

附件7

《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（征求意见稿）》
编制说明

《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》

标准编制组

二〇二六年一月

项目名称：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

项目统一编号：2025-11

承担单位：江苏省徐州环境监测中心、江苏省环境监测中心

编制组主要成员：王海棠 沈宁宁 刘浩 张蓓蓓 周玉娇 李昌龙

国家海洋环境监测中心技术管理负责人：赵仕兰

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	标准制定的必要性分析	4
2.1	水体中涕灭威、涕灭威砒、涕灭威亚砒的性质及环境危害	4
2.2	相关生态环境标准和生态环境管理工作的需要	6
3	国内外相关分析方法研究	9
3.1	国外主要国家、地区及国际组织相关分析方法研究	9
3.2	国内分析方法标准情况	10
3.3	现行水质涕灭威、涕灭威砒、涕灭威亚砒分析方法标准的实施情况和存在的问题	12
3.4	本标准分析仪器及前处理方法的确定	12
4	标准制定的原则和技术路线	12
4.1	标准制订的基本原则	13
4.2	标准制修订的技术路线	13
5	方法研究报告	15
5.1	方法研究的目标	15
5.2	方法原理	15
5.3	试剂和材料	15
5.4	仪器和设备	16
5.5	标准样品及提取液保存	17
5.6	试样的准备	18
5.7	样品的采集和保存	23
5.8	仪器分析条件的优化	29
5.9	固相萃取条件优化	39
5.10	干扰及消除	44
5.11	直接进样法	45
5.12	固相萃取法	54
5.13	代表性水样的精密度和正确度数据	64
5.14	结果计算与表示	67
6	方法比对	69
6.1	本方法与现有标准方法比对	69
6.2	方法比对结论及标准实施建议	70
7	方法验证	70

7.1	方法验证实验室和验证人员情况	70
7.2	方法验证方案	72
7.3	方法验证过程	73
7.4	方法验证的异常值处理	73
7.5	方法验证的结论	73
8	与开题报告差异说明	74
9	标准征求意见稿技术审查情况	75
10	标准送审稿技术审查情况	76
11	标准行政审查情况	76
12	参考文献	76
	附件一方法验证报告	80

《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（征求意见稿）》 编制说明

1 项目背景

1.1 任务来源

2021年5月，中国环境监测总站发布《关于征集2022年生态环境监测标准制修订立项建议的通知》，江苏省徐州环境监测中心提交了《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》国家生态环境监测标准制修订项目立项建议表。2023年2月，江苏省徐州环境监测中心接到中国环境监测总站调度该项目进度的通知，7月，生态环境部生态环境监测司《关于发布2023年国家生态环境监测标准预研究项目清单（第一批）的通知》（监测函〔2023〕23号），将该项目列入第一批预研究清单，序号：15。2025年4月该项目通过监测司组织的结题论证，6月立项，项目统一编号为：2025-11。

1.2 工作过程

1.2.1 成立标准编制组及分工

2023年2月，江苏省徐州环境监测中心联合江苏省环境监测中心成立了标准编制组，在前期研究的基础上，进一步就标准制订工作任务进行了分工。

1.2.2 资料收集、确定标准制定技术路线、技术原则和标准草案初稿

2023年3月，编制组开展了国内外相关标准、文献资料的收集与调研工作。在前期工作的基础上，研究提出了标准的制定原则和路线，确定了标准的框架结构和主要技术内容等，并编制完成标准草案初稿。

1.2.3 完善标准编制文本初稿

2023年4-7月，经过大量的文献调研和实验，考察了前处理过程影响因素，完善了编制的文本初稿，对国内外标准情况进行了补充调研，开展了标准适用范围和标准体系协调性分析，以及标准适用性分析研究，在此基础上编制形成了《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》草案及编制说明初稿。

1.2.4 方法验证工作

2023年8-10月，标准编制组组织了六家通过检验检测机构资质认定的实验室进行方法验证，于2023年11月收回了全部的验证报告，在此基础上进行了数据的汇总和分析整理工

作，并编写完成了《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》验证汇总报告。

1.2.5 召开专家研讨会

2023年11月21日在南京召开了专家研讨会，会上形成意见如下：

一、该预研究方案科学合理，技术路线清晰，实验数据较详实，内容较全面，可满足水中涕灭威、涕灭威砒和涕灭威亚砒的测定需求。

二、在后续标准研究中，建议按照以下意见修改完善：

1、补充悬浮物对固相萃取实验结果的影响；

2、补充固相萃取洗脱步骤中一步洗脱和分步洗脱的差别；

3、按照《环境监测分析方法标准制定技术导则》（HJ 168-2020）和《环境保护标准编制出版技术指南》（HJ 565-2010）的要求修改标准文本和编制说明。

2023年12月-2024年2月，按照专家研讨会的意见，通过实验补充验证了悬浮物对固相萃取实验结果的影响（见5.6.1），结果表明：悬浮物含量不影响本体系目标化合物的定量结果，对于悬浮物较高的水样，为了防止萃取过程中造成固相萃取柱的堵塞，可以取过滤后水样进行测试；进一步验证分步洗脱和一步洗脱的差别，在本方法6 mL洗脱液体积下，分步洗脱的效果相对于一步洗脱，回收率没有明显提高（见5.9.5），因此方法从操作方便的角度规定用6 mL洗脱液一步洗脱的方式。此外，按照HJ 168和HJ 565的要求，继续完善了《水质 涕灭威、涕灭威砒、涕灭威亚砒的测定 高效液相色谱-三重四极杆质谱法》标准文本及编制说明。

1.2.6 提交结题申请

2024年3月向总站提交了文本和编制说明结题论证稿，并向监测司提交结题验收申请，3-11月期间编制组多次召开内部研讨会，主要就样品保存、直接进样法和固相萃取法两种方法的适用范围、方法参数等方面进行充分论证实验验证，对文本和编制说明进行细致完善。

1.2.7 召开结题论证会

2024年12月26日在中国环境监测总站参加现场结题论证会，专家组听取了项目主编单位关于项目主要技术内容、编制过程等情况的汇报，经质询、讨论，形成如下审查意见：

一、项目主编单位提供的材料齐全、内容基本完整、格式规范；

二、项目主编单位对国内外方法标准及文献进行了充分调研；

三、项目定位准确，技术路线合理可行，方法验证内容较完善。

专家组建议按照以下意见修改完善后，再次申请结题：

1、补充方法比对实验，完善论证分析；

2、按照《环境监测分析方法标准制定技术导则》（HJ 168-2020）和《环境保护标准编制出版技术指南》（HJ 565-2010）对文本和编制说明进行编辑性修改，确保标准文本和编制说明的一致性。

编制组整理所有专家的全部意见，于2024年12月-2025年3月修改完善，并将主要意见及修改情况列表见表1，进一步完善《水质 涕灭威、涕灭威砒、涕灭威亚砒的测定 高效液相色谱

表 1 结题论证会专家意见及落实情况

序号	专家意见	落实情况
1	编制说明需增加方法比对内容。	已落实，严格按照HJ 168-2020方法比对要求，开展本方法与 GB/T 23214-2008的方法比对工作，见编制说明6.1。
2	文本中样品保存部分，关于样品中有余氯需加入适量的硫代硫酸钠的表述，需在编制说明中增加考察加入硫代硫酸钠量的情况。	已落实，见编制说明 5.7.2.2，在前期定性考察余氯对样品保存影响的基础上，定量考察不同基质水体中不同余氯含量水平下，目标化合物的保存情况，并考察加入硫代硫酸钠对目标化合物回收的影响。结果显示，在环境水体中按照HJ 493-2009的规定，于100 mL水中加入8 mg硫代硫酸钠即可保证目标物在一定时间内的稳定。
3	说明本方法和氨基甲酸酯类农药方法HJ 827-2017区别。	已落实，一是仪器分析方法存在差异：HJ 827-2017方法编制说明中提到涕灭威虽然也属于氨基甲酸酯类农药，但该方法所有组分统一采用加氢的模式，而涕灭威由于性质特殊，需采用本方法加铵的模式；二是由于本方法组分较少，在满足各项方法学参数的前提下，洗脱液体积更小，洗脱液不需要浓缩到近干并转换溶剂。具体为：本方法洗脱液体积为6 mL，洗脱液浓缩至小于1.0 mL，用甲醇定容到1.0 mL；而HJ 827-2017用10 mL甲醇洗脱，并将洗脱液浓缩至近干，转换溶剂为水并定容到1.0 mL，见5.9.8。
4	文本中标准曲线回归方程的用最小二乘法，建议把平均相对响应因子法也放上去。	已落实，补充实验室内标曲中间点浓度的相对误差和相对响应因子的相对标准偏差两个参数的数据，见编制说明5.11.1和5.12.1，并完成6家实验室上述两个数据的统计，见附表65和附表66。
5	方法验证报告结论过于简单，建议增加文字性描述。	已落实，已在方法验证报告各项数据前后加入必要的文字说明，并严格按照HJ 168-2020对需要判定的指标，如方法检出限、样品浓度的符合性等进行详细计算和说明。见编制说明附件一。
6	编制说明中对于样品保存pH条件的考察，只考察了纯水、地表水和污水在pH为2和7的情况，建议增加考察地下水。	已落实，原编制说明考察纯水、地表水和污水中pH为2和7时，目标物保存情况；现重新考察实际水样类型为纯水、地表水、地下水和工业废水和生活污水五种类型的水体，pH为2，5，7，10时，目标物保存情况；见编制说明 5.7.2.1。考察结论与原结论一致，即样品pH在中性条件下可保证目标物在一定时间内的稳定。
7	完善对基质复杂水体干扰情况的说明	已落实，详见编制说明 5.10 干扰及消除内容，详细阐述和讨论了不同基质水样条件下，使用各自同位素内标定量，在降低基质效应，准确定量目标化合物方面的可行性。

1.2.8 召开第二次结题论证会

2025年4月1日在中国环境监测总站参加第二次现场结题论证会，专家组听取了项目主编单位关于项目主要技术内容、编制过程等情况的汇报，经质询、讨论，形成如下审查意见：

- 一、项目主编单位提供的材料齐全、内容完整、格式规范；
- 二、项目主编单位对国内外方法标准及文献进行了充分调研；
- 三、项目定位准确，技术路线合理可行，方法验证内容完善。

专家组建议按照以下意见修改完善后，提请立项：

- 1、将标准名称修改为《水质 涕灭威、涕灭威砒、涕灭威亚砒的测定 高效液相色谱-三重四极杆质谱法》；
- 2、根据方法验证结果优化质量保证和质量控制的指标要求；
- 3、按照《环境监测分析方法标准制定技术导则》（HJ 168-2020）和《环境保护标准编制出版技术指南》（HJ 565-2010）对文本和编制说明进行编辑性修改。

编制组于2025年4月对所有专家意见进行修改完善，在6家代表性实验室充分验证数据的基础上，为了扩大方法的适用范围，提高痕量分析的可操作性，放宽了方法目标化合物的回收率规定范围，由原来的60%~130%之间为50%~130%之间；进一步完善《水质 涕灭威、涕灭威砒、涕灭威亚砒的测定 高效液相色谱-三重四极杆质谱法》标准文本及编制说明。

1.2.9 标准征求意见稿技术审查会

2025年12月8日，生态环境部生态环境监测司组织召开了标准征求意见稿技术审查会。专家组听取了标准征求意见稿和编制说明的内容介绍，经质询、讨论，形成以下审查意见：

- 一、项目主编单位提供的材料齐全、内容完整；
- 二、项目主编单位对国内外方法标准及文献进行了充分调研；
- 三、项目定位准确，技术路线合理可行，方法验证内容完善。

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

- 1、标准文本中删除废物处置、附录A等相关内容，并根据编制说明的补充内容同步修改标准文本；
- 2、编制说明补充完善样品保存时间，pH值等条件实验，并补充直接进样法的理由；
- 3、按照《环境监测分析方法标准制定技术导则》（HJ 168-2020）和《环境保护标准编制出版技术指南》（HJ 565-2010）对文本和编制说明进行编辑性修改。

2 标准制定的必要性分析

2.1 涕灭威、涕灭威砒、涕灭威亚砒的环境危害

2.1.1 涕灭威的毒性及法规要求

涕灭威（aldicarb or temik）又称铁灭克，神农丹，是1965年Union Carbide公司开发的农药品种，属于氨基甲酸酯类农药，是一种高效、广谱、内吸性的杀虫、杀螨、杀线虫剂，广

泛应用于棉花、花生、玉米、果蔬等农作物的种植过程，1987年，德国拜耳公司在我国首次取得正式登记，产品为涕灭威15% 颗粒剂，涕灭威产品在我国正式被登记管理，随后山东华阳农药化工集团有限公司等4家国内公司登记涕灭威原药。目前氨基甲酸酯类农药有1000多种，其使用量已超过有机磷农药，销售额仅次于拟虫菊酯类农药。氨基甲酸酯类农药的母体结构为含氮合成的氨基甲酸酯衍生物，涕灭威因分子结构中引入了脞酯基，使得这类化合物具备了高效性，同时也呈现出高毒性的特点，毒性是高毒农药呋喃丹的10倍，是目前毒性最高的农药之一^[1]。根据目前国际上对农药毒性的划分标准，剧毒农药：致死中量为1 mg/kg~50 mg/kg体重，高毒农药：致死中量为51 mg/kg~100 mg/kg体重，中毒农药：致死中量为101 mg/kg~500 mg/kg体重，低毒农药：致死中量为501 mg/kg~5000 mg/kg体重，微毒农药：致死中量为5000 mg/kg体重以上。从表2中涕灭威及其代谢产物的毒性数据可以看出，涕灭威和涕灭威砒均属剧毒农药。同时相比于母体涕灭威，其代谢产物的涕灭威亚砒和涕灭威砒的水中溶解度更高，辛醇水分配值更低，该类农药在施用后，很容易通过地表径流和淋溶的作用污染土壤、地表水和地下水，从而进入饮用水系统，对人畜造成危害，加上其在地下水中半衰期长达数月甚至数年^[2]，因此其环境危害极大。

2017年10月27日，世界卫生组织国际癌症研究机构公布的致癌物清单中，涕灭威在3类致癌物清单中。我国在2017年8月，原农业部公布《限制使用农药名录（2017版）》，涕灭威属于32种限制使用农药之一。2019年国家发展和改革委员会发布《产业结构调整指导目录（2019年本）》，将涕灭威等高毒、高残留以及对环境影响大的农药生产装置列为限制类。2020年农业农村部发布文件禁止含涕灭威等四种高毒农药产品在境内的销售和使用。自2023年10月起，撤销涕灭威、甲拌磷、水胺硫磷原药的生产许可证，禁止含涕灭威、甲拌磷、水胺硫磷产品的生产，每个作物生长周期内最多使用1次，其中在甘薯地使用后距采收的安全间隔期为150 d。在使用地区方面，只能在河北、河南和山东省内使用，禁止在地下水埋深1 m以内，年降雨量大于1000 mm的沙土和沙壤地区，距水源100 m以内的地块使用，2025年全面禁止涕灭威等农药的使用。

2.1.2 涕灭威、涕灭威砒、涕灭威亚砒的关系及代谢特点

涕灭威进入环境后首先会被快速代谢为毒性更大的涕灭威亚砒，接着被氧化为涕灭威砒，具体代谢路径如图1。有学者研究涕灭威及代谢组分在环境中水解和光解的半衰期^[3]，结果见表3：在pH为7的情况下，涕灭威的光解速度较快，半衰期为8 d，而涕灭威砒相对稳定；不同的pH条件下涕灭威及其代谢组分也呈现出不同的半衰期，可以看出，相比于pH为9的弱碱性条件下，涕灭威及其代谢组分在弱酸或中性条件下半衰期更长，且弱酸性条件下毒性较大的涕灭威亚砒的稳定性远好于涕灭威。

表 2 涕灭威、涕灭威砒、涕灭威亚砒的物理性质

文名	英文名	CAS	分子式	分子量	水中溶解度 (20°C, g/L)	LD ₅₀ (mg kg ⁻¹)	毒性	辛醇水分配 值Log P, pH=7, 20 °C
涕灭威	Aldicarb	116-06-3	C ₇ H ₁₄ N ₂ O ₂ S	190.3	4.93	0.93	high	1.15
涕灭威砒	Aldicarb sulfone	1646-88-4	C ₇ H ₁₄ N ₂ O ₄ S	222.3	10	27	high	-0.57
涕灭威亚砒	Aldicarb sulfoxide	1646-87-3	C ₇ H ₁₄ N ₂ O ₃ S	206.3	28	490	moderate	-0.78

表 3 涕灭威及其代谢产物的降解半衰期 单位 d^[3]

中文名	光降解DT ₅₀ at pH=7	水解 DT ₅₀ at 20 °C and pH=7	水解 DT ₅₀ at 15 °C and pH=5	水解 DT ₅₀ at 15 °C and pH=7	水解 DT ₅₀ at 15 °C and pH=9
涕灭威	8	189	627	509	354
涕灭威砒	稳定	/	330	266	191
涕灭威亚砒	/	/	1141	399	100

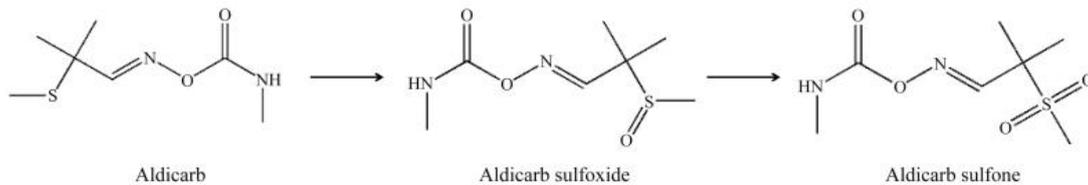


图 1 涕灭威代谢途径

2.2 相关生态环境标准和生态环境管理工作的需要

2.2.1 现行的环境质量标准对涕灭威、涕灭威砒、涕灭威亚砒监测要求

涕灭威及其代谢产物的高水溶性，易对地下水造成风险，2017年发布的《地下水质量标准》（GB/T 14848-2017）对涕灭威规定了限值要求，但至今我国行业标准中尚无适用的监测标准方法支撑。已发布的《水质 氨基甲酸酯类农药的测定 超高效液相色谱-三重四极杆质谱法》（HJ 827-2017）中包含了15种氨基甲酸酯类农药，未包括涕灭威等目标化合物。本标准配套《地下水质量标准》（GB/T 14848-2017）涕灭威环境管理需求。此外，由于涕灭威及其代谢物的高毒性，世界卫生组织（WHO）、欧盟、美国国家环境署等也规定了饮用水中涕灭威限值标准，我国在农产品中也严格规定了涕灭威及其代谢产物的限值，如表4。

表 4 涕灭威及其代谢组分的控制标准

标准名称		涕灭威	涕灭威砒	涕灭威亚砒
世界卫生组织（WHO）《饮用水水质准则》		10 µg/L		
欧盟饮用水水质指令（2020/2184）		10 µg/L		
美国环保署《饮用水标准和健康指导》		3 µg/L	2 µg/L	4 µg/L
		三者总和不超过7µg/L		
《地下水质量标准》 (GB/T 14848-2017)	I类	≤0.05 µg/L	-	-
	II类	≤0.6 µg/L	-	-
	III类	≤3.0 µg/L	-	-
	IV类	≤30.0 µg/L	-	-
	V类	>30.0 µg/L	-	-
《食品安全国家标准食品中 农药最大残留限量》 (GB 2763—2021)	食品类别/名称	最大残留限量：涕灭威及其氧类似物 (亚砒、砒)之和，以涕灭威表示，mg/kg		
	小麦	0.02		
	大麦	0.02		
	玉米	0.05		
	棉籽	0.1		
	大豆	0.02		
	花生仁	0.02		
	葵花籽	0.05		
	花生油	0.01		
	棉籽油	0.01		
	鳞茎类蔬菜	0.03		
	芸薹属类蔬菜	0.03		
	叶菜类蔬菜	0.03		
	茄果类蔬菜	0.03		
	瓜类蔬菜	0.03		
	豆类蔬菜	0.03		
	茎类蔬菜	0.03		
	根茎类和薯芋类蔬菜 (马铃薯、甘薯、山 药、木薯除外)	0.03		
	马铃薯	0.1		
	甘薯	0.1		
山药	0.1			
木薯	0.1			

标准名称	涕灭威	涕灭威砒	涕灭威亚砒
水生类蔬菜		0.03	
芽菜类蔬菜		0.03	
其他类蔬菜		0.03	
柑橘类水果		0.02	
仁果类水果		0.02	
核果类水果		0.02	
浆果和其他小型类水果		0.02	
热带和亚热带类水果		0.02	
瓜果类水果		0.02	
甜菜		0.05	
果类调味料		0.07	
根茎类调味料		0.02	
哺乳动物肉类 (海洋哺乳动物除外)		0.01	
生乳		0.01	

2.2.2 水体中涕灭威、涕灭威砒、涕灭威亚砒的浓度及残留特点

由于涕灭威具有高水溶性和强迁移性及其在水体中会被迅速转化为毒性及持久性更大的涕灭威亚砒等特点，使得该化合物及其代谢产物成为全球范围内备受关注的高风险污染物，目前，国际、国内上大都通过测定涕灭威及代谢产物的含量来判断其风险水平^[4-8]，有学者于上世纪90年代对欧美地区地下水中涕灭威的浓度进行监测，结果见表5^[9]，可以看出8个不同的国家（地区），地下水中涕灭威的最大检出浓度为10 μg/L~600 μg/L，均高于欧盟饮用水标准10 μg/L的浓度限值，地下水环境风险较大；随着国际、国内对涕灭威各种管控限制措施的推出，涕灭威的生产使用量逐年降低，环境中涕灭威的浓度也得到了较好的控制。如我国学者^[10]在本世纪初对河北卢龙县30多个自然村采集的100个地下水样品中有12个检出涕灭威，检出率12%，浓度范围仅为0.2 μg/L~0.6 μg/L；对山东费县和新泰市23个自然村中55个地下水样品，有6个检出涕灭威，检出率11%，浓度为0.4 μg/L~3.8 μg/L，周艳明^[11]于2011年-2012年对我国192个地下水样品采用固相萃取-液相色谱串联质谱法进行检测，结果表明，涕灭威砒的检出率为1.56%，涕灭威亚砒的检出率为4.69%，涕灭威亚砒最高含量为0.47 μg/L；近年来中国环境科学研究院赵江陆于2024年在长江流域重庆段水体中设置27个采样点，测得涕灭威的浓度为11.0 ng/L~25.9 ng/L；可以看出，涕灭威在地下水中浓度虽呈下降趋势，但其代谢产物检出率仍较高，开发高灵敏度的方法进行持续检测意义重大。

此外，水体中的残留通常是以涕灭威亚砒和涕灭威砒的形式为主，尤其是从农业径流或渗漏进入的水体。在评估水体污染时，通常需监测这三者的总和残留量。

表 5 欧美地区地下水中涕灭威残留检测率和最大检测浓度

地区	监测井数	监测率 (%)	最大检测浓度 (µg/L)
加利福尼亚	106	16	47
纽约	18000	22.2	515
威斯康辛	2293	15.3	111
佛罗里达	-	-	600
俄勒冈	216	1.9	10
马萨诸塞	341	40	44.2
明尼苏达	725	0.3	30.6
荷兰	4	100	130

3 国内外相关分析方法研究

3.1 国外主要国家、地区及国际组织相关分析方法研究

编制组针对涕灭威、涕灭威砒、涕灭威亚砒相关国外分析标准进行了调研，主要有美国环保署标准方法（US EPA）、美国测试与材料学会（ASTM）等。其中美国环保署针对水、土、气等介质的标准分析方法较为系统、全面、规范，影响力也较大，因此被许多国家和地区采纳为自身的标准分析方法。发达国家开展农药残留定性定量分析主要依赖于色谱或色谱与质谱的联用分析技术。对于涕灭威、涕灭威砒、涕灭威亚砒常用的方法为柱后衍生 HPLC/FLD（UV）法和 HPLC/MS/MS 法。HPLC/FLD（UV）法需要对目标物进行衍生，操作繁琐、耗时较长，如 EPA 531.1^[12]、EPA 531.2^[13]、EPA 8321B^[14]、EPA 8318^[15]等。近年来，HPLC/MS/MS 技术日益成熟，该技术无需对样品进行衍生，根据待测物的保留时间和结构特征进行定性，特征离子定量，既可以降低方法检出限，同时也能减少测定结果的假阳性，如 EPA 538^[16]以及 ASTM 7465^[17]和 ASTM 7600^[18]等，详见表6。可以看出，液相色谱-荧光检测和液相色谱-质谱检测已成为近几年复杂基质中涕灭威、涕灭威砒、涕灭威亚砒测定的主流分析方法。但目前适用的地下水和饮用水中涕灭威测定方法无论是 HPLC/FLD（UV）法还是 HPLC/MS/MS 法，大都采用直接进样法，其检出限均难以达到我国地下水水质标准中I类限值0.05 µg/L的评价要求。

表 6 国外水中涕灭威、涕灭威砒、涕灭威亚砒的标准方法

方法名称	适用范围	仪器	前处理方法	发布年份	目标物及检出限
US EPA531.1 ^[12]	水质	HPLC/FLD	直接进样/衍生	1995	涕灭威0.22 µg/L、 涕灭威砒 1.0 µg/L、 涕灭威亚砒 0.59 µg/L
US EPA531.2 ^[13]	饮用水	HPLC/FLD	直接进样/衍生	2001	涕灭威0.026 µg/L、 涕灭威砒0.057 µg/L、 涕灭威亚砒0.059 µg/L
US EPA8318 ^[14]	水、土壤	HPLC/FLD	水样：液液萃取 柱后衍生土样： 液固萃取；	2007	水样：涕灭威0.4 µg/L 涕灭威砒0.2 µg/L， 土壤：涕灭威 37.9 µg/g 涕灭威砒 20.3 µg/g
US EPA8321B ^[15]	废水、地表水、 土壤、底泥	UPLC/MS,UV	水样：液液萃 取；土样：液固 萃取，净化；	2007	涕灭威、涕灭威砒、涕灭威亚 砒；水样：0.4-4 µg/L， 土样：0.009-0.65 µg/g
US EPA538 ^[16]	饮用水	LC/MS/MS	直接进样	2009	涕灭威0.03 µg/L、 涕灭威亚砒0.06 µg/L
ASTM 7645 ^[17]	地表水、地下水	HPLC/ MS/MS	直接进样	2009	涕灭威0.1 µg/L
ASTM 7600 ^[18]	地表水、地下水	HPLC/ MS/MS	直接进样	2010	涕灭威0.25 µg/L、 涕灭威砒0.25 µg/L、 涕灭威亚砒0.25 µg/L

3.2 国内分析方法标准情况

国内标准方法体系中，涉及水中涕灭威及其代谢产物的标准方法大都集中在食品行业。我国现行的《水质 氨基甲酸酯类农药的测定 超高效液相色谱-三重四极杆质谱法》（HJ 827-2017）中列出15种氨基甲酸酯类农药，但未包含涕灭威及其代谢产物。由于我国《地下水质量标准》（GB/T 14848-2017）把涕灭威等组分作为评价指标，推荐使用液相色谱质谱法，并规定其I类水体的标准限值为0.05 µg/L。编制组梳理了目前可用于分析涕灭威及其代谢产物的相关标准，具体见表7，其中：

《饮用水中450种农药及相关化学品残留量的测定 液相色谱-串联质谱法》（GB/T 23214-2008）规定：水样经1%乙酸乙腈漩涡混合，取上清液氮吹后经过sep-pak val净化柱净化，外标法定量，适用范围为饮用水，涕灭威检出限为26.1 µg/L。

《水中88种农药及代谢物质残留的测定 液相色谱-串联质谱法和气相色谱串联质谱法》（NY/T 3277-2018）规定取20 mL水样用60 mL丙酮-二氯甲烷为混合溶剂，用分液漏斗液液萃取2次，合并萃取液后经氮吹，乙腈-水复溶，外标法定量，适用范围为地表水及地下水，涕灭威检出限1.5 µg/L，涕灭威砒检出限0.3 µg/L、涕灭威亚砒0.03 µg/L。

《水质 涕灭威的测定 固相萃取-液相色谱法》（DB 37/T 4161-2020）规定水样经固相萃取柱对水中的涕灭威进行富集，经乙腈洗脱涕灭威后，使用配有二极管阵列或紫外检测器的液相色谱仪检测。方法采用保留时间定性，外标法定量。适用范围为生活饮用水、水源水，涕灭威检出限为0.0002 mg/L。

《水质 涕灭威的测定 液相色谱串联质谱法》（DB 63/T 1870-2020）规定水中的涕灭威经直接进样或固相萃取法富集，用液相色谱串联质谱法分离检测。根据保留时间和特征离子定性，内标法定量。适用范围为地表水和地下水，涕灭威直接进样和固相萃取的检出限分别为0.05 µg/L和0.8 ng/L。

从表7可以看出，目前国内涕灭威及其代谢产物的测定大部分采用液相色谱三重四极杆质谱技术，水中涕灭威及其代谢产物的前处理方法包括直接进样、液液萃取或固相萃取等。

表 7 国内涕灭威、涕灭威砒、涕灭威亚砒的分析方法

方法名称	适用范围	仪器	前处理方法	目标物及检出限 (定量限)
《花生仁、棉籽油、花生油中涕灭威残留量的测定方法》 (GB/T 14929.2-1994)	花生仁、 棉籽油、 花生油	GC-FID	乙腈提取， 层析柱净化	涕灭威、涕灭威砒、 涕灭威亚砒 0.059 mg/kg
《进出口食品中涕灭威、涕灭威砒、涕灭威亚砒残留量检测方法 液相色谱质谱/质谱法》 (SN/T 2441-2010)	食品	HPLC/M S/MS	乙腈提取，氨基 SPE柱净化	涕灭威、涕灭威砒、 涕灭威亚砒 0.002 mg/kg
《出口粮谷中涕灭威、甲萘威、杀线威、饿虫威、抗牙威残留量的测定》 (SN/T 1017.7-2014)	出口食品	HPLC/M S/MS	乙腈提取，氨基 SPE柱、凝胶渗 透色谱净化	涕灭威、涕灭威砒、 涕灭威亚砒 5 µg/kg
《乳及乳制品中多种氨基甲酸酯类农药残留量的测定液相色谱-质谱法》 (GB 23200.90-2016)	乳及乳制 品	HPLC/M S/MS	乙腈提取，C18 柱净化	涕灭威 0.01 mg/kg
《蔬菜中涕灭威等11种农药及代谢物残留量的测定 液相色谱-串联质谱法》 (DB 37/T 3321-2018)	蔬菜	HPLC/M S/MS	乙腈提取	涕灭威、涕灭威亚砒 0.005 mg/kg
《动物性食品中氨基甲酸酯类杀虫剂残留量的测定 液相色谱-串联质谱法》 (GB 31658.10-2021)	动物性食 品	HPLC/M S/MS	乙腈提取氨基 SPE柱净化	涕灭威、涕灭威砒、 涕灭威亚砒 0.5 µg/kg
《固体废物 氨基甲酸酯类农药的测定 高效液相色谱-三重四极杆质谱法》 (HJ 1026-2019)	固体废物	HPLC/M S/MS	高压溶剂萃取、 HLB、石墨化碳 黑柱净化	涕灭威，2.0 µg/kg
《土壤和沉积物 氨基甲酸酯类农药的测定 高效液相色谱-三重四极杆质谱法》 (HJ 961-2018)	土壤	HPLC/M S/MS	高压溶剂萃取、 柱净化	涕灭威，1.0 µg/kg
《饮用水中450种农药及相关化学品残留量的测定 液相色谱-串联质谱法》 (GB/T 23214-2008)	饮用水	HPLC/M S/MS	液液萃取	涕灭威 26.1 µg/L 涕灭威砒 2.14 µg/L
《水中88种农药及代谢物质残留的测定 液相色谱-串联质谱法和气相色谱串联质谱法》 (NY/T 3277-2018)	地表水、 地下水	HPLC/M S/MS	液液萃取	涕灭威 1.5 µg/L 涕灭威砒 0.3 µg/L 涕灭威亚砒 0.03 µg/L
《水质 涕灭威的测定固相萃取-液相色谱法》 (DB 37/T 4161-2020)	生活饮用 水、水源 水	HPLC	固相萃取	涕灭威 0.0002 mg/L
《水质 涕灭威的测定 液相色谱串联质谱法》 (DB 63/T 1870-2020)	地表水、 地下水	HPLC/M S/MS	直接进样/固相 萃取	涕灭威 0.05 µg/L (直接进样)， 0.8 ng/L (固相萃取)
《水质 涕灭威的测定 高效液相色谱-三重四极杆质谱法》 (DB36/T 1840-2023)	地表水、 地下水、 工业废水	HPLC/M S/MS	直接进样/固相 萃取	涕灭威 0.05 µg/L (直接进样)， 0.8 ng/L (固相萃取)

3.3 现行水质涕灭威、涕灭威砒、涕灭威亚砒分析方法标准的实施情况和存在的问题

目前国内还没有水中涕灭威及代谢产物测定的分析方法类国家生态环境标准。现有的水质涕灭威、涕灭威砒、涕灭威亚砒的分析方法标准有以下四个：《饮用水中450种农药及相关化学品残留量的测定 液相色谱-串联质谱法》（GB/T 23214-2008）、《水中88种农药及代谢物质残留的测定 液相色谱-串联质谱法和气相色谱串联质谱法》（NY/T 3277-2018）、《水质 涕灭威的测定 固相萃取-液相色谱法》（DB 37/T 4161-2020）、《水质 涕灭威的测定 液相色谱串联质谱法》（DB63/T 1870-2 020）。其中，《饮用水中450种农药及相关化学品残留量的测定 液相色谱-串联质谱法》（GB/T 23214-2008）、《水中88种农药及代谢物质残留的测定 液相色谱-串联质谱法和气相色谱串联质谱法》（NY/T 3277-2018）2个方法中涕灭威的检出限分别为26.1 μg/L和1.5 μg/L，无法满足《地下水质量标准》（GB/T 14848-2017）中规定的I、II类水质的评价标准；《水质 涕灭威的测定 固相萃取-液相色谱法》（DB 37/T 4161-2020）、《水质 涕灭威的测定 液相色谱串联质谱法》（DB 63/T 1870-2020）均为地方标准，难以全国通用且未对涕灭威的代谢产物进行监测。因此，有必要建立一种高灵敏度液相色谱-串联质谱分析方法，可同时检测地表水、地下水、生活污水、工业废水和海水中的涕灭威、涕灭威砒、涕灭威亚砒，满足当前水环境质量，特别是地下水水质评价及污染防治等需求。

3.4 本标准分析仪器及前处理方法的确定

分析仪器方面，从表6和表7可以看出，近年来涕灭威及其代谢产物的分析仪器主要为液相色谱-三重四极杆质谱仪，该设备为目前省市级生态环境监测实验室能力建设必备设备，该设备目前已实现了国产化。且本标准方法在验证时使用了不同品牌的仪器设备，该方法在环境监测领域普适性良好，易于推广使用。因此本方法也采用液相色谱-三重四极杆质谱仪作为本方法的分析仪器。

前处理方面，从表6和表7可以看出，目前国内利用液相色谱-三重四级杆质谱分析水中涕灭威及其代谢组分的前处理方式基本为直接进样法和固相萃取法两种方式。主要原因：一是液相色谱-三重四级杆质谱的灵敏度较高，同时液质对水溶液的兼容性很强，因此直接进样的方式能够满足部分水体中一定浓度的目标物的测定。二是因低浓度样品、海水基质样品及含盐量较大的污水样品等，仍然需要对上述水样进行富集和净化。由于本方法目标化合物极性大，使用液液萃取法存在溶剂使用量大，富集倍数小，复杂基质水体需进一步净化且回收率低等缺点；因此本方法没有选择液液萃取法来萃取目标化合物。在《饮用水中450种农药及相关化学品残留量的测定 液相色谱-串联质谱法》（GB/T 23214-2008）的方法中，对极性农药如涕灭威等组分，实际浓缩仅12.5倍；《水中88种农药及代谢物质残留的测定 液相色谱-串联质谱法和气相色谱串联质谱法》（NY/T 3277-2018），对涕灭威等极性组分实际浓缩也只能达到10倍。而固相萃取法对目标物的极性适用范围广，富集倍数较高，能满足水中痕量涕灭威组分的评价要求，同时也能具备富集和净化作用。因此本方法采用直接进样和固相萃取两种前处理方式。

4 标准制定的原则和技术路线

4.1 标准制订的基本原则

(1) 标准制订过程依据《环境监测分析方法标准制订技术导则》(HJ 168-2020)、《国家环境保护标准编制出版技术指南》(HJ 565-2010)、《生态环境标准管理办法》(生态环境部令 第17号)等有关要求。

(2) 方法的检出限满足相关生态环境标准和生态环境管理工作的要求。

从环境管理角度,目前仅地下水质量标准(GB/T 14848-2017)对涕灭威组分有限值规定,为0.05 µg/L~30 µg/L,而我国现行的《地表水环境质量标准》(GB 3838-2002)、《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)和《农药工业水污染物排放标准》(GB 21523-2024)等环境质量和污染物排放标准均未对涕灭威及其代谢产物限值做出相关规定。为制订科学、合理的监测分析方法,支撑地下水质量标准(GB/T 14848-2017)的实施,编制组从国内外氨基甲酸酯类农药的测定方法、使用仪器及前处理过程等方面进行充分研究,并进行了充分的方法验证,最终确定涕灭威、涕灭威砒和涕灭威亚砒的直接进样法检出限为0.04 µg/L,测定下限为0.16 µg/L;固相萃取法检出限为4 ng/L,测定下限为16 ng/L,固相萃取法检出限低于排放标准中I类水的排放限值,可满足有关环境管理的工作的要求。

(3) 方法具有普遍适用性,易于推广使用。

方法操作步骤简单,使用的试剂材料常见,仪器设备技术成熟,验证工作中将我国国内市场上主流品牌类型设备均纳入验证范围,包括进口设备和国产设备,验证实验室也包括了生态环境监测系统内监测站和第三方检测机构等不同类型,使制定出的方法具有普遍适用性,易于推广使用。

4.2 标准制修订的技术路线

编制组所在单位江苏省徐州环境监测中心在2019年通过江苏省生态环境厅地下水重点实验室的验收,并于次年取得《地下水质量标准》(GB/T 14848-2017)中包括水质涕灭威等在内的全指标监测能力。在充分调研国内外最新研究成果和发展趋势的基础上,筛选出水体中涕灭威及其代谢组分测定的灵敏、准确、稳定分析方法。开展样品保存、环境、仪器和样品分析条件的研究,进一步完善分析方法,确认标准的分析方法,形成标准分析方法草案,对形成的标准分析方法草案在6家实验室进行实验验证,具体技术路线如图2所示。

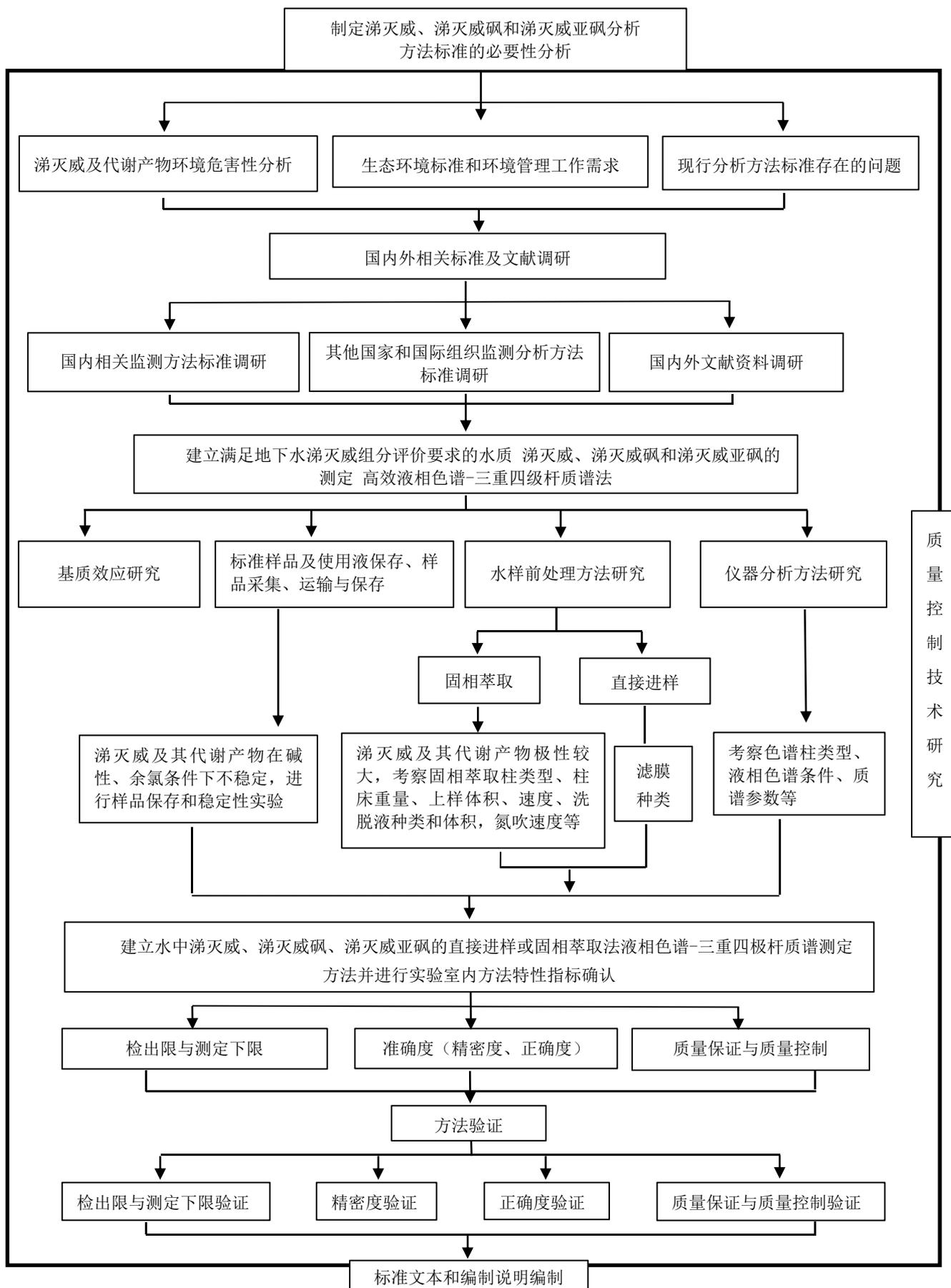


图 2 涕灭威、涕灭威砒、涕灭威亚砒的测定高效液相色谱-三重四级杆质谱法技术路线图

5 方法研究报告

5.1 方法研究的目标

(1) 确定目标化合物种类的依据和理由

本标准配套《地下水质量标准》(GB/T 14848-2017)涕灭威环境管理需求,以涕灭威为主要目标物,同时经过国内外文献调研,进一步考虑到涕灭威在环境中极易降解,且其降解产物涕灭威砒和涕灭威亚砒的毒性比本体更强,为充分保障潜在管理需求,本标准最终以涕灭威、涕灭威砒和涕灭威亚砒3种化合物作为研究目标。

