

《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（征求意见稿）》
编制说明

《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》
标准编制组
二〇二五年九月

项目名称: 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

项目统一编号: 2020-L-55

项目承担单位: 浙江省生态环境监测中心、浙江大学

编制组主要成员: 王 静、周菁清、王 昆、孙琴琴、刘铮铮、邵鲁泽、刘劲松、陈宝梁、钟光剑

环境标准研究所技术管理负责人: 裴淑玮、余若祯

生态环境部华南环境科学研究所技术管理负责人: 金 梦、谢丹平

生态环境监测司项目负责人: 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 被测对象的环境危害	2
2.2 相关生态环境标准和生态环境管理工作的需要	3
2.3 相关法律法规要求	4
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 文献资料研究	12
3.4 小结	13
4 标准制订的技术路线	13
4.1 标准制订基本原则	13
4.2 标准制订的技术路线	13
5 方法研究报告	16
5.1 方法研究的目标	16
5.2 方法原理	17
5.3 试剂和材料	17
5.4 仪器和设备	18
5.5 样品	18
5.6 分析步骤	32
5.7 结果计算与表示	44
5.8 质量保证和质量控制	45
5.9 主要指标实验室分析结果	46
6 方法比对	54
7 方法验证	55
7.1 方法验证方案	55
7.2 方法验证过程	56
7.3 方法验证结论	57
8 与开题报告的差异说明	57
9 参考文献	58
附件一 方法验证报告	60

《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（征求意见稿）》编制说明

1 项目背景

1.1 任务来源

2020年10月10日，生态环境部生态环境监测司发布了《关于开展<海洋微塑料监测技术规范>等35项标准规范制修订工作的通知》（监测函〔2020〕73号文），下达绿色通道项目《水质 有机磷农药的测定 高效液相色谱-三重四极杆质谱法》（项目统一编号：2020-L-55）标准的制定工作任务，项目承担单位为浙江省生态环境监测中心。

1.2 工作过程

1.2.1 成立标准编制组

2019年8月，浙江省生态环境监测中心成立标准编制组，成员中包括多名有机分析工作经验丰富的技术人员。在标准项目立项前，标准编制组成员开展较系统的实验室方法研究及6家实验室验证工作，形成了标准文本草案及编制说明。由于本标准是绿色通道项目，前期工作基础较好，按规定不需要进行开题论证，所以标准编制组在收到立项通知后，直接开展下一步的工作。

1.2.2 工作调研及资料查询

2019年8月~9月，根据《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》（HJ 168-2010）的相关规定，查阅了中国学术期刊网络出版总库、中国重要会议论文全文数据库、国外elsevier等期刊数据库，检索了国际标准化组织、美国EPA等国外标准分析方法及我国排放标准及分析方法标准，在此基础上初步确定了标准制订原则和技术路线。

1.2.3 实验室内的方法研究，编制标准文本和编制说明

2019年9月，标准编制组总结已有的研究成果和实践经验，进一步开展分析方法优化，完成实验室内分析方法性能数据，初步形成了标准文本和编制说明。2021年，标准编制组根据要求增加废水样品分析，开展海水、生活污水及工业废水样品的方法研究。

1.2.4 方法验证工作

2019年9月~2019年10月，组织6家有资质且具备所需硬件设备的实验室进行方法验证，由标准编制组统一派发验证用标准溶液和样品，编制组在对各实验室验证数据汇总分析的基础上，编写了方法验证报告。2021年4月~9月，标准编制组根据要求增加海水、生活污水及工业废水样品6家实验室验证工作。但是后来根据六家实验室验证情况及函审意见，去除海水验证数据。

1.2.5 编写标准征求意见稿和编制说明

2019年10月，完成标准文本和编制说明编写，并提交立项申请。2021年10月～2025年7月对标准征求意见稿和编制说明进行完善。

2024年4月，标准组织会前专家函审，征求专家意见，共收集7条意见，主要针对目标物的选择依据、海水是否适用、基质干扰的消除等方面，经编制组分析研究，全部采纳。2024年7月针对专家意见修改，返回修改稿。

2024年8月，召开专家研讨会，形成意见如下：（1）文本补充海水适用性说明，完善前处理样品制备表述；（2）编制说明完善农业面源水样、不同农药生产废水实验室内部验证数据及目标物确定依据；（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。按照专家意见，编制组对标准文本和编制说明进一步修改完善，形成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7月18日，生态环境部生态环境监测司以视频会议形式组织召开标准征求意见稿的技术审查会。专家组通过本标准征求意见稿的技术审查，建议按照修改意见完善后，提请公开征求意见：（1）标准文本中完善样品前处理、保存条件及时间、质谱条件和干扰消除等内容，细化标准样品及测定结果内吸磷的种类；（2）标准文本中完善样品前处理、保存条件及时间、质谱条件和干扰消除等内容，细化标准样品及测定结果内吸磷的种类；（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。

按照专家意见，编制组对标准文本和编制说明进一步修改完善，形成征求意见稿和编制说明。

2 标准制订的必要性分析

2.1 被测对象的环境危害

2.1.1 理化性质

大部分有机磷农药为磷酸酯类或硫代磷酸酯类化合物，呈油状或结晶状，工业品呈淡黄色或棕色，有蒜臭味，一般不溶于水，易溶于丙酮、苯等有机溶剂。有机磷农药分子结构一般具有容易断裂的化学键，在酸性和中性溶液中较稳定，遇碱易分解，加热遇碱加速分解。常见有机磷农药的结构式见图1，理化性质及毒性数据见表1。

2.1.2 生产使用情况

农药按化学结构分为：有机氯、有机磷、氨基甲酸酯、烟碱类、杂环类等。50年代后期，我国开始进行有机磷农药的生产工艺研究，到70年代末，工业生产的有机磷农药主要品种有对硫磷、甲基对硫磷、内吸磷、甲基内吸磷、乐果、马拉硫磷、敌敌畏、敌百虫、甲拌磷、磷胺等。自1983年有机氯农药禁用后，有机磷农药是现有农药中使用最多、品种最

多的一类，约有 100 多种，其中多数是杀虫剂（如敌百虫、敌敌畏），少数是杀菌剂（如稻瘟净、异稻瘟净、克瘟散）、除莠剂（如地散磷、草特磷）和杀线虫剂（如除线特、线虫磷、治线磷、除线磷）。由于部分有机磷杀虫剂的高毒性，从 2007 年开始，我国停止生产、销售、使用甲胺磷、对硫磷、甲基对硫磷、久效磷、磷胺等 5 种高毒有机磷杀虫剂，开始使用替代产品毒死蜱。因此农药中杀虫剂的生产量下降，而除草剂特别是草甘膦在农药产量中的比例上升，其 2007 年全国生产量达 25 万吨（当年有机磷农药总产量为 40 万吨，占一半以上），2013 年草甘膦年产量达到 40 万吨（当年有机磷农药总产量为 70 万吨）[有机磷农药行业清洁生产评价指标体系编制说明，工业和信息化部]，草甘膦、敌敌畏、敌百虫、辛硫磷、毒死蜱以及三唑磷等 6 种有机磷农药产品年产量近 65 万吨。据统计 2015 年我国农药市场中杀虫剂产量最大的是辛硫磷和毒死蜱，除草剂产量最大的是草甘膦。毒死蜱主要生产厂家有南京红太阳股份有限公司、浙江新安化工集团股份有限公司、北京顺义农药厂、湖北沙隆达股份有限公司、江西正邦化工有限公司、陶氏益农印度作物保护有限公司、江苏克胜集团股份有限公司、上海升联化工有限公司、江苏宝灵化工股份有限公司、福建三农农化有限公司、广东省化州市第一农药厂等。新安江化工是草甘膦的最大生产厂家，其他的大型企业有南通江山、湖北沙隆达、南京红太阳、山东大成、江苏宝灵、江苏长青、江苏扬农等。至 2018 年杀虫剂需求量排名前 5 位的是：敌敌畏、毒死蜱、辛硫磷、敌百虫、杀虫双。

2.1.3 环境危害

有机磷农药比有机氯农药易降解，残留期短，但是其毒性较大，大部分属于中等毒性以上，能抑制乙酰胆碱酯酶，使乙酰胆碱积聚，引起毒蕈碱样症状、烟碱样症状以及中枢神经系统症状，严重时可因肺水肿、脑水肿、呼吸麻痹而死亡。重度急性中毒者还会发生迟发性猝死，可在中毒后 8~14 天发生迟发性神经病，毒者血胆碱酯酶活性降低。

有机磷农药可通过残留在水果、蔬菜上而经过食物链进入人体，也可进入土壤或水体，继而通过农产品进入人体。因此有关环境介质中有机磷农药的污染现状报道较多。2000 年张祖麟调查了珠江口水体中有机磷总浓度为 $4.44 \text{ ng/L} \sim 635 \text{ ng/L}$ ，南海 $1.27 \text{ ng/L} \sim 122 \text{ ng/L}$ 。2003 年李永玉调查厦门海域有机磷浓度为 $16.26 \text{ ng/L} \sim 263.89 \text{ ng/L}$ 。2005 年王凌研究了莱州湾水体有机磷农药浓度为 $0.2 \text{ ng/L} \sim 79.1 \text{ ng/L}$ ，主要种类为氧化乐果、甲胺磷、马拉硫磷、敌百虫、敌敌畏、乐果、甲基毒死蜱、甲基对硫磷。2002 年张祖麟研究了九龙江口水体中 17 种有机磷农药的总浓度为 $1348 \text{ ng/L} \sim 3546 \text{ ng/L}$ ，主要种类为甲胺磷、敌敌畏、马拉硫磷、氧乐果、乐果。2012 年白红妍研究了桑沟湾水体中有机磷农药总浓度为 $1 \text{ ng/L} \sim 265 \text{ ng/L}$ ，主要种类为马拉硫磷和对硫磷。2014 年曹莹研究了太湖水体毒死蜱的浓度为 $\text{ND} \sim 13600 \text{ ng/L}$ 。

2.2 相关生态环境标准和生态环境管理工作的需要

水样中有机磷农药的标准限值见表 2。主要有《地表水环境质量标准》（GB 3838-2002）、《地下水质量标准》（GB 14848-2017）、《渔业水质标准》（GB 11607-89）、《污水综合排放标准》（GB 8978-1996）、《城镇污水处理厂污染物排放标准》（GB 18918-2002）、《生活饮用水卫生标准》（GB 5749-2022）和《农药工业水污染物排放标准》（GB21523-2024）。《地表水环境质量标准》（GB 3838-2002）涉及对硫磷、甲基对硫磷、马拉硫磷、乐果、敌

敌畏、敌百虫、内吸磷；《地下水质量标准》（GB 14848-2017）涉及甲基对硫磷、马拉硫磷、乐果、敌敌畏、毒死蜱、草甘膦；《渔业水质标准》（GB 11607-89）涉及甲基对硫磷、马拉硫磷、甲胺磷。《污水综合排放标准》（GB 8978-1996）没有涉及具体农药种类，而是以有机磷类农药种类为控制指标；《城镇污水处理厂污染物排放标准》（GB 18918-2002）涉及马拉硫磷、乐果、对硫磷、甲基对硫磷；《生活饮用水卫生标准》（GB 5749-2022）涉及马拉硫磷、乐果、毒死蜱、草甘膦、对硫磷、甲基对硫磷、乙酰甲胺磷等；《农药工业水污染物排放标准》（GB21523-2024）涉及众多有机磷农药，其中仅有乐果、马拉硫磷等农药活性成分污染物有污水排放浓度限值要求，另外规定了草甘膦、草铵膦、辛硫磷、毒死蜱、敌敌畏、敌百虫、乐果、马拉硫磷等15种有机磷农药的单位产品基准排水量。综上所述，现行标准中包括对硫磷、甲基对硫磷、马拉硫磷、乐果、敌敌畏、敌百虫、内吸磷（O+S）（分别为硫酮式和硫醇式，均属于有机磷杀虫剂，通常为两者混合物，硫酮式在较高温度下很快地转变为硫醇式）、毒死蜱、草甘膦、甲胺磷，其中甲基对硫磷、马拉硫磷、乐果、敌敌畏、敌百虫、毒死蜱、草甘膦在不同标准中较多涉及。

2.3 相关法律法规要求

《中华人民共和国环境保护法》第十七条规定“国家建立、健全环境监测制度。国务院环境保护主管部门制定监测规范，会同有关部门组织监测网络，统一规划国家环境质量监测站（点）的设置，建立监测数据共享机制，加强对环境监测的管理”；第三十二条规定“国家加强对大气、水、土壤等的保护，建立和完善相应的调查、监测、评估和修复制度”。《中华人民共和国水污染防治法》第二十五条规定“国家建立水环境质量监测和水污染物排放监测制度。国务院环境保护主管部门负责制定水环境监测规范，统一发布国家水环境状况信息，会同国务院水行政等部门组织监测网络，统一规划国家水环境质量监测站（点）的设置”。

因此，为贯彻《中华人民共和国环境保护法》和《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8种有机磷农药的测定方法，有必要开展水中有机磷农药的高效液相色谱-三重四极杆质谱法标准制订。

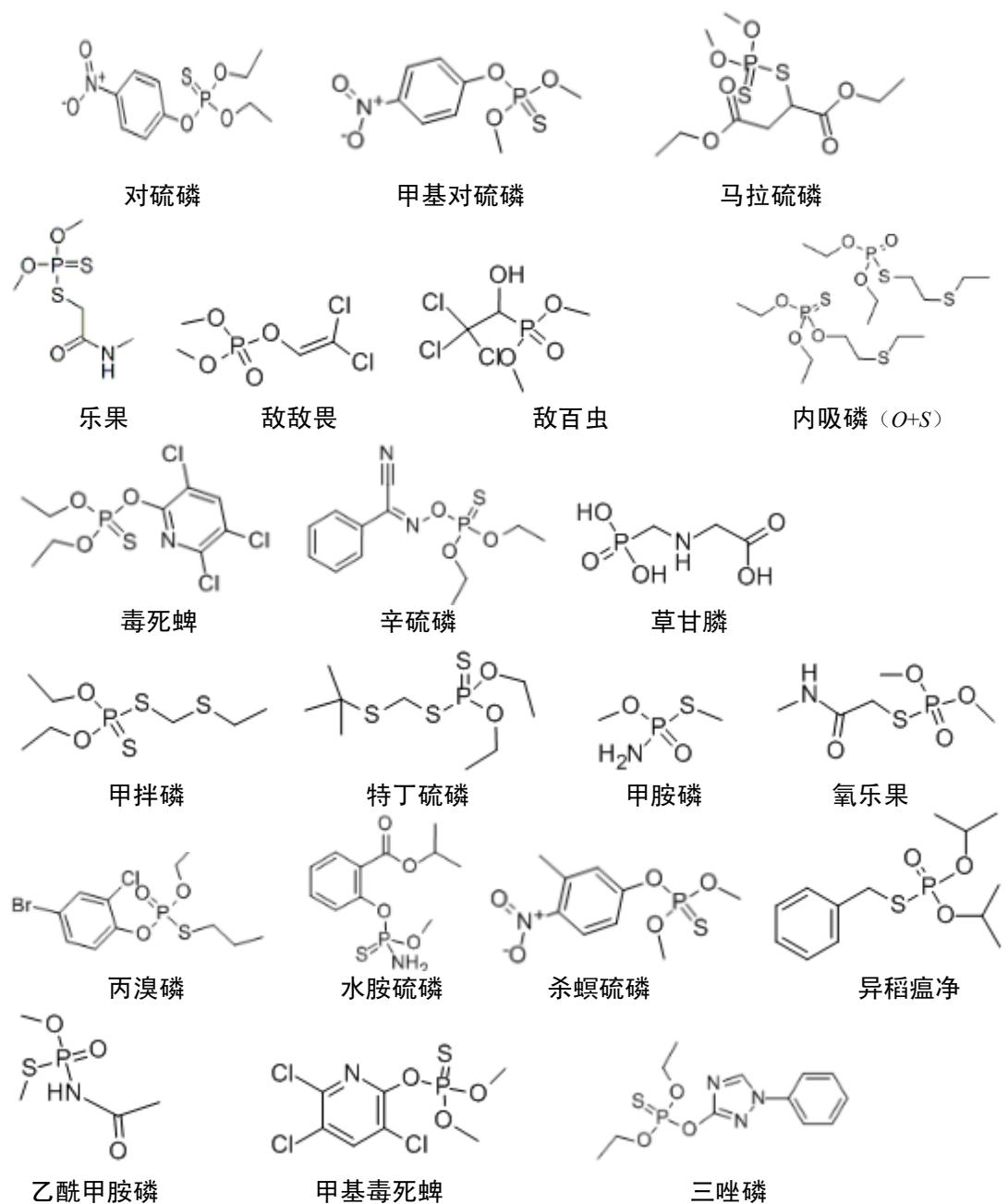


图 1 目标物结构式

表 1 目标物理化性质及毒性数据

编号	化合物	英文名称	CAS No.	分子式	溶解度 (g/L)	熔点 (℃)	蒸汽压	毒性数据
1	对硫磷	Parathion	56-38-2	C ₁₀ H ₁₄ NO ₅ PS	0.024	6	5×10 ⁻⁶ kPa	LD50: 6 mg/kg~15 mg/kg (大鼠经口) 5 mg/kg~100 mg/kg (兔经皮)
2	甲基对硫磷	Methyl parathion	298-00-0	C ₈ H ₁₀ NO ₅ PS	0.05	36	/	LD50: 为14 mg/kg~24 mg/kg (大鼠经口) 300~400 mg/kg (兔经皮)
3	马拉硫磷	Malathion	121-75-5	C ₁₀ H ₁₀ O ₆ PS ₂	微溶于水	2.9~3.7	5.3×10 ⁻⁵ kPa	LD50: 1751.5 mg/kg (雌鼠急性经口) 4000 mg/kg~6 150 mg/kg (大鼠急性经皮)
4	乐果	Dimethoate	60-51-5	C ₅ H ₁₂ NO ₃ PS ₂	39	51~52	1.2×10 ⁻⁶ kPa	LD50: 60 mg/kg (大鼠经口) 750 mg/kg (兔经皮)
5	敌敌畏	Dichlorvos	62-73-7	C ₄ H ₇ Cl ₂ O ₂ P	10	-60	1.60 Pa	LD50: 50 mg/kg~92 mg/kg(小鼠经口) 50 mg/kg~110 mg/kg (大鼠经口)
6	敌百虫	Trichlorfon	52-68-6	C ₄ H ₈ Cl ₃ O ₄ P	120	83~84	13.33 Pa	LD50: 560 mg/kg~630 mg/kg (大白鼠经口)
7	内吸磷 (O+S)	Demeton	8065-48-3	C ₈ H ₁₉ O ₃ PS ₂	2	/	0.033 Pa	LD50: 1.5 mg/kg (大鼠经口) LDL0: 5.8 mg/kg (小鼠经口)
8	毒死蜱	Chlorpyrifos	2921-88-2	C ₉ H ₁₁ Cl ₃ NO ₃ PS	13.98	43	0.0024 Pa	LD50: 145 mg/kg (大鼠经口) 202 mg/kg (大鼠经皮)
9	辛硫磷	Phoxim	14816-18-3	C ₁₂ H ₁₅ N ₂ O ₃ PS	0.001	5~6	0	LD50: 2170 mg/kg(雄大鼠经口) 1000 mg/kg (大鼠经皮)
10	草甘膦	Glyphosate	1071-83-6	C ₃ H ₈ NO ₃ P	12	230	/	LD50: 4973 mg/kg (大鼠经口)
11	甲拌磷	Phorate	298-02-2	C ₇ H ₁₇ O ₂ PS ₃	0.05	-15	1.12 × 10 ⁻⁴ Pa	LD50: 3.7 mg/kg (大鼠经口) 70 mg/kg~300 mg/kg (大鼠经皮)
12	特丁硫磷	Terbufos	13071-79-9	C ₉ H ₁₁ O ₂ PS ₃	0.01	-29.2	3.4×10 ⁻⁵ Pa	LD50: 2.61 mg/kg (雄大鼠经口)
13	甲胺磷	Methamidophos	10265-92-6	C ₂ H ₈ NO ₂ PS	易溶于水	44.5	0.04 Pa	LD50: 30 mg/kg (大鼠经口)
14	氧乐果	Omethoate	113-02-6	C ₅ H ₁₂ NO ₄ PS	与水混溶	215~220	3.3×10 ⁻⁶ kPa	LD50: 50 mg/kg (大鼠经口) 700 mg/kg (大鼠经皮)

编号	化合物	英文名称	CAS No.	分子式	溶解度 (g/L)	熔点 (℃)	蒸汽压	毒性数据
15	丙溴磷	Profenofos	41198-08-7	C ₁₁ H ₁₅ BrClO ₅ PS	0.028	常温下液体	1.2×10 ⁻⁴ Pa	LD50: 358 mg/kg (大鼠经口)
16	水胺硫磷	Isocarbophos	245-61-5	C ₁₁ H ₁₆ NO ₄ PS	不溶于水	45~46	/	LD50: 50 mg/kg (大鼠经口)
17	杀螟硫磷	Fenitrothion	122-14-5	C ₉ H ₁₂ NO ₅ PS	0.014	0.3	8.0×10 ⁻⁴ Pa	LD50: 250 mg/kg (大鼠经口)
18	异稻瘟净	Iprobenfos	26087-47-8	C ₁₃ H ₂₁ O ₃ PS	0.43	22.5	/	LD50: 490 mg/kg (大鼠经口)
19	乙酰甲胺磷	Acephate	30560-19-1	C ₄ H ₁₀ NO ₃ PS	易溶于水	91	/	LD50: 945 mg/kg (大鼠经口)
20	甲基毒死蜱	Chiorpyrifos-methyl	5598-13-0	C ₇ H ₇ Cl ₃ NO ₂ PS	0.004	45.5	/	LD50: 大于2800 mg/kg (大鼠经口)
21	三唑磷	Triazophos	24017-47-8	C ₁₂ H ₁₆ N ₃ O ₃ PS	0.03	0~5	3.9×10 ⁻⁴ Pa	LD50: 82 mg/kg (大鼠经口)

表2 有机磷农药的标准限值

编号	农药名称	标准名称及标准号	介质	标准限值
1	对硫磷	《地表水环境质量标准》(GB 3838-2002)	地表水	0.003 mg/L
		《城镇污水处理厂污染物排放标准》(GB 18918-2002)	污水	0.05 mg/L
		《生活饮用水卫生标准》(GB 5749-2022)	饮用水及其水源水	0.003 mg/L
2	甲基对硫磷	《地表水环境质量标准》(GB 3838-2002)	地表水	0.002 mg/L
		《地下水质量标准》(GB 14848-2017)	地下水	0.05 µg/L (I类) 20.0 µg/L (III类)
		《渔业水质标准》(GB 11607-89)	地表水	0.0005 mg/L
		《城镇污水处理厂污染物排放标准》(GB 18918-2002)	污水	0.2 mg/L
		《生活饮用水卫生标准》(GB 5749-2022)	饮用水及其水源水	0.009 mg/L
3	马拉硫磷	《地表水环境质量标准》(GB 3838-2002)	地表水	0.05 mg/L
		《地下水质量标准》(GB 14848-2017)	地下水	0.05 µg/L (I类) 250 µg/L (III类)
		《渔业水质标准》(GB 11607-89)	地表水	0.005 mg/L
		《城镇污水处理厂污染物排放标准》(GB 18918-2002)	污水	1.0 mg/L
		《生活饮用水卫生标准》(GB 5749-2022)	饮用水及其水源水	0.25 mg/L
		《农药工业水污染物排放标准》(GB21523-2024)	污水	0.25 mg/L
4	乐果	《地表水环境质量标准》(GB 3838-2002)	地表水	0.08 mg/L
		《地下水质量标准》(GB 14848-2017)	地下水	0.05 µg/L (I类) 80.0 µg/L (III类)
		《渔业水质标准》(GB 11607-89)	地表水	0.1 mg/L
		《城镇污水处理厂污染物排放标准》(GB 18918-2002)	污水	0.5 mg/L
		《生活饮用水卫生标准》(GB 5749-2022)	饮用水及其水源水	0.006 mg/L
		《农药工业水污染物排放标准》(GB21523-2024)	污水	0.1 mg/L
5	敌敌畏	《地表水环境质量标准》(GB 3838-2002)	地表水	0.05 mg/L
		《地下水质量标准》(GB 14848-2017)	地下水	0.05 µg/L (I类) 1.0 µg/L (III类)
6	敌百虫	《地表水环境质量标准》(GB 3838-2002)	地表水	0.05 mg/L
7	内吸磷	《地表水环境质量标准》(GB 3838-2002)	地表水	0.03 mg/L
8	毒死蜱	《地下水质量标准》(GB 14848-2017)	地下水	0.05 µg/L (I类) 30.0 µg/L (III类)
		《生活饮用水卫生标准》(GB 5749-2022)	饮用水及其水源水	0.03 mg/L

编号	农药名称	标准名称及标准号	介质	标准限值
9	草甘膦	《地下水质量标准》 (GB 14848-2017)	地下水	0.1 μg/L (I类) 700 μg/L (III类)
		《生活饮用水卫生标准》 (GB 5749-2022)	饮用水及其水源水	0.7 mg/L
10	甲胺磷	《渔业水质标准》 (GB 11607-89)	地表水	1.0 mg/L
11	乙酰甲胺磷	《生活饮用水卫生标准》 (GB 5749-2022)	饮用水及其水源水	0.08 mg/L
12	有机磷农药	《污水综合排放标准》 (GB 8978-1996)	污水	以磷计不得检出(一级) 0.5 mg/L(其他)

3 国内外相关分析方法研究

3.1 主要国家、地区及国际组织相关分析方法研究

3.1.1 国外相关分析方法特点及应用

表3列出了国外有关水样中有机磷农药的分析方法标准，均为气相色谱分离，检测器分为NPD、FPD、MS，用NPD、FPD检测的标准一般需要使用MS对有异议样品进行确证。

EPA 8141B 规定了水和固体样品中有机磷农药的GC-FPD/NPD检测器。水样在中性条件下，用二氯甲烷液液萃取、固相萃取，用FPD或NPD检测器检测，方法回收率为45.6%~130%。方法要求，如对样品数据有异议，可采用双柱定性或GC-MS确证。

EPA 8270e 规定了水样和固体样品中半挥发有机物的气相色谱-质谱分析方法，涉及部分有机磷农药，采用液液萃取、固相萃取，用GC-MS检测。检出限为10 μg/L~100 μg/L。

EPA 1657 建立了废水中有机磷农药的测定方法，取1.0L水样，用二氯甲烷或三氯甲烷/丙酮混合溶剂萃取，GPC或固相萃取净化后，用GC-FPD检测。检出限为2.0 ng/L~500 ng/L。

EPA 614 规定了废水中有机磷农药分析方法，采用二氯甲烷/正己烷混合溶剂对1.0 L水样进行液液萃取，浓缩后用GC-NPD进行测定。回收率为89.2%~101%，检出限为0.004 μg/L~0.02 μg/L。如对结果有异议，采用GC-MS确证。

EPA 622 规定了废水中有机磷的GC-FPD法。采用二氯甲烷萃取1.0 L水样，浓缩后GC-FPD检测，回收率为64.6%~121%，检出限为0.1 μg/L~5.0 μg/L。

EPA 1699 规定了水和固体样品中农药的GC-HRMS法。采用二氯甲烷萃取1.0 L水样，用固相萃取净化，浓缩后GC-HRMS检测，回收率为64.6%~121%，检出限为0.1 μg/L~5.0 μg/L。

BS EN 12918-1999 规定了水中对硫磷、甲基对硫磷和其他有机磷类化合物的GC-MS法。采用二氯甲烷萃取浓缩水样1000倍后GPC净化，经GC-MS检测，检出限为1 μg/L。

表3 国外分析方法标准

标准号	环境介质	测定化合物种类	使用仪器	制定年份	使用国家
EPA8141B	水、固体样品	氯丹、乙基谷硫磷、甲基谷硫磷、甲丙硫磷、三硫磷、毒虫畏、毒死蜱、甲基毒死蜱、绳毒磷、巴毒磷、内吸磷、二嗪农、除线磷、敌敌畏、倍硫磷、乐果、敌恶磷、乙拌磷、苯硫磷酯、乙硫磷、灭克磷、伐灭磷、杀螟松、苯胺磷、地虫磷、对溴磷、马拉硫磷、脱叶亚磷、速灭磷、久效磷、二溴磷、甲基对硫磷、乙基对硫磷、甲拌磷、亚胺硫磷、磷胺、皮蝇磷、沙虫畏、治螟磷、焦磷酸四乙酯、特丁磷、硫磷嗪、丙硫磷、敌百虫、乙基三氯苯基硫代磷酸酯	GC-FPD/NPD	2007	美国
EPA8270e	水和固体样品	谷硫磷、二硫磷、香豆磷、丁烯磷、内吸磷、百治磷、乐果、乙拌磷、苯硫磷、乙硫磷、氨磺磷、丰索磷、倍硫磷、溴苯磷、马拉硫磷、甲基对硫磷、速灭磷、久效磷、二溴磷、对硫磷、甲拌磷、伏杀硫磷、亚胺硫磷、磷胺、叔丁磷、杀虫畏、乙基三氯苯基硫代磷酸酯、硫磷嗪	GC-MS	2018	美国
EPA1657	水	乙酰甲胺磷、谷硫磷乙酯、谷硫磷甲酯、毒虫畏、毒死蜱、蝇毒磷、巴毒磷、三丁基三硫磷磷酸酯、内吸磷、二嗪农、除线磷、敌敌畏、倍硫磷、乐果、敌恶磷、乙拌磷、苯硫磷酯、乙硫磷、灭克磷、伐灭磷、苯胺磷、倍硫磷、六甲基磷酰三胺、对溴磷、马拉硫磷、脱叶亚磷、甲胺磷、甲基毒死蜱、甲基对硫磷、甲基三硫磷、速灭磷、久效磷、二溴磷、对硫磷、甲拌磷、亚胺硫磷、磷胺、皮蝇磷、治螟磷、硫丙磷、乙基三氯苯基硫代磷酸酯、特丁磷、杀虫畏、丙硫磷、敌百虫、磷酸三甲酯	GC-FPD	2000	美国
EPA614	水	敌恶磷、苯硫磷酯、乙硫磷、特丁磷	GC-NPD	2000	美国
EPA622	水	保棉磷、硫丙磷、毒死蜱、甲基毒死蜱、蝇毒磷、内吸磷、二嗪农、敌敌畏、乙拌磷、灭克磷、苯胺磷、倍硫磷、脱叶亚磷、速灭磷、二溴磷、甲基对硫磷、甲拌磷、皮蝇磷、杀虫畏、丙硫磷、乙基三氯苯基硫代磷酸酯	GC-FPD	2000	美国
EPA1699	水和固体	谷硫磷、毒死蜱、甲基毒死蜱、氯吡硫磷、二嗪农、二嗪磷氧、乙拌磷、杀螟松、地虫磷、马拉硫磷、甲胺磷、对硫磷、甲基对硫磷、甲拌磷、亚胺硫磷、甲基嘧啶磷	GC-HRMS	2007	美国
BS EN 12918	水	对硫磷、甲基对硫磷和其他有机磷类化合物	GC-MS	1999	英国

3.1.2 上述方法与本标准的关系

本标准采用直接进样-液相色谱-三重四极杆质谱对目标物进行定性、定量分析。只需对样品进行简单过滤，故前处理和分析方法和现有国外标准均不同。样品采集与保存方法拟参考 EPA 方法，并进行实验室内部优化。

3.2 国内相关分析方法研究

《气相色谱测定水质有机磷农药》（GB 13192-91）采用三氯甲烷萃取，GC-FPD 检测，适用于地表水、地下水及废水中甲基对硫磷、对硫磷、马拉硫磷、乐果、敌敌畏、敌百虫的测定，测定下限为 $5.1 \times 10^{-5} \sim 6.4 \times 10^{-4}$ mg/L。

《水、土中有机磷农药测定的气相色谱法》（GB/T 14552-2003）适用于水样和土壤中速灭磷、甲拌磷、二嗪磷、异稻瘟净、稻丰散、杀扑磷、溴硫磷、水胺硫磷、甲基对硫磷、杀螟磷的测定。采用有机溶剂萃取，GC-NPD 检测，检出限为 $9.60 \times 10^{-5} \sim 1.40 \times 10^{-4}$ mg/L。

《水质 氧化乐果、甲胺磷、乙酰甲胺磷、辛硫磷的测定 液相色谱-三重四极杆质谱法》（HJ 1183-2021）适用于地表水、地下水、生活污水、工业废水中四种有机磷农药（氧化乐果、甲胺磷、乙酰甲胺磷、辛硫磷）的测定，样品经过滤或净化后直接进样，经液相色谱-三重四极杆质谱检测，检出限为 0.5 μg/L。

《水质 28 种有机磷农药的测定 气相色谱-质谱法》（HJ 1189-2021）适用于地表水、地下水、海水、生活污水、工业废水中 28 种有机磷农药（敌敌畏、速灭磷、内吸磷、灭线磷、治螟磷、甲拌磷、特丁硫磷、二嗪磷、地虫硫磷、异道瘟净、乐果、氯唑磷、甲基毒死蜱、磷胺、甲基对硫磷、毒死蜱、杀螟硫磷、马拉硫磷、对硫磷、溴硫磷、甲基异柳磷、水胺硫磷、稻丰散、丙溴磷、苯线磷、三唑磷、蝇毒磷、敌百虫）的测定，样品经三氯甲烷萃取、浓缩、定容后，用气相色谱分离，质谱检测，地表水、地下水、海水检出限为 0.3 μg/L～0.6 μg/L，生活污水和工业废水检出限为 4 μg/L～7 μg/L。

食品行业在 GC-FPD 或者 GC-NPD 分析方法的基础上，新出了很多 GC-MS 和 LC-MS 的分析标准。《食品中有机磷农药残留量的测定 气相色谱-质谱法》（GB 23200-2016）规定了动物源食品中敌敌畏、二嗪磷、皮蝇磷、杀螟硫磷、马拉硫磷、毒死蜱、倍硫磷、对硫磷、乙硫磷、蝇毒磷的气相色谱-质谱分析方法。《进出口粮谷和油籽中多种有机磷农药残留量的检测方法 气相色谱串联质谱法》（SN/T 1739-2006）规定了粮谷和油籽中敌敌畏、乐果等 50 种有机磷农药的气相色谱串联质谱分析方法。《出口食品中氨基酸类有机磷除草剂残留量的测定 液相色谱-质谱/质谱法》（SN/T 3983-2014）规定食品中草甘膦及代谢产物、草铵膦的液相色谱-质谱/质谱法。

综上，我国水体中有机磷农药的分析方法大部分是以 FPD 和 NPD 为主，2021 年新发布了气相色谱质谱法和液相色谱三重四极杆质谱法。其中液相色谱三重四极杆质谱法（HJ 1183-2021）仅适用于氧化乐果、甲胺磷、乙酰甲胺磷、辛硫磷等四种有机磷农药，无法满足目前水体其他有机磷农药的生态环境管理需求。气相色谱质谱法（HJ 1189-2021）囊括了本标准的 8 种有机磷农药，但是 HJ1189-2021 操作过程繁琐。本标准在编制过程中参照 HJ 1183-2021，采用过滤后直接进样分析目标物。

3.3 文献资料研究

水样中有机磷类化合物的分析方法主要有气相色谱法、气相色谱-质谱法、液相色谱、液相色谱-三重四极杆质谱法。

3.3.1 气相色谱法

气相色谱法是检测有机磷农药最早发布的国家标准方法，利用经提取、纯化、浓缩后的有机磷农药气化后被载气带入气相色谱柱，由于在气相和固定相间分配系数的不同，各组分在色谱柱上得到分离，进入不同的检测器检测，其产生的电信号形成色谱峰^[1-2]，通过峰高或峰面积与标准曲线对照进行定量。分析有机磷农药通常使用较多的检测器是火焰光度检测器（FPD）^[3-5]和氮磷检测器（NPD）^[6,7]。一般前处理方式采用液液萃取和固相萃取，康跃惠等^[3]采用固相萃取盘萃取水中有机磷农药，以 GC-FPD 定量测定了水中 10 种有机磷农药，方法最低检出限为 1.19 ng/L~5.34 ng/L。宋媛等^[6]采用有机溶剂萃取水样中有机磷农药，建立了 GC-NPD 检测生活饮用水中 5 种有机磷农药的方法，检出限为 0.05 μg/L~0.08 μg/L。

3.3.2 气相色谱法-质谱法

气相色谱-质谱法作为一种发展相对成熟的检测手段，能准确鉴定化合物结构的特点，可同时进行定量、定性检测，多用于农药及其降解物的检测^[2]。帅琴等^[8]利用固相微萃取与 GC-MS 联用技术测定有机磷杀虫剂的残留量，检出限分别为敌敌畏 0.40 μg/L、甲基对硫磷 0.01 μg/L、马拉硫磷 0.025 μg/L、对硫磷 0.004 μg/L。熊大伟等^[9]研究了一种液液萃取-气相色谱质谱法测定水中有机磷农药的方法，水样体积取 500 mL 时，6 种有机磷农药的检出限为 0.06 μg/L~0.16 μg/L。

3.3.3 液相色谱法

液相色谱法适用于测定沸点高、热稳定性差、极性高的污染物，通过改善色谱条件等能够达到目标物的分离测定，结合不同检测器可提供多种选择。丁昱文等^[10]经非离子表面活性剂萃取，采用高效液相色谱法，以甲醇-水作流动相，梯度洗脱测定水样中 2 种有机磷农药（甲基对硫磷、辛硫磷），对于 5.0 mL 水样，该方法的检出限为 1.0 μg/L。马先发^[11]通过固相萃取-高效液相色谱的方法，检测了水中丙溴磷、三唑磷、毒死蜱等三种有机磷农药，采用 C₁₈ 作为固相萃取剂，乙酸乙酯为洗脱剂，C₁₈ 反相色谱柱分离。

3.3.4 液相色谱-三重四极杆质谱法

与常规液相色谱相比，液相色谱-三重四极杆质谱法具有更高的灵敏度、更高的准确度，特别在分析基质复杂样品时，抗干扰能力强于普通液相色谱^[12,13]。高振刚等^[14]建立了固相萃取-超高效液相色谱-串联质谱（SPE-UPLC-MS/MS）测定水中 16 种有机磷农药残留的分析方法，水样用 0.45 μm 滤膜过滤后用 HCl 调节 pH 至 4，经 HLB-活性炭 AC 串联小柱富集净化后，分别用丙酮-二氯甲烷（4 : 1, V/V）和 5 mmol/L NH₄Ac 甲醇溶液洗脱 HLB 小柱和活性炭 AC 小柱，洗脱液混合氮吹复溶，定容后采用外标法定量，分析检出限为 0.004 ng/L~0.238 ng/L。杨敏娜等^[15]采用直接进样法和萃取浓缩法 2 种前处理方式，通过超高效液相色

谱-串联质谱法对水中 20 种拟除虫菊酯类和有机磷类农药进行了测定，直接进样法检出限为 0.21 μg/L~2.47 μg/L，萃取浓缩法检出限为 0.0022 μg/L~0.0043 μg/L。

3.4 小结

有机磷农药使用历史较久，早期的分析方法以 GC-NPD、GC-FPD 居多，但是随着全球对剧毒种类的禁用，新的有机磷农药推陈出新。国外的环保标准也开始涉及较多新型有机磷农药，近年来为了增强分析方法的准确性，GC-MS 分析方法逐渐增多。我国水体中有机磷农药的分析方法标准仍然以 FPD 和 NPD 为主，至 2021 年新发布了 2 个质谱分析方法标准。食品行业在 GC-FPD、GC-NPD 分析方法的基础上，新出了较多 GC-MS 和 LC-MS 的分析标准。

本标准参照国内食品行业标准，采用液相色谱-三重四极杆质谱对目标物进行定性分析和定量分析。对于水样，液相色谱-三重四极杆质谱不需对水样进行富集或溶剂转换，简单过滤后可以直接进样分析，且有机磷农药的仪器灵敏度可满足相应标准（GB 3838-2002、GB 14848-2017 中Ⅲ类水、GB 3097-1997 中第二类、GB 5749-2022）限值要求。样品采集和保存参考《水质 有机磷农药的测定 气相色谱法》（GB 13192-91）、《水质 氧化乐果、甲胺磷、乙酰甲胺磷、辛硫磷的测定 液相色谱-三重四极杆质谱法》（HJ 1183-2021）、《水质 28 种有机磷农药的测定 气相色谱-质谱法》（HJ 1189-2021），并在实验室进行确认。

