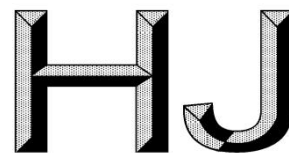


附件 10



中华人民共和国国家环境保护标准

HJ □□□-20□□

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

Water quality — Determination of omethoate, methamidophos,
acephate, phoxim by high performance liquid chromatography
— triple quadrupole mass spectrometry

(征求意见稿)

201□-□□-□□发布

201□-□□-□□实施

生态环境部 发布

目 次

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

前 言

为贯彻《中华人民共和国环境保护法》和《中华人民共和国水污染防治法》，保护生态环境，保障人体健康，规范水中氧化乐果、甲胺磷、乙酰甲胺磷、辛硫磷的测定方法，制定本标准。

本标准规定了测定地表水、地下水、生活污水、工业废水中氧化乐果、甲胺磷、乙酰甲胺磷、辛硫磷的液相色谱-三重四极杆质谱法。

本标准的附录 A 为规范性附录，附录 B 为资料性附录。

本标准首次发布。

本标准由生态环境部生态环境监测司、法规与标准司组织制订。

本标准起草单位：环境保护部南京环境科学研究所。

本标准验证单位：江苏省环境监测中心、安徽省环境监测中心站、常州市环境监测中心、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。

本标准环境保护部 201□年□□月□□日批准。

本标准自 201□□年□□月□□日起实施。

本标准由生态环境部解释。

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

警告：实验中使用的部分溶剂及标准样品具有一定的毒性，对健康具有潜在的危害，其溶液配制应在通风橱中进行；操作时应按规定要求佩带防护器具，避免接触皮肤和衣物。

1 适用范围

本标准规定了测定水中氧化乐果、甲胺磷、乙酰甲胺磷、辛硫磷的液相色谱-三重四极杆质谱法。

本标准适用于地表水、地下水、生活污水和工业废水中氧化乐果、甲胺磷、乙酰甲胺磷、辛硫磷的测定。

当进样体积为 5.0 μ l 时，直接进样法的方法检出限为 0.5~0.6 μ g/L，测定下限为 2.0~2.4 μ g/L，详见附录 A。

当净化样品体积为 5.0ml，浓缩后定容体积为 1.0ml，进样体积为 5.0 μ l 时，固相萃取的方法检出限为 0.4~0.5 μ g/L，测定下限为 1.6~2.0 μ g/L，详见附录 A。

2 规范性引用文件

本标准内容引用了下列文件或其中的条款。凡是不注明日期的引用文件，其有效版本适用于本标准。

HJ/T 91 地表水和污水监测技术规范

HJ/T 164 地下水环境监测技术规范

3 方法原理

水中的氧化乐果、甲胺磷、乙酰甲胺磷、辛硫磷经过滤或固相萃取柱富集净化后，用液相色谱-三重四极杆质谱法分离检测。根据保留时间和特征离子定性，内标法定量。

4 试剂和材料

除非另有说明，分析时均使用符合国家标准和分析纯试剂，实验用水为无目标化合物检出的去离子水。

4.1 盐酸（HCl）。

4.2 氢氧化钠（NaOH）。

4.3 甲酸铵（CH₃NO₂）。

4.4 乙腈（CH₃CN）：HPLC级。

- 4.5 甲醇 (CH₃OH): HPLC级。
- 4.6 乙酸乙酯 (C₄H₈O₂): HPLC级。
- 4.7 氧化乐果、甲胺磷、乙酰甲胺磷、辛硫磷标准品: 纯度不低于99.0%。
- 4.8 甲胺磷-D6、氧化乐果-D6、辛硫磷-D5标准品: 纯度不低于99.0%。
- 4.9 乙腈-水混合溶液: 1+1。
- 4.10 乙腈-乙酸乙酯混合溶剂: 1+1。
- 4.11 盐酸溶液: 1+1。

量取50ml浓盐酸(4.1), 缓慢加入到50ml水中。

- 4.12 氢氧化钠溶液: $\rho(\text{NaOH}) = 0.4\text{g/ml}$ 。
- 称取40g氢氧化钠(4.2)溶于水中, 定容至100ml。

- 4.13 甲酸铵-水溶液: $c = 5\text{mmol/L}$ 。
- 称取甲酸铵(4.3) 0.16g 溶于少量去离子水中, 定容至500ml, 混匀。