(2) 方法拟达的特性指标及适用范围

根据编制组实验室内和6家验证单位实验室间的测定结果,综合确定方法检出限、精密度和正确度。选择的方法验证单位的设备需包含目前国内主流仪器设备的品牌及型号,以确保方法特性指标的通用性。

本标准全面适用于地表水、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。本方法检出限需满足地下水质量标准(GB/T 14848-2017)涕灭威限值需求。

其中直接进样法原则上适用于除海水或高盐废水外的其他水体,固相萃取法原则上适用于全部类型水体。但在两种方法的选择上,还应根据实际样品的情况进行判断使用。固相萃取法虽然适用于标准中所有环境介质和所有水体的目标化合物,同时溶剂量使用小,环境友好,缺点是当悬浮物含量较高又不容易过滤时候,也会出现堵柱而不适用的情况,同时HLB小柱成本高,相对于直接进样分析时间长。而直接进样法虽然操作简单,没有浓缩步骤,适用于一定浓度以上样品,尤其是高浓度样品,但对于一些基质非常复杂的污水及高盐废水包括海水也不完全适用,编制组在前期实验验证过程中发现上述水体直接进样的话,仪器灵敏度会迅速下降,甚至每十几个样品就需要清洗离子源,该结论与《水质 2,4-二氯酚、2,4,6-三氯酚、五氯酚和双酚 A 的测定 高效液相色谱-三重四极杆质谱法》的编制说明一致。在实际工作中分析人员应充分考虑两种前处理方式的特点择优选择。

5.2 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。

5.3 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。

5.3.1 甲醇(CH₃OH): 色谱纯。

5.3.2 甲酸(HCOOH): 色谱纯。

5.3.3 盐酸(HCl): $\rho = 1.18 \text{ g/mL}$, $w \in [36.0\%, 38.0\%]$ 。

5.3.4 氢氧化钠(NaOH)。

5.3.5 乙酸铵(CH₃COONH₄): 色谱纯。

5.3.6 硫代硫酸钠(Na₂S₂O₃·5H₂O)。

5.3.7 盐酸溶液：1+1。

用盐酸（5.3.3）和水按1:1的体积比混合。

5.3.8 氢氧化钠溶液： ρ （NaOH）=40 g/L。

称取 4.0 g 氢氧化钠（5.3.4），溶于100 mL水中，混匀。

5.3.9 乙酸铵-甲酸缓冲液： c （CH₃COONH₄）=5 mmol/L， ϕ （HCOOH）=0.1%

称取 0.385 g 乙酸铵（5.3.5），用水溶解，转移至 1000 mL 容量瓶中，加入 1 mL 甲酸（5.3.2），用水定容至标线，混匀，临用现配。

5.3.10 涕灭威、涕灭威砒和涕灭威亚砒标准贮备液： ρ =100 μ 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。

5.3.11 涕灭威、涕灭威砒和涕灭威亚砒标准中间液： ρ =1.0 μ g/mL。

移取适量涕灭威、涕灭威砒和涕灭威亚砒标准贮备液（5.3.10），用甲醇（5.3.1）稀释，配制成浓度为 ρ =1.0 μ g/mL的标准中间液，密封、避光、4 $^{\circ}$ C以下冷藏，保存时间为60 d。

5.3.12 涕灭威、涕灭威砒和涕灭威亚砒标准使用液： ρ =100 μ g/L。

移取适量涕灭威、涕灭威砒和涕灭威亚砒标准中间液（5.3.11），用甲醇（5.3.1）稀释，配制成浓度为 ρ =100 μ g/L的标准使用液，临用现配。

5.3.13 涕灭威-*d*₃、涕灭威砒-*d*₃和涕灭威亚砒-*d*₃内标贮备液： ρ =100 μ 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。

5.3.14 涕灭威-*d*₃、涕灭威砒-*d*₃和涕灭威亚砒-*d*₃内标使用液： ρ =1.0 μ g/mL。

移取适量内标贮备液（5.3.13），用甲醇（5.3.1）稀释，配制成浓度为 1.0 μ g/mL 的标准使用液，密封、避光、4 $^{\circ}$ C以下冷藏，保存时间为 60 d。

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

5.3.16 氮气：纯度 \geq 99.99%。

5.3.17 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 μ m。

5.3.18 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 μ m。

5.4 仪器和设备

5.4.1 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。

5.4.2 色谱柱：100 mm（柱长） \times 2.1 mm（内径） \times 1.8 μ m（填料粒径）的C₁₈色谱柱或其他等效的色谱柱。

5.4.3 微量注射器：10 μ L、50 μ L、100 μ L、1000 μ L。

5.4.4 固相萃取装置：自动或手动，流速可调。

5.4.5 浓缩装置：氮吹浓缩或其他性能相当的设备。

5.4.6 采样瓶：250 mL 具塞磨口棕色玻璃瓶。

5.4.7 进样瓶：2.0 mL，棕色玻璃瓶。

5.4.8 余氯试纸或便携式余氯检测仪。

5.4.9 一般实验室常用仪器和设备。

5.5 标准样品及提取液保存

5.5.1 标准贮备液保存

可购买有证标准溶液，组分包括涕灭威、涕灭威砒和涕灭威亚砒；以及上述三种目标物对应的内标物涕灭威- d_3 、涕灭威砒- d_3 和涕灭威亚砒- d_3 ，按标准溶液证书要求保存。

5.5.2 标准中间液及固相萃取提取液稳定性考察

编制组开展了涕灭威、涕灭威砒和涕灭威亚砒标准使用液的稳定性实验。配置 1 mg/L 混合标准使用溶液在 4 °C 冰箱中保存，于 0 d、10 d、20 d、30 d、40 d、50 d、60 d 分别取出一定量的混合标准使用溶液，按照直接进样法的步骤分析，考察标准使用液的稳定性，实验结果见图3。结果表明，在 60 d 的时间内，该浓度水平下各组分回收率稳定在 98.2%~101% 之间。因此建议本标准的使用液在 4 °C 冰箱中保存 60 d。根据以上实验结果，本研究规定涕灭威、涕灭威砒和涕灭威亚砒的标准中间液应于 4 °C 冷藏、密封、避光保存，60 d 内完成分析。

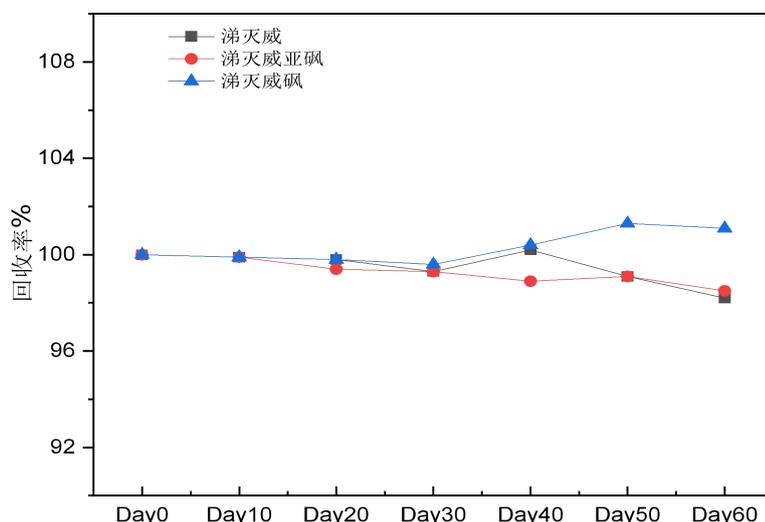


图 3 标准中间液稳定性实验 (n=3)

考察涕灭威、涕灭威砒和涕灭威亚砒固相萃取提取液的稳定性。在 100 mL 空白基质水样、地表水、地下水、海水、生活污水和工业废水中，分别加入一定量的涕灭威、涕灭威砒和涕灭威亚砒标准使用液 (5.3.12)，使得上述水样中涕灭威、涕灭威砒和涕灭威亚砒浓度均为 100 ng/L，经过固相萃取过程 (5.9.8)，其提取液在 4 °C 冰箱中保存，于 0 d、5 d、10 d、20 d、30 d、40 d 分别取出一定量的混合标准使用溶液，考察标准使用液的稳定性，实验结果见图4 (说明：本实验回收率排除固相萃取过程影响，将第一天的组分测定值一律按回收率 100% 来计算)。结果表明，在 40 d 的时间内，该浓度水平下各组分回收率稳定在 94.5%~104% 之间，没有发生明显变化。根据以上实验结果，本研究规定萃取液应于 4 °C 冷藏、密封、避光保存，40 d 内完成分析。

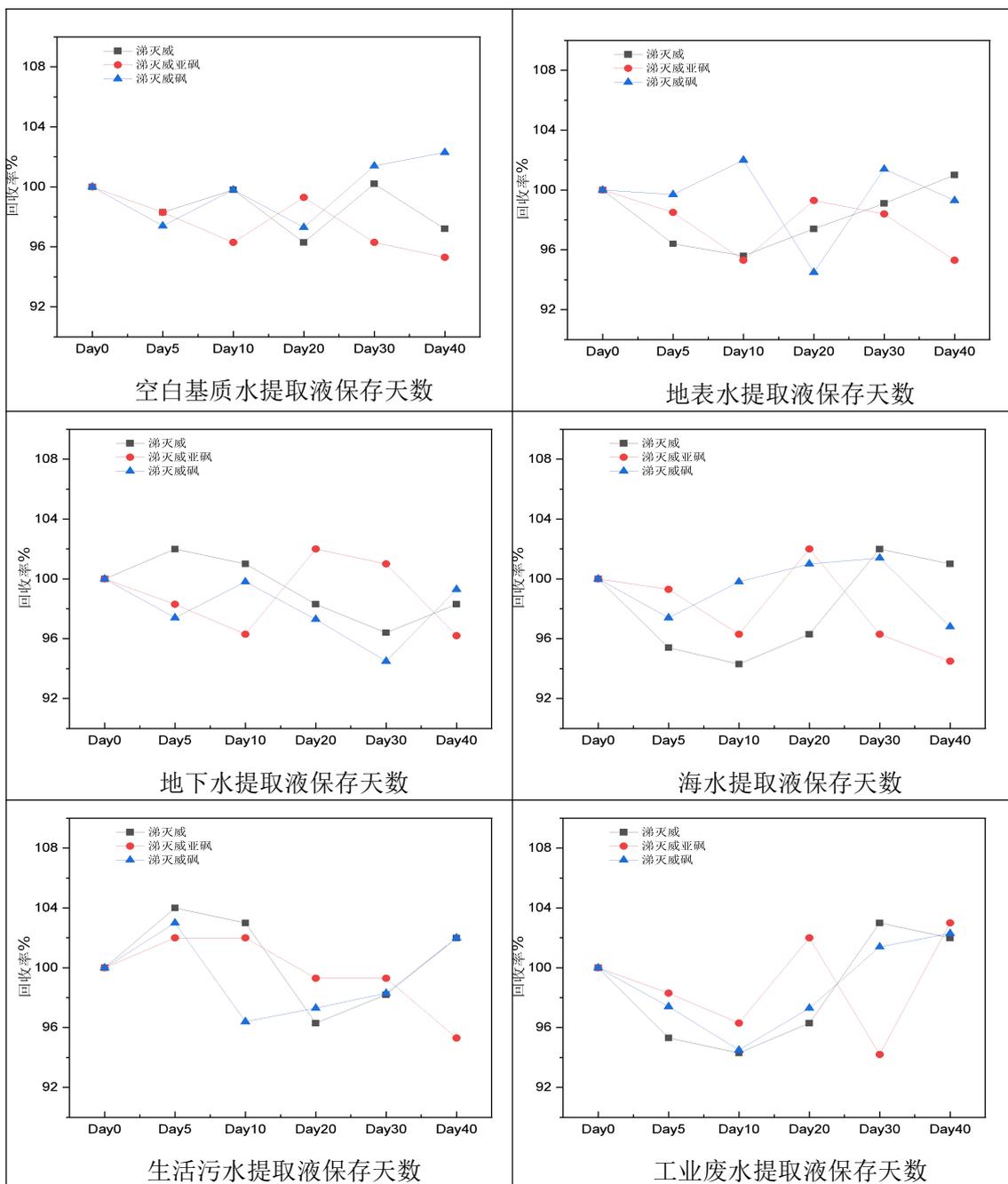


图 4 不同基质水体加标浓度为100 ng/L萃取液稳定性实验 (n=3)

注：如无特殊说明本方法不同基质水样分别为：徐州某国控点位地下水，徐州某国控点位地表水，徐州某农药化工园区生活污水污水处理厂出水，徐州某农药化工园区工业废水污水处理厂出水 and 连云港近岸某点位的海水。

5.6 试样的准备

5.6.1 悬浮物对目标化合物吸附的影响实验

涕灭威及其代谢产物的亲水性较强，样品的固液分配比例显示，90%以上目标物在水相中而不是固体颗粒物上^[19]。为考察悬浮物对目标化合物吸附的影响，采集徐州市某农药化

工园区污水处理厂入水（悬浮物浓度为533 mg/L）和徐州市某城镇污水处理厂出口水（悬浮物浓度为31 mg/L），进行水体样品中涕灭威及其代谢产物分配实验。实验过程如下：各准备7份100 mL样品，每份样品中加入100 ng目标物标准物质，加标后，分别在吸附1 d、3 d和7 d后，用0.22 μm滤膜过滤，上机测定目标物的理论加入量和经颗粒物吸附不同天数后目标化合物的测定值，根据HJ 168-2020计算理论加入量目标物测定值和经颗粒物吸附后目标化合物测定值之间是否存在显著性差异，其中 $t(6, 0.95) = 2.447$ 。3种目标物的测定值见表8~13，当加标水样吸附0 d~7 d后，水相中3种目标物在低浓度悬浮物水体中吸附后的测定值与未吸附的测定结果 t 值均小于2.447，不存在显著性差异。在高、低浓度悬浮物中三种目标物的测定值均显示相同的结论。因此本方法规定，当样品中悬浮物含量较高，可先进行过滤，仅收集滤液进行测试。

表 8 悬浮物吸附对涕灭威在水中测定值影响（悬浮物浓度为31 mg/L）

样本数量 (n)	理论加入浓度 (μg/L)	吸附1d过滤测定值 (μg/L)	差值	吸附3d过滤测定值 (μg/L)	差值	吸附7d过滤测定值 (μg/L)	差值
1	1.00	1.02	-0.02	1.11	-0.11	1.09	-0.09
2	1.00	0.99	0.01	1.08	-0.08	1.07	-0.07
3	1.00	1.05	-0.05	1.01	-0.01	0.99	0.01
4	1.00	1.09	-0.09	1.09	-0.09	1.09	-0.09
5	1.00	0.96	0.04	1.00	0.00	1.03	-0.03
6	1.00	1.09	-0.09	0.90	0.10	0.93	0.07
7	1.00	1.01	-0.01	1.08	-0.08	1.12	-0.12
检验统计量 t	-1.62			-1.41		-1.74	
显著性差异检验结论	无显著性差异						

表 9 悬浮物吸附对涕灭威亚砷在水中测定值影响（悬浮物浓度为31 mg/L）

样本数量 (n)	理论加入浓度 (μg/L)	吸附1d过滤测定值 (μg/L)	差值	吸附3d过滤测定值 (μg/L)	差值	吸附7d过滤测定值 (μg/L)	差值
1	1.00	1.06	-0.06	0.93	0.07	0.94	0.06
2	1.00	1.00	0.00	1.06	-0.07	1.14	-0.14
3	1.00	0.99	0.01	1.06	-0.06	0.95	0.05
4	1.00	0.96	0.04	0.98	0.02	1.08	-0.07
5	1.00	0.97	0.03	1.07	-0.07	0.99	0.01
6	1.00	1.05	-0.05	1.05	-0.05	1.09	-0.09
7	1.00	1.08	-0.08	1.06	-0.06	1.03	-0.03
检验统计量 t	-0.90			-1.46		-1.04	
显著性差异检验结论	无显著性差异						

表 10 悬浮物吸附对涕灭威砒在水中测定值影响（悬浮物浓度为31 mg/L）

样本数量 (n)	理论加入 浓度 ($\mu\text{g/L}$)	吸附1d过 滤测定值 ($\mu\text{g/L}$)	差值	吸附3d过 滤测定值 ($\mu\text{g/L}$)	差值	吸附7d过 滤测定值 ($\mu\text{g/L}$)	差值
1	1.00	1.17	-0.17	1.09	-0.09	1.03	-0.03
2	1.00	1.04	-0.04	1.15	-0.15	1.09	-0.09
3	1.00	1.03	-0.03	0.96	0.04	1.09	-0.09
4	1.00	0.95	0.05	0.98	0.02	1.07	-0.07
5	1.00	0.97	0.03	1.05	-0.05	0.96	0.04
6	1.00	1.13	-0.13	1.10	-0.10	0.98	0.02
7	1.00	1.09	-0.09	1.01	-0.01	1.07	-0.07
检验统计量 t		-1.74		-1.89		-2.05	
显著性差异 检验结论	无显著性差异						

表 11 悬浮物吸附对涕灭威在水中测定值影响（悬浮物浓度为533 mg/L）

样本数量 (n)	理论加入 浓度 ($\mu\text{g/L}$)	吸附1d过 滤测定值 ($\mu\text{g/L}$)	差值	吸附3d过 滤测定值 ($\mu\text{g/L}$)	差值	吸附7d过 滤测定值 ($\mu\text{g/L}$)	差值
1	1.00	1.12	-0.12	1.00	0.00	1.00	0.00
2	1.00	0.99	0.01	0.97	0.03	1.01	-0.01
3	1.00	0.98	0.02	0.97	0.03	0.92	0.08
4	1.00	1.02	-0.02	1.04	-0.04	0.94	0.06
5	1.00	1.09	-0.09	1.04	-0.04	0.95	0.05
6	1.00	1.06	-0.06	1.01	-0.01	0.90	0.10
7	1.00	1.03	-0.03	1.10	-0.10	1.21	-0.21
检验统计量 t		-2.17		-1.09		0.28	
显著性差异 检验结论	无显著性差异						

表 12 悬浮物吸附对涕灭威亚砷在水中测定值影响（悬浮物浓度为533 mg/L）

样本数量 (n)	理论加入 浓度 ($\mu\text{g/L}$)	吸附1d过 滤测定值 ($\mu\text{g/L}$)	差值	吸附3d过 滤测定值 ($\mu\text{g/L}$)	差值	吸附7d过 滤测定值 ($\mu\text{g/L}$)	差值
1	1.00	1.02	-0.02	0.92	0.08	0.94	0.06
2	1.00	1.06	-0.06	1.10	-0.10	1.19	-0.19
3	1.00	0.99	0.01	1.09	-0.09	1.17	-0.17
4	1.00	1.07	-0.07	1.08	-0.08	1.09	-0.09
5	1.00	1.03	-0.03	0.98	0.02	1.00	0.00
6	1.00	0.98	0.02	1.20	-0.20	0.97	0.03
7	1.00	1.09	-0.09	1.15	-0.15	1.15	-0.15
检验统计量 t		-2.18		-2.07		-1.86	
显著性差异 检验结论	无显著性差异						

表 13 悬浮物吸附对涕灭威砷在水中测定值影响（悬浮物浓度为533 mg/L）

样本数量 (n)	理论加入 浓度 ($\mu\text{g/L}$)	吸附1d过 滤测定值 ($\mu\text{g/L}$)	差值	吸附3d过 滤测定值 ($\mu\text{g/L}$)	差值	吸附7d过 滤测定值 ($\mu\text{g/L}$)	差值
1	1.00	1.00	0.00	0.97	0.03	0.97	0.03
2	1.00	1.00	0.00	1.01	-0.01	0.92	0.08
3	1.00	1.10	-0.10	0.98	0.02	1.10	-0.10
4	1.00	1.06	-0.06	1.06	-0.06	1.09	-0.09
5	1.00	0.96	0.04	1.15	-0.15	1.08	-0.08
6	1.00	1.06	-0.06	1.07	-0.07	1.21	-0.21
7	1.00	1.05	-0.05	1.03	-0.03	1.20	-0.20
检验统计量 t		-1.72		-1.64		-2.00	
显著性差异 检验结论	无显著性差异						

5.6.2 滤膜的选择

对于滤膜的选择，首先考虑其化学兼容性，由于本方法两种进样方式的溶剂为水和甲醇，根据图 5 不同滤膜的化学兼容性，选择三种常用的滤膜，并比较加标浓度为 $0.2 \mu\text{g/L}$ 的涕灭威、涕灭威砷和涕灭威亚砷（溶剂分别为100%水和100%甲醇），分别过 RC（再生纤维素）、PTFE（聚四氟乙烯）、NY（尼龙），三种目标物的回收率见图 6 和图 7。结果发现，三种目标物在水溶液和甲醇溶剂中通过三种不同的过滤膜后回收率均能达到 95%以上，均能满足分析要求，因此在实际选择时可以选择上述三种滤膜中任一种作为本方法的过滤膜，本实验选择PTFE（聚四氟乙烯）滤膜作为本方法的使用膜。



图 5 不同滤膜化学性兼容性

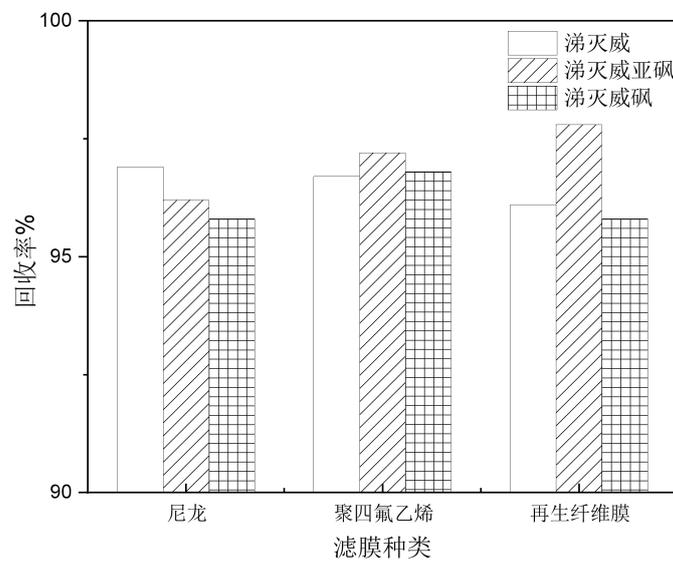


图 6 水中涕灭威、涕灭威砷、涕灭威亚砷过不同滤膜回收率

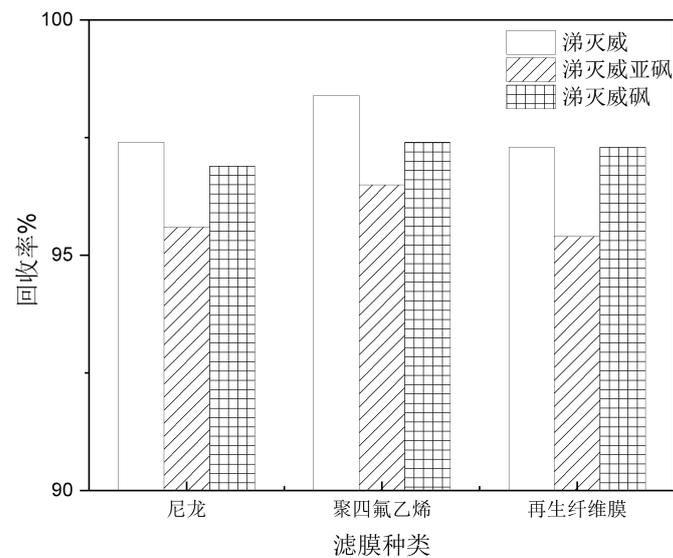


图 7 甲醇中涕灭威、涕灭威砷、涕灭威亚砷过不同滤膜回收率

5.7 样品的采集和保存

5.7.1 水样采集

参照EPA 538、HJ 827-2017方法中的相关内容及GB 17378.3、HJ 91.1、HJ 91.2、HJ 164、HJ 493 和 HJ 442.3中对含氨基甲酸酯类农药样品的采集条件，具体见表14，可以看出对于含氨基甲酸酯类农药的水样均使用玻璃样品瓶采集，并规定不需要采集零顶空样品，因此本方法规定用预先洗涤干净并干燥的磨口棕色玻璃瓶采集水样。

5.7.2 水样保存

涕灭威在碱性环境中会加速水解^[19-20]，其涕灭威代谢的方式主要是水解和光解两种方式；编制组参照HJ 493-2009 及 EPA 538等方法中对氨基甲酸酯类农药保存的相关内容（表 14），分别考察不同类型的样品在不同pH及余氯水平下的保存条件。

表 14 水质氨基甲酸酯类农药的采集和保存条件

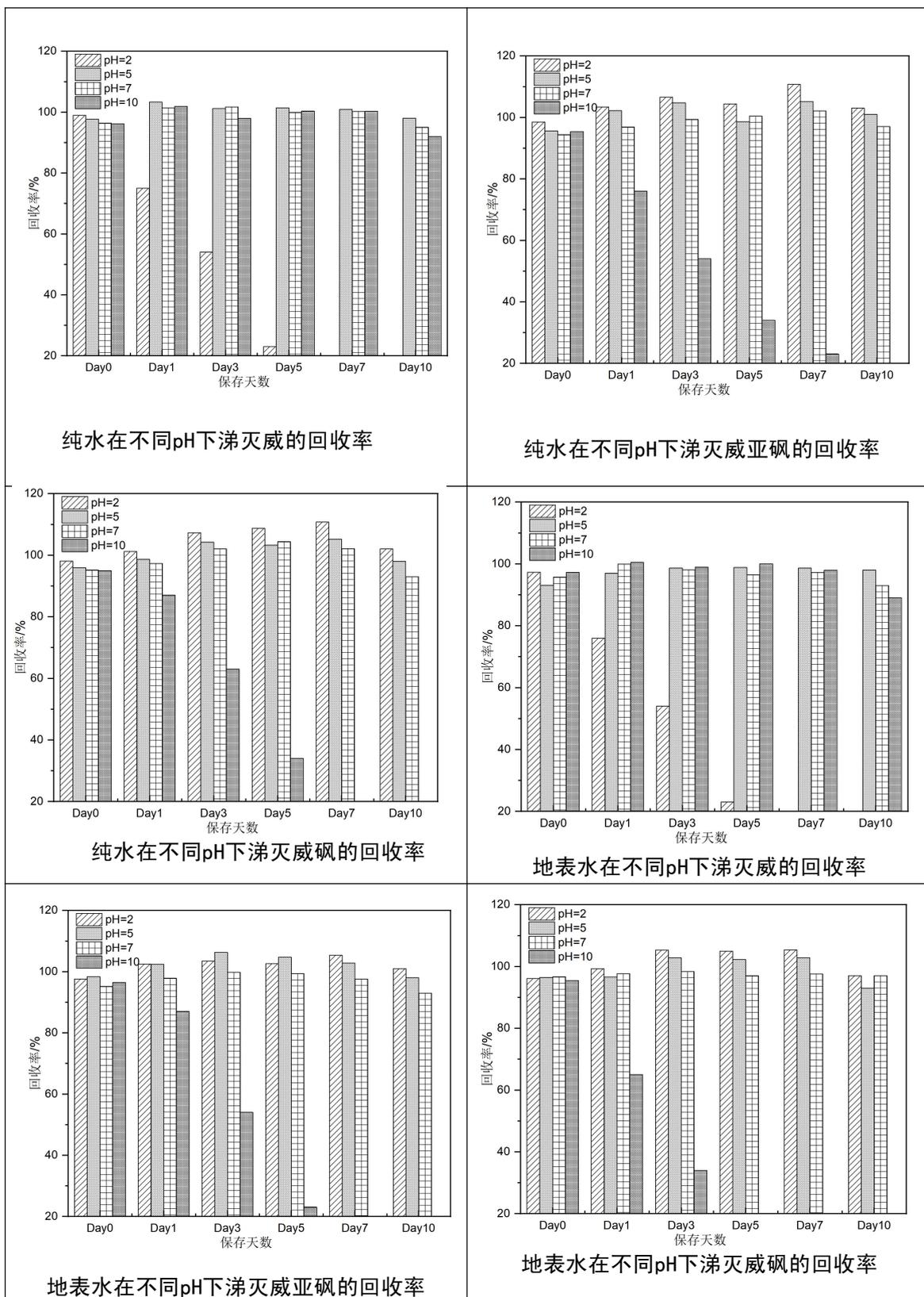
规范名称	采集条件	保存条件
水质采样样品的保存和管理技术规定 HJ 493-2009	G	中性，1-5 °C，14 d，如果样品中有 余氯，1000 mL 水加 80 mg Na ₂ S ₂ O ₃ ·5H ₂ O
污水监测技术规范HJ/T 91.1-2019	G	参照HJ 493
地表水环境监测技术规范 HJ/T 91.2-2022	G，使用标准分析方法规 定的专用保存容器	参照HJ 493
地下水环境监测技术规范 HJ 164-2020	/	无
近岸海域环境监测技术规范第三部分 近 岸海域水质监测HJ 442.3-2020	/	无
水质 氨基甲酸酯类农药的测定 超高效 液相色谱-三重四极杆质谱法 HJ 827-2017	G	中性，4 °C，7 d
水质 涕灭威的测定 液相色谱串联质谱 法DB 63/T 1870-2020	G	pH=7~8，4 °C
水质 涕灭威的测定 高效液相色谱-三重 四极杆质谱法 DB 36/T 1840-2023	G	中性，4 °C，7 d
EPA 538	G，不需要收集零顶空	加乙酸铵 CAS（631-61-8）络合游离 氯，6 °C以下，14 d

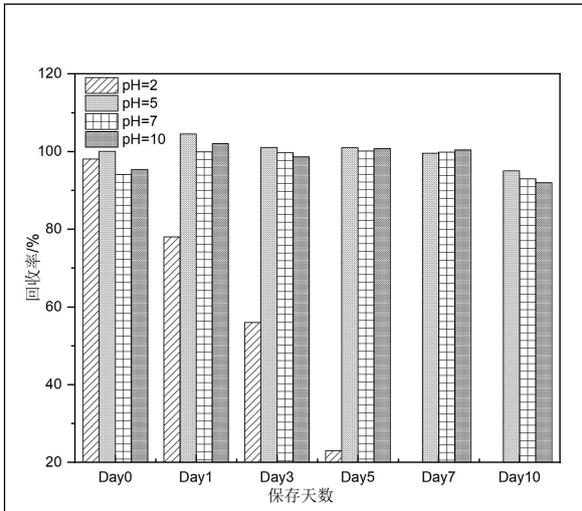
注：G 为硬质玻璃瓶

5.7.2.1 考察样品 pH 值对目标组分保存条件影响情况

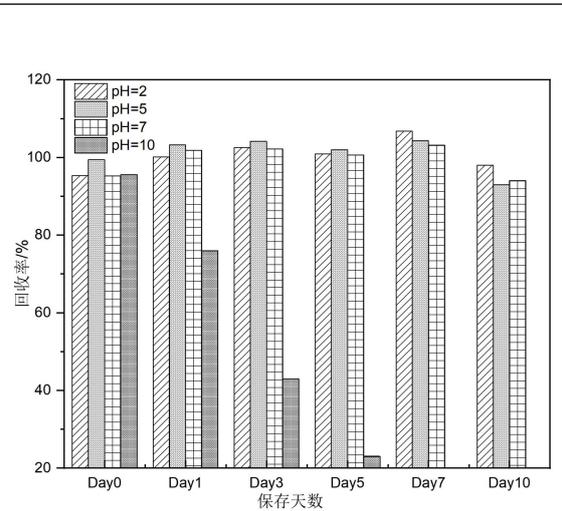
涕灭威及其代谢产物的水解与温度和pH值相关^[19-20]。因此配置浓度为0.5 µg/L的纯水、地表水、地下水和工业污水和生活污水及浓度为50 ng/L海水加标样品，调节其pH值为2、5、7 和10，考察在4 °C冷藏条件下保存1~10 d目标物回收率情况，分别于0 d，1 d，3 d，5 d，7 d，10 d天取出一定量的水样，按照直接进样法和固相萃取法（海水）测定涕灭威、涕灭威砒、涕灭威亚砒的回收率；结果如图8。结果表明，在4 °C冷藏、避光保存条件下，pH

为5, 7的纯水、地表水、地下水、海水、生活污水和工业废水加标样品中涕灭威、涕灭威砒、涕灭威亚砒在7天内均较为稳定；本方法规定样品在pH为5~7条件下保存。

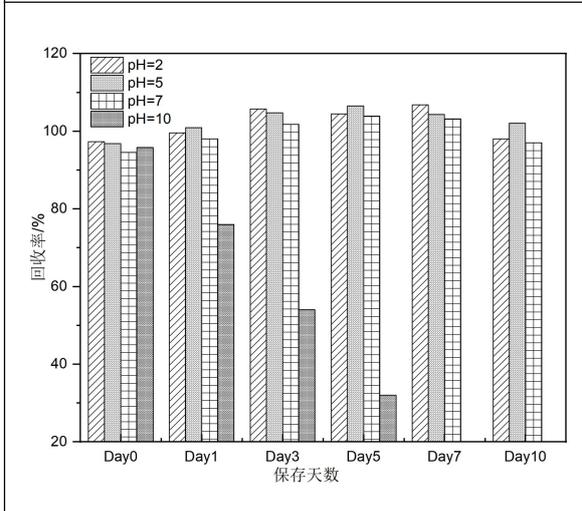




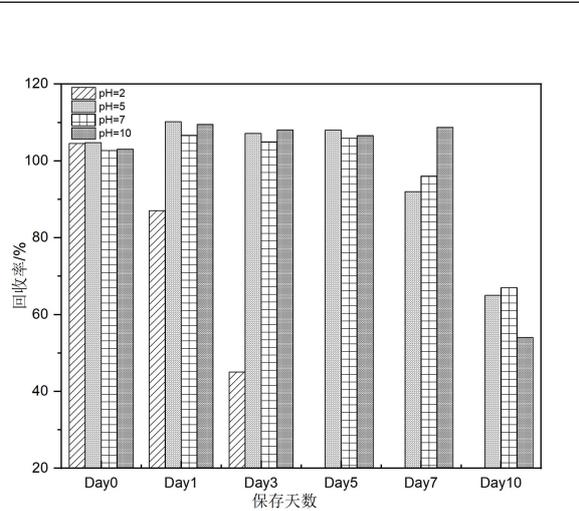
地下水在不同pH下涕灭威的回收率



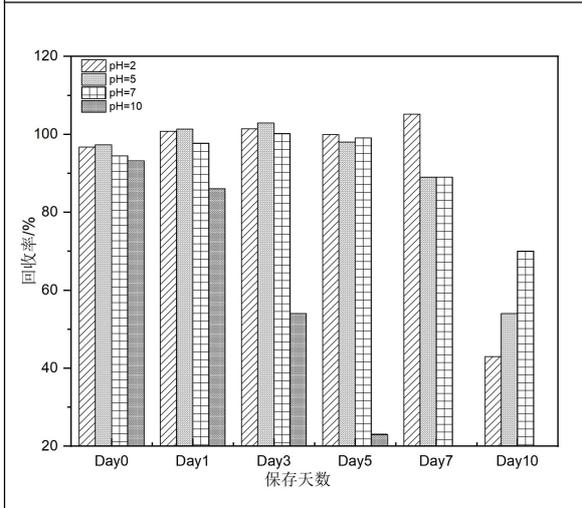
地下水在不同pH下涕灭威亚砷的回收率



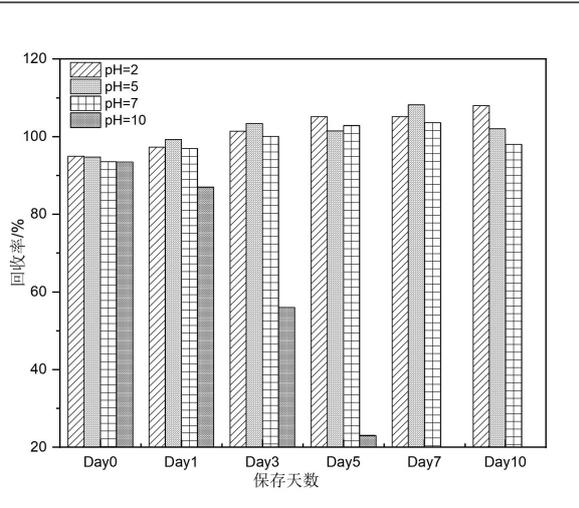
地下水在不同pH下涕灭威砷的回收率



工业废水在不同pH下涕灭威的回收率



工业废水在不同pH下涕灭威亚砷的回收率



工业废水在不同pH下涕灭威砷的回收率

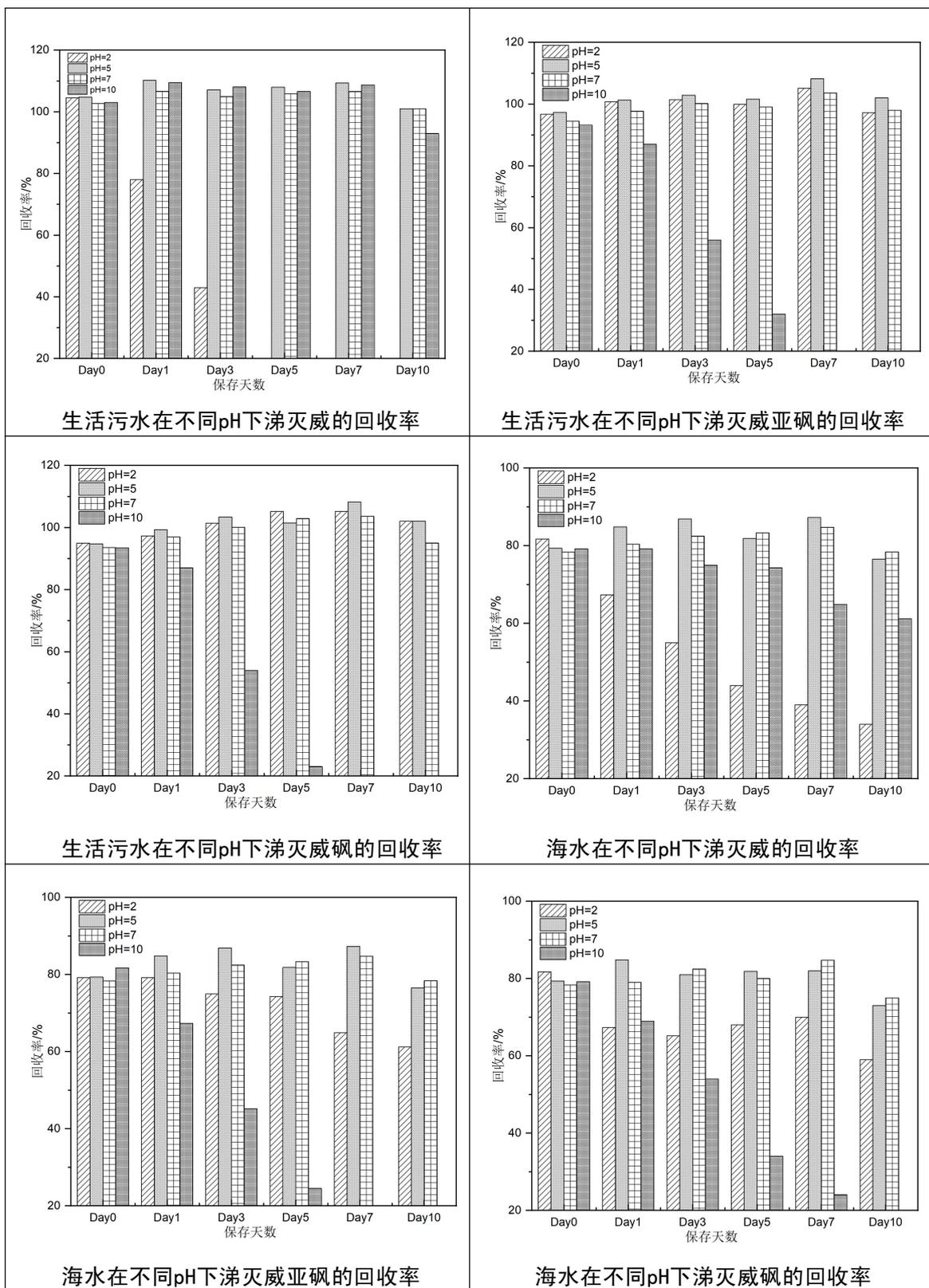


图 8 样品 pH 值对目标组分保存条件的影响

5.7.2.2 余氯对样品保存条件的影响

由于EPA 538和HJ 493-2009 均提到余氯对氨基甲酸酯类农药样品保存有影响。编制组

在不含目标物的纯水、医院废水和自来水，加入涕灭威、涕灭威砒和涕灭威亚砒标准使用液，使得所有水样目标物浓度为 $0.5 \mu\text{g/L}$ ；将上述三种水样各取两份，其中一份加入 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ，另一份不加；将两份水样分别于1d后，直接进样法上机分析。结果见图9，可以看出由于纯水中不含余氯，是否加入 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ，对涕灭威及其代谢组分的保存没有影响；而自来水和医院废水，由于含有余氯，在不加 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 的情况下，涕灭威、涕灭威砒和涕灭威亚砒三种组分均发生了变化，因此对于有余氯的水样应加入 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 来保存。