本标准涉及的目标物均已有气相色谱或气相色谱-质谱分析方法标准，本标准规定的直接进样-液相色谱-三重四极杆质谱作为上述方法标准的有效补充，主要体现快速、便捷的特点，在满足本标准规定的质控要求下，高效开展水样中目标物的测定。

4 标准制订的技术路线

4.1 标准制订基本原则

- (1) 环境监测分析方法标准的制订符合《国家生态环境标准制修订工作规则》（国环规法规〔2020〕4 号）和《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ 168-2020）的要求。
- (2) 方法的检出限满足《地表水环境质量标准》（GB 3838-2002）、《地下水质量标准》（GB 14848-2017）Ⅲ类（集中式生活饮用水及工农业用水）。
- (3) 制订的方法必须准确可靠，方法性能与同类标准相当。
- (4) 制订的方法具有普遍适用性、可操作性，易于推广使用。

4.2 标准制订的技术路线

4.2.1 标准的技术方案

通过查阅中国学术期刊网络出版总库、中国重要会议论文全文数据库，检索了国际标准化组织、美国等标准分析方法，确定标准分析方法的总体思路。

- (1) 查阅国外分析方法标准，包括 EPA 8141、EPA 662 等；
- (2) 查阅国内分析方法标准，包括 GB 13192-91、GB/T 14552-2003、GB 23200-2016、HJ 1189-2021 等；

- (3) 查阅文献方法;
- (4) 查阅国内相关控制标准;
- (5) 参考 HJ 168-2020 确定方法框架:
 - ①过滤——过滤膜材质的选择;
 - ②仪器分析——色谱柱、流动相、质谱参数的选择。
- (6) 按方法框架要求进行条件试验, 修改完善标准文本草案, 进行方法验证, 形成标准征求意见稿, 征求意见;
- (7) 汇总意见, 对有关技术问题进行确认, 在此基础上完善文本及编制说明, 送交专家审核, 针对专家意见进行改进, 形成送审稿;
- (8) 申请技术审查会, 对审查会意见进行处理, 完善文本和编制说明, 形成报批稿。

4.2.2 标准的应用前景

有机磷农药在农药生产中一直有较高的市场占有率, 多个排放标准、控制标准和生态环境质量标准中包括有机磷农药, 测定水体中有机磷农药对加强环境管理、保护人体健康和研究污染物的迁移、转化规律具有重要的意义。因此, 本标准方法将会在环境监测工作中有较好的发展前景。

4.2.3 技术路线

技术路线图详见图 2。

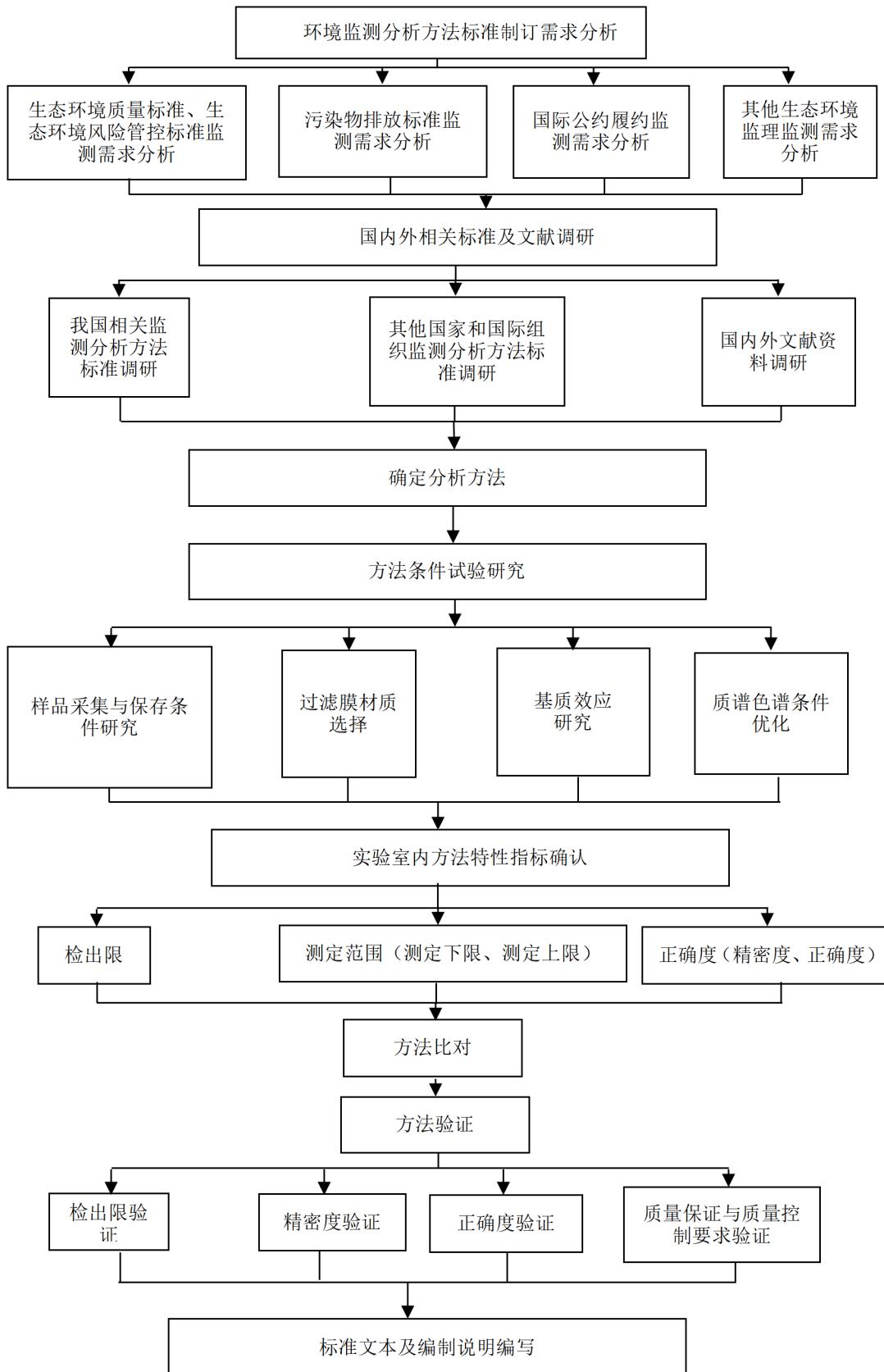


图 2 方法编制的技术路线图

5 方法研究报告

5.1 方法研究的目标

5.1.1 方法适用范围

本标准规定了水中有机磷农药的高效液相色谱-三重四极杆质谱法测定方法。

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。

当进样量为5.0 μL 时,检出限为0.11 $\mu\text{g}/\text{L} \sim 0.20 \mu\text{g}/\text{L}$,测定下限为0.44 $\mu\text{g}/\text{L} \sim 0.80 \mu\text{g}/\text{L}$ 。

涉及有机磷农药限值的标准主要有《地表水环境质量标准》(GB 3838-2002)、《地下水质量标准》(GB 14848-2017)、《渔业水质标准》(GB 11607-89)、《污水综合排放标准》(GB 8978-1996)和《城镇污水处理厂污染物排放标准》(GB 18918-2002)、《生活饮用水卫生标准》(GB 5749-2022)。

本标准囊括《地表水环境质量标准》(GB 3838-2002)、《地下水质量标准》(GB 14848-2017)、《渔业水质标准》(GB 11607-89)、《污水综合排放标准》(GB 8978-1996)、《城镇污水处理厂污染物排放标准》(GB 18918-2002)、《生活饮用水卫生标准》(GB 5749-2022)的所有有机磷杀虫剂。而草甘膦作为一种有机磷除草剂,在众多标准中出现,但是该物质性质与有机磷杀虫剂差别较大,不能一起分析,只能单独分析。因此本标准不包括草甘膦。从2007年开始,我国停止生产、销售、使用甲胺磷,且仅《渔业水质标准》(GB 11607-89)涉及,因此本标准也不涉及。

《水质 氧化乐果、甲胺磷、乙酰甲胺磷、辛硫磷的测定 液相色谱-三重四极杆质谱法》(HJ 1183-2021)仅涉及4种有机磷农药,为弥补其无法支撑常规有机磷农药的管理不足,更好的服务于《地表水环境质量标准》(GB 3838-2002)、《地下水质量标准》(GB 14848-2017)等水质分析环境管理需求,并结合液相色谱-三重四极杆质谱的特点,本标准涉及的目标污染物为: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($O+S$)等8种有机磷农药。

本标准为绿色通道项目,项目起初设计是配套地表水质量标准使用。2021年标准编制组根据要求增加废水、地下水等样品分析,随之开展实验室内部地下水、海水、生活污水及工业废水样品的方法研究及实验室内部性能测试,所有类型样品在本实验室测试性能稳定,可以满足大规模样品分析要求。2021年4月~9月,标准编制组根据要求增加海水、生活污水及工业废水样品6家实验室验证工作,结果表明,海水样品基质效应不属于强抑制类型,但是较多型号仪器在验证海水样品时,仪器灵敏度会迅速下降,甚至每分析20个样品就需要清洗离子源。为仪器保养考虑,结合多次函审意见,本标准适用范围不包括海水样品分析。

5.1.2 方法拟达到的性能指标

本标准各目标物检出限均 $\leq 0.20 \mu\text{g}/\text{L}$,方法实验室间和实验室内相对标准偏差小于20%。加标回收率为50%~150%。对硫磷、敌百虫、内吸磷检出限满足现行所有控制标准要求,甲基对硫磷、马拉硫磷、乐果、敌敌畏、毒死蜱检出限不满足地下水质量标准(GB 14848-2017)I类标准,满足其余所有标准限值要求。

5.2 方法原理

采用高效液相色谱-三重四极杆质谱法对目标物进行分析，选用 2 个特征离子对分别作为定性定量离子对，内标法定量，根据保留时间、定性定量离子丰度比定性分析。

5.3 试剂和材料

5.3.1 甲酸 (HCOOH)：高效液相色谱级。

用于水样调节 pH 值。

5.3.2 氨水 ($\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$)： $w \in [25\%, 28\%]$ 。

用于调节水样 pH 值。

5.3.3 乙酸铵 ($\text{CH}_3\text{COONH}_4$)：优级纯。

流动相添加少量缓冲盐，可以增强目标物在质谱中的电离，提高分析方法灵敏度。

5.3.4 甲醇 (CH_3OH)：高效液相色谱级。

普通的分析纯试剂无法满足分析需求，必须使用高效液相色谱级或更高级别的试剂。

5.3.5 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。

5.3.6 标准使用液， $\rho=1.0 \text{ mg/L}$ 。

取 $50.0 \mu\text{L}$ 标准贮备液于 5 mL 容量瓶中，用甲醇 (5.3.4) 定容，混匀。置于 -18°C 冷冻、避光保存，不同保存时间测定的使用液中目标物浓度与初始浓度的比值见表 4。40 d 内目标物的浓度测定结果相对标准偏差为 $2.1\% \sim 12\%$ ，本标准严规定使用液保存期为 30 d。

表 4 标准使用液不同保存时间测定浓度与初始浓度的比值 (无量纲)

目标物	1 d	10 d	20 d	40 d	相对标准偏差 RSD (%)
对硫磷	1.00	0.96	0.99	0.96	2.1
甲基对硫磷	1.00	1.02	1.05	1.07	3.0
马拉硫磷	1.00	1.02	0.98	1.09	4.7
乐果	1.00	1.03	1.05	0.98	3.1
敌敌畏	1.00	1.02	1.19	0.95	10
敌百虫	1.00	0.83	0.81	1.02	12
内吸磷 ($O+S$)	1.00	0.99	1.05	1.09	4.5
毒死蜱	1.00	0.92	0.95	0.92	4.0

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

本标准以对硫磷- 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，直接购买纯品或市售有证标准溶液，溶剂为甲醇，按标准溶液证书要求保存。

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

取 $50.0 \mu\text{L}$ 标准贮备液于 5 mL 容量瓶中，用甲醇 (5.3.4) 定容，混匀。

5.3.9 滤膜: 0.22 μm, 聚四氟乙烯材质。

5.3.10 氮气: 纯度≥99.99%, 用于高效液相色谱-三重四极杆质谱仪脱溶剂。

5.3.11 氩气: 纯度≥99.999 %, 有些厂家高效液相色谱-三重四极杆质谱仪用氩气作碰撞气。

5.4 仪器和设备

5.4.1 高效液相色谱-三重四极杆质谱仪

标准制定中使用超高效液相色谱, 提供的色谱条件也是基于超高效液相色谱, 无法用于普通的高效液相色谱仪。如使用普通高效液相色谱仪, 色谱条件需要优化。

使用的检测器必须用三重四极杆质谱检测器。环境样品基质特别复杂, 目标物浓度一般较低, 尽管经过净化措施, 但是还会有一些杂质无法去除, 干扰目标物的测定。三重四极杆质谱可以提供目标物分子离子峰和二级碎片, 而单极质谱只能提供目标物分子离子峰, 因此三重四极杆质谱能有效降低分析的假阳性概率, 更适合环境样品中痕量化合物的分析。

5.4.2 色谱柱

本标准提供了填料粒径为 1.7 μm, 柱长为 100 mm, 内径为 2.1 mm 的 C₁₈ 色谱柱, 供参考使用。对于其他性能相近的色谱柱, 通过优化后亦可使用。

5.4.3 一般实验室常用仪器和设备

5.5 样品

5.5.1.1 样品保存 pH 及保存时间的选择

EPA8141B 规定 7 天内开始萃取; EPA1657 规定调节 pH 至 5~9, 7 天内开始萃取; EPA1699 规定调节 pH 至 5~9, 7 天内开始萃取; EPA622 规定 4℃冷藏, 7 天内开始萃取; EPA614 规定 4℃冷藏, 7 天内开始萃取。《水质 有机磷农药的测定 气相色谱法》(GB 13192-91) 规定水样应在弱酸性状态下保存, 敌敌畏及敌百虫尽快分析, 其余 4 ℃冷藏, 保存期为 3 d; 《水质 氧化乐果、甲胺磷、乙酰甲胺磷、辛硫磷的测定 液相色谱-三重四极杆质谱法》(HJ 1183-2021) 规定如果采集的样品 pH 不在 2~8 之间, 用盐酸溶液或氢氧化钠溶液调节 pH 至 2~8, 4℃以下冷藏避光运输和保存, 3 天内完成样品分析工作; 《水质 28 种有机磷农药的测定 气相色谱-质谱法》(HJ 1189-2021) 规定若水样 pH 值不在 5~8 范围内, 用硫酸溶液或氢氧化钠溶液在采水器中调节水样 pH 值至 5~8, 转移至样品瓶, 4 ℃以下冷藏避光运输和保存, 3 d 内完成样品分析工作。为考察水样保存 pH 值对水样中有机磷农药稳定性的影响, 编制组采用基质比较复杂的地表水加标样品(加标量为 10 μg/L)及两种农药厂废水加标样品(加标量为 50 μg/L), 分别调整其 pH 值范围为 2~12, 测定不同保存时间各目标化合物的加标回收率, 具体结果见表 5。对硫磷在不同 pH 值下 1~20 d 的加标回收率范围在 65.7%~159% 之间, 在 pH 值 3~6 条件下 15 d 内浓度较稳定, 没有明显降解; 甲基对硫磷在不同 pH 值下 1~20 d 的加标回收率范围在 81.8%~149% 之间, 在 pH 值 3~6 条件下 15 d 内浓度较稳定, 没有明显降解; 马拉硫磷在 pH 值 ≥7.0 的条件下, 回收率从 2d 就开

始呈现迅速下降趋势，在 pH 值 3~6 条件下 15 d 内浓度较稳定，没有明显降解；内吸磷(*O+S*)在不同 pH 值下 1~20 d 的加标回收率范围在 79.8%~142% 之间，在 pH 值 3~8 件下 15 d 内浓度较稳定，没有明显降解；毒死蜱在不同 pH 值下 1~20 d 的加标回收率范围在 88.5%~127% 之间；乐果在不同 pH 值下 1~20 d 的加标回收率范围在 81.4%~138% 之间。以上 6 种目标物在 pH 值 3~6 条件下可以稳定存在 20d，但是考虑样品来源的复杂性及与已有标准的一致性，从严规定保存期为 7d。依据本标准拟达到的加标回收率为 50%~150% 范围，敌敌畏在 pH 值 2.8~4.5 下 11 d 内、敌百虫在 pH 值 2.8~4.5 下 11 d 内均满足要求。但是部分样品 3d 开始有异常趋势，因此本标准从严规定，敌敌畏和敌百虫样品调节水样 pH 为 3~4，样品可保存 2 d。

表 5 不同 pH 条件下样品加标回收率随保存时间变化情况 (%)

目标化合物	水质类型	pH 值	1 d	2 d	3 d	5 d	7 d	9 d	11 d	13 d	15 d	18 d	20 d	RSD
对硫磷	地表水	11.01	90.3	140	136	104	123	138	139	130	140	119	133	13
		9.77	109	95.9	138	106	115	126	138	135	143	112	147	14
		9.30	118	103	144	100	101	135	127	159	113	107	120	16
		8.41	126	90.6	142	105	110	107	110	137	145	102	104	16
		7.60	133	121	114	111	128	121	118	130	108	109	125	7.2
		6.40	116	122	128	118	119	133	127	128	138	102	122	7.8
		4.65	110	106	119	95.6	114	108	116	132	111	119	109	8.1
		4.00	127	94.9	113	125	97.7	125	121	141	120	90.2	119	14
		3.08	118	92.8	134	105	86.0	107	111	103	104	104	100	12
		2.78	157	80.9	132	114	104	119	129	129	147	117	111	17
	废水-1	11.82	114	90.2	106	104	99.0	105	109	120	92.2	104	109	8.3
		10.79	136	86.2	116	85.4	102	100	100	106	121	104	103	14
		9.98	106	100	117	101	87.2	111	110	129	92.8	91.3	83.2	13
		9.12	92.7	102	132	114	97.4	98.0	115	115	97.1	100	112	11
		8.75	114	96.3	102	96.8	96.4	98.3	104	103	104	101	98.4	5.1
		7.07	111	70.9	106	104	105	102	110	105	84.9	96.8	70.1	15
		6.11	101	90.3	106	90.5	83.6	96.5	95.8	100	95.0	94.3	89.0	6.6
		5.18	113	93.0	114	102	96.8	102	99.8	125	88.7	91.1	91.8	11
		3.97	90.5	87.6	110	116	99.3	105	109	100	108	94.0	108	8.8
		3.06	104	83.3	98.0	85.6	75.8	104	96.8	112	100	93.2	84.5	12
	废水-2	10.15	83.2	80.6	84.4	93.0	86.8	104	93.5	97.9	102	97.1	106	9.4
		9.04	82.0	102.3	122	95.5	95.4	102	99.6	106	65.7	95.3	102	14

目标化合物	水质类型	pH 值	1 d	2 d	3 d	5 d	7 d	9 d	11 d	13 d	15 d	18 d	20 d	RSD
甲基对硫磷	地表水	7.80	87.8	94.3	122	99.3	83.5	102	105	112	97.9	116	126	13
		7.02	114	72.3	103	96.9	100	97.2	106	108	88.8	115	91.0	12
		6.11	112	81.8	119	88.9	89.6	107	108	114	97.3	106	91.0	12
		5.00	106	83.1	115	118	116	113	105	110	103	87.0	104	11
		3.78	114	84.2	116	91.5	84.7	102	103	106	128	81.5	98.8	15
		3.00	115	88.8	141	114	83.1	94.4	108	104	135	101	116	16
		2.78	121	89.9	116	95.4	81.0	91.5	106.1	123.6	123.9	79.6	108.7	16
甲基对硫磷	地表水	11.01	98.9	112	121	124	112	139	149	132	138	148	144	13
		9.77	98.4	113	124	128	120	124	144	134	138	140	132	10
		9.30	114	105	110	108	108	113	113	124	147	114	127	10
		8.41	97.7	105	113	104	110	121	124	118	135	133	116	10
		7.60	110	119	104	113	107	118	123	130	118	125	122	6.9
		6.40	128	98.7	113	125	112	122	129	119	138	134	129	9.2
		4.65	122	94.4	112	97.2	103	114	119	112	111	120	108	8.2
		4.00	120	105	99.0	110	102	111	117	114	120	112	115	6.3
		3.08	105	98.8	101	99.5	101	106	113	110	116	110	106	5.3
		2.78	120	111	107	108	100	125	115	123	127	127	118	7.8
	废水-1	11.82	95.2	87.7	89.2	91.0	94.0	102	105	105	103	113	100	8.0
		10.79	109	91.6	85.3	81.8	93.5	95.7	98.6	93.9	104	99.7	101	8.2
		9.98	109	84.8	87.2	90.4	92.2	100	99.1	105	97.6	108	104	8.5
		9.12	109	91.9	90.8	102	93.7	102	110	107	110	116	104	7.9
		8.75	102	92.0	88.0	88.2	97.2	98.8	103	102	102	101	104	6.1
		7.07	95.2	93.5	87.9	87.5	88.1	95.8	104	102	109	104	98.9	7.5

目标化合物	水质类型	pH 值	1 d	2 d	3 d	5 d	7 d	9 d	11 d	13 d	15 d	18 d	20 d	RSD
废水-2		6.11	112	84.4	89.6	88.3	85.6	94.9	97.3	101	94.3	101	98.2	8.4
		5.18	99.3	84.6	90.4	89.2	91.7	100	99.7	105	102.5	110	96.1	7.8
		3.97	98.5	89.3	93.6	101.9	94.0	99.7	103	106	94.9	113	96.6	6.7
		3.06	105	94.1	96.7	94.4	83.5	93.8	102	99.6	90.0	99.9	97.6	6.1
		10.15	99.0	92.5	88.3	86.5	86.0	94.5	96.9	102	102.8	109	95.5	7.5
		9.04	94.7	84.4	94.8	89.7	94.2	94.4	103	96.9	97.5	98.1	101	5.3
		7.80	93.7	99.1	104	93.4	92.1	96.3	110	106	103.5	104	105	5.9
		7.02	107	87.5	94.4	89.0	94.8	92.4	102	103	102	106	99.9	6.9
		6.11	104	92.4	96.0	106	91.3	96.8	106	104	104	108	99.1	5.7
		5.00	97.6	89.9	97.9	100	95.2	106	112	103	110	108	105	6.5
马拉硫磷	地表水	3.78	99.6	91.9	90.0	99.4	90.2	94.5	101	97.3	103	101	104	5.3
		3.00	106	97.1	98.3	95.9	96.3	102	104	103	123	110	101	7.7
		2.78	101	105	88.2	106	98.3	96.0	104	106	109	106	101	5.8
		11.01	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	/
		9.77	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	/
		9.30	26.1	17.0	3.4	2.1	1.3	1.5	0.1	0.1	0	0	0	/
		8.41	29.1	19.2	3.3	2.3	1.1	1.5	0.7	0.2	0	0	0	/
		7.60	132	122	93.4	88.0	84.1	74.0	69.7	61.5	48.3	43.1	39.8	39
		6.40	133	125	107	104	101	93.4	91.1	83.9	73.2	70.3	64.0	23
		4.65	138	114	109	115	112	114	114	113	133	130	134	9.0
		4.00	136	116	112	111	114	111	114	116	130	131	126	7.6
		3.08	135	115	113	109	115	108	109	113	128	124	126	7.6
		2.78	141	126	121	122	119	121	121	121	136	138	141	7.0

目标化合物	水质类型	pH 值	1 d	2 d	3 d	5 d	7 d	9 d	11 d	13 d	15 d	18 d	20 d	RSD
废水-1	废水-1	11.82	52.3	3.5	0	0	0	0	0	0	0	0	0	/
		10.79	51.4	3.8	0	0	0	0	0	0	0	0	0	/
		9.98	99.3	61.6	18.2	9.8	4.2	1.9	0.6	0	0	0	0	/
		9.12	109	97.8	65.7	44.7	28.8	16.2	4.5	3.9	0.2	0	0	/
		8.75	103	98.0	69.2	46.6	29.1	17.2	10.0	4.2	0.1	0	0	/
		7.07	104	104	102	96.3	94.2	88.7	88.9	85.5	83.0	79.6	74.2	11.1
		6.11	102	96.9	96.2	94.6	105	97.2	98.4	104	113	115	112	7.1
		5.18	94.6	102	92.8	103	99.8	100	97.6	107	118	111	114	7.7
		3.97	111	98.9	95.8	98.5	102	97.0	99.5	98.4	113	111	111	6.5
		3.06	114	97.8	96.5	104	102	95.0	99.2	97.7	111	107	109	6.2
废水-2	废水-2	10.15	87.0	76.6	45.0	36.4	30.4	23.4	19.6	13.6	5.9	4.9	3.6	90
		9.04	83.3	78.6	47.3	38.4	30.6	23.4	18.9	13.5	6.3	4.7	3.6	89
		7.80	92.9	94.4	80.0	76.9	71.3	58.4	52.1	43.5	29.1	23.6	21.3	46
		7.02	95.6	93.5	79.5	74.3	68.3	57.5	51.8	42.3	28.3	24.6	21.0	46
		6.11	95.2	99.6	103	102	102	96.2	98.0	97.6	107	98.0	99.7	3.4
		5.00	103	105	98.6	101	102	95.6	96.9	102	114	112	117	6.8
		3.78	104	106	102	104	105	103	104	107	120	117	115	5.9
		3.00	106	102	101	104	106	102	104	105	121	114	119	6.5
		2.78	103	104	102	108	103	99.5	98.0	106	120	117	116	6.9
内吸磷 (O+S)	地表水	11.01	96.1	129	127	119	112	129	132	127	141	140	141	11
		9.77	109	129	122	109	130	128	115	142	123	140	137	9.1
		9.30	106	107	102	110	113	121	119	126	127	113	116	7.2
		8.41	111	114	122	112	110	121	123	131	120	134	126	6.7

目标化合物	水质类型	pH 值	1 d	2 d	3 d	5 d	7 d	9 d	11 d	13 d	15 d	18 d	20 d	RSD
废水-1		7.60	116	115	106	104	115	119	119	123	119	128	121	6.0
		6.40	123	108	117	108	120	129	130	138	125	142	120	8.8
		4.65	119	109	116	102	102	107	111	116	119	100	102	6.7
		4.00	114	113	109	94.5	103	107	105	114	114	117	103	6.2
		3.08	123	94.9	105	90.2	108	101	101	104	111	111	104	8.3
		2.78	140	121	115	96.8	106	126	112	122	126	116	128	9.8
		11.82	103	86.1	93.0	89.2	92.4	97.9	98.6	98.8	114	110	101	8.5
		10.79	108	94.0	92.6	90.5	94.8	102	100	104	109	111	102	7.1
		9.98	108	91.3	93.0	84.6	98.9	101	95.3	92.0	98.4	115	101	8.5
		9.12	115	88.9	87.7	83.6	89.8	100	94.6	105	109	98.1	102	10.0
废水-2		8.75	111	98.2	92.2	87.5	89.6	100	98.4	104	113	102	102	7.9
		7.07	113	88.0	103	93.1	96.1	98.6	101	103	104	100	99.1	6.4
		6.11	113	93.6	89.3	96.7	91.9	93.9	108	103	107	122	98.3	10.0
		5.18	112	97.6	90.7	83.6	94.1	95.8	97.7	106	99.2	105	89.5	8.3
		3.97	100	94.2	92.6	93.6	96.8	97.3	95.9	108	99.5	103	92.7	4.8
		3.06	112	86.9	93.7	86.6	92.2	98.0	96.0	97.3	95.7	93.0	86.4	7.7
		10.15	93.3	92.7	92.7	89.0	93.1	100	99.7	100	97.2	109	99.1	5.7
		9.04	103	95.1	89.8	83.7	92.6	102	102	102	107	122	102	10
		7.80	99.7	87.5	83.6	85.7	91.7	103	98.7	101	107	103	86.6	8.6
		7.02	102	96.3	88.5	79.8	98.2	98.4	94.3	102	103	109	98.7	8.1
		6.11	110	94.1	101	93.6	94.7	98.7	102	105	114	114	105	7.4
		5.00	121	97.6	92.8	95.0	95.3	96.7	95.5	97.4	92.0	116	92.0	9.9
		3.78	115	104	100	91.2	98.6	107	105	103	109	109	104	5.9

目标化合物	水质类型	pH 值	1 d	2 d	3 d	5 d	7 d	9 d	11 d	13 d	15 d	18 d	20 d	RSD	
毒死蜱	地表水	3.00	104	100	91.3	85.0	100	102	100	104	107	104	97	6.4	
		2.78	102	98.3	92.2	93.3	99.8	95.2	95.7	101.6	98.4	102	97	3.6	
毒死蜱		11.01	99.7	126	121	120	118	116	121	116	117	119	121	5.6	
		9.77	100	127	120	118	118	117	120	116	118	123	119	5.6	
		9.30	110	116	111	109	111	109	110	109	113	112	109	1.9	
		8.41	120	119	116	112	113	113	112	113	113	116	121	2.9	
		7.60	117	119	112	110	113	110	111	112	112	115	111	2.6	
		6.40	118	121	115	115	115	113	116	115	117	117	117	1.9	
		4.65	124	106	104	100	102	101	103	102	106	105	101	6.4	
		4.00	117	109	101	102	102	100	104	101	103	103	101	4.7	
		3.08	114	105	100	98.0	101	96.8	96.3	97.9	99.6	99.2	98.4	5.0	
		2.78	119	115	112	109	108	109	110	108	113	114	112	2.9	
毒死蜱	废水-1	11.82	93.9	96.0	94.8	96.2	94.2	93.9	94.4	92.7	93.1	97.5	94.9	1.5	
		10.79	98.3	101	95.0	94.2	93.4	92.8	95.9	94.8	95.1	97.1	94.9	2.4	
		9.98	101	96.2	94.4	92.9	93.4	91.7	94.4	92.5	94.0	97.6	93.1	2.7	
		9.12	103	95.1	94.5	96.0	92.5	94.0	93.3	95.4	96.9	93.9	96.6	2.9	
		8.75	100	99.5	95.0	95.6	95.6	94.7	97.0	96.2	97.0	98.1	94.5	1.9	
		7.07	98.9	98.0	96.7	97.2	96.8	96.6	97.1	95.6	96.1	97.9	95.7	1.0	
		6.11	96.8	103	101.0	100.7	97.4	98.5	99.8	99.2	100	103	98.2	2.0	
		5.18	95.8	97.1	96.9	94.8	99.0	93.1	95.9	95.5	95.7	95.4	93.3	1.7	
		3.97	88.5	99.7	95.3	98.1	95.5	93.6	94.0	98.0	97.1	97.5	97.5	3.2	
		3.06	104	97.4	95.2	93.6	96.1	94.3	93.3	93.7	95.3	94.7	94.2	3.1	
废水-2	10.15	91.6	94.9	92.9	92.8	93.1	92.8	96.0	91.7	94.9	98.2	93.1	2.1		

目标化合物	水质类型	pH 值	1 d	2 d	3 d	5 d	7 d	9 d	11 d	13 d	15 d	18 d	20 d	RSD
乐果	地表水	9.04	89.2	97.8	95.0	93.9	92.4	93.4	92.7	95.0	96.9	96.5	94.4	2.6
		7.80	91.2	94.9	92.5	93.7	93.0	92.4	91.4	92.3	95.3	96.4	93.1	1.8
		7.02	92.3	96.2	93.8	93.0	94.0	91.2	92.9	94.0	92.3	94.9	93.5	1.5
		6.11	92.0	102	103	102	99.9	97.6	99.6	99.0	100	102	99.7	3.0
		5.00	96.7	101	99.6	99.4	101	95.9	97.4	98.9	97.5	101	98.6	1.9
		3.78	100	105	101	99.5	99.0	98.7	100	101	101	101	99.8	1.6
		3.00	97.9	101	101	99.2	99.8	100	99.7	99.9	102	101	101	1.1
		2.78	97.0	103	101	104	99.9	96.7	97.8	101	10	102	100	2.2
滴滴涕	废水-1	11.01	89.5	127	126	126	129	125	128	138	134	134	135	10.3
		9.77	93.2	129	122	124	131	128	129	131	136	128	130	9.0
		9.30	102	115	107	107	107	113	108	115	108	109	108	3.5
		8.41	107	119	113	115	117	122	115	123	110	117	112	4.3
		7.60	109	118	107	113	111	116	115	111	113	111	110	2.8
		6.40	113	121	118	118	114	122	113	126	109	116	115	4.1
		4.65	120	107	103	109	102	97.4	105	99.8	106	103	99.5	5.8
		4.00	108	111	103	104	105	101	108	104	98.7	103	104	3.2
		3.08	109	104	103	99.1	104	103	97.7	109	108	101	105	3.6
		2.78	113	117	113	114	115	112	113	109	114.	113	111	1.9

目标化合物	水质类型	pH 值	1 d	2 d	3 d	5 d	7 d	9 d	11 d	13 d	15 d	18 d	20 d	RSD
废水-2		7.07	102	104	95.2	94.0	92.4	88.3	101	92.4	92.2	93.1	96.0	5.0
		6.11	91.3	104	96.8	98.5	95.9	92.9	102	97.1	97.3	97.2	104	4.1
		5.18	94.7	1024	92.0	87.6	89.1	89.7	90.4	88.2	89.3	89.3	93.4	4.5
		3.97	86.8	98.4	94.9	88.7	90.6	87.3	88.6	95.6	95.0	93.1	94.2	4.2
		3.06	97.9	93.8	87.2	89.6	85.4	81.4	89.5	90.5	92.9	92.4	90.8	4.9
		10.15	84.4	103	93.8	91.2	87.8	94.3	88.6	94.5	89.9	92.2	91.8	5.2
		9.04	88.3	98.5	94.0	92.4	88.6	94.1	98.8	93.9	94.0	91.9	89.9	3.7
		7.80	88.8	99.5	90.7	87.9	90.0	88.7	98.9	92.7	88.9	89.0	89.8	4.5
		7.02	91.7	98.5	88.0	88.8	87.9	92.9	95.3	94.1	90.3	90.6	91.4	3.6
		6.11	86.0	103	94.9	98.2	94.2	99.8	100	97.0	95.4	91.5	97.0	4.8
敌敌畏	地表水	5.00	97.0	109	95.0	92.8	89.9	99.2	100.2	93.4	95.3	94.4	95.5	5.3
		3.78	93.6	109	98.3	91.7	91.6	100.0	104.3	96.2	95.1	93.7	97.3	5.5
		3.00	92.4	107	96.7	98.0	98.7	98.6	96.7	97.2	97.3	95.7	93.1	4.0
		2.78	95.8	112	97.4	97.8	96.1	97.7	95.1	100.1	96.7	99.1	98.1	4.6
		11.01	169	182	86.1	77.8	65.5	73.6	64.6	54.1	53.2	36.0	33.1	60.6
		9.77	167	191	88.5	75.2	66.1	72.0	65.9	55.7	38.6	35.6	32.2	64.5
		9.30	197	207	158	157	142	179	167	153	155	122	113	18
		8.41	133	148	154	166	158	214	195	197	155	161	150	14
		7.60	118	143	143	168	160	215	196	180	156	146	137	16

目标化合物	水质类型	pH 值	1 d	2 d	3 d	5 d	7 d	9 d	11 d	13 d	15 d	18 d	20 d	RSD
废水-1	废水-1	2.78	85.1	90.3	88.7	88.1	88.1	96.4	97.4	98.6	85.0	80.8	81.3	6.9
		11.82	136	124	67.5	50.5	44.6	35.2	30.4	21.8	11.5	9.6	8.3	90
		10.79	133	121	66.9	52.8	43.0	35.6	29.9	21.5	11.6	9.8	8.4	89
		9.98	115	143	125	109	97.4	88.2	80.9	67.9	43.4	38.9	35.3	42
		9.12	111	140	120	107	98.1	89.8	82.3	66.3	44.6	38.5	34.4	41
		8.75	85.5	95.7	124	116	114	108	102	86.2	68.7	63.2	59.9	24
		7.07	81.1	96.5	125	122	118	108	102	90.0	66.7	61.2	59.4	26
		6.11	80.2	85.7	81.5	81.4	85.4	87.5	91.3	87.3	88.9	88.5	88.0	4.1
		5.18	79.4	85.8	73.9	68.0	69.0	65.1	65.7	60.4	55.5	54.6	55.2	15
		3.97	79.4	88.5	77.3	70.9	68.9	68.5	67.3	61.5	57.4	56.4	55.4	15
		3.06	79.3	83.9	73.2	69.3	66.7	65.8	64.3	60.5	55.9	55.3	53.5	15
废水-2	废水-2	10.15	110	123	121	112	109	103	98.7	86.9	73.6	69.9	66.5	21
		9.04	110	124	124	110	106	102	98.1	86.7	73.6	69.6	66.0	21
		7.80	81.0	90.6	100	103	106	104	105	97.6	85.7	80.3	78.9	11
		7.02	77.4	91.3	103	105	107	108	105	97.1	83.8	79.1	77.8	13
		6.11	76.7	84.8	75.9	70.8	73.1	71.4	71.7	69.6	71.2	69.5	71.1	6.1
		5.00	80.2	85.8	69.5	63.2	60.7	59.9	60.4	56.8	50.5	49.6	50.2	19
		3.78	81.5	86.2	76.0	69.4	69.6	67.2	67.1	60.4	58.3	57.0	56.5	15
		3.00	83.0	84.7	75.5	69.0	66.5	65.3	66.3	59.9	57.3	55.9	53.9	16
		2.78	82.2	85.8	74.0	68.0	68.0	66.3	65.0	57.2	56.4	53.5	52.2	17
		11.01	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	/
敌百虫	地表水	9.77	0	0	0	0	0	0	1.1	0	27.4	0	0	/
		9.30	0	0	0	0	0	0	0	0	3.1	0	0	/

目标化合物	水质类型	pH 值	1 d	2 d	3 d	5 d	7 d	9 d	11 d	13 d	15 d	18 d	20 d	RSD
废水-1	水相	8.41	73.2	92.4	42.7	33.1	22.8	12.7	8.5	5.6	0.9	0	0.5	/
		7.60	94.3	95.9	45.8	34.8	24.3	12.9	9.9	5.2	0.9	0	0.6	/
		6.40	105	109	75.2	64.8	52.5	30.3	22.1	19.4	7.4	5.1	5.6	86
		4.65	123	115	133	138	149	94.9	95.0	115	129	151	165	18
		4.00	111	115	123	141	136	97.7	106	120	134	154	168	17
		3.08	104	109	128	130	143	102	96.0	126	155	152	177	20
		2.78	118	133	144	150	162	112	110	127	175	176	197	20
	油相	11.82	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	/
		10.79	0.5	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	/
		9.98	52.2	17.2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	/
		9.12	59.7	20.6	0	0	0	0	0	0	0	0	0	/
		8.75	99.5	98.0	24.9	5.0	0	0	0	0	0	0	0	/
		7.07	107	101	25.1	4.9	0	0	0	0	0	0	0	/
		6.11	104	117	103	92.7	81.3	49.3	38.9	38.3	25.6	23.2	22.3	58
废水-2	水相	5.18	97.3	105	109	118	134	74.7	75.4	92.2	133	139	155	24
		3.97	63.9	80.7	112	136	145	89.0	77.3	98.1	133	135	155	28
		3.06	63.6	75.5	106	142	137	86.7	82.3	99.5	121	139	146	27
	油相	10.15	36.7	41.6	4.4	1.8	0	0	0	0	0	0	0	/
		9.04	41.4	40.2	4.6	1.7	0	0	0	0	0	0	0	/
		7.80	91.7	95.7	49.8	35.2	23.8	10.2	5.8	3.0	0	0	0	/

目标化合物	水质类型	pH 值	1 d	2 d	3 d	5 d	7 d	9 d	11 d	13 d	15 d	18 d	20 d	RSD
目标化合物 A	水体	3.78	99.5	108	109	117	120	77.2	78.8	97.9	133	140	157	22
		3.00	89.5	105	117	126	124	75.8	83.2	100	137	143	148	22
		2.78	97.3	109	117	123	122	78.0	75.3	101	134	141	156	22

5.5.2 样品的制备

5.5.2.1 滤膜的选择

本标准拟采用对样品进行简单过滤后进样仪器分析，滤膜材质至关重要。表 6 为水样经不同材质滤膜过滤后的回收率。不同材质滤膜均不理想。亲水改性聚四氟乙烯对对硫磷、甲基对硫磷、乐果、敌百虫和毒死蜱的回收率为 1.7%，18.4%，48.4%，54.4% 和 3.2%；尼龙滤膜对对硫磷、甲基对硫磷和毒死蜱的回收率也仅为 3.3%，43.8% 和 4.4%；聚四氟乙烯对毒死蜱的回收率只有 11.8%；而玻璃纤维滤膜也会有效拦截大部分对硫磷。

