

中华人民共和国国家环境保护标准

HJ 1026-2019

固体废物 氨基甲酸酯类农药的测定 高效液相色谱-三重四极杆质谱法

**Solid waste— Determination of carbamate pesticides
—High performance liquid chromatography-triple quadrupole mass
spectrometry**

(发布稿)

本电子版为发布稿。请以中国环境出版集团出版的正式标准文本为准。

2019-05-18 发布

2019-09-01 实施

生态环境部 发布

目 次

前 言.....	ii
1 适用范围.....	1
2 规范性引用文件.....	1
3 方法原理.....	1
4 干扰和消除.....	1
5 试剂和材料.....	2
6 仪器和设备.....	3
7 样品.....	3
8 分析步骤.....	5
9 结果计算与表示.....	8
10 精密度和准确度.....	11
11 质量保证和质量控制.....	12
12 废物处理.....	13
附录 A（规范性附录） 方法检出限和测定下限	14
附录 B（资料性附录） 方法精密度和准确度	16

前 言

为贯彻《中华人民共和国环境保护法》和《中华人民共和国固体废物污染环境防治法》，保护生态环境，保障人体健康，规范固体废物及其浸出液中氨基甲酸酯类农药的测定方法，制定本标准。

本标准规定了测定固体废物及其浸出液中15种氨基甲酸酯类农药的高效液相色谱-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：浙江省环境监测中心。

本标准验证单位：湖北省环境监测中心、杭州市环境监测中心站、宁波市环境监测中心站、温州市环境监测中心站、台州市环境监测中心站和浙江环境监测工程有限公司。

本标准生态环境部2019年5月18日批准。

本标准自2019年9月1日起实施。

本标准由生态环境部解释。

固体废物 氨基甲酸酯类农药的测定

高效液相色谱-三重四极杆质谱法

警告：实验中使用的溶剂和标准溶液对人体健康有害，溶液配制及样品前处理过程应在通风橱内进行；操作时应按要求佩戴防护器具，避免直接接触皮肤和衣物。

1 适用范围

本标准规定了测定固体废物及其浸出液中氨基甲酸酯类农药的高效液相色谱-三重四极杆质谱法。

本标准适用于固体废物及其浸出液中杀线威、灭多威、二氧威、涕灭威、恶虫威、克百威、残杀威、甲萘威、乙硫苯威、抗蚜威、异丙威、仲丁威、甲硫威、猛杀威、棉铃威等 15 种氨基甲酸酯类农药的测定。

当固体废物取样量为 10 g，定容体积为 5.0 ml，进样体积为 1 μ l 时，15 种氨基甲酸酯类农药的方法检出限为 1.0 μ g/kg~2.0 μ g/kg，测定下限为 4.0 μ g/kg~8.0 μ g/kg。当固体废物浸出液取样体积为 100 ml，定容体积为 5.0 ml，进样体积为 1 μ l 时，15 种氨基甲酸酯类农药的方法检出限为 0.2 μ g/L，测定下限为 0.8 μ g/L。详见附录 A。

2 规范性引用文件

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

HJ 782 固体废物 有机物的提取 加压流体萃取法

HJ/T 20 工业固体废物采样制样技术规范

HJ/T 298 危险废物鉴别技术规范

HJ/T 299 固体废物 浸出毒性浸出方法 硫酸硝酸法

HJ/T 300 固体废物 浸出毒性浸出方法 醋酸缓冲溶液法

3 方法原理

固体废物中的氨基甲酸酯类农药经有机溶剂提取、固相萃取柱净化、浓缩，浸出液样品经固相萃取柱富集、净化、浓缩，用高效液相色谱分离，三重四极杆质谱法检测，根据保留时间、特征离子对及其丰度定性，内标法定量。

4 干扰和消除

具有相近保留时间及质荷比的物质对测定产生干扰，可通过改变流动相或特征离子对消除干扰，也可通过标准添加法或采用不同色谱柱辅助定性，如有需要可利用高分辨质谱进行确认。

5 试剂和材料

除非另有说明,分析时均使用符合国家标准分析纯试剂,实验用水为新制备的不含目标物的纯水。

5.1 氨水 ($\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$)。

5.2 甲酸 (HCOOH): 液相色谱级。

5.3 无水硫酸钠 (Na_2SO_4)。

马弗炉中 450°C 灼烧 4 h, 稍冷却后装入具塞磨口玻璃瓶中密封, 于洁净干燥器中保存。

5.4 甲醇 (CH_3OH): 液相色谱级。

5.5 二氯甲烷 (CH_2Cl_2): 液相色谱级。

5.6 乙腈 (CH_2CN): 液相色谱级。

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

5.8 甲醇-二氯甲烷混合溶剂: 1+2。

用甲醇 (5.4) 和二氯甲烷 (5.5) 按 1: 2 体积比混合。

5.9 二氯甲烷-甲醇混合溶剂: 1+2。

用二氯甲烷 (5.5) 和甲醇 (5.4) 按 1: 2 体积比混合。

5.10 甲醇-二氯甲烷混合溶剂: 1+9。

用甲醇 (5.4) 和二氯甲烷 (5.5) 按 1: 9 体积比混合。

5.11 乙酸铵溶液: $c(\text{CH}_3\text{COONH}_4) = 5 \text{ mmol/L}$ 。

取 192.5 mg 乙酸铵 (5.7), 用水溶解定容至 500 ml。

5.12 甲醇-乙酸铵混合溶液: 2+3。

用甲醇 (5.4) 和乙酸铵溶液 (5.11) 按 2: 3 体积比混合。

5.13 氨基甲酸酯类农药标准贮备液: $\rho = 100 \text{ mg/L}$ 。

直接购买市售有证标准溶液, 溶剂为甲醇, 按标准溶液证书要求保存。

5.14 氨基甲酸酯类农药标准使用液: $\rho = 10.0 \text{ mg/L}$ 。

取 $500 \mu\text{l}$ 氨基甲酸酯类农药标准贮备液 (5.13) 于 5 ml 容量瓶中, 用甲醇 (5.4) 定容, 混匀, 置于 -18°C 冰箱, 密封、避光、冷冻保存, 保存期为 3 个月。

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

直接购买市售甲萘威- D_7 和灭多威- D_3 有证标准溶液, 溶剂为甲醇、乙腈或丙酮, 按标准溶液证书要求保存。

5.16 内标标准使用液: $\rho = 10.0 \text{ mg/L}$ 。

取 $500 \mu\text{l}$ 内标标准贮备液 (5.15) 于 5 ml 容量瓶中, 用甲醇 (5.4) 定容, 混匀, 置于 -18°C 冰箱, 密封、避光、冷冻保存, 保存期为 3 个月。

5.17 固相萃取柱 I: 乙烯苯/N-乙烯基吡咯烷酮萃取柱 (500 mg/6 ml) 或其他性能相近的固相萃取柱。

5.18 固相萃取柱 II: 石墨化碳黑萃取柱 (500 mg/6 ml)。

5.19 硅藻土: 0.6 mm~0.9 mm (30 目~20 目)。

马弗炉中 450°C 灼烧 4 h, 稍冷却后装入具塞磨口玻璃瓶中密封, 于洁净干燥器中保存。

5.20 石英砂：150 μm~830 μm（100目~20目）。

马弗炉中450℃灼烧4h，稍冷却后装入具塞磨口玻璃瓶中密封，于洁净干燥器中保存。

5.21 滤膜：0.45 μm 聚四氟乙烯或其它等效材质。

5.22 高纯氮气：纯度≥99.999%。

5.23 高纯氩气：纯度≥99.999%。

6 仪器和设备

6.1 高效液相色谱-三重四极杆质谱仪：配有电喷雾离子源，具备梯度洗脱功能和多反应监测功能。

6.2 色谱柱：填料粒径为1.7 μm，柱长为50 mm，内径为2.1 mm的低键合C₁₈色谱柱或其他性能相近的色谱柱。

6.3 提取装置：加压流体萃取仪（配有50 ml以下萃取池）、索氏提取装置、自动索氏提取仪。

6.4 固相萃取装置：自动或手动。

6.5 浓缩装置：氮吹浓缩仪、旋转蒸发仪或其他性能相当的设备。

6.6 分析天平：感量为0.01 g。

6.7 一般实验室常用仪器和设备。

7 样品

7.1 样品采集和保存

按照HJ/T 20和HJ/T 298的相关要求采集和保存固体废物样品。样品采集后应在4℃以下冷藏、避光、密封保存，杀线威样品保存时间不超过2 d，其他目标物样品保存时间不超过7 d。如-30℃冷冻保存，所有目标物样品保存时间不超过30 d。

7.2 样品的制备

7.2.1 固体废物

称取10 g（准确至0.01 g）样品，加入适量无水硫酸钠（5.3），将样品干燥拌匀呈流沙状，备用。如使用加压流体萃取，则用硅藻土（5.19）脱水。

7.2.2 固体废物浸出液

按照HJ/T 299或HJ/T 300的相关规定进行固体废物浸出液的制备。浸出液样品用氨水（5.1）或甲酸（5.2）调节pH后密封、4℃以下冷藏避光保存。其中杀线威、恶虫威、甲硫威、甲萘威样品于pH至3~4时，可保存30 d；二氧威样品于pH至7~8时，可保存2 d；棉铃威样品于pH至7~8时，可保存10 d；其余样品于pH至3~8时，可保存30 d。