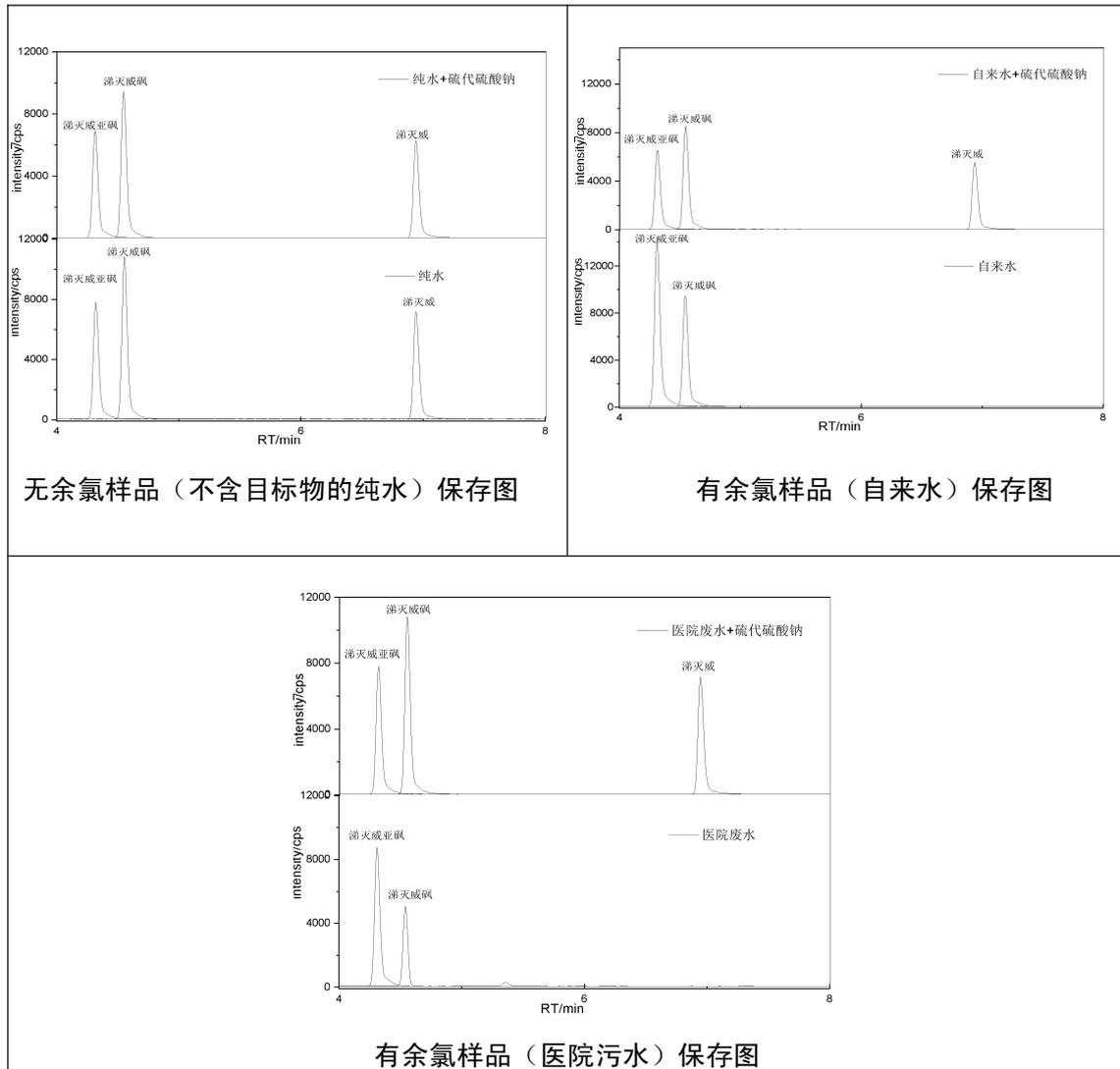


图9 余氯对目标组分保存条件影响

为进一步定量考察余氯含量和硫代硫酸钠添加量对水体中涕灭威及其代谢组分保存情况的影响，编制组选择三种不同余氯含量的水体，纯水、自来水和工业废水，使用余氯测定仪测定其余氯的浓度分别为 $0 \mu\text{g/L}$ 、 $66 \mu\text{g/L}$ 和 $507 \mu\text{g/L}$ ；在上述水样中加入涕灭威、涕灭威砒和涕灭威亚砒标准使用液，使得所有水样目标物浓度为 $0.5 \mu\text{g/L}$ ；考察4 h后目标物浓度的变化，见表15。可以看出，样品中涕灭威、涕灭威亚砒和涕灭威砒发生反应的量与样品中余氯浓度呈正相关，从涕灭威组分来看，余氯含量越高，其代谢的量越大，回收率越低。

表 15 不同基质水体不加硫代硫酸钠目标物的保存情况

回收率/ % 水质类型 及保存时间	涕灭威	涕灭威砒	涕灭威亚砒
纯水4h	99.0	98.2	101
自来水4h	55.4	107	195
工业废水4h	5.1	53.2	101

注：由于《污水综合排放标准》（GB 8978-1996）、《医疗机构水污染物排放标准》（GB 18466-2005）、《烧碱、聚氯乙烯工业污染物排放标准》（GB 15581-2016）和 2018 年颁布的《船舶水污染物排放控制标准》（GB 3552-2018）均规定出水口的总余氯（活性氯）上限值为0.5 mg/L，考察的余氯的含量在环境水体中具有代表性。

参照《水质样品的保存和管理技术规定》（HJ 493-2009）中样品保存时硫代硫酸钠的加入量；取不同基质的地表水、地下水、海水、生活污水及上述工业废水各100 mL，向除了工业废水以外的水体加入一定量的次氯酸钠，用余氯测定仪，测定余氯含量约100 μg/L；各加入8 mg硫代硫酸钠后，向上述水样中加入目标化合物，使得海水的浓度为50 ng/L，其余水体浓度为0.5 μg/L；其中工业废水取两份，一份加入8 mg硫代硫酸钠，另一份加入16 mg硫代硫酸钠，两份工业废水分别标记为1-工业废水和2-工业废水。按照直接进样法和固相萃取法（海水）。考察目标化合物在保存0、3、5、7 d回收率的变化，见表16。

表 16 不同基质水体加硫代硫酸钠目标物的保存情况

回收率/ % 水质类型 及保存天数	涕灭威	涕灭威砒	涕灭威亚砒
地表水0 d	101	102	101
地表水3 d	102	103	102
地表水5 d	105	104	114
地表水7 d	106	106	107
地下水0 d	101	102	101
地下水3 d	102	103	102
地下水5 d	105	104	114
地下水7 d	106	106	107
海水0 d	85.7	82.6	83.5
海水3 d	84.8	82.6	84.8
海水5 d	87.4	85.7	82.7
海水7 d	81.8	82.6	89.9
生活污水0 d	99.3	98.2	100

回收率/ % 水质类型 及保存天数	涕灭威	涕灭威砒	涕灭威亚砒
生活污水3 d	102	98.4	99.3
生活污水5 d	105	99.3	103
生活污水7 d	97.6	101	98.5
1-工业废水0 d	105	108	108
1-工业废水3 d	106	110	107
1-工业废水5 d	109	111	111
1-工业废水7 d	105	109	97
2-工业废水0 d	93.3	95.1	100
2-工业废水3 d	84.7	98.1	104
2-工业废水5 d	97.0	101	107
2-工业废水7 d	96.8	99.5	104

从表 16 可以看出随着过量硫代硫酸钠的加入，所有样品均可以在 7d 内保持稳定。对于 1-工业废水和 2-工业废水，可以看出加入 8 mg 和 16 mg 的硫代硫酸钠，目标化合物的回收率无明显变化，均能在 7d 内保持稳定。因此本方法规定，如样品中有余氯，按照 100 mL 水加中加入 8 mg $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ，即可保证目标物在一定时间内的稳定。

综上所述，样品保存条件为：采集的水样用盐酸或氢氧化钠调节水样 pH 为 5~7，在 4 °C 冷藏、密封、避光保存，7 d 内完成分析或萃取。萃取液应于 4 °C 冷藏、密封、避光保存，40 d 内完成分析。如果样品有余氯，按照 100 mL 水加中加入 8 mg $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 来保存。

5.8 仪器分析条件的优化

5.8.1 质谱目标化合物母离子的选择

一般而言含有双键、三键和碱性的化合物由于具有较强的质子亲和力而倾向于形成正离子，ESI⁺分子离子多以 $[\text{M}+\text{H}]^+$ 、 $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 或 $[\text{M}+\text{NH}_4]^+$ 峰出现；含有 F、Cl、磺酸基等酸性样品由于具有较强的给质子能力而倾向于形成负离子，ESI⁻分子离子多以 $[\text{M}-\text{H}]^-$ 峰出现。通过表 17 的综述可知，涕灭威、涕灭威亚砒和涕灭威砒三者分子量存在差异，分别为 190.3、206.3、222.3；且在不同流动相条件下，涕灭威的监测母离子为 $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 或 $[\text{M}+\text{NH}_4]^+$ ，涕灭威砒和涕灭威亚砒的监测母离子均为 $[\text{M}+\text{H}]^+$ 或 $[\text{M}+\text{NH}_4]^+$ 。在此调研基础上，编制组进一步实验：将各目标化合物配制成1 mg/L 单标，采用针泵进样，设置甲醇相和水相比比例为 1:1、锥孔电压为 80，逐一对单个样品进行 ESI⁺模式检测，以寻找合适的准分子离子。图 10 显示了 3 种涕灭威及其代谢物在 ESI⁺离子模式下的一级质谱图，从图中可以看到，在 ESI⁺模式下，涕灭威、涕灭威砒、涕灭威亚砒的基峰分别为 $[\text{M}+\text{NH}_4]^+$ 、 $[\text{M}+\text{NH}_4]^+$ 、 $[\text{M}+\text{H}]^+$ 。因此本方法选择 $[\text{M}+\text{NH}_4]^+$ 峰作为涕灭威的母离子，选择 $[\text{M}+\text{NH}_4]^+$ 作为涕灭威砒的母离子、选择 $[\text{M}+\text{H}]^+$ 作为涕灭威亚砒的母离子。

表 17 国内外可依据的涕灭威及其代谢产物方法中流动相及目标化合物母离子

方法名称	发布年份	流动相	涕灭威母离子	涕灭威亚砷母离子	涕灭威砷母离子
饮用水中450种农药及相关化学品残留量的测定 液相色谱-串联质谱法GB/T23214-2008	2008	甲醇/水	213.1 [M+Na] ⁺	/	/
US EPA538	2009	20 mmol 甲酸铵+甲醇	208 [M+ NH ₄] ⁺	207 [M+H] ⁺	/
ASTM 7465	2009	0.1%甲酸水+5 mmol/L乙酸铵-0.1%甲酸甲醇+5 mmol/L乙酸铵	208 [M+ NH ₄] ⁺	207.1 [M+H] ⁺	240.1 [M+ NH ₄] ⁺
进出口食品中涕灭威、涕灭威砷、涕灭威亚砷残留量检测方法 液相色谱质谱 / 质谱法SN/T 2441-2010	2010	水（含0.1%甲酸）+乙腈	213 [M+Na] ⁺	207 [M+H] ⁺	223 [M+H] ⁺
出口粮谷中涕灭威、甲萘威、杀线威、饿虫威、抗牙威残留量的测定 SN/T 1017.7-2014	2014	水（含0.1%甲酸）+乙腈	213 [M+Na] ⁺	/	/
乳及乳制品中多种氨基甲酸酯类农药残留量的测定液相色谱-质谱法 GB 23200.90—2016	2016	水（含0.1%甲酸）+甲醇	213 [M+Na] ⁺	/	/
水中88种农药及代谢物质残留的测定 液相色谱-串联质谱法和气相色谱串联质谱法NY/T 3277-2018	2018	甲醇（含5 mmol/L甲酸铵）+水（含5 mmol/L甲酸铵）	208.2 [M+ NH ₄] ⁺	207.1 [M+H] ⁺	223.1 [M+H] ⁺
蔬菜中涕灭威等11种农药及代谢物残留量的测定 液相色谱-串联质谱法 DB 37/T 3321—2018	2018	A为0.1%甲酸+5 mmol/L乙酸铵水溶液 B为甲醇	208 [M+ NH ₄] ⁺	224 [M+ NH ₄] ⁺	/
土壤和沉积物 氨基甲酸酯类农药的测定 高效液相色谱-三重四极杆质谱法HJ 961-2018	2018	A为5 mmol/L乙酸铵水溶液 B为甲醇	208.5 [M+ NH ₄] ⁺	/	/
固体废物 氨基甲酸酯类农药的测定 高效液相色谱-三重四极杆质谱法HJ 1026-2019	2019	A为5 mmol/L乙酸铵水溶液 B为甲醇	208.5 [M+ NH ₄] ⁺	/	/
水质 涕灭威的测定 液相色谱串联质谱法DB63/T 1870-2020	2020	流动相 A 水，流动相 B 甲醇	213 [M+Na] ⁺	/	/
动物性食品中氨基甲酸酯类杀虫剂残留量的测定 液相色谱-串联质谱法GB31658.10-2021	2021	水（0.1%甲酸）+乙腈	208.2 [M+ NH ₄] ⁺	207 [M+H] ⁺	223 [M+H] ⁺

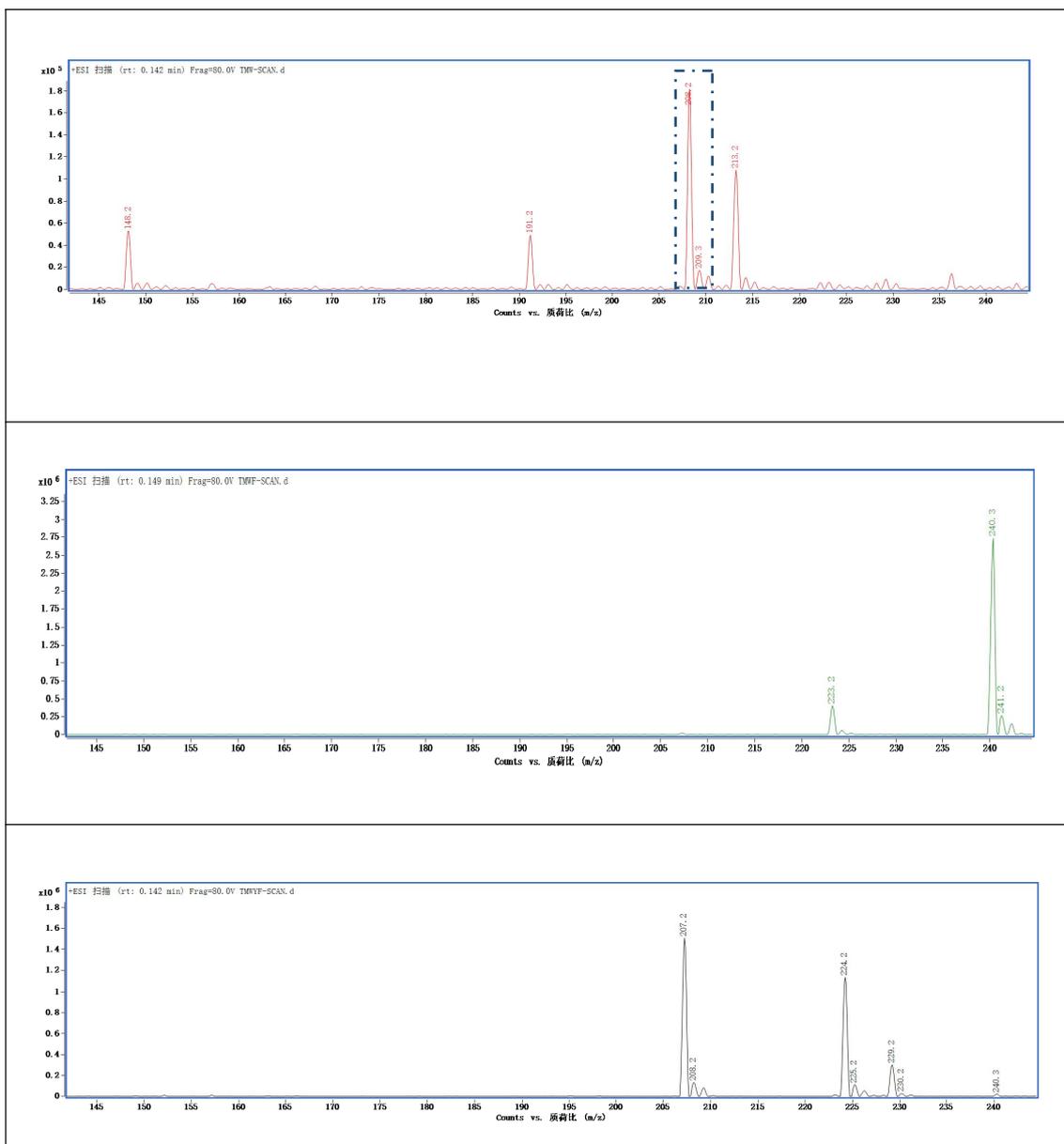


图 10 涕灭威及其代谢产物准分子离子

5.8.2 质谱目标化合物子离子及响应的质谱参数优化

选定该三种化合物母离子进行二级质谱扫描，寻找子离子碎片。选择响应较高的2个子离子分别作为定量和定性离子。由于目标化合物在离子源的离子化效率直接影响到检测灵敏度，为了使目标物达到较为理想的离子化，优化对离子强度的影响较为显著的源内锥孔电压（Fragmentor, frag）和碰撞电压（Collision Cell, CE）两个参数；frag主要影响母离子强度，而CE影响子离子强度。在上述确定的母离子基础上分别对各个目标物监测离子的 frag 和 CE 进行了优化，母离子的frag设置优化步长为5 V，定性和定量离子的CE设置优化步长为2V。最终确定的监测离子、锥孔电压和碰撞电压如表18所示。

表 18 涕灭威及其代谢产物质谱参数

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)
1	涕灭威	208.2	116.0*	55	5
		208.2	89.1	55	16
2	涕灭威亚砷	207.1	132.1*	80	3
		207.1	89.1	80	14
3	涕灭威砷	240.3	148.1	70	12
		240.3	86.1*	70	22
4	涕灭威-d3	211.1	116.0*	55	5
5	涕灭威亚砷-d3	210.1	132.1*	80	3
6	涕灭威砷-d3	243.3	86.1*	70	22

备注：加*子离子作为定量离子，不加*子离子作为定性离子

5.8.3 质谱 ESI 其它参数优化

编制组同时考察了其他参数包括气体温度和流速对目标化合物响应的影响，结果见图 11~图 14。从图 11 和 12 可以看出，干燥气和鞘气温度分别为 275 °C 和 350 °C 时涕灭威的响应最高，这两个参数对涕灭威亚砷和涕灭威砷的响应影响不明显；在考察干燥气流速对涕灭威及其代谢产物响应的影响时，如图 13 所示。从图中能够观察到，当干燥气流速不同时，涕灭威及代谢产物的响应不同，对涕灭威来说干燥气流速为 4 L/min 时响应最大，而涕灭威亚砷和涕灭威砷在干燥气流速为 6 L/min 时响应最大；从鞘气流速对涕灭威及其代谢产物响应的影响来看，相关结果如图 14 所示。鞘气流速增加目标化合物响应增加不明显，整体上述参数对其响应影响不大，因此编制组对于鞘气流速采用仪器的推荐值，本方法干燥气温度 275 °C，干燥气流速 6 L/min，鞘气温度：350 °C，鞘气流速 11 L/min。

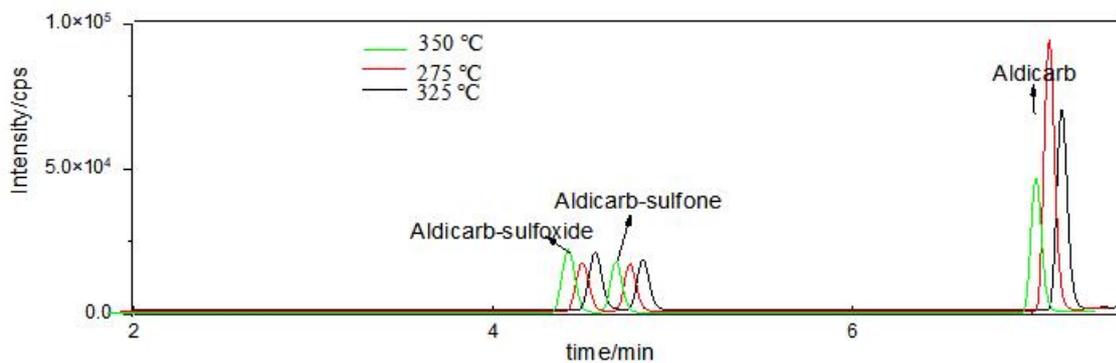


图 11 不同干燥气温度对涕灭威、涕灭威砷、涕灭威亚砷响应的影响

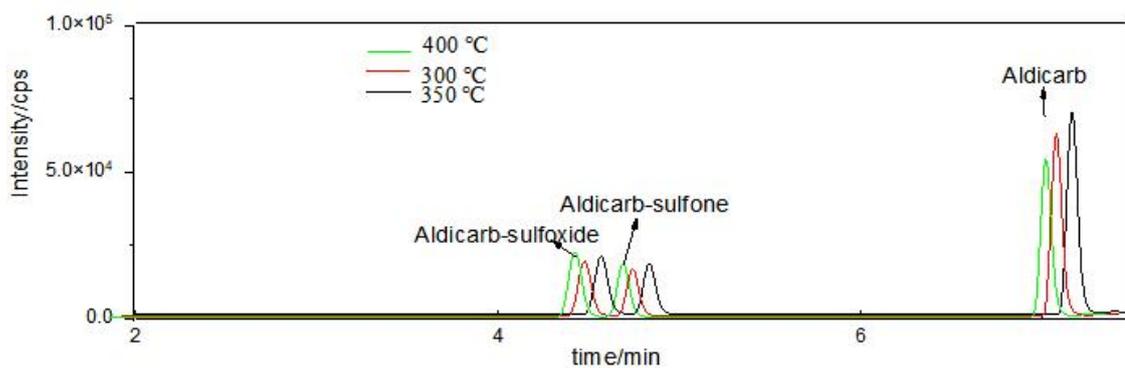


图 12 不同鞘气温度对涕灭威、涕灭威砒、涕灭威亚砒响应的影响

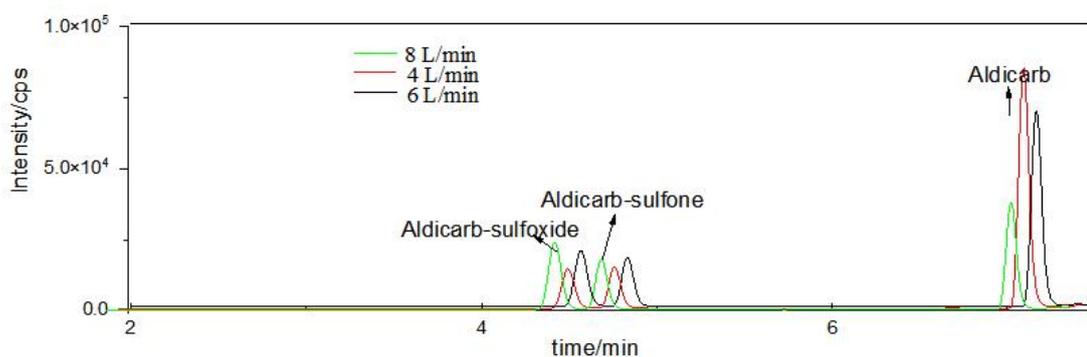


图 13 不同干燥气流速对涕灭威、涕灭威砒、涕灭威亚砒响应的影响

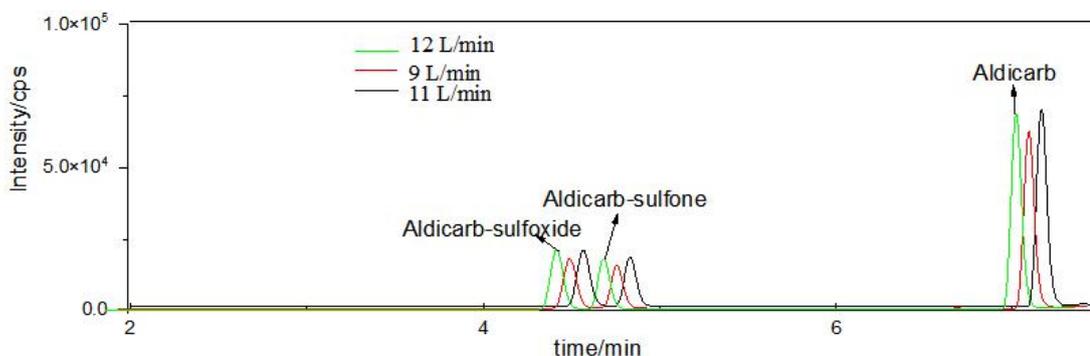


图 14 不同鞘气流速对涕灭威、涕灭威砒、涕灭威亚砒响应的影响

5.8.4 液相色谱分析柱优化

选择固定相基本遵循相似相溶原理，分析物的极性与固定相极性相近时，可以得到分析物的最佳保留^[21]，涕灭威、涕灭威砒、涕灭威亚砒均是极性较强农药，在反向色谱系统中保留较弱，为了让目标化合物得到很好的保留，编制组配置浓度为 $10 \mu\text{g/L}$ 涕灭威及代谢产物的混合标样，选择液相色谱质谱仪通用型 C_{18} 柱：键合相为十八烷基硅烷键合硅胶，采用常用的规格（ $100 \text{ mm} \times 2.1 \text{ mm} \times 1.8 \mu\text{m}$ ），由于涕灭威的极性较大，为了降低基质效应，设置高比例的水相作为初始流动相。通过优化其流动相梯度，使其达到较好的分离，如图15 C

所示。在此流动性梯度下比较同规格的另外两种填料的反相色谱柱A: Phenyl柱, 键合相为苯基键合硅胶和色谱柱B: Aq柱, 键合相为亲水性硅烷键合硅胶, 对目标物的分离性能, 结果表明同规格不同键合相的色谱在同样的流动相梯度条件下, 对分离目标组分效果不同, C₁₈柱在本梯度下分离好、峰形对称尖锐且通用性好, 因此本方法规定采用C₁₈或等效柱作为分析柱。

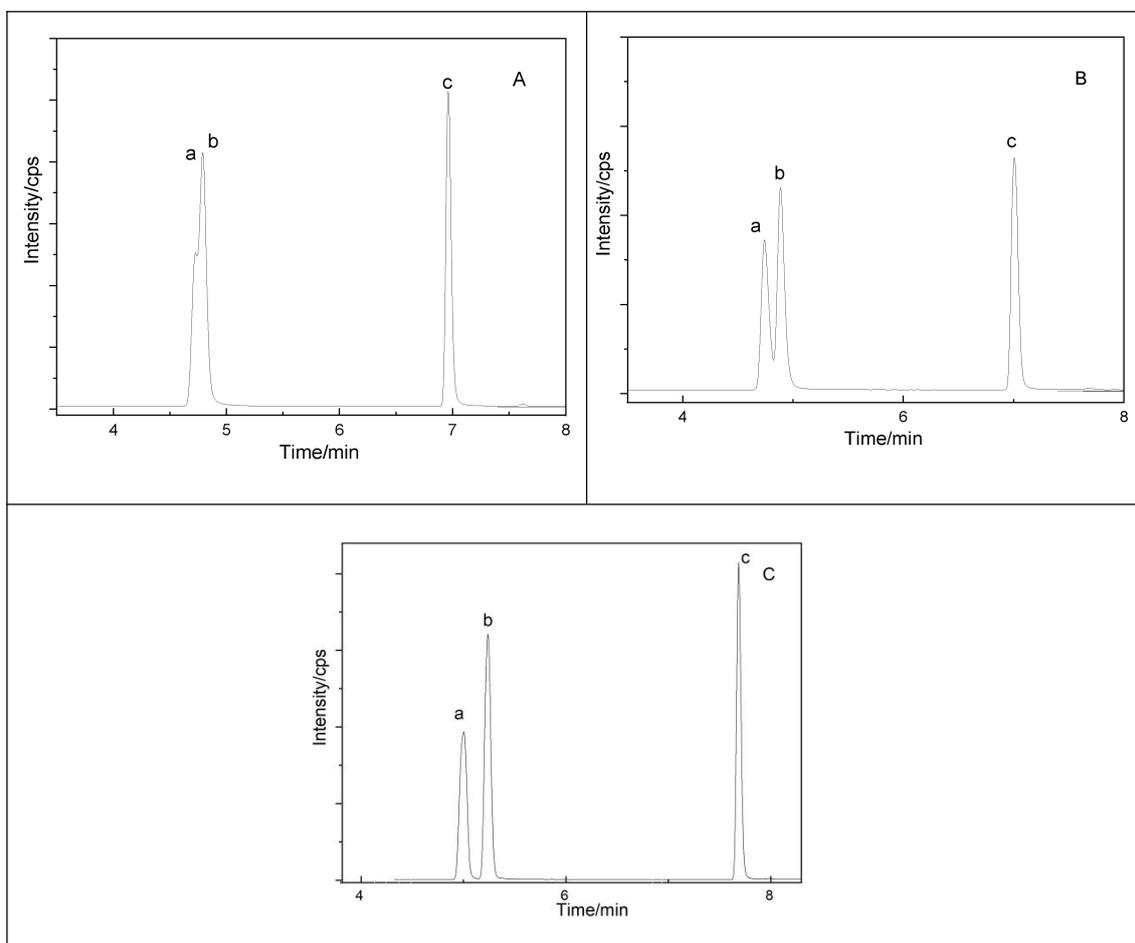


图 15 不同色谱柱下涕灭威、涕灭威砒、涕灭威亚砒的色谱图
(A. Phenyl柱; B. Aq柱; C. C₁₈柱 a. 涕灭威亚砒; b. 涕灭威砒; c. 涕灭威)

5.8.5 液相色谱柱柱温选择

液相色谱柱温箱温度也是液相色谱分析中一个重要参数, 影响到色谱柱与流动相的温度, 进而影响着组分的分离平衡和峰形。恒定的柱温可以使保留时间相对恒定, 对需要进行的定性鉴别可提高其可信度, 也是进行定量的基础。若柱温过低流动相黏度增加, 溶解度下降使杂质吸附在填料上而难于洗脱, 导致检测时间延长, 同时增加泵的磨损, 影响设备的使用寿命, 并且还会因溶解度相对下降而出现缓冲盐结晶而堵塞泵、进样阀、管道、色谱柱的现象。过高的温度也会导致柱效下降。因此本实验设置恒定的液相柱温箱温度, 配置浓度为 10 μg/L 涕灭威及代谢产物的混合标样, 考察了目标化合物在液相色谱常用的几个温度: 30 °C、35 °C、40 °C 下的分离和峰形, 见图16, 可以看出在三个温度下涕灭威及代谢产物的峰形均较好, 分离度差别不大, 因此本方法选常用的35 °C作为柱温。

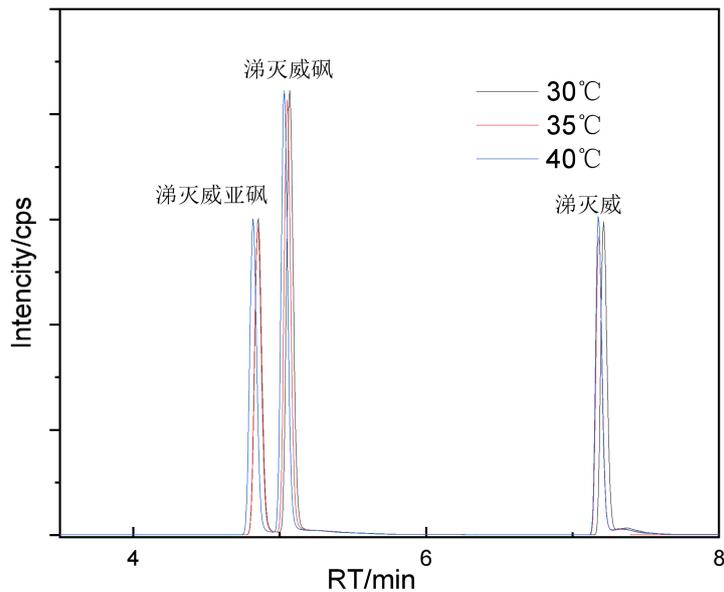


图 16 不同柱温下涕灭威、涕灭威砷、涕灭威亚砷的色谱图

5.8.6 液相色谱流动相选择

流动相选择直接影响各目标化合物的色谱分离效果及质谱离子化效率。常用甲醇和乙腈作为农药分离中流动相的有机组分^[22]，在流动相中加入适当的有机酸或缓冲盐可以提高目标化合物的电离效率，提高分析方法的灵敏度^[23]。调研国内外涕灭威及其代谢产物液相色谱质谱法的方法，如表17所示，可以看出流动相的组成和选择的离子是高度相关的，目前的方法有机相主要以甲醇或者乙腈为主，水相主要有0.1%甲酸水溶液或5 mmol/L甲酸铵（乙酸铵）为主。根据5.8.1质谱优化的结果，本方法分别选择 $[M+NH_4]^+$ 、 $[M+ NH_4]^+$ 和 $[M+H]^+$ 作为涕灭威、涕灭威砷和涕灭威亚砷的母离子。因此需要在流动相体系中加入甲酸和甲酸铵（乙酸铵）来提供 $[M+H]^+$ 和 $[M+ NH_4]^+$ 。

以上述方法调研研究的结论和质谱优化的结果为基础，编制组配制浓度为10 $\mu\text{g/L}$ 涕灭威及代谢产物的混合标样，在正离子模式下，用直接进样的方式将其注入离子源，通过改变流动相组成和比例，考察流动相对化合物峰形和离子化效率的影响，比较了a: 0.1%甲酸水+5 mmol/L乙酸铵-甲醇、b: 0.1%甲酸水-甲醇、c: 0.1%甲酸水+5 mmol/L乙酸铵-0.1%甲酸甲醇+5 mmol/L乙酸铵、d: 0.1%甲酸水+5 mmol/L乙酸铵-乙腈四种不同的流动相体系，测定结果见图17。四种流动相条件下涕灭威、涕灭威砷、涕灭威亚砷的峰形均尖锐对称，其中以0.1%甲酸水+5 mmol/L乙酸铵-甲醇为流动相时目标物的质谱响应最强（见图17A-17C），该流动相有利于 $[M+NH_4]^+$ 加合形式的稳定。从图17A可以看出，水相不加乙酸铵的情况下响应明显低于加入乙酸铵，而在水相和甲醇相中同时加入0.1%甲酸水与5 mmol/L乙酸铵（结果见图17B），其响应略低于仅在水相中单独加入0.1%甲酸和5 mmol/L乙酸铵的情况；图17C是在水相不变的情况下比较了不同有机相的情况，可以看出，乙腈的洗脱能力较甲醇强，在同样的流动相梯度下，三种化合物在乙腈中出峰较快，但涕灭威亚砷的峰形不如在甲醇中好，而且涕灭威及其代谢产物在乙腈中的响应强度也比在甲醇中低，可能是由于涕灭威及其代谢产物在甲醇中的离子化效率较高所致^[24]，故本方法选择0.1%甲酸水+5 mmol/L

乙酸铵-甲醇为流动相。

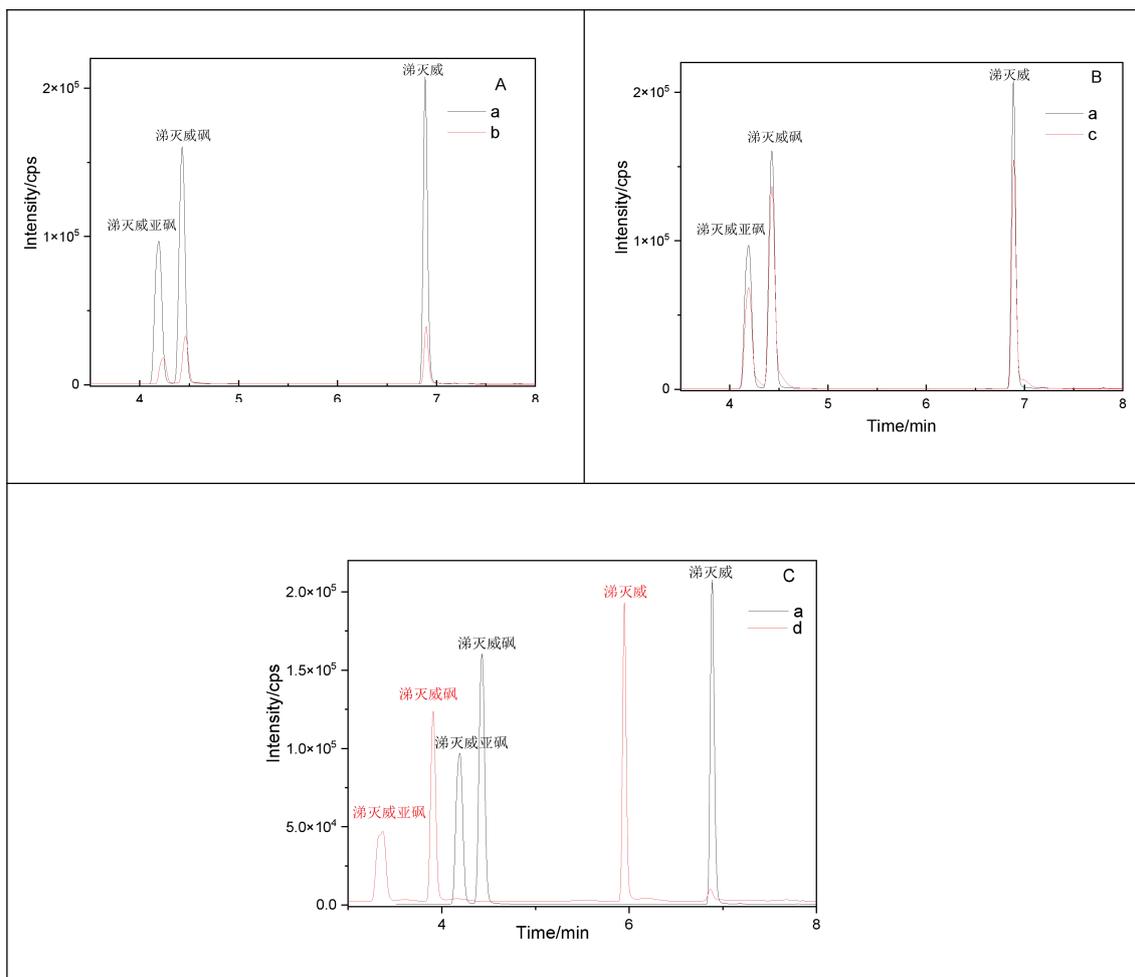


图 17 不同流动相条件下目标化合物的总离子流色谱图

5.8.7 液相色谱梯度条件优化

本方法涉及的目标化合物不止一种，每种与液相色谱柱键合相作用力不同，使用等梯度流动相很难实现各目标化合物之间良好的分离，因此采用梯度洗脱程序尽可能使所有化合物得到较好分离和良好的峰型，因涕灭威、涕灭威砷、涕灭威亚砷属于极性农药，在反向色谱柱上保留较弱，因此设置初始流动相比比例以水相为主，但由于本方法适用范围为不仅包括清洁水体，还包括了工业废水等污染水体，因此编制组在优化梯度过程中在兼顾分析效率的基础上尽量延缓涕灭威亚砷的出峰时间，以实现涕灭威亚砷和极性基质干扰组分分离，同时设置梯度洗脱使得涕灭威及其代谢产物在色谱柱上实现基线分离。最终优化的梯度如表19所示，用最优的流动相梯度进样，涕灭威及其代谢产物的谱图如图18，不同厂家、同一厂家不同型号C18色谱柱之间存在差异，可根据实际情况调整色谱梯度洗脱条件。

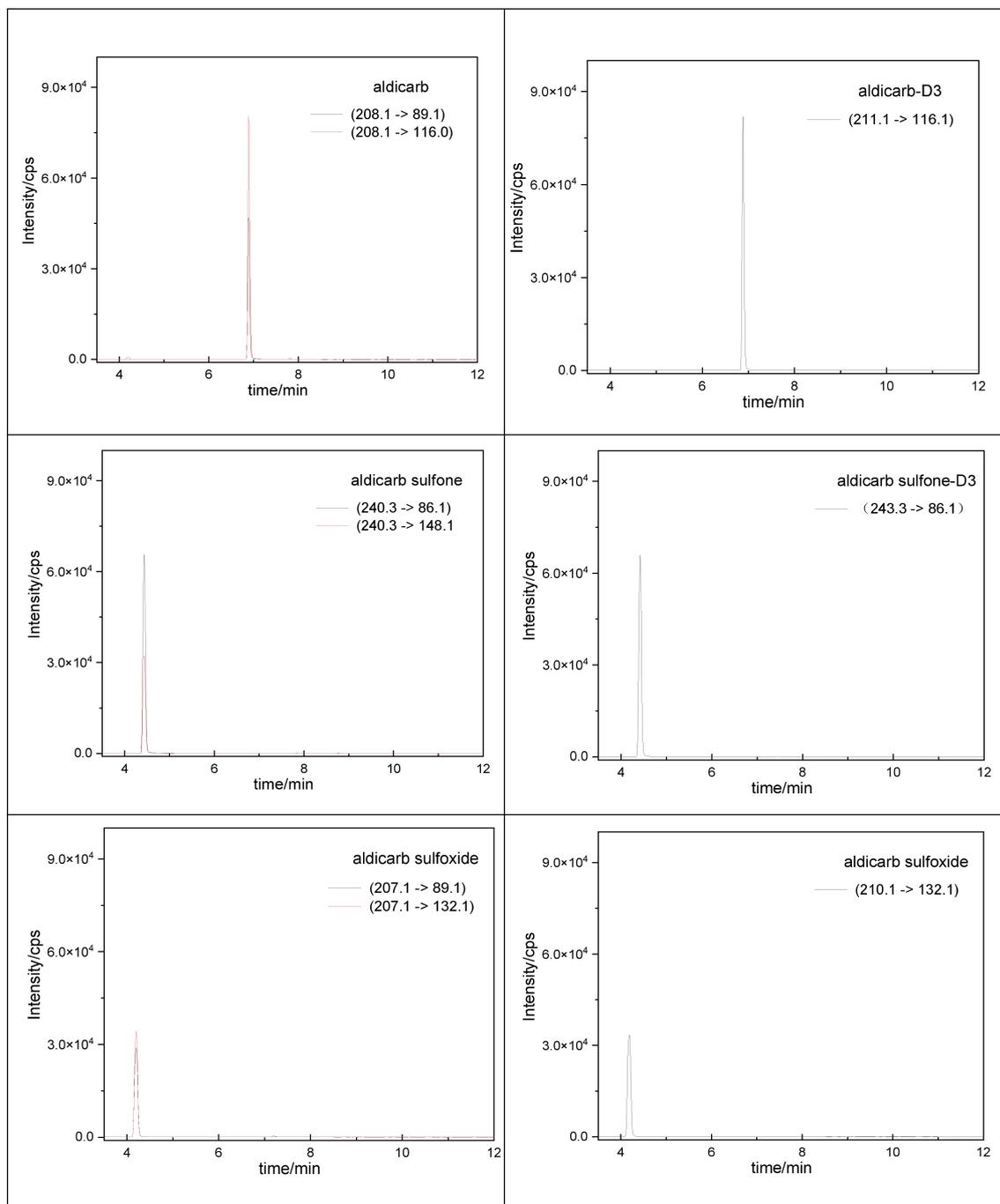


图 18 优化梯度下涕灭威及其代谢产物的谱图

表 19 优化的流动相梯度

t (min)	A (水) %	B (甲醇) %
0	95	5
4	50	50
5	5	95
8	5	95
8.1	95	5
11	95	5

5.8.8 进样体积优化

样品的溶剂效应是由于溶解样品的溶剂强度大于该样品出峰时流动相强度，当样品进入色谱柱后，一部分样品溶解于溶剂中会被迅速洗脱出色谱柱，而另一部分样品溶解于流动相，被流动相洗脱，这样会造成色谱峰的变宽或者分叉，改善的方法为用初始流动或者极性大于初始流动相作为溶剂配置目标化合物或者减少进样体积，由于本实验采用甲醇作为最终洗脱溶剂，甲醇挥发较慢，氮吹浓缩过程中如果需要转换溶剂为溶样溶剂（体积分数为5%的甲醇水溶液），浓缩过程势必要消耗大量时间，更进一步产生目标物损耗。因此，编制组通过减少样品进样量来消除二次溶剂效应影响。配置10 μg/L的涕灭威及其代谢产物通过改变进样体积为2 μL、5 μL和10 μL来考察溶剂效应，具体见图19，可以看出，当进样量为2 μL时见图19（a），所有目标组分的色谱峰形均呈正态分布，随着进样体积的增加，当进样量为5 μL时，见图19（b），极性较大组分，涕灭威砒和涕灭威亚砒色谱峰前延，进一步增大进样体积为10 μL时见图19（c），前两种极性较大组分发生了色谱峰前延，涕灭威组分也发生了峰的分叉，因此本实验将进样体积规定为2 μL。直接进样法试样溶剂极性大于初始流动相，因此不存在溶剂效应，可以进行大体积进样，不影响峰形，进样体积为10 μL。

