

附件7

《水质 11种氨基甲酸酯类农药的测定 柱后衍生- 高效液相色谱法（征求意见稿）》

编制说明

《水质 11 种氨基甲酸酯类农药的测定 柱后衍生-高效液相色谱法》

标准编制组

二〇二五年七月

项目名称：水质 11 种氨基甲酸酯类农药的测定 柱后衍生-高效液
相色谱法

项目统一编号：2008-930/931/922

承担单位：江苏省南京环境监测中心、江苏省环境监测中心、
江苏省镇江环境监测中心

编制组主要成员：胡恩宇、尹明明、王美飞、吴丽娟、杨超、杨丽莉、
崔冬妮、戴维、李双双、董铮

生态环境部南京环境科学研究所技术管理负责人：宋宁慧、张明珠

环境标准研究所技术管理负责人：裴淑玮

生态环境监测项目负责人：仇鹏

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	2
2.1	氨基甲酸酯的环境危害	2
2.2	相关生态环境标准和环境管理工作的需要	6
3	国内外相关分析方法研究	9
3.1	主要国家、地区及国际组织相关分析方法研究	9
3.2	国内相关分析方法研究	11
3.3	国内相关文献分析方法	17
3.4	与本标准的关系	21
4	标准制定的基本原则和技术路线	21
4.1	标准制订的基本原则	21
4.2	标准制订的技术路线	21
5	方法研究报告	23
5.1	方法研究的目标	23
5.2	试剂和材料	23
5.3	仪器和设备	25
5.4	样品采集与保存	28
5.5	液相色谱参数	50
5.6	柱后衍生条件	56
5.7	样品前处理	59
5.8	干扰排查	70
5.9	检出限	72
5.10	校准	77
5.11	结果计算与表示	77
5.12	方法精密度	78
5.13	方法正确度	91
6	方法比对	98
6.1	拟选取的比对方法标准	98
6.2	方法比对方案	98
6.3	方法比对结果	99
7	方法验证	105
7.1	方法验证方案	107
7.2	方法验证过程	119
7.3	方法验证结论	119

7.4 质量保证和质量控制	121
8 与开题报告的差异说明	122
9 参考文献	123
附件一 方法验证报告	126

《水质 11 种氨基甲酸酯类农药的测定 柱后衍生-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

2021 年 2 月,生态环境部生态环境监测司发布了《关于开展空气和废气 乙腈和丙烯腈的测定 气相色谱法》等 13 项生态环境监测标准制修订工作的通知》(监测函〔2021〕13 号),下达了《水质 杀虫剂氨基甲酸酯和酰胺的测定 高效液相色谱法》国家环保标准制订计划,项目统一编号 2008-930/931/922。由江苏省南京环境监测中心承担,江苏省环境监测中心、江苏省镇江环境监测中心协作承担。

1.2 工作过程

1.2.1 成立编制组

江苏省南京环境监测中心在接到《水质 杀虫剂氨基甲酸酯和酰胺的测定 高效液相色谱法》国家环保标准制订任务下达后,成立编制组,编制组成员包括主持或参加过多项环境保护监测方法标准制修订工作的同志和现正从事液相色谱分析的技术骨干。编制组查询国内外标准和相关文献资料,在此基础上拟定标准方法制订的基本原则和技术路线,制订方法试验方案。

1.2.2 查询国内外相关标准和文献资料

编制组成员根据《国家环境保护标准制修订工作管理办法》(原国家环境保护总局公告 2006 年第 41 号)和《国家环境保护标准项目任务书》的总体任务要求,查询国内外标准和相关文献资料,调研现有关于氨基甲酸酯的分析方法和研究进展,确定了标准的基本原则、研究目标、技术路线和初步实验方案。

1.2.3 开展方法研究,编写开题论证报告

编制组根据拟定的技术路线,2021 年开展了样品前处理、液相色谱参数、干扰和消除、样品保存等相关试验,2022 年初,浙江省生态环境监测中心标准项目(项目统一编号 2014-32)拆分成 2 个,其中《水质 酰胺类农药的测定 高效液相色谱法》目标物与本标准一致,为避免重复,经标准所协调,本标准目标物去除酰胺类农药,编制组针对氨基甲酸酯类农药编写开题论证报告和标准草案。

1.2.4 召开标准开题论证会

2024 年 8 月 16 日,生态环境部生态环境监测司组织召开开题论证会,形成意见如下:

1、标准名称修改为《水质 11 种氨基甲酸酯类农药的测定 柱后衍生-高效液相色谱法》。

2、修改方法原理表述，完善适用范围和样品保存条件；细化完善方法验证方案，选择有代表性的实际样品（地表水、地下水、生活污水、工业废水和海水）。

编制组比较了不同 pH 对样品保存的影响，选择地表水、地下水、生活污水、工业废水和海水进行了方法验证。

1.2.5 方法验证

2024 年 11 月～2025 年 1 月，按照原《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》（HJ 168-2020）要求，选择有资质的 6 家实验室开展方法验证，编制完成方法标准征求意见稿和编制说明。

1.2.6 征求意见稿技术审查会

2025 年 5 月 20 日，通过生态环境部生态环境监测司组织召开的标准征求意见稿技术审查会，形成以下审查意见：

1、标准文本中完善样品采集与制备的表述，色谱柱和柱后衍生的特殊性要求，海水的适用性说明；

2、编制说明中完善加标回收率、海水的适用性、标准曲线的适用性说明，按照编制说明的要求同步修改标准文本的内容；

3、按照《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ 168-2020）和《环境保护标准编制出版技术指南》（HJ 565-2010）对标准文本和编制说明进行编辑性修改。

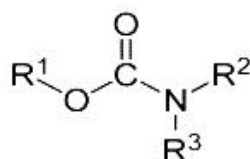
编制组在文本 7.1 中细化了样品采集的表述，在文本 7.2.2 细化了固相萃取法试样制备的表述；在文本 6.4 增加了色谱柱封端的要求；在编制说明 5.6.1.2 中完善了柱后衍生反应温度相关规定的原因说明；文本和编制说明中核查了加标回收率；直接进样法适用范围去除了海水，在编制说明 5.7.3 中补充了去除的理由；在文本 8.2.1 修订了校准曲线配制的过程，编制说明 5.10 校准中做了相应的修改。

2 标准制订的必要性分析

2.1 氨基甲酸酯的环境危害

2.1.1 基本理化性质

氨基甲酸酯类农药是 20 世纪 50 年代发展起来的有机合成杀虫剂，氨基甲酸酯类农药的母体结构为含氮合成的氨基甲酸酯衍生物。其化学结构式为：



氨基甲酸酯类农药是继有机磷农药后发展较为迅速的杀虫剂和除草剂，70 年代末由于有机氯农药和有机磷农药的禁用和限用，氨基甲酸酯类农药的使用量逐年增加，成为和有机

磷、拟除虫菊酯并驾齐驱的三大农药之一。氨基甲酸酯类农药一般在酸性条件下较稳定，遇碱易分解，暴露在空气和阳光下易分解，在土壤中的半衰期为数天至数周。在水中溶解度差异较大，灭多威、涕灭威在水中有一定的溶解度，多数氨基甲酸酯类农药易溶于丙酮、二氯甲烷、氯仿、乙腈有机溶剂等，在碱性和高温条件下很易被水解，基本信息见表 1。

2.1.2 来源及污染途径

我国是农药生产和使用大国，氨基甲酸酯类农药选择性强、高效、广谱，氨基甲酸酯类农药因对多种害虫有良好的杀虫效果，在农业、林业和牧业等方面得到广泛应用，其使用量已超过有机磷农药，销售额仅次于拟除虫菊酯类农药位居第二。氨基甲酸酯类农药已有 1000 多种，目前应用较为广泛的主要有甲萘威（西维因）、克百威和仲丁威等。氨基甲酸酯类农药的降解产物通常具有与母体相同或更强的活性，在施用后，其代谢产物常常残留在土壤及环境水体中，由于氨基甲酸酯类农药具有较高的溶解性，可渗入地下水从而进入饮用水系统。

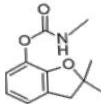
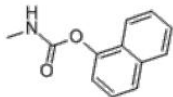
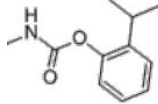
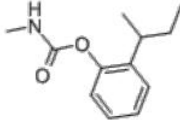
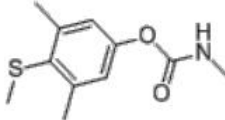
氨基甲酸酯类农药可经呼吸道、消化道侵入机体，也可经皮肤黏膜缓慢吸收。在农田喷药及生产制造过程的包装工序中，皮肤污染的机会很多，故经皮肤侵入人体应特别引起重视。氨基甲酸酯类农药进入人体，在组织器官中浓度明显低于体液浓度。在体内代谢迅速，经水解、氧化和结合等代谢产物随尿排出，24 h 一般可排出摄入量 70%~80%。

2.1.3 毒性及环境危害

氨基甲酸酯类农药中有少数毒性高，按照中国农药毒性分级标准，涕灭威是剧毒农药，对鱼类、鸟类和蜜蜂毒性大，克百威（呋喃丹）属于高毒农药，对鸟类危害性最大。氨基甲酸酯类农药对大多数昆虫都具有触杀、胃毒作用，某些还兼具熏蒸和内吸作用，其作用机制与有机磷杀虫剂相同，高毒性的此类农药进入生物体体内可抑制乙酰胆碱酯酶，刺激中枢神经系统，即抑制乙酰胆碱酯酶 (AChE) 的活性，使 AChE 氨基甲酰化或酰化，使乙酰胆碱分解为胆碱和乙酸的正常生理过程受阻，导致神经突触上乙酰胆碱过量积蓄，阻断正常神经传导，使昆虫的神经持续兴奋，引起整个生理生化过程的失调，直至死亡。氨基甲酸酯类农药直接或间接残存于谷物、蔬菜、果品、畜禽产品、水产品中以及土壤和水体中，对人体健康、食品安全和生态环境存在潜在威胁。

表 1 氨基甲酸酯类农药基本信息

序号	目标物	英文名称	CAS 号	结构式	理化性质
1	涕灭威亚砷	Aldicard sulfoxide	1646-87-3		熔点为：108 ℃～110 ℃，涕灭威氧化产物。
2	涕灭威砷	Aldicard sulfone	1646-88-4		熔点为：132 ℃～135 ℃，涕灭威氧化产物。
3	灭多威	Methomyl	16752-77-5		白色结晶，稍有硫黄味；熔点为：78 ℃～79 ℃；溶解性：甲醇 100%，丙酮 73%，乙醇 42%，异丙醇 22%，甲苯 3%，水 5.8%。
4	3-羟基克百威	3- Hydroxy carbofuran	16655-82-6		熔点为 140 ℃～148 ℃，沸点 344.7℃。
5	涕灭威	Aldicarb	116-06-3		有硫磺味的白色晶体，熔点 98 ℃～100 ℃，25 ℃水中溶解度 0.6%，溶于丙酮、苯、四氯化碳等大多数溶剂，碱性条件下不稳定。
6	残杀威	Propoxur	114-26-1		纯品为白色结晶粉末。熔点 84 ℃～87 ℃。能溶于大多数极性有机溶剂，在水中溶解度 0.2%，碱性条件下易水解。

7	克百威（呋喃丹）	Carbofuran	1563-66-2		纯品为白色结晶，无臭味。熔点 150 °C ~ 153 °C，沸点 200 °C。25 °C 水中溶解度 700 mg/L，遇碱易分解。
8	甲萘威（西维因）	Carbaryl	63-25-2		熔点 142 °C，沸点 315 °C。在中性和弱酸性环境中稳定，在碱性介质中水解形成 1-萘酚。
9	异丙威	Isoprocarb	2631-40-5		纯品为白色结晶粉末。180 °C 时分解。易溶于丙酮、二甲基甲酰胺、二甲基亚砷、环己烷，可溶于甲醇、乙醇、异丙醇，难溶于芳烃。
10	仲丁威	Fenobucarb	3766-81-2		白色结晶体。易溶于苯、甲苯、二甲苯、甲醇、丙酮等有机溶剂，在水中溶解度为 660 mg/L。在弱酸性介质中稳定，对碱性不稳定，受热易分解。
11	灭虫威（甲硫威）	Mercaptodimethur	2032-65-7		无色结晶。熔点 119 °C，水中溶解度 27 mg/L (20°C)，二氯甲烷 > 200 mg/L，异丙醇 50 mg/L ~ 100 mg/L，甲苯 200 mg/L，在碱性介质中不稳定。

2.2 相关生态环境标准和环境管理工作的需要

美国、欧盟、新西兰等饮用水水质标准对氨基甲酸酯类农药有限值规定，美国饮用水水质一级标准克百威限值 0.04 mg/L^[1]；欧盟饮用水水质指令（98/83:EC）^[2]氨基甲酸酯类农药限值 0.0001 mg/L；新西兰饮用水标准（AS/NZS 4020-1999）^[3]克百威限值 0.008 mg/L，国外水质氨基甲酸酯类农药相关标准限值见表 2。

表 2 国外氨基甲酸酯类农药限值

国家/组织/地区	标准来源	化合物	限值（mg/L）
美国	饮用水水质标准（一级）	克百威	0.04
欧盟	饮用水水质指令（98/83EC）	氨基甲酸酯类农药	0.0001
新西兰	饮用水标准（AS/NZS 4020-1999）	克百威	0.008

我国生态环境质量标准中涉及氨基甲酸酯类农药如下：《地表水环境质量标准》（GB 3838-2002）^[4]甲萘威（西维因）限值 0.05 mg/L；《地下水环境质量标准》（GB/T 14848-2017）^[5]克百威和涕灭威 I 类限值均为 0.00005 mg/L，II 类～V 类限值在 0.0006 mg/L～0.030 mg/L 之间；《生活饮用水卫生标准》（GB/T 5749-2022）^[6]扩展指标中克百威限值 0.007 mg/L；《渔业水质标准》（GB 11607-1989）^[7]呋喃丹（克百威）限值≤0.01 mg/L。已发布的污染物排放标准尚不包括氨基甲酸酯类农药，《氨基甲酸酯类农药企业污染物排放标准》（征求意见稿），规定了 6 种氨基甲酸酯类农药，灭多威限值 0.2 mg/L、灭多威肟限值 0.05 mg/L、克百威限值 0.02 mg/L、3-羟基克百威限值 0.02 mg/L、异丙威限值 0.1 mg/L，仲丁威限值 0.1 mg/L，2013 年原环境保护部下发的《关于开展 2013 年度国家环境保护标准项目实施工作的通知》（环函办〔2013〕154 号），明确了“农药工业水污染物排放标准”整合制定任务，包括《氨基甲酸酯类农药企业污染物排放标准》在内的十项农药类水污染物排放标准被整合为《农药工业水污染物排放标准》一项标准，2024 年《农药工业水污染物排放标准》（GB 21523-2024）^[8]发布，其中“农药活性成分污染物排放限值”表中，去除了氨基甲酸酯类农药排放浓度限值的规定，规定了单位产品基准排水量限值：灭多威 15 m³/t 原药；克百威 10 m³/t 原药；异丙威、仲丁威及其他氨基甲酸酯类 5 m³/t 原药。国内氨基甲酸酯类农药相关标准限值见表 3。

表 3 我国氨基甲酸酯农药相关的环境质量标准和排放标准一览表

标准名称来源		目标物	限值（mg/L）				
《地表水环境质量标准》 （GB 3838-2002）	表 3 集中式生活饮用水地表水源地特的项目标准限值	甲萘威（西维因）	0.05				
《地下水环境质量标准》 （GB/T 14848-2017）	表 2 地下水质量非常规指标及限值	克百威	I 类	II 类	III 类	IV 类	V 类
			≤0.00005	≤0.0014	≤0.007	≤0.014	>0.014
		涕灭威	≤0.00005	≤0.0006	≤0.003	≤0.030	>0.030
《生活饮用水卫生标准》 （GB 5749-2022）	表 3 水质扩展指标及限值	呋喃丹（克百威）	0.007				
《渔业水质标准》 （GB 11607-1989）	表 1 渔业水质标准	呋喃丹（克百威）	限值≤0.01 mg/L				
《氨基甲酸酯类农药企业污染物排放标准》（征求意见稿）（生产车间或设施废水排放口）	直接排放限值	灭多威	现有企业	新建企业	特别排放限值		
			0.04	0.02	不得检出		
		灭多威肟	0.1	0.05	不得检出		
		克百威	0.05	0.02	不得检出		
		3-羟基克百威	0.05	0.02	不得检出		
		异丙威	1.0	0.8	0.5		
		仲丁威	1.0	0.8	0.5		
	间接排放限值	灭多威	0.1	0.1	-		
		灭多威肟	0.1	0.1	-		
		克百威	0.1	0.1	-		
		3-羟基克百威	0.1	0.1	-		
		异丙威	2.0	2.0	-		

标准名称来源		目标物	限值（mg/L）		
		仲丁威	2.0	2.0	-
《农药工业水污染排放标准》（GB 21523-2024）	表 3 单位产品基准排水量	灭多威	基准排水量 15 m³/t 原药		
		克百威	基准排水量 10 m³/t 原药		
		异丙威、仲丁威及其他氨基甲酸酯类	基准排水量 5 m³/t 原药		

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

EPA Method 8318^[9]用于水样、土样、油样或其他固废中涕灭威、涕灭威砒、甲萘威、克百威、3-羟基克百威、灭虫威（甲硫威）、灭多威、残杀威、二氧威、猛杀威的分析，该方法用二氯甲烷或乙腈萃取样品，随后溶剂转化成甲醇/乙二醇的混合溶液，与邻苯二甲醛（OPA）发生衍生反应，荧光法分析，水样中检测限 1.7 $\mu\text{g/L}$ ~9.4 $\mu\text{g/L}$ ，土样中检测限 10 $\mu\text{g/kg}$ ~50 $\mu\text{g/kg}$ ，废水样品回收率 78.3%~87.7%，土壤样品回收率 64.5%~80.0%。EPA Method 8325^[10]规定了水样和固体样品中甲萘威、涕灭威砒、克百威、甲硫威、灭多威的液相色谱-粒子束质谱分析方法，前处理包括二氯甲烷液液萃取、超声萃取、索氏提取等，但液相色谱-粒子束质谱普及率不高。EPA Method 531.2^[11]建立了水样中涕灭威、涕灭威砒、涕灭威亚砒、甲萘威、克百威、3-羟基克百威、残杀威、灭多威、残杀威、杀线威的分析方法，采用直接进样-柱后衍生-高效液相色谱法测定，回收率 90%~120%之间，检测限为 0.22 $\mu\text{g/L}$ ~1.0 $\mu\text{g/L}$ 。EN 14185-1-2003^[14]和 EN 14185-2-2006^[15]规定了粮食、水果、蔬菜中克百威、甲萘威、甲硫威、灭多威、杀线威、残杀威及甲硫威亚砒的分析方法，采用匀浆法萃取，固相萃取净化（EN 14185-1-2003）或硅藻土净化（EN 14185-2-2006），柱后衍生-高效液相色谱法测定。EPA Method 632.1^[12]规定了废水中甲萘威、克百威、灭多威、甲硫威、灭多威、杀线威，残杀威、兹克威分析方法，采用二氯甲烷对水样进行液液萃取，浓缩后用液相色谱紫外检测器对样品进行测定，回收率 48.2%~105%，检测限为 0.02 $\mu\text{g/L}$ ~9.2 $\mu\text{g/L}$ 。ASTM-7600^[16]规定了地表水中涕灭威、克百威、杀线威、灭多威中的分析方法，采用直接进样，液相色谱-串联质谱仪测定。EPA Method 538^[13]规定了水样中涕灭威、涕灭威亚砒及久效威的液相色谱-串联质谱分析方法，采用直接进样，液相色谱-串联质谱仪，多反应监测模式（MRM）测定。ASTM-7465-2010 用于水样中涕灭威，涕灭威砒，涕灭威亚砒，克百威，灭多威，杀线威和久效威的分析，采用直接进样，液相色谱-串联质谱仪，多反应监测模式（MRM）测定。主要国家、地区及国际组织方法汇总见表 4。

表 4 主要国家、地区及国际组织氨基甲酸酯类农药分析方法一览表

序号	标准号	使用国家	介质	目标物	检测方法	检出限
1	EPA Method 8318	美国	水、土、油样或其他固废	涕灭威、涕灭威砒、甲萘威、克百威、3-羟基克百威、灭虫威、灭多威、残杀威、二氧威、猛杀威	OPA 衍生荧光法	水样中检测限:1.7μg/L~9.4 μg/L, 土样中检测限: 10μg/kg~50 μg/kg
2	EPA 8325	美国	水和固体样品	甲萘威、涕灭威砒、克百威、甲硫威、灭多威	HPLC-粒子束质谱	2 μg/L~25 μg/L
3	EPA Method 531.2	美国	水	涕灭威、涕灭威砒、涕灭威亚砒、甲萘威、克百威、3-羟基克百威、残杀威、灭多威、残杀威、杀线威	直接进样-柱后衍生 HPLC 法	0.22 μg/L~1.0 μg/L
4	EPA Method 632.1	美国	废水	甲萘威、克百威、灭害威、甲硫威、灭多威、杀线威, 残杀威、兹克威	液液萃取-HPLC-紫外检测	0.02μg/L~9.2 μg/L
5	EPA Method 538	美国	水	涕灭威、涕灭威亚砒及久效威	直接进样-HPLC-MS/MS	0.011 μg/L~1.5 μg/L,
6	EN 14185-1-2003	欧盟	粮食、水果、蔬菜	克百威、甲萘威、甲硫威、灭多威、杀线威、残杀威及甲硫威亚砒	柱后衍生 HPLC 法	0.08 μg/L~0.9 mg/kg
7	EN 14185-2-2006	欧盟	粮食、水果、蔬菜	克百威、甲萘威、甲硫威、灭多威、杀线威、残杀威及甲硫威亚砒	柱后衍生 HPLC 法	0.04 μg/L~0.25 mg/kg
8	ASTM-7600	/	地表水	涕灭威、克百威、杀线威、灭多威	直接进样-HPLC-MS/MS	/
9	ASTM-7465-2010	/	水	涕灭威, 涕灭威砒, 涕灭威亚砒, 克百威, 灭多威, 杀线威和久效威	直接进样-HPLC-MS/MS	/

3.2 国内相关分析方法研究

《水质 氨基甲酸酯类农药的测定 超高效液相色谱-三重四极杆质谱法》^[17] (HJ 827-2017) 用液相色谱-三重四级杆串联质谱法测 15 种氨基甲酸酯类农药, 前处理为直接进样或固相萃取;《水质 灭多威和灭多威肟的测定 液相色谱法》^[18] (HJ 851-2017) 直接进样-紫外检测器测定灭多威和灭多威肟 2 种氨基甲酸酯类农药;《土壤和沉积物 氨基甲酸酯类农药的测定 柱后衍生-高效液相色谱法》^[19] (HJ 960-2018) 测定 10 种氨基甲酸酯类农药;《固体废物 氨基甲酸酯类农药的测定 柱后衍生-高效液相色谱法》^[20] (HJ 1025-2019) 测定 10 种氨基甲酸酯类农药;《固体废物 氨基甲酸酯类农药的测定 高效液相色谱-三重四极杆质谱法》^[21] (HJ 1026-2019) 测定 15 种氨基甲酸酯类农药;《生活饮用水检验方法》^[22] (GB/T 5750.9-2022) 甲萘威和呋喃丹采用直接进样或液液萃取-柱后 OPA 衍生-荧光检测法, 针对甲萘威, 另外有 2 种方法, 分别为液液萃取-液相色谱紫外检测法和碱性水解-分光光度法。《水中 88 种农药及代谢物残留量的测定 液相色谱-串联质谱法和气相色谱-串联质谱法》(NY/T 3277-2018)^[23] 采用丙酮-二氯甲烷 (1+1) 萃取, 液相色谱-串联质谱法测定水中克百威、涕灭威、异丙威。《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)^[24] 用 40 ml 1%乙酸乙腈溶液提取 25 ml 水样, 加无水乙酸钠和无水硫酸镁, 离心后取上清液浓缩, 经 Sep-Pak Vac 柱净化, 乙腈+甲苯 (3+1) 洗脱、浓缩后, 用液相色谱-串联质谱法分析。山东地方标准《水质 涕灭威的测定 固相萃取-液相色谱法》(DB37/T 4161-2020)^[25] 适用于生活饮用水及其水源水中涕灭威的测定, 1 L 水样经 HLB 固相萃取柱附近, 5 mL 5% 甲醇水溶液淋洗, 5 mL 甲醇洗脱, C₁₈ 色谱柱分离, 检出限 0.2 µg/L; 江西地方标准《水质 涕灭威的测定 固相萃取-液相色谱法》^[26] (DB36/T 1840-2023) 适用于地表水、地下水、工业废水, 直接进样法水样经 0.22 µm 滤膜过滤, 加内标后进样; 固相萃取法取 100 mL 水样经 HLB 固相萃取柱富集, 上柱流速约 5 mL/min, 氮吹干燥, 5 mL 甲醇洗脱, 40 °C 下氮吹浓缩定容至 1.0 mL, C₁₈ 色谱柱 (1.7 µm, 2.1 mm×50 mm) 分离, 直接进样法检出限 0.05 µg/L, 固相萃取法检出限 6×10⁻⁴ µg/L; 青海地方标准《水质 涕灭威的测定 固相萃取-液相色谱法》(DB63/T 1870-2020)^[27], 适用于地表水、地下水中的涕灭威测定, 直接进样法水样经 0.22 µm 滤膜过滤后直接进样, 固相萃取法取 100 mL 水样经 HLB 固相萃取柱富集, 上样流速约 5 mL/min, 氮吹干燥, 5 mL 甲醇洗脱并浓缩定容至 1.0 mL, C₁₈ 色谱柱分离, 直接进样法检出限 0.05 µg/L, 固相萃取法检出限 8×10⁻⁴ µg/L。GB 3838-2002 和 GB/T 5750.9-2022 中规定了高效液相色谱法-紫外检测器、分光光度法、高效液相色谱法-荧光检测器测定生活饮用水和饮用水中甲萘威。高效液相色谱法-紫外检测器: 采用二氯甲烷萃取, 浓缩, 溶剂置换后用液相色谱分离, 紫外检测器定量, 最低检测浓度为 0.01 mg/L。该方法没有净化步骤, 且使用选择性不强的紫外检测器作为定量工具, 仅适用于清洁水样, 不适合土壤、沉积物、固体废物、废水等干扰杂质较多的样品。分光光度法: 采用二氯甲烷萃取, 浓缩, 将浓缩液在碱性条件下水解生成 1-萘酚, 然后在酸性条件下, 1-萘酚与对硝基氟硼化重氮盐进行偶合反应, 生成橙色化合物, 用分光光度法测定, 最低检测浓度为 0.02 mg/L, 该方法没有使用色谱分离, 不能区分同类能反应化合物的种类。高效液相色谱法-荧光检测器: 样品直接进样, 高效液相色谱分离后, 在碱性条件下水解, 生成的甲胺与邻苯二甲醛 (OPA) 和 2-巯基乙醇 (MERC) 反应生成异喹啉强荧光物质, 用荧光检测器检测, 最

低检测浓度为 0.125 µg/L。该方法使用荧光检测器，直接进样，无需对样品进行前处理，即可获得较低的检测限，且荧光检测器选择性比紫外检测器高，因此该方法的抗干扰能力相对较强，方法需要配置商品化的柱后衍生系统。国内标准方法汇总见表 5。

表 5 氨基甲酸酯类农药国内标准分析方法一览表

序号	标准号	标准名称	目标物	检测方法	检出限
1	HJ 827-2017	水质 氨基甲酸酯类农药的测定 超高效液相色谱-三重四极杆质谱法	灭多威、灭多威肟、3-羟基克百威、残杀威、恶虫威、甲萘威、混杀威、速灭威、仲丁威、猛杀威、氯灭杀威、克百威、异丙威、灭虫威、抗蚜威	直接进样：取 1.0 mL 过滤后水样。 固相萃取：取 100 mL 水样，过 HLB 小柱，用 10 mL 甲醇洗脱。 ODS C ₁₈ 色谱柱，柱温 40 °C 流速 0.3 mL/min，流动相甲酸溶液（1+1000）：甲醇=95:5~0:100 梯度洗脱，进样体积 2.0 μL，用超高效液相色谱-三重四极杆质谱检测	直接进样： 0.1 μg/L~2 μg/L 固相萃取： 0.002 μg/L~0.031 μg/L
2	HJ 851-2017	水质 灭多威和灭多威肟的测定 液相色谱法	灭多威、灭多威肟	取过滤后水样直接进样，ODS 色谱柱，柱温 30 °C，流速 1.0 mL/min，流动相是乙腈：水=30:70~95:5 梯度洗脱，进样体积 50 μL，波长 232 nm，用液相色谱紫外检测器或二极管阵列检测器检测。	1 μg/L
3	HJ 960-2018	土壤和沉积物 氨基甲酸酯类农药的测定 柱后衍生-高效液相色谱法	涕灭威亚砷、涕灭威砷、灭多威、3-羟基克百威、涕灭威、残杀威、克百威、甲萘威、异丙威、甲硫威	取 10g 样品，经甲醇-二氯甲烷（1:2）提取、石墨化炭黑/N-丙基乙二胺复合填料萃取柱净化、用 5 mL 甲醇-二氯甲烷（1:9）洗脱，C ₈ 色谱柱，柱温 37 °C，流速 0.8 mL/min，流动相是乙腈：水=12:88~100:0 梯度洗脱，进样体积 15 μL，用液相色谱柱分离后，在碱性条件下水解生成甲胺，与衍生化试剂反应生成具有强荧光物质，用荧光检测器测定；激发波长 330 nm，发射波长 460 nm。	1 μg/kg~3 g/kg
4	HJ 1025-2019	固体废物 氨基甲酸酯	涕灭威亚砷、涕灭威砷、	固体废物：取 10 g 样品，经甲醇-二氯甲烷（1:2）提	固体废物：

序号	标准号	标准名称	目标物	检测方法	检出限
		类农药的测定 柱后衍生-高效液相色谱法	灭多威、3-羟基克百威、涕灭威、残杀威、克百威、甲萘威、异丙威、甲硫威	取、用 HLB 净化柱净化,用 8 mL 二氯甲烷-甲醇(1:2)洗脱; 固体废物浸出液: 取 100 mL 浸出液, 用 HLB 萃取柱萃取, 用 8 mL 二氯甲烷-甲醇 (1:2) 洗脱; C ₈ 色谱柱, 柱温 37 °C, 流速 0.8 mL/min, 流动相是乙腈: 水=12:88~95:5 梯度洗脱, 进样体积 15 µL, 用液相色谱柱分离后, 在碱性条件下水解生成甲胺, 与衍生化试剂反应生成具有强荧光物质, 用荧光检测器测定; 激发波长 330 nm, 发射波长 460 nm。	0.001 mg/kg 固体废物浸出液: 0.1 µg/L
5	HJ 1026-2019	固体废物 氨基甲酸酯类农药的测定 高效液相色谱-三重四极杆质谱法	杀线威、灭多威、二氧威、涕灭威、恶虫威、克百威、残杀威、甲萘威、乙硫苯威、抗蚜威、异丙威、仲丁威、甲硫威、猛杀威、棉铃威	固体废物: 取 10 g 样品, 经甲醇-二氯甲烷 (1:2) 提取、用 HLB 净化柱净化, 用 8 mL 二氯甲烷-甲醇 (1:2) 洗脱; 固体废物浸出液: 取 100 mL 浸出液, 用 HLB 萃取柱萃取, 用 8 mL 二氯甲烷-甲醇 (1:2) 洗脱; C ₈ 色谱柱, 柱温 45 °C, 流速 0.2 mL/min, 流动相是甲醇: 乙酸铵溶液 (5 mmol/L) =40:60~99:1 梯度洗脱, 进样体积 1.0 µL, 用高效液相色谱-三重四极杆质谱检测。	固体废物: 1.0 µg/kg~2.0 µg/kg 固体废物浸出液: 0.2 µg/L
6	GB/T 5750.9-2022	生活饮用水检验方法	甲萘威、克百威	取 100 mL 水样, 用二氯甲烷萃取, C ₁₈ 色谱柱, 柱温室温, 流速 1.0 mL/min, 流动相是甲醇: 水=3:2, 进样体积 10 µL, 用液相色谱柱分离后, 在碱性条件	0.125 µg/L

序号	标准号	标准名称	目标物	检测方法	检出限
				下水解生成甲胺，与衍生化试剂反应生成具有强荧光物质，用荧光检测器测定。	
7	NY/T 3277-2018	水中 88 种农药及代谢物残留量的测定 液相色谱-串联质谱法和气相色谱-串联质谱法	3-羟基克百威、克百威、灭多威、涕灭威砒、涕灭威、涕灭威亚砒、异丙威、乙草胺、丁草胺、甲草胺	取 20 mL 水样，用丙酮二氯甲烷溶液（1:1）萃取，C ₁₈ 色谱柱分离，流速 0.25 mL/min，流动相是甲醇（含 5 mmol/L 甲酸铵）：水（5 mmol/L 甲酸铵）=30:70~90:10，进样体积 5.0 μL，用液相色谱-串联质谱以及气相色谱-串联质谱检测	0.1 μg/L~5 μg/L
8	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	甲萘威、残杀威、久效威、恶虫威、仲丁威、克百威、甲硫威、霜霉威、硫双威、灭多威、丁酮威、灭害威、杀线威、涕灭威砒、涕灭威、二氧威、乙硫苯威亚砒、呋线威	取 25 ml 试样，加入 40 ml 1%乙酸乙腈溶液，涡旋混合 2 min，加入 4 g 无水乙酸钠振荡 1 min，加入 15 g 无水硫酸镁，振荡 5 min，准确移取 20 ml 上清液，在 Sep-Pac Vac 柱净化，25 ml 乙腈+甲苯（3+1）洗脱，40 °C 旋蒸，35 °C 氮气吹干，定容至 1 ml，进样体积 10 μL。	0.23 μg/L~26.1 μg/L
9	山东地方标准 DB37/T 4161-2020	水质 涕灭威的测定 固相萃取-液相色谱法	涕灭威	适用于生活饮用水及其水源水。1 L 水样经 HLB 固相萃取柱附近，5 mL 5%甲醇水溶液淋洗，5 mL 甲醇洗脱，C ₁₈ 色谱柱分离。	0.2 μg/L
10	江西地方标准 DB36/T 1840-2023	水质 涕灭威的测定 高效液相色谱-三重四极杆质谱法	涕灭威	适用于地表水、地下水、工业废水。 直接进样法：水样经 0.22 μm 滤膜过滤，加内标后进样。 固相萃取法：100 mL 水样经 HLB 固相萃取柱富集，	直接进样法：0.05 μg/L； 固相萃取法：6×10 ⁻⁴ μg/L。

序号	标准号	标准名称	目标物	检测方法	检出限
				上柱流速约 5 mL/min, 氮吹干燥, 5 mL 甲醇洗脱, 40℃下氮吹浓缩定容至 1.0 mL。C ₁₈ 色谱柱 (规格: 1.7 μm, 2.1 mm×50 mm) 分离。	
11	青海地方标准 DB63/T 1870-2020	水质 涕灭威的测定 液 相色谱串联质谱法	涕灭威	适用于地表水、地下水。 直接进样法: 水样经 0.22 μm 滤膜过滤后直接进样。 固相萃取法: 100 mL 水样经 HLB 固相萃取柱富集, 上样流速约 5 mL/min, 氮吹干燥; 5 mL 甲醇洗脱并浓缩定容至 1.0 mL。C ₁₈ 色谱柱分离。	直接进样法: 0.05 μg/L; 固相萃取法: 8×10 ⁻⁴ μg/L。

3.3 国内相关文献分析方法

氨基甲酸酯类农药分析常见方法有液相色谱-柱后衍生荧光法和液相色谱-串联质谱，固体样品前处理以加压流体萃取法居多，水质前处理以液液萃取和固相萃取为主。吴刚等^[28]以乙腈作为提取溶剂，对试样采用加压流体萃取，建立了动物源食品中 12 种氨基甲酸酯类农药的液相色谱-柱后衍生荧光法方法，12 种氨基甲酸酯类农药在样品中的最低检出浓度 ($S/N=3$) 在 $0.24\ \mu\text{g/kg}$ (异丙威) $\sim 1.02\ \mu\text{g/kg}$ (涕灭威亚砷) 之间，方法回收率在 $62.1\% \pm 8.8\% \sim 104\% \pm 5.6\%$ 之间，相对标准偏差小于 20%。张劲强^[29]等以甲醇为提取溶剂，对试样采用超声波萃取，建立了土壤中 10 种氨基甲酸酯类农药的液相色谱-柱后衍生荧光法方法，10 种氨基甲酸酯类农药在样品中的最低检出浓度 ($S/N=3$) 在 $0.73\ \mu\text{g/kg} \sim 1.6\ \mu\text{g/kg}$ 之间，方法回收率在 $73.7\% \pm 3.6\% \sim 92.1\% \pm 1.6\%$ 之间。陈剑刚^[30]等建立了水样中氨基甲酸酯农药的固相萃取浓缩，液相色谱-质谱测定的分析方法。主要参考文献的检测技术见表 6。

表 6 氨基甲酸酯类农药国内文献一览表

序号	文献来源	介质	样品预处理方式	目标物	分析方法	检出限
1	张蕴等.磁分散固相萃取-气相色谱法测定水中 8 种氨基甲酸酯类农药 ^[31]	水	取 100 mL 水样,用氨基功能化磁性碳纳米管 (EDA-@Mag-CNTs)作为吸附剂,超声提取,用甲醇解吸	灭多威、速灭威、异丙威、仲丁威、残杀威、克百威、抗蚜威、甲萘威	DB-1701 色谱柱,氮磷检测器,载气流速 1.5 mL/min,进样口 200 ℃,程序升温 60 ℃~220 ℃,不分流,进样量 2 μL,用气相色谱检测。	0.08 μg/L~2.1 μg/L
2	林诗云等.固相萃取-高效液相色谱法测定水中 6 种氨基甲酸酯类农药残留量 ^[32]	水	取 100 mL 水样,用 C ₁₈ 固相萃取小柱直接从水样中富集浓缩,用 5 mL 甲醇洗脱	克百威、抗蚜威、异丙威、仲丁威、3-羟基克百威、涕灭威	VP-ODS 色谱柱,柱温 35 ℃,流速 0.8 mL/min,流动相是乙腈:水=20:80~50:80 梯度洗脱,进样体积 10 μL,用液相色谱-紫外检测器(波长 200 nm、195 nm)检测。	0.015 mg/L~0.072 mg/L
3	周建科等.盐析分相微萃取/液相色谱法测定水中氨基甲酸酯类农药 ^[33]	水	取 18 mL 水样,用异丁醇作萃取剂,在硫酸铵盐析作用下富集	速灭威、呋喃丹和西维因	Diamonsil C18 色谱柱,柱温 30 ℃,流速 1.0 mL/min,流动相是甲醇:水=53:47,进样体积 5.0 μL,用液相色谱-紫外检测器(波长 220 nm)检测。	0.4 μg/L~5.7 μg/L
4	吴刚等.加速溶剂萃取-GPC 液相色谱柱后衍生化测定动物源性食品中多种氨基甲酸酯类农药残留量 ^[4]	动物源食品	取 10 g 试样,用乙腈作为提取溶剂,对试样采用加速溶剂萃取,自动凝胶渗透色谱仪净化预处理,N-丙基乙二胺 (PSA) 填料再净化	涕灭威亚砷、涕灭威砷、灭多威、3-羟基呋喃丹、涕灭威、速灭威、硫双灭多威、残杀威、克百威、甲萘威、异丙威、仲丁威	Symmetry C18 色谱柱,柱温 42 ℃,流速 0.3 mL/min,流动相是乙腈:水=53:47,进样体积 20 μL,衍生化温度 100 ℃,碱液流速 0.3 mL/min,OPA 反应温度室温,流速 0.3 mL/min,用液相色谱-柱后衍生荧光检测器(激发波长 330 nm,发射波长 465 nm)检测。	0.24 μg/kg~1.02 μg/kg

序号	文献来源	介质	样品预处理方式	目标物	分析方法	检出限
5	张劲强等.不同种植方式下土壤和蔬菜中氨基甲酸酯类农药残留状况研究 ^[29]	土壤	取风干土样 5.0 g,加入 25 mL 甲醇 (HPLC 级),超声提取 30 min,经 0.45 μm 滤膜抽滤,以少量甲醇洗涤。滤液转入梨形瓶中,于 45℃ 下旋转浓缩近干,然后以氮气吹干。最后以 1 mL 甲醇/pH 3.0 盐酸水溶液 (1:4) 溶解	涕灭威、涕灭威砒、涕灭威亚砒、杀线威、灭多威、残杀威、克百威、3-羟基克百威、甲萘威和灭虫威	Carbmate 专用柱,柱温 30 ℃,流速 1.5 mL/min,流动相是乙腈:甲醇:水=0:12:88~25:25:50,衍生化温度 80 ℃,衍生溶液流速 0.5 mL/min,用液相色谱-柱后衍生荧光检测器(激发波长 339 nm,发射波长 445 nm)检测。	0.73 μg/kg~ 1.6 μg/kg
6	陈剑刚等.高效液相色谱-质谱法分析测定水中氨基甲酸酯 ^[30]	水	取 500 mL 水样, Waters Oasis HLB 固相萃取柱萃取,用 10 mL 环己烷+乙酸乙酯 (1+1) 洗脱	速灭威、呋喃丹、西维因、抗蚜威、异丙威及仲丁威	Symmetry C ₁₈ 色谱柱,柱温 30 ℃,流速 0.25 mL/min,流动相是甲醇:10 mmol/L 乙酸铵溶液=25:75~75:25 梯度洗脱,进样体积 20 μL,用超高效液相色谱-三重四极杆质谱检测	0.0008 μg/L~ 0.0032 μg/L
7	刘彬等.固相萃取-超高效液相色谱-三重四级杆质谱法测定农田水中 15 种氨基甲酸酯类农药 ^[34]	水	取 100 mL 水样,用 ENVITM Chrom P 固相萃取柱萃取,用 8 mL 甲醇洗脱	灭多威、灭多威肟、残杀威、恶虫威、甲萘威、混杀威、速灭威、仲丁威、猛杀威、氯灭杀威、异丙威、抗蚜威、灭虫威、克百威、3-羟基克百威	ZORBAX Eclipse plus C ₁₈ 色谱柱,柱温 30 ℃,流速 0.3 mL/min,流动相:甲酸水溶液 (0.1%): 甲醇=90:10~20:80 梯度洗脱,进样体积 10 μL,用超高效液相色谱-三重四极杆质谱检测。	0.004 ng/mL~0.01 ng/mL
8	Wang S. Fast Determination of Carbamates in Environmental Water Based on Magnetic Molecularly Imprinted Polymers as Adsorbent. ^[35]	水	取 500mL 水,以异丙碳酸盐为模板分子制备了纳米级分子印迹聚合物,并应用于氨基甲酸酯类农药的提取。	西维因、速灭威、异丙威和灭扑威	C ₁₈ 色谱柱,柱温 30 ℃,流速 1.0 mL/min,流动相乙腈:水=40:60,进样体积 20 μL,高效液相色谱-串联质谱法测定	2.7 ng/L~ 11.7 ng/L

序号	文献来源	介质	样品预处理方式	目标物	分析方法	检出限
9	Attig J B.Ionic liquid and magnetic multiwalled carbon nanotubes for extraction of N-methylcarbamate pesticides from water samples prior their determination by capillary electrophoresis ^[36]	水	取 50mL 水样，用离子液体(IL)与磁性多壁碳纳米管(MMWCNTs)联合使用对 n-甲基氨基甲酸酯农药在水样中进行选择性预富集，然后在碱性缓冲液中水解	N-甲基氨基甲酸酯	电压值 20 千伏，毛细管温度 30 ℃，注射时间 10 s，紫外吸收波长 209 nm，毛细管电泳二级管阵列检测器检测	5.6 ng/mL～ 9.3 ng/mL

3.4 与本标准的关系

本标准氨基甲酸酯类农药荧光检测激发波长、发射波长、辅助定性波长参考《固体废物氨基甲酸酯类农药的测定 柱后衍生-高效液相色谱法》(HJ 1025-2019), 固相萃取法参数、色谱柱、液相色谱参数、衍生化参数、干扰及消除、样品采集和保存等为试验优化结果。

4 标准制定的基本原则和技术路线

4.1 标准制订的基本原则

(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。

《地表水环境质量标准》(GB 3838-2002) 中甲萘威(西维因) 限值 0.05 mg/L; 《地下水环境质量标准》(GB/T 14848-2017) 克百威和涕灭威 I 类限值均为 0.00005 mg/L, II 类~V 类限值在 0.0006 mg/L~0.030 mg/L 之间; 《生活饮用水卫生标准》(GB/T 5749-2022) 扩展指标克百威限值 0.007 mg/L; 《渔业水质标准》(GB 11607-1989) 呋喃丹(克百威) 限值 ≤ 0.01 mg/L。本标准检出限应低于上述限值最小值 0.00005 mg/L 的四分之一。

(2) 方法准确可靠, 满足各项方法特性指标的要求。

通过实验室内以及有资质的 6 家实验室地表水、地下水、生活污水、工业废水和海水实际样品的验证, 确保本标准方法采用的分析技术和规定的精密度、准确度等方法特性指标准确可靠。

(3) 方法具有普遍适用性, 易于推广使用。

氨基甲酸酯类农药热不稳定, 与气相色谱相比, 液相色谱更适用于热不稳定物质的分离。高效液相色谱仪在我国环境监测系统应用较广泛, 常见的检测器有紫外检测器、荧光检测器、串联质谱检测器等。质谱检测器价格、使用和维护成本高, 对使用人员的专业技术要求也较高; 《地下水环境质量标准》(GB/T 14848-2017) 克百威和涕灭威 I 类限值均为 0.00005 mg/L, 浓度极低, 与荧光和质谱检测器相比, 紫外检测器的灵敏度相对较低, 不利于样品中痕量组分的测定; 氨基甲酸酯类农药-可以与衍生化试剂反应, 产生荧光衍生物, 用荧光检测器检测可提高方法灵敏度, 不同荧光衍生物有各自特定的激发和发射波长, 因此荧光检测器具有良好的选择性, 其成本较低, 使用维护简单, 在我国生态环境监测系统配备率较高。本标准拟采用高效液相色谱-荧光法测定水中氨基甲酸酯, 分析仪器成熟, 能适合我国大部分监测机构的监测能力和实际情况, 亦适应我国生态环境监测技术和环境管理发展需要, 具有广泛的适用性和可行性, 可以与已发布的《水质 氨基甲酸酯类农药的测定 超高效液相色谱-三重四极杆质谱法》(HJ 827-2017) 互为补充。

4.2 标准制订的技术路线

编制组查阅国内外相关标准及文献资料, 开展实验室内研究, 优化各项检测条件, 所采用的试剂和仪器普遍、易得, 确保本方法从样品采集、保存、前处理和测定过程操作简便, 与已发布标准比对, 形成方法验证方案, 通过 6 家实验室进行验证, 统计确定检出限、测定下限、精密度、正确度等技术特性指标及质量保证和质量控制内容, 形成先进性、适用性、可操作性和实用性强的标准方法。技术路线图见图 1。

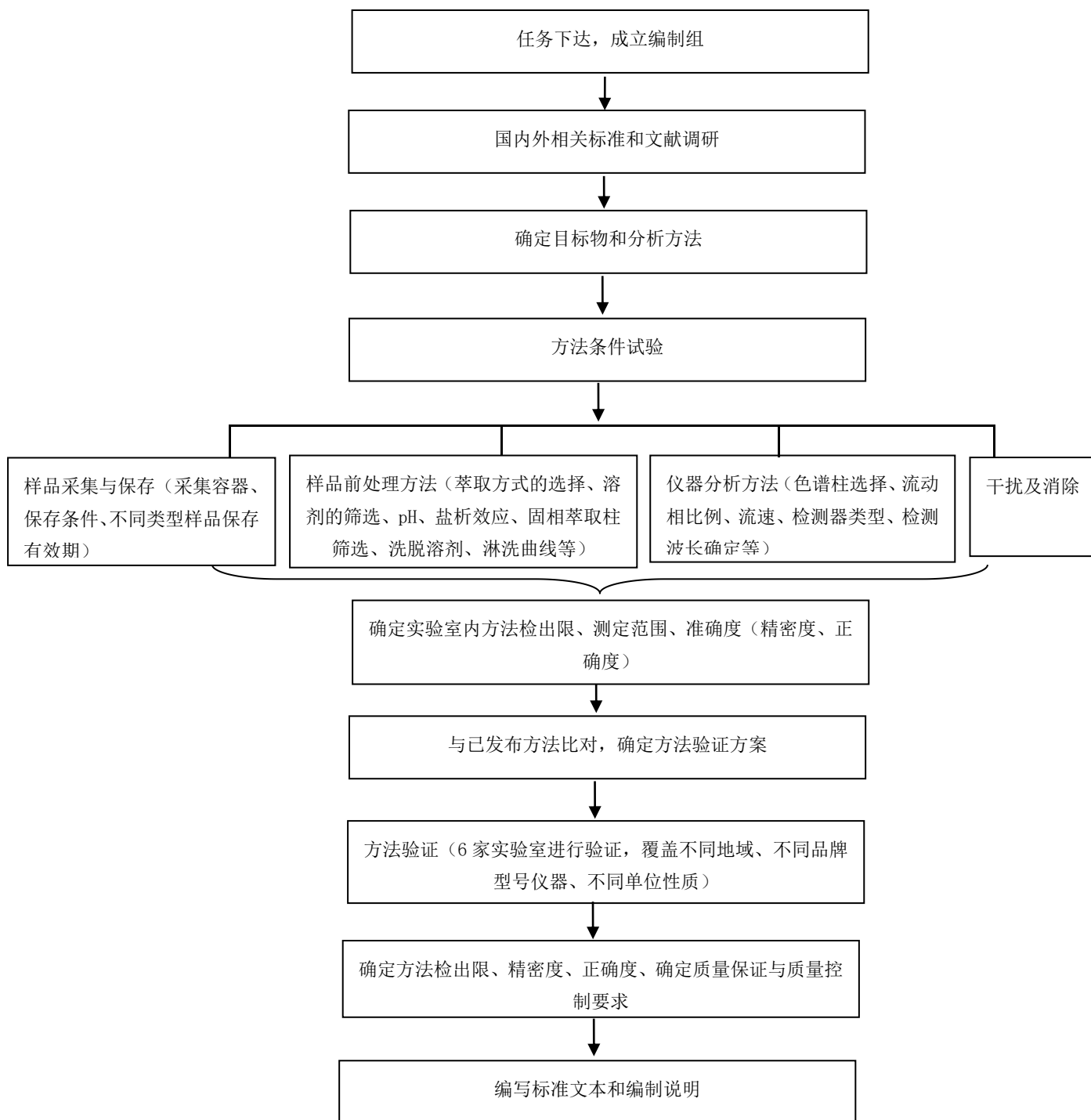


图 1 标准制订技术路线图

5 方法研究报告

5.1 方法研究的目标

本标准目标物需包括生态环境质量标准、排放标准和生活饮用水标准的全部化合物，同时考虑氨基甲酸酯类农药中毒性大，曾经或仍在广泛使用的化合物。《地表水环境质量标准》（GB 3838-2002）中甲萘威（西维因）限值 0.05 mg/L；《地下水环境质量标准》（GB/T 14848-2017）克百威和涕灭威 I 类限值均为 0.00005 mg/L，II 类～V 类限值在 0.0006 mg/L～0.030 mg/L 之间；《生活饮用水卫生标准》（GB/T 5749-2022）扩展指标克百威限值 0.007 mg/L；《渔业水质标准》（GB 11607-1989）呋喃丹（克百威）限值≤0.01 mg/L；《农药工业水污染排放标准》（GB 21523-2024）规定了灭多威、克百威和仲丁威基排水量，上述标准包括甲萘威、克百威、涕灭威、灭多威和仲丁威共 5 种氨基甲酸酯类农药，本标准目标物应包含上述标准中的全部 5 种目标物；涕灭威的降解产物涕灭威亚砷和涕灭威砷，克百威的降解产物 3-羟基克百威，也具有较高毒性，因此涕灭威亚砷、涕灭威砷、3-羟基克百威也被列入本标准的目标物。此外，残杀威、甲硫威（灭虫威）做为已被禁用的氨基甲酸酯类农药，异丙威（叶蝉散）做为尚在使用的氨基甲酸酯类农药产品，考虑列入本标准的目标物。综上，考虑环境质量和排放标准、毒性和使用广泛程度等因素，本标准确定的目标物包括涕灭威亚砷、涕灭威砷、灭多威、3-羟基克百威、涕灭威、残杀威、克百威、甲萘威、异丙威、甲硫威和仲丁威和灭虫威（甲硫威）共 11 种目标物。目标物包括了生态环境质量标准、排放标准和生活饮用水标准全部目标物，也包括毒性大、使用较多或已被禁用的氨基甲酸酯类农药，能满足现行管理标准的要求。

5.2 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。

5.2.1 甲醇（CH₃OH）：色谱纯。

5.2.2 2-巯基乙醇（HSC₂H₄OH）。

5.2.3 硫酸（H₂SO₄）： $\rho=1.84\text{ g/mL}$ ， $w\in[95.0\%, 98.0\%]$ 。

5.2.4 氢氧化钠（NaOH）：优级纯。

5.2.5 十水合四硼酸钠（Na₂B₄O₇·10H₂O）：优级纯。

5.2.6 邻苯二甲醛（C₈H₆O₂）：优级纯。

5.2.7 硫酸溶液：1+1

用硫酸和水按1:1的体积比混合。

5.2.8 氢氧化钠溶液： $\rho=4\text{ g/L}$ 。

称取4.0 g氢氧化钠溶于1L水中。

5.2.9 氢氧化钠溶液（水解液）： $c(\text{NaOH})=0.05\text{ mol/L}$ 。

称取2.0 g氢氧化钠，用水溶解并稀释至1 L，经滤膜过滤，也可直接购买市售商品。

5.2.10 四硼酸钠溶液： $c(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7\cdot 10\text{H}_2\text{O})=0.05\text{ mol/L}$ 。

称取19.1 g十水合四硼酸钠，加入1 L水，超声溶解，经滤膜 I 过滤，也可直接购买市售

商品。

5.2.11 衍生化试剂。

称取0.10 g邻苯二甲醛，溶于10 mL甲醇，加入1 000 mL四硼酸钠溶液，用滤膜 I 过滤，再加入1.0 mL 2-巯基乙醇，临用现配。也可直接购买市售商品。

5.2.12 11种氨基甲酸酯类农药标准贮备液： $\rho=1\ 000\ \text{mg/L}$ 。

直接购买市售有证标准溶液，按标准溶液证书要求保存。

5.2.13 11种氨基甲酸酯类农药标准使用液： $\rho=10.0\ \text{mg/L}$ 。

用甲醇稀释，配制 10.0 mg/L 氨基甲酸酯标准使用液，于 4 °C 以下避光、冷藏保存，每隔一段时间测定一次，回收率见表 7。结果显示：60 天内，各目标物的回收率较稳定均在 90%以上，第 70 天回收率下降程度较明显，除涕灭威砒、异丙威、仲丁威回收率在 90%左右外，其余均低于 90%，灭虫威回收率最低，为 84.9%，因此本标准规定标准使用液 4 °C 以下避光、密封冷藏，保存期 60 天。

表 7 11 种氨基甲酸酯类农药标准使用液（10 mg/L）保存实验结果（4 °C 以下避光冷藏）

序号	化合物名称	回收率（%）							
		0 d	1 d	5 d	10 d	20 d	40 d	60 d	70 d
1	涕灭威亚砒	100	105	104	99.7	102	99.2	93.4	89.1
2	涕灭威砒	100	104	102	98.1	103	96.6	94.8	90.7
3	灭多威	100	104	103	105	98.0	98.1	93.0	89.1
4	3-羟基克百威	100	104	102	98.8	99.3	97.2	94.1	88.7
5	涕灭威	100	105	103	97.5	99.2	98.3	91.9	89.0
6	残杀威	100	105	104	106	100	98.4	94.2	89.9
7	呋喃丹	100	105	103	106	106	97.8	93.8	89.5
8	甲萘威	100	103	101	104	104	97.2	93.4	88.2
9	异丙威	100	105	104	106	98.7	98.5	94.0	90.1
10	仲丁威	100	106	105	99.6	99.5	99.2	94.6	90.8
11	灭虫威	100	105	103	99.8	101	98.3	95.0	84.9

5.2.14 固相萃取柱：乙烯苯/N-乙烯基吡咯烷酮萃取柱（500 mg/6 mL）或其他性能相近的固相萃取柱。

5.2.15 滤膜 I：聚四氟乙烯、再生纤维素或其他等效材质，孔径0.45 μm。

5.2.16 滤膜 II：聚四氟乙烯、再生纤维素或其他等效材质，孔径0.22 μm。

用纯水配制浓度为5 μg/L的11种氨基甲酸酯类农药溶液，分别经聚四氟乙烯（PTFE）、聚醚砒（PES）、再生纤维素（RC）、尼龙（Nylon）4种材质针式过滤器过滤，回收率见表 8。结果显示：聚醚砒和尼龙材质的过滤器对甲萘威和灭虫威有吸附，甲萘威回收率分别为

77.6%、81.2%，灭虫威回收率分别为51.8%、74.8%；11种氨基甲酸酯类农药经聚四氟乙烯和再生纤维素质地的滤膜过滤后的回收率在95.2%~102%之间，表明低浓度下聚四氟乙烯（PTFE）、再生纤维素（RC）两种滤膜的吸附性较小。用纯水配制浓度为100 µg/L的11种氨基甲酸酯类农药溶液，分别经聚四氟乙烯（PTFE）、再生纤维素（RC）滤膜过滤，考察较高浓度下两种滤膜的回收率，结果在96.2%~105%之间。低、高浓度水样经聚四氟乙烯和再生纤维素质地的滤膜过滤后，回收率可以满足日常分析要求，因此本标准推荐使用聚四氟乙烯、再生纤维素或其他等效材质的器滤膜。

表8 纯水加标经不同材质针式过滤器回收率

序号	化合物名称	回收率%					
		加标 5 µg/L				加标 100 µg/L	
		聚四氟乙烯 (PTFE)	聚醚砜 (PES)	再生纤维素 (RC)	尼龙 (Nylon)	聚四氟乙烯 (PTFE)	再生纤维素 (RC)
1	涕灭威亚砷	99.6	99.6	97.5	97.1	102	99.7
2	涕灭威砷	100	99.3	97.4	96.1	105	99.6
3	灭多威	100	99.1	99.9	98.8	103	99.2
4	3-羟基克百威	99.4	98.6	100	100	102	100
5	涕灭威	101	100	99.2	100	101	102
6	残杀威	98.1	97.5	97.4	97.8	98.7	99.5
7	克百威	99.0	96.7	99.9	110	96.2	98.3
8	甲萘威	97.2	77.6	95.2	81.2	98.1	98.6
9	异丙威	99.8	95.5	99.1	96.8	102	99.1
10	仲丁威	102	89.4	106	97.1	99.8	99.7
11	灭虫威	98.4	51.8	95.6	74.8	101	99.4

5.2.17 氮气：纯度≥99.99%。

5.3 仪器和设备

5.3.1 采样瓶：1 L 具塞磨口棕色玻璃瓶。

5.3.2 高效液相色谱仪：配荧光检测器，具有梯度洗脱功能。

本标准是液相色谱法分析氨基甲酸酯，液相色谱常用检测器有紫外检测器、荧光检测器和质谱检测器等。紫外检测器上机浓度一般在 mg/L 级，氨基甲酸酯类中克百威和涕灭威的地下水 I 类限值 0.00005 mg/L，属 ng/L 级别，要用紫外检测器定量检测，至少要将水样富集 10⁵ 倍，可操作性不强。编制组扫描 11 种氨基甲酸酯类农药在 200 nm~400 nm 的吸收光谱，除涕灭威亚砷和灭多威紫外最大吸收波长在 235 nm 外，其余组分最大吸收波长在 220 nm 附近，废水成分复杂，220 nm 测定存在干扰的可能性大，容易产生假阳性，直接用紫外检测器灵敏度低，抗干扰能力弱，不适合痕量、基体复杂水质样品中多组分氨基甲酸酯的同时测定，因此标准组未对紫外检测法继续开展实验。

氨基甲酸酯类农药可以与衍生化试剂反应，衍生产物在荧光检测器上有较高的灵敏度，衍生方法有柱前衍生法和柱后衍生法。柱前衍生法包括异硫氰酸苯酯（PITC）-紫外检测法、

氯甲酸苄酯(FMOC-Cl)-荧光检测法和 6-氨基喹啉基-N-羟基琥珀酰亚胺氨基甲酸酯(AQC)-荧光检测法等。

异硫氰酸苯酯(PITC)柱前衍生-紫外检测法,存在以下情况:1、衍生需在无水环境中进行;2、异硫氰酸苯酯毒性大,在紫外有较强吸收,试剂本身对分析柱寿命有一定影响;3、克百威和甲萘威衍生物为难分离组分,两者衍生物的紫外检测器色谱图见图2。异硫氰酸苯酯(PITC)柱前衍生-紫外检测法方法对操作环境要求高、试剂毒性较大,目标化合物衍生后仍存在难分离组分对,方法可操作性较弱,因此编制组未开展后续实验。

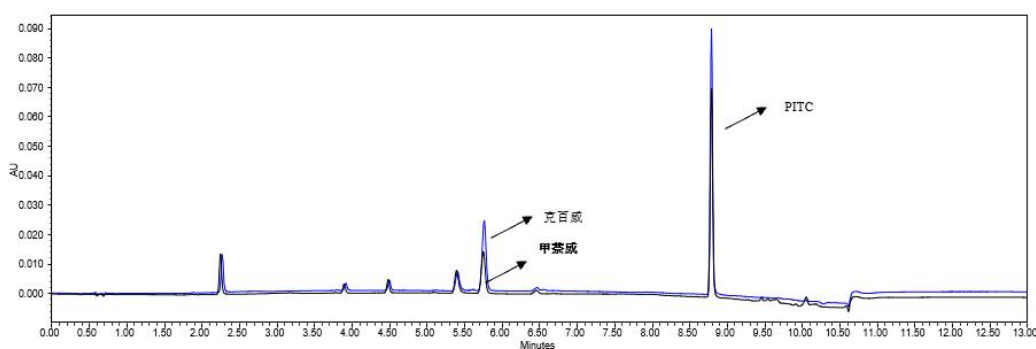


图2 异硫氰酸苯酯(PITC)-紫外检测法克百威、甲萘威色谱谱图

氯甲酸苄酯(FMOC-Cl)柱前衍生-荧光法,水样中 ng/L 级氨基甲酸酯经数百倍富集、衍生后,上机浓度在 $\mu\text{g/L}$ 级,用荧光检测器可以分析。衍生化试剂氯甲酸苄酯(FMOC-Cl),在反应中需过量加入,本身及其水解产物 FMOC-OH 均有荧光,容易对测定产生干扰,需用正己烷多次提取去除,去除效率的高低影响测定结果稳定性。空白实验发现衍生后即使经正己烷 3 次提取,在荧光检测器中有较多的干扰峰,不利于多组分的测定,空白色谱图见图 3;有的干扰峰保留时间与灭多威衍生物一致,尝试用二氯甲烷、正己烷多次提取衍生后的溶液,仍无法去除;采用 C_{18} 和 C_8 色谱柱、改变乙腈和甲醇梯度洗脱比例等方法,仍无法实现空白中干扰峰与灭多威衍生物的基线分离,空白实验与灭多威衍生产物荧光检测器上的色谱比较图见图 4。由于氯甲酸苄酯(FMOC-Cl)-荧光法存在的空白干扰峰不利于多组分的定性和定量,因此编制组未做后续实验。

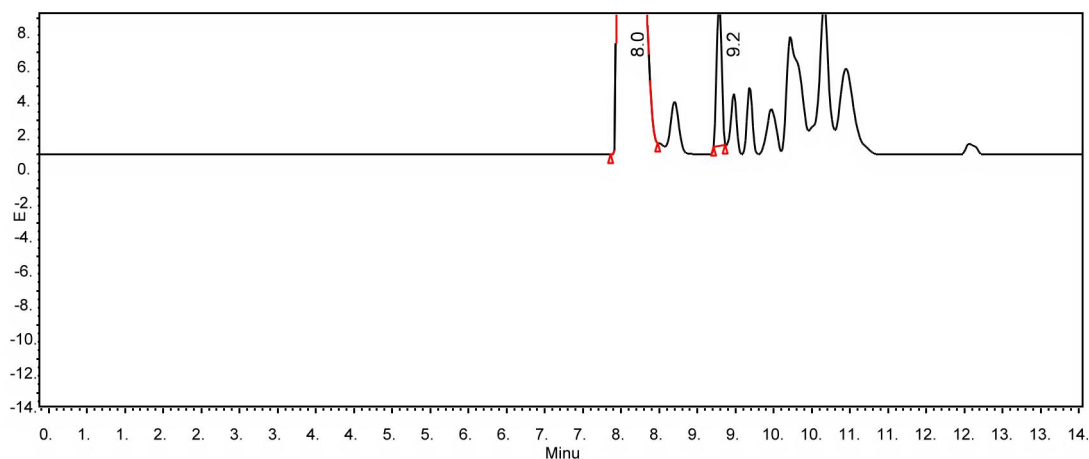


图 3 氯甲酸苄甲酯（FMOC-Cl）-荧光法空白实验色谱图

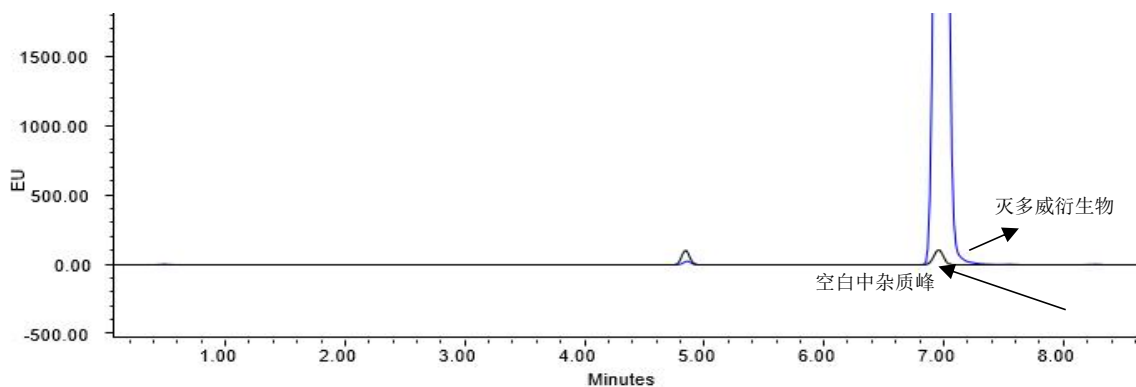
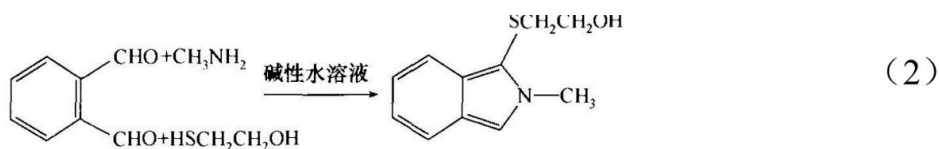
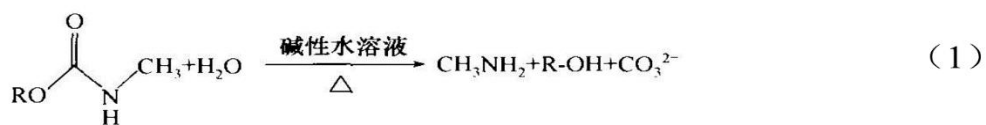


图 4 氯甲酸苄甲酯（FMOC-Cl）-荧光法空白实验与灭多威衍生物产物色谱比较图

6-氨基喹啉基-N-羟基琥珀酰亚胺氨基甲酸酯（AQC）柱前衍生-荧光检测法衍生试剂价格高，方法推广受到限制，因此编制组未做相关实验。氨基甲酸酯衍生化方法中，柱后邻苯二甲醛（OPA）衍生法应用普遍，原理为碱性条件下将 *N*-氨基甲酸酯分解成甲胺，生成的甲胺与一级胺的荧光衍生化试剂邻苯二甲醛（OPA）在含 2-巯基乙醇的四硼酸钠水溶液中反应，生成高荧光衍生物，由于所有氨基甲酸酯在碱性水溶液中均分解成甲胺，如分析多个氨基甲酸酯，需在衍生化前用液相色谱将多个目标物分离，在色谱柱后连接衍生仪，经色谱柱分离的目标物，依次进入衍生仪水解衍生。反应过程如下：



柱后邻苯二甲醛（OPA）衍生法操作简单，柱后衍生仪市售产品成熟，仪器设备和试剂等成本较低，本标准采用柱后邻苯二甲醛（OPA）衍生-荧光法测定氨基甲酸酯，高效液相色谱仪，需配荧光检测器和柱后衍生系统，具有梯度洗脱功能。

5.3.3 柱后衍生系统：配 2 个输液泵和 2 个反应器，反应器分别用于水解反应和衍生化反应，其中用于水解反应的反应器具备加热功能，最高使用温度不低于 100 °C。

5.3.4 色谱柱：可用 C₈ 或 C₁₈ 色谱柱，或其他可实现等效分离的色谱柱。C₈ 色谱柱：250 mm（柱长）×4.6 mm（内径）×5.0 μm（填料粒径）；C₁₈ 色谱柱：150 mm（柱长）×4.6 mm（内径）×5.0 μm（填料粒径），封端。

5.3.5 固相萃取装置：自动或手动。

5.3.6 浓缩装置：氮吹浓缩仪、平行蒸发仪、旋转蒸发仪或其他性能相当的设备。

5.3.7 一般实验室常用仪器和设备。

5.4 样品采集与保存

5.4.1 样品采集

按照 GB 17378.3^[38]、HJ 91.1^[39]、HJ 91.2^[40]、HJ 164^[41]和 HJ 442.3^[42]的相关规定采集样品。样品充满 1L 采样瓶。

5.4.2 样品保存

关于样品保存，已发布的 3 个水质氨基甲酸酯类农药标准分析方法中，《水质 氨基甲酸酯类农药的测定 超高效液相色谱-三重四极杆质谱法》（HJ 827-2017）规定样品采集后，用 1+1 硫酸溶液或 0.4 g/mL 氢氧化钠溶液调节至中性，4 °C 以下冷藏避光保存，灭多威和灭多威肟保存时间最短，要求 3 d 内完成分析，其他组分 7 d 内完成分析；《水质 灭多威和灭多威肟的测定 液相色谱法》（HJ 851-2017）规定，样品采集后，用 0.1 mol/L 盐酸溶液或 0.1 mol/L 氢氧化钠溶液调节 pH 为 4~6，避光保存，8 d 内分析完毕，该标准未对保存温度做规定；《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）^[24]，规定样品采集后冷藏保存，未写明具体保存温度要求和保存期。

编制组在不同 pH 值的纯水加标，考察不同 pH 值条件下目标化合物保存情况；在地表水、地下水、生活污水、工业废水、海水实际样品中加标，考察实际样品及其提取浓缩液的保存情况。

5.4.2.1 pH 影响

将实验室用水 pH 分别调节至 2、3、4、5、6、7、8、9、10，加标浓度 50 μg/L，于 4 °C 以下避光冷藏保存，每隔一段时间测定一次，计算回收率，比较不同 pH 条件下氨基甲酸酯类农药水溶液的稳定性。

pH 10 时加标保存实验结果见表 9，结果显示：碱性条件下，灭虫威、3-羟基克百威、甲萘威、涕灭威砒、残杀威、呋喃丹等不稳定，其中灭虫威回收率降幅最快，2 h 后回收率为 78.0%，17 h 降至 14.6%；3-羟基克百威和甲萘威 17 h 回收率在 30% 以下；涕灭威砒、残杀威、呋喃丹 17 h 回收率低于 75%，表明碱性条件不利于样品的保存。

