

# 中华人民共和国国家生态环境标准

HJ □□□□—202□

## 水质 涕灭威、涕灭威砒和涕灭威亚砒 的测定 高效液相色谱-三重四极杆质 谱法

Water quality—Determination of aldicarb, aldicarb sulfone and aldicarb  
sulfoxide —High performance liquid chromatography-triple quadrupole  
mass spectrometry

（征求意见稿）

202□-□□-□□发布

202□-□□-□□实施

生态环境部 发布

# 目 次

前言 .....	ii
1 适用范围 .....	1
2 规范性引用文件 .....	1
3 方法原理 .....	1
4 干扰和消除 .....	1
5 试剂和材料 .....	2
6 仪器和设备 .....	2
7 样品 .....	3
8 分析步骤 .....	4
9 结果计算与表示 .....	6
10 准确度 .....	8
11 质量保证和质量控制 .....	10
附录 A（资料性附录） 方法准确度 .....	11

# 前 言

为贯彻《中华人民共和国环境保护法》《中华人民共和国水污染防治法》《中华人民共和国海洋环境保护法》，防治生态环境污染，改善生态环境质量，规范水中涕灭威、涕灭威砒和涕灭威亚砒的测定方法，制定本标准。

本标准规定了测定地表水、地下水、生活污水、工业废水和海水中涕灭威、涕灭威砒和涕灭威亚砒的高效液相色谱-三重四极杆质谱法。

本标准的附录A为资料性附录。

本标准首次发布。

本标准由生态环境部生态环境监测司、法规与标准司组织制订。

本标准主要起草单位：江苏省徐州环境监测中心、江苏省环境监测中心。

本标准验证单位：江苏省南京环境监测中心、上海市环境监测中心、甘肃省环境监测中心站、山东省济南生态环境监测中心、山东省烟台生态环境监测中心、杭州谱育检测有限公司。

本标准生态环境部2020年00月00日批准。

本标准自2020年00月00日起实施。

本标准由生态环境部解释。

# 水质 涕灭威、涕灭威砒和涕灭威亚砒的测定

## 高效液相色谱-三重四极杆质谱法

警告：实验中使用的标准物质和有机溶剂均为有毒化合物，试剂配制和样品前处理过程应在通风橱内进行；操作时应按要求佩戴防护器具，避免吸入呼吸道或接触皮肤和衣物。

### 1 适用范围

本标准规定了测定水中涕灭威、涕灭威砒和涕灭威亚砒的高效液相色谱-三重四极杆质谱法。

本标准适用于地表水、地下水、生活污水、工业废水和海水中涕灭威、涕灭威砒和涕灭威亚砒的测定。

采用直接进样法，进样体积为 10  $\mu\text{L}$  时，涕灭威、涕灭威砒和涕灭威亚砒的方法检出限均为 0.04  $\mu\text{g/L}$ ，测定下限均为 0.16  $\mu\text{g/L}$ 。直接进样法不适用于海水等高盐度样品的测定。

采用固相萃取法，取样量为 100 mL，定容体积为 1.0 mL，进样体积为 2  $\mu\text{L}$  时，涕灭威、涕灭威砒和涕灭威亚砒的方法检出限均为 4 ng/L，测定下限均为 16 ng/L。

### 2 规范性引用文件

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

GB 17378.3 海洋监测规范 第 3 部分：样品采集、贮存与运输

HJ 91.1 污水监测技术规范

HJ 91.2 地表水环境质量监测技术规范

HJ 164 地下水环境监测技术规范

HJ 442.3 近岸海域环境监测技术规范 第三部分 近岸海域水质监测

### 3 方法原理

水中的涕灭威、涕灭威砒和涕灭威亚砒经过滤或固相萃取柱富集净化，用高效液相色谱-三重四极杆质谱分离检测。根据保留时间和特征离子对及其丰度定性，内标法定量。

### 4 干扰和消除

分析基质复杂样品，如样品颜色较深时，可通过适当减少取样量、增加稀释倍数、优化色谱条件、使用同位素内标物校正等方式降低基质干扰。

## 5 试剂和材料

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

- 5.1 甲醇 (CH<sub>3</sub>OH) : 色谱纯。
- 5.2 甲酸 (HCOOH) : 色谱纯。
- 5.3 盐酸 (HCl) :  $\rho=1.18 \text{ g/mL}$ ,  $w \in [36.0\%, 38.0\%]$ 。
- 5.4 氢氧化钠 (NaOH) 。
- 5.5 乙酸铵 (CH<sub>3</sub>COONH<sub>4</sub>) : 色谱纯。
- 5.6 硫代硫酸钠 (Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·5H<sub>2</sub>O) 。
- 5.7 盐酸溶液: 1+1。

用盐酸 (5.3) 和水按 1:1 的体积比混合。

- 5.8 氢氧化钠溶液:  $\rho(\text{NaOH})=4.0 \text{ g/L}$ 。

称取 0.4 g 氢氧化钠 (5.4), 溶于 100 mL 水中, 混匀。

- 5.9 乙酸铵-甲酸缓冲液:  $c(\text{CH}_3\text{COONH}_4)=5 \text{ mmol/L}$ ,  $\phi(\text{HCOOH})=0.1\%$

