

中华人民共和国国家生态环境标准

HJ □□□□—202□

水质 8种有机磷农药的测定 高效液相色谱-三重四极杆质谱法

Water quality — Determination of 8 organophosphorus
pesticides—High performance liquid chromatography-triple quadrupole
mass spectrometry
(征求意见稿)

202□-□□-□□发布

202□-□□-□□实施

生态 环 境 部 发 布

目 次

前 言	ii
1 适用范围	1
2 规范性引用文件	1
3 方法原理	1
4 干扰和消除	1
5 试剂和材料	1
6 仪器和设备	2
7 样品	3
8 分析步骤	3
9 结果计算与表示	5
10 准确度	7
11 质量保证和质量控制	8
附录 A (规范性附录) 方法的检出限和测定下限	9
附录 B (资料性附录) 方法的准确度	10

前　　言

为贯彻《中华人民共和国环境保护法》《中华人民共和国水污染防治法》，防治生态环境污染，改善生态环境质量，规范水中有机磷农药的测定方法，制定本标准。

本标准规定了地表水、地下水、生活污水和工业废水中8种有机磷农药的高效液相色谱-三重四极杆质谱法。

本标准的附录A为规范性附录，附录B为资料性附录。

本标准为首次发布。

本标准由生态环境部生态环境监测司、法规与标准司组织制订。

本标准主要起草单位：浙江省生态环境监测中心。

本标准验证单位：湖北省生态环境监测中心站、江苏省环境监测中心、浙江省杭州生态环境监测中心、浙江省宁波生态环境监测中心、浙江省温州生态环境监测中心、浙江环境监测工程有限公司。

本标准生态环境部202□年□□月□□日批准。

本标准自202□年□□月□□日起实施。

本标准由生态环境部解释。

水质 8种有机磷农药的测定

高效液相色谱-三重四极杆质谱法

警告：实验中使用的溶剂和标准溶液为有毒有害物质，溶液配制及样品前处理过程应在通风橱内操作，按要求佩戴防护器具，避免吸入呼吸道或接触皮肤和衣物。

1 适用范围

本标准规定了测定水中有机磷农药的高效液相色谱-三重四极杆质谱法。

本标准适用于地表水、地下水、生活污水和工业废水中对硫磷、甲基对硫磷、马拉硫磷、乐果、敌敌畏、敌百虫、毒死蜱、内吸磷(*O+S*)共8种有机磷农药的测定。

8种有机磷农药的方法检出限为0.11 μg/L~0.20 μg/L，测定下限为0.44 μg/L~0.80 μg/L。详见附录A。

2 规范性引用文件

本标准引用了下列文件或其中的条款。凡是注明日期的引用文件，仅注日期的版本适用于本标准。凡是未注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本标准。其他文件被新文件废止、修改、修订的，新文件适用于本标准。

HJ 91.1 污水监测技术规范

HJ 91.2 地表水环境质量监测技术规范

HJ 164 地下水环境监测技术规范

3 方法原理

样品经过滤后直接进样，用高效液相色谱-三重四极杆质谱分离检测，根据保留时间、特征离子对及其丰度定性，内标法定量。

4 干扰和消除

具有相近保留时间及质荷比的物质对测定产生干扰，可通过改变流动相或特征离子对消除干扰，可利用高分辨质谱确认。色度、盐度等异常样品可稀释后分析。可根据样品浓度适当调整进样量等仪器参考条件。

5 试剂和材料

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

5.1 氨水(NH₃·H₂O)：*w*∈[25%，28%]。

5.2 甲酸 (HCOOH)：高效液相色谱级。

5.3 甲醇 (CH₃OH)：高效液相色谱级及以上纯度。

5.4 乙酸铵 (CH₃COONH₄)：优级纯。

5.5 乙酸铵溶液: $c(\text{CH}_3\text{COONH}_4)=2 \text{ mmol/L}$ 。

取 771 mg 乙酸铵 (5.4)，用水溶解定容至 500 mL。

5.6 甲醇溶液。

取 20 mL 甲醇 (5.3)，加入 0.1mL 甲酸 (5.2)，与 80 mL 纯水混合。

5.7 标准贮备液: $\rho=100 \text{ mg/L}$ 。

对硫磷、甲基对硫磷、马拉硫磷、乐果、敌敌畏、敌百虫、毒死蜱、内吸磷 (*O+S*) 标准贮备液，直接购买市售有证标准溶液，溶剂为甲醇，按标准溶液证书要求保存。

5.8 标准使用液: $\rho=1.0 \text{ mg/L}$ 。

取 50.0 μL 标准贮备液 (5.7) 于 5 mL 容量瓶中，用甲醇 (5.3) 定容，混匀后转移至合适容器，-18 °C 以下冷冻、避光保存，保存期为 30 d。

