

附件 11

《水质 氧化乐果、甲胺磷、乙酰甲胺磷、辛
硫磷的测定 液相色谱-三重四极杆质谱法
(征求意见稿)》
编制说明

《水质 氧化乐果、甲胺磷、乙酰甲胺磷、辛硫磷的测定 液相色谱-
三重四极杆质谱法》标准编制组

二〇一八年七月

项目名称：水质 氧化乐果、甲胺磷、乙酰甲胺磷、辛硫磷的测定 液
相色谱-三重四极杆质谱法

项目统一编号：2015-12

项目承担单位：环境保护部南京环境科学研究所

编制组主要成员：焦少俊，孔德洋，王娜，许静，孔祥吉，吴文铸，
郭欣妍，王智畅，李菊颖，何健，陈全博，蔡印莹

标准所技术管理负责人：魏玉霞

标准处项目负责人：曹勤

目 录

1	项目背景	1
1.1	任务来源.....	1
1.2	工作过程.....	1
2	标准制订的必要性分析	3
2.1	氧化乐果、甲胺磷、乙酰甲胺磷、辛硫磷的环境危害.....	3
2.2	相关环保标准和环保工作的需要.....	5
3	国内外相关分析方法研究	6
3.1	主要国家、地区及国际组织相关标准分析方法.....	6
3.2	国内相关标准分析方法.....	6
3.3	国内外相关分析方法的研究进展.....	7
3.4	本标准与国内外分析方法的关系.....	8
4	标准制订的基本原则和技术路线	9
4.1	标准制订的基本原则.....	9
4.2	标准制订的技术路线.....	9
5	方法研究报告	12
5.1	方法研究的目标.....	12
5.2	方法原理.....	12
5.3	试剂和材料.....	12
5.4	仪器设备.....	13
5.5	样品.....	13
5.6	分析步骤.....	15
5.7	结果计算.....	36
5.8	实验室内方法的特性指标的确定.....	38
6	方法验证	45
6.1	方法验证方案.....	45
6.2	方法验证过程.....	47
6.3	方法验证数据统计.....	47
6.4	方法验证结论.....	47
7	质量保证与质量控制	48
8	与开题报告差异说明	49
9	标准征求意见情况	49
10	标准技术审查情况	49
11	参考文献	50
	附件一 方法验证报告.....	54

《水质 氧化乐果、甲胺磷、乙酰甲胺磷、辛硫磷的测定 液相色谱-三重四极杆质谱法》编制说明

1 项目背景

1.1 任务来源

根据《关于开展 2015 年度国家环境保护标准项目实施工作的通知》（环办函〔2015〕329 号），按照《国家环境保护标准制修订工作管理办法》（环保总局公告 2017 年 1 号）的有关要求，环境保护部下达了《水质 草甘膦、氧化乐果、甲胺磷、乙酰甲胺磷、辛硫磷的测定 液相色谱法》制订任务，由环境保护部南京环境科学研究所承担该标准的制订工作，项目统一编号为 2015-12。

1.2 工作过程

1.2.1 成立标准编制组

2015 年 4 月，环保部南京环境科学研究所接到环保部下发的环办函[2015]329 号《关于开展 2015 年度国家环境保护标准项目实施工作的通知》的任务之后，成立了标准编制组，主要由“国家环境保护农药环境评价与污染控制重点实验室”从事农药环境分析、具有丰富技术经验的研究人员组成。

1.2.2 查询国内外相关标准和文献资料

2015 年 3-8 月，根据国家环保标准制订工作管理办法的相关规定，围绕本标准方法开展了检索、查询、收集与分析国内外有关标准和文献资料的相关工作，其中包括美国 EPA 水中和食品中草甘膦残留量的检测方法、农药排放标准（征求意见稿）中乙酰甲胺磷几种有机磷农药、地表水环境质量标准（修订）中相关有机磷农药的残留状况及控制要求，并在文献资料调研的基础上确定了本标准制订拟采用的原则、方法和技术依据，确定了本标准制订目标，即满足我国水体中草甘膦、氧化乐果、甲胺磷、乙酰甲胺磷、辛硫磷浓度监测与控制要求，适用于我国大部分环境监测实验室和相关实验室的仪器设备、技术能力的要求。

1.2.3 开题论证，完善技术路线

2016 年 1 月 14 日，编制组在北京召开了《水质 草甘膦、氧化乐果、甲胺磷、乙酰甲胺磷、辛硫磷的测定 液相色谱法》标准制订项目的研讨会，与会专家听取了编制组的工作汇报后，经过质询、讨论，形成以下建议：鉴于草甘膦与氧化乐果、甲胺磷、乙酰甲胺磷和辛硫磷在理化性质、前处理方法和检测方法等方面具有较大差异，建议分别采用不同的方法，

在完成相应的实验验证工作、得出明确结论后，进行开题论证。

2016年7月1日，编制组在南京召开了《水质 草甘膦、氧化乐果、甲胺磷、乙酰甲胺磷、辛硫磷的测定 液相色谱法》标准制订项目的专家研讨会，与会专家听取了编制组的工作汇报后，建议编制单位针对草甘膦采用液相色谱荧光检测分析法，辛硫磷采用液相色谱法紫外检测分析法，氧化乐果、甲胺磷、乙酰甲胺磷三种农药由于富集存在较大难度，且在液相色谱中检出限较高，无明显特征紫外吸收峰，建议采用液相色谱串联质谱法进行检测，同时几种农药应采用不同的前处理方法。

2016年12月编制组编制完成了《水质 草甘膦、氧化乐果、甲胺磷、乙酰甲胺磷、辛硫磷的测定 液相色谱法》标准制订项目开题论证报告和标准草案并提交环境保护部标准处进行开题论证。开题会议上，编制组向专家委员会汇报了草甘膦与氧化乐果、甲胺磷、乙酰甲胺磷、辛硫磷在前处理方法和检测方法等方面的较大差异，并列举数据和图谱阐明了这几种有机磷农药无法通过一种分析方法同时测定。通过论证委员会讨论和验证，一致同意将本标准题目改为《水质 草甘膦的测定 高效液相色谱法》和《水质 氧化乐果、甲胺磷、乙酰甲胺磷、辛硫磷的测定 液相色谱-三重四极杆质谱法》，同时进一步优化样品保存及方法前处理等实验条件，细化验证方案。

1.2.4 研究建立标准方法，开展条件实验

标准编制组按照计划任务书的要求，结合开题论证意见以及其它制定标准的要求，研究建立标准方法的实验方案，并进行方法前处理条件的选择、仪器条件的确定和方法精密度、准确度及检出限的测定等试验。

1.2.5 方法验证工作

2018年3月~4月，根据《环境监测 分析方法标准制订技术导则》（HJ 168-2010）的要求，选择6家实验室进行方法验证，并将数据汇总、分析，形成了《方法验证报告》。

1.2.6 编写标准征求意见稿和编制说明

2018年5月，根据实验研究结果、实验室间验证结果，在总结分析国内外相关标准的基础上，编写完成了《水质 氧化乐果、甲胺磷、乙酰甲胺磷、辛硫磷的测定 液相色谱-三重四极杆质谱法》的标准文本征求意见稿及编制说明。

2018年5月底编制组将《水质 氧化乐果、甲胺磷、乙酰甲胺磷、辛硫磷的测定 液相色谱-三重四极杆质谱法》标准文本和编制说明的征求意见稿，并提交环保部监测司进行技术审查。技术审查会议上，专家组听取了编制组的工作汇报后，一致认为编制组提供的材料齐全、内容完整，对国内外方法标准及文献进行了充分调研，技术路线合理，方法验证内容

完整。建议按以下意见修改完善后，提请公开征求意见：补充说明目标化合物的生产使用情况及环境污染现状，进一步优化色谱条件，修改总离子流图，核实再现性的数据，在方法准确度中增加原样品浓度，根据方法验证结果确定质量控制指标等。

1.2.7 公开征求意见

待完成。

2 标准制订的必要性分析

2.1 氧化乐果、甲胺磷、乙酰甲胺磷、辛硫磷的环境危害

2.1.1 氧化乐果、甲胺磷、乙酰甲胺磷、辛硫磷的理化性质

氧化乐果 (Omethoate)，CAS 号 1113-02-6，化学名为 O,O-二甲基-S-[2-(甲胺基)-2-氧代乙基]硫代磷酸酯，分子式为 $C_5H_{12}NO_4PS$ 。氧化乐果纯品为无色透明油状液体，相对密度 1.32，沸点约 $135^{\circ}C$ ，有分解，折射率 1.4987，可与水、乙醇和烃类等多种溶剂混溶，微溶于乙醚，几乎不溶于石油醚。在中性和偏酸性介质中较稳定，遇碱迅速分解。原油为浅黄至黄色透明油状液体，氧化乐果乳油为淡黄色油状液体。

甲胺磷 (Methamidophos)，CAS 号 10265-92-6，化学名为 O,S-二甲基硫代磷酰胺酯，分子式为 $C_2H_8NO_2PS$ 。甲胺磷纯品为白色针状结晶，熔点为 $44.5^{\circ}C$ ，蒸气压为 0.4 Pa ($30^{\circ}C$)。微溶于水，醇，较易溶于氯仿、苯、醚，在甲苯、二甲苯中的溶解度不超过 10%。在弱酸弱碱介质中水解不快，在强碱性溶液中易水解。甲胺磷是一种高效有机磷杀虫剂，杀虫范围广。国内于 2007 年已经禁用。

乙酰甲胺磷 (Acephate)，CAS 号 30560-19-1，化学名为 O,S-二甲基,N-乙酰基硫代磷酰胺，分子式 $C_4H_{10}NO_3PS$ ，是杀虫剂甲胺磷的 N-乙酰基衍生物。乙酰甲胺磷纯品为白色针状晶体，分子量 183.16，相对密度 1.35，蒸气压 0.23 Pa ($24^{\circ}C$)。可溶于水，易溶于甲醇、乙醇、丙酮、二氯乙烷、二氯甲烷，稍溶于苯、甲苯、二甲苯，在酒精、丙酮中溶解度为 65%。在酸性介质中稳定，在碱性介质中不稳定，分解温度 $147^{\circ}C$ 。乙酰甲胺磷标准品一般含有甲胺磷、O,O,S-三甲基硫代磷酸酯、乙酰胺杂质。

辛硫磷 (Phoxim)，CAS 号 14816-18-3，化学名为 O- α -氰基亚苯基氨基-O,O-二乙基硫逐磷酸酯，分子式 $C_{12}H_{15}N_2O_3PS$ 。辛硫磷原药为黄棕色液体，分子量 298.3，相对密度为 1.176 ($20^{\circ}C$)，熔点 $5-6^{\circ}C$ ，沸点常压 $102^{\circ}C$ ，易溶于苯、甲苯、醇类、酮类等有机溶剂。在酸性和中性介质中较为稳定，碱性介质中水解较快。高温下易分解，光照下分解加速。

氧化乐果、甲胺磷、乙酰甲胺磷、辛硫磷的结构式如图 1 所示。



图 1 氧化乐果、甲胺磷、乙酰甲胺磷、辛硫磷的结构式

2.1.2 氧化乐果、甲胺磷、乙酰甲胺磷、辛硫磷的环境危害

氧化乐果、乙酰甲胺磷、辛硫磷为我国正在广泛使用的高效杀虫剂，甲胺磷由于其对人畜的高毒作用，2007年1月1日起在我国已全面禁止使用。虽然甲胺磷目前已被禁用，但乙酰甲胺磷在自然条件下极易降解为甲胺磷，因此对于甲胺磷的监控仍然十分有必要。这些有机磷类农药具有较高的生态毒性，是我国重点管控的化学品，对生态环境与人体健康的潜在危害极大。

近几年，有研究表明有机磷农药中毒不仅会使乙酰胆碱酯酶失活，还有可能改变人体内线粒体呼吸链中的呼吸作用和产能过程中酶的活性，抑制免疫系统功能，导致组织细胞和DNA损伤。文一等指出长期低剂量的接触有机磷农药或摄入含有有机磷农药残留的食物，会引发慢性不良影响。Zhang等研究了氧化乐果对小鼠胰岛素的影响，发现氧化乐果可能会造成胰岛素抵抗，从而引发糖尿病。冯再平等详细研究了甲胺磷的毒性作用，发现甲胺磷中毒后不仅会出现急性中毒症状，还会出现后遗症的迟发性多发神经病变，发病率在某些地区达到了13.5%。陈丽萍等研究了乙酰甲胺磷对8种环境生物的急性毒性并作出了安全性评价，发现乙酰甲胺磷对鹌鹑、蜜蜂和鸟类属高毒级，对家蚕属中毒级，对斑马鱼、斜生栅藻、泽蛙、蚯蚓属低毒级。高阳研究了辛硫磷对雄性小鼠的生殖毒性，发现接触辛硫磷会使雄性小鼠精子数量减少，活力下降，影响雄性小鼠正常生精过程。美国早在1996年就通过了《食品质量保护条例》，规定美国环境保护总署（EPA）要对有相同毒性机制的外源物质进行累积风险评价，其中有机磷被列为首批进行联合暴露风险评估的外源性化学物质。

由上述可知，氧化乐果、甲胺磷、乙酰甲胺磷和辛硫磷这几种有机磷杀虫剂对生态环境和人体健康构成了极大的威胁。因此，加强水质中氧化乐果、甲胺磷、乙酰甲胺磷和辛硫磷农药的监控，对于保障水环境质量及人民群众的身体健康具有重要意义。建立水中氧化乐果、甲胺磷、乙酰甲胺磷、辛硫磷的测定方法是开展我国水体中有机污染物环境调查与排放监控的技术基础。

2.1.3 氧化乐果、甲胺磷、乙酰甲胺磷、辛硫磷的生产使用现状

农药作为农业生产中必不可少的生产资料，对农业发展和人类粮食供给做出了巨大的贡

献。有机磷农药是农药中最重要的一类，由于其生产工艺简单、产品种类多样、药效好残留低等优点被广泛地应用于农业中。随着有机磷农药的大量生产与使用，其过程中造成的水体污染、食品安全等问题日趋严重，对人体健康构成了极大的威胁。

据统计，2015 年我国杀虫剂用量 10.89 万吨，其中有机磷类用药 7.05 万吨，占杀虫剂总用量的 64.75%，与上年相比下降了 11.19%。使用量在 1000~30000 吨的杀虫剂品种为（折百量降序）：敌敌畏、毒死蜱、辛硫磷、敌百虫、杀虫双、氧乐果、乙酰甲胺磷等。在调查的 12 种主要农作物（水稻、小麦、玉米、大豆等）中，用药量排在前 10 位的主要产品有辛硫磷、毒死蜱、阿维菌素等。

2.2 相关环保标准和环保工作的需要

氧化乐果、甲胺磷、乙酰甲胺磷、辛硫磷农药一部分会经过施用后进入环境，还有一部分可能会直接通过工业排放进入到水环境中。这几种有机磷杀虫剂的含量水平是水环境质量关注的热点，而合适的测定方法，对其快速分析和水质质量评估具有关键意义。如今，我国的水质相关标准对有机磷的关注度越来越高。涉及氧化乐果、甲胺磷、乙酰甲胺磷、辛硫磷农药的质量标准/排放标准，具体如表 1 所示。

表 1 涉及氧化乐果、甲胺磷、乙酰甲胺磷、辛硫磷农药的质量标准/排放标准

标准名称	标准编号	部门	介质	目标物	标准限值
农药工业水污染物排放标准(征求意见稿)	—	环境保护部	农药企业排放废水	乙酰甲胺磷	0.1 mg/L
				氧化乐果	0.05 mg/L
				辛硫磷	0.5 mg/L
用水法则	75/440/EEC	欧盟	地表水	单种农药	1~5 µg/L
饮用水水质指令	80/778/EC	欧盟	饮用水	单种农药	0.1 µg/L

尽管我国对氧化乐果、甲胺磷、乙酰甲胺磷、辛硫磷的相关环境质量和排放标准还未完善，但随着水体的有机磷污染越来越严重，为了保障人体健康和生态环境，未来对于水质中有机磷农药的监控势必会加强。因此迫切需要建立一套实施方便且准确可靠的水质标准检测技术方法，以适应我国氧化乐果、甲胺磷、乙酰甲胺磷、辛硫磷水质监测和排放控制工作的需要。

本标准是配套我国即将出台的《农药工业水污染物排放标准》而下达，因此本标准中目标化合物、方法灵敏度等重要参数将参照《农药工业水污染物排放标准》进行制定，以确保排放标准的顺利实施。

3 国内外相关分析方法研究

3.1 主要国家、地区及国际组织相关标准分析方法

主要国家、地区及国际组织关于氧化乐果、甲胺磷、乙酰甲胺磷、辛硫磷的标准方法如表 2 所示。EPA 46276301 采用活性炭小柱进行萃取，二氯甲烷/甲醇（8/2）洗脱，建立了固相萃取-气相色谱-质谱联用法测定自来水与地表水中氧化乐果的方法。EPA 538 和 EPA 600/R-04/126E 则建立了液相色谱-串联质谱法分别测定饮用水与环境水样中的甲胺磷和乙酰甲胺磷。上述分析表明，EPA 中相关的水质标准方法大多局限于自来水、地表水等较为干净的水质类型，并没有适用于生活污水和工业废水等水质类型的标准检测方法。

表 2 主要国家、地区及国际组织关于氧化乐果、甲胺磷、乙酰甲胺磷、辛硫磷的标准分析方法

标准来源	标准编号	目标化合物	前处理方法	仪器方法	测定下限 (LOQ)	适用范围
美国 EPA	46276301 (2000 年)	氧化乐果	固相萃取	GC-MS	0.05 µg/L	自来水 地表水
美国 EPA	600/4-84-082 (1987 年)	氧化乐果 辛硫磷	直接进样	GC-ECD	200 mg/L	原药
美国 EPA	538 (2009 年)	甲胺磷 乙酰甲胺磷	直接进样	LC-MS-MS	0.17 µg/L 0.019 µg/L	饮用水
美国 EPA	600/R-04/126E (2009 年)	甲胺磷 乙酰甲胺磷	固相萃取	LC-MS-MS	1.0 µg/L	水
美国 EPA	40504812 (1987 年)	甲胺磷 乙酰甲胺磷	液固萃取	GC-FPD	0.01 µg/g 0.02 µg/g	土

3.2 国内相关标准分析方法

国内关于氧化乐果、甲胺磷、乙酰甲胺磷、辛硫磷的标准方法如表 3 所示。我国关于氧化乐果、甲胺磷、乙酰甲胺磷、辛硫磷残留的分析主要集中在牛奶、蔬菜及水果等食物样品的测定，常用检测方法多为气相色谱法以及气相色谱质谱联用法等，还未建立相关的水质检测标准。

表 3 国内关于氧化乐果、甲胺磷、乙酰甲胺磷、辛硫磷的标准分析方法

标准来源	标准编号	目标化合物	前处理方法	仪器方法	最低定量限 (LOQ)	适用范围
------	------	-------	-------	------	-------------	------

中国卫生部，中国国家标准化管理委员会	GB/T 5009.145-2003	乙酰甲胺磷	有机溶剂提取，再经液液分配、微型柱净化	GC-FTD	2.0 µg/kg	植物性食品
中华人民共和国浙江出入境检验检疫局	SN/T 1776-2006	甲胺磷 乙酰甲胺磷	液固萃取	GC-FPD	0.01 mg/kg	动物源食品
中华人民共和国厦门出入境检验检疫局	SN/T 0148-2011	氧化乐果 甲胺磷 乙酰甲胺磷 辛硫磷	液固萃取	GC-FPD GC-MS	0.01 mg/kg	蔬菜和水果
中国农业部	NY/T 761-2008	氧化乐果 甲胺磷 乙酰甲胺磷 辛硫磷	液固萃取	GC-FPD	0.05 mg/kg 0.03 mg/kg 0.2 mg/kg 0.25 mg/kg	蔬菜和水果

3.3 国内外相关分析方法的研究进展

氧化乐果、甲胺磷、乙酰甲胺磷、辛硫磷作为高效、广谱的有机磷杀虫剂，在农作物病虫害防治领域具有广泛的应用，对人、动物和环境产生的危害不容忽视。根据这几种有机磷的物理化学及生物学特性，检测方法主要有气相色谱法、气相色谱法-质谱法、液相色谱法、液相色谱-串联质谱法、酶抑制法等。现将国内外测定氧化乐果、甲胺磷、乙酰甲胺磷、辛硫磷的分析方法总结如下。

3.3.1 气相色谱法

气相色谱法具有分离效果好、选择性好、灵敏度高等特点，目前已成为最典型、应用最广泛的分析方法。李博等采用固相萃取-气相色谱联用技术，同时检测了氧化乐果、甲胺磷、敌敌畏等 8 种具有代表性结构的有机磷农药，并利用正交试验对这 8 种有机磷农药的气相色谱参数和固相萃取条件进行了探索和优化。潘蓉等比较了 2 种手性柱对甲胺磷和乙酰甲胺磷对映体的分离效果，采用气相色谱法建立了甲胺磷、乙酰甲胺磷在茶叶基质中的手性拆分和定量方法。Juhler 将气相色谱与氮磷检测器联用，测定了猪肉样品及其脂肪中的有机磷农药。Fuentes 等采用气相色谱-火焰光度检测方法测定了橄榄油样品中的 9 种有机磷农药，回收率均大于 73%，效果较好。

3.3.2 气相色谱-质谱联用法

气相色谱-质谱联用法能够同时快速而准确地测定多种有机磷农药，常用于检验食品中有机磷农药的残留。李爱军采用气相色谱-质谱联用法测定了动物源食品中的 10 种有机磷的残留量，并建立了测定血浆中粉防己碱的方法。丁毅等建立了一种基于气相色谱-质谱的方

法，将蔬菜样品与无水硫酸钠研磨至干粉状后用丙酮提取，避免了乳化现象，对蔬菜中甲胺磷和马拉硫磷的残留量进行了测定。Goncalves 基于超声波提取和气相色谱-质谱建立了土壤样品中农药残留分析的方法，定量分析了土壤样品中的乐果、毒死蜱、腐霉利等有机磷农药。

3.3.3 高效液相色谱法

高效液相色谱法测定有机磷具有分析时间短、灵敏度高且结果稳定的特点。高效液相色谱法对于热不稳定物质、高分子量物质、高极性化合物等具有明显的检测优势。部分因为不挥发性且受热易分解的特性而不适合用气相色谱法测定的农药，可以用高效液相色谱法测定。苟劲等采用反高效液相色谱法测定了乙酰甲胺磷原药的含量，准确度、精密度较高且重现性较好。林抗美等分别优化了气相色谱和高效液相色谱法测定乐果的检测条件并进行了比较，结果发现液相色谱比气相色谱具有更高的灵敏度，更适合农产品中乐果残留的检测。Lijun He 等人建立了高效液相色谱法测定水中辛硫磷、对硫磷、毒死蜱等有机磷农药的方法，并将其应用于纯净水、自来水和黄河水的有机磷农药残留检测中。

3.3.4 高效液相色谱串联质谱法

高效液相色谱-串联质谱法因为适用范围广、灵敏度高、重复性好的特点，近些年来被广泛地应用于食品安全分析中，尤其是对于环境中一些低浓度、强极性和受热易分解的有机磷农药，检测效果较好。王玉健等研究了水果中有机磷农药残留的提取条件和仪器条件，建立了超高效液相色谱-串联质谱法同时测定水果中 9 种有机磷农药残留量的方法。王朝虹等采用了直接稀释法提取人全血中的甲胺磷和乙酰甲胺磷，并用超高效液相色谱-串联质谱法测定，建立了甲胺磷及乙酰甲胺磷中毒的快速检测方法。

3.3.5 酶抑制法

酶抑制法是利用有机磷农药抑制胆碱酯酶活性原理的一种分析检测方法。酶抑制法检测速度快、操作简单，不需要大型仪器就能够在现场快速检测有机磷农药，但是，该方法灵敏度较差，酶试剂容易失活从而导致反应不稳定，检测结果误差较大，重复性不好，具有一定的局限性。

3.4 本标准与国内外分析方法的关系

本标准研究旨在建立一项满足我国水体中氧化乐果、甲胺磷、乙酰甲胺磷、辛硫磷浓度监测与控制要求，在环境管理目标和技术手段上与国际接轨，适应我国大部分环境监测及相关实验室仪器设备和技术能力的监测方法标准。通过查阅国内外相关文献资料，制定条件优化方案，确保本方法前处理所采用的装置操作简便，能够满足国内实验室的条件要求。本标准拟采用液相色谱-三重四极杆质谱法测定氧化乐果、甲胺磷、乙酰甲胺磷和辛硫磷。水样

的前处理步骤、质量控制和保证措施参考 EPA 46276301、EPA 538 以及其他文献资料，探究直接进样、液液萃取与固相萃取的净化效果，并对萃取剂，固相萃取小柱，洗脱液等条件进行优化；检测方法参考 EPA 538、EPA 600/R-04/126E 以及其他文献资料，选择合适的色谱柱以及仪器条件。力求方法在稳定、可靠和实用的基础上，达到国际先进水平，以适应我国水体中氧化乐果、甲胺磷、乙酰甲胺磷、辛硫磷监测工作的需要。

4 标准制订的基本原则和技术路线

4.1 标准制订的基本原则

按照《国家环境保护标准制修订工作管理办法》和《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》（HJ168-2010）的要求，兼顾国内监测分析实际情况，确保本标准的先进性、适用性、可操作性和实用性。

（1）先进性：其准确度、精密度和灵敏度达到国外同类方法的同等水平。

（2）适用性：满足相关环境质量标准、污染控制排放标准的要求。

（3）可操作性：符合我国目前检测仪器设备和试剂、材料的供应条件。

（4）实用性：符合检测从业人员的技术水平，能被国内主要的环境分析实验室所使用并达到所规定的要求。

4.2 标准制订的技术路线

本标准制订的工作流程图见图 2，技术路线图见图 3。

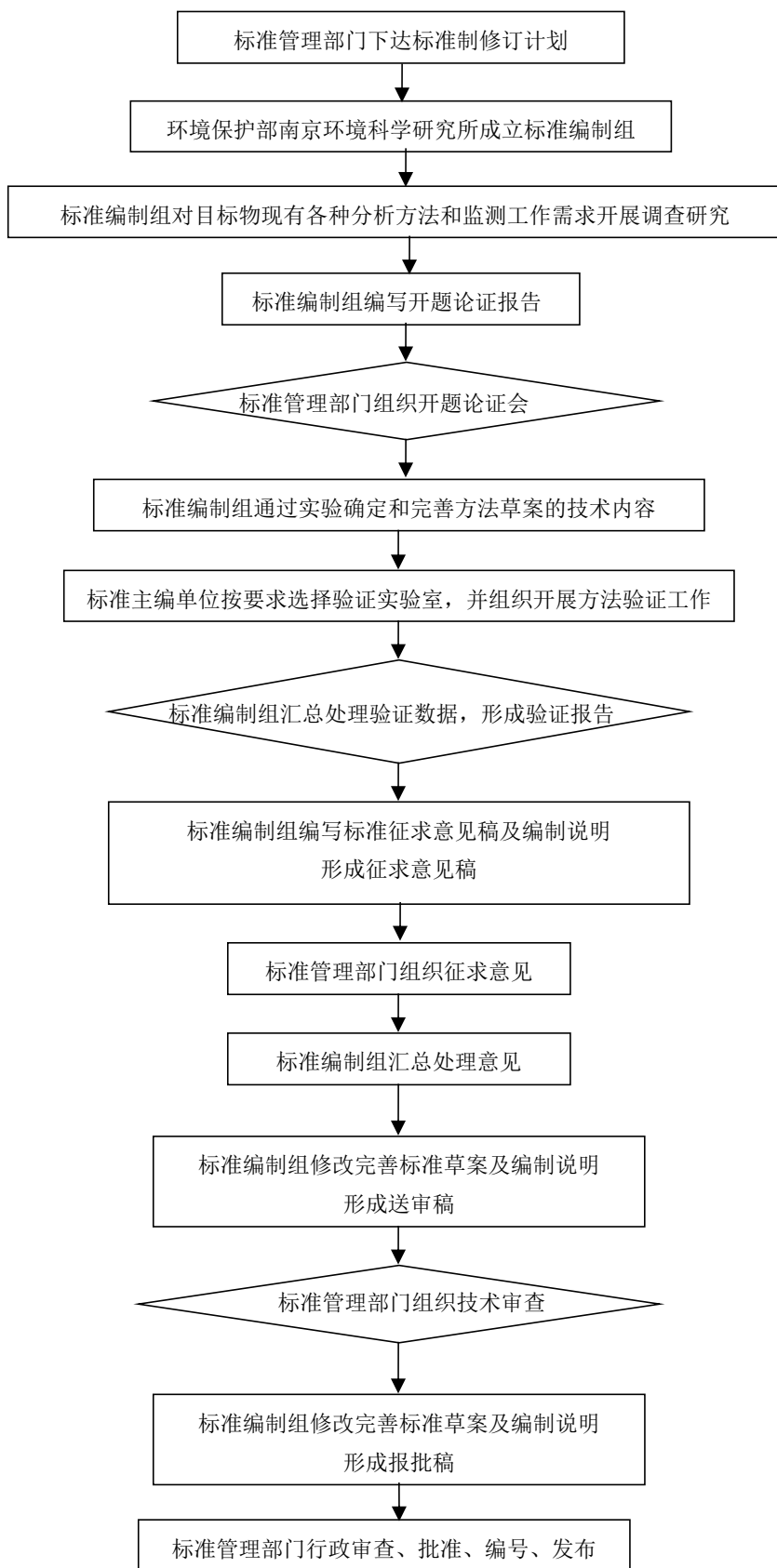


图2 《水质 氧化乐果、甲胺磷、乙酰甲胺磷、辛硫磷的测定 液相色谱/三重四极杆质谱法》
制订工作流程图

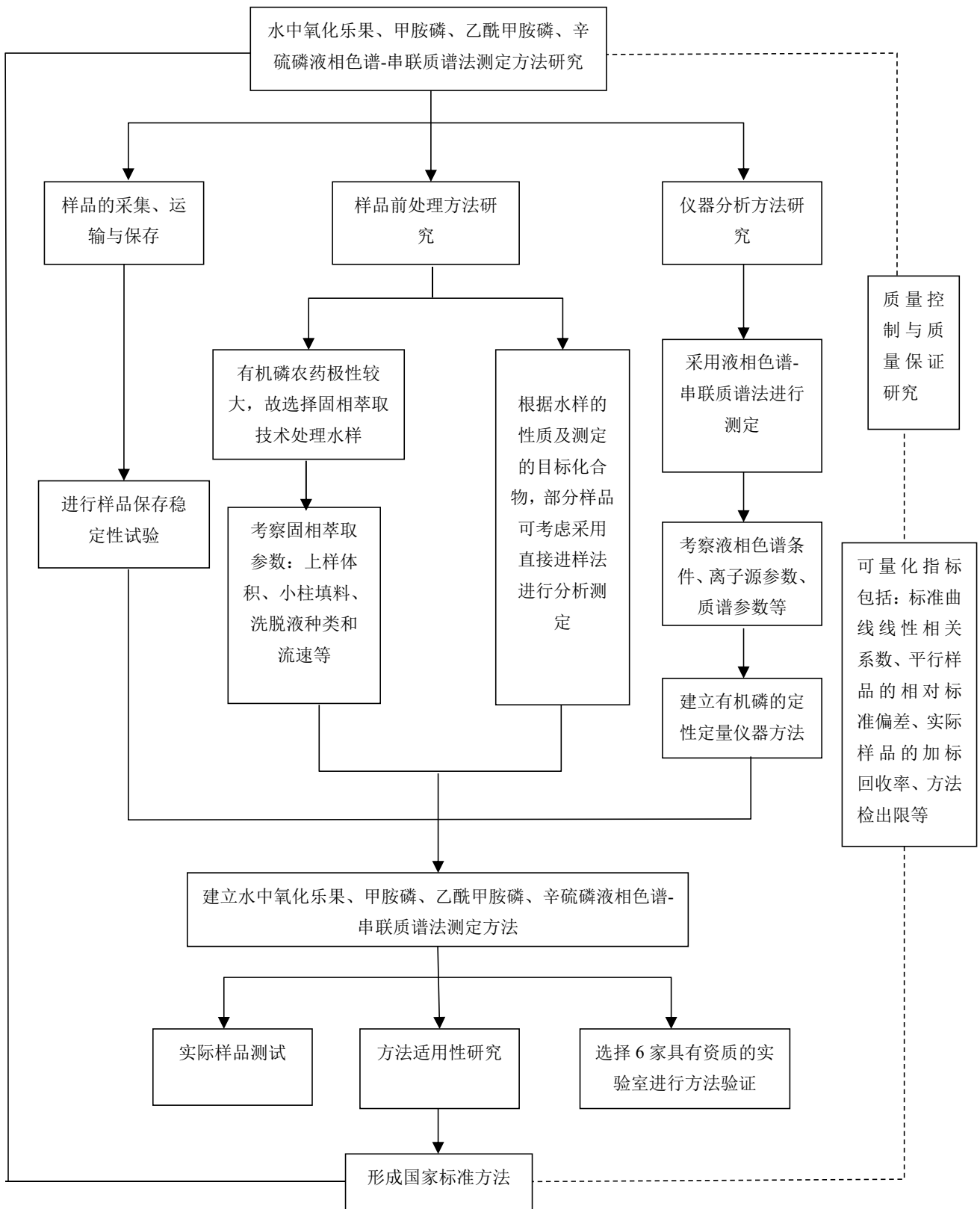


图3 《水质 氧化乐果、甲胺磷、乙酰甲胺磷、辛硫磷的测定 液相色谱/三重四极杆质谱法》技术路线图

5 方法研究报告

5.1 方法研究的目标

本标准规定了水中氧化乐果、甲胺磷、乙酰甲胺磷、辛硫磷农药测定的液相色谱-三重四极杆质谱法。

通过实验确定前处理方法及检测仪器，优化测定条件，明确方法检出限、测定范围、精密密度、准确度等特性指标，规范操作步骤；通过统计检验技术确认外部实验室试验结果的准确性；通过外部实验室验证方法的再现性。

5.2 方法原理

水中的氧化乐果、甲胺磷、乙酰甲胺磷、辛硫磷经过滤后直接进样或固相萃取柱净化，用液相色谱-三重四极杆质谱法检测。以保留时间和特征离子定性，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的分析纯试剂和不含目标化合物的去离子水。

5.3.1 氧化乐果、甲胺磷、乙酰甲胺磷、辛硫磷标准贮备液（1000 mg/L）

分别称取 100.0 mg 氧化乐果、甲胺磷、乙酰甲胺磷、辛硫磷标准品，转移至 100 mL 容量瓶中，用甲醇定容至刻度并超声使其充分溶解，0℃~4℃ 保存，保质期 6 个月。使用时应恢复至室温，并摇匀。

5.3.2 氧化乐果、甲胺磷、乙酰甲胺磷、辛硫磷标准使用液（100 mg/L）

用乙腈/水（V/V=1/1）稀释氧化乐果、甲胺磷、乙酰甲胺磷、辛硫磷标准贮备液，配制浓度为 10.0 mg/L 的氧化乐果、甲胺磷、乙酰甲胺磷、辛硫磷标准使用液。0℃~4℃ 保存，保质期 2 个月。使用时应恢复至室温，并摇匀。

5.3.3 内标贮备液（100 mg/L）

分别称取 10.0mg 甲胺磷-D6、氧化乐果-D6、辛硫磷-D5 标准品，转移至 100 mL 容量瓶中，用甲醇定容至刻度并超声使其充分溶解，0℃~4℃ 保存，保质期 12 个月。使用时应恢复至室温，并摇匀。

5.3.4 内标使用液

用乙腈/水（V/V=1/1）稀释甲胺磷-D6、氧化乐果-D6、辛硫磷-D5 标准贮备液，使得甲胺磷-D6 浓度为 5.0 μg/L（参考浓度），氧化乐果-D6 浓度为 0.50 μg/L（参考浓度），辛硫磷-D5 浓度为 20.0 μg/L（参考浓度）。0℃~4℃ 保存，使用时应恢复至室温，并摇匀。

5.4 仪器设备

5.4.1 超高液相色谱-三重四极杆串联质谱仪

在色谱仪器的选择方面，考虑到高效液相色谱法适用范围较广且操作简单，本课题组开展了大量高效液相色谱测定氧化乐果、甲胺磷、乙酰甲胺磷和辛硫磷的实验工作。前期工作结果表明氧化乐果、甲胺磷和乙酰甲胺磷在液相上的检出限较高，且由于其极性较大，难以通过富集降低检出限，无法满足测定要求。经开题报告论证会专家论证后，建议将水中氧化乐果、甲胺磷、乙酰甲胺磷、辛硫磷的测定方法更改为液相色谱-三重四级杆质谱法。近十年，随着仪器的发展，超高压（超高效）液相色谱在液质联用仪中的应用逐步广泛，因为在小分子化合物的分析中超高压（超高效）液相色谱在较低的流速下实现了更好的柱效，与质谱部分具有更好的匹配性和兼容性，同时实现了更好的灵敏度、分离度及分析速度。质谱部分在小分子化合物的定量分析中三重四极杆串联质谱发挥了举足轻重的作用，相对于单级质谱而言，三重四极杆串联质谱具备更好的抗干扰能力和更高的灵敏度，尤其是针对基质复杂多变的环境样品。

