

附件七：

《固体废物 有机磷农药的测定 气相色谱法》

（征求意见稿）

编制说明

《固体废物 有机磷农药的测定 气相色谱法》标准编制组

二〇一二年五月

项目名称：固体废物 有机磷农药的测定 气相色谱法

项目统一编号：1099

承担单位：上海市环境监测中心

编制组主要成员：谢争、吴诗剑、刘鸣、陈蓓蓓、沈燕军、张欢燕、
沙奇超

标准所技术管理负责人：戴天有

标准出项目负责人：何俊

目 次

1	项目背景.....	1
1.1	任务来源.....	1
1.2	工作过程.....	1
2	标准制修订的必要性分析.....	1
2.1	被测对象（污染物项目）的环境危害.....	2
2.2	相关环保标准和环保工作的需要.....	3
2.3	污染物分析方法的最新研究进展.....	3
3	国内外相关分析方法研究.....	5
3.1	主要国家、地区及国际组织相关分析方法研究.....	5
3.2	国内相关分析方法研究.....	6
4	标准制订的基本原则和技术路线.....	7
4.1	标准制订的基本原则.....	7
4.2	标准的适用范围和主要技术内容.....	7
4.3	标准制订的技术路线.....	7
5	方法研究报告.....	8
5.1	方法研究的目标.....	8
5.2	方法原理.....	8
5.3	试剂和材料.....	9
5.4	仪器和设备.....	9
5.5	样品.....	10
5.6	试样的制备.....	10
5.7	分析步骤.....	11
5.8	结果计算.....	16
5.9	质量控制和质量保证.....	17
6	方法验证.....	17
6.1	方法验证方案.....	17
6.2	方法验证过程.....	19
	精密度和准确度.....	19
7	对实施本标准的建议.....	20
8	参考文献.....	20
	附件一：方法验证报告.....	22

《固体废物 有机磷农药的测定 气相色谱法》编制说明

1 项目背景

1.1 任务来源

(1) 根据国家环境保护部发布的环办函[2009]221号文件,向上海市环境监测中心下达了标准编制任务,由上海市环境监测中心承担《固体废物 有机磷农药的测定 气相色谱-火焰光谱检测器法或气相色谱-氮磷检测器法》标准制修订任务,列入2009年度国家环境保护标准制修订项目,项目统一编号为1099。

(2) 本标准制订任务承担单位为:上海市环境监测中心。

1.2 工作过程

(1) 成立标准编制小组

2009年7月,上海市环境监测中心接到国家环境保护部下发的任务后首先成立了标准编制组。

(2) 查询国内外相关标准和文献资料

标准编制组根据国家环境保护部分布的《环境监测分析方法标准制定技术导则》(HJ/T168-2004)相关要求,组织编制组成员查阅国内外相关资料(包括ISO、EPA、ASTM、JIS、EU以及国内的标准),并广泛开展调研,如标准品供应商、研究所、大学、监测站等,拟定标准方法制修订的基本原则和技术路线,开展实验测试工作,确定了标准方法的各项特性参数。对有机磷农药的种类进行了筛选,优化了色谱分离条件,选定了色谱柱,完成了标准曲线的绘制。对有机磷的质控土,用不同的萃取方法,不同的萃取条件,进行了大量的实验,同时编写标准开题报告和标准草案,并报请国家环保部科技标准司组织专家进行开题论证。

(3) 组织专家论证,确定标准制定的技术路线和制定原则

2010年4月组织专家论证,明确了标准制定的技术路线。会上专家将标准名称变更为《固体废物 有机磷农药的测定 气相色谱法》,方法包括火焰光度检测器法和氮磷检测器法;方法适用范围中增加固体废物浸出液中目标物的测定;通过实验进一步确定样品萃取和净化方法;方法验证使用有证标准物质、石英砂代替空白和有代表性的多种固废样品;实验室间验证采用统一样品和各验证单位自备实际样品。

(4) 研究建立标准方法,进行标准方法论证试验

标准编制组按照计划任务书的要求,结合开拓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,并进行验证实验。

(5) 编写标准征求意见稿和编制说明

2010年4月至8月,编写《固体废物 有机磷农药的测定 气相色谱法》的标准征求意见稿和编制说明。

(6) 方法验证工作

2010年8月至12月,组织了6家有资质的实验室进行方法验证,6家实验室都具备了分析有机磷农药的仪器设备和相应的前处理设备,统一配发了有机磷农药标准物质和样品。与2011年1月收回了全部的验证报告。2011年1月,进行了数据的汇总和数据的整理分析工作,并编写完成了《固体废物 有机磷农药的测定 气相色谱法》方法验证报告。

2 标准制修订的必要性分析

2.1 被测对象（污染物项目）的环境危害

2.1.1 污染物项目的基本理化性质

有机磷农药多为磷酸酯类或硫代磷酸酯类化合物，大多呈油状或结晶状，工业品呈淡黄色至棕色，除敌百虫和敌敌畏之外，大多是有蒜臭味。有机磷农药，除敌百虫、磷胺、甲胺磷、乙酰甲胺磷等易溶于水，一般不溶于水，易溶于有机溶剂如苯、丙酮、乙醚、三氯甲烷及油类。有机磷农药分子结构一般具有容易断裂的化学键，在酸性和中性溶液中较稳定，遇碱易分解破坏，对光、热、氧均较稳定，略具挥发性，遇高热可异构化，加热遇碱可以加速分解。

2.1.2 污染物项目的环境危害

(1) 固体废物

a) 污染大气

固体废弃物的细粒被风吹起，增加了大气中的粉尘含量，加重大气尘污染；焚烧将产生大量的有害气体和粉尘；堆放的固体废物中的有害成分由于挥发及化学反应等，产生有毒气体，导致大气的污染。

b) 污染水体

固体废物未经无害化处理随意堆放，将随天然降水或地表径流进入河流、湖泊，长期淤积，使水面面积缩小，其有害成分造成了水体的各种污染。如果将固体废物直接倾倒入水体中，那造成的危害将更大，固体废物的有害成分能随渗滤水进入土壤，从而污染地下水。废物中的有毒有害成分被水浸滤出来，从而使水体发生酸性、碱性、富营养化、矿化、悬浮物增加，甚至毒化等变化，危害生物和人体健康。

c) 污染土壤

固体废物露天堆存，不但占用大量土地，而且其含有的有毒有害成分也会渗入到土壤之中，使土壤碱化、酸化、毒化，破坏土壤中微生物的生存条件，影响动植物生长发育。许多有毒有害成分还会经过动植物进入人的食物链，危害人体健康。

d) 侵占土地

不断增加的固体废弃物如不加利用，就要占用土地来堆放。随着经济迅速发展，特别是众多新化学产品的产生，将无疑会给环境带来更加严重的负担。这就要求我们在将来的生产活动中，应加大对有害固体废物的处理、处置，提高固体废物的综合利用程度，最大程度地实现固体废物的减量化、无害化、资源化。

(2) 有机磷农药

有机磷农药是为取代有机氯农药发展起来的，它比有机氯农药较易降解，残留期较短，是现有农药中品种最多、使用最广的一类，约有 100 多种。

甲拌磷、特丁硫磷、甲胺磷、氧乐果、丙溴磷、乐果、水胺硫磷、杀螟硫磷、辛硫磷、异稻瘟净、马拉硫磷、乙酰甲胺磷、甲基毒死蜱、毒死蜱、三唑磷、敌百虫、敌敌畏、草甘膦等有机磷农药产品年产量约占我国有机磷类农药总产量的90%以上（参见《有机磷类农药工业水污染物排放标准》编制说明）。

环境中有机磷农药的污染和毒害已日益引起人们的广泛关注。有机磷农药毒性较高，是急性中毒类农药，如对硫磷和内吸磷等均为剧毒品，并且一般有机磷农药及其降解产物都有特殊臭味。

大部分有机磷农药容易降解，其在土壤中降解的主要途径有：吸附催化水解，光降解反应，微生物降解。少数有机磷农药的特性则不同，如一硫代磷酸酯类和二硫代磷酸酯类中的内吸磷类型农药，亲体分子毒性大，进入生物体后能继续氧化为毒性更大的亚砷和砷化合物，这类农药毒性的残存期较长。

有机磷农药常被用作杀虫剂喷洒在果树、蔬菜上，残留在水果、蔬菜上的农药或进入环

境的农药进入有机体, 对人、畜毒性较大, 大部分对生物体内胆碱酯酶有抑制作用, 抑制胆碱酯酶使其失去分解乙酰胆碱的能力, 造成乙酰胆碱积累, 引起神经功能紊乱, 从而导致肌体的损害。

2.2 相关环保标准和环保工作的需要

2.2.1 环境质量标准与污染物排放(控制)标准

有机磷农药的各类环境质量标准和污染物排放(控制)标准, 均没有针对固废。现收集到与土壤或固废相关的标准, 见表 1。

表 1 有机磷农药相关环境质量或排放标准

环境质量或排放标准	标准号	排放限值				浓度单位
土壤环境质量标准	GB15618-1995	无相关排放标准				
危险废物毒性标准浸出毒性鉴别	GB5085.3-2007	乐果	对硫磷	甲基对硫磷	马拉硫磷	浸出液
		8.0	0.3	0.2	5.0	mg/L
生活垃圾填埋污染控制标准	GB16889-2008	无相关排放标准				
展览馆用地土壤环境质量标准	HJ350-2007	无相关排放标准				
城镇垃圾农用控制标准	GB8172-1987	无相关排放标准				

2.2.2 环境保护重点工作涉及的污染物项目监测要求

饮用水水源保护是我国环境保护的一项重点工作, 其中对水体中有机磷农药检测项目有对硫磷、甲基对硫磷、马拉硫磷、乐果、敌敌畏和敌百虫, 《地表水环境质量标准》(GB 3838-2002) [1]表 6 中规定上述六个项目的检测方法为 GB 13192-91 的标准方法[2]。

2.3 污染物分析方法的最新研究进展

2.3.1 现行污染物分析方法标准的局限性

在现行的有机磷农药的监测分析方法中, 主要采用有机溶剂提取, 净化步骤除去干扰物, 用气相色谱氮磷检测器(NPD)或火焰光度检测器(FPD)检测, 再根据色谱峰的保留时间定性, 外标法定量。此方法仅适应于水和土壤中有机磷农药的分析, 尚未制定固体废物中有机磷农药的标准分析方法。

2.3.2 污染物分析仪器、设备、方法等的最新进展

(1) 固体废弃物的浸出毒性

危险固体废弃物的浸出毒性, 要用到旋转浸提仪、正压过滤器、零顶空浸提仪。

(2) 前处理技术研究进展

由于固体废弃物的成分复杂, 有各种各样不同的形态, 在本课题中以受污染的污泥为例。提取方法和净化方法等前处理技术在固体废弃物的预处理中非常关键, 提取方法主要有(1)索氏提取(Soxxhlet Extraction): 索氏提取法是最经典的提取方法。对固体样品来说, 该法的回收率较高, 但是操作繁琐、耗时长(一般需要连续提取 8-48h), 而且需要消耗大量有机溶剂。(2)超声提取法(Ultrasonic Extraction, UE): 超声提取法是一种较为简单、快速的固体样品前处理技术, 它利用超声波产生的强烈的振动、高加速度、空化现象等效应加速目标物进入萃取溶剂从而缩短萃取时间并节省有机溶剂。超声提取的提取效率较传统的索氏提取

低, 导致提取效率偏低的原因之一是在进行超声萃取时, 容易出现超声死区。由于超声时有明显的发热现象, 故不适用于有机磷农药的测定。(3) 超临界流体萃取 (Supercritical Fluid Extraction, SFE): 超临界流体萃取是一种清洁的样品前处理技术, 它是利用超临界流体良好的溶解能力和高扩散性来实现对实际样品中目标化合物的萃取分离, 现已在空气、沉积物、土壤、植物油等各介质的有机污染物分析中得到了很好的应用。然而, 超临界流体萃取也存在缺点, 如需要专门的而且较为复杂的装置, 而且在高压下操作有一定的危险性, 加之成本较高, 其实际应用受到限制。(4) 微波辅助萃取 (Microwave Assisted Extraction, MAE): 微波辅助萃取是通过微波能加热萃取溶剂, 从而加速目标化合物与样品基体分离, 特别适合快速处理大量样品, 由于具有高效、节能、环境友好等优点, 今年微波辅助萃取技术已被应用于多种固体样品中有机物的分析测定。MAE 高于索氏提取法而低于超临界流体萃取 (SFE)。与新技术 SFE 和加速溶剂萃取技术 (ASE) 相比, MAE 的仪器及操作成本低, 适用面广。在进行微波辅助萃取时, 样品温度往往会急剧升高, 因此萃取完毕后需要较长的冷却时间, 而且样品中可能含有的杂质如含铁、含碳物质容易形成局部热点而带来安全隐患。(5) 加速溶剂萃取 (Accelerated Solvent Extraction, ASE): 又名压力溶剂萃取 (Pressurized Liquid Extraction, PLE) 是一种新兴、快速、全自动的固体样品的预处理方法, 主要通过施加高压来增强溶剂的溶解性能和加速分析物的分离热力学过程。该法是在较高的温度 (50~200℃) 和压力 (7~21Mpa) 下用溶剂萃取固体或半固体样品的预处理方法。在高温高压下, 溶剂的溶解能力增强, 大大缩短了提取时间 (一次萃取一般仅需 15min)。该法还同时具有有机溶剂用量少、萃取效率高、选择性好、自动化程度高的优点。(6) 热分解法: 一般将热分解装置和 GC-MS 连用, 直接得到分析结果。在固体废物有机磷农药的提取分析中, 热解过程时间短、不需要溶剂、不需要纯化过程 (被污染的可能性小), 需要的样品少, 适合于低分子量有机磷。但热解过程中难免有其他干扰化合物存在, 一起进入 GC 柱中, 使柱子寿命变短。样品量少容易使代表性减弱, 因此在土壤样品处理时需要注意。

目前, 包括有机磷农药在内的有机污染物的样品前处理基础已经成为科学工作者们关注的难点和热点之一, 它仍是分析复杂样品的瓶颈, 制约着分析科学的发展, 而且往往是测定误差的主要来源。近年来, 有关有机磷农药的样品前处理技术得到了长足的进展, 除了上述样品前处理外, 还涌现了搅拌棒萃取、浊点萃取、离散液液微萃取、液相微萃取等样品前处理技术。固相萃取已有取代传统液液萃取的趋势, 加速溶剂萃取因具有萃取时间短、溶剂消耗少、萃取回收率高等优点, 正迅速取代传统的索氏、超声提取等技术。发展高通量、高选择性和高效率的样品前处理技术, 特别是在线样品前处理技术已成为此研究领域的一个重要的发展方向。考虑到全国范围的通用性, 在这个课题中将主要采取索氏萃取和加速溶剂萃取。

(3) 净化方法

由于提取剂通常是非选择性的, 因此除了目标化合物外, 其他有机污染物同样也被提取出来, 因此有机提取液是一种成分复杂、种类多、极性各不相同的混合物。为了保护色谱柱, 防止干扰和杂峰而导致误差, 在分析前需进行净化。通用的净化方法是柱层析法, 常用的柱层析吸附剂有 3 种, (1) 中性氧化铝: 由于中性氧化铝对烷烃的去除并不十分有效, 因此一般不单纯使用氧化铝作层析净化柱, 而是用硅胶和氧化铝以一定比例做成混合硅胶柱。但是这种通用性不强; (2) 弗罗里土柱层析: 又称硅酸镁, 萃取后的提取液经脱水 (一般用无水硫酸钠) 处理后直接通过弗罗里土, 提取液中的有机物及其它干扰组分都将吸附在弗罗里土上, 然后用洗脱液浸泡再洗脱。弗罗里土柱层析法操作简单, 重复性较高, 但在净化有机磷农药样品时, 在上样时就有有机磷农药损失, 故不适用于有机磷农药的净化; (3) 硅胶柱层析: 该方法在 PAHs 的纯化分离中应用最为广泛。在有机磷农药的净化中, 在上样时没有损失。硅胶需先活化, 可采用 400℃ 下活化 2h, 也可以采用在 130℃ 下活化 16h, 也可使用商品化的小柱。

(4) 有机磷农药

纵观现有国内外测定有机磷农药的分析方法, 采用的仪器主要有气相色谱仪 (NPD、FPD 和 PFPD 检测器)、气相色谱-质谱仪、气相色谱串联三重四级杆质谱仪等。

梅文泉等^[3]用双毛细管柱气相色谱法测定水样中多种有机磷农药残留量, 王凌等^[4]用加速溶剂萃取-气相色谱/质谱(ASE-GC/MS)法测定近海沉积物中的有机磷农药, 朱晓兰等^[5]用加速溶剂萃取-气相色谱法测定土壤中的有机磷农药残留。Yahya R. Tahboub 等^[6]以全扫描 GC/MS 方法分析地表水中残留的有机磷农药, 并测定其鉴定限和定量限。E. Schreck^[7]以压力流体萃取 PLE 法, GC-MS 方法测定了某葡萄园土壤的多种农药残留状况。J. Aybar Muñoz^[8]使用气相色谱-脉冲火焰光度检测器 (GC-PFPD) 分析筛查有机磷农药, GC/MS, EI 模式全扫描进行定性。并使用保留时间锁定功能软件 (RTL), 可进行快速准确分析, 达到 ng/ml 级。Stanislaw Walorczyk^[9] 使用低压气相色谱—三重四级杆质谱联用 (LP-GC-MS) 快速灵敏地测定蔬菜中农药的残留。C. Cháfer-Pericás^[10]提出以管内固相微萃取-毛细管液相色谱技术 (In-tube solid-phase microextraction-capillary liquid chromatography) 来对未进行前处理的环境水样中的有机磷农药进行筛查分析。

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分析方法研究

3.1.1 国外标准分析方法的特点、应用情况

美国 EPA Method 8141B^[11], 水样在中性 PH 条件下, 用二氯甲烷进行萃取。可采用方法 3510 (分液漏斗法)、方法 3520 (连续液液萃取法)、方法 3535 (固相萃取), 或其它适合的萃取技术。土样用正己烷-丙酮 (1:1) 或二氯甲烷-丙酮 (1:1) 进行萃取, 可用方法 3540 (索氏提取法)、方法 3541 (自动索氏提取法)、方法 3545 (加压流体萃取)、方法 3546 (微波萃取)、方法 3550 (超声萃取), 或其它适合的萃取技术。根据基体干扰和目标分析物的性质, 净化方法可采用氧化铝法 (方法 3610)、弗罗里硅土法 (方法 3620)、硅胶法 (方法 3630), 凝胶渗透色谱 (方法 3640) 和硫净化 (方法 3660)。

