

HJ

中华人民共和国国家生态环境标准

HJ 1395—2024

水质 17种杂环类农药的测定 高效液相色谱法

Water quality—Determination of 17 heterocyclic pesticides—
High performance liquid chromatography

本电子版为正式标准文本，由生态环境部环境标准研究所审校排版。

2024-12-25 发布

2025-07-01 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	4
9 结果计算与表示	6
10 准确度	7
11 质量保证和质量控制	9
12 废物处置	9
附录 A (规范性附录) 方法检出限和测定下限	10
附录 B (资料性附录) 分级净化步骤与参考洗脱率	11
附录 C (资料性附录) 二元流动相梯度洗脱程序	12
附录 D (资料性附录) 方法的准确度	13

前 言

为贯彻《中华人民共和国环境保护法》《中华人民共和国水污染防治法》《中华人民共和国海洋环境保护法》，防治生态环境污染，改善生态环境质量，规范水中杂环类农药的测定方法，制定本标准。

本标准规定了测定地表水、地下水、生活污水、工业废水和海水中 17 种杂环类农药的高效液相色谱法。

本标准的附录 A 为规范性附录，附录 B、附录 C 和附录 D 为资料性附录。

本标准首次发布。

本标准由生态环境部生态环境监测司、法规与标准司组织制订。

本标准主要起草单位：湖南省生态环境监测中心、四川省生态环境监测总站。

本标准验证单位：国家环境分析测试中心、河南省生态环境监测和安全中心、生态环境部珠江流域南海海域生态环境监督管理局生态环境监测与科学研究中心、湖南省环境保护科学研究院、湖南省长沙生态环境监测中心和湖南省湘潭生态环境监测中心。

本标准生态环境部 2024 年 12 月 25 日批准。

本标准自 2025 年 7 月 1 日起实施。

本标准由生态环境部解释。



水质 17种杂环类农药的测定

高效液相色谱法

警告:实验中使用的有机溶剂和标准溶液等具有一定的挥发性和毒性,试剂配制和样品前处理过程应在通风橱内操作,按要求佩戴防护器具,避免吸入呼吸道或接触皮肤和衣物。

1 适用范围

本标准规定了测定水中17种杂环类农药的高效液相色谱法。

本标准适用于地表水、地下水、生活污水、工业废水和海水中2-羟基莠去津、去异丙基莠去津、多菌灵、吡虫啉、去乙基莠去津、啉虫脒、西玛津、氰草津、嗪草酮、2-氯-5-氯甲基吡啶、莠去津、三唑醇、扑草净、三唑酮、腐霉利、咪鲜胺和氟虫腈等17种杂环类农药的测定。

采用直接进样法(不包括腐霉利),进样体积为50 μL 时,方法检出限为0.002 mg/L~0.01 mg/L,测定下限为0.008 mg/L~0.04 mg/L;采用液液萃取法(不包括2-羟基莠去津)和固相萃取法,取样体积为250 mL,定容体积为1.0 mL,进样体积为5 μL 时,方法检出限为0.04 $\mu\text{g/L}$ ~0.4 $\mu\text{g/L}$,测定下限为0.16 $\mu\text{g/L}$ ~1.6 $\mu\text{g/L}$ 。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。凡是注明日期的引用标准,仅注日期的版本适用于本标准。凡是未注日期的引用标准,其最新版本(包括所有的修改单)适用于本标准。其他文件被新文件废止、修改、修订的,新文件适用于本标准。

- GB 17378.3 海洋监测规范 第3部分:样品采集、贮存与运输
- HJ 91.1 污水监测技术规范
- HJ 91.2 地表水环境质量监测技术规范
- HJ 164 地下水环境监测技术规范
- HJ 442.3 近岸海域环境监测技术规范 第三部分 近岸海域水质监测

3 方法原理

样品中的杂环类农药经液液萃取或固相萃取处理后,用配备紫外检测器或二极管阵列检测器的高效液相色谱仪分离检测,也可经过滤后直接进样测定。根据保留时间定性,外标法定量。

4 干扰和消除

- 4.1 苯酚与吡虫啉的色谱保留时间接近,可通过硅胶小柱分级净化消除干扰。
- 4.2 2-氯酚和4-氯酚分别与氰草津和2-氯-5-氯甲基吡啶的色谱保留时间接近,2,6-二氯酚和胺苯磺隆与莠去津的色谱保留时间接近,可采用标准加入法辅助定性。
- 4.3 4-(2,4-二氯苯氧基)丁酸(2,4-DB)和2,4,6-三氯酚对三唑醇有干扰,可采用质谱辅助定性定量。

5 试剂和材料

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

5.1 盐酸(HCl): $\rho=1.19\text{ g/mL}$, $\omega\in[36.0\%,38.0\%]$ 。

5.2 二氯甲烷(CH_2Cl_2):色谱纯。

5.3 正己烷(C_6H_{14}):色谱纯。

5.4 丙酮($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$):色谱纯。

5.5 乙腈($\text{C}_2\text{H}_3\text{N}$):色谱纯。

5.6 甲醇(CH_4O):农残级。

5.7 乙酸($\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$):色谱纯。

5.8 氯化钠(NaCl)。

置于马弗炉中 400 °C 烘 4 h,冷却后装入具塞磨口玻璃瓶中密封,置于干燥器中保存。

5.9 无水硫酸钠(Na_2SO_4)。

置于马弗炉中 400 °C 烘 4 h,冷却后装入具塞磨口玻璃瓶中密封,置于干燥器中保存。

5.10 氢氧化钠(NaOH)。

5.11 盐酸溶液。

盐酸(5.1)和水以 1:1 的体积比混合。

5.12 氢氧化钠溶液: $\rho(\text{NaOH})=50\text{ g/L}$ 。

称取 5 g 氢氧化钠(5.10),溶于 100 mL 水中,摇匀。

5.13 正己烷-二氯甲烷混合溶液。

正己烷(5.3)和二氯甲烷(5.2)按 2:1 体积比混合。

5.14 正己烷-丙酮混合溶液 I。

正己烷(5.3)和丙酮(5.4)按 85:15 体积比混合。

5.15 正己烷-丙酮混合溶液 II。

正己烷(5.3)和丙酮(5.4)按 77:23 体积比混合。

5.16 正己烷-丙酮混合溶液 III。

正己烷(5.3)和丙酮(5.4)按 3:2 体积比混合。

5.17 乙酸-甲醇溶液 I。

移取 50.0 μL 乙酸(5.7)至 500 mL 容量瓶,用甲醇(5.6)定容。

5.18 乙酸-甲醇溶液 II。

移取 100 mL 乙酸-甲醇溶液 I (5.17)至 1 000 mL 容量瓶,用水定容。

5.19 乙酸-甲醇-乙腈溶液。

移取 100 mL 乙酸-甲醇溶液 I (5.17)至 1 000 mL 容量瓶,用乙腈(5.5)定容。

5.20 杂环类农药标准贮备液: $\rho=100\text{ mg/L}$ 。

可购买市售有证标准样品,目标化合物包括 2-羟基莠去津、去异丙基莠去津、多菌灵、吡虫啉、去乙基莠去津、啶虫脒、西玛津、氰草津、嗪草酮、2-氯-5-氯甲基吡啶、莠去津、三唑醇、扑草净、三唑酮、腐霉利、咪鲜胺和氟虫脒,参照标准样品证书要求保存;也可以甲醇(5.6)为溶剂,采用纯度 $\geq 95.0\%$ 的标准物质配制,冷冻可保存 70 d。

5.21 杂环类农药标准使用液。

杂环类农药标准使用液 I ($\rho=5.00\text{ mg/L}$):取适量标准贮备液(5.20)用水稀释,4 °C 以下冷藏、密封、避光保存,保存期为 21 d。

