

中华人民共和国国家环境保护标准

HJ 753-2015

水质 百菌清及拟除虫菊酯类农药的测定
气相色谱—质谱法

Water quality — Determination of chlorothalonil and pyrethroid insecticides — Gas chromatography mass spectrometry

(发布稿)

2015-08-21发布

2015-10-01实施

环 境 保 护 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.....	2
7 分析步骤.....	3
8 结果计算与表示.....	5
9 精密度和准确度.....	6
10 质量保证和质量控制.....	6
11 废物处理.....	7
12 注意事项.....	7
附录 A（规范性附录） 方法检出限和测定下限.....	8
附录 B（资料性附录） 质谱参考条件.....	9
附录 C（资料性附录） 方法的精密度和准确度.....	10

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》，保护环境，保障人体健康，规范水中百菌清及拟除虫菊酯类农药的测定方法，制定本标准。

本标准规定了水中百菌清及拟除虫菊酯类农药的气相色谱-质谱法。

本标准首次发布。

本标准的附录 A 为规范性附录，附录 B 和附录 C 为资料性附录。

本标准由环境保护部科技标准司组织制订。

本标准主要起草单位：国家环境分析测试中心。

本标准验证单位：湖南省环境监测中心站、湖北省环境监测中心站、珠江流域水环境监测中心、湘潭市环境保护监测站、长沙市环境监测中心站和株洲市环境监测中心站。

本标准环境保护部 2015 年 8 月 21 日批准。

本标准自 2015 年 10 月 1 日起实施。

本标准由环境保护部解释。

水质 百菌清及拟除虫菊酯类农药的测定 气相色谱-质谱法

警告：实验中所使用的溶剂、内标及标准样品均为有毒有害化合物，其溶液配制应在通风柜中进行，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

本标准规定了水中百菌清及 8 种拟除虫菊酯类农药的液液萃取或固相萃取/气相色谱-质谱法。

本标准适用于地表水、地下水、工业废水和生活污水中百菌清及拟除虫菊酯类农药化合物的测定。

液液萃取法取样量为 1 L 时，方法检出限为 0.005 $\mu\text{g/L}$ ~0.05 $\mu\text{g/L}$ ，测定下限为 0.020 $\mu\text{g/L}$ ~0.20 $\mu\text{g/L}$ ；固相萃取法取样量为 500 ml 时，方法检出限为 0.005 $\mu\text{g/L}$ ~0.08 $\mu\text{g/L}$ ，测定下限为 0.020 $\mu\text{g/L}$ ~0.32 $\mu\text{g/L}$ 。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

采用液液萃取或固相萃取法，萃取水样中百菌清及拟除虫菊酯类农药，萃取液经脱水、浓缩、净化、定容后，用气相色谱分离，质谱检测。根据保留时间、碎片离子质荷比及其丰度比定性，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的分析纯试剂和不含目标物的纯水。

4.1 二氯甲烷 (CH_2Cl_2): 农残级。

4.2 正己烷 (C_6H_{14}): 农残级。

4.3 甲醇 (CH_3OH): 农残级。

4.4 百菌清标准溶液: $\rho=1\ 000\ \text{mg/L}$ ，溶剂为丙酮，市售有证标准溶液。

4.5 菊酯类标准溶液: $\rho=1\ 000\ \text{mg/L}$ ，包括溴氰菊酯、氰戊菊酯、氯氰菊酯、氯氟氰菊酯、联苯菊酯、甲氰菊酯、胺菊酯和丙烯菊酯，溶剂为丙酮，市售有证标准溶液。

4.6 内标贮备液 I: $\rho=100\ \text{mg/L}$ ，包括氘代菲、氘代茈和氘代蒎，溶剂为正己烷。可直接购买有证标准溶液，也可用标准物质制备，用正己烷稀释，4 $^{\circ}\text{C}$ 以下密封避光保存。

4.7 内标贮备液 II: $\rho=100\ \text{mg/L}$ ，包括 ^{13}C -PCB209，溶剂为正己烷。可直接购买有证标准溶液，也可用标准物质制备，用正己烷稀释，4 $^{\circ}\text{C}$ 以下密封避光保存。