使用有火焰光度检测器(FPD)或氮磷检测器(NPD)的毛细管气相色谱法检测目标化合物。此方法使用双柱系统, 两个色谱柱连接在同一进样口, 并分别和两个不同的检测器相连。在单柱上进行定性的化合物应该在另一根其它柱子, 或使用其他定性分析方法进行确认。

其它与有机磷分析方法相关的标准有美国 EPA Method 8270C、EPA Method 8085、EPA Method 1657、EPA Method 614 和 EPA Method 622 等, 见表 2。

美国 EPA Method 8270C^[12]: Semivolatile Organic Compounds By Gas Chromatography/Mass Spectrometry (GC/MS) 标准适用于固体废物浸出液、土壤、气体和各类水样中有机磷农药的测定, 使用液液萃取-气相色谱质谱检测。

美国 EPA Method 8085^[13]: Compound-independent elemental quantitation of pesticides by gas chromatography with atomic emission detection (GC/AED)标准适用于液体和固体中有机磷的检测, 使用液液萃取-气相色谱-AED 检测器。

美国 EPA Method 1657^[14]: The Determination of Organo-phosphorus Pesticides in Municipal and Industrial Wastewater 标准适用于城市污水和工业废水中有机磷农药的检测, 使用液液萃取加凝胶净化-气相色谱-火焰光度检测器检测。

美国 EPA Method 614^[15]: The Determination of Organophosphorus Pesticides in Municipal and Industrial Wastewater 标准适用于城市污水和工业废水中有机磷农药的检测, 使用液液萃取-气相色谱-火焰光度检测器检测。

美国 EPA Method 622^[16]: The Determination of Organophosphorus Pesticides in Municipal

and Industrial Wastewater 标准适用于城市污水和工业废水中有机磷农药的检测，使用液液萃取-气相色谱-火焰光度检测器检测，方法检出限为 0.25 $\mu\text{g/L}$ 。

表2 国外检测有机磷的标准方法

方法名称	适用范围	仪器	萃取方法	萃取溶剂	色谱柱
EPA8141B	水样，土壤	GC-FPD/NPD	LLE/索氏	二氯甲烷	石英毛细柱
EPA 8270C	固废、土壤、空气、水样	GC-MS	LLE/索氏	二氯甲烷	石英毛细柱
EPA 8085	液体、固体	GC-AED	LLE/索氏	二氯甲烷	石英毛细柱
EPA 1657	城市污水和工业废水	GC-FPD	GPC	二氯甲烷或氯仿/丙酮连续萃取	石英毛细柱
EPA 614	城市污水和工业废水	GC-FPD 或 thermionic bead	LLE/索氏	二氯甲烷/正己烷为 15/85	玻璃填充柱
EPA 622	城市污水和工业废水	GC-FPD 或 thermionic bead	LLE	二氯甲烷(最后转换成正己烷)	玻璃填充柱

3.1.2 国外相关污染物分析方法的发展趋势

美国 EPA Method 8141B、EPA Method 8085、EPA Method 1657、EPA Method 614 和 EPA Method 622 等均采用气相色谱法测定，检测器常用火焰光度检测器，也可选用氮磷检测器、原子发射检测器。美国 EPA Method 8270C 采用气相色谱-质谱法测定。上述标准方法使用的提取/萃取溶剂大都为二氯甲烷，也有采用二氯甲烷/丙酮加凝胶色谱净化。

3.1.3 与本方法标准的关系

本标准的制订参考美国EPA Method 8141B。

3.2 国内相关分析方法研究

3.2.1 国内相关分析方法的特点、应用情况

《危险废物鉴别标准浸出毒性鉴别》GB 5085.3-2007 附录 I^[17]，中性条件下，用二氯甲烷分液漏斗萃取，固体样品采用二氯甲烷/丙酮（1：1），使用索氏提取法。本方法不适合检测酸或碱分离处理的样品。适用于固体废物中有机磷化合物的测定。采用 FPD 或 NPD 气相色谱可检测出：丙硫特普、甲基谷硫磷、乙基谷硫磷、硫丙磷、三硫磷、毒虫畏、毒死蜱、甲基毒死蜱、蝇毒磷、巴毒磷、S-内吸磷、二嗪农、除线磷、敌敌畏、百治磷、乐果、敌杀磷、乙拌磷、苯硫磷、乙硫磷、灭克磷、伐灭磷、杀螟硫磷、丰索磷、大福松、倍硫磷、对溴磷、马拉硫磷、脱叶亚磷、速灭磷、久效磷、二溴磷、乙基对硫磷、甲基对硫磷、甲拌磷、亚胺硫磷、磷胺、皮蝇磷、乐本松、硫特普、特普、地虫磷、硫磷嗪、丙硫磷、三氯磷酸酯、壤虫磷、六甲基磷酰胺、三邻甲苯磷酸酯、阿特拉津、西玛津。水中方法检出限为 $4.00 \times 10^{-5} \sim 8.00 \times 10^{-4} \text{mg/L}$ ，土壤中为 $2.00 \times 10^{-3} \sim 4.00 \times 10^{-2} \text{mg/kg}$ 。

《气相色谱法测定水质有机磷农药》GB 13192-91^[2]，采用三氯甲烷萃取，气相色谱 FPD 测定。色谱柱为硬质玻璃填充柱，外标法定量。适用于地面水、地下水及工业废水中甲基对硫磷、对硫磷、马拉硫磷、乐果、敌敌畏、敌百虫的测定，检出浓度为 $5.10 \times 10^{-5} \sim 6.40 \times 10^{-4} \text{mg/L}$ 。

《水、土中有机磷农药测定的气相色谱法》GB/T 14552-2003^[18]，采用有机溶剂提取，再经液-液分配和凝结净化步骤去除干扰物，用气相色谱 NPD 或 FPD 检测，外标法定量。

水样中最小检测浓度为 $8.60 \times 10^{-5} \sim 5.70 \times 10^{-4} \text{mg/L}$ ，土壤中最小检测浓度为 $3.00 \times 10^{-3} \text{mg/kg}$ 。适用于地面水、地下水及土壤中速灭磷、甲拌磷、二嗪磷、异稻瘟净、甲基对硫磷、杀螟硫磷、溴硫磷、水胺硫磷、稻丰散、杀扑磷等有机磷农药的残留量分析。

3.2.2 与本方法标准的关系

GB 5085-2007 作为本标准制修订的参考。

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

根据目前 GB5085.3-2007 中列出的 4 种有机磷，以及国内历年标准（方法标准和环境质量标准）中所提到的，目前农业中常用的和已经具备研制标准方法的条件，筛选出 12 种验证目标物范围，分别为甲拌磷、乐果、二嗪农、乙拌磷、异稻瘟净、甲基对硫磷、马拉硫磷、对硫磷、毒死蜱、稻丰散、丙溴磷、乙硫磷。

(1) 本方法的检出限和测定范围满足相关环保标准和环保工作的要求；

(2) 本方法准确可靠，满足各项方法特性指标的要求；

(3) 本方法中主要使用的索氏萃取法和气相色谱仪在我国环境监测站已广为普及，所以本方法具有普遍适用性，易于推广使用。

4.2 标准的适用范围和主要技术内容

(1) 标准的适用范围

本方法选取了固体废物中 12 种有机磷农药：甲拌磷、乐果、二嗪农、乙拌磷、异稻瘟净、甲基对硫磷、马拉硫磷、对硫磷、毒死蜱、稻丰散、丙溴磷、乙硫磷作为目标物验证。

本标准适用于气相色谱-火焰光度检测器/氮磷检测器定性、定量分析固体废物中的有机磷农药化合物，提取技术推荐使用液液萃取、索氏提取、加速溶剂提取、自动索氏提取等，不推荐使用超声波提取，净化方法推荐使用硅胶柱净化和 GPC 净化。本方法选定常用的 12 种有机磷农药进行方法性能试验，其它有机磷农药或其它净化方法经验证亦可使用此方法。

该方法中推荐了 GC 的分析条件，其中程序升温等仪器条件并不是唯一的，其它仪器条件能达到所需要分析目的均可使用。

(2) 标准的主要技术内容

本标准对样品的制备、分析中使用的试剂、仪器，样品提取、净化及分析的参数、计算方法，质量保证与质量控制进行详细说明。

4.3 标准制订的技术路线

技术路线图见图 1。

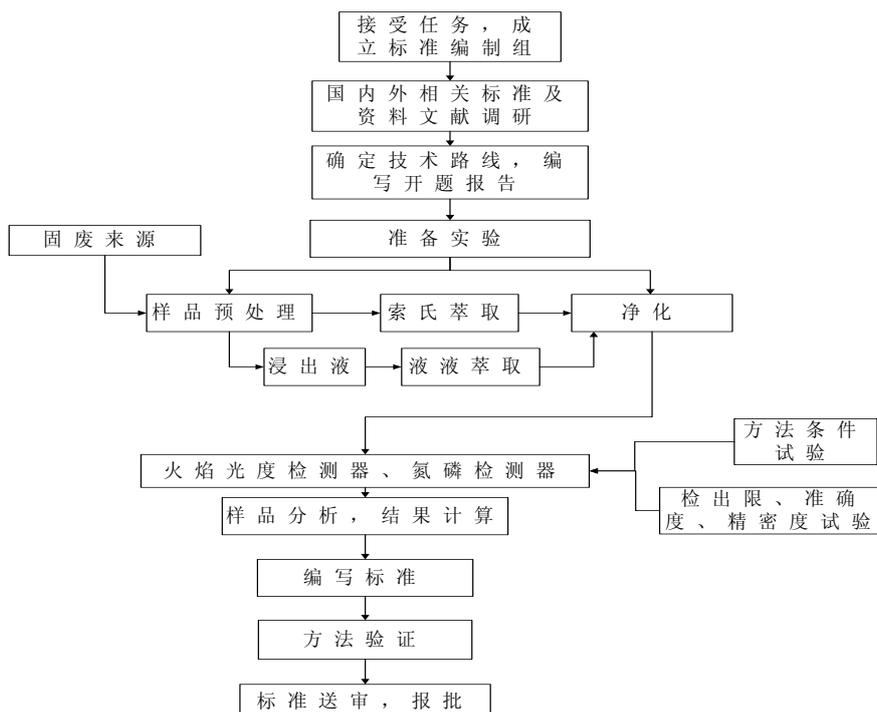


图 1 技术路线图

5 方法研究报告

5.1 方法研究的目标

(1) 研究一种适合定性、定量检测固体废物中有机磷农药的气相色谱法。

(2) 研究方法的关键技术要点, 编制内容完整、易于实行的标准方法文本, 实现气相色谱法定性、定量分析固体废物中有机磷农药, 适应环境监测需要。方法的适用范围为甲拌磷、乐果、二嗪农、乙拌磷、异稻瘟净、甲基对硫磷、马拉硫磷、对硫磷、毒死蜱、稻丰散、丙溴磷、乙硫磷12种有机磷农药的全量和浸出液的气相色谱测定。

(3) 由于固体废物有机物分析的复杂性, 本标准方法不规定前处理方式, 提取推荐使用索氏提取、加速溶剂萃取等方法, 不推荐使用超声波提取方法, 净化推荐针对不同目标物使用不同的技术, 方法设计的目的在于和其它在研及即将设立的标准方法形成一个灵活使用的提取、净化、分析方法框架, 增加方法的适用范围和兼容性。按照开题论证的要求, 方法将侧重的选择几种前处理方式进行实验室间验证, 实验室间验证采用索氏提取、加速溶剂提取这两种技术, 净化统一采用硅胶柱净化。

(4) 本标准方法根据HJ168对环境标准方法研制要求及实验室实际情况而编制。本方法适用于固体废物中生活污水和工业废渣的测定。

5.2 方法原理

本方法采用气相色谱-火焰光谱检测器或气相色谱-氮磷检测器法测定固体废物中的有机磷农药。样品全量的测定是通过有机溶剂索氏提取或等同的其它预处理方法, 样品浸出液的测定是通过翻转震荡, 正压过滤, 液液萃取, 然后经过净化浓缩转化为最终分析试样, 使用气相色谱-火焰光谱检测器或气相色谱氮磷检测器检测, 根据色谱峰的保留时间定性, 外标法定量分析。

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分析纯试剂和蒸馏水。

5.3.1 正己烷：农残级。

5.3.2 丙酮：农残级。

5.3.3 二氯甲烷：农残级。

5.3.4 乙酸乙酯：农残级。

5.3.5 浓硫酸：优级纯。

5.3.6 浓硝酸：优级纯。

5.3.7 甲醇：优级纯。

5.3.8 有机磷农药标准品：市售有证有机磷农药混和标准溶液，200mg/L。

5.3.9 有机磷农药混和标准使用溶液：以正己烷为溶剂，配制有机磷农药混合标准储备液，5.0mg/L。

5.3.10 有机磷农药混和标准工作液：以正己烷稀释标准储备液，配制至少5种不同浓度校正标准溶液，0.010mg/L、0.020 mg/L、0.05mg/L、0.10mg/L、0.20mg/L、0.50mg/L、1.00mg/L和2.00mg/L。其浓度应与实际样品浓度范围一致，并在检测器检测范围内呈线性。

5.3.11 无水硫酸钠：分析纯，400℃温度加热处理4h，密封保存。

5.3.12 浸提剂：将质量比为2:1的浓硫酸（5.3.5）和浓硝酸（5.3.6）混合液加入到试剂水中，使pH为3.20±0.05。

5.3.13 硅胶：色谱纯，100-200目。使用前需进行活化和净化处理。在烧杯中用甲醇（5.3.7）洗净，待甲醇挥发完全后，在蒸发皿中摊开，厚度小于10mm，130℃下活化至少16h，然后放入干燥器冷却30min，装入试剂瓶中密封，保存在干燥器中。

5.3.14 石英玻璃棉：在400℃加热1h，冷却后，贮于磨口玻璃瓶中密封保存。

5.3.15 固相萃取柱：填料硅胶，1g/6ml。

5.3.16 石英砂：分析纯，400℃加热处理4h，冷却密封保存。

5.4 仪器和设备

除非另有说明，分析时均使用符合国家标准A级玻璃量器。

5.4.1 气相色谱仪：具有程序升温功能和火焰光谱检测器（FPD）或氮磷检测器（NPD）。

5.4.2 毛细管色谱柱：

色谱柱1：填料为（14%氰丙基苯基）甲基聚硅氧烷，30m×0.32mm×0.25μm；

色谱柱2：填料为100%的二甲基聚硅氧烷，60m×0.32mm×0.25μm；

其它可对有机磷农药类化合物进行良好分离，并能判明这些化合物色谱峰流出顺序的色谱柱。

5.4.3 索氏提取器。

5.4.4 翻转震荡仪。

5.4.5 正压过滤器。

5.4.6 浓缩装置：吹氮浓缩仪、K-D 浓缩器或旋转蒸发装置等性能相当的设备。

5.4.7 2L 分液漏斗。

5.4.8 微量注射器：10 μ L、100 μ L、500 μ L、1mL。

5.4.9 玻璃层析柱：内径 20mm 左右，长 10~20cm 的带聚四氟乙烯阀门，下端具筛板的玻璃柱。

5.4.10 其它实验室常用仪器设备。

5.5 样品

5.5.1 采集与保存

参照HJ/T20的相关规定采集和保存固体废物样品。样品必须采集在预先洗净烘干的棕色玻璃采样瓶中。样品采集后应尽快分析，避光于4 $^{\circ}$ C以下冷藏，在7d内萃取。萃取后的样品应避光于4 $^{\circ}$ C以下冷藏，在40d内分析完毕。

5.5.2 含水率的测定

按照《土壤水分测定法》（NY/T52）测定固废样品中水分含量。

5.6 试样的制备

5.6.1 提取

细颗粒固体废物或湿样的全量测定可参照EPA8141B的方法。加入无水硫酸钠混合均匀，通过索氏提取装置，以正己烷-丙酮（9:1）萃取18~24小时。亦可使用等同的其它前处理方法。

浸出液的测定是通过翻转震荡、正压过滤和液液萃取的方法。具体步骤如下：称取150~200g样品，置于2L提取瓶中，根据样品的含水率，按液固比为10:1（L/kg）计算出所需浸提剂（5.3.12）的体积，加入浸提剂，盖紧瓶盖后固定在翻转式振荡装置（5.4.4），翻转18 \pm 2h。取下翻转瓶，正压过滤。取1L浸出液，用160ml二氯甲烷分2次液液萃取。

萃取液经浓缩、正己烷溶剂转换、浓缩、净化、再浓缩，定容至1ml，供分析。试样保存在4 $^{\circ}$ C冰箱中，在40天内分析完毕。

5.6.2 净化

因为FPD和NPD是特征性检测器，当固废样品提取液不存在严重干扰时，可以不净化，当存在干扰严重时，需要净化处理。

5.6.2.1 玻璃层析柱法

硅胶层析柱制备：在玻璃层析柱的底部加入石英玻璃棉（5.3.14），加入10mm厚的无水硫酸钠（5.3.11），用少量二氯甲烷进行冲洗。在层析柱上放一磨口小分液漏斗，倒入二氯甲烷直至充满层析柱，漏斗内存留一部分二氯甲烷，称取10g活性硅胶（5.3.13）倒入漏斗，

用玻璃棒轻轻敲打层析柱，除去气泡，使硅胶填实，并放出二氯甲烷。在其上部加入10mm厚的无水硫酸钠。

净化步骤：用 40ml 正己烷淋洗净化柱，淋洗速度控制在 2ml/min，在无水硫酸钠层暴露于空气中之前，关闭层析柱底端聚四氟乙烯，弃取流出液。将 1ml 萃取浓缩液移入层析柱上，用少量正己烷清洗装样品的浓缩瓶，将其全部移入层析柱上，弃取流出液。在无水硫酸钠层暴露于空气中之前，加入 25ml 正己烷淋洗层析柱，弃取流出液。然后用 25ml 乙酸乙酯（5.3.4）洗脱，洗脱液收集于浓缩瓶中浓缩至 1ml。

5.6.2.2 固相萃取柱法

商品化硅胶柱净化：依次用5ml乙酸乙酯和15ml正己烷活化固相萃取柱（5.3.15），弃去流出液。将上述萃取浓缩液移入固相萃取柱上，再以1ml正己烷淋洗，淋洗3次，弃去流出液。最后以15ml乙酸乙酯洗脱，洗脱液收集于浓缩管中，浓缩定容至1ml，待色谱分析。

5.7 分析步骤

5.7.1 关于固体废物中有机磷农药目标化合物的选择

根据目前 GB5085.3-2007 中^[17]列出的 4 种有机磷农药，国内历年标准（方法标准和环境质量标准）中所提到的，以及农业生产中常用的和已经具备研制标准方法的条件，筛选出 12 种有机磷农药，分别为甲拌磷、乐果、二嗪农、乙拌磷、异稻瘟净、甲基对硫磷、马拉硫磷、对硫磷、毒死蜱、稻丰散、丙溴磷、乙硫磷。