杂环类农药标准使用液 II ($\rho=25.0\text{ mg/L}$):取适量标准贮备液(5.20)用甲醇(5.6)稀释,冷冻可保

存 70 d。

5.22 硅胶净化小柱:1 000 mg/6 mL,或其他同等效果和规格的净化小柱。

5.23 固相萃取柱:填料为亲脂性二乙烯苯和亲水性 *N*-乙基吡咯烷酮共聚物,500 mg/6 mL,或其他性能相近的固相萃取柱。

5.24 滤膜 I:孔径 0.45 μm ,尼龙滤膜、聚四氟乙烯滤膜或再生纤维素滤膜。

5.25 滤膜 II:孔径 0.45 μm ,再生纤维素滤膜。

5.26 氮气:纯度 \geq 99.99%。

6 仪器和设备

6.1 采样瓶:1 L,棕色玻璃瓶,具聚四氟乙烯内衬旋盖或磨口塞。

6.2 高效液相色谱仪:配备紫外检测器(支持双波长联测)或二极管阵列检测器,并具备梯度洗脱功能。

6.3 色谱柱:柱长 150 mm,内径 4.6 mm,填料粒径为 5 μm 的反相 C_{18} 色谱柱或其他等效色谱柱。

6.4 浓缩装置:旋转蒸发装置、氮吹浓缩仪或平行蒸发仪等性能相当的设备。

6.5 固相萃取装置。

6.6 分液漏斗:500 mL。

6.7 进样瓶:2.0 mL,玻璃材质,具聚四氟乙烯涂层隔垫。

6.8 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 GB 17378.3、HJ 91.1、HJ 91.2、HJ 164 和 HJ 442.3 的相关规定采集样品。采集后的样品用盐酸溶液(5.11)或氢氧化钠溶液(5.12)调节 pH 值至 4~8,于 4 $^{\circ}\text{C}$ 以下冷藏、避光保存,2-氯-5-氯甲基吡啶 24 h 内完成分析或萃取,腐霉利 2 d 内完成分析或萃取,其它目标化合物 7 d 内完成分析或萃取,萃取液冷冻保存,40 d 内完成分析。

7.2 试样的制备

7.2.1 直接进样法

将采集的样品(7.1)混匀,取适量经滤膜 II(5.25)过滤,弃去 1 mL 初滤液后,移取约 1 mL 滤液置于进样瓶(6.7)中,待测。

注:悬浮物 $> 75 \text{ mg/L}$ 时,直接进样法不适用于咪鲜胺的测定;海水等含盐量较高的样品直接进样对高效液相色谱仪(6.2)损耗大。

7.2.2 液液萃取法

7.2.2.1 萃取

量取 250 mL 样品(7.1),用氢氧化钠溶液(5.12)调节 pH 值至 7~9,置于分液漏斗(6.6)中,加入 75 g 氯化钠(5.8)摇匀,用 90 mL 二氯甲烷(5.2)分 3 次萃取,每次 30 mL,振荡萃取 5 min(注意放气),静置分层后,将有机相通过无水硫酸钠(5.9)脱水,合并 3 次二氯甲烷萃取液。

注:常温下腐霉利在水中不稳定,应尽快萃取。

7.2.2.2 浓缩

用浓缩装置(6.4)将萃取液 7.2.2.1 浓缩至约 1 mL,待净化。

对于清洁样品,可不用净化,将萃取液 7.2.2.1 浓缩至约 1 mL,加入约 5 mL 甲醇(5.6),混匀后浓缩至约 1 mL,重复此浓缩过程 2 次,将溶剂完全转化为甲醇,定容至 1.0 mL,经滤膜 I (5.24)过滤,待测。

注:浓缩过快会导致 2-氯-5-氯甲基吡啶回收率偏低。

7.2.2.3 净化

依次用 4 mL 丙酮(5.4)、10 mL 正己烷(5.3)活化硅胶净化小柱(5.22);待柱上正己烷近干时,在浓缩液 7.2.2.2 中加入 2 mL 正己烷(5.3),混匀后转移至柱中,用 3 mL 正己烷-二氯甲烷混合溶液(5.13)分 3 次洗涤装样品的容器,洗涤液一并上柱,弃去流出液;用 4 mL 正己烷-二氯甲烷混合溶液(5.13)淋洗柱子,弃去淋洗液;用 10 mL 正己烷-丙酮混合溶液Ⅲ(5.16)以 1 mL/min~2 mL/min 的速度洗脱,收集洗脱液;将洗脱液浓缩并更换溶剂为甲醇,定容至 1.0 mL,置于进样瓶(6.7)中,待测。样品干扰严重时,净化步骤参考附录 B。

7.2.3 固相萃取法

依次用 10 mL 甲醇(5.6)和 10 mL 水活化固相萃取柱(5.23),始终保持柱头浸润;量取 250 mL 样品(7.1)于样品瓶中,使样品以约 5 mL/min 的流速通过萃取柱;上样结束后,在柱填料刚好暴露于空气之前,用 10 mL 水分 2 次冲洗样品瓶,洗涤液一并转移至柱上,弃去流出液;用 10 mL 水淋洗柱子,弃去淋洗液,真空抽约 30 min 使小柱干燥;用 7 mL 甲醇(5.6)以 1 mL/min~2 mL/min 的流速洗脱,收集洗脱液;将洗脱液浓缩并用甲醇(5.6)定容至 1.0 mL,置于进样瓶(6.7)中,待测。

7.3 空白试样的制备

用实验用水代替样品,按照与试样的制备(7.2)相同的步骤制备实验室空白试样。

8 分析步骤

8.1 仪器参考条件

进样量:50 μ L(直接进样),5 μ L(液液萃取、固相萃取);柱温:35 $^{\circ}$ C;流速:1.0 mL/min;流动相 A:水;流动相 B:含 0.01% 乙酸-甲醇 I 溶液(5.17);流动相 C:乙腈(5.5)。梯度洗脱程序见表 1。

检测波长:根据目标化合物的出峰时间和推荐检测波长编制波长变换程序,推荐的紫外检测波长见表 2。

表 1 梯度洗脱程序

时间(min)	流动相 A(%)	流动相 B(%)	流动相 C(%)
0	90	10	0
10	65	10	25
42	25	10	65
43	5	10	85
50	5	10	85
51	90	10	0
65	90	10	0

注:若高效液相色谱仪不支持三元梯度以上的流动相,梯度洗脱程序参考附录 C。

表 2 目标化合物对应的紫外检测波长

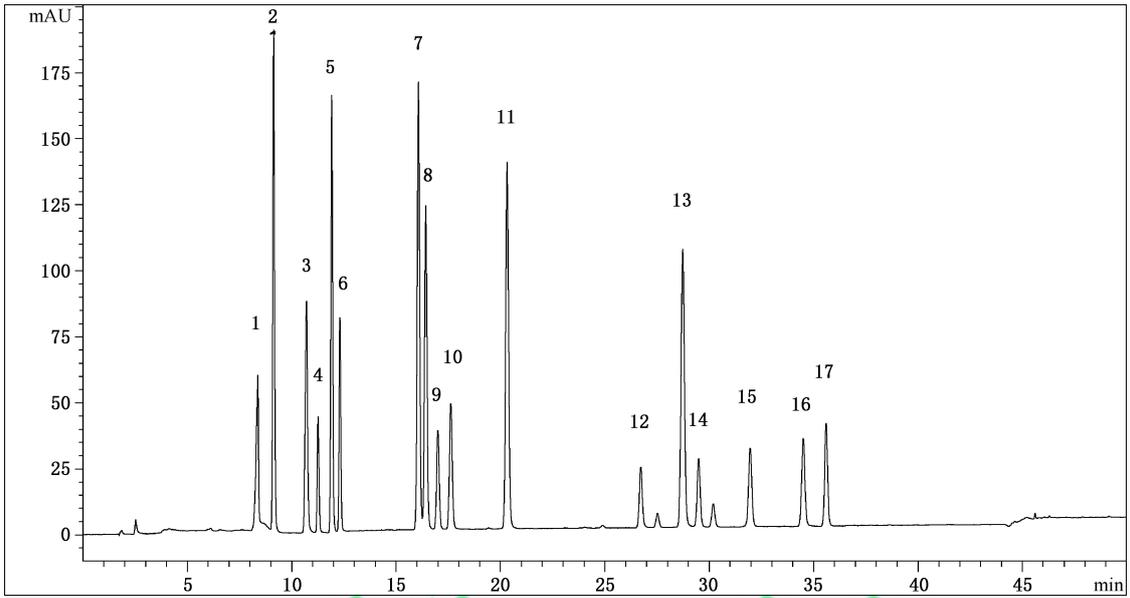
序号	化合物名称	推荐紫外检测波长(nm)
1	2-羟基莠去津	242
2	去异丙基莠去津	214
3	多菌灵	282
4	吡虫啉	270
5	去乙基莠去津	214
6	啶虫脒	242
7	西玛津	222
8	氰草津	222
9	噻草酮	294
10	2-氯-5-氯甲基吡啶	222
11	莠去津	222
12	三唑醇	222
13	扑草净	222
14	三唑酮	222
15	腐霉利	242*
16	咪鲜胺	214
17	氟虫腓	214

