015）、《生活饮用水标准检验方法 农药指标》（GB/T 5750.9-2006）、《水质 阿特拉津的测定 固相萃取-高效液相色谱法》（SL 761-2018）、《水产养殖环境中扑草净的测定 气相色谱法》（SC/T 9412-2014）、《水中除草剂残留测定 液相色谱/质谱法》（GB/T 21925-2008）和《饮用水中 450 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 23214-2008）。将以上各标准方法与 HJ 168-2020 方法比对标准的选择原则一一对比，如表 77 所示。公认的经典、正确度高、干扰少、选择性强的环境监测分析方法标准为 HJ 587-2010、HJ 754-2015、GB/T 5750.9-2006，其中与本标准方法技术原理相近的方法标准只有 HJ 587-2010 和 GB/T 5750.9-2006，这 2 个标准等效使用，因此选择 HJ 587-2010 作为地表水和地下水环境介质的比对方法。新方法标准适用的环境介质多于比对方法标准，还应再选择 1 个包含生活污水和工业废水环境介质的标准进行比对，故选择 HJ 754-2015。GB/T 21925-2008 使用液相色谱-质谱法测定，液相色谱-质谱仪在环境监测系统使用很少；GB/T 23214-2008 是为 450 种农药及化学品测定而设计的液相色谱-串联质谱法，标准技术内容过于宽泛，缺乏正确度数据以及必要的质量保证和质量控制措施，且样品提取步骤并非环境监测系统常用的技术手段；SL 761-2018 和 SC/T 9412-2014 分别为水利部门和水产养殖部门行业标准，在环境监测系统使用很少，因此这些标准未选作比对标准。

表 77 方法比对标准的选择比较情况

序号	HJ 168-2020 方法比对标准的选择原则	符合原则的标准	
1	公认的经典方法标准	HJ 587-2010、HJ 754-2015、GB/T 5750.9-2006	
2	相关生态环境质量标准、生态环境风险管控标准、污染物排放标准已引用的方法标准	GB/T 5750.9-2006	
3	正确度高、干扰少、选择性强的环境监测分析方法标准	HJ 587-2010、HJ 754-2015、GB/T 5750.9-2006	
4	技术原理相近的方法标准	HJ 587-2010、GB/T 5750.9-2006、SL 761-2018	
5	适用环境介质一致	地表水、地下水、生活饮用水及水源水	HJ 587-2010、HJ 754-2015、GB/T 5750.9-2006、SL 761-2018、GB/T 21925-2008、GB/T 23214-2008

序号	HJ 168-2020 方法比对标准的选择原则	符合原则的标准	
		生活污水	HJ 754-2015
		工业废水	HJ 754-2015
		海水	无

HJ 587-2010 采用液液萃取/高效液相色谱法测定水质中阿特拉津（又名莠去津），适用于地表水和地下水，检出限为 0.08 $\mu\text{g/L}$ ，与本标准分析步骤的区别主要是：（1）液液萃取条件不同：HJ 587-2010 氯化钠添加量为 100 ml 水样添加 5 g、萃取剂用量为 100 ml 水样加入 20 ml 二氯甲烷、萃取次数为 2 次，而本标准氯化钠添加量为 250 ml 水样添加 75 g、萃取剂用量为 250 ml 水样加入 90 ml 二氯甲烷、萃取次数为 3 次；（2）高效液相色谱分析条件不同：HJ 587-2010 色谱柱长为 200 mm、流动相为二元流动相甲醇/水比例为 70/30 (V/V) 的等度洗脱、流速为 0.8 ml/min、检测波长为 225 nm、柱温为 40 $^{\circ}\text{C}$ 、进样量为 10 μl 、试样溶剂为甲醇，而本标准色谱柱长为 150 mm、流动相为三元流动相水/含 0.01%乙酸的甲醇溶液/乙腈的梯度洗脱、流速为 1.0 ml/min、检测波长为 222 nm、柱温为 35 $^{\circ}\text{C}$ 、进样量为 5 μl 、试样溶剂为乙腈。

HJ 754-2015 采用液液萃取/气相色谱法测定水质中阿特拉津（又名莠去津），适用于地表水、地下水、生活污水和工业废水，检出限为 0.2 $\mu\text{g/L}$ ，与本标准分析步骤的区别主要是：（1）液液萃取条件不同：HJ 754-2015 氯化钠添加量为 100 ml 水样添加 5 g、萃取剂用量为 100 ml 水样加入 20 ml 二氯甲烷、萃取次数为 2 次，而本标准氯化钠添加量为 250 ml 水样添加 75 g、萃取剂用量为 250 ml 水样加入 90 ml 二氯甲烷、萃取次数为 3 次；（2）净化条件不同：HJ 754-2015 用 10 ml 体积比为 9:1 的正己烷-乙酸乙酯混合溶液洗脱，而本标准用体积比为 85:15、77:23 和 60:40 的正己烷-丙酮混合溶液各 10 ml 分级洗脱；（3）分析方法不同：HJ 754-2015 采用气相色谱法-氮磷检测器测定，而本标准采用高效液相色谱法-紫外检测器测定。

综上所述，确定选取《水质 阿特拉津的测定 高效液相色谱法》（HJ 587-2010）和《水质 阿特拉津的测定 气相色谱法》（HJ 754-2015）开展方法比对，如表 78 所示。

表 78 方法比对标准选用情况

目标化合物	环境介质	比对方方法
莠去津（阿特拉津）	地表水	《水质 阿特拉津的测定 高效液相色谱法》（HJ 587-2010）
	地下水	
莠去津（阿特拉津）	生活污水	《水质 阿特拉津的测定 气相色谱法》（HJ 754-2015）
	工业废水	

6.1.2 开展方法比对的实际样品基本情况

按照《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ 168-2020）的要求，采集地表水、地下水、生活污水和工业废水 4 类环境介质实际样品开展方法比对。方法比对地表水实际样品采于地表水监测断面湘江猴子石断面；地下水实际样品采于国家地下水考核监测点位白沙井点位；生活污水实际样品采于湘潭市污水处理厂出口；工业废水分别采于浙江某农化厂和扬州某农化厂处理

设施前的废水。在上述实际水样中，浙江某农化厂工业废水样品检出莠去津，其余水样均未检出莠去津。

6.2 方法比对过程及结论

6.2.1 方法比对试验数据汇总统计

地表水和地下水样品采用本标准与《水质 阿特拉津的测定 高效液相色谱法》（HJ 587-2010）比对，生活污水和工业废水样品采用本标准与《水质 阿特拉津的测定 气相色谱法》（HJ 754-2015）比对。由于地表水、地下水、生活污水和扬州农化厂工业废水莠去津均未检出，采用实际样品基体加标的方式获得样品，加标浓度分别为 3.00 μg/L、0.80 μg/L、8.00 μg/L 和 80.0 μg/L。对每类实际样品基体加标样，分别采用本标准与比对方法测定 7 个样品，获得 7 组配对测定数据，对每个样品本标准与比对方法均分别进行平行双样测定取平均值。浙江农化厂工业废水样品检出莠去津，采集 7 个浓度水平接近的样品，分别采用本标准与比对方法进行测定，获得 7 组配对测定数据，对每个浓度样品本标准与比对方法均分别进行平行双样测定取平均值。采用配对样品 t 检验判定两种方法的测定结果是否具有显著差异，其中 $t_{6,0.95}=2.447$ 。比对测定结果见表 79~表 83。

表 79 地表水配对测定记录表

样本数量 n	新方法测定值 A (μg/L)	比对方法测定值 B (μg/L)	配对差值 ($d=A-B$) (μg/L)
1	2.61	2.54	0.07
2	2.37	2.63	-0.26
3	2.63	2.53	0.10
4	2.72	2.68	0.04
5	2.64	2.77	-0.13
6	2.62	2.52	0.10
7	2.40	2.71	-0.31
检验统计量 t	0.85		
显著性差异检验结论	无显著性差异		

表 80 地下水配对测定记录表

样本数量 n	新方法测定值 A (μg/L)	比对方法测定值 B (μg/L)	配对差值 ($d=A-B$) (μg/L)
1	0.60	0.74	-0.14
2	0.61	0.71	-0.10
3	0.68	0.70	-0.02
4	0.78	0.76	0.02
5	0.71	0.67	0.04
6	0.74	0.70	0.03
7	0.84	0.62	0.22
检验统计量 t	0.18		
显著性差异检验结论	无显著性差异		

表 81 生活污水配对测定记录表

样本数量 n	新方法测定值 A ($\mu\text{g/L}$)	比方法测定值 B ($\mu\text{g/L}$)	配对差值 ($d=A-B$) ($\mu\text{g/L}$)
1	6.36	6.50	-0.15
2	6.33	6.53	-0.21
3	6.13	6.12	0.01
4	6.80	6.27	0.53
5	5.90	6.05	-0.15
6	6.31	5.96	0.35
7	6.11	5.70	0.41
检验统计量 t	0.98		
显著性差异检验结论	无显著性差异		

表 82 扬州农化厂工业废水配对测定记录表

样本数量 n	新方法测定值 A ($\mu\text{g/L}$)	比方法测定值 B ($\mu\text{g/L}$)	配对差值 ($d=A-B$) ($\mu\text{g/L}$)
1	59.8	63.5	-3.7
2	66.5	58.6	7.8
3	65.0	62.8	2.2
4	62.9	60.8	2.1
5	61.6	62.2	-0.6
6	58.3	63.1	-4.9
7	63.1	60.9	2.2
检验统计量 t	0.46		
显著性差异检验结论	无显著性差异		

表 83 浙江农化厂工业废水配对测定记录表

样本数量 n	新方法测定值 A ($\mu\text{g/L}$)	比方法测定值 B ($\mu\text{g/L}$)	配对差值 ($d=A-B$) ($\mu\text{g/L}$)
1	244	248	-3
2	245	243	2
3	250	237	12
4	247	246	1
5	242	235	7
6	245	221	24
7	241	228	14
检验统计量 t	2.30		
显著性差异检验结论	无显著性差异		

6.2.2 方法比对结论

对于地表水和地下水样品的测定,采用本标准与《水质 阿特拉津的测定 高效液相色谱法》

(HJ 587-2010) 方法对莠去津的测定结果无显著性差异。

对于生活污水和工业废水样品的测定,采用本标准与《水质 阿特拉津的测定 气相色谱法》(HJ 754-2015) 方法对莠去津的测定结果无显著性差异。

6.2.3 方法比对结论原因分析及实施建议

对于水质中阿特拉津的测定,本标准方法与《水质 阿特拉津的测定 高效液相色谱法》(HJ 587-2010) 和《水质 阿特拉津的测定 气相色谱法》(HJ 754-2015) 等效,在生态环境监测工作中可等效使用。

7 方法验证

依照《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》(HJ 168-2010) 的要求进行方法验证,2020年4月根据 HJ 168-2020 的要求进行了调整。

7.1 方法验证方案

7.1.1 参加验证的实验室、验证人员的基本情况

选择6家具有资质的实验室参加方法的验证工作,参加验证的实验室、验证人员的基本情况见表84。

表 84 参加验证的人员情况登记表

验证单位	验证人员	性别	年龄	验证人员职称	所学专业	参加分析工作年限
国家环境分析测试中心	张秀蓝	女	37	副研究员	环境科学	10
	郭婧	女	36	工程师	环境科学	13
	朱超飞	男	34	工程师	环境化学	5
河南省生态环境监测中心	赵新娜	女	38	工程师	分析化学	11
	吴立业	男	34	工程师	分析化学	7
生态环境部珠江流域南海海域生态环境监督管理局生态环境监测与科学研究中心	李逸	男	42	高级工程师	分析化学	17
	赵彦龙	男	43	高级工程师	地球化学	13
	梁永津	男	35	高级工程师	分析化学	10
湖南省环境保护科学研究院	龚毅	男	30	助理工程师	环境科学	3
	唐彬	男	44	高级工程师	环境工程	20
湖南省长沙生态环境监测中心	茹赛红	女	33	工程师	应用化学	8
	瞿白露	女	38	工程师	分析化学	12
	王燕	女	39	高级工程师	分析化学	17
湖南省湘潭生态环境监测中心	王钊	男	35	高级工程师	分析化学	9
	徐晓宇	男	40	高级工程师	应用化学	16

7.1.2 方法验证方案

标准编制组根据《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》(HJ 168-2010) 的要求编写

了《水质 17 种杂环类农药的测定 高效液相色谱法 方法验证方案》，主要技术要求如下：

7.1.2.1 方法验证前的准备

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，开展方法检出限、精密度和正确度等方法参数的验证。方法验证所用的标准样品采用市售标样配制的空白基质加标样品，其中的空白基质取自实验室的超纯水；地表水实际样品采于地表水监测断面；生活污水实际样品采于某市污水处理厂出口；工业废水采于扬州某农化厂 2 家分厂处理设施前的废水，其中 A 分厂在以 2-氯-5-氯甲基吡啶为中间体合成吡虫啉的生产线处理设施进口采样，B 分厂在氟虫腓生产线处理设施进口采样，均为统一样品。在上述实际水样中，生活污水样品检出多菌灵、扬州某农化厂 A 分厂工业废水样品检出吡虫啉及其中间体 2-氯-5-氯甲基吡啶、B 分厂工业废水样品检出氟虫腓，其余水样均未检出目标化合物。

7.1.2.2 检出限的验证

方法检出限的验证是选取不含目标化合物的实验用水空白基质样品进行加标，加标浓度采用本实验室内方法特性指标研究时确定方法检出限时的加标浓度，按照样品分析的全部步骤，重复 n ($n=7$) 次平行试验，按 HJ 168-2020 附录 A.1.1 方法计算得到的检出限数值，与仪器检出限进行比较，取较大值。最终方法的检出限为各验证实验室确定的方法检出限的最高值。测定下限为检出限值的 4 倍。

7.1.2.3 精密度的验证

对直接进样、液液萃取和固相萃取 3 种前处理方式均开展精密度的验证，每种前处理方式均选取低中高 3 个加标浓度验证。直接进样法选取市售标样配制的超纯水空白基质加标样品和工业废水实际样品，空白基质样品加标浓度系列为 0.040 mg/L、0.400 mg/L 和 4.00 mg/L，工业废水样品加标 2.00 mg/L；液液萃取法选取市售标样配制的超纯水空白基质加标样品、地表水实际样品、生活污水实际样品和工业废水实际样品，空白基质样品加标浓度系列为 0.80 $\mu\text{g/L}$ 、8.00 $\mu\text{g/L}$ 和 80.0 $\mu\text{g/L}$ ，地表水和生活污水实际样品加标浓度为 0.80 $\mu\text{g/L}$ ，工业废水实际样品加标浓度为 4.00 $\mu\text{g/L}$ ；固相萃取法选取市售标样配制的超纯水空白基质加标样品、地表水和工业废水实际样品，空白基质样品加标浓度系列为 0.80 $\mu\text{g/L}$ 、8.00 $\mu\text{g/L}$ 和 80.0 $\mu\text{g/L}$ ，地表水实际样品加标浓度为 0.80 $\mu\text{g/L}$ ，工业废水实际样品加标浓度为 80.0 $\mu\text{g/L}$ 。按照样品分析的全部步骤进行处理和测定，重复 6 次平行试验，分别计算不同浓度样品的平均值、标准偏差和相对偏差，并对各验证实验室的数据进行汇总统计分析，计算实验室间相对标准偏差、重复性限和再现性限。

7.1.2.4 正确度的验证

对直接进样、液液萃取和固相萃取 3 种前处理方式均开展正确度的验证，每种前处理方式均选取低中高 3 个加标浓度验证。直接进样法选取市售标样配制的超纯水空白基质加标样品和工业废水实际样品，空白基质样品加标浓度系列为 0.040 mg/L、0.400 mg/L 和 4.00 mg/L，工业废水样品加标 2.00 mg/L；液液萃取法选取市售标样配制的超纯水空白基质加标样品、地表水实际样品、生活污水实际样品和工业废水实际样品，空白基质样品加标浓度系列为 0.80 $\mu\text{g/L}$ 、8.00 $\mu\text{g/L}$ 和 80.0 $\mu\text{g/L}$ ，地表水和生活污水实际样品加标浓度为 0.80 $\mu\text{g/L}$ ，工业废水实际样品加标浓度为 4.00

µg/L；固相萃取法选取市售标样配制的超纯水空白基质加标样品、地表水和工业废水实际样品，空白基质样品加标浓度系列为 0.80 µg/L、8.00 µg/L 和 80.0 µg/L，地表水实际样品加标浓度为 0.80 µg/L，工业废水实际样品加标浓度为 80.0 µg/L。按照样品分析的全部步骤进行处理和测定，按全程序每个样品平行测定 6 次，分别计算每个统一样品的平均值、相对误差和加标回收率，并对各验证实验室的数据进行汇总统计分析，计算加标回收率的均值及变动范围。

7.2 方法验证过程及结论

7.2.1 方法验证过程

2019 年 8 月~2020 年 11 月，组织了 6 家通过检验检测机构资质认定或实验室认可、且具有相关分析仪器

的实验室，分析人员利用本单位仪器设备，按照统一的方法验证指导书进行方法的验证。在方法验证前，参与验证的操作人员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。于 2020 年 11 月底收回了 6 家实验室的验证报告，2020 年 12 月，进行了数据的汇总和数据的数理分析工作，并编写完成了 6 家《水质 17 种杂环类农药的测定 高效液相色谱法》验证汇总报告。2020 年 12 月，对《水质 17 种杂环类农药的测定 高效液相色谱法》征求意见稿和编制说明按照《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ 168-2020）的要求进行修改完善。

7.2.2 方法验证数据统计

（1）标准编制组在进行方法验证报告数据统计时，参考 GB/T 6379.2-2004 中的相关内容，采用 Grubbs 检验进行了异常数据的剔除，显著性水平 α 取 0.005。实验室间方法验证共获得 12642 个原始数据，根据 Grubbs 检验发现异常数据 59 个，占 0.467%，剔除后再进行统计计算；在数据汇总部分，方法精密度数据汇总发现异常数据 2 个，方法正确度数据汇总发现异常数据 3 个，均予以剔除处理。

（2）方法精密度和正确度统计结果能满足方法特性指标要求。详细结果见附件一《方法验证报告》。

7.2.3 方法验证结论

（1）方法检出限

6 家验证实验室对杂环类农药进行测定，当进样体积为 50 µl 时，对 16 种杂环类农药的直接进样法检出限为 1 µg/L~9 µg/L，测定下限为 4 µg/L~36 µg/L；当取样体积为 250 ml，定容体积为 1.0 ml，进样体积为 5 µl 时，对 16 种杂环类农药的液液萃取法检出限为 0.04 µg/L~0.3 µg/L，测定下限为 0.16 µg/L~1.2 µg/L，对 17 种杂环类农药的固相萃取法检出限为 0.04 µg/L~0.4 µg/L，测定下限为 0.16 µg/L~1.6 µg/L。

（2）精密度和正确度

①直接进样法

6 家实验室采用直接进样法分别对含 16 种杂环类农药浓度为 0.040 mg/L、0.400 mg/L 和 4.00 mg/L 的统一标准样品进行 6 次重复测定：实验室内相对标准偏差范围分别为 0%~15%、0.10%~

14%和 0%~7.9%；实验室间相对标准偏差范围分别为 3.6%~17%、2.5%~15%和 1.9%~8.2%；重复性限范围分别为 0.002 mg/L~0.007 mg/L、0.004 mg/L~0.072 mg/L 和 0.03 mg/L~0.40 mg/L；再现性限范围分别 0.006 mg/L~0.019 mg/L、0.029 mg/L~0.17 mg/L 和 0.24 mg/L~0.92 mg/L；相对误差范围分别为-30%~23%、-15%~20%和-14%~14%；相对误差最终值范围为-9.2%±28%~3.3%±26%、-2.3%±14%~1.8%±25%和-2.0%±14%~1.0%±15%。

6家实验室采用直接进样法分别对含 16种杂环类农药加标浓度为 2.00 mg/L 的工业废水统一实际样品进行 6次重复测定：实验室内相对标准偏差范围为 0%~3.1%；实验室间相对标准偏差范围为 0.9%~5.4%；重复性限范围为 0.01 mg/L~0.09 mg/L；再现性限为 0.05 mg/L~0.30 mg/L；加标回收率范围为 92.2%~110%；加标回收率最终值范围为 96.7%±10%~103%±7.6%。

②液液萃取法

6家实验室采用液液萃取法分别对含 16种杂环类农药浓度为 0.80 μg/L、8.00 μg/L 和 80.0 μg/L 的统一标准样品进行 6次重复测定：实验室内相对标准偏差范围分别为 0%~11%、1.1%~19% 和 1.9%~8.3%；实验室间相对标准偏差范围分别为 3.6%~13%、3.6%~8.8%和 3.6%~11%；重复性限范围分别为 0.07 μg/L~0.2 μg/L、0.61 μg/L~2.1 μg/L 和 5.6 μg/L~13 μg/L；再现性限范围分别为 0.17 μg/L~0.3 μg/L、1.3 μg/L~2.7 μg/L 和 12 μg/L~23 μg/L；相对误差范围分别为-25%~24%、-23%~18%和-23%~13%；相对误差最终值范围为-15%±19%~0.017%±26%、-18%±9.8%~1.2%±18%和-19%±8.9%~1.7%±13%。

6家实验室采用液液萃取法分别对含 16种杂环类农药加标浓度为 0.80 μg/L 的地表水和生活污水统一实际样品进行 6次重复测定：实验室内相对标准偏差范围分别为 0%~12%和 0%~13%；实验室间相对标准偏差范围分别为 1.1%~13%和 0~13%；重复性限范围分别为 0.06 μg/L~0.2 μg/L 和 0.07 μg/L~0.2 μg/L；再现性限范围分别为 0.06 μg/L~0.4 μg/L 和 0.09 μg/L~0.3 μg/L；加标回收率范围分别为 72.5%~125%和 72.5%~119%；加标回收率最终值范围分别为 81.3%±14%~104%±21%和 81.3%±14%~104%±13%。

6家实验室采用液液萃取法分别对含 16种杂环类农药加标浓度为 4.00 μg/L 的工业废水统一实际样品进行 6次重复测定：实验室内相对标准偏差范围为 1.3%~26%；实验室间相对标准偏差范围为 3.1%~11%；重复性限范围为 0.3 μg/L~1.4 μg/L；再现性限范围为 0.4 μg/L~1.5 μg/L；加标回收率范围为 72.5%~105%；加标回收率最终值范围为 76.7%±5.2%~95.9%±14%。

③固相萃取法

6家实验室采用固相萃取法分别对含 17种杂环类农药浓度为 0.80 μg/L、8.00 μg/L 和 80.0 μg/L 的统一标准样品进行 6次重复测定：实验室内相对标准偏差范围分别为 0%~20%、0.64%~19% 和 0.87%~18%；实验室间相对标准偏差范围分别为 0%~18%、3.6%~10%和 3.6%~6.9%；重复性限范围分别为 0.05 μg/L~0.25 μg/L、0.30 μg/L~2.7 μg/L 和 3.0 μg/L~15 μg/L；再现性限范围分别为 0.1 μg/L~0.4 μg/L、0.98 μg/L~2.8 μg/L 和 11 μg/L~23 μg/L；相对误差范围分别为-25%~25%、-25%~11%和-24%~7.6%；相对误差最终值范围为-25%±0%~-0.72%±21%、-18%±11%~-1.6%±15%和-19%±8.2%~-2.2%±13%。

6家实验室采用固相萃取法分别对含 17种杂环类农药加标浓度为 0.80 μg/L 的地表水统一实际样品进行 6次重复测定：实验室内相对标准偏差范围为 0%~18%；实验室间相对标准偏差范

围为 3.6%~16%；重复性限范围为 0.06 μg/L~0.2 μg/L；再现性限范围为 0.14 μg/L~0.4 μg/L；加标回收率范围为 75.0%~125%；加标回收率最终值范围为 89.6%±10%~98.1%±25%。

6 家实验室采用固相萃取法分别对含 17 种杂环类农药加标浓度为 80.0 μg/L 的工业废水统一实际样品进行了 6 次重复测定：实验室内相对标准偏差范围为 0.26%~19%；实验室间相对标准偏差范围为 3.6%~6.4%；重复性限范围为 2.1 μg/L~17 μg/L；再现性限范围为 10 μg/L~28 μg/L；加标回收率范围为 74.1%~109%；加标回收率最终值范围为 78.0%±5.4%~98.3%±13%。

（3）质控特性指标

空白试验：每 20 个样品或每批次（少于 20 个样品/批）做 1 个空白试验，6 家实验室空白试验中杂环类农药无检出或目标化合物测定结果低于方法检出限。

校准：6 家实验室测定 17 种杂环类农药校准曲线的相关系数均大于 0.998，每 24 h 测定 1 次校准曲线中间浓度标准溶液，测定值与理论浓度值相对误差范围为 -19.2%~19.3%。

平行样：每 20 个样品或每批次（少于 20 个样品/批）分析 1 个平行样，6 家实验室验证数据的最大偏差在 0%~28% 之间。

基体加标：每 20 个样品或每批次（少于 20 个样品/批）分析 1 个基体加标样品，6 家实验室加标回收率范围为 67.5%~131% 之间。

8 与开题报告的差异说明

（1）目标化合物增加至 17 种，包括 13 种原药、3 种代谢物和 1 种中间体。

（2）前处理方法增加至 3 种，包括直接进样法、液液萃取法和固相萃取法，优化萃取体系，减少固相萃取取样量至 250 ml。

（3）对水样的温度、pH 等保存条件开展研究，增加地表水、生活污水、工业废水和海水实际水样保存实验，根据结果，给出合理的保存期；补充标准使用液保存实验。

（4）补充海水和地下水实验室内方法验证。

（5）优化净化方法，考察了弗罗里硅土柱、氨基柱、硅胶柱和 HLB 柱等商品柱的净化效果，优化了上样溶剂。

（6）补充苯菌灵、多环芳烃、酚类化合物、苯氧羧酸类除草剂和磺酰脲类农药干扰实验。

（7）补充悬浮物的影响实验。

（8）整合《水质 杀菌剂苯菌灵和多菌灵的测定 高效液相色谱法》。

（9）标准名称修改为《水质 17 种杂环类农药的测定 高效液相色谱法》。

9 标准实施建议

本标准提出了测定水中 17 种杂环类农药、中间体及代谢产物的样品保存方法，提供了直接进样、液液萃取和固相萃取 3 种前处理方法，优化了前处理和测定条件，完善了质量保证和质量控制，明确了方法检出限、精密度、正确度等特性指标。该标准适用范围广，可操作性强，能够适应我国现有的监测水平，以为农药水污染物的控制工作提供有利的技术支撑。但是国内现行的各水质质量标准和污染物排放（控制）标准中，仅对多菌灵、吡虫啉、2-氯-5-氯甲基吡啶、三唑酮和氟虫腈做出规定，建议在以后相关质量标准、风险管控标准和污染物排放（控制）标准制定

时能增加其余目标化合物的标准限值。

10 参考文献

- [1] 周军英,单正军,石利利,程迪.杂环类农药工业水污染物排放标准要点解析[J].农药市场信息,2008,11: 4-7,17.
- [2] 李宗来,宋兰合.饮用水水质标准中农药指标的探讨[J].给水排水,2013,39(1):33-37.
- [3] 王雪芳.农药污染与生态环境保护[J].广西农学报,2004,(2):21-24.
- [4] 杨敏娜,周芳,孙成.长江江苏段有毒有机污染物的残留特征及来源分析[J].环境化学,2006,25(3):375-376.
- [5] 马晓雁,高乃云,李青松.黄浦江原水及水处理过程中内分泌干扰物状况调查[J].中国给水排水,2006,22(19):1-4.
- [6] 朱丽芳,周文军,王经委.杭嘉湖地区饮用水源有机农药污染现状调查与分析[J].浙江水利水电专科学校学报,2012,24(2):51-54.
- [7] 程燕,周军英,单正军.长江三角洲流域保护水生生物优先控制农药品种筛选[J].生态与农村环境学报,2014,30(6):785-794.
- [8] 单正军,陈祖义.农药环境污染影响与污染控制技术[J].农药科学与管理[J],2007,28:13-20.
- [9] Ying G, Kookana R, Mallavarpu M. Release behavior of triazine residues in stabilised contaminated soils[J]. Environmental Pollution, 2005, 134(1):71-77.
- [10] Kiesling R, Schoenfuss H, Swedneborg P, et al. Estrogenic and Pharmaceutical Septic System Discharge to Lakes[J]. Saint Cloud State University, 2009:1-23.
- [11] Hayes TB, Collins A, Lee M, et al. Hermaphroditic, demasculinized frogs after exposure to the herbicide atrazine at low ecologically relevant doses[J]. Proceedings of the National Academy of Sciences, 2002, 99 (8):5476.
- [12] Kolpin D W, Sneek-Fahrer D A, Hallberg G R, et al. Temporal trends of selected agricultural chemicals in Iowa's groundwater, 1982-1995: Are things getting better[J]. J. Environ. Quality, 1996, 26(4):1007-1017.
- [13] World Health Organization. Atrazine and its metabolites in drinking-water[R]. WHO, 2011.
- [14] 任晋,蒋可,周怀东.官厅水库中莠去津残留的分析及污染来源[J].环境科学,2002,23(1):126-128.
- [15] 塔娜,冯建芳,孙成,等.太湖梅梁湾水体中莠去津的毛细管气相色谱法测定[J].环境污染与防治,2005,27(8):634-636.
- [16] 严登华,何岩,王浩.东辽河流域地表水体中 Atrazine 的环境特征[J].环境科学,2005,26(3):203-208.
- [17] 李竺,陈玲,郗洪文,等.固相萃取-高效液相色谱法测定环境水样中的三嗪类化合物[J].色谱,2006,24(3):267-270.
- [18] 于建,查玉娥,卞战强,等.我国南北典型省份农村饮用水中农药残留的现状调查[J].环境与健康杂志,2015,8:721-723.
- [19] 李焕婷,秦占芬,秦晓飞,等.除草剂西玛津对非洲爪蟾生存和性腺发育的影响[J].生态毒理学

报,2008,3:280-285.

[20] Lawrence JR, E Han M, Sonzogni W C. Metribuzin and metabolites in Wisconsin (USA) well water[J]. Water Research, 1993, 27(8):1263-1268.

[21] 许红睿,李建,张付刚,等.江苏部分地区平水期和枯水期饮用水中有机污染物的监测[J].中国卫生检验杂志,2014,24(10):1458-1467.

[22] Sampedro M C, Martín O, López de Armentia C, et al. Solid-phase microextraction for the determination of systemic and non-volatile pesticides in river water using gas chromatography with nitrogen-phosphorous and electron-capture detection[J]. Journal of Chromatography A, 2000, 893(2):347-358.

[23] Konstantinou I K, Zarkadis A K, Albanis T A, et al. Photodegradation of selected herbicides in various natural waters and soils under environmental conditions[J]. J. Environ. Qual., 2001, 30:121-130.

[24] 徐雄,李春梅,孙静,等.我国重点流域地表水中29种农药污染及其生态风险评价[J].生态毒理学报,2016,11(2):347-354.

[25] 高海英.阳-非离子有机膨润土对水中三唑酮的吸附[J].净水技术,2014,33(1):42-45.

[26] 魏琛,宋丽婧,杨卫萍,等.贵阳市饮用水源地有机氯农药污染的检测与特征分析[J].环境科学与技术,2016,39(3):131-135.

[27] 陆天友.贵州省城市典型水源地农药面源污染特征及风险研究.贵州大学,2015.

[28] World Health Organization. Guidelines for drinking-water quality, fourth edition, 2011, Singapore[S].

[29] Council of the European Union Council. Council directive 98/83/ec on the quality of water intended for human consumption, 1998[S].

[30] EPA 816-F-09-004, National primary drinking water regulations, 2009[S].

[31] Federal-Provincial-Territorial Committee on Drinking Water. Guidelines for Canadian drinking water quality summary table, 2014, Health Canada [S].

[32] 日本饮用水水质基准（水道法に基づく水质基準に関する省令），2004 [S].

[33] 周军英,葛峰.地表水环境质量农药生态基准预研究[J].中国科技成果,2014,21: 26-30.

[34] EPA 507, Determination of nitrogen-and phosphorus-containing pesticides in water by gas chromatography with a nitrogen-phosphorus detector[S].

[35] EPA 619, The Determination of Triazine Pesticides in Municipal and Industrial Wastewater[S].

[36] ISO 10695:2000, Water quality-Determination of selected organic nitrogen and phosphorus compounds-Gas chromatographic methods[S].

[37] EPA 551.1, Determination of chlorination disinfection byproducts, chlorinated solvents, and halogenated pesticides/herbicides in drinking water by liquid-liquid extraction and gas chromatography with electron-capture detection[S].

[38] EPA 505, Analysis of organohalide pesticides and commercial polychlorinated biphenyl (PCB) products in water by microextraction and gas chromatography[S].

[39] EPA 508.1, Determination of chlorinated pesticides, herbicides, and organohalides by liquid-solid

extraction and electron capture gas chromatography[S].

[40] ISO 11369:1997, Water quality-Determination of selected plant treatment agents-Method using high performance liquid chromatography with UV detection after solid-liquid extraction[S].

[41] Method 629, The Determination of Cyanazine in Municipal and Industrial Wastewater [S].

[42] ISO/TS 11370:2000, Water quality-Determination of selected organic plant-treatment agents-Automated multiple development (AMD) technique[S].

[43] EPA 525.2, Determination of organic compounds in drinking water by liquid-solid extraction and capillary column gas chromatography/mass spectrometry[S].

[44] EPA 523, Determination of Triazine Pesticides and their Degradates in Drinking Water by Gas Chromatography/Mass Spectrometry (GC/MS) [S].

[45] ISO 27108:2010, Water quality-Determination of selected plant treatment agents and biocide products-Method using solid-phase microextraction (SPME) followed by gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS)[S].

[46] EPA 536, Determination of triazine pesticides and their degradates in drinking water by liquid chromatography electrospray ionization tandem mass spectrometry (LC/ESI-MS/MS) [S].

[47] EPA 4670, Triazine herbicides as atrazine in water by quantitative immunoassay [S].

[48] EPA 633, The Determination of Organonitrogen Pesticides in Municipal and Industrial Wastewater [S].

[49] EPA 631, The determination of benomyl and carbendazim in municipal and industrial wastewater[S].

[50] EPA 8321B, Solvent-extractable nonvolatile compounds by high-performance liquid chromatography/thermospray/mass spectrometry (HPLC/TS/MS) or ultraviolet (UV) detection[S].

[51] 杨文武,马永刚,张宗祥.高效液相色谱法测定水中7种三嗪类除草剂[J].环境监测管理与技术,2010,22(6): 55-57.

[52] 李竺,陈玲,郗洪文,等.固相萃取-高效液相色谱法测定环境水样中的三嗪类化合物[J].色谱,2006,24(3): 267-270.

[53] 王正芳,宋维涛,宋晓娟,等.分散液液微萃取-高效液相色谱法测定环境水样中三嗪类农药[J].污染防治技术,2014,27(3): 72-75.

[54] 周民锋,尹燕敏,顾海东,等.超高效液相色谱串联质谱法快速测定水中阿特拉津和西玛津的方法研究[J].安徽农业科学,2013,41(21): 8898-8899.

[55] 左海英,张琳,刘菲.固相萃取-液相色谱/质谱法测定地下水中三嗪类和酰胺类除草剂残留[J].岩矿测试,2014,33(1): 96-101.

[56] 任传博,田秀慧,张华威,等.固相萃取-超高效液相色谱-串联质谱法测定海水中13种三嗪类除草剂残留量[J].质谱学报,2013,34(6): 353-361.

[57] 张贵江,臧晓欢,周欣,等.磁性石墨烯纳米粒子固相萃取与气相色谱-质谱相结合测定环境水样中的三嗪类除草剂[J].色谱,2013,31(11): 1071-1075.

[58] 杨梅,林忠胜,姚子伟,等.气相色谱-质谱联用检测环境水体中的三嗪类除草剂[J].现代农药,2007,6(1): 23-26.

- [59] 胡晓芳,郭卫民,鲁佳铭,等.环境水体中三嗪类除草剂的SPME-GCMS联用仪测定[J].环境科学与技术,2011,34(12): 160-163.
- [60] 卜伟.二氯甲烷萃取-HPLC法测定水中的多菌灵[J].安全与环境工程,2006,13(3): 45-46.
- [61] 郭英娜,姜苗松,张敏,等.固相萃取富集-高效液相色谱法测定环境水中多菌灵和噻菌灵[J].分析化学,2005,33(3): 395-397.
- [62] 许行义,邹巧莉,钟光剑,等.衍生化气相色谱法测定环境水样中的多菌灵[J].中国环境监测,2012,28(1): 41-43.
- [63] 陈艳,任磊,李永波,等.污水中吡虫啉含量的高效液相色谱测定[J].职业与健康,2009,25(9):936-937.
- [64] 杨丽华,曹钰.农田水中吡虫啉的残留HPLC测定[J].企业技术开发,2010,29(9): 72-73.
- [65] 方克鸣,吴小华,陈建荣.中空纤维三液相微萃取-高效液相色谱法测定水样中吡虫啉[J].浙江师范大学学报(自然科学版),2012,35(2): 180-183.
- [66] 许行义,潘荷芳,刘劲松,等.气相色谱法测定水中吡虫啉和氟虫腈[J].环境监测管理与技术,2011,23(4): 43-45.
- [67] 汤富彬,罗逢健,刘光明,等.啶虫脒的高效液相色谱分析[J].农药,2006,45(9): 618-619.
- [68] 张俊杰,韦燕莉,李慧珍,等.水体中新烟碱类杀虫剂的固相萃取方法优化: 响应曲面法[J].环境化学,2017,(5): 1064-1071.
- [69] 庄乾坤,郑和辉,卞战强,等.饮用水中5种新烟碱类杀虫剂的液相色谱质谱检测法[J].环境卫生杂志,2015,(5):427-474,478.
- [70] 党宏斌,范志金,艾应伟,等.三唑醇的高效液相色谱分析[J].现代农药,2003,2(2):21-22.
- [71] 庄乾坤,郑和辉,卞战强,等.超高效液相色谱-串联质谱法测定饮用水中6种三唑类杀菌剂[J].中国卫生杂志,2016,(2):253-155.
- [72] 周懿,张丽君,张占恩,等.分散液液微萃取-气相色谱-质谱法测定水样中4种环境激素[J].理化检验(化学分册),2013,(3):316-319.
- [73] 汪继清.高效液相色谱同时测定吡虫啉和三唑酮[J].云南化工,2004,31(3):39-40.
- [74] 冯喜兰,田孟超,李爱梅,等.多壁碳纳米管固相微萃取测定水中的三唑酮和噻嗪酮[J].光谱实验室,2011,28(2): 504-508.
- [75] 周懿,张丽君,张占恩.分散液液微萃取-气相色谱-质谱法测定水样中4种环境激素[J].理化检验-化学分册,2013,49: 316-319.
- [76] 李冠华,沈彬,张占恩.液液相萃取GC/MS法测定甲霜灵、三唑酮和二甲戊灵[J].苏州科技学院学报(工程技术版),2008,21(3): 38-42.
- [77] 祁超,张浩,潘洪玉.腐霉利的高效液相色谱分析[J].农药,1998, 37(8): 18-19.
- [78] 李小丽,李晔,郭爱华.固相萃取-气相色谱法测定生活饮用水中9种农药残留[J].中国卫生检验杂志,2017, (23): 3377-3378.
- [79] 杨俊柱.25%咪鲜胺乳油的反相高效液相色谱测定[J].农药科学与管理,2005, 26(7): 4-6.
- [80] 荣维广,武中平,高巍,等.氟虫腈的色谱分析方法[J].农药,2006,45(8): 547-549.
- [81] 王志强,周晓冬,黄胜海,等.水中氟虫腈残留分析方法的研究[J].江苏农业科学,2010,(3): 388-389.

- [82] 陈珊珊,丁丞,郭立新,等.气相色谱-负化学电离-质谱联用技术检测痕量氟虫腈及代谢物的漂移对池塘水和虾体的影响[J].质谱学报,2013,34(5): 274-281.
- [83] 李万芳,吴培.农药中间体2-氯-5-氯甲基吡啶的高效液相色谱分析[J].山东化工,2010,1(39): 39-40.
- [84] 吴重言,孙琴,张正凯.2-氯-5-氯甲基吡啶 (PMC) 的气相色谱分析[J].农药科学与管理,2000,21(4): 9-10.
- [85] 苏莉,彭汝芳,邓跃全,等.气相色谱-质谱联用分析2-氯-5-三氯甲基吡啶[J].分析试验室,2007,26(12): 14-17.
- [86] 王辉,马奉奇,赵永贵,等.咪唑烷的液相色谱分析[J].河北化工,2004,(3): 61-62.
- [87] 陈加娜. 高效液相色谱法测定水中灭草松和2,4-滴[J].应用化工,2015,44(1): 181-183.
- [88] Singh R P, Brindle I D. Kinetic study of the decomposition of methyl [1-(Butylcarbamoyl)-1H-benzimidazol-2-yl] carbamate (Benomyl) to methyl 1H-Benzimidazol-2-ylcarbamate (MBC)[J]. J. Agric. Food Chem, 1990, 38:1758-1762.

附件一

方法验证报告

方法名称：水质 17 种杂环类农药的测定 高效液相色谱法

项目主编单位：湖南省生态环境监测中心、四川省生态环境监测总站

验证单位：国家环境分析测试中心、河南省生态环境监测中心、生态环境部珠江流域南海海域生态环境监督管理局生态环境监测与科学研究中心、湖南省环境科学保护研究院、湖南省长沙生态环境监测中心、湖南省湘潭生态环境监测中心

项目负责人及职称：秦迪岚 正高级工程师

通讯地址：长沙市雨花区万家丽中路三段 118 号电话：0731-82592308

报告编写人及职称：秦迪岚 正高级工程师

报告日期：2020 年 12 月 26 日

1 原始测试数据

根据《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》（HJ 168-2010）的要求，组织 6 家有资质的实验室进行验证。其中实验室 1 为国家环境分析测试中心、实验室 2 为河南省生态环境监测中心、实验室 3 为生态环境部珠江流域南海海域生态环境监督管理局生态环境监测与科学研究中心、实验室 4 为湖南省环境科学保护研究院、实验室 5 为湖南省长沙生态环境监测中心、实验室 6 为湖南省湘潭生态环境监测中心。

1.1 实验室基本情况

表 1-1 参加验证的人员情况登记表

验证单位	姓名	性别	年龄	验证人员职称	所学专业	从事分析工作年限
国家环境分析测试中心	张秀蓝	女	37	副研究员	环境科学	10
	郭婧	女	36	工程师	环境科学	13
	朱超飞	男	34	工程师	环境化学	5
河南省生态环境监测中心	赵新娜	女	38	工程师	分析化学	11
	吴立业	男	34	工程师	分析化学	7
生态环境部珠江流域南海海域生态环境监督管理局生态环境监测与科学研究中心	李逸	男	42	高级工程师	分析化学	17
	赵彦龙	男	43	高级工程师	地球化学	13
	梁永津	男	35	高级工程师	分析化学	10
湖南省环境保护科学研究院	龚毅	男	30	助理工程师	环境科学	3
	唐彬	男	44	高级工程师	环境工程	20
湖南省长沙生态环境监测中心	茹赛红	女	33	工程师	应用化学	8
	瞿白露	女	38	工程师	分析化学	12
	王燕	女	39	高级工程师	分析化学	17
湖南省湘潭生态环境监测中心	王钊	男	35	高级工程师	分析化学	9
	徐晓宇	男	40	高级工程师	应用化学	16

表 1-2 使用仪器情况登记表

验证实验室	仪器名称	规格型号	仪器出厂编号	检测器	性能状况(计量/校准状态、量程、灵敏度等)
国家环境分析测试中心	高效液相色谱仪	Thermo Ultimate 3000	8108277	DAD	性能良好
河南省生态环境监测中心	高效液相色谱仪	Waters e2695	K08SMT335A	UV(2通道)	性能良好
生态环境部珠江流域南海海域生态环境监督管理局生态环境监测与科学研究中心	高效液相色谱仪	Agilent 1260	DEAB806712	DAD	性能良好
湖南省环境保护科学研究院	高效液相色谱仪	Thermo Ultimate 3000	8173109	DAD	性能良好
湖南省长沙生态环境监测中心	高效液相色谱仪	Waters e2695	B16SM7407A	DAD	性能良好
湖南省湘潭生态环境监测中心	高效液相色谱仪	岛津 20A	L20105791192	DAD	性能良好

表 1-3 使用试剂及溶剂登记表

验证实验室	试剂名称	生产厂家、规格	纯化处理方法
国家环境分析测试中心	盐酸	北京化工厂、分析纯	无
	二氯甲烷	Tedia、农残级	无
	正己烷	Merck、色谱纯	无
	丙酮	Merck、色谱纯	无
	乙腈	Merck、色谱纯	无
	甲醇	Merck、色谱纯	无
	乙酸	CNW、色谱纯	无
	氯化钠	国药集团化学试剂有限公司、分析纯	400 °C 烘 4 h
	无水硫酸钠	西陇科学、分析纯	400 °C 烘 4 h
	氢氧化钠	北京市津同乐泰化工产品有限公司、分析纯	无
河南省生态环境监测中心	盐酸	北京化工厂、优级纯	无
	二氯甲烷	CNW、色谱纯	无
	正己烷	Tedia、色谱纯	无
	丙酮	百灵威、色谱纯	无
	乙腈	Tedia、色谱纯	无
	甲醇	百灵威、色谱纯	无
	乙酸	Tedia、色谱纯	无
	氯化钠	国药集团上海化学试剂有限公司、分析纯	400 °C 烘 4 h
	无水硫酸钠	国药集团上海化学试剂有限公司、分析纯	400 °C 烘 4 h
	氢氧化钠	国药集团化学试剂有限公司、优级纯	无
生态环境部珠江流域南海海域生态环境监督管理局生态环境监测与科学研究中心	盐酸	广州化学试剂厂、优级纯	无
	二氯甲烷	Fisher Chemical、色谱纯	无
	正己烷	Fisher Chemical、色谱纯	无
	丙酮	Fisher Chemical、色谱纯	无
	乙腈	Fisher Chemical、色谱纯	无
	甲醇	Fisher Chemical、色谱纯	无
	乙酸	Sigma Aldrich、色谱纯	无
	氯化钠	广州化学试剂厂、化学纯	400 °C 烘 4 h
	无水硫酸钠	广州化学试剂厂、化学纯	400 °C 烘 4 h
	氢氧化钠	天津福晨化学试剂厂、优级纯	无
湖南省环境保护科学研究院	盐酸	国药集团化学试剂有限公司、分析纯	无
	二氯甲烷	Tedia、色谱纯	无
	正己烷	Tedia、色谱纯	无
	丙酮	Tedia、色谱纯	无
	乙腈	Tedia、色谱纯	无
	甲醇	Tedia、色谱纯	无
	乙酸	Tedia、色谱纯	无
	氯化钠	国药集团化学试剂有限公司、分析纯	400 °C 烘 4 h
	无水硫酸钠	国药集团化学试剂有限公司、分析纯	400 °C 烘 4 h
	氢氧化钠	国药集团化学试剂有限公司、分析纯	无

验证实验室	试剂名称	生产厂家、规格	纯化处理方法
湖南省长沙生态环境监测中心	盐酸	国药集团化学试剂有限公司、优级纯	无
	二氯甲烷	Tedia、色谱纯	无
	正己烷	Tedia、色谱纯	无
	丙酮	Tedia、色谱纯	无
	乙腈	Merck、色谱纯	无
	甲醇	Tedia、农残级	无
	乙酸	Tedia、色谱纯	无
	氯化钠	国药集团化学试剂有限公司、优级纯	400 °C烘 4 h
	无水硫酸钠	天津市光复精细化工研究所、优级纯	400 °C烘 4 h
	氢氧化钠	天津市恒兴化学试剂制造有限公司	无
湖南省湘潭生态环境监测中心	盐酸	国药集团化学试剂有限公司、优级纯	无
	二氯甲烷	Tedia、农残级	无
	正己烷	Merck、色谱纯	无
	丙酮	Tedia、农残级	无
	乙腈	Merck、色谱纯	无
	甲醇	Merck、色谱纯	无
	乙酸	Tedia、色谱纯	无
	氯化钠	国药集团化学试剂有限公司、分析纯	400 °C烘 4 h
	无水硫酸钠	国药集团化学试剂有限公司、分析纯	400 °C烘 4 h
	氢氧化钠	国药集团化学试剂有限公司、分析纯	无

1.2 方法检出限、测定下限测试数据

1.2.1 直接进样法检出限、测定下限测试数据

表 1-4 直接进样法检出限、测定下限测试数据表

验证单位：国家环境分析测试中心

测试日期：2019.12

目标化合物名称	测定值 (µg/L)							平均值 (µg/L)	标准偏差 (µg/L)	t 值	计算的方法检出限 (µg/L)	仪器检出限 (µg/L)	方法检出限 (µg/L)	测定下限 (µg/L)
	1	2	3	4	5	6	7							
2-羟基莠去津	3.9	4.2	3.9	4.2	4.3	4.1	3.6	4.0	0.22	3.143	0.7	0.7	0.7	2.8
去异丙基莠去津	4.7	4.9	4.8	4.0	4.9	4.4	4.3	4.6	0.35	3.143	2	1	2	8
多菌灵	13.0	14.2	13.9	13.7	13.0	13.9	13.6	13.6	0.46	3.143	2	1	2	8
吡虫啉	7.0	7.6	7.1	7.3	7.2	7.1	7.1	7.2	0.22	3.143	0.7	0.7	0.7	2.8
去乙基莠去津	13.6	11.9	14.3	13.6	14.0	13.5	13.3	13.5	0.77	3.143	3	2	3	12
啶虫脒	5.5	5.5	5.0	5.4	4.5	5.1	4.9	5.1	0.36	3.143	2	1	2	8
西玛津	5.6	5.0	4.2	4.4	4.5	5.4	5.1	4.9	0.54	3.143	2	2	2	8
氰草津	7.2	7.3	7.6	6.0	7.5	8.0	7.2	7.2	0.62	3.143	2	2	2	8
噻草酮	19.9	19.5	18.3	18.2	19.6	17.5	19.6	18.9	0.92	3.143	3	3	3	12
2-氯-5-氯甲基吡啶	16.4	17.2	16.3	15.5	18.7	14.7	17.5	16.6	1.3	3.143	5	4	5	20

目标化合物名称	测定值 (µg/L)							平均值 (µg/L)	标准偏差 (µg/L)	t 值	计算的方法检出限 (µg/L)	仪器检出限 (µg/L)	方法检出限 (µg/L)	测定下限 (µg/L)
	1	2	3	4	5	6	7							
莠去津	9.0	9.1	7.6	7.7	7.6	8.3	8.2	8.2	0.64	3.143	2	2	2	8
三唑醇	30.8	36.4	27.9	31.2	31.9	33.5	33.7	32.2	2.7	3.143	9	8	9	36
扑草净	7.9	9.0	7.3	7.6	8.2	7.9	8.8	8.1	0.60	3.143	2	2	2	8
三唑酮	32.3	36.4	30.1	30.3	29.6	32.7	31.2	31.8	2.3	3.143	8	7	8	32
咪鲜胺	18.4	21.7	21.4	22.5	23.1	20.9	21.8	21.4	1.5	3.143	5	5	5	20
氟虫腓	16.4	18.9	16.8	17.3	19.0	18.8	21.0	18.3	1.6	3.143	5	5	5	20

表 1-5 直接进样法检出限、测定下限测试数据表

验证单位：河南省生态环境监测中心

测试日期：2019.11

目标化合物名称	测定值 (µg/L)							平均值 (µg/L)	标准偏差 (µg/L)	t 值	计算的方法检出限 (µg/L)	仪器检出限 (µg/L)	方法检出限 (µg/L)	测定下限 (µg/L)
	1	2	3	4	5	6	7							
2-羟基莠去津	4.1	4.0	4.0	4.0	4.1	4.0	4.0	4.0	0.032	3.143	0.1	0.1	0.1	0.4
去异丙基莠去津	5.3	4.9	4.7	4.3	4.7	5.1	4.6	4.8	0.32	3.143	1	1	1	4
多菌灵	14.9	15.3	16.8	14.6	14.9	15.4	15.0	15.3	0.72	3.143	3	2	3	12
吡虫啉	8.9	7.2	6.7	7.1	7.5	7.1	7.0	7.4	0.70	3.143	3	2	3	12
去乙基莠去津	13.4	13.6	14.4	14.5	13.1	14.1	12.0	13.6	0.87	3.143	3	3	3	12
啶虫脒	5.1	5.0	5.2	5.2	5.0	5.2	5.1	5.1	0.088	3.143	0.3	0.3	0.3	1.2
西玛津	5.8	5.8	4.9	6.1	4.6	4.7	5.1	5.3	0.59	3.143	2	2	2	8
氰草津	7.1	6.9	7.0	7.0	6.5	8.3	8.0	7.3	0.65	3.143	2	2	2	8
噻草酮	18.8	18.5	17.9	18.4	17.8	18.5	18.5	18.3	0.35	3.143	2	1	2	8
2-氯-5-氯甲基吡啶	18.0	17.0	17.3	17.6	18.2	18.2	18.1	17.8	0.49	3.143	2	2	2	8
莠去津	7.2	7.1	7.3	7.1	7.6	7.5	7.5	7.3	0.22	3.143	0.7	0.7	0.7	2.8
三唑醇	31.6	31.1	32.5	34.5	32.2	34.2	34.2	32.9	1.4	3.143	5	4	5	20
扑草净	10.6	8.7	8.5	8.2	8.0	8.5	8.0	8.7	0.91	3.143	3	3	3	12
三唑酮	31.8	30.5	32.9	33.4	32.4	32.6	31.8	32.2	0.93	3.143	3	3	3	12
咪鲜胺	19.0	23.2	20.3	23.7	23.4	23.3	19.1	21.7	2.2	3.143	7	7	7	28
氟虫腓	25.0	25.1	25.9	25.2	24.0	25.0	22.1	24.6	1.2	3.143	4	4	4	16

表 1-6 直接进样法检出限、测定下限测试数据表

验证单位：珠江流域生态环境监测与科学研究中心

测试日期：2019.12

目标化合物名称	测定值 (µg/L)							平均值 (µg/L)	标准偏差 (µg/L)	t 值	计算的方法检出限 (µg/L)	仪器检出限 (µg/L)	方法检出限 (µg/L)	测定下限 (µg/L)
	1	2	3	4	5	6	7							
2-羟基莠去津	4.1	4.1	4.1	4.2	4.0	4.0	4.1	4.1	0.059	3.143	0.2	0.2	0.2	0.8
去异丙基莠去津	4.6	5.6	4.9	4.8	4.9	5.1	4.8	4.9	0.30	3.143	1	0.9	1	4

目标化合物名称	测定值 (µg/L)							平均值 (µg/L)	标准偏差 (µg/L)	t 值	计算的方法检出限 (µg/L)	仪器检出限 (µg/L)	方法检出限 (µg/L)	测定下限 (µg/L)
	1	2	3	4	5	6	7							
津														
多菌灵	16.0	15.8	15.9	16.2	16.0	16.0	15.6	15.9	0.19	3.143	0.7	0.6	0.7	2.8
吡虫啉	7.6	7.5	7.6	8.3	8.3	8.2	8.2	7.9	0.36	3.143	2	1	2	8
去乙基莠去津	13.9	13.7	13.8	14.0	13.9	14.0	13.5	13.8	0.19	3.143	0.6	0.6	0.6	2.4
啶虫脒	4.9	4.8	4.8	5.3	5.0	4.9	4.9	4.9	0.17	3.143	0.6	0.5	0.6	2.4
西玛津	4.8	4.6	4.9	4.7	4.7	4.6	4.7	4.7	0.11	3.143	0.4	0.3	0.4	1.6
氰草津	7.4	7.3	6.7	6.7	7.2	7.1	7.2	7.1	0.27	3.143	0.9	0.8	0.9	3.6
噻草酮	21.0	21.0	20.1	20.6	20.4	19.2	20.6	20.4	0.63	3.143	2	2	2	8
2-氯-5-氯甲基吡啶	18.7	16.4	16.1	15.3	15.7	15.5	15.1	16.1	1.2	3.143	4	4	4	16
莠去津	8.2	8.3	8.6	8.1	8.4	8.8	8.0	8.4	0.29	3.143	0.9	0.9	0.9	3.6
三唑醇	27.4	28.0	28.8	29.3	27.0	30.7	29.3	28.7	1.3	3.143	4	4	4	16
扑草净	7.5	8.0	8.3	8.6	8.1	8.3	8.8	8.2	0.42	3.143	2	1	2	8
三唑酮	28.1	27.4	29.0	27.8	27.6	28.7	30.6	28.5	1.1	3.143	4	3	4	16
咪鲜胺	14.8	17.2	18.8	20.8	20.2	18.6	23.3	19.1	2.7	3.143	9	9	9	36
氟虫腓	17.3	18.3	19.2	19.8	18.0	20.6	18.3	18.8	1.1	3.143	4	4	4	16

表 1-7 直接进样法检出限、测定下限测试数据表

验证单位：湖南省环境保护科学研究院

测试日期：2020.11

目标化合物名称	测定值 (µg/L)							平均值 (µg/L)	标准偏差 (µg/L)	t 值	计算的方法检出限 (µg/L)	仪器检出限 (µg/L)	方法检出限 (µg/L)	测定下限 (µg/L)
	1	2	3	4	5	6	7							
2-羟基莠去津	4.6	4.8	4.2	4.0	4.0	4.1	4.1	4.3	0.32	3.143	1	1	1	4
去异丙基莠去津	4.8	4.7	4.2	5.2	5.8	4.9	5.1	5.0	0.48	3.143	2	1	2	8
多菌灵	16.0	16.5	16.5	16.7	16.6	17.9	15.4	16.5	0.78	3.143	3	2	3	12
吡虫啉	7.1	7.1	8.1	7.6	7.2	8.2	7.5	7.5	0.45	3.143	2	1	2	8
去乙基莠去津	13.9	14.0	13.9	14.3	13.6	14.4	13.4	13.9	0.36	3.143	2	1	2	8
啶虫脒	4.8	5.0	5.1	4.9	5.0	5.1	5.1	5.0	0.10	3.143	0.4	0.3	0.4	1.6
西玛津	5.1	5.5	5.1	5.3	5.3	5.6	5.4	5.3	0.19	3.143	0.7	0.6	0.7	2.8
氰草津	9.2	9.3	8.1	8.0	8.6	8.8	9.3	8.8	0.55	3.143	2	2	2	8
噻草酮	20.2	20.4	20.7	20.9	21.0	19.5	21.1	20.5	0.58	3.143	2	2	2	8
2-氯-5-氯甲基吡啶	17.5	16.6	19.7	16.3	13.6	14.8	17.0	16.5	1.9	3.143	7	6	7	28
莠去津	8.5	8.2	8.0	8.4	7.8	7.7	7.9	8.1	0.30	3.143	1	1	1	4
三唑醇	27.8	33.7	28.3	28.4	30.3	32.6	34.5	30.8	2.8	3.143	9	9	9	36
扑草净	6.8	8.2	7.9	8.0	7.9	7.6	6.8	7.6	0.56	3.143	2	2	2	8
三唑酮	28.2	28.5	29.5	31.3	29.2	30.6	27.6	29.3	1.3	3.143	5	4	5	20
咪鲜胺	16.3	18.2	17.1	16.4	18.0	15.4	16.3	16.8	1.0	3.143	4	3	4	16
氟虫腓	21.6	19.7	18.9	18.8	20.9	16.2	20.6	19.5	1.8	3.143	6	6	6	24

表 1-8 直接进样法检出限、测定下限测试数据表

验证单位：湖南省长沙生态环境监测中心

测试日期：2019.8

目标化合物名称	测定值 (μg/L)							平均值 (μg/L)	标准偏差 (μg/L)	t 值	计算的方法检出限 (μg/L)	仪器检出限 (μg/L)	方法检出限 (μg/L)	测定下限 (μg/L)
	1	2	3	4	5	6	7							
2-羟基莠去津	4.5	3.8	4.0	3.9	4.2	4.1	3.9	4.1	0.22	3.143	0.7	0.7	0.7	2.8
去异丙基莠去津	3.9	4.1	4.2	4.3	4.0	4.1	4.1	4.1	0.11	3.143	0.4	0.4	0.4	1.6
多菌灵	15.0	15.6	14.6	15.3	15.3	15.1	15.4	15.2	0.32	3.143	1	1	1	4
吡虫啉	7.0	8.0	7.0	7.2	7.2	6.8	7.1	7.2	0.38	3.143	2	1	2	8
去乙基莠去津	13.9	13.4	13.1	13.5	13.5	13.1	13.5	13.4	0.28	3.143	0.9	0.9	0.9	3.6
啶虫脒	4.5	4.5	4.5	4.5	4.7	4.6	4.4	4.5	0.087	3.143	0.3	0.3	0.3	1.2
西玛津	4.4	4.9	4.3	4.4	5.0	5.2	5.4	4.8	0.44	3.143	2	1	2	8
氰草津	6.7	7.4	7.1	6.6	7.9	7.6	8.1	7.3	0.58	3.143	2	2	2	8
噻草酮	18.4	18.7	18.8	18.2	18.5	18.0	18.0	18.4	0.32	3.143	1	1	1	4
2-氯-5-氯甲基吡啶	19.6	16.9	22.9	20.7	19.1	22.4	20.1	20.2	2.0	3.143	7	6	7	28
莠去津	9.9	7.9	8.7	10.5	9.9	9.7	9.2	9.4	0.88	3.143	3	3	3	12
三唑醇	22.0	24.0	18.0	22.0	20.0	19.0	22.0	21.0	2.1	3.143	7	7	7	28
扑草净	7.2	6.4	6.8	6.2	6.7	6.4	6.5	6.6	0.32	3.143	1	1	1	4
三唑酮	26.0	28.0	29.0	25.0	29.0	28.0	29.0	27.7	1.6	3.143	5	5	5	20
咪鲜胺	15.3	16.3	17.3	16.0	18.2	16.9	16.3	16.6	0.95	3.143	3	3	3	12
氟虫腈	14.9	15.5	16.0	14.4	15.8	16.9	15.5	15.6	0.82	3.143	3	3	3	12

表 1-9 直接进样法检出限、测定下限测试数据表

验证单位：湖南省湘潭生态环境监测中心

测试日期：2020.7

目标化合物名称	测定值 (μg/L)							平均值 (μg/L)	标准偏差 (μg/L)	t 值	计算的方法检出限 (μg/L)	仪器检出限 (μg/L)	方法检出限 (μg/L)	测定下限 (μg/L)
	1	2	3	4	5	6	7							
2-羟基莠去津	3.4	3.9	3.4	3.9	3.8	3.8	3.7	3.7	0.23	3.143	0.8	0.7	0.8	3.2
去异丙基莠去津	6.1	6.3	6.2	6.6	6.1	6.5	6.2	6.3	0.18	3.143	0.6	0.6	0.6	2.4
多菌灵	15.5	15.0	17.0	14.6	16.2	15.5	15.9	15.7	0.77	3.143	3	2	3	12
吡虫啉	6.6	6.3	6.8	7.3	7.0	6.5	7.3	6.8	0.38	3.143	2	1	2	8
去乙基莠去津	14.0	13.7	13.9	14.2	14.6	14.5	14.4	14.2	0.32	3.143	1	1	1	4
啶虫脒	4.7	4.9	4.7	5.1	5.1	5.2	5.5	5.0	0.27	3.143	0.9	0.9	0.9	3.6
西玛津	4.9	5.1	5.1	5.0	5.0	5.1	5.0	5.0	0.068	3.143	0.3	0.2	0.3	1.2
氰草津	7.8	7.7	7.6	7.8	7.8	7.7	7.6	7.7	0.10	3.143	0.4	0.3	0.4	1.6
噻草酮	19.2	18.7	19.9	18.7	18.6	18.7	18.7	18.9	0.47	3.143	2	1	2	8
2-氯-5-氯甲基吡啶	18.7	16.4	16.1	15.3	15.7	15.5	15.1	16.1	1.2	3.143	4	4	4	16
莠去津	7.6	7.8	7.1	7.7	7.6	7.7	7.6	7.6	0.21	3.143	0.7	0.7	0.7	2.8

三唑醇	31.6	31.7	32.4	31.1	31.9	32.1	31.5	31.8	0.42	3.143	2	1	2	8
扑草净	7.7	8.0	8.2	8.0	8.2	7.9	8.0	8.0	0.15	3.143	0.5	0.5	0.5	2.0
三唑酮	31.2	32.8	33.1	32.0	33.0	31.7	32.6	32.3	0.74	3.143	3	2	3	12
咪鲜胺	19.1	22.3	20.7	19.3	23.4	21.8	21.0	21.1	1.6	3.143	5	5	5	20
氟虫腓	20.9	20.9	21.1	18.6	20.6	20.4	20.7	20.4	0.86	3.143	3	3	3	12

1.2.2 液液萃取法检出限、测定下限测试数据

表 1-10 液液萃取法检出限、测定下限测试数据表

验证单位：国家环境分析测试中心

测试日期：2019.12

目标化合物名称	测定值 (µg/L)							平均值 (µg/L)	标准偏差 (µg/L)	t 值	计算的方法检出限 (µg/L)	仪器检出限 (mg/L)	方法检出限 (µg/L)	测定下限 (µg/L)
	1	2	3	4	5	6	7							
去异丙基莠去津	0.144	0.133	0.113	0.157	0.154	0.158	0.152	0.145	0.016	3.143	0.06	0.02	0.06	0.24
多菌灵	0.420	0.378	0.386	0.424	0.440	0.374	0.393	0.402	0.026	3.143	0.08	0.02	0.08	0.32
吡虫啉	0.161	0.149	0.155	0.156	0.164	0.155	0.150	0.156	0.0054	3.143	0.02	0.007	0.02	0.08
去乙基莠去津	0.493	0.522	0.569	0.666	0.583	0.569	0.654	0.579	0.064	3.143	0.2	0.03	0.2	0.8
啶虫脒	0.169	0.156	0.170	0.175	0.167	0.158	0.142	0.163	0.011	3.143	0.04	0.02	0.04	0.16
西玛津	0.090	0.118	0.126	0.110	0.119	0.114	0.111	0.113	0.011	3.143	0.04	0.02	0.04	0.16
氰草津	0.129	0.142	0.142	0.153	0.122	0.155	0.142	0.141	0.012	3.143	0.04	0.02	0.04	0.16
噻草酮	0.586	0.679	0.724	0.714	0.707	0.708	0.671	0.684	0.047	3.143	0.2	0.03	0.2	0.8
2-氯-5-氯甲基吡啶	0.604	0.593	0.563	0.611	0.615	0.631	0.566	0.597	0.026	3.143	0.08	0.05	0.08	0.32
莠去津	0.157	0.150	0.129	0.155	0.149	0.150	0.145	0.148	0.0089	3.143	0.03	0.02	0.03	0.12
三唑醇	0.755	0.689	0.804	0.750	0.687	0.598	0.729	0.716	0.066	3.143	0.3	0.09	0.3	1.2
扑草净	0.144	0.130	0.139	0.139	0.135	0.132	0.138	0.137	0.0046	3.143	0.02	0.02	0.02	0.08
三唑酮	0.687	0.751	0.738	0.680	0.745	0.678	0.670	0.707	0.036	3.143	0.2	0.08	0.2	0.8
腐霉利	0.778	0.734	0.751	0.716	0.738	0.716	0.708	0.734	0.024	3.143	0.08	0.05	0.08	0.32
咪鲜胺	0.357	0.397	0.390	0.320	0.321	0.355	0.404	0.363	0.035	3.143	0.2	0.05	0.2	0.8
氟虫腓	0.394	0.332	0.391	0.343	0.331	0.309	0.284	0.341	0.040	3.143	0.2	0.05	0.2	0.8

表 1-11 液液萃取法检出限、测定下限测试数据表

验证单位：河南省生态环境监测中心

测试日期：2019.11

目标化合物名称	测定值 (µg/L)							平均值 (µg/L)	标准偏差 (µg/L)	t 值	计算的方法检出限 (µg/L)	仪器检出限 (mg/L)	方法检出限 (µg/L)	测定下限 (µg/L)
	1	2	3	4	5	6	7							
去异丙基莠去津	0.151	0.134	0.153	0.153	0.147	0.158	0.146	0.149	0.0078	3.143	0.03	0.01	0.03	0.12
多菌灵	0.322	0.298	0.298	0.314	0.317	0.303	0.333	0.312	0.013	3.143	0.05	0.03	0.05	0.20

目标化合物名称	测定值 (µg/L)							平均值 (µg/L)	标准偏差 (µg/L)	t 值	计算的方法检出限 (µg/L)	仪器检出限 (mg/L)	方法检出限 (µg/L)	测定下限 (µg/L)
	1	2	3	4	5	6	7							
吡虫啉	0.189	0.173	0.165	0.171	0.186	0.173	0.165	0.175	0.010	3.143	0.03	0.03	0.03	0.12
去乙基莠去津	0.609	0.730	0.648	0.655	0.624	0.642	0.598	0.644	0.043	3.143	0.2	0.03	0.2	0.8
啶虫脒	0.122	0.132	0.128	0.127	0.117	0.124	0.126	0.125	0.0047	3.143	0.02	0.003	0.02	0.08
西玛津	0.244	0.222	0.227	0.234	0.241	0.233	0.238	0.234	0.0078	3.143	0.03	0.02	0.03	0.12
氰草津	0.208	0.192	0.169	0.185	0.196	0.195	0.207	0.193	0.013	3.143	0.05	0.02	0.05	0.20
噻草酮	0.734	0.724	0.702	0.712	0.734	0.726	0.750	0.726	0.016	3.143	0.05	0.02	0.05	0.20
2-氯-5-氯甲基吡啶	0.597	0.678	0.618	0.682	0.657	0.635	0.510	0.625	0.059	3.143	0.2	0.02	0.2	0.8
莠去津	0.186	0.168	0.175	0.169	0.182	0.179	0.174	0.176	0.0066	3.143	0.03	0.007	0.03	0.12
三唑醇	0.832	0.750	0.720	0.765	0.751	0.701	0.786	0.758	0.043	3.143	0.2	0.05	0.2	0.8
扑草净	0.158	0.115	0.160	0.140	0.142	0.142	0.113	0.138	0.018	3.143	0.06	0.03	0.06	0.24
三唑酮	0.744	0.676	0.735	0.680	0.691	0.788	0.730	0.721	0.040	3.143	0.2	0.03	0.2	0.8
腐霉利	0.841	0.775	0.729	0.809	0.820	0.813	0.831	0.803	0.038	3.143	0.2	0.05	0.2	0.8
咪鲜胺	0.342	0.375	0.386	0.359	0.348	0.355	0.412	0.368	0.025	3.143	0.08	0.06	0.08	0.32
氟虫腓	0.353	0.311	0.321	0.362	0.302	0.263	0.328	0.320	0.033	3.143	0.2	0.04	0.2	0.8

表 1-12 液液萃取法检出限、测定下限测试数据表

验证单位：珠江流域生态环境监测与科学研究中心

测试日期：2019.12

化合物名称	测定值 (µg/L)							平均值 (µg/L)	标准偏差 (µg/L)	t 值	计算的方法检出限 (µg/L)	仪器检出限 (mg/L)	方法检出限 (µg/L)	测定下限 (µg/L)
	1	2	3	4	5	6	7							
去异丙基莠去津	0.147	0.096	0.139	0.149	0.164	0.136	0.125	0.137	0.022	3.143	0.07	0.009	0.07	0.28
多菌灵	0.351	0.337	0.324	0.351	0.350	0.338	0.320	0.339	0.013	3.143	0.05	0.006	0.05	0.20
吡虫啉	0.146	0.138	0.132	0.139	0.137	0.138	0.129	0.137	0.0052	3.143	0.02	0.02	0.02	0.08
去乙基莠去津	0.538	0.510	0.498	0.502	0.532	0.499	0.482	0.509	0.020	3.143	0.07	0.006	0.07	0.28
啶虫脒	0.149	0.138	0.147	0.147	0.147	0.138	0.137	0.144	0.0052	3.143	0.02	0.005	0.02	0.08
西玛津	0.130	0.11	0.100	0.107	0.107	0.104	0.102	0.109	0.010	3.143	0.03	0.003	0.03	0.12
氰草津	0.150	0.160	0.147	0.151	0.158	0.154	0.168	0.155	0.0068	3.143	0.03	0.008	0.03	0.12
噻草酮	0.697	0.625	0.646	0.633	0.689	0.658	0.645	0.656	0.027	3.143	0.09	0.02	0.09	0.36
2-氯-5-氯甲基吡啶	0.58	0.51	0.52	0.53	0.56	0.55	0.42	0.524	0.053	3.143	0.2	0.04	0.2	0.8
莠去津	0.158	0.149	0.161	0.140	0.155	0.153	0.150	0.152	0.0070	3.143	0.03	0.009	0.03	0.12
三唑醇	0.769	0.615	0.732	0.685	0.760	0.772	0.661	0.713	0.061	3.143	0.2	0.04	0.2	0.8
扑草净	0.138	0.137	0.124	0.140	0.142	0.129	0.109	0.131	0.012	3.143	0.04	0.02	0.04	0.16
三唑酮	0.762	0.683	0.686	0.705	0.736	0.706	0.687	0.709	0.030	3.143	0.1	0.04	0.1	0.4
腐霉利	0.697	0.667	0.601	0.706	0.728	0.616	0.618	0.662	0.051	3.143	0.2	0.05	0.2	0.8
咪鲜胺	0.334	0.417	0.359	0.351	0.419	0.412	0.333	0.375	0.039	3.143	0.2	0.09	0.2	0.8
氟虫腓	0.374	0.374	0.367	0.380	0.334	0.328	0.317	0.353	0.026	3.143	0.09	0.04	0.09	0.36

表 1-13 液液萃取法检出限、测定下限测试数据表

验证单位: 湖南省环境保护科学研究院

测试日期: 2020.11

目标化合物名称	测定值 (µg/L)							平均值 (µg/L)	标准偏差 (µg/L)	t 值	计算的方法检出限 (µg/L)	仪器检出限 (mg/L)	方法检出限 (µg/L)	测定下限 (µg/L)
	1	2	3	4	5	6	7							
去异丙基莠去津	0.160	0.138	0.176	0.133	0.155	0.158	0.145	0.152	0.015	3.143	0.05	0.02	0.05	0.20
多菌灵	0.400	0.394	0.420	0.402	0.413	0.380	0.375	0.398	0.016	3.143	0.06	0.03	0.06	0.24
吡虫啉	0.160	0.136	0.131	0.134	0.140	0.131	0.130	0.137	0.011	3.143	0.04	0.02	0.04	0.16
去乙基莠去津	0.600	0.595	0.605	0.622	0.596	0.589	0.609	0.602	0.011	3.143	0.04	0.02	0.04	0.16
啶虫脒	0.160	0.153	0.147	0.158	0.155	0.160	0.158	0.156	0.0047	3.143	0.02	0.003	0.02	0.08
西玛津	0.120	0.145	0.127	0.124	0.139	0.120	0.145	0.132	0.011	3.143	0.04	0.006	0.04	0.16
氰草津	0.160	0.163	0.161	0.153	0.149	0.135	0.162	0.155	0.010	3.143	0.04	0.02	0.04	0.16
噻草酮	0.800	0.810	0.788	0.877	0.787	0.797	0.835	0.813	0.032	3.143	0.2	0.02	0.2	0.8
2-氯-5-氯甲基吡啶	0.754	0.677	0.624	0.735	0.654	0.666	0.545	0.665	0.070	3.143	0.3	0.07	0.3	1.2
莠去津	0.252	0.236	0.232	0.287	0.251	0.265	0.230	0.250	0.020	3.143	0.07	0.01	0.07	0.28
三唑醇	0.800	0.813	0.860	0.826	0.879	0.868	0.986	0.862	0.062	3.143	0.2	0.09	0.2	0.8
扑草净	0.160	0.152	0.146	0.157	0.158	0.155	0.147	0.154	0.0055	3.143	0.02	0.02	0.02	0.08
三唑酮	0.800	0.704	0.684	0.727	0.711	0.667	0.716	0.716	0.042	3.143	0.2	0.05	0.2	0.8
腐霉利	0.800	0.781	0.779	0.815	0.807	0.750	0.737	0.781	0.029	3.143	0.1	0.04	0.1	0.4
咪鲜胺	0.400	0.327	0.360	0.385	0.351	0.309	0.334	0.352	0.032	3.143	0.2	0.04	0.2	0.8
氟虫腈	0.400	0.329	0.359	0.386	0.383	0.376	0.361	0.371	0.023	3.143	0.08	0.06	0.08	0.32