5.7.2 关于色谱柱的选择

能否用气相色谱成功地分离测定有机磷农药组分，关键在于 GC 条件，而色谱柱的选择是 GC 条件选择的重要方面。色谱柱的柱长一般在 30m~60m，以 30m 居多，一般以内径为 0.20~0.35mm 的色谱柱使用最为广泛。而对固定液的选择对色谱分离效率尤为重要，选择不同的极性，使被测组分不受干扰，又能获得没有拖尾的良好峰形。对于膜厚，在 GC 有机磷农药分析中，在保证分离的前提下，可选择柱流失较少的柱子。基于上述因素，本方法选择的色谱柱为：色谱柱 1：（14%氰丙基苯基）甲基聚硅氧烷，长度 30m，内径 0.32mm，膜厚 0.25 μ m，12 种有机磷农药出峰图见图 2；色谱柱 2：100%的二甲基聚硅氧烷，长度 60m，内径 0.32mm，膜厚 0.25 μ m，12 种有机磷农药出峰图见图 3。另一款通用性的色谱柱 DB-5 上，毒死蜱和对硫磷存在干扰，故不选用。

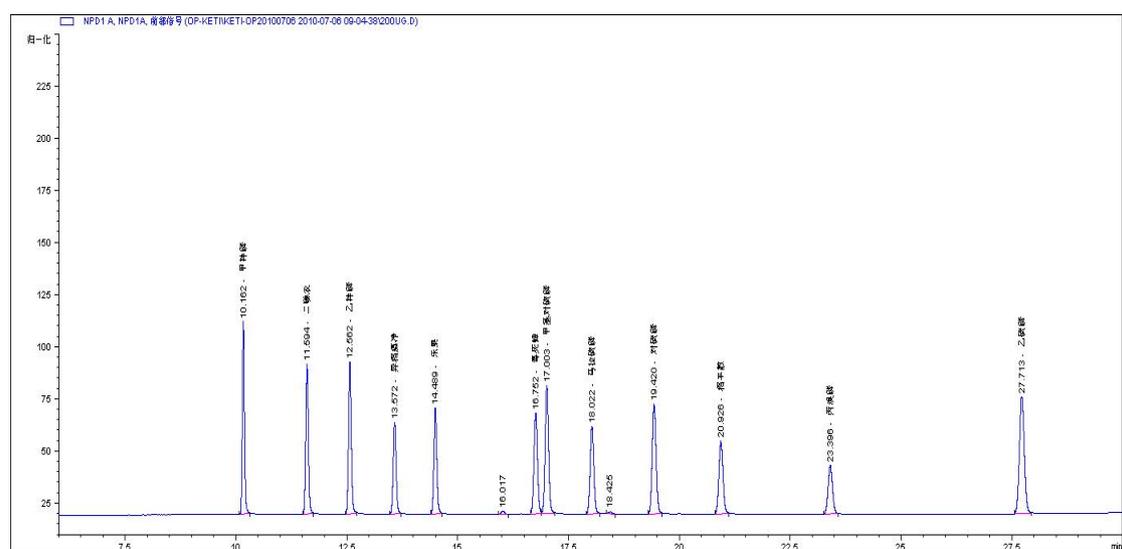


图 2 色谱柱 1 上有机磷农药出峰图

色谱峰流出顺序为：1、甲拌磷 2、二嗪农 3、乙拌磷 4、异稻瘟净 5、乐果 6、毒死蜱

7、甲基对硫磷 8、马拉硫磷 9、对硫磷 10、稻丰散 11、丙溴磷 12、乙硫磷

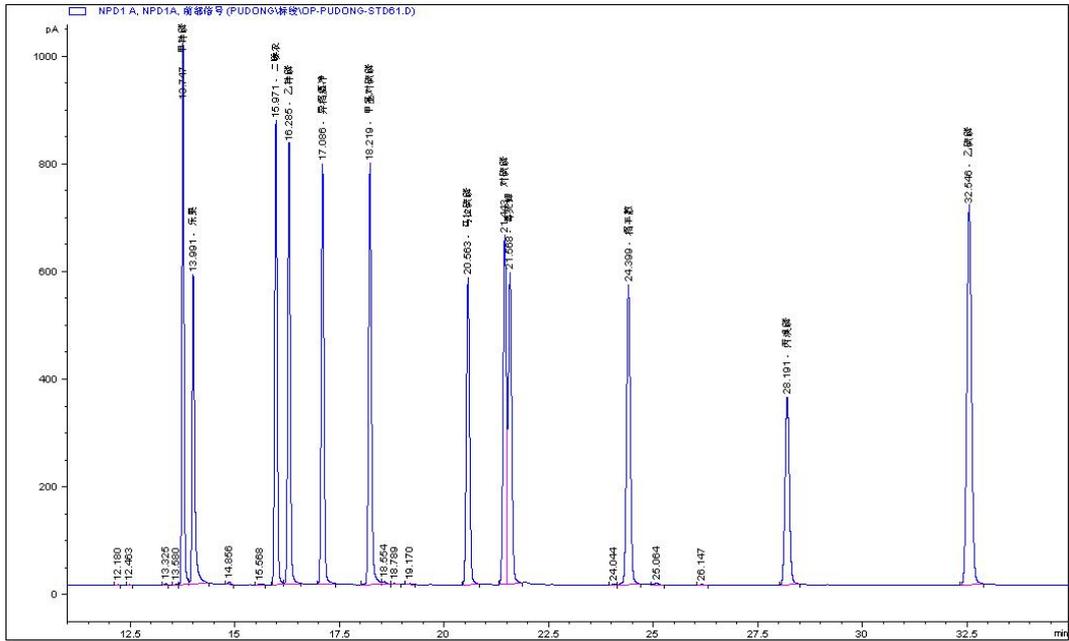


图 3 色谱柱 2 上有机磷农药出峰图

色谱峰流出顺序为：1、甲拌磷 2、乐果 3、二嗪农 4、乙拌磷 5、异稻瘟净 6、甲基对硫磷 7、马拉硫磷 8、对硫磷 9、毒死蜱 10、稻丰散 11、丙溴磷 12、乙硫磷

5.7.3 液液萃取溶剂的选择

固体废物中浸出液需经液液萃取。通过实验证明三氯甲烷萃取性能与二氯甲烷相比差别不大，考虑到三氯甲烷的毒性比二氯甲烷大，并参考 EPA8141B，在实际样品分析时建议使用二氯甲烷作为萃取剂。

5.7.4 索氏萃取溶剂的选择

索氏萃取的溶剂在 EPA8141B 中选用的是正己烷-丙酮（1:1）或二氯甲烷-丙酮（1:1）进行萃取。考虑到丙酮的用量过大，在吹氮浓缩时可能会吸水，故采用正己烷-丙酮（9:1）。相比于二氯甲烷-丙酮（9:1），正己烷-丙酮（9:1）的萃取效率更好，毒性更小，故选择正己烷-丙酮（9:1）作为萃取剂，萃取效率见表 3。

注：本文中所说的溶剂比例为体积比。

表 3 萃取溶剂效率比较 单位：%

序号	参数	正己烷-丙酮（9:1）	二氯甲烷-丙酮（9:1）
1	甲拌磷	73.9	68.1
2	乐果	123	93.1
3	二嗪农	85.1	48.4
4	乙拌磷	64.5	49.2
5	异稻瘟净	104	75.6
6	甲基对硫磷	97.5	59.1
7	马拉硫磷	93.3	62.4
8	对硫磷	88.4	52.5

9	毒死蜱	82.2	40.5
10	稻丰散	95.1	58.0
11	丙溴磷	120.	89.9
12	乙硫磷	71.5	62.8

5.7.5 净化条件的选择

因为 NPD 和 FPD 均是选择性检测器，抗干扰能力强，因此相对干净的样品基体一般无需净化，受污染严重的固体废物样品的萃取物在分析前需要净化。

有机磷农药常用的净化方法是层析柱法，近年来随着分析技术的发展，商品化的固相萃取柱和凝胶色谱（GPC）净化的运用也日益普遍。因此本标准推荐 3 种净化方法，即层析柱法、固相萃取柱法和凝胶色谱（GPC）法。

比较弗罗里硅土、C18、炭黑和硅胶柱在固体废物中有机磷农药的净化效率。除硅胶柱外，其它三种在上样时待测的有机磷化合物均发生穿透，不能达到很好的净化。硅胶柱上样时无穿透，可经过洗脱净化，净化回收率见表 4。参考 EPA 标准方法（Method 3630），选择硅胶层析柱净化作为推荐方法之一。也可使用商品固相萃取柱（填料为硅胶柱），但需注意不同批次的商品固相萃取柱对净化结果有一定的影响，尤其对本课题中甲拌磷和乙拌磷两种化合物回收率的影响较大。建议在使用前进行性能验证，确认达到回收率要求后，方能使用。

两种洗脱溶剂（纯乙酸乙酯、二氯甲烷:乙醚:丙酮=6:3:1 混合溶剂）洗脱效果接近，但用纯乙酸乙酯洗脱较方便，所以本次验证都选用纯的乙酸乙酯做洗脱剂。

表 4 12 种有机磷农药在硅胶层析柱上的净化回收率

序号	化合物名称	1	2	3	4	5	6	平均值	RSD(%)
1	甲拌磷	61.9	66.2	70.7	73.3	76.4	66.6	69.2	5.3
2	二嗪农	87.7	92.9	91.6	100.1	107.4	95.0	95.8	7.0
3	乙拌磷	56.8	62.3	69.8	69.2	72.2	67.0	66.2	5.7
4	异稻瘟净	75.0	82.8	93.9	98.6	85.3	80.8	86.1	8.7
5	乐果	65.6	99.7	83.5	94.0	67.4	63.8	79.0	15.6
6	毒死蜱	82.9	85.3	90.1	93.4	82.5	80.9	85.9	4.9
7	甲基对硫磷	78.7	80.3	84.2	90.6	71.3	96.3	83.6	8.9
8	马拉硫磷	81.5	89.0	92.3	97.5	92.5	85.5	89.7	5.7
9	对硫磷	82.5	85.1	85.3	92.7	70.8	97.6	85.7	9.2
10	稻丰散	86.6	93.0	91.6	97.3	69.3	71.3	84.9	11.8
11	丙溴磷	79.4	84.8	93.4	96.9	69.3	79.2	83.8	10.2
12	乙硫磷	88.9	92.2	92.1	94.2	98.1	73.0	89.8	8.8

在一些文献中有报导商品固相萃取柱净化有机磷农药，因此本标准将商品化固相萃取柱（填料为硅胶）作为推荐净化方法之一，净化步骤见 5.6.2.2。图 4 为商品固相萃取柱（填料为硅胶）净化时，12 种有机磷农药回收总量与淋洗体积之间的关系图（淋洗曲线）。由该图可以获知，当洗脱液达到 15ml 时，12 种有机磷农药的回收总量不再增加，所以洗脱液的洗脱体积定为 15ml。

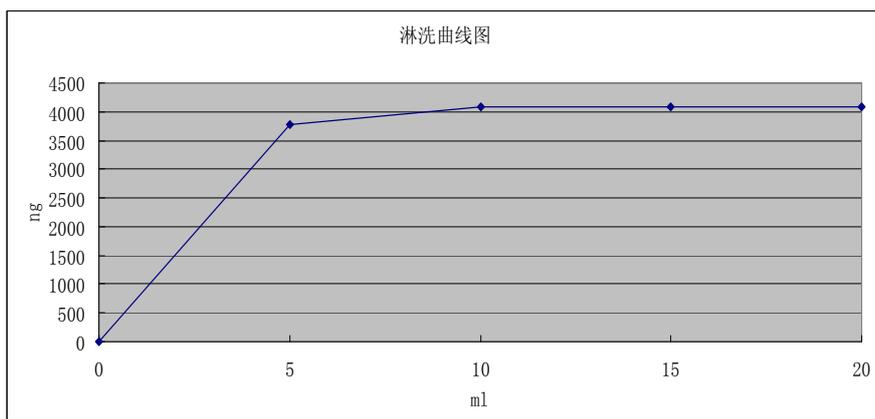


图 4 商品固相萃取柱（填料为硅胶）淋洗曲线图

5.7.6 GPC 净化

目前商品化的凝胶色谱净化设备已在国内实验室有一定的应用，自动化的操作程序减少了手工操作带来的不稳定，有一定优势，故本标准将GPC做为一种推荐使用的净化方法，以下给出校准要求和注意事项。

使用GPC净化前必须用含有玉米油、茛和硫的GPC校准物进行校准。有机磷农药的收集液应该控制在玉米油出峰之后至硫出峰之前，应注意茛洗脱出以后，立即停止收集，记录该保留时间，然后配置一个曲线中间点浓度的有机磷农药混合标准溶液，应用此收集方法，检查目标物的回收率，再按此收集时间调整方法，至回收率满足方法要求后即可开始净化样品。

将提取液浓缩至 2ml 左右，然后用 GPC 的流动相定容至 GPC 定量环需要的体积，按照校准验证后的净化条件收集流出液，并检查目标物的净化回收率。

注：如果提取液中含水、或有乳化现象，则必须脱水、破乳。

GPC 净化后的样品用旋转蒸发器浓缩至 5ml，转入浓缩管中，用微小 N₂ 气吹至 1ml，转移至 2ml 样品瓶中，待分析。

5.7.7 检出限的确定方法

(1) 仪器检出限的确定

将产生与2倍噪音相等的响应信号时进入色谱柱的待测物质的量作为该物质的仪器检出限。

(2) 方法检出限及测定下限的确定

按照全程序操作步骤重复7次空白加标试验，加标量为仪器检出限的3~10倍，使用与实际样品完全相同的试剂和全程序操作步骤进行测定，按下式计算方法检出限。

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

式中：MDL---方法检出限；

n---样品的平行测定次数；

t---自由度为6，置信度为99%时的t值（单侧）；

S---7次平行测定的标准偏差。

采用索氏萃取/SPE净化/GC-FPD或GC-NPD分析时，称样量10g石英砂，12种有机磷农药的方法检出限及测定下限见表5。

表 5 方法检出限及测定下限（10g 石英砂）

序号	化合物	方法检出限 (μg/kg)	测定下限 (μg/kg)
----	-----	---------------	--------------

		GC-FPD	GC-NPD	GC-FPD	GC-NPD
1	甲拌磷	0.57	0.75	2.29	3.01
2	二嗪农	0.67	0.88	2.66	3.53
3	乙拌磷	0.66	1.64	2.65	6.55
4	异稻瘟净	0.60	0.89	2.39	3.57
5	乐果	1.14	0.90	4.57	3.62
6	毒死蜱	0.54	0.70	2.17	2.80
7	甲基对硫磷	1.41	1.47	5.63	5.88
8	马拉硫磷	0.61	0.86	2.42	3.46
9	对硫磷	1.20	1.12	4.79	4.47
10	稻丰散	0.69	0.90	2.76	3.60
11	丙溴磷	0.84	0.68	3.35	2.73
12	乙硫磷	0.76	1.17	3.05	4.67

5.7.8 精密度和准确度确定方法

精密度采用空白石英砂加标的方法测定，取3种浓度，按照标准方法的分析步骤进行测定，分别测定6次，计算其相对标准偏差。准确度采用实际样品加标回收率的测定进行确定。同时找6家实验室进行方法验证，测定结果见表6和表7。

表 6 方法精密度测定结果

序号	化合物名称	浓度	实验室内相对标准偏差 RSD _i (%)		实验室间相对标准偏差 RSD' _i (%)		重复性 r (µg/kg)		再现性 R (µg/kg)	
			GC-FPD	GC-NPD	GC-FPD	GC-NPD	GC-FPD	GC-NPD	GC-FPD	GC-NPD
1	甲拌磷	2.50	2.7~22	7.9~9.5	46	11	0.35	0.58	1.96	0.90
		10.0	5.3~26	6.7~26	26	15	2.73	3.76	5.89	5.00
		25.0	2.4~25	5.0~24	31	43	6.78	7.01	16.0	20.3
2	二嗪农	2.50	3.5~10	5.2~14	11	19	0.41	0.52	0.76	1.31
		10.0	5.9~12	7.6~10	8.0	25	2.41	2.15	3.03	5.96
		25.0	1.8~15	2.2~4.4	4.9	15	5.55	2.37	5.94	9.69
3	乙拌磷	2.50	2.7~30	20~29	40	29	0.42	1.21	1.77	1.78
		10.0	4.3~34	13~27	41	19	3.62	4.15	7.57	5.32
		25.0	1.9~33	6.9~31	25	9	7.58	9.82	13.5	9.84
4	异稻瘟净	2.50	5.2~10	3.9~13	13	22	0.45	0.50	0.91	1.58
		10.0	6.3~21	6.0~13	33	28	2.50	2.39	8.40	6.96
		25.0	5.0~10	2.4~6.5	26	25	4.03	3.58	15.7	16.1
5	乐果	2.50	5.2~15	3.2~15	6.2	33	0.60	0.48	0.67	2.45
		10.0	7.4~19	8.2~11	31	34	3.42	2.45	9.64	8.40
		25.0	4.8~14	2.6~9.6	28	20	6.29	4.83	19.7	13.5
6	毒死蜱	2.50	2.5~7.4	4.1~13	14	25	0.34	0.53	0.87	1.71
		10.0	2.5~14	7.0~9.4	18	31	2.24	2.08	4.87	7.17
		25.0	2.3~15	4.5~18	13	21	5.28	6.03	9.00	13.4
7	甲基对硫磷	2.50	1.8~27	4.5~24	25	10	0.99	0.78	1.51	0.84
		10.0	3.2~25	7.5~9.5	18	34	3.60	1.85	5.33	7.13
		25.0	2.1~33	5.7~29	22	34	9.81	7.23	15.0	18.5

8	马拉硫磷	2.50	1.8~10	5.0~14	15	19	0.41	0.52	1.02	1.30
		10.0	2.2~12	8.5~12	16	29	2.33	2.45	4.72	7.23
		25.0	2.0~19	2.9~5.3	7.4	20	7.01	2.83	8.06	13.0
9	对硫磷	2.50	0.0~23	6.4~21	27	11	0.78	0.64	1.44	0.77
		10.0	3.1~34	6.3~14	16	47	4.37	2.99	5.56	10.9
		25.0	2.1~25	9.8~13	33	37	6.78	8.24	18.4	27.2
10	稻丰散	2.50	3.3~19	7.0~16	23	12	0.43	0.68	1.02	0.85
		10.0	3.5~18	9.0~22	29	19	2.52	2.88	6.81	4.49
		25.0	1.9~37	4.1~8.8	25	6	9.13	3.46	17.0	4.52
11	丙溴磷	2.50	4.5~11	3.8~9.0	16	18	0.50	0.49	1.20	1.37
		10.0	3.2~18	5.7~13	14	30	3.09	2.48	4.88	7.55
		25.0	3.4~17	4.0~7.5	14	22	7.14	3.63	11.2	15.0
12	乙硫磷	2.50	1.8~14	9.5~24	12	19	0.52	0.90	0.84	1.39
		10.0	0.8~17	15~24	22	40	2.50	3.53	5.59	8.77
		25.0	2.0~14	4.4~7.7	22	21	4.13	3.70	13.5	13.1