表 9 pH 10 时 11 种氨基甲酸酯类农药水溶液保存实验结果（4℃以下避光冷藏）

序号	名称	回收率（%）													
		2 h	4 h	17 h	26 h	40 h	2 d	3 d	4 d	5 d	7 d	8 d	9 d	10 d	14 d
1	涕灭威亚砷	100	98.1	87.8	87.2	82.8	82.0	78.6	77.5	70.1	75.7	36.3	32.0	32.0	42.2
2	涕灭威砷	98.8	94.9	73.0	70.7	63.0	61.5	55.4	54.5	50.8	56.5	8.1	8.9	7.6	6.3
3	灭多威	100	97.2	70.3	61.8	53.1	50.7	23.5	3.4	1.2	0	0	0	0	0
4	3-羟基克百威	93.4	85.3	26.6	17.9	12.3	11.7	8.9	7.1	0.0	6.1	0.0	0.0	0.0	0.0
5	涕灭威	101	101	98.9	99.7	99.7	97.7	98.2	96.5	99.7	96.8	93.2	92.4	90.3	90.9
6	残杀威	98.9	95.9	73.3	69.8	63.6	60.8	57.6	56.0	57.6	56.8	9.6	11.4	10.9	11.4
7	呋喃丹（克百威）	101	96.0	66.1	60.7	53.8	50.3	46.4	45.2	45.7	44.1	3.7	4.0	4.1	4.2
8	甲萘威	89.8	79.4	17.5	12.5	6.4	6.4	4.3	3.5	3.5	4.0	0.0	0.0	0.0	0.0
9	异丙威	101.3	99.9	97.0	94.7	93.0	93.2	92.2	90.6	94.0	88.4	70.2	70.6	69.9	72.8
10	仲丁威	99.9	99.3	94.0	93.9	93.8	91.9	90.3	89.7	93.0	91.6	74.2	76.7	72.1	71.1
11	灭虫威（甲硫威）	89.0	78.0	14.6	9.8	5.4	4.6	2.9	2.2	2.2	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0

pH 2、3、4、5、6、7 条件下，加标回收率见表 10～表 15，结果显示 pH 2、3 和 4 条件下：随着放置时间增加，灭多威回收率下降趋势显著，放置前 3 天回收率在 68.0%~71.1% 之间；pH 5、6 和 7 条件下：灭多威回收率随放置时间增加而下降的趋势有所减缓，放置前 3 天回收率较稳定，在 91.9%~93.7% 之间，第 4 天回收率低于 90%，之后一直呈下降趋势，其余 10 种氨基甲酸酯类农药 15 天内回收率在 81.5%~104% 之间。总体而言，pH 在 5~7 之间，弱酸性或中性条件下，11 种氨基甲酸酯类农药相对稳定，因此后续的实际样品保存实验调节水样 pH 在 5~7 之间。

表 10 pH 2 时 11 种氨基甲酸酯类农药水溶液保存实验结果（4℃以下避光冷藏）

序号	名称	回收率（%）											
		8 h	1 d	2 d	3 d	4 d	5 d	6 d	7 d	8 d	9 d	10 d	15 d
1	涕灭威亚砷	100	101	101	99.7	99.8	99.0	101	97.6	96.3	94.3	92.4	91.0
2	涕灭威砷	99.9	101	102	101	101	101	103	99.2	101	101	96.0	94.9
3	灭多威	93.9	89.8	79.6	68.0	58.6	39.1	27.7	18.2	8.0	0	0	0
4	3-羟基克百威	98.4	99.6	101	102	101	103	96.1	95.7	102	99.1	98.7	95.0
5	涕灭威	100	101	98.5	95.8	94.0	92.1	92.4	88.4	85.9	82.7	80.7	75.0
6	残杀威	100	102	102	102	101	101	104	101	100	98.3	97.8	98.7
7	呋喃丹（克百威）	101	100	102	102	101	100	104	98.5	98.3	95.0	97.5	98.9
8	甲萘威	102	101	102	101	102	102	102	100	101	99.5	99.5	100
9	异丙威	102	100	101	100	99.0	99.3	103	97.6	98.7	96.9	97.0	97.6
10	仲丁威	101	103	102	101	100	99.1	103	101	103	99.2	98.1	101
11	灭虫威（甲硫威）	102	103	99.8	98.7	99.7	99.0	103	95.6	104	94.8	92.9	94.5

表 11 pH 3 时 11 种氨基甲酸酯类农药水溶液保存实验结果（4℃以下避光冷藏）

序号	名称	回收率（%）											
		8 h	1 d	2 d	3 d	4 d	5 d	6 d	7 d	8 d	9 d	10 d	15 d
1	涕灭威亚砷	100	103	100	101	101	101	104	103	101	96.3	95.7	97.4
2	涕灭威砷	100	104	101	100	100	99.2	102	102	100	96.5	95.8	94.3
3	灭多威	93.0	88.9	77.6	71.1	65.3	47.1	38.0	27.5	18.0	7.8	0	0
4	3-羟基克百威	99.2	101	98.6	100	100	100	103	115	100	97.4	96.4	96.9
5	涕灭威	99.3	102	100	99.1	97.9	96.5	99.6	95.3	97.1	95.8	94.1	92.2
6	残杀威	100	102	101	101	100	100	104	101	100	98.9	97.8	98.7
7	呋喃丹（克百威）	99.4	103	100	100	99.2	100	104	98.2	96.8	97.5	97.0	96.7
8	甲萘威	100	101	100	100	99.3	102	102	97.7	99.4	99.6	98.7	98.2
9	异丙威	100	100	98.2	98.1	98.2	97.4	101	97.8	97.4	95.8	94.8	94.3
10	仲丁威	100	103	101	100	100	99.0	103	101	103	100	98.9	95.7
11	灭虫威（甲硫威）	100	101	99.0	98.7	97.0	98.2	101	95.3	92.6	97.3	95.5	90.6

表 12 pH 4 时 11 种氨基甲酸酯类农药水溶液保存实验结果（4℃以下避光冷藏）

序号	名称	回收率（%）											
		8 h	1 d	2 d	3 d	4 d	5 d	6 d	7 d	8 d	9 d	10 d	15 d
1	涕灭威亚砷	100	105	106	105	104	103	102	101	103	98.5	93.8	100
2	涕灭威砷	101	107	109	111	110	110	102	101	106	99.1	96.3	99.6
3	灭多威	93.0	89.8	80.3	68.7	58.6	48.5	39.5	29.1	18.5	8.0	4.2	0.0
4	3-羟基克百威	100	101	103	101	100	102	103	101	100	99.8	99.0	99.1
5	涕灭威	101	101	103	101	99.2	100	103	98.7	98.6	99.2	97.5	98.4
6	残杀威	100	102	102	101	100	100	104	101	100	99.5	97.8	99.6
7	呋喃丹（克百威）	99.9	104	101	102	99.2	100	103	102	98.5	97.5	96.6	99.8
8	甲萘威	100	104	102	103	99.7	102	101	99.4	100	99.7	99.0	99.0
9	异丙威	100	101	99.6	99.3	98.8	97.6	101	97.5	97.9	97.9	94.9	96.9
10	仲丁威	98.6	101	101	101	99.2	97.8	102	98.2	100	101	98.9	97.2
11	灭虫威（甲硫威）	100	100	100	99.4	97.7	97.1	102	94.2	97.4	98.6	96.6	92.4

表 13 pH 5 时 11 种氨基甲酸酯类农药水溶液保存实验结果（4℃以下避光冷藏）

序号	名称	回收率（%）											
		8 h	1 d	2 d	3 d	4 d	5 d	6 d	7 d	8 d	9 d	10 d	15 d
1	涕灭威亚砷	98.8	102	102	100	100	97.9	103	94.1	92.2	92..6	90.6	91.8
2	涕灭威砷	96.5	102	103	100	100	97.5	91.6	94.3	90.4	87.2	81.5	87.5
3	灭多威	94.6	93.9	92.9	91.9	86.0	73.8	65.3	60.4	49.0	31.3	12.7	7.9
4	3-羟基克百威	98.5	101	101	101	100	98.4	102	106	100	97.9	97.5	101
5	涕灭威	100	100	100	101	98.8	98.7	102	98.8	99.8	97.2	97.1	99.0
6	残杀威	100	102	101	101	100	99.1	104	100	100	98.7	97.7	98.8
7	呋喃丹（克百威）	100	104	101	100	99.5	98.6	105	100	96.8	97.4	96.3	101
8	甲萘威	100	103	101	101	101	100	103	99.3	100	99.5	99.0	99.9
9	异丙威	100	102	97.9	97.5	97.7	96.6	100	96.9	97.0	95.2	94.3	96.0
10	仲丁威	101	104	104	101	101	102	105	101	103	101	100	97.8
11	灭虫威（甲硫威）	100	104	101	98.7	98.7	101	103	96.2	100	96.5	94.0	95.7

表 14 pH 6 时 11 种氨基甲酸酯类农药水溶液保存实验结果（4℃以下避光冷藏）

序号	名称	回收率（%）											
		8 h	1 d	2 d	3 d	4 d	5 d	6 d	7 d	8 d	9 d	10 d	15 d
1	涕灭威亚砷	100	104	103	101	100	99.5	92.7	98.3	100	86.9	90.8	93.6
2	涕灭威砷	101	108	105	103	102	100	94.9	96.3	98.0	90.2	89.2	90.7
3	灭多威	95.5	93.6	95.7	92.8	86.9	76.5	65.9	56.4	50.0	32.0	13.0	7.7
4	3-羟基克百威	101	101	102	101	100	101	105	98.3	104	103	103	100
5	涕灭威	98.8	101	102	100	99.4	99.5	102	98.4	100	98.5	98.1	99.3
6	残杀威	100	101	102	101	100	100	103	99.7	101	99.0	98.9	99.3
7	呋喃丹（克百威）	100	100	102	99.4	99.2	98.6	103	99.2	99.4	97.8	98.0	97.6
8	甲萘威	100	101	102	101	101	99.5	101	97.7	100	99.3	99.3	98.6
9	异丙威	99.0	101	99.9	99.6	99.0	98.1	102	98.0	97.0	98.1	96.4	96.3
10	仲丁威	100	103	103	102	101	100	105	99.2	104	100	101	97.9
11	灭虫威（甲硫威）	100	102	102	100	98.8	98.3	102	93.0	94.5	94.5	99.3	94.3

表 15 pH 7 时 11 种氨基甲酸酯类农药水溶液保存实验结果（4℃以下避光冷藏）

序号	名称	回收率（%）											
		8 h	1 d	2 d	3 d	4 d	5 d	6 d	7 d	8 d	9 d	10 d	15 d
1	涕灭威亚砷	100	104	105	103	104	100.2	99.2	99.2	100	94.1	86.9	91.2
2	涕灭威砷	102	107	107	104	106	101	99.4	99.6	98.6	90.7	89.3	89.3
3	灭多威	99.6	95.8	94.8	93.7	87.7	76.5	67.2	57.7	50.0	32.3	9.03	8.02
4	3-羟基克百威	100	102	101	102	100	99.3	104	113	102	104	103	96.6
5	涕灭威	100	102	102	101	101	99.5	103	99.3	100	99.5	98.0	97.7
6	残杀威	100	102	101	101	100	99.4	104	101	100	98.9	98.2	99.0
7	呋喃丹（克百威）	100	104	101	100	100	98.9	104	101	99.9	97.3	97.8	96.7
8	甲萘威	100	103	102	102	101	100	102	99.5	99.2	99.5	98.7	97.9
9	异丙威	101	103	99.9	98.7	98.7	98.1	102	98.2	98.4	97.8	96.7	97.3
10	仲丁威	100	102	102	102	101	100	105	99.7	102	101	100	98.3
11	灭虫威（甲硫威）	100	102	100	99.5	99.8	99.8	104	92.6	98.7	98.5	95.0	95.5

5.4.2.2 实际水样保存实验

对地表水（城北水厂）、地下水（小河口井）、生活污水（城东污水处理厂）、工业废水（某仲丁威生产企业）和海水（连云港近海）实际样品加标，调节上述实际水样 pH 在 5~7 之间，于 4℃ 以下避光冷藏保存，每隔一段时间测定一次，计算回收率，考察样品保存期限，加标浓度如下：地下水和海水加标（低浓度）10 µg/L，略高于《地下水环境质量标准》（GB 14848-2017）克百威的Ⅲ类限值；地表水和生活污水加标（中浓度）50 µg/L，加标浓度与《地表水环境质量标准》（GB 3838-2002）甲萘威限值 50 µg/L 一致；工业废水加标（高浓度）100 µg/L，加标浓度参考《氨基甲酸酯类农药企业污染物排放标准》（征求意见稿）（生产车间或设施废水排放口）中毒性较大的克百威间接排放限值 100 µg/L，各类样品的回收率测定值见表 16~表 20。

地下水和海水变化趋势接近，样品保存变化趋势图见图 5、图 6，地表水、生活污水和工业废水样品保存变化趋势见图 7~图 9。在 5 种水质中，灭多威 3 天内回收率在 85.1%~103%之间，灭多威在地下水和海水中保存至第 4 天的回收率明显降低，分别为 75.7%、74.3%，之后回收率呈快速下降趋势。5 种水质中，其余 10 种氨基甲酸酯类农药 7 天内回收率在 78.9%~109%之间，第 8 天起，部分化合物回收率开始下降，其中地下水和海水中的 3-羟基克百威、甲萘威、灭虫威等化合物回收率降幅较大，第 8 天回收率已降至 70.1%~72.0%，并呈持续下降趋势。

整体而言，灭多威在 3 天内，其余 10 种氨基甲酸酯类农药 7 天内相对稳定，因此本标准规定样品采集后，调节 pH 至 5~7，4℃ 以下冷藏、避光保存，直接进样法灭多威 3 天内完成分析，其他组分 7 天内完成分析；固相萃取法灭多威 3 天内完成萃取，其他组分 7 天内完成萃取。本标准与 HJ 827-2017 相比，样品保存期一致，样品保存的 pH 略有差异：本标准规定水样采集后调节 pH 至 5~7，是 pH 2、3、4、5、6、7 条件下的样品保存实验结果，HJ 827-2017 规定样品采集后调节为中性，根据该标准征求意见稿编制说明，是 pH 酸性（pH 4）、中性和碱性 3 种条件下的样品保存实验结果，未提及 pH 5、pH 6 条件下的实验结果。实际工作中，调节水样 pH 至 5~7 操作较方便，因此本标准规定样品采集后，调节 pH 至 5~7。

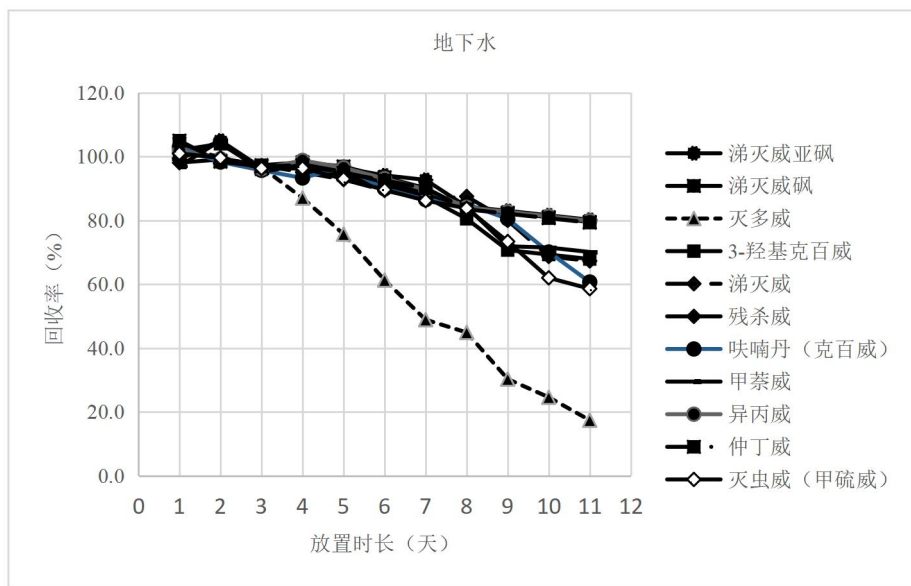


图 5 地下水保存实验结果

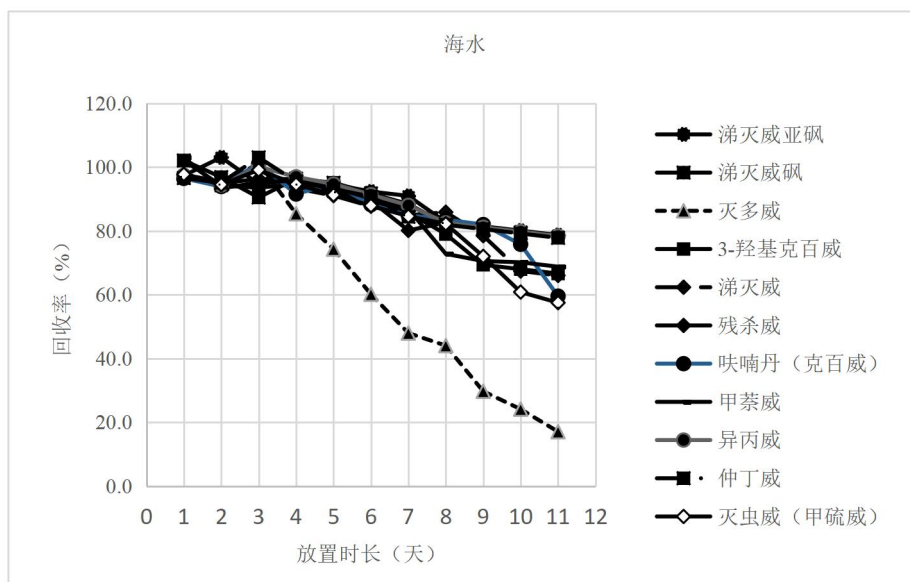


图 6 海水保存实验结果

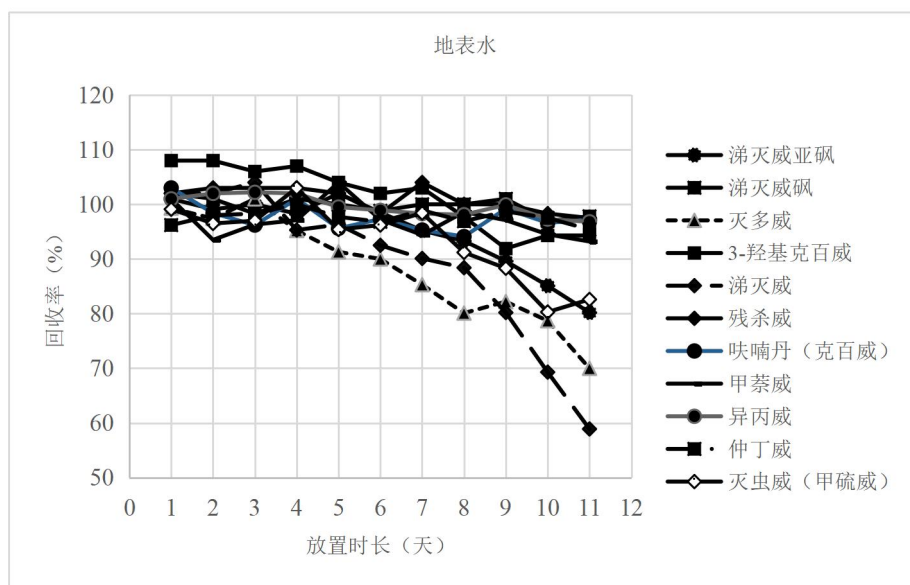


图 7 地表水保存实验结果

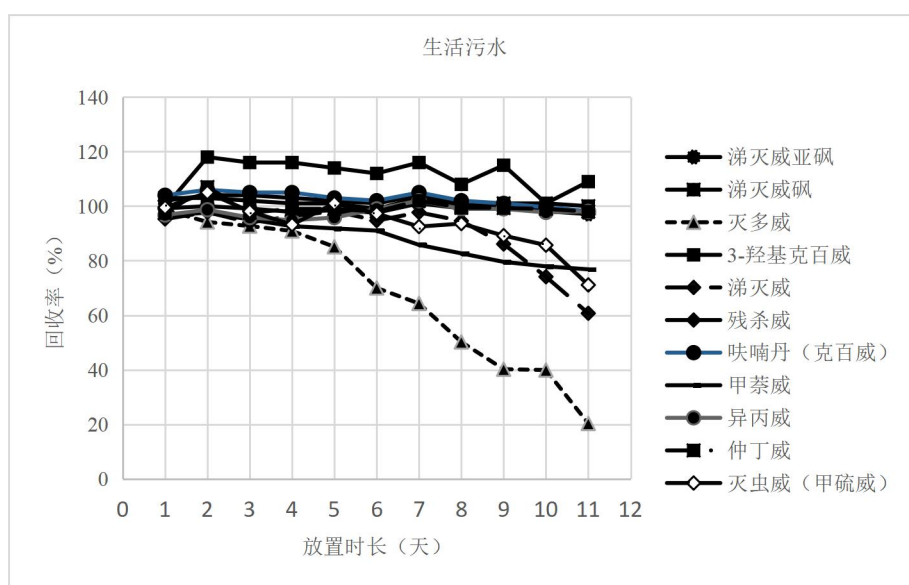


图 8 生活污水保存实验结果

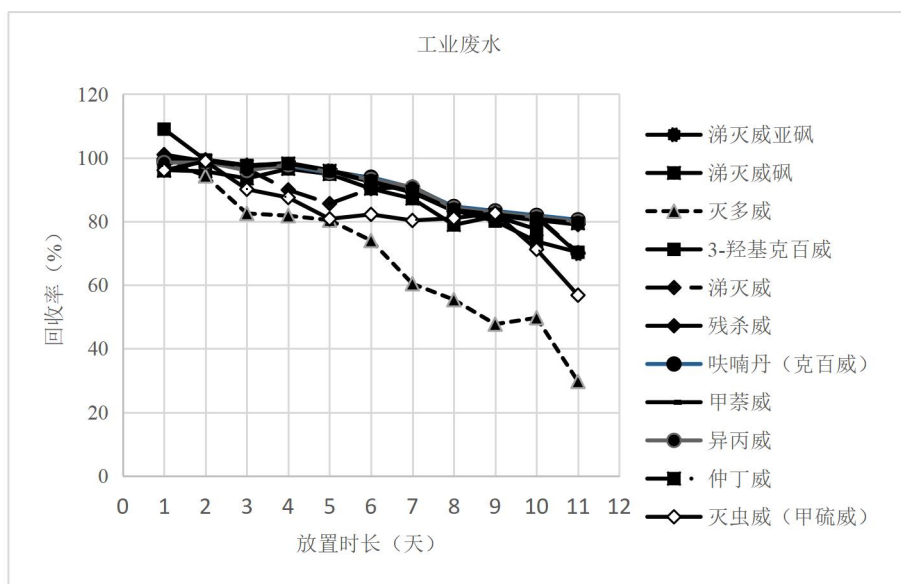


图 9 工业废水保存实验结果

表 16 地表水（城北水厂）保存实验结果

序号	名称	回收率（%）										
		8 h	1 d	2 d	3 d	4 d	5 d	6 d	7 d	8 d	9 d	10 d
1	涕灭威亚砷	101	99.1	100	98.3	102	98.5	95.2	93.3	89.6	85.1	80.2
2	涕灭威砷	102	101	98.3	101	100	98.8	100	100	101	97.0	97.8
3	灭多威	99.3	97.4	101	95.2	91.3	90.0	85.3	80.1	82.2	78.7	70.0
4	3-羟基克百威	108	108	106	107	104	102	103	97.7	91.9	94.3	94.4
5	涕灭威	102	102	104	95.3	96.3	92.5	90.1	88.4	80.2	69.3	58.9
6	残杀威	102	103	103	103	102	98.3	104	100	100	98.3	97.5
7	呋喃丹（克百威）	103	98.4	96.2	101	95.6	97.3	95.3	94.1	99.2	96.6	97.2
8	甲萘威	101	93.5	96.3	97.1	104	97.2	94.4	98.6	97.1	94.5	93.2
9	异丙威	101	102	102	102	99.5	98.9	98.3	98.1	99.9	97.3	96.8
10	仲丁威	96.2	98	98.3	100	97.7	96.8	98.9	96.9	98.7	97.5	95.4
11	灭虫威（甲硫威）	99.1	96.5	97	103	95.4	96.2	98.4	91.2	88.3	80.3	78.6

表 17 地下水（小河口井）保存实验结果

序号	名称	回收率（%）										
		8 h	1 d	2 d	3 d	4 d	5 d	6 d	7 d	8 d	9 d	10 d
1	涕灭威亚砷	99.2	105	96.5	97.8	96.4	94.1	92.7	84.3	83.0	81.6	80.0
2	涕灭威砷	104	98.7	97.3	98.2	96.9	93.5	90.1	83.7	82.4	81.0	79.5
3	灭多威	103	99.8	96.7	87.0	75.7	61.3	48.9	44.9	30.2	24.6	17.4
4	3-羟基克百威	102	104	96.0	96.5	94.2	90.8	87.4	82.0	70.7	69.3	67.9
5	涕灭威	101	99.5	97.2	95.1	92.8	89.4	86.5	87.5	80.1	68.7	67.3
6	残杀威	98.1	99.1	96.8	97.9	94.6	91.2	87.8	84.2	82.8	81.4	80.0
7	呋喃丹（克百威）	103	98.3	95.7	93.3	96.7	89.9	86.5	73.9	72.5	71.1	69.7
8	甲萘威	97.0	105	95.1	97.6	95.3	91.9	88.5	84.3	72.9	71.5	70.1
9	异丙威	102	99.3	96.2	98.8	96.5	93.1	89.7	84.1	82.7	81.3	79.9
10	仲丁威	105	98.4	96.9	97.3	94.9	92.5	90.1	83.5	82.1	80.7	79.3
11	灭虫威（甲硫威）	101	99.6	96.3	96.4	93.0	89.6	86.2	83.8	73.4	62.0	58.6

表 18 生活污水（城东污水处理厂）保存实验结果

序号	名称	回收率（%）										
		8 h	1 d	2 d	3 d	4 d	5 d	6 d	7 d	8 d	9 d	10 d
1	涕灭威亚砷	99.2	100	99.1	97.9	98.5	97.6	101	99.2	99.9	98.1	97.1
2	涕灭威砷	103	103	102	101	101	99.1	103	100	101	101	100
3	灭多威	98.6	94.2	92.7	90.9	85.1	70.9	64.3	50.2	40.2	39.9	20.3
4	3-羟基克百威	99.7	118	116	116	114	112	116	108	115	101	109
5	涕灭威	95.3	97.8	94	96.3	98.2	94.7	97.7	94.6	86.1	74.1	60.7
6	残杀威	102	104	104	103	102	101	104	101	100	99.2	97.7
7	呋喃丹（克百威）	104	106	105	105	103	102	105	102	101	99.6	98.2
8	甲萘威	96.8	97.6	95.1	92.7	91.8	91.0	85.8	82.7	79.6	77.9	76.8
9	异丙威	96.8	98.7	95.8	94.8	95.8	99.0	102	99.4	99.0	97.7	98.1
10	仲丁威	97.5	107	97.6	99.0	95.5	98.3	102	99.4	99.3	99.1	98.3
11	灭虫威（甲硫威）	99.5	105	98.1	93.2	101	97.3	92.5	93.6	89.2	85.7	71.1

表 19 工业废水（某仲丁威生产企业）保存实验结果

序号	名称	回收率（%）										
		8 h	1 d	2 d	3 d	4 d	5 d	6 d	7 d	8 d	9 d	10 d
1	涕灭威亚砷	98.7	98.5	96.8	97.2	95.9	93.6	90.4	84.1	82.7	81.3	69.9
2	涕灭威砷	96.1	95.7	93.5	96.5	94.9	90.3	87.2	78.9	81.6	77.5	80.3
3	灭多威	99.2	94.3	82.5	81.8	80.4	74.0	60.4	55.4	47.7	49.7	29.7
4	3-羟基克百威	109	99.3	97.6	98.1	95.8	92.5	89.2	83.5	80.1	73.7	70.3
5	涕灭威	101	98.9	96.5	89.9	85.6	90.3	90.9	84.4	83.0	81.6	70.2
6	残杀威	99.7	99.4	97.7	98.0	95.7	92.4	89.1	83.2	81.8	80.4	79.0
7	呋喃丹（克百威）	99.0	98.6	96.9	97.5	95.2	93.9	90.6	84.7	83.3	81.9	80.5
8	甲萘威	99.8	99.2	97.5	98.4	96.1	92.8	89.6	83.9	82.5	81.1	79.7
9	异丙威	98.5	98.7	96.0	97.8	95.5	93.2	90.8	84.2	82.8	81.4	80.0
10	仲丁威	95.9	99.0	97.3	98.2	95.9	92.6	89.3	83.6	82.2	80.8	79.4
11	灭虫威（甲硫威）	96.1	98.9	90.1	87.5	80.8	82.2	80.3	81.0	82.6	71.2	56.8

表 20 海水（连云港近海）保存实验结果

序号	名称	回收率（%）										
		8 h	1 d	2 d	3 d	4 d	5 d	6 d	7 d	8 d	9 d	10 d
1	涕灭威亚砷	97.3	103	94.7	95.9	94.6	92.3	90.9	82.7	81.4	80.0	78.7
2	涕灭威砷	102	96.8	90.5	96.3	95.1	91.7	88.4	82.1	80.8	79.5	78.0
3	灭多威	97.9	94.9	101	85.3	74.3	60.1	48.0	44.0	29.7	24.1	17.1
4	3-羟基克百威	102	94.2	93.5	94.7	92.4	89.1	85.7	79.0	69.4	68.0	66.6
5	涕灭威	97.6	95.4	99.1	93.3	91.0	87.7	84.9	85.8	78.5	67.4	66.0
6	残杀威	97.2	95.0	96.2	96.0	92.8	89.5	80.1	82.6	81.2	79.9	78.5
7	呋喃丹（克百威）	96.4	93.9	101	91.5	94.9	88.2	84.9	83.5	82.0	75.8	59.5
8	甲萘威	103	93.3	95.2	95.7	93.5	90.2	86.8	82.8	70.5	70.1	68.8
9	异丙威	97.4	94.4	100	96.9	94.7	91.3	88.0	82.5	81.1	79.8	78.4
10	仲丁威	96.5	95.1	103	95.5	93.1	90.7	84.4	81.9	80.5	79.2	77.8
11	灭虫威（甲硫威）	97.7	94.5	99.1	94.6	91.2	87.9	84.6	82.2	72.0	60.8	57.5

5.4.2.2.2 固相萃取法萃取液保存

固相萃取法前处理后的洗脱液浓缩至 1 mL，4 ℃ 以下冷藏避光保存，每隔一段时间测定一次，记录峰面积，考察萃取液的保存期限，各时段的峰面积见表 21～表 25。萃取液中，涕灭威亚砷、涕灭威砷、涕灭威、灭多威、甲萘威、灭虫威 6 种化合物在 41 天内回收率在 80%以上，其余化合物回收率在 45 天内回收率均在 80%以上。

固相萃取法萃取液保存：已发布的水质氨基甲酸酯类农药标准 HJ 827-2017，未规定固相萃取法萃取液的保存期；HJ 851-2017 为直接进样法，不涉及萃取液的保存；编制组实验结果为萃取液中 11 种氨基甲酸酯类农药 41 天内回收率在 80.1%~100%之间，考虑到实际样品萃取液放置时间过长可能会发生变化，30 天能满足一般监测任务时效性，因此本标准规定固相萃取法的萃取液，于 4 ℃ 以下避光冷藏保存，30 天内完成分析。

综上，本标准最终确定的样品采集和保存条件为：按照 HJ 91.1、HJ 91.2、HJ 164 和 HJ 442.3 的相关规定采集样品。样品充满 1L 采样瓶，用硫酸水溶液（体积比 1:1）或 0.1 mol/L 氢氧化钠溶液调节 pH 至 5~7，4 ℃ 以下冷藏避光保存，可在现场用滤膜过滤，也可带回实验室过滤。直接进样法灭多威 3 天内完成分析，其他组分 7 天内完成分析；固相萃取法灭多威 3 天内完成萃取，其他组分 7 天内完成萃取，萃取液如不能立刻分析，于 4 ℃ 以下避光冷藏保存，30 天内完成分析。

表 21 地表水萃取液保存实验结果

序号	名称	回收率（%）							
		0 d	1 d	2 d	5 d	6 d	41 d	45 d	51 d
1	涕灭威亚砷	100	95.8	92.7	102	99.2	100	84.0	86.2
2	涕灭威砷	100	97.4	87.8	102	106	97.9	79.5	73.0
3	灭多威	100	106	102	107	114	108	93.5	80.5
4	3-羟基克百威	100	104	99.5	101	99.6	108	91.1	88.4
5	涕灭威	100	104	107	108	108	107	90.0	90.1
6	残杀威	100	99.7	98.2	104	103	105	89.4	79.6
7	呋喃丹（克百威）	100	101	99.8	105	105	108	90.7	80.0
8	甲萘威	100	100	96.4	101	97.3	89.1	80.5	80.3
9	异丙威	100	102	102	109	109	110	92.1	79.1
10	仲丁威	100	104	104	103	102	102	94.3	96.5
11	灭虫威（甲硫威）	100	100	96.5	102	100	109	90.1	90.3

表 22 地下水萃取液保存实验结果

序号	名称	回收率 (%)							
		0 d	1 d	2 d	5 d	6 d	41 d	45 d	51 d
1	涕灭威亚砷	100	97.6	94.6	93.9	92.1	94.0	89.5	67.3
2	涕灭威砷	100	94.1	95.3	97.2	91.4	85.2	77.0	57.7
3	灭多威	100	95.9	95.9	100	98.6	98.0	96.6	85.1
4	3-羟基克百威	100	98.5	92.6	95.4	92.2	87.2	81.5	74.5
5	涕灭威	100	102	102	107	108	106	90.5	76.7
6	残杀威	100	100	98.1	104	103	106	88.7	78.1
7	呋喃丹（克百威）	100	103	101	106	105	109	91.0	79.7
8	甲萘威	100	96.3	88.4	91.5	86.5	82.6	65.7	61.1
9	异丙威	100	105	104	100	101	101	94.2	82.2
10	仲丁威	100	103	103	95.8	100	100	94.6	83.2
11	灭虫威（甲硫威）	100	96.6	94.4	94.2	92.8	94.6	76.3	72.5

表 23 生活污水萃取液保存实验结果

序号	名称	回收率 (%)							
		0 d	1 d	2 d	5 d	6 d	41 d	45 d	51 d
1	涕灭威亚砷	100	92.7	92.7	100	95.4	98.2	83.5	75.2
2	涕灭威砷	100	91.3	90.2	102	93.5	96.1	80.0	59.2
3	灭多威	100	95.8	97.0	96.4	97.6	96.4	94.0	86.3
4	3-羟基克百威	100	103	95.5	97.8	95.9	90.9	90.7	87.8
5	涕灭威	100	103	102	105	106	105	90.2	78.9
6	残杀威	100	100	98.9	104	102	101	90.6	81.3
7	呋喃丹（克百威）	100	98.4	97.0	102	100	106	90.1	79.4
8	甲萘威	100	102	96.8	91.1	93.5	88.7	87.1	79.8
9	异丙威	100	100	99.1	106	106	107	90.7	81.5
10	仲丁威	100	102	102	106	109	109	91.8	83.3
11	灭虫威（甲硫威）	100	97.2	90.6	95.3	93.2	107	89.0	81.5

表 24 工业废水萃取液保存实验结果

序号	名称	回收率 (%)							
		0 d	1 d	2 d	5 d	6 d	41 d	45 d	51 d
1	涕灭威亚砷	100	101	100.0	102	102	103	94.6	89.0
2	涕灭威砷	100	99.3	95.6	97.0	94.3	111	93.2	84.1
3	灭多威	100	105	104	105	101	85.1	76.7	73.6
4	3-羟基克百威	100	94.9	90.4	95.2	90.2	88.2	83.6	86.8
5	涕灭威	100	100	105	106	104	84.6	78.5	77.7
6	残杀威	100	99.1	100.3	103	100	106	91.0	87.5
7	呋喃丹 (克百威)	100	98.5	97.9	101	97.9	98.2	90.2	86.0
8	甲萘威	100	92.3	93.3	83.7	83.7	85.6	85.6	85.8
9	异丙威	100	100	98.2	97.1	97.1	92.5	91.7	86.0
10	仲丁威	100	100	92.0	93.4	94.8	91.7	92.0	87.9
11	灭虫威 (甲硫威)	100	101	100.0	102	102	107	94.6	89.0

表 25 海水萃取液保存实验结果

序号	名称	回收率 (%)							
		0 d	1 d	2 d	5 d	6 d	41 d	45 d	51 d
1	涕灭威亚砷	100	105	104	101	96.1	96.0	99.5	99.8
2	涕灭威砷	100	101	98.5	94.8	100	110	100	95.5
3	灭多威	100	95.0	94.6	99.3	96.0	97.3	95.3	98.0
4	3-羟基克百威	100	102	88.6	89.7	89.9	84.0	75.5	69.8
5	涕灭威	100	103	102	97.5	97.5	96.6	90.8	92.4
6	残杀威	100	100	98.3	103	100	106	90.3	93.7
7	呋喃丹 (克百威)	100	97.8	96.0	101	97.4	106	89.0	92.3
8	甲萘威	100	101	92.0	91.8	92.5	81.9	83.5	75.5
9	异丙威	100	101	98.9	107	105	107	90.9	93.4
10	仲丁威	100	98.9	103	107	106	109	92.8	97.6
11	灭虫威 (甲硫威)	100	98.2	94.6	102	92.5	80.1	69.6	60.3

5.5 液相色谱参数

5.5.1 检测波长

本标准方法的原理是氨基甲酸酯类农药用高效液相色谱分离后,在碱性条件下水解生成甲胺,与衍生化试剂邻苯二甲醛(OPA)反应,生成具有荧光的物质,用荧光检测器检测,根据保留时间定性,外标法定量。方法的衍生化和检测原理与《固体废物 氨基甲酸酯类农药的测定 柱后衍生-高效液相色谱法》(HJ 1025-2019)一致,本标准液相色谱参数中的检测波长参考了 HJ 1025,即激发波长: 330 nm,定量发射波长 460 nm,定性发射波长 435 nm,其余参数为优化试验后的结果。

5.5.2 色谱柱及流动相的选择

5.5.2.1 色谱柱类型

5.5.2.1.1 C₁₈ 色谱柱

使用 C₁₈ 色谱柱 (4.6 mm×150mm, 5μm), 以甲醇/水为流动相, 11 种氨基甲酸酯类农药可以得到基线分离, 色谱图见图 10。不同厂商的色谱柱分离效果可能存在差异, 编制组和 6 家验证单位使用了包括 3 家进口 (安捷伦、Waters、岛津) 1 家国产 (华谱科仪) 共计 4 个品牌的 C₁₈ 色谱柱, 均封端, 11 种氨基甲酸酯类农药均可以得到基线分离, 因此本标准推荐封端 C₁₈ 色谱柱。

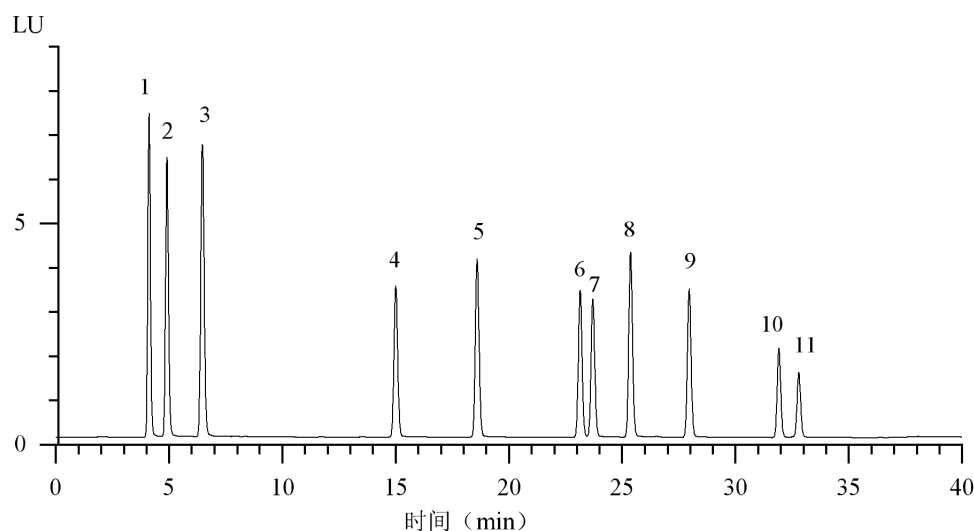


图 10 柱 2 分离 11 种氨基甲酸酯色谱图 (C₁₈ 柱, 流动相: 甲醇/水) ($\rho=200 \mu\text{g/L}$)

1——涕灭威亚砷; 2——涕灭威砷; 3——灭多威; 4——3-羟基克百威; 5——涕灭威; 6——残杀威; 7——克百威; 8——甲萘威; 9——异丙威; 10——仲丁威; 11——灭虫威。

5.5.2.1.2 C₈ 色谱柱

使用柱 3: C₈ 柱 (Rocksil Carbamate Column 4.6mm×250mm, 5 μm), 以甲醇/水为流动相, 11 种氨基甲酸酯类农药可以得到基线分离, 色谱图见图 11。编制组和验证单位共使用 2 个品牌的 C₈ 色谱柱 (岛津、PICKERING), 均封端, 11 种氨基甲酸酯类农药均可以得到基线分离, 因此本标准推荐封端 C₈ 色谱柱。

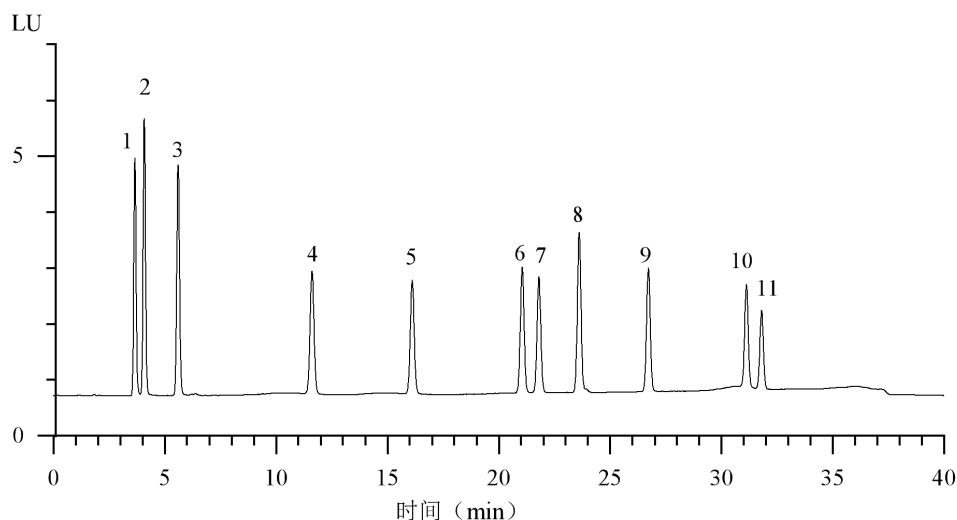


图 11 柱 3 分离 11 种氨基甲酸酯色谱图 (C₈ 柱, 流动相: 甲醇/水) ($\rho=200 \mu\text{g/L}$)

1——涕灭威亚砷; 2——涕灭威砷; 3——灭多威; 4——3-羟基克百威; 5——涕灭威; 6——残杀威; 7——克百威; 8——甲萘威; 9——异丙威; 10——仲丁威; 11——灭虫威。

C₁₈ 柱和 C₈ 柱均可实现 11 种氨基甲酸酯类农药的基线分离, 本标准推荐 C₈ 或 C₁₈ 色谱柱, 或其他可实现等效分离的色谱柱。C₁₈ 色谱柱: 150 mm (柱长) × 4.6 mm (内径) × 5.0 μm (填料粒径), 封端; C₈ 色谱柱: 250 mm (柱长) × 4.6 mm (内径) × 5.0 μm (填料粒径)。梯度洗脱参考程序见表 28 和表 29。

5.5.2.2 流动相类型

使用 C₈ 色谱柱, 以乙腈/水为流动相, 仲丁威与灭虫威无法分离, 色谱图见图 12; 以甲醇/水为流动相, 11 种氨基甲酸酯类农药在 C₁₈ 色谱柱和 C₈ 色谱柱上均可以得到基线分离, 色谱图见图 10 和图 11。

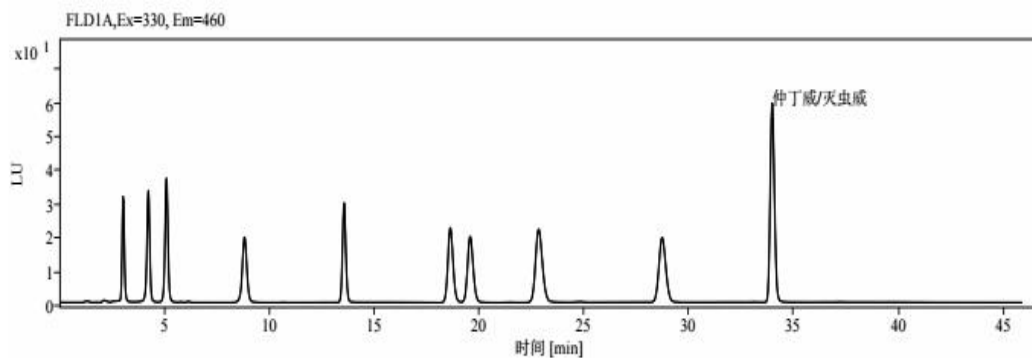


图 12 C₈ (4.6 mm×250 mm, 5.0 μm) 柱分离 11 种氨基甲酸酯色谱图 (流动相: 乙腈/水)
(ρ=200 μg/L)

5.5.2.3 梯度洗脱程序

C₁₈ 色谱柱分离的梯度洗脱程序见表 26, C₈ 色谱柱分离的梯度洗脱程序见表 27。2 种洗脱程序下, 11 种氨基甲酸酯类农药均可得到基线分离, 色谱图见图 10 和图 11。

表 26 C₁₈ 色谱柱分离氨基甲酸酯类梯度洗脱程序

时间 (min)	流动相 A (水) 比例 (%)	流动相 B (甲醇) 比例 (%)	流速 (mL/min)
0	85	15	1.2
6	85	15	1.2
31	40	60	1.2
35	40	60	1.2
36	85	15	1.2
40	85	15	1.2

表 27 C₈ 色谱柱分离氨基甲酸酯类梯度洗脱程序

时间 (min)	流动相 A (水) 比例 (%)	流动相 B (甲醇) 比例 (%)	流速 (mL/min)
0	75	25	1.8
6	75	25	1.8
30	40	60	1.8
35	40	60	1.8
36	75	25	1.8
40	75	25	1.8

5.5.3 柱温

柱温升高，保留时间缩短，有利于提高分析效率，在满足分离度情况下，可适当提高色谱柱温，40℃时 11 种氨基甲酸酯农药分离良好，色谱柱温过高，对色谱柱寿命有一定影响，因此本标准柱温推荐温度 40℃。

5.5.4 浓缩条件

在初期试验时，部分目标化合物回收率低于 60%，推测可能原因之一是萃取液在浓缩过程中有损失。编制组在 8 mL 甲醇中加入 0.10 µg 目标化合物，用氮吹浓缩仪于 40℃浓缩定容至 1 mL，比较了萃取液的 3 种浓缩操作方式：（1）萃取液先浓缩至近干，用初始流动相 25%甲醇水溶液定容；（2）萃取液先浓缩至约 0.9 mL，再用纯水定容；（3）浓缩液中先加 0.5 mL 纯水，再浓缩至略小于 1 mL，甲醇定容。3 种操作分别平行测定 3 次，比较氮吹后的回收率，结果见表 28。前 2 种浓缩方式，部分目标化合物回收率偏低，其中：方式 1 浓缩至近干后定容，涕灭威、仲丁威、灭虫威和异丙威平均回收率在 43.0%~59.6%之间；方式 2 浓缩至约 0.9 mL 后纯水定容，涕灭威、残杀威、异丙威和仲丁威平均回收率在 64.4%~67.5%之间；先加 0.5 mL 纯水再浓缩至略小于 1 mL 后甲醇定容，目标化合物平均回收率 98.6%~111%之间，3 次测定相对标准偏差在 5%以内。实验结果显示：先加水再浓缩有利于减少浓缩过程的损失，提升方法精密度。因此，本标准规定提取液先加 0.5 mL 纯水再浓缩至略小于 1 mL 后，甲醇定容，此时液相色谱进样溶液中甲醇与水的比例约为 1:1。

表 28 不同浓缩操作方式的回收率

序号	化合物	浓缩至近干初始流动相 25%甲醇-水溶液定容					不加水浓缩至约 1 mL 后纯水定容					先加纯水 0.5 mL 再浓缩至略小于 1 mL，甲醇定容				
		回收率 (%)			平均回收率 (%)	相对标准偏差 (%)	回收率 (%)			平均回收率 (%)	相对标准偏差 (%)	回收率 (%)			平均回收率 (%)	相对标准偏差 (%)
		1	2	3			1	2	3			1	2	3		
1	涕灭威亚砷	87.7	87.4	78.9	84.7	5.9	95.8	86.1	91.2	91.0	5.3	105	112	107	108	3.3
2	涕灭威砷	78.8	79.9	75.8	78.2	2.7	86.9	85.1	89.6	87.2	2.6	109	115	110	111	2.9
3	灭多威	68.7	65.4	70.4	68.2	3.7	75.3	77.9	81.4	78.2	3.9	101	105	103	103	1.9
4	3-羟基克百威	76.7	76.5	77.9	77.0	1.0	80.0	87.4	86.0	84.5	4.7	99.8	107	105	104	3.6
5	涕灭威	52.8	45.9	57.8	52.2	11.5	65.2	63.2	70.8	66.4	5.9	101	103	98.0	101	2.5
6	残杀威	63.6	53.3	65.9	60.9	11.0	65.3	66.7	72.2	68.1	5.4	98.6	107	101	102	4.2
7	克百威（呋喃丹）	67.6	60.4	61.3	63.1	6.2	73.9	77.8	78.8	76.8	3.4	105	110	103	106	3.4
8	甲萘威（西维因）	66.5	57.5	64.2	62.7	7.5	73.8	79.8	74.1	75.9	4.5	99.9	104	100	101	2.3
9	异丙威	54.3	65.0	59.5	59.6	9.0	70.8	65.0	66.6	67.5	4.4	101	106	100	102	3.1
10	仲丁威	56.1	37.6	47.9	47.2	19.6	61.7	63.2	68.3	64.4	5.4	97.9	107	98.8	101	5.0
11	灭虫威（甲硫威）	50.3	35.6	43.2	43.0	17.1	80.9	76.2	75.5	77.5	3.8	98.7	101	96.0	98.6	2.5

5.5.5 进样溶剂效应、配制标准曲线的溶剂

液相分离初始流动相中水相占比 75%，萃取液定容后的溶剂为甲醇/水约为 1:1。绘制校准曲线时，如果目标物溶解在纯甲醇中，进入液相色谱，可能因溶剂效应导致色谱峰变形，影响定量分析。编制组以纯甲醇配制 500 $\mu\text{g/L}$ 11 种氨基甲酸酯类农药溶液，比较进样体积 10 μL 、15 μL 和 20 μL 的色谱峰，10 μL 进样体积的色谱图见图 13，15 μL 和 20 μL 进样体积的色谱图见图 14。进样体积 10 μL 时峰形较对称，进样体积 15 μL 和 20 μL 时的峰形明显展宽，表明用纯甲醇做溶剂，进样体积超过 15 μL 即存在溶剂效应。用与初始流动相比比例接近的溶剂溶解目标物，可以降低溶剂效应，由于萃取仪浓缩后的溶液中，甲醇/水约为 1:1，编制组以此为参考，用甲醇水溶液 1+1 配制 500 $\mu\text{g/L}$ 氨基甲酸酯标准溶液，进样量 50 μL ，色谱图见图 15，11 种氨基甲酸酯可基线分离，峰形对称。因此，本标准规定用甲醇水溶液 1+1 配制固相萃取法的校准曲线系列。

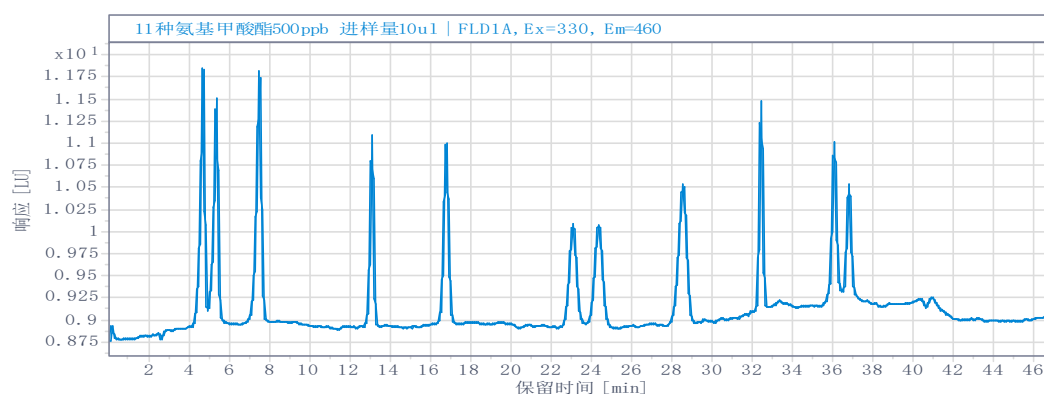


图 13 甲醇中 500 $\mu\text{g/L}$ 氨基甲酸酯标准溶液进样 10 μL 色谱图

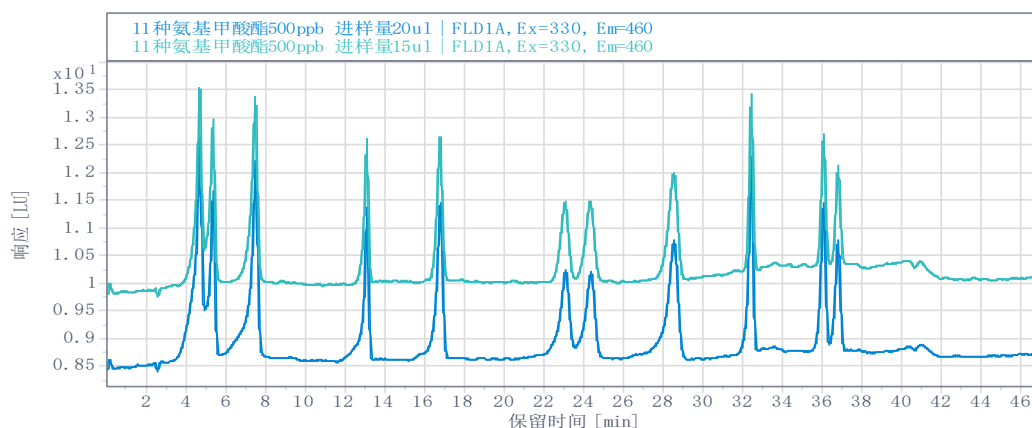


图 14 甲醇中 500 $\mu\text{g/L}$ 氨基甲酸酯标准溶液进样 15 μL 和 20 μL 色谱图

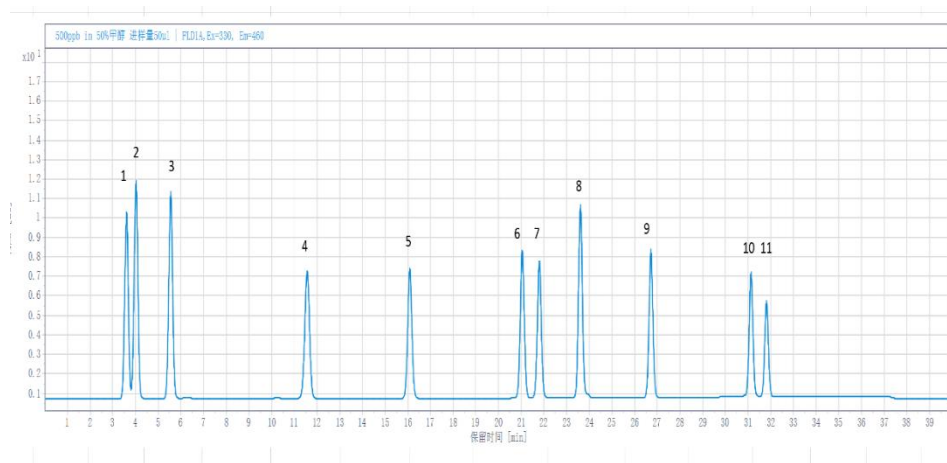


图 15 50%甲醇水溶液中 500 000%氨基甲酸酯标准溶液进样 50 μl 色谱图

5.6 柱后衍生条件

5.6.1 衍生参数

氨基甲酸酯柱后邻苯二甲醛（OPA）衍生原理为：在碱性和高温条件下，氨基甲酸酯水解成甲胺，生成的甲胺与邻苯二甲醛和 2-巯基乙醇（或 2-二甲氨基乙硫醇盐酸盐）在碱性条件下反应，生成具有强荧光的物质 1-（2-羟乙基）-巯基-2-甲基异吲唑，用荧光检测器测定，柱后衍生反应可由商品化的柱后衍生系统自动化完成。影响衍生的因素主要包括水解液组成、水解液流速、水解温度、衍生化试剂流速、衍生化温度等。

本标准衍生反应原理与《固体废物 氨基甲酸酯类农药的测定 柱后衍生-高效液相色谱法》（HJ 1025-2019）一致（以下简称 HJ 1025），水解液和衍生化试剂的浓度及配制方式参考 HJ 1025，具体配制步骤见 5.2 试剂与材料相关内容，编制组对其余衍生化参数进行了优化。

5.6.1.1 水解反应器温度

氨基甲酸酯类农药在氢氧化钠碱性溶液中水解生成甲胺后被测定，编制组和 6 家验证单位衍生仪水解反应器均具备加热功能，能达到的水解最高温度均为 150℃，配制浓度 200 μg/L 的氨基甲酸酯类农药混合标准溶液，设置衍生化温度 25℃，衍生化试剂流速 0.3 mL/min，比较了水解反应器温度 25℃、60℃、80℃、100℃、120℃、140℃时的峰面积，结果见表 29。结果显示：随着水解温度升高，目标化合物的峰面积增加，到 100℃后，增幅变小，140℃与 100℃的峰面积相比，增幅在 0.9%~17.8%之间，六家验证单位衍生仪验证时水解温度均设为 100℃，固相萃取法的检出限均为 0.01 μg/L，测定下限 0.04 μg/L，检出限低于环境质量标准中最小值的 1/4，检出限满足管理要求，温度再升高，对仪器的耐压和耐腐蚀性要求增加，也容易加速密封元件的老化，因此本标准推荐水解温度 100℃。

表 29 不同水解温度时的峰面积

序号	化合物名称	不同水解峰面积						140 ℃与 100 ℃相 比的增幅
		25 ℃	60 ℃	80 ℃	100 ℃	120 ℃	140 ℃	
1	涕灭威亚砷	5.10	42.96	63.72	64.09	64.06	64.68	0.9%
2	涕灭威砷	9.57	43.11	60.29	61.40	61.74	62.79	2.3%
3	灭多威	0.71	20.83	74.99	85.08	86.71	88.64	4.2%
4	3-羟基克百威	11.54	35.65	46.19	48.07	49.97	53.57	11.5%
5	涕灭威	0.18	12.04	51.74	64.89	69.86	72.35	11.5%
6	残杀威	2.91	32.10	43.30	46.21	49.40	51.45	11.3%
7	克百威	4.76	32.01	42.53	45.57	50.55	51.50	13.0%
8	甲萘威	23.28	50.06	58.70	60.92	66.02	65.41	7.4%
9	异丙威	0.40	22.19	45.58	51.39	56.62	60.24	17.2%
10	仲丁威	0.53	15.27	37.73	43.52	47.87	51.26	17.8%
11	灭虫威	7.04	25.31	31.84	34.12	37.89	39.73	16.4%

5.6.1.2 衍生反应器温度

衍生化反应是在水解反应后，在衍生反应器中进行，水解温度 100 ℃，从水解反应器流出的反应液温度高于室温，编制组所用的衍生仪具备衍生反应器温度控制功能，衍生反应器温度可降至 5 ℃~25 ℃之间可调，6 家方法验证单位有 3 家衍生反应器具备控温功能，另外 3 家衍生反应器不具备控温功能。编制组配制浓度 200 μg/L 的氨基甲酸酯类农药混合标准溶液，设置衍生化试剂流速 0.3 mL/min、水解温度 100 ℃，比较了衍生反应器温度 5 ℃、10 ℃、20 ℃、25 ℃（实验室室温）时的峰面积，结果见表 30，结果显示：5 ℃时峰面积最小，随着衍生温度增加，峰面积略有增加，最高温度 25 ℃与最低温度 5 ℃峰面积相比，增幅在 5.9%~11.0%之间。方法验证时，6 家验证单位衍生化反应器均在实验室室温下运行，固相萃取法的检出限均为 0.01 μg/L，测定下限 0.04 μg/L，低于环境质量标准中最小值的 1/4，检出限满足管理要求；6 家实验室分别对 11 种氨基甲酸酯类农药加标浓度为 20.0 μg/L、200 μg/L、900 μg/L 的空白样品，用直接进样法重复测定 6 次，实验室内相对标准偏差分别为 0.2%~26%、0.4%~27%、0.1%~12%，表明仪器的进样重复性较好，能满足日常分析要求。综上，衍生温度对方法灵敏度、稳定性的影响有限，由于市面上所售柱后衍生仪并非全部具备衍生反应器温控功能，衍生化反应器室温下运行，方法的性能即可满足分析需求，为使标准具有更好的适用性，本标准推荐衍生反应器温度为室温。温度的规定与《土壤和沉积物 氨基甲酸酯类农药的测定 柱后衍生-高效液相色谱法》（HJ 1025-2019）一致。

表 30 不同衍生温度时的峰面积

序号	化合物名称	峰面积					25 ℃与 5 ℃ 相比的增幅
		5 ℃	10 ℃	15 ℃	20 ℃	25 ℃	
1	涕灭威亚砷	59.35	60.04	62.84	63.09	64.09	8.0%
2	涕灭威砷	58.19	58.51	61.03	61.40	61.62	5.9%
3	灭多威	79.84	80.84	83.90	84.48	85.08	6.6%
4	3-羟基克百威	44.95	45.53	46.47	47.97	48.07	6.9%

序号	化合物名称	峰面积					25 ℃与 5 ℃
5	涕灭威	61.24	61.89	63.26	64.99	64.89	5.9%
6	残杀威	42.52	43.33	44.56	46.20	46.21	8.7%
7	克百威	42.37	42.81	43.85	45.59	45.57	7.6%
8	甲萘威	57.26	57.99	59.27	60.86	60.92	6.4%
9	异丙威	47.07	47.84	49.28	51.25	51.39	9.2%
10	仲丁威	39.22	40.07	41.38	43.21	43.52	11.0%
11	灭虫威	30.86	31.58	32.67	34.02	34.12	10.6%

5.6.1.3 水解液、衍生化试剂流速

配制浓度 200 µg/L 的氨基甲酸酯类农药混合标准溶液，在水解温度 100 ℃、衍生温度 25 ℃条件下，比较水解液、衍生化试剂流量分别为 0.1 mL/min、0.3 mL/min、0.5 mL/min 时的峰面积，结果见表 31。结果显示：水解液和衍生化试剂流量增加，峰面积增加，流量 0.3 mL/min 后，增幅较小，流量 0.5 mL/min 与流量 0.3 mL/min 相比，增幅在 0.6%~17.6% 之间。流量较低时对仪器的流量控制精度要求较高；流量较高时，试剂消耗量增加，对仪器耐压要求提升，进入检测器的碱性溶液也增多，增加了管路和检测池堵塞的可能性。编制组和验证单位方法验证时，水解液和衍生化试剂的流量均为 0.3 mL/min，测定下限均低于环境质量标准中最小值的 1/4，满足管理要求，因此本标准推荐水解液流量 0.3 mL/min、衍生化试剂流量 0.3 mL/min。

表 31 不同水解液、衍生化试剂流量时的峰面积

序号	化合物名称	水解液流量（mL/min）/衍生化试剂流量（mL/min）			流量 0.5 mL/min 与 0.3 mL/min 相比的峰面积增幅
		0.1/0.1	0.3/0.3	0.5/0.5	
1	涕灭威亚砷	14.14	19.45	19.91	2.3%
2	涕灭威砷	12.76	17.03	17.51	2.8%
3	灭多威	5.68	15.64	17.71	13.3%
4	3-羟基克百威	10.97	14.16	14.70	3.8%
5	涕灭威	4.14	11.22	13.20	17.6%
6	残杀威	9.22	13.40	13.65	1.8%
7	克百威	8.47	12.42	12.65	1.9%
8	甲萘威	15.42	18.32	18.44	0.6%
9	异丙威	5.98	12.23	13.36	9.2%
10	仲丁威	3.95	9.31	10.69	14.8%
11	灭虫威	4.65	7.46	7.94	6.5%

5.6.2 衍生注意事项

1、试剂纯度：试剂纯度直接影响荧光检测器基线平稳程度，氢氧化钠、十水合四硼酸

钠和邻苯二甲醛需使用优级纯；2-巯基乙醇 1 L 溶剂中加入量 0.5 mL，用量少，对基线影响不明显，本标准规定使用分析纯。

2、衍生仪管线内径细，为避免管路堵塞，氢氧化钠水解液、衍生化试剂使用前用 0.45 μm 滤膜过滤。

3、2-巯基乙醇有恶臭，注意防护，可在四硼酸钠-邻苯二甲醛（OPA）溶液抽滤后加入。

4、邻苯二甲醛（OPA）使用期限：邻苯二甲醛极易被氧化，由其配制成的衍生化试剂需放在棕色玻璃瓶中，使用一段时间后，容易出现基线波动大、基线升高等现象，编制组实验时，实验室温度在 25 ℃左右，可连续使用 2 天左右。实际工作中，各个实验室受温度波动、光照等因素影响程度不同，使用时长难以统一，因此本标准规定衍生化试剂临用现配，在注意事项中说明，在连续分析过程中，如出现基线升高、基线波动明显等现象，需重新配制。

5、衍生化试剂强碱性，分析结束后，尽快用高比例水相（推荐 5%甲醇水溶液）充分冲洗高效液相色谱仪系统，实验用水充分冲洗衍生仪系统，建议 30 min 以上。

5.7 样品前处理

氨基甲酸酯各标准限值差异大，《地下水环境质量标准》（GB/T 14848-2017）克百威和涕灭威 I 类限值 0.00005 mg/L，II 类～V 类限值在 0.0006 mg/L～0.030 mg/L 之间；《生活饮用水卫生标准》（GB 5749-2022）呋喃丹（克百威）限值 0.007 mg/L；《渔业水质标准》（GB 11607-1989）呋喃丹限值≤0.01 mg/L，上述 3 个标准限值低，水样需富集后测定；《地表水环境质量标准》^[1]（GB 3838-2002）甲萘威限值 0.05 mg/L，可以直接进样-柱后衍生测定。针对上述情况，编制组分别试验了液液萃取法、固相萃取法、过滤后直接进样法 3 种样品前处理方法。

5.7.1 液液萃取法

液液萃取试验，筛选了萃取溶剂、比较了萃取溶剂体积、萃取次数、盐析效应、水相添加有机溶剂等因素对回收率的影响。

5.7.1.1 萃取溶剂

取 1 L 纯水，加入 10 μg/L 10 mg/L 的氨基甲酸酯混合标准溶液，加标浓度 0.1 μg/L，分别用 50 mL 正己烷、二氯甲烷、二氯甲烷：乙酸乙酯=1:1 分 2 次萃取，结果见表 32。结果表明：正己烷提取效果最低，对涕灭威亚砷、涕灭威砷、灭多威、3-羟基克百威、涕灭威、残杀威、克百威的回收率几乎为 0；二氯甲烷：乙酸乙酯=1:1 混合溶剂对涕灭威亚砷、涕灭威砷、灭多威、3-羟基克百威回收率低于 10%；二氯甲烷对涕灭威亚砷、涕灭威砷、灭多威、3-羟基克百威回收率 30%以下，其余组分回收率在 54.7%～97.9%之间，高于其他提取溶剂，编制组用二氯甲烷继续后续优化试验。

表 32 不同萃取溶剂回收率

序号	目标物	回收率（%）		
		二氯甲烷	正己烷	二氯甲烷：乙酸乙酯（1:1）

序号	目标物	回收率 (%)		
		二氯甲烷	正己烷	二氯甲烷: 乙酸乙酯 (1:1)
1	涕灭威亚砷	4.6	0	5.51
2	涕灭威砷	19.8	0.71	2.06
3	灭多威	30.2	0	5.56
4	3-羟基克百威	10.6	0	6.91
5	涕灭威	54.7	0	25.5
6	残杀威	66.9	0	33.9
7	呋喃丹 (克百威)	80.3	0	50.8
8	甲萘威	99.2	7.75	68.8
9	异丙威	60.1	19.3	40.9
10	仲丁威	64.0	49.1	50.0
11	灭虫威 (甲硫威)	97.9	56.3	71.5

5.7.1.2 萃取次数、盐析效应、水相添加有机溶剂

在 1 L 纯水中添加氨基甲酸酯类农药混合标准溶液, 加标浓度 0.1 $\mu\text{g/L}$, 分别实验 4 种条件: (1) 用 50 mL 二氯甲烷萃取 1 次和 2 次, 考察萃取次数对回收率影响; (2) 在 1 L 纯水中加入 50 g 氯化钠, 用 50 mL 二氯甲烷萃取 2 次, 考察盐析效应对回收率的影响; (3) 在 1 L 纯水中加入 50 g 氯化钠, 分别加入 5 mL 甲醇和 5 mL 乙腈, 考察水样中添加有机溶剂对回收率的影响。各种条件下回收率见表 33。结果显示: 萃取次数增加, 回收率增加; 水相中加入氯化钠有利于提升回收率; 水相中加入有机相能提高部分目标物回收率, 加入甲醇回收率增加比乙腈显著, 但总体而言, 液液萃取法对涕灭威亚砷、涕灭威砷、3-羟基克百威、涕灭威 4 种目标物提取效率低, 涕灭威的最高回收率低于 60%, 涕灭威亚砷、涕灭威砷、3-羟基克百威 3 种目标物的最高回收率均在 30% 以下, 4 种目标物回收率低可能与目标物极性大、水溶性强有关, 其余 7 种目标物液液萃取法回收率在 54.7%~132% 之间。液液萃取法难以实现 11 种氨基甲酸酯类农药的同步富集。

表 33 萃取次数、盐析效应、基体改进剂对回收率的影响

序号	目标物	回收率 (%)				
		50 mL 二氯甲烷萃取 1 次	50 mL 二氯甲烷萃取 2 次	50 g 氯化钠+50 mL 二氯甲烷萃取 2 次	50 g 氯化钠+5 mL 甲醇+50 mL 二氯甲烷萃取 2 次	50 g 氯化钠+5 mL 乙腈+50 mL 二氯甲烷萃取 2 次
1	涕灭威亚砷	4.6	3.4	2.6	22.7	4.3
2	涕灭威砷	19.8	16.5	17.0	30.7	16.9
3	灭多威	30.2	29.5	34.9	66.6	29.1
4	3-羟基克百威	10.6	10.3	17.6	28.9	11.1
5	涕灭威	54.7	101	123	59.7	102
6	残杀威	66.9	102	122	89.4	104
7	克百威 (呋喃丹)	80.3	114	129	97.0	114
8	甲萘威 (西维因)	99.2	120	125	103	123

序号	目标物	回收率 (%)				
		50 mL 二氯甲烷萃取 1 次	50 mL 二氯甲烷萃取 2 次	50 g 氯化钠+50 mL 二氯甲烷萃取 2 次	50 g 氯化钠+5 mL 甲醇+50 mL 二氯甲烷萃取 2 次	50 g 氯化钠+5 mL 乙腈+50 mL 二氯甲烷萃取 2 次
9	异丙威	60.1	108	132	95.7	112
10	仲丁威	64.0	109	126	113	111
11	灭虫威（甲硫威）	97.9	106	127	105	100