称取 0.385 g 乙酸铵 (5.5), 用水溶解, 转移至 1000 mL 容量瓶中, 加入 1 mL 甲酸 (5.2), 用水定容至标线, 混匀, 临用现配。

- 5.10 涕灭威、涕灭威砒和涕灭威亚砒标准贮备液:  $\rho=100 \mu\text{g/mL}$ 。

购买市售有证标准溶液, 按照标准溶液证书要求保存, 使用时应恢复至室温并摇匀。

- 5.11 涕灭威、涕灭威砒和涕灭威亚砒标准中间液:  $\rho=1.0 \mu\text{g/mL}$ 。

移取适量涕灭威、涕灭威砒和涕灭威亚砒标准贮备液 (5.10), 用甲醇 (5.1) 稀释, 配制成浓度为  $\rho=1.0 \mu\text{g/mL}$  的标准中间液, 密封、避光、4 °C 以下冷藏, 保存时间为 60 d。

- 5.12 涕灭威、涕灭威砒和涕灭威亚砒标准使用液:  $\rho=100 \mu\text{g/L}$ 。

移取适量涕灭威、涕灭威砒和涕灭威亚砒标准中间液 (5.11), 用甲醇 (5.1) 稀释, 配制成浓度为  $\rho=100 \mu\text{g/L}$  的标准使用液, 临用现配。

- 5.13 涕灭威-d<sub>3</sub>、涕灭威砒-d<sub>3</sub>和涕灭威亚砒-d<sub>3</sub>内标贮备液:  $\rho=100 \mu\text{g/mL}$ 。

购买市售有证标准溶液, 按照标准溶液证书要求保存, 使用时应恢复至室温并摇匀。

- 5.14 涕灭威-d<sub>3</sub>、涕灭威砒-d<sub>3</sub>和涕灭威亚砒-d<sub>3</sub>内标使用液:  $\rho=1.0 \mu\text{g/mL}$ 。

移取适量内标贮备液 (5.13), 用甲醇 (5.1) 稀释, 配制成浓度为 1.0  $\mu\text{g/mL}$  的标准使用液, 密封、避光、4 °C 以下冷藏, 保存时间为 60 d。

- 5.15 固相萃取柱: 填料为二乙烯苯和 N-乙烯基吡咯烷酮共聚物, 规格为 500 mg/6 mL, 或其他等效固相萃取柱。

- 5.16 氮气: 纯度  $\geq 99.99\%$ 。

- 5.17 滤膜 I: 再生纤维素、尼龙、聚四氟乙烯或其他材质等效滤膜, 孔径 0.22  $\mu\text{m}$ 。

- 5.18 滤膜 II: 再生纤维素、尼龙、聚四氟乙烯或其他材质等效滤膜, 孔径 0.45  $\mu\text{m}$ 。

## 6 仪器和设备

- 6.1 采样瓶: 250 mL, 具塞磨口棕色玻璃瓶。

- 6.2 高效液相色谱-三重四极杆质谱仪：配有电喷雾离子源（ESI），具备梯度洗脱和质谱多反应监测功能。
- 6.3 色谱柱：100 mm（柱长）×2.1 mm（内径）×1.8 μm（填料粒径）的 C<sub>18</sub> 色谱柱或其他等效的色谱柱。
- 6.4 固相萃取装置：自动或手动，流速可调节。
- 6.5 浓缩装置：氮吹浓缩仪或其他性能相当的设备。
- 6.6 进样瓶 2 mL，棕色玻璃瓶。
- 6.7 余氯试纸或便携式余氯检测仪。
- 6.8 一般实验室常用仪器和设备。

## 7 样品

### 7.1 样品的采集和保存

按照 GB 17378.3、HJ 91.1、HJ 91.2、HJ 164 和 HJ 442.3 的相关规定采集和运输样品。

用采样瓶（6.1）采集样品，采集后的样品用盐酸溶液（5.7）或氢氧化钠溶液（5.8）调节 pH 值至 5~7，根据余氯试纸或便携式余氯检测仪（6.7）测定结果，如有余氯，现场在每 100 mL 水中加入不少于 8 mg 硫代硫酸钠（5.6），在 4 °C 及以下冷藏、密封、避光保存，7 d 内完成直接进样分析或固相萃取。萃取液应于 4 °C 及以下冷藏、密封、避光保存，40 d 内完成分析。

### 7.2 试样的制备

#### 7.2.1 直接进样法

样品恢复至室温，混匀，经滤膜 I（5.17）过滤，弃去至少 1 mL 初滤液后，准确移取 1.0 mL 滤液于进样瓶（6.6）中，加入 2 μL 内标使用液（5.14），混匀后待测。含盐量较高和基质复杂样品应采用固相萃取法。

#### 7.2.2 固相萃取法

样品恢复至室温，混匀。量取 100 mL 经滤膜 II（5.18）过滤后的水样，全部用于固相萃取。将固相萃取柱（5.15）固定在固相萃取装置（6.4）上，依次用 10 mL 甲醇（5.1）和 10 mL 水进行活化，将滤液以不高于 5 mL/min（约 1~2 滴每秒）的流速通过固相萃取柱，整个萃取过程中应确保固相萃取柱填料不暴露于空气中，上样完毕后，用 10 mL 实验用水淋洗固相萃取柱，用真空泵干燥固相萃取柱 30 min 或用氮气（5.16）吹干。再用 6 mL 甲醇（5.1）以 2 mL/min（约 2 滴/3 秒）的流速洗脱，收集洗脱液。洗脱液经浓缩装置（6.5）于不高于 35 °C 浓缩至小于 1.0 mL（注意保持液面微微波动），用甲醇（5.1）定容到 1.0 mL，加入 10.0 μL 内标使用液（5.14），混匀，经滤膜 I（5.17）过滤后，置于进样瓶（6.6）中，待测。