5.9 内标标准贮备液: $\rho=100 \text{ mg/L}$ 。

以对硫磷-*d*₁₀、甲基对硫磷-*d*₆、马拉硫磷-*d*₁₀、乐果-*d*₆、敌敌畏-*d*₆、敌百虫-*d*₆、内吸磷-*S-d*₁₀、毒死蜱-*d*₁₀作为内标物，直接购买市售有证标准溶液，溶剂为甲醇，按标准溶液证书要求保存。

5.10 内标标准使用液: $\rho=1.0 \text{ mg/L}$ 。

取 50.0 μL 标准贮备液 (5.9) 于 5 mL 容量瓶中，用甲醇 (5.3) 定容，混匀后转移至合适容器，-18 °C 以下冷冻、避光保存，保存期为 40 d。

5.11 滤膜: 0.22 μm ，聚四氟乙烯材质。

5.12 氮气: 纯度 $\geq 99.99\%$ 。

5.13 氩气: 纯度 $\geq 99.999\%$ 。

6 仪器和设备

6.1 采样瓶: 100 mL 具聚四氟乙烯衬垫的螺旋盖或具磨口塞的棕色玻璃瓶。

6.2 高效液相色谱-三重四极杆质谱仪: 配有电喷雾离子源，具备梯度洗脱功能和多反应监测功能。

6.3 色谱柱: 填料粒径为 1.7 μm ，柱长为 100 mm，内径为 2.1 mm 的 C₁₈ 色谱柱，或其他性能相近的色谱柱。

6.4 一般实验室常用仪器和设备。

7 样品

7.1 样品采集和保存

按照 HJ 91.1、HJ 91.2 和 HJ 164 相关要求采集样品。样品采集至采样瓶（6.1）后，用甲酸（5.2）调节样品 pH 值为 3~6，4 ℃以下冷藏、避光保存，样品可保存 7 d，如涉及敌敌畏和敌百虫分析，调节样品 pH 值为 3~4，样品可保存 2 d。

7.2 试样的制备

取 4.0 mL 样品置于 10.0 mL 比色管中，加入 1.0 mL 甲醇（5.3），混匀后用滤膜（5.11）过滤，取 1.0 mL 过滤后样品置于样品瓶中，加入 50.0 μL 内标标准使用液（5.10）待测。如样品浓度超曲线范围，则对样品进行稀释后测定。

7.3 空白试样的制备

以实验用水代替样品，按照与试样的制备（7.2）相同的步骤制备实验室空白试样。

8 分析步骤

8.1 仪器参考条件

8.1.1 色谱参考条件

流动相：流动相 A 为甲醇（5.3），流动相 B 为乙酸铵溶液（5.5），梯度洗脱程序见表 1，流速为 0.3 mL/min。进样体积：5.0 μL（可根据仪器灵敏度调节）；柱温：40 ℃。

表 1 梯度洗脱程序

时间 (min)	流动相 A (%)	流动相 B (%)
0	50	50
1.5	50	50
4.5	90	10
5.7	95	5
7.2	95	5
7.5	50	50
8.5	50	50

8.1.2 质谱参考条件

离子源：电喷雾离子源，正离子模式；检测方式：多反应监测；离子化电压：5500 V；离子源温度：400 ℃；雾化气压力：55 psi；辅助加热气压力：55 psi；气帘气压力：35 psi。具体参考条件见表2。不同生产厂家、不同型号仪器使用参数存在差异，使用前应优化参数条件。