表 7 加标回收率测定结果

序号	化合物	加标回收率 $\bar{P} \pm 2S_p$ (%)					
		石英砂		实际干样		实际湿样	
		GC-FPD	GC-NPD	GC-FPD	GC-NPD	GC-FPD	GC-NPD
1	甲拌磷	71.4±44.3	87.2±26.0	79.6±36.6	93.9±42.5	70.2±41.6	85.8±27.7
2	二嗪农	92.8±14.9	80.9±40.2	91.8±26.2	81.7±53.9	85.3±20.2	104±13.6
3	乙拌磷	59.3±49.8	70.9±26.7	76.2±35.1	77.6±56.6	65.7±41.0	76.8±35.6
4	异稻瘟净	86.9±57.8	84.0±47.2	107±75.4	/	88.5±16.5	98.5±24.5
5	乐果	105±65.2	84.9±57.8	95.7±80.5	79.5±29.7	107±30.0	89.7±37.7
6	毒死蜱	89.0±31.6	80.7±49.4	99.4±13.5	85.6±58.0	89.8±27.0	87.5±23.4
7	甲基对硫磷	85.5±30.0	71.8±49.5	90.6±39.1	79.6±63.1	86.9±37.7	91.1±38.7
8	马拉硫磷	95.2±30.0	86.1±49.1	89.5±44.6	78.2±57.9	88.8±21.3	91.4±24.7
9	对硫磷	84.9±27.7	81.3±71.5	89.0±30.2	77.8±58.6	80.0±32.4	84.5±37.6
10	稻丰散	79.6±45.8	68.3±26.0	96.8±55.1	71.3±64.9	83.9±39.6	69.7±25.1
11	丙溴磷	103±28.4	86.4±51.4	98.9±45.1	75.5±65.0	90.8±14.6	76.3±49.2
12	乙硫磷	82.9±36.4	73.6±58.3	88.6±25.2	73.0±69.7	80.2±40.1	82.7±51.9

注：干土样品中存在基体干扰，影响异稻瘟净出峰，其中异稻瘟净NPD检测器方法的准确度最终值报干扰，以/表示。

5.8 结果计算

采用外标法进行定量，按下式计算：

$$X = c \times \frac{V_x}{m_x} \times 1000 \quad (1)$$

式中：X——目标化合物的含量， $\mu\text{g}/\text{kg}$ ；

c ——由校准曲线得到的被测组分浓度， $\mu\text{g}/\text{ml}$ ；

V_x ——土壤样品浓缩定容体积， ml ；

m_x ——土壤样品的干基质量， g 。

5.9 质量控制和质量保证

增加了质量控制和质量保证的规定。试剂空白、空白加标的使用，使样品分析的全过程受控，保证测试数据的有效、科学和可靠。

6 方法验证

6.1 方法验证方案

6.1.1 验证单位及验证人员情况

共6家单位参加了方法验证：苏州市环境监测站、上海市浦东新区环境监测站、上海市嘉定区环境监测站、上海市黄浦区环境监测站、上海纺织节能环保中心、上海市普陀区环境监测站。参加验证人员情况详见表8。

表8 参加验证人员情况

姓名	性别	年龄	职务或职称	所学专业	从事分析 工作年限	单位名称
顾海东	男	37	高级工程师	环境化学	15	苏州市环境监测站
李月娥	女	36	高级工程师	环境工程	16	苏州市环境监测站
孙欣阳	男	35	高级工程师	生物化学	14	苏州市环境监测站
唐莺	女	40	工程师	环境监测	18	浦东新区环境监测站
张凤磊	女	40	工程师	分析测试	18	浦东新区环境监测站
赵吉昉	男	26	助理工程师	环境科学	2	嘉定区环境监测站
陈晶晶	男	26	助理工程师	环境科学	2	黄浦区环境监测站
纪玥琛	男	24	助理工程师	化学工程	4	纺织节能环保中心
浦秋君	女	29	工程师	环境工程	7	普陀区环境监测站

6.1.2 方法验证方案

按照HJ/T168-2010《环境监测分析方法标准制定技术导则》的规定，组织6家有资质的实验室进行验证。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，编制方法验证方案，确定样品类型、含量水平、分析人员、分析设备、分析时间及重复测试次数等，验证单位按HJ/T168中表D1-4、D1-5、D1-6、D1-7的要求完成方法验证报告。验证数据主要包括检出限、测定下限、精密度和加标回收率。

验证方法参照相关标准 HJ 168-2010。

a. 检出限及测定下限的验证

a.1 检出限的验证

标准编制组将提供有机磷农药的标准溶液，各实验室以石英砂为空白样品，配制成含有有机磷浓度值为 $0.002\text{mg}/\text{kg}$ 的空白加标样品，此浓度为预计方法检出限的2-5倍。样品的配制可参考如下： $200\text{mg}/\text{L}$ 的有机磷标准品，稀释100倍，得 $2.0\text{mg}/\text{L}$ 的有机磷标准溶液。取 $20\sim 40\mu\text{l}$ 有机磷标准溶液，加到 10g 的有机磷样品中，混合均匀。

按照样品全量分析的全部步骤（参见附录B），平行测定8份空白加标样品。计算8次平行测定的标准偏差，按公式（1）计算方法检出限。

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

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。

MDL值计算出来后，需判断其合理性。

如果样品浓度，即0.001mg/kg，超过计算出的方法检出限10倍，或者样品浓度低于计算出的方法检出限，则都需要适当调整样品浓度重新进行测定。在进行重新测定后，将前一批测定的方差 S^2 与本批测定的方差相比较，较大者记为 S^2_A ，较小者记为 S^2_B 。若

$S^2_A / S^2_B > 3.05$ ，则将本批测定的方差标记为前一测定的方差，再次调整样品浓度重新测定。

若 $S^2_A / S^2_B < 3.05$ ，则按下列公式计算方法检出限：

$$S_p = \sqrt{\frac{v_A S^2_A + v_B S^2_B}{v_A + v_B}} \quad (2)$$

$$MDL = t_{(v_A+v_B,0.99)} \times S_p \quad (3)$$

式中： v_A ——方差较大批次的自由度， $n_A - 1$ ；

v_B ——方差较小批次的自由度， $n_B - 1$ ；

S_p ——组合标准偏差；

t——自由度为 $v_A + v_B$ ，置信度为99%时的t分布。

针对多组分的分析方法，一般要求至少有50%的被分析物样品浓度在3~5倍计算出的方法检出限的范围内，同时，至少90%的被分析物样品浓度在1~10倍计算出的方法检出限的范围内，其余不多于10%的被分析物样品浓度不应超过20倍计算出的方法检出限。若满足上述条件，说明用于测定MDL的初次样品浓度比较合适。对于初次加标样品测定平均值与MDL比值不在3~5之间的化合物，要增加或减少浓度，重新进行平行分析，直至比值在3~5之间。选择比值在3~5之间的MDL作为该化合物的MDL。

a.2 测定下限的验证

以4倍检出限作为其测定下限。

b. 精密度的验证

标准编制组将提供有机磷农药的标准溶液，各实验室以石英砂为空白样品，配制成含有有机磷浓度值为0.0025mg/kg、0.010mg/kg、0.025mg/kg的加标样品。

按样品全量分析的全程序对每个浓度的样品分别平行测定6次，分别计算不同样品的平均值、标准偏差、相对标准偏差等各项参数。

实验室内相对标准偏差按如下公式进行计算：

$$\bar{x} = \frac{\sum_{k=1}^n x_k}{n} \quad (4)$$

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{k=1}^n (x_k - \bar{x})^2}{n-1}} \quad (5)$$

$$RSD = \frac{S}{\bar{x}} \times 100\% \quad (6)$$

式中： x_k ——某一浓度水平样品进行的第 k 次测试结果；

\bar{x} ——某一浓度水平样品测试的平均值；

S ——某一浓度水平样品测试的标准偏差；

RSD ——某一浓度水平样品测试的相对标准偏差。

c. 准确度的验证

各验证实验室对实际样品进行加标分析测定确定准确度，取当地的实际固废样（1~3 个不同浓度的样品）分别加入一定量的有机磷混合标准溶液进行测定。加标量视实际固废样浓度而定。

按样品全量分析的全程序对每个加标样品平行测定 6 次，分别计算每个实际样品的加标回收率。加标回收率按如下公式进行计算：

$$P = \frac{\bar{y} - \bar{x}}{\mu} \times 100\% \quad (7)$$

式中： \bar{x} ——某一浓度或含量水平样品测试的平均值；

\bar{y} ——加标样品测试的平均值；

μ ——加标量；

P ——加标回收率。

d. 验证实验中异常值的排除方法参考 GB 6379 中的相关内容。

e. 方法验证的测试数据结果如附录 A 所示。请将全部原始数据一并交于标准编制组，以便于数据汇总。

6.2 方法验证过程

首先，通过筛选确定方法验证单位。按照方法验证方案准备实验用品，与验证单位确定验证时间。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。

精密度和准确度

精密度

6个实验室对含有机磷农药浓度为2.50 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 、10.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 、25.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 的统一固体废物空白样品（石英砂）进行了测定，具体参见附表A.2：

实验室内相对标准偏差分别为：0.0%~30%、0.8%~34%、1.8%~37%；

实验室间相对标准偏差分别为：6.2%~46%、8.0%~47%、4.9%~43%；

重复性限为：0.34~1.21 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 、1.85~4.37 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 、2.37~9.82 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ；

再现性限为：0.67~2.45 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 、3.03~10.9 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 、4.52~27.2 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。

准确度

6个实验室对含有机磷农药浓度为10.0 mg/kg 的统一样品石英砂、实际干样、实际湿样进行了加标分析测定，具体参见附表A.3：

加标回收率分别为：36.9%~134%，43.0%~149%，47.7%~122%。

以上结果能满足方法特性指标要求。

《方法验证报告》见附件。

7 对实施本标准的建议

国内现行的各质量标准和排放标准中，涉及固体废物中有机磷农药的指标不多，建议国家抓紧制定相关的质量标准和排放标准，把固体废物中有机磷农药的限值纳入标准中。

8 参考文献

- [1] 《生活饮用水标准检验方法 农药指标》(GB/T 5750-2006).
- [2] 美国EPA Method 8141B: Organophosphorus Compounds By Gas Chromatography Capillary Colum Technique.
- [3] 美国EPA Method 8270C: Semivolatile Organic Compounds By Gas Chromatography/Mass Spectrometry(GC/MS).
- [4] 美国EPA Method 8085: Compound-independent elemental quantitation of pesticides by gas chromatography with atomic emission detection (GC/AED).
- [5] 美国EPA Method 1657: The determination of organo-phosphorus Pesticides in Municipal and Industrial Wastewater.
- [6] 美国EPA Method 614: The determination of organophosphorus Pesticides in Municipal and Industrial Wastewater.
- [7] 美国EPA Method 622: The determination of organophosphorus pesticides in Municipal and Industrial Wastewater.
- [8] GB 13192-91
- [9] GB/T 14552-2003
- [10] GB 5085.3-2007 附录 I
- [11] GB/T 19649-2006
- [12] 梅文泉等，双毛细管柱气相色谱法测定水样中多种有机磷农药残留量，农业环境科学学报 2007，26（增刊）：297-299。
- [13] 王凌等，加速溶剂萃取-气相色谱/质谱(ASE-GC/MS)法测定近海沉积物中的有机磷农药，中国卫生检验杂志，2007年5月，第17卷第5期。
- [14] 朱晓兰等，加速溶剂萃取-气相色谱法测定土壤中的有机磷农药残留，分析化学，第33

卷第6期, 821-824。

- [15] Yahya R. Tahboub. [Journal of Chromatography A](#) Volume 1098, Issues 1-2, 9 December 2005, Pages 150-155
- [16] E. Schreck. *Talanta* Volume 77, Issue 1, 19 October 2008, Pages 298-303
- [17] Carlo G. Zamb. [Food Chemistry](#) Volume 86, Issue 2, June 2004, Pages 269-274
- [18] J. Aybar Muñoz [Talanta](#) Volume 60, Issues 2-3, 13 June 2003, Pages 433-447
- [19] Stanisław Walorczyk. *Journal of Chromatography A* Volume 1128, Issues 1-2, 22 September 2006, Pages 236-243
- [20] C. Cháfer-Pericás [Journal of Chromatography A](#) Volume 1141, Issue 1, 2 February 2007, Pages 10-21

附件一：

方法验证报告

方法名称：固体废物 有机磷农药的测定

气相色谱法

项目负责单位：上海市环境监测中心

验证单位：苏州市环境监测站、上海市浦东新区环境监测站、上海市嘉定区环境监测站、上海市黄浦区环境监测站、上海纺织节能环保中心、上海市普陀区环境监测站

项目负责人及职称：谢争（高级工程师）

通讯地址：上海市南丹路1号 电 话：021-24011919

报告编写人及职称：吴诗剑（高级工程师）

报告日期：2011 年 11 月 28

B.1 原始测试数据

B.1.1 实验室基本情况

表 1-1 参加验证人员情况登记表

实验室号	验证实验室	姓名	性别	年龄	职务或职称	所学专业	从事相关分析年限
1	苏州市环境监测站	顾海东	男	37	高级工程师	环境化学	15
		李月娥	女	36	高级工程师	环境工程	16
		孙欣阳	男	35	高级工程师	生物化学	14
2	浦东新区环境监测站	唐莺	女	40	工程师	环境监测	18
		张凤磊	女	40	工程师	分析化学	18
3	上海市嘉定区监测站	赵吉昉	男	26	助理工程师	环境科学	4
4	上海市黄浦区监测站	陈晶晶	男	26	助理工程师	环境科学	2
5	上海纺织节能环保中心	纪玥琛	男	24	助理工程师	化学工程	2
6	上海市普陀区环境监测站	浦秋君	女	29	工程师	环境工程	7

表 1-2 使用仪器情况登记表

实验室号	仪器名称	规格型号	检测器类型	性能状况
1	气相色谱仪	Agilent 7890A	FPD	正常
	快速溶剂萃取仪	DIONEX ASE-300		正常
2	气相色谱仪	Agilent 7890A	NPD	正常
3	气相色谱仪	Agilent 6890N	NPD	正常
4	气相色谱仪	Agilent 7890A	FPD	正常
5	气相色谱仪	Agilent 7890A	FPD	正常
6	气相色谱仪	Agilent 7890A	NPD/FPD	正常

B.1.2 方法检出限、测定下限测试数据表

表 1-3 方法检出限、测定下限测试数据表——FPD 检测器

序号	化合物名称	实验室号	平行测定结果($\mu\text{g}/\text{kg}$)								平均值($\mu\text{g}/\text{kg}$)	标准偏差($\mu\text{g}/\text{kg}$)	检出限($\mu\text{g}/\text{kg}$)	测定下限($\mu\text{g}/\text{kg}$)
			1	2	3	4	5	6	7	8				
1	甲拌磷	1	0.92	0.93	0.94	0.95	0.99	0.95	0.99	0.91	0.95	0.03	0.09	0.37
		4	1.87	1.76	2.11	2.03	2.04	1.88	2.10	-	1.97	0.13	0.42	1.66
		5	0.63	0.61	0.40	0.50	0.39	0.42	0.52	-	0.50	0.10	0.31	1.23
		6	1.45	1.85	1.54	1.44	1.81	1.82	1.55	-	1.64	0.18	0.57	2.29
2	二嗪农	1	1.01	1.00	1.03	1.02	0.97	1.02	0.95	1.02	1.00	0.03	0.09	0.35
		4	2.38	2.39	2.53	2.32	2.53	2.40	2.52	-	2.44	0.09	0.27	1.07
		5	1.87	1.91	1.65	1.93	2.16	1.65	1.55	-	1.82	0.21	0.67	2.66
		6	2.22	2.43	2.11	1.95	2.19	2.44	2.28	-	2.23	0.17	0.54	2.16
3	乙拌磷	1	0.96	0.94	0.93	1.00	0.98	0.92	0.94	0.93	0.95	0.03	0.09	0.35
		4	1.98	1.76	1.71	1.88	1.83	1.78	1.69	-	1.80	0.10	0.32	1.27
		5	1.54	1.96	1.56	1.98	1.94	1.63	1.55	-	1.74	0.21	0.66	2.65
		6	0.33	0.86	0.46	0.52	0.75	0.71	0.39	-	0.57	0.20	0.63	2.53
4	异稻瘟净	1	0.91	0.92	0.90	0.82	0.91	0.97	0.89	0.84	0.90	0.05	0.15	0.59
		4	2.55	2.53	2.78	2.48	2.68	2.43	2.44	-	2.56	0.13	0.42	1.66
		5	1.69	2.07	1.75	1.81	2.19	1.83	1.72	-	1.87	0.19	0.60	2.39
		6	2.34	2.57	2.24	2.13	2.27	2.48	2.38	-	2.34	0.15	0.47	1.88
5	乐果	1	1.16	1.06	1.08	1.06	1.03	1.05	1.03	1.06	1.07	0.04	0.13	0.52
		4	2.09	2.06	1.89	2.22	2.15	2.09	1.96	-	2.07	0.11	0.34	1.38
		5	2.81	2.69	2.12	1.84	2.27	2.49	1.98	-	2.31	0.36	1.14	4.57
		6	2.20	2.21	2.27	1.93	2.21	2.32	2.24	-	2.20	0.13	0.40	1.59
6	毒死蜱	1	0.99	1.00	1.02	0.99	1.10	1.03	0.94	1.03	1.01	0.05	0.14	0.58
		4	2.33	2.33	2.64	2.18	2.40	2.17	2.15	-	2.31	0.17	0.54	2.17
		5	1.70	1.80	1.70	1.60	1.80	1.50	1.80	-	1.70	0.12	0.36	1.45
		6	2.27	2.36	2.14	2.11	2.24	2.36	2.25	-	2.25	0.10	0.30	1.22
7	甲基对硫磷	1	1.05	0.99	1.03	1.04	1.05	1.13	0.96	1.06	1.04	0.05	0.16	0.63
		4	2.12	2.39	2.45	1.47	1.60	1.35	2.12	-	1.93	0.45	1.41	5.63
		5	1.01	0.95	0.98	1.36	1.66	1.26	1.20	-	1.20	0.25	0.80	3.20
		6	1.04	2.32	1.56	1.70	1.60	1.42	1.00	-	1.52	0.45	1.40	5.60
8	马拉硫磷	1	0.93	0.92	0.96	0.93	0.91	1.00	0.87	0.96	0.94	0.04	0.12	0.49
		4	2.58	2.82	2.81	2.77	2.79	2.52	2.65	-	2.71	0.12	0.39	1.54
		5	1.69	2.07	1.75	1.81	2.19	1.83	1.70	-	1.86	0.19	0.61	2.42
		6	2.36	2.54	2.19	2.03	2.27	2.39	2.32	-	2.30	0.16	0.51	2.02
9	对硫磷	1	1.09	1.03	0.97	1.07	1.05	1.07	0.98	1.04	1.04	0.04	0.14	0.54
		4	2.06	2.16	2.27	1.40	1.50	1.41	1.98	-	1.82	0.38	1.18	4.73
		5	1.10	1.20	1.20	0.96	1.10	1.20	1.30	-	1.15	0.11	0.34	1.37
		6	1.09	2.18	1.55	1.69	1.53	1.43	1.06	-	1.50	0.38	1.20	4.79
10	稻丰散	1	1.02	0.99	1.02	1.07	1.01	1.02	0.97	1.09	1.02	0.04	0.12	0.49
		4	0.91	1.23	1.17	1.19	0.75	0.93	0.69	-	0.98	0.22	0.69	2.76
		5	1.76	2.12	1.70	1.48	1.84	1.86	2.00	-	1.82	0.21	0.65	2.61
		6	1.36	1.53	1.44	1.23	1.35	1.46	1.39	-	1.40	0.09	0.29	1.18