* 腐霉利在 214 nm 波长下信号更强,但易受萘干扰,在 242 nm 下测定可消除萘干扰。

8.2 标准曲线的建立

直接进样法分别量取适量的杂环类农药标准使用液 I (5.21),用水稀释,配制至少 5 个浓度点的标准系列,杂环类农药的质量浓度分别为 0.020 mg/L、0.100 mg/L、0.500 mg/L、1.00 mg/L、2.00 mg/L、5.00 mg/L(此为参考浓度);液液萃取法和固相萃取法分别量取适量的杂环类农药标准使用液 II (5.21)用甲醇(5.6)稀释,配制杂环类农药的质量浓度分别为 0.100 mg/L、0.500 mg/L、1.00 mg/L、5.00 mg/L、10.0 mg/L、25.0 mg/L(此为参考浓度)的标准系列。按照仪器参考条件(8.1),由低浓度到高浓度依次进样分析。以标准系列溶液中目标化合物组分质量浓度为横坐标,以其对应的峰高或峰面积为纵坐标,建立标准曲线。

17 种杂环类农药在 222 nm 波长测得的色谱图见图 1。



1——2-羟基莠去津;2——去异丙基莠去津;3——多菌灵;4——吡虫啉;5——去乙基莠去津;6——啉虫脒;
7——西玛津;8——氰草津;9——噻草酮;10——2-氯-5-氯甲基吡啶;11——莠去津;12——三唑醇;
13——扑草净;14——三唑酮;15——腐霉利;16——咪鲜胺;17——氟虫腴。

图 1 17 种杂环类农药色谱图($\rho=25.0 \text{ mg/L}$)

8.3 试样的测定

按照与标准曲线的建立(8.2)相同的仪器分析条件测定试样(7.2)。

8.4 空白试验

按照与试样的测定(8.3)相同的仪器分析条件测定空白试样(7.3)。

9 结果计算与表示

9.1 定性分析

根据目标化合物的保留时间定性,可采用标准加入法、不同波长下的信号比、紫外光谱图扫描和质谱等方法辅助定性。

9.2 结果计算

9.2.1 直接进样法

样品中目标化合物的质量浓度,按照公式(1)计算。

$$\rho_i = \rho_{li} \times D \dots\dots\dots(1)$$

式中:

- ρ_i ——样品中第 i 种目标化合物的质量浓度,mg/L;
- ρ_{li} ——从标准曲线得到的试样中目标化合物 i 的质量浓度,mg/L;
- D ——样品的稀释倍数。

9.2.2 液液萃取法和固相萃取法

样品中目标化合物的质量浓度,按照公式(2)计算。

$$\rho_i = \frac{\rho_{1i} \times V_1}{V} \times 1000 \quad \dots\dots\dots(2)$$

式中:

ρ_i ——样品中第 i 种目标化合物的质量浓度, $\mu\text{g/L}$;

ρ_{1i} ——从标准曲线得到的试样中目标化合物 i 的质量浓度, mg/L ;

V_1 ——试样定容体积, mL ;

V ——样品体积, mL 。

9.3 结果表示

测定结果最多保留 3 位有效数字, 小数点后位数的保留与方法检出限一致。

10 准确度

10.1 精密度

10.1.1 直接进样法

6 家实验室分别对含 16 种杂环类农药(不含腐霉利)浓度为 0.040 mg/L 、0.400 mg/L 和 4.00 mg/L 的统一标准样品重复测定 6 次: 实验室内相对标准偏差范围分别为 0%~16%、0%~14% 和 0%~7.9%; 实验室间相对标准偏差分别为 3.6%~17%、2.5%~15% 和 1.9%~8.2%; 重复性限分别为 0.002 mg/L ~0.01 mg/L 、0.004 mg/L ~0.072 mg/L 和 0.03 mg/L ~0.40 mg/L ; 再现性限分别 0.006 mg/L ~0.019 mg/L 、0.029 mg/L ~0.17 mg/L 和 0.24 mg/L ~0.92 mg/L 。

6 家实验室分别对含 16 种杂环类农药(不含腐霉利)加标浓度为 2.00 mg/L 的工业废水统一实际样品重复测定 6 次: 实验室内相对标准偏差为 0%~3.1%; 实验室间相对标准偏差为 0.9%~5.4%; 重复性限为 0.01 mg/L ~0.09 mg/L ; 再现性限为 0.05 mg/L ~0.30 mg/L 。

方法精密度数据参见表 D.1。

10.1.2 液液萃取法

6 家实验室分别对含 16 种杂环类农药(不含 2-羟基莠去津)浓度为 0.80 $\mu\text{g/L}$ 、8.00 $\mu\text{g/L}$ 和 80.0 $\mu\text{g/L}$ 的统一标准样品重复测定 6 次: 实验室内相对标准偏差分别为 0%~11%、1.1%~19% 和 1.9%~8.3%; 实验室间相对标准偏差分别为 3.6%~13%、3.6%~8.8% 和 3.6%~11%; 重复性限分别为 0.07 $\mu\text{g/L}$ ~0.2 $\mu\text{g/L}$ 、0.61 $\mu\text{g/L}$ ~2.1 $\mu\text{g/L}$ 和 5.6 $\mu\text{g/L}$ ~13 $\mu\text{g/L}$; 再现性限分别为 0.17 $\mu\text{g/L}$ ~0.3 $\mu\text{g/L}$ 、1.3 $\mu\text{g/L}$ ~2.7 $\mu\text{g/L}$ 和 12 $\mu\text{g/L}$ ~23 $\mu\text{g/L}$ 。

6 家实验室分别对含 16 种杂环类农药(不含 2-羟基莠去津)加标浓度为 0.80 $\mu\text{g/L}$ 的地表水和生活污水统一实际样品重复测定 6 次: 实验室内相对标准偏差分别为 0%~12% 和 0%~13%; 实验室间相对标准偏差分别为 1.1%~13% 和 0%~13%; 重复性限分别为 0.06 $\mu\text{g/L}$ ~0.2 $\mu\text{g/L}$ 和 0.07 $\mu\text{g/L}$ ~0.2 $\mu\text{g/L}$; 再现性限分别为 0.06 $\mu\text{g/L}$ ~0.4 $\mu\text{g/L}$ 和 0.09 $\mu\text{g/L}$ ~0.3 $\mu\text{g/L}$ 。

6 家实验室分别对含 16 种杂环类农药(不含 2-羟基莠去津)加标浓度为 4.00 $\mu\text{g/L}$ 的工业废水统一实际样品重复测定 6 次: 实验室内相对标准偏差为 1.3%~26%; 实验室间相对标准偏差为 3.1%~11%; 重复性限为 0.3 $\mu\text{g/L}$ ~1.4 $\mu\text{g/L}$; 再现性限为 0.4 $\mu\text{g/L}$ ~1.5 $\mu\text{g/L}$ 。

实验室内对含 16 种杂环类农药(不含 2-羟基莠去津)加标浓度为 0.80 $\mu\text{g/L}$ 、8.00 $\mu\text{g/L}$ 和 80.0 $\mu\text{g/L}$ 的地下水和海水实际样品重复测定 6 次: 实验室内相对标准偏差分别为 2.4%~16% 和 1.3%~17%。

方法精密度数据参见表 D.2。

10.1.3 固相萃取法

6家实验室分别对含17种杂环类农药浓度为0.80 μg/L、8.00 μg/L和80.0 μg/L的统一标准样品重复测定6次:实验室内相对标准偏差分别为0%~20%、0.64%~19%和0.87%~18%;实验室间相对标准偏差分别为0%~18%、3.6%~10%和3.6%~6.9%;重复性限分别为0.05 μg/L~0.25 μg/L、0.30 μg/L~2.7 μg/L和3.0 μg/L~15 μg/L;再现性限分别为0.1 μg/L~0.4 μg/L、0.98 μg/L~2.8 μg/L和11 μg/L~23 μg/L。

6家实验室分别对含17种杂环类农药加标浓度为0.80 μg/L的地表水统一实际样品重复测定6次:实验室内相对标准偏差为0%~18%;实验室间相对标准偏差为3.6%~16%;重复性限为0.06 μg/L~0.2 μg/L;再现性限为0.14 μg/L~0.4 μg/L。