4.8 无水硫酸钠 (Na₂SO₄)。

在 400 °C 下灼烧 4 h，冷却后装入磨口玻璃瓶中，置于干燥器中保存。

4.9 标准溶液使用液：ρ=10.0~100 mg/L。

分别移取 100 μl 百菌清 (4.4) 和联苯菊酯、甲氰菊酯、胺菊酯、丙烯菊酯标准溶液 (4.5)，再分别移取 1.00 ml 溴氰菊酯、氰戊菊酯、氯氰菊酯和氯氟氰菊酯标准溶液 (4.5) 至 10 ml 棕色容量瓶中，用正己烷 (4.2) 定容至标线，混匀。现用现配。

4.10 内标使用液：ρ=10.0~20.0 mg/L。

分别移取 1.00 ml 内标贮备液 I (4.6) 和 2.00 ml 内标贮备液 II (4.7) 至 10 ml 容量瓶中，用正己烷 (4.2) 定容至标线，混匀。

4.11 正己烷丙酮溶液：95+5。

4.12 硅酸镁柱：填料为硅酸镁，500 mg，柱体积为 6 ml，市售。

4.13 固相萃取柱：填料为亲脂性二乙烯苯和亲水性 N-乙烯基吡咯烷酮两种单体按一定比例聚合的大孔共聚物或等效类型填料，1 000 mg，柱体积为 6 ml，市售。

4.14 载气：氦气，纯度 ≥ 99.999 %。

5 仪器和设备

5.1 采样瓶：1 L 或 2 L 具磨口塞的棕色玻璃细口瓶。

5.2 气相色谱质谱仪：具毛细管柱和分流/不分流进样口，可程序升温，质谱带 EI 源。

5.3 色谱柱：填料为 5 % 苯基-甲基聚硅氧烷，柱长 30 m。色谱柱为内径 0.25 mm 的熔融石英毛细管柱，液膜厚度 0.25 μm。或选用其他同等效果的色谱柱。

5.4 固相萃取装置：固相萃取仪，可通过真空泵调节流速。

5.5 浓缩装置：旋转蒸发装置或 K-D 浓缩器、氮吹浓缩仪等浓缩装置。

5.6 分液漏斗：2 L 具聚四氟乙烯旋塞。

5.7 一般实验室常用仪器和设备。

6 样品

6.1 样品的采集和保存

按照 HJ/T 91 和 HJ/T 164 的相关规定进行水样的采集和保存。用采样瓶 (5.1) 采集样品，所采样品于 4 °C 保存，7 天内完成萃取。

6.2 试样的制备

6.2.1 液液萃取法

6.2.1.1 萃取

准确量取 1 000 ml 水样于 2 L 分液漏斗 (5.6)。加入 30 ml 二氯甲烷 (4.1)，摇动萃取 5 min (注意放气)，静置 5 min，待两相分层，收集下层有机相。重复上述操作两次。合并萃取液，将萃取液通过无水硫酸钠 (4.8) 脱水。萃取液浓缩过程中转换溶剂为正己烷，浓缩至约 1 ml，待净化。

注 1：用二氯甲烷萃取时注意放气；若萃取时出现乳化现象，可采用盐析、搅动、离心、冷冻或用玻璃棉过滤等方法破乳。

6.2.1.2 净化

地下水及背景干扰低的地表水等样品的萃取液可不经净化，直接分析。

使用硅酸镁柱（4.12）对萃取液进行净化：依次用 10 ml 正己烷丙酮溶液（4.11）和 10 ml 正己烷（4.2）预淋，柱床留有液面；将浓缩液全部转移到净化柱上，用约 2 ml 正己烷（4.2）洗涤收集瓶，洗涤液一并上柱；用 10 ml 正己烷丙酮溶液（4.11）洗脱，收集洗脱液于浓缩瓶中。