5.7.2 固相萃取法

固相萃取法是水质常用的富集方法之一，《水质 氨基甲酸酯类农药的测定 超高效液相色谱-三重四极杆质谱法》（HJ 827-2017）和《固体废物 氨基甲酸酯类农药的测定 柱后衍生-高效液相色谱法》（HJ 1025-2019）固废浸出液均有采用固相萃取法富集样品，编制组开展固相萃取法试验。

5.7.2.1 悬浮物影响

固相萃取法有机溶剂用量少、可实现自动化，但含悬浮物量较多的水样容易堵塞固相萃取柱，需过滤后方可上样，若悬浮物对目标物吸附能力强，还需提取悬浮物中目标物，水体目标物总量为两相中的总和。为考察实际样品中悬浮物是否会吸附 11 种氨基甲酸酯类农药，编制组在地表水（悬浮物含量 22 mg/L）、地下水（悬浮物含量 48 mg/L）、生活污水（悬浮物含量 13 mg/L）、工业废水（悬浮物含量 482 mg/L）和海水（悬浮物含量 93 mg/L）5 种类型的实际水样中分别加标 20 µg/L、200 µg/L、500 µg/L，摇匀水样，于 4 °C 避光放置 25 h，之后将水样摇匀，分成 2 份，一份经 0.22 µm 聚四氟乙烯滤膜过滤后直接进样，用于测定水相中的目标化合物；另外一份水样用 0.45 µm 聚四氟乙烯滤膜过滤，抽干滤膜，放入玻璃烧杯中，加入 10 mL 甲醇超声提取 10 min，提取液中加入 0.5 mL 纯水，用浓缩装置浓缩至略少于 1 mL，用甲醇定容至 1.0 mL，经 0.22 µm 聚四氟乙烯针式过滤头过滤后上样，用于测定悬浮物中目标化合物，回收率结果见表 34~表 38。结果显示：放置 25 h 后，地表水、地下水、生活污水、工业废水和海水的水相中，11 种目标化合物回收率在 85.0%~109% 之间，悬浮物中目标化合物回收率在 0%~3.31% 之间，悬浮物中目标物的浓度对样品中该化合物的总浓度影响不大。因此，本标准规定使用直接进样法时，用 0.22 µm 滤膜 II（5.2.16）过滤水样后即可分析；使用固相萃取法时，可在样品采集、调节 pH 后，在现场用 0.45 µm 滤膜 I（5.2.15）过滤，也可以带回实验室后过滤，清洁水样可以不过滤，直接上样。

表 34 地表水加标过滤、总量回收率（悬浮物 22 mg/L，放置 25 h）

序号	化合物名称	回收率（%）								
		加标 20 µg/L			加标 200 µg/L			加标 500 µg/L		
		水相	悬浮物	悬浮物在总检出浓度中的占比（%）	水相	悬浮物	悬浮物在总检出浓度中的占比（%）	水相	悬浮物	悬浮物在总检出浓度中的占比（%）
1	涕灭威亚砷	94.8	0	0	96.7	0	0	94.3	0	0
2	涕灭威砷	96.1	0	0	96.6	0	0	94.3	0	0
3	灭多威	99.8	0	0	95.9	0	0	93.7	0	0
4	3-羟基克百威	97.5	0	0	95.7	0	0	93.3	0	0
5	涕灭威	100	0	0	96.2	0	0	94.1	0	0
6	残杀威	98.3	0	0	94.6	0	0	92.3	0	0
7	克百威	98.7	0	0	93.4	0	0	90.8	0	0
8	甲萘威	92.8	0	0	90.9	0	0	88.9	0.11	0.12
9	异丙威	96.2	0	0	94.2	0	0	91.6	0.06	0.07
10	仲丁威	102	0	0	95.8	0	0	91.2	0.16	0.18
11	灭虫威	88.3	0	0	86.1	0.17	0.20	85.9	0.30	0.35

表 35 地下水加标过滤、总量回收率（悬浮物 48 mg/L，放置 25 h）

序号	化合物名称	回收率（%）								
		加标 20 µg/L			加标 200 µg/L			加标 500 µg/L		
		水相	悬浮物	悬浮物在总检出浓度中的占比（%）	水相	悬浮物	悬浮物在总检出浓度中的占比（%）	水相	悬浮物	悬浮物在总检出浓度中的占比（%）
1	涕灭威亚砷	104	0	0	97.4	0	0	94.6	0	0
2	涕灭威砷	102	0	0	95.8	0	0	93.0	0	0
3	灭多威	104	0	0	98.4	0	0	95.6	0	0
4	3-羟基克百威	93.1	0	0	89.2	0	0	86.0	0	0
5	涕灭威	103	0	0	97.9	0	0	95.4	0	0
6	残杀威	102	0	0	95.4	0	0	93.1	0	0
7	克百威	109	0	0	94.5	0	0	93.4	0	0
8	甲萘威	96.9	0	0	87.3	0.12	0.14	86.8	0.10	0.12
9	异丙威	101	0	0	96.6	0.11	0.11	93.6	3.10	3.31
10	仲丁威	103	0	0	95.9	0.11	0.11	95.3	0.20	0.21
11	灭虫威	89.8	0	0	85.0	0.14	0.16	85.9	0.30	0.35

表 36 生活污水加标过滤、总量回收率（悬浮物 13 mg/L，放置 25 h）

序号	化合物名称	回收率（%）								
		加标 20 µg/L			加标 200 µg/L			加标 500 µg/L		
		水相	悬浮物	悬浮物在总检出浓度中的占比（%）	水相	悬浮物	悬浮物在总检出浓度中的占比（%）	水相	悬浮物	悬浮物在总检出浓度中的占比（%）
1	涕灭威亚砷	102	0	0	94.3	0	0	95.0	0	0
2	涕灭威砷	101	0	0	94.0	0	0	94.2	0	0
3	灭多威	102	0	0	94.7	0	0	95.8	0	0
4	3-羟基克百威	99.4	0	0	92.0	0	0	89.4	0	0
5	涕灭威	103	0	0	94.5	0	0	95.7	0	0
6	残杀威	96.9	0	0	93.5	0	0	93.7	0	0
7	克百威	96.4	0	0	93.4	0	0	92.8	0	0
8	甲萘威	94.4	0	0	91.1	0.23	0.25	88.6	0.21	0.24
9	异丙威	100	0	0	92.9	0	0	93.8	0	0
10	仲丁威	105	0	0	96.6	0	0	95.2	0	0
11	灭虫威	92.5	0	0	95.9	0.32	0.33	91.0	0.30	0.33

表 37 工业废水加标过滤、总量回收率（悬浮物 482 mg/L，放置 25 h）

序号	化合物名称	回收率（%）								
		加标 20 µg/L			加标 200 µg/L			加标 500 µg/L		
		水相	悬浮物	悬浮物在总检出浓度中的占比（%）	水相	悬浮物	悬浮物在总检出浓度中的占比（%）	水相	悬浮物	悬浮物在总检出浓度中的占比（%）
1	涕灭威亚砷	94.1	0	0	90.1	0	0	89.8	0	0
2	涕灭威砷	94.5	0	0	91.8	0	0	91.8	0	0
3	灭多威	100	0	0	92.2	0	0	91.8	0	0
4	3-羟基克百威	101	0	0	93.3	0	0	92.7	0	0
5	涕灭威	93.1	0	0	86.3	0	0	85.7	0	0
6	残杀威	102	0	0	91.8	0	0	91.4	0.12	0.13
7	克百威	105	0	0	91.8	0	0	90.9	0.09	0.10
8	甲萘威	104	0	0	90.1	0.25	0.28	89.9	0.11	0.12
9	异丙威	104	0	0	90.7	0	0	89.9	0.12	0.13
10	仲丁威	99.4	0	0	95.2	0.12	0.13	92.7	0.14	0.15
11	灭虫威	88.3	0	0	88.1	0.33	0.37	86.2	0.23	0.27

表 38 海水加标过滤、总量回收率（悬浮物 93 mg/L，放置 25 h）

序号	化合物名称	回收率（%）								
		加标 20 µg/L			加标 200 µg/L			加标 500 µg/L		
		水相	悬浮物	悬浮物在总检出浓度中的占比（%）	水相	悬浮物	悬浮物在总检出浓度中的占比（%）	水相	悬浮物	悬浮物在总检出浓度中的占比（%）
1	涕灭威亚砷	101	0.00	0.00	100	0.00	0.00	98.0	0.00	0.00
2	涕灭威砷	99.6	0.00	0.00	99.1	0.00	0.00	96.8	0.00	0.00
3	灭多威	101	0.00	0.00	101	0.00	0.00	98.5	0.00	0.00
4	3-羟基克百威	93.5	0.00	0.00	93.4	0.00	0.00	90.5	0.00	0.00
5	涕灭威	102	0.00	0.00	101	0.00	0.00	98.1	0.00	0.00
6	残杀威	101	0.00	0.00	98.4	0.00	0.00	95.4	0.00	0.00
7	克百威	108	0.00	0.00	97.6	0.00	0.00	94.5	0.00	0.00
8	甲萘威	97.4	0.10	0.10	91.6	0.13	0.14	88.5	0.21	0.24
9	异丙威	98.5	0.00	0.00	99.1	0.00	0.00	95.4	0.00	0.00
10	仲丁威	102	0.00	0.00	98.8	0.00	0.00	94.2	0.00	0.00
11	灭虫威	89.2	0.00	0.00	89.0	0.14	0.16	84.8	0.19	0.22

5.7.2.2 固相萃取柱筛选

HJ 827 和 HJ 1025 水样中氨基甲酸酯类农药的富集采用填料为二乙烯苯和 N-乙烯基吡咯烷酮共聚物的固相萃取柱（HLB 柱），编制组比较了 HLB 柱、氨基柱、石墨化炭黑柱、弗洛里硅土柱和 C₁₈ 柱的回收率，5 种固相萃取柱规格均为 500 mg/6 mL。

编制组先在小体积水样中加高浓度标准溶液，经固相萃取柱富集，为避免衍生化过程引起的测量误差，用紫外检测器检测，比较不同类型固相萃取柱回收率，结果见表 39，具体步骤如下：于 5mL 纯水中加入 200 µg 氨基甲酸酯混合标准，依次用 10 mL 甲醇和 10 mL 水活化固相萃取柱，将 5 mL 加标水样经过固相萃取柱富集，上样结束后，用 10 mL 实验用水淋洗固相萃取柱、固相萃取柱用氮气吹干，用 10 mL 甲醇洗脱，洗脱液用纯水稀释 10 倍，紫外检测器 220 nm 波长下测定，各组分回收率见表 39。结果表明：氨基柱回收率几乎为 0；弗洛里硅土柱除灭多威回收率 67.8%外，其余组分回收率均低于 50%；石墨化炭黑柱仲丁威和灭虫威回收率低于 60%；C₁₈ 柱回收率在 51.7%~76.3%之间；HLB 柱回收率最高，在 86.9%~106%之间，与 HJ 827 方法验证回收率范围接近，编制组选用 HLB 柱继续优化试验。

表 39 不同类型固相萃取柱回收率

序号	目标物	回收率（%）				
		氨基柱	石墨化碳黑柱	HLB 柱	弗洛里硅土柱	C ₁₈ 柱
1	涕灭威亚砷	0.1	83.0	101	22.7	76.2
2	涕灭威砷	0.3	78.7	98.8	12.6	76.3
3	灭多威	0	83.7	92.3	67.8	74.5

序号	目标物	回收率 (%)				
		氨基柱	石墨化碳黑柱	HLB 柱	弗洛里硅土柱	C ₁₈ 柱
4	3-羟基克百威	0	80.8	89.5	15.9	75.7
5	涕灭威	0	82.7	86.9	25.6	74.0
6	残杀威	0	80.3	90.2	49.0	71.3
7	克百威 (呋喃丹)	0	79.0	87.3	47.8	69.6
8	甲萘威 (西维因)	1.5	73.2	93.0	46.8	68.5
9	异丙威	1.2	85.7	95.1	49.8	73.3
10	仲丁威	0.9	58.0	103	41.4	51.7
11	灭虫威 (甲硫威)	0.9	56.0	106	43.0	54.3

5.7.2.3 洗脱溶剂

在纯水中加标, 加标步骤同 5.7.2.2, 加标水样经 HLB 柱富集后, 分别用 10 mL 二氯甲烷、甲醇、二氯甲烷-甲醇 (1:2) 混合溶剂洗脱, 紫外检测器 220 nm 波长测定, 11 种氨基甲酸酯类农药回收率见表 40。二氯甲烷回收率在 14.3%~52.8%之间, 整体偏低; 二氯甲烷-甲醇 (1:2) 混合溶剂回收率 70.5%~91.0%; 甲醇回收率 81.8%~103%。二氯甲烷-甲醇 (1:2) 混合溶剂需要溶剂转换后方能进入反相液相色谱柱, 甲醇回收率最高, 无需溶剂转换, 操作相对简单, 本标准选择甲醇为洗脱溶剂。

表 40 不同溶剂洗脱 HLB 柱中 11 种氨基甲酸酯回收率

序号	化合物	回收率 (%)		
		甲醇	二氯甲烷	二氯甲烷-甲醇 (1:2)
1	涕灭威亚砷	94.1	52.8	91.0
2	涕灭威砷	87.0	47.6	90.7
3	灭多威	91.9	35.6	88.2
4	3-羟基克百威	89.0	38.3	89.2
5	涕灭威	97.0	41.1	85.3
6	残杀威	102	38.2	84.7
7	克百威 (呋喃丹)	103	34.0	83.0
8	甲萘威 (西维因)	96.2	31.9	81.9
9	异丙威	81.8	28.3	82.4
10	仲丁威	92.8	15.7	70.5
11	灭虫威 (甲硫威)	92.5	14.3	80.1

5.7.2.4 洗脱溶剂体积

根据淋洗曲线确定洗脱溶剂体积, 在纯水中加标, 步骤同 5.7.2.2, 经 HLB 柱富集后, 加入 6 mL 甲醇淋洗, 每流出 1 mL 收集 1 次, 分段收集回收率见表 41。甲萘威、仲丁威和灭虫威 3 种目标化合物主要在第 2 mL 和第 3 mL 被洗脱, 其余 8 种目标物主要在前 2 mL 被

洗脱，所有目标化合物在第 4 mL 和第 5 mL 洗脱液回收率低于 0.7%，前 5 mL 总回收率在 80%以上，第 6 mL 洗脱液中目标物均未检出，为确保洗脱的充分性，本标准规定用 6 mL 甲醇洗脱。

表 41 HLB 柱中 11 种氨基甲酸酯用甲醇洗脱分段收集回收率

序号	化合物	回收率（%）						前 6 ml 总回收 率（%）
		第 1mL	第 2mL	第 3mL	第 4mL	第 5mL	第 6mL	
1	涕灭威亚砷	52.8	44.9	0.0	0.1	0.1	0	97.9
2	涕灭威砷	47.6	48.7	0.2	0.1	0.1	0	96.7
3	灭多威	42.6	40.1	0.2	0.1	0.1	0	83.1
4	3-羟基克百威	51.4	36.6	0.3	0.2	0.1	0	88.5
5	涕灭威	28.6	58.3	0.8	0.5	0.3	0	88.5
6	残杀威	33.3	52.3	0.4	0.3	0.2	0	86.6
7	克百威（呋喃丹）	22.9	61.1	0.8	0.3	0.2	0	85.3
8	甲萘威（西维因）	1.3	61.5	16.6	1.3	0.7	0	81.5
9	异丙威	31.6	68.9	0	0	0	0	100
10	仲丁威	3.9	57.2	25.4	1.3	0.6	0	88.4
11	灭虫威（甲硫威）	6.18	55.4	25.4	1.3	0.6	0	88.9

5.7.2.5 取样体积、固相萃取柱规格、进样体积

初期试验用 200 mg/6 mL HLB 富集 1 L 水样，涕灭威亚砷回收率低于 20%，重复测定相对标准偏差超过 40%，精密度差，推测可能原因：1、单个固相萃取柱的柱容量不足，涕灭威亚砷未被完全吸附，发生穿透；2、涕灭威亚砷水溶性强，大体积上样时，在富集过程中可能边吸附边被洗脱，导致回收率低。编制组开展试验，验证上述 2 种情况。

5.7.2.5.1 取样体积相同、固相萃取柱填料重量不同

取样体积 1 L，比较相同取样体积，200 mg/6 mL 和 500 mg/6 mL HLB 柱的回收率。具体步骤：固相萃取柱容量预估最大值以 5%柱填料质量计，200 mg/6 mL 柱容量最大值 10 mg，于 1 L 纯水中加入 10 mg 11 种氨基甲酸酯类农药，水中加标浓度 10 mg/L，分别经 200 mg/6 mL 和 500 mg/6 mL 2 种规格 HLB，2 支串联富集，10 mL 甲醇洗脱分别洗脱，洗脱液用纯水稀释 10 倍，紫外检测器于 220nm 波长下检测，计算前、后柱的回收率，比较 2 种填料重量的 HLB 柱穿透、回收率情况，回收率结果见表 42。结果表明：2 种规格的固相萃取柱，当水样上样体积 1 L 时，11 种氨基甲酸酯中有 10 种，前柱上回收率均在 82.6%~137%之间，可以满足分析要求，但涕灭威亚砷在 2 种规格 HLB 柱上均存在不同程度的穿透，其中：200 mg/6 mL 前柱 15.7%回收率，后柱回收率 40%，前、后柱涕灭威亚砷总回收率不足 60%，整体回收率均偏低；500 mg/6 mL 柱涕灭威亚砷前柱回收率 66.1%，后柱回收率 40%，总回收率达 96.1%，虽然串联回收率能够满足分析要求，但仍然存在明显的穿透现象。因此，取样

体积 1 L，用 1 根固相萃取柱无法同时富集 11 种氨基甲酸酯。

表 42 1 L 水样 200 mg/6 mL 和 500 mg/6 mL 2 种规格 HLB 柱串联富集前、后柱回收率

序号	化合物	加标浓度 10 mg/L 回收率 (%)			
		500 mg/6 mL		200 mg/6 mL	
		前柱	后柱	前柱	后柱
1	涕灭威亚砷	66.1	40.0	15.7	42.2
2	涕灭威砷	95.0	ND	93.7	ND
3	灭多威	105	ND	104	ND
4	3-羟基克百威	94.8	ND	113	ND
5	涕灭威	93.8	ND	107	ND
6	残杀威	88.8	ND	110	ND
7	克百威（呋喃丹）	82.6	ND	109	ND
8	甲萘威（西维因）	102	ND	137	ND
9	异丙威	113	ND	109	ND
10	仲丁威	110	ND	120	ND
11	灭虫威（甲硫威）	102	ND	96.3	ND

5.7.2.5.2 固相萃取柱填料重量相同、取样体积不同

考虑到取样体积过大可能会引起穿透，编制组考虑继续开展试验，比较不同取样体积、相同固相萃取柱条件下的穿透率。于 200 mL 和 1 L 纯水中加标 2 mg 11 种氨基甲酸酯类农药，分别使用 1 根 500 mg/6 mL 的 HLB 固相萃取柱富集，平行测定 3 次，比较相同固相萃取柱填料重量、不同取样体积时的回收率，结果见表 43。结果显示：取样体积 1 L，有 10 种化合物回收率在 94.9%~104%之间，但涕灭威亚砷回收率均值 59.1%，回收率偏低；取样体积减小至 200 mL 时，涕灭威亚砷回收率显著提升，回收率均值 93.5%，其余 10 种化合物回收率均值在 95.5%~119%之间。取样体积 200 mL，在 500 mg/6 mL 的 HLB 固相萃取柱上 11 种化合物回收率均满足分析要求，编制组初定取样体积 200 mL，固相萃取柱为乙烯苯/N-乙基吡咯烷酮萃取柱，推荐规格 500 mg/6 mL。

表 43 500 mg/6 mL HLB 柱不同取样体积回收率（加标 2 mg， $n=3$ ）

序号	化合物	取样体积 1 L 回收率（%）				相对标准偏差（%）	取样体积 200 mL 回收率（%）				相对标准偏差（%）
		1	2	3	平均值		1	2	3	平均值	
1	涕灭威亚砷	66.1	50.2	61.1	59.1	13.8	98.3	85.6	95.8	93.3	7.2
2	涕灭威砷	95.0	94.1	97.7	95.6	2.0	102	87.5	97.4	95.5	7.6
3	灭多威	105	98.0	101	102	3.7	104	87.1	97.6	96.3	8.9
4	3-羟基克百威	94.8	96.8	97.5	96.4	1.4	106	90.4	102	99.5	8.3
5	涕灭威	93.8	102	88.9	94.9	7.0	106	89.2	101	98.8	8.9
6	残杀威	88.8	110	113	104	12.6	108	92.6	105	102	8.1
7	克百威（呋喃丹）	82.6	108	113	101	16.2	106	93.1	106	102	7.3
8	甲萘威（西维因）	93	102	103	99.4	5.5	96.0	92.7	83.1	90.6	7.4
9	异丙威	113	97.1	100	103	8.0	118	100	114	111	8.3
10	仲丁威	110	85.6	99.0	98.3	12.6	124	107	125	119	8.6
11	灭虫威（甲硫威）	86.2	107	97.6	97.0	10.8	103	89.2	113	102	11.7

5.7.2.5.3 取样体积、进样体积

固相萃取法前处理耗时较长，在检出限满足要求的前提下，取样体积宜尽量少；增大进样体积，有利于降低检出限。编制组进样体积 50 μL ，以 3 倍信噪比计算，11 种氨基甲酸酯仪器检出限对应的上机浓度 1 $\mu\text{g/L}$ ，取样体积以 200 mL 计，仪器的检出限在 0.005 $\mu\text{g/L}$ 左右，测定下限在 0.02 $\mu\text{g/L}$ 左右，编制组初定取样体积 200 mL，进样体积 50 μL ，6 家验证实验室在相同条件下的检出限测定最大值 0.01 $\mu\text{g/L}$ ，测定下限 0.04 $\mu\text{g/L}$ ，测定下限低于已发布生态环境质量标准限值最小值（地下水《地下水环境质量标准》（GB/T 14848-2017）涕灭威和克百威一级限值 0.05 $\mu\text{g/L}$ ），满足生态环境管理要求，因此本标准推荐取样体积 200 mL，进样体积 50 μL 。

5.7.2.5.4 上样流量

于 200 mL 纯水中加标 1 $\mu\text{g/L}$ ，用 500 mg/6 mLHLB 固相萃取柱富集，比较上样流量为 3 mL/min、5 mL/min、7 mL/min、9 mL/min、10 mL/min 的回收率，结果见表 44。结果显示：上样流量在 5 mL/min~10 mL/min 之间时，回收率在 85.5%~110%之间，各上样流量的回收率之间无显著差异，再提高上样速率，对固相萃取仪系统的耐压性要求增加，因此本标准推荐的上样流量在 5 mL/min~10 mL/min 之间。

表 44 HLB 柱不同上样流量的回收率（%）

序号	化合物名称	上样流量				
		3 mL/min	5 mL/min	7 mL/min	9 mL/min	10 mL/min
1	涕灭威亚砷	102	101	105	104	98.2
2	涕灭威砷	98.3	99.3	103	99.0	110
3	灭多威	96.3	101	99.3	101	98.9
4	3-羟基克百威	91.9	94.7	101	103	98.3
5	涕灭威	82.9	89.6	85.5	89.0	87.0
6	残杀威	89.9	87.6	92.6	103	93.5
7	克百威	85.3	93.8	93.9	98.7	94.2
8	甲萘威	88.4	92.7	96.6	100	94.3
9	异丙威	82.0	103	89.8	100	92.1
10	仲丁威	84.9	98.7	89.9	94.3	91.9
11	灭虫威	85.0	91.6	92.3	90.2	91.6
回收率最小值（%）		82.0	87.6	85.5	89.0	87.0
回收率最大值（%）		102	103	105	104	110

5.7.2.5.5 洗脱流量

于 200 mL 纯水中加标 1 $\mu\text{g/L}$ ，用 500 mg/6 mLHLB 固相萃取柱富集，甲醇洗脱，比较洗脱流量为 1 mL/min、2 mL/min、3 mL/min、5 mL/min、7 mL/min 的回收率，结果见表 45。结果显示：洗脱流量在 3 mL/min~5 mL/min 之间时，回收率在 85%以上，可以满足日常工作需要，因此本标准推荐的洗脱流量在 3 mL/min~5 mL/min 之间。

表 45 HLB 柱经甲醇不同洗脱流量的回收率 (%)

序号	化合物名称	洗脱流量				
		1 mL/min	2 mL/min	3 mL/min	5 mL/min	7 mL/min
1	涕灭威亚砷	103	101	103	96.9	97.5
2	涕灭威砷	104	89.3	104	102	104
3	灭多威	97.4	101	98.7	93.8	100
4	3-羟基克百威	106	94.7	105	104	104
5	涕灭威	88.4	89.6	87.7	85.4	85.9
6	残杀威	85.6	87.6	98.8	91.8	101
7	克百威	95.0	93.8	99.3	98.0	91.1
8	甲萘威	93.2	92.7	98.6	94.5	89.1
9	异丙威	91.5	103	96.4	96.4	87.7
10	仲丁威	89.4	98.7	94.3	93.6	84.6
11	灭虫威	81.1	81.6	89.2	85.5	83.7
回收率最小值		81.1	81.6	87.7	85.5	83.7
回收率最大值		106	103	105	104	104

5.7.3 直接进样法适用性

本标准高效液相色谱分离使用梯度洗脱,直接进样高盐样品,随着有机相比比例升高,可能在液相流路中析出盐分,堵塞色谱柱和仪器管路、腐蚀仪器部件,造成仪器损坏,因此针对含盐量较高的样品,本标准建议采用固相萃取法;海水含盐量高,在百分之几左右,也属于高盐样品,直接进样海水不利于色谱柱和仪器的正常使用,因此本标准直接进样法不适用于海水。基体复杂的样品,直接进样容易造成峰展宽、峰变形或保留时间偏移等干扰,固相萃取法是去除基体干扰较为普遍和有效的方法,因此本标准建议基体复杂的样品采用固相萃取法。

5.8 干扰排查

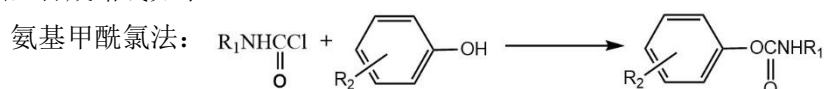
经色谱分离、碱性水解和衍生,仍能荧光检测器上有响应的化合物相对较少,编制组优化了 C₁₈ 和 C₈ 两种类型色谱柱的分离条件,可用于双柱定性,有利于消除部分干扰。编制组干扰排查实验主要考虑悬浮物吸附、合成工艺的原辅材料、能产生荧光的物质等方面可能引起的干扰。

5.8.1 悬浮物

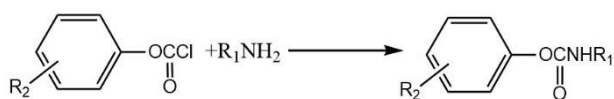
直接进样法进样前样品需过滤,悬浮物是可能影响回收率的主要因素,经实验样品过滤对回收率的影响在可接受范围内,试验结果见固相萃取法 5.5.2.1 悬浮物影响。

5.8.2 生产过程原辅材料

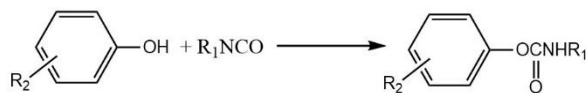
司宗兴等介绍了氨基甲酸酯常用的三个反应,包括异氰酸酯法、氯甲酸酯法和氨基甲酰氯法,合成路线如下:



氯甲酸酯法:



异氰酸酯法:



上述合成路线中,合成原料中包括酚类、胺类等,可能与邻苯二甲醛反应产生荧光物质,对测定有干扰。分别配制浓度为 1 mg/L 的 21 种酚类化合物混合标准溶液、浓度为 1 mg/L 的 19 种苯胺类化合物混合标准溶液,在氨基甲酸酯类农药测定相同的条件水解、衍生化,荧光检测器分析,色谱图见图 16 和图 17,21 种酚类化合物和 19 种苯胺类化合物均无明显响应,表明 21 种酚类化合物和 19 种苯胺类化合物对测定无影响。

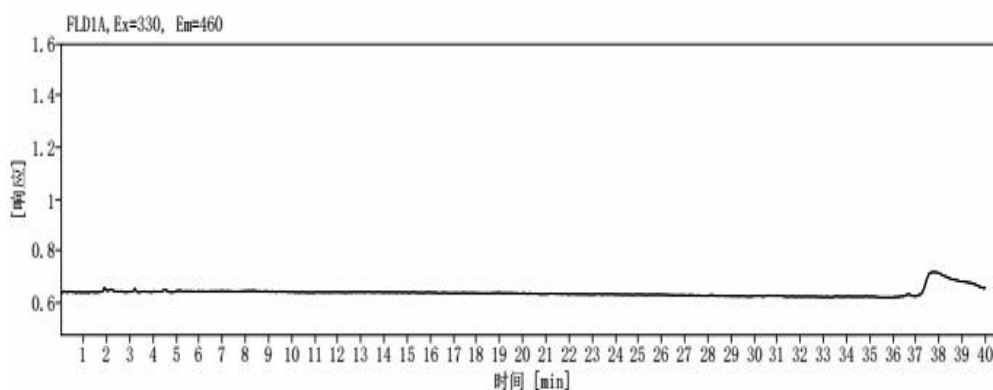


图 16 1 mg/L 21 种酚类化合物混合标准溶液水解、衍生化后荧光检测色谱图

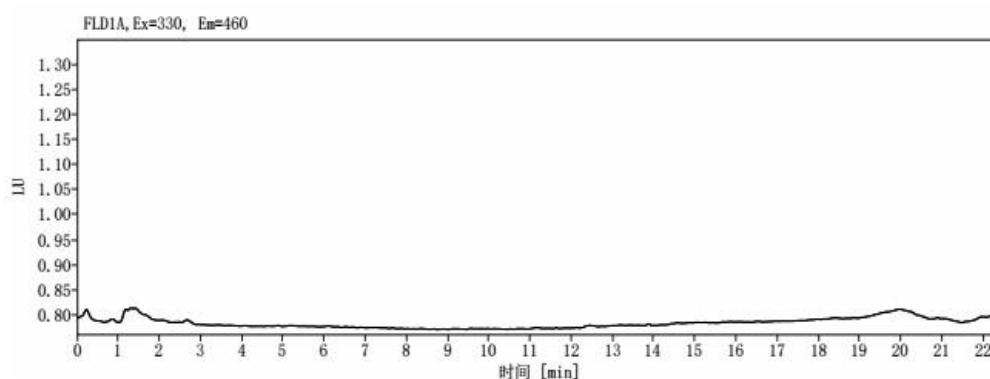


图 17 1 mg/L 19 种苯胺类混合标准溶液水解、衍生化后荧光检测色谱图

5.8.3 在荧光检测器上有响应物质

本标准用荧光检测器，多环芳烃等荧光物质可能对测定有干扰。配制了浓度为 100 $\mu\text{g/L}$ 的 16 种多环芳烃标准溶液，配制了浓度为 100 $\mu\text{g/L}$ 的 16 种多环芳烃标准溶液，在氨基甲酸酯类农药测定相同的条件水解、衍生化，荧光检测器分析，色谱图见图 18，16 种多环芳烃无明显响应，表明 16 种多环芳烃对氨基甲酸酯的测定无干扰。

由于液相色谱无法分离全部干扰物质，定性仍存在假阳性的可能性，因此在标准文本中说明：本身有荧光的物质或具有相近保留时间的物质可能对测定产生干扰，可通过改变色谱柱类型、调整流动相梯度洗脱程序等方式消除干扰，也可通过液相色谱-质谱辅助定性。

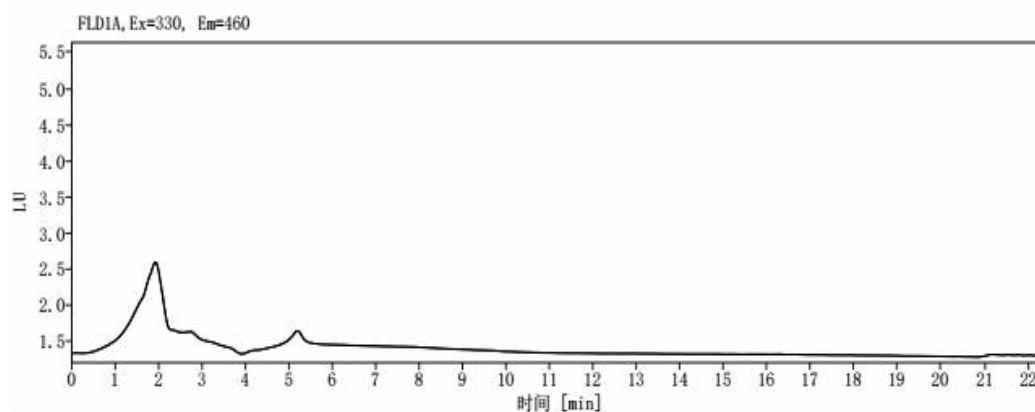


图 18 100 $\mu\text{g/L}$ 16 种多环芳烃标准溶液水解、衍生化后荧光检测色谱图

5.9 检出限

根据《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ 168-2020）^[37]附录 A 方法检出限的规定，分别用直接进样法和固相萃取法，按照样品分析全部过程进行空白试验，11 种氨基甲酸酯类目标化合物均未检出，检出限试验在 200 mL 水中加标后测定，加标浓度为估计检出限值 3~5 倍，测定 7 次，计算标准偏差，用公式： $\text{MDL} = S \times t_{(n-1,0.99)}$ （连续分析 7 个样品，在 99% 的置信区间， $t_{6,0.99} = 3.143$ ）进行计算，其中： $t_{(n-1,0.99)}$ 为置信度为 99%、自由度为 $n-1$ 时的 t 值； n 为重复分析的样品数，测定下限为 4 倍检出限。根据加标样品测试平均值与计算出的检出限比值判断检出限合理性，并与仪器检出限比较，取较大值做为方法检出限。测定下限为 4 倍检出限。方法最终检出限取 6 家验证单位检出限最高值。

5.9.1 直接进样法检出限

200 mL 纯水中加标 10 $\mu\text{g/L}$ ，经过滤头过滤后直接进样 50 μL ，平行测定 7 次，直接进样法 11 种氨基甲酸酯类农药检出限均为 3 $\mu\text{g/L}$ ，测定下限 12 $\mu\text{g/L}$ ，结果见表 46。加标实测浓度均值与计算所得检出限比值在 3~5 倍之间，满足 HJ 168-2020 要求。根据 5.7.2.5.3 试验结果，直接进样法仪器检出限 1 $\mu\text{g/L}$ ，方法检出限取空白加标试验计算所得检出限与仪器检出限较大值，直接进样法 11 种氨基甲酸酯检出限均为 3 $\mu\text{g/L}$ ，测定下限 12 $\mu\text{g/L}$ 。《农

药工业水污染物排放标准》，2017 年第一次公开征求意见稿“农药活性成分排放浓度限值”中克百威和 3-羟基克百威限值最低，均为 0.02 mg/L，本标准方法检出限约为最低限值的 1/7，满足工作需求。

表 46 直接进样法检出限和测定下限的测定数据（加标浓度 10 $\mu\text{g/L}$ ）

平行样编号		涕灭威亚砷	涕灭威砷	灭多威	3-羟基克百威	涕灭威	残杀威	克百威	甲萘威	异丙威	仲丁威	灭虫威
测定结果 ($\mu\text{g/L}$)	1	8.64	9.43	10.1	8.22	9.33	8.38	11.3	9.06	8.54	8.82	10.9
	2	10.8	10.7	10.7	10.6	10.9	11.2	11.7	11.6	10.0	10.8	9.53
	3	9.45	9.16	11.5	10.3	9.01	10.6	12.5	11.6	8.48	10.5	8.73
	4	9.94	10.6	11.8	9.41	9.72	9.59	11	10.7	8.73	10.3	10.8
	5	9.27	10.7	10.7	9.01	10.9	10.3	11.3	9.92	9.09	8.74	11.4
	6	11.0	10.8	9.85	9.22	9.46	10.1	10.4	10.9	8.71	10.0	10.3
	7	8.8	11	9.14	9.34	9.92	9.64	9.44	10.8	11	11.1	10.3
平均值 $\bar{x}_i$ ($\mu\text{g/L}$)		9.70	10.3	10.5	9.44	9.89	10	11.1	10.7	9.21	10.0	10.3
标准偏差 S_i ($\mu\text{g/L}$)		0.92	0.73	0.92	0.80	0.75	0.90	0.97	0.91	0.93	0.92	0.9
t 值		3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143
计算的方法检出限 ($\mu\text{g/L}$)		3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
仪器检出限 ($\mu\text{g/L}$)		1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
方法检出限 ($\mu\text{g/L}$)		3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
测定下限 ($\mu\text{g/L}$)		12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12
加标实测浓度与检出限比值		3.2	3.4	3.5	3.1	3.3	3.3	3.7	3.6	3.1	3.3	3.4

5.9.2 固相萃取法检出限

于 200 mL 纯水加入 8 μL 浓度为 1 mg/L 的氨基甲酸酯类混合标准使用液，水中加标浓度 0.04 $\mu\text{g/L}$ ，用 500 mg/6 mL HLB 柱富集，HLB 柱预先用 10 mL 甲醇活化，10 mL 纯水清洗，HLB 柱富集水样后，经 10 mL 纯水清洗，氮气吹至无明显液滴流出，用 6 mL 甲醇洗脱，收集洗脱液，加入 0.5 mL 纯水，氮吹浓缩至约 1 mL 后定容，进样 50 μL ，平行测定 7 次，固相萃取法 11 种氨基甲酸酯类农药检出限均为 0.01 $\mu\text{g/L}$ ，测定下限 0.04 $\mu\text{g/L}$ ，结果见表 47。加标实测浓度均值与计算所得检出限比值在 3~5 倍之间，满足 HJ 168-2020 要求。5.7.2.5.3 试验结果，固相萃取法仪器检出限 0.005 $\mu\text{g/L}$ ，方法检出限取空白加标试验计算所得检出限与仪器检出限较大值，固相萃取法 11 种氨基甲酸酯检出限 0.01 $\mu\text{g/L}$ ，测定下限 0.04 $\mu\text{g/L}$ ，《地下水环境质量标准》（GB/T 14848-2017）克百威和涕灭威 I 类限值是所有限值中的最低值，均为 0.00005 mg/L，本标准的检出限是最低限值的 1/5，满足工作需求。

表 47 固相萃取法检出限和测定下限的测定数据（加标浓度 0.04 $\mu\text{g/L}$ ）

平行样编号		涕灭威亚砷	涕灭威砷	灭多威	3-羟基克百威	涕灭威	残杀威	克百威	甲萘威	异丙威	仲丁威	灭虫威
测定结果 ($\mu\text{g/L}$)	1	0.035	0.046	0.034	0.032	0.028	0.041	0.039	0.028	0.038	0.035	0.031
	2	0.035	0.04	0.034	0.036	0.03	0.036	0.036	0.034	0.032	0.036	0.031
	3	0.035	0.042	0.034	0.032	0.031	0.042	0.035	0.034	0.025	0.040	0.038
	4	0.037	0.039	0.038	0.034	0.028	0.038	0.039	0.031	0.032	0.040	0.038
	5	0.031	0.045	0.032	0.033	0.032	0.038	0.035	0.032	0.029	0.033	0.035
	6	0.030	0.039	0.039	0.032	0.035	0.036	0.037	0.028	0.026	0.033	0.036
	7	0.036	0.043	0.04	0.04	0.028	0.043	0.033	0.028	0.032	0.037	0.036
平均值 $\bar{x}_i$ ($\mu\text{g/L}$)		0.034	0.042	0.036	0.034	0.030	0.039	0.036	0.031	0.031	0.036	0.035
标准偏差 S_i ($\mu\text{g/L}$)		0.0026	0.0028	0.0031	0.003	0.0026	0.0029	0.0022	0.0028	0.0044	0.0029	0.0029
t 值		3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143
计算的方法检出限 ($\mu\text{g/L}$)		0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
仪器检出限 ($\mu\text{g/L}$)		0.005	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005
方法检出限 ($\mu\text{g/L}$)		0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
测定下限 ($\mu\text{g/L}$)		0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04
加标实测浓度/检出限		3.4	4.2	3.6	3.4	3.0	3.9	3.6	3.1	3.1	3.6	3.5

5.10 校准

5.10.1 校准曲线稀释用的溶剂

由于固相萃取法萃取液浓缩定容后的溶剂甲醇-水的比例约为 1:1，初始流动相中甲醇比例 75%，为考察是否存在溶剂效应，分别用纯水配制和用甲醇水溶液 1+1 配制校准曲线系列浓度，线性回归方程、相关系数测定结果见表 48，结果显示：用纯水、甲醇水溶液 1+1 配制的两条曲线，斜率较接近，甲醇水溶液 1+1 与水样提取液的溶剂基本一致，为保持样品与校准曲线溶剂的一致性，本标准规定固相萃取法用甲醇水溶液 1+1 配制校准曲线，直接进样法用纯水配制校准曲线。

表 48 直接进样法校准曲线和相关系数

序号	化合物名称	纯水配制		甲醇水溶液 1+1 配制	
		线性回归方程	相关系数 r	线性回归方程	相关系数 r
1	涕灭威亚砷	$y=85.4x-0.282$	0.9998	$y=84.1x+0.076$	0.9999
2	涕灭威砷	$y=80.0x-0.244$	0.9998	$y=78.3x+0.041$	0.9999
3	灭多威	$y=99.8x-0.262$	0.9998	$y=97.1x+0.142$	0.9999
4	3-羟基克百威	$y=51.8x-0.170$	0.9999	$y=50.7x+0.055$	0.9999
5	涕灭威	$y=67.6x-0.180$	0.9999	$y=67.0x+0.141$	0.9999
6	残杀威	$y=57.1x-0.287$	0.9997	$y=55.5x+0.061$	0.9999
7	克百威（呋喃丹）	$y=61.5x-0.238$	0.9998	$y=60.0x+0.030$	0.9999
8	甲萘威（西维因）	$y=89.2x-0.284$	0.9997	$y=88.2x+0.137$	0.9999
9	异丙威	$y=61.8x-0.225$	0.9996	$y=54.6x+0.129$	0.9999
10	仲丁威	$y=46.3x-0.661$	0.9998	$y=46.8x+0.129$	0.9999
11	灭虫威（甲硫威）	$y=37.2x-0.193$	0.9998	$y=37.5x+0.094$	0.9999

5.10.2 校准曲线绘制

校准曲线最低点浓度应在测定下限附近。直接进样法：6 家验证单位直接进样法测定下限在 12 $\mu\text{g/L}$ ~16 $\mu\text{g/L}$ 之间，固相萃取法测定下限均为 0.04 $\mu\text{g/L}$ ，取样体积以 200 mL 计，对应的上机浓度 8 $\mu\text{g/L}$ ，本标准校准曲线最低点浓度 20.0 $\mu\text{g/L}$ ，该浓度接近直接进样法测定下限和固相萃取法测定下限两者中的较大值。具体操作步骤如下：准确移取适量目标化合物标准使用液，直接进样法用纯水定容，固相萃取法用甲醇水溶液 1+1 定容，配制至少 5 个浓度点的校准系列，质量浓度分别为 20.0 $\mu\text{g/L}$ 、50.0 $\mu\text{g/L}$ 、200 $\mu\text{g/L}$ 、500 $\mu\text{g/L}$ 和 1000 $\mu\text{g/L}$ （此为参考浓度）。按照仪器参考条件，由低浓度到高浓度依次进样分析，以目标物浓度为横坐标，响应峰面积或峰高为纵坐标，绘制校准曲线。

5.11 结果计算与表示

5.11.1 定性分析

根据样品中目标化合物与校准系列溶液中目标化合物的保留时间定性。样品分析前，建立保留时间窗 $t \pm 3S$ 。 t 为校准时各浓度级别的目标化合物保留时间均值， S 为校准时各浓度

级别目标化合物保留时间的标准偏差，样品分析时，目标化合物应在保留时间窗内出峰，必要时还可通过不同发射波长下的荧光强度辅助定性，或用液相色谱-质谱法确认。

5.11.2 结果计算

5.11.2.1 直接进样法

样品中目标化合物的质量浓度，按照公式（3）计算。

$$\rho_i = \rho_{c,i} \times D \quad (3)$$

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

$\rho_{c,i}$ —— 由校准曲线计算所得的目标化合物 i 质量浓度， $\mu\text{g/L}$ ；

D —— 试样的稀释倍数。

5.11.2.2 固相萃取法

样品中目标化合物的质量浓度，按照公式（4）计算。

$$\rho_i = \frac{\rho_{c,i} \times V_c}{V} \times D \quad (4)$$

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

$\rho_{c,i}$ —— 由校准曲线计算所得的目标化合物 i 质量浓度， $\mu\text{g/L}$ ；

V_c —— 试样的定容体积， mL ；

V —— 取样体积， mL ；

D —— 试样的稀释倍数。

5.11.3 结果表示

测定结果小数点后位数的保留与方法检出限一致，最多保留 3 位有效数字。

5.12 方法精密度

5.12.1 空白加标样品精密度测定

以纯水做空白实验，11 种氨基甲酸酯类农药均未检出。在纯水中加标，配成系列浓度的空白加标样品，每个浓度的样品平行测定 6 次，计算平均值、标准偏差和相对标准偏差。固相萃取法测定 200 mL 空白加标样品浓度为 0.05 $\mu\text{g/L}$ 、0.20 $\mu\text{g/L}$ 、1.00 $\mu\text{g/L}$ ，相对标准偏差在 1.9%~7.0%之间；直接进样法测定的标准样品浓度为 20.0 $\mu\text{g/L}$ 、200 $\mu\text{g/L}$ ，相对标准偏差在 2.2%~8.2%之间，固相萃取法空白加标样品精密度测定结果见表 49~表 51，直接进样法空白加标精密度测定结果见表 52~表 53。

表 49 固相萃取法低浓度空白加标样品 (0.05 $\mu\text{g/L}$) 精密度测定结果

平行样编号		涕灭威亚砷	涕灭威砷	灭多威	3-羟基克百威	涕灭威	残杀威	克百威	甲萘威	异丙威	仲丁威	灭虫威
测定结果 ($\mu\text{g/L}$)	1	0.054	0.052	0.045	0.052	0.042	0.045	0.046	0.048	0.044	0.044	0.046
	2	0.054	0.051	0.045	0.052	0.041	0.044	0.045	0.047	0.043	0.044	0.045
	3	0.051	0.050	0.044	0.052	0.042	0.040	0.044	0.046	0.044	0.044	0.045
	4	0.046	0.047	0.045	0.048	0.045	0.044	0.043	0.041	0.047	0.043	0.042
	5	0.055	0.050	0.045	0.054	0.042	0.045	0.049	0.049	0.043	0.045	0.050
	6	0.056	0.048	0.042	0.054	0.049	0.042	0.046	0.049	0.041	0.041	0.047
平均值 $\bar{x}_i$ ($\mu\text{g/L}$)		0.053	0.050	0.044	0.052	0.044	0.043	0.046	0.047	0.044	0.044	0.046
标准偏差 S_i ($\mu\text{g/L}$)		0.0037	0.0019	0.0012	0.0022	0.0030	0.0020	0.0021	0.0030	0.0020	0.0014	0.0026
相对标准偏差 RSD_i (%)		7.0	3.7	2.7	4.2	6.9	4.5	4.6	6.5	4.5	3.2	5.8

表 50 固相萃取法中浓度空白加标样品 (0.20 $\mu\text{g/L}$) 精密度测定结果

平行样编号		涕灭威亚砷	涕灭威砷	灭多威	3-羟基克百威	涕灭威	残杀威	克百威	甲萘威	异丙威	仲丁威	灭虫威
测定结果 ($\mu\text{g/L}$)	1	0.179	0.182	0.167	0.191	0.209	0.194	0.184	0.193	0.204	0.203	0.199
	2	0.186	0.194	0.175	0.179	0.207	0.192	0.179	0.188	0.196	0.198	0.195
	3	0.177	0.179	0.190	0.187	0.202	0.195	0.184	0.192	0.195	0.197	0.177
	4	0.162	0.174	0.172	0.172	0.182	0.188	0.197	0.208	0.191	0.183	0.193
	5	0.176	0.161	0.161	0.173	0.217	0.199	0.183	0.189	0.214	0.221	0.199
	6	0.172	0.172	0.172	0.184	0.216	0.182	0.214	0.178	0.204	0.207	0.187
平均值 $\bar{x}_i$ ($\mu\text{g/L}$)		0.175	0.177	0.173	0.181	0.206	0.192	0.190	0.191	0.201	0.202	0.192
标准偏差 S_i ($\mu\text{g/L}$)		0.008	0.011	0.010	0.008	0.013	0.006	0.013	0.010	0.008	0.013	0.008
相对标准偏差 RSD_i (%)		4.6	6.2	5.6	4.2	6.2	3.1	6.9	5.1	4.2	6.2	4.4

表 51 固相萃取法高浓度空白加标样品（1.00 $\mu\text{g/L}$ ）精密度测定结果

平行样编号		涕灭威亚砷	涕灭威砷	灭多威	3-羟基克百威	涕灭威	残杀威	克百威	甲萘威	异丙威	仲丁威	灭虫威
测定结果 ($\mu\text{g/L}$)	1	0.940	0.956	0.877	0.904	1.00	1.02	0.968	0.915	0.972	0.963	1.05
	2	0.975	1.02	0.920	0.938	0.985	1.11	0.938	0.986	0.929	0.941	1.02
	3	0.928	0.939	0.998	0.981	0.960	1.02	0.966	1.01	1.02	0.936	0.927
	4	0.849	0.916	0.905	0.903	0.956	0.988	1.03	0.893	1.00	0.960	1.01
	5	0.922	0.846	0.846	0.906	1.040	1.04	0.960	0.992	0.924	0.960	1.04
	6	0.905	0.903	0.902	0.965	0.934	1.06	0.925	0.937	1.07	0.987	0.981
平均值 $\bar{x}_i$ ($\mu\text{g/L}$)		0.920	0.930	0.908	0.933	0.979	1.039	0.965	0.955	0.987	0.958	1.006
标准偏差 S_i ($\mu\text{g/L}$)		0.042	0.057	0.051	0.034	0.038	0.041	0.038	0.046	0.057	0.018	0.045
相对标准偏差 RSD_i (%)		4.6	6.1	5.6	3.7	3.9	4.0	3.9	4.9	5.7	1.9	4.5

表 52 直接进样法低浓度加标样品（20.0 μg/L）精密度测定结果

平行样编号		涕灭威亚砷	涕灭威砷	灭多威	3-羟基克百威	涕灭威	残杀威	克百威	甲萘威	异丙威	仲丁威	灭虫威
测定结果 (μg/L)	1	17.3	18.9	20.2	18.4	18.7	16.8	20.4	18.1	19.1	17.6	21.9
	2	17.6	19.2	21.3	19.2	19.9	18.4	21.4	21.2	19.9	19.5	19.1
	3	16.9	18.3	20.8	18.6	18.0	17.2	20.8	19.3	17.0	21.0	17.5
	4	17.9	18.2	21.4	18.8	19.4	19.2	20.2	19.4	17.5	20.7	19.7
	5	18.5	17.4	21.4	18.0	17.7	20.6	19.1	19.8	18.2	19.6	20.6
	6	17.8	19.6	19.7	18.4	18.9	20.1	20.8	21.7	17.4	20.1	20.5
平均值 $\bar{x}_i$ (μg/L)		17.7	18.6	20.8	18.6	18.8	18.7	20.5	19.9	18.2	19.8	19.9
标准偏差 S_i (μg/L)		0.55	0.79	0.71	0.41	0.83	1.53	0.78	1.33	1.12	1.21	1.50
相对标准偏差 RSD_i (%)		3.1	4.3	3.4	2.2	4.4	8.2	3.8	6.7	6.2	6.1	7.6

表 53 直接进样法高浓度加标样品（200 $\mu\text{g/L}$ ）精密度测定结果

平行样编号		涕灭威亚砷	涕灭威砷	灭多威	3-羟基克百威	涕灭威	残杀威	克百威	甲萘威	异丙威	仲丁威	灭虫威
测定结果 ($\mu\text{g/L}$)	1	198	194	188	190	192	193	190	187	197	182	205
	2	181	198	200	178	185	190	194	190	205	201	189
	3	174	189	194	192	186	177	194	198	195	197	180
	4	184	187	180	194	176	198	202	200	200	213	203
	5	191	179	205	186	183	192	197	204	187	201	192
	6	183	170	183	190	195	187	210	210	189	207	211
平均值 $\bar{x}_i$ ($\mu\text{g/L}$)		185	186	192	188	186	190	198	198	196	200	197
标准偏差 S_i ($\mu\text{g/L}$)		8.33	10.2	9.77	5.72	6.74	7.12	7.17	8.59	6.75	10.5	11.6
相对标准偏差 RSD_i (%)		4.5	5.5	5.1	3.0	3.6	3.8	3.6	4.3	3.5	5.3	5.9

5.12.2 实际样品精密度测定

编制组分析地表水、地下水、海水和生活污水实际水样，11种氨基甲酸酯类农药未检出，在地表水、地下水、海水和生活污水实际水样中标，固相萃取法测定，验证方法精密度。地表水为长江南京段江水，地下水为南京例行监测点小河口井水，海水为江苏连云港近海例行监测点海水，生活污水为南京城东污水处理厂出水。地表水、地下水加标 0.05 $\mu\text{g/L}$ ，加标浓度与《地下水环境质量标准》(GB/T 14848-2017) 克百威和涕灭威一级限值 0.05 $\mu\text{g/L}$ 一致；海水、生活污水加标 0.20 $\mu\text{g/L}$ ，加标浓度略高于欧盟饮用水氨基甲酸酯类农药限值 0.1 $\mu\text{g/L}$ ；工业废水也采取实际水样加标验证方法精密度，低浓度加标某仲丁威生产企业 1 废水，仲丁威有检出，浓度 0.81 $\mu\text{g/L}$ ，其余目标物未检出，11 种氨基甲酸酯类农药加标浓度 1 $\mu\text{g/L}$ ，固相萃取法测定，加标浓度在仲丁威检出浓度的 0.5 倍~3 倍之间，与《氨基甲酸酯类农药企业污染物排放标准》(征求意见稿) 直接排放最大值 1.0 $\mu\text{g/L}$ 一致；工业废水高浓度加标某仲丁威生产企业 2 废水，异丙威有检出，浓度 7.19 $\mu\text{g/L}$ ，其余目标物未检出，11 种氨基甲酸酯类农药加标浓度 200 $\mu\text{g/L}$ ，过滤后直接测定，加标浓度参考原《农药工业水污染排放标准》第一次征求意见稿表 2 “农药活性成分排放浓度限值” 中最大值 0.2 mg/L (灭多威)。每个浓度加标样品平行测定 6 次，分别计算平均值、标准偏差、相对标准偏差，固相萃取法精密度测定结果见表 54~表 58：地表水相对标准偏差为 2.7%~8.8%，地下水相对标准偏差为 4.0%~8.6%，生活污水相对标准偏差为 1.4%~10.5%，海水相对标准偏差为 2.8%~11.5%，工业废水固相萃取法相对标准偏差为 2.0%~7.7%，工业废水直接进样法精密度测定结果见表 59：相对标准偏差为 0.6%~11.6%。

表 54 地表水加标 0.05 $\mu\text{g/L}$ 精密度测定结果（固相萃取法）

平行样编号		涕灭威亚砷	涕灭威砷	灭多威	3-羟基克百威	涕灭威	残杀威	克百威	甲萘威	异丙威	仲丁威	灭虫威
测定结果 ($\mu\text{g/L}$)	1	0.045	0.046	0.049	0.056	0.045	0.05	0.044	0.035	0.047	0.049	0.040
	2	0.046	0.053	0.047	0.046	0.044	0.05	0.042	0.043	0.045	0.05	0.040
	3	0.045	0.047	0.047	0.049	0.045	0.046	0.043	0.045	0.043	0.046	0.045
	4	0.049	0.048	0.044	0.047	0.042	0.048	0.041	0.044	0.047	0.047	0.040
	5	0.041	0.05	0.049	0.047	0.045	0.049	0.043	0.044	0.047	0.047	0.038
	6	0.042	0.05	0.049	0.052	0.042	0.044	0.044	0.041	0.05	0.046	0.043
本底值 ($\mu\text{g/L}$)		ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
平均值 $\bar{x}_i$ ($\mu\text{g/L}$)		0.045	0.049	0.048	0.050	0.044	0.048	0.043	0.042	0.047	0.048	0.041
标准偏差 S_i ($\mu\text{g/L}$)		0.0029	0.0025	0.0020	0.0038	0.0015	0.0024	0.0012	0.0037	0.0023	0.0016	0.0025
相对标准偏差 RSD_i (%)		6.4	5.2	4.2	7.7	3.4	5.0	2.7	8.8	5.0	3.5	6.2

表 55 地下水加标 0.05 $\mu\text{g/L}$ 精密度测定结果（固相萃取法）

平行样编号		涕灭威亚砷	涕灭威砷	灭多威	3-羟基克百威	涕灭威	残杀威	克百威	甲萘威	异丙威	仲丁威	灭虫威
测定结果 ($\mu\text{g/L}$)	1	0.048	0.042	0.044	0.040	0.04	0.038	0.040	0.036	0.039	0.042	0.031
	2	0.043	0.045	0.047	0.043	0.041	0.042	0.040	0.038	0.045	0.045	0.037
	3	0.040	0.046	0.051	0.045	0.044	0.042	0.042	0.041	0.049	0.045	0.040
	4	0.042	0.048	0.051	0.048	0.044	0.041	0.044	0.039	0.045	0.045	0.035
	5	0.043	0.045	0.053	0.050	0.042	0.045	0.043	0.039	0.046	0.052	0.034
	6	0.049	0.042	0.045	0.045	0.041	0.037	0.038	0.04	0.04	0.041	0.037
本底值 ($\mu\text{g/L}$)		ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
平均值 $\bar{x}_i$ ($\mu\text{g/L}$)		0.044	0.045	0.049	0.045	0.042	0.041	0.041	0.039	0.044	0.045	0.036
标准偏差 S_i ($\mu\text{g/L}$)		0.0035	0.0023	0.0037	0.0035	0.0017	0.0029	0.0022	0.0017	0.0038	0.0038	0.0031
相对标准偏差 RSD_i (%)		8.0	5.2	7.6	7.8	4.0	7.2	5.4	4.4	8.6	8.5	8.6

表 56 生活污水加标 0.20 $\mu\text{g/L}$ 精密度测定结果（固相萃取法）

平行样编号		涕灭威亚砷	涕灭威砷	灭多威	3-羟基克百威	涕灭威	残杀威	克百威	甲萘威	异丙威	仲丁威	灭虫威
测定结果 ($\mu\text{g/L}$)	1	0.181	0.159	0.130	0.150	0.202	0.183	0.167	0.199	0.176	0.180	0.185
	2	0.163	0.151	0.143	0.152	0.163	0.174	0.151	0.193	0.162	0.172	0.183
	3	0.167	0.149	0.151	0.135	0.178	0.154	0.148	0.183	0.151	0.160	0.179
	4	0.180	0.165	0.129	0.137	0.203	0.170	0.161	0.197	0.178	0.188	0.186
	5	0.175	0.159	0.163	0.149	0.204	0.171	0.159	0.194	0.172	0.175	0.186
	6	0.160	0.152	0.140	0.146	0.165	0.165	0.153	0.191	0.163	0.178	0.183
本底值 ($\mu\text{g/L}$)		ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
平均值 $\bar{x}_i$ ($\mu\text{g/L}$)		0.171	0.156	0.143	0.145	0.186	0.170	0.157	0.193	0.167	0.176	0.184
标准偏差 S_i ($\mu\text{g/L}$)		0.0089	0.0061	0.013	0.0071	0.020	0.0096	0.0071	0.0056	0.010	0.0093	0.0027
相对标准偏差 RSD_i (%)		5.2	3.9	9.1	4.9	10.5	5.7	4.5	2.9	6.1	5.3	1.4

表 57 海水加标 0.20 $\mu\text{g/L}$ 精密度测定结果（固相萃取法）

平行样编号		涕灭威亚砷	涕灭威砷	灭多威	3-羟基克百威	涕灭威	残杀威	克百威	甲萘威	异丙威	仲丁威	灭虫威
测定结果 ($\mu\text{g/L}$)	1	0.153	0.181	0.187	0.155	0.154	0.158	0.163	0.148	0.155	0.167	0.150
	2	0.159	0.190	0.190	0.159	0.165	0.171	0.172	0.158	0.170	0.181	0.148
	3	0.166	0.201	0.213	0.173	0.173	0.179	0.183	0.162	0.179	0.194	0.158
	4	0.156	0.188	0.207	0.165	0.178	0.182	0.184	0.158	0.180	0.196	0.154
	5	0.156	0.174	0.176	0.147	0.135	0.145	0.151	0.137	0.135	0.149	0.135
	6	0.158	0.183	0.178	0.154	0.145	0.155	0.158	0.141	0.146	0.157	0.137
本底值 ($\mu\text{g/L}$)		ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
平均值 $\bar{x}_i$ ($\mu\text{g/L}$)		0.158	0.186	0.192	0.159	0.158	0.165	0.169	0.151	0.161	0.174	0.147
标准偏差 S_i ($\mu\text{g/L}$)		0.0044	0.0092	0.015	0.0091	0.017	0.015	0.013	0.010	0.018	0.019	0.0092
相对标准偏差 RSD_i (%)		2.8	4.9	7.9	5.7	10.5	8.9	8.0	6.8	11.5	11.2	6.3

表 58 （某仲丁威生产企业）工业废水加标 1.00 $\mu\text{g/L}$ 精密度测定结果（固相萃取法）

平行样编号		涕灭威亚砷	涕灭威砷	灭多威	3-羟基克百威	涕灭威	残杀威	克百威	甲萘威	异丙威	仲丁威 (本底值)	灭虫威
测定结果 ($\mu\text{g/L}$)	1	0.745	0.781	0.713	0.764	0.712	0.740	0.817	0.725	0.762	1.67	0.890
	2	0.740	0.735	0.826	0.715	0.826	0.722	0.763	0.725	0.843	1.74	0.775
	3	0.751	0.713	0.708	0.755	0.705	0.724	0.782	0.710	0.707	1.57	0.740
	4	0.708	0.841	0.748	0.725	0.747	0.720	0.719	0.765	0.793	1.60	0.835
	5	0.730	0.775	0.746	0.724	0.746	0.725	0.761	0.762	0.795	1.59	0.815
	6	0.823	0.795	0.830	0.742	0.775	0.758	0.787	0.733	0.834	1.71	0.730
本底值 ($\mu\text{g/L}$)		ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.810	ND
平均值 $\bar{x}_i$ ($\mu\text{g/L}$)		0.750	0.773	0.762	0.738	0.752	0.732	0.772	0.737	0.789	1.64	0.798
标准偏差 S_i ($\mu\text{g/L}$)		0.039	0.045	0.054	0.019	0.044	0.015	0.033	0.022	0.050	0.071	0.061
相对标准偏差 RSD_i (%)		5.2	5.8	7.1	2.6	5.9	2.0	4.2	3.0	6.3	4.3	7.7

表 59 （某异丙威生产企业）工业废水加标 200 $\mu\text{g/L}$ 精密度测定结果（直接进样法）

平行样编号		涕灭威亚砷	涕灭威砷	灭多威	3-羟基克百威	涕灭威	残杀威	克百威	甲萘威	异丙威	仲丁威	灭虫威
测定结果 ($\mu\text{g/L}$)	1	174	184	188	192	173	189	187	194	181	179	154
	2	178	184	191	193	167	193	192	202	191	204	195
	3	176	186	188	195	166	189	193	205	188	207	196
	4	175	185	188	192	162	187	184	196	179	183	152
	5	175	184	188	193	163	188	188	202	186	204	191
	6	173	186	189	192	159	194	190	204	188	205	193
本底值 ($\mu\text{g/L}$)		ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	7.19	ND	ND
平均值 $\bar{x}_i$ ($\mu\text{g/L}$)		175	185	189	193	165	190	189	201	185	197	180
标准偏差 S_i ($\mu\text{g/L}$)		1.90	1.12	1.30	1.25	4.92	2.88	3.31	4.38	4.81	12.6	20.9
相对标准偏差 RSD_i (%)		1.1	0.6	0.7	0.7	3.0	1.5	1.8	2.2	2.6	6.4	11.6

5.13 方法正确度

正确度验证实际样品加标浓度同精密度验证，每种类型水样平行测定 6 次，分别计算各类型样品的加标回收率，结果见表 60～表 65。地表水加标回收率在 82.0%～99.0%，地下水加标回收率在 71.3%～97.0%，海水回收率加标在 73.5%～95.9%，生活污水加标回收率在 71.3%～96.4%，工业废水固相萃取法加标回收率在 73.2%～83.4%，工业废水直接进样法加标回收率在 82.5%～100%。

表 60 地表水加标 0.05 $\mu\text{g/L}$ 正确度测定结果

平行样编号		涕灭威亚砷	涕灭威砷	灭多威	3-羟基克百威	涕灭威	残杀威	克百威	甲萘威	异丙威	仲丁威	灭虫威
测定结果 ($\mu\text{g/L}$)	1	0.045	0.046	0.049	0.056	0.045	0.05	0.044	0.035	0.047	0.049	0.040
	2	0.046	0.053	0.047	0.046	0.044	0.05	0.042	0.043	0.045	0.05	0.040
	3	0.045	0.047	0.047	0.049	0.045	0.046	0.043	0.045	0.043	0.046	0.045
	4	0.049	0.048	0.044	0.047	0.042	0.048	0.041	0.044	0.047	0.047	0.040
	5	0.041	0.05	0.049	0.047	0.045	0.049	0.043	0.044	0.047	0.047	0.038
	6	0.042	0.05	0.049	0.052	0.042	0.044	0.044	0.041	0.05	0.046	0.043
本底值 ($\mu\text{g/L}$)		ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
平均值 $\bar{x}_i$ ($\mu\text{g/L}$)		0.045	0.049	0.048	0.050	0.044	0.048	0.043	0.042	0.047	0.048	0.041
加标量 μ ($\mu\text{g/L}$)		0.050	0.050	0.050	0.050	0.050	0.050	0.050	0.050	0.050	0.050	0.050
加标回收率 P_i (%)		89.3	98.0	95.0	99.0	87.7	95.7	85.7	84.0	93.0	95.0	82.0

表 61 地下水加标 0.05 $\mu\text{g/L}$ 正确度测定结果

平行样编号		涕灭威亚砷	涕灭威砷	灭多威	3-羟基克百威	涕灭威	残杀威	克百威	甲萘威	异丙威	仲丁威	灭虫威
测定结果 ($\mu\text{g/L}$)	1	0.048	0.042	0.044	0.040	0.040	0.038	0.040	0.036	0.039	0.042	0.031
	2	0.043	0.045	0.047	0.043	0.041	0.042	0.040	0.038	0.045	0.045	0.037
	3	0.040	0.046	0.051	0.045	0.044	0.042	0.042	0.041	0.049	0.045	0.040
	4	0.042	0.048	0.051	0.048	0.044	0.041	0.044	0.039	0.045	0.045	0.035
	5	0.043	0.045	0.053	0.050	0.042	0.045	0.043	0.039	0.046	0.052	0.034
	6	0.049	0.042	0.045	0.045	0.041	0.037	0.038	0.040	0.040	0.041	0.037
本底值 ($\mu\text{g/L}$)		ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
平均值 $\bar{x}_i$ ($\mu\text{g/L}$)		0.044	0.045	0.049	0.045	0.042	0.041	0.041	0.039	0.044	0.045	0.036
加标量 μ ($\mu\text{g/L}$)		0.050	0.050	0.050	0.050	0.050	0.050	0.050	0.050	0.050	0.050	0.050
加标回收率 P_i (%)		88.3	89.3	97.0	90.3	84.0	81.7	82.3	77.7	88.0	90.0	71.3

表 62 生活污水加标 0.20 $\mu\text{g/L}$ 正确度测定结果

平行样编号		涕灭威亚砷	涕灭威砷	灭多威	3-羟基克百威	涕灭威	残杀威	克百威	甲萘威	异丙威	仲丁威	灭虫威
测定结果 ($\mu\text{g/L}$)	1	0.181	0.159	0.130	0.150	0.202	0.183	0.167	0.199	0.176	0.180	0.185
	2	0.163	0.151	0.143	0.152	0.163	0.174	0.151	0.193	0.162	0.172	0.183
	3	0.167	0.149	0.151	0.135	0.178	0.154	0.148	0.183	0.151	0.160	0.179
	4	0.180	0.165	0.129	0.137	0.203	0.170	0.161	0.197	0.178	0.188	0.186
	5	0.175	0.159	0.163	0.149	0.204	0.171	0.159	0.194	0.172	0.175	0.186
	6	0.160	0.152	0.140	0.146	0.165	0.165	0.153	0.191	0.163	0.178	0.183
本底值 ($\mu\text{g/L}$)		ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
平均值 $\bar{x}_i$ ($\mu\text{g/L}$)		0.171	0.156	0.143	0.145	0.186	0.170	0.157	0.193	0.167	0.176	0.184
加标量 μ ($\mu\text{g/L}$)		0.200	0.200	0.200	0.200	0.200	0.200	0.200	0.200	0.200	0.200	0.200
加标回收率 P_i (%)		85.5	77.9	71.3	72.4	92.9	84.8	78.3	96.4	83.5	87.8	91.8

表 63 海水加标 0.20 $\mu\text{g/L}$ 正确度测定结果

平行样编号		涕灭威亚砷	涕灭威砷	灭多威	3-羟基克百威	涕灭威	残杀威	克百威	甲萘威	异丙威	仲丁威	灭虫威
测定结果 ($\mu\text{g/L}$)	1	0.153	0.181	0.187	0.155	0.154	0.158	0.163	0.148	0.155	0.167	0.150
	2	0.159	0.190	0.190	0.159	0.165	0.171	0.172	0.158	0.170	0.181	0.148
	3	0.166	0.201	0.213	0.173	0.173	0.179	0.183	0.162	0.179	0.194	0.158
	4	0.156	0.188	0.207	0.165	0.178	0.182	0.184	0.158	0.180	0.196	0.154
	5	0.156	0.174	0.176	0.147	0.135	0.145	0.151	0.137	0.135	0.149	0.135
	6	0.158	0.183	0.178	0.154	0.145	0.155	0.158	0.141	0.146	0.157	0.137
本底值 ($\mu\text{g/L}$)		ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
平均值 $\bar{x}_i$ ($\mu\text{g/L}$)		0.158	0.186	0.192	0.159	0.158	0.165	0.169	0.151	0.161	0.174	0.147
加标量 μ ($\mu\text{g/L}$)		0.200	0.200	0.200	0.200	0.200	0.200	0.200	0.200	0.200	0.200	0.200
加标回收率 P_i (%)		79.0	93.1	95.9	79.4	79.2	82.5	84.3	75.3	80.4	87.0	73.5

表 64 工业废水加标 1.00 $\mu\text{g/L}$ 正确度测定结果（固相萃取法）

平行样编号		涕灭威亚砷	涕灭威砷	灭多威	3-羟基克百威	涕灭威	残杀威	克百威	甲萘威	异丙威	仲丁威	灭虫威
测定结果 ($\mu\text{g/L}$)	1	0.745	0.781	0.713	0.764	0.712	0.740	0.817	0.725	0.762	1.67	0.890
	2	0.740	0.735	0.826	0.715	0.826	0.722	0.763	0.725	0.843	1.74	0.775
	3	0.751	0.713	0.708	0.755	0.705	0.724	0.782	0.710	0.707	1.57	0.740
	4	0.708	0.841	0.748	0.725	0.747	0.720	0.719	0.765	0.793	1.60	0.835
	5	0.730	0.775	0.746	0.724	0.746	0.725	0.761	0.762	0.795	1.59	0.815
	6	0.823	0.795	0.830	0.742	0.775	0.758	0.787	0.733	0.834	1.71	0.730
本底值 ($\mu\text{g/L}$)		ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.810	ND
平均值 $\bar{x}_i$ ($\mu\text{g/L}$)		0.750	0.773	0.762	0.738	0.752	0.732	0.772	0.737	0.789	1.64	0.798
加标量 μ ($\mu\text{g/L}$)		1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
加标回收率 P_i (%)		75.0	77.3	76.2	73.8	75.2	73.2	77.2	73.7	78.9	83.4	79.8