- 4.14 甲酸铵-乙腈溶液: $c = 5\text{mmol/L}$ 。
- 称取甲酸铵(4.3) 0.16g 溶于少量乙腈(4.4)中, 定容至500ml, 混匀。

- 4.15 标准贮备液: $\rho = 1000\text{mg/L}$ 。
- 分别称取100.0mg氧化乐果、甲胺磷、乙酰甲胺磷、辛硫磷标准品(4.7), 转移至100 ml容量瓶中, 用甲醇(4.5)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。

- 4.16 标准使用液: $\rho = 10\text{mg/L}$ 。
- 用乙腈-水混合溶液(4.9)稀释氧化乐果、甲胺磷、乙酰甲胺磷、辛硫磷标准贮备液(4.14), 配制浓度为10mg/L的氧化乐果、甲胺磷、乙酰甲胺磷、辛硫磷标准使用液, 4℃保存, 保质期2个月。使用时应恢复至室温, 并摇匀。

- 4.17 内标贮备液: $\rho = 100\text{mg/L}$ 。
- 分别称取10.0mg甲胺磷-D6、氧化乐果-D6、辛硫磷-D5标准品(4.8), 转移至100ml容量瓶中, 用甲醇(4.5)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。

- 4.18 内标使用液: $\rho = 0.5\text{mg/L}$ 。
- 用乙腈-水混合溶液(4.9)稀释甲胺磷-D6、氧化乐果-D6、辛硫磷-D5内标贮备液(4.16), 配制浓度为0.5mg/L(此为参考浓度)的甲胺磷-D6、氧化乐果-D6、辛硫磷-D5内标使用液, 4℃保存, 保质期2个月。使用时应恢复至室温, 并摇匀。

- 4.19 氮气: 纯度 $\geq 99.99\%$ 。
- 4.20 滤膜: 0.22 μm 聚四氟乙烯或其它材质等效滤膜。

5 仪器和设备

- 5.1 液相色谱-三重四极杆质谱仪: 配有电喷雾离子化源(ESI)。
- 5.2 色谱柱: 填料为联苯的色谱柱, 参考规格100mm \times 2.1mm, 2.6 μm , 或其他等效类型液相色谱柱。
- 5.3 pH计(可精确到0.1)。

- 5.4 固相萃取装置：自动或手动，流速可调节。
- 5.5 固相萃取柱 I：填料为十八烷基键合硅胶，或同等柱效的萃取柱，规格为500mg/6ml。
- 5.6 固相萃取柱 II：填料为二乙烯苯和N-乙烯基吡咯烷酮共聚物，或同等柱效的萃取柱，规格为500mg/6ml。
- 5.7 浓缩装置：氮吹浓缩仪或其他类型的性能相当的设备。
- 5.8 微量注射器：10 μ l、50 μ l、100 μ l、250 μ l、1.0ml。
- 5.9 一般实验室常用仪器和设备。

6 样品

6.1 样品的采集

参照 HJ/T 91 和 HJ/T 164 的相关规定采集样品。

用预先洗涤干净并干燥的磨口棕色玻璃瓶（250ml）采集水样，水样满瓶采集。

6.2 样品的保存

样品采集后，调 pH 至 2~7，密闭储存于棕色玻璃瓶中，避光 4℃ 冷藏保存，3 天内完成分析。

6.3 试样的制备

地下水、地表水采用直接进样法；生活污水、工业废水采用固相萃取法。

6.3.1 直接进样法

水样恢复至室温后，用微量注射器取混匀后的水样 1.0ml，经 0.22 μ m 滤膜过滤后置于样品瓶中，加入 10.0 μ l 内标使用液（4.18），混匀后待测。

6.3.2 固相萃取法

（1）甲胺磷、氧化乐果、乙酰甲胺磷

依次用 10ml 甲醇（4.5）和 10ml 去离子水活化固相萃取柱 I（5.5），保证小柱柱头浸润。量取 5.0ml 水样，在自然重力作用下通过固相萃取柱。再用真空泵抽干，待小柱干燥后用 10ml 乙腈-乙酸乙酯混合溶剂（4.10）以约 3ml/min（约 1 滴/秒）的流速洗脱小柱，收集洗脱液，经氮吹（5.7）浓缩至近干，用乙腈-水混合溶液（4.9）定容至 1.0ml，最后加入内标使用液（4.18）10.0 μ l，混匀后过 0.22 μ m 滤膜（4.20），置于样品瓶中，待测。