11	丙溴磷	1	1.08	1.18	1.15	1.04	1.14	1.11	1.19	0.99	1.11	0.07	0.22	0.88
		4	3.01	3.01	3.09	2.83	3.14	2.67	2.90	-	2.95	0.16	0.51	2.03
		5	2.21	2.87	2.32	2.25	2.14	2.25	2.05	-	2.30	0.27	0.84	3.35
		6	2.53	2.71	2.41	2.37	2.43	2.57	2.44	-	2.49	0.12	0.37	1.47
12	乙硫磷	1	1.01	1.01	0.96	1.03	1.01	1.04	1.01	1.05	1.02	0.03	0.09	0.34
		4	1.98	2.00	2.21	2.08	2.15	1.93	1.89	-	2.04	0.12	0.37	1.46
		5	1.80	1.80	1.40	2.00	1.40	1.75	1.70	-	1.69	0.22	0.69	2.77
		6	1.82	2.25	1.59	1.66	1.94	2.16	1.93	-	1.91	0.24	0.76	3.05

表 1-4 方法检出限、测定下限测试数据表——NPD 检测器

序号	化合物名称	实验室号	平行测定结果($\mu\text{g}/\text{kg}$)							平均值($\mu\text{g}/\text{kg}$)	标准偏差($\mu\text{g}/\text{kg}$)	检出限($\mu\text{g}/\text{kg}$)	测定下限($\mu\text{g}/\text{kg}$)
			1	2	3	4	5	6	7				
1	甲拌磷	2	2.71	2.80	2.61	2.35	2.68	2.30	2.26	2.53	0.22	0.69	2.78
		3	2.61	2.35	2.68	2.30	2.26	2.85	2.77	2.55	0.24	0.75	3.01
		6	1.95	2.11	1.93	1.90	2.30	2.31	2.04	2.08	0.17	0.53	2.12
2	二嗪农	2	2.03	2.10	1.79	1.70	1.53	1.50	1.34	1.71	0.28	0.88	3.53
		3	2.53	2.58	2.54	2.27	2.63	2.75	2.69	2.57	0.15	0.48	1.93
		6	2.49	2.61	2.40	2.31	2.50	2.66	2.58	2.51	0.12	0.38	1.51
3	乙拌磷	2	2.31	1.37	2.34	1.78	1.17	2.51	2.19	1.95	0.52	1.64	6.55
		3	2.18	2.46	2.31	1.37	2.34	1.78	1.17	1.95	0.51	1.61	6.44
		6	0.89	1.00	0.89	1.03	1.53	1.45	0.97	1.11	0.27	0.84	3.36
4	异稻瘟净	2	2.14	2.17	1.87	1.76	1.67	1.58	1.40	1.80	0.28	0.89	3.57
		3	2.85	2.90	2.90	2.54	2.90	3.00	3.01	2.87	0.16	0.50	2.00
		6	2.66	2.83	2.63	2.60	2.72	2.86	2.81	2.73	0.10	0.33	1.31
5	乐果	2	3.00	3.20	3.20	3.20	3.10	3.00	3.20	3.13	0.10	0.30	1.20
		3	1.82	1.87	1.66	1.54	1.40	1.27	2.10	1.67	0.29	0.90	3.62
		6	3.04	2.81	3.13	2.93	3.09	3.12	3.21	3.05	0.14	0.42	1.70
6	毒死蜱	2	1.93	1.97	1.70	1.58	1.47	1.45	1.46	1.65	0.22	0.70	2.80
		3	2.74	2.78	3.02	2.40	2.78	2.96	2.96	2.81	0.21	0.66	2.62
		6	2.51	2.75	2.43	2.53	2.62	2.60	2.62	2.58	0.10	0.32	1.28
7	甲基对硫磷	2	1.50	1.40	1.70	1.14	1.50	1.60	1.59	1.49	0.18	0.57	2.28
		3	1.70	1.70	1.80	1.70	1.60	1.60	1.90	1.71	0.11	0.34	1.34
		6	1.15	2.48	1.82	1.96	1.77	1.53	1.18	1.70	0.47	1.47	5.88
8	马拉硫磷	2	1.80	2.00	2.10	2.00	2.00	2.00	1.90	1.97	0.10	0.30	1.20
		3	2.30	2.30	2.00	1.90	1.70	1.70	2.30	2.03	0.28	0.86	3.46
		6	2.69	2.82	2.62	2.49	2.80	2.87	2.77	2.72	0.13	0.42	1.68
9	对硫磷	2	1.40	1.30	1.50	1.30	1.40	1.50	1.50	1.41	0.09	0.28	1.13
		3	1.70	1.80	1.70	1.60	1.50	1.90	2.00	1.74	0.17	0.54	2.16
		6	1.36	2.21	1.57	2.02	1.55	1.21	1.78	1.67	0.36	1.12	4.47
10	稻丰散	2	1.97	2.03	1.68	1.60	1.48	1.39	1.60	1.68	0.24	0.75	3.01
		3	2.18	1.75	2.22	1.53	1.92	2.34	2.10	2.01	0.29	0.90	3.60

		6	1.25	1.77	1.64	1.55	1.51	1.64	1.46	1.54	0.16	0.52	2.07
11	丙溴磷	2	2.26	2.35	2.02	1.88	2.13	1.92	2.30	2.12	0.19	0.59	2.37
		3	2.98	3.06	3.04	2.55	3.05	3.13	3.23	3.00	0.22	0.68	2.73
		6	2.80	2.87	2.70	2.64	2.86	2.91	2.83	2.80	0.10	0.31	1.24
12	乙硫磷	2	2.07	2.11	1.85	1.74	1.23	1.18	1.60	1.68	0.37	1.17	4.67
		3	2.54	2.07	2.48	2.18	2.33	2.67	2.55	2.40	0.22	0.68	2.72
		6	2.15	2.81	2.05	2.09	2.51	2.64	2.34	2.37	0.29	0.92	3.68

B.1.3 方法精密度测试数据表

表 1-5 方法精密度测试数据表——FPD 检测器 (µg/kg)

序号	化合物名称	实验室号	浓度 (µg/kg)	平行测定结果(µg/kg)						平均值 (µg/kg)	标准偏差 (µg/kg)	相对标准偏差 (%)
				1	2	3	4	5	6			
1	甲拌磷	1	2.50	2.00	1.90	1.90	2.00	1.90	1.90	1.93	0.05	2.7
			10.0	9.20	8.90	8.70	9.10	8.20	9.60	8.95	0.48	5.3
			25.0	22.0	21.0	21.0	22.0	21.0	21.0	21.3	0.52	2.4
		4	2.50	1.87	1.76	2.11	2.03	2.04	1.88	1.95	0.13	6.7
			10.0	6.21	6.48	6.14	7.50	7.18	7.11	6.77	0.57	8.4
			25.0	17.1	19.5	18.7	19.6	10.9	19.7	17.6	3.40	19
		5	2.50	0.63	0.61	0.40	0.50	0.39	0.42	0.49	0.11	22
			10.0	6.50	6.20	3.50	4.50	3.80	4.60	4.85	1.24	26
			25.0	13.8	7.40	9.80	10.2	9.90	6.90	9.67	2.46	25
		6	2.50	1.85	1.54	1.44	1.81	1.82	1.55	1.67	0.18	11
			10.0	7.58	8.78	8.82	6.82	10.4	9.66	8.68	1.31	15
			25.0	20.0	21.9	23.0	21.6	17.9	17.1	20.2	2.36	12
2	二嗪农	1	2.50	2.20	2.10	2.10	2.10	2.00	2.00	2.08	0.08	3.6
			10.0	9.60	10.20	8.90	9.80	10.6	9.90	9.83	0.58	5.8
			25.0	23.0	23.0	23.0	24.0	23.0	23.0	23.2	0.41	1.8
		4	2.50	2.38	2.39	2.53	2.32	2.53	2.40	2.43	0.08	3.5
			10.0	8.50	9.50	10.8	9.78	9.17	9.86	9.60	0.76	7.9
			25.0	21.5	23.8	22.5	22.9	14.9	21.3	21.1	3.20	15
		5	2.50	1.87	1.91	1.65	1.93	2.16	1.65	1.86	0.19	10
			10.0	9.40	8.60	6.40	8.20	8.40	8.10	8.18	0.99	12
			25.0	25.0	23.0	24.0	26.0	20.0	23.0	23.5	2.07	8.8
		6	2.50	2.43	2.11	1.95	2.19	2.44	2.28	2.23	0.19	8.4
			10.0	8.67	9.97	9.62	8.03	11.0	9.84	9.52	1.04	11
			25.0	22.1	24.1	24.5	23.3	24.1	22.3	23.4	1.00	4.3
3	乙拌磷	1	2.50	1.90	2.00	2.00	1.90	1.90	1.90	1.93	0.05	2.7
			10.0	8.80	9.20	9.50	8.70	9.70	9.00	9.15	0.39	4.3
			25.0	21.0	21.0	21.0	22.0	21.0	21.0	21.2	0.41	1.9
		4	2.50	1.98	1.76	1.71	1.88	1.83	1.78	1.82	0.10	5.3

			10.0	4.83	3.79	3.20	5.38	5.38	4.66	4.54	0.88	19		
			25.0	14.7	17.3	16.0	18.4	19.6	17.7	17.3	1.77	10		
			5	2.50	1.54	1.96	1.56	1.98	1.94	1.63	1.77	0.21	12	
				10.0	3.60	5.20	3.00	3.10	3.50	3.75	3.69	0.79	22	
				25.0	11.4	11.5	17.0	12.5	7.0	7.5	11.2	3.65	33	
			6	2.50	0.86	0.46	0.52	0.75	0.71	0.39	0.61	0.19	30	
		10.0		5.13	5.52	6.65	3.85	9.84	8.68	6.61	2.27	34		
		25.0		17.7	16.9	20.8	17.8	12.0	11.8	16.1	3.56	22		
		4	异稻瘟 净	1	2.50	2.00	2.30	2.30	2.00	2.10	2.30	2.17	0.15	6.9
					10.0	10.5	9.50	10.2	9.60	11.2	10.6	10.3	0.64	6.3
					25.0	25.0	24.0	23.0	27.0	26.0	25.0	25.0	1.41	5.7
				4	2.50	2.55	2.53	2.78	2.48	2.68	2.43	2.58	0.13	5.2
10.0	9.2				10.2	11.9	10.4	10.1	10.6	10.4	0.89	8.6		
25.0	20.9				23.6	22.9	23.3	25.8	21.2	23.0	1.76	7.7		
5	2.50			1.69	2.07	1.75	1.81	2.19	1.83	1.89	0.20	10		
	10.0			5.70	5.00	3.00	4.10	4.20	4.30	4.38	0.91	21		
	25.0			14.0	13.0	15.0	13.0	11.0	13.0	13.2	1.33	10		
6	2.50			2.57	2.24	2.13	2.27	2.48	2.38	2.34	0.16	7.0		
	10.0			8.88	10.1	9.81	8.11	11.1	10.3	9.72	1.07	11		
	25.0			23.3	25.2	25.4	23.4	23.5	22.3	23.9	1.20	5.0		
5	乐果			1	2.50	1.90	2.00	2.20	2.00	2.10	2.30	2.08	0.15	7.1
					10.0	11.9	11.1	9.6	10.6	11.5	11.3	11.0	0.81	7.4
					25.0	24.0	23.0	23.0	26.0	25.0	24.0	24.2	1.17	4.8
				4	2.50	2.09	2.06	1.89	2.22	2.15	2.09	2.09	0.11	5.2
					10.0	11.4	12.6	15.8	13.3	13.3	13.8	13.4	1.46	11
					25.0	28.8	33.6	31.7	34.2	29.2	31.3	31.5	2.22	7.1
		5	2.50	2.81	2.69	2.12	1.84	2.27	2.49	2.37	0.36	15		
			10.0	7.60	6.60	4.40	5.50	5.30	5.50	5.82	1.12	19		
			25.0	17.0	15.0	18.0	16.0	12.0	14.0	15.3	2.16	14		
		6	2.50	2.21	2.27	1.93	2.21	2.32	2.24	2.20	0.14	6.3		
			10.0	10.2	12.3	11.9	9.9	13.4	12.7	11.7	1.38	12		
			25.0	25.8	28.9	29.0	27.5	26.3	20.8	26.4	3.04	12		
		6	毒死蜱	1	2.50	2.20	2.20	2.10	2.10	2.20	2.10	2.15	0.05	2.5
					10.0	10.1	10.2	10.6	10.3	10.6	10.0	10.3	0.25	2.5
					25.0	24.0	23.0	23.0	24.0	23.0	24.0	23.5	0.55	2.3
4	2.50			2.33	2.33	2.64	2.18	2.40	2.17	2.34	0.17	7.4		
	10.0			8.17	8.90	10.73	9.34	9.07	9.43	9.27	0.84	9.1		
	25.0			19.8	21.3	21.1	21.6	13.9	20.8	19.7	2.91	15		
5	2.50			1.70	1.80	1.70	1.60	1.80	1.50	1.68	0.12	6.9		
	10.0			8.10	7.00	5.40	6.20	6.60	6.50	6.63	0.90	14		
	25.0			20.0	17.0	19.0	19.0	15.0	17.0	17.8	1.83	10		
6	2.50			2.36	2.14	2.11	2.24	2.36	2.25	2.24	0.11	4.7		
	10.0			8.58	9.63	9.41	8.00	10.8	9.90	9.39	0.99	11		
	25.0			22.8	24.6	24.3	22.9	23.2	20.6	23.1	1.43	6.2		

7	甲基对 硫磷	1	2.50	2.20	2.30	2.20	2.20	2.20	2.20	2.22	0.04	1.8
			10.0	10.7	10.2	11.0	10.1	10.3	10.4	10.5	0.34	3.2
			25.0	25.0	24.0	24.0	25.0	24.0	24.0	24.3	0.52	2.1
		4	2.50	2.12	2.39	2.45	1.47	1.60	1.35	1.90	0.48	25
			10.0	5.30	5.07	9.46	7.27	7.10	9.03	7.21	1.82	25
			25.0	10.8	16.6	21.9	12.2	10.2	20.1	15.3	4.98	33
		5	2.50	1.01	0.95	0.98	1.36	1.66	1.26	1.20	0.28	23
			10.0	8.00	5.00	7.75	6.50	9.25	8.50	7.50	1.52	20
			25.0	26.0	17.2	11.2	16.4	17.2	16.2	17.4	4.79	28
		6	2.50	2.32	1.56	1.70	1.60	1.42	1.00	1.60	0.43	27
			10.0	8.44	9.62	9.26	7.50	10.1	9.29	9.03	0.92	10
			25.0	22.4	23.8	23.9	22.3	23.0	21.1	22.8	1.03	4.5
8	马拉硫 磷	1	2.50	2.20	2.20	2.20	2.30	2.20	2.20	2.22	0.04	1.8
			10.0	10.5	10.7	10.5	10.9	10.2	10.6	10.6	0.23	2.2
			25.0	26.0	25.0	25.0	26.0	25.0	25.0	25.3	0.52	2.0
		4	2.50	2.58	2.82	2.81	2.77	2.79	2.52	2.72	0.13	4.8
			10.0	9.19	10.3	12.0	10.6	10.1	10.8	10.5	0.92	8.8
			25.0	23.0	25.8	24.7	25.4	14.1	24.1	22.9	4.39	19
		5	2.50	1.69	2.07	1.75	1.81	2.19	1.83	1.89	0.20	10
			10.0	8.30	7.90	5.80	7.40	7.40	7.30	7.35	0.85	12
			25.0	23.0	21.0	23.0	23.0	18.0	20.0	21.3	2.07	9.7
		6	2.50	2.54	2.19	2.03	2.27	2.39	2.32	2.29	0.17	7.6
			10.0	8.85	10.1	9.72	8.12	11.2	10.2	9.68	1.07	11
			25.0	24.0	25.3	25.7	24.3	24.3	22.4	24.3	1.14	4.7
9	对硫磷	1	2.50	2.20	2.20	2.20	2.20	2.20	2.20	2.20	0.00	0.0
			10.0	10.0	9.90	10.5	10.7	10.1	10.1	10.2	0.31	3.1
			25.0	25.0	24.0	24.0	25.0	24.0	24.0	24.3	0.52	2.1
		4	2.50	2.06	2.16	2.27	1.40	1.50	1.41	1.80	0.41	23
			10.0	5.51	4.99	12.0	7.04	6.89	8.61	7.50	2.54	34
			25.0	10.8	16.2	21.4	12.5	15.5	19.6	16.0	4.04	25
		5	2.50	1.10	1.20	1.20	0.96	1.10	1.20	1.13	0.10	8
			10.0	7.80	4.80	7.40	6.40	9.00	8.10	7.25	1.47	20
			25.0	16.0	10.0	10.2	10.0	10.0	9.8	11.0	2.45	22
		6	2.50	2.18	1.55	1.69	1.53	1.43	1.06	1.57	0.37	23
			10.0	8.15	9.69	9.08	7.49	10.18	9.47	9.01	1.01	11
			25.0	22.4	23.7	23.5	22.7	23.0	21.1	22.7	0.94	4.2
10	稻丰散	1	2.50	1.70	1.70	1.70	1.60	1.60	1.60	1.65	0.05	3.3
			10.0	11.1	10.8	11.2	11.6	11.8	10.9	11.2	0.39	3.5
			25.0	28.0	27.0	27.0	28.0	27.0	27.0	27.3	0.52	1.9
		4	2.50	0.91	1.23	1.17	1.19	0.75	0.93	1.03	0.20	19
			10.0	5.60	6.24	7.31	9.33	7.34	7.20	7.17	1.27	18
			25.0	20.1	9.62	18.1	10.7	9.50	21.6	14.9	5.60	37
		5	2.50	1.76	2.12	1.70	1.48	1.84	1.86	1.79	0.21	12
			10.0	8.70	8.50	5.70	7.50	7.30	7.40	7.52	1.07	14