6.2.1.3 浓缩

用浓缩装置（5.5）浓缩并用正己烷定容至 1.0 ml，加入 10.0 μ l 内标使用液（4.10），转移至进样小瓶中，供 GC-MS 分析。

6.2.2 固相萃取法

6.2.2.1 固相萃取柱的活化

依次用 10 ml 二氯甲烷（4.1）、10 ml 甲醇（4.3）、10 ml 水预淋小柱，保证柱床处于湿润和活化状态备用。

6.2.2.2 水样的富集

准确量取水样 500 ml，以 5~10 ml/min 的流速进行富集，水样富集后，用 10 ml 水冲洗样品瓶内壁一并富集，随后用高纯氮气吹，使萃取柱干燥。若使用自动固相萃取仪萃取样品，应按照各自仪器说明书进行操作。

注 2：悬浮物含量较高的水样不适用于固相萃取法。

6.2.2.3 样品的洗脱和浓缩

用 12 ml 二氯甲烷（4.1）冲洗上样瓶后洗脱固相萃取柱，过无水硫酸钠干燥（4.8）收集于接收管中。用氮吹浓缩仪（5.5）浓缩后，转换溶剂为正己烷，继续浓缩至 1.0 ml，加入 10.0 μ l 内标使用液（4.10），转移至进样小瓶中，供 GC-MS 分析。

注 3：萃取液如果不能及时进行色谱质谱分析，应在 4℃ 下避光保存，40 天内完成分析。

6.3 空白试样的制备

以纯水代替样品，按照与试样制备（6.2.1 或 6.2.2）相同的操作步骤，制备空白试样。

7 分析步骤

7.1 仪器参考分析条件

7.1.1 气相色谱参考条件

进样口温度：280℃，不分流进样；载气流速：1.0 ml/min；进样体积：1.0 μ l；

柱箱温度：70℃（2 min） $\xrightarrow{30^\circ\text{C}/\text{min}}$ 220℃（3 min） $\xrightarrow{5^\circ\text{C}/\text{min}}$ 280℃（5 min） $\xrightarrow{20^\circ\text{C}/\text{min}}$ 300℃（5 min）。

注 4：测定百菌清时，气相色谱气化室衬管中应不放或放极少量的玻璃毛。

7.1.2 质谱参考条件

四级杆温度：150℃；离子源温度：230℃；传输线温度：300℃；离子化能量：70 eV。

数据采集方式：选择离子扫描。目标化合物的出峰顺序、保留时间及主要选择离子等质谱参考条件参见附录 B。

7.2 校准

7.2.1 仪器性能检查

仪器使用前用全氟三丁胺对质谱仪系统进行调谐。样品分析前及每运行 24 h，需注入 1.0 μl 十氟三苯基膦 (DFTPP, 50 $\mu\text{g}/\text{ml}$)，对仪器整个系统进行检查。DFTPP 的关键离子丰度应符合表 1 要求。

表 1 DFTPP 关键离子及离子丰度标准

质量离子 (m/z)	丰度标准	质量离子 (m/z)	丰度标准
51	基峰的 30%-60%	199	基峰的 5%-9%
68	小于 69 峰的 2%	275	基峰的 10%-30%
70	小于 69 峰的 2%	365	大于基峰的 1%
127	基峰的 40%-60%	441	存在且小于 443 峰
197	小于基峰的 1%	442	大于基峰的 40%
198	基峰, 丰度为 100%	443	442 峰的 17%-23%

7.2.2 标准系列的配制

取 5 个 10 ml 棕色容量瓶，分别加入 10.0、50.0、100、200、500 μl 标准溶液使用液 (4.9)，用正己烷定容至标线，再分别加入 100 μl 内标使用液 (4.10)，混匀。配制成五个不同浓度的标准系列 (CS) 见表 2。

表 2 百菌清及拟除虫菊酯类农药类标准系列溶液的配制

标准系列	CS-1	CS-2	CS-3	CS-4	CS-5
标准溶液使用液体积 (μl)	10.0	50.0	100	200	500
定容体积 (ml)	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0
内标使用液体积 (μl)	100	100	100	100	100
百菌清、丙烯菊酯、胺菊酯、联苯菊酯和甲氰菊酯浓度 (ng/ml)	10.0	50.0	100	200	500
氯氟氰菊酯、氯氰菊酯、氰戊菊酯和溴氰菊酯浓度 (ng/ml)	100	500	1 000	2 000	5 000