5.4.2 色谱柱：填料为联苯的液相色谱柱（100mm×2.1mm，2.6μm），或其他等效色谱柱。

5.4.3 pH 计：可精确到 0.1。

5.4.4 固相萃取柱：填料为二乙烯苯和 N-乙烯基吡咯烷酮共聚物（HLB）或同等柱效的萃取柱；填料为十八烷基键合硅胶（ENVI-18）或同等柱效的萃取柱。

5.4.5 手动固相萃取装置

5.4.6 氮吹浓缩仪

5.4.7 一般实验室常用仪器和设备

5.5 样品

5.5.1 样品采集

按照 HJ/T 91 和 HJ/T 164 的相关规定进行水样的采集。

采样时应记录样品的名称、来源、采样量、保存状况、采样点位、采样日期、采样人员等信息。采样人员应及时填写采样记录或采样报告。

5.5.2 样品保存

氧化乐果、甲胺磷、乙酰甲胺磷、辛硫磷在强碱条件下较易水解，因此我们考察了氧化乐果、甲胺磷、乙酰甲胺磷、辛硫磷在酸性水体、中性水体和弱碱性水体中的稳定性，同时考察了在实际水样中的稳定性，以确定其保存条件。

在纯水中加入氧化乐果、甲胺磷、乙酰甲胺磷、辛硫磷标样，配制低浓度（5μg/L）平

行水样 6 份，进行直接进样。分别考察避光冷藏（4℃左右）的条件下，酸性水体（pH=2）、中性水体（pH=7）和弱碱性水体（pH=9）保存 1~7 天目标物测定准确度情况。结果表明（图 4），碱性条件下，目标物降解速度较快，氧化乐果和乙酰甲胺磷在第 3 天的准确度均降至 75%以下；酸性条件和中性条件下的目标物稳定性趋势基本一致，在 3 天内的测定准确度均在 85%~110%之间。

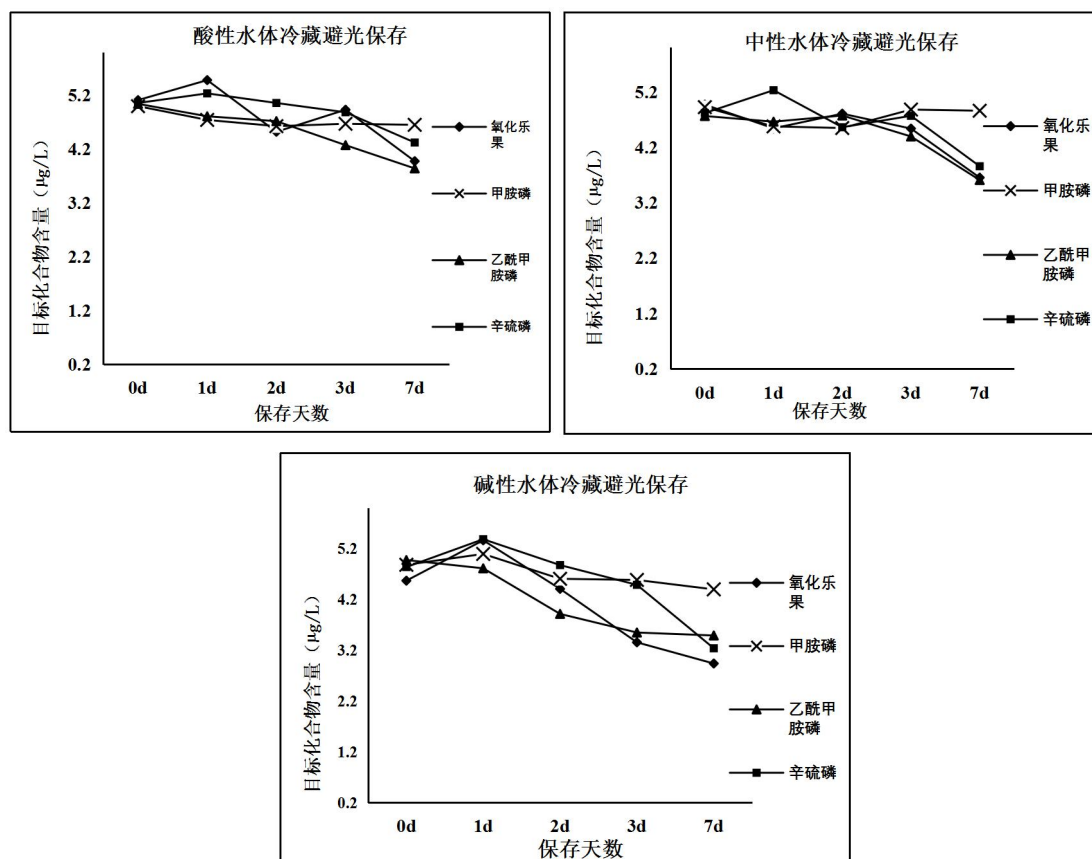


图 4 不同 pH 条件水样的保存条件实验 (n=6)

在工业废水中加入氧化乐果、甲胺磷、乙酰甲胺磷、辛硫磷标样，配制了低浓度（5µg/L）平行水样 6 份，在 4℃环境中避光保存，不同时间测定其中目标物的浓度，结果见图 5。甲胺磷在 7 天内的测定准确度在 90%-105%，而氧化乐果、乙酰甲胺磷、辛硫磷在 3 天内的测定准确度在 85%-106%之间，第 7 天的准确度均降至 80%以下。因此，本实验最终确定氧化乐果、甲胺磷、乙酰甲胺磷、辛硫磷水样采集后，调剂 PH 至 2~7，避光 4℃冷藏保存，3 天内完成样品萃取及分析工作。

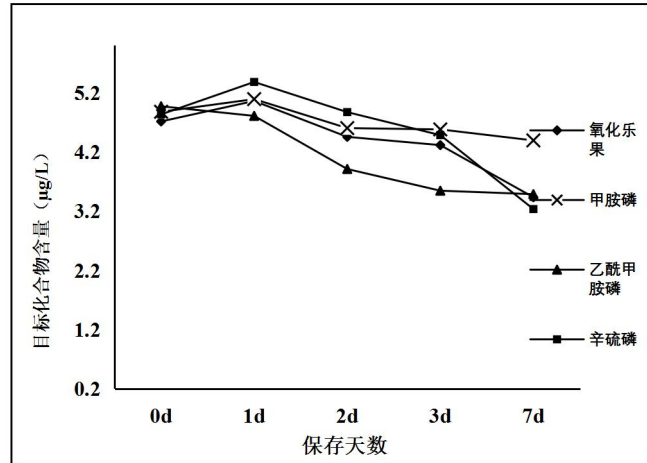


图 5 实际水样的保存条件实验 (n=6)

5.6 分析步骤

5.6.1 高效液相色谱法

高效液相色谱法测定有机磷具有分析时间短、灵敏度高且结果稳定的特点。对于热不稳定物质、高分子量物质、高极性化合物等具有明显的检测优势。编制组开展了大量液相色谱法测定氧化乐果、甲胺磷、乙酰甲胺磷、辛硫磷的实验工作。

5.6.1.1 净化方法的选择

实际环境中的水样中存在各种各样的杂质，会对氧化乐果、甲胺磷、乙酰甲胺磷、辛硫磷的测定产生影响。因此，需要采取一定的净化措施去除杂质的干扰，常用的净化方式有液液萃取和固相萃取两种。

液液萃取较为方便简捷，但由于氧化乐果、甲胺磷、乙酰甲胺磷在高效液相色谱上的响应值较低，当环境中的样品含量较低时，需要对样品进行大体积的富集浓缩后再进样，试剂使用量较大，耗费人力。并且这几种有机磷农药的极性较强，难以用有机溶剂将其从水中提取出来。而固相萃取分离有机磷与干扰物的效率较高，可同时完成样品的富集与净化，能够大大提高检测灵敏度。因此，选择固相萃取作为水中氧化乐果、甲胺磷、乙酰甲胺磷、辛硫磷的净化方法。实验选取 ENVI-18 柱 (500mg/6mL) 进行实验。

5.6.1.2 洗脱溶剂的优化

配制一定浓度的平行水样，选取乙腈、乙酸乙酯、甲醇、丙酮、环己烷、甲苯、二氯甲烷这几种不同的洗脱溶剂及其组合为研究对象，探讨了不同的洗脱溶剂对氧化乐果回收率的影响。结果如表 4 所示，当上样量为 10mL 时，洗脱溶剂为乙腈/乙酸乙酯 (V/V=1/1) 的加标回收率最高。

表 4 不同洗脱溶剂下氧化乐果的回收率 (n=3)

洗脱溶剂 (V/V)	加标浓度 mg/L	检出浓度 mg/L	回收率%
甲醇	2.00	0.77	38.3
乙腈/乙酸乙酯 (1/1)	2.00	1.72	86.2
甲醇/丙酮 (7/3)	2.00	0.61	30.3
乙腈/丙酮 (4/1)	2.00	1.47	73.3
环己烷/乙酸乙酯 (1/1)	2.00	1.09	54.2
乙腈/丙酮/甲苯/二氯甲烷 (4/2/1/1)	2.00	1.69	84.7
二氯甲烷/甲醇 (8/2)	2.00	1.60	80.3
乙腈/丙酮/甲苯 (4/2/1)	2.00	0.90	45.1
甲醇/水 (8/2)	2.00	0.83	41.6

选取甲醇、二氯甲烷、丙酮、乙腈、水、乙酸乙酯、环己烷、甲苯这几种不同的洗脱溶剂及其组合为研究对象,探讨了不同的洗脱溶剂对甲胺磷回收率的影响。结果如表 5 所示,上样量为 10mL 时,洗脱液为甲醇/水 (V/V=8/2) 的加标回收率最高。

表 5 不同洗脱溶剂甲胺磷的回收率 (n=3)

洗脱溶剂 (V/V)	加标浓度 mg/L	检出浓度 mg/L	回收率%
甲醇	2.00	-	-
二氯甲烷/丙酮 (1/1)	2.00	-	-
乙腈/丙酮 (4/1)	2.00	-	-
甲醇/丙酮/水 (7/2/1)	2.00	1.22	61.2
甲醇/丙酮 (1/1)	2.00	-	-
甲醇/水 (8/2)	2.00	1.30	65.2
乙腈/乙酸乙酯 (1/1)	2.00	1.12	56.1
乙腈/丙酮/甲苯/二氯甲烷 (4/2/1/1)	2.00	-	-
二氯甲烷/乙酸乙酯 (7/5)	2.00	-	-

选取了二氯甲烷、甲醇、丙酮、二氯甲烷、乙酸乙酯、环己烷这几种不同的洗脱溶剂及其组合为研究对象,探讨了不同的洗脱溶剂对乙酰甲胺磷回收率的影响。结果如表 6 所示,上样量为 10mL 时,洗脱溶剂为甲醇/水 (V/V=8/2) 的回收率最高。

表 6 不同洗脱溶剂下乙酰甲胺磷的回收率 (n=3)

洗脱溶剂 (V/V)	加标浓度 mg/L	检出浓度 mg/L	回收率%
二氯甲烷	2.00	0.82	40.8
甲醇	2.00	0.10	50.0
甲醇/丙酮 (7/3)	2.00	0.97	48.4
二氯甲烷/丙酮 (1/1)	2.00	1.13	56.6
乙腈/丙酮 (4/1)	2.00	0.93	46.3

乙酸乙酯/环己烷 (1/1)	2.00	-	-
乙酸乙酯/环己烷 (6/4)	2.00	0.73	36.3
乙酸乙酯/环己烷/甲醇 (5/3/2)	2.00	1.46	72.8
甲醇/水 (8/2)	2.00	1.55	77.6
甲醇/水 (7/3)	2.00	1.54	76.9
甲醇/水 (6/4)	2.00	1.51	75.3
甲醇/水 (5/5)	2.00	1.04	52.0
甲醇/丙酮/水 (5/3/2)	2.00	1.25	62.6
乙腈/乙酸乙酯 (1/1)	2.00	1.32	66.1
乙腈/丙酮/甲苯/二氯甲烷 (4/2/1/1)	2.00	-	-
二氯甲烷/乙酸乙酯 (7/5)	2.00	-	-

选取乙腈、甲醇、乙酸乙酯 3 种洗脱液为研究对象，探讨了不同的洗脱溶剂对辛硫磷回收率的影响。结果如表 7 所示，上样量为 50mL 时，洗脱溶剂为甲醇的回收率最高。

表 7 不同洗脱溶剂下辛硫磷的回收率 (n=3)

洗脱溶剂	加标浓度 mg/L	检出浓度 mg/L	回收率%
乙腈	0.01	0.00627	62.6
甲醇	0.01	0.00653	65.2
乙酸乙酯	0.01	0.00583	58.2

5.6.1.3 穿透体积

由于氧化乐果、甲胺磷、乙酰甲胺磷的极性较大，上样体积过大可能会影响固相小柱的驻留效果，发生穿透现象。因此，需要确定氧化乐果、甲胺磷、乙酰甲胺磷的穿透体积，从而保证方法的回收率。

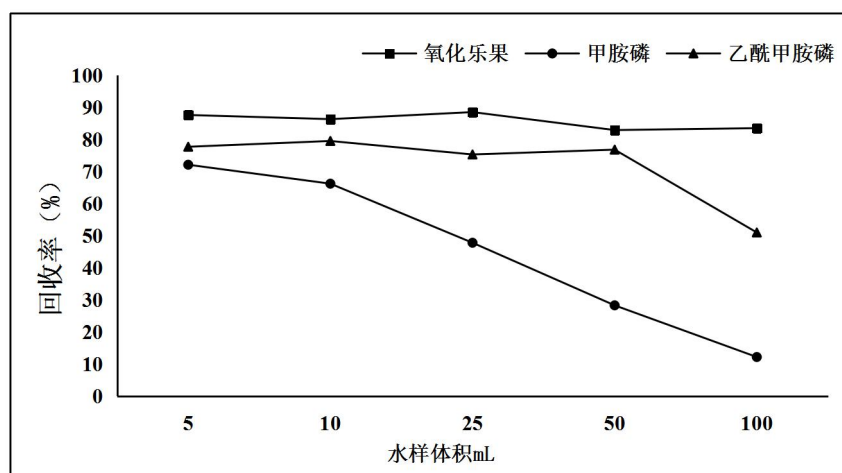


图 6 回收率随水样体积的变化

本方法采用回收率的测定形式来确定穿透体积。配制不同体积的相同浓度 (5 μ g/L) 溶

液，首先将这些样品溶液分别通过相同的几个固相萃取柱（ENVI 18 柱），然后洗脱被吸附的分析物，洗脱液为乙酸乙酯/乙腈（1/1），测定此过程的回收率。当未达到穿透体积时，回收率保持稳定，穿透现象发生时，回收率开始降低。结果如图 6 所示，当水样体积小于 50mL 时，乙酰甲胺磷的回收率均大于 70%，当水样体积大于 50mL 时，回收率开始明显下降，其穿透体积应在 50~100mL 之间；当水样体积大于 10mL 时，甲胺磷的回收率就开始明显下降，其穿透体积应小于 10mL；水样体积小于 100mL 时，氧化乐果的回收率一直较为稳定，均大于 80%，并未发生穿透现象。

综上所述，为了保证测定过程中甲胺磷的回收率，固相萃取的水样体积不宜超过 10 mL，为了保证乙酰甲胺磷的回收率，固相萃取的水样体积不宜超过 50mL。

5.6.1.4 仪器条件的优化

（1）流动相的优化

由于氧化乐果、甲胺磷、乙酰甲胺磷缺少发色团和荧光团，多没有明显的紫外特征吸收峰，在液相色谱上的响应值很低，不易出峰。所以需要优化流动相使其响应值达到最大，从而减少定量误差。

在相同仪器条件下，改变流动相的比例，比较甲胺磷、氧化乐果和乙酰甲胺磷的响应值，选择最佳的流动相。结果如表 8 所示，流动相为甲醇/水（V/V=15/85）时，氧化乐果、甲胺磷和乙酰甲胺磷均先后出峰，其他条件下甲胺磷均未出峰。因此，选择甲醇/水（V/V=15/85）作为测定氧化乐果、甲胺磷和乙酰甲胺磷时的流动相条件。

表 8 不同流动相对应的响应值

流动相 (V/V)	甲胺磷	氧化乐果	乙酰甲胺磷
甲醇/水 (10/90)	—	88474	19716
甲醇/水 (15/85)	7738	173293	19358
甲醇/水 (20/80)	—	102567	20982
甲醇/水 (25/75)	—	96069	32951
甲醇/水 (80/20)	—	63419	—
乙腈/水 (70/30)	—	—	—

（2）仪器条件的选择

通过尝试各种色谱柱以及梯度洗脱程序，当氧化乐果、甲胺磷、乙酰甲胺磷和辛硫磷的色谱峰能够较好分离时的仪器条件参考如下。

氧化乐果、甲胺磷、乙酰甲胺磷的仪器条件：

色谱柱：SB-C18（250mm×4.6 mm，5 μ m）；流动相：甲醇/水=15/85；流速：0.8mL/min；

柱温：27℃；进样量：10μl；吸收波长：210nm。

辛硫磷的仪器条件：

色谱柱：SB-C18（250mm×4.6mm，5μm）；流动相：甲醇/水=80/20；流速：0.8mL/min；

柱温：27℃；进样量：10μl；吸收波长：280nm。

该仪器条件下氧化乐果、甲胺磷、乙酰甲胺磷、辛硫磷的标准溶液色谱图如图 7 所示。

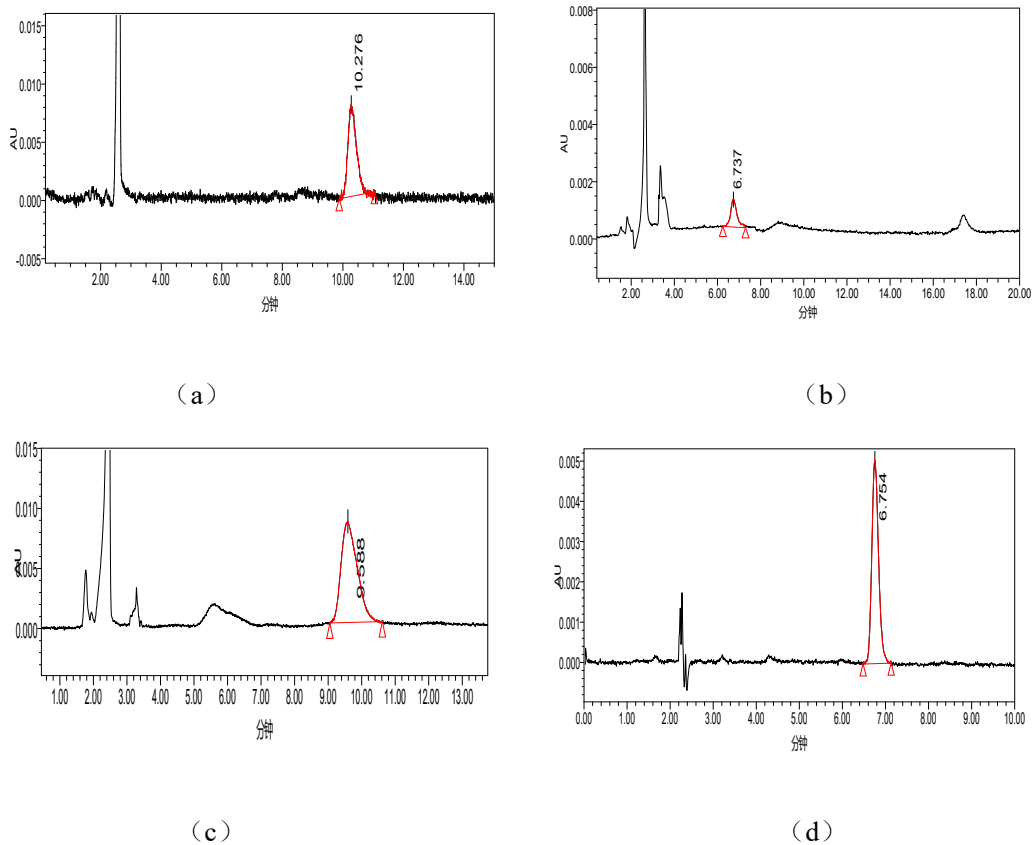


图 7 标准溶液色谱图

(a) 氧化乐果 (b) 甲胺磷 (c) 乙酰甲胺磷 (d) 辛硫磷

5.6.1.5 标准曲线

根据高效液相色谱-紫外检测器的灵敏度及线性要求，配置一定浓度范围的氧化乐果、甲胺磷、乙酰甲胺磷、辛硫磷系列标准工作溶液，溶剂为甲醇，分别测定目标化合物色谱峰面积，将峰面积对浓度线性拟合得工作曲线，其回归方程及线性相关度如表 9 所示：

表 9 回归方程与相关系数

化合物	线性范围 (mg/L)	回归方程	相关系数/R ²
氧化乐果	5-20	$y=13035x-10986$	0.999
甲胺磷	5-20	$y=1003x-485.7$	0.998
乙酰甲胺磷	5-20	$y=4763x-4284$	0.997
辛硫磷	0.05-2.0	$y=27291x-502.8$	0.999

5.6.1.6 检出限和测定下限

根据 HJ 168-2010 空白实验中未检出目标物质的检出限测定方法，本实验配制 7 份平行水样，按照样品分析的全部步骤进行测定，数据结果见表 10。

表 10 方法检出限、测定下限计算结果 (n=7)

化合物	添加浓度 (µg/L)	测定值(µg/L)							平均值 (µg/L)	标准偏差 (µg/L)	检出限 (µg/L)	测定下限 (µg/L)
		1	2	3	4	5	6	7				
氧化乐果	50	37.6	35.8	42.1	38.9	41.3	36.2	33.8	38.0	3.01	10	40
甲胺磷	500	380	311	420	391	346	360	356	366	34.8	110	440
乙酰甲胺磷	500	330	412	426	398	312	368	352	371	42.7	150	600
辛硫磷	10	7.8	8.1	8.8	9.1	8.5	9.2	8.2	8.6	0.53	1.7	6.8

5.6.1.7 方法的准确度和精密度

配制低、中、高三个浓度的平行水样，按照样品前处理方法制成待测溶液，分别计算不同浓度水平的加标回收率和相对标准偏差，结果如表 11 所示。

表 11 方法准确度和精密度 (n=6)

化合物	取样量 mL	添加浓度 µg/L	检出浓度 µg/L	回收率%	RSD (%)
氧化乐果	100	50.0	34.9	69.7	8.4
		100	86.2	86.2	6.8
		200	155	77.4	2.3
甲胺磷	10	50.0	26.7	52.1	5.2
		100	58.6	58.6	6.3
		200	131	65.6	3.9
乙酰甲胺磷	10	50.0	34.7	69.4	4.0
		100	67.2	67.2	6.5
		200	157	78.6	3.7
辛硫磷	100	10.0	6.56	65.6	8.2
		50.0	29.6	59.5	3.7
		100	60.2	60.2	5.3

5.6.1.8 小结

编制组探究了高效液相色谱法检测水中氧化乐果、甲胺磷、乙酰甲胺磷、辛硫磷的可行

性，并对样品的前处理条件以及仪器方法进行了优化。结果表明，采用高效液相色谱-紫外检测法测定水中的氧化乐果、甲胺磷、乙酰甲胺磷，响应值较低，检出限较高，所以检测前需要对样品进行富集浓缩。但是甲胺磷和乙酰甲胺磷的极性较大，在固相萃取富集的过程中会发生穿透现象。因此，为了保证回收率能够达到检测要求，固相萃取的水样体积不宜过大，但是这又会导致富集的倍数减小，达不到进样的浓度要求。综上所述，高效液相色谱测定水中的甲胺磷、乙酰甲胺磷检出限较高，无法满足测定要求。

5.6.2 液相色谱-三重四极杆质谱法

高效液相色谱-串联质谱法测定有机磷具有适用范围广、灵敏度高的特点，尤其是对于环境中一些低浓度、强极性和受热易分解的有机磷农药，检测效果较好。相对于单级质谱而言，三重四极杆串联质谱具备更好的抗干扰能力和更高的灵敏度，尤其是针对基质复杂多变的环境样品。因此，选择液相色谱-三重四极杆质谱进行了氧化乐果、甲胺磷、乙酰甲胺磷、辛硫磷的方法开发。

5.6.2.1 直接进样法

实际环境中的水样中存在各种各样的杂质，会对氧化乐果、甲胺磷、乙酰甲胺磷、辛硫磷的测定产生影响，需要采取一定的净化措施去除杂质的干扰。而对于没有太多杂质干扰的水体，可采取直接进样或稀释后进样的方法进行检测，这样能够省去复杂的前处理步骤，简单快速地测定水样中目标化合物的含量。

本实验对高、中、低三个浓度水平的地表水、生活污水和工业废水加标样品进行直接进样法的回收率测定，同时对稀释 50 倍后的工业废水进行加标回收率测定。其相对标准偏差值及加标回收率分析结果见表 12。从表中可以看出，地表水中各目标化合物的平均加标回收率在 90%~116%之间，相对标准偏差在 2.4%~9.4%之间，说明方法的适用性能达到检测要求。生活污水中甲胺磷和乙酰甲胺磷的回收率能够达到 85%以上，而氧化乐果和辛硫磷的回收率均低于 60%。工业废水中除甲胺磷的回收率高于 90%以外，其他三种有机磷的回收率均低于 50%。稀释后的工业废水中各化合物的回收率相比于工业废水来说有一定的改善，但氧化乐果和辛硫磷仍然无法达到检测要求。

表 12 直接进样法各目标化合物的回收率

化合物	添加浓度 ($\mu\text{g/L}$)	地表水		生活污水		工业废水		工业废水 (稀释 50 倍)	
		回收率 (%)	RSD	回收率 (%)	RSD	回收率 (%)	RSD	回收率 (%)	RSD
氧化乐果	2	116	9.4	51.1	3.9	24.7	5.4	45.3	1.6

	20	107	4.6	62.4	5.2	30.9	6.6	57.3	4.9
	100	97.9	4.3	54.8	4.4	33.8	2.6	77.8	6.6
甲胺磷	2	98.3	2.4	96.3	3.4	93.9	4.8	91.6	4.1
	20	100	5.8	98.9	6.3	91.7	7.4	101	5.6
	100	96.3	7.1	94.7	1.8	94.8	2.9	105	3.7
乙酰甲胺磷	2	95.3	2.5	92.4	7.3	49.0	5.8	78.9	6.4
	20	104	4.6	97.3	6.8	41.8	6.5	62.7	9.3
	100	107	3.2	89.6	5.5	39.5	8.1	105	8.2
辛硫磷	4	90.6	8.3	54.3	7.6	39.2	15.7	30.4	12.6
	40	95.8	6.2	67.2	6.0	35.1	10.8	28.9	13.5
	200	110	3.6	57.0	9.7	31.4	6.2	39.1	8.7

综上所述，对于杂质干扰较少的水体可采取直接进样法进行检测，而对于成分较为复杂的，杂质干扰较大的水体需要进行进一步的净化。

5.6.2.2 净化方法的选择

实际环境中的水样中含有各种各样的杂质，会对氧化乐果、甲胺磷、乙酰甲胺磷、辛硫磷的测定产生影响。例如，盐类物质会影响液相色谱-串联质谱的电离效果，产生基质效应，降低目标化合物的回收率；蛋白质、脂肪等有机大分子会污染色谱柱，影响色谱柱的分离效果。因此，需要采取一定的净化措施去除这些杂质的干扰，常用的净化方式有液液萃取和固相萃取两种。本实验分别探究了这两种净化方法对于水中氧化乐果、甲胺磷、乙酰甲胺磷、辛硫磷的净化效果。同时，参考农产品检测中的快速样品前处理技术，探究了分散固相萃取（QuEChERS）方法对于水中几种有机磷的净化效果。

5.6.2.2.1 液液萃取

(1) 采用工业废水进行实验，选取了二氯甲烷、乙酸乙酯、正己烷三种萃取剂。取 30mL 水样加入 30mL 萃取剂，充分振荡后静置，弃水相留有机相，重复萃取三次，合并有机相，浓缩后进行测定。结果表明，氧化乐果、甲胺磷、乙酰甲胺磷这几种有机磷农药的极性较强，难以用有机溶剂将其从水中提取出来。

表 13 不同萃取剂提取的回收率 (%)

萃取剂 化合物	二氯甲烷	乙酸乙酯	正己烷
氧化乐果	ND	ND	ND
甲胺磷	ND	8.6	ND
乙酰甲胺磷	ND	ND	ND
辛硫磷	ND	17.8	23.6

(2) 由于氧化乐果、甲胺磷、乙酰甲胺磷难以用有机溶剂将其从水中提取出来。因此，本实验尝试将有机溶剂用于净化水中的杂质，液液萃取后弃含有杂质的有机相，取水相进行检测。实验分别选取了二氯甲烷、乙酸乙酯、正己烷、石油醚四种萃取剂进行实验。结果表明，几种萃取剂的净化效果都不太理想。

表 14 不同萃取剂净化的回收率 (%)

萃取剂 化合物	二氯甲烷	乙酸乙酯	正己烷	石油醚
氧化乐果	ND	8.2	<5	<5
甲胺磷	ND	31.7	41.2	8.3
乙酰甲胺磷	ND	9.6	10.7	6.7
辛硫磷	ND	17.8	23.6	<5

(3) 2011 年发布的中国水产行业标准《渔业水域中甲胺磷、克百威的测定 气相色谱法》中，采用液液萃取法提取水中的甲胺磷，回收率可达到 75.4%~98.2%。本实验参考此方法对工业废水中氧化乐果、甲胺磷、乙酰甲胺磷、辛硫磷的净化方法进行了探究。

量取 50mL 水样，加入约 10g 的氯化钠，摇匀后，加入 40mL 乙腈。混匀后加入 70mL 乙酸乙酯，振荡提取 10min，静置分层。上层有机相过无水硫酸钠后收集于 500mL 圆底烧瓶中；下层水相按以上步骤用 40mL 乙腈和 50mL 乙酸乙酯重复提取一次后，下层水相再用 30mL 乙酸乙酯提取一次。上层有机相均通过无水硫酸钠脱水后收集于同一圆底烧瓶中，浓缩后进样测定。结果表明，该方法对于甲胺磷的测定较为适用，但对于氧化乐果、乙酰甲胺磷、辛硫磷的测定并不适用。

表 15 目标化合物的回收率 (%)

化合物	添加浓度(μg/L)	检出浓度(μg/L)	回收率 (%)	RSD (%)
氧化乐果	2.0	0.26	12.9	1.6
甲胺磷	2.0	1.75	87.6	5.0
乙酰甲胺磷	2.0	0.57	28.3	6.5
辛硫磷	2.0	0.63	31.3	13.2

5.6.2.2.2 QuEChERS 技术

本实验参考农产品检测的 QuEChERS 技术中的除杂步骤，探究其对于水中氧化乐果、甲胺磷、乙酰甲胺磷、辛硫磷的净化效果。

量取 5mL 水样，加入 0.05g PSA 以及 0.05g C18，充分振荡 1min，静置 1min 后取上清液进行测定。结果表明净化效果较差，几种有机磷的回收率都比较低，无法达到检测要求。

表 16 目标化合物的回收率 (%)

化合物	添加浓度($\mu\text{g/L}$)	检出浓度($\mu\text{g/L}$)	回收率 (%)	RSD (%)
氧化乐果	50.0	11.4	22.8	4.3
甲胺磷	50.0	23.2	46.4	8.1
乙酰甲胺磷	50.0	17.5	34.9	7.9
辛硫磷	50.0	27.5	55.1	5.2

5.6.2.2.3 固相萃取

(1) 固相萃取柱的选择

配制一定浓度的平行水样, 比较了 ENVI 18 柱 (500mg, 6mL)、HLB 柱 (500mg, 6mL)、ENVI-Carb 柱 (500mg, 6mL)、LC-Florisil (500mg, 6mL) 柱对氧化乐果、甲胺磷、乙酰甲胺磷、辛硫磷的萃取效果。氧化乐果、甲胺磷、乙酰甲胺磷采用乙酸乙酯/乙腈 (V/V=1/1) 进行洗脱回收; 辛硫磷则采用甲醇进行洗脱回收。分别收集滤出液和洗脱液, 并测定两相中目标化合物的含量, 从而分析固相萃取柱的驻留效果及净化效果。结果如表所示, ENVI 18 对氧化乐果、甲胺磷、乙酰甲胺磷的萃取效果较好, 回收率在 80% 以上, 但对辛硫磷的萃取效果较差, 回收率低于 60%。HLB 小柱对于氧化乐果、甲胺磷、乙酰甲胺磷的萃取效果较差, 但对于辛硫磷的萃取效果较好, 能够达到 80% 以上。ENVI-Carb 柱和 LC-Florisil 柱对四种目标化合物的萃取效果及净化效果都比较差, 均低于 40%。因此, 最终采用 ENVI 18 固相萃取柱分析氧化乐果、甲胺磷、乙酰甲胺磷, 采用 HLB 固相萃取柱分析辛硫磷。

表 17 不同固相萃取柱下目标化合物的回收率 (%)

化合物 萃取柱	氧化乐果		甲胺磷		乙酰甲胺磷		辛硫磷	
	洗脱液	滤出液	洗脱液	滤出液	洗脱液	滤出液	洗脱液	滤出液
ENVI 18	85.2	ND	90.2	ND	88.6	ND	44.9	<5
HLB	61.3	ND	52.7	11.3	59.5	8.3	85.8	ND
ENVI-Carb	25.9	ND	<5	16.8	12.4	<5	37.6	ND
LC-Florisil	12.2	ND	11.7	29.6	9.8	<5	20.7	ND

(2) 洗脱溶剂的选择

配制一定浓度平行水样, 根据高效液相色谱方法探究工作中洗脱溶剂优化的结果, 选择了其中回收率较高的几种洗脱溶剂进行洗脱回收实验, 分别是乙腈/乙酸乙酯 (V/V=1/1)、甲醇/水 (V/V=8/2) 以及甲醇。最后所得的回收率如表 18 所示, 在乙腈/乙酸乙酯 (V/V=1/1) 和甲醇/水 (V/V=8/2) 两种洗脱溶剂的洗脱下, 氧化乐果、甲胺磷、乙酰甲胺磷的回收率较

为理想，均在 85%~100%之间。但在氮吹浓缩的过程中，甲醇/水（V/V=8/2）的挥发速率较慢，氮吹至近干需要 3 小时左右，而乙腈/乙酸乙酯（V/V=1/1）的挥发速率较快，氮吹至近干只需要 1 小时左右。因此，最终选择乙腈/乙酸乙酯（V/V=1/1）作为氧化乐果、甲胺磷、乙酰甲胺磷的洗脱溶剂。在甲醇的洗脱下，辛硫磷的回收率较为理想，因此，最终选择甲醇作为辛硫磷的洗脱溶剂。

表 18 不同洗脱溶剂下目标化合物的回收率（%）

化合物		氧化乐果		甲胺磷		乙酰甲胺磷		辛硫磷	
洗脱液	萃取柱	回收率 (%)	RSD (%)	回收率 (%)	RSD (%)	回收率 (%)	RSD (%)	回收率 (%)	RSD (%)
乙腈/乙酸乙酯 (1/1)	ENVI 18	95.0	5.1	87.4	2.8	92.8	9.7	-	-
甲醇/水 (8/2)	ENVI 18	88.5	7.6	96.2	3.6	95.5	8.4	-	-
甲醇	HLB	-	-	-	-	-	-	82.6	14.1

综上所述，液液萃取和 QuEChERS 方法萃取和净化水中氧化乐果、甲胺磷、乙酰甲胺磷、辛硫磷，回收率较低，无法满足检测要求。而采用固相萃取方法，回收率较高，能达到 80%以上。因此，最终选择固相萃取法萃取净化环境水样。氧化乐果、甲胺磷、乙酰甲胺磷采用 ENVI 18 柱萃取，乙腈/乙酸乙酯（V/V=1/1）洗脱；辛硫磷采用 HLB 柱萃取，甲醇洗脱。同时，考虑到甲胺磷和乙酰甲胺磷都有穿透现象，且甲胺磷的穿透体积小于 10mL，为了保证回收率能够达到检测要求，固相萃取的水样体积不宜超过 10 mL。