			25.0	25.0	25.0	25.0	26.0	18.0	22.0	23.5	3.02	13				
		6	2.50	1.53	1.44	1.23	1.35	1.46	1.39	1.40	0.10	7.2				
			10.0	6.02	6.69	6.02	4.94	6.08	5.72	5.91	0.57	9.7				
			25.0	17.9	19.6	20.7	20.7	20.9	18.1	19.7	1.35	6.9				
11	丙溴磷	1	2.50	1.90	2.10	2.00	1.90	2.10	2.00	2.00	0.09	4.5				
			10.0	10.1	10.2	10.5	10.1	10.8	10.8	10.4	0.33	3.2				
			25.0	26.0	25.0	25.0	28.0	27.0	26.0	26.2	1.17	4.5				
				4	2.50	3.01	3.01	3.09	2.83	3.14	2.67	2.96	0.18	5.9		
					10.0	10.1	12.1	13.3	12.4	11.5	12.5	12.0	1.08	9.0		
					25.0	23.7	26.9	25.5	26.3	15.9	24.0	23.7	4.05	17		
				5	2.50	2.21	2.87	2.32	2.25	2.14	2.25	2.34	0.27	11		
					10.0	10.8	10.0	6.75	8.00	7.75	7.75	8.50	1.53	18		
					25.0	22.0	18.2	22.0	18.8	15.6	16.2	18.8	2.75	15		
				6	2.50	2.71	2.41	2.37	2.43	2.57	2.44	2.49	0.13	5.1		
					10.0	9.13	10.9	10.1	9.0	12.0	10.3	10.2	1.12	11		
					25.0	24.2	26.2	26.2	25.0	25.1	24.4	25.2	0.85	3.4		
		12	乙硫磷	1	2.50	2.30	2.30	2.30	2.20	2.30	2.30	2.28	0.04	1.8		
					10.0	10.8	10.7	10.6	10.7	10.8	10.6	10.7	0.09	0.8		
					25.0	27.0	26.0	26.0	27.0	26.0	26.0	26.3	0.52	2.0		
						4	2.50	1.98	2.00	2.21	2.08	2.15	1.93	2.06	0.11	5.2
							10.0	7.22	6.87	7.53	8.48	7.89	7.86	7.64	0.56	7.4
							25.0	18.0	20.1	19.7	21.0	17.0	20.3	19.3	1.52	7.8
				5	2.50	1.80	1.80	1.40	2.00	1.40	1.75	1.69	0.24	14		
					10.0	6.30	7.70	5.60	7.00	5.80	5.80	6.37	0.83	13		
					25.0	15.0	18.0	17.0	13.0	13.0	16.5	15.4	2.11	14		
				6	2.50	2.25	1.59	1.66	1.94	2.16	1.93	1.92	0.26	14		
					10.0	7.39	8.47	8.49	6.41	10.63	9.39	8.46	1.48	17		
					25.0	22.3	22.4	24.3	23.3	21.6	20.6	22.4	1.31	5.8		

表 1-6 方法精密度测试数据表——NPD 检测器

序号	化合物名称	实验室号	浓度(μg/kg)	平行测定结果(μg/kg)						平均值(μg/kg)	标准偏差(μg/kg)	相对标准偏差(%)		
				1	2	3	4	5	6					
1	甲拌磷	2	2.50	2.71	2.80	2.61	2.35	2.68	2.30	2.58	0.20	7.9		
			10.0	9.39	9.49	10.1	10.7	9.00	9.10	9.63	0.65	6.7		
			25.0	17.8	20.0	18.6	18.9	18.9	17.4	18.6	0.93	5.0		
				3	2.50	2.61	2.35	2.68	2.30	2.26	2.85	2.51	0.24	9.5
					10.0	6.90	8.80	4.20	6.20	8.20	9.10	7.23	1.86	26
					25.0	12.0	6.00	7.60	8.40	7.50	9.20	8.45	2.04	24
				6	2.50	2.11	1.93	1.90	2.30	2.31	2.04	2.10	0.18	8.4
					10.0	9.74	7.38	11.1	9.51	8.57	9.50	9.30	1.24	13
					25.0	23.4	24.8	26.1	16.9	18.7	19.6	21.6	3.71	17

2	二嗪农	2	2.50	2.03	2.10	1.79	1.70	1.53	1.50	1.78	0.25	14
			10.0	8.40	6.70	9.20	8.20	8.10	8.50	8.18	0.82	10
			25.0	19.0	20.0	20.0	19.0	20.0	18.0	19.3	0.82	4.2
		3	2.50	2.53	2.58	2.54	2.27	2.63	2.75	2.55	0.16	6.2
			10.0	5.33	5.60	6.51	6.26	6.16	6.31	6.03	0.46	7.6
			25.0	20.5	21.3	21.2	21.2	20.7	20.2	20.9	0.45	2.2
		6	2.50	2.61	2.40	2.31	2.50	2.66	2.58	2.51	0.13	5.2
			10.0	10.13	8.62	11.3	10.2	9.45	10.6	10.0	0.93	9.3
			25.0	25.5	27.2	27.1	24.5	24.9	25.5	25.8	1.13	4.4
3	乙拌磷	2	2.50	2.31	1.37	2.34	1.78	1.17	2.51	1.91	0.56	29
			10.0	8.12	8.75	9.18	8.48	6.18	7.95	8.11	1.04	13
			25.0	14.0	16.1	14.8	16.5	16.5	14.8	15.4	1.06	6.9
		3	2.50	2.18	2.46	2.31	1.37	2.34	1.78	2.08	0.42	20
			10.0	5.00	6.00	6.40	6.80	5.50	3.80	5.58	1.08	19
			25.0	17.2	15.0	17.0	9.5	12.0	12.0	13.8	3.11	23
		6	2.50	1.00	0.89	1.03	1.53	1.45	0.97	1.15	0.27	24
			10.0	9.41	5.04	10.63	7.50	6.39	6.53	7.58	2.08	27
			25.0	20.0	19.4	23.7	10.7	12.4	13.8	16.7	5.11	31
4	异稻瘟净	2	2.50	2.14	2.17	1.87	1.76	1.67	1.58	1.87	0.24	13
			10.0	8.10	6.10	9.00	7.60	7.40	8.20	7.73	0.98	13
			25.0	17.0	18.0	18.0	17.0	17.0	15.0	17.0	1.10	6.4
		3	2.50	2.85	2.90	2.90	2.54	2.90	3.00	2.85	0.16	5.6
			10.0	5.89	6.13	6.96	6.69	6.43	6.56	6.44	0.39	6.0
			25.0	21.7	23.2	22.4	23.0	22.8	22.6	22.6	0.53	2.3
		6	2.50	2.83	2.63	2.60	2.72	2.86	2.81	2.74	0.11	4.0
			10.0	11.2	9.55	12.6	11.1	10.2	11.4	11.0	1.05	9.5
			25.0	28.9	30.5	30.2	26.9	26.4	26.8	28.3	1.85	6.5
5	乐果	2	2.50	3.00	3.20	3.20	3.20	3.10	3.00	3.12	0.10	3.2
			10.0	9.80	7.50	10.20	9.00	8.70	9.90	9.18	1.00	11
			25.0	18.0	20.0	19.0	18.0	18.0	16.0	18.2	1.33	7.3
		3	2.50	1.82	1.87	1.66	1.54	1.40	1.27	1.59	0.24	15
			10.0	4.70	4.93	5.92	5.51	5.38	5.47	5.32	0.44	8.2
			25.0	20.6	22.3	21.5	21.6	21.8	21.3	21.5	0.56	2.6
		6	2.50	2.81	3.13	2.93	3.09	3.12	3.21	3.05	0.15	4.9
			10.0	11.7	9.62	12.3	11.2	9.83	11.2	11.0	1.05	9.6
			25.0	27.5	30.4	29.9	26.5	24.5	24.2	27.2	2.62	9.6
6	毒死蜱	2	2.50	1.93	1.97	1.70	1.58	1.47	1.45	1.68	0.23	13
			10.0	8.40	6.70	8.80	8.00	8.10	8.40	8.07	0.73	9.0
			25.0	18.0	19.0	19.0	19.0	19.0	17.0	18.5	0.84	4.5
		3	2.50	2.74	2.78	3.02	2.40	2.78	2.96	2.78	0.22	7.8
			10.0	4.98	5.27	6.01	5.74	5.81	5.79	5.60	0.39	7.0
			25.0	19.3	20.4	20.4	12.0	20.0	19.9	18.7	3.28	18
		6	2.50	2.75	2.43	2.53	2.62	2.60	2.62	2.59	0.11	4.1
			10.0	10.7	8.98	11.8	11.1	9.84	10.9	10.5	0.99	9.4

			25.0	26.3	27.6	28.3	25.7	24.7	24.3	26.1	1.57	6.0
7	甲基对 硫磷	2	2.50	1.50	1.40	1.70	1.14	1.50	1.60	1.47	0.19	13
			10.0	7.70	6.20	6.80	7.70	6.40	7.50	7.05	0.67	9.5
			25.0	18.0	6.7	17.0	13.0	16.0	15.0	14.3	4.09	29
		3	2.50	1.70	1.70	1.80	1.70	1.60	1.60	1.68	0.08	4.5
			10.0	4.72	5.01	5.08	5.11	4.29	4.40	4.77	0.36	7.5
			25.0	14.8	15.8	15.9	15.8	14.4	13.3	15.0	1.05	7.0
		6	2.50	2.48	1.82	1.96	1.77	1.53	1.18	1.79	0.44	24
			10.0	9.94	8.41	10.8	9.92	9.03	10.2	9.71	0.86	8.8
			25.0	25.8	27.0	26.9	23.6	24.4	24.2	25.3	1.46	5.7
8	马拉硫 磷	2	2.50	1.80	2.00	2.10	2.00	2.00	2.00	1.98	0.10	5.0
			10.0	9.10	6.90	9.90	8.50	8.40	9.20	8.67	1.02	12
			25.0	19.0	21.0	20.0	20.0	20.0	18.0	19.7	1.03	5.3
		3	2.50	2.30	2.30	2.00	1.90	1.70	1.70	1.98	0.27	14
			10.0	5.34	5.65	6.71	6.46	6.27	6.34	6.13	0.52	8.5
			25.0	21.6	22.6	22.4	22.5	21.6	21.0	22.0	0.64	2.9
		6	2.50	2.82	2.62	2.49	2.80	2.87	2.77	2.73	0.15	5.3
			10.0	11.0	9.73	12.6	11.0	10.4	11.5	11.0	0.99	9.0
			25.0	28.1	29.9	30.1	27.0	27.8	27.9	28.4	1.25	4.4
9	对硫磷	2	2.50	1.40	1.30	1.50	1.30	1.40	1.50	1.40	0.09	6.4
			10.0	7.70	6.40	6.50	7.80	6.50	7.70	7.10	0.70	9.8
			25.0	18.0	13.6	17.0	13.0	16.0	15.0	15.4	1.94	13
		3	2.50	1.70	1.80	1.70	1.60	1.50	1.90	1.70	0.14	8.3
			10.0	4.60	4.92	4.91	5.05	4.30	4.47	4.71	0.30	6.3
			25.0	34.1	35.6	37.5	37.5	30.3	28.1	33.9	3.88	11
		6	2.50	2.21	1.57	2.02	1.55	1.21	1.78	1.72	0.36	21
			10.0	11.9	9.98	12.7	13.9	10.3	13.8	12.1	1.69	14
			25.0	27.3	28.6	29.7	29.9	24.2	23.8	27.2	2.67	9.8
10	稻丰散	2	2.50	1.97	2.03	1.68	1.60	1.48	1.39	1.69	0.26	15
			10.0	8.60	6.60	8.90	8.20	8.20	8.60	8.18	0.82	10
			25.0	18.0	19.0	19.0	18.0	18.0	17.0	18.2	0.75	4.1
		3	2.50	2.18	1.75	2.22	1.53	1.92	2.34	1.99	0.31	16
			10.0	4.84	5.10	5.95	5.71	5.87	6.08	5.59	0.50	9.0
			25.0	19.4	20.8	21.3	21.5	19.7	19.4	20.4	0.96	4.7
		6	2.50	1.77	1.64	1.55	1.51	1.64	1.46	1.59	0.11	7.0
			10.0	4.72	5.22	6.72	8.04	7.05	8.49	6.71	1.50	22
			25.0	18.3	20.4	22.6	21.1	18.6	18.4	19.9	1.76	8.8
11	丙溴磷	2	2.50	2.26	2.35	2.02	1.88	2.13	1.92	2.09	0.19	9.0
			10.0	9.00	6.60	9.70	8.10	8.10	9.00	8.42	1.08	13
			25.0	18.0	20.0	19.0	19.0	18.0	16.0	18.3	1.37	7.5
		3	2.50	2.98	3.06	3.04	2.55	3.05	3.13	2.97	0.21	7.1
			10.0	5.62	6.12	6.69	6.18	6.15	6.38	6.19	0.35	5.7
			25.0	21.9	23.8	23.7	23.9	24.6	24.3	23.7	0.94	4.0
		6	2.50	2.87	2.70	2.64	2.86	2.91	2.83	2.80	0.11	3.8

			10.0	11.5	9.98	12.7	11.4	10.3	12.0	11.3	1.03	9.1
			25.0	28.6	30.7	30.6	27.9	27.5	27.5	28.8	1.51	5.3
12	乙硫磷	2	2.50	2.07	2.11	1.85	1.74	1.23	1.18	1.70	0.41	24
			10.0	9.00	6.90	6.10	8.10	8.60	9.20	7.98	1.24	15
			25.0	17.0	20.0	18.0	18.0	17.0	16.0	17.7	1.37	7.7
		3	2.50	2.54	2.07	2.48	2.18	2.33	2.67	2.38	0.23	9.5
			10.0	3.19	3.49	3.87	3.67	5.28	5.63	4.19	1.01	24
			25.0	18.2	20.5	19.7	19.2	19.3	20.4	19.6	0.85	4.4
		6	2.50	2.81	2.05	2.09	2.51	2.64	2.34	2.41	0.30	13
			10.0	10.6	7.83	12.2	10.1	8.91	9.90	9.91	1.49	15
			25.0	26.6	26.1	29.2	25.9	24.4	25.4	26.3	1.62	6.2

B. 1.4 方法准确度测试数据表

表 1-7 实际样品加标测试数据表——FPD 检测器

序号	化合物名称	实验室号	样品类型		平行测定结果(μg/kg)						平均值(μg/kg)	加标量(μg/kg)	回收率(%)	
					1	2	3	4	5	6				
1	甲拌磷	1	石英砂	样品	0	0	0	0	0	0	0	10.0	89.5	
				加标样品	9.20	8.90	8.70	9.10	8.20	9.60	8.95			
			实际干样	样品	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	10.0	72.7
				加标样品	7.20	7.40	7.30	7.20	7.20	7.30	7.27			
			实际湿样	样品	0	0	0	0	0	0	0	0	10.0	75.3
				加标样品	7.20	7.50	7.50	7.80	7.40	7.80	7.53			
			4	石英砂	样品	0	0	0	0	0	0	0	10.0	67.7
					加标样品	6.21	6.48	6.14	7.50	7.18	7.11	6.77		
				实际干样	样品	0	0	0	0	0	0	0	10.0	87.3
					加标样品	8.95	8.76	9.33	9.28	7.77	8.27	8.73		
				实际湿样	样品	0	0	0	0	0	0	0	10.0	60.8
					加标样品	6.29	6.12	5.87	5.77	6.68	5.76	6.08		
		5	石英砂	样品	0	0	0	0	0	0	0	10.0	41.5	
				加标样品	6.50	6.20	3.50	4.50	1.90	2.30	4.15			
			实际干样	样品	0	0	0	0	0	0	0	10.0	58.7	
				加标样品	5.50	6.80	4.70	5.50	5.50	7.20	5.87			
			实际湿样	样品	0	0	0	0	0	0	0	10.0	48.2	
				加标样品	6.50	3.80	4.80	5.20	3.20	5.40	4.82			
		6	石英砂	样品	0	0	0	0	0	0	0	10.0	86.8	
				加标样品	7.58	8.78	8.82	6.82	10.41	9.66	8.68			
			实际干样	样品	0	0	0	0	0	0	0	10.0	101	
				加标样品	10.0	10.3	9.95	10.2	9.56	10.3	10.1			
			实际湿样	样品	0	0	0	0	0	0	0	10.0	96.6	
				加标样品	9.96	9.57	9.45	9.50	9.73	9.76	9.66			
2	二嗪农	1	石英砂	样品	0	0	0	0	0	0	10.0	98.3		
				加标样品	9.60	10.2	8.90	9.80	10.6	9.90			9.83	