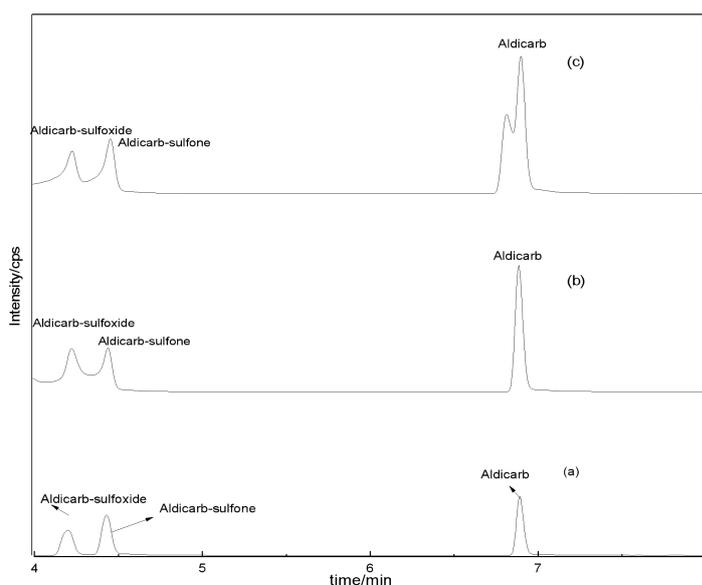


图 19 不同进样体积目标化合物峰形 (a)：2 μL、(b) 5 μL、(c) 10 μL

5.8.9 优化后分析条件

(1) 质谱仪参考条件

正离子模式，离子化电压：4000 V，气体温度275 °C，干燥气流速6 L/min，鞘气温度：350 °C，鞘气流速11 L/min。检测方式为多离子反应监测（MRM），具体条件见上表18。

(2) 液相色谱仪参考条件

流动相A：0.1%甲酸+5 mmol/L乙酸铵水溶液，流动相B：甲醇，按表19梯度洗脱。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。

5.9 固相萃取条件优化

5.9.1 固相萃取柱选择

配置浓度为100 ng/L平行水样6份，每份水样体积100 mL，选取不同类型填料的固相萃取小柱进行加标水样富集的对比实验。对比研究了HLB（500 mg）、HLB（200 mg）、C₁₈柱（200 mg）、C₁₈柱（1g）四种不同固相萃取柱对空白加标水样的萃取回收率。结果如下表20所示，可以看出 HLB 柱的回收率高于 C₁₈，可能由于HLB是一种亲水-亲脂聚合物以N-乙烯吡咯烷酮-二乙烯基苯共聚物为主，适用于极性化合物^[25-27]，而涕灭威、涕灭威砒、涕灭威亚砒极性较大，在C₁₈柱上的保留能力较弱，从柱子床重量看，HLB（500 mg）回收率和HLB（200 mg）差别不大，编制组又重新配置了5000 ng/L涕灭威、涕灭威砒、涕灭威亚砒进行了回收率实验，结果见表 21，可以看出柱床重量大的情况下，涕灭威及其代谢组分的回收率较高，保留效果较好。因此选取HLB（500 mg）小柱对目标物进行富集。

表 20 不同填料和柱床重量的回收率（100 ng/L平行水样，n=6）

回收率/ % 化合物名称	C18柱（200 mg）	C18柱（500 mg）	HLB（200 mg）	HLB（500 mg）
涕灭威	45.7	46.3	72.7	73.3
涕灭威亚砒	62.2	59.8	95.4	96.2
涕灭威砒	63.6	62.0	89.5	91.3

表 21 不同柱床重量的回收率（5000 ng/L平行水样，n=6）

回收率/ % 化合物名称	HLB 柱（200 mg）	HLB（500 mg）
涕灭威	54.2	74.3
涕灭威亚砒	68.9	86.2
涕灭威砒	66.3	82.3

5.9.2 固相萃取样品 pH

由于大多数氨基甲酸酯类化合物在中性和酸性条件下稳定，而强碱性条件易水解，故本实验配置浓度为100 ng/L平行水样 6 份，每份水样体积 100 mL，比较了中性和弱酸性上样（pH=4）对回收率的影响。结果见表 22，可以看出，酸性上样对目标化合物的回收率无显著性提高。故本方法选择中性上样的方式，这和孙^[28]等研究结论一致。

表 22 不同水样pH对涕灭威、涕灭威砒、涕灭威亚砒回收率的影响（n=6）

回收率/ % 化合物名称	pH=4	pH=7
涕灭威	75.5	80.5
涕灭威亚砒	96.0	99.5
涕灭威砒	92.5	93.5

5.9.3 上样速度

上样速度影响固相萃取的吸附效率，以及吸附剂对样品中有机化合物的吸附能力，并直接影响前处理效率^[29]。有文献考察^[30]上样速度分别为1 mL/min、2 mL/min、5 mL/min、10 mL/min 和20 mL/min时涕灭威的回收率分别为82.7%、74.2%、70.4%、65.3%和45.9%，即当上样速度小于5 mL/min时，样品回收率能达到70%以上。为了兼顾回收率和样品处理效率，本实验配置浓度为100 ng/L平行水样6份，每份水样体积 100 mL，比较了上样速度为5 mL/min、10 mL/min、15 mL/min的萃取效率，结果如图20所示。可以看出，上样速度为5 mL/min时目标化合物回收率较高，而上样速度为15 mL/min三种化合物回收率均下降明显，故选择上样速度为不高于5 mL/min。

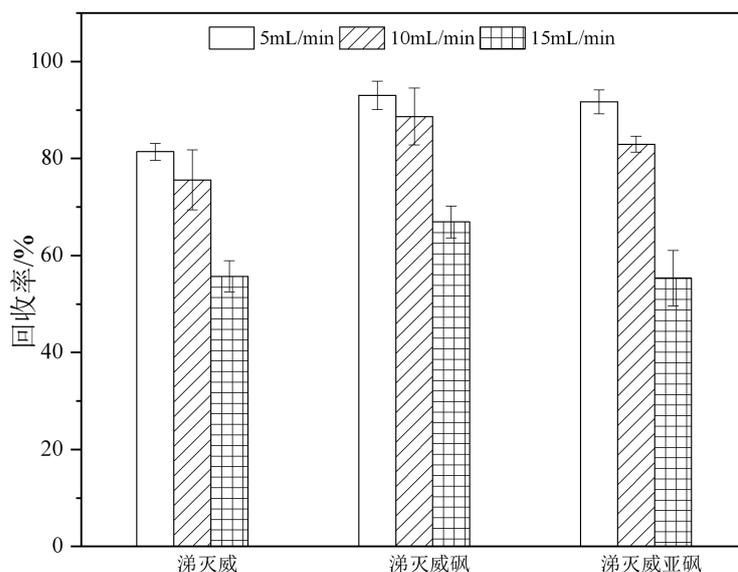


图 20 不同上样速度对涕灭威、涕灭威砒、涕灭威亚砒回收率的影响

5.9.4 洗脱试剂及淋洗曲线

洗脱溶剂种类和体积^[31]是影响目标物回收率的关键因素。常用提取溶剂包括二氯甲烷、丙酮、乙酸乙酯、甲醇、乙腈等^[32-35]。二氯甲烷适用于非极性物质的洗脱^[36]，丙酮和乙酸乙酯会溶解更多的杂质，影响样品的净化效果^[37]。因此本方法考察甲醇和乙腈作为洗脱溶剂的洗脱效果。对于洗脱体积而言，洗脱液体积小会导致目标化合物不能完全被洗脱，而过大的洗脱液体积和强度，虽然能保证目标化合物被充分洗脱，同时杂质也可能被洗脱下来，增加基质效应；此外，洗脱液的体积大，氮吹浓缩时间长，也会导致目标化合物的损失。

配置浓度为100 ng/L平行水样 6 份，每份水样体积100 mL，分别采用5 mL甲醇、乙腈、体积分数为50%的甲醇乙腈溶液洗脱同浓度样品，最后所得回收率见图21。可见三种溶剂均能达到完全洗脱的效果。一般认为乙腈的洗脱能力优于甲醇，但由于本系统将甲醇作为流动相，为了减少溶剂效应，降低分析成本，同时乙腈的毒性也高于甲醇，因此选择甲醇作为洗脱试剂。

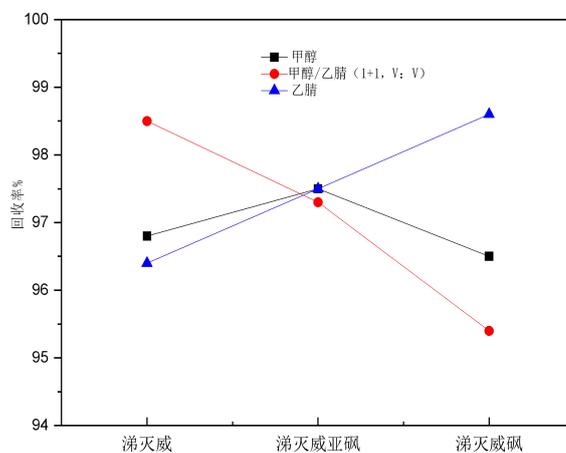


图 21 不同洗脱溶剂下目标化合物的回收率 (n=6)

配置浓度为100 ng/L平行水样6份，每份水样体积 100 mL，采用HLB 小柱富集水体基体加标平行样品 3 个，分别用4 mL、6 mL、8 mL甲醇洗脱，接收淋洗液测定回收率，结果如表 23 所示。采用4 mL甲醇淋洗后，回收率差别较大；6 mL和8 mL甲醇淋洗后，目标物回收率差异不明显，涕灭威砷和涕灭威亚砷的回收率均达到90%以上；综合考虑分析效率，确定采用6 mL甲醇淋洗小柱。

表 23 不同洗脱体积对涕灭威、涕灭威砷、涕灭威亚砷回收率的影响 (n=6)

化合物名称	回收率/ %		
	4 mL	6 mL	8 mL
涕灭威	55.5	72.5	71.8
涕灭威亚砷	76.0	99.5	98.5
涕灭威砷	72.5	93.5	94.2

5.9.5 洗脱方式的优化

一般说来洗脱遵循少量多次的原则，为了在方便操作的前提下，达到最优的洗脱效果，为考察洗脱方式对涕灭威及其代谢产物考察回收率的影响。编制组配置浓度为100 ng/L平行水样12份，每份水样体积100 mL，上样结束后，用6 mL甲醇一步洗脱和用6 mL甲醇分两步洗脱的方式，测定其回收率，考察洗脱方式对涕灭威及其代谢产物回收率的影响。具体的数据见表24，可见当洗脱液体积为6 mL时，相对于一步洗脱，分步洗脱对三种目标物的回收率没有显著提高，因此从方法的操作性角度，本方法使用6 mL甲醇一步洗脱的方式。

表 24 不同洗脱方式实验 (n=6)

化合物名称	回收率/ %	
	一步洗脱	两步洗脱
涕灭威	81.7	86.3
涕灭威亚砷	87.8	90.4
涕灭威砷	92.7	91.9

5.9.6 氮吹速度优化

EPA Method 3535A 中关于氮吹的描述如下：该方法强调，氮吹温度需严格控制，不宜过高；对于一般化合物，其设置温度应不超过35 °C。为了兼顾回收率和效率，本实验室考察了不同氮吹速度下，目标化合物的回收率。在5 mL甲醇溶剂中配制浓度为10 µg/L的平行样品9份，置于氮吹管中，设置氮吹温度为35 °C，氮吹流速为慢速、中速和快速（每种速度各3份），实验显示氮吹到1 mL所需时间分别约为70 min，50 min和30 min。从表25可以看出，涕灭威及代谢产物的回收率慢速和中速回收率差别不大，而氮吹速度较快时，目标物质损失率较高，尤其是涕灭威组分，相比中速和慢速，回收率损失高达20%，因此为了兼顾效率和回收率本实验室设置氮吹速度为中速（表观上控制为保持液面微微波动）。

表 25 氮吹速度对涕灭威及其代谢产物回收率的影响 (n=3)

氮吹速度 \ 回收率/ %	涕灭威	涕灭威砒	涕灭威亚砒
慢速	84.5	98.6	102
慢速	86.2	101	94.6
慢速	85.2	95.0	92.0
中速	82.5	101	90.2
中速	83.2	104	94.0
中速	86.2	95.0	93.6
快速	60.1	88.0	90.1
快速	66.3	83.5	88.1
快速	62.5	83.6	87.1

5.9.7 穿透体积实验

加到柱上的试样量的多少取决于萃取柱中填料的量和种类、试样中待测组分的性质以及试样中待测组分和基质组分的浓度等因素。理论上，较大样本体积可以提高检测灵敏度，但在实际样品萃取过程中，过大体积的样品通过萃取柱时，会导致已活化和延伸的碳链重新聚合和收缩，从而减少萃取柱填料的表面积，降低萃取效率^[38]。分析高浓度水样时可以选择小的上样体积。而在分析低浓度的水样时，为了达到更低的检出限，需要富集大体积水样中的待测物。当上样超过一定体积后，由于化合物保留因子的限制，最初富集在吸附剂上的化合物被洗脱下来，导致回收率下降。本实验选择了100 mL、400 mL、1000 mL作为上样体积，在上述水样中加入100 ng涕灭威、涕灭威砒、涕灭威亚砒标准溶液，用HLB（500 mg）柱萃取富集，然后按样品测定方法洗脱被吸附的目标物，测定其回收率。结果见表 26，当上样体积从100 mL增加到400 mL时，涕灭威、涕灭威砒、涕灭威亚砒的回收率变化不大，而当上样体积增加到1000 mL时，涕灭威、涕灭威砒、涕灭威亚砒的回收率均有下降，尤其是涕灭威亚砒的回收率下降明显。由于本方法利用液相色谱串联质谱来分析目标化合物，直接进样的检出限已能达到0.04 µg/L，上样体积100 mL已完全满足《地下质量标准》（GB/T

14848-2017) 中涕灭威I类水质0.05 µg/L的评价要求。

表 26 穿透体积实验 (n=2)

化合物 \ 回收率/ %	100 mL	400 mL	1000 mL
涕灭威	74.6	73.8	65.6
涕灭威亚砷	92.3	94.2	64.3
涕灭威砷	97.4	94.8	74.2

5.9.8 淋洗溶液的确定

固相萃取过程中为了洗脱弱保留杂质，达到净化样品的作用，通过配置不同比例的甲醇水溶液来考察洗脱强度对涕灭威及其代谢产物回收率的影响。本实验选择了0%甲醇水、5%甲醇水（V:V）、10%的甲醇水（V:V）作为淋洗溶剂，分别取3份100 mL的不含目标物的纯水中，在上述水样中加入100 ng涕灭威、涕灭威砷、涕灭威亚砷标准溶液。然后按样品测定方法，上样结束后，用10 mL上述淋洗溶液进行淋洗HLB（500 mg）柱，洗脱被吸附的目标物，测定其回收率。具体的数据见表27，可见随着淋洗强度的增加，三种目标物的回收率均有所下降，其中涕灭威亚砷的绝对回收率降低较为明显，可能是由于涕灭威亚砷的极性较高，最容易被洗脱，因此本方法使用10 mL不含目标物的纯水作为淋洗溶液。

表 27 不同淋洗溶液实验

化合物名称 \ 回收率/ %	0%甲醇水	5%甲醇水	10%甲醇水
涕灭威	74.6	63.8	69.6
涕灭威亚砷	102	66.4	54.3
涕灭威砷	91.4	83.8	72.2

综上所述，本方法的固相萃取条件为：依次用10.0 mL甲醇和10.0 mL水活化固相萃取柱，在活化的过程中应确保小柱中填料表面不露出液面。量取100 mL水样，以小于5 mL/min的流速（约每秒1滴~每秒2滴）通过固相萃取柱。用10 mL实验用水淋洗小柱，去除小柱上保留较弱的物质，之后抽真空干燥固相萃取柱或用氮气吹干小柱。用5 mL甲醇以约2 mL/min（约每秒1滴）的流速分两次洗脱富集后的小柱，收集洗脱液。

5.9.9 水样全盐量对固相萃取过程目标化合物回收率的影响

环境水体中海水的盐度较大，质量浓度约3 g/kg。《农药工业水污染物排放标准》（GB 21523-2024）中规定，农药行业直接排放水全盐量不高于10 g/L；编制组使用连云港近岸某

点位的海水和徐州某农药企业出口水分别测定其全盐量，测定值分别为2.9 g/L和8.7 g/L；取上述水样各100 mL，在上述水样中加入100 ng涕灭威、涕灭威砒、涕灭威亚砒标准溶液。然后按样品测定方法，考察水样中全盐量对涕灭威及其代谢组分回收率的影响，见表 28。结果显示，不同含盐量对固相萃取法测定涕灭威及其代谢组分回收率没有影响。

表 28 不同全盐量水样对涕灭威及其代谢组分回收率影响

化合物名称 \ 回收率/ %	海水	工业废水
涕灭威	84.3	85.6
涕灭威亚砒	87.4	86.5
涕灭威砒	84.5	81.2

5.10 干扰及消除

基质效应是由Kloepfer提出的^[39]，采用HPLC-MS/MS分析样品时，样品中除目标化合物之外的组分可能会增强或抑制目标物的信号强度。Vinod P. Shah等^[40]明确指出在HPLC-MS/MS方法的开发和验证过程中需要评估基质效应，以确保精度、选择性和灵敏度不会受到影响。目前减少基质效应的方法主要包括优化色谱条件和样品制备方法^[41]、减少进入系统的样品量或者对样品进行稀释后进样^[42]、使用同位素内标定量^[43]、采用基质匹配标准曲线定量^[44]等。由于环境样品其来源的广泛性和复杂性，为每个单独的基质源准备校准标准品和质量控制标准品是不切实际的，而稀释进样会损失分析的灵敏度，因此同位素内标的加入成为解决不同来源样品基质效应的最佳手段；同位素内标和目标化合物本身具有相同的化学结构和相同的色谱质谱行为，因此共流物对于目标化合物和同位素内标物的影响是相同的，从而可以通过同位素内标物的校正来降低基质效应对目标物的测定影响。因此，考虑到环境样本来源的复杂性和不确定性，本标准分别采用3种目标物对应的同位素内标物来参与定量过程来降低ESI源的基质效应影响。

提取后加标（Post extraction spike PES）是评估基质效应的常用方法^[45]。根据Matuszewski等^[46]提出的方法，基质效应（ME）表示为空白样品基质提取后加标的峰面积与标准品溶液的峰面积比值；

$$ME = B/A \times 100\% \quad (1)$$

式中，A 是以甲醇为溶剂的标准溶液的响应值，B 是以不含待测物的萃取液为溶剂，加入相同含量的标准溶液后的响应值。ME > 100% 表示电离增强，ME < 100% 表示电离抑制。ME 在 80% ~ 120% 内认为低基质效应；ME 在 50% ~ 80% 或 120% ~ 150% 时被认为是中等基质效应；ME < 50% 或 > 150% 时被认为是强基质效应。

编制组将不含目标化合物的 100 mL 不同基质（地表水、地下水、海水、生活污水，工业废水）水体，按照 5.9.8 的条件进行固相萃取，获得基质溶液，在 1 mL 基质溶液中加入 10 ng 目标物，根据目标物在不同基质中响应计算基质效应，见表 29，可以看出不使用同位素内标时，涕灭威及其代谢产物在地下水和海水中为低基质效应，地表水中涕灭威砒为低基质

效应，涕灭威和涕灭威亚砷为中等基质效应，生活污水三种目标化合物均为中等基质效应，而工业废水的涕灭威砷基质效应为 45.9%，为高基质效应，其余两种目标物为中等基质效应，使用同位素内标校正前涕灭威、涕灭威砷和涕灭威亚砷的回收率为分别为 54.3%~90.3%，45.9%~95.9% 和 62.0%~94.5%，通过同位素内标校正后涕灭威、涕灭威砷和涕灭威亚砷的回收率分别为 97.1%~117%，97.2%~104%和 98.1%~104%。通过各自的同位素内标校正后，所有基质中目标化合物的基质效应得到有效的控制。

表 29 不同基质水体中涕灭威、涕灭威砷和涕灭威亚砷的基质效应

目标物 \ 响应	标准溶液	地下水基质溶液	地表水基质溶液	海水基质溶液	生活污水基质	工业废水基质
涕灭威	112865	101875	80432	95026	70194	61330
涕灭威-d ₃	114213	104014	82930	94047	73316	52272
ME (涕灭威)	/	90.3%	71.3%	84.2%	62.2%	54.3%
涕灭威内标校正前回收率 (%)		90.3	71.3	84.2	62.2	54.3
涕灭威内标校正后的回收率 (%)		98.2	97.1	101	96.3	117
涕灭威砷	195024	187089	159835	175053	107509	89548
涕灭威砷-d ₃	190920	183456	153345	180239	104467	88704
ME (涕灭威砷)	/	95.9%	82.0%	89.8%	55.1%	45.9%
涕灭威砷内标校正前回收率 (%)		95.9	82.0	89.8	55.1	45.9
涕灭威砷内标校正后的回收率 (%)		102	104	97.2	103	101
涕灭威亚砷	142267	134479	109234	126060	92477	88177
涕灭威亚砷-d ₃	145367	137523	105445	120937	90324	89603
ME (涕灭威亚砷)	/	94.5%	76.8%	88.6%	65.0%	62.0%
涕灭威亚砷内标校正前回收率 (%)		94.5	76.8	88.6	65	62
涕灭威亚砷内标校正后的回收率 (%)		98.1	104	104	102	98.2

本实验采用固相萃取对水样进行前处理，一方面达到对目标物提取和富集作用，另一方面固相萃取柱填料选择性保留的方式在一定程度上对水样进行了净化，加上质谱的选择性，其多反应监测模式对测定特定化合物有较好的抗干扰能力；此外，本方法在测定涕灭威、涕灭威砷、涕灭威亚砷时选择了各自化合物的同位素内标进行定量，这也基本避免了基质效应的影响。编制组在实际分析样品及 6 家实验室验证过程中并未发现干扰组分影响定性定量的情况发生。

5.11 直接进样法

水样恢复至室温，取适量样品经滤膜过滤后，弃去至少1.0 mL初滤液后，准确移取1.0 mL样品，加入浓度为1.0 mg/L的内标使用液2.0 μL，混匀后待测。

5.11.1 校准

移取一定量的涕灭威、涕灭威砒、涕灭威亚砒标准使用液，用实验用水配制质量浓度分别为：0.1 μg/L、0.4 μg/L、1.0 μg/L、2.0 μg/L、5.0 μg/L、10.0 μg/L。分别取1.0 mL制备好的标准系列，经滤膜过滤后，加入内标使用液2.0 μL，混匀后贮存于棕色进样小瓶中，待测。

按照仪器参考条件，从低浓度到高浓度的顺序，依次测定标准系列溶液，以目标化合物的质量浓度（μg/L）为横坐标，以其对应响应值与内标物响应值的比值和内标物浓度的乘积为纵坐标，建立最小二乘法标准曲线，按照以下公式计算目标化合物的平均相对响应因子 \overline{RRF}_i 结果见表30。

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，μg/L；

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

表 30 目标物的线性范围、回归方程、相关系数

化合物	线性范围 (μg/L)	直接进样法（水）		标曲中间点浓度相对误差（%）	目标化合物响应因子的RSD（%）
		标准曲线	相关系数		
涕灭威	0.1~10.0	y=1.09 x-0.002	0.9990	5.3	4.7
涕灭威砒	0.1~10.0	y=1.02 x-0.001	0.9995	6.3	5.3
涕灭威亚砒	0.1~10.0	y=1.02 x-0.001	0.9990	4.9	6.2

5.11.2 实验室内检出限

根据HJ 168-2020要求，对于空白水样未检出的样品，可以根据仪器灵敏度情况，配置7份低浓度水样，混匀，过滤后，经过液相色谱三重四极杆质谱测定，数据结果见表31，进样体积10 μL时，实验室内的方法检出限为0.03 μg/L，测定下限0.12 μg/L。添加浓度为0.10 μg/L，满足目标物样品浓度在3~5倍计算出的方法检出限范围内要求。仪器检出限：通常用信噪比（S/N）表示，当（S/N）≥3时，定义为仪器检出限，水中配置参考浓度为0.01 μg/L目标化合物，利用3倍信噪比的方法获得的三种化合物仪器检出分别为限为2 ng/L，3 ng/L和7 ng/L；将上述浓度的目标化合物样品连续进7针，进样体积为10 μL，利用公式（3）计算仪器检出限。其中 $t_{(n-1,0.99)} = 3.143$ ，三种化合物的仪器检出限分别5 ng/L，7 ng/L和7 ng/L，两种方式获得的仪器检出限没有显著性差异。

$$IDL = t_{(n-1,0.99)} \times S \quad (3)$$

表 31 直接进样法检出限计算结果（n=7）

序号	1	2	3	
化合物	涕灭威	涕灭威砒	涕灭威亚砒	
添加浓度（μg/L）	0.10	0.10	0.10	
测定结果 （μg/L）	#1	0.075	0.072	0.083
	#2	0.092	0.053	0.103
	#3	0.100	0.068	0.083
	#4	0.101	0.064	0.094
	#5	0.092	0.057	0.093
	#6	0.084	0.057	0.106
	#7	0.088	0.054	0.092
平均值（μg/L）	0.090	0.061	0.093	
标准偏差（μg/L）	0.009	0.007	0.009	
方法检出限（μg/L）	0.03	0.03	0.03	
仪器检出限（μg/L）	0.002	0.003	0.007	
测定下限（μg/L）	0.12	0.12	0.12	

由以上结果可以看出，直接进样法实验室内的方法检出限三种目标物均为 0.03 μg/L，不能满足《地下水质量标准》GB/T 14848-2017 中 I 类水 0.05 μg/L 的评价要求，因此编制组提供了固相萃取法供选择使用。为了使直接进样法也能尽量满足管理要求，编制组也考虑过增加进样体积来提高方法检出限，但是大体积直接进样对仪器的雾化能力有较高的要求；可能会涉及仪器条件发生一些特殊的改变。而目前的方法是基于当前常规配置的仪器条件下的技术路线，不适宜合并大体积直接进样的方式。

5.11.3 方法的精密度

编制组对低中高（0.10 μg/L、1.00 μg/L、9.00 μg/L）三个浓度水平的涕灭威及其代谢产物空白水样经过滤后加标进样分析（表32~34），结果显示，空白水样经分析各目标物组分

浓度低于方法检出限。不同浓度的空白加标水样测试的相对标准偏差为2.9%~5.7%。

表 32 直接进样法低浓度空白基体加标精密度测试数据 (n=6)

序号		1	2	3
化合物		涕灭威	涕灭威砒	涕灭威亚砒
加标浓度 (µg/L)		0.10	0.10	0.10
测定结果 (µg/L)	# 1	0.11	0.10	0.10
	# 2	0.10	0.10	0.10
	# 3	0.11	0.11	0.11
	# 4	0.11	0.10	0.10
	# 5	0.10	0.10	0.10
	# 6	0.10	0.10	0.10
平均值 (µg/L)		0.10	0.10	0.10
标准偏差 (µg/L)		0.01	0.00	0.00
相对标准偏差RSD (%)		5.7	4.1	3.6

表 33 直接进样法中浓度空白基体加标精密度测试数据 (n=6)

序号		1	2	3
化合物		涕灭威	涕灭威砒	涕灭威亚砒
加标浓度 (µg/L)		1.00	1.00	1.00
测定结果 (µg/L)	# 1	1.04	1.05	1.03
	# 2	0.99	1.01	0.99
	# 3	1.02	1.02	0.97
	# 4	0.95	0.95	0.94
	# 5	1.02	1.04	1.00
	# 6	1.00	0.99	0.98
平均值 (µg/L)		1.00	1.01	0.99
标准偏差 (µg/L)		0.03	0.03	0.03
相对标准偏差RSD (%)		3.2	3.4	2.9

表 34 直接进样法高浓度空白基体加标精密度测试数据 (n=6)

序号		1	2	3
化合物		涕灭威	涕灭威砒	涕灭威亚砒
加标浓度 (µg/L)		9.00	9.00	9.00
测定结果 (µg/L)	# 1	9.21	9.15	8.97
	# 2	8.91	8.99	8.90
	# 3	9.17	9.10	9.17
	# 4	8.08	8.21	8.14
	# 5	9.26	9.16	9.04
	# 6	9.08	9.06	8.88
平均值 (µg/L)		8.95	8.95	8.85
标准偏差 (µg/L)		0.44	0.36	0.37
相对标准偏差RSD (%)		4.9	4.1	4.1

5.11.4 方法的正确度

本实验对低中高三个浓度水平 (0.10 µg/L、1.00 µg/L、9.00 µg/L) 的涕灭威及其代谢产物空白水样加标经过滤后进样分析 (表35~37), 每个浓度水平配置 6 份平行样品, 空白水样经分析各目标物组分浓度低于方法检出限。从标准可以看出, 不同浓度的空白加标水样, 测试的回收率为98.0%~104%。

表 35 直接进样法低浓度空白基体加标正确度测试数据 (n=6)

序号		1	2	3
化合物		涕灭威	涕灭威砒	涕灭威亚砒
加标浓度 (µg/L)		0.10	0.10	0.10
测定结果 (µg/L)	# 1	0.11	0.10	0.10
	# 2	0.10	0.10	0.10
	# 3	0.11	0.11	0.11
	# 4	0.11	0.10	0.10
	# 5	0.10	0.10	0.10
	# 6	0.10	0.10	0.10
平均值 (µg/L)		0.10	0.10	0.10
加标回收率 (%)		104	103	103

表 36 直接进样法中浓度空白基体加标正确度测试数据 (n=6)

序号		1	2	3
化合物		涕灭威	涕灭威砒	涕灭威亚砒
加标浓度 (µg/L)		1.00	1.00	1.00
测定结果 (µg/L)	# 1	1.04	1.05	1.03
	# 2	0.99	1.01	0.99
	# 3	1.02	1.02	0.97
	# 4	0.95	0.95	0.94
	# 5	1.02	1.04	1.00
	# 6	1.00	0.99	0.98
平均值 (µg/L)		1.00	1.01	0.99
加标回收率 (%)		100	101	99.0

表 37 直接进样法高浓度空白基体加标正确度测试数据 (n=6)

序号		1	2	3
化合物		涕灭威	涕灭威砒	涕灭威亚砒
加标浓度 (µg/L)		9.00	9.00	9.00
测定结果 (µg/L)	# 1	9.21	9.15	8.97
	# 2	8.91	8.99	8.90
	# 3	9.17	9.10	9.17
	# 4	8.08	8.21	8.14
	# 5	9.26	9.16	9.04
	# 6	9.08	9.06	8.88
平均值 (µg/L)		8.95	8.95	8.85
加标回收率 (%)		99.5	99.4	98.0

5.11.5 方法的适用性

编制组采集了徐州某国控点位地下水, 徐州某国控点位地表水, 徐州某化工园区生活污水处理厂出口水, 徐州某化工园区工业废水污水处理厂出口作为不同的基质, 以研究方法的适用性。取适量的上述水样经过滤, 弃去至少1 mL初滤液后, 准确移取1.0 mL样品, 对两

个加标浓度水平的地下水、地表水（10 ng/L和100 ng/L）生活污水和工业废水总排口污水（100 ng/L和400 ng/L）进行回收率测定，每个添加浓度水平平行配置 6 份样品，其相对偏差值及加标回收率分析结果见表 38~45。从表中可以看出，各添加浓度样品的相对标准偏差在1.7%~9.4%之间，各添加浓度样品的平均加标回收率在82.2%~104%之间，方法的适用性满足要求。

表 38 地下水加标（浓度1）测定精密度和正确度数据

序号		1	2	3
化合物		涕灭威	涕灭威砒	涕灭威亚砒
实际样品测定值（ $\mu\text{g/L}$ ）		0	0	0
加标浓度（ $\mu\text{g/L}$ ）		0.10	0.10	0.10
测定结果（ $\mu\text{g/L}$ ）	# 1	0.10	0.10	0.10
	# 2	0.11	0.10	0.11
	# 3	0.11	0.10	0.11
	# 4	0.10	0.10	0.10
	# 5	0.10	0.10	0.10
	# 6	0.10	0.10	0.10
平均值（ $\mu\text{g/L}$ ）		0.10	0.10	0.10
标准偏差（ $\mu\text{g/L}$ ）		0.00	0.00	0.01
相对标准偏差RSD（%）		3.9	1.7	5.0
加标回收率（%）		104	99.8	103

表 39 地下水加标（浓度2）测定精密度和正确度数据

序号		1	2	3
化合物		涕灭威	涕灭威砒	涕灭威亚砒
实际样品测定值（ $\mu\text{g/L}$ ）		0	0	0
加标浓度（ $\mu\text{g/L}$ ）		1.00	1.00	1.00
测定结果（ $\mu\text{g/L}$ ）	# 1	0.96	0.99	0.98
	# 2	0.93	0.97	0.95
	# 3	1.00	0.98	1.00
	# 4	0.96	0.96	0.97
	# 5	0.99	0.98	0.95
	# 6	0.99	1.02	0.98
平均值（ $\mu\text{g/L}$ ）		0.97	0.98	0.97
标准偏差（ $\mu\text{g/L}$ ）		0.02	0.02	0.02
相对标准偏差RSD（%）		2.5	2.0	1.7
加标回收率（%）		97.2	98.3	97.1

表 40 地表水加标（浓度1）测定精密度和正确度数据

序号		1	2	3
化合物		涕灭威	涕灭威砒	涕灭威亚砒
实际样品测定值 (µg/L)		0	0	0
加标浓度 (µg/L)		0.10	0.10	0.10
测定结果 (µg/L)	# 1	0.10	0.10	0.10
	# 2	0.10	0.10	0.10
	# 3	0.10	0.10	0.10
	# 4	0.10	0.09	0.10
	# 5	0.10	0.10	0.10
	# 6	0.10	0.10	0.10
平均值 (µg/L)		0.10	0.10	0.10
标准偏差 (µg/L)		0.00	0.00	0.00
相对标准偏差RSD (%)		1.8	2.6	2.7
加标回收率 (%)		102	99.6	98.5

表 41 地表水加标（浓度2）测定精密度和正确度数据

序号		1	2	3
化合物		涕灭威	涕灭威砒	涕灭威亚砒
实际样品测定值 (µg/L)		0	0	0
加标浓度 (µg/L)		1.00	1.00	1.00
测定结果 (µg/L)	# 1	0.96	0.96	0.97
	# 2	0.99	0.98	0.95
	# 3	0.99	1.02	0.98
	# 4	0.88	0.87	0.86
	# 5	1.01	1.00	1.01
	# 6	0.99	1.02	0.97
平均值 (µg/L)		0.97	0.97	0.96
标准偏差 (µg/L)		0.05	0.06	0.05
相对标准偏差RSD (%)		5.0	5.8	5.2
加标回收率 (%)		96.9	97.4	95.7

表 42 生活污水加标（浓度1）测定精密度和正确度数据

序号		1	2	3
化合物		涕灭威	涕灭威砒	涕灭威亚砒
实际样品测定值 (µg/L)		0	0	0
加标浓度 (µg/L)		1.00	1.00	1.00
测定结果 (µg/L)	# 1	1.00	0.93	0.86
	# 2	0.96	0.88	0.89
	# 3	0.97	0.79	0.91
	# 4	0.96	0.85	0.88
	# 5	0.94	0.87	0.90
	# 6	0.95	0.89	0.87
平均值 (µg/L)		0.96	0.87	0.89
标准偏差 (µg/L)		0.02	0.05	0.02
相对标准偏差RSD (%)		2.0	5.3	2.3
加标回收率 (%)		96.4	86.9	88.6

表 43 生活污水加标（浓度2）测定精密度和正确度数据

序号		1	2	3
化合物		涕灭威	涕灭威砒	涕灭威亚砒
实际样品测定值 (µg/L)		0	0	0
加标浓度 (µg/L)		9.00	9.00	9.00
测定结果 (µg/L)	# 1	8.39	7.19	7.80
	# 2	8.55	7.66	8.45
	# 3	8.45	8.15	8.36
	# 4	7.60	8.40	8.45
	# 5	8.32	7.76	8.53
	# 6	7.02	8.64	8.59
平均值 (µg/L)		8.06	7.97	8.36
标准偏差 (µg/L)		0.61	0.53	0.28
相对标准偏差RSD (%)		7.6	6.7	3.4
加标回收率 (%)		89.5	88.5	92.9

表 44 工业废水加标（浓度1）测定精密度和正确度数据

序号		1	2	3
化合物		涕灭威	涕灭威砒	涕灭威亚砒
实际样品测定值 (µg/L)		0	0	0
加标浓度 (µg/L)		1.00	1.00	1.00
测定结果 (µg/L)	# 1	0.87	0.87	0.84
	# 2	0.93	0.92	0.85
	# 3	0.87	0.88	0.91
	# 4	0.91	0.91	0.86
	# 5	0.79	0.92	0.92
	# 6	0.84	0.85	0.91
平均值 (µg/L)		0.87	0.89	0.88
标准偏差 (µg/L)		0.05	0.03	0.04
相对标准偏差RSD (%)		5.9	3.2	4.0
加标回收率 (%)		86.9	89.2	88.2

表 45 工业废水加标（浓度2）测定精密度和正确度数据

序号		1	2	3
化合物		涕灭威	涕灭威砒	涕灭威亚砒
实际样品测定值 (µg/L)		0	0	0
加标浓度 (µg/L)		9.00	9.00	9.00
测定结果 (µg/L)	# 1	7.19	6.59	7.62
	# 2	8.74	6.75	8.45
	# 3	8.51	7.19	7.46
	# 4	8.40	7.60	8.45
	# 5	8.48	7.78	7.99
	# 6	8.64	8.46	8.59
平均值 (µg/L)		8.33	7.40	8.09
标准偏差 (µg/L)		0.57	0.70	0.48
相对标准偏差RSD (%)		6.9	9.4	5.9
加标回收率 (%)		92.5	82.2	89.9

5.12 固相萃取法

水样恢复至室温，经0.45 µm滤膜过滤后，准确移取100 mL样品，按照5.8步骤进行固相萃取，用0.22 µm的滤膜过滤后，加入浓度为1.0 mg/L的内标使用液10.0 µL，混匀后待测。

5.12.1 标准曲线

移取一定量的涕灭威、涕灭威砒、涕灭威亚砒标准使用液，用甲醇溶液配制至少6个浓度点的标准系列质量浓度分别为：0.5 μg/L、2.0 μg/L、5.0 μg/L、10.0 μg/L、20.0 μg/L、50.0 μg/L。分别取1.0 mL制备好的标准系列，加入浓度为1.0 mg/L内标使用液10.0 μL，混匀后贮存于棕色进样小瓶中，待测。

按照仪器参考条件，从低浓度到高浓度的顺序，依次测定标准系列溶液，以目标化合物的质量浓度（μg/L）为横坐标，以其对应响应值与内标物响应值的比值和内标物浓度的乘积为纵坐标，建立最小二乘法校准曲线，按照5.10.1平均相对响应因子法计算目标化合物响应因子的相对标准偏差结果见表46。

表 46 目标物的线性范围、回归方程、相关系数

化合物	线性范围 (μg/L)	固相萃取法（甲醇）		标曲中间点浓度相对 误差（%）	目标化合物响应 因子的RSD （%）
		标准曲线	相关系数		
涕灭威	0.5~50.0	y=1.05 x-0.008	0.9996	4.5	5.4
涕灭威砒	0.5~50.0	y=0.940 x-0.004	0.9998	2.6	6.7
涕灭威亚砒	0.5~50.0	y=0.981 x-0.006	0.9998	3.2	6.3

5.12.2 实验室内检出限

根据HJ 168-2020，对于空白水样未检出的样品，根据仪器灵敏度情况，配置7份低浓度水样分别经过固相萃取，过滤后，经过液相色谱三重四极杆质谱测定，数据结果见表47，当取样量0.1 L，进样体积2.0 μL时，实验室内的方法检出限为2 ng/L，测定下限8 ng/L。添加浓度为5 ng/L，满足目标物样品浓度在3~5 倍计算出的方法检出限范围内，满足HJ 168-2020要求。

仪器检出限：甲醇中配置参考浓度为 0.03 μg/L 目标化合物，进样体积为 2 μL，利用 3 倍信噪比的方法获得的三种化合物仪器检出分别为限为 3 ng/L，3 ng/L 和 3 ng/L；连续进 7 针，进样体积为 2 μL，利用公式（3）计算后，三种化合物的仪器检出限分别 7 ng/L，9 ng/L 和 9 ng/L，两种方式获得的仪器检出限没有显著性差异。将三倍信噪比的数据，按照水样的浓缩倍数和低浓度平均回收率换算后的结果见表 47。

表 47 固相萃取法检出限和测定下限计算结果（n=7）

化合物	涕灭威	涕灭威砒	涕灭威亚砒	
进样体积（μL）	2.0			
添加浓度（ng/L）	5.0	5.0	5.0	
测定结果（ng/L）	# 1	4.3	4.1	3.9
	# 2	3.8	3.9	4.5
	# 3	4.4	3.6	4.0
	# 4	3.4	3.0	4.1
	# 5	3.3	3.4	3.4
	# 6	3.8	3.5	4.0
	# 7	3.6	3.0	4.1
平均值（ng/L）	3.8	3.5	4.0	

化合物	涕灭威	涕灭威砒	涕灭威亚砒
标准偏差 (ng/L)	0.41	0.41	0.32
方法检出限 (ng/L)	2	2	2
仪器检出限 (ng/L) (换算)	0.05	0.05	0.05
测定下限 (ng/L)	8	8	8

5.12.3 方法的精密度

编制组对低中高三个浓度水平（10 ng/L、100 ng/L、400 ng/L）的涕灭威及其代谢产物空白水样加标经固相萃取后进样分析（表48~50），可以看出，每个浓度水平配置 6 份平行样品，空白水样经分析各目标物组分浓度低于方法检出限。不同浓度的空白加标水样，测试的相对标准偏差为4.2%~12.2%。

表 48 固相萃取法低浓度空白基体加标精密度测试数据 (n=6)

序号		1	2	3
化合物		涕灭威	涕灭威砒	涕灭威亚砒
加标浓度 (ng/L)		10.0	10.0	10.0
测定结果 (ng/L)	# 1	7.6	8.9	8.6
	# 2	7.2	7.7	7.3
	# 3	8.0	9.4	9.5
	# 4	7.8	8.8	7.9
	# 5	7.5	8.0	8.1
	# 6	6.8	7.1	6.7
平均值 (ng/L)		7.5	8.3	8.0
标准偏差 (ng/L)		0.43	0.86	0.98
相对标准偏差RSD (%)		5.8	10.4	12.2

表 49 固相萃取法中浓度空白基体加标精密度测试数据 (n=6)