编制组尝试甲醇/水=20/80 (V/V) 溶液配制模拟水样样品，用不同材质滤膜过滤，回收率见表 7，结果表明，当实际水样中含 20% 甲醇时所有目标物均可以使用聚四氟乙烯膜。校准溶液的保存试验也表明甲醇/水=20/80 (V/V) 配制的校准溶液稳定性较好，为了与校准溶液溶剂保持一致，本标准规定水样与甲醇按照甲醇/水=1/4 先混合后，再用聚四氟乙烯过滤膜过滤。

表 6 水相过滤回收率 (%)

目标物	亲水改性聚四氟乙烯膜	尼龙膜	聚四氟乙烯膜	玻璃纤维滤膜
对硫磷	1.7	3.3	77.4	13.0
甲基对硫磷	18.4	43.8	101	53.8
马拉硫磷	88.7	83.9	95.1	82.7
乐果	48.4	100	115	99.1
敌敌畏	96.1	93.8	80.6	98.5
敌百虫	54.4	102	114	97.5
内吸磷 (O+S)	85.7	99.0	97.1	69.1
毒死蜱	3.2	4.4	11.8	99.7

表 7 20% 甲醇过滤回收率 (%)

目标物	亲水性聚四氟乙烯膜	尼龙膜	聚四氟乙烯膜
对硫磷	98.7	32.6	108
甲基对硫磷	110	77.0	116
马拉硫磷	119	113	114
乐果	103	101	106
敌敌畏	106	110	109
敌百虫	95.8	96.3	100
内吸磷 (O+S)	100	109	110
毒死蜱	20.7	1.9	84.4

5.5.2.2 悬浮物的影响

为考察样品中的有机磷农药在颗粒相和水相中的分布，编制组选择了不同悬浮物浓度的

地表水、地下水及废水的实际样品进行加标回收率测定，其中地表水和地下水加入 10 µg/L 的目标物，废水样品加入 20 µg/L 的目标物，加标样品静置 24 h 后，过滤取 1.0 ml，添加内标上机测定。结果如表 8 所示，不同悬浮物浓度的实际样品平均回收率为 58.5%~110%，满足本标准规定的分析要求（50%~150%），说明悬浮物对有机磷类化合物的影响不明显，本标准规定只测定水溶液中目标化合物。

表 8 不同悬浮物浓度样品加标回收率 (%)

样品类型	悬浮物浓度 (mg/L)	对硫磷	甲基对硫磷	马拉硫磷	乐果	敌敌畏	敌百虫	内吸磷 (O+S)	毒死蜱
地表水-1	49	94.9	97.9	92.7	94.0	92.9	90.0	89.6	99.7
地表水-2	35	84.2	107	101	85.7	93.0	88.3	104	105
地表水-3	76	97.0	92.7	89.7	93.5	89.4	90.9	81.4	94.8
地下水-1	128	80.5	80.4	87.3	88.6	85.2	85.5	91.3	90.6
地下水-2	<4	94.7	93.3	89.2	85.2	83.8	85.6	98.1	91.0
地下水-3	9	98.7	91.3	91.0	82.4	83.6	84.4	88.0	87.6
地下水-4	38	90.0	103	98.4	101	96.4	97.8	105	103
废水-1	3780	102	104	103	101	95.5	95.5	94.9	104
废水-2	34	102	101	101	100	95.2	91.5	94.6	101
废水-3	3530	84.3	108	106	97.0	98.5	91.3	110	105
废水-4	218	89.5	103	102	99.3	98.7	80.5	96.6	101
废水-5	158	99.8	110	103	98.9	97.2	81.1	104	102
废水-6	79	98.0	107	100	98.1	98.0	58.5	97.5	102
废水-7	204	106	104	99.5	94.2	97.4	75.3	101	100

5.6 分析步骤

5.6.1 质谱条件优化

5.6.1.1 质谱仪的调谐和优化

质谱仪的日常维护极为重要，直接关系质谱的性能好坏及稳定性。应按照仪器使用说明书在规定时间和频次（定期、开关机或维修后）内对质谱仪进行仪器质量数和分辨率的校正，保证仪器处于正常状态。

5.6.1.2 质谱仪的参数优化

高效液相色谱-三重四极杆质谱法采用多反应监测模式测定目标化合物，依据 2 个离子对对目标物进行定性分析，1 个特征离子对对目标物进行定量分析。而普通单极质谱仅使用 1 个特征离子对目标物进行定性定量分析，所以采用多反应监测模式可最大限度降低分析假阳性概率。

现代高效液相色谱-三重四极杆质谱主要使用的电离源有电喷雾源和大气压化学源，前者适合分析有一定极性的目标物，后者适合分析极性较弱的目标物。根据目标物的分子结构，

目标物均有一定的极性，结合文献调研，选用电喷雾正离子源方式对目标物进行定性定量分析。

对质谱仪进行多种参数优化的目的是提高分析方法的灵敏度。在建立质谱分析方法前，需研究目标物的质谱行为。配制不同有机磷农药标准溶液，用蠕动泵直接进样，改变质谱的锥孔电压，观察目标物分子离子峰的响应。一级质谱各分子离子峰中，目标物产生的是 $[M+H]^+$ 。通过变化毛细管电压、锥孔电压、脱溶剂气温度和流量、锥孔气流量使目标物分子离子峰信号最强。然后打开碰撞气，对 $[M+H]^+$ 分子离子进行裂解，改变碰撞气能量，观察特征碎片的强度，确定定性和定量用的碎片离子，以及碎片强度最大时的碰撞气能量。经优化后的目标物特征分子离子峰、质谱条件见表9。

离子源：电喷雾，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 °C；雾化气压力：55 psi；辅助加热气压力：55 psi；气帘气压力：35 psi。

表9 高效液相色谱-三重四极杆质谱法测定目标物列表

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

5.6.2 色谱条件优化

5.6.2.1 流动相的选择

高效液相色谱常见的流动相为甲醇/水，为提高目标物在质谱中离子化效率，提高分析灵敏度，一般在水相中加入适量的有机酸（甲酸）或有机铵盐（乙酸铵）。编制组以 0.02 mg/L 标准溶液为例，比较研究了不同流动相组合对目标物灵敏度的影响，以甲醇/5 mmol/L 乙酸铵溶液时 0.1 mg/L 标准溶液中各目标物的峰面积为参照，其他流动相条件下标准溶液各目标物的峰面积与甲醇/5 mmol/L 乙酸铵溶液时 0.1 mg/L 标准溶液中各目标物的峰面积比值结果见表 10。

表 10 流动相对目标物灵敏度的影响（无量纲）

目标物	甲醇/0.1%甲酸	甲醇/5 mmol/L 乙酸铵溶液	甲醇/2 mmol/L 乙酸铵溶液
对硫磷	1.4	1	1.4
甲基对硫磷	2.2	1	1.4
马拉硫磷	1.2	1	2.4
乐果	0.9	1	1.3
敌敌畏	2.9	1	1.7
敌百虫	0.8	1	1.4
内吸磷 (<i>O+S</i>)	1.2	1	1.6
毒死蜱	1.9	1	1.5

甲醇/2 mmol/L 乙酸铵时所有目标物均有较好的响应，且该体系背景值最小，故本标准确定流动相为甲醇/2 mmol/L 乙酸铵。

5.6.2.2 溶剂效应

在反相色谱体系中，样品的溶剂极性小于初始流动相极性时，过大的进样体积会影响目标物特别是保留时间较短的物质的总离子流图峰形，产生分叉峰，影响目标物定性定量分析。本标准目标物在色谱柱上均有较好的保留，因此溶剂对目标物总离子流图峰形无影响。以水为溶剂目标物的响应作为参照，对以甲醇为溶剂目标物响应与以水为溶剂目标物的响应比值结果见表 11，发现溶剂对目标物灵敏度影响不大。

表 11 样品溶剂对目标物灵敏度的影响

目标物	水	甲醇
对硫磷	1.0	1.1
甲基对硫磷	1.0	1.0
马拉硫磷	1.0	1.1
乐果	1.0	1.1
敌敌畏	1.0	1.1
敌百虫	1.0	1.0
内吸磷 (<i>O+S</i>)	1.0	1.0

目标物	水	甲醇
毒死蜱	1.0	1.0

5.6.2.3 色谱柱

十八烷基碳键合液相色谱柱是使用最普遍的液相色谱柱，目标物在该色谱柱上分离很好，为不增加实验室的分析成本，本标准仅基于十八烷基碳键合液相色谱柱对梯度洗脱条件进行优化，编制组通过优化，确定的色谱条件如下：

表 12 梯度条件

时间 (min)	甲醇 (%)	2 mmol/L 乙酸铵水溶液 (%)
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

优化梯度条件的目的是对样品进行又快又好的分离，经优化后的梯度条件见表 12。由于质谱采用特征离子对进行定性分析，因此不需要色谱部分完全分开目标物，质谱可以通过选择不同的特征离子对对目标物进行检测。在标准研制过程中，表 13 所列梯度条件即可满足分析要求。

进样量为 5.0 μL（在满足工作需求的前提下，可以适当调整进样量）。

柱温：40 °C。

流量：0.3 mL/min

5.6.2.4 不同水样的基质效应

对于液相色谱-三重四极杆质谱法，基质效应尤为重要。编制组选取了不同来源地表水样、地下水样、废水水样，分别加入 10 μg/L 的目标物，过滤后直接进样分析，不进行同位素校正，考察不同水样的基质效应。本实验采用样品中目标物的响应与标准溶液中目标物的比值来研究样品的基质效应 (ME)，当 ME 等于 1.0 时，不存在基质效应；ME 大于 1.0 时，基质效应表现为基质增强效应；而 ME 小于 1.0 时，基质效应表现为基质抑制效应。不同样品基质效应结果见表 13～表 14，大部分地表水中目标物的比值在 0.5~1.5 范围内，基质效应可以接受，说明这些样品可以直接过滤后进行仪器分析，而实验选用的地下水由于其基质较为复杂，呈现出不同程度的抑制作用，其中对乐果、敌百虫的抑制作用较强。编制组研究了已发布的生态环境监测标准，对于基质效应，目前的生态环境监测标准仅规定用内标法来进行校正。编制组认为即使高效的前处理也不能完全消除基质效应的影响，特别是强

抑制效应时，基质效应不仅影响定量结果，还会出现假阴性结果，因此有必要对基质效应进行适当的规定。由于没有先例参考，专家研讨会时专家建议本方法采用8种内标针对8种目标物，可适当放宽，因此本标准规定 $ME < 0.3$ 或 $ME > 1.8$ 的水样属于强基质抑制水样，在编制组选择的地下水样品中，样品基质对乐果、敌百虫形成强抑制效应，而对于其他目标物均不形成强抑制效应。

为了定量结果的准确性，本标准规定对于强基质抑制效应的水样($ME < 0.3$ 或 $ME > 1.8$)不宜采用本标准分析。在实际样品分析时，内标的 $ME < 0.3$ 或 $ME > 1.8$ 必须对样品进行稀释，直到内标的 $1.8 \geq ME \geq 0.3$ 。

表 13 地表水和地下水样品基质效应

水样类型	流域	点位	对硫磷	甲基对硫磷	马拉硫磷	乐果	敌敌畏	敌百虫	内吸磷(O+S)	毒死蜱
地表水	黄河山西段	迎泽大桥	1.0	1.1	0.9	1.0	0.9	1.2	0.9	1.0
		上兰	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.1	0.8	1.0
		杨兴河	1.0	1.0	1.2	1.0	1.0	1.2	0.6	1.0
		寨上	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.2	0.7	1.0
		水库	1.0	1.1	1.0	1.0	1.0	1.1	1.1	1.0
		难上	1.0	1.1	1.1	1.0	1.0	1.0	0.7	1.0
		清徐	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.1	0.7	1.0
		温南	1.0	1.1	1.0	1.1	1.0	1.2	1.1	1.0
		小店桥	1.0	1.0	1.1	1.0	1.0	1.1	0.7	1.1
		韩桥	1.0	1.1	1.1	1.0	0.9	1.3	0.7	1.0
	长江三峡-武汉段	汉南区	0.9	1.0	1.1	1.0	1.1	0.9	0.5	1.0
		军山大桥	1.0	0.9	0.9	1.0	1.1	0.9	1.0	1.0
		三屯口	1.0	1.0	1.1	1.0	0.7	1.5	1.1	1.0
		白沙洲	1.1	1.1	1.2	1.0	0.8	1.5	0.9	1.0
		汉江口上游	1.0	1.1	1.1	1.0	0.7	1.5	0.7	1.0
		天兴洲上游	1.0	1.1	0.9	1.0	1.0	1.1	0.8	1.0
		武钢	1.0	1.0	0.9	1.0	0.8	1.5	0.9	1.0
		新洲区	1.0	1.0	0.9	1.0	1.1	0.8	1.3	1.0
		三峡大坝上	1.0	1.0	0.9	1.0	1.2	0.7	0.7	1.0
		三峡大坝下	1.0	1.1	0.9	1.0	1.1	0.7	1.9	1.0
	钱塘江	钱塘江-1	1.0	1.1	1.0	1.1	1.0	1.1	1.2	1.0
		钱塘江-2	1.0	1.1	0.9	1.1	0.9	1.5	0.7	1.0
		钱塘江-3	1.0	1.0	0.9	1.0	1.1	0.9	0.7	1.0
		钱塘江-4	1.0	1.0	1.0	1.1	1.1	0.9	0.7	1.1
		钱塘江-5	1.0	1.0	0.8	1.0	1.2	0.7	0.6	1.0
		钱塘江-6	1.1	1.0	1.0	1.0	1.1	1.1	0.6	1.1
		钱塘江-7	1.0	1.0	1.1	1.0	1.1	1.0	1.5	1.0
		钱塘江-8	1.0	1.0	1.1	1.0	0.8	1.5	0.9	1.0
		钱塘江-9	1.0	0.9	0.8	0.9	0.9	1.3	1.4	1.0
地下水	嘉兴	嘉兴-1	0.9	0.9	1.0	1.0	0.9	1.3	0.8	1.0

水样类型	流域	点位	对硫磷	甲基对硫磷	马拉硫磷	乐果	敌敌畏	敌百虫	内吸磷(O+S)	毒死蜱
企业用地	嘉兴	嘉兴-2	1.0	1.0	1.1	1.0	0.8	1.4	0.8	1.0
		嘉兴-3	1.0	0.9	1.2	1.0	0.9	1.3	1.0	1.0
		嘉兴-4	1.0	1.0	0.9	1.0	0.9	1.3	0.8	1.0
	企业用地	企业用地-1	0.9	0.9	0.9	0.6	0.6	2.5	0.9	0.9
		企业用地-2	0.9	0.9	0.8	0.4	0.7	1.0	0.8	0.9
		企业用地-3	0.8	0.8	0.8	0.2	0.7	0.8	0.7	0.8
		企业用地-4	0.9	0.9	0.8	0.8	0.7	2.3	0.8	0.9
		企业用地-5	0.9	0.9	0.7	0.4	0.7	0.7	0.8	0.9
	公共用地	公共用地-1	0.9	0.9	0.7	0.3	0.8	0.3	0.8	0.9
		公共用地-2	0.9	0.9	0.7	0.3	0.7	0.5	0.8	0.9
		公共用地-3	0.9	0.9	0.1	0.3	0.7	0.005	0.7	0.9
		公共用地-4	0.9	0.9	0.1	0.3	0.7	0.002	0.8	0.9
		公共用地-5	0.8	0.8	0.6	0.2	0.6	0.2	0.7	0.8
	国控点	国控点-1	0.8	0.9	0.9	0.5	0.6	2.4	0.8	0.8
		国控点-2	0.9	0.9	0.8	0.4	0.7	1.0	0.8	0.8
	工业园区	工业园区-1	0.8	0.9	0.7	0.3	0.7	0.4	0.8	0.8
		工业园区-2	0.9	0.8	0.7	0.3	0.7	0.2	0.9	0.8
		工业园区-3	0.9	0.9	0.8	0.3	0.6	0.9	0.8	0.8
		工业园区-4	0.9	0.8	0.6	0.3	0.7	0.1	0.8	0.8
		工业园区-5	0.8	0.8	0.8	0.3	0.6	1.3	0.8	0.8
		工业园区-6	0.8	0.9	0.7	0.3	0.7	0.3	0.8	0.8
		工业园区-7	0.8	0.8	0.7	0.3	0.7	0.3	0.7	0.8
		工业园区-8	0.9	0.8	0.8	0.3	0.7	0.6	0.8	0.9
		工业园区-9	0.9	0.9	0.7	0.2	0.7	0.2	0.7	0.8
		工业园区-10	0.8	0.8	0.7	0.3	0.7	0.2	0.8	0.8

表 14 废水样品基质效应

点位	对硫磷	甲基对硫磷	马拉硫磷	乐果	敌敌畏	敌百虫	内吸磷(O+S)	毒死蜱
工业污水处理厂进口废水-1	0.9	0.9	0.9	0.9	1.0	0.6	0.8	0.8
工业污水处理厂出口废水-2	0.8	1.1	1.1	0.9	0.9	0.8	1.1	0.9
生活污水处理厂进口废水-1	0.9	1.2	1.3	0.9	1.0	0.6	0.7	0.9
生活污水处理厂出口废水-2	0.9	1.0	1.1	0.9	0.9	0.8	0.6	0.9
农药生产进口废水-1	0.7	0.7	0.9	0.8	0.8	0.7	0.7	0.6
农药生产出口废水-2	0.7	0.8	0.9	0.8	0.8	0.7	0.5	0.6
农药生产出口废水-3	0.9	0.8	1.0	0.9	0.9	0.8	0.9	0.8
有机化工进口废水-1	0.9	0.9	1.1	0.9	1.0	0.7	0.5	0.9
有机化工出口废水-2	0.9	0.8	0.8	0.9	1.0	0.7	1.1	0.9

水样中的各类可溶性离子是基质效应的重要来源。为深入研究水样共存组分对目标物的影响,本实验选择了 75 个地下水和地表水样品,计算样品基质效应,同时测试了水样的 pH、高锰酸盐指数、氨氮、硫酸盐、氯化物、亚硝酸盐(以 N 计)、硝酸盐(以 N 计)、氟化物、 Na^+ 、 NH_4^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 浓度,采用 SPSS 软件进行相关性分析,SPSS 相关性分析

结果见表 15。

关于液相色谱-三重四极杆质谱基质效应影响因素及机制的研究不是很多，已有的文献认为主要由于共存物影响离子化效率，进而影响目标物在质谱中的响应，研究多集中于基质抑制。Tang 和 Kebarle^[16]首次描述了电喷雾源如何被溶液中其他离子抑制。电喷雾质谱离子化过程包括：1) 液态目标物带电荷；2) 产生带电液滴；3) 液滴裂变；4) 形成气态带电离子。共存物可以在液态和气态 2 个阶段影响目标物电离^[17~18]，King 认为，影响主要在液态^[19]，共存物影响目标物电离的机制主要有：1) 共存物与目标物的竞争电离以及液滴表面位置的竞争是产生基质抑制的主要原因^[20]，表面活性和极性等物理化学性质是决定竞争胜负；2) 高浓度的共存物可提高液体粘度和表面张力，进而影响液滴的产生^[19]，同时添加的不挥发的盐和离子对试剂也会抑制电离。

目标物物理化学性质不同，在相同样品基质时，受影响的程度不同，极性强的或水溶性强的目标物更容易被抑制^[21]。由于液滴表面电位有限，极性强的物质很容易被液滴表面带电粒子排斥，极性弱的或非极性物质则容易存在于液滴表面，所以受其他离子干扰小^[22]。在反相色谱柱中，保留时间短的目标物出峰越快，保留时间越短。本标准共涉及 8 种目标物，敌百虫、乐果保留时间最短，极性最强，响应受影响的物质种类最多，其中乐果与氨氮、硫酸盐、氯化物、Na⁺、K⁺、Mg²⁺、Ca²⁺有极显著的强负相关，说明这些共存物对乐果有抑制效应，相关系数分别为-0.409、-0.531、-0.639、-0.712、-0.688、-0.543、-0.480；敌百虫与硫酸盐、氯化物、Na⁺、K⁺、Mg²⁺、Ca²⁺有极显著的强负相关，说明这些共存物对敌百虫有抑制效应，相关系数分别为-0.579、-0.745、-0.703、-0.791、-0.801、-0.605，而敌百虫基质效应与 pH 极显著的正相关，说明 pH 对敌百虫有增敏效应，相关系数分别为 0.308；对硫磷、甲基对硫磷、马拉硫磷、敌敌畏基质效应与所有因素无显著相关性；内吸磷（O+S）基质效应与 Na⁺、K⁺极显著负相关，相关系数分别为-0.300、-0.353；毒死蜱基质效应与硫酸盐、硝酸盐、Na⁺、K⁺、Mg²⁺成极显著的强负相关，相关系数分别为-0.371、-0.333、-0.390、-0.326、-0.386，说明这些共存物对敌百虫有抑制效应，毒死蜱基质效应与 pH 成极显著的正相关，相关系数 0.378，说明 pH 对毒死蜱有一定增敏效应。

表 15 水样基质效应的 Spearman 相关性分析

目标化合物	相关性指标	基质效应影响因素						
		pH	高锰酸盐指数	氨氮	硫酸盐	氯化物	亚硝酸盐	硝酸盐
对硫磷	相关性分析	0.169	-0.048	0.145	-0.058	-0.034	-0.048	-0.191
	相关系数	0.147	0.681	0.215	0.623	0.769	0.682	0.101
	Sig. (双侧)	0.147	0.681	0.215	0.623	0.769	0.682	0.101
	相关性分析	氟化物	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	
	相关系数	-0.167	-0.101	0.134	-0.156	-0.13	0.044	
	Sig. (双侧)	0.151	0.391	0.252	0.183	0.267	0.708	
甲基对硫磷	相关性分析	pH	高锰酸盐指数	氨氮	硫酸盐	氯化物	亚硝酸盐	硝酸盐
	相关系数	0.05	-0.026	0.066	-0.128	-0.14	-0.052	0.028
	Sig. (双侧)	0.667	0.825	0.573	0.273	0.232	0.66	0.812
	相关性分析	氟化物	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	

目标化合物	相关性指标	基质效应影响因素						
	相关系数	-0.08	-0.21	0.149	-0.115	-0.117	-0.197	
	Sig. (双侧)	0.493	0.07	0.201	0.324	0.316	0.09	
马拉硫磷	相关性分析	pH	高锰酸盐指数	氨氮	硫酸盐	氯化物	亚硝酸盐	硝酸盐
	相关系数	-0.18	0.026	-0.139	-0.079	-0.164	0.063	-0.175
	Sig. (双侧)	0.123	0.824	0.235	0.498	0.16	0.589	0.133
	相关性分析	氟化物	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	
	相关系数	-0.249*	-0.244*	0.131	-0.217	0.014	0.183	
	Sig. (双侧)	0.031	0.035	0.262	0.062	0.903	0.115	
乐果	相关性分析	pH	高锰酸盐指数	氨氮	硫酸盐	氯化物	亚硝酸盐	硝酸盐
	相关系数	0.282*	0.093	-0.409**	-0.531**	-0.639**	0.156	-0.111
	Sig. (双侧)	0.014	0.427	0	0	0	0.18	0.343
	相关性分析	氟化物	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	
	相关系数	-0.057	-0.712**	-0.243*	-0.688**	-0.543**	-0.480**	
	Sig. (双侧)	0.626	0	0.036	0	0	0	
敌敌畏	相关性分析	pH	高锰酸盐指数	氨氮	硫酸盐	氯化物	亚硝酸盐	硝酸盐
	相关系数	0.18	-0.102	-0.053	-0.224	-0.129	0.026	-0.05
	Sig. (双侧)	0.123	0.384	0.651	0.054	0.269	0.827	0.67
	相关性分析	氟化物	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	
	相关系数	-0.224	-0.203	-0.004	-0.095	-0.077	-0.211	
	Sig. (双侧)	0.053	0.08	0.975	0.417	0.512	0.069	
敌百虫	相关性分析	pH	高锰酸盐指数	氨氮	硫酸盐	氯化物	亚硝酸盐	硝酸盐
	相关系数	0.308**	-0.017	-0.132	-0.579**	-0.745**	0.052	-0.189
	Sig. (双侧)	0.007	0.885	0.259	0	0	0.655	0.104
	相关性分析	氟化物	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	
	相关系数	0.17	-0.703**	-0.18	-0.791**	-0.801**	-0.605**	
	Sig. (双侧)	0.145	0	0.123	0	0	0	
内吸磷 (O+S)	相关性分析	pH	高锰酸盐指数	氨氮	硫酸盐	氯化物	亚硝酸盐	硝酸盐
	相关系数	0.029	0.12	0.094	-0.185	-0.138	0.128	-0.039
	Sig. (双侧)	0.802	0.305	0.422	0.111	0.236	0.273	0.742
	相关性分析	氟化物	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	
	相关系数	-0.115	-0.300**	0.077	-0.353**	-0.254*	-0.228*	
	Sig. (双侧)	0.326	0.009	0.509	0.002	0.028	0.049	
毒死蜱	相关性分析	pH	高锰酸盐指数	氨氮	硫酸盐	氯化物	亚硝酸盐	硝酸盐
	相关系数	0.378**	-0.055	0.05	-0.371**	-0.292*	0.009	-0.333**
	Sig. (双侧)	0.001	0.638	0.668	0.001	0.011	0.937	0.003
	相关性分析	氟化物	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	

目标化合物	相关性指标	基质效应影响因素						
	相关系数	-0.194	-0.390**	0.16	-0.326**	-0.386**	-0.126	
	Sig. (双侧)	0.096	0.001	0.171	0.004	0.001	0.283	

注: *显著相关, **极显著相关

5.6.3 校准

5.6.3.1 标准曲线的建立

目标物方法检出限是 $0.11 \mu\text{g/L} \sim 0.20 \mu\text{g/L}$, 测定下限为 $0.44 \mu\text{g/L} \sim 0.80 \mu\text{g/L}$, 因此本方法推荐标准配制系列从 $1.00 \mu\text{g/L}$ 开始, 最高浓度为 $100 \mu\text{g/L}$, 实验室可以根据自身仪器的状况及目标物可能的浓度来设置曲线范围。本标准推荐的校准溶液系列: 分别为 $1.00 \mu\text{g/L}$ 、 $20.0 \mu\text{g/L}$ 、 $50.0 \mu\text{g/L}$ 、 $75.0 \mu\text{g/L}$ 、 $100.0 \mu\text{g/L}$ 。

5.6.3.2 平均相对响应因子计算

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

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

式中: RRF_i ——标准系列中第 i 点目标物的相对响应因子;

A_i ——标准系列中第 i 点目标物的峰面积;

$A_{\text{IS}i}$ ——标准系列中第 i 点内标物的峰面积;

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

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

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

RRF_i ——标准系列中第 i 点目标物的相对响应因子;

n ——标准系列点数, $n \geq 5$ 。

5.6.3.3 定量方式

本标准采取直接进样。对于液相色谱-三重四极杆质谱法, 基质效应对结果的影响尤为重要。内标法是去除基质效应的有效方法。

为较大程度上去除了基质效应的影响, 编制组将定量方法由原本的乐果- d_6 、毒死蜱- d_{10} 两种增加至 8 种目标物一一对应的氘代同位素内标进行定量, 对加标浓度分别为 $1.00 \mu\text{g/L}$ 、 $50.0 \mu\text{g/L}$ 、 $90.0 \mu\text{g/L}$ 的地下水、地表水和废水样品进行了回收率测试, 结果见表 16, 回收率符合 $70\% \sim 130\%$ 。本标准在确定可允许回收率范围时参考美国 EPA 直接进样-液相色谱三重四极杆质谱分析方法标准, USEPA 536-2007 用于饮用水中阿特拉津的测定, 回收率控制

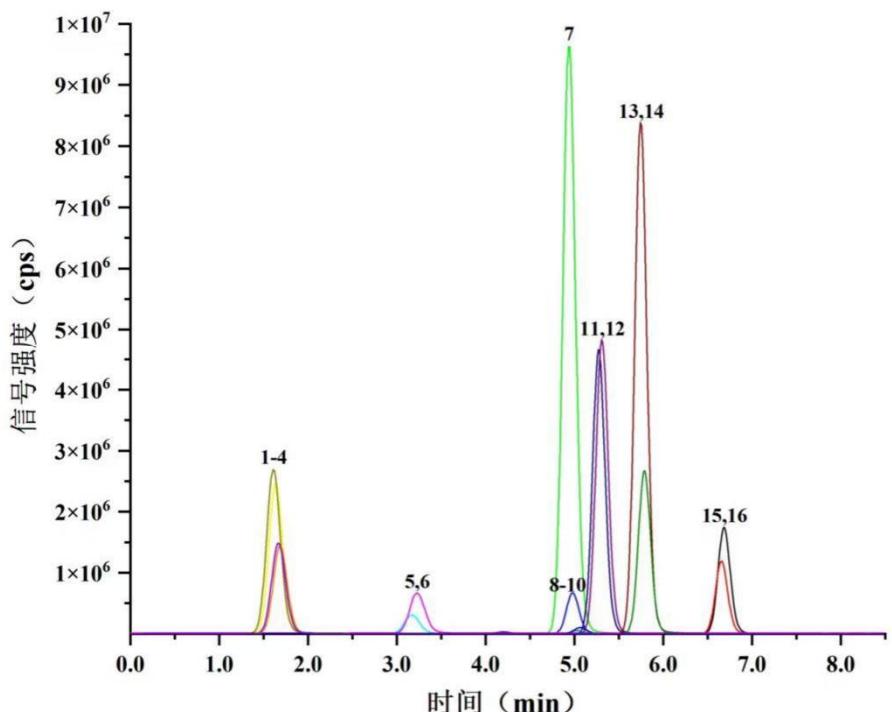
范围为 70%~130%。

表 16 地表水、地下水和废水内标法计算回收率 (%)

水样类型	序号	对硫磷	甲基对硫磷	马拉硫磷	乐果	敌敌畏	敌百虫	内吸磷($O+S$)	毒死蜱
地下水	地下水-1	103	104	87.3	91.3	90.5	118	71.0	104
	地下水-2	93.9	88.6	90.6	95.4	108	109	76.6	104
	地下水-3	96.5	98.7	89.1	92.1	73.4	116	71.1	102
地表水	地表水-1	97.7	107	107	104	117	117	98.4	109
	地表水-2	108	117	111	103	114	118	104	107
	地表水-3	104	107	111	110	128	125	105	111
废水	废水-1	95.5	105	101	98.8	124	113	109	103
	废水-2	94.8	117	100	99.2	124	114	102	104
	废水-3	102	116	108	103	130	121	111	107

5.6.3.4 总离子色谱图

目标物标准溶液总离子色谱图见图 3。



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 3 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 $\rho=50.0 \mu\text{g/L}$)

5.6.4 试样的测定

用超高效液相色谱-三重四极杆质谱分析试样中目标物，记录色谱峰的保留时间和峰面积。编制组采集我国几个典型大型河流的水样、农业面源地表水样（表 17）、典型废水样品（表 18），分析了水样中目标物的含量。

表 17 地表水和地下水水样中目标物的浓度（ $\mu\text{g/L}$ ）

流域	点位	对硫磷	甲基对硫磷	马拉硫磷	乐果	敌敌畏	敌百虫	内吸磷($O+S$)	毒死蜱
海河	永金引河	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	东堤头	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	华北闸	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	潘庄	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	老安甸	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	李家牌	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	韩村闸	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
黄河山西段	迎泽大桥	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	上兰	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	杨兴河	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	寨上	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	水库	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	难上	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	清徐	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	温南	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	小店桥	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	韩桥	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
长江三峡 - 武汉段	汉南区	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	军山大桥	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	三屯口	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	白沙洲	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	汉江口上游	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	天兴洲上游	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	武钢	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	新洲区	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	三峡大坝上	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	三峡大坝下	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
青海湖	湖心	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
钱塘江	钱塘江-1	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	钱塘江-2	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	钱塘江-3	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	钱塘江-4	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	钱塘江-5	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND

流域	点位	对硫磷	甲基对硫磷	马拉硫磷	乐果	敌敌畏	敌百虫	内吸磷(O+S)	毒死蜱
钱塘江	钱塘江-6	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	钱塘江-7	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	钱塘江-8	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	钱塘江-9	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	钱塘江-10	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	钱塘江-11	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
地下水	嘉兴-1	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	嘉兴-2	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	嘉兴-3	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	嘉兴-4	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
青海湖	湖心	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
农业面源地表水	桐乡-1	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	桐乡-2	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	桐乡-3	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	桐乡-4	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	余杭-1	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	余杭-2	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	余杭-3	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	余杭-4	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND

表 18 废水水样中目标物的浓度 (μ g/L)

点位	对硫磷	甲基对硫磷	马拉硫磷	乐果	敌敌畏	敌百虫	内吸磷(O+S)	毒死蜱
工业污水处理厂进口废水-1	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
工业污水处理厂出口废水-2	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
生活污水处理厂进口废水-1	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
生活污水处理厂出口废水-2	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
农药生产进口废水-1	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
农药生产进口废水-2	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
农药生产出口废水-2	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	26.6
农药生产出口废水-3	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
农药生产出口废水-4	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
有机化工进口废水-1	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
有机化工出口废水-2	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND

5.6.5 空白试验

在分析样品的同时应做空白试验，按照与试样测定相同的仪器条件进行空白试样的测定。本方法的前处理过程中使用的玻璃器皿材质和有机溶剂均不含有目标物。仪器进样系统、色谱柱系统及连接管路也不含有目标物，因此正常情况下，本方法的实验室空白是小于检出限的。唯一可能为玻璃器皿被高浓度样品污染，一旦存在交叉污染，必须对所有可能引起污染的器皿进行有效清洗。

5.7 结果计算与表示

5.7.1 定性分析

根据试样中目标物和标准溶液中目标物的保留时间、定性离子对、定量离子对进行定性分析。标准编制组采用超高效液相色谱，保留时间一般均小于 10 min，根据编制组在方法实验中对保留时间的变化研究，一般标准溶液中目标物保留时间和试样中目标物保留时间误差绝对值小于等于 0.1 min，考虑不同仪器的差别，本标准规定，在相同的实验条件下，试样中目标物保留时间和标准溶液中该组分的保留时间误差的绝对值应小于 0.2 min。相对丰度经常用于质谱的定性分析，样品中目标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} 进行比较，参照《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)，偏差如符合表 19 规定，即可判定为样品中存在目标物。

样品中目标物定性离子相对丰度 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} ——样品中目标物定性离子的相对丰度，%；

A_2 ——样品中目标物定性离子对的峰面积（或峰高）；

A_1 ——样品中目标物定量离子对的峰面积（或峰高）。

标准溶液中目标物定性离子相对丰度按照公式 (4) 计算。

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

式中： K_{std} ——标准溶液中目标物定性离子的相对丰度，%；

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

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

表 19 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

5.7.2 定量分析

根据平均响应因子计算试样中目标物的含量，也可使用标准曲线定量，如回收率不满足要求，则稀释后测定。采用平均响应因子定量，试样中目标物的质量浓度按照公式（5）进行计算：

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

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

A —— 试样中目标物的峰面积；

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， $50 \mu\text{g/L}$ ；

\overline{RRF} —— 目标物的平均相对响应因子。

采用校准曲线法定量，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。

5.7.3 结果计算

样品中目标物按照公式（6）进行计算：

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

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。

5.7.3 结果表示

测定结果小数点后位数的保留与方法检出限保持一致，最多保留 3 位有效数字。

5.8 质量保证和质量控制

5.8.1 空白

每 20 个样品或每批次（少于 20 个样品/批）至少分析 1 个实验室空白或全程序空白，空白测试结果应低于方法检出限。

在分析样品的同时应做空白试验，即用超纯水作为实际样品，按相同样步骤分析，检查分析过程中是否有污染。本方法的前处理过程中使用的器皿材质和有机溶剂均不含有目标物。仪器进样系统、色谱柱系统及连接管路也不含有目标物，因此正常情况下，本方法的实验室空白是小于检出限的。唯一可能为器皿被高浓度样品污染，一旦存在交叉污染，必须对所有可能引起污染的器皿进行有效清洗。

5.8.2 校准

EPA 8000 规定相关系数 ≥ 0.995 。本标准也规定校准曲线的线性回归系数 ≥ 0.995 , 或目标化合物相对响应因子的 RSD 应 $\leq 20\%$ 。

选择标准曲线的中间浓度点进行连续校准, 每分析 20 个样品或每批次(少于 20 个样品/批) 进行 1 次连续校准, 测定结果相对误差在 $\pm 30\%$, 校准曲线仍可使用。如果超过这个范围, 重新绘制标准曲线。

5.8.3 实际样品加标

6 家实验室验证回收率为 66.2%~119%, 统计结果为 50.7%~138% 范围内, 因此适当放宽, 加标回收率为 50%~150%, 如不满足该要求, 则稀释后测定。

5.8.4 平行样

6 家实验室内标准偏差为 0.4%~13%, 因此适当放宽, 平行样测试结果相对标准偏差小于 20%。

5.9 主要指标实验室分析结果

5.9.1 方法检出限

检出限确定方法参照《环境监测分析方法标准制订技术导则》(HJ 168-2020) 的相关规定, 由于空白试验未检出目标物, 因此采用空白加标的方法确定检出限。连续分析 7 个 10.0 ml 纯水, (加标量为 0.50 $\mu\text{g}/\text{L}$), 7 次测定结果的标准偏差与 99% 置信水平的 t_f 值之积为检出限, 本标准的测定下限规定为 4 倍检出限。目标物检出限为 0.11 $\mu\text{g}/\text{L}$ ~0.20 $\mu\text{g}/\text{L}$, 测定下限为 0.44 $\mu\text{g}/\text{L}$ ~0.80 $\mu\text{g}/\text{L}$, 具体见表 21。敌百虫平均浓度为 0.514 $\mu\text{g}/\text{L}$, 检出限为 0.11 $\mu\text{g}/\text{L}$; 乐果平均浓度为 0.495 $\mu\text{g}/\text{L}$, 检出限为 0.11 $\mu\text{g}/\text{L}$; 敌敌畏平均浓度为 0.506 $\mu\text{g}/\text{L}$, 检出限为 0.11 $\mu\text{g}/\text{L}$; 内吸磷 ($O+S$) 平均浓度为 0.462 $\mu\text{g}/\text{L}$, 检出限为 0.13 $\mu\text{g}/\text{L}$ (仪器检出限为 0.20 $\mu\text{g}/\text{L}$); 甲基对硫磷平均浓度为 0.522 $\mu\text{g}/\text{L}$, 检出限为 0.14 $\mu\text{g}/\text{L}$; 马拉硫磷平均浓度为 0.519 $\mu\text{g}/\text{L}$, 检出限为 0.11 $\mu\text{g}/\text{L}$; 对硫磷平均浓度为 0.053 $\mu\text{g}/\text{L}$, 检出限为 0.16 $\mu\text{g}/\text{L}$; 毒死蜱平均浓度为 0.507 $\mu\text{g}/\text{L}$, 检出限为 0.11 $\mu\text{g}/\text{L}$ 。所有物质的测定浓度与检出限的比值符合 3~5 倍。仪器检出限按照 3 倍信噪比对应浓度计, 内吸磷 ($O+S$) 的实验室的计算的方法检出限略小于仪器检出限, 因此以仪器检出限作为方法检出限。其他目标物的计算的方法检出限均大于或等于仪器检出限, 因此以计算的方法检出限为方法检出限(表 20)。

表 20 检出限和测定下限

平行号		敌百虫	乐果	敌敌畏	内吸磷 (O+S)	甲基对硫磷	马拉硫磷	对硫磷	毒死蜱
测定 结果 (μg/L)	1	0.534	0.436	0.451	0.503	0.481	0.487	0.496	0.510
	2	0.469	0.511	0.522	0.457	0.548	0.516	0.529	0.474
	3	0.465	0.540	0.515	0.529	0.586	0.543	0.528	0.486
	4	0.537	0.508	0.565	0.449	0.519	0.510	0.455	0.538
	5	0.528	0.504	0.495	0.422	0.557	0.483	0.534	0.532
	6	0.547	0.481	0.509	0.409	0.457	0.577	0.388	0.463
	7	0.515	0.486	0.485	0.466	0.508	0.52	0.488	0.545
平均值 \bar{x}_i (μg/L)		0.514	0.495	0.506	0.462	0.522	0.519	0.488	0.507
标准偏差 S_i (μg/L)		0.033	0.032	0.035	0.042	0.045	0.033	0.053	0.033
t 值		3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143
计算的方法检出限 (μg/L)		0.11	0.11	0.11	0.13	0.14	0.11	0.16	0.11
仪器检出限 (μg/L)		0.10	0.10	0.10	0.20	0.10	0.05	0.10	0.05
检出限 (μg/L)		0.11	0.11	0.11	0.20	0.15	0.11	0.16	0.11
测定下限 (μg/L)		0.44	0.44	0.44	0.80	0.60	0.44	0.64	0.44