3	乙拌磷	4	实际干样	样品	0	0	0	0	0	0	0	10.0	73.5
				加标样品	7.30	7.40	7.30	7.40	7.40	7.30	7.35		
			实际湿样	样品	0	0	0	0	0	0	0	10.0	73.8
				加标样品	7.10	7.40	7.20	7.60	7.40	7.60	7.38		
			石英砂	样品	0	0	0	0	0	0	0	10.0	96.0
				加标样品	8.50	9.50	10.76	9.78	9.17	9.86	9.60		
		实际干样	样品	0	0	0	0	0	0	0	10.0	101	
			加标样品	9.77	9.69	9.68	10.9	10.2	10.1	10.1			
		实际湿样	样品	0	0	0	0	0	0	0	10.0	80.5	
			加标样品	7.91	7.92	8.43	8.47	8.48	7.09	8.05			
		5	石英砂	样品	0	0	0	0	0	0	10.0	81.8	
				加标样品	9.40	8.60	6.40	8.20	8.40	8.10			8.18
			实际干样	样品	0	0	0	0	0	0	0	10.0	91.3
				加标样品	9.90	8.70	9.10	8.70	8.60	9.80	9.13		
			实际湿样	样品	0	0	0	0	0	0	0	10.0	90.8
				加标样品	9.60	9.00	8.90	9.20	9.20	8.60	9.08		
		6	石英砂	样品	0	0	0	0	0	0	10.0	95.2	
				加标样品	8.67	9.97	9.62	8.03	11.0	9.84			9.52
			实际干样	样品	0	0	0	0	0	0	0	10.0	102
				加标样品	10.4	10.4	9.92	10.6	9.58	10.3	10.2		
			实际湿样	样品	0	0	0	0	0	0	0	10.0	96.2
				加标样品	10.0	9.55	9.33	9.43	9.67	9.76	9.62		
		1	石英砂	样品	0	0	0	0	0	0	10.0	91.5	
				加标样品	8.80	9.20	9.50	8.70	9.70	9.00			9.15
实际干样	样品		0	0	0	0	0	0	0	10.0	73.3		
	加标样品		7.20	7.30	7.40	7.50	7.40	7.20	7.33				
实际湿样	样品		0	0	0	0	0	0	0	10.0	74.2		
	加标样品		7.40	7.30	7.30	7.40	7.70	7.40	7.42				
4	石英砂		样品	0	0	0	0	0	0	10.0	42.7		
			加标样品	4.83	3.79	1.60	5.38	5.38	4.66			4.27	
	实际干样		样品	0	0	0	0	0	0	0	10.0	80.2	
			加标样品	8.37	8.17	8.61	8.19	6.68	8.10	8.02			
	实际湿样		样品	0	0	0	0	0	0	0	10.0	50.2	
			加标样品	5.93	5.07	3.68	3.90	6.16	5.40	5.02			
5	石英砂	样品	0	0	0	0	0	0	10.0	36.9			
		加标样品	3.60	5.20	3.00	3.10	3.50	3.75			3.69		
	实际干样	样品	0	0	0	0	0	0	0	10.0	54.5		
		加标样品	5.40	6.70	3.90	4.80	4.80	7.10	5.45				
	实际湿样	样品	0	0	0	0	0	0	0	10.0	47.7		
		加标样品	6.70	4.10	5.00	5.40	3.30	4.10	4.77				
6	石英砂	样品	0	0	0	0	0	0	10.0	66.1			
		加标样品	5.13	5.52	6.65	3.85	9.84	8.68			6.61		
	实际干样	样品	0	0	0	0	0	0	0	10.0	96.9		
		加标样品	10.1	9.96	9.44	9.62	9.15	9.92	9.69				

			实际	样品	0	0	0	0	0	0	0	10.0	90.7
			湿样	加标样品	9.44	8.86	9.09	8.90	9.15	8.97	9.07		
4	异稻瘟 净	1	石英	样品	0	0	0	0	0	0	0	10.0	103
			砂	加标样品	10.5	9.50	10.2	9.6	11.2	10.6	10.3		
			实际	样品	94.2	95.7	95.2	96.2	/	99.0	96.1	10.0	53.6
			干样	加标样品	100	103	102	102	/	101	101		
		实际	样品	0	0	0	0	0	0	0	10.0	84.3	
		湿样	加标样品	8.10	8.20	7.90	8.90	8.50	9.00	8.43			
		4	石英	样品	0	0	0	0	0	0	0	10.0	104
			砂	加标样品	9.19	10.2	11.9	10.4	10.1	10.6	10.4		
			实际	样品	/	/	/	/	/	/	/	10.0	/
			干样	加标样品	/	/	/	/	/	/	/		
		实际	样品	0	0	0	0	0	0	0	10.0	81.9	
		湿样	加标样品	8.52	8.37	8.52	8.62	7.79	7.31	8.19			
		5	石英	样品	0	0	0	0	0	0	0	10.0	43.8
			砂	加标样品	5.70	5.00	3.00	4.10	4.20	4.30	4.38		
			实际	样品	/	/	/	/	/	/	/	10.0	/
			干样	加标样品	/	/	/	/	/	/	/		
		实际	样品	0	0	0	0	0	0	0	10.0	87.3	
		湿样	加标样品	9.30	8.40	8.70	9.20	9.10	7.70	8.73			
		6	石英	样品	0	0	0	0	0	0	0	10.0	97.2
			砂	加标样品	8.88	10.1	9.81	8.11	11.1	10.3	9.72		
			实际	样品	0	0	0	0	0	0	0	10.0	107
			干样	加标样品	11.2	10.1	11.3	11.3	9.81	10.5	10.7		
		实际	样品	0	0	0	0	0	0	0	10.0	100	
		湿样	加标样品	10.1	9.90	9.81	10.3	9.90	10.2	10.0			
5	乐果	1	石英	样品	0	0	0	0	0	0	0	10.0	110
			砂	加标样品	11.9	11.1	9.60	10.6	11.5	11.3	11.0		
			实际	样品	1.30	1.20	1.30	1.30	1.30	1.30	1.28	10.0	69.7
			干样	加标样品	8.50	8.60	8.50	8.60	8.50	6.80	8.25		
		实际	样品	0	0	0	0	0	0	0	10.0	93.5	
		湿样	加标样品	9.10	9.60	9.00	9.20	9.60	9.60	9.35			
		4	石英	样品	0	0	0	0	0	0	0	10.0	134
			砂	加标样品	11.4	12.6	15.8	13.3	13.3	13.8	13.4		
			实际	样品	1.50	1.50	1.40	1.50	1.30	1.50	1.45	10.0	149
			干样	加标样品	15.8	16.1	16.6	17.5	15.6	16.5	16.4		
		实际	样品	0	0	0	0	0	0	0	10.0	116	
		湿样	加标样品	12.2	11.4	12.1	11.1	12.5	10.5	11.6			
		5	石英	样品	0	0	0	0	0	0	0	10.0	58.2
			砂	加标样品	7.60	6.60	4.40	5.50	5.30	5.50	5.82		
			实际	样品	2.10	1.70	1.90	1.70	1.80	2.40	1.93	10.0	104
			干样	加标样品	13.0	12.0	12.0	12.0	12.0	13.0	12.3		
实际	样品	2.60	2.60	2.60	2.60	2.60	2.60	2.60	10.0	94.0			
湿样	加标样品	11.0	8.90	9.40	10.0	9.60	7.50	9.40					

6	毒死蜱	6	石英砂	样品	0	0	0	0	0	0	0	10.0	117	
			加标样品	10.2	12.3	11.9	9.91	13.4	12.7	11.7				
		实际干样	样品	7.35	5.37	6.47	6.75	5.74	6.64	6.39	10.0	60.2		
		加标样品	12.6	11.5	12.5	12.8	12.2	12.9	12.4					
		实际湿样	样品	2.28	2.64	2.88	2.47	2.47	3.39	2.69	10.0	122		
		加标样品	12.3	12.1	11.7	12.3	12.5	12.4	12.2					
	6	毒死蜱	1	石英砂	样品	0	0	0	0	0	0	0	10.0	103
				加标样品	10.1	10.2	10.6	10.3	10.6	10.0	10.3			
				实际干样	样品	/	/	/	/	/	/	/	10.0	/
			加标样品	/	/	/	/	/	/	/				
			实际湿样	样品	/	/	/	/	/	/	/	10.0	/	
			加标样品	/	/	/	/	/	/	/				
4			石英砂	样品	0	0	0	0	0	0	0	10.0	92.7	
			加标样品	8.17	8.90	10.73	9.34	9.07	9.43	9.27				
			实际干样	样品	0	0	0	0	0	0	0	10.0	96.9	
加标样品			9.18	9.55	9.21	10.54	10.13	9.56	9.69					
实际湿样			样品	0	0	0	0	0	0	0	10.0	75.0		
加标样品			7.38	7.35	7.77	8.10	7.75	6.67	7.50					
5			石英砂	样品	0	0	0	0	0	0	0	10.0	66.3	
			加标样品	8.10	7.00	5.40	6.20	6.60	6.50	6.63				
			实际干样	样品	0	0	0	0	0	0	0	10.0	94.2	
加标样品			10.0	9.30	9.40	9.10	8.80	9.90	9.42					
实际湿样			样品	0	0	0	0	0	0	0	10.0	93.0		
加标样品			10.0	9.00	9.20	9.70	9.30	8.60	9.30					
6	石英砂	样品	0	0	0	0	0	0	0	10.0	93.9			
	加标样品	8.58	9.63	9.41	8.00	10.80	9.90	9.39						
	实际干样	样品	0	0	0	0	0	0	0	10.0	107			
加标样品	10.6	10.7	10.7	11.1	10.2	10.9	10.7							
实际湿样	样品	0	0	0	0	0	0	0	10.0	102				
加标样品	10.3	10.2	9.89	10.1	10.1	10.2	10.2							
7	甲基对硫磷	1	石英砂	样品	0	0	0	0	0	0	0	10.0	105	
			加标样品	10.7	10.2	11.0	10.1	10.3	10.4	10.5				
			实际干样	样品	0	0	0	0	0	0	0	10.0	62.8	
		加标样品	6.30	6.40	6.30	6.40	6.30	6.00	6.28					
		实际湿样	样品	0	0	0	0	0	0	0	10.0	106		
		加标样品	9.30	10.8	11.3	10.6	10.3	11.0	10.6					
		4	石英砂	样品	0	0	0	0	0	0	0	10.0	72.1	
			加标样品	5.30	5.07	9.46	7.27	7.10	9.03	7.21				
			实际干样	样品	0	0	0	0	0	0	0	10.0	96.1	
		加标样品	8.41	9.95	9.99	10.1	10.6	8.64	9.61					
		实际湿样	样品	0	0	0	0	0	0	0	10.0	61.4		
		加标样品	6.67	7.31	6.25	6.22	4.55	5.84	6.14					
		5	石英砂	样品	0	0	0	0	0	0	0	10.0	75.0	
			加标样品	8.00	5.00	7.75	6.50	9.25	8.50	7.50				

8	马拉硫磷	6	实际干样	样品	0	0	0	0	0	0	0	10.0	94.8	
				加标样品	10.0	9.10	9.50	9.10	9.20	10.0	9.48			
			实际湿样	样品	0	0	0	0	0	0	10.0	85.5		
				加标样品	9.20	8.30	8.60	8.90	8.80	7.50				8.55
			石英砂	样品	0	0	0	0	0	0	10.0			90.3
				加标样品	8.44	9.62	9.26	7.50	10.1	9.29				
		实际干样	样品	0	0	0	0	0	0	10.0	109			
			加标样品	11.0	10.7	10.9	11.2	10.4	11.0				10.9	
		实际湿样	样品	0	0	0	0	0	0	10.0		95.0		
			加标样品	9.55	9.32	9.44	9.70	9.39	9.62				9.50	
		1	石英砂	样品	0	0	0	0	0	0			10.0	106
				加标样品	10.5	10.7	10.5	10.9	10.2	10.6				
			实际干样	样品	0	0	0	0	0	0	10.0		81.7	
				加标样品	8.00	8.20	8.20	8.30	8.20	8.10				
			实际湿样	样品	0	0	0	0	0	0	10.0	74.7		
				加标样品	7.30	7.40	7.40	7.50	7.60	7.60				
		4	石英砂	样品	0	0	0	0	0	0	10.0			105
				加标样品	9.19	10.3	12.0	10.6	10.1	10.81				
实际干样	样品		0	0	0	0	0	0	10.0	112				
	加标样品		10.9	10.9	10.6	12.2	11.2	11.3			11.2			
实际湿样	样品		0	0	0	0	0	0	10.0		86.9			
	加标样品		8.58	8.58	9.23	9.27	9.01	7.45				8.69		
5	石英砂	样品	0	0	0	0	0	0	10.0			73.5		
		加标样品	8.30	7.90	5.80	7.40	7.40	7.30					7.35	
	实际干样	样品	3.50	0.25	4.20	3.70	4.40	4.20	3.38	10.0			61.9	
		加标样品	10.0	9.30	9.70	9.10	9.30	10.0	9.57					
	实际湿样	样品	0	0	0	0	0	0	10.0	94.7				
		加标样品	10.0	9.20	9.30	9.90	9.60	8.80			9.47			
6	石英砂	样品	0	0	0	0	0	0	10.0		96.8			
		加标样品	8.85	10.1	9.72	8.12	11.2	10.2				9.68		
	实际干样	样品	0	0	0	0	0	0	10.0			103		
		加标样品	10.5	9.99	10.3	10.6	9.94	10.3					10.3	
	实际湿样	样品	0	0	0	0	0	0	10.0	99.0				
		加标样品	10.0	9.81	9.28	10.2	10.0	10.0					9.90	
1	石英砂	样品	0	0	0	0	0	0	10.0		102			
		加标样品	10.0	9.90	10.5	10.7	10.1	10.1					10.2	
	实际干样	样品	1.90	1.70	1.90	1.90	1.90	2.00	1.88			10.0	76.2	
		加标样品	9.30	9.40	9.60	9.70	9.60	9.40	9.50					
	实际湿样	样品	0	0	0	0	0	0	10.0	76.3				
		加标样品	7.60	7.60	7.50	7.70	7.80	7.60				7.63		
4	石英砂	样品	0	0	0	0	0	0	10.0		75.0			
		加标样品	5.51	4.99	11.99	7.04	6.89	8.61				7.50		
	实际干样	样品	1.30	1.50	1.40	1.40	1.50	1.60	1.45			10.0	77.2	
		加标样品	8.10	9.64	9.68	9.38	9.79	8.44	9.17					

		实际湿样	样品	0	0	0	0	0	0	0	0	10.0	59.0	
			加标样品	6.46	6.99	5.90	5.96	4.48	5.61	5.90				
		石英砂	样品	0	0	0	0	0	0	0	10.0	72.5		
			加标样品	7.80	4.80	7.40	6.40	9.00	8.10	7.25				
		5 实际干样	样品	1.20	1.40	1.50	1.60	1.50	1.60	1.47	10.0	95.3		
			加标样品	12.0	10.0	11.0	10.0	11.0	12.0	11.0				
		实际湿样	样品	0	0	0	0	0	0	0	10.0	88.5		
			加标样品	9.50	8.50	8.60	9.40	9.10	8.00	8.85				
		石英砂	样品	0	0	0	0	0	0	0	10.0	90.1		
			加标样品	8.15	9.69	9.08	7.49	10.2	9.47	9.01				
		6 实际干样	样品	0	0	0	0	0	0	0	10.0	107		
			加标样品	11.0	10.5	10.7	11.2	10.1	10.9	10.7				
		实际湿样	样品	0	0	0	0	0	0	0	10.0	96.1		
			加标样品	9.71	9.51	9.46	9.68	9.69	9.62	9.61				
		10	稻丰散	石英砂	样品	0	0	0	0	0	0	10.0	112	
					加标样品	11.1	10.8	11.2	11.6	11.8	10.9			11.2
				1 实际干样	样品	0.40	0.50	0.50	0.50	0.50	0.40	0.47	10.0	81.5
					加标样品	8.50	8.60	8.60	8.80	8.50	8.70	8.62		
实际湿样	样品			0	0	0	0	0	0	0	10.0	79.8		
	加标样品			8.00	7.90	7.80	8.10	8.10	8.00	7.98				
石英砂	样品			0	0	0	0	0	0	0	10.0	71.7		
	加标样品			5.60	6.24	7.31	9.33	7.34	7.20	7.17				
4 实际干样	样品			0	0	0	0	0	0	0	10.0	69.3		
	加标样品			7.86	9.11	8.55	5.99	4.53	5.54	6.93				
实际湿样	样品			0	0	0	0	0	0	0	10.0	64.7		
	加标样品			9.92	6.37	4.41	6.39	4.24	7.49	6.47				
石英砂	样品			0	0	0	0	0	0	0	10.0	75.2		
	加标样品			8.70	8.50	5.70	7.50	7.30	7.40	7.52				
5 实际干样	样品			0	0.75	0.77	0	0.83	0.88	0.65	10.0	132		
	加标样品			15.0	13.0	14.0	13.0	13.0	15.0	13.8				
实际湿样	样品			0	0	0	0	0	0	0	10.0	112		
	加标样品			12.0	11.0	11.0	11.0	12.0	10.0	11.2				
石英砂	样品	0	0	0	0	0	0	0	10.0	59.1				
	加标样品	6.02	6.69	6.02	4.94	6.08	5.72	5.91						
6 实际干样	样品	0	0	0	0	0	0	0	10.0	105				
	加标样品	10.6	10.6	10.6	10.7	9.9	10.4	10.5						
实际湿样	样品	0	0	0	0	0	0	0	10.0	79.3				
	加标样品	7.49	7.46	7.53	8.37	8.26	8.46	7.93						
11	丙溴磷	石英砂	样品	0	0	0	0	0	0	10.0	104			
			加标样品	10.1	10.2	10.5	10.1	10.8	10.8			10.4		
		1 实际干样	样品	0	0	0	0	0	0	0	10.0	74.8		
			加标样品	7.30	7.30	6.80	8.50	7.30	7.70	7.48				
		实际湿样	样品	0	0	0	0	0	0	0	10.0	85.5		
			加标样品	8.60	8.50	8.40	8.60	8.60	8.60	8.55				

12	乙硫磷	4	石英砂	样品	0	0	0	0	0	0	0	10.0	120	
				加标样品	10.1	12.1	13.3	12.4	11.5	12.5	12.0			
			实际干样	样品	0	0	0	0	0	0	0	10.0	126	
				加标样品	11.7	12.3	12.1	13.7	13.0	12.7	12.6			
			实际湿样	样品	0	0	0	0	0	0	0	10.0	94.7	
				加标样品	10.2	9.34	9.40	9.82	9.68	8.39	9.47			
		5	石英砂	样品	0	0	0	0	0	0	10.0	85.0		
				加标样品	10.8	10.0	6.75	8.00	7.75	7.75			8.50	
			实际干样	样品	0	0	0	0	0	0	0	10.0	87.2	
				加标样品	9.50	8.50	8.70	8.20	8.10	9.30	8.72			
			实际湿样	样品	0	0	0	0	0	0	0	10.0	83.8	
				加标样品	9.30	7.90	8.30	9.00	8.60	7.20	8.38			
		6	石英砂	样品	0	0	0	0	0	0	10.0	102		
				加标样品	9.13	10.9	10.1	9.0	12.0	10.3			10.2	
			实际干样	样品	0	0	0	0	0	0	0	10.0	108	
				加标样品	10.9	10.7	10.8	11.1	10.2	10.9	10.8			
			实际湿样	样品	0	0	0	0	0	0	0	10.0	99.0	
				加标样品	9.75	9.51	9.80	10.1	9.77	10.5	9.90			
		1	1	石英砂	样品	0	0	0	0	0	0	10.0	107	
					加标样品	10.8	10.7	10.6	10.7	10.8	10.6			10.7
				实际干样	样品	0.80	0.80	0.80	0.80	0.80	0.80	0.80	10.0	73.5
					加标样品	8.10	8.40	8.10	8.10	8.10	8.10	8.15		
				实际湿样	样品	0	0	0	0	0	0	0	10.0	61.0
					加标样品	0.00	7.30	7.20	7.40	7.40	7.30	6.10		
4	石英砂		样品	0	0	0	0	0	0	10.0	76.4			
			加标样品	7.22	6.87	7.53	8.48	7.89	7.86			7.64		
	实际干样		样品	0.70	0.60	0.60	0.70	0.70	0.70	0.67	10.0	83.9		
			加标样品	9.08	9.04	9.13	9.82	8.20	9.09	9.06				
	实际湿样		样品	0	0	0	0	0	0	0	10.0	64.7		
			加标样品	6.83	6.35	5.48	6.93	6.97	6.26	6.47				
5	石英砂		样品	0	0	0	0	0	0	10.0	63.7			
			加标样品	6.30	7.70	5.60	7.00	5.80	5.80			6.37		
	实际干样		样品	0	0	0	0	0	0	0	10.0	94.5		
			加标样品	10.0	9.20	9.30	9.10	9.10	10.0	9.45				
	实际湿样		样品	0	0	0	0	0	0	0	10.0	97.0		
			加标样品	11.0	9.10	9.30	10.00	10.0	8.80	9.70				
6	石英砂	样品	0	0	0	0	0	0	10.0	84.6				
		加标样品	7.39	8.47	8.49	6.41	10.6	9.39			8.46			
	实际干样	样品	0	0	0	0	0	0	0	10.0	102			
		加标样品	10.3	10.1	10.3	10.6	9.9	10.2	10.2					
	实际湿样	样品	0	0	0	0	0	0	0	10.0	98.0			
		加标样品	10.0	9.54	9.38	10.1	9.86	9.92	9.80					