表 1-14 液液萃取法检出限、测定下限测试数据表

验证单位: 湖南省长沙生态环境监测中心

测试日期: 2019.8

目标化合物名称	测定值 (µg/L)							平均值 (µg/L)	标准偏差 (µg/L)	t 值	计算的方法检出限 (µg/L)	仪器检出限 (mg/L)	方法检出限 (µg/L)	测定下限 (µg/L)
	1	2	3	4	5	6	7							
去异丙基莠去津	0.160	0.165	0.139	0.155	0.160	0.155	0.175	0.159	0.011	3.143	0.04	0.004	0.04	0.16
多菌灵	0.360	0.325	0.338	0.348	0.361	0.353	0.323	0.344	0.016	3.143	0.05	0.01	0.05	0.20
吡虫啉	0.141	0.145	0.139	0.147	0.148	0.141	0.144	0.144	0.0031	3.143	0.01	0.02	0.01	0.04
去乙基莠去津	0.504	0.484	0.472	0.520	0.528	0.492	0.488	0.498	0.020	3.143	0.07	0.009	0.07	0.28
啶虫脒	0.165	0.146	0.148	0.156	0.166	0.159	0.161	0.157	0.0077	3.143	0.03	0.003	0.03	0.12
西玛津	0.108	0.091	0.100	0.099	0.110	0.096	0.107	0.102	0.0068	3.143	0.03	0.02	0.03	0.12
氰草津	0.136	0.112	0.112	0.132	0.136	0.128	0.120	0.125	0.011	3.143	0.04	0.02	0.04	0.16
噻草酮	0.666	0.651	0.640	0.679	0.657	0.622	0.687	0.658	0.022	3.143	0.07	0.01	0.07	0.28
2-氯-5-氯甲基吡啶	0.527	0.592	0.656	0.683	0.680	0.677	0.474	0.613	0.084	3.143	0.3	0.07	0.3	1.2
莠去津	0.122	0.124	0.127	0.128	0.137	0.124	0.131	0.128	0.0052	3.143	0.02	0.02	0.02	0.08

目标化合物名称	测定值 (µg/L)							平均值 (µg/L)	标准偏差 (µg/L)	t 值	计算的方法检出限 (µg/L)	仪器检出限 (mg/L)	方法检出限 (µg/L)	测定下限 (µg/L)
	1	2	3	4	5	6	7							
三唑醇	0.771	0.769	0.720	0.710	0.788	0.666	0.860	0.755	0.063	3.143	0.2	0.07	0.2	0.8
扑草净	0.118	0.113	0.131	0.136	0.135	0.122	0.127	0.126	0.0085	3.143	0.03	0.01	0.03	0.12
三唑酮	0.686	0.648	0.656	0.711	0.658	0.671	0.700	0.676	0.024	3.143	0.08	0.05	0.08	0.32
腐霉利	0.729	0.682	0.704	0.717	0.752	0.683	0.722	0.713	0.025	3.143	0.08	0.05	0.08	0.32
咪鲜胺	0.367	0.340	0.329	0.335	0.339	0.297	0.318	0.332	0.022	3.143	0.07	0.03	0.07	0.28
氟虫腓	0.418	0.389	0.420	0.367	0.418	0.384	0.381	0.397	0.022	3.143	0.07	0.03	0.07	0.28

表 1-15 液液萃取法检出限、测定下限测试数据表

验证单位：湖南省湘潭生态环境监测中心

测试日期：2020.7

目标化合物名称	测定值 (µg/L)							平均值 (µg/L)	标准偏差 (µg/L)	t 值	计算的方法检出限 (µg/L)	仪器检出限 (mg/L)	方法检出限 (µg/L)	测定下限 (µg/L)
	1	2	3	4	5	6	7							
去异丙基莠去津	0.142	0.132	0.145	0.140	0.123	0.134	0.136	0.136	0.0071	3.143	0.03	0.006	0.03	0.12
多菌灵	0.340	0.352	0.346	0.345	0.373	0.375	0.322	0.350	0.019	3.143	0.06	0.03	0.06	0.24
吡虫啉	0.120	0.145	0.138	0.132	0.147	0.133	0.137	0.136	0.0092	3.143	0.03	0.02	0.03	0.12
去乙基莠去津	0.541	0.532	0.508	0.533	0.574	0.514	0.521	0.532	0.022	3.143	0.07	0.01	0.07	0.28
啶虫脒	0.139	0.133	0.133	0.135	0.146	0.142	0.126	0.136	0.0066	3.143	0.03	0.009	0.03	0.12
西玛津	0.098	0.102	0.102	0.094	0.103	0.093	0.101	0.099	0.0040	3.143	0.02	0.002	0.02	0.08
氰草津	0.148	0.151	0.155	0.142	0.130	0.128	0.138	0.142	0.010	3.143	0.04	0.003	0.04	0.36
噻草酮	0.674	0.634	0.700	0.696	0.723	0.655	0.670	0.679	0.030	3.143	0.1	0.02	0.1	0.4
2-氯-5-氯甲基吡啶	0.96	0.85	0.71	0.83	0.84	0.82	0.71	0.816	0.087	3.143	0.3	0.04	0.3	1.2
莠去津	0.148	0.152	0.141	0.143	0.146	0.131	0.128	0.141	0.0089	3.143	0.03	0.007	0.03	0.12
三唑醇	0.609	0.613	0.641	0.540	0.618	0.547	0.600	0.596	0.038	3.143	0.2	0.02	0.2	0.8
扑草净	0.138	0.132	0.130	0.133	0.141	0.122	0.129	0.132	0.0062	3.143	0.02	0.005	0.02	0.08
三唑酮	0.610	0.594	0.584	0.596	0.629	0.595	0.622	0.604	0.017	3.143	0.06	0.03	0.06	0.24
腐霉利	0.739	0.639	0.747	0.780	0.688	0.723	0.713	0.718	0.045	3.143	0.2	0.03	0.2	0.8
咪鲜胺	0.391	0.325	0.311	0.405	0.382	0.371	0.382	0.367	0.035	3.143	0.2	0.05	0.2	0.8
氟虫腓	0.388	0.351	0.400	0.342	0.414	0.387	0.374	0.379	0.026	3.143	0.09	0.03	0.09	0.36

1.2.3 固相萃取法检出限、测定下限测试数据

表 1-16 固相萃取法检出限、测定下限测试数据表

验证单位：国家环境分析测试中心

测试日期：2019.12

目标化合物名称	测定值 (µg/L)							平均值 (µg/L)	标准偏差 (µg/L)	t 值	计算的方法检出限 (µg/L)	仪器检出限 (mg/L)	方法检出限 (µg/L)	测定下限 (µg/L)
	1	2	3	4	5	6	7							
2-羟基莠去津	0.178	0.194	0.197	0.189	0.203	0.195	0.183	0.191	0.0085	3.143	0.03	0.007	0.03	0.12
去异丙基莠去津	0.179	0.189	0.193	0.178	0.193	0.187	0.177	0.185	0.0069	3.143	0.03	0.02	0.03	0.12
多菌灵	0.565	0.586	0.582	0.639	0.632	0.633	0.558	0.599	0.035	3.143	0.2	0.02	0.2	0.8
吡虫啉	0.172	0.186	0.168	0.150	0.167	0.184	0.164	0.170	0.012	3.143	0.04	0.007	0.04	0.16
去乙基莠去津	0.578	0.576	0.525	0.613	0.643	0.680	0.646	0.609	0.053	3.143	0.2	0.03	0.2	0.8
啶虫脒	0.194	0.197	0.185	0.165	0.161	0.161	0.166	0.176	0.016	3.143	0.05	0.02	0.05	0.20
西玛津	0.224	0.226	0.216	0.203	0.184	0.207	0.216	0.211	0.014	3.143	0.05	0.02	0.05	0.20
氰草津	0.174	0.129	0.134	0.138	0.133	0.150	0.168	0.147	0.018	3.143	0.06	0.02	0.06	0.24
噻草酮	0.687	0.758	0.826	0.778	0.787	0.744	0.782	0.766	0.043	3.143	0.2	0.03	0.2	0.8
2-氯-5-氯甲基吡啶	0.784	0.695	0.697	0.730	0.713	0.664	0.818	0.729	0.054	3.143	0.2	0.05	0.2	0.8
莠去津	0.170	0.165	0.140	0.154	0.172	0.170	0.169	0.163	0.012	3.143	0.04	0.02	0.04	0.16
三唑醇	1.009	0.947	0.951	0.819	0.816	0.951	0.850	0.906	0.077	3.143	0.3	0.09	0.3	1.2
扑草净	0.153	0.126	0.133	0.142	0.125	0.121	0.141	0.135	0.012	3.143	0.04	0.02	0.04	0.16
三唑酮	0.856	0.803	0.787	0.812	0.879	0.808	0.746	0.813	0.044	3.143	0.2	0.08	0.2	0.8
腐霉利	0.856	0.981	0.770	0.876	0.800	0.862	0.804	0.850	0.069	3.143	0.3	0.05	0.3	1.2
咪鲜胺	0.373	0.447	0.460	0.400	0.438	0.481	0.438	0.434	0.037	3.143	0.2	0.05	0.2	0.8
氟虫腓	0.567	0.596	0.538	0.612	0.650	0.516	0.648	0.590	0.052	3.143	0.2	0.05	0.2	0.8

表 1-17 固相萃取法检出限、测定下限测试数据表

验证单位：河南省生态环境监测中心

测试日期：2019.11

目标化合物名称	测定值 (µg/L)							平均值 (µg/L)	标准偏差 (µg/L)	t 值	计算的方法检出限 (µg/L)	仪器检出限 (mg/L)	方法检出限 (µg/L)	测定下限 (µg/L)
	1	2	3	4	5	6	7							
2-羟基莠去津	0.129	0.149	0.147	0.155	0.151	0.150	0.132	0.145	0.010	3.143	0.04	0.001	0.04	0.16
去异丙基莠去津	0.182	0.185	0.164	0.162	0.198	0.181	0.167	0.177	0.013	3.143	0.05	0.01	0.05	0.20
多菌灵	0.435	0.471	0.473	0.455	0.486	0.485	0.453	0.465	0.019	3.143	0.06	0.03	0.06	0.24
吡虫啉	0.157	0.177	0.166	0.160	0.179	0.157	0.166	0.166	0.0090	3.143	0.03	0.03	0.03	0.12
去乙基莠去津	0.467	0.478	0.482	0.471	0.463	0.433	0.450	0.463	0.017	3.143	0.06	0.03	0.06	0.24
啶虫脒	0.137	0.125	0.129	0.125	0.131	0.123	0.125	0.128	0.0049	3.143	0.02	0.003	0.02	0.08
西玛津	0.234	0.217	0.232	0.222	0.239	0.217	0.218	0.226	0.0093	3.143	0.03	0.02	0.03	0.12

目标化合物名称	测定值 (µg/L)							平均值 (µg/L)	标准偏差 (µg/L)	t 值	计算的方法检出限 (µg/L)	仪器检出限 (mg/L)	方法检出限 (µg/L)	测定下限 (µg/L)
	1	2	3	4	5	6	7							
氰草津	0.202	0.209	0.197	0.197	0.190	0.196	0.196	0.198	0.0059	3.143	0.02	0.02	0.02	0.08
噻草酮	0.748	0.790	0.748	0.760	0.766	0.731	0.778	0.760	0.020	3.143	0.07	0.02	0.07	0.28
2-氯-5-氯甲基吡啶	0.672	0.638	0.709	0.644	0.717	0.788	0.738	0.71	0.054	3.143	0.2	0.02	0.2	0.8
莠去津	0.180	0.180	0.183	0.175	0.182	0.181	0.177	0.180	0.0029	3.143	0.01	0.007	0.01	0.04
三唑醇	0.847	0.870	0.805	0.802	0.695	0.773	0.742	0.791	0.060	3.143	0.2	0.05	0.2	0.8
扑草净	0.144	0.129	0.158	0.133	0.127	0.126	0.149	0.138	0.012	3.143	0.04	0.03	0.04	0.16
三唑酮	0.784	0.784	0.778	0.697	0.769	0.690	0.804	0.758	0.045	3.143	0.2	0.03	0.2	0.8
腐霉利	0.790	0.680	0.687	0.756	0.681	0.738	0.793	0.732	0.050	3.143	0.2	0.05	0.2	0.8
咪鲜胺	0.702	0.752	0.732	0.749	0.755	0.759	0.744	0.742	0.020	3.143	0.06	0.06	0.06	0.24
氟虫腓	0.545	0.491	0.516	0.473	0.494	0.496	0.546	0.509	0.028	3.143	0.09	0.04	0.09	0.36

表 1-18 固相萃取法检出限、测定下限测试数据表

验证单位：珠江流域生态环境监测与科学研究中心

测试日期：2019.12

目标化合物名称	测定值 (µg/L)							平均值 (µg/L)	标准偏差 (µg/L)	t 值	计算的方法检出限 (µg/L)	仪器检出限 (mg/L)	方法检出限 (µg/L)	测定下限 (µg/L)
	1	2	3	4	5	6	7							
2-羟基莠去津	0.132	0.155	0.154	0.154	0.158	0.151	0.138	0.149	0.010	3.143	0.04	0.002	0.04	0.16
去异丙基莠去津	0.184	0.172	0.175	0.178	0.190	0.167	0.175	0.177	0.0077	3.143	0.03	0.009	0.03	0.12
多菌灵	0.496	0.537	0.574	0.559	0.575	0.547	0.504	0.542	0.032	3.143	0.1	0.006	0.1	0.4
吡虫啉	0.140	0.136	0.144	0.140	0.147	0.144	0.149	0.143	0.0045	3.143	0.02	0.02	0.02	0.08
去乙基莠去津	0.502	0.490	0.506	0.495	0.548	0.505	0.517	0.509	0.019	3.143	0.06	0.006	0.06	0.24
啶虫脒	0.146	0.145	0.150	0.151	0.154	0.142	0.147	0.148	0.0040	3.143	0.02	0.005	0.02	0.08
西玛津	0.203	0.196	0.191	0.205	0.208	0.196	0.196	0.199	0.0060	3.143	0.02	0.003	0.02	0.08
氰草津	0.192	0.189	0.204	0.192	0.205	0.192	0.218	0.199	0.010	3.143	0.04	0.008	0.04	0.16
噻草酮	0.686	0.672	0.736	0.737	0.781	0.734	0.745	0.728	0.037	3.143	0.2	0.02	0.2	0.8
2-氯-5-氯甲基吡啶	0.642	0.575	0.617	0.633	0.628	0.611	0.713	0.631	0.042	3.143	0.2	0.04	0.2	0.56
莠去津	0.178	0.171	0.184	0.176	0.201	0.166	0.179	0.179	0.011	3.143	0.04	0.009	0.04	0.16
三唑醇	0.955	0.733	1.060	0.958	0.993	0.991	0.948	0.948	0.10	3.143	0.4	0.04	0.4	1.6
扑草净	0.150	0.134	0.117	0.140	0.131	0.121	0.112	0.129	0.013	3.143	0.05	0.02	0.05	0.20
三唑酮	0.721	0.750	0.814	0.768	0.868	0.758	0.786	0.781	0.048	3.143	0.2	0.04	0.2	0.8
腐霉利	0.813	0.717	0.783	0.710	0.723	0.742	0.724	0.745	0.039	3.143	0.2	0.05	0.2	0.8
咪鲜胺	0.266	0.356	0.336	0.339	0.357	0.319	0.340	0.331	0.031	3.143	0.1	0.09	0.1	0.4
氟虫腓	0.604	0.449	0.536	0.526	0.530	0.522	0.548	0.531	0.046	3.143	0.2	0.04	0.2	0.8

表 1-19 固相萃取法检出限、测定下限测试数据表

验证单位: 湖南省环境保护科学研究院

测试日期: 2020.11

目标化合物名称	测定值 (µg/L)							平均值 (µg/L)	标准偏差 (µg/L)	t 值	计算的方法检出限 (µg/L)	仪器检出限 (mg/L)	方法检出限 (µg/L)	测定下限 (µg/L)
	1	2	3	4	5	6	7							
2-羟基莠去津	0.122	0.133	0.133	0.135	0.146	0.135	0.115	0.131	0.010	3.143	0.04	0.01	0.04	0.16
去异丙基莠去津	0.162	0.138	0.206	0.197	0.155	0.174	0.187	0.174	0.024	3.143	0.08	0.02	0.08	0.32
多菌灵	0.553	0.547	0.559	0.540	0.560	0.569	0.520	0.550	0.016	3.143	0.05	0.03	0.05	0.20
吡虫啉	0.149	0.132	0.151	0.149	0.145	0.135	0.139	0.143	0.0076	3.143	0.03	0.02	0.03	0.12
去乙基莠去津	0.624	0.679	0.693	0.713	0.741	0.595	0.603	0.664	0.057	3.143	0.2	0.02	0.2	0.8
啶虫脒	0.128	0.130	0.123	0.131	0.126	0.127	0.123	0.127	0.0031	3.143	0.01	0.003	0.01	0.04
西玛津	0.202	0.184	0.194	0.212	0.215	0.207	0.171	0.198	0.016	3.143	0.05	0.006	0.05	0.20
氰草津	0.132	0.145	0.114	0.117	0.146	0.122	0.144	0.131	0.014	3.143	0.05	0.02	0.05	0.20
噻草酮	0.768	0.712	0.712	0.713	0.805	0.790	0.778	0.754	0.041	3.143	0.2	0.02	0.2	0.8
2-氯-5-氯甲基吡啶	0.558	0.670	0.527	0.623	0.592	0.646	0.599	0.602	0.049	3.143	0.2	0.07	0.2	0.8
莠去津	0.132	0.151	0.121	0.124	0.118	0.119	0.148	0.130	0.014	3.143	0.05	0.01	0.05	0.20
三唑醇	0.644	0.687	0.759	0.751	0.669	0.753	0.714	0.711	0.046	3.143	0.2	0.09	0.2	0.8
扑草净	0.132	0.095	0.118	0.121	0.146	0.111	0.103	0.118	0.017	3.143	0.06	0.02	0.06	0.24
三唑酮	0.648	0.743	0.746	0.838	0.755	0.683	0.814	0.747	0.067	3.143	0.3	0.05	0.3	1.2
腐霉利	0.868	0.724	0.669	0.846	0.763	0.677	0.803	0.764	0.079	3.143	0.3	0.04	0.3	1.2
咪鲜胺	0.411	0.351	0.331	0.363	0.384	0.440	0.341	0.374	0.040	3.143	0.2	0.04	0.2	0.8
氟虫腈	0.496	0.480	0.454	0.550	0.434	0.537	0.549	0.500	0.047	3.143	0.2	0.06	0.2	0.8

表 1-20 固相萃取法检出限、测定下限测试数据表

验证单位: 湖南省长沙生态环境监测中心

测试日期: 2019.8

目标化合物名称	测定值 (µg/L)							平均值 (µg/L)	标准偏差 (µg/L)	t 值	计算的方法检出限 (µg/L)	仪器检出限 (mg/L)	方法检出限 (µg/L)	测定下限 (µg/L)
	1	2	3	4	5	6	7							
2-羟基莠去津	0.115	0.128	0.130	0.140	0.132	0.138	0.121	0.129	0.0089	3.143	0.03	0.007	0.03	0.12
去异丙基莠去津	0.176	0.168	0.168	0.160	0.168	0.160	0.176	0.168	0.0065	3.143	0.03	0.004	0.03	0.12
多菌灵	0.498	0.535	0.547	0.517	0.550	0.516	0.538	0.529	0.019	3.143	0.06	0.01	0.06	0.24
吡虫啉	0.164	0.156	0.160	0.150	0.160	0.161	0.158	0.159	0.0044	3.143	0.02	0.02	0.02	0.08
去乙基莠去津	0.524	0.504	0.502	0.494	0.531	0.514	0.520	0.513	0.013	3.143	0.05	0.009	0.05	0.20
啶虫脒	0.125	0.112	0.122	0.115	0.125	0.122	0.120	0.120	0.0051	3.143	0.02	0.003	0.02	0.08
西玛津	0.192	0.176	0.168	0.160	0.176	0.172	0.176	0.174	0.010	3.143	0.04	0.02	0.04	0.16
氰草津	0.144	0.116	0.132	0.120	0.128	0.120	0.124	0.126	0.0095	3.143	0.03	0.02	0.03	0.12

目标化合物名称	测定值 (µg/L)							平均值 (µg/L)	标准偏差 (µg/L)	t 值	计算的方法检出限 (µg/L)	仪器检出限 (mg/L)	方法检出限 (µg/L)	测定下限 (µg/L)
	1	2	3	4	5	6	7							
噻草酮	0.698	0.687	0.691	0.658	0.718	0.656	0.704	0.688	0.023	3.143	0.08	0.01	0.08	0.32
2-氯-5-氯甲基吡啶	0.635	0.656	0.648	0.643	0.611	0.611	0.731	0.648	0.041	3.143	0.2	0.07	0.2	0.8
莠去津	0.119	0.128	0.120	0.127	0.132	0.134	0.132	0.127	0.0061	3.143	0.02	0.02	0.02	0.08
三唑醇	0.844	0.776	0.764	0.988	0.776	0.828	0.812	0.827	0.077	3.143	0.3	0.07	0.3	1.2
扑草净	0.121	0.116	0.122	0.120	0.118	0.127	0.134	0.123	0.0063	3.143	0.02	0.01	0.02	0.08
三唑酮	0.768	0.764	0.752	0.680	0.788	0.644	0.788	0.741	0.056	3.143	0.2	0.05	0.2	0.8
腐霉利	0.656	0.578	0.635	0.667	0.596	0.723	0.737	0.656	0.060	3.143	0.2	0.05	0.2	0.8
咪唑胺	0.321	0.353	0.368	0.369	0.361	0.374	0.338	0.355	0.019	3.143	0.06	0.03	0.06	0.24
氟虫腓	0.481	0.500	0.477	0.480	0.487	0.509	0.501	0.491	0.012	3.143	0.04	0.03	0.04	0.16

表 1-21 固相萃取法检出限、测定下限测试数据表

验证单位：湖南省湘潭生态环境监测中心

测试日期：2020.7

目标化合物名称	测定值 (µg/L)							平均值 (µg/L)	标准偏差 (µg/L)	t 值	计算的方法检出限 (µg/L)	仪器检出限 (mg/L)	方法检出限 (µg/L)	测定下限 (µg/L)
	1	2	3	4	5	6	7							
2-羟基莠去津	0.127	0.131	0.134	0.127	0.134	0.138	0.115	0.129	0.0075	3.143	0.03	0.007	0.03	0.12
去异丙基莠去津	0.164	0.157	0.166	0.156	0.171	0.155	0.165	0.162	0.0061	3.143	0.02	0.006	0.02	0.08
多菌灵	0.499	0.517	0.519	0.528	0.545	0.531	0.466	0.515	0.026	3.143	0.09	0.03	0.09	0.36
吡虫啉	0.117	0.126	0.130	0.126	0.149	0.132	0.137	0.131	0.010	3.143	0.04	0.02	0.04	0.16
去乙基莠去津	0.509	0.474	0.496	0.487	0.514	0.482	0.491	0.493	0.014	3.143	0.05	0.01	0.05	0.20
啶虫脒	0.170	0.148	0.157	0.150	0.166	0.149	0.182	0.160	0.013	3.143	0.05	0.009	0.05	0.20
西玛津	0.192	0.178	0.184	0.175	0.188	0.176	0.190	0.183	0.0070	3.143	0.03	0.002	0.03	0.12
氟草津	0.153	0.145	0.144	0.147	0.150	0.145	0.150	0.148	0.0034	3.143	0.02	0.003	0.02	0.08
噻草酮	0.666	0.653	0.627	0.636	0.698	0.659	0.665	0.658	0.023	3.143	0.08	0.02	0.08	0.32
2-氯-5-氯甲基吡啶	0.792	0.769	0.769	0.847	0.781	0.845	0.847	0.807	0.038	3.143	0.2	0.04	0.2	0.8
莠去津	0.133	0.124	0.127	0.122	0.135	0.129	0.128	0.128	0.0046	3.143	0.02	0.007	0.02	0.08
三唑醇	0.790	0.860	0.868	0.850	0.924	0.852	0.859	0.858	0.039	3.143	0.2	0.02	0.2	0.8
扑草净	0.117	0.117	0.121	0.117	0.124	0.119	0.117	0.119	0.0028	3.143	0.009	0.005	0.009	0.036
三唑酮	0.644	0.617	0.648	0.638	0.695	0.617	0.621	0.640	0.027	3.143	0.09	0.03	0.09	0.36
腐霉利	0.745	0.789	0.758	0.761	0.740	0.781	0.794	0.767	0.021	3.143	0.07	0.03	0.07	0.28
咪唑胺	0.292	0.357	0.298	0.347	0.321	0.373	0.285	0.325	0.035	3.143	0.2	0.05	0.2	0.8
氟虫腓	0.478	0.445	0.429	0.465	0.424	0.459	0.469	0.453	0.021	3.143	0.07	0.03	0.07	0.28

1.3 方法精密度测试数据

1.3.1 直接进样法标准样品精密度测试数据

表 1-22 直接进样法精密度数据表

验证单位：国家环境分析测试中心

测试日期：2019.12

目标化合物名称	浓度 (mg/L)	测定值 (mg/L)						平均值 (mg/L)	标准偏差 (mg/L)	相对标准偏差 (%)
		1	2	3	4	5	6			
2-羟基莠去津	0.040	0.041	0.044	0.042	0.045	0.045	0.044	0.043	0.0016	3.8
	0.400	0.394	0.393	0.402	0.396	0.395	0.408	0.398	0.0058	1.5
	4.00	3.90	3.90	3.92	3.91	3.91	3.90	3.91	0.0082	0.21
去异丙基莠去津	0.040	0.038	0.037	0.037	0.038	0.036	0.040	0.038	0.0014	3.6
	0.400	0.403	0.399	0.398	0.400	0.411	0.415	0.404	0.0070	1.7
	4.00	4.13	4.14	4.16	4.16	4.14	4.14	4.15	0.012	0.30
多菌灵	0.040	0.039	0.041	0.039	0.040	0.040	0.040	0.040	0.00075	1.9
	0.400	0.380	0.388	0.391	0.391	0.393	0.393	0.389	0.0049	1.3
	4.00	3.90	3.90	3.92	3.91	3.90	3.90	3.90	0.0084	0.21
吡虫啉	0.040	0.035	0.036	0.035	0.035	0.035	0.035	0.035	0.00041	1.2
	0.400	0.393	0.394	0.394	0.393	0.392	0.394	0.393	0.00082	0.21
	4.00	3.89	3.88	3.91	3.90	3.90	3.90	3.90	0.010	0.27
去乙基莠去津	0.040	0.034	0.034	0.038	0.042	0.035	0.040	0.037	0.0034	9.1
	0.400	0.402	0.404	0.403	0.403	0.403	0.403	0.403	0.00063	0.16
	4.00	4.18	4.18	4.20	4.19	4.17	4.19	4.18	0.010	0.25
啶虫脒	0.040	0.037	0.038	0.037	0.038	0.037	0.037	0.037	0.00052	1.4
	0.400	0.390	0.390	0.391	0.389	0.388	0.392	0.390	0.0014	0.36
	4.00	3.93	3.90	3.92	3.91	3.90	3.89	3.91	0.015	0.38
西玛津	0.040	0.036	0.035	0.035	0.035	0.034	0.035	0.035	0.00063	1.8
	0.400	0.400	0.394	0.391	0.394	0.394	0.394	0.394	0.0029	0.75
	4.00	3.95	3.95	4.00	3.99	4.01	4.02	3.99	0.030	0.76
氰草津	0.040	0.040	0.039	0.037	0.038	0.039	0.037	0.038	0.0012	3.2
	0.400	0.393	0.396	0.393	0.397	0.399	0.401	0.397	0.0032	0.81
	4.00	3.92	3.92	3.98	3.98	3.99	3.99	3.96	0.034	0.85
噻草酮	0.040	0.035	0.036	0.035	0.035	0.035	0.035	0.035	0.00041	1.2
	0.400	0.392	0.393	0.393	0.392	0.393	0.393	0.393	0.00052	0.13
	4.00	3.87	3.94	3.89	3.88	3.87	3.86	3.88	0.029	0.74
2-氯-5-氯甲基吡啶	0.040	0.036	0.037	0.039	0.037	0.040	0.037	0.038	0.0015	4.0
	0.400	0.402	0.403	0.402	0.404	0.403	0.404	0.403	0.00089	0.22
	4.00	3.93	3.93	4.31	4.30	4.31	4.85	4.27	0.34	7.9
莠去津	0.040	0.039	0.039	0.038	0.039	0.040	0.039	0.039	0.00063	1.6
	0.400	0.389	0.388	0.389	0.390	0.390	0.388	0.389	0.00089	0.23
	4.00	3.89	3.88	3.91	3.90	3.95	3.95	3.91	0.030	0.77
三唑醇	0.040	0.042	0.035	0.037	0.038	0.040	0.042	0.039	0.0028	7.3

目标化合物名称	浓度 (mg/L)	测定值 (mg/L)						平均值 (mg/L)	标准偏差 (mg/L)	相对标准偏差 (%)
		1	2	3	4	5	6			
	0.400	0.396	0.399	0.394	0.387	0.399	0.396	0.395	0.0044	1.1
	4.00	3.85	3.86	3.89	3.88	3.86	3.89	3.87	0.017	0.44
扑草净	0.040	0.041	0.040	0.039	0.039	0.040	0.041	0.040	0.00089	2.2
	4.00	3.88	3.87	3.90	3.89	3.90	3.88	3.88	0.012	0.31
三唑酮	0.040	0.046	0.038	0.038	0.040	0.039	0.039	0.04	0.0030	7.6
	4.00	3.81	3.83	3.86	3.86	3.85	3.85	3.84	0.020	0.51
咪鲜胺	0.040	0.031*	0.037	0.039	0.038	0.038	0.039	0.038	0.00084	2.2
	4.00	3.86	3.88	3.91	3.89	3.88	3.88	3.88	0.016	0.42
氟虫腓	0.040	0.043	0.047	0.047	0.044	0.047	0.047	0.046	0.0018	4.0
	4.00	3.73	3.80	3.84	3.83	3.82	3.84	3.81	0.042	1.1

*表示采用 Grube 法确定的异常数据，不作统计。

表 1-23 直接进样法精密度数据表

验证单位：河南省生态环境监测中心

测试日期：2019.11

目标化合物名称	浓度 (mg/L)	测定值 (mg/L)						平均值 (mg/L)	标准偏差 (mg/L)	相对标准偏差 (%)
		1	2	3	4	5	6			
2-羟基莠去津	0.040	0.039	0.039	0.039	0.039	0.039	0.040	0.039	0.00041	1.0
	4.00	3.82	3.82	4.00	4.02	3.81	4.00	3.91	0.10	2.7
	0.400	0.392	0.391	0.386	0.386	0.390	0.389	0.389	0.0025	0.65
去异丙基莠去津	0.040	0.050	0.046	0.041	0.045	0.044	0.048	0.046	0.0031	6.9
	4.00	4.31	4.34	4.32	4.33	4.32	4.32	4.32	0.010	0.24
	0.400	0.397	0.390	0.393	0.396	0.393	0.397	0.394	0.0028	0.71
多菌灵	0.040	0.034	0.039	0.039	0.031	0.033	0.035	0.035	0.0033	9.2
	4.00	4.04	4.09	4.10	4.11	4.09	4.17	4.10	0.042	1.0
	0.400	0.397	0.394	0.402	0.406	0.401	0.428	0.405	0.012	3.0
吡虫啉	0.040	0.038	0.037	0.031	0.044	0.041	0.048	0.040	0.0059	15.0
	4.00	4.01	4.06	4.07	4.07	4.08	4.16	4.08	0.048	1.2
	0.400	0.359	0.390	0.355	0.349	0.383	0.374	0.368	0.016	4.5
去乙基莠去津	0.040	0.034	0.036	0.040	0.044	0.042	0.042	0.040	0.0039	9.8
	4.00	4.10	4.12	4.13	4.14	4.13	4.16	4.13	0.020	0.48
	0.400	0.441	0.455	0.441	0.441	0.435	0.430	0.440	0.0084	1.9
啶虫脒	0.040	0.039	0.038	0.039	0.039	0.038	0.038	0.038	0.00055	1.4
	4.00	4.15	4.15	4.15	4.15	4.16	4.15	4.15	0.0041	0.10
	0.400	0.402	0.405	0.401	0.402	0.402	0.401	0.402	0.0015	0.37

目标化合物名称	浓度 (mg/L)	测定值 (mg/L)						平均值 (mg/L)	标准偏差 (mg/L)	相对标准偏差 (%)
		1	2	3	4	5	6			
西玛津	0.040	0.039	0.048	0.040	0.040	0.050	0.041	0.043	0.0047	11
	0.400	0.408	0.450	0.450	0.451	0.443	0.444	0.441	0.017	3.7
	4.00	4.14	4.15	4.15	4.21	4.21	4.20	4.17	0.033	0.80
氰草津	0.040	0.044	0.043	0.048	0.045	0.045	0.040	0.044	0.0026	6.0
	0.400	0.496	0.455	0.457	0.442	0.452	0.448	0.458	0.019	4.2
	4.00	4.13	4.13	4.14	4.21	4.21	4.21	4.17	0.042	1.0
噻草酮	0.040	0.040	0.039	0.040	0.039	0.039	0.040	0.040	0.00055	1.4
	0.400	0.408	0.409	0.408	0.410	0.409	0.409	0.409	0.00075	0.18
	4.00	4.12	4.18	4.12	4.13	4.14	4.13	4.14	0.023	0.54
2-氯-5-氯甲基吡啶	0.040	0.040	0.040	0.038	0.039	0.040	0.039	0.039	0.00082	2.1
	0.400	0.358	0.372	0.365	0.364	0.360	0.360	0.363	0.0051	1.4
	4.00	4.10	4.10	4.09	4.17	4.19	4.26	4.15	0.067	1.6
莠去津	0.040	0.045	0.045	0.035	0.038	0.033	0.038	0.039	0.0050	13
	0.400	0.391	0.389	0.401	0.448	0.437	0.437	0.417	0.026	6.3
	4.00	4.17	4.18	4.18	4.18	4.18	4.21	4.18	0.014	0.33
三唑醇	0.040	0.042	0.044	0.040	0.043	0.044	0.044	0.043	0.0016	3.7
	0.400	0.354	0.361	0.474	0.473	0.472	0.488	0.437	0.062	14
	4.00	4.40	4.43	4.43	4.42	4.42	4.49	4.43	0.031	0.69
扑草净	0.040	0.043	0.042	0.031	0.038	0.035	0.038	0.038	0.0044	12
	0.400	0.413	0.444	0.447	0.447	0.446	0.447	0.441	0.014	3.1
	4.00	4.23	4.25	4.24	4.24	4.23	4.27	4.24	0.015	0.35
三唑酮	0.040	0.040	0.042	0.041	0.042	0.042	0.042	0.042	0.00084	2.0
	0.400	0.347*	0.471	0.471	0.474	0.481	0.481	0.476	0.0051	1.1
	4.00	4.33	4.37	4.37	4.36	4.38	4.48	4.38	0.051	1.2
咪鲜胺	0.040	0.033	0.031	0.040	0.039	0.039	0.032	0.036	0.0041	11
	0.400	0.447	0.480	0.486	0.472	0.486	0.494	0.477	0.017	3.5
	4.00	4.18	4.27	4.14	4.12	4.11	4.13	4.16	0.060	1.4
氟虫腈	0.040	0.039	0.035	0.035	0.044	0.035	0.036	0.037	0.0036	9.7
	0.400	0.425	0.468	0.463	0.453	0.413	0.484	0.451	0.027	6.0
	4.00	4.22	4.17	4.20	4.19	4.17	4.19	4.19	0.019	0.45

*表示采用 Grube 法确定的异常数据，不作统计。

表 1-24 直接进样法精密度数据表

验证单位：珠江流域生态环境监测与科学研究中心

测试日期：2019.12

目标化合物名称	浓度 (mg/L)	测定值 (mg/L)						平均值 (mg/L)	标准偏差 (mg/L)	相对标准偏差 (%)
		1	2	3	4	5	6			
2-羟基莠去津	0.040	0.038	0.041	0.040	0.040	0.040	0.040	0.040	0.00098	2.5
	0.400	0.398	0.400	0.397	0.402	0.400	0.397	0.399	0.0020	0.50

目标化合物名称	浓度 (mg/L)	测定值 (mg/L)						平均值 (mg/L)	标准偏差 (mg/L)	相对标准偏差 (%)
		1	2	3	4	5	6			
	4.00	3.98	3.97	3.98	3.97	3.97	3.98	3.97	0.006	0.14
去异丙基莠去津	0.040	0.039	0.039	0.039	0.039	0.039	0.040	0.039	0.00041	1.0
	0.400	0.404	0.404	0.404	0.403	0.404	0.404	0.404	0.00041	0.10
	4.00	3.97	3.97	3.96	3.97	3.96	3.96	3.96	0.0055	0.14
多菌灵	0.040	0.042	0.045	0.043	0.042	0.042	0.042	0.043	0.0012	2.8
	0.400	0.404	0.405	0.403	0.406	0.404	0.403	0.404	0.0012	0.29
	4.00	3.98	3.97	3.97	3.97	3.97	3.87	3.95	0.042	1.1
吡虫啉	0.040	0.039	0.039	0.040	0.040	0.040	0.040	0.040	0.00052	1.3
	0.400	0.403	0.405	0.406	0.403	0.404	0.405	0.405	0.0012	0.30
	4.00	3.98	3.97	3.97	3.97	3.97	3.97	3.97	0.0041	0.10
去乙基莠去津	0.040	0.045	0.045	0.045	0.045	0.045	0.045	0.045	0	0
	0.400	0.393	0.392	0.393	0.393	0.392	0.391	0.392	0.00082	0.21
	4.00	3.79	3.79	3.78	3.78	3.78	3.78	3.78	0.0052	0.14
啶虫脒	0.040	0.040	0.040	0.041	0.041	0.041	0.041	0.041	0.00052	1.3
	0.400	0.400	0.401	0.406	0.400	0.406	0.406	0.403	0.0031	0.78
	4.00	4.00	3.95	3.96	3.95	3.96	3.97	3.97	0.019	0.47
西玛津	0.040	0.047	0.049	0.042	0.048	0.049	0.049	0.047	0.0027	5.8
	0.400	0.400	0.400	0.400	0.401	0.400	0.400	0.400	0.00041	0.10
	4.00	3.97	3.97	3.97	3.97	3.96	3.96	3.97	0.0052	0.13
氰草津	0.040	0.041	0.039	0.049	0.042	0.040	0.039	0.042	0.0038	9.1
	0.400	0.407	0.408	0.404	0.406	0.406	0.402	0.405	0.0022	0.53
	4.00	3.91	3.91	3.89	3.91	3.88	3.87	3.89	0.018	0.45
噻草酮	0.040	0.039	0.039	0.039	0.040	0.040	0.040	0.040	0.00055	1.4
	0.400	0.402	0.404	0.403	0.402	0.402	0.402	0.403	0.00084	0.21
	4.00	3.95	3.95	3.94	3.95	3.94	3.93	3.94	0.0082	0.21
2-氯-5-氯甲基吡啶	0.040	0.047	0.051	0.045	0.051	0.050	0.047	0.049	0.0025	5.2
	0.400	0.444	0.448	0.448	0.453	0.453	0.460	0.451	0.0056	1.2
	4.00	3.89	3.91	3.90	3.92	3.92	3.90	3.91	0.012	0.31
莠去津	0.040	0.042	0.041	0.042	0.042	0.042	0.042	0.042	0.00041	0.98
	0.400	0.398	0.400	0.400	0.400	0.399	0.399	0.399	0.00082	0.20
	4.00	3.92	3.92	3.92	3.93	3.92	3.91	3.92	0.0063	0.16
三唑醇	0.040	0.050	0.047	0.049	0.049	0.048	0.047	0.048	0.0012	2.5
	0.400	0.391	0.398	0.399	0.398	0.395	0.399	0.397	0.0031	0.79
	4.00	3.95	3.91	3.96	3.97	3.92	3.96	3.94	0.024	0.62
扑草净	0.040	0.043	0.042	0.042	0.042	0.042	0.042	0.042	0.00041	0.97
	0.400	0.396	0.398	0.397	0.397	0.395	0.397	0.397	0.0010	0.26
	4.00	3.96	3.96	3.96	3.96	3.97	3.96	3.96	0.0041	0.10
三唑酮	0.040	0.040	0.040	0.039	0.040	0.040	0.039	0.040	0.00052	1.3
	0.400	0.396	0.397	0.394	0.403	0.397	0.401	0.398	0.0033	0.84
	4.00	3.89	3.93	3.93	3.96	3.96	3.94	3.94	0.026	0.66
咪鲜胺	0.040	0.048	0.045	0.044	0.045	0.044	0.043	0.045	0.0017	3.8

目标化合物名称	浓度 (mg/L)	测定值 (mg/L)						平均值 (mg/L)	标准偏差 (mg/L)	相对标准偏差 (%)
		1	2	3	4	5	6			
	0.400	0.354	0.369	0.375	0.376	0.368	0.371	0.369	0.0079	2.2
	4.00	3.90	3.90	3.92	3.91	3.93	3.91	3.91	0.012	0.30
氟虫腈	0.040	0.042	0.044	0.046	0.043	0.043	0.043	0.044	0.0014	3.2
	0.400	0.362	0.378	0.386	0.373	0.369	0.386	0.376	0.0096	2.5
	4.00	3.83	3.84	3.90	3.89	3.93	3.90	3.88	0.039	1.0

表 1-25 直接进样法精密度数据表

验证单位：湖南省环境保护科学研究院

测试日期：2020.11

目标化合物名称	浓度 (mg/L)	测定值 (mg/L)						平均值 (mg/L)	标准偏差 (mg/L)	相对标准偏差 (%)
		1	2	3	4	5	6			
2-羟基莠去津	0.040	0.041	0.042	0.042	0.042	0.041	0.041	0.041	0.00055	1.3
	0.400	0.409	0.408	0.407	0.408	0.408	0.411	0.409	0.0014	0.34
	4.00	3.99	3.99	3.99	3.99	3.99	3.99	3.99	0	0
去异丙基莠去津	0.040	0.043	0.044	0.042	0.042	0.043	0.043	0.043	0.00075	1.8
	0.400	0.431	0.432	0.431	0.435	0.434	0.434	0.433	0.0017	0.40
	4.00	4.29	4.31	4.30	4.30	4.29	4.29	4.30	0.0082	0.19
多菌灵	0.040	0.044	0.043	0.045	0.045	0.044	0.044	0.044	0.00075	1.7
	0.400	0.443	0.443	0.437	0.438	0.440	0.442	0.440	0.0026	0.59
	4.00	4.31	4.31	4.31	4.31	4.31	4.32	4.31	0.0041	0.095
吡虫啉	0.040	0.045	0.044	0.043	0.043	0.044	0.044	0.044	0.00075	1.7
	0.400	0.433	0.431	0.434	0.432	0.432	0.432	0.432	0.0010	0.24
	4.00	4.32	4.33	4.32	4.33	4.32	4.33	4.32	0.0055	0.13
去乙基莠去津	0.040	0.043	0.043	0.044	0.043	0.044	0.044	0.043	0.00055	1.3
	0.400	0.423	0.425	0.427	0.430	0.429	0.426	0.427	0.0026	0.61
	4.00	4.42	4.45	4.44	4.43	4.43	4.47	4.44	0.018	0.40
啶虫脒	0.040	0.043	0.044	0.045	0.044	0.045	0.044	0.044	0.00075	1.7
	0.400	0.434	0.433	0.433	0.434	0.433	0.431	0.433	0.0011	0.25
	4.00	4.32	4.32	4.32	4.32	4.32	4.32	4.32	0	0
西玛津	0.040	0.046	0.045	0.046	0.047	0.047	0.043	0.045	0.0015	3.3
	0.400	0.434	0.432	0.432	0.433	0.432	0.431	0.432	0.0010	0.24
	4.00	4.31	4.30	4.31	4.30	4.30	4.31	4.30	0.0055	0.13
氰草津	0.040	0.045	0.044	0.045	0.045	0.044	0.043	0.044	0.00082	1.8
	0.400	0.421	0.428	0.427	0.428	0.427	0.424	0.426	0.0028	0.65
	4.00	4.25	4.25	4.26	4.24	4.23	4.23	4.24	0.012	0.29
噻草酮	0.040	0.044	0.044	0.045	0.043	0.047	0.044	0.045	0.0014	3.1
	0.400	0.431	0.431	0.427	0.427	0.432	0.433	0.430	0.0026	0.60
	4.00	4.29	4.29	4.29	4.29	4.28	4.28	4.29	0.0052	0.12
2-氯-5-氯	0.040	0.031	0.029	0.029	0.028	0.029	0.028	0.029	0.0011	3.8

目标化合物名称	浓度 (mg/L)	测定值 (mg/L)						平均值 (mg/L)	标准偏差 (mg/L)	相对标准偏差 (%)
		1	2	3	4	5	6			
甲基吡啶	0.400	0.379*	0.449	0.449	0.456	0.456	0.456	0.453	0.0038	0.85
	4.00	4.23	4.24	4.23	4.23	4.23	4.22	4.23	0.0063	0.15
莠去津	0.040	0.040	0.040	0.041	0.040	0.040	0.041	0.040	0.00052	1.3
	0.400	0.433	0.433	0.431	0.433	0.433	0.434	0.433	0.00098	0.23
	4.00	4.31	4.31	4.32	4.32	4.32	4.32	4.31	0.0052	0.12
	0.040	0.038	0.050	0.042	0.039	0.040	0.036	0.041	0.0049	12
三唑醇	0.400	0.422	0.416	0.424	0.442	0.422	0.426	0.425	0.0088	2.1
	4.00	4.26	4.30	4.31	4.31	4.33	4.33	4.31	0.026	0.60
扑草净	0.040	0.041	0.042	0.040	0.040	0.040	0.042	0.041	0.00098	2.4
	0.400	0.429	0.429	0.429	0.430	0.426	0.430	0.429	0.0015	0.34
	4.00	4.30	4.30	4.30	4.30	4.30	4.31	4.30	0.0041	0.095
	0.040	0.038	0.045	0.039	0.041	0.041	0.041	0.041	0.0024	5.9
三唑酮	0.400	0.438	0.438	0.428	0.491	0.477	0.458	0.505	0.025	5.5
	4.00	4.25	4.24	4.22	4.26	4.26	4.27	4.25	0.018	0.42
咪鲜胺	0.040	0.035	0.039	0.039	0.038	0.039	0.040	0.038	0.0018	4.6
	0.400	0.400	0.433	0.433	0.439	0.434	0.416	0.426	0.015	3.5
	4.00	4.27	4.28	4.28	4.28	4.30	4.30	4.28	0.012	0.29
	0.040	0.045	0.050	0.047	0.049	0.047	0.050	0.048	0.0020	4.2
氟虫腈	0.400	0.424	0.453	0.447	0.463	0.440	0.452	0.447	0.013	3.0
	4.00	4.17	4.21	4.20	4.23	4.26	4.24	4.22	0.032	0.76

*表示采用 Grube 法确定的异常数据，不作统计。

表 1-26 直接进样法精密度数据表

验证单位：湖南省长沙生态环境监测中心

测试日期：2019.8

目标化合物名称	浓度 (mg/L)	测定值 (mg/L)						平均值 (mg/L)	标准偏差 (mg/L)	相对标准偏差 (%)
		1	2	3	4	5	6			
2-羟基莠去津	0.040	0.036	0.036	0.037	0.037	0.036	0.037	0.037	0.00055	1.5
	0.400	0.387	0.388	0.388	0.388	0.388	0.39	0.388	0.0010	0.25
	4.00	4.12	4.09	4.09	4.09	4.09	4.12	4.10	0	0
去异丙基莠去津	0.040	0.038	0.038	0.038	0.037	0.037	0.037	0.038	0.00055	1.5
	0.400	0.39	0.391	0.391	0.391	0.392	0.391	0.391	0.00063	0.16
	4.00	3.99	3.96	3.97	3.97	3.96	3.96	3.97	0.012	0.29
多菌灵	0.040	0.040	0.040	0.040	0.039	0.041	0.039	0.040	0.00075	1.9
	0.400	0.36	0.361	0.362	0.363	0.363	0.364	0.362	0.0015	0.41
	4.00	4.04	4.04	4.04	4.05	4.04	4.05	4.04	0.0052	0.13
吡虫啉	0.040	0.037	0.038	0.038	0.037	0.037	0.037	0.037	0.00052	1.4
	0.400	0.396	0.395	0.396	0.397	0.397	0.397	0.396	0.00082	0.21
	4.00	4.02	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	0.0082	0.20

目标化合物名称	浓度 (mg/L)	测定值 (mg/L)						平均值 (mg/L)	标准偏差 (mg/L)	相对标准偏差 (%)
		1	2	3	4	5	6			
去乙基莠去津	0.040	0.039	0.038	0.039	0.039	0.039	0.039	0.039	0.00041	1.1
	0.400	0.389	0.39	0.39	0.391	0.39	0.391	0.390	0.00075	0.19
	4.00	3.99	3.97	3.98	3.98	3.96	3.96	3.97	0.012	0.30
啶虫脒	0.040	0.038	0.038	0.038	0.038	0.038	0.038	0.038	0	0
	0.400	0.387	0.388	0.387	0.388	0.389	0.387	0.388	0.00082	0.21
	4.00	4.04	4.03	4.04	4.04	4.03	4.04	4.04	0.0052	0.13
西玛津	0.040	0.038	0.038	0.037	0.038	0.038	0.038	0.038	0.00041	1.1
	0.400	0.388	0.389	0.388	0.389	0.39	0.389	0.389	0.00075	0.19
	4.00	4.00	3.98	3.99	3.99	3.98	3.98	3.99	0.0082	0.20
氰草津	0.040	0.037	0.037	0.037	0.037	0.037	0.038	0.037	0.00041	1.1
	0.400	0.392	0.392	0.392	0.394	0.393	0.393	0.393	0.00082	0.21
	4.00	3.84	3.79	3.81	3.81	3.79	3.76	3.80	0.027	0.71
噻草酮	0.040	0.037	0.037	0.038	0.038	0.038	0.038	0.038	0.00052	1.4
	0.400	0.382	0.385	0.383	0.385	0.384	0.384	0.384	0.0012	0.30
	4.00	3.93	3.89	3.91	3.91	3.90	3.88	3.90	0.018	0.45
2-氯-5-氯甲基吡啶	0.040	0.037	0.037	0.037	0.036	0.036	0.036	0.037	0.00055	1.5
	0.400	0.366	0.365	0.36	0.364	0.363	0.362	0.363	0.0022	0.59
	4.00	3.86	3.84	3.85	3.84	3.82	3.83	3.84	0.014	0.37
莠去津	0.040	0.045	0.044	0.043	0.045	0.043	0.040	0.043	0.0019	4.3
	0.400	0.392	0.389	0.386	0.388	0.387	0.386	0.388	0.0023	0.59
	4.00	3.98	3.97	3.99	3.98	3.97	3.97	3.98	0.0082	0.21
三唑醇	0.040	0.040	0.038	0.038	0.038	0.039	0.038	0.039	0.00084	2.2
	0.400	0.385	0.377	0.378	0.39	0.385	0.381	0.383	0.0049	1.3
	4.00	4.01	4.02	4.02	4.02	4.01	4.02	4.01	0.0052	0.13
扑草净	0.040	0.037	0.037	0.038	0.038	0.038	0.038	0.038	0.00052	1.4
	0.400	0.382	0.385	0.382	0.387	0.388	0.388	0.385	0.0028	0.73
	4.00	4.01	4.01	4.01	4.01	4.00	4.01	4.01	0.0041	0.10
三唑酮	0.040	0.028	0.028	0.028	0.029	0.028	0.028	0.028	0.00041	1.4
	0.400	0.378	0.382	0.377	0.384	0.384	0.382	0.381	0.0030	0.79
	4.00	3.93	3.95	3.96	3.96	3.94	3.96	3.95	0.013	0.32
咪鲜胺	0.040	0.028	0.031	0.031	0.030	0.029	0.032	0.030	0.0015	4.9
	0.400	0.357	0.368	0.371	0.378	0.382	0.370	0.371	0.0087	2.3
	4.00	3.98	4.00	4.00	3.99	3.99	4.01	3.99	0.010	0.26
氟虫腓	0.040	0.036	0.038	0.038	0.036	0.037	0.037	0.037	0.00089	2.4
	0.400	0.384	0.381	0.383	0.394	0.397	0.383	0.387	0.0067	1.7
	4.00	3.94	3.98	4.00	4.00	3.97	4.02	3.99	0.028	0.71

表 1-27 直接进样法精密度数据表

验证单位: 湖南省湘潭生态环境监测中心

测试日期: 2020.7

目标化合物名称	浓度 (mg/L)	测定值 (mg/L)						平均值 (mg/L)	标准偏差 (mg/L)	相对标准偏差 (%)
		1	2	3	4	5	6			
2-羟基莠去津	0.040	0.038	0.040	0.039	0.040	0.040	0.040	0.039	0.00084	2.1
	0.400	0.413	0.412	0.412	0.413	0.413	0.415	0.413	0.0011	0.27
	4.00	3.91	3.90	3.90	3.90	3.90	3.90	3.90	0.0041	0.10
去异丙基莠去津	0.040	0.034	0.035	0.034	0.035	0.035	0.035	0.035	0.00052	1.5
	0.400	0.357	0.357	0.356	0.357	0.355	0.356	0.356	0.00082	0.23
	4.00	3.52	3.51	3.50	3.50	3.50	3.50	3.51	0.0084	0.24
多菌灵	0.040	0.035	0.035	0.036	0.035	0.035	0.035	0.035	0.00041	1.2
	0.400	0.359	0.360	0.360	0.360	0.360	0.360	0.360	0.00041	0.11
	4.00	3.51	3.51	3.51	3.50	3.50	3.50	3.50	0.0055	0.16
吡虫啉	0.040	0.035	0.034	0.035	0.035	0.035	0.035	0.035	0.00041	1.2
	0.400	0.356	0.352	0.354	0.355	0.353	0.352	0.354	0.0016	0.46
	4.00	3.52	3.51	3.51	3.51	3.51	3.51	3.51	0.0041	0.12
去乙基莠去津	0.040	0.035	0.035	0.034	0.036	0.035	0.036	0.035	0.00075	2.1
	0.400	0.353	0.354	0.354	0.353	0.355	0.355	0.354	0.00089	0.25
	4.00	3.52	3.52	3.51	3.51	3.51	3.51	3.51	0.0052	0.15
啶虫脒	0.040	0.034	0.035	0.035	0.035	0.036	0.035	0.035	0.00063	1.8
	0.400	0.353	0.354	0.354	0.354	0.355	0.354	0.354	0.00063	0.18
	4.00	3.53	3.52	3.52	3.52	3.52	3.52	3.52	0.0041	0.12
西玛津	0.040	0.035	0.035	0.035	0.035	0.035	0.035	0.035	0	0
	0.400	0.353	0.353	0.352	0.352	0.352	0.353	0.352	0.00055	0.16
	4.00	3.52	3.51	3.51	3.51	3.51	3.50	3.51	0.0063	0.18
氰草津	0.040	0.035	0.035	0.035	0.035	0.035	0.035	0.035	0	0
	0.400	0.352	0.352	0.354	0.352	0.355	0.354	0.353	0.0013	0.38
	4.00	3.48	3.47	3.43	3.44	3.44	3.44	3.45	0.020	0.58
噻草酮	0.040	0.035	0.036	0.033	0.035	0.034	0.036	0.035	0.0012	3.4
	0.400	0.353	0.354	0.355	0.354	0.354	0.354	0.354	0.00063	0.18
	4.00	3.51	3.50	3.48	3.48	3.48	3.48	3.49	0.013	0.38
2-氯-5-氯甲基吡啶	0.040	0.042	0.033	0.038	0.036	0.036	0.038	0.037	0.0030	8.1
	0.400	0.349	0.360	0.354	0.339	0.342	0.340	0.347	0.0085	2.4
	4.00	3.50	3.47	3.46	3.46	3.46	3.45	3.47	0.018	0.51
莠去津	0.040	0.035	0.035	0.035	0.035	0.035	0.035	0.035	0	0
	0.400	0.353	0.353	0.352	0.353	0.353	0.353	0.353	0.00041	0.12
	4.00	3.51	3.50	3.49	3.49	3.50	3.49	3.50	0.0082	0.23
三唑醇	0.040	0.032	0.034	0.034	0.032	0.032	0.032	0.033	0.0010	3.2
	0.400	0.346	0.352	0.350	0.353	0.354	0.353	0.351	0.0029	0.84
	4.00	3.52	3.51	3.51	3.52	3.51	3.51	3.51	0.0052	0.15
扑草净	0.040	0.034	0.035	0.035	0.035	0.035	0.035	0.035	0.00041	1.2

目标化合物名称	浓度 (mg/L)	测定值 (mg/L)						平均值 (mg/L)	标准偏差 (mg/L)	相对标准偏差 (%)
		1	2	3	4	5	6			
	0.400	0.350	0.353	0.353	0.353	0.354	0.354	0.353	0.0015	0.42
	4.00	3.51	3.49	3.50	3.49	3.50	3.49	3.50	0.0082	0.23
三唑酮	0.040	0.035	0.035	0.034	0.035	0.034	0.032	0.034	0.0012	3.4
	0.400	0.337	0.346	0.345	0.345	0.351	0.354	0.346	0.0059	1.7
	4.00	3.48	3.46	3.45	3.46	3.46	3.46	3.46	0.010	0.28
	0.040	0.028	0.031	0.030	0.032	0.033	0.033	0.031	0.0019	6.2
咪鲜胺	0.400	0.325	0.337	0.341	0.340	0.341	0.348	0.338	0.0076	2.2
	4.00	3.47	3.40	3.42	3.44	3.42	3.41	3.43	0.025	0.73
氟虫腈	0.040	0.032	0.031	0.040	0.038	0.036	0.036	0.036	0.0034	9.7
	0.400	0.328	0.345	0.345	0.339	0.348	0.351	0.343	0.0082	2.4
	4.00	3.46	3.43	3.43	3.45	3.42	3.42	3.44	0.016	0.48

1.3.2 直接进样法实际样品加标精密度测试数据

表 1-28 直接进样法精密度数据表（工业废水实际样品加标）

验证单位：国家环境分析测试中心

测试日期：2019.12

目标化合物名称	实际样品测定值 (mg/L)			平均值 (mg/L)	实际样品加标 2 mg/L 后测定值 (mg/L)						平均值 (mg/L)	标准偏差 (mg/L)	相对标准偏差 (%)
	1	2	3		1	2	3	4	5	6			
2-羟基莠去津	ND	ND	ND	ND	2.00	2.00	2.06	2.00	2.00	1.99	2.01	0.026	1.3
去异丙基莠去津	ND	ND	ND	ND	2.00	1.99	1.99	1.99	1.99	2.00	1.99	0.0052	0.26
多菌灵	ND	ND	ND	ND	1.98	1.97	1.97	1.97	1.97	1.98	1.97	0.0052	0.26
吡虫啉	0.018	0.018	0.018	0.018	2.01	2.00	2.00	2.01	2.01	2.01	2.01	0.0052	0.26
去乙基莠去津	ND	ND	ND	ND	2.03	2.03	2.03	2.03	2.03	2.03	2.03	0	0
啶虫脒	ND	ND	ND	ND	1.99	2.01	2.02	2.03	2.00	1.98	2.01	0.019	0.93
西玛津	ND	ND	ND	ND	2.09	2.09	2.10	2.09	2.09	2.09	2.09	0.0041	0.20
氰草津	ND	ND	ND	ND	2.20	2.20	2.20	2.19	2.19	2.20	2.20	0.0052	0.24
噻草酮	ND	ND	ND	ND	2.01	2.00	2.03	2.00	2.00	2.01	2.01	0.012	0.58
2-氯-5-氯甲基吡啶	1.55	1.56	1.55	1.55	3.44	3.44	3.47	3.46	3.45	3.44	3.45	0.013	0.37
莠去津	ND	ND	ND	ND	2.05	2.04	2.05	2.04	2.05	2.05	2.05	0.0052	0.25
三唑醇	ND	ND	ND	ND	1.97	1.97	1.98	1.96	1.98	1.98	1.97	0.0082	0.41
扑草净	ND	ND	ND	ND	1.96	1.96	1.96	1.95	1.96	1.96	1.96	0.0041	0.21
三唑酮	ND	ND	ND	ND	1.93	1.94	1.95	1.95	1.95	1.95	1.94	0.0084	0.43
咪鲜胺	ND	ND	ND	ND	1.89	1.93	1.91	1.93	1.94	1.92	1.92	0.018	0.93
氟虫腈	ND	ND	ND	ND	1.87	1.90	1.92	1.95	1.95	1.95	1.92	0.033	1.7

表 1-29 直接进样法精密度数据表（工业废水实际样品加标）

验证单位：河南省生态环境监测中心

测试日期：2019.11

目标化合物名称	实际样品测定值 (mg/L)			平均值 (mg/L)	实际样品加标 2 mg/L 后测定值 (mg/L)						平均值 (mg/L)	标准偏差 (mg/L)	相对标准偏差 (%)
	1	2	3		1	2	3	4	5	6			
2-羟基莠去津	ND	ND	ND	ND	1.90	1.90	1.90	1.89	1.90	1.90	1.90	0.0041	0.22
去异丙基莠去津	ND	ND	ND	ND	2.09	2.11	2.11	2.11	2.10	2.09	2.10	0.0098	0.47
多菌灵	ND	ND	ND	ND	2.00	2.00	2.01	2.02	2.02	2.03	2.01	0.012	0.60
吡虫啉	0.024	0.020	0.024	0.022	1.93	1.93	1.93	1.92	1.93	1.94	1.93	0.0063	0.33
去乙基莠去津	ND	ND	ND	ND	2.00	1.99	2.01	2.00	2.01	2.01	2.00	0.0082	0.41
啶虫脒	ND	ND	ND	ND	2.00	2.01	2.01	2.00	2.01	2.01	2.00	0.0052	0.26
西玛津	ND	ND	ND	ND	1.99	2.00	2.00	2.00	1.99	2.00	2.00	0.0052	0.26
氰草津	ND	ND	ND	ND	2.06	2.05	2.05	2.04	2.05	2.05	2.05	0.0063	0.31
噻草酮	ND	ND	ND	ND	2.02	2.02	2.02	2.02	2.02	2.02	2.02	0	0
2-氯-5-氯甲基吡啶	1.82	1.66	1.66	1.71	3.65	3.65	3.65	3.64	3.65	3.66	3.65	0.0063	0.17
莠去津	ND	ND	ND	ND	1.99	1.95	1.95	1.93	1.94	2.17*	1.95	0.023	1.2
三唑醇	ND	ND	ND	ND	2.11	2.15	2.14	2.13	2.18	2.18	2.15	0.028	1.3
扑草净	ND	ND	ND	ND	2.06	2.05	2.06	2.06	2.06	2.06	2.06	0.0041	0.20
三唑酮	ND	ND	ND	ND	2.12	2.14	2.16	2.15	2.17	2.17	2.15	0.019	0.90
咪鲜胺	ND	ND	ND	ND	2.00	2.05	2.05	2.03	2.04	2.05	2.03	0.020	0.97
氟虫腈	ND	ND	ND	ND	2.08	2.14	2.16	2.16	2.17	2.18	2.15	0.036	1.7

*表示采用 Grube 法确定的异常数据，不作统计。

表 1-30 直接进样法精密度数据表（工业废水实际样品加标）

验证单位：珠江流域生态环境监测与科学研究中心

测试日期：2019.12

目标化合物名称	实际样品测定值 (mg/L)			平均值 (mg/L)	实际样品加标 2 mg/L 后测定值 (mg/L)						平均值 (mg/L)	标准偏差 (mg/L)	相对标准偏差 (%)
	1	2	3		1	2	3	4	5	6			
2-羟基莠去津	ND	ND	ND	ND	2.06	2.07	2.07	2.06	2.06	2.06	2.06	0.0052	0.25
去异丙基莠去津	ND	ND	ND	ND	2.01	2.02	2.02	2.02	2.01	2.01	2.01	0.0055	0.27
多菌灵	ND	ND	ND	ND	1.99	2.00	2.00	1.99	1.99	1.99	1.99	0.0052	0.26
吡虫啉	0.013	0.014	0.014	0.014	2.01	2.02	2.02	2.03	2.02	2.02	2.02	0.0063	0.31
去乙基莠去津	ND	ND	ND	ND	1.91	1.92	1.93	1.92	1.92	1.92	1.92	0.0063	0.33
啶虫脒	ND	ND	ND	ND	1.98	1.99	1.99	1.99	1.99	1.99	1.99	0.0041	0.21
西玛津	ND	ND	ND	ND	2.00	2.00	2.01	2.01	2.00	2.00	2.00	0.0052	0.26
氰草津	ND	ND	ND	ND	1.99	2.00	2.01	2.01	2.00	2.00	2.00	0.0075	0.38
噻草酮	ND	ND	ND	ND	2.00	2.01	2.01	2.01	2.00	2.00	2.00	0.0055	0.27
2-氯-5-氯甲基吡啶	1.55	1.56	1.56	1.56	3.50	3.51	3.52	3.52	3.51	3.50	3.51	0.0089	0.25
莠去津	ND	ND	ND	ND	1.98	1.98	1.99	1.99	1.98	1.98	1.98	0.0052	0.26
三唑醇	ND	ND	ND	ND	1.97	2.00	2.00	1.99	1.98	1.98	1.99	0.012	0.61
扑草净	ND	ND	ND	ND	1.97	1.98	1.98	1.98	1.97	1.97	1.97	0.0055	0.28
三唑酮	ND	ND	ND	ND	1.92	1.94	1.95	1.95	1.94	1.94	1.94	0.011	0.56
咪鲜胺	ND	ND	ND	ND	1.88	1.92	1.91	1.91	1.91	1.90	1.91	0.014	0.72
氟虫腈	ND	ND	ND	ND	1.88	1.92	1.91	1.91	1.91	1.90	1.91	0.014	0.72

表 1-31 直接进样法精密度数据表（工业废水实际样品加标）

验证单位：湖南省环境保护科学研究院

测试日期：2020.11

目标化合物名称	实际样品测定值 (mg/L)			平均值 (mg/L)	实际样品加标 2 mg/L 后测定值 (mg/L)						平均值 (mg/L)	标准偏差 (mg/L)	相对标准偏差 (%)
	1	2	3		1	2	3	4	5	6			
2-羟基莠去津	ND	ND	ND	ND	2.08	2.07	2.07	2.07	2.07	2.07	2.07	0.0041	0.20
去异丙基莠去津	ND	ND	ND	ND	2.05	2.05	2.04	2.04	2.04	2.04	2.04	0.0052	0.25
多菌灵	ND	ND	ND	ND	2.03	2.03	2.03	2.03	2.03	2.03	2.03	0	0
吡虫啉	0.010	0.010	0.011	0.010	2.06	2.05	2.06	2.05	2.04	2.04	2.05	0.0089	0.44
去乙基莠去津	ND	ND	ND	ND	2.07	2.06	2.07	2.06	2.07	2.08	2.07	0.0075	0.36
啶虫脒	ND	ND	ND	ND	2.05	2.05	2.05	2.05	2.05	2.05	2.05	0	0
西玛津	ND	ND	ND	ND	2.04	2.04	2.04	2.04	2.04	2.04	2.04	0	0
氰草津	ND	ND	ND	ND	2.04	2.04	2.04	2.04	2.04	2.04	2.04	0	0
噻草酮	ND	ND	ND	ND	2.04	2.04	2.04	2.03	2.04	2.03	2.04	0.0052	0.25
2-氯-5-氯甲基吡啶	0.31	0.31	0.29	0.30	2.41	2.44	2.43	2.44	2.43	2.43	2.43	0.011	0.45
莠去津	ND	ND	ND	ND	2.04	2.05	2.04	2.05	2.05	2.04	2.04	0.0055	0.27
三唑醇	ND	ND	ND	ND	2.00	2.05	2.03	2.01	2.04	2.03	2.03	0.019	0.92
扑草净	ND	ND	ND	ND	2.03	2.03	2.03	2.02	2.03	2.02	2.02	0.0052	0.25
三唑酮	ND	ND	ND	ND	2.02	2.03	2.03	2.02	2.04	2.04	2.03	0.0089	0.44
咪鲜胺	ND	ND	ND	ND	2.06	2.12	2.12	2.10	2.11	2.11	2.10	0.023	1.1
氟虫腓	ND	ND	ND	ND	1.97	1.95	1.96	1.99	2.00	1.97	1.97	0.019	0.94

表 1-32 直接进样法精密度数据表（工业废水实际样品加标）

验证单位：湖南省长沙生态环境监测中心

测试日期：2019.8

目标化合物名称	实际样品测定值 (mg/L)			平均值 (mg/L)	实际样品加标 2 mg/L 后测定值 (mg/L)						平均值 (mg/L)	标准偏差 (mg/L)	相对标准偏差 (%)
	1	2	3		1	2	3	4	5	6			
2-羟基莠去津	ND	ND	ND	ND	2.04	2.04	2.12	2.04	2.04	2.04	2.05	0.033	1.6
去异丙基莠去津	ND	ND	ND	ND	2.03	2.01	2.01	2.01	2.02	2.01	2.01	0.0084	0.42
多菌灵	ND	ND	ND	ND	1.96	1.96	1.93	1.96	1.96	1.96	1.95	0.012	0.63
吡虫啉	0.009	0.009	0.009	0.009	2.03	2.02	2.02	2.02	2.02	2.02	2.02	0.0041	0.20
去乙基莠去津	ND	ND	ND	ND	2.02	1.99	2.00	2.04	2.01	2.04	2.02	0.021	1.0
啶虫脒	ND	ND	ND	ND	2.01	2.00	2.00	2.00	2.01	2.00	2.00	0.0052	0.26
西玛津	ND	ND	ND	ND	2.01	2.00	2.01	2.00	2.01	2.00	2.00	0.0055	0.27
氰草津	ND	ND	ND	ND	2.02	1.98	1.99	1.99	2.00	1.99	1.99	0.014	0.69
噻草酮	ND	ND	ND	ND	2.00	1.98	1.99	1.99	1.99	1.99	1.99	0.0063	0.32
2-氯-5-氯甲基吡啶	0.876	0.878	0.873	0.876	2.74	2.74	2.74	2.73	2.72	2.71	2.73	0.013	0.46
莠去津	ND	ND	ND	ND	2.03	1.99	1.99	1.99	1.99	1.99	2.00	0.016	0.82
三唑醇	ND	ND	ND	ND	1.99	2.01	2.01	2.00	2.02	2.02	2.01	0.012	0.58
扑草净	ND	ND	ND	ND	1.98	1.98	1.98	1.98	1.99	1.98	1.98	0.0041	0.21
三唑酮	ND	ND	ND	ND	1.96	1.97	1.97	1.97	1.98	1.98	1.97	0.0075	0.38
咪鲜胺	ND	ND	ND	ND	1.92	1.96	1.96	1.95	1.96	1.96	1.95	0.016	0.82
氟虫腓	ND	ND	ND	ND	1.94	1.98	2.00	1.98	2.00	2.00	1.99	0.023	1.2

表 1-33 直接进样法精密度数据表（工业废水实际样品加标）

验证单位：湖南省湘潭生态环境监测中心

测试日期：2020.7

目标化合物名称	实际样品测定值 (mg/L)			平均值 (mg/L)	实际样品加标 2 mg/L 后测定值 (mg/L)						平均值 (mg/L)	标准偏差 (mg/L)	相对标准偏差 (%)
	1	2	3		1	2	3	4	5	6			
2-羟基莠去津	ND	ND	ND	ND	2.08*	1.94	1.93	1.94	1.94	1.92	1.94	0.0089	0.46
去异丙基莠去津	ND	ND	ND	ND	2.08*	1.99	1.99	1.99	2.00	1.99	1.99	0.0045	0.22
多菌灵	ND	ND	ND	ND	2.10*	1.99	1.99	1.99	1.99	1.98	1.99	0.0045	0.22
吡虫啉	0.011	0.011	0.011	0.011	2.10*	1.99	1.99	1.99	1.99	1.99	1.99	0	0
去乙基莠去津	ND	ND	ND	ND	2.05*	1.99	1.99	1.99	1.99	1.99	1.99	0	0
啶虫脒	ND	ND	ND	ND	2.08*	1.98	1.97	1.97	1.97	1.96	1.97	0.0071	0.36
西玛津	ND	ND	ND	ND	2.07*	1.99	1.98	1.99	1.99	1.98	1.98	0.0055	0.28
氰草津	ND	ND	ND	ND	2.09	2.02	2.03	2.00	2.02	2.01	2.03	0.032	1.6
噻草酮	ND	ND	ND	ND	2.09*	2.01	1.99	1.99	1.99	2.00	2.00	0.0089	0.45
2-氯-5-氯甲基吡啶	0.47	0.46	0.45	0.46	2.37	2.28	2.17	2.35	2.33	2.32	2.30	0.072	3.1
莠去津	ND	ND	ND	ND	2.06*	1.99	1.98	1.98	1.98	1.98	1.98	0.0045	0.23
三唑醇	ND	ND	ND	ND	2.14*	1.98	1.99	1.98	1.99	1.97	1.98	0.0084	0.42
扑草净	ND	ND	ND	ND	2.00*	1.95	1.95	1.96	1.95	1.94	1.95	0.0071	0.36
三唑酮	ND	ND	ND	ND	2.00	1.95	1.97	1.97	1.97	1.96	1.97	0.017	0.85
咪鲜胺	ND	ND	ND	ND	2.12	2.07	2.09	2.10	2.10	2.10	2.10	0.016	0.78
氟虫腓	ND	ND	ND	ND	1.90	1.85	1.90	1.90	1.89	1.79	1.87	0.044	2.4

*表示采用 Grube 法确定的异常数据，不作统计。

1.3.3 液液萃取法标准样品精密度测试数据

表 1-34 液液萃取法精密度数据表

验证单位：国家环境分析测试中心

测试日期：2019.12

目标化合物名称	浓度 (µg/L)	测定值 (µg/L)						平均值 (µg/L)	标准偏差 (µg/L)	相对标准偏差 (%)
		1	2	3	4	5	6			
去异丙基莠去津	0.80	0.67	0.75	0.70	0.66	0.67	0.70	0.69	0.033	4.8
	8.00	7.76	7.67	7.92	7.17	7.92	7.65	7.68	0.28	3.6
	80.0	76.4	73.4	73.9	69.5	75.1	73.6	73.7	2.3	3.2
多菌灵	0.80	0.77	0.78	0.78	0.76	0.77	0.82	0.78	0.021	2.7
	8.00	7.27	7.69	6.97	7.21	7.45	7.42	7.34	0.24	3.3
	80.0	77.2	73.1	74.3	73.6	71.2	81.2	75.1	3.6	4.8
吡虫啉	0.80	0.83	0.83	0.82	0.81	0.86	0.84	0.83	0.017	2.1
	8.00	8.18	8.34	8.06	8.36	7.80	8.05	8.13	0.21	2.6
	80.0	83.3	80.9	82.9	78.3	83.9	80.9	81.7	2.1	2.5
去乙基莠去津	0.8	0.8	0.8	0.7	0.7	0.8	0.8	0.8	0.052	6.7
	8.0	8.8	9.0	9.2	8.7	9.4	9.0	9.0	0.26	2.8
	80.0	88.4	84.2	86.3	79.8	88.6	83.6	85.2	3.3	3.9
啶虫脒	0.80	0.82	0.87	0.83	0.80	0.87	0.82	0.84	0.029	3.5
	8.00	8.98	8.40	7.85	8.50	7.92	8.50	8.36	0.42	5.0
	80.0	82.8	80.2	82.4	77.6	83.4	80.5	81.2	2.2	2.7
西玛津	0.80	0.82	0.85	0.84	0.78	0.89	0.82	0.83	0.037	4.4
	8.00	7.86	8.43	8.07	8.22	7.95	8.49	8.17	0.26	3.1
	80.0	82.5	80.2	82.3	78.5	82.8	79.2	80.9	1.9	2.3
氰草津	0.80	0.81	0.88	0.91	0.79	0.90	0.89	0.86	0.050	5.8
	8.00	8.33	8.43	8.65	8.75	8.11	8.56	8.47	0.23	2.7
	80.0	84.9	82.4	84.5	79.8	85.6	81.9	83.2	2.2	2.6
噻草酮	0.8	0.9	0.8	0.9	0.8	0.9	0.8	0.8	0.055	6.4
	8.0	8.0	8.3	8.4	8.6	7.9	8.0	8.2	0.28	3.4
	80.0	83.7	81.0	82.9	78.3	83.4	80.9	81.7	2.1	2.5
2-氯-5-氯甲基吡啶	0.8	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0	0
	8.0	6.3	7.5	7.1	7.8	7.6	7.5	7.3	0.54	7.4
	80.0	75.5	73.9	74.8	60.5	68.9	68.6	70.4	5.7	8.1
莠去津	0.80	0.95	0.90	0.88	0.79	0.84	0.85	0.87	0.055	6.3
	8.00	8.26	8.15	8.57	8.50	7.86	8.29	8.27	0.26	3.1
	80.0	82.7	80.5	82.6	77.8	83.1	80.0	81.1	2.1	2.5
三唑醇	0.8	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0	0
	8.0	8.4	8.8	8.8	7.8	9.4	9.4	8.8	0.61	7.0
	80.0	83.8	80.8	84.5	80.2	86.6	81.8	83.0	2.4	3.0
扑草净	0.80	0.87	0.97	0.89	0.84	0.91	0.89	0.90	0.044	4.9
	8.00	8.21	8.41	8.08	8.37	7.80	8.12	8.17	0.22	2.7