表 65 工业废水加标 200 $\mu\text{g/L}$ 正确度测定结果（直接进样法）

平行样编号		涕灭威亚砷	涕灭威砷	灭多威	3-羟基克百威	涕灭威	残杀威	克百威	甲萘威	异丙威	仲丁威	灭虫威
测定结果 ($\mu\text{g/L}$)	1	174	184	188	192	173	189	187	194	181	179	154
	2	178	184	191	193	167	193	192	202	191	204	195
	3	176	186	188	195	166	189	193	205	188	207	196
	4	175	185	188	192	162	187	184	196	179	183	152
	5	175	184	188	193	163	188	188	202	186	204	191
	6	173	186	189	192	159	194	190	204	188	205	193
本底值 ($\mu\text{g/L}$)		ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	7.19	ND	ND
平均值 $\bar{x}_i$ ($\mu\text{g/L}$)		175	185	189	193	165	190	189	201	186	197	180
加标量 μ ($\mu\text{g/L}$)		200	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200
加标回收率 P_i (%)		87.6	92.4	94.3	96.4	82.5	95.0	94.5	100	89.2	98.5	90.1

6 方法比对

6.1 拟选取的比对方法标准

本标准目标物现行的标准分析方法有 3 个。其中国家标准 1 个、环境分析标准 2 个。

环境分析标准方法分别为《水质 灭多威和灭多威肟的测定 液相色谱法》(HJ 851-2017)《水质 氨基甲酸酯类农药的测定 超高效液相色谱-三重四极杆质谱法》(HJ 827-2017), 2 项标准适用范围均为地表水、地下水、生活污水和工业废水。《环境监测分析方法标准制订技术导则》(HJ 168-2020) 5.6.1 规定具有多个现行标准的, 综合考虑选择 1 个标准作为比对方法。《水质 灭多威和灭多威肟的测定 液相色谱法》(HJ 851-2017) 共 2 个目标物, 其中灭多威与本标准目标物一致, 直接进样法测定;《水质 氨基甲酸酯类农药的测定 超高效液相色谱-三重四极杆质谱法》(HJ 827-2017) 共 15 个目标物, 包括《水质 灭多威和灭多威肟的测定 液相色谱法》(HJ 851-2017) 目标物灭多威, 本标准共 8 个目标物与 HJ 827-2017 目标物一致, 分别为灭多威、3-羟基克百威、残杀威、甲萘威、仲丁威、克百威、异丙威、灭虫威。2 项现行的环境分析方法适用范围一致, HJ 827-2017 前处理包括固相萃取法和直接进样法 2 种方法, 与本标准一致, 多于 HJ 851-2017; HJ 827-2017 目标物数量多, 干扰少, 选择性强, 因此本标准选择《水质 氨基甲酸酯类农药的测定 超高效液相色谱-三重四极杆质谱法》(HJ 827-2017) 做方法比对。固相萃取法比对地表水、地下水、生活污水和工业废水, 直接进样法比对工业废水。因 HJ 827-2017 和 HJ 851-2017 适用范围均不包括海水, 本标准未作海水比对试验。

现行的国家标准《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) 中有 9 种目标物与本标准目标物一致, 分别为涕灭威、涕灭威砒、灭多威、残杀威、甲萘威、仲丁威、克百威、异丙威、灭虫威, 前处理为液液萃取法。GB/T 23214-2008 中涕灭威的检出限为 26.1 $\mu\text{g/L}$, 高于编制组直接进样法的测定下限, 因此采用本标准的直接进样法进行比对, 其余 8 种目标物检出限在 0.23 $\mu\text{g/L}$ ~4.12 $\mu\text{g/L}$ 之间, 采用固相萃取法进行比对。GB/T 23214-2008 的适用范围是饮用水, 因此采集用做饮用水的地表水(长江南京段饮用水源地滨江水厂)和地下水(小河口井)的比对试验。

6.2 方法比对方案

6.2.1 与 HJ 827-2017 比对

将本标准与 HJ 827-2017 一致的 8 个目标物(灭多威、3-羟基克百威、残杀威、甲萘威、仲丁威、克百威、异丙威、灭虫威)作地表水、地下水、生活污水和工业废水方法比对。地表水(九乡河口)、地下水(栖凤井)、生活污水(城东污水处理厂)实际样品未检出, 通过实际样品基体加标, 固相萃取法比对, 地表水和地下加标 0.05 $\mu\text{g/L}$, 生活污水加标 0.20 $\mu\text{g/L}$; 工业废水用 2 家氨基甲酸酯生产企业废水做比对, 其中氨基甲酸酯生产企业 1 废水仲丁威检出 0.81 $\mu\text{g/L}$, 废水基体加标 2 $\mu\text{g/L}$, 固相萃取法比对; 氨基甲酸酯生产企业 2 废水异丙威检出 7.19 $\mu\text{g/L}$, 基体加标 200 $\mu\text{g/L}$, 直接进样法比对。各组比对样品平行测定 7 次, 依据 HJ 168-2020 附录 B 规定, 采用配对样品 t 检验判定两种方法的测定结构是否具有显著

差异。

6.2.2 与 GB/T 23214-2008 比对

GB/T 23214-2008 适用范围为饮用水，采集饮用水源地的地表水（滨江水厂）和地下水（小河口井）实际样品，将本标准与 GB/T 23214-2008 一致的 9 个目标物（涕灭威、涕灭威砒、灭多威、残杀威、甲萘威、仲丁威、克百威、异丙威、灭虫威）做方法比对。实际样品本底均未检出，通过实际样品基体加标比对。涕灭威检出限较高，在地表水和地下水中加标 200 $\mu\text{g/L}$ 涕灭威，采用直接进样法进行比。其余 8 种目标物在地表水和地下水中加标 10.0 $\mu\text{g/L}$ ，通过固相萃取法比对。各组比对样品平行测定 7 次，依据 HJ 168-2020 附录 B 规定，采用配对样品 t 检验判定两种方法的测定结构是否具有显著差异。

6.3 方法比对结果

与 HJ 827-2017 方法比对配对测定结果见表 66，双侧检验 P 在 0.23~0.92 之间，均大于 α （显著性水平）=0.05，表明本标准与《水质 氨基甲酸酯类农药的测定 超高效液相色谱-三重四极杆质谱法》（HJ 827-2017）的测定结果无显著差异。与 GB 23214-2008 方法比对，直接进样法测定涕灭威配对测定结果见表 67，固相萃取法测定其余 8 种氨基甲酸酯类农药配对测定结果见表 68，双侧检验 P 在 0.11~0.79 之间，均大于 α （显著性水平）=0.05，表明本标准与 GB/T 23214-2008 的测定结果无显著差异。

表 66 与 HJ 827-2017 配对测定记录表

目标物	样品数量 (<i>n</i>)	地表水 (加标 0.05 µg/L)			地下水 (加标 0.05 µg/L)			生活污水 (加标 0.20 µg/L)			工业废水 1 (加标 2.00 µg/L) 固相萃取法			工业废水 2 (加标 200 µg/L) 直接进样法		
		新方法 A	比对方法 B	配对差 $d=A-B$	新方法 A	比对方法 B	配对差 $d=A-B$	新方法 A	比对方法 B	配对差 $d=A-B$	新方法 A	比对方 法 B	配对差 $d=A-B$	新方法 A	比对 方法 B	配对差 $d=A-B$
灭多威	1	0.049	0.046	0.003	0.044	0.047	-0.003	0.130	0.141	-0.011	1.88	1.89	-0.01	142	149	-7
	2	0.047	0.051	-0.004	0.047	0.048	-0.001	0.143	0.145	-0.002	1.91	1.90	0.01	165	158	7
	3	0.047	0.049	-0.002	0.051	0.049	0.002	0.151	0.157	-0.006	1.88	1.89	-0.01	141	143	-2
	4	0.044	0.048	-0.004	0.051	0.046	0.005	0.129	0.134	-0.005	1.88	1.90	-0.02	148	153	-5
	5	0.049	0.045	0.004	0.053	0.050	0.003	0.163	0.158	0.005	1.88	1.86	0.02	149	152	-3
	6	0.049	0.047	0.002	0.045	0.048	-0.003	0.140	0.145	-0.005	1.89	1.85	0.04	166	165	1
	7	0.045	0.048	-0.003	0.050	0.052	-0.002	0.156	0.153	0.003	1.90	1.87	0.03	154	160	-6
	双侧 检验 <i>P</i>	0.60			0.93			0.62			0.35			0.66		
3-羟基克百威	1	0.056	0.055	0.001	0.040	0.045	-0.005	0.150	0.156	-0.006	1.92	1.89	0.03	152	145	7
	2	0.046	0.051	-0.005	0.043	0.046	-0.003	0.152	0.148	0.004	1.93	1.94	-0.01	143	146	-3
	3	0.049	0.052	-0.003	0.045	0.044	0.001	0.135	0.143	-0.006	1.95	1.90	0.05	151	156	-5
	4	0.047	0.045	0.002	0.048	0.046	0.002	0.137	0.141	-0.013	1.92	1.98	-0.06	145	150	-5
	5	0.047	0.046	0.001	0.050	0.048	0.002	0.149	0.150	-0.001	1.93	2.01	-0.08	145	143	2
	6	0.052	0.050	0.002	0.045	0.051	-0.006	0.146	0.141	0.005	1.92	1.90	0.02	149	142	7
	7	0.050	0.047	0.003	0.047	0.045	0.002	0.152	0.148	0.004	1.90	1.95	-0.05	149	143	6
	双侧	0.94			0.53			0.80			0.44			0.58		

目标物	样品数量 (<i>n</i>)	地表水 (加标 0.05 µg/L)			地下水 (加标 0.05 µg/L)			生活污水 (加标 0.20 µg/L)			工业废水 1 (加标 2.00 µg/L) 固相萃取法			工业废水 2 (加标 200 µg/L) 直接进样法		
		新方 法 A	比对 方法 B	配对差 <i>d=A-B</i>	新方 法 A	比对 方法 B	配对差 <i>d=A-B</i>	新方 法 A	比对 方法 B	配对差 <i>d=A-B</i>	新方 法 A	比对方 法 B	配对差 <i>d=A-B</i>	新方 法 A	比对 方法 B	配对差 <i>d=A-B</i>
	检验 <i>P</i>															
残杀威	1	0.050	0.047	0.003	0.038	0.040	-0.002	0.183	0.179	0.004	1.89	1.94	-0.05	148	145	3
	2	0.050	0.051	-0.001	0.042	0.040	0.002	0.174	0.178	-0.004	1.93	1.99	-0.06	145	140	5
	3	0.046	0.043	0.003	0.042	0.045	-0.003	0.154	0.160	-0.006	1.89	1.91	-0.02	144	148	-4
	4	0.048	0.046	0.002	0.041	0.043	-0.002	0.170	0.165	0.005	1.87	1.85	0.02	144	146	-2
	5	0.049	0.047	0.002	0.045	0.047	-0.002	0.171	0.176	-0.005	1.88	1.90	-0.02	145	142	3
	6	0.044	0.045	-0.001	0.037	0.041	-0.004	0.165	0.166	-0.001	1.94	1.88	0.06	151	159	-8
	7	0.047	0.046	0.001	0.045	0.043	0.002	0.179	0.168	0.011	1.95	1.91	0.04	146	151	-5
	双侧 检验 <i>P</i>	0.32			0.42			0.90			0.84			0.66		
克百威	1	0.044	0.040	0.004	0.040	0.042	-0.002	0.167	0.170	-0.003	1.87	1.90	-0.03	162	157	5
	2	0.042	0.041	0.001	0.040	0.040	0.000	0.151	0.147	0.004	1.92	1.90	0.02	152	155	-3
	3	0.043	0.045	-0.002	0.042	0.039	0.003	0.148	0.151	-0.003	1.93	1.90	0.03	156	155	1
	4	0.041	0.039	0.002	0.044	0.046	-0.002	0.161	0.155	0.006	1.84	1.81	0.03	143	141	2
	5	0.043	0.041	0.002	0.043	0.041	0.002	0.159	0.160	-0.001	1.88	1.85	0.03	153	146	7
	6	0.044	0.038	0.006	0.038	0.040	-0.002	0.153	0.155	-0.002	1.90	1.93	-0.03	156	150	6
	7	0.045	0.048	-0.003	0.041	0.044	-0.003	0.160	0.156	0.004	1.91	1.89	0.02	149	154	-5
	双侧	0.34			0.65			0.85			0.61			0.57		

目标物	样品数量 (<i>n</i>)	地表水 (加标 0.05 µg/L)			地下水 (加标 0.05 µg/L)			生活污水 (加标 0.20 µg/L)			工业废水 1 (加标 2.00 µg/L) 固相萃取法			工业废水 2 (加标 200 µg/L) 直接进样法		
		新方 法 A	比 对 方 法 B	配 对 差 $d=A-B$	新方 法 A	比 对 方 法 B	配 对 差 $d=A-B$	新方 法 A	比 对 方 法 B	配 对 差 $d=A-B$	新方 法 A	比 对 方 法 B	配 对 差 $d=A-B$	新方 法 A	比 对 方 法 B	配 对 差 $d=A-B$
	检验 P															
甲 萘 威	1	0.035	0.040	-0.005	0.036	0.039	-0.003	0.199	0.201	-0.002	1.70	1.69	0.01	145	148	-3
	2	0.043	0.041	0.002	0.038	0.041	-0.003	0.193	0.199	-0.006	1.78	1.80	-0.02	145	140	5
	3	0.045	0.039	0.006	0.041	0.037	0.004	0.183	0.190	-0.007	1.81	1.89	-0.08	142	140	2
	4	0.044	0.041	0.003	0.039	0.042	-0.003	0.197	0.194	0.003	1.72	1.74	-0.02	153	147	6
	5	0.044	0.039	0.005	0.039	0.043	-0.004	0.194	0.188	0.006	1.78	1.80	-0.02	152	150	2
	6	0.041	0.043	-0.002	0.040	0.039	0.001	0.191	0.195	-0.004	1.79	1.75	0.04	147	145	2
	7	0.040	0.040	0.000	0.042	0.045	-0.003	0.188	0.193	-0.005	1.88	1.85	0.03	141	147	-6
	双侧 检验 P	0.38			0.24			0.44			0.81			0.63		
异 丙 威	1	0.047	0.045	0.002	0.039	0.045	-0.006	0.176	0.174	0.002	1.81	1.89	-0.08	152	155	-3
	2	0.045	0.046	-0.001	0.045	0.043	0.002	0.162	0.165	-0.003	1.91	1.90	0.01	166	160	6
	3	0.043	0.047	-0.004	0.049	0.044	0.005	0.151	0.154	-0.003	1.88	1.85	0.03	141	145	-4
	4	0.047	0.05	-0.003	0.045	0.045	0.000	0.178	0.169	0.009	1.79	1.83	-0.04	158	154	4
	5	0.047	0.043	0.004	0.046	0.043	0.003	0.172	0.170	0.002	1.86	1.79	0.07	159	156	3
	6	0.050	0.049	0.001	0.040	0.039	0.001	0.163	0.171	-0.008	1.88	1.85	0.03	166	170	-4
	7	0.048	0.045	0.003	0.041	0.042	-0.001	0.171	0.167	0.004	1.85	1.80	0.05	163	157	6
	双侧	0.82			0.72			0.92			0.66			0.80		

目标物	样品数量 (<i>n</i>)	地表水 (加标 0.05 µg/L)			地下水 (加标 0.05 µg/L)			生活污水 (加标 0.20 µg/L)			工业废水 1 (加标 2.00 µg/L) 固相萃取法			工业废水 2 (加标 200 µg/L) 直接进样法		
		新方 法 A	比 对 方 法 B	配 对 差 <i>d=A-B</i>	新方 法 A	比 对 方 法 B	配 对 差 <i>d=A-B</i>	新方 法 A	比 对 方 法 B	配 对 差 <i>d=A-B</i>	新方 法 A	比 对 方 法 B	配 对 差 <i>d=A-B</i>	新方 法 A	比 对 方 法 B	配 对 差 <i>d=A-B</i>
	检验 <i>P</i>															
仲丁 威	1	0.049	0.050	-0.001	0.042	0.043	-0.001	0.180	0.178	0.002	2.60	2.65	-0.05	172	169	3
	2	0.050	0.049	0.001	0.045	0.045	0.000	0.172	0.175	-0.003	2.85	2.79	0.06	186	183	3
	3	0.046	0.046	0.000	0.045	0.047	-0.002	0.160	0.168	-0.008	2.88	2.80	0.08	151	161	-10
	4	0.047	0.051	-0.004	0.045	0.044	0.001	0.188	0.179	0.009	2.64	2.66	-0.02	157	163	-6
	5	0.047	0.048	-0.001	0.052	0.050	0.002	0.175	0.170	0.005	2.85	2.82	0.03	156	172	-16
	6	0.046	0.045	0.001	0.041	0.046	-0.005	0.178	0.182	-0.004	2.86	2.77	0.09	179	167	12
	7	0.045	0.046	-0.001	0.048	0.051	-0.003	0.165	0.171	-0.006	2.70	2.66	0.04	164	184	-20
	双侧 检验 <i>P</i>	0.52			0.54			0.86			0.55			0.43		
灭虫 威	1	0.040	0.037	0.003	0.031	0.034	-0.003	0.185	0.190	-0.005	1.54	1.67	-0.13	178	174	4
	2	0.040	0.045	-0.005	0.037	0.038	-0.001	0.183	0.184	-0.001	1.95	1.89	0.06	155	163	-8
	3	0.045	0.041	0.004	0.040	0.039	0.001	0.179	0.180	-0.001	1.96	1.85	0.11	148	153	-5
	4	0.040	0.047	-0.007	0.035	0.040	-0.005	0.186	0.183	0.003	1.52	1.61	-0.09	167	160	7
	5	0.038	0.044	-0.006	0.034	0.039	-0.005	0.186	0.191	-0.005	1.91	1.91	0.00	163	172	-9
	6	0.043	0.043	0.000	0.037	0.040	-0.003	0.183	0.185	-0.002	1.93	1.89	0.04	146	143	3
	7	0.046	0.039	0.007	0.039	0.037	0.002	0.174	0.183	-0.009	1.78	1.83	-0.05	151	164	-13
	双侧	0.75			0.18			0.23			0.92			0.62		

目标物	样品数量 (n)	地表水 (加标 0.05 µg/L)			地下水 (加标 0.05 µg/L)			生活污水 (加标 0.20 µg/L)			工业废水 1 (加标 2.00 µg/L) 固相萃取法			工业废水 2 (加标 200 µg/L) 直接进样法		
		新方 法 A	比对 方法 B	配对差 $d=A-B$	新方 法 A	比对 方法 B	配对差 $d=A-B$	新方 法 A	比对 方法 B	配对差 $d=A-B$	新方 法 A	比对方 法 B	配对差 $d=A-B$	新方 法 A	比对 方法 B	配对差 $d=A-B$
	检验 P															

表 67 与 GB/T 23214-2008 配对测定记录表（涕灭威，直接进样法）

目标物	样品数量 (<i>n</i>)	地表水 (加标 200 µg/L)			地下水 (加标 200 µg/L)		
		新方法 A	比对方方法 B	配对差 $d=A-B$	新方法 A	比对方方法 B	配对差 $d=A-B$
涕灭威	1	201	197	3.7	193	190	3.5
	2	198	228	-30.0	189	202	-12.8
	3	202	215	-13.1	208	204	4.0
	4	187	180	6.7	187	198	-11.4
	5	202	219	-17.4	204	192	12.0
	6	197	211	-14.2	190	208	-17.7
	7	195	206	-10.9	196	219	-23.0
	双侧检验 P	0.11			0.20		

表 68 与 GB/T 23214-2008 配对测定记录表（除涕灭威外 10 种氨基甲酸酯类，固相萃取法）

目标物	样品数量 (<i>n</i>)	地表水 (加标 10.0 µg/L)			地下水 (加标 10.0 µg/L)		
		新方法 A	比对方方法 B	配对差 $d=A-B$	新方法 A	比对方方法 B	配对差 $d=A-B$
涕灭威砒	1	10.7	10.5	0.20	10.6	11.5	-0.90
	2	10.9	11.2	-0.28	10.1	10.8	-0.72
	3	10.8	11.4	-0.55	10.6	12.3	-1.69
	4	10.7	10.3	0.43	10.5	11.2	-0.72
	5	11.9	12.6	-0.73	10.2	9.60	0.60
	6	11.0	11.6	-0.57	11.6	11.3	0.30
	7	10.1	11.5	-1.42	9.71	10.3	-0.59
	双侧检验 P	0.26			0.20		
灭多威	1	11.4	11.1	0.37	11.1	10.9	0.22
	2	11.4	12.3	-0.90	11.8	12.0	-0.22
	3	11.5	9.82	1.68	10.6	10.9	-0.30
	4	11.5	10.7	0.77	11.1	11.5	-0.42
	5	11.5	12.1	-0.63	10.9	11.8	-0.90
	6	11.5	10.2	1.31	11.5	13.5	-1.92
	7	11.1	11.0	0.04	12.1	13.2	-1.07
	双侧检验 P	0.31			0.15		
残杀威	1	11.9	11.1	0.80	11.7	10.4	1.25
	2	11.2	11.6	-0.44	11.7	13.2	-1.57
	3	12.1	11.1	0.96	11.8	11.6	0.16
	4	12.0	12.3	-0.22	11.7	12.5	-0.81
	5	10.6	11.3	-0.66	11.6	11.4	0.19

目标物	样品数量 (<i>n</i>)	地表水 (加标 10.0 µg/L)			地下水 (加标 10.0 µg/L)		
		新方法 A	比对 方法 B	配对差 $d=A-B$	新方法 A	比对 方法 B	配对差 $d=A-B$
	6	12.3	10.4	1.92	12.4	13.0	-0.56
	7	11.8	10.5	1.30	12.5	12.3	0.22
	双侧检验 P	0.15			0.69		
克百威	1	11.064	10.5	0.56	10.3	10.5	-0.18
	2	10.704	11.2	-0.47	10.5	12.0	-1.53
	3	11.184	10.0	1.20	10.0	11.3	-1.33
	4	10.752	11.8	-1.03	10.9	12.9	-2.03
	5	11.016	11.8	-0.74	10.6	11.5	-0.83
	6	11.904	9.79	2.12	13.0	13.3	-0.24
	7	10.8	10.4	0.39	12.7	11.8	0.91
	双侧检验 P	0.42			0.22		
甲萘威	1	11.0	10.3	0.73	10.2	10.2	-0.04
	2	10.3	10.6	-0.34	11.2	13.0	-1.80
	3	9.98	10.3	-0.29	10.2	11.5	-1.31
	4	11.0	11.8	-0.81	10.1	12.1	-2.00
	5	12.1	11.4	0.69	12.1	11.1	1.00
	6	11.0	10.4	0.64	11.6	12.8	-1.22
	7	10.1	10.0	0.12	11.9	12.0	-0.13
	双侧检验 P	0.79			0.14		
异丙威	1	11.7	10.8	0.89	10.0	10.3	-0.32
	2	11.9	11.1	0.72	11.5	12.9	-1.40
	3	10.9	10.2	0.72	11.6	11.4	0.16
	4	11.7	12.2	-0.49	11.9	12.5	-0.58
	5	11.9	12.0	-0.18	11.6	12.1	-0.58
	6	11.5	10.4	1.08	12.2	12.2	0.00
	7	11.3	10.5	0.87	12.1	12.9	-0.85
	双侧检验 P	0.15			0.28		
仲丁威	1	11.5	10.6	0.96	11.6	10.9	0.75
	2	11.7	11.1	0.64	11.6	13.8	-2.15
	3	11.9	11.4	0.46	11.8	12.2	-0.41
	4	11.8	12.1	-0.31	11.4	12.5	-1.09
	5	11.9	12.0	-0.17	11.2	12.0	-0.87
	6	9.86	10.4	-0.54	12.4	13.0	-0.57
	7	11.5	10.2	1.32	11.0	11.0	0.05
	双侧检验 P	0.42			0.17		
灭虫威	1	10.9	10.9	0.01	10.7	9.81	0.91
	2	11.2	11.0	0.16	11.5	12.0	-0.47
	3	11.4	10.2	1.17	10.8	10.3	0.58

目标物	样品数量 (<i>n</i>)	地表水 (加标 10.0 µg/L)			地下水 (加标 10.0 µg/L)		
		新方法 A	比对 方法 B	配对差 $d=A-B$	新方法 A	比对 方法 B	配对差 $d=A-B$
	4	9.86	10.9	-1.00	10.4	11.6	-1.22
	5	11.3	11.0	0.30	9.92	10.7	-0.83
	6	11.5	10.7	0.82	10.2	12.3	-2.12
	7	10.4	10.3	0.14	10.4	12.0	-1.58
	双侧检验 <i>P</i>	0.39			0.13		

7 方法验证

7.1 方法验证方案

7.1.1 参与方法验证的实验室、验证人员基本情况

按照《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ 168-2020）的规定，调研实验室在半挥发性有机物分析方面的能力，选择了南北不同区域的 6 家有资质的实验室进行方法验证，验证单位包括环境行业监测单位、质量监督检验研究院和社会化检测机构，分别是：山东省生态环境监测中心、天津市生态环境监测中心、浙江省宁波生态环境监测中心、云南省产品质量监督检验研究院、江苏康达检测技术股份有限公司、大连至臻检测技术有限公司。6 家验证单位配备了本标准验证所需的仪器设备，液相色谱、柱后衍生仪等主要仪器设备包含国产、进口不同品牌。验证实验室和人员信息见表 69，实验室配备的仪器设备情况见表 70。

表 69 参与验证的人员情况登记表

验证单位	姓名	性别	年龄	职务或职称	所学专业	从事相关 分析工作
山东省生态环境监测中心	曹燕燕	女	40	高级工程师	环境工程	13
	赵伟	女	35	工程师	分析化学	7
	郭文建	男	40	高级工程师	分析化学	12
	李琳	女	39	工程师	分析化学	9
天津市生态环境监测中心	王艳丽	女	43	高级工程师	环境科学	17
	赵志强	男	31	工程师	环境科学	8
浙江省宁波生态环境监测中心	赵建平	男	53	正高级工程师	环境科学与工程	30 年
	崔晓敏	女	36	工程师	环境科学与工程	1.5 年
云南省产品质量监督检验研究院	李靖	女	34	助理工程师	工业分析与检验	7 年
江苏康达检测技术股份有限公司	高晨	女	34	工程师	环境工程	12
	朱佩玉	男	29	工程师	应用化学	6
大连至臻检测技术有限公司	商恩硕	男	27	检测员	高分子材料与工程	4 年

表 70 使用仪器情况登记表

验证单位	仪器名称	规格型号 H	出厂编号	性能状况（计量/校准状态、量程、灵敏度等）
山东省生态环境监测中心	液相色谱仪	美国安捷伦 1260	DEABO 03635	良好
	柱后衍生仪	SSI PCR2	PCRS-R050-R015	良好，水解反应器温度范围：室温～150℃；水解液流速范围：0.1 ml/min～2.5 ml/min；衍生试剂流速范围：0.1 ml/min～2.5 ml/min；衍生反应器无温控功能。
	固相萃取仪	美国戴安公司 AutoTrace280	10081300	良好
	浓缩仪	莱伯泰科 MultiVap-8	1908M80364	良好
	色谱柱	美国安捷伦 Eclipse Plus C ₁₈ ，5μm，4.6×250mm，封端	959990-902	/
	净化柱	Waters Oasis HLB 6cc/500mg	/	/
天津市生态环境监测中心	液相色谱仪	安捷伦 260Infinity	DEADT10492	检定合格
	柱后衍生仪	PICKERING1154-4052	1218403	良好，水解反应器温度范围：室温～150℃；水解液流速范围：0.1 ml/min～5.0 ml/min；衍生试剂流速范围：0.1 ml/min～5.0 ml/min；衍生反应器无温控功能。
	固相萃取仪	ASPE900	900-00000033	性能良好
	浓缩仪	呼客 VPS-20	C0011-20240724-001	性能良好
	色谱柱	PICKERING C ₈ ，封端	0846250-1484	/
	净化柱	HLB	186000115	/

验证单位	仪器名称	规格型号 H	出厂编号	性能状况（计量/校准状态、量程、灵敏度等）
浙江省 宁波生态环境 监测中心	液相色谱仪	Waters ACQUITY H-class	L13QSM410A	良好
	柱后衍生仪	Waters	G17RMA816I	良好，水解反应器温度范围：室温～150℃；水解液流速范围：0.1 ml/min～2.0 ml/min；衍生试剂流速范围：0.1 ml/min～2.0 ml/min；衍生反应器无温控功能。
	固相萃取仪	盛康 E9000	E9000SK-0000073	良好
	浓缩仪	盛康 E9000 （浓缩仪自带浓缩功能）	/	良好
	色谱柱	Waters BEH C ₁₈ , 1.7μm 2.1*50mm, 封端	/	/
	净化柱	Waters Oasis HLB 6cc/500mg	/	/
云南省 产品质量监督 检验研究院	液相色谱仪	岛津 LC-20AD	L20155010674CD/L2 0494900976AE(SY1080)	良好
	柱后衍生仪	青岛普瑞邦生物工程有限公司 MDS-3000	PR86005056	良好，水解反应器温度范围：室温～150℃；水解液流速范围：0.1 ml/min～2.0 ml/min；衍生试剂流速范围：0.1 ml/min～2.0 ml/min；衍生反应器温控范围：室温～150℃。
	固相萃取装置	手动上样	/	/
	浓缩仪	ATR	/	/
	色谱柱	Rocksil Carbamate Column C ₈ , 250 mm×4.6 mm, 5.0 μm, 封端	/	/
	净化柱	Waters Oasis HLB 6cc/500mg	/	/

验证单位	仪器名称	规格型号 H	出厂编号	性能状况（计量/校准状态、量程、灵敏度等）
江苏康达检测技术有限公司	液相色谱仪	SHIMADZU LC-20A	L20105131148AE	良好
	柱后衍生仪	CoMetro 6000PCR	70837163	良好，水解反应器温度范围：室温～150℃；水解液流速范围：0.1 ml/min～10 ml/min；衍生试剂流速范围：0.1 ml/min～10 ml/min；衍生反应器温控范围：室温～150℃。
	固相萃取装置	SUPELCO Visiprep DL	/	良好
	浓缩仪	BION00N-12DC	017-00182	良好
	色谱柱	岛津 Shim-pack GIST C ₁₈ ，封端	21L46451	良好
	净化柱	Welchrom HLB	8906240822Y	良好
大连至臻检测技术有限公司	液相色谱仪	华谱科仪（北京）科技有限公司 S6000 高效液相色谱仪	161230610	
	柱后衍生仪	华谱科仪（北京）科技有限公司 LYM-1061 柱后衍生仪	M23161051	良好，水解反应器温度范围：室温～150℃；水解液流速范围：0.1 ml/min～2.0 ml/min；衍生试剂流速范围：0.1 ml/min～2.0 ml/min；衍生反应器温控范围：室温～150℃。
	固相萃取仪	上海力辰手动固相萃取仪 LC-SPE-24FQ	D04023050016	/
	浓缩仪	水浴氮吹仪 JC-S24	A1023051813	/
	色谱柱	华谱科仪（北京）科技有限公司 AlphaHybrid C ₁₈ 色谱柱，4.6×150mm，5μm，封端	24070203DQ	/
	净化柱	SelectPrep HLB 500mg/6mL	S11060061050	/

表 71 使用试剂及溶剂登记表

单位	名称	生产厂家、规格	纯化处理方法	备注
山东省生态环境监测中心	甲醇	默克，色谱纯，4L	超声	/
	水	一级水	/	/
	甲酸	百灵威，98%,1L	/	/
	氢氧化钠	天津科密欧，优级纯	/	/
	十水合四硼酸钠	沪试，分析纯	/	/
	邻苯二甲醛	Alltech technology ltd.	/	/
	2-巯基乙醇	SIGMA-ALDRICH，≥99.0%	/	/
	氨基甲酸酯类标准溶液	天津阿尔塔科技有限公司，100 mg/L，溶剂甲醇	/	/
天津市生态环境监测中心	甲醇	迪马	/	/
	乙腈	迪马	/	/
	氢氧化钠	科密欧	/	/
	十水合四硼酸钠	麦克林	/	/
	邻苯二甲醛	Alltech technology	/	/
	2-巯基乙醇	sigma	/	/
	氨基甲酸酯类标准溶液	天津阿尔塔科技有限公司，100 mg/L，溶剂甲醇	/	/
浙江省宁波生态环境监测中心	甲醇	FISHER MS	/	/
	乙腈	默克 LC	/	/
	邻苯二甲醛	All Chrom	/	/
	十水合四硼酸钠	麦克林 优级纯	/	/
	氢氧化钠	科密欧，优级纯	/	/
	巯基乙醇	Sigma	/	/
	氨基甲酸酯类标准溶液	天津阿尔塔科技有限公司，100 mg/L，溶剂甲醇	/	/
云南省产品质量监督检验研究院	甲醇	安谱，色谱纯 99.9%	/	/
	邻苯二甲醛	All Chrom	/	/
	十水合四硼酸钠	麦克林 优级纯	/	/
	氢氧化钠	科密欧 优级纯	/	/
	巯基乙醇	Sigma	/	/
	氨基甲酸酯类标准溶液	天津阿尔塔科技有限公司，100 mg/L，溶剂甲醇	/	/
江苏康达检测技术股份有限公司	甲醇	星可，色谱纯	/	/
	邻苯二甲醛	All Chrom	/	/
	十水合四硼酸钠	麦克林 优级纯	/	/
	氢氧化钠	科密欧 优级纯	/	/

	巯基乙醇	Sigma	/	/
	氨基甲酸酯类标准溶液	天津阿尔塔科技有限公司, 100 mg/L, 溶剂甲醇	/	/
大连至臻检测技术有限公司	甲醇	阿拉丁, 4L	/	/
	纯化水	屈臣氏, 4.5L	/	/
	十水合四硼酸钠	麦克林	/	/
	邻苯二甲醛	Alltech technology	/	/
	2-巯基乙醇	sigma	/	/
	氨基甲酸酯类标准溶液	天津阿尔塔科技有限公司, 100 mg/L, 溶剂甲醇	/	/

7.1.2 方法验证方案

7.1.2.1 方法检出限和测定下限

按照样品分析的全部步骤, 对浓度值为估计方法检出限值 3~5 倍的空白加标样品进行 7 次平行测定, 参考添加浓度 0.04 µg/L~ 0.05 µg/L, 计算 7 次测定的标准偏差 S , 参考 GB/T 6379, 剔除离群值后, 检出限 $MDL = S \times t_{(n-1, 0.99)}$, 其中: $t_{(n-1, 0.99)}$ 为置信度为 99%、自由度为 $n-1$ 时的 t 值, n 为重复分析的样品数。 $t_{6, 0.99} = 3.143$, 分析物样品浓度应在 3~5 倍计算所得方法检出限范围内, 否则要调整浓度重新分析, 直至比值在 3~5 倍之间。200 mL 空白水加标, 平行测定 7 份, 计算 7 次测定结果的标准偏差 S , 按照公式 $MDL = 3.143 \times S$ 计算方法检出限, 统计各家仪器检出限, 以 6 家验证单位实验检出限和仪器检出限的最高值作为方法检出限, 按照 HJ 168-2020 的规定, 测定下限以 4 倍检出限计算。

7.1.2.2 方法精密度

6 家验证单位对空白加标样品和非统一的实际样品分别进行了精密度和正确度实验, 实际样品包括地表水、地下水、生活污水、工业废水和海水, 前处理包括直接进样和固相萃取 2 种方法。加标覆盖低、中、高 3 种浓度, 未检出的目标物加标浓度参考环境质量和排放标准, 有检出的目标物加标浓度在检出浓度的 0.5 倍~3 倍之间。

7.1.2.2.1 空白加标精密度

(一) 直接进样法

以实验室用水做空白加标实验, 直接进样体积 50 µL, 平行测定 6 次, 计算测定均值、相对标准偏差。校准曲线范围 10 µg/L~1000 µg/L, 空白加标浓度分别为 20.0 µg/L、200 µg/L、900 µg/L, 其中: 低浓度加标 20.0 µg/L, 与校准曲线最低点 10.0 µg/L 接近; 中浓度加标 200 µg/L, 是校准曲线最高点 1000 µg/L 的 20%; 高浓度加标 900 µg/L, 是校准曲线最高点的 90%。加标浓度符合 HJ 168 对加标浓度低 (测定下限附近的浓度)、中 (校准曲线中间点)、高 (校准曲线线性范围上限 90% 的浓度) 的要求。

(二) 固相萃取法

200 mL 实验室用水中加标，按照固相萃取法全部步骤，平行测定 6 次，计算测定均值、相对标准偏差。加标浓度分别为 0.04 µg/L、0.50 µg/L、4.50 µg/L，其中：低浓度加标 0.04 µg/L，上机浓度 8 µg/L，接近校准曲线最低浓度点；中浓度加标 0.50 µg/L，上机浓度 100 µg/L，是校准曲线最高点 1000 µg/L 的 20%；高浓度加标 4.5 µg/L，上机浓度是校准曲线最高点的 90%。

直接进样法和固相萃取法空白加标实验浓度说明见表 72。

表 72 空白加标浓度说明

样品类型	直接进样法		固相萃取法	
	加标浓度 (µg/L)	加标说明	加标浓度 (µg/L)	加标说明
低浓度	20.0	与曲线最低浓度点接近	0.04	200 mL 水样，浓缩至 1 mL，上机理论浓度 8 µg/L，接近曲线最低点。
中浓度	200	曲线最高点 1000 µg/L 的 20%	0.50	200 mL 水样加标 0.50 µg/L，浓缩至 1 mL，上机理论浓度 100 µg/L，为曲线最高点 1000 µg/L 的 10%。
高浓度	900	曲线最高点 1000 µg/L 的 90%	4.50	200 mL 水样加标 4.50 µg/L，经前处理后定容至 1 mL，上机理论浓度 900 µg/L，为曲线最高点 1000 µg/L 的 90%。

7.1.2.2.2 实际样品精密度

6 家验证单位测定地表水（孔河岩、东钱湖、娄江支河晴林桥、九乡河口、尔王庄水库）、地下水（济宁任城区李营街道西辛庄村西城北水源地 3 号井、余姚横路村井、康达实验井、小河口井、大港石化园区井）、生活污水（济南市莱芜区第三污水处理厂、福明水处理厂、钟园工业坊生活污水排口、城东污水处理厂、东丽湖温泉旅游度假区污水处理厂）、工业废水（某仲丁威生产企业）和海水（东海、南海、渤海）实际样品，除 1 家验证单位的实际样品全部由编制组提供外，其余 5 家验证单位在所在地采集了部分类型的实际样品，验证的各类型实际样品均为非统一样品。按照 HJ 168-2020 的规定，用实际样品基体加标进行验证。地表水和地下水加标浓度参考相应的生态环境质量标准；生活污水和海水暂无环境质量和排放标准，加标浓度与地下水一致。工业废水中有检出的目标物，加标浓度在检出浓度的 0.5 倍~3 倍之间；废水中未检出的目标物，先在水样中加入本底浓度，以此为基体，再做基体加标，加标浓度参考《农药工业水污染排放标准》第一次征求意见稿农药活性成分排放浓度限值。不同类型样品加标后的上机浓度，涵盖校准曲线低、中、高浓度点。按照直接进

样法、固相萃取法的全部步骤，平行测定 6 次，计算实际样品或基体加标样品的平均值、标准偏差、相对标准偏差。实际样品精密度、正确度加标浓度说明见表 73。

（一）直接进样法

直接进样法地表水低浓度加标 50.0 $\mu\text{g/L}$ ，加标浓度与《地表水环境质量标准》（GB 3838-2002）甲萘威限值 0.05 mg/L 一致；地下水、海水和生活污水加标浓度均为 30 $\mu\text{g/L}$ ，与《地下水环境质量标准》（GB/T 14848-2017）涕灭威IV类限值 0.03 mg/L 一致，约为直接进样法预估测定下限的 2~3 倍；海水、生活污水加标 0.20 $\mu\text{g/L}$ ，加标浓度略高于欧盟饮用水氨基甲酸酯类农药限值 0.1 $\mu\text{g/L}$ ；工业废水用实际水样加标验证方法精密度，加标 2 个浓度，其中低浓度加标 1 $\mu\text{g/L}$ ，加标浓度约为预估检出限的 100 倍，固相萃取法测定；高浓度加标浓度 200 $\mu\text{g/L}$ ，过滤后直接测定，加标浓度参考原《农药工业水污染排放标准》第一次征求意见稿表 2 “农药活性成分排放浓度限值”中最大值 0.2 mg/L （灭多威）。每种类型水样平行测定 6 次，分别计算各类型样品测定的平均值、标准偏差、相对标准偏差。汇总 6 家验证数据，计算实验室间相对标准偏差、重复性限和再现性限。

表 73 实际样品精密度、正确度加标浓度

样品类型	直接进样法		固相萃取法	
	加标浓度 (μg/L)	加标说明	加标浓度 (μg/L)	加标说明
地表水	50.0	与《地表水环境质量标准》(GB 3838-2002) 甲萘威限值 0.05 mg/L 一致。	0.05	与《地下水环境质量标准》(GB/T 14848-2017) 克百威和涕灭威一级限值 0.05 μg/L 一致, 上机理论浓度 10 μg/L, 与校准曲线最低浓度点接近, 略高于预估测定下限对应的上机 (8
地下水	30.0	与《地下水环境质量标准》(GB/T 14848-2017) 涕灭威Ⅳ类限值 0.03 mg/L 一致, 约为直接进样法预估测定下限的 2~3 倍。	0.05	同上
生活污水	30.0	生活污水无排放标准, 加标浓度约为直接进样法预估测定下限 (12 μg/L) 的 2~3 倍。	0.20	生活污水无评价标准, 加标后上机理论浓度 40 μg/L, 约为固相萃取法预估测定下限对应上机浓度 (8 μg/L) 的 5 倍。

样品类型		直接进样法		固相萃取法		
		加标浓度 (μg/L)	加标说明	加标浓度 (μg/L)	加标说明	
海水		30.0	海水无环境质量标准, 约为直接进样法预估测定下限的 2~3 倍。	0.20	同上	
工业 废水	加标 1: 本底有 检出的 目标物	30	工业废水处理前废水仲丁威初测浓度约 20 μg/L, 加标浓度 30 μg/L, 加标浓度在检出浓度的 0.5 倍~3 倍之间。	加标 1: 本 底有检出 的目标物	2	工业废水总排仲丁威约 1 μg/L, 加标浓度 2 μg/L, 加标浓度在检出浓度的 0.5 倍~3 倍之间, 加标样品预估上机浓度 (600 μg/L) 略高于校准曲线中浓度点 (500 μg/L)。

样品类型		直接进样法		固相萃取法		
		加标浓度 (μg/L)	加标说明	加标浓度 (μg/L)		加标说明
	加标 2: 本底未检出的目标物	先加标 20 μg/L 做为本底值, 在此基础上, 再加标 200 μg/L。	本底加标浓度 20 μg/L, 加标浓度在直接进样法测定下限附近。在此基础上加标 200 μg/L, 加标浓度在校准曲线中间, 且与《农药工业水污染排放标准》第一次征求意见稿表 2 “农药活性成分排放浓度限值”中最大值 0.2 mg/L (灭多威) 一致。	加标 2: 本底未检出的目标物	先加标 0.1 μg/L; 做为本底值, 在此基础上, 再加标 0.2 μg/L。	先加标 0.1 μg/L 做为本底值, 加标浓度约为预估固相萃取法测定下限 (0.04 μg/L) 的 2~3 倍, 在此基础上, 再加标 0.2 μg/L, 加标浓度为本底值的 2 倍。
	加标 3: 高浓度	900	加标浓度为校准曲线最高点的 90%。	/	/	/

7.1.2.3 方法正确度

正确度验证实际样品测定同精密度验证，每种类型水样平行测定 6 次，根据 HJ 168 -2020 A.5.3 加标回收率要求，分别计算各类型样品的加标回收率、加标回收率标准偏差和加标回收率最终值。

7.1.2.4 校准曲线

统计 6 家验证单位的校准曲线、线性范围和相关系数。

7.1.2.5 验证数据的取舍

按照《测量方法与结果的准确度》(GB/T 6379.2-2004) 检验，去除离群值。编制组在进行方法验证报告数据统计时，异常值的检验和处理按照 GB/T 6379.6-2009 标准进行，在统计分析时未发现异常值，所有数据全部采用，未进行取舍。

7.2 方法验证过程

在方法验证前，编制组组织参加验证的人员进行了必要的说明，包括方法原理、操作步骤、验证参数的具体要求、实验影响因素等。2024 年 11 月至 2025 年 1 月，6 家验证单位开展了方法验证实验，完成了验证报告。

7.3 方法验证结论

编制组在进行方法验证报告数据统计时，异常值的检验和处理按照 GB/T 6379.6-2009 标准进行，在统计分析时未发现异常值，所有数据全部采用，未进行取舍。

7.3.1 方法的检出限、测定下限

按照 HJ 168 要求，对 6 家实验室的检出限进行合理性判断，检出限结果满足“分析物样品浓度在 3~5 倍计算所得方法检出限范围内”的要求。方法检出限取 6 家实验室仪器检出限和空白加标计算所得检出限的较大值。

直接进样法：方法检出限为 3 $\mu\text{g/L}$ ~4 $\mu\text{g/L}$ ，测定下限为 12 $\mu\text{g/L}$ ~16 $\mu\text{g/L}$ ，直接进样法检出限低于《地表水环境质量标准》(GB 3838-2002) 中甲萘威限值 0.05 mg/L 一个数量级，低于《氨基甲酸酯类农药企业污染物排放标准》(征求意见稿) 限值中的最小值灭多威 0.02 mg/L 的 1/4，但《地下水环境质量标准》(GB 14848-2017) 克百威和涕灭威的 II 类限值分别为 1.4 $\mu\text{g/L}$ 、0.6 $\mu\text{g/L}$ ，直接进样法检出限高于上述 II 类限值。

固相萃取法：方法检出限均为 0.01 $\mu\text{g/L}$ ，测定下限均为 0.04 $\mu\text{g/L}$ ，固相萃取法方法检出限低于环境质量标准限值中的最小值，即《地下水环境质量标准》(GB 14848-2017) 中涕灭威 I 类限值 0.05 $\mu\text{g/L}$ 的 1/4。

综上，本标准固相萃取法的方法检出限满足相关生态环境标准和管理工作的要求；直接进样法由于部分目标物检出限高于水质标准的限值，因此在文本适用范围中说明“若水质标准中目标物的限值低于直接进样法测定下限，直接进样法不适用。”

7.3.2 方法精密度

7.3.2.1 直接进样法

6 家实验室分别对 11 种氨基甲酸酯类农药加标浓度为 20.0 µg/L、200 µg/L、900 µg/L 的空白样品重复测定 6 次：实验室内相对标准偏差分别为 0.2%~26%、0.4%~27%、0.1%~12%，实验室间相对标准偏差分别为 4.2%~14%、3.2%~12%、3.7%~7.9%；重复性限分别为 3 µg/L~7 µg/L、14 µg/L~55 µg/L、60 µg/L~136 µg/L，再现性限分别为 6 µg/L~9 µg/L、25 µg/L~72 µg/L、124 µg/L~225 µg/L。

6 家实验室分别对加标浓度为 50.0 µg/L 的地表水非统一样品重复测定 6 次：实验室内相对标准偏差为 0.7%~19%。6 家实验室分别对加标浓度为 30.0 µg/L 的地下水和生活污水非统一样品重复测定 6 次：实验室内相对标准偏差分别为 1.4%~25%、0.8%~22%。

6 家实验室分别对工业废水非统一样品重复测定 6 次，其中仲丁威检出浓度为 5 µg/L~31 µg/L，测定其本底值：实验室内相对偏差为 4.3%~17%；其余 10 种氨基甲酸酯类农药均未检出，加标 200 µg/L、900 µg/L 后测定：实验室内相对标准偏差为 0.5%~23%、0.6%~23%。

7.3.2.2 固相萃取法

6 家实验室对 11 种氨基甲酸酯类农药加标浓度为 0.04 µg/L、0.50 µg/L、4.50 µg/L 的空白样品重复测定 6 次：实验室内相对标准偏差分别为 3.4%~17%、1.0%~25%、0.6%~23%，实验室间相对标准偏差分别为 5.9%~17%、11%~19%和 9.2%~21%；重复性限分别为 0.01 µg/L~0.02 µg/L、0.10 µg/L~0.16 µg/L 和 0.63 µg/L~1.52 µg/L，再现性限分别为 0.02 µg/L~0.03 µg/L、0.18 µg/L~0.29 µg/L 和 1.52 µg/L~2.51 µg/L。

6 家实验室分别对加标浓度为 0.05 µg/L 的地表水和地下水非统一样品重复测定 6 次：实验室内相对标准偏差为 1.3%~22%、0.9%~22%。6 家实验室分别对生活污水非统一样品重复测定 6 次，其中 2 家验证单位涕灭威亚砷、涕灭威砷有检出，实验室内相对标准偏差为 10.3%~13%，其余 9 种氨基甲酸酯类农药未检出或低于测定下限，加标 0.20 µg/L 后测定：实验室内相对标准偏差为 0.6%~21%。

6 家实验室分别对工业废水非统一样品重复测定 6 次，其中仲丁威检出浓度为 0.29 µg/L~2.66 µg/L，测定其本底值：实验室内相对偏差为 0.6%~23%；其余 10 种氨基甲酸酯类农药均未检出，加标 0.20 µg/L、2.00 µg/L 后测定：实验室内相对标准偏差为 1.6%~25%、1.7%~14%。

7.3.3 方法正确度

7.3.3.1 直接进样法

6 家实验室对 11 种氨基甲酸酯类农药加标浓度为 20.0 µg/L、200 µg/L、900 µg/L 的空白样品重复测定 6 次：加标回收率范围分别为：77.4%~119%、72.6%~124%、83.1%~108%，加标回收率最终值分别为 97.5%±8.6%~107%±1.6%、91.9%±19.9%~102%±22.9%、93.7%±14.7%~99.7%±11.4%。

6 家实验室分别对加标浓度为 50.0 µg/L 的地表水非统一样品重复测定 6 次：加标回收率范围为 74.5%~119%。6 家实验室分别对加标浓度为 30.0 µg/L 地下水和生活污水非统一样品重复测定 6 次：加标回收率范围为 70.5%~123%、75.9%~125%。6 家实验室分别加标

浓度 200 µg/L、900 µg/L 的工业废水非统一样品重复测定 6 次：加标回收率范围分别为：71.1%~113%、75.3%~116%。

7.3.3.2 固相萃取法

6 家实验室对 11 种氨基甲酸酯类农药加标浓度为 0.04 µg/L、0.50 µg/L、4.50 µg/L 的空白样品重复测定 6 次：加标回收率范围分别为：67.0%~108%、74.0%~129%、70.5%~128%，加标回收率最终值分别为 79.3%±14.6%~86.9%±13.9%、90.4%±19.1%~105%±36.1%、84.8%±17.9%~94.6%±32.2%。

6 家实验室分别对加标浓度为 0.05 µg/L 的地表水、地下水非统一样品重复测定 6 次：加标回收率范围为 71.7%~125%、69.3%~124%。

6 家实验室分别对加标浓度为 0.20 µg/L 的生活污水和海水非统一样品重复测定 6 次：加标回收率范围为 64.7%~129%、63.8%~123%。

6 家实验室分别对加标浓度 0.20 µg/L、2.00µg/L 的工业废水非统一样品，重复测定 6 次：加标回收率范围分别为 61.2%~127%、74.3%~111%。

7.4 质量保证和质量控制

7.4.1 工作曲线和连续校准

每批次样品分析前应分析工作曲线。工作曲线至少需要 5 个浓度点，6 家方法验证单位校准曲线验证结果见附件一方法验证报告 1.4 校准曲线，相关系数均在 0.995 以上，因此本标准规定线性相关系数 ≥ 0.995 ，否则应查找原因并重新绘制工作曲线。

若样品连续分析超过 24 h，则每 24 h 分析 1 次工作曲线中间浓度点，测定结果与理论浓度的相对误差应在 $\pm 20\%$ 以内，否则应重新建立工作曲线。

7.4.2 空白控制

全程序空白样品测定结果应低于方法检出限。每批样品至少分析 1 个实验室空白，目标物的浓度应低于方法检出限。

7.4.3 平行样

每 20 个样品或每批次样品（少于 20 个）分析 1 个平行样品。

根据 6 家实验室的地表水、地下水、海水、生活污水、工业废水样品加标实验结果进行统计，测定结果大于方法测定下限的化合物，以 6 次平行测定结果最大值和最小值计算平行样相对偏差，相对偏差最大值 29.0%，标准规定平行样测定结果的相对偏差应在 $\pm 30\%$ 以内，否则查找原因并重新分析。

7.4.4 基体加标

每 20 个样品或每批次样品（少于 20 个）应测定 1 个基体加标样。统计编制组和 6 家方法验证全部实验室结果，实际样品加标回收率在 64.7%~129%之间，考虑到实际工作中存在的波动，本标准规定基体加标回收率应在 60%~145%之间。

8 与开题报告的差异说明

2024 年 8 月 16 日，通过生态环境部生态环境监测司组织召开的开题审议会，根据开题论证意见，建议将标准名称由《水质 杀虫剂氨基甲酸酯和酰胺的测定 高效液相色谱法》修改为《水质 11 种氨基甲酸酯类农药的测定 柱后衍生-高效液相色谱法》，酰胺类因与浙江省生态环境监测中心已立项标准的目标物重复，从本标准中移出。

9 参考文献

- [1] 美国环境保护局. 饮用水水质标准: 40 CFR Part 141[S]. 华盛顿: 美国联邦公报, 2023.
- [2] 欧洲议会和理事会. 饮用水水质指令: 98/83/EC[S]. 布鲁塞尔: 欧洲联盟官方公报, 1998.
- [3] 澳大利亚标准协会, 新西兰标准协会. 饮用水和瓶装水 第1部分: 微生物指标与处理要求: AS/NZS 4020:1999[S]. 惠灵顿: Standards New Zealand, 1999.
- [4] 中华人民共和国国家标准. 地表水环境质量标准: GB 3838-2002[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2002.
- [5] 中华人民共和国国家标准. 地下水环境质量标准: GB/T 14848-2017[S]. 北京: 中国标准出版社, 2017.
- [6] 中华人民共和国国家标准. 生活饮用水卫生标准: GB/T 5749-2022[S]. 北京: 中国标准出版社, 2022.
- [7] 中华人民共和国国家标准. 渔业水质标准: GB 11607-1989[S]. 北京: 中国标准出版社, 1989.
- [8] 中华人民共和国国家标准. 渔业水质标准: GB 21523-2024[S]. 北京: 中国标准出版社, 2024.
- [9] 美国环境保护局. 水和废物中污染物分析方法: EPA Method 8318[S]. 华盛顿: 美国环境保护局, 1996.
- [10] 美国环境保护局. 水和废物中污染物分析方法: EPA Method 8325[S]. 华盛顿: 美国环境保护局, 1996.
- [11] 美国环境保护局. 水和废物中污染物分析方法: EPA Method 531.2[S]. 华盛顿: 美国环境保护局, 1995.
- [12] 美国环境保护局. 水和废物中污染物分析方法: EPA Method 632.1[S]. 华盛顿: 美国环境保护局, 1994.
- [13] 美国环境保护局. 水和废物中污染物分析方法: EPA Method 538[S]. 华盛顿: 美国环境保护局, 2009.
- [14] EN 14185-1:2003, 非脂肪食品—N-甲基氨基甲酸酯残留量的测定—第1部分: 固相萃取净化高效液相色谱法 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2005. (EN 14185-1:2003, Non-fatty foods — Determination of N-methylcarbamate residues — Part 1: HPLC-method with SPE clean-up [S]. Brussels: European Committee for Standardization, 2003.)
- [15] EN 14185-2:2006, 非脂肪食品—N-甲基氨基甲酸酯残留量的测定—第2部分: 硅藻土柱净化高效液相色谱法 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2006 (EN 14185-2:2006, Non-fatty foods—Determination of N-methylcarbamate residues—Part 2: HPLC-method with clean-up on a diatomaceous earth column [S]. Brussels: European Committee for Standardization, 2006.)
- [16] ASTM D7600-16(2024), 液相色谱-串联质谱法测定涕灭威、克百威、杀线威和灭多威的标准试验方法 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2024. (ASTM D7600-16(2024), Standard Test Method for Determination of Aldicarb, Carbofuran, Oxamyl and Methomyl by Liquid

Chromatography/Tandem Mass Spectrometry [S]. West Conshohocken, PA: ASTM International, 2024.)

- [17] 中华人民共和国生态环境部. 水质 氨基甲酸酯类农药的测定 超高效液相色谱-三重四极杆质谱法: HJ 827-2017[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2017.
- [18] 中华人民共和国生态环境部. 水质 灭多威和灭多威肟的测定 液相色谱法: HJ 851-2017[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2017.
- [19] 中华人民共和国生态环境部. 土壤和沉积物 氨基甲酸酯类农药的测定 柱后衍生-高效液相色谱法: HJ 960-2018[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2018.
- [20] 中华人民共和国生态环境部. 固体废物 氨基甲酸酯类农药的测定 柱后衍生-高效液相色谱法: HJ 1025-2019[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2019.
- [21] 中华人民共和国生态环境部. 固体废物 氨基甲酸酯类农药的测定 高效液相色谱-三重四极杆质谱法: HJ 1026-2019[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2019.
- [22] 中华人民共和国国家市场监督管理总局, 中国国家标准化管理委员会. 生活饮用水标准检验方法 第 9 部分: 消毒剂指标: GB/T 5750.9-2022[S]. 北京: 中国标准出版社, 2022.
- [23] 中华人民共和国农业农村部. 水中 88 种农药及代谢物残留量的测定 液相色谱-串联质谱法和气相色谱-串联质谱法: NY/T 3277-2018[S]. 北京: 中国农业出版社, 2018.
- [24] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局, 中国国家标准化管理委员会. 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[S]. 北京: 中国标准出版社, 2008.
- [25] 山东省市场监督管理局. 水质 涕灭威的测定 固相萃取-液相色谱法: DB37/T 4161—2020[S]. 济南: 山东省市场监督管理局, 2020.
- [26] 江西省市场监督管理局. 水质 涕灭威的测定 高效液相色谱—三重四极杆质谱法: DB36/T 1840—2023[S]. 南昌: 江西省市场监督管理局, 2023.
- [27] 青海省市场监督管理局. 水质 涕灭威的测定 液相色谱串联质谱法: DB63/T 1870—2020[S]. 西宁: 青海省市场监督管理局, 2020.
- [28] 吴刚, 王华雄, 俞春燕, 鲍晓霞, 叶庆富, 吴慧明. 加速溶剂萃取-GPC 液相色谱柱后衍生化测定动物源性食品中多种氨基甲酸酯类农药残留量 [J]. 中国食品卫生杂志, 2008(05):409-413.
- [29] 张劲强, 董元华, 安琼, 刘新程. 不同种植方式下土壤和蔬菜中氨基甲酸酯类农药残留状况研究[J]. 土壤学报, 2006(05):772-779.
- [30] 陈剑刚, 赵倩铃, 连宗衍, 王月娜, 范晓军, 谭爱军. 高效液相色谱-质谱法分析测定水中氨基甲酸酯[J]. 分析化学, 2005(08):1167-1170.
- [31] 张蕴, 吴香伦, 汪尤刚等. 磁分散固相萃取-气相色谱法测定水中 8 种氨基甲酸酯类农药[J]. 中国卫生检验杂志, 2016, 26(11):1521-1523+1528.
- [32] 林诗云, 吴晓波, 陈海云等. 固相萃取-高效液相色谱法测定水中 6 种氨基甲酸酯类农药残留量[J]. 农药, 2010, 49(12):909-910+929.

- [33] 周建科, 龙堃, 彭静. 盐析分相微萃取/液相色谱法测定水中氨基甲酸酯农药[J]. 中国给水排水, 2010, 26(08): 98-100+103.
- [34] 刘彬, 郭丽, 李桦欣. 固相萃取-超高效液相色谱-三重四极杆质谱法测定农田水中 15 种氨基甲酸酯类农药[J]. 中国卫生检验杂志, 2021, 31(21): 2571-2574+2580.
- [35] WANG S. Fast determination of carbamates in environmental water based on magnetic molecularly imprinted polymers as adsorbent[J]. Journal of Environmental Analytical Chemistry, 2023, 45(6): 1234-1245.
- [36] ATTIG J B. Ionic liquid and magnetic multiwalled carbon nanotubes for extraction of N-methylcarbamate pesticides from water samples prior their determination by capillary electrophoresis[J]. Journal of Chromatography A, 2023, 1234(5): 67-78. DOI:10.1016/j.chro-ma.2023.01.001.
- [37] 中华人民共和国生态环境部. 环境监测分析方法标准制修订技术导则: HJ 168-2020[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2020.
- [38]
- [39] 中华人民共和国生态环境部. 地表水环境质量标准: HJ 91.1-2002[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2002.
- [40] 中华人民共和国生态环境部. 地表水环境质量标准: HJ 91.2-2002[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2002.
- [41] 中华人民共和国生态环境部. 地下水环境监测技术规范: HJ 164-2020[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2020
- [42] 中华人民共和国生态环境部. 近岸海域环境监测技术规范 第 3 部分: 近岸海域沉积物监测: HJ 442.3-2020[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2020.