序号		1	2	3
化合物		涕灭威	涕灭威砒	涕灭威亚砒
加标浓度 (ng/L)		100	100	100
测定结果 (ng/L)	# 1	74.2	99.6	90.2
	# 2	81.8	102	97.6
	# 3	64.7	90.5	85.0
	# 4	70.6	94.8	87.6
	# 5	71.6	94.4	85.4
	# 6	75.2	96.3	91.3
平均值 (ng/L)		73.0	96.3	89.5
标准偏差 (ng/L)		5.65	4.08	4.68
相对标准偏差RSD (%)		7.7	4.2	5.2

表 50 固相萃取法高浓度空白基体加标精密度测试数据 (n=6)

序号		1	2	3
化合物		涕灭威	涕灭威砒	涕灭威亚砒
加标浓度 (ng/L)		400	400	400
测定结果 (ng/L)	# 1	276	309	311
	# 2	342	349	350
	# 3	274	275	265
	# 4	299	304	297
	# 5	310	320	324
	# 6	289	286	287
平均值 (ng/L)		298	307	306
标准偏差 (ng/L)		25.4	26.1	29.7
相对标准偏差RSD (%)		8.5	8.5	9.7

5.12.4 方法的正确度

编制组对低中高 (10 ng/L、100 ng/L、400 ng/L) 三个浓度水平的涕灭威及其代谢产物空白水样加标经固相萃取后进样分析 (表51~53), 每个浓度水平配置 6 份平行样品, 空白水样经分析各目标物组分浓度低于方法检出限。从标准可以看出, 不同浓度的空白加标水样, 测试的回收率为73.0%~96.3%。

表 51 固相萃取法低浓度空白基体加标正确度测试数据 (n=6)

序号		1	2	3
化合物		涕灭威	涕灭威砒	涕灭威亚砒
加标浓度 (ng/L)		10.0	10.0	10.0
测定结果 (ng/L)	# 1	7.6	8.9	8.6
	# 2	7.2	7.7	7.3
	# 3	8.0	9.4	9.5
	# 4	7.8	8.8	7.9
	# 5	7.5	8.0	8.1
	# 6	6.8	7.1	6.7
平均值 (ng/L)		7.5	8.3	8.0
加标回收率 (%)		74.7	83.2	80.2

表 52 固相萃取法中浓度空白基体加标正确度测试数据 (n=6)

序号		1	2	3
化合物		涕灭威	涕灭威砒	涕灭威亚砒
加标浓度 (ng/L)		100	100	100
测定结果 (ng/L)	# 1	74.2	99.6	90.2
	# 2	81.8	102	97.6
	# 3	64.7	90.5	85.0
	# 4	70.6	94.8	87.6
	# 5	71.6	94.4	85.4
	# 6	75.2	96.3	91.3
平均值 (ng/L)		73.0	96.3	89.5
加标回收率 (%)		73.0	96.3	89.5

表 53 固相萃取法高浓度空白基体加标正确度测试数据 (n=6)

序号		1	2	3
化合物		涕灭威	涕灭威砒	涕灭威亚砒
加标浓度 (ng/L)		400	400	400
测定结果 (ng/L)	# 1	276	309	311
	# 2	342	349	350
	# 3	274	275	265
	# 4	299	304	297
	# 5	310	320	324
	# 6	289	286	287
平均值 (ng/L)		298	307	306
加标回收率 (%)		74.6	76.8	76.4

5.12.5 方法的适用性

编制组采集了徐州某国控点位地下水，徐州某国控点位地表水，徐州某化工园区生活污水处理厂出水，徐州某化工园区工业废水污水处理厂出水和连云港近岸海水作为不同的基质，以研究方法的适用性。

水样经固相萃取后，对上述五种实际样品进行了涕灭威及其代谢组分浓度的测定。地下

水、地表水、海水和生活污水中目标物的测定结果均低于方法检出限，工业废水通过加入已知浓度的目标化合物来考察方法的适用性。

对两个加标浓度水平的地下水、地表水、海水（10 ng/L和100 ng/L）及生活污水和工业废水总排口污水（100 ng/L和400 ng/L）进行回收率测定，其中工业废水通过加入已知浓度的目标物来模拟实际检出水样（由于标准编制前期未采集到实际检出水样，在后期通过调研采集到了实际检出水样，并补充了实验室内方法验证工作见5.12），每个添加浓度水平平行配置6份样品，其相对偏差值及加标回收率分析结果见表54~63。从表中可以看出，各添加浓度样品的相对标准偏差在2.7%~19.3%之间，各添加浓度样品的平均加标回收率在64.7%~98.1%之间，方法的适用性满足要求。

表 54 地下水加标（浓度1）测定精密度和正确度数据

序号		1	2	3
化合物		涕灭威	涕灭威砒	涕灭威亚砒
实际样品测定值（ng/L）		0	0	0
加标浓度（ng/L）		10.0	10.0	10.0
测定结果（ng/L）	# 1	8.28	8.06	7.98
	# 2	8.54	8.13	7.83
	# 3	8.23	7.86	8.12
	# 4	8.45	7.93	7.97
	# 5	7.91	7.04	7.26
	# 6	7.55	7.22	7.42
平均值（ng/L）		8.16	7.71	7.76
标准偏差（ng/L）		0.37	0.46	0.34
相对标准偏差RSD（%）		4.5	6.0	4.4
加标回收率（%）		81.6	77.1	77.6

表 55 地下水加标（浓度2）测定精密度和正确度数据

序号		1	2	3
化合物		涕灭威	涕灭威砒	涕灭威亚砒
实际样品测定值 (ng/L)		0	0	0
加标浓度 (ng/L)		100	100	100
测定结果 (ng/L)	# 1	73.1	75.2	72.5
	# 2	76.9	75.5	72.9
	# 3	80.3	79.8	77.2
	# 4	78.9	82.1	77.1
	# 5	82.8	77.1	74.3
	# 6	82.8	77.7	74.2
平均值 (ng/L)		79.1	77.9	74.7
标准偏差 (ng/L)		3.73	2.64	2.02
相对标准偏差RSD (%)		4.7	3.4	2.7
加标回收率 (%)		79.1	77.9	74.7

表 56 地表水加标（浓度1）测定精密度和正确度数据

序号		1	2	3
化合物		涕灭威	涕灭威砒	涕灭威亚砒
实际样品测定值 (ng/L)		0	0	0
加标浓度 (ng/L)		10.0	10.0	10.0
测定结果 (ng/L)	# 1	9.21	8.74	8.34
	# 2	8.61	8.23	8.07
	# 3	8.00	7.52	7.70
	# 4	8.44	8.11	7.66
	# 5	8.69	7.80	7.61
	# 6	8.02	7.67	8.01
平均值 (ng/L)		8.50	8.01	7.90
标准偏差 (ng/L)		0.46	0.45	0.29
相对标准偏差RSD (%)		5.4	5.6	3.7
加标回收率 (%)		85.0	80.1	79.0

表 57 地表水加标（浓度2）测定精密度和正确度数据

序号	1	2	3	
化合物	涕灭威	涕灭威砒	涕灭威亚砒	
实际样品测定值 (ng/L)	0	0	0	
加标浓度 (ng/L)	100	100	100	
测定结果 (ng/L)	# 1	89.7	84.0	76.3
	# 2	89.7	84.2	74.7
	# 3	84.3	77.3	72.5
	# 4	82.4	74.1	69.9
	# 5	78.6	73.3	67.5
	# 6	73.0	66.7	61.9
平均值 (ng/L)	83.0	76.6	70.5	
标准偏差 (ng/L)	6.50	6.76	5.26	
相对标准偏差RSD (%)	7.8	8.8	7.5	
加标回收率 (%)	83.0	76.6	70.5	

表 58 海水加标（浓度1）测定精密度和正确度数据

序号	1	2	3	
化合物	涕灭威	涕灭威砒	涕灭威亚砒	
实际样品测定值 (ng/L)	0	0	0	
加标浓度 (ng/L)	10.0	10.0	10.0	
测定结果 (ng/L)	# 1	8.44	8.78	9.11
	# 2	8.32	8.24	8.62
	# 3	8.19	8.53	8.85
	# 4	8.16	8.75	9.05
	# 5	7.76	8.38	8.41
	# 6	9.30	9.84	10.0
平均值 (ng/L)	8.36	8.75	9.01	
标准偏差 (ng/L)	0.51	0.57	0.57	
相对标准偏差RSD (%)	6.1	6.5	6.3	
加标回收率 (%)	83.6	87.6	90.1	

表 59 海水加标（浓度2）测定精密度和正确度数据

序号		1	2	3
化合物		涕灭威	涕灭威砒	涕灭威亚砒
实际样品测定值 (ng/L)		0	0	0
加标浓度 (ng/L)		100	100	100
测定结果 (ng/L)	# 1	93.4	85.5	79.4
	# 2	92.4	86.4	80.3
	# 3	84.5	79.1	72.2
	# 4	84.5	78.3	72.6
	# 5	86.6	94.9	99.6
	# 6	84.2	97.2	93.0
平均值 (ng/L)		87.6	86.9	82.9
标准偏差 (ng/L)		4.21	7.84	11.1
相对标准偏差RSD (%)		4.8	9.0	13.4
加标回收率 (%)		87.6	86.9	82.9

表 60 生活污水加标（浓度1）测定精密度和正确度数据

序号		1	2	3
化合物		涕灭威	涕灭威砒	涕灭威亚砒
实际样品测定值 (ng/L)		0	0	0
加标浓度 (ng/L)		100	100	100
测定结果 (ng/L)	# 1	89.9	80.8	72.9
	# 2	92.2	80.8	72.4
	# 3	87.7	75.0	72.5
	# 4	86.8	76.5	69.8
	# 5	85.2	67.4	67.5
	# 6	85.5	67.4	66.2
平均值 (ng/L)		87.9	74.7	70.2
标准偏差 (ng/L)		2.71	6.07	2.86
相对标准偏差RSD (%)		3.1	8.1	4.1
加标回收率 (%)		87.9	74.7	70.2

表 61 生活污水加标（浓度2）测定精密度和正确度数据

序号		1	2	3
化合物		涕灭威	涕灭威砒	涕灭威亚砒
实际样品测定值 (ng/L)		0	0	0
加标浓度 (ng/L)		400	400	400
测定结果 (ng/L)	# 1	473	421	393
	# 2	485	423	393
	# 3	321	278	262
	# 4	325	292	262
	# 5	384	333	294
	# 6	366	326	297
平均值 (ng/L)		392	346	317
标准偏差 (ng/L)		71.4	62.7	61.0
相对标准偏差RSD (%)		18.2	18.1	19.3
加标回收率 (%)		98.1	86.4	79.2

表 62 工业废水加标（浓度1）测定精密度和正确度数据

序号		1	2	3
化合物		涕灭威	涕灭威砒	涕灭威亚砒
实际样品测定值 (ng/L)		12.0	20.2	6.50
加标浓度 (ng/L)		100	100	100
测定结果 (ng/L)	# 1	104	100	68.7
	# 2	103	99.2	79.1
	# 3	95.8	95.2	75.6
	# 4	95.4	91.3	72.1
	# 5	92.6	89.4	66.9
	# 6	90.1	91.2	65.0
平均值 (ng/L)		96.8	94.4	71.2
标准偏差 (ng/L)		5.48	4.47	5.40
相对标准偏差RSD (%)		5.7	4.7	7.6
加标回收率 (%)		84.8	74.1	64.7

表 63 工业废水加标（浓度2）测定精密度和正确度数据

序号		1	2	3
化合物		涕灭威	涕灭威砒	涕灭威亚砒
实际样品测定值 (ng/L)		12.0	20.2	6.50
加标浓度 (ng/L)		400	400	400
测定结果 (ng/L)	# 1	344	314	300
	# 2	352	3.6	282
	# 3	369	326	288
	# 4	371	335	296
	# 5	352	310	274
	# 6	351	324	278
平均值 (ng/L)		357	319	286
标准偏差 (ng/L)		10.9	11.0	10.2
相对标准偏差RSD (%)		3.1	3.4	3.6
加标回收率 (%)		86.1	74.7	70.0

5.13 代表性水样的精密度和正确度数据

由于国家 2025 年将全面禁止涕灭威农药的使用，江苏省内的涕灭威生产企业均已停止该类产品的生产，因此在考察方法适用性时，通过在某农药化工企业污水中加标模拟实际水样来进行验证。2024 年 1 月，编制组在山东泰安某农药厂补充采集实际代表性水样进行方法适用性验证，分别采集距厂区 3 公里处的地表水（样品 1）和厂区地下水（样品 2）以及涕灭威生产车间循环水（样品 3），进行实验室内分析，测定时根据样品浓度情况分别采用本标准规定的直接进样法和固相萃取法两种前处理方式，目标化合物的定性定量离子图如图 22 所示，可以看出样品 1 和样品 3 涕灭威和涕灭威亚砒组分均有检出。

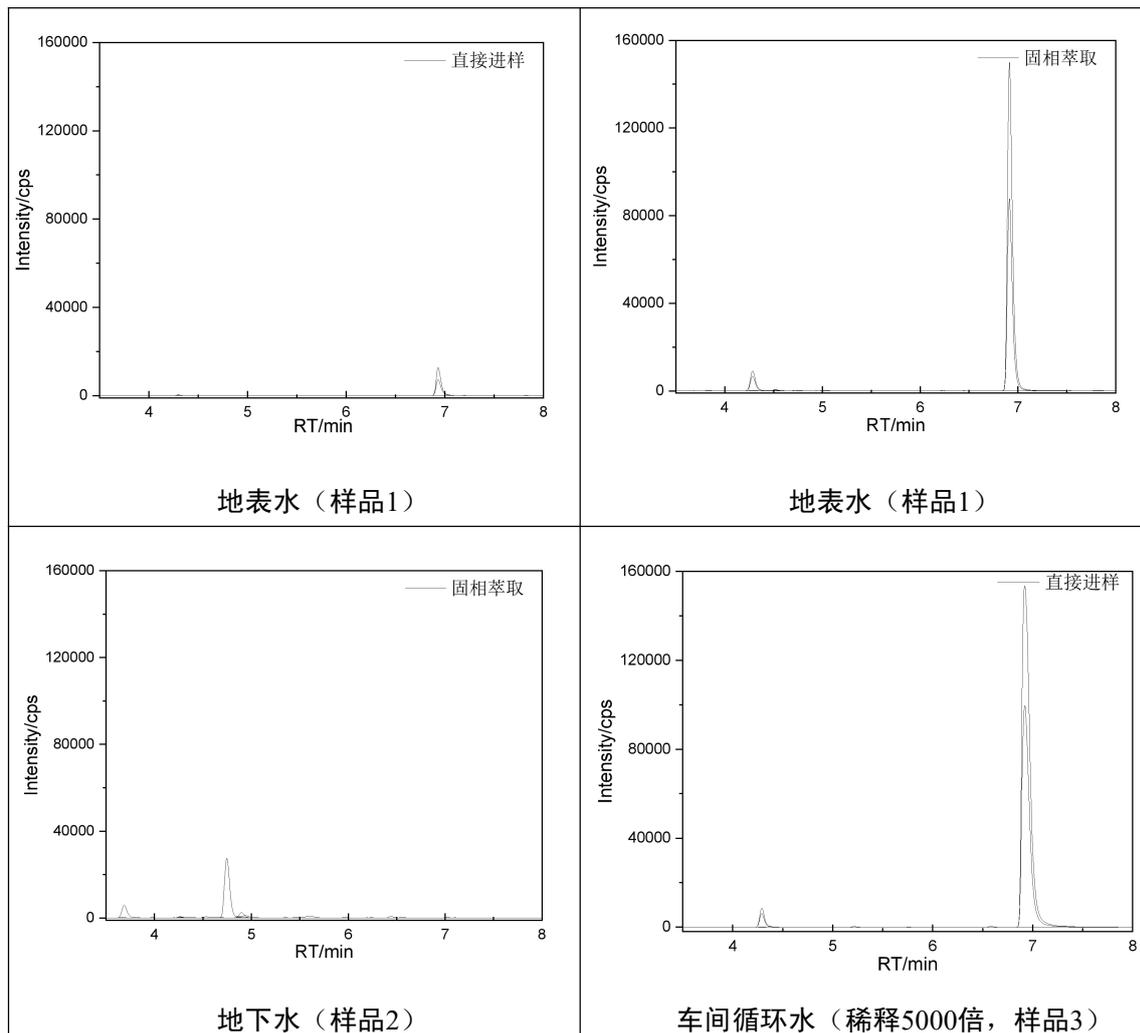


图 22 泰安某农药厂地下水、车间循环水及周边地表水涕灭、涕灭威砒、涕灭威亚砒的定性定量离子图

样品分析结果见表64，可以看出，样品1使用直接进样法和固相萃取法测得的涕灭威含量分别为 $0.54 \mu\text{g/L}$ 和 410 ng/L ，涕灭威亚砒用固相萃取法测定值为 20 ng/L ；车间循环水进行稀释后直接进样测得涕灭威含量高达 $329000 \mu\text{g/L}$ ，涕灭威亚砒的含量高达 $11500 \mu\text{g/L}$ 。分别在样品1和稀释4倍后的样品1中加入一定量的涕灭威、涕灭威砒和涕灭威亚砒标准中间液（5.3.11），使得其加标浓度分别为 $1 \mu\text{g/L}$ 和和 410 ng/L ，分别用直接进样法和固相萃取法测定目标物的回收率，每个添加浓度水平平行配置6份样品，其相对标准偏差及加标回收率结果见表65～66。从表中可以看出，直接进样法的相对标准偏差为 $3.1\% \sim 5.9\%$ ，加标回收率为 $94.0\% \sim 95.3\%$ ，固相萃取法的相对标准偏差为 $3.8\% \sim 8.3\%$ ，加标回收率为 $79.9\% \sim 87.0\%$ ，方法的适用性满足要求。

表 64 泰安某农药厂地下水、车间循环水及周边地表水涕灭威、涕灭威砒和涕灭威亚砒的测定结果

浓度 \ 组分	涕灭威	涕灭威砒	涕灭威亚砒
地表水（直接进样法， $\mu\text{g/L}$ ）	0.54	0	0
地表水（固相萃取法， ng/L ）	410	0	20.0
地下水（固相萃取法， ng/L ）	0	0	0
车间循环水（直接进样法， $\mu\text{g/L}$ ）	329000	0	11500

表 65 样品1测定的精密度和正确度数据（直接进样法）

序号	1	2	3	
化合物	涕灭威	涕灭威砒	涕灭威亚砒	
地表水测定值（ $\mu\text{g/L}$ ）	0.54	0	0	
加标浓度（ $\mu\text{g/L}$ ）	1.00	1.00	1.00	
测定结果 （ $\mu\text{g/L}$ ）	# 1	1.53	0.93	0.93
	# 2	1.52	0.92	0.92
	# 3	1.41	1.01	0.96
	# 4	1.51	0.875	0.89
	# 5	1.47	0.93	1.04
	# 6	1.45	1.02	0.98
平均值（ $\mu\text{g/L}$ ）	1.48	0.95	0.95	
标准偏差（ $\mu\text{g/L}$ ）	0.05	0.06	0.05	
相对标准偏差RSD（%）	3.1	5.9	5.5	
加标回收率（%）	94.0	94.8	95.3	

表 66 样品1测定的精密度和正确度数据（固相萃取法）

序号	1	2	3
化合物	涕灭威	涕灭威砒	涕灭威亚砒
地表水测定值 (ng/L)	135	0	5.0
加标浓度 (ng/L)	100	100	100
测定结果 (ng/L)	# 1	235	96.3
	# 2	218	104
	# 3	214	92.5
	# 4	221	89.9
	# 5	228	87.5
	# 6	214	81.9
平均值 (ng/L)	222	80	92
标准偏差 (ng/L)	8.4	4.0	7.6
相对标准偏差RSD (%)	3.8	5.0	8.3
加标回收率 (%)	86.7	79.9	87.0

5.14 结果计算与表示

5.14.1 定性分析

按照质谱参考条件（5.8.2）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（ $K_{\text{sam},i}$ ，见式4）与浓度接近的标准溶液中对应的定性离子相对丰度（ $K_{\text{std},i}$ ，见式5）进行比较，所得偏差不超过表67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。

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

式中： $K_{\text{sam},i}$ ——试样中目标化合物*i*定性离子的相对丰度；

$A_{\text{sam}2,i}$ ——试样中目标化合物*i*定性离子的峰面积；

$A_{\text{sam}1,i}$ ——试样中目标化合物*i*定量离子的峰面积。

$$K_{\text{std},i} = \frac{A_{\text{std}2,i}}{A_{\text{std}1,i}} \times 100\% \quad (5)$$

式中： $K_{\text{std},i}$ ——标准溶液中目标化合物*i*定性离子的相对丰度；

$A_{\text{std}2,i}$ ——标准溶液中目标化合物*i*定性离子的峰面积；

$A_{std,i}$ ——标准溶液中目标化合物*i*定量离子的峰面积。

表 67 定性确证时相对离子丰度的最大允许偏差

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

5.14.2 定量分析

5.14.2.1 平均相对响应因子法计算

(1) 直接进样法

样品中目标化合物的质量浓度按照公式（6）计算。

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

式中： ρ_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。

(2) 固相萃取法

样品中目标化合物的质量浓度按照公式（7）计算。

$$\rho_i = \frac{A_{c,i}}{A_{is,i}} \times \frac{\rho_{is,i}}{RRF_i} \times \frac{V_c}{V} \times D \quad (7)$$

式中： ρ_i ——样品中目标化合物*i*的质量浓度， 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， mL ；

V ——取样体积， L ；

D ——稀释倍数。

5.14.2.2 最小二乘法计算

(1) 直接进样法

采用直接进样法时，样品中目标化合物*i*的质量浓度按公式（8）计算。

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

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

$\rho_{c,i}$ ——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。

(2) 固相萃取法

采用固相萃取法时，样品中目标化合物*i*的质量浓度按公式（9）计算。

$$\rho_i = \frac{\rho_{c,i} \times V_c}{V} \times D \quad (9)$$

式中： ρ_i ——样品中目标化合物*i*的质量浓度， 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， mL ；

V ——取样体积， mL ；

D ——稀释倍数。

5.14.3 结果表示

测定结果最多保留三位有效数字，小数点后位数的保留与方法检出限一致。

6 方法比对

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

6.1 本方法与现有标准方法比对

6.1.1 选取比对方法及开展方法比对的实际样品基本情况

（1）由于同时满足水质涕灭威、涕灭威砒、涕灭威亚砒三种组分的方法目前还没有国家标准或者行业标准，按照 HJ 168-2020 方法比对的要求，仅能选择《饮用水中 450 种农药及相关化学品残留量的测定 液相色谱-串联质谱法》（GB/T 23214-2008）来和新方法进行比对。由于 GB/T 23214-2008 的适用范围为饮用水，且只能测定涕灭威和涕灭威砒两种组分，其检出限分别为 $26.1 \mu\text{g/L}$ 和 $2.14 \mu\text{g/L}$ ；因此使用饮用水源水作为实际样品，由于饮用水源水中涕灭威、涕灭威砒均未检出，通过测定加标浓度接近的 7 个水样来比较两种方法测定结果是否存在显著性差异。加标浓度为不低于 GB/T 23214-2008 的定量限，即涕灭威浓度为 $110 \mu\text{g/L}$ ，涕灭威砒的浓度为 $10 \mu\text{g/L}$ 。

本方法固相萃取前处理过程及定量方法：依次用 10 mL 甲醇和 10 mL 水活化固相萃取柱，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 或用氮气吹干。再用 6 mL 甲醇以 2 mL/min （约 2 滴/3 秒）的流速洗脱，收集洗脱液。洗脱液经浓缩装置于不高于 $35 \text{ }^\circ\text{C}$ 浓缩至小于 1.0 mL （注意保持液面微波波动），用甲醇定容到 1.0 mL ，加入 $10.0 \mu\text{L}$ 内标使用液，混匀，经 $0.22 \mu\text{m}$ 滤膜过滤后，置于进样瓶中，待测。测定结果用内标法定量。

GB/T 23214-2008 的前处理过程及定量方法：移取 25 mL 试样（精确至 0.1 mL ）于 100 mL 具塞离心管中，加入 40 mL 1% 乙酸乙腈溶液，在旋涡混合器上混合 2 min 。向具塞离心管

中加入4 g无水乙酸钠，再振荡1 min，再向离心管中加入15 g无水硫酸镁，振荡5 min，4200 r/min离心5 min，准确移取20 mL上清液至鸡心瓶中，在40 °C水浴中旋转浓缩至约1 mL，待检测。测定结果用基质混合标准工作溶液绘制标准曲线用外标法定量。

6.1.2 方法比对数据汇总统计

分别采用本标准固相萃取法与比对方法GB/T 23214-2008 测定，结果见表68和表69，各获得7组配对测定数据，采用配对样品t检验判定两种方法的测定结果是否具有显著差异，其中 $t(6, 0.95) = 2.447$ 。比对测定结果见下表。

表 68 本方法固相萃取法与GB/T 23214-2008 方法比对结果

样本数量 (n)	涕灭威本方法固相萃取法测定值 ($\mu\text{g/L}$)	涕灭威GB/T 23214-2008测定值 ($\mu\text{g/L}$)	差值 ($\mu\text{g/L}$)	涕灭威砒本方法固相萃取法测定值 ($\mu\text{g/L}$)	涕灭威砒GB/T 23214-2008测定值 ($\mu\text{g/L}$)	差值 ($\mu\text{g/L}$)
1	89.2	78.4	10.8	8.65	6.46	2.19
2	94.8	84.8	9.95	8.57	8.37	0.20
3	96.9	101	-4.07	8.69	8.27	0.42
4	95.1	92.8	2.27	7.30	7.72	-0.42
5	84.3	76.4	7.92	7.75	5.25	2.50
6	85.8	86.1	-0.33	7.62	6.52	1.10
7	80.2	81.2	-1.00	8.40	7.61	0.79
检验统计量t	1.64			2.42		
显著性差异 检验结论	无显著性差异			无显著性差异		

由表68方法比对结果可以看出，对同一水样进行前处理使用本方法中固相萃取前处理方式和GB/T23214-2008方法的液液萃取前方式，其样品的测定值不存在显著性差异。

6.2 方法比对结论及标准实施建议

对于饮用水源水的测定，采用本标准方法与《饮用水中450种农药及相关化学品残留量的测定 液相色谱-串联质谱法》（GB/T23214-2008）的测定结果无显著性差异，可等效使用。由于GB/T23214-2008方法仅适用于饮用水，从文献调研结果看，目前该类化合物在饮用水中的浓度远低于GB/T23214-2008方法规定的检出限，建议在使用方法时考虑该因素。

7 方法验证

7.1 方法验证实验室和验证人员情况

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，组织六家有资质的实验室进行验证。根据影响方法的精密度和准确度的主要因素和数理统计学的要求，编制方法验证报告，验证数据主要包括线性、检出限、测定下限、精密度、正确度等。

编制组选取了有资质的方法验证单位：甘肃省环境监测中心站、山东省济南生态环境监测中心、江苏省南京环境监测中心、杭州谱育检测有限公司、上海市环境监测中心，山东省烟台生态环境监测中心，分别要求六家实验室按如下要求实验。

依据 HJ 168-2020 的要求，标准编制组向六家验证单位提供了统一的涕灭威、涕灭威砒、涕灭威亚砒及内标物标准储备液。采集徐州某国控点位地下水，徐州某国控点位地表水，徐州某农药化工园区生活污水处理厂出口水，徐州某农药化工园区工业废水污水处理厂出口水和连云港近岸某点位的海水作为不同的基质水样，低温邮寄到各个验证单位进行验证。实验室用水由各验证单位自行提供。按照方法验证方案开展包括实验室用水、地表水、地下水、海水、生活污水和工业废水在内的6种不同基质样品的方法验证。

表 69 参加验证的人员情况登记表

姓名	性别	年龄	职务或职称	所学专业	参加分析工作年份	验证单位
马可婧	女	36	高级工程师	环境工程	11	甘肃省环境监测中心站
马进	男	30	助理工程师	材料化学	6	甘肃省环境监测中心站
张厚勇	男	41	高级工程师	环境工程	15	山东省济南生态环境监测中心
葛璇	女	38	高级工程师	环境工程	12	山东省济南生态环境监测中心
杜明月	女	36	高级工程师	无机化学	9	山东省济南生态环境监测中心
崔冬妮	女	30	工程师	药物分析学	6	江苏省南京环境监测中心
胡恩宇	女	46	高级工程师	工业分析	25	江苏省南京环境监测中心
尹明明	女	39	工程师	有机化学	11	江苏省南京环境监测中心
李龙娇	女	25	助理工程师	环境工程	3	江苏省南京环境监测中心
张金杨	男	31	中级工程师	食品工程	6	杭州谱育检测有限公司
李剑	男	46	中级工程师	仪器仪表	20	杭州谱育检测有限公司
徐巧	女	35	中级工程师	药学	8	杭州谱育检测有限公司
张欢燕	女	41	中级工程师	物理化学	16	上海市环境监测中心
冯含笑	女	27	助理工程师	纺织工程	1	上海市环境监测中心

姓名	性别	年龄	职务或职称	所学专业	参加分析工作年份	验证单位
徐洪伟	男	44	高级工程师	分析化学	15	山东省烟台生态环境监测中心
李少飞	男	40	高级工程师	生物化学与分子生物学	12	山东省烟台生态环境监测中心
刘建慧	女	48	高级工程师	高分子化学与物理	14	山东省烟台生态环境监测中心

7.2 方法验证方案

7.2.1 直接进样法

(1) 参考 文本内容建立标准曲线

(2) 方法检出限 (MDL) 和测定下限 (MQL) 的测试

根据仪器灵敏度情况, 样品前处理参考标准草案, 连续分析 7 个浓度值为估计方法检出限值 3~5 倍的实验室空白加标样品 (参考浓度 0.1 $\mu\text{g/L}$), 计算 7 次平行测定的标准偏差 s 。按照 $\text{MDL}=3.143 s$ 计算方法检出限。MDL 值计算出来后, 应按 HJ 168-2020 判断其合理性。测定下限为 4 倍检出限。

(3) 方法精密度和正确度测试

配制浓度为 0.1 $\mu\text{g/L}$ 、中 1.0 $\mu\text{g/L}$ 、高 9.0 $\mu\text{g/L}$ 三种浓度水平的空白水加标样品, 按标准草案进行前处理, 每个浓度水平各测定 6 个加标, 根据各浓度水平的 6 次测定结果计算平均值、标准偏差、相对标准偏差、加标回收率等参数。

(4) 实际样品精密度和正确度测试

对实际样品进行加标分析测定确定精密度和正确度。地表水和地下水的加标浓度为 0.1 $\mu\text{g/L}$ 和 1.0 $\mu\text{g/L}$; 生活污水和工业废水的加标浓度为 1.0 $\mu\text{g/L}$ 和 9.0 $\mu\text{g/L}$; 按标准草案进行前处理, 每个浓度水平各测定 6 个, 根据各浓度水平的 6 次测定结果计算平均值、标准偏差、相对标准偏差、原样浓度、加标回收率等参数。

7.2.2 固相萃取法

(1) 根据文本内容建立标准曲线

(2) 方法检出限 (MDL) 和测定下限 (MQL) 的测试

根据仪器灵敏度情况, 样品前处理参考标准草案, 连续分析 7 个浓度值为估计方法检出限值 3~5 倍的实验室空白加标样品 (参考浓度 5 ng/L), 计算 7 次平行测定的标准偏差 S 。按照 $\text{MDL}=3.143 s$ 计算方法检出限。MDL 值计算出来后, 按 HJ 168-2020 判断其合理性。测定下限为 4 倍检出限。

(3) 方法精密度和正确度的测试

配制浓度为低 10 ng/L 、中 100 ng/L 、高 400 ng/L 三种浓度水平的空白水加标样品, 按标准草案进行前处理, 每个浓度水平各测定 6 个加标, 根据各浓度水平的 6 次测定结果计算平均值、标准偏差、相对标准偏差、加标回收率等参数。

(4) 实际样品加标的精密度和正确度测试

对实际样品进行加标分析测定确定精密度。地表水、地下水和海水的加标浓度为10 ng/L和100 ng/L；生活污水和工业废水的加标浓度为100 ng/L和400 ng/L；按标准草案进行前处理，每个浓度水平各测定6个加标，根据各浓度水平的6次测定结果计算平均值、标准偏差、相对标准偏差、原样浓度、加标回收率等参数。

7.3 方法验证过程

通过筛选确定有资质的验证单位。按照方法验证方案准备实验用品，与验证单位确定验证时间。在方法验证前，确保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。由于不同品牌、不同型号液相色谱/串联质谱仪灵敏度可能会有差异，本标准在进行方法验证时，尽可能选择了覆盖市场的不同品牌型号的液质联用仪，包Waters、Agilent、AB Science及谱育科技，获得的数据能够全面反映各种品牌型号仪器的检出水平。

7.4 方法验证的异常值处理

验证过程中异常值的解释、更正或剔除的情况及理由异常值的检验和处理按照 GB/T 4883-2008 标准执行。在统计分析时未发现异常值。

7.5 方法验证的结论

(1) 检出限

选择验证数据、编制组数据及仪器检出限中最大值作为本方法的检出限。检出限按照只舍不进的原则进行修约，测定下限为4倍方法检出限。直接进样法中涕灭威、涕灭威砒和涕灭威亚砒的方法检出限均为0.04 µg/L，测定下限均为0.16 µg/L；固相萃取法中涕灭威、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) 精密度

a) 直接进样法：

6家实验室分别对加标浓度为0.10 µg/L、1.00 µg/L、9.00 µg/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%~14%、1.4%~11%和1.4%~14%；实验室间相对标准偏差分别为8.5%~17%、6.7%~15%和8.9%~15%；重复性限分别为0.02 µg/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。

b) 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。

(3) 正确度

a) 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%。

b) 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%。

8 与开题报告差异说明

标准名称变更为《水质 涕灭威、涕灭威砒、涕灭威亚砒的测定 高效液相色谱-三重四级杆质谱法》

9 标准征求意见稿技术审查情况

2025年12月8日，生态环境部生态环境监测司组织召开了标准征求意见稿技术审查会。专家组听取了标准征求意见稿和编制说明的内容介绍，经质询、讨论，形成以下审查意见：

- 一、项目主编单位提供的材料齐全、内容完整；
- 二、项目主编单位对国内外方法标准及文献进行了充分调研；
- 三、项目定位准确，技术路线合理可行，方法验证内容完善。

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

1、标准文本中删除废物处置、附录A等相关内容，并根据编制说明的补充内容同步修改标准文本；

2、编制说明补充完善样品保存时间，pH值等条件实验，并补充直接进样法的理由；

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

按照“征求意见稿技术审查会”的意见，编制组对标准文本和编制说明的修改情况如下：

1、标准文本中删除废物处置、附录 A 等相关内容，对标准文本和编制说明做了相应的修改；

2、编制组在原编制说明中考察了目标物在空白水样、地表水、地下水、生活污水和工业废水共五种不同基质水体，不同 pH（2，5，7 和 10）条件下 0~7 d 的稳定性情况的基础上；接受专家建议，重新在上述水体中延长考察时间，将保存时间延长到 10 d，并增加海水基质样品的考察；实验结果表明，所有基质水体目标化合物均可在 pH 为 5 和 7 的条件下稳定保存 7 d，而对于工业废水，当延长样品保存时间至 10 d，涕灭威和涕灭威亚砒，回收率不能满足要求，因此样品保存时间和原结论一致；对于样品保存的 pH 值，编制组原结论是：“空白水样、地表水、地下水、生活污水和工业废水在 pH 为 5 和 7 时，目标化合物能稳定保存 7d，为了操作的方便性，本方法规定样品在中性条件下保存。”，由于原规定水样在中性条件保存不够明确，编制组根据实验结果，将样品保存的 pH 条件调整为 pH 为 5~7；这也和即将发布的《水质 11 种氨基甲酸酯类农药的测定 柱后衍生-高效液相色谱法》保存条件一致；具体见 5.7.2.1。

3、关于直接进样法确定为 10 μ L 的进样体积，主要是基于目前的液相色谱三重四级杆质谱的设计要求，常规的进样体积为 5~10 μ L；编制组也考虑过增加进样体积来提高方法检出限，但是大体积直接进样对仪器的雾化能力有较高的要求；可能会涉及仪器条件发生一些特殊的改变。而目前的方法是基于当前常规配置的仪器条件下的技术路线，不适宜合并大体积直接进样的方式。

4、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一步补充和完善。

10 标准送审稿技术审查情况

11 标准行政审查情况

12 参考文献

- [1] European Food Safety Authority (EFSA). Opinion of the Scientific Panel on Plant protection products and their residues (PPR) related to the safety of aldicarb MRLs[J]. EFSA Journal, 2006, 4(11): 409.
- [2] 刘艳, 饶竹, 路国慧, 等. 液相色谱串联质谱法直接测定地下水中痕量呋喃丹, 涕灭威及其代谢物[J]. 分析测试学报, 2012, 31(6): 738-741.
- [3] <http://sitem.herts.ac.uk/aeru/ppdb/en/search.htm>
- [4] Zhang F Y, Zhang Q M, Dai S G, et al. A new hasten for immunoassay of aldicarb [J]. Chinese Chemical Letters, 2006, 17(8): 1021-1024.
- [5] David A R, Antonio S C, Carmen C B, et al. Determination of aldicarb, carbofuran and some of their main metabolites in groundwater by application of micellar electrokinetic capillary chromatography with diode-array detection and solid-phase extraction[J]. Pest Manag Sci, 2004, 60: 675-679.
- [6] 邵金良, 黎其万, 刘宏程, 等. 高效液相色谱法测定蔬菜中8种氨基甲酸酯类农药残留[J]. 现代食品科技, 2011, 27(7): 856-860, 869.
- [7] Ding K Y, Xu W J, Li K, et al. Dynamic behavior of aldicarb and its metabolites in cabbage by liquid chromatography-tandem mass spectrometry[J]. Chinese Journal of Chromatography, 2016, 34(2): 165-169.
- [8] 李红岩, 程雅丽, 于志勇, 等. UPLC-MS/MS法测定饮用水中涕灭威及其代谢产物[J]. 中国给水排水, 2019, 35(14): 114-118.
- [9] 朱忠林, 蔡道基. 涕灭威农药的残留、毒性极其对生态环境的影响[J]. 农村生态环境, 1993(2): 50-54.
- [10] 孔德洋, 朱忠林, 石利利, 等. 中国北方甘薯地农药使用对地下水水质的影响[J]. 农业环境科学学报, 2004, 23(5):4.
- [11] 周艳明, 周力, 武丽芬, 等. 长期使用农药涕灭威对地下水的影响研究[J]. 农药科学与管理, 2016, 37(11): 39-43.
- [12] EPA-531.1, 1995. Method 531.1: N-Methylcarbamoyloximes and N-Methylcarbamates in Water by Direct Aqueous Injection HPLC with Post Column Derivatization.
- [13] EPA-531.2, 2001. Method 531.2: Measurement of N-Methylcarbamoyloximes and N-Methylcarbamates in Water by Direct Aqueous Injection HPLC with Post Column Derivatization.
- [14] EPA-8318, 2007. Method 8318: Determination of N-Methylcarbamoyloximes and N-Methylcarbamates in Water by Direct Aqueous Injection HPLC with Post-Column Derivatization.
- [15] EPA-8321B, 2007. Method 8321B: Determination of Nonvolatile Organic Compounds by

- High-Performance Liquid Chromatography/Tandem Mass Spectrometry (HPLC/MS/MS) or Ultraviolet (UV) Detection.
- [16] EPA-538, 2009. Method 538: Pharmaceuticals and Personal Care Products in Water, Soil, Sediment, and Biosolids by HPLC/MS/MS.
- [17] ASTM 7645 Standard Test Method for Determination of Aldicarb, Aldicarb Sulfone, Aldicarb Sulfoxide, Carbofuran, Methomyl, Oxamyl and Thiofanox in Water by Liquid Chromatography/Tandem Mass Spectrometry (LC/MS/MS), 2009.
- [18] ASTM 7600 Standard Test Method for Determination of Aldicarb, Carbofuran, Oxamyl and Methomyl by Liquid Chromatography/Tandem Mass Spectrometry[S]. American Society for Testing and Materials, 2010.
- [19] Jiang W, Gerhard F, Stefan K, et al. Influence of clay minerals on the hydrolysis of carbamate pesticides[J]. Environ. Sci. Technol., 2001, 35(11): 2226-2232.
- [20] 莫汉宏. pH对涕灭威及其亚砷和砷的水解影响速率研究[J]. 环境化学, 1986, 5(2): 28-38.
- [21] 陈加娜, 宾赞, 谢晖, 等. 固相萃取技术及其在水样分析中的应用[J]. 广州化工, 2014, 42(24):40-41.
- [22] Zuehlke S, Duennbier U, Heberer T. Determination of polar drug residues in sewage and surface water applying liquid chromatography-tandem mass spectrometry[J]. Analytical Chemistry, 2004,76(22): 6548-6554.
- [23] 朱赛嫦, 王静, 邵卫伟, 等. 超高效液相色谱-串联质谱法同时检测地表水中18种药物与个人护理品的残留量[J]. 色谱, 2013, 31(1): 15-21.
- [24] Fernandez M. Determination of carbamate residues in fruits and vegetables by matrix solid-phase dispersion and liquid chromatography-mass spectrometry[J]. Journal of Chromatography A, 2000, 871: 43-56.
- [25] 李红红, 柳春辉, 窦筱艳. 超高效液相色谱-三重四极杆质谱法测定水中涕灭威及钠离子来源[J]. 中国测试, 2021, 47(S01): 92-97.
- [26] Loos R, Gawlik B M, Boettcher K, et al. Sucralose screening in European surface waters using a solid-phase extraction-liquid chromatography-triple quadrupole mass spectrometry method[J]. Journal of Chromatography A, 2009, 1216(7): 1126-1131.
- [27] Yang B, Qi F, Li X, et al. Application of Nylon6/Polypyrrole core-shell nanofibres mat as solid-phase extraction adsorbent for the determination of atrazine in environmental water samples[J]. International Journal of Environmental Analytical Chemistry, 2015, 95(12): 1112-1123.
- [28] 孙慧婧, 崔冬妮. 固相萃取-同位素稀释-超高效液相色谱-串联质谱法测定水中涕灭威、涕灭威亚砷和涕灭威砷[J]. 应用化学, 2022, 39(3): 470-479.
- [29] Camel V. Solid phase extraction of trace elements[J]. Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy, 2003, 58(7): 1177-1233.
- [30] 彭惠琛, 肖满成, 陈美芬, 等. 固相萃取法 - 高效液相色谱 / 三重四级杆质谱法测定水质中涕灭威[J]. 江西化工, 2024, 6(3): 23-27.