7.3 试样的制备

7.3.1 提取

7.3.1.1 固态和半固态废物

a) 加压流体萃取法

采用甲醇-二氯甲烷混合溶剂(5.8)提取样品中氨基甲酸酯类农药，参考条件：压力 10.34 MPa，萃取温度 80°C，加热时间 5 min，静态萃取时间 5 min，冲洗量 80%，萃取后氮气吹扫 60 s，循环萃取 3 次。或按照 HJ 782 进行萃取条件的设置和优化。提取完毕，取出提取液接收瓶，待浓缩。

b) 索氏提取法

将滤筒置于索氏提取器回流管中，在圆底溶剂瓶中加入 200 ml 甲醇-二氯甲烷混合溶剂(5.8)，回流速度控制在 4~6 次/h，提取 8 h，待浓缩。

7.3.1.2 水性液态废物

a) 称取 10 g (准确至 0.01 g) 样品，用水定容至 100 ml，用甲酸(5.2)或氨水(5.1)调节水样 pH 至 6~7。

b) 依次用 10 ml 甲醇(5.4)、10 ml 水以约 4 ml/min 的速度活化固相萃取柱 I(5.17)，在活化过程中应确保萃取柱填料表面不露出液面。调节流量使水样以约 4 ml/min 的速度通过萃取柱，在柱填料刚要暴露于空气之前，用 5 ml 水淋洗，弃去流出液。氮气吹干 25 min，然后用 8 ml 甲醇-二氯甲烷混合溶剂(5.9)以约 4 ml/min 的速度洗脱固相萃取柱，收集洗脱液于洗脱液接收管中，待浓缩。

7.3.1.3 油性液态废物

称取 10 g (准确至 0.01 g) 样品，转移至分液漏斗中，加入 30 ml 的乙腈(5.6)，充分振荡、静置，收集乙腈相，再重复萃取 2 次，合并乙腈相，待浓缩。

7.3.1.4 固体废物浸出液

取 100 ml 浸出液样品，用甲酸(5.2)或氨水(5.1)调节水样 pH 至 6~7，按与 7.3.1.2 b) 相同步骤进行。

7.3.2 浓缩

用浓缩装置(6.5)将提取液(7.3.1.1、7.3.1.3)浓缩，加入适量内标标准使用液(5.16)，然后用甲醇-乙酸铵混合溶液(5.12)定容至 5.0 ml~10 ml，经滤膜(5.21)过滤后上机测定。如需净化，按照 7.3.3 a) 步骤进行。

用浓缩装置(6.5)将洗脱液(7.3.1.2、7.3.1.4)在 40°C 浓缩至约 2.0 ml，加入 50 µl 内标标准使用液(5.16)，用乙酸铵溶液(5.11)定容至 5.0 ml，经滤膜(5.21)过滤后上机测定。如需去除色素，按照 7.3.3 b) 步骤进行。

注：定容体积可根据样品含水率情况适当调整。

7.3.3 净化

a) 将 7.3.2 中待净化的浓缩液用水稀释至 100 ml, 用甲酸 (5.2) 或氨水 (5.1) 调节水样 pH 至 6~7。依次用 10 ml 甲醇 (5.4)、10 ml 水以约 4 ml/min 的速度活化固相萃取柱 I (5.17), 在活化过程中应确保萃取柱填料表面不露出液面。调节流量使水样以约 4 ml/min 的速度通过萃取柱, 在柱填料刚要暴露于空气之前, 用 5 ml 水淋洗, 弃去流出液。氮气吹干 25 min, 然后用 8 ml 甲醇-二氯甲烷混合溶剂 (5.9) 以约 4 ml/min 的速度洗脱固相萃取柱, 收集洗脱液于洗脱液接收管中。用浓缩装置 (6.5) 将洗脱液在 40°C 浓缩至约 2.0 ml, 加入 50 µl 内标标准使用液 (5.16), 用乙酸铵溶液 (5.11) 定容至 5.0 ml, 经滤膜 (5.21) 过滤后上机测定。如需去除色素, 按照 7.3.3 b) 步骤进行。

b) 用 5 ml 甲醇-二氯甲烷混合溶剂 (5.10) 以约 4 ml/min 的速度活化固相萃取柱 II (5.18), 在活化过程中应确保萃取柱填料表面不露出液面。将 2 ml 浓缩液 (7.3.2) 转移至萃取柱头, 在柱填料刚要暴露于空气之前, 用 5 ml 甲醇-二氯甲烷混合溶剂 (5.10) 以约 4 ml/min 的速度洗脱固相萃取柱, 收集洗脱液于洗脱液接收管中。用浓缩装置 (6.5) 将洗脱液在 40°C 浓缩至近干, 加入 50 µl 内标标准使用液 (5.16), 用甲醇-乙酸铵混合溶液 (5.12) 定容至 5.0 ml, 经滤膜 (5.21) 过滤后上机测定。

处理好的试样如放置于 -18°C 冰箱密封, 可保存 40 d。

7.4 空白试样的制备

7.4.1 固体废物空白试样

用石英砂 (5.20) 代替实际样品, 按照与固体废物样品制备 (7.2)、试样制备 (7.3) 相同的步骤进行固体废物空白试样的制备。

7.4.2 固体废物浸出液空白试样

用石英砂 (5.20) 代替实际样品, 按照与固体废物浸出液样品制备 (7.2)、试样制备 (7.3) 相同的步骤进行固体废物浸出液空白试样的制备。

8 分析步骤

8.1 仪器参考条件

8.1.1 色谱条件

流动相: 流动相 A 甲醇 (5.4), 流动相 B 乙酸铵溶液 (5.11), 参考梯度洗脱程序见表 1。流速: 0.2 ml/min; 进样体积: 1.0 µl; 柱温: 45°C。

表 1 梯度洗脱程序

时间 (min)	流动相 A (%)	流动相 B (%)
0	40	60
5.0	99	1
5.5	99	1
7.0	40	60

8.1.2 质谱条件

不同生产厂家、不同型号仪器使用参数差别很大，使用前进行优化，本标准提供条件仅供参考。

电喷雾源，正离子模式，毛细管电压：3000 V，脱溶剂气温度：350°C，源温：110°C，脱溶剂气流量：500 ml/min，锥孔气流量：50 ml/min。检测方式为多反应监测，具体条件见表2。

表 2 目标物多反应监测条件

编号	化合物	监测离子对 (m/z)	锥孔电压 (V)	碰撞能量 (V)
1	杀线威	237.1 >71.9*	12	10
		237.1 >90.1	12	12
2	灭多威	163.4 >88.4*	15	9
		163.4 >106.0	15	10
3	二氧威	224.4 >123.4*	25	15
		224.4 >167.1	25	13
4	涕灭威	208.5 >116.3*	10	10
		208.5 >88.9	10	8
5	恶虫威	224.4 >167.4*	18	9
		224.1 >109.1	18	10
6	克百威	222.4 >165.4*	25	15
		222.4 >123.0	25	14
7	残杀威	210.5 >111.3*	20	13
		210.5 >168.1	20	12
8	甲萘威	202.4 >145.2*	20	18
		202.4 >127.1	20	16
9	乙硫苯威	226.4 >107.2*	15	9
		226.4 >164.1	15	12
10	抗蚜威	239.5 >72.4*	18	19
		239.5 >182.2	18	18
11	异丙威	194.5 >95.0*	15	12
		194.5 >137.2	15	12
12	仲丁威	208.4 >95.3*	15	12
		208.4 >152.0	15	15
13	甲硫威	226.4 >169.4*	20	13
		226.4 >121.0	20	12

续表

编号	化合物	监测离子对 (m/z)	锥孔电压 (V)	碰撞能量 (V)
14	猛杀威	208.4 >109.4*	20	15
		208.4 >151.2	20	16
15	棉铃威	400.5 >238.2*	12	8
		400.5 >91.1	12	10
16	灭多威-D ₃	166.1 >88.1*	15	9
17	甲萘威-D ₇	209.0 >152.1*	20	18

注：带*为定量离子对。

8.1.3 质谱仪的校正

按照仪器说明书进行质谱仪质量数和分辨率校正，仪器性能正常后进行测试。

8.2 校准

8.2.1 校准曲线的建立

移取适量的氨基甲酸酯类农药标准使用液（5.14）于 5 ml 容量瓶，加入 50 μl 内标标准使用液（5.16），用甲醇-乙酸铵混合溶液（5.12）稀释至标线，配制不少于 5 个浓度点的标准系列，标准系列浓度分别为 0.01 μg/ml、0.05 μg/ml、0.10 μg/ml、0.20 μg/ml 和 0.50 μg/ml（此为参考浓度）。由低浓度到高浓度依次对标准系列溶液进样，按照仪器参考条件（8.1）进行分析，以目标物浓度为横坐标，目标物的峰面积和对应内标物浓度乘积与对应内标物峰面积的比值为纵坐标，建立校准曲线。

8.2.2 平均相对响应因子计算

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

$$RRF_i = \frac{A_i}{A_{ISi}} \times \frac{\rho_{ISi}}{\rho_i} \quad (1)$$

式中： RRF_i —标准系列中第 i 点目标物的相对响应因子；

A_i —标准系列中第 i 点目标物的峰面积；

A_{ISi} —标准系列中第 i 点内标物的峰面积；

ρ_{ISi} —标准系列中内标物的浓度，μg/ml；

ρ_i —标准系列中第 i 点目标物的浓度，μg/ml。

目标物的平均相对响应因子 \overline{RRF} ，按照公式（2）计算：

$$\overline{RRF} = \frac{\sum_{i=1}^n RRF_i}{n} \quad (2)$$

式中： \overline{RRF} —目标物的平均相对响应因子；

RRF_i —标准系列中第 i 点目标物的相对响应因子；

n—标准系列点数， $n \geq 5$ 。

8.3 试样测定

按照与校准曲线建立（8.2.1）相同的步骤进行试样（7.3）的测定。

8.4 空白试验

按照与试样测定（8.3）相同的步骤进行空白试样（7.4）的测定。

9 结果计算与表示

9.1 定性分析

根据保留时间定性分析，在相同的实验条件下，试样中目标物保留时间和标准溶液中目标物保留时间比较，偏差应小于等于 0.2 min。目标物色谱峰的 S/N（目标物在仪器中的信号/仪器噪声）大于等于 3。样品中某组分定性离子的相对丰度 K_{sam} 与浓度接近的标准溶液中定性离子相对丰度 K_{std} 进行比较，偏差符合表 3 规定，即可判定为样品中存在目标物。15 种氨基甲酸酯类农药及 2 种内标物总离子流图见图 1。