6家实验室分别对含17种杂环类农药加标浓度为80.0 μg/L的工业废水统一实际样品重复测定6次:实验室内相对标准偏差为0.26%~19%;实验室间相对标准偏差为3.6%~6.4%;重复性限为2.1 μg/L~17 μg/L;再现性限为10 μg/L~28 μg/L。

实验室内对含17种杂环类农药加标浓度为0.80 μg/L、8.00 μg/L和80.0 μg/L的地下水和海水实际样品重复测定6次:实验室内相对标准偏差分别为3.6%~14%和1.2%~16%。

方法精密度数据参见表D.3。

10.2 正确度

10.2.1 直接进样法

6家实验室分别对含16种杂环类农药(不含腐霉利)浓度为0.040 mg/L、0.400 mg/L和4.00 mg/L的统一标准样品重复测定6次:相对误差分别为-30%~23%、-15%~20%和-14%~14%;相对误差最终值分别为-9.2%±28%、-3.3%±26%、-2.3%±14%~2.1%±24%和-2.0%±14%~1.0%±15%。

6家实验室分别对含16种杂环类农药(不含腐霉利)加标浓度为2.00 mg/L的工业废水统一实际样品重复测定6次:加标回收率为92.2%~110%;加标回收率最终值为96.7%±10%~103%±7.6%。

方法正确度数据参见表D.4。

10.2.2 液液萃取法

6家实验室分别对含16种杂环类农药(不含2-羟基莠去津)浓度为0.80 μg/L、8.00 μg/L和80.0 μg/L的统一标准样品重复测定6次:相对误差分别为-25%~24%、-23%~18%和-23%~13%;相对误差最终值分别为-15%±19%~0.017%±26%、-18%±9.8%~1.2%±18%和-19%±8.9%~1.7%±13%。

6家实验室分别对含16种杂环类农药(不含2-羟基莠去津)加标浓度为0.80 μg/L的地表水和生活污水统一实际样品重复测定6次:加标回收率分别为72.5%~125%和72.5%~119%;加标回收率最终值分别为81.3%±14%~104%±21%和81.3%±14%~104%±13%。

6家实验室分别对含16种杂环类农药(不含2-羟基莠去津)加标浓度为4.00 μg/L的工业废水统一实际样品重复测定6次:加标回收率为72.5%~105%;加标回收率最终值为76.7%±5.2%~95.9%±14%。

实验室内对含16种杂环类农药(不含2-羟基莠去津)加标浓度为0.80 μg/L、8.00 μg/L和80.0 μg/L的地下水和海水实际样品重复测定6次:加标回收率分别为79.2%~108%和73.8%~115%。

方法正确度数据参见表D.5。

10.2.3 固相萃取法

6家实验室分别对含17种杂环类农药浓度为0.80 μg/L、8.00 μg/L和80.0 μg/L的统一标准样品进行6次重复测定:相对误差范围分别为-25%~25%、-25%~11%和-24%~7.6%;相对误差最终值范围分别为-25%±0%~-0.72%±21%、-18%±11%~-1.6%±15%和-19%±8.2%~-2.2%±13%。

6家实验室分别对含17种杂环类农药加标浓度为0.80 μg/L的地表水统一实际样品进行6次重复测定:加标回收率范围为75.0%~125%;加标回收率最终值范围为89.6%±10%~98.1%±25%。

6家实验室分别对含17种杂环类农药加标浓度为80.0 μg/L的工业废水统一实际样品进行6次重复测定:加标回收率范围为74.1%~109%;加标回收率最终值范围为78.0%±5.4%~98.3%±13%。

实验室内对含17种杂环类农药加标浓度为0.80 μg/L、8.00 μg/L和80.0 μg/L的地下水和海水实际样品重复测定6次:加标回收率分别为84.4%~115%和75.0%~112%。

方法正确度数据参见表D.6。

11 质量保证和质量控制

11.1 每20个样品或每批次样品(少于20个)至少分析1个实验室空白,空白中目标化合物的浓度应低于方法检出限。

11.2 标准曲线的相关系数 ≥ 0.995 。每24 h应分析测定1个曲线中间点浓度的标准溶液,测定结果与该点浓度的相对误差应在 $\pm 20\%$ 以内。否则,应重新建立标准曲线。

11.3 每20个样品或每批次样品(少于20个)应分析测定1个平行样,平行样测定结果的相对偏差应在 $\pm 30\%$ 以内。

11.4 每20个样品或每批次样品(少于20个)应分析测定1个基体加标样品,加标回收率应在65%~135%之间。

12 废物处置

实验中产生的废物应集中收集,分类保存,并做好相应标识,依法处置。

附 录 A
(规范性附录)
方法检出限和测定下限

本方法目标化合物的方法检出限和测定下限见表 A.1。

表 A.1 方法检出限和测定下限

序号	化合物名称	英文名称	CAS No.	直接进样法		液液萃取法		固相萃取法	
				检出限 (mg/L)	测定下限 (mg/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	2-羟基莠去津	atrazine-2-hydroxy	2163-68-0	0.002	0.008	—	—	0.05	0.20
2	去异丙基莠去津	atrazine-desisopropyl	1007-28-9	0.002	0.008	0.07	0.28	0.08	0.32
3	多菌灵	carbendazim	10605-21-7	0.004	0.016	0.2	0.8	0.2	0.8
4	吡虫啉	imidacloprid	138261-41-3	0.003	0.012	0.04	0.16	0.06	0.24
5	去乙基莠去津	atrazine-desethyl	6190-65-4	0.006	0.024	0.2	0.8	0.2	0.8
6	啶虫脒	acetamiprid	135410-20-7	0.002	0.008	0.04	0.16	0.06	0.24
7	西玛津	simazine	122-34-9	0.002	0.008	0.04	0.16	0.05	0.20
8	氰草津	cyanazine	21725-46-2	0.002	0.008	0.05	0.20	0.06	0.24
9	噻草酮	metribuzin	21087-64-9	0.005	0.020	0.2	0.8	0.3	1.2
10	2-氯-5-氯甲基吡啶	2-chloro-5-(chloro-methyl)pyridine	70258-18-3	0.007	0.028	0.3	1.2	0.2	0.8
11	莠去津	atrazine	1912-24-9	0.003	0.012	0.07	0.28	0.05	0.20
12	三唑醇	triadimenol	55219-65-3	0.009	0.036	0.3	1.2	0.4	1.6
13	扑草净	prometryne	7287-19-6	0.003	0.012	0.06	0.24	0.06	0.24
14	三唑酮	triadimefon	43121-43-3	0.01	0.04	0.2	0.8	0.3	1.2
15	腐霉利	procymidone	32809-16-8	—	—	0.3	1.2	0.3	1.2
16	咪鲜胺	prochloraz	67747-09-5	0.009	0.036	0.2	0.8	0.2	0.8
17	氟虫腓	fipronil	120068-37-3	0.006	0.024	0.2	0.8	0.2	0.8

注1：液液萃取法和固相萃取法按取样体积为 250 mL，定容体积为 1.0 mL 计。
注2：“—”表示该目标化合物不适用于此方法。

附 录 B
(资料性附录)
分级净化步骤与参考洗脱率

采用硅胶净化小柱净化试样时,分级洗脱方式各段洗脱液和一次洗脱方式洗脱液中目标化合物参考洗脱率见表 B.1。

表 B.1 硅胶净化小柱各段洗脱液中目标化合物参考洗脱率

序号	化合物名称	分级洗脱洗脱率(%)			一次洗脱洗脱率(%)
		正己烷-丙酮混合溶液 I (5.14)	正己烷-丙酮混合溶液 II (5.15)	正己烷-丙酮混合溶液 III (5.16)	正己烷-丙酮混合溶液 III (5.16)
1	去异丙基莠去津	—	93.8	0.7	100
2	多菌灵	—	19.2	80.8	99.1
3	吡虫啉	—	—	95.2	100
4	去乙基莠去津	9.2	93.2	—	101
5	啶虫脒	—	0.2	96.4	99.2
6	西玛津	94.4	—	—	101
7	氰草津	99.1	0.2	—	102
8	噻草酮	94.4	—	—	97.6
9	2-氯-5-氯甲基吡啶	100	—	—	97.1
10	莠去津	97.0	—	—	98.9
11	三唑醇	—	92.2	9.5	97.0
12	扑草净	91.8	—	—	93.0
13	三唑酮	93.4	—	—	99.0
14	腐霉利	90.1	—	—	101
15	咪鲜胺	—	90.1	9.9	101
16	氟虫腓	96.4	—	—	100