(3) pH 条件的选择

在不同的 pH 条件下，固相萃取的净化效果会有所差异，而由于样品保存的 pH 条件为 2~7，因此，配制一定浓度的平行水样，调节 pH 值使其分别为 2、5、7，比较不同 pH 条件下固相萃取的净化效果。结果如表所示，三种 pH 条件下，氧化乐果、甲胺磷、乙酰甲胺磷、辛硫磷的回收率无明显差异。

表 19 不同 pH 条件下目标化合物的回收率（%）

化合物 pH 值	氧化乐果	甲胺磷	乙酰甲胺磷	辛硫磷
pH=2	91.7	87.5	92.6	87.5
pH=5	89.2	90.5	97.8	80.3
pH=7	94.3	89.6	94.2	82.4

5.6.2.3 水样的离子强度对检测结果的影响

一般的物质在盐水中的溶解度比在纯水中的溶解度小，萃取时在水样中加入一定量的盐能够改变水样的离子强度，降低目标化合物在水中的溶解度，并促进其与吸附剂的相互作用，从而进一步促使目标化合物从水中分离出来。

本实验探究了固相萃取过程中，离子强度对实验结果的影响。配制一定浓度的平行水样，一份加入 20%的氯化钠并搅拌至完全溶解，一份不加，使其经过相同的预处理步骤（氧化乐果、甲胺磷、乙酰甲胺磷采用 ENVI 18 柱萃取，乙腈/乙酸乙酯（1/1）洗脱；辛硫磷采用 HLB 柱萃取，甲醇洗脱）后进样检测。结果如图 8 所示，加入氯化钠能够一定程度上提高甲胺磷的回收率，但对氧化乐果和辛硫磷的回收率并无明显的改善作用，同时，氯化钠的加入还明显降低了乙酰甲胺磷的回收率。综上所述，实验过程中不添加氯化钠。

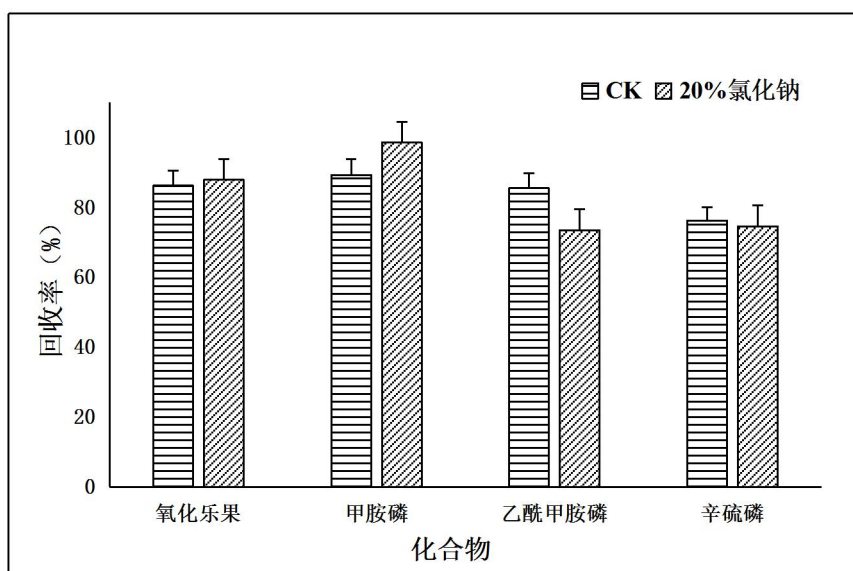


图 8 不同离子强度下化合物的回收率

5.6.2.4 内标的选择

同位素标记的内标和待测物性质极为相近，有相似的回收率、ESI 离子化响应和相似的色谱保留时间，能够对待测物进行准确地定量，因此本实验采用同位素内标进行定量。但由于同位素内标的成本较为昂贵，编制组考虑采用一种内标同时定量多个待测组分。然而四种目标化合物的性质差异较大，氧化乐果、甲胺磷、乙酰甲胺磷具有很强的极性，辛硫磷的极性则相对较弱，从而导致无法采用一种内标同时对四种目标化合物进行定量。

实验配制了一定浓度的平行水样，经过预处理后（氧化乐果、甲胺磷、乙酰甲胺磷采用 ENVI 18 柱萃取，乙腈/乙酸乙酯（1/1）洗脱；辛硫磷采用 HLB 柱萃取，甲醇洗脱）进样检测，采用甲胺磷的同位素内标甲胺磷-D6 对极性相近的氧化乐果、甲胺磷、乙酰甲胺磷进行

定量，采用辛硫磷-D5 对辛硫磷进行定量。结果如表 20 所示，甲胺磷和辛硫磷的回收率较高，能够满足检测要求，而氧化乐果和乙酰甲胺磷的回收率较低，均低于 40%，无法满足检测要求。但在液相的探究工作中我们发现，经过相同固相萃取步骤的水样，氧化乐果和乙酰甲胺磷的回收率能够达到 70%，与液质的结果相差较大。造成这种结果的原因有可能是在实验过程中的操作不当，也有可能是定量内标的选择存在问题。

表 20 甲胺磷-D6 和辛硫磷-D5 定量下化合物的回收率

化合物	定量内标	回收率 (%)	RSD (%)
氧化乐果	甲胺磷-D6	29.8	5.1
甲胺磷	甲胺磷-D6	87.4	6.9
乙酰甲胺磷	甲胺磷-D6	38.2	2.8
辛硫磷	辛硫磷-D5	78.0	9.5

为验证上述差异是由于预处理过程操作不当引起的偏差，还是由于定量内标的选择不当造成的错误估算，实验配制了一定浓度 (5.0 mg/L) 的平行水样，经过预处理后将定容的溶液成两份，一份采用液相色谱法进行检测 (外标法定量)，另一份稀释 100 倍后采用液质法进行检测 (内标法定量)。结果表明 (见表 21)，液相测定的结果依然高出液质的测定结果 35%~50%，说明上述差异并不是实验过程中的操作问题所造成的，而可能是由于定量内标的选择存在问题。于是，实验分别采用了甲胺磷-D6 来定量甲胺磷，采用氧化乐果-D6 来定量氧化乐果与乙酰甲胺磷，结果发现 (见表 22)，采用氧化乐果-D6 作为定量内标，氧化乐果与乙酰甲胺磷的回收率得到了极大地提高，回收率均能达到 80%以上。

表 21 不同仪器条件下化合物的回收率

化合物	检测方法	回收率 (%)	RSD (%)
氧化乐果	HPLC	84.6	3.7
	LC/MS/MS	39.5	7.4
乙酰甲胺磷	HPLC	78.6	3.8
	LC/MS/MS	43.8	4.2

表 22 氧化乐果-D6 定量下化合物的回收率

化合物	定量内标	回收率 (%)	RSD (%)
氧化乐果	甲胺磷-D6	35.4	7.3
	氧化乐果-D6	90.4	6.5
乙酰甲胺磷	甲胺磷-D6	40.6	4.3
	氧化乐果-D6	92.8	8.8

综上所述，在液相色谱-三重四极杆质谱法定量分析过程中，同位素内标的选择非常重要，即使是化学结构相近的物质选择的同位素内标也不一定相同。通过实验，编制组选择了

甲胺磷-D6 作为甲胺磷的定量内标,选择氧化乐果-D6 作为氧化乐果和乙酰甲胺磷定量内标,选择辛硫磷-D5 作为辛硫磷的定量内标。

5.6.2.5 基质效应

基质效应是指样品中被分析物以外的共流出组分对分析物的响应值干扰,从而影响分析结果的准确性。基质效应由形成带电雾滴时非挥发性的基质组分与分析物离子竞争产生,这些非挥发性的基质组分将雾滴牢牢吸在一起,阻止其分裂成更小的液滴。根据接口处离子化和离子蒸发过程中的变化情况,这种竞争可能增强(离子增强)或妨碍(离子抑制)所分析目标物离子的形成效能。

(1) 基质效应因子

利用基质配制标准溶液中的目标物响应值和纯溶剂标准溶液中的目标物响应值的比值称为基质效应因子(MF),MF 大于 1 表示基质增强效应,小于 1 表示基质抑制效应。本实验采用固相萃取的前处理方法获得了工业废水水样的空白基质,利用基质配制低(2 $\mu\text{g/L}$)、中(10 $\mu\text{g/L}$)、高(100 $\mu\text{g/L}$)三个浓度待测组分的溶液,同时用有机溶剂配制相同浓度待测组分的溶液,计算不同浓度待测组分的 MF。结果如下图所示,在考察的浓度范围内,氧化乐果的 MF 为 0.05~0.08,甲胺磷的 MF 为 0.15~0.30,乙酰甲胺磷的 MF 为 0.17~0.20,表明氧化乐果、甲胺磷、乙酰甲胺磷均表现出了极强的基质抑制效应,而辛硫磷的 MF 为 0.90~1.08,说明辛硫磷基本不受基质效应的影响。

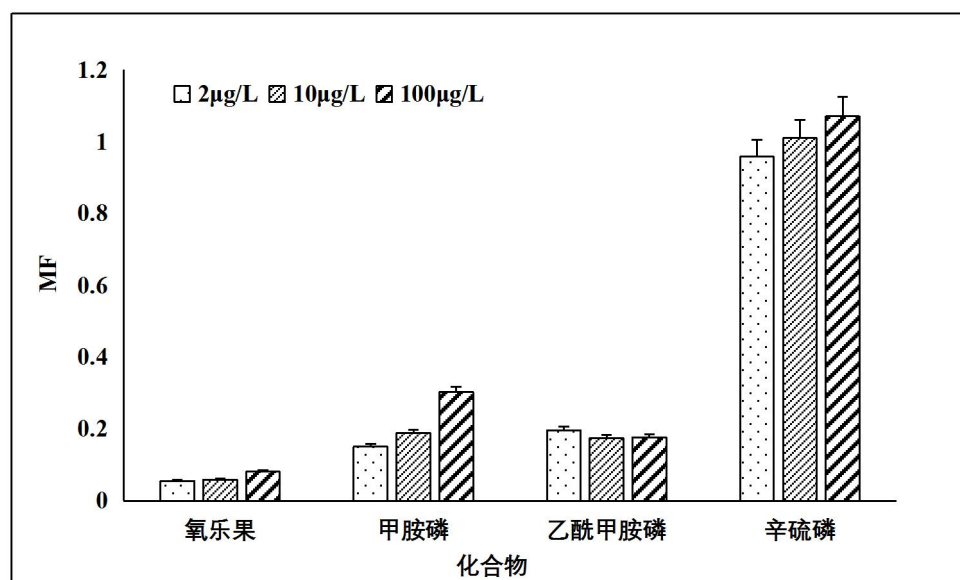


图 9 基质效应因子

(2) 内标校正的基质效应因子

氧化乐果、甲胺磷、乙酰甲胺磷具有极强的基质抑制效应,无法准确定量基质中的待测

组分。本实验采用固相萃取的前处理方法获得工业废水水样的空白基质，利用基质配制低（2 $\mu\text{g/L}$ ）、中（10 $\mu\text{g/L}$ ）、高（100 $\mu\text{g/L}$ ）三个浓度待测组分及其内标的溶液，同时用有机溶剂配制相同浓度待测组分及其内标的溶液，计算待测组分内标校正的 MF（内标校正的 MF=基质中待测组分与内标响应值的比值/有机溶剂中待测组分与内标响应值的比值），考察了经内标校正后的待测组分的基质效应。如下图所示，在考察的浓度范围内，氧化乐果、甲胺磷、乙酰甲胺磷、辛硫磷的 MF 均大于 0.85，表明经过内标校正后，氧化乐果、甲胺磷、乙酰甲胺磷的基质效应得到了极大的补偿，能够满足检测要求。

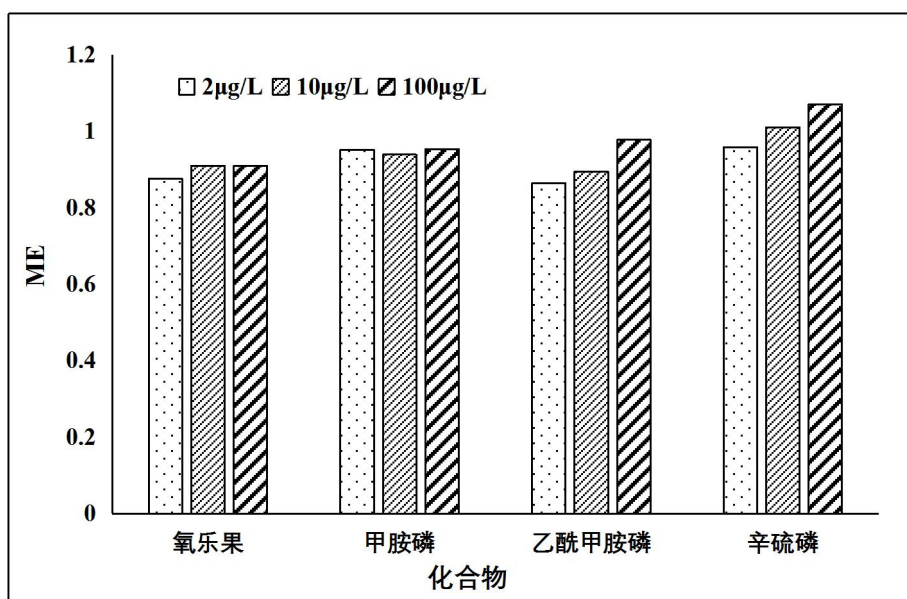


图 10 内标校正后的基质效应因子

综上所述，在液相色谱-三重四极杆质谱法定量分析过程中，基质效应客观存在，基质效应的强弱不仅与农药化合物本身的结构性质有关，还与其基质本身的营养成分和化学结构有很大的关系，而使用同位素内标定量能够抵消这种基质效应，大大地减少了基质效应的干扰，更好地保证了结果的准确性。

5.6.2.6 仪器分析方法条件优化

(1) 液相色谱条件

本实验采用的色谱柱为联苯液相色谱柱（100mm \times 2.1mm，2.6 μm ）。

实验考察了甲醇-水（甲酸）、乙腈-水（甲酸）两种流动相体系，结果表明，当采用甲醇作为流动相时，辛硫磷的出峰效果较好，但极性较大的氧化乐果、甲胺磷、乙酰甲胺磷的色谱峰出现了较为严重的溶剂效应（见图 11），且通过调整流动相比比例以及样品溶剂的比例，均无法消除溶剂效应的影响。而采用乙腈作为流动相时，溶剂效应明显较小，通过调整流动相比比例以及样品溶剂的比例，能够消除溶剂效应的影响，氧化乐果、甲胺磷、乙酰甲胺磷、

辛硫磷都能获得完全分离（见图 12）。

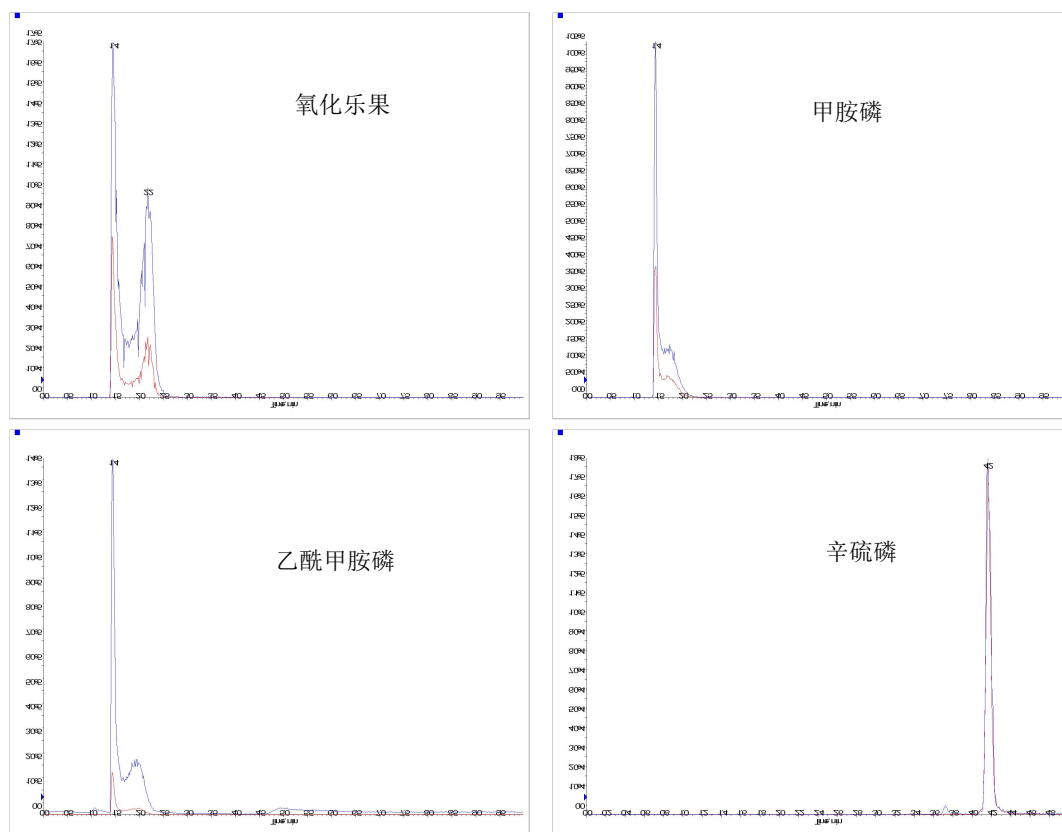


图 11 甲醇-水（甲酸）流动相体系

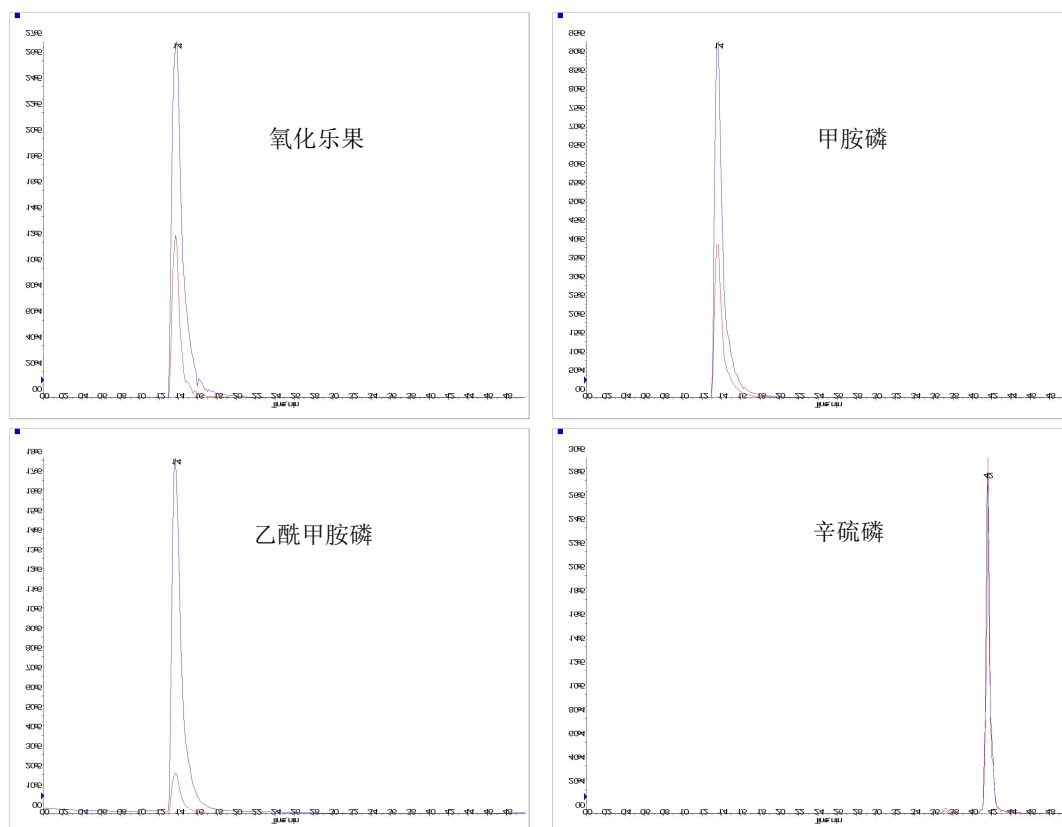


图 12 乙腈-水（甲酸）流动相体系

最终确定的液相色谱参考条件：

色谱柱：联苯柱（100mm×2.1mm，2.6μm）；

进样体积：5μL；

柱温：40℃；

流速：0.3 ml/min；

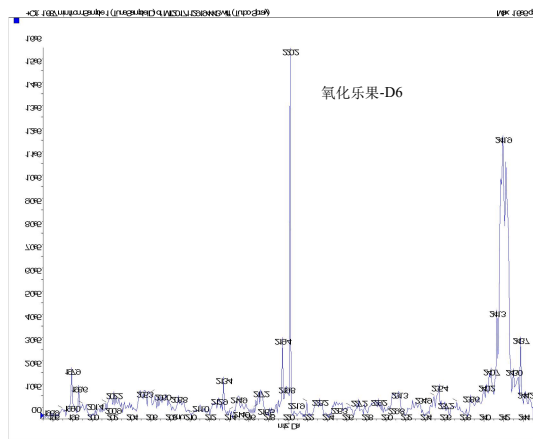
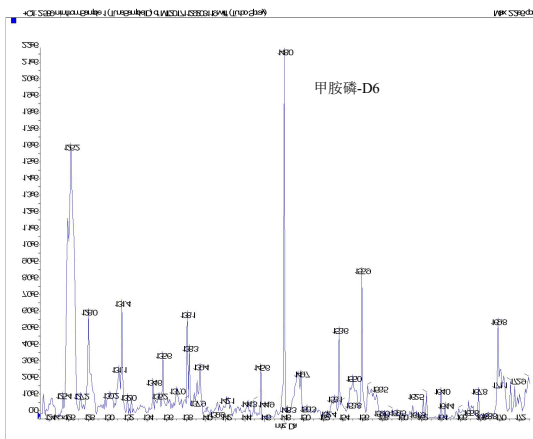
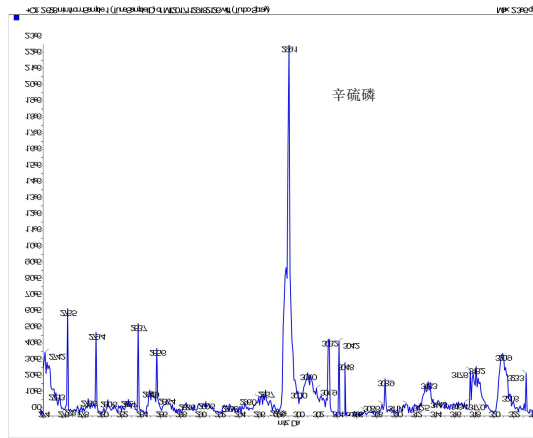
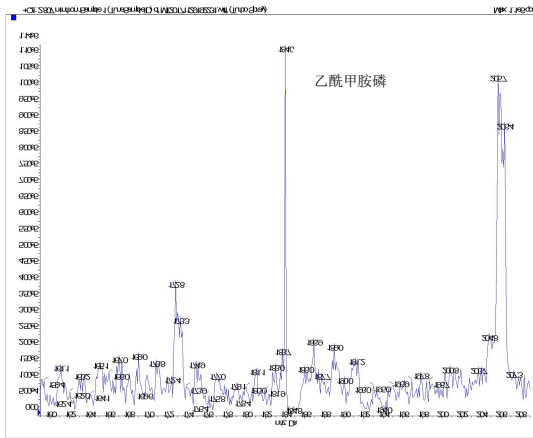
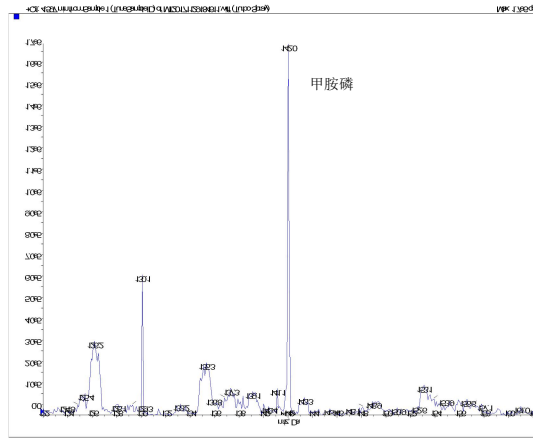
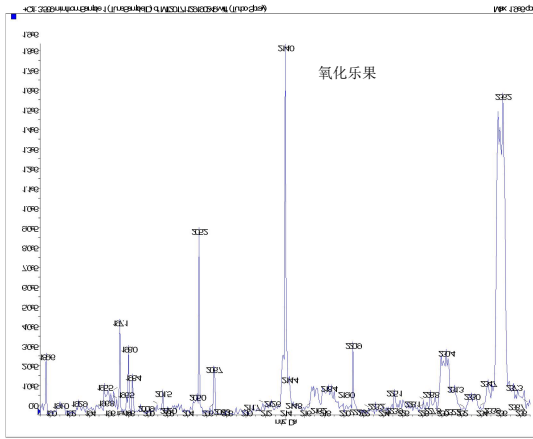
流动相：A：水（5mM 甲酸铵），B：乙腈（5mM 甲酸铵），梯度洗脱程序如表 23 所示。

表 23 流动相梯度洗脱程序

时间（min）	比例 A（%）	比例 B（%）
0	95	5
1.0	60	40
3.0	15	85
4.5	5	95
5.0	5	95
5.01	95	5
6.5	95	5

（2）质谱条件优化

采用流动注射泵连续进样，对氧化乐果、甲胺磷、乙酰甲胺磷、辛硫磷的质谱条件进行优化调谐。由于氧化乐果、甲胺磷、乙酰甲胺磷的极性较大，因此选择电喷雾离子源。比较正离子和负离子模式下扫描结果，几种有机磷在正离子模式下有更好的响应。图 13 为氧化乐果、甲胺磷、乙酰甲胺磷、辛硫磷及其三种内标物在 ESI+离子模式下的一级质谱扫描图，从图中可以看到基峰均为[M+H]⁺。选定[M+H]⁺为母离子，进行二级质谱扫描，寻找子离子碎片。图 14 为二级质谱扫描图，选择响应较高且干扰较小的 2 个子离子分别作为定性和定量离子，并优化其相应的碰撞能量，建立质谱方法。图 15 为 4 种目标物和三种内标物的多离子反应监测质谱图。



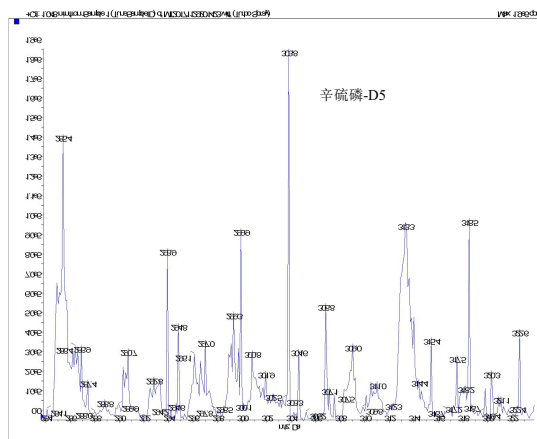
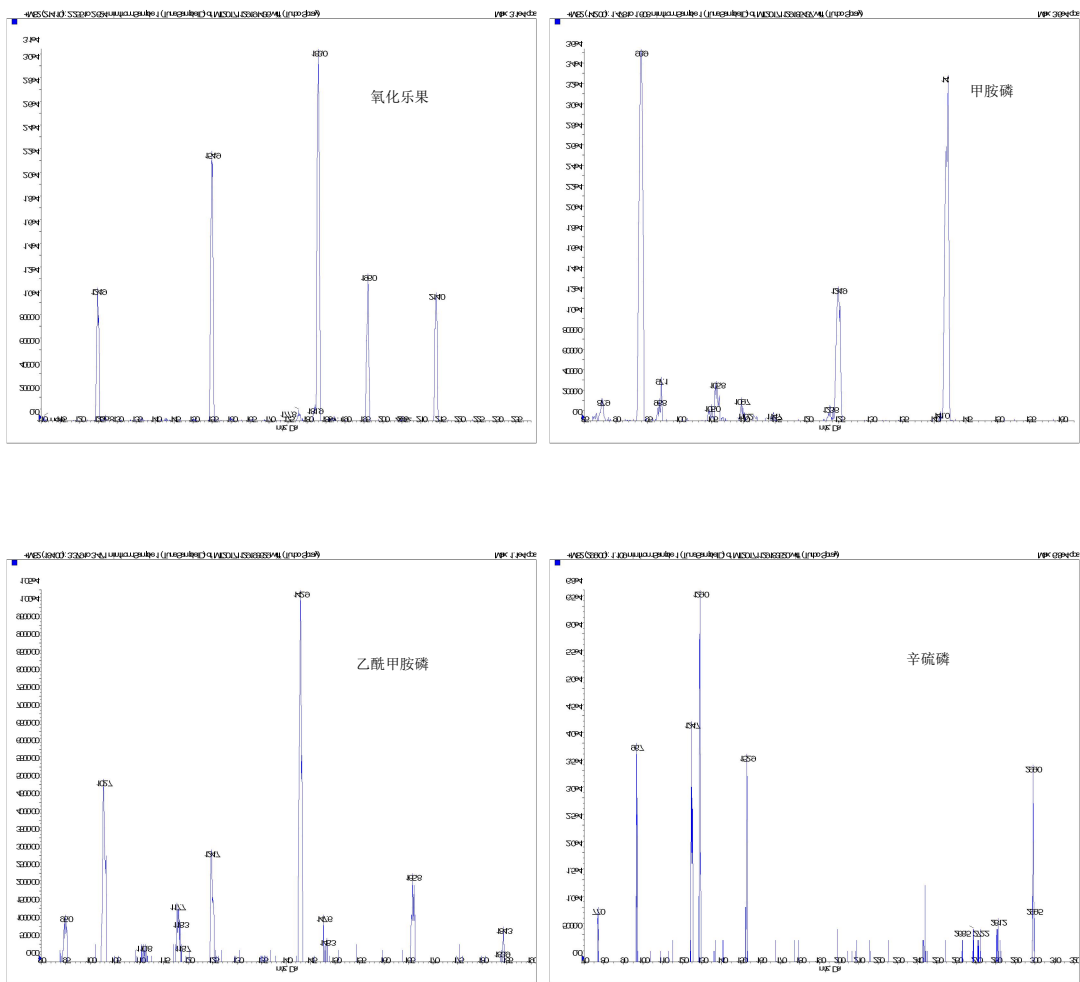


图 13 ESI+模式下的一级质谱扫描图



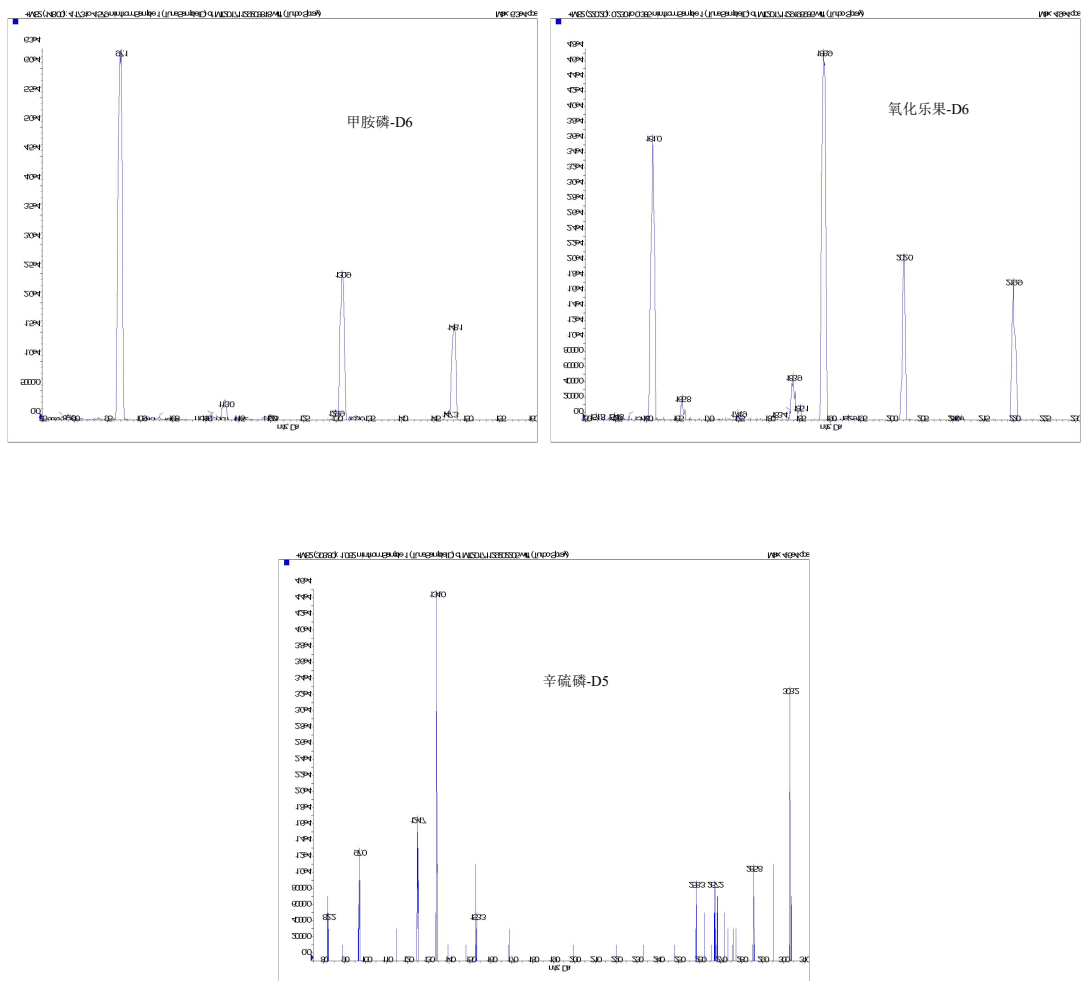


图 14 ESI+模式下的二级质谱扫描图

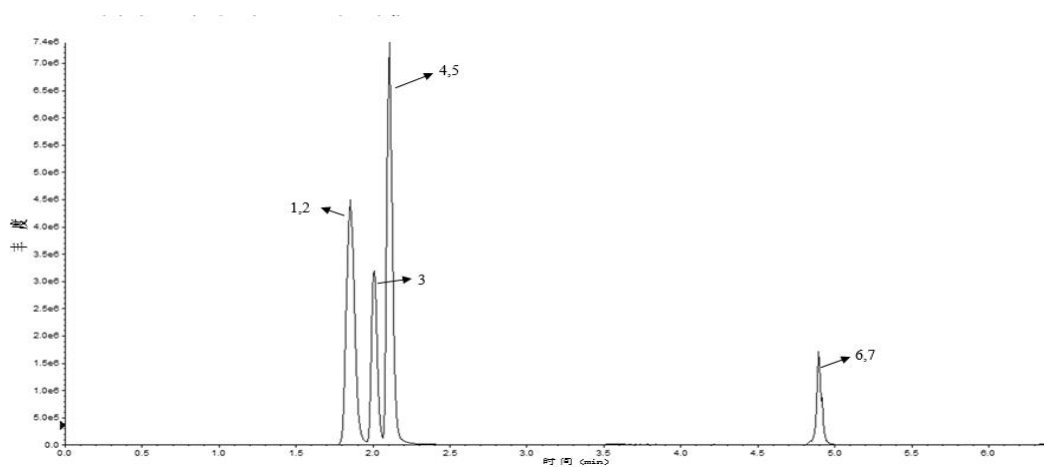


图 15 4 种有机磷农药和内标物的多离子反应监测总离子流图 (2 $\mu\text{g/L}$)

注: 1,2: 甲胺磷, 甲胺磷-D6; 3: 乙酰甲胺磷, 4,5: 氧化乐果, 氧化乐果-D6, 6,7: 辛硫磷, 辛硫磷

-D5。

最终确定的质谱方法参考条件：

ESI 正离子模式，离子化电压：5500V，离子源加热气体温度：550℃，喷雾气压力：55psi，辅助加热气压力：60psi，气帘气压力：30psi，采用多离子反应监测方式（MRM）检测，具体条件见表 24。

表 24 目标化合物的多离子反应监测条件

化合物	母离子 (m/z)	子离子 (m/z)	驻留时间 /ms	锥孔电压 /V	碰撞能量 /V	定量内标
氧化乐果	214.0	124.9*	60	97	29	氧化乐果-D6
		183.0			15	
甲胺磷	142.0	93.9*	60	55	18	甲胺磷-D6
		124.9			18	
乙酰甲胺磷	184.0	142.9*	60	50	12	氧化乐果-D6
		95.0			30	
辛硫磷	299.1	77.0*	60	68	46	辛硫磷-D5
		129.0			16	
氧化乐果-D6	220.2	188.9	60	60	16	-
		161.0			23	
甲胺磷-D6	148.0	97.1	60	57	21	-
		130.9			20	
辛硫磷-D5	303.8	82.2	60	67	42	-
		134.0			15	