样品中某组分定性离子的相对丰度 K_{sam} 按照公式（3）计算：

$$K_{sam} = \frac{A_2}{A_1} \times 100\% \quad (3)$$

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）。

标准溶液中某组分定性离子的相对丰度 K_{std} 按照公式（4）计算：

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

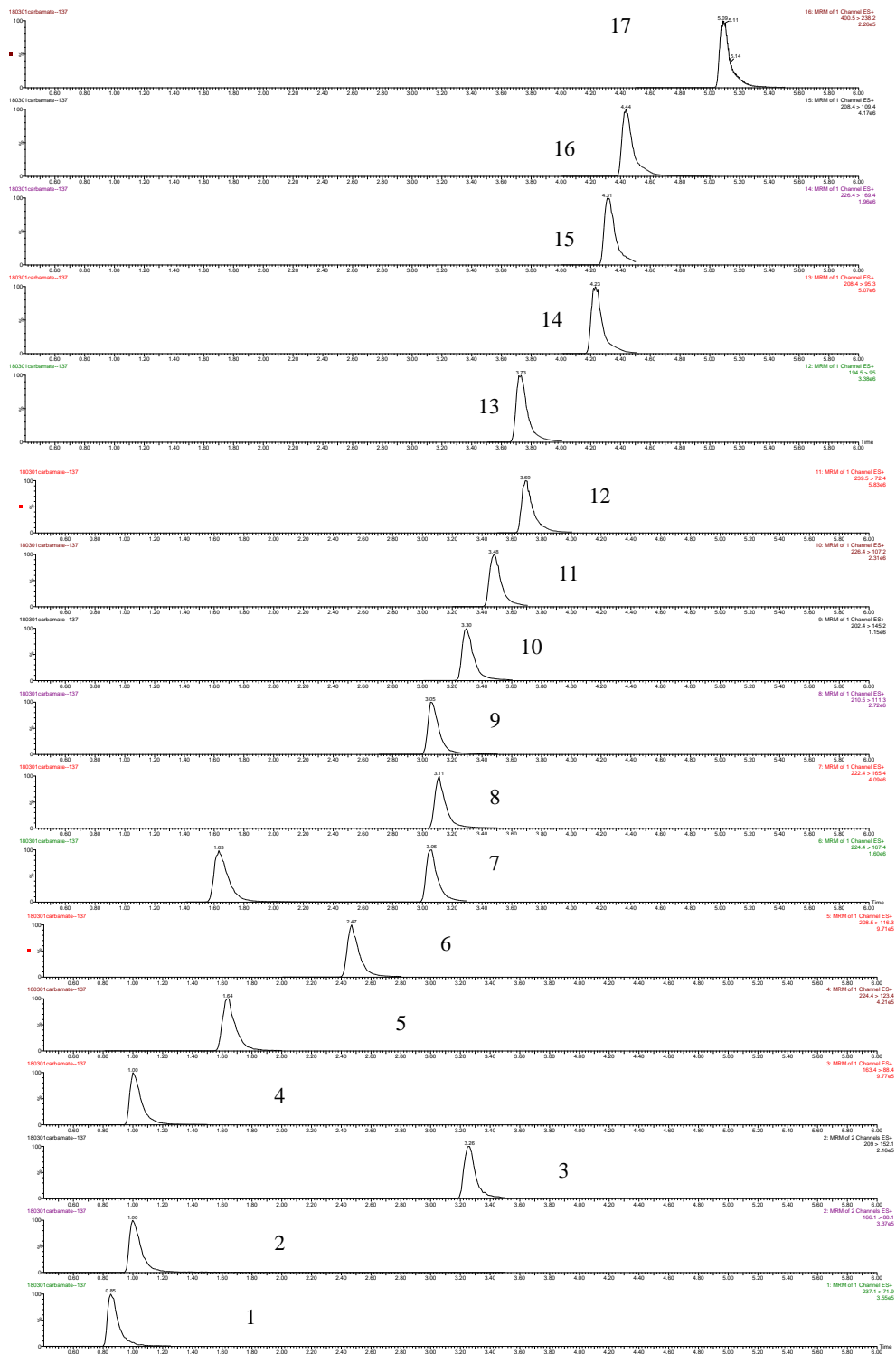
式中： K_{std} —标准溶液中某组分定性离子的相对丰度，%；

A_{std2} —标准溶液中某组分定性离子对的峰面积（或峰高）；

A_{std1} —标准溶液中某组分定量离子对的峰面积（或峰高）。

表 3 定性确认时相对离子丰度的最大允许偏差 /%

指标	评价标准			
	$K_{std} > 50$	$20 < K_{std} \leq 50$	$10 < K_{std} \leq 20$	$K_{std} \leq 10$
K_{sam} 的最大允许偏差	± 20	± 25	± 30	± 50



1—杀线威；2—灭多威-D₃；3—甲萘威-D₇；4—灭多威；5—二氧威；6—涕灭威；
 7—恶虫威；8—克百威；9—残杀威；10—甲萘威；11—乙硫苯威；12—抗蚜威；
 13—异丙威；14—仲丁威；15—甲硫威；16—猛杀威；17—棉铃威。

图 1 氨基甲酸酯类农药参考总离子流图

9.2 定量分析

9.2.1 用平均相对响应因子计算

固体废物试样中目标物浓度按照公式（5）进行计算：

$$\rho_1 = \frac{A_{1x} \times \rho_{1IS}}{A_{1IS} \times \overline{RRF}_1} \quad (5)$$

式中： ρ_1 —试样中目标物的浓度，mg/L；

A_{1x} —目标物的峰面积；

A_{1IS} —内标物的峰面积；

ρ_{1IS} —内标物的浓度，0.1 $\mu\text{g/ml}$ ；

\overline{RRF}_1 —目标物的平均相对响应因子。

固体废物浸出液试样中目标物浓度按照公式（6）进行计算：

$$\rho_2 = \frac{A_{2x} \times \rho_{2IS}}{A_{2IS} \times \overline{RRF}_2} \quad (6)$$

式中： ρ_2 —试样中目标物的浓度，mg/L；

A_{2x} —目标物的峰面积；

A_{2IS} —内标物的峰面积；

ρ_{2IS} —内标物的浓度，0.1 $\mu\text{g/ml}$ ；

\overline{RRF}_2 —目标物的平均相对响应因子。

9.2.2 用校准曲线计算

试样中目标物浓度 ρ_1 、 ρ_2 通过校准曲线直接得到。

9.2.3 结果计算

固体废物样品中目标物的质量浓度按照公式（7）进行计算：

$$w = \frac{\rho_1 \times V_1 \times 1000}{m} \quad (7)$$

式中： w —固体废物样品中目标物浓度， $\mu\text{g/kg}$ ；

ρ_1 —固体废物试样中目标物浓度， $\mu\text{g/ml}$ ；

V_1 —固体废物试样定容体积，ml；

m —固体废物样品湿重，g；

固体废物浸出液样品中目标物的质量浓度按照公式（8）进行计算：

$$\rho = \frac{\rho_2 \times V_2 \times 1000}{V_3} \quad (8)$$

式中： ρ —样品中目标物的质量浓度， $\mu\text{g/L}$ ；

ρ_2 —由校准曲线得到的试样中目标物的浓度， $\mu\text{g/ml}$ ；

V_2 —试样定容体积， ml ；

V_3 —富集水样的体积， ml 。

9.3 结果表示

测定结果小数点后位数的保留与方法检出限保持一致，最多保留 3 位有效数字。

10 精密度和准确度

10.1 精密度

六家实验室分别对含氨基甲酸酯类农药加标浓度为 $5.0 \mu\text{g/kg}$ 、 $50.0 \mu\text{g/kg}$ 和 $250 \mu\text{g/kg}$ 的统一空白固体废物样品进行了 6 次重复测定：实验室内相对标准偏差分别为 $1.2\% \sim 17\%$ 、 $2.7\% \sim 24\%$ 和 $1.3\% \sim 13\%$ ；实验室间相对标准偏差分别为 $1.4\% \sim 12\%$ 、 $11\% \sim 24\%$ 和 $1.7\% \sim 16\%$ ；重复性限分别为 $0.8 \mu\text{g/kg} \sim 1.4 \mu\text{g/kg}$ 、 $8.8 \mu\text{g/kg} \sim 19.6 \mu\text{g/kg}$ 和 $27.5 \mu\text{g/kg} \sim 49.0 \mu\text{g/kg}$ ；再现性限分别为 $0.8 \mu\text{g/kg} \sim 1.7 \mu\text{g/kg}$ 、 $16.2 \mu\text{g/kg} \sim 29.0 \mu\text{g/kg}$ 和 $38.4 \mu\text{g/kg} \sim 104 \mu\text{g/kg}$ 。