5.9.2 空白加标

取 10.0 ml 纯水，分别加入 10.0 ng、500 ng、1000 ng 目标物，样品中目标物浓度分别为 1.00 μg/L、50.0 μg/L、100 μg/L，上机测定，目标物实验室内相对标准偏差为 0.5%~8.7%（表 21），回收率为 84.3%~115%（表 22）。

表 21 空白加标实验室内精密度

化合物	原样 (μg/L)	加标量 (μg/L)	测定结果 (μg/L)						平均值 (μg/L)	相对标准偏差 (%)
			1	2	3	4	5	6		
敌百虫	ND	1.00	1.00	0.95	1.05	1.05	1.06	1.03	1.02	4.1
乐果	ND	1.00	1.00	1.03	1.05	1.05	1.04	1.04	1.04	1.8
敌敌畏	ND	1.00	1.00	0.96	0.96	0.95	0.97	0.97	0.97	1.8
内吸磷 (O+S)	ND	1.00	1.00	1.15	1.08	1.16	1.11	1.15	1.11	5.5
甲基对硫磷	ND	1.00	1.00	0.97	0.94	1.04	0.98	0.95	0.98	3.7
马拉硫磷	ND	1.00	1.00	1.01	1.03	0.89	0.99	0.98	0.98	5.0
对硫磷	ND	1.00	1.00	0.99	1.00	1.01	1.01	1.01	1.00	0.8
毒死蜱	ND	1.00	1.00	1.01	1.00	0.99	0.97	0.98	0.99	1.5
敌百虫	ND	50.0	49.4	49.7	49.4	50.1	50.2	49.2	49.7	0.8
乐果	ND	50.0	50.2	50.4	49.5	49.7	49.8	50.7	50.0	0.9
敌敌畏	ND	50.0	50.5	50.6	50.9	50.4	50.5	50.1	50.5	0.5
内吸磷 (O+S)	ND	50.0	46.4	41.4	42.5	42.0	40.2	40.5	42.2	5.3
甲基对硫磷	ND	50.0	55.2	51.7	48.8	52.9	52.7	48.0	51.6	5.2
马拉硫磷	ND	50.0	51.0	52.1	52.6	45.2	47.0	50.2	49.7	5.9
对硫磷	ND	50.0	49.9	50.1	49.8	49.9	49.5	48.5	49.6	1.2
毒死蜱	ND	50.0	49.7	49.4	49.4	49.1	49.3	48.7	49.2	0.7
敌百虫	ND	100	98.9	100	100	99.5	100	99.0	99.7	0.7
乐果	ND	100	99.5	97.8	99.9	101	101	101	99.9	1.2
敌敌畏	ND	100	98.3	99.5	100	100	99.4	100	99.7	0.8
内吸磷 (O+S)	ND	100	101	99.4	94.0	88.2	109	111	101	8.7
甲基对硫磷	ND	100	93.5	92.7	93.4	95.1	100	97.9	95.5	3.1
马拉硫磷	ND	100	98.9	112	109	97.2	103	90.2	102	7.8
对硫磷	ND	100	101	101	102	101	101	99.7	101	0.8
毒死蜱	ND	100	99.2	99.8	100	101	100	100	100	0.6

表 22 空白实验室内正确度

化合物 名称	样品 x ($\mu\text{g/L}$)	加标量 ($\mu\text{g/L}$)	加标测定结果 y ($\mu\text{g/L}$)						加标回收平均值 $y-x$ ($\mu\text{g/L}$)	$S_{\bar{P}}$ (%)	\bar{P} (%)
			1	2	3	4	5	6			
敌百虫	ND	1.00	1.00	0.95	1.05	1.05	1.06	1.03	1.02	4.1	102
乐果	ND	1.00	1.00	1.03	1.05	1.05	1.04	1.04	1.04	1.8	104
敌敌畏	ND	1.00	1.00	0.96	0.96	0.95	0.97	0.97	0.97	1.8	96.8
内吸磷 ($O+S$)	ND	1.00	1.00	1.15	1.08	1.16	1.11	1.15	1.11	5.5	111
甲基对硫磷	ND	1.00	1.00	0.97	0.94	1.04	0.98	0.95	0.98	3.7	98.0
马拉硫磷	ND	1.00	1.00	1.01	1.03	0.89	0.99	0.98	0.98	5.0	98.3
对硫磷	ND	1.00	1.00	0.99	1.00	1.01	1.01	1.01	1.00	0.8	100
毒死蜱	ND	1.00	1.00	1.01	1.00	0.99	0.97	0.98	0.99	1.5	99.2
敌百虫	ND	50.0	49.4	49.7	49.4	50.1	50.2	49.2	49.7	0.8	99.4
乐果	ND	50.0	50.2	50.4	49.5	49.7	49.8	50.7	50.0	0.9	100
敌敌畏	ND	50.0	50.5	50.6	50.9	50.4	50.5	50.1	50.5	0.5	101
内吸磷 ($O+S$)	ND	50.0	46.4	41.4	42.5	42.0	40.2	40.5	42.2	4.5	84.3
甲基对硫磷	ND	50.0	55.2	51.7	48.8	52.9	52.7	48.0	51.6	5.4	103
马拉硫磷	ND	50.0	51.0	52.1	52.6	45.2	47.0	50.2	49.7	5.9	99.4
对硫磷	ND	50.0	49.9	50.1	49.8	49.9	49.5	48.5	49.6	1.2	99.2
毒死蜱	ND	50.0	49.7	49.4	49.4	49.1	49.3	48.7	49.2	0.6	99.4
敌百虫	ND	100	98.9	100	100	99.5	100	99.0	99.7	0.7	99.7
乐果	ND	100	99.5	97.8	99.9	101	101	101	99.9	1.2	100
敌敌畏	ND	100	98.3	99.5	100	100	99.4	100	99.7	0.8	100
内吸磷 ($O+S$)	ND	100	101	99.4	94.0	88.2	109	111	101	8.8	101

化合物 名称	样品 x ($\mu\text{g/L}$)	加标量 ($\mu\text{g/L}$)	加标测定结果 y ($\mu\text{g/L}$)						加标回收平均值 $y-x$ ($\mu\text{g/L}$)	$S_{\bar{P}}$ (%)	\bar{P} (%)
			1	2	3	4	5	6			
甲基对硫磷	ND	100	93.5	92.7	93.4	95.1	100	97.9	95.5	3.0	95.5
马拉硫磷	ND	100	98.9	112	109	97.2	103	90.2	102	8.0	102
对硫磷	ND	100	101	101	102	101	101	99.7	101	0.8	101
毒死蜱	ND	100	99.2	99.8	100	101	100	100	100	0.6	100

5.9.3 精密度

加标水样：取 10.0ml 地下水、地表水、生活污水、农药废水，分别加入 10.0 ng、200 ng、500 ng、900 ng、600 ng 目标物，样品中目标物浓度分别为 1.00 $\mu\text{g}/\text{L}$ 、50.0 $\mu\text{g}/\text{L}$ 、90.0 $\mu\text{g}/\text{L}$ 、60.0 $\mu\text{g}/\text{L}$ ，上机测定。目标物实验室内相对标准偏差为 0.4%~8.6%（表 23）。

表 23 实际水样加标实验室内精密度

水样类型	化合物	原样 ($\mu\text{g}/\text{L}$)	加标量 ($\mu\text{g}/\text{L}$)	测定结果 ($\mu\text{g}/\text{L}$)						平均值 ($\mu\text{g}/\text{L}$)	相对标准偏差 (%)
				1	2	3	4	5	6		
地下水	敌百虫	ND	1.00	0.76	0.78	0.76	0.76	0.73	0.77	0.76	2.1
	乐果	ND	1.00	1.03	1.00	0.98	0.98	0.97	0.98	0.99	2.2
	敌敌畏	ND	1.00	1.06	1.11	1.11	1.04	1.06	1.11	1.08	2.8
	内吸磷 ($O+S$)	ND	1.00	1.06	1.06	1.10	0.90	1.11	0.97	1.03	8.0
	甲基对硫磷	ND	1.00	1.08	1.07	1.05	1.03	1.04	1.08	1.06	1.7
	马拉硫磷	ND	1.00	0.92	0.95	0.95	0.96	0.94	0.91	0.94	2.0
	对硫磷	ND	1.00	1.04	1.05	1.04	1.06	1.01	1.02	1.04	1.7
	毒死蜱	ND	1.00	1.00	1.01	1.00	1.00	1.01	1.01	1.01	0.4
地表水	敌百虫	ND	50.0	44.6	44.3	45.3	45.0	45.7	45.5	45.1	1.2
	乐果	ND	50.0	51.8	51.4	51.5	51.8	51.1	50.6	51.4	0.9
	敌敌畏	ND	50.0	49.9	51.5	51.4	51.6	50.9	49.1	50.7	2.1
	内吸磷 ($O+S$)	ND	50.0	54.6	51.2	52.8	49.4	46.5	43.3	49.6	8.4
	甲基对硫磷	ND	50.0	48.1	50.1	48.1	51.2	48.9	51.2	49.6	2.9
	马拉硫磷	ND	50.0	49.9	52.3	54.6	52.2	54.0	49.7	52.1	3.9
	对硫磷	ND	50.0	48.9	49.5	49.3	51.3	48.6	49.0	49.4	2.0
	毒死蜱	ND	50.0	49.4	49.5	50.2	50.9	49.9	49.7	49.9	1.1
生活污水	敌百虫	ND	90.0	74.2	75.9	75.2	72.2	73.3	72.1	73.8	2.1
	乐果	ND	90.0	85.9	88.4	87.1	86.3	86.9	86.1	86.8	1.0
	敌敌畏	ND	90.0	95.2	94.2	96.4	95.2	98.0	98.1	96.2	1.7
	内吸磷 ($O+S$)	ND	90.0	86.4	89.4	91.4	83.6	86.6	83.0	86.8	3.8
	甲基对硫磷	ND	90.0	94.0	86.8	88.8	89.5	90.7	83.1	88.8	4.2
	马拉硫磷	ND	90.0	88.3	87.1	86.0	85.6	87.1	88.1	87.0	1.2
	对硫磷	ND	90.0	92.3	94.4	86.7	73.7	89.7	92.7	88.2	8.6
	毒死蜱	ND	90.0	92.7	92.0	93.6	92.9	94.1	93.8	93.2	0.8
农药废水	敌百虫	ND	60.0	44.9	44.2	45.4	44.4	46.1	43.4	44.7	2.2
	乐果	ND	60.0	64.0	64.5	64.7	65.2	65.2	64.2	64.6	0.8
	敌敌畏	ND	60.0	66.8	66.9	66.6	66.1	66.6	65.9	66.5	0.6
	内吸磷 ($O+S$)	ND	60.0	63.4	63.8	63.6	63.4	64.5	63.3	63.7	0.7
	甲基对硫磷	ND	60.0	67.9	68.1	67.6	68.1	68.9	67.8	68.1	0.7
	马拉硫磷	ND	60.0	62.9	61.5	61.3	60.7	61.7	61.7	61.6	1.2
	对硫磷	ND	60.0	69.7	76.9	65.2	67.9	73.2	64.3	69.5	6.9
	毒死蜱	22.8	60.0	93.7	94.4	94.1	93.3	93.4	94.1	93.8	0.5

5.9.4 正确度

加标水样：取 10.0ml 地下水、地表水、生活污水、农药废水，分别加入 10.0 ng、200 ng、500 ng、900 ng、600 ng 目标物，样品中目标物浓度分别为 1.00 $\mu\text{g}/\text{L}$ 、50.0 $\mu\text{g}/\text{L}$ 、90.0 $\mu\text{g}/\text{L}$ 、60.0 $\mu\text{g}/\text{L}$ ，上机测定。目标物的回收率为 74.6%~118%（表 24）。

表 24 实际水样加标实验室内正确度

水样类型	化合物名称	样品 x ($\mu\text{g}/\text{L}$)	加标量 ($\mu\text{g}/\text{L}$)	加标测定结果 y ($\mu\text{g}/\text{L}$)						加标回收平均值 $y-x$ ($\mu\text{g}/\text{L}$)	$S_{\bar{P}}$ (%)	\bar{P} (%)
				1	2	3	4	5	6			
地下水	敌百虫	ND	1.00	0.76	0.78	0.76	0.76	0.73	0.77	0.76	2.2	76.0
	乐果	ND	1.00	1.03	1.00	0.98	0.98	0.97	0.98	0.99	2.2	99.0
	敌敌畏	ND	1.00	1.06	1.11	1.11	1.04	1.06	1.11	1.08	2.9	108
	内吸磷 ($O+S$)	ND	1.00	1.06	1.06	1.10	0.90	1.11	0.97	1.03	7.9	103
	甲基对硫磷	ND	1.00	1.08	1.07	1.05	1.03	1.04	1.08	1.06	2.0	106
	马拉硫磷	ND	1.00	0.92	0.95	0.95	0.96	0.94	0.91	0.94	2.1	93.8
	对硫磷	ND	1.00	1.04	1.05	1.04	1.06	1.01	1.02	1.04	1.8	104
	毒死蜱	ND	1.00	1.00	1.01	1.00	1.00	1.01	1.01	1.01	0.5	101
地表水	敌百虫	ND	50.0	44.6	44.3	45.3	45	45.7	45.5	45.1	1.1	90.1
	乐果	ND	50.0	51.8	51.4	51.5	51.8	51.1	50.6	51.4	0.9	103
	敌敌畏	ND	50.0	49.9	51.5	51.4	51.6	50.9	49.1	50.7	2.0	101
	内吸磷 ($O+S$)	ND	50.0	54.6	51.2	52.8	49.4	46.5	43.3	49.6	8.3	99.3
	甲基对硫磷	ND	50.0	48.1	50.1	48.1	51.2	48.9	51.2	49.6	2.9	99.2
	马拉硫磷	ND	50.0	49.9	52.3	54.6	52.2	54	49.7	52.1	4.1	104
	对硫磷	ND	50.0	48.9	49.5	49.3	51.3	48.6	49	49.4	1.9	98.9
	毒死蜱	ND	50.0	49.4	49.5	50.2	50.9	49.9	49.7	49.9	1.1	99.9
生活污水	敌百虫	ND	90.0	74.2	75.9	75.2	72.2	73.3	72.1	73.8	1.7	82.0
	乐果	ND	90.0	85.9	88.4	87.1	86.3	86.9	86.1	86.8	1.0	96.4
	敌敌畏	ND	90.0	95.2	94.2	96.4	95.2	98	98.1	96.2	1.8	107

水样类型	化合物名称	样品 x ($\mu\text{g/L}$)	加标量 ($\mu\text{g/L}$)	加标测定结果 y ($\mu\text{g/L}$)						加标回收平均值 $y-x$ ($\mu\text{g/L}$)	$S_{\bar{P}}$ (%)	\bar{P} (%)
				1	2	3	4	5	6			
内吸磷 ($O+S$)	内吸磷 ($O+S$)	ND	90.0	86.4	89.4	91.4	83.6	86.6	83	86.8	3.6	96.4
	甲基对硫磷	ND	90.0	94.0	86.8	88.8	89.5	90.7	83.1	88.8	4.1	98.7
	马拉硫磷	ND	90.0	88.3	87.1	86	85.6	87.1	88.1	87.0	1.2	96.7
	对硫磷	ND	90.0	92.3	94.4	86.7	73.7	89.7	92.7	88.2	8.5	98.1
	毒死蜱	ND	90.0	92.7	92.0	93.6	92.9	94.1	93.8	93.2	0.9	104
农药废水	敌百虫	ND	60.0	44.9	44.2	45.4	44.4	46.1	43.4	44.7	1.6	74.6
	乐果	ND	60.0	64	64.5	64.7	65.2	65.2	64.2	64.6	0.8	108
	敌敌畏	ND	60.0	66.8	66.9	66.6	66.1	66.6	65.9	66.5	0.7	111
	内吸磷 ($O+S$)	ND	60.0	63.4	63.8	63.6	63.4	64.5	63.3	63.7	0.7	106
	甲基对硫磷	ND	60.0	67.9	68.1	67.6	68.1	68.9	67.8	68.1	0.8	113
	马拉硫磷	ND	60.0	62.9	61.5	61.3	60.7	61.7	61.7	61.6	1.2	103
	对硫磷	ND	60.0	69.7	76.9	65.2	67.9	73.2	64.3	69.5	8.0	116
	毒死蜱	ND	60.0	93.7	94.4	94.1	93.3	93.4	94.1	93.8	0.7	118

6 方法比对

我国目前已发布水样中有机磷的分析方法标准为《水质 有机磷农药的测定 气相色谱法》(GB 13192-91) 和《水质 氧化乐果、甲胺磷、乙酰甲胺磷、辛硫磷的测定 液相色谱-三重四极杆质谱法》(HJ 1183-2021)。GB 13192-91 有 7 种目标物与本标准一致, HJ 1183-2021 目标化合物和本标准全部不一致, 因此标准拟选用 GB 13192-91 开展方法比对。

GB 13192-91: 取一定量水样, 用三氯甲烷萃取 3 次, 合并萃取液, 浓缩至一定体积, 如检测敌百虫, 则需要先对水样进行调节 pH 至 9.6, 于 50 °C 水浴锅中反应 15 分钟, 随后用三氯甲烷萃取 3 次, 合并萃取液, 浓缩至一定体积, 进样气相色谱-火焰光度检测器。

标准编制组选择地表水、地下水、生活污水、石化污水样品, 加入不同浓度的标准溶液, 同时用《水质 有机磷农药的测定 气相色谱法》(GB 13192-91) 和本方法进行分析, 具体样品情况如下: (1) 7 份地表水样品, 浓度为 20.0 μg/L; (2) 7 份地下水样品, 浓度为 50.0 μg/L; (3) 7 份生活污水样品, 浓度为 100 μg/L; (4) 7 份农药废水样品, 浓度为 200 μg/L。比对分析结果见表 25。自由度为 6, 95% 置信度水平时 t 临界值为 2.447。本方法与 GB 13192-91 相比, 两种方法虽前处理方式不同, 原理不同, 仪器也不同, t 值除个别结果外均小于 2.447, 说明两种方法分析结果不存在显著性差异。

表 25 不同方法比对 (μg/L)

样品类型	目标物	方法	重复测定结果							T 检验结果
			1	2	3	4	5	6	7	
地表水	敌百虫	本方法	15.7	19.8	19.9	20.0	19.7	19.8	20.1	2.78
		GB 13192-91	11.1	13.6	13.5	15.0	14.9	15.0	14.9	
	乐果	本方法	19.3	20.0	20.8	19.9	20.2	20.1	19.5	3.09
		GB 13192-91	15.0	15.1	14.7	14.9	15.3	15.8	14.6	
	敌敌畏	本方法	18.2	20.1	19.7	20.0	20.4	20.0	20.1	2.44
		GB 13192-91	14.2	15.6	14.3	14.8	15.5	16.3	14.4	
	内吸磷 (O+S)	本方法	22.9	22.7	20.9	21.4	21.6	23.3	22.3	2.95
		GB 13192-91	15.2	15.3	15.3	15.4	15.8	16.0	15.6	
	甲基对硫磷	本方法	21.0	16.7	24.7	17.4	19.6	23.5	25.2	0.64
		GB 13192-91	14.9	14.8	14.6	15.4	15.7	15.9	14.9	
	马拉硫磷	本方法	22.4	19.7	18.6	14.0	27.6	21.8	20.0	0.54
		GB 13192-91	14.2	16.4	14.4	14.2	14.7	15.0	14.0	
	对硫磷	本方法	17.9	20.9	21.4	19.1	22.6	18.3	20.0	1.03
		GB 13192-91	15.0	15.2	14.7	15.0	15.0	15.4	15.2	
	毒死蜱	本方法	19.2	19.8	20.2	20.1	20.2	19.8	20.0	3.64
		GB 13192-91	15.1	15.2	14.7	15.2	15.1	15.6	15.2	
地下水	敌百虫	本方法	42.5	42.2	41.2	41.1	38.8	39.5	39.1	1.30
		GB 13192-91	29.4	30.4	34.8	34.2	31.3	31.5	30.9	
	乐果	本方法	46.3	45.6	47.6	46.8	46.3	46.5	45.8	0.62
		GB 13192-91	41.7	42.9	44.2	42.5	45.4	37.2	38.7	
	敌敌畏	本方法	66.0	65.2	64.7	60.9	65.4	65.2	65.4	0.97
		GB 13192-91	50.0	52.1	54.1	54.0	57.9	45.1	47.3	
	内吸磷 (O+S)	本方法	54.5	50.6	48.2	52.6	51.0	53.1	50.3	1.35
		GB 13192-91	37.4	41.8	39.2	39.7	42.5	38.1	36.9	
	甲基对硫磷	本方法	56.1	56.1	50	58.1	51.5	54.5	52.5	1.41
		GB 13192-91	39.5	41.7	40.8	40.3	42.7	36.7	37.9	
	马拉硫磷	本方法	35.4	47.5	32.0	32.0	34.4	37.1	42.0	0.01
		GB 13192-91	35.7	37.6	37.8	37.7	40.0	35.3	35.6	
	对硫磷	本方法	49.9	44.6	50.7	47.5	51.0	49.6	46.8	1.11
		GB 13192-91	38.7	41.2	40.1	39.7	41.8	36.1	35.3	

样品类型	目标物	方法	重复测定结果							T 检验结果
			1	2	3	4	5	6	7	
生活污水	毒死蜱	本方法	45.8	46.2	45.8	45.6	45.9	45.5	45.7	1.37
		GB 13192-91	38.1	40.8	39.8	39.3	41.2	35.1	38.8	
	敌百虫	本方法	72.0	71.8	70.2	72.3	71.1	71.6	67.7	0.04
		GB 13192-91	62.8	70.8	67.8	66.4	68.0	73.8	82.0	
	乐果	本方法	104	105	104	107	106	103	105	1.28
		GB 13192-91	93.9	93.4	80.4	83.7	84.9	83.8	83.8	
	敌敌畏	本方法	107	104	103	104	105	103	103	0.62
		GB 13192-91	107	99.6	78.3	83.9	84.0	80.7	84.9	
	内吸磷 (O+S)	本方法	123	124	131	122	120	122	120	1.86
		GB 13192-91	99.3	98.6	91.8	91.9	91.9	91.3	98.2	
	甲基对硫磷	本方法	123	93.3	130	124	109	130	115	0.93
		GB 13192-91	82.7	84.4	73.5	76.5	76.7	76.2	78.4	
	马拉硫磷	本方法	95.3	87.0	106	99.2	141	87.1	92.4	0.27
		GB 13192-91	93.0	92.1	81.9	84.4	85.7	86.4	81.1	
	对硫磷	本方法	96.3	103	93.8	95.3	107	113	98.3	1.11
		GB 13192-91	81.7	84.2	74.3	77	77.3	77.1	79.2	
农药工业废水	毒死蜱	本方法	96.0	97.4	96.6	97.8	97.7	94.5	96.0	1.25
		GB 13192-91	87.5	90.2	80.0	81.7	81.7	82.6	84.1	
	敌百虫	本方法	145	145	142	138	143	139	141	0.15
		GB 13192-91	135	127	123	142	128	119	169	
	乐果	本方法	214	207	209	199	207	205	208	1.89
		GB 13192-91	160	164	153	154	157	175	169	
	敌敌畏	本方法	205	202	205	206	208	209	205	0.67
		GB 13192-91	172	181	162	161	158	207	185	
	内吸磷 (O+S)	本方法	240	209	239	238	215	214	217	1.28
		GB 13192-91	164	168	157	160	165	167	171	
	甲基对硫磷	本方法	223	226	207	223	249	256	227	1.71
		GB 13192-91	156	163	155	151	164	159	168	
	马拉硫磷	本方法	188	169	164	245	169	153	179	0.30
		GB 13192-91	152	156	145	145	147	167	160	
	对硫磷	本方法	207	172	180	193	188	193	180	1.04
		GB 13192-91	157	157	150	151	159	157	157	
	毒死蜱	本方法	171	174	172	169	170	167	172	1.34
		GB 13192-91	157	159	152	153	162	157	157	

7 方法验证

按照《环境监测分析方法标准制订技术导则》(HJ 168-2020)和《国家生态环境标准制修订工作规则》(国环规法规〔2020〕4号)的要求,组织6家有资质的实验室进行验证。根据影响方法的精密度和正确度的主要因素和数理统计学的要求,编制方法验证报告,验证数据主要包括检出限、测定下限、精密度以及加标回收率等。为考虑不同型号仪器灵敏度的差别,本标准确定检出限时对计算得到的检出限适当放大。报出检出限以第一个不为零的数字的前一位,如计算检出限为0.031,则报出检出限为0.1。如计算检出限为0.0031,则报出检出限为0.01。

7.1 方法验证方案

7.1.1 参与方法验证的实验室、验证人员的基本情况

参与方法验证的实验室、验证人员的基本情况见表26。

表 26 验证单位及验证人员概况

单位	姓名	性别	年龄	职称	所学专业	分析工作年限
湖北省生态环境监测中心站	郭丽	女	38	正高级工程师	环境科学	10
	贺晓敏	女	36	高级工程师	食品科学	10
江苏省环境监测中心	张蓓蓓	女	36	正高级工程师	药物分析	10
浙江省杭州生态环境监测中心	陈峰	男	40	高级工程师	环境工程	10
	何平	女	37	高级工程师	环境工程	10
浙江省宁波生态环境监测中心	冯加永	男	33	工程师	分析化学	8
	胡凌霄	女	27	助理工程师	环境工程	1
浙江省温州生态环境监测中心	赵晓敏	男	37	高级工程师	环境学	16
	冯孙林	男	37	高级工程师	环境学	16
浙江环境监测工程有限公司	朱国华	男	34	高级工程师	工业分析	9

7.1.2 验证方案

7.1.2.1 检出限及测定下限的确定

检出限确定方法参照《环境监测分析方法标准制订技术导则》(HJ 168-2020) 的相关规定, 由于空白试验未检出目标物, 因此采用空白加标的方法确定检出限。连续分析 7 个 10.0 ml 纯水, 加标量为 0.5 $\mu\text{g}/\text{L}$, 7 次测定结果的标准偏差与 99% 置信水平的 t_f 值之积为检出限, 本标准的测定下限规定为 4 倍检出限。为考虑不同型号仪器灵敏度的差别, 以及为满足排放限值标准的要求, 本标准确定检出限时对计算得到的检出限适当放大。计算检出限 $< 0.10 \mu\text{g}/\text{L}$ 时, 统一为 0.10 $\mu\text{g}/\text{L}$, 计算检出限 $\geq 0.10 \mu\text{g}/\text{L}$, 则正常计算。

7.1.2.2 精密度的测定

分别对加标量为 1.00 $\mu\text{g}/\text{L}$ 、50.0 $\mu\text{g}/\text{L}$ 、100 $\mu\text{g}/\text{L}$ 的统一空白水样, 1.00 $\mu\text{g}/\text{L}$ 统一地下水样品、50.0 $\mu\text{g}/\text{L}$ 统一地表水样品、90.0 $\mu\text{g}/\text{L}$ 统一生活污水样品、60.0 $\mu\text{g}/\text{L}$ 统一农药废水样品上机进行 6 次测定, 计算平均值、标准偏差、相对标准偏差。

7.1.2.3 实际样品的测定及加标回收率测定

分别对加标量为 1.00 $\mu\text{g}/\text{L}$ 、50.0 $\mu\text{g}/\text{L}$ 、100 $\mu\text{g}/\text{L}$ 的统一空白水样, 1.00 $\mu\text{g}/\text{L}$ 统一地下水样品、50.0 $\mu\text{g}/\text{L}$ 统一地表水样品、90.0 $\mu\text{g}/\text{L}$ 统一生活污水样品、60.0 $\mu\text{g}/\text{L}$ 统一农药废水样品上机进行 6 次测定, 计算加标回收率、相对标准偏差。

7.2 方法验证过程

筛选有资质的验证单位, 向验证单位提供方法草案、验证方案和验证报告格式。对参加验证的操作人员进行培训, 详细介绍方法过程, 以及方法验证内容。验证单位按照方法草案准备实验用品, 在规定时间内完成验证实验并反馈验证结果报告。在方法验证前, 参加验证

的操作人员应熟悉和掌握方法原理、操作步骤及流程。方法验证过程中所用的试剂和材料、仪器和设备及分析步骤应符合方法相关要求。

7.3 方法验证结论

6家实验室分别对含目标物加标浓度为1.00 μg/L、50.0 μg/L、100 μg/L的统一空白水样进行了6次重复测定，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 μg/L~0.2 μg/L，2.0 μg/L~10 μg/L，4.1 μg/L~18 μg/L；再现性限分别为：0.1 μg/L~0.2 μg/L，2.4 μg/L~15 μg/L，4.5 μg/L~19 μg/L。

6家实验室对含目标物加标浓度为1.0 μg/L的地下水、50.0 μg/L地表水、60.0 μg/L农药废水、90.0 μg/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 μg/L）：实验室内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 μg/L~0.3 μg/L、1.8 μg/L~10 μg/L、2.6 μg/L~10 μg/L、2.3 μg/L~15 μg/L；再现性限分别为0.1 μg/L~0.3 μg/L、4.3 μg/L~15 μg/L、7.6 μg/L~24 μg/L、10 μg/L~31 μg/L。

6家实验室对空白水样进行了加标分析测定，加标量分别为1.00 μg/L、50.0 μg/L、100 μg/L，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 μg/L的地下水、50.0 μg/L地表水、60.0 μg/L农药废水、90.0 μg/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 μg/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%。

8 与开题报告的差异说明

无。

9 参考文献

- [1] 冯世德, 王 波, 曲红杰. 农药残留分析技术进展概述[J]. 黑龙江农业科学, 2005 (3) : 27-29.
- [2] 陈 进. 有机磷农药分析方法的研究[D]. 金华: 浙江师范大学, 2010.
- [3] 康跃惠, 张 千, 盛国英, 等. 固相萃取法测定水源水中的有机磷农药[J]. 中国环境科学, 2000, 20 (1) : 1-4.
- [4] 吴小毛, 方 华, 王 晓, 等. 固相萃取-毛细管气相色谱法测定蔬菜、土壤和水中的毒死蜱残留量[J]. 环境污染与防治, 2005(2): 142-145.
- [5] 孙 静, 刘 耀, 封世珍, 等. 固相萃取法提取净化生物检材中三类农药的实验研究[J]. 环境化学, 2001, 14(3): 221-225.
- [6] 宋 媛, 宋建楠, 李英彬. GC-NPD 气相色谱法测定生活饮用水中 5 种有机磷农药[J]. 供水技术, 2020(5): 59-61.
- [7] 任丽萍, 田 芹, 刘丰茂, 等. 用固相萃取和气相色谱技术测定环境水体中痕量农药[J]. 中国农业大学学报, 2004, 9(2): 93-96.
- [8] 帅 琴, 杨 薇, 郑岳君, 等. 固相微萃取与色谱-质谱联用测定有机磷杀虫剂的残留量 [J]. 色谱, 2003, 21(3): 273-276.
- [9] 熊大伟, 吴恩凯, 李桂晓. 液液萃取-气相色谱质谱法测定环境水体中有机磷农药[J]. 环境与发展, 2020, 32(5): 113-115.
- [10] 丁昱文, 秦 炜, 戴猷元. 浊点萃取用于有机磷农药残留的检测[J]. 清华大学学报 (自然科学版), 2009, 49 (3) : 407-410.
- [11] 马先发. 固相萃取—液相色谱法测定水中毒死蜱等三种有机磷农药残留[J]. 安徽化工, 2019, 45(3):117-119.
- [12] Kuster M., Alda ML, Barcelo D, Liquid chromatography-tandem mass spectrometric analysis and regulatory issues of polar pesticides in natural and treated waters[J]. Journal of chromatography A,2009,1216: 520-529.
- [13] Mezcua M, Aguera A, Lliberia J L, et al.Application of ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry to the analysis of priority pesticides in groundwater[J].Journal of chromatography A,2006,_1109: 222-227.
- [14] 高振刚, 曾莎莎, 曾鸿鹄, 等. 固相萃取-超高效液相色谱-串联质谱法测定水中 16 种有机磷农药残留[J]. 分析科学学报, 2021, 37(1):22-28.
- [15] 杨敏娜, 秦兴秀, 王来梁. 超高效液相色谱-串联质谱法测定水中拟除虫菊酯和有机磷农药残留[J]. 环境监控与预警, 2021, 13(2):24-28.
- [16] Tang L, Kebarle P. Dependence of ion intensity in electrospray mass spectrometry on the concentration of the analytes in the electrosprayed solution[J]. Anal Chem., 1993, 65:3654–3668.
- [17] Cole RB. Some tenets pertaining to electrospray ionization mass spectrometry[J]. J Mass Spectrom., 2000, 35(7):763-772.

- [18] Cech NB, Enke CG. Practical implications of some recent studies in electrospray ionization fundamentals [J]. *Mass Spectrom Rev.*, 2001, 20: 362– 387.
- [19] King R, Bonfiglio R, Fernandez-Metzler C, Miller-Stein C, Olah T. Mechanistic investigation of ionization suppression in electrospray ionization[J]. *J Am Soc Mass Spectrom.*, 2000, 11: 942-950.
- [20] Ikonomu MG, Blades AT, Kebarle P. Investigations of the electrospray interface for liquid chromatography/mass spectrometry[J]. *Anal Chem.*, 1990, 62: 957–967.
- [21] Bonfiglio R, King RC, Olah TV, Merkle K. The effect sample preparation methods on the variability of the electrospray ionization response for model drug compounds[J]. *Rapid Commun Mass Spectrom.*, 1999, 13: 1175–1185.
- [22] Cech NB, Enke CG. Relating electrospray ionization response to nonpolar character of small peptides[J]. *Anal Chem.*, 2000, 72: 2717–2723.