### 7.3 空白试样的制备

以实验用水代替样品，按照与试样的制备（7.2）相同的步骤制备空白试样。

## 8 分析步骤

### 8.1 仪器参考条件

#### 8.1.1 液相色谱参考条件

流动相 A: 乙酸铵-甲酸缓冲液 (5.9); 流动相 B: 甲醇 (5.1); 流速: 0.3 mL/min; 柱温: 35 °C; 进样体积: 直接进样法: 10 µL, 固相萃取法: 2 µL; 梯度洗脱程序见表 1。

表 1 梯度洗脱程序

时间 (min)	流动相 A (%)	流动相 B (%)
0	95	5
4	50	50
5	5	95
8	5	95
8.1	95	5
11	95	5

#### 8.1.2 质谱参考条件

离子源: 电喷雾离子源 (ESI), 正离子模式; 毛细管电压: 4000 V, 干燥气温度: 275 °C, 干燥器流速: 6 L/min, 鞘气温度: 350 °C, 鞘气流速: 11 L/min; 监测方式: 多反应监测 (MRM); 目标化合物的多反应监测条件见表 2。

表 2 目标化合物及内标物的多反应监测条件

序号	中文名	母离子 (m/z)	子离子 (m/z)	锥孔电压 (V)	碰撞电压 (V)	定量内标
1	涕灭威	208.2	116.0*	55	5	涕灭威- <i>d</i> <sub>3</sub>
		208.2	89.1	55	16	
2	涕灭威砒	240.3	86.1*	70	22	涕灭威砒- <i>d</i> <sub>3</sub>
		240.3	148.1	70	12	
3	涕灭威亚砒	207.1	132.1*	80	3	涕灭威亚砒- <i>d</i> <sub>3</sub>
		207.1	89.1	80	14	
4	涕灭威- <i>d</i> <sub>3</sub>	211.1	116.0*	55	5	-
5	涕灭威砒- <i>d</i> <sub>3</sub>	243.3	86.1*	70	22	-
6	涕灭威亚砒- <i>d</i> <sub>3</sub>	210.1	132.1*	80	3	-

注 1: 对于不同质谱仪器, 参数可能存在差异, 测定前应将质谱参数优化到最佳。

注 2: \*为定量离子。

### 8.1.3 仪器调谐

按照仪器使用说明书在规定时间和频次内校正高效液相色谱-三重四极杆质谱仪的质量数和分辨率，以确保仪器处于最佳测试状态。

## 8.2 校准

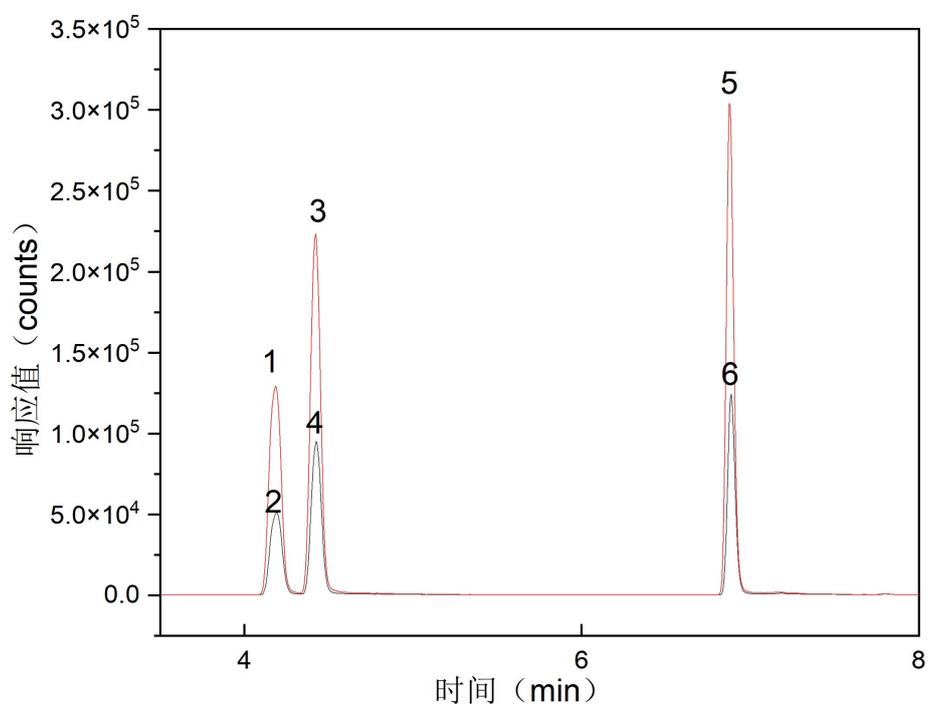
### 8.2.1 标准系列的配置

直接进样：取适量目标化合物标准使用液（5.12），用实验用水配制至少 6 个浓度点的标准系列，目标化合物的质量浓度分别为 0.1  $\mu\text{g/L}$ 、0.4  $\mu\text{g/L}$ 、1.0  $\mu\text{g/L}$ 、2.0  $\mu\text{g/L}$ 、5.0  $\mu\text{g/L}$ 、10.0  $\mu\text{g/L}$ （此为参考浓度），分别取 1.0 mL 制备好的标准系列溶液于进样瓶（6.6）中，加入 2  $\mu\text{L}$  内标使用液（5.14），混匀，待测。