注：带*的为定量离子对，对于不同质谱仪器，参数可能存在差异，测定前应将质谱参数优化到最佳。

5.6.2.7 标准曲线

(1) 标准使用液稳定性考察

编制组对氧化乐果、甲胺磷、乙酰甲胺磷、辛硫磷的标准使用液（10mg/L）进行了稳定性考察试验。结果表明在 2 个月的时间内，氧化乐果、甲胺磷、乙酰甲胺磷、辛硫磷的相对测定误差均在±10%以内。因此，标准工作溶液的保存时间为 2 个月。

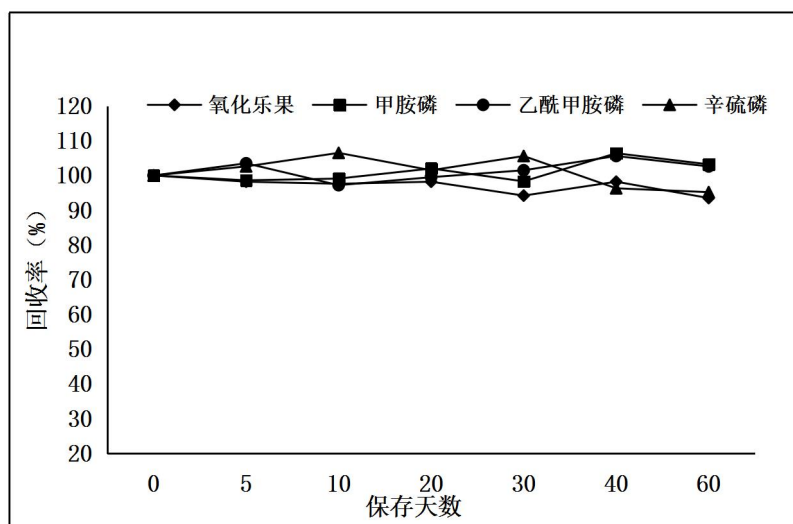


图 16 四种有机磷标准工作溶液稳定性考察试验

(2) 标准曲线的绘制

根据液相色谱-三重四极杆质谱仪的灵敏度及线性要求，配制浓度为 2.0 $\mu\text{g/L}$ 、5.0 $\mu\text{g/L}$ 、10.0 $\mu\text{g/L}$ 、50.0 $\mu\text{g/L}$ 、100 $\mu\text{g/L}$ 的氧化乐果、甲胺磷、乙酰甲胺磷、辛硫磷系列标准工作溶液，溶剂为乙腈/水 (1/1)，分别测定目标化合物色谱峰面积，将峰面积对浓度线性拟合得工作曲线，其回归方程及线性相关度如下表所示。在浓度范围内 4 种组分的相关系数均大于 0.995。

表 25 回归方程与相关系数

化合物	回归方程	相关系数/R ²
氧化乐果	$y=246.8x+0.081$	0.9994
甲胺磷	$y=161.1x-0.00046$	0.9999
乙酰甲胺磷	$y=123.7x+0.084$	0.9996
辛硫磷	$y=493.3x+1.424$	0.9968

5.7 结果计算

5.7.1 定性分析

每种被测组分选择 1 个母离子和 2 个子离子进行监测。在相同的实验条件下，试样中待测组分的保留时间与标准样品中目标组分的保留时间比较，相对标准偏差的绝对值应小于 2.5%；且待测样品谱图中各组分定性离子的相对丰度 (K_{sam}) 与浓度接近的标准溶液谱图中对应的定性离子相对丰度 (K_{std}) 进行比较，偏差超过表 26 规定的范围 (欧盟 2002/657 文件)，则可判定为样品中存在对应的待测物。

$$K_{sam} = \frac{A_1}{A_2} \quad (1)$$

式中： K_{sam} ——样品中某组分定性离子的相对丰度，%

A_2 ——样品中某组分定性离子对的峰面积（或峰高）

A_1 ——样品中某组分定量离子对的峰面积（或峰高）

$$K_{std} = \frac{A_{std2}}{A_{std1}} \quad (2)$$

式中： K_{std} ——标准样品中某组分定性离子的相对丰度，%

A_{std2} ——标准样品中某组分定性离子对的峰面积（或峰高）

A_{std1} ——标准样品中某组分定量离子对的峰面积（或峰高）

表 26 定性确证时相对离子丰度的最大允许偏差

单位：%

标准样品中某组分的定性离子的 相对离子丰度 (K_{std})	$K_{std} \leq 10$	$10 < K_{std} \leq 20$	$20 < K_{std} \leq 50$	$K_{std} > 50$
样品中某组分的定性离子的相对 离子丰度 (K_{sam}) 允许的最大偏差	± 50	± 30	± 25	± 20

5.7.2 定量分析

目标化合物经定性鉴别后，根据定量离子的峰面积，用标准曲线法定量。

根据样品中目标化合物的峰面积及对应的内标物峰面积和内标物浓度，按公式（3）计算样品中目标化合物的质量浓度：

$$\rho = \frac{\rho_1 \times V_1}{V} \times f \quad (3)$$

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

ρ_1 ——从标准曲线上查得的试样中目标物的浓度， $\mu\text{g/L}$ ；

V_1 ——定容后体积，ml；

V ——水样体积，ml；

f ——稀释倍数。

5.7.3 结果表示

当测定结果大于 $10\mu\text{g/L}$ 时，数据保留两位有效数字；当结果小于等于 $10\mu\text{g/L}$ 时，数据保留至小数点后一位。

5.8 实验室内方法的特性指标的确定

5.8.1 方法检出限

按照《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》(HJ 168-2010)中附录 A 1.1 所示方法确定氧化乐果、甲胺磷、乙酰甲胺磷、辛硫磷测定的检出限。即,重复测定空白样品 7 次,按 5.7 中的计算方法换算测定结果,并计算 7 次平行测定的标准偏差,按下列公式计算方法检出限,以 4 倍检出限作为方法测定下限,结果见表 27-28。

$$MDL = t_{(n-1,0.99)} \times s$$

式中: MDL——方法检出限; n——样品的平行测定次数; t——自由度为 n-1,置信度为 99%时的 t 分布(单侧); s——n 次平行测定的标准偏差。

表 27 直接进样方法检出限计算结果 (n=7)

化合物	添加浓度 (µg/L)	测定值(µg/L)							平均值 (µg/L)	标准偏差 (µg/L)	检出限 (µg/L)	测定下 限 (µg/L)
		1	2	3	4	5	6	7				
氧化乐果	1.00	1.01	0.98	0.86	0.84	0.79	0.89	0.95	0.91	0.078	0.25	1.00
甲胺磷	1.00	1.05	1.03	0.90	1.02	0.99	1.08	0.97	1.01	0.060	0.19	0.76
乙酰甲胺磷	1.00	0.97	1.04	0.99	1.06	1.04	0.87	1.02	0.99	0.063	0.20	0.80
辛硫磷	1.00	1.04	1.10	0.96	0.99	0.94	1.03	1.09	1.02	0.062	0.20	0.80

表 28 固相萃取方法检出限计算结果 (n=7)

化合物	取样体 积 (mL)	添加浓度 (µg/L)	测定值(µg/L)							平均值 (µg/L)	标准偏差 (µg/L)	检出限 (µg/L)	测定下 限 (µg/L)
			1	2	3	4	5	6	7				
氧化乐果	5	1.00	1.19	1.09	0.98	0.96	1.01	1.17	1.06	1.07	0.090	0.30	1.20
甲胺磷	5	1.00	1.04	1.01	1.08	0.98	1.03	0.97	1.16	1.04	0.065	0.21	0.84
乙酰甲胺磷	5	1.00	1.06	0.92	0.98	0.92	1.08	0.91	0.97	0.98	0.070	0.22	0.88
辛硫磷	5	1.00	1.11	0.82	0.93	0.88	1.14	1.13	0.98	1.00	0.13	0.41	1.64

5.8.2 方法的精密度

本实验采集了地表水(扬州长江流域)、地下水(某厂下游污染监测井)、生活污水(南京某小区,排水口)和工业废水(安徽合肥某农化有限公司,总排口)四种实际环境水样进行了方法的精密度测试。

地表水和地下水采用直接进样法进行检测,对 2 个浓度水平的加标水样进行了精密度测试(见表 29 到表 32),每个浓度水平配制 6 份平行样品。从表中可以看出,不同浓度的加标水样,测试的相对标准偏差为 2.5%~8.9%,说明方法的精密度良好。

表 29 地表水低浓度加标测定精密度数据 (n=6)

化合物	样品浓度 (µg/L)	添加浓度 (µg/L)	测定值(µg/L)						平均值 (µg/L)	标准 偏差 (µg/L)	相对标准 偏差 (%)
			1	2	3	4	5	6			
氧化乐果	N.D.	2.00	2.20	2.47	2.19	2.20	2.32	1.99	2.23	0.16	7.2
甲胺磷	N.D.	2.00	2.05	1.98	1.99	2.17	2.07	2.09	2.06	0.072	3.5
乙酰甲胺磷	N.D.	2.00	1.95	1.94	1.91	2.02	2.20	1.86	1.98	0.12	6.0
辛硫磷	N.D.	2.00	1.81	1.67	2.06	1.78	1.82	1.65	1.80	0.15	8.1

表 30 地表水中浓度加标测定精密度数据 (n=6)

化合物	样品浓度 (µg/L)	添加浓度 (µg/L)	测定值(µg/L)						平均值 (µg/L)	标准 偏差 (µg/L)	相对标准 偏差 (%)
			1	2	3	4	5	6			
氧化乐果	N.D.	20.0	20.8	23.2	22.2	23.9	22.9	21.5	22.5	0.16	5.1
甲胺磷	N.D.	20.0	20.2	19.9	20.5	20.7	21.3	20.1	20.4	0.52	2.5
乙酰甲胺磷	N.D.	20.0	21.5	21.2	20.8	22.2	22.6	20.8	21.5	0.71	3.3
辛硫磷	N.D.	20.0	19.2	20.4	22.1	20.6	19.2	19.8	20.2	1.09	5.4

表 31 地下水低浓度加标测定精密度数据 (n=6)

化合物	样品浓度 (µg/L)	添加浓度 (µg/L)	测定值(µg/L)						平均值 (µg/L)	标准 偏差 (µg/L)	相对标准 偏差 (%)
			1	2	3	4	5	6			
氧化乐果	N.D.	2.00	1.89	1.88	1.98	1.99	1.87	1.96	1.93	0.51	2.7
甲胺磷	N.D.	2.00	1.94	2.00	1.93	2.02	1.98	2.11	2.00	0.67	3.4
乙酰甲胺磷	N.D.	2.00	2.05	2.06	2.04	2.15	2.14	2.04	2.08	0.52	2.5
辛硫磷	N.D.	2.00	1.94	2.07	2.03	2.42	2.20	2.03	2.11	1.72	8.1

表 32 地下水中浓度加标测定精密度数据 (n=6)

化合物	样品浓度 ($\mu\text{g/L}$)	添加浓度 ($\mu\text{g/L}$)	测定值($\mu\text{g/L}$)						平均值 ($\mu\text{g/L}$)	标准 偏差 ($\mu\text{g/L}$)	相对标准 偏差 (%)
			1	2	3	4	5	6			
氧化乐果	N.D.	20.0	17.7	16.0	14.9	17.9	18.9	18.2	17.3	1.53	8.9
甲胺磷	N.D.	20.0	18.7	16.4	15.7	16.2	18.2	16.4	16.9	1.21	7.2
乙酰甲胺磷	N.D.	20.0	15.0	17.4	16.1	15.4	17.6	15.9	16.2	1.04	6.4
辛硫磷	N.D.	20.0	15.7	17.3	16.8	17.0	16.6	15.4	16.5	0.76	4.6

生活污水和工业废水采用固相萃取法进行检测,对 2~3 个浓度水平的加标水样进行了精密度测试(见表 33 到表 37),每个浓度水平配制 6 份平行样品。从表中可以看出,不同浓度的加标水样,测试的相对标准偏差为 1.4%~10.6%,说明方法的精密度良好。

表 33 生活污水低浓度加标测定精密度数据 (n=6)

化合物	样品浓度 ($\mu\text{g/L}$)	添加浓度 ($\mu\text{g/L}$)	测定值($\mu\text{g/L}$)						平均值 ($\mu\text{g/L}$)	标准 偏差 ($\mu\text{g/L}$)	相对标准 偏差 (%)
			1	2	3	4	5	6			
氧化乐果	N.D.	2.00	2.21	2.03	1.85	1.77	2.13	2.03	2.00	0.16	8.3
甲胺磷	N.D.	2.00	1.85	1.97	1.70	1.94	2.02	1.93	1.90	0.011	5.9
乙酰甲胺磷	N.D.	2.00	1.87	1.80	1.94	1.71	1.87	1.74	1.82	0.087	4.8
辛硫磷	N.D.	2.00	1.42	1.78	1.72	1.72	1.39	1.52	1.59	0.17	10.6

表 34 生活污水中浓度加标测定精密度数据 (n=6)

化合物	样品浓度 ($\mu\text{g/L}$)	添加浓度 ($\mu\text{g/L}$)	测定值($\mu\text{g/L}$)						平均值 ($\mu\text{g/L}$)	标准 偏差 ($\mu\text{g/L}$)	相对标准 偏差 (%)
			1	2	3	4	5	6			
氧化乐果	N.D.	20.0	18.0	20.6	20.7	21.9	20.4	18.2	19.9	1.51	7.6
甲胺磷	N.D.	20.0	17.5	18.6	18.5	17.6	17.0	16.2	17.5	0.91	5.2
乙酰甲胺磷	N.D.	20.0	18.9	16.9	15.5	17.9	18.4	18.2	17.6	1.22	6.9
辛硫磷	N.D.	20.0	15.9	16.7	17.0	13.2	17.3	16.9	16.2	1.49	9.3

表 35 工业废水低浓度加标测定精密度数据 (n=6)

化合物	样品浓度 ($\mu\text{g/L}$)	添加浓度 ($\mu\text{g/L}$)	测定值($\mu\text{g/L}$)						平均值 ($\mu\text{g/L}$)	标准 偏差 ($\mu\text{g/L}$)	相对标准 偏差 (%)
			1	2	3	4	5	6			
氧化乐果	N.D.	2.00	2.18	2.05	2.09	1.90	1.94	2.11	2.04	0.10	5.1
甲胺磷	N.D.	2.00	1.51	1.79	1.84	1.80	1.72	1.77	1.74	0.11	6.7
乙酰甲胺磷	N.D.	2.00	2.33	1.91	2.05	2.02	2.19	2.04	2.09	0.15	7.1
辛硫磷	N.D.	2.00	1.46	1.77	1.54	1.59	1.76	1.47	1.60	0.14	8.6

表 36 工业废水中浓度加标测定精密度数据 (n=6)

化合物	样品浓度 ($\mu\text{g/L}$)	添加浓度 ($\mu\text{g/L}$)	测定值($\mu\text{g/L}$)						平均值 ($\mu\text{g/L}$)	标准 偏差 ($\mu\text{g/L}$)	相对标准 偏差 (%)
			1	2	3	4	5	6			
氧化乐果	N.D.	20.0	19.8	19.3	18.9	20.1	19.5	21.2	19.8	0.79	4.0
甲胺磷	N.D.	20.0	16.0	16.2	16.7	16.0	16.1	15.5	16.1	0.37	2.4
乙酰甲胺磷	N.D.	20.0	19.2	18.6	18.9	19.8	19.2	21.6	19.5	1.08	5.5
辛硫磷	N.D.	20.0	16.6	16.7	14.0	16.2	17.3	16.9	16.3	1.14	7.0

表 37 工业废水高浓度加标测定精密度数据 (n=6)

化合物	样品浓度 ($\mu\text{g/L}$)	添加浓度 ($\mu\text{g/L}$)	测定值($\mu\text{g/L}$)						平均值 ($\mu\text{g/L}$)	标准 偏差 ($\mu\text{g/L}$)	相对标准 偏差 (%)
			1	2	3	4	5	6			
氧化乐果	N.D.	200	214	208	212	186	213	214	208	10.9	5.2
甲胺磷	N.D.	200	198	194	191	192	193	193	194	2.71	1.4
乙酰甲胺磷	N.D.	200	190	193	191	192	196	198	193	2.84	1.5
辛硫磷	N.D.	200	140	156	172	134	143	144	148	13.7	9.3

5.8.3 方法的准确度

本实验采集了地表水（扬州长江流域）、地下水（某厂下游污染监测井）、生活污水（南京某小区，排水口）和工业废水（安徽合肥某农化有限公司，总排口）四种实际环境水样进

行了方法的准确度测试。

地表水和地下水采用直接进样法进行检测,对 2 个浓度水平的加标水样进行了准确度测试(见表 38 到表 41),每个浓度水平配制 6 份平行样品。从表中可以看出,不同浓度的加标水样,测试的回收率在 81.0%~112%之间,说明方法的准确度良好。

表 38 地表水低浓度加标测定准确度数据 (n=6)

化合物	样品浓度 ($\mu\text{g/L}$)	测定值($\mu\text{g/L}$)						平均值 ($\mu\text{g/L}$)	加标量 ($\mu\text{g/L}$)	加标回 收率(%)
		1	2	3	4	5	6			
氧化乐果	N.D.	2.20	2.47	2.19	2.20	2.32	1.99	2.23	2.00	111
甲胺磷	N.D.	2.05	1.98	1.99	2.17	2.07	2.09	2.06	2.00	103
乙酰甲胺磷	N.D.	1.95	1.94	1.91	2.02	2.20	1.86	1.98	2.00	98.9
辛硫磷	N.D.	1.81	1.67	2.06	1.78	1.82	1.65	1.80	2.00	90.0

表 39 地表水中浓度加标测定准确度数据 (n=6)

化合物	样品浓度 ($\mu\text{g/L}$)	测定值($\mu\text{g/L}$)						平均值 ($\mu\text{g/L}$)	加标量 ($\mu\text{g/L}$)	加标回 收率(%)
		1	2	3	4	5	6			
氧化乐果	N.D.	20.8	23.2	22.2	23.9	22.9	21.5	22.5	20.0	112
甲胺磷	N.D.	20.2	19.9	20.5	20.7	21.3	20.0	20.5	20.0	102
乙酰甲胺磷	N.D.	21.5	21.2	20.8	22.2	22.5	20.8	21.5	20.0	107
辛硫磷	N.D.	19.2	20.4	22.1	20.6	19.2	19.8	20.2	20.0	101

表 40 地下水低浓度加标测定准确度数据 (n=6)

化合物	样品浓度 ($\mu\text{g/L}$)	测定值($\mu\text{g/L}$)						平均值 ($\mu\text{g/L}$)	加标量 ($\mu\text{g/L}$)	加标回 收率(%)
		1	2	3	4	5	6			
氧化乐果	N.D.	1.89	1.88	1.98	1.99	1.87	1.96	1.93	2.00	96.5
甲胺磷	N.D.	1.94	2.00	1.93	2.02	1.98	2.11	2.00	2.00	100
乙酰甲胺磷	N.D.	2.05	2.06	2.04	2.15	2.14	2.04	2.08	2.00	104
辛硫磷	N.D.	1.94	2.07	2.03	2.42	2.20	2.03	2.11	2.00	106

表 41 地下水中浓度加标测定准确度数据 (n=6)

化合物	样品浓度 (µg/L)	测定值(µg/L)						平均值 (µg/L)	加标量 (µg/L)	加标回 收率(%)
		1	2	3	4	5	6			
氧化乐果	N.D.	17.7	16.0	14.9	17.9	18.9	18.2	17.3	20.0	86.5
甲胺磷	N.D.	18.7	16.4	15.7	16.2	18.2	16.4	16.9	20.0	84.5
乙酰甲胺磷	N.D.	15.0	17.4	16.1	15.4	17.6	15.9	16.2	20.0	81.0
辛硫磷	N.D.	15.7	17.3	16.8	17.0	16.6	15.4	16.5	20.0	82.5

生活污水和工业废水采用固相萃取法进行检测,对 2~3 个浓度水平的加标水样进行了准确度测试(见表 42 到表 46),每个浓度水平配制 6 份平行样品。从表中可以看出,不同浓度的加标水样,测试的回收率在 74.0%~105%之间,说明方法的准确度良好。

表 42 生活污水低浓度加标测定准确度数据 (n=6)

化合物	样品浓度 (µg/L)	测定值(µg/L)						平均值 (µg/L)	加标量 (µg/L)	加标回 收率(%)
		1	2	3	4	5	6			
氧化乐果	N.D.	2.21	2.03	1.85	1.77	2.13	2.03	2.00	2.00	100
甲胺磷	N.D.	1.85	1.97	1.70	1.94	2.02	1.93	1.90	2.00	95.2
乙酰甲胺磷	N.D.	1.87	1.80	1.94	1.71	1.87	1.74	1.82	2.00	91.0
辛硫磷	N.D.	1.42	1.78	1.72	1.72	1.39	1.52	1.59	2.00	79.5

表 43 生活污水中浓度加标测定准确度数据 (n=6)

化合物	样品浓度 (µg/L)	测定值(µg/L)						平均值 (µg/L)	加标量 (µg/L)	加标回 收率(%)
		1	2	3	4	5	6			
氧化乐果	N.D.	18.0	20.6	20.7	21.9	20.4	18.2	19.9	20.0	99.8
甲胺磷	N.D.	17.5	18.6	18.5	17.6	17.0	16.2	17.5	20.0	87.8
乙酰甲胺磷	N.D.	18.9	16.9	15.5	17.9	18.4	18.2	17.6	20.0	88.2
辛硫磷	N.D.	15.9	16.7	17.0	13.2	17.3	16.9	16.2	20.0	81.0

表 44 工业废水低浓度加标测定准确度数据 (n=6)

化合物	样品浓度 ($\mu\text{g/L}$)	测定值($\mu\text{g/L}$)						平均值 ($\mu\text{g/L}$)	加标量 ($\mu\text{g/L}$)	加标回 收率(%)
		1	2	3	4	5	6			
氧化乐果	N.D.	2.18	2.05	2.09	1.90	1.94	2.11	2.04	2.00	102
甲胺磷	N.D.	1.51	1.79	1.84	1.80	1.72	1.77	1.74	2.00	86.9
乙酰甲胺磷	N.D.	2.33	1.91	2.05	2.02	2.19	2.04	2.09	2.00	104
辛硫磷	N.D.	1.46	1.77	1.54	1.59	1.76	1.47	1.60	2.00	80.0

表 45 工业废水中浓度加标测定准确度数据 (n=6)

化合物	样品浓度 ($\mu\text{g/L}$)	测定值($\mu\text{g/L}$)						平均值 ($\mu\text{g/L}$)	加标量 ($\mu\text{g/L}$)	加标回 收率(%)
		1	2	3	4	5	6			
氧化乐果	N.D.	19.8	19.3	18.9	20.1	19.5	21.2	19.8	20.0	99.0
甲胺磷	N.D.	16.0	16.2	16.7	16.0	16.1	15.5	16.1	20.0	80.5
乙酰甲胺磷	N.D.	19.2	18.6	18.9	19.8	19.2	21.6	19.5	20.0	97.7
辛硫磷	N.D.	16.6	16.7	14.0	16.2	17.3	16.9	16.3	20.0	81.5

表 46 工业废水高浓度加标测定准确度数据 (n=6)

化合物	样品浓度 ($\mu\text{g/L}$)	测定值($\mu\text{g/L}$)						平均值 ($\mu\text{g/L}$)	加标量 ($\mu\text{g/L}$)	加标回 收率(%)
		1	2	3	4	5	6			
氧化乐果	N.D.	214	208	212	186	213	214	208	200	104
甲胺磷	N.D.	198	194	191	192	193	193	194	200	97.0
乙酰甲胺磷	N.D.	190	193	191	192	196	198	193	200	96.5
辛硫磷	N.D.	140	156	172	134	143	144	148	200	74.0

5.8.4 结论

上述结果表明,液相色谱-三重四极杆质谱法测定水质氧化乐果、甲胺磷、乙酰甲胺磷、辛硫磷,直接进样法的实验室内方法检出限为 0.19~0.25 $\mu\text{g/L}$,测定下限为 0.76~1.00 $\mu\text{g/L}$,固相萃取法的实验室内方法检出限为 0.21~0.41 $\mu\text{g/L}$,测定下限为 0.84~1.64 $\mu\text{g/L}$,此检出限

完全能够满足我国的排放标准和质量标准。

采用直接进样法对地表水、地下水的实际水样进行加标回收实验,回收率在 81.0%~112% 之间,相对标准偏差为 2.5%~8.9%;采用固相萃取法对生活污水、工业废水的实际水样进行加标回收实验,回收率在 74%~105 %之间,相对标准偏差为 1.4%~10.6%,说明方法的精密度和准确度良好。

综上所述,本标准方法能够满足地表水、地下水、生活污水和工业废水中氧化乐果、甲胺磷、乙酰甲胺磷、辛硫磷的测定要求。

6 方法验证

按照《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》(HJ 168-2010)的要求进行方法验证。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,验证数据主要包括检出限、测定下限、精密度以及加标回收率等。

本标准编制组向六家验证单位提供了统一的氧化乐果、甲胺磷、乙酰甲胺磷、辛硫磷标准储备液以及地表水、地下水、生活污水和工业废水样品。

6.1 方法验证方案

6.1.1 参加验证的实验室、验证人员的基本情况

选择 6 家具有资质的实验室参加方法的验证工作,参与方法验证的实验室、验证人员的基本情况见表 47。

表 47 验证单位及验证人员概况

验证单位	验证人员	性别	年龄	验证人员职称	所学专业	参加分析 工作年限
江苏省环境监测中心站	张蓓蓓	女	36	高级工程师	药物分析	12
安徽省环境监测中心站	张付海	男	39	高级工程师	环境监测	20
	田丙正	男	35	工程师	分析化学	10
	赵彬	男	35	工程师	分析化学	10
	张敏	男	52	正高	无机化学	25
常州市环境监测中心站	薛银刚	男	37	高级工程师	环境化学	15
	蒋少杰	男	32	工程师	化学	10
无锡市环境监测中	沈斐	男	35	高级工程师	分析化学	10

心站	章嘉晴	女	28	助理工程师	环境工程	4
泰州市环境监测中心站	张永兵	男	43	高级工程师	生态学	15
	翟有朋	男	34	工程师	环境科学	5
南京市环境监测中心站	王美飞	女	38	高级工程师	分析化学	11

6.1.2 验证方案

编制组根据《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》(HJ 168-2010)的要求编写了《水质 氧化乐果、甲胺磷、乙酰甲胺磷、辛硫磷的测定 液相色谱法-三重四极杆质谱法 方法验证方案》，主要技术要求如下：

(1) 检出限的验证

按照《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》(HJ 168-2010)中方法检出限的一般确定方法，按照直接进样法和固相萃取法的全部分析步骤，重复 n ($n \geq 7$) 次空白试验，将各测定结果换算为样品中的浓度或含量(按 5.7 中的计算方法换算)，计算 n 次平行测定的标准偏差，按公式 $MDL = t_{(n-1,0.99)} \times S$ 计算方法检出限(加标浓度为 $1.0 \mu\text{g/L}$)，以 4 倍检出限作为方法测定下限，取 6 家实验室的最大值为方法的检出限。结果填入《方法验证报告》中。

(2) 精密度的测定

选择地表水、地下水的实际水样，配制浓度为 $2.00 \mu\text{g/L}$ 、 $20.0 \mu\text{g/L}$ 的加标样品，采用直接进样法，由各个实验室进行测定，每种样品平行测定 6 次。

选择生活污水的实际水样，配制浓度为 $2.00 \mu\text{g/L}$ 、 $20.0 \mu\text{g/L}$ 的加标样品；选择工业废水(总排口)的实际水样，配制浓度为 $2.00 \mu\text{g/L}$ 、 $20.0 \mu\text{g/L}$ 、 $200 \mu\text{g/L}$ 的加标样品。采用固相萃取法，由各个实验室进行测定，每种样品平行测定 6 次。

将所得数据填入《方法验证报告》中，并按规定公式进行平均值、标准偏差、相对标准偏差等各项参数的计算。

(3) 准确度的测定

选择地表水、地下水的实际水样，配制浓度为 $2.00 \mu\text{g/L}$ 、 $20.0 \mu\text{g/L}$ 的加标样品，采用直接进样法，由各个实验室进行测定，每种样品平行测定 6 次。

选择生活污水的实际水样，配制浓度为 $2.00 \mu\text{g/L}$ 、 $20.0 \mu\text{g/L}$ 的加标样品；选择工业废水(总排口)的实际水样，配制浓度为 $2.00 \mu\text{g/L}$ 、 $20.0 \mu\text{g/L}$ 、 $200 \mu\text{g/L}$ 的加标样品。采用固

相萃取法，由各个实验室进行测定，每种样品平行测定 6 次。将所得数据填入《方法验证报告》中，并按规定公式计算平均值和加标回收率。

6.2 方法验证过程

筛选有资质的验证单位，向验证单位提供方法草案、验证方案、标准溶液和验证报告格式。验证单位按照方法草案准备实验用品，在规定时间内完成验证实验并反馈验证结果报告。在方法验证前，参加验证的操作人员应熟悉和掌握方法原理、操作步骤及流程。方法验证过程中所用的试剂和材料、仪器和设备及分析步骤应符合方法相关要求。

6.3 方法验证数据统计

(1) 检出限：由于不同品牌、不同型号高效液相色谱仪灵敏度可能会有差异，本标准在进行方法验证时，尽可能选择覆盖市场的不同品牌高效液相色谱仪，获得的数据能够全面反映各种品牌型号仪器的检出限水平。

(2) 以本方法确定的 4 倍检出限为目标物的测定下限。

6.4 方法验证结论

本实验采取液相色谱-三重四极杆质谱法测定地表水、地下水、生活污水、工业废水中的氧化乐果、甲胺磷、乙酰甲胺磷、辛硫磷含量。现将 6 家实验室方法验证结果汇总如下：

(1) 检出限

验证结果表明，直接进样法目标化合物的方法检出限为 0.5~0.6 $\mu\text{g/L}$ ，测定下限为 2.0~2.4 $\mu\text{g/L}$ 。固相萃取法目标化合物的方法检出限为 0.4~0.5 $\mu\text{g/L}$ ，测定下限为 1.6~2.0 $\mu\text{g/L}$ 。

(2) 精密度

直接进样法：6 家实验室对目标化合物加标浓度为 2 $\mu\text{g/L}$ 、20 $\mu\text{g/L}$ 的地表水样品进行精密度测定，实验室内相对标准偏差为：1.7%~15.5%、1.8%~19.9%；实验室间相对标准偏差为：6.3%~18.5%、3.2%~10.4%；重复性限为：0.33~0.53 $\mu\text{g/L}$ 、2.5~5.3 $\mu\text{g/L}$ ；再现性限为：1.2~1.7 $\mu\text{g/L}$ 、3.2~4.4 $\mu\text{g/L}$ 。

6 家实验室对目标化合物加标浓度为 2 $\mu\text{g/L}$ 、20 $\mu\text{g/L}$ 的地下水样品进行精密度测定，实验室内相对标准偏差为：1.6%~14.2%、1.6%~17.7%；实验室间相对标准偏差为：7.8%~11.0%、4.5%~16.2%；重复性限为：0.25~0.82 $\mu\text{g/L}$ 、3.2~5.4 $\mu\text{g/L}$ ；再现性限为：1.2~1.5 $\mu\text{g/L}$ 、3.9~5.2 $\mu\text{g/L}$ 。

固相萃取法：6 家实验室对目标化合物加标浓度为 2 $\mu\text{g/L}$ 、20 $\mu\text{g/L}$ 的生活污水样品进行精密度测定，实验室内相对标准偏差为：2.0%~18.5%、1.3%~17.2%；实验室间相对标

准偏差为：9.7%~16.9%、3.1%~16.4%；重复性限为：0.32~0.90 $\mu\text{g/L}$ 、3.2~6.2 $\mu\text{g/L}$ ；再现性限为：1.5~1.6 $\mu\text{g/L}$ 、3.1~5.1 $\mu\text{g/L}$ 。

6家实验室对目标化合物加标浓度为2 $\mu\text{g/L}$ 、20 $\mu\text{g/L}$ 、200 $\mu\text{g/L}$ 的工业废水（总排口）样品进行精密度测定，实验室内相对标准偏差为：3.7%~19.1%、1.7%~19.7%、2.9%~13.8%；实验室间相对标准偏差为：4.8%~16.9%、4.1%~14.2%、3.9%~12.3%；重复性限为：0.31~0.57 $\mu\text{g/L}$ 、4.5~6.0 $\mu\text{g/L}$ 、29.2~45.4 $\mu\text{g/L}$ ；再现性限为：1.3~1.6 $\mu\text{g/L}$ 、3.6~4.9 $\mu\text{g/L}$ 、10.0~14.2 $\mu\text{g/L}$ 。

（3）准确度

直接进样法：6家实验室对目标化合物加标浓度为2 $\mu\text{g/L}$ 、20 $\mu\text{g/L}$ 的地表水样品进行了分析测定，加标回收率分别为70.0%~111%、73.0%~110%；加标回收率最终值为（91.9 \pm 34.0）%~（99.6 \pm 13.4）%、（87.4 \pm 18.4）%~（105 \pm 10.2）%。

6家实验室对目标化合物加标浓度为2 $\mu\text{g/L}$ 、20 $\mu\text{g/L}$ 的地下水样品进行了分析测定，加标回收率分别为77.5%~115%、68.5%~114%；加标回收率最终值为（86.0 \pm 14.4）%~（103 \pm 16.2）%、（91.4 \pm 21.8）%~（99.8 \pm 18.0）%。

固相萃取法：6家实验室对目标化合物加标浓度为2 $\mu\text{g/L}$ 、20 $\mu\text{g/L}$ 的生活污水样品进行了分析测定，加标回收率分别为70.0%~110%、69.0%~109%；加标回收率最终值为（90.0 \pm 26.8）%~（94.0 \pm 18.2）%、（88.5 \pm 24.2）%~（94.7 \pm 6.0）%。

6家实验室对目标化合物加标浓度为2 $\mu\text{g/L}$ 、20 $\mu\text{g/L}$ 、200 $\mu\text{g/L}$ 的工业废水（总排口）样品进行了分析测定，加标回收率分别为67.0%~111%、73.0%~110%、79.0%~110%；加标回收率最终值为（90.5 \pm 26.0）%~（100 \pm 9.8）%、（88.3 \pm 15.8）%~（100 \pm 8.4）%、（90.2 \pm 13.4）%~（98.3 \pm 8.2）%。

6家实验室对含有甲胺磷（1.29 $\mu\text{g/L}$ ）、乙酰甲胺磷（1.49 $\mu\text{g/L}$ ）的工业废水（车间排口）分别加标2 $\mu\text{g/L}$ 、20 $\mu\text{g/L}$ 进行了分析测定，加标回收率分别为70.0%~112%、67.0%~110%；加标回收率最终值为（87.5 \pm 22.2）%~（105 \pm 15.2）%、（84.1 \pm 20.6）%~（99.2 \pm 30.6）%。

7 质量保证与质量控制

（1）空白试验

每20个样品或每批次（少于20个样品）应至少做一个空白试验，空白中目标化合物的浓度应低于方法检出限。

（2）初始校准

校准曲线的相关系数 ≥ 0.995 。

(3) 工作曲线核查

每 20 个样品或每批次（少于 20 个样品）应测定一个校准曲线中间浓度点标准溶液，测定结果与曲线该点浓度的相对误差应 $\leq 15\%$ ，否则，应建立新的校准曲线。

(4) 平行样

每 10 个样品或每批次（少于 10 个样品）应带一个平行样，控制平行样的相对偏差 $\leq 20\%$ 。

(5) 基体加标

每 20 个样品或每批次（少于 20 个样品）应进行一个基体加标样的分析，由于方法验证数据中直接进样法的加标回收率范围为 57.9%~126%，固相萃取的加标回收率范围为 63.2%~129%。因此，控制直接进样法的基体加标回收率在 55%~130%，固相萃取法加标回收率在 60%~130%之间。

8 与开题报告差异说明

标准题目由《水质 草甘膦、氧化乐果、甲胺磷、乙酰甲胺磷、辛硫磷的测定 液相色谱法》改为《水质 草甘膦的测定 高效液相色谱法》和《水质 氧化乐果、甲胺磷、乙酰甲胺磷、辛硫磷的测定 液相色谱-三重四极杆质谱法》两个标准。

9 标准征求意见情况

待完成。

10 标准技术审查情况

待完成。

11 参考文献

- [1] 孙伯琳. 动物体内有机磷农药的残留及其代谢转化的色谱法研究[D]. 华东师范大学, 2013.
- [2] 万军红. 蔬菜中有机磷农药多残留检测的气相色谱法建立与应用[D]. 山东大学, 2009.
- [3] 马继平, 肖容辉, 吕丽莉. 固相萃取-气相色谱-质谱联用测定水中有机磷农药[C]. 中国有机质谱学全国学术大会会议. 2007.
- [4] 吴玉杰. 食品中农药残留分析方法研究[D]. 湖南师范大学, 2004. 质谱学报.
- [5] GB 5749 - 2006. 生活饮用水卫生标准[s].
- [6] GB 3838 - 2002. 地表水环境质量标准[s].
- [7] 环保部, 有机磷类农药工业水污染物排放标准(二次征求意见稿), 2008.
- [8] 赵敏, 陈良宏, 张志刚, 等. 有机磷农药中毒机制和治疗新进展[J]. 中国实用内科杂志, 2014, 34(11):1064-1068
- [9] 文一, 潘家荣. 有机磷农药的联合毒性研究进展 [J]. 环境与健康杂志, 2007, 24(7): 553-556.
- [10] Zhang Y, Ren M, Li J, et al. Does omethoate have the potential to cause insulin resistance[J]. *Environ Toxicol Pharmacol*, 2014, 37(1): 284-290.
- [11] 冯再平, 李建科. 甲胺磷毒性及其食品残留分析研究进展[J]. 中兽医医药杂志, 2003, 22(5):40-42.
- [12] 陈丽萍, 赵学平, 吴长兴, 等. 乙酰甲胺磷对环境生物的急性毒性和安全性评价[J]. 浙江农业科学, 2009, 1(4):771-774.
- [13] 高阳. 辛硫磷对雄性小鼠的生殖毒性研究[D]. 吉林大学, 2010.
- [14] 李垚辛, 董全. 有机磷农药残留检测技术的研究进展[J]. 中国食物与营养, 2010(4):12-15.
- [15] 曾家源, 黄硕俊. 有机磷农药检测方法的研究进展[J]. 广东化工, 2015, 42(5):70-71.
- [16] 王宗贤, 高志贤, 马成林. 有机磷检测方法的研究进展[J]. 中国卫生检验杂志, 2003, 13(4):401-403.
- [17] 李博, 张莉, 汪东风, 等. 固相萃取-气相色谱法检测 8 种有机磷农药的方法及条件优化.[J] 中国农学通报, 2010, 26(19):88-93.
- [18] 潘蓉, 陈红平, 尹鹏, 等. 茶叶中乙酰甲胺磷及甲胺磷对映体的气相色谱法分离与测定 [J]. 分析测试学报, 2014, 33(7):766-772.
- [19] Juhler R K. Optimized method for the determination of organophosphorus pesticides in meat and fatty matrices.[J]. *Journal of Chromatography A*, 1997, 786(1):145.
- [20] Fuentes E, Báez M E, Quiñones A. Suitability of microwave-assisted extraction coupled with solid-phase extraction for organophosphorus pesticide determination in olive oil.[J]. *Journal of Chromatography A*, 2008, 1207(1-2):38-45.
- [21] 李爱军, 王明泰, 牟峻, 等. 气相色谱-质谱法测定动物源食品中 10 种有机磷农药残留量[J]. 理化检验:化学分册, 2010(9):1000-1002.
- [22] 丁毅, 倪小东, 李飞红, 等. 气相色谱-质谱法测定蔬菜中有机磷农药的残留量[J]. 安徽大学学报(自科版), 2005, 29(3):86-88.
- [23] Goncalves C, Alpendurada M F. Assessment of pesticide contamination in soil samples from an intensive horticulture area, using ultrasonic extraction and gas chromatography-mass spectrometry.[J]. *Talanta*, 2005, 65(5):1179-1189.