注：“—”表示该段洗脱液中未检出此目标化合物。

样品干扰严重时,采用分级洗脱的方式进行净化:依次用 4 mL 丙酮(5.4)、10 mL 正己烷(5.3)活化硅胶净化小柱(5.22);待柱上正己烷(5.3)近干时,在浓缩液 7.2.2.2 中加入 2 mL 正己烷(5.3),混匀后转移至柱中,用 3 mL 正己烷-二氯甲烷混合溶液(5.13)分 3 次洗涤装样品的容器,洗涤液一并上柱;用 4 mL 正己烷-二氯甲烷混合溶液(5.13)淋洗柱子,弃去淋洗液;先用 10 mL 正己烷-丙酮混合溶液 I (5.14)以 1 mL/min~2 mL/min 的速度洗脱,收集洗脱液 1;再用 10 mL 正己烷-丙酮混合溶液 II (5.15)洗脱,收集洗脱液 2;最后用 10 mL 正己烷-丙酮混合溶液 III (5.16)洗脱,收集洗脱液 3;将洗脱液分别浓缩并更换溶剂为甲醇,定容至 1.0 mL,待测;在洗脱液 1 中测定西玛津、氰草津、噻草酮、2-氯-5-氯甲基吡啶、莠去津、扑草净、三唑酮、腐霉利和氟虫腓的浓度,在洗脱液 2 中测定去异丙基莠去津、去乙基莠去津、三唑醇和咪鲜胺的浓度,在洗脱液 3 中测定多菌灵、吡虫啉和啶虫脒的浓度。

注:当只需要测定部分目标化合物时,可根据表 B.1 调整净化的淋洗液和洗脱液以获得最优的回收率和除杂效果。

附录 C
(资料性附录)

二元流动相梯度洗脱程序

流动相 A:乙酸-甲醇溶液 II (5.18);流动相 B:乙酸-甲醇-乙腈溶液(5.19)。二元流动相梯度洗脱程序见表 C.1。

表 C.1 二元流动相梯度洗脱程序

时间(min)	流动相 A(%)	流动相 B(%)
0	100	0
10	72	28
42	28	72
43	5	95
50	5	95
51	100	0
65	100	0

附录 D
(资料性附录)
方法的准确度

方法的精密度汇总数据见表 D.1~表 D.3,方法的正确度汇总数据见表 D.4~表 D.6。

表 D.1 直接进样法精密度汇总表

序号	化合物名称	样品类型	加标浓度 (mg/L)	实验室内相 对标准偏差 (%)	实验室内相 对标准偏差 (%)	重复性限 (mg/L)	再现性限 (mg/L)	
1	2-羟基莠去津	空白样品	0.040	1.0~3.8	5.1	0.003	0.006	
			0.400	0.25~1.5	2.5	0.008	0.029	
			4.00	0~2.7	1.9	0.11	0.24	
		工业废水	2.00	0.20~1.6	3.5	0.05	0.20	
			0.040	1.0~6.9	10	0.004	0.012	
			0.400	0.10~1.7	6.3	0.009	0.070	
2	去异丙基莠去津	空白样品	4.00	0.14~0.30	7.4	0.03	0.84	
			工业废水	2.00	0.22~0.47	2.1	0.02	0.12
			0.040	1.2~9.2	9.7	0.004	0.011	
3	多菌灵	空白样品	0.400	0.11~3.0	7.7	0.015	0.086	
			4.00	0.10~1.1	6.8	0.07	0.76	
			工业废水	2.00	0~0.63	1.4	0.02	0.08
4	吡虫啉	空白样品	0.040	1.2~15	9.1	0.007	0.012	
			0.400	0.21~4.5	7.0	0.019	0.079	
			4.00	0.10~1.2	6.7	0.06	0.74	
		工业废水	2.00	0~0.44	2.0	0.02	0.12	
			0.040	0~9.8	9.3	0.006	0.012	
			0.400	0.16~1.9	7.6	0.010	0.086	
5	去乙基莠去津	空白样品	4.00	0.14~0.48	8.2	0.04	0.91	
			工业废水	2.00	0~1.0	2.5	0.03	0.14
			0.040	0~1.8	8.2	0.002	0.009	
6	啶虫脒	空白样品	0.400	0.18~0.78	6.5	0.005	0.072	
			4.00	0~0.47	6.8	0.03	0.76	
			工业废水	2.00	0~0.93	1.3	0.03	0.08
7	西玛津	空白样品	0.040	0~11	13	0.006	0.016	
			0.400	0.10~3.7	8.0	0.020	0.092	
			4.00	0.13~0.80	6.7	0.05	0.75	

表 D.1 直接进样法精密度汇总表（续）

序号	化合物名称	样品类型	加标浓度 (mg/L)	实验室内相 对标准偏差 (%)	实验室内相 对标准偏差 (%)	重复性限 (mg/L)	再现性限 (mg/L)
7	西玛津	工业废水	2.00	0~0.28	2.0	0.01	0.11
8	氟草津	空白样品	0.040	0~9.1	9.6	0.006	0.012
			0.400	0.21~4.2	8.7	0.022	0.10
			4.00	0.29~1.0	7.2	0.08	0.80
		工业废水	2.00	0~1.6	3.7	0.04	0.22
9	噻草酮	空白样品	0.040	1.2~3.4	9.7	0.002	0.011
			0.400	0.13~0.60	6.5	0.004	0.072
			4.00	0.12~0.74	6.9	0.05	0.76
		工业废水	2.00	0~0.58	0.89	0.02	0.05
10	2-氯-5-氯甲基吡啶	空白样品	0.040	1.5~8.1	17	0.005	0.019
			0.400	0.22~2.4	12	0.014	0.13
			4.00	0.15~7.9	7.6	0.40	0.92
		工业废水	2.00	0.17~3.1	5.4	0.09	0.30
11	莠去津	空白样品	0.400	0~13	7.1	0.006	0.010
			4.00	0.12~6.3	6.9	0.030	0.082
			0.040	0.12~0.77	7.0	0.04	0.78
		工业废水	2.00	0.23~1.2	1.9	0.03	0.11
12	三唑醇	空白样品	0.040	2.2~12	12	0.007	0.015
			0.400	0.79~14	7.7	0.072	0.11
			4.00	0.13~0.69	8.2	0.06	0.92
		工业废水	2.00	0.41~1.3	3.3	0.05	0.19
13	扑草净	空白样品	0.040	1.0~12	6.5	0.005	0.009
			0.400	0.26~3.1	8.0	0.017	0.091
			4.00	0.10~0.35	7.2	0.03	0.80
		工业废水	2.00	0.20~0.36	2.1	0.01	0.12
14	三唑酮	空白样品	0.04	0~16	11	0.01	0.01
			0.40	0~5.3	12	0.03	0.13
			4.00	0.28~1.2	8.2	0.07	0.91
		工业废水	2.00	0.38~0.90	4.0	0.04	0.23
15	咪鲜胺	空白样品	0.040	2.2~11	3.6	0.006	0.016
			0.400	2.2~4.1	3.6	0.035	0.15
			4.00	0.26~1.4	3.6	0.08	0.83

表 D.1 直接进样法精密度汇总表（续）

序号	化合物名称	样品类型	加标浓度 (mg/L)	实验室内相 对标准偏差 (%)	实验室间相 对标准偏差 (%)	重复性限 (mg/L)	再现性限 (mg/L)
15	咪鲜胺	工业废水	2.00	0.72~1.1	3.6	0.05	0.25
16	氟虫腈	空白样品	0.040	2.4~10	13	0.007	0.016
			0.400	1.7~6.0	11	0.041	0.13
			4.00	0.45~1.1	7.3	0.09	0.81
		工业废水	2.00	0.72~2.4	5.0	0.08	0.29