附件一

方法验证报告

方法名称：水质 11种氨基甲酸酯类农药的测定 柱后衍生-高效液
相色谱法

项目承担单位：江苏省南京环境监测中心

验证单位：山东省生态环境监测中心、天津市生态环境监测中心、
浙江省宁波生态环境监测中心、云南省产品质量监督检验研究院、
江苏康达检测技术股份有限公司、大连至臻检测技术有限公司

项目负责人及职称：胡恩宇（高级工程师）

通讯地址及电话：南京市建邺区中和路 98 号 电话：025-83336937

报告编写人及职称：胡恩宇 （高级工程师）

报告日期：2025 年 3 月 17 日

1 原始测试数据

1.1 实验室基本情况

按照原《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》（HJ 168-2010）规定，选择 6 家有资质的实验室开展方法验证，参与方法验证的实验室分别是：山东省生态环境监测中心、天津市生态环境监测中心、浙江省宁波生态环境监测中心、云南省产品质量监督检验研究院、江苏康达检测技术股份有限公司、大连至臻检测技术有限公司。参加验证的实验室及人员基本情况、仪器使用情况及试剂使用情况见表 1-1、表 1-2 和表 1-3。

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	职务或职称	所学专业	从事相关分析工作年限（年）
山东省生态环境监测中心	曹燕燕	女	40	高级工程师	环境工程	13
	赵伟	女	35	工程师	分析化学	7
	郭文建	男	40	高级工程师	分析化学	12
	李琳	女	39	工程师	分析化学	9
天津市生态环境监测中心	王艳丽	女	43	高级工程师	环境科学	17
	赵志强	男	31	工程师	环境科学	8
浙江省宁波生态环境监测中心	赵建平	男	53	正高级工程师	环境科学与工程	30
	崔晓敏	女	36	工程师	环境科学与工程	1.5
云南省产品质量监督检验研究院	李靖	女	34	助理工程师	工业分析与检验	7
江苏康达检测技术股份有限公司	高晨	女	34	工程师	环境工程	12
	朱佩玉	男	29	工程师	应用化学	6
大连至臻检测技术有限公司	商恩硕	男	27	检测员	高分子材料与工程	4

表 1-2 使用仪器情况登记表

验证单位	仪器名称	规格型号	出厂编号	性能状况（计量/校准状态、量程、灵敏度等）
山东省生态环境监测中心	液相色谱仪	美国安捷伦 1260	DEABO 03635	良好
	柱后衍生仪	SSI PCR2	PCRS-R050-R015	良好，水解反应器温度范围：室温～150℃；水解液流速范围：0.1 ml/min～2.5 ml/min；衍生试剂流速范围：0.1 ml/min～2.5 ml/min；衍生反应器无温控功能。
	固相萃取仪	美国戴安公司 AutoTrace280	10081300	良好
	浓缩仪	莱伯泰科 MultiVap-8	1908M80364	良好
	色谱柱	美国安捷伦 Eclipse Plus C ₁₈ , 5μm, 4.6×250mm, 封端	959990-902	/
	净化柱	Waters Oasis HLB 6cc/500mg	/	/
天津市生态环境监测中心	液相色谱仪	安捷伦 260Infinity	DEADT10492	检定合格
	柱后衍生仪	PICKERING1154-4052	1218403	良好，水解反应器温度范围：室温～150℃；水解液流速范围：0.1 ml/min～5.0 ml/min；衍生试剂流速范围：0.1 ml/min～5.0 ml/min；衍生反应器无温控功能。
	固相萃取仪	ASPE900	900-00000033	性能良好
	浓缩仪	呼客 VPS-20	C0011-20240724-001	性能良好
	色谱柱	PICKERING C ₈ 封端	0846250-1484	/
	净化柱	HLB	186000115	/
浙江省宁波生态环境监测中心	液相色谱仪	Waters ACQUITY H-class	L13QSM410A	良好
	柱后衍生仪	Waters	G17RMA816I	良好，水解反应器温度范围：室温～150℃；水解液流速范围：0.1 ml/min～2.0 ml/min

验证单位	仪器名称	规格型号	出厂编号	性能状况（计量/校准状态、量程、灵敏度等）
				ml/min；衍生试剂流速范围：0.1 ml/min~2.0 ml/min；衍生反应器无温控功能。
	固相萃取仪	盛康 E9000	E9000SK-0000073	良好
	浓缩仪	盛康 E9000（固相萃取仪自带浓缩功能）	/	良好
	色谱柱	BEH C ₁₈ 1.7μm 2.1*50mm，封端	/	/
	净化柱	Waters Oasis HLB 6cc/500mg	/	/
云南省产品质量监督检验研究院	液相色谱仪	岛津 LC-20AD	L20155010674CD/L20494900976AE(SY1080)	良好
	柱后衍生仪	青岛普瑞邦生物工程有限公司 MDS-3000	PR86005056	良好，水解反应器温度范围：室温~150℃；水解液流速范围：0.1 ml/min~2.0 ml/min；衍生试剂流速范围：0.1 ml/min~2.0 ml/min；衍生反应器温控范围：室温~150℃。
	固相萃取仪	手动	/	/
	浓缩仪	ATR	/	/
	色谱柱	Rocksil Carbamate Column C ₈ 250 mm×4.6 mm，5.0 μm，封端	/	/
	净化柱	Waters Oasis HLB 6cc/500mg	/	/
江苏康达检测技术股份有限公司	液相色谱仪	SHIMADZU LC-20A	L20105131148AE	良好
	柱后衍生仪	CoMetro 6000PCR	70837163	良好，水解反应器温度范围：室温~150℃；水解液流速范围：0.1 ml/min~10 ml/min；衍生试剂流速范围：0.1 ml/min~10 ml/min；衍生反应

验证单位	仪器名称	规格型号	出厂编号	性能状况（计量/校准状态、量程、灵敏度等）
				器温控范围：室温～150℃。
	固相萃取仪	SUPELCO Visiprep DL	/	良好
	浓缩仪	BION00N-12DC	017-00182	良好
	色谱柱	Shim-pack GIST C ₁₈ , 封端	21L46451	良好
	净化柱	Welchrom HLB	8906240822Y	良好
大连至臻检测技术有限公司	液相色谱仪	华谱科仪（北京）科技有限公司 S6000 高效液相色谱仪	161230610	良好
	柱后衍生仪	华谱科仪（北京）科技有限公司 LYM-1061 柱后衍生仪	M23161051	良好，水解反应器温度范围：室温～150℃；水解液流速范围：0.1 ml/min～2.0 ml/min；衍生试剂流速范围：0.1 ml/min～2.0 ml/min；衍生反应器温控范围：室温～150℃。
	固相萃取仪	上海力辰手动固相萃取仪 LC-SPE-24FQ	D04023050016	/
	浓缩仪	水浴氮吹仪 JC-S24	A1023051813	/
	色谱柱	华谱科仪（北京）科技有限公司 AlphaHybrid C ₁₈ 色谱柱， 4.6×150mm, 5μm, 封端	24070203DQ	/
	净化柱	SelectPrep HLB 500mg/6mL	S11060061050	/

表 1-3 使用试剂及溶剂登记表

单位	名称	生产厂家、规格	纯化处理方法	备注
山东省生态环境监测中心	甲醇	默克，色谱纯，4L	超声	/
	水	一级水	/	/
	甲酸	百灵威，98%,1L	/	/
	氢氧化钠	天津科密欧，优级纯	/	/
	四硼酸钠	沪试，分析纯	/	/
	邻苯二甲醛	Alltech technology ltd.	/	/
	2-巯基乙醇	SIGMA-ALDRICH， $\geq 99.0\%$	/	/
	氨基甲酸酯类标准溶液	天津阿尔塔科技有限公司，100 mg/L，溶剂甲醇	/	/
天津市生态环境监测中心	甲醇	迪马	/	/
	乙腈	迪马	/	/
	氢氧化钠	科密欧	/	/
	四硼酸钠	麦克林	/	/
	邻苯二甲醛	Alltech technology	/	/
	2-巯基乙醇	sigma	/	/
	氨基甲酸酯类标准溶液	天津阿尔塔科技有限公司，100 mg/L，溶剂甲醇	/	/
浙江省宁波生态环境监测中心	甲醇	FISHER MS	/	/
	乙腈	默克 LC	/	/
	邻苯二甲醛	All Chrom	/	/
	四硼酸钠	麦克林 优级纯	/	/
	氢氧化钠	科密欧，优级纯	/	/
	巯基乙醇	Sigma	/	/
	氨基甲酸酯类标准溶液	天津阿尔塔科技有限公司，100 mg/L，溶剂甲醇	/	/
云南省产品质量监督检验研究院	甲醇	安谱，色谱纯 99.9%	/	/
	邻苯二甲醛	All Chrom	/	/
	四硼酸钠	麦克林 优级纯	/	/
	氢氧化钠	科密欧 优级纯	/	/
	巯基乙醇	Sigma	/	/
	氨基甲酸酯类标准溶液	天津阿尔塔科技有限公司，100 mg/L，溶剂甲醇	/	/
江苏康达检测技术股份有限公司	甲醇	星可，色谱纯	/	/
	邻苯二甲醛	All Chrom	/	/
	四硼酸钠	麦克林 优级纯	/	/
	氢氧化钠	科密欧 优级纯	/	/

	巯基乙醇	Sigma	/	/
	氨基甲酸酯类标准溶液	天津阿尔塔科技有限公司, 100 mg/L, 溶剂甲醇	/	/
大连至臻检测技术有限公司	甲醇	阿拉丁, 4L	/	/
	纯化水	屈臣氏, 4.5L	/	/
	四硼酸钠	麦克林	/	/
	邻苯二甲醛	Alltech technology	/	/
	2-巯基乙醇	sigma	/	/
	氨基甲酸酯类标准溶液	天津阿尔塔科技有限公司, 100 mg/L, 溶剂甲醇	/	/

1.2 方法检出限、测定下限测试数据

空白样品 11 种氨基甲酸酯类农药均未检出, 6 家验证实验室按照样品分析的全部步骤, 对浓度值外预估方法检出限 3~5 倍的空白加标样品平行测定 7 次, 计算方法的检出限和测定下限。直接进样法检出限和测定下限结果见表 1-4~表 1-9, 固相萃取法检出限和测定下限见表 10~表 15。

1.2.1 直接进样法检出限和测定下限

表 1-4 直接进样法检出限、测定下限测试数据表（添加浓度 3.0 μg/L）

验证单位：山东省生态环境监测中心

测试日期：2024.12

序号	化合物名称	测 定 结 果 (μg/L)							平 均 值 $\bar{x}_i$ (μg/L)	标准偏差 S_i (μg/L)	t 值	计算所得 检 出 限 (μg/L)	测定均值 与检出限 比值	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								
1	涕灭威亚砷	2.66	2.57	2.66	2.42	2.26	2.30	2.37	2.46	0.17	3.143	0.52	4.69	0.1	1	4
2	涕灭威砷	2.52	2.14	2.17	2.25	2.20	1.96	2.13	2.20	0.17	3.143	0.53	4.15	0.1	1	4
3	灭多威	2.79	2.86	3.02	2.90	2.90	2.42	3.06	2.85	0.21	3.143	0.66	4.30	0.1	1	4
4	3-羟基克百威	2.64	2.35	2.44	2.36	2.32	2.33	3.01	2.49	0.25	3.143	0.80	3.13	0.1	1	4
5	涕灭威	2.74	2.53	2.42	2.28	2.35	2.14	2.43	2.41	0.19	3.143	0.60	4.00	0.1	1	4
6	残杀威	2.24	2.16	2.28	2.12	2.08	1.94	1.84	2.09	0.16	3.143	0.49	4.23	0.1	1	4
7	克百威	2.42	2.31	2.35	2.06	2.11	2.24	1.84	2.19	0.20	3.143	0.64	3.44	0.1	1	4
8	甲萘威	2.42	2.25	2.35	2.21	2.21	1.96	2.22	2.23	0.14	3.143	0.46	4.91	0.1	1	4
9	异丙威	2.62	1.97	2.18	2.37	2.07	2.38	2.13	2.25	0.22	3.143	0.71	3.18	0.1	1	4
10	仲丁威	2.72	2.53	2.59	2.46	2.44	2.11	2.55	2.49	0.19	3.143	0.59	4.18	0.1	1	4
11	灭虫威	2.99	3.16	2.88	3.10	2.73	2.39	2.68	2.85	0.27	3.143	0.84	3.37	0.1	1	4

表 1-5 直接进样法检出限、测定下限测试数据表（添加浓度 10.0 μg/L）

验证单位：天津市生态环境监测中心

测试日期：2024 年 12 月

序 号	化合物名称	测 定 结 果 (μg/L)							平 均 值	标准偏差	t 值	计算所得	测定均值	仪器	方法	测定下限
		1	2	3	4	5	6	7	$\bar{x}_i$ (μg/L)	S_i (μg/L)		检 出 限 (μg/L)	与检出限 比值	检出限 (μg/L)	检出限 (μg/L)	
1	涕灭威亚砷	8.99	8.82	10.5	11.2	9.73	10.4	9.65	9.90	0.85	3.143	2.69	3.68	1	3	12
2	涕灭威砷	9.32	10.7	9.03	8.52	9.09	8.32	9.22	9.17	0.77	3.143	2.41	3.80	1	3	12
3	灭多威	12.3	10.6	10.1	12.6	10.9	10.6	12.5	11.4	1.05	3.143	3.31	3.43	1	4	16
4	3-羟基克百威	12.5	11.9	10.5	10.0	10.5	9.53	10.0	10.7	1.09	3.143	3.42	3.13	1	4	16
5	涕灭威	9.42	9.40	10.7	11.2	10.0	8.46	10.4	9.94	0.92	3.143	2.91	3.42	1	3	12
6	残杀威	8.01	8.21	8.77	9.65	8.98	9.23	10.1	8.99	0.75	3.143	2.35	3.83	1	3	12
7	克百威	9.10	7.20	8.30	8.90	7.40	9.40	8.50	8.40	0.84	3.143	2.63	3.19	1	3	12
8	甲萘威	9.42	7.88	7.91	8.63	9.38	7.45	8.19	8.41	0.76	3.143	2.40	3.50	1	3	12
9	异丙威	12.3	10.2	11.4	10.1	12.8	10.9	11.6	11.3	1.01	3.143	3.18	3.56	1	4	16
10	仲丁威	9.41	9.52	8.68	9.74	11.4	9.47	8.55	9.54	0.93	3.143	2.94	3.25	1	3	12
11	灭虫威	8.51	8.82	8.74	8.91	9.70	9.45	10.40	9.22	0.67	3.143	2.10	4.40	1	3	12

表 1-6 直接进样法检出限、测定下限测试数据表（添加浓度 10.0 μg/L）

验证单位：____云南省产品质量监督检验研究院

测试日期：____2024.12

序 号	化合物名称	测 定 结 果 (μg/L)							平 均 值 $\bar{x}_i$ (μg/L)	标准偏差 S_i (μg/L)	t 值	计算所得 检 出 限 (μg/L)	测定均值 与检出限 比值	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								
1	涕灭威亚砷	13.0	11.2	9.5	11.2	11.2	9.8	10.9	11.0	1.14	3.143	3.6	3.1	1	4	16
2	涕灭威砷	12.0	11.5	9.4	11.1	10.7	9.5	11.7	10.8	1.04	3.143	3.3	3.3	1	4	16
3	灭多威	11.0	11.1	9.1	9.9	10.8	9.8	9.7	10.2	0.78	3.143	2.4	4.2	1	3	12
4	3-羟基克百威	8.8	7.0	7.9	9.1	7.8	8.8	9.4	8.4	0.85	3.143	2.7	3.1	1	3	12
5	涕灭威	9.5	10.9	9.6	8.8	10.8	9.2	9.8	9.8	0.79	3.143	2.5	4.0	1	3	12
6	残杀威	10.0	11.1	9.7	11.5	9.4	9.4	11.4	10.3	0.95	3.143	3.0	3.5	1	3	12
7	克百威	9.1	9.2	10.6	9.7	8.7	9.7	9.9	9.5	0.63	3.143	2.0	4.8	1	2	8
8	甲萘威	9.1	8.0	7.8	8.3	8.7	9.3	9.6	8.7	0.69	3.143	2.2	4.0	1	3	12
9	异丙威	10	9.56	8.8	9.5	10.2	7.9	8.9	9.3	0.79	3.143	2.5	3.7	1	3	12
10	仲丁威	10.5	11.1	11	11.8	10.2	9.5	10.8	10.7	0.73	3.143	2.3	4.7	1	3	12
11	灭虫威	7.8	7.8	7.7	9.1	6.8	6.9	6.9	7.6	0.81	3.143	2.6	3.0	1	3	12

表 1-7 直接进样法检出限、测定下限测试数据表（添加浓度 10.0 μg/L）

验证单位：浙江省宁波生态环境监测中心

测试日期：2024.11

序号	化合物名称	测定结果 (μg/L)							平均值	标准偏差	t 值	计算所得	测定均值	仪器	方法	测定下限
		1	2	3	4	5	6	7	$\bar{x}_i$ (μg/L)	S_i (μg/L)		检出限 (μg/L)	与检出限 比值	检出限 (μg/L)	检出限 (μg/L)	
1	涕灭威亚砷	11.4	11.0	9.02	11.1	11.4	12.0	10.8	10.9	0.93	3.143	2.93	3.74	0.5	3	12
2	涕灭威砷	10.6	10.3	10.7	10.2	9.12	11.3	10.2	10.3	0.66	3.143	2.09	4.96	0.5	3	12
3	灭多威	10.3	10.0	9.22	10.0	9.31	11.40	9.30	9.92	0.77	3.143	2.42	4.10	0.5	3	12
4	3-羟基克百威	11.3	10.1	9.45	10.3	9.19	8.80	9.50	9.81	0.84	3.143	2.63	3.72	0.5	3	12
5	涕灭威	10.6	9.18	8.73	9.65	9.51	9.82	8.57	9.44	0.69	3.143	2.17	4.35	0.5	3	12
6	残杀威	10.1	10.9	11.0	10.2	11.6	9.3	12.1	10.7	0.94	3.143	2.97	3.61	0.5	3	12
7	克百威	8.10	9.64	9.65	8.96	8.71	9.95	8.48	9.07	0.69	3.143	2.17	4.17	0.5	3	12
8	甲萘威	11.5	10.0	10.5	10.8	10.6	11.2	9.28	10.6	0.75	3.143	2.35	4.50	0.5	3	12
9	异丙威	9.89	9.15	8.24	9.28	8.48	9.72	9.27	9.15	0.60	3.143	1.90	4.82	0.5	2	8
10	仲丁威	10.3	10.4	11.9	10.5	9.43	10.8	10.4	10.5	0.72	3.143	2.27	4.63	0.5	3	12
11	灭虫威	7.36	7.74	7.74	8.79	6.61	7.24	8.05	7.65	0.69	3.143	2.15	3.55	0.5	3	12

表 1-8 直接进样法检出限、测定下限测试数据表（添加浓度 10.0 μg/L）

验证单位：江苏康达检测技术股份有限公司
测试日期：2024.10.18-2024.12.05

序号	化合物名称	测定结果 (μg/L)							平均值	标准偏差	t 值	计算所得	测定均值	仪器	方法	测定下限
		1	2	3	4	5	6	7	$\bar{x}_i$ (μg/L)	S_i (μg/L)		检出限 (μg/L)	与检出限 比值	检出限 (μg/L)	检出限 (μg/L)	
1	涕灭威亚砷	8.77	8.32	9.74	9.49	10.76	9.15	8.73	9.28	0.81	3.143	2.5	3.6	0.6	3	12
2	涕灭威砷	8.79	8.74	9.77	9.80	10.49	10.47	9.12	9.60	0.73	3.143	2.3	4.2	0.8	3	12
3	灭多威	8.81	8.93	10.12	9.55	10.74	9.10	9.26	9.50	0.70	3.143	2.2	4.3	0.7	3	12
4	3-羟基克百威	8.88	9.57	10.45	9.73	9.94	8.06	9.37	9.43	0.77	3.143	2.4	3.9	1.1	3	12
5	涕灭威	9.13	9.10	9.71	9.80	10.83	10.92	9.56	9.86	0.74	3.143	2.3	4.2	1.0	3	12
6	残杀威	9.54	8.90	10.45	9.95	10.87	11.06	9.85	10.09	0.76	3.143	2.4	4.2	2.0	3	12
7	克百威	9.00	8.92	10.26	10.51	10.66	9.30	9.07	9.67	0.77	3.143	2.4	4.0	2.7	3	12
8	甲萘威	8.56	9.54	9.68	10.01	10.15	9.69	8.57	9.46	0.65	3.143	2.0	4.6	1.2	3	12
9	异丙威	9.20	9.83	10.66	10.11	11.75	10.17	10.38	10.30	0.79	3.143	2.5	4.1	1.2	3	12
10	仲丁威	9.18	9.60	10.18	9.71	11.24	9.37	10.13	9.92	0.69	3.143	2.2	4.6	1.6	3	12
11	灭虫威	9.83	8.40	10.62	9.45	11.41	9.68	9.04	9.77	1.00	3.143	3.1	3.1	2.8	4	16

表 1-9 直接进样法检出限、测定下限测试数据表（添加浓度 5.0 μg/L）

验证单位：大连至臻检测技术有限公司

测试日期：2024. 11. 19

序 号	化合物名称	测 定 结 果 (μg/L)							平 均 值 $\bar{x}_i$ (μg/L)	标准偏差 S_i (μg/L)	t 值	计算所得 检 出 限 (μg/L)	测定均值 与检出限 比值	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								
1	涕灭威亚砷	4.56	4.80	3.94	4.75	4.89	4.81	4.60	4.62	0.32	3.143	1.01	4.56	0.5	2	8
2	涕灭威砷	4.85	5.01	3.97	4.75	4.75	5.06	4.51	4.70	0.37	3.143	1.16	4.04	0.5	2	8
3	灭多威	4.64	4.85	3.93	4.92	4.74	4.87	4.42	4.62	0.35	3.143	1.10	4.20	0.5	2	8
4	3-羟基克百威	5.16	5.09	4.23	4.93	5.25	5.06	5.06	4.97	0.34	3.143	1.07	4.65	0.5	2	8
5	涕灭威	4.52	4.79	4.82	5.49	5.11	5.12	4.56	4.92	0.35	3.143	1.09	4.52	0.5	2	8
6	残杀威	4.44	5.32	3.85	4.48	5.07	4.78	4.49	4.63	0.48	3.143	1.51	3.07	0.5	2	8
7	克百威	4.42	4.14	4.56	5.02	4.72	4.35	3.67	4.41	0.43	3.143	1.35	3.26	0.5	2	8
8	甲萘威	4.42	4.37	3.62	4.70	4.33	4.64	4.81	4.41	0.39	3.143	1.24	3.57	0.5	2	8
9	异丙威	4.72	4.90	3.98	4.81	4.82	4.95	4.41	4.66	0.35	3.143	1.09	4.28	0.5	2	8
10	仲丁威	4.62	5.19	4.31	4.63	5.17	5.13	4.78	4.83	0.34	3.143	1.07	4.53	0.5	2	8
11	灭虫威	4.93	4.73	4.04	4.59	5.44	5.36	5.00	4.87	0.48	3.143	1.50	3.24	0.5	2	8

1.2.2 固相萃取法检出限和测定下限

表 1-10 固相萃取法检出限、测定下限测试数据表（添加浓度 0.04 μg/L）

验证单位：山东省生态环境监测中心

测试日期：2025.01

序号	化合物名称	测定结果 (μg/L)							平均值	标准偏差	t 值	计算所得	测定均值	仪器	方法	测定下限
		1	2	3	4	5	6	7	$\bar{x}_i$ (μg/L)	S_i (μg/L)		检出限 (μg/L)	与检出限 比值	检出限 (μg/L)	检出限 (μg/L)	
1	涕灭威亚砷	0.041	0.043	0.042	0.046	0.037	0.041	0.046	0.042	0.0031	3.143	0.010	4.3	0.001	0.0100	0.040
2	涕灭威砷	0.038	0.037	0.036	0.042	0.034	0.037	0.037	0.037	0.0024	3.143	0.008	4.9	0.001	0.0080	0.032
3	灭多威	0.036	0.038	0.038	0.036	0.035	0.035	0.043	0.037	0.0028	3.143	0.009	4.2	0.001	0.0090	0.036
4	3-羟基克百威	0.040	0.039	0.037	0.044	0.039	0.038	0.035	0.039	0.0028	3.143	0.009	4.4	0.001	0.0090	0.036
5	涕灭威	0.028	0.035	0.030	0.032	0.027	0.028	0.029	0.030	0.0028	3.143	0.009	3.4	0.001	0.0090	0.036
6	残杀威	0.035	0.041	0.034	0.035	0.032	0.035	0.036	0.035	0.0028	3.143	0.009	4.1	0.001	0.0090	0.036
7	克百威	0.036	0.040	0.035	0.040	0.032	0.034	0.038	0.036	0.0030	3.143	0.010	3.8	0.001	0.0100	0.040
8	甲萘威	0.035	0.037	0.035	0.034	0.034	0.033	0.043	0.036	0.0034	3.143	0.010	3.4	0.001	0.0100	0.040
9	异丙威	0.037	0.035	0.036	0.041	0.033	0.036	0.036	0.036	0.0024	3.143	0.008	4.8	0.001	0.0080	0.032
10	仲丁威	0.036	0.034	0.036	0.042	0.032	0.034	0.034	0.035	0.0032	3.143	0.010	3.5	0.001	0.0100	0.040
11	灭虫威	0.035	0.035	0.035	0.041	0.032	0.036	0.038	0.036	0.0028	3.143	0.009	4.0	0.001	0.0090	0.036

表 1-11 固相萃取法检出限、测定下限测试数据表（添加浓度 0.05 μg/L）

验证单位：天津市生态环境监测中心

测试日期：2024 年 12 月

序号	化合物名称	测定结果 (μg/L)							平均值 $\bar{x}_i$ (μg/L)	标准偏差 S_i (μg/L)	t 值	计算所得 检出限 (μg/L)	测定均值 与检出限 比值	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								
1	涕灭威亚砷	0.043	0.036	0.035	0.039	0.036	0.037	0.041	0.038	0.0030	3.143	0.009	4.1	0.001	0.009	0.036
2	涕灭威砷	0.033	0.039	0.030	0.035	0.032	0.031	0.037	0.034	0.0033	3.143	0.010	3.3	0.001	0.010	0.040
3	灭多威	0.041	0.043	0.046	0.039	0.037	0.038	0.043	0.041	0.0032	3.143	0.010	4.1	0.001	0.010	0.040
4	3-羟基克百威	0.040	0.042	0.042	0.046	0.039	0.042	0.036	0.041	0.0031	3.143	0.010	4.2	0.001	0.010	0.040
5	涕灭威	0.040	0.043	0.038	0.035	0.043	0.035	0.039	0.039	0.0033	3.143	0.010	3.7	0.001	0.010	0.040
6	残杀威	0.042	0.044	0.038	0.038	0.038	0.036	0.040	0.039	0.0028	3.143	0.009	4.5	0.001	0.009	0.036
7	克百威	0.038	0.041	0.037	0.035	0.036	0.038	0.042	0.038	0.0025	3.143	0.008	4.8	0.001	0.008	0.032
8	甲萘威	0.036	0.037	0.034	0.040	0.042	0.034	0.034	0.037	0.0032	3.143	0.010	3.7	0.001	0.010	0.040
9	异丙威	0.032	0.035	0.032	0.038	0.039	0.036	0.040	0.036	0.0032	3.143	0.010	3.6	0.001	0.010	0.040
10	仲丁威	0.034	0.042	0.039	0.036	0.037	0.032	0.038	0.037	0.0033	3.143	0.010	3.6	0.001	0.010	0.040
11	灭虫威	0.035	0.033	0.040	0.037	0.036	0.041	0.033	0.036	0.0032	3.143	0.010	3.7	0.001	0.010	0.040

表 1-12 固相萃取法检出限、测定下限测试数据表（添加浓度 0.04 μg/L）

验证单位：云南省产品质量监督检验研究院

测试日期：2024.12

序号	化合物名称	测定结果 (μg/L)							平均值 $\bar{x}_i$ (μg/L)	标准偏差 S_i (μg/L)	t 值	计算所得 检出限 (μg/L)	测定均值 与检出限 比值	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								
1	涕灭威亚砷	0.035	0.042	0.043	0.039	0.036	0.038	0.043	0.039	0.0033	3.143	0.010	3.8	0.001	0.010	0.040
2	涕灭威砷	0.037	0.041	0.043	0.038	0.036	0.034	0.039	0.038	0.0030	3.143	0.010	4.0	0.001	0.010	0.040
3	灭多威	0.043	0.044	0.039	0.047	0.046	0.047	0.044	0.044	0.0028	3.143	0.009	5.0	0.001	0.009	0.036
4	3-羟基克百威	0.035	0.039	0.036	0.042	0.038	0.041	0.038	0.038	0.0025	3.143	0.008	4.9	0.001	0.008	0.032
5	涕灭威	0.036	0.038	0.035	0.039	0.041	0.043	0.037	0.038	0.0028	3.143	0.009	4.3	0.001	0.009	0.036
6	残杀威	0.038	0.042	0.044	0.037	0.038	0.039	0.045	0.040	0.0032	3.143	0.010	4.0	0.001	0.010	0.040
7	克百威	0.042	0.043	0.038	0.034	0.042	0.042	0.038	0.040	0.0033	3.143	0.010	3.9	0.001	0.010	0.040
8	甲萘威	0.041	0.038	0.039	0.037	0.042	0.034	0.038	0.038	0.0026	3.143	0.008	4.6	0.001	0.008	0.032
9	异丙威	0.042	0.035	0.038	0.039	0.036	0.043	0.037	0.039	0.0030	3.143	0.009	4.1	0.001	0.009	0.036
10	仲丁威	0.038	0.039	0.036	0.039	0.041	0.044	0.042	0.040	0.0027	3.143	0.008	4.7	0.001	0.008	0.032
11	灭虫威	0.035	0.039	0.043	0.039	0.036	0.038	0.034	0.038	0.0030	3.143	0.010	3.9	0.001	0.010	0.040

表 1-13 固相萃取法检出限、测定下限测试数据表（添加浓度 0.05 μg/L）

验证单位：浙江省宁波生态环境监测中心

测试日期：2024.11

序号	化合物名称	测定结果 (μg/L)							平均值	标准偏差	t 值	计算所得	测定均值	仪器	方法	测定下限
		1	2	3	4	5	6	7	$\bar{x}_i$ (μg/L)	S_i (μg/L)		检出限 (μg/L)	与检出限 比值	检出限 (μg/L)	检出限 (μg/L)	
1	涕灭威亚砷	0.045	0.038	0.040	0.037	0.039	0.035	0.039	0.039	0.0031	3.143	0.010	4.0	0.001	0.010	0.040
2	涕灭威砷	0.048	0.050	0.049	0.055	0.054	0.046	0.052	0.051	0.0033	3.143	0.010	4.9	0.001	0.010	0.040
3	灭多威	0.050	0.045	0.041	0.045	0.046	0.043	0.043	0.045	0.0029	3.143	0.009	5.0	0.001	0.009	0.036
4	3-羟基克百威	0.041	0.043	0.047	0.045	0.049	0.041	0.047	0.045	0.0031	3.143	0.010	4.5	0.001	0.010	0.040
5	涕灭威	0.049	0.04	0.043	0.047	0.047	0.043	0.042	0.044	0.0033	3.143	0.010	4.3	0.001	0.010	0.040
6	残杀威	0.041	0.036	0.044	0.039	0.04	0.042	0.044	0.041	0.0029	3.143	0.009	4.6	0.001	0.009	0.036
7	克百威	0.043	0.037	0.041	0.041	0.042	0.035	0.043	0.040	0.0031	3.143	0.010	4.1	0.001	0.010	0.040
8	甲萘威	0.047	0.045	0.039	0.042	0.048	0.045	0.041	0.044	0.0033	3.143	0.010	4.2	0.001	0.010	0.040
9	异丙威	0.047	0.041	0.039	0.042	0.041	0.045	0.046	0.043	0.0030	3.143	0.009	4.6	0.001	0.009	0.036
10	仲丁威	0.043	0.046	0.039	0.046	0.047	0.042	0.039	0.043	0.0033	3.143	0.010	4.1	0.001	0.010	0.040
11	灭虫威	0.045	0.042	0.044	0.046	0.048	0.052	0.045	0.046	0.0032	3.143	0.010	4.6	0.001	0.010	0.040

表 1-14 固相萃取法检出限、测定下限测试数据表（添加浓度 0.04 μg/L）

验证单位：江苏康达检测技术股份有限公司

测试日期：2024.10.18-2024.12.05

序号	化合物名称	测定结果 (μg/L)							平均值	标准偏差	t 值	计算所得	测定均值	仪器	方法	测定下限
		1	2	3	4	5	6	7	$\bar{x}_i$ (μg/L)	S_i (μg/L)		检出限 (μg/L)	与检出限 比值	检出限 (μg/L)	检出限 (μg/L)	
1	涕灭威亚砷	0.034	0.037	0.033	0.032	0.030	0.031	0.038	0.033	0.0028	3.143	0.009	3.7	0.001	0.009	0.036
2	涕灭威砷	0.034	0.039	0.037	0.035	0.032	0.036	0.033	0.035	0.0023	3.143	0.007	4.8	0.001	0.007	0.028
3	灭多威	0.033	0.036	0.034	0.034	0.030	0.030	0.030	0.032	0.0022	3.143	0.007	4.6	0.001	0.007	0.028
4	3-羟基克百威	0.036	0.037	0.039	0.035	0.030	0.036	0.038	0.036	0.0031	3.143	0.010	3.7	0.001	0.010	0.040
5	涕灭威	0.037	0.038	0.038	0.035	0.031	0.036	0.039	0.036	0.0026	3.143	0.008	4.4	0.001	0.008	0.032
6	残杀威	0.036	0.038	0.037	0.039	0.032	0.037	0.038	0.037	0.0025	3.143	0.008	4.6	0.001	0.008	0.032
7	克百威	0.032	0.034	0.036	0.039	0.030	0.038	0.038	0.035	0.0033	3.143	0.010	3.4	0.001	0.010	0.040
8	甲萘威	0.033	0.036	0.038	0.035	0.032	0.039	0.035	0.035	0.0024	3.143	0.008	4.6	0.001	0.008	0.032
9	异丙威	0.039	0.033	0.036	0.039	0.036	0.039	0.039	0.037	0.0025	3.143	0.008	4.8	0.001	0.008	0.032
10	仲丁威	0.038	0.036	0.037	0.034	0.032	0.039	0.034	0.036	0.0025	3.143	0.008	4.5	0.001	0.008	0.032
11	灭虫威	0.037	0.037	0.035	0.035	0.031	0.033	0.034	0.035	0.0023	3.143	0.007	4.8	0.001	0.007	0.028

表 1-15 固相萃取法检出限、测定下限测试数据表（添加浓度 0.05 μg/L）

验证单位：大连至臻检测技术有限公司

测试日期：2024.11.20

序号	化合物名称	测定结果 (μg/L)							平均值 $\bar{x}_i$ (μg/L)	标准偏差 S_i (μg/L)	t 值	计算所得检出限 (μg/L)	测定均值与检出限 比值	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								
1	涕灭威亚砷	0.044	0.046	0.038	0.045	0.043	0.046	0.039	0.043	0.0033	3.143	0.010	4.2	0.001	0.010	0.040
2	涕灭威砷	0.041	0.038	0.041	0.046	0.042	0.040	0.037	0.041	0.0029	3.143	0.009	4.4	0.001	0.009	0.036
3	灭多威	0.049	0.043	0.042	0.038	0.043	0.042	0.043	0.043	0.0032	3.143	0.010	4.2	0.001	0.010	0.040
4	3-羟基克百威	0.047	0.043	0.041	0.045	0.043	0.044	0.051	0.045	0.0033	3.143	0.010	4.3	0.001	0.010	0.040
5	涕灭威	0.039	0.036	0.043	0.036	0.036	0.036	0.036	0.037	0.0027	3.143	0.008	4.4	0.001	0.008	0.032
6	残杀威	0.042	0.045	0.038	0.045	0.039	0.040	0.039	0.041	0.0029	3.143	0.009	4.5	0.001	0.009	0.036
7	克百威	0.039	0.041	0.036	0.046	0.039	0.038	0.038	0.040	0.0032	3.143	0.010	3.9	0.001	0.010	0.040
8	甲萘威	0.039	0.034	0.033	0.036	0.032	0.032	0.033	0.034	0.0025	3.143	0.008	4.3	0.001	0.008	0.032
9	异丙威	0.036	0.036	0.042	0.034	0.036	0.035	0.035	0.036	0.0026	3.143	0.008	4.4	0.001	0.008	0.032
10	仲丁威	0.046	0.038	0.045	0.040	0.043	0.044	0.043	0.043	0.0028	3.143	0.009	4.8	0.001	0.009	0.036
11	灭虫威	0.043	0.048	0.039	0.046	0.042	0.044	0.045	0.044	0.0029	3.143	0.0092	4.8	0.001	0.009	0.036

1.3 方法精密度、正确度测试数据

6 家验证实验室对空白样品低、中、高 3 个浓度加标；对地表水、地下水、生活污水、工业废水和海水实际样品基体加标，按照样品分析处理全过程，平行测定 6 次，分别计算平均值、标准偏差、相对标准偏差、加标回收率。

空白样品：直接进样法加标浓度 20.0 $\mu\text{g/L}$ 、200 $\mu\text{g/L}$ 、900 $\mu\text{g/L}$ ，直接进样法空白加标精密度和正确度结果见表 1-16～表 1-33；固相萃取法加标浓度 0.04 $\mu\text{g/L}$ 、0.50 $\mu\text{g/L}$ 、4.50 $\mu\text{g/L}$ ，固相萃取法空白加标精密度和正确度结果见表 1-34～表 1-51。

实际样品：直接进样法地表水加标 50 $\mu\text{g/L}$ 、地下水加标 30 $\mu\text{g/L}$ 、生活污水加标 30 $\mu\text{g/L}$ 、海水加标 30 $\mu\text{g/L}$ 、工业废水加标 200 $\mu\text{g/L}$ 和 900 $\mu\text{g/L}$ ，直接进样法实际样品加标精密度和正确度结果见表 1-52～表 1-87；固相萃取法地表水加标 0.05 $\mu\text{g/L}$ 、地下水加标 0.05 $\mu\text{g/L}$ 、生活污水加标 0.20 $\mu\text{g/L}$ 、海水加标 0.20 $\mu\text{g/L}$ 、工业废水加标 0.20 $\mu\text{g/L}$ 和 2.00 $\mu\text{g/L}$ ，固相萃取法实际样品加标精密度和准确度结果见表 1-88～表 1-122。

1.3.1 空白加标精密度、正确度测试数据

1.3.1.1 直接进样法

表 1-16 空白低浓度加标 20.0 μg/L 精密度和正确度测试数据（直接进样法）（n =6）

验证单位：山东省生态环境监测中心

测试日期：2024. 12

平行样编号		涕灭威亚砷	涕灭威砷	灭多威	3-羟基克百威	涕灭威	残杀威	克百威	甲萘威	异丙威	仲丁威	灭虫威
测定结果 (μg/L)	1	24.3	24.0	24.1	23.8	23.1	23.7	24.0	24.1	23.1	20.2	20.6
	2	24.4	23.4	23.6	23.6	23.0	23.0	22.9	23.7	22.8	20.2	20.0
	3	23.1	23.1	23.6	23.6	22.5	23.1	23.4	23.5	22.7	19.7	19.8
	4	23.0	23.2	23.5	23.2	21.9	22.9	22.6	23.1	22.9	19.9	20.2
	5	23.9	23.5	23.5	23.7	22.5	23.2	22.9	23.7	22.9	19.7	20.3
	6	23.4	23.1	23.4	23.2	22.3	22.9	22.9	23.4	22.4	19.8	20.1
平均值 $\bar{x}_i$ (μg/L)		23.7	23.4	23.6	23.5	22.6	23.1	23.1	23.6	22.8	19.9	20.2
标准偏差 S_i (μg/L)		0.60	0.34	0.25	0.26	0.45	0.30	0.50	0.34	0.24	0.23	0.27
相对标准偏差 RSD_i (%)		2.6	1.5	1.1	1.1	2.0	1.3	2.2	1.4	1.0	1.2	1.4
加标量 μ (μg/L)		20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0
加标回收率 P_i (%)		118	117	118	118	113	116	116	118	114	99.6	101

表 1-17 空白低浓度加标 20.0 μg/L 精密度和正确度测试数据（直接进样法）（n =6）

验证单位：天津市生态环境监测中心

测试日期：2024 年 12 月

平行样编号		涕灭威亚砷	涕灭威砷	灭多威	3-羟基克百威	涕灭威	残杀威	克百威	甲萘威	异丙威	仲丁威	灭虫威
测定结果 (μg/L)	1	24.0	23.3	23.5	22.6	17.7	19.9	21.3	28.7	21.7	17.2	15.8
	2	27.1	21.2	22.6	21.6	18	17.1	15.8	17.4	22.5	15.3	13.8
	3	15.2	23.6	17.9	22.6	22.9	17.5	25.7	27.0	15.1	18.5	22.1
	4	20.8	21.7	15.6	17.9	21.5	22.3	17.3	22.5	20.9	21.5	17
	5	14.6	23.1	17.3	15.6	23.2	18.2	14.6	15.6	23.4	19.1	14.6
	6	18.00	23.2	19.2	17.3	22.3	22.3	17.8	17	22.9	22.8	24.8
平均值 $\bar{x}_i$ (μg/L)		20.0	22.7	19.4	19.6	20.9	19.6	18.8	21.4	21.1	19.1	18.0
标准偏差 S_i (μg/L)		5.0	1.0	3.1	3.0	2.5	2.3	4.1	5.6	3.1	2.8	4.4
相对标准偏差 RSD_i (%)		24.9	4.3	16.0	15.5	11.8	11.9	21.8	26.0	14.5	14.4	24.6
加标量 μ (μg/L)		20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0
加标回收率 P_i (%)		100	113	96.8	98.0	105	97.8	93.8	107	105	95.3	90.1

表 1-18 空白低浓度加标 20.0 μg/L 精密度和正确度测试数据（直接进样法）（ $n=6$ ）

验证单位： 云南省产品质量监督检验研究院

测试日期： 2024. 12

平行样编号		涕灭威亚砷	涕灭威砷	灭多威	3-羟基克百威	涕灭威	残杀威	克百威	甲萘威	异丙威	仲丁威	灭虫威
测定结果 (μg/L)	1	24.2	21.8	20.9	26.7	23.1	21.9	25.8	24.6	20.9	18.3	19.9
	2	23.3	24.5	21.3	25.8	23	27.4	24.6	23.6	19.7	17.8	23.1
	3	22.6	27.8	21.1	25.8	23.3	24.3	24.8	23.7	18.6	17.9	20.2
	4	23.3	24.1	19.1	21.3	21.2	23.5	23.4	22.8	20.3	18.7	19.6
	5	20.7	23.3	20.4	14.3	23.2	21.8	19.4	15.6	18.6	19.8	15.7
	6	23.2	21.6	20.3	24.5	22.4	23.6	24.1	20.2	22.5	19.6	20.3
平均值 $\bar{x}_i$ (μg/L)		22.9	23.9	20.5	19.2	22.7	23.8	23.7	21.8	20.1	18.7	19.8
标准偏差 S_i (μg/L)		1.2	2.3	0.8	4.7	0.8	2.0	2.2	3.4	1.5	0.9	2.4
相对标准偏差 RSD_i (%)		5.2	9.5	3.9	24.4	3.5	8.6	9.5	15.5	7.4	4.6	12.0
加标量 μ (μg/L)		20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0
加标回收率 P_i (%)		114	119	103	96.0	114	119	118	109	101	93.4	99.0

表 1-19 空白低浓度加标 20.0 μg/L 精密度和正确度测试数据（直接进样法）（ $n=6$ ）

验证单位：浙江省宁波生态环境监测中心

测试日期：2024. 11

平行样编号		涕灭威亚砷	涕灭威砷	灭多威	3-羟基克百威	涕灭威	残杀威	克百威	甲萘威	异丙威	仲丁威	灭虫威
测定结果 (μg/L)	1	19.7	19.2	19.9	19.4	18.8	22.8	18.2	19.7	17.4	17.3	14.2
	2	19.4	19.7	18.2	19.4	18.5	22.5	20.1	20.1	18.7	20.5	15.9
	3	18.6	18.5	19.4	19.1	18.0	21.6	19.0	20.2	18.0	19.2	14.7
	4	19.7	19.0	18.2	19.0	19.1	19.8	19.7	19.8	18.3	19.7	15.7
	5	19.9	18.1	18.1	19.5	18.8	22.7	21.0	18.9	17.8	16.8	16.6
	6	19.4	19.7	17.9	19.2	18.7	20.7	19.5	19.5	16.3	19.7	15.8
平均值 $\bar{x}_i$ (μg/L)		19.5	19.0	18.6	19.2	18.7	21.7	19.6	19.7	17.8	18.9	15.5
标准偏差 S_i (μg/L)		0.5	0.6	0.8	0.2	0.4	1.2	0.9	0.5	0.8	1.4	0.9
相对标准偏差 RSD_i (%)		2.3	3.3	4.4	1.0	2.0	5.6	4.8	2.4	4.7	7.7	5.6
加标量 μ (μg/L)		20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0
加标回收率 P_i (%)		97.3	95.0	93.1	96.0	93.3	108	98.0	98.5	88.8	94.3	77.4

表 1-20 空白低浓度加标 20.0 μg/L 精密度和正确度测试数据（直接进样法）（*n* =6）

验证单位：江苏康达检测技术股份有限公司

测试日期：2024. 10. 18-2024. 12. 05

平行样编号		涕灭威亚砷	涕灭威砷	灭多威	3-羟基克百威	涕灭威	残杀威	克百威	甲萘威	异丙威	仲丁威	灭虫威
测定结果 (μg/L)	1	21.6	19.4	21.4	19.2	20.4	20.4	20.7	19.5	18.1	19.5	22.0
	2	20.2	19.1	19.7	20.7	18.6	20.3	18.6	19.3	18.2	19.5	20.8
	3	20.8	19.6	19.0	19.5	19.8	19.2	19.0	19.2	19.8	20.0	19.7
	4	20.7	19.6	20.3	18.6	18.5	21.0	20.0	19.4	20.5	20.2	20.6
	5	19.9	18.5	21.4	19.8	20.7	19.6	19.7	19.8	18.0	19.6	19.0
	6	20.3	20.2	21.0	20.7	20.7	19.4	19.8	19.1	18.1	18.2	19.7
平均值 $\bar{x}_i$ (μg/L)		20.6	19.4	20.5	19.8	19.8	20.0	19.6	19.4	18.8	19.5	20.3
标准偏差 S_i (μg/L)		0.59	0.58	0.98	0.84	1.00	0.69	0.72	0.24	1.09	0.71	1.06
相对标准偏差 RSD_i (%)		2.9	3.0	4.8	4.2	5.0	3.4	3.7	1.2	5.8	3.7	5.2
加标量 μ (μg/L)		20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0
加标回收率 P_i (%)		103	97.0	102	98.9	98.9	100	98.1	96.9	93.9	97.5	102

表 1-21 空白低浓度加标 20.0 μg/L 精密度和正确度测试数据（直接进样法）（n=6）

验证单位：大连至臻检测技术有限公司

测试日期：2024.11.19

平行样编号		涕灭威亚砷	涕灭威砷	灭多威	3-羟基克百威	涕灭威	残杀威	克百威	甲萘威	异丙威	仲丁威	灭虫威
测定结果 (μg/L)	1	20.1	20.0	20.2	19.0	19.6	19.8	19.8	16.6	19.0	21.0	23.7
	2	20.1	19.9	20.2	19.0	19.7	19.8	19.9	17.0	19.1	21.0	23.5
	3	20.2	19.9	20.2	18.9	19.6	19.8	19.9	16.8	19.1	20.9	23.8
	4	20.1	19.9	20.2	18.9	19.7	20.0	20.0	17.1	19.3	20.9	23.6
	5	20.0	19.9	20.3	19.0	19.8	20.0	19.7	17.0	19.0	21.0	23.2
	6	20.0	19.9	20.2	19.0	19.7	19.8	19.7	17.1	18.8	20.8	23.3
平均值 $\bar{x}_i$ (μg/L)		20.1	19.9	20.2	19.2	19.7	19.9	19.8	16.9	19.0	20.9	23.5
标准偏差 S_i (μg/L)		0.07	0.04	0.04	0.06	0.06	0.10	0.12	0.17	0.16	0.09	0.22
相对标准偏差 RSD_i (%)		0.3	0.2	0.2	0.3	0.3	0.5	0.6	1.0	0.9	0.4	0.9
加标量 μ (μg/L)		20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0
加标回收率 P_i (%)		101	99.5	101	96.0	98.4	99.3	99.2	84.6	95.2	105	118

表 1-22 空白中浓度加标 200 μ g/L 精密度和正确度测试数据（直接进样法）（ $n=6$ ）

验证单位：山东省生态环境监测中心

测试日期：2024. 12

平行样编号		涕灭威亚砷	涕灭威砷	灭多威	3-羟基克百威	涕灭威	残杀威	克百威	甲萘威	异丙威	仲丁威	灭虫威
测定结果 (μg/L)	1	192	193	193	193	185	192	191	195	191	191	192
	2	188	189	188	189	181	187	187	189	187	187	186
	3	191	193	192	193	184	191	191	194	190	191	190
	4	191	193	192	194	185	192	192	194	192	192	193
	5	192	194	193	194	185	194	193	195	192	195	194
	6	192	194	194	194	185	193	193	194	192	192	192
平均值 $\bar{x}_i$ (μg/L)		191	193	192	193	184	192	191	194	191	191	191
标准偏差 S_i (μg/L)		1.55	1.86	2.10	1.94	1.60	2.43	2.23	2.26	1.97	2.58	2.86
相对标准偏差 RSD_i (%)		0.8	1.0	1.1	1.0	0.9	1.3	1.2	1.2	1.0	1.3	1.5
加标量 μ (μg/L)		200	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200
加标回收率 P_i (%)		95.5	96.3	96.0	96.4	92.1	95.8	95.6	96.8	95.3	95.7	95.6

表 1-23 空白中浓度加标 200 μ g/L 精密度和正确度测试数据（直接进样法）（*n* =6）

验证单位：天津市生态环境监测中心

测试日期：2024 年 12 月

平行样编号		涕灭威亚砷	涕灭威砷	灭多威	3-羟基克百威	涕灭威	残杀威	克百威	甲萘威	异丙威	仲丁威	灭虫威
测定结果 (μg/L)	1	250	247	202	141	186	168	154	156	206	152	162
	2	217	233	189	132	166	156	145	162	189	156	152
	3	250	235	190	140	196	156	147	166	196	169	173
	4	255	252	191	156	187	168	152	172	215	142	166
	5	255	254	188	142	152	172	171	164	201	176	165
	6	256	239	164	160	155	206	140	163	198	171	189
平均值 $\bar{x}_i$ (μg/L)		247	243	187	145	174	171	152	164	201	161	168
标准偏差 S_i (μg/L)		15.0	8.9	12.5	10.6	18.5	18.4	10.8	5.2	8.9	13.1	12.4
相对标准偏差 RSD_i (%)		6.1	3.7	6.7	7.3	10.6	10.8	7.1	3.2	4.4	8.1	7.4
加标量 μ (μg/L)		200	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200
加标回收率 P_i (%)		124	122	93.7	72.6	86.8	85.5	75.8	81.9	100	80.5	83.9

表 1-24 空白中浓度加标 200 μ g/L 精密度和正确度测试数据（直接进样法）（ $n=6$ ）

验证单位： 云南省产品质量监督检验研究院

测试日期： 2024. 12

平行样编号		涕灭威亚砷	涕灭威砷	灭多威	3-羟基克百威	涕灭威	残杀威	克百威	甲萘威	异丙威	仲丁威	灭虫威
测定结果 (μg/L)	1	204	203	201	194	199	186	171	169	196	199	140
	2	206	203	203	203	204	185	179	182	199	199	185
	3	205	205	202	208	196	185	176	180	198	200	192
	4	190	172	200	134	200	159	141	114	197	201	185
	5	202	202	202	201	202	183	183	187	200	199	196
	6	202	201	202	201	200	183	178	181	199	198	193
平均值 $\bar{x}_i$ (μg/L)		202	198	202	190	200	180	171	169	198	199	182
标准偏差 S_i (μg/L)		5.9	12.6	1.0	27.9	2.7	10.4	15.4	27.5	1.5	1.0	21.0
相对标准偏差 RSD_i (%)		2.9	6.4	0.5	15	1.4	5.8	9.0	16	0.7	0.5	12
加标量 μ (μg/L)		200	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200
加标回收率 P_i (%)		101	98.8	101	95.1	100	90.1	85.7	84.4	99.1	99.7	90.9

表 1-25 空白中浓度加标 200 μg/L 精密度和正确度测试数据（直接进样法）（ $n=6$ ）

验证单位：浙江省宁波生态环境监测中心

测试日期：2024. 11

平行样编号		涕灭威亚砷	涕灭威砷	灭多威	3-羟基克百威	涕灭威	残杀威	克百威	甲萘威	异丙威	仲丁威	灭虫威
测定结果 (μg/L)	1	181	186	187	184	186	187	187	189	179	173	165
	2	183	187	190	184	187	187	189	190	181	176	167
	3	182	186	190	185	186	185	184	192	182	177	177
	4	182	184	190	187	187	187	191	191	179	177	171
	5	182	185	190	186	188	187	186	191	182	177	167
	6	182	185	190	186	186	185	186	191	178	175	176
平均值 $\bar{x}_i$ (μg/L)		182	185	190	185	187	187	187	191	180	176	170
标准偏差 S_i (μg/L)		0.7	0.8	1.2	1.4	0.9	1.0	2.1	0.9	1.7	1.8	5.0
相对标准偏差 RSD_i (%)		0.4	0.4	0.6	0.7	0.5	0.5	1.1	0.5	0.9	1.0	2.9
加标量 μ (μg/L)		200	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200
加标回收率 P_i (%)		91.0	92.7	94.9	92.7	93.4	93.3	93.7	95.3	90.1	87.9	85.2

表 1-26 空白中浓度加标 200 μ g/L 精密度和正确度测试数据（直接进样法）（ $n=6$ ）

验证单位：江苏康达检测技术股份有限公司

测试日期：2024. 10. 18-2024. 12. 05

平行样编号		涕灭威亚砷	涕灭威砷	灭多威	3-羟基克百威	涕灭威	残杀威	克百威	甲萘威	异丙威	仲丁威	灭虫威
测定结果 (μg/L)	1	194	187	189	188	177	184	195	199	183	196	191
	2	181	172	183	185	174	188	187	184	182	174	183
	3	204	182	202	187	198	208	208	214	188	202	204
	4	208	183	188	200	194	193	193	206	188	204	210
	5	214	204	210	181	198	183	218	208	193	206	210
	6	194	182	199	180	181	191	193	186	196	187	188
平均值 $\bar{x}_i$ (μg/L)		199	185	195	187	187	191	199	199	188	195	198
标准偏差 S_i (μg/L)		11.8	10.5	10.4	7.1	10.9	9.2	11.5	12.3	5.3	12.2	11.8
相对标准偏差 RSD_i (%)		5.9	5.7	5.3	3.8	5.8	4.8	5.8	6.2	2.8	6.3	6.0
加标量 μ (μg/L)		200	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200
加标回收率 P_i (%)		100	92.6	97.5	93.4	93.5	95.5	100	100	94.2	97.5	98.8

表 1-27 空白中浓度加标 200 μ g/L 精密度和正确度测试数据（直接进样法）（*n* =6）

验证单位：大连至臻检测技术有限公司

测试日期：2024. 11. 19

平行样编号		涕灭威亚砷	涕灭威砷	灭多威	3-羟基克百威	涕灭威	残杀威	克百威	甲萘威	异丙威	仲丁威	灭虫威
测定结果 (μg/L)	1	211	212	210	210	210	210	210	208	208	210	212
	2	211	213	210	210	210	210	210	208	208	210	212
	3	211	212	210	210	210	211	211	209	208	210	212
	4	211	213	210	210	210	211	211	209	207	210	213
	5	211	212	210	210	210	211	211	209	207	210	212
	6	211	213	210	210	210	211	211	208	208	210	212
平均值 $\bar{x}_i$ (μg/L)		211	212	210	210	210	211	211	208	208	210	212
标准偏差 S_i (μg/L)		0.08	0.14	0.09	0.09	0.19	0.21	0.28	0.38	0.23	0.20	0.26
相对标准偏差 RSD_i (%)		0.04	0.07	0.04	0.04	0.09	0.10	0.13	0.18	0.11	0.10	0.12
加标量 μ (μg/L)		200	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200
加标回收率 P_i (%)		105	106	105	105	105	105	105	104	104	105	106

表 1-28 空白高浓度加标 900 μg/L 精密度和正确度测试数据（直接进样法）（ $n=6$ ）

验证单位：山东省生态环境监测中心

测试日期：2024.12

平行样编号		涕灭威亚砷	涕灭威砷	灭多威	3-羟基克百威	涕灭威	残杀威	克百威	甲萘威	异丙威	仲丁威	灭虫威
测定结果 (μg/L)	1	871	882	875	884	846	878	879	884	879	873	875
	2	884	895	889	898	857	892	893	899	890	886	890
	3	889	900	893	908	821	894	894	901	893	888	891
	4	901	911	905	914	871	910	910	916	908	904	907
	5	888	900	905	911	868	906	907	914	904	900	904
	6	862	873	867	874	830	868	869	875	866	861	866
平均值 $\bar{x}_i$ (μg/L)		883	883	894	889	898	849	891	892	898	890	885
标准偏差 S_i (μg/L)		13.92	13.9	13.8	15.5	16.1	20.3	16.1	15.8	16.2	15.7	16.2
相对标准偏差 RSD_i (%)		1.6	1.6	1.5	1.7	1.8	2.4	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8
加标量 μ (μg/L)		900	900	900	900	900	900	900	900	900	900	900
加标回收率 P_i (%)		98.1	98.1	99.3	98.8	99.8	94.3	99.0	99.1	99.8	98.9	98.4

表 1-29 空白高浓度加标 900 μg/L 精密度和正确度测试数据（直接进样法）（ $n=6$ ）

验证单位：天津市生态环境监测中心

测试日期：2024 年 12 月

平行样编号		涕灭威亚砷	涕灭威砷	灭多威	3-羟基克百威	涕灭威	残杀威	克百威	甲萘威	异丙威	仲丁威	灭虫威
测定结果 (μg/L)	1	968	1051	968	776	835	832	869	875	907	715	732
	2	873	976	949	895	788	821	860	830	855	850	806
	3	853	981	949	866	790	880	845	814	832	832	723
	4	832	970	927	981	774	881	871	959	841	773	739
	5	979	934	909	1001	805	716	833	898	787	837	779
	6	850	927	891	857	754	733	882	956	765	842	790
平均值 $\bar{x}_i$ (μg/L)		893	973	932	896	791	811	860	889	831	808	762
标准偏差 S_i (μg/L)		64.4	44.3	28.7	83.8	27.5	71.1	18.0	61.4	50.6	53.4	34.7
相对标准偏差 RSD_i (%)		7.2	4.6	3.1	9.4	3.5	8.8	2.1	6.9	6.1	6.6	4.6
加标量 μ (μg/L)		900	900	900	900	900	900	900	900	900	900	900
加标回收率 P_i (%)		99.0	108	104	99.5	87.9	90.1	95.6	98.7	92.3	89.8	84.6

表 1-30 空白高浓度加标 900 μg/L 精密度和正确度测试数据（直接进样法）（ $n=6$ ）

验证单位：云南省产品质量监督检验研究院

测试日期：2024. 12

平行样编号		涕灭威亚砷	涕灭威砷	灭多威	3-羟基克百威	涕灭威	残杀威	克百威	甲萘威	异丙威	仲丁威	灭虫威
测定结果 (μg/L)	1	912	875	922	796	904	779	751	743	917	898	681
	2	899	866	916	810	893	782	748	770	897	899	738
	3	890	884	929	742	891	768	737	692	908	898	676
	4	895	876	917	880	885	789	763	842	904	895	851
	5	885	885	919	883	892	782	754	811	906	900	914
	6	879	859	906	803	889	761	736	764	907	895	771
平均值 $\bar{x}_i$ (μg/L)		893	874	918	819	892	777	748	770	907	898	772
标准偏差 S_i (μg/L)		11.6	10.1	7.6	54.1	6.4	10.3	10.3	52.4	6.5	2.1	94.9
相对标准偏差 RSD_i (%)		1.3	1.2	0.8	6.6	0.7	1.3	1.4	6.8	0.7	0.2	12.3
加标量 μ (μg/L)		900	900	900	900	900	900	900	900	900	900	900
加标回收率 P_i (%)		99.3	97.1	102	91.0	99.1	86.3	83.1	85.6	101	99.7	85.8

表 1-31 空白高浓度加标 900 μg/L 精密度和正确度测试数据（直接进样法）（ $n=6$ ）

验证单位：浙江省宁波生态环境监测中心

测试日期：2024. 11

平行样编号		涕灭威亚砷	涕灭威砷	灭多威	3-羟基克百威	涕灭威	残杀威	克百威	甲萘威	异丙威	仲丁威	灭虫威
测定结果 (μg/L)	1	841	839	845	833	840	838	837	871	835	837	831
	2	745	749	756	739	746	746	746	768	745	742	742
	3	836	836	829	830	836	838	844	844	841	886	921
	4	843	843	849	839	841	844	842	838	843	844	835
	5	834	836	838	836	831	841	843	845	840	838	830
	6	840	840	847	843	833	842	842	837	843	840	824
平均值 $\bar{x}_i$ (μg/L)		823	824	827	820	821	825	826	834	825	831	830
标准偏差 S_i (μg/L)		38.4	36.8	35.7	40.0	37.0	38.4	39.3	34.8	39.0	47.4	56.6
相对标准偏差 RSD_i (%)		4.7	4.5	4.3	4.9	4.5	4.7	4.8	4.2	4.7	5.7	6.8
加标量 μ (μg/L)		900	900	900	900	900	900	900	900	900	900	900
加标回收率 P_i (%)		91.5	91.5	91.9	91.1	91.3	91.6	91.7	92.7	91.7	92.4	92.3

表 1-32 空白高浓度加标 900 μg/L 精密度和正确度测试数据（直接进样法）（ $n=6$ ）

验证单位：江苏康达检测技术股份有限公司

测试日期：2024. 10. 18–2024. 12. 05

平行样编号		涕灭威亚砷	涕灭威砷	灭多威	3-羟基克百威	涕灭威	残杀威	克百威	甲萘威	异丙威	仲丁威	灭虫威
测定结果 (μg/L)	1	925	905	887	934	920	909	880	913	896	895	904
	2	916	909	886	904	895	900	913	936	907	916	932
	3	864	866	855	846	857	841	873	889	864	869	884
	4	859	866	857	857	797	875	864	860	828	823	875
	5	853	846	850	875	875	891	866	862	871	864	866
	6	905	923	893	934	916	862	931	920	900	898	889
平均值 $\bar{x}_i$ (μg/L)		887	886	871	891	877	880	887	896	878	878	891
标准偏差 S_i (μg/L)		31.9	30.5	19.8	37.9	45.9	25.6	27.7	31.1	29.6	32.8	23.7
相对标准偏差 RSD_i (%)		6.5	6.1	4.1	7.7	9.4	5.2	5.6	6.3	6.1	6.7	4.9
加标量 μ (μg/L)		900	900	900	900	900	900	900	900	900	900	900
加标回收率 P_i (%)		98.6	98.4	96.8	99.0	97.4	97.8	98.6	99.6	97.6	97.6	99.0

表 1-33 空白高浓度加标 900 μg/L 精密度和正确度测试数据（直接进样法）（ $n=6$ ）

验证单位：大连至臻检测技术有限公司

测试日期：2024. 11. 19

平行样编号		涕灭威亚砷	涕灭威砷	灭多威	3-羟基克百威	涕灭威	残杀威	克百威	甲萘威	异丙威	仲丁威	灭虫威
测定结果 (μg/L)	1	924	932	922	923	919	923	923	928	909	918	922
	2	923	933	922	923	919	924	922	928	911	918	922
	3	924	932	923	923	919	924	923	927	909	917	920
	4	923	933	922	923	918	923	923	928	910	917	923
	5	922	932	922	922	918	923	923	927	909	918	921
	6	922	931	922	924	917	923	924	928	911	917	922
平均值 $\bar{x}_i$ (μg/L)		923	932	922	923	918	924	923	928	910	917	922
标准偏差 S_i (μg/L)		0.70	0.54	0.42	0.55	0.94	0.34	0.57	0.37	0.74	0.51	0.93
相对标准偏差 RSD_i (%)		0.08	0.06	0.05	0.06	0.10	0.04	0.06	0.04	0.08	0.06	0.10
加标量 μ (μg/L)		900	900	900	900	900	900	900	900	900	900	900
加标回收率 P_i (%)		103	104	102	103	102	103	103	103	101	102	102

1.3.1.2 固相萃取法

表 1-34 空白低浓度加标 0.05 μg/L 精密度和正确度测试数据（固相萃取法）（n =6）

验证单位：山东省生态环境监测中心

测试日期：2025.01

平行样编号		涕灭威亚砷	涕灭威砷	灭多威	3-羟基克百威	涕灭威	残杀威	克百威	甲萘威	异丙威	仲丁威	灭虫威
测定结果 (μg/L)	1	0.046	0.043	0.044	0.049	0.034	0.040	0.040	0.043	0.041	0.040	0.040
	2	0.051	0.046	0.044	0.048	0.035	0.044	0.043	0.041	0.045	0.043	0.045
	3	0.051	0.048	0.045	0.050	0.035	0.044	0.045	0.044	0.046	0.045	0.044
	4	0.051	0.044	0.046	0.045	0.037	0.041	0.043	0.043	0.044	0.044	0.043
	5	0.056	0.045	0.040	0.046	0.035	0.044	0.046	0.043	0.044	0.041	0.050
	6	0.054	0.047	0.048	0.049	0.044	0.054	0.051	0.046	0.044	0.043	0.044
平均值 $\bar{x}_i$ (μg/L)		0.052	0.045	0.045	0.048	0.037	0.045	0.045	0.043	0.044	0.043	0.044
标准偏差 S_i (μg/L)		0.0034	0.0019	0.0027	0.0019	0.0038	0.0051	0.0037	0.0015	0.0017	0.0018	0.0033
相对标准偏差 RSD_i (%)		6.5	4.2	6.0	3.9	10	11	8.3	3.4	3.7	4.2	7.4
加标量 μ (μg/L)		0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
加标回收率 P_i (%)		103	90.7	89.1	95.7	73.3	89.1	89.1	86.1	88.2	85.3	88.6

表 1-35 空白低浓度加标 0.05 μg/L 精密度和正确度测试数据（固相萃取法）（n=6）

验证单位：天津市生态环境监测中心

测试日期：2024 年 12 月

平行样编号		涕灭威亚砷	涕灭威砷	灭多威	3-羟基克百威	涕灭威	残杀威	克百威	甲萘威	异丙威	仲丁威	灭虫威
测定结果 (μg/L)	1	0.043	0.033	0.041	0.040	0.040	0.042	0.038	0.036	0.032	0.034	0.035
	2	0.036	0.039	0.043	0.042	0.043	0.044	0.041	0.037	0.035	0.042	0.033
	3	0.035	0.030	0.046	0.042	0.038	0.038	0.037	0.034	0.032	0.039	0.040
	4	0.039	0.035	0.039	0.046	0.035	0.038	0.035	0.040	0.038	0.036	0.037
	5	0.036	0.032	0.037	0.039	0.043	0.038	0.036	0.042	0.039	0.037	0.036
	6	0.037	0.031	0.038	0.042	0.035	0.036	0.038	0.034	0.036	0.032	0.041
平均值 $\bar{x}_i$ (μg/L)		0.038	0.033	0.041	0.042	0.039	0.039	0.038	0.037	0.035	0.037	0.037
标准偏差 S_i (μg/L)		0.0029	0.0033	0.0034	0.0024	0.0036	0.0030	0.0021	0.0033	0.0029	0.0036	0.0033
相对标准偏差 RSD_i (%)		7.8	9.8	8.3	5.7	9.3	7.7	5.5	8.7	8.3	9.7	8.2
加标量 μ (μg/L)		0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
加标回收率 P_i (%)		75.3	66.7	81.3	83.7	78.7	78.7	75.0	74.3	70.7	73.3	74.0

表 1-36 空白低浓度加标 0.05 μg/L 精密度和正确度测试数据（固相萃取法）（n=6）

验证单位： 云南省产品质量监督检验研究院

测试日期： 2024.12

平行样编号		涕灭威亚砷	涕灭威砷	灭多威	3-羟基克百威	涕灭威	残杀威	克百威	甲萘威	异丙威	仲丁威	灭虫威
测定结果 (μg/L)	1	0.035	0.037	0.043	0.035	0.036	0.038	0.042	0.041	0.042	0.038	0.035
	2	0.042	0.041	0.044	0.039	0.038	0.042	0.043	0.038	0.035	0.039	0.039
	3	0.043	0.043	0.039	0.036	0.035	0.044	0.038	0.039	0.038	0.036	0.043
	4	0.039	0.038	0.047	0.042	0.039	0.037	0.034	0.037	0.039	0.039	0.039
	5	0.036	0.036	0.046	0.038	0.041	0.038	0.042	0.042	0.036	0.041	0.036
	6	0.038	0.034	0.047	0.041	0.043	0.039	0.042	0.034	0.043	0.044	0.038
平均值 $\bar{x}_i$ (μg/L)		0.039	0.038	0.044	0.039	0.039	0.040	0.040	0.039	0.039	0.040	0.038
标准偏差 S_i (μg/L)		0.0032	0.0033	0.0031	0.0027	0.0030	0.0027	0.0035	0.0029	0.0032	0.0027	0.0028
相对标准偏差 RSD_i (%)		8.2	8.7	6.9	7.1	7.8	6.9	8.7	7.5	8.2	6.9	7.3
加标量 μ (μg/L)		0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
加标回收率 P_i (%)		77.7	76.3	88.7	77.0	77.3	79.3	80.3	77.0	77.7	79.0	76.7

表 1-37 空白低浓度加标 0.05 μg/L 精密度和正确度测试数据（固相萃取法）（n=6）

验证单位：浙江省宁波生态环境监测中心

测试日期：2024.11

平行样编号		涕灭威亚砷	涕灭威砷	灭多威	3-羟基克百威	涕灭威	残杀威	克百威	甲萘威	异丙威	仲丁威	灭虫威
测定结果 (μg/L)	1	0.045	0.048	0.050	0.041	0.049	0.041	0.043	0.047	0.047	0.043	0.045
	2	0.038	0.050	0.045	0.043	0.040	0.036	0.037	0.045	0.041	0.046	0.042
	3	0.040	0.049	0.041	0.047	0.043	0.044	0.041	0.039	0.039	0.039	0.044
	4	0.037	0.055	0.045	0.045	0.047	0.039	0.041	0.042	0.042	0.046	0.046
	5	0.039	0.054	0.046	0.049	0.047	0.040	0.042	0.048	0.041	0.047	0.048
	6	0.035	0.046	0.043	0.041	0.043	0.042	0.035	0.045	0.045	0.042	0.052
平均值 $\bar{x}_i$ (μg/L)		0.039	0.051	0.045	0.044	0.045	0.040	0.040	0.044	0.043	0.044	0.046
标准偏差 S_i (μg/L)		0.0034	0.0035	0.0030	0.0033	0.0034	0.0027	0.0031	0.0033	0.0029	0.0031	0.0035
相对标准偏差 RSD_i (%)		8.7	7.0	6.7	7.4	7.5	6.8	7.8	7.5	6.9	7.0	7.6
加标量 μ (μg/L)		0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
加标回收率 P_i (%)		78.0	101	90.0	88.7	89.7	80.7	79.7	88.7	85.0	87.7	92.3

表 1-38 空白低浓度加标 0.05 μg/L 精密度和正确度测试数据（固相萃取法）（n=6）

验证单位：江苏康达检测技术股份有限公司

测试日期：2024.10.18-2024.12.05

平行样编号		涕灭威亚砷	涕灭威砷	灭多威	3-羟基克百威	涕灭威	残杀威	克百威	甲萘威	异丙威	仲丁威	灭虫威
测定结果 (μg/L)	1	0.038	0.040	0.038	0.036	0.039	0.040	0.038	0.040	0.045	0.040	0.039
	2	0.039	0.045	0.038	0.045	0.045	0.046	0.048	0.049	0.049	0.049	0.041
	3	0.041	0.043	0.041	0.045	0.046	0.045	0.040	0.041	0.049	0.048	0.046
	4	0.040	0.045	0.041	0.048	0.046	0.045	0.044	0.046	0.044	0.045	0.043
	5	0.039	0.043	0.041	0.043	0.043	0.048	0.048	0.043	0.048	0.041	0.043
	6	0.047	0.049	0.046	0.047	0.047	0.048	0.043	0.046	0.042	0.046	0.047
平均值 $\bar{x}_i$ (μg/L)		0.041	0.044	0.041	0.044	0.044	0.045	0.043	0.044	0.046	0.045	0.043
标准偏差 S_i (μg/L)		0.0033	0.0032	0.0030	0.0041	0.0031	0.0029	0.0040	0.0033	0.0029	0.0034	0.0031
相对标准偏差 RSD_i (%)		8.2	7.2	7.4	9.4	7.0	6.4	9.3	7.6	6.2	7.6	7.1
加标量 μ (μg/L)		0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
加标回收率 P_i (%)		81.0	88.2	81.6	87.8	88.6	90.7	86.5	88.2	91.9	89.5	86.2

表 1-39 空白低浓度加标 0.05 μg/L 精密度和正确度测试数据（固相萃取法）（ $n=6$ ）

验证单位：大连至臻检测技术有限公司

测试日期：2024. 11. 20

平行样编号		涕灭威亚砷	涕灭威砷	灭多威	3-羟基克百威	涕灭威	残杀威	克百威	甲萘威	异丙威	仲丁威	灭虫威
测定结果 (μg/L)	1	0.044	0.041	0.049	0.047	0.039	0.042	0.039	0.039	0.036	0.046	0.043
	2	0.046	0.038	0.043	0.043	0.036	0.045	0.041	0.034	0.036	0.038	0.048
	3	0.038	0.041	0.042	0.041	0.043	0.038	0.036	0.033	0.042	0.045	0.039
	4	0.045	0.046	0.038	0.045	0.036	0.045	0.046	0.036	0.034	0.040	0.046
	5	0.043	0.042	0.043	0.043	0.036	0.039	0.039	0.032	0.036	0.043	0.042
	6	0.046	0.040	0.042	0.044	0.036	0.040	0.038	0.032	0.035	0.044	0.044
平均值 $\bar{x}_i$ (μg/L)		0.044	0.041	0.043	0.044	0.038	0.042	0.040	0.034	0.037	0.043	0.044
标准偏差 S_i (μg/L)		0.0030	0.0027	0.0038	0.0031	0.0029	0.0030	0.0034	0.0027	0.0028	0.0047	0.0045
相对标准偏差 RSD_i (%)		6.9	6.4	8.3	4.7	7.6	7.3	8.6	8.0	7.7	7.2	7.2
加标量 μ (μg/L)		0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
加标回收率 P_i (%)		87.3	82.7	85.7	87.7	75.3	83.0	79.7	68.7	73.0	85.3	87.3

表 1-40 空白中浓度加标 0.50 μg/L 精密度和正确度测试数据（固相萃取法）（n=6）

验证单位：山东省生态环境监测中心

测试日期：2025.01

平行样编号		涕灭威亚砷	涕灭威砷	灭多威	3-羟基克百威	涕灭威	残杀威	克百威	甲萘威	异丙威	仲丁威	灭虫威
测定结果 (μg/L)	1	0.46	0.42	0.42	0.41	0.38	0.43	0.40	0.42	0.40	0.39	0.39
	2	0.42	0.40	0.40	0.39	0.38	0.42	0.39	0.39	0.41	0.40	0.38
	3	0.52	0.49	0.47	0.48	0.44	0.48	0.45	0.47	0.45	0.45	0.45
	4	0.50	0.46	0.46	0.45	0.42	0.48	0.44	0.45	0.46	0.46	0.44
	5	0.45	0.42	0.43	0.41	0.41	0.44	0.41	0.41	0.43	0.42	0.40
	6	0.46	0.43	0.44	0.43	0.41	0.46	0.41	0.42	0.43	0.44	0.41
平均值 $\bar{x}_i$ (μg/L)		0.47	0.44	0.44	0.43	0.41	0.46	0.42	0.43	0.44	0.43	0.42
标准偏差 S_i (μg/L)		0.03	0.03	0.03	0.03	0.02	0.02	0.02	0.03	0.02	0.03	0.03
相对标准偏差 RSD_i (%)		7.1	6.9	5.9	7.4	5.9	5.1	5.9	6.7	5.3	6.3	7.0
加标量 μ (μg/L)		0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50
加标回收率 P_i (%)		93.7	87.3	87.3	85.7	81.3	90.3	83.3	85.3	86.0	85.3	82.3

表 1-41 空白中浓度加标 0.50 μg/L 精密度和正确度测试数据（固相萃取法）（n=6）

验证单位：天津市生态环境监测中心

测试日期：2024 年 12 月

平行样编号		涕灭威亚砷	涕灭威砷	灭多威	3-羟基克百威	涕灭威	残杀威	克百威	甲萘威	异丙威	仲丁威	灭虫威
测定结果 (μg/L)	1	0.55	0.52	0.55	0.62	0.5	0.45	0.48	0.60	0.62	0.63	0.36
	2	0.58	0.48	0.38	0.5	0.35	0.40	0.58	0.55	0.58	0.4	0.52
	3	0.53	0.48	0.36	0.4	0.58	0.39	0.33	0.43	0.45	0.4	0.63
	4	0.68	0.58	0.4	0.43	0.5	0.63	0.38	0.56	0.55	0.5	0.53
	5	0.6	0.53	0.48	0.55	0.43	0.56	0.55	0.5	0.63	0.43	0.43
	6	0.53	0.38	0.39	0.58	0.48	0.38	0.4	0.43	0.45	0.4	0.38
平均值 $\bar{x}_i$ (μg/L)		0.58	0.49	0.43	0.51	0.47	0.46	0.45	0.51	0.55	0.46	0.47
标准偏差 S_i (μg/L)		0.06	0.07	0.07	0.09	0.08	0.12	0.10	0.07	0.08	0.09	0.10
相对标准偏差 RSD_i (%)		9.9	14.1	17.0	16.7	16.3	25.3	22.5	14.3	14.5	20.1	21.8
加标量 μ (μg/L)		0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50
加标回收率 P_i (%)		115	98.5	85.2	102	94.2	91.2	90.2	102	109	91.8	94.5

表 1-42 空白中浓度加标 0.50 μg/L 精密度和正确度测试数据（固相萃取法）（n =6）

验证单位：云南省产品质量监督检验研究院

测试日期：2024. 12

平行样编号		涕灭威亚砷	涕灭威砷	灭多威	3-羟基克百威	涕灭威	残杀威	克百威	甲萘威	异丙威	仲丁威	灭虫威
测定结果 (μg/L)	1	0.48	0.43	0.42	0.41	0.36	0.35	0.36	0.42	0.38	0.38	0.35
	2	0.49	0.44	0.44	0.41	0.38	0.40	0.41	0.42	0.38	0.39	0.35
	3	0.52	0.45	0.44	0.40	0.36	0.37	0.43	0.43	0.35	0.36	0.41
	4	0.53	0.45	0.43	0.41	0.36	0.36	0.45	0.36	0.36	0.36	0.41
	5	0.50	0.45	0.45	0.40	0.38	0.38	0.41	0.43	0.40	0.40	0.42
	6	0.50	0.45	0.45	0.40	0.40	0.36	0.40	0.44	0.38	0.38	0.37
平均值 $\bar{x}_i$ (μg/L)		0.50	0.45	0.44	0.41	0.37	0.37	0.41	0.42	0.38	0.38	0.39
标准偏差 S_i (μg/L)		0.019	0.008	0.012	0.005	0.016	0.018	0.030	0.029	0.018	0.016	0.032
相对标准偏差 RSD_i (%)		3.7	1.9	2.7	1.4	4.4	4.8	7.4	6.9	4.7	4.2	8.3
加标量 μ (μg/L)		0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50
加标回收率 P_i (%)		101	89.0	87.7	81.0	74.7	74.0	82.0	83.3	75.0	75.7	77.0

表 1-43 空白中浓度加标 0.50 μg/L 精密度和正确度测试数据（固相萃取法）（n=6）

验证单位：浙江省宁波生态环境监测中心

测试日期：2024.11

平行样编号		涕灭威亚砷	涕灭威砷	灭多威	3-羟基克百威	涕灭威	残杀威	克百威	甲萘威	异丙威	仲丁威	灭虫威
测定结果 (μg/L)	1	0.52	0.50	0.50	0.52	0.52	0.55	0.52	0.49	0.55	0.52	0.49
	2	0.52	0.53	0.50	0.53	0.53	0.57	0.54	0.49	0.45	0.51	0.47
	3	0.54	0.59	0.51	0.54	0.53	0.53	0.55	0.50	0.48	0.52	0.48
	4	0.56	0.59	0.53	0.57	0.56	0.52	0.56	0.51	0.59	0.54	0.49
	5	0.61	0.66	0.56	0.60	0.56	0.62	0.58	0.54	0.53	0.56	0.47
	6	0.50	0.51	0.51	0.54	0.49	0.53	0.48	0.50	0.49	0.46	0.52
平均值 $\bar{x}_i$ (μg/L)		0.55	0.57	0.52	0.55	0.54	0.56	0.55	0.51	0.52	0.53	0.48
标准偏差 S_i (μg/L)		0.039	0.059	0.024	0.031	0.020	0.041	0.022	0.020	0.057	0.021	0.009
相对标准偏差 RSD_i (%)		7.2	10.3	4.5	5.7	3.8	7.2	4.1	4.0	10.9	3.9	1.9
加标量 μ (μg/L)		0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50
加标回收率 P_i (%)		110	115	105	110	108	112	110	101	104	106	96.2