表 2 目标化合物多反应监测条件

编号	目标化合物	母离子 (m/z)	子离子 (m/z)	锥孔电压 (V)	碰撞能量 (V)	内标物
1	敌百虫	256.9	109.1*	86	25	敌百虫- d_6
		256.9	127.0	86	25	
2	乐果	230.0	125.0*	61	29	乐果- d_6
		230.0	199.0	61	13	
3	敌敌畏	221.0	109.0*	70	23	敌敌畏- d_6
		221.0	127.0	70	25	
4	内吸磷 ($O+S$)	259.1	89.0*	50	18	内吸磷- $S-d_{10}$
		259.1	61.1	50	25	
5	甲基对硫磷	264.0	125.0*	85	25	甲基对硫磷- d_6
		264.0	232.0	85	23	
6	马拉硫磷	331.0	99.0*	64	31	马拉硫磷- d_{10}
		331.0	127.0	64	17	
7	对硫磷	292.0	236.0*	60	23	对硫磷- d_{10}
		292.0	264.0	60	15	
8	毒死蜱	350.0	197.9*	82	29	毒死蜱- d_{10}
		350.0	96.9	82	49	
9	敌百虫- d_6	263.1	115.0	70	24	—
10	乐果- d_6	236.1	131.0	70	31	—
11	敌敌畏- d_6	227.1	115.0	80	27	—
12	内吸磷- $S-d_{10}$	269.1	89.0	60	17	—
13	甲基对硫磷- d_6	270.2	131.0	85	26	—
14	马拉硫磷- d_{10}	341.1	132.0	70	17	—
15	对硫磷- d_{10}	302.1	238.0	20	25	—
16	毒死蜱- d_{10}	359.9	199.0	90	25	—
注: 带*为定量离子						

8.1.3 质谱仪的调谐

按照仪器说明书调谐仪器并确认仪器性能, 仪器性能正常后测定样品。

8.1.4 标准曲线的建立

移取适量的标准使用液 (5.8) 于 10 mL 容量瓶, 用甲醇溶液 (5.6) 配制不少于 5 个非零浓度点的标准系列, 标准系列浓度分别为 1.0 $\mu\text{g}/\text{L}$ 、20.0 $\mu\text{g}/\text{L}$ 、50.0 $\mu\text{g}/\text{L}$ 、75.0 $\mu\text{g}/\text{L}$ 和 100 $\mu\text{g}/\text{L}$ (此为参考浓度)。取 1.0 mL 溶液置于样品瓶中, 加入 50.0 μL 内标使用液 (5.10)。标准系列溶液由低浓度到高浓度依次进样, 按照仪器参考条件 (8.1) 分析, 以目标化合物浓度为横坐标, 以目标化合物的峰面积与对应内标物峰面积的比值和内标物浓度的乘积为纵坐标, 建立标准曲线。

8.1.5 平均响应因子计算

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

$$\text{RRF}_i = \frac{A_i}{A_{\text{IS}i}} \times \frac{\rho_{\text{IS}i}}{\rho_i} \quad (1)$$

式中： RRF_i ——标准系列中第 i 点目标化合物的相对响应因子；

A_i ——标准系列中第 i 点目标化合物的峰面积；

$A_{\text{IS}i}$ ——标准系列中第 i 点内标物的峰面积；

$\rho_{\text{IS}i}$ ——标准系列中内标物的浓度， $\mu\text{g/L}$ ；

ρ_i ——标准系列中第 i 点目标化合物的浓度， $\mu\text{g/L}$ 。

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

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

式中： $\overline{\text{RRF}}$ ——目标化合物的平均相对响应因子；

RRF_i ——标准系列中第 i 点目标化合物的相对响应因子；

n ——标准系列点数， $n \geq 5$ 。

8.2 试样测定

按照与校准曲线建立（8.1.4）相同的步骤测定试样（7.2）。样品中内标物的响应值与标准溶液中内标物的响应值比值应在 $0.3 \sim 1.8$ 范围内，否则应稀释样品后重新测定。

8.3 空白试验

按照与试样测定（8.2）相同的步骤测定空白试样（7.3）。

9 结果计算与表示

9.1 定性分析

根据保留时间定性分析，在相同的实验条件下，试样中目标化合物保留时间和标准溶液中目标化合物保留时间比较，误差的绝对值应小于 0.2min 。目标化合物色谱峰的 S/N （目标化合物在仪器中的信号/仪器噪声）大于等于 3。比较样品中目标化合物定性离子的相对丰度 K_{sam} 与浓度接近的标准溶液中定性离子相对丰度 K_{std} ，偏差符合表 3 规定，即可判定为样品中存在目标化合物。目标化合物总离子色谱图见图 1。

样品中某目标化合物定性离子的相对丰度 K_{sam} 按照公式（3）计算：

$$K_{\text{sam}} = \frac{A_2}{A_1} \times 100\% \quad (3)$$

式中： K_{sam} ——样品中目标化合物定性离子的相对丰度，%；

A_2 ——样品中目标化合物定性离子对的峰面积（或峰高）；

A_1 ——样品中目标化合物定量离子对的峰面积（或峰高）。

标准溶液中目标化合物定性离子的相对丰度 K_{std} 按照公式（4）计算：

$$K_{\text{std}} = \frac{A_{\text{std}2}}{A_{\text{std}1}} \times 100\% \quad (4)$$