7.2.3 校准曲线的建立

按照仪器参考分析条件 (7.1)，由低浓度到高浓度依次进行 GC-MS 测定。以标准系列中目标物的质量浓度与内标质量浓度比值为横坐标，以对应的色谱峰峰面积与内标物峰面积的比值与内标物浓度的乘积为纵坐标，建立内标法校准曲线。

7.3 试样测定

按照与绘制标准曲线相同的仪器参考分析条件 (7.1) 进行测定。若样品中待测物质浓度超出校准曲线范围，需稀释后重新测定。

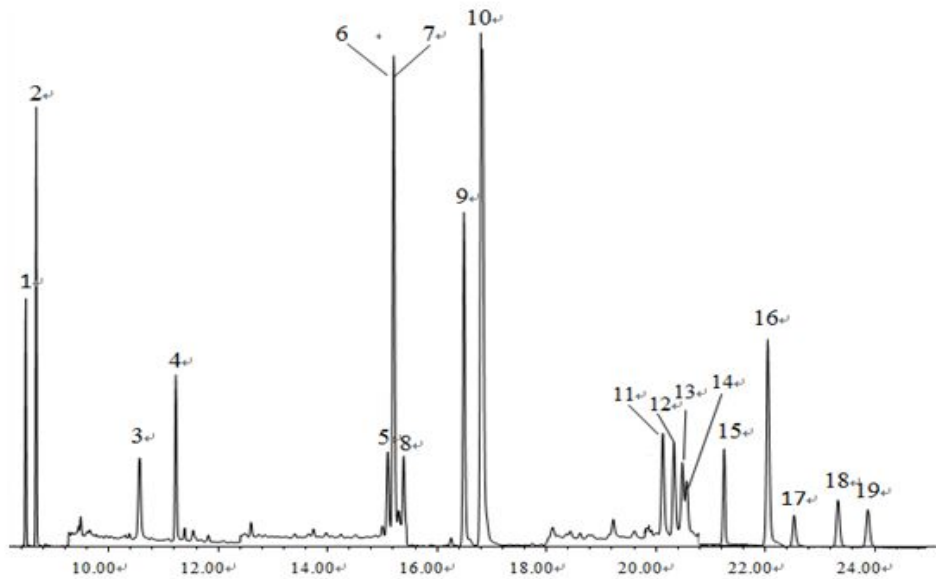
7.4 空白试验

空白试样 (6.3) 按照与绘制标准曲线相同的仪器参考分析条件 (7.1) 进行测定。

8 结果计算与表示

8.1 定性分析

根据目标物的保留时间、碎片离子质荷比及其丰度比定性。对于每一个目标物，应使用标准溶液（或标准系列）经过多次进样建立保留时间窗口，保留时间窗口为平均保留时间 ± 3 倍的标准偏差，样品中目标物的保留时间应在保留时间的窗口内。样品中目标物辅助离子相对于定量离子的相对丰度与通过最近校准标准获得的相对丰度的相对偏差应小于 30 %。百菌清及拟除虫菊酯类农药的总离子流色谱图见图 1。



1 氘代菲, 2 百菌清, 3 丙烯菊酯, 4 氘代茛, 5 氘代茛, 6 联苯菊酯, 7 胺菊酯, 8 甲氰菊酯, 9 氯氟氰菊酯 1, 10 氯氟氰菊酯 2, 11 氯氰菊酯 1, 12 氯氰菊酯 2, 13 氯氰菊酯 3, 14 氯氰菊酯 4, 15 ^{13}C -PCB209, 16 氰戊菊酯 1, 17 氰戊菊酯 2, 18 溴氰菊酯 1, 19 溴氰菊酯 2

图 1 百菌清及拟除虫菊酯类农药的总离子流色谱图

8.2 定量分析

当样品中目标物的定量离子有干扰时，允许使用辅助离子定量。样品中目标物的浓度 ρ ($\mu\text{g/L}$)，按公式 (1) 进行计算：

$$\rho = \frac{\rho_1 \times V_1}{V} \times f \quad (1)$$

式中： ρ —样品中百菌清或拟除虫菊酯的质量浓度， $\mu\text{g/L}$ ；

ρ_1 —根据内标法校准曲线计算得到的试样中百菌清或拟除虫菊酯的浓度， $\mu\text{g/L}$ ；

V_1 —试样的体积，ml；

V —水样体积，ml；

f —稀释倍数。

8.3 结果表示

当测定结果大于 $1.00 \mu\text{g/L}$ 时，数据保留三位有效数字，当结果小于等于 $1.00 \mu\text{g/L}$ 时，百菌清、丙烯菊酯、胺菊酯、联苯菊酯和甲氰菊酯数据保留小数点后三位，氯氟氰菊酯、氯氰