- [24] 牛佳钰, 肖纯凌. 有机磷农药的残留危害及检测方法研究[J]. 安徽农业科学, 2016, 44(16):87-89.
- [25] 苟劲, 刘永红, 徐红,等. 乙酰甲胺磷的高效液相色谱分析[J]. 信阳师范学院学报自然科学版, 2005, 18(1):86-88.
- [26] 林抗美, 马丽娜, 朱育菁,等. 乐果液相色谱与气相色谱检测方法的比较[J]. 中国农学通报, 2008, 24(10):453-456.
- [27] He, L.J., Luo, X. L., Xie, H. X., et al. Ionic liquid-based dispersive liquid-liquid microextraction followed high-performance liquid chromatography for the determination of organophosphorus pesticides in water sample.[J]. Analytica Chimica Acta, 2010, 655(1-2):52-59.
- [28] 王玉健, 黄惠玲, 林正锋,等. 超高效液相色谱-串联质谱法同时测定水果中吡菌磷等9种有机磷农药残留量[J]. 分析试验室, 2011, 30(10):88-91.
- [29] 王朝虹, 刘勇, 赵蒙,等. 超高效液相色谱-质谱法测定人全血中甲胺磷、乙酰甲胺磷含量[J]. 中国法医学杂志, 2013, 28(4):284-286.
- [30] 刘永杰, 张金振, 曹明章,等. 酶抑制法快速检测农产品农药残留的研究与应用[J]. 现代农药, 2004, 3(2):25-27.
- [31] EPA 46276301, Analytical method for dimethoate and omethoate in water[s].
- [32] EPA/600/4-84-082, Analytical reference standards and supplement data: The pesticides and industrial chemicals repository[s].
- [33] EPA Method 538, Determination of selected organic contaminants in drinking water by direct aqueous injection-liquid chromatography/tandem mass spectrometry (DAI-LC/MS/MS)[s].
- [34] EPA/600/R-04/126E, Standardized analytical methods for environment restoration following homeland security events[s].
- [35] Fengmao Liu, G. Bischoff, W. Pestemer, et al. Multi-Residue analysis of some polar pesticides in water samples with SPE and LC-MS/MS. [J] Journal of Chromatographia. 2006(63):233-237.
- [36] Fosu-Mensah B Y, Okoffo E D, Darko G, et al. Organophosphorus pesticide residues in soils and drinking water sources from cocoa producing areas in Ghana[J]. Environmental Systems Research, 2016, 5(1):1-12.
- [37] EPA 40504812, Environmental chemistry method for acephate & degradate methamidophos in soil [s].
- [38] Liang P, Xu J, Guo L, et al. Dynamic liquid - phase microextraction with HPLC for the determination of phoxim in water samples[J]. Journal of Separation Science, 2006, 29(3):366-370.
- [39] Lv Z, Gao L, Gao H, et al. Improved Determination of Phoxim Residue in Stored Wheat by HPLC with DAD[J]. Journal of Food Science, 2009, 74(5):T37-T41.
- [40] GB/T5085.3-2007. 危险废物鉴别标准[s].
- [41] SC/T9104-2011. 渔业水域中甲胺磷、克百威的测定 气相色谱法[s].
- [42] SN/T 1776-2006. 进出口动物源食品中9种有机磷农药残留量检测方法-气相色谱法[s].
- [43] SN/T 0148-2011. 进出口水果蔬菜中有机磷农药残留量检测方法-气相色谱和气相色谱-质谱法[s].
- [44] NY/T 761-2008. 蔬菜和水果中有机磷、有机氯、拟除虫菊酯和氨基甲酸酯类农药多

- 残留的测定[s].
- [45] 胡明友.固相萃取气相色谱法测定水中甲胺磷. [J]中国卫生检验杂志,2011, 21(4):859-862.
- [46] 王秀丽,王云峰.地表水和饮用水中甲胺磷测定方法初探.[J]水质分析与监测,2010,41(2).
- [47] 康跃惠,张干,盛国英,等.固相萃取法测定水源水中的有机磷农药. [J]中国环境科学,2000, 20(1):1-4.
- [48] 王祎亚,饶竹.大口径毛细管柱气相色谱法测定水中 15 种有机磷农药. [J]岩矿测试,2007,26(1):17-20.
- [49] 张云,李耀平,李敏新.液相色谱-串联质谱法测定水产品中 7 种有机磷类农药残留物. [J]分析实验室,2009, 28.
- [50] 寿林飞,陈志民,虞淼.固相萃取/液相色谱-质谱/质谱检测水中农药残留. [J]浙江农业科学,2014, (4):558-561.
- [51] 梁达清,苏肯明,张菊梅.高效液相色谱-串联质谱法测定香菇中 23 种有机磷农药. [J]食品科学,2014,35(4):159-162.
- [52] 杨开莲,谢承李.高效液相色谱分析乙酰甲胺磷原药, [J]应用化工,2007, 36(4).
- [53] 向荣凤,王娜,戴青,等.高效液相色谱质谱法测定人血浆中乙酰甲胺磷的浓度. [J]药物分析杂志, 2011, 31(4):745-748.
- [54] 王玲.乙酰甲胺磷农药的高效液相色谱法测定. [J]宁夏农林科技,2011, 52(12):231-232.
- [55] 王敏,韩芳,张蕾,等.高效液相色谱-串联质谱同位素内标法测定茶叶中 25 种有机磷农药残留. [J]分析实验室,2013,32(4):76-81.
- [56] Jokanović M, Kosanović M, Brkić D, et al. Organophosphate induced delayed polyneuropathy in man: an overview[J]. *Clinical Neurology & Neurosurgery*, 2011, 113(1):7.
- [57] 叶纪明. 甲胺磷等高毒农药禁用可能性和对策研究[D]. 中国农业大学, 2005.
- [58] 李勃, 马瑜, 张育辉. 有机磷类杀虫剂对非靶标水生动物的毒性机制研究进展[J]. *农药学报*, 2016, 18(4):407-415.
- [59] Jr A V T. Functional Consequences of Repeated Organophosphate Exposure: Potential Non-Cholinergic Mechanisms[J]. *Pharmacology & Therapeutics*, 2012, 134(3):355-365.
- [60] Yao D, Ru S, Katow H. The neurotoxic effects of monocrotophos on the formation of the serotonergic nervous system and swimming activity in the larvae of the sea urchin *Hemicentrotus pulcherrimus*. [J]. *Environmental Toxicology & Pharmacology*, 2010, 30(2):181-187.
- [61] Mataqueiro M I, Nakaghi L S O, Souza J P D, et al. Histopathological changes in the gill, liver and kidney of pacu (*Piaractus mesopotamicus*, Holmberg, 1887) exposed to various concentrations of trichlorfon. [J]. *Journal of Applied Ichthyology*, 2009, 25(1):124-127.
- [62] 马瑜, 李勃, 张育辉. 敌百虫对中国林蛙蝌蚪生长发育的毒性效应[J]. *生态毒理学报*, 2014, 9(3):531-537.
- [63] 徐维娜. 敌百虫对异育银鲫抗氧化应激系统的影响及抗坏血酸对鱼体的保护作用[D]. 南京农业大学, 2009.
- [64] 吴伟, 孙丽霞, 王伟. 急性重度有机磷农药中毒的心脏损害[J]. *中国全科医学*, 2001, 4(3):235-236.
- [65] 曹婉娟, 杨锦蓉. 有机磷农药对接触工人心脏的影响[J]. *中国工业医学杂志*, 1999, 12(6):366-367.

- [66] 孙运光. 有机磷农药的遗传毒性研究[J]. 环境卫生学杂志, 2000(6):349-352.
- [67] 张波, 李鹏. 食品中有机磷杀虫剂残留对人体健康的损害作用[J]. 中国食品学报, 2004, 4(4):98-102.
- [68] 王志超, 康志娇, 史雪岩,等. 有机磷类杀虫剂代谢机制研究进展[J]. 农药学学报, 2015, 17(1):1-14.
- [69] Casida J E, Durkin K A. Anticholinesterase insecticide retrospective[J]. *Chemico-biological interactions*, 2013, 203(1):221-5.
- [70] 唐克旺, 吴玉成, 侯杰. 中国地下水资源质量评价(II)——地下水水质现状和污染分析[J]. 水资源保护, 2006, 22(3):1-4.
- [71] 蒋正. 水源水中突发性有机磷农药污染去除试验研究[D]. 西安建筑科技大学, 2009.
- [72] 汤亚飞, 王焰新, 蔡鹤生,等. 有机磷农药的使用与污染[J]. 武汉工程大学学报, 2004, 26(1):11-14.
- [73] 李红莉, 孙宗光, 宫正宇,等. 水中重点有机磷农药的毛细管气相色谱测定[J]. 化学分析计量, 2001,10(1):15-17.
- [74] 徐炜. 高效液相色谱法测定环境水体中 8 种农药残留量[J]. 环境与健康杂志, 2000,17(6):362-363.
- [75] 尹明泉. 农药对地下水污染评价方法的探讨[J]. 山东地质情报, 1992,4:19-23.
- [76] 李淑娟, 于杰, 高玉生,等. HPLC-MSMS 测定果蔬中有机磷类农药的基质效应[J]. 食品工业科技, 2017, 38(6).

附件一

方法验证报告

方法名称：水质 氧化乐果、甲胺磷、乙酰甲胺磷、辛硫磷的测定
液相色谱-三重四极杆质谱法

项目主编单位：环境保护部南京环境科学研究所

验证单位：江苏省环境监测中心站、安徽省监测中心站、常州市环境监测中心
站、无锡市环境监测中心站、泰州市环境监测中心站、南京市环境监测中心站

项目负责人及职称：焦少俊 研究员

通讯地址：南京市玄武区蒋王庙街 8 号 电话：025-85471399

报告编写人及职称：焦少俊 研究员

报告日期：2018 年 5 月 4 日

依照《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》(HJ 168-2010)的要求,组织 6 家有资质的实验室进行验证。其中实验室 1 为江苏省环境监测中心站、实验室 2 为安徽省环境监测中心站、实验室 3 为常州市环境监测中心站、实验室 4 为无锡市环境监测中心站、实验室 5 为泰州市环境监测中心站、实验室 6 为南京市环境监测中心站。

A.1 原始测试数据

A.1.1 实验室基本情况

表 A1-1 参加验证的人员情况登记表

验证单位	验证人员	性别	年龄	验证人员职称	所学专业	参加分析工作年限
江苏省环境监测中心站	张蓓蓓	女	36	高级工程师	药物分析	12
安徽省环境监测中心站	张付海	男	39	高级工程师	环境监测	20
	田丙正	男	35	工程师	分析化学	10
	赵彬	男	35	工程师	分析化学	10
	张敏	男	52	正高	无机化学	25
常州市环境监测中心站	薛银刚	男	37	高级工程师	环境化学	15
	蒋少杰	男	32	工程师	化学	10
无锡市环境监测中心站	沈斐	男	35	高级工程师	分析化学	10
	章嘉晴	女	28	助理工程师	环境工程	4
泰州市环境监测中心站	张永兵	男	43	高级工程师	生态学	15
	翟有朋	男	34	工程师	环境科学	5
南京市环境监测中心站	王美飞	女	38	高级工程师	分析化学	11

表 A1-2 使用仪器情况登记表

验证实验室	仪器名称	规格型号	仪器出厂编号	性能状况 (计量/校准状态、量程、灵敏度等)	备注
江苏省环境监测中心站	液质质联用仪	AB QTRAP 5500	03010204465	良好	
	固相萃取装置	Supelco		良好	
	氮吹仪			良好	
安徽省环境监测中心站	液质质联用仪	Uplcl XEVO TQ-S	186005453	良好	
	固相萃取装置	Supelco Visiprep		良好	
	氮吹仪	安谱 ANPEL DC12		良好	
常州市环境监测中心站	液质质联用仪	安捷伦 7700	21169	良好	
	固相萃取装置	戴安 AT280	25227	良好	

验证实验室	仪器名称	规格型号	仪器 出厂编号	性能状况 (计量/校准状态、量 程、灵敏度等)	备注
	氮吹仪	N-EVAP 112	21035	良好	
无锡市环境监 测中心站	液相色谱串联质谱 联用仪	waters 液相+AB 4000+质谱	AGQ056	良好	
	固相萃取装置	Supelco (Visiprep DL SPE)		良好	
	氮吹仪	安谱 ANPEL DC12		良好	
泰州市环境监 测中心站	LC-MS/MS	Agilent G6460	SG11297207	良好	
	固相萃取装置	Dionex Autotrace280	11060431	良好	
	氮吹仪			良好	
南京市环境监 测中心站	液质质联用仪	Waters Acquity UPLC/API 4000+		良好	
	固相萃取装置	Sulpeclo visiprep 24DL		良好	
	氮吹仪	Biotage		良好	

表 A1-3 使用试剂及溶剂登记表

验证实验室	名称	生产厂家、规格	纯化处 理方法	备注
江苏省环境 监测中心站	甲酸	南京化学试剂公司, 分析纯	---	
	乙腈	德国默克, 色谱纯	---	
	甲醇	德国默克, 色谱纯	---	
	乙酸乙酯	德国默克, 色谱纯	---	
安徽省环境 监测中心站	甲酸	CNW /500mL /AR	---	
	乙腈	CNW /4L /HPLC	---	
	甲醇	Merck /4L /HPLC	---	
	乙酸乙酯	Merck /4L /HPLC	---	
常州市环境 监测中心站	甲酸	MERCK /色谱纯	---	
	乙腈	MERCK /色谱纯	---	
	甲醇	MERCK /色谱纯	---	
	乙酸乙酯	MERCK /色谱纯	---	
无锡市环境 监测中心站	甲酸	Fluka/250mL/HPLC	---	
	乙腈	CNW /4L /HPLC	---	
	甲醇	CNW /4L /HPLC	---	
	乙酸乙酯	CNW /4L /HPLC	---	
泰州市环境 监测中心站	甲酸	百灵威/25mL	---	
	乙腈	CNW /4L /HPLC	---	
	甲醇	CNW /4L /HPLC	---	
	乙酸乙酯	CNW /4L /HPLC	---	

验证试验室	名称	生产厂家、规格	纯化处理方法	备注
南京市环境监测中心站	甲酸	CNW	---	
	乙腈	Merck	---	
	甲醇	Merck	---	
	乙酸乙酯	J.T.Baker	---	

A.1.2 方法检出限、测定下限测试数据

按照《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》(HJ 168-2010)中方法检出限的一般确定方法,按照样品的全部分析步骤,重复 n ($n \geq 7$) 次空白试验,将各测定结果换算为样品中的含量,计算 n 次平行测定的标准偏差,按公式 $MDL = t_{(n-1,0.99)} \times S$ 计算方法检出限,以 4 倍检出限作为方法测定下限。取 6 家实验室的最大值作为方法检出限。

表 A1-4 方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位: 1

测试日期: 2018-3-29

平行号	氧化乐果	甲胺磷	乙酰甲胺磷	辛硫磷	备注	
直接进样 测定结果 ($\mu\text{g/L}$)	1	1.01	0.97	0.85	1.34	
	2	1.07	1.02	0.75	1.18	
	3	1.10	1.09	0.89	1.23	
	4	1.08	0.92	0.84	1.18	
	5	0.96	0.97	0.90	1.45	
	6	1.04	0.93	0.89	1.21	
	7	0.92	1.07	0.84	1.24	
平均值 \bar{x}_i ($\mu\text{g/L}$)	1.03	1.00	0.85	1.26		
标准偏差 S_i ($\mu\text{g/L}$)	0.066	0.067	0.069	0.10		
t 值	3.143	3.143	3.143	3.143		
检出限($\mu\text{g/L}$)	0.21	0.21	0.22	0.32		
测定下限($\mu\text{g/L}$)	0.84	0.84	0.88	1.28		
注: 2 为实验室编号						

平行号	氧化乐果	甲胺磷	乙酰甲胺磷	辛硫磷	备注	
固相萃取 测定结果 ($\mu\text{g/L}$)	1	1.01	0.98	0.80	1.14	
	2	1.07	0.83	0.78	1.09	
	3	1.10	0.88	0.81	1.35	
	4	1.08	0.84	0.80	1.12	
	5	0.96	0.97	1.09	1.15	

	6	1.04	0.90	0.81	1.01	
	7	0.92	0.92	0.87	1.20	
平均值 $\bar{x}_1(\mu\text{g/L})$		1.00	0.90	0.85	1.15	
标准偏差 $S_1(\mu\text{g/L})$		0.065	0.060	0.11	0.11	
t 值		3.143	3.143	3.143	3.143	
检出限($\mu\text{g/L}$)		0.20	0.19	0.35	0.33	
测定下限($\mu\text{g/L}$)		0.80	0.76	1.40	1.32	
注：1 为实验室编号						

表 A1-5 方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位：_____ 2 _____

测试日期：_____ 2018-4-4 _____

平行号		氧化乐果	甲胺磷	乙酰甲胺磷	辛硫磷	备注
直接进样 测定结果 ($\mu\text{g/L}$)	1	0.81	0.65	1.03	1.27	
	2	0.87	0.79	1.25	0.97	
	3	0.81	0.72	1.16	1.01	
	4	0.91	0.84	1.19	0.76	
	5	1.00	0.85	1.13	0.90	
	6	1.17	0.79	1.12	0.98	
	7	1.10	0.83	1.15	0.94	
平均值 $\bar{x}_2(\mu\text{g/L})$		0.99	0.80	1.16	0.97	
标准偏差 $S_2(\mu\text{g/L})$		0.16	0.074	0.079	0.15	
t 值		3.143	3.143	3.143	3.143	
检出限($\mu\text{g/L}$)		0.51	0.23	0.25	0.48	
测定下限($\mu\text{g/L}$)		2.04	0.92	1.00	1.92	
注：2 为实验室编号						

平行号		氧化乐果	甲胺磷	乙酰甲胺磷	辛硫磷	备注
固相萃取 测定结果 ($\mu\text{g/L}$)	1	0.92	0.71	0.86	1.20	
	2	0.76	0.87	1.04	0.92	
	3	0.67	0.79	0.97	0.95	
	4	0.73	0.93	0.99	0.72	
	5	0.84	0.94	0.94	0.85	
	6	0.98	0.86	0.94	0.93	
	7	0.67	0.91	0.96	0.89	

平均值 \bar{x}_2 ($\mu\text{g/L}$)	0.82	0.88	0.97	0.92	
标准偏差 S_2 ($\mu\text{g/L}$)	0.13	0.082	0.066	0.14	
t 值	3.143	3.143	3.143	3.143	
检出限($\mu\text{g/L}$)	0.42	0.26	0.21	0.45	
测定下限($\mu\text{g/L}$)	1.68	1.04	0.84	1.80	
注：2 为实验室编号					

表 A1-6 方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位： 3

测试日期： 2018-4-9

平行号	氧化乐果	甲胺磷	乙酰甲胺磷	辛硫磷	备注	
直接进样 测定结果 ($\mu\text{g/L}$)	1	0.88	0.77	0.77	1.16	
	2	0.95	0.93	0.94	0.89	
	3	0.87	0.85	0.87	0.92	
	4	0.99	0.98	0.90	1.07	
	5	1.10	0.99	1.01	0.83	
	6	1.18	0.92	0.85	0.90	
	7	1.10	0.96	0.86	0.87	
平均值 \bar{x}_3 ($\mu\text{g/L}$)	1.01	0.93	0.91	0.95		
标准偏差 S_3 ($\mu\text{g/L}$)	0.12	0.079	0.090	0.12		
t 值	3.143	3.143	3.143	3.143		
检出限($\mu\text{g/L}$)	0.38	0.25	0.28	0.38		
测定下限($\mu\text{g/L}$)	1.52	1.00	1.12	1.52		
注：3 为实验室编号						

平行号	氧化乐果	甲胺磷	乙酰甲胺磷	辛硫磷	备注	
固相萃取 测定结果 ($\mu\text{g/L}$)	1	0.80	0.70	0.70	0.97	
	2	0.86	0.84	0.85	0.81	
	3	0.80	0.77	0.79	0.84	
	4	0.90	0.89	0.81	0.97	
	5	1.00	0.90	0.92	0.75	
	6	1.07	0.83	0.77	0.82	
	7	1.00	0.87	0.79	0.79	
平均值 \bar{x}_3 ($\mu\text{g/L}$)	0.92	0.83	0.81	0.85		
标准偏差 S_3 ($\mu\text{g/L}$)	0.11	7.2	6.8	0.087		

t 值	3.143	3.143	3.143	3.143	
检出限($\mu\text{g/L}$)	0.34	0.22	0.21	0.28	
测定下限($\mu\text{g/L}$)	1.36	0.88	0.84	1.12	
注：3 为实验室编号					

表 A1-7 方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位： 4

测试日期： 2018-4-18

平行号	氧化乐果	甲胺磷	乙酰甲胺磷	辛硫磷	备注	
直接进样 测定结果 ($\mu\text{g/L}$)	1	1.02	1.15	1.12	1.09	
	2	0.92	0.86	1.10	0.89	
	3	0.87	0.87	0.99	1.14	
	4	0.89	0.91	1.19	1.19	
	5	0.94	0.99	1.17	1.03	
	6	0.82	1.26	1.09	1.19	
	7	0.99	1.05	1.07	1.13	
平均值 \bar{x}_4 ($\mu\text{g/L}$)	0.92	1.01	1.10	1.09		
标准偏差 S_4 ($\mu\text{g/L}$)	0.065	0.15	0.067	0.11		
t 值	3.143	3.143	3.143	3.143		
检出限($\mu\text{g/L}$)	0.21	0.47	0.22	0.34		
测定下限($\mu\text{g/L}$)	0.84	1.88	0.88	1.36		
注：4 为实验室编号						

平行号	氧化乐果	甲胺磷	乙酰甲胺磷	辛硫磷	备注	
固相萃取 测定结果 ($\mu\text{g/L}$)	1	0.96	1.12	0.97	0.86	
	2	0.94	1.14	1.01	0.94	
	3	0.89	0.95	1.06	0.93	
	4	0.93	1.01	1.06	0.88	
	5	0.95	0.80	0.89	0.99	
	6	0.84	0.82	0.94	0.91	
	7	1.04	1.06	1.03	0.81	
平均值 \bar{x}_4 ($\mu\text{g/L}$)	0.94	0.99	1.13	0.90		
标准偏差 S_4 ($\mu\text{g/L}$)	0.074	0.14	0.32	0.057		
t 值	3.143	3.143	3.143	3.143		
检出限($\mu\text{g/L}$)	0.24	0.43	0.21	0.19		

测定下限($\mu\text{g/L}$)	0.96	1.72	0.84	0.76	
注：4 为实验室编号					

表 A1-8 方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位： 5

测试日期： 2018-4-20

平行号	氧化乐果	甲胺磷	乙酰甲胺磷	辛硫磷	备注	
直接进样 测定结果 ($\mu\text{g/L}$)	1	1.09	1.19	0.99	1.15	
	2	0.93	0.97	1.19	1.22	
	3	0.93	1.05	1.26	1.03	
	4	0.84	1.25	1.18	1.09	
	5	0.89	0.91	1.07	1.04	
	6	1.03	0.98	0.97	0.99	
	7	0.98	0.82	1.18	1.03	
平均值 \bar{x}_5 ($\mu\text{g/L}$)	0.96	1.02	1.12	1.08		
标准偏差 S_5 ($\mu\text{g/L}$)	0.073	0.15	0.11	0.082		
t 值	3.143	3.143	3.143	3.143		
检出限($\mu\text{g/L}$)	0.22	0.47	0.34	0.26		
测定下限($\mu\text{g/L}$)	0.88	1.88	1.36	1.04		
注：5 为实验室编号						

平行号	氧化乐果	甲胺磷	乙酰甲胺磷	辛硫磷	备注	
固相萃取 测定结果 ($\mu\text{g/L}$)	1	1.01	1.02	1.12	1.00	
	2	0.91	1.13	1.07	1.04	
	3	0.94	1.01	1.36	1.05	
	4	0.98	1.17	1.07	1.06	
	5	1.06	0.94	1.08	0.96	
	6	1.08	0.79	0.97	1.17	
	7	1.04	0.87	1.15	1.06	
平均值 \bar{x}_5 ($\mu\text{g/L}$)	1.00	0.99	1.12	1.05		
标准偏差 S_5 ($\mu\text{g/L}$)	0.059	0.14	0.12	0.066		
t 值	3.143	3.143	3.143	3.143		
检出限($\mu\text{g/L}$)	0.18	0.43	0.38	0.21		
测定下限($\mu\text{g/L}$)	0.72	1.72	1.52	0.84		
注：5 为实验室编号						

表 A1-9 方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位： 6

测试日期： 2018-4-23

平行号	氧化乐果	甲胺磷	乙酰甲胺磷	辛硫磷	备注
直接进样 测定结果 ($\mu\text{g/L}$)	1	0.80	1.10	1.17	1.17
	2	0.83	1.17	1.14	1.09
	3	0.92	1.02	1.46	1.20
	4	1.01	1.11	1.04	1.14
	5	1.09	0.85	1.09	0.96
	6	0.84	0.80	1.01	1.14
	7	0.95	0.88	1.30	1.09
平均值 \bar{x}_6 ($\mu\text{g/L}$)	0.94	0.99	1.18	1.11	
标准偏差 S_6 ($\mu\text{g/L}$)	0.089	0.15	0.15	0.079	
t 值	3.143	3.143	3.143	3.143	
检出限($\mu\text{g/L}$)	0.28	0.46	0.48	0.25	
测定下限($\mu\text{g/L}$)	1.12	1.84	1.92	1.00	
注：6 为实验室编号					

平行号	氧化乐果	甲胺磷	乙酰甲胺磷	辛硫磷	备注
固相萃取 测定结果 ($\mu\text{g/L}$)	1	0.88	1.01	1.01	1.31
	2	0.87	0.92	1.18	1.19
	3	1.00	1.06	1.24	1.17
	4	1.03	1.09	1.11	1.09
	5	0.98	0.93	1.04	1.14
	6	1.08	0.94	0.96	1.15
	7	0.83	0.86	1.13	1.16
平均值 \bar{x}_6 ($\mu\text{g/L}$)	0.95	0.97	0.11	0.12	
标准偏差 S_6 ($\mu\text{g/L}$)	0.092	0.084	0.097	0.066	
t 值	3.143	3.143	3.143	3.143	
检出限($\mu\text{g/L}$)	0.29	0.26	0.31	0.21	
测定下限($\mu\text{g/L}$)	1.16	1.04	1.24	0.84	
注：6 为实验室编号					

A.1.3 方法精密度测试数据

选择地表水、地下水的实际水样，配制浓度为 2.00 µg/L、20.0 µg/L 的加标样品，采用直接进样法，由各个实验室进行测定，每种样品平行测定 6 次。

选择生活污水的实际水样，配制浓度为 2.00 µg/L、20.0 µg/L 的加标样品；选择工业废水（总排口）的实际水样，配制浓度为 2.00 µg/L、20.0 µg/L、200 µg/L 的加标样品。采用固相萃取法，由各个实验室进行测定，每种样品平行测定 6 次。

按规定公式计算平均值、标准偏差、相对标准偏差。

表 A1-10 精密度测试数据

验证单位： 1

测试日期： 2018-3-29

氧化乐果										
平行号		地表水		地下水		生活污水		工业废水（总排口）		
		2µg/L	20µg/L	2µg/L	20µg/L	2µg/L	20µg/L	2µg/L	20µg/L	200µg/L
测定结果 (µg/L)	1	1.78	20.6	2.00	22.8	1.31	19.1	1.33	18.8	196
	2	1.72	20.9	1.93	21.4	1.25	19.2	1.28	18.4	193
	3	1.90	21.0	1.94	22.6	1.34	19.0	1.38	19.8	203
	4	2.00	22.9	1.92	22.8	1.77	19.2	1.29	20.4	195
	5	1.87	23.3	1.91	21.5	1.36	19.1	1.45	19.1	189
	6	2.21	22.8	1.95	22.5	1.38	18.5	1.33	19.7	204
平均值 \bar{x}_i (µg/L)		1.91	21.9	1.94	22.2	1.40	19.0	1.34	19.4	197
标准偏差 S_i (µg/L)		0.17	1.21	0.032	0.63	0.19	0.26	0.065	0.74	5.68
相对标准偏差 RSD_i (%)		9.0	5.5	1.6	2.9	13.4	1.4	4.8	3.8	2.9
甲胺磷										
平行号		地表水		地下水		生活污水		工业废水（总排口）		
		2µg/L	20µg/L	2µg/L	20µg/L	2µg/L	20µg/L	2µg/L	20µg/L	200µg/L
测定结果 (µg/L)	1	1.78	20.4	2.01	13.0	1.38	14.7	2.44	18.5	161
	2	1.70	21.1	2.26	13.0	1.55	13.2	2.15	17.8	164
	3	1.82	20.4	2.14	14.9	1.43	12.3	2.23	17.9	157
	4	1.87	21.6	2.10	13.7	1.36	13.7	2.00	16.4	177
	5	1.91	21.7	2.19	13.9	1.52	15.0	2.12	18.7	173
	6	2.44	22.8	2.13	13.8	1.58	13.6	2.31	16.5	195
平均值 \bar{x}_i (µg/L)		1.92	21.3	2.14	13.7	1.47	13.8	2.21	17.6	171
标准偏差 S_i (µg/L)		0.27	0.91	0.082	0.68	0.090	1.01	0.16	1.00	13.9
相对标准偏差 RSD_i (%)		13.9	4.3	3.8	5.0	6.1	7.3	7.1	5.7	8.1

乙酰甲胺磷										
平行号		地表水		地下水		生活污水		工业废水（总排口）		
		2μg/L	20μg/L	2μg/L	20μg/L	2μg/L	20μg/L	2μg/L	20μg/L	200μg/L
测定结果 (μg/L)	1	1.67	17.6	2.20	19.6	1.41	20.7	2.05	21.5	242
	2	1.77	19.4	2.04	20.7	1.57	21.2	2.50	20.2	205
	3	1.68	19.1	2.24	21.2	1.83	21.5	2.03	21.4	216
	4	2.06	19.6	2.12	20.6	1.85	22.0	2.08	22.1	203
	5	1.93	20.2	2.07	19.4	1.69	20.3	1.99	24.3	207
	6	2.17	19.7	2.17	20.3	1.80	20.2	1.52	21.1	223
平均值 \bar{x}_i (μg/L)		1.88	19.3	2.14	20.3	1.69	21.0	2.03	21.8	216
标准偏差 S_i (μg/L)		0.21	0.88	0.076	0.66	0.17	0.72	0.31	1.38	14.7
相对标准偏差 RSD_i (%)		11.0	4.6	3.5	3.2	10.3	3.4	15.4	6.3	6.8
辛硫磷										
平行号		地表水		地下水		生活污水		工业废水（总排口）		
		2μg/L	20μg/L	2μg/L	20μg/L	2μg/L	20μg/L	2μg/L	20μg/L	200μg/L
测定结果 (μg/L)	1	1.63	16.4	1.66	21.8	1.45	17.3	2.01	13.9	207
	2	1.33	12.7	2.06	23.3	1.42	19.0	1.85	13.8	175
	3	1.55	22.4	1.35	14.7	1.63	22.4	1.31	21.5	199
	4	1.32	16.4	1.53	20.7	1.81	15.9	1.53	18.9	171
	5	1.22	17.2	1.78	16.2	2.10	22.2	1.29	19.5	183
	6	1.33	14.2	1.68	22.1	1.66	22.2	1.40	21.9	164
平均值 \bar{x}_i (μg/L)		1.40	16.6	1.68	19.8	1.68	19.8	1.57	18.3	183
标准偏差 S_i (μg/L)		0.16	3.31	0.24	3.5	0.25	2.85	0.30	3.60	16.6
相对标准偏差 RSD_i (%)		11.4	19.9	14.2	17.7	15.0	14.4	19.1	19.7	9.0
注：1 为实验室编号										

表 A1-11 精密度测试数据

验证单位： 2

测试日期： 2018-4-4

氧化乐果										
平行号		地表水		地下水		生活污水		工业废水（总排口）		
		2μg/L	20μg/L	2μg/L	20μg/L	2μg/L	20μg/L	2μg/L	20μg/L	200μg/L
测定结果 (μg/L)	1	1.98	18.9	1.76	21.0	1.98	18.8	1.88	22.3	184
	2	2.23	18.3	1.85	20.3	1.91	17.1	1.96	21.9	190