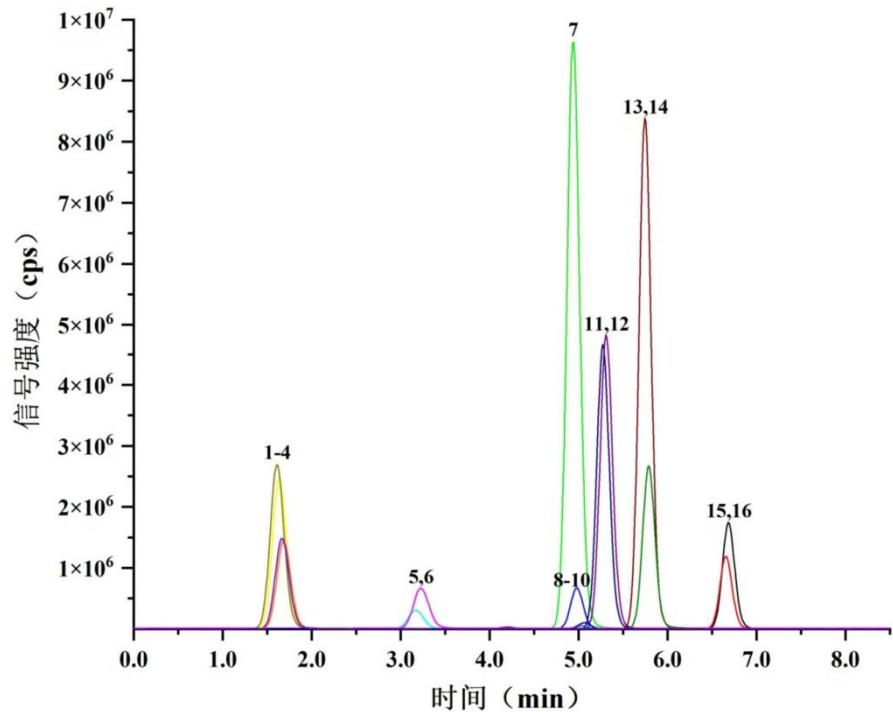
式中： K_{std} ——标准溶液中目标化合物定性离子的相对丰度，%；

$A_{\text{std}2}$ ——标准溶液中目标化合物定性离子对的峰面积（或峰高）；

$A_{\text{std}1}$ ——标准溶液中目标化合物定量离子对的峰面积（或峰高）。

表 3 定性确认时相对离子丰度的最大允许偏差（%）

指标	评价标准			
K_{std}	$K_{\text{std}} > 50$	$20 < K_{\text{std}} \leq 50$	$10 < K_{\text{std}} \leq 20$	$K_{\text{std}} \leq 10$
K_{sam} 的最大允许偏差	±20	±25	±30	±50



1——乐果；2——乐果- d_6 ；3——敌百虫；4——敌百虫- d_6 ；5——敌敌畏；6——敌敌畏- d_6 ；

7——内吸磷-S- d_{10} ；8——内吸磷；9——甲基对硫磷；10——甲基对硫磷- d_6 ；11——马拉硫磷；

12——马拉硫磷- d_{10} ；13——对硫磷；14——对硫磷- d_{10} ；15——毒死蜱；16——毒死蜱- d_{10} 。

图 1 甲醇溶液配制标准溶液中 8 种有机磷农药和 8 种内标物总离子色谱图

（目标化合物浓度 $\rho=50.0 \mu\text{g/L}$ ，内标物浓度为 $\rho=50.0 \mu\text{g/L}$ ）

9.2 定量分析

9.2.1 用平均响应因子法计算

试样中目标化合物浓度按照公式(5)进行计算:

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

式中: ρ ——试样中目标化合物的质量浓度, $\mu\text{g/L}$;

A ——试样中目标化合物的峰面积;

A_{IS} ——试样中内标物的峰面积;

ρ_{IS} ——试样中内标物的质量浓度, $\mu\text{g/L}$;

\overline{RRF} ——目标化合物的平均相对响应因子。

9.2.2 用校准曲线法计算

目标物采用校准曲线法进行计算时, 目标化合物质量浓度 ρ 通过相应的校准曲线方程进行计算。

9.3 结果计算

$$\rho_{sam} = \rho \times \frac{V_2}{V_1} \times D \quad (6)$$

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

ρ ——由平均相对响应因子或校准曲线得到的试样中目标化合物的浓度, $\mu\text{g/L}$;

V_1 ——样品取样量, 4.0 mL;

V_2 ——样品定容体积, 5.0 mL;