附件一

方法验证报告

方法名称: 水质 有机磷农药的测定 高效液相色谱-三重四极杆质谱法

项目承担单位: 浙江省生态环境监测中心

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

项目负责人及职称: 王静 正高级工程师

通讯地址: 杭州市学院路 117# 电话: 0571-89975339

报告编写人及职称: 王静 正高级工程师

报告日期: 2022 年 10 月 6 日

1 原始测试数据

1.1 实验室基本情况

按照《环境监测分析方法标准制订技术导则》(HJ 168-2020)的规定,组织6家有资质的实验室进行对《水质 有机磷农药的测定 高效液相色谱-三重四极杆质谱法》进行方法验证,其中实验室1为湖北省生态环境监测中心站、2为江苏省环境监测中心、3为浙江省杭州生态环境监测中心、4为浙江省宁波生态环境监测中心、5为浙江省温州生态环境监测中心、6为浙江环境监测工程有限公司。

附表 1-1.1 参加验证的人员情况登记表

序号	单位	姓名	性别	年龄	职称或职称	所学专业	从事相关分析工作年限
1	湖北省生态环境监测中心站	郭丽	女	38	正高级工程师	环境科学	10
		贺晓敏	女	36	高级工程师	食品科学	10
2	江苏省环境监测中心	张蓓蓓	女	36	正高级工程师	药物分析	10
3	浙江省杭州生态环境监测中心	陈峰	男	40	高级工程师	环境工程	10
		何平	女	37	高级工程师	环境工程	10
4	浙江省宁波生态环境监测中心	冯加永	男	33	工程师	分析化学	8
		胡凌霄	女	27	助理工程师	环境工程	1
5	浙江省温州生态环境监测中心	赵晓敏	男	37	高级工程师	环境学	16
		冯孙林	男	37	高级工程师	环境学	16
6	浙江环境监测工程有限公司	朱国华	男	34	高级工程师	工业分析	9

附表 1-1.2 超高效液相色谱-三重四极杆质谱仪使用情况登记表

序号	规格型号	性能状况	方法验证单位名称
1	Agilent UPLC- MS6460	正常	湖北省生态环境监测中心站
2	AB SCIEX exionLC-20AD Qtrap 6500	正常	江苏省环境监测中心
3	Agilent UPLC- MS6490	正常	浙江省杭州生态环境监测中心
4	AB SCIEX exionLC-20AD Qtrap 6500	正常	浙江省宁波生态环境监测中心
5	Waters UPLC-Premier TQ-XS	正常	浙江省温州生态环境监测中心
6	AB SCIEX exionLC-20AD Qtrap 6500	正常	浙江环境监测工程有限公司

附表 1-1.3 使用试剂及溶剂登记表

序号	验证单位	甲醇		乙酸铵	
		品牌/纯度	纯化处理方法	品牌/纯度	纯化处理方法
1	湖北省生态环境监测中心站	默克/LC	/	默克/优级纯	/
2	江苏省环境监测中心	默克/LC	/	默克/优级纯	/
3	浙江省杭州生态环境监测中心	默克/LC	/	默克/优级纯	/
4	浙江省宁波生态环境监测中心	FISHER/LC	/	默克/优级纯	/
5	浙江省温州生态环境监测中心	默克/LC	/	默克/优级纯	/
6	浙江环境监测工程有限公司	FISHER/LC	/	默克/优级纯	/

1.2 方法检出限、测定下限测试数据

按照 HJ 168 的检出限确定方法, 对 6 家实验室测定中目标化合物的检出限和测定下限测试数据进行汇总, 见附表 1-2.1~1-2.6。为考虑不同型号仪器灵敏度的差别, 本标准确定检出限时对计算得到的检出限适当放大。当计算检出限 $< 0.10 \mu\text{g}/\text{L}$ 时, 报出检出限为 $0.10 \mu\text{g}/\text{L}$, 当计算检出限 $\geq 0.10 \mu\text{g}/\text{L}$ 时, 则正常上报, 如计算检出限为 $0.114 \mu\text{g}/\text{L}$, 则报出检出限为 $0.12 \mu\text{g}/\text{L}$ 。实验室 1 敌百虫平均浓度为 $0.50 \mu\text{g}/\text{L}$, 检出限为 $0.10 \mu\text{g}/\text{L}$; 乐果平均浓度为 $0.50 \mu\text{g}/\text{L}$, 检出限为 $0.10 \mu\text{g}/\text{L}$; 敌敌畏平均浓度为 $0.50 \mu\text{g}/\text{L}$, 检出限为 $0.10 \mu\text{g}/\text{L}$; 内吸磷 ($O+S$) 平均浓度为 $0.50 \mu\text{g}/\text{L}$, 检出限为 $0.10 \mu\text{g}/\text{L}$; 甲基对硫磷平均浓度为 $0.50 \mu\text{g}/\text{L}$, 检出限为 $0.10 \mu\text{g}/\text{L}$; 马拉硫磷平均浓度为 $0.50 \mu\text{g}/\text{L}$, 检出限为 $0.10 \mu\text{g}/\text{L}$; 对硫磷平均浓度为 $0.50 \mu\text{g}/\text{L}$, 检出限为 $0.10 \mu\text{g}/\text{L}$; 毒死蜱平均浓度为 $0.50 \mu\text{g}/\text{L}$, 检出限为 $0.10 \mu\text{g}/\text{L}$ 。所有物质的测定浓度与检出限的比值符合 3~5 倍。实验室 2 敌百虫平均浓度为 $0.50 \mu\text{g}/\text{L}$, 检出限为 $0.12 \mu\text{g}/\text{L}$; 乐果平均浓度为 $0.48 \mu\text{g}/\text{L}$, 检出限为 $0.11 \mu\text{g}/\text{L}$; 敌敌畏平均浓度为 $0.50 \mu\text{g}/\text{L}$, 检出限为 $0.12 \mu\text{g}/\text{L}$; 内吸磷 ($O+S$) 平均浓度为 $0.51 \mu\text{g}/\text{L}$, 检出限为 $0.14 \mu\text{g}/\text{L}$; 甲基对硫磷平均浓度为 $0.53 \mu\text{g}/\text{L}$, 检出限为 $0.17 \mu\text{g}/\text{L}$; 马拉硫磷平均浓度为 $0.51 \mu\text{g}/\text{L}$, 检出限为 $0.11 \mu\text{g}/\text{L}$; 对硫磷平均浓度为 $0.51 \mu\text{g}/\text{L}$, 检出限为 $0.15 \mu\text{g}/\text{L}$; 毒死蜱平均浓度为 $0.51 \mu\text{g}/\text{L}$, 检出限为 $0.12 \mu\text{g}/\text{L}$ 。所有物质的测定浓度与检出限的比值符合 3~5 倍。实验室 3 敌百虫平均浓度为 $0.48 \mu\text{g}/\text{L}$, 检出限为 $0.12 \mu\text{g}/\text{L}$; 乐果平均浓度为 $0.52 \mu\text{g}/\text{L}$, 检出限为 $0.10 \mu\text{g}/\text{L}$; 敌敌畏平均浓度为 $0.50 \mu\text{g}/\text{L}$, 检出限为 $0.10 \mu\text{g}/\text{L}$; 内吸磷 ($O+S$) 平均浓度为 $0.54 \mu\text{g}/\text{L}$, 检出限为 $0.11 \mu\text{g}/\text{L}$; 甲基对硫磷平均浓度为 $0.58 \mu\text{g}/\text{L}$, 检出限为 $0.10 \mu\text{g}/\text{L}$; 马拉硫磷平均浓度为 $0.55 \mu\text{g}/\text{L}$, 检出限为 $0.10 \mu\text{g}/\text{L}$; 对硫磷平均浓度为 $0.57 \mu\text{g}/\text{L}$, 检出限为 $0.18 \mu\text{g}/\text{L}$; 毒死蜱平均浓度为 $0.54 \mu\text{g}/\text{L}$, 检出限为 $0.10 \mu\text{g}/\text{L}$ 。所有物质的测定浓度与检出限的比值符合 3~5 倍。实验室 4 敌百虫平均浓度为 $0.48 \mu\text{g}/\text{L}$, 检出限为 $0.12 \mu\text{g}/\text{L}$; 乐果平均浓度为 $0.48 \mu\text{g}/\text{L}$, 检出限为 $0.11 \mu\text{g}/\text{L}$; 敌敌畏平均浓度为 $0.48 \mu\text{g}/\text{L}$, 检出限为 $0.13 \mu\text{g}/\text{L}$; 内吸磷 ($O+S$) 平均浓度为 $0.45 \mu\text{g}/\text{L}$, 检出限为 $0.16 \mu\text{g}/\text{L}$; 甲基对硫磷平均浓度为 $0.49 \mu\text{g}/\text{L}$, 检出限为 $0.12 \mu\text{g}/\text{L}$; 马拉硫磷平均浓度为 0.49

$\mu\text{g/L}$, 检出限为 $0.11 \mu\text{g/L}$; 对硫磷平均浓度为 $0.45 \mu\text{g/L}$, 检出限为 $0.12 \mu\text{g/L}$; 毒死蜱平均浓度为 $0.49 \mu\text{g/L}$, 检出限为 $0.11 \mu\text{g/L}$ 。所有物质的测定浓度与检出限的比值符合 3~5 倍。实验室 5 敌百虫平均浓度为 $0.49 \mu\text{g/L}$, 检出限为 $0.10 \mu\text{g/L}$; 乐果平均浓度为 $0.45 \mu\text{g/L}$, 检出限为 $0.10 \mu\text{g/L}$; 敌敌畏平均浓度为 $0.45 \mu\text{g/L}$, 检出限为 $0.10 \mu\text{g/L}$; 内吸磷 ($O+S$) 平均浓度为 $0.53 \mu\text{g/L}$, 检出限为 $0.16 \mu\text{g/L}$; 甲基对硫磷平均浓度为 $0.48 \mu\text{g/L}$, 检出限为 $0.14 \mu\text{g/L}$; 马拉硫磷平均浓度为 $0.43 \mu\text{g/L}$, 检出限为 $0.10 \mu\text{g/L}$; 对硫磷平均浓度为 $0.50 \mu\text{g/L}$, 检出限为 $0.10 \mu\text{g/L}$; 毒死蜱平均浓度为 $0.54 \mu\text{g/L}$, 检出限为 $0.13 \mu\text{g/L}$ 。所有物质的测定浓度与检出限的比值符合 3~5 倍。实验室 6 敌百虫平均浓度为 $0.49 \mu\text{g/L}$, 检出限为 $0.11 \mu\text{g/L}$; 乐果平均浓度为 $0.48 \mu\text{g/L}$, 检出限为 $0.13 \mu\text{g/L}$; 敌敌畏平均浓度为 $0.48 \mu\text{g/L}$, 检出限为 $0.11 \mu\text{g/L}$; 内吸磷 ($O+S$) 平均浓度为 $0.44 \mu\text{g/L}$, 检出限为 $0.14 \mu\text{g/L}$; 甲基对硫磷平均浓度为 $0.52 \mu\text{g/L}$, 检出限为 $0.12 \mu\text{g/L}$; 马拉硫磷平均浓度为 $0.50 \mu\text{g/L}$, 检出限为 $0.11 \mu\text{g/L}$; 对硫磷平均浓度为 $0.44 \mu\text{g/L}$, 检出限为 $0.14 \mu\text{g/L}$; 毒死蜱平均浓度为 $0.47 \mu\text{g/L}$, 检出限为 $0.11 \mu\text{g/L}$ 。所有物质的测定浓度与检出限的比值符合 3~5 倍。仪器检出限按照 3 倍信噪比对应浓度计, 内吸磷 ($O+S$) 的计算的方法检出限略小于仪器检出限, 所以最终确定方法检出限为仪器检出限。其他目标物实验室的计算的方法检出限均大于等于仪器检出限, 所以最终确定方法检出限为计算的方法检出限。

附表 1-2.1 方法检出限、测定下限测试数据表 (μg/L)

验证单位: 湖北省生态环境监测中心站

验证时间: 2019 年 9 月

平行样品编号		试样							
		敌百虫	乐果	敌敌畏	内吸磷 (O+S)	甲基对硫磷	马拉硫磷	对硫磷	毒死蜱
测定结果 (μg/L)	1	0.48	0.47	0.49	0.48	0.50	0.48	0.51	0.51
	2	0.49	0.49	0.48	0.49	0.50	0.48	0.47	0.51
	3	0.50	0.50	0.49	0.49	0.50	0.49	0.52	0.48
	4	0.50	0.52	0.50	0.49	0.49	0.51	0.51	0.48
	5	0.50	0.51	0.52	0.53	0.51	0.52	0.51	0.50
	6	0.52	0.51	0.52	0.52	0.51	0.52	0.48	0.52
	7	0.50	0.51	0.52	0.53	0.51	0.52	0.51	0.50
平均值 \bar{x}_i (μg/L)		0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50
标准偏差 S_i (μg/L)		0.01	0.02	0.02	0.02	0.01	0.02	0.02	0.02
t 值		3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143
计算的方法检出限 (μg/L)		0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10
仪器检出限 (μg/L)		0.10	0.10	0.10	0.20	0.10	0.10	0.10	0.10
检出限 (μg/L)		0.10	0.10	0.10	0.20	0.10	0.10	0.10	0.10
测定下限 (μg/L)		0.40	0.40	0.40	0.80	0.40	0.40	0.40	0.40

附表 1-2.2 方法检出限、测定下限测试数据表 (μg/L)

验证单位：江苏省环境监测中心

验证时间：2022 年 5 月

平行样品编号		试样						
		敌百虫	乐果	敌敌畏	内吸磷 (O+S)	甲基对硫磷	马拉硫磷	对硫磷
测定结果 (μg/L)	1	0.51	0.45	0.47	0.54	0.49	0.55	0.57
	2	0.52	0.49	0.52	0.51	0.56	0.49	0.48
	3	0.43	0.42	0.45	0.53	0.43	0.49	0.47
	4	0.49	0.50	0.49	0.45	0.56	0.48	0.45
	5	0.52	0.50	0.50	0.45	0.54	0.49	0.52
	6	0.53	0.51	0.55	0.51	0.58	0.55	0.52
	7	0.53	0.51	0.53	0.56	0.54	0.56	0.53
平均值 \bar{x}_i (μg/L)		0.50	0.48	0.50	0.51	0.53	0.51	0.51
标准偏差 S_i (μg/L)		0.037	0.034	0.036	0.042	0.051	0.034	0.046
t 值		3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143
计算的方法检出限 (μg/L)		0.12	0.11	0.12	0.14	0.17	0.11	0.15
仪器检出限 (μg/L)		0.10	0.10	0.10	0.20	0.10	0.10	0.10
检出限 (μg/L)		0.12	0.11	0.12	0.20	0.17	0.11	0.15
测定下限 (μg/L)		0.48	0.44	0.48	0.80	0.68	0.44	0.60

附表 1-2.3 方法检出限、测定下限测试数据表 (μg/L)

验证单位：浙江省杭州生态环境监测中心

验证时间：2019 年 9 月

平行样品编号		试样							
		敌百虫	乐果	敌敌畏	内吸磷 (O+S)	甲基对硫磷	马拉硫磷	对硫磷	毒死蜱
测定结果 (μg/L)	1	0.47	0.57	0.53	0.54	0.59	0.54	0.50	0.54
	2	0.54	0.53	0.53	0.59	0.58	0.59	0.48	0.55
	3	0.44	0.51	0.51	0.57	0.56	0.55	0.58	0.50
	4	0.48	0.52	0.50	0.53	0.59	0.58	0.61	0.53
	5	0.45	0.50	0.49	0.52	0.57	0.56	0.63	0.57
	6	0.47	0.50	0.48	0.49	0.58	0.52	0.57	0.56
	7	0.52	0.49	0.48	0.57	0.59	0.51	0.60	0.56
平均值 \bar{x}_i (μg/L)		0.48	0.52	0.50	0.54	0.58	0.55	0.57	0.54
标准偏差 S_i (μg/L)		0.04	0.03	0.02	0.03	0.01	0.03	0.06	0.02
t 值		3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143
计算的方法检出限 (μg/L)		0.12	0.10	0.10	0.11	0.10	0.10	0.18	0.10
仪器检出限 (μg/L)		0.10	0.10	0.10	0.20	0.10	0.10	0.10	0.10
检出限 (μg/L)		0.12	0.10	0.10	0.20	0.10	0.10	0.18	0.10
测定下限 (μg/L)		0.48	0.40	0.40	0.80	0.40	0.40	0.72	0.40

附表 1-2.4 方法检出限、测定下限测试数据表 (μg/L)

验证单位：浙江省宁波生态环境监测中心

验证时间：2022 年 5 月

平行样品编号		试样						
		敌百虫	乐果	敌敌畏	内吸磷 (O+S)	甲基对硫磷	马拉硫磷	对硫磷
测定结果 (μg/L)	1	0.49	0.42	0.44	0.51	0.46	0.51	0.42
	2	0.43	0.49	0.47	0.53	0.45	0.46	0.48
	3	0.50	0.52	0.56	0.42	0.52	0.51	0.47
	4	0.54	0.50	0.48	0.42	0.46	0.48	0.44
	5	0.46	0.48	0.45	0.43	0.51	0.46	0.40
	6	0.46	0.48	0.51	0.40	0.50	0.47	0.49
	7	0.47	0.45	0.45	0.45	0.55	0.55	0.48
平均值 \bar{x}_i (μg/L)		0.48	0.48	0.48	0.45	0.49	0.49	0.45
标准偏差 S_i (μg/L)		0.036	0.034	0.041	0.050	0.038	0.033	0.036
t 值		3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143
计算的方法检出限 (μg/L)		0.12	0.11	0.13	0.16	0.12	0.11	0.12
仪器检出限 (μg/L)		0.10	0.10	0.10	0.20	0.10	0.10	0.10
检出限 (μg/L)		0.12	0.11	0.13	0.20	0.12	0.11	0.12
测定下限 (μg/L)		0.48	0.44	0.52	0.80	0.48	0.44	0.48

附表 1-2.5 方法检出限、测定下限测试数据表 (μg/L)

验证单位：浙江省温州生态环境监测中心

验证时间：2019年9月

平行样品编号		试样							
		敌百虫	乐果	敌敌畏	内吸磷 (O+S)	甲基对硫磷	马拉硫磷	对硫磷	毒死蜱
测定结果 (μg/L)	1	0.51	0.50	0.49	0.53	0.48	0.49	0.54	0.54
	2	0.51	0.46	0.45	0.45	0.51	0.45	0.52	0.51
	3	0.48	0.45	0.45	0.54	0.44	0.43	0.50	0.58
	4	0.48	0.45	0.45	0.59	0.43	0.43	0.48	0.56
	5	0.46	0.44	0.45	0.59	0.54	0.42	0.51	0.59
	6	0.46	0.44	0.43	0.52	0.46	0.42	0.48	0.49
	7	0.50	0.42	0.41	0.52	0.52	0.40	0.49	0.50
平均值 \bar{x}_i (μg/L)		0.49	0.45	0.45	0.53	0.48	0.43	0.50	0.54
标准偏差 S_i (μg/L)		0.02	0.02	0.02	0.048	0.04	0.03	0.02	0.04
t 值		3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143
计算的方法检出限 (μg/L)		0.10	0.10	0.10	0.16	0.14	0.10	0.10	0.13
仪器检出限 (μg/L)		0.10	0.10	0.10	0.20	0.10	0.10	0.10	0.10
检出限 (μg/L)		0.10	0.10	0.10	0.20	0.14	0.10	0.10	0.13
测定下限 (μg/L)		0.40	0.40	0.40	0.80	0.56	0.40	0.40	0.52

附表 1-2.6 方法检出限、测定下限测试数据表 (μg/L)

验证单位：浙江环境监测工程有限公司

验证时间：2022 年 5 月

平行样品编号		试样							
		敌百虫	乐果	敌敌畏	内吸磷 (O+S)	甲基对硫磷	马拉硫磷	对硫磷	毒死蜱
测定结果 (μg/L)	1	0.50	0.51	0.47	0.44	0.50	0.47	0.40	0.44
	2	0.45	0.43	0.43	0.41	0.55	0.51	0.50	0.51
	3	0.54	0.50	0.45	0.42	0.53	0.49	0.43	0.48
	4	0.52	0.46	0.48	0.38	0.52	0.48	0.39	0.43
	5	0.48	0.54	0.46	0.52	0.51	0.56	0.50	0.48
	6	0.47	0.44	0.51	0.43	0.45	0.47	0.43	0.47
	7	0.44	0.47	0.53	0.45	0.56	0.49	0.44	0.51
平均值 \bar{x}_i (μg/L)		0.49	0.48	0.48	0.44	0.52	0.50	0.44	0.47
标准偏差 S_i (μg/L)		0.034	0.041	0.032	0.043	0.036	0.033	0.044	0.032
t 值		3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143
计算的方法检出限 (μg/L)		0.11	0.13	0.11	0.14	0.12	0.11	0.14	0.11
仪器检出限 (μg/L)		0.10	0.10	0.10	0.20	0.10	0.10	0.10	0.10
检出限 (μg/L)		0.11	0.13	0.11	0.20	0.12	0.11	0.14	0.11
测定下限 (μg/L)		0.44	0.52	0.44	0.80	0.48	0.44	0.56	0.44

1.3 方法精密度测试数据

分别对加标量为 1.00 $\mu\text{g}/\text{L}$ 、50.0 $\mu\text{g}/\text{L}$ 、100 $\mu\text{g}/\text{L}$ 的统一空白水样，1.00 $\mu\text{g}/\text{L}$ 统一地下水样品、50.0 $\mu\text{g}/\text{L}$ 统一地表水样品、90.0 $\mu\text{g}/\text{L}$ 统一生活污水样品、60.0 $\mu\text{g}/\text{L}$ 统一农药废水样品上机进行 6 次测定，计算平均值、标准偏差、相对标准偏差。6 家实验室测试原始数据分别见附表 1-3.1-1~1-3.1-6 和表 1-3.2-1~1-3.2-6。

附表 1-3.1-1 空白加标的精密度测试数据 ($\mu\text{g/L}$)

验证单位：湖北省生态环境监测中心站

验证时间：2019年9月

目标化合物	平行号	纯水		
		浓度 1 (1.0 $\mu\text{g/L}$)	浓度 2 (50.0 $\mu\text{g/L}$)	浓度 3 (100 $\mu\text{g/L}$)
敌百虫	测定结果	1	0.97	50.8
		2	0.97	49.9
		3	1.01	50.1
		4	1.00	51.5
		5	1.00	51.5
		6	1.05	48.6
	平均值 ($\mu\text{g/L}$)		1.00	50.4
	标准偏差 ($\mu\text{g/L}$)		0.030	1.1
	相对标准偏差 RSD_i (%)		3.0	2.2
乐果	测定结果	1	0.94	49.6
		2	0.98	49.5
		3	1.00	51.0
		4	1.04	51.9
		5	1.02	50.8
		6	1.03	49.4
	平均值 ($\mu\text{g/L}$)		1.00	50.4
	标准偏差 ($\mu\text{g/L}$)		0.037	1.0
	相对标准偏差 RSD_i (%)		3.7	2.0
敌敌畏	测定结果	1	0.99	49.5
		2	0.95	50.2
		3	0.97	50.3
		4	1.00	51.8
		5	1.05	50.3
		6	1.04	49.6
	平均值 ($\mu\text{g/L}$)		1.00	50.3
	标准偏差 ($\mu\text{g/L}$)		0.039	0.80
	相对标准偏差 RSD_i (%)		3.9	1.7
内吸磷 (O+S)	测定结果	1	0.97	49.4
		2	0.97	49.6
		3	0.98	50.7
		4	0.98	52.9
		5	1.06	50.8
		6	1.04	48.9

目标化合物	平行号	纯水		
		浓度 1 (1.0 µg/L)	浓度 2 (50.0 µg/L)	浓度 3 (100 µg/L)
	平均值 (µg/L)	1.00	50.4	101
	标准偏差 (µg/L)	0.039	1.5	3.2
	相对标准偏差 RSD _i (%)	3.9	2.9	3.2
甲基对硫磷	测定结果	1	1.00	47.9
		2	0.99	53.5
		3	1.00	48.1
		4	0.97	49.9
		5	1.01	50.7
		6	1.03	49.6
	平均值 (µg/L)	1.00	49.9	100
	标准偏差 (µg/L)	0.020	2.0	3.5
	相对标准偏差 RSD _i (%)	2.0	4.1	3.5
马拉硫磷	测定结果	1	0.95	49.7
		2	0.96	50.2
		3	0.99	50.7
		4	1.02	51.5
		5	1.04	50.1
		6	1.04	49.3
	平均值 (µg/L)	1.00	50.2	101
	标准偏差 (µg/L)	0.040	0.80	2.7
	相对标准偏差 RSD _i (%)	3.9	1.6	2.7
对硫磷	测定结果	1	1.02	49.3
		2	0.95	50.1
		3	1.04	49.9
		4	1.02	50.9
		5	1.02	50.0
		6	0.96	51.0
	平均值 (µg/L)	1.00	50.2	100
	标准偏差 (µg/L)	0.037	0.60	1.7
	相对标准偏差 RSD _i (%)	3.7	1.3	1.7
毒死蜱	测定结果	1	1.01	49.0
		2	1.02	51.2
		3	0.96	51.6
		4	0.96	50.8
		5	1.00	48.4
		6	1.05	49.1
	平均值 (µg/L)	1.00	50.0	100

目标化合物	平行号	纯水		
		浓度 1 (1.0 µg/L)	浓度 2 (50.0 µg/L)	浓度 3 (100 µg/L)
	标准偏差 (µg/L)	0.035	1.3	2.2
	相对标准偏差 RSD _i (%)	3.5	2.7	2.2

附表 1-3. 1-2 空白加标的精密度测试数据 (µg/L)

验证单位：江苏省环境监测中心

验证时间：2019年9月

验证时间：2019年9月

目标化合物	平行号	纯水			
		浓度 1 (1.00 µg/L)	浓度 2 (50.0 µg/L)	浓度 3 (100 µg/L)	
敌百虫	测定结果	1	1.06	49.3	98.7
		2	1.01	49.8	99.2
		3	1.01	48.6	99.7
		4	1.00	47.9	101
		5	1.00	49.2	97.6
		6	1.01	48.1	97.8
	平均值 (µg/L)		1.02	48.8	99.1
	标准偏差 (µg/L)		0.023	0.70	1.4
	相对标准偏差 RSD _i (%)		2.2	1.5	1.4
乐果	测定结果	1	1.02	51.9	98.1
		2	1.03	51.0	99.3
		3	1.06	49.3	96.8
		4	1.03	49.4	96.3
		5	1.05	49.1	96.6
		6	0.98	49.2	98.4
	平均值 (µg/L)		1.03	50.0	97.6
	标准偏差 (µg/L)		0.028	1.2	1.2
	相对标准偏差 RSD _i (%)		2.7	2.3	1.2
敌敌畏	测定结果	1	0.94	50.1	101
		2	0.97	50.2	99.9
		3	0.95	49.4	99.2
		4	0.90	48.8	96.4
		5	0.96	49.1	98.4
		6	0.91	48.2	98.5
	平均值 (µg/L)		0.94	49.3	98.9
	标准偏差 (µg/L)		0.028	0.80	1.5

目标化合物	平行号	纯水		
		浓度 1 (1.00 μg/L)	浓度 2 (50.0 μg/L)	浓度 3 (100 μg/L)
	相对标准偏差 RSD _i (%)	3.0	1.5	1.6
内吸磷 (O+S)	测定结 果	1	0.90	46.4
		2	0.92	37.8
		3	0.96	37.5
		4	0.95	40.0
		5	0.97	35.4
		6	0.98	38.0
	平均值 (μg/L)	0.95	39.2	91.3
	标准偏差 (μg/L)	0.031	3.8	7.3
	相对标准偏差 RSD _i (%)	3.3	9.8	8.0
	1	1.00	49.7	
甲基对硫磷	测定结 果	2	1.00	51.1
		3	0.91	50.9
		4	1.01	46.5
		5	0.99	49.0
		6	0.97	50.3
		平均值 (μg/L)	0.98	49.6
		标准偏差 (μg/L)	0.037	1.7
		相对标准偏差 RSD _i (%)	3.8	3.5
		1	0.81	51.5
		2	0.83	52.5
马拉硫磷	测定结 果	3	0.90	48.1
		4	0.90	48.9
		5	0.95	51.4
		6	0.91	51.1
		平均值 (μg/L)	0.88	50.6
		标准偏差 (μg/L)	0.053	1.7
		相对标准偏差 RSD _i (%)	6.0	3.3
		1	1.07	49.5
		2	0.98	48.6
		3	1.05	49.4
对硫磷	测定结 果	4	1.02	47.9
		5	1.1	48.7
		6	1.05	50.0
		平均值 (μg/L)	1.05	49.0
		标准偏差 (μg/L)	0.041	0.80
		相对标准偏差 RSD _i (%)	4.0	1.6

目标化合物	平行号	纯水			
		浓度 1 (1.00 μg/L)	浓度 2 (50.0 μg/L)	浓度 3 (100 μg/L)	
毒死蜱	测定结 果	1	0.97	51.2	100
		2	0.88	50.1	99.2
		3	0.97	49.4	99.5
		4	0.97	49.2	97.2
		5	0.99	49.8	97.6
		6	0.94	49.5	98.2
	平均值 (μg/L)		0.95	49.8	98.7
	标准偏差 (μg/L)		0.039	0.70	1.2
	相对标准偏差 RSD _i (%)		4.1	1.4	1.3

附表 1-3. 1-3 空白加标的精密度测试数据 (μ g/L)

验证单位：浙江省杭州生态环境监测中心

验证时间：2019 年 9 月

目标化合物	平行号	纯水			
		浓度 1 (1.00 μg/L)	浓度 2 (50.0 μg/L)	浓度 3 (100 μg/L)	
敌百虫	测定结 果	1	0.94	49.8	96.1
		2	1.08	48.3	94.9
		3	0.88	46.2	94.6
		4	0.96	43.3	92.8
		5	0.90	53.2	89.9
		6	0.95	51.5	88.2
	平均值 (μg/L)		0.95	48.7	92.8
	标准偏差 (μg/L)		0.070	3.3	2.8
	相对标准偏差 RSD _i (%)		7.4	6.8	3.1
乐果	测定结 果	1	1.05	50.6	100
		2	1.06	50.3	100
		3	0.94	50.2	99.2
		4	0.99	50.5	100
		5	1.04	48.0	100
		6	1.07	48.1	100
	平均值 (μg/L)		1.03	49.6	100
	标准偏差 (μg/L)		0.050	1.1	0.3
	相对标准偏差 RSD _i (%)		4.9	2.2	0.3
敌敌畏	测定结	1	1.07	50.3	100

目标化合物	平行号	纯水			
		浓度 1 (1.00 μg/L)	浓度 2 (50.0 μg/L)	浓度 3 (100 μg/L)	
内吸磷 (O+S)	果	2	1.03	50.7	100
		3	0.97	50.4	100
		4	1.02	50.2	100
		5	1.03	48.2	101
		6	1.03	48.1	101
		平均值 (μg/L)	1.03	49.6	100
		标准偏差 (μg/L)	0.032	1.1	0.6
		相对标准偏差 RSD _i (%)	3.1	2.1	0.6
	测定结 果	1	0.97	50.2	100
		2	0.95	50.7	101
		3	0.92	50.9	100
		4	0.96	50.4	99.6
		5	0.99	50.0	99.1
		6	1.02	50.0	98.9
甲基对硫磷	测定结 果	平均值 (μg/L)	0.97	50.4	100
		标准偏差 (μg/L)	0.034	0.30	0.60
		相对标准偏差 RSD _i (%)	3.5	0.70	0.60
		1	1.09	50.5	102
		2	1.12	50.5	100
		3	0.97	50.8	100
		4	0.99	49.8	99.2
		5	1.07	49.1	95.3
		6	1.03	47.4	96.5
		平均值 (μg/L)	1.05	49.7	98.9
马拉硫磷	测定结 果	标准偏差 (μg/L)	0.059	1.2	2.4
		相对标准偏差 RSD _i (%)	5.6	2.3	2.4
		1	1.02	50.3	99.4
		2	1.05	50.5	100
		3	0.97	50.0	99.1
		4	0.96	49.8	98.2
		5	1.01	48.1	97.8
		6	1.03	48.5	97.1
		平均值 (μg/L)	1.01	49.5	98.6
		标准偏差 (μg/L)	0.035	0.90	1.1
		相对标准偏差 RSD _i (%)	3.5	1.8	1.1

目标化合物	平行号	纯水			
		浓度 1 (1.00 μg/L)	浓度 2 (50.0 μg/L)	浓度 3 (100 μg/L)	
对硫磷	测定结 果	1	1.03	50.9	103
		2	0.97	51.7	103
		3	0.88	50.9	100
		4	1.10	51.5	98.4
		5	1.00	46.9	102
		6	1.07	48.8	101
	平均值 (μg/L)		1.01	50.1	101
	标准偏差 (μg/L)		0.078	1.7	1.6
	相对标准偏差 RSD _i (%)		7.8	3.4	1.6
毒死蜱	测定结 果	1	1.09	50.5	99.6
		2	1.11	50.4	100
		3	1.00	50.0	99.1
		4	1.06	49.7	98.1
		5	1.14	48.2	98.4
		6	1.12	48.2	97.7
	平均值 (μg/L)		1.09	49.5	98.8
	标准偏差 (μg/L)		0.050	1.0	0.8
	相对标准偏差 RSD _i (%)		4.6	1.9	0.8

附表 1-3.1-4 空白加标的精密度测试数据 (μ g/L)

验证单位：浙江省宁波生态环境监测中心
验证时间：2019 年 9 月

目标化合 物	平行号	纯水			
		浓度 1 (1.00 μg/L)	浓度 2 (50.0 μg/L)	浓度 3 (100 μg/L)	
敌百虫	测定结 果	1	1.02	50.7	99.8
		2	1.18	51.9	101
		3	1.03	50.2	98.6
		4	1.22	52.7	100
		5	1.03	50.0	98.0
		6	1.12	49.9	101
	平均值 (μg/L)		1.10	50.9	99.8
	标准偏差 (μg/L)		0.086	1.0	1.2

	相对标准偏差 RSD _i (%)	7.9	2.0	1.2
乐果	测定结果	1	1.03	52.4
		2	1.06	52.3
		3	0.94	51.1
		4	0.98	50.9
		5	1.00	51.6
		6	0.97	49.6
	平均值 (μg/L)	1.00	51.3	100
	标准偏差 (μg/L)	0.040	0.90	1.1
	相对标准偏差 RSD _i (%)	4.3	1.8	1.1
敌敌畏	测定结果	1	1.02	50.9
		2	0.90	49.7
		3	1.09	50.2
		4	0.99	51.0
		5	1.05	51.0
		6	0.92	50.4
	平均值 (μg/L)	1.00	50.5	99.1
	标准偏差 (μg/L)	0.074	0.50	1.4
	相对标准偏差 RSD _i (%)	7.4	0.90	1.4
内吸磷 (O+S)	测定结果	1	1.20	46.1
		2	0.98	41.4
		3	0.94	49.7
		4	1.00	45.3
		5	1.01	50.8
		6	1.12	57.6
	平均值 (μg/L)	1.04	48.5	95.1
	标准偏差 (μg/L)	0.10	5.1	6.9
	相对标准偏差 RSD _i (%)	9.4	11.0	7.2
甲基对 硫磷	测定结果	1	1.00	48.0
		2	1.12	50.6
		3	0.95	48.1
		4	1.06	51.5
		5	0.97	50.1
		6	1.03	50.3
	平均值 (μg/L)	1.02	49.8	100
	标准偏差 (μg/L)	0.062	1.3	3.9
	相对标准偏差 RSD _i (%)	6.1	2.6	3.9

马拉硫磷	测定结果	1	1.01	53.0	98.1	
		2	1.00	51.8	100	
		3	1.09	58.5	89.9	
		4	0.95	47.8	97.2	
		5	1.01	46.4	117	
		6	1.05	45.9	100	
		平均值 ($\mu\text{g}/\text{L}$)	1.02	50.6	100	
		标准偏差 ($\mu\text{g}/\text{L}$)	0.048	4.4	8.2	
		相对标准偏差 RSD _i (%)	4.7	8.7	8.2	
	测定结果	1	0.93	51.1	95.2	
对硫磷		2	1.01	47.9	94.5	
		3	0.93	48.4	100	
		4	1.04	48.4	98.1	
		5	0.89	47.1	98.4	
		6	1.09	48.5	97.1	
		平均值 ($\mu\text{g}/\text{L}$)	0.98	48.6	97.3	
		标准偏差 ($\mu\text{g}/\text{L}$)	0.077	1.2	1.9	
		相对标准偏差 RSD _i (%)	7.8	2.5	2.0	
毒死蜱	测定结果	1	1.03	50.1	97.5	
		2	0.98	50.7	96.9	
		3	1.00	49.7	97.0	
		4	1.01	50.8	99.2	
		5	1.02	49.5	99.9	
		6	0.95	49.1	99.2	
		平均值 ($\mu\text{g}/\text{L}$)	1.00	50.0	98.3	
		标准偏差 ($\mu\text{g}/\text{L}$)	0.029	0.6	1.2	
		相对标准偏差 RSD _i (%)	2.9	1.3	1.2	

附表 1-3. 1-5 空白加标的精密度测试数据 ($\mu\text{g}/\text{L}$)

验证单位：浙江省温州生态环境监测中心

验证时间：2019 年 9 月

目标化合物	平行号	纯水		
		浓度 1 (1.00 $\mu\text{g}/\text{L}$)	浓度 2 (50.0 $\mu\text{g}/\text{L}$)	浓度 3 (100 $\mu\text{g}/\text{L}$)
敌百虫	测定结果	1	1.00	46.9
		2	1.04	51.3

乐果	测定结果	3	0.99	52.7	94.0
		4	1.00	47.0	94.5
		5	0.95	48.1	94.7
		6	1.03	49.0	97.4
		平均值 ($\mu\text{g/L}$)	1.00	49.2	94.4
		标准偏差 ($\mu\text{g/L}$)	0.032	2.4	1.6
		相对标准偏差 RSD_i (%)	3.2	4.8	1.7
		1	1.09	49.4	97.4
		2	1.08	49.0	95.9
		3	1.07	48.2	98.3
敌敌畏	测定结果	4	1.07	48.1	96.5
		5	1.06	47.6	96.7
		6	1.06	47.5	95.8
		平均值 ($\mu\text{g/L}$)	1.07	48.3	96.7
		标准偏差 ($\mu\text{g/L}$)	0.012	0.70	0.90
		相对标准偏差 RSD_i (%)	1.1	1.5	1.0
		1	1.10	49.5	100
		2	1.09	49.2	98.6
		3	1.06	49.3	100
		4	1.08	49.2	96.7
内吸磷 (O+S)	测定结果	5	1.07	49.6	98.3
		6	1.06	48.7	98.3
		平均值 ($\mu\text{g/L}$)	1.08	49.3	98.6
		标准偏差 ($\mu\text{g/L}$)	0.016	0.30	1.2
		相对标准偏差 RSD_i (%)	1.5	0.60	1.3
		1	1.13	49.3	95.8
		2	1.14	48.8	95.6
		3	1.19	48.4	96.0
		4	1.02	47.4	95.4
		5	0.83	47.5	95.7
甲基对硫磷	测定结果	6	1.11	48.0	95.7
		平均值 ($\mu\text{g/L}$)	1.07	48.2	95.7
		标准偏差 ($\mu\text{g/L}$)	0.1	0.70	0.20
		相对标准偏差 RSD_i (%)	12	1.5	0.20
		1	1.02	49.5	98.3
		2	0.87	52.1	95.2
		3	1.08	51.5	92.4
		4	0.99	48.1	95.6

		5	1.02	48.4	98.9
		6	0.97	48.8	101
		平均值 ($\mu\text{g/L}$)	0.99	49.8	96.9
		标准偏差 ($\mu\text{g/L}$)	0.070	1.7	3.1
		相对标准偏差 RSD_i (%)	7.1	3.4	3.2
马拉硫磷	测定结果	1	0.99	49.5	96.2
		2	1.02	48.1	93.7
		3	0.99	47.3	96.2
		4	0.98	45.9	95.6
		5	0.97	46.3	94.9
		6	0.95	45.6	94.1
		平均值 ($\mu\text{g/L}$)	0.98	47.1	95.1
		标准偏差 ($\mu\text{g/L}$)	0.023	1.5	1.1
		相对标准偏差 RSD_i (%)	2.4	3.2	1.1
对硫磷	测定结果	1	0.86	50.9	102
		2	0.97	50.1	106
		3	0.81	49.4	112
		4	0.91	48.7	104
		5	0.77	51.0	90.4
		6	0.92	50.6	110
		平均值 ($\mu\text{g/L}$)	0.87	50.1	104
		标准偏差 ($\mu\text{g/L}$)	0.074	0.90	7.7
		相对标准偏差 RSD_i (%)	8.5	1.8	7.4
毒死蜱	测定结果	1	0.94	49.0	97.9
		2	1.00	48.1	94.9
		3	0.85	46.6	94.7
		4	0.92	45.2	94.0
		5	0.85	44.3	93.7
		6	0.92	44.3	91.0
		平均值 ($\mu\text{g/L}$)	0.91	46.3	94.4
		标准偏差 ($\mu\text{g/L}$)	0.057	2.0	2.2
		相对标准偏差 RSD_i (%)	6.3	4.3	2.4

附表 1-3. 1-6 空白加标的精密度测试数据 ($\mu\text{g/L}$)

验证单位：浙江环境监测工程有限公司

验证时间：2019 年 9 月

目标化合物	平行号	纯水			
		浓度 1 (1.00 $\mu\text{g/L}$)	浓度 2 (50.0 $\mu\text{g/L}$)	浓度 3 (100 $\mu\text{g/L}$)	
敌百虫	测定结果	1	1.00	50.0	99.3
		2	0.94	48.7	101
		3	1.02	48.9	99.7
		4	1.08	48.7	98.8
		5	0.95	49.7	102
		6	0.91	49.8	101
	平均值 ($\mu\text{g/L}$)		0.98	49.3	100
	标准偏差 ($\mu\text{g/L}$)		0.062	0.50	1.2
	相对标准偏差 RSD _i (%)		6.3	1.1	1.2
乐果	测定结果	1	1.10	50.6	102
		2	1.09	50.5	103
		3	1.10	54.4	101
		4	1.07	49.7	99.3
		5	1.06	49.9	102
		6	1.06	51.8	101
	平均值 ($\mu\text{g/L}$)		1.08	51.2	101
	标准偏差 ($\mu\text{g/L}$)		0.019	1.6	1.1
	相对标准偏差 RSD _i (%)		1.8	3.2	1.1
敌敌畏	测定结果	1	0.84	49.0	100
		2	0.81	48.5	99.4
		3	0.86	49.1	98.5
		4	0.85	49.0	100
		5	0.94	49.6	102
		6	0.90	49.9	101
	平均值 ($\mu\text{g/L}$)		0.87	49.2	100
	标准偏差 ($\mu\text{g/L}$)		0.046	0.50	1.0
	相对标准偏差 RSD _i (%)		5.3	0.90	1.0
内吸磷 (O+S)	测定结果	1	0.82	56.7	80.2
		2	0.89	59.8	92.9
		3	0.86	56.8	104
		4	0.90	44.7	104

	甲基对硫磷		5	0.99	51.5	81.2
			6	0.98	42.0	110
		测定结果	平均值 ($\mu\text{g/L}$)	0.91	50.3	95.5
			标准偏差 ($\mu\text{g/L}$)	0.067	6.4	12
			相对标准偏差 RSD_i (%)	7.4	13.0	12
			1	0.98	50.1	92.4
			2	0.96	54.1	101
	马拉硫磷		3	0.96	54.9	101
			4	1.02	50.5	90.5
			5	0.97	53.0	101
			6	0.97	51.6	91.0
		测定结果	平均值 ($\mu\text{g/L}$)	0.98	52.4	96.0
			标准偏差 ($\mu\text{g/L}$)	0.023	1.8	4.7
			相对标准偏差 RSD_i (%)	2.3	3.4	4.9
	对硫磷		1	0.92	48.7	93.9
			2	1.01	55.3	92.5
			3	0.89	60.5	101
			4	1.07	52.5	93.4
			5	1.00	64.0	93.5
			6	1.06	55.7	97.0
		测定结果	平均值 ($\mu\text{g/L}$)	0.99	56.1	95.2
	毒死蜱		标准偏差 ($\mu\text{g/L}$)	0.073	5.0	2.9
			相对标准偏差 RSD_i (%)	7.4	8.9	3.1
			1	1.03	51.0	101
			2	0.97	48.5	107
			3	1.00	50.6	105
			4	1.00	51.4	103
			5	0.93	49.3	106
	测定结果		6	1.02	50.8	105
		平均值 ($\mu\text{g/L}$)	0.99	50.3	104	
		标准偏差 ($\mu\text{g/L}$)	0.037	1.0	1.9	
		相对标准偏差 RSD_i (%)	3.7	2.1	1.8	
			1	1.10	50.9	99.8
			2	1.06	51.6	102
			3	1.09	51.5	99.5
	毒死蜱		4	1.01	51.2	100
			5	1.09	50.9	100
			6	0.99	51.5	98.9

	平均值 ($\mu\text{g/L}$)	1.06	51.3	100
	标准偏差 ($\mu\text{g/L}$)	0.046	0.30	1.0
	相对标准偏差 RSD _i (%)	4.4	0.50	1.0

附表 1-3.2-1 实际样品加标的精密度测试数据 ($\mu\text{g/L}$)

验证单位：湖北省生态环境监测中心站

验证时间：2019 年 9 月，2021 年 6~11 月

目标化合物	平行号	试样			
		地下水加标 (1.00 $\mu\text{g/L}$)	地表水加标 (50.0 $\mu\text{g/L}$)	农药废水加标 (60.0 $\mu\text{g/L}$)	生活污水加标 (90.0 $\mu\text{g/L}$)
敌百虫	测定结果	1	0.92	44.4	59.3
		2	0.88	42.2	60.9
		3	0.92	42.3	59.1
		4	0.95	43.5	59.5
		5	0.90	44.0	59.7
		6	0.93	43.9	60.6
	平均值 ($\mu\text{g/L}$)		0.92	43.4	59.8
	标准偏差 ($\mu\text{g/L}$)		0.024	0.90	0.70
	相对标准偏差 RSD (%)		2.6	2.2	1.2
乐果	测定结果	1	0.98	41.8	64.9
		2	0.98	41.3	66.6
		3	0.90	41.0	66.1
		4	0.89	41.1	66.6
		5	0.95	42.0	65.9
		6	0.91	42.2	66.3
	平均值 ($\mu\text{g/L}$)		0.94	41.6	66.1
	标准偏差 ($\mu\text{g/L}$)		0.040	0.50	0.60