菊酯、氰戊菊酯和溴氰菊酯数据保留小数点后两位。

9 精密度和准确度

9.1 精密度

9.1.1 液液萃取法

六家实验室分别对含百菌清、丙烯菊酯、甲氰菊酯、联苯菊酯、胺菊酯浓度为 0.010 $\mu\text{g/L}$ 、0.10 $\mu\text{g/L}$ 、1.00 $\mu\text{g/L}$ ，含氯氟氰菊酯、氯氰菊酯、氰戊菊酯、溴氰菊酯浓度为 0.10 $\mu\text{g/L}$ 、1.00 $\mu\text{g/L}$ 、10.0 $\mu\text{g/L}$ 的统一样品进行了测定。实验室内相对标准偏差分别为：4.2%~21%、1.3%~18%、1.7%~17%；实验室间相对标准偏差为：5.8%~17%、2.9%~11%、4.3%~10%；重复性限（ r ）分别为：0.003 $\mu\text{g/L}$ ~0.037 $\mu\text{g/L}$ 、0.019 $\mu\text{g/L}$ ~0.320 $\mu\text{g/L}$ 、0.240 $\mu\text{g/L}$ ~3.30 $\mu\text{g/L}$ ；再现性限（ R ）分别为：0.004 $\mu\text{g/L}$ ~0.055 $\mu\text{g/L}$ 、0.022 $\mu\text{g/L}$ ~0.380 $\mu\text{g/L}$ 、0.280 $\mu\text{g/L}$ ~3.10 $\mu\text{g/L}$ 。

9.1.2 固相萃取法

六家实验室对含百菌清、丙烯菊酯、甲氰菊酯、联苯菊酯、胺菊酯浓度为 0.020 $\mu\text{g/L}$ 、0.20 $\mu\text{g/L}$ 、2.00 $\mu\text{g/L}$ ，含氯氟氰菊酯、氯氰菊酯、氰戊菊酯、溴氰菊酯浓度为 0.20 $\mu\text{g/L}$ 、2.00 $\mu\text{g/L}$ 、20.0 $\mu\text{g/L}$ 的统一样品进行了测定。实验室内相对标准偏差分别为：2.0%~13%、2.1%~17%、3.1%~16%；实验室间相对标准偏差为：5.4%~14%、3.4%~17%、4.6%~15%；重复性限（ r ）分别为：0.003 $\mu\text{g/L}$ ~0.044 $\mu\text{g/L}$ 、0.021 $\mu\text{g/L}$ ~0.450 $\mu\text{g/L}$ 、0.320 $\mu\text{g/L}$ ~4.50 $\mu\text{g/L}$ ；再现性限（ R ）分别为：0.004 $\mu\text{g/L}$ ~0.070 $\mu\text{g/L}$ 、0.043 $\mu\text{g/L}$ ~0.930 $\mu\text{g/L}$ 、0.520 $\mu\text{g/L}$ ~8.20 $\mu\text{g/L}$ 。

9.2 准确度

9.2.1 液液萃取法

六家实验室对含百菌清、丙烯菊酯、甲氰菊酯、联苯菊酯、胺菊酯浓度为 0.100 $\mu\text{g/L}$ ，含氯氟氰菊酯、氯氰菊酯、氰戊菊酯、溴氰菊酯浓度为 1.00 $\mu\text{g/L}$ 的统一样品进行了加标分析测定。加标回收率范围为 79.5%~110%，标准偏差范围分别为 2.6%~12%。