目标化合物名称	浓度 (µg/L)	测定值 (µg/L)						平均值 (µg/L)	标准偏差 (µg/L)	相对标准偏差 (%)
		1	2	3	4	5	6			
	80.0	81.7	79.0	81.1	76.9	82.4	79.5	80.1	2.0	2.5
三唑酮	0.8	0.7	0.8	0.7	0.8	0.8	0.7	0.7	0.055	7.3
	8.0	8.1	8.5	8.2	8.5	8.0	8.5	8.3	0.23	2.7
	80.0	85.0	81.5	83.7	78.6	85.5	81.1	82.6	2.6	3.2
腐霉利	0.8	0.7	0.7	0.7	0.8	0.7	0.7	0.7	0.041	5.7
	8.0	8.3	8.0	8.0	8.5	8.2	8.6	8.3	0.25	3.0
	80.0	94.1	85.7	88.7	87.1	92.1	89.8	89.6	3.1	3.5
咪鲜胺	0.8	0.8	0.8	0.7	0.7	0.8	0.8	0.8	0.052	6.7
	8.0	7.5	7.9	8.1	8.3	8.0	8.7	8.1	0.40	5.0
	80.0	85.8	85.1	82.9	75.4	84.6	79.6	82.2	4.0	4.9
氟虫腓	0.8	0.8	0.9	0.9	0.8	1.0	0.8	0.9	0.082	9.4
	8.0	8.1	8.5	8.2	8.4	7.7	8.1	8.2	0.28	3.4
	80.0	80.2	78.5	80.6	76.7	82.1	78.4	79.4	1.9	2.4

表 1-35 液液萃取法精密度数据表

验证单位：河南省生态环境监测中心

测试日期：2019.11

目标化合物名称	浓度 (µg/L)	测定值 (µg/L)						平均值 (µg/L)	标准偏差 (µg/L)	相对标准偏差 (%)
		1	2	3	4	5	6			
去异丙基莠去津	0.80	0.81	0.80	0.79	0.76	0.80	0.78	0.79	0.018	2.3
	8.00	7.35	7.78	7.83	7.96	7.91	7.71	7.76	0.22	2.8
	80.0	79.2	74.3	77.8	71.6	76.2	73.8	75.5	2.8	3.7
多菌灵	0.80	0.71	0.70	0.66	0.67	0.65	0.66	0.68	0.024	3.6
	8.00	6.31	6.60	6.49	6.25	6.91	6.59	6.53	0.24	3.6
	80.0	73.5	69.4	70.9	66.8	66.4	69.8	69.5	2.6	3.8
吡虫啉	0.80	0.57	0.59	0.59	0.59	0.60	0.63	0.60	0.020	3.3
	8.00	6.46	7.31	6.98	6.98	6.50	6.79	6.84	0.32	4.7
	80.0	76.9	73.8	76.8	72.5	78.5	74.5	75.5	2.3	3.0
去乙基莠去津	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.7	0.8	0.8	0.041	5.2
	8.0	7.9	8.2	8.3	8.4	8.3	8.0	8.2	0.19	2.4
	80.0	80.5	73.5	76.4	71.9	77.5	74.2	75.7	3.1	4.1
啶虫脒	0.80	0.82	0.82	0.84	0.79	0.85	0.80	0.82	0.023	2.8
	8.00	7.00	6.97	10.50	9.98	10.50	10.20	9.19	1.7	19
	80.0	91.8	88.9	92.8	87.2	95.7	78.7	89.2	5.9	6.7
西玛津	0.80	0.74	0.72	0.75	0.70	0.76	0.72	0.73	0.022	3.0
	8.00	6.60	6.92	7.32	7.27	6.95	7.35	7.07	0.30	4.2
	80.0	77.7	74.0	78.0	72.2	77.9	74.2	75.7	2.5	3.3
氰草津	0.80	0.67	0.68	0.69	0.64	0.68	0.66	0.67	0.018	2.7
	8.00	6.47	6.87	6.98	7.38	6.86	6.62	6.86	0.31	4.6

目标化合物名称	浓度 (µg/L)	测定值 (µg/L)						平均值 (µg/L)	标准偏差 (µg/L)	相对标准偏差 (%)
		1	2	3	4	5	6			
	80.0	77.1	74.3	76.8	71.4	77.7	74.1	75.2	2.4	3.2
噻草酮	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.9	0.8	0.8	0.041	5.0
	8.0	7.7	8.3	8.0	8.4	7.8	8.1	8.0	0.27	3.4
	80.0	82.8	79.3	82.4	76.6	82.6	80.1	80.6	2.5	3.0
2-氯-5-氯甲基吡啶	0.8	0.7	0.7	0.7	0.6	0.7	0.8	0.7	0.063	9.0
	8.0	5.4	6.3	6.6	6.6	6.5	6.0	6.2	0.47	7.5
	80.0	66.5	61.6	64.8	54.2	58.4	64.8	61.7	4.7	7.6
莠去津	0.80	0.63	0.64	0.64	0.60	0.64	0.61	0.63	0.018	2.8
	8.00	6.62	7.25	6.90	7.26	7.44	7.12	7.10	0.29	4.2
	80.0	80.4	76.5	80.0	73.5	79.7	76.3	77.7	2.7	3.5
三唑醇	0.8	0.8	0.8	0.8	0.7	0.9	0.8	0.8	0.063	7.9
	8.0	7.5	7.8	7.9	8.0	7.6	8.0	7.8	0.21	2.7
	80.0	65.1	59.8	62.4	59.6	63.6	58.2	61.5	2.7	4.3
扑草净	0.80	0.78	0.78	0.79	0.75	0.81	0.78	0.78	0.019	2.5
	8.00	6.17	6.39	6.65	6.83	6.13	6.58	6.46	0.28	4.3
	80.0	76.4	74.5	76.1	71.6	77.8	74.5	75.2	2.1	2.8
三唑酮	0.8	0.8	0.8	0.8	0.7	0.8	0.8	0.8	0.041	5.2
	8.0	7.9	7.8	7.7	8.3	7.4	8.2	7.9	0.33	4.2
	80.0	67.0	63.0	67.3	58.7	66.6	60.0	63.8	3.8	5.9
腐霉利	0.8	0.9	0.8	0.9	0.8	0.9	0.9	0.9	0.052	6.0
	8.0	6.7	6.8	6.4	6.9	6.4	6.6	6.6	0.21	3.1
	80.0	80.7	76.6	79.8	74.8	80.8	78.0	78.5	2.4	3.1
咪鲜胺	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.7	0.8	0.041	5.2
	8.0	9.3	9.4	9.3	9.7	8.8	9.7	9.4	0.33	3.6
	80.0	83.3	80.1	81.6	74.1	84.7	79.5	80.6	3.7	4.6
氟虫腓	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.9	0.7	0.8	0.063	7.9
	8.0	7.8	7.8	8.0	8.2	7.7	8.1	7.9	0.20	2.5
	80.0	79.4	76.6	79.3	73.1	80.1	76.5	77.5	2.6	3.4

表 1-36 液液萃取法精密度数据表

验证单位：珠江流域生态环境监测与科学研究中心

测试日期：2019.12

目标化合物名称	浓度 (µg/L)	测定值 (µg/L)						平均值 (µg/L)	标准偏差 (µg/L)	相对标准偏差 (%)
		1	2	3	4	5	6			
去异丙基莠去津	0.80	0.81	0.80	0.83	0.77	0.79	0.77	0.80	0.023	2.9
	8.00	7.89	7.76	7.92	7.98	7.92	7.63	7.85	0.13	1.7
	80.0	77.8	78.0	75.6	73.6	77.9	79.0	77.0	2.0	2.6
多菌灵	0.80	0.77	0.75	0.75	0.72	0.81	0.74	0.76	0.031	4.1
	8.00	7.48	7.16	7.31	7.29	8.23	7.65	7.52	0.39	5.1

目标化合物名称	浓度 ($\mu\text{g/L}$)	测定值 ($\mu\text{g/L}$)						平均值 ($\mu\text{g/L}$)	标准偏差 ($\mu\text{g/L}$)	相对标准偏 差 (%)
		1	2	3	4	5	6			
	80.0	74.7	73.2	71.2	70.8	69.2	75.1	72.4	2.3	3.2
吡虫啉	0.80	0.88	0.82	0.93	0.82	0.83	0.78	0.84	0.053	6.3
	8.00	7.92	8.05	8.16	8.12	7.97	7.80	8.00	0.13	1.7
	80.0	78.5	79.5	78.0	75.5	79.9	80.0	78.6	1.7	2.2
去乙基莠 去津	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0	0
	8.0	8.3	8.1	7.8	8.4	8.4	7.9	8.2	0.26	3.2
	80.0	81.3	84.4	80.5	75.8	80.2	82.5	80.8	2.9	3.6
啶虫脒	0.80	0.84	0.82	0.86	0.78	0.80	0.81	0.82	0.029	3.5
	8.00	8.11	7.98	8.24	7.83	8.02	8.15	8.06	0.14	1.8
	80.0	78.8	79.8	78.6	75.9	80.5	79.8	78.9	1.6	2.1
西玛津	0.80	0.98	0.96	1.02	0.98	0.99	0.98	0.99	0.020	2.0
	8.00	8.41	8.28	8.63	8.69	8.50	8.22	8.46	0.19	2.2
	80.0	80.4	80.8	79.6	77.2	81.7	81.2	80.2	1.6	2.0
氰草津	0.80	0.77	0.74	0.79	0.76	0.75	0.74	0.76	0.019	2.6
	8.00	8.48	8.02	8.57	8.22	8.30	8.50	8.35	0.21	2.5
	80.0	81.0	82.1	80.4	77.9	82.7	81.9	81.0	1.7	2.1
噻草酮	0.8	0.9	0.8	0.9	0.8	0.8	0.8	0.8	0.052	6.2
	8.0	8.3	7.9	8.1	8.1	7.8	8.1	8.1	0.18	2.2
	80.0	79.9	80.6	79.4	76.7	81.5	81.1	79.9	1.7	2.2
2-氯-5-氯 甲基吡啶	0.8	0.7	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.041	6.6
	8.0	5.6	6.7	6.9	6.9	6.8	6.4	6.6	0.50	7.6
	80.0	70.8	70.4	69.3	57.7	65.0	71.2	67.4	5.3	7.8
莠去津	0.80	0.87	0.85	0.86	0.79	0.82	0.80	0.83	0.033	4.0
	8.00	8.14	7.97	8.26	8.27	8.11	7.83	8.10	0.17	2.1
	80.0	79.8	80.6	79.2	76.6	81.3	80.9	79.7	1.7	2.1
三唑醇	0.8	0.9	0.9	0.9	0.8	0.8	0.9	0.9	0.052	6.0
	8.0	8.0	8.3	8.4	8.1	7.8	8.1	8.1	0.21	2.6
	80.0	78.3	79.4	78.1	75.9	80.4	79.2	78.6	1.5	2.0
扑草净	0.80	0.85	0.83	0.83	0.79	0.79	0.78	0.81	0.029	3.5
	8.00	7.88	7.80	8.01	7.92	7.61	8.00	7.87	0.15	1.9
	80.0	77.0	78.2	76.6	74.5	78.8	78.3	77.2	1.6	2.0
三唑酮	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.7	0.7	0.8	0.052	6.7
	8.0	7.9	7.5	7.7	7.6	7.3	7.3	7.6	0.23	3.1
	80.0	77.1	77.9	76.5	73.9	78.7	78.4	77.1	1.8	2.3
腐霉利	0.8	0.9	0.7	0.9	0.9	0.8	0.9	0.8	0.084	9.8
	8.0	7.7	7.6	8.0	8.3	8.4	8.0	8.0	0.32	4.0
	80.0	85.3	86.2	84.2	82.3	85.2	86.9	85.0	1.6	1.9
咪鲜胺	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0	0
	8.0	8.0	7.9	7.9	7.9	7.3	7.8	7.8	0.25	3.2
	80.0	77.9	78.6	75.9	72.6	80.5	79.1	77.4	2.8	3.6
氟虫腈	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.7	0.8	0.041	5.2

目标化合物名称	浓度 (µg/L)	测定值 (µg/L)						平均值 (µg/L)	标准偏差 (µg/L)	相对标准偏差 (%)
		1	2	3	4	5	6			
	8.0	7.7	7.7	8.0	7.9	7.6	7.4	7.7	0.21	2.8
	80.0	77.5	78.7	77.1	74.6	79.5	78.6	77.7	1.7	2.2

表 1-37 液液萃取法精密度数据表

验证单位：湖南省环境保护科学研究院

测试日期：2020.11

目标化合物名称	浓度 (µg/L)	测定值 (µg/L)						平均值 (µg/L)	标准偏差 (µg/L)	相对标准偏差 (%)
		1	2	3	4	5	6			
去异丙基莠去津	0.80	0.81	0.79	0.77	0.77	0.81	0.82	0.80	0.022	2.7
	8.00	7.90	8.18	8.02	8.61	8.31	8.17	8.20	0.25	3.0
	80.0	85.3	81.4	82.6	76.7	82.8	80.3	81.5	2.9	3.5
多菌灵	0.80	0.83	0.78	0.78	0.71	0.72	0.80	0.77	0.046	6.0
	8.00	7.29	8.04	7.28	7.72	7.27	7.32	7.49	0.32	4.3
	80.0	76.5	70.8	74.1	70.6	71.4	76.5	73.3	2.8	3.8
吡虫啉	0.80	0.84	0.85	0.87	0.80	0.83	0.78	0.83	0.033	4.0
	8.00	7.93	8.34	8.30	8.63	7.89	8.55	8.27	0.31	3.7
	80.0	85.2	83.0	84.1	78.5	85.4	80.0	82.7	2.8	3.4
去乙基莠去津	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0	0
	8.0	8.0	8.4	8.0	8.7	8.4	8.5	8.3	0.28	3.4
	80.0	87.4	84.6	85.3	79.2	85.9	82.7	84.2	2.9	3.4
啶虫脒	0.80	0.87	0.86	0.87	0.81	0.91	0.85	0.86	0.033	3.8
	8.00	8.06	8.22	8.38	8.57	7.92	8.38	8.26	0.24	2.9
	80.0	84.8	82.3	83.8	78.0	84.9	79.6	82.2	2.9	3.5
西玛津	0.80	0.77	0.76	0.82	0.74	0.82	0.75	0.78	0.035	4.5
	8.00	8.42	8.14	8.40	8.51	7.96	8.21	8.27	0.21	2.5
	80.0	85.9	85.8	87.7	82.0	87.6	82.3	85.2	2.5	2.9
氰草津	0.80	0.87	0.83	0.83	0.78	0.85	0.79	0.83	0.034	4.2
	8.00	8.56	8.60	8.55	8.46	8.74	8.67	8.60	0.098	1.1
	80.0	92.2	92.2	92.9	87.4	89.5	86.2	90.1	2.8	3.1
噻草酮	0.8	0.9	0.8	0.9	0.7	0.9	0.8	0.8	0.082	9.8
	8.0	8.0	8.4	8.4	8.7	8.2	8.5	8.4	0.24	2.9
	80.0	86.8	83.9	86.5	79.1	87.1	81.3	84.1	3.3	3.9
2-氯-5-氯甲基吡啶	0.8	0.8	0.8	0.7	0.8	0.8	0.7	0.8	0.052	6.7
	8.0	5.6	6.5	6.0	6.9	6.1	6.6	6.3	0.47	7.5
	80.0	72.4	69.5	70.3	56.7	67.0	65.9	67.0	5.5	8.3
莠去津	0.80	0.83	0.82	0.82	0.76	0.83	0.77	0.81	0.031	3.9
	8.00	8.29	8.54	8.50	8.66	7.85	8.19	8.34	0.29	3.5
	80.0	85.3	82.7	84.2	78.4	85.0	82.4	83.0	2.5	3.1
三唑醇	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.7	0.8	0.041	5.2

目标化合物名称	浓度 (µg/L)	测定值 (µg/L)						平均值 (µg/L)	标准偏差 (µg/L)	相对标准偏差 (%)
		1	2	3	4	5	6			
	8.0	7.9	8.3	8.1	8.1	8.3	7.3	8.0	0.37	4.7
	80.0	85.9	82.5	84.5	77.3	84.1	82.4	82.8	3.0	3.6
扑草净	0.80	0.83	0.85	0.85	0.79	0.84	0.82	0.83	0.023	2.7
	8.00	7.74	8.04	8.00	8.48	7.58	8.22	8.01	0.32	4.0
	80.0	82.6	80.5	81.5	76.3	82.9	78.8	80.4	2.5	3.1
三唑酮	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0	0
	8.0	8.0	8.1	8.3	8.1	8.9	8.4	8.3	0.33	4.0
	80.0	81.3	76.8	78.5	72.6	70.0	72.4	75.3	4.3	5.7
腐霉利	0.8	0.9	0.8	0.8	0.9	0.8	0.8	0.8	0.052	6.2
	8.0	8.3	8.3	8.5	8.9	7.8	8.8	8.4	0.40	4.7
	80.0	84.8	82.3	83.8	78.0	84.9	79.6	82.2	2.9	3.5
咪鲜胺	0.8	0.8	0.8	0.7	0.7	0.8	0.7	0.8	0.055	7.3
	8.0	7.8	8.4	8.3	8.5	7.8	8.7	8.2	0.37	4.5
	80.0	82.8	80.8	79.1	73.9	82.9	75.7	79.2	3.7	4.7
氟虫腈	0.8	0.8	0.8	0.7	0.7	0.8	0.8	0.8	0.052	6.7
	8.0	8.5	8.1	8.3	8.6	7.7	8.3	8.3	0.32	3.9
	80.0	82.8	80.8	79.1	73.9	82.9	75.7	79.2	3.7	4.7

表 1-38 液液萃取法精密度数据表

验证单位：湖南省长沙生态环境监测中心

测试日期：2019.8

目标化合物名称	浓度 (µg/L)	测定值 (µg/L)						平均值 (µg/L)	标准偏差 (µg/L)	相对标准偏差 (%)
		1	2	3	4	5	6			
去异丙基莠去津	0.80	0.73	0.70	0.73	0.72	0.72	0.71	0.72	0.012	1.6
	8.00	7.32	7.37	7.22	7.39	7.02	7.32	7.27	0.14	1.9
	80.0	74.6	72.0	73.4	71.0	74.3	72.7	73.0	1.4	1.9
多菌灵	0.80	0.66	0.66	0.69	0.66	0.68	0.71	0.68	0.021	3.1
	8.00	6.29	6.30	6.40	6.54	7.14	6.06	6.46	0.37	5.7
	80.0	68.9	65.0	66.5	66.4	63.5	73.2	67.3	3.4	5.1
吡虫啉	0.80	0.75	0.73	0.73	0.72	0.76	0.71	0.73	0.019	2.5
	8.00	7.62	7.86	7.40	7.74	7.61	7.66	7.65	0.15	2.0
	80.0	76.3	74.4	76.3	73.4	77.7	74.7	75.5	1.6	2.1
去乙基莠去津	0.8	0.7	0.7	0.8	0.7	0.8	0.7	0.7	0.052	7.0
	8.0	7.5	7.6	7.5	7.7	7.3	7.5	7.5	0.13	1.8
	80.0	76.7	74.6	76.5	73.2	77.4	75.0	75.6	1.6	2.1
啶虫脒	0.80	0.74	0.74	0.76	0.72	0.78	0.72	0.74	0.023	3.1
	8.00	7.44	7.71	7.21	7.64	7.38	7.43	7.47	0.18	2.4
	80.0	75.7	73.3	76.0	72.6	76.9	73.7	74.7	1.7	2.3
西玛津	0.80	0.75	0.74	0.76	0.72	0.77	0.74	0.75	0.018	2.3

目标化合物名称	浓度 (µg/L)	测定值 (µg/L)						平均值 (µg/L)	标准偏差 (µg/L)	相对标准偏差 (%)
		1	2	3	4	5	6			
	8.00	7.46	7.62	7.42	7.76	7.28	7.46	7.50	0.17	2.2
	80.0	75.4	73.2	75.6	73.1	76.9	73.6	74.6	1.6	2.1
氟草津	0.80	0.77	0.71	0.77	0.75	0.78	0.76	0.76	0.025	3.3
	8.00	7.53	7.75	7.46	7.81	7.32	7.50	7.56	0.18	2.4
	80.0	76.0	74.0	76.2	73.6	77.9	74.2	75.3	1.7	2.2
	0.8	0.8	0.7	0.7	0.7	0.8	0.7	0.7	0.052	7.0
噻草酮	8.0	7.1	7.7	7.3	7.5	7.5	7.5	7.5	0.21	2.8
	80.0	75.8	73.4	76.4	72.6	77.0	73.6	74.8	1.8	2.4
2-氯-5-氯甲基吡啶	0.8	0.7	0.6	0.7	0.6	0.6	0.6	0.6	0.052	8.2
	8.0	6.4	6.6	5.6	7.0	6.8	6.5	6.5	0.48	7.5
	80.0	66.5	63.2	65.6	58.3	61.6	61.2	62.7	3.0	4.8
	0.80	0.71	0.71	0.72	0.70	0.74	0.70	0.71	0.015	2.1
莠去津	8.00	7.42	7.55	7.34	7.66	7.23	7.39	7.43	0.15	2.1
	80.0	75.9	73.5	75.9	73.0	77.0	74.0	74.9	1.6	2.1
三唑醇	0.8	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0	0
	8.0	7.5	7.6	7.2	7.8	7.6	7.5	7.5	0.20	2.6
	80.0	75.3	73.7	75.3	73.4	77.6	72.8	74.7	1.8	2.4
	0.80	0.76	0.74	0.74	0.72	0.77	0.72	0.74	0.020	2.8
扑草净	8.00	7.60	7.43	7.05	7.58	7.42	7.45	7.42	0.20	2.7
	80.0	73.8	71.7	74.1	71.2	75.5	72.7	73.2	1.6	2.2
三唑酮	0.8	0.7	0.8	0.8	0.7	0.8	0.8	0.8	0.052	6.7
	8.0	7.5	8.1	6.9	7.7	7.5	7.4	7.5	0.39	5.2
	80.0	75.4	72.9	75.5	72.3	76.9	72.9	74.3	1.9	2.5
	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0	0
腐霉利	8.0	7.7	7.9	7.7	7.8	7.3	7.6	7.7	0.21	2.7
	80.0	78.0	74.7	77.4	75.9	79.4	76.9	77.1	1.6	2.1
咪鲜胺	0.8	0.8	0.7	0.7	0.7	0.8	0.7	0.7	0.052	7.0
	8.0	7.3	7.3	7.1	7.6	6.8	7.4	7.2	0.27	3.8
	80.0	74.6	71.7	73.1	69.6	76.4	70.8	72.7	2.5	3.5
	0.8	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0	0
氟虫腓	8.0	7.5	7.4	7.3	7.6	7.0	7.4	7.4	0.21	2.8
	80.0	74.4	72.5	75.1	71.3	77.0	73.1	73.9	2.0	2.8

表 1-39 液液萃取法精密度数据表

验证单位：湖南省湘潭生态环境监测中心

测试日期：2020.7

目标化合物名称	浓度 (µg/L)	测定值 (µg/L)						平均值 (µg/L)	标准偏差 (µg/L)	相对标准偏差 (%)
		1	2	3	4	5	6			
去异丙基	0.80	0.69	0.66	0.68	0.63	0.71	0.68	0.68	0.027	4.1

目标化合物名称	浓度 ($\mu\text{g/L}$)	测定值 ($\mu\text{g/L}$)						平均值 ($\mu\text{g/L}$)	标准偏差 ($\mu\text{g/L}$)	相对标准偏 差 (%)
		1	2	3	4	5	6			
莠去津	8.00	7.26	6.99	7.05	7.36	6.72	6.89	7.05	0.24	3.3
	80.0	72.2	77.8	73.6	67.1	72.3	70.2	72.2	3.6	4.9
多菌灵	0.80	0.64	0.60	0.64	0.63	0.64	0.71	0.64	0.036	5.6
	8.00	6.28	6.38	6.52	6.76	7.00	6.35	6.55	0.28	4.3
	80.0	70.1	66.2	67.5	66.1	64.0	72.5	67.7	3.1	4.5
吡虫啉	0.80	0.70	0.68	0.69	0.66	0.72	0.69	0.69	0.020	2.9
	8.00	6.94	7.08	7.28	7.33	6.90	7.60	7.19	0.27	3.7
	80.0	73.7	71.9	73.6	69.2	74.4	70.5	72.2	2.1	2.8
去乙基莠 去津	0.8	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0	0
	8.0	7.0	7.2	7.2	7.7	6.9	7.3	7.2	0.28	3.9
	80.0	75.8	74.5	75.6	70.9	75.8	72.5	74.2	2.0	2.8
啶虫脒	0.80	0.73	0.68	0.70	0.66	0.73	0.69	0.70	0.028	4.0
	8.00	6.91	7.07	7.27	7.58	6.89	7.35	7.18	0.27	3.8
	80.0	73.7	72.3	74.0	69.5	75.2	71.2	72.7	2.1	2.9
西玛津	0.80	0.70	0.71	0.76	0.72	0.74	0.70	0.72	0.024	3.3
	8.00	7.38	7.19	7.08	7.74	6.98	7.43	7.30	0.28	3.8
	80.0	72.8	71.4	73.3	69.7	74.8	70.9	72.2	1.8	2.5
氰草津	0.80	0.70	0.76	0.82	0.75	0.74	0.74	0.75	0.039	5.2
	8.00	7.93	7.92	7.42	8.13	7.35	8.04	7.80	0.33	4.2
	80.0	74.5	73.5	75.8	70.5	77.4	72.8	74.1	2.4	3.2
噻草酮	0.8	0.7	0.7	0.7	0.6	0.8	0.7	0.7	0.063	9.0
	8.0	6.8	7.1	6.9	7.4	7.6	7.2	7.2	0.30	4.2
	80.0	74.5	72.3	74.8	69.9	75.1	72.0	73.1	2.0	2.8
2-氯-5-氯 甲基吡啶	0.8	0.7	0.8	0.7	0.8	0.8	0.7	0.7	0.055	7.3
	8.0	7.0	6.6	6.9	6.2	6.6	5.9	6.5	0.42	6.4
	80.0	66.7	63.8	63.5	55.2	62.4	63.0	62.4	3.8	6.2
莠去津	0.80	0.70	0.68	0.71	0.66	0.74	0.69	0.70	0.027	3.9
	8.00	6.97	7.09	7.34	7.69	6.96	7.38	7.24	0.28	3.9
	80.0	74.2	72.8	74.4	69.8	75.1	72.0	73.1	2.0	2.7
三唑醇	0.8	0.7	0.7	0.6	0.7	0.6	0.7	0.7	0.052	7.7
	8.0	7.4	7.1	7.1	7.7	7.1	7.4	7.3	0.24	3.4
	80.0	72.9	71.8	73.3	69.4	74.9	71.2	72.3	1.9	2.6
扑草净	0.80	0.69	0.68	0.69	0.64	0.72	0.68	0.68	0.026	3.8
	8.00	6.73	6.91	7.02	7.18	6.69	7.44	7.00	0.28	4.1
	80.0	71.6	70.2	71.6	67.5	73.4	70.1	70.7	2.0	2.8
三唑酮	0.8	0.6	0.6	0.6	0.7	0.7	0.7	0.6	0.055	8.4
	8.0	6.7	6.9	6.8	7.3	6.4	7.6	7.0	0.43	6.2
	80.0	72.8	71.2	72.7	68.0	74.4	69.5	71.4	2.4	3.3
腐霉利	0.8	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.8	0.7	0.041	5.7
	8.0	7.5	7.7	7.7	7.9	7.4	7.6	7.6	0.18	2.3
	80.0	77.0	75.8	74.8	72.0	77.7	76.3	75.6	2.0	2.7

目标化合物名称	浓度 ($\mu\text{g/L}$)	测定值 ($\mu\text{g/L}$)						平均值 ($\mu\text{g/L}$)	标准偏差 ($\mu\text{g/L}$)	相对标准偏差 (%)
		1	2	3	4	5	6			
咪鲜胺	0.8	0.7	0.8	0.7	0.8	0.7	0.7	0.7	0.052	7.0
	8.0	6.7	6.9	6.9	7.5	6.5	7.2	6.9	0.36	5.1
	80.0	71.0	69.8	69.9	64.4	73.4	67.8	69.4	3.1	4.4
氟虫腓	0.8	0.6	0.6	0.7	0.8	0.7	0.7	0.7	0.075	11
	8.0	6.6	7.0	7.1	7.2	6.7	7.4	7.0	0.30	4.3
	80.0	71.3	70.5	72.0	67.3	73.5	69.2	70.6	2.2	3.1

1.3.4 液液萃取法实际样品加标精密度测试数据

表 1-40 液液萃取法精密度数据表

验证单位：国家环境分析测试中心

测试日期：2019.12

目标化合物名称	样品类型	实际样品测定值 (µg/L)			平均值 (µg/L)	实际样品加标后测定值 (µg/L)						平均值 (µg/L)	加标量 (µg/L)	标准偏差 (µg/L)	相对标准偏 差 (%)
		1	2	3		1	2	3	4	5	6				
去异丙基莠去津	地表水	ND	ND	ND	ND	0.29*	0.90	0.85	0.79	0.92	0.91	0.87	0.80	0.054	6.2
	生活污水	ND	ND	ND	ND	0.78	0.94	1.01	0.93	0.96	0.99	0.94	0.80	0.082	8.7
	工业废水	ND	ND	ND	ND	4.11	3.87	0.44*	3.63	3.93	3.73	3.85	4.00	0.19	4.8
多菌灵	地表水	ND	ND	ND	ND	0.23*	0.80	0.76	0.76	0.77	0.73	0.76	0.80	0.025	3.3
	生活污水	0.37	0.42	0.35	0.38	1.11	1.02	1.15	1.14	1.09	1.11	1.10	0.80	0.046	4.2
	工业废水	ND	ND	ND	ND	3.27	3.09	0.38*	3.10	3.18	3.16	3.16	4.00	0.072	2.3
吡虫啉	地表水	ND	ND	ND	ND	0.22*	0.78	0.75	0.74	0.75	0.77	0.76	0.80	0.016	2.2
	生活污水	ND	ND	ND	ND	0.81	0.73	0.78	0.79	0.75	0.74	0.77	0.80	0.031	4.1
	工业废水	ND	ND	ND	ND	3.69	3.61	0.42*	3.61	3.81	3.75	3.69	4.00	0.088	2.4
去乙基莠去津	地表水	ND	ND	ND	ND	0.3*	1.0	0.9	0.8	0.8	0.8	0.9	0.8	0.089	10
	生活污水	ND	ND	ND	ND	0.8	0.8	0.8	0.9	0.9	0.8	0.8	0.8	0.052	6.2
	工业废水	ND	ND	ND	ND	3.9	3.7	0.4*	3.7	4.0	3.9	3.9	4.0	0.13	3.5
啶虫脒	地表水	ND	ND	ND	ND	0.19*	0.76	0.72	0.78	0.70	0.72	0.74	0.80	0.033	4.5
	生活污水	ND	ND	ND	ND	0.78	0.75	0.80	0.81	0.81	0.79	0.79	0.80	0.023	2.9
	工业废水	ND	ND	ND	ND	4.36	3.59	0.46*	3.82	4.24	3.77	3.96	4.00	0.33	8.3
西玛津	地表水	ND	ND	ND	ND	0.30*	0.83	0.78	0.81	0.73	0.73	0.78	0.80	0.046	5.9
	生活污水	ND	ND	ND	ND	0.77	0.75	0.75	0.81	0.77	0.81	0.78	0.80	0.027	3.5

目标化合物名称	样品类型	实际样品测定值 (µg/L)			平均值 (µg/L)	实际样品加标后测定值 (µg/L)						平均值 (µg/L)	加标量 (µg/L)	标准偏差 (µg/L)	相对标准偏 差 (%)
		1	2	3		1	2	3	4	5	6				
氰草津	工业废水	ND	ND	ND	ND	3.80	3.78	0.42*	3.67	3.97	3.84	3.81	4.00	0.11	2.8
	地表水	ND	ND	ND	ND	0.32*	0.86	0.82	0.87	0.75	0.80	0.82	0.80	0.048	5.9
	生活污水	ND	ND	ND	ND	0.81	0.79	0.81	0.81	0.80	0.86	0.81	0.80	0.024	3.0
噻草酮	工业废水	ND	ND	ND	ND	3.90	3.78	0.43*	3.79	4.05	3.96	3.90	4.00	0.11	2.9
	地表水	ND	ND	ND	ND	0.0*	0.8	0.8	0.8	0.7	0.8	0.8	0.8	0.045	5.7
	生活污水	ND	ND	ND	ND	0.8	0.6	0.8	0.8	0.7	0.7	0.7	0.8	0.082	11
2-氯-5-氯甲基吡啶	工业废水	ND	ND	ND	ND	3.6	3.5	0.4*	3.5	3.7	3.6	3.6	4.0	0.084	2.3
	地表水	ND	ND	ND	ND	0.4*	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.8	0	0
	生活污水	ND	ND	ND	ND	0.6	0.6	0.7	0.7	0.7	0.6	0.7	0.8	0.055	8.4
莠去津	工业废水	ND	ND	ND	ND	2.7	3.1	0.3*	2.7	3.6	2.9	3.0	4.0	0.37	12
	地表水	ND	ND	ND	ND	0.28*	0.85	0.81	0.81	0.76	0.77	0.80	0.80	0.036	4.5
	生活污水	ND	ND	ND	ND	0.77	0.79	0.85	0.84	0.85	0.75	0.81	0.80	0.044	5.4
三唑醇	工业废水	ND	ND	ND	ND	3.95	3.86	0.44*	3.80	4.08	3.97	3.93	4.00	0.11	2.7
	地表水	ND	ND	ND	ND	0.4*	0.7	0.8	0.9	0.7	0.7	0.8	0.8	0.089	12
	生活污水	ND	ND	ND	ND	0.8	0.8	0.8	0.9	0.8	0.7	0.8	0.8	0.063	7.9
扑草净	工业废水	ND	ND	ND	ND	4.1	3.9	0.7*	4.0	4.0	3.9	4.0	4.0	0.084	2.1
	地表水	ND	ND	ND	ND	0.34*	0.81	0.84	0.81	0.79	0.80	0.81	0.80	0.019	2.3
	生活污水	ND	ND	ND	ND	0.87	0.82	0.85	0.85	0.85	0.83	0.85	0.80	0.018	2.1
三唑酮	工业废水	ND	ND	ND	ND	3.58	3.57	0.49*	3.52	3.67	3.73	3.61	4.00	0.084	2.3
	地表水	ND	ND	ND	ND	0.0*	0.9	0.9	0.8	0.9	0.9	0.9	0.8	0.045	5.1
	生活污水	ND	ND	ND	ND	0.9	0.9	0.9	1.0	0.9	0.9	0.9	0.8	0.041	4.5
腐霉利	工业废水	ND	ND	ND	ND	3.8	3.6	0.6*	3.8	3.8	3.9	3.8	4.0	0.11	2.9
腐霉利	地表水	ND	ND	ND	ND	0.0*	0.8	0.8	0.8	0.9	1.0	0.9	0.8	0.089	10

目标化合物名称	样品类型	实际样品测定值 (µg/L)			平均值 (µg/L)	实际样品加标后测定值 (µg/L)						平均值 (µg/L)	加标量 (µg/L)	标准偏差 (µg/L)	相对标准偏差 (%)
		1	2	3		1	2	3	4	5	6				
	生活污水	ND	ND	ND	ND	0.7	0.8	0.9	0.8	0.8	0.6	0.8	0.8	0.10	13
	工业废水	ND	ND	ND	ND	3.7	3.7	0.2*	3.4	3.8	3.8	3.7	4.0	0.16	4.5
咪鲜胺	地表水	ND	ND	ND	ND	0.0*	1.0	0.9	1.0	1.0	0.9	1.0	0.8	0.055	5.7
	生活污水	ND	ND	ND	ND	0.9	0.9	1.0	0.9	0.8	0.7	0.9	0.8	0.10	12
	工业废水	ND	ND	ND	ND	4.4	3.8	0.9*	4.1	4.1	4.1	4.1	4.0	0.21	5.2
氟虫腓	地表水	ND	ND	ND	ND	0.3*	0.8	0.8	0.8	0.7	0.8	0.8	0.8	0.045	5.7
	生活污水	ND	ND	ND	ND	0.9	0.9	0.8	0.8	1.0	0.8	0.9	0.8	0.082	9.4
	工业废水	2.0	1.8	2.0	1.9	5.8	5.3	0.6*	5.3	5.7	5.5	5.5	4.0	0.23	4.1

*表示采用 Grube 法确定的异常数据，不作统计。

表 1-41 液液萃取法精密度数据表

验证单位：河南省生态环境监测中心

测试日期：2019.11

目标化合物名称	样品类型	实际样品测定值 (µg/L)			平均值 (µg/L)	实际样品加标后测定值 (µg/L)						平均值 (µg/L)	加标量 (µg/L)	标准偏差 (µg/L)	相对标准偏差 (%)
		1	2	3		1	2	3	4	5	6				
去异丙基莠去津	地表水	ND	ND	ND	ND	0.72	0.77	0.73	0.75	0.75	0.75	0.75	0.80	0.018	2.4
	生活污水	ND	ND	ND	ND	0.74	0.72	0.77	0.79	0.74	0.74	0.75	0.80	0.025	3.4
	工业废水	ND	ND	ND	ND	3.60	3.54	3.80	3.51	3.89	3.67	3.67	4.00	0.15	4.1
多菌灵	地表水	ND	ND	ND	ND	0.83	0.76	0.80	0.83	0.81	0.79	0.80	0.80	0.027	3.3
	生活污水	0.42	0.44	0.41	0.42	1.01	0.96	1.04	1.12	1.02	1.07	1.04	0.80	0.055	5.3
	工业废水	ND	ND	ND	ND	3.11	2.98	3.22	2.89	3.28	3.14	3.10	4.00	0.15	4.7

目标化合物名称	样品类型	实际样品测定值 (µg/L)			平均值 (µg/L)	实际样品加标后测定值 (µg/L)						平均值 (µg/L)	加标量 (µg/L)	标准偏差 (µg/L)	相对标准偏 差 (%)
		1	2	3		1	2	3	4	5	6				
吡虫啉	地表水	ND	ND	ND	ND	0.86	0.77	0.84	0.77	0.78	0.78	0.80	0.80	0.039	4.9
	生活污水	ND	ND	ND	ND	0.78	0.73	0.79	0.81	0.77	0.74	0.77	0.80	0.030	3.9
	工业废水	ND	ND	ND	ND	3.05	3.03	3.23	2.87	3.14	3.08	3.07	4.00	0.12	3.9
去乙基莠去津	地表水	ND	ND	ND	ND	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.8	0	0
	生活污水	ND	ND	ND	ND	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.8	0.7	0.8	0.041	5.7
	工业废水	ND	ND	ND	ND	3.7	3.7	3.9	3.6	3.9	3.7	3.8	4.0	0.12	3.3
啶虫脒	地表水	ND	ND	ND	ND	0.71	0.75	0.73	0.72	0.74	0.76	0.74	0.80	0.019	2.5
	生活污水	ND	ND	ND	ND	0.74	0.72	0.59	0.81	0.84	0.85	0.76	0.80	0.098	13
	工业废水	ND	ND	ND	ND	3.70	3.75	3.95	3.69	3.97	3.98	3.84	4.00	0.14	3.7
西玛津	地表水	ND	ND	ND	ND	0.67	0.70	0.67	0.69	0.69	0.69	0.69	0.80	0.012	1.8
	生活污水	ND	ND	ND	ND	0.70	0.68	0.72	0.70	0.67	0.70	0.70	0.80	0.018	2.5
	工业废水	ND	ND	ND	ND	3.31	3.39	3.66	3.19	3.56	3.39	3.42	4.00	0.17	5.0
氰草津	地表水	ND	ND	ND	ND	0.60	0.62	0.59	0.61	0.61	0.60	0.61	0.80	0.010	1.7
	生活污水	ND	ND	ND	ND	0.61	0.60	0.64	0.64	0.59	0.62	0.62	0.80	0.021	3.3
	工业废水	ND	ND	ND	ND	3.69	3.56	3.75	3.21	3.73	3.54	3.58	4.00	0.20	5.6
噻草酮	地表水	ND	ND	ND	ND	0.7	0.8	0.7	0.7	0.7	0.8	0.7	0.8	0.052	7.0
	生活污水	ND	ND	ND	ND	0.7	0.6	0.8	0.8	0.7	0.8	0.7	0.8	0.082	11
	工业废水	ND	ND	ND	ND	3.5	3.5	3.7	3.4	3.7	3.6	3.6	4.0	0.12	3.4
2-氯-5-氯甲基吡啶	地表水	ND	ND	ND	ND	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.8	0	0
	生活污水	ND	ND	ND	ND	0.7	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.8	0.041	6.6
	工业废水	ND	ND	ND	ND	2.8	3.0	2.9	2.9	3.1	3.0	2.9	4.0	0.10	3.6
莠去津	地表水	ND	ND	ND	ND	0.56	0.60	0.57	0.58	0.59	0.58	0.58	0.80	0.014	2.4
	生活污水	ND	ND	ND	ND	0.58	0.56	0.60	0.62	0.57	0.56	0.58	0.80	0.024	4.1

目标化合物名称	样品类型	实际样品测定值 (µg/L)			平均值 (µg/L)	实际样品加标后测定值 (µg/L)						平均值 (µg/L)	加标量 (µg/L)	标准偏差 (µg/L)	相对标准偏 差 (%)
		1	2	3		1	2	3	4	5	6				
	工业废水	ND	ND	ND	ND	3.27	2.91	3.21	2.84	3.03	2.94	3.03	4.00	0.17	5.7
三唑醇	地表水	ND	ND	ND	ND	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.8	0	0
	生活污水	ND	ND	ND	ND	0.7	0.7	0.8	0.8	0.7	0.7	0.7	0.8	0.052	7.0
	工业废水	ND	ND	ND	ND	3.4	3.4	3.7	3.4	3.6	3.6	3.5	4.0	0.13	3.8
扑草净	地表水	ND	ND	ND	ND	0.73	0.75	0.73	0.72	0.73	0.72	0.73	0.80	0.011	1.5
	生活污水	ND	ND	ND	ND	0.73	0.45*	0.77	0.77	0.72	0.72	0.74	0.80	0.026	3.5
	工业废水	ND	ND	ND	ND	2.90	2.93	3.75	2.99	3.40	3.36	3.22	4.00	0.34	11
三唑酮	地表水	ND	ND	ND	ND	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.8	0	0
	生活污水	ND	ND	ND	ND	0.7	0.7	0.8	0.8	0.7	0.7	0.7	0.8	0.052	7.0
	工业废水	ND	ND	ND	ND	3.5	3.5	3.7	3.4	3.7	3.7	3.6	4.0	0.13	3.7
腐霉利	地表水	ND	ND	ND	ND	0.8	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.8	0.041	4.6
	生活污水	ND	ND	ND	ND	0.9	0.9	1.0	1.0	0.8	0.8	0.9	0.8	0.089	9.9
	工业废水	ND	ND	ND	ND	2.9	2.9	3.1	2.8	3.1	3.0	3.0	4.0	0.12	4.1
咪鲜胺	地表水	ND	ND	ND	ND	0.7	0.8	0.7	0.7	0.7	0.8	0.7	0.8	0.052	7.0
	生活污水	ND	ND	ND	ND	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0	0
	工业废水	ND	ND	ND	ND	3.7	3.8	4.1	3.5	4.1	3.8	3.8	4.0	0.23	6.1
氟虫腓	地表水	ND	ND	ND	ND	0.6	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.8	0.041	6.0
	生活污水	ND	ND	ND	ND	0.7	0.8	0.7	0.8	0.7	0.7	0.7	0.8	0.052	7.0
	工业废水	1.8	1.9	2.0	1.9	5.4	5.2	5.7	5.2	5.7	5.5	5.4	4.0	0.23	4.1

*表示采用 Grube 法确定的异常数据，不作统计。

表 1-42 液液萃取法精密度数据表

验证单位：珠江流域生态环境监测与科学研究中心

测试日期：2019.12

目标化合物名称	样品类型	实际样品测定值 (µg/L)			平均值 (µg/L)	实际样品加标后测定值 (µg/L)						平均值 (µg/L)	加标量 (µg/L)	标准偏差 (µg/L)	相对标准偏差 (%)
		1	2	3		1	2	3	4	5	6				
去异丙基莠去津	地表水	ND	ND	ND	ND	0.71	0.77	0.69	0.73	0.72	0.73	0.73	0.80	0.027	3.7
	生活污水	ND	ND	ND	ND	0.80	0.69	0.75	0.74	0.74	0.72	0.74	0.80	0.036	4.9
	工业废水	ND	ND	ND	ND	3.67	3.57	3.78	3.62	3.86	3.74	3.71	4.00	0.11	2.9
多菌灵	地表水	ND	ND	ND	ND	0.66	0.74	0.73	0.74	0.71	0.71	0.72	0.80	0.030	4.2
	生活污水	0.36	0.35	0.35	0.35	1.09	0.96	1.14	1.09	1.09	1.08	1.08	0.80	0.060	5.6
	工业废水	ND	ND	ND	ND	3.25	3.16	3.40	3.22	3.39	3.28	3.28	4.00	0.095	2.9
吡虫啉	地表水	ND	ND	ND	ND	0.72	0.78	0.75	0.78	0.78	0.76	0.76	0.80	0.024	3.2
	生活污水	ND	ND	ND	ND	0.77	0.73	0.81	0.78	0.76	0.76	0.77	0.80	0.026	3.4
	工业废水	ND	ND	ND	ND	3.70	3.63	3.82	3.64	3.89	3.76	3.74	4.00	0.10	2.8
去乙基莠去津	地表水	ND	ND	ND	ND	0.7	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.041	5.2
	生活污水	ND	ND	ND	ND	0.8	0.7	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.041	5.2
	工业废水	ND	ND	ND	ND	3.8	3.8	4.0	3.8	4.0	3.9	3.9	4.0	0.098	2.5
啶虫脒	地表水	ND	ND	ND	ND	0.72	0.79	0.74	0.77	0.73	0.74	0.75	0.80	0.026	3.5
	生活污水	ND	ND	ND	ND	0.77	0.75	0.80	0.77	0.77	0.77	0.77	0.80	0.016	2.1
	工业废水	ND	ND	ND	ND	3.64	3.56	3.75	3.56	3.82	3.71	3.67	4.00	0.11	2.9
西玛津	地表水	ND	ND	ND	ND	0.88	0.98	0.91	0.96	0.91	0.92	0.93	0.80	0.037	4.0
	生活污水	ND	ND	ND	ND	0.94	0.91	0.99	0.95	0.95	0.95	0.95	0.80	0.026	2.7
	工业废水	ND	ND	ND	ND	3.88	3.89	4.04	3.81	4.10	3.92	3.94	4.00	0.11	2.8
氟草津	地表水	ND	ND	ND	ND	0.74	0.79	0.70	0.69	0.69	0.69	0.72	0.80	0.041	5.7

目标化合物名称	样品类型	实际样品测定值 (µg/L)			平均值 (µg/L)	实际样品加标后测定值 (µg/L)						平均值 (µg/L)	加标量 (µg/L)	标准偏差 (µg/L)	相对标准偏差 (%)
		1	2	3		1	2	3	4	5	6				
	生活污水	ND	ND	ND	ND	0.73	0.71	0.74	0.73	0.69	0.70	0.72	0.80	0.020	2.7
	工业废水	ND	ND	ND	ND	3.63	3.56	3.75	3.54	3.82	3.69	3.67	4.00	0.11	3.0
噻草酮	地表水	ND	ND	ND	ND	0.7	0.8	0.7	0.8	0.7	0.7	0.7	0.8	0.052	7.0
	生活污水	ND	ND	ND	ND	0.7	0.6	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.8	0.041	6.0
	工业废水	ND	ND	ND	ND	3.6	3.5	3.7	3.6	3.8	3.6	3.6	4.0	0.10	2.8
2-氯-5-氯甲基吡啶	地表水	ND	ND	ND	ND	0.6	0.6	0.6	0.7	0.6	0.7	0.6	0.8	0.052	8.2
	生活污水	ND	ND	ND	ND	0.6	0.6	0.7	0.6	0.6	0.6	0.6	0.8	0.041	6.6
	工业废水	ND	ND	ND	ND	2.8	3.4	3.3	2.8	3.6	2.8	3.1	4.0	0.36	12
莠去津	地表水	ND	ND	ND	ND	0.71	0.79	0.75	0.80	0.75	0.74	0.76	0.80	0.033	4.4
	生活污水	ND	ND	ND	ND	0.78	0.74	0.80	0.78	0.76	0.77	0.77	0.80	0.020	2.6
	工业废水	ND	ND	ND	ND	3.95	3.90	4.12	3.87	4.16	4.00	4.00	4.00	0.12	2.9
三唑醇	地表水	ND	ND	ND	ND	0.7	0.8	0.7	0.8	0.8	0.7	0.7	0.8	0.055	7.3
	生活污水	ND	ND	ND	ND	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.7	0.8	0.8	0.041	5.2
	工业废水	ND	ND	ND	ND	3.7	3.6	3.7	3.7	3.8	3.7	3.7	4.0	0.063	1.7
扑草净	地表水	ND	ND	ND	ND	0.69	0.75	0.76	0.77	0.74	0.75	0.74	0.80	0.028	3.8
	生活污水	ND	ND	ND	ND	0.77	0.74	0.82	0.77	0.75	0.78	0.77	0.80	0.028	3.6
	工业废水	ND	ND	ND	ND	3.46	3.41	3.64	3.44	3.64	3.58	3.53	4.00	0.10	2.9
三唑酮	地表水	ND	ND	ND	ND	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.8	0	0
	生活污水	ND	ND	ND	ND	0.7	0.7	0.8	0.8	0.7	0.7	0.7	0.8	0.052	7.0
	工业废水	ND	ND	ND	ND	3.7	3.6	3.7	3.5	3.8	3.7	3.7	4.0	0.10	2.8
腐霉利	地表水	ND	ND	ND	ND	0.8	0.9	0.7	0.8	0.7	0.7	0.8	0.8	0.082	11
	生活污水	ND	ND	ND	ND	0.8	0.7	0.9	0.7	0.7	0.8	0.8	0.8	0.082	11
	工业废水	ND	ND	ND	ND	3.8	3.8	4.1	3.7	3.9	3.9	3.9	4.0	0.14	3.5

目标化合物名称	样品类型	实际样品测定值 (µg/L)			平均值 (µg/L)	实际样品加标后测定值 (µg/L)						平均值 (µg/L)	加标量 (µg/L)	标准偏差 (µg/L)	相对标准偏差 (%)
		1	2	3		1	2	3	4	5	6				
咪鲜胺	地表水	ND	ND	ND	ND	0.7	0.8	0.7	0.7	0.8	0.8	0.7	0.8	0.055	7.3
	生活污水	ND	ND	ND	ND	0.8	0.7	0.8	0.8	0.8	0.7	0.7	0.8	0.052	6.7
	工业废水	ND	ND	ND	ND	3.7	3.9	4.3	3.6	4.4	3.8	3.9	4.0	0.33	8.3
氟虫腓	地表水	ND	ND	ND	ND	0.6	0.8	0.7	0.7	0.7	0.6	0.7	0.8	0.075	11
	生活污水	ND	ND	ND	ND	0.7	0.7	0.8	0.7	0.7	0.6	0.7	0.8	0.063	9.0
	工业废水	1.9	1.9	2.1	2.0	5.5	5.3	5.6	5.3	5.8	5.5	5.5	4.0	0.19	3.4

表 1-43 液液萃取法精密度数据表

验证单位：湖南省环境保护科学研究院

测试日期：2020.11

目标化合物名称	样品类型	实际样品测定值 (µg/L)			平均值 (µg/L)	实际样品加标后测定值 (µg/L)						平均值 (µg/L)	加标量 (µg/L)	标准偏差 (µg/L)	相对标准偏差 (%)
		1	2	3		1	2	3	4	5	6				
去异丙基莠去津	地表水	ND	ND	ND	ND	0.62	0.67	0.69	0.70	0.72	0.74	0.69	0.80	0.042	6.1
	生活污水	ND	ND	ND	ND	0.77	0.69	0.70	0.71	0.75	0.75	0.73	0.80	0.033	4.5
	工业废水	ND	ND	ND	ND	3.69	3.68	3.82	3.65	3.93	3.67	3.74	4.00	0.11	3.0
多菌灵	地表水	ND	ND	ND	ND	0.71	0.70	0.83	0.68	0.73	0.67	0.72	0.80	0.058	8.1
	生活污水	0.44	0.35	0.38	0.39	1.10	0.96	1.10	1.23	0.95	1.12	1.08	0.80	0.11	9.8
	工业废水	ND	ND	ND	ND	3.26	3.17	3.31	3.01	3.29	3.16	3.20	4.00	0.11	3.5
吡虫啉	地表水	ND	ND	ND	ND	0.73	0.70	0.78	0.79	0.75	0.69	0.74	0.80	0.041	5.5
	生活污水	ND	ND	ND	ND	0.76	0.77	0.75	0.75	0.77	0.74	0.76	0.80	0.012	1.6
	工业废水	ND	ND	ND	ND	3.67	3.59	3.81	3.49	3.73	3.69	3.66	4.00	0.11	3.0

目标化合物名称	样品类型	实际样品测定值 (µg/L)			平均值 (µg/L)	实际样品加标后测定值 (µg/L)						平均值 (µg/L)	加标量 (µg/L)	标准偏差 (µg/L)	相对标准偏 差 (%)
		1	2	3		1	2	3	4	5	6				
去乙基莠去津	地表水	ND	ND	ND	ND	0.6	0.8	0.7	0.8	0.8	0.7	0.7	0.8	0.082	11
	生活污水	ND	ND	ND	ND	0.8	0.7	0.8	0.7	0.6	0.8	0.7	0.8	0.082	11
	工业废水	ND	ND	ND	ND	3.7	3.7	3.8	3.7	3.9	3.7	3.7	4.0	0.084	2.2
啶虫脒	地表水	ND	ND	ND	ND	0.72	0.74	0.75	0.77	0.77	0.73	0.75	0.80	0.021	2.8
	生活污水	ND	ND	ND	ND	0.75	0.74	0.79	0.83	0.75	0.76	0.77	0.80	0.034	4.4
	工业废水	ND	ND	ND	ND	3.54	3.55	3.82	3.48	3.72	3.73	3.64	4.00	0.13	3.7
西玛津	地表水	ND	ND	ND	ND	0.72	0.68	0.71	0.70	0.73	0.69	0.71	0.80	0.019	2.7
	生活污水	ND	ND	ND	ND	0.75	0.71	0.74	0.72	0.68	0.73	0.72	0.80	0.025	3.4
	工业废水	ND	ND	ND	ND	4.13	4.10	4.34	3.96	4.30	4.24	4.18	4.00	0.14	3.4
氰草津	地表水	ND	ND	ND	ND	0.81	0.82	0.78	0.81	0.81	0.74	0.80	0.80	0.030	3.8
	生活污水	ND	ND	ND	ND	0.83	0.78	0.84	0.80	0.78	0.78	0.80	0.80	0.027	3.4
	工业废水	ND	ND	ND	ND	4.14	4.07	4.35	4.03	4.32	4.22	4.19	4.00	0.13	3.1
噻草酮	地表水	ND	ND	ND	ND	0.7	0.7	0.7	0.8	0.7	0.7	0.7	0.8	0.041	5.7
	生活污水	ND	ND	ND	ND	0.7	0.6	0.8	0.8	0.7	0.7	0.7	0.8	0.075	11
	工业废水	ND	ND	ND	ND	3.6	3.4	3.9	3.6	3.7	3.6	3.6	4.0	0.16	4.5
2-氯-5-氯甲基吡啶	地表水	ND	ND	ND	ND	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.8	0	0
	生活污水	ND	ND	ND	ND	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.8	0.7	0.8	0.041	5.7
	工业废水	ND	ND	ND	ND	2.9	3.4	3.5	2.8	3.8	2.8	3.2	4.0	0.42	13
莠去津	地表水	ND	ND	ND	ND	0.72	0.82	0.73	0.77	0.79	0.72	0.76	0.80	0.042	5.5
	生活污水	ND	ND	ND	ND	0.75	0.80	0.79	0.81	0.79	0.74	0.78	0.80	0.028	3.6
	工业废水	ND	ND	ND	ND	3.63	3.66	3.85	3.58	3.81	3.74	3.71	4.00	0.11	2.9
三唑醇	地表水	ND	ND	ND	ND	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.8	0	0
	生活污水	ND	ND	ND	ND	0.7	0.7	0.8	0.7	0.7	0.7	0.7	0.8	0.041	5.7

目标化合物名称	样品类型	实际样品测定值 (µg/L)			平均值 (µg/L)	实际样品加标后测定值 (µg/L)						平均值 (µg/L)	加标量 (µg/L)	标准偏差 (µg/L)	相对标准偏差 (%)
		1	2	3		1	2	3	4	5	6				
	工业废水	ND	ND	ND	ND	3.3	3.4	3.5	3.3	3.4	3.6	3.4	4.0	0.12	3.4
扑草净	地表水	ND	ND	ND	ND	0.71	0.71	0.75	0.75	0.71	0.72	0.73	0.80	0.020	2.7
	生活污水	ND	ND	ND	ND	0.78	0.77	0.86	0.77	0.72	0.76	0.78	0.80	0.046	5.9
	工业废水	ND	ND	ND	ND	3.32	3.30	3.61	3.33	3.52	3.53	3.44	4.00	0.13	3.9
三唑酮	地表水	ND	ND	ND	ND	0.8	0.9	1.0	1.0	1.0	1.0	0.9	0.8	0.084	8.8
	生活污水	ND	ND	ND	ND	0.8	0.8	0.9	0.8	1.0	1.0	0.9	0.8	0.098	11
	工业废水	ND	ND	ND	ND	3.5	3.4	3.7	3.7	3.6	3.6	3.6	4.0	0.12	3.3
腐霉利	地表水	ND	ND	ND	ND	0.9	0.8	0.9	0.8	0.8	0.9	0.8	0.8	0.055	6.4
	生活污水	ND	ND	ND	ND	0.8	0.8	0.8	0.9	0.7	0.7	0.8	0.8	0.075	9.6
	工业废水	ND	ND	ND	ND	4.0	4.2	4.2	4.0	4.5	4.4	4.2	4.0	0.20	4.8
咪鲜胺	地表水	ND	ND	ND	ND	0.7	0.8	0.7	0.8	0.7	0.8	0.7	0.8	0.055	7.3
	生活污水	ND	ND	ND	ND	0.8	0.7	0.8	0.8	0.8	0.7	0.8	0.8	0.052	6.7
	工业废水	ND	ND	ND	ND	3.9	3.9	3.9	3.8	3.9	3.8	3.9	4.0	0.052	1.3
氟虫腈	地表水	ND	ND	ND	ND	0.7	0.6	0.7	0.7	0.8	0.7	0.7	0.8	0.063	9.0
	生活污水	ND	ND	ND	ND	0.8	0.7	0.7	0.7	0.7	0.8	0.7	0.8	0.052	7.0
	工业废水	1.9	2.7	2.9	2.5	5.7	5.4	5.9	5.4	5.9	5.8	5.7	4.0	0.23	4.1

表 1-44 液液萃取法精密度数据表

验证单位:湖南省长沙生态环境监测中心

测试日期: 2019.8

目标化合物名称	样品类型	实际样品测定值 (µg/L)			平均值 (µg/L)	实际样品加标后测定值 (µg/L)						平均值 (µg/L)	加标量 (µg/L)	标准偏差 (µg/L)	相对标准偏差 (%)
		1	2	3		1	2	3	4	5	6				
去异丙基莠去津	地表水	ND	ND	ND	ND	0.60	0.68	0.66	0.66	0.70	0.64	0.66	0.80	0.034	5.2
	生活污水	ND	ND	ND	ND	0.70	0.67	0.69	0.71	0.68	0.65	0.68	0.80	0.022	3.2
	工业废水	ND	ND	ND	ND	3.42	3.36	3.65	3.32	3.58	3.56	3.48	4.00	0.13	3.8
多菌灵	地表水	ND	ND	ND	ND	0.88	0.95	0.92	0.91	0.95	0.91	0.92	0.80	0.027	2.9
	生活污水	0.35	0.34	0.32	0.34	1.04	0.92	1.02	0.99	1.01	0.96	0.99	0.80	0.044	4.4
	工业废水	ND	ND	ND	ND	3.18	3.11	3.31	3.07	3.18	3.24	3.18	4.00	0.087	2.7
吡虫啉	地表水	ND	ND	ND	ND	0.71	0.76	0.71	0.73	0.77	0.70	0.73	0.80	0.029	4.0
	生活污水	ND	ND	ND	ND	0.74	0.71	0.77	0.76	0.71	0.73	0.74	0.80	0.025	3.4
	工业废水	ND	ND	ND	ND	3.50	3.45	3.70	3.36	3.59	3.65	3.54	4.00	0.13	3.6
去乙基莠去津	地表水	ND	ND	ND	ND	0.6	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.8	0.041	6.0
	生活污水	ND	ND	ND	ND	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.8	0	0
	工业废水	ND	ND	ND	ND	3.5	3.4	3.7	3.4	3.6	3.7	3.6	4.0	0.14	3.9
啶虫脒	地表水	ND	ND	ND	ND	0.64	0.70	0.67	0.66	0.70	0.66	0.67	0.80	0.024	3.6
	生活污水	ND	ND	ND	ND	0.69	0.67	0.71	0.70	0.67	0.68	0.69	0.80	0.016	2.4
	工业废水	ND	ND	ND	ND	3.43	3.38	3.59	3.28	3.52	3.58	3.46	4.00	0.12	3.5
西玛津	地表水	ND	ND	ND	ND	0.63	0.71	0.66	0.67	0.72	0.65	0.67	0.80	0.035	5.2
	生活污水	ND	ND	ND	ND	0.69	0.67	0.70	0.70	0.67	0.69	0.69	0.80	0.014	2.0
	工业废水	ND	ND	ND	ND	3.41	3.41	3.60	3.31	3.51	3.56	3.47	4.00	0.11	3.1
氟草津	地表水	ND	ND	ND	ND	0.63	0.72	0.65	0.68	0.74	0.70	0.69	0.80	0.042	6.1

目标化合物名称	样品类型	实际样品测定值 (µg/L)			平均值 (µg/L)	实际样品加标后测定值 (µg/L)						平均值 (µg/L)	加标量 (µg/L)	标准偏差 (µg/L)	相对标准偏差 (%)
		1	2	3		1	2	3	4	5	6				
	生活污水	ND	ND	ND	ND	0.71	0.70	0.74	0.70	0.68	0.73	0.71	0.80	0.022	3.1
	工业废水	ND	ND	ND	ND	3.66	3.68	3.88	3.56	3.88	3.83	3.75	4.00	0.13	3.6
噻草酮	地表水	ND	ND	ND	ND	0.6	0.7	0.6	0.7	0.7	0.7	0.7	0.8	0.052	7.7
	生活污水	ND	ND	ND	ND	0.7	0.6	0.7	0.7	0.6	0.7	0.7	0.8	0.052	7.7
	工业废水	ND	ND	ND	ND	3.3	3.2	3.5	3.1	3.4	3.3	3.3	4.0	0.14	4.3
2-氯-5-氯甲基吡啶	地表水	ND	ND	ND	ND	0.7	0.8	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.8	0.041	5.7
	生活污水	ND	ND	ND	ND	0.6	0.6	0.7	0.6	0.6	0.6	0.6	0.8	0.041	6.6
	工业废水	ND	ND	ND	ND	2.8	3.3	3.3	2.8	3.4	2.9	3.1	4.0	0.28	9.0
莠去津	地表水	ND	ND	ND	ND	0.58	0.64	0.62	0.67	0.67	0.65	0.64	0.80	0.034	5.4
	生活污水	ND	ND	ND	ND	0.68	0.64	0.71	0.70	0.64	0.68	0.68	0.80	0.029	4.4
	工业废水	ND	ND	ND	ND	3.58	3.54	3.78	3.45	3.70	3.71	3.63	4.00	0.12	3.4
三唑醇	地表水	ND	ND	ND	ND	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.8	0	0
	生活污水	ND	ND	ND	ND	0.8	0.8	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.8	0.052	7.0
	工业废水	ND	ND	ND	ND	3.5	3.5	3.8	3.4	3.5	3.6	3.5	4.0	0.14	3.9
扑草净	地表水	ND	ND	ND	ND	0.65	0.68	0.67	0.66	0.73	0.68	0.68	0.80	0.028	4.1
	生活污水	ND	ND	ND	ND	0.72	0.70	0.76	0.74	0.72	0.74	0.73	0.80	0.021	2.9
	工业废水	ND	ND	ND	ND	3.31	3.28	3.38	3.21	3.36	3.44	3.33	4.00	0.081	2.4
三唑酮	地表水	ND	ND	ND	ND	0.6	0.8	0.6	0.6	0.7	0.7	0.7	0.8	0.082	12
	生活污水	ND	ND	ND	ND	0.7	0.6	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.8	0.041	6.0
	工业废水	ND	ND	ND	ND	3.5	3.5	3.7	3.3	3.5	3.6	3.5	4.0	0.13	3.8
腐霉利	地表水	ND	ND	ND	ND	0.9	1.0	0.9	1.0	0.9	0.9	0.9	0.8	0.052	5.5
	生活污水	ND	ND	ND	ND	1.0	0.9	1.0	0.9	0.9	0.9	0.9	0.8	0.052	5.5
	工业废水	ND	ND	ND	ND	3.5	3.5	3.8	3.4	3.7	3.7	3.6	4.0	0.15	4.3

目标化合物名称	样品类型	实际样品测定值 (µg/L)			平均值 (µg/L)	实际样品加标后测定值 (µg/L)						平均值 (µg/L)	加标量 (µg/L)	标准偏差 (µg/L)	相对标准偏差 (%)
		1	2	3		1	2	3	4	5	6				
咪鲜胺	地表水	ND	ND	ND	ND	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.8	0	0
	生活污水	ND	ND	ND	ND	0.7	0.7	0.8	0.6	0.7	0.7	0.7	0.8	0.063	9.0
	工业废水	ND	ND	ND	ND	3.2	3.2	3.4	3.1	3.3	3.4	3.3	4.0	0.12	3.7
氟虫腓	地表水	ND	ND	ND	ND	0.8	0.9	0.8	0.8	0.9	0.9	0.8	0.8	0.055	6.4
	生活污水	ND	ND	ND	ND	0.7	0.6	0.7	0.6	0.7	0.6	0.7	0.8	0.055	8.4
	工业废水	1.9	1.8	1.8	1.8	5.1	5.0	5.4	4.9	5.4	5.4	5.2	4.0	0.23	4.4

表 1-45 液液萃取法精密度数据表

验证单位：湖南省湘潭生态环境监测中心

测试日期：2020.7

目标化合物名称	样品类型	实际样品测定值 (µg/L)			平均值 (µg/L)	实际样品加标后测定值 (µg/L)						平均值 (µg/L)	加标量 (µg/L)	标准偏差 (µg/L)	相对标准偏差 (%)
		1	2	3		1	2	3	4	5	6				
去异丙基莠去津	地表水	ND	ND	ND	ND	0.80	0.74	0.70	0.71	0.79	0.77	0.75	0.80	0.042	5.5
	生活污水	ND	ND	ND	ND	0.71	0.71	0.76	0.77	0.75	0.69	0.73	0.80	0.033	4.4
	工业废水	ND	ND	ND	ND	3.64	3.60	3.84	3.52	3.81	3.79	3.70	4.00	0.13	3.5
多菌灵	地表水	ND	ND	ND	ND	0.68	0.74	0.73	0.71	0.74	0.69	0.72	0.80	0.026	3.6
	生活污水	0.36	0.36	0.35	0.36	1.08	1.01	1.16	1.17	1.07	1.13	1.10	0.80	0.061	5.5
	工业废水	ND	ND	ND	ND	3.44	3.30	3.58	3.21	3.50	3.48	3.42	4.00	0.14	4.0
吡虫啉	地表水	ND	ND	ND	ND	0.70	0.77	0.73	0.75	0.76	0.74	0.74	0.80	0.025	3.3
	生活污水	ND	ND	ND	ND	0.76	0.76	0.85	0.83	0.76	0.76	0.79	0.80	0.042	5.3
	工业废水	ND	ND	ND	ND	3.84	3.73	4.00	3.73	4.01	3.97	3.88	4.00	0.13	3.4

目标化合物名称	样品类型	实际样品测定值 (µg/L)			平均值 (µg/L)	实际样品加标后测定值 (µg/L)						平均值 (µg/L)	加标量 (µg/L)	标准偏差 (µg/L)	相对标准偏差 (%)
		1	2	3		1	2	3	4	5	6				
去乙基莠去津	地表水	ND	ND	ND	ND	0.7	0.8	0.8	0.8	0.8	0.7	0.7	0.8	0.052	6.7
	生活污水	ND	ND	ND	ND	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.7	0.8	0.8	0.041	5.2
	工业废水	ND	ND	ND	ND	3.8	3.7	4.0	3.6	3.8	3.8	3.8	4.0	0.13	3.5
啶虫脒	地表水	ND	ND	ND	ND	0.71	0.77	0.75	0.75	0.76	0.72	0.74	0.80	0.023	3.1
	生活污水	ND	ND	ND	ND	0.78	0.77	0.83	0.79	0.74	0.77	0.78	0.80	0.030	3.8
	工业废水	ND	ND	ND	ND	3.79	3.73	3.96	3.66	3.94	3.92	3.83	4.00	0.12	3.2
西玛津	地表水	ND	ND	ND	ND	0.78	0.78	0.74	0.76	0.77	0.73	0.76	0.80	0.021	2.8
	生活污水	ND	ND	ND	ND	0.71	0.69	0.76	0.74	0.71	0.77	0.73	0.80	0.032	4.3
	工业废水	ND	ND	ND	ND	4.03	4.05	4.23	3.80	4.06	3.99	4.03	4.00	0.14	3.4
氰草津	地表水	ND	ND	ND	ND	0.88	0.79	0.72	0.79	0.80	0.76	0.79	0.80	0.053	6.7
	生活污水	ND	ND	ND	ND	0.67	0.65	0.78	0.69	0.67	0.74	0.70	0.80	0.050	7.1
	工业废水	ND	ND	ND	ND	3.87	3.86	4.03	3.74	3.89	3.86	3.88	4.00	0.093	2.4
噻草酮	地表水	ND	ND	ND	ND	0.7	0.8	0.7	0.8	0.8	0.7	0.7	0.8	0.055	7.3
	生活污水	ND	ND	ND	ND	0.7	0.5*	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.8	0	0
	工业废水	ND	ND	ND	ND	3.6	3.5	3.8	3.5	3.7	3.6	3.6	4.0	0.12	3.2
2-氯-5-氯甲基吡啶	地表水	ND	ND	ND	ND	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.8	0	0
	生活污水	ND	ND	ND	ND	0.7	0.7	0.7	0.8	0.7	0.7	0.7	0.8	0.041	5.7
	工业废水	ND	ND	ND	ND	3.7	3.6	2.8	2.9	2.8	2.8	3.1	4.0	0.43	14
莠去津	地表水	ND	ND	ND	ND	0.71	0.76	0.74	0.75	0.77	0.72	0.74	0.80	0.023	3.1
	生活污水	ND	ND	ND	ND	0.77	0.76	0.83	0.81	0.77	0.76	0.78	0.80	0.029	3.8
	工业废水	ND	ND	ND	ND	4.03	3.92	4.23	3.81	4.19	4.11	4.05	4.00	0.16	4.0
三唑醇	地表水	ND	ND	ND	ND	0.8	0.8	0.8	0.8	0.9	0.8	0.8	0.8	0.041	5.0
	生活污水	ND	ND	ND	ND	0.9	0.8	1.0	0.9	0.9	0.8	0.9	0.8	0.075	8.5

目标化合物名称	样品类型	实际样品测定值 (µg/L)			平均值 (µg/L)	实际样品加标后测定值 (µg/L)						平均值 (µg/L)	加标量 (µg/L)	标准偏差 (µg/L)	相对标准偏 差 (%)
		1	2	3		1	2	3	4	5	6				
	工业废水	ND	ND	ND	ND	3.9	3.8	4.1	3.8	4.0	4.0	3.9	4.0	0.12	3.1
扑草净	地表水	ND	ND	ND	ND	0.68	0.75	0.72	0.73	0.74	0.71	0.72	0.80	0.025	3.4
	生活污水	ND	ND	ND	ND	0.75	0.73	0.80	0.80	0.75	0.72	0.76	0.80	0.034	4.5
	工业废水	ND	ND	ND	ND	3.68	3.61	3.82	3.51	3.81	3.78	3.70	4.00	0.12	3.4
三唑酮	地表水	ND	ND	ND	ND	0.8	0.8	0.7	0.8	0.7	0.7	0.7	0.8	0.055	7.3
	生活污水	ND	ND	ND	ND	0.7	0.7	0.8	0.8	0.8	0.7	0.8	0.8	0.055	7.3
	工业废水	ND	ND	ND	ND	4.0	3.9	4.0	3.7	4.2	4.0	4.0	4.0	0.16	4.1
腐霉利	地表水	ND	ND	ND	ND	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.8	0	0
	生活污水	ND	ND	ND	ND	0.7	0.7	0.7	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.055	7.3
	工业废水	ND	ND	ND	ND	3.6	3.5	3.5	3.3	3.7	3.7	3.6	4.0	0.15	4.3
咪鲜胺	地表水	ND	ND	ND	ND	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0	0
	生活污水	ND	ND	ND	ND	0.7	0.7	0.6	0.7	0.7	0.7	0.7	0.8	0.041	6.0
	工业废水	ND	ND	ND	ND	3.2	2.9	3.2	4.7	5.2	5.1	4.0	4.0	1.1	26
氟虫腈	地表水	ND	ND	ND	ND	0.6	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.8	0.041	6.0
	生活污水	ND	ND	ND	ND	0.7	0.7	0.7	0.8	0.7	0.7	0.7	0.8	0.041	5.7
	工业废水	2.2	2.7	2.9	2.6	6.0	5.7	6.1	5.7	6.3	6.0	6.0	4.0	0.23	3.9