表 D.2 液液萃取法精密度汇总表

序号	化合物名称	样品类型	加标浓度 ($\mu\text{g/L}$)	实验室内相 对标准偏差 (%)	实验室间相 对标准偏差 (%)	重复性限 ($\mu\text{g/L}$)	再现性限 ($\mu\text{g/L}$)
1	去异丙基莠去津	空白样品	0.80	1.6~4.8	7.6	0.07	0.17
			8.00	1.7~3.6	5.4	0.61	1.3
			80.0	1.9~4.9	4.5	7.3	12
		地表水	0.80	2.4~6.2	9.7	0.11	0.22
		生活污水	0.80	3.2~8.7	12	0.12	0.28
		工业废水	4.00	2.9~4.8	3.3	0.39	0.49
2	多菌灵	空白样品	0.8	0~6.7	11	0.1	0.2
			8.0	2.8~5.3	7.3	0.8	1.7
			80.0	3.2~5.1	4.5	8.4	12
		地表水	0.8	0~5.7	11	0.1	0.2
		生活污水	0.8	3.8~6.9	4.8	0.2	0.2
		工业废水	4.0	2.4~4.6	3.2	0.3	0.4
3	吡虫啉	空白样品	0.80	2.1~6.3	13	0.08	0.28
			8.00	1.7~4.7	7.4	0.68	1.7
			80.0	2.1~3.4	5.2	6.0	13
		地表水	0.80	2.2~5.5	3.3	0.08	0.10
		生活污水	0.80	1.6~5.3	2.1	0.08	0.09
		工业废水	4.00	2.4~3.9	7.8	0.32	0.84
4	去乙基莠去津	空白样品	0.8	0~7.0	6.7	0.1	0.2
			8.0	1.8~3.9	7.9	0.7	1.9
			80.0	2.1~4.1	6.0	7.6	15
		地表水	0.8	0~10	11	0.2	0.3

表 D.2 液液萃取法精密度汇总表（续）

序号	化合物名称	样品类型	加标浓度 ($\mu\text{g/L}$)	实验室内相 对标准偏差 (%)	实验室间相 对标准偏差 (%)	重复性限 ($\mu\text{g/L}$)	再现性限 ($\mu\text{g/L}$)
4	去乙基莠去津	生活污水	0.8	0~11	7.3	0.1	0.2
		工业废水	4.0	2.2~3.9	3.1	0.3	0.4
5	啶虫脒	空白样品	0.80	2.8~4.0	7.8	0.08	0.19
			8.00	1.8~19	8.8	2.1	2.7
			80.0	2.1~6.7	7.4	8.7	18
		地表水	0.80	2.5~4.5	1.1	0.07	0.06
		生活污水	0.80	2.1~13	4.7	0.13	0.15
		工业废水	4.00	2.9~8.3	4.8	0.49	0.67
6	西玛津	空白样品	0.80	2.0~4.5	13	0.08	0.29
			8.00	2.2~4.2	7.4	0.67	1.7
			80.0	2.0~3.3	6.2	5.7	14
		地表水	0.80	1.8~5.9	13	0.09	0.28
		生活污水	0.80	2.0~4.3	13	0.07	0.28
		工业废水	4.00	2.8~5.0	8.0	0.37	0.92
7	氟草津	空白样品	0.80	2.6~5.8	8.7	0.09	0.20
			8.00	1.1~4.6	8.4	0.67	2.0
			80.0	2.1~3.2	7.8	6.3	18
		地表水	0.80	1.7~6.7	11	0.11	0.25
		生活污水	0.80	2.7~7.1	9.7	0.08	0.21
		工业废水	4.00	2.4~5.6	5.6	0.37	0.69
8	噻草酮	空白样品	0.8	5.0~9.8	6.7	0.2	0.2
			8.0	2.2~4.2	5.8	0.7	1.4
			80.0	2.2~3.9	5.3	6.4	13
		地表水	0.8	5.7~7.7	5.7	0.1	0.2
		生活污水	0.8	0~11	0	0.2	0.2
		工业废水	4.0	2.3~4.5	3.4	0.3	0.5
9	2-氯-5-氯甲基吡啶	空白样品	0.8	0~9.0	11	0.1	0.2
			8.0	6.4~7.6	5.9	1.3	1.6
			80.0	4.8~8.3	5.4	13	16
		地表水	0.8	0~8.2	8.4	0.1	0.2
		生活污水	0.8	5.7~8.4	8.4	0.1	0.2
		工业废水	4.0	3.6~14	3.4	1.0	0.9

表 D.2 液液萃取法精密度汇总表（续）

序号	化合物名称	样品类型	加标浓度 ($\mu\text{g/L}$)	实验室内相 对标准偏差 (%)	实验室内相 对标准偏差 (%)	重复性限 ($\mu\text{g/L}$)	再现性限 ($\mu\text{g/L}$)
10	莠去津	空白样品	0.80	2.1~6.3	12	0.09	0.27
			8.00	2.1~4.2	7.1	0.69	1.7
			80.0	2.1~3.5	4.8	6.0	12
		地表水	0.80	2.4~5.5	12	0.09	0.25
		生活污水	0.80	2.6~5.4	12	0.08	0.26
		工业废水	4.00	2.7~5.7	10	0.37	1.1
11	三唑醇	空白样品	0.8	0~7.9	11	0.1	0.3
			8.0	2.6~7.0	6.7	1.0	1.7
			80.0	2.0~4.3	11	6.4	23
		地表水	0.8	0~12	7.0	0.1	0.2
		生活污水	0.8	5.2~8.5	11	0.2	0.3
		工业废水	4.0	1.7~3.9	6.6	0.3	0.7
12	扑草净	空白样品	0.80	2.5~4.9	9.6	0.08	0.22
			8.00	1.9~4.3	8.8	0.70	2.0
			80.0	2.0~3.1	5.1	5.6	12
		地表水	0.80	1.5~4.1	5.8	0.06	0.13
		生活污水	0.80	2.1~5.9	5.5	0.08	0.14
		工业废水	4.00	2.3~11	5.1	0.47	0.66
13	三唑酮	空白样品	0.8	0~8.4	11	0.1	0.3
			8.0	2.7~6.2	6.5	0.9	1.6
			80.0	2.3~5.9	8.5	8.3	19
		地表水	0.8	0~12	13	0.2	0.3
		生活污水	0.8	4.5~11	13	0.2	0.3
		工业废水	4.0	2.8~4.1	4.8	0.4	0.6
14	腐霉利	空白样品	0.8	0~9.8	9.6	0.1	0.2
			8.0	2.3~4.7	8.4	0.8	2.0
			80.0	1.9~3.5	6.5	6.6	16
		地表水	0.8	0~11	9.8	0.2	0.3
		生活污水	0.8	5.5~13	6.2	0.2	0.2
		工业废水	4.0	3.5~4.8	11	0.4	1.2
15	咪鲜胺	空白样品	0.8	0~7.3	3.6	0.1	0.2
			8.0	3.2~5.1	3.6	0.9	2.6

表 D.2 液液萃取法精密度汇总表（续）

序号	化合物名称	样品类型	加标浓度 ($\mu\text{g/L}$)	实验室内相 对标准偏差 (%)	实验室间相 对标准偏差 (%)	重复性限 ($\mu\text{g/L}$)	再现性限 ($\mu\text{g/L}$)
15	咪鲜胺	空白样品	80.0	3.5~4.9	3.6	9.4	16
		地表水	0.8	0~7.3	3.6	0.1	0.4
		生活污水	0.8	0~12	3.6	0.2	0.3
		工业废水	4.0	1.3~26	3.6	1.4	1.5
16	氟虫腈	空白样品	0.8	0~11	9.6	0.2	0.3
			8.0	2.5~4.3	6.4	0.7	1.5
			80.0	2.2~4.7	4.5	6.8	12
		地表水	0.8	5.7~11	7.0	0.2	0.2
		生活污水	0.8	7.0~9.4	11	0.2	0.3
		工业废水	4.0	3.4~4.4	4.9	0.6	1.0

表 D.3 固相萃取法精密度汇总表

序号	化合物名称	样品类型	加标浓度 ($\mu\text{g/L}$)	实验室内相 对标准偏差 (%)	实验室间相 对标准偏差 (%)	重复性限 ($\mu\text{g/L}$)	再现性限 ($\mu\text{g/L}$)
1	2-羟基莠去津	空白样品	0.80	2.0~20	6.4	0.25	0.26
			8.00	1.5~19	5.2	2.7	2.7
			80.0	2.6~18	4.1	15	16
		地表水	0.80	2.4~5.7	11	0.09	0.26
		工业废水	80.0	1.3~19	6.4	17	19
2	去异丙基莠去津	空白样品	0.80	1.4~7.4	10	0.10	0.25
			8.00	1.0~3.1	4.3	0.40	0.98
			80.0	1.0~2.1	5.4	3.0	12
		地表水	0.80	1.6~6.2	5.9	0.08	0.15
		工业废水	80.0	0.75~1.7	5.1	2.4	11
3	多菌灵	空白样品	0.8	5.2~11	18	0.2	0.4
			8.0	1.0~6.5	5.5	0.8	1.3
			80.0	1.2~11	5.9	8.9	14
		地表水	0.8	0~7.0	7.0	0.1	0.2
		工业废水	80.0	0.37~5.7	5.5	6.9	13
4	吡虫啉	空白样品	0.80	1.7~3.2	5.8	0.05	0.14
			8.00	0.80~3.7	5.3	0.41	1.2