9.2.2 固相萃取法

六家实验室对含百菌清、丙烯菊酯、甲氰菊酯、联苯菊酯、胺菊酯浓度为 0.200 $\mu\text{g/L}$ ，含氯氟氰菊酯、氯氰菊酯、氰戊菊酯、溴氰菊酯浓度为 2.00 $\mu\text{g/L}$ 的统一样品进行了加标分析测定。加标回收率范围为 78.3%~94.5%，标准偏差范围为 2.9%~11%。

精密度和准确度结果参见附录 C。

10 质量保证和质量控制

10.1 空白试验

每批样品（以 20 个样品为一批次）应至少做一个实验室空白实验，所有空白测试结果中的目标化合物浓度应小于方法检出限，如有目标化合物检出，应查明原因。

10.2 平行样测定

每批样品应至少测定 10% 的平行样品，样品数量少于 10 个时，应至少测定一个平行双样。当测定结果在定量下限到 10 倍检出限以内（包括 10 倍检出限）时，平行双样测定结果的相对偏差应 $\leq 30\%$ ；当测定结果大于 10 倍检出限，平行双样测定结果的相对偏差应 $\leq 25\%$ 。

10.3 样品加标回收率测定

每批样品应进行不少于 10 % 的空白加标回收率测定，加标回收率应在 70 %~120 %以内。

10.4 校准

标准曲线的相关系数应 ≥ 0.990 或相对响应因子的相对标准偏差 $\leq 15\%$ ，否则应重新建立标准曲线。

10.5 连续校准

每测定 20 个样品测定一个校准曲线中间点浓度的标准溶液，测定值与校准曲线该点浓度的相对误差应 $\leq 20\%$ ，否则，应建立新的标准曲线。样品中每个内标特征离子的峰面积要在同批连续校准中内标特征离子的峰面积的-50 % ~ 100 %。

11 废物处理

对实验过程中产生的废液及分析后的高浓度样品，应放置于适当的密闭容器中保存，并委托有资质的单位进行处理。

12 注意事项

12.1 百菌清易发生降解，标准溶液注意避光保存。

12.2 拟除虫菊酯类农药易吸附于玻璃器皿，实验操作中注意对玻璃器皿内壁的淋洗。

附录 A
(规范性附录)
方法检出限和测定下限

表 A.1 方法检出限和测定下限 单位: $\mu\text{g/L}$

序号	化合物	液液萃取法		固相萃取法	
		方法检出限	测定下限	方法检出限	测定下限
1	百菌清	0.005	0.020	0.008	0.032
2	丙烯菊酯	0.006	0.024	0.007	0.028
3	胺菊酯	0.006	0.024	0.005	0.020
4	联苯菊酯	0.005	0.020	0.007	0.028
5	甲氰菊酯	0.005	0.020	0.007	0.028
6	氯氟氰菊酯	0.03	0.12	0.05	0.20
7	氯氰菊酯	0.04	0.16	0.07	0.28
8	氰戊菊酯	0.05	0.20	0.07	0.28
9	溴氰菊酯	0.04	0.16	0.08	0.32

附录 B
(资料性附录)
质谱参考条件

表 B.1 化合物的出峰顺序、保留时间及主要特征离子

序号	化合物名称	保留时间 (min)	定量离子	辅助离子	定量内标
1	氘代菲	8.37	188	187	—
2	百菌清	8.57	266	264, 268	氘代菲
3	丙烯菊酯	10.57	123	107, 136	氘代苾
4	氘代苾	11.26	212	211	—
5	氘代蒎	15.52	240	236	—
6	胺菊酯	15.64	164	123, 165	氘代蒎
7	联苯菊酯	15.67	181	166, 182	氘代蒎
8	甲氰菊酯	15.86	181	265, 209	氘代蒎
9	氟氯氰菊酯 1	17.10	181	197, 449	氘代蒎
	氟氯氰菊酯 2	17.46	181	197, 449	氘代蒎
10	氯氰菊酯 1	20.43	181	165, 127	¹³ C-PCB209
	氯氰菊酯 2	20.62	181	165, 127	¹³ C-PCB209
	氯氰菊酯 3	20.75	181	165, 127	¹³ C-PCB209
	氯氰菊酯 4	20.82	181	165, 127	¹³ C-PCB209
11	¹³ C-PCB209	21.28	509	511	—
12	氰戊菊酯 1	22.15	167	225, 419	¹³ C-PCB209
	氰戊菊酯 2	22.55	167	225, 419	¹³ C-PCB209
13	溴氰菊酯 1	23.24	181	253, 251	¹³ C-PCB209
	溴氰菊酯 2	23.70	181	253, 251	¹³ C-PCB209