六家实验室分别对含氨基甲酸酯类农药加标浓度为 $5.0 \mu\text{g/kg}$ 、 $50.0 \mu\text{g/kg}$ 和 $250 \mu\text{g/kg}$ 的统一农药厂残渣样品进行了 6 次重复测定：实验室内相对标准偏差分别为 $2.7\% \sim 31\%$ 、 $1.7\% \sim 14\%$ 和 $0.94\% \sim 24\%$ ；实验室间相对标准偏差分别为 $3.6\% \sim 24\%$ 、 $2.3\% \sim 7.3\%$ 和 $2.3\% \sim 11\%$ ；重复性限分别为 $1.6 \mu\text{g/kg} \sim 2.3 \mu\text{g/kg}$ 、 $6.7 \mu\text{g/kg} \sim 12.3 \mu\text{g/kg}$ 和 $27.6 \mu\text{g/kg} \sim 62.1 \mu\text{g/kg}$ ；再现性限分别为 $1.8 \mu\text{g/kg} \sim 3.8 \mu\text{g/kg}$ 、 $9.5 \mu\text{g/kg} \sim 13.0 \mu\text{g/kg}$ 和 $32.4 \mu\text{g/kg} \sim 89.7 \mu\text{g/kg}$ 。

六家实验室分别对统一农药厂污泥样品进行了 6 次重复测定：实验室内相对标准偏差为 $3.9\% \sim 20\%$ ，实验室间相对标准偏差为 13% ，重复性限为 $5.3 \mu\text{g/kg}$ ，再现性限为 $6.7 \mu\text{g/kg}$ 。

六家实验室分别对含氨基甲酸酯类农药加标浓度为 $0.5 \mu\text{g/L}$ 、 $5.0 \mu\text{g/L}$ 和 $25.0 \mu\text{g/L}$ 的统一空白固体废物浸出液样品进行了 6 次重复测定：实验室内相对标准偏差分别为 $1.1\% \sim 16\%$ 、 $2.5\% \sim 27\%$ 和 $1.1\% \sim 12\%$ ；实验室间相对标准偏差分别为 $2.2\% \sim 19\%$ 、 $9.5\% \sim 25\%$ 和 $3.3\% \sim 15\%$ ；重复性限分别为 $0.1 \mu\text{g/L} \sim 0.2 \mu\text{g/L}$ 、 $0.9 \mu\text{g/L} \sim 2.4 \mu\text{g/L}$ 和 $2.5 \mu\text{g/L} \sim 4.3 \mu\text{g/L}$ ；再现性限分别为 $0.1 \mu\text{g/L} \sim 0.2 \mu\text{g/L}$ 、 $1.8 \mu\text{g/L} \sim 3.0 \mu\text{g/L}$ 和 $3.6 \mu\text{g/L} \sim 9.5 \mu\text{g/L}$ 。

六家实验室分别对含氨基甲酸酯类农药加标浓度为 $0.5 \mu\text{g/L}$ 、 $5.0 \mu\text{g/L}$ 和 $25.0 \mu\text{g/L}$ 的统一农药厂残渣浸出液样品进行了 6 次重复测定：实验室内相对标准偏差分别为 $2.1\% \sim 23\%$ 、 $1.2\% \sim 13\%$ 和 $1.8\% \sim 22\%$ ；实验室间相对标准偏差分别为 $6.3\% \sim 22\%$ 、 $3.6\% \sim 13\%$ 和 $2.8\% \sim 9.5\%$ ；重复性限分别为 $0.1 \mu\text{g/L} \sim 0.2 \mu\text{g/L}$ 、 $0.6 \mu\text{g/L} \sim 1.1 \mu\text{g/L}$ 和 $2.5 \mu\text{g/L} \sim 6.9 \mu\text{g/L}$ ；再现性限分别为 $0.2 \mu\text{g/L} \sim 0.4 \mu\text{g/L}$ 、 $0.8 \mu\text{g/L} \sim 2.0 \mu\text{g/L}$ 和 $3.8 \sim 8.1 \mu\text{g/L}$ 。

精密度结果参见附录 B。

10.2 准确度

六家实验室分别对加标浓度为 $5.0 \mu\text{g/kg}$ 、 $50.0 \mu\text{g/kg}$ 和 $250 \mu\text{g/kg}$ 的空白固体废物样品

进行了6次重复测定:加标回收率范围分别为61.7%~97.2%、64.5%~118%和60.4%~109%;加标回收率最终值分别为(74.5±6.8)%~(89.8±6.6)%、(81.2±4.0)%~(93.3±2.6)%和(82.7±2.6)%~(100±1.1)%。

六家实验室分别对加标浓度为5.0 µg/kg、50.0 µg/kg和250 µg/kg的含氨基甲酸酯类农药浓度为未检出的统一农药厂残渣样品进行了6次重复测定:加标回收率范围分别为65.3%~136%、79.2%~101%和82.7%~108%;加标回收率最终值分别为(84.2±3.0)%~(101±4.8)%、(88.2±1.1)%~(94.9±8.6)%和(90.6±1.0)%~(98.6±1.4)%。

六家实验室对加标浓度为80.0 µg/kg的含氨基甲酸酯类农药浓度为检出的统一农药厂污泥样品进行了6次重复测定:加标回收率范围为42.5%~101%,加标回收率最终值为(60.3±2.2)%~(78.1±1.6)%。

六家实验室分别对加标浓度为0.5 µg/L、5.0 µg/L和25.0 µg/L的空白固体废物浸出液样品进行了6次重复测定:加标回收率范围分别为46.3%~102%、62.3%~119%和60.6%~109%;加标回收率最终值分别为(76.6±1.7)%~(90.2±6.4)%、(79.2±2.2)%~(92.7±2.4)%和(81.8±2.4)%~(100±1.0)%。

六家实验室分别对加标浓度为0.5 µg/L、5.0 µg/L和25.0 µg/L的含氨基甲酸酯类农药浓度为未检出的统一农药厂残渣浸出液样品进行了6次重复测定:加标回收率范围分别为68.7%~133%、70.1%~122%和80.4%~108%;加标回收率最终值分别为(82.7±2.6)%~(102±4.6)%、(85.6±1.8)%~(96.5±2.6)%和(87.6±1.4)%~(98.9±1.1)%。

准确度结果参见附录B。

11 质量保证和质量控制

11.1 空白试验

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

11.2 校准

标准曲线的相关系数 $r \geq 0.995$ 。

选择标准曲线的中间浓度点进行连续校准,每分析20个样品或每批次(少于20个样品/批)进行1次连续校准,测定结果相对偏差应在±20%之内,否则需重新建立标准曲线。

11.3 平行样

每20个样品或每批次(少于20个样品/批)至少分析1个平行样,平行样相对偏差≤40%。

11.4 基体加标

每20个样品或每批次(少于20个样品/批)至少分析1个基体加标样,加标回收率应在30%~150%之间。

12 废物处理

实验中产生的废液和废物应集分类收集,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)
方法检出限和测定下限

当固体废物取样量为 10 g，固体废物浸出液取样体积为 100 ml，定容体积为 5.0 ml，进样体积为 1 μ l 时，固体废物中 15 种氨基甲酸酯类农药的方法检出限和测定下限见表 A.1。固体废物浸出液中 15 种氨基甲酸酯类农药的方法检出限和测定下限见表 A.2。

表 A.1 固体废物方法检出限和测定下限

序号	化合物	英文名称	CAS No.	检出限 (μ g/kg)	测定下限 (μ g/kg)
1	杀线威	Oxamyl	23135-22-0	1.5	6.0
2	灭多威	Methomyl	16752-77-5	1.5	6.0
3	二氧威	Dioxacarb	6988-21-2	1.0	4.0
4	涕灭威	Aldicarb	116-06-3	2.0	8.0
5	恶虫威	Bendiocarb	22781-23-3	2.0	8.0
6	克百威	Carbofuran	1563-66-2	1.5	6.0
7	残杀威	Propoxur	114-26-1	1.5	6.0
8	甲萘威	Carbaryl	63-25-2	1.5	6.0
9	乙硫苯威	Ethiofencarb	29973-13-5	1.5	6.0
10	抗蚜威	Pirimicarb	23103-98-2	2.0	8.0
11	异丙威	Isoprocab	2631-40-5	1.5	6.0
12	仲丁威	Fenobucarb	3766-81-2	1.5	6.0
13	甲硫威	Mercaptodimethur	2032-65-7	2.0	8.0
14	猛杀威	Promecarb	2631-37-0	2.0	8.0
15	棉铃威	Alanycarb	83130-01-2	2.0	8.0

表 A.2 固体废物浸出液方法检出限和测定下限

序号	化合物	英文名称	CAS No.	检出限 ($\mu\text{g/L}$)	测定下限 ($\mu\text{g/L}$)
1	杀线威	Oxamyl	23135-22-0	0.2	0.8
2	灭多威	Methomyl	16752-77-5	0.2	0.8
3	二氧威	Dioxacarb	6988-21-2	0.2	0.8
4	涕灭威	Aldicarb	116-06-3	0.2	0.8
5	恶虫威	Bendiocarb	22781-23-3	0.2	0.8
6	克百威	Carbofuran	1563-66-2	0.2	0.8
7	残杀威	Propoxur	114-26-1	0.2	0.8
8	甲萘威	Carbaryl	63-25-2	0.2	0.8
9	乙硫苯威	Ethiofencarb	29973-13-5	0.2	0.8
10	抗蚜威	Pirimicarb	23103-98-2	0.2	0.8
11	异丙威	Isoprocab	2631-40-5	0.2	0.8
12	仲丁威	Fenobucarb	3766-81-2	0.2	0.8
13	甲硫威	Mercaptodimethur	2032-65-7	0.2	0.8
14	猛杀威	Promecarb	2631-37-0	0.2	0.8
15	棉铃威	Alanycarb	83130-01-2	0.2	0.8