目标化合物	平行号	试样			
		地下水加标 (1.00 µg/L)	地表水加标 (50.0 µg/L)	农药废水加标 (60.0 µg/L)	生活污水加标 (90.0 µg/L)
	相对标准偏差 RSD (%)	4.3	1.2	0.90	1.4
敌敌畏	测定结果	1	1.00	43.9	56.8
		2	0.99	43.2	57.5
		3	0.97	42.4	57.6
		4	0.98	43.6	58.0
		5	0.89	43.8	58.6
		6	0.93	43.9	58.7
	平均值 (µg/L)	0.96	43.5	57.8	90.6
	标准偏差 (µg/L)	0.042	0.60	0.70	0.70
	相对标准偏差 RSD (%)	4.4	1.4	1.2	0.80
内吸磷 (O+S)	测定结果	1	1.03	44.8	61.0
		2	1.01	43.0	60.2
		3	0.98	42.3	63.1
		4	0.94	43.0	63.6
		5	0.92	44.1	61.5
		6	0.97	45.4	63.6
	平均值 (µg/L)	0.98	43.8	62.2	96.4
	标准偏差 (µg/L)	0.041	1.2	1.5	0.70
	相对标准偏差 RSD (%)	4.2	2.7	2.4	0.80
甲基对硫磷	测定结果	1	1.03	50.8	61.0
		2	1.01	52.8	60.2

目标化合物	平行号	试样			
		地下水加标 (1.00 µg/L)	地表水加标 (50.0 µg/L)	农药废水加标 (60.0 µg/L)	生活污水加标 (90.0 µg/L)
马拉硫磷		3	0.98	56.6	63.1
		4	0.94	50.2	63.6
		5	0.92	50.9	61.5
		6	0.97	48.7	63.6
		平均值 (µg/L)	0.98	51.6	62.2
		标准偏差 (µg/L)	0.041	2.8	1.5
		相对标准偏差 RSD (%)	4.2	5.4	2.4
		1	1.00	44.5	63.9
	测定结果	2	0.93	44.0	61.9
		3	0.95	43.5	62.8
		4	0.92	44.3	62.7
		5	0.92	45.3	61.7
		6	0.95	45.0	61.8
		平均值 (µg/L)	0.95	44.4	62.5
		标准偏差 (µg/L)	0.030	0.70	0.80
		相对标准偏差 RSD (%)	3.2	1.5	1.3
对硫磷	测定结果	1	1.00	47.1	63.9
		2	0.98	49.1	61.9
		3	0.99	48.2	62.8
		4	0.97	49.3	62.7
		5	0.96	50.1	61.7

目标化合物	平行号	试样			
		地下水加标 (1.00 µg/L)	地表水加标 (50.0 µg/L)	农药废水加标 (60.0 µg/L)	生活污水加标 (90.0 µg/L)
毒死蜱	6	0.94	48.3	61.8	95.6
	平均值 (µg/L)	0.97	48.7	62.5	95.9
	标准偏差 (µg/L)	0.022	1.0	0.80	1.6
	相对标准偏差 RSD (%)	2.2	2.1	1.3	1.7
毒死蜱	测定结果	1	1.06	46.4	94.8
		2	1.10	46.4	94.6
		3	0.98	48.1	94.4
		4	0.99	49.4	95.3
		5	1.00	48.5	94.7
		6	0.97	47.8	95.9
	平均值 (µg/L)	1.02	47.8	95	90.2
	标准偏差 (µg/L)	0.052	1.2	0.60	0.60
	相对标准偏差 RSD (%)	5.1	2.5	0.60	0.70

附表 1-3. 2-2 实际样品加标的精密度测试数据 (μg/L)

验证单位：江苏省环境监测中心

验证时间：2019 年 9 月，2021 年 6~11 月

目标化合物	平行号	试样			
		地下水加标 (1.0 μg/L)	地表水加标 (50.0 μg/L)	农药废水加标 (60.0 μg/L)	生活污水加标 (90.0 μg/L)
敌百虫	测定结果	1	0.84	41.7	45.6
		2	0.80	41.4	44.9
		3	0.78	42.9	44.2
		4	0.82	41.7	45.4
		5	0.84	42.2	44.4
		6	0.77	42.5	46.1
	平均值 (μg/L)		0.81	42.1	45.1
	标准偏差 (μg/L)		0.030	0.60	0.70
	相对标准偏差 RSD (%)		3.7	1.3	1.6
乐果	测定结果	1	0.97	48.6	62.4
		2	0.97	49.7	63.1
		3	0.96	49.7	62.6
		4	0.92	49.0	63.1
		5	1.02	49.4	62.6
		6	1.01	49.4	62.5
	平均值 (μg/L)		0.98	49.3	62.7
	标准偏差 (μg/L)		0.036	0.40	0.30
					0.90

目标化合物	平行号	试样			
		地下水加标 (1.0 µg/L)	地表水加标 (50.0 µg/L)	农药废水加标 (60.0 µg/L)	生活污水加标 (90.0 µg/L)
	相对标准偏差 RSD (%)	3.7	0.80	0.50	1.0
敌敌畏	测定结果	1	1.12	49.9	65.7
		2	1.13	50.6	65.9
		3	1.13	50.1	65.8
		4	1.18	49.5	66.6
		5	1.07	50.0	65.1
		6	1.15	49.2	65.3
	平均值 (µg/L)		1.13	49.9	65.7
	标准偏差 (µg/L)		0.036	0.50	0.50
	相对标准偏差 RSD (%)		3.2	1.0	0.80
	相对标准偏差 RSD (%)		0.90	0.90	0.90
内吸磷 (O+S)	测定结果	1	0.90	41.5	62.7
		2	0.93	38.2	63.1
		3	0.80	42.9	64.0
		4	0.83	41.3	62.7
		5	0.82	37.7	62.6
		6	0.82	37.0	63.5
	平均值 (µg/L)		0.85	39.8	63.1
	标准偏差 (µg/L)		0.052	2.4	0.60
	相对标准偏差 RSD (%)		6.1	6.1	0.90
	相对标准偏差 RSD (%)		1.3	1.3	1.3
甲基对硫磷	测定结果	1	0.90	45.7	63.2
		2	0.98	46.6	62.9
					91.2

目标化合物	平行号	试样				
		地下水加标 (1.0 µg/L)	地表水加标 (50.0 µg/L)	农药废水加标 (60.0 µg/L)	生活污水加标 (90.0 µg/L)	
马拉硫磷		3	0.93	45.8	61.6	91.5
		4	0.94	46.4	63.6	90.1
		5	0.99	48.1	62.2	90.5
		6	0.95	50.1	62.1	89.3
		平均值 (µg/L)	0.95	47.1	62.6	90.2
		标准偏差 (µg/L)	0.033	1.7	0.80	1.1
		相对标准偏差 RSD (%)	3.5	3.6	1.2	1.2
	测定结果	1	1.03	48.8	68.4	95.0
		2	0.95	54.7	62.9	95.0
		3	0.93	50.8	61.5	94.1
对硫磷		4	1.03	50.5	61.3	91.1
		5	1.04	52.5	60.7	94.0
		6	1.04	44.8	61.7	91.4
		平均值 (µg/L)	1.00	50.4	62.8	93.4
		标准偏差 (µg/L)	0.050	3.4	2.9	1.75
		相对标准偏差 RSD (%)	5.0	6.7	4.6	1.9
	测定结果	1	0.96	46.0	63.0	98.1
		2	0.97	48.4	68.4	84.7
		3	0.97	48.8	66.0	98.1

目标化合物	平行号	试样			
		地下水加标 (1.0 µg/L)	地表水加标 (50.0 µg/L)	农药废水加标 (60.0 µg/L)	生活污水加标 (90.0 µg/L)
毒死蜱	6	0.99	48.2	74.6	89.3
	平均值 (µg/L)	0.98	47.7	68.3	93.7
	标准偏差 (µg/L)	0.018	1.0	3.9	5.5
	相对标准偏差 RSD (%)	1.9	2.2	5.7	5.8
毒死蜱	测定结果	1	0.97	47.7	90.4
		2	0.95	49.4	90.6
		3	0.96	49.0	91.6
		4	0.97	48.2	90.9
		5	0.96	47.7	91.5
		6	0.97	48.4	90.2
	平均值 (µg/L)	0.96	48.4	90.9	93.4
	标准偏差 (µg/L)	0.0082	0.70	0.60	0.90
	相对标准偏差 RSD (%)	0.85	1.4	0.60	0.90

附表 1-3. 2-3 实际样品加标的精密度测试数据 (μg/L)

验证单位：浙江省杭州生态环境监测中心

验证时间：2019 年 9 月，2021 年 6~11 月

目标化合物	平行号	试样			
		地下水加标 (1.0 μg/L)	地表水加标 (50.0 μg/L)	农药废水加标 (60.0 μg/L)	生活污水加标 (90.0 μg/L)
敌百虫	测定结果	1	1.00	49.3	61.6
		2	1.03	54.4	61.2
		3	0.96	50.8	63.0
		4	0.87	51.7	64.4
		5	0.93	53.3	63.6
		6	1.02	51.0	61.3
	平均值 (μg/L)		0.97	51.7	62.5
	标准偏差 (μg/L)		0.061	1.7	1.3
	相对标准偏差 RSD (%)		6.3	3.3	2.1
乐果	测定结果	1	0.98	50.3	63.4
		2	0.98	50.9	64.1
		3	0.99	48.8	65.2
		4	0.98	50.1	64.6
		5	0.99	51.6	63.3
		6	0.96	50.7	68.5
	平均值 (μg/L)		0.98	50.4	64.8
	标准偏差 (μg/L)		0.011	0.90	1.9
					1.3

目标化合物	平行号	试样			
		地下水加标 (1.0 µg/L)	地表水加标 (50.0 µg/L)	农药废水加标 (60.0 µg/L)	生活污水加标 (90.0 µg/L)
	相对标准偏差 RSD (%)	1.1	1.7	3.0	1.3
敌敌畏	测定结果	1	0.99	50.9	61.5
		2	0.99	50.1	61.0
		3	0.99	48.5	61.7
		4	1.01	49.9	61.1
		5	1.02	51.3	61.2
		6	1.01	50.6	61.0
	平均值 (µg/L)		1.00	50.2	61.2
	标准偏差 (µg/L)		0.013	0.90	0.30
	相对标准偏差 RSD (%)		1.3	1.8	0.50
	相对标准偏差 RSD (%)		1.0	1.0	1.0
内吸磷 (O+S)	测定结果	1	1.06	50.4	62.6
		2	1.00	51.3	60.8
		3	1.08	49.2	62.4
		4	1.02	50.7	65.2
		5	1.06	52.3	62.7
		6	1.00	51.5	64.0
	平均值 (µg/L)		1.04	50.9	62.9
	标准偏差 (µg/L)		0.034	0.90	1.5
	相对标准偏差 RSD (%)		3.3	1.9	2.4
	相对标准偏差 RSD (%)		0.40	0.40	0.40
甲基对硫磷	测定结果	1	0.93	51.1	62.6
		2	0.86	49.9	60.8

目标化合物	平行号	试样			
		地下水加标 (1.0 µg/L)	地表水加标 (50.0 µg/L)	农药废水加标 (60.0 µg/L)	生活污水加标 (90.0 µg/L)
马拉硫磷	测定结果	3	1.05	48.5	62.4
		4	0.93	51.2	65.2
		5	1.00	50.9	62.7
		6	1.07	49.2	64.0
		平均值 (µg/L)	0.97	50.1	62.9
		标准偏差 (µg/L)	0.081	1.0	1.5
		相对标准偏差 RSD (%)	8.3	2.0	2.4
		1	0.98	50.2	65.0
对硫磷	测定结果	2	1.00	52.0	65.1
		3	0.97	49.9	65.3
		4	0.98	51.0	65.4
		5	0.99	52.5	64.8
		6	0.96	51.6	65.4
		平均值 (µg/L)	0.98	51.2	65.2
		标准偏差 (µg/L)	0.014	0.90	0.20
		相对标准偏差 RSD (%)	1.4	1.8	0.40
		1	1.10	50.3	65.0
		2	0.92	52.6	65.1
		3	0.97	51.1	65.3
		4	1.01	51.4	65.4
		5	1.00	51.2	64.8
					101.4

目标化合物	平行号	试样			
		地下水加标 (1.0 µg/L)	地表水加标 (50.0 µg/L)	农药废水加标 (60.0 µg/L)	生活污水加标 (90.0 µg/L)
毒死蜱	6	1.00	50.5	65.4	100.4
	平均值 (µg/L)	1.00	51.2	65.2	100.2
	标准偏差 (µg/L)	0.059	0.80	0.20	2.6
	相对标准偏差 RSD (%)	5.9	1.5	0.40	2.6
毒死蜱	测定结果	1	1.09	50.1	97.2
		2	1.11	51.9	96.7
		3	1.00	49.8	98.2
		4	1.06	50.8	97.1
		5	1.14	52.2	96.3
		6	1.12	51.0	97.6
	平均值 (µg/L)	1.09	51.0	97.2	93.3
	标准偏差 (µg/L)	0.050	0.90	0.60	0.70
	相对标准偏差 RSD (%)	4.6	1.7	0.70	0.80

附表 1-3.2-4 实际样品加标的精密度测试数据 (μg/L)

验证单位：浙江省宁波生态环境监测中心

验证时间：2019 年 9 月，2021 年 6~11 月

目标化合物	平行号	试样			
		地下水加标 (1.0 μg/L)	地表水加标 (50.0 μg/L)	农药废水加标 (60.0 μg/L)	生活污水加标 (90.0 μg/L)
敌百虫	测定结果	1	1.03	55.8	56.8
		2	1.25	59.4	55.9
		3	1.04	51.5	55.1
		4	0.86	53.9	56.5
		5	1.25	48.8	55.3
		6	1.15	49.7	57.4
	平均值 (μg/L)		1.10	53.2	56.2
	标准偏差 (μg/L)		0.15	3.7	0.90
	相对标准偏差 RSD (%)		14	6.9	1.6
乐果	测定结果	1	0.91	50.1	61.2
		2	0.95	50.1	60.9
		3	0.93	48.8	61.5
		4	0.97	50.3	61.8
		5	0.94	50.5	61.6
		6	0.91	48.8	61.3
	平均值 (μg/L)		0.94	49.8	61.4
	标准偏差 (μg/L)		0.023	0.80	0.30
0.60					

目标化合物	平行号	试样			
		地下水加标 (1.0 µg/L)	地表水加标 (50.0 µg/L)	农药废水加标 (60.0 µg/L)	生活污水加标 (90.0 µg/L)
	相对标准偏差 RSD (%)	2.5	1.4	0.50	0.70
敌敌畏	测定结果	1	0.87	4.9	65.8
		2	0.95	48.3	66.4
		3	0.90	49.4	66.1
		4	1.08	48.6	66.1
		5	0.83	48.7	65.9
		6	0.83	48.6	65.6
	平均值 (µg/L)		0.91	48.8	66.0
	标准偏差 (µg/L)		0.095	0.40	0.30
	相对标准偏差 RSD (%)		10	0.70	0.50
					0.90
内吸磷 (O+S)	测定结果	1	0.98	57.1	62.0
		2	1.04	42.4	62.3
		3	0.92	44.3	62.0
		4	0.90	46.5	60.9
		5	0.96	58.1	61.0
		6	1.07	50.8	61.1
	平均值 (µg/L)		0.98	49.9	61.6
	标准偏差 (µg/L)		0.066	6.1	0.60
	相对标准偏差 RSD (%)		6.8	12	1.0
					1.3
甲基对硫磷	测定结果	1	0.91	48.2	63.7
		2	0.94	47.9	64.2

目标化合物	平行号	试样			
		地下水加标 (1.0 µg/L)	地表水加标 (50.0 µg/L)	农药废水加标 (60.0 µg/L)	生活污水加标 (90.0 µg/L)
马拉硫磷	测定结果	3	0.87	47.7	62.6
		4	0.92	47.5	63.7
		5	0.81	48.1	63.0
		6	0.78	47.0	63.4
		平均值 (µg/L)	0.87	47.7	63.4
		标准偏差 (µg/L)	0.064	0.40	0.60
		相对标准偏差 RSD (%)	7.4	0.80	0.90
		平均值 (µg/L)	0.95	55.1	66.5
对硫磷	测定结果	1	0.90	56.5	72.5
		2	0.92	53.5	66.6
		3	1.02	53.4	65.1
		4	0.94	55.7	64.9
		5	0.85	60.0	64.3
		6	1.05	51.8	65.4
	平均值 (µg/L)		0.95	55.1	66.5
	标准偏差 (µg/L)		0.075	2.7	3.0
	相对标准偏差 RSD (%)		8.0	4.8	4.6

目标化合物	平行号	试样			
		地下水加标 (1.0 µg/L)	地表水加标 (50.0 µg/L)	农药废水加标 (60.0 µg/L)	生活污水加标 (90.0 µg/L)
毒死蜱	6	0.95	49.0	64.2	90.1
	平均值 (µg/L)	1.02	48.9	61.4	87.4
	标准偏差 (µg/L)	0.077	0.30	2.7	4.8
	相对标准偏差 RSD (%)	7.5	0.60	4.4	5.5
毒死蜱	测定结果	1	1.23	50.7	89.8
		2	1.03	50.0	88.5
		3	1.04	50.4	89.5
		4	0.99	50.5	88.5
		5	0.93	50.1	87.9
		6	0.97	50.1	89.0
	平均值 (µg/L)	1.03	50.3	88.9	90.8
	标准偏差 (µg/L)	0.11	0.30	0.70	0.40
	相对标准偏差 RSD (%)	10.2	0.60	0.80	0.40

附表 1-3. 2-5 实际样品加标的精密度测试数据 (μg/L)

验证单位：浙江省温州生态环境监测中心

验证时间：2019 年 9 月，2021 年 6~11 月

目标化合物	平行号	试样			
		地下水加标 (1.0 μg/L)	地表水加标 (50.0 μg/L)	农药废水加标 (60.0 μg/L)	生活污水加标 (90.0 μg/L)
敌百虫	测定结果	1	0.93	47.7	67.7
		2	1.03	45.8	67.6
		3	0.96	45.7	63.7
		4	0.94	46.7	62.6
		5	0.98	46.9	60.8
		6	0.92	48.2	56.6
	平均值 (μg/L)		0.96	46.8	63.2
	标准偏差 (μg/L)		0.040	1.0	4.2
	相对标准偏差 RSD (%)		4.2	2.2	6.7
乐果	测定结果	1	0.97	50.0	44.6
		2	0.98	49.4	45.7
		3	0.96	49.6	44.9
		4	0.95	49.7	43.2
		5	0.93	49.6	44.7
		6	0.95	49.9	43.7
	平均值 (μg/L)		0.96	49.7	44.5
	标准偏差 (μg/L)		0.018	0.20	0.90
1.2					

目标化合物	平行号	试样			
		地下水加标 (1.0 µg/L)	地表水加标 (50.0 µg/L)	农药废水加标 (60.0 µg/L)	生活污水加标 (90.0 µg/L)
	相对标准偏差 RSD (%)	1.8	0.50	2.0	1.6
敌敌畏	测定结果	1	0.97	49.5	66.9
		2	0.98	50.2	66.2
		3	0.96	50.4	68.1
		4	0.94	49.4	60.4
		5	0.95	50.4	67.9
		6	0.95	49.6	66.4
	平均值 (µg/L)		0.96	49.9	66.0
	标准偏差 (µg/L)		0.015	0.50	2.8
	相对标准偏差 RSD (%)		1.5	0.90	4.3
	相对标准偏差 RSD (%)		1.7		1.7
内吸磷 (O+S)	测定结果	1	1.11	49.0	50.1
		2	1.23	49.7	63.1
		3	1.04	49.8	71.0
		4	0.96	49.6	62.9
		5	1.05	49.5	65.8
		6	0.87	49.8	64.3
	平均值 (µg/L)		1.04	49.6	62.9
	标准偏差 (µg/L)		0.12	0.30	6.9
	相对标准偏差 RSD (%)		12	0.60	11
	相对标准偏差 RSD (%)		14		14
甲基对硫磷	测定结果	1	0.95	51.5	66.7
		2	0.82	49.4	49.2
107.0					

目标化合物	平行号	试样			
		地下水加标 (1.0 µg/L)	地表水加标 (50.0 µg/L)	农药废水加标 (60.0 µg/L)	生活污水加标 (90.0 µg/L)
马拉硫磷	测定结果	3	0.84	52.7	57.9
		4	1.11	53.7	62.9
		5	1.06	50.4	63.9
		6	0.82	46.9	60.9
		平均值 (µg/L)	0.93	50.8	60.3
		标准偏差 (µg/L)	0.13	2.4	6.2
		相对标准偏差 RSD (%)	14	4.8	10
		1	1.00	49.6	68.1
对硫磷	测定结果	2	0.95	49.5	57.4
		3	0.94	49.5	66.1
		4	0.93	49.8	58.4
		5	0.95	49.6	64.7
		6	0.93	49.7	58.8
		平均值 (µg/L)	0.95	49.6	62.3
		标准偏差 (µg/L)	0.026	0.10	4.6
		相对标准偏差 RSD (%)	2.7	0.20	7.4
		1	0.91	47.7	48.3
		2	0.98	49.3	41.1
		3	0.86	50.4	55.1
		4	0.96	48.7	45.1
		5	0.85	50.9	50.1
					81.3

目标化合物	平行号	试样			
		地下水加标 (1.0 µg/L)	地表水加标 (50.0 µg/L)	农药废水加标 (60.0 µg/L)	生活污水加标 (90.0 µg/L)
毒死蜱	6	0.93	44.9	43.1	82.7
	平均值 (µg/L)	0.92	48.6	47.1	79.2
	标准偏差 (µg/L)	0.052	2.2	5.1	7.5
	相对标准偏差 RSD (%)	5.7	4.5	10.8	9.4
毒死蜱	测定结果	1	1.05	50.1	76.8
		2	1.17	49.4	73.9
		3	1.10	48.7	74.7
		4	1.15	48.6	75.5
		5	1.05	48.7	69.1
		6	0.95	47.9	72.1
	平均值 (µg/L)	1.08	48.9	73.7	73.0
	标准偏差 (µg/L)	0.080	0.80	2.7	1.4
	相对标准偏差 RSD (%)	7.4	1.5	3.7	1.9

附表 1-3. 2-6 实际样品加标的精密度测试数据 (μg/L)

验证单位：浙江环境监测工程有限公司

验证时间：2019 年 9 月，2021 年 6~11 月

目标化合物	平行号	试样			
		地下水加标 (1.0 μg/L)	地表水加标 (50.0 μg/L)	农药废水加标 (60.0 μg/L)	生活污水加标 (90.0 μg/L)
敌百虫	测定结果	1	1.16	48.1	54.2
		2	0.93	49.1	56.2
		3	0.88	52.6	55.0
		4	1.00	48.8	54.9
		5	0.81	54.9	54.2
		6	1.13	47.4	53.4
	平均值 (μg/L)		0.99	50.1	54.7
	标准偏差 (μg/L)		0.14	2.7	1.0
	相对标准偏差 RSD (%)		14.1	5.4	3.4
乐果	测定结果	1	1.24	49.2	60.1
		2	1.32	49.5	59.8
		3	1.11	49.5	60.2
		4	1.19	50.6	60.5
		5	1.27	49.5	61.2
		6	1.21	51.0	60.4
	平均值 (μg/L)		1.22	49.9	60.4
	标准偏差 (μg/L)		0.072	0.70	0.40

目标化合物	平行号	试样			
		地下水加标 (1.0 µg/L)	地表水加标 (50.0 µg/L)	农药废水加标 (60.0 µg/L)	生活污水加标 (90.0 µg/L)
	相对标准偏差 RSD (%)	5.9	1.3	0.70	0.50
敌敌畏	测定结果	1	1.13	48.2	65.5
		2	1.02	49.0	65.7
		3	1.18	50.4	65.6
		4	0.98	50.4	64.8
		5	1.15	48.7	65.7
		6	1.09	50.4	65.4
	平均值 (µg/L)		1.09	49.5	65.4
	标准偏差 (µg/L)		0.078	0.90	0.30
	相对标准偏差 RSD (%)		7.1	1.9	0.50
	相对标准偏差 RSD (%)		0.60		
内吸磷 (O+S)	测定结果	1	0.86	48.5	62.4
		2	0.82	42.1	62.4
		3	0.84	55.7	62.7
		4	1.10	53.0	61.1
		5	1.06	40.1	61.3
		6	1.02	53.7	61.8
	平均值 (µg/L)		0.95	48.8	61.9
	标准偏差 (µg/L)		0.12	5.9	0.60
	相对标准偏差 RSD (%)		13	12	0.80
	相对标准偏差 RSD (%)		0.90		
甲基对硫磷	测定结果	1	0.96	49.8	62.1
		2	1.01	51.9	61.9
相对标准偏差 RSD (%)		90.1			

目标化合物	平行号	试样			
		地下水加标 (1.0 µg/L)	地表水加标 (50.0 µg/L)	农药废水加标 (60.0 µg/L)	生活污水加标 (90.0 µg/L)
马拉硫磷	测定结果	3	0.90	50.2	61.2
		4	1.07	48.4	61.0
		5	1.13	49.2	60.4
		6	1.09	45.7	61.5
		平均值 (µg/L)	1.03	49.2	61.4
		标准偏差 (µg/L)	0.086	1.9	0.60
		相对标准偏差 RSD (%)	8.4	3.8	4.6
		1	0.93	50.7	67.6
对硫磷	测定结果	2	0.90	55.7	67.9
		3	0.98	58.8	66.5
		4	1.04	51.3	65.5
		5	0.99	52.8	65.5
		6	1.07	46.0	64.3
		平均值 (µg/L)	0.99	52.6	66.2
		标准偏差 (µg/L)	0.064	4.0	1.4
		相对标准偏差 RSD (%)	6.5	7.6	1.9
		1	0.93	49.1	73.9
		2	0.88	50.1	66.2
		3	0.84	50.1	76.6
		4	0.85	51.5	67.4
		5	0.83	50.0	66.6

目标化合物	平行号	试样			
		地下水加标 (1.0 µg/L)	地表水加标 (50.0 µg/L)	农药废水加标 (60.0 µg/L)	生活污水加标 (90.0 µg/L)
毒死蜱	6	0.82	51.3	62.0	99.5
	平均值 (µg/L)	0.86	50.3	68.8	92.1
	标准偏差 (µg/L)	0.041	0.80	5.4	4.2
	相对标准偏差 RSD (%)	4.7	1.6	7.9	4.6
毒死蜱	测定结果	1	0.97	50.0	87.9
		2	0.97	50.5	87.6
		3	0.94	50.8	87.8
		4	0.87	50.8	88.4
		5	0.87	50.9	87.1
		6	0.96	52.1	87.8
	平均值 (µg/L)	0.93	50.9	87.8	90.2
	标准偏差 (µg/L)	0.048	0.60	0.40	0.50
	相对标准偏差 RSD (%)	5.1	1.2	0.50	0.50

1.4 方法正确度测试数据

分别对加标量为 1.00 $\mu\text{g}/\text{L}$ 、50.0 $\mu\text{g}/\text{L}$ 、100 $\mu\text{g}/\text{L}$ 的统一空白水样，1.00 $\mu\text{g}/\text{L}$ 统一地下水样品、50.0 $\mu\text{g}/\text{L}$ 统一地表水样品、90.0 $\mu\text{g}/\text{L}$ 统一生活污水样品、60.0 $\mu\text{g}/\text{L}$ 统一农药废水样品上机进行 6 次测定，计算平均值、标准偏差、相对标准偏差。6 家实验室测试原始数据分别见附表 1-4.1-1~1-4.1-6 和表 1-4.2-1~1-4.2-6。

附表 1-4. 1-1 空白加标正确度测试数据 (μg/L)

验证单位：湖北省生态环境监测中心站

验证时间：2019 年 9 月

目标化合物	平行号	空白加标					
		纯水		纯水		纯水	
		样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品
敌百虫	测定结果	1	ND	0.97	ND	50.8	ND
		2	ND	0.97	ND	49.9	ND
		3	ND	1.01	ND	50.1	ND
		4	ND	1.00	ND	51.5	ND
		5	ND	1.00	ND	51.5	ND
		6	ND	1.05	ND	48.6	ND
	平均值 (μg/L)		ND	1.00	ND	50.4	ND
	加标量 (μg/L)		1.0		50.0		100
乐果	测定结果	加标回收率 (%)		100		101	
		1	ND	0.94	ND	49.6	ND
		2	ND	0.98	ND	49.5	ND
		3	ND	1.00	ND	51.0	ND
		4	ND	1.04	ND	51.9	ND
		5	ND	1.02	ND	50.8	ND
		6	ND	1.03	ND	49.4	ND

目标化合物	平行号	空白加标						
		纯水		纯水		纯水		
		样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	
敌敌畏	平均值 ($\mu\text{g/L}$)	ND	1.00	ND	50.4	ND	101	
	加标量 ($\mu\text{g/L}$)	1.0		50.0		100		
	加标回收率 (%)	100		101		101		
内吸磷 ($O+S$)	测定结果	1	ND	0.99	ND	49.5	ND	101
		2	ND	0.95	ND	50.2	ND	103
		3	ND	0.97	ND	50.3	ND	104
		4	ND	1.00	ND	51.8	ND	102
		5	ND	1.05	ND	50.3	ND	99.1
		6	ND	1.04	ND	49.6	ND	97.1
	平均值 ($\mu\text{g/L}$)	ND	1.00	ND	50.3	ND	101	
	加标量 ($\mu\text{g/L}$)	1.0		50.0		100		
	加标回收率 (%)	100		101		101		

目标化合物	平行号	空白加标						
		纯水		纯水		纯水		
		样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	
	加标回收率 (%)	100		101		101		
甲基对硫磷	测定结果	1	ND	1.00	ND	47.9	ND	95.6
		2	ND	0.99	ND	53.5	ND	101
		3	ND	1.00	ND	48.1	ND	101
		4	ND	0.97	ND	49.9	ND	95.6
		5	ND	1.01	ND	50.7	ND	102
		6	ND	1.03	ND	49.6	ND	104
	平均值 (μg/L)	ND	1.00	ND	49.9	ND	100	
	加标量 (μg/L)	1.0		50.0		100		
	加标回收率 (%)	100		99.8		100		
马拉硫磷	测定结果	1	ND	0.95	ND	49.7	ND	102
		2	ND	0.96	ND	50.2	ND	103
		3	ND	0.99	ND	50.7	ND	104
		4	ND	1.02	ND	51.5	ND	100
		5	ND	1.04	ND	50.1	ND	97.8
		6	ND	1.04	ND	49.3	ND	97.2
	平均值 (μg/L)	ND	1.00	ND	50.2	ND	101	
	加标量 (μg/L)	1.0		50.0		100		
	加标回收率 (%)	100		100		101		
对硫磷	测定结	1	ND	1.02	ND	49.3	ND	101

目标化合物	平行号	空白加标					
		纯水		纯水		纯水	
		样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品
果	2	ND	0.95	ND	50.1	ND	101
		ND	1.04	ND	49.9	ND	100
		ND	1.02	ND	50.9	ND	97.8
		ND	1.02	ND	50.0	ND	98.5
		ND	0.96	ND	51.0	ND	102
		平均值（ $\mu\text{g/L}$ ）	ND	1.00	ND	50.2	ND
	加标量（ $\mu\text{g/L}$ ）	1.0			50.0		100
		加标回收率（%）			100		100
毒死蜱	测定结果	1	ND	1.01	ND	49.0	ND
		2	ND	1.02	ND	51.2	ND
		3	ND	0.96	ND	51.6	ND
		4	ND	0.96	ND	50.8	ND
		5	ND	1.00	ND	48.4	ND
		6	ND	1.05	ND	49.1	ND
	平均值（ $\mu\text{g/L}$ ）	ND	1.00	ND	50.0	ND	100
		加标量（ $\mu\text{g/L}$ ）	1.0			50.0	
	加标回收率（%）	100			100		100

,

附表 1-4. 1-2 空白加标正确度测试数据 (μg/L)

验证单位：江苏省环境监测中心

验证时间：2019年9月

目标化合物	平行号	空白加标						
		纯水		纯水		纯水		
		样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	
敌百虫	测定结果	1	ND	1.06	ND	49.3	ND	98.7
		2	ND	1.01	ND	49.8	ND	99.2
		3	ND	1.01	ND	48.6	ND	99.7
		4	ND	1.00	ND	47.9	ND	101
		5	ND	1.00	ND	49.2	ND	97.6
		6	ND	1.01	ND	48.1	ND	97.8
	平均值 (μg/L)		ND	1.02	ND	48.8	ND	99.1
	加标量 (μg/L)		1.0		50.0		100	
乐果	测定结果	加标回收率 (%)		102		97.6		99.1
		1	ND	1.02	ND	51.9	ND	98.1
		2	ND	1.03	ND	51.0	ND	99.3
		3	ND	1.06	ND	49.3	ND	96.8
		4	ND	1.03	ND	49.4	ND	96.3
		5	ND	1.05	ND	49.1	ND	96.6
		6	ND	0.98	ND	49.2	ND	98.4
	平均值 (μg/L)		ND	1.03	ND	50.0	ND	97.6

目标化合物	平行号	空白加标						
		纯水		纯水		纯水		
		样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	
	加标量 (μg/L)	1.0		50.0		100		
	加标回收率 (%)	103		100		97.6		
敌敌畏	测定结果	1	ND	0.94	ND	50.1	ND	101
		2	ND	0.97	ND	50.2	ND	99.9
		3	ND	0.95	ND	49.4	ND	99.2
		4	ND	0.90	ND	48.8	ND	96.4
		5	ND	0.96	ND	49.1	ND	98.4
		6	ND	0.91	ND	48.2	ND	98.5
	平均值 (μg/L)	ND	0.94	ND	49.3	ND	98.9	
	加标量 (μg/L)	1.0		50.0		100		
	加标回收率 (%)	93.8		98.6		98.9		
内吸磷 (O+S)	测定结果	1	ND	0.90	ND	46.4	ND	97.9
		2	ND	0.92	ND	37.8	ND	91.0
		3	ND	0.96	ND	37.5	ND	95.6
		4	ND	0.95	ND	40.0	ND	85.6
		5	ND	0.97	ND	35.4	ND	79.9
		6	ND	0.98	ND	38.0	ND	97.6
	平均值 (μg/L)	ND	0.95	ND	39.2	ND	91.3	
	加标量 (μg/L)	1.0		50.0		100		
	加标回收率 (%)	94.7		78.4		91.3		

目标化合物	平行号	空白加标							
		纯水		纯水		纯水			
		样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品		
甲基对硫磷	测定结果	1	ND	1.00	ND	49.7	ND	103	
		2	ND	1.00	ND	51.1	ND	103	
		3	ND	0.91	ND	50.9	ND	100	
		4	ND	1.01	ND	46.5	ND	105	
		5	ND	0.99	ND	49.0	ND	98.3	
		6	ND	0.97	ND	50.3	ND	107	
	平均值 (μg/L)		ND	0.98	ND	49.6	ND	103	
	加标量 (μg/L)		1.0		50.0		100		
马拉硫磷	测定结果	加标回收率 (%)	98.0		99.2		103		
		1	ND	0.81	ND	51.5	ND	92.8	
		2	ND	0.83	ND	52.5	ND	97.4	
		3	ND	0.90	ND	48.1	ND	94.6	
		4	ND	0.90	ND	48.9	ND	93.7	
		5	ND	0.95	ND	51.4	ND	100	
		6	ND	0.91	ND	51.1	ND	97.5	
	平均值 (μg/L)		ND	0.88	ND	50.6	ND	96.0	
对硫磷	测定结果	加标量 (μg/L)		1.0		50.0		100	
		加标回收率 (%)		88.3		101		96.0	
	测定结果	1	ND	1.07	ND	49.5	ND	101	
		2	ND	0.98	ND	48.6	ND	98.8	

目标化合物	平行号	空白加标					
		纯水		纯水		纯水	
		样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品
毒死蜱		3	ND	1.05	ND	49.4	ND
		4	ND	1.02	ND	47.9	ND
		5	ND	1.10	ND	48.7	ND
		6	ND	1.05	ND	50.0	ND
		平均值 (μg/L)	ND	1.05	ND	49.0	ND
		加标量 (μg/L)	1.0		50.0		100
	测定结果	加标回收率 (%)	105		98.0		100
		1	ND	0.97	ND	51.2	ND
		2	ND	0.88	ND	50.1	ND
		3	ND	0.97	ND	49.4	ND
		4	ND	0.97	ND	49.2	ND
		5	ND	0.99	ND	49.8	ND
		6	ND	0.94	ND	49.5	ND
		平均值 (μg/L)	ND	0.95	ND	49.8	ND
	加标量 (μg/L)		1.0		50.0		100
	加标回收率 (%)		95.3		99.6		98.7

附表 1-4. 1-3 空白加标正确度测试数据 (μg/L)

验证单位：浙江省杭州生态环境监测中心

验证时间：2019年9月

目标化合物	平行号	空白加标						
		纯水		纯水		纯水		
		样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	
敌百虫	测定结果	1	ND	0.94	ND	49.8	ND	96.1
		2	ND	1.08	ND	48.3	ND	94.9
		3	ND	0.88	ND	46.2	ND	94.6
		4	ND	0.96	ND	43.3	ND	92.8
		5	ND	0.90	ND	53.2	ND	89.9
		6	ND	0.95	ND	51.5	ND	88.2
	平均值 (μg/L)		ND	0.95	ND	48.7	ND	92.8
	加标量 (μg/L)		1.0		50.0		100	
乐果	测定结果	加标回收率 (%)	95.2		97.4		92.8	
		1	ND	1.05	ND	50.6	ND	100
		2	ND	1.06	ND	50.3	ND	100
		3	ND	0.94	ND	50.2	ND	99.2
		4	ND	0.99	ND	50.5	ND	100
		5	ND	1.04	ND	48.0	ND	100
		6	ND	1.07	ND	48.1	ND	100
	平均值 (μg/L)		ND	1.03	ND	49.6	ND	100

目标化合物	平行号	空白加标					
		纯水		纯水		纯水	
		样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品
敌敌畏	加标量 (μg/L)	1.0		50.0		100	
	加标回收率 (%)	103		99.2		100	
内吸磷 (O+S)	测定结果	1	ND	1.07	ND	50.3	ND
		2	ND	1.03	ND	50.7	ND
		3	ND	0.97	ND	50.4	ND
		4	ND	1.02	ND	50.2	ND
		5	ND	1.03	ND	48.2	ND
		6	ND	1.03	ND	48.1	ND
	平均值 (μg/L)	ND	1.03	ND	49.6	ND	100
	加标量 (μg/L)	1.0		50.0		100	
	加标回收率 (%)	103		99.2		100	
内吸磷 (O+S)	测定结果	1	ND	0.97	ND	50.2	ND
		2	ND	0.95	ND	50.7	ND
		3	ND	0.92	ND	50.9	ND
		4	ND	0.96	ND	50.4	ND
		5	ND	0.99	ND	50.0	ND
		6	ND	1.02	ND	50.0	ND
	平均值 (μg/L)	ND	0.97	ND	50.4	ND	100
	加标量 (μg/L)	1.0		50.0		100	
	加标回收率 (%)	96.8		101		100	

目标化合物	平行号	空白加标					
		纯水		纯水		纯水	
		样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品
甲基对硫磷	测定结果	1	ND	1.09	ND	50.5	ND
		2	ND	1.12	ND	50.5	ND
		3	ND	0.97	ND	50.8	ND
		4	ND	0.99	ND	49.8	ND
		5	ND	1.07	ND	49.1	ND
		6	ND	1.03	ND	47.4	ND
	平均值 (μg/L)		ND	1.05	ND	49.7	ND
	加标量 (μg/L)		1.0		50.0		100
	加标回收率 (%)		105		99.4		98.9
马拉硫磷	测定结果	1	ND	1.02	ND	50.3	ND
		2	ND	1.05	ND	50.5	ND
		3	ND	0.97	ND	50.0	ND
		4	ND	0.96	ND	49.8	ND
		5	ND	1.01	ND	48.1	ND
		6	ND	1.03	ND	48.5	ND
	平均值 (μg/L)		ND	1.01	ND	49.5	ND
	加标量 (μg/L)		1.0		50.0		100
	加标回收率 (%)		101		99.0		98.6
对硫磷	测定结果	1	ND	1.03	ND	50.9	ND
		2	ND	0.97	ND	51.7	ND