*表示采用 Grube 法确定的异常数据，不作统计。

1.3.5 固相萃取法标准样品精密度测试数据

表 1-46 固相萃取法精密度数据表

验证单位：国家环境分析测试中心

测试日期：2019.12

目标化合物名称	浓度 (µg/L)	测定值 (µg/L)						平均值 (µg/L)	标准偏差 (µg/L)	相对标准偏差 (%)
		1	2	3	4	5	6			
2-羟基莠去津	0.80	0.97	0.69	0.64	0.73	0.67	0.77	0.75	0.12	16
	8.00	7.86	6.41	8.39	7.53	8.50	6.18	7.48	0.98	13
	80.0	75.7	71.4	70.5	76.4	71.9	74.2	73.4	2.4	3.3
去异丙基莠去津	0.80	0.84	0.87	0.93	0.96	1.00	0.84	0.91	0.067	7.4
	8.00	7.17	7.42	7.55	7.09	7.28	7.68	7.37	0.23	3.1
	80.0	71.5	71.1	72.0	70.3	69.3	71.2	70.9	0.96	1.4
多菌灵	0.8	0.8	0.8	0.7	0.8	0.8	0.8	0.8	0.041	5.2
	8.0	7.4	7.5	6.5	7.4	7.6	7.6	7.3	0.42	5.7
	80.0	76.0	75.7	76.4	75.2	73.8	75.8	75.5	0.91	1.2
吡虫啉	0.80	0.80	0.78	0.82	0.79	0.80	0.80	0.80	0.013	1.7
	8.00	7.76	7.98	7.91	7.76	7.73	7.95	7.85	0.11	1.4
	80.0	78.7	86.8	79.0	78.8	76.8	78.8	79.8	3.5	4.4
去乙基莠去津	0.8	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	1.0	0.9	0.041	4.5
	8.0	7.9	8.3	8.3	8.0	8.2	8.4	8.2	0.19	2.4
	80.0	79.2	79.5	79.9	78.9	78.1	79.9	79.3	0.69	0.87
啶虫脒	0.80	0.82	0.78	0.86	0.80	0.80	0.85	0.82	0.031	3.8
	8.00	7.81	7.92	7.94	7.69	7.86	8.15	7.90	0.15	1.9
	80.0	77.7	80.6	77.6	86.4	73.6	80.3	79.4	4.3	5.4
西玛津	0.80	0.82	0.77	0.79	0.78	0.83	0.87	0.81	0.037	4.6
	8.00	7.71	7.83	7.68	7.70	7.66	7.85	7.74	0.081	1.0
	80.0	77.0	76.5	77.3	76.2	75.1	77.3	76.6	0.84	1.1
氰草津	0.80	0.88	0.84	0.81	0.84	0.86	0.93	0.86	0.041	4.8
	8.00	8.10	8.19	8.15	7.98	8.08	8.23	8.12	0.089	1.1
	80.0	79.8	79.6	80.2	78.5	77.5	80.1	79.3	1.1	1.3
噻草酮	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.7	0.8	0.8	0.041	5.2
	8.0	7.8	7.8	8.0	7.6	7.9	7.9	7.8	0.14	1.7
	80.0	78.3	77.8	78.3	77.1	75.4	77.8	77.5	1.1	1.4
2-氯-5-氯甲基吡啶	0.8	0.9	0.8	0.8	0.9	0.9	0.8	0.8	0.055	6.4
	8.0	7.0	7.1	6.8	7.0	7.2	7.3	7.1	0.18	2.5
	80.0	66.6	67.1	65.4	67.4	67.5	61.3	65.9	2.4	3.6
莠去津	0.80	0.84	0.83	0.87	0.84	0.87	0.87	0.85	0.019	2.2
	8.00	7.73	7.88	7.96	7.84	7.81	7.94	7.86	0.086	1.1
	80.0	77.7	77.3	77.8	76.3	75.7	77.7	77.1	0.88	1.1
三唑醇	0.8	0.7	0.9	0.8	0.9	1.0	1.0	0.9	0.12	13
	8.0	8.1	9.0	9.1	8.9	9.0	9.4	8.9	0.44	4.9

目标化合物名称	浓度 (µg/L)	测定值 (µg/L)						平均值 (µg/L)	标准偏差 (µg/L)	相对标准偏差 (%)
		1	2	3	4	5	6			
	80.0	81.3	80.4	79.5	77.6	79.4	77.2	79.2	1.6	2.0
扑草净	0.80	0.88	0.83	0.88	0.96	0.83	0.84	0.87	0.05	5.7
	8.00	7.80	7.88	7.99	7.69	7.80	8.00	7.86	0.12	1.5
	80.0	77.2	77.1	77.5	75.9	75.5	77.2	76.7	0.82	1.1
三唑酮	0.8	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0	0
	8.0	8.0	8.0	8.1	8.1	8.0	8.0	8.0	0.052	0.64
	80.0	79.0	79.8	78.2	77.1	78.3	78.9	78.6	0.91	1.2
腐霉利	0.8	0.6	0.7	0.7	0.6	0.7	0.7	0.7	0.052	7.7
	8.0	8.8	8.3	9.6	8.3	9.3	8.8	8.8	0.52	5.9
	80.0	79.8	78.6	83.8	77.0	75.9	82.9	79.7	3.2	4.0
咪鲜胺	0.8	0.8	1.0	0.9	0.8	0.8	0.8	0.9	0.084	9.8
	8.0	7.6	7.5	7.6	7.1	7.3	7.0	7.4	0.26	3.5
	80.0	75.2	73.1	75.4	71.9	68.9	70.7	72.5	2.6	3.5
氟虫腓	0.8	0.9	0.8	0.9	0.7	0.8	0.8	0.8	0.075	9.2
	8.0	7.4	7.4	8.1	7.1	7.1	7.2	7.4	0.38	5.1
	80.0	73.3	69.7	72.8	69.0	67.2	71.6	70.6	2.4	3.4

表 1-47 固相萃取法精密度数据表

验证单位：河南省生态环境监测中心

测试日期：2019.11

目标化合物名称	浓度 (µg/L)	测定值 (µg/L)						平均值 (µg/L)	标准偏差 (µg/L)	相对标准偏差 (%)
		1	2	3	4	5	6			
2-羟基莠去津	0.80	0.76	0.65	0.63	0.62	0.62	0.74	0.67	0.063	9.4
	8.00	6.77	6.36	6.57	9.11	6.24	7.37	7.07	1.1	15
	80.0	64.0	63.2	69.8	62.8	66.4	70.1	66.1	3.3	5.0
去异丙基莠去津	0.80	0.77	0.75	0.77	0.77	0.77	0.75	0.76	0.010	1.4
	8.00	7.55	7.41	7.39	7.48	7.37	7.17	7.40	0.13	1.7
	80.0	71.6	72.8	72.5	71.4	73.8	73.7	72.6	1.0	1.4
多菌灵	0.8	0.8	0.8	0.7	0.8	0.8	0.8	0.8	0.041	5.2
	8.0	7.2	7.1	7.4	7.3	7.0	6.5	7.1	0.32	4.5
	80.0	67.1	68.9	65.4	65.9	68.6	69.1	67.5	1.6	2.4
吡虫啉	0.80	0.83	0.80	0.87	0.81	0.81	0.83	0.83	0.025	3.0
	8.00	6.86	6.97	7.11	7.22	6.49	7.08	6.96	0.26	3.7
	80.0	70.7	69.0	69.8	68.9	72.5	72.6	70.6	1.7	2.3
去乙基莠去津	0.8	0.7	0.6	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.041	6.0
	8.0	7.4	7.3	7.4	7.5	7.3	6.9	7.3	0.21	2.9
	80.0	72.0	73.4	72.6	71.4	73.6	73.7	72.8	0.94	1.3
啶虫脒	0.80	0.76	0.77	0.78	0.75	0.80	0.77	0.77	0.017	2.2
	8.00	7.61	7.61	7.70	7.78	7.76	7.45	7.65	0.12	1.6

目标化合物名称	浓度 ($\mu\text{g/L}$)	测定值 ($\mu\text{g/L}$)						平均值 ($\mu\text{g/L}$)	标准偏差 ($\mu\text{g/L}$)	相对标准偏差 (%)
		1	2	3	4	5	6			
	80.0	73.8	74.6	74.6	71.9	74.8	73.9	73.9	1.1	1.5
西玛津	0.80	0.72	0.71	0.68	0.79	0.64	0.57	0.69	0.075	11
	8.00	8.58	8.68	8.34	8.46	8.83	8.97	8.64	0.23	2.7
	80.0	76.0	76.3	76.3	73.9	77.0	76.4	76.0	1.1	1.4
氰草津	0.80	0.78	0.80	0.79	0.78	0.79	0.79	0.79	0.0075	0.95
	8.00	8.72	8.81	8.82	8.79	9.20	8.54	8.81	0.22	2.5
	80.0	78.7	79.9	79.1	76.5	79.5	79.2	78.8	1.2	1.5
噻草酮	0.8	0.8	0.8	0.7	0.8	0.9	0.8	0.8	0.063	7.9
	8.0	7.5	7.6	7.8	7.6	7.9	8.0	7.7	0.20	2.5
	80.0	74.5	75.8	76.3	72.0	74.9	75.6	74.9	1.5	2.1
2-氯-5-氯 甲基吡啶	0.8	0.6	0.6	0.6	0.7	0.6	0.7	0.6	0.052	8.2
	8.0	5.8	5.8	6.2	7.3	8.2	8.7	7.0	1.3	18
	80.0	65.2	66.0	62.8	63.5	66.5	66.2	65.0	1.5	2.4
莠去津	0.80	1.01	0.79	0.71	0.62	0.77	0.76	0.78	0.13	17
	8.00	7.56	7.22	7.24	7.28	7.06	7.34	7.28	0.16	2.3
	80.0	71.8	72.4	72.3	70.7	73.2	72.6	72.2	0.85	1.2
三唑醇	0.8	0.6	0.7	0.7	0.7	0.6	0.8	0.7	0.075	11
	8.0	7.5	7.2	7.4	7.4	7.1	7.4	7.3	0.15	2.1
	80.0	71.8	73.1	72.6	70.2	73.8	73.4	72.5	1.3	1.8
扑草净	0.80	0.74	0.73	0.73	0.72	0.75	0.74	0.74	0.010	1.4
	8.00	7.46	7.31	7.38	7.48	7.28	7.09	7.33	0.14	2.0
	80.0	70.7	71.7	71.5	69.2	72.2	72.1	71.2	1.1	1.6
三唑酮	0.8	0.7	0.7	0.8	0.7	0.7	0.7	0.7	0.041	5.7
	8.0	7.2	7.2	7.4	7.4	7.4	7.1	7.3	0.13	1.8
	80.0	71.2	72.4	72.3	69.6	73.0	73.1	71.9	1.3	1.8
腐霉利	0.8	0.7	0.7	0.8	0.6	0.7	0.8	0.7	0.075	11
	8.0	6.5	6.9	6.1	7.0	6.4	5.7	6.4	0.49	7.6
	80.0	65.9	62.6	68.2	60.3	67.8	71.4	66.0	4.0	6.1
咪鲜胺	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0	0
	8.0	8.5	8.7	8.3	8.5	8.8	8.0	8.5	0.29	3.4
	80.0	71.8	71.6	73.3	69.6	66.8	74.3	71.2	2.7	3.8
氟虫腓	0.8	0.7	0.7	0.7	0.6	0.7	0.7	0.7	0.041	6.0
	8.0	7.1	6.9	7.1	7.2	7.0	6.7	7.0	0.18	2.6
	80.0	68.4	67.2	69.9	63.7	68.5	70.8	68.1	2.5	3.7

表 1-48 固相萃取法精密度数据表

验证单位：珠江流域生态环境监测与科学研究中心

测试日期：2019.12

目标化合物名称	浓度 (µg/L)	测定值 (µg/L)						平均值 (µg/L)	标准偏差 (µg/L)	相对标准偏差 (%)
		1	2	3	4	5	6			
2-羟基莠去津	0.80	0.69	0.67	0.57	0.62	0.61	0.75	0.65	0.065	9.9
	8.00	6.12	7.90	5.68	6.72	5.93	7.15	6.58	0.84	13
	80.0	68.8	66.4	44.1*	66.1	69.6	73.3	68.8	2.9	4.2
去异丙基莠去津	0.80	0.80	0.78	0.81	0.81	0.79	0.81	0.80	0.013	1.6
	8.00	7.82	7.91	7.90	7.77	7.60	8.01	7.84	0.14	1.8
	80.0	78.1	77.9	80.4	75.3	77.5	77.7	77.8	1.6	2.1
多菌灵	0.8	0.8	0.7	0.6	0.8	0.8	0.8	0.7	0.084	11
	8.0	7.5	7.4	6.2*	7.6	7.7	7.6	7.6	0.11	1.5
	80.0	76.4	75.1	75.0	73.3	74.8	75.2	75.0	0.99	1.3
吡虫啉	0.80	0.81	0.79	0.80	0.81	0.80	0.83	0.81	0.014	1.7
	8.00	7.76	7.78	7.55	7.93	7.52	7.89	7.74	0.17	2.2
	80.0	76.5	76.3	78.6	73.8	76.2	76.3	76.3	1.5	2.0
去乙基莠去津	0.8	0.8	0.8	0.9	0.8	0.8	0.8	0.8	0.041	5.0
	8.0	7.9	7.8	7.6	8.0	7.6	7.8	7.8	0.16	2.1
	80.0	78.0	78.0	80.1	75.2	77.7	77.7	77.8	1.6	2.0
啶虫脒	0.80	0.78	0.77	0.78	0.76	0.79	0.83	0.79	0.024	3.1
	8.00	7.73	7.76	7.56	7.83	7.48	7.78	7.69	0.14	1.8
	80.0	77.0	76.5	79.0	74.0	76.5	76.6	76.6	1.6	2.1
西玛津	0.80	0.83	0.83	0.81	0.84	0.83	0.85	0.83	0.013	1.6
	8.00	7.88	7.84	7.61	7.69	7.63	7.91	7.76	0.13	1.7
	80.0	77.7	77.2	79.4	75.6	77.7	77.4	77.5	1.2	1.6
氰草津	0.80	0.83	0.82	0.82	0.82	0.82	0.85	0.83	0.012	1.5
	8.00	7.79	7.76	7.63	7.89	7.56	7.88	7.75	0.13	1.7
	80.0	78.1	78.3	82.5	77.7	80.4	80.1	79.5	1.8	2.3
噻草酮	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0	0
	8.0	7.8	7.8	7.5	7.9	7.5	7.8	7.7	0.17	2.2
	80.0	77.3	77.0	79.3	74.3	77.1	76.9	77.0	1.6	2.1
2-氯-5-氯甲基吡啶	0.8	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.7	0.6	0.041	6.6
	8.0	6.3	6.3	6.5	6.2	6.2	6.1	6.3	0.14	2.2
	80.0	64.9	65.1	63.7	63.6	67.4	66.4	65.2	1.5	2.3
莠去津	0.80	0.83	0.82	0.81	0.81	0.81	0.84	0.82	0.013	1.5
	8.00	7.80	7.80	7.86	7.68	7.87	7.91	7.82	0.081	1.0
	80.0	77.2	77.1	79.1	74.5	77.0	76.9	77.0	1.5	1.9
三唑醇	0.8	0.7	0.6	0.7	0.7	0.6	0.8	0.7	0.075	11
	8.0	8.2	8.0	7.6	8.2	8.1	8.1	8.0	0.23	2.8
	80.0	77.9	78.3	79.6	75.0	76.7	77.9	77.6	1.6	2.0
扑草净	0.80	0.79	0.77	0.78	0.78	0.77	0.80	0.78	0.012	1.5

目标化合物名称	浓度 (µg/L)	测定值 (µg/L)						平均值 (µg/L)	标准偏差 (µg/L)	相对标准偏差 (%)
		1	2	3	4	5	6			
	8.00	7.62	7.62	7.42	7.74	7.45	7.75	7.60	0.14	1.8
	80.0	75.4	75.1	77.5	72.5	75.2	75.1	75.1	1.6	2.1
三唑酮	0.8	0.7	0.7	0.8	0.7	0.8	0.7	0.7	0.052	7.0
	8.0	7.3	7.3	7.2	7.4	7.1	7.4	7.3	0.12	1.6
	80.0	74.2	74.1	76.2	72.0	74.0	73.6	74.0	1.3	1.8
	0.8	0.7	0.7	0.7	0.8	0.7	0.8	0.7	0.052	7.0
腐霉利	8.0	7.7	6.8	7.8	7.5	7.0	8.2	7.5	0.52	7.0
	80.0	83.0	84.6	86.3	81.5	85.5	83.3	84.0	1.8	2.1
	0.8	0.7	0.7	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.052	6.7
	8.0	7.3	7.3	6.8	7.5	7.5	7.1	7.2	0.27	3.7
咪鲜胺	80.0	72.4	69.4	74.7	67.5	64.1	72.8	70.2	3.9	5.6
	0.8	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.8	0.7	0.041	5.7
氟虫腓	8.0	7.5	7.2	6.9	7.5	7.5	6.8	7.2	0.32	4.4
	80.0	72.3	68.1	75.1	65.1	70.0	73.6	70.7	3.7	5.3

*表示采用 Grube 法确定的异常数据，不作统计。

表 1-49 固相萃取法精密度数据表

验证单位：湖南省环境保护科学研究院

测试日期：2020.11

目标化合物名称	浓度 (µg/L)	测定值 (µg/L)						平均值 (µg/L)	标准偏差 (µg/L)	相对标准偏差 (%)
		1	2	3	4	5	6			
2-羟基莠去津	0.80	0.56	0.74	0.59	0.64	0.62	0.63	0.63	0.061	9.7
	8.00	8.07	5.80	5.84	9.14	6.68	6.42	6.99	1.3	19
	80.0	55.9	66.1	63.3	91.2	63.3	64.6	67.4	12	18
去异丙基莠去津	0.80	0.83	0.78	0.92	0.89	0.88	0.91	0.87	0.053	6.2
	8.00	7.91	7.80	7.77	7.84	7.88	8.14	7.89	0.13	1.7
	80.0	78.2	78.7	80.1	78.4	77.9	79.2	78.8	0.8	1.0
多菌灵	0.8	0.8	0.7	0.4*	0.8	0.7	0.8	0.7	0.055	7.2
	8.0	7.4	7.5	13.4*	7.5	7.4	6.4	7.2	0.47	6.5
	80.0	76.1	61.6	59.8	73.8	73.0	76.1	70.1	7.4	11
吡虫啉	0.80	0.81	0.76	0.80	0.77	0.75	0.80	0.78	0.025	3.2
	8.00	7.84	7.89	7.80	7.80	7.76	7.71	7.80	0.062	0.8
	80.0	77.9	77.8	80.1	77.5	76.6	79.4	78.2	1.3	1.7
去乙基莠去津	0.8	0.7	0.7	0.8	0.6	0.6	0.6	0.7	0.082	12
	8.0	7.9	7.9	8.0	8.2	8.0	7.6	8.0	0.20	2.5
	80.0	78.8	78.6	81.2	77.8	77.7	79.5	78.9	1.3	1.6
啶虫脒	0.80	0.82	0.82	0.84	0.81	0.78	0.82	0.82	0.020	2.4
	8.00	7.78	7.84	7.79	7.82	7.86	7.66	7.79	0.071	0.91
	80.0	77.4	77.3	79.7	76.9	76.1	79.0	77.7	1.4	1.7

目标化合物名称	浓度 ($\mu\text{g/L}$)	测定值 ($\mu\text{g/L}$)						平均值 ($\mu\text{g/L}$)	标准偏差 ($\mu\text{g/L}$)	相对标准偏 差 (%)
		1	2	3	4	5	6			
西玛津	0.80	0.88	0.79	0.73	0.87	0.90	0.86	0.84	0.065	7.7
	8.00	7.54	7.59	7.72	7.58	7.72	6.72	7.48	0.38	5.1
	80.0	73.4	72.0	66.5	79.3	79.2	80.4	75.1	5.5	7.3
氰草津	0.80	0.74	0.69	0.75	0.72	0.78	0.78	0.74	0.035	4.7
	8.00	8.25	8.10	8.10	7.85	7.94	7.78	8.00	0.18	2.2
	80.0	82.0	83.4	83.7	88.2	86.8	92.5	86.1	3.9	4.5
嗪草酮	0.8	0.8	0.7	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.041	5.2
	8.0	8.0	7.9	7.7	7.9	7.7	8.1	7.9	0.16	2.0
	80.0	79.6	78.9	80.9	78.7	77.7	81.0	79.5	1.3	1.6
2-氯-5-氯 甲基吡啶	0.8	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0	0
	8.0	5.7	6.3	5.7	5.9	5.9	6.5	6.0	0.33	5.5
	80.0	60.8	62.3	60.4	62.2	62.1	57.3	60.9	1.9	3.1
莠去津	0.80	0.80	0.80	0.78	0.79	0.76	0.80	0.79	0.016	2.0
	8.00	7.74	7.70	7.59	7.83	7.70	7.80	7.73	0.085	1.1
	80.0	78.1	76.3	81.6	76.6	78.2	80.7	78.6	2.1	2.7
三唑醇	0.8	0.7	0.8	0.8	0.8	0.7	0.7	0.7	0.055	7.3
	8.0	8.0	8.3	7.8	8.0	8.0	8.1	8.0	0.16	2.0
	80.0	75.8	78.2	82.6	76.5	76.8	78.1	78.0	2.4	3.1
扑草净	0.80	0.73	0.77	0.76	0.74	0.76	0.79	0.76	0.021	2.8
	8.00	8.37	8.21	8.23	8.32	8.54	8.64	8.39	0.17	2.1
	80.0	78.7	77.9	80.0	77.3	76.8	79.1	78.3	1.2	1.5
三唑酮	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.9	0.8	0.8	0.041	5.0
	8.0	8.4	8.1	8.1	8.1	8.1	8.3	8.2	0.13	1.6
	80.0	82.3	79.4	85.7	80.8	78.2	80.3	81.1	2.6	3.2
腐霉利	0.8	0.8	0.7	0.6	0.8	0.7	0.7	0.7	0.075	11
	8.0	7.7	6.9	6.0	7.5	7.3	7.9	7.2	0.69	9.5
	80.0	77.0	85.6	61.3	76.2	75.2	81.1	76.1	8.2	11
咪鲜胺	0.8	0.7	0.7	0.8	0.8	0.6	0.8	0.7	0.082	11
	8.0	7.0	7.4	6.8	7.4	7.4	7.2	7.2	0.25	3.5
	80.0	72.0	70.8	73.1	70.0	67.0	69.7	70.4	2.1	3.0
氟虫腈	0.8	1.0	0.7	0.8	0.7	0.7	0.8	0.8	0.12	15
	8.0	7.2	7.6	7.1	7.4	7.7	7.6	7.4	0.24	3.3
	80.0	73.3	70.3	75.4	69.6	67.5	73.3	71.6	2.9	4.1

*表示采用 Grube 法确定的异常数据，不作统计。

表 1-50 固相萃取法精密度数据表

验证单位：湖南省长沙生态环境监测中心

测试日期：2019.8

目标化合物名称	浓度 ($\mu\text{g/L}$)	测定值 ($\mu\text{g/L}$)						平均值 ($\mu\text{g/L}$)	标准偏差 ($\mu\text{g/L}$)	相对标准偏 差 (%)
		1	2	3	4	5	6			
2-羟基莠 去津	0.80	0.72	0.71	0.69	0.71	0.70	0.73	0.71	0.014	2.0
	8.00	6.75	6.72	6.86	6.61	6.70	6.59	6.71	0.099	1.5
	80.0	66.5	64.7	62.8	67.0	65.6	67.4	65.7	1.7	2.6
去异丙基 莠去津	0.80	0.69	0.72	0.74	0.69	0.71	0.73	0.71	0.021	2.9
	8.00	7.13	7.17	7.09	7.25	7.12	7.05	7.14	0.069	0.97
	80.0	68.9	69.1	70.2	68.2	68.5	70.3	69.2	0.87	1.3
多菌灵	0.8	1.0	1.0	1.0	0.9	0.9	1.0	1.0	0.052	5.3
	8.0	6.5	6.5	6.5	6.4	6.3	6.5	6.5	0.084	1.3
	80.0	65.4	64.9	66.1	64.2	64.4	66.1	65.2	0.82	1.3
吡虫啉	0.80	0.77	0.78	0.79	0.76	0.75	0.79	0.77	0.016	2.1
	8.00	7.30	7.31	7.30	7.40	7.21	7.14	7.28	0.090	1.2
	80.0	69.5	68.6	70.5	68.5	68.5	70.9	69.4	1.1	1.5
去乙基莠 去津	0.8	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0	0
	8.0	7.1	7.2	7.0	7.3	7.2	7.0	7.1	0.12	1.7
	80.0	68.9	69.0	69.7	68.0	68.1	70.2	69.0	0.87	1.3
啶虫脒	0.80	0.73	0.72	0.74	0.69	0.71	0.74	0.72	0.019	2.7
	8.00	7.10	7.10	7.09	7.12	7.00	6.91	7.05	0.082	1.2
	80.0	68.8	68.3	69.6	67.5	67.7	70.0	68.7	1.0	1.5
西玛津	0.80	0.71	0.71	0.74	0.68	0.70	0.73	0.71	0.021	3.0
	8.00	7.12	7.05	7.10	7.16	6.99	6.92	7.06	0.089	1.3
	80.0	68.2	67.8	69.0	67.2	67.5	69.5	68.2	0.89	1.3
氰草津	0.80	0.73	0.73	0.79	0.69	0.73	0.74	0.74	0.032	4.4
	8.00	7.22	7.14	7.06	7.35	7.22	6.98	7.16	0.13	1.8
	80.0	69.7	69.3	70.3	68.5	68.8	70.8	69.6	0.88	1.3
噻草酮	0.8	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0	0
	8.0	6.9	7.1	7.0	7.1	6.9	6.8	7.0	0.12	1.7
	80.0	68.8	68.1	69.5	67.7	67.5	70.5	68.7	1.2	1.7
2-氯-5-氯 甲基吡啶	0.8	0.6	0.6	0.6	0.6	0.7	0.6	0.6	0.041	6.6
	8.0	6.4	5.9	6.5	6.1	6.4	6.6	6.3	0.26	4.2
	80.0	63.3	63.8	61.6	63.1	63.9	58.1	62.3	2.2	3.6
莠去津	0.80	0.70	0.68	0.69	0.66	0.68	0.72	0.69	0.020	3.0
	8.00	7.05	7.01	6.94	7.14	7.10	6.84	7.01	0.11	1.6
	80.0	68.1	68.0	69.1	67.4	67.6	69.3	68.3	0.78	1.1
三唑醇	0.8	0.7	0.8	0.8	0.8	0.8	0.7	0.8	0.052	6.7
	8.0	7.0	7.1	7.0	7.1	7.1	7.1	7.0	0.052	0.73
	80.0	68.3	68.8	70.1	67.4	66.8	69.3	68.5	1.2	1.8
扑草净	0.80	0.69	0.72	0.78	0.69	0.72	0.69	0.72	0.035	4.9

目标化合物名称	浓度 (µg/L)	测定值 (µg/L)						平均值 (µg/L)	标准偏差 (µg/L)	相对标准偏差 (%)
		1	2	3	4	5	6			
	8.00	6.96	7.08	6.96	7.13	7.17	6.90	7.03	0.11	1.5
	80.0	67.1	67.2	68.4	66.4	66.4	68.7	67.4	0.98	1.5
三唑酮	0.8	0.7	0.7	0.8	0.7	0.7	0.7	0.7	0.041	5.7
	8.0	7.0	7.3	7.1	7.3	7.2	7.0	7.1	0.14	1.9
	80.0	68.5	68.0	69.6	67.3	67.1	69.6	68.4	1.1	1.6
	0.8	0.8	0.7	0.8	0.7	0.7	0.8	0.7	0.055	7.3
腐霉利	8.0	6.9	6.4	6.2	7.0	6.9	6.2	6.6	0.37	5.7
	80.0	67.7	63.8	70.1	62.6	62.7	68.5	65.9	3.3	4.9
	0.8	0.7	0.7	0.8	0.7	0.7	0.7	0.7	0.041	5.7
	8.0	6.7	6.7	6.5	6.6	6.9	6.6	6.6	0.14	2.0
咪鲜胺	80.0	65.3	64.4	66.7	63.3	61.4	63.0	64.0	1.9	2.9
	0.8	0.7	0.7	0.8	0.6	0.7	0.7	0.7	0.063	9.0
氟虫腈	8.0	7.2	6.9	6.6	7.4	7.1	6.8	7.0	0.29	4.1
	80.0	65.6	63.3	66.6	60.9	61.7	65.9	64.0	2.4	3.7

表 1-51 固相萃取法精密度数据表

验证单位: 湖南省湘潭生态环境监测中心

测试日期: 2020.7

目标化合物名称	浓度 (µg/L)	测定值 (µg/L)						平均值 (µg/L)	标准偏差 (µg/L)	相对标准偏差 (%)
		1	2	3	4	5	6			
2-羟基莠去津	0.80	0.69	0.61	0.66	0.67	0.60	0.97	0.70	0.14	20
	8.00	5.63	6.88	5.60	6.60	6.30	8.31	6.55	1.0	15
	80.0	69.1	67.1	64.3	67.6	68.0	68.8	67.5	1.7	2.6
去异丙基莠去津	0.80	0.69	0.70	0.73	0.71	0.69	0.72	0.71	0.016	2.3
	8.00	7.31	7.27	7.19	7.07	7.02	7.19	7.18	0.11	1.6
	80.0	71.4	71.0	71.4	69.3	69.9	71.5	70.8	0.93	1.3
多菌灵	0.8	0.7	0.6	0.5*	0.6	0.7	0.7	0.6	0.055	8.3
	8.0	6.9	6.8	6.8	4.6*	6.7	6.8	6.8	0.071	1.0
	80.0	69.9	68.9	69.3	67.5	68.2	68.6	68.7	0.84	1.2
吡虫啉	0.80	0.72	0.71	0.71	0.70	0.68	0.70	0.70	0.014	1.9
	8.00	7.18	7.13	7.10	7.01	6.97	7.03	7.07	0.080	1.1
	80.0	70.2	69.9	70.3	68.0	69.0	69.9	69.6	0.89	1.3
去乙基莠去津	0.8	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0	0
	8.0	7.3	7.3	7.2	7.1	7.0	7.2	7.2	0.12	1.6
	80.0	71.4	70.7	71.3	69.3	70.1	71.3	70.7	0.84	1.2
啶虫脒	0.80	0.68	0.70	0.72	0.70	0.70	0.70	0.70	0.013	1.8
	8.00	7.19	7.19	7.09	6.95	6.89	7.12	7.07	0.13	1.8
	80.0	70.5	69.4	70.4	68.2	69.1	70.2	69.6	0.90	1.3
西玛津	0.80	0.73	0.70	0.64	0.75	0.65	0.71	0.70	0.044	6.3

目标化合物名称	浓度 (µg/L)	测定值 (µg/L)						平均值 (µg/L)	标准偏差 (µg/L)	相对标准偏差 (%)
		1	2	3	4	5	6			
	8.00	6.41	6.75	7.17	6.80	6.71	6.80	6.77	0.24	3.6
	80.0	72.8	71.4	70.4	71.1	72.0	71.1	71.5	0.83	1.2
氟草津	0.80	0.75	0.79	0.76	0.75	0.74	0.75	0.76	0.018	2.3
	8.00	7.44	7.23	7.68	7.64	7.41	7.37	7.46	0.17	2.3
	80.0	77.2	75.8	73.3	76.0	79.2	76.2	76.3	1.9	2.5
	0.8	0.7	0.8	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.041	5.7
噻草酮	8.0	7.3	7.1	7.2	7.1	7.0	7.1	7.1	0.10	1.4
	80.0	71.2	70.9	70.7	68.7	69.5	70.9	70.3	0.99	1.4
2-氯-5-氯甲基吡啶	0.8	0.6	0.6	0.6	0.7	0.7	0.7	0.6	0.055	8.4
	8.0	7.6	7.0	6.5	7.8	6.5	6.3	6.9	0.63	9.0
	80.0	70.7	75.1	71.4	68.2	74.9	64.4	70.8	4.1	5.8
	0.80	0.68	0.69	0.69	0.69	0.69	0.69	0.69	0.0041	0.59
莠去津	8.00	7.21	7.17	7.02	7.03	7.00	7.18	7.10	0.095	1.3
	80.0	70.7	69.8	70.5	68.5	69.2	70.5	69.9	0.87	1.2
三唑醇	0.8	0.7	0.7	0.8	1.0	0.9	0.9	0.8	0.12	15
	8.0	7.6	7.6	7.7	7.4	7.4	7.5	7.5	0.12	1.6
	80.0	71.9	71.2	71.8	69.7	70.5	71.4	71.1	0.84	1.2
	0.80	0.66	0.67	0.67	0.64	0.66	0.67	0.66	0.012	1.8
扑草净	8.00	6.91	7.05	7.07	7.14	7.12	6.93	7.04	0.096	1.4
	80.0	69.6	68.9	69.1	67.0	68.0	69.4	68.7	0.99	1.4
三唑酮	0.8	0.7	0.8	0.7	0.7	0.6	0.7	0.7	0.063	9.0
	8.0	6.9	7.1	7.0	7.4	7.4	6.9	7.1	0.23	3.3
	80.0	70.1	69.6	69.4	67.0	68.3	70.0	69.1	1.2	1.7
	0.8	0.8	0.7	0.8	0.7	0.8	0.8	0.7	0.052	6.7
腐霉利	8.0	6.4	6.2	6.4	7.7	7.2	6.8	6.8	0.57	8.5
	80.0	73.3	71.0	74.0	69.0	69.6	72.3	71.5	2.0	2.8
咪鲜胺	0.8	0.6	0.6	0.7	0.7	0.6	0.6	0.6	0.052	8.2
	8.0	6.2	6.5	6.0	6.7	6.7	6.2	6.4	0.29	4.6
	80.0	63.0	61.3	62.7	58.7	58.2	59.7	60.6	2.0	3.4
	0.8	0.6	0.7	0.6	0.7	0.8	0.8	0.7	0.089	13
氟虫腈	8.0	6.2	6.6	6.2	6.8	6.7	6.7	6.5	0.27	4.1
	80.0	63.1	59.9	62.7	57.6	57.9	62.2	60.6	2.4	4.0

*表示采用 Grube 法确定的异常数据，不作统计。

1.3.6 固相萃取法实际样品加标精密度测试数据

表 1-52 固相萃取法精密度数据表（实际样品加标）

验证单位：国家环境分析测试中心

测试日期：2019.12

目标化合物名称	样品类型	实际样品测定值 (µg/L)			平均值 (µg/L)	实际样品加标后测定值 (µg/L)						平均值 (µg/L)	加标量 (µg/L)	标准偏差 (µg/L)	相对标准偏 差 (%)
		1	2	3		1	2	3	4	5	6				
2-羟基莠去津	地表水	ND	ND	ND	ND	1.00	0.99	0.93	0.86	0.92	0.90	0.93	0.80	0.054	5.7
	工业废水	ND	ND	ND	ND	72.6	73.2	74.3	73.9	72.7	75.1	73.6	80.0	0.98	1.3
去异丙基莠去津	地表水	ND	ND	ND	ND	0.79	0.84	0.80	0.87	0.84	0.78	0.82	0.80	0.035	4.3
	工业废水	ND	ND	ND	ND	71.8	71.8	71.3	72.0	71.2	72.7	71.8	80.0	0.54	0.75
多菌灵	地表水	ND	ND	ND	ND	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0	0
	工业废水	ND	ND	ND	ND	76.1	76.3	76.5	76.9	74.2	76.9	76.2	80.0	1.0	1.3
吡虫啉	地表水	ND	ND	ND	ND	0.79	0.78	0.77	0.75	0.79	0.77	0.78	0.80	0.015	2.0
	工业废水	0.39	0.36	0.45	0.40	79.6	79.5	79.1	81.9	80.5	94.4*	80.1	80.0	1.1	1.4
去乙基莠去津	地表水	ND	ND	ND	ND	1.0	1.0	1.0	0.8	0.9	1.0	1.0	0.8	0.084	8.8
	工业废水	ND	ND	ND	ND	80.6	81.5	80.3	80.8	81.6	83.0	81.3	80.0	0.98	1.2
啶虫脒	地表水	ND	ND	ND	ND	0.81	0.79	0.78	0.77	0.81	0.78	0.79	0.80	0.017	2.1
	工业废水	ND	ND	ND	ND	80.9	80.2	79.4	81.3	78.4	79.3	79.9	80.0	1.1	1.4
西玛津	地表水	ND	ND	ND	ND	0.80	0.75	0.76	0.76	0.80	0.81	0.78	0.80	0.026	3.3
	工业废水	ND	ND	ND	ND	77.1	77.6	77.3	78.4	76.9	78.3	77.6	80.0	0.63	0.81
氰草津	地表水	ND	ND	ND	ND	0.81	0.78	0.81	0.76	0.86	0.81	0.81	0.80	0.034	4.2
	工业废水	ND	ND	ND	ND	80.0	80.4	80.1	81.1	80.1	81.1	80.5	80.0	0.51	0.63
噻草酮	地表水	ND	ND	ND	ND	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.7	0.8	0.8	0.041	5.2

目标化合物名称	样品类型	实际样品测定值 (µg/L)			平均值 (µg/L)	实际样品加标后测定值 (µg/L)						平均值 (µg/L)	加标量 (µg/L)	标准偏差 (µg/L)	相对标准偏差 (%)
		1	2	3		1	2	3	4	5	6				
2-氯-5-氯甲基吡啶	工业废水	ND	ND	ND	ND	77.9	78.3	77.8	79.1	78.0	79.1	78.4	80.0	0.59	0.76
	地表水	ND	ND	ND	ND	0.9	0.9	0.8	0.8	0.9	0.8	0.9	0.8	0.055	6.4
	工业废水	43.6	40.3	39.7	41.2	102	105	105	102	108	100	104	80.0	2.9	2.8
莠去津	地表水	ND	ND	ND	ND	0.84	0.83	0.85	0.83	0.83	0.77	0.83	0.80	0.028	3.4
	工业废水	ND	ND	ND	ND	78.1	78.0	78.1	79.0	77.6	79.2	78.3	80.0	0.63	0.80
三唑醇	地表水	ND	ND	ND	ND	0.6	0.7	0.6	0.7	0.8	0.8	0.7	0.8	0.089	13
	工业废水	ND	ND	ND	ND	79.3	79.3	78.5	81.9	79.5	81.7	80.0	80.0	1.4	1.8
扑草净	地表水	ND	ND	ND	ND	0.85	0.86	0.80	0.81	0.88	0.87	0.85	0.80	0.033	3.9
	工业废水	ND	ND	ND	ND	77.2	77.6	77.6	78.5	77.2	78.2	77.7	80.0	0.53	0.68
三唑酮	地表水	ND	ND	ND	ND	0.9	1.0	0.9	0.8	0.9	0.9	0.9	0.8	0.063	7.0
	工业废水	ND	ND	ND	ND	79.1	79.4	80.7	81.7	79.2	79.7	80.0	80.0	1.0	1.3
腐霉利	地表水	ND	ND	ND	ND	0.7	0.8	0.8	0.7	0.8	0.7	0.7	0.8	0.055	7.3
	工业废水	ND	ND	ND	ND	84.4	67.2	79.4	87.7	77.7	78.6	79.2	80.0	7.0	8.9
咪鲜胺	地表水	ND	ND	ND	ND	0.7	0.8	0.7	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.052	6.7
	工业废水	ND	ND	ND	ND	75.0	66.7	75.2	74.6	68.6	74.4	72.4	80.0	3.8	5.2
氟虫腓	地表水	ND	ND	ND	ND	0.8	0.8	0.8	0.7	0.8	0.8	0.8	0.8	0.041	5.2
	工业废水	ND	ND	ND	ND	75.5	66.3	74.9	76.2	70.8	74.2	73.0	80.0	3.8	5.2

*表示采用 Grube 法确定的异常数据，不作统计。

表 1-53 固相萃取法精密度数据表（实际样品加标）

验证单位：河南省生态环境监测中心

测试日期：2019.11

目标化合物名称	样品类型	实际样品测定值 (µg/L)			平均值 (µg/L)	实际样品加标后测定值 (µg/L)						平均值 (µg/L)	加标量 (µg/L)	标准偏差 (µg/L)	相对标准偏 差 (%)
		1	2	3		1	2	3	4	5	6				
2-羟基莠去津	地表水	ND	ND	ND	ND	0.73	0.74	0.71	0.73	0.79	0.75	0.74	0.80	0.027	3.7
	工业废水	ND	ND	ND	ND	60.7	63.6	65.9	64.4	64.7	61.3	63.4	80.0	2.0	3.2
去异丙基莠去津	地表水	ND	ND	ND	ND	0.76	0.75	0.73	0.74	0.75	0.76	0.75	0.80	0.012	1.6
	工业废水	ND	ND	ND	ND	72.8	74.9	74.4	74.7	73.9	72.6	73.9	80.0	0.98	1.3
多菌灵	地表水	ND	ND	ND	ND	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.8	0	0
	工业废水	ND	ND	ND	ND	69.2	69.0	69.1	69.2	68.7	68.6	69.0	80.0	0.26	0.37
吡虫啉	地表水	ND	ND	ND	ND	0.74	0.72	0.71	0.71	0.73	0.71	0.72	0.80	0.013	1.8
	工业废水	0.95	0.82	1.07	0.95	70.0	68.5	69.5	69.7	69.4	68.4	69.3	80.0	0.65	0.94
去乙基莠去津	地表水	ND	ND	ND	ND	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.8	0	0
	工业废水	ND	ND	ND	ND	73.9	74.6	73.4	74.3	73.4	73.4	73.8	80.0	0.52	0.71
啶虫脒	地表水	ND	ND	ND	ND	0.77	0.74	0.74	0.72	0.79	0.74	0.75	0.80	0.025	3.4
	工业废水	ND	ND	ND	ND	73.6	74.0	74.5	75.1	74.4	74.6	74.4	80.0	0.52	0.69
西玛津	地表水	ND	ND	ND	ND	0.73	0.81	0.79	0.65	0.74	0.69	0.74	0.80	0.06	8.2
	工业废水	ND	ND	ND	ND	78.7	77.7	70.7	71.7	70.1	70.1	73.2	80.0	4.0	5.4
氰草津	地表水	ND	ND	ND	ND	0.72	0.81	0.68	0.70	0.75	0.66	0.72	0.80	0.054	7.5
	工业废水	ND	ND	ND	ND	81.7	82.2	72.0	71.9	71.2	71.3	75.1	80.0	5.4	7.1
噻草酮	地表水	ND	ND	ND	ND	0.9	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.041	5.0
	工业废水	ND	ND	ND	ND	76.0	76.4	77.4	74.9	74.9	75.9	75.9	80.0	0.95	1.3
2-氯-5-氯甲基吡啶	地表水	ND	ND	ND	ND	0.7	0.6	0.7	0.7	0*	0.8	0.7	0.8	0.071	10

目标化合物名称	样品类型	实际样品测定值 (µg/L)			平均值 (µg/L)	实际样品加标后测定值 (µg/L)						平均值 (µg/L)	加标量 (µg/L)	标准偏差 (µg/L)	相对标准偏 差 (%)
		1	2	3		1	2	3	4	5	6				
	工业废水	48.2	45.7	46.5	46.8	109	118	104	107	102	104	107	80.0	5.8	5.4
莠去津	地表水	ND	ND	ND	ND	0.57	0.67	0.66	0.81	0.91	0.87	0.75	0.80	0.13	18
	工业废水	ND	ND	ND	ND	72.0	72.0	72.3	72.1	71.8	71.8	72.0	80.0	0.19	0.26
三唑醇	地表水	ND	ND	ND	ND	0.6	0.7	0.7	0.7	0.6	0.7	0.7	0.8	0.052	7.7
	工业废水	ND	ND	ND	ND	72.8	74.2	73.3	73.8	73.8	74.0	73.7	80.0	0.51	0.7
扑草净	地表水	ND	ND	ND	ND	0.73	0.70	0.71	1.01	0.72	0.99	0.81	0.80	0.15	18
	工业废水	ND	ND	ND	ND	72.0	72.5	72.3	72.8	72.4	72.2	72.4	80.0	0.27	0.38
三唑酮	地表水	ND	ND	ND	ND	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	3.1*	0.7	0.8	0	0
	工业废水	ND	ND	ND	ND	72.9	73.3	72.6	73.5	73.2	73.2	73.1	80.0	0.32	0.44
腐霉利	地表水	ND	ND	ND	ND	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.8	0	0
	工业废水	ND	ND	ND	ND	72.8	57.0	67.7	68.8	62.1	64.9	65.6	80.0	5.5	8.4
咪鲜胺	地表水	ND	ND	ND	ND	0.7	0.8	0.8	0.8	0.7	0.8	0.7	0.8	0.052	6.7
	工业废水	ND	ND	ND	ND	70.2	65.3	69.3	68.1	64.4	67.1	67.4	80.0	2.3	3.3
氟虫腈	地表水	ND	ND	ND	ND	0.6	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.8	0.041	6.0
	工业废水	ND	ND	ND	ND	71.1	63.0	70.3	71.5	66.7	69.0	68.6	80.0	3.2	4.7

*表示采用 Grube 法确定的异常数据，不作统计。

表 1-54 固相萃取法精密度数据表（实际样品加标）

验证单位：珠江流域生态环境监测与科学研究中心

测试日期：2019.12

目标化合物名称	样品类型	实际样品测定值 (µg/L)			平均值 (µg/L)	实际样品加标后测定值 (µg/L)						平均值 (µg/L)	加标量 (µg/L)	标准偏差 (µg/L)	相对标准偏 差 (%)
		1	2	3		1	2	3	4	5	6				
2-羟基莠去津	地表水	ND	ND	ND	ND	0.75	0.74	0.73	0.74	0.81	0.76	0.76	0.80	0.029	3.8
	工业废水	ND	ND	ND	ND	57.6	69.8	71.4	60.8	70.7	66.8	66.2	80.0	5.7	8.6
去异丙基莠去津	地表水	ND	ND	ND	ND	0.78	0.76	0.76	0.77	0.81	0.80	0.78	0.80	0.021	2.7
	工业废水	ND	ND	ND	ND	81.1	81.5	79.4	81.2	79.4	78.2	80.1	80.0	1.3	1.7
多菌灵	地表水	ND	ND	ND	ND	0.7	0.7	0.7	0.7	0.8	0.8	0.7	0.8	0.052	7.0
	工业废水	ND	ND	ND	ND	78.5	78.0	76.9	78.8	75.7	74.7	77.1	80.0	1.6	2.1
吡虫啉	地表水	ND	ND	ND	ND	0.79	0.76	0.79	0.75	0.81	0.77	0.78	0.80	0.022	2.9
	工业废水	0.28	0.30	0.29	0.29	79.8	80.0	78.1	79.8	78.1	76.8	78.8	80.0	1.3	1.6
去乙基莠去津	地表水	ND	ND	ND	ND	0.8	0.7	0.8	0.7	0.8	0.8	0.8	0.8	0.052	6.7
	工业废水	ND	ND	ND	ND	81.3	81.3	79.4	81.2	79.8	78.4	80.2	80.0	1.2	1.5
啶虫脒	地表水	ND	ND	ND	ND	0.78	0.74	0.76	0.74	0.79	0.77	0.76	0.80	0.021	2.7
	工业废水	ND	ND	ND	ND	79.8	79.9	78.2	79.9	78.0	76.7	78.8	80.0	1.3	1.7
西玛津	地表水	ND	ND	ND	ND	0.82	0.79	0.82	0.79	0.85	0.82	0.82	0.80	0.023	2.8
	工业废水	ND	ND	ND	ND	80.7	80.1	78.9	80.8	79.1	77.0	79.4	80.0	1.4	1.8
氰草津	地表水	ND	ND	ND	ND	0.82	0.80	0.81	0.79	0.83	0.82	0.81	0.80	0.015	1.8
	工业废水	ND	ND	ND	ND	82.3	82.2	80.7	82.4	80.5	79.0	81.2	80.0	1.4	1.7
噻草酮	地表水	ND	ND	ND	ND	0.8	0.8	0.8	0.7	0.8	0.8	0.8	0.8	0.041	5.2
	工业废水	ND	ND	ND	ND	80.0	80.9	79.7	80.3	78.7	77.1	79.5	80.0	1.4	1.7
2-氯-5-氯甲基吡啶	地表水	ND	ND	ND	ND	0.7	0.7	0.7	0.6	0.7	0.7	0.7	0.8	0.041	6.0

目标化合物名称	样品类型	实际样品测定值 (µg/L)			平均值 (µg/L)	实际样品加标后测定值 (µg/L)						平均值 (µg/L)	加标量 (µg/L)	标准偏差 (µg/L)	相对标准偏 差 (%)
		1	2	3		1	2	3	4	5	6				
	工业废水	40.5	37.6	37.7	38.6	103	106	103	102	107	97	103	80.0	3.5	3.4
莠去津	地表水	ND	ND	ND	ND	0.81	0.77	0.78	0.77	0.84	0.82	0.80	0.80	0.029	3.7
	工业废水	ND	ND	ND	ND	80.2	80.3	78.6	80.2	78.8	77.1	79.2	80.0	1.3	1.6
三唑醇	地表水	ND	ND	ND	ND	1.0	0.9	0.9	0.8	0.9	1.0	0.9	0.8	0.075	8.2
	工业废水	ND	ND	ND	ND	80.2	81.2	78.4	80.9	78.2	77.7	79.4	80.0	1.5	1.9
扑草净	地表水	ND	ND	ND	ND	0.77	0.74	0.75	0.74	0.77	0.75	0.75	0.80	0.014	1.8
	工业废水	ND	ND	ND	ND	78.3	78.6	67.6	78.4	76.8	75.2	75.8	80.0	4.2	5.6
三唑酮	地表水	ND	ND	ND	ND	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.8	0	0
	工业废水	ND	ND	ND	ND	76.8	77.1	75.6	77.4	74.9	74.2	76.0	80.0	1.3	1.7
腐霉利	地表水	ND	ND	ND	ND	0.8	0.7	0.7	0.8	0.7	0.9	0.8	0.8	0.082	11
	工业废水	ND	ND	ND	ND	89.6	82.6	88.7	92.8	84.8	85.0	87.3	80.0	3.8	4.3
咪鲜胺	地表水	ND	ND	ND	ND	0.7	0.7	0.4*	0.7	0.7	0.7	0.7	0.8	0	0
	工业废水	ND	ND	ND	ND	73.4	65.4	71.9	72.0	66.3	68.3	69.6	80.0	3.3	4.8
氟虫腈	地表水	ND	ND	ND	ND	0.7	0.7	0.8	0.7	0.7	0.7	0.7	0.8	0.041	5.7
	工业废水	ND	ND	ND	ND	75.4	66.7	72.8	74.6	68.6	69.8	71.3	80.0	3.5	4.9

*表示采用 Grube 法确定的异常数据，不作统计。

表 1-55 固相萃取法精密度数据表（实际样品加标）

验证单位：湖南省环境保护科学研究院

测试日期：2020.11

目标化合物名称	样品类型	实际样品测定值 (µg/L)			平均值 (µg/L)	实际样品加标后测定值 (µg/L)						平均值 (µg/L)	加标量 (µg/L)	标准偏差 (µg/L)	相对标准偏差 (%)
		1	2	3		1	2	3	4	5	6				
2-羟基莠去津	地表水	ND	ND	ND	ND	0.76	0.76	0.77	0.75	0.80	0.75	0.77	0.80	0.019	2.4
	工业废水	ND	ND	ND	ND	58.3	67.4	60.5	63.1	70.3	94.3	69.0	80.0	13	19
去异丙基莠去津	地表水	ND	ND	ND	ND	0.82	0.78	0.75	0.88	0.77	0.76	0.79	0.80	0.049	6.2
	工业废水	ND	ND	ND	ND	79.2	80.5	80.6	80.7	78.8	79.2	79.8	80.0	0.85	1.1
多菌灵	地表水	ND	ND	ND	ND	0.8	0.8	0.7	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.041	5.2
	工业废水	ND	ND	ND	ND	73.9	66.8	77.3	77.2	69.6	73.8	73.1	80.0	4.2	5.7
吡虫啉	地表水	ND	ND	ND	ND	0.82	0.75	0.78	0.76	0.76	0.79	0.78	0.80	0.026	3.3
	工业废水	0.22	0.23	0.25	0.23	78.1	78.8	79.9	79.4	78.7	77.8	78.8	80.0	0.78	0.99
去乙基莠去津	地表水	ND	ND	ND	ND	0.9	0.6	0.7	0.8	0.7	0.7	0.7	0.8	0.10	14
	工业废水	ND	ND	ND	ND	79.7	79.6	81.0	79.8	79.5	78.9	79.8	80.0	0.69	0.86
啶虫脒	地表水	ND	ND	ND	ND	0.84	0.78	0.79	0.78	0.83	0.82	0.81	0.80	0.027	3.3
	工业废水	ND	ND	ND	ND	77.9	77.8	79.5	79.0	77.7	77.0	78.2	80.0	0.92	1.2
西玛津	地表水	ND	ND	ND	ND	0.86	0.89	0.88	0.85	0.91	0.89	0.88	0.80	0.022	2.5
	工业废水	ND	ND	ND	ND	77.5	73.9	80.0	80.0	74.9	75.8	77.0	80.0	2.6	3.4
氰草津	地表水	ND	ND	ND	ND	0.78	0.74	0.72	0.73	0.75	0.81	0.76	0.80	0.034	4.5
	工业废水	ND	ND	ND	ND	85.0	85.0	87.0	87.0	84.1	84.3	85.4	80.0	1.3	1.5
噻草酮	地表水	ND	ND	ND	ND	0.8	0.8	0.7	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.041	5.2
	工业废水	ND	ND	ND	ND	79.1	79.3	80.2	80.4	78.8	78.3	79.4	80.0	0.81	1.0
2-氯-5-氯甲基吡啶	地表水	ND	ND	ND	ND	0.8	0.8	0.8	0.8	0.7	0.7	0.8	0.8	0.052	6.7

目标化合物名称	样品类型	实际样品测定值 (µg/L)			平均值 (µg/L)	实际样品加标后测定值 (µg/L)						平均值 (µg/L)	加标量 (µg/L)	标准偏差 (µg/L)	相对标准偏 差 (%)
		1	2	3		1	2	3	4	5	6				
	工业废水	38.5	34.9	35.4	36.3	99	101	102	99	103	94	100	80.0	3.2	3.2
莠去津	地表水	ND	ND	ND	ND	0.81	0.85	0.78	0.71	0.84	0.80	0.80	0.80	0.050	6.3
	工业废水	ND	ND	ND	ND	77.5	77.1	79.0	78.7	77.7	76.6	77.8	80.0	0.92	1.2
三唑醇	地表水	ND	ND	ND	ND	0.7	0.7	0.7	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.055	7.3
	工业废水	ND	ND	ND	ND	77.5	80.5	80.3	79.6	78.7	78.0	79.1	80.0	1.2	1.6
扑草净	地表水	ND	ND	ND	ND	0.80	0.75	0.81	0.78	0.87	0.90	0.82	0.80	0.056	6.9
	工业废水	ND	ND	ND	ND	80.0	80.6	86.9	82.6	82.0	84.5	82.8	80.0	2.6	3.1
三唑酮	地表水	ND	ND	ND	ND	0.7	0.7	0.8	0.8	0.8	0.7	0.8	0.8	0.055	7.3
	工业废水	ND	ND	ND	ND	82.3	82.6	83.1	82.6	81.8	78.4	81.8	80.0	1.7	2.1
腐霉利	地表水	ND	ND	ND	ND	0.8	0.8	0.9	0.8	0.8	0.7	0.8	0.8	0.063	7.9
	工业废水	ND	ND	ND	ND	62.0	66.9	75.7	74.5	69.7	71.6	70.1	80.0	5.1	7.2
咪鲜胺	地表水	ND	ND	ND	ND	0.6	0.6	0.7	0.7	0.8	0.7	0.7	0.8	0.075	11
	工业废水	ND	ND	ND	ND	70.7	62.1	73.2	72.6	65.4	68.9	68.8	80.0	4.3	6.3
氟虫腈	地表水	ND	ND	ND	ND	0.7	0.7	0.8	0.8	0.7	0.7	0.7	0.8	0.052	7.0
	工业废水	ND	ND	ND	ND	75.0	64.7	75.1	76.0	69.2	72.6	72.1	80.0	4.4	6.1

表 1-56 固相萃取法精密度数据表（实际样品加标）

验证单位：湖南省长沙生态环境监测中心

测试日期：_____ 2019.8 _____

目标化合物名称	样品类型	实际样品测定值 (µg/L)			平均值 (µg/L)	实际样品加标后测定值 (µg/L)						平均值 (µg/L)	加标量 (µg/L)	标准偏差 (µg/L)	相对标准偏 差 (%)
		1	2	3		1	2	3	4	5	6				
2-羟基莠去津	地表水	ND	ND	ND	ND	0.74	0.69	0.70	0.70	0.73	0.72	0.71	0.80	0.020	2.8
	工业废水	ND	ND	ND	ND	66.1	66.9	68.2	68.2	66.7	68.0	67.4	80.0	0.90	1.3
去异丙基莠去津	地表水	ND	ND	ND	ND	0.71	0.73	0.71	0.66	0.72	0.71	0.71	0.80	0.024	3.4
	工业废水	ND	ND	ND	ND	70.8	71.0	71.0	72.2	71.5	71.9	71.4	80.0	0.56	0.79
多菌灵	地表水	ND	ND	ND	ND	0.6	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.8	0.041	6.0
	工业废水	ND	ND	ND	ND	66.3	66.9	66.4	67.7	70.6	67.2	67.5	80.0	1.6	2.4
吡虫啉	地表水	ND	ND	ND	ND	0.72	0.66	0.69	0.67	0.72	0.69	0.69	0.80	0.025	3.6
	工业废水	0.28	0.25	0.23	0.25	71.2	71.7	71.7	72.7	72.0	72.2	71.9	80.0	0.51	0.71
去乙基莠去津	地表水	ND	ND	ND	ND	0.7	0.6	0.7	0.6	0.7	0.7	0.7	0.8	0.052	7.7
	工业废水	ND	ND	ND	ND	70.5	70.7	70.7	71.9	71.5	71.6	71.2	80.0	0.59	0.82
啶虫脒	地表水	ND	ND	ND	ND	0.73	0.70	0.71	0.68	0.72	0.72	0.71	0.80	0.018	2.5
	工业废水	ND	ND	ND	ND	70.2	70.4	70.5	71.6	70.8	71.2	70.8	80.0	0.53	0.75
西玛津	地表水	ND	ND	ND	ND	0.72	0.70	0.69	0.66	0.70	0.70	0.70	0.80	0.020	2.8
	工业废水	ND	ND	ND	ND	69.5	70.0	69.7	70.9	70.2	70.6	70.2	80.0	0.53	0.76
氰草津	地表水	ND	ND	ND	ND	0.77	0.71	0.73	0.73	0.72	0.70	0.73	0.80	0.024	3.3
	工业废水	ND	ND	ND	ND	70.6	71.3	71.5	72.3	71.7	72.1	71.6	80.0	0.61	0.85
噻草酮	地表水	ND	ND	ND	ND	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.8	0	0
	工业废水	ND	ND	ND	ND	70.1	70.5	69.9	71.8	70.5	71.5	70.7	80.0	0.77	1.1
2-氯-5-氯甲基吡啶	地表水	ND	ND	ND	ND	0.7	0.7	0.6	0.6	0.6	0.7	0.7	0.8	0.055	8.4

目标化合物名称	样品类型	实际样品测定值 (µg/L)			平均值 (µg/L)	实际样品加标后测定值 (µg/L)						平均值 (µg/L)	加标量 (µg/L)	标准偏差 (µg/L)	相对标准偏 差 (%)
		1	2	3		1	2	3	4	5	6				
	工业废水	42.2	37.2	36.7	38.7	98	99	99	98	103	95	98	80.0	2.6	2.6
莠去津	地表水	ND	ND	ND	ND	0.73	0.66	0.66	0.65	0.70	0.68	0.68	0.80	0.030	4.5
	工业废水	ND	ND	ND	ND	69.6	70.0	70.0	71.0	70.4	70.6	70.3	80.0	0.50	0.71
三唑醇	地表水	ND	ND	ND	ND	0.8	0.8	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.8	0.052	7.0
	工业废水	ND	ND	ND	ND	70.1	70.1	70.3	71.9	71.2	71.8	70.9	80.0	0.84	1.2
扑草净	地表水	ND	ND	ND	ND	0.69	0.69	0.77	0.64	0.69	0.69	0.70	0.80	0.042	6.0
	工业废水	ND	ND	ND	ND	68.5	69.2	69.0	70.2	69.7	69.8	69.4	80.0	0.62	0.89
三唑酮	地表水	ND	ND	ND	ND	0.7	0.7	0.6	0.7	0.7	0.6	0.7	0.8	0.052	7.7
	工业废水	ND	ND	ND	ND	69.5	70.3	69.9	71.2	71.0	70.8	70.5	80.0	0.67	0.94
腐霉利	地表水	ND	ND	ND	ND	0.9	0.8	0.9	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.052	6.2
	工业废水	ND	ND	ND	ND	71.1	56.5	70.5	73.3	63.5	68.9	67.3	80.0	6.2	9.3
咪鲜胺	地表水	ND	ND	ND	ND	0.6	0.7	0.6	0.7	0.7	0.7	0.7	0.8	0.052	7.7
	工业废水	ND	ND	ND	ND	66.3	59.0	66.9	67.3	62.2	66.0	64.6	80.0	3.3	5.1
氟虫腈	地表水	ND	ND	ND	ND	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.8	0	0
	工业废水	ND	ND	ND	ND	68.3	60.4	68.1	69.9	64.7	67.6	66.5	80.0	3.4	5.2

表 1-57 固相萃取法精密度数据表（实际样品加标）

验证单位：湖南省湘潭生态环境监测中心

测试日期：2020.7

目标化合物名称	样品类型	实际样品测定值 (µg/L)			平均值 (µg/L)	实际样品加标后测定值 (µg/L)						平均值 (µg/L)	加标量 (µg/L)	标准偏差 (µg/L)	相对标准偏 差 (%)
		1	2	3		1	2	3	4	5	6				
2-羟基莠去津	地表水	ND	ND	ND	ND	0.66	0.66	0.66	0.67	0.71	0.70	0.68	0.80	0.023	3.3
	工业废水	ND	ND	ND	ND	62.9	59.5	64.3	60.6	61.4	59.5	61.4	80.0	1.9	3.1
去异丙基莠去津	地表水	ND	ND	ND	ND	0.69	0.70	0.71	0.68	0.72	0.73	0.71	0.80	0.019	2.7
	工业废水	ND	ND	ND	ND	74.6	75.6	75.0	75.6	73.7	74.7	74.9	80.0	0.71	0.95
多菌灵	地表水	ND	ND	ND	ND	0.7	0.7	0.6	0.7	0.7	0.7	0.7	0.8	0.041	6.0
	工业废水	ND	ND	ND	ND	71.1	67.6	72.3	73.1	64.0	71.8	70.0	80.0	3.5	5.0
吡虫啉	地表水	ND	ND	ND	ND	0.70	0.67	0.68	0.66	0.70	0.73	0.69	0.80	0.025	3.7
	工业废水	0.18	0.25	0.12	0.18	73.8	74.0	74.1	74.3	72.4	73.7	73.7	80.0	0.68	0.92
去乙基莠去津	地表水	ND	ND	ND	ND	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.8	0	0
	工业废水	ND	ND	ND	ND	74.4	75.1	74.6	75.5	73.9	74.8	74.7	80.0	0.56	0.74
啶虫脒	地表水	ND	ND	ND	ND	0.69	0.67	0.69	0.66	0.71	0.69	0.69	0.80	0.018	2.6
	工业废水	ND	ND	ND	ND	73.4	73.7	73.2	74.1	72.6	73.5	73.4	80.0	0.50	0.69
西玛津	地表水	ND	ND	ND	ND	0.67	0.64	0.68	0.67	0.67	0.69	0.67	0.80	0.017	2.5
	工业废水	ND	ND	ND	ND	72.9	73.5	73.6	74.3	72.8	73.1	73.4	80.0	0.56	0.76
氰草津	地表水	ND	ND	ND	ND	0.76	0.73	0.76	0.71	0.67	0.72	0.73	0.80	0.034	4.7
	工业废水	ND	ND	ND	ND	75.3	77.2	77.3	78.3	76.7	78.3	77.2	80.0	1.1	1.5
噻草酮	地表水	ND	ND	ND	ND	0.7	0.7	0.7	0.6	0.7	0.7	0.7	0.8	0.041	6.0
	工业废水	ND	ND	ND	ND	73.8	74.4	74.3	75.0	73.0	74.3	74.1	80.0	0.67	0.91
2-氯-5-氯甲基吡啶	地表水	ND	ND	ND	ND	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.7	0.6	0.8	0.041	6.6

目标化合物名称	样品类型	实际样品测定值 (µg/L)			平均值 (µg/L)	实际样品加标后测定值 (µg/L)						平均值 (µg/L)	加标量 (µg/L)	标准偏差 (µg/L)	相对标准偏 差 (%)
		1	2	3		1	2	3	4	5	6				
	工业废水	35.7	32.8	33.2	33.9	96	99	99	97	102	93	98	80.0	3.1	3.2
莠去津	地表水	ND	ND	ND	ND	0.69	0.67	0.68	0.67	0.70	0.71	0.69	0.80	0.016	2.4
	工业废水	ND	ND	ND	ND	73.4	74.1	73.8	74.4	72.9	73.7	73.7	80.0	0.53	0.71
三唑醇	地表水	ND	ND	ND	ND	1.0	0.9	0.9	0.9	1.0	0.9	0.9	0.8	0.052	5.5
	工业废水	ND	ND	ND	ND	73.1	74.3	74.0	75.0	73.2	73.9	73.9	80.0	0.71	0.96
扑草净	地表水	ND	ND	ND	ND	0.66	0.64	0.64	0.63	0.66	0.67	0.65	0.80	0.015	2.4
	工业废水	ND	ND	ND	ND	71.8	72.9	72.5	72.8	71.5	72.3	72.3	80.0	0.55	0.77
三唑酮	地表水	ND	ND	ND	ND	0.8	0.7	0.7	0.9	0.9	0.9	0.8	0.8	0.098	12
	工业废水	ND	ND	ND	ND	70.7	75.0	74.5	74.5	73.3	74.1	73.7	80.0	1.6	2.1
腐霉利	地表水	ND	ND	ND	ND	0.7	0.8	0.6	0.7	0.7	0.8	0.7	0.8	0.075	11
	工业废水	ND	ND	ND	ND	64.8	61.1	74.9	75.4	66.0	70.7	68.8	80.0	5.8	8.4
咪鲜胺	地表水	ND	ND	ND	ND	0.8	0.8	0.8	0.9	1.0	0.8	0.8	0.8	0.084	9.8
	工业废水	ND	ND	ND	ND	70.9	63.3	68.9	70.4	64.6	68.5	67.8	80.0	3.1	4.6
氟虫腓	地表水	ND	ND	ND	ND	0.7	0.7	0.7	0.6	0.8	0.6	0.7	0.8	0.075	11
	工业废水	ND	ND	ND	ND	69.6	60.0	63.6	67.6	62.6	65.3	64.8	80.0	3.5	5.4

1.4 方法正确度测试数据

1.4.1 直接进样法标准样品正确度测试数据

表 1-58 直接进样法正确度数据表

验证单位：国家环境分析测试中心

测试日期：2019.12

目标化合物名称	浓度 (mg/L)	测定值 (mg/L)						平均值 (mg/L)	相对误差 (%)
		1	2	3	4	5	6		
2-羟基莠去津	0.040	0.041	0.044	0.042	0.045	0.045	0.044	0.044	10
	0.400	0.394	0.393	0.402	0.396	0.395	0.408	0.398	-0.50
	4.00	3.90	3.90	3.92	3.91	3.91	3.90	3.91	-2.3
去异丙基莠去津	0.040	0.038	0.037	0.037	0.038	0.036	0.040	0.038	-5.0
	0.400	0.403	0.399	0.398	0.400	0.411	0.415	0.404	1.0
	4.00	4.13	4.14	4.16	4.16	4.14	4.14	4.15	3.8
多菌灵	0.040	0.039	0.041	0.039	0.040	0.040	0.040	0.040	0
	0.400	0.380	0.388	0.391	0.391	0.393	0.393	0.389	-2.8
	4.00	3.90	3.90	3.92	3.91	3.90	3.90	3.91	-2.3
吡虫啉	0.040	0.035	0.036	0.035	0.035	0.035	0.035	0.035	-13
	0.400	0.393	0.394	0.394	0.393	0.392	0.394	0.393	-1.8
	4.00	3.89	3.88	3.91	3.90	3.90	3.90	3.90	-2.5
去乙基莠去津	0.040	0.034	0.034	0.038	0.042	0.035	0.040	0.037	-7.5
	0.400	0.402	0.404	0.403	0.403	0.403	0.403	0.403	0.75
	4.00	4.18	4.18	4.20	4.19	4.17	4.19	4.19	4.8
啶虫脒	0.040	0.037	0.038	0.037	0.038	0.037	0.037	0.037	-7.5
	0.400	0.390	0.390	0.391	0.389	0.388	0.392	0.390	-2.5
	4.00	3.93	3.90	3.92	3.91	3.90	3.89	3.91	-2.3
西玛津	0.040	0.036	0.035	0.035	0.035	0.034	0.035	0.035	-13
	0.400	0.400	0.394	0.391	0.394	0.394	0.394	0.395	-1.3
	4.00	3.95	3.95	4.00	3.99	4.01	4.02	3.99	-0.25
氰草津	0.040	0.040	0.039	0.037	0.038	0.039	0.037	0.038	-5.0
	0.400	0.393	0.396	0.393	0.397	0.399	0.401	0.397	-0.75
	4.00	3.92	3.92	3.98	3.98	3.99	3.99	3.96	-1.0
噻草酮	0.040	0.035	0.036	0.035	0.035	0.035	0.035	0.035	-13
	0.400	0.392	0.393	0.393	0.392	0.393	0.393	0.393	-1.8
	4.00	3.87	3.94	3.89	3.88	3.87	3.86	3.89	-2.8
2-氯-5-氯甲基吡啶	0.040	0.036	0.037	0.039	0.037	0.040	0.037	0.038	-5.0
	0.400	0.402	0.403	0.402	0.404	0.403	0.404	0.403	0.75
	4.00	3.93	3.93	4.31	4.30	4.31	4.85	4.27	6.7
莠去津	0.040	0.039	0.039	0.038	0.039	0.040	0.039	0.039	-2.5
	0.400	0.389	0.388	0.389	0.390	0.390	0.388	0.389	-2.8
	4.00	3.89	3.88	3.91	3.90	3.95	3.95	3.91	-2.3

目标化合物名称	浓度 (mg/L)	测定值 (mg/L)						平均值 (mg/L)	相对误差 (%)
		1	2	3	4	5	6		
三唑醇	0.040	0.042	0.035	0.037	0.038	0.040	0.042	0.039	-2.5
	0.400	0.396	0.399	0.394	0.387	0.399	0.396	0.395	-1.3
	4.00	3.85	3.86	3.89	3.88	3.86	3.89	3.87	-3.3
扑草净	0.040	0.041	0.040	0.039	0.039	0.040	0.041	0.040	0
	0.400	0.385	0.386	0.389	0.389	0.391	0.390	0.388	-3.0
	4.00	3.88	3.87	3.90	3.89	3.90	3.88	3.89	-2.8
三唑酮	0.040	0.046	0.038	0.038	0.040	0.039	0.039	0.040	0
	0.400	0.384	0.388	0.385	0.388	0.393	0.391	0.388	-3.0
	4.00	3.81	3.83	3.86	3.86	3.85	3.85	3.84	-4.0
咪鲜胺	0.040	0.031*	0.037	0.039	0.038	0.038	0.039	0.038	-5.0
	0.400	0.343	0.355	0.384	0.372	0.372	0.375	0.367	-8.3
	4.00	3.86	3.88	3.91	3.89	3.88	3.88	3.88	-3.0
氟虫腓	0.040	0.043	0.047	0.047	0.044	0.047	0.047	0.046	15
	0.400	0.343	0.355	0.367	0.361	0.371	0.379	0.363	-9.3
	4.00	3.73	3.80	3.84	3.83	3.82	3.84	3.81	-4.8

*表示采用 Grube 法确定的异常数据, 不作统计。

表 1-59 直接进样法正确度数据表

验证单位: 河南省生态环境监测中心

测试日期: 2019.11

目标化合物名称	加标浓度 (mg/L)	测定值 (mg/L)						平均值 (mg/L)	相对误差 (%)
		1	2	3	4	5	6		
2-羟基莠去津	0.040	0.039	0.039	0.039	0.039	0.039	0.040	0.039	-2.5
	0.400	0.392	0.391	0.386	0.386	0.390	0.389	0.389	-2.8
	4.00	3.82	3.82	4.00	4.02	3.81	4.00	3.91	-2.3
去异丙基莠去津	0.040	0.050	0.046	0.041	0.045	0.044	0.048	0.046	15
	0.400	0.397	0.390	0.393	0.396	0.393	0.397	0.394	-1.5
	4.00	4.31	4.34	4.32	4.33	4.32	4.32	4.32	8.0
多菌灵	0.040	0.034	0.039	0.039	0.031	0.033	0.035	0.035	-13
	0.400	0.397	0.394	0.402	0.406	0.401	0.428	0.405	1.3
	4.00	4.04	4.09	4.10	4.11	4.09	4.17	4.10	2.5
吡虫啉	0.040	0.038	0.037	0.031	0.044	0.041	0.048	0.040	0
	0.400	0.359	0.390	0.355	0.349	0.383	0.374	0.368	-8.0
	4.00	4.01	4.06	4.07	4.07	4.08	4.16	4.08	2.0
去乙基莠去津	0.040	0.034	0.036	0.040	0.044	0.042	0.042	0.040	0
	0.400	0.441	0.455	0.441	0.441	0.435	0.430	0.441	10
	4.00	4.10	4.12	4.13	4.14	4.13	4.16	4.13	3.3
啶虫脒	0.040	0.039	0.038	0.039	0.039	0.038	0.038	0.039	-2.5
	0.400	0.402	0.405	0.401	0.402	0.402	0.401	0.402	0.50

目标化合物名称	加标浓度 (mg/L)	测定值 (mg/L)						平均值 (mg/L)	相对误差 (%)
		1	2	3	4	5	6		
	4.00	4.15	4.15	4.15	4.15	4.16	4.15	4.15	3.8
西玛津	0.040	0.039	0.048	0.040	0.040	0.050	0.041	0.043	7.5
	0.400	0.408	0.450	0.450	0.451	0.443	0.444	0.441	10
	4.00	4.14	4.15	4.15	4.21	4.21	4.20	4.18	4.5
氰草津	0.040	0.044	0.043	0.048	0.045	0.045	0.040	0.044	10
	0.400	0.496	0.455	0.457	0.442	0.452	0.448	0.458	15
	4.00	4.13	4.13	4.14	4.21	4.21	4.21	4.17	4.3
噻草酮	0.040	0.040	0.039	0.040	0.039	0.039	0.040	0.040	0
	0.400	0.408	0.409	0.408	0.410	0.409	0.409	0.409	2.2
	4.00	4.12	4.18	4.12	4.13	4.14	4.13	4.14	3.5
2-氯-5-氯甲基吡啶	0.040	0.040	0.040	0.038	0.039	0.040	0.039	0.039	-2.5
	0.400	0.358	0.372	0.365	0.364	0.360	0.360	0.363	-9.3
	4.00	4.10	4.10	4.09	4.17	4.19	4.26	4.15	3.8
莠去津	0.040	0.045	0.045	0.035	0.038	0.033	0.038	0.039	-2.5
	0.400	0.391	0.389	0.401	0.448	0.437	0.437	0.417	4.2
	4.00	4.17	4.18	4.18	4.18	4.18	4.21	4.18	4.5
三唑醇	0.040	0.042	0.044	0.040	0.043	0.044	0.044	0.043	7.5
	0.400	0.354	0.361	0.474	0.473	0.472	0.488	0.437	9.2
	4.00	4.40	4.43	4.43	4.42	4.42	4.49	4.43	11
扑草净	0.040	0.043	0.042	0.031	0.038	0.035	0.038	0.038	-5.0
	0.400	0.413	0.444	0.447	0.447	0.446	0.447	0.441	10
	4.00	4.23	4.25	4.24	4.24	4.23	4.27	4.24	6.0
三唑酮	0.040	0.040	0.042	0.041	0.042	0.042	0.042	0.042	5.0
	0.400	0.347*	0.471	0.471	0.474	0.481	0.481	0.476	19
	4.00	4.33	4.37	4.37	4.36	4.38	4.48	4.38	9.5
咪鲜胺	0.040	0.033	0.031	0.040	0.039	0.039	0.032	0.036	-10
	0.400	0.447	0.480	0.486	0.472	0.486	0.494	0.478	20
	4.00	4.18	4.27	4.14	4.12	4.11	4.13	4.16	4.0
氟虫腓	0.040	0.039	0.035	0.035	0.044	0.035	0.036	0.037	-7.5
	0.400	0.425	0.468	0.463	0.453	0.413	0.484	0.451	13
	4.00	4.22	4.17	4.20	4.19	4.17	4.19	4.19	4.8

*表示采用 Grube 法确定的异常数据, 不作统计。

表 1-60 直接进样法正确度数据表

验证单位: 珠江流域生态环境监测与科学研究中心

测试日期: 2019.12

目标化合物名称	加标浓度 (mg/L)	测定值 (mg/L)						平均值 (mg/L)	相对误差 (%)
		1	2	3	4	5	6		
2-羟基莠去	0.040	0.038	0.041	0.040	0.040	0.040	0.040	0.040	0