附录 B
(资料性附录)
方法精密度和准确度

采用加压流体萃取、固相萃取净化，测定空白、农药厂残渣及污泥加标样品的精密度和准确度。表 B.1 给出固体废物方法精密度指标，表 B.2 给出固体废物浸出液方法精密度指标。表 B.3 给出固体废物方法准确度指标，表 B.4 给出固体废物浸出液方法准确度指标。

表 B.1 固体废物方法的精密度

样品类型	序号	化合物	平均值 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	实验室内相对 标准偏差 (%)	实验室间相对 标准偏差 (%)	重现性限r ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	再现性限R ($\mu\text{g}/\text{kg}$)
空白	加标浓度：5.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$						
	1	杀线威	4.0	6.9~9.4	12	0.9	1.6
	2	灭多威	4.5	3.8~8.5	3.7	0.8	0.8
	3	二氧威	4.4	4.5~9.0	7.5	0.9	1.2
	4	涕灭威	4.4	3.3~13	4.2	1.0	1.0
	5	恶虫威	4.0	6.3~15	2.4	1.4	1.4
	6	克百威	4.3	2.6~11	9.6	1.0	1.5
	7	残杀威	4.4	5.0~9.4	5.2	0.9	1.0
	8	甲萘威	4.3	7.2~11	1.4	1.1	1.1
	9	乙硫苯威	3.7	5.1~14	4.5	1.0	1.0
	10	抗蚜威	4.4	1.2~16	4.4	1.1	1.1
	11	异丙威	4.4	1.9~9.9	5.5	0.9	1.0
	12	仲丁威	4.4	2.7~8.5	4.1	0.8	0.9
	13	甲硫威	4.2	6.7~17	5.2	1.1	1.2
	14	猛杀威	4.5	3.4~11	4.3	0.9	1.0
	15	棉铃威	4.1	7.5~15	10	1.3	1.7
	加标浓度：50.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$						
	1	杀线威	45.1	2.7~10	15	10.1	21.5
	2	灭多威	42.4	5.6~12	21	10.0	27.0
	3	二氧威	43.3	7.4~24	11	19.6	22.4
	4	涕灭威	45.1	7.1~13	12	11.6	18.2
	5	恶虫威	45.2	7.6~19	12	15.6	20.4
	6	克百威	46.6	4.5~18	14	14.0	21.8
	7	残杀威	45.2	5.8~17	11	14.0	18.6
	8	甲萘威	43.8	7.7~9.8	16	10.6	21.4
9	乙硫苯威	41.1	6.1~9.7	12	8.8	16.2	
10	抗蚜威	45.1	7.0~9.4	15	10.2	20.8	

续表

样品类型	序号	化合物	平均值 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	实验室内相对 标准偏差 (%)	实验室间相对 标准偏差 (%)	重现性限r ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	再现性限R ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	
空白	11	异丙威	44.0	5.2~9.3	16	9.1	21.4	
	12	仲丁威	44.9	5.7~9.7	14	9.5	19.1	
	13	甲硫威	45.0	8.0~11	16	11.7	23.2	
	14	猛杀威	43.6	5.1~9.7	16	10.5	21.3	
	15	棉铃威	44.5	3.0~16	24	11.1	29.0	
	加标浓度: 250 $\mu\text{g}/\text{kg}$							
	1	杀线威	210	3.6~9.2	13	36.8	82.1	
	2	灭多威	226	3.6~9.0	1.7	36.9	38.4	
	3	二氧威	227	2.3~7.9	4.2	32.8	40.3	
	4	涕灭威	225	3.9~8.2	4.8	37.9	46.1	
	5	恶虫威	233	1.6~5.7	7.4	28.2	54.9	
	6	克百威	251	1.3~5.7	5.3	27.5	45.0	
	7	残杀威	239	1.9~8.6	7.2	34.6	57.7	
	8	甲萘威	236	2.4~8.2	7.0	33.9	55.7	
	9	乙硫苯威	222	2.1~10	9.7	36.5	68.8	
	10	抗蚜威	236	3.6~7.9	7.8	36.0	61.1	
	11	异丙威	235	1.8~9.4	7.0	35.1	56.3	
	12	仲丁威	238	2.5~8.3	6.9	34.0	55.2	
	13	甲硫威	231	2.9~9.0	8.6	34.0	63.9	
	14	猛杀威	233	2.9~6.4	6.6	30.6	51.3	
15	棉铃威	207	5.4~13	16	49.0	104		
残渣	加标浓度: 5.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$							
	1	杀线威	4.4	4.9~24	3.6	1.7	1.8	
	2	灭多威	4.7	4.4~16	12	1.7	2.2	
	3	二氧威	4.4	8.0~16	13	1.7	2.2	
	4	涕灭威	4.8	5.6~18	22	1.9	3.5	
	5	恶虫威	4.3	4.5~23	9.6	1.6	1.8	
	6	克百威	5.0	4.3~17	24	1.8	3.8	
	7	残杀威	4.5	4.4~19	15	1.7	2.5	
	8	甲萘威	4.5	4.8~19	9.5	1.6	1.9	
	9	乙硫苯威	4.2	4.3~23	18	1.8	2.7	
	10	抗蚜威	4.7	3.4~20	13	1.9	2.4	
	11	异丙威	4.5	3.2~18	14	1.7	2.4	
	12	仲丁威	4.6	3.5~19	13	1.7	2.3	
	13	甲硫威	4.6	4.7~31	11	2.3	2.5	
	14	猛杀威	4.6	2.7~20	13	1.8	2.3	
15	棉铃威	4.6	11~18	12	2.0	2.3		

续表

样品类型	序号	化合物	平均值 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	实验室内相对 标准偏差 (%)	实验室间相对 标准偏差 (%)	重现性限r ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	再现性限R ($\mu\text{g}/\text{kg}$)
残渣	加标浓度: 50.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$						
	1	杀线威	47.0	2.7~8.3	3.7	8.9	9.5
	2	灭多威	48.0	3.0~8.7	5.0	9.4	10.9
	3	二氧威	46.8	2.0~7.1	5.2	7.7	9.8
	4	涕灭威	46.9	1.7~12	4.9	9.7	11.0
	5	恶虫威	47.0	2.6~8.5	4.8	8.4	10.0
	6	克百威	47.3	3.6~7.9	6.0	6.7	10.1
	7	残杀威	47.6	2.1~7.0	6.6	7.1	10.9
	8	甲萘威	47.1	1.9~9.6	4.6	9.6	10.6
	9	乙硫苯威	45.9	2.5~11	2.3	9.8	10.3
	10	抗蚜威	47.7	2.0~9.6	5.2	9.1	10.8
	11	异丙威	47.3	2.6~8.4	6.9	7.5	11.4
	12	仲丁威	47.1	2.9~6.9	7.3	7.8	12.0
	13	甲硫威	48.0	2.6~10	6.5	10.5	13.0
	14	猛杀威	46.9	2.2~10	5.0	10.2	11.3
	15	棉铃威	44.6	4.1~14	4.5	12.3	12.6
	加标浓度: 250 $\mu\text{g}/\text{kg}$						
	1	杀线威	247	2.9~16	6.9	54.7	69.1
	2	灭多威	240	2.0~9.0	4.8	38.1	47.4
	3	二氧威	237	1.6~15	5.2	45.3	53.9
	4	涕灭威	240	1.8~17	11	59.8	89.7
	5	恶虫威	231	1.7~18	5.3	50.8	57.8
	6	克百威	244	0.94~7.7	4.4	27.6	39.3
	7	残杀威	241	1.9~7.6	2.3	31.1	32.4
	8	甲萘威	234	1.8~21	5.9	56.2	64.3
	9	乙硫苯威	226	2.5~15	5.7	53.0	60.4
	10	抗蚜威	236	1.3~6.8	6.1	31.6	49.3
	11	异丙威	236	1.4~15	3.5	46.5	48.3
	12	仲丁威	244	2.0~16	4.9	45.0	53.1
	13	甲硫威	237	2.0~20	4.9	59.2	63.2
14	猛杀威	244	2.7~24	8.2	62.1	79.6	
15	棉铃威	227	6.1~15	5.7	62.0	67.3	

续表

样品类型	序号	化合物	平均值 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	实验室内相对 标准偏差 (%)	实验室间相对 标准偏差 (%)	重现性限r ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	再现性限R ($\mu\text{g}/\text{kg}$)
污泥	1	杀线威	<2.0	<2.0	/	/	/
	2	灭多威	13.3	3.9~20	13	5.3	6.7
	3	二氧威	<2.0	<2.0	/	/	/
	4	涕灭威	<2.0	<2.0	/	/	/
	5	恶虫威	<2.0	<2.0	/	/	/
	6	克百威	<2.0	<2.0	/	/	/
	7	残杀威	<2.0	<2.0	/	/	/
	8	甲萘威	<2.0	<2.0	/	/	/
	9	乙硫苯威	<2.0	<2.0	/	/	/
	10	抗蚜威	<2.0	<2.0	/	/	/
	11	异丙威	<2.0	<2.0	/	/	/
	12	仲丁威	<2.0	<2.0	/	/	/
	13	甲硫威	<2.0	<2.0	/	/	/
	14	猛杀威	<2.0	<2.0	/	/	/
	15	棉铃威	<2.0	<2.0	/	/	/