D ——稀释倍数。

9.4 结果表示

测定结果最多保留 3 位有效数字, 小数点后位数的保留与方法检出限保持一致。

10 准确度

10.1 精密度

6 家实验室分别对含目标化合物加标浓度为 1.0 $\mu\text{g/L}$ 、50.0 $\mu\text{g/L}$ 、100 $\mu\text{g/L}$ 的统一空白样品重复测定 6 次: 实验室内相对标准偏差分别为 1.1%~12%、0.5%~13%、0.2%~12%; 实验室间相对标准偏差分别为 2.7%~7.4%、1.1%~9.1%、0.9%~3.7%; 重复性限分别为 0.1 $\mu\text{g/L}$ ~0.2 $\mu\text{g/L}$ 、2.0 $\mu\text{g/L}$ ~10 $\mu\text{g/L}$ 、4.1 $\mu\text{g/L}$ ~18 $\mu\text{g/L}$; 再现性限分别为 0.1 $\mu\text{g/L}$ ~0.2 $\mu\text{g/L}$ 、2.4 $\mu\text{g/L}$ ~15 $\mu\text{g/L}$ 、4.5 $\mu\text{g/L}$ ~19 $\mu\text{g/L}$ 。

6 家实验室对含目标物加标浓度为 1.0 $\mu\text{g/L}$ 的地下水、50.0 $\mu\text{g/L}$ 地表水、60.0 $\mu\text{g/L}$ 农

药废水、90.0 $\mu\text{g}/\text{L}$ 生活污水统一样品进行了 6 次重复测定（其中 6 家实验室测定的农药废水中毒死蜱平均浓度为 24.2 $\mu\text{g}/\text{L}$ ）：实验室相对标准偏差分别为 0.85%~14%、0.2%~12%、0.4%~11%、0.4%~14%；实验室间相对标准偏差分别为 2.5%~11%、2.6%~9.5%、1.0%~13%、3.2%~12%；重复性限分别为 0.1 $\mu\text{g}/\text{L}$ ~0.3 $\mu\text{g}/\text{L}$ 、1.8 $\mu\text{g}/\text{L}$ ~10 $\mu\text{g}/\text{L}$ 、2.6 $\mu\text{g}/\text{L}$ ~10 $\mu\text{g}/\text{L}$ 、2.3 $\mu\text{g}/\text{L}$ ~15 $\mu\text{g}/\text{L}$ ；再现性限分别为 0.1 $\mu\text{g}/\text{L}$ ~0.3 $\mu\text{g}/\text{L}$ 、4.3 $\mu\text{g}/\text{L}$ ~15 $\mu\text{g}/\text{L}$ 、7.6 $\mu\text{g}/\text{L}$ ~24 $\mu\text{g}/\text{L}$ 、10 $\mu\text{g}/\text{L}$ ~31 $\mu\text{g}/\text{L}$ 。

精密度结果参见附录 B 中表 B.1。

10.2 正确度

6 家实验室分别对含目标化合物加标浓度为 1.0 $\mu\text{g}/\text{L}$ 、50.0 $\mu\text{g}/\text{L}$ 、100 $\mu\text{g}/\text{L}$ 的统一空白样品重复测定 6 次：加标回收率范围分别为 86.7%~110%、78.4%~112%、91.3%~104%；加标回收率最终值分别为 98.1%±10%~103%±7.0%、95.8%±18%~101%±12%、96.4%±7.2%~101%±5.2%。

6 家实验室对含目标物加标浓度为 1.0 $\mu\text{g}/\text{L}$ 的地下水、50.0 $\mu\text{g}/\text{L}$ 地表水、60.0 $\mu\text{g}/\text{L}$ 农药废水、90.0 $\mu\text{g}/\text{L}$ 生活污水统一样品进行了 6 次重复测定（其中 6 家实验室测定的农药废水中毒死蜱平均浓度为 24.2 $\mu\text{g}/\text{L}$ ）：加标回收率范围分别为 80.8%~122%、79.6%~110%、74.2%~115%、76.3%~119%；加标回收率最终值分别为 95.5%±10%~102%±13%、94.3%±18%~101%±14%、94.9%±22%~108%±28%、94.0%±23%~106%±17%。

正确度结果参见附录 B 中表 B.2。

11 质量保证和质量控制

11.1 空白试验

每 20 个样品或每批次（少于 20 个）至少分析 1 个实验室空白，其测试结果应低于方法检出限。

11.2 校准

目标化合物相对响应因子的 RSD 应≤20%，或者标准曲线的相关系数 ≥ 0.995 。

选择标准曲线的中间浓度点连续校准，每分析 20 个样品或每批次（少于 20 个）连续校准 1 次，测定结果与标准曲线中间浓度点标准值相对误差应在±30%以内，否则需重新建立标准曲线。