表 1-44 空白中浓度加标 0.50 μg/L 精密度和正确度测试数据（固相萃取法）（n =6）

验证单位：江苏康达检测技术股份有限公司

测试日期：2024. 10. 18-2024. 12. 05

平行样编号		涕灭威亚砷	涕灭威砷	灭多威	3-羟基克百威	涕灭威	残杀威	克百威	甲萘威	异丙威	仲丁威	灭虫威
测定结果 (μg/L)	1	0.33	0.35	0.40	0.43	0.40	0.40	0.40	0.40	0.40	0.43	0.43
	2	0.40	0.40	0.48	0.48	0.45	0.45	0.48	0.43	0.45	0.45	0.43
	3	0.35	0.40	0.45	0.55	0.45	0.48	0.45	0.45	0.40	0.48	0.45
	4	0.43	0.45	0.45	0.50	0.48	0.48	0.45	0.48	0.43	0.45	0.48
	5	0.40	0.40	0.43	0.48	0.45	0.43	0.45	0.45	0.43	0.48	0.43
	6	0.40	0.43	0.48	0.48	0.45	0.45	0.48	0.45	0.43	0.43	0.48
平均值 $\bar{x}_i$ (μg/L)		0.38	0.40	0.45	0.48	0.45	0.45	0.45	0.44	0.42	0.45	0.45
标准偏差 S_i (μg/L)		0.038	0.033	0.029	0.041	0.025	0.029	0.027	0.026	0.019	0.022	0.025
相对标准偏差 RSD_i (%)		9.8	8.2	6.6	8.4	5.5	6.6	6.1	5.8	4.5	5.0	5.5
加标量 μ (μg/L)		0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50
加标回收率 P_i (%)		76.7	80.8	89.2	96.7	89.2	89.2	90.0	88.3	84.2	90.0	89.2

表 1-45 空白中浓度加标 0.50 μg/L 精密度和正确度测试数据（固相萃取法）（n=6）

验证单位：大连至臻检测技术有限公司
测试日期：2024. 12. 09

平行样编号		涕灭威亚砷	涕灭威砷	灭多威	3-羟基克百威	涕灭威	残杀威	克百威	甲萘威	异丙威	仲丁威	灭虫威
测定结果 (μg/L)	1	0.66	0.64	0.63	0.64	0.6	0.62	0.65	0.59	0.55	0.52	0.52
	2	0.66	0.64	0.63	0.63	0.6	0.62	0.64	0.58	0.56	0.52	0.52
	3	0.63	0.61	0.61	0.61	0.58	0.6	0.62	0.57	0.55	0.52	0.51
	4	0.63	0.61	0.61	0.61	0.58	0.6	0.62	0.57	0.55	0.52	0.51
	5	0.64	0.62	0.62	0.62	0.59	0.62	0.63	0.57	0.57	0.53	0.51
	6	0.64	0.62	0.62	0.62	0.59	0.61	0.63	0.58	0.56	0.53	0.52
平均值 $\bar{x}_i$ (μg/L)		0.64	0.62	0.62	0.62	0.59	0.61	0.63	0.58	0.56	0.52	0.52
标准偏差 S_i (μg/L)		0.014	0.014	0.009	0.012	0.009	0.010	0.012	0.008	0.008	0.005	0.005
相对标准偏差 RSD_i (%)		2.1	2.2	1.4	1.9	1.5	1.6	1.9	1.4	1.5	1.0	1.1
加标量 μ (μg/L)		0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50
加标回收率 P_i (%)		129	125	124	124	118	122	126	115	111	105	103

表 1-46 空白高浓度加标 4.50 μg/L 精密度和正确度测试数据（固相萃取法）（ $n=6$ ）

验证单位：山东省生态环境监测中心

测试日期：2025.01

平行样编号		涕灭威亚砷	涕灭威砷	灭多威	3-羟基克百威	涕灭威	残杀威	克百威	甲萘威	异丙威	仲丁威	灭虫威
测定结果 (μg/L)	1	3.88	3.77	3.76	3.75	3.58	3.65	3.67	3.64	3.64	3.59	3.55
	2	3.94	3.80	3.81	3.77	3.63	3.70	3.70	3.67	3.67	3.62	3.56
	3	3.92	3.79	3.79	3.77	3.57	3.65	3.69	3.67	3.63	3.62	3.64
	4	3.98	3.87	3.87	3.84	3.69	3.76	3.77	3.75	3.76	3.69	3.64
	5	3.83	3.70	3.70	3.69	3.46	3.57	3.62	3.61	3.52	3.47	3.49
	6	3.96	3.82	3.84	3.79	3.64	3.72	3.73	3.69	3.68	3.68	3.66
平均值 $\bar{x}_i$ (μg/L)		3.93	3.80	3.80	3.77	3.60	3.68	3.70	3.68	3.65	3.62	3.60
标准偏差 S_i (μg/L)		0.06	0.06	0.06	0.05	0.08	0.07	0.05	0.05	0.08	0.08	0.07
相对标准偏差 RSD_i (%)		1.4	1.5	1.6	1.3	2.1	1.8	1.4	1.3	2.1	2.2	1.9
加标量 μ (μg/L)		4.50	4.50	4.50	4.50	4.50	4.50	4.50	4.50	4.50	4.50	4.50
加标回收率 P_i (%)		87.1	84.3	84.3	83.7	79.9	81.7	82.1	81.6	81.1	80.3	79.8

表 1-47 空白高浓度加标 4.50 μg/L 精密度和正确度测试数据（固相萃取法）（n=6）

验证单位：天津市生态环境监测中心

测试日期：2024 年 12 月

平行样编号		涕灭威亚砷	涕灭威砷	灭多威	3-羟基克百威	涕灭威	残杀威	克百威	甲萘威	异丙威	仲丁威	灭虫威
测定结果 (μg/L)	1	5.10	4.36	4.56	3.47	3.52	4.08	4.74	5.37	3.10	3.55	4.62
	2	3.82	3.86	4.04	3.09	3.21	2.88	4.87	3.70	4.16	4.37	3.66
	3	4.03	4.29	3.24	3.28	2.80	3.94	3.86	5.09	3.57	3.03	4.74
	4	4.30	4.46	3.91	3.56	3.03	2.97	3.95	5.60	3.62	3.68	4.03
	5	3.36	4.04	4.14	3.03	3.45	3.51	3.07	3.54	3.51	3.04	3.12
	6	3.51	4.47	3.92	3.35	3.03	2.97	3.63	3.43	4.71	3.34	2.94
平均值 $\bar{x}_i$ (μg/L)		4.02	4.25	3.97	3.30	3.17	3.39	4.02	4.46	3.78	3.50	3.85
标准偏差 S_i (μg/L)		0.63	0.25	0.43	0.21	0.28	0.53	0.68	1.00	0.57	0.50	0.75
相对标准偏差 RSD_i (%)		15.7	5.8	10.8	6.3	8.7	15.6	17.0	22.5	15.0	14.3	19.5
加标量 μ (μg/L)		4.50	4.50	4.50	4.50	4.50	4.50	4.50	4.50	4.50	4.50	4.50
加标回收率 P_i (%)		89.3	94.4	88.2	73.3	70.5	75.4	89.3	99.0	84.0	77.8	85.6

表 1-48 空白高浓度加标 4.50 μg/L 精密度和正确度测试数据（固相萃取法）（n =6）

验证单位：云南省产品质量监督检验研究院

测试日期：2024. 12

平行样编号		涕灭威亚砷	涕灭威砷	灭多威	3-羟基克百威	涕灭威	残杀威	克百威	甲萘威	异丙威	仲丁威	灭虫威
测定结果 (μg/L)	1	3.75	3.54	3.69	3.69	3.76	3.60	3.49	3.66	3.66	3.58	3.32
	2	3.68	3.50	3.68	3.60	3.62	3.53	3.47	3.38	3.52	3.41	3.16
	3	3.69	3.46	3.68	3.43	3.69	3.55	3.50	3.24	3.61	3.49	3.03
	4	3.68	3.48	3.66	3.63	3.71	3.59	3.52	3.67	3.61	3.54	3.26
	5	3.63	3.42	3.66	3.52	3.77	3.55	3.40	3.48	3.64	3.48	3.20
	6	3.64	3.43	3.63	3.55	3.63	3.51	3.40	3.50	3.61	3.48	3.16
平均值 $\bar{x}_i$ (μg/L)		3.68	3.47	3.67	3.57	3.70	3.56	3.46	3.49	3.61	3.50	3.19
标准偏差 S_i (μg/L)		0.043	0.045	0.022	0.091	0.063	0.034	0.052	0.165	0.048	0.058	0.099
相对标准偏差 RSD_i (%)		1.2	1.3	0.6	2.5	1.7	1.0	1.5	4.7	1.3	1.7	3.1
加标量 μ (μg/L)		4.50	4.50	4.50	4.50	4.50	4.50	4.50	4.50	4.50	4.50	4.50
加标回收率 P_i (%)		81.7	77.1	81.5	79.3	82.1	79.0	77.0	77.5	80.2	77.7	70.9

表 1-49 空白高浓度加标 4.50 μg/L 精密度和正确度测试数据（固相萃取法）（n =6）

验证单位：浙江省宁波生态环境监测中心

测试日期：2024. 11

平行样编号		涕灭威亚砷	涕灭威砷	灭多威	3-羟基克百威	涕灭威	残杀威	克百威	甲萘威	异丙威	仲丁威	灭虫威
测定结果 (μg/L)	1	3.35	3.99	4.76	4.94	4.29	4.85	4.40	4.55	4.62	4.00	4.15
	2	3.39	3.62	5.18	4.98	4.13	4.90	4.32	4.45	4.89	3.86	4.17
	3	3.46	3.72	5.24	4.38	4.29	4.95	4.46	4.42	5.14	3.97	4.30
	4	3.53	3.76	4.78	5.28	4.70	5.05	3.99	4.20	3.42	3.59	4.25
	5	2.99	2.50	4.15	4.65	4.31	3.79	3.89	4.37	3.88	5.45	3.62
	6	3.45	3.88	3.69	4.70	4.20	3.45	3.53	0.84	3.63	5.79	3.36
平均值 $\bar{x}_i$ (μg/L)		3.35	3.52	4.82	4.84	4.35	4.71	4.21	4.40	4.39	4.18	4.10
标准偏差 S_i (μg/L)		0.21	0.58	0.43	0.34	0.21	0.52	0.26	0.13	0.72	0.73	0.27
相对标准偏差 RSD_i (%)		6.3	16.6	9.0	7.1	4.9	11.0	6.1	2.9	16.4	17.5	6.7
加标量 μ (μg/L)		4.50	4.50	4.50	4.50	4.50	4.50	4.50	4.50	4.50	4.50	4.50
加标回收率 P_i (%)		74.3	78.2	107	108	96.6	105	93.6	97.7	97.5	92.8	91.1

表 1-50 空白高浓度加标 4.50 μg/L 精密度和正确度测试数据（固相萃取法）（n=6）

验证单位：江苏康达检测技术股份有限公司

测试日期：2024.10.18-2024.12.05

平行样编号		涕灭威亚砷	涕灭威砷	灭多威	3-羟基克百威	涕灭威	残杀威	克百威	甲萘威	异丙威	仲丁威	灭虫威
测定结果 (μg/L)	1	4.01	3.95	3.88	4.05	3.85	4.00	3.92	4.00	3.88	3.83	3.86
	2	3.87	3.83	3.81	4.12	3.92	3.77	3.57	3.92	3.91	3.82	3.91
	3	4.20	4.31	4.24	4.34	4.17	4.24	4.35	4.27	4.23	4.17	4.31
	4	3.74	3.71	3.79	3.77	3.78	3.51	3.31	3.77	3.73	3.56	3.66
	5	4.03	3.98	3.92	4.08	3.93	4.00	3.92	4.06	3.90	3.93	3.90
	6	3.89	3.81	3.78	3.89	3.81	3.91	3.84	3.94	3.81	3.64	3.69
平均值 $\bar{x}_i$ (μg/L)		3.96	3.93	3.90	4.04	3.91	3.90	3.82	3.99	3.91	3.82	3.89
标准偏差 S_i (μg/L)		0.16	0.21	0.17	0.20	0.14	0.24	0.35	0.17	0.17	0.22	0.23
相对标准偏差 RSD_i (%)		4.0	5.4	4.4	4.9	3.6	6.3	9.3	4.2	4.4	5.7	6.0
加标量 μ (μg/L)		4.50	4.50	4.50	4.50	4.50	4.50	4.50	4.50	4.50	4.50	4.50
加标回收率 P_i (%)		87.9	87.4	86.8	89.8	86.9	86.8	84.8	88.8	86.9	85.0	86.4

表 1-51 空白高浓度加标 4.50 μg/L 精密度和正确度测试数据（固相萃取法）（n=6）

验证单位：大连至臻检测技术有限公司

测试日期：2024. 12. 09

平行样编号		涕灭威亚砷	涕灭威砷	灭多威	3-羟基克百威	涕灭威	残杀威	克百威	甲萘威	异丙威	仲丁威	灭虫威
测定结果 (μg/L)	1	5.85	5.55	5.16	5.21	4.07	4.53	4.86	4.81	3.34	2.93	3.87
	2	5.84	5.56	5.16	5.24	4.06	4.53	4.86	4.82	3.34	2.93	3.89
	3	5.89	5.73	5.67	5.70	5.39	5.6	5.63	5.42	5.14	4.83	4.61
	4	5.90	5.74	5.68	5.70	5.39	5.61	5.64	5.43	5.15	4.84	4.65
	5	6.10	5.91	5.82	5.89	5.50	5.72	5.76	5.54	5.09	4.71	4.69
	6	6.08	5.95	5.89	5.87	5.48	5.71	5.75	5.53	5.08	4.70	4.67
平均值 $\bar{x}_i$ (μg/L)		5.94	5.74	5.56	5.60	4.98	5.28	5.42	5.26	4.52	4.16	4.40
标准偏差 S_i (μg/L)		0.12	0.17	0.32	0.30	0.71	0.59	0.43	0.35	0.92	0.95	0.40
相对标准偏差 RSD_i (%)		2.0	2.9	5.8	5.4	14	11	8.0	6.6	20	23	9.1
加标量 μ (μg/L)		4.50	4.50	4.50	4.50	4.50	4.50	4.50	4.50	4.50	4.50	4.50
加标回收率 P_i (%)		132	128	124	124	111	117	120	117	101	92.4	97.7

1.3.2 实际样品精密度、正确度测试数据

1.3.2.1 直接进样法

表 1-52 地表水加标 50.0 μg/L 精密度和正确度测定结果（直接进样法）

验证单位：山东省生态环境监测中心

测试日期：2024.12

平行样编号		涕灭威亚砷	涕灭威砷	灭多威	3-羟基克百威	涕灭威	残杀威	克百威	甲萘威	异丙威	仲丁威	灭虫威
测定结果 (μg/L)	1	52.2	51.7	52.1	52.4	51.3	51.4	51.0	52.3	51.2	44.3	45.3
	2	54.3	54.1	54.3	54.4	53.4	54.0	53.7	54.8	54.2	46.3	46.3
	3	56.9	56.3	56.9	57.0	56.5	57.1	56.7	57.9	57.8	49.4	49.9
	4	58.3	57.8	58.3	58.9	58.3	59.1	58.8	59.3	58.8	50.7	50.9
	5	57.3	57.3	57.6	57.5	56.0	58.0	57.7	58.0	57.4	49.3	50.1
	6	59.6	59.1	59.3	59.2	58.4	59.5	59.8	59.9	58.9	50.8	51.2
本底值 (μg/L)		ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
平均值 $\bar{x}_i$ (μg/L)		56.4	56.1	56.4	56.6	55.7	56.5	56.3	57.0	56.4	48.5	49.0
标准偏差 S_i (μg/L)		2.72	2.71	2.71	2.66	2.81	3.18	3.33	2.91	3.06	2.61	2.51
相对标准偏差 RSD_i (%)		4.8	4.8	4.8	4.7	5.0	5.6	5.9	5.1	5.4	5.4	5.1
加标量 μ (μg/L)		50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0
加标回收率 P_i (%)		113	112	113	113	111	113	113	114	113	96.9	97.9

表 1-53 地表水加标 50.0 μg/L 精密度和正确度测定结果（直接进样法）

验证单位：天津市生态环境监测中心

测试日期：2024 年 12 月

平行样编号		涕灭威亚砷	涕灭威砷	灭多威	3-羟基克百威	涕灭威	残杀威	克百威	甲萘威	异丙威	仲丁威	灭虫威
测定结果 (μg/L)	1	39.9	35.1	57.3	35.1	56.5	46.3	35.5	41.6	43.2	47.6	52.0
	2	35.0	43.7	57.7	35.2	58.1	40.2	39.8	57.2	44.2	58.5	53.4
	3	45.1	42.4	51.7	39.0	51.2	37.9	51.7	56.9	39.5	52.4	48.1
	4	34.1	48.7	50.1	52.3	49.0	48.6	48.6	56.7	37.4	49.1	46.0
	5	26.1	54.2	53.7	36.2	52.6	44.8	37.0	43.8	41.9	48.4	50.3
	6	43.3	38.8	50.5	43.9	49.6	39.5	49.2	55.5	38.2	42.3	46.5
本底值 (μg/L)		ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
平均值 $\bar{x}_i$ (μg/L)		37.3	43.8	53.5	40.3	52.8	42.9	43.6	52.0	40.7	49.7	49.4
标准偏差 S_i (μg/L)		7.0	6.9	3.3	6.8	3.7	4.3	7.0	7.2	2.8	5.4	3.0
相对标准偏差 RSD_i (%)		18.8	15.6	6.3	16.8	7.1	10.0	16.1	13.9	6.8	10.9	6.1
加标量 μ (μg/L)		50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0
加标回收率 P_i (%)		74.5	87.6	107	80.6	106	85.8	87.3	104	81.4	99.4	98.8

表 1-54 地表水加标 50.0 μg/L 精密度和正确度测定结果（直接进样法）

验证单位：云南省产品质量监督检验研究

测试日期：2024. 12

平行样编号		涕灭威亚砷	涕灭威砷	灭多威	3-羟基克百威	涕灭威	残杀威	克百威	甲萘威	异丙威	仲丁威	灭虫威
测定结果 (μg/L)	1	43.2	42.6	50.1	38.2	42.7	41.6	41.8	32.4	49.2	42.3	44.5
	2	44.6	42.4	49.4	37.8	49.3	41.3	41.2	37.3	49.8	47.3	44.9
	3	44.2	44.1	50.2	39.8	49.6	40.7	38.6	38.9	49.2	45.0	44.3
	4	42.3	42.2	48.7	38.9	49.2	39.8	39.9	43.6	49.0	40.6	40.7
	5	42.3	42.1	48.9	45.6	48.3	42.2	39.3	37.6	48.7	43.6	39.9
	6	42.6	42.1	47.4	46.3	47.1	41.2	37.3	43.2	49.3	41.8	38.7
本底值 (μg/L)		ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
平均值 $\bar{x}_i$ (μg/L)		43.2	42.6	49.1	41.1	47.7	41.1	39.7	38.8	49.2	43.4	42.2
标准偏差 S_i (μg/L)		1.0	0.8	1.0	3.8	2.6	0.8	1.7	4.2	0.4	2.4	2.7
相对标准偏差 RSD_i (%)		2.3	1.8	2.1	9.3	5.5	2.0	4.2	10.7	0.7	5.6	6.4
加标量 μ (μg/L)		50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0
加标回收率 P_i (%)		86.4	85.2	98.2	82.2	95.4	82.3	79.4	77.7	98.4	86.9	84.3

表 1-55 地表水加标 50.0 μg/L 精密度和正确度测定结果（直接进样法）

验证单位：浙江省宁波生态环境监测中心

验证单位：2024. 12

平行样编号		涕灭威亚砷	涕灭威砷	灭多威	3-羟基克百威	涕灭威	残杀威	克百威	甲萘威	异丙威	仲丁威	灭虫威
测定结果 (μg/L)	1	41.4	55.8	53.3	52.3	55.5	52.1	53.9	51.8	56.5	54.7	53.4
	2	41.8	52.2	53.1	52.2	54.5	55.7	53.0	51.5	53.5	53.5	54.8
	3	55.4	50.4	52.1	54.0	53.8	54.0	51.9	49.7	51.4	53.0	49.2
	4	53.7	49.8	50.9	47.4	55.0	54.7	56.8	50.2	56.8	54.1	45.6
	5	54.8	49.6	52.1	46.7	52.8	51.6	53.9	52.4	60.1	51.3	47.5
	6	54.9	50.0	51.4	44.7	54.9	58.6	59.2	54.7	54.9	52.2	46.9
本底值 (μg/L)		ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
平均值 $\bar{x}_i$ (μg/L)		50.4	51.3	52.1	49.5	54.4	54.5	54.8	51.7	55.6	53.1	49.6
标准偏差 S_i (μg/L)		6.8	2.4	0.9	3.8	1.0	2.5	2.7	1.8	3.0	1.2	3.8
相对标准偏差 RSD_i (%)		13.5	4.7	1.8	7.6	1.7	4.7	4.9	3.4	5.4	2.3	7.6
加标量 μ (μg/L)		50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0
加标回收率 P_i (%)		101	103	104	99.0	109	109	110	103	111	106	99.1

表 1-56 地表水加标 50.0 μg/L 精密度和正确度测定结果（直接进样法）

验证单位：江苏康达检测技术股份有限公司

测试日期：2024. 10. 18-2024. 12. 05

平行样编号		涕灭威亚砷	涕灭威砷	灭多威	3-羟基克百威	涕灭威	残杀威	克百威	甲萘威	异丙威	仲丁威	灭虫威
测定结果 (μg/L)	1	49.5	41.2	47.2	45.6	46.5	47.0	45.2	44.5	42.9	49.4	42.7
	2	49.6	45.3	48.3	45.5	46.8	46.2	46.7	45.9	48.6	48.4	46.9
	3	48.7	46.8	46.9	46.6	51.0	46.9	48.4	45.4	48.5	49.8	46.7
	4	48.4	46.3	49.2	47.1	49.3	48.5	48.3	47.4	49.8	49.4	48.0
	5	47.2	45.5	52.7	46.9	47.5	48.4	46.0	46.0	46.7	45.2	48.4
	6	49.2	45.5	49.2	48.5	48.3	50.5	49.2	47.1	46.2	49.0	47.7
本底值 (μg/L)		ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
平均值 $\bar{x}_i$ (μg/L)		48.8	45.1	48.9	46.7	48.2	47.9	47.3	46.0	47.1	48.5	46.7
标准偏差 S_i (μg/L)		0.91	1.99	2.12	1.08	1.70	1.55	1.55	1.05	2.44	1.68	2.09
相对标准偏差 RSD_i (%)		1.9	4.4	4.3	2.3	3.5	3.2	3.3	2.3	5.2	3.5	4.5
加标量 μ (μg/L)		50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0
加标回收率 P_i (%)		97.5	90.2	97.9	93.4	96.5	95.8	94.6	92.1	94.2	97.0	93.5

表 1-57 地表水加标 50.0 μg/L 精密度和正确度测定结果（直接进样法）

验证单位：大连至臻检测技术有限公司

测试日期：2024. 11. 26

平行样编号		涕灭威亚砷	涕灭威砷	灭多威	3-羟基克百威	涕灭威	残杀威	克百威	甲萘威	异丙威	仲丁威	灭虫威
测定结果 (μg/L)	1	60.4	60.5	60.1	59.2	59.8	60.2	60.0	56.4	58.8	59.7	60.8
	2	60.3	60.4	60.0	59.2	59.8	59.9	60.2	56.8	58.6	59.4	60.7
	3	57.5	57.7	57.2	56.4	57.0	57.4	57.0	54.1	55.5	56.8	58.5
	4	57.6	57.5	57.2	56.4	56.9	57.1	57.1	53.8	55.8	57.0	58.8
	5	58.6	58.7	58.3	57.4	57.8	58.3	58.2	54.5	57.1	58.0	59.3
	6	58.6	58.6	58.3	57.5	57.7	58.3	58.3	55.0	56.7	58.0	59.5
本底值 (μg/L)		ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
平均值 $\bar{x}_i$ (μg/L)		58.8	58.9	58.5	57.7	58.2	58.5	58.5	55.1	57.1	58.1	59.6
标准偏差 S_i (μg/L)		1.29	1.30	1.28	1.26	1.32	1.26	1.37	1.24	1.36	1.19	0.95
相对标准偏差 RSD_i (%)		2.19	2.20	2.19	2.19	2.26	2.15	2.34	2.26	2.38	2.05	1.60
加标量 μ (μg/L)		50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0
加标回收率 P_i (%)		118	118	117	115	116	117	117	110	114	116	119

表 1-58 地下水加标 30.0 μg/L 精密度和正确度测定结果（直接进样法）

验证单位：山东省生态环境监测中心

测试日期：2024. 12

平行样编号		涕灭威亚砷	涕灭威砷	灭多威	3-羟基克百威	涕灭威	残杀威	克百威	甲萘威	异丙威	仲丁威	灭虫威
测定结果 (μg/L)	1	37.6	37.2	36.9	37.6	37.9	37.7	37.7	37.8	38.0	32.5	32.9
	2	37.3	37.3	37.4	37.8	37.6	37.6	37.9	38.3	38.2	33.2	31.6
	3	37.0	37.1	36.8	37.7	38.1	36.9	37.4	37.3	37.2	32.0	32.6
	4	37.0	36.6	36.6	37.0	38.0	37.4	37.4	37.6	37.2	31.7	32.2
	5	36.1	35.9	35.9	36.1	37.0	36.5	36.9	36.7	36.4	30.8	31.3
	6	33.6	33.3	33.1	33.3	31.4	33.2	33.2	33.6	33.7	29.0	29.1
本底值 (μg/L)		ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
平均值 $\bar{x}_i$ (μg/L)		36.4	36.2	36.1	36.6	36.7	36.6	36.8	36.9	36.8	31.5	31.6
标准偏差 S_i (μg/L)		1.48	1.53	1.56	1.73	2.61	1.70	1.77	1.69	1.64	1.48	1.37
相对标准偏差 RSD_i (%)		4.1	4.2	4.3	4.7	7.1	4.7	4.8	4.6	4.5	4.7	4.3
加标量 μ (μg/L)		30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0
加标回收率 P_i (%)		121	121	120	122	122	122	123	123	123	105	105

表 1-59 地下水加标 30.0 μg/L 精密度和正确度测定结果（直接进样法）

验证单位：天津市生态环境监测中心

测试日期：2024 年 12 月

平行样编号		涕灭威亚砷	涕灭威砷	灭多威	3-羟基克百威	涕灭威	残杀威	克百威	甲萘威	异丙威	仲丁威	灭虫威
测定结果 (μg/L)	1	34.3	31.8	27.4	21.4	29.3	23.6	29.3	20.1	19.8	20.4	25.8
	2	31.3	35.8	23.3	22.5	26.9	26.6	28.4	34.1	25.7	27.3	28.3
	3	26.5	21.5	30.3	22.2	26.2	28.4	30.6	20.2	20.5	21.5	26.2
	4	24.7	28.7	30.5	33.8	21	26.7	25.2	28.4	22.6	23.6	29.8
	5	31.6	20.9	32.3	35.1	19.8	32.5	23.5	22.6	22.2	24	31.2
	6	21.9	28.3	33.3	35.7	33.6	21.5	31.4	27.5	25.8	25.9	23.8
本底值 (μg/L)		ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
平均值 $\bar{x}_i$ (μg/L)		28.4	27.8	29.5	28.5	26.1	26.6	28.1	25.5	22.8	23.8	27.5
标准偏差 S_i (μg/L)		4.75	5.80	3.65	7.07	5.15	3.82	3.11	5.51	2.53	2.59	2.75
相对标准偏差 RSD_i (%)		16.7	20.8	12.4	24.8	19.7	14.4	11.1	21.6	11.1	10.9	10.0
加标量 μ (μg/L)		30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0
加标回收率 P_i (%)		94.6	92.8	98.4	94.8	87.1	88.5	93.6	84.9	75.9	79.3	91.7

表 1-60 地下水加标 30.0 μg/L 精密度和正确度测定结果（直接进样法）

验证单位： 云南省产品质量监督检验研究院

测试日期： 2024. 12

平行样编号		涕灭威亚砷	涕灭威砷	灭多威	3-羟基克百威	涕灭威	残杀威	克百威	甲萘威	异丙威	仲丁威	灭虫威
测定结果 (μg/L)	1	25.4	26.8	31.2	21.7	29.6	26.3	25.2	22.3	27.9	26.3	25.6
	2	26.3	29.1	29.9	20.3	28.3	27.6	27.6	24.6	28.2	23.4	27.3
	3	25.4	27.9	31.2	24.9	24.5	24.9	27.9	24.3	30.5	26.5	24.8
	4	25.8	28.3	29.7	19.8	27.6	28.1	28.7	20.6	28.5	24.3	23.5
	5	26.1	27.2	29.6	19.3	27.3	24.7	25.9	21.3	29.1	23.7	26.4
	6	25.6	28.6	30.2	20.9	30.1	25.3	28.3	22.7	27.6	24.8	23.5
本底值 (μg/L)		ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
平均值 $\bar{x}_i$ (μg/L)		25.8	28.0	30.3	21.2	27.9	26.2	27.3	22.6	28.6	24.8	25.2
标准偏差 S_i (μg/L)		0.4	0.9	0.7	2.0	2.0	1.4	1.4	1.6	1.1	1.3	1.5
相对标准偏差 RSD_i (%)		1.4	3.1	2.4	9.5	7.2	5.5	5.1	7.0	3.7	5.3	6.1
加标量 μ (μg/L)		30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0
加标回收率 P_i (%)		85.9	93.3	101	70.5	93.0	87.2	90.9	75.4	95.4	82.8	83.9

表 1-61 地下水加标 30.0 μg/L 精密度和正确度测定结果（直接进样法）

验证单位：浙江省宁波环境监测中心

测试日期：2024. 12

平行样编号		涕灭威亚砷	涕灭威砷	灭多威	3-羟基克百威	涕灭威	残杀威	克百威	甲萘威	异丙威	仲丁威	灭虫威
测定结果 (μg/L)	1	26.2	30.7	34.1	32.9	34.3	33.8	34.6	31.1	34.6	34.4	30.8
	2	25.1	27.8	34.1	32.5	34.9	32.6	32.7	31.2	33.7	34.0	31.5
	3	27.3	33.1	28.1	25.2	34.8	30.9	32.2	31.7	31.4	33.4	32.2
	4	30.7	28.0	30.0	21.3	32.6	32.1	34.2	32.6	33.6	34.1	27.2
	5	33.9	31.5	33.6	26.9	32.9	32.2	29.7	28.2	33.7	32.2	26.1
	6	31.0	29.9	32.5	29.8	32.8	27.5	32.9	28.1	30.0	32.5	29.3
本底值 (μg/L)		ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
平均值 $\bar{x}_i$ (μg/L)		29.0	30.2	32.1	28.1	33.7	31.5	32.7	30.5	32.8	33.4	29.5
标准偏差 S_i (μg/L)		3.4	2.1	2.5	4.5	1.1	2.2	1.7	1.9	1.8	0.9	2.4
相对标准偏差 RSD_i (%)		11.6	6.9	7.8	16.0	3.2	6.9	5.3	6.2	5.4	2.7	8.3
加标量 μ (μg/L)		30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0
加标回收率 P_i (%)		96.8	101	107	93.7	112	105	109	102	109	111	98.4

表 1-62 地下水加标 30.0 μg/L 精密度和正确度测定结果（直接进样法）

验证单位：江苏康达检测技术股份有限公司

测试日期：2024. 12

平行样编号		涕灭威亚砷	涕灭威砷	灭多威	3-羟基克百威	涕灭威	残杀威	克百威	甲萘威	异丙威	仲丁威	灭虫威
测定结果 (μg/L)	1	29.9	29.5	29.1	28.7	30.9	31.2	28.4	30.8	31.7	30.2	31.3
	2	27.3	27.7	26.1	26.9	28.2	28.3	28.6	26.4	27.4	26.9	27.3
	3	30.5	29.5	29.7	29.8	30.7	30.7	29.9	30.1	31.4	31.3	29.4
	4	28.9	28.9	29.7	30.2	30.1	31.7	31.9	30.0	31.5	31.3	30.7
	5	29.6	29.9	29.6	29.2	29.1	32.9	30.9	29.3	30.8	29.7	31.1
	6	29.5	29.4	29.4	28.6	29.5	31.2	28.8	31.2	33.5	30.1	29.1
本底值 (μg/L)		ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
平均值 $\bar{x}_i$ (μg/L)		29.3	29.1	28.9	28.9	29.7	31.0	29.8	29.6	31.1	29.9	29.8
标准偏差 S_i (μg/L)		1.10	0.75	1.42	1.17	1.01	1.50	1.40	1.69	2.00	1.61	1.53
相对标准偏差 RSD_i (%)		3.8	2.6	4.9	4.1	3.4	4.8	4.7	5.7	6.4	5.4	5.1
加标量 μ (μg/L)		30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0
加标回收率 P_i (%)		97.7	97.2	96.4	96.3	99.2	103	99.2	98.8	104	99.8	99.4

表 1-63 地下水加标 30.0 μg/L 精密度和正确度测定结果（直接进样法）

验证单位：大连至臻检测技术有限公司

测试日期：2024. 11. 26

平行样编号		涕灭威亚砷	涕灭威砷	灭多威	3-羟基克百威	涕灭威	残杀威	克百威	甲萘威	异丙威	仲丁威	灭虫威
测定结果 (μg/L)	1	33.1	32.9	33.1	31.5	32.8	32.6	33.8	29.4	31.6	32.6	36.2
	2	34.0	33.6	33.8	32.6	33.7	33.5	35.7	30.4	32.3	33.9	35.5
	3	32.7	32.4	32.5	31.5	32.6	32.5	32.8	29.0	31.1	32.7	34.7
	4	33.1	32.8	32.9	31.7	32.6	32.8	34.1	29.3	31.7	33.0	35.1
	5	33.1	33.0	32.9	31.7	32.6	32.7	34.0	29.4	31.7	33.1	34.6
	6	33.9	33.7	33.9	32.7	33.5	33.5	35.1	30.1	32.4	33.8	35.2
本底值 (μg/L)		ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
平均值 $\bar{x}_i$ (μg/L)		33.3	33.1	33.2	32.0	33.0	32.9	34.2	29.6	31.8	33.2	35.2
标准偏差 S_i (μg/L)		0.52	0.49	0.54	0.54	0.50	0.45	1.02	0.53	0.51	0.56	0.60
相对标准偏差 RSD_i (%)		1.56	1.47	1.62	1.70	1.52	1.36	2.98	1.78	1.60	1.70	1.70
加标量 μ (μg/L)		30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0
加标回收率 P_i (%)		111	110	111	107	110	110	114	98.6	106	111	117

表 1-64 生活污水加标 30.0 μg/L 精密度和正确度测定结果（直接进样法）

验证单位：山东省生态环境监测中心

测试日期：2024. 12

平行样编号		涕灭威亚砷	涕灭威砷	灭多威	3-羟基克百威	涕灭威	残杀威	克百威	甲萘威	异丙威	仲丁威	灭虫威
测定结果 (μg/L)	1	38.0	36.3	35.9	36.4	35.5	35.3	34.9	36.1	36	30.7	31.3
	2	37.2	36.2	35.8	37.0	35.8	35.7	35.8	36.3	36.5	30.3	30.9
	3	37.5	36.1	36.3	35.8	35.3	35.4	35.4	36	35.5	30.6	31.2
	4	37.0	35.3	35.5	35.2	34.9	34.7	34.4	35.5	35.1	30	31.2
	5	37.4	35.3	35.7	35.6	35	35.3	35.3	35.7	35.1	29.6	30.2
	6	36.8	35.5	35.5	35.5	34.9	35.1	35.4	36.0	35.0	30.1	30.6
本底值 (μg/L)		ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
平均值 $\bar{x}_i$ (μg/L)		37.3	35.8	35.8	35.9	35.2	35.3	35.2	35.9	35.5	30.2	30.9
标准偏差 S_i (μg/L)		0.42	0.47	0.30	0.66	0.37	0.33	0.49	0.29	0.60	0.41	0.43
相对标准偏差 RSD_i (%)		1.1	1.3	0.8	1.9	1.0	0.9	1.4	0.8	1.7	1.3	1.4
加标量 μ (μg/L)		30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0
加标回收率 P_i (%)		124	119	119	120	117	118	117	120	118	101	103

表 1-65 生活污水加标 30.0 μg/L 精密度和正确度测定结果（直接进样法）

验证单位：天津市环境监测中心

测试日期：2024 年 12 月

平行样编号		涕灭威亚砷	涕灭威砷	灭多威	3-羟基克百威	涕灭威	残杀威	克百威	甲萘威	异丙威	仲丁威	灭虫威
测定结果 (μg/L)	1	23.9	24.0	34.6	28.2	33.3	27.8	28.6	25.7	28.7	25.5	19.4
	2	28.1	25.0	29.8	34.6	30.9	31.1	24.6	25.7	25.1	25.3	29.9
	3	21.9	25.0	32.9	23.8	30.3	35.8	27.3	27.6	27.4	26.8	26.3
	4	27.1	23.0	27.7	28.3	26.1	30.9	27.4	29.1	21.5	22.1	33.8
	5	20.9	32.0	36.0	32.5	33.4	27.1	28.9	35.7	27.6	28.4	28.4
	6	25.6	31.0	37.1	25.1	33.8	21.0	25.7	23.8	30.1	21.7	21.5
本底值 (μg/L)		ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
平均值 $\bar{x}_i$ (μg/L)		24.6	26.7	33.0	28.8	31.3	29.0	27.1	27.9	26.7	25.0	26.6
标准偏差 S_i (μg/L)		2.86	3.83	3.65	4.16	2.93	4.97	1.66	4.22	3.05	2.62	5.36
相对标准偏差 RSD_i (%)		11.6	14.4	11.0	14.5	9.3	17.2	6.1	15.1	11.3	10.5	20.2
加标量 μ (μg/L)		30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0
加标回收率 P_i (%)		81.9	88.9	110	95.8	104	96.5	90.3	93.1	89.1	83.3	88.5

表 1-66 生活污水加标 30.0 μg/L 精密度和正确度测定结果（直接进样法）

验证单位： 云南省产品质量监督检验研究院

测试日期： 2024. 12

平行样编号		涕灭威亚砷	涕灭威砷	灭多威	3-羟基克百威	涕灭威	残杀威	克百威	甲萘威	异丙威	仲丁威	灭虫威
测定结果 (μg/L)	1	27.8	26.5	27.6	26.3	30.1	25.9	25.8	26.3	26.4	22.1	28.3
	2	26.1	27.8	28.6	24.3	28.6	26.7	25.3	24.2	30.1	23.2	27.2
	3	27.3	29.2	27.5	25.4	29.3	27.4	25.3	26.2	27.1	25.7	26.3
	4	26.4	27.5	28.3	26.1	30.2	26.4	25.3	24.1	30.1	26.9	27.5
	5	27.4	28.0	30.2	25.6	27.5	26.3	24.2	24.8	30.3	23.6	27.4
	6	28.3	27.4	29.7	27.3	29.6	28.3	23.6	25.1	29.1	23.4	27.2
本底值 (μg/L)		ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
平均值 $\bar{x}_i$ (μg/L)		27.2	27.7	28.7	25.8	29.2	26.8	24.9	25.1	28.9	24.2	27.3
标准偏差 S_i (μg/L)		0.8	0.9	1.1	1.0	1.0	0.9	0.8	1.0	1.7	1.8	0.6
相对标准偏差 RSD_i (%)		3.1	3.2	3.8	3.9	3.5	3.3	3.3	3.8	5.9	7.4	2.4
加标量 μ (μg/L)		30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0
加标回收率 P_i (%)		90.7	92.4	95.5	86.1	97.4	89.4	83.1	83.7	96.2	80.5	91.1

表 1-67 生活污水加标 30.0 μg/L 精密度和正确度测定结果（直接进样法）

验证单位：浙江省宁波生态环境监测中心

测试日期：2024. 12

平行样编号		涕灭威亚砷	涕灭威砷	灭多威	3-羟基克百威	涕灭威	残杀威	克百威	甲萘威	异丙威	仲丁威	灭虫威
测定结果 (μg/L)	1	26.2	34.8	32.6	34.4	33.2	34.3	31.7	34.6	33.9	32.7	29.2
	2	25.9	32.1	33.8	29.5	33.3	32.2	32.7	31.6	33.3	31.8	31.7
	3	32.5	36.0	33.2	33.2	33.5	37.0	33.7	34.1	32.8	31.3	25.8
	4	32.0	31.0	30.9	28.3	32.5	32.1	32.6	28.8	29.1	32.2	28.2
	5	31.8	32.2	30.4	27.6	33.3	30.6	32.8	33.8	32.1	33.0	30.8
	6	32.2	31.2	29.5	29.1	34.1	34.6	32.2	31.5	29.9	29.4	28.0
本底值 (μg/L)		ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
平均值 $\bar{x}_i$ (μg/L)		30.1	32.9	31.7	30.4	33.3	33.5	32.6	32.4	31.8	31.7	28.9
标准偏差 S_i (μg/L)		3.15	2.04	1.71	2.78	0.52	2.29	0.67	2.20	1.93	1.30	2.12
相对标准偏差 RSD_i (%)		10.5	6.2	5.3	9.1	1.6	6.8	2.1	6.8	6.1	4.2	7.3
加标量 μ (μg/L)		30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0
加标回收率 P_i (%)		100	110	106	101	111	112	109	108	106	106	96.5

表 1-68 生活污水加标 30.0 μg/L 精密度和正确度测定结果（直接进样法）

验证单位： 江苏康达检测技术股份有限公司

测试日期： 2024. 10. 18-2024. 12. 05

平行样编号		涕灭威亚砷	涕灭威砷	灭多威	3-羟基克百威	涕灭威	残杀威	克百威	甲萘威	异丙威	仲丁威	灭虫威
测定结果 (μg/L)	1	29.7	27.4	26.7	26.4	26.2	28.7	28.3	28.1	28.5	29.4	29.4
	2	29.3	29.6	29.3	30.7	29.9	31.9	28.4	31.8	32.8	29.6	32.5
	3	31.3	31.1	29.4	30.3	27.4	29.5	31.4	28.4	29.5	27.7	27.6
	4	26.2	28.6	26.4	28.1	28.1	27.6	27.1	28.8	28.1	28.2	29.0
	5	29.8	29.5	29.5	27.0	28.3	30.6	28.3	27.7	30.1	27.5	29.8
	6	28.8	28.3	27.4	27.5	26.1	28.8	30.4	30.0	28.6	29.1	29.8
本底值 (μg/L)		ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
平均值 $\bar{x}_i$ (μg/L)		29.2	29.1	28.1	28.3	27.7	29.5	29.0	29.1	29.6	28.6	29.7
标准偏差 S_i (μg/L)		1.67	1.28	1.45	1.77	1.43	1.54	1.60	1.53	1.71	0.91	1.60
相对标准偏差 RSD_i (%)		5.7	4.4	5.2	6.3	5.2	5.2	5.5	5.2	5.8	3.2	5.4
加标量 μ (μg/L)		30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0
加标回收率 P_i (%)		97.3	97.0	93.7	94.4	92.2	98.4	96.6	97.1	98.7	95.3	98.9

表 1-69 生活污水加标 30.0 μg/L 精密度和正确度测定结果（直接进样法）

验证单位：大连至臻检测技术有限公司

测试日期：2024. 11. 26

平行样编号		涕灭威亚砷	涕灭威砷	灭多威	3-羟基克百威	涕灭威	残杀威	克百威	甲萘威	异丙威	仲丁威	灭虫威
测定结果 (μg/L)	1	35.2	35.0	35.0	34.1	34.8	35.0	34.8	31.9	34.0	35.1	36.9
	2	35.2	35.0	35.1	34.1	34.6	34.8	35.1	32.0	33.8	35.1	36.8
	3	36.1	36.1	35.9	35.0	35.5	35.6	35.7	32.6	34.5	35.8	38.0
	4	35.8	35.8	35.8	34.9	35.4	35.7	35.3	32.6	34.6	35.9	37.8
	5	36.0	35.9	35.7	35.1	35.4	35.5	35.8	32.4	34.6	36.1	37.8
	6	36.1	35.9	35.9	35.1	35.7	35.6	35.4	32.9	34.6	36.0	37.9
本底值 (μg/L)		ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
平均值 $\bar{x}_i$ (μg/L)		35.7	35.6	35.6	34.7	35.2	35.4	35.3	32.4	34.4	35.7	37.5
标准偏差 S_i (μg/L)		0.42	0.48	0.41	0.47	0.42	0.39	0.36	0.38	0.38	0.44	0.53
相对标准偏差 RSD_i (%)		1.2	1.3	1.2	1.3	1.2	1.1	1.0	1.2	1.1	1.2	1.4
加标量 μ (μg/L)		30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0
加标回收率 P_i (%)		119	119	119	116	117	118	118	108	115	119	125

表 1-70 工业废水加标 200 μg/L 精密度和正确度测定结果（直接进样法）

验证单位：山东省生态环境监测中心

测试日期：2024. 12

平行样编号		涕灭威亚砷	涕灭威砷	灭多威	3-羟基克百威	涕灭威	残杀威	克百威	甲萘威	异丙威	仲丁威 (本底值)	仲丁威 (加标)	灭虫威
测定结果 (μg/L)	1	250	249	247	248	250	246	246	249	246	18.2	205	208
	2	248	248	245	246	248	245	244	247	244	16.9	205	207
	3	247	246	244	245	246	242	242	246	242	17.6	203	206
	4	246	245	243	244	244	242	241	245	241	17.4	202	204
	5	246	245	243	244	245	240	240	244	241	17.5	202	204
	6	244	243	241	242	242	240	239	243	239	17.5	200	203
本底值 (μg/L)		ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	17.5	ND
本底未检出组分加标 20 μg/L 实测值 (μg/L)		20.4	21.1	21.8	21.6	20.7	21.2	21.2	21.4	20.8	本底检出 未加标	/	18.1
平均值 $\bar{x}_i$ (μg/L)		247	246	244	245	246	243	242	246	242	17.5	203	205
标准偏差 S_i (μg/L)		2.04	2.19	2.04	2.04	2.86	2.51	2.61	2.16	2.48	0.41	/	1.97
相对标准偏差 RSD_i (%)		0.8	0.9	0.8	0.8	1.2	1.0	1.1	0.9	1.0	2.3	/	1.0
加标量 μ (μg/L)		200	200	200	200	200	200	200	200	200	/	200	200
加标回收率 P_i (%)		113	112	111	112	113	111	110	112	111	/	92.7	93.6

表 1-71 工业废水加标 200 μg/L 精密度和正确度测定结果（直接进样法）

验证单位：天津市生态环境监测中心

测试日期：2024. 12

平行样编号		涕灭威亚砷	涕灭威砷	灭多威	3-羟基克百威	涕灭威	残杀威	克百威	甲萘威	异丙威	仲丁威 (本底值)	仲丁威 (加标)	灭虫威
测定结果 (μg/L)	1	192	205	187	147	200	172	234	155	149	19.8	195	184
	2	160	195	208	187	216	268	180	182	175	19.4	205	182
	3	198	220	178	185	193	288	232	164	159	27.3	288	182
	4	213	181	176	176	191	183	215	205	179	18.7	187	219
	5	225	180	196	170	200	204	207	237	161	21.9	225	155
	6	142	186	183	246	193	179	214	235	154	18.4	181	196
本底值 (μg/L)		ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	20.9	ND
本底未检出组分加标 20 μg/L 实测值 (μg/L)		25.3	24.9	25.5	21.7	27.2	21.0	22.9	19.8	20.6	本底检出 未加标	/	21.3
平均值 $\bar{x}_i$ (μg/L)		188	195	188	185	199	216	214	196	163	20.9	214	186
标准偏差 S_i (μg/L)		31.7	15.7	12.1	33.1	9.2	49.9	19.6	35.2	11.8	3.38	/	20.9
相对标准偏差 RSD_i (%)		16.8	8.0	6.4	17.9	4.6	23.1	9.2	17.9	7.2	16.2	/	11.2
加标量 μ (μg/L)		200	200	200	200	200	200	200	200	200	/	200	200
加标回收率 P_i (%)		81.5	84.8	81.3	81.7	85.8	97.3	95.4	88.3	71.1	/	96.3	82.5

表 1-72 工业废水加标 200 μg/L 精密度和正确度测定结果（直接进样法）

验证单位： 云南省产品质量监督检验研究院

测试日期： 2025. 01

平行样编号		涕灭威亚砷	涕灭威砷	灭多威	3-羟基克百威	涕灭威	残杀威	克百威	甲萘威	异丙威	仲丁威 (本底值)	仲丁威 (加标)	灭虫威
测定结果 (μg/L)	1	188	196	195	214	166	186	193	194	198	22.5	217	151
	2	185	194	196	209	164	197	185	200	198	19.6	215	185
	3	186	192	195	221	167	187	197	219	201	21.6	217	189
	4	185	195	196	222	163	190	202	205	199	20.3	210	152
	5	183	195	197	214	161	191	198	222	199	22.1	216	189
	6	183	191	197	209	152	184	191	204	194	23.8	213	169
本底值 (μg/L)		ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	21.7	ND
平均值 $\bar{x}_i$ (μg/L)		185	194	196	215	162	189	194	207	198	21.7	215	173
标准偏差 S_i (μg/L)		1.90	1.94	0.89	5.64	5.42	4.62	5.99	10.95	2.32	1.52	2.73	17.9
相对标准偏差 RSD_i (%)		1.0	1.0	0.5	2.6	3.3	2.4	3.1	5.3	1.2	7.0	1.3	10.4
加标量 μ (μg/L)		200	200	200	200	200	200	200	200	200	/	200	200
加标回收率 P_i (%)		92.5	96.9	98.0	107	81.1	94.6	97.2	104	99.1	/	96.5	86.3

表 1-73 工业废水加标 200 μg/L 精密度和正确度测定结果（直接进样法）

验证单位：浙江省宁波生态环境监测中心

测试日期：2024. 12

平行样编号		涕灭威亚砷	涕灭威砷	灭多威	3-羟基克百威	涕灭威	残杀威	克百威	甲萘威	异丙威	仲丁威 （本底 值）	仲丁威（加 标）	灭虫威
测定结果 （μg/L）	1	157	186	175	171	174	199	180	164	192	170	170	170
	2	177	177	181	188	193	190	174	162	198	190	190	189
	3	182	175	171	177	188	176	168	188	173	176	176	176
	4	175	185	184	185	186	169	179	180	184	183	183	172
	5	164	163	167	175	168	161	180	159	165	167	167	165
	6	167	168	169	185	170	162	145	164	169	168	168	171
本底值（μg/L）		ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	31.0	ND
平均值 $\bar{x}_i$ （μg/L）		171	176	174	180	180	176	171	170	180	175	/	174
标准偏差 S_i （μg/L）		9.29	9.11	6.80	6.77	10.5	15.5	13.6	11.7	13.26	9.22	/	8.23
相对标准偏差 RSD_i （%）		5.5	5.0	3.9	3.9	5.7	8.9	7.9	6.8	7.4	5.2	/	4.7
加标量 μ （μg/L）		200	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200
加标回收率 P_i （%）		85.3	87.8	87.1	90.0	89.9	88.0	85.5	84.8	90.0	72.2	72.2	86.9

表 1-74 工业废水加标 200 μg/L 精密度和正确度测定结果（直接进样法）

验证单位：江苏康达检测技术股份有限公司

测试日期：2024. 10. 18-2024. 12. 05

平行样编号		涕灭威亚砷	涕灭威砷	灭多威	3-羟基克百威	涕灭威	残杀威	克百威	甲萘威	异丙威	仲丁威 (本底值)	仲丁威 (加标)	灭虫威
测定结果(μg/L)	1	203	218	218	227	190	221	222	223	218	19.5	210	221
	2	213	226	216	223	189	222	224	226	219	21.5	213	224
	3	201	217	208	216	186	213	209	221	212	18.4	212	222
	4	201	224	215	226	200	220	226	225	211	21.3	210	219
	5	200	213	214	225	183	218	223	222	215	17.7	207	225
	6	201	218	217	225	195	222	223	227	222	19.1	211	224
本底值(μg/L)		ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	ND	ND
本底未检出组分加标 20 μg/L 实测值(μg/L)		19.2	20.5	19.8	19.4	16.8	19.0	19.1	20.3	20.3	本底检出 未加标	19.6	19.8
平均值 $\bar{x}_i$ (μg/L)		203	219	215	224	191	219	221	224	216	19.6	210	222
标准偏差 S_i (μg/L)		4.88	4.71	3.69	4.11	6.24	3.59	5.97	2.31	4.18	1.5	/	2.14
相对标准偏差 RSD_i (%)		2.4	2.1	1.7	1.8	3.3	1.6	2.7	1.0	1.9	7.8	/	1.0
加标量 μ (μg/L)		200	200	200	200	200	200	200	200	200	/	200	200
加标回收率 P_i (%)		92.0	99.3	97.5	102	86.9	100	101	102	98.0	/	95.3	101

表 1-75 工业废水加标 200 μg/L 精密度和正确度测定结果（直接进样法）

验证单位：大连至臻检测技术有限公司

测试日期：2025. 12. 05

平行样编号		涕灭威 亚砷	涕灭威砒	灭多威	3-羟基克百威	涕灭威	残杀威	克百威	甲萘威	异丙威	仲丁威 （本底值）	仲丁威 （加标）	灭虫威
测定结果 （μg/L）	1	212	222	225	224	185	226	227	223	224	4.76	205	220
	2	211	222	224	224	184	226	226	223	223	4.95	205	221
	3	210	222	225	224	180	227	228	223	223	4.59	205	222
	4	225	238	241	240	189	243	246	241	240	4.40	222	237
	5	225	237	240	240	193	242	243	239	238	4.91	221	235
	6	226	240	244	242	192	244	245	243	243	4.76	224	238
本底值（μg/L）		ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	4.73	ND
本底未检出组分加标 20 μg/L 实测值（μg/L）		20.7	21.1	22.1	19.7	14.4	21.3	22.2	19.6	21.6	本底检出 未加标	/	21.8
平均值 $\bar{x}_i$ （μg/L）		218	230	233	232	187	235	236	232	232	4.73	214	229
标准偏差 S_i （μg/L）		7.88	9.00	9.41	9.16	5.04	9.16	9.75	9.94	9.45	0.21	9.54	8.66
相对标准偏差 RSD_i （%）		3.6	3.9	4.0	3.9	2.7	3.9	4.1	4.3	4.1	4.3	4.5	3.8
加标量 μ （μg/L）		200	200	200	200	200	200	200	200	200	/	200	200
加标回收率 P_i （%）		98.7	105	106	106	86.4	107	107	106	105	/	104	104

表 1-76 工业废水加标 900 μg/L 精密度和正确度测定结果（直接进样法）

验证单位：山东省生态环境监测中心

测试日期：2024. 12

平行样编号		涕灭威亚砷	涕灭威砷	灭多威	3-羟基克百威	涕灭威	残杀威	克百威	甲萘威	异丙威	仲丁威	灭虫威
测定结果 (μg/L)	1	1032	1029	1015	1021	1028	1016	1016	1032	1015	850	862
	2	1039	1035	1021	1025	1035	1018	1019	1033	1017	849	860
	3	1026	1024	1012	1015	1022	1006	1007	1023	1005	842	854
	4	1026	1025	1009	1015	1020	1006	1007	1021	1005	841	856
	5	1018	1017	1004	1003	1006	992	997	1013	990	831	840
	6	1022	1022	1010	1010	1014	1001	1002	1023	1002	842	850
本底值 (μg/L)		20.4	21.1	21.8	21.6	20.7	21.2	21.2	21.4	20.8	17.5	18.1
平均值 $\bar{x}_i$ (μg/L)		1027	1025	1012	1015	1021	1007	1008	1024	1006	843	854
标准偏差 S_i (μg/L)		7.44	6.15	5.78	7.81	10.21	9.63	8.29	7.44	9.75	6.83	7.94
相对标准偏差 RSD_i (%)		0.7	0.6	0.6	0.8	1.0	1.0	0.8	0.7	1.0	0.8	0.9
加标量 μ (μg/L)		900	900	900	900	900	900	900	900	900	900	900
加标回收率 P_i (%)		112	112	110	110	111	109	110	111	109	91.7	92.8

表 1-77 工业废水加标 900 μg/L 精密度和正确度测定结果（直接进样法）

验证单位：天津市生态环境监测中心

测试日期：2024. 12

平行样编号		涕灭威亚砷	涕灭威砷	灭多威	3-羟基克百威	涕灭威	残杀威	克百威	甲萘威	异丙威	仲丁威	灭虫威
测定结果 (μg/L)	1	812	769	701	772	713	729	755	796	777	1122	639
	2	1170	957	867	881	590	580	794	920	616	879	807
	3	1132	640	742	868	769	940	772	749	916	672	723
	4	989	592	775	701	784	856	1006	720	792	783	888
	5	838	1038	719	1151	758	655	861	801	619	1046	776
	6	1023	1020	773	758	784	866	1095	1137	1097	956	773
本底值 (μg/L)		ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	20.9	ND
平均值 $\bar{x}_i$ (μg/L)		994	836	763	855	733	771	881	854	803	910	768
标准偏差 S_i (μg/L)		147	196	58.8	160	74.8	139	139	155	184	167	83.3
相对标准偏差 RSD_i (%)		14.8	23.4	7.7	18.7	10.2	18.0	15.8	18.1	22.9	18.3	10.8
加标量 μ (μg/L)		900	900	900	900	900	900	900	900	900	900	900
加标回收率 P_i (%)		110	92.9	84.8	95.0	81.4	85.7	97.8	94.9	89.2	98.8	85.3

表 1-78 工业废水加标 900 μg/L 精密度和正确度测定结果（直接进样法）

验证单位： 云南省产品质量监督检验研究院

测试日期： 2025. 01

平行样编号		涕灭威亚砷	涕灭威砷	灭多威	3-羟基克百威	涕灭威	残杀威	克百威	甲萘威	异丙威	仲丁威	灭虫威
测定结果 (μg/L)	1	837	880	890	952	738	873	869	897	890	869	832
	2	820	875	880	960	721	871	866	903	888	868	877
	3	829	870	882	960	729	871	871	933	907	877	871
	4	827	880	892	961	722	838	834	844	875	869	862
	5	823	885	888	971	714	889	886	890	919	867	858
	6	827	882	888	966	720	877	868	885	909	878	865
本底值 (μg/L)		ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	21.7	ND
平均值 $\bar{x}_i$ (μg/L)		827	879	887	962	724	870	866	892	898	871	861
标准偏差 S_i (μg/L)		5.81	5.35	4.68	6.41	8.37	17.0	17.1	28.9	16.3	4.84	15.6
相对标准偏差 RSD_i (%)		0.7	0.6	0.5	0.7	1.2	2.0	2.0	3.2	1.8	0.6	1.8
加标量 μ (μg/L)		900	900	900	900	900	900	900	900	900	900	900
加标回收率 P_i (%)		91.9	97.6	98.5	107	80.4	96.6	96.2	99.1	99.8	94.4	95.6

表 1-79 工业废水加标 900 μg/L 精密度和正确度测定结果（直接进样法）

验证单位：浙江省宁波市生态环境监测中心

测试日期：2024. 12

平行样编号		涕灭威亚砷	涕灭威砷	灭多威	3-羟基克百威	涕灭威	残杀威	克百威	甲萘威	异丙威	仲丁威	灭虫威
测定结果 (μg/L)	1	742	758	586	823	957	1262	827	767	581	928	658
	2	743	719	696	742	806	775	790	759	696	792	612
	3	691	682	559	717	859	932	662	805	559	633	633
	4	684	706	685	724	771	1072	720	555	685	689	843
	5	581	576	802	615	632	772	658	714	802	739	733
	6	624	864	758	749	785	839	737	843	794	558	838
本底值 (μg/L)		ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	31.0	ND
平均值 $\bar{x}_i$ (μg/L)		678	718	681	728	802	942	732	741	686	723	720
标准偏差 S_i (μg/L)		64.6	94.4	94.6	67.2	107	193	67.7	101	102	129	102
相对标准偏差 RSD_i (%)		9.5	13.2	13.9	9.2	13.4	20.5	9.2	13.6	14.9	17.9	14.2
加标量 μ (μg/L)		900	900	900	900	900	900	900	900	900	900	900
加标回收率 P_i (%)		75.3	79.7	75.7	80.9	89.1	105	81.4	82.3	76.2	76.9	79.9

表 1-80 工业废水加标 900 μg/L 精密度和正确度测定结果（直接进样法）

验证单位：江苏康达检测技术股份有限公司

测试日期：2024. 10. 18-2024. 12. 05

平行样编号		涕灭威亚砷	涕灭威砷	灭多威	3-羟基克百威	涕灭威	残杀威	克百威	甲萘威	异丙威	仲丁威	灭虫威
测定结果 (μg/L)	1	889	871	866	883	877	886	773	885	857	901	884
	2	876	858	865	868	872	876	877	875	852	873	876
	3	889	871	872	875	873	877	843	879	868	899	887
	4	886	868	847	870	864	872	812	861	848	876	876
	5	891	874	884	874	882	891	833	885	847	915	882
	6	884	867	898	870	883	888	917	887	840	944	879
本底值 (μg/L)		19.2	20.5	19.8	19.4	16.8	19	19.1	20.3	20.3	19.6	19.8
平均值 $\bar{x}_i$ (μg/L)		886	868	872	873	875	882	843	879	852	901	881
标准偏差 S_i (μg/L)		5.42	5.56	17.49	5.43	7.08	7.66	50.2	9.75	9.65	26.3	4.46
相对标准偏差 RSD_i (%)		0.6	0.6	2.0	0.6	0.8	0.9	6.0	1.1	1.1	2.9	0.5
加标量 μ (μg/L)		900	900	900	900	900	900	900	900	900	900	900
加标回收率 P_i (%)		96.3	94.2	94.7	94.9	95.4	95.9	91.5	95.4	92.4	98.0	95.7

表 1-81 工业废水加标 900 μg/L 精密度和正确度测定结果（直接进样法）

验证单位：大连至臻检测技术有限公司

测试日期：2024. 12. 05

平行样编号		涕灭威亚砷	涕灭威砷	灭多威	3-羟基克百威	涕灭威	残杀威	克百威	甲萘威	异丙威	仲丁威	灭虫威
测定结果 (μg/L)	1	887	935	944	955	790	949	949	946	940	942	942
	2	879	934	941	952	768	947	948	944	938	941	943
	3	1007	1066	1069	1081	899	1075	1075	1074	1063	1069	1069
	4	1001	1061	1068	1081	885	1074	1075	1073	1063	1068	1067
	5	1012	1076	1080	1094	893	1088	1089	1088	1078	1082	1083
	6	1006	1071	1077	1091	885	1084	1083	1083	1074	1078	1078
本底值 (μg/L)		ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
平均值 $\bar{x}_i$ (μg/L)		965	1024	1030	1042	853	1037	1037	1034	1026	1030	1030
标准偏差 S_i (μg/L)		64.0	69.4	67.9	68.9	58.1	68.5	68.5	69.9	67.6	68.8	68.3
相对标准偏差 RSD_i (%)		6.6	6.8	6.6	6.6	6.8	6.6	6.6	6.8	6.6	6.7	6.6
加标量 μ (μg/L)		900	900	900	900	900	900	900	900	900	900	900
加标回收率 P_i (%)		107	114	114	116	94.8	115	115	115	114	114	114

1.3.2.2 固相萃取法

表 1-82 地表水加标 0.05 μg/L 精密度和正确度测定结果（固相萃取法）

验证单位：山东省生态环境监测中心

测试日期：2024.12

平行样编号		涕灭威亚砷	涕灭威砷	灭多威	3-羟基克百威	涕灭威	残杀威	克百威	甲萘威	异丙威	仲丁威	灭虫威
测定结果 (μg/L)	1	0.038	0.039	0.039	0.037	0.043	0.041	0.042	0.040	0.041	0.041	0.042
	2	0.039	0.038	0.040	0.035	0.039	0.039	0.039	0.038	0.039	0.039	0.044
	3	0.037	0.038	0.040	0.034	0.037	0.036	0.036	0.037	0.040	0.038	0.038
	4	0.039	0.039	0.041	0.038	0.041	0.038	0.039	0.037	0.040	0.040	0.040
	5	0.038	0.038	0.038	0.037	0.040	0.038	0.037	0.037	0.039	0.039	0.042
	6	0.038	0.038	0.038	0.038	0.039	0.038	0.038	0.039	0.040	0.040	0.041
本底值 (μg/L)		ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
平均值 $\bar{x}_i$ (μg/L)		0.038	0.038	0.039	0.037	0.040	0.038	0.038	0.038	0.040	0.040	0.041
标准偏差 S_i (μg/L)		0.001	0.001	0.001	0.002	0.002	0.002	0.002	0.001	0.001	0.001	0.002
相对标准偏差 RSD_i (%)		1.4	1.5	3.0	4.5	5.4	4.2	5.6	2.9	1.8	2.4	5.1
加标量 μ (μg/L)		0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
加标回收率 P_i (%)		76.1	76.8	78.6	73.1	79.8	76.7	76.6	75.6	79.8	79.3	82.6

表 1-83 地表水加标 0.05 μg/L 精密度和正确度测定结果（固相萃取法）

验证单位：天津市生态环境监测中心

测试日期：2024.12

平行样编号		涕灭威亚砷	涕灭威砷	灭多威	3-羟基克百威	涕灭威	残杀威	克百威	甲萘威	异丙威	仲丁威	灭虫威
测定结果 (μg/L)	1	0.059	0.044	0.041	0.047	0.062	0.051	0.057	0.045	0.046	0.048	0.043
	2	0.060	0.051	0.042	0.061	0.051	0.052	0.062	0.068	0.055	0.053	0.043
	3	0.057	0.050	0.041	0.048	0.040	0.037	0.053	0.053	0.037	0.050	0.053
	4	0.052	0.058	0.041	0.065	0.042	0.042	0.062	0.063	0.041	0.055	0.037
	5	0.050	0.048	0.056	0.047	0.052	0.054	0.061	0.060	0.049	0.058	0.053
	6	0.065	0.056	0.050	0.060	0.040	0.049	0.060	0.059	0.041	0.060	0.057
本底值 (μg/L)		ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
平均值 $\bar{x}_i$ (μg/L)		0.057	0.051	0.045	0.055	0.048	0.048	0.059	0.058	0.045	0.054	0.048
标准偏差 S_i (μg/L)		0.005	0.005	0.006	0.008	0.009	0.007	0.004	0.008	0.007	0.005	0.008
相对标准偏差 RSD_i (%)		9.6	10.1	14.1	15.0	18.3	13.9	6.0	13.9	14.6	8.5	16.3
加标量 μ (μg/L)		0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
加标回收率 P_i (%)		114	102	90.3	109	95.7	95.0	118	116	89.7	108	95.3

表 1-84 地表水加标 0.05 μg/L 精密度和正确度测定结果（固相萃取法）

验证单位：云南省产品质量监督检验研究院

测试日期：2025.01

平行样编号		涕灭威亚砷	涕灭威砷	灭多威	3-羟基克百威	涕灭威	残杀威	克百威	甲萘威	异丙威	仲丁威	灭虫威
测定结果 (μg/L)	1	0.042	0.043	0.041	0.038	0.036	0.031	0.043	0.035	0.039	0.034	0.036
	2	0.035	0.035	0.042	0.039	0.045	0.037	0.034	0.036	0.038	0.037	0.032
	3	0.034	0.042	0.046	0.042	0.043	0.035	0.043	0.038	0.037	0.042	0.037
	4	0.041	0.035	0.042	0.038	0.041	0.034	0.032	0.034	0.032	0.033	0.043
	5	0.043	0.042	0.035	0.037	0.042	0.032	0.036	0.037	0.043	0.035	0.038
	6	0.038	0.040	0.043	0.045	0.038	0.046	0.042	0.039	0.041	0.035	0.034
本底值 (μg/L)		ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
平均值 $\bar{x}_i$ (μg/L)		0.039	0.040	0.042	0.040	0.041	0.036	0.038	0.037	0.038	0.036	0.037
标准偏差 S_i (μg/L)		0.004	0.004	0.004	0.003	0.003	0.005	0.005	0.002	0.004	0.003	0.004
相对标准偏差 RSD_i (%)		9.7	9.2	8.7	7.7	8.1	15.1	12.9	5.1	9.9	9.0	10.3
加标量 μ (μg/L)		0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
加标回收率 P_i (%)		77.7	79.0	83.0	79.7	81.7	71.7	76.7	73.0	76.7	72.0	73.3

表 1-85 地表水加标 0.05 μg/L 精密度和正确度测定结果（固相萃取法）

验证单位：浙江省宁波市生态环境监测中心

测试日期：2024. 12

平行样编号		涕灭威亚砷	涕灭威砷	灭多威	3-羟基克百威	涕灭威	残杀威	克百威	甲萘威	异丙威	仲丁威	灭虫威
测定结果 (μg/L)	1	0.046	0.053	0.086	0.047	0.043	0.042	0.048	0.053	0.052	0.055	0.054
	2	0.045	0.059	0.067	0.053	0.048	0.047	0.052	0.056	0.056	0.059	0.060
	3	0.029	0.059	0.062	0.057	0.055	0.057	0.074	0.057	0.057	0.046	0.062
	4	0.035	0.052	0.066	0.049	0.046	0.046	0.051	0.051	0.050	0.053	0.055
	5	0.037	0.052	0.062	0.047	0.043	0.043	0.047	0.048	0.048	0.050	0.052
	6	0.050	0.066	0.057	0.059	0.052	0.051	0.053	0.059	0.058	0.061	0.065
本底值 (μg/L)		ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
平均值 $\bar{x}_i$ (μg/L)		0.040	0.057	0.066	0.052	0.048	0.048	0.054	0.054	0.054	0.054	0.058
标准偏差 S_i (μg/L)		0.008	0.006	0.010	0.005	0.005	0.006	0.010	0.004	0.004	0.006	0.005
相对标准偏差 RSD_i (%)		19.4	10.0	15.0	10.2	9.8	11.8	18.9	7.6	7.7	10.5	8.8
加标量 μ (μg/L)		0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
加标回收率 P_i (%)		80.6	114	133	104	95.4	95	108	108	107	108	116

表 1-86 地表水加标 0.05 μg/L 精密度和正确度测定结果（固相萃取法）

验证单位：江苏康达检测技术股份有限公司

测试日期：2024.10.18-2024.12.05

平行样编号		涕灭威亚砷	涕灭威砷	灭多威	3-羟基克百威	涕灭威	残杀威	克百威	甲萘威	异丙威	仲丁威	灭虫威
测定结果 (μg/L)	1	0.036	0.042	0.040	0.047	0.042	0.044	0.045	0.046	0.040	0.043	0.048
	2	0.040	0.046	0.045	0.047	0.050	0.044	0.047	0.047	0.043	0.047	0.043
	3	0.035	0.042	0.042	0.043	0.040	0.042	0.042	0.040	0.041	0.043	0.040
	4	0.041	0.045	0.042	0.041	0.043	0.043	0.046	0.041	0.042	0.043	0.046
	5	0.041	0.045	0.040	0.044	0.046	0.046	0.043	0.048	0.043	0.044	0.042
	6	0.049	0.049	0.044	0.042	0.047	0.043	0.055	0.048	0.046	0.051	0.051
本底值 (μg/L)		ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
平均值 $\bar{x}_i$ (μg/L)		0.040	0.045	0.042	0.044	0.045	0.044	0.046	0.045	0.043	0.045	0.045
标准偏差 S_i (μg/L)		0.005	0.003	0.002	0.003	0.004	0.001	0.005	0.004	0.002	0.003	0.004
相对标准偏差 RSD_i (%)		12.3	5.9	4.8	5.7	8.2	3.1	10.0	8.0	4.9	7.2	9.1
加标量 μ (μg/L)		0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
加标回收率 P_i (%)		80.7	89.7	84.3	88.0	89.3	87.3	92.7	90.0	85.0	90.3	90.0

表 1-87 地表水加标 0.05 μg/L 精密度和正确度测定结果（固相萃取法）

验证单位：大连至臻检测技术有限公司

测试日期：2024.12.05

平行样编号		涕灭威亚砷	涕灭威砷	灭多威	3-羟基克百威	涕灭威	残杀威	克百威	甲萘威	异丙威	仲丁威	灭虫威
测定结果 (μg/L)	1	0.063	0.059	0.057	0.057	0.05	0.064	0.062	0.041	0.058	0.056	0.060
	2	0.061	0.058	0.060	0.061	0.051	0.063	0.058	0.04	0.05	0.058	0.062
	3	0.072	0.063	0.052	0.055	0.045	0.054	0.054	0.035	0.06	0.053	0.065
	4	0.063	0.053	0.053	0.052	0.048	0.053	0.058	0.038	0.049	0.052	0.064
	5	0.057	0.067	0.055	0.057	0.049	0.055	0.056	0.039	0.049	0.049	0.059
	6	0.057	0.060	0.054	0.057	0.049	0.054	0.062	0.038	0.056	0.054	0.066
本底值 (μg/L)		ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
平均值 $\bar{x}_i$ (μg/L)		0.062	0.060	0.055	0.057	0.049	0.057	0.058	0.039	0.054	0.054	0.063
标准偏差 S_i (μg/L)		0.006	0.005	0.003	0.003	0.002	0.005	0.003	0.002	0.005	0.003	0.003
相对标准偏差 RSD_i (%)		8.9	7.9	5.3	5.2	4.2	8.7	5.5	5.4	9.2	5.9	4.5
加标量 μ (μg/L)		0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
加标回收率 P_i (%)		124	120	110	113	97	114	117	77.0	107	107	125