表 B.2 固体废物浸出液方法的精密度

样品类型	序号	化合物	平均值 ($\mu\text{g}/\text{L}$)	实验室内相对 标准偏差 (%)	实验室间相对 标准偏差 (%)	重现性限r ($\mu\text{g}/\text{L}$)	再现性限R ($\mu\text{g}/\text{L}$)
空白 浸出 液	加标浓度: 0.5 $\mu\text{g}/\text{L}$						
	1	杀线威	0.4	5.8~11	19	0.1	0.2
	2	灭多威	0.5	4.3~8.3	5.7	0.1	0.1
	3	二氧威	0.4	4.5~12	4.3	0.1	0.1
	4	涕灭威	0.4	4.2~14	2.2	0.1	0.1
	5	恶虫威	0.4	11~15	2.9	0.2	0.2
	6	克百威	0.4	3.3~11	7.9	0.1	0.1
	7	残杀威	0.5	3.2~9.1	2.4	0.1	0.1
	8	甲萘威	0.4	7.1~12	3.5	0.1	0.1
	9	乙硫苯威	0.4	6.2~10	9.0	0.1	0.1
	10	抗蚜威	0.5	1.4~10	4.5	0.1	0.1
	11	异丙威	0.4	2.0~12	2.3	0.1	0.1
	12	仲丁威	0.5	1.1~13	2.3	0.1	0.1
	13	甲硫威	0.4	6.3~9.7	4.8	0.1	0.1
	14	猛杀威	0.5	2.3~9.9	2.3	0.1	0.1
15	棉铃威	0.4	8.0~16	7.3	0.1	0.1	

续表

样品类型	序号	化合物	平均值 ($\mu\text{g/L}$)	实验室内相对 标准偏差 (%)	实验室间相对 标准偏差 (%)	重现性限 r ($\mu\text{g/L}$)	再现性限 R ($\mu\text{g/L}$)
空白 浸出 液	加标浓度: 5.0 $\mu\text{g/L}$						
	1	杀线威	4.5	3.4~11	15	1.0	2.2
	2	灭多威	4.2	5.0~12	20	1.0	2.5
	3	二氧威	4.3	7.1~27	9.5	2.4	2.5
	4	涕灭威	4.3	6.4~11	13	1.1	1.9
	5	恶虫威	4.4	7.4~21	11	1.8	2.1
	6	克百威	4.6	4.5~19	13	1.6	2.2
	7	残杀威	4.4	6.3~17	10	1.5	1.9
	8	甲萘威	4.3	7.7~11	14	1.1	2.0
	9	乙硫苯威	4.0	7.0~9.2	14	0.9	1.8
	10	抗蚜威	4.5	6.6~9.5	16	1.0	2.1
	11	异丙威	4.4	5.3~9.6	17	0.9	2.2
	12	仲丁威	4.4	4.5~9.8	16	0.9	2.1
	13	甲硫威	4.5	5.5~9.3	15	1.0	2.0
	14	猛杀威	4.3	2.5~9.8	16	1.0	2.2
	15	棉铃威	4.4	5.4~16	25	1.2	3.0
	加标浓度: 25.0 $\mu\text{g/L}$						
	1	杀线威	21.3	4.9~7.3	12	3.4	7.9
	2	灭多威	22.9	3.5~8.1	3.3	3.5	3.9
	3	二氧威	22.5	2.3~5.8	3.9	2.9	3.6
	4	涕灭威	22.6	4.2~9.0	4.4	3.8	4.4
	5	恶虫威	23.4	1.8~6.9	7.5	2.6	5.4
	6	克百威	25.1	1.1~6.0	5.2	2.5	4.3
	7	残杀威	23.8	2.3~9.2	7.6	3.3	5.9
	8	甲萘威	23.6	2.1~7.8	6.9	3.0	5.3
	9	乙硫苯威	22.2	2.9~10	10	3.6	7.0
	10	抗蚜威	23.9	3.1~6.6	6.5	3.4	5.3
	11	异丙威	23.6	1.7~8.7	6.9	3.0	5.4
	12	仲丁威	23.7	2.6~8.3	7.6	3.4	5.9
	13	甲硫威	23.4	2.3~8.1	8.2	2.9	6.0
14	猛杀威	23.5	3.0~6.7	6.9	2.8	5.2	
15	棉铃威	20.5	3.7~12	15	4.3	9.5	

续表

样品类型	序号	化合物	平均值 ($\mu\text{g/L}$)	实验室内相对 标准偏差 (%)	实验室间相 对标准偏差 (%)	重现性限r ($\mu\text{g/L}$)	再现性限R ($\mu\text{g/L}$)
残渣 浸出 液	加标浓度: 0.5 $\mu\text{g/L}$						
	1	杀线威	0.4	5.1~23	6.3	0.2	0.2
	2	灭多威	0.5	3.6~17	13	0.2	0.2
	3	二氧威	0.4	5.4~16	14	0.1	0.2
	4	涕灭威	0.5	9.2~19	12	0.2	0.2
	5	恶虫威	0.4	4.7~17	11	0.1	0.2
	6	克百威	0.5	3.9~22	22	0.2	0.4
	7	残杀威	0.4	4.0~20	15	0.2	0.3
	8	甲萘威	0.5	3.3~19	11	0.2	0.2
	9	乙硫苯威	0.4	3.5~20	16	0.2	0.2
	10	抗蚜威	0.5	3.7~21	15	0.2	0.3
	11	异丙威	0.5	2.1~18	15	0.2	0.3
	12	仲丁威	0.5	2.6~18	14	0.2	0.2
	13	甲硫威	0.5	3.7~21	10	0.2	0.2
	14	猛杀威	0.5	3.3~20	13	0.2	0.2
	15	棉铃威	0.5	11~20	10	0.2	0.2
	加标浓度: 5.0 $\mu\text{g/L}$						
	1	杀线威	4.7	3.4~8.3	3.6	0.9	0.9
	2	灭多威	4.7	3.4~9.5	6.7	1.0	1.3
	3	二氧威	4.6	3.9~7.7	4.0	0.8	0.9
	4	涕灭威	4.4	2.1~13	5.0	1.0	1.1
	5	恶虫威	4.8	3.2~7.2	6.8	0.8	1.2
	6	克百威	4.7	3.1~5.4	6.1	0.6	1.0
	7	残杀威	4.7	2.2~9.6	7.1	0.8	1.2
	8	甲萘威	4.7	1.2~7.4	6.8	0.8	1.2
	9	乙硫苯威	4.5	2.8~6.3	4.0	0.7	0.8
	10	抗蚜威	4.8	2.4~9.2	4.3	0.9	1.0
	11	异丙威	4.7	1.5~7.1	6.6	0.7	1.1
	12	仲丁威	4.9	2.7~6.6	8.2	0.8	1.3
	13	甲硫威	4.8	2.4~8.3	7.3	0.9	1.3
14	猛杀威	4.9	2.3~9.2	13	1.0	2.0	
15	棉铃威	4.4	2.5~13	6.3	1.1	1.3	

续表

样品类型	序号	化合物	平均值 ($\mu\text{g/L}$)	实验室内相对 标准偏差 (%)	实验室间相 对标准偏差 (%)	重现性限 r ($\mu\text{g/L}$)	再现性限 R ($\mu\text{g/L}$)
残渣 浸出 液	加标浓度: 25.0 $\mu\text{g/L}$						
	1	杀线威	24.1	5.2~15	8.2	5.7	7.6
	2	灭多威	23.8	2.6~8.0	5.6	3.8	5.1
	3	二氧威	23.7	2.2~8.5	3.8	3.4	4.0
	4	涕灭威	22.6	2.0~8.8	9.5	4.0	7.0
	5	恶虫威	23.3	3.0~10	2.9	3.7	3.9
	6	克百威	24.5	2.0~5.7	4.4	2.5	3.8
	7	残杀威	24.2	1.8~7.6	4.2	3.2	4.1
	8	甲萘威	23.6	2.8~9.1	3.7	3.6	4.1
	9	乙硫苯威	22.6	3.0~11	5.4	4.4	5.3
	10	抗蚜威	23.5	2.5~7.2	5.7	3.4	4.9
	11	异丙威	24.0	2.0~10	2.8	3.7	3.9
	12	仲丁威	24.5	2.4~7.7	4.1	3.1	4.0
	13	甲硫威	23.8	2.8~12	3.7	4.5	4.8
	14	猛杀威	24.7	3.1~8.7	5.7	3.3	4.9
15	棉铃威	21.9	4.7~22	8.2	6.9	8.1	

表 B.3 固体废物方法的准确度

样品类型	序号	化合物	样品浓度 ($\mu\text{g/kg}$)	加标回收率范围 P (%)	\bar{P} (%)	$S_{\bar{P}}$ (%)	加标回收率最终值 $\bar{P} \pm 2S_{\bar{P}}$ (%)
空白	加标浓度: 5.0 $\mu\text{g/kg}$						
	1	杀线威	ND	61.7~89.6	80.9	9.9	80.9 \pm 20
	2	灭多威	ND	84.7~93.8	89.8	3.3	89.8 \pm 6.6
	3	二氧威	ND	78.9~97.2	87.2	6.6	87.2 \pm 13
	4	涕灭威	ND	84.8~95.0	88.5	3.8	88.5 \pm 7.6
	5	恶虫威	ND	77.1~82.6	79.4	1.9	79.4 \pm 3.8
	6	克百威	ND	74.5~96.7	87.0	8.3	87.0 \pm 17
	7	残杀威	ND	79.1~90.7	87.5	4.5	87.5 \pm 9.0
	8	甲萘威	ND	84.0~87.2	85.7	1.2	85.7 \pm 2.4
	9	乙硫苯威	ND	70.2~79.9	74.5	3.4	74.5 \pm 6.8
	10	抗蚜威	ND	84.1~93.7	88.7	3.9	88.7 \pm 7.8
	11	异丙威	ND	79.1~93.3	88.4	4.9	88.4 \pm 9.8
	12	仲丁威	ND	80.7~90.3	87.9	3.6	87.9 \pm 7.2
	13	甲硫威	ND	78.0~88.0	83.4	4.3	83.4 \pm 8.6
	14	猛杀威	ND	81.5~91.7	89.2	3.8	89.2 \pm 7.6
15	棉铃威	ND	73.9~96.6	82.0	8.4	82.0 \pm 17	