表 D.3 固相萃取法精密度汇总表（续）

序号	化合物名称	样品类型	加标浓度 ($\mu\text{g/L}$)	实验室内相 对标准偏差 (%)	实验室间相 对标准偏差 (%)	重复性限 ($\mu\text{g/L}$)	再现性限 ($\mu\text{g/L}$)
4	吡虫啉	空白样品	80.0	1.3~4.4	6.3	5.2	14
		地表水	0.80	1.8~3.7	6.1	0.06	0.14
		工业废水	80.0	0.71~1.6	5.9	2.5	13
5	去乙基莠去津	空白样品	0.8	0~12	11	0.1	0.3
			8.0	1.6~2.9	6.1	0.48	1.4
			80.0	0.87~2.0	6.0	3.0	13
		地表水	0.8	0~8.8	16	0.2	0.4
		工业废水	80.0	0.71~1.5	5.4	2.2	12
6	啶虫脒	空白样品	0.80	1.8~3.8	6.6	0.06	0.15
			8.00	0.91~1.9	4.9	0.33	1.1
			80.0	1.3~5.4	5.9	5.8	13
		地表水	0.80	2.1~3.4	6.1	0.06	0.14
		工业废水	80.0	0.69~1.7	4.7	2.4	10
7	西玛津	空白样品	0.80	1.6~11	9.2	0.13	0.23
			8.00	1.0~5.1	8.6	0.61	1.9
			80.0	1.1~7.3	4.8	6.8	12
		地表水	0.80	2.5~8.2	10	0.09	0.23
		工业废水	80.0	0.76~5.4	4.6	5.8	11
8	氰草津	空白样品	0.80	1.0~4.8	6.3	0.08	0.16
			8.00	1.1~2.5	7.3	0.44	1.7
			80.0	1.3~4.5	6.8	5.8	16
		地表水	0.80	1.8~7.5	5.4	0.10	0.14
		工业废水	80.0	0.63~7.1	6.2	6.7	15
9	噻草酮	空白样品	0.8	0~7.9	6.7	0.1	0.2
			8.0	1.4~2.5	5.1	0.4	1.1
			80.0	1.4~2.1	5.7	3.6	12
		地表水	0.8	0~6.0	6.7	0.1	0.2
		工业废水	80.0	0.76~1.7	4.6	2.5	10
10	2-氯-5-氯甲基吡啶	空白样品	0.8	0~8.4	0	0.1	0.1
			8.0	2.2~18	6.9	1.7	2.0
			80.0	2.3~5.8	5.3	6.8	11
		地表水	0.8	6.0~10	14	0.1	0.3

表 D.3 固相萃取法精密度汇总表（续）

序号	化合物名称	样品类型	加标浓度 ($\mu\text{g/L}$)	实验室内相 对标准偏差 (%)	实验室间相 对标准偏差 (%)	重复性限 ($\mu\text{g/L}$)	再现性限 ($\mu\text{g/L}$)
10	2-氯-5-氯甲基吡啶	工业废水	80.0	2.6~5.4	3.6	10	14
11	莠去津	空白样品	0.80	0.59~17	8.7	0.15	0.23
			8.00	1.0~2.3	5.1	0.30	1.1
			80.0	1.1~2.7	5.8	3.5	12
		地表水	0.80	2.4~18	8.2	0.17	0.23
		工业废水	80.0	0.26~1.6	4.9	2.1	11
12	三唑醇	空白样品	0.8	6.7~15	11	0.2	0.3
			8.0	0.73~4.9	8.7	0.6	2.0
			80.0	1.2~3.1	5.9	4.4	13
		地表水	0.8	5.5~13	13	0.2	0.3
		工业废水	80.0	0.70~1.9	5.0	3.1	11
13	扑草净	空白样品	0.80	1.4~5.7	9.2	0.08	0.21
			8.00	1.4~2.1	7.0	0.37	1.5
			80.0	1.1~2.1	6.1	3.2	13
		地表水	0.80	2.4~18	10	0.19	0.28
		工业废水	80.0	0.38~5.6	6.4	5.8	14
14	三唑酮	空白样品	0.8	0~9.0	5.7	0.1	0.2
			8.0	0.64~3.3	6.4	0.4	1.4
			80.0	1.2~3.2	6.9	4.2	15
		地表水	0.8	0~12	11	0.2	0.3
		工业废水	80.0	0.44~2.1	5.7	3.4	12
15	腐霉利	空白样品	0.8	6.7~11	3.6	0.2	0.2
			8.0	5.7~9.5	3.6	1.5	2.8
			80.0	2.1~11	3.6	12	23
		地表水	0.8	0~11	3.6	0.2	0.2
		工业废水	80.0	4.3~9.3	3.6	16	28
16	咪鲜胺	空白样品	0.8	0~11	14	0.2	0.3
			8.0	2.0~4.6	10	0.7	2.2
			80.0	2.9~5.6	6.9	7.3	15
		地表水	0.8	0~11	7.0	0.2	0.2
		工业废水	80.0	3.3~6.3	3.8	9.5	11
17	氟虫腓	空白样品	0.8	5.7~15	7.0	0.2	0.2

表 D.3 固相萃取法精密度汇总表 (续)

序号	化合物名称	样品类型	加标浓度 ($\mu\text{g/L}$)	实验室内相 对标准偏差 (%)	实验室间相 对标准偏差 (%)	重复性限 ($\mu\text{g/L}$)	再现性限 ($\mu\text{g/L}$)
17	氟虫腈	空白样品	8.0	2.6~5.1	4.8	0.8	1.2
			80.0	3.4~5.3	6.5	7.7	14
		地表水	0.8	0~11	5.7	0.1	0.2
		工业废水	80.0	4.7~6.1	4.7	10	13

表 D.4 直接进样法正确度汇总表

序号	化合物名称	样品类型	加标浓度 (mg/L)	加标回收率 范围(%)	加标回收率 平均值(%)	加标回收率的 标准偏差(%)	加标回收率最 终值(%)
1	2-羟基莠去津	工业废水	2.00	95.0~104	100	3.7	100 \pm 7.3
2	去异丙基莠去津	工业废水	2.00	100~105	102	1.9	102 \pm 3.7
3	多菌灵	工业废水	2.00	97.7~102	100	1.6	100 \pm 3.2
4	吡虫啉	工业废水	2.00	95.4~102	99.5	2.3	99.5 \pm 4.5
5	去乙基莠去津	工业废水	2.00	96.0~103	100	2.4	100 \pm 4.7
6	啶虫脒	工业废水	2.00	99.0~103	100	1.4	100 \pm 2.9
7	西玛津	工业废水	2.00	99.0~105	101	2.2	101 \pm 4.4
8	氰草津	工业废水	2.00	100~110	103	3.8	103 \pm 7.6
9	噻草酮	工业废水	2.00	100~102	100	0.90	100 \pm 1.8
10	2-氯-5-氯甲基吡啶	工业废水	2.00	92.2~106	96.7	5.1	96.7 \pm 10
11	莠去津	工业废水	2.00	97.6~102	100	1.8	100 \pm 3.5
12	三唑醇	工业废水	2.00	98.6~107	101	3.1	101 \pm 6.3
13	扑草净	工业废水	2.00	97.4~103	100	2.1	100 \pm 4.2
14	三唑酮	工业废水	2.00	97.0~108	100	4.2	100 \pm 8.3
15	咪鲜胺	工业废水	2.00	95.3~105	100	4.4	100 \pm 8.9
16	氟虫腈	工业废水	2.00	93.6~107	98.3	4.7	98.3 \pm 9.5

表 D.5 液液萃取法正确度汇总表

序号	化合物名称	样品类型	加标浓度 ($\mu\text{g/L}$)	加标回收率 范围(%)	加标回收率 平均值(%)	加标回收率的 标准偏差(%)	加标回收率最 终值(%)
1	去异丙基莠去津	地表水	0.80	82.5~109	92.8	9.1	92.8 \pm 18
		生活污水	0.80	85.0~118	95.3	12	95.3 \pm 23
		工业废水	4.00	87.0~96.3	92.3	3.0	92.3 \pm 6.1