	3	2.13	18.9	1.77	17.3	2.03	17.7	2.00	16.9	213
	4	2.13	19.5	1.88	18.6	2.00	17.5	1.95	19.8	195
	5	2.02	20.3	1.74	20.1	1.77	20.7	1.71	20.6	189
	6	2.00	19.8	1.62	17.5	1.87	19.9	1.86	17.5	176
平均值 $\bar{x}_2(\mu\text{g/L})$		2.08	19.3	1.77	19.1	1.93	18.6	1.89	19.8	191
标准偏差 $S_2(\mu\text{g/L})$		0.097	0.72	0.092	1.54	0.096	1.43	0.10	2.24	12.4
相对标准偏差 RSD_2 (%)		4.7	3.7	5.2	8.1	5.0	7.7	5.5	11.3	6.4
甲胺磷										
平行号		地表水		地下水		生活污水		工业废水（总排口）		
		2 $\mu\text{g/L}$	20 $\mu\text{g/L}$	2 $\mu\text{g/L}$	20 $\mu\text{g/L}$	2 $\mu\text{g/L}$	20 $\mu\text{g/L}$	2 $\mu\text{g/L}$	20 $\mu\text{g/L}$	200 $\mu\text{g/L}$
测定结果 ($\mu\text{g/L}$)	1	1.91	20.5	2.27	22.6	1.87	21.1	1.81	21.3	209
	2	1.87	21.4	2.30	22.5	1.97	20.8	1.85	22.1	215
	3	1.82	21.2	2.33	23.5	1.93	20.9	1.95	22.2	217
	4	1.81	21.6	2.24	22.9	1.98	21.3	1.97	22.4	225
	5	1.90	21.2	2.30	23.0	1.92	21.2	2.04	22.0	228
	6	1.91	21.5	2.35	22.8	1.96	21.5	2.04	21.8	227
平均值 $\bar{x}_2(\mu\text{g/L})$		1.87	21.2	2.30	22.9	1.94	21.1	1.94	22.0	220
标准偏差 $S_2(\mu\text{g/L})$		0.045	0.39	0.042	0.37	0.039	0.28	0.094	0.38	7.6
相对标准偏差 RSD_2 (%)		2.4	1.8	1.8	1.6	2.0	1.3	4.8	1.7	3.4
乙酰甲胺磷										
平行号		地表水		地下水		生活污水		工业废水（总排口）		
		2 $\mu\text{g/L}$	20 $\mu\text{g/L}$	2 $\mu\text{g/L}$	20 $\mu\text{g/L}$	2 $\mu\text{g/L}$	20 $\mu\text{g/L}$	2 $\mu\text{g/L}$	20 $\mu\text{g/L}$	200 $\mu\text{g/L}$
测定结果 ($\mu\text{g/L}$)	1	2.66	20.8	1.55	18.4	1.65	15.5	2.18	21.5	166
	2	2.02	18.0	1.70	16.6	1.75	16.2	2.38	21.6	185
	3	1.66	17.3	1.50	14.8	2.40	15.5	1.89	15.5	210
	4	2.17	20.3	1.69	15.5	2.23	15.4	2.29	19.5	197
	5	2.22	18.8	1.66	15.3	1.69	20.6	1.84	19.7	172
	6	1.98	18.5	1.46	15.5	1.55	18.4	1.96	15.9	154
平均值 $\bar{x}_2(\mu\text{g/L})$		2.12	19.0	1.59	16.0	1.88	16.9	2.09	19.0	181
标准偏差 $S_2(\mu\text{g/L})$		0.33	1.35	0.11	1.29	0.35	2.1	0.22	2.7	20.7
相对标准偏差 RSD_2 (%)		15.5	7.1	6.6	8.1	18.5	12.6	10.6	14.0	11.5
辛硫磷										

平行号		地表水		地下水		生活污水		工业废水（总排口）		
		2μg/L	20μg/L	2μg/L	20μg/L	2μg/L	20μg/L	2μg/L	20μg/L	200μg/L
测定结果 (μg/L)	1	2.23	14.0	1.80	17.2	2.05	13.8	2.21	14.4	198
	2	2.34	14.9	1.65	16.3	2.06	15.3	2.31	17.1	167
	3	1.95	14.2	1.33	18.7	2.35	20.6	2.07	14.8	140
	4	2.15	14.9	1.69	20.3	2.07	15.4	1.93	15.7	145
	5	2.29	15.2	1.53	18.1	2.18	14.7	2.08	16.2	155
	6	2.26	14.2	1.76	18.5	2.22	13.2	2.09	17.9	145
平均值 \bar{x}_2 (μg/L)		2.22	14.6	1.63	18.2	2.16	15.5	2.11	16.0	158
标准偏差 S_2 (μg/L)		0.14	0.46	0.17	1.4	0.12	2.7	0.13	1.33	21.8
相对标准偏差 RSD_2 (%)		6.4	3.2	10.7	7.5	5.6	17.2	6.3	8.3	13.8
注：2 为实验室编号										

表 A1-12 精密度测试数据

验证单位： 3
测试日期： 2018-4-9

氧化乐果										
平行号		地表水		地下水		生活污水		工业废水（总排口）		
		2μg/L	20μg/L	2μg/L	20μg/L	2μg/L	20μg/L	2μg/L	20μg/L	200μg/L
测定结果 (μg/L)	1	1.83	19.9	1.84	21.6	2.03	19.7	1.92	23.4	193
	2	1.65	19.2	1.93	20.9	1.96	17.5	2.01	23.0	200
	3	1.61	19.9	1.86	18.0	2.08	19.0	2.05	18.0	224
	4	1.54	20.5	1.97	19.2	2.05	18.4	2.00	20.8	205
	5	1.78	21.3	1.82	20.8	1.81	21.7	1.75	21.3	199
	6	1.74	20.8	1.70	18.2	1.92	20.9	1.90	18.3	185
平均值 \bar{x}_3 (μg/L)		1.69	20.3	1.85	19.8	1.98	19.5	1.94	20.8	201
标准偏差 S_3 (μg/L)		0.11	0.90	0.094	1.52	0.10	1.57	0.11	2.27	13.0
相对标准偏差 RSD_3 (%)		6.5	4.4	5.1	7.7	5.1	8.1	5.6	6.5	6.4
甲胺磷										
平行号		地表水		地下水		生活污水		工业废水（总排口）		
		2μg/L	20μg/L	2μg/L	20μg/L	2μg/L	20μg/L	2μg/L	20μg/L	200μg/L
测定结果 (μg/L)	1	2.11	18.7	2.22	20.6	1.63	19.2	1.76	19.4	191
	2	2.07	19.6	2.14	20.4	1.72	18.9	1.61	20.2	196
	3	2.01	21.3	2.38	19.4	2.13	19.1	2.16	20.2	187

	4	2.00	19.7	2.10	25.2	1.72	22.7	1.71	23.9	205
	5	2.10	18.1	2.40	18.9	1.67	19.4	1.78	20.1	194
	6	2.11	19.7	1.82	23.9	2.16	23.0	2.25	23.3	209
平均值 $\bar{x}_3(\mu\text{g/L})$		2.07	19.5	2.18	21.4	1.84	20.4	1.88	21.2	197
标准偏差 $S_3(\mu\text{g/L})$		0.048	1.10	0.22	2.53	0.24	1.91	0.26	1.89	8.34
相对标准偏差 RSD_3 (%)		2.3	5.6	9.9	11.8	13.2	9.3	13.8	8.9	4.2
乙酰甲胺磷										
平行号		地表水		地下水		生活污水		工业废水（总排口）		
		2 $\mu\text{g/L}$	20 $\mu\text{g/L}$	2 $\mu\text{g/L}$	20 $\mu\text{g/L}$	2 $\mu\text{g/L}$	20 $\mu\text{g/L}$	2 $\mu\text{g/L}$	20 $\mu\text{g/L}$	200 $\mu\text{g/L}$
测定结果 ($\mu\text{g/L}$)	1	1.80	17.2	1.73	17.1	2.31	19.7	2.23	22.1	170
	2	1.64	16.5	1.90	17.6	2.22	20.6	2.27	25.2	216
	3	1.81	18.9	1.68	14.7	2.06	18.4	2.06	17.0	229
	4	1.66	22.3	1.90	15.5	2.13	18.5	2.52	21.5	217
	5	1.89	17.0	1.86	12.6	2.17	20.4	1.67	17.8	225
	6	1.87	18.4	1.63	14.0	2.28	19.9	1.95	15.8	196
平均值 $\bar{x}_3(\mu\text{g/L})$		1.78	18.4	1.78	15.3	2.20	19.6	2.12	19.9	209
标准偏差 $S_3(\mu\text{g/L})$		0.11	2.13	0.12	1.90	0.094	0.92	0.29	3.60	22.1
相对标准偏差 RSD_3 (%)		5.9	11.6	6.6	12.4	4.3	4.7	13.8	18.1	10.6
辛硫磷										
平行号		地表水		地下水		生活污水		工业废水（总排口）		
		2 $\mu\text{g/L}$	20 $\mu\text{g/L}$	2 $\mu\text{g/L}$	20 $\mu\text{g/L}$	2 $\mu\text{g/L}$	20 $\mu\text{g/L}$	2 $\mu\text{g/L}$	20 $\mu\text{g/L}$	200 $\mu\text{g/L}$
测定结果 ($\mu\text{g/L}$)	1	1.82	17.2	1.83	17.5	1.94	16.9	2.08	17.7	202
	2	1.91	18.2	1.68	16.2	1.95	18.7	2.18	20.9	186
	3	1.59	17.4	1.69	16.7	2.23	21.9	1.95	18.1	171
	4	1.96	16.5	1.73	18.6	2.21	17.0	2.08	17.3	161
	5	1.87	18.5	2.23	18.8	2.07	17.9	1.96	19.8	189
	6	1.84	17.4	1.80	17.9	2.11	16.1	1.97	21.9	177
平均值 $\bar{x}_3(\mu\text{g/L})$		1.83	17.5	1.83	17.6	2.09	18.1	2.03	19.3	181
标准偏差 $S_3(\mu\text{g/L})$		0.13	0.72	0.21	1.03	0.12	2.10	0.092	1.88	14.4
相对标准偏差 RSD_3 (%)		6.9	4.1	11.3	5.8	5.8	11.6	4.5	9.7	7.9
注：3 为实验室编号										

表 A1-13 精密度测试数据

验证单位：_____ 4 _____

测试日期： 2018-4-18

氧化乐果										
平行号		地表水		地下水		生活污水		工业废水（总排口）		
		2μg/L	20μg/L	2μg/L	20μg/L	2μg/L	20μg/L	2μg/L	20μg/L	200μg/L
测定结果 (μg/L)	1	1.86	18.3	2.26	21.8	2.32	17.7	1.90	19.7	201
	2	1.97	17.4	2.15	23.1	2.16	19.7	1.65	21.2	228
	3	1.95	17.0	1.98	21.2	2.28	18.2	1.88	18.8	227
	4	2.13	18.2	1.95	21.6	2.22	16.7	1.89	22.9	209
	5	1.71	20.5	1.94	21.6	2.17	16.6	1.77	21.4	194
	6	1.97	16.4	2.03	19.3	2.04	18.5	2.09	23.6	198
平均值 \bar{x}_4 (μg/L)		1.93	18.0	2.05	21.4	2.20	17.9	1.86	21.3	209
标准偏差 S_4 (μg/L)		0.14	1.44	0.13	1.22	0.098	1.17	0.15	1.81	14.6
相对标准偏差 RSD_4 (%)		7.1	8.0	6.2	5.7	4.5	6.5	7.8	8.5	7.0
甲胺磷										
平行号		地表水		地下水		生活污水		工业废水（总排口）		
		2μg/L	20μg/L	2μg/L	20μg/L	2μg/L	20μg/L	2μg/L	20μg/L	200μg/L
测定结果 (μg/L)	1	2.07	19.3	2.07	22.2	1.86	19.8	2.02	17.3	188
	2	1.82	20.8	2.10	20.8	1.97	19.1	1.97	23.9	185
	3	2.06	20.3	1.87	19.3	1.92	21.0	2.09	18.3	195
	4	2.15	19.1	1.78	21.1	2.04	18.1	2.49	18.8	206
	5	2.03	20.0	1.77	21.1	1.89	18.4	1.95	23.2	205
	6	1.71	19.3	1.96	21.2	2.01	18.1	2.08	21.2	207
平均值 \bar{x}_4 (μg/L)		1.97	19.8	1.92	20.9	1.95	19.1	2.10	20.4	198
标准偏差 S_4 (μg/L)		0.17	0.67	0.14	0.96	0.067	1.15	0.20	2.71	9.68
相对标准偏差 RSD_4 (%)		8.7	3.4	7.4	4.6	3.4	6.0	9.4	13.2	4.9
乙酰甲胺磷										
平行号		地表水		地下水		生活污水		工业废水（总排口）		
		2μg/L	20μg/L	2μg/L	20μg/L	2μg/L	20μg/L	2μg/L	20μg/L	200μg/L
测定结果 (μg/L)	1	2.11	19.0	2.10	19.1	1.96	17.7	1.98	18.1	180
	2	1.93	18.5	1.99	21.7	1.87	16.7	1.83	20.9	185
	3	1.95	20.1	2.09	20.2	1.89	21.4	1.78	17.1	177
	4	1.96	19.2	1.99	21.0	2.08	19.0	1.93	17.6	179
	5	2.01	22.0	1.80	20.4	2.09	18.2	1.95	19.8	192

	6	2.48	19.9	1.79	19.6	1.83	19.5	2.01	20.6	196	
平均值 $\bar{x}_4(\mu\text{g/L})$		2.07	19.8	1.96	20.3	1.95	18.8	1.91	19.0	185	
标准偏差 $S_4(\mu\text{g/L})$		0.21	1.23	0.14	0.92	0.11	1.63	0.090	1.63	7.89	
相对标准偏差 RSD_4 (%)		10.1	6.2	7.0	4.5	5.6	8.7	4.7	8.6	4.3	
辛硫磷											
平行号		地表水		地下水		生活污水		工业废水（总排口）			
		2 $\mu\text{g/L}$	20 $\mu\text{g/L}$	2 $\mu\text{g/L}$	20 $\mu\text{g/L}$	2 $\mu\text{g/L}$	20 $\mu\text{g/L}$	2 $\mu\text{g/L}$	20 $\mu\text{g/L}$	200 $\mu\text{g/L}$	
测定结果 ($\mu\text{g/L}$)		1	2.37	19.9	1.62	16.8	1.75	20.3	1.52	19.6	185
		2	2.01	17.8	1.34	19.8	1.40	21.7	1.69	18.7	211
		3	1.85	22.2	1.85	15.1	1.91	17.8	1.93	16.8	193
		4	1.65	20.0	1.57	17.2	1.86	19.5	1.49	18.4	201
		5	2.02	22.2	1.96	20.4	1.49	20.9	1.86	20.8	210
		6	1.74	18.4	1.68	19.4	1.73	22.2	1.66	20.6	198
平均值 $\bar{x}_4(\mu\text{g/L})$		1.94	20.1	1.67	18.1	1.69	20.4	1.69	19.1	200	
标准偏差 $S_4(\mu\text{g/L})$		0.25	1.86	0.22	2.08	0.20	1.60	0.18	1.50	9.96	
相对标准偏差 RSD_4 (%)		13.1	9.3	13.1	11.5	12.1	7.8	10.5	7.8	5.0	
注：4 为实验室编号											

表 A1-14 精密度测试数据

验证单位： 5

测试日期： 2018-4-20

氧化乐果											
平行号		地表水		地下水		生活污水		工业废水（总排口）			
		2 $\mu\text{g/L}$	20 $\mu\text{g/L}$	2 $\mu\text{g/L}$	20 $\mu\text{g/L}$	2 $\mu\text{g/L}$	20 $\mu\text{g/L}$	2 $\mu\text{g/L}$	20 $\mu\text{g/L}$	200 $\mu\text{g/L}$	
测定结果 ($\mu\text{g/L}$)		1	2.10	20.0	1.92	20.4	2.16	20.2	2.00	20.3	196
		2	1.95	19.7	1.78	19.0	1.95	17.8	2.07	18.5	180
		3	2.02	18.7	1.92	20.5	2.01	18.4	2.19	19.9	202
		4	1.96	20.4	1.91	19.5	2.05	20.7	1.91	19.0	183
		5	1.96	19.1	1.71	20.3	2.06	19.8	2.20	19.2	201
		6	2.09	17.8	1.93	20.7	1.88	18.7	2.16	19.6	183
平均值 $\bar{x}_5(\mu\text{g/L})$		2.01	19.3	1.86	20.1	2.02	19.3	2.09	19.4	191	
标准偏差 $S_5(\mu\text{g/L})$		0.071	0.95	0.091	0.67	0.097	1.13	0.12	0.65	9.89	
相对标准偏差 RSD_5 (%)		3.5	4.9	4.9	3.3	4.8	5.9	5.5	3.4	5.2	
甲胺磷											

平行号		地表水		地下水		生活污水		工业废水（总排口）		
		2μg/L	20μg/L	2μg/L	20μg/L	2μg/L	20μg/L	2μg/L	20μg/L	200μg/L
测定结果 (μg/L)	1	2.24	20.7	2.15	21.1	2.05	20.2	1.78	19.2	207
	2	1.85	23.1	1.80	20.8	2.18	21.8	2.07	19.7	209
	3	1.91	20.5	1.89	19.6	2.09	22.7	2.12	18.1	210
	4	1.96	21.9	1.84	19.7	2.06	25.0	1.77	20.5	223
	5	2.05	21.1	1.88	18.5	2.12	20.5	2.07	20.3	215
	6	2.14	21.4	2.00	18.5	2.24	20.5	1.95	23.2	217
平均值 $\bar{x}_s(\mu\text{g/L})$		2.06	21.5	1.93	19.7	2.12	21.8	1.96	20.2	213
标准偏差 $S_s(\mu\text{g/L})$		0.14	0.95	0.13	1.08	0.075	1.83	0.15	1.71	6.22
相对标准偏差 RSD_s (%)		7.1	4.4	6.7	5.5	3.5	8.4	7.9	8.5	2.9
乙酰甲胺磷										
平行号		地表水		地下水		生活污水		工业废水（总排口）		
		2μg/L	20μg/L	2μg/L	20μg/L	2μg/L	20μg/L	2μg/L	20μg/L	200μg/L
测定结果 (μg/L)	1	2.01	18.7	1.83	19.2	1.99	19.4	1.88	16.4	190
	2	2.05	17.6	2.07	20.3	1.73	21.2	1.82	19.0	165
	3	1.97	18.0	2.11	19.4	1.84	19.9	1.96	18.7	192
	4	2.11	18.6	1.97	17.9	1.73	21.0	2.00	17.3	184
	5	1.90	17.9	1.98	17.7	1.83	21.1	1.95	16.4	183
	6	1.98	19.4	2.07	18.2	1.81	19.7	1.81	19.5	168
平均值 $\bar{x}_s(\mu\text{g/L})$		2.01	18.4	2.00	18.8	1.82	20.4	1.90	17.9	180
标准偏差 $S_s(\mu\text{g/L})$		0.072	0.65	0.10	1.00	0.093	0.81	0.080	1.38	11.4
相对标准偏差 RSD_s (%)		3.6	3.6	5.1	5.3	5.1	4.0	4.2	7.7	6.3
辛硫磷										
平行号		地表水		地下水		生活污水		工业废水（总排口）		
		2μg/L	20μg/L	2μg/L	20μg/L	2μg/L	20μg/L	2μg/L	20μg/L	200μg/L
测定结果 (μg/L)	1	2.15	16.9	2.07	20.7	2.04	15.2	2.22	17.1	208
	2	2.22	19.1	1.89	20.0	2.02	17.1	2.15	16.7	190
	3	2.08	17.7	2.11	19.7	2.07	19.0	2.16	18.4	162
	4	2.17	18.1	1.94	18.3	2.10	19.1	2.02	19.8	186
	5	2.07	19.4	1.77	18.6	2.08	21.9	2.12	17.1	174
	6	2.30	17.4	1.94	17.6	1.96	16.9	1.90	17.4	166
平均值 $\bar{x}_s(\mu\text{g/L})$		2.16	18.1	1.95	19.2	2.05	18.2	2.10	17.8	181

标准偏差 $S_5(\mu\text{g/L})$	0.089	0.96	0.12	1.16	0.049	2.33	0.11	1.16	17.2
相对标准偏差 RSD_5 (%)	4.1	5.3	6.4	6.0	2.4	12.8	5.5	6.5	9.5
注：5 为实验室编号									

表 A1-15 精密度测试数据

验证单位： 6

测试日期： 2018-4-23

氧化乐果										
平行号		地表水		地下水		生活污水		工业废水（总排口）		
		2 $\mu\text{g/L}$	20 $\mu\text{g/L}$	2 $\mu\text{g/L}$	20 $\mu\text{g/L}$	2 $\mu\text{g/L}$	20 $\mu\text{g/L}$	2 $\mu\text{g/L}$	20 $\mu\text{g/L}$	200 $\mu\text{g/L}$
测定结果 ($\mu\text{g/L}$)	1	1.85	19.2	1.51	16.1	1.56	18.5	1.77	19.9	190
	2	1.87	18.9	1.56	16.3	1.54	20.3	1.78	20.1	202
	3	1.65	19.7	1.63	16.1	1.47	20.2	1.75	20.6	186
	4	1.85	18.7	1.57	18.3	1.59	19.0	1.79	18.0	178
	5	1.64	20.5	1.57	17.4	1.44	18.2	1.55	18.7	192
	6	1.87	20.3	1.45	18.1	1.50	19.9	1.79	19.5	184
平均值 $\bar{x}_6(\mu\text{g/L})$		1.79	19.5	1.55	17.1	1.52	19.3	1.73	19.5	189
标准偏差 $S_6(\mu\text{g/L})$		0.11	0.73	0.062	1.03	0.056	0.92	0.092	0.96	8.18
相对标准偏差 RSD_6 (%)		6.2	3.7	4.0	6.0	3.7	4.7	5.3	5.0	4.3
甲胺磷										
平行号		地表水		地下水		生活污水		工业废水（总排口）		
		2 $\mu\text{g/L}$	20 $\mu\text{g/L}$	2 $\mu\text{g/L}$	20 $\mu\text{g/L}$	2 $\mu\text{g/L}$	20 $\mu\text{g/L}$	2 $\mu\text{g/L}$	20 $\mu\text{g/L}$	200 $\mu\text{g/L}$
测定结果 ($\mu\text{g/L}$)	1	1.84	22.5	1.67	19.2	1.48	16.5	1.70	14.6	156
	2	1.51	21.9	2.00	19.5	1.80	18.3	1.64	14.3	146
	3	1.83	23.9	1.69	18.6	1.54	16.2	1.59	15.7	155
	4	1.51	20.7	1.96	18.8	1.36	15.6	1.81	15.1	180
	5	1.81	21.7	2.17	19.0	1.34	16.4	1.70	14.0	172
	6	1.98	21.4	2.08	21.6	1.38	15.7	1.75	13.7	146
平均值 $\bar{x}_6(\mu\text{g/L})$		1.75	22.0	1.93	19.4	1.48	16.5	1.70	14.6	159
标准偏差 $S_6(\mu\text{g/L})$		0.19	1.11	0.21	1.11	0.17	0.96	0.078	0.73	14.2
相对标准偏差 RSD_6 (%)		10.9	5.0	10.6	5.7	11.5	5.9	4.6	5.0	8.9
乙酰甲胺磷										
平行号		地表水		地下水		生活污水		工业废水（总排口）		
		2 $\mu\text{g/L}$	20 $\mu\text{g/L}$	2 $\mu\text{g/L}$	20 $\mu\text{g/L}$	2 $\mu\text{g/L}$	20 $\mu\text{g/L}$	2 $\mu\text{g/L}$	20 $\mu\text{g/L}$	200 $\mu\text{g/L}$

测定结果 ($\mu\text{g/L}$)	1	2.07	17.4	1.79	19.8	1.71	15.5	2.02	18.4	166
	2	2.05	18.8	1.68	17.9	1.70	15.7	1.90	18.7	196
	3	2.02	18.0	1.68	18.7	1.60	15.3	1.94	16.8	164
	4	2.12	19.4	1.80	17.8	1.87	16.0	1.84	18.6	197
	5	2.05	17.8	1.60	19.1	1.76	16.8	1.99	18.7	167
	6	2.09	18.3	1.71	19.6	1.78	16.1	1.88	17.8	190
平均值 $\bar{x}_6(\mu\text{g/L})$		2.07	18.3	1.71	18.8	1.74	15.9	1.93	18.2	180
标准偏差 $S_6(\mu\text{g/L})$		0.035	0.73	0.076	0.86	0.66	0.53	0.070	0.77	15.9
相对标准偏差 RSD_6 (%)		1.7	4.0	4.4	4.6	3.3	3.3	3.7	4.3	8.8
辛硫磷										
平行号		地表水		地下水		生活污水		工业废水（总排口）		
		2 $\mu\text{g/L}$	20 $\mu\text{g/L}$	2 $\mu\text{g/L}$	20 $\mu\text{g/L}$	2 $\mu\text{g/L}$	20 $\mu\text{g/L}$	2 $\mu\text{g/L}$	20 $\mu\text{g/L}$	200 $\mu\text{g/L}$
测定结果 ($\mu\text{g/L}$)	1	1.57	19.2	1.57	17.4	1.55	14.7	1.30	16.9	178
	2	1.38	17.2	1.60	20.0	1.53	14.1	1.49	15.4	163
	3	1.43	16.2	1.65	16.7	1.48	15.5	1.30	12.8	195
	4	1.55	19.6	1.50	19.2	1.50	13.4	1.34	14.9	182
	5	1.62	20.4	1.52	17.8	1.42	14.9	1.46	16.5	188
	6	1.35	14.6	1.53	16.9	1.56	12.4	1.48	16.3	167
平均值 $\bar{x}_6(\mu\text{g/L})$		1.48	17.9	1.56	18.0	1.51	14.2	1.39	15.5	179
标准偏差 $S_6(\mu\text{g/L})$		0.11	2.25	0.57	1.31	0.052	1.13	0.090	1.51	12.5
相对标准偏差 RSD_6 (%)		7.5	12.6	3.6	7.3	3.5	8.0	6.4	9.8	7.0
注：6 为实验室编号										

A.1.4 方法准确度测试数据

选择地表水、地下水的实际水样，经直接进样法全过程分析平行测定 6 次取其平均值作为样品原始浓度，再进行加标分析测试，加标浓度分别为 2.00 $\mu\text{g/L}$ 、20.0 $\mu\text{g/L}$ ，每种样品平行测定 6 次。

选择生活污水、工业废水（总排口）、工业废水（车间排口）的实际水样，经固相萃取法全过程分析平行测定 6 次取其平均值作为样品原始浓度，再进行加标分析测试。生活污水、工业废水（车间排口）的加标浓度为 2.00 $\mu\text{g/L}$ 、20.0 $\mu\text{g/L}$ ，工业废水（总排口）的加标浓度分别为 2.00 $\mu\text{g/L}$ 、20.0 $\mu\text{g/L}$ 、200 $\mu\text{g/L}$ ，每种样品平行测定 6 次。

按规定公式计算平均值和加标回收率。

表 A1-16 准确度测试数据

验证单位： 1

测试日期： 2018-3-29

氧化乐果																							
平行号		地表水				地下水				生活污水				工业废水（总排口）						工业废水（车间排口）			
		样品 1		样品 2		样品 1		样品 2		样品 1		样品 2		样品 1		样品 2		样品 3		样品 1		样品 2	
		样 品	加 标 样 品	样 品	加 标 样 品	样 品	加 标 样 品	样 品	加 标 样 品	样 品	加 标 样 品	样 品	加 标 样 品	样 品	加 标 样 品	样 品	加 标 样 品	样 品	加 标 样 品	样 品	加 标 样 品	样 品	加 标 样 品
测定结果 ($\mu\text{g/L}$)	1	ND	1.78	ND	20.6	ND	2.00	ND	22.8	ND	1.31	ND	19.1	ND	1.33	ND	18.8	ND	196	ND	1.27	ND	19.7
	2	ND	1.72	ND	20.9	ND	1.93	ND	21.4	ND	1.25	ND	19.2	ND	1.28	ND	18.4	ND	193	ND	1.54	ND	18.2
	3	ND	1.90	ND	21.0	ND	1.94	ND	22.6	ND	1.34	ND	19.0	ND	1.38	ND	19.8	ND	203	ND	1.47	ND	19.6
	4	ND	2.00	ND	22.9	ND	1.92	ND	22.8	ND	1.77	ND	19.2	ND	1.29	ND	20.4	ND	195	ND	1.34	ND	19.2
	5	ND	1.87	ND	23.3	ND	1.91	ND	21.5	ND	1.36	ND	19.1	ND	1.45	ND	19.1	ND	189	ND	1.52	ND	16.1
	6	ND	2.21	ND	22.8	ND	1.95	ND	22.5	ND	1.38	ND	18.5	ND	1.33	ND	19.7	ND	204	ND	1.28	ND	18.6

平均值 \bar{x}_1, \bar{y}_1 ($\mu\text{g/L}$)	ND	1.91	ND	21.9	ND	1.94	ND	22.2	ND	1.40	ND	19.0	ND	1.34	ND	19.4	ND	197	ND	1.40	ND	1.86	
加标量 μ ($\mu\text{g/L}$)	2		20		2		20		2		20		2		20		200		2		20		
加标回收率 P_1 (%)	95.5		109		97.0		111		70.0		95.0		67.0		97.0		98.5		70.0		93.0		
甲胺磷																							
平行号	地表水				地下水				生活污水				工业废水（总排口）						工业废水（车间排口）				
	样品 1		样品 2		样品 1		样品 2		样品 1		样品 2		样品 1		样品 2		样品 3		样品 1		样品 2		
	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	
测定结果 ($\mu\text{g/L}$)	1	ND	1.78	ND	20.4	ND	2.01	ND	13.0	ND	1.38	ND	14.7	ND	2.44	ND	18.5	ND	161	1.39	3.05	1.39	16.9
	2	ND	1.70	ND	21.1	ND	2.26	ND	13.0	ND	1.55	ND	13.2	ND	2.15	ND	17.8	ND	164	1.53	3.46	1.53	18.3
	3	ND	1.82	ND	20.4	ND	2.14	ND	14.9	ND	1.43	ND	12.3	ND	2.23	ND	17.9	ND	157	1.23	3.31	1.23	19.3
	4	ND	1.87	ND	21.6	ND	2.10	ND	13.7	ND	1.36	ND	13.7	ND	2.00	ND	16.4	ND	177	1.38	3.74	1.38	17.6
	5	ND	1.91	ND	21.7	ND	2.19	ND	13.9	ND	1.52	ND	15.0	ND	2.12	ND	18.7	ND	173	1.50	4.21	1.50	17.1
	6	ND	2.44	ND	22.8	ND	2.13	ND	13.8	ND	1.58	ND	13.6	ND	2.31	ND	16.5	ND	195	1.49	4.14	1.49	17.5
平均值 \bar{x}_1, \bar{y}_1 ($\mu\text{g/L}$)	ND	1.92	ND	21.3	ND	2.14	ND	13.7	ND	1.47	ND	13.8	ND	2.21	ND	17.6	ND	171	1.42	3.65	1.42	17.8	
加标量 μ ($\mu\text{g/L}$)	2		20		2		20		2		20		2		20		200		2		20		
加标回收率 P_1 (%)	96.0		107		107		68.5		73.5		69.0		111		88.0		85.5		112		70.8		
乙酰甲胺磷																							

平行号		地表水				地下水				生活污水				工业废水（总排口）						工业废水（车间排口）			
		样品 1		样品 2		样品 1		样品 2		样品 1		样品 2		样品 1		样品 2		样品 3		样品 1		样品 2	
		样 品	加 标 样 品	样 品	加 标 样 品	样 品	加 标 样 品	样 品	加 标 样 品	样 品	加 标 样 品	样 品	加 标 样 品	样 品	加 标 样 品	样 品	加 标 样 品	样 品	加 标 样 品	样 品	加 标 样 品	样 品	加 标 样 品
测定结果 ($\mu\text{g/L}$)	1	ND	1.67	ND	17.6	ND	2.20	ND	19.6	ND	1.41	ND	20.7	ND	2.05	ND	21.5	ND	242	1.20	3.37	1.20	22.0
	2	ND	1.77	ND	19.4	ND	2.04	ND	20.7	ND	1.57	ND	21.2	ND	2.50	ND	20.2	ND	205	1.89	3.36	1.89	23.9
	3	ND	1.68	ND	19.1	ND	2.24	ND	21.2	ND	1.83	ND	21.5	ND	2.03	ND	21.4	ND	216	2.28	3.35	2.28	23.0
	4	ND	2.06	ND	19.6	ND	2.12	ND	20.6	ND	1.85	ND	22.0	ND	2.08	ND	22.1	ND	203	1.56	3.18	1.56	21.5
	5	ND	1.93	ND	20.2	ND	2.07	ND	19.4	ND	1.69	ND	20.3	ND	1.99	ND	24.3	ND	207	1.25	3.45	1.25	18.3
	6	ND	2.17	ND	19.7	ND	2.17	ND	20.3	ND	1.80	ND	20.2	ND	1.52	ND	21.1	ND	223	1.17	3.72	1.17	20.6
平均值 \bar{x}_1, \bar{y}_1 ($\mu\text{g/L}$)		ND	1.88	ND	19.3	ND	2.14	ND	20.3	ND	1.69	ND	21.0	ND	2.03	ND	21.8	ND	216	1.56	3.40	1.56	21.5
加标量 μ ($\mu\text{g/L}$)		2		20		2		20		2		20		2		20		200		2		20	
加标回收率 P_1 (%)		94.0		96.5		107		102		84.5		105		102		109		108		92.0		108	
辛硫磷																							
平行号		地表水				地下水				生活污水				工业废水（总排口）						工业废水（车间排口）			
		样品 1		样品 2		样品 1		样品 2		样品 1		样品 2		样品 1		样品 2		样品 3		样品 1		样品 2	
		样 品	加 标 样 品	样 品	加 标 样 品	样 品	加 标 样 品	样 品	加 标 样 品	样 品	加 标 样 品	样 品	加 标 样 品	样 品	加 标 样 品	样 品	加 标 样 品	样 品	加 标 样 品	样 品	加 标 样 品	样 品	加 标 样 品
测定结果	1	ND	1.63	ND	16.4	ND	1.66	ND	21.8	ND	1.45	ND	17.3	ND	2.01	ND	13.9	ND	207	ND	1.35	ND	23.1

(μg/L)	2	ND	1.33	ND	12.7	ND	2.06	ND	23.3	ND	1.42	ND	19.0	ND	1.85	ND	13.8	ND	175	ND	1.65	ND	18.6
	3	ND	1.55	ND	22.4	ND	1.35	ND	14.7	ND	1.63	ND	22.4	ND	1.31	ND	21.5	ND	199	ND	0.81	ND	18.5
	4	ND	1.32	ND	16.4	ND	1.53	ND	20.7	ND	1.81	ND	15.9	ND	1.53	ND	18.9	ND	171	ND	1.58	ND	15.2
	5	ND	1.22	ND	17.2	ND	1.78	ND	16.2	ND	2.10	ND	22.2	ND	1.29	ND	19.5	ND	183	ND	1.29	ND	16.0
	6	ND	1.33	ND	14.2	ND	1.68	ND	22.1	ND	1.66	ND	22.2	ND	1.40	ND	21.9	ND	164	ND	1.77	ND	17.2
平均值 \bar{x}_1, \bar{y}_1 (μg/L)	ND	1.40	ND	16.6	ND	1.68	1.66	19.8	ND	1.68	ND	19.8	ND	1.57	ND	18.3	ND	183	ND	1.41	ND	17.4	
加标量 μ (μg/L)	2		20		2		20		2		20		2		20		200		2		20		
加标回收率 P_1 (%)	70.0		83.0		84.0		99.0		84.0		99.0		78.5		91.5		91.5		70.5		87.0		
注: \bar{x}_1 为实际样品测试均值, \bar{y}_1 为加标样品测试均值 1 为实验室编号																							

表 A1-17 准确度测试数据

验证单位: 2

测试日期: 2018-4-4

氧化乐果																							
平行号	地表水				地下水				生活污水				工业废水 (总排口)						工业废水 (车间排口)				
	样品 1		样品 2		样品 1		样品 2		样品 1		样品 2		样品 1		样品 2		样品 3		样品 1		样品 2		
	样 品	加标 样品	样 品	加标 样品	样 品	加标 样品	样 品	加标 样品	样 品	加标 样品	样 品	加标 样品	样 品	加标 样品	样 品	加标 样品	样 品	加标 样品	样 品	加标 样品	样 品	加标 样品	样 品
测定结果 (μg/L)	1	ND	1.98	ND	18.9	ND	1.76	ND	21.0	ND	1.98	ND	18.8	ND	1.88	ND	22.3	ND	184	ND	1.68	ND	15.1
	2	ND	2.23	ND	18.3	ND	1.85	ND	20.3	ND	1.91	ND	17.1	ND	1.96	ND	21.9	ND	190	ND	1.77	ND	15.3
	3	ND	2.13	ND	18.9	ND	1.77	ND	17.3	ND	2.03	ND	17.7	ND	2.00	ND	16.9	ND	213	ND	2.12	ND	14.9