- [31] 杨金泉, 贺小敏, 施敏芳, 等. 固相萃取-超高效液相色谱-串联质谱法同时测定地表水中9种性激素[J]. 中国环境监测, 2019, 35(3): 19-27.
- [32] Zhang J, Liu J, Wang Y, et al. Simultaneous determination of ten neonicotinoid insecticides and a metabolite in human whole blood by QuEChERS coupled with UPLC-Q Exactive orbitrap high-resolution mass spectrometry[J]. Journal of Chromatography B-analytical Technologies in the Biomedical and Life Sciences 2023, 1222-1231.
- [33] 张俊杰, 韦燕莉, 李慧珍, 等. 水体中新烟碱类杀虫剂的固相萃取方法优化: 响应曲面法[J]. 环境化学, 2017, 36(5): 1064-1071.
- [34] Pua A, Yeap C W, Huang Y, et al. Sequential combination of solid-phase sorbents to enhance the selectivity of organosulfur compounds for flavor analysis[J]. Talanta, 2022, 241-252.
- [35] 吕敏, 陈令新. 近海环境中抗生素分析样品前处理技术的研究进展[J]. 色谱, 2020, 38(1): 95-103.
- [36] Mottaleb M A, Abedin M Z, Islam M S. Determination of benzene, toluene, ethylbenzene and xylene in river water by solid-phase extraction and gas chromatography[J]. Analytical Science, 2003,19(10): 1365-1369.
- [37] 颜鸿飞, 李拥军, 王美玲, 等. 微波辅助萃取-分散固相萃取-气相色谱质谱法测定茶叶中23种农药残留[J]. 分析测试技术与仪器, 2013,19(4): 206-213.
- [38] Porto R S, Rodrigues-Silva C, Schneider J, et al. Benzimidazoles in wastewater: Analytical method development, monitoring and degradation by photolysis and ozonation[J]. Journal of Environmental Management , 2019, 232: 729-737.
- [39] Kloepfer A, Quintana J B, Reemtsma T. Operational options to reduce matrix effects in liquid chromatography–electrospray ionisation-mass spectrometry analysis of aqueous environmental samples[J]. Journal of Chromatography A, 2005, 1067(1): 153-160.
- [40] Shah V P, Midha K K, Findlay J W, et al. Bioanalytical Method Validation-A Revisit with a Decade of Progress[J]. Pharmaceutical Research, 2000, 17(12): 1551-1557.
- [41] 杨欣, 李鹏, 赵云峰, 等. 高效液相色谱-线性离子阱三级质谱法检测花生中涕灭威、涕灭威砒、涕灭威亚砒涕灭威砒、涕灭威亚砒[J]. 色谱, 2012, 30(3) : 309-313.
- [42] McManus M M, Oates R P, Subbiah S, et al. Matrix-matched standards in the liquid chromatography–mass spectrometry determination of neonicotinoids in soil and sediment[J]. Journal of Chromatography A, 2019, 1602: 246-252.
- [43] Stahnke H, Kittlaus S, Kempe G, et al. Reduction of Matrix Effects in Liquid Chromatography–Electrospray Ionization–Mass Spectrometry by Dilution of the Sample Extracts: How Much Dilution is Needed[J]. Analytical Chemistry, 2012, 84(3): 1474-1482.
- [44] Niessen W M A, Manini P, Andreoli R. Matrix effects in quantitative pesticide analysis using liquid chromatography-mass spectrometry[J]. Mass Spectrometry Reviews, 2006, 25(6): 881-899.
- [45] Van Eeckhaut A, Lanckmans K, Sarre S, et al. Validation of bioanalytical LC-MS/MS assays: Evaluation of matrix effects[J]. Journal of Chromatography B-analytical Technologies in the Biomedical and Life Sciences, 2009, 877(23): 2198-2207.

- [46] Matuszewski B K, Constanzer M L, Chavez-Eng C M. Strategies for the Assessment of Matrix Effect in Quantitative Bioanalytical Methods Based on HPLC-MS/MS[J]. Analytical Chemistry, 2003,75(13): 3019-3030.

附件一

方法验证报告

方法名称：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

项目主编单位：江苏省徐州环境监测中心

验证单位：甘肃省环境监测中心、山东省济南生态环境监测中心、

江苏省南京环境监测中心、杭州谱育检测有限公司、

上海市环境监测中心、山东省烟台生态环境监测中心

项目负责人及职称：王海棠（高级工程师）

通讯地址：江苏省徐州市云龙区太行路与彭祖大道交叉路口

电话：0516-85635677

报告编写人及职称：王海棠（高级工程师）

报告日期：2024年3月

1 原始测试数据

对《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》进行方法验证的结果进行汇总及统计分析，其结果如下：

1.1 实验室基本情况

附表 1 参加验证的人员情况登记表

姓名	性别	年龄	职务或职称	所学专业	参加分析工作年份	验证单位
马可婧	女	36	高级工程师	环境工程	11	甘肃省环境监测中心站
马进	男	30	助理工程师	材料化学	6	甘肃省环境监测中心站
张厚勇	男	41	高级工程师	环境工程	15	山东省济南生态环境监测中心
葛璇	女	38	高级工程师	环境工程	12	山东省济南生态环境监测中心
杜明月	女	36	高级工程师	无机化学	9	山东省济南生态环境监测中心
崔冬妮	女	30	工程师	药物分析学	6	江苏省南京环境监测中心
胡恩宇	女	46	高级工程师	工业分析	25	江苏省南京环境监测中心
尹明明	女	39	工程师	有机化学	11	江苏省南京环境监测中心
李龙娇	女	25	助理工程师	环境工程	3	江苏省南京环境监测中心
张金杨	男	31	中级工程师	食品工程	6	杭州谱育检测有限公司
李剑	男	46	中级工程师	仪器仪表	20	杭州谱育检测有限公司
徐巧	女	35	中级工程师	药学	8	杭州谱育检测有限公司
张欢燕	女	41	中级工程师	物理化学	16	上海市环境监测中心
冯含笑	女	27	助理工程师	纺织工程	1	上海市环境监测中心
徐洪伟	男	44	高级工程师	分析化学	15	山东省烟台生态环境监测中心
李少飞	男	40	高级工程师	生物化学与分子生物学	12	山东省烟台生态环境监测中心
刘建慧	女	48	高级工程师	高分子化学与物理	14	山东省烟台生态环境监测中心

附表 2 参加验证单位仪器情况登记表

仪器名称	规格型号	仪器编号	性能状况	验证单位
三重四级杆质谱联用仪	Waters ACQUITY UPLC H-Class/ Xevo TQ-S	186009833	良好	甘肃省环境监测中心站
全自动固相萃取仪	ATR SPE 360	1902361001	良好	甘肃省环境监测中心站
高效液相色谱质谱仪	Agilent 1260-6460B	2205	正常	山东省济南生态环境监测中心
高效液相色谱-三重四极杆质谱联用仪	ABSCIEX API4000+	BH20241203	良好	江苏省南京环境监测中心
固相萃取仪/装置	GL sciences	E9000SK-00000038	良好	江苏省南京环境监测中心
三重四极杆串联质谱仪	EXPEC 5210		合格	杭州谱育检测有限公司
固相萃取真空装置	CNW24位 26.8*7.4*15.5cm		合格	杭州谱育检测有限公司
超高效液相色谱串联质谱仪	Waters ACQUITY UPLC H-Class/ Xevo TQ-XS	WBA0639	良好	上海市环境监测中心
高通量全自动固相萃取仪	RayKol Fotector Plus	112160639	良好	上海市环境监测中心
安捷伦液相色谱质谱联用仪	Agilent 1260-6460B	SG11207104	正常	山东省烟台生态环境监测中心
定量浓缩仪	AUTO FVA		正常	山东省烟台生态环境监测中心

附表 3 参加验证单位试剂及溶剂情况登记表

名称	厂家、规格	验证单位
甲酸	Waters LC/MS级	甘肃省环境监测中心站
甲醇	Merck LC/MS级	甘肃省环境监测中心站
甲醇	Supelco 色谱纯	山东省济南环境监测中心
冰乙酸	Fisher LC/MS级	山东省济南环境监测中心
乙酸铵	Sigma LC/MS级	山东省济南环境监测中心
甲醇	Merck 色谱纯	江苏省南京环境监测中心
甲酸	Merck 色谱纯	江苏省南京环境监测中心
乙酸铵	阿拉丁公司 色谱纯	江苏省南京环境监测中心
甲酸	上海安谱实验科技股份有限公司 LC-MS级	杭州谱育检测有限公司
甲醇	美国默克公司 LC-MS级	杭州谱育检测有限公司
乙酸铵	上海安谱实验科技股份有限公司 LC-MS级	杭州谱育检测有限公司
甲醇	默克 4L HPLC	上海市环境监测中心
乙酸铵	百灵威 99% LC/MS级	上海市环境监测中心
甲酸	百灵威 98% LC/MS级	上海市环境监测中心
甲醇	色谱科 LC/MS级	山东省烟台环境监测中心
甲酸	上海安谱 LC/MS级	山东省烟台环境监测中心
乙酸铵	上海安谱 LC/MS级	山东省烟台环境监测中心

1.2 方法检出限、测定下限，仪器检出限测试数据

按照HJ 168的有关规定，6家实验室采用标准编制组提供的涕灭威、涕灭威砒和涕灭威砒亚砒标准溶液，根据各自仪器灵敏度，在空白水样中加标进行检出限验证，按本方法操作步骤及流程进行7次平行测定，计算平均值、标准偏差、相对标准偏差、测定下限及检出限等各项参数，见附表4和附表5。方法检出限用公式： $MDL=S \times t_{(n-1, 0.99)}$ （连续分析7个样品，在99%的置信区间， $t_{(6, 0.99)}=3.143$ ）计算，其中： $t_{(n-1, 0.99)}$ 为置信度为99%、自由度为n-1时的t值；n为重复分析的样品数，测定下限为4倍检出限。6家验证实验室的方法检出限根据《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ 168-2020）要求，对加标浓度进行合理性判断。最终的方法检出限数值根据HJ 168“只入不舍”的要求，取各验证单位所得数据的最高值。

本方法的6家实验室验证数据统计时实验室序号1为甘肃省环境监测中心站，序号2为山东省济南生态环境监测中心，序号3为江苏省南京环境监测中心，序号4为杭州谱育检测有限公司，序号5为上海市环境监测中心，序号6为山东省烟台生态环境监测中心。

1.2.1 直接进样法的方法检出限、测定下限测试原始数据

附表 4为6家实验室采用直接进样法测定水中目标物检出限的原始测试数据

附表 4 方法检出限测试原始数据表（直接进样法）

目标物	实验室序号	平行样 (µg/L)							平均值 (µg/L)	标准偏差 (µg/L)	检出限 (µg/L)	测定下限 (µg/L)	仪器检出限 (µg/L)	备注
		1	2	3	4	5	6	7						
涕灭威	1	0.098	0.102	0.104	0.100	0.117	0.102	0.101	0.103	0.006	0.020	0.079	0.010	5
	2	0.064	0.062	0.056	0.062	0.056	0.056	0.05	0.058	0.005	0.015	0.062	0.006	3
	3	0.037	0.039	0.035	0.034	0.046	0.037	0.038	0.038	0.004	0.012	0.049	0.004	4
	4	0.04	0.033	0.037	0.036	0.035	0.038	0.043	0.037	0.003	0.010	0.042	0.003	5
	5	0.100	0.110	0.110	0.120	0.100	0.090	0.110	0.106	0.010	0.031	0.123	0.016	3
	6	0.080	0.075	0.092	0.100	0.101	0.092	0.084	0.089	0.010	0.031	0.124	0.016	3
涕灭威砒	1	0.097	0.094	0.083	0.083	0.092	0.097	0.084	0.090	0.006	0.020	0.081	0.009	5
	2	0.048	0.046	0.042	0.043	0.054	0.055	0.052	0.049	0.005	0.016	0.066	0.008	3
	3	0.05	0.054	0.059	0.049	0.049	0.052	0.047	0.051	0.004	0.013	0.051	0.007	4
	4	0.04	0.036	0.035	0.043	0.042	0.045	0.042	0.040	0.004	0.012	0.046	0.003	4
	5	0.092	0.100	0.110	0.110	0.096	0.090	0.115	0.102	0.010	0.031	0.124	0.016	3
	6	0.080	0.072	0.053	0.068	0.064	0.059	0.057	0.065	0.009	0.029	0.118	0.013	3
涕灭威亚砒	1	0.104	0.103	0.095	0.089	0.097	0.087	0.094	0.096	0.006	0.020	0.081	0.011	5
	2	0.051	0.052	0.051	0.048	0.052	0.051	0.063	0.053	0.005	0.015	0.060	0.008	3
	3	0.039	0.038	0.036	0.043	0.039	0.048	0.035	0.040	0.004	0.014	0.056	0.004	4
	4	0.04	0.029	0.034	0.035	0.04	0.042	0.039	0.037	0.005	0.014	0.057	0.003	4
	5	0.090	0.110	0.100	0.110	0.090	0.090	0.110	0.100	0.010	0.031	0.126	0.010	3
	6	0.080	0.083	0.103	0.083	0.094	0.093	0.106	0.092	0.010	0.032	0.129	0.017	3

注：备注为目标化合物样品加标浓度与检出浓度的倍数关系。

结论：由附表4可知，直接进样法涕灭威检出限为0.010~0.031 µg/L；涕灭威砒检出限为0.012~0.031 µg/L；涕灭威亚砒的检出限为0.014~0.032 µg/L，六家实验室均满足目标化合物样品浓度在 3~5 倍计算出的方法检出限范围内。说明用于测定 MDL 的样品浓度合适。6 家实验室的仪器检出限均低于方法检出限，最终的方法检出限数值根据HJ 168 “只入不舍”的要求，取各验证单位所得数据的最高值，方法检出限的 4 倍值为测定下限，即当采用直接进样法时，当进样体积为10 µl时，涕灭威及代谢产物的方法检出限均为0.04 µg/L，测定下限均为0.16 µg/L。

1.2.2 固相萃取法的方法检出限、测定下限测试原始数据

附表5为6家实验室采用固相萃取法测定水中目标物方法检出限的测试原始数据。

附表5 方法检出限测试原始数据表（固相萃取法）

目标物	实验室序	平行样 (ng/L)							平均值 (ng/L)	标准偏差 (ng/L)	检出限 (ng/L)	测定下限 (ng/L)	仪器检出限 (ng/L)	备注
		1	2	3	4	5	6	7						
涕灭威	1	5.0	5.5	4.9	5.2	5.6	5.7	5.0	5.27	0.33	1.02	4.09	0.09	5
	2	5.1	4.1	4.2	4.8	5.1	5.5	4.7	4.79	0.50	1.59	6.35	0.13	3
	3	8.5	8.4	10.2	8.1	7.8	9.2	7.2	8.49	0.98	3.07	12.3	0.20	3
	4	4.0	3.9	3.9	3.2	3.6	4.1	3.3	3.71	0.35	1.11	4.44	0.07	5
	5	3.1	2.3	3.2	3.1	3.2	3.2	3.2	3.04	0.33	1.04	4.16	0.10	5
	6	5.1	5.0	5.3	5.7	4.4	5.2	4.6	5.04	0.44	1.37	5.47	0.14	4
涕灭威砒	1	5.5	5.4	5.6	4.8	5.2	4.9	4.8	5.17	0.34	1.07	4.28	0.10	5
	2	4.5	3.9	4.5	4.5	4.0	4.6	3.9	4.27	0.32	1.01	4.02	0.10	5
	3	7.6	9.7	9.5	8.2	9.9	8.2	7.5	8.66	1.02	3.20	12.8	0.32	3
	4	4.0	4.3	5.1	4.1	4.1	4.0	4.2	4.26	0.39	1.22	4.86	0.05	4
	5	4.8	4.9	4.1	4.5	4.5	4.3	4.0	4.44	0.34	1.06	4.22	0.11	5
	6	4.2	4.3	4.1	5.2	4.3	4.2	4.3	4.37	0.37	1.17	4.69	0.10	4
涕灭威亚砒	1	4.8	5.4	5.7	5.5	5.4	5.6	5.0	5.34	0.33	1.02	4.10	0.11	5
	2	4.1	4.7	4.1	3.9	3.9	4.5	4.7	4.27	0.35	1.11	4.46	0.11	5
	3	8.9	9.4	10	10.4	10.4	10.8	8.1	9.71	0.96	3.07	12.1	0.19	3
	4	4.0	4.3	4.6	4.4	3.6	4.8	4.0	4.24	0.41	1.28	5.13	0.06	4
	5	4.7	5.1	4.1	4.7	4.9	5.2	4.8	4.79	0.36	1.12	4.50	0.07	4
	6	4.4	4.4	4.3	4.5	5.6	4.8	4.6	4.66	0.45	1.40	5.62	0.15	4

注：备注为目标化合物样品加标浓度与检出浓度的倍数关系。

结论：由附表5可知，固相萃取法涕灭威方法检出限为1.02~3.07 ng/L；涕灭威砒检出限为1.01~3.20 ng/L；涕灭威亚砒的检出限为1.02~3.07 ng/L，目标化合物样品浓度在3~5倍计算出的方法检出限范围内，说明用于测定MDL的样品浓度合适。6家实验室的仪器检出限均低于方法检出限，最终的方法检出限数值根据HJ 168“只入不舍”的要求，取各验证单位所得数据的最高值，方法检出限的4倍值为测定下限，即当采用固相萃取法时，当进样体积为2 μL时，涕灭威及代谢产物的方法检出限均为4 ng/L，测定下限均为16 ng/L。

1.3 方法精密度测试数据

1.3.1 直接进样法的方法精密度测试数据

编制组分别用空白加标样和统一实际样品（徐州某国控点位地下水，徐州某国控点位地表水，徐州某农药化工园区生活污水处理厂出口水，徐州某农药化工园区工业废水污水处理厂出口水和连云港近岸某点位的海水）加标进行直接进样法精密度实验。附表6~8为采用直接进样法测定空白加标样，加标浓度分别为低（0.1 μg/L）、中（1.0 μg/L）和高（9.0 μg/L）浓度目标物的精密度原始测试数据。附表9~12分别为地下水、地表水加标浓度分别为低（0.1 μg/L）、中（1.0 μg/L）浓度目标物的精密度原始测试数据，表13~16分别为生活污水、工业废水加标浓度分别为中（1.0 μg/L）、高（9.0 μg/L）浓度目标物的精密度原始测试数据。

附表6~8显示，空白加标样品测定结果的相对标准偏差为0.0%~14%。

附表9~16显示，实际样品加标测定结果的相对标准偏差为1.3%~18%。

附表6~8为采用直接进样法测定空白加标样，加标浓度分别为低（0.1 μg/L）、中（1.0 μg/L）和高（9.0 μg/L）浓度目标物的精密度原始测试数据。

附表6 空白水样加标低浓度目标物的精密度测试数据

目标物	实验室序号	平行样 (μg/L)						平均值 (μg/L)	标准偏差 (μg/L)	RSD (%)
		1	2	3	4	5	6			
涕灭威	1	0.11	0.09	0.11	0.10	0.11	0.09	0.10	0.010	9.7
	2	0.10	0.12	0.10	0.10	0.12	0.11	0.11	0.010	9.1
	3	0.08	0.07	0.07	0.07	0.07	0.08	0.07	0.005	7.0
	4	0.11	0.10	0.10	0.10	0.11	0.10	0.10	0.005	5.0
	5	0.10	0.11	0.11	0.12	0.10	0.11	0.11	0.008	7.0
	6	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.000	0.0
涕灭威砒	1	0.10	0.09	0.09	0.09	0.09	0.08	0.09	0.006	7.0
	2	0.11	0.12	0.12	0.10	0.10	0.10	0.11	0.010	9.1
	3	0.10	0.08	0.10	0.07	0.10	0.10	0.09	0.013	14
	4	0.10	0.11	0.09	0.10	0.09	0.09	0.10	0.008	8.4
	5	0.10	0.10	0.11	0.11	0.09	0.11	0.10	0.008	7.9
	6	0.11	0.10	0.11	0.10	0.11	0.11	0.11	0.005	4.8
涕灭威亚砒	1	0.10	0.10	0.10	0.09	0.09	0.10	0.10	0.005	5.3
	2	0.10	0.10	0.09	0.09	0.09	0.09	0.09	0.005	5.5
	3	0.08	0.09	0.09	0.10	0.09	0.09	0.09	0.006	7.0
	4	0.10	0.10	0.09	0.09	0.10	0.10	0.10	0.005	5.3
	5	0.09	0.11	0.10	0.11	0.09	0.11	0.10	0.010	9.7
	6	0.07	0.08	0.09	0.09	0.08	0.08	0.08	0.008	9.2

6家实验室的方法检出限为0.01~0.032 μg/L，定量限为0.04~0.128 μg/L，选择加标浓度为0.10 μg/L的同一空白水样进行测试，该浓度样品的加标浓度在定量限附近

附表 7 空白水样加标中浓度目标物的精密度测试数据

目标物	实验室 序号	平行样 (µg/L)						平均值 (µg/L)	标准偏差 (µg/L)	RSD (%)
		1	2	3	4	5	6			
涕灭威	1	0.93	1.10	1.01	0.99	0.90	1.02	0.99	0.071	7.1
	2	1.04	1.12	1.03	1.10	1.17	1.07	1.09	0.053	4.8
	3	0.83	0.91	0.72	0.75	0.89	0.77	0.81	0.078	9.6
	4	0.98	1.01	0.98	1.06	1.06	1.03	1.02	0.036	3.6
	5	1.11	1.01	0.94	0.98	1.01	0.98	1.01	0.058	5.7
	6	1.01	0.99	1.00	0.96	0.93	0.98	0.98	0.029	3.0
涕灭威砒	1	1.12	1.16	1.05	1.11	1.07	1.04	1.09	0.046	4.2
	2	1.11	1.15	1.09	0.94	0.92	0.91	1.02	0.108	11
	3	0.72	0.71	0.71	0.71	0.74	0.72	0.72	0.012	1.6
	4	1.19	1.09	1.12	1.16	1.12	1.14	1.14	0.035	3.1
	5	1.13	0.98	0.93	0.96	0.99	0.97	0.99	0.070	7.0
	6	0.99	1.01	1.02	1.02	0.99	1.01	1.01	0.014	1.4
涕灭威亚砒	1	1.08	1.11	1.00	1.07	1.05	1.00	1.05	0.044	4.2
	2	1.07	1.06	1.08	0.95	1.00	0.99	1.03	0.052	5.1
	3	1.03	0.80	0.85	0.93	0.80	0.85	0.88	0.089	10
	4	1.00	1.02	1.16	1.10	0.98	1.12	1.06	0.073	6.9
	5	1.11	0.96	0.89	0.93	0.97	0.94	0.97	0.076	7.8
	6	1.01	0.94	0.98	1.02	1.04	1.05	1.01	0.041	4.1

附表 8 空白水样加标高浓度目标物的精密度测试数据

目标物	实验室 序号	平行样 (µg/L)						平均值 (µg/L)	标准偏差 (µg/L)	RSD (%)
		1	2	3	4	5	6			
涕灭威	1	8.81	9.27	9.61	9.07	8.87	9.00	9.10	0.30	3.2
	2	9.72	10.6	10.3	8.48	11.0	9.32	9.90	0.92	9.3
	3	6.93	8.42	8.89	6.76	6.80	9.01	7.80	1.1	14
	4	8.57	8.73	8.81	9.02	8.45	9.19	8.80	0.28	3.1
	5	7.97	7.28	8.15	7.77	8.17	8.18	7.92	0.35	4.4
	6	8.71	8.52	8.54	8.89	8.72	8.82	8.70	0.15	1.7
涕灭威砒	1	9.39	9.27	9.07	9.79	8.71	8.67	9.15	0.42	4.7
	2	9.42	9.41	9.46	9.69	9.47	9.68	9.52	0.13	1.4
	3	6.88	6.40	6.76	6.32	6.48	6.70	6.59	0.22	3.4

目标物	实验室 序号	平行样 (µg/L)						平均值 (µg/L)	标准偏差 (µg/L)	RSD (%)
目标物	4	10.3	10.3	10.2	10.5	9.81	10.4	10.3	0.24	2.3
	5	7.56	7.07	8.17	7.62	7.93	7.97	7.72	0.39	5.1
	6	9.21	8.94	9.44	9.46	9.32	9.09	9.24	0.20	2.2
涕灭威亚 砒	1	9.67	9.74	9.44	9.49	9.68	8.92	9.49	0.30	3.2
	2	9.41	9.34	9.44	9.81	9.85	9.90	9.62	0.25	2.6
	3	6.99	8.86	8.55	7.54	8.05	8.10	8.02	0.68	8.4
	4	8.85	8.9	10.1	9.77	8.99	9.23	9.31	0.52	5.5
	5	7.60	7.30	8.06	7.63	7.78	7.83	7.70	0.26	3.3
	6	8.88	9.16	8.78	9.22	9.11	9.06	9.04	0.17	1.9

附表9~10为6家实验室采用直接进样法测定地下水加标样0.1 µg/L (浓度1) 和1.0 µg/L (浓度2) 的精密度原始测试数据。

附表 9 地下水加标样 (浓度1) 的精密度测试数据

目标物	实验室 序号	平行样 (µg/L)						平均值 (µg/L)	标准偏差 (µg/L)	RSD (%)
		1	2	3	4	5	6			
涕灭威	1	0.08	0.10	0.09	0.10	0.10	0.08	0.09	0.010	11
	2	0.10	0.10	0.10	0.11	0.10	0.10	0.10	0.004	4.0
	3	0.08	0.07	0.09	0.07	0.08	0.07	0.08	0.008	11
	4	0.11	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.004	4.0
	5	0.09	0.08	0.08	0.08	0.07	0.10	0.08	0.010	12
	6	0.10	0.10	0.10	0.11	0.10	0.09	0.10	0.006	6.3
涕灭威砒	1	0.09	0.10	0.09	0.09	0.09	0.08	0.09	0.006	7.0
	2	0.09	0.10	0.09	0.09	0.09	0.08	0.09	0.006	7.0
	3	0.08	0.10	0.11	0.09	0.10	0.11	0.10	0.012	12
	4	0.12	0.10	0.12	0.11	0.11	0.10	0.11	0.009	8.1
	5	0.09	0.08	0.08	0.08	0.07	0.09	0.08	0.008	9.2
	6	0.08	0.08	0.09	0.08	0.09	0.09	0.08	0.005	6.4
涕灭 威亚砒	1	0.10	0.10	0.10	0.10	0.09	0.09	0.10	0.005	5.3
	2	0.10	0.09	0.09	0.09	0.09	0.08	0.09	0.006	7.0
	3	0.10	0.09	0.09	0.10	0.08	0.08	0.09	0.009	9.9
	4	0.11	0.11	0.12	0.12	0.09	0.09	0.10	0.014	13
	5	0.09	0.07	0.08	0.08	0.08	0.10	0.08	0.010	12
	6	0.10	0.10	0.11	0.12	0.09	0.11	0.10	0.010	10

附表 10 地下水加标样（浓度2）精密度测试数据

目标物	实验室 序号	平行样 (µg/L)						平均值 (µg/L)	标准偏差 (µg/L)	RSD (%)
		1	2	3	4	5	6			
涕灭威	1	0.97	0.99	0.92	1.07	0.95	0.96	0.98	0.051	5.2
	2	1.01	0.97	1.06	1.01	1.08	1.07	1.03	0.043	4.2
	3	0.90	0.75	0.77	0.73	0.82	0.70	0.78	0.072	9.2
	4	1.02	1.00	1.08	1.05	1.03	0.99	1.03	0.033	3.2
	5	0.79	0.90	0.78	0.86	0.82	0.76	0.82	0.053	6.5
	6	0.98	0.99	0.96	1.02	0.95	0.99	0.98	0.025	2.5
涕灭威砒	1	1.10	1.14	1.10	1.14	1.14	1.01	1.10	0.050	4.6
	2	0.87	0.88	0.89	0.88	0.89	0.86	0.88	0.012	1.3
	3	0.75	0.72	0.76	0.75	0.72	0.71	0.74	0.021	2.8
	4	1.13	1.18	1.19	1.16	1.19	1.16	1.17	0.023	2.0
	5	0.80	0.90	0.81	0.89	0.85	0.77	0.84	0.052	6.2
	6	1.02	0.98	1.01	1.05	1.00	0.99	1.01	0.025	2.5
涕灭威亚砒	1	1.02	1.10	1.02	1.06	1.07	0.95	1.04	0.052	5.1
	2	0.86	0.88	0.84	0.85	0.85	0.83	0.85	0.017	2.0
	3	0.84	0.87	0.89	0.88	0.95	0.80	0.87	0.050	5.8
	4	1.02	1.14	1.16	1.06	1.05	1.16	1.10	0.062	5.6
	5	0.78	0.90	0.78	0.87	0.81	0.75	0.82	0.058	7.1
	6	1.18	1.05	1.05	0.91	1.04	1.07	1.05	0.086	8.2

附表11~12为6家实验室采用直接进样法测定地表水加标样0.1 µg/L（浓度1）和1.0 µg/L（浓度2）的精密度原始测试数据。

附表 11 地表水加标样（浓度1）的精密度测试数据

目标物	实验室 序号	平行样 (µg/L)						平均值 (µg/L)	标准偏差 (µg/L)	RSD (%)
		1	2	3	4	5	6			
涕灭威	1	0.10	0.10	0.08	0.08	0.09	0.11	0.09	0.012	13
	2	0.10	0.11	0.12	0.13	0.11	0.10	0.11	0.012	10
	3	0.08	0.07	0.08	0.07	0.10	0.09	0.08	0.012	14
	4	0.10	0.09	0.09	0.10	0.11	0.10	0.10	0.008	7.7
	5	0.10	0.10	0.11	0.10	0.11	0.12	0.11	0.008	7.6
	6	0.12	0.10	0.12	0.11	0.11	0.10	0.11	0.009	8.1
涕灭威砒	1	0.10	0.10	0.09	0.08	0.10	0.08	0.09	0.010	11
	2	0.10	0.09	0.13	0.09	0.11	0.09	0.10	0.016	16
	3	0.09	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.004	4.1
	4	0.10	0.09	0.09	0.11	0.09	0.10	0.10	0.008	8.4
	5	0.09	0.09	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.005	5.3
	6	0.09	0.08	0.09	0.08	0.08	0.07	0.08	0.008	9.2
涕灭威亚砒	1	0.10	0.10	0.09	0.10	0.10	0.09	0.10	0.005	5.3
	2	0.11	0.12	0.11	0.10	0.09	0.10	0.10	0.010	10
	3	0.08	0.08	0.09	0.09	0.10	0.08	0.09	0.008	9.4
	4	0.11	0.10	0.12	0.12	0.10	0.10	0.11	0.010	9.1
	5	0.10	0.09	0.11	0.10	0.10	0.10	0.10	0.006	6.3
	6	0.12	0.10	0.10	0.11	0.12	0.12	0.11	0.010	8.8

附表 12 地表水加标样（浓度2）的精密度测试数据

目标物	实验室 序号	平行样 (µg/L)						平均值 (µg/L)	标准偏差 (µg/L)	RSD (%)
		1	2	3	4	5	6			
涕灭威	1	1.14	0.91	0.83	0.81	0.91	0.73	0.89	0.14	16
	2	0.94	1.03	0.89	0.71	0.79	1.05	0.90	0.13	15
	3	0.71	0.73	0.73	0.70	0.98	0.71	0.76	0.11	14
	4	1.00	1.07	1.08	0.97	1.05	0.99	1.03	0.046	4.5
	5	1.03	1.04	0.99	1.01	0.99	0.99	1.01	0.022	2.2
	6	1.09	1.00	1.05	1.01	1.14	0.94	1.04	0.071	6.8
涕灭威砒	1	1.07	1.15	1.06	1.14	1.11	0.90	1.07	0.092	8.5
	2	0.82	0.89	0.89	0.90	0.79	0.79	0.85	0.052	6.2
	3	0.71	0.74	0.73	0.71	0.70	0.77	0.73	0.026	3.6
	4	1.18	1.15	1.17	1.19	1.17	1.19	1.18	0.015	1.3
	5	1.04	1.02	0.97	0.99	0.99	0.98	1.00	0.026	2.6
	6	0.95	1.02	1.02	0.96	1.03	0.97	0.99	0.035	3.6
涕灭威亚砒	1	1.03	1.14	1.03	1.09	1.04	0.97	1.05	0.058	5.6
	2	0.80	0.83	0.86	0.88	0.80	0.89	0.84	0.039	4.7
	3	0.90	0.89	0.87	0.86	0.95	0.89	0.89	0.031	3.5
	4	1.16	1.15	1.10	1.05	1.11	1.04	1.10	0.050	4.5
	5	1.00	0.97	0.98	0.97	0.98	0.95	0.98	0.016	1.7
	6	1.06	1.10	1.12	0.91	0.97	1.02	1.03	0.080	7.8

附表13~14为6家实验室采用直接进样法测定生活污水加标样1.0 μg/L（浓度1）和9.0 μg/L（浓度2）的精密度原始测试数据

附表 13 生活污水加标样（浓度1）的精密度测试数据

目标物	实验室 序号	平行样 (μg/L)						平均值 (μg/L)	标准偏差 (μg/L)	RSD (%)
		1	2	3	4	5	6			
涕灭威	1	0.86	1.18	1.06	1.14	1.01	0.95	1.03	0.12	12
	2	0.91	1.09	1.00	1.03	1.11	0.94	1.01	0.080	7.9
	3	1.01	0.93	0.85	0.83	0.79	0.76	0.86	0.093	11
	4	1.02	0.99	1.00	1.10	0.99	1.05	1.02	0.043	4.2
	5	0.96	0.98	0.90	0.91	0.88	0.82	0.91	0.057	6.3
	6	0.93	1.06	1.10	0.90	0.94	1.06	1.00	0.084	8.5
涕灭威砒	1	0.97	1.02	1.04	1.13	1.02	0.94	1.02	0.065	6.4
	2	0.85	0.86	0.87	0.86	0.85	0.84	0.86	0.010	1.2
	3	0.77	0.77	0.73	0.75	0.71	0.71	0.74	0.028	3.7
	4	1.11	1.19	1.16	1.20	1.15	1.20	1.17	0.035	3.0
	5	0.99	0.97	0.89	0.92	0.93	0.83	0.92	0.057	6.2
	6	0.92	0.97	1.12	1.06	0.98	1.05	1.02	0.073	7.2
涕灭威亚砒	1	0.95	1.02	1.00	1.05	1.11	0.97	1.02	0.058	5.7
	2	0.86	0.82	0.82	0.86	0.82	0.82	0.83	0.021	2.5
	3	0.98	0.96	0.85	0.89	0.96	0.97	0.94	0.052	5.6
	4	1.05	1.17	1.14	0.97	1.10	1.19	1.10	0.082	7.5
	5	0.97	0.95	0.87	0.89	0.90	0.80	0.90	0.061	6.8
	6	0.95	1.16	1.01	1.07	1.11	0.92	1.04	0.093	9.0

附表 14 生活污水加标样（浓度2）的精密度测试数据

目标物	实验室 序号	平行样 (µg/L)						平均值 (µg/L)	标准偏差 (µg/L)	RSD (%)
		1	2	3	4	5	6			
涕灭威	1	10.3	9.97	8.67	10.1	9.62	10.6	9.88	0.68	6.8
	2	9.63	9.23	9.00	8.76	8.72	8.40	8.96	0.43	4.8
	3	8.02	10.4	7.53	8.24	8.27	9.36	8.64	1.1	12
	4	8.78	8.58	7.98	8.13	8.02	8.01	8.25	0.34	4.2
	5	8.87	8.54	8.28	9.13	8.71	8.61	8.69	0.29	3.3
	6	9.55	9.33	9.29	9.55	8.74	8.94	9.23	0.33	3.6
涕灭威砒	1	10.2	9.94	9.95	10.0	10.7	10.7	10.2	0.36	3.5
	2	9.00	9.53	8.83	8.86	9.73	9.60	9.26	0.41	4.4
	3	7.12	6.65	7.02	7.05	6.94	6.95	6.96	0.16	2.4
	4	9.62	10.3	9.47	8.95	9.43	9.32	9.52	0.44	4.7
	5	8.76	8.63	8.46	8.93	8.80	8.65	8.70	0.16	1.9
	6	9.86	9.81	10.3	9.75	9.82	10.4	9.99	0.28	2.8
涕灭威亚砒	1	10.1	10.4	9.19	10.4	10.3	10.6	10.2	0.50	5.0
	2	8.61	9.24	9.34	9.58	9.68	9.80	9.38	0.43	4.6
	3	9.03	8.79	8.63	8.19	8.43	8.39	8.58	0.30	3.5
	4	8.23	9.07	9.23	7.86	8.87	8.37	8.61	0.53	6.2
	5	8.79	8.51	8.31	8.93	8.78	8.59	8.65	0.23	2.6
	6	9.29	9.36	9.99	8.68	9.24	8.47	9.17	0.54	5.9

附表15~16为6家实验室采用直接进样法测定工业废水加标样1.0 µg/L（浓度1）和9.0 µg/L（浓度2）的精密度原始测试数据

附表 15 工业废水加标样（浓度1）的精密度测试数据

目标物	实验室 序号	平行样 (µg/L)						平均值 (µg/L)	标准偏差 (µg/L)	RSD (%)
		1	2	3	4	5	6			
涕灭威	1	1.05	1.17	1.03	1.18	1.23	1.22	1.15	0.086	7.5
	2	1.00	1.26	1.13	1.10	1.19	1.18	1.14	0.089	7.8
	3	1.05	0.80	0.95	1.16	0.69	0.92	0.93	0.17	18
	4	1.04	1.02	1.03	1.05	1.06	1.18	1.06	0.059	5.5
	5	0.99	1.01	1.05	1.07	1.10	1.05	1.05	0.040	3.8
	6	1.06	1.03	1.08	0.99	0.96	0.99	1.02	0.046	4.5
涕灭威砒	1	0.96	1.03	1.04	1.07	1.17	0.97	1.04	0.076	7.3
	2	1.18	1.17	1.18	1.14	1.15	1.08	1.15	0.038	3.3
	3	0.82	0.79	0.75	0.76	0.75	0.76	0.77	0.028	3.6
	4	1.21	1.16	1.12	1.20	1.20	1.17	1.18	0.034	2.9
	5	1.00	1.04	1.06	1.08	1.07	1.05	1.05	0.028	2.7
	6	1.00	0.97	1.02	1.02	0.97	1.03	1.00	0.026	2.6
涕灭威亚砒	1	0.95	1.00	1.01	1.04	1.00	0.98	1.00	0.030	3.0
	2	1.10	1.07	1.04	1.06	1.04	1.10	1.07	0.027	2.5
	3	1.01	1.00	1.09	0.91	0.92	0.99	0.99	0.066	6.7
	4	1.19	1.01	1.18	1.09	1.00	1.12	1.10	0.081	7.4
	5	0.97	1.00	1.03	1.03	1.04	1.00	1.01	0.026	2.6
	6	1.00	0.97	1.02	1.02	0.97	1.03	1.00	0.026	2.6

附表 16 工业废水加标样（浓度2）的精密度测试数据

目标物	实验室 序号	平行样 (µg/L)						平均值 (µg/L)	标准偏差 (µg/L)	RSD (%)
		1	2	3	4	5	6			
涕灭威	1	10.6	10.7	8.75	10.7	9.96	9.97	10.1	0.75	7.4
	2	9.42	9.49	9.10	8.64	8.78	10.7	9.36	0.74	7.9
	3	8.69	7.11	6.32	9.06	8.03	9.79	8.17	1.3	16
	4	8.36	8.40	9.20	8.27	8.45	8.17	8.48	0.37	4.4
	5	8.67	8.26	7.92	8.92	8.36	8.16	8.38	0.36	4.3
	6	9.25	9.20	9.61	9.70	9.06	10.2	9.50	0.42	4.4
涕灭威砒	1	10.1	10.5	9.68	9.76	10.5	10.4	10.2	0.37	3.6
	2	9.81	10.0	9.55	10.5	10.5	10.6	10.2	0.44	4.3
	3	6.77	6.82	6.53	6.55	6.57	6.73	6.66	0.13	1.9
	4	9.18	9.61	8.67	8.63	9.83	9.96	9.31	0.58	6.2
	5	8.57	8.22	7.84	8.93	8.21	8.21	8.33	0.37	4.5
	6	10.1	9.99	10.0	9.71	10.4	10.0	10.1	0.22	2.2
涕灭威亚砒	1	9.85	10.0	9.34	9.92	10.3	10.3	9.95	0.36	3.6
	2	9.76	10.2	10.6	9.64	9.60	10.0	9.97	0.38	3.9
	3	8.28	8.88	8.64	8.06	9.20	8.75	8.64	0.41	4.8
	4	7.73	9.15	8.71	8.09	9.62	9.17	8.74	0.72	8.2
	5	8.41	8.26	7.84	8.74	8.14	7.99	8.23	0.32	3.9
	6	9.73	10.0	9.38	10.0	9.46	9.08	9.61	0.37	3.8

1.3.2 固相萃取法的精密度测试数据

编制组分别用空白加标样和实际样品（徐州某国控点位地下水，徐州某国控点位地表水，徐州某农药化工园区生活污水处理厂出口水，徐州某农药化工园区工业废水污水处理厂出口水和连云港近岸某点位的海水）加标样进行固相萃取法精密度实验。附表17-19为采用固相萃取法测定空白加标样，加标浓度分别为低（10 ng/L）、中（100 ng/L）和高（400 ng/L）浓度目标物的精密度原始测试数据。附表20~25分别为地下水、地表水、海水加标浓度分别为低（10 ng/L）、中（100 ng/L）浓度目标物的精密度原始测试数据，表26~29分别为生活污水、工业废水加标浓度分别为中（100 ng/L）、高（400 ng/L）浓度目标物的精密度原始测试数据

附表17~附表19显示，空白加标样品测定结果的相对标准偏差为1.6%~20%。

附表20~附表29显示，实际样品加标测定结果的相对标准偏差为1.3%~24%。

附表17~19为6家实验室采用固相萃取法空白水样加标低（10 ng/L）、中（100 ng/L）和高（400 ng/L）浓度目标物的精密度原始测试数据。

附表 17 空白水样加标低浓度目标物的精密度测试数据

目标物	实验室序号	平行样 (ng/L)						平均值 (ng/L)	标准偏差 (ng/L)	RSD (%)
		1	2	3	4	5	6			
涕灭威	1	9.10	10.8	9.80	10.4	8.60	7.10	9.30	1.4	14
	2	9.00	11.0	8.50	9.70	10.5	8.70	9.60	1.0	11
	3	11.0	12.0	10.0	10.0	12.0	9.00	10.7	1.2	11
	4	9.52	9.58	9.59	9.54	8.80	9.77	9.47	0.34	3.6
	5	7.00	7.20	6.90	7.70	7.20	7.40	7.23	0.29	4.0
	6	9.42	8.73	9.06	9.04	9.61	9.57	9.24	0.35	3.8
涕灭威砒	1	6.00	10.5	10.0	11.1	9.70	8.50	9.30	1.8	20
	2	8.70	8.30	9.10	9.60	8.10	9.00	8.80	0.55	6.3
	3	7.00	8.00	11.0	9.00	8.00	8.00	8.50	1.4	16
	4	10.5	9.11	9.53	10.2	9.01	9.49	9.64	0.59	6.2
	5	9.70	8.70	8.40	9.60	8.90	9.40	9.12	0.53	5.8
	6	9.22	9.63	8.73	8.5	8.98	8.99	9.01	0.39	4.4
涕灭威亚砒	1	10.2	9.40	9.20	6.40	9.30	7.90	8.73	1.4	16
	2	9.20	8.70	9.50	7.70	9.10	8.40	8.77	0.65	7.4
	3	12.0	11.0	11.0	10.0	10.0	11.0	10.8	0.75	7.0
	4	11.5	12.0	11.0	9.43	11.2	11.4	11.1	0.88	7.9
	5	9.80	8.90	8.20	9.80	8.80	9.50	9.17	0.64	7.0
	6	8.48	8.26	8.15	8.35	8.03	7.89	8.19	0.22	2.6