11.3 平行样

每 20 个样品或每批次（少于 20 个）至少分析 1 个平行样，平行样测试结果相对偏差应在±20%以内。如因样品基质问题导致平行样不能满足质控要求，则本方法不适用于该类样品。

11.4 基体加标

每 20 个样品或每批次（少于 20 个）至少分析 1 个基体加标样品，加标回收率应在 50%~

150%之间。如基体加标不能满足质控要求，则应稀释样品，如仍无法满足质控要求，则本方法不适用于该类样品。

附录 A
(规范性附录)
方法的检出限和测定下限

表 A.1 给出了本方法中目标化合物的方法检出限和测定下限。

表 A.1 方法检出限和测定下限

序号	化合物中文名称	化合物英文名称	CAS No.	检出限 ($\mu\text{g}/\text{L}$)	测定下限 ($\mu\text{g}/\text{L}$)
1	敌百虫	Trichlorphon	52-68-6	0.12	0.48
2	乐果	Dimethoate	60-51-5	0.13	0.52
3	敌敌畏	Dichlorvos	62-73-7	0.13	0.52
4	内吸磷 ($O+S$)	Demeton	8065-48-3	0.20	0.80
5	甲基对硫磷	Methyl parathion	298-00-0	0.17	0.68
6	马拉硫磷	Malathion	121-75-5	0.11	0.44
7	对硫磷	Parathion	56-38-2	0.18	0.72
8	毒死蜱	Chlorpyrifos	2921-88-2	0.13	0.52

注：内吸磷包括内吸磷-O 和内吸磷-S，本标准采用内吸磷 ($O+S$) 混合物进行定量。

附录 B
(资料性附录)
方法的准确度

表 B.1~B.2 分别给出了本方法的精密度和正确度。

表 B.1 方法的精密度

样品类型	序号	化合物	平均值 ($\mu\text{g}/\text{L}$)	实验室内相对 标准偏差 (%)	实验室间相对 标准偏差 (%)	重复性限 ($\mu\text{g}/\text{L}$)	再现性限 ($\mu\text{g}/\text{L}$)
加标浓度: 1.0 $\mu\text{g}/\text{L}$							
空白	1	敌百虫	1.01	2.2~7.9	5.0	0.2	0.2
	2	乐果	1.04	1.1~4.9	3.3	0.1	0.1
	3	敌敌畏	0.99	1.5~7.4	7.4	0.1	0.2
	4	内吸磷 ($O+S$)	0.99	3.3~12	6.0	0.2	0.2
	5	甲基对硫磷	1.00	2.0~7.1	2.7	0.1	0.1
	6	马拉硫磷	0.98	2.4~7.4	5.2	0.1	0.2
	7	对硫磷	0.98	3.7~8.5	6.2	0.2	0.2
	8	毒死蜱	1.00	2.9~6.3	6.7	0.1	0.2
加标浓度: 50.0 $\mu\text{g}/\text{L}$							
	1	敌百虫	49.6	1.1~6.8	1.8	5.1	5.3
	2	乐果	50.1	1.5~3.2	2.2	3.1	4.2
	3	敌敌畏	49.7	0.6~2.1	1.1	2.0	2.4
	4	内吸磷 ($O+S$)	47.8	0.7~13	9.1	10	15
	5	甲基对硫磷	50.2	2.3~4.1	2.2	4.6	5.2
	6	马拉硫磷	50.7	1.6~8.9	5.8	8.2	11
	7	对硫磷	49.7	1.3~3.4	1.5	3.1	3.4
	8	毒死蜱	49.5	0.5~4.3	3.4	3.2	5.5
加标浓度: 100 $\mu\text{g}/\text{L}$							
实际样品	1	敌百虫	97.9	1.2~3.1	3.5	5.6	11
	2	乐果	99.4	0.3~3.1	1.8	4.4	6.5
	3	敌敌畏	99.6	0.6~2.4	0.90	4.1	4.5
	4	内吸磷 ($O+S$)	96.4	0.2~12	3.7	18	19
	5	甲基对硫磷	99.1	2.4~4.9	2.5	9.8	11
	6	马拉硫磷	97.7	1.1~8.2	2.6	11	12
	7	对硫磷	101	1.4~7.4	2.6	9.8	12
	8	毒死蜱	98.4	0.8~2.4	2.1	4.3	7.0
加标浓度: 1.0 $\mu\text{g}/\text{L}$ 地下水							
	1	敌百虫	0.96	2.6~14	10	0.3	0.3
	2	乐果	1.00	1.1~5.9	11	0.1	0.3