附录 C
(资料性附录)
方法的精密度和准确度

表 C.1 液液萃取法精密度汇总表

序号	物质名称	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	百菌清	地下水	0.010	4.3~14	10	0.003	0.004
			0.10	2.6~14	10	0.029	0.038
			1.00	4.4~10	8.0	0.240	0.320
		生活污水	0.10	3.1~11	8.0	0.023	0.032
		工业废水	0.10	4.5~9.7	3.8	0.020	0.022
2	丙烯菊酯	地下水	0.010	5.7~20	5.8	0.004	0.004
			0.10	2.2~9.6	6.8	0.022	0.029
			1.00	3.9~13	6.7	0.280	0.330
		生活污水	0.10	3.7~10	6.2	0.021	0.028
		工业废水	0.10	3.8~13	6.3	0.070	0.209
3	胺菊酯	地下水	0.010	6.4~15	6.3	0.004	0.004
			0.10	4.4~9.7	8.3	0.020	0.031
			1.00	1.9~17	10	0.280	0.410
		生活污水	0.10	3.3~14	9.6	0.026	0.040
		工业废水	0.10	4.3~11	7.9	0.023	0.031
4	联苯菊酯	地下水	0.010	9.1~15	12	0.004	0.005
			0.10	2.8~8.3	7.1	0.019	0.027
			1.00	3.7~11	5.7	0.260	0.290
		生活污水	0.10	3.3~13	8.9	0.023	0.035
		工业废水	0.10	4.2~18	9.2	0.070	0.074
5	甲氧菊酯	地下水	0.010	4.8~17	16	0.004	0.006
			0.10	4.1~11	7.6	0.020	0.029
			1.00	5.2~13	4.3	0.280	0.280
		生活污水	0.10	4.9~13	7.5	0.025	0.033
		工业废水	0.10	6.2~18	7.2	0.038	0.14
6	氯氟氰菊酯	地下水	0.10	5.0~21	13	0.032	0.045
			1.00	2.5~13	5.5	0.230	0.260
			10.0	1.7~11	4.6	2.40	2.50
		生活污水	1.00	3.2~12	9.1	0.250	0.350
		工业废水	1.00	4.4~9.8	3.8	0.190	0.200
7	氯氰菊酯	地下水	0.10	4.5~19	8.3	0.034	0.039
			1.00	1.3~15	9.4	0.200	0.330
			10.0	4.6~11	6.5	2.70	3.10
		生活污水	1.00	2.8~14	8.8	0.280	0.370
		工业废水	1.00	3.7~15	6.9	0.310	0.340
8	氰戊菊酯	地下水	0.10	7.5~19	14	0.037	0.051
			1.00	3.8~9.4	11	0.190	0.360
			10.0	6.9~16	6.3	3.30	3.10
		生活污水	1.00	3.9~12	5.2	0.270	0.290
		工业废水	1.00	2.6~13	6.9	0.280	0.310
9	溴氰菊酯	地下水	0.10	4.2~17	17	0.027	0.055
			1.00	4.5~17	10	0.250	0.370
			10.0	6.7~13	9.2	2.80	2.60
		生活污水	1.00	5.7~17	8.1	0.320	0.380
		工业废水	1.00	2.7~8.0	2.9	0.130	0.140