附表 18 空白水样加标中浓度目标物的精密度测试数据

目标物	实验室 序号	平行样 (ng/L)						平均值 (ng/L)	标准偏差 (ng/L)	RSD (%)
		1	2	3	4	5	6			
涕灭威	1	68.9	72.1	82.5	94.8	66.6	74.9	76.6	10	14
	2	98.9	97.3	91.9	89.2	92.4	110	96.6	7.5	7.7
	3	71.0	111	96.0	80.0	76.0	91.0	87.5	15	17
	4	85.0	95.5	81.6	90.1	88.0	91.5	88.6	4.9	5.5
	5	76.5	82.3	81.8	73.4	92.6	89.7	82.7	7.4	8.9
	6	86.8	89.0	89.2	84.2	92.2	96.0	89.6	4.1	4.6
涕灭威砒	1	86.7	81.1	88.7	87.9	72.7	96.9	85.7	8.1	9.5
	2	83.7	82.2	81.2	80.9	85.8	82.3	82.7	1.8	2.2
	3	79.0	94.0	90.0	84.0	108	91.0	91.0	9.9	11
	4	100	103	85.5	93.7	107	109	99.7	8.8	8.8
	5	95.8	94.5	97.7	94.9	99.7	89.7	95.4	3.4	3.6
	6	92.8	90.6	90.6	87.5	91.2	90.2	90.5	1.7	1.9
涕灭威亚砒	1	84.0	79.3	85.7	86.8	72.3	97.0	84.2	8.2	9.8
	2	84.6	54.4	86.3	86.6	86	84.6	80.4	13	16
	3	95.0	95.0	101	93.0	104	92.0	96.7	4.8	4.9
	4	96.9	103	95.4	103	109	106	102	5.2	5.1
	5	107	103	96.9	88.5	97.5	82.0	95.8	9.2	9.6
	6	84.7	84.2	83.7	83.6	89.3	84.4	85.0	2.2	2.5

附表 19 空白水样加标高浓度目标物的精密度测试数据

目标物	实验室 序号	平行样 (ng/L)						平均值 (ng/L)	标准偏差 (ng/L)	RSD (%)
		1	2	3	4	5	6			
涕灭威	1	400	382	355	379	374	363	376	16	4.2
	2	370	375	371	383	402	410	385	17	4.4
	3	319	370	348	346	325	349	343	18	5.4
	4	326	323	338	327	337	321	329	7.2	2.2
	5	322	329	292	285	327	328	314	20	6.3
	6	443	426	447	422	436	410	431	14	3.2
涕灭威砒	1	400	365	351	352	325	320	352	29	8.3
	2	374	374	383	409	363	366	378	17	4.4
	3	367	374	341	379	348	330	356	20	5.5
	4	342	346	343	350	364	347	349	8.0	2.3
	5	376	399	400	367	393	394	388	14	3.5
	6	369	396	379	369	371	376	377	10	2.7
涕灭威亚砒	1	400	357	356	353	354	344	361	20	5.5
	2	389	381	382	394	377	382	384	6.2	1.6
	3	374	350	395	389	395	372	379	17	4.6
	4	343	344	360	389	380	403	370	25	6.7
	5	400	442	438	409	403	417	418	18	4.3
	6	365	383	371	382	392	377	378	9.5	2.5

附表20为6家实验室采用固相萃取法地下水加标样浓度1（10 ng/L）和浓度2（100 ng/L）的精密度原始测试数据。

附表 20 地下水加标样（浓度1）的精密度测试数据

目标物	实验室 序号	平行样（ng/L）						平均值 （ng/L）	标准偏差 （ng/L）	RSD （%）
		1	2	3	4	5	6			
涕灭威	1	9.00	7.70	6.40	6.40	6.40	8.90	7.47	1.3	17
	2	9.30	10.1	12.6	10.3	9.30	11.6	10.5	1.3	12
	3	8.00	7.00	8.00	8.00	7.00	7.00	7.50	0.55	7.3
	4	9.30	9.28	8.28	8.8	8.66	8.69	8.84	0.39	4.5
	5	7.70	7.00	6.60	7.10	7.10	8.00	7.25	0.51	7.0
	6	9.72	11.1	11.4	10.9	9.80	9.46	10.4	0.83	8.0
涕灭威砒	1	9.40	9.90	9.60	9.50	7.80	9.40	9.27	0.74	8.0
	2	9.60	9.30	9.40	9.80	9.40	9.60	9.52	0.18	1.9
	3	7.00	10.0	6.00	7.00	7.00	7.00	7.33	1.4	19
	4	8.83	9.09	8.91	9.48	8.32	10.3	9.16	0.68	7.4
	5	7.80	8.20	8.20	8.30	7.90	8.30	8.12	0.21	2.6
	6	9.33	9.14	10.38	9.78	9.57	9.55	9.63	0.43	4.5
涕灭威亚砒	1	9.50	9.10	9.00	9.10	7.90	9.20	8.97	0.55	6.1
	2	12.2	11.5	10.4	11.6	11.4	12.4	11.6	0.71	6.1
	3	6.00	6.00	7.00	6.00	6.00	6.00	6.17	0.41	6.6
	4	10.8	10.6	10.5	11.6	11.8	11.1	11.1	0.54	4.8
	5	8.40	7.90	7.50	8.40	7.70	8.70	8.10	0.47	5.8
	6	11.4	9.90	10.8	9.69	9.87	10.4	10.3	0.66	6.4

附表 21 地下水加标样（浓度2）的精密度测试数据

目标物	实验室 序号	平行样（ng/L）						平均值 （ng/L）	标准偏差 （ng/L）	RSD （%）
		1	2	3	4	5	6			
涕灭威	1	95.3	65.7	74.8	75.6	66.7	87.1	77.5	12	15
	2	106	101	102	99.8	109	104	104	3.4	3.3
	3	81.0	94.0	86.0	84.0	74.0	81.0	83.3	6.6	7.9
	4	91.9	85.1	86.4	83.4	91.1	87.9	87.6	3.4	3.8
	5	79.4	65.1	70.5	79.7	84.4	77.4	76.1	7.0	9.2
	6	98.0	93.5	90.7	92.1	93.3	92.0	93.3	2.5	2.7
涕灭威砒	1	76.1	73.3	85.1	78.9	66.9	92.4	78.8	9.0	11
	2	87.4	78.5	86.5	85.1	79.5	84.1	83.5	3.7	4.4
	3	65.0	65.0	82.0	61.0	69.0	65.0	67.8	7.4	11
	4	90.7	91.4	91.9	94.5	102	112	97.1	8.4	8.7
	5	78.1	82.9	82.0	82.4	83.8	83.5	82.1	2.1	2.5
	6	89.6	86.3	86.8	92.5	92.9	87.9	89.3	2.8	3.2
涕灭威亚砒	1	80.9	73.2	84.5	80.2	69.1	90.1	79.7	7.6	9.5
	2	81.5	90.8	90.7	88.3	87.6	88.0	87.8	3.4	3.9
	3	64.0	61.0	62.0	69.0	61.0	62.0	63.2	3.1	4.8
	4	109	97.7	111	98.5	105	102	104	5.5	5.3
	5	82.9	82.1	81.0	84.2	85.6	85.3	83.5	1.8	2.2
	6	91.8	89.0	89.7	90.2	86.9	92.0	89.9	1.9	2.1

附表22~23为6家实验室采用固相萃取法地表水加标样浓度1（10 ng/L）和浓度2（100 ng/L）的精密度原始测试数据。

附表 22 地表水加标样（浓度1）的精密度测试数据

目标物	实验室 序号	平行样（ng/L）						平均值 （ng/L）	标准偏差 （ng/L）	RSD （%）
		1	2	3	4	5	6			
涕灭威	1	9.20	7.30	9.30	8.90	8.80	8.10	8.60	0.76	8.9
	2	12.6	12.2	11.5	11.2	10.3	13.1	11.8	1.0	8.6
	3	9.00	8.00	11.0	12.0	10.0	9.00	9.83	1.5	15
	4	9.58	8.95	9.25	8.75	8.88	9.24	9.11	0.31	3.4
	5	7.70	7.00	6.80	7.10	6.90	8.10	7.27	0.52	7.1
	6	9.58	9.92	12.1	9.38	10.1	10.8	10.3	1.0	9.7
涕灭威砒	1	9.90	9.20	9.80	9.50	9.70	7.30	9.23	0.98	11
	2	9.60	8.50	9.80	9.50	8.70	10.8	9.48	0.83	8.7
	3	9.00	10.0	6.00	9.00	11.0	6.00	8.50	2.1	24
	4	9.26	8.72	9.03	9.72	9.37	10.4	9.42	0.59	6.2
	5	7.70	8.20	8.00	8.30	7.90	8.30	8.07	0.24	3.0
	6	8.69	9.10	8.54	8.23	8.62	8.34	8.59	0.31	3.6
涕灭威亚砒	1	9.20	9.30	9.00	9.10	9.40	7.90	8.98	0.55	6.1
	2	9.60	10.4	8.60	9.90	9.30	8.60	9.40	0.72	7.6
	3	8.00	12.0	11.0	10.0	10.0	10.0	10.2	1.3	13
	4	12.8	12.4	10.4	11.9	12.7	12.7	12.2	0.92	7.6
	5	7.40	6.90	6.80	7.80	7.30	7.90	7.35	0.45	6.1
	6	9.76	8.68	9.30	9.19	10.4	9.44	9.46	0.58	6.1

附表 23 地表水加标样（浓度2）的精密度测试数据

目标物	实验室 序号	平行样（ng/L）						平均值 (ng/L)	标准偏差 (ng/L)	RSD (%)
		1	2	3	4	5	6			
涕灭威	1	75.1	71.7	70.3	74.6	66.5	93.8	75.3	9.6	13
	2	108	105	102	91.4	109	108	104	6.6	6.4
	3	75.0	119	112	119	109	91.0	104	18	17
	4	92.0	90.9	81.7	89.3	87.3	91.6	88.8	3.9	4.4
	5	78.5	65.0	69.9	79.0	86.6	79.6	76.4	7.7	10
	6	87.8	110	104	97.2	89.6	88.9	96.2	9.2	9.5
涕灭威砒	1	79.9	75.4	83.3	79.5	69.1	90.9	79.7	7.3	9.2
	2	95.6	95.3	99.7	95.1	92.1	93.0	95.1	2.6	2.8
	3	101	83.0	96.0	80.0	100	81.0	90.2	9.9	11
	4	102	103	93.0	102	87.7	93.8	96.9	6.3	6.5
	5	76.1	82.2	82.2	79.7	82.5	82.7	80.9	2.6	3.2
	6	97.0	87.5	87.8	91.5	86.2	86.2	89.4	4.2	4.7
涕灭威亚砒	1	86.4	72.9	90.6	80.3	66.7	89.3	81.0	9.6	12
	2	90.3	100	86.3	85.2	94.0	84.0	90.0	6.2	6.8
	3	99.0	72.0	78.0	83.0	79.0	118	88.2	17	20
	4	113	118	93.8	108	110	103	108	8.4	7.8
	5	81.0	81.9	80.7	83.1	82.5	83.1	82.0	1.0	1.3
	6	86.6	88.5	93.8	91.4	89.5	87.6	89.6	2.6	3.0

附表24~25为6家实验室采用固相萃取法测定海水加标样浓度1（10.0 ng/L）和浓度（100 ng/L）的精密度原始测试数据。

附表 24 海水加标样（浓度1）的精密度测试数据

目标物	实验室序号	平行样 (ng/L)						平均值 (ng/L)	标准偏差 (ng/L)	RSD (%)
		1	2	3	4	5	6			
涕灭威	1	7.95	7.37	6.77	6.74	8.09	7.69	7.44	0.58	7.8
	2	7.92	8.52	8.57	9.07	11.2	11.5	9.46	1.51	16
	3	8.69	8.45	8.82	9.47	9.28	8.75	8.91	0.39	4.3
	4	8.18	7.11	7.67	7.54	7.59	7.17	7.54	0.39	5.1
	5	7.02	8.95	7.35	8.38	7.43	7.25	7.73	0.76	9.8
	6	7.51	8.32	8.22	9.2	11.2	11.1	9.26	1.60	17
涕灭威砒	1	8.67	7.41	7.84	8.64	7.97	7.94	8.08	0.49	6.1
	2	7.87	8.34	8.35	8.93	10.8	8.33	8.77	1.05	12
	3	7.79	7.88	7.63	7.82	7.66	7.36	7.69	0.19	2.4
	4	7.85	7.10	7.19	7.29	6.97	6.90	7.22	0.34	4.7
	5	6.30	8.00	6.81	7.07	7.17	6.55	6.98	0.59	8.5
	6	7.42	8.09	8.11	8.56	10.2	8.11	8.42	0.95	11
涕灭威亚砒	1	6.54	7.12	6.81	6.5	6.67	6.37	6.67	0.27	4.0
	2	8.13	7.94	11.2	7.85	7.54	9.13	8.64	1.38	16
	3	8.45	8.42	8.77	8.72	8.35	8.7	8.57	0.18	2.1
	4	7.37	7.11	7.38	7.29	6.79	6.57	7.09	0.34	4.7
	5	7.03	7.85	7.39	7.08	7.41	6.97	7.29	0.33	4.6
	6	8.20	7.78	10.2	7.7	7.66	7.78	8.22	0.99	12

附表 25 海水加标样（浓度2）的精密度测试数据

目标物	实验室序号	平行样 (ng/L)						平均值 (ng/L)	标准偏差 (ng/L)	RSD (%)
		1	2	3	4	5	6			
涕灭威	1	60.9	77.8	97.4	87.9	83.7	104	85.3	15	18
	2	92.7	92.7	92.0	109	114	92.3	98.8	10	10
	3	61.0	75.0	61.0	72.0	62.0	61.0	65.3	6.4	9.8
	4	85.8	86.7	88.5	91.1	85.0	82.5	84.4	3.0	3.4
	5	84.4	84.1	81.5	81.9	86.8	87.4	84.3	2.4	2.9
	6	110	107	117	115	110	107	111	4.1	3.7
涕灭威砒	1	77.7	76.8	84.1	81.2	68.3	93.9	80.3	8.5	11
	2	82.4	84.3	87.5	86.2	80.6	86.3	84.6	2.6	3.1
	3	61.0	62.0	61.0	75.0	66.0	64.0	64.8	5.3	8.2
	4	83.9	90.2	74.5	84.4	72.4	89.1	82.4	7.4	9.0
	5	95.0	98.3	75.9	77.0	84.1	85.0	85.9	9.2	11
	6	86.7	85.2	85.2	93.2	91.9	93.5	89.3	4.0	4.5
涕灭威亚砒	1	78.7	75.5	88.9	79.1	68.0	95.2	80.9	9.7	12
	2	93.4	91.4	95.1	89.9	88.7	99.9	93.1	4.1	4.4
	3	64.0	87.0	61.0	62.0	62.0	66.0	67.0	10	15
	4	85.6	91.2	84.1	84.5	96.3	88.9	88.4	4.7	5.4
	5	93.3	94.6	72.8	74.2	81.3	81.6	83.0	9.2	11
	6	95.3	93.1	87.0	91.6	92.9	91.0	91.8	2.8	3.0

附表26~27为6家实验室采用固相萃取法测定生活污水加标样浓度1（100 ng/L）和浓度2（400 ng/L）的精密度原始测试数据。

附表 26 生活污水加标加标样（浓度1）的精密度测试数据

目标物	实验室序号	平行样 (ng/L)						平均值 (ng/L)	标准偏差 (ng/L)	RSD (%)
		1	2	3	4	5	6			
涕灭威	1	91.7	86.1	79.5	87.1	78.2	101	87.3	8.4	9.6
	2	106	105	103	106	102	100	104	2.4	2.3
	3	78.0	63.0	61.0	60.0	63.0	61.0	64.3	6.8	11
	4	82.0	82.6	87.1	90.8	87.1	89.7	86.6	3.6	4.2
	5	80.9	68.2	71.0	79.2	73.1	73.1	74.2	4.9	6.6
	6	110	106	101	97.0	95.0	101	102	5.6	5.5
涕灭威砒	1	85.0	78.7	85	83.1	71.3	96.4	83.2	8.3	9.9
	2	106	95.8	98.5	96.1	104	90.7	98.5	5.7	5.8
	3	60.0	62.0	61.0	70.0	60.0	67.0	63.3	4.2	6.6
	4	71.8	67.3	76.6	75.2	70.2	79.2	73.4	4.4	6.0
	5	82.1	73.5	77.4	68.4	74.3	73.0	74.8	4.6	6.2
	6	93.7	97.6	88.2	94.9	102	98.9	95.9	4.8	5.0
涕灭威亚砒	1	86.9	79.9	83.4	78.5	73.2	94.6	82.8	7.4	9.0
	2	91.3	90.3	86.6	86.6	81.8	88.4	87.5	3.4	3.9
	3	63.0	65.0	61.0	64.0	62.0	63.0	63.0	1.4	2.2
	4	85.4	81.1	90.6	85.1	84.1	86.5	85.5	3.1	3.6
	5	83.6	74.9	71.0	82.2	79.0	79.1	78.3	4.7	6.0
	6	89.4	93.0	94.5	91.6	88.3	90.8	91.3	2.3	2.5

附表 27 生活污水加标样（浓度2）的精密度测试数据

目标物	实验室序号	平行样 (ng/L)						平均值 (ng/L)	标准偏差 (ng/L)	RSD (%)
		1	2	3	4	5	6			
涕灭威	1	388	381	374	381	364	362	375	10	2.8
	2	418	418	387	409	397	406	406	12	3.0
	3	304	267	284	287	263	302	284	17	6.0
	4	326	325	332	338	337	321	330	6.9	2.1
	5	366	323	317	376	271	343	333	38	11
	6	375	386	402	395	425	363	391	22	5.6
涕灭威砒	1	327	329	331	354	328	358	338	14	4.2
	2	409	433	438	440	434	424	430	12	2.7
	3	262	316	277	291	298	283	288	19	6.4
	4	312	323	315	358	327	346	330	18	5.5
	5	305	288	285	292	298	298	294	7.4	2.5
	6	391	392	397	397	374	390	390	8.4	2.2
涕灭威亚砒	1	361	330	337	331	323	364	341	17	5.1
	2	480	479	474	470	434	429	461	23	5.0
	3	277	304	269	285	261	267	277	16	5.6
	4	331	376	353	363	344	391	360	22	6.0
	5	345	297	316	310	289	287	307	22	7.1
	6	416	405	396	393	396	388	399	10	2.5

附表28~29为6家实验室采用固相萃取法测定工业废水加标样浓度1（100 ng/L）和浓度2（400 ng/L）的精密度原始测试数据。

附表 28 工业废水加标加标样（浓度1）的精密度测试数据

目标物	实验室序号	平行样 (ng/L)						平均值 (ng/L)	标准偏差 (ng/L)	RSD (%)
		1	2	3	4	5	6			
涕灭威	1	93.6	87.0	92.8	89.0	93.1	81.2	89.4	4.8	5.4
	2	99.4	104	128	90.0	125	136	114	18	16
	3	95.0	100	91.0	102	90.0	97.0	95.8	4.8	5.0
	4	105	107	109	108	97.6	110	106	4.5	4.2
	5	88.4	86.8	72.5	79.6	89.5	77.7	82.4	6.8	8.3
	6	118	106	118	135	123	116	119	9.5	8.0
涕灭威砒	1	80.0	79.1	82.4	79.2	71.9	98.5	81.8	8.9	11
	2	98.7	101.6	90.8	97.9	92.9	96.3	96.4	4.0	4.1
	3	93.0	92.0	83.0	90.0	98.0	77.0	88.8	7.6	8.5
	4	125	118	126	119	109	128	121	7.0	5.8
	5	98.5	98.7	87.8	95.8	85.9	89.1	92.6	5.7	6.2
	6	124	108	108	127	105	96.9	111	12	10
涕灭威亚砒	1	81.5	75.8	83.8	80.3	72.1	88.0	80.2	5.7	7.1
	2	80.3	95.0	92.1	96.2	102	92.3	93.0	7.2	7.7
	3	70.0	68.0	69.0	85.0	76.0	76.0	74.0	6.4	8.7
	4	117	121	111	126	109	117	117	6.3	5.4
	5	90.7	87.9	78.8	76.2	86.0	81.7	83.6	5.6	6.7
	6	112	120	110	117	116	111	114	3.9	3.4

附表 29 工业废水加标样（浓度2）的精密度测试数据

目标物	实验室序号	平行样 (ng/L)						平均值 (ng/L)	标准偏差 (ng/L)	RSD (%)
		1	2	3	4	5	6			
涕灭威	1	367	383	389	350	359	342	365	18	5.0
	2	369	453	405	403	386	391	401	29	7.1
	3	389	361	392	345	390	382	376	19	5.1
	4	333	333	335	337	342	325	334	5.6	1.7
	5	346	335	383	399	358	391	369	26	7.1
	6	457	496	499	523	476	496	491	22	4.6
涕灭威砒	1	323	321	350	341	332	360	338	15	4.6
	2	478	406	538	430	470	469	465	45	9.7
	3	308	260	289	257	285	278	280	19	6.8
	4	310	337	318	307	355	318	324	18	5.7
	5	328	350	348	355	356	365	350	12	3.6
	6	391	426	450	442	464	440	436	25	5.8
涕灭威亚砒	1	361	337	342	331	354	363	348	13	3.8
	2	478	483	471	469	467	480	475	6.5	1.4
	3	270	259	291	262	300	282	277	16	5.9
	4	329	328	332	339	364	320	335	15	4.6
	5	317	340	313	304	292	350	319	22	6.8
	6	476	432	467	441	451	457	454	16	3.6

1.4 方法正确度测试数据

1.4.1 直接进样法正确度测试数据

编制组分别用空白加标样和实际样品（徐州某国控点位地下水，徐州某国控点位地表水，徐州某农药化工园区生活污水处理厂出口水，徐州某农药化工园区工业废水污水处理厂出口水和连云港近岸某点位的海水）加标样进行直接进样法正确度实验。附表30~32为采用直接进样法测定空白加标样，加标浓度分别为低（0.1 μg/L）、中（1.0 μg/L）和高（9.0 μg/L）浓度目标物的精密度原始测试数据。附表31~36分别为地下水、地表水加标浓度分别为0.1 μg/L（浓度1）、1.0 μg/L（浓度2）目标物的精密度原始测试数据，表37~40分别为生活污水、工业废水加标浓度分别为0.1 μg/L（浓度1）、1.0 μg/L（浓度2）目标物的精密度原始测试数据

附表30~附表32显示，空白加标样品测定结果的加标回收率为70.0%~114%。

附表33~附表40显示，实际样品加标测定结果的加标回收率为73.0%~117%。

附表30~32为6家实验室采用直接进样法测定空白水样加标低（0.1 μg/L）、中（1.0 μg/L）和高（9.0 μg/L）浓度目标物的正确度原始测试数据。

附表 30 空白水样加标低浓度目标物的正确度原始测试数据

目标物	加标浓度 (μg/L)	实验室序号	平行样 (μg/L)						平均值 (μg/L)	原样浓度 (μg/L)	加标回收率 (%)
			1	2	3	4	5	6			
涕灭威	0.1	1	0.10	0.09	0.10	0.10	0.11	0.10	0.10	0	100
		2	0.10	0.12	0.10	0.10	0.12	0.11	0.11	0	110
		3	0.08	0.07	0.07	0.07	0.07	0.08	0.07	0	70.0
		4	0.11	0.10	0.10	0.10	0.11	0.10	0.10	0	100
		5	0.10	0.11	0.11	0.12	0.1	0.11	0.11	0	110
		6	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0	80.0
涕灭威砒	0.1	1	0.10	0.09	0.09	0.09	0.09	0.08	0.09	0	90.0
		2	0.11	0.12	0.12	0.10	0.10	0.10	0.11	0	110
		3	0.10	0.08	0.10	0.07	0.10	0.10	0.09	0	90.0
		4	0.10	0.11	0.09	0.10	0.09	0.09	0.10	0	100
		5	0.10	0.10	0.11	0.11	0.09	0.11	0.10	0	100
		6	0.11	0.10	0.11	0.10	0.11	0.11	0.11	0	110
涕灭威亚砒	0.1	1	0.11	0.09	0.09	0.10	0.09	0.08	0.09	0	90.0
		2	0.10	0.10	0.09	0.09	0.09	0.09	0.09	0	90.0
		3	0.08	0.09	0.09	0.10	0.09	0.09	0.09	0	90.0
		4	0.10	0.10	0.09	0.09	0.10	0.10	0.10	0	100
		5	0.09	0.11	0.10	0.11	0.09	0.11	0.10	0	100
		6	0.07	0.08	0.09	0.09	0.08	0.08	0.08	0	80.0

附表 31 空白水样加标中浓度目标物的正确度原始测试数据

目标物	加标浓度 ($\mu\text{g/L}$)	实验室序号	平行样 ($\mu\text{g/L}$)						平均值 ($\mu\text{g/L}$)	原样浓度 ($\mu\text{g/L}$)	加标回收率 (%)
			1	2	3	4	5	6			
涕灭威	1.0	1	0.93	1.10	1.01	0.99	0.90	1.02	0.99	0	99.0
		2	1.04	1.12	1.03	1.10	1.17	1.07	1.09	0	109
		3	0.83	0.91	0.72	0.75	0.89	0.77	0.81	0	81.0
		4	0.98	1.01	0.98	1.06	1.06	1.03	1.02	0	102
		5	1.11	1.01	0.94	0.98	1.01	0.98	1.01	0	101
		6	1.01	0.99	1.00	0.96	0.93	0.98	0.98	0	98.0
涕灭威砒	1.0	1	1.12	1.16	1.05	1.11	1.07	1.04	1.09	0	109
		2	1.11	1.15	1.09	0.94	0.92	0.91	1.02	0	102
		3	0.72	0.71	0.71	0.71	0.74	0.72	0.72	0	72.0
		4	1.19	1.09	1.12	1.16	1.12	1.14	1.13	0	113
		5	1.13	0.98	0.93	0.96	0.99	0.97	0.99	0	99.0
		6	0.99	1.01	1.02	1.02	0.99	1.01	1.01	0	101
涕灭威亚砒	1.0	1	1.08	1.11	1.00	1.07	1.05	1.00	1.05	0	105
		2	1.07	1.06	1.08	0.95	1.00	0.99	1.03	0	103
		3	1.03	0.8	0.85	0.93	0.80	0.85	0.88	0	88.0
		4	1.00	1.02	1.16	1.10	0.98	1.12	1.06	0	106
		5	1.11	0.96	0.89	0.93	0.97	0.94	0.97	0	97.0
		6	1.01	0.94	0.98	1.02	1.04	1.05	1.00	0	100

附表 32 空白水样加标高浓度目标物的正确度原始测试数据

目标物	加标浓度 ($\mu\text{g/L}$)		平行样 ($\mu\text{g/L}$)						平均值 ($\mu\text{g/L}$)	原样浓度 ($\mu\text{g/L}$)	加标回 收率 (%)
			1	2	3	4	5	6			
涕灭威	9.0	1	8.81	9.27	9.61	9.07	8.87	9.00	9.10	0	101
		2	9.72	10.6	10.3	8.48	11.0	9.32	9.90	0	110
		3	6.93	8.42	8.89	6.76	6.80	9.01	7.80	0	86.7
		4	8.57	8.73	8.81	9.02	8.45	9.19	8.80	0	97.7
		5	7.97	7.28	8.15	7.77	8.17	8.18	7.92	0	88.0
		6	8.71	8.52	8.54	8.89	8.72	8.82	8.70	0	96.7
涕灭威 砒	9.0	1	9.39	9.27	9.07	9.79	8.71	8.67	9.15	0	102
		2	9.42	9.41	9.46	9.69	9.47	9.68	9.52	0	106
		3	6.88	6.40	6.76	6.32	6.48	6.70	6.59	0	73.2
		4	10.3	10.3	10.2	10.5	9.81	10.4	10.3	0	114
		5	7.56	7.07	8.17	7.62	7.93	7.97	7.72	0	85.8
		6	9.21	8.94	9.44	9.46	9.32	9.09	9.24	0	103
涕灭威 亚砒	9.0	1	9.67	9.74	9.44	9.49	9.68	8.92	9.49	0	105
		2	9.41	9.34	9.44	9.81	9.85	9.90	9.62	0	107
		3	6.99	8.86	8.55	7.54	8.05	8.10	8.02	0	89.1
		4	8.85	8.9	10.1	9.77	8.99	9.23	9.31	0	103
		5	7.60	7.30	8.06	7.63	7.78	7.83	7.70	0	85.6
		6	8.88	9.16	8.78	9.22	9.11	9.06	9.04	0	100

附表33~34为6家实验室采用直接进样法测定地下水加标样0.1 µg/L（浓度1）、1.0 µg/L（浓度2）的正确度原始测试数据。

附表 33 地下水加标样（浓度1）的正确度原始测试数据

目标物	加标浓度 (µg/L)		平行样 (µg/L)						平均值 (µg/L)	原样浓度 (µg/L)	加标回收 率 (%)
			1	2	3	4	5	6			
涕灭威	0.1	1	0.08	0.10	0.09	0.10	0.10	0.08	0.09	0	90.0
		2	0.10	0.10	0.10	0.11	0.10	0.10	0.10	0	100
		3	0.08	0.07	0.09	0.07	0.08	0.07	0.08	0	80.0
		4	0.11	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0	100
		5	0.09	0.08	0.08	0.08	0.07	0.10	0.08	0	80.0
		6	0.10	0.10	0.10	0.11	0.10	0.09	0.10	0	100
涕灭威 砒	0.1	1	0.09	0.10	0.09	0.09	0.09	0.08	0.09	0	90.0
		2	0.09	0.10	0.09	0.09	0.09	0.08	0.09	0	90.0
		3	0.08	0.10	0.11	0.09	0.10	0.11	0.10	0	100
		4	0.12	0.10	0.12	0.11	0.11	0.10	0.11	0	110
		5	0.09	0.08	0.08	0.08	0.07	0.09	0.08	0	80.0
		6	0.08	0.08	0.09	0.08	0.09	0.09	0.08	0	80.0
涕灭威 亚砒	0.1	1	0.10	0.10	0.10	0.10	0.09	0.09	0.10	0	100
		2	0.10	0.09	0.09	0.09	0.09	0.08	0.09	0	90.0
		3	0.10	0.09	0.09	0.10	0.08	0.08	0.09	0	90.0
		4	0.11	0.11	0.12	0.12	0.09	0.09	0.10	0	100
		5	0.09	0.07	0.08	0.08	0.08	0.10	0.08	0	80.0
		6	0.10	0.10	0.11	0.12	0.09	0.11	0.10	0	100

附表 34 地下水加标样（浓度2）的正确度原始测试数据

目标物	加标浓度 ($\mu\text{g/L}$)		平行样 ($\mu\text{g/L}$)						平均值 ($\mu\text{g/L}$)	原样浓度 ($\mu\text{g/L}$)	加标回收 率 (%)
			1	2	3	4	5	6			
涕灭威	1.0	1	0.97	0.99	0.92	1.07	0.95	0.96	0.98	0	98.0
		2	1.01	0.97	1.06	1.01	1.08	1.07	1.03	0	103
		3	0.90	0.75	0.77	0.73	0.82	0.70	0.78	0	78.0
		4	1.02	1.00	1.08	1.05	1.03	0.99	1.03	0	103
		5	0.79	0.90	0.78	0.86	0.82	0.76	0.82	0	82.0
		6	0.98	0.99	0.96	1.02	0.95	0.99	0.98	0	98.0
涕灭威 砒	1.0	1	1.10	1.14	1.10	1.14	1.14	1.01	1.10	0	110
		2	0.87	0.88	0.89	0.88	0.89	0.86	0.88	0	88.0
		3	0.75	0.72	0.76	0.75	0.72	0.71	0.74	0	74.0
		4	1.13	1.18	1.19	1.16	1.19	1.16	1.17	0	117
		5	0.8	0.9	0.81	0.89	0.85	0.77	0.84	0	84.0
		6	1.02	0.98	1.01	1.05	1.00	0.99	1.01	0	101
涕灭威 亚砒	1.0	1	1.02	1.10	1.02	1.06	1.07	0.95	1.04	0	104
		2	0.86	0.88	0.84	0.85	0.85	0.83	0.85	0	85.0
		3	0.84	0.87	0.89	0.88	0.95	0.80	0.87	0	87.0
		4	1.02	1.14	1.16	1.06	1.05	1.16	1.10	0	110
		5	0.78	0.90	0.78	0.87	0.81	0.75	0.82	0	82.0
		6	1.18	1.05	1.05	0.91	1.04	1.07	1.05	0	105

附表35~36为6家实验室采用直接进样法测定地表水加标样0.1 μg/L（浓度1）、1.0 μg/L（浓度2）的正确度原始测试数据。

附表 35 地表水加标样（浓度1）的正确度原始测试数据

目标物	加标浓度 (μg/L)		平行样 (μg/L)						平均值 (μg/L)	原样浓度 (μg/L)	加标回收 率 (%)
			1	2	3	4	5	6			
涕灭威	0.1	1	0.10	0.10	0.08	0.08	0.09	0.11	0.09	0	90.0
		2	0.10	0.11	0.12	0.13	0.11	0.10	0.11	0	110
		3	0.08	0.07	0.08	0.07	0.10	0.09	0.08	0	80.0
		4	0.10	0.09	0.09	0.10	0.11	0.10	0.10	0	100
		5	0.10	0.10	0.11	0.10	0.11	0.12	0.11	0	110
		6	0.12	0.10	0.12	0.11	0.11	0.10	0.11	0	110
涕灭威 砒	0.1	1	0.10	0.10	0.09	0.08	0.10	0.08	0.09	0	90.0
		2	0.10	0.09	0.13	0.09	0.11	0.09	0.10	0	100
		3	0.09	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0	100
		4	0.10	0.09	0.09	0.11	0.09	0.10	0.10	0	100
		5	0.09	0.09	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0	100
		6	0.09	0.08	0.09	0.08	0.08	0.07	0.08	0	80.0
涕灭威 亚砒	0.1	1	0.10	0.10	0.09	0.10	0.10	0.09	0.10	0	100
		2	0.11	0.12	0.11	0.10	0.09	0.10	0.10	0	100
		3	0.08	0.08	0.09	0.09	0.10	0.08	0.09	0	90.0
		4	0.11	0.10	0.12	0.12	0.10	0.10	0.11	0	110
		5	0.10	0.09	0.11	0.10	0.10	0.10	0.10	0	100
		6	0.12	0.10	0.10	0.11	0.12	0.12	0.11	0	110

附表 36 地表水加标样（浓度2）的正确度原始测试数据

目标物	加标浓度 ($\mu\text{g/L}$)		平行样 ($\mu\text{g/L}$)						平均值 ($\mu\text{g/L}$)	原样浓度 ($\mu\text{g/L}$)	加标回收 率 (%)
			1	2	3	4	5	6			
涕灭威	1.0	1	1.14	0.91	0.83	0.81	0.91	0.73	0.89	0	89.0
		2	0.94	1.03	0.89	0.71	0.79	1.05	0.90	0	90.0
		3	0.71	0.73	0.73	0.70	0.98	0.71	0.76	0	76.0
		4	1.00	1.07	1.08	0.97	1.05	0.99	1.03	0	103
		5	1.03	1.04	0.99	1.01	0.99	0.99	1.01	0	101
		6	1.09	1.00	1.05	1.01	1.14	0.94	1.04	0	104
涕灭威 砒	1.0	1	1.07	1.15	1.06	1.14	1.11	0.90	1.07	0	107
		2	0.82	0.89	0.89	0.90	0.79	0.79	0.85	0	85.0
		3	0.71	0.74	0.73	0.71	0.70	0.77	0.73	0	73.0
		4	1.18	1.15	1.17	1.19	1.17	1.19	1.17	0	117
		5	1.04	1.02	0.97	0.99	0.99	0.98	1.00	0	100
		6	0.95	1.02	1.02	0.96	1.03	0.97	0.99	0	99.0
涕灭威 亚砒	1.0	1	1.03	1.14	1.03	1.09	1.04	0.97	1.05	0	105
		2	0.80	0.83	0.86	0.88	0.80	0.89	0.84	0	84.0
		3	0.90	0.89	0.87	0.86	0.95	0.89	0.89	0	89.0
		4	1.16	1.15	1.10	1.05	1.11	1.04	1.10	0	110
		5	1.00	0.97	0.98	0.97	0.98	0.95	0.98	0	98.0
		6	1.06	1.10	1.12	0.91	0.97	1.02	1.02	0	102

附表37~38为6家实验室采用直接进样法测定生活污水加标样1.0 µg/L（浓度1）、9.0 µg/L（浓度2）的正确度原始测试数据。

附表 37 生活污水加标样（浓度1）的正确度原始测试数据

目标物	加标浓度 (µg/L)		平行样 (µg/L)						平均值 (µg/L)	原样浓度 (µg/L)	加标回收 率 (%)
			1	2	3	4	5	6			
涕灭威	1.0	1	0.86	1.18	1.06	1.14	1.01	0.95	1.03	0	103
		2	0.91	1.09	1.00	1.03	1.11	0.94	1.01	0	101
		3	1.01	0.93	0.85	0.83	0.79	0.76	0.86	0	86.0
		4	1.02	0.99	1.00	1.10	0.99	1.05	1.02	0	102
		5	0.96	0.98	0.90	0.91	0.88	0.82	0.91	0	91.0
		6	0.93	1.06	1.10	0.90	0.94	1.06	1.00	0	100
涕灭威 砒	1.0	1	0.97	1.02	1.04	1.13	1.02	0.94	1.02	0	102
		2	0.85	0.86	0.87	0.86	0.85	0.84	0.86	0	86.0
		3	0.77	0.77	0.73	0.75	0.71	0.71	0.74	0	74.0
		4	1.11	1.19	1.16	1.20	1.15	1.20	1.17	0	117
		5	0.99	0.97	0.89	0.92	0.93	0.83	0.92	0	92.0
		6	0.92	0.97	1.12	1.06	0.98	1.05	1.02	0	102
涕灭威 亚砒	1.0	1	0.95	1.02	1.00	1.05	1.11	0.97	1.02	0	102
		2	0.86	0.82	0.82	0.86	0.82	0.82	0.83	0	83.0
		3	0.98	0.96	0.85	0.89	0.96	0.97	0.94	0	94.0
		4	1.05	1.17	1.14	0.974	1.10	1.19	1.10	0	110
		5	0.97	0.95	0.87	0.89	0.90	0.80	0.90	0	90.0
		6	0.95	1.16	1.01	1.07	1.11	0.92	1.04	0	104

附表 38 生活污水加标样（浓度2）的正确度原始测试数据

目标物	加标浓度 ($\mu\text{g/L}$)		平行样 ($\mu\text{g/L}$)						平均值 ($\mu\text{g/L}$)	原样浓度 ($\mu\text{g/L}$)	加标 回收率 (%)
			1	2	3	4	5	6			
涕灭威	9.0	1	10.3	9.97	8.67	10.1	9.62	10.6	9.88	0	110
		2	9.63	9.23	9.00	8.76	8.72	8.40	8.96	0	99.6
		3	8.02	10.4	7.53	8.24	8.27	9.36	8.64	0	96.0
		4	8.78	8.58	7.98	8.13	8.02	8.01	8.25	0	91.7
		5	8.87	8.54	8.28	9.13	8.71	8.61	8.69	0	96.6
		6	9.55	9.33	9.29	9.55	8.74	8.94	9.23	0	103
涕灭威 砒	9.0	1	10.2	9.94	9.95	10.0	10.7	10.7	10.2	0	113
		2	9.00	9.53	8.83	8.86	9.73	9.60	9.26	0	103
		3	7.12	6.65	7.02	7.05	6.94	6.95	6.96	0	77.3
		4	9.62	10.3	9.47	8.95	9.43	9.32	9.52	0	106
		5	8.76	8.63	8.46	8.93	8.80	8.65	8.70	0	96.7
		6	9.86	9.81	10.34	9.75	9.82	10.4	10.0	0	111
涕灭威 亚砒	9.0	1	10.1	10.4	9.19	10.4	10.3	10.6	10.2	0	113
		2	8.61	9.24	9.34	9.58	9.68	9.80	9.38	0	104
		3	9.03	8.79	8.63	8.19	8.43	8.39	8.58	0	95.3
		4	8.23	9.07	9.23	7.86	8.87	8.37	8.61	0	95.7
		5	8.79	8.51	8.31	8.93	8.78	8.59	8.65	0	96.1
		6	9.29	9.36	9.99	8.68	9.24	8.47	9.17	0	102

附表39~40为6家实验室采用直接进样法测定工业废水加标样1.0 µg/L（浓度1）、9.0 µg/L（浓度2）的正确度原始测试数据。

附表 39 工业废水加标样（浓度1）的正确度原始测试数据

目标物	加标浓度 (µg/L)		平行样 (µg/L)						平均值 (µg/L)	原样浓度 (µg/L)	加标回 收率 (%)
			1	2	3	4	5	6			
涕灭威	1.0	1	1.05	1.17	1.03	1.18	1.23	1.22	1.15	0	115
		2	1.00	1.26	1.13	1.10	1.19	1.18	1.14	0	114
		3	1.05	0.80	0.95	1.16	0.69	0.92	0.93	0	93.0
		4	1.04	1.02	1.03	1.05	1.06	1.18	1.06	0	106
		5	0.99	1.01	1.05	1.07	1.10	1.05	1.05	0	105
		6	1.06	1.03	1.08	0.99	0.96	0.99	1.02	0	102
涕灭威 砒	1.0	1	0.96	1.03	1.04	1.07	1.17	0.97	1.04	0	104
		2	1.18	1.17	1.18	1.14	1.15	1.08	1.15	0	115
		3	0.82	0.79	0.75	0.76	0.75	0.76	0.77	0	77.0
		4	1.21	1.16	1.12	1.20	1.20	1.17	1.18	0	118
		5	1.00	1.04	1.06	1.08	1.07	1.05	1.05	0	105
		6	1.00	0.97	1.02	1.02	0.97	1.03	1.00	0	100
涕灭威 亚砒	1.0	1	0.95	1.00	1.01	1.04	1.10	0.98	1.01	0	101
		2	1.10	1.07	1.04	1.06	1.04	1.10	1.07	0	107
		3	1.01	1.00	1.09	0.91	0.92	0.99	0.99	0	99.0
		4	1.19	1.01	1.18	1.09	1.00	1.12	1.10	0	110
		5	0.97	1.00	1.03	1.03	1.04	1.00	1.01	0	101
		6	1.00	0.97	1.02	1.02	0.97	1.03	1.00	0	100