样品类型	序号	化合物	平均值 ($\mu\text{g}/\text{L}$)	实验室内相对 标准偏差 (%)	实验室间相对 标准偏差 (%)	重复性限 ($\mu\text{g}/\text{L}$)	再现性限 ($\mu\text{g}/\text{L}$)
加标浓度: 50.0 $\mu\text{g}/\text{L}$ 地表水	3	敌敌畏	1.01	1.3~10	8.4	0.2	0.3
	4	内吸磷 ($O+S$)	0.97	3.3~13	7.2	0.2	0.3
	5	甲基对硫磷	0.95	3.5~14	5.4	0.2	0.2
	6	马拉硫磷	0.97	1.4~8.0	2.5	0.1	0.1
	7	对硫磷	0.96	1.9~7.5	6.4	0.1	0.2
	8	毒死蜱	1.02	0.85~10	6.1	0.2	0.2
	加标浓度: 50.0 $\mu\text{g}/\text{L}$ 地表水						
	1	敌百虫	47.9	1.3~6.9	9.5	5.8	14
加标浓度: 60.0 $\mu\text{g}/\text{L}$ 农药废水	2	乐果	48.5	0.5~1.7	7.0	1.8	9.6
	3	敌敌畏	48.6	0.7~1.9	5.3	1.9	7.4
	4	内吸磷 ($O+S$)	47.1	0.6~12	9.3	10	15
	5	甲基对硫磷	49.4	0.8~5.4	3.6	5.3	6.9
	6	马拉硫磷	50.6	0.2~7.6	7.1	6.9	12
	7	对硫磷	49.2	0.6~4.5	2.6	3.3	4.7
	8	毒死蜱	49.6	0.6~2.5	2.8	2.2	4.3
	加标浓度: 60.0 $\mu\text{g}/\text{L}$ 农药废水						
加标浓度: 90.0 $\mu\text{g}/\text{L}$ 生活污水	1	敌百虫	56.9	1.2~6.7	12	5.4	19
	2	乐果	60.0	0.5~3.0	13	2.6	22
	3	敌敌畏	63.7	0.5~4.3	5.4	3.4	10
	4	内吸磷 ($O+S$)	62.4	0.9~11	1.0	8.3	8.3
	5	甲基对硫磷	62.1	0.9~10	1.8	7.6	7.6
	6	马拉硫磷	64.3	0.4~7.4	3.0	7.3	8.6
	7	对硫磷	62.2	0.4~11	13	10	24
	8	毒死蜱	88.9	0.5~3.7	9.3	3.4	23
加标浓度: 90.0 $\mu\text{g}/\text{L}$ 生活污水							
加标浓度: 100.0 $\mu\text{g}/\text{L}$ 土壤	1	敌百虫	84.6	0.9~3.4	12	6.1	29
	2	乐果	89.4	0.5~1.6	12	3.0	31
	3	敌敌畏	91.6	0.6~1.7	3.9	2.8	10
	4	内吸磷 ($O+S$)	92.4	0.4~14	3.6	14	16
	5	甲基对硫磷	92.4	1.2~13	3.2	15	16
	6	马拉硫磷	94.8	1.5~6.2	7.8	8.1	22
	7	对硫磷	91.4	1.7~9.4	8.0	13	24
	8	毒死蜱	88.5	0.4~1.9	8.7	2.3	22