表 C.2 固相萃取法精密度汇总表

序号	物质名称	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	百菌清	地下水	0.020	4.4~12	14	0.005	0.009
			0.20	2.4~8.4	10	0.032	0.063
			2.00	3.9~8.5	12	0.320	0.640
		地表水	0.20	3.5~13	11	0.041	0.071
2	丙烯菊酯	地下水	0.020	3.6~12	11	0.004	0.007
			0.20	4.0~14	5.2	0.050	0.053
			2.00	3.3~9.4	10	0.360	0.620
		地表水	0.20	4.6~14	8.6	0.049	0.067
3	胺菊酯	地下水	0.020	2.0~11	6.3	0.003	0.004
			0.20	3.1~6.5	13	0.023	0.064
			2.00	4.1~9.4	15	0.360	0.760
		地表水	0.20	3.4~6.3	8.0	0.021	0.043
4	联苯菊酯	地下水	0.020	6.4~10	7.4	0.005	0.006
			0.20	4.2~11	15	0.038	0.085
			2.00	4.4~12	9.0	0.410	0.580
		地表水	0.20	2.9~15	8.8	0.042	0.060
5	甲氧菊酯	地下水	0.020	4.2~13	6.6	0.004	0.005
			0.20	4.4~8.7	8.5	0.036	0.051
			2.00	5.0~16	6.9	0.450	0.520
		地表水	0.20	3.7~11	6.6	0.036	0.047
6	氯氟氰菊酯	地下水	0.20	2.3~7.4	5.4	0.027	0.035
			2.00	2.9~8.8	13	0.310	0.660
			20.0	5.5~9.9	4.9	3.20	3.60
		地表水	2.00	3.2~7.9	3.4	0.250	0.280
7	氯氰菊酯	地下水	0.20	4.4~10	10	0.038	0.060
			2.00	2.1~5.7	12	0.230	0.670
			20.0	3.1~11	15	3.70	8.20
		地表水	2.00	2.1~9.8	9.6	0.320	0.590
8	氰戊菊酯	地下水	0.20	4.8~10	11	0.044	0.069
			2.00	5.5~17	9.5	0.510	0.680
			20.0	4.3~14	4.6	4.50	4.60
		地表水	2.00	3.9~13	6.8	0.440	0.540
9	溴氰菊酯	地下水	0.20	2.7~9.5	13	0.031	0.070
			2.00	2.3~13	17	0.380	0.930
			20.0	4.1~8.7	9.9	3.30	5.30
		地表水	2.00	3.5~7.4	12	0.270	0.660

表 C.3 准确度汇总表

序号	物质名称	样品类型	加标浓度/ $\mu\text{g/L}$	加标回收率最终值 $\bar{P} \pm 2Sp$ /%	加标回收率范围/%
1	百菌清	生活污水	0.10	99.1 ± 14	89.8~108
		工业废水	0.10	98.8 ± 9.4	92.7~105
		地表水	0.20	91.3 ± 21	77.0~108
2	丙烯菊酯	生活污水	0.10	107 ± 15	98.0~116
		工业废水	0.10	97.7 ± 3.6	90.0~108
		地表水	0.20	94.5 ± 18	84.7~110
3	胺菊酯	生活污水	0.10	110 ± 23	94.4~124
		工业废水	0.10	97.1 ± 17	88.6~111
		地表水	0.20	78.9 ± 14	69.5~91.0
4	联苯菊酯	生活污水	0.10	104 ± 20	92.4~118
		工业废水	0.10	89.3 ± 13	78.0~99.1
		地表水	0.20	86.3 ± 16	78.5~97.2
5	甲氰菊酯	生活污水	0.10	106 ± 17	94.0~120
		工业废水	0.10	94.3 ± 13	86.2~103
		地表水	0.20	83.8 ± 12	77.7~93.9
6	氯氟氰菊酯	生活污水	1.00	95.0 ± 19	81.4~105
		工业废水	1.00	82.6 ± 6.8	78.9~87.6
		地表水	2.00	78.3 ± 5.8	74.4~81.0
7	氯氰菊酯	生活污水	1.00	100 ± 19	89.3~115
		工业废水	1.00	99.6 ± 14	84.0~99.9
		地表水	2.00	86.3 ± 18	77.8~97.2
8	氰戊菊酯	生活污水	1.00	103 ± 12	97.6~112
		工业废水	1.00	85.8 ± 13	79.8~96.6
		地表水	2.00	86.3 ± 13	80.1~94.5
9	溴氰菊酯	生活污水	1.00	99.7 ± 18	89.2~113
		工业废水	1.00	79.5 ± 5.2	76.5~83.4
		地表水	2.00	81.5 ± 22	69.7~99.1