固相萃取：取适量目标化合物标准使用液（5.12），用甲醇（5.1）配制至少 6 个浓度点的标准系列，目标化合物的质量浓度分别为 0.5  $\mu\text{g/L}$ 、2.0  $\mu\text{g/L}$ 、5.0  $\mu\text{g/L}$ 、10.0  $\mu\text{g/L}$ 、25.0  $\mu\text{g/L}$ 、50.0  $\mu\text{g/L}$ （此为参考浓度），分别取 1.0 mL 制备好的标准系列溶液于进样瓶（6.6）中，加入 10.0  $\mu\text{L}$  内标使用液（5.14），混匀，待测。

### 8.2.2 标准系列的测定

按照仪器参考条件（8.1），由低浓度到高浓度依次进样分析，目标化合物及内标物的总离子色谱图见图 1。



1/2——涕灭威亚砷、涕灭威亚砷- $d_3$ ；3/4——涕灭威砷、涕灭威砷- $d_3$ ；5/6——涕灭威、涕灭威- $d_3$ 。

图 1 目标化合物 ( $\rho=20.0 \mu\text{g/L}$ ) 和内标物 ( $\rho=10.0 \mu\text{g/L}$ ) 的总离子色谱图

### 8.2.3 平均相对响应因子计算

目标化合物  $i$  的相对响应因子按公式 (1) 计算:

$$RRF_{ij} = \frac{A_{s,ij}}{A_{is,ij}} \times \frac{\rho_{is,ij}}{\rho_{s,ij}} \quad (1)$$

式中:  $RRF_{ij}$  ——标准系列中第  $j$  点目标化合物  $i$  的相对响应因子;

$A_{s,ij}$  ——标准系列中第  $j$  点目标化合物  $i$  定量离子的峰面积;

$A_{is,ij}$  ——标准系列中第  $j$  点目标化合物  $i$  对应内标物定量离子的峰面积;

$\rho_{is,ij}$  ——标准系列中第  $j$  点目标化合物对应内标物的质量浓度,  $\mu\text{g/L}$ ;

$\rho_{s,ij}$  ——标准系列中第  $j$  点目标化合物的质量浓度,  $\mu\text{g/L}$ 。

目标化合物  $i$  的平均相对响应因子按公式 (2) 计算:

$$\overline{RRF}_i = \frac{\sum_{j=1}^n RRF_{ij}}{n} \quad (2)$$

式中:  $\overline{RRF}_i$  ——目标化合物  $i$  的平均相对响应因子, 无量纲;

$RRF_{ij}$  ——标准系列中第  $j$  点目标化合物  $i$  的相对响应因子;

$n$  ——标准系列点数。

### 8.2.4 用最小二乘法绘制标准曲线

以标准系列溶液中目标化合物的质量浓度为横坐标, 以其对应的峰面积与内标物峰面积的比值和内标物浓度的乘积为纵坐标, 建立标准曲线。

## 8.3 试样测定

按照与标准曲线测定相同的仪器参考条件 (8.1) 进行试样 (7.2) 的测定。

## 8.4 空白试验

按照与试样测定 (8.3) 相同的仪器参考条件 (8.1) 进行空白试样 (7.3) 的测定。

# 9 结果计算与表示

## 9.1 定性分析

按照质谱参考条件 (8.1.2) 中确定的母离子与子离子进行监测, 试样中目标化合物的保留时间与标准样品中该目标化合物的保留时间比较, 相对偏差的绝对值应小于 2.5%; 且对待测样品中各目标化合物定性离子相对丰度 ( $K_{sam,i}$ , 见式 3) 与浓度接近的标准溶液中对应的定性离子相对丰度 ( $K_{std,i}$ , 见式 4) 进行比较, 所得偏差不超过表 3 规定的最大允许偏差范围, 则可判定样品中存在对应的目标化合物。

定性离子相对离子丰度分别按照公式 (3) 和公式 (4) 计算。

$$K_{sam,i} = \frac{A_{sam2,i}}{A_{sam1,i}} \times 100\% \quad (3)$$

式中： $K_{sam,i}$ ——试样中目标化合物*i*定性离子的相对丰度，%；  
 $A_{sam2,i}$ ——试样中目标化合物*i*定性离子的峰面积；  
 $A_{sam1,i}$ ——试样中目标化合物*i*定量离子的峰面积。

$$K_{std,i} = \frac{A_{std2,i}}{A_{std1,i}} \times 100\% \quad (4)$$

式中： $A_{std,i}$ ——标准溶液中目标化合物*i*定性离子的相对丰度，%；  
 $A_{std2,i}$ ——标准溶液中目标化合物*i*定性离子的峰面积；  
 $A_{std1,i}$ ——标准溶液中目标化合物*i*定量离子的峰面积。