（2）辛硫磷

依次用 10ml 甲醇（4.5）和 10ml 去离子水活化固相萃取柱 II（5.6），保证小柱柱头浸润。量取 5.0ml 水样，在自然重力作用下通过固相萃取柱。再用真空泵抽干，待小柱干燥后用 10ml 甲醇（4.5）以约 3 ml/min（约 1 滴/秒）的流速洗脱小柱，收集洗脱液，经氮吹（5.7）浓缩至近干，用乙腈-水混合溶液（4.9）定容至 1.0ml，最后加入内标使用液（4.18）10.0 μ l，混匀后过 0.22 μ m 滤膜（4.20），置于样品瓶中，待测。

6.4 空白试样的制备

用实验用水代替样品，按照与试样的制备（6.3）相同的步骤进行实验室空白试样的制备。

7 分析步骤

7.1 仪器参考条件

7.1.1 液相色谱参考条件

流动相：A：水（5mmol/L甲酸铵），B：乙腈（5mmol/L甲酸铵），梯度洗脱程序见表1。

流速：0.3ml/min。

进样体积：5 μ l。

柱温：40 $^{\circ}$ C。

表1 流动相梯度洗脱程序

时间（min）	比例 A（%）	比例B（%）
0.00	95	5
1.00	60	40
3.00	15	85
4.50	5	95
5.00	5	95
5.01	95	5
6.50	95	5

7.1.2 质谱参考条件

正离子模式

离子化电压：5500V。

离子源温度：550 $^{\circ}$ C。

多离子反应监测方式（MRM），具体条件见表2。

表2 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。

7.1.3 仪器调谐

按照仪器使用说明书在规定时间和频次内对液相色谱-三重四极杆质谱仪进行仪器质量数和灵敏度校正，以确保仪器处于最佳测试状态。

在仪器使用过程中，如果发现仪器质量数出现明显偏差或灵敏度大幅度下降时，应立即对仪器重新进行质量数和灵敏度校正。

7.2 标准曲线的建立

分别取适量的氧化乐果、甲胺磷、乙酰甲胺磷、辛硫磷标准使用液（4.16），用乙腈-水混合溶液（4.9）稀释，制备至少5个浓度点的标准系列，参考浓度分别为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 $\mu\text{g/L}$ 。分别取1.0ml制备好的标准溶液于样品瓶中，加入10.0 μl 内标使用液（4.18），混匀后，待测。

由低浓度到高浓度依次对标准系列溶液进样，以标准系列溶液中目标组分的浓度为横坐标，以其对应的峰面积（或峰高）与内标物峰面积（或峰高）的比值和内标物浓度的乘积为纵坐标，建立校准曲线。

7.3 试样测定

按照与标准曲线的建立（7.2）相同的仪器条件进行试样（6.3）的测定。

7.4 空白试验

按照与试样测定（7.3）相同的仪器条件进行空白试样（6.4）的测定。

8 结果计算与表示

8.1 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，试样中目标组分的保留时间与标准样品中该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，所得偏差在表3规定的最大允许偏差范围内（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3 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})	$K_{std} > 50$	$20 < K_{std} \leq 50$	$10 < K_{std} \leq 20$	$K_{std} \leq 10$
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	± 20	± 25	± 30	± 50