	4	ND	2.13	ND	19.5	ND	1.88	ND	18.6	ND	2.00	ND	17.5	ND	1.95	ND	19.8	ND	195	ND	1.29	ND	16.1
	5	ND	2.02	ND	20.3	ND	1.74	ND	20.1	ND	1.77	ND	20.7	ND	1.71	ND	20.6	ND	189	ND	1.88	ND	15.8
	6	ND	2.00	ND	19.8	ND	1.62	ND	17.5	ND	1.87	ND	19.9	ND	1.86	ND	17.5	ND	176	ND	1.74	ND	14.3
平均值 \bar{x}_2, \bar{y}_2 ($\mu\text{g/L}$)		ND	2.08	ND	19.3	ND	1.77	ND	19.1	ND	1.93	ND	18.6	ND	1.89	ND	19.8	ND	191	ND	1.75	ND	15.3
加标量 μ ($\mu\text{g/L}$)		2.00		20.0		2.00		20.0		2.00		20.0		2.00		20.0		200.0		2.00		20.0	
加标回收率 P_2 (%)		104		96.5		88.5		95.5		96.5		93.0		94.5		99.0		95.5		87.5		76.5	
甲胺磷																							
平行号	地表水				地下水				生活污水				工业废水（总排口）						工业废水（车间排口）				
	样品 1		样品 2		样品 1		样品 2		样品 1		样品 2		样品 1		样品 2		样品 3		样品 1		样品 2		
	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品
测定结果 ($\mu\text{g/L}$)	1	ND	1.91	ND	20.5	ND	2.27	ND	22.6	ND	1.87	ND	21.1	ND	1.81	ND	21.3	ND	209	1.22	3.44	1.22	23.5
	2	ND	1.87	ND	21.4	ND	2.30	ND	22.5	ND	1.97	ND	20.8	ND	1.85	ND	22.1	ND	215	1.17	3.50	1.17	23.3
	3	ND	1.82	ND	21.2	ND	2.33	ND	23.5	ND	1.93	ND	20.9	ND	1.95	ND	22.2	ND	217	1.27	3.32	1.27	23.7
	4	ND	1.81	ND	21.6	ND	2.24	ND	22.9	ND	1.98	ND	21.3	ND	1.97	ND	22.4	ND	225	1.19	3.56	1.19	23.0
	5	ND	1.90	ND	21.2	ND	2.30	ND	23.0	ND	1.92	ND	21.2	ND	2.04	ND	22.0	ND	228	1.21	3.34	1.21	22.9
	6	ND	1.91	ND	21.5	ND	2.35	ND	22.8	ND	1.96	ND	21.5	ND	2.04	ND	21.8	ND	227	1.14	3.44	1.14	23.3
平均值 \bar{x}_2, \bar{y}_2 ($\mu\text{g/L}$)		ND	1.87	ND	21.2	ND	2.30	ND	22.9	ND	1.94	ND	21.1	ND	1.94	ND	22.0	ND	220	1.20	3.43	1.20	23.3
加标量 μ ($\mu\text{g/L}$)		2.00		20.0		2.00		20.0		2.00		20.0		2.00		20.0		200.0		2.00		20.0	
加标回收率 P_2		93.5		106		115		114		97.0		106		97.0		110		110		112		110	

乙酰甲胺磷																							
平行号		地表水				地下水				生活污水				工业废水（总排口）						工业废水（车间排口）			
		样品 1		样品 2		样品 1		样品 2		样品 1		样品 2		样品 1		样品 2		样品 3		样品 1		样品 2	
		样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品
测定结果 ($\mu\text{g/L}$)	1	ND	2.66	ND	20.8	ND	1.55	ND	18.4	ND	1.65	ND	15.5	ND	2.18	ND	21.5	ND	166	1.59	3.30	1.59	20.4
	2	ND	2.02	ND	18.0	ND	1.70	ND	16.6	ND	1.75	ND	16.2	ND	2.38	ND	21.6	ND	185	1.81	2.76	1.81	20.6
	3	ND	1.66	ND	17.3	ND	1.50	ND	14.8	ND	2.40	ND	15.5	ND	1.89	ND	15.5	ND	210	1.46	3.49	1.46	20.0
	4	ND	2.17	ND	20.3	ND	1.69	ND	15.5	ND	2.23	ND	15.4	ND	2.29	ND	19.5	ND	197	1.04	3.13	1.04	20.8
	5	ND	2.22	ND	18.8	ND	1.66	ND	15.3	ND	1.69	ND	20.6	ND	1.84	ND	19.7	ND	172	1.29	3.15	1.29	22.6
	6	ND	1.98	ND	18.5	ND	1.46	ND	15.5	ND	1.55	ND	18.4	ND	1.96	ND	15.9	ND	154	1.33	3.35	1.33	20.6
平均值 \bar{x}_2, \bar{y}_2 ($\mu\text{g/L}$)	ND	2.12	ND	19.0	ND	1.59	ND	16.0	ND	1.88	ND	16.9	ND	2.09	ND	19.0	ND	181	1.42	3.20	1.42	20.9	
加标量 μ ($\mu\text{g/L}$)	2.00		20.0		2.00		20.0		2.00		20.0		2.00		20.0		200		2.00		20.0		
加标回收率 P_2 (%)	106		95		79.5		80.0		94.0		84.5		105		95		90.5		89.0		97.4		
辛硫磷																							
平行号		地表水				地下水				生活污水				工业废水（总排口）						工业废水（车间排口）			
		样品 1		样品 2		样品 1		样品 2		样品 1		样品 2		样品 1		样品 2		样品 3		样品 1		样品 2	

		样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品
测定结果 ($\mu\text{g/L}$)	1	ND	2.23	ND	14.0	ND	1.80	ND	17.2	ND	2.05	ND	13.8	ND	2.21	ND	14.4	ND	198	ND	2.09	ND	16.7
	2	ND	2.34	ND	14.9	ND	1.65	ND	16.3	ND	2.06	ND	15.3	ND	2.31	ND	17.1	ND	167	ND	2.07	ND	13.7
	3	ND	1.95	ND	14.2	ND	1.33	ND	18.7	ND	2.35	ND	20.6	ND	2.07	ND	14.8	ND	140	ND	1.84	ND	14.5
	4	ND	2.15	ND	14.9	ND	1.69	ND	20.3	ND	2.07	ND	15.4	ND	1.93	ND	15.7	ND	145	ND	1.84	ND	16.7
	5	ND	2.29	ND	15.2	ND	1.53	ND	18.1	ND	2.18	ND	14.7	ND	2.08	ND	16.2	ND	155	ND	1.85	ND	15.0
	6	ND	2.26	ND	14.2	ND	1.76	ND	18.5	ND	2.22	ND	13.2	ND	2.09	ND	17.9	ND	145	ND	1.85	ND	15.3
平均值 \bar{x}_2, \bar{y}_2 ($\mu\text{g/L}$)		ND	2.22	ND	14.6	ND	1.63	ND	18.2	ND	2.16	ND	15.5	ND	2.11	ND	16.0	ND	158	ND	1.92	ND	15.3
加标量 μ ($\mu\text{g/L}$)	2.00		20.0		2.00		20.0		2.00		20.0		2.00		20.0		200		2.00		20.0		
加标回收率 P_2 (%)	111		73		81.5		91.0		108		77.5		106		80.0		79.0		96.0		76.5		
注: \bar{x}_2 为实际样品测试均值, \bar{y}_2 为加标样品测试均值 2 为实验室编号																							

表 A1-18 准确度测试数据

验证单位: 3

测试日期: 2018-4-9

氧化乐果											
平行号	地表水		地下水		生活污水		工业废水 (总排口)			工业废水 (车间排口)	
	样品 1	样品 2	样品 1	样品 2	样品 1	样品 2	样品 1	样品 2	样品 3	样品 1	样品 2

		样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品
测定结果 ($\mu\text{g/L}$)	1	ND	1.83	ND	19.9	ND	1.84	ND	21.6	ND	2.03	ND	19.7	ND	1.92	ND	23.4	ND	193	ND	1.72	ND	17.4
	2	ND	1.65	ND	19.2	ND	1.93	ND	20.9	ND	1.96	ND	17.5	ND	2.01	ND	23.0	ND	200	ND	1.81	ND	17.7
	3	ND	1.61	ND	19.9	ND	1.86	ND	18.0	ND	2.08	ND	19.0	ND	2.05	ND	18.0	ND	224	ND	2.18	ND	17.2
	4	ND	1.54	ND	20.5	ND	1.97	ND	19.2	ND	2.05	ND	18.4	ND	2.00	ND	20.8	ND	205	ND	1.70	ND	18.6
	5	ND	1.78	ND	21.3	ND	1.82	ND	20.8	ND	1.81	ND	21.7	ND	1.75	ND	21.3	ND	199	ND	1.93	ND	18.3
	6	ND	1.74	ND	20.8	ND	1.70	ND	18.2	ND	1.92	ND	20.9	ND	1.90	ND	18.3	ND	185	ND	1.78	ND	16.5
平均值 \bar{x}_3, \bar{y}_3 ($\mu\text{g/L}$)		ND	1.69	ND	20.3	ND	1.85	ND	19.8	ND	1.98	ND	19.5	ND	1.94	ND	20.8	ND	201	ND	1.85	ND	17.6
加标量 μ ($\mu\text{g/L}$)		2.00		20.0		2.00		20.0		2.00		20.0		2.00		20.0		200		2.00		20.0	
加标回收率 P_3 (%)		84.5		102		92.5		99.0		99.0		97.5		97.0		104		101		92.5		88.0	
甲胺磷																							
平行号	地表水				地下水				生活污水				工业废水（总排口）						工业废水（车间排口）				
	样品 1		样品 2		样品 1		样品 2		样品 1		样品 2		样品 1		样品 2		样品 3		样品 1		样品 2		
	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品
测定结果 ($\mu\text{g/L}$)	1	ND	2.11	ND	18.7	ND	2.22	ND	20.6	ND	1.63	ND	19.2	ND	1.76	ND	19.4	ND	191	1.18	3.37	1.18	23.2
	2	ND	2.07	ND	19.6	ND	2.14	ND	20.4	ND	1.72	ND	18.9	ND	1.61	ND	20.2	ND	196	0.99	3.12	0.99	21.3
	3	ND	2.01	ND	21.3	ND	2.38	ND	19.4	ND	2.13	ND	19.1	ND	2.16	ND	20.2	ND	187	1.43	3.61	1.43	25.3
	4	ND	2.00	ND	19.7	ND	2.10	ND	25.2	ND	1.72	ND	22.7	ND	1.71	ND	23.9	ND	205	1.00	3.18	1.00	21.0

	5	ND	2.10	ND	18.1	ND	2.40	ND	18.9	ND	1.67	ND	19.4	ND	1.78	ND	20.1	ND	194	1.02	2.97	1.02	20.9
	6	ND	2.11	ND	19.7	ND	1.82	ND	23.9	ND	2.16	ND	23.0	ND	2.25	ND	23.3	ND	209	1.30	3.74	1.30	24.9
平均值 \bar{x}_3, \bar{y}_3 ($\mu\text{g/L}$)	ND	2.07	ND	19.5	ND	2.18	ND	21.4	ND	1.84	ND	20.4	ND	1.88	ND	21.2	ND	197	1.15	3.33	1.15	22.8	
加标量 μ ($\mu\text{g/L}$)	2.00		20.0		2.00		20.0		2.00		20.0		2.00		20.0		200		2.00		20.0		
加标回收率 P_3 (%)	104		97.5		109		107		92.0		102		94.0		106		98.5		109		108		
乙酰甲胺磷																							
平行号	地表水				地下水				生活污水				工业废水（总排口）						工业废水（车间排口）				
	样品 1		样品 2		样品 1		样品 2		样品 1		样品 2		样品 1		样品 2		样品 3		样品 1		样品 2		
	样 品	加标 样品	样 品	加标 样品	样 品	加标 样品	样 品	加标 样品	样 品	加标 样品	样 品	加标 样品	样 品	加标 样品	样 品	加标 样品	样 品	加标 样品	样 品	加标 样品	样 品	加标 样品	样 品
测定结果 ($\mu\text{g/L}$)	1	ND	1.80	ND	17.2	ND	1.73	ND	17.1	ND	2.31	ND	19.7	ND	2.23	ND	22.1	ND	170	1.63	3.39	1.63	21.0
	2	ND	1.64	ND	16.5	ND	1.90	ND	17.6	ND	2.22	ND	20.6	ND	2.27	ND	25.2	ND	216	2.11	3.22	2.11	24.1
	3	ND	1.81	ND	18.9	ND	1.68	ND	14.7	ND	2.06	ND	18.4	ND	2.06	ND	17.0	ND	229	1.60	3.81	1.60	21.8
	4	ND	1.66	ND	22.3	ND	1.90	ND	15.5	ND	2.13	ND	18.5	ND	2.52	ND	21.5	ND	217	1.15	3.44	1.15	22.9
	5	ND	1.89	ND	17.0	ND	1.86	ND	12.6	ND	2.17	ND	20.4	ND	1.67	ND	17.8	ND	225	1.17	2.85	1.17	20.5
	6	ND	1.87	ND	18.4	ND	1.63	ND	14.0	ND	2.28	ND	19.9	ND	1.95	ND	15.8	ND	196	1.32	3.33	1.32	20.5
平均值 \bar{x}_3, \bar{y}_3 ($\mu\text{g/L}$)	ND	1.78	ND	18.4	ND	1.78	ND	15.3	ND	2.20	ND	19.6	ND	2.12	ND	19.9	ND	209	1.50	3.34	1.50	21.79	
加标量 μ ($\mu\text{g/L}$)	2.00		20.0		2.00		20.0		2.00		20.0		2.00		20.0		200		2.00		20.0		
加标回收率 P_3 (%)	89.0		92.0		89.0		76.5		110		98.0		106		99.5		105		92.0		101		

辛硫磷																							
平行号		地表水				地下水				生活污水				工业废水（总排口）						工业废水（车间排口）			
		样品 1		样品 2		样品 1		样品 2		样品 1		样品 2		样品 1		样品 2		样品 3		样品 1		样品 2	
		样 品	加标 样品	样 品	加标 样品	样 品	加标 样品	样 品	加标 样品	样 品	加标 样品	样 品	加标 样品	样 品	加标 样品	样 品	加标 样品	样 品	加标 样品	样 品	加标 样品	样 品	加标 样品
测定结果 ($\mu\text{g/L}$)	1	ND	1.82	ND	17.2	ND	1.83	ND	17.5	ND	1.94	ND	16.9	ND	2.08	ND	17.7	ND	202	ND	1.97	ND	20.4
	2	ND	1.91	ND	18.2	ND	1.68	ND	16.2	ND	1.95	ND	18.7	ND	2.18	ND	20.9	ND	186	ND	1.95	ND	16.8
	3	ND	1.59	ND	17.4	ND	1.69	ND	16.7	ND	2.23	ND	21.9	ND	1.95	ND	18.1	ND	171	ND	1.73	ND	17.7
	4	ND	1.96	ND	16.5	ND	1.73	ND	18.6	ND	2.21	ND	17.0	ND	2.08	ND	17.3	ND	161	ND	2.00	ND	18.4
	5	ND	1.87	ND	18.5	ND	2.23	ND	18.8	ND	2.07	ND	17.9	ND	1.96	ND	19.8	ND	189	ND	1.74	ND	18.4
	6	ND	1.84	ND	17.4	ND	1.80	ND	17.9	ND	2.11	ND	16.1	ND	1.97	ND	21.9	ND	177	ND	1.89	ND	18.7
平均值 \bar{x}_3, \bar{y}_3 ($\mu\text{g/L}$)	ND	1.83	ND	17.5	ND	1.83	ND	17.6	ND	2.09	ND	18.1	ND	2.03	ND	19.3	ND	181	ND	1.88	ND	18.4	
加标量 μ ($\mu\text{g/L}$)	2.00		20.0		2.00		20.0		2.00		20.0		2.00		20.0		200		2.00		20.0		
加标回收率 P_3 (%)	91.5		87.5		91.5		88.0		105		90.5		102		96.5		90.5		94.0		92.0		
注: \bar{x}_3 为实际样品测试均值, \bar{y}_3 为加标样品测试均值 3 为实验室编号																							

表 A1-19 准确度测试数据

验证单位: 4

测试日期: 2018-4-18

氧化乐果

平行号		地表水				地下水				生活污水				工业废水（总排口）						工业废水（车间排口）			
		样品 1		样品 2		样品 1		样品 2		样品 1		样品 2		样品 1		样品 2		样品 3		样品 1		样品 2	
		样 品	加标 样品	样 品	加标 样品	样 品	加标 样品	样 品	加标 样品	样 品	加标 样品	样 品	加标 样品	样 品	加标 样品	样 品	加标 样品	样 品	加标 样品	样 品	加标 样品	样 品	加标 样品
测定结果 ($\mu\text{g/L}$)	1	ND	1.86	ND	18.3	ND	2.26	ND	21.8	ND	2.32	ND	17.7	ND	1.90	ND	19.7	ND	201	ND	1.74	ND	17.2
	2	ND	1.97	ND	17.4	ND	2.15	ND	23.1	ND	2.16	ND	19.7	ND	1.65	ND	21.2	ND	228	ND	1.93	ND	20.7
	3	ND	1.95	ND	17.0	ND	1.98	ND	21.2	ND	2.28	ND	18.2	ND	1.88	ND	18.8	ND	227	ND	1.49	ND	18.6
	4	ND	2.13	ND	18.2	ND	1.95	ND	21.6	ND	2.22	ND	16.7	ND	1.89	ND	22.9	ND	209	ND	1.72	ND	19.4
	5	ND	1.71	ND	20.5	ND	1.94	ND	21.6	ND	2.17	ND	16.6	ND	1.77	ND	21.4	ND	194	ND	1.66	ND	18.9
	6	ND	1.97	ND	16.4	ND	2.03	ND	19.3	ND	2.04	ND	18.5	ND	2.09	ND	23.6	ND	198	ND	1.81	ND	18.3
平均值 \bar{x}_4, \bar{y}_4 ($\mu\text{g/L}$)		ND	1.93	ND	18.0	ND	2.05	ND	21.4	ND	2.20	ND	17.9	ND	1.86	ND	21.3	ND	209	ND	1.73	ND	18.8
加标量 μ ($\mu\text{g/L}$)		2		20		2		20		2		20		2		20		200		2		20	
加标回收率 P_4 (%)		96.5		90.0		103		107		110		89.5		93.0		107		105		86.5		94.0	
甲胺磷																							
平行号		地表水				地下水				生活污水				工业废水（总排口）						工业废水（车间排口）			
		样品 1		样品 2		样品 1		样品 2		样品 1		样品 2		样品 1		样品 2		样品 3		样品 1		样品 2	
		样 品	加标 样品	样 品	加标 样品	样 品	加标 样品	样 品	加标 样品	样 品	加标 样品	样 品	加标 样品	样 品	加标 样品	样 品	加标 样品	样 品	加标 样品	样 品	加标 样品	样 品	加标 样品
测定结果 ($\mu\text{g/L}$)	1	ND	2.07	ND	19.3	ND	2.07	ND	22.2	ND	1.86	ND	19.8	ND	2.02	ND	17.3	ND	188	1.25	3.28	1.25	20.4
	2	ND	1.82	ND	20.8	ND	2.10	ND	20.8	ND	1.97	ND	19.1	ND	1.97	ND	23.9	ND	185	1.39	3.41	1.39	17.4

	3	ND	2.06	ND	20.3	ND	1.87	ND	19.3	ND	1.92	ND	21.0	ND	2.09	ND	18.3	ND	195	1.25	3.51	1.25	17.8
	4	ND	2.15	ND	19.1	ND	1.78	ND	21.1	ND	2.04	ND	18.1	ND	2.49	ND	18.8	ND	206	1.10	3.31	1.10	19.0
	5	ND	2.03	ND	20.0	ND	1.77	ND	21.1	ND	1.89	ND	18.4	ND	1.95	ND	23.2	ND	205	1.56	3.09	1.56	20.3
	6	ND	1.71	ND	19.3	ND	1.96	ND	21.2	ND	2.01	ND	18.1	ND	2.08	ND	21.2	ND	207	1.41	3.19	1.41	23.9
平均值 \bar{x}_4, \bar{y}_4 ($\mu\text{g/L}$)		ND	1.97	ND	19.8	ND	1.92	ND	20.9	ND	1.95	ND	19.1	ND	2.10	ND	20.4	ND	198	1.33	3.30	1.33	19.8
加标量 μ ($\mu\text{g/L}$)		2		20		2		20		2		20		2		20		200		2		20	
加标回收率 P_4 (%)		98.5		99.0		96.0		105		97.5		95.5		105		102		99.0		98.5		92.4	
乙酰甲胺磷																							
平行号	地表水				地下水				生活污水				工业废水（总排口）						工业废水（车间排口）				
	样品 1		样品 2		样品 1		样品 2		样品 1		样品 2		样品 1		样品 2		样品 3		样品 1		样品 2		
	样 品	加标 样品	样 品	加标 样品	样 品	加标 样品	样 品	加标 样品	样 品	加标 样品	样 品	加标 样品	样 品	加标 样品	样 品	加标 样品	样 品	加标 样品	样 品	加标 样品	样 品	加标 样品	样 品
测定结果 ($\mu\text{g/L}$)	1	ND	2.11	ND	19.0	ND	2.10	ND	19.1	ND	1.96	ND	17.7	ND	1.98	ND	18.1	ND	180	1.48	3.52	1.48	16.4
	2	ND	1.93	ND	18.5	ND	1.99	ND	21.7	ND	1.87	ND	16.7	ND	1.83	ND	20.9	ND	185	1.55	3.31	1.55	20.5
	3	ND	1.95	ND	20.1	ND	2.09	ND	20.2	ND	1.89	ND	21.4	ND	1.78	ND	17.1	ND	177	1.64	3.35	1.64	17.7
	4	ND	1.96	ND	19.2	ND	1.99	ND	21.0	ND	2.08	ND	19.0	ND	1.93	ND	17.6	ND	179	1.24	3.08	1.24	20.9
	5	ND	2.01	ND	22.0	ND	1.80	ND	20.4	ND	2.09	ND	18.2	ND	1.95	ND	19.8	ND	192	1.53	3.51	1.53	17.8
	6	ND	2.48	ND	19.9	ND	1.79	ND	19.6	ND	1.83	ND	19.5	ND	2.01	ND	20.6	ND	196	1.36	3.47	1.36	18.6
平均值 \bar{x}_4, \bar{y}_4 ($\mu\text{g/L}$)		ND	2.07	ND	19.8	ND	1.96	ND	20.3	ND	1.95	ND	18.8	ND	1.91	ND	19.0	ND	185	1.47	3.37	1.47	18.6
加标量 μ ($\mu\text{g/L}$)		2		20		2		20		2		20		2		20		200		2		20	

加标回收率 P ₄ (%)	103.5	99.0	98.0	102	97.5	94.0	95.5	95.0	92.5	95.0	85.7												
辛硫磷																							
平行号	地表水				地下水				生活污水				工业废水（总排口）				工业废水（车间排口）						
	样品 1		样品 2		样品 1		样品 2		样品 1		样品 2		样品 1		样品 2		样品 3		样品 1		样品 2		
	样 品	加标 样品	样 品	加标 样品	样 品	加标 样品	样 品	加标 样品	样 品	加标 样品	样 品	加标 样品	样 品	加标 样品	样 品	加标 样品	样 品	加标 样品	样 品	加标 样品	样 品	加标 样品	样 品
测定结果 (μg/L)	1	ND	2.37	ND	19.9	ND	1.62	ND	16.8	ND	1.75	ND	20.3	ND	1.52	ND	19.6	ND	185	ND	1.76	ND	20.3
	2	ND	2.01	ND	17.8	ND	1.34	ND	19.8	ND	1.40	ND	21.7	ND	1.69	ND	18.7	ND	211	ND	1.85	ND	20.2
	3	ND	1.85	ND	22.2	ND	1.85	ND	15.1	ND	1.91	ND	17.8	ND	1.93	ND	16.8	ND	193	ND	1.78	ND	18.1
	4	ND	1.65	ND	20.0	ND	1.57	ND	17.2	ND	1.86	ND	19.5	ND	1.49	ND	18.4	ND	201	ND	1.68	ND	18.4
	5	ND	2.02	ND	22.2	ND	1.96	ND	20.4	ND	1.49	ND	20.9	ND	1.86	ND	20.8	ND	210	ND	1.92	ND	18.4
	6	ND	1.74	ND	18.4	ND	1.68	ND	19.4	ND	1.73	ND	22.2	ND	1.66	ND	20.6	ND	198	ND	1.55	ND	17.6
平均值 \bar{x}_4, \bar{y}_4 (μg/L)	ND	1.94	ND	20.1	ND	1.67	ND	18.1	ND	1.69	ND	20.4	ND	1.69	ND	19.1	ND	200	ND	1.76	ND	18.8	
加标量 μ (μg/L)	2		20		2		20		2		20		2		20		200		2		20		
加标回收率 P ₄ (%)	97.0		101		83.5		90.5		84.5		102		84.5		95.5		100		88.0		94.0		
注: \bar{x}_4 为实际样品测试均值, \bar{y}_4 为加标样品测试均值 4 为实验室编号																							

表 A1-20 准确度测试数据

验证单位: 5
测试日期: 2018-4-20

氧化乐果																							
平行号		地表水				地下水				生活污水				工业废水（总排口）						工业废水（车间排口）			
		样品 1		样品 2		样品 1		样品 2		样品 1		样品 2		样品 1		样品 2		样品 3		样品 1		样品 2	
		样 品	加标 样品	样 品	加标 样品	样 品	加标 样品	样 品	加标 样品	样 品	加标 样品	样 品	加标 样品	样 品	加标 样品	样 品	加标 样品	样 品	加标 样品	样 品	加标 样品	样 品	加标 样品
测定结果 ($\mu\text{g/L}$)	1	ND	2.10	ND	20.0	ND	1.92	ND	20.4	ND	2.16	ND	20.2	ND	2.00	ND	20.3	ND	196	ND	1.93	ND	21.0
	2	ND	1.95	ND	19.7	ND	1.78	ND	19.0	ND	1.95	ND	17.8	ND	2.07	ND	18.5	ND	180	ND	1.93	ND	22.2
	3	ND	2.02	ND	18.7	ND	1.92	ND	20.5	ND	2.01	ND	18.4	ND	2.19	ND	19.9	ND	202	ND	2.06	ND	21.6
	4	ND	1.96	ND	20.4	ND	1.91	ND	19.5	ND	2.05	ND	20.7	ND	1.91	ND	19.0	ND	183	ND	2.18	ND	20.6
	5	ND	1.96	ND	19.1	ND	1.71	ND	20.3	ND	2.06	ND	19.8	ND	2.20	ND	19.2	ND	201	ND	2.11	ND	21.6
	6	ND	2.09	ND	17.8	ND	1.93	ND	20.7	ND	1.88	ND	18.7	ND	2.16	ND	19.6	ND	183	ND	1.88	ND	20.2
平均值 \bar{x}_5, \bar{y}_5 ($\mu\text{g/L}$)	ND	2.01	ND	19.3	ND	1.86	ND	20.1	ND	2.02	ND	19.3	ND	2.09	ND	19.4	ND	191	ND	2.01	ND	21.2	
加标量 μ ($\mu\text{g/L}$)	2.00		20.0		2.00		20.0		2.00		20.0		2.00		20.0		200		2.00		20.0		
加标回收率 P_5 (%)	101		96.5		93.0		101		101		96.5		105		97.0		95.5		101		106		
甲胺磷																							
平行号		地表水				地下水				生活污水				工业废水（总排口）						工业废水（车间排口）			
		样品 1		样品 2		样品 1		样品 2		样品 1		样品 2		样品 1		样品 2		样品 3		样品 1		样品 2	
		样 品	加标 样品	样 品	加标 样品	样 品	加标 样品	样 品	加标 样品	样 品	加标 样品	样 品	加标 样品	样 品	加标 样品	样 品	加标 样品	样 品	加标 样品	样 品	加标 样品	样 品	加标 样品
测定结果	1	ND	2.24	ND	20.7	ND	2.15	ND	21.1	ND	2.05	ND	20.2	ND	1.78	ND	19.2	ND	207	1.27	3.08	1.27	23.1

(μg/L)	2	ND	1.85	ND	23.1	ND	1.80	ND	20.8	ND	2.18	ND	21.8	ND	2.07	ND	19.7	ND	209	0.97	3.15	0.97	22.1
	3	ND	1.91	ND	20.5	ND	1.89	ND	19.6	ND	2.09	ND	22.7	ND	2.12	ND	18.1	ND	210	1.36	3.46	1.36	23.0
	4	ND	1.96	ND	21.9	ND	1.84	ND	19.7	ND	2.06	ND	25.0	ND	1.77	ND	20.5	ND	223	1.29	3.32	1.29	22.7
	5	ND	2.05	ND	21.1	ND	1.88	ND	18.5	ND	2.12	ND	20.5	ND	2.07	ND	20.3	ND	215	1.47	3.49	1.47	21.7
	6	ND	2.14	ND	21.4	ND	2.00	ND	18.5	ND	2.24	ND	20.5	ND	1.95	ND	23.2	ND	217	1.17	3.36	1.17	22.8
	平均值 \bar{x}_5, \bar{y}_5 (μg/L)	ND	2.06	ND	21.5	ND	1.93	ND	19.7	ND	2.12	ND	21.8	ND	1.96	ND	20.2	ND	213	1.25	3.31	1.25	22.6
加标量μ (μg/L)	2.00		20.0		2.00		20.0		2.00		20.0		2.00		20.0		200		2.00		20.0		
加标回收率 P ₅ (%)	103		108		96.5		98.5		106		109		98.0		101		107		103		107		
乙酰甲胺磷																							
平行号	地表水				地下水				生活污水				工业废水（总排口）						工业废水（车间排口）				
	样品 1		样品 2		样品 1		样品 2		样品 1		样品 2		样品 1		样品 2		样品 3		样品 1		样品 2		
	样 品	加标 样品	样 品	加标 样品	样 品	加标 样品	样 品	加标 样品	样 品	加标 样品	样 品	加标 样品	样 品	加标 样品	样 品	加标 样品	样 品	加标 样品	样 品	加标 样品	样 品	加标 样品	样 品
测定结果 (μg/L)	1	ND	2.01	ND	18.7	ND	1.83	ND	19.2	ND	1.99	ND	19.4	ND	1.88	ND	16.4	ND	190	1.48	3.29	1.48	22.4
	2	ND	2.05	ND	17.6	ND	2.07	ND	20.3	ND	1.73	ND	21.2	ND	1.82	ND	19.0	ND	165	1.51	3.21	1.51	21.4
	3	ND	1.97	ND	18.0	ND	2.11	ND	19.4	ND	1.84	ND	19.9	ND	1.96	ND	18.7	ND	192	1.59	3.23	1.59	21.1
	4	ND	2.11	ND	18.6	ND	1.97	ND	17.9	ND	1.73	ND	21.0	ND	2.00	ND	17.3	ND	184	1.54	3.33	1.54	22.4
	5	ND	1.90	ND	17.9	ND	1.98	ND	17.7	ND	1.83	ND	21.1	ND	1.95	ND	16.4	ND	183	1.48	3.30	1.48	21.2
	6	ND	1.98	ND	19.4	ND	2.07	ND	18.2	ND	1.81	ND	19.7	ND	1.81	ND	19.5	ND	168	1.29	3.31	1.29	22.2
平均值 \bar{x}_5, \bar{y}_5 (μg/L)	ND	2.01	ND	18.4	ND	2.00	ND	18.8	ND	1.82	ND	20.4	ND	1.90	ND	17.9	ND	180	1.48	3.28	1.48	21.7	

加标量 μ ($\mu\text{g/L}$)	2.00	20.0	2.00	20.0	2.00	20.0	2.00	20.0	2.00	20.0	2.00	20.0	2.00	20.0	200	2.00	20.0						
加标回收率 P_5 (%)	101	92.0	100	94.0	91.0	102	95.0	89.5	90.0	90.0	101												
辛硫磷																							
平行号	地表水				地下水				生活污水				工业废水（总排口）				工业废水（车间排口）						
	样品 1		样品 2		样品 1		样品 2		样品 1		样品 2		样品 1		样品 2		样品 3		样品 1		样品 2		
	样 品	加标 样品	样 品	加标 样品	样 品	加标 样品	样 品	加标 样品	样 品	加标 样品	样 品	加标 样品	样 品	加标 样品	样 品	加标 样品	样 品	加标 样品	样 品	加标 样品	样 品	加标 样品	
测定结果 ($\mu\text{g/L}$)	1	ND	2.15	ND	16.9	ND	2.07	ND	20.7	ND	2.04	ND	15.2	ND	2.22	ND	17.1	ND	208	ND	2.12	ND	18.7
	2	ND	2.22	ND	19.1	ND	1.89	ND	20.0	ND	2.02	ND	17.1	ND	2.15	ND	16.7	ND	190	ND	2.27	ND	16.6
	3	ND	2.08	ND	17.7	ND	2.11	ND	19.7	ND	2.07	ND	19.0	ND	2.16	ND	18.4	ND	162	ND	1.80	ND	17.2
	4	ND	2.17	ND	18.1	ND	1.94	ND	18.3	ND	2.10	ND	19.1	ND	2.02	ND	19.8	ND	186	ND	1.83	ND	17.7
	5	ND	2.07	ND	19.4	ND	1.77	ND	18.6	ND	2.08	ND	21.9	ND	2.12	ND	17.1	ND	174	ND	1.82	ND	18.8
	6	ND	2.30	ND	17.4	ND	1.94	ND	17.6	ND	1.96	ND	16.9	ND	1.90	ND	17.4	ND	166	ND	1.95	ND	16.5
平均值 \bar{x}_5, \bar{y}_5 ($\mu\text{g/L}$)	ND	2.16	ND	18.1	ND	1.95	ND	19.2	ND	2.05	ND	18.2	ND	2.10	ND	17.8	ND	181	ND	1.97	ND	17.6	
加标量 μ ($\mu\text{g/L}$)	2.00	20.0	2.00	20.0	2.00	20.0	2.00	20.0	2.00	20.0	2.00	20.0	2.00	20.0	200	2.00	20.0						
加标回收率 P_5 (%)	108	90.5	97.5	96.0	103	91.0	105	89.0	90.5	98.5	88.0												
注: \bar{x}_5 为实际样品测试均值, \bar{y}_5 为加标样品测试均值 5 为实验室编号																							

表 A1-21 准确度测试数据

验证单位：_____ 6 _____

测试日期：_____ 2018-4-23 _____

氧化乐果																							
平行号		地表水				地下水				生活污水				工业废水（总排口）						工业废水（车间排口）			
		样品 1		样品 2		样品 1		样品 2		样品 1		样品 2		样品 1		样品 2		样品 3		样品 1		样品 2	
		样 品	加 标 样 品	样 品	加 标 样 品	样 品	加 标 样 品	样 品	加 标 样 品	样 品	加 标 样 品	样 品	加 标 样 品	样 品	加 标 样 品	样 品	加 标 样 品	样 品	加 标 样 品	样 品	加 标 样 品	样 品	加 标 样 品
测定结果 ($\mu\text{g/L}$)	1	ND	1.85	ND	19.2	ND	1.51	ND	16.1	ND	1.56	ND	18.5	ND	1.77	ND	19.9	ND	190	ND	2.03	ND	16.2
	2	ND	1.87	ND	18.9	ND	1.56	ND	16.3	ND	1.54	ND	20.3	ND	1.78	ND	20.1	ND	202	ND	2.21	ND	17.0
	3	ND	1.65	ND	19.7	ND	1.63	ND	16.1	ND	1.47	ND	20.2	ND	1.75	ND	20.6	ND	186	ND	1.99	ND	17.7
	4	ND	1.85	ND	18.7	ND	1.57	ND	18.3	ND	1.59	ND	19.0	ND	1.79	ND	18.0	ND	178	ND	2.20	ND	17.6
	5	ND	1.64	ND	20.5	ND	1.57	ND	17.4	ND	1.44	ND	18.2	ND	1.55	ND	18.7	ND	192	ND	1.96	ND	15.8
	6	ND	1.87	ND	20.3	ND	1.45	ND	18.1	ND	1.50	ND	19.9	ND	1.79	ND	19.5	ND	184	ND	2.04	ND	16.5
平均值 \bar{x}_6, \bar{y}_6 ($\mu\text{g/L}$)	ND	1.79	ND	19.5	ND	1.55	ND	17.1	ND	1.52	ND	19.3	ND	1.73	ND	19.5	ND	189	ND	2.07	ND	16.8	
加标量 μ ($\mu\text{g/L}$)	2.00		20.0		2.00		20.0		2.00		20.0		2.00		20.0		200		2.00		20.0		
加标回收率 P_6 (%)	89.5		97.5		77.5		85.5		76.0		96.5		86.5		97.5		94.5		104		84.0		
甲胺磷																							
平行号		地表水				地下水				生活污水				工业废水（总排口）						工业废水（车间排口）			
		样品 1		样品 2		样品 1		样品 2		样品 1		样品 2		样品 1		样品 2		样品 3		样品 1		样品 2	