续表

样品类型	序号	化合物	样品浓度 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	加标回收率范围 P (%)	\bar{P} (%)	$S_{\bar{P}}$ (%)	加标回收率最终值 $\bar{P} \pm 2S_{\bar{P}}$ (%)
空白	加标浓度: 50.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$						
	1	杀线威	ND	68.8~109	90.2	13.9	90.2 \pm 28
	2	灭多威	ND	69.7~113	84.9	18.2	84.9 \pm 36
	3	二氧威	ND	73.1~96.9	86.5	9.7	86.5 \pm 19
	4	涕灭威	ND	81.0~108	90.2	10.6	90.2 \pm 22
	5	恶虫威	ND	80.3~106	90.4	10.4	90.4 \pm 20
	6	克百威	ND	79.9~110	93.3	12.7	93.3 \pm 26
	7	残杀威	ND	82.5~105	90.5	9.7	90.5 \pm 19
	8	甲萘威	ND	73.2~109	87.5	13.6	87.5 \pm 28
	9	乙硫苯威	ND	73.9~98.9	82.2	10.0	82.2 \pm 20
	10	抗蚜威	ND	75.5~112	90.2	13.3	90.2 \pm 26
	11	异丙威	ND	72.5~110	87.9	14.1	87.9 \pm 28
	12	仲丁威	ND	81.2~110	89.9	12.2	89.9 \pm 24
	13	甲硫威	ND	78.2~116	90.1	14.7	90.1 \pm 30
	14	猛杀威	ND	71.2~110	87.1	13.6	87.1 \pm 28
	15	棉铃威	ND	64.5~118	81.2	19.5	81.2 \pm 40
	加标浓度: 250 $\mu\text{g}/\text{kg}$						
	1	杀线威	ND	63.3~92.5	83.8	11	83.8 \pm 22
	2	灭多威	ND	87.8~92.3	90.3	1.5	90.3 \pm 3.0
	3	二氧威	ND	83.7~95.0	90.6	3.8	90.6 \pm 7.6
	4	涕灭威	ND	84.6~94.6	90.2	4.4	90.2 \pm 8.8
	5	恶虫威	ND	83.9~102	93.2	6.9	93.2 \pm 14
	6	克百威	ND	94.6~109	100	5.3	100 \pm 11
	7	残杀威	ND	85.2~104	95.5	6.9	95.5 \pm 14
	8	甲萘威	ND	83.6~102	94.3	6.6	94.3 \pm 13
	9	乙硫苯威	ND	78.0~99.2	88.7	8.6	88.7 \pm 17
	10	抗蚜威	ND	83.4~103	94.2	7.4	94.2 \pm 15
	11	异丙威	ND	84.0~102	94.0	6.6	94.0 \pm 13
	12	仲丁威	ND	84.8~103	95.1	6.5	95.1 \pm 13
	13	甲硫威	ND	82.4~102	92.3	8.0	92.3 \pm 16
14	猛杀威	ND	83.1~101	93.3	6.1	93.3 \pm 12	
15	棉铃威	ND	60.4~98.2	82.7	13	82.7 \pm 26	

续表

样品类型	序号	化合物	样品浓度 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	加标回收率范围 P (%)	\bar{P} (%)	$S_{\bar{P}}$ (%)	加标回收率最终值 $\bar{P} \pm 2S_{\bar{P}}$ (%)
残渣	加标浓度: 5.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$						
	1	杀线威	ND	82.4~92.3	87.7	3.3	87.7 \pm 6.6
	2	灭多威	ND	81.6~113	94.8	11.6	94.8 \pm 24
	3	二氧威	ND	79.9~105	89.6	9.0	89.6 \pm 18
	4	涕灭威	ND	75.1~136	93.8	23.2	93.8 \pm 46
	5	恶虫威	ND	77.3~98.9	86.5	7.4	86.5 \pm 15
	6	克百威	ND	78.6~131	101	23.5	101 \pm 48
	7	残杀威	ND	82.8~116	91.1	13.0	91.1 \pm 26
	8	甲萘威	ND	84.2~107	90.0	8.6	90.0 \pm 17
	9	乙硫苯威	ND	65.3~107	84.2	15.0	84.2 \pm 30
	10	抗蚜威	ND	79.0~112	93.6	12.8	93.6 \pm 26
	11	异丙威	ND	81.8~113	91.4	11.8	91.4 \pm 24
	12	仲丁威	ND	82.3~114	92.2	12.0	92.2 \pm 24
	13	甲硫威	ND	85.6~106	93.5	8.9	93.5 \pm 18
	14	猛杀威	ND	80.1~113	91.3	12.5	91.3 \pm 24
	15	棉铃威	ND	66.1~107	87.7	13.8	87.7 \pm 28
	加标浓度: 50.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$						
	1	杀线威	ND	88.9~97.4	92.8	3.9	92.8 \pm 7.8
	2	灭多威	ND	89.6~101	94.9	4.3	94.9 \pm 8.6
	3	二氧威	ND	86.9~98.4	92.6	4.3	92.6 \pm 8.6
	4	涕灭威	ND	87.8~101	93.4	4.5	93.4 \pm 9.0
	5	恶虫威	ND	87.7~97.5	93.2	4.0	93.2 \pm 8.0
	6	克百威	ND	86.6~100	94.0	5.3	94.0 \pm 11
	7	残杀威	ND	85.8~101	94.4	5.8	94.4 \pm 12
	8	甲萘威	ND	87.8~97.9	92.7	4.0	92.7 \pm 8.0
	9	乙硫苯威	ND	81.7~95.5	90.3	4.6	90.3 \pm 9.2
	10	抗蚜威	ND	89.4~100	94.2	3.8	94.2 \pm 7.6
	11	异丙威	ND	85.2~99.4	93.6	5.9	93.6 \pm 12
	12	仲丁威	ND	85.8~101	93.4	6.5	93.4 \pm 13
	13	甲硫威	ND	84.7~101	94.3	5.7	94.3 \pm 11
14	猛杀威	ND	86.1~98.3	91.9	5.2	91.9 \pm 10	
15	棉铃威	ND	79.2~94.2	88.2	5.6	88.2 \pm 11	

续表

样品类型	序号	化合物	样品浓度 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	加标回收率范围 P (%)	\bar{P} (%)	$S_{\bar{P}}$ (%)	加标回收率最终值 $\bar{P} \pm 2S_{\bar{P}}$ (%)
残渣	加标浓度: 250 $\mu\text{g}/\text{kg}$						
	1	杀线威	ND	91.0~107	98.6	6.8	98.6 \pm 14
	2	灭多威	ND	90.3~103	95.9	4.6	95.9 \pm 9.2
	3	二氧威	ND	87.4~101	94.8	4.9	94.8 \pm 9.8
	4	涕灭威	ND	82.7~108	95.9	10.2	95.9 \pm 20
	5	恶虫威	ND	83.1~96.7	92.4	4.9	92.4 \pm 9.8
	6	克百威	ND	94.1~106	97.8	4.3	97.8 \pm 8.6
	7	残杀威	ND	93.4~100	96.3	2.2	96.3 \pm 4.4
	8	甲萘威	ND	83.4~99.3	93.8	5.5	93.8 \pm 11
	9	乙硫苯威	ND	85.7~98.0	90.6	5.2	90.6 \pm 10
	10	抗蚜威	ND	89.9~103	94.4	5.7	94.4 \pm 11
	11	异丙威	ND	88.9~98.7	94.5	3.3	94.5 \pm 6.6
	12	仲丁威	ND	89.1~103	97.5	4.8	97.5 \pm 9.6
	13	甲硫威	ND	86.2~98.7	94.7	4.7	94.7 \pm 9.4
	14	猛杀威	ND	84.4~107	97.6	8.0	97.6 \pm 16
15	棉铃威	ND	83.8~97.0	90.8	5.2	90.8 \pm 10	
农药厂污泥	加标浓度: 80 $\mu\text{g}/\text{kg}$						
	1	杀线威	ND	45.5~96.3	66.2	17	66.2 \pm 34
	2	灭多威	13.3	47.9~93.1	74.7	15	74.7 \pm 30
	3	二氧威	ND	50.9~89.0	65.9	13	65.9 \pm 26
	4	涕灭威	ND	45.5~90.9	69.7	17	69.7 \pm 34
	5	恶虫威	ND	44.7~81.1	65.2	12	65.2 \pm 24
	6	克百威	ND	42.5~72.0	60.3	11	60.3 \pm 22
	7	残杀威	ND	45.8~98.2	70.1	18	70.1 \pm 36
	8	甲萘威	ND	51.5~90.4	66.0	13	66.0 \pm 26
	9	乙硫苯威	ND	63.5~95.6	72.7	13	72.7 \pm 26
	10	抗蚜威	ND	71.1~91.8	78.1	8.0	78.1 \pm 16
	11	异丙威	ND	51.8~100	72.2	18	72.2 \pm 36
	12	仲丁威	ND	55.9~101	73.9	16	73.9 \pm 32
	13	甲硫威	ND	47.8~87.7	65.4	13	65.4 \pm 26
	14	猛杀威	ND	47.0~100	71.5	18	71.5 \pm 36
15	棉铃威	ND	49.6~92.7	71.7	16	71.7 \pm 32	