表 1-88 地下水加标 0.05 μg/L 精密度和正确度测定结果（固相萃取法）

验证单位：山东省生态环境监测中心

测试日期：2024. 12

平行样编号		涕灭威亚砷	涕灭威砷	灭多威	3-羟基克百威	涕灭威	残杀威	克百威	甲萘威	异丙威	仲丁威	灭虫威
测定结果 (μg/L)	1	0.042	0.041	0.037	0.037	0.044	0.037	0.035	0.041	0.036	0.044	0.034
	2	0.039	0.041	0.034	0.041	0.040	0.036	0.038	0.035	0.035	0.045	0.035
	3	0.044	0.045	0.039	0.039	0.042	0.039	0.038	0.039	0.044	0.058	0.035
	4	0.044	0.049	0.037	0.039	0.045	0.037	0.036	0.038	0.036	0.039	0.035
	5	0.042	0.046	0.036	0.041	0.042	0.038	0.035	0.037	0.037	0.059	0.036
	6	0.041	0.045	0.037	0.038	0.042	0.039	0.036	0.041	0.034	0.043	0.037
本底值 (μg/L)		ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
平均值 $\bar{x}_i$ (μg/L)		0.042	0.044	0.037	0.039	0.043	0.038	0.036	0.039	0.037	0.048	0.035
标准偏差 S_i (μg/L)		0.002	0.003	0.001	0.002	0.002	0.001	0.001	0.002	0.004	0.009	0.001
相对标准偏差 RSD_i (%)		4.9	6.8	3.8	4.5	4.7	3.5	4.0	6.1	9.8	18.2	3.3
加标量 μ (μg/L)		0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
加标回收率 P_i (%)		83.9	88.9	73.6	78.0	85.1	75.5	72.4	77.1	74.0	95.7	70.5

表 1-89 地下水加标 0.05 μg/L 精密度和正确度测定结果（固相萃取法）

验证单位：天津市生态环境监测中心

测试日期：2024.12

平行样编号		涕灭威亚砷	涕灭威砷	灭多威	3-羟基克百威	涕灭威	残杀威	克百威	甲萘威	异丙威	仲丁威	灭虫威
测定结果 (μg/L)	1	0.034	0.043	0.037	0.03	0.032	0.038	0.039	0.033	0.036	0.042	0.045
	2	0.054	0.051	0.045	0.033	0.038	0.047	0.05	0.033	0.043	0.033	0.045
	3	0.039	0.058	0.046	0.043	0.04	0.048	0.05	0.045	0.044	0.045	0.043
	4	0.040	0.047	0.046	0.032	0.034	0.043	0.045	0.033	0.042	0.032	0.042
	5	0.060	0.043	0.051	0.035	0.046	0.05	0.053	0.037	0.046	0.042	0.056
	6	0.050	0.062	0.065	0.035	0.035	0.041	0.041	0.035	0.044	0.035	0.05
本底值 (μg/L)		ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
平均值 $\bar{x}_i$ (μg/L)		0.046	0.051	0.048	0.035	0.038	0.045	0.046	0.036	0.043	0.038	0.047
标准偏差 S_i (μg/L)		0.010	0.008	0.009	0.005	0.005	0.005	0.006	0.005	0.003	0.005	0.005
相对标准偏差 RSD_i (%)		21.8	15.6	19.3	13.0	13.5	10.3	12.0	13.0	8.1	14.4	11.3
加标量 μ (μg/L)		0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
加标回收率 P_i (%)		92.3	101	96.7	69.3	75.0	89.0	92.7	72.0	85.0	76.3	93.7

表 1-90 地下水加标 0.05 μg/L 精密度和正确度测定结果（固相萃取法）

验证单位： 云南省产品质量监督检验研究院

测试日期： 2025.01

平行样编号		涕灭威亚砷	涕灭威砷	灭多威	3-羟基克百威	涕灭威	残杀威	克百威	甲萘威	异丙威	仲丁威	灭虫威
测定结果 (μg/L)	1	0.042	0.043	0.051	0.035	0.041	0.043	0.048	0.039	0.041	0.039	0.037
	2	0.051	0.053	0.050	0.039	0.043	0.036	0.043	0.036	0.038	0.042	0.039
	3	0.043	0.041	0.052	0.037	0.038	0.042	0.046	0.034	0.037	0.037	0.042
	4	0.043	0.043	0.054	0.035	0.039	0.035	0.043	0.037	0.031	0.036	0.037
	5	0.042	0.044	0.053	0.036	0.035	0.037	0.051	0.042	0.035	0.038	0.034
	6	0.041	0.042	0.052	0.039	0.036	0.039	0.049	0.038	0.036	0.032	0.036
本底值 (μg/L)		ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
平均值 $\bar{x}_i$ (μg/L)		0.044	0.038	0.045	0.032	0.039	0.033	0.040	0.032	0.036	0.032	0.032
标准偏差 S_i (μg/L)		0.0037	0.0044	0.0014	0.0018	0.0030	0.0033	0.0033	0.0027	0.0033	0.0033	0.0027
相对标准偏差 RSD_i (%)		8.4	11.5	3.2	5.8	7.8	9.9	8.2	8.5	9.2	10.4	8.5
加标量 μ (μg/L)		0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
加标回收率 P_i (%)		87.3	76.0	89.1	63.1	77.3	66.3	80.0	64.6	72.7	64.0	64.3

表 1-91 地下水加标 0.05 μg/L 精密度和正确度测定结果（固相萃取法）

验证单位：浙江省宁波市生态环境监测中心

测试日期：2024. 12

平行样编号		涕灭威亚砷	涕灭威砷	灭多威	3-羟基克百威	涕灭威	残杀威	克百威	甲萘威	异丙威	仲丁威	灭虫威
测定结果 (μg/L)	1	0.054	0.058	0.042	0.051	0.040	0.054	0.045	0.043	0.044	0.042	0.045
	2	0.060	0.064	0.047	0.053	0.043	0.059	0.049	0.046	0.046	0.043	0.050
	3	0.061	0.066	0.054	0.082	0.056	0.066	0.064	0.060	0.063	0.066	0.057
	4	0.054	0.058	0.045	0.053	0.043	0.054	0.048	0.045	0.044	0.044	0.047
	5	0.052	0.055	0.043	0.049	0.040	0.054	0.045	0.042	0.043	0.041	0.045
	6	0.066	0.071	0.051	0.053	0.046	0.063	0.051	0.048	0.047	0.044	0.054
本底值 (μg/L)		ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
平均值 $\bar{x}_i$ (μg/L)		0.058	0.062	0.047	0.057	0.045	0.058	0.050	0.047	0.048	0.047	0.050
标准偏差 S_i (μg/L)		0.005	0.006	0.005	0.012	0.006	0.005	0.007	0.007	0.008	0.010	0.005
相对标准偏差 RSD_i (%)		9.3	9.7	10.0	21.9	13.4	9.0	14.1	13.9	15.8	20.4	10.0
加标量 μ (μg/L)		0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
加标回收率 P_i (%)		116	124	94.0	114	89.3	117	101	94.7	95.7	93.3	99.3

表 1-92 地下水加标 0.05 μg/L 精密度和正确度测定结果（固相萃取法）

验证单位：江苏康达检测技术股份有限公司

测试日期：2024.10.18-2024.12.05

平行样编号		涕灭威亚砷	涕灭威砷	灭多威	3-羟基克百威	涕灭威	残杀威	克百威	甲萘威	异丙威	仲丁威	灭虫威
测定结果 (μg/L)	1	0.036	0.041	0.041	0.041	0.040	0.045	0.043	0.041	0.045	0.045	0.046
	2	0.041	0.047	0.046	0.048	0.046	0.047	0.048	0.047	0.042	0.042	0.042
	3	0.042	0.046	0.044	0.048	0.045	0.044	0.047	0.046	0.040	0.049	0.047
	4	0.041	0.048	0.044	0.045	0.047	0.044	0.049	0.046	0.041	0.049	0.050
	5	0.041	0.044	0.040	0.041	0.042	0.049	0.049	0.041	0.041	0.054	0.039
	6	0.039	0.042	0.046	0.047	0.042	0.044	0.041	0.044	0.039	0.041	0.045
本底值 (μg/L)		ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
平均值 $\bar{x}_i$ (μg/L)		0.040	0.045	0.044	0.045	0.044	0.045	0.046	0.044	0.041	0.047	0.045
标准偏差 S_i (μg/L)		0.002	0.003	0.002	0.003	0.003	0.002	0.003	0.003	0.002	0.005	0.004
相对标准偏差 RSD_i (%)		5.3	6.0	5.7	7.3	6.3	4.9	7.6	6.1	5.2	10	8.2
加标量 μ (μg/L)		0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
加标回收率 P_i (%)		80.1	89.3	87.5	90.1	87.1	90.7	92.1	88.4	82.7	93.1	89.6

表 1-93 生活污水加标 0.20 μg/L 精密度和正确度测定结果（固相萃取法）

验证单位：山东省生态环境监测中心

测试日期：2025.01

平行样编号		涕灭威亚砷 (本底值)	涕灭威亚砷 (加标)	涕灭威砷(本 底值)	涕灭威砷 (加标)	灭多 威	3-羟基 克百威	涕灭威	残杀威	克百威	甲萘威	异丙威	仲丁威	灭虫威
测定结果 (μg/L)	1	0.076	0.263	0.234	0.354	0.159	0.147	0.159	0.157	0.157	0.147	0.152	0.173	0.148
	2	0.085	0.263	0.196	0.350	0.157	0.143	0.155	0.156	0.152	0.141	0.152	0.165	0.143
	3	0.067	0.279	0.185	0.364	0.164	0.148	0.158	0.160	0.158	0.152	0.152	0.173	0.155
	4	0.066	0.246	0.211	0.356	0.155	0.144	0.154	0.154	0.148	0.154	0.150	0.172	0.148
	5	0.071	0.252	0.177	0.344	0.150	0.135	0.153	0.154	0.148	0.140	0.151	0.169	0.141
	6	0.086	0.254	0.204	0.385	0.159	0.146	0.158	0.162	0.158	0.150	0.152	0.171	0.147
本底值 (μg/L)		/	0.074	/	0.207	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.019	ND
平均值 $\bar{x}_i$ (μg/L)		0.074	0.260	0.207	0.359	0.157	0.144	0.156	0.157	0.153	0.147	0.151	0.171	0.147
标准偏差 S_i (μg/L)		0.01	0.012	0.02	0.015	0.004	0.005	0.003	0.003	0.005	0.006	0.001	0.003	0.005
相对标准偏差 RSD_i (%)		12.1	4.5	10.3	4.1	2.8	3.3	1.6	2.1	3.0	4.0	0.6	1.7	3.2
加标量 μ (μg/L)		/	0.20	/	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20
加标回收率 P_i (%)		/	92.6	/	75.8	78.7	72.0	78.0	78.5	76.7	73.5	75.5	75.9	73.5

表 1-94 生活污水加标 0.20 μg/L 精密度和正确度测定结果（固相萃取法）

验证单位：天津市生态环境监测中心

测试日期：2024.12

平行样编号		涕灭威亚砷 (本底值)	涕灭威亚砷 (加标)	涕灭威砷 (本底值)	涕灭威砷 (加标)	灭多威	3-羟基 克百威	涕灭威	残杀威	克百威	甲萘威	异丙威	仲丁威	灭虫威
测定结果 (μg/L)	1	0.061	0.291	0.253	0.427	0.189	0.183	0.170	0.188	0.223	0.223	0.179	0.145	0.162
	2	0.058	0.261	0.268	0.477	0.183	0.182	0.158	0.172	0.200	0.189	0.164	0.181	0.168
	3	0.067	0.386	0.244	0.492	0.184	0.201	0.175	0.197	0.220	0.198	0.196	0.203	0.196
	4	0.055	0.328	0.255	0.482	0.168	0.229	0.170	0.193	0.222	0.206	0.175	0.208	0.192
	5	0.073	0.302	0.301	0.514	0.168	0.211	0.166	0.182	0.212	0.197	0.178	0.200	0.187
	6	0.066	0.241	0.217	0.502	0.181	0.250	0.178	0.195	0.219	0.217	0.192	0.197	0.199
本底值 (μg/L)		/	0.060	/	0.250	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
平均值 $\bar{x}_i$ (μg/L)		0.063	0.302	0.256	0.482	0.179	0.209	0.169	0.188	0.216	0.205	0.181	0.189	0.184
标准偏差 S_i (μg/L)		0.01	0.051	0.03	0.030	0.009	0.027	0.007	0.009	0.009	0.013	0.012	0.023	0.015
相对标准偏差 RSD_i (%)		10.4	17.1	10.8	6.3	4.9	12.7	4.2	5.0	4.0	6.4	6.7	12.3	8.2
加标量 μ (μg/L)		/	0.20	/	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20
加标回收率 P_i (%)		/	121	/	116	89.4	105	84.7	93.9	108	103	90.3	94.5	92.1

表 1-95 生活污水加标 0.20 μg/L 精密度和正确度测定结果（固相萃取法）

验证单位： 云南省产品质量监督检验研究院

测试日期： 2025. 01

平行样编号		涕灭威亚砷	涕灭威砷	灭多威	3-羟基克百威	涕灭威	残杀威	克百威	甲萘威	异丙威	仲丁威	灭虫威
测定结果 (μg/L)	1	0.213	0.180	0.205	0.176	0.221	0.162	0.171	0.182	0.174	0.172	0.171
	2	0.184	0.176	0.192	0.188	0.218	0.153	0.168	0.181	0.182	0.166	0.169
	3	0.192	0.192	0.191	0.162	0.227	0.147	0.154	0.167	0.178	0.159	0.163
	4	0.201	0.191	0.184	0.183	0.219	0.162	0.162	0.162	0.176	0.153	0.145
	5	0.169	0.183	0.189	0.199	0.227	0.173	0.154	0.164	0.181	0.164	0.144
	6	0.161	0.187	0.176	0.160	0.226	0.174	0.149	0.163	0.179	0.158	0.148
本底值 (μg/L)		ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
平均值 $\bar{x}_i$ (μg/L)		0.187	0.185	0.190	0.178	0.223	0.162	0.160	0.170	0.178	0.162	0.157
标准偏差 S_i (μg/L)		0.020	0.006	0.010	0.015	0.004	0.011	0.009	0.009	0.003	0.007	0.012
相对标准偏差 RSD_i (%)		10	3.4	5.1	8.5	1.9	6.6	5.5	5.4	1.7	4.2	7.9
加标量 μ (μg/L)		0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20
加标回收率 P_i (%)		93.3	92.4	94.8	89.0	112	80.9	79.8	84.9	89.2	81.0	78.3

表 1-96 生活污水加标 0.20 μg/L 精密度和正确度测定结果（固相萃取法）

验证单位：浙江省宁波市生态环境监测中心

测试日期：2024. 12

平行样编号		涕灭威亚砷	涕灭威砷	灭多威	3-羟基克百威	涕灭威	残杀威	克百威	甲萘威	异丙威	仲丁威	灭虫威
测定结果 (μg/L)	1	0.157	0.188	0.191	0.245	0.180	0.168	0.179	0.186	0.180	0.168	0.144
	2	0.163	0.198	0.206	0.274	0.199	0.190	0.207	0.214	0.204	0.188	0.153
	3	0.240	0.288	0.179	0.304	0.256	0.228	0.238	0.245	0.237	0.224	0.232
	4	0.163	0.198	0.163	0.246	0.196	0.180	0.193	0.200	0.190	0.174	0.159
	5	0.154	0.183	0.149	0.234	0.181	0.170	0.182	0.190	0.180	0.169	0.137
	6	0.166	0.202	0.167	0.292	0.206	0.199	0.219	0.227	0.216	0.195	0.157
本底值 (μg/L)		ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
平均值 $\bar{x}_i$ (μg/L)		0.174	0.209	0.176	0.266	0.203	0.189	0.203	0.210	0.201	0.186	0.164
标准偏差 S_i (μg/L)		0.033	0.039	0.020	0.028	0.028	0.022	0.023	0.023	0.022	0.021	0.035
相对标准偏差 RSD_i (%)		18.8	18.6	11.6	10.7	13.8	11.9	11.2	10.8	11.1	11.4	21.1
加标量 μ (μg/L)		0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20
加标回收率 P_i (%)		87.0	105	87.8	133	101	94.5	101	105	100	93.1	81.8

表 1-97 生活污水加标 0.20 μg/L 精密度和正确度测定结果（固相萃取法）

验证单位：江苏康达检测技术股份有限公司

测试日期：2024.10.18-2024.12.05

平行样编号		涕灭威亚砷	涕灭威砷	灭多威	3-羟基克百威	涕灭威	残杀威	克百威	甲萘威	异丙威	仲丁威	灭虫威
测定结果 (μg/L)	1	0.156	0.160	0.174	0.161	0.175	0.176	0.178	0.179	0.164	0.177	0.147
	2	0.167	0.172	0.188	0.176	0.188	0.196	0.161	0.178	0.179	0.181	0.179
	3	0.153	0.158	0.172	0.180	0.173	0.148	0.170	0.171	0.169	0.177	0.183
	4	0.151	0.174	0.186	0.173	0.166	0.177	0.168	0.192	0.177	0.185	0.177
	5	0.182	0.169	0.181	0.190	0.183	0.177	0.179	0.181	0.181	0.180	0.163
	6	0.156	0.168	0.203	0.198	0.182	0.188	0.193	0.201	0.177	0.200	0.184
本底值 (μg/L)		ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
平均值 $\bar{x}_i$ (μg/L)		0.161	0.167	0.184	0.180	0.178	0.177	0.175	0.184	0.174	0.184	0.172
标准偏差 S_i (μg/L)		0.012	0.007	0.011	0.013	0.008	0.016	0.011	0.011	0.006	0.009	0.014
相对标准偏差 RSD_i (%)		7.4	3.9	6.1	7.2	4.5	9.3	6.3	6.0	3.7	4.8	8.3
加标量 μ (μg/L)		0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20
加标回收率 P_i (%)		80.4	83.5	91.9	90.0	88.9	88.5	87.4	91.9	87.2	91.8	86.1

表 1-98 生活污水加标 0.20 μg/L 精密度和正确度测定结果（固相萃取法）

验证单位：大连至臻检测技术有限公司

测试日期：2024.12.03

平行样编号		涕灭威亚砷	涕灭威砷	灭多威	3-羟基克百威	涕灭威	残杀威	克百威	甲萘威	异丙威	仲丁威	灭虫威
测定结果 (μg/L)	1	0.26	0.29	0.23	0.31	0.23	0.22	0.24	0.20	0.18	0.16	0.20
	2	0.26	0.29	0.23	0.31	0.23	0.22	0.23	0.20	0.18	0.16	0.19
	3	0.27	0.29	0.24	0.32	0.25	0.23	0.25	0.22	0.22	0.19	0.21
	4	0.27	0.29	0.24	0.33	0.25	0.23	0.25	0.22	0.25	0.19	0.21
	5	0.28	0.28	0.24	0.32	0.25	0.24	0.26	0.22	0.23	0.21	0.23
	6	0.29	0.28	0.25	0.33	0.25	0.24	0.26	0.22	0.24	0.21	0.23
本底值 (μg/L)		0.029	0.036	0.067	0.062	0.035	ND	ND	ND	0.016	ND	ND
平均值 $\bar{x}_i$ (μg/L)		0.27	0.28	0.24	0.32	0.24	0.23	0.25	0.21	0.22	0.18	0.21
标准偏差 S_i (μg/L)		0.010	0.006	0.009	0.008	0.009	0.010	0.011	0.009	0.030	0.024	0.014
相对标准偏差 RSD_i (%)		3.7	2.2	3.7	2.5	3.5	4.2	4.4	4.2	13.9	13.3	6.5
加标量 μ (μg/L)		0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20
加标回收率 P_i (%)		121	125	85.7	129	104	115	124	107	100	93.3	106

表 1-99 海水加标 0.20 μ g/L 精密度和正确度测定结果（固相萃取法）

验证单位：山东省生态环境监测中心

测试日期：2025.01

平行样编号		涕灭威亚砷	涕灭威砷	灭多威	3-羟基克百威	涕灭威	残杀威	克百威	甲萘威	异丙威	仲丁威	灭虫威
测定结果 (μg/L)	1	0.160	0.150	0.160	0.146	0.144	0.155	0.156	0.147	0.154	0.150	0.139
	2	0.165	0.159	0.167	0.161	0.157	0.165	0.167	0.156	0.167	0.161	0.142
	3	0.161	0.152	0.160	0.151	0.149	0.157	0.156	0.147	0.161	0.154	0.139
	4	0.158	0.150	0.160	0.152	0.146	0.157	0.158	0.146	0.157	0.153	0.136
	5	0.166	0.159	0.168	0.160	0.154	0.164	0.164	0.156	0.162	0.162	0.147
	6	0.167	0.158	0.167	0.159	0.153	0.163	0.168	0.160	0.166	0.159	0.144
本底值 (μg/L)		ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
平均值 $\bar{x}_i$ (μg/L)		0.163	0.155	0.164	0.155	0.150	0.160	0.162	0.152	0.161	0.156	0.141
标准偏差 S_i (μg/L)		0.004	0.004	0.004	0.006	0.005	0.004	0.006	0.006	0.005	0.005	0.004
相对标准偏差 RSD_i (%)		2.3	2.8	2.5	4.0	3.2	2.6	3.4	3.9	3.1	3.0	2.7
加标量 μ (μg/L)		0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20
加标回收率 P_i (%)		81.5	77.3	81.9	77.6	75.2	80.2	80.8	76.0	80.6	78.2	70.6

表 1-100 海水加标 0.20 μg/L 精密度和正确度测定结果（固相萃取法）

验证单位：天津市生态环境监测中心

测试日期：2024.12

平行样编号		涕灭威亚砷	涕灭威砷	灭多威	3-羟基克百威	涕灭威	残杀威	克百威	甲萘威	异丙威	仲丁威	灭虫威
测定结果 (μg/L)	1	0.141	0.214	0.192	0.185	0.142	0.152	0.185	0.192	0.122	0.185	0.135
	2	0.182	0.262	0.191	0.185	0.145	0.154	0.181	0.191	0.132	0.173	0.132
	3	0.140	0.241	0.230	0.161	0.164	0.173	0.184	0.165	0.173	0.153	0.173
	4	0.107	0.207	0.164	0.151	0.121	0.135	0.151	0.153	0.141	0.143	0.112
	5	0.092	0.232	0.194	0.175	0.152	0.163	0.181	0.175	0.145	0.153	0.151
	6	0.187	0.213	0.165	0.152	0.123	0.132	0.151	0.153	0.153	0.142	0.115
本底值 (μg/L)		ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
平均值 $\bar{x}_i$ (μg/L)		0.142	0.228	0.189	0.168	0.141	0.152	0.172	0.172	0.144	0.158	0.136
标准偏差 S_i (μg/L)		0.038	0.021	0.024	0.016	0.017	0.016	0.016	0.018	0.018	0.017	0.023
相对标准偏差 RSD_i (%)		27.1	9.2	12.8	9.3	11.8	10.5	9.6	10.2	12.2	10.9	16.8
加标量 μ (μg/L)		0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20
加标回收率 P_i (%)		70.8	114	94.7	84.1	70.6	75.8	86.1	85.8	72.2	79.1	68.2

表 1-101 海水加标 0.20 μg/L 精密度和正确度测定结果（固相萃取法）

验证单位： 云南省产品质量监督检验研究院

测试日期： 2025. 01

平行样编号		涕灭威亚砷	涕灭威砷	灭多威	3-羟基克百威	涕灭威	残杀威	克百威	甲萘威	异丙威	仲丁威	灭虫威
测定结果 (μg/L)	1	0.17	0.16	0.19	0.17	0.15	0.14	0.14	0.14	0.16	0.15	0.13
	2	0.19	0.16	0.19	0.15	0.18	0.19	0.20	0.19	0.20	0.17	0.17
	3	0.17	0.17	0.19	0.16	0.16	0.14	0.15	0.13	0.14	0.13	0.15
	4	0.16	0.15	0.20	0.19	0.17	0.15	0.16	0.16	0.17	0.15	0.18
	5	0.16	0.15	0.19	0.15	0.16	0.16	0.16	0.15	0.18	0.16	0.16
	6	0.17	0.16	0.18	0.16	0.15	0.14	0.16	0.13	0.15	0.14	0.13
本底值 (μg/L)		ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
平均值 $\bar{x}_i$ (μg/L)		0.17	0.14	0.16	0.14	0.16	0.13	0.14	0.13	0.17	0.13	0.13
标准偏差 S_i (μg/L)		0.011	0.008	0.006	0.015	0.012	0.020	0.020	0.023	0.02	0.014	0.021
相对标准偏差 RSD_i (%)		6.4	5.5	3.9	10.8	7.2	15.0	14.7	17.7	13.0	11.0	15.7
加标量 μ (μg/L)		0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20
加标回收率 P_i (%)		85.0	67.9	81.4	70.0	80.8	65.7	69.3	64.3	83.3	64.3	65.7

表 1-102 海水加标 0.20 μg/L 精密度和正确度测定结果（固相萃取法）

验证单位：浙江省宁波市生态环境监测中心

测试日期：2024. 12

平行样编号		涕灭威亚砷	涕灭威砷	灭多威	3-羟基克百威	涕灭威	残杀威	克百威	甲萘威	异丙威	仲丁威	灭虫威
测定结果 (μg/L)	1	0.170	0.141	0.202	0.176	0.186	0.186	0.167	0.195	0.208	0.177	0.172
	2	0.192	0.139	0.227	0.173	0.210	0.210	0.191	0.188	0.234	0.202	0.198
	3	0.229	0.223	0.271	0.216	0.252	0.252	0.226	0.223	0.240	0.247	0.242
	4	0.182	0.140	0.208	0.163	0.191	0.191	0.174	0.171	0.213	0.185	0.177
	5	0.171	0.133	0.197	0.158	0.183	0.183	0.168	0.166	0.201	0.177	0.173
	6	0.201	0.137	0.240	0.179	0.221	0.221	0.199	0.196	0.245	0.209	0.202
本底值 (μg/L)		ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
平均值 $\bar{x}_i$ (μg/L)		0.191	0.152	0.224	0.177	0.207	0.207	0.187	0.190	0.223	0.199	0.194
标准偏差 S_i (μg/L)		0.022	0.035	0.028	0.020	0.027	0.027	0.023	0.020	0.018	0.027	0.027
相对标准偏差 RSD_i (%)		11.6	22.7	12.5	11.5	12.8	12.9	12.1	10.7	8.2	13.4	13.8
加标量 μ (μg/L)		0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20
加标回收率 P_i (%)		95.5	76.1	112	88.7	104	104	93.7	94.9	112	99.7	97.0

表 1-103 海水加标 0.20 μg/L 精密度和正确度测定结果（固相萃取法）

验证单位：江苏康达检测技术股份有限公司

测试日期：2024.10.18-2024.12.05

平行样编号		涕灭威亚砷	涕灭威砷	灭多威	3-羟基克百威	涕灭威	残杀威	克百威	甲萘威	异丙威	仲丁威	灭虫威
测定结果 (μg/L)	1	0.157	0.155	0.170	0.165	0.172	0.180	0.186	0.168	0.170	0.165	0.156
	2	0.147	0.156	0.188	0.189	0.188	0.193	0.191	0.182	0.194	0.178	0.176
	3	0.157	0.175	0.184	0.162	0.174	0.166	0.170	0.166	0.172	0.168	0.169
	4	0.141	0.161	0.172	0.154	0.169	0.184	0.196	0.165	0.175	0.176	0.165
	5	0.154	0.165	0.181	0.160	0.175	0.167	0.175	0.171	0.183	0.180	0.152
	6	0.157	0.176	0.186	0.193	0.180	0.181	0.184	0.170	0.192	0.183	0.165
本底值 (μg/L)		ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
平均值 $\bar{x}_i$ (μg/L)		0.152	0.165	0.180	0.170	0.176	0.179	0.184	0.170	0.181	0.175	0.164
标准偏差 S_i (μg/L)		0.007	0.009	0.008	0.016	0.007	0.011	0.010	0.006	0.010	0.007	0.009
相对标准偏差 RSD_i (%)		4.4	5.5	4.2	9.5	3.8	6.0	5.3	3.6	5.7	4.1	5.2
加标量 μ (μg/L)		0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20
加标回收率 P_i (%)		76.1	82.4	90.1	85.2	88.1	89.3	91.8	85.2	90.5	87.5	82.0

表 1-104 海水加标 0.20 μg/L 精密度和正确度测定结果（固相萃取法）

验证单位：大连至臻检测技术有限公司

测试日期：2024.12.05

平行样编号		涕灭威亚砷	涕灭威砷	灭多威	3-羟基克百威	涕灭威	残杀威	克百威	甲萘威	异丙威	仲丁威	灭虫威
测定结果 (μg/L)	1	0.19	0.19	0.19	0.19	0.18	0.18	0.2	0.16	0.17	0.15	0.17
	2	0.19	0.19	0.19	0.18	0.17	0.18	0.19	0.16	0.17	0.15	0.17
	3	0.19	0.19	0.19	0.18	0.18	0.18	0.19	0.17	0.18	0.17	0.18
	4	0.20	0.19	0.19	0.18	0.18	0.19	0.2	0.17	0.18	0.17	0.18
	5	0.19	0.18	0.18	0.18	0.18	0.18	0.18	0.15	0.18	0.16	0.17
	6	0.19	0.18	0.18	0.18	0.18	0.18	0.18	0.15	0.17	0.16	0.17
本底值 (μg/L)		ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
平均值 $\bar{x}_i$ (μg/L)		0.192	0.187	0.187	0.182	0.178	0.182	0.190	0.160	0.175	0.160	0.173
标准偏差 S_i (μg/L)		0.004	0.005	0.005	0.004	0.004	0.004	0.009	0.009	0.005	0.009	0.005
相对标准偏差 RSD_i (%)		2.1	2.8	2.8	2.2	2.3	2.2	4.7	5.6	3.1	5.6	3.0
加标量 μ (μg/L)		0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20
加标回收率 P_i (%)		95.8	93.3	93.3	90.8	89.2	90.8	95.0	80.0	87.5	80.0	86.7

表 1-105 工业废水加标 0.20 μ g/L 精密度和正确度测定结果（固相萃取法）

验证单位：山东省生态环境监测中心

测试日期：2025. 01

平行样编号		涕灭威亚砷	涕灭威砷	灭多威	3-羟基克百威	涕灭威	残杀威	克百威	甲萘威	异丙威	仲丁威	灭虫威
测定结果 (μg/L)	1	0.24	0.24	0.23	0.24	0.22	0.25	0.24	0.22	0.25	1.07	0.23
	2	0.23	0.23	0.23	0.23	0.22	0.25	0.23	0.22	0.22	1.05	0.22
	3	0.21	0.21	0.22	0.22	0.20	0.23	0.23	0.21	0.22	1.03	0.21
	4	0.22	0.21	0.22	0.22	0.20	0.23	0.24	0.21	0.23	1.04	0.22
	5	0.23	0.23	0.23	0.23	0.21	0.24	0.25	0.22	0.23	1.01	0.22
	6	0.23	0.23	0.23	0.24	0.22	0.24	0.26	0.21	0.23	1.05	0.23
本底值 (μg/L)		ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	ND
本底未检出组分加标 0.10 μg/L 实测值 (μg/L)		0.070	0.066	0.072	0.069	0.074	0.084	0.085	0.068	0.076	本底检出 未加标	0.073
平均值 $\bar{x}_i$ (μg/L)		0.227	0.225	0.227	0.230	0.212	0.240	0.242	0.215	0.230	1.04	0.222
标准偏差 S_i (μg/L)		0.010	0.012	0.005	0.009	0.010	0.009	0.012	0.005	0.011	0.020	0.008
相对标准偏差 RSD_i (%)		4.6	5.4	2.3	3.9	4.6	3.7	4.8	2.5	4.8	2.0	3.4
加标量 μ (μg/L)		0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	/	0.20
加标回收率 P_i (%)		78.3	79.5	77.3	80.5	68.8	78.0	78.3	73.5	77.0	/	74.3

表 1-106 工业废水加标 0.20 μ g/L 精密度和正确度测定结果（固相萃取法）

验证单位：天津市生态环境监测中心

测试日期：2024.12

平行样编号		涕灭威亚砷	涕灭威砷	灭多威	3-羟基克百威	涕灭威	残杀威	克百威	甲萘威	异丙威	仲丁威	灭虫威
测定结果 (μg/L)	1	0.335	0.353	0.331	0.193	0.243	0.252	0.183	0.294	0.264	0.264	0.271
	2	0.234	0.212	0.261	0.33	0.235	0.183	0.214	0.314	0.252	0.321	0.273
	3	0.23	0.244	0.232	0.194	0.215	0.192	0.255	0.194	0.174	0.330	0.225
	4	0.261	0.332	0.311	0.282	0.235	0.31	0.25	0.255	0.253	0.252	0.274
	5	0.281	0.331	0.252	0.262	0.163	0.264	0.181	0.184	0.221	0.213	0.242
	6	0.34	0.245	0.215	0.24	0.154	0.231	0.213	0.184	0.264	0.361	0.253
本底值 (μg/L)		ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	ND
本底未检出组分加标 0.10 μg/L 实测值 (μg/L)		0.11	0.11	0.10	0.09	0.08	0.08	0.08	0.08	0.09	本底检出 未加标	0.08
平均值 $\bar{x}_i$ (μg/L)		0.280	0.286	0.267	0.250	0.208	0.239	0.216	0.238	0.238	0.290	0.256
标准偏差 S_i (μg/L)		0.048	0.059	0.045	0.053	0.039	0.047	0.032	0.058	0.035	0.020	0.020
相对标准偏差 RSD_i (%)		17.2	20.7	16.9	21.2	18.9	19.9	14.6	24.5	14.7	6.9	7.8
加标量 μ (μg/L)		0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	/	0.20
加标回收率 P_i (%)		85.1	88.1	83.5	80.1	63.8	79.3	68.0	78.8	74.0	/	88.2

表 1-107 工业废水加标 0.20 μg/L 精密度和正确度测定结果（固相萃取法）

验证单位： 云南省产品质量监督检验研究院

测试日期： 2025. 1

平行样编号		涕灭威亚砷	涕灭威砷	灭多威	3-羟基克百威	涕灭威	残杀威	克百威	甲萘威	异丙威	仲丁威	灭虫威
测定结果 (μg/L)	1	0.41	0.26	0.30	0.24	0.28	0.29	0.29	0.31	0.32	0.30	0.30
	2	0.42	0.28	0.30	0.26	0.26	0.29	0.28	0.28	0.31	0.34	0.28
	3	0.38	0.31	0.33	0.29	0.23	0.29	0.32	0.31	0.32	0.24	0.30
	4	0.36	0.40	0.35	0.34	0.27	0.32	0.30	0.33	0.34	0.32	0.31
	5	0.43	0.33	0.38	0.33	0.25	0.34	0.30	0.32	0.32	0.30	0.32
	6	0.37	0.32	0.30	0.30	0.24	0.38	0.31	0.32	0.36	0.38	0.32
本底值 (μg/L)		ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	ND
本底未检出组分加标 0.10 μg/L 实测值 (μg/L)		0.15	0.14	0.18	0.08	0.10	0.15	0.15	0.13	0.13	本底检出 未加标	0.15
平均值 $\bar{x}_i$ (μg/L)		0.395	0.317	0.327	0.293	0.255	0.318	0.300	0.312	0.328	0.310	0.305
标准偏差 S_i (μg/L)		0.029	0.048	0.033	0.039	0.019	0.037	0.014	0.017	0.018	0.046	0.015
相对标准偏差 RSD_i (%)		7.3	15.3	10.2	13.2	7.3	11.5	4.7	5.5	5.6	14.7	5.0
加标量 μ (μg/L)		0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	/	0.20
加标回收率 P_i (%)		123	88.3	73.3	107	77.5	84.2	75.0	90.8	99.2	/	77.5

表 1-108 工业废水加标 0.20 μg/L 精密度和正确度测定结果（固相萃取法）

验证单位：浙江省宁波市生态环境监测中心

测试日期：2024. 12

平行样编号		涕灭威亚砷	涕灭威砷	灭多威	3-羟基克百威	涕灭威	残杀威	克百威	甲萘威	异丙威	仲丁威	灭虫威
测定结果 (μg/L)	1	0.247	0.329	0.252	0.308	0.294	0.292	0.339	0.262	0.262	0.268	0.358
	2	0.239	0.319	0.255	0.305	0.3	0.294	0.317	0.296	0.271	0.282	0.344
	3	0.245	0.327	0.264	0.318	0.302	0.285	0.356	0.362	0.274	0.278	0.349
	4	0.234	0.312	0.236	0.311	0.304	0.305	0.399	0.343	0.260	0.296	0.334
	5	0.226	0.302	0.254	0.306	0.305	0.3	0.368	0.343	0.255	0.296	0.326
	6	0.229	0.306	0.241	0.305	0.308	0.302	0.287	0.353	0.267	0.298	0.333
本底值 (μg/L)		ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	ND
本底未检出组分加标 0.10 μg/L 实测值 (μg/L)		0.081	0.073	0.121	0.094	0.071	0.063	0.097	0.078	0.069	本底检出 未加标	0.096
平均值 $\bar{x}_i$ (μg/L)		0.237	0.316	0.250	0.309	0.302	0.296	0.344	0.327	0.265	0.286	0.341
标准偏差 S_i (μg/L)		0.009	0.011	0.010	0.005	0.005	0.007	0.039	0.039	0.007	0.012	0.012
相对标准偏差 RSD_i (%)		3.6	3.5	4.1	1.6	1.6	2.5	11.4	11.9	2.7	4.1	3.5
加标量 μ (μg/L)		0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	/	0.20
加标回收率 P_i (%)		77.8	121	64.7	107	116	117	124	124	97.9	/	122

表 1-109 工业废水加标 0.20 μg/L 精密度和正确度测定结果（固相萃取法）

验证单位：江苏康达检测技术股份有限公司

测试日期：2024.10.18-2024.12.05

平行样编号		涕灭威亚砷	涕灭威砷	灭多威	3-羟基克百威	涕灭威	残杀威	克百威	甲萘威	异丙威	仲丁威	灭虫威
测定结果 (μg/L)	1	0.254	0.290	0.249	0.261	0.239	0.247	0.217	0.263	0.241	2.68	0.237
	2	0.210	0.280	0.255	0.298	0.254	0.278	0.279	0.313	0.255	2.71	0.243
	3	0.253	0.255	0.267	0.269	0.261	0.265	0.270	0.270	0.258	2.70	0.272
	4	0.236	0.272	0.246	0.253	0.240	0.242	0.292	0.270	0.259	2.52	0.236
	5	0.219	0.277	0.249	0.284	0.253	0.261	0.266	0.261	0.243	2.64	0.213
	6	0.258	0.267	0.270	0.290	0.279	0.272	0.274	0.276	0.273	2.69	0.236
本底值 (μg/L)		ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	ND
本底未检出组分加标 0.10 μg/L 实测值 (μg/L)		0.080	0.087	0.086	0.088	0.081	0.089	0.094	0.091	0.087	本底检出 未加标	0.087
平均值 $\bar{x}_i$ (μg/L)		0.238	0.273	0.256	0.276	0.254	0.261	0.266	0.275	0.255	2.66	0.240
标准偏差 S_i (μg/L)		0.020	0.012	0.010	0.018	0.015	0.014	0.026	0.019	0.012	0.019	0.019
相对标准偏差 RSD_i (%)		8.5	4.4	4.0	6.4	5.9	5.3	9.7	6.9	4.7	2.8	7.9
加标量 μ (μg/L)		0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	/	0.20
加标回收率 P_i (%)		79.1	93.2	85.0	94.0	86.5	85.9	86.3	92.1	84.2	/	76.4

表 1-110 工业废水加标 0.20 μg/L 精密度和正确度测定结果（固相萃取法）

验证单位：大连至臻检测技术有限公司

测试日期：2024.12.05

平行样编号		涕灭威亚砷	涕灭威砷	灭多威	3-羟基克百威	涕灭威	残杀威	克百威	甲萘威	异丙威	仲丁威	灭虫威
测定结果 (μg/L)	1	0.43	0.3	0.27	0.43	0.23	0.3	0.27	0.39	0.28	2.21	0.28
	2	0.45	0.29	0.28	0.42	0.23	0.31	0.26	0.37	0.29	2.27	0.32
	3	0.39	0.33	0.31	0.30	0.23	0.32	0.28	0.38	0.3	2.35	0.31
	4	0.4	0.35	0.31	0.32	0.28	0.36	0.32	0.44	0.34	2.73	0.29
	5	0.34	0.32	0.29	0.43	0.23	0.32	0.29	0.37	0.3	2.36	0.29
	6	0.34	0.34	0.27	0.40	0.23	0.31	0.26	0.36	0.29	2.25	0.29
本底值 (μg/L)		ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	ND
本底未检出组分加标 0.10 μg/L 实测值 (μg/L)		0.15	0.13	0.11	0.13	0.09	0.12	0.10	0.23	0.11	本底检出 未加标	0.14
平均值 $\bar{x}_i$ (μg/L)		0.39	0.32	0.29	0.38	0.24	0.32	0.28	0.39	0.30	2.36	0.30
标准偏差 S_i (μg/L)		0.045	0.023	0.018	0.058	0.020	0.021	0.023	0.029	0.021	0.015	0.017
相对标准偏差 RSD_i (%)		11.6	7.2	6.4	15.2	8.6	6.6	8.1	7.5	7.0	0.6	5.8
加标量 μ (μg/L)		0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	/	0.20
加标回收率 P_i (%)		121	95.8	89.2	127	74.2	100	90.0	77.5	95.0	/	77.6

表 1-111 工业废水加标 2.00 μg/L 精密度和正确度测定结果（固相萃取法）

验证单位：山东省生态环境监测中心

测试日期：2025.01

平行样编号		涕灭威亚砷	涕灭威砷	灭多威	3-羟基克百威	涕灭威	残杀威	克百威	甲萘威	异丙威	仲丁威	灭虫威
测定结果 (μg/L)	1	1.59	1.70	1.70	1.70	1.65	1.71	1.81	1.68	1.69	2.54	1.70
	2	1.86	1.89	1.88	1.90	1.83	1.95	1.94	1.88	1.87	2.76	1.89
	3	1.65	1.75	1.75	1.75	1.70	1.76	1.86	1.75	1.78	2.62	1.75
	4	1.66	1.64	1.65	1.66	1.61	1.67	1.76	1.65	1.67	2.39	1.66
	5	1.90	1.99	1.98	2.00	1.91	1.99	2.12	1.99	1.99	2.94	1.99
	6	1.90	1.99	1.98	1.99	1.91	2.00	2.12	1.98	1.99	2.94	1.99
本底值 (μg/L)		ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.791	ND
平均值 $\bar{x}_i$ (μg/L)		1.76	1.83	1.83	1.83	1.77	1.85	1.94	1.82	1.83	2.70	1.83
标准偏差 S_i (μg/L)		0.142	0.151	0.143	0.149	0.132	0.150	0.155	0.149	0.142	0.222	0.146
相对标准偏差 RSD_i (%)		8.0	8.3	7.9	8.1	7.5	8.1	8.0	8.2	7.7	8.3	8.0
加标量 μ (μg/L)		2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00
加标回收率 P_i (%)		87.9	91.3	91.3	91.7	88.4	92.3	96.9	91.1	91.6	95.5	91.4

表 1-112 工业废水加标 2.00 μg/L 精密度和正确度测定结果（固相萃取法）

验证单位：天津市生态环境监测中心

测试日期：2024.12

平行样编号		涕灭威亚砷	涕灭威砷	灭多威	3-羟基克百威	涕灭威	残杀威	克百威	甲萘威	异丙威	仲丁威	灭虫威
测定结果 (μg/L)	1	2.12	2.06	1.83	1.84	1.59	2.02	1.89	1.71	1.53	2.29	1.65
	2	1.86	1.92	1.66	1.62	1.60	1.89	1.82	1.85	1.62	2.32	1.52
	3	2.28	2.01	1.73	1.82	1.66	1.94	1.77	1.67	1.67	2.39	1.56
	4	2.06	1.92	1.65	1.62	1.64	1.91	1.65	1.52	1.60	2.35	1.62
	5	1.98	2.10	1.58	1.80	1.97	1.63	1.77	1.68	1.93	2.26	1.65
	6	1.86	1.90	1.87	1.81	1.63	1.75	1.88	1.59	1.85	2.24	1.72
本底值 (μg/L)		ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.824	ND
平均值 $\bar{x}_i$ (μg/L)		2.03	1.99	1.72	1.75	1.68	1.86	1.80	1.67	1.70	2.31	1.62
标准偏差 S_i (μg/L)		0.162	0.084	0.110	0.102	0.144	0.142	0.087	0.112	0.157	0.056	0.072
相对标准偏差 RSD_i (%)		8.0	4.2	6.4	5.8	8.5	7.6	4.8	6.7	9.2	2.4	4.4
加标量 μ (μg/L)		2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00
加标回收率 P_i (%)		101	99.3	85.9	87.6	84.0	92.8	89.9	83.5	85.0	74.3	81.1

表 1-113 工业废水加标 2.00 μg/L 精密度和正确度测定结果（固相萃取法）

验证单位：云南省产品质量监督检验研究院

测试日期：2025.01

平行样编号		涕灭威亚砷	涕灭威砷	灭多威	3-羟基克百威	涕灭威	残杀威	克百威	甲萘威	异丙威	仲丁威	灭虫威
测定结果 (μg/L)	1	1.73	1.63	1.82	2.08	1.69	1.92	1.86	1.88	1.87	2.89	1.90
	2	1.78	1.60	1.90	2.14	1.73	2.00	1.87	1.92	1.96	2.97	1.94
	3	1.78	1.62	1.93	2.22	1.72	2.04	1.92	1.94	1.99	3.03	1.98
	4	1.72	1.55	1.84	2.09	1.68	1.94	1.82	1.86	1.88	2.92	1.87
	5	1.71	1.65	1.76	1.86	1.65	1.79	1.80	1.77	1.77	2.81	1.78
	6	1.71	1.70	1.76	1.93	1.70	1.82	1.77	1.81	1.81	2.82	1.81
本底值 (μg/L)		ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	1.13	ND
平均值 $\bar{x}_i$ (μg/L)		1.74	1.62	1.84	2.05	1.70	1.92	1.84	1.86	1.88	2.91	1.88
标准偏差 S_i (μg/L)		0.032	0.050	0.071	0.133	0.028	0.097	0.054	0.066	0.085	0.087	0.079
相对标准偏差 RSD_i (%)		1.9	3.1	3.9	6.5	1.6	5.1	2.9	3.5	4.5	3.0	4.2
加标量 μ (μg/L)		2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00
加标回收率 P_i (%)		86.9	81.3	91.8	103	84.8	95.9	92.0	93.2	94.0	88.8	94.0

表 1-114 工业废水加标 2.00 μg/L 精密度和正确度测定结果（固相萃取法）

验证单位：浙江省宁波市生态环境监测中心

测试日期：2024.12

平行样编号		涕灭威亚砷	涕灭威砷	灭多威	3-羟基克百威	涕灭威	残杀威	克百威	甲萘威	异丙威	仲丁威	灭虫威
测定结果 (μg/L)	1	1.91	1.36	1.90	1.60	2.16	1.66	1.97	1.90	1.74	2.77	1.66
	2	2.02	1.55	1.94	1.64	2.12	1.73	2.03	1.86	1.80	2.76	1.86
	3	1.95	1.50	1.93	1.56	2.13	1.69	2.04	1.73	1.78	2.75	1.83
	4	2.12	1.75	2.01	1.86	2.15	1.83	2.07	1.51	1.87	2.85	2.16
	5	2.25	1.87	2.09	1.94	2.22	2.01	2.13	2.08	2.07	2.99	2.22
	6	2.13	1.93	2.04	1.98	2.19	1.89	2.11	1.89	1.88	2.86	1.81
本底值 (μg/L)		ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	1.24	ND
平均值 $\bar{x}_i$ (μg/L)		2.06	1.66	1.99	1.76	2.16	1.80	2.06	1.83	1.86	2.83	1.92
标准偏差 S_i (μg/L)		0.128	0.226	0.075	0.186	0.040	0.133	0.056	0.192	0.116	0.093	0.217
相对标准偏差 RSD_i (%)		6.2	13.6	3.8	10.5	1.8	7.4	2.7	10.5	6.3	3.3	11.3
加标量 μ (μg/L)		2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00
加标回收率 P_i (%)		103	82.9	99.4	88.2	108	90.1	103	91.4	92.9	79.5	96.2

表 1-115 工业废水加标 2.00 μg/L 精密度和正确度测定结果（固相萃取法）

验证单位：江苏康达检测技术股份有限公司

测试日期：2024.10.18-2024.12.05

平行样编号		涕灭威亚砷	涕灭威砷	灭多威	3-羟基克百威	涕灭威	残杀威	克百威	甲萘威	异丙威	仲丁威	灭虫威
测定结果 (μg/L)	1	1.51	1.59	1.58	1.66	1.56	1.65	1.61	1.65	1.56	2.32	1.46
	2	1.54	1.56	1.62	1.64	1.56	1.59	1.53	1.65	1.57	2.36	1.49
	3	1.63	1.66	1.63	1.78	1.59	1.63	1.66	1.64	1.58	2.42	1.64
	4	1.60	1.64	1.69	1.81	1.60	1.68	1.68	1.68	1.60	2.48	1.74
	5	1.62	1.64	1.72	1.82	1.64	1.69	1.76	1.74	1.75	2.46	1.71
	6	1.74	1.76	1.67	1.79	1.64	1.65	1.67	1.73	1.67	2.39	1.69
本底值 (μg/L)		ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.802	ND
平均值 $\bar{x}_i$ (μg/L)		1.61	1.64	1.65	1.75	1.60	1.65	1.65	1.68	1.62	2.41	1.62
标准偏差 S_i (μg/L)		0.081	0.070	0.051	0.079	0.036	0.037	0.079	0.045	0.073	0.059	0.120
相对标准偏差 RSD_i (%)		5.1	4.3	3.1	4.5	2.3	2.2	4.8	2.7	4.5	2.4	7.4
加标量 μ (μg/L)		2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00
加标回收率 P_i (%)		80.4	82.1	82.6	87.5	80.0	82.4	82.6	84.0	81.1	80.2	81.1

表 1-116 工业废水加标 2.00 μg/L 精密度和正确度测定结果（固相萃取法）

验证单位：大连至臻检测技术有限公司

测试日期：2024. 12. 05

平行样编号		涕灭威亚砷	涕灭威砷	灭多威	3-羟基克百威	涕灭威	残杀威	克百威	甲萘威	异丙威	仲丁威	灭虫威
测定结果 (μg/L)	1	2.02	1.79	1.83	1.75	2.26	2.00	2.02	1.56	2.13	2.21	1.95
	2	2.10	1.81	1.86	1.78	2.30	2.07	1.94	1.74	2.09	2.27	2.01
	3	2.18	1.83	1.89	1.80	2.45	2.11	2.01	1.76	2.30	2.35	2.06
	4	2.04	1.80	1.78	1.73	2.29	1.88	1.95	1.66	2.15	2.73	2.00
	5	1.86	1.72	1.70	1.67	1.94	1.90	1.48	1.63	1.61	2.36	1.90
	6	1.89	1.75	1.80	1.74	2.05	2.06	1.94	1.58	1.87	2.25	2.01
本底值 (μg/L)		ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.85	ND
平均值 $\bar{x}_i$ (μg/L)		2.02	1.78	1.81	1.75	2.22	2.00	1.89	1.66	2.03	2.36	1.99
标准偏差 S_i (μg/L)		0.122	0.041	0.067	0.045	0.186	0.095	0.204	0.082	0.246	0.190	0.056
相对标准偏差 RSD_i (%)		6.1	2.3	3.7	2.6	8.4	4.7	10.8	4.9	12.2	8.0	2.8
加标量 μ (μg/L)		2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00
加标回收率 P_i (%)		101	89.2	90.5	87.3	111	100	94.5	82.8	101	75.6	99.4

1.4 校准曲线

6 家验证单位校准曲线汇总表见表 1-123。

表 1-117 6 家验证单位校准曲线汇总

化合物	实验室编号	浓度范围	校准曲线	相关系数 r
涕灭威亚砷	1	10 µg/L~1000 µg/L	$y = 0.321x + 0.486$	0.9999
	2	10 µg/L~1000 µg/L	$y = 0.172x + 1.04$	0.9991
	3	10 µg/L~1000 µg/L	$y = 4483x - 1725$	0.9999
	4	10 µg/L~1000 µg/L	$y = 3.61e+003 x + 1.80e+003$	0.9999
	5	10 µg/L~1000 µg/L	$y = 41150.2x + 196118$	0.9998
	6	10 µg/L~1000 µg/L	$y = 3409.7x + 5874$	0.9999
涕灭威砷	1	10 µg/L~1000 µg/L	$y = 0.289x + 0.512$	0.9999
	2	10 µg/L~1000 µg/L	$y = 0.188x + 2.86$	0.9980
	3	10 µg/L~1000 µg/L	$y = 4201x - 9536$	0.9999
	4	10 µg/L~1000 µg/L	$y = 3.45e+003 x + 3.39e+001$	0.9998
	5	10 µg/L~1000 µg/L	$y = 33364x - 45756$	0.9999
	6	10 µg/L~1000 µg/L	$y = 2988.1x + 4602$	0.9999
灭多威	1	10 µg/L~1000 µg/L	$y = 0.381x + 0.327$	0.9999
	2	10 µg/L~1000 µg/L	$y = 0.320x + 0.453$	0.9999
	3	10 µg/L~1000 µg/L	$y = 5629x - 9405$	0.9999
	4	10 µg/L~1000 µg/L	$y = 4.76e+003 x + 3.56e+003$	0.9998
	5	10 µg/L~1000 µg/L	$y = 55495x + 82208$	0.9999
	6	10 µg/L~1000 µg/L	$y = 4187.9x + 9003$	0.9999
3-羟基克百威	1	10 µg/L~1000 µg/L	$y = 0.192x + 0.292$	0.9999
	2	10 µg/L~1000 µg/L	$y = 0.246x + 0.508$	0.9999
	3	10 µg/L~1000 µg/L	$y = 2350x + 34015$	0.9999
	4	10 µg/L~1000 µg/L	$y = 2.79e+003 x + 1.50e+004$	0.9995
	5	10 µg/L~1000 µg/L	$y = 18318x + 68612$	0.9998
	6	10 µg/L~1000 µg/L	$y = 10373x + 6204$	0.9999
涕灭威	1	10 µg/L~1000 µg/L	$y = 0.258x + 0.381$	0.9999
	2	10 µg/L~1000 µg/L	$y = 0.321x + 0.429$	0.9999
	3	10 µg/L~1000 µg/L	$y = 44833 + 2255$	0.9999
	4	10 µg/L~1000 µg/L	$y = 3.73e+003 x + 5.51e+003$	0.9999
	5	10 µg/L~1000 µg/L	$y = 45480x - 98273$	0.9999

化合物	实验室编号	浓度范围	校准曲线	相关系数 r
	6	10 µg/L~1000 µg/L	$y = 3081x + 5385$	0.9999
残杀威	1	10 µg/L~1000 µg/L	$y = 0.179x + 0.316$	0.9999
	2	10 µg/L~1000 µg/L	$y = 0.300x + 1.98$	0.9992
	3	10 µg/L~1000 µg/L	$y = 3076x - 6270$	0.9999
	4	10 µg/L~1000 µg/L	$y = 2.81e+003 x + 3.24e+003$	0.9998
	5	10 µg/L~1000 µg/L	$y = 29230x - 72234$	0.9995
	6	10 µg/L~1000 µg/L	$y = 11555.1x + 16966$	0.9999
克百威（呋喃丹）	1	10 µg/L~1000 µg/L	$y = 0.171x + 0.317$	0.9999
	2	10 µg/L~1000 µg/L	$y = 0.292x + 1.08$	0.9998
	3	10 µg/L~1000 µg/L	$y = 2939x - 10908$	0.9999
	4	10 µg/L~1000 µg/L	$y = 2.64e+003 x + 5.46e+003$	0.9999
	5	10 µg/L~1000 µg/L	$y = 27765x - 24189$	0.9999
	6	10 µg/L~1000 µg/L	$y = 10778x + 24587$	0.9999
甲萘威（西维因）	1	10 µg/L~1000 µg/L	$y = 0.250x + 0.397$	0.9999
	2	10 µg/L~1000 µg/L	$y = 0.416x + 0.885$	0.9999
	3	10 µg/L~1000 µg/L	$y = 4178x - 7041$	0.9999
	4	10 µg/L~1000 µg/L	$y = 3.69e+003 x + 2.18e+003$	0.9999
	5	10 µg/L~1000 µg/L	$y = 23234x + 63636$	0.9998
	6	10 µg/L~1000 µg/L	$y = 14927x + 8287$	0.9999
异丙威	1	10 µg/L~1000 µg/L	$y = 0.186x + 0.344$	0.9999
	2	10 µg/L~1000 µg/L	$y = 0.344x + 3.51$	0.9988
	3	10 µg/L~1000 µg/L	$y = 3071x - 832$	0.9999
	4	10 µg/L~1000 µg/L	$y = 2.99e+003 x + 9.20e+003$	0.9998
	5	10 µg/L~1000 µg/L	$y = 29302x - 137397$	0.9997
	6	10 µg/L~1000 µg/L	$y = 13162x + 19619$	0.9999
仲丁威	1	10 µg/L~1000 µg/L	$y = 0.191x + 0.136$	0.9999
	2	10 µg/L~1000 µg/L	$y = 0.286x + 0.407$	0.9999
	3	10 µg/L~1000 µg/L	$y = 2740x + 2835$	0.9999
	4	10 µg/L~1000 µg/L	$y = 2.40e+003 x + 3.81e+003$	0.9999
	5	10 µg/L~1000 µg/L	$y = 28602x - 47793$	0.9998
	6	10 µg/L~1000 µg/L	$y = 10945x + 35944$	0.9999
灭虫威（甲硫威）	1	10 µg/L~1000 µg/L	$y = 0.148x + 0.070$	0.9999
	2	10 µg/L~1000 µg/L	$y = 0.327x + 0.579$	0.9999
	3	10 µg/L~1000 µg/L	$y = 1778x - 1202$	0.9999
	4	10 µg/L~1000 µg/L	$y = 1.74e+003 x + 3.03e+003$	0.9998

化合物	实验室编号	浓度范围	校准曲线	相关系数 r
	5	10 µg/L~1000 µg/L	$y=10536x+53459$	0.9997
	6	10 µg/L~1000 µg/L	$y = 6398x + 35602$	0.9998

1.5 其他需要说明的问题

无。

2 方法验证数据汇总

2.1 方法检出限、测定下限汇总

直接进样法方法检出限汇总表见表 2-1，固相萃取法方法检查限汇总表见表 2-2。

表 2-1 直接进样法检出限、测定下限汇总表

实验室编号		涕灭威亚砷	涕灭威砷	灭多威	3-羟基克百威	涕灭威	残杀威	克百威	甲萘威	异丙威	仲丁威	灭虫威
6 家实验室检出限 (µg/L)	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
	2	3	3	4	4	3	3	3	3	4	3	3
	3	4	4	3	3	3	3	2	3	3	3	3
	4	3	3	3	3	3	3	3	3	2	3	3
	5	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	4
	6	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
方法检出限 (µg/L)		4	4	4	3	3	3	3	4	3	4	4
测定下限 (µg/L)		16	16	16	12	12	12	12	16	12	16	16

表 2-2 固相萃取法法检出限、测定下限汇总表

实验室编号		涕灭威亚砷	涕灭威砷	灭多威	3-羟基克百威	涕灭威	残杀威	克百威	甲萘威	异丙威	仲丁威	灭虫威
6 家实验室检出限 ($\mu\text{g/L}$)	1	0.010	0.008	0.009	0.009	0.009	0.009	0.010	0.010	0.008	0.010	0.009
	2	0.009	0.010	0.010	0.010	0.010	0.009	0.008	0.010	0.010	0.010	0.010
	3	0.010	0.010	0.009	0.008	0.009	0.010	0.010	0.008	0.009	0.008	0.010
	4	0.010	0.010	0.009	0.010	0.010	0.009	0.010	0.010	0.009	0.010	0.010
	5	0.009	0.007	0.007	0.010	0.008	0.008	0.010	0.008	0.008	0.008	0.007
	6	0.010	0.009	0.010	0.010	0.008	0.009	0.010	0.008	0.008	0.009	0.009
方法检出限 ($\mu\text{g/L}$)		0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
测定下限 ($\mu\text{g/L}$)		0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04

2.2 方法精密度汇总

2.2.1 空白加标精密度汇总

直接进样法空白加标精密度见表 2-3，固相萃取法空白加标精密度见表 2-4。

表 2-3 空白加标精密度汇总表（直接进样法）

序号	化合物 名称	实验室编号	低浓度加标(20 µg/L)			中浓度加标（200 µg/L）			高浓度加标（900 µg/L）		
			$\bar{x}_i$	S_i	RSD_i	$\bar{x}_i$	S_i	RSD_i	$\bar{x}_i$	S_i	RSD_i
1	涕灭威亚 砒	1	23.7	0.60	2.6	191	1.55	0.8	883	13.9	1.6
		2	20.0	5.00	25	247	15.0	6.1	893	64.4	7.2
		3	22.9	1.20	5.2	202	5.90	2.9	893	11.6	1.3
		4	19.5	0.50	2.3	182	0.70	0.4	823	38.4	4.7
		5	20.6	0.59	2.9	199	11.8	5.9	887	31.9	6.5
		6	20.1	0.07	0.3	201	8.19	4	923	0.7	0.1
		$\bar{x}$ (µg/L)	21.1			204			884		
		S' (µg/L)	1.7			22.5			32.9		

序号	化合物 名称	实验室编号	低浓度加标(20 µg/L)			中浓度加标 (200 µg/L)			高浓度加标 (900 µg/L)		
			$\bar{x}_i$	S_i	RSD_i	$\bar{x}_i$	S_i	RSD_i	$\bar{x}_i$	S_i	RSD_i
		RSD' (%)	8.2			11.1			3.7		
		重复性限 r (µg/L)	6.0			25			95		
		再现性限 R (µg/L)	7.3			67			127		
2	涕灭威砒	1	23.4	0.34	1.5	193	1.86	1.0	894	13.8	1.5
		2	22.7	1.00	4.3	243	8.90	3.7	973	44.3	4.6
		3	23.9	2.30	9.5	198	12.60	6.4	874	10.1	1.2
		4	19.0	0.60	3.3	185	0.80	0.4	824	36.8	4.5
		5	19.4	0.58	3.0	185	10.5	5.7	886	30.5	6.1
		6	19.9	0.04	0.2	203	7	3	932	0.5	0.1
		$\bar{x}$ (µg/L)	21.4			201			897		
		S' (µg/L)	2.2			21.7			51.0		
		RSD' (%)	10			11			6		

序号	化合物名称	实验室编号	低浓度加标(20 µg/L)			中浓度加标 (200 µg/L)			高浓度加标 (900 µg/L)		
			$\bar{x}_i$	S_i	RSD_i	$\bar{x}_i$	S_i	RSD_i	$\bar{x}_i$	S_i	RSD_i
		重复性限 r (µg/L)	3.0			23			77		
		再现性限 R (µg/L)	6.7			64			159		
3	灭多威	1	23.6	0.25	1.1	192	2.1	1.1	889	15.5	1.7
		2	19.4	3.10	16.0	187	12.50	6.7	932	28.7	3.1
		3	20.5	0.80	3.9	202	1.00	0.5	918	7.60	0.8
		4	18.6	0.80	4.4	190	1.20	0.6	827	35.7	4.3
		5	20.5	0.98	4.8	195	10.4	5.3	871	19.8	4.1
		6	20.2	0.04	0.2	202	6	3	922	0.42	0.1
		$\bar{x}$ (µg/L)	20.5			195			893		
		S' (µg/L)	1.7			6.2			39.6		
		RSD' (%)	8.3			3.2			4.4		
		重复性限 r (µg/L)	3.9			20			60		

序号	化合物 名称	实验室编号	低浓度加标(20 µg/L)			中浓度加标 (200 µg/L)			高浓度加标 (900 µg/L)		
			$\bar{x}_i$	S_i	RSD_i	$\bar{x}_i$	S_i	RSD_i	$\bar{x}_i$	S_i	RSD_i
		再现性限 R (µg/L)	6.0			25			124		
4	3-羟基克 百威	1	23.5	0.26	1.1	193	1.94	1	898	16.1	1.8
		2	19.2	3.00	16	145	10.60	7	896	83.8	9
		3	19.2	4.70	24	190	27.90	15	819	54.1	7
		4	19.2	0.20	1.0	185	1.40	0.7	820	40.0	4.9
		5	19.8	0.84	4.2	187	7.1	3.8	891	37.9	7.7
		6	19.2	0.06	0.3	203	8	4	923	0.55	0
		$\bar{x}$ (µg/L)	20.0			184			875		
		S' (µg/L)	1.7			19.9			44.0		
		RSD' (%)	8.6			10.9			5.0		
		重复性限 r (µg/L)	6.5			36			132		
		再现性限 R (µg/L)	7.6			65			172		

序号	化合物名称	实验室编号	低浓度加标(20 µg/L)			中浓度加标 (200 µg/L)			高浓度加标 (900 µg/L)		
			$\bar{x}_i$	S_i	RSD_i	$\bar{x}_i$	S_i	RSD_i	$\bar{x}_i$	S_i	RSD_i
5	涕灭威	1	22.6	0.45	2.0	184	1.6	0.9	849	20.31	2.4
		2	20.9	2.5	12	174	18.5	11	791	27.5	4
		3	22.7	0.80	3.5	200	2.70	1.4	892	6.40	0.7
		4	18.7	0.40	2.0	187	0.90	0.5	821	37.00	4.5
		5	19.8	1.0	5.0	187	10.9	5.8	877	45.9	9.4
		6	19.7	0.06	0.3	203	8	4	918	0.9	0.1
		$\bar{x}$ (µg/L)	20.7			189			858		
		S' (µg/L)	1.6			10.8			47.0		
		RSD' (%)	7.9			5.7			5.5		
		重复性限 r (µg/L)	3.3			26			78		
		再现性限 R (µg/L)	5.5			39			150		
6	残杀威	1	23.1	0.30	1.3	192	2.43	1.3	891	16.08	1.80

序号	化合物 名称	实验室编号	低浓度加标(20 µg/L)			中浓度加标 (200 µg/L)			高浓度加标 (900 µg/L)		
			$\bar{x}_i$	S_i	RSD_i	$\bar{x}_i$	S_i	RSD_i	$\bar{x}_i$	S_i	RSD_i
		2	19.6	2.30	12	171	18.4	11	811	71.10	8.80
		3	23.8	2.00	8.6	180	10.40	5.8	777	10.30	1.30
		4	21.7	1.20	5.6	187	1.00	0.5	825	38.40	4.70
		5	20.0	0.69	3.4	191	9.2	4.8	880	25.60	5.22
		6	19.9	0.10	0.5	205	7	4	924	0.34	0.04
		$\bar{x}$ (µg/L)	21.4			188			851		
		S' (µg/L)	1.8			11.4			55.7		
		RSD' (%)	8.4			6.1			6.5		
		重复性限 r (µg/L)	3.8			28			99		
		再现性限 R (µg/L)	6.1			41			180		
7	克百威	1	23.1	0.50	2.2	191	2.23	1.2	892	15.82	1.8
		2	18.8	4.1	21.8	152	10.8	7	860	18.0	2

序号	化合物名称	实验室编号	低浓度加标(20 µg/L)			中浓度加标 (200 µg/L)			高浓度加标 (900 µg/L)		
			$\bar{x}_i$	S_i	RSD_i	$\bar{x}_i$	S_i	RSD_i	$\bar{x}_i$	S_i	RSD_i
		3	23.7	2.20	9.5	171	15.4	9	748	10.3	1.4
		4	19.6	0.90	4.8	187	2.10	1.1	826	39.3	4.8
		5	19.6	0.72	3.7	199	11.5	5.8	887	27.7	5.6
		6	19.8	0.12	0.6	205	8	4	923	1	0
		$\bar{x}$ (µg/L)	20.8			184			856		
		S' (µg/L)	2.1			19.7			62.2		
		RSD' (%)	10.1			10.7			7.3		
		重复性限 r (µg/L)	5.5			27			63		
		再现性限 R (µg/L)	7.7			60			183		
8	甲萘威	1	23.6	0.34	1.4	194	2.26	1.2	898	16.2	1.8
		2	21.4	5.60	26	164	5.20	3.2	889	61.4	6.9
		3	21.8	3.40	16	169	27.50	16	770	52.4	7

序号	化合物 名称	实验室编号	低浓度加标(20 µg/L)			中浓度加标 (200 µg/L)			高浓度加标 (900 µg/L)		
			$\bar{x}_i$	S_i	RSD_i	$\bar{x}_i$	S_i	RSD_i	$\bar{x}_i$	S_i	RSD_i
		4	19.7	0.50	2.4	191	0.90	0.5	834	34.8	4.2
		5	19.4	0.24	1.2	199	12.3	6.2	896	31.1	6.3
		6	16.9	0.17	1.0	204	6	3	928	0	0
		$\bar{x}$ (µg/L)	20.5			187			869		
		S' (µg/L)	2.3			16.5			57.4		
		RSD' (%)	11			9			7		
		重复性限 r (µg/L)	7.5			36			108		
		再现性限 R (µg/L)	9.5			57			189		
9	异丙威	1	22.8	0.24	1.0	191	1.97	1.0	890	15.66	1.8
		2	21.1	3.10	15	201	8.90	4	831	50.60	6
		3	20.1	1.50	7.4	198	1.50	0.7	907	6.50	0.7
		4	17.8	0.80	4.7	180	1.70	0.9	825	39.00	4.7

序号	化合物 名称	实验室编号	低浓度加标(20 µg/L)			中浓度加标 (200 µg/L)			高浓度加标 (900 µg/L)		
			$\bar{x}_i$	S_i	RSD_i	$\bar{x}_i$	S_i	RSD_i	$\bar{x}_i$	S_i	RSD_i
		5	18.8	1.09	5.8	188	5.29	2.8	878	29.6	6.1
		6	19	0.16	0.9	204	5.90	3	910	0.74	0
		$\bar{x}$ (µg/L)	19.9			194			874		
		S' (µg/L)	1.8			8.9			37.2		
		RSD' (%)	9.1			4.6			4.3		
		重复性限 r (µg/L)	4.2			14			83		
		再现性限 R (µg/L)	6.4			28			129		
10	仲丁威	1	19.9	0.23	1.2	191	2.58	1.3	885	16.2	1.8
		2	19.1	2.8	14.4	161	13.1	8	808	53.4	7
		3	18.7	0.90	4.6	199	1.00	0.5	898	2.10	0.2
		4	18.9	1.40	7.7	176	1.80	1	831	47.4	5.7
		5	19.5	0.71	3.7	195	12.2	6.3	878	32.8	6.7