		样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品
测定结果 ($\mu\text{g/L}$)	1	ND	1.84	ND	22.5	ND	1.67	ND	19.2	ND	1.48	ND	16.5	ND	1.70	ND	14.6	ND	156	1.98	3.28	1.98	23.1
	2	ND	1.51	ND	21.9	ND	2.00	ND	19.5	ND	1.80	ND	18.3	ND	1.64	ND	14.3	ND	146	1.11	3.18	1.11	22.7
	3	ND	1.83	ND	23.9	ND	1.69	ND	18.6	ND	1.54	ND	16.2	ND	1.59	ND	15.7	ND	155	1.27	3.28	1.27	23.4
	4	ND	1.51	ND	20.7	ND	1.96	ND	18.8	ND	1.36	ND	15.6	ND	1.81	ND	15.1	ND	180	1.17	3.06	1.17	22.3
	5	ND	1.81	ND	21.7	ND	2.17	ND	19.0	ND	1.34	ND	16.4	ND	1.70	ND	14.0	ND	172	1.43	3.29	1.43	22.6
	6	ND	1.98	ND	21.4	ND	2.08	ND	21.6	ND	1.38	ND	15.7	ND	1.75	ND	13.7	ND	146	1.35	3.43	1.35	22.7
平均值 \bar{x}_6, \bar{y}_6 ($\mu\text{g/L}$)		ND	1.75	ND	22.0	ND	1.93	ND	19.4	ND	1.48	ND	16.5	ND	1.70	ND	14.6	ND	159	1.38	3.25	1.38	22.8
加标量 μ ($\mu\text{g/L}$)		2.00		20.0		2.00		20.0		2.00		20.0		2.00		20.0		200		2.00		20.0	
加标回收率 P_6 (%)		87.5		110		96.5		97.0		74.0		82.5		85.0		73.0		79.5		93.5		107	
乙酰甲胺磷																							
平行号	地表水				地下水				生活污水				工业废水（总排口）						工业废水（车间排口）				
	样品 1		样品 2		样品 1		样品 2		样品 1		样品 2		样品 1		样品 2		样品 3		样品 1		样品 2		
	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品
测定结果 ($\mu\text{g/L}$)	1	ND	2.07	ND	17.4	ND	1.79	ND	19.8	ND	1.71	ND	15.5	ND	2.02	ND	18.4	ND	166	1.38	3.55	1.38	22.0
	2	ND	2.05	ND	18.8	ND	1.68	ND	17.9	ND	1.70	ND	15.7	ND	1.90	ND	18.7	ND	196	1.59	3.39	1.59	22.0
	3	ND	2.02	ND	18.0	ND	1.68	ND	18.7	ND	1.60	ND	15.3	ND	1.94	ND	16.8	ND	164	1.55	3.35	1.55	22.0

	4	ND	2.12	ND	19.4	ND	1.80	ND	17.8	ND	1.87	ND	16.0	ND	1.84	ND	18.6	ND	197	1.38	3.19	1.38	22.1
	5	ND	2.05	ND	17.8	ND	1.60	ND	19.1	ND	1.76	ND	16.8	ND	1.99	ND	18.7	ND	167	1.63	3.02	1.63	21.6
	6	ND	2.09	ND	18.3	ND	1.71	ND	19.6	ND	1.78	ND	16.1	ND	1.88	ND	17.8	ND	190	1.67	3.35	1.67	22.2
平均值 \bar{x}_6, \bar{y}_6 ($\mu\text{g/L}$)		ND	2.07	ND	18.3	ND	1.71	ND	18.8	ND	1.74	ND	15.9	ND	1.93	ND	18.2	ND	180	1.53	3.31	1.53	22.0
加标量 μ ($\mu\text{g/L}$)		2.00		20.0		2.00		20.0		2.00		20.0		2.00		20.0		200		2.00		20.0	
加标回收率 P_6 (%)		104		91.5		85.5		94.0		87.0		79.5		96.5		91.0		90.0		89.0		102	
辛硫磷																							
平行号	地表水				地下水				生活污水				工业废水（总排口）						工业废水（车间排口）				
	样品 1		样品 2		样品 1		样品 2		样品 1		样品 2		样品 1		样品 2		样品 3		样品 1		样品 2		
	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品
测定结果 ($\mu\text{g/L}$)	1	ND	1.57	ND	19.2	ND	1.57	ND	17.4	ND	1.55	ND	14.7	ND	1.30	ND	16.9	ND	178	ND	1.56	ND	13.1
	2	ND	1.38	ND	17.2	ND	1.60	ND	20.0	ND	1.53	ND	14.1	ND	1.49	ND	15.4	ND	163	ND	1.65	ND	13.4
	3	ND	1.43	ND	16.2	ND	1.65	ND	16.7	ND	1.48	ND	15.5	ND	1.30	ND	12.8	ND	195	ND	1.48	ND	12.5
	4	ND	1.55	ND	19.6	ND	1.50	ND	19.2	ND	1.50	ND	13.4	ND	1.34	ND	14.9	ND	182	ND	1.60	ND	12.7
	5	ND	1.62	ND	20.4	ND	1.52	ND	17.8	ND	1.42	ND	14.9	ND	1.46	ND	16.5	ND	188	ND	1.54	ND	14.9
	6	ND	1.35	ND	14.6	ND	1.53	ND	16.9	ND	1.56	ND	12.4	ND	1.48	ND	16.3	ND	167	ND	1.54	ND	14.0
平均值 \bar{x}_6, \bar{y}_6 ($\mu\text{g/L}$)		ND	1.48	ND	17.9	ND	1.56	ND	18.0	ND	1.51	ND	14.2	ND	1.39	ND	15.5	ND	179	ND	1.56	ND	13.4
加标量 μ ($\mu\text{g/L}$)		2.00		20.0		2.00		20.0		2.00		20.0		2.00		20.0		200		2.00		20.0	
加标回收率 P_6		74.0		89.5		78.0		90.0		75.5		71.0		69.5		77.5		89.5		78.0		67.0	

(%)											
注: \bar{x}_6 为实际样品测试均值, \bar{y}_6 为加标样品测试均值 6 为实验室编号											

A.2 方法验证数据汇总（以下结果均按照 GB/T 6379.6-2009 进行了异常数据的剔除）

A.2.1 方法检出限、测定下限数据汇总

表 A2-1 方法检出限、测定下限数据汇总表

实验室 编号	氧化乐果				甲胺磷				乙酰甲胺磷				辛硫磷			
	直接进样		固相萃取		直接进样		固相萃取		直接进样		固相萃取		直接进样		固相萃取	
	检出限 ($\mu\text{g/L}$)	测定下限 ($\mu\text{g/L}$)	检出限 ($\mu\text{g/L}$)	测定下限 ($\mu\text{g/L}$)	检出限 ($\mu\text{g/L}$)	测定下限 ($\mu\text{g/L}$)	检出限 ($\mu\text{g/L}$)	测定下限 ($\mu\text{g/L}$)	检出限 ($\mu\text{g/L}$)	测定下限 ($\mu\text{g/L}$)	检出限 ($\mu\text{g/L}$)	测定下限 ($\mu\text{g/L}$)	检出限 ($\mu\text{g/L}$)	测定下限 ($\mu\text{g/L}$)	检出限 ($\mu\text{g/L}$)	测定下限 ($\mu\text{g/L}$)
1	0.21	0.84	0.20	0.80	0.21	0.84	0.19	0.76	0.22	0.88	0.35	1.40	0.32	1.28	0.33	1.32
2	0.51	2.04	0.42	1.68	0.23	0.92	0.26	1.04	0.25	1.00	0.21	0.84	0.48	1.92	0.45	1.80
3	0.38	1.52	0.34	1.36	0.25	1.00	0.22	0.88	0.28	1.12	0.21	0.84	0.38	1.52	0.28	1.12
4	0.21	0.84	0.24	0.96	0.47	1.88	0.43	1.72	0.22	0.88	0.21	0.84	0.34	1.36	0.19	0.76
5	0.22	0.88	0.18	0.72	0.47	1.88	0.43	1.72	0.34	1.36	0.38	1.52	0.26	1.04	0.21	0.84
6	0.28	1.12	0.29	1.16	0.46	1.84	0.26	1.04	0.48	1.92	0.31	1.24	0.25	1.00	0.21	0.84

验证结果表明，直接进样法目标化合物的方法检出限为 0.47~0.51 $\mu\text{g/L}$ ，测定下限为 1.88~2.04 $\mu\text{g/L}$ 。固相萃取法目标化合物的方法检出限为 0.38~0.45 $\mu\text{g/L}$ ，测定下限为 1.52~1.80 $\mu\text{g/L}$ 。考虑到不同实验室的检测能力水平有所差异，需适当放宽检测要求。因此，确定直接进样法目标化合物的方法检出限为 0.5~0.6 $\mu\text{g/L}$ ，测定下限为 2.0~2.4 $\mu\text{g/L}$ 。固相萃取法目标化合物的方法检出限为 0.4~0.5 $\mu\text{g/L}$ ，测定下限为 1.6~2.0 $\mu\text{g/L}$ 。

A.2.2 实际样品原始浓度汇总

表 A2-2 实际样品原始浓度汇总表

单位： $\mu\text{g/L}$

实验室 编号	地表水				地下水				生活污水				工业废水（总排口）				工业废水（车间排口）			
	氧化乐 果	甲胺 磷	乙酰甲 胺磷	辛硫 磷	氧化乐 果	甲胺 磷	乙酰甲 胺磷	辛硫 磷	氧化乐 果	甲胺 磷	乙酰甲 胺磷	辛硫 磷	氧化乐 果	甲胺 磷	乙酰甲 胺磷	辛硫 磷	氧化乐 果	甲胺 磷	乙酰甲 胺磷	辛硫 磷
1	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	1.42	1.56	ND
2	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	1.20	1.42	ND
3	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	1.15	1.50	ND

4	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	1.33	1.47	ND
5	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	1.25	1.48	ND
6	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	1.38	1.53	ND
平均值	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	1.29	1.49	ND

结论：6家实验室对编制组统一提供的地表水、地下水、生活污水、工业废水（总排口）、工业废水（车间排口）的实际水样分别进行了分析测定。结果表明，地表水、地下水、生活污水、工业废水（总排口）中目标化合物的含量均低于检出限，工业废水（车间排口）中甲胺磷、乙酰甲胺磷的含量分别为1.29 $\mu\text{g/L}$ 、1.49 $\mu\text{g/L}$ ，氧化乐果、辛硫磷含量均低于检出限。

A.2.3 方法精密度测试数据汇总

表 A2-3 精密度测试数据汇总表

单位： $\mu\text{g/L}$

氧化乐果																													
实验 室号	直接进样法												固相萃取法																
	地表水						地下水						生活污水					工业废水（总排口）											
	2 $\mu\text{g/L}$			20 $\mu\text{g/L}$			2 $\mu\text{g/L}$			20 $\mu\text{g/L}$			2 $\mu\text{g/L}$			20 $\mu\text{g/L}$		2 $\mu\text{g/L}$			20 $\mu\text{g/L}$			200 $\mu\text{g/L}$					
	\bar{x}_i	s_i	RSD _i (%)	\bar{x}_i	s_i	RSD _i (%)	\bar{x}_i	s_i	RSD _i (%)	\bar{x}_i	s_i	RSD _i (%)	\bar{x}_i	s_i	RSD _i (%)	\bar{x}_i	s_i	RSD _i (%)	\bar{x}_i	s_i	RSD _i (%)	\bar{x}_i	s_i	RSD _i (%)	\bar{x}_i	s_i	RSD _i (%)	\bar{x}_i	s_i
1	1.91	0.17	9.0	21.9	1.21	5.5	1.94	0.032	1.6	22.2	0.63	2.9	1.40	0.19	13.4	19.0	0.26	1.4	1.34	0.065	4.8	19.4	0.74	3.8	197	5.68	2.9		
2	2.08	0.097	4.7	19.3	0.72	3.7	1.77	0.092	5.2	19.1	1.54	8.1	1.93	0.096	5.0	18.6	1.43	7.7	1.89	0.10	5.5	19.8	2.24	11.3	191	12.4	6.4		
3	1.69	0.11	6.5	20.3	0.90	4.4	1.85	0.094	5.1	19.8	1.52	7.7	1.98	0.10	5.1	19.5	1.57	8.1	1.94	0.11	5.6	20.8	2.27	6.5	201	13.0	6.4		
4	1.93	0.14	7.1	18.0	1.44	8.0	2.05	0.13	6.2	21.4	1.22	5.7	2.20	0.098	4.5	17.9	1.17	6.5	1.86	0.15	7.8	21.3	1.81	8.5	209	14.6	7.0		
5	2.01	0.071	3.5	19.3	0.95	4.9	1.86	0.091	4.9	20.1	0.67	3.3	2.02	0.097	4.8	19.3	1.13	5.9	2.09	0.12	5.5	19.4	0.65	3.4	191	9.89	5.2		
6	1.79	0.11	6.2	19.5	0.73	3.7	1.55	0.062	4.0	17.1	1.03	6.0	1.52	0.056	3.7	19.3	0.92	4.7	1.73	0.092	5.3	19.5	0.96	5.0	189	8.18	4.3		
\bar{x}	1.90		19.7			1.84			19.9			1.84			18.9		1.81			20.0			196						
S'	0.14		1.30			0.17			1.79			0.31			0.60		0.26			0.82			7.66						
RSD' (%)	7.5		6.6			9.2			9.0			16.9			3.1		14.2			4.1			3.9						
重复 性限 r	0.33		2.9			0.25			3.2			0.32			3.2		0.31			4.5			30.9						

再现性限 R	1.2	3.5	1.2	4.0	1.6	3.1	1.5	3.6	10.0																		
甲胺磷																											
实验 室号	直接进样法												固相萃取法														
	地表水						地下水						生活污水					工业废水（总排口）									
	2 µg/L			20 µg/L			2 µg/L			20 µg/L			2 µg/L			20 µg/L		2 µg/L			20 µg/L		200 µg/L				
	\bar{x}_i	S_i	RSD _i (%)	\bar{x}_i	S_i	RSD _i (%)	\bar{x}_i	S_i	RSD _i (%)	\bar{x}_i	S_i	RSD _i (%)	\bar{x}_i	S_i	RSD _i (%)	\bar{x}_i	S_i	RSD _i (%)	\bar{x}_i	S_i	RSD _i (%)	\bar{x}_i	S_i	RSD _i (%)	\bar{x}_i	S_i	RSD _i (%)
1	1.92	0.27	13.9	21.3	0.91	4.3	2.14	0.082	3.8	13.7	0.68	5.0	1.47	0.090	6.1	13.8	1.01	7.3	2.21	0.16	7.1	17.6	1.00	5.7	171	13.9	8.1
2	1.87	0.045	2.4	21.2	0.39	1.8	2.30	0.042	1.8	22.9	0.37	1.6	1.94	0.039	2.0	21.1	0.28	1.3	1.94	0.094	4.8	22.0	0.38	1.7	220	7.6	3.4
3	2.07	0.048	2.3	19.5	1.10	5.6	2.18	0.22	9.9	21.4	2.53	11.8	1.84	0.24	13.2	20.4	1.91	9.3	1.88	0.26	13.8	21.2	1.89	8.9	197	8.34	4.2
4	1.97	0.17	8.7	19.8	0.67	3.4	1.92	0.14	7.4	20.9	0.96	4.6	1.95	0.067	3.4	19.1	1.15	6.0	2.10	0.20	9.4	20.4	2.71	13.2	198	9.68	4.9
5	2.06	0.14	7.1	21.5	0.95	4.4	1.93	0.13	6.7	19.7	1.08	5.5	2.12	0.075	3.5	21.8	1.83	8.4	1.96	0.15	7.9	20.2	1.71	8.5	213	6.22	2.9
6	1.75	0.19	10.9	22.0	1.11	5.0	1.93	0.21	10.6	19.4	1.11	5.7	1.48	0.17	11.5	16.5	0.96	5.9	1.70	0.078	4.6	14.6	0.73	5.0	159	14.2	8.9
\bar{x}	1.94			20.9			2.07			19.7			1.80			18.8			1.97			19.3			193		
S'	0.12			1.00			0.16			3.18			0.27			3.07			0.18			2.75			23.7		
RSD' (%)	6.3			4.8			7.8			16.2			14.9			16.4			9.0			14.2			12.3		
重复性限 r	0.46			2.5			0.42			3.7			0.37			3.7			0.47			4.5			29.2		
再现性限 R	1.2			3.2			1.3			5.2			1.5			5.1			1.4			4.9			14.2		
乙酰甲胺磷																											
实验 室号	直接进样法												固相萃取法														
	地表水						地下水						生活污水					工业废水（总排口）									
	2 µg/L			20 µg/L			2 µg/L			20 µg/L			2 µg/L			20 µg/L		2 µg/L			20 µg/L		200 µg/L				

	\bar{x}_i	S_i	RSD _i (%)	\bar{x}_i	S_i	RSD _i (%)	\bar{x}_i	S_i	RSD _i (%)	\bar{x}_i	S_i	RSD _i (%)	\bar{x}_i	S_i	RSD _i (%)	\bar{x}_i	S_i	RSD _i (%)	\bar{x}_i	S_i	RSD _i (%)	\bar{x}_i	S_i	RSD _i (%)	\bar{x}_i	S_i	RSD _i (%)
1	1.88	0.21	11.0	19.3	0.88	4.6	2.14	0.076	3.5	20.3	0.66	3.2	1.69	0.17	10.3	21.0	0.72	3.4	2.03	0.31	15.4	21.8	1.38	6.3	216	14.7	6.8
2	2.12	0.33	15.5	19.0	1.35	7.1	1.59	0.11	6.6	16.0	1.29	8.1	1.88	0.35	18.5	16.9	2.1	12.6	2.09	0.22	10.6	19.0	2.7	14.0	181	20.7	11.5
3	1.78	0.11	5.9	18.4	2.13	11.6	1.78	0.12	6.6	15.3	1.90	12.4	2.20	0.094	4.3	19.6	0.92	4.7	2.12	0.29	13.8	19.9	3.60	18.1	209	22.1	10.6
4	2.07	0.21	10.1	19.8	1.23	6.2	1.96	0.14	7.0	20.3	0.92	4.5	1.95	0.11	5.6	18.8	1.63	8.7	1.91	0.090	4.7	19.0	1.63	8.6	185	7.89	4.3
5	2.01	0.072	3.6	18.4	0.65	3.6	2.00	0.10	5.1	18.8	1.00	5.3	1.82	0.093	5.1	20.4	0.81	4.0	1.90	0.080	4.2	17.9	1.38	7.7	180	11.4	6.3
6	2.07	0.035	1.7	18.3	0.73	4.0	1.71	0.076	4.4	18.8	0.86	4.6	1.74	0.66	3.3	15.9	0.53	3.3	1.93	0.070	3.7	18.2	0.77	4.3	180	15.9	8.8
\bar{x}	1.99			18.9			1.86			18.3			1.88			18.8			2.00			19.3			192		
S'	0.13			0.61			0.20			2.13			0.18			2.00			0.10			1.41			16.3		
RSD' (%)	6.6			3.2			11.0			11.7			9.7			10.7			4.8			7.3			8.5		
重复 性限 r	0.53			3.5			0.30			3.3			0.90			3.5			0.57			6.0			45.4		
再现 性限 R	1.3			3.2			1.3			4.3			1.6			4.3			1.3			4.3			13.1		

辛硫磷

实验 室号	直接进样法												固相萃取法														
	地表水						地下水						生活污水						工业废水（总排口）								
	2 μg/L			20 μg/L			2 μg/L			20 μg/L			2 μg/L			20 μg/L			2 μg/L			20 μg/L			200 μg/L		
	\bar{x}_i	S_i	RSD _i (%)	\bar{x}_i	S_i	RSD _i (%)	\bar{x}_i	S_i	RSD _i (%)	\bar{x}_i	S_i	RSD _i (%)	\bar{x}_i	S_i	RSD _i (%)	\bar{x}_i	S_i	RSD _i (%)	\bar{x}_i	S_i	RSD _i (%)	\bar{x}_i	S_i	RSD _i (%)	\bar{x}_i	S_i	RSD _i (%)
1	1.40	0.16	11.4	16.6	3.31	19.9	1.68	0.24	14.2	19.8	3.5	17.7	1.68	0.25	15.0	19.8	2.85	14.4	1.57	0.30	19.1	18.3	3.60	19.7	183	16.6	9.0
2	2.22	0.14	6.4	14.6	0.46	3.2	1.63	0.17	10.7	18.2	1.4	7.5	2.16	0.12	5.6	15.5	2.7	17.2	2.11	0.13	6.3	16.0	1.33	8.3	158	21.8	13.8
3	1.83	0.13	6.9	17.5	0.72	4.1	1.83	0.21	11.3	17.6	1.03	5.8	2.09	0.12	5.8	18.1	2.10	11.6	2.03	0.092	4.5	19.3	1.88	9.7	181	14.4	7.9
4	1.94	0.25	13.1	20.1	1.86	9.3	1.67	0.22	13.1	18.1	2.08	11.5	1.69	0.20	12.1	20.4	1.60	7.8	1.69	0.18	10.5	19.1	1.50	7.8	200	9.96	5.0
5	2.16	0.089	4.1	18.1	0.96	5.3	1.95	0.12	6.4	19.2	1.16	6.0	2.05	0.049	2.4	18.2	2.33	12.8	2.10	0.11	5.5	17.8	1.16	6.5	181	17.2	9.5
6	1.48	0.11	7.5	17.9	2.25	12.6	1.56	0.57	3.6	18.0	1.31	7.3	1.51	0.052	3.5	14.2	1.13	8.0	1.39	0.090	6.4	15.5	1.51	9.8	179	12.5	7.0

\bar{x}	1.84	17.5	1.72	18.5	1.86	17.7	1.82	17.7	180
S'	0.34	1.82	0.14	0.84	0.27	2.42	0.31	1.59	13.4
RSD' (%)	18.5	10.4	8.3	4.5	14.5	13.7	16.9	9.0	7.4
重复 性限 r	0.43	5.3	0.82	5.4	0.42	6.2	0.47	5.6	44.4
再现 性限 R	1.7	4.4	1.5	3.9	1.5	5.0	1.6	4.4	12.4

直接进样法：6家实验室对目标化合物加标浓度为2 μg/L、20 μg/L的地表水样品进行精密度测定，实验室内相对标准偏差为：1.7%~15.5%、1.8%~19.9%；实验室间相对标准偏差为：6.3%~18.5%、3.2%~10.4%；重复性限为：0.33~0.53 μg/L、2.5~5.3 μg/L；再现性限为：1.2~1.7 μg/L、3.2~4.4 μg/L。

6家实验室对目标化合物加标浓度为2 μg/L、20 μg/L的地下水样品进行精密度测定，实验室内相对标准偏差为：1.6%~14.2%、1.6%~17.7%；实验室间相对标准偏差为：7.8%~11.0%、4.5%~16.2%；重复性限为：0.25~0.82 μg/L、3.2~5.4 μg/L；再现性限为：1.2~1.5 μg/L、3.9~5.2 μg/L。

固相萃取法：6家实验室对目标化合物加标浓度为2 μg/L、20 μg/L的生活污水样品进行精密度测定，实验室内相对标准偏差为：2.0%~18.5%、1.3%~17.2%；实验室间相对标准偏差为：9.7%~16.9%、3.1%~16.4%；重复性限为：0.32~0.90 μg/L、3.2~6.2 μg/L；再现性限为：1.5~1.6 μg/L、3.1~5.1 μg/L。

6家实验室对目标化合物加标浓度为2 μg/L、20 μg/L、200 μg/L的工业废水（总排口）样品进行精密度测定，实验室内相对标准偏差为：3.7%~19.1%、1.7%~19.7%、2.9%~13.8%；实验室间相对标准偏差为：4.8%~16.9%、4.1%~14.2%、3.9%~12.3%；重复性限为：0.31~0.57 μg/L、4.5~6.0 μg/L、29.2~45.4 μg/L；再现性限为：1.3~1.6 μg/L、3.6~4.9 μg/L、10.0~14.2 μg/L。

A.2.4 方法准确度测试数据汇总

表 A2-4 实际样品加标测试数据汇总表

单位：μg/L

氧化乐果											
实验室号	直接进样法				固相萃取法						
	地表水		地下水		生活污水		工业废水（总排口）			工业废水（车间排口）	
	2 μg/L	20 μg/L	2 μg/L	20 μg/L	2 μg/L	20 μg/L	2 μg/L	20 μg/L	200 μg/L	2 μg/L	20 μg/L

	P_i (%)	P_i (%)	P_i (%)	P_i (%)	P_i (%)	P_i (%)	P_i (%)	P_i (%)	P_i (%)	P_i (%)	P_i (%)
1	95.5	109	97.0	111	70.0	95.0	67.0	97.0	98.5	70.0	93.0
2	104	96.5	88.5	95.5	96.5	93.0	94.5	99.0	95.5	87.5	76.5
3	84.5	102	92.5	99.0	99.0	97.5	97.0	104	101	92.5	88.0
4	96.5	90.0	103	107	110	89.5	93.0	107	105	86.5	94.0
5	101	96.5	93.0	101	101	96.5	105	97.0	95.5	101	106
6	89.5	97.5	77.5	85.5	76.0	96.5	86.5	97.5	94.5	104	84.0
\bar{P} (%)	95.2	98.6	91.9	99.8	92.1	94.7	90.5	100	98.3	90.3	90.3
$S_{\bar{P}}$ (%)	7.2	6.4	8.6	9.0	15.6	3.0	13.0	4.2	4.1	12.2	10.0

甲胺磷

实验室号	直接进样法				固相萃取法							
	地表水		地下水		生活污水		工业废水（总排口）			工业废水（车间排口）		
	2 $\mu\text{g/L}$	20 $\mu\text{g/L}$	2 $\mu\text{g/L}$	20 $\mu\text{g/L}$	2 $\mu\text{g/L}$	20 $\mu\text{g/L}$	2 $\mu\text{g/L}$	20 $\mu\text{g/L}$	200 $\mu\text{g/L}$	2 $\mu\text{g/L}$	20 $\mu\text{g/L}$	
	P_i (%)	P_i (%)	P_i (%)	P_i (%)	P_i (%)	P_i (%)	P_i (%)	P_i (%)	P_i (%)	P_i (%)	P_i (%)	
1	96.0	107	107	68.5	73.5	69.0	111	88.0	85.5	112	70.8	
2	93.5	106	115	114	97.0	106	97.0	110	110	112	110	
3	104	97.5	109	107	92.0	102	94.0	106	98.5	109	108	
4	98.5	99.0	96.0	105	97.5	95.5	105	102	99.0	98.5	92.4	
5	103	108	96.5	98.5	106	109	98.0	101	107	103	107	
6	87.5	110	96.5	97.0	74.0	82.5	85.0	73.0	79.5	93.5	107	
\bar{P} (%)	97.1	105	103	98.3	90.0	94.0	98.3	96.7	96.6	105	99.2	
$S_{\bar{P}}$ (%)	6.2	5.1	8.1	15.9	13.4	15.4	9.0	13.8	11.9	7.6	15.3	

乙酰甲胺磷

实验室号	直接进样法				固相萃取法							
	地表水		地下水		生活污水		工业废水（总排口）			工业废水（车间排口）		
	2 $\mu\text{g/L}$	20 $\mu\text{g/L}$	2 $\mu\text{g/L}$	20 $\mu\text{g/L}$	2 $\mu\text{g/L}$	20 $\mu\text{g/L}$	2 $\mu\text{g/L}$	20 $\mu\text{g/L}$	200 $\mu\text{g/L}$	2 $\mu\text{g/L}$	20 $\mu\text{g/L}$	
	P_i (%)	P_i (%)	P_i (%)	P_i (%)	P_i (%)	P_i (%)	P_i (%)	P_i (%)	P_i (%)	P_i (%)	P_i (%)	

1	94.0	96.5	107	102	84.5	105	102	109	108	92.0	108
2	106	95.0	79.5	80.0	94.0	84.5	105	95	90.5	89.0	97.4
3	89.0	92.0	89.0	76.5	110	98.0	106	99.5	105	92.0	101
4	104	99.0	98.0	102	97.5	94.0	95.5	95.0	92.5	95.0	85.7
5	101	92.0	100	94.0	91.0	102	95.0	89.5	90.0	90.0	101
6	104	91.5	85.5	94.0	87.0	79.5	96.5	91.0	90.0	89.0	102
\bar{P} (%)	99.6	94.3	93.2	91.4	94.0	93.8	100	96.5	96.0	91.2	99.2
$S_{\bar{P}}$ (%)	6.7	3.0	10.2	10.9	9.1	10.0	4.9	7.1	8.2	2.3	7.4

辛硫磷

实验室号	直接进样法				固相萃取法							
	地表水		地下水		生活污水		工业废水（总排口）			工业废水（车间排口）		
	2 µg/L	20 µg/L	2 µg/L	20 µg/L	2 µg/L	20 µg/L	2 µg/L	20 µg/L	200 µg/L	2 µg/L	20 µg/L	
	P_i (%)	P_i (%)	P_i (%)	P_i (%)	P_i (%)	P_i (%)	P_i (%)	P_i (%)	P_i (%)	P_i (%)	P_i (%)	
1	70.0	83.0	84.0	99.0	84.0	99.0	78.5	91.5	91.5	70.5	87.0	
2	111	73.0	81.5	91.0	108	77.5	106	80.0	79.0	96.0	76.5	
3	91.5	87.5	91.5	88.0	105	90.5	102	96.5	90.5	94.0	92.0	
4	97.0	101	83.5	90.5	84.5	102	84.5	95.5	100	88.0	94.0	
5	108	90.5	97.5	96.0	103	91.0	105	89.0	90.5	98.5	88.0	
6	74.0	89.5	78.0	90.0	75.5	71.0	69.5	77.5	89.5	78.0	67.0	
\bar{P} (%)	91.9	87.4	86.0	92.4	93.3	88.5	90.9	88.3	90.2	87.5	84.1	
$S_{\bar{P}}$ (%)	17.0	9.2	7.2	4.2	13.6	12.1	15.5	7.9	6.7	11.1	10.3	

直接进样法：6家实验室对目标化合物加标浓度为2 μg/L、20 μg/L的地表水样品进行了分析测定，加标回收率分别为70.0%~111%、73.0%~110%；加标回收率最终值为(91.9±34.0)%~(99.6±13.4)%、(87.4±18.4)%~(105±10.2)%。

6家实验室对目标化合物加标浓度为2 μg/L、20 μg/L的地下水样品进行了分析测定，加标回收率分别为77.5%~115%、68.5%~114%；加标回收率最终值为(86.0±14.4)%~(103±16.2)%、(91.4±21.8)%~(99.8±18.0)%。

固相萃取法：6家实验室对目标化合物加标浓度为2 μg/L、20 μg/L的生活污水样品进行了分析测定，加标回收率分别为70.0%~110%、69.0%~109%；加标回收率最终值为(90.0±26.8)%~(94.0±18.2)%、(88.5±24.2)%~(94.7±6.0)%。

6家实验室对目标化合物加标浓度为2 μg/L、20 μg/L、200 μg/L的工业废水（总排口）样品进行了分析测定，加标回收率分别为67.0%~111%、73.0%~110%、79.0%~110%；加标回收率最终值为(90.5±26.0)%~(100±9.8)%、(88.3±15.8)%~(100±8.4)%、(90.2±13.4)%~(98.3±8.2)%。

6家实验室对含有甲胺磷（1.29 μg/L）、乙酰甲胺磷（1.49 μg/L）的工业废水（车间排口）分别加标2 μg/L、20 μg/L进行了分析测定，加标回收率分别为70.0%~112%、67.0%~110%；加标回收率最终值为(87.5±22.2)%~(105±15.2)%、(84.1±20.6)%~(99.2±30.6)%。

A.3 方法验证结论

A.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 6379.6-2009 标准进行。

A.3.2 方法特性指标的描述

(1) 检出限

验证结果表明，直接进样法目标化合物的方法检出限为0.5~0.6 μg/L，测定下限为2.0~2.4 μg/L。固相萃取法目标化合物的方法检出限为0.4~0.5 μg/L，测定下限为1.6~2.0 μg/L。

(2) 精密度

直接进样法：6家实验室对目标化合物加标浓度为2 μg/L、20 μg/L的地表水样品进行精密度测定，实验室内相对标准偏差为：1.7%~15.5%、1.8%~19.9%；实验室间相对标准偏差为：6.3%~18.5%、3.2%~10.4%；重复性限为：0.33~0.53 μg/L、2.5~5.3 μg/L；再现性限为：1.2~1.7 μg/L、3.2~4.4 μg/L。

6家实验室对目标化合物加标浓度为2 μg/L、20 μg/L的地下水样品进行精密度测定，

实验室内相对标准偏差为：1.6%~14.2%、1.6%~17.7%；实验室间相对标准偏差为：7.8%~11.0%、4.5%~16.2%；重复性限为：0.25~0.82 $\mu\text{g/L}$ 、3.2~5.4 $\mu\text{g/L}$ ；再现性限为：1.2~1.5 $\mu\text{g/L}$ 、3.9~5.2 $\mu\text{g/L}$ 。

固相萃取法：6家实验室对目标化合物加标浓度为2 $\mu\text{g/L}$ 、20 $\mu\text{g/L}$ 的生活污水样品进行精密度测定，实验室内相对标准偏差为：2.0%~18.5%、1.3%~17.2%；实验室间相对标准偏差为：9.7%~16.9%、3.1%~16.4%；重复性限为：0.32~0.90 $\mu\text{g/L}$ 、3.2~6.2 $\mu\text{g/L}$ ；再现性限为：1.5~1.6 $\mu\text{g/L}$ 、3.1~5.1 $\mu\text{g/L}$ 。

6家实验室对目标化合物加标浓度为2 $\mu\text{g/L}$ 、20 $\mu\text{g/L}$ 、200 $\mu\text{g/L}$ 的工业废水（总排口）样品进行精密度测定，实验室内相对标准偏差为：3.7%~19.1%、1.7%~19.7%、2.9%~13.8%；实验室间相对标准偏差为：4.8%~16.9%、4.1%~14.2%、3.9%~12.3%；重复性限为：0.31~0.57 $\mu\text{g/L}$ 、4.5~6.0 $\mu\text{g/L}$ 、29.2~45.4 $\mu\text{g/L}$ ；再现性限为：1.3~1.6 $\mu\text{g/L}$ 、3.6~4.9 $\mu\text{g/L}$ 、10.0~14.2 $\mu\text{g/L}$ 。

（3）准确度

直接进样法：6家实验室对目标化合物加标浓度为2 $\mu\text{g/L}$ 、20 $\mu\text{g/L}$ 的地表水样品进行了分析测定，加标回收率分别为70.0%~111%、73.0%~110%；加标回收率最终值为 $(91.9 \pm 34.0)\%$ ~ $(99.6 \pm 13.4)\%$ 、 $(87.4 \pm 18.4)\%$ ~ $(105 \pm 10.2)\%$ 。

6家实验室对目标化合物加标浓度为2 $\mu\text{g/L}$ 、20 $\mu\text{g/L}$ 的地下水样品进行了分析测定，加标回收率分别为77.5%~115%、68.5%~114%；加标回收率最终值为 $(86.0 \pm 14.4)\%$ ~ $(103 \pm 16.2)\%$ 、 $(91.4 \pm 21.8)\%$ ~ $(99.8 \pm 18.0)\%$ 。

固相萃取法：6家实验室对目标化合物加标浓度为2 $\mu\text{g/L}$ 、20 $\mu\text{g/L}$ 的生活污水样品进行了分析测定，加标回收率分别为70.0%~110%、69.0%~109%；加标回收率最终值为 $(90.0 \pm 26.8)\%$ ~ $(94.0 \pm 18.2)\%$ 、 $(88.5 \pm 24.2)\%$ ~ $(94.7 \pm 6.0)\%$ 。

6家实验室对目标化合物加标浓度为2 $\mu\text{g/L}$ 、20 $\mu\text{g/L}$ 、200 $\mu\text{g/L}$ 的工业废水（总排口）样品进行了分析测定，加标回收率分别为67.0%~111%、73.0%~110%、79.0%~110%；加标回收率最终值为 $(90.5 \pm 26.0)\%$ ~ $(100 \pm 9.8)\%$ 、 $(88.3 \pm 15.8)\%$ ~ $(100 \pm 8.4)\%$ 、 $(90.2 \pm 13.4)\%$ ~ $(98.3 \pm 8.2)\%$ 。

6家实验室对含有甲胺磷（1.29 $\mu\text{g/L}$ ）、乙酰甲胺磷（1.49 $\mu\text{g/L}$ ）的工业废水（车间排口）分别加标2 $\mu\text{g/L}$ 、20 $\mu\text{g/L}$ 进行了分析测定，加标回收率分别为70.0%~112%、67.0%~110%；加标回收率最终值为 $(87.5 \pm 22.2)\%$ ~ $(105 \pm 15.2)\%$ 、 $(84.1 \pm 20.6)\%$ ~ $(99.2 \pm 30.6)\%$ 。