表 3 相对离子丰度的最大允许偏差

	$K_{sam,i}$ 相对于 $K_{std,i}$ 的最大允许偏差
$K_{std,i} > K_{std,i} 50\%$	±20%
$20\% < K_{std,i} \leq 50\%$	±25%
$10\% < K_{std,i} \leq 20\%$	±30%
$K_{std,i} \leq 10\%$	±50%

## 9.2 定量分析

### 9.2.1 平均相对响应因子法计算

#### 9.2.1.1 直接进样法

样品中目标化合物*i*的质量浓度按照公式（5）计算。

$$\rho_i = \frac{A_{c,i}}{A_{is,i}} \times \frac{\rho_{is,i}}{RRF_i} \times D \quad (5)$$

式中： $\rho_i$ ——样品中目标化合物*i*的质量浓度， $\mu\text{g/L}$ ；  
 $A_{c,i}$ ——试样中目标化合物*i*定量离子的峰面积；  
 $A_{is,i}$ ——试样中目标化合物*i*对应内标物定量离子的峰面积；  
 $\rho_{is,i}$ ——试样中目标化合物*i*对应内标物的质量浓度， $\mu\text{g/L}$ ；  
 $\overline{RRF_i}$ ——目标化合物*i*的平均相对响应因子；  
 $D$ ——稀释倍数。

#### 9.2.1.2 固相萃取法

样品中目标化合物*i*的质量浓度按照公式（6）计算。

$$\rho_i = \frac{A_{c,i}}{A_{is,i}} \times \frac{\rho_{is,i}}{RRF_i} \times \frac{V_c}{V} \times D \quad (6)$$

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

- $A_{c,i}$  —— 试样中目标化合物  $i$  定量离子的峰面积；  
 $A_{is,i}$  —— 试样中目标化合物  $i$  对应内标物定量离子的峰面积；  
 $\rho_{is,i}$  —— 试样中目标化合物  $i$  对应内标物的质量浓度， $\mu\text{g/L}$ ；  
 $\overline{RRF}_i$  —— 目标化合物  $i$  的平均相对响应因子；  
 $V_c$  —— 试样定容体积， $\text{mL}$ ；  
 $V$  —— 取样体积， $\text{L}$ ；  
 $D$  —— 稀释倍数。

## 9.2.2 最小二乘法计算

### 9.2.2.1 直接进样法

样品中目标化合物  $i$  的质量浓度按公式 (7) 计算。

$$\rho_i = \rho_{c,i} \times D \quad (7)$$

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

$\rho_{c,i}$  —— 从标准曲线上计算得到的试样中目标化合物  $i$  的质量浓度， $\mu\text{g/L}$ ；

$D$  —— 稀释倍数。

### 9.2.2.2 固相萃取法

样品中目标化合物  $i$  的质量浓度按公式 (8) 计算。

$$\rho_i = \frac{\rho_{c,i} \times V_c}{V} \times D \quad (8)$$

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

$\rho_{c,i}$  —— 从标准曲线上计算得到的试样中目标化合物  $i$  的质量浓度， $\mu\text{g/L}$ ；

$V_c$  —— 试样定容体积， $\text{mL}$ ；

$V$  —— 取样体积， $\text{L}$ ；

$D$  —— 稀释倍数。

## 9.3 结果表示

测定结果最多保留 3 位有效数字，小数点后位数的保留与方法检出限一致。

## 10 准确度

### 10.1 精密度

#### 10.1.1 直接进样法

6 家实验室分别对加标浓度为  $0.10 \mu\text{g/L}$ 、 $1.00 \mu\text{g/L}$ 、 $9.00 \mu\text{g/L}$  的统一空白样品进行了 6 次重复测定：实验室内相对标准偏差分别为  $0.0\% \sim 14\%$ 、 $1.4\% \sim 11\%$  和  $1.4\% \sim 14\%$ ；实验室内相对标准偏差分别为  $8.5\% \sim 17\%$ 、 $6.7\% \sim 15\%$  和  $8.9\% \sim 15\%$ ；重复性限分别为  $0.02 \mu\text{g/L}$ 、

0.16 µg/L~0.18 µg/L 和 0.80 µg/L~1.8 µg/L；再现性限分别为 0.02 µg/L~0.05 µg/L、0.17 µg/L~0.40 µg/L 和 2.1 µg/L~3.8 µg/L。

6 家实验室分别对加标浓度为 0.10 µg/L、1.00 µg/L 的地下水和地表水统一样品进行 6 次重复测定：实验室内相对标准偏差分别为 4.0%~16%和 1.3%~16%；实验室间相对标准偏差分别为 8.7%~13%和 10%~17%；重复性限分别为 0.02 µg/L~0.03 µg/L 和 0.10 µg/L~0.27 µg/L；再现性限分别为 0.03 µg/L~0.04 µg/L 和 0.31 µg/L~0.47 µg/L。

6 家实验室分别对加标浓度为 1.00 µg/L、9.00 µg/L 的生活污水、工业废水统一样品进行 6 次重复测定：实验室内相对标准偏差分别为 1.2%~18%和 1.9%~16%；实验室间相对标准偏差分别为 4.4%~16%和 6.3%~15%；重复性限分别为 0.12 µg/L~0.26 µg/L 和 0.91 µg/L~2.1 µg/L；再现性限分别为 0.18 µg/L~0.44 µg/L 和 2.1 µg/L~4.1 µg/L。