序号	化合物 名称	实验室编号	低浓度加标(20 µg/L)			中浓度加标 (200 µg/L)			高浓度加标 (900 µg/L)		
			$\bar{x}_i$	S_i	RSD_i	$\bar{x}_i$	S_i	RSD_i	$\bar{x}_i$	S_i	RSD_i
		6	20.9	0.09	0.4	207	7	3	917	1	0
		$\bar{x}$ (µg/L)	19.5			188			870		
		S' (µg/L)	0.8			16.8			41.6		
		RSD' (%)	4.2			8.9			4.8		
		重复性限 r (µg/L)	3.8			22			92		
		再现性限 R (µg/L)	4.1			51			143		
11	灭虫威	1	20.2	0.27	1.4	191	2.86	1.5	889	16.0	1.8
		2	18.0	4.43	25	168	12.4	7	762	34.7	5
		3	19.8	2.40	12.0	182	21.0	11.5	772	94.9	12.3
		4	15.5	0.90	5.6	170	5.00	2.9	830	56.6	6.8
		5	20.3	1.06	5.2	198	11.8	6.0	891	23.7	4.9
		6	23.5	0.22	0.9	210	7	3.4	922	1	0.1

序号	化合物 名称	实验室编号	低浓度加标(20 µg/L)			中浓度加标 (200 µg/L)			高浓度加标 (900 µg/L)		
			$\bar{x}_i$	S_i	RSD_i	$\bar{x}_i$	S_i	RSD_i	$\bar{x}_i$	S_i	RSD_i
		$\bar{x}$ (µg/L)	19.6			186			844		
		S' (µg/L)	2.7			16.2			67.0		
		RSD' (%)	14			9			8		
		重复性限 r (µg/L)	6.0			33			136		
		再现性限 R (µg/L)	9.2			54			225		

表 2-4 空白加标精密度汇总表（固相萃取法）

序号	化合物名称	实验室编号	低浓度加标（0.04 μg/L）			中浓度加标（0.50 μg/L）			高浓度加标（4.50 μg/L）		
			$\bar{x}_i$	S_i	RSD_i	$\bar{x}_i$	S_i	RSD_i	$\bar{x}_i$	S_i	RSD_i
1	涕灭威亚砷	1	0.052	0.0034	6.5	0.47	0.04	7.7	3.92	0.055	1.4
		2	0.038	0.0029	7.8	0.58	0.06	10	4.02	0.630	16
		3	0.038	0.0040	11	0.50	0.02	3.7	3.68	0.043	1.2
		4	0.039	0.0042	11	0.55	0.04	7.2	3.36	0.192	5.7
		5	0.041	0.0033	8.2	0.38	0.04	9.8	3.96	0.159	4.0
		6	0.044	0.0030	6.9	0.64	0.01	2.1	5.35	0.104	2.0
		$\bar{x}$ (μg/L)	0.042			0.52			4.05		
		S' (μg/L)	0.0053			0.09			0.68		
		RSD' (%)	13			17			17		
		重复性限 r (μg/L)	0.01			0.10			0.79		

		再现性限 R ($\mu\text{g/L}$)	0.02			0.27			2.04		
2	涕灭威砒	1	0.045	0.0019	4.2	0.44	0.03	7.5	3.79	0.056	1.5
		2	0.034	0.0036	11	0.49	0.07	14	4.25	0.250	5.8
		3	0.037	0.0042	11	0.45	0.01	1.9	3.47	0.045	1.3
		4	0.052	0.0036	7.0	0.57	0.06	10	3.52	0.580	17
		5	0.044	0.0032	7.2	0.40	0.03	8.2	3.93	0.211	5.4
		6	0.041	0.0027	6.4	0.62	0.01	2.2	5.74	0.168	2.9
		$\bar{x}$ ($\mu\text{g/L}$)	0.042			0.50			4.12		
		S' ($\mu\text{g/L}$)	0.0064			0.08			0.84		
		RSD' (%)	15			17			21		
		重复性限 r ($\mu\text{g/L}$)	0.01			0.12			0.79		
		再现性限 R ($\mu\text{g/L}$)	0.02			0.26			2.47		

3	灭多威	1	0.045	0.0027	6.0	0.44	0.03	5.9	3.80	0.060	1.6
		2	0.041	0.0040	9.9	0.43	0.07	17	3.97	0.430	11
		3	0.045	0.0040	9.0	0.44	0.01	2.7	3.67	0.022	0.6
		4	0.038	0.0038	10	0.52	0.02	4.5	4.82	0.430	9.0
		5	0.041	0.0030	7.4	0.45	0.03	6.6	3.90	0.173	4.4
		6	0.043	0.0038	9.0	0.62	0.01	1.4	5.56	0.323	5.8
		$\bar{x}$ (μg/L)	0.042			0.48			4.29		
		S' (μg/L)	0.0026			0.08			0.75		
		RSD' (%)	6.2			16			17		
		重复性限 r (μg/L)	0.01			0.10			0.82		
		再现性限 R (μg/L)	0.012			0.23			2.22		
4	3-羟基克 百威	1	0.048	0.0019	3.9	0.43	0.03	7.6	3.77	0.049	1.3
		2	0.042	0.0024	5.7	0.51	0.09	17	3.30	0.210	6

		3	0.039	0.0027	7.1	0.41	0.01	1.4	3.57	0.091	2.5
		4	0.047	0.0036	7.7	0.55	0.03	5.7	4.84	0.340	7.1
		5	0.044	0.0041	9.4	0.48	0.04	8.4	4.04	0.197	4.9
		6	0.042	0.0031	7.5	0.62	0.01	1.9	5.60	0.303	5.4
		$\bar{x}$ (μg/L)	0.044			0.50			4.19		
		S' (μg/L)	0.0034			0.08			0.87		
		RSD' (%)	7.7			16			21		
		重复性限 r (μg/L)	0.01			0.12			0.63		
		再现性限 R (μg/L)	0.012			0.25			2.50		
5	涕灭威	1	0.037	0.0038	10	0.41	0.02	5.7	3.60	0.079	2.2
		2	0.039	0.0041	11	0.47	0.08	16	3.17	0.280	9
		3	0.039	0.0030	7.8	0.37	0.02	4.4	3.70	0.063	1.7
		4	0.039	0.0045	12	0.54	0.02	3.8	4.35	0.210	4.9

		5	0.044	0.0031	7.0	0.45	0.02	5.5	3.91	0.141	3.6
		6	0.038	0.0029	7.6	0.59	0.01	1.5	4.98	0.711	14.3
		$\bar{x}$ (μg/L)	0.039			0.47			3.95		
		S' (μg/L)	0.0026			0.08			0.64		
		RSD' (%)	6.7			18			16		
		重复性限 r (μg/L)	0.01			0.10			0.93		
		再现性限 R (μg/L)	0.012			0.25			1.97		
6	残杀威	1	0.045	0.0051	11	0.45	0.03	5.7	3.68	0.067	1.8
		2	0.039	0.0030	7.7	0.46	0.12	25	3.39	0.530	16
		3	0.041	0.0042	10	0.37	0.02	4.8	3.56	0.034	1.0
		4	0.044	0.0027	6.2	0.56	0.04	7.2	4.71	0.520	11
		5	0.045	0.0029	6.4	0.45	0.03	6.6	3.90	0.244	6.30
		6	0.041	0.0041	9.9	0.61	0.01	1.6	5.28	0.586	11

		$\bar{x}$ (μg/L)	0.043			0.48			4.09		
		S' (μg/L)	0.0025			0.09			0.75		
		RSD' (%)	5.8			18			18		
		重复性限 r (μg/L)	0.01			0.15			1.12		
		再现性限 R (μg/L)	0.012			0.28			2.33		
7	克百威	1	0.045	0.0037	8.3	0.42	0.02	5.6	3.70	0.051	1.4
		2	0.038	0.0021	5.5	0.45	0.10	23	4.02	0.680	17
		3	0.040	0.0036	9.0	0.41	0.03	7.4	3.46	0.052	1.5
		4	0.043	0.0023	5.4	0.55	0.02	4.1	4.21	0.260	6.1
		5	0.043	0.0040	9.3	0.45	0.03	6.1	3.82	0.354	9.3
		6	0.040	0.0034	8.6	0.63	0.01	1.9	5.42	0.435	8.0
		$\bar{x}$ (μg/L)	0.041			0.48			4.10		
		S' (μg/L)	0.0025			0.09			0.69		

		RSD' (%)	6.1			18			17		
		重复性限 r ($\mu\text{g/L}$)	0.01			0.13			1.05		
		再现性限 R ($\mu\text{g/L}$)	0.01			0.27			2.17		
8	甲萘威	1	0.043	0.0015	3.4	0.43	0.03	6.7	3.67	0.048	1.3
		2	0.038	0.0037	9.9	0.51	0.07	14	4.46	1.000	23
		3	0.039	0.0029	7.5	0.42	0.03	6.9	3.49	0.165	4.7
		4	0.04	0.0022	5.4	0.51	0.02	4.0	4.40	0.130	2.9
		5	0.044	0.0033	7.6	0.44	0.03	5.8	3.99	0.166	4.2
		6	0.034	0.0027	8.0	0.58	0.01	1.4	5.26	0.347	6.6
		$\bar{x}$ ($\mu\text{g/L}$)	0.040			0.48			4.21		
		S' ($\mu\text{g/L}$)	0.0035			0.06			0.64		
		RSD' (%)	8.9			13			15		
		重复性限 r ($\mu\text{g/L}$)	0.01			0.10			1.25		

		再现性限 R ($\mu\text{g/L}$)	0.01			0.20			2.13		
9	异丙威	1	0.044	0.0017	3.7	0.43	0.02	5.3	3.65	0.078	2.2
		2	0.036	0.0035	9.8	0.55	0.08	15	3.78	0.570	15
		3	0.039	0.0032	8.2	0.38	0.02	4.7	3.61	0.048	1.3
		4	0.046	0.0039	8.6	0.52	0.06	11	4.39	0.720	16
		5	0.046	0.0029	6.2	0.42	0.02	4.5	3.91	0.171	4.4
		6	0.037	0.0028	7.7	0.56	0.01	1.5	4.52	0.917	20.3
		$\bar{x}$ ($\mu\text{g/L}$)	0.041			0.48			3.98	0.00	0.00
		S' ($\mu\text{g/L}$)	0.0046			0.08			0.39	0.00	0.00
		RSD' (%)	11			16			9.76		
		重复性限 r ($\mu\text{g/L}$)	0.01			0.12			1.50		
		再现性限 R ($\mu\text{g/L}$)	0.02			0.24			1.75		
10	仲丁威	1	0.043	0.0018	4.2	0.43	0.03	6.6	3.61	0.079	2.2

		2	0.037	0.0036	9.7	0.46	0.09	20	3.50	0.500	14
		3	0.036	0.0062	17.1	0.38	0.02	4.2	3.50	0.058	1.7
		4	0.039	0.0042	11	0.53	0.02	4	4.18	0.730	17.5
		5	0.045	0.0034	7.6	0.45	0.02	5.0	3.82	0.219	5.7
		6	0.042	0.0047	11.2	0.52	0.01	1.0	4.16	0.952	22.9
		$\bar{x}$ (μg/L)	0.040			0.46			3.79		
		S' (μg/L)	0.0034			0.06			0.31		
		RSD' (%)	8			12			8.2		
		重复性限 r (μg/L)	0.01			0.11			1.51		
		再现性限 R (μg/L)	0.01			0.19			1.63		
11	灭虫威	1	0.044	0.0033	7.4	0.41	0.03	6.8	3.59	0.07	1.9
		2	0.037	0.0033	8.9	0.47	0.10	22	3.85	0.75	20
		3	0.035	0.0034	10	0.39	0.03	8.3	3.19	0.10	3.1

		4	0.045	0.0043	9.5	0.48	0.01	1.9	4.10	0.27	6.7
		5	0.043	0.0031	7.1	0.45	0.02	5.5	3.89	0.23	6.0
		6	0.054	0.0045	8.3	0.5	0.01	1.1	4.40	0.40	9.1
		$\bar{x}$ (μg/L)	0.043			0.45			3.84		
		S' (μg/L)	0.0069			0.05			0.42		
		RSD' (%)	16			10			11		
		重复性限 r (μg/L)	0.01			0.13			1.06		
		再现性限 R (μg/L)	0.02			0.17			1.52		

2.2.2 实际样品精密度汇总

实际样品直接进样法加标精密度见表 2-5，固相萃取法加标精密度见表 2-6。

表 2-5 实际样品加标精密度汇总表（直接进样法）

序号	化合物名称	实验室编号	地表水加标 (50.0 µg/L)			地下水加标 (30.0 µg/L)			生活污水加标 (30.0 µg/L)			工业废水加标 (200 µg/L)			工业废水加标 (900 µg/L)		
			$\bar{x}_i$	S_i	RSD_i	$\bar{x}_i$	S_i	RSD_i	$\bar{x}_i$	S_i	RSD_i	$\bar{x}_i$	S_i	RSD_i	$\bar{x}_i$	S_i	RSD_i
1	涕灭威亚砷	1	56.4	2.72	4.8	36.4	1.48	4.1	37.3	0.42	1.1	247	2.04	0.8	1027	7.44	0.7
		2	37.3	6.99	19	28.4	4.75	16.7	28.4	4.75	16.7	188	31.7	16.8	994	147	14.8
		3	43.2	0.99	2.3	25.8	0.37	1.4	27.2	0.83	3.1	185	1.90	1.0	827	6	0.7
		4	50.3	6.79	13	29.0	3.37	11.6	30.1	3.15	10.5	170	9.29	5.5	678	64.6	10
		5	48.8	0.90	1.8	29.3	1.10	3.8	27.2	1.19	4.4	203	4.92	2.4	886	5.59	0.6
		6	58.8	1.27	2.2	33.3	0.52	1.5	35.7	0.43	1.2	218	7.88	3.6	965	63.9	6.6
		$\bar{x}$ (µg/L)	49.1			30.4			31.0			202			896		
		S' (µg/L)	8.07			3.84			4.45			27			130		

序号	化合物名称	实验室编号	地表水加标 (50.0 µg/L)			地下水加标 (30.0 µg/L)			生活污水加标 (30.0 µg/L)			工业废水加标 (200 µg/L)			工业废水加标 (900 µg/L)		
			$\bar{x}_i$	S_i	RSD_i	$\bar{x}_i$	S_i	RSD_i	$\bar{x}_i$	S_i	RSD_i	$\bar{x}_i$	S_i	RSD_i	$\bar{x}_i$	S_i	RSD_i
		RSD' (%)	16			13			14			14			14		
2	涕灭威砒	1	56.1	2.71	4.8	36.2	1.53	4.2	35.8	0.47	1.3	246	2.19	0.9	1025	6.15	0.6
		2	43.8	6.85	16	27.8	5.80	20.8	28.3	5.25	18.5	195	15.7	8.0	836	196	23
		3	42.6	0.77	1.8	28.0	0.87	3.1	27.7	0.88	3.2	194	1.94	1.0	879	5	1
		4	51.3	2.40	5	30.2	2.05	6.8	32.9	2.04	6.2	176	9.11	5.2	718	94.4	13
		5	45.1	1.99	4.4	29.2	0.78	2.7	29.3	0.34	1.2	219	4.80	2.2	868	5.48	0.6
		6	58.9	1.29	2.2	33.1	0.50	1.5	35.6	0.49	1.4	230	9.00	3.9	1024	69.4	6.8
		$\bar{x}$ (µg/L)	49.6			30.7			31.6			210			892		
		S' (µg/L)	6.84			3.30			3.63			26			118		
		RSD' (%)	14			11			11			13			13		
3	灭多威	1	56.4	2.71	4.8	36.1	1.56	4.3	35.8	0.30	0.8	244	2.04	0.8	1012	5.78	0.6

序号	化合物名称	实验室编号	地表水加标 (50.0 µg/L)			地下水加标 (30.0 µg/L)			生活污水加标 (30.0 µg/L)			工业废水加标 (200 µg/L)			工业废水加标 (900 µg/L)		
			$\bar{x}_i$	S_i	RSD_i	$\bar{x}_i$	S_i	RSD_i	$\bar{x}_i$	S_i	RSD_i	$\bar{x}_i$	S_i	RSD_i	$\bar{x}_i$	S_i	RSD_i
		2	53.5	3.34	6	29.5	3.65	12.4	29.5	3.65	12.4	188	12.1	6	763	58.8	8
		3	49.1	1.04	2.1	30.3	0.73	2.4	28.7	1.10	3.8	196	0.89	0.5	887	4.7	1
		4	52.2	0.93	2	32.1	2.48	7.7	31.7	1.71	5.4	175	6.80	4	681	94.6	14
		5	48.9	2.09	4.3	28.9	1.41	4.9	28.8	1.43	5.0	215	3.56	1.7	872	17.47	2.0
		6	58.5	1.29	2.2	33.2	0.55	1.7	35.6	0.41	1.1	233	9.41	4.0	1030	68	6.6
		$\bar{x}$ (µg/L)	53.1			31.7			31.7			208			874		
		S' (µg/L)	3.87			2.69			3.30			27			136		
		RSD' (%)	7			8			10			13			16		
4	3-羟基克百威	1	56.6	2.66	4.7	36.6	1.73	4.7	35.9	0.66	1.9	245	2.04	0.8	1015	7.81	0.8
		2	40.3	6.76	17	28.5	7.07	24.8	29.6	6.04	20.4	185	33.1	18	855	160	19
		3	41.1	3.82	9.3	21.2	2.02	9.5	25.8	1.00	3.9	215	5.64	2.6	962	6	1

序号	化合物名称	实验室编号	地表水加标 (50.0 µg/L)			地下水加标 (30.0 µg/L)			生活污水加标 (30.0 µg/L)			工业废水加标 (200 µg/L)			工业废水加标 (900 µg/L)		
			$\bar{x}_i$	S_i	RSD_i	$\bar{x}_i$	S_i	RSD_i	$\bar{x}_i$	S_i	RSD_i	$\bar{x}_i$	S_i	RSD_i	$\bar{x}_i$	S_i	RSD_i
		4	49.6	3.76	8	28.1	4.50	16.0	30.4	2.78	9.2	180	6.77	4	728	67.2	9
		5	46.7	1.10	2.4	28.9	1.16	4.0	29.4	1.36	4.6	224	3.98	1.8	873	5.50	0.6
		6	57.7	1.27	2.2	32.0	0.55	1.7	34.7	0.48	1.4	232	9.16	3.9	1042	69.0	6.6
		$\bar{x}$ (µg/L)	48.6			29.2			31.0			214			913		
		S' (µg/L)	7.43			5.07			3.73			26			117		
		RSD' (%)	15			17			12			12			13		
5	涕灭威	1	55.7	2.81	5.0	36.7	2.61	7.1	35.2	0.37	1.0	246	2.86	1.2	1021	10.2	1.0
		2	52.8	3.72	7	26.1	5.15	19.7	26.1	5.15	19.7	199	9.24	5	733	74.8	10
		3	47.7	2.61	5.5	27.9	1.99	7.2	29.2	1.02	3.5	162	5.42	3.3	724	8.4	1
		4	54.4	0.97	2	33.7	1.06	3.2	33.3	0.52	1.5	180	10.48	6	802	107	13
		5	48.2	1.70	3.5	29.8	1.02	3.4	30.4	1.52	5.0	191	6.16	3.2	875	7.09	0.8

序号	化合物名称	实验室编号	地表水加标 (50.0 µg/L)			地下水加标 (30.0 µg/L)			生活污水加标 (30.0 µg/L)			工业废水加标 (200 µg/L)			工业废水加标 (900 µg/L)		
			$\bar{x}_i$	S_i	RSD_i	$\bar{x}_i$	S_i	RSD_i	$\bar{x}_i$	S_i	RSD_i	$\bar{x}_i$	S_i	RSD_i	$\bar{x}_i$	S_i	RSD_i
		6	58.2	1.32	2.3	33.0	0.50	1.5	35.2	0.43	1.2	187	5.04	2.7	853	58.2	6.8
		$\bar{x}$ (µg/L)	52.8			31.2			31.6			194			835		
		S' (µg/L)	4.16			3.95			3.64			28			110		
		RSD' (%)	8			13			12			15			13		
6	残杀威	1	56.5	3.18	5.6	36.6	1.70	4.7	35.3	0.33	0.9	243	2.51	1.0	1007	9.63	1.0
		2	42.9	4.28	10	26.6	3.82	14.4	26.6	3.82	14.4	216	49.9	23	771	139	18
		3	41.1	0.82	2.0	26.2	1.44	5.5	26.8	0.88	3.3	189	4.62	2.4	870	17	2
		4	54.5	2.56	5	31.5	2.18	6.9	33.5	2.29	6.8	176	15.5	9	942	193	21
		5	47.9	1.55	3.2	31.0	1.52	4.9	29.0	1.85	6.4	219	3.44	1.6	882	7.66	0.9
		6	58.5	1.27	2.2	32.9	0.45	1.4	35.4	0.37	1.1	235	9.16	3.9	1036	68.5	6.6
		$\bar{x}$ (µg/L)	50.2			30.8			31.1			213			918		

序号	化合物名称	实验室编号	地表水加标 (50.0 µg/L)			地下水加标 (30.0 µg/L)			生活污水加标 (30.0 µg/L)			工业废水加标 (200 µg/L)			工业废水加标 (900 µg/L)		
			$\bar{x}_i$	S_i	RSD_i	$\bar{x}_i$	S_i	RSD_i	$\bar{x}_i$	S_i	RSD_i	$\bar{x}_i$	S_i	RSD_i	$\bar{x}_i$	S_i	RSD_i
		S' (µg/L)	7.33			3.95			4.11			26			98		
		RSD' (%)	15			13			13			12			11		
7	克百威	1	56.3	3.33	5.9	36.8	1.77	4.8	35.2	0.49	1.4	242	2.61	1.1	1008	8.29	0.8
		2	43.6	7.01	16	28.1	3.11	11.1	28.1	3.11	11.1	214	19.6	9	881	139	16
		3	39.7	1.66	4.2	27.3	1.40	5.1	24.9	0.83	3.3	194	5.99	3.1	866	17	2
		4	54.8	2.71	5	32.7	1.74	5.3	32.6	0.67	2.0	171	13.6	8	732	67.7	9
		5	47.3	1.57	3.3	29.8	1.42	4.8	30.3	1.39	4.6	221	6.11	2.8	843	49.9	5.9
		6	58.5	1.38	2.4	34.3	1.02	3.0	35.4	0.37	1.1	236	9.75	4.1	1037	68	6.6
		$\bar{x}$ (µg/L)	50.0			31.5			31.1			213			894		
		S' (µg/L)	7.59			3.72			4.13			27			112		
		RSD' (%)	15			12			13			12			13		

序号	化合物名称	实验室编号	地表水加标 (50.0 µg/L)			地下水加标 (30.0 µg/L)			生活污水加标 (30.0 µg/L)			工业废水加标 (200 µg/L)			工业废水加标 (900 µg/L)		
			$\bar{x}_i$	S_i	RSD_i	$\bar{x}_i$	S_i	RSD_i	$\bar{x}_i$	S_i	RSD_i	$\bar{x}_i$	S_i	RSD_i	$\bar{x}_i$	S_i	RSD_i
8	甲萘威	1	57.0	2.91	5.1	36.9	1.69	4.6	35.9	0.29	0.8	246	2.16	0.9	1024	7.44	0.7
		2	52.0	7.22	14	25.5	5.51	21.6	25.5	5.51	21.6	196	35.2	18	854	155	18
		3	38.8	4.17	10.7	22.6	1.59	7.0	25.1	0.95	3.8	207	10.9	5.3	892	29	3
		4	51.7	1.78	3	30.5	1.88	6.2	32.4	2.20	6.8	170	11.7	7	741	101	14
		5	46.1	1.07	2.3	29.6	1.72	5.8	30.8	1.02	3.3	224	2.37	1.1	879	9.77	1.1
		6	55.1	1.24	2.2	29.6	0.53	1.8	32.4	0.38	1.2	232	9.94	4.3	1035	69.7	6.7
		$\bar{x}$ (µg/L)	50.1			29.1			30.4			212			904		
		S' (µg/L)	6.67			4.86			4.26			27			111		
		RSD' (%)	13			17			14			13			12		
9	异丙威	1	56.4	3.06	5.4	36.8	1.64	4.5	35.5	0.60	1.7	242	2.48	1.0	1006	9.75	1.0
		2	40.7	2.78	7	22.8	2.53	11.1	22.8	2.53	11.1	163	11.8	7	803	184	23

序号	化合物名称	实验室编号	地表水加标 (50.0 µg/L)			地下水加标 (30.0 µg/L)			生活污水加标 (30.0 µg/L)			工业废水加标 (200 µg/L)			工业废水加标 (900 µg/L)		
			$\bar{x}_i$	S_i	RSD_i	$\bar{x}_i$	S_i	RSD_i	$\bar{x}_i$	S_i	RSD_i	$\bar{x}_i$	S_i	RSD_i	$\bar{x}_i$	S_i	RSD_i
		3	49.2	0.36	0.7	28.6	1.05	3.7	28.9	1.69	5.9	198	2.32	1.2	898	16	2
		4	55.5	3.00	5	32.8	1.75	5.3	31.9	1.93	6.1	180	13.3	7	686	102	15
		5	47.1	2.45	5.2	31.1	2.01	6.5	30.8	1.35	4.4	216	4.26	2.0	852	9.74	1.1
		6	57.1	1.38	2.4	31.8	0.48	1.5	34.4	0.36	1.0	232	9.45	4.1	1026	68	6.6
		$\bar{x}$ (µg/L)	51.0			30.6			30.7			205			878		
		S' (µg/L)	6.48			4.69			4.57			31			128		
		RSD' (%)	13			15			15			15			15		
10	仲丁威	1	48.5	2.61	5.4	31.5	1.48	4.7	30.2	0.41	1.3	203	1.94	1.0	843	6.83	0.8
		2	49.7	5.40	11	23.8	2.59	10.9	23.8	2.59	10.9	214	39.6	19	910	167	18
		3	43.4	2.43	5.6	24.8	1.31	5.3	24.2	1.79	7.4	215	2.73	1.3	871	5	1
		4	53.1	1.25	2	33.4	0.90	2.7	31.7	1.30	4.1	176	9.22	5	723	129	18

序号	化合物名称	实验室编号	地表水加标 (50.0 µg/L)			地下水加标 (30.0 µg/L)			生活污水加标 (30.0 µg/L)			工业废水加标 (200 µg/L)			工业废水加标 (900 µg/L)		
			$\bar{x}_i$	S_i	RSD_i	$\bar{x}_i$	S_i	RSD_i	$\bar{x}_i$	S_i	RSD_i	$\bar{x}_i$	S_i	RSD_i	$\bar{x}_i$	S_i	RSD_i
		5	48.5	1.70	3.5	29.9	1.62	5.4	31.3	1.46	4.7	211	2.07	1.0	901	26.3	2.9
		6	58.2	1.20	2.1	33.2	0.55	1.7	35.7	0.45	1.3	214	9.54	4.5	1030	69	6.7
		$\bar{x}$ (µg/L)	50.2			29.4			29.5			205			880		
		S' (µg/L)	4.97			4.19			4.65			15			100		
		RSD' (%)	10			14			16			7			11		
11	灭虫威	1	49.0	2.51	5.1	31.6	1.37	4.3	30.9	0.43	1.4	205	1.97	1.0	854	7.94	0.9
		2	49.4	3.01	6	27.5	2.75	10.0	27.5	2.75	10.0	186	20.9	11	768	83.3	11
		3	42.2	2.71	6.4	25.2	1.55	6.1	27.3	0.64	2.4	173	17.9	10.4	861	15.6	2
		4	49.6	3.72	8	29.5	2.44	8.3	29.0	2.12	7.3	174	8.23	5	720	102	14
		5	46.7	2.08	4.4	29.8	1.53	5.1	30.3	1.21	4.0	223	2.26	1.0	881	4.67	0.5
		6	59.6	0.96	1.6	35.2	0.58	1.7	37.5	0.54	1.4	229	8.66	3.8	1030	68	6.6

序号	化合物名称	实验室编号	地表水加标 (50.0 µg/L)			地下水加标 (30.0 µg/L)			生活污水加标 (30.0 µg/L)			工业废水加标 (200 µg/L)			工业废水加标 (900 µg/L)		
			$\bar{x}_i$	S_i	RSD_i	$\bar{x}_i$	S_i	RSD_i	$\bar{x}_i$	S_i	RSD_i	$\bar{x}_i$	S_i	RSD_i	$\bar{x}_i$	S_i	RSD_i
		$\bar{x}$ (µg/L)	49.4			29.8			30.4			198			852		
		S' (µg/L)	5.72			3.44			3.77			24.4			107		
		RSD' (%)	12			12			12			12			12.57		

表 2-6 实际样品精密度汇总表（固相萃取法）

序号	化合物名称	实验室编号	地表水加标 (0.05 µg/L)			地下水加标 (0.05 µg/L)			生活污水加标 (0.20 µg/L)			海水加标 (0.20 µg/L)			工业废水加标 (0.20 µg/L)			工业废水加标 (2.0 µg/L)		
			$\bar{x}_i$	S_i	RSD_i	$\bar{x}_i$	S_i	RSD_i	$\bar{x}_i$	S_i	RSD_i	$\bar{x}_i$	S_i	RSD_i	$\bar{x}_i$	S_i	RSD_i	$\bar{x}_i$	S_i	RSD_i
1	涕灭威亚砷	1	0.038	0.001	2.0	0.042	0.002	4.5	0.260	0.012	4.5	0.227	0.010	4.6				1.76	0.142	8.0
		2	0.057	0.005	9.6	0.046	0.010	22	0.302	0.051	17	0.280	0.048	17.2				2.03	0.162	8.0
		3	0.039	0.004	9.7	0.044	0.004	8.4	0.185	0.019	10	0.395	0.029	7.3				1.74	0.033	1.9
		4	0.058	0.005	9.3	0.058	0.005	9.3	0.174	0.033	19	0.191	0.022	11.6				2.06	0.127	6.2
		5	0.040	0.005	12	0.040	0.002	5.5	0.161	0.012	7.3	0.152	0.007	4.0				1.61	0.080	5.0
		6	0.062	0.006	8.9	0.048	0.001	1.8	0.272	0.012	4.3	0.192	0.004	2.1				2.02	0.122	6.1
		$\bar{x}$ (µg/L)	0.049			0.046			0.225			0.239			/			1.87		
		S' (µg/L)	0.011			0.006			0.059			0.088						0.190		
		RSD' (%)	23			14			26			37						10		
2	涕灭威砷	1	0.038	0.001	1.3	0.045	0.003	6.9	0.359	0.014	4.0	0.225	0.012	5.4	0.225	0.012	5.4	1.827	0.151	8.3

		2	0.051	0.005	10	0.051	0.008	16	0.482	0.030	6.3	0.286	0.059	21	0.286	0.059	21	1.985	0.084	4
		3	0.040	0.004	9.2	0.044	0.004	9.8	0.185	0.005	3.0	0.317	0.048	15.3	0.317	0.048	15	1.625	0.050	3.1
		4	0.062	0.006	9.7	0.062	0.006	9.7	0.210	0.039	19	0.152	0.035	22.9	0.316	0.011	3.5	1.660	0.225	13.5
		5	0.045	0.003	6	0.045	0.003	6.3	0.167	0.006	3.9	0.165	0.009	6	0.274	0.012	4.4	1.642	0.069	4
		6	0.060	0.005	7.9	0.050	0.001	2.0	0.287	0.005	1.8	0.187	0.005	2.8	0.322	0.023	7.2	1.783	0.041	2.3
		$\bar{x}$ (μg/L)	0.049			0.049			0.282			0.222			0.290			1.75		
		S' (μg/L)	0.010			0.007			0.122			0.067			0.037			0.140		
		RSD' (%)	21			14			43			30			13			8		
3	灭多威	1	0.039	0.001	3.1	0.037	0.002	4.5	0.157	0.005	3.0	0.227	0.005	2.3	0.227	0.005	2.3	1.823	0.143	7.9
		2	0.045	0.006	14	0.048	0.009	19	0.179	0.009	4.9	0.267	0.045	17	0.267	0.045	17	1.719	0.110	6
		3	0.042	0.004	8.7	0.052	0.001	2.7	0.188	0.008	4.0	0.327	0.033	10.2	0.327	0.033	10	1.835	0.070	3.8
		4	0.047	0.005	10	0.047	0.005	10	0.176	0.021	12	0.224	0.028	13	0.250	0.010	4.1	1.985	0.073	4
		5	0.042	0.002	5	0.044	0.003	5.8	0.184	0.011	6.1	0.180	0.007	4	0.256	0.010	4.0	1.652	0.051	3

		6	0.055	0.003	5.3	0.049	0.001	2.4	0.238	0.008	3.2	0.187	0.005	2.8	0.288	0.018	6.4	1.810	0.067	3.7
		$\bar{x}$ (μg/L)	0.045			0.046			0.187			0.235			0.269			1.80		
		S' (μg/L)	0.006			0.005			0.027			0.055			0.035			0.114		
		RSD' (%)	13			12			15			23			13			6		
4	3-羟基 克百威	1	0.037	0.002	4.5	0.039	0.002	4.1	0.144	0.005	3.3	0.230	0.009	3.9	0.230	0.009	3.9	1.833	0.149	8.1
		2	0.055	0.008	15	0.035	0.005	13	0.209	0.027	13	0.250	0.053	21	0.250	0.053	21	1.751	0.102	6
		3	0.040	0.003	7.7	0.037	0.002	5.0	0.178	0.016	9.0	0.293	0.039	13.2	0.293	0.039	13	2.053	0.134	6.5
		4	0.057	0.012	22	0.057	0.012	22	0.253	0.014	5.7	0.178	0.020	12	0.309	0.005	1.6	1.763	0.185	10
		5	0.044	0.003	6	0.045	0.003	7.3	0.180	0.013	7.3	0.171	0.016	10	0.276	0.018	6.4	1.750	0.079	5
		6	0.057	0.003	5.2	0.043	0.004	9.0	0.320	0.009	2.8	0.182	0.004	2.2	0.383	0.058	15	1.745	0.045	2.6
		$\bar{x}$ (μg/L)	0.048			0.043			0.214			0.217			0.290			1.82		
		S' (μg/L)	0.009			0.008			0.063			0.049			0.054			0.121		
		RSD' (%)	19			19			30			23			19			7		

		重复性限 r (μg/L)	0.02			0.02			0.04			0.08			0.10			0.35		
		再现性限 R (μg/L)	0.03			0.03			0.18			0.16			0.18			0.46		
5	涕灭威	1	0.040	0.002	5.1	0.043	0.002	4.1	0.156	0.002	1.6	0.212	0.010	4.6	0.212	0.010	4.6	1.768	0.132	7.5
		2	0.048	0.009	18	0.038	0.005	13	0.170	0.007	4.2	0.208	0.039	19	0.208	0.039	19	1.681	0.144	9
		3	0.041	0.003	8.1	0.039	0.003	7.8	0.225	0.005	2.4	0.255	0.019	7.3	0.255	0.019	7.3	1.695	0.029	1.7
		4	0.045	0.006	13	0.045	0.006	13	0.203	0.028	14	0.207	0.026	13	0.302	0.005	1.6	2.162	0.038	2
		5	0.045	0.004	8.2	0.044	0.003	6.3	0.178	0.008	4.5	0.176	0.007	3.8	0.254	0.015	5.8	1.598	0.036	2.3
		6	0.049	0.002	4.2	0.044	0.001	2.0	0.243	0.010	4.2	0.178	0.004	2.3	0.238	0.020	8.6	2.215	0.186	8.4
		$\bar{x}$ (μg/L)	0.044			0.042			0.196			0.206			0.245			1.85		
		S' (μg/L)	0.004			0.003			0.034			0.029			0.035			0.266		
		RSD' (%)	8			7			17			14			14			14		
6	残杀威	1	0.038	0.002	4.3	0.038	0.001	3.2	0.157	0.003	2.1	0.240	0.009	3.7	0.240	0.009	3.7	1.847	0.150	8.1
		2	0.048	0.007	14	0.045	0.005	10	0.188	0.009	5.0	0.239	0.047	20	0.239	0.047	20	1.856	0.142	8

		3	0.036	0.005	15	0.039	0.003	8.4	0.160	0.009	5.6	0.318	0.037	11	0.318	0.037	11	1.918	0.098	5
		4	0.058	0.005	9.0	0.058	0.005	9.0	0.189	0.022	12	0.207	0.026	12.8	0.296	0.007	2.5	1.802	0.134	7.4
		5	0.044	0.001	3.1	0.046	0.002	4.6	0.177	0.016	9.2	0.179	0.010	5.8	0.261	0.014	5.4	1.648	0.036	2.2
		6	0.057	0.005	8.7	0.046	0.003	7.2	0.230	0.009	3.9	0.182	0.004	2.2	0.320	0.021	6.6	2.003	0.095	4.7
		$\bar{x}$ (μg/L)	0.047			0.045			0.184			0.227			0.279			1.846		
		S' (μg/L)	0.009			0.007			0.026			0.052			0.037			0.119		
		RSD' (%)	20			16			14			23			13			6		
7	克百威	1	0.039	0.002	5.4	0.036	0.001	3.8	0.154	0.005	3.1	0.242	0.012	4.8	0.242	0.012	4.8	1.935	0.155	8.0
		2	0.059	0.004	6.0	0.046	0.006	12	0.216	0.009	4.0	0.216	0.032	14.6	0.216	0.032	15	1.797	0.087	4.8
		3	0.038	0.005	13	0.047	0.003	7.0	0.158	0.010	6.2	0.300	0.014	5	0.300	0.014	4.7	1.840	0.054	3
		4	0.050	0.007	14	0.050	0.007	14	0.203	0.023	11	0.188	0.023	12	0.344	0.039	11	2.058	0.058	3
		5	0.046	0.005	10	0.046	0.003	7.3	0.175	0.011	6.4	0.184	0.010	5	0.266	0.026	10	1.652	0.077	5
		6	0.058	0.003	5.5	0.055	0.004	7.5	0.248	0.012	4.7	0.190	0.009	4.7	0.280	0.023	8.1	1.890	0.204	10.8

		$\bar{x}$ (μg/L)	0.049			0.047			0.192			0.220			0.275			1.86		
		S' (μg/L)	0.009			0.006			0.037			0.045			0.045			0.137		
		RSD' (%)	19			13			19			21			16			7		
8	甲萘威	1	0.038	0.001	3.3	0.039	0.002	6.1	0.147	0.006	3.9	0.215	0.005	2.5	0.215	0.005	2.5	1.822	0.149	8.2
		2	0.058	0.008	14	0.036	0.005	13	0.205	0.013	6.3	0.238	0.058	25	0.238	0.058	25	1.669	0.112	7
		3	0.037	0.002	5.1	0.038	0.003	7.3	0.168	0.010	5.8	0.312	0.017	5.5	0.312	0.017	5.5	1.863	0.065	3.5
		4	0.047	0.007	14	0.047	0.007	14	0.210	0.023	11	0.190	0.020	11	0.327	0.039	12	1.828	0.192	11
		5	0.045	0.004	8.0	0.044	0.003	6.0	0.184	0.011	5.9	0.170	0.006	3.6	0.276	0.019	7.0	1.682	0.044	2.6
		6	0.039	0.002	5.4	0.036	0.005	14	0.213	0.010	4.8	0.160	0.009	5.6	0.385	0.029	7.5	1.655	0.082	4.9
		$\bar{x}$ (μg/L)	0.044			0.040			0.188			0.214			0.292			1.75		
		S' (μg/L)	0.008			0.005			0.026			0.056			0.062			0.094		
		RSD' (%)	19			12			14			26			21			5		
9	异丙威	1	0.040	0.001	1.9	0.037	0.004	9.7	0.152	0.001	0.6	0.230	0.011	4.8	0.230	0.011	4.8	1.832	0.142	7.7

		2	0.045	0.007	15	0.043	0.003	8.1	0.181	0.012	6.5	0.238	0.035	15	0.238	0.035	15	1.699	0.157	9
		3	0.038	0.004	9.9	0.036	0.003	9.2	0.178	0.004	2.3	0.328	0.018	5.6	0.328	0.018	5.6	1.880	0.084	4.5
		4	0.048	0.008	16	0.048	0.008	16	0.201	0.023	11	0.224	0.018	8	0.265	0.007	2.7	1.857	0.117	6
		5	0.043	0.002	4.9	0.041	0.002	5.0	0.175	0.007	3.8	0.181	0.010	5.7	0.255	0.012	4.6	1.622	0.074	4.6
		6	0.054	0.005	9.2	0.044	0.003	6.3	0.217	0.030	14	0.175	0.005	3.1	0.300	0.021	7.0	2.025	0.246	12.2
		$\bar{x}$ (μg/L)	0.045			0.041			0.184			0.229			0.269			1.82		
		S' (μg/L)	0.006			0.004			0.023			0.055			0.038			0.142		
		RSD' (%)	13			10			12			24			14			8		
10	仲丁威	1	0.040	0.001	2.7	0.048	0.008	17	0.171	0.003	1.8	1.042	0.020	2.0	1.042	0.020	2.0	2.698	0.222	8.2
		2	0.054	0.005	8.5	0.038	0.005	14	0.189	0.023	12	0.269	0.053	19.8	0.290	0.056	19	2.309	0.056	2.4
		3	0.036	0.003	9.0	0.037	0.003	8.9	0.162	0.008	4.7	1.997	0.005	0.3	0.313	0.046	15	2.907	0.085	2.9
		4	0.047	0.010	20	0.047	0.010	20	0.186	0.021	11	0.200	0.027	13	0.286	0.012	4.3	2.830	0.091	3.0
		5	0.045	0.003	7.2	0.047	0.005	11	0.183	0.009	4.7	0.175	0.007	4.0	2.657	0.071	2.7	2.405	0.061	2.5

		6	0.054	0.003	5.9	0.047	0.001	2.3	0.187	0.023	12	0.160	0.009	5.6	2.362	0.190	8.0	2.362	0.190	8.0
		$\bar{x}$ (μg/L)	0.046			0.044			0.180			0.640			1.16			2.59		
		S' (μg/L)	0.007			0.005			0.011			0.746			1.09			0.259		
		RSD' (%)	16			11			6			116			94			10		
11	灭虫威	1	0.041	0.002	5.0	0.035	0.001	2.9	0.147	0.005	3.3	0.222	0.008	3.4	0.222	0.008	3.4	1.830	0.146	8.0
		2	0.048	0.008	16	0.047	0.005	11	0.184	0.015	8.4	0.256	0.020	8	0.256	0.020	7.8	1.621	0.072	4
		3	0.037	0.004	10	0.038	0.003	7.3	0.153	0.015	10	0.305	0.015	5	0.305	0.015	5.0	1.880	0.076	4
		4	0.050	0.005	10	0.050	0.005	10	0.164	0.034	21	0.194	0.027	14	0.341	0.012	3.5	1.923	0.219	11
		5	0.045	0.004	9.1	0.045	0.004	8.6	0.172	0.014	8.4	0.164	0.009	5.3	0.240	0.019	7.9	1.622	0.119	7.3
		6	0.063	0.003	4.5	0.060	0.001	0.9	0.212	0.016	7.6	0.173	0.005	3.0	0.296	0.017	5.8	1.988	0.056	2.8
		$\bar{x}$ (μg/L)	0.047			0.046			0.172			0.219			0.277			1.81		
		S' (μg/L)	0.009			0.009			0.023			0.054			0.045			0.156		
		RSD' (%)	19			19			14			25			16			9		

2.3 方法正确度汇总

2.3.1 空白加标正确度汇总

空白加标正确度汇总见表 2-7。

表 2-7 空白加标正确度汇总表

序号	化合物名称	实验室编号	直接进样法			固相萃取法		
			低浓度加标 (20 µg/L)	中浓度加标 (200 µg/L)	高浓度加标 (900 µg/L)	低浓度加标 (0.04 µg/L)	中浓度加标 (0.50 µg/L)	高浓度加标 (4.50 µg/L)
1	涕灭威亚砷	1	118	95.5	98.1	103	93.7	87.1
		2	100	124	99	75.3	115	89.3
		3	114	101	99.3	76.7	101	81.7
		4	97.3	91	91.5	77.4	110	74.7
		5	103	99.6	98.6	81.2	76.7	87.9
		6	101	101	103	87.3	129	119
		$\bar{P}$ (%)	106	102	98.2	83.6	104	90
		$S_{\bar{P}}$ (%)	8.4	11	3.8	11	18	15

2	涕灭威砒	1	117	96.3	99.3	90.7	87.3	84.3
		2	113	122	108	67.0	98.5	94.4
		3	119	98.8	97.1	74.7	89	77.1
		4	95.0	92.7	91.5	103	115	79.5
		5	97.0	92.6	98.4	88.2	80.8	87.4
		6	99.5	102	104	82.7	125	127.6
		$\bar{P}$ (%)	107	101	100	84.4	99.2	91.7
		$S_{\bar{P}}$ (%)	11	11	5.7	13	17	18.6
3	灭多威	1	118	96.0	98.8	89.1	87.3	84.3
		2	96.8	93.7	104	82.0	85.2	88.2
		3	103	101	102	90.0	87.7	81.5
		4	93.1	94.9	91.9	75.4	105	103
		5	102	97.5	96.8	81.6	89.2	86.7
		6	101	101	102	85.3	124	124
		$\bar{P}$ (%)	102	97.3	99.3	83.9	96.4	94.6
		$S_{\bar{P}}$ (%)	8.5	3.0	4.4	5.4	15	16.1

4	3-羟基克 百威	1	118	96.4	99.8	95.7	85.7	83.7
		2	98.0	72.6	99.5	83.7	103	73.3
		3	96.0	95.1	91.0	77.0	81.0	79.3
		4	96.0	92.7	91.1	93.7	110	107
		5	98.9	93.4	99	87.8	96.7	89.8
		6	96.0	101	103	83.7	124	124
		$\bar{P}$ (%)	100	91.9	97.2	86.9	100	93.0
		$S_{\bar{P}}$ (%)	8.7	9.9	5.0	7.0	16	19.3
5	涕灭威	1	113	92.1	94.3	73.3	81.3	79.9
		2	105	86.8	87.9	78.7	94.2	70.5
		3	114	100	99.1	77.3	74.7	82.1
		4	93.3	93.4	91.2	78.2	108	96.0
		5	98.9	93.5	97.4	88.6	89.2	86.9
		6	98.4	102	102	75.3	118	111
		$\bar{P}$ (%)	104	94.6	95.3	78.6	94.2	88
		$S_{\bar{P}}$ (%)	8.4	5.5	5.2	5.3	16	14.0

6	残杀威	1	116	95.8	99.0	89.1	90.3	81.7
		2	97.8	85.5	90.1	78.7	91.2	75.4
		3	119	90.1	86.3	81.3	74.0	79.0
		4	108	93.3	91.6	88.1	112	100
		5	100	95.5	97.8	90.7	89.2	86.8
		6	99.3	102	103	82.3	122	117
		$\bar{P}$ (%)	107	93.8	94.6	85.0	96.5	90.0
		$S_{\bar{P}}$ (%)	9.2	5.7	6.3	4.9	17.5	15.9
7	克百威	1	116	95.6	99.1	89.1	83.3	82.1
		2	93.8	75.8	95.6	75.0	90.2	89.3
		3	118	85.7	83.1	80.7	82.0	77.0
		4	98.0	93.7	91.7	85.5	110	91.1
		5	98.1	99.6	98.6	86.5	90.0	84.9
		6	99.2	103	103	79.7	126	120
		$\bar{P}$ (%)	104	92.2	95.2	82.7	97.0	90.8
		$S_{\bar{P}}$ (%)	10.4	9.9	7.0	5.2	18	15.4

8	甲萘威	1	118	96.8	99.8	86.1	85.3	81.6
		2	107	81.9	98.7	75.0	102	99.0
		3	109	84.4	85.6	77	83.3	77.5
		4	98.5	95.3	92.6	81.0	101	99.4
		5	96.9	99.7	99.6	88.2	88.3	88.7
		6	84.6	102	103	68.7	115	117
		$\bar{P}$ (%)	102	93.3	96.6	79.3	95.9	93.8
		$S_{\bar{P}}$ (%)	11.6	8.3	6.3	7.3	12	14.3
9	异丙威	1	114	95.3	98.9	88.2	86.0	81.1
		2	105	100	92.3	71.3	109	84.0
		3	101	99.1	101	77.7	75	80.2
		4	88.8	90.1	91.6	91.3	104.0	94.7
		5	93.9	94.2	97.6	91.9	84.2	86.9
		6	95.2	102	101	73.0	111	101
		$\bar{P}$ (%)	99.7	96.8	97.1	82.2	94.9	87.9
		$S_{\bar{P}}$ (%)	9.1	4.4	4.2	9.4	15.1	8.1

10	仲丁威	1	99.6	95.7	98.4	85.3	85.3	80.3
		2	95.3	80.5	89.8	73.3	91.8	77.8
		3	93.4	99.7	99.7	72.3	75.7	77.7
		4	94.3	87.9	92.4	78.9	106	98.7
		5	97.5	97.5	97.6	89.5	90.0	85.0
		6	105	103	102	83.3	105	92.4
		$\bar{P}$ (%)	97.5	94.1	96.6	80.4	92.3	85.3
		$S_{\bar{P}}$ (%)	4.3	8.4	4.6	6.8	11.6	8.6
11	灭虫威	1	101	95.6	98.8	88.6	82.3	79.8
		2	90.1	83.9	84.6	74.3	94.5	85.6
		3	99.0	90.9	85.8	69.0	77.0	70.9
		4	77.4	85.2	92.3	91.0	96.2	88.3
		5	102	98.8	99.0	86.2	89.2	86.4
		6	118	105	102	108	103	97.7
		$\bar{P}$ (%)	97.9	93.2	93.7	86.2	90.4	84.8
		$S_{\bar{P}}$ (%)	13.5	8.1	7.3	13.8	9.5	9.0

2.3.2 实际样品加标正确度汇总

实际样品直接进样法加标正确度汇总见表 2-8，固相萃取法加标正确度汇总见表 2-9。

表 2-8 实际样品直接进样法加标正确度汇总表

序号	化合物名称	实验室编号	直接进样法				
			地表水加标 (50 µg/L)	地下水加标 (30 µg/L)	生活污水加标 (30 µg/L)	工业废水加标 (200 µg/L)	工业废水加标 (900 µg/L)
1	涕灭威亚砷	1	113	121	124	113	112
		2	74.5	94.6	94.6	81.5	110
		3	86.4	85.9	90.7	92.5	91.9
		4	101	96.8	100	85.2	75.3
		5	97.5	97.6	90.6	92.0	96.3
		6	118	1111	119	98.7	107
		$\bar{P}$ (%)	98	101	103	94	99
		$S_{\bar{P}}$ (%)	16	12.8	14.8	11.2	14.0
2	涕灭威砷	1	112	121	119	112	112

序号	化合物名称	实验室编号	直接进样法				
			地表水加标 (50 µg/L)	地下水加标 (30 µg/L)	生活污水加标 (30 µg/L)	工业废水加标 (200 µg/L)	工业废水加标 (900 µg/L)
		2	87.6	93	94	85	93
		3	85.2	93.3	92.4	96.9	97.6
		4	103	101	110	88.0	80.0
		5	90.2	97.2	97.8	99.4	94.2
		6	118	110	119	105	114
		$\bar{P}$ (%)	99.3	102	105	97.7	98.3
		$S_{\bar{P}}$ (%)	14.0	11.0	12.1	10.3	12.7
3	灭多威	1	113	120	119	111	110
		2	107	98.4	98.4	81.3	84.8
		3	98.2	101.0	95.5	98.0	98.5
		4	104	107	106	87.1	76.2
		5	97.8	96.4	95.8	97.4	94.7

序号	化合物名称	实验室编号	直接进样法				
			地表水加标 (50 µg/L)	地下水加标 (30 µg/L)	生活污水加标 (30 µg/L)	工业废水加标 (200 µg/L)	工业废水加标 (900 µg/L)
		6	117	111	119	106	114
		$\bar{P}$ (%)	106	106	106	96.7	96.3
		$S_{\bar{P}}$ (%)	7.7	9.0	11.0	11.1	14.7
4	3-羟基克百威	1	113	122	120	112	110
		2	80.6	94.8	98.7	81.7	95.0
		3	82.2	70.5	86.1	107	107
		4	99.1	94.0	101	90.0	81.0
		5	93.4	96.3	98.1	102.1	94.9
		6	115	107	116	106	116
		$\bar{P}$ (%)	97.3	97.3	103	99.9	101
		$S_{\bar{P}}$ (%)	15.0	16.9	12.4	11.5	12.8
5	涕灭威	1	111	122	117	113	111

序号	化合物名称	实验室编号	直接进样法				
			地表水加标 (50 µg/L)	地下水加标 (30 µg/L)	生活污水加标 (30 µg/L)	工业废水加标 (200 µg/L)	工业废水加标 (900 µg/L)
		2	106	87.1	87.1	85.8	81.4
		3	95.4	93.0	97.4	81.1	80.4
		4	109	112	111	89.9	89.1
		5	96.5	99.2	101	86.9	95.4
		6	116	110	117	86.0	95.0
		$\bar{P}$ (%)	106	104	105	90.2	92.0
		$S_{\bar{P}}$ (%)	8.3	13.2	12.1	11.2	11.3
6	残杀威	1	113	122	118	111	109
		2	85.8	88.5	88.5	97.3	85.7
		3	82.3	87.2	89.4	94.6	96.6
		4	109	105	112	88.3	105
		5	95.8	103.3	96.7	100	95.8

序号	化合物名称	实验室编号	直接进样法				
			地表水加标 (50 µg/L)	地下水加标 (30 µg/L)	生活污水加标 (30 µg/L)	工业废水加标 (200 µg/L)	工业废水加标 (900 µg/L)
		6	117	110	118	107	115
		$\bar{P}$ (%)	100	102.6	104	99.6	101
		$S_{\bar{P}}$ (%)	14.7	13.2	13.7	8.2	10.6
7	克百威	1	113	123	117	110	110
		2	87.3	93.6	93.6	95.4	97.8
		3	79.4	90.9	83.1	97.2	96.2
		4	110	109	109	85.5	81.4
		5	94.6	99.2	101	101	91.5
		6	117	114	118	107	115
		$\bar{P}$ (%)	100	105	104	99.4	98.6
		$S_{\bar{P}}$ (%)	15.0	12.4	13.8	8.9	12.2
8	甲萘威	1	114	123	120	112	111

序号	化合物名称	实验室编号	直接进样法				
			地表水加标 (50 µg/L)	地下水加标 (30 µg/L)	生活污水加标 (30 µg/L)	工业废水加标 (200 µg/L)	工业废水加标 (900 µg/L)
		2	104	84.9	84.9	88.3	94.9
		3	77.7	75.4	83.7	103.7	99.1
		4	103	102	108	84.8	82.3
		5	92.1	98.8	103	102	95.4
		6	110	99	108	106	115
		$\bar{P}$ (%)	100	97.1	101	99.5	99.7
		$S_{\bar{P}}$ (%)	13.3	16.2	14.2	10.7	12.0
9	异丙威	1	113	123	118	111	109
		2	81.5	75.9	75.9	71.1	89.2
		3	98.4	95.4	96.2	99.1	99.8
		4	111	109	106	90.1	76.2
		5	94.2	104	103	97.9	92.4

序号	化合物名称	实验室编号	直接进样法				
			地表水加标 (50 µg/L)	地下水加标 (30 µg/L)	生活污水加标 (30 µg/L)	工业废水加标 (200 µg/L)	工业废水加标 (900 µg/L)
		6	114	106	115	105	114
		$\bar{P}$ (%)	102	102	102	95.7	96.8
		$S_{\bar{P}}$ (%)	13	15.6	15.2	13.9	13.9
10	仲丁威	1	96.9	105	101	92.7	91.7
		2	99.4	79.3	79.3	96.3	98.8
		3	86.9	82.8	80.5	96.5	94.4
		4	106	111	106	72.3	76.9
		5	97.1	99.7	104	95.5	98.0
		6	116	111	119	104	114
		$\bar{P}$ (%)	100	98.2	98.2	93.0	95.7
		$S_{\bar{P}}$ (%)	9.9	14.0	15.5	10.8	12.1
11	灭虫威	1	97.9	105	103	93.6	92.8

序号	化合物名称	实验室编号	直接进样法				
			地表水加标 (50 µg/L)	地下水加标 (30 µg/L)	生活污水加标 (30 µg/L)	工业废水加标 (200 µg/L)	工业废水加标 (900 µg/L)
		2	98.8	91.7	91.7	82.5	85.3
		3	84.3	83.9	91.1	86.3	95.6
		4	99.1	98.4	96.5	86.9	79.9
		5	93.5	99.4	101	101	95.6
		6	119	117	125	104	114
		$\bar{P}$ (%)	98.8	99.4	101	92.4	94.0
		$S_{\bar{P}}$ (%)	11.4	11.5	12.6	8.6	11.8

表 2-9 实际样品固相萃取法加标正确度汇总表

序号	化合物名称	实验室编号	固相萃取法				
			地表水加标 (0.05 µg/L)	地下水加标 (0.05 µg/L)	生活污水加标 (0.20 µg/L)	工业废水加标 (0.20 µg/L)	工业废水加标 (2.0 µg/L)
1	涕灭威亚砷	1	76.3	84.0	92.8	78.3	84.5
		2	114	92.3	121	85.1	101
		3	77.7	87.3	92.5	123	86.9
		4	116	116	86.9	77.8	103
		5	80.7	80.0	80.4	79.2	80.3
		6	124	95.0	121	121	101
		$\bar{P}$ (%)	98.2	92.4	99.1	94.0	93
		$S_{\bar{P}}$ (%)	22.2	12.6	17.6	21.6	10.0
2	涕灭威砷	1	76.7	89.0	75.9	79.5	88.0
		2	102	101	116	88.1	99
		3	79.0	88.7	92.5	88.3	81.3

序号	化合物名称	实验室编号	固相萃取法				
			地表水加标 (0.05 µg/L)	地下水加标 (0.05 µg/L)	生活污水加标 (0.20 µg/L)	工业废水加标 (0.20 µg/L)	工业废水加标 (2.0 µg/L)
		4	124	124	105	121	83
		5	89.7	89.3	83.4	93.3	82.1
		6	120	100	125	95.8	89.2
		$\bar{P}$ (%)	98.6	98.8	99.7	94.4	87.1
		$S_{\bar{P}}$ (%)	20.3	13.7	19.2	14.4	6.8
3	灭多威	1	78.7	73.3	78.7	77.3	87.6
		2	90.3	96.7	89.4	83.5	85.9
		3	83.0	104	94.2	73.3	91.8
		4	94.0	94.0	87.9	64.7	99
		5	84.3	87.0	92.0	85.0	82.6
		6	110	97.7	85.7	89.2	91.0
		$\bar{P}$ (%)	90.1	92.1	88.0	78.8	89.6

序号	化合物名称	实验室编号	固相萃取法				
			地表水加标 (0.05 µg/L)	地下水加标 (0.05 µg/L)	生活污水加标 (0.20 µg/L)	工业废水加标 (0.20 µg/L)	工业废水加标 (2.0 µg/L)
		$S_{\bar{P}}$ (%)	11.3	10.7	5.5	8.9	5.8
4	3-羟基克百威	1	73.0	78.3	71.9	80.5	88.2
		2	109	69.3	105	80.1	87.6
		3	79.7	73.7	89.2	107	103
		4	114	114	126	107	88
		5	88.0	90.0	89.8	93.9	87.5
		6	113	85.3	129	127	87.0
		$\bar{P}$ (%)	96.1	85.1	102	99.2	90.2
		$S_{\bar{P}}$ (%)	18.1	15.9	22.5	18.0	6.1
5	涕灭威	1	79.7	85.0	73.6	68.8	84.7
		2	95.7	75.0	84.8	63.8	84.0
		3	81.7	77.3	113	77.5	84.8

序号	化合物名称	实验室编号	固相萃取法				
			地表水加标 (0.05 µg/L)	地下水加标 (0.05 µg/L)	生活污水加标 (0.20 µg/L)	工业废水加标 (0.20 µg/L)	工业废水加标 (2.0 µg/L)
		4	89.3	89.3	102	116	108
		5	89.3	87.3	88.9	86.7	79.9
		6	97.3	88.0	104	74.2	111
		$\bar{P}$ (%)	88.8	83.7	94.2	81.1	92.2
		$S_{\bar{P}}$ (%)	7.1	6.0	14.4	18.6	13.6
6	残杀威	1	76.7	75.3	78.6	78.0	88.1
		2	95.0	89.0	93.9	79.3	92.8
		3	71.7	77.3	80.0	84.2	95.9
		4	117	117	94.6	117	90.0
		5	87.3	91.0	88.5	85.9	82.4
		6	114	92.0	115	100	100
		$\bar{P}$ (%)	93.6	90.3	91.8	90.7	91.6

序号	化合物名称	实验室编号	固相萃取法				
			地表水加标 (0.05 µg/L)	地下水加标 (0.05 µg/L)	生活污水加标 (0.20 µg/L)	工业废水加标 (0.20 µg/L)	工业废水加标 (2.0 µg/L)
		$S_{\bar{P}}$ (%)	18.8	14.8	13.2	14.9	6.2
7	克百威	1	77.0	72.7	76.8	78.3	92.5
		2	118	92.7	108	68.0	89.9
		3	76.7	93.3	79.2	75.0	92.0
		4	101	101	102	124	103
		5	92.7	92.3	87.4	86.2	82.6
		6	117	110	124	90.0	95
		$\bar{P}$ (%)	97.0	93.6	96.2	86.9	92.4
		$S_{\bar{P}}$ (%)	18.4	12.3	18.4	19.7	6.6
8	甲萘威	1	76.0	77.0	70.7	73.5	87.7
		2	116	72.0	103	78.8	83.5
		3	73.0	75.3	84.2	90.8	93.2

序号	化合物名称	实验室编号	固相萃取法				
			地表水加标 (0.05 µg/L)	地下水加标 (0.05 µg/L)	生活污水加标 (0.20 µg/L)	工业废水加标 (0.20 µg/L)	工业废水加标 (2.0 µg/L)
		4	94.7	94.7	105	124	91.4
		5	90.0	88.3	91.8	92.3	84.1
		6	77.0	71.0	107	77.5	83.3
		$\bar{P}$ (%)	87.8	79.7	93.5	89.5	87.1
		$S_{\bar{P}}$ (%)	16.3	9.6	14.2	18.6	4.4
9	异丙威	1	79.7	74.0	71.3	77.0	87.8
		2	89.7	85.0	90.3	74.0	85.0
		3	76.7	72.7	89.2	99.2	94.0
		4	95.7	95.7	101	97.9	92.8
		5	85.0	82.7	87.3	83.9	81.1
		6	107	87.2	100	95.3	101
		$\bar{P}$ (%)	89.0	82.9	89.8	87.8	90.3

序号	化合物名称	实验室编号	固相萃取法				
			地表水加标 (0.05 µg/L)	地下水加标 (0.05 µg/L)	生活污水加标 (0.20 µg/L)	工业废水加标 (0.20 µg/L)	工业废水加标 (2.0 µg/L)
		$S_{\bar{P}}$ (%)	11.3	8.6	10.8	11.0	7.2
10	仲丁威	1	79.0	96.0	75.8	/	91.8
		2	108	76.3	94.5	/	74.3
		3	72.0	74.7	80.8	/	88.8
		4	93.3	93.3	93.2	/	79.5
		5	90.3	93.3	91.7	/	80.2
		6	107	93.0	93.3	/	75.6
		$\bar{P}$ (%)	91.7	87.8	88.2	/	81.7
		$S_{\bar{P}}$ (%)	14.6	9.6	7.9	/	7.1
11	灭虫威	1	82.3	70.7	73.5	74.3	87.9
		2	95.3	93.7	92.0	88.2	81.1
		3	73.3	75.0	76.7	77.5	94.0

序号	化合物名称	实验室编号	固相萃取法				
			地表水加标 (0.05 µg/L)	地下水加标 (0.05 µg/L)	生活污水加标 (0.20 µg/L)	工业废水加标 (0.20 µg/L)	工业废水加标 (2.0 µg/L)
		4	99.3	99.3	81.8	122	96.2
		5	90.0	89.7	86.1	76.3	81.1
		6	125	119	105.8	77.6	99.4
		$\bar{P}$ (%)	94.3	91.3	86.0	86.0	89.9
		$S_{\bar{P}}$ (%)	17.8	17.6	11.7	18.4	7.8

3 方法验证结论

3.1 验证数据统计情况

编制组在进行方法验证报告数据统计时，异常值的检验和处理按照 GB/T 6379.6-2009 标准进行，在统计分析时未发现异常值，所有数据全部采用，未进行取舍。

3.2 方法检出限和测定下限

直接进样法进样体积 50 μL 时，11 种氨基甲酸酯检出限为 3 $\mu\text{g/L}$ ~4 $\mu\text{g/L}$ ，测定下限为 12 $\mu\text{g/L}$ ~16 $\mu\text{g/L}$ ，直接进样法测定下限为 12 $\mu\text{g/L}$ ~16 $\mu\text{g/L}$ ，直接进样法检出限低于《地表水环境质量标准》（GB 3838-2002）中甲萘威限值 0.05 mg/L 一个数量级，低于《氨基甲酸酯类农药企业污染物排放标准》（征求意见稿）限值中的最小值灭多威 0.02 mg/L 的 1/4；固相萃取法取样体积 200 mL ，定容体积 1.0 mL ，进样体积 50 μL 时，11 种氨基甲酸酯检出限均为 0.01 $\mu\text{g/L}$ ，测定下限均为 0.04 $\mu\text{g/L}$ ，固相萃取法方法检出限均为 0.01 $\mu\text{g/L}$ ，测定下限均为 0.04 $\mu\text{g/L}$ ，固相萃取法方法检出限低于环境质量标准限值中的最小值，即《地下水环境质量标准》（GB 14848-2017）中涕灭威 I 类限值 0.05 $\mu\text{g/L}$ 的 1/4。本标准固相萃取法的方法检出限满足相关生态环境标准和生态环境工作的要求，直接进样法可用于较高浓度的水质测定，部分目标物直接进样法检出限高于水质环境质量标准或排放标准的限值，直接进样法不适用。

3.3 精密度

3.3.1 直接进样法

6 家实验室分别对 11 种氨基甲酸酯类农药加标浓度为 20.0 $\mu\text{g/L}$ 、200 $\mu\text{g/L}$ 、900 $\mu\text{g/L}$ 的空白样品重复测定 6 次：实验室内相对标准偏差分别为 0.2%~26%、0.4%~27%、0.1%~12%，实验室间相对标准偏差分别为 4.2%~14%、3.2%~12%、3.7%~7.9%；重复性限分别为 3 $\mu\text{g/L}$ ~7 $\mu\text{g/L}$ 、14 $\mu\text{g/L}$ ~55 $\mu\text{g/L}$ 、60 $\mu\text{g/L}$ ~136 $\mu\text{g/L}$ ，再现性限分别为 6 $\mu\text{g/L}$ ~9 $\mu\text{g/L}$ 、25 $\mu\text{g/L}$ ~72 $\mu\text{g/L}$ 、124 $\mu\text{g/L}$ ~225 $\mu\text{g/L}$ 。

6 家实验室分别对加标浓度为 50.0 $\mu\text{g/L}$ 的地表水非统一样品重复测定 6 次：实验室内相对标准偏差为 0.7%~19%。6 家实验室分别对加标浓度为 30.0 $\mu\text{g/L}$ 的地下水和生活污水非统一样品重复测定 6 次：实验室内相对标准偏差分别为 1.4%~25%、0.8%~22%。

6 家实验室分别对工业废水非统一样品重复测定 6 次，其中仲丁威检出浓度为 5 $\mu\text{g/L}$ ~31 $\mu\text{g/L}$ ，测定其本底值：实验室内相对偏差为 4.3%~17%；其余 10 种氨基甲酸酯类农药均未检出，加标 200 $\mu\text{g/L}$ 、900 $\mu\text{g/L}$ 后测定：实验室内相对标准偏差为 0.5%~23%、0.6%~23%。

3.3.2 固相萃取法

6 家实验室对 11 种氨基甲酸酯类农药加标浓度为 0.04 $\mu\text{g/L}$ 、0.50 $\mu\text{g/L}$ 、4.50 $\mu\text{g/L}$ 的空白样品重复测定 6 次：实验室内相对标准偏差分别为 3.4%~17%、1.0%~25%、0.6%~23%，实验室间相对标准偏差分别为 5.9%~17%、11%~19%和 9.2%~21%；重复性限分别为 0.01

$\mu\text{g/L}$ ~0.02 $\mu\text{g/L}$ 、0.10 $\mu\text{g/L}$ ~0.16 $\mu\text{g/L}$ 和 0.63 $\mu\text{g/L}$ ~1.52 $\mu\text{g/L}$ ，再现性限分别为 0.02 $\mu\text{g/L}$ ~0.03 $\mu\text{g/L}$ 、0.18 $\mu\text{g/L}$ ~0.29 $\mu\text{g/L}$ 和 1.52 $\mu\text{g/L}$ ~2.51 $\mu\text{g/L}$ 。

6 家实验室分别对加标浓度为 0.05 $\mu\text{g/L}$ 的地表水和地下水非统一样品重复测定 6 次：实验室内相对标准偏差为 1.3%~22%、0.9%~22%。6 家实验室分别对生活污水非统一样品重复测定 6 次，其中 2 家验证单位涕灭威亚砷、涕灭威砷有检出，实验室内相对标准偏差为 10.3%~13%，其余 9 种氨基甲酸酯类农药未检出或低于测定下限，加标 0.20 $\mu\text{g/L}$ 后测定：实验室内相对标准偏差为 0.6%~21%。

6 家实验室分别对工业废水非统一样品重复测定 6 次，其中仲丁威检出浓度为 0.29 $\mu\text{g/L}$ ~2.66 $\mu\text{g/L}$ ，测定其本底值：实验室内相对偏差为 0.6%~23%；其余 10 种氨基甲酸酯类农药均未检出，加标 0.20 $\mu\text{g/L}$ 、2.00 $\mu\text{g/L}$ 后测定：实验室内相对标准偏差为 1.6%~25%、1.7%~14%。

3.3 正确度

3.3.1 直接进样法

6 家实验室对 11 种氨基甲酸酯类农药加标浓度为 20.0 $\mu\text{g/L}$ 、200 $\mu\text{g/L}$ 、900 $\mu\text{g/L}$ 的空白样品重复测定 6 次：加标回收率范围分别为：77.4%~119%、72.6%~124%、83.1%~108%，加标回收率最终值分别为 $97.5\% \pm 8.6\%$ ~ $107\% \pm 1.6\%$ 、 $91.9\% \pm 19.9\%$ ~ $102\% \pm 22.9\%$ 、 $93.7\% \pm 14.7\%$ ~ $99.7\% \pm 11.4\%$ 。

6 家实验室分别对加标浓度为 50.0 $\mu\text{g/L}$ 的地表水非统一样品重复测定 6 次：加标回收率范围为 74.5%~119%。6 家实验室分别对加标浓度为 30.0 $\mu\text{g/L}$ 地下水和生活污水非统一样品重复测定 6 次：加标回收率范围为 70.5%~123%、75.9%~125%。6 家实验室分别加标浓度 200 $\mu\text{g/L}$ 、900 $\mu\text{g/L}$ 的工业废水非统一样品重复测定 6 次：加标回收率范围分别为：71.1%~113%、75.3%~116%。

3.3.2 固相萃取法

6 家实验室对 11 种氨基甲酸酯类农药加标浓度为 0.04 $\mu\text{g/L}$ 、0.50 $\mu\text{g/L}$ 、4.50 $\mu\text{g/L}$ 的空白样品重复测定 6 次：加标回收率范围分别为：67.0%~108%、74.0%~129%、70.5%~128%，加标回收率最终值分别为 $79.3\% \pm 14.6\%$ ~ $86.9\% \pm 13.9\%$ 、 $90.4\% \pm 19.1\%$ ~ $105\% \pm 36.1\%$ 、 $84.8\% \pm 17.9\%$ ~ $94.6\% \pm 32.2\%$ 。

6 家实验室分别对加标浓度为 0.05 $\mu\text{g/L}$ 的地表水、地下水非统一样品重复测定 6 次：加标回收率范围为 71.7%~125%、69.3%~124%。

6 家实验室分别对加标浓度为 0.20 $\mu\text{g/L}$ 的生活污水和海水非统一样品重复测定 6 次：加标回收率范围为 64.7%~129%、63.8%~123%。

6 家实验室分别对加标浓度 0.20 $\mu\text{g/L}$ 、2.00 $\mu\text{g/L}$ 的工业废水非统一样品，重复测定 6 次：加标回收率范围分别为 61.2%~127%、74.3%~111%。