表 B. 2 方法的正确度

样品类型	序号	化合物	样品浓度(μg/L)	加标回收率范围(%)	\bar{P} (%)	$S_{\bar{P}}$ (%)	$\bar{P} \pm 2S_{\bar{P}}$ (%)	
加标浓度: 1.0 μg/L								
	1	敌百虫	ND	95.2~110	101	5.0	101±10	
	2	乐果	ND	99.7~108	103	3.5	103±7.0	
	3	敌敌畏	ND	86.7~108	98.5	7.4	98.5±15	
	4	内吸磷 (O+S)	ND	90.7~107	98.9	6.0	98.9±12	
	5	甲基对硫磷	ND	97.7~105	100	2.8	100±5.6	
	6	马拉硫磷	ND	88.3~102	98.1	5.0	98.1±10	
	7	对硫磷	ND	87.3~105	98.5	5.9	98.5±12	
	8	毒死蜱	ND	91.3~109	100	6.5	100±13	
加标浓度: 50.0 μg/L								
空白	1	敌百虫	ND	97.4~102	99.2	1.9	99.2±3.8	
	2	乐果	ND	96.6~103	100	2.3	100±4.6	
	3	敌敌畏	ND	98.4~101	99.5	1.2	99.5±2.4	
	4	内吸磷 (O+S)	ND	78.4~101	95.8	8.8	95.8±18	
	5	甲基对硫磷	ND	99.2~105	100	2.2	100±4.4	
	6	马拉硫磷	ND	94.2~112	101	5.9	101±12	
	7	对硫磷	ND	97.2~101	99.4	1.4	99.4±2.8	
	8	毒死蜱	ND	92.6~105	99.4	3.4	99.4±6.8	
加标浓度: 100 μg/L								
	1	敌百虫	ND	92.8~101	97.9	3.4	97.9±6.8	
	2	乐果	ND	96.7~101	99.4	1.8	99.4±3.6	
	3	敌敌畏	ND	98.6~101	99.6	0.9	99.6±1.8	
	4	内吸磷 (O+S)	ND	91.3~101	96.4	3.6	96.4±7.2	
	5	甲基对硫磷	ND	96.0~103	99.1	2.5	99.1±5.0	
	6	马拉硫磷	ND	95.1~101	97.7	2.6	97.7±5.2	
	7	对硫磷	ND	97.3~104	101	2.6	101±5.2	
	8	毒死蜱	ND	94.4~100	98.4	2.1	98.4±4.2	
实际样品	加标浓度: 1.0 μg/L地下水							
	1	敌百虫	ND	80.8~110	95.6	9.5	95.6±19	
	2	乐果	ND	93.5~122	100	11	100±22	
	3	敌敌畏	ND	91.0~113	101	8.5	101±17	
	4	内吸磷 (O+S)	ND	85.0~104	97.2	7.0	97.2±14	
	5	甲基对硫磷	ND	87.2~103	95.5	5.2	95.5±10	
	6	马拉硫磷	ND	94.5~100	96.8	2.3	96.8±4.6	
	7	对硫磷	ND	85.8~102	95.8	6.0	95.8±12	
	8	毒死蜱	ND	93.0~109	102	6.3	102±13	

样品类型	序号	化合物	样品浓度(μg/L)	加标回收率范围(%)	\bar{P} (%)	$S_{\bar{P}}$ (%)	$\bar{P} \pm 2S_{\bar{P}}$ (%)
加标浓度: 50.0 μg/L 地表水							
1	敌百虫	ND	84.2~106	95.6	8.9	95.6±18	
2	乐果	ND	83.2~101	96.9	6.8	96.9±14	
3	敌敌畏	ND	87.0~100	97.2	5.1	97.2±10	
4	内吸磷 (O+S)	ND	79.6~102	94.3	8.8	94.3±18	
5	甲基对硫磷	ND	94.2~103	98.8	3.5	98.8±7.0	
6	马拉硫磷	ND	88.8~110	101	7.1	101±14	
7	对硫磷	ND	95.4~102	98.5	2.5	98.5±5.0	
8	毒死蜱	ND	95.6~102	99.2	2.8	99.2±5.6	
加标浓度: 60.0 μg/L 农药废水							
1	敌百虫	ND	75.2~105	94.9	11	94.9±22	
2	乐果	ND	74.2~110	100	13	100±26	
3	敌敌畏	ND	96.3~110	106	5.8	106±12	
4	内吸磷 (O+S)	ND	103~105	104	1.0	104±2.0	
5	甲基对硫磷	ND	101~106	104	1.9	104±3.8	
6	马拉硫磷	ND	104~111	107	3.2	107±6.4	
7	对硫磷	ND	78.5~115	104	13	104±26	
8	毒死蜱	24.2	79.5~115	108	14	108±28	
加标浓度: 90.0 μg/L 生活污水							
1	敌百虫	ND	76.3~106	94.0	11	94.0±22	
2	乐果	ND	80.9~113	99.3	12	99.3±24	
3	敌敌畏	ND	98.6~108	102	4.0	102±8.0	
4	内吸磷 (O+S)	ND	99.4~108	103	3.8	103±7.6	
5	甲基对硫磷	ND	99.0~108	103	3.2	103±6.4	
6	马拉硫磷	ND	95.3~119	106	8.3	106±17	
7	对硫磷	ND	88.0~111	102	8.1	102±16	
8	毒死蜱	ND	81.1~104	98.4	8.6	98.4±17	