### 10.1.2 固相萃取法

6 家实验室分别对加标浓度为 10 ng/L、100 ng/L、400 ng/L 的统一空白加标样品进行了 6 次重复测定：实验室内相对标准偏差分别为 2.6%~20%、1.9%~17%和 1.6%~8.3%；实验室间相对标准偏差分别为 3.2%~13%、6.8%~9.5%和 4.9%~12%；重复性限分别为 2 ng/L~3 ng/L、18 ng/L~25 ng/L 和 43 ng/L~44 ng/L；再现性限分别为 0 ng/L~3 ng/L、16 ng/L~22 ng/L 和 48 ng/L~118 ng/L。

6 家实验室分别对加标浓度为 10 ng/L、100 ng/L 的地下水、地表水、海水统一样品进行了 6 次重复测定：实验室内相对标准偏差分别为 1.9%~24%和 1.3%~20%；实验室间相对标准偏差分别为 6.5%~22%和 8.0%~18%；重复性限分别为 2 ng/L~3 ng/L 和 12 ng/L~28 ng/L；再现性限分别为 3 ng/L~6 ng/L 和 25 ng/L~48 ng/L。

6 家实验室分别对加标浓度为 100 ng/L、400 ng/L 的生活污水、工业废水统一加标样品进行了 6 次重复测定：实验室内相对标准偏差分别为 2.2%~16%和 1.4%~11%；实验室间相对标准偏差分别为 12%~19%和 13%~21%；重复性限分别为 12 ng/L~26 ng/L 和 39 ng/L~70 ng/L；再现性限分别为 30 ng/L~53 ng/L 和 138 ng/L~224 ng/L。

精密度统计结果参见附录 A 中表 A.1~A.4。

## 10.2 正确度

### 10.2.1 直接进样法

6 家实验室分别对加标浓度为 0.1 µg/L、1.0 µg/L、9.0 µg/L 的统一空白加标样品进行了 6 次重复测定：加标回收率范围分别为 70.0%~110%、72.0%~113%和 73.2%~114%，加标回收率最终值分别为 91.7%±15.1%~100%±17.8%、98.3%±18.7%~99.8%±13.4%和 96.7%±17.3%~98.3%±17.7%。

6 家实验室分别对加标浓度为 0.10 µg/L、1.00 µg/L 的地下水、地表水统一样品进行了 6 次重复测定：加标回收率范围分别为 80.0%~110%和 73.0%~117%，加标回收率最终值分别为 91.7%±23.4%~102%±15.1%和 93.7%±21.8%~98.0%±19.7%。

6家实验室分别对加标浓度为1.00 µg/L、9.00 µg/L的生活污水、工业废水统一样品进行了6次重复测定：加标回收率范围分别为74.0%~117%和74.0%~113%，加标回收率最终值分别为95.5%±29.8%~106%±16.3%和99.5%±12.8%~102%±16.9%。

## 10.2.2 固相萃取法

6家实验室分别对加标浓度为10 ng/L、100 ng/L、400 ng/L的统一空白加标样品进行了6次重复测定：加标回收率范围分别为72.3%~111%、76.6%~102%和78.5%~108%，加标回收率最终值分别为90.6%±7.9%~94.6%±24.0%、86.9%±13.5%~90.8%±12.4%和90.8%±21.6%~95.3%±9.4%。

6家实验室分别对加标浓度为10 ng/L、100 ng/L的地下水、地表水、海水统一样品进行了6次重复测定：加标回收率范围分别为61.7%~122%和63.2%~111%，加标回收率最终值分别为78.6%±13.9%~96.0%±31.8%和81.2%±17.2%~90.8%±25.8%。

6家实验室分别对加标浓度为100 ng/L、400 ng/L的生活污水、工业废水统一样品进行了6次重复测定：加标回收率范围分别为60.2%~110%和62.8%~120%，加标回收率最终值分别为78.4%±35.7%~89.3%±28.1%和86.2%±36.5%~94.4%±27.2%。

正确度统计结果参见附录A中表A.5~A.8。

## 11 质量保证和质量控制

### 11.1 空白试验

每20个样品或每批次样品（少于20个）至少测定1个实验室空白，其测定结果应低于方法检出限。

### 11.2 校准

采用平均相对响应因子时，相对响应因子的相对标准偏差（RSD）应≤20%，采用最小二乘法时，标准曲线线性相关系数应≥0.995，否则应查找原因，重新绘制标准曲线。

每20个样品或每批次样品（少于20个）应至少测定1个标准曲线中间浓度点标准溶液，其测定结果与该点浓度的相对误差应在±20%以内。否则应重新绘制标准曲线。

### 11.3 平行样

每20个样品或每批次样品（少于20个）至少测定1个平行样，平行样测定结果的相对偏差应在±30%以内。

### 11.4 基体加标

每20个样品或每批次样品（少于20个）至少测定一个基体加标样品，加标回收率应在50%~130%之间。

附 录 A  
(资料性附录)