表 B.4 固体废物浸出液方法的准确度

样品类型	序号	化合物	样品浓度 ($\mu\text{g/L}$)	加标回收率范围 P (%)	\bar{P} (%)	$S_{\bar{P}}$ (%)	加标回收率最终值 $\bar{P} \pm 2S_{\bar{P}}$ (%)
空白浸出液	加标浓度: 0.5 $\mu\text{g/L}$						
	1	杀线威	ND	46.3~95.0	79.4	17.2	79.4 \pm 34
	2	灭多威	ND	79.6~102	90.2	7.1	90.2 \pm 14
	3	二氧威	ND	79.9~91.7	85.4	4.5	85.4 \pm 9.0
	4	涕灭威	ND	78.3~88.0	85.0	3.8	85.0 \pm 7.6
	5	恶虫威	ND	71.1~83.3	79.7	4.6	79.7 \pm 9.2
	6	克百威	ND	82.9~100	88.2	7.2	88.2 \pm 14
	7	残杀威	ND	83.3~93.3	89.0	3.5	89.0 \pm 7.0
	8	甲萘威	ND	75.3~88.6	84.5	5.2	84.5 \pm 10
	9	乙硫苯威	ND	63.3~90.0	76.6	8.7	76.6 \pm 17
	10	抗蚜威	ND	84.1~96.7	89.4	4.8	89.4 \pm 9.6
	11	异丙威	ND	83.2~92.8	88.3	3.1	88.3 \pm 6.2
	12	仲丁威	ND	84.9~95.0	90.2	3.2	90.2 \pm 6.4
	13	甲硫威	ND	77.5~96.7	87.0	6.1	87.0 \pm 12
	14	猛杀威	ND	81.2~93.7	89.5	4.5	89.5 \pm 9.0
	15	棉铃威	ND	61.7~83.0	77.3	8.1	77.3 \pm 16
	加标浓度: 5.0 $\mu\text{g/L}$						
	1	杀线威	ND	69.3~108	90.8	13.8	90.8 \pm 28
	2	灭多威	ND	66.0~111	83.9	16.9	83.9 \pm 34
	3	二氧威	ND	74.8~97.0	86.4	8.2	86.4 \pm 16
	4	涕灭威	ND	69.8~102	86.8	11.3	86.8 \pm 22
	5	恶虫威	ND	77.6~101	88.7	9.8	88.7 \pm 20
	6	克百威	ND	76.4~104	92.7	12.0	92.7 \pm 24
	7	残杀威	ND	80.1~100	87.7	9.0	87.7 \pm 18
	8	甲萘威	ND	72.2~105	86.6	12.3	86.6 \pm 24
	9	乙硫苯威	ND	68.8~98.4	79.2	11.3	79.2 \pm 22
	10	抗蚜威	ND	77.3~114	89.2	14.0	89.2 \pm 28
	11	异丙威	ND	71.3~110	87.0	14.5	87.0 \pm 28
	12	仲丁威	ND	71.5~108	87.7	13.8	87.7 \pm 28
	13	甲硫威	ND	77.7~109	89.1	12.9	89.1 \pm 26
14	猛杀威	ND	71.0~108	86.6	14.2	86.6 \pm 28	
15	棉铃威	ND	62.3~119	82.3	20.2	88.6 \pm 40	

续表

样品类型	序号	化合物	样品浓度 ($\mu\text{g/L}$)	加标回收率范围 P (%)	\bar{P} (%)	$S_{\bar{P}}$ (%)	加标回收率最终值 $\bar{P} \pm 2S_{\bar{P}}$ (%)
空白浸出液	加标浓度: 25.0 $\mu\text{g/L}$						
	1	杀线威	ND	65.0~93.3	85.1	10.3	85.1 \pm 20
	2	灭多威	ND	86.7~96.0	91.7	3.0	91.7 \pm 6.0
	3	二氧威	ND	84.6~94.0	90.2	3.6	90.2 \pm 7.2
	4	涕灭威	ND	84.2~95.6	90.3	4.0	90.3 \pm 8.0
	5	恶虫威	ND	83.4~101	93.6	7.0	93.6 \pm 14
	6	克百威	ND	94.6~109	100	5.2	100 \pm 10
	7	残杀威	ND	84.8~103	95.4	7.3	95.4 \pm 14
	8	甲萘威	ND	85.4~102	94.5	6.5	94.5 \pm 13
	9	乙硫苯威	ND	78.6~98.9	88.6	8.8	88.6 \pm 18
	10	抗蚜威	ND	86.5~103	95.6	6.2	95.6 \pm 12
	11	异丙威	ND	85.3~102	94.6	6.6	94.6 \pm 13
	12	仲丁威	ND	85.2~103	94.9	7.2	94.9 \pm 14
	13	甲硫威	ND	83.9~101	93.7	7.6	93.7 \pm 15
	14	猛杀威	ND	84.0~100	93.9	6.5	93.9 \pm 13
15	棉铃威	ND	60.6~95.9	81.8	12.3	81.8 \pm 24	
残渣浸出液	加标浓度: 0.5 $\mu\text{g/L}$						
	1	杀线威	ND	80.9~95.8	86.9	5.4	86.9 \pm 11
	2	灭多威	ND	83.3~113	94.2	11.1	94.2 \pm 22
	3	二氧威	ND	80.3~107	87.9	10.7	87.9 \pm 22
	4	涕灭威	ND	69.1~105	90.6	12.9	90.6 \pm 26
	5	恶虫威	ND	78.7~105	86.6	9.7	86.6 \pm 19
	6	克百威	ND	76.6~133	102	22.7	102 \pm 46
	7	残杀威	ND	78.9~114	90.3	13.1	90.3 \pm 26
	8	甲萘威	ND	84.2~111	92.0	10.2	92.0 \pm 20
	9	乙硫苯威	ND	68.7~106	82.7	12.8	82.7 \pm 26
	10	抗蚜威	ND	82.0~116	94.7	13.6	94.7 \pm 28
	11	异丙威	ND	79.3~116	91.6	14.3	91.6 \pm 28
	12	仲丁威	ND	80.2~115	91.9	13.5	91.9 \pm 28
	13	甲硫威	ND	84.6~111	90.2	10.2	90.2 \pm 20
	14	猛杀威	ND	78.9~115	90.9	13.6	90.9 \pm 28
15	棉铃威	ND	76.2~111	88.8	12.5	88.8 \pm 24	

续表

样品类型	序号	化合物	样品浓度 ($\mu\text{g/L}$)	加标回收率范围 P (%)	\bar{P} (%)	$S_{\bar{P}}$ (%)	加标回收率最终值 $\bar{P} \pm 2S_{\bar{P}}$ (%)
残渣 浸出 液	加标浓度: 5.0 $\mu\text{g/L}$						
	1	杀线威	ND	89.4~99.3	92.8	3.6	92.8 \pm 7.2
	2	灭多威	ND	85.3~103	93.3	6.1	93.3 \pm 12
	3	二氧威	ND	88.0~96.4	91.8	3.5	91.8 \pm 7.0
	4	涕灭威	ND	81.8~94.2	87.3	4.4	87.3 \pm 8.8
	5	恶虫威	ND	87.8~104	94.4	5.6	94.4 \pm 11
	6	克百威	ND	87.3~101	93.9	5.2	93.9 \pm 10
	7	残杀威	ND	85.9~102	93.0	6.3	93.0 \pm 13
	8	甲萘威	ND	87.0~105	93.2	6.5	93.2 \pm 13
	9	乙硫苯威	ND	83.1~96.4	89.6	4.8	89.6 \pm 9.6
	10	抗蚜威	ND	89.5~101	94.4	4.0	94.4 \pm 8.0
	11	异丙威	ND	85.5~101	93.1	5.8	93.1 \pm 12
	12	仲丁威	ND	88.8~110	96.5	7.7	96.5 \pm 16
	13	甲硫威	ND	87.3~107	95.4	6.7	95.4 \pm 14
	14	猛杀威	ND	86.4~122	96.5	13.0	96.5 \pm 26
	15	棉铃威	ND	70.1~96.4	85.6	9.0	85.6 \pm 18
	加标浓度: 25.0 $\mu\text{g/L}$						
	1	杀线威	ND	89.0~108	96.3	7.9	96.3 \pm 16
	2	灭多威	ND	87.8~103	95.2	5.3	95.2 \pm 11
	3	二氧威	ND	91.0~100	94.6	3.6	94.6 \pm 7.2
	4	涕灭威	ND	80.4~100	90.3	8.6	90.3 \pm 17
	5	恶虫威	ND	89.4~97.7	93.1	2.7	93.1 \pm 5.4
	6	克百威	ND	94.9~105	98.2	4.3	98.2 \pm 8.6
	7	残杀威	ND	92.3~103	96.9	4.1	96.9 \pm 8.2
	8	甲萘威	ND	88.9~98.9	94.2	3.5	94.2 \pm 7.0
	9	乙硫苯威	ND	85.4~97.3	90.4	4.9	90.4 \pm 9.8
	10	抗蚜威	ND	89.3~101	94.0	5.3	94.0 \pm 11
	11	异丙威	ND	93.4~99.3	96.0	2.7	96.0 \pm 5.4
	12	仲丁威	ND	91.5~102	97.9	4.0	97.9 \pm 8.0
	13	甲硫威	ND	90.8~99.4	95.1	3.5	95.1 \pm 7.0
14	猛杀威	ND	92.3~106	98.9	5.6	98.9 \pm 11	
15	棉铃威	ND	81.4~101	87.6	7.2	87.6 \pm 14	