在本标准的参考仪器条件下，目标化合物的总离子流图见图1。

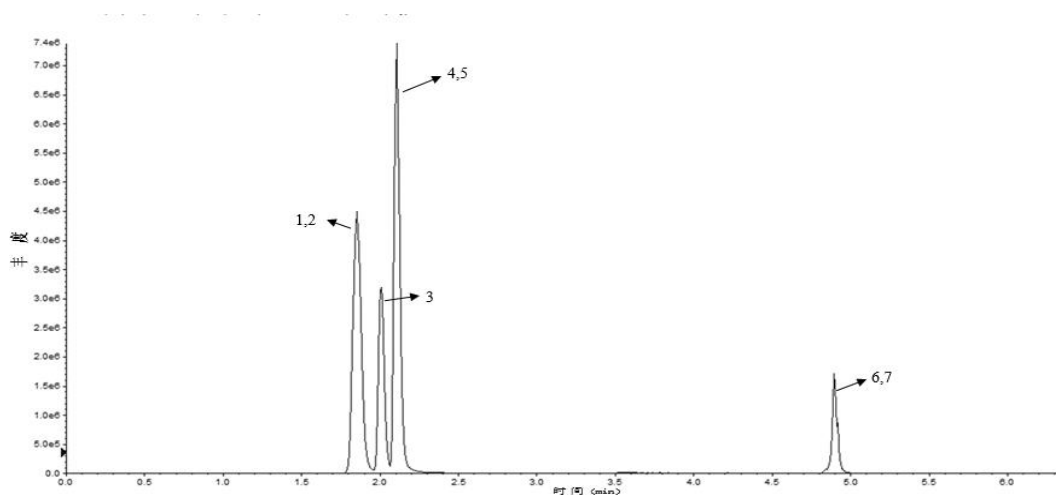


图1 4种有机磷农药和内标物的多离子反应监测总离子流图（2 $\mu\text{g/L}$ ）

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。

8.2 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，用内标法定量。

8.3 结果计算

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。

8.4 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。

9 精密度和准确度

9.1 精密度

9.1.1 直接进样法

直接进样法：6家实验室对目标化合物加标浓度为 $2.0\mu\text{g/L}$ 、 $20.0\mu\text{g/L}$ 的地表水样品进行精密度测定，实验室内相对标准偏差为： $1.7\% \sim 15.5\%$ 、 $1.8\% \sim 19.9\%$ ；实验室间相对标准偏差为： $6.3\% \sim 18.5\%$ 、 $3.2\% \sim 10.4\%$ ；重复性限为： $0.3 \sim 0.5\mu\text{g/L}$ 、 $2.5 \sim 5.3\mu\text{g/L}$ ；再现性限为： $1.2 \sim 1.7\mu\text{g/L}$ 、 $3.2 \sim 4.4\mu\text{g/L}$ 。

6家实验室对目标化合物加标浓度为 $2.0\mu\text{g/L}$ 、 $20.0\mu\text{g/L}$ 的地下水样品进行精密度测定，实验室内相对标准偏差为： $1.6\% \sim 14.2\%$ 、 $1.6\% \sim 17.7\%$ ；实验室间相对标准偏差为： $7.8\% \sim 11.0\%$ 、 $4.5\% \sim 16.2\%$ ；重复性限为： $0.3 \sim 0.8\mu\text{g/L}$ 、 $3.2 \sim 5.4\mu\text{g/L}$ ；再现性限为： $1.2 \sim 1.5\mu\text{g/L}$ 、 $3.9 \sim 5.2\mu\text{g/L}$ 。

9.1.2 固相萃取法

固相萃取法：6家实验室对目标化合物加标浓度为 $2.0\mu\text{g/L}$ 、 $20.0\mu\text{g/L}$ 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： $2.0\% \sim 18.5\%$ 、 $1.3\% \sim 17.2\%$ ；实验室间相对标准偏差为： $9.7\% \sim 16.9\%$ 、 $3.1\% \sim 16.4\%$ ；重复性限为： $0.3 \sim 0.9\mu\text{g/L}$ 、 $3.2 \sim 6.2\mu\text{g/L}$ ；再现性限为： $1.5 \sim 1.6\mu\text{g/L}$ 、 $3.1 \sim 5.1\mu\text{g/L}$ 。

6家实验室对目标化合物加标浓度为 $2.0\mu\text{g/L}$ 、 $20.0\mu\text{g/L}$ 、 $200.0\mu\text{g/L}$ 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： $3.7\% \sim 19.1\%$ 、 $1.7\% \sim 19.7\%$ 、 $2.9\% \sim 13.8\%$ ；实验室间相对标准偏差为： $4.8\% \sim 16.9\%$ 、 $4.1\% \sim 14.2\%$ 、 $3.9\% \sim 12.3\%$ ；重复性限为： $0.3 \sim 0.6\mu\text{g/L}$ 、 $4.5 \sim 6.0\mu\text{g/L}$ 、 $29 \sim 45\mu\text{g/L}$ ；再现性限为： $1.3 \sim 1.6\mu\text{g/L}$ 、 $3.6 \sim 4.9\mu\text{g/L}$ 、 $10 \sim 14\mu\text{g/L}$ 。

9.2 准确度

9.2.1 直接进样法

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 $70.0\%\sim 111\%$ 、 $73.0\%\sim 110\%$ ；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 $77.5\%\sim 115\%$ 、 $68.5\%\sim 114\%$ ；加标回收率最终值为 $(86.0\pm 14.4)\%$ ~ $(103\pm 16.2)\%$ 、 $(91.4\pm 21.8)\%$ ~ $(99.8\pm 18.0)\%$ 。