方法的准确度

方法的精密度数据见表 A.1~表 A.4，正确度数据见表 A.5~表 A.8。

表 A.1 空白样品加标测定的精密度汇总表（直接进样法）

序号	目标化合物	加标浓度 ( $\mu\text{g/L}$ )	总均值 ( $\mu\text{g/L}$ )	实验室内相对 标准偏差 (%)	实验室间相对 标准偏差 (%)	重复性限 ( $\mu\text{g/L}$ )	再现性限 ( $\mu\text{g/L}$ )
1	涕灭威	0.10	0.10	0.0~9.7	17	0.02	0.05
		1.00	0.99	3.0~9.6	9.5	0.16	0.25
		9.00	8.70	1.7~14	8.9	1.8	2.1
2	涕灭威砒	0.10	0.10	4.8~14	8.5	0.02	0.02
		1.00	0.99	1.4~11	15	0.16	0.40
		9.00	8.75	1.4~5.1	15	0.80	3.77
3	涕灭威亚砒	0.10	0.09	5.3~9.7	9.8	0.02	0.02
		1.00	1.00	4.1~10	6.7	0.18	0.17
		9.00	8.86	1.9~8.4	9.1	1.1	2.2

表 A.2 实际样品加标测定的精密度汇总表（直接进样法）

序号	目标化合物	水样类型	加标浓度 (μg/L)	总均值 (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)
1	涕灭威	地下水	0.10	0.09	4.0~12	11	0.02	0.03
			1.00	0.94	2.5~9.2	12	0.14	0.33
		地表水	0.10	0.10	7.6~14	13	0.03	0.04
			1.00	0.94	2.2~16	12	0.27	0.39
		生活污水	1.00	0.97	4.2~12	7.2	0.23	0.29
			9.00	8.94	3.3~12	6.3	1.7	2.2
		工业废水	1.00	1.06	3.8~18	7.7	0.26	0.33
9.00	9.00		4.3~16	8.5	2.1	2.8		
2	涕灭威砒	地下水	0.10	0.09	6.4~12	13	0.02	0.04
			1.00	0.96	1.3~6.2	17	0.10	0.47
		地表水	0.10	0.10	4.1~16	8.8	0.03	0.03
			1.00	0.97	1.3~8.5	16	0.14	0.46
		生活污水	1.00	0.96	1.2~7.2	16	0.14	0.44
			9.00	9.11	1.9~4.7	13	0.90	3.4
		工业废水	1.00	1.03	2.6~7.3	14	0.12	0.42
9.00	9.13		1.9~6.2	15	1.1	4.1		
3	涕灭威亚砒	地下水	0.10	0.09	5.3~13	8.7	0.03	0.03
			1.00	0.96	2.0~8.2	13	0.16	0.37
		地表水	0.10	0.10	5.3~10	13	0.02	0.03
			1.00	0.98	1.7~7.8	10	0.14	0.31
		生活污水	1.00	0.97	2.5~9.0	10	0.18	0.33
			9.00	9.10	2.6~6.2	7.0	1.2	2.1
		工业废水	1.00	1.03	2.4~7.4	4.4	0.13	0.18
9.00	9.19		3.6~8.2	8.1	1.2	2.4		

表 A.3 空白样品加标测定的精密度汇总表（固相萃取法）

序号	化合物名称	加标浓度 (ng/L)	平均值 (ng/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 (ng/L)	再现性限 (ng/L)
1	涕灭威	10	9	3.6~14	13	2	3
		100	87	4.6~17	7.8	25	16
		400	361	2.2~6.3	12	44	118
2	涕灭威砒	10	9	4.4~20	3.2	3	0
		100	91	1.9~11	6.8	18	16
		400	365	2.3~8.3	4.9	43	48
3	涕灭威亚砒	10	9	2.6~16	13	2	3
		100	91	2.5~16	9.5	22	22
		400	381	1.6~6.7	5.4	44	54

A.4 实际水样加标测定精密度汇总表（固相萃取法）

序号	化合物名称	样品类型	加标浓度 (ng/L)	平均值 (ng/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 (ng/L)	再现性限 (ng/L)
1	涕灭威	地下水	10	9	4.5~17	17	3	5
			100	87	2.7~15	12	19	34
		地表水	10	10	3.4~15	16	3	5
			100	91	4.4~17	14	28	44
		海水	10	8	4.3~17	11	3	4
			100	88	2.9~18	18	23	48
		生活污水	100	86	2.3~11	18	16	46
			400	353	2.1~11	13	57	138
		工业废水	100	101	5.0~16	14	26	47
			400	389	1.7~7.1	14	60	161
2	涕灭威砒	地下水	10	9	1.9~19	10	2	3
			100	83	2.5~11	12	17	32
		地表水	10	9	3.0~24	6.5	3	3
			100	89	2.8~11	8.0	17	25
		海水	10	8	2.4~12	9.0	2	3
			100	81	3.1~11	11	19	29
		生活污水	100	82	5.0~9.9	17	15	41
			400	345	2.2~6.4	16	39	159
		工业废水	100	99	4.1~11	15	22	46
			400	366	3.6~9.7	19	70	208
3	涕灭威亚砒	地下水	10	9	4.8~6.6	22	2	6
			100	85	2.1~9.5	16	12	39
		地表水	10	10	6.1~13	17	2	5
			100	90	1.3~20	11	26	36
		海水	10	8	2.1~16	11	2	3
			100	84	3.0~15	11	21	33
		生活污水	100	81	2.2~9.9	12	12	30
			400	358	2.5~7.1	18	53	191
		工业废水	100	94	3.4~8.7	19	17	53
			400	368	1.4~6.8	21	43	224