目标化合物名称	加标浓度 (mg/L)	测定值 (mg/L)						平均值 (mg/L)	相对误差 (%)
		1	2	3	4	5	6		
津	0.400	0.398	0.400	0.397	0.402	0.400	0.397	0.399	-0.25
	4.00	3.98	3.97	3.98	3.97	3.97	3.98	3.98	-0.50
去异丙基莠去津	0.040	0.039	0.039	0.039	0.039	0.039	0.040	0.039	-2.5
	0.400	0.404	0.404	0.404	0.403	0.404	0.404	0.404	1.0
	4.00	3.97	3.97	3.96	3.97	3.96	3.96	3.97	-0.75
多菌灵	0.040	0.042	0.045	0.043	0.042	0.042	0.042	0.043	7.5
	0.400	0.404	0.405	0.403	0.406	0.404	0.403	0.404	1.0
	4.00	3.98	3.97	3.97	3.97	3.97	3.87	3.96	-1.0
吡虫啉	0.040	0.039	0.039	0.040	0.040	0.040	0.040	0.040	0
	0.400	0.403	0.405	0.406	0.403	0.404	0.405	0.404	1.0
	4.00	3.98	3.97	3.97	3.97	3.97	3.97	3.97	-0.75
去乙基莠去津	0.040	0.045	0.045	0.045	0.045	0.045	0.045	0.045	13
	0.400	0.393	0.392	0.393	0.393	0.392	0.391	0.392	-2.0
	4.00	3.79	3.79	3.78	3.78	3.78	3.78	3.78	-5.5
啶虫脒	0.040	0.040	0.040	0.041	0.041	0.041	0.041	0.041	2.5
	0.400	0.400	0.401	0.406	0.400	0.406	0.406	0.403	0.75
	4.00	4.00	3.95	3.96	3.95	3.96	3.97	3.97	-0.75
西玛津	0.040	0.047	0.049	0.042	0.048	0.049	0.049	0.047	18
	0.400	0.400	0.400	0.400	0.401	0.400	0.400	0.400	0
	4.00	3.97	3.97	3.97	3.97	3.96	3.96	3.97	-0.75
氰草津	0.040	0.041	0.039	0.049	0.042	0.040	0.039	0.042	5.0
	0.400	0.407	0.408	0.404	0.406	0.406	0.402	0.406	1.5
	4.00	3.91	3.91	3.89	3.91	3.88	3.87	3.90	-2.5
噻草酮	0.040	0.039	0.039	0.039	0.040	0.040	0.040	0.040	0
	0.400	0.402	0.404	0.403	0.402	0.402	0.402	0.403	0.75
	4.00	3.95	3.95	3.94	3.95	3.94	3.93	3.94	-1.5
2-氯-5-氯甲基吡啶	0.040	0.047	0.051	0.045	0.051	0.050	0.047	0.049	23
	0.400	0.444	0.448	0.448	0.453	0.453	0.460	0.451	13
	4.00	3.89	3.91	3.90	3.92	3.92	3.90	3.91	-2.3
莠去津	0.040	0.042	0.041	0.042	0.042	0.042	0.042	0.042	5.0
	0.400	0.398	0.400	0.400	0.400	0.399	0.399	0.399	-0.25
	4.00	3.92	3.92	3.92	3.93	3.92	3.91	3.92	-2.0
三唑醇	0.040	0.050	0.047	0.049	0.049	0.048	0.047	0.048	20
	0.400	0.391	0.398	0.399	0.398	0.395	0.399	0.397	-0.75
	4.00	3.95	3.91	3.96	3.97	3.92	3.96	3.95	-1.3
扑草净	0.040	0.043	0.042	0.042	0.042	0.042	0.042	0.042	5.0
	0.400	0.396	0.398	0.397	0.397	0.395	0.397	0.397	-0.75
	4.00	3.96	3.96	3.96	3.96	3.97	3.96	3.96	-1.0
三唑酮	0.040	0.040	0.040	0.039	0.040	0.040	0.039	0.040	0
	0.400	0.396	0.397	0.394	0.403	0.397	0.401	0.398	-0.50
	4.00	3.89	3.93	3.93	3.96	3.96	3.94	3.94	-1.5

目标化合物名称	加标浓度 (mg/L)	测定值 (mg/L)						平均值 (mg/L)	相对误差 (%)
		1	2	3	4	5	6		
咪鲜胺	0.040	0.048	0.045	0.044	0.045	0.044	0.043	0.045	13
	0.400	0.354	0.369	0.375	0.376	0.368	0.371	0.369	-7.8
	4.00	3.90	3.90	3.92	3.91	3.93	3.91	3.91	-2.3
氟虫腓	0.040	0.042	0.044	0.046	0.043	0.043	0.043	0.044	10
	0.400	0.362	0.378	0.386	0.373	0.369	0.386	0.376	-6.0
	4.00	3.83	3.84	3.90	3.89	3.93	3.90	3.88	-3.0

表 1-61 直接进样法正确度数据表

验证单位：湖南省环境保护科学研究院

测试日期：2020.11

目标化合物名称	加标浓度 (mg/L)	测定值 (mg/L)						平均值 (mg/L)	相对误差 (%)
		1	2	3	4	5	6		
2-羟基莠去津	0.040	0.041	0.042	0.042	0.042	0.041	0.041	0.042	5.0
	0.400	0.409	0.408	0.407	0.408	0.408	0.411	0.409	2.2
	4.00	3.99	3.99	3.99	3.99	3.99	3.99	3.99	-0.25
去异丙基莠去津	0.040	0.043	0.044	0.042	0.042	0.043	0.043	0.043	7.5
	0.400	0.431	0.432	0.431	0.435	0.434	0.434	0.433	8.2
	4.00	4.29	4.31	4.30	4.30	4.29	4.29	4.30	7.5
多菌灵	0.040	0.044	0.043	0.045	0.045	0.044	0.044	0.044	10
	0.400	0.443	0.443	0.437	0.438	0.440	0.442	0.441	10
	4.00	4.31	4.31	4.31	4.31	4.31	4.32	4.31	7.7
吡虫啉	0.040	0.045	0.044	0.043	0.043	0.044	0.044	0.044	10
	0.400	0.433	0.431	0.434	0.432	0.432	0.432	0.432	8.0
	4.00	4.32	4.33	4.32	4.33	4.32	4.33	4.33	8.3
去乙基莠去津	0.040	0.043	0.043	0.044	0.043	0.044	0.044	0.044	10
	0.400	0.423	0.425	0.427	0.430	0.429	0.426	0.427	6.7
	4.00	4.42	4.45	4.44	4.43	4.43	4.47	4.44	11
啶虫脒	0.040	0.043	0.044	0.045	0.044	0.045	0.044	0.044	10
	0.400	0.434	0.433	0.433	0.434	0.433	0.431	0.433	8.2
	4.00	4.32	4.32	4.32	4.32	4.32	4.32	4.32	8.0
西玛津	0.040	0.046	0.045	0.046	0.047	0.047	0.043	0.046	15
	0.400	0.434	0.432	0.432	0.433	0.432	0.431	0.432	8.0
	4.00	4.31	4.30	4.31	4.30	4.30	4.31	4.31	7.7
氰草津	0.040	0.045	0.044	0.045	0.045	0.044	0.043	0.044	10
	0.400	0.421	0.428	0.427	0.428	0.427	0.424	0.426	6.5
	4.00	4.25	4.25	4.26	4.24	4.23	4.23	4.24	6.0
噻草酮	0.040	0.044	0.044	0.045	0.043	0.047	0.044	0.045	13
	0.400	0.431	0.431	0.427	0.427	0.432	0.433	0.430	7.5
	4.00	4.29	4.29	4.29	4.29	4.28	4.28	4.29	7.3

目标化合物名称	加标浓度 (mg/L)	测定值 (mg/L)						平均值 (mg/L)	相对误差 (%)
		1	2	3	4	5	6		
2-氯-5-氯甲基吡啶	0.040	0.031	0.029	0.029	0.028	0.029	0.028	0.029	-28
	0.400	0.379*	0.449	0.449	0.456	0.456	0.456	0.453	13
	4.00	4.23	4.24	4.23	4.23	4.23	4.22	4.23	5.8
莠去津	0.040	0.040	0.040	0.041	0.040	0.040	0.041	0.040	0
	0.400	0.433	0.433	0.431	0.433	0.433	0.434	0.433	8.2
	4.00	4.31	4.31	4.32	4.32	4.32	4.32	4.32	8.0
三唑醇	0.040	0.038	0.050	0.042	0.039	0.040	0.036	0.041	2.5
	0.400	0.422	0.416	0.424	0.442	0.422	0.426	0.425	6.2
	4.00	4.26	4.30	4.31	4.31	4.33	4.33	4.31	7.7
扑草净	0.040	0.041	0.042	0.040	0.040	0.040	0.042	0.041	2.5
	0.400	0.429	0.429	0.429	0.430	0.426	0.430	0.429	7.2
	4.00	4.30	4.30	4.30	4.30	4.30	4.31	4.30	7.5
三唑酮	0.040	0.038	0.045	0.039	0.041	0.041	0.041	0.041	2.5
	0.400	0.438	0.438	0.428	0.491	0.477	0.458	0.455	14
	4.00	4.25	4.24	4.22	4.26	4.26	4.27	4.25	6.3
咪鲜胺	0.040	0.035	0.039	0.039	0.038	0.039	0.040	0.038	-5.0
	0.400	0.400	0.433	0.433	0.439	0.434	0.416	0.426	6.5
	4.00	4.27	4.28	4.28	4.28	4.30	4.30	4.29	7.3
氟虫腓	0.040	0.045	0.050	0.047	0.049	0.047	0.050	0.048	20
	0.400	0.424	0.453	0.447	0.463	0.440	0.452	0.447	12
	4.00	4.17	4.21	4.20	4.23	4.26	4.24	4.22	5.5

*表示采用 Grube 法确定的异常数据，不作统计。

表 1-62 直接进样法正确度数据表

验证单位：湖南省长沙生态环境监测中心

测试日期：2019.8

目标化合物名称	加标浓度 (mg/L)	测定值 (mg/L)						平均值 (mg/L)	相对误差 (%)
		1	2	3	4	5	6		
2-羟基莠去津	0.040	0.036	0.036	0.037	0.037	0.036	0.037	0.037	-7.5
	0.400	0.387	0.388	0.388	0.388	0.388	0.39	0.388	-3.0
	4.00	4.12	4.09	4.09	4.09	4.09	4.12	4.10	2.5
去异丙基莠去津	0.040	0.038	0.038	0.038	0.037	0.037	0.037	0.038	-5.0
	0.400	0.39	0.391	0.391	0.391	0.392	0.391	0.391	-2.3
	4.00	3.99	3.96	3.97	3.97	3.96	3.96	3.97	-0.75
多菌灵	0.040	0.040	0.040	0.040	0.039	0.041	0.039	0.040	0
	0.400	0.36	0.361	0.362	0.363	0.363	0.364	0.362	-9.5
	4.00	4.04	4.04	4.04	4.05	4.04	4.05	4.04	1.0
吡虫啉	0.040	0.037	0.038	0.038	0.037	0.037	0.037	0.037	-7.5
	0.400	0.396	0.395	0.396	0.397	0.397	0.397	0.396	-1.0

目标化合物名称	加标浓度 (mg/L)	测定值 (mg/L)						平均值 (mg/L)	相对误差 (%)
		1	2	3	4	5	6		
	4.00	4.02	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	0
去乙基莠去津	0.040	0.039	0.038	0.039	0.039	0.039	0.039	0.039	-2.5
	0.400	0.389	0.39	0.39	0.391	0.39	0.391	0.390	-2.5
	4.00	3.99	3.97	3.98	3.98	3.96	3.96	3.97	-0.75
啶虫脒	0.040	0.038	0.038	0.038	0.038	0.038	0.038	0.038	-5.0
	0.400	0.387	0.388	0.387	0.388	0.389	0.387	0.388	-3.0
	4.00	4.04	4.03	4.04	4.04	4.03	4.04	4.04	1.0
西玛津	0.040	0.038	0.038	0.037	0.038	0.038	0.038	0.038	-5.0
	0.400	0.388	0.389	0.388	0.389	0.39	0.389	0.389	-2.8
	4.00	4.00	3.98	3.99	3.99	3.98	3.98	3.99	-0.25
氰草津	0.040	0.037	0.037	0.037	0.037	0.037	0.038	0.037	-7.5
	0.400	0.392	0.392	0.392	0.394	0.393	0.393	0.393	-1.8
	4.00	3.84	3.79	3.81	3.81	3.79	3.76	3.80	-5.0
噻草酮	0.040	0.037	0.037	0.038	0.038	0.038	0.038	0.038	-5.0
	0.400	0.382	0.385	0.383	0.385	0.384	0.384	0.384	-4.0
	4.00	3.93	3.89	3.91	3.91	3.90	3.88	3.90	-2.5
2-氯-5-氯甲基吡啶	0.040	0.037	0.037	0.037	0.036	0.036	0.036	0.037	-7.5
	0.400	0.366	0.365	0.36	0.364	0.363	0.362	0.363	-9.3
	4.00	3.86	3.84	3.85	3.84	3.82	3.83	3.84	-4.0
莠去津	0.040	0.045	0.044	0.043	0.045	0.043	0.040	0.043	7.5
	0.400	0.392	0.389	0.386	0.388	0.387	0.386	0.388	-3.0
	4.00	3.98	3.97	3.99	3.98	3.97	3.97	3.98	-0.50
三唑醇	0.040	0.040	0.038	0.038	0.038	0.039	0.038	0.039	-2.5
	0.400	0.385	0.377	0.378	0.39	0.385	0.381	0.383	-4.3
	4.00	4.01	4.02	4.02	4.02	4.01	4.02	4.02	0.50
扑草净	0.040	0.037	0.037	0.038	0.038	0.038	0.038	0.038	-5.0
	0.400	0.382	0.385	0.382	0.387	0.388	0.388	0.385	-3.8
	4.00	4.01	4.01	4.01	4.01	4.00	4.01	4.01	0.25
三唑酮	0.040	0.028	0.028	0.028	0.029	0.028	0.028	0.028	-30
	0.400	0.378	0.382	0.377	0.384	0.384	0.382	0.381	-4.8
	4.00	3.93	3.95	3.96	3.96	3.94	3.96	3.95	-1.3
咪鲜胺	0.040	0.028	0.031	0.031	0.030	0.029	0.032	0.030	-25
	0.400	0.357	0.368	0.371	0.378	0.382	0.370	0.371	-7.3
	4.00	3.98	4.00	4.00	3.99	3.99	4.01	4.00	0
氟虫腓	0.040	0.036	0.038	0.038	0.036	0.037	0.037	0.037	-7.5
	0.400	0.384	0.381	0.383	0.394	0.397	0.383	0.387	-3.3
	4.00	3.94	3.98	4.00	4.00	3.97	4.02	3.99	-0.25

表 1-63 直接进样法正确度数据表

验证单位：湖南省湘潭生态环境监测中心

测试日期：2020.7

目标化合物名称	加标浓度 (mg/L)	测定值 (mg/L)						平均值 (mg/L)	相对误差 (%)
		1	2	3	4	5	6		
2-羟基莠去津	0.040	0.038	0.040	0.039	0.040	0.040	0.040	0.040	0
	0.400	0.413	0.412	0.412	0.413	0.413	0.415	0.413	3.2
	4.00	3.91	3.90	3.90	3.90	3.90	3.90	3.90	-2.5
去异丙基莠去津	0.040	0.034	0.035	0.034	0.035	0.035	0.035	0.035	-13
	0.400	0.357	0.357	0.356	0.357	0.355	0.356	0.356	-11
	4.00	3.52	3.51	3.50	3.50	3.50	3.50	3.51	-12
多菌灵	0.040	0.035	0.035	0.036	0.035	0.035	0.035	0.035	-13
	0.400	0.359	0.360	0.360	0.360	0.360	0.360	0.360	-10
	4.00	3.51	3.51	3.51	3.50	3.50	3.50	3.51	-12
吡虫啉	0.040	0.035	0.034	0.035	0.035	0.035	0.035	0.035	-13
	0.400	0.356	0.352	0.354	0.355	0.353	0.352	0.354	-12
	4.00	3.52	3.51	3.51	3.51	3.51	3.51	3.51	-12
去乙基莠去津	0.040	0.035	0.035	0.034	0.036	0.035	0.036	0.035	-13
	0.400	0.353	0.354	0.354	0.353	0.355	0.355	0.354	-12
	4.00	3.52	3.52	3.51	3.51	3.51	3.51	3.51	-12
啶虫脒	0.040	0.034	0.035	0.035	0.035	0.036	0.035	0.035	-13
	0.400	0.353	0.354	0.354	0.354	0.355	0.354	0.354	-12
	4.00	3.53	3.52	3.52	3.52	3.52	3.52	3.52	-12
西玛津	0.040	0.035	0.035	0.035	0.035	0.035	0.035	0.035	-13
	0.400	0.353	0.353	0.352	0.352	0.352	0.353	0.353	-12
	4.00	3.52	3.51	3.51	3.51	3.51	3.50	3.51	-12
氰草津	0.040	0.035	0.035	0.035	0.035	0.035	0.035	0.035	-13
	0.400	0.352	0.352	0.354	0.352	0.355	0.354	0.353	-12
	4.00	3.48	3.47	3.43	3.44	3.44	3.44	3.45	-14
噻草酮	0.040	0.035	0.036	0.033	0.035	0.034	0.036	0.035	-13
	0.400	0.353	0.354	0.355	0.354	0.354	0.354	0.354	-12
	4.00	3.51	3.50	3.48	3.48	3.48	3.48	3.49	-13
2-氯-5-氯甲基吡啶	0.040	0.042	0.033	0.038	0.036	0.036	0.038	0.037	-7.5
	0.400	0.349	0.360	0.354	0.339	0.342	0.340	0.347	-13
	4.00	3.50	3.47	3.46	3.46	3.46	3.45	3.47	-13
莠去津	0.040	0.035	0.035	0.035	0.035	0.035	0.035	0.035	-13
	0.400	0.353	0.353	0.352	0.353	0.353	0.353	0.353	-12
	4.00	3.51	3.50	3.49	3.49	3.50	3.49	3.50	-13
三唑醇	0.040	0.032	0.034	0.034	0.032	0.032	0.032	0.033	-18
	0.400	0.346	0.352	0.350	0.353	0.354	0.353	0.351	-12
	4.00	3.52	3.51	3.51	3.52	3.51	3.51	3.51	-12
扑草净	0.040	0.034	0.035	0.035	0.035	0.035	0.035	0.035	-13

目标化合物 名称	加标浓度 (mg/L)	测定值 (mg/L)						平均值 (mg/L)	相对误差 (%)
		1	2	3	4	5	6		
	0.400	0.350	0.353	0.353	0.353	0.354	0.354	0.353	-12
	4.00	3.51	3.49	3.50	3.49	3.50	3.49	3.50	-13
三唑酮	0.040	0.035	0.035	0.034	0.035	0.034	0.032	0.034	-15
	0.400	0.337	0.346	0.345	0.345	0.351	0.354	0.346	-14
	4.00	3.48	3.46	3.45	3.46	3.46	3.46	3.46	-14
咪鲜胺	0.040	0.028	0.031	0.030	0.032	0.033	0.033	0.031	-23
	0.400	0.325	0.337	0.341	0.340	0.341	0.348	0.339	-15
	4.00	3.47	3.40	3.42	3.44	3.42	3.41	3.43	-14
氟虫腈	0.040	0.032	0.031	0.040	0.038	0.036	0.036	0.036	-10
	0.400	0.328	0.345	0.345	0.339	0.348	0.351	0.343	-14
	4.00	3.46	3.43	3.43	3.45	3.42	3.42	3.44	-14

1.4.2 直接进样法实际样品加标正确度测试数据

表 1-64 直接进样法正确度数据表（工业废水实际样品加标）

验证单位：国家环境分析测试中心

测试日期：2019.12

目标化合物名称	实际样品测定值 (mg/L)			平均值 (mg/L)	实际样品加标后测定值 (mg/L)						平均值 (mg/L)	加标量 (mg/L)	加标回收率 (%)
	1	2	3		1	2	3	4	5	6			
2-羟基莠去津	ND	ND	ND	ND	2.00	2.00	2.06	2.00	2.00	1.99	2.01	2.00	100
去异丙基莠去津	ND	ND	ND	ND	2.00	1.99	1.99	1.99	1.99	2.00	1.99	2.00	100
多菌灵	ND	ND	ND	ND	1.98	1.97	1.97	1.97	1.97	1.98	1.97	2.00	98.6
吡虫啉	0.018	0.018	0.018	0.018	2.01	2.00	2.00	2.01	2.01	2.01	2.01	2.00	99.4
去乙基莠去津	ND	ND	ND	ND	2.03	2.03	2.03	2.03	2.03	2.03	2.03	2.00	101
啶虫脒	ND	ND	ND	ND	1.99	2.01	2.02	2.03	2.00	1.98	2.01	2.00	100
西玛津	ND	ND	ND	ND	2.09	2.09	2.10	2.09	2.09	2.09	2.09	2.00	105
氰草津	ND	ND	ND	ND	2.20	2.20	2.20	2.19	2.19	2.20	2.20	2.00	110
噻草酮	ND	ND	ND	ND	2.01	2.00	2.03	2.00	2.00	2.01	2.01	2.00	100
2-氯-5-氯甲基吡啶	1.55	1.56	1.55	1.55	3.44	3.44	3.47	3.46	3.45	3.44	3.45	2.00	94.8
莠去津	ND	ND	ND	ND	2.05	2.04	2.05	2.04	2.05	2.05	2.05	2.00	102
三唑醇	ND	ND	ND	ND	1.97	1.97	1.98	1.96	1.98	1.98	1.97	2.00	98.6
扑草净	ND	ND	ND	ND	1.96	1.96	1.96	1.95	1.96	1.96	1.96	2.00	98.0
三唑酮	ND	ND	ND	ND	1.93	1.94	1.95	1.95	1.95	1.95	1.94	2.00	97.2
咪鲜胺	ND	ND	ND	ND	1.89	1.93	1.91	1.93	1.94	1.92	1.92	2.00	95.9
氟虫腈	ND	ND	ND	ND	1.87	1.90	1.92	1.95	1.95	1.95	1.92	2.00	96.1

表 1-65 直接进样法正确度数据表（工业废水实际样品加标）

验证单位：河南省生态环境监测中心

测试日期：2019.11

目标化合物名称	实际样品测定值 (mg/L)			平均值 (mg/L)	实际样品加标后测定值 (mg/L)						平均值 (mg/L)	加标量 (mg/L)	加标回收率 (%)
	1	2	3		1	2	3	4	5	6			
2-羟基莠去津	ND	ND	ND	ND	1.90	1.90	1.90	1.89	1.90	1.90	1.90	2.00	95.0
去异丙基莠去津	ND	ND	ND	ND	2.09	2.11	2.11	2.11	2.10	2.09	2.10	2.00	105
多菌灵	ND	ND	ND	ND	2.00	2.00	2.01	2.02	2.02	2.03	2.01	2.00	101
吡虫啉	0.024	0.020	0.024	0.022	1.93	1.93	1.93	1.92	1.93	1.94	1.93	2.00	95.4
去乙基莠去津	ND	ND	ND	ND	2.00	1.99	2.01	2.00	2.01	2.01	2.00	2.00	100
啶虫脒	ND	ND	ND	ND	2.00	2.01	2.01	2.00	2.01	2.01	2.00	2.00	100
西玛津	ND	ND	ND	ND	1.99	2.00	2.00	2.00	1.99	2.00	2.00	2.00	99.8
氰草津	ND	ND	ND	ND	2.06	2.05	2.05	2.04	2.05	2.05	2.05	2.00	102
噻草酮	ND	ND	ND	ND	2.02	2.02	2.02	2.02	2.02	2.02	2.02	2.00	101
2-氯-5-氯甲基吡啶	1.82	1.66	1.66	1.71	3.65	3.65	3.65	3.64	3.65	3.66	3.65	2.00	96.9
莠去津	ND	ND	ND	ND	1.99	1.95	1.95	1.93	1.94	2.17*	1.95	2.00	97.6
三唑醇	ND	ND	ND	ND	2.11	2.15	2.14	2.13	2.18	2.18	2.15	2.00	107
扑草净	ND	ND	ND	ND	2.06	2.05	2.06	2.06	2.06	2.06	2.06	2.00	103
三唑酮	ND	ND	ND	ND	2.12	2.14	2.16	2.15	2.17	2.17	2.15	2.00	108
咪鲜胺	ND	ND	ND	ND	2.00	2.05	2.05	2.03	2.04	2.05	2.03	2.00	102
氟虫腈	ND	ND	ND	ND	2.08	2.14	2.16	2.16	2.17	2.18	2.15	2.00	107

*表示采用 Grube 法确定的异常数据，不作统计。

表 1-66 直接进样法正确度数据表（工业废水实际样品加标）

验证单位：珠江流域生态环境监测与科学研究中心

测试日期：2019.12

目标化合物名称	实际样品测定值 (mg/L)			平均值 (mg/L)	实际样品加标后测定值 (mg/L)						平均值 (mg/L)	加标量 (mg/L)	加标回收率 (%)
	1	2	3		1	2	3	4	5	6			
2-羟基莠去津	ND	ND	ND	ND	2.06	2.07	2.07	2.06	2.06	2.06	2.06	2.00	103
去异丙基莠去津	ND	ND	ND	ND	2.01	2.02	2.02	2.02	2.01	2.01	2.01	2.00	101
多菌灵	ND	ND	ND	ND	1.99	2.00	2.00	1.99	1.99	1.99	1.99	2.00	100
吡虫啉	0.013	0.014	0.014	0.014	2.01	2.02	2.02	2.03	2.02	2.02	2.02	2.00	100
去乙基莠去津	ND	ND	ND	ND	1.91	1.92	1.93	1.92	1.92	1.92	1.92	2.00	96.0
啶虫脒	ND	ND	ND	ND	1.98	1.99	1.99	1.99	1.99	1.99	1.99	2.00	99.3
西玛津	ND	ND	ND	ND	2.00	2.00	2.01	2.01	2.00	2.00	2.00	2.00	100
氰草津	ND	ND	ND	ND	1.99	2.00	2.01	2.01	2.00	2.00	2.00	2.00	100
噻草酮	ND	ND	ND	ND	2.00	2.01	2.01	2.01	2.00	2.00	2.00	2.00	100
2-氯-5-氯甲基吡啶	1.55	1.56	1.56	1.56	3.50	3.51	3.52	3.52	3.51	3.50	3.51	2.00	97.5
莠去津	ND	ND	ND	ND	1.98	1.98	1.99	1.99	1.98	1.98	1.98	2.00	99.1
三唑醇	ND	ND	ND	ND	1.97	2.00	2.00	1.99	1.98	1.98	1.99	2.00	99.3
扑草净	ND	ND	ND	ND	1.97	1.98	1.98	1.98	1.97	1.97	1.97	2.00	98.7
三唑酮	ND	ND	ND	ND	1.92	1.94	1.95	1.95	1.94	1.94	1.94	2.00	97.0
咪鲜胺	ND	ND	ND	ND	1.88	1.92	1.91	1.91	1.91	1.90	1.91	2.00	95.3
氟虫腈	ND	ND	ND	ND	1.88	1.92	1.91	1.91	1.91	1.90	1.91	2.00	95.3

表 1-67 直接进样法正确度数据表（工业废水实际样品加标）

验证单位：湖南省环境保护科学研究院

测试日期：2020.11

目标化合物名称	实际样品测定值 (mg/L)			平均值 (mg/L)	实际样品加标后测定值 (mg/L)						平均值 (mg/L)	加标量 (mg/L)	加标回收率 (%)
	1	2	3		1	2	3	4	5	6			
2-羟基莠去津	ND	ND	ND	ND	2.08	2.07	2.07	2.07	2.07	2.07	2.07	2.00	104
去异丙基莠去津	ND	ND	ND	ND	2.05	2.05	2.04	2.04	2.04	2.04	2.04	2.00	102
多菌灵	ND	ND	ND	ND	2.03	2.03	2.03	2.03	2.03	2.03	2.03	2.00	102
吡虫啉	0.010	0.010	0.011	0.010	2.06	2.05	2.06	2.05	2.04	2.04	2.05	2.00	102
去乙基莠去津	ND	ND	ND	ND	2.07	2.06	2.07	2.06	2.07	2.08	2.07	2.00	103
啶虫脒	ND	ND	ND	ND	2.05	2.05	2.05	2.05	2.05	2.05	2.05	2.00	103
西玛津	ND	ND	ND	ND	2.04	2.04	2.04	2.04	2.04	2.04	2.04	2.00	102
氰草津	ND	ND	ND	ND	2.04	2.04	2.04	2.04	2.04	2.04	2.04	2.00	102
噻草酮	ND	ND	ND	ND	2.04	2.04	2.04	2.03	2.04	2.03	2.04	2.00	102
2-氯-5-氯甲基吡啶	0.31	0.31	0.29	0.30	2.41	2.44	2.43	2.44	2.43	2.43	2.43	2.00	106
莠去津	ND	ND	ND	ND	2.04	2.05	2.04	2.05	2.05	2.04	2.04	2.00	102
三唑醇	ND	ND	ND	ND	2.00	2.05	2.03	2.01	2.04	2.03	2.03	2.00	101
扑草净	ND	ND	ND	ND	2.03	2.03	2.03	2.02	2.03	2.02	2.02	2.00	101
三唑酮	ND	ND	ND	ND	2.02	2.03	2.03	2.02	2.04	2.04	2.03	2.00	101
咪鲜胺	ND	ND	ND	ND	2.06	2.12	2.12	2.10	2.11	2.11	2.10	2.00	105
氟虫腓	ND	ND	ND	ND	1.97	1.95	1.96	1.99	2.00	1.97	1.97	2.00	98.6

表 1-68 直接进样法正确度数据表（工业废水实际样品加标）

验证单位：湖南省长沙生态环境监测中心

测试日期：2019.8

目标化合物名称	实际样品测定值 (mg/L)			平均值 (mg/L)	实际样品加标后测定值 (mg/L)						平均值 (mg/L)	加标量 (mg/L)	加标回收率 (%)
	1	2	3		1	2	3	4	5	6			
2-羟基莠去津	ND	ND	ND	ND	2.04	2.04	2.12	2.04	2.04	2.04	2.05	2.00	103
去异丙基莠去津	ND	ND	ND	ND	2.03	2.01	2.01	2.01	2.02	2.01	2.01	2.00	101
多菌灵	ND	ND	ND	ND	1.96	1.96	1.93	1.96	1.96	1.96	1.95	2.00	97.7
吡虫啉	0.009	0.009	0.009	0.009	2.03	2.02	2.02	2.02	2.02	2.02	2.02	2.00	101
去乙基莠去津	ND	ND	ND	ND	2.02	1.99	2.00	2.04	2.01	2.04	2.02	2.00	101
啶虫脒	ND	ND	ND	ND	2.01	2.00	2.00	2.00	2.01	2.00	2.00	2.00	100
西玛津	ND	ND	ND	ND	2.01	2.00	2.01	2.00	2.01	2.00	2.00	2.00	100
氰草津	ND	ND	ND	ND	2.02	1.98	1.99	1.99	2.00	1.99	1.99	2.00	99.6
噻草酮	ND	ND	ND	ND	2.00	1.98	1.99	1.99	1.99	1.99	1.99	2.00	99.6
2-氯-5-氯甲基吡啶	0.876	0.878	0.873	0.876	2.74	2.74	2.74	2.73	2.72	2.71	2.73	2.00	92.6
莠去津	ND	ND	ND	ND	2.03	1.99	1.99	1.99	1.99	1.99	2.00	2.00	99.9
三唑醇	ND	ND	ND	ND	1.99	2.01	2.01	2.00	2.02	2.02	2.01	2.00	100
扑草净	ND	ND	ND	ND	1.98	1.98	1.98	1.98	1.99	1.98	1.98	2.00	99.1
三唑酮	ND	ND	ND	ND	1.96	1.97	1.97	1.97	1.98	1.98	1.97	2.00	98.5
咪鲜胺	ND	ND	ND	ND	1.92	1.96	1.96	1.95	1.96	1.96	1.95	2.00	97.6
氟虫腈	ND	ND	ND	ND	1.94	1.98	2.00	1.98	2.00	2.00	1.99	2.00	99.3

表 1-69 直接进样法正确度数据表（工业废水实际样品加标）

验证单位：湖南省湘潭生态环境监测中心

测试日期：2020.7

目标化合物名称	实际样品测定值 (mg/L)			平均值 (mg/L)	实际样品加标后测定值 (mg/L)						平均值 (mg/L)	加标量 (mg/L)	加标回收率 (%)
	1	2	3		1	2	3	4	5	6			
2-羟基莠去津	ND	ND	ND	ND	2.08*	1.94	1.93	1.94	1.94	1.92	1.94	2.00	97
去异丙基莠去津	ND	ND	ND	ND	2.08*	1.99	1.99	1.99	2.00	1.99	1.99	2.00	100
多菌灵	ND	ND	ND	ND	2.10*	1.99	1.99	1.99	1.99	1.98	1.99	2.00	99
吡虫啉	0.011	0.011	0.011	0.011	2.10*	1.99	1.99	1.99	1.99	1.99	1.99	2.00	99
去乙基莠去津	ND	ND	ND	ND	2.05*	1.99	1.99	1.99	1.99	1.99	1.99	2.00	99
啶虫脒	ND	ND	ND	ND	2.08*	1.98	1.97	1.97	1.97	1.96	1.97	2.00	99
西玛津	ND	ND	ND	ND	2.07*	1.99	1.98	1.99	1.99	1.98	1.98	2.00	99
氰草津	ND	ND	ND	ND	2.09	2.02	2.03	2.00	2.02	2.01	2.03	2.00	102
噻草酮	ND	ND	ND	ND	2.09*	2.01	1.99	1.99	1.99	2.00	2.00	2.00	100
2-氯-5-氯甲基吡啶	0.47	0.46	0.45	0.46	2.37	2.28	2.17	2.35	2.33	2.32	2.30	2.00	92.2
莠去津	ND	ND	ND	ND	2.06*	1.99	1.98	1.98	1.98	1.98	1.98	2.00	99.0
三唑醇	ND	ND	ND	ND	2.14*	1.98	1.99	1.98	1.99	1.97	1.98	2.00	99
扑草净	ND	ND	ND	ND	2.00*	1.95	1.95	1.96	1.95	1.94	1.95	2.00	97.4
三唑酮	ND	ND	ND	ND	2.00	1.95	1.97	1.97	1.97	1.96	1.97	2.00	98.5
咪鲜胺	ND	ND	ND	ND	2.12	2.07	2.09	2.10	2.10	2.10	2.10	2.00	105
氟虫腓	ND	ND	ND	ND	1.90	1.85	1.90	1.90	1.89	1.79	1.87	2.00	93.6

*表示采用 Grube 法确定的异常数据，不作统计。

1.4.3 液液萃取法标准样品正确度测试数据

表 1-70 液液萃取法正确度数据表

验证单位：国家环境分析测试中心

测试日期：2019.12

目标化合物名称	加标浓度 (µg/L)	测定值 (µg/L)						平均值 (µg/L)	相对误差 (%)
		1	2	3	4	5	6		
去异丙基莠去津	0.80	0.67	0.75	0.70	0.66	0.67	0.70	0.69	-14
	8.00	7.76	7.67	7.92	7.17	7.92	7.65	7.68	-4.0
	80.0	76.4	73.4	73.9	69.5	75.1	73.6	73.7	-7.9
多菌灵	0.80	0.77	0.78	0.78	0.76	0.77	0.82	0.78	-2.5
	8.00	7.27	7.69	6.97	7.21	7.45	7.42	7.34	-8.3
	80.0	77.2	73.1	74.3	73.6	71.2	81.2	75.1	-6.1
吡虫啉	0.80	0.83	0.83	0.82	0.81	0.86	0.84	0.83	3.7
	8.00	8.18	8.34	8.06	8.36	7.80	8.05	8.13	1.6
	80.0	83.3	80.9	82.9	78.3	83.9	80.9	81.7	2.1
去乙基莠去津	0.8	0.8	0.8	0.7	0.7	0.8	0.8	0.8	0
	8.0	8.8	9.0	9.2	8.7	9.4	9.0	9.0	13
	80.0	88.4	84.2	86.3	79.8	88.6	83.6	85.2	6.5
啶虫脒	0.80	0.82	0.87	0.83	0.80	0.87	0.82	0.84	5.0
	8.00	8.98	8.40	7.85	8.50	7.92	8.50	8.36	4.5
	80.0	82.8	80.2	82.4	77.6	83.4	80.5	81.2	1.5
西玛津	0.80	0.82	0.85	0.84	0.78	0.89	0.82	0.83	3.7
	8.00	7.86	8.43	8.07	8.22	7.95	8.49	8.17	2.1
	80.0	82.5	80.2	82.3	78.5	82.8	79.2	80.9	1.1
氰草津	0.80	0.81	0.88	0.91	0.79	0.90	0.89	0.86	7.5
	8.00	8.33	8.43	8.65	8.75	8.11	8.56	8.47	5.9
	80.0	84.9	82.4	84.5	79.8	85.6	81.9	83.2	4.0
噻草酮	0.8	0.9	0.8	0.9	0.8	0.9	0.8	0.8	0
	8.0	8.0	8.3	8.4	8.6	7.9	8.0	8.2	2.5
	80.0	83.7	81.0	82.9	78.3	83.4	80.9	81.7	2.1
2-氯-5-氯甲基吡啶	0.8	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	-13
	8.0	6.3	7.5	7.1	7.8	7.6	7.5	7.3	-8.8
	80.0	75.5	73.9	74.8	60.5	68.9	68.6	70.4	-12
莠去津	0.80	0.95	0.90	0.88	0.79	0.84	0.85	0.87	8.7
	8.00	8.26	8.15	8.57	8.50	7.86	8.29	8.27	3.4
	80.0	82.7	80.5	82.6	77.8	83.1	80.0	81.1	1.4
三唑醇	0.8	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	13
	8.0	8.4	8.8	8.8	7.8	9.4	9.4	8.8	10
	80.0	83.8	80.8	84.5	80.2	86.6	81.8	83.0	3.8
扑草净	0.80	0.87	0.97	0.89	0.84	0.91	0.89	0.90	13
	8.00	8.21	8.41	8.08	8.37	7.80	8.12	8.17	2.1

目标化合物名称	加标浓度 (µg/L)	测定值 (µg/L)						平均值 (µg/L)	相对误差 (%)
		1	2	3	4	5	6		
	80.0	81.7	79.0	81.1	76.9	82.4	79.5	80.1	0.12
三唑酮	0.8	0.7	0.8	0.7	0.8	0.8	0.7	0.7	-13
	8.0	8.1	8.5	8.2	8.5	8.0	8.5	8.3	3.8
	80.0	85.0	81.5	83.7	78.6	85.5	81.1	82.6	3.2
腐霉利	0.8	0.7	0.7	0.7	0.8	0.7	0.7	0.7	-13
	8.0	8.3	8.0	8.0	8.5	8.2	8.6	8.3	3.8
	80.0	94.1	85.7	88.7	87.1	92.1	89.8	89.6	12
咪鲜胺	0.8	0.8	0.8	0.7	0.7	0.8	0.8	0.8	0
	8.0	7.5	7.9	8.1	8.3	8.0	8.7	8.1	1.3
	80.0	85.8	85.1	82.9	75.4	84.6	79.6	82.2	2.8
氟虫腓	0.8	0.8	0.9	0.9	0.8	1.0	0.8	0.9	13
	8.0	8.1	8.5	8.2	8.4	7.7	8.1	8.2	2.5
	80.0	80.2	78.5	80.6	76.7	82.1	78.4	79.4	-0.75

表 1-71 液液萃取法正确度数据表

验证单位：河南省生态环境监测中心

测试日期：2019.11

目标化合物名称	加标浓度 (µg/L)	测定值 (µg/L)						平均值 (µg/L)	相对误差 (%)
		1	2	3	4	5	6		
去异丙基莠去津	0.80	0.81	0.80	0.79	0.76	0.80	0.78	0.79	-1.3
	8.00	7.35	7.78	7.83	7.96	7.91	7.71	7.76	-3.0
	80.0	79.2	74.3	77.8	71.6	76.2	73.8	75.5	-5.6
多菌灵	0.80	0.71	0.70	0.66	0.67	0.65	0.66	0.68	-15
	8.00	6.31	6.60	6.49	6.25	6.91	6.59	6.53	-18
	80.0	73.5	69.4	70.9	66.8	66.4	69.8	69.5	-13
吡虫啉	0.80	0.57	0.59	0.59	0.59	0.60	0.63	0.60	-25
	8.00	6.46	7.31	6.98	6.98	6.50	6.79	6.84	-15
	80.0	76.9	73.8	76.8	72.5	78.5	74.5	75.5	-5.6
去乙基莠去津	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.7	0.8	0.8	0
	8.0	7.9	8.2	8.3	8.4	8.3	8.0	8.2	2.5
	80.0	80.5	73.5	76.4	71.9	77.5	74.2	75.7	-5.4
啶虫脒	0.80	0.82	0.82	0.84	0.79	0.85	0.80	0.82	2.5
	8.00	7.00	6.97	10.50	9.98	10.50	10.20	9.19	15
	80.0	91.8	88.9	92.8	87.2	95.7	78.7	89.2	12
西玛津	0.80	0.74	0.72	0.75	0.70	0.76	0.72	0.73	-8.8
	8.00	6.60	6.92	7.32	7.27	6.95	7.35	7.07	-12
	80.0	77.7	74.0	78.0	72.2	77.9	74.2	75.7	-5.4
氰草津	0.80	0.67	0.68	0.69	0.64	0.68	0.66	0.67	-16
	8.00	6.47	6.87	6.98	7.38	6.86	6.62	6.86	-14

目标化合物名称	加标浓度 (µg/L)	测定值 (µg/L)						平均值 (µg/L)	相对误差 (%)
		1	2	3	4	5	6		
	80.0	77.1	74.3	76.8	71.4	77.7	74.1	75.2	-6.0
噻草酮	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.9	0.8	0.8	0
	8.0	7.7	8.3	8.0	8.4	7.8	8.1	8.0	0
	80.0	82.8	79.3	82.4	76.6	82.6	80.1	80.6	0.75
2-氯-5-氯甲基吡啶	0.8	0.7	0.7	0.7	0.6	0.7	0.8	0.7	-13
	8.0	5.4	6.3	6.6	6.6	6.5	6.0	6.2	-23
	80.0	66.5	61.6	64.8	54.2	58.4	64.8	61.7	-23
莠去津	0.80	0.63	0.64	0.64	0.60	0.64	0.61	0.63	-21
	8.00	6.62	7.25	6.90	7.26	7.44	7.12	7.10	-11
	80.0	80.4	76.5	80.0	73.5	79.7	76.3	77.7	-2.9
三唑醇	0.8	0.8	0.8	0.8	0.7	0.9	0.8	0.8	0
	8.0	7.5	7.8	7.9	8.0	7.6	8.0	7.8	-2.5
	80.0	65.1	59.8	62.4	59.6	63.6	58.2	61.5	-23
扑草净	0.80	0.78	0.78	0.79	0.75	0.81	0.78	0.78	-2.5
	8.00	6.17	6.39	6.65	6.83	6.13	6.58	6.46	-19
	80.0	76.4	74.5	76.1	71.6	77.8	74.5	75.2	-6.0
三唑酮	0.8	0.8	0.8	0.8	0.7	0.8	0.8	0.8	0
	8.0	7.9	7.8	7.7	8.3	7.4	8.2	7.9	-1.3
	80.0	67.0	63.0	67.3	58.7	66.6	60.0	63.8	-20
腐霉利	0.8	0.9	0.8	0.9	0.8	0.9	0.9	0.9	13
	8.0	6.7	6.8	6.4	6.9	6.4	6.6	6.6	-18
	80.0	80.7	76.6	79.8	74.8	80.8	78.0	78.5	-1.9
咪鲜胺	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.7	0.8	0
	8.0	9.3	9.4	9.3	9.7	8.8	9.7	9.4	18
	80.0	83.3	80.1	81.6	74.1	84.7	79.5	80.6	0.75
氟虫腈	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.9	0.7	0.8	0
	8.0	7.8	7.8	8.0	8.2	7.7	8.1	7.9	-1.3
	80.0	79.4	76.6	79.3	73.1	80.1	76.5	77.5	-3.1

表 1-72 液液萃取法正确度数据表

验证单位: 珠江流域生态环境监测与科学研究中心

测试日期: 2019.12

目标化合物名称	加标浓度 (µg/L)	测定值 (µg/L)						平均值 (µg/L)	相对误差 (%)
		1	2	3	4	5	6		
去异丙基莠去津	0.80	0.81	0.80	0.83	0.77	0.79	0.77	0.80	0
	8.00	7.89	7.76	7.92	7.98	7.92	7.63	7.85	-1.9
	80.0	77.8	78.0	75.6	73.6	77.9	79.0	77.0	-3.8
多菌灵	0.80	0.77	0.75	0.75	0.72	0.81	0.74	0.76	-5.0
	8.00	7.48	7.16	7.31	7.29	8.23	7.65	7.52	-6.0

目标化合物名称	加标浓度(μg/L)	测定值(μg/L)						平均值(μg/L)	相对误差(%)
		1	2	3	4	5	6		
	80.0	74.7	73.2	71.2	70.8	69.2	75.1	72.4	-9.5
吡虫啉	0.80	0.88	0.82	0.93	0.82	0.83	0.78	0.84	5.0
	8.00	7.92	8.05	8.16	8.12	7.97	7.80	8.00	0
	80.0	78.5	79.5	78.0	75.5	79.9	80.0	78.6	-1.8
去乙基莠去津	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0
	8.0	8.3	8.1	7.8	8.4	8.4	7.9	8.2	2.5
	80.0	81.3	84.4	80.5	75.8	80.2	82.5	80.8	1.0
啶虫脒	0.80	0.84	0.82	0.86	0.78	0.80	0.81	0.82	2.5
	8.00	8.11	7.98	8.24	7.83	8.02	8.15	8.06	0.75
	80.0	78.8	79.8	78.6	75.9	80.5	79.8	78.9	-1.4
西玛津	0.80	0.98	0.96	1.02	0.98	0.99	0.98	0.99	24
	8.00	8.41	8.28	8.63	8.69	8.50	8.22	8.46	5.8
	80.0	80.4	80.8	79.6	77.2	81.7	81.2	80.2	0.25
氰草津	0.80	0.77	0.74	0.79	0.76	0.75	0.74	0.76	-5.0
	8.00	8.48	8.02	8.57	8.22	8.30	8.50	8.35	4.4
	80.0	81.0	82.1	80.4	77.9	82.7	81.9	81.0	1.3
噻草酮	0.8	0.9	0.8	0.9	0.8	0.8	0.8	0.8	0.0
	8.0	8.3	7.9	8.1	8.1	7.8	8.1	8.1	1.3
	80.0	79.9	80.6	79.4	76.7	81.5	81.1	79.9	-0.1
2-氯-5-氯甲基吡啶	0.8	0.7	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	-25
	8.0	5.6	6.7	6.9	6.9	6.8	6.4	6.6	-18
	80.0	70.8	70.4	69.3	57.7	65.0	71.2	67.4	-16
莠去津	0.80	0.87	0.85	0.86	0.79	0.82	0.80	0.83	3.7
	8.00	8.14	7.97	8.26	8.27	8.11	7.83	8.10	1.3
	80.0	79.8	80.6	79.2	76.6	81.3	80.9	79.7	-0.4
三唑醇	0.8	0.9	0.9	0.9	0.8	0.8	0.9	0.9	13
	8.0	8.0	8.3	8.4	8.1	7.8	8.1	8.1	1.3
	80.0	78.3	79.4	78.1	75.9	80.4	79.2	78.6	-1.8
扑草净	0.80	0.85	0.83	0.83	0.79	0.79	0.78	0.81	1.3
	8.00	7.88	7.80	8.01	7.92	7.61	8.00	7.87	-1.6
	80.0	77.0	78.2	76.6	74.5	78.8	78.3	77.2	-3.5
三唑酮	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.7	0.7	0.8	0
	8.0	7.9	7.5	7.7	7.6	7.3	7.3	7.6	-5.0
	80.0	77.1	77.9	76.5	73.9	78.7	78.4	77.1	-3.6
腐霉利	0.8	0.9	0.7	0.9	0.9	0.8	0.9	0.8	0
	8.0	7.7	7.6	8.0	8.3	8.4	8.0	8.0	0
	80.0	85.3	86.2	84.2	82.3	85.2	86.9	85.0	6.3
咪鲜胺	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0
	8.0	8.0	7.9	7.9	7.9	7.3	7.8	7.8	-2.5
	80.0	77.9	78.6	75.9	72.6	80.5	79.1	77.4	-3.2
氟虫腓	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.7	0.8	0

目标化合物名称	加标浓度 (µg/L)	测定值 (µg/L)						平均值 (µg/L)	相对误差 (%)
		1	2	3	4	5	6		
	8.0	7.7	7.7	8.0	7.9	7.6	7.4	7.7	-3.8
	80.0	77.5	78.7	77.1	74.6	79.5	78.6	77.7	-2.9

表 1-73 液液萃取法正确度数据表

验证单位：湖南省环境保护科学研究院

测试日期：2020.11

目标化合物名称	加标浓度 (µg/L)	测定值 (µg/L)						平均值 (µg/L)	相对误差 (%)
		1	2	3	4	5	6		
去异丙基莠去津	0.80	0.81	0.79	0.77	0.77	0.81	0.82	0.80	0
	8.00	7.90	8.18	8.02	8.61	8.31	8.17	8.20	2.5
	80.0	85.3	81.4	82.6	76.7	82.8	80.3	81.5	1.9
多菌灵	0.80	0.83	0.78	0.78	0.71	0.72	0.80	0.77	-3.8
	8.00	7.29	8.04	7.28	7.72	7.27	7.32	7.49	-6.4
	80.0	76.5	70.8	74.1	70.6	71.4	76.5	73.3	-8.4
吡虫啉	0.80	0.84	0.85	0.87	0.80	0.83	0.78	0.83	3.7
	8.00	7.93	8.34	8.30	8.63	7.89	8.55	8.27	3.4
	80.0	85.2	83.0	84.1	78.5	85.4	80.0	82.7	3.4
去乙基莠去津	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0
	8.0	8.0	8.4	8.0	8.7	8.4	8.5	8.3	3.8
	80.0	87.4	84.6	85.3	79.2	85.9	82.7	84.2	5.3
啶虫脒	0.80	0.87	0.86	0.87	0.81	0.91	0.85	0.86	7.5
	8.00	8.06	8.22	8.38	8.57	7.92	8.38	8.26	3.3
	80.0	84.8	82.3	83.8	78.0	84.9	79.6	82.2	2.8
西玛津	0.80	0.77	0.76	0.82	0.74	0.82	0.75	0.78	-2.5
	8.00	8.42	8.14	8.40	8.51	7.96	8.21	8.27	3.4
	80.0	85.9	85.8	87.7	82.0	87.6	82.3	85.2	6.5
氰草津	0.80	0.87	0.83	0.83	0.78	0.85	0.79	0.83	3.7
	8.00	8.56	8.60	8.55	8.46	8.74	8.67	8.60	7.5
	80.0	92.2	92.2	92.9	87.4	89.5	86.2	90.1	13
噻草酮	0.8	0.9	0.8	0.9	0.7	0.9	0.8	0.8	0
	8.0	8.0	8.4	8.4	8.7	8.2	8.5	8.4	5.0
	80.0	86.8	83.9	86.5	79.1	87.1	81.3	84.1	5.1
2-氯-5-氯甲基吡啶	0.8	0.8	0.8	0.7	0.8	0.8	0.7	0.8	0
	8.0	5.6	6.5	6.0	6.9	6.1	6.6	6.3	-21
	80.0	72.4	69.5	70.3	56.7	67.0	65.9	67.0	-16
莠去津	0.80	0.83	0.82	0.82	0.76	0.83	0.77	0.81	1.3
	8.00	8.29	8.54	8.50	8.66	7.85	8.19	8.34	4.3
	80.0	85.3	82.7	84.2	78.4	85.0	82.4	83.0	3.8
三唑醇	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.7	0.8	0

目标化合物名称	加标浓度 (µg/L)	测定值 (µg/L)						平均值 (µg/L)	相对误差 (%)
		1	2	3	4	5	6		
	8.0	7.9	8.3	8.1	8.1	8.3	7.3	8.0	0
	80.0	85.9	82.5	84.5	77.3	84.1	82.4	82.8	3.5
扑草净	0.80	0.83	0.85	0.85	0.79	0.84	0.82	0.83	3.7
	8.00	7.74	8.04	8.00	8.48	7.58	8.22	8.01	0.12
	80.0	82.6	80.5	81.5	76.3	82.9	78.8	80.4	0.50
	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0
三唑酮	8.0	8.0	8.1	8.3	8.1	8.9	8.4	8.3	3.8
	80.0	81.3	76.8	78.5	72.6	70.0	72.4	75.3	-5.9
腐霉利	0.8	0.9	0.8	0.8	0.9	0.8	0.8	0.8	0
	8.0	8.3	8.3	8.5	8.9	7.8	8.8	8.4	5.0
	80.0	84.8	82.3	83.8	78.0	84.9	79.6	82.2	2.8
	0.8	0.8	0.8	0.7	0.7	0.8	0.7	0.8	0
咪鲜胺	8.0	7.8	8.4	8.3	8.5	7.8	8.7	8.2	2.5
	80.0	82.8	80.8	79.1	73.9	82.9	75.7	79.2	-1.0
氟虫腈	0.8	0.8	0.8	0.7	0.7	0.8	0.8	0.8	0
	8.0	8.5	8.1	8.3	8.6	7.7	8.3	8.3	3.8
	80.0	82.8	80.8	79.1	73.9	82.9	75.7	79.2	-1.0

表 1-74 液液萃取法正确度数据表

验证单位：湖南省长沙生态环境监测中心

测试日期：2019.8

目标化合物名称	加标浓度 (µg/L)	测定值 (µg/L)						平均值 (µg/L)	相对误差 (%)
		1	2	3	4	5	6		
去异丙基莠去津	0.80	0.73	0.70	0.73	0.72	0.72	0.71	0.72	-10
	8.00	7.32	7.37	7.22	7.39	7.02	7.32	7.27	-9.1
	80.0	74.6	72.0	73.4	71.0	74.3	72.7	73.0	-8.8
多菌灵	0.80	0.66	0.66	0.69	0.66	0.68	0.71	0.68	-15
	8.00	6.29	6.30	6.40	6.54	7.14	6.06	6.46	-19
	80.0	68.9	65.0	66.5	66.4	63.5	73.2	67.3	-16
吡虫啉	0.80	0.75	0.73	0.73	0.72	0.76	0.71	0.73	-8.8
	8.00	7.62	7.86	7.40	7.74	7.61	7.66	7.65	-4.4
	80.0	76.3	74.4	76.3	73.4	77.7	74.7	75.5	-5.6
去乙基莠去津	0.8	0.7	0.7	0.8	0.7	0.8	0.7	0.7	-13
	8.0	7.5	7.6	7.5	7.7	7.3	7.5	7.5	-6.3
	80.0	76.7	74.6	76.5	73.2	77.4	75.0	75.6	-5.5
啶虫脒	0.80	0.74	0.74	0.76	0.72	0.78	0.72	0.74	-7.5
	8.00	7.44	7.71	7.21	7.64	7.38	7.43	7.47	-6.6
	80.0	75.7	73.3	76.0	72.6	76.9	73.7	74.7	-6.6
西玛津	0.80	0.75	0.74	0.76	0.72	0.77	0.74	0.75	-6.3

目标化合物名称	加标浓度 (µg/L)	测定值 (µg/L)						平均值 (µg/L)	相对误差 (%)
		1	2	3	4	5	6		
	8.00	7.46	7.62	7.42	7.76	7.28	7.46	7.50	-6.3
	80.0	75.4	73.2	75.6	73.1	76.9	73.6	74.6	-6.8
氰草津	0.80	0.77	0.71	0.77	0.75	0.78	0.76	0.76	-5.0
	8.00	7.53	7.75	7.46	7.81	7.32	7.50	7.56	-5.5
	80.0	76.0	74.0	76.2	73.6	77.9	74.2	75.3	-5.9
	0.8	0.8	0.7	0.7	0.7	0.8	0.7	0.7	-13
噻草酮	8.0	7.1	7.7	7.3	7.5	7.5	7.5	7.5	-6.3
	80.0	75.8	73.4	76.4	72.6	77.0	73.6	74.8	-6.5
2-氯-5-氯甲基吡啶	0.8	0.7	0.6	0.7	0.6	0.6	0.6	0.6	-25
	8.0	6.4	6.6	5.6	7.0	6.8	6.5	6.5	-19
	80.0	66.5	63.2	65.6	58.3	61.6	61.2	62.7	-22
	0.80	0.71	0.71	0.72	0.70	0.74	0.70	0.71	-11
莠去津	8.00	7.42	7.55	7.34	7.66	7.23	7.39	7.43	-7.1
	80.0	75.9	73.5	75.9	73.0	77.0	74.0	74.9	-6.4
三唑醇	0.8	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	-13
	8.0	7.5	7.6	7.2	7.8	7.6	7.5	7.5	-6.3
	80.0	75.3	73.7	75.3	73.4	77.6	72.8	74.7	-6.6
	0.80	0.76	0.74	0.74	0.72	0.77	0.72	0.74	-7.5
扑草净	8.00	7.60	7.43	7.05	7.58	7.42	7.45	7.42	-7.3
	80.0	73.8	71.7	74.1	71.2	75.5	72.7	73.2	-8.5
三唑酮	0.8	0.7	0.8	0.8	0.7	0.8	0.8	0.8	0
	8.0	7.5	8.1	6.9	7.7	7.5	7.4	7.5	-6.3
	80.0	75.4	72.9	75.5	72.3	76.9	72.9	74.3	-7.1
	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0
腐霉利	8.0	7.7	7.9	7.7	7.8	7.3	7.6	7.7	-3.8
	80.0	78.0	74.7	77.4	75.9	79.4	76.9	77.1	-3.6
咪鲜胺	0.8	0.8	0.7	0.7	0.7	0.8	0.7	0.7	-13
	8.0	7.3	7.3	7.1	7.6	6.8	7.4	7.2	-10
	80.0	74.6	71.7	73.1	69.6	76.4	70.8	72.7	-9.1
	0.8	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	-13
氟虫腈	8.0	7.5	7.4	7.3	7.6	7.0	7.4	7.4	-7.5
	80.0	74.4	72.5	75.1	71.3	77.0	73.1	73.9	-7.6

表 1-75 液液萃取法正确度数据表

验证单位：湖南省湘潭生态环境监测中心

测试日期：2020.7

目标化合物名称	加标浓度 (µg/L)	测定值 (µg/L)						平均值 (µg/L)	相对误差 (%)
		1	2	3	4	5	6		
去异丙基莠	0.80	0.69	0.66	0.68	0.63	0.71	0.68	0.68	-15

目标化合物名称	加标浓度 (µg/L)	测定值 (µg/L)						平均值 (µg/L)	相对误差 (%)
		1	2	3	4	5	6		
去津	8.00	7.26	6.99	7.05	7.36	6.72	6.89	7.05	-12
	80.0	72.2	77.8	73.6	67.1	72.3	70.2	72.2	-9.8
多菌灵	0.80	0.64	0.60	0.64	0.63	0.64	0.71	0.64	-20
	8.00	6.28	6.38	6.52	6.76	7.00	6.35	6.55	-18
	80.0	70.1	66.2	67.5	66.1	64.0	72.5	67.7	-15
	0.80	0.70	0.68	0.69	0.66	0.72	0.69	0.69	-14
吡虫啉	8.00	6.94	7.08	7.28	7.33	6.90	7.60	7.19	-10
	80.0	73.7	71.9	73.6	69.2	74.4	70.5	72.2	-9.8
去乙基莠去津	0.8	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	-13
	8.0	7.0	7.2	7.2	7.7	6.9	7.3	7.2	-10
	80.0	75.8	74.5	75.6	70.9	75.8	72.5	74.2	-7.3
啶虫脒	0.80	0.73	0.68	0.70	0.66	0.73	0.69	0.70	-13
	8.00	6.91	7.07	7.27	7.58	6.89	7.35	7.18	-10
	80.0	73.7	72.3	74.0	69.5	75.2	71.2	72.7	-9.1
西玛津	0.80	0.70	0.71	0.76	0.72	0.74	0.70	0.72	-10
	8.00	7.38	7.19	7.08	7.74	6.98	7.43	7.30	-8.8
	80.0	72.8	71.4	73.3	69.7	74.8	70.9	72.2	-9.8
氰草津	0.80	0.70	0.76	0.82	0.75	0.74	0.74	0.75	-6.3
	8.00	7.93	7.92	7.42	8.13	7.35	8.04	7.80	-2.5
	80.0	74.5	73.5	75.8	70.5	77.4	72.8	74.1	-7.4
噻草酮	0.8	0.7	0.7	0.7	0.6	0.8	0.7	0.7	-13
	8.0	6.8	7.1	6.9	7.4	7.6	7.2	7.2	-10
	80.0	74.5	72.3	74.8	69.9	75.1	72.0	73.1	-8.6
2-氯-5-氯甲基吡啶	0.8	0.7	0.8	0.7	0.8	0.8	0.7	0.7	-13
	8.0	7.0	6.6	6.9	6.2	6.6	5.9	6.5	-19
	80.0	66.7	63.8	63.5	55.2	62.4	63.0	62.4	-22
莠去津	0.80	0.70	0.68	0.71	0.66	0.74	0.69	0.70	-13
	8.00	6.97	7.09	7.34	7.69	6.96	7.38	7.24	-9.5
	80.0	74.2	72.8	74.4	69.8	75.1	72.0	73.1	-8.6
三唑醇	0.8	0.7	0.7	0.6	0.7	0.6	0.7	0.7	-13
	8.0	7.4	7.1	7.1	7.7	7.1	7.4	7.3	-8.8
	80.0	72.9	71.8	73.3	69.4	74.9	71.2	72.3	-9.6
扑草净	0.80	0.69	0.68	0.69	0.64	0.72	0.68	0.68	-15
	8.00	6.73	6.91	7.02	7.18	6.69	7.44	7.00	-13
	80.0	71.6	70.2	71.6	67.5	73.4	70.1	70.7	-12
三唑酮	0.8	0.6	0.6	0.6	0.7	0.7	0.7	0.6	-25
	8.0	6.7	6.9	6.8	7.3	6.4	7.6	7.0	-13
	80.0	72.8	71.2	72.7	68.0	74.4	69.5	71.4	-11
腐霉利	0.8	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.8	0.7	-13
	8.0	7.5	7.7	7.7	7.9	7.4	7.6	7.6	-5.0
	80.0	77.0	75.8	74.8	72.0	77.7	76.3	75.6	-5.5

目标化合物 名称	加标浓度 ($\mu\text{g/L}$)	测定值 ($\mu\text{g/L}$)						平均值 ($\mu\text{g/L}$)	相对误差 (%)
		1	2	3	4	5	6		
咪鲜胺	0.8	0.7	0.8	0.7	0.8	0.7	0.7	0.7	-13
	8.0	6.7	6.9	6.9	7.5	6.5	7.2	6.9	-14
	80.0	71.0	69.8	69.9	64.4	73.4	67.8	69.4	-13
氟虫腈	0.8	0.6	0.6	0.7	0.8	0.7	0.7	0.7	-13
	8.0	6.6	7.0	7.1	7.2	6.7	7.4	7.0	-13
	80.0	71.3	70.5	72.0	67.3	73.5	69.2	70.6	-12

1.4.4 液液萃取法实际样品加标正确度测试数据

表 1-76 液液萃取法正确度数据表

验证单位：国家环境分析测试中心

测试日期：2019.12

目标化合物名称	样品类型	实际样品测定值 (µg/L)			平均值 (µg/L)	实际样品加标后测定值 (µg/L)						平均值 (µg/L)	加标量 (µg/L)	加标回收率 (%)
		1	2	3		1	2	3	4	5	6			
去异丙基莠去津	地表水	ND	ND	ND	ND	0.29*	0.90	0.85	0.79	0.92	0.91	0.87	0.80	109
	生活污水	ND	ND	ND	ND	0.78	0.94	1.01	0.93	0.96	0.99	0.94	0.80	118
	工业废水	ND	ND	ND	ND	4.11	3.87	0.44*	3.63	3.93	3.73	3.85	4.00	96.3
多菌灵	地表水	ND	ND	ND	ND	0.23*	0.80	0.76	0.76	0.77	0.73	0.76	0.80	95.0
	生活污水	0.37	0.42	0.35	0.38	1.11	1.02	1.15	1.14	1.09	1.11	1.10	0.80	90.0
	工业废水	ND	ND	ND	ND	3.27	3.09	0.38*	3.10	3.18	3.16	3.16	4.00	79.0
吡虫啉	地表水	ND	ND	ND	ND	0.22*	0.78	0.75	0.74	0.75	0.77	0.76	0.80	95.0
	生活污水	ND	ND	ND	ND	0.81	0.73	0.78	0.79	0.75	0.74	0.77	0.80	96.3
	工业废水	ND	ND	ND	ND	3.69	3.61	0.42*	3.61	3.81	3.75	3.69	4.00	92.3
去乙基莠去津	地表水	ND	ND	ND	ND	0.3*	1.0	0.9	0.8	0.8	0.8	0.9	0.8	113
	生活污水	ND	ND	ND	ND	0.8	0.8	0.8	0.9	0.9	0.8	0.8	0.8	100
	工业废水	ND	ND	ND	ND	3.9	3.7	0.4*	3.7	4.0	3.9	3.9	4.0	97.5
啶虫脒	地表水	ND	ND	ND	ND	0.19*	0.76	0.72	0.78	0.70	0.72	0.74	0.80	92.5
	生活污水	ND	ND	ND	ND	0.78	0.75	0.80	0.81	0.81	0.79	0.79	0.80	98.8
	工业废水	ND	ND	ND	ND	4.36	3.59	0.46*	3.82	4.24	3.77	3.96	4.00	99.0
西玛津	地表水	ND	ND	ND	ND	0.30*	0.83	0.78	0.81	0.73	0.73	0.78	0.80	97.5
	生活污水	ND	ND	ND	ND	0.77	0.75	0.75	0.81	0.77	0.81	0.78	0.80	97.5

目标化合物名称	样品类型	实际样品测定值 (µg/L)			平均值 (µg/L)	实际样品加标后测定值 (µg/L)						平均值 (µg/L)	加标量 (µg/L)	加标回收率 (%)
		1	2	3		1	2	3	4	5	6			
氰草津	工业废水	ND	ND	ND	ND	3.80	3.78	0.42*	3.67	3.97	3.84	3.81	4.00	95.3
	地表水	ND	ND	ND	ND	0.32*	0.86	0.82	0.87	0.75	0.80	0.82	0.80	103
	生活污水	ND	ND	ND	ND	0.81	0.79	0.81	0.81	0.80	0.86	0.81	0.80	101
噻草酮	工业废水	ND	ND	ND	ND	3.90	3.78	0.43*	3.79	4.05	3.96	3.90	4.00	97.5
	地表水	ND	ND	ND	ND	0.0*	0.8	0.8	0.8	0.7	0.8	0.8	0.8	100
	生活污水	ND	ND	ND	ND	0.8	0.6	0.8	0.8	0.7	0.7	0.7	0.8	87.5
2-氯-5-氯甲基吡啶	工业废水	ND	ND	ND	ND	3.6	3.5	0.4*	3.5	3.7	3.6	3.6	4.0	90.0
	地表水	ND	ND	ND	ND	0.4*	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.8	87.5
	生活污水	ND	ND	ND	ND	0.6	0.6	0.7	0.7	0.7	0.6	0.7	0.8	87.5
莠去津	工业废水	ND	ND	ND	ND	2.7	3.1	0.3*	2.7	3.6	2.9	3.0	4.0	75.0
	地表水	ND	ND	ND	ND	0.28*	0.85	0.81	0.81	0.76	0.77	0.80	0.80	100
	生活污水	ND	ND	ND	ND	0.77	0.79	0.85	0.84	0.85	0.75	0.81	0.80	101
三唑醇	工业废水	ND	ND	ND	ND	3.95	3.86	0.44*	3.80	4.08	3.97	3.93	4.00	98.3
	地表水	ND	ND	ND	ND	0.4*	0.7	0.8	0.9	0.7	0.7	0.8	0.8	100
	生活污水	ND	ND	ND	ND	0.8	0.8	0.8	0.9	0.8	0.7	0.8	0.8	100
扑草净	工业废水	ND	ND	ND	ND	4.1	3.9	0.7*	4.0	4.0	3.9	4.0	4.0	100
	地表水	ND	ND	ND	ND	0.34*	0.81	0.84	0.81	0.79	0.80	0.81	0.80	101
	生活污水	ND	ND	ND	ND	0.87	0.82	0.85	0.85	0.85	0.83	0.85	0.80	106
三唑酮	工业废水	ND	ND	ND	ND	3.58	3.57	0.49*	3.52	3.67	3.73	3.61	4.00	90.3
	地表水	ND	ND	ND	ND	0.0*	0.9	0.9	0.8	0.9	0.9	0.9	0.8	113
	生活污水	ND	ND	ND	ND	0.9	0.9	0.9	1.0	0.9	0.9	0.9	0.8	113
腐霉利	工业废水	ND	ND	ND	ND	3.8	3.6	0.6*	3.8	3.8	3.9	3.8	4.0	95.0
腐霉利	地表水	ND	ND	ND	ND	0.0*	0.8	0.8	0.8	0.9	1.0	0.9	0.8	113

目标化合物名称	样品类型	实际样品测定值 (µg/L)			平均值 (µg/L)	实际样品加标后测定值 (µg/L)						平均值 (µg/L)	加标量 (µg/L)	加标回收率 (%)
		1	2	3		1	2	3	4	5	6			
	生活污水	ND	ND	ND	ND	0.7	0.8	0.9	0.8	0.8	0.6	0.8	0.8	100
	工业废水	ND	ND	ND	ND	3.7	3.7	0.2*	3.4	3.8	3.8	3.7	4.0	92.5
咪鲜胺	地表水	ND	ND	ND	ND	0.0*	1.0	0.9	1.0	1.0	0.9	1.0	0.8	125
	生活污水	ND	ND	ND	ND	0.9	0.9	1.0	0.9	0.8	0.7	0.9	0.8	113
	工业废水	ND	ND	ND	ND	4.4	3.8	0.9*	4.1	4.1	4.1	4.1	4.0	103
氟虫腈	地表水	ND	ND	ND	ND	0.3*	0.8	0.8	0.8	0.7	0.8	0.8	0.8	100
	生活污水	ND	ND	ND	ND	0.9	0.9	0.8	0.8	1.0	0.8	0.9	0.8	113
	工业废水	2.0	1.8	2.0	1.9	5.8	5.3	0.6*	5.3	5.7	5.5	5.5	4.0	90.0

*表示采用 Grube 法确定的异常数据，不作统计。

表 1-77 液液萃取法正确度数据表

验证单位：河南省生态环境监测中心

测试日期：2019.11

目标化合物名称	样品类型	实际样品测定值 (µg/L)			平均值 (µg/L)	实际样品加标后测定值 (µg/L)						平均值 (µg/L)	加标量 (µg/L)	加标回收率 (%)
		1	2	3		1	2	3	4	5	6			
去异丙基莠去津	地表水	ND	ND	ND	ND	0.72	0.77	0.73	0.75	0.75	0.75	0.75	0.80	93.8
	生活污水	ND	ND	ND	ND	0.74	0.72	0.77	0.79	0.74	0.74	0.75	0.80	93.8
	工业废水	ND	ND	ND	ND	3.60	3.54	3.80	3.51	3.89	3.67	3.67	4.00	91.8
多菌灵	地表水	ND	ND	ND	ND	0.83	0.76	0.80	0.83	0.81	0.79	0.80	0.80	100
	生活污水	0.42	0.44	0.41	0.42	1.01	0.96	1.04	1.12	1.02	1.07	1.04	0.80	77.5
	工业废水	ND	ND	ND	ND	3.11	2.98	3.22	2.89	3.28	3.14	3.10	4.00	77.5
吡虫啉	地表水	ND	ND	ND	ND	0.86	0.77	0.84	0.77	0.78	0.78	0.80	0.80	100

目标化合物名称	样品类型	实际样品测定值 (µg/L)			平均值 (µg/L)	实际样品加标后测定值 (µg/L)						平均值 (µg/L)	加标量 (µg/L)	加标回收率 (%)
		1	2	3		1	2	3	4	5	6			
	生活污水	ND	ND	ND	ND	0.78	0.73	0.79	0.81	0.77	0.74	0.77	0.80	96.3
	工业废水	ND	ND	ND	ND	3.05	3.03	3.23	2.87	3.14	3.08	3.07	4.00	76.8
去乙基莠去津	地表水	ND	ND	ND	ND	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.8	87.5
	生活污水	ND	ND	ND	ND	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.8	0.7	0.8	87.5
	工业废水	ND	ND	ND	ND	3.7	3.7	3.9	3.6	3.9	3.7	3.8	4.0	95.0
啶虫脒	地表水	ND	ND	ND	ND	0.71	0.75	0.73	0.72	0.74	0.76	0.74	0.80	92.5
	生活污水	ND	ND	ND	ND	0.74	0.72	0.59	0.81	0.84	0.85	0.76	0.80	95.0
	工业废水	ND	ND	ND	ND	3.70	3.75	3.95	3.69	3.97	3.98	3.84	4.00	96.0
西玛津	地表水	ND	ND	ND	ND	0.67	0.70	0.67	0.69	0.69	0.69	0.69	0.80	86.3
	生活污水	ND	ND	ND	ND	0.70	0.68	0.72	0.70	0.67	0.70	0.70	0.80	87.5
	工业废水	ND	ND	ND	ND	3.31	3.39	3.66	3.19	3.56	3.39	3.42	4.00	85.5
氰草津	地表水	ND	ND	ND	ND	0.60	0.62	0.59	0.61	0.61	0.60	0.61	0.80	76.3
	生活污水	ND	ND	ND	ND	0.61	0.60	0.64	0.64	0.59	0.62	0.62	0.80	77.5
	工业废水	ND	ND	ND	ND	3.69	3.56	3.75	3.21	3.73	3.54	3.58	4.00	89.5
噻草酮	地表水	ND	ND	ND	ND	0.7	0.8	0.7	0.7	0.7	0.8	0.7	0.8	87.5
	生活污水	ND	ND	ND	ND	0.7	0.6	0.8	0.8	0.7	0.8	0.7	0.8	87.5
	工业废水	ND	ND	ND	ND	3.5	3.5	3.7	3.4	3.7	3.6	3.6	4.0	90.0
2-氯-5-氯甲基吡啶	地表水	ND	ND	ND	ND	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.8	75.0
	生活污水	ND	ND	ND	ND	0.7	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.8	75.0
	工业废水	ND	ND	ND	ND	2.8	3.0	2.9	2.9	3.1	3.0	2.9	4.0	72.5
莠去津	地表水	ND	ND	ND	ND	0.56	0.60	0.57	0.58	0.59	0.58	0.58	0.80	72.5
	生活污水	ND	ND	ND	ND	0.58	0.56	0.60	0.62	0.57	0.56	0.58	0.80	72.5
	工业废水	ND	ND	ND	ND	3.27	2.91	3.21	2.84	3.03	2.94	3.03	4.00	75.8

目标化合物名称	样品类型	实际样品测定值 (µg/L)			平均值 (µg/L)	实际样品加标后测定值 (µg/L)						平均值 (µg/L)	加标量 (µg/L)	加标回收率 (%)
		1	2	3		1	2	3	4	5	6			
三唑醇	地表水	ND	ND	ND	ND	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.8	87.5
	生活污水	ND	ND	ND	ND	0.7	0.7	0.8	0.8	0.7	0.7	0.7	0.8	87.5
	工业废水	ND	ND	ND	ND	3.4	3.4	3.7	3.4	3.6	3.6	3.5	4.0	87.5
扑草净	地表水	ND	ND	ND	ND	0.73	0.75	0.73	0.72	0.73	0.72	0.73	0.80	91.3
	生活污水	ND	ND	ND	ND	0.73	0.45*	0.77	0.77	0.72	0.72	0.74	0.80	92.5
	工业废水	ND	ND	ND	ND	2.90	2.93	3.75	2.99	3.40	3.36	3.22	4.00	80.5
三唑酮	地表水	ND	ND	ND	ND	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.8	87.5
	生活污水	ND	ND	ND	ND	0.7	0.7	0.8	0.8	0.7	0.7	0.7	0.8	87.5
	工业废水	ND	ND	ND	ND	3.5	3.5	3.7	3.4	3.7	3.7	3.6	4.0	90.0
腐霉利	地表水	ND	ND	ND	ND	0.8	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.8	113
	生活污水	ND	ND	ND	ND	0.9	0.9	1.0	1.0	0.8	0.8	0.9	0.8	113
	工业废水	ND	ND	ND	ND	2.9	2.9	3.1	2.8	3.1	3.0	3.0	4.0	75.0
咪鲜胺	地表水	ND	ND	ND	ND	0.7	0.8	0.7	0.7	0.7	0.8	0.7	0.8	87.5
	生活污水	ND	ND	ND	ND	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	100
	工业废水	ND	ND	ND	ND	3.7	3.8	4.1	3.5	4.1	3.8	3.8	4.0	95.0
氟虫腈	地表水	ND	ND	ND	ND	0.6	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.8	87.5
	生活污水	ND	ND	ND	ND	0.7	0.8	0.7	0.8	0.7	0.7	0.7	0.8	87.5
	工业废水	1.8	1.9	2.0	1.9	5.4	5.2	5.7	5.2	5.7	5.5	5.4	4.0	87.5