附表 40 工业废水加标样（浓度2）的正确度原始测试数据

目标物	加标浓度 ($\mu\text{g/L}$)		平行样 ($\mu\text{g/L}$)						平均值 ($\mu\text{g/L}$)	原样浓度 ($\mu\text{g/L}$)	加标 回收率 (%)
			1	2	3	4	5	6			
涕灭威	9.0	1	10.6	10.7	8.75	10.7	9.96	9.97	10.1	0	112
		2	9.42	9.49	9.10	8.64	8.78	10.7	9.36	0	104
		3	8.69	7.11	6.32	9.06	8.03	9.79	8.17	0	90.8
		4	8.36	8.40	9.20	8.27	8.45	8.17	8.48	0	94.2
		5	8.67	8.26	7.92	8.92	8.36	8.16	8.38	0	93.1
		6	9.25	9.20	9.61	9.70	9.06	10.2	9.50	0	106
涕灭威 砒	9.0	1	10.1	10.5	9.68	9.76	10.5	10.4	10.2	0	113
		2	9.81	10.0	9.55	10.5	10.5	10.6	10.2	0	113
		3	6.77	6.82	6.53	6.55	6.57	6.73	6.66	0	74.0
		4	9.18	9.61	8.67	8.63	9.83	9.96	9.31	0	103
		5	8.57	8.22	7.84	8.93	8.21	8.21	8.33	0	92.6
		6	10.1	9.99	10.0	9.71	10.4	10.0	10.0	0	111
涕灭威 亚砒	9.0	1	9.85	10.0	9.34	9.92	10.3	10.3	9.95	0	111
		2	9.76	10.2	10.6	9.64	9.60	10.0	9.97	0	111
		3	8.28	8.88	8.64	8.06	9.20	8.75	8.64	0	96.0
		4	7.73	9.15	8.71	8.09	9.62	9.17	8.74	0	97.1
		5	8.41	8.26	7.84	8.74	8.14	7.99	8.23	0	91.4
		6	9.73	10.0	9.38	10.0	9.46	9.08	9.61	0	107

1.4.2 固相萃取方法正确度测试数据

附表41为6家实验室采用固相萃取法测定空白水样加标低浓度目标物的正确度原始测试数据。

编制组分别用空白加标样和实际样品（徐州某国控点位地下水，徐州某国控点位地表水，徐州某农药化工园区生活污水处理厂出口水，徐州某农药化工园区工业废水污水处理厂出口水和连云港近岸某点位的海水）加标样进行固相萃取法精密度实验。附表41~43为采用固相萃取法测定空白加标样，加标浓度分别为低（10 ng/L）、中（100 ng/L）和高（400 ng/L）浓度目标物的正确度原始测试数据。附表44~49分别为地下水、地表水和海水加标浓度分别为10 ng/L（浓度1）、100 ng/L（浓度2）目标物的正确度原始测试数据，表50~53分别为生活污水、工业废水加标浓度分别为中100 ng/L（浓度1）、400 ng/L（浓度2）目标物的正确度原始测试数据。

附表41~附表43显示，空白加标样品测定结果的加标回收率为72.3%~111%。

附表44~附表53显示，实际样品加标测定结果的加标回收率为60.2%~122%。

附表41~43为6家实验室采用固相萃取法测定空白水样加标浓度低（10 ng/L）、中（100 ng/L）和高（400 ng/L）的正确度原始测试数据。

附表 41 空白水样加标低浓度目标物的正确度原始测试数据

目标物	加标浓度 (ng/L)		平行样 (ng/L)						平均值 (ng/L)	原样浓度 (ng/L)	加标回收率 (%)
			1	2	3	4	5	6			
涕灭威	10	1	9.10	10.8	9.80	10.4	8.60	7.10	9.30	0	93.0
		2	9.00	11.0	8.50	9.70	10.5	8.70	9.57	0	95.7
		3	11.0	12.0	10.0	10.0	12.0	9.00	10.7	0	107
		4	9.52	9.58	9.59	9.54	8.80	9.77	9.47	0	94.7
		5	7.00	7.20	6.90	7.70	7.20	7.40	7.23	0	72.3
		6	9.42	8.73	9.06	9.04	9.61	9.57	9.24	0	92.4
涕灭威砒	10	1	6.00	10.5	10.0	11.1	9.70	8.50	9.30	0	93.0
		2	8.70	8.30	9.10	9.60	8.10	9.00	8.80	0	88.0
		3	7.00	8.00	11.0	9.00	8.00	8.00	8.50	0	85.0
		4	10.5	9.11	9.53	10.2	9.01	9.49	9.64	0	96.4
		5	9.70	8.70	8.40	9.60	8.90	9.40	9.12	0	91.2
		6	9.22	9.63	8.73	8.5	8.98	8.99	9.01	0	90.1
涕灭威亚砒	10	1	10.2	9.40	9.20	6.40	9.30	7.90	8.73	0	87.3
		2	9.20	8.70	9.50	7.70	9.10	8.40	8.77	0	87.7
		3	12.0	11.0	11.0	10.0	10.0	11.0	10.8	0	108
		4	11.5	12.0	11.0	9.43	11.2	11.4	11.1	0	111
		5	9.80	8.90	8.20	9.80	8.80	9.50	9.17	0	91.7
		6	8.48	8.26	8.15	8.35	8.03	7.89	8.19	0	81.9

附表 42 空白水样加标中浓度目标物的正确度原始测试数据

目标物	加标浓度 (ng/L)		平行样 (ng/L)						平均值 (ng/L)	原样浓度 (ng/L)	加标回 收率 (%)
			1	2	3	4	5	6			
涕灭威	100	1	68.9	72.1	82.5	94.8	66.6	74.9	76.6	0	76.6
		2	98.9	97.3	91.9	89.2	92.4	110	96.6	0	96.6
		3	71.0	111	96.0	80.0	76.0	91.0	87.5	0	87.5
		4	85.0	95.5	81.6	90.1	88.0	91.5	88.6	0	88.6
		5	76.5	82.3	81.8	73.4	92.6	89.7	82.7	0	82.7
		6	86.8	89.0	89.2	84.2	92.2	96.0	89.6	0	89.6
涕灭威 砒	100	1	86.7	81.1	88.7	87.9	72.7	96.9	85.7	0	85.7
		2	83.7	82.2	81.2	80.9	85.8	82.3	82.7	0	82.7
		3	79.0	94.0	90.0	84.0	108	91.0	91.0	0	91.0
		4	100	103	85.5	93.7	107	109	99.7	0	99.7
		5	95.8	94.5	97.7	94.9	99.7	89.7	95.4	0	95.4
		6	92.8	90.6	90.6	87.5	91.2	90.2	90.5	0	90.5
涕灭威 亚砒	100	1	84.0	79.3	85.7	86.8	72.3	97.0	84.2	0	84.2
		2	84.6	54.4	86.3	86.6	86.0	84.6	80.4	0	80.4
		3	95.0	95.0	101	93.0	104	92.0	96.7	0	96.7
		4	96.9	103	95.4	103	109	106	102	0	102
		5	107	103	96.9	88.5	97.5	82.0	95.8	0	95.8
		6	84.7	84.2	83.7	83.6	89.3	84.4	85.0	0	85.0

附表 43 空白水样加标高浓度目标物的正确度原始测试数据

目标物	加标浓度 (ng/L)		平行样 (ng/L)						平均值 (ng/L)	原样浓度 (ng/L)	加标回 收率 (%)
			1	2	3	4	5	6			
涕灭威	400	1	400	382	355	379	374	363	376	0	94.0
		2	370	375	371	383	402	410	385	0	96.2
		3	319	370	348	346	325	349	343	0	85.8
		4	326	323	338	327	337	321	329	0	82.2
		5	322	329	292	285	327	328	314	0	78.5
		6	443	426	447	422	436	410	431	0	108
涕灭威砒	400	1	400	365	351	352	325	320	352	0	88.0
		2	374	374	383	409	363	366	378	0	94.5
		3	367	374	341	379	348	330	356	0	89.0
		4	342	346	343	350	364	347	349	0	87.2
		5	376	399	400	367	393	394	388	0	97.0
		6	369	396	379	369	371	376	377	0	94.2
涕灭威亚砒	400	1	400	357	356	353	354	344	361	0	90.2
		2	389	381	382	394	377	382	384	0	96.0
		3	374	350	395	389	395	372	379	0	94.8
		4	343	344	360	389	380	403	370	0	92.5
		5	400	442	438	409	403	417	418	0	104
		6	365	383	371	382	392	377	378	0	94.5

附表44~45 为6家实验室采用固相萃取法测定地下水加标样10 ng/L（浓度1）、100 ng/L（浓度2）的正确度原始测试数据。

附表 44 地下水加标样（浓度1）的正确度原始测试数据

目标物	加标浓度 (ng/L)		平行样 (ng/L)						平均值 (ng/L)	原样浓度 (ng/L)	加标回收率 (%)
			1	2	3	4	5	6			
涕灭威	10	1	9.00	7.70	6.40	6.40	6.40	8.90	7.47	0	74.7
		2	9.30	10.1	12.6	10.3	9.30	11.6	10.5	0	105
		3	8.00	7.00	8.00	8.00	7.00	7.00	7.50	0	75.0
		4	9.30	9.28	8.28	8.8	8.66	8.69	8.84	0	88.4
		5	7.70	7.00	6.60	7.10	7.10	8.00	7.25	0	72.5
		6	9.72	11.1	11.4	10.9	9.80	9.46	10.4	0	104
涕灭威砒	10	1	9.40	9.90	9.60	9.50	7.80	9.40	9.27	0	92.7
		2	9.60	9.30	9.40	9.80	9.40	9.60	9.52	0	95.2
		3	7.00	10.0	6.00	7.00	7.00	7.00	7.33	0	73.3
		4	8.83	9.09	8.91	9.48	8.32	10.3	9.16	0	91.6
		5	7.80	8.20	8.20	8.30	7.90	8.30	8.12	0	81.2
		6	9.33	9.14	10.38	9.78	9.57	9.55	9.63	0	96.3
涕灭威亚砒	10	1	9.50	9.10	9.00	9.10	7.90	9.20	8.97	0	89.7
		2	12.2	11.5	10.4	11.6	11.4	12.4	11.6	0	116
		3	6.00	6.00	7.00	6.00	6.00	6.00	6.17	0	61.7
		4	10.8	10.6	10.5	11.6	11.8	11.1	11.1	0	111
		5	8.40	7.90	7.50	8.40	7.70	8.70	8.10	0	81.0
		6	11.4	9.90	10.8	9.69	9.87	10.4	10.3	0	103

附表 45 地下水加标样（浓度2）的正确度原始测试数据

目标物	加标浓度 (ng/L)		平行样 (ng/L)						平均值 (ng/L)	原样浓度 (ng/L)	加标回收率 (%)
			1	2	3	4	5	6			
涕灭威	100	1	95.3	65.7	74.8	75.6	66.7	87.1	77.5	0	77.5
		2	106	101	102	99.8	109	104	104	0	104
		3	81.0	94.0	86.0	84.0	74.0	81.0	83.3	0	83.3
		4	91.9	85.1	86.4	83.4	91.1	87.9	87.6	0	87.6
		5	79.4	65.1	70.5	79.7	84.4	77.4	76.1	0	76.1
		6	98.0	93.5	90.7	92.1	93.3	92.0	93.3	0	93.3
涕灭威砒	100	1	76.1	73.3	85.1	78.9	66.9	92.4	78.8	0	78.8
		2	87.4	78.5	86.5	85.1	79.5	84.1	83.5	0	83.5
		3	65.0	65.0	82.0	61.0	69.0	65.0	67.8	0	67.8
		4	90.7	91.4	91.9	94.5	102	112	97.1	0	97.1
		5	78.1	82.9	82.0	82.4	83.8	83.5	82.1	0	82.1
		6	89.6	86.3	86.8	92.5	92.9	87.9	89.3	0	89.3
涕灭威亚砒	100	1	80.9	73.2	84.5	80.2	69.1	90.1	79.7	0	79.7
		2	81.5	90.8	90.7	88.3	87.6	88.0	87.8	0	87.8
		3	64.0	61.0	62.0	69.0	61.0	62.0	63.2	0	63.2
		4	109	97.7	111	98.5	105	102	104	0	104
		5	82.9	82.1	81.0	84.2	85.6	85.3	83.5	0	83.5
		6	91.8	89.0	89.7	90.2	86.9	92.0	89.9	0	89.9

附表46~47为6家实验室采用固相萃取法测定地表水加标样10 ng/L（浓度1）、100 ng/L（浓度2）的正确度原始测试数据。

附表 46 地表水加标样（浓度1）的正确度原始测试数据

目标物	加标浓度 (ng/L)		平行样 (ng/L)						平均值 (ng/L)	原样浓度 (ng/L)	加标回收率 (%)
			1	2	3	4	5	6			
涕灭威	10	1	9.20	7.30	9.30	8.90	8.80	8.10	8.60	0	86.0
		2	12.6	12.2	11.5	11.2	10.3	13.1	11.8	0	118
		3	9.00	8.00	11.0	12.0	10.0	9.00	9.83	0	98.3
		4	9.58	8.95	9.25	8.75	8.88	9.24	9.11	0	91.1
		5	7.70	7.00	6.80	7.10	6.90	8.10	7.27	0	72.7
		6	9.58	9.92	12.1	9.38	10.1	10.8	10.3	0	103
涕灭威砒	10	1	9.90	9.20	9.80	9.50	9.70	7.30	9.23	0	92.3
		2	9.60	8.50	9.80	9.50	8.70	10.8	9.48	0	94.8
		3	9.00	10.0	6.00	9.00	11.0	6.00	8.50	0	85.0
		4	9.26	8.72	9.03	9.72	9.37	10.4	9.42	0	94.2
		5	7.70	8.20	8.00	8.30	7.90	8.30	8.07	0	80.7
		6	8.69	9.10	8.54	8.23	8.62	8.34	8.59	0	85.9
涕灭威亚砒	10	1	9.20	9.30	9.00	9.10	9.40	7.90	8.98	0	89.8
		2	9.60	10.4	8.60	9.90	9.30	8.60	9.40	0	94.0
		3	8.00	12.0	11.0	10.0	10.0	10.0	10.2	0	102
		4	12.8	12.4	10.4	11.9	12.7	12.7	12.2	0	122
		5	7.40	6.90	6.80	7.80	7.30	7.90	7.35	0	73.5
		6	9.76	8.68	9.30	9.19	10.4	9.44	9.46	0	94.6

附表 47 地表水加标样（浓度2）的正确度原始测试数据

目标物	加标浓度 (ng/L)		平行样 (ng/L)						平均值 (ng/L)	原样浓度 (ng/L)	加标回收率 (%)
			1	2	3	4	5	6			
涕灭威	100	1	75.1	71.7	70.3	74.6	66.5	93.8	75.3	0	75.3
		2	108	105	102	91.4	109	108	104	0	104
		3	75.0	119	112	119	109	91.0	104	0	104
		4	92.0	90.9	81.7	89.3	87.3	91.6	88.8	0	88.8
		5	78.5	65.0	69.9	79.0	86.6	79.6	76.4	0	76.4
		6	87.8	110	104	97.2	89.6	88.9	96.2	0	96.2
涕灭威砒	100	1	79.9	75.4	83.3	79.5	69.1	90.9	79.7	0	79.7
		2	95.6	95.3	99.7	95.1	92.1	93.0	95.1	0	95.1
		3	101	83.0	96.0	80.0	100	81.0	90.2	0	90.2
		4	102	103	93.0	102	87.7	93.8	96.9	0	96.9
		5	76.1	82.2	82.2	79.7	82.5	82.7	80.9	0	80.9
		6	97.0	87.5	87.8	91.5	86.2	86.2	89.4	0	89.4
涕灭威亚砒	100	1	86.4	72.9	90.6	80.3	66.7	89.3	81.0	0	81.0
		2	90.3	100	86.3	85.2	94.0	84.0	90.0	0	90.0
		3	99.0	72.0	78.0	83.0	79.0	118	88.2	0	88.2
		4	113	118	93.8	108	110	103	108	0	108
		5	81.0	81.9	80.7	83.1	82.5	83.1	82.0	0	82.0
		6	86.6	88.5	93.8	91.4	89.5	87.6	89.6	0	89.6

附表48~49为6家实验室采用固相萃取法测定海水加标样10 ng/L（浓度1）、100 ng/L（浓度2）的正确度原始测试数据。

附表 48 海水加标样（浓度1）的正确度原始测试数据

目标物	加标浓度 (ng/L)		平行样 (ng/L)						平均值 (ng/L)	原样浓度 (ng/L)	加标回收率 (%)
			1	2	3	4	5	6			
涕灭威	10.0	1	7.95	7.37	6.77	6.74	8.09	7.69	7.44	0	74.4
		2	7.92	8.52	8.57	9.07	11.2	11.5	9.46	0	94.6
		3	8.69	8.45	8.82	9.47	9.28	8.75	8.91	0	89.1
		4	8.18	7.11	7.67	7.54	7.59	7.17	7.54	0	75.4
		5	7.02	8.95	7.35	8.38	7.43	7.25	7.73	0	77.3
		6	7.51	8.32	8.22	9.2	11.2	11.1	9.26	0	92.6
涕灭威砒	10.0	1	8.67	7.41	7.84	8.64	7.97	7.94	8.08	0	80.8
		2	7.87	8.34	8.35	8.93	10.82	8.32	8.77	0	87.7
		3	7.79	7.88	7.63	7.82	7.66	7.36	7.69	0	76.9
		4	7.85	7.10	7.19	7.29	6.97	6.90	7.22	0	72.2
		5	6.30	8.00	6.81	7.07	7.17	6.55	6.98	0	69.8
		6	7.42	8.09	8.11	8.56	10.2	8.11	8.42	0	84.2
涕灭威亚砒	10.0	1	6.54	7.12	6.81	6.50	6.67	6.37	6.67	0	66.7
		2	8.13	7.94	11.2	7.84	7.54	9.13	8.63	0	86.3
		3	8.45	8.42	8.77	8.72	8.35	8.7	8.57	0	85.7
		4	7.37	7.11	7.38	7.29	6.79	6.57	7.08	0	70.8
		5	7.03	7.85	7.39	7.08	7.41	6.97	7.29	0	72.9
		6	8.20	7.78	10.2	7.70	7.66	7.78	8.22	0	93.5

附表 49 海水加标样（浓度2）的正确度原始测试数据

目标物	加标浓度 (ng/L)		平行样 (ng/L)						平均值 (ng/L)	原样浓度 (ng/L)	加标回收率 (%)
			1	2	3	4	5	6			
涕灭威	100	1	60.9	77.8	97.4	87.9	83.7	104	85.3	0	85.3
		2	92.7	92.7	92.0	109	114	92.3	98.8	0	98.8
		3	61.0	75.0	61.0	72.0	62.0	61.0	65.3	0	65.3
		4	85.8	86.7	88.5	91.1	85.0	82.5	86.6	0	86.6
		5	84.4	84.1	81.5	81.9	86.8	87.4	84.4	0	84.4
		6	110	107	117	115	110	107	111	0	111
涕灭威砒	100	1	77.7	76.8	84.1	81.2	68.3	93.9	80.3	0	80.3
		2	82.4	84.3	87.5	86.2	80.6	86.3	84.6	0	84.6
		3	61.0	62.0	61.0	75.0	66.0	64.0	64.8	0	64.8
		4	83.9	90.2	74.5	84.4	72.4	89.1	82.4	0	82.4
		5	95.0	98.3	75.9	77.0	84.1	85.0	85.9	0	85.9
		6	86.7	85.2	85.2	93.2	91.9	93.5	89.3	0	89.3
涕灭威亚砒	100	1	78.7	75.5	88.9	79.1	68.0	95.2	80.9	0	80.9
		2	93.4	91.4	95.1	89.9	88.7	99.9	93.1	0	93.1
		3	64.0	87.0	61.0	62.0	62.0	66.0	67.0	0	67.0
		4	85.6	91.2	84.1	84.5	96.3	88.9	88.4	0	88.4
		5	93.3	94.6	72.8	74.2	81.3	81.6	83.0	0	83.0
		6	95.3	93.1	87.0	91.6	92.9	91.0	91.8	0	91.8

附表50~51为6家实验室采用固相萃取法测定生活污水加标样100 ng/L（浓度1）、400 ng/L（浓度2）的正确度原始测试数据。

附表 50 生活污水加标样（浓度 1）的正确度原始测试数据

目标物	加标浓度 (ng/L)		平行样 (ng/L)						平均值 (ng/L)	原样浓度 (ng/L)	加标回收率 (%)
			1	2	3	4	5	6			
涕灭威	100	1	91.7	86.1	79.5	87.1	78.2	101	87.3	0	87.3
		2	106	105	103	106	102	100	104	0	104
		3	78.0	63.0	61.0	60.0	63.0	61.0	64.3	0	64.3
		4	82.0	82.6	87.1	90.8	87.1	89.7	86.6	0	86.6
		5	80.9	68.2	71.0	79.2	73.1	73.1	74.2	0	74.2
		6	110	106	101	97.0	95.0	101	102	0	102
涕灭威砒	100	1	85.0	78.7	85.0	83.1	71.3	96.4	83.2	0	83.2
		2	106	95.8	98.5	96.1	104	90.7	98.5	0	98.5
		3	60.0	62.0	61.0	70.0	60.0	67.0	63.3	0	63.3
		4	71.8	67.3	76.6	75.2	70.2	79.2	73.4	0	73.4
		5	82.1	73.5	77.4	68.4	74.3	73.0	74.8	0	74.8
		6	93.7	97.6	88.2	94.9	102	98.9	95.9	0	95.9
涕灭威亚砒	100	1	86.9	79.9	83.4	78.5	73.2	94.6	82.8	0	82.8
		2	91.3	90.3	86.6	86.6	81.8	88.4	87.5	0	87.5
		3	63.0	65.0	61.0	64.0	62.0	63.0	63.0	0	63.0
		4	85.4	81.1	90.6	85.1	84.1	86.5	85.5	0	85.5
		5	83.6	74.9	71.0	82.2	79.0	79.1	78.3	0	78.3
		6	89.4	93.0	94.5	91.6	88.3	90.8	91.3	0	91.3

附表 51 生活污水加标样（浓度 2）的正确度原始测试数据

目标物	加标浓度 (ng/L)	平行样 (ng/L)						平均值 (ng/L)	原样浓度 (ng/L)	加标回收率 (%)	
		1	2	3	4	5	6				
涕灭威	400	1	388	381	374	381	364	362	375	0	93.8
		2	418	418	387	409	397	406	406	0	102
		3	304	267	284	287	263	302	284	0	71.0
		4	326	325	332	338	337	321	330	0	82.5
		5	366	323	317	376	271	343	333	0	83.2
		6	375	386	402	395	425	363	391	0	97.8
涕灭威砒	400	1	327	329	331	354	328	358	338	0	84.5
		2	409	433	438	440	434	424	430	0	108
		3	262	316	277	291	298	283	288	0	72.0
		4	312	323	315	358	327	346	330	0	82.5
		5	305	288	285	292	298	298	294	0	73.5
		6	391	392	397	397	374	390	390	0	97.5
涕灭威亚砒	400	1	361	330	337	331	323	364	341	0	85.2
		2	480	479	474	470	434	429	461	0	115
		3	277	304	269	285	261	267	277	0	69.2
		4	331	376	353	363	344	391	360	0	90.0
		5	345	297	316	310	289	287	307	0	76.8
		6	416	405	396	393	396	388	399	0	99.8

附表52~53为6家实验室采用固相萃取法测定工业废水加标样100 ng/L（浓度1）、400 ng/L（浓度2）的正确度原始测试数据。

附表 52 工业废水加标样（浓度 1）的正确度原始测试数据

目标物	加标浓度 (ng/L)		平行样 (ng/L)						平均值 (ng/L)	原样浓度 (ng/L)	加标回收率 (%)
			1	2	3	4	5	6			
涕灭威	100	1	93.6	87.0	92.8	89.0	93.1	81.2	89.4	10.6	78.8
		2	99.4	104	128	90.0	125	136	114	12.4	102
		3	95.0	100	91.0	102	90.0	97.0	95.8	13.4	82.4
		4	105	107	109	108	97.6	110	106	11.5	94.5
		5	88.4	86.8	72.5	79.6	89.5	77.7	82.4	11.2	71.2
		6	118	106	118	135	123	116	119	12.4	107
涕灭威砒	100	1	80.0	79.1	82.4	79.2	71.9	98.5	81.8	18.8	63.0
		2	98.7	102	90.8	97.9	92.9	96.3	96.4	19.9	76.5
		3	93.0	92.0	83.0	90.0	98.0	77.0	88.8	28.6	60.2
		4	125	118	126	119	109	128	121	17.4	104
		5	98.5	98.7	87.8	95.8	85.9	89.1	92.6	21.9	70.7
		6	124	108	108	127	105	96.9	111	15.1	95.9
涕灭威亚砒	100	1	81.5	75.8	83.8	80.3	72.1	88.0	80.2	7.50	72.7
		2	80.3	95.0	92.1	96.2	102	92.3	93.0	9.90	83.1
		3	70.0	68.0	69.0	85.0	76.0	76.0	74.0	10.0	64.0
		4	117	121	111	126	109	117	117	6.88	110
		5	90.7	87.9	78.8	76.2	86.0	81.7	83.6	7.00	76.6
		6	112	120	110	117	116	111	114	18.1	95.9

附表 53 工业废水加标样（浓度 2）的正确度原始测试数据

目标物	加标浓度 (ng/L)		平行样 (ng/L)						平均值 (ng/L)	原样浓度 (ng/L)	加标回收率 (%)
			1	2	3	4	5	6			
涕灭威	400	1	367	383	389	350	359	342	365	10.6	88.6
		2	369	453	405	403	386	391	401	12.4	97.2
		3	389	361	392	345	390	382	376	13.4	90.6
		4	333	333	335	337	342	325	334	11.5	80.6
		5	346	335	383	399	358	391	369	11.2	89.4
		6	457	496	499	523	476	496	491	12.4	120
涕灭威砒	400	1	323	321	350	341	332	360	338	18.8	79.8
		2	478	406	538	430	470	469	465	19.9	111
		3	308	260	289	257	285	278	280	28.6	62.8
		4	310	337	318	307	355	318	324	17.4	76.6
		5	328	350	348	355	356	365	350	21.9	82.0
		6	391	426	450	442	464	440	435	15.1	105
涕灭威亚砒	400	1	361	337	342	331	354	363	348	7.50	85.1
		2	478	483	471	469	467	480	475	9.90	116
		3	270	259	291	262	300	282	277	10.0	66.8
		4	329	328	332	339	364	320	335	6.88	82.0
		5	317	340	313	304	292	350	319	7.00	78.0
		6	476	432	467	441	451	457	454	18.1	109

2 方法验证数据汇总

2.1 直接进样法

2.1.1 方法检出限、测定下限数据汇总

附表 54 为对 6 家实验室直接进样法方法验证结果中检出限的统计分析，选择 6 家实验室测定的最大检出限作为本方法检出限，结果如下：

附表 54 检出限汇总表（直接进样法）

目标物	涕灭威			涕灭威砒			涕灭威亚砒		
	实验室序号	方法检出限 (μg/L)	测定下限 (μg/L)	仪器检出限 (μg/L)	检出限 (μg/L)	测定下限 (μg/L)	仪器检出限 (μg/L)	检出限 (μg/L)	测定下限 (μg/L)
1	0.020	0.079	0.010	0.020	0.081	0.009	0.020	0.081	0.011
2	0.015	0.062	0.006	0.016	0.066	0.008	0.015	0.060	0.008
3	0.012	0.049	0.004	0.013	0.051	0.007	0.014	0.056	0.004
4	0.010	0.042	0.003	0.012	0.046	0.003	0.014	0.057	0.003
5	0.031	0.123	0.016	0.031	0.124	0.016	0.031	0.126	0.010
6	0.031	0.124	0.016	0.029	0.118	0.013	0.032	0.129	0.017

6 家实验室的仪器检出限均低于方法检出限，最终的方法检出限值数值根据 HJ 168 “只入不舍”的要求，取各验证单位所得数据的最高值，方法检出限的 4 倍值为测定下限，即当采用直接进样法时，当进样体积为 10 μL 时，涕灭威及代谢产物的方法检出限均为 0.04 μg/L，测定下限均为 0.16 μg/L。

2.1.2 方法精密度数据汇总

附表 55 为对 6 家实验室直接进样法方法验证结果中空白水样加标精密度的统计分析，其结果如下：

附表 55 空白水样加标测定精密度汇总表（直接进样法）

序号	目标化合物	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	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	3.8
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

6家实验室分别对加标浓度为0.10 µg/L、1.00 µg/L、9.00 µg/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%~14%、1.4%~11%和1.4%~14%；实验室间相对标准偏差分别为8.5%~17%、6.7%~15%和8.9%~15%；重复性限分别为0.02 µg/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。

附表 56 为对 6 家实验室直接进样法方法验证结果中实际样品加标的精密度统计分析，其结果如下：

附表 56 实际水样加标测定精密度汇总表（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

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。

2.1.3 方法正确度数据汇总

附表 57 为对 6 家实验室直接进样法方法验证结果中空白水样加标正确度的统计分析，其结果如下：

附表 57 空白样品加标测定的正确度汇总表（直接进样法）

序号	目标化合物	加标浓度 (µg/L)	平均值 (µg/L)	加标回收率范围 (%)	加标回收率最终值 (%)
1	涕灭威	0.10	0.10	70.0~110	95.8±33.1
		1.00	0.99	81.0~109	98.3±18.7
		9.00	8.70	86.7~110	96.7±17.3
2	涕灭威砒	0.10	0.10	90.0~110	100±17.8
		1.00	0.99	72.0~113	99.3±28.8
		9.00	8.75	73.2~114	97.3±30.0
3	涕灭威亚砒	0.10	0.09	90.0~100	91.7±15.1
		1.00	1.00	88.0~106	99.8±13.4
		9.00	8.86	85.6~107	98.3±17.7

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%。

附表 58 为对 6 家实验室直接进样法方法验证结果中实际样品加标正确度的统计分析，其结果如下：

附表 58 实际水样加标测定正确度汇总表（直接进样法）

序号	目标化合物	水样类型	原样浓度 (µg/L)	加标浓度 (µg/L)	加标回收率范围 (%)	加标回收率最终值 (%)
1	涕灭威	地下水	0	0.10	80.0~100	91.7±19.7
				1.00	78.0~103	93.7±21.8
		地表水	0	0.10	80.0~110	100±25.3
				1.00	76.0~104	93.8±21.8

序号	目标化合物	水样类型	原样浓度 (µg/L)	加标浓度 (µg/L)	加标回收率范围 (%)	加标回收率最终值 (%)
		生活污水	0	1.00	86.0~103	97.2±13.9
				9.00	91.7~110	99.5±12.8
		工业废水	0	1.00	93.0~115	106±16.3
				9.00	90.8~112	100±17
2	涕灭威砒	地下水	0	0.10	80.0~110	91.7±23.4
				1.00	74.0~117	95.7±32.9
		地表水	0	0.10	80.0~100	95.0±16.7
				1.00	73.0~117	96.8±31.4
		生活污水	0	1.00	74.0~117	95.5±29.8
				9.00	77.3~113	101±26.1
		工业废水	0	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	0	0.10	80.0~100	93.3±16.3
				1.00	82.0~110	95.5±24.3
		地表水	0	0.10	90.0~110	102±15.1
				1.00	84.0~110	98.0±19.7
		生活污水	0	1.00	83.0~110	97.2±19.9
				9.00	95.3~113	101±13.8
		工业废水	0	1.00	99.0~110	103±8.9
				9.00	91.4~111	102±16.9

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%。

2.2 固相萃取法

2.2.1 方法检出限数据汇总

附表59为对6家实验室固相萃取法方法验证结果中检出限的统计分析，选择6家实验室

测定的最大检出限作为本方法检出限，结果如下：

附表 59 检出限汇总表（固相萃取法）

目标物	涕灭威			涕灭威砒			涕灭威亚砒		
	实验室 序号	方法 检出限 (ng/L)	测定下限 (ng/L)	仪器 检出限 (ng/L)	检出限 (ng/L)	测定下限 (ng/L)	仪器 检出限 (ng/L)	检出限 (ng/L)	测定下限 (ng/L)
1	1.02	4.09	0.09	1.07	4.28	0.10	1.02	4.10	0.11
2	1.59	6.35	0.13	1.01	4.02	0.10	1.11	4.46	0.11
3	3.07	12.3	0.20	3.20	12.8	0.32	3.07	12.1	0.19
4	1.11	4.44	0.07	1.22	4.86	0.05	1.28	5.13	0.06
5	1.04	4.16	0.10	1.06	4.22	0.11	1.12	4.50	0.07
6	1.37	5.47	0.14	1.17	4.69	0.10	1.40	5.62	0.15

6家实验室的仪器检出限均略低于方法检出限，最终的方法检出限数值根据 HJ 168 “只入不舍”的要求，取各验证单位所得数据的最高值，方法检出限的4倍值为测定下限，即当采用直接进样法时，当进样体积为 2 μL 时，涕灭威及代谢产物的方法检出限均为 4 ng/L，测定下限均为 16 ng/L。

2.2.2 方法精密度数据汇总

附表 60为对 6 家实验室固相萃取法方法验证结果中空白水样加标精密度的统计分析，其结果如下：

附表 60 空白水样加标精密度汇总表（固相萃取法）

序号	目标化合物	加标浓度 (ng/L)	总均值 (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

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。

附表 61 为对 6 家实验室固相萃取法方法验证结果中实际样品加标精密度的统计分析，其结果如下：

附表 61 实际水样加标测定精密度汇总表（固相萃取法）

序号	目标化合物	水样类型	加标浓度 (ng/L)	总均值 (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

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。

2.2.3 方法正确度数据汇总

附表 62为对6家实验室固相萃取法方法验证结果中空白样品加标正确度的统计分析，其结果如下：

附表 62 空白水样加标测定正确度汇总表（固相萃取法）

序号	目标化合物	加标浓度 (ng/L)	平均值 (ng/L)	加标回收率范围 (%)	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

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%。

附表 63 为对6家实验室固相萃取法方法验证结果中实际样品加标正确度的统计分析，其结果如下：

附表 63 实际水样加标测定正确度汇总表（固相萃取法）

序号	目标化合物	水样类型	原样浓度 (ng/L)	加标浓度 (ng/L)	加标回收率范围 (%)	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

序号	目标化合物	水样类型	原样浓度 (ng/L)	加标浓度 (ng/L)	加标回收率范围 (%)	加标回收率最终值 (%)		
		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		

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%。

2.3 校准控制指标

附表64为6家实验室直接进样法和固相萃取法的标准曲线和相关系数。

附表 64 6家实验室标准曲线和相关系数汇总表

实验室序号	化合物	线性范围 ($\mu\text{g/L}$)	直接进样法 (水)		线性范围 ($\mu\text{g/L}$)	固相萃取法 (甲醇)	
			标准曲线	相关系数		标准曲线	相关系数
1	涕灭威	0.1~10.0	$y=2.79x+0.009$	0.9970	0.5~50	$y=2.98x-0.440$	0.9960
	涕灭威砒	0.1~10.0	$y=0.585x+0.020$	0.9990	0.5~50	$y=0.601x-0.058$	0.9970
	涕灭威亚砒	0.1~10.0	$y=0.842x+0.014$	0.9990	0.5~50	$y=1.24x-0.126$	0.9970
2	涕灭威	0.1~10.0	$y=1.10x-0.002$	0.9989	0.5~50	$y=1.02x-0.002$	0.9999
	涕灭威砒	0.1~10.0	$y=1.02x-0.001$	0.9995	0.5~50	$y=0.931x-0.002$	0.9999
	涕灭威亚砒	0.1~10.0	$y=1.02x-0.003$	0.9991	0.5~50	$y=0.956x$	0.9998
3	涕灭威	0.1~10.0	$y=1.086x-0.022$	0.9999	0.5~50	$y=1.00x-0.010$	0.9994
	涕灭威砒	0.1~10.0	$y=0.997x-0.014$	0.9999	0.5~50	$y=0.737x+0.001$	0.9999
	涕灭威亚砒	0.1~10.0	$y=1.072x-0.028$	0.9999	0.5~50	$y=0.713x$	0.9999
4	涕灭威	0.1~10.0	$y=0.494x+0.002$	0.9989	0.5~50	$y=0.103x+0.004$	0.9999
	涕灭威砒	0.1~10.0	$y=0.622x+0.010$	0.9992	0.5~50	$y=0.147x+0.01$	0.9998
	涕灭威亚砒	0.1~10.0	$y=0.449x+0.003$	0.9997	0.5~50	$y=0.097x+0.007$	0.9969
5	涕灭威	0.1~10.0	$y=0.922x+0.003$	0.9995	0.5~50	$y=2.98x-0.440$	0.9960
	涕灭威砒	0.1~10.0	$y=0.832x+0.008$	0.9995	0.5~50	$y=0.601x-0.058$	0.9970
	涕灭威亚砒	0.1~10.0	$y=0.182x+0.001$	0.9993	0.5~50	$y=1.24x-0.126$	0.9970
6	涕灭威	0.1~10.0	$y=0.990x$	0.9999	0.5~50	$y=1.035x-0.007$	0.9998
	涕灭威砒	0.1~10.0	$y=0.945x-0.001$	0.9998	0.5~50	$y=0.930x-0.003$	0.9998
	涕灭威亚砒	0.1~10.0	$y=0.946x-0.001$	0.9998	0.5~50	$y=0.982x-0.006$	0.9999

由附表64可以看出，标准曲线目标化合物线性相关系数为0.9960~0.9999，因此本方法规定标准曲线中目标化合物线性相关系数为 ≥ 0.9950 。

附表65和附表66为6家验证实验室标准曲线中目标化合物相对响应因子的相对标准偏差和标准曲线中间浓度点标准溶液的相对误差数据。

附表 65 直接进样标曲校准控制指标数据汇总表

目标物	涕灭威		涕灭威砒		涕灭威亚砒	
	目标化合物相对响应因子的RSD (%)	标曲中间点浓度相对误差 (%)	目标化合物相对响应因子的RSD (%)	标曲中间点浓度相对误差 (%)	目标化合物相对响应因子的RSD (%)	标曲中间点浓度相对误差 (%)
1	2.7	2.0	0.6	3.0	0.8	8.0
2	6.4	4.5	5.4	3.5	4.9	2.1
3	7.1	5.2	4.3	4.6	2.5	1.6
4	5.5	6.3	7.2	7.1	6.3	5.8
5	4.4	4.6	4.9	0.4	4.4	0.9
6	4.2	3.5	6.3	5.4	7.9	5.6

附表 66 固相萃取标曲校准控制指标数据汇总表

目标物	涕灭威		涕灭威砒		涕灭威亚砒	
	目标化合物 相对响应因 子的 RSD	标曲中间点 浓度相对误 差 (%)	目标化合物 相对响应因 子的 RSD	标曲中间点 浓度相对误 差 (%)	目标化合物 相对响应因 子的 RSD	标曲中间点 浓度相对误 差 (%)
1	12.7	12.0	2.6	11.8	5.5	9.9
2	5.6	5.2	4.5	6.4	10.0	6.2
3	7.3	2.1	2.1	3.5	5.3	4.8
4	3.2	3.0	5.7	3.2	7.9	1.5
5	4.9	2.9	4.8	3.5	4.3	3.2
6	5.6	7.6	6.7	4.5	8.2	3.4

由附表64和65结果，目标化合物的相对响应因子的相对标准偏差（RSD）为0.6%~12.7%，标准曲线中间点浓度点相对误差为3.0%~12.0%。因此本方法规定目标化合物的相对响应因子的相对标准偏差（RSD）应≤20%，标曲中间点浓度相对误差应在±20%之内。

3 方法验证结论

3.1 验证过程中异常值的解释、更正或剔除的情况及理由

异常值的检验和处理按照 GB/T 4883-2008 标准执行。在统计分析时未发现异常值。

3.2 各测试水平的方法特性指标的最终结果

3.2.1 方法检出限和测定下限

6家实验室方法检出限验证结果表明，直接进样法涕灭威的方法检出限为0.01μg/L~0.031 μg/L，涕灭威砒的方法检出限为0.012 μg/L~0.031 μg/L，涕灭威亚砒的方法检出限为0.014 μg/L~0.032 μg/L；固相萃取法涕灭威的方法检出限为1.02 μg/L~3.07 ng/L，涕灭威砒的方法检出限为1.01 μg/L~3.20 ng/L，涕灭威亚砒的方法检出限为1.02 μg/L~3.07 ng/L；根据HJ 168-2020方法检出限取最大值且只进不舍的原则，本方法规定直接进样法涕灭威、涕灭威砒和涕灭威亚砒的方法检出限均为0.04 μg/L，测定下限均为0.16 μg/L；固相萃取法涕灭威、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。

3.2.2 精密度

3.2.2.1 直接进样法

(1) 6家实验室分别对加标浓度为0.10 μg/L、1.00 μg/L、9.00 μg/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%~14%、1.4%~11%和1.4%~14%；实验室间相对标准偏差分别为8.5%~17%、6.7%~15%和8.9%~15%；重复性限分别为0.02 μg/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。

(2) 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。

(3) 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。

3.2.2.2 固相萃取法

(1) 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。

(2) 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。

(3) 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。

3.2.3 正确度

3.2.3.1 直接进样法

(1) 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%。

(2) 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%。

(3) 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%。

3.2.3.2 固相萃取法

(1) 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%。

(2) 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%。

(3) 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%。

3.3 方法各项特性指标是否达到预期要求

方法验证结果显示，直接进样法和固相萃取法均具有较好的重复性和再现性。方法各项特性指标均能达到预期要求。

3.4 各验证实验室达到的方法质控指标范围

(1) 空白实验根据附表30~附表32和附表41~附表43显示，不同仪器条件下的实验室空白均低于方法检出限，因此本标准拟规定每20个样品或每批次样品（少于20个），应至少做一个空白试样分析，空白试样测定结果应低于方法检出限。

(2) 标准曲线

根据附表64、附表65和附表66，直进样法和固相萃取法标准曲线目标化合物线性相关系数 ≥ 0.995 ，标准曲线目标化合物相对响应因子的相对标准偏差范围在0.6%~12.7%，考虑到方法的适用性，本标准拟规定标准曲线的相对响应因子的相对标准偏差应 $\leq 20\%$ ，也可用于样品测定，两种体系中间点测定的相对误差范围为3.0%~12.0%，因此本标准拟规定每20个样品或每批次样品（少于20个）应至少分析一个标准曲线中间点浓度的标准溶液，其测定结果与标准曲线该点浓度之间的相对误差应在 $\pm 20\%$ 以内，否则应重新建立标准曲线。

(3) 精密度和正确度

根据附表55~56和附表60~61，直接进样法和固相萃取法各类水体平行样测定的相对偏差范围为1.2%~18%和1.3%~22%，因此，本标准拟规定每20个样品或每批次样品（少于20个）至少测定一个平行样，平行样测定结果的相对偏差应在 $\pm 30\%$ 以内。正确度根据附表57~58和附表62~63，直接进样法和固相萃取法各类水体测定的加标回收率范围为73.0%~118%和60.0%~122%，因此本标准拟规定每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，加标回收率应控制在50%~130%之间。

3.5 根据各验证实验室提出的对方法的各种意见，考虑是否对方法进行改进及理由

各验证实验室均按照验证方案要求顺利完成方法验证工作，未提出改进建议。