9.2.2 固相萃取法

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 $70.0\%\sim 110\%$ 、 $69.0\%\sim 109\%$ ；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 $67.0\%\sim 111\%$ 、 $73.0\%\sim 110\%$ 、 $79.0\%\sim 110\%$ ；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（ $1.3\mu\text{g/L}$ ）、乙酰甲胺磷（ $1.5\mu\text{g/L}$ ）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 $70.0\%\sim 112\%$ 、 $67.0\%\sim 110\%$ ；加标回收率最终值为 $(87.5\pm 22.2)\%$ ~ $(105\pm 15.2)\%$ 、 $(84.1\pm 20.6)\%$ ~ $(99.2\pm 30.6)\%$ 。

精密度和准确度结果统计见附录B。

10 质量保证和质量控制

10.1 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。

10.2 初始校准

校准曲线的相关系数 ≥ 0.995 。

10.3 标准曲线核查

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。

10.4 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，平行样的相对偏差 $\leq 20\%$ 。

10.5 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，直接进样法加标回收率范围应控制在55%~120%之间，固相萃取法加标回收率在60%~130%之间。

11 废物处理

实验中产生的废液应集中收集，并做好相应标识，委托有资质的单位进行处理。

附录 A
(规范性附录)
方法的检出限和测定下限

附表 A 给出了本方法中目标化合物检出限和测定下限。

附表 A 方法检出限和测定下限

序号	化合物名称	直接进样法		固相萃取法	
		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	氧化乐果	0.6	2.4	0.5	2.0
2	甲胺磷	0.5	2.0	0.5	2.0
3	乙酰甲胺磷	0.5	2.0	0.4	1.6
4	辛硫磷	0.5	2.0	0.5	2.0

附录 B
(资料性附录)
方法的精密度和准确度

附表 B.1 给出了直接进样法的重复性、再现性等精密度指标。

附表 B.1 方法的精密度 (直接进样法)

序号	化合物名称	样品类型	加标浓度(μg/L)	精密度统计结果			
				实验室内相对标准偏差范围 (%)	实验室间相对标准偏差 (%)	重复性限 (μg/L)	再现性限 (μg/L)
1	氧化乐果	地表水	2.00	3.5%~9.0%	7.5%	0.3	1.2
			20.0	3.7%~8.0%	6.6%	2.9	3.5
		地下水	2.00	1.6%~6.2%	9.2%	0.3	1.2
			20.0	2.9%~8.1%	9.0%	3.2	4.0
2	甲胺磷	地表水	2.00	2.4%~13.9%	6.3%	0.5	1.2
			20.0	1.8%~5.6%	4.8%	2.5	3.2
		地下水	2.00	1.8%~10.6%	7.8%	0.4	1.3
			20.0	1.6%~11.8%	16.2%	3.7	5.2
3	乙酰甲胺磷	地表水	2.00	1.7%~15.5%	6.6%	0.5	1.3
			20.0	3.6%~11.6%	3.2%	3.5	3.2
		地下水	2.00	3.5%~7.0%	11.0%	0.3	1.3
			20.0	3.2%~12.4%	11.7%	3.3	4.3
4	辛硫磷	地表水	2.00	4.1%~13.1%	18.5%	0.4	1.7
			20.0	3.2%~19.9%	10.4%	5.3	4.4
		地下水	2.00	3.6%~14.2%	8.3%	0.8	1.5
			20.0	5.8%~17.7%	4.5%	5.4	3.9

附表 B.2 给出了固相萃取法的重复性、再现性等精密度指标。

附表 B.2 方法的精密度（固相萃取法）

序号	化合物名称	样品类型	加标浓度(μg/L)	精密度统计结果			
				实验室内相对标准偏差范围 (%)	实验室间相对标准偏差 (%)	重复性限(μg/L)	再现性限(μg/L)
1	氧化乐果	生活污水	2.00	3.7%~13.4%	16.9%	0.3	1.6
			20.0	1.4%~8.1%	3.1%	3.2	3.1
		工业废水(总排口)	2.00	4.8%~7.8%	14.2%	0.3	1.5
			20.0	3.4%~11.3%	4.1%	4.5	3.6
			200	2.9%~7.0%	3.9%	31	10
2	甲胺磷	生活污水	2.00	2.0%~13.2%	14.9%	0.4	1.5
			20.0	1.3%~9.3%	16.4%	3.7	5.1
		工业废水(总排口)	2.00	4.6%~13.8%	9.0%	0.5	1.4
			20.0	1.7%~13.2%	14.2%	4.5	4.9
			200	2.9%~8.9%	12.3%	29	14
3	乙酰甲胺磷	生活污水	2.00	3.3%~18.5%	9.7%	0.9	1.6
			20.0	3.3%~12.6%	10.7%	3.5	4.3
		工业废水(总排口)	2.00	3.7%~15.4%	4.8%	0.6	1.3
			20.0	4.3%~18.1%	7.3%	6.0	4.3
			200	4.3%~11.5%	8.5%	45	13
4	辛硫磷	生活污水	2.00	2.4%~15.0%	14.5%	0.4	1.5
			20.0	7.8%~17.2%	13.7%	6.2	5.0
		工业废水(总排口)	2.00	4.5%~19.1%	16.9%	0.5	1.6
			20.0	6.5%~19.7%	9.0%	5.6	4.4
			200	5.0%~13.8%	7.4%	44	12