表 A.5 空白样品加标测定的正确度汇总表（直接进样法）

序号	化合物名称	加标浓度 (µg/L)	加标回收率 (%)	加标回收率最终值 (%)
1	涕灭威	0.10	70.0~110	95.8±33.1
		1.00	81.0~109	98.3±18.7
		9.00	86.7~110	96.7±17.3
2	涕灭威砒	0.10	90.0~110	100±17.8
		1.00	72.0~113	99.3±28.8
		9.00	73.2~114	97.3±30.0
3	涕灭威亚砒	0.10	90.0~100	91.7±15.1
		1.00	88.0~106	99.8±13.4
		9.00	85.6~107	98.3±17.7

表 A.6 实际样品加标测定的正确度汇总表（直接进样法）

序号	化合物名称	样品类型	实际样品浓度平均值(μg/L)	加标浓度(μg/L)	加标回收率(%)	加标回收率最终值(%)
1	涕灭威	地下水	N.D.	0.10	80.0~100	91.7±19.7
				1.00	78.0~103	93.7±21.8
		地表水	N.D.	0.10	80.0~110	100±25.3
				1.00	76.0~104	93.8±21.8
		生活污水	N.D.	1.00	86.0~103	97.2±13.9
				9.00	91.7~110	99.5±12.8
		工业废水	N.D.	1.00	93.0~115	106±16.3
				9.00	90.8~112	100±17
2	涕灭威砒	地下水	N.D.	0.10	80.0~110	91.7±23.4
				1.00	74.0~117	95.7±32.9
		地表水	N.D.	0.10	80.0~100	95.0±16.7
				1.00	73.0~117	96.8±31.4
		生活污水	N.D.	1.00	74.0~117	95.5±29.8
				9.00	77.3~113	101±26.1
		工业废水	N.D.	1.00	77.0~118	103±29.1
				9.00	74.0~113	101±30.9
3	涕灭威亚砒	地下水	N.D.	0.10	80.0~100	93.3±16.3
				1.00	82.0~110	95.5±24.3
		地表水	N.D.	0.10	90.0~110	102±15.1
				1.00	84.0~110	98.0±19.7
		生活污水	N.D.	1.00	83.0~110	97.2±19.9
				9.00	95.3~113	101±13.8
		工业废水	N.D.	1.00	99.0~110	103±8.9
				9.00	91.4~111	102±16.9

表 A.7 空白样品加标测定正确度汇总表（固相萃取法）

序号	化合物名称	加标浓度 (ng/L)	平均值 (ng/L)	加标回收率 (%)	加标回收率最终值 (%)
1	涕灭威	10	9	72.3~107	92.5±22.5
		100	87	76.6~96.6	86.9±13.5
		400	361	78.5~108	90.8±21.6
2	涕灭威砒	10	9	85.0~96.4	90.6±7.9
		100	91	82.7~99.7	90.8±12.4
		400	365	87.2~97.0	91.7±8.2
3	涕灭威亚砒	10	10	81.9~111	94.6±24.0
		100	91	80.4~102	90.7±17.2
		400	381	90.2~104	95.3±9.4

表 A.8 实际水样加标测定的正确度汇总表（固相萃取法）

序号	化合物名称	样品类型	实际样品浓度平均值 (ng/L)	加标浓度 (ng/L)	加标回收率 (%)	加标回收率最终值 (%)
1	涕灭威	地下水	N.D.	10	72.5~105	86.6±29.9
				100	76.1~104	87.0±21.0
		地表水	N.D.	10	72.7~118	94.9±30.9
				100	75.3~104	90.8±25.8
		海水	N.D.	10	74.4~94.6	83.9±18.4
				100	65.3~111	88.6±30.7
		生活污水	N.D.	100	64.3~104	86.4±30.9
				400	71.0~102	88.4±23.1
		工业废水	11.9	100	71.2~107	89.3±28.1
				400	80.6~120	94.4±27.2
2	涕灭威砒	地下水	N.D.	10	73.3~96.3	88.4±18.3
				100	67.8~97.1	90.8±12.4
		地表水	N.D.	10	80.7~94.8	88.8±11.5
				100	79.7~96.9	88.7±14.2
		海水	N.D.	10	69.8~87.7	78.6±13.9
				100	64.8~89.3	81.2±17.2
		生活污水	N.D.	100	63.3~98.5	81.5±27.4
				400	72.0~108	86.3±28.0
		工业废水	20.3	100	60.2~104	78.4±35.7
				400	62.8~111	86.2±36.5
3	涕灭威亚砒	地下水	N.D.	10	61.7~116	93.7±40.8
				100	63.2~104	84.7±26.8
		地表水	N.D.	10	73.5~122	96.0±31.8
				100	81.0~108	89.8±19.4
		海水	N.D.	10	66.7~93.5	79.3±21.2
				100	67.0~93.1	84.0±19.2
		生活污水	N.D.	100	63.0~91.3	81.4±20.0
				400	69.2~115	89.3±32.8
		工业废水	10.4	100	64.0~110	83.7±33.5
				400	66.8~116	89.5±38.0