*表示采用 Grube 法确定的异常数据，不作统计。

表 1-78 液液萃取法正确度数据表

验证单位：珠江流域生态环境监测与科学研究中心

测试日期：2019.12

目标化合物名称	样品类型	实际样品测定值 (µg/L)			平均值 (µg/L)	实际样品加标后测定值 (µg/L)						平均值 (µg/L)	加标量 (µg/L)	加标回收率 (%)
		1	2	3		1	2	3	4	5	6			
去异丙基莠去津	地表水	ND	ND	ND	ND	0.71	0.77	0.69	0.73	0.72	0.73	0.73	0.80	91.3
	生活污水	ND	ND	ND	ND	0.80	0.69	0.75	0.74	0.74	0.72	0.74	0.80	92.5
	工业废水	ND	ND	ND	ND	3.67	3.57	3.78	3.62	3.86	3.74	3.71	4.00	92.8
多菌灵	地表水	ND	ND	ND	ND	0.66	0.74	0.73	0.74	0.71	0.71	0.72	0.80	90.0
	生活污水	0.36	0.35	0.35	0.35	1.09	0.96	1.14	1.09	1.09	1.08	1.08	0.80	91.3
	工业废水	ND	ND	ND	ND	3.25	3.16	3.40	3.22	3.39	3.28	3.28	4.00	82.0
吡虫啉	地表水	ND	ND	ND	ND	0.72	0.78	0.75	0.78	0.78	0.76	0.76	0.80	95.0
	生活污水	ND	ND	ND	ND	0.77	0.73	0.81	0.78	0.76	0.76	0.77	0.80	96.3
	工业废水	ND	ND	ND	ND	3.70	3.63	3.82	3.64	3.89	3.76	3.74	4.00	93.5
去乙基莠去津	地表水	ND	ND	ND	ND	0.7	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	100
	生活污水	ND	ND	ND	ND	0.8	0.7	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	100
	工业废水	ND	ND	ND	ND	3.8	3.8	4.0	3.8	4.0	3.9	3.9	4.0	97.5
啶虫脒	地表水	ND	ND	ND	ND	0.72	0.79	0.74	0.77	0.73	0.74	0.75	0.80	93.8
	生活污水	ND	ND	ND	ND	0.77	0.75	0.80	0.77	0.77	0.77	0.77	0.80	96.3
	工业废水	ND	ND	ND	ND	3.64	3.56	3.75	3.56	3.82	3.71	3.67	4.00	91.8
西玛津	地表水	ND	ND	ND	ND	0.88	0.98	0.91	0.96	0.91	0.92	0.93	0.80	116
	生活污水	ND	ND	ND	ND	0.94	0.91	0.99	0.95	0.95	0.95	0.95	0.80	119
	工业废水	ND	ND	ND	ND	3.88	3.89	4.04	3.81	4.10	3.92	3.94	4.00	98.5
氰草津	地表水	ND	ND	ND	ND	0.74	0.79	0.70	0.69	0.69	0.69	0.72	0.80	90.0

目标化合物名称	样品类型	实际样品测定值 (µg/L)			平均值 (µg/L)	实际样品加标后测定值 (µg/L)						平均值 (µg/L)	加标量 (µg/L)	加标回收率 (%)
		1	2	3		1	2	3	4	5	6			
	生活污水	ND	ND	ND	ND	0.73	0.71	0.74	0.73	0.69	0.70	0.72	0.80	90.0
	工业废水	ND	ND	ND	ND	3.63	3.56	3.75	3.54	3.82	3.69	3.67	4.00	91.8
噻草酮	地表水	ND	ND	ND	ND	0.7	0.8	0.7	0.8	0.7	0.7	0.7	0.8	87.5
	生活污水	ND	ND	ND	ND	0.7	0.6	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.8	87.5
	工业废水	ND	ND	ND	ND	3.6	3.5	3.7	3.6	3.8	3.6	3.6	4.0	90.0
2-氯-5-氯甲基吡啶	地表水	ND	ND	ND	ND	0.6	0.6	0.6	0.7	0.6	0.7	0.6	0.8	75.0
	生活污水	ND	ND	ND	ND	0.6	0.6	0.7	0.6	0.6	0.6	0.6	0.8	75.0
	工业废水	ND	ND	ND	ND	2.8	3.4	3.3	2.8	3.6	2.8	3.1	4.0	77.5
莠去津	地表水	ND	ND	ND	ND	0.71	0.79	0.75	0.80	0.75	0.74	0.76	0.80	95.0
	生活污水	ND	ND	ND	ND	0.78	0.74	0.80	0.78	0.76	0.77	0.77	0.80	96.3
	工业废水	ND	ND	ND	ND	3.95	3.90	4.12	3.87	4.16	4.00	4.00	4.00	100
三唑醇	地表水	ND	ND	ND	ND	0.7	0.8	0.7	0.8	0.8	0.7	0.7	0.8	87.5
	生活污水	ND	ND	ND	ND	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.7	0.8	0.8	100
	工业废水	ND	ND	ND	ND	3.7	3.6	3.7	3.7	3.8	3.7	3.7	4.0	92.5
扑草净	地表水	ND	ND	ND	ND	0.69	0.75	0.76	0.77	0.74	0.75	0.74	0.80	92.5
	生活污水	ND	ND	ND	ND	0.77	0.74	0.82	0.77	0.75	0.78	0.77	0.80	96.3
	工业废水	ND	ND	ND	ND	3.46	3.41	3.64	3.44	3.64	3.58	3.53	4.00	88.3
三唑酮	地表水	ND	ND	ND	ND	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.8	87.5
	生活污水	ND	ND	ND	ND	0.7	0.7	0.8	0.8	0.7	0.7	0.7	0.8	87.5
	工业废水	ND	ND	ND	ND	3.7	3.6	3.7	3.5	3.8	3.7	3.7	4.0	92.5
腐霉利	地表水	ND	ND	ND	ND	0.8	0.9	0.7	0.8	0.7	0.7	0.8	0.8	100
	生活污水	ND	ND	ND	ND	0.8	0.7	0.9	0.7	0.7	0.8	0.8	0.8	100
	工业废水	ND	ND	ND	ND	3.8	3.8	4.1	3.7	3.9	3.9	3.9	4.0	97.5

目标化合物名称	样品类型	实际样品测定值 (µg/L)			平均值 (µg/L)	实际样品加标后测定值 (µg/L)						平均值 (µg/L)	加标量 (µg/L)	加标回收率 (%)
		1	2	3		1	2	3	4	5	6			
咪鲜胺	地表水	ND	ND	ND	ND	0.7	0.8	0.7	0.7	0.8	0.8	0.7	0.8	87.5
	生活污水	ND	ND	ND	ND	0.8	0.7	0.8	0.8	0.8	0.7	0.7	0.8	87.5
	工业废水	ND	ND	ND	ND	3.7	3.9	4.3	3.6	4.4	3.8	3.9	4.0	97.5
氟虫腓	地表水	ND	ND	ND	ND	0.6	0.8	0.7	0.7	0.7	0.6	0.7	0.8	87.5
	生活污水	ND	ND	ND	ND	0.7	0.7	0.8	0.7	0.7	0.6	0.7	0.8	87.5
	工业废水	1.9	1.9	2.1	2.0	5.5	5.3	5.6	5.3	5.8	5.5	5.5	4.0	87.5

表 1-79 液液萃取法正确度数据表

验证单位：湖南省环境保护科学研究院

测试日期：2020.11

目标化合物名称	样品类型	实际样品测定值 (µg/L)			平均值 (µg/L)	实际样品加标后测定值 (µg/L)						平均值 (µg/L)	加标量 (µg/L)	加标回收率 (%)
		1	2	3		1	2	3	4	5	6			
去异丙基莠去津	地表水	ND	ND	ND	ND	0.62	0.67	0.69	0.70	0.72	0.74	0.69	0.80	86.3
	生活污水	ND	ND	ND	ND	0.77	0.69	0.70	0.71	0.75	0.75	0.73	0.80	91.3
	工业废水	ND	ND	ND	ND	3.69	3.68	3.82	3.65	3.93	3.67	3.74	4.00	93.5
多菌灵	地表水	ND	ND	ND	ND	0.71	0.70	0.83	0.68	0.73	0.67	0.72	0.80	90.0
	生活污水	0.44	0.35	0.38	0.39	1.10	0.96	1.10	1.23	0.95	1.12	1.08	0.80	86.3
	工业废水	ND	ND	ND	ND	3.26	3.17	3.31	3.01	3.29	3.16	3.20	4.00	80.0
吡虫啉	地表水	ND	ND	ND	ND	0.73	0.70	0.78	0.79	0.75	0.69	0.74	0.80	92.5
	生活污水	ND	ND	ND	ND	0.76	0.77	0.75	0.75	0.77	0.74	0.76	0.80	95.0
	工业废水	ND	ND	ND	ND	3.67	3.59	3.81	3.49	3.73	3.69	3.66	4.00	91.5

目标化合物名称	样品类型	实际样品测定值 (µg/L)			平均值 (µg/L)	实际样品加标后测定值 (µg/L)						平均值 (µg/L)	加标量 (µg/L)	加标回收率 (%)
		1	2	3		1	2	3	4	5	6			
去乙基莠去津	地表水	ND	ND	ND	ND	0.6	0.8	0.7	0.8	0.8	0.7	0.7	0.8	87.5
	生活污水	ND	ND	ND	ND	0.8	0.7	0.8	0.7	0.6	0.8	0.7	0.8	87.5
	工业废水	ND	ND	ND	ND	3.7	3.7	3.8	3.7	3.9	3.7	3.7	4.0	92.5
啶虫脒	地表水	ND	ND	ND	ND	0.72	0.74	0.75	0.77	0.77	0.73	0.75	0.80	93.8
	生活污水	ND	ND	ND	ND	0.75	0.74	0.79	0.83	0.75	0.76	0.77	0.80	96.3
	工业废水	ND	ND	ND	ND	3.54	3.55	3.82	3.48	3.72	3.73	3.64	4.00	91.0
西玛津	地表水	ND	ND	ND	ND	0.72	0.68	0.71	0.70	0.73	0.69	0.71	0.80	88.8
	生活污水	ND	ND	ND	ND	0.75	0.71	0.74	0.72	0.68	0.73	0.72	0.80	90.0
	工业废水	ND	ND	ND	ND	4.13	4.10	4.34	3.96	4.30	4.24	4.18	4.00	105
氰草津	地表水	ND	ND	ND	ND	0.81	0.82	0.78	0.81	0.81	0.74	0.80	0.80	100
	生活污水	ND	ND	ND	ND	0.83	0.78	0.84	0.80	0.78	0.78	0.80	0.80	100
	工业废水	ND	ND	ND	ND	4.14	4.07	4.35	4.03	4.32	4.22	4.19	4.00	105
噻草酮	地表水	ND	ND	ND	ND	0.7	0.7	0.7	0.8	0.7	0.7	0.7	0.8	87.5
	生活污水	ND	ND	ND	ND	0.7	0.6	0.8	0.8	0.7	0.7	0.7	0.8	87.5
	工业废水	ND	ND	ND	ND	3.6	3.4	3.9	3.6	3.7	3.6	3.6	4.0	90.0
2-氯-5-氯甲基吡啶	地表水	ND	ND	ND	ND	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.8	87.5
	生活污水	ND	ND	ND	ND	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.8	0.7	0.8	87.5
	工业废水	ND	ND	ND	ND	2.9	3.4	3.5	2.8	3.8	2.8	3.2	4.0	80.0
莠去津	地表水	ND	ND	ND	ND	0.72	0.82	0.73	0.77	0.79	0.72	0.76	0.80	95.0
	生活污水	ND	ND	ND	ND	0.75	0.80	0.79	0.81	0.79	0.74	0.78	0.80	97.5
	工业废水	ND	ND	ND	ND	3.63	3.66	3.85	3.58	3.81	3.74	3.71	4.00	92.8
三唑醇	地表水	ND	ND	ND	ND	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.8	87.5
	生活污水	ND	ND	ND	ND	0.7	0.7	0.8	0.7	0.7	0.7	0.7	0.8	87.5

目标化合物名称	样品类型	实际样品测定值 (µg/L)			平均值 (µg/L)	实际样品加标后测定值 (µg/L)						平均值 (µg/L)	加标量 (µg/L)	加标回收率 (%)
		1	2	3		1	2	3	4	5	6			
	工业废水	ND	ND	ND	ND	3.3	3.4	3.5	3.3	3.4	3.6	3.4	4.0	85.0
扑草净	地表水	ND	ND	ND	ND	0.71	0.71	0.75	0.75	0.71	0.72	0.73	0.80	91.3
	生活污水	ND	ND	ND	ND	0.78	0.77	0.86	0.77	0.72	0.76	0.78	0.80	97.5
	工业废水	ND	ND	ND	ND	3.32	3.30	3.61	3.33	3.52	3.53	3.44	4.00	86.0
三唑酮	地表水	ND	ND	ND	ND	0.8	0.9	1.0	1.0	1.0	1.0	0.9	0.8	113
	生活污水	ND	ND	ND	ND	0.8	0.8	0.9	0.8	1.0	1.0	0.9	0.8	113
	工业废水	ND	ND	ND	ND	3.5	3.4	3.7	3.7	3.6	3.6	3.6	4.0	90.0
腐霉利	地表水	ND	ND	ND	ND	0.9	0.8	0.9	0.8	0.8	0.9	0.8	0.8	100
	生活污水	ND	ND	ND	ND	0.8	0.8	0.8	0.9	0.7	0.7	0.8	0.8	100
	工业废水	ND	ND	ND	ND	4.0	4.2	4.2	4.0	4.5	4.4	4.2	4.0	105
咪鲜胺	地表水	ND	ND	ND	ND	0.7	0.8	0.7	0.8	0.7	0.8	0.7	0.8	87.5
	生活污水	ND	ND	ND	ND	0.8	0.7	0.8	0.8	0.8	0.7	0.8	0.8	100
	工业废水	ND	ND	ND	ND	3.9	3.9	3.9	3.8	3.9	3.8	3.9	4.0	97.5
氟虫腓	地表水	ND	ND	ND	ND	0.7	0.6	0.7	0.7	0.8	0.7	0.7	0.8	87.5
	生活污水	ND	ND	ND	ND	0.8	0.7	0.7	0.7	0.7	0.8	0.7	0.8	87.5
	工业废水	1.9	2.7	2.9	2.5	5.7	5.4	5.9	5.4	5.9	5.8	5.7	4.0	80.0

表 1-80 液液萃取法正确度数据表

验证单位:湖南省长沙生态环境监测中心

测试日期: 2019.8

目标化合物名称	样品类型	实际样品测定值 (µg/L)			平均值 (µg/L)	实际样品加标后测定值 (µg/L)						平均值 (µg/L)	加标量 (µg/L)	加标回收率 (%)
		1	2	3		1	2	3	4	5	6			
去异丙基莠去津	地表水	ND	ND	ND	ND	0.60	0.68	0.66	0.66	0.70	0.64	0.66	0.80	82.5
	生活污水	ND	ND	ND	ND	0.70	0.67	0.69	0.71	0.68	0.65	0.68	0.80	85.0
	工业废水	ND	ND	ND	ND	3.42	3.36	3.65	3.32	3.58	3.56	3.48	4.00	87.0
多菌灵	地表水	ND	ND	ND	ND	0.88	0.95	0.92	0.91	0.95	0.91	0.92	0.80	115
	生活污水	0.35	0.34	0.32	0.34	1.04	0.92	1.02	0.99	1.01	0.96	0.99	0.80	81.3
	工业废水	ND	ND	ND	ND	3.18	3.11	3.31	3.07	3.18	3.24	3.18	4.00	79.5
吡虫啉	地表水	ND	ND	ND	ND	0.71	0.76	0.71	0.73	0.77	0.70	0.73	0.80	91.3
	生活污水	ND	ND	ND	ND	0.74	0.71	0.77	0.76	0.71	0.73	0.74	0.80	92.5
	工业废水	ND	ND	ND	ND	3.50	3.45	3.70	3.36	3.59	3.65	3.54	4.00	88.5
去乙基莠去津	地表水	ND	ND	ND	ND	0.6	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.8	87.5
	生活污水	ND	ND	ND	ND	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.8	87.5
	工业废水	ND	ND	ND	ND	3.5	3.4	3.7	3.4	3.6	3.7	3.6	4.0	90.0
啶虫脒	地表水	ND	ND	ND	ND	0.64	0.70	0.67	0.66	0.70	0.66	0.67	0.80	83.8
	生活污水	ND	ND	ND	ND	0.69	0.67	0.71	0.70	0.67	0.68	0.69	0.80	86.3
	工业废水	ND	ND	ND	ND	3.43	3.38	3.59	3.28	3.52	3.58	3.46	4.00	86.5
西玛津	地表水	ND	ND	ND	ND	0.63	0.71	0.66	0.67	0.72	0.65	0.67	0.80	83.8
	生活污水	ND	ND	ND	ND	0.69	0.67	0.70	0.70	0.67	0.69	0.69	0.80	86.3
	工业废水	ND	ND	ND	ND	3.41	3.41	3.60	3.31	3.51	3.56	3.47	4.00	86.8
氰草津	地表水	ND	ND	ND	ND	0.63	0.72	0.65	0.68	0.74	0.70	0.69	0.80	86.3

目标化合物名称	样品类型	实际样品测定值 (µg/L)			平均值 (µg/L)	实际样品加标后测定值 (µg/L)						平均值 (µg/L)	加标量 (µg/L)	加标回收率 (%)
		1	2	3		1	2	3	4	5	6			
	生活污水	ND	ND	ND	ND	0.71	0.70	0.74	0.70	0.68	0.73	0.71	0.80	88.8
	工业废水	ND	ND	ND	ND	3.66	3.68	3.88	3.56	3.88	3.83	3.75	4.00	93.8
噻草酮	地表水	ND	ND	ND	ND	0.6	0.7	0.6	0.7	0.7	0.7	0.7	0.8	87.5
	生活污水	ND	ND	ND	ND	0.7	0.6	0.7	0.7	0.6	0.7	0.7	0.8	87.5
	工业废水	ND	ND	ND	ND	3.3	3.2	3.5	3.1	3.4	3.3	3.3	4.0	82.5
2-氯-5-氯甲基吡啶	地表水	ND	ND	ND	ND	0.7	0.8	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.8	87.5
	生活污水	ND	ND	ND	ND	0.6	0.6	0.7	0.6	0.6	0.6	0.6	0.8	75.0
	工业废水	ND	ND	ND	ND	2.8	3.3	3.3	2.8	3.4	2.9	3.1	4.0	77.5
莠去津	地表水	ND	ND	ND	ND	0.58	0.64	0.62	0.67	0.67	0.65	0.64	0.80	80.0
	生活污水	ND	ND	ND	ND	0.68	0.64	0.71	0.70	0.64	0.68	0.68	0.80	85.0
	工业废水	ND	ND	ND	ND	3.58	3.54	3.78	3.45	3.70	3.71	3.63	4.00	90.8
三唑醇	地表水	ND	ND	ND	ND	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.8	87.5
	生活污水	ND	ND	ND	ND	0.8	0.8	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.8	87.5
	工业废水	ND	ND	ND	ND	3.5	3.5	3.8	3.4	3.5	3.6	3.5	4.0	87.5
扑草净	地表水	ND	ND	ND	ND	0.65	0.68	0.67	0.66	0.73	0.68	0.68	0.80	85.0
	生活污水	ND	ND	ND	ND	0.72	0.70	0.76	0.74	0.72	0.74	0.73	0.80	91.3
	工业废水	ND	ND	ND	ND	3.31	3.28	3.38	3.21	3.36	3.44	3.33	4.00	83.3
三唑酮	地表水	ND	ND	ND	ND	0.6	0.8	0.6	0.6	0.7	0.7	0.7	0.8	87.5
	生活污水	ND	ND	ND	ND	0.7	0.6	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.8	87.5
	工业废水	ND	ND	ND	ND	3.5	3.5	3.7	3.3	3.5	3.6	3.5	4.0	87.5
腐霉利	地表水	ND	ND	ND	ND	0.9	1.0	0.9	1.0	0.9	0.9	0.9	0.8	113
	生活污水	ND	ND	ND	ND	1.0	0.9	1.0	0.9	0.9	0.9	0.9	0.8	113
	工业废水	ND	ND	ND	ND	3.5	3.5	3.8	3.4	3.7	3.7	3.6	4.0	90.0

目标化合物名称	样品类型	实际样品测定值 (µg/L)			平均值 (µg/L)	实际样品加标后测定值 (µg/L)						平均值 (µg/L)	加标量 (µg/L)	加标回收率 (%)
		1	2	3		1	2	3	4	5	6			
咪鲜胺	地表水	ND	ND	ND	ND	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.8	87.5
	生活污水	ND	ND	ND	ND	0.7	0.7	0.8	0.6	0.7	0.7	0.7	0.8	87.5
	工业废水	ND	ND	ND	ND	3.2	3.2	3.4	3.1	3.3	3.4	3.3	4.0	82.5
氟虫腈	地表水	ND	ND	ND	ND	0.8	0.9	0.8	0.8	0.9	0.9	0.8	0.8	100
	生活污水	ND	ND	ND	ND	0.7	0.6	0.7	0.6	0.7	0.6	0.7	0.8	87.5
	工业废水	1.9	1.8	1.8	1.8	5.1	5.0	5.4	4.9	5.4	5.4	5.2	4.0	85.0

表 1-81 液液萃取法正确度数据表

验证单位：湖南省湘潭生态环境监测中心

测试日期：2020.7

化合物名称	样品类型	实际样品测定值 (µg/L)			平均值 (µg/L)	实际样品加标后测定值 (µg/L)						平均值 (µg/L)	加标量 (µg/L)	加标回收率 (%)
		1	2	3		1	2	3	4	5	6			
去异丙基莠去津	地表水	ND	ND	ND	ND	0.80	0.74	0.70	0.71	0.79	0.77	0.75	0.80	93.8
	生活污水	ND	ND	ND	ND	0.71	0.71	0.76	0.77	0.75	0.69	0.73	0.80	91.3
	工业废水	ND	ND	ND	ND	3.64	3.60	3.84	3.52	3.81	3.79	3.70	4.00	92.5
多菌灵	地表水	ND	ND	ND	ND	0.68	0.74	0.73	0.71	0.74	0.69	0.72	0.80	90.0
	生活污水	0.36	0.36	0.35	0.36	1.08	1.01	1.16	1.17	1.07	1.13	1.10	0.80	92.5
	工业废水	ND	ND	ND	ND	3.44	3.30	3.58	3.21	3.50	3.48	3.42	4.00	85.5
吡虫啉	地表水	ND	ND	ND	ND	0.70	0.77	0.73	0.75	0.76	0.74	0.74	0.80	92.5
	生活污水	ND	ND	ND	ND	0.76	0.76	0.85	0.83	0.76	0.76	0.79	0.80	98.8
	工业废水	ND	ND	ND	ND	3.84	3.73	4.00	3.73	4.01	3.97	3.88	4.00	97.0

化合物名称	样品类型	实际样品测定值 (µg/L)			平均值 (µg/L)	实际样品加标后测定值 (µg/L)						平均值 (µg/L)	加标量 (µg/L)	加标回收率 (%)
		1	2	3		1	2	3	4	5	6			
去乙基莠去津	地表水	ND	ND	ND	ND	0.7	0.8	0.8	0.8	0.8	0.7	0.7	0.8	87.5
	生活污水	ND	ND	ND	ND	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.7	0.8	0.8	100
	工业废水	ND	ND	ND	ND	3.8	3.7	4.0	3.6	3.8	3.8	3.8	4.0	95.0
啶虫脒	地表水	ND	ND	ND	ND	0.71	0.77	0.75	0.75	0.76	0.72	0.74	0.80	92.5
	生活污水	ND	ND	ND	ND	0.78	0.77	0.83	0.79	0.74	0.77	0.78	0.80	97.5
	工业废水	ND	ND	ND	ND	3.79	3.73	3.96	3.66	3.94	3.92	3.83	4.00	95.8
西玛津	地表水	ND	ND	ND	ND	0.78	0.78	0.74	0.76	0.77	0.73	0.76	0.80	95.0
	生活污水	ND	ND	ND	ND	0.71	0.69	0.76	0.74	0.71	0.77	0.73	0.80	91.3
	工业废水	ND	ND	ND	ND	4.03	4.05	4.23	3.80	4.06	3.99	4.03	4.00	101
氰草津	地表水	ND	ND	ND	ND	0.88	0.79	0.72	0.79	0.80	0.76	0.79	0.80	98.8
	生活污水	ND	ND	ND	ND	0.67	0.65	0.78	0.69	0.67	0.74	0.70	0.80	87.5
	工业废水	ND	ND	ND	ND	3.87	3.86	4.03	3.74	3.89	3.86	3.88	4.00	97.0
噻草酮	地表水	ND	ND	ND	ND	0.7	0.8	0.7	0.8	0.8	0.7	0.7	0.8	87.5
	生活污水	ND	ND	ND	ND	0.7	0.5*	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.8	87.5
	工业废水	ND	ND	ND	ND	3.6	3.5	3.8	3.5	3.7	3.6	3.6	4.0	90.0
2-氯-5-氯甲基吡啶	地表水	ND	ND	ND	ND	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.8	75.0
	生活污水	ND	ND	ND	ND	0.7	0.7	0.7	0.8	0.7	0.7	0.7	0.8	87.5
	工业废水	ND	ND	ND	ND	3.7	3.6	2.8	2.9	2.8	2.8	3.1	4.0	77.5
莠去津	地表水	ND	ND	ND	ND	0.71	0.76	0.74	0.75	0.77	0.72	0.74	0.80	92.5
	生活污水	ND	ND	ND	ND	0.77	0.76	0.83	0.81	0.77	0.76	0.78	0.80	97.5
	工业废水	ND	ND	ND	ND	4.03	3.92	4.23	3.81	4.19	4.11	4.05	4.00	101
三唑醇	地表水	ND	ND	ND	ND	0.8	0.8	0.8	0.8	0.9	0.8	0.8	0.8	100
	生活污水	ND	ND	ND	ND	0.9	0.8	1.0	0.9	0.9	0.8	0.9	0.8	113

化合物名称	样品类型	实际样品测定值 (µg/L)			平均值 (µg/L)	实际样品加标后测定值 (µg/L)						平均值 (µg/L)	加标量 (µg/L)	加标回收率 (%)
		1	2	3		1	2	3	4	5	6			
	工业废水	ND	ND	ND	ND	3.9	3.8	4.1	3.8	4.0	4.0	3.9	4.0	97.5
扑草净	地表水	ND	ND	ND	ND	0.68	0.75	0.72	0.73	0.74	0.71	0.72	0.80	90.0
	生活污水	ND	ND	ND	ND	0.75	0.73	0.80	0.80	0.75	0.72	0.76	0.80	95.0
	工业废水	ND	ND	ND	ND	3.68	3.61	3.82	3.51	3.81	3.78	3.70	4.00	92.5
三唑酮	地表水	ND	ND	ND	ND	0.8	0.8	0.7	0.8	0.7	0.7	0.7	0.8	87.5
	生活污水	ND	ND	ND	ND	0.7	0.7	0.8	0.8	0.8	0.7	0.8	0.8	100
	工业废水	ND	ND	ND	ND	4.0	3.9	4.0	3.7	4.2	4.0	4.0	4.0	100
腐霉利	地表水	ND	ND	ND	ND	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.8	87.5
	生活污水	ND	ND	ND	ND	0.7	0.7	0.7	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	100
	工业废水	ND	ND	ND	ND	3.6	3.5	3.5	3.3	3.7	3.7	3.6	4.0	90.0
咪鲜胺	地表水	ND	ND	ND	ND	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	100
	生活污水	ND	ND	ND	ND	0.7	0.7	0.6	0.7	0.7	0.7	0.7	0.8	87.5
	工业废水	ND	ND	ND	ND	3.2	2.9	3.2	4.7	5.2	5.1	4.0	4.0	100
氟虫腈	地表水	ND	ND	ND	ND	0.6	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.8	87.5
	生活污水	ND	ND	ND	ND	0.7	0.7	0.7	0.8	0.7	0.7	0.7	0.8	87.5
	工业废水	2.2	2.7	2.9	2.6	6.0	5.7	6.1	5.7	6.3	6.0	6.0	4.0	85.0

*表示采用 Grube 法确定的异常数据，不作统计。

1.4.5 固相萃取法标准样品正确度测试数据

表 1-82 固相萃取法正确度数据表

验证单位：国家环境分析测试中心

测试日期：2019.12

目标化合物名称	加标浓度 (µg/L)	测定值 (µg/L)						平均值 (µg/L)	相对误差 (%)
		1	2	3	4	5	6		
2-羟基莠去津	0.80	0.97	0.69	0.64	0.73	0.67	0.77	0.75	-6.3
	8.00	7.86	6.41	8.39	7.53	8.50	6.18	7.48	-6.5
	80.0	75.7	71.4	70.5	76.4	71.9	74.2	73.4	-8.2
去异丙基莠去津	0.80	0.84	0.87	0.93	0.96	1.00	0.84	0.91	14
	8.00	7.17	7.42	7.55	7.09	7.28	7.68	7.37	-7.9
	80.0	71.5	71.1	72.0	70.3	69.3	71.2	70.9	-11
多菌灵	0.8	0.8	0.8	0.7	0.8	0.8	0.8	0.8	0
	8.0	7.4	7.5	6.5	7.4	7.6	7.6	7.3	-8.8
	80.0	76.0	75.7	76.4	75.2	73.8	75.8	75.5	-5.6
吡虫啉	0.80	0.80	0.78	0.82	0.79	0.80	0.80	0.80	0
	8.00	7.76	7.98	7.91	7.76	7.73	7.95	7.85	-1.9
	80.0	78.7	86.8	79.0	78.8	76.8	78.8	79.8	-0.25
去乙基莠去津	0.8	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	1.0	0.9	13
	8.0	7.9	8.3	8.3	8.0	8.2	8.4	8.2	2.5
	80.0	79.2	79.5	79.9	78.9	78.1	79.9	79.3	-0.88
啶虫脒	0.80	0.82	0.78	0.86	0.80	0.80	0.85	0.82	2.5
	8.00	7.81	7.92	7.94	7.69	7.86	8.15	7.90	-1.3
	80.0	77.7	80.6	77.6	86.4	73.6	80.3	79.4	-0.75
西玛津	0.80	0.82	0.77	0.79	0.78	0.83	0.87	0.81	1.3
	8.00	7.71	7.83	7.68	7.70	7.66	7.85	7.74	-3.3
	80.0	77.0	76.5	77.3	76.2	75.1	77.3	76.6	-4.3
氰草津	0.80	0.88	0.84	0.81	0.84	0.86	0.93	0.86	7.5
	8.00	8.10	8.19	8.15	7.98	8.08	8.23	8.12	1.5
	80.0	79.8	79.6	80.2	78.5	77.5	80.1	79.3	-0.88
噻草酮	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.7	0.8	0.8	0
	8.0	7.8	7.8	8.0	7.6	7.9	7.9	7.8	-2.5
	80.0	78.3	77.8	78.3	77.1	75.4	77.8	77.5	-3.1
2-氯-5-氯甲基吡啶	0.8	0.9	0.8	0.8	0.9	0.9	0.8	0.8	0
	8.0	7.0	7.1	6.8	7.0	7.2	7.3	7.1	-11
	80.0	66.6	67.1	65.4	67.4	67.5	61.3	65.9	-18
莠去津	0.80	0.84	0.83	0.87	0.84	0.87	0.87	0.85	6.2
	8.00	7.73	7.88	7.96	7.84	7.81	7.94	7.86	-1.8
	80.0	77.7	77.3	77.8	76.3	75.7	77.7	77.1	-3.6
三唑醇	0.8	0.7	0.9	0.8	0.9	1.0	1.0	0.9	13

目标化合物名称	加标浓度 (µg/L)	测定值 (µg/L)						平均值 (µg/L)	相对误差 (%)
		1	2	3	4	5	6		
	8.0	8.1	9.0	9.1	8.9	9.0	9.4	8.9	11
	80.0	81.3	80.4	79.5	77.6	79.4	77.2	79.2	-1.0
扑草净	0.80	0.88	0.83	0.88	0.96	0.83	0.84	0.87	8.7
	8.00	7.80	7.88	7.99	7.69	7.80	8.00	7.86	-1.8
	80.0	77.2	77.1	77.5	75.9	75.5	77.2	76.7	-4.1
三唑酮	0.8	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	-13
	8.0	8.0	8.0	8.1	8.1	8.0	8.0	8.0	0
	80.0	79.0	79.8	78.2	77.1	78.3	78.9	78.6	-1.8
腐霉利	0.8	0.6	0.7	0.7	0.6	0.7	0.7	0.7	-13
	8.0	8.8	8.3	9.6	8.3	9.3	8.8	8.8	10
	80.0	79.8	78.6	83.8	77.0	75.9	82.9	79.7	-0.37
咪鲜胺	0.8	0.8	1.0	0.9	0.8	0.8	0.8	0.9	13
	8.0	7.6	7.5	7.6	7.1	7.3	7.0	7.4	-7.5
	80.0	75.2	73.1	75.4	71.9	68.9	70.7	72.5	-9.4
氟虫腓	0.8	0.9	0.8	0.9	0.7	0.8	0.8	0.8	0
	8.0	7.4	7.4	8.1	7.1	7.1	7.2	7.4	-7.5
	80.0	73.3	69.7	72.8	69.0	67.2	71.6	70.6	-12

表 1-83 固相萃取法正确度数据表

验证单位：河南省生态环境监测中心

测试日期：2019.11

目标化合物名称	加标浓度 (µg/L)	测定值 (µg/L)						平均值 (µg/L)	相对误差 (%)
		1	2	3	4	5	6		
2-羟基莠去津	0.80	0.76	0.65	0.63	0.62	0.62	0.74	0.67	-16
	8.00	6.77	6.36	6.57	9.11	6.24	7.37	7.07	-12
	80.0	64.0	63.2	69.8	62.8	66.4	70.1	66.1	-17
去异丙基莠去津	0.80	0.77	0.75	0.77	0.77	0.77	0.75	0.76	-5.0
	8.00	7.55	7.41	7.39	7.48	7.37	7.17	7.40	-7.5
	80.0	71.6	72.8	72.5	71.4	73.8	73.7	72.6	-9.3
多菌灵	0.8	0.8	0.8	0.7	0.8	0.8	0.8	0.8	0
	8.0	7.2	7.1	7.4	7.3	7.0	6.5	7.1	-11
	80.0	67.1	68.9	65.4	65.9	68.6	69.1	67.5	-16
吡虫啉	0.80	0.83	0.80	0.87	0.81	0.81	0.83	0.83	3.7
	8.00	6.86	6.97	7.11	7.22	6.49	7.08	6.96	-13
	80.0	70.7	69.0	69.8	68.9	72.5	72.6	70.6	-12
去乙基莠去津	0.8	0.7	0.6	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	-13
	8.0	7.4	7.3	7.4	7.5	7.3	6.9	7.3	-8.8
	80.0	72.0	73.4	72.6	71.4	73.6	73.7	72.8	-9.0

目标化合物名称	加标浓度(μg/L)	测定值(μg/L)						平均值(μg/L)	相对误差(%)
		1	2	3	4	5	6		
啶虫脒	0.80	0.76	0.77	0.78	0.75	0.80	0.77	0.77	-3.8
	8.00	7.61	7.61	7.70	7.78	7.76	7.45	7.65	-4.4
	80.0	73.8	74.6	74.6	71.9	74.8	73.9	73.9	-7.6
西玛津	0.80	0.72	0.71	0.68	0.79	0.64	0.57	0.69	-14
	8.00	8.58	8.68	8.34	8.46	8.83	8.97	8.64	8.0
	80.0	76.0	76.3	76.3	73.9	77.0	76.4	76.0	-5.0
氰草津	0.80	0.78	0.80	0.79	0.78	0.79	0.79	0.79	-1.3
	8.00	8.72	8.81	8.82	8.79	9.20	8.54	8.81	10
	80.0	78.7	79.9	79.1	76.5	79.5	79.2	78.8	-1.5
噻草酮	0.8	0.8	0.8	0.7	0.8	0.9	0.8	0.8	0
	8.0	7.5	7.6	7.8	7.6	7.9	8.0	7.7	-3.8
	80.0	74.5	75.8	76.3	72.0	74.9	75.6	74.9	-6.4
2-氯-5-氯甲基吡啶	0.8	0.6	0.6	0.6	0.7	0.6	0.7	0.6	-25
	8.0	5.8	5.8	6.2	7.3	8.2	8.7	7.0	-13
	80.0	65.2	66.0	62.8	63.5	66.5	66.2	65.0	-19
莠去津	0.80	1.01	0.79	0.71	0.62	0.77	0.76	0.78	-2.5
	8.00	7.56	7.22	7.24	7.28	7.06	7.34	7.28	-9.0
	80.0	71.8	72.4	72.3	70.7	73.2	72.6	72.2	-9.8
三唑醇	0.8	0.6	0.7	0.7	0.7	0.6	0.8	0.7	-13
	8.0	7.5	7.2	7.4	7.4	7.1	7.4	7.3	-8.8
	80.0	71.8	73.1	72.6	70.2	73.8	73.4	72.5	-9.4
扑草净	0.80	0.74	0.73	0.73	0.72	0.75	0.74	0.74	-7.5
	8.00	7.46	7.31	7.38	7.48	7.28	7.09	7.33	-8.4
	80.0	70.7	71.7	71.5	69.2	72.2	72.1	71.2	-11
三唑酮	0.8	0.7	0.7	0.8	0.7	0.7	0.7	0.7	-13
	8.0	7.2	7.2	7.4	7.4	7.4	7.1	7.3	-8.8
	80.0	71.2	72.4	72.3	69.6	73.0	73.1	71.9	-10
腐霉利	0.8	0.7	0.7	0.8	0.6	0.7	0.8	0.7	-13
	8.0	6.5	6.9	6.1	7.0	6.4	5.7	6.4	-20
	80.0	65.9	62.6	68.2	60.3	67.8	71.4	66.0	-18
咪鲜胺	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0
	8.0	8.5	8.7	8.3	8.5	8.8	8.0	8.5	6.3
	80.0	71.8	71.6	73.3	69.6	66.8	74.3	71.2	-11
氟虫腓	0.8	0.7	0.7	0.7	0.6	0.7	0.7	0.7	-13
	8.0	7.1	6.9	7.1	7.2	7.0	6.7	7.0	-13
	80.0	68.4	67.2	69.9	63.7	68.5	70.8	68.1	-15

表 1-84 固相萃取法正确度数据表

验证单位: 珠江流域生态环境监测与科学研究中心

测试日期: 2019.12

目标化合物名称	加标浓度 (µg/L)	测定值 (µg/L)						平均值 (µg/L)	相对误差 (%)
		1	2	3	4	5	6		
2-羟基莠去津	0.80	0.69	0.67	0.57	0.62	0.61	0.75	0.65	-19
	8.00	6.12	7.90	5.68	6.72	5.93	7.15	6.58	-18
	80.0	68.8	66.4	44.1*	66.1	69.6	73.3	68.8	-14
去异丙基莠去津	0.80	0.80	0.78	0.81	0.81	0.79	0.81	0.80	0
	8.00	7.82	7.91	7.90	7.77	7.60	8.01	7.84	-2.0
	80.0	78.1	77.9	80.4	75.3	77.5	77.7	77.8	-2.8
多菌灵	0.8	0.8	0.7	0.6	0.8	0.8	0.8	0.7	-13
	8.0	7.5	7.4	6.2*	7.6	7.7	7.6	7.6	-5.0
	80.0	76.4	75.1	75.0	73.3	74.8	75.2	75.0	-6.3
吡虫啉	0.80	0.81	0.79	0.80	0.81	0.80	0.83	0.81	1.3
	8.00	7.76	7.78	7.55	7.93	7.52	7.89	7.74	-3.3
	80.0	76.5	76.3	78.6	73.8	76.2	76.3	76.3	-4.6
去乙基莠去津	0.8	0.8	0.8	0.9	0.8	0.8	0.8	0.8	0
	8.0	7.9	7.8	7.6	8.0	7.6	7.8	7.8	-2.5
	80.0	78.0	78.0	80.1	75.2	77.7	77.7	77.8	-2.8
啶虫脒	0.80	0.78	0.77	0.78	0.76	0.79	0.83	0.79	-1.3
	8.00	7.73	7.76	7.56	7.83	7.48	7.78	7.69	-3.9
	80.0	77.0	76.5	79.0	74.0	76.5	76.6	76.6	-4.3
西玛津	0.80	0.83	0.83	0.81	0.84	0.83	0.85	0.83	3.7
	8.00	7.88	7.84	7.61	7.69	7.63	7.91	7.76	-3.0
	80.0	77.7	77.2	79.4	75.6	77.7	77.4	77.5	-3.1
氰草津	0.80	0.83	0.82	0.82	0.82	0.82	0.85	0.83	3.7
	8.00	7.79	7.76	7.63	7.89	7.56	7.88	7.75	-3.1
	80.0	78.1	78.3	82.5	77.7	80.4	80.1	79.5	-0.63
噻草酮	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0
	8.0	7.8	7.8	7.5	7.9	7.5	7.8	7.7	-3.8
	80.0	77.3	77.0	79.3	74.3	77.1	76.9	77.0	-3.8
2-氯-5-氯甲基吡啶	0.8	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.7	0.6	-25
	8.0	6.3	6.3	6.5	6.2	6.2	6.1	6.3	-21
	80.0	64.9	65.1	63.7	63.6	67.4	66.4	65.2	-19
莠去津	0.80	0.83	0.82	0.81	0.81	0.81	0.84	0.82	2.5
	8.00	7.80	7.80	7.86	7.68	7.87	7.91	7.82	-2.3
	80.0	77.2	77.1	79.1	74.5	77.0	76.9	77.0	-3.8
三唑醇	0.8	0.7	0.6	0.7	0.7	0.6	0.8	0.7	-13
	8.0	8.2	8.0	7.6	8.2	8.1	8.1	8.0	0
	80.0	77.9	78.3	79.6	75.0	76.7	77.9	77.6	-3.0

目标化合物名称	加标浓度 (µg/L)	测定值 (µg/L)						平均值 (µg/L)	相对误差 (%)
		1	2	3	4	5	6		
扑草净	0.80	0.79	0.77	0.78	0.78	0.77	0.80	0.78	-2.5
	8.00	7.62	7.62	7.42	7.74	7.45	7.75	7.60	-5.0
	80.0	75.4	75.1	77.5	72.5	75.2	75.1	75.1	-6.1
三唑酮	0.8	0.7	0.7	0.8	0.7	0.8	0.7	0.7	-13
	8.0	7.3	7.3	7.2	7.4	7.1	7.4	7.3	-8.8
	80.0	74.2	74.1	76.2	72.0	74.0	73.6	74.0	-7.5
腐霉利	0.8	0.7	0.7	0.7	0.8	0.7	0.8	0.7	-13
	8.0	7.7	6.8	7.8	7.5	7.0	8.2	7.5	-6.3
	80.0	83.0	84.6	86.3	81.5	85.5	83.3	84.0	5.0
咪鲜胺	0.8	0.7	0.7	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0
	8.0	7.3	7.3	6.8	7.5	7.5	7.1	7.2	-10
	80.0	72.4	69.4	74.7	67.5	64.1	72.8	70.2	-12
氟虫腓	0.8	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.8	0.7	-13
	8.0	7.5	7.2	6.9	7.5	7.5	6.8	7.2	-10
	80.0	72.3	68.1	75.1	65.1	70.0	73.6	70.7	-12

*表示采用 Grube 法确定的异常数据，不作统计。

表 1-85 固相萃取法正确度数据表

验证单位：湖南省环境保护科学研究院

测试日期：2020.11

目标化合物名称	加标浓度 (µg/L)	测定值 (µg/L)						平均值 (µg/L)	相对误差 (%)
		1	2	3	4	5	6		
2-羟基莠去津	0.80	0.56	0.74	0.59	0.64	0.62	0.63	0.63	-21
	8.00	8.07	5.80	5.84	9.14	6.68	6.42	6.99	-13
	80.0	55.9	66.1	63.3	91.2	63.3	64.6	67.4	-16
去异丙基莠去津	0.80	0.83	0.78	0.92	0.89	0.88	0.91	0.87	8.7
	8.00	7.91	7.80	7.77	7.84	7.88	8.14	7.89	-1.4
	80.0	78.2	78.7	80.1	78.4	77.9	79.2	78.8	-1.5
多菌灵	0.8	0.8	0.7	0.4*	0.8	0.7	0.8	0.7	-13
	8.0	7.4	7.5	13.4*	7.5	7.4	6.4	7.2	-10
	80.0	76.1	61.6	59.8	73.8	73.0	76.1	70.1	-12
吡虫啉	0.80	0.81	0.76	0.80	0.77	0.75	0.80	0.78	-2.5
	8.00	7.84	7.89	7.80	7.80	7.76	7.71	7.80	-2.5
	80.0	77.9	77.8	80.1	77.5	76.6	79.4	78.2	-2.3
去乙基莠去津	0.8	0.7	0.7	0.8	0.6	0.6	0.6	0.7	-13
	8.0	7.9	7.9	8.0	8.2	8.0	7.6	8.0	0
	80.0	78.8	78.6	81.2	77.8	77.7	79.5	78.9	-1.4
啶虫脒	0.80	0.82	0.82	0.84	0.81	0.78	0.82	0.82	2.5

目标化合物 名称	加标浓度 ($\mu\text{g/L}$)	测定值 ($\mu\text{g/L}$)						平均值 ($\mu\text{g/L}$)	相对误差 (%)
		1	2	3	4	5	6		
	8.00	7.78	7.84	7.79	7.82	7.86	7.66	7.79	-2.6
	80.0	77.4	77.3	79.7	76.9	76.1	79.0	77.7	-2.9
西玛津	0.80	0.88	0.79	0.73	0.87	0.90	0.86	0.84	5.0
	8.00	7.54	7.59	7.72	7.58	7.72	6.72	7.48	-6.5
氰草津	80.0	73.4	72.0	66.5	79.3	79.2	80.4	75.1	-6.1
	0.80	0.74	0.69	0.75	0.72	0.78	0.78	0.74	-7.5
噻草酮	8.00	8.25	8.10	8.10	7.85	7.94	7.78	8.00	0
	80.0	82.0	83.4	83.7	88.2	86.8	92.5	86.1	7.6
2-氯-5-氯甲基吡啶	0.8	0.8	0.7	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0
	8.0	8.0	7.9	7.7	7.9	7.7	8.1	7.9	-1.3
	80.0	79.6	78.9	80.9	78.7	77.7	81.0	79.5	-0.63
莠去津	0.8	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	-25
	8.0	5.7	6.3	5.7	5.9	5.9	6.5	6.0	-25
	80.0	60.8	62.3	60.4	62.2	62.1	57.3	60.9	-24
三唑醇	0.80	0.80	0.80	0.78	0.79	0.76	0.80	0.79	-1.3
	8.00	7.74	7.70	7.59	7.83	7.70	7.80	7.73	-3.4
	80.0	78.1	76.3	81.6	76.6	78.2	80.7	78.6	-1.8
扑草净	0.8	0.7	0.8	0.8	0.8	0.7	0.7	0.7	-13
	8.0	8.0	8.3	7.8	8.0	8.0	8.1	8.0	0
	80.0	75.8	78.2	82.6	76.5	76.8	78.1	78.0	-2.5
三唑酮	0.80	0.73	0.77	0.76	0.74	0.76	0.79	0.76	-5.0
	8.00	8.37	8.21	8.23	8.32	8.54	8.64	8.39	4.9
	80.0	78.7	77.9	80.0	77.3	76.8	79.1	78.3	-2.1
腐霉利	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.9	0.8	0.8	0
	8.0	8.4	8.1	8.1	8.1	8.1	8.3	8.2	2.5
	80.0	82.3	79.4	85.7	80.8	78.2	80.3	81.1	1.4
咪鲜胺	0.8	0.8	0.7	0.6	0.8	0.7	0.7	0.7	-13
	8.0	7.7	6.9	6.0	7.5	7.3	7.9	7.2	-10
	80.0	77.0	85.6	61.3	76.2	75.2	81.1	76.1	-4.9
氟虫腓	0.8	0.7	0.7	0.8	0.8	0.6	0.8	0.7	-13
	8.0	7.0	7.4	6.8	7.4	7.4	7.2	7.2	-10
	80.0	72.0	70.8	73.1	70.0	67.0	69.7	70.4	-12
氟虫腓	0.8	1.0	0.7	0.8	0.7	0.7	0.8	0.8	0
	8.0	7.2	7.6	7.1	7.4	7.7	7.6	7.4	-7.5
	80.0	73.3	70.3	75.4	69.6	67.5	73.3	71.6	-11

*表示采用 Grube 法确定的异常数据，不作统计。

表 1-86 固相萃取法正确度数据表

验证单位: 湖南省长沙生态环境监测中心

测试日期: 2019.8

目标化合物名称	加标浓度(μg/L)	测定值(μg/L)						平均值(μg/L)	相对误差(%)
		1	2	3	4	5	6		
2-羟基莠去津	0.80	0.72	0.71	0.69	0.71	0.70	0.73	0.71	-11
	8.00	6.75	6.72	6.86	6.61	6.70	6.59	6.71	-16
	80.0	66.5	64.7	62.8	67.0	65.6	67.4	65.7	-18
去异丙基莠去津	0.80	0.69	0.72	0.74	0.69	0.71	0.73	0.71	-11
	8.00	7.13	7.17	7.09	7.25	7.12	7.05	7.14	-11
	80.0	68.9	69.1	70.2	68.2	68.5	70.3	69.2	-14
多菌灵	0.8	1.0	1.0	1.0	0.9	0.9	1.0	1.0	25
	8.0	6.5	6.5	6.5	6.4	6.3	6.5	6.5	-19
	80.0	65.4	64.9	66.1	64.2	64.4	66.1	65.2	-19
吡虫啉	0.80	0.77	0.78	0.79	0.76	0.75	0.79	0.77	-3.8
	8.00	7.30	7.31	7.30	7.40	7.21	7.14	7.28	-9.0
	80.0	69.5	68.6	70.5	68.5	68.5	70.9	69.4	-13
去乙基莠去津	0.8	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	-13
	8.0	7.1	7.2	7.0	7.3	7.2	7.0	7.1	-11
	80.0	68.9	69.0	69.7	68.0	68.1	70.2	69.0	-14
啶虫脒	0.80	0.73	0.72	0.74	0.69	0.71	0.74	0.72	-10
	8.00	7.10	7.10	7.09	7.12	7.00	6.91	7.05	-12
	80.0	68.8	68.3	69.6	67.5	67.7	70.0	68.7	-14
西玛津	0.80	0.71	0.71	0.74	0.68	0.70	0.73	0.71	-11
	8.00	7.12	7.05	7.10	7.16	6.99	6.92	7.06	-12
	80.0	68.2	67.8	69.0	67.2	67.5	69.5	68.2	-15
氰草津	0.80	0.73	0.73	0.79	0.69	0.73	0.74	0.74	-7.5
	8.00	7.22	7.14	7.06	7.35	7.22	6.98	7.16	-11
	80.0	69.7	69.3	70.3	68.5	68.8	70.8	69.6	-13
噻草酮	0.8	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	-13
	8.0	6.9	7.1	7.0	7.1	6.9	6.8	7.0	-13
	80.0	68.8	68.1	69.5	67.7	67.5	70.5	68.7	-14
2-氯-5-氯甲基吡啶	0.8	0.6	0.6	0.6	0.6	0.7	0.6	0.6	-25
	8.0	6.4	5.9	6.5	6.1	6.4	6.6	6.3	-21
	80.0	63.3	63.8	61.6	63.1	63.9	58.1	62.3	-22
莠去津	0.80	0.70	0.68	0.69	0.66	0.68	0.72	0.69	-14
	8.00	7.05	7.01	6.94	7.14	7.10	6.84	7.01	-12
	80.0	68.1	68.0	69.1	67.4	67.6	69.3	68.3	-15
三唑醇	0.8	0.7	0.8	0.8	0.8	0.8	0.7	0.8	0
	8.0	7.0	7.1	7.0	7.1	7.1	7.1	7.0	-13
	80.0	68.3	68.8	70.1	67.4	66.8	69.3	68.5	-14

目标化合物名称	加标浓度 (µg/L)	测定值 (µg/L)						平均值 (µg/L)	相对误差 (%)
		1	2	3	4	5	6		
扑草净	0.80	0.69	0.72	0.78	0.69	0.72	0.69	0.72	-10
	8.00	6.96	7.08	6.96	7.13	7.17	6.90	7.03	-12
	80.0	67.1	67.2	68.4	66.4	66.4	68.7	67.4	-16
三唑酮	0.8	0.7	0.7	0.8	0.7	0.7	0.7	0.7	-13
	8.0	7.0	7.3	7.1	7.3	7.2	7.0	7.1	-11
	80.0	68.5	68.0	69.6	67.3	67.1	69.6	68.4	-15
腐霉利	0.8	0.8	0.7	0.8	0.7	0.7	0.8	0.7	-13
	8.0	6.9	6.4	6.2	7.0	6.9	6.2	6.6	-18
	80.0	67.7	63.8	70.1	62.6	62.7	68.5	65.9	-18
咪鲜胺	0.8	0.7	0.7	0.8	0.7	0.7	0.7	0.7	-13
	8.0	6.7	6.7	6.5	6.6	6.9	6.6	6.6	-18
	80.0	65.3	64.4	66.7	63.3	61.4	63.0	64.0	-20
氟虫腓	0.8	0.7	0.7	0.8	0.6	0.7	0.7	0.7	-13
	8.0	7.2	6.9	6.6	7.4	7.1	6.8	7.0	-13
	80.0	65.6	63.3	66.6	60.9	61.7	65.9	64.0	-20

表 1-87 固相萃取法正确度数据表

验证单位：湖南省湘潭生态环境监测中心

测试日期：2020.7

目标化合物名称	加标浓度 (µg/L)	测定值 (µg/L)						平均值 (µg/L)	相对误差 (%)
		1	2	3	4	5	6		
2-羟基莠去津	0.80	0.69	0.61	0.66	0.67	0.60	0.97	0.70	-13
	8.00	5.63	6.88	5.60	6.60	6.30	8.31	6.55	-18
	80.0	69.1	67.1	64.3	67.6	68.0	68.8	67.5	-16
去异丙基莠去津	0.80	0.69	0.70	0.73	0.71	0.69	0.72	0.71	-11
	8.00	7.31	7.27	7.19	7.07	7.02	7.19	7.18	-10
	80.0	71.4	71.0	71.4	69.3	69.9	71.5	70.8	-12
多菌灵	0.8	0.7	0.6	0.5*	0.6	0.7	0.7	0.6	-25
	8.0	6.9	6.8	6.8	4.6*	6.7	6.8	6.8	-15
	80.0	69.9	68.9	69.3	67.5	68.2	68.6	68.7	-14
吡虫啉	0.80	0.72	0.71	0.71	0.70	0.68	0.70	0.70	-13
	8.00	7.18	7.13	7.10	7.01	6.97	7.03	7.07	-12
	80.0	70.2	69.9	70.3	68.0	69.0	69.9	69.6	-13
去乙基莠去津	0.8	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	-13
	8.0	7.3	7.3	7.2	7.1	7.0	7.2	7.2	-10
	80.0	71.4	70.7	71.3	69.3	70.1	71.3	70.7	-12
啶虫脒	0.80	0.68	0.70	0.72	0.70	0.70	0.70	0.70	-13
	8.00	7.19	7.19	7.09	6.95	6.89	7.12	7.07	-12

目标化合物名称	加标浓度 (µg/L)	测定值 (µg/L)						平均值 (µg/L)	相对误差 (%)
		1	2	3	4	5	6		
	80.0	70.5	69.4	70.4	68.2	69.1	70.2	69.6	-13
西玛津	0.80	0.73	0.70	0.64	0.75	0.65	0.71	0.70	-13
	8.00	6.41	6.75	7.17	6.80	6.71	6.80	6.77	-15
	80.0	72.8	71.4	70.4	71.1	72.0	71.1	71.5	-11
氰草津	0.80	0.75	0.79	0.76	0.75	0.74	0.75	0.76	-5.0
	8.00	7.44	7.23	7.68	7.64	7.41	7.37	7.46	-6.8
	80.0	77.2	75.8	73.3	76.0	79.2	76.2	76.3	-4.6
噻草酮	0.8	0.7	0.8	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	-13
	8.0	7.3	7.1	7.2	7.1	7.0	7.1	7.1	-11
	80.0	71.2	70.9	70.7	68.7	69.5	70.9	70.3	-12
2-氯-5-氯甲基吡啶	0.8	0.6	0.6	0.6	0.7	0.7	0.7	0.6	-25
	8.0	7.6	7.0	6.5	7.8	6.5	6.3	6.9	-14
	80.0	70.7	75.1	71.4	68.2	74.9	64.4	70.8	-12
莠去津	0.80	0.68	0.69	0.69	0.69	0.69	0.69	0.69	-14
	8.00	7.21	7.17	7.02	7.03	7.00	7.18	7.10	-11
	80.0	70.7	69.8	70.5	68.5	69.2	70.5	69.9	-13
三唑醇	0.8	0.7	0.7	0.8	1.0	0.9	0.9	0.8	0
	8.0	7.6	7.6	7.7	7.4	7.4	7.5	7.5	-6.3
	80.0	71.9	71.2	71.8	69.7	70.5	71.4	71.1	-11
扑草净	0.80	0.66	0.67	0.67	0.64	0.66	0.67	0.66	-18
	8.00	6.91	7.05	7.07	7.14	7.12	6.93	7.04	-12
	80.0	69.6	68.9	69.1	67.0	68.0	69.4	68.7	-14
三唑酮	0.8	0.7	0.8	0.7	0.7	0.6	0.7	0.7	-13
	8.0	6.9	7.1	7.0	7.4	7.4	6.9	7.1	-11
	80.0	70.1	69.6	69.4	67.0	68.3	70.0	69.1	-14
腐霉利	0.8	0.8	0.7	0.8	0.7	0.8	0.8	0.7	-13
	8.0	6.4	6.2	6.4	7.7	7.2	6.8	6.8	-15
	80.0	73.3	71.0	74.0	69.0	69.6	72.3	71.5	-11
咪鲜胺	0.8	0.6	0.6	0.7	0.7	0.6	0.6	0.6	-25
	8.0	6.2	6.5	6.0	6.7	6.7	6.2	6.4	-20
	80.0	63.0	61.3	62.7	58.7	58.2	59.7	60.6	-24
氟虫腓	0.8	0.6	0.7	0.6	0.7	0.8	0.8	0.7	-13
	8.0	6.2	6.6	6.2	6.8	6.7	6.7	6.5	-19
	80.0	63.1	59.9	62.7	57.6	57.9	62.2	60.6	-24

*表示采用 Grube 法确定的异常数据，不作统计。

1.4.6 固相萃取法实际样品加标正确度测试数据

表 1-88 固相萃取法正确度数据表（实际样品加标）

验证单位：国家环境分析测试中心

测试日期：2019.12

目标化合物名称	样品类型	实际样品测定值 (µg/L)			平均值 (µg/L)	实际样品加标后测定值 (µg/L)						平均值 (µg/L)	加标量 (µg/L)	加标回收率 (%)
		1	2	3		1	2	3	4	5	6			
2-羟基莠去津	地表水	ND	ND	ND	ND	1.00	0.99	0.93	0.86	0.92	0.90	0.93	0.80	116
	工业废水	ND	ND	ND	ND	72.6	73.2	74.3	73.9	72.7	75.1	73.6	80.0	92.0
去异丙基莠去津	地表水	ND	ND	ND	ND	0.79	0.84	0.80	0.87	0.84	0.78	0.82	0.80	103
	工业废水	ND	ND	ND	ND	71.8	71.8	71.3	72.0	71.2	72.7	71.8	80.0	89.8
多菌灵	地表水	ND	ND	ND	ND	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	100
	工业废水	ND	ND	ND	ND	76.1	76.3	76.5	76.9	74.2	76.9	76.2	80.0	95.3
吡虫啉	地表水	ND	ND	ND	ND	0.79	0.78	0.77	0.75	0.79	0.77	0.78	0.80	97.5
	工业废水	0.39	0.36	0.45	0.40	79.6	79.5	79.1	81.9	80.5	94.4*	80.1	80.0	99.6
去乙基莠去津	地表水	ND	ND	ND	ND	1.0	1.0	1.0	0.8	0.9	1.0	1.0	0.8	125
	工业废水	ND	ND	ND	ND	80.6	81.5	80.3	80.8	81.6	83.0	81.3	80.0	102
啶虫脒	地表水	ND	ND	ND	ND	0.81	0.79	0.78	0.77	0.81	0.78	0.79	0.80	98.8
	工业废水	ND	ND	ND	ND	80.9	80.2	79.4	81.3	78.4	79.3	79.9	80.0	99.9
西玛津	地表水	ND	ND	ND	ND	0.80	0.75	0.76	0.76	0.80	0.81	0.78	0.80	97.5
	工业废水	ND	ND	ND	ND	77.1	77.6	77.3	78.4	76.9	78.3	77.6	80.0	97.0
氰草津	地表水	ND	ND	ND	ND	0.81	0.78	0.81	0.76	0.86	0.81	0.81	0.80	101
	工业废水	ND	ND	ND	ND	80.0	80.4	80.1	81.1	80.1	81.1	80.5	80.0	101
噻草酮	地表水	ND	ND	ND	ND	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.7	0.8	0.8	100
	工业废水	ND	ND	ND	ND	77.9	78.3	77.8	79.1	78.0	79.1	78.4	80.0	98.0

目标化合物名称	样品类型	实际样品测定值 (µg/L)			平均值 (µg/L)	实际样品加标后测定值 (µg/L)						平均值 (µg/L)	加标量 (µg/L)	加标回收率 (%)
		1	2	3		1	2	3	4	5	6			
2-氯-5-氯甲基吡啶	地表水	ND	ND	ND	ND	0.9	0.9	0.8	0.8	0.9	0.8	0.9	0.8	113
	工业废水	43.6	40.3	39.7	41.2	102	105	105	102	108	100	104	80.0	78.5
莠去津	地表水	ND	ND	ND	ND	0.84	0.83	0.85	0.83	0.83	0.77	0.83	0.80	104
	工业废水	ND	ND	ND	ND	78.1	78.0	78.1	79.0	77.6	79.2	78.3	80.0	97.9
三唑醇	地表水	ND	ND	ND	ND	0.6	0.7	0.6	0.7	0.8	0.8	0.7	0.8	87.5
	工业废水	ND	ND	ND	ND	79.3	79.3	78.5	81.9	79.5	81.7	80.0	80.0	100
扑草净	地表水	ND	ND	ND	ND	0.85	0.86	0.80	0.81	0.88	0.87	0.85	0.80	106
	工业废水	ND	ND	ND	ND	77.2	77.6	77.6	78.5	77.2	78.2	77.7	80.0	97.1
三唑酮	地表水	ND	ND	ND	ND	0.9	1.0	0.9	0.8	0.9	0.9	0.9	0.8	113
	工业废水	ND	ND	ND	ND	79.1	79.4	80.7	81.7	79.2	79.7	80.0	80.0	100
腐霉利	地表水	ND	ND	ND	ND	0.7	0.8	0.8	0.7	0.8	0.7	0.7	0.8	87.5
	工业废水	ND	ND	ND	ND	84.4	67.2	79.4	87.7	77.7	78.6	79.2	80.0	99.0
咪鲜胺	地表水	ND	ND	ND	ND	0.7	0.8	0.7	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	100
	工业废水	ND	ND	ND	ND	75.0	66.7	75.2	74.6	68.6	74.4	72.4	80.0	90.5
氟虫腈	地表水	ND	ND	ND	ND	0.8	0.8	0.8	0.7	0.8	0.8	0.8	0.8	100
	工业废水	ND	ND	ND	ND	75.5	66.3	74.9	76.2	70.8	74.2	73.0	80.0	91.3

*表示采用 Grube 法确定的异常数据，不作统计。

表 1-89 固相萃取法正确度数据表（实际样品加标）

验证单位：河南省生态环境监测中心

测试日期：2019.11

目标化合物名称	样品类型	实际样品测定值 (µg/L)			平均值 (µg/L)	实际样品加标后测定值 (µg/L)						平均值 (µg/L)	加标量 (µg/L)	加标回收率 (%)
		1	2	3		1	2	3	4	5	6			
2-羟基莠去津	地表水	ND	ND	ND	ND	0.73	0.74	0.71	0.73	0.79	0.75	0.74	0.80	92.5
	工业废水	ND	ND	ND	ND	60.7	63.6	65.9	64.4	64.7	61.3	63.4	80.0	79.3
去异丙基莠去津	地表水	ND	ND	ND	ND	0.76	0.75	0.73	0.74	0.75	0.76	0.75	0.80	93.8
	工业废水	ND	ND	ND	ND	72.8	74.9	74.4	74.7	73.9	72.6	73.9	80.0	92.4
多菌灵	地表水	ND	ND	ND	ND	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.8	87.5
	工业废水	ND	ND	ND	ND	69.2	69.0	69.1	69.2	68.7	68.6	69.0	80.0	86.3
吡虫啉	地表水	ND	ND	ND	ND	0.74	0.72	0.71	0.71	0.73	0.71	0.72	0.80	90.0
	工业废水	0.95	0.82	1.07	0.95	70.0	68.5	69.5	69.7	69.4	68.4	69.3	80.0	85.4
去乙基莠去津	地表水	ND	ND	ND	ND	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.8	87.5
	工业废水	ND	ND	ND	ND	73.9	74.6	73.4	74.3	73.4	73.4	73.8	80.0	92.3
啶虫脒	地表水	ND	ND	ND	ND	0.77	0.74	0.74	0.72	0.79	0.74	0.75	0.80	93.8
	工业废水	ND	ND	ND	ND	73.6	74.0	74.5	75.1	74.4	74.6	74.4	80.0	93.0
西玛津	地表水	ND	ND	ND	ND	0.73	0.81	0.79	0.65	0.74	0.69	0.74	0.80	92.5
	工业废水	ND	ND	ND	ND	78.7	77.7	70.7	71.7	70.1	70.1	73.2	80.0	91.5
氰草津	地表水	ND	ND	ND	ND	0.72	0.81	0.68	0.70	0.75	0.66	0.72	0.80	90.0
	工业废水	ND	ND	ND	ND	81.7	82.2	72.0	71.9	71.2	71.3	75.1	80.0	93.9
噻草酮	地表水	ND	ND	ND	ND	0.9	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	100
	工业废水	ND	ND	ND	ND	76.0	76.4	77.4	74.9	74.9	75.9	75.9	80.0	94.9
2-氯-5-氯甲基吡啶	地表水	ND	ND	ND	ND	0.7	0.6	0.7	0.7	0*	0.8	0.7	0.8	87.5

目标化合物名称	样品类型	实际样品测定值 (µg/L)			平均值 (µg/L)	实际样品加标后测定值 (µg/L)						平均值 (µg/L)	加标量 (µg/L)	加标回收率 (%)
		1	2	3		1	2	3	4	5	6			
	工业废水	48.2	45.7	46.5	46.8	109	118	104	107	102	104	107	80.0	75.3
莠去津	地表水	ND	ND	ND	ND	0.57	0.67	0.66	0.81	0.91	0.87	0.75	0.80	93.8
	工业废水	ND	ND	ND	ND	72.0	72.0	72.3	72.1	71.8	71.8	72.0	80.0	90.0
三唑醇	地表水	ND	ND	ND	ND	0.6	0.7	0.7	0.7	0.6	0.7	0.7	0.8	87.5
	工业废水	ND	ND	ND	ND	72.8	74.2	73.3	73.8	73.8	74.0	73.7	80.0	92.1
扑草净	地表水	ND	ND	ND	ND	0.73	0.70	0.71	1.01	0.72	0.99	0.81	0.80	101
	工业废水	ND	ND	ND	ND	72.0	72.5	72.3	72.8	72.4	72.2	72.4	80.0	90.5
三唑酮	地表水	ND	ND	ND	ND	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	3.1*	0.7	0.8	87.5
	工业废水	ND	ND	ND	ND	72.9	73.3	72.6	73.5	73.2	73.2	73.1	80.0	91.4
腐霉利	地表水	ND	ND	ND	ND	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.8	87.5
	工业废水	ND	ND	ND	ND	72.8	57.0	67.7	68.8	62.1	64.9	65.6	80.0	82.0
咪鲜胺	地表水	ND	ND	ND	ND	0.7	0.8	0.8	0.8	0.7	0.8	0.7	0.8	87.5
	工业废水	ND	ND	ND	ND	70.2	65.3	69.3	68.1	64.4	67.1	67.4	80.0	84.3
氟虫腈	地表水	ND	ND	ND	ND	0.6	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.8	87.5
	工业废水	ND	ND	ND	ND	71.1	63.0	70.3	71.5	66.7	69.0	68.6	80.0	85.8

*表示采用 Grube 法确定的异常数据，不作统计。

表 1-90 固相萃取法正确度数据表（实际样品加标）

验证单位：珠江流域生态环境监测与科学研究中心

测试日期：2019.12

目标化合物名称	样品类型	实际样品测定值 (µg/L)			平均值 (µg/L)	实际样品加标后测定值 (µg/L)						平均值 (µg/L)	加标量 (µg/L)	加标回收率 (%)
		1	2	3		1	2	3	4	5	6			
2-羟基莠去津	地表水	ND	ND	ND	ND	0.75	0.74	0.73	0.74	0.81	0.76	0.76	0.80	95.0
	工业废水	ND	ND	ND	ND	57.6	69.8	71.4	60.8	70.7	66.8	66.2	80.0	82.8
去异丙基莠去津	地表水	ND	ND	ND	ND	0.78	0.76	0.76	0.77	0.81	0.80	0.78	0.80	97.5
	工业废水	ND	ND	ND	ND	81.1	81.5	79.4	81.2	79.4	78.2	80.1	80.0	100
多菌灵	地表水	ND	ND	ND	ND	0.7	0.7	0.7	0.7	0.8	0.8	0.7	0.8	87.5
	工业废水	ND	ND	ND	ND	78.5	78.0	76.9	78.8	75.7	74.7	77.1	80.0	96.4
吡虫啉	地表水	ND	ND	ND	ND	0.79	0.76	0.79	0.75	0.81	0.77	0.78	0.80	97.5
	工业废水	0.28	0.30	0.29	0.29	79.8	80.0	78.1	79.8	78.1	76.8	78.8	80.0	98.1
去乙基莠去津	地表水	ND	ND	ND	ND	0.8	0.7	0.8	0.7	0.8	0.8	0.8	0.8	100
	工业废水	ND	ND	ND	ND	81.3	81.3	79.4	81.2	79.8	78.4	80.2	80.0	100
啶虫脒	地表水	ND	ND	ND	ND	0.78	0.74	0.76	0.74	0.79	0.77	0.76	0.80	95.0
	工业废水	ND	ND	ND	ND	79.8	79.9	78.2	79.9	78.0	76.7	78.8	80.0	98.5
西玛津	地表水	ND	ND	ND	ND	0.82	0.79	0.82	0.79	0.85	0.82	0.82	0.80	103
	工业废水	ND	ND	ND	ND	80.7	80.1	78.9	80.8	79.1	77.0	79.4	80.0	99.3
氰草津	地表水	ND	ND	ND	ND	0.82	0.80	0.81	0.79	0.83	0.82	0.81	0.80	101
	工业废水	ND	ND	ND	ND	82.3	82.2	80.7	82.4	80.5	79.0	81.2	80.0	102
噻草酮	地表水	ND	ND	ND	ND	0.8	0.8	0.8	0.7	0.8	0.8	0.8	0.8	100
	工业废水	ND	ND	ND	ND	80.0	80.9	79.7	80.3	78.7	77.1	79.5	80.0	99.4
2-氯-5-氯甲基吡啶	地表水	ND	ND	ND	ND	0.7	0.7	0.7	0.6	0.7	0.7	0.7	0.8	87.5

目标化合物名称	样品类型	实际样品测定值 (µg/L)			平均值 (µg/L)	实际样品加标后测定值 (µg/L)						平均值 (µg/L)	加标量 (µg/L)	加标回收率 (%)
		1	2	3		1	2	3	4	5	6			
	工业废水	40.5	37.6	37.7	38.6	103	106	103	102	107	97	103	80.0	80.5
莠去津	地表水	ND	ND	ND	ND	0.81	0.77	0.78	0.77	0.84	0.82	0.80	0.80	100
	工业废水	ND	ND	ND	ND	80.2	80.3	78.6	80.2	78.8	77.1	79.2	80.0	99.0
三唑醇	地表水	ND	ND	ND	ND	1.0	0.9	0.9	0.8	0.9	1.0	0.9	0.8	113
	工业废水	ND	ND	ND	ND	80.2	81.2	78.4	80.9	78.2	77.7	79.4	80.0	99.3
扑草净	地表水	ND	ND	ND	ND	0.77	0.74	0.75	0.74	0.77	0.75	0.75	0.80	93.8
	工业废水	ND	ND	ND	ND	78.3	78.6	67.6	78.4	76.8	75.2	75.8	80.0	94.8
三唑酮	地表水	ND	ND	ND	ND	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.8	87.5
	工业废水	ND	ND	ND	ND	76.8	77.1	75.6	77.4	74.9	74.2	76.0	80.0	95.0
腐霉利	地表水	ND	ND	ND	ND	0.8	0.7	0.7	0.8	0.7	0.9	0.8	0.8	100
	工业废水	ND	ND	ND	ND	89.6	82.6	88.7	92.8	84.8	85.0	87.3	80.0	109
咪鲜胺	地表水	ND	ND	ND	ND	0.7	0.7	0.4*	0.7	0.7	0.7	0.7	0.8	87.5
	工业废水	ND	ND	ND	ND	73.4	65.4	71.9	72.0	66.3	68.3	69.6	80.0	87.0
氟虫腈	地表水	ND	ND	ND	ND	0.7	0.7	0.8	0.7	0.7	0.7	0.7	0.8	87.5
	工业废水	ND	ND	ND	ND	75.4	66.7	72.8	74.6	68.6	69.8	71.3	80.0	89.1

*表示采用 Grube 法确定的异常数据，不作统计。

表 1-91 固相萃取法正确度数据表（实际样品加标）

验证单位：湖南省环境保护科学研究院

测试日期：2020.11

目标化合物名称	样品类型	实际样品测定值 (µg/L)			平均值 (µg/L)	实际样品加标后测定值 (µg/L)						平均值 (µg/L)	加标量 (µg/L)	加标回收率 (%)
		1	2	3		1	2	3	4	5	6			
2-羟基莠去津	地表水	ND	ND	ND	ND	0.76	0.76	0.77	0.75	0.80	0.75	0.77	0.80	96.3
	工业废水	ND	ND	ND	ND	58.3	67.4	60.5	63.1	70.3	94.3	69.0	80.0	86.3
去异丙基莠去津	地表水	ND	ND	ND	ND	0.82	0.78	0.75	0.88	0.77	0.76	0.79	0.80	98.8
	工业废水	ND	ND	ND	ND	79.2	80.5	80.6	80.7	78.8	79.2	79.8	80.0	99.8
多菌灵	地表水	ND	ND	ND	ND	0.8	0.8	0.7	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	100
	工业废水	ND	ND	ND	ND	73.9	66.8	77.3	77.2	69.6	73.8	73.1	80.0	91.4
吡虫啉	地表水	ND	ND	ND	ND	0.82	0.75	0.78	0.76	0.76	0.79	0.78	0.80	97.5
	工业废水	0.22	0.23	0.25	0.23	78.1	78.8	79.9	79.4	78.7	77.8	78.8	80.0	98.2
去乙基莠去津	地表水	ND	ND	ND	ND	0.9	0.6	0.7	0.8	0.7	0.7	0.7	0.8	87.5
	工业废水	ND	ND	ND	ND	79.7	79.6	81.0	79.8	79.5	78.9	79.8	80.0	99.8
啶虫脒	地表水	ND	ND	ND	ND	0.84	0.78	0.79	0.78	0.83	0.82	0.81	0.80	101
	工业废水	ND	ND	ND	ND	77.9	77.8	79.5	79.0	77.7	77.0	78.2	80.0	97.8
西玛津	地表水	ND	ND	ND	ND	0.86	0.89	0.88	0.85	0.91	0.89	0.88	0.80	110
	工业废水	ND	ND	ND	ND	77.5	73.9	80.0	80.0	74.9	75.8	77.0	80.0	96.3
氰草津	地表水	ND	ND	ND	ND	0.78	0.74	0.72	0.73	0.75	0.81	0.76	0.80	95.0
	工业废水	ND	ND	ND	ND	85.0	85.0	87.0	87.0	84.1	84.3	85.4	80.0	107
噻草酮	地表水	ND	ND	ND	ND	0.8	0.8	0.7	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	100
	工业废水	ND	ND	ND	ND	79.1	79.3	80.2	80.4	78.8	78.3	79.4	80.0	99.3
2-氯-5-氯甲基吡啶	地表水	ND	ND	ND	ND	0.8	0.8	0.8	0.8	0.7	0.7	0.8	0.8	100