表 B.3 给出了直接进样法的准确度指标。

附表 B.3 方法的准确度（直接进样法）

序号	化合物名称	样品类型	加标浓度 ($\mu\text{g/L}$)	回收率范围 (%)	$\bar{P} \pm 2 S_p$ (%)
1	氧化乐果	地表水	2.00	84.5-104	95.2 \pm 14.4
			20.0	90.0-109	98.6 \pm 12.8
		地下水	2.00	77.5-103	91.9 \pm 17.2
			20.0	85.5-111	99.8 \pm 18.0
2	甲胺磷	地表水	2.00	87.5-104	97.1 \pm 12.4
			20.0	97.5-110	105 \pm 10.2
		地下水	2.00	96.5-115	103 \pm 16.2
			20.0	68.5-114	98.3 \pm 31.2
3	乙酰甲胺磷	地表水	2.00	89.0-106	99.6 \pm 13.4
			20.0	91.5-99.0	94.3 \pm 6.0
		地下水	2.00	79.5-107	93.2 \pm 20.4
			20.0	76.5-102	91.4 \pm 21.8
4	辛硫磷	地表水	2.00	70.0-111	91.9 \pm 34.0
			20.0	73.0-101	87.4 \pm 18.4
		地下水	2.00	78.0-97.5	86.0 \pm 14.4
			20.0	88.0-99.0	92.4 \pm 8.4

表 B.4 给出了固相萃取法的准确度指标。

附表 B.4 方法的准确度（固相萃取法）

序号	化合物名称	样品类型	加标浓度 ($\mu\text{g/L}$)	回收率范围 (%)	$\bar{P} \pm 2S_p$ (%)
1	氧化乐果	生活污水	2.00	70.0-110	92.1 \pm 31.2
			20.0	89.5-97.5	94.7 \pm 6.0
		工业废水（总排口）	2.00	67.0-105	90.5 \pm 26.0
			20.0	97.0-107	100 \pm 8.4
			200	94.5-105	98.3 \pm 8.2
		工业废水（车间排口）	2.00	70.0-104	90.3 \pm 24.4
20.0	76.5-106		90.3 \pm 20.0		
2	甲胺磷	生活污水	2.00	73.5-106	90.0 \pm 26.8
			20.0	69.0-109	94.0 \pm 30.8
		工业废水（总排口）	2.00	85.0-111	98.3 \pm 18.0
			20.0	73.0-110	96.7 \pm 27.6
			200	79.5-110	96.6 \pm 23.8
		工业废水（车间排口）	2.00	93.5-112	105 \pm 15.2
20.0	70.8-110		99.2 \pm 30.6		
3	乙酰甲胺磷	生活污水	2.00	84.5-110	94.0 \pm 18.2
			20.0	79.5-105	93.8 \pm 20.0
		工业废水（总排口）	2.00	95.0-106	100 \pm 9.8
			20.0	89.5-109	96.5 \pm 14.2
			200	90.0-108	96.0 \pm 16.4
		工业废水（车间排口）	2.00	89.0-95.0	91.2 \pm 4.6
20.0	85.7-108		99.2 \pm 14.8		
4	辛硫磷	生活污水	2.00	75.5-108	93.3 \pm 27.2
			20.0	71.0-102	88.5 \pm 24.2
		工业废水（总排口）	2.00	69.5-106	90.9 \pm 31.0
			20.0	77.5-96.5	88.3 \pm 15.8
			200	79.0-100	90.2 \pm 13.4
		工业废水（车间排口）	2.00	70.5-98.5	87.5 \pm 22.2
20.0	67.0-94.0		84.1 \pm 20.6		