表 D.5 液液萃取法正确度汇总表（续）

序号	化合物名称	样品类型	加标浓度 ($\mu\text{g/L}$)	加标回收率 范围(%)	加标回收率 平均值(%)	加标回收率的 标准偏差(%)	加标回收率最 终值(%)
2	多菌灵	地表水	0.8	87.5~112	95.8	10	95.8 \pm 20
		生活污水	0.8	75.0~87.5	85.4	5.1	85.4 \pm 10
		工业废水	4.0	77.5~85.0	80.8	2.6	80.8 \pm 5.2
3	吡虫啉	地表水	0.80	91.3~100	94.4	3.1	94.4 \pm 6.3
		生活污水	0.80	92.5~98.8	95.9	2.1	95.9 \pm 4.1
		工业废水	4.00	76.8~97.0	89.9	7.0	89.9 \pm 14
4	去乙基莠去津	地表水	0.8	87.5~113	93.8	11	93.8 \pm 21
		生活污水	0.8	87.5~100	93.8	6.8	93.8 \pm 14
		工业废水	4.0	90.0~97.5	94.6	2.9	94.6 \pm 5.8
5	啶虫脒	地表水	0.80	92.5~93.8	93.0	0.71	93.0 \pm 1.4
		生活污水	0.80	86.3~98.8	95.0	4.5	95.0 \pm 8.9
		工业废水	4.00	86.5~99.0	93.4	4.5	93.4 \pm 8.9
6	西玛津	地表水	0.80	83.8~116	94.6	12	94.6 \pm 23
		生活污水	0.80	86.3~119	95.3	12	95.3 \pm 25
		工业废水	4.00	85.5~105	95.4	7.8	95.4 \pm 16
7	氰草津	地表水	0.80	76.3~103	92.4	10	92.4 \pm 20
		生活污水	0.80	77.5~101	90.8	8.7	90.8 \pm 17
		工业废水	4.00	89.5~105	95.8	5.5	95.8 \pm 11
8	噻草酮	地表水	0.8	87.5~100	89.6	5.1	89.6 \pm 10
		生活污水	0.8	87.5	87.5	0	87.5 \pm 0
		工业废水	4.0	82.5~90.0	88.8	3.1	88.8 \pm 6.1
9	2-氯-5-氯甲基吡啶	地表水	0.8	75.0~87.5	81.3	6.8	81.3 \pm 14
		生活污水	0.8	75.0~87.5	81.3	6.8	81.3 \pm 14
		工业废水	4.0	72.5~80.0	76.7	2.6	76.7 \pm 5.2
10	莠去津	地表水	0.80	72.5~100	89.2	11	89.2 \pm 21
		生活污水	0.80	72.5~101	91.6	11	91.6 \pm 22
		工业废水	4.00	75.8~101	93.1	9.4	93.1 \pm 19
11	三唑醇	地表水	0.8	87.5~100	91.7	6.5	91.7 \pm 13
		生活污水	0.8	87.5~113	95.9	10	95.5 \pm 21
		工业废水	4.0	85.0~100	91.7	6.1	91.7 \pm 12
12	扑草净	地表水	0.80	85.0~101	91.9	5.2	91.9 \pm 10
		生活污水	0.80	91.3~106	96.4	5.2	96.4 \pm 10
		工业废水	4.00	80.5~92.5	86.8	4.5	86.8 \pm 8.9

表 D.5 液液萃取法正确度汇总表 (续)

序号	化合物名称	样品类型	加标浓度 ($\mu\text{g/L}$)	加标回收率 范围(%)	加标回收率 平均值(%)	加标回收率的 标准偏差(%)	加标回收率最 终值(%)
13	三唑酮	地表水	0.8	87.5~113	96.0	13	96.0 \pm 26
		生活污水	0.8	87.5~113	98.1	13	98.1 \pm 25
		工业废水	4.0	87.5~100	92.5	4.5	92.5 \pm 8.9
14	腐霉利	地表水	0.8	87.5~113	104	10	104 \pm 21
		生活污水	0.8	100~113	104	6.7	104 \pm 13
		工业废水	4.0	75.0~105	91.7	10	91.7 \pm 20
15	咪鲜胺	地表水	0.8	87.5~125	95.8	15	95.8 \pm 30
		生活污水	0.8	87.5~113	95.9	10	95.9 \pm 21
		工业废水	4.0	82.5~103	95.9	7.1	95.9 \pm 14
16	氟虫腓	地表水	0.8	87.5~100	91.7	6.5	91.7 \pm 13
		生活污水	0.8	87.5~113	91.8	10	91.8 \pm 21
		工业废水	4.0	80.0~90.0	85.8	3.4	85.8 \pm 6.8

表 D.6 固相萃取法正确度汇总表

序号	化合物名称	样品类型	加标浓度 ($\mu\text{g/L}$)	加标回收率 范围(%)	加标回收率 平均值(%)	加标回收率的 标准偏差(%)	加标回收率最 终值(%)
1	2-羟基莠去津	地表水	0.80	85.0~116	95.6	11	95.6 \pm 22
		工业废水	80.0	76.8~92.0	83.6	5.4	83.6 \pm 11
2	去异丙基莠去津	地表水	0.80	88.8~103	95.1	5.7	95.1 \pm 11
		工业废水	80.0	89.3~100	94.2	4.7	94.2 \pm 9.5
3	多菌灵	地表水	0.8	87.5~100	91.7	6.5	91.7 \pm 13
		工业废水	80.0	84.4~96.4	90.2	4.9	90.2 \pm 9.9
4	吡虫啉	地表水	0.80	86.3~97.5	92.5	5.6	92.5 \pm 11
		工业废水	80.0	85.4~99.6	93.8	5.7	93.8 \pm 11
5	去乙基莠去津	地表水	0.8	87.5~125	95.8	15	95.8 \pm 30
		工业废水	80.0	89.0~102	96.1	5.2	96.1 \pm 10
6	啶虫脒	地表水	0.80	86.3~101	94.0	5.6	94.0 \pm 11
		工业废水	80.0	88.5~99.9	94.9	4.5	94.9 \pm 9.0
7	西玛津	地表水	0.80	83.8~110	95.7	9.8	95.7 \pm 20
		工业废水	80.0	87.8~99.3	94.0	4.3	94.0 \pm 8.6
8	氰草津	地表水	0.80	90.0~101	94.9	5.0	94.9 \pm 10
		工业废水	80.0	89.5~107	98.3	6.3	98.3 \pm 13
9	噻草酮	地表水	0.8	87.5~100	95.8	6.5	95.8 \pm 13

表 D.6 固相萃取法正确度汇总表（续）

序号	化合物名称	样品类型	加标浓度 ($\mu\text{g/L}$)	加标回收率 范围(%)	加标回收率 平均值(%)	加标回收率的 标准偏差(%)	加标回收率最 终值(%)
9	噻草酮	工业废水	80.0	88.4~99.4	95.4	4.4	95.4 \pm 8.7
10	2-氯-5-氯甲基吡啶	地表水	0.8	75.0~113	91.8	13	91.8 \pm 26
		工业废水	80.0	74.1~80.5	78.0	2.7	78.0 \pm 5.4
11	莠去津	地表水	0.80	85.0~104	94.9	7.8	94.9 \pm 16
		工业废水	80.0	87.9~99.0	94.0	4.6	94.0 \pm 9.3
12	三唑醇	地表水	0.8	87.5~113	98.1	13	98.1 \pm 25
		工业废水	80.0	88.6~100	95.2	4.8	95.2 \pm 9.6
13	扑草净	地表水	0.80	81.3~106	95.4	9.6	95.4 \pm 19
		工业废水	80.0	86.8~104	93.9	6.1	93.9 \pm 12
14	三唑酮	地表水	0.8	87.5~113	95.9	10	95.9 \pm 21
		工业废水	80.0	88.1~102	94.8	5.3	94.8 \pm 11
15	腐霉利	地表水	0.8	87.5~100	93.8	6.8	93.8 \pm 14
		工业废水	80.0	82.0~109	91.3	11	91.3 \pm 21
16	咪鲜胺	地表水	0.8	87.5~100	91.7	6.5	91.7 \pm 13
		工业废水	80.0	80.8~90.5	85.6	3.2	85.6 \pm 6.4
17	氟虫腈	地表水	0.8	87.5~100	89.6	5.1	89.6 \pm 10
		工业废水	80.0	81.0~91.3	86.7	4.1	86.7 \pm 8.2