目标化合物	平行号	空白加标					
		纯水		纯水		纯水	
		样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品
毒死蜱	3	ND	0.88	ND	50.9	ND	100
		ND	1.10	ND	51.5	ND	98.4
		ND	1.00	ND	46.9	ND	102
		ND	1.07	ND	48.8	ND	101
		平均值 (μg/L)	ND	1.01	ND	50.1	ND
		加标量 (μg/L)	1.0		50.0		100
	测定结果	加标回收率 (%)	101		100		101
		1	ND	1.09	ND	50.5	ND
毒死蜱	4	ND	1.11	ND	50.4	ND	100
		ND	1.00	ND	50.0	ND	99.1
		ND	1.06	ND	49.7	ND	98.1
		ND	1.14	ND	48.2	ND	98.4
		ND	1.12	ND	48.2	ND	97.7
		平均值 (μg/L)	ND	1.09	ND	49.5	ND
	测定结果	加标量 (μg/L)	1.0		50.0		100
		加标回收率 (%)	109		99.0		98.8

附表 1-4. 1-4 空白加标正确度测试数据 (μg/L)

验证单位：浙江省宁波生态环境监测中心

验证时间：2019年9月

目标化合物	平行号	空白加标						
		纯水		纯水		纯水		
		样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	
敌百虫	测定结果	1	ND	1.02	ND	50.7	ND	99.8
		2	ND	1.18	ND	51.9	ND	101
		3	ND	1.03	ND	50.2	ND	98.6
		4	ND	1.22	ND	52.7	ND	100
		5	ND	1.03	ND	50.0	ND	98
		6	ND	1.12	ND	49.9	ND	101
	平均值 (μg/L)		ND	1.10	ND	50.9	ND	99.8
	加标量 (μg/L)		1.0		50.0		100	
乐果	测定结果	加标回收率 (%)		110		102		99.8
		1	ND	1.03	ND	52.4	ND	100
		2	ND	1.06	ND	52.3	ND	98.5
		3	ND	0.94	ND	51.1	ND	99.4
		4	ND	0.98	ND	50.9	ND	100
		5	ND	1.00	ND	51.6	ND	99.4
		6	ND	0.97	ND	49.6	ND	102
	平均值 (μg/L)		ND	1.00	ND	51.3	ND	100

目标化合物	平行号	空白加标						
		纯水		纯水		纯水		
		样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	
	加标量 (μg/L)	1.0		50.0		100		
	加标回收率 (%)	99.7		103		100		
敌敌畏	测定结果	1	ND	1.02	ND	50.9	ND	99.9
		2	ND	0.90	ND	49.7	ND	98.5
		3	ND	1.09	ND	50.2	ND	100
		4	ND	0.99	ND	51.0	ND	99.6
		5	ND	1.05	ND	51.0	ND	96.4
		6	ND	0.92	ND	50.4	ND	100
	平均值 (μg/L)	ND	1.00	ND	50.5	ND	99.1	
	加标量 (μg/L)	1.0		50.0		100		
	加标回收率 (%)	99.5		101		99.1		
内吸磷 (O+S)	测定结果	1	ND	1.20	ND	46.1	ND	86.1
		2	ND	0.98	ND	41.4	ND	96.0
		3	ND	0.94	ND	49.7	ND	95.1
		4	ND	1.00	ND	45.3	ND	87.1
		5	ND	1.01	ND	50.8	ND	104
		6	ND	1.12	ND	57.6	ND	102
	平均值 (μg/L)	ND	1.04	ND	48.5	ND	95.1	
	加标量 (μg/L)	1.0		50.0		100		
	加标回收率 (%)	104		97.0		95.1		

目标化合物	平行号	空白加标					
		纯水		纯水		纯水	
		样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品
甲基对硫磷	测定结果	1	ND	1.00	ND	48.0	ND
		2	ND	1.12	ND	50.6	ND
		3	ND	0.95	ND	48.1	ND
		4	ND	1.06	ND	51.5	ND
		5	ND	0.97	ND	50.1	ND
		6	ND	1.03	ND	50.3	ND
	平均值 (μg/L)		ND	1.02	ND	49.8	ND
	加标量 (μg/L)		1.0		50.0		100
马拉硫磷	测定结果	加标回收率 (%)	102		99.6		100
		1	ND	1.01	ND	53.0	ND
		2	ND	1.00	ND	51.8	ND
		3	ND	1.09	ND	58.5	ND
		4	ND	0.95	ND	47.8	ND
		5	ND	1.01	ND	46.4	ND
		6	ND	1.05	ND	45.9	ND
	平均值 (μg/L)		ND	1.02	ND	50.6	ND
对硫磷	测定结果	加标量 (μg/L)		1.0		50.0	
		加标回收率 (%)		102		101	
	1	ND	0.93	ND	51.1	ND	95.2
	2	ND	1.01	ND	47.9	ND	94.5

目标化合物	平行号	空白加标					
		纯水		纯水		纯水	
		样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品
毒死蜱	3	ND	0.93	ND	48.4	ND	100
		ND	1.04	ND	48.4	ND	98.1
		ND	0.89	ND	47.1	ND	98.4
		ND	1.09	ND	48.5	ND	97.1
		平均值 (μg/L)	ND	0.98	ND	48.6	ND
		加标量 (μg/L)	1.0		50.0		100
	测定结果	加标回收率 (%)		98.2		97.2	
		1	ND	1.03	ND	50.1	ND
毒死蜱	4	ND	0.98	ND	50.7	ND	96.9
		ND	1.00	ND	49.7	ND	97.0
		ND	1.01	ND	50.8	ND	99.2
		ND	1.02	ND	49.5	ND	99.9
		ND	0.95	ND	49.1	ND	99.2
		平均值 (μg/L)	ND	1.00	ND	50.0	ND
	测定结果	加标量 (μg/L)	1.0		50.0		100
		加标回收率 (%)	99.8		100		98.3

附表 1-4. 1-5 空白加标正确度测试数据 (μg/L)

验证单位：浙江省温州生态环境监测中心

验证时间：2019年9月

目标化合物	平行号	空白加标						
		纯水		纯水		纯水		
		样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	
敌百虫	测定结果	1	ND	1.00	ND	46.9	ND	92.8
		2	ND	1.04	ND	51.3	ND	93.2
		3	ND	0.99	ND	52.7	ND	94.0
		4	ND	1.00	ND	47.0	ND	94.5
		5	ND	0.95	ND	48.1	ND	94.7
		6	ND	1.03	ND	49.0	ND	97.4
	平均值 (μg/L)		ND	1.00	ND	49.2	ND	94.4
	加标量 (μg/L)		1.0		50.0		100	
乐果	测定结果	1	ND	1.09	ND	49.4	ND	97.4
		2	ND	1.08	ND	49.0	ND	95.9
		3	ND	1.07	ND	48.2	ND	98.3
		4	ND	1.07	ND	48.1	ND	96.5
		5	ND	1.06	ND	47.6	ND	96.7
		6	ND	1.06	ND	47.5	ND	95.8
	平均值 (μg/L)		ND	1.07	ND	48.3	ND	96.7

目标化合物	平行号	空白加标						
		纯水		纯水		纯水		
		样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	
敌敌畏	加标量 (μg/L)	1.0		50.0		100		
	加标回收率 (%)	107		96.6		96.7		
内吸磷 (O+S)	测定结果	1	ND	1.10	ND	49.5	ND	100
		2	ND	1.09	ND	49.2	ND	98.6
		3	ND	1.06	ND	49.3	ND	100
		4	ND	1.08	ND	49.2	ND	96.7
		5	ND	1.07	ND	49.6	ND	98.3
		6	ND	1.06	ND	48.7	ND	98.3
	平均值 (μg/L)	ND	1.08	ND	49.3	ND	98.6	
	加标量 (μg/L)	1.0		50.0		100		
	加标回收率 (%)	108		98.6		98.6		
	1	ND	1.13	ND	49.3	ND	95.8	
	2	ND	1.14	ND	48.8	ND	95.6	
	3	ND	1.19	ND	48.4	ND	96.0	
	4	ND	1.02	ND	47.4	ND	95.4	
	5	ND	0.83	ND	47.5	ND	95.7	
	6	ND	1.11	ND	48.0	ND	95.7	
	平均值 (μg/L)	ND	1.07	ND	48.2	ND	95.7	
	加标量 (μg/L)	1.0		50.0		100		
	加标回收率 (%)	107		96.4		95.7		

目标化合物	平行号	空白加标							
		纯水		纯水		纯水			
		样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品		
甲基对硫磷	测定结果	1	ND	1.02	ND	49.5	ND	98.3	
		2	ND	0.87	ND	52.1	ND	95.2	
		3	ND	1.08	ND	51.5	ND	92.4	
		4	ND	0.99	ND	48.1	ND	95.6	
		5	ND	1.02	ND	48.4	ND	98.9	
		6	ND	0.97	ND	48.8	ND	101	
	平均值 (μg/L)		ND	0.99	ND	49.8	ND	96.9	
	加标量 (μg/L)		1.0		50.0		100		
马拉硫磷	测定结果	加标回收率 (%)	99.2		99.6		96.9		
		1	ND	0.99	ND	49.5	ND	96.2	
		2	ND	1.02	ND	48.1	ND	93.7	
		3	ND	0.99	ND	47.3	ND	96.2	
		4	ND	0.98	ND	45.9	ND	95.6	
		5	ND	0.97	ND	46.3	ND	94.9	
		6	ND	0.95	ND	45.6	ND	94.1	
	平均值 (μg/L)		ND	0.98	ND	47.1	ND	95.1	
对硫磷	测定结果	加标量 (μg/L)		1.0		50.0		100	
		加标回收率 (%)		98.3		94.2		95.1	
	测定结果	1	ND	0.86	ND	50.9	ND	102	
		2	ND	0.97	ND	50.1	ND	106	

目标化合物	平行号	空白加标					
		纯水		纯水		纯水	
		样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品
毒死蜱	3	ND	0.81	ND	49.4	ND	112
		ND	0.91	ND	48.7	ND	104
		ND	0.77	ND	51.0	ND	90.4
		ND	0.92	ND	50.6	ND	110
		平均值 (μg/L)	ND	0.87	ND	50.1	ND
		加标量 (μg/L)	1.0		50.0		100
	测定结果	加标回收率 (%)	87.3		100		104
		1	ND	0.94	ND	49.0	ND
	2	ND	1.00	ND	48.1	ND	94.9
	3	ND	0.85	ND	46.6	ND	94.7
	4	ND	0.92	ND	45.2	ND	94.0
	5	ND	0.85	ND	44.3	ND	93.7
	6	ND	0.92	ND	44.3	ND	91.0
	平均值 (μg/L)	ND	0.91	ND	46.3	ND	94.4
	加标量 (μg/L)	1.0		50.0		100	
	加标回收率 (%)	91.3		92.6		94.4	

附表 1-4.1-6 空白加标正确度测试数据 ($\mu\text{g/L}$)

验证单位：浙江环境监测工程有限公司

验证时间：2019年9月

目标化合物	平行号	空白加标						
		纯水		纯水		纯水		
		样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	
敌百虫	测定结果	1	ND	1.00	ND	50.0	ND	99.3
		2	ND	0.94	ND	48.7	ND	101
		3	ND	1.02	ND	48.9	ND	99.7
		4	ND	1.08	ND	48.7	ND	98.8
		5	ND	0.95	ND	49.7	ND	102
		6	ND	0.91	ND	49.8	ND	101
	平均值 ($\mu\text{g/L}$)		ND	0.98	ND	49.3	ND	100
	加标量 ($\mu\text{g/L}$)		1.0		50.0		100	
乐果	测定结果	1	ND	1.10	ND	50.6	ND	102
		2	ND	1.09	ND	50.5	ND	103
		3	ND	1.10	ND	54.4	ND	101
		4	ND	1.07	ND	49.7	ND	99.3
		5	ND	1.06	ND	49.9	ND	102
		6	ND	1.06	ND	51.8	ND	101
	平均值 ($\mu\text{g/L}$)		ND	1.08	ND	51.2	ND	101

目标化合物	平行号	空白加标						
		纯水		纯水		纯水		
		样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	
	加标量 (μg/L)	1.0		50.0		100		
	加标回收率 (%)	108		102		101		
敌敌畏	测定结果	1	ND	0.84	ND	49.0	ND	100
		2	ND	0.81	ND	48.5	ND	99.4
		3	ND	0.86	ND	49.1	ND	98.5
		4	ND	0.85	ND	49.0	ND	100
		5	ND	0.94	ND	49.6	ND	102
		6	ND	0.90	ND	49.9	ND	101
	平均值 (μg/L)	ND	0.87	ND	49.2	ND	100	
	加标量 (μg/L)	1.0		50.0		100		
	加标回收率 (%)	86.7		98.4		100		
内吸磷 (O+S)	测定结果	1	ND	0.82	ND	56.7	ND	80.2
		2	ND	0.89	ND	59.8	ND	92.9
		3	ND	0.86	ND	56.8	ND	104
		4	ND	0.90	ND	44.7	ND	104
		5	ND	0.99	ND	51.5	ND	81.2
		6	ND	0.98	ND	42.0	ND	110
	平均值 (μg/L)	ND	0.91	ND	50.3	ND	95.5	
	加标量 (μg/L)	1.0		50.0		100		
	加标回收率 (%)	90.7		101		95.5		

目标化合物	平行号	空白加标							
		纯水		纯水		纯水			
		样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品		
甲基对硫磷	测定结果	1	ND	0.98	ND	50.1	ND	92.4	
		2	ND	0.96	ND	54.1	ND	101	
		3	ND	0.96	ND	54.9	ND	101	
		4	ND	1.02	ND	50.5	ND	90.5	
		5	ND	0.97	ND	53.0	ND	101	
		6	ND	0.97	ND	51.6	ND	91.0	
	平均值 (μg/L)		ND	0.98	ND	52.4	ND	96.0	
	加标量 (μg/L)		1.0		50.0		100		
马拉硫磷	测定结果	加标回收率 (%)	97.7		105		96.0		
		1	ND	0.92	ND	48.7	ND	93.9	
		2	ND	1.01	ND	55.3	ND	92.5	
		3	ND	0.89	ND	60.5	ND	101	
		4	ND	1.07	ND	52.5	ND	93.4	
		5	ND	1.00	ND	64.0	ND	93.5	
		6	ND	1.06	ND	55.7	ND	97.0	
	平均值 (μg/L)		ND	0.99	ND	56.1	ND	95.2	
对硫磷	测定结果	加标量 (μg/L)		1.0		50.0		100	
		加标回收率 (%)		99.2		112		95.2	
	测定结果	1	ND	1.03	ND	51.0	ND	101	
		2	ND	0.97	ND	48.5	ND	107	

目标化合物	平行号	空白加标					
		纯水		纯水		纯水	
		样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品
毒死蜱		3	ND	1.00	ND	50.6	ND
		4	ND	1.00	ND	51.4	ND
		5	ND	0.93	ND	49.3	ND
		6	ND	1.02	ND	50.8	ND
		平均值 (μg/L)	ND	0.99	ND	50.3	ND
		加标量 (μg/L)	1.0		50.0		100
	测定结果	加标回收率 (%)	99.2		101		104
		1	ND	1.10	ND	50.9	ND
		2	ND	1.06	ND	51.6	ND
		3	ND	1.09	ND	51.5	ND
		4	ND	1.01	ND	51.2	ND
		5	ND	1.09	ND	50.9	ND
		6	ND	0.99	ND	51.5	ND
		平均值 (μg/L)	ND	1.06	ND	51.3	ND
	加标量 (μg/L)		1.0		50.0		100
	加标回收率 (%)		106		103		100

附表 1-4. 2-1 实际样品加标正确度测试数据 (μg/L)

验证单位：湖北省生态环境监测中心站

验证时间：2019 年 9 月，2021 年 6~11 月

目标化合物	平行号	实际样品									
		地下水		地表水		农药废水		生活污水			
		样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品		
敌百虫	测定结果	1	ND	0.92	ND	44.4	ND	59.3	ND	92.3	
		2	ND	0.88	ND	42.2	ND	60.9	ND	91.3	
		3	ND	0.92	ND	42.3	ND	59.1	ND	90.9	
		4	ND	0.95	ND	43.5	ND	59.5	ND	91.6	
		5	ND	0.90	ND	44.0	ND	59.7	ND	90.1	
		6	ND	0.93	ND	43.9	ND	60.6	ND	91.9	
	平均值 (μg/L)		ND	0.92	ND	43.4	ND	59.8	ND	91.3	
	加标量 (μg/L)		1.0		50.0		60.0		90.0		
乐果	测定结果	加标回收率 (%)		91.7		86.8		100		101	
		1	ND	0.98	ND	41.8	ND	64.9	ND	99.5	
		2	ND	0.98	ND	41.3	ND	66.6	ND	101	
		3	ND	0.90	ND	41.0	ND	66.1	ND	102	
		4	ND	0.89	ND	41.1	ND	66.6	ND	103	
		5	ND	0.95	ND	42.0	ND	65.9	ND	104	
		6	ND	0.91	ND	42.2	ND	66.3	ND	102	
	平均值 (μg/L)		ND	0.94	ND	41.6	ND	66.1	ND	102	

目标化合物	平行号	实际样品								
		地下水		地表水		农药废水		生活污水		
		样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	
敌敌畏	加标量 (µg/L)	1.0		50.0		60.0		90.0		
	加标回收率 (%)	93.5		83.2		110		113		
内吸磷 (<i>O+S</i>)	测定结果	1	ND	1.00	ND	43.9	ND	56.8	ND	89.9
		2	ND	0.99	ND	43.2	ND	57.5	ND	90.4
		3	ND	0.97	ND	42.4	ND	57.6	ND	90.3
		4	ND	0.98	ND	43.6	ND	58.0	ND	90.3
		5	ND	0.89	ND	43.8	ND	58.6	ND	90.6
		6	ND	0.93	ND	43.9	ND	58.7	ND	91.9
	平均值 (µg/L)	ND	0.96	ND	43.5	ND	57.8	ND	90.6	
	加标量 (µg/L)	1.0		50.0		60.0		90.0		
	加标回收率 (%)	96.0		87.0		96.3		101		
	测定结果	1	ND	1.03	ND	44.8	ND	61.0	ND	96.8
		2	ND	1.01	ND	43.0	ND	60.2	ND	95.6
		3	ND	0.98	ND	42.3	ND	63.1	ND	97.4
		4	ND	0.94	ND	43.0	ND	63.6	ND	95.4
		5	ND	0.92	ND	44.1	ND	61.5	ND	96.7
	6	ND	0.97	ND	45.4	ND	63.6	ND	96.2	
	平均值 (µg/L)	ND	0.98	ND	43.8	ND	62.2	ND	96.4	
	加标量 (µg/L)	1.0		50.0		60.0		90.0		
	加标回收率 (%)	97.5		87.6		104		107		

目标化合物	平行号	实际样品								
		地下水		地表水		农药废水		生活污水		
		样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	
甲基对硫磷	测定结果	1	ND	1.03	ND	50.8	ND	61.0	ND	92.9
		2	ND	1.01	ND	52.8	ND	60.2	ND	95.2
		3	ND	0.98	ND	56.6	ND	63.1	ND	95.9
		4	ND	0.94	ND	50.2	ND	63.6	ND	89.3
		5	ND	0.92	ND	50.9	ND	61.5	ND	94.7
		6	ND	0.97	ND	48.7	ND	63.6	ND	95.8
	平均值 (µg/L)		ND	0.98	ND	51.6	ND	62.2	ND	94.0
	加标量 (µg/L)		1.0		50.0		60.0		90.0	
马拉硫磷	测定结果	加标回收率 (%)	97.5		103		104		104	
		1	ND	1.00	ND	44.5	ND	63.9	ND	108
		2	ND	0.93	ND	44.0	ND	61.9	ND	108
		3	ND	0.95	ND	43.5	ND	62.8	ND	108
		4	ND	0.92	ND	44.3	ND	62.7	ND	107
		5	ND	0.92	ND	45.3	ND	61.7	ND	106
		6	ND	0.95	ND	45.0	ND	61.8	ND	104
		平均值 (µg/L)	ND	0.95	ND	44.4	ND	62.5	ND	107
对硫磷	测定结果	加标量 (µg/L)	1.0		50.0		60.0		90.0	
		加标回收率 (%)	94.5		88.8		104		119	
	测定结果	1	ND	1.00	ND	47.1	ND	63.9	ND	95.6
		2	ND	0.98	ND	49.1	ND	61.9	ND	93.0

目标化合物	平行号	实际样品							
		地下水		地表水		农药废水		生活污水	
		样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品
毒死蜱	3	ND	0.99	ND	48.2	ND	62.8	ND	97.1
		ND	0.97	ND	49.3	ND	62.7	ND	96.5
		ND	0.96	ND	50.1	ND	61.7	ND	97.6
		ND	0.94	ND	48.3	ND	61.8	ND	95.6
	平均值 (μg/L)		ND	0.97	ND	48.7	ND	62.5	ND
	加标量 (μg/L)		1.0		50.0		60.0		90.0
	加标回收率 (%)		97.3		97.4		104		107
	测定结果	1	ND	1.06	ND	46.4	27.6	94.8	ND
		2	ND	1.10	ND	46.4	27.6	94.6	ND
		3	ND	0.98	ND	48.1	27.6	94.4	ND
		4	ND	0.99	ND	49.4	27.6	95.3	ND
		5	ND	1.00	ND	48.5	27.6	94.7	ND
		6	ND	0.97	ND	47.8	27.6	95.9	ND
	平均值 (μg/L)		ND	1.02	ND	47.8	27.6	95.0	ND
	加标量 (μg/L)		1.0		50.0		60.0		90.0
	加标回收率 (%)		102		95.6		112		100

附表 1-4. 2-2 实际样品加标正确度测试数据 (μg/L)

验证单位：江苏省环境监测中心

验证时间：2019 年 9 月，2021 年 6~11 月

目标化合物	平行号	实际样品									
		地下水		地表水		农药废水		生活污水			
		样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品		
敌百虫	测定结果	1	ND	0.84	ND	41.7	ND	45.6	ND	83.4	
		2	ND	0.80	ND	41.4	ND	44.9	ND	81.4	
		3	ND	0.78	ND	42.9	ND	44.2	ND	79.5	
		4	ND	0.82	ND	41.7	ND	45.4	ND	77.8	
		5	ND	0.84	ND	42.2	ND	44.4	ND	79.8	
		6	ND	0.77	ND	42.5	ND	46.1	ND	76.0	
	平均值 (μg/L)		ND	0.81	ND	42.1	ND	45.1	ND	79.6	
	加标量 (μg/L)		1.0		50.0		60.0		90.0		
乐果	测定结果	加标回收率 (%)		80.8		84.2		75.2		88.4	
		1	ND	0.97	ND	48.6	ND	62.4	ND	86.9	
		2	ND	0.97	ND	49.7	ND	63.1	ND	88.3	
		3	ND	0.96	ND	49.7	ND	62.6	ND	87.9	
		4	ND	0.92	ND	49.0	ND	63.1	ND	89.3	
		5	ND	1.02	ND	49.4	ND	62.6	ND	88.7	
		6	ND	1.01	ND	49.4	ND	62.5	ND	89.3	
	平均值 (μg/L)		ND	0.98	ND	49.3	ND	62.7	ND	88.4	

目标化合物	平行号	实际样品								
		地下水		地表水		农药废水		生活污水		
		样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	
敌敌畏	加标量 (μg/L)	1.0		50.0		60.0		90.0		
	加标回收率 (%)	97.5		98.6		105		98.2		
内吸磷 (<i>O+S</i>)	测定结果	1	ND	1.12	ND	49.9	ND	65.7	ND	88.9
		2	ND	1.13	ND	50.6	ND	65.9	ND	89.2
		3	ND	1.13	ND	50.1	ND	65.8	ND	88.9
		4	ND	1.18	ND	49.5	ND	66.6	ND	89.1
		5	ND	1.07	ND	50.0	ND	65.1	ND	89.1
		6	ND	1.15	ND	49.2	ND	65.3	ND	87.1
	平均值 (μg/L)	ND	1.13	ND	49.9	ND	65.7	ND	88.7	
	加标量 (μg/L)	1.0		50.0		60.0		90.0		
	加标回收率 (%)	113		99.8		110		98.6		
	测定结果	1	ND	0.90	ND	41.5	ND	62.7	ND	90.6
		2	ND	0.93	ND	38.2	ND	63.1	ND	91.6
		3	ND	0.80	ND	42.9	ND	64.0	ND	91.1
		4	ND	0.83	ND	41.3	ND	62.7	ND	91.5
		5	ND	0.82	ND	37.7	ND	62.6	ND	91.3
		6	ND	0.82	ND	37.0	ND	63.5	ND	88.6
	平均值 (μg/L)	ND	0.85	ND	39.8	ND	63.1	ND	90.8	
	加标量 (μg/L)	1.0		50.0		60.0		90.0		
	加标回收率 (%)	85.0		79.6		105		101		

目标化合物	平行号	实际样品								
		地下水		地表水		农药废水		生活污水		
		样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	
甲基对硫磷	测定结果	1	ND	0.90	ND	45.7	ND	63.2	ND	88.6
		2	ND	0.98	ND	46.6	ND	62.9	ND	91.2
		3	ND	0.93	ND	45.8	ND	61.6	ND	91.5
		4	ND	0.94	ND	46.4	ND	63.6	ND	90.1
		5	ND	0.99	ND	48.1	ND	62.2	ND	90.5
		6	ND	0.95	ND	50.1	ND	62.1	ND	89.3
	平均值 (µg/L)		ND	0.95	ND	47.1	ND	62.6	ND	90.2
	加标量 (µg/L)		1.0		50.0		60.0		90.0	
马拉硫磷	测定结果	加标回收率 (%)	94.8		94.2		104		100	
		1	ND	1.03	ND	48.8	ND	68.4	ND	95.0
		2	ND	0.95	ND	54.7	ND	62.9	ND	95.0
		3	ND	0.93	ND	50.8	ND	61.5	ND	94.1
		4	ND	1.03	ND	50.5	ND	61.3	ND	91.1
		5	ND	1.04	ND	52.5	ND	60.7	ND	94.0
		6	ND	1.04	ND	44.8	ND	61.7	ND	91.4
	平均值 (µg/L)		ND	1.00	ND	50.4	ND	62.8	ND	93.4
对硫磷	测定结果	加标量 (µg/L)		1.00		50.0		60.0		90.0
		加标回收率 (%)		100		101		105		104
	测定结果	1	ND	0.96	ND	46.0	ND	63.0	ND	98.1
		2	ND	0.97	ND	48.4	ND	68.4	ND	84.7

目标化合物	平行号	实际样品							
		地下水		地表水		农药废水		生活污水	
		样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品
毒死蜱	3	ND	0.97	ND	48.8	ND	66.0	ND	98.1
		ND	1.01	ND	47.3	ND	69.8	ND	95.8
		ND	0.99	ND	47.1	ND	67.8	ND	96.0
		ND	0.99	ND	48.2	ND	74.6	ND	89.3
	平均值 (μg/L)		ND	0.98	ND	47.7	ND	68.3	ND
	加标量 (μg/L)		1.00		50.0		60.0		90.0
	加标回收率 (%)		98.2		95.4		114		104
	测定结果	1	ND	0.97	ND	47.7	21.8	90.4	ND
		2	ND	0.95	ND	49.4	21.8	90.6	ND
		3	ND	0.96	ND	49.0	21.8	91.6	ND
		4	ND	0.97	ND	48.2	21.8	90.9	ND
		5	ND	0.96	ND	47.7	21.8	91.5	ND
		6	ND	0.97	ND	48.4	21.8	90.2	ND
	平均值 (μg/L)		ND	0.96	ND	48.4	21.8	90.9	ND
	加标量 (μg/L)		1.0		50.0		60.0		90.0
	加标回收率 (%)		96.3		96.8		115		104

附表 1-4. 2-3 实际样品加标正确度测试数据 (μg/L)

验证单位：浙江省杭州生态环境监测中心

验证时间：2019 年 9 月，2021 年 6~11 月

目标化合物	平行号	实际样品									
		地下水		地表水		农药废水		生活污水			
		样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品		
敌百虫	测定结果	1	ND	1.00	ND	49.3	ND	61.6	ND	91.9	
		2	ND	1.03	ND	54.4	ND	61.2	ND	92.5	
		3	ND	0.96	ND	50.8	ND	63.0	ND	91.6	
		4	ND	0.87	ND	51.7	ND	64.4	ND	93.1	
		5	ND	0.93	ND	53.3	ND	63.6	ND	94.1	
		6	ND	1.02	ND	51.0	ND	61.3	ND	92.3	
	平均值 (μg/L)		ND	0.97	ND	51.7	ND	62.5	ND	92.6	
	加标量 (μg/L)		1.0		50.0		60.0		90.0		
乐果	测定结果	加标回收率 (%)		96.8		103		104		103	
		1	ND	0.98	ND	50.3	ND	63.4	ND	100	
		2	ND	0.98	ND	50.9	ND	64.1	ND	102	
		3	ND	0.99	ND	48.8	ND	65.2	ND	101	
		4	ND	0.98	ND	50.1	ND	64.6	ND	103	
		5	ND	0.99	ND	51.6	ND	63.3	ND	104	
		6	ND	0.96	ND	50.7	ND	68.5	ND	103	
	平均值 (μg/L)		ND	0.98	ND	50.4	ND	64.8	ND	102	

目标化合物	平行号	实际样品								
		地下水		地表水		农药废水		生活污水		
		样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	
敌敌畏	加标量 (µg/L)	1.0		50.0		60.0		90.0		
	加标回收率 (%)	98.0		101		108		113		
内吸磷 ($O+S$)	测定结果	1	ND	0.99	ND	50.9	ND	61.5	ND	96.8
		2	ND	0.99	ND	50.1	ND	61.0	ND	95.8
		3	ND	0.99	ND	48.5	ND	61.7	ND	94.4
		4	ND	1.01	ND	49.9	ND	61.1	ND	94.2
		5	ND	1.02	ND	51.3	ND	61.2	ND	94.9
		6	ND	1.01	ND	50.6	ND	61.0	ND	95.3
	平均值 (µg/L)	ND	1.00	ND	50.2	ND	61.2	ND	95.2	
	加标量 (µg/L)	1.0		50.0		60.0		90.0		
	加标回收率 (%)	100		100		102		106		
	测定结果	1	ND	1.06	ND	50.4	ND	62.6	ND	97.3
		2	ND	1.00	ND	51.3	ND	60.8	ND	96.8
		3	ND	1.08	ND	49.2	ND	62.4	ND	97.4
		4	ND	1.02	ND	50.7	ND	65.2	ND	96.3
		5	ND	1.06	ND	52.3	ND	62.7	ND	96.7
		6	ND	1.00	ND	51.5	ND	64.0	ND	97.2
	平均值 (µg/L)	ND	1.04	ND	50.9	ND	62.9	ND	96.9	
	加标量 (µg/L)	1.0		50.0		60.0		90.0		
	加标回收率 (%)	104		102		105		108		

目标化合物	平行号	实际样品								
		地下水		地表水		农药废水		生活污水		
		样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	
甲基对硫磷	测定结果	1	ND	0.93	ND	51.1	ND	62.6	ND	96.9
		2	ND	0.86	ND	49.9	ND	60.8	ND	93.0
		3	ND	1.05	ND	48.5	ND	62.4	ND	97.9
		4	ND	0.93	ND	51.2	ND	65.2	ND	96.0
		5	ND	1.00	ND	50.9	ND	62.7	ND	102.5
		6	ND	1.07	ND	49.2	ND	64.0	ND	97.8
	平均值 (µg/L)		ND	0.97	ND	50.1	ND	62.9	ND	97.4
	加标量 (µg/L)		1.0		50.0		60.0		90.0	
马拉硫磷	测定结果	加标回收率 (%)	97.3		100		105		108	
		1	ND	0.98	ND	50.2	ND	65.0	ND	87.2
		2	ND	1.00	ND	52.0	ND	65.1	ND	87.5
		3	ND	0.97	ND	49.9	ND	65.3	ND	85.0
		4	ND	0.98	ND	51.0	ND	65.4	ND	85.9
		5	ND	0.99	ND	52.5	ND	64.8	ND	84.2
		6	ND	0.96	ND	51.6	ND	65.4	ND	84.8
	平均值 (µg/L)		ND	0.98	ND	51.2	ND	65.2	ND	85.8
对硫磷	测定结果	加标量 (µg/L)		1.0		50.0		60.0		90.0
		加标回收率 (%)		98.0		102		109		95.3
	1	ND	1.10	ND	50.3	ND	65.0	ND	99.9	
	2	ND	0.92	ND	52.6	ND	65.1	ND	96.9	

目标化合物	平行号	实际样品							
		地下水		地表水		农药废水		生活污水	
		样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品
毒死蜱	3	ND	0.97	ND	51.1	ND	65.3	ND	98.1
		ND	1.01	ND	51.4	ND	65.4	ND	104
		ND	1.00	ND	51.2	ND	64.8	ND	101
		ND	1.00	ND	50.5	ND	65.4	ND	100
		平均值 (μg/L)	ND	1.00	ND	51.2	ND	65.2	ND
		加标量 (μg/L)	1.0		50.0		60.0		90.0
		加标回收率 (%)	100		102		109		111
		1	ND	1.09	ND	50.1	28.4	97.2	ND
	测定结果	2	ND	1.11	ND	51.9	28.4	96.7	ND
		3	ND	1.00	ND	49.8	28.4	98.2	ND
		4	ND	1.06	ND	50.8	28.4	97.1	ND
		5	ND	1.14	ND	52.2	28.4	96.3	ND
		6	ND	1.12	ND	51.0	28.4	97.6	ND
		平均值 (μg/L)	ND	1.09	ND	51.0	28.4	97.2	ND
	加标量 (μg/L)	1.0		50.0		60.0		90.0	
	加标回收率 (%)	109		102		115		104	

附表 1-4.2-4 实际样品加标正确度测试数据 ($\mu\text{g/L}$)

验证单位：浙江省宁波生态环境监测中心

验证时间：2019年9月，2021年6~11月

目标化合物	平行号	实际样品									
		地下水		地表水		农药废水		生活污水			
		样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品		
敌百虫	测定结果	1	ND	1.03	ND	55.8	ND	56.8	ND	71.6	
		2	ND	1.25	ND	59.4	ND	55.9	ND	69.8	
		3	ND	1.04	ND	51.5	ND	55.1	ND	67.9	
		4	ND	0.86	ND	53.9	ND	56.5	ND	68.5	
		5	ND	1.25	ND	48.8	ND	55.3	ND	67.4	
		6	ND	1.15	ND	49.7	ND	57.4	ND	66.9	
	平均值 ($\mu\text{g/L}$)		ND	1.10	ND	53.2	ND	56.2	ND	68.7	
	加标量 ($\mu\text{g/L}$)		1.0		50.0		60.0		90.0		
乐果	测定结果	加标回收率 (%)		110		106		93.7		76.3	
		1	ND	0.91	ND	50.1	ND	61.2	ND	86.6	
		2	ND	0.95	ND	50.1	ND	60.9	ND	86.9	
		3	ND	0.93	ND	48.8	ND	61.5	ND	86.1	
		4	ND	0.97	ND	50.3	ND	61.8	ND	85.7	
		5	ND	0.94	ND	50.5	ND	61.6	ND	85.4	
		6	ND	0.91	ND	48.8	ND	61.3	ND	86.0	
	平均值 ($\mu\text{g/L}$)		ND	0.94	ND	49.8	ND	61.4	ND	86.1	

目标化合物	平行号	实际样品								
		地下水		地表水		农药废水		生活污水		
		样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	
敌敌畏	加标量 (μg/L)	1.0		50.0		60.0		90.0		
	加标回收率 (%)	93.5		99.6		102		95.7		
内吸磷 (O+S')	测定结果	1	ND	0.87	ND	4.9	ND	65.8	ND	88.6
		2	ND	0.95	ND	48.3	ND	66.4	ND	89.5
		3	ND	0.90	ND	49.4	ND	66.1	ND	89.2
		4	ND	1.08	ND	48.6	ND	66.1	ND	89.2
		5	ND	0.83	ND	48.7	ND	65.9	ND	88.0
		6	ND	0.83	ND	48.6	ND	65.6	ND	90.2
	平均值 (μg/L)	ND	0.91	ND	48.8	ND	66.0	ND	89.1	
	加标量 (μg/L)	1.0		50.0		60.0		90.0		
	加标回收率 (%)	91.0		97.6		110		99.0		
内吸磷 (O+S')	测定结果	1	ND	0.98	ND	57.1	ND	62.0	ND	90.5
		2	ND	1.04	ND	42.4	ND	62.3	ND	89.2
		3	ND	0.92	ND	44.3	ND	62.0	ND	90.2
		4	ND	0.90	ND	46.5	ND	60.9	ND	90.6
		5	ND	0.96	ND	58.1	ND	61.0	ND	88.4
		6	ND	1.07	ND	50.8	ND	61.1	ND	87.8
	平均值 (μg/L)	ND	0.98	ND	49.9	ND	61.6	ND	89.5	
	加标量 (μg/L)	1.0		50.0		60.0		90.0		
	加标回收率 (%)	97.8		99.8		103		99.4		

目标化合物	平行号	实际样品								
		地下水		地表水		农药废水		生活污水		
		样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	
甲基对硫磷	测定结果	1	ND	0.98	ND	57.1	ND	62.0	ND	90.5
		2	ND	1.04	ND	42.4	ND	62.3	ND	89.2
		3	ND	0.92	ND	44.3	ND	62.0	ND	90.2
		4	ND	0.90	ND	46.5	ND	60.9	ND	90.6
		5	ND	0.96	ND	58.1	ND	61.0	ND	88.4
		6	ND	1.07	ND	50.8	ND	61.1	ND	87.8
	平均值 (μg/L)		ND	0.98	ND	49.9	ND	61.6	ND	89.5
	加标量 (μg/L)		1.0		50.0		60.0		90.0	
马拉硫磷	测定结果	加标回收率 (%)	97.8		99.8		103		99.4	
		1	ND	0.90	ND	56.5	ND	72.5	ND	92.4
		2	ND	0.92	ND	53.5	ND	66.6	ND	89.7
		3	ND	1.02	ND	53.4	ND	65.1	ND	88.1
		4	ND	0.94	ND	55.7	ND	64.9	ND	92.2
		5	ND	0.85	ND	60.0	ND	64.3	ND	86.4
		6	ND	1.05	ND	51.8	ND	65.4	ND	89.7
	平均值 (μg/L)		ND	0.95	ND	55.1	ND	66.5	ND	89.8
对硫磷	测定结果	加标量 (μg/L)		1.0		50.0		60.0		90.0
		加标回收率 (%)		94.7		110		111		99.8
	1	ND	1.16	ND	48.3	ND	57.6	ND	93.6	
	2	ND	1.03	ND	49.3	ND	62.9	ND	81.2	

目标化合物	平行号	实际样品									
		地下水		地表水		农药废水		生活污水			
		样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品		
毒死蜱		3	ND	1.03	ND	48.9	ND	63.5	ND	88.2	
		4	ND	1.02	ND	48.9	ND	58.6	ND	89.5	
		5	ND	0.95	ND	49.1	ND	61.8	ND	82.1	
		6	ND	0.95	ND	49.0	ND	64.2	ND	90.1	
		平均值(µg/L)		ND	1.02	ND	48.9	ND	61.4	ND	87.4
		加标量(µg/L)		1.0		50.0		60.0		90.0	
		加标回收率(%)		102		97.8		102		97.1	
	测定结果	1	ND	1.23	ND	50.7	21.1	89.8	ND	91.4	
		2	ND	1.03	ND	50.0	21.1	88.5	ND	90.3	
		3	ND	1.04	ND	50.4	21.1	89.5	ND	91.0	
		4	ND	0.99	ND	50.5	21.1	88.5	ND	90.4	
		5	ND	0.93	ND	50.1	21.1	87.9	ND	90.6	
		6	ND	0.97	ND	50.1	21.1	89.0	ND	90.8	
		平均值(µg/L)		ND	1.03	ND	50.3	21.1	88.9	ND	90.8
		加标量(µg/L)		1.0		50.0		60.0		90.0	
	加标回收率(%)		103		101		113		101		

附表 1-4.2-5 实际样品加标正确度测试数据 (μg/L)