目标化合物名称	样品类型	实际样品测定值 (µg/L)			平均值 (µg/L)	实际样品加标后测定值 (µg/L)						平均值 (µg/L)	加标量 (µg/L)	加标回收率 (%)
		1	2	3		1	2	3	4	5	6			
	工业废水	38.5	34.9	35.4	36.3	99	101	102	99	103	94	100	80.0	79.6
莠去津	地表水	ND	ND	ND	ND	0.81	0.85	0.78	0.71	0.84	0.80	0.80	0.80	100
	工业废水	ND	ND	ND	ND	77.5	77.1	79.0	78.7	77.7	76.6	77.8	80.0	97.3
三唑醇	地表水	ND	ND	ND	ND	0.7	0.7	0.7	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	100
	工业废水	ND	ND	ND	ND	77.5	80.5	80.3	79.6	78.7	78.0	79.1	80.0	98.9
扑草净	地表水	ND	ND	ND	ND	0.80	0.75	0.81	0.78	0.87	0.90	0.82	0.80	103
	工业废水	ND	ND	ND	ND	80.0	80.6	86.9	82.6	82.0	84.5	82.8	80.0	104
三唑酮	地表水	ND	ND	ND	ND	0.7	0.7	0.8	0.8	0.8	0.7	0.8	0.8	100
	工业废水	ND	ND	ND	ND	82.3	82.6	83.1	82.6	81.8	78.4	81.8	80.0	102
腐霉利	地表水	ND	ND	ND	ND	0.8	0.8	0.9	0.8	0.8	0.7	0.8	0.8	100
	工业废水	ND	ND	ND	ND	62.0	66.9	75.7	74.5	69.7	71.6	70.1	80.0	87.6
咪鲜胺	地表水	ND	ND	ND	ND	0.6	0.6	0.7	0.7	0.8	0.7	0.7	0.8	87.5
	工业废水	ND	ND	ND	ND	70.7	62.1	73.2	72.6	65.4	68.9	68.8	80.0	86.0
氟虫腈	地表水	ND	ND	ND	ND	0.7	0.7	0.8	0.8	0.7	0.7	0.7	0.8	87.5
	工业废水	ND	ND	ND	ND	75.0	64.7	75.1	76.0	69.2	72.6	72.1	80.0	90.1

表 1-92 固相萃取法正确度数据表（实际样品加标）

验证单位：湖南省长沙生态环境监测中心

测试日期：2019.8

目标化合物名称	样品类型	实际样品测定值 (µg/L)			平均值 (µg/L)	实际样品加标后测定值 (µg/L)						平均值 (µg/L)	加标量 (µg/L)	加标回收率 (%)
		1	2	3		1	2	3	4	5	6			
2-羟基莠去津	地表水	ND	ND	ND	ND	0.74	0.69	0.70	0.70	0.73	0.72	0.71	0.80	88.8
	工业废水	ND	ND	ND	ND	66.1	66.9	68.2	68.2	66.7	68.0	67.4	80.0	84.3
去异丙基莠去津	地表水	ND	ND	ND	ND	0.71	0.73	0.71	0.66	0.72	0.71	0.71	0.80	88.8
	工业废水	ND	ND	ND	ND	70.8	71.0	71.0	72.2	71.5	71.9	71.4	80.0	89.3
多菌灵	地表水	ND	ND	ND	ND	0.6	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.8	87.5
	工业废水	ND	ND	ND	ND	66.3	66.9	66.4	67.7	70.6	67.2	67.5	80.0	84.4
吡虫啉	地表水	ND	ND	ND	ND	0.72	0.66	0.69	0.67	0.72	0.69	0.69	0.80	86.3
	工业废水	0.28	0.25	0.23	0.25	71.2	71.7	71.7	72.7	72.0	72.2	71.9	80.0	89.6
去乙基莠去津	地表水	ND	ND	ND	ND	0.7	0.6	0.7	0.6	0.7	0.7	0.7	0.8	87.5
	工业废水	ND	ND	ND	ND	70.5	70.7	70.7	71.9	71.5	71.6	71.2	80.0	89.0
啶虫脒	地表水	ND	ND	ND	ND	0.73	0.70	0.71	0.68	0.72	0.72	0.71	0.80	88.8
	工业废水	ND	ND	ND	ND	70.2	70.4	70.5	71.6	70.8	71.2	70.8	80.0	88.5
西玛津	地表水	ND	ND	ND	ND	0.72	0.70	0.69	0.66	0.70	0.70	0.70	0.80	87.5
	工业废水	ND	ND	ND	ND	69.5	70.0	69.7	70.9	70.2	70.6	70.2	80.0	87.8
氰草津	地表水	ND	ND	ND	ND	0.77	0.71	0.73	0.73	0.72	0.70	0.73	0.80	91.3
	工业废水	ND	ND	ND	ND	70.6	71.3	71.5	72.3	71.7	72.1	71.6	80.0	89.5
噻草酮	地表水	ND	ND	ND	ND	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.8	87.5
	工业废水	ND	ND	ND	ND	70.1	70.5	69.9	71.8	70.5	71.5	70.7	80.0	88.4
2-氯-5-氯甲基吡啶	地表水	ND	ND	ND	ND	0.7	0.7	0.6	0.6	0.6	0.7	0.7	0.8	87.5

目标化合物名称	样品类型	实际样品测定值 (µg/L)			平均值 (µg/L)	实际样品加标后测定值 (µg/L)						平均值 (µg/L)	加标量 (µg/L)	加标回收率 (%)
		1	2	3		1	2	3	4	5	6			
	工业废水	42.2	37.2	36.7	38.7	98	99	99	98	103	95	98	80.0	74.1
莠去津	地表水	ND	ND	ND	ND	0.73	0.66	0.66	0.65	0.70	0.68	0.68	0.80	85.0
	工业废水	ND	ND	ND	ND	69.6	70.0	70.0	71.0	70.4	70.6	70.3	80.0	87.9
三唑醇	地表水	ND	ND	ND	ND	0.8	0.8	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.8	87.5
	工业废水	ND	ND	ND	ND	70.1	70.1	70.3	71.9	71.2	71.8	70.9	80.0	88.6
扑草净	地表水	ND	ND	ND	ND	0.69	0.69	0.77	0.64	0.69	0.69	0.70	0.80	87.5
	工业废水	ND	ND	ND	ND	68.5	69.2	69.0	70.2	69.7	69.8	69.4	80.0	86.8
三唑酮	地表水	ND	ND	ND	ND	0.7	0.7	0.6	0.7	0.7	0.6	0.7	0.8	87.5
	工业废水	ND	ND	ND	ND	69.5	70.3	69.9	71.2	71.0	70.8	70.5	80.0	88.1
腐霉利	地表水	ND	ND	ND	ND	0.9	0.8	0.9	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	100
	工业废水	ND	ND	ND	ND	71.1	56.5	70.5	73.3	63.5	68.9	67.3	80.0	84.1
咪鲜胺	地表水	ND	ND	ND	ND	0.6	0.7	0.6	0.7	0.7	0.7	0.7	0.8	87.5
	工业废水	ND	ND	ND	ND	66.3	59.0	66.9	67.3	62.2	66.0	64.6	80.0	80.8
氟虫腈	地表水	ND	ND	ND	ND	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.8	87.5
	工业废水	ND	ND	ND	ND	68.3	60.4	68.1	69.9	64.7	67.6	66.5	80.0	83.1

表 1-93 固相萃取法正确度数据表（实际样品加标）

验证单位：湖南省湘潭生态环境监测中心

测试日期：2020.7

目标化合物名称	样品类型	实际样品测定值 (µg/L)			平均值 (µg/L)	实际样品加标后测定值 (µg/L)						平均值 (µg/L)	加标量 (µg/L)	加标回收率 (%)
		1	2	3		1	2	3	4	5	6			
2-羟基莠去津	地表水	ND	ND	ND	ND	0.66	0.66	0.66	0.67	0.71	0.70	0.68	0.80	85.0
	工业废水	ND	ND	ND	ND	62.9	59.5	64.3	60.6	61.4	59.5	61.4	80.0	76.8
去异丙基莠去津	地表水	ND	ND	ND	ND	0.69	0.70	0.71	0.68	0.72	0.73	0.71	0.80	88.8
	工业废水	ND	ND	ND	ND	74.6	75.6	75.0	75.6	73.7	74.7	74.9	80.0	93.6
多菌灵	地表水	ND	ND	ND	ND	0.7	0.7	0.6	0.7	0.7	0.7	0.7	0.8	87.5
	工业废水	ND	ND	ND	ND	71.1	67.6	72.3	73.1	64.0	71.8	70.0	80.0	87.5
吡虫啉	地表水	ND	ND	ND	ND	0.70	0.67	0.68	0.66	0.70	0.73	0.69	0.80	86.3
	工业废水	0.18	0.25	0.12	0.18	73.8	74.0	74.1	74.3	72.4	73.7	73.7	80.0	91.9
去乙基莠去津	地表水	ND	ND	ND	ND	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.8	87.5
	工业废水	ND	ND	ND	ND	74.4	75.1	74.6	75.5	73.9	74.8	74.7	80.0	93.4
啶虫脒	地表水	ND	ND	ND	ND	0.69	0.67	0.69	0.66	0.71	0.69	0.69	0.80	86.3
	工业废水	ND	ND	ND	ND	73.4	73.7	73.2	74.1	72.6	73.5	73.4	80.0	91.8
西玛津	地表水	ND	ND	ND	ND	0.67	0.64	0.68	0.67	0.67	0.69	0.67	0.80	83.8
	工业废水	ND	ND	ND	ND	72.9	73.5	73.6	74.3	72.8	73.1	73.4	80.0	91.8
氰草津	地表水	ND	ND	ND	ND	0.76	0.73	0.76	0.71	0.67	0.72	0.73	0.80	91.3
	工业废水	ND	ND	ND	ND	75.3	77.2	77.3	78.3	76.7	78.3	77.2	80.0	96.5
噻草酮	地表水	ND	ND	ND	ND	0.7	0.7	0.7	0.6	0.7	0.7	0.7	0.8	87.5
	工业废水	ND	ND	ND	ND	73.8	74.4	74.3	75.0	73.0	74.3	74.1	80.0	92.6
2-氯-5-氯甲基吡啶	地表水	ND	ND	ND	ND	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.7	0.6	0.8	75.0

目标化合物名称	样品类型	实际样品测定值 (µg/L)			平均值 (µg/L)	实际样品加标后测定值 (µg/L)						平均值 (µg/L)	加标量 (µg/L)	加标回收率 (%)
		1	2	3		1	2	3	4	5	6			
	工业废水	35.7	32.8	33.2	33.9	96	99	99	97	102	93	98	80.0	80.1
莠去津	地表水	ND	ND	ND	ND	0.69	0.67	0.68	0.67	0.70	0.71	0.69	0.80	86.3
	工业废水	ND	ND	ND	ND	73.4	74.1	73.8	74.4	72.9	73.7	73.7	80.0	92.1
三唑醇	地表水	ND	ND	ND	ND	1.0	0.9	0.9	0.9	1.0	0.9	0.9	0.8	113
	工业废水	ND	ND	ND	ND	73.1	74.3	74.0	75.0	73.2	73.9	73.9	80.0	92.4
扑草净	地表水	ND	ND	ND	ND	0.66	0.64	0.64	0.63	0.66	0.67	0.65	0.80	81.3
	工业废水	ND	ND	ND	ND	71.8	72.9	72.5	72.8	71.5	72.3	72.3	80.0	90.4
三唑酮	地表水	ND	ND	ND	ND	0.8	0.7	0.7	0.9	0.9	0.9	0.8	0.8	100
	工业废水	ND	ND	ND	ND	70.7	75.0	74.5	74.5	73.3	74.1	73.7	80.0	92.1
腐霉利	地表水	ND	ND	ND	ND	0.7	0.8	0.6	0.7	0.7	0.8	0.7	0.8	87.5
	工业废水	ND	ND	ND	ND	64.8	61.1	74.9	75.4	66.0	70.7	68.8	80.0	86.0
咪鲜胺	地表水	ND	ND	ND	ND	0.8	0.8	0.8	0.9	1.0	0.8	0.8	0.8	100
	工业废水	ND	ND	ND	ND	70.9	63.3	68.9	70.4	64.6	68.5	67.8	80.0	84.8
氟虫腈	地表水	ND	ND	ND	ND	0.7	0.7	0.7	0.6	0.8	0.6	0.7	0.8	87.5
	工业废水	ND	ND	ND	ND	69.6	60.0	63.6	67.6	62.6	65.3	64.8	80.0	81.0

2 方法验证数据汇总

2.1 方法检出限、测定下限数据汇总

表 1-94 直接进样法方法检出限、测定下限数据汇总表

实验室编号	2-羟基莠去津	去异丙基莠去津	多菌灵	吡虫啉	去乙基莠去津	啶虫脒	西玛津	氰草津	噻草酮	2-氯-5-氯甲基吡啶	莠去津	三唑醇	扑草净	三唑酮	咪鲜胺	氟虫腓	
6 家实验室所测检出限 (μg/L)	1	0.7	2	2	0.7	3	2	2	2	3	5	2	9	2	8	5	5
	2	0.1	1	3	3	3	0.3	2	2	2	2	0.7	5	3	3	7	4
	3	0.2	1	0.7	2	0.6	0.6	0.4	0.9	2	4	0.9	4	2	4	9	4
	4	1	2	3	2	2	0.4	0.7	2	2	7	1	9	2	5	4	6
	5	0.7	0.4	1	2	0.9	0.3	2	2	1	7	3	7	1	5	3	3
	6	0.8	0.6	3	2	1	0.9	0.3	0.4	2	4	0.7	2	0.5	3	5	3
方法检出限 (μg/L)	1	2	3	3	3	2	2	2	3	7	3	9	3	8	9	6	
测定下限 (μg/L)	4	8	12	12	12	8	8	8	12	28	12	36	12	32	36	24	

表 1-95 液液萃取法方法检出限、测定下限数据汇总表

实验室编号	去异丙基莠去津	多菌灵	吡虫啉	去乙基莠去津	啶虫脒	西玛津	氰草津	噻草酮	2-氯-5-氯甲基吡啶	莠去津	三唑醇	扑草净	三唑酮	腐霉利	咪鲜胺	氟虫腓	
6 家实验室所测检出限 (μg/L)	1	0.06	0.08	0.02	0.2	0.04	0.04	0.04	0.2	0.08	0.03	0.3	0.02	0.2	0.08	0.2	0.2
	2	0.03	0.05	0.03	0.2	0.02	0.03	0.05	0.05	0.2	0.03	0.2	0.06	0.2	0.2	0.08	0.2
	3	0.07	0.05	0.02	0.07	0.02	0.03	0.03	0.09	0.2	0.03	0.2	0.04	0.1	0.2	0.2	0.09
	4	0.05	0.06	0.04	0.04	0.02	0.04	0.04	0.2	0.3	0.07	0.2	0.02	0.2	0.1	0.2	0.08
	5	0.04	0.05	0.01	0.07	0.03	0.03	0.04	0.07	0.3	0.02	0.2	0.03	0.08	0.08	0.07	0.07

实验室编号	去异丙基莠去津	多菌灵	吡虫啉	去乙基莠去津	啶虫脒	西玛津	氰草津	噻草酮	2-氯-5-氯甲基吡啶	莠去津	三唑醇	扑草净	三唑酮	腐霉利	咪鲜胺	氟虫腈
6	0.03	0.06	0.03	0.07	0.03	0.02	0.04	0.1	0.3	0.03	0.2	0.02	0.06	0.2	0.2	0.09
方法检出限 (μg/L)	0.07	0.08	0.04	0.2	0.04	0.04	0.05	0.2	0.3	0.07	0.3	0.06	0.2	0.2	0.2	0.2
测定下限 (μg/L)	0.28	0.32	0.16	0.8	0.16	0.16	0.20	0.8	1.2	0.28	1.2	0.24	0.8	0.8	0.8	0.8

表 1-96 固相萃取法方法检出限、测定下限数据汇总表

实验室编号	2-羟基莠去津	去异丙基莠去津	多菌灵	吡虫啉	去乙基莠去津	啶虫脒	西玛津	氰草津	噻草酮	2-氯-5-氯甲基吡啶	莠去津	三唑醇	扑草净	三唑酮	腐霉利	咪鲜胺	氟虫腈	
6 家实验室所测检出限 (μg/L)	1	0.03	0.03	0.2	0.04	0.2	0.05	0.05	0.06	0.2	0.2	0.04	0.3	0.04	0.2	0.3	0.2	0.2
	2	0.04	0.05	0.06	0.03	0.06	0.02	0.03	0.02	0.07	0.2	0.01	0.2	0.04	0.2	0.2	0.06	0.09
	3	0.04	0.03	0.1	0.02	0.06	0.02	0.02	0.04	0.2	0.2	0.04	0.4	0.05	0.2	0.2	0.1	0.2
	4	0.04	0.08	0.05	0.03	0.2	0.01	0.05	0.05	0.2	0.2	0.05	0.2	0.06	0.3	0.3	0.2	0.2
	5	0.03	0.03	0.06	0.02	0.05	0.02	0.04	0.03	0.08	0.2	0.02	0.3	0.02	0.2	0.2	0.06	0.04
	6	0.03	0.02	0.09	0.04	0.05	0.05	0.03	0.02	0.08	0.2	0.02	0.2	0.009	0.09	0.07	0.2	0.07
方法检出限 (μg/L)	0.04	0.08	0.2	0.04	0.2	0.05	0.05	0.06	0.2	0.2	0.05	0.4	0.06	0.3	0.3	0.2	0.2	
测定下限 (μg/L)	0.16	0.32	0.8	0.16	0.8	0.20	0.20	0.24	0.8	0.8	0.20	1.6	0.24	1.2	1.2	0.8	0.8	

结论：6 家验证实验室对杂环类农药进行测定，当进样体积为 50 μl 时，对 16 种杂环类农药的直接进样法检出限为 1 μg/L~9 μg/L，测定下限为 4 μg/L~36 μg/L；当取样体积为 250 ml，定容体积为 1.0 ml，进样体积为 5 μl 时，对 16 种杂环类农药的液液萃取法检出限为 0.04 μg/L~0.3 μg/L，测定下限为 0.16 μg/L~1.2 μg/L，对 17 种杂环类农药的固相萃取法检出限为 0.04 μg/L~0.4 μg/L，测定下限为 0.16 μg/L~1.6 μg/L。

2.2 方法精密度数据汇总

2.2.1 直接进样法精密度数据汇总

表 1-97 直接进样法标准样品低浓度 (0.040 mg/L) 精密度数据汇总表

单位: mg/L

目标化合物	实验室编号	\bar{x}_i	S_i	RSD_i	\bar{x}	S'	RSD'	重复限	再现性限
2-羟基莠去津	1	0.043	0.0016	3.8	0.040	0.0020	5.1	0.003	0.006
	2	0.039	0.00041	1.0					
	3	0.040	0.00098	2.5					
	4	0.041	0.00055	1.3					
	5	0.037	0.00055	1.5					
	6	0.039	0.00084	2.1					
去异丙基莠去津	1	0.038	0.0014	3.6	0.040	0.0040	10	0.004	0.012
	2	0.046	0.0031	6.9					
	3	0.039	0.00041	1.0					
	4	0.043	0.00075	1.8					
	5	0.038	0.00055	1.5					
	6	0.035	0.00052	1.5					
多菌灵	1	0.040	0.00075	1.9	0.040	0.0038	9.7	0.004	0.011
	2	0.035	0.0033	9.2					
	3	0.043	0.0012	2.8					
	4	0.044	0.00075	1.7					
	5	0.040	0.00075	1.9					
	6	0.035	0.00041	1.2					
吡虫啉	1	0.035	0.00041	1.2	0.039	0.0035	9.1	0.007	0.012
	2	0.040	0.0059	15					
	3	0.040	0.00052	1.3					
	4	0.044	0.00075	1.7					
	5	0.037	0.00052	1.4					
	6	0.035	0.00041	1.2					
去乙基莠去津	1	0.037	0.0034	9.1	0.040	0.0037	9.3	0.006	0.012
	2	0.040	0.0039	9.8					
	3	0.045	0	0					
	4	0.043	0.00055	1.3					
	5	0.039	0.00041	1.1					
	6	0.035	0.00075	2.1					
啶虫脒	1	0.037	0.00052	1.4	0.039	0.0032	8.2	0.002	0.009
	2	0.038	0.00055	1.4					
	3	0.041	0.00052	1.3					
	4	0.044	0.00075	1.7					

目标化合物	实验室编号	\bar{x}_i	S_i	RSD_i	\bar{x}	S'	RSD'	重复限	再现性限
	5	0.038	0	0					
	6	0.035	0.00063	1.8					
西玛津	1	0.035	0.00063	1.8	0.041	0.0052	13	0.006	0.016
	2	0.043	0.0047	11					
	3	0.047	0.0027	5.8					
	4	0.045	0.0015	3.3					
	5	0.038	0.00041	1.1					
	6	0.035	0	0					
氰草津	1	0.038	0.0012	3.2	0.040	0.0038	9.6	0.006	0.012
	2	0.044	0.0026	6.0					
	3	0.042	0.0038	9.1					
	4	0.044	0.00082	1.8					
	5	0.037	0.00041	1.1					
	6	0.035	0	0					
噻草酮	1	0.035	0.00041	1.2	0.039	0.0038	9.7	0.002	0.011
	2	0.040	0.00055	1.4					
	3	0.040	0.00055	1.4					
	4	0.045	0.0014	3.1					
	5	0.038	0.00052	1.4					
	6	0.035	0.0012	3.4					
2-氯-5-氯甲基吡啶	1	0.038	0.0015	4.0	0.038	0.0064	17	0.005	0.019
	2	0.039	0.00082	2.1					
	3	0.049	0.0025	5.2					
	4	0.029	0.0011	3.8					
	5	0.037	0.00055	1.5					
	6	0.037	0.0030	8.1					
莠去津	1	0.039	0.00063	1.6	0.040	0.0028	7.1	0.006	0.010
	2	0.039	0.0050	13					
	3	0.042	0.00041	0.98					
	4	0.040	0.00052	1.3					
	5	0.043	0.0019	4.3					
	6	0.035	0	0					
三唑醇	1	0.039	0.0028	7.3	0.041	0.0050	12	0.007	0.015
	2	0.043	0.0016	3.7					
	3	0.048	0.0012	2.5					
	4	0.041	0.0049	12					
	5	0.039	0.00084	2.2					
	6	0.033	0.0010	3.2					
扑草净	1	0.040	0.00089	2.2	0.039	0.0025	6.5	0.005	0.009
	2	0.038	0.0044	12					

目标化合物	实验室编号	\bar{x}_i	S_i	RSD_i	\bar{x}	S'	RSD'	重复限	再现性限
	3	0.042	0.00041	1.0					
	4	0.041	0.00098	2.4					
	5	0.038	0.00052	1.4					
	6	0.035	0.00041	1.2					
三唑酮	1	0.040	0.0030	7.6	0.038	0.0054	14	0.005	0.016
	2	0.042	0.00084	2.0					
	3	0.040	0.00052	1.3					
	4	0.041	0.0024	5.9					
	5	0.028	0.00041	1.4					
	6	0.034	0.0012	3.4					
咪鲜胺	1	0.038	0.00084	2.2	0.036	0.0055	3.6	0.006	0.016
	2	0.036	0.0041	11					
	3	0.045	0.0017	3.8					
	4	0.038	0.0018	4.6					
	5	0.030	0.0015	4.9					
	6	0.031	0.0019	6.2					
氟虫腓	1	0.046	0.0018	4.0	0.041	0.0053	13	0.007	0.016
	2	0.037	0.0036	9.7					
	3	0.044	0.0014	3.2					
	4	0.048	0.0020	4.2					
	5	0.037	0.00089	2.4					
	6	0.036	0.0034	10					

表 1-98 直接进样法标准样品中浓度 (0.400 mg/L) 精密度数据汇总表

单位: mg/L

目标化合物	实验室编号	\bar{x}_i	S_i	RSD_i	\bar{x}	S'	RSD'	重复限	再现性限
2-羟基莠去津	1	0.398	0.0058	1.5	0.399	0.010	2.5	0.008	0.029
	2	0.389	0.0025	0.65					
	3	0.399	0.0020	0.50					
	4	0.409	0.0014	0.34					
	5	0.388	0.0010	0.25					
	6	0.413	0.0011	0.27					
去异丙基莠去津	1	0.404	0.0070	1.7	0.397	0.025	6.3	0.009	0.070
	2	0.394	0.0028	0.71					
	3	0.404	0.00041	0.10					
	4	0.433	0.0017	0.40					
	5	0.391	0.00063	0.16					
	6	0.356	0.00082	0.23					

目标化合物	实验室编号	\bar{x}_i	S_i	RSD_i	\bar{x}	S'	RSD'	重复限	再现性限
多菌灵	1	0.389	0.0049	1.3	0.393	0.030	7.7	0.015	0.086
	2	0.405	0.012	3.0					
	3	0.404	0.0012	0.29					
	4	0.440	0.0026	0.59					
	5	0.362	0.0015	0.41					
	6	0.360	0.00041	0.11					
吡虫啉	1	0.393	0.00082	0.21	0.391	0.028	7.0	0.019	0.079
	2	0.368	0.016	4.5					
	3	0.405	0.0012	0.30					
	4	0.432	0.0010	0.24					
	5	0.396	0.00082	0.21					
	6	0.354	0.0016	0.46					
去乙基莠去津	1	0.403	0.00063	0.16	0.401	0.030	7.6	0.010	0.086
	2	0.440	0.0084	1.9					
	3	0.392	0.00082	0.21					
	4	0.427	0.0026	0.61					
	5	0.390	0.00075	0.19					
	6	0.354	0.00089	0.25					
啶虫脒	1	0.390	0.0014	0.36	0.395	0.026	6.5	0.005	0.072
	2	0.402	0.0015	0.37					
	3	0.403	0.0031	0.78					
	4	0.433	0.0011	0.25					
	5	0.388	0.00082	0.21					
	6	0.354	0.00063	0.18					
西玛津	1	0.394	0.0029	0.75	0.401	0.032	8.0	0.020	0.092
	2	0.441	0.017	3.7					
	3	0.400	0.00041	0.10					
	4	0.432	0.0010	0.24					
	5	0.389	0.00075	0.19					
	6	0.352	0.00055	0.16					
氰草津	1	0.397	0.0032	0.81	0.405	0.035	8.7	0.022	0.10
	2	0.458	0.019	4.2					
	3	0.405	0.0022	0.53					
	4	0.426	0.0028	0.65					
	5	0.393	0.00082	0.21					
	6	0.353	0.0013	0.38					
噻草酮	1	0.393	0.00052	0.13	0.396	0.026	6.5	0.004	0.072
	2	0.409	0.00075	0.18					
	3	0.403	0.00084	0.21					
	4	0.430	0.0026	0.60					

目标化合物	实验室编号	\bar{x}_i	S_i	RSD_i	\bar{x}	S'	RSD'	重复限	再现性限
	5	0.384	0.0012	0.30					
	6	0.354	0.00063	0.18					
2-氯-5-氯甲基吡啶	1	0.403	0.00089	0.22	0.397	0.047	12	0.014	0.13
	2	0.363	0.0051	1.4					
	3	0.451	0.0056	1.2					
	4	0.453	0.0038	0.85					
	5	0.363	0.0022	0.59					
	6	0.347	0.0085	2.4					
莠去津	1	0.389	0.00089	0.23	0.397	0.027	6.9	0.030	0.082
	2	0.417	0.026	6.3					
	3	0.399	0.00082	0.20					
	4	0.433	0.0010	0.23					
	5	0.388	0.0023	0.59					
	6	0.353	0.00041	0.12					
三唑醇	1	0.395	0.0044	1.1	0.398	0.031	7.7	0.072	0.11
	2	0.437	0.062	14					
	3	0.397	0.0031	0.79					
	4	0.425	0.0088	2.1					
	5	0.383	0.0049	1.3					
	6	0.351	0.0029	0.84					
扑草净	1	0.388	0.0023	0.60	0.399	0.032	8.0	0.017	0.091
	2	0.441	0.014	3.1					
	3	0.397	0.0010	0.26					
	4	0.429	0.0015	0.34					
	5	0.385	0.0028	0.73					
	6	0.353	0.0015	0.42					
三唑酮	1	0.388	0.0034	0.88	0.416	0.061	15	0.031	0.17
	2	0.476	0.0051	1.1					
	3	0.398	0.0033	0.84					
	4	0.505	0.025	5.5					
	5	0.381	0.0030	0.79					
	6	0.346	0.0059	1.7					
咪鲜胺	1	0.367	0.015	4.1	0.391	0.051	3.6	0.035	0.15
	2	0.477	0.017	3.5					
	3	0.369	0.0079	2.2					
	4	0.426	0.015	3.5					
	5	0.371	0.0087	2.3					
	6	0.338	0.0076	2.2					
氟虫腓	1	0.362	0.013	3.5	0.394	0.045	11	0.041	0.13
	2	0.451	0.027	6.0					

目标化合物	实验室编号	\bar{x}_i	S_i	RSD_i	\bar{x}	S'	RSD'	重复限	再现性限
	3	0.376	0.010	2.5					
	4	0.447	0.013	3.0					
	5	0.387	0.0067	1.7					
	6	0.343	0.0082	2.4					

表 1-99 直接进样法标准样品高浓度（4.00 mg/L）精密度数据汇总表

单位：mg/L

目标化合物	实验室编号	\bar{x}_i	S_i	RSD_i	\bar{x}	S'	RSD'	重复限	再现性限
2-羟基莠去津	1	3.91	0.0082	0.21	3.96	0.076	1.9	0.11	0.24
	2	3.91	0.10	2.7					
	3	3.97	0.0060	0.14					
	4	3.99	0	0					
	5	4.10	0	0					
	6	3.90	0.0041	0.10					
去异丙基莠去津	1	4.15	0.012	0.30	4.04	0.30	7.4	0.03	0.84
	2	4.32	0.010	0.24					
	3	3.96	0.0055	0.14					
	4	4.30	0.0082	0.19					
	5	3.97	0.012	0.29					
	6	3.51	0.0084	0.24					
多菌灵	1	3.90	0.0084	0.21	3.97	0.27	6.8	0.07	0.76
	2	4.10	0.042	1.0					
	3	3.95	0.042	1.1					
	4	4.31	0.0041	0.10					
	5	4.04	0.0052	0.13					
	6	3.50	0.0055	0.16					
吡虫啉	1	3.90	0.010	0.27	3.96	0.27	6.7	0.06	0.74
	2	4.08	0.048	1.2					
	3	3.97	0.0041	0.10					
	4	4.32	0.0055	0.13					
	5	4.00	0.0082	0.20					
	6	3.51	0.0041	0.12					
去乙基莠去津	1	4.18	0.010	0.25	4.00	0.33	8.2	0.04	0.91
	2	4.13	0.020	0.48					
	3	3.78	0.0052	0.14					
	4	4.44	0.018	0.40					
	5	3.97	0.012	0.30					
	6	3.51	0.0052	0.15					

目标化合物	实验室编号	\bar{x}_i	S_i	RSD_i	\bar{x}	S'	RSD'	重复限	再现性限
啶虫脒	1	3.91	0.015	0.38	3.99	0.27	6.8	0.03	0.76
	2	4.15	0.0041	0.10					
	3	3.97	0.019	0.47					
	4	4.32	0	0					
	5	4.04	0.0052	0.13					
	6	3.52	0.0041	0.12					
西玛津	1	3.99	0.030	0.76	3.99	0.27	6.7	0.05	0.75
	2	4.17	0.033	0.80					
	3	3.97	0.0052	0.13					
	4	4.30	0.0055	0.13					
	5	3.99	0.008	0.20					
	6	3.51	0.0063	0.18					
氰草津	1	3.96	0.034	0.85	3.92	0.28	7.2	0.08	0.80
	2	4.17	0.042	1.0					
	3	3.89	0.018	0.45					
	4	4.24	0.012	0.29					
	5	3.80	0.027	0.71					
	6	3.45	0.020	0.58					
噻草酮	1	3.88	0.029	0.74	3.94	0.27	6.9	0.05	0.76
	2	4.14	0.023	0.54					
	3	3.94	0.0082	0.21					
	4	4.29	0.0052	0.12					
	5	3.90	0.018	0.45					
	6	3.49	0.013	0.38					
2-氯-5-氯甲基吡啶	1	4.27	0.34	7.9	3.98	0.30	7.6	0.40	0.92
	2	4.15	0.067	1.6					
	3	3.91	0.012	0.31					
	4	4.23	0.0063	0.15					
	5	3.84	0.014	0.37					
	6	3.47	0.018	0.51					
莠去津	1	3.91	0.030	0.77	3.97	0.28	7.0	0.04	0.78
	2	4.18	0.014	0.33					
	3	3.92	0.0063	0.16					
	4	4.31	0.0052	0.12					
	5	3.98	0.0082	0.21					
	6	3.50	0.0082	0.23					
三唑醇	1	3.87	0.017	0.44	4.01	0.33	8.2	0.06	0.92
	2	4.43	0.031	0.69					
	3	3.94	0.024	0.62					
	4	4.31	0.026	0.60					

目标化合物	实验室编号	\bar{x}_i	S_i	RSD_i	\bar{x}	S'	RSD'	重复限	再现性限
	5	4.01	0.0052	0.13					
	6	3.51	0.0052	0.15					
扑草净	1	3.88	0.012	0.31	3.98	0.29	7.2	0.03	0.80
	2	4.24	0.015	0.35					
	3	3.96	0.0041	0.10					
	4	4.30	0.0041	0.10					
	5	4.01	0.0041	0.10					
	6	3.50	0.0082	0.23					
三唑酮	1	3.84	0.020	0.51	3.97	0.32	8.2	0.07	0.91
	2	4.38	0.051	1.2					
	3	3.94	0.026	0.66					
	4	4.25	0.018	0.42					
	5	3.95	0.013	0.32					
	6	3.46	0.010	0.28					
咪鲜胺	1	3.88	0.016	0.42	3.94	0.29	3.6	0.08	0.83
	2	4.16	0.060	1.4					
	3	3.91	0.012	0.30					
	4	4.28	0.012	0.29					
	5	3.99	0.010	0.26					
	6	3.43	0.025	0.73					
氟虫腓	1	3.81	0.042	1.1	3.92	0.29	7.3	0.09	0.81
	2	4.19	0.019	0.45					
	3	3.88	0.039	1.0					
	4	4.22	0.032	0.76					
	5	3.99	0.028	0.71					
	6	3.44	0.016	0.48					

表 1-100 直接进样法工业废水加标 (2.00 mg/L) 精密度数据汇总表

单位: mg/L

目标化合物	实验室编号	\bar{x}_i	S_i	RSD_i	\bar{x}	S'	RSD'	重复限	再现性限
2-羟基莠去津	1	2.01	0.026	1.3	2.01	0.070	3.5	0.05	0.20
	2	1.90	0.0041	0.22					
	3	2.06	0.0052	0.25					
	4	2.07	0.0041	0.20					
	5	2.05	0.033	1.6					
	6	1.94	0.0089	0.46					
去异丙基莠去	1	1.99	0.0052	0.26	2.02	0.042	2.1	0.02	0.12
	2	2.10	0.010	0.47					

目标化合物	实验室编号	\bar{x}_i	S_i	RSD_i	\bar{x}	S'	RSD'	重复限	再现性限
津	3	2.01	0.0055	0.27					
	4	2.04	0.0052	0.25					
	5	2.01	0.0084	0.42					
	6	1.99	0.0045	0.22					
多菌灵	1	1.97	0.0052	0.26	1.99	0.028	1.4	0.02	0.08
	2	2.01	0.012	0.60					
	3	1.99	0.0052	0.26					
	4	2.03	0	0					
	5	1.95	0.012	0.63					
	6	1.99	0.0045	0.22					
吡虫啉	1	2.01	0.0052	0.26	2.00	0.041	2.0	0.02	0.12
	2	1.93	0.0063	0.33					
	3	2.02	0.0063	0.31					
	4	2.05	0.0089	0.44					
	5	2.02	0.0041	0.20					
	6	1.99	0	0					
去乙基莠去津	1	2.03	0	0	2.01	0.050	2.5	0.03	0.14
	2	2.00	0.0082	0.41					
	3	1.92	0.0063	0.33					
	4	2.07	0.0075	0.36					
	5	2.02	0.021	1.0					
	6	1.99	0	0					
啶虫脒	1	2.01	0.019	0.93	2.00	0.027	1.3	0.03	0.08
	2	2.00	0.0052	0.26					
	3	1.99	0.0041	0.21					
	4	2.05	0	0					
	5	2.00	0.0052	0.26					
	6	1.97	0.0071	0.36					
西玛津	1	2.09	0.0041	0.20	2.02	0.040	2.0	0.01	0.11
	2	2.00	0.0052	0.26					
	3	2.00	0.0052	0.26					
	4	2.04	0	0					
	5	2.00	0.0055	0.27					
	6	1.98	0.0055	0.28					
氰草津	1	2.20	0.0052	0.24	2.05	0.076	3.7	0.04	0.22
	2	2.05	0.0063	0.31					
	3	2.00	0.0075	0.38					
	4	2.04	0	0					
	5	1.99	0.014	0.69					
	6	2.03	0.032	1.6					

目标化合物	实验室编号	\bar{x}_i	S_i	RSD_i	\bar{x}	S'	RSD'	重复限	再现性限
噻草酮	1	2.01	0.012	0.58	2.01	0.018	0.89	0.02	0.05
	2	2.02	0	0					
	3	2.00	0.0055	0.27					
	4	2.04	0.0052	0.25					
	5	1.99	0.0063	0.32					
	6	2.00	0.0089	0.45					
2-氯-5-氯甲基吡啶	1	1.90	0.013	0.37	1.94	0.10	5.4	0.09	0.30
	2	1.94	0.0063	0.17					
	3	1.95	0.0089	0.25					
	4	2.13	0.011	0.45					
	5	1.85	0.013	0.46					
	6	1.84	0.072	3.1					
莠去津	1	2.05	0.0052	0.25	2.00	0.038	1.9	0.03	0.11
	2	1.95	0.023	1.2					
	3	1.98	0.0052	0.26					
	4	2.04	0.0055	0.27					
	5	2.00	0.016	0.82					
	6	1.98	0.0045	0.23					
三唑醇	1	1.97	0.0082	0.41	2.02	0.066	3.3	0.05	0.19
	2	2.15	0.028	1.3					
	3	1.99	0.012	0.61					
	4	2.03	0.019	0.92					
	5	2.01	0.012	0.58					
	6	1.98	0.0084	0.42					
扑草净	1	1.96	0.0041	0.21	1.99	0.042	2.1	0.01	0.12
	2	2.06	0.0041	0.20					
	3	1.97	0.0055	0.28					
	4	2.02	0.0052	0.25					
	5	1.98	0.0041	0.21					
	6	1.95	0.0071	0.36					
三唑酮	1	1.94	0.0084	0.43	2.00	0.080	4.0	0.04	0.23
	2	2.15	0.019	0.90					
	3	1.94	0.011	0.56					
	4	2.03	0.0089	0.44					
	5	1.97	0.0075	0.38					
	6	1.97	0.017	0.85					
咪鲜胺	1	1.92	0.018	0.93	2.00	0.087	3.6	0.05	0.25
	2	2.03	0.020	1.0					
	3	1.91	0.014	0.72					
	4	2.10	0.023	1.1					

目标化合物	实验室编号	\bar{x}_i	S_i	RSD_i	\bar{x}	S'	RSD'	重复限	再现性限
	5	1.95	0.016	0.82					
	6	2.10	0.016	0.78					
氟虫腈	1	1.92	0.033	1.7	1.97	0.10	5.0	0.08	0.29
	2	2.15	0.036	1.7					
	3	1.91	0.014	0.72					
	4	1.97	0.019	0.94					
	5	1.99	0.023	1.2					
	6	1.87	0.044	2.4					

结论：6家实验室采用直接进样法分别对含16种杂环类农药浓度为0.040 mg/L、0.400 mg/L和4.00 mg/L的统一标准样品进行了6次重复测定；实验室内相对标准偏差范围分别为0~15%、0.10%~14%和0~7.9%；实验室间相对标准偏差范围分别为3.6%~17%、2.5%~15%和1.9%~8.2%；重复性限范围分别为0.002 mg/L~0.007 mg/L、0.004 mg/L~0.072 mg/L和0.03 mg/L~0.40 mg/L；再现性限范围分别0.006 mg/L~0.019 mg/L、0.029 mg/L~0.17 mg/L和0.24 mg/L~0.92 mg/L。

分别对杂环类农药加标浓度为2.00 mg/L的工业废水统一实际样品进行了6次重复测定；实验室内相对标准偏差范围为0~3.1%；实验室间相对标准偏差范围为0.9%~5.4%；重复性限范围为0.01 mg/L~0.09 mg/L；再现性限为0.05 mg/L~0.30 mg/L。

2.2.2 液液萃取法精密度数据汇总

表 1-101 液液萃取法标准样品低浓度（0.80 $\mu\text{g/L}$ ）精密度数据汇总表

单位： $\mu\text{g/L}$

目标化合物	实验室编号	\bar{x}_i	S_i	RSD_i	\bar{x}	S'	RSD'	重复限	再现性限
去异丙基莠去津	1	0.69	0.033	4.8	0.75	0.056	7.6	0.07	0.17
	2	0.79	0.018	2.3					
	3	0.80	0.023	2.9					
	4	0.80	0.022	2.7					
	5	0.72	0.012	1.6					
	6	0.68	0.027	4.1					
多菌灵	1	0.78	0.021	2.7	0.72	0.059	8.2	0.09	0.18
	2	0.68	0.024	3.6					
	3	0.76	0.031	4.1					
	4	0.77	0.046	6.0					
	5	0.68	0.021	3.1					
	6	0.64	0.036	5.6					
吡虫啉	1	0.83	0.017	2.1	0.75	0.10	13	0.08	0.28
	2	0.60	0.020	3.3					
	3	0.84	0.053	6.3					

目标化合物	实验室编号	\bar{x}_i	S_i	RSD_i	\bar{x}	S'	RSD'	重复限	再现性限
	4	0.83	0.033	4.0					
	5	0.73	0.019	2.5					
	6	0.69	0.020	2.9					
去乙基莠去津	1	0.8	0.052	6.7	0.8	0.052	6.7	0.1	0.2
	2	0.8	0.041	5.2					
	3	0.8	0	0					
	4	0.8	0	0					
	5	0.7	0.052	7.0					
	6	0.7	0	0					
啶虫脒	1	0.84	0.029	3.5	0.80	0.063	7.8	0.08	0.19
	2	0.82	0.023	2.8					
	3	0.82	0.029	3.5					
	4	0.86	0.033	3.8					
	5	0.74	0.023	3.1					
	6	0.70	0.028	4.0					
西玛津	1	0.83	0.037	4.4	0.80	0.10	13	0.08	0.29
	2	0.73	0.022	3.0					
	3	0.99	0.020	2.0					
	4	0.78	0.035	4.5					
	5	0.75	0.018	2.3					
	6	0.72	0.024	3.3					
氰草津	1	0.86	0.050	5.8	0.77	0.067	8.7	0.09	0.20
	2	0.67	0.018	2.7					
	3	0.76	0.019	2.6					
	4	0.83	0.034	4.2					
	5	0.76	0.025	3.3					
	6	0.75	0.039	5.2					
噻草酮	1	0.8	0.055	6.4	0.8	0.052	6.7	0.2	0.2
	2	0.8	0.041	5.0					
	3	0.8	0.052	6.2					
	4	0.8	0.082	9.8					
	5	0.7	0.052	7.0					
	6	0.7	0.063	9.0					
2-氯-5-氯甲基吡啶	1	0.7	0	0	0.7	0.075	11	0.1	0.2
	2	0.7	0.063	9.0					
	3	0.6	0.041	6.6					
	4	0.8	0.052	6.7					
	5	0.6	0.052	8.2					
	6	0.7	0.055	7.3					
莠去津	1	0.87	0.055	6.3	0.76	0.092	12	0.09	0.27

目标化合物	实验室编号	\bar{x}_i	S_i	RSD_i	\bar{x}	S'	RSD'	重复限	再现性限
	2	0.63	0.018	2.8					
	3	0.83	0.033	4.0					
	4	0.81	0.031	3.9					
	5	0.71	0.015	2.1					
	6	0.70	0.027	3.9					
三唑醇	1	0.9	0	0	0.8	0.089	11	0.1	0.3
	2	0.8	0.063	7.9					
	3	0.9	0.052	6.0					
	4	0.8	0.041	5.2					
	5	0.7	0	0					
	6	0.7	0.052	7.7					
扑草净	1	0.90	0.044	4.9	0.79	0.076	9.6	0.08	0.22
	2	0.78	0.019	2.5					
	3	0.81	0.029	3.5					
	4	0.83	0.023	2.7					
	5	0.74	0.020	2.8					
	6	0.68	0.026	3.8					
三唑酮	1	0.7	0.055	7.3	0.8	0.084	11	0.1	0.3
	2	0.8	0.041	5.2					
	3	0.8	0.052	6.7					
	4	0.8	0	0					
	5	0.8	0.052	6.7					
	6	0.6	0.055	8.4					
腐霉利	1	0.7	0.041	5.7	0.8	0.075	9.6	0.1	0.2
	2	0.9	0.052	6.0					
	3	0.8	0.084	9.8					
	4	0.8	0.052	6.2					
	5	0.8	0	0					
	6	0.7	0.041	5.7					
咪鲜胺	1	0.8	0.052	6.7	0.8	0.052	3.6	0.1	0.2
	2	0.8	0.041	5.2					
	3	0.8	0	0					
	4	0.8	0.055	7.3					
	5	0.7	0.052	7.0					
	6	0.7	0.052	7.0					
氟虫腈	1	0.9	0.082	9.4	0.8	0.075	9.6	0.2	0.3
	2	0.8	0.063	7.9					
	3	0.8	0.041	5.2					
	4	0.8	0.052	6.7					
	5	0.7	0	0					

目标化合物	实验室编号	\bar{x}_i	S_i	RSD_i	\bar{x}	S'	RSD'	重复限	再现性限
	6	0.7	0.075	11					

表 1-102 液液萃取法标准样品中浓度 (8.00 $\mu\text{g/L}$) 精密度数据汇总表

单位: $\mu\text{g/L}$

目标化合物	实验室编号	\bar{x}_i	S_i	RSD_i	\bar{x}	S'	RSD'	重复限	再现性限
去异丙基莠去津	1	7.68	0.28	3.6	7.64	0.41	5.4	0.61	1.3
	2	7.76	0.22	2.8					
	3	7.85	0.13	1.7					
	4	8.20	0.25	3.0					
	5	7.27	0.14	1.9					
	6	7.05	0.24	3.3					
多菌灵	1	7.34	0.24	3.3	6.98	0.52	7.4	0.87	1.7
	2	6.53	0.24	3.6					
	3	7.52	0.39	5.1					
	4	7.49	0.32	4.3					
	5	6.46	0.37	5.7					
	6	6.55	0.28	4.3					
吡虫啉	1	8.13	0.21	2.6	7.68	0.57	7.4	0.68	1.7
	2	6.84	0.32	4.7					
	3	8.00	0.13	1.7					
	4	8.27	0.31	3.7					
	5	7.65	0.15	2.0					
	6	7.19	0.27	3.7					
去乙基莠去津	1	9.0	0.26	2.8	8.1	0.64	7.9	0.7	1.9
	2	8.2	0.19	2.4					
	3	8.2	0.26	3.2					
	4	8.3	0.28	3.4					
	5	7.5	0.13	1.8					
	6	7.2	0.28	3.9					
啶虫脒	1	8.36	0.42	5.0	8.09	0.71	8.8	2.1	2.7
	2	9.19	1.7	19					
	3	8.06	0.14	1.8					
	4	8.26	0.24	2.9					
	5	7.47	0.18	2.4					
	6	7.18	0.27	3.8					
西玛津	1	8.17	0.26	3.1	7.80	0.58	7.4	0.67	1.7
	2	7.07	0.30	4.2					
	3	8.46	0.19	2.2					

目标化合物	实验室编号	\bar{x}_i	S_i	RSD_i	\bar{x}	S'	RSD'	重复限	再现性限
	4	8.27	0.21	2.5					
	5	7.50	0.17	2.2					
	6	7.30	0.28	3.8					
氰草津	1	8.47	0.23	2.7	7.94	0.67	8.4	0.67	2.0
	2	6.86	0.31	4.6					
	3	8.35	0.21	2.5					
	4	8.60	0.10	1.1					
	5	7.56	0.18	2.4					
	6	7.80	0.33	4.2					
噻草酮	1	8.2	0.28	3.4	7.9	0.46	5.8	0.7	1.4
	2	8.0	0.27	3.4					
	3	8.1	0.18	2.2					
	4	8.4	0.24	2.9					
	5	7.5	0.21	2.8					
	6	7.2	0.30	4.2					
2-氯-5-氯甲基吡啶	1	7.3	0.54	7.4	6.6	0.39	5.9	1.3	1.6
	2	6.2	0.47	7.5					
	3	6.6	0.50	7.6					
	4	6.3	0.47	7.5					
	5	6.5	0.48	7.5					
	6	6.5	0.42	6.4					
莠去津	1	8.27	0.26	3.1	7.75	0.55	7.1	0.69	1.7
	2	7.10	0.29	4.2					
	3	8.10	0.17	2.1					
	4	8.34	0.29	3.5					
	5	7.43	0.15	2.1					
	6	7.24	0.28	3.9					
三唑醇	1	8.8	0.61	7.0	7.9	0.53	6.7	1.0	1.7
	2	7.8	0.21	2.7					
	3	8.1	0.21	2.6					
	4	8.0	0.37	4.7					
	5	7.5	0.20	2.6					
	6	7.3	0.24	3.4					
扑草净	1	8.17	0.22	2.7	7.49	0.66	8.8	0.70	2.0
	2	6.46	0.28	4.3					
	3	7.87	0.15	1.9					
	4	8.01	0.32	4.0					
	5	7.42	0.20	2.7					
	6	7.00	0.28	4.1					
三唑酮	1	8.3	0.23	2.7	7.8	0.50	6.5	0.9	1.6

目标化合物	实验室编号	\bar{x}_i	S_i	RSD_i	\bar{x}	S'	RSD'	重复限	再现性限
	2	7.9	0.33	4.2					
	3	7.6	0.23	3.1					
	4	8.3	0.33	4.0					
	5	7.5	0.39	5.2					
	6	7.0	0.43	6.2					
腐霉利	1	8.3	0.25	3.0	7.8	0.65	8.4	0.8	2.0
	2	6.6	0.21	3.1					
	3	8.0	0.32	4.0					
	4	8.4	0.40	4.7					
	5	7.7	0.21	2.7					
	6	7.6	0.18	2.3					
咪鲜胺	1	8.1	0.40	5.0	7.9	0.88	3.6	0.9	2.6
	2	9.4	0.33	3.6					
	3	7.8	0.25	3.2					
	4	8.2	0.37	4.5					
	5	7.2	0.27	3.8					
	6	6.9	0.36	5.1					
氟虫腈	1	8.2	0.28	3.4	7.8	0.49	6.4	0.7	1.5
	2	7.9	0.20	2.5					
	3	7.7	0.21	2.8					
	4	8.3	0.32	3.9					
	5	7.4	0.21	2.8					
	6	7.0	0.30	4.3					

表 1-103 液液萃取法标准样品高浓度 (80.0 $\mu\text{g/L}$) 精密度数据汇总表

单位: $\mu\text{g/L}$

目标化合物	实验室编号	\bar{x}_i	S_i	RSD_i	\bar{x}	S'	RSD'	重复限	再现性限
去异丙基莠去津	1	73.7	2.3	3.2	75.5	3.4	4.5	7.3	12
	2	75.5	2.8	3.7					
	3	77.0	2.0	2.6					
	4	81.5	2.9	3.5					
	5	73.0	1.4	1.9					
	6	72.2	3.6	4.9					
多菌灵	1	75.1	3.6	4.8	70.9	3.2	4.5	8.4	12
	2	69.5	2.6	3.8					
	3	72.4	2.3	3.2					
	4	73.3	2.8	3.8					
	5	67.3	3.4	5.1					

目标化合物	实验室编号	\bar{x}_i	S_i	RSD_i	\bar{x}	S'	RSD'	重复限	再现性限
	6	67.7	3.1	4.5					
吡虫啉	1	81.7	2.1	2.5	77.7	4.0	5.2	6.0	13
	2	75.5	2.3	3.0					
	3	78.6	1.7	2.2					
	4	82.7	2.8	3.4					
	5	75.5	1.6	2.1					
	6	72.2	2.1	2.8					
去乙基莠去津	1	85.2	3.3	3.9	79.3	4.8	6.0	7.6	15
	2	75.7	3.1	4.1					
	3	80.8	2.9	3.6					
	4	84.2	2.9	3.4					
	5	75.6	1.6	2.1					
	6	74.2	2.0	2.8					
啶虫脒	1	81.2	2.2	2.7	79.8	5.9	7.4	8.7	18
	2	89.2	5.9	6.7					
	3	78.9	1.6	2.1					
	4	82.2	2.9	3.5					
	5	74.7	1.7	2.3					
	6	72.7	2.1	2.9					
西玛津	1	80.9	1.9	2.3	78.1	4.8	6.2	5.7	14
	2	75.7	2.5	3.3					
	3	80.2	1.6	2.0					
	4	85.2	2.5	2.9					
	5	74.6	1.6	2.1					
	6	72.2	1.8	2.5					
氰草津	1	83.2	2.2	2.6	79.8	6.2	7.8	6.3	18
	2	75.2	2.4	3.2					
	3	81.0	1.7	2.1					
	4	90.1	2.8	3.1					
	5	75.3	1.7	2.2					
	6	74.1	2.4	3.2					
噻草酮	1	81.7	2.1	2.5	79.0	4.2	5.3	6.4	13
	2	80.6	2.5	3.0					
	3	79.9	1.7	2.2					
	4	84.1	3.3	3.9					
	5	74.8	1.8	2.4					
	6	73.1	2.0	2.8					
2-氯-5-氯甲基吡啶	1	70.4	5.7	8.1	65.3	3.5	5.4	13	16
	2	61.7	4.7	7.6					
	3	67.4	5.3	7.8					

目标化合物	实验室编号	\bar{x}_i	S_i	RSD_i	\bar{x}	S'	RSD'	重复限	再现性限
	4	67.0	5.5	8.3					
	5	62.7	3.0	4.8					
	6	62.4	3.8	6.2					
莠去津	1	81.1	2.1	2.5	78.3	3.8	4.8	6.0	12
	2	77.7	2.7	3.5					
	3	79.7	1.7	2.1					
	4	83.0	2.5	3.1					
	5	74.9	1.6	2.1					
	6	73.1	2.0	2.7					
三唑醇	1	83.0	2.4	3.0	75.5	8.1	11	6.4	23
	2	61.5	2.7	4.3					
	3	78.6	1.5	2.0					
	4	82.8	3.0	3.6					
	5	74.7	1.8	2.4					
	6	72.3	1.9	2.6					
扑草净	1	80.1	2.0	2.5	76.1	3.8	5.1	5.6	12
	2	75.2	2.1	2.8					
	3	77.2	1.6	2.0					
	4	80.4	2.5	3.1					
	5	73.2	1.6	2.2					
	6	70.7	2.0	2.8					
三唑酮	1	82.6	2.6	3.2	74.1	6.3	8.5	8.3	19
	2	63.8	3.8	5.9					
	3	77.1	1.8	2.3					
	4	75.3	4.3	5.7					
	5	74.3	1.9	2.5					
	6	71.4	2.4	3.3					
腐霉利	1	89.6	3.1	3.5	81.3	5.3	6.5	6.6	16
	2	78.5	2.4	3.1					
	3	85.0	1.6	1.9					
	4	82.2	2.9	3.5					
	5	77.1	1.6	2.1					
	6	75.6	2.0	2.7					
咪鲜胺	1	82.2	4.0	4.9	76.9	4.9	3.6	9.4	16
	2	80.6	3.7	4.6					
	3	77.4	2.8	3.6					
	4	79.2	3.7	4.7					
	5	72.7	2.5	3.5					
	6	69.4	3.1	4.4					
氟虫腓	1	79.4	1.9	2.4	76.4	3.5	4.5	6.8	12

目标化合物	实验室编号	\bar{x}_i	S_i	RSD_i	\bar{x}	S'	RSD'	重复限	再现性限
	2	77.5	2.6	3.4					
	3	77.7	1.7	2.2					
	4	79.2	3.7	4.7					
	5	73.9	2.0	2.8					
	6	70.6	2.2	3.1					

表 1-104 液液萃取法地表水加标 (0.80 $\mu\text{g/L}$) 精密度数据汇总表

单位: $\mu\text{g/L}$

目标化合物	实验室编号	\bar{x}_i	S_i	RSD_i	\bar{x}	S'	RSD'	重复限	再现性限
去异丙基莠去津	1	0.87	0.054	6.2	0.74	0.072	9.7	0.11	0.22
	2	0.75	0.018	2.4					
	3	0.73	0.027	3.7					
	4	0.69	0.042	6.1					
	5	0.66	0.034	5.2					
	6	0.75	0.042	5.5					
多菌灵	1	0.76	0.025	3.3	0.77	0.079	10	0.10	0.24
	2	0.80	0.027	3.3					
	3	0.72	0.030	4.2					
	4	0.72	0.058	8.1					
	5	0.92	0.027	2.9					
	6	0.72	0.026	3.6					
吡虫啉	1	0.76	0.016	2.2	0.76	0.025	3.3	0.08	0.10
	2	0.80	0.039	4.9					
	3	0.76	0.024	3.2					
	4	0.74	0.041	5.5					
	5	0.73	0.029	4.0					
	6	0.74	0.025	3.3					
去乙基莠去津	1	0.9	0.089	10	0.8	0.084	11	0.2	0.3
	2	0.7	0	0					
	3	0.8	0.041	5.2					
	4	0.7	0.082	11					
	5	0.7	0.041	6.0					
	6	0.7	0.052	6.7					
啶虫脒	1	0.74	0.033	4.5	0.74	0.0084	1.1	0.07	0.06
	2	0.74	0.019	2.5					
	3	0.75	0.026	3.5					
	4	0.75	0.021	2.8					
	5	0.67*	0.020	3.5					

目标化合物	实验室编号	\bar{x}_i	S_i	RSD_i	\bar{x}	S'	RSD'	重复限	再现性限
	6	0.74	0.023	3.1					
西玛津	1	0.78	0.046	5.9	0.76	0.095	13	0.09	0.28
	2	0.69	0.012	1.8					
	3	0.93	0.037	4.0					
	4	0.71	0.019	2.7					
	5	0.67	0.035	5.2					
	6	0.76	0.021	2.8					
氰草津	1	0.82	0.048	5.9	0.74	0.080	11	0.11	0.25
	2	0.61	0.010	1.7					
	3	0.72	0.041	5.7					
	4	0.80	0.030	3.8					
	5	0.69	0.042	6.1					
	6	0.79	0.053	6.7					
噻草酮	1	0.8	0.045	5.7	0.7	0.041	5.7	0.1	0.2
	2	0.7	0.052	7.0					
	3	0.7	0.052	7.0					
	4	0.7	0.041	5.7					
	5	0.7	0.052	7.7					
	6	0.7	0.055	7.3					
2-氯-5-氯甲基吡啶	1	0.7	0	0	0.7	0.055	8.4	0.1	0.2
	2	0.6	0	0					
	3	0.6	0.052	8.2					
	4	0.7	0	0					
	5	0.7	0.041	5.7					
	6	0.6	0	0					
莠去津	1	0.80	0.036	4.5	0.71	0.085	12	0.09	0.25
	2	0.58	0.014	2.4					
	3	0.76	0.033	4.4					
	4	0.76	0.042	5.5					
	5	0.64	0.034	5.4					
	6	0.74	0.023	3.1					
三唑醇	1	0.8	0.089	12	0.7	0.052	7.0	0.1	0.2
	2	0.7	0	0					
	3	0.7	0.055	7.3					
	4	0.7	0	0					
	5	0.7	0	0					
	6	0.8	0.041	5.0					
扑草净	1	0.81	0.019	2.3	0.74	0.042	5.8	0.06	0.13
	2	0.73	0.011	1.5					
	3	0.74	0.028	3.8					

目标化合物	实验室编号	\bar{x}_i	S_i	RSD_i	\bar{x}	S'	RSD'	重复限	再现性限
	4	0.73	0.020	2.7					
	5	0.68	0.028	4.1					
	6	0.72	0.025	3.4					
三唑酮	1	0.9	0.045	5.1	0.8	0.10	13	0.2	0.3
	2	0.7	0	0					
	3	0.7	0	0					
	4	0.9	0.084	8.8					
	5	0.7	0.082	12					
	6	0.7	0.055	7.3					
腐霉利	1	0.9	0.089	10	0.8	0.082	9.8	0.2	0.3
	2	0.9	0.041	4.6					
	3	0.8	0.082	11					
	4	0.8	0.055	6.4					
	5	0.9	0.052	5.5					
	6	0.7	0	0					
咪鲜胺	1	1.0	0.055	5.7	0.8	0.12	3.6	0.1	0.4
	2	0.7	0.052	7.0					
	3	0.7	0.055	7.3					
	4	0.7	0.055	7.3					
	5	0.7	0	0					
	6	0.8	0	0					
氟虫腈	1	0.8	0.045	5.7	0.7	0.052	7.0	0.2	0.2
	2	0.7	0.041	6.0					
	3	0.7	0.075	11					
	4	0.7	0.063	9.0					
	5	0.8	0.055	6.4					
	6	0.7	0.041	6.0					

*表示采用 Grube 法确定的异常数据，不作统计。

表 1-105 液液萃取法生活污水加标 (0.80 $\mu\text{g/L}$) 精密度数据汇总表

单位: $\mu\text{g/L}$

目标化合物	实验室编号	\bar{x}_i	S_i	RSD_i	\bar{x}	S'	RSD'	重复限	再现性限
去异丙基莠去津	1	0.94	0.082	8.7	0.76	0.091	12	0.12	0.28
	2	0.75	0.025	3.4					
	3	0.74	0.036	4.9					
	4	0.73	0.033	4.5					
	5	0.68	0.022	3.2					
	6	0.73	0.033	4.4					

目标化合物	实验室编号	\bar{x}_i	S_i	RSD_i	\bar{x}	S'	RSD'	重复限	再现性限
多菌灵	1	1.10	0.046	4.2	1.07	0.043	4.0	0.19	0.21
	2	1.04	0.055	5.3					
	3	1.08	0.060	5.6					
	4	1.08	0.11	9.8					
	5	0.99	0.044	4.4					
	6	1.10	0.061	5.5					
吡虫啉	1	0.77	0.031	4.1	0.77	0.016	2.1	0.08	0.09
	2	0.77	0.030	3.9					
	3	0.77	0.026	3.4					
	4	0.76	0.012	1.6					
	5	0.74	0.025	3.4					
	6	0.79	0.042	5.3					
去乙基莠去津	1	0.8	0.052	6.2	0.8	0.055	7.3	0.1	0.2
	2	0.7	0.041	5.7					
	3	0.8	0.041	5.2					
	4	0.7	0.082	11					
	5	0.7	0	0					
	6	0.8	0.041	5.2					
啶虫脒	1	0.79	0.023	2.9	0.76	0.036	4.7	0.13	0.15
	2	0.76	0.10	13					
	3	0.77	0.016	2.1					
	4	0.77	0.034	4.4					
	5	0.69	0.016	2.4					
	6	0.78	0.030	3.8					
西玛津	1	0.78	0.027	3.5	0.76	0.10	13	0.07	0.28
	2	0.70	0.018	2.5					
	3	0.95	0.026	2.7					
	4	0.72	0.025	3.4					
	5	0.69	0.014	2.0					
	6	0.73	0.032	4.3					
氰草津	1	0.81	0.024	3.0	0.73	0.070	9.7	0.08	0.21
	2	0.62	0.021	3.3					
	3	0.72	0.020	2.7					
	4	0.80	0.027	3.4					
	5	0.71	0.022	3.1					
	6	0.70	0.050	7.1					
噻草酮	1	0.7	0.082	11	0.7	0	0	0.2	0.2
	2	0.7	0.082	11					
	3	0.7	0.041	6.0					
	4	0.7	0.075	11					

目标化合物	实验室编号	\bar{x}_i	S_i	RSD_i	\bar{x}	S'	RSD'	重复限	再现性限
	5	0.7	0.052	7.7					
	6	0.7	0	0					
2-氯-5-氯甲基吡啶	1	0.7	0.055	8.4	0.7	0.055	8.4	0.1	0.2
	2	0.6	0.041	6.6					
	3	0.6	0.041	6.6					
	4	0.7	0.041	5.7					
	5	0.6	0.041	6.6					
	6	0.7	0.041	5.7					
莠去津	1	0.81	0.044	5.4	0.73	0.087	12	0.08	0.26
	2	0.58	0.024	4.1					
	3	0.77	0.020	2.6					
	4	0.78	0.028	3.6					
	5	0.68	0.029	4.4					
	6	0.78	0.029	3.8					
三唑醇	1	0.8	0.063	7.9	0.8	0.082	11	0.2	0.3
	2	0.7	0.052	7.0					
	3	0.8	0.041	5.2					
	4	0.7	0.041	5.7					
	5	0.7	0.052	7.0					
	6	0.9	0.075	8.5					
扑草净	1	0.85	0.018	2.1	0.77	0.043	5.5	0.08	0.14
	2	0.74	0.026	3.5					
	3	0.77	0.028	3.6					
	4	0.78	0.046	5.9					
	5	0.73	0.021	2.9					
	6	0.76	0.034	4.5					
三唑酮	1	0.9	0.041	4.5	0.8	0.10	13	0.2	0.3
	2	0.7	0.052	7.0					
	3	0.7	0.052	7.0					
	4	0.9	0.098	11					
	5	0.7	0.041	6.0					
	6	0.8	0.055	7.3					
腐霉利	1	0.8	0.10	13	0.8	0.052	6.2	0.2	0.2
	2	0.9	0.089	9.9					
	3	0.8	0.082	11					
	4	0.8	0.075	9.6					
	5	0.9	0.052	5.5					
	6	0.8	0.055	7.3					
咪鲜胺	1	0.9	0.10	12	0.8	0.082	3.6	0.2	0.3
	2	0.8	0	0					

目标化合物	实验室编号	\bar{x}_i	S_i	RSD_i	\bar{x}	S'	RSD'	重复限	再现性限
	3	0.7	0.052	6.7					
	4	0.8	0.052	6.7					
	5	0.7	0.063	9.0					
	6	0.7	0.041	6.0					
氟虫腈	1	0.9	0.082	9.4	0.7	0.082	11	0.2	0.3
	2	0.7	0.052	7.0					
	3	0.7	0.063	9.0					
	4	0.7	0.052	7.0					
	5	0.7	0.055	8.4					
	6	0.7	0.041	5.7					

表 1-106 液液萃取法工业废水加标低浓度 (4.00 $\mu\text{g/L}$) 精密度数据汇总表

单位: $\mu\text{g/L}$

目标化合物	实验室编号	\bar{x}_i	S_i	RSD_i	\bar{x}	S'	RSD'	重复限	再现性限
去异丙基莠去津	1	3.85	0.19	4.8	3.69	0.12	3.3	0.39	0.49
	2	3.67	0.15	4.1					
	3	3.71	0.11	2.9					
	4	3.74	0.11	3.0					
	5	3.48	0.13	3.8					
	6	3.70	0.13	3.5					
多菌灵	1	3.16	0.072	2.3	3.22	0.11	3.5	0.32	0.43
	2	3.10	0.15	4.7					
	3	3.28	0.10	2.9					
	4	3.20	0.11	3.5					
	5	3.18	0.087	2.7					
	6	3.42	0.14	4.0					
吡虫啉	1	3.69	0.088	2.4	3.60	0.28	7.8	0.32	0.84
	2	3.07	0.12	3.9					
	3	3.74	0.10	2.8					
	4	3.66	0.11	3.0					
	5	3.54	0.13	3.6					
	6	3.88	0.13	3.4					
去乙基莠去津	1	3.9	0.13	3.5	3.8	0.12	3.1	0.3	0.4
	2	3.8	0.12	3.3					
	3	3.9	0.10	2.5					
	4	3.7	0.084	2.2					
	5	3.6	0.14	3.9					
	6	3.8	0.13	3.5					

目标化合物	实验室编号	\bar{x}_i	S_i	RSD_i	\bar{x}	S'	RSD'	重复限	再现性限
啶虫脒	1	3.96	0.33	8.3	3.73	0.18	4.8	0.49	0.67
	2	3.84	0.14	3.7					
	3	3.67	0.11	2.9					
	4	3.64	0.13	3.7					
	5	3.46	0.12	3.5					
	6	3.83	0.12	3.2					
西玛津	1	3.81	0.11	2.8	3.81	0.31	8.0	0.37	0.92
	2	3.42	0.17	5.0					
	3	3.94	0.11	2.8					
	4	4.18	0.14	3.4					
	5	3.47	0.11	3.1					
	6	4.03	0.14	3.4					
氰草津	1	3.90	0.11	2.9	3.83	0.22	5.6	0.37	0.69
	2	3.58	0.20	5.6					
	3	3.67	0.11	3.0					
	4	4.19	0.13	3.1					
	5	3.75	0.13	3.6					
	6	3.88	0.093	2.4					
噻草酮	1	3.6	0.084	2.3	3.6	0.12	3.4	0.3	0.5
	2	3.6	0.12	3.4					
	3	3.6	0.10	2.8					
	4	3.6	0.16	4.5					
	5	3.3	0.14	4.3					
	6	3.6	0.12	3.2					
2-氯-5-氯甲基吡啶	1	3.0	0.37	12	3.1	0.10	3.4	1.0	0.9
	2	2.9	0.10	3.6					
	3	3.1	0.36	12					
	4	3.2	0.42	13					
	5	3.1	0.28	9.0					
	6	3.1	0.43	14					
莠去津	1	3.93	0.11	2.7	3.73	0.38	10	0.37	1.1
	2	3.03	0.17	5.7					
	3	4.00	0.12	2.9					
	4	3.71	0.11	2.9					
	5	3.63	0.12	3.4					
	6	4.05	0.16	4.0					
三唑醇	1	4.0	0.084	2.1	3.7	0.24	6.6	0.3	0.7
	2	3.5	0.13	3.8					
	3	3.7	0.063	1.7					
	4	3.4	0.12	3.4					

目标化合物	实验室编号	\bar{x}_i	S_i	RSD_i	\bar{x}	S'	RSD'	重复限	再现性限
	5	3.5	0.14	3.9					
	6	3.9	0.12	3.1					
扑草净	1	3.61	0.084	2.3	3.47	0.18	5.1	0.47	0.66
	2	3.22	0.34	11					
	3	3.53	0.10	2.9					
	4	3.44	0.13	3.9					
	5	3.33	0.081	2.4					
	6	3.70	0.12	3.4					
三唑酮	1	3.8	0.11	2.9	3.7	0.18	4.8	0.4	0.6
	2	3.6	0.13	3.7					
	3	3.7	0.10	2.8					
	4	3.6	0.12	3.3					
	5	3.5	0.13	3.8					
	6	4.0	0.16	4.1					
腐霉利	1	3.7	0.16	4.5	3.7	0.40	11	0.4	1.2
	2	3.0	0.12	4.1					
	3	3.9	0.14	3.5					
	4	4.2	0.20	4.8					
	5	3.6	0.15	4.3					
	6	3.6	0.15	4.3					
咪鲜胺	1	4.1	0.21	5.2	3.8	0.28	3.6	1.4	1.5
	2	3.8	0.23	6.1					
	3	3.9	0.33	8.3					
	4	3.9	0.05	1.3					
	5	3.3	0.12	3.7					
	6	4.0	1.1	26					
氟虫腈	1	5.5	0.23	4.1	5.6	0.27	4.9	0.6	1.0
	2	5.4	0.23	4.1					
	3	5.5	0.19	3.4					
	4	5.7	0.23	4.1					
	5	5.2	0.23	4.4					
	6	6.0	0.23	3.9					

结论:6家实验室采用液液萃取法分别对含16种杂环类农药浓度为0.80 μg/L、8.00 μg/L和80.0 μg/L的统一标准样品进行了6次重复测定:实验室内相对标准偏差范围分别为0~11%、1.1%~19%和1.9%~8.3%;实验室间相对标准偏差范围分别为3.6%~13%、3.6%~8.8%和3.6%~11%;重复性限范围分别为0.07 μg/L~0.2 μg/L、0.61 μg/L~2.1 μg/L和5.6 μg/L~13 μg/L;再现性限范围分别为0.17 μg/L~0.3 μg/L、1.3 μg/L~2.7 μg/L和12 μg/L~23 μg/L。

分别对杂环类农药加标浓度为0.80 μg/L的地表水和生活污水统一实际样品进行了6次重复测定：实验室内相对标准偏差范围分别为0~12%和0~13%；实验室间相对标准偏差范围分别为1.1%~13%和0~13%；重复性限范围分别为0.06 μg/L~0.2 μg/L和0.07 μg/L~0.2 μg/L；再现性限范围分别为0.06 μg/L~0.4 μg/L和0.09 μg/L~0.3 μg/L。

分别对杂环类农药加标浓度为4.00 μg/L的工业废水统一实际样品进行了6次重复测定：实验室内相对标准偏差范围为1.3%~26%；实验室间相对标准偏差范围为3.1%~11%；重复性限范围为0.3 μg/L~1.4 μg/L；再现性限范围为0.4 μg/L~1.5 μg/L。

2.2.3 固相萃取法精密度数据汇总

表 1-107 固相萃取法标准样品低浓度（0.80 μg/L）精密度数据汇总表

单位：μg/L

目标化合物	实验室编号	\bar{x}_i	S_i	RSD_i	\bar{x}	S'	RSD'	重复限	再现性限
2-羟基莠去津	1	0.75	0.12	16	0.69	0.044	6.4	0.25	0.26
	2	0.67	0.063	9.4					
	3	0.65	0.065	9.9					
	4	0.63	0.061	9.7					
	5	0.71	0.014	2.0					
	6	0.70	0.14	20					
去异丙基莠去津	1	0.91	0.067	7.4	0.79	0.083	10	0.10	0.25
	2	0.76	0.010	1.4					
	3	0.80	0.013	1.6					
	4	0.87	0.053	6.2					
	5	0.71	0.021	2.9					
	6	0.71	0.016	2.3					
多菌灵	1	0.8	0.041	5.2	0.8	0.14	18	0.2	0.4
	2	0.8	0.041	5.2					
	3	0.7	0.084	11					
	4	0.7	0.055	7.2					
	5	1.0	0.052	5.3					
	6	0.6	0.055	8.3					
吡虫啉	1	0.80	0.013	1.7	0.78	0.045	5.8	0.05	0.14
	2	0.83	0.025	3.0					
	3	0.81	0.014	1.7					
	4	0.78	0.025	3.2					
	5	0.77	0.016	2.1					
	6	0.70	0.014	1.9					
去乙基莠去津	1	0.9	0.041	4.5	0.8	0.084	11	0.1	0.3
	2	0.7	0.041	6.0					
	3	0.8	0.041	5.0					
	4	0.7	0.082	12					

目标化合物	实验室编号	\bar{x}_i	S_i	RSD_i	\bar{x}	S'	RSD'	重复限	再现性限
	5	0.7	0	0					
	6	0.7	0	0					
啶虫脒	1	0.82	0.031	3.8	0.77	0.051	6.6	0.06	0.15
	2	0.77	0.017	2.2					
	3	0.79	0.024	3.1					
	4	0.82	0.020	2.4					
	5	0.72	0.019	2.7					
	6	0.70	0.013	1.8					
西玛津	1	0.81	0.037	4.6	0.76	0.070	9.2	0.13	0.23
	2	0.69	0.075	11					
	3	0.83	0.013	1.6					
	4	0.84	0.065	7.7					
	5	0.71	0.021	3.0					
	6	0.70	0.044	6.3					
氰草津	1	0.86	0.041	4.8	0.79	0.050	6.3	0.08	0.16
	2	0.79	0.0075	1.0					
	3	0.83	0.012	1.5					
	4	0.74	0.035	4.7					
	5	0.74	0.032	4.4					
	6	0.76	0.018	2.3					
噻草酮	1	0.8	0.041	5.2	0.8	0.052	6.7	0.1	0.2
	2	0.8	0.063	7.9					
	3	0.8	0	0					
	4	0.8	0.041	5.2					
	5	0.7	0	0					
	6	0.7	0.041	5.7					
2-氯-5-氯甲基吡啶	1	0.8*	0.055	6.4	0.6	0	0	0.1	0.1
	2	0.6	0.052	8.2					
	3	0.6	0.041	6.6					
	4	0.6	0	0					
	5	0.6	0.041	6.6					
	6	0.6	0.055	8.4					
莠去津	1	0.85	0.019	2.2	0.77	0.067	8.7	0.15	0.23
	2	0.78	0.13	17					
	3	0.82	0.013	1.5					
	4	0.79	0.016	2.0					
	5	0.69	0.020	3.0					
	6	0.69	0.0041	0.59					
三唑醇	1	0.9	0.12	13	0.8	0.082	11	0.2	0.3
	2	0.7	0.075	11					

目标化合物	实验室编号	\bar{x}_i	S_i	RSD_i	\bar{x}	S'	RSD'	重复限	再现性限
	3	0.7	0.075	11					
	4	0.7	0.055	7.3					
	5	0.8	0.052	6.7					
	6	0.8	0.12	15					
扑草净	1	0.87	0.050	5.7	0.76	0.070	9.2	0.08	0.21
	2	0.74	0.010	1.4					
	3	0.78	0.012	1.5					
	4	0.76	0.021	2.8					
	5	0.72	0.035	4.9					
	6	0.66	0.012	1.8					
三唑酮	1	0.7	0	0	0.7	0.041	5.7	0.1	0.2
	2	0.7	0.041	5.7					
	3	0.7	0.052	7.0					
	4	0.8	0.041	5.0					
	5	0.7	0.041	5.7					
	6	0.7	0.063	9.0					
腐霉利	1	0.7	0.052	7.7	0.7	0	3.6	0.2	0.2
	2	0.7	0.075	11					
	3	0.7	0.052	7.0					
	4	0.7	0.075	11					
	5	0.7	0.055	7.3					
	6	0.7	0.052	6.7					
咪鲜胺	1	0.9	0.084	9.8	0.8	0.10	14	0.2	0.3
	2	0.8	0	0					
	3	0.8	0.052	6.7					
	4	0.7	0.082	11					
	5	0.7	0.041	5.7					
	6	0.6	0.052	8.2					
氟虫腈	1	0.8	0.075	9.2	0.7	0.052	7.0	0.2	0.2
	2	0.7	0.041	6.0					
	3	0.7	0.041	5.7					
	4	0.8	0.12	15					
	5	0.7	0.063	9.0					
	6	0.7	0.089	13					

*表示采用 Grube 法确定的异常数据，不作统计。

表 1-108 固相萃取法标准样品中浓度 (8.00 $\mu\text{g/L}$) 精密度数据汇总表单位: $\mu\text{g/L}$

目标化合物	实验室编号	\bar{x}_i	S_i	RSD_i	\bar{x}	S'	RSD'	重复限	再现性限
2-羟基莠去津	1	7.48	0.98	13	6.90	0.36	5.2	2.7	2.7
	2	7.07	1.1	15					
	3	6.58	0.84	13					
	4	6.99	1.3	19					
	5	6.71	0.10	1.5					
	1	6.55	1.0	15					
去异丙基莠去津	1	7.37	0.23	3.1	7.47	0.32	4.3	0.40	0.98
	2	7.40	0.13	1.7					
	3	7.84	0.14	1.8					
	4	7.89	0.13	1.7					
	5	7.14	0.069	1.0					
	6	7.18	0.11	1.6					
多菌灵	1	7.3	0.42	5.7	7.1	0.39	5.5	0.8	1.3
	2	7.1	0.32	4.5					
	3	7.6	0.11	1.5					
	4	7.2	0.47	6.5					
	5	6.5	0.084	1.3					
	6	6.8	0.071	1.0					
吡虫啉	1	7.85	0.11	1.4	7.45	0.39	5.3	0.41	1.2
	2	6.96	0.26	3.7					
	3	7.74	0.17	2.2					
	4	7.80	0.062	0.80					
	5	7.28	0.090	1.2					
	6	7.07	0.080	1.1					
去乙基莠去津	1	8.2	0.19	2.4	7.6	0.46	6.1	0.48	1.4
	2	7.3	0.21	2.9					
	3	7.8	0.16	2.1					
	4	8.0	0.20	2.5					
	5	7.1	0.12	1.7					
	6	7.2	0.12	1.6					
啶虫脒	1	7.90	0.15	1.9	7.53	0.37	4.9	0.33	1.1
	2	7.65	0.12	1.6					
	3	7.69	0.14	1.8					
	4	7.79	0.071	0.91					
	5	7.05	0.082	1.2					
	6	7.07	0.13	1.8					
西玛津	1	7.74	0.081	1.0	7.58	0.65	8.6	0.61	1.9
	2	8.64	0.23	2.7					

目标化合物	实验室编号	\bar{x}_i	S_i	RSD_i	\bar{x}	S'	RSD'	重复限	再现性限
	3	7.76	0.13	1.7					
	4	7.48	0.38	5.1					
	5	7.06	0.089	1.3					
	6	6.77	0.24	3.6					
氰草津	1	8.12	0.089	1.1	7.88	0.57	7.3	0.44	1.7
	2	8.81	0.22	2.5					
	3	7.75	0.13	1.7					
	4	8.00	0.18	2.2					
	5	7.16	0.13	1.8					
	6	7.46	0.17	2.3					
噻草酮	1	7.8	0.14	1.7	7.5	0.38	5.1	0.4	1.1
	2	7.7	0.20	2.5					
	3	7.7	0.17	2.2					
	4	7.9	0.16	2.0					
	5	7.0	0.12	1.7					
	6	7.1	0.10	1.4					
2-氯-5-氯甲基吡啶	1	7.1	0.18	2.5	6.6	0.46	6.9	1.7	2.0
	2	7.0	1.3	18					
	3	6.3	0.14	2.2					
	4	6.0	0.33	5.5					
	5	6.3	0.26	4.2					
	6	6.9	0.63	9.0					
莠去津	1	7.86	0.086	1.1	7.47	0.38	5.1	0.30	1.1
	2	7.28	0.16	2.3					
	3	7.82	0.081	1.0					
	4	7.73	0.085	1.1					
	5	7.01	0.11	1.6					
	6	7.10	0.10	1.3					
三唑醇	1	8.9	0.44	4.9	7.8	0.67	8.7	0.6	2.0
	2	7.3	0.15	2.1					
	3	8.0	0.23	2.8					
	4	8.0	0.16	2.0					
	5	7.0	0.052	0.73					
	6	7.5	0.12	1.6					
扑草净	1	7.86	0.12	1.5	7.54	0.53	7.0	0.37	1.5
	2	7.33	0.14	2.0					
	3	7.60	0.14	1.8					
	4	8.39	0.17	2.1					
	5	7.03	0.11	1.5					
	6	7.04	0.10	1.4					

目标化合物	实验室编号	\bar{x}_i	S_i	RSD_i	\bar{x}	S'	RSD'	重复限	再现性限
三唑酮	1	8.0	0.052	0.64	7.5	0.48	6.4	0.4	1.4
	2	7.3	0.13	1.8					
	3	7.3	0.12	1.6					
	4	8.2	0.13	1.6					
	5	7.1	0.14	1.9					
	6	7.1	0.23	3.3					
腐霉利	1	8.8	0.52	5.9	7.2	0.87	3.6	1.5	2.8
	2	6.4	0.49	7.6					
	3	7.5	0.52	7.0					
	4	7.2	0.69	9.5					
	5	6.6	0.37	5.7					
	6	6.8	0.57	8.5					
咪鲜胺	1	7.4	0.26	3.5	7.2	0.74	10	0.7	2.2
	2	8.5	0.29	3.4					
	3	7.2	0.27	3.7					
	4	7.2	0.25	3.5					
	5	6.6	0.14	2.0					
	6	6.4	0.29	4.6					
氟虫腈	1	7.4	0.38	5.1	7.1	0.34	4.8	0.8	1.2
	2	7.0	0.18	2.6					
	3	7.2	0.32	4.4					
	4	7.4	0.24	3.3					
	5	7.0	0.29	4.1					
	6	6.5	0.27	4.1					

表 1-109 固相萃取法标准样品高浓度 (80.0 $\mu\text{g/L}$) 精密度数据汇总表

单位: $\mu\text{g/L}$

目标化合物	实验室编号	\bar{x}_i	S_i	RSD_i	\bar{x}	S'	RSD'	重复限	再现性限
2-羟基莠去津	1	73.4	2.4	3.3	68.2	2.8	4.1	15	16
	2	66.1	3.3	5.0					
	3	68.8	2.9	4.2					
	4	67.4	12	18					
	5	65.7	1.7	2.6					
	6	67.5	1.7	2.6					
去异丙基莠去津	1	70.9	1.0	1.4	73.4	4.0	5.4	3.0	12
	2	72.6	1.0	1.4					
	3	77.8	1.6	2.1					
	4	78.8	0.80	1.0					

目标化合物	实验室编号	\bar{x}_i	S_i	RSD_i	\bar{x}	S'	RSD'	重复限	再现性限
	5	69.2	0.87	1.3					
	6	70.8	0.93	1.3					
多菌灵	1	75.5	0.91	1.2	70.3	4.1	5.9	8.9	14
	2	67.5	1.6	2.4					
	3	75.0	1.0	1.3					
	4	70.1	7.4	11					
	5	65.2	0.82	1.3					
	6	68.7	0.84	1.2					
吡虫啉	1	79.8	3.5	4.4	74.0	4.7	6.3	5.2	14
	2	70.6	1.7	2.3					
	3	76.3	1.5	2.0					
	4	78.2	1.3	1.7					
	5	69.4	1.1	1.5					
	6	69.6	0.89	1.3					
去乙基莠去津	1	79.3	0.69	0.87	74.8	4.5	6.0	3.0	13
	2	72.8	0.94	1.3					
	3	77.8	1.6	2.0					
	4	78.9	1.3	1.6					
	5	69.0	0.87	1.3					
	6	70.7	0.84	1.2					
啶虫脒	1	79.4	4.3	5.4	74.3	4.4	5.9	5.8	13
	2	73.9	1.1	1.5					
	3	76.6	1.6	2.1					
	4	77.7	1.4	1.7					
	5	68.7	1.0	1.5					
	6	69.6	0.90	1.3					
西玛津	1	76.6	0.84	1.1	74.2	3.6	4.8	6.8	12
	2	76.0	1.1	1.4					
	3	77.5	1.2	1.6					
	4	75.1	5.5	7.3					
	5	68.2	0.89	1.3					
	6	71.5	0.83	1.2					
氰草津	1	79.3	1.1	1.3	78.3	5.4	6.8	5.8	16
	2	78.8	1.2	1.5					
	3	79.5	1.8	2.3					
	4	86.1	3.9	4.5					
	5	69.6	0.88	1.3					
	6	76.3	1.9	2.5					
噻草酮	1	77.5	1.1	1.4	74.7	4.3	5.7	3.6	12
	2	74.9	1.5	2.1					

目标化合物	实验室编号	\bar{x}_i	S_i	RSD_i	\bar{x}	S'	RSD'	重复限	再现性限
	3	77.0	1.6	2.1					
	4	79.5	1.3	1.6					
	5	68.7	1.2	1.7					
	6	70.3	1.0	1.4					
2-氯-5-氯甲基吡啶	1	65.9	2.4	3.6	65.0	3.4	5.3	6.8	11
	2	65.0	1.5	2.4					
	3	65.2	1.5	2.3					
	4	60.9	1.9	3.1					
	5	62.3	2.2	3.6					
	6	70.8	4.1	5.8					
莠去津	1	77.1	0.88	1.1	73.9	4.3	5.8	3.5	12
	2	72.2	0.85	1.2					
	3	77.0	1.5	1.9					
	4	78.6	2.1	2.7					
	5	68.3	0.78	1.1					
	6	69.9	0.87	1.2					
三唑醇	1	79.2	1.6	2.0	74.5	4.4	5.9	4.4	13
	2	72.5	1.3	1.8					
	3	77.6	1.6	2.0					
	4	78.0	2.4	3.1					
	5	68.5	1.2	1.8					
	6	71.1	0.84	1.2					
扑草净	1	76.7	0.82	1.1	72.9	4.5	6.1	3.2	13
	2	71.2	1.1	1.6					
	3	75.1	1.6	2.1					
	4	78.3	1.2	1.5					
	5	67.4	1.0	1.5					
	6	68.7	1.0	1.4					
三唑酮	1	78.6	0.91	1.2	73.9	5.1	6.9	4.2	15
	2	71.9	1.3	1.8					
	3	74.0	1.3	1.8					
	4	81.1	2.6	3.2					
	5	68.4	1.1	1.6					
	6	69.1	1.2	1.7					
腐霉利	1	79.7	3.2	4.0	73.9	7.4	3.6	12	23
	2	66.0	4.0	6.1					
	3	84.0	1.8	2.1					
	4	76.1	8.2	11					
	5	65.9	3.3	4.9					
	6	71.5	2.0	2.8					

目标化合物	实验室编号	\bar{x}_i	S_i	RSD_i	\bar{x}	S'	RSD'	重复限	再现性限
咪鲜胺	1	72.5	2.6	3.5	68.2	4.7	6.9	7.3	15
	2	71.2	2.7	3.8					
	3	70.2	3.9	5.6					
	4	70.4	2.1	3.0					
	5	64.0	1.9	2.9					
	6	60.6	2.0	3.4					
氟虫腈	1	70.6	2.4	3.4	67.6	4.4	6.5	7.7	14
	2	68.1	2.5	3.7					
	3	70.7	3.7	5.3					
	4	71.6	2.9	4.1					
	5	64.0	2.4	3.7					
	6	60.6	2.4	4.0					

表 1-110 固相萃取法地表水加标 (0.80 $\mu\text{g/L}$) 精密度数据汇总表

单位: $\mu\text{g/L}$

目标化合物	实验室编号	\bar{x}_i	S_i	RSD_i	\bar{x}	S'	RSD'	重复限	再现性限
2-羟基莠去津	1	0.93	0.054	5.7	0.77	0.087	11	0.09	0.26
	2	0.74	0.027	3.7					
	3	0.76	0.029	3.8					
	4	0.77	0.019	2.4					
	5	0.71	0.020	2.8					
	6	0.68	0.023	3.3					
去异丙基莠去津	1	0.82	0.035	4.3	0.76	0.045	5.9	0.08	0.15
	2	0.75	0.012	1.6					
	3	0.78	0.021	2.7					
	4	0.79	0.049	6.2					
	5	0.71	0.024	3.4					
	6	0.71	0.019	2.7					
多菌灵	1	0.8	0	0	0.7	0.052	7.0	0.1	0.2
	2	0.7	0	0					
	3	0.7	0.052	7.0					
	4	0.8	0.041	5.2					
	5	0.7	0.041	6.0					
	6	0.7	0.041	6.0					
吡虫啉	1	0.78	0.015	2.0	0.74	0.045	6.1	0.06	0.14
	2	0.72	0.013	1.8					
	3	0.78	0.022	2.9					
	4	0.78	0.026	3.3					

目标化合物	实验室编号	\bar{x}_i	S_i	RSD_i	\bar{x}	S'	RSD'	重复限	再现性限
	5	0.69	0.025	3.6					
	6	0.69	0.025	3.7					
去乙基莠去津	1	1.0	0.084	8.8	0.8	0.12	16	0.2	0.4
	2	0.7	0	0					
	3	0.8	0.052	6.7					
	4	0.7	0.10	14					
	5	0.7	0.052	7.7					
	6	0.7	0	0					
啶虫脒	1	0.79	0.017	2.1	0.75	0.046	6.1	0.06	0.14
	2	0.75	0.025	3.4					
	3	0.76	0.021	2.7					
	4	0.81	0.027	3.3					
	5	0.71	0.018	2.5					
	6	0.69	0.018	2.6					
西玛津	1	0.78	0.026	3.3	0.77	0.078	10	0.09	0.23
	2	0.74	0.060	8.2					
	3	0.82	0.023	2.8					
	4	0.88	0.022	2.5					
	5	0.70	0.020	2.8					
	6	0.67	0.017	2.5					
氰草津	1	0.81	0.034	4.2	0.76	0.041	5.4	0.10	0.14
	2	0.72	0.054	7.5					
	3	0.81	0.015	1.8					
	4	0.76	0.034	4.5					
	5	0.73	0.024	3.3					
	6	0.73	0.034	4.7					
噻草酮	1	0.8	0.041	5.2	0.8	0.052	6.7	0.1	0.2
	2	0.8	0.041	5.0					
	3	0.8	0.041	5.2					
	4	0.8	0.041	5.2					
	5	0.7	0	0					
	6	0.7	0.041	6.0					
2-氯-5-氯甲基吡啶	1	0.9	0.055	6.4	0.7	0.10	14	0.1	0.3
	2	0.7	0.071	10					
	3	0.7	0.041	6.0					
	4	0.8	0.052	6.7					
	5	0.7	0.055	8.4					
	6	0.6	0.041	6.6					
莠去津	1	0.83	0.028	3.4	0.76	0.062	8.2	0.17	0.23
	2	0.75	0.13	18					

目标化合物	实验室编号	\bar{x}_i	S_i	RSD_i	\bar{x}	S'	RSD'	重复限	再现性限
	3	0.80	0.029	3.7					
	4	0.80	0.050	6.3					
	5	0.68	0.030	4.5					
	6	0.69	0.016	2.4					
三唑醇	1	0.7	0.089	13	0.8	0.098	13	0.2	0.3
	2	0.7	0.052	7.7					
	3	0.9	0.075	8.2					
	4	0.8	0.055	7.3					
	5	0.7	0.052	7.0					
	6	0.9	0.052	5.5					
扑草净	1	0.85	0.033	3.9	0.8	0.077	10	0.19	0.28
	2	0.81	0.15	18					
	3	0.75	0.014	1.8					
	4	0.82	0.056	6.9					
	5	0.70	0.042	6.0					
	6	0.65	0.015	2.4					
三唑酮	1	0.9	0.063	7.0	0.8	0.082	11	0.2	0.3
	2	0.7	0	0					
	3	0.7	0	0					
	4	0.8	0.055	7.3					
	5	0.7	0.052	7.7					
	6	0.8	0.098	12					
腐霉利	1	0.7	0.055	7.3	0.8	0.055	3.6	0.2	0.2
	2	0.7	0	0					
	3	0.8	0.082	11					
	4	0.8	0.063	7.9					
	5	0.8	0.052	6.2					
	6	0.7	0.075	11					
咪鲜胺	1	0.8	0.052	6.7	0.7	0.052	7.0	0.2	0.2
	2	0.7	0.052	6.7					
	3	0.7	0	0					
	4	0.7	0.075	11					
	5	0.7	0.052	7.7					
	6	0.8	0.084	9.8					
氟虫腈	1	0.8	0.041	5.2	0.7	0.041	5.7	0.1	0.2
	2	0.7	0.041	6.0					
	3	0.7	0.041	5.7					
	4	0.7	0.052	7.0					
	5	0.7	0	0					
	6	0.7	0.075	11					

表 1-111 固相萃取法工业废水加标低浓度 (80.0 $\mu\text{g/L}$) 精密度数据汇总表单位: $\mu\text{g/L}$

目标化合物	实验室编号	\bar{x}_i	S_i	RSD_i	\bar{x}	S'	RSD'	重复限	再现性限
2-羟基莠去津	1	73.6	1.0	1.3	66.8	4.3	6.4	17	19
	2	63.4	2.0	3.2					
	3	66.2	5.7	8.6					
	4	69.0	13	19					
	5	67.4	0.90	1.3					
	6	61.4	1.9	3.1					
去异丙基莠去津	1	71.8	0.54	0.75	75.3	3.8	5.1	2.4	11
	2	73.9	1.0	1.3					
	3	80.1	1.3	1.7					
	4	79.8	0.85	1.1					
	5	71.4	0.56	0.79					
	6	74.9	0.71	1.0					
多菌灵	1	76.2	1.0	1.3	72.2	3.9	5.5	6.9	13
	2	69.0	0.26	0.37					
	3	77.1	1.6	2.1					
	4	73.1	4.2	5.7					
	5	67.5	1.6	2.4					
	6	70.0	3.5	5.0					
吡虫啉	1	80.1	1.1	1.4	75.4	4.4	5.9	2.5	13
	2	69.3	0.65	0.94					
	3	78.8	1.3	1.6					
	4	78.8	0.78	1.0					
	5	71.9	0.51	0.71					
	6	73.7	0.68	0.92					
去乙基莠去津	1	81.3	1.0	1.2	76.8	4.1	5.4	2.2	12
	2	73.8	0.52	0.71					
	3	80.2	1.2	1.5					
	4	79.8	0.69	0.86					
	5	71.2	0.59	0.82					
	6	74.7	0.56	0.74					
啶虫脒	1	79.9	1.1	1.4	75.9	3.6	4.7	2.4	10
	2	74.4	0.52	0.69					
	3	78.8	1.3	1.7					
	4	78.2	0.92	1.2					
	5	70.8	0.53	0.75					
	6	73.4	0.50	0.69					
西玛津	1	77.6	0.63	0.81	75.1	3.4	4.6	5.8	11
	2	73.2	4.0	5.4					

目标化合物	实验室编号	\bar{x}_i	S_i	RSD_i	\bar{x}	S'	RSD'	重复限	再现性限
	3	79.4	1.4	1.8					
	4	77.0	2.6	3.4					
	5	70.2	0.53	0.76					
	6	73.4	0.56	0.76					
氰草津	1	80.5	0.51	0.63	78.5	4.9	6.2	6.7	15
	2	75.1	5.4	7.1					
	3	81.2	1.4	1.7					
	4	85.4	1.3	1.5					
	5	71.6	0.61	0.85					
	6	77.2	1.1	1.5					
噻草酮	1	78.4	0.59	0.76	76.3	3.5	4.6	2.5	10
	2	75.9	1.0	1.3					
	3	79.5	1.4	1.7					
	4	79.4	0.81	1.0					
	5	70.7	0.77	1.1					
	6	74.1	0.67	0.91					
2-氯-5-氯甲基吡啶	1	104	2.9	2.8	102	3.6	3.6	10	14
	2	107	5.8	5.4					
	3	103	3.5	3.4					
	4	100	3.2	3.2					
	5	98.0	2.6	2.6					
	6	98.0	3.1	3.2					
莠去津	1	78.3	0.63	0.80	75.2	3.7	4.9	2.1	11
	2	72.0	0.19	0.26					
	3	79.2	1.3	1.6					
	4	77.8	0.92	1.2					
	5	70.3	0.50	0.71					
	6	73.7	0.53	0.71					
三唑醇	1	80.0	1.4	1.8	76.2	3.8	5.0	3.1	11
	2	73.7	0.51	0.70					
	3	79.4	1.5	1.9					
	4	79.1	1.2	1.6					
	5	70.9	0.84	1.2					
	6	73.9	0.71	1.0					
扑草净	1	77.7	0.53	0.68	75.1	4.8	6.4	5.8	14
	2	72.4	0.27	0.38					
	3	75.8	4.2	5.6					
	4	82.8	2.6	3.1					
	5	69.4	0.62	0.89					
	6	72.3	0.55	0.77					

目标化合物	实验室编号	\bar{x}_i	S_i	RSD_i	\bar{x}	S'	RSD'	重复限	再现性限
三唑酮	1	80.0	1.0	1.3	75.9	4.3	5.7	3.4	12
	2	73.1	0.32	0.44					
	3	76.0	1.3	1.7					
	4	81.8	1.7	2.1					
	5	70.5	0.67	0.94					
	6	73.7	1.6	2.1					
腐霉利	1	79.2	7.0	8.9	73.1	8.4	3.6	16	28
	2	65.6	5.5	8.4					
	3	87.3	3.8	4.3					
	4	70.1	5.1	7.2					
	5	67.3	6.2	9.3					
	6	68.8	5.8	8.4					
咪鲜胺	1	72.4	3.8	5.2	68.4	2.6	3.8	9.5	11
	2	67.4	2.3	3.3					
	3	69.6	3.3	4.8					
	4	68.8	4.3	6.3					
	5	64.6	3.3	5.1					
	6	67.8	3.1	4.6					
氟虫腈	1	73.0	3.8	5.2	69.4	3.3	4.7	10	13
	2	68.6	3.2	4.7					
	3	71.3	3.5	4.9					
	4	72.1	4.4	6.1					
	5	66.5	3.4	5.2					
	6	64.8	3.5	5.4					

结论:6家实验室采用固相萃取法分别对含16种杂环类农药浓度为0.80 μg/L、8.00 μg/L和80.0 μg/L的统一标准样品进行了6次重复测定:实验室内相对标准偏差范围分别为0%~20%、0.64%~19%和0.87%~18%;实验室间相对标准偏差范围分别为0%~18%、3.6%~10%和3.6%~6.9%;重复性限范围分别为0.05 μg/L~0.25 μg/L、0.30 μg/L~2.7 μg/L和3.0 μg/L~15 μg/L;再现性限范围分别为0.1 μg/L~0.4 μg/L、0.98 μg/L~2.8 μg/L和11 μg/L~23 μg/L。

分别对杂环类农药加标浓度为0.80 μg/L的地表水统一实际样品进行了6次重复测定:实验室内相对标准偏差范围为0%~18%;实验室间相对标准偏差范围为3.6%~16%;重复性限范围为0.06 μg/L~0.2 μg/L;再现性限范围为0.14 μg/L~0.4 μg/L。

分别对杂环类农药加标浓度为80.0 μg/L的工业废水统一实际样品进行了6次重复测定:实验室内相对标准偏差范围为0.26%~19%;实验室间相对标准偏差范围为3.6%~6.4%;重复性限范围为2.1 μg/L~17 μg/L;再现性限范围为10 μg/L~28 μg/L。

2.3 方法正确度数据汇总

2.3.1 直接进样法正确度数据汇总

表 1-112 直接进样法标准样品测试数据汇总表

目标化合物	浓度 (mg/L)	测定平均值 \bar{x}_i (mg/L)						相对误差 RE _i (%)						RE (%)	S _{RE} (%)	RE ± 2S _{RE} (%)
		1	2	3	4	5	6	1	2	3	4	5	6			
2-羟基莠去津	0.040	0.044	0.039	0.040	0.042	0.037	0.040	10	-2.5	0	5.0	-7.5	0	0.83	6.1	0.83 ± 12
	0.400	0.398	0.389	0.399	0.409	0.388	0.413	-0.50	-2.8	-0.25	2.2	-3.0	3.2	-0.19	2.5	-0.19 ± 5.1
	4.00	3.91	3.91	3.98	3.99	4.10	3.90	-2.3	-2.3	-0.50	-0.25	2.5	-2.5	-0.89	1.9	-0.89 ± 3.9
去异丙基莠去津	0.040	0.038	0.046	0.039	0.043	0.038	0.035	-5.0	15	-2.5	7.5	-5.0	-13	-0.50	10	-0.50 ± 20
	0.400	0.404	0.394	0.404	0.433	0.391	0.356	1.0	-1.5	1.0	8.2	-2.3	-11	-0.77	6.2	-0.77 ± 12
	4.00	4.15	4.32	3.97	4.30	3.97	3.51	3.8	8.0	-0.75	7.5	-0.75	-12	1.0	7.4	1.0 ± 15
多菌灵	0.040	0.040	0.035	0.043	0.044	0.040	0.035	0	-13	7.5	10	0	-13	-1.4	9.8	-1.4 ± 20
	0.400	0.389	0.405	0.404	0.441	0.362	0.360	-2.8	1.3	1.0	10	-9.5	-10	-1.7	7.5	-1.7 ± 15
	4.00	3.91	4.10	3.96	4.31	4.04	3.51	-2.3	2.5	-1.0	7.7	1.0	-12	-0.68	6.5	-0.68 ± 13
吡虫啉	0.040	0.035	0.040	0.040	0.044	0.037	0.035	-13	0	0	10	-7.5	-13	-3.9	9.0	-3.9 ± 18
	0.400	0.393	0.368	0.404	0.432	0.396	0.354	-1.8	-8.0	1.0	8.0	-1.0	-12	-2.3	7.0	-2.3 ± 14
	4.00	3.90	4.08	3.97	4.33	4.00	3.51	-2.5	2.0	-0.75	8.3	0	-12	-0.83	6.6	-0.83 ± 13
去乙基莠去津	0.040	0.037	0.040	0.045	0.044	0.039	0.035	-7.5	0	13	10	-2.5	-13	0	10	0 ± 20
	0.400	0.403	0.441	0.392	0.427	0.390	0.354	0.75	10	-2.0	6.7	-2.5	-12	0.16	7.7	0.16 ± 15
	4.00	4.19	4.13	3.78	4.44	3.97	3.51	4.8	3.3	-5.5	11	-0.75	-12	0.14	8.1	0.14 ± 16
啶虫脒	0.040	0.037	0.039	0.041	0.044	0.038	0.035	-7.5	-2.5	2.5	10	-5.0	-13	-2.6	8.0	-2.6 ± 16
	0.400	0.390	0.402	0.403	0.433	0.388	0.354	-2.5	0.50	0.75	8.2	-3.0	-12	-1.3	6.6	-1.3 ± 13
	4.00	3.91	4.15	3.97	4.32	4.04	3.52	-2.3	3.8	-0.75	8.0	1.0	-12	-0.38	6.8	-0.38 ± 14
西玛津	0.040	0.035	0.043	0.047	0.046	0.038	0.035	-13	7.5	18	15	-5.0	-13	1.6	14	1.4 ± 27.1
	0.400	0.395	0.441	0.400	0.432	0.389	0.353	-1.3	10	0	8.0	-2.8	-12	0.32	8.0	0.32 ± 16
	4.00	3.99	4.18	3.97	4.31	3.99	3.51	-0.25	4.5	-0.75	7.7	-0.25	-12	-0.18	6.7	-0.18 ± 13
氰草津	0.040	0.038	0.044	0.042	0.044	0.037	0.035	-5.0	10	5.0	10	-7.5	-13	-0.083	9.7	-0.083 ± 19
	0.400	0.397	0.458	0.406	0.426	0.393	0.353	-0.75	15	1.5	6.5	-1.8	-12	1.4	9.0	1.4 ± 18
	4.00	3.96	4.17	3.90	4.24	3.80	3.45	-1.0	4.3	-2.5	6.0	-5.0	-14	-2.0	7.2	-2.0 ± 14
噻草酮	0.040	0.035	0.040	0.040	0.045	0.038	0.035	-13	0	0	13	-5.0	-13	-3.0	9.8	-3.0 ± 20
	0.400	0.393	0.409	0.403	0.430	0.384	0.354	-1.8	2.2	0.75	7.5	-4.0	-12	-1.2	6.6	-1.2 ± 13
	4.00	3.89	4.14	3.94	4.29	3.90	3.49	-2.8	3.5	-1.5	7.3	-2.5	-13	-1.5	6.9	-1.5 ± 14
2-氯-5-氯甲基吡啶	0.040	0.038	0.039	0.049	0.029	0.037	0.037	-5.0	-2.5	23	-28	-7.5	-8	-4.6	16	-4.6 ± 33
	0.400	0.403	0.363	0.451	0.453	0.363	0.347	0.75	-9.3	13	13	-9.3	-13	-0.81	12	-0.81 ± 23
	4.00	4.27	4.15	3.91	4.23	3.84	3.47	6.7	3.8	-2.3	5.8	-4.0	-13	-0.50	7.5	-0.50 ± 15
莠去津	0.040	0.039	0.039	0.042	0.040	0.043	0.035	-2.5	-2.5	5.0	0	7.5	-13	-0.92	7.2	-0.92 ± 14
	0.400	0.389	0.417	0.399	0.433	0.388	0.353	-2.8	4.2	-0.25	8.2	-3.0	-12	-0.94	6.9	-0.94 ± 14
	4.00	3.91	4.18	3.92	4.32	3.98	3.50	-2.3	4.5	-2.0	8.0	-0.50	-13	-0.88	7.2	-0.88 ± 14
三唑醇	0.040	0.039	0.043	0.048	0.041	0.039	0.033	-2.5	7.5	20	2.5	-2.5	-18	1.2	13	1.2 ± 25
	0.400	0.395	0.437	0.397	0.425	0.383	0.351	-1.3	9.2	-0.75	6.2	-4.3	-12	-0.49	7.6	-0.49 ± 15

目标化合物	浓度 (mg/L)	测定平均值 \bar{x}_i (mg/L)						相对误差 RE_i (%)						\bar{RE} (%)	S_{RE} (%)	$\bar{RE} \pm 2S_{RE}$ (%)
		1	2	3	4	5	6	1	2	3	4	5	6			
	4.00	3.87	4.43	3.95	4.31	4.02	3.51	-3.3	11	-1.3	7.7	0.50	-12	0.43	8.2	0.43±16
扑草净	0.040	0.040	0.038	0.042	0.041	0.038	0.035	0	-5.0	5.0	2.5	-5.0	-13	-2.6	6.5	-2.6±13
	0.400	0.388	0.441	0.397	0.429	0.385	0.353	-3.0	10	-0.75	7.2	-3.8	-12	-0.39	8.0	-0.39±16
	4.00	3.89	4.24	3.96	4.30	4.01	3.50	-2.8	6.0	-1.0	7.5	0.25	-13	-0.51	7.3	-0.51±15
三唑酮	0.040	0.040	0.042	0.040	0.041	0.028	0.034	0	5.0	0	2.5	-30	-15	-6.3	14	-6.3±27
	0.400	0.388	0.476	0.398	0.455	0.381	0.346	-3.0	19	-0.50	14	-4.8	-14	1.8	12	1.8±25
	4.00	3.84	4.38	3.94	4.25	3.95	3.46	-4.0	9.5	-1.5	6.3	-1.3	-14	-0.83	8.3	-0.83±17
咪鲜胺	0.040	0.038	0.036	0.045	0.038	0.030	0.031	-5.0	-10	13	-5.0	-25	-23	-9.2	14	-9.2±28
	0.400	0.367	0.478	0.369	0.426	0.371	0.339	-8.3	20	-7.8	6.5	-7.3	-15	-2.0	13	-2.0±26
	4.00	3.88	4.16	3.91	4.29	4.00	3.43	-3.0	4.0	-2.3	7.3	0	-14	-1.3	7.3	-1.3±15
氟虫腓	0.040	0.046	0.037	0.044	0.048	0.037	0.036	15	-7.5	10	20	-7.5	-10	3.3	13	3.3±26
	0.400	0.363	0.451	0.376	0.447	0.387	0.343	-9.3	13	-6.0	12	-3.3	-14	-1.3	11	-1.3±22
	4.00	3.81	4.19	3.88	4.22	3.99	3.44	-4.8	4.8	-3.0	5.5	-0.25	-14	-2.0	7.2	-2.0±14

表 1-113 直接进样法实际样品加标测试数据汇总表

目标化合物	样品类型	加标浓度 (mg/L)	加标回收率 P_i (%)						\bar{P} (%)	S_P	$\bar{P} \pm 2S_P$ (%)
			1	2	3	4	5	6			
2-羟基莠去津	工业废水	2.00	100	95.0	103	104	103	97.0	100	3.7	100±7.3
去异丙基莠去津	工业废水	2.00	100	105	101	102	101	100	102	1.9	102±3.7
多菌灵	工业废水	2.00	98.6	101	100	102	97.7	99.0	100	1.6	100±3.2
吡虫啉	工业废水	2.00	99.4	95.4	100	102	101	99.0	99.5	2.3	99.5±4.5
去乙基莠去津	工业废水	2.00	101	100	96.0	103	101	99.0	100	2.4	100±4.7
啶虫脒	工业废水	2.00	100	100	99.3	103	100	99.0	100	1.4	100±2.9
西玛津	工业废水	2.00	105	100	100	102	100	99.0	101	2.2	101±4.4
氰草津	工业废水	2.00	110	102	100	102	100	102	103	3.8	103±7.6
嗪草酮	工业废水	2.00	100	101	100	102	100	100	100	0.90	100±1.8
2-氯-5-氯甲基吡啶	工业废水	2.00	94.8	96.9	97.5	106	92.6	92.2	96.7	5.1	96.7±10
莠去津	工业废水	2.00	102	97.6	99.1	102	100	99.0	100	1.8	100±3.5
三唑醇	工业废水	2.00	98.6	107	99.3	101	100	99.0	101	3.1	101±6.3
扑草净	工业废水	2.00	98.0	103	98.7	101	99.1	97.4	100	2.1	100±4.2
三唑酮	工业废水	2.00	97.2	108	97.0	101	98.5	98.5	100	4.2	100±8.3
咪鲜胺	工业废水	2.00	95.9	102	95.3	105	97.6	105	100	4.4	100±8.9
氟虫腓	工业废水	2.00	96.1	107	95.3	98.6	99.3	93.6	98.3	4.7	98.3±9.5

结论：6家实验室采用直接进样法分别对含16种杂环类农药浓度为0.040 mg/L、0.400 mg/L和4.00 mg/L的统一标准样品进行6次重复测定：相对误差范围分别为-30%~23%、-15%~20%和-14%~14%；相对误差最终值范围为-9.2%±28%~3.3%±26%、-2.3%±14%~1.8%±25%和-2.0%±14%~1.0%±15%。

分别对含 16 种杂环类农药加标浓度为 2.00 mg/L 的工业废水统一实际样品进行 6 次重复加标分析测定：加标回收率范围为 92.2%~110%；加标回收率最终值范围为 96.7%±10%~103%±7.6%。

2.3.2 液液萃取法正确度数据汇总

表 1-114 液液萃取法标准样品测试数据汇总表

目标化合物	浓度 (μg/L)	测定平均值 \bar{x}_i (μg/L)						相对误差 RE_i (%)						\bar{RE} (%)	S_{RE} (%)	$RE \pm 2S_{RE}$ (%)
		1	2	3	4	5	6	1	2	3	4	5	6			
去异丙基莠去津	0.80	0.69	0.79	0.80	0.80	0.72	0.68	-14	-1.3	0	0	-10	-15	-6.7	7.1	-6.7±14
	8.00	7.68	7.76	7.85	8.20	7.27	7.05	-4.0	-3.0	-1.9	2.5	-9.1	-12	-4.6	5.2	-4.6±10
	80.0	73.7	75.5	77.0	81.5	73.0	72.2	-7.9	-5.6	-3.8	1.9	-8.8	-9.8	-5.7	4.3	-5.7±8.6
多菌灵	0.80	0.78	0.68	0.76	0.77	0.68	0.64	-2.5	-15	-5.0	-3.8	-15	-20	-10	7.3	-10±15
	8.00	7.34	6.53	7.52	7.49	6.46	6.55	-8.3	-18	-6.0	-6.4	-19	-18	-13	6.3	-13±13
	80.0	75.1	69.5	72.4	73.3	67.3	67.7	-6.1	-13	-9.5	-8.4	-16	-15	-11	3.9	-11±7.9
吡虫啉	0.80	0.83	0.60	0.84	0.83	0.73	0.69	3.7	-25	5.0	3.7	-8.8	-14	-5.9	12	-5.9±24
	8.00	8.13	6.84	8.00	8.27	7.65	7.19	1.6	-15	0	3.4	-4.4	-10	-4.1	7.2	-4.1±14
	80.0	81.7	75.5	78.6	82.7	75.5	72.2	2.1	-5.6	-1.8	3.4	-5.6	-9.8	-2.9	5.1	-2.9±10
去乙基莠去津	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.7	0.7	0	0	0	0	-13	-13	-4.3	6.7	-4.3±13
	8.0	9.0	8.2	8.2	8.3	7.5	7.2	13	2.5	2.5	3.8	-6.3	-10	0.92	8.1	0.92±16
	80.0	85.2	75.7	80.8	84.2	75.6	74.2	6.5	-5.4	1.0	5.3	-5.5	-7.3	-0.90	6.0	-0.90±12
啶虫脒	0.80	0.84	0.82	0.82	0.86	0.74	0.70	5.0	2.5	2.5	7.5	-7.5	-13	-0.50	8.0	-0.50±16
	8.00	8.36	9.19	8.06	8.26	7.47	7.18	4.5	15	0.75	3.3	-6.6	-10	1.2	8.9	1.2±18
	80.0	81.2	89.2	78.9	82.2	74.7	72.7	1.5	12	-1.4	2.8	-6.6	-9.1	-0.13	7.5	-0.13±15
西玛津	0.80	0.83	0.73	0.99	0.78	0.75	0.72	3.7	-8.8	24	-2.5	-6.3	-10	0	13	0.017±26
	8.00	8.17	7.07	8.46	8.27	7.50	7.30	2.1	-12	5.8	3.4	-6.3	-8.8	-2.6	7.3	-2.6±15
	80.0	80.9	75.7	80.2	85.2	74.6	72.2	1.1	-5.4	0.25	6.5	-6.8	-9.8	-2.4	6.0	-2.4±12
氰草津	0.80	0.86	0.67	0.76	0.83	0.76	0.75	7.5	-16	-5.0	3.7	-5.0	-6.3	-3.5	8.3	-3.5±17
	8.00	8.47	6.86	8.35	8.60	7.56	7.80	5.9	-14	4.4	7.5	-5.5	-2.5	-0.70	8.2	-0.70±16
	80.0	83.2	75.2	81.0	90.1	75.3	74.1	4.0	-6.0	1.3	13	-5.9	-7.4	-0.17	7.9	-0.17±16
噻草酮	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.7	0.7	0	0	0	0	-13	-13	-4.3	6.7	-4.3±13
	8.0	8.2	8.0	8.1	8.4	7.5	7.2	2.5	0	1.3	5.0	-6.3	-10	-1.3	5.7	-1.3±11
	80.0	81.7	80.6	79.9	84.1	74.8	73.1	2.1	0.75	-0.10	5.1	-6.5	-8.6	-1.2	5.3	-1.2±11
2-氯-5-氯甲基吡啶	0.8	0.7	0.7	0.6	0.8	0.6	0.7	-13	-13	-25	0	-25	-13	-15	9.3	-15±19
	8.0	7.3	6.2	6.6	6.3	6.5	6.5	-8.8	-23	-18	-21	-19	-19	-18	4.9	-18±9.8
	80.0	70.4	61.7	67.4	67.0	62.7	62.4	-12	-23	-16	-16	-22	-22	-19	4.5	-19±8.9
莠去津	0.80	0.87	0.63	0.83	0.81	0.71	0.70	8.7	-21	3.7	1.3	-11	-13	-5.2	11	-5.2±23
	8.00	8.27	7.10	8.10	8.34	7.43	7.24	3.4	-11	1.3	4.3	-7.1	-9.5	-3.1	6.9	-3.1±14
	80.0	81.1	77.7	79.7	83.0	74.9	73.1	1.4	-2.9	-0.40	3.8	-6.4	-8.6	-2.2	4.7	-2.2±9.4
三唑醇	0.8	0.9	0.8	0.9	0.8	0.7	0.7	13	0	13	0	-13	-13	0	12	0±23
	8.0	8.8	7.8	8.1	8.0	7.5	7.3	10	-2.5	1.3	0	-6.3	-8.8	-1.1	6.6	-1.1±13
	80.0	83.0	61.5	78.6	82.8	74.7	72.3	3.8	-23	-1.8	3.5	-6.6	-9.6	-5.6	10	-5.6±20

目标化合物	浓度 ($\mu\text{g/L}$)	测定平均值 \bar{x}_i ($\mu\text{g/L}$)						相对误差 RE_i (%)						RE (%)	S_{RE} (%)	$\overline{RE} \pm 2S_{RE}$ (%)
		1	2	3	4	5	6	1	2	3	4	5	6			
扑草净	0.80	0.90	0.78	0.81	0.83	0.74	0.68	13	-2.5	1.3	3.7	-7.5	-15	-1.2	9.6	-1.2 \pm 19
	8.00	8.17	6.46	7.87	8.01	7.42	7.00	2.1	-19	-1.6	0.12	-7.3	-13	-6.4	8.3	-6.4 \pm 17
	80.0	80.1	75.2	77.2	80.4	73.2	70.7	0.12	-6.0	-3.5	0.50	-8.5	-12	-4.9	4.9	-4.9 \pm 9.8
三唑酮	0.8	0.7	0.8	0.8	0.8	0.8	0.6	-13	0	0	0	0	-25	-6.3	11	-6.3 \pm 21
	8.0	8.3	7.9	7.6	8.3	7.5	7.0	3.8	-1.3	-5.0	3.8	-6.3	-13	-3.0	6.5	-3.0 \pm 13
	80.0	82.6	63.8	77.1	75.3	74.3	71.4	3.2	-20	-3.6	-5.9	-7.1	-11	-7.4	7.8	-7.4 \pm 16
腐霉利	0.8	0.7	0.9	0.8	0.8	0.8	0.7	-13	13	0	0	0	-13	-2.2	9.8	-2.2 \pm 20
	8.0	8.3	6.6	8.0	8.4	7.7	7.6	3.8	-18	0	5.0	-3.8	-5.0	-3.0	8.4	-3.0 \pm 17
	80.0	89.6	78.5	85.0	82.2	77.1	75.6	12	-1.9	6.3	2.8	-3.6	-5.5	1.7	6.7	1.7 \pm 13
咪鲜胺	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.7	0.7	0	0	0	0	-13	-13	-4.3	6.7	-4.3 \pm 13
	8.0	8.1	9.4	7.8	8.2	7.2	6.9	1.3	18	-2.5	2.5	-10	-14	-0.78	11	-0.78 \pm 22
	80.0	82.2	80.6	77.4	79.2	72.7	69.4	2.8	0.75	-3.2	-1.0	-9.1	-13	-3.8	6.1	-3.8 \pm 12
氟虫腈	0.8	0.9	0.8	0.8	0.8	0.7	0.7	13	0	0	0	-13	-13	-2.2	9.8	-2.2 \pm 20
	8.0	8.2	7.9	7.7	8.3	7.4	7.0	2.5	-1.3	-3.8	3.8	-7.5	-13	-3.2	6.3	-3.2 \pm 13
	80.0	79.4	77.5	77.7	79.2	73.9	70.6	-0.75	-3.1	-2.9	-1.0	-7.6	-12	-4.6	4.4	-4.6 \pm 8.8

表 1-115 液液萃取法实际样品加标测试数据汇总表

目标化合物	样品类型	加标浓度 ($\mu\text{g/L}$)	加标回收率 P_i (%)						\bar{P} (%)	S_P	$\bar{P} \pm 2S_P$ (%)
			1	2	3	4	5	6			
去异丙基莠去津	地表水	0.80	109	93.8	91.3	86.3	82.5	93.8	92.8	9.1	92.8 \pm 18
	生活污水	0.80	118	93.8	92.5	91.3	85.0	91.3	95.3	12	95.3 \pm 23
	工业废水	4.00	96.3	91.8	92.8	93.5	87.0	92.5	92.3	3.0	92.3 \pm 6.1
多菌灵	地表水	0.80	95.0	100	90.0	90.0	115	90.0	96.7	9.8	96.7 \pm 20
	生活污水	0.80	90.0	77.5	91.3	86.3	81.3	92.5	86.5	6.0	86.5 \pm 12
	工业废水	4.00	79.0	77.5	82.0	80.0	79.5	85.5	80.6	2.8	80.6 \pm 5.6
吡虫啉	地表水	0.80	95.0	100	95.0	92.5	91.3	92.5	94.4	3.1	94.4 \pm 6.3
	生活污水	0.80	96.3	96.3	96.3	95.0	92.5	98.8	95.9	2.1	95.9 \pm 4.1
	工业废水	4.00	92.3	76.8	93.5	91.5	88.5	97.0	89.9	7.0	89.9 \pm 14
去乙基莠去津	地表水	0.8	113	87.5	100	87.5	87.5	87.5	93.8	11	93.8 \pm 21
	生活污水	0.8	100	87.5	100	87.5	87.5	100	93.8	6.8	93.8 \pm 14
	工业废水	4.0	97.5	95.0	97.5	92.5	90.0	95.0	94.6	2.9	94.6 \pm 5.8
啶虫脒	地表水	0.80	92.5	92.5	93.8	93.8	83.6*	92.5	93.0	0.71	93.0 \pm 1.4
	生活污水	0.80	98.8	95.0	96.3	96.3	86.3	97.5	95.0	4.5	95.0 \pm 8.9
	工业废水	4.00	99.0	96.0	91.8	91.0	86.5	95.8	93.4	4.5	93.4 \pm 8.9
西玛津	地表水	0.80	97.5	86.3	116	88.8	83.8	95.0	94.6	12	94.6 \pm 23
	生活污水	0.80	97.5	87.5	119	90.0	86.3	91.3	95.3	12	95.3 \pm 25
	工业废水	4.00	95.3	85.5	98.5	105	86.8	101	95.4	7.8	95.4 \pm 16
氰草津	地表水	0.80	103	76.3	90.0	100	86.3	98.8	92.4	10	92.4 \pm 20

目标化合物	样品类型	加标浓度 ($\mu\text{g/L}$)	加标回收率 P_i (%)						\bar{P} (%)	$S_{\bar{P}}$	$\bar{P} \pm 2S_{\bar{P}}$ (%)
			1	2	3	4	5	6			
	生活污水	0.80	101	77.5	90.0	100	88.8	87.5	90.8	8.7	90.8 ± 17
	工业废水	4.00	97.5	89.5	91.8	105	93.8	97.0	95.8	5.5	95.8 ± 11
噻草酮	地表水	0.8	100	87.5	87.5	87.5	87.5	87.5	89.6	5.1	89.6 ± 10
	生活污水	0.8	87.5	87.5	87.5	87.5	87.5	87.5	87.5	0	87.5 ± 0
	工业废水	4.0	90.0	90.0	90.0	90.0	82.5	90.0	88.8	3.1	88.8 ± 6.1
2-氯-5-氯甲基吡啶	地表水	0.8	87.5	75.0	75.0	87.5	87.5	75.0	81.3	6.8	81.3 ± 14
	生活污水	0.8	87.5	75.0	75.0	87.5	75.0	87.5	81.3	6.8	81.3 ± 14
	工业废水	4.0	75.0	72.5	77.5	80.0	77.5	77.5	76.7	2.6	76.7 ± 5.2
莠去津	地表水	0.80	100	72.5	95.0	95.0	80.0	92.5	89.2	11	89.2 ± 21
	生活污水	0.80	101	72.5	96.3	97.5	85.0	97.5	91.6	11	91.6 ± 22
	工业废水	4.00	98.3	75.8	100	92.8	90.8	101	93.1	9.4	93.1 ± 19
三唑醇	地表水	0.8	100	87.5	87.5	87.5	87.5	100	91.7	6.5	91.7 ± 113
	生活污水	0.8	100	87.5	100	87.5	87.5	113	95.9	10	95.5 ± 21
	工业废水	4.0	100	87.5	92.5	85.0	87.5	97.5	91.7	6.1	91.7 ± 12
扑草净	地表水	0.80	101	91.3	92.5	91.3	85.0	90.0	91.9	5.2	91.9 ± 10
	生活污水	0.80	106	92.5	96.3	97.5	91.3	95.0	96.4	5.2	96.4 ± 10
	工业废水	4.00	90.3	80.5	88.3	86.0	83.3	92.5	86.8	4.5	86.8 ± 8.9
三唑酮	地表水	0.8	113	87.5	87.5	113	87.5	87.5	96.0	13	96.0 ± 26
	生活污水	0.8	113	87.5	87.5	113	87.5	100	98.1	13	98.1 ± 5
	工业废水	4.0	95.0	90.0	92.5	90.0	87.5	100	92.5	4.5	92.5 ± 8.9
腐霉利	地表水	0.8	113	113	100	100	113	87.5	104	10	104 ± 21
	生活污水	0.8	100	113	100	100	113	100	104	6.7	104 ± 13
	工业废水	4.0	92.5	75.0	97.5	105	90.0	90.0	91.7	10	91.7 ± 20
咪鲜胺	地表水	0.8	125	87.5	87.5	87.5	87.5	100	95.8	15	95.8 ± 30
	生活污水	0.8	113	100	87.5	100	87.5	87.5	95.9	10	95.9 ± 21
	工业废水	4.0	103	95.0	97.5	97.5	82.5	100	95.9	7.1	95.9 ± 14
氟虫腈	地表水	0.8	100	87.5	87.5	87.5	100	87.5	91.7	6.5	91.7 ± 13
	生活污水	0.8	113	87.5	87.5	87.5	87.5	87.5	91.8	10	91.8 ± 21
	工业废水	4.0	90.0	87.5	87.5	80.0	85.0	85.0	85.8	3.4	85.8 ± 6.8

*表示采用 Grube 法确定的异常数据，不作统计。

结论:6家实验室采用液液萃取法分别对含16种杂环类农药浓度为0.80 $\mu\text{g/L}$ 、8.00 $\mu\text{g/L}$ 和80.0 $\mu\text{g/L}$ 的统一标准样品进行6次重复测定:相对误差范围分别为-25%~24%、-23%~18%和-23%~13%;相对误差最终值范围为-15% \pm 19%~0.017% \pm 26%、-18% \pm 9.8%~1.2% \pm 18%和-19% \pm 8.9%~1.7% \pm 13%。

分别对含16种杂环类农药加标浓度为0.80 $\mu\text{g/L}$ 的地表水和生活污水统一实际样品进行6次重复加标分析测定:加标回收率范围分别为72.5%~125%和72.5%~119%;加标回收率最终值范围分别为81.3% \pm 14%~104% \pm 21%和81.3% \pm 14%~104% \pm 13%。

分别对含 16 种杂环类农药加标浓度为 4.00 $\mu\text{g/L}$ 的工业废水统一实际样品进行 6 次重复加标分析测定：加标回收率范围为 72.5%~105%；加标回收率最终值范围为 76.7% \pm 5.2%~95.9% \pm 14%。

2.3.3 固相萃取法正确度数据汇总

表 1-116 固相萃取法标准样品测试数据汇总表

目标化合物	浓度 ($\mu\text{g/L}$)	测定平均值 ($\mu\text{g/L}$)						相对误差 (%)						\overline{RE} (%)	S_{RE} (%)	$RE \pm 2S_{RE}$ (%)
		1	2	3	4	5	6	1	2	3	4	5	6			
2-羟基莠去津	0.80	0.75	0.67	0.65	0.63	0.71	0.70	-6.3	-16	-19	-21	-11	-13	-14	5.4	-14 \pm 11
	8.00	7.48	7.07	6.58	6.99	6.71	6.55	-6.5	-12	-18	-13	-16	-18	-14	4.4	-14 \pm 8.8
	80.0	73.4	66.1	68.8	67.4	65.7	67.5	-8.2	-17	-14	-16	-18	-16	-15	3.5	-15 \pm 7.1
去异丙基莠去津	0.80	0.91	0.76	0.80	0.87	0.71	0.71	14	-5.0	0	8.7	-11	-11	-0.72	10	-0.72 \pm 21
	8.00	7.37	7.40	7.84	7.89	7.14	7.18	-7.9	-7.5	-2.0	-1.4	-11	-10	-6.6	4.0	-6.6 \pm 8.1
	80.0	70.9	72.6	77.8	78.8	69.2	70.8	-11	-9.3	-2.8	-1.5	-14	-12	-8.4	5.1	-8.4 \pm 10
多菌灵	0.8	0.8	0.8	0.7	0.7	1.0	0.6	0	0	-13	-13	25	-25	-4.3	17	-4.3 \pm 34
	8.0	7.3	7.1	7.6	7.2	6.5	6.8	-8.8	-11	-5.0	-10	-19	-15	-11	4.9	-11 \pm 9.8
	80.0	75.5	67.5	75.0	70.1	65.2	68.7	-5.6	-16	-6.3	-12	-19	-14	-12	5.3	-12 \pm 11
吡虫啉	0.80	0.80	0.83	0.81	0.78	0.77	0.70	0	3.7	1.3	-2.5	-3.8	-13	-2.4	5.8	-2.4 \pm 12
	8.00	7.85	6.96	7.74	7.80	7.28	7.07	-1.9	-13	-3.3	-2.5	-9.0	-12	-7.0	5.0	-7.0 \pm 10
	80.0	79.8	70.6	76.3	78.2	69.4	69.6	-0.25	-12	-4.6	-2.3	-13	-13	-7.5	5.8	-7.5 \pm 12
去乙基莠去津	0.8	0.9	0.7	0.8	0.7	0.7	0.7	13	-13	0	-13	-13	-13	-6.5	11	-6.5 \pm 22
	8.0	8.2	7.3	7.8	8.0	7.1	7.2	2.5	-8.8	-2.5	0	-11	-10	-5.0	5.7	-5.0 \pm 11
	80.0	79.3	72.8	77.8	78.9	69.0	70.7	-0.88	-9.0	-2.8	-1.4	-14	-12	-6.7	5.7	-6.7 \pm 11
啶虫脒	0.80	0.82	0.77	0.79	0.82	0.72	0.70	2.5	-3.8	-1.3	2.5	-10	-13	-3.9	6.5	-3.9 \pm 13
	8.00	7.90	7.65	7.69	7.79	7.05	7.07	-1.3	-4.4	-3.9	-2.6	-12	-12	-6.0	4.7	-6.0 \pm 9.5
	80.0	79.4	73.9	76.6	77.7	68.7	69.6	-0.75	-7.6	-4.3	-2.9	-14	-13	-7.1	5.4	-7.1 \pm 11
西玛津	0.80	0.81	0.69	0.83	0.84	0.71	0.70	1.3	-14	3.7	5.0	-11	-13	-4.7	8.9	-4.7 \pm 18
	8.00	7.74	8.64	7.76	7.48	7.06	6.77	-3.3	8.0	-3.0	-6.5	-12	-15	-5.3	8.1	-5.3 \pm 16
	80.0	76.6	76.0	77.5	75.1	68.2	71.5	-4.3	-5.0	-3.1	-6.1	-15	-11	-7.4	4.6	-7.4 \pm 9.2
氰草津	0.80	0.86	0.79	0.83	0.74	0.74	0.76	7.5	-1.3	3.7	-7.5	-7.5	-5.0	-1.7	6.2	-1.7 \pm 12
	8.00	8.12	8.81	7.75	8.00	7.16	7.46	1.5	10	-3.1	0	-11	-6.8	-1.6	7.3	-1.6 \pm 15
	80.0	79.3	78.8	79.5	86.1	69.6	76.3	-0.88	-1.5	-0.63	7.6	-13	-4.6	-2.2	6.7	-2.2 \pm 13
噻草酮	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.7	0.70	0	0	0	0	-13	-13	-4.3	6.7	-4.3 \pm 13
	8.0	7.8	7.7	7.7	7.9	7.0	7.10	-2.5	-3.8	-3.8	-1.3	-13	-11	-5.9	4.9	-5.9 \pm 9.7
	80.0	77.5	74.9	77.0	79.5	68.7	70.3	-3.1	-6.4	-3.8	-0.63	-14	-12	-6.7	5.3	-6.7 \pm 11
2-氯-5-氯甲基吡啶	0.8	0.8*	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	5.6*	-25	-25	-25	-25	-25	0	-25 \pm 0	
	8.0	7.1	7.0	6.3	6.0	6.3	6.9	-11	-13	-21	-25	-21	-14	-18	5.6	-18 \pm 11
	80.0	65.9	65.0	65.2	60.9	62.3	70.8	-18	-19	-19	-24	-22	-12	-19	4.1	-19 \pm 8.2
莠去津	0.80	0.85	0.78	0.82	0.79	0.69	0.69	6.2	-2.5	2.5	-1.3	-14	-14	-3.9	8.4	-3.9 \pm 17
	8.00	7.86	7.28	7.82	7.73	7.01	7.10	-1.8	-9.0	-2.3	-3.4	-12	-11	-6.6	4.6	-6.6 \pm 9.2
	80.0	77.1	72.2	77.0	78.6	68.3	69.9	-3.6	-9.8	-3.8	-1.8	-15	-13	-7.8	5.5	-7.8 \pm 11

目标化合物	浓度 ($\mu\text{g/L}$)	测定平均值 ($\mu\text{g/L}$)						相对误差 (%)						RE (%)	S_{RE} (%)	$\overline{RE} \pm 2S_{RE}$ (%)
		1	2	3	4	5	6	1	2	3	4	5	6			
三唑醇	0.8	0.9	0.7	0.7	0.7	0.8	0.8	13	-13	-13	-13	0	0	-4.3	11	-4.3±21
	8.0	8.9	7.3	8.0	8.0	7.0	7.5	11	-8.8	0	0	-13	-6.3	-2.9	8.5	-2.9±17
	80.0	79.2	72.5	77.6	78.0	68.5	71.1	-1.0	-9.4	-3.0	-2.5	-14	-11	-6.8	5.3	-6.8±11
扑草净	0.80	0.87	0.74	0.78	0.76	0.72	0.66	8.7	-7.5	-2.5	-5.0	-10	-18	-5.7	8.8	-5.7±18
	8.00	7.86	7.33	7.60	8.39	7.03	7.04	-1.8	-8.4	-5.0	4.9	-12	-12	-5.7	6.6	-5.7±13
	80.0	76.7	71.2	75.1	78.3	67.4	68.7	-4.1	-11	-6.1	-2.1	-16	-14	-8.9	5.6	-8.9±11
三唑酮	0.8	0.7	0.7	0.7	0.8	0.7	0.7	-13	-13	-13	0	-13	-13	-11	5.3	-11±11
	8.0	8.0	7.3	7.3	8.2	7.1	7.1	0	-8.8	-8.8	2.5	-11	-11	-6.2	5.9	-6.2±12
	80.0	78.6	71.9	74.0	81.1	68.4	69.1	-1.8	-10	-7.5	1.4	-15	-14	-7.8	6.6	-7.8±13
腐霉利	0.8	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	-13	-13	-13	-13	-13	-13	-13	0	-13±0
	8.0	8.8	6.4	7.5	7.2	6.6	6.8	10	-20	-6.3	-10	-18	-15	-9.9	11	-9.9±22
	80.0	79.7	66.0	84.0	76.1	65.9	71.5	-0.37	-18	5.0	-4.9	-18	-11	-7.9	9.4	-7.9±19
咪鲜胺	0.8	0.9	0.8	0.8	0.7	0.7	0.6	13	0	0	-13	-13	-25	-6.3	13	-6.3±27
	8.0	7.4	8.5	7.2	7.2	6.6	6.4	-7.5	6.3	-10	-10	-18	-20	-9.9	9.3	-9.9±18.0
	80.0	72.5	71.2	70.2	70.4	64.0	60.6	-9.4	-11	-12	-12	-20	-24	-15	5.8	-14.8±19
氟虫腈	0.8	0.8	0.7	0.7	0.8	0.7	0.7	0	-13	-13	0	-13	-13	-8.7	6.7	-8.7±13
	8.0	7.4	7.0	7.2	7.4	7.0	6.5	-7.5	-13	-10	-7.5	-13	-19	-12	4.4	-12±8.7
	80.0	70.6	68.1	70.7	71.6	64.0	60.6	-12	-15	-12	-11	-20	-24	-16	5.2	-16±10

*表示采用 Grube 法确定的异常数据，不作统计。

表 1-117 固相萃取法实际样品测试数据汇总表

目标化合物	样品类型	加标浓度 ($\mu\text{g/L}$)	加标回收率 (%)						\bar{P} (%)	S_P	$\bar{P} \pm 2S_P$ (%)
			1	2	3	4	5	6			
2-羟基莠去津	地表水	0.80	116	92.5	95.0	96.3	88.8	85.0	95.6	11	95.6±22
	工业废水	80.0	92.0	79.3	82.8	86.3	84.3	76.8	83.6	5.4	83.6±11
去异丙基莠去津	地表水	0.80	103	93.8	97.5	98.8	88.8	88.8	95.1	5.7	95.1±11
	工业废水	80.0	89.8	92.4	100	99.8	89.3	93.6	94.2	4.7	94.2±9.5
多菌灵	地表水	0.8	100	87.5	87.5	100	87.5	87.5	91.7	6.5	91.7±13
	工业废水	80.0	95.3	86.3	96.4	91.4	84.4	87.5	90.2	4.9	90.2±9.9
吡虫啉	地表水	0.80	97.5	90.0	97.5	97.5	86.3	86.3	92.5	5.6	92.5±11
	工业废水	80.0	99.6	85.4	98.1	98.2	89.6	91.9	93.8	5.7	93.8±11
去乙基莠去津	地表水	0.8	125	87.5	100	87.5	87.5	87.5	95.8	15	95.8±30
	工业废水	80.0	102	92.3	100	99.8	89.0	93.4	96.1	5.2	96.1±10
啶虫脒	地表水	0.80	98.8	93.8	95.0	101	88.8	86.3	94.0	5.6	94.0±11
	工业废水	80.0	99.9	93.0	98.5	97.8	88.5	91.8	94.9	4.5	94.9±9.0
西玛津	地表水	0.80	97.5	92.5	103	110	87.5	83.8	95.7	9.8	95.7±20
	工业废水	80.0	97.0	91.5	99.3	96.3	87.8	91.8	94.0	4.3	94.0±8.6
氰草津	地表水	0.80	101	90.0	101	95.0	91.3	91.3	94.9	5.0	94.9±10

目标化合物	样品类型	加标浓度 ($\mu\text{g/L}$)	加标回收率 (%)						\bar{P} (%)	$S_{\bar{P}}$	$\bar{P} \pm 2S_{\bar{P}}$ (%)
			1	2	3	4	5	6			
	工业废水	80.0	101	93.9	102	107	89.5	96.5	98.3	6.3	98.3 ± 13
噻草酮	地表水	0.8	100	100	100	100	87.5	87.5	95.8	6.5	95.8 ± 13
	工业废水	80.0	98.0	94.9	99.4	99.3	88.4	92.6	95.4	4.4	95.4 ± 8.7
2-氯-5-氯甲基吡啶	地表水	0.8	113	87.5	87.5	100	87.5	75.0	91.8	13	91.8 ± 26
	工业废水	80.0	78.5	75.3	80.5	79.6	74.1	80.1	78.0	2.7	78.0 ± 5.4
莠去津	地表水	0.80	104	93.8	100	100	85.0	86.3	94.9	7.8	94.9 ± 16
	工业废水	80.0	97.9	90.0	99.0	97.3	87.9	92.1	94.0	4.6	94.0 ± 9.3
三唑醇	地表水	0.8	87.5	87.5	113	100	87.5	113	98.1	13	98.1 ± 25
	工业废水	80.0	100	92.1	99.3	98.9	88.6	92.4	95.2	4.8	95.2 ± 9.6
扑草净	地表水	0.80	106	101	93.8	103	87.5	81.3	95.4	9.6	95.4 ± 19
	工业废水	80.0	97.1	90.5	94.8	104	86.8	90.4	93.9	6.1	93.9 ± 12
三唑酮	地表水	0.8	113	87.5	87.5	100	87.5	100	95.9	10	95.9 ± 21
	工业废水	80.0	100	91.4	95.0	102	88.1	92.1	94.8	5.3	94.8 ± 11
腐霉利	地表水	0.8	87.5	87.5	100	100	100	87.5	93.8	6.8	93.8 ± 14
	工业废水	80.0	99.0	82.0	109	87.6	84.1	86.0	91.3	11	91.3 ± 21
咪鲜胺	地表水	0.8	100	87.5	87.5	87.5	87.5	100	91.7	6.5	91.7 ± 13
	工业废水	80.0	90.5	84.3	87.0	86.0	80.8	84.8	85.6	3.2	85.6 ± 6.4
氟虫腈	地表水	0.8	100	87.5	87.5	87.5	87.5	87.5	89.6	5.1	89.6 ± 10
	工业废水	80.0	91.3	85.8	89.1	90.1	83.1	81.0	86.7	4.1	86.7 ± 8.2

结论:6家实验室采用固相萃取法分别对含17种杂环类农药浓度为0.80 $\mu\text{g/L}$ 、8.00 $\mu\text{g/L}$ 和80.0 $\mu\text{g/L}$ 的统一标准样品进行6次重复测定:相对误差范围分别为-25%~25%、-25%~11%和-24%~7.6%;相对误差最终值范围为-25% \pm 0%~-0.72% \pm 21%、-18% \pm 11%~-1.6% \pm 15%和-19% \pm 8.2%~-2.2% \pm 13%。

分别对含17种杂环类农药加标浓度为0.80 $\mu\text{g/L}$ 的地表水统一实际样品进行6次重复加标分析测定:加标回收率范围为75.0%~125%;加标回收率最终值范围为89.6% \pm 10%~98.1% \pm 25%。

分别对含17种杂环类农药加标浓度为80.0 $\mu\text{g/L}$ 的工业废水统一实际样品进行6次重复加标分析测定:加标回收率范围为74.1%~109%;加标回收率最终值范围为78.0% \pm 5.4%~98.3% \pm 13%。

表 1-118 校准控制指标指标数据汇总表

实验室号	校准曲线相关系数	中间点浓度测定偏差 (%)
1	0.998~0.9999	-7.2~17.8
2	0.998~0.9999	-19.2~19.3
3	0.9991~0.9999	-7.0~18.4
4	0.998~0.9999	-18.1~18.9
5	0.9993~0.9999	-14.8~18.3
6	0.998~0.9999	-19.1~15.2

结论：6家实验室测定17种杂环类农药校准曲线的相关系数均大于0.998，每24 h测定一次校准曲线中间浓度标准溶液，测定值与理论浓度值相对误差范围为-19.2%~19.3%。

3 方法验证结论

3.1 验证过程中异常值的解释、更正或剔除的情况及理由

验证数据参考 GB/T 6379.2-2004 中的相关内容，采用 Grubbs 检验进行了异常数据的剔除，显著性水平 α 取 0.005。

3.2 方法特性指标的描述

(1) 方法检出限

6家验证实验室对杂环类农药进行测定，进样体积为 50 μl 时，对 16 种杂环类农药的直接进样法检出限为 1 $\mu\text{g/L}$ ~9 $\mu\text{g/L}$ ，测定下限为 4 $\mu\text{g/L}$ ~36 $\mu\text{g/L}$ ；取样体积为 250 ml，定容体积为 1.0 ml，进样体积为 5 μl 时，对 16 种杂环类农药的液液萃取法检出限为 0.04 $\mu\text{g/L}$ ~0.3 $\mu\text{g/L}$ ，测定下限为 0.16 $\mu\text{g/L}$ ~1.2 $\mu\text{g/L}$ ，对 17 种杂环类农药的固相萃取法检出限为 0.04 $\mu\text{g/L}$ ~0.4 $\mu\text{g/L}$ ，测定下限为 0.16 $\mu\text{g/L}$ ~1.6 $\mu\text{g/L}$ 。

(2) 精密度和正确度

①直接进样法

6家实验室采用直接进样法分别对含 16 种杂环类农药浓度为 0.040 mg/L、0.400 mg/L 和 4.00 mg/L 的统一标准样品进行 6 次重复测定：实验室内相对标准偏差范围分别为 0%~15%、0.10%~14%和 0%~7.9%；实验室间相对标准偏差范围分别为 3.6%~17%、2.5%~15%和 1.9%~8.2%；重复性限范围分别为 0.002 mg/L~0.007 mg/L、0.004 mg/L~0.072 mg/L 和 0.03 mg/L~0.40 mg/L；再现性限范围分别 0.006 mg/L~0.019 mg/L、0.029 mg/L~0.17 mg/L 和 0.24 mg/L~0.92 mg/L；相对误差范围分别为-30%~23%、-15%~20%和-14%~14%；相对误差最终值范围为-9.2% \pm 28%~3.3% \pm 26%、-2.3% \pm 14%~1.8% \pm 25%和-2.0% \pm 14%~1.0% \pm 15%。

6家实验室采用直接进样法分别对含 16 种杂环类农药加标浓度为 2.00 mg/L 的工业废水统一实际样品进行 6 次重复测定：实验室内相对标准偏差范围为 0%~3.1%；实验室间相对标准偏差范围为 0.9%~5.4%；重复性限范围为 0.01 mg/L~0.09 mg/L；再现性限为 0.05 mg/L~0.30 mg/L；加标回收率范围为 92.2%~110%；加标回收率最终值范围为 96.7% \pm 10%~103% \pm 7.6%。

②液液萃取法

6家实验室采用液液萃取法分别对含 16 种杂环类农药浓度为 0.80 $\mu\text{g/L}$ 、8.00 $\mu\text{g/L}$ 和 80.0 $\mu\text{g/L}$ 的统一标准样品进行 6 次重复测定：实验室内相对标准偏差范围分别为 0%~11%、1.1%~19%和 1.9%~8.3%；实验室间相对标准偏差范围分别为 3.6%~13%、3.6%~8.8%和 3.6%~11%；重复性限范围分别为 0.07 $\mu\text{g/L}$ ~0.2 $\mu\text{g/L}$ 、0.61 $\mu\text{g/L}$ ~2.1 $\mu\text{g/L}$ 和 5.6 $\mu\text{g/L}$ ~13 $\mu\text{g/L}$ ；再现性限范围分别为 0.17 $\mu\text{g/L}$ ~0.3 $\mu\text{g/L}$ 、1.3 $\mu\text{g/L}$ ~2.7 $\mu\text{g/L}$ 和 12 $\mu\text{g/L}$ ~23 $\mu\text{g/L}$ ；

相对误差范围分别为-25%~24%、-23%~18%和-23%~13%；相对误差最终值范围为-15%±19%~0.017%±26%、-18%±9.8%~1.2%±18%和-19%±8.9%~1.7%±13%。

6家实验室采用液液萃取法分别对含16种杂环类农药加标浓度为0.80 µg/L的地表水和生活污水统一实际样品进行6次重复测定：实验室内相对标准偏差范围分别为0%~12%和0%~13%；实验室间相对标准偏差范围分别为1.1%~13%和0~13%；重复性限范围分别为0.06 µg/L~0.2 µg/L和0.07 µg/L~0.2 µg/L；再现性限范围分别为0.06 µg/L~0.4 µg/L和0.09 µg/L~0.3 µg/L；加标回收率范围分别为72.5%~125%和72.5%~119%；加标回收率最终值范围分别为81.3%±14%~104%±21%和81.3%±14%~104%±13%。

6家实验室采用液液萃取法分别对含16种杂环类农药加标浓度为4.00 µg/L的工业废水统一实际样品进行6次重复测定：实验室内相对标准偏差范围为1.3%~26%；实验室间相对标准偏差范围为3.1%~11%；重复性限范围为0.3 µg/L~1.4 µg/L；再现性限范围为0.4 µg/L~1.5 µg/L；加标回收率范围为72.5%~105%；加标回收率最终值范围为76.7%±5.2%~95.9%±14%。

③固相萃取法

6家实验室采用固相萃取法分别对含17种杂环类农药浓度为0.80 µg/L、8.00 µg/L和80.0 µg/L的统一标准样品进行6次重复测定：实验室内相对标准偏差范围分别为0%~20%、0.64%~19%和0.87%~18%；实验室间相对标准偏差范围分别为0%~18%、3.6%~10%和3.6%~6.9%；重复性限范围分别为0.05 µg/L~0.25 µg/L、0.30 µg/L~2.7 µg/L和3.0 µg/L~15 µg/L；再现性限范围分别为0.1 µg/L~0.4 µg/L、0.98 µg/L~2.8 µg/L和11 µg/L~23 µg/L；相对误差范围分别为-25%~25%、-25%~11%和-24%~7.6%；相对误差最终值范围为-25%±0%~-0.72%±21%、-18%±11%~-1.6%±15%和-19%±8.2%~-2.2%±13%。

6家实验室采用固相萃取法分别对含17种杂环类农药加标浓度为0.80 µg/L的地表水统一实际样品进行6次重复测定：实验室内相对标准偏差范围为0%~18%；实验室间相对标准偏差范围为3.6%~16%；重复性限范围为0.06 µg/L~0.2 µg/L；再现性限范围为0.14 µg/L~0.4 µg/L；加标回收率范围为75.0%~125%；加标回收率最终值范围为89.6%±10%~98.1%±25%。

6家实验室采用固相萃取法分别对含17种杂环类农药加标浓度为80.0 µg/L的工业废水统一实际样品进行6次重复测定：实验室内相对标准偏差范围为0.26%~19%；实验室间相对标准偏差范围为3.6%~6.4%；重复性限范围为2.1 µg/L~17 µg/L；再现性限范围为10 µg/L~28 µg/L；加标回收率范围为74.1%~109%；加标回收率最终值范围为78.0%±5.4%~98.3%±13%。

(3) 质控特性指标

空白试验：每20个样品或每批次（少于20个样品）做1个空白试验，6家实验室空白试验中杂环类农药无检出或目标化合物测定结果低于方法检出限。

校准：6家实验室测定17种杂环类农药校准曲线的相关系数均大于0.998，每24 h测定一次校准曲线中间浓度标准溶液，测定值与理论浓度值相对误差范围为-19.2%~19.3%。

平行样：每20个样品或每批次（少于20个样品/批）分析1个平行样，6家实验室验证数据的最大偏差在0%~28%之间。

基体加标：每 20 个样品或每批次（少于 20 个样品/批）分析 1 个基体加标样品，6 家实验室加标回收率范围为 67.5%~131%之间。