验证单位：浙江省温州生态环境监测中心

验证时间：2019年9月，2021年6~11月

目标化合物	平行号	实际样品									
		地下水		地表水		农药废水		生活污水			
		样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品		
敌百虫	测定结果	1	ND	0.93	ND	47.7	ND	67.7	ND	83.6	
		2	ND	1.03	ND	45.8	ND	67.6	ND	80.9	
		3	ND	0.96	ND	45.7	ND	63.7	ND	80.6	
		4	ND	0.94	ND	46.7	ND	62.6	ND	81.1	
		5	ND	0.98	ND	46.9	ND	60.8	ND	79.4	
		6	ND	0.92	ND	48.2	ND	56.6	ND	76.1	
	平均值 (μg/L)		ND	0.96	ND	46.8	ND	63.2	ND	80.3	
	加标量 (μg/L)		1.0		50.0		60.0		90.0		
乐果	测定结果	加标回收率 (%)		96.0		93.6		105		89.2	
		1	ND	0.97	ND	50.0	ND	44.6	ND	70.6	
		2	ND	0.98	ND	49.4	ND	45.7	ND	72.6	
		3	ND	0.96	ND	49.6	ND	44.9	ND	73.4	
		4	ND	0.95	ND	49.7	ND	43.2	ND	72.6	
		5	ND	0.93	ND	49.6	ND	44.7	ND	73.4	
		6	ND	0.95	ND	49.9	ND	43.7	ND	73.9	
	平均值 (μg/L)		ND	0.96	ND	49.7	ND	44.5	ND	72.8	

目标化合物	平行号	实际样品								
		地下水		地表水		农药废水		生活污水		
		样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	
敌敌畏	加标量 (µg/L)	1.0		50.0		60.0		90.0		
	加标回收率 (%)	95.7		99.4		74.2		80.9		
内吸磷 ($O+S$)	测定结果	1	ND	0.97	ND	49.5	ND	66.9	ND	98.1
		2	ND	0.98	ND	50.2	ND	66.2	ND	97.4
		3	ND	0.96	ND	50.4	ND	68.1	ND	95.6
		4	ND	0.94	ND	49.4	ND	60.4	ND	97.1
		5	ND	0.95	ND	50.4	ND	67.9	ND	99.3
		6	ND	0.95	ND	49.6	ND	66.4	ND	94.6
	平均值 (µg/L)	ND	0.96	ND	49.9	ND	66.0	ND	97.0	
	加标量 (µg/L)	1.0		50.0		60.0		90.0		
	加标回收率 (%)	95.8		99.8		110		108		
	测定结果	1	ND	1.11	ND	49.0	ND	50.1	ND	105.0
		2	ND	1.23	ND	49.7	ND	63.1	ND	93.8
		3	ND	1.04	ND	49.8	ND	71.0	ND	75.2
		4	ND	0.96	ND	49.6	ND	62.9	ND	80.7
		5	ND	1.05	ND	49.5	ND	65.8	ND	105.0
		6	ND	0.87	ND	49.8	ND	64.3	ND	86.8
	平均值 (µg/L)	ND	1.04	ND	49.6	ND	62.9	ND	91.1	
	加标量 (µg/L)	1.0		50.0		60.0		90.0		
	加标回收率 (%)	104		99.2		105		101		

目标化合物	平行号	实际样品								
		地下水		地表水		农药废水		生活污水		
		样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	
甲基对硫磷	测定结果	1	ND	0.95	ND	51.5	ND	66.7	ND	87.2
		2	ND	0.82	ND	49.4	ND	49.2	ND	107.0
		3	ND	0.84	ND	52.7	ND	57.9	ND	79.9
		4	ND	1.11	ND	53.7	ND	62.9	ND	96.4
		5	ND	1.06	ND	50.4	ND	63.9	ND	74.7
		6	ND	0.82	ND	46.9	ND	60.9	ND	89.6
	平均值 (μg/L)		ND	0.93	ND	50.8	ND	60.3	ND	89.1
	加标量 (μg/L)		1.0		50.0		60.0		90.0	
马拉硫磷	测定结果	加标回收率 (%)	93.3		102		101		99.0	
		1	ND	1.00	ND	49.6	ND	68.1	ND	99.6
		2	ND	0.95	ND	49.5	ND	57.4	ND	86.0
		3	ND	0.94	ND	49.5	ND	66.1	ND	89.2
		4	ND	0.93	ND	49.8	ND	58.4	ND	100.0
		5	ND	0.95	ND	49.6	ND	64.7	ND	97.7
		6	ND	0.93	ND	49.7	ND	58.8	ND	92.6
		平均值 (μg/L)	ND	0.95	ND	49.6	ND	62.3	ND	94.2
对硫磷	测定结果	加标量 (μg/L)	1.0		50.0		60.0		90.0	
		加标回收率 (%)	95.0		99.2		104		105	
	测定结果	1	ND	0.91	ND	47.7	ND	48.3	ND	67.7
		2	ND	0.98	ND	49.3	ND	41.1	ND	75.2

目标化合物	平行号	实际样品							
		地下水		地表水		农药废水		生活污水	
		样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品
毒死蜱	3	ND	0.86	ND	50.4	ND	55.1	ND	78.4
		ND	0.96	ND	48.7	ND	45.1	ND	89.9
		ND	0.85	ND	50.9	ND	50.1	ND	81.3
		ND	0.93	ND	44.9	ND	43.1	ND	82.7
		平均值 (μg/L)	ND	0.92	ND	48.6	ND	47.1	ND
		加标量 (μg/L)	1.0		50.0		60.0		90.0
	测定结果	加标回收率 (%)	91.5		97.2		78.5		88.0
		1	ND	1.05	ND	50.1	26.0	76.8	ND
	4	ND	1.17	ND	49.4	26.0	73.9	ND	71.7
		ND	1.10	ND	48.7	26.0	74.7	ND	73.5
		ND	1.15	ND	48.6	26.0	75.5	ND	71.6
		ND	1.05	ND	48.7	26.0	69.1	ND	72.1
		ND	0.95	ND	47.9	26.0	72.1	ND	74.6
		平均值 (μg/L)	ND	1.08	ND	48.9	26.0	73.7	ND
	加标量 (μg/L)		1.0		50.0		60.0		90.0
	加标回收率 (%)		108		97.8		79.5		81.1

附表 1-4.2-6 实际样品加标正确度测试数据 (μg/L)

验证单位：浙江环境监测工程有限公司

验证时间：2019 年 9 月，2021 年 6~11 月

目标化合物	平行号	实际样品									
		地下水		地表水		农药废水		生活污水			
		样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品		
敌百虫	测定结果	1	ND	1.16	ND	48.1	ND	54.2	ND	99.2	
		2	ND	0.93	ND	49.1	ND	56.2	ND	96.8	
		3	ND	0.88	ND	52.6	ND	55.0	ND	94.9	
		4	ND	1.00	ND	48.8	ND	54.9	ND	97.2	
		5	ND	0.81	ND	54.9	ND	54.2	ND	92.7	
		6	ND	1.13	ND	47.4	ND	53.4	ND	90.2	
	平均值 (μg/L)		ND	0.99	ND	50.1	ND	54.7	ND	95.2	
	加标量 (μg/L)		1.0		50.0		60.0		90.0		
乐果	测定结果	加标回收率 (%)		98.5		100		91.2		106	
		1	ND	1.24	ND	49.2	ND	60.1	ND	85.7	
		2	ND	1.32	ND	49.5	ND	59.8	ND	84.8	
		3	ND	1.11	ND	49.5	ND	60.2	ND	85.2	
		4	ND	1.19	ND	50.6	ND	60.5	ND	85.6	
		5	ND	1.27	ND	49.5	ND	61.2	ND	84.7	
		6	ND	1.21	ND	51.0	ND	60.4	ND	85.2	

目标化合物	平行号	实际样品								
		地下水		地表水		农药废水		生活污水		
		样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	
敌敌畏	平均值 (μg/L)	ND	1.22	ND	49.9	ND	60.4	ND	85.2	
	加标量 (μg/L)	1.0		50.0		60.0		90.0		
	加标回收率 (%)	122		99.8		101		94.7		
内吸磷 (O+S)	测定结果	1	ND	1.13	ND	48.2	ND	65.5	ND	89.2
		2	ND	1.02	ND	49.0	ND	65.7	ND	89.3
		3	ND	1.18	ND	50.4	ND	65.6	ND	88.8
		4	ND	0.98	ND	50.4	ND	64.8	ND	89.8
		5	ND	1.15	ND	48.7	ND	65.7	ND	88.4
		6	ND	1.09	ND	50.4	ND	65.4	ND	89.6
	平均值 (μg/L)	ND	1.09	ND	49.5	ND	65.4	ND	89.2	
	加标量 (μg/L)	1.0		50.0		60.0		90.0		
	加标回收率 (%)	109		99.0		109		99.1		
	1	ND	0.86	ND	48.5	ND	62.4	ND	88.7	

目标化合物	平行号	实际样品								
		地下水		地表水		农药废水		生活污水		
		样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	
	加标回收率 (%)	95.0		97.6		103		99.7		
甲基对硫磷	测定结果	1	ND	0.96	ND	49.8	ND	62.1	ND	94.1
		2	ND	1.01	ND	51.9	ND	61.9	ND	90.1
		3	ND	0.90	ND	50.2	ND	61.2	ND	89.2
		4	ND	1.07	ND	48.4	ND	61.0	ND	87.9
		5	ND	1.13	ND	49.2	ND	60.4	ND	91.9
		6	ND	1.09	ND	45.7	ND	61.5	ND	99.5
	平均值 (μg/L)	ND	1.03	ND	49.2	ND	61.4	ND	92.1	
	加标量 (μg/L)	1.0		50.0		60.0		90.0		
马拉硫磷	测定结果	加标回收率 (%)	103		98.4		102		102	
		1	ND	0.93	ND	50.7	ND	67.6	ND	101.0
		2	ND	0.90	ND	55.7	ND	67.9	ND	101.0
		3	ND	0.98	ND	58.8	ND	66.5	ND	99.5
		4	ND	1.04	ND	51.3	ND	65.5	ND	96.3
		5	ND	0.99	ND	52.8	ND	65.5	ND	99.4
		6	ND	1.07	ND	46.0	ND	64.3	ND	96.7
		平均值 (μg/L)	ND	0.99	ND	52.6	ND	66.2	ND	98.8
对硫磷	测定结果	加标量 (μg/L)	1.0		50.0		60.0		90.0	
		加标回收率 (%)	98.5		105		110		110	
对硫磷	测定结果	1	ND	0.93	ND	49.1	ND	73.9	ND	94.1

目标化合物	平行号	实际样品								
		地下水		地表水		农药废水		生活污水		
		样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	
毒死蜱	2	ND	0.88	ND	50.1	ND	66.2	ND	90.1	
		ND	0.84	ND	50.1	ND	76.6	ND	89.2	
		ND	0.85	ND	51.5	ND	67.4	ND	87.9	
		ND	0.83	ND	50.0	ND	66.6	ND	91.9	
		ND	0.82	ND	51.3	ND	62.0	ND	99.5	
		平均值(μg/L)	ND	0.86	ND	50.3	ND	68.8	ND	
		加标量(μg/L)	1.0		50.0		60.0		90.0	
		加标回收率(%)	85.8		101		115		102	
毒死蜱	测定结果	1	ND	0.97	ND	50.0	20.3	87.9	ND	90.0
		2	ND	0.97	ND	50.5	20.3	87.6	ND	89.9
		3	ND	0.94	ND	50.8	20.3	87.8	ND	89.5
		4	ND	0.87	ND	50.8	20.3	88.4	ND	90.6
		5	ND	0.87	ND	50.9	20.3	87.1	ND	90.2
		6	ND	0.96	ND	52.1	20.3	87.8	ND	90.7
		平均值(μg/L)	ND	0.93	ND	50.9	20.3	87.8	ND	90.2
		加标量(μg/L)	1.0		50.0		60.0		90.0	
		加标回收率(%)	93.0		102		113		100	

2 方法验证数据汇总

2.1 方法检出限、测定下限汇总

方法检出限、测定下限汇总见附表 2-1。检出限为 $0.11 \mu\text{g}/\text{L} \sim 0.20 \mu\text{g}/\text{L}$, 测定下限为 $0.44 \mu\text{g}/\text{L} \sim 0.80 \mu\text{g}/\text{L}$ 。

附表 2-1 方法检出限和测定下限汇总表 ($\mu\text{g}/\text{L}$)

编号	1		2		3		4	
实验室号	敌百虫		乐果		敌敌畏		内吸磷 ($O+S$)	
	检出限	测定下限	检出限	测定下限	检出限	测定下限	检出限	测定下限
1	0.10	0.40	0.10	0.40	0.10	0.40	0.20	0.80
2	0.12	0.48	0.11	0.44	0.12	0.48	0.20	0.80
3	0.12	0.48	0.10	0.40	0.10	0.40	0.20	0.80
4	0.12	0.48	0.11	0.44	0.13	0.52	0.20	0.80
5	0.10	0.40	0.10	0.40	0.10	0.40	0.20	0.80
6	0.11	0.44	0.13	0.52	0.11	0.44	0.20	0.80
编号	5		6		7		8	
实验室号	甲基对硫磷		马拉硫磷		对硫磷		毒死蜱	
	检出限	测定下限	检出限	测定下限	检出限	测定下限	检出限	测定下限
1	0.10	0.40	0.10	0.40	0.10	0.40	0.10	0.40
2	0.17	0.68	0.11	0.44	0.15	0.60	0.12	0.48
3	0.10	0.40	0.10	0.40	0.18	0.72	0.10	0.40
4	0.12	0.48	0.11	0.44	0.12	0.48	0.11	0.44
5	0.14	0.56	0.10	0.40	0.10	0.40	0.13	0.52
6	0.12	0.48	0.11	0.44	0.14	0.56	0.11	0.44

2.2 方法精密度数据汇总

附表 2-2 精密度测试数据汇总表 ($\mu\text{g/L}$)

目标化合物	样品类型及加标量		实验室号						\bar{x}	S'	RSD'	重复性限	再现性限
			1	2	3	4	5	6					
敌百虫	1.0 $\mu\text{g/L}$ 纯水加标	x_i	1.00	1.02	0.95	1.10	1.00	0.98	1.01	0.051	5.0	0.2	0.2
		S_i	0.030	0.023	0.070	0.086	0.032	0.062					
		RSDi	3.0	2.2	7.4	7.9	3.2	6.3					
	50.0 $\mu\text{g/L}$ 纯水加标	x_i	50.4	48.8	48.7	50.9	49.2	49.3	49.6	0.90	1.8	5.1	5.3
		S_i	1.1	0.70	3.3	1.0	2.4	0.5					
		RSDi	2.2	1.5	6.8	2.0	4.8	1.1					
	100 $\mu\text{g/L}$ 纯水加标	x_i	101	99.1	92.8	99.8	94.4	100	97.9	3.4	3.5	5.6	11
		S_i	2.9	1.4	2.8	1.2	1.6	1.2					
		RSDi	2.8	1.4	3.1	1.2	1.7	1.2					
	1.0 $\mu\text{g/L}$ 地下水加标	x_i	0.92	0.81	0.97	1.10	0.96	0.99	0.96	0.094	10	0.3	0.3
		S_i	0.024	0.030	0.061	0.15	0.040	0.14					
		RSDi	2.6	3.7	6.3	14	4.2	14					
	50.0 $\mu\text{g/L}$ 地表水水加标	x_i	43.4	42.1	51.7	53.2	46.8	50.1	47.9	4.5	9.5	5.8	14
		S_i	0.90	0.60	1.7	3.7	1.0	2.7					
		RSDi	2.2	1.3	3.3	6.9	2.2	5.4					
	60.0 $\mu\text{g/L}$ 农药废水加标	x_i	59.8	45.1	62.5	56.2	63.2	54.7	56.9	6.7	12	5.4	19
		S_i	0.70	0.70	1.3	0.90	4.2	1.0					
		RSDi	1.2	1.6	2.1	1.6	6.7	1.7					
	90.0	x_i	91.3	79.6	92.6	68.7	80.3	95.2	84.6	10	12	6.1	29

乐果	$\mu\text{g/L}$ 生活污水加标	S_i	0.80	2.6	0.90	1.7	2.5	3.3				
	RSDi		0.90	3.3	1.0	2.5	3.1	3.4				
	1.0 $\mu\text{g/L}$ 纯水加标	x_i	1.00	1.03	1.03	1.00	1.07	1.08	1.04	0.034	3.3	0.1
		S_i	0.037	0.028	0.050	0.043	0.012	0.019				
		RSDi	3.7	2.7	4.9	4.3	1.1	1.8				
	50.0 $\mu\text{g/L}$ 纯水加标	x_i	50.4	50.0	49.6	51.3	48.3	51.2	50.1	1.1	2.2	3.1
		S_i	1.0	1.2	1.1	0.90	0.70	1.6				
		RSDi	2.0	2.3	2.2	1.8	1.5	3.2				
	100 $\mu\text{g/L}$ 纯水加标	x_i	101	97.6	100	100	96.7	101	99.4	1.8	1.8	4.4
		S_i	3.2	1.2	0.30	1.1	0.90	1.1				
		RSDi	3.1	1.2	0.30	1.1	1.0	1.1				
滴滴涕	1.0 $\mu\text{g/L}$ 地下水加标	x_i	0.94	0.98	0.98	0.94	0.96	1.22	1.00	0.11	11	0.1
		S_i	0.040	0.036	0.011	0.023	0.018	0.072				
		RSDi	4.3	3.7	1.1	2.5	1.8	5.9				
	50.0 $\mu\text{g/L}$ 地表水水加标	x_i	41.6	49.3	50.4	49.8	49.7	49.9	48.5	3.4	7.0	1.8
		S_i	0.50	0.40	0.90	0.80	0.20	0.70				
		RSDi	1.2	0.80	1.7	1.4	0.50	1.3				
	60.0 $\mu\text{g/L}$ 农药废水加标	x_i	66.1	62.7	64.8	61.4	44.5	60.4	60.0	7.9	13.1	2.6
		S_i	0.60	0.30	1.9	0.30	0.90	0.40				
		RSDi	0.9	0.50	3.0	0.50	2.00	0.70				
滴滴涕	90.0 $\mu\text{g/L}$ 生活污水加标	x_i	102	88.4	102	86.1	72.8	85.2	89.4	11	12	3.0
		S_i	1.5	0.90	1.3	0.60	1.2	0.40				
		RSDi	1.4	1.00	1.3	0.70	1.6	0.50				

敌敌畏	1.0 $\mu\text{g/L}$ 纯水加标	x_i	1.00	0.94	1.03	1.00	1.08	0.87	0.99	0.073	7.4	0.1	0.2
		S_i	0.039	0.028	0.032	0.074	0.016	0.046					
		RSDi	3.9	3.0	3.1	7.4	1.5	5.3					
	50.0 $\mu\text{g/L}$ 纯水加标	x_i	50.3	49.3	49.6	50.5	49.3	49.2	49.7	0.56	1.1	2.0	2.4
		S_i	0.80	0.80	1.1	0.50	0.30	0.50					
		RSDi	1.7	1.5	2.1	0.90	0.60	0.90					
	100 $\mu\text{g/L}$ 纯水加标	x_i	101	98.9	100	99.1	98.6	100	99.6	0.90	0.90	4.1	4.5
		S_i	2.4	1.5	0.6	1.4	1.2	1.0					
		RSDi	2.4	1.6	0.6	1.4	1.3	1.0					
	1.0 $\mu\text{g/L}$ 地下水加标	x_i	0.96	1.13	1.00	0.91	0.96	1.09	1.01	0.085	8.4	0.2	0.3
		S_i	0.042	0.036	0.013	0.095	0.015	0.078					
		RSDi	4.4	3.2	1.3	10	1.5	7.1					
	50.0 $\mu\text{g/L}$ 地表水加标	x_i	43.5	49.9	50.2	48.8	49.9	49.5	48.6	2.6	5.3	1.9	7.4
		S_i	0.60	0.50	0.90	0.40	0.50	0.90					
		RSDi	1.4	1.0	1.8	0.70	0.90	1.9					
	60.0 $\mu\text{g/L}$ 农药废水加标	x_i	57.8	65.7	61.2	66.0	66.0	65.4	63.7	3.4	5.4	3.4	10
		S_i	0.70	0.50	0.30	0.30	2.8	0.30					
		RSDi	1.2	0.80	0.50	0.50	4.3	0.50					
	90.0 $\mu\text{g/L}$ 生活污水加标	x_i	90.6	88.7	95.2	89.1	97.0	89.2	91.6	3.6	3.9	2.8	10
		S_i	0.70	0.80	1.0	0.80	1.7	0.50					
		RSDi	0.80	0.90	1.0	0.90	1.7	0.60					
内吸磷 (O+S)	1.0 $\mu\text{g/L}$ 纯水加	x_i	1.00	0.95	0.97	1.04	1.07	0.91	0.99	0.059	6.0	0.2	0.2
		S_i	0.039	0.031	0.034	0.10	0.13	0.067					

	标	RSDi	3.9	3.3	3.5	9.4	12	7.4					
50.0 μg/L 纯 水加标	\bar{x}_i	50.4	39.2	50.4	48.5	48.2	50.3		47.8	4.3	9.1	10	15
	S_i	1.5	3.8	0.30	5.1	0.70	6.4						
	RSDi	2.9	9.8	0.70	11	1.5	13						
100 μg/L 纯水加 标	\bar{x}_i	101	91.3	100	95.1	95.7	95.5		96.4	3.6	3.7	18	19
	S_i	3.2	7.3	0.6	6.9	0.20	12						
	RSDi	3.2	8.0	0.6	7.2	0.20	12						
1.0 μg/L 地下水 加标	\bar{x}_i	0.98	0.85	1.04	0.98	1.04	0.95		0.97	0.070	7.2	0.2	0.3
	S_i	0.041	0.052	0.034	0.066	0.12	0.12						
	RSDi	4.2	6.1	3.3	6.8	12	13						
50.0 μg/L 地 表水水 加标	\bar{x}_i	43.8	39.8	50.9	49.9	49.6	48.8		47.1	4.4	9.3	10	15
	S_i	1.2	2.4	0.90	6.1	0.30	5.9						
	RSDi	2.7	6.1	1.9	12	0.60	12						
60.0 μg/L 农 药废水 加标	\bar{x}_i	62.2	63.1	62.9	61.6	62.9	61.9		62.4	0.62	1.0	8.3	8.3
	S_i	1.5	0.60	1.5	0.60	6.9	0.60						
	RSDi	2.4	0.90	2.4	1.0	11	1.0						
90.0 μg/L 生 活污水 加标	\bar{x}_i	96.4	90.8	96.9	89.5	91.1	89.7		92.4	3.4	3.6	14	16
	S_i	0.70	1.2	0.40	1.2	12.4	0.80						
	RSDi	0.80	1.3	0.40	1.3	14	0.90						
甲基对 硫磷	1.0 μg/L 纯水加 标	\bar{x}_i	1.00	0.98	1.05	1.02	0.99	0.98	1.00	0.027	2.7	0.1	0.1
		S_i	0.020	0.037	0.059	0.062	0.070	0.023					
		RSDi	2.0	3.8	5.6	6.1	7.1	2.3					
	50.0	\bar{x}_i	49.9	49.6	49.7	49.8	49.8	52.4	50.2	1.1	2.2	4.6	5.2

汞	$\mu\text{g/L}$ 纯水加标	S_i	2.0	1.7	1.2	1.3	1.7	1.8				
		RSDi	4.1	3.5	2.3	2.6	3.4	3.4				
	100 $\mu\text{g/L}$ 纯水加标	x_i	100	103	98.9	100	96.9	96.0	99.1	2.5	2.5	9.8
		S_i	3.5	3.0	2.4	3.9	3.1	4.7				
		RSDi	3.5	2.9	2.4	3.9	3.2	4.9				
		x_i	0.98	0.95	0.97	0.87	0.93	1.03				
	1.0 $\mu\text{g/L}$ 地下水加标	S_i	0.041	0.033	0.081	0.064	0.13	0.086	0.95	0.052	5.4	0.2
		RSDi	4.2	3.5	8.3	7.4	14	8.4				
		x_i	51.6	47.1	50.1	47.7	50.8	49.2				
	50.0 $\mu\text{g/L}$ 地表水水加标	S_i	2.8	1.7	1.0	0.40	2.4	1.9	49.4	1.8	3.6	5.3
		RSDi	5.4	3.6	2.0	0.80	4.8	3.8				
		x_i	62.2	62.6	62.9	63.4	60.3	61.4				
	60.0 $\mu\text{g/L}$ 农药废水加标	S_i	1.5	0.8	1.5	0.60	6.2	0.60	62.1	1.1	1.8	7.6
		RSDi	2.4	1.2	2.4	0.90	10	1.0				
		x_i	94	90.2	97.4	91.5	89.1	92.1				
	90.0 $\mu\text{g/L}$ 生活污水加标	S_i	2.5	1.1	3.1	1.1	11.6	4.2	92.4	3.0	3.2	15
		RSDi	2.7	1.2	3.2	1.2	13	4.6				
		x_i	1.00	0.88	1.01	1.02	0.98	0.99				
马拉硫磷	1.0 $\mu\text{g/L}$ 纯水加标	S_i	0.039	0.053	0.035	0.048	0.023	0.073	0.98	0.051	5.2	0.1
		RSDi	3.9	6.0	3.5	4.7	2.4	7.4				
		x_i	50.2	50.6	49.5	50.6	47.1	56.1				
	50.0 $\mu\text{g/L}$ 纯水加标	S_i	0.80	1.7	0.90	4.4	1.5	5.0	50.7	3.0	5.8	8.2
		RSDi	1.6	3.3	1.8	8.7	3.2	8.9				

	100 $\mu\text{g/L}$ 纯水加 标	x_i	101	96	98.6	100	95.1	95.2	97.7	2.6	2.6	11	12
		S_i	2.7	2.8	1.1	8.2	1.1	2.9					
		RSDi	2.7	2.9	1.1	8.2	1.1	3.1					
	1.0 $\mu\text{g/L}$ 地下水 加标	x_i	0.95	1.00	0.98	0.95	0.95	0.99	0.97	0.024	2.5	0.1	0.1
		S_i	0.030	0.050	0.014	0.075	0.026	0.064					
		RSDi	3.2	5.0	1.4	8.0	2.7	6.5					
	50.0 $\mu\text{g/L}$ 地 表水水 加标	x_i	44.4	50.4	51.2	55.1	49.6	52.6	50.6	3.6	7.1	6.9	12
		S_i	0.70	3.4	0.90	2.7	0.10	4.0					
		RSDi	1.5	6.7	1.8	4.8	0.20	7.6					
	60.0 $\mu\text{g/L}$ 农 药废水 加标	x_i	62.5	62.8	65.2	66.5	62.3	66.2	64.3	1.9	3.0	7.3	8.6
		S_i	0.80	2.9	0.20	3.0	4.6	1.4					
		RSDi	1.3	4.6	0.40	4.6	7.4	2.1					
	90.0 $\mu\text{g/L}$ 生 活污水 加标	x_i	107	93.4	85.8	89.8	94.2	98.8	94.8	7.4	7.8	8.1	22
		S_i	1.6	1.8	1.4	2.3	5.8	1.8					
		RSDi	1.5	1.9	1.6	2.6	6.2	1.9					
对硫磷	1.0 $\mu\text{g/L}$ 纯水加 标	x_i	1.00	1.05	1.01	0.98	0.87	0.99	0.98	0.061	6.2	0.2	0.2
		S_i	0.037	0.041	0.078	0.077	0.074	0.037					
		RSDi	3.7	4.0	7.8	7.8	8.5	3.7					
	50.0 $\mu\text{g/L}$ 纯 水加标	x_i	50.2	49.0	50.1	48.6	50.1	50.3	49.7	0.73	1.5	3.1	3.4
		S_i	0.60	0.80	1.7	1.2	0.9	1.0					
		RSDi	1.3	1.6	3.4	2.5	1.8	2.1					
	100 $\mu\text{g/L}$ 纯水加	x_i	100	100	101	97.3	104	104	101	2.6	2.6	9.8	12
		S_i	1.7	1.4	1.6	1.9	7.7	1.9					

	标	RSDi	1.7	1.4	1.6	2.0	7.4	1.8					
1.0 $\mu\text{g/L}$ 地下水 加标	x_i	0.97	0.98	1.00	1.02	0.92	0.86		0.96	0.061	6.4	0.1	0.2
	S_i	0.022	0.018	0.059	0.077	0.052	0.041						
	RSDi	2.2	1.9	5.9	7.5	5.7	4.7						
50.0 $\mu\text{g/L}$ 地表水水 加标	x_i	48.7	47.7	51.2	48.9	48.6	50.3		49.2	1.3	2.6	3.3	4.7
	S_i	1.0	1.0	0.80	0.30	2.2	0.80						
	RSDi	2.1	2.2	1.5	0.60	4.5	1.6						
60.0 $\mu\text{g/L}$ 农药废水 加标	x_i	62.5	68.3	65.2	61.4	47.1	68.8		62.2	8.0	13	10	24
	S_i	0.80	3.9	0.20	2.7	5.1	5.4						
	RSDi	1.3	5.7	0.40	4.4	11	7.9						
90.0 $\mu\text{g/L}$ 生活污水 加标	x_i	95.9	93.7	100	87.4	79.2	92.1		91.4	7.3	8.0	13	24
	S_i	1.6	5.5	2.6	4.8	7.5	4.2						
	RSDi	1.7	5.8	2.6	5.5	9.4	4.6						
毒死蜱	1.0 $\mu\text{g/L}$ 纯水加 标	x_i	1.00	0.95	1.09	1.00	0.91	1.06	1.00	0.067	6.7	0.1	0.2
		S_i	0.035	0.039	0.050	0.029	0.057	0.046					
		RSDi	3.5	4.1	4.6	2.9	6.3	4.4					
	50.0 $\mu\text{g/L}$ 纯水加标	x_i	50	49.8	49.5	50	46.3	51.3	49.5	1.7	3.4	3.2	5.5
		S_i	1.3	0.70	1.0	0.60	2.0	0.30					
		RSDi	2.7	1.4	1.9	1.3	4.3	0.50					
	100 $\mu\text{g/L}$ 纯水加 标	x_i	100	98.7	98.8	98.3	94.4	100	98.4	2.1	2.1	4.3	7.0
		S_i	2.2	1.2	0.80	1.2	2.2	1.0					
		RSDi	2.2	1.3	0.80	1.2	2.4	1.0					
	1.0 $\mu\text{g/L}$	x_i	1.02	0.96	1.09	1.03	1.08	0.93	1.02	0.062	6.1	0.2	0.2

地下水 加标	S_i	0.052	0.0082	0.050	0.11	0.080	0.048	49.6	1.4	2.8	2.2	4.3
	RSDi	5.1	0.85	4.6	10	7.4	5.1					
	x_i	47.8	48.4	51.0	50.3	48.9	50.9					
	S_i	1.2	0.70	0.90	0.30	0.80	0.60					
	RSDi	2.5	1.4	1.7	0.60	1.5	1.2					
	x_i	95	90.9	97.2	88.9	73.7	87.8					
	S_i	0.60	0.60	0.60	0.70	2.7	0.40					
	RSDi	0.60	0.60	0.70	0.80	3.7	0.50					
	x_i	90.2	93.4	93.3	90.8	73.0	90.2					
	S_i	0.60	0.90	0.70	0.40	1.4	0.50					
	RSDi	0.70	0.90	0.80	0.40	1.9	0.50					

2.3 方法正确度数据汇总

附表 2-3 加标测定的正确度测试数据汇总

目标化合物	实验室号	加标回收率 (%)						
		1.0 $\mu\text{g/L}$ 纯水加标	50.0 $\mu\text{g/L}$ 纯水加标	100 $\mu\text{g/L}$ 纯水加标	1.0 $\mu\text{g/L}$ 地下水加标	50.0 $\mu\text{g/L}$ 地表水加标	60.0 $\mu\text{g/L}$ 农药废水加标	90.0 $\mu\text{g/L}$ 生活污水加标
敌百虫	1	100	101	101	91.7	86.8	100	101
	2	102	97.6	99.1	80.8	84.2	75.2	88.4
	3	95.2	97.4	92.8	96.8	103	104	103
	4	110	102	99.8	110	106	93.7	76.3

目标化合物	实验室号	加标回收率 (%)						
		1.0 μg/L 纯水加标	50.0 μg/L 纯水加标	100 μg/L 纯水加标	1.0 μg/L 地下水加标	50.0 μg/L 地表水加标	60.0 μg/L 农药废水加标	90.0 μg/L 生活污水加标
乐果	5	100	98.4	94.4	96.0	93.6	105	89.2
	6	98.3	98.6	100	98.5	100	91.2	106
	\bar{P} (%)	101	99.2	97.9	95.6	95.6	94.9	94.0
	$S_{\bar{P}}$ (%)	5.0	1.9	3.4	9.5	8.9	11	11
	1	100	101	101	93.5	83.2	110	113
	2	103	100	97.6	97.5	98.6	105	98.2
	3	103	99.2	100	98.0	101	108	113
	4	99.7	103	100	93.5	99.6	102	95.7
敌敌畏	5	107	96.6	96.7	95.7	99.4	74.2	80.9
	6	108	102	101	122	99.8	101	94.7
	\bar{P} (%)	103	100	99.4	100	96.9	100	99.3
	$S_{\bar{P}}$ (%)	3.5	2.3	1.8	11	6.8	13	12
	1	100	101	101	96.0	87	96.3	101
	2	93.8	98.6	98.9	113	99.8	110	98.6
	3	103	99.2	100	100	100	102	106
	4	99.5	101	99.1	91.0	97.6	110	99.0
内吸磷 (O+S)	5	108	98.6	98.6	95.8	99.8	110	108
	6	86.7	98.4	100	109	99.0	109	99.1
	\bar{P} (%)	98.5	99.5	99.6	101	97.2	106	102
	$S_{\bar{P}}$ (%)	7.4	1.2	0.9	8.5	5.1	5.8	4.0
内吸磷 (O+S)	1	100	101	101	97.5	87.6	104	107

目标化合物	实验室号	加标回收率(%)						
		1.0 μg/L 纯水加标	50.0 μg/L 纯水加标	100 μg/L 纯水加标	1.0 μg/L 地下水加标	50.0 μg/L 地表水加标	60.0 μg/L 农药废水加标	90.0 μg/L 生活污水加标
甲基对硫磷	2	94.7	78.4	91.3	85.0	79.6	105	101
	3	96.8	101	100	104	102	105	108
	4	104	97.0	95.1	97.8	99.8	103	99.4
	5	107	96.4	95.7	104	99.2	105	101
	6	90.7	101	95.5	95.0	97.6	103	99.7
	\bar{P} (%)	98.9	95.8	96.4	97.2	94.3	104	103
	$S_{\bar{P}}$ (%)	6.0	8.8	3.6	7.0	8.8	1.0	3.8
	1	100	99.8	100	97.5	103	104	104
马拉硫磷	2	98.0	99.2	103	94.8	94.2	104	100
	3	105	99.4	98.9	97.3	100	105	108
	4	102	99.6	100	87.2	95.4	106	102
	5	99.2	99.6	96.9	93.3	102	101	99.0
	6	97.7	105	96.0	103	98.4	102	102
	\bar{P} (%)	100	100	99.1	95.5	98.8	104	103
	$S_{\bar{P}}$ (%)	2.8	2.2	2.5	5.2	3.5	1.9	3.2
	1	100	100	101	94.5	88.8	104	119

目标化合物	实验室号	加标回收率(%)						
		1.0 μg/L 纯水加标	50.0 μg/L 纯水加标	100 μg/L 纯水加标	1.0 μg/L 地下水加标	50.0 μg/L 地表水加标	60.0 μg/L 农药废水加标	90.0 μg/L 生活污水加标
	\bar{P} (%)	98.1	101	97.7	96.8	101	107	106
	$S_{\bar{P}}$ (%)	5.0	5.9	2.6	2.3	7.1	3.2	8.3
对硫磷	1	100	100	100	97.3	97.4	104	107
	2	105	98.0	100	98.2	95.4	114	104
	3	101	100	101	100	102	109	111
	4	98.2	97.2	97.3	102	97.8	102	97.1
	5	87.3	100	104	91.5	97.2	78.5	88.0
	6	99.2	101	104	85.8	101	115	102
	\bar{P} (%)	98.5	99.4	101	95.8	98.5	104	102
	$S_{\bar{P}}$ (%)	5.9	1.4	2.6	6.0	2.5	13	8.1
毒死蜱	1	100	100	100	102	95.6	112	100
	2	95.3	99.6	98.7	96.3	96.8	115	104
	3	109	99.0	98.8	109	102	115	104
	4	99.8	100	98.3	103	101	113	101
	5	91.3	92.6	94.4	108	97.8	79.5	81.1
	6	106	103	100	93.0	102	113	100
	\bar{P} (%)	100	99.0	98.4	102	99.2	108	98.4
	$S_{\bar{P}}$ (%)	6.5	3.4	2.1	6.3	2.8	14	8.6

3 方法验证结论

6家实验室分别对含目标物加标浓度为1.0 μg/L、50.0 μg/L、100 μg/L的统一空白水样进行了6次重复测定，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%，0.90%~3.7%；重复性限分别为：0.1 μg/L~0.2 μg/L，2.0 μg/L~10 μg/L，4.1 μg/L~18 μg/L；再现性限分别为：0.1 μg/L~0.2 μg/L，2.4 μg/L~15 μg/L，4.5 μg/L~19 μg/L。

6家实验室分别对含目标物加标浓度为1.0 μg/L的地下水、50.0 μg/L地表水、60.0 μg/L农药废水、90.0 μg/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 μg/L），实验室内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 μg/L~0.3 μg/L，1.8 μg/L~10 μg/L，2.6 μg/L~10 μg/L，2.3 μg/L~15 μg/L；再现性限分别为：0.1 μg/L~0.3 μg/L，4.3 μg/L~15 μg/L，7.6 μg/L~24 μg/L，10 μg/L~31 μg/L。

6家实验室对空白水样进行了加标分析测定，加标量分别为1.0 μg/L、50.0 μg/L、100 μg/L，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 μg/L的地下水、50.0 μg/L地表水、60.0 μg/L农药废水、90.0 μg/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 μg/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%。

附表 3-1 方法的精密度

样品类型	序号	化合物	平均值 (μg/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 (μg/L)	再现性限 (μg/L)
空白加标 1.0 μg/L	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
空白加标 50.0 μg/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

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 ($\mu\text{g}/\text{L}$)
空白加标 100 $\mu\text{g}/\text{L}$	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
	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
地下水加标 1.0 $\mu\text{g}/\text{L}$	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
	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
	3	敌敌畏	1.01	1.3~10	8.4	0.2	0.3
地表水加标 50.0 $\mu\text{g}/\text{L}$	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
	1	敌百虫	47.9	1.3~6.9	9.5	5.8	14
	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
农药废水加标 60.0 $\mu\text{g}/\text{L}$	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
	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

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 ($\mu\text{g}/\text{L}$)
生活污水加标 90.0 $\mu\text{g}/\text{L}$	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	0.40~1.9	8.7	2.3	22

附表 3-2 方法的正确度

样品类型	序号	化合物	样品浓度 ($\mu\text{g}/\text{L}$)	加标回收率范 围 (%)	\bar{P} (%)	$S_{\bar{P}}$ (%)	$\bar{P} \pm 2S_{\bar{P}}$ (%)
空白加标 1.0 $\mu\text{g}/\text{L}$	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
空白加标 50.0 $\mu\text{g}/\text{L}$	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
空白加标 100 $\mu\text{g}/\text{L}$	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

样品类型	序号	化合物	样品浓度 ($\mu\text{g}/\text{L}$)	加标回收率范 围 (%)	\bar{P} (%)	$S_{\bar{P}}$ (%)	$\bar{P} \pm 2S_{\bar{P}}$ (%)
地下水加 标 $1.0 \mu\text{g}/\text{L}$	8	毒死蜱	ND	94.4~100	98.4	2.1	98.4 ± 4.2
	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
地表水加 标 $50.0 \mu\text{g}/\text{L}$	8	毒死蜱	ND	93.0~109	102	6.3	102 ± 13
	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
农药废水 加标 $60.0 \mu\text{g}/\text{L}$	8	毒死蜱	ND	95.6~102	99.2	2.8	99.2 ± 5.6
	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
生活污水 加标 $90.0 \mu\text{g}/\text{L}$	8	毒死蜱	24.2	79.5~115	108	14	108 ± 28
	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