注1：“/”表示干扰。

表 1-8 实际样品加标测试数据表——NPD 检测器

序号	化合物名称	实验室号	样品类型		平行测定结果($\mu\text{g}/\text{kg}$)						平均值	加标量 $\mu\text{g}/\text{kg}$	回收率 (%)
					1	2	3	4	5	6			
1	甲拌磷	2	石英砂	样品	0	0	0	0	0	0	0	10.0	96.3
				加标样品	9.39	9.49	10.1	10.7	9.00	9.10	9.63		
			实际干样	样品	0	0	0	0	0	0	0	10.0	70.2
				加标样品	6.76	6.73	6.43	7.38	6.16	8.66	7.02		
			实际湿样	样品	0	0	0	0	0	0	0	15.4	86.7
				加标样品	9.10	9.00	9.80	8.60	7.80	7.70	8.67		
		3	石英砂	样品	0	0	0	0	0	0	0	10.0	72.3
				加标样品	6.90	8.80	4.20	6.20	8.20	9.10	7.23		
			实际干样	样品	0	0	0	0	0	0	0	10.0	100
				加标样品	9.70	12.0	8.00	9.20	9.20	12.0	10.0		
			实际湿样	样品	0	0	0	0	0	0	0	10.0	71.6
				加标样品	7.34	6.73	8.23	7.74	6.70	6.19	7.16		
		6	石英砂	样品	0	0	0	0	0	0	0	10.0	93.0
				加标样品	9.74	7.38	11.10	9.51	8.57	9.50	9.30		
			实际干样	样品	0	0	0	0	0	0	0	10.0	111
				加标样品	11.4	11.5	11.2	10.6	10.9	11.2	11.1		
			实际湿样	样品	0	0	0	0	0	0	0	10.0	99.3
				加标样品	10.1	9.78	9.88	9.66	9.95	10.1	9.93		
2	二嗪农	2	石英砂	样品	0	0	0	0	0	0	10.0	81.8	
				加标样品	8.40	6.70	9.20	8.20	8.10	8.50			8.18
			实际干样	样品	0	0	0	0	0	0	0	10.0	64.2
				加标样品	6.00	6.10	6.40	6.10	7.10	6.80	6.42		
			实际湿样	样品	0	0	0	0	0	0	0	15.4	110
				加标样品	12.0	12.0	11.0	11.0	10.0	10.0	11.0		
		3	石英砂	样品	0	0	0	0	0	0	0	10.0	60.3
				加标样品	5.33	5.60	6.51	6.26	6.16	6.31	6.03		
			实际干样	样品	0	0	0	0	0	0	0	10.0	68.2
				加标样品	6.47	6.82	7.05	7.04	6.75	6.78	6.82		
			实际湿样	样品	0	0	0	0	0	0	0	10.0	106
				加标样品	12.5	11.7	11.3	10.4	9.02	8.35	10.5		
		6	石英砂	样品	0	0	0	0	0	0	0	10.0	100.5
				加标样品	10.1	8.62	11.3	10.2	9.45	10.6	10.0		
			实际干样	样品	0	0	0	0	0	0	0	10.0	113
				加标样品	11.4	11.4	11.6	10.8	11.1	11.3	11.3		
			实际湿样	样品	0	0	0	0	0	0	0	10.0	96.6
				加标样品	9.88	9.49	9.58	9.52	9.76	9.72	9.66		
3	乙拌磷	2	石英砂	样品	0	0	0	0	0	0	10.0	81.1	
				加标样品	8.12	8.75	9.18	8.48	6.18	7.95			8.11
			实际干样	样品	0	0	0	0	0	0	0	10.0	50.5
				加标样品	5.00	3.84	3.87	6.08	5.17	6.32	5.05		

4	异稻瘟净		实际	样品	0	0	0	0	0	0	0	15.4	78.0
			湿样	加标样品	8.30	8.10	8.90	7.60	7.00	6.90	7.80		
		3	石英砂	样品	0	0	0	0	0	0	0	10.0	55.8
				加标样品	5.00	6.00	6.40	6.80	5.50	3.80	5.58		
			实际干样	样品	0	0	0	0	0	0	0	10.0	65.8
				加标样品	7.80	9.80	5.00	6.20	6.50	10.0	6.58		
		实际湿样	样品	0	0	0	0	0	0	0	10.0	58.5	
			加标样品	6.97	6.38	6.16	5.81	5.10	4.68	5.85			
		6	石英砂	样品	0	0	0	0	0	0	0	10.0	76
				加标样品	9.41	5.04	10.6	7.50	6.39	6.53	7.58		
			实际干样	样品	0	0	0	0	0	0	0	10.0	107
				加标样品	11.2	10.8	11.0	9.46	10.8	11.0	10.7		
			实际湿样	样品	0	0	0	0	0	0	0	10.0	94.0
				加标样品	9.69	9.22	9.43	9.29	9.39	9.40	9.40		
4	异稻瘟净	2	石英砂	样品	0	0	0	0	0	0	0	10.0	77.3
				加标样品	8.10	6.10	9.00	7.60	7.40	8.20	7.73		
			实际干样	样品	/	/	/	/	/	/	/	10.0	/
				加标样品	/	/	/	/	/	/	/		
		实际湿样	样品	0	0	0	0	0	0	0	15.4	98.8	
			加标样品	11.0	11.0	10.0	10.0	8.70	8.60	9.88			
		3	石英砂	样品	0	0	0	0	0	0	0	10.0	64.4
				加标样品	5.89	6.13	6.96	6.69	6.43	6.56	6.44		
			实际干样	样品	/	/	/	/	/	/	/	10.0	/
				加标样品	/	/	/	/	/	/	/		
		实际湿样	样品	0	0	0	0	0	0	0	10.0	86	
			加标样品	10.3	9.38	9.31	8.71	7.19	6.75	8.61			
		6	石英砂	样品	0	0	0	0	0	0	0	10.0	110
				加标样品	11.2	9.55	12.6	11.1	10.2	11.4	11.0		
实际干样	样品		0	0	0	0	0	0	0	10.0	115		
	加标样品		12.6	11.0	12.4	10.2	11.1	11.4	11.5				
实际湿样	样品		0	0	0	0	0	0	0	10.0	111		
	加标样品		11.3	11.0	11.1	11.0	10.8	11.2	11.1				
5	乐果	2	石英砂	样品	0	0	0	0	0	0	0	10.0	91.8
				加标样品	9.80	7.50	10.20	9.00	8.70	9.90	9.18		
			实际干样	样品	1.70	1.70	1.70	1.70	1.70	1.70	1.70	10.0	67.7
				加标样品	7.70	8.40	8.50	8.90	8.10	9.20	8.47		
			实际湿样	样品	2.60	2.60	2.50	2.50	2.50	2.50	2.53	15.4	111
				加标样品	16.0	15.0	13.0	14.0	12.0	12.0	13.7		
		3	石英砂	样品	0	0	0	0	0	0	0	10.0	53.2
				加标样品	4.70	4.93	5.92	5.51	5.38	5.47	5.32		
			实际干样	样品	0	0	0	0	0	0	0	10.0	74.6
				加标样品	7.12	7.65	7.47	7.47	7.51	7.53	7.46		
			实际湿样	样品	0	0	0	0	0	0	0	10.0	76.8
				加标样品	9.27	8.53	8.21	7.58	6.46	6.05	7.68		

6	毒死蜱	6	石英砂	样品	0	0	0	0	0	0	0	10.0	110	
			加标样品	11.7	9.6	12.3	11.2	9.8	11.2	11.0				
		实际干样	样品	0	0	0	0	0	0	0	10.0	96.1		
		加标样品	9.90	8.88	9.83	9.41	9.69	9.95	9.61					
		实际湿样	样品	0.69	0.77	1.11	0.75	0.88	0.86	0.84	10.0	80.9		
		加标样品	8.84	8.75	8.98	8.75	9.06	9.24	8.94					
	6	毒死蜱	2	石英砂	样品	0	0	0	0	0	0	0	10.0	80.7
				加标样品	8.40	6.70	8.80	8.00	8.10	8.40	8.07			
				实际干样	样品	3.20	3.00	3.10	2.80	3.00	2.90	3.00	10.0	65.1
				加标样品	8.64	9.54	9.36	9.00	10.4	10.2	9.51			
				实际湿样	样品	0	0	0	0	0	0	0	15.4	93.5
				加标样品	11.0	11.0	9.60	9.40	7.60	7.50	9.35			
3			石英砂	样品	0	0	0	0	0	0	0	10.0	56.0	
			加标样品	4.98	5.27	6.01	5.74	5.81	5.79	5.60				
			实际干样	样品	/	/	/	/	/	/	/	10.0	/	
			加标样品	/	/	/	/	/	/	/				
			实际湿样	样品	0	0	0	0	0	0	0	10.0	74.0	
			加标样品	9.02	8.24	7.94	7.38	6.18	5.65	7.40				
6			石英砂	样品	0	0	0	0	0	0	0	10.0	105	
			加标样品	10.7	9.0	11.8	11.1	9.8	10.9	10.5				
			实际干样	样品	0	0	0	0	0	0	0	10.0	106	
			加标样品	11.0	10.5	11.0	10.3	10.3	10.5	10.6				
			实际湿样	样品	0	0	0	0	0	0	0	10.0	95.0	
			加标样品	9.66	9.32	9.34	9.45	9.61	9.63	9.50				
7	甲基对硫磷	2	石英砂	样品	0	0	0	0	0	0	0	10.0	70.5	
			加标样品	7.70	6.20	6.80	7.70	6.40	7.50	7.05				
			实际干样	样品	0	0	0	0	0	0	0	10.0	53.8	
			加标样品	5.10	5.20	5.40	5.00	5.90	5.70	5.38				
			实际湿样	样品	0	0	0	0	0	0	0	15.4	101	
			加标样品	12.0	12.0	10.0	10.0	8.20	8.20	10.1				
		3	石英砂	样品	0	0	0	0	0	0	0	10.0	47.7	
			加标样品	4.72	5.01	5.08	5.11	4.29	4.40	4.77				
			实际干样	样品	0	0	0	0	0	0	0	10.0	70.2	
			加标样品	6.77	7.16	7.19	7.21	6.95	6.82	7.02				
			实际湿样	样品	0	0	0	0	0	0	0	10.0	68.9	
			加标样品	8.39	7.78	7.41	6.85	5.67	5.23	6.89				
		6	石英砂	样品	0	0	0	0	0	0	0	10.0	97.1	
			加标样品	9.94	8.41	10.8	9.92	9.03	10.1	9.71				
			实际干样	样品	0	0	0	0	0	0	0	10.0	115	
			加标样品	11.7	11.5	11.8	11.1	11.3	11.5	11.5				
			实际湿样	样品	0	0	0	0	0	0	0	10.0	104	
			加标样品	10.6	10.2	10.2	10.3	10.3	10.6	10.4				
8	马拉硫磷	2	石英砂	样品	0	0	0	0	0	0	10.0	86.7		
加标样品	9.10	6.90	9.90	8.50	8.40	9.20	8.67							

9	对硫磷	3	实际	样品	0	0	0	0	0	0	0	10.0	53.8			
			干样	加标样品	5.00	5.30	5.30	5.00	6.00	5.70	5.38					
			实际	样品	0	0	0	0	0	0	0	15.4	96.3			
				湿样	加标样品	11.0	11.0	9.80	10.0	8.10	7.90			9.63		
			3	石英砂	样品	0	0	0	0	0	0	0	10.0	61.3		
					加标样品	5.34	5.65	6.71	6.46	6.27	6.34	6.13				
		实际		干样	样品	0	0	0	0	0	0	10.0	70.5			
				加标样品	6.75	7.20	7.26	7.25	6.95	6.89	7.05					
		实际	湿样	样品	0	0	0	0	0	0	10.0	77.4				
			加标样品	9.39	8.64	8.29	7.73	6.46	5.90	7.74						
		6	石英砂	样品	0	0	0	0	0	0	0	10.0	110			
				加标样品	11.0	9.73	12.6	11.0	10.4	11.5	11.0					
			实际	干样	样品	0	0	0	0	0	0	10.0	110			
				加标样品	11.4	10.7	11.3	10.8	11.0	11.0	11.0					
			实际	湿样	样品	0	0	0	0	0	0	10.0	100			
				加标样品	10.2	9.89	9.63	10.2	10.1	10.4	10.0					
		9	对硫磷	2	石英砂	样品	0	0	0	0	0	0	10.0	71.0		
						加标样品	7.70	6.40	6.50	7.80	6.50	7.70			7.10	
					实际	干样	样品	1.60	1.40	1.40	1.30	1.40	1.40	1.42	10.0	65.1
						加标样品	7.20	7.95	7.80	7.50	8.70	8.40	7.93			
					实际	湿样	样品	0	0	0	0	0	0	15.4	90.8	
						加标样品	11.0	11.0	9.20	9.10	7.20	7.00	9.08			
				3	石英砂	样品	0	0	0	0	0	0	0	10.0	51.8	
						加标样品	5.06	5.41	5.40	5.56	4.73	4.92	5.18			
实际	干样				样品	2.18	2.11	2.01	2.08	2.01	1.97	2.06	10.0	57.5		
	加标样品				7.22	8.03	8.28	8.24	7.64	7.49	7.81					
实际	湿样				样品	0	0	0	0	0	0	10.0	63.3			
	加标样品				7.70	7.11	6.76	6.28	5.30	4.83	6.33					
6	石英砂			样品	0	0	0	0	0	0	0	10.0	121			
				加标样品	11.9	10.0	12.7	13.9	10.3	13.8	12.1					
	实际			干样	样品	0	0	0	0	0	0	10.0	111			
				加标样品	11.4	10.9	11.2	10.8	11.1	11.0	11.1					
	实际			湿样	样品	0	0	0	0	0	0	10.0	99.3			
				加标样品	10.1	9.84	9.61	9.93	9.92	10.1	9.93					
10	稻丰散	2	石英砂	样品	0	0	0	0	0	0	10.0	81.8				
				加标样品	8.60	6.60	8.90	8.20	8.20	8.60			8.18			
			实际	干样	样品	0	0	0	0	0	0	10.0	43.0			
				加标样品	4.00	4.00	4.40	3.90	4.80	4.70	4.30					
			实际	湿样	样品	0	0	0	0	0	0	15.4	78.2			
				加标样品	9.30	9.30	8.20	7.90	6.20	6.00	7.82					
		3	石英砂	样品	0	0	0	0	0	0	0	10.0	55.9			
				加标样品	4.84	5.10	5.95	5.71	5.87	6.08	5.59					
			实际	干样	样品	0	0	0	0	0	0	10.0	64.1			
				加标样品	6.16	6.62	6.55	6.57	6.26	6.29	6.41					

			实际	样品	0	0	0	0	0	0	0	10.0	55.3		
			湿样	加标样品	6.77	6.14	6.04	5.48	4.55	4.19	5.53				
		6	石英砂	样品	0	0	0	0	0	0	0	10.0	67.1		
				加标样品	4.72	5.22	6.72	8.04	7.05	8.49	6.71				
			实际干样	样品	0	0	0	0	0	0	0	10.0	107		
				加标样品	10.7	10.6	10.5	10.6	10.8	10.9	10.7				
		实际湿样	样品	0	0	0	0	0	0	0	10.0	75.7			
			加标样品	7.02	6.92	6.96	7.85	8.11	8.58	7.57					
		11	丙溴磷	2	石英砂	样品	0	0	0	0	0	0	0	10.0	84.2
						加标样品	9.00	6.60	9.70	8.10	8.10	9.00	8.42		
实际干样	样品				0	0	0	0	0	0	0	10.0	50.0		
	加标样品				4.50	4.95	4.95	4.50	5.70	5.40	5.00				
实际湿样	样品			0	0	0	0	0	0	0	15.4	65.8			
	加标样品			8.60	8.50	6.50	6.60	4.70	4.60	6.58					
3	石英砂			样品	0	0	0	0	0	0	0	10.0	61.9		
				加标样品	5.62	6.12	6.69	6.18	6.15	6.38	6.19				
	实际干样			样品	0	0	0	0	0	0	0	10.0	64.3		
				加标样品	6.25	6.65	6.57	6.67	6.26	6.18	6.43				
实际湿样	样品			0	0	0	0	0	0	0	10.0	58.6			
	加标样品			7.01	6.54	6.45	5.88	4.82	4.49	5.86					
6	石英砂			样品	0	0	0	0	0	0	0	10.0	113		
				加标样品	11.5	9.98	12.7	11.4	10.3	12.0	11.3				
	实际干样			样品	0	0	0	0	0	0	0	10.0	112		
				加标样品	11.4	11.1	11.5	11.0	11.0	11.2	11.2				
实际湿样	样品			0	0	0	0	0	0	0	10.0	104			
	加标样品			10.7	10.4	10.2	10.5	10.3	10.6	10.4					
12	乙硫磷			2	石英砂	样品	0	0	0	0	0	0	0	10.0	79.8
						加标样品	9.00	6.90	6.10	8.10	8.60	9.20	7.98		
		实际干样	样品		0	0	0	0	0	0	0	10.0	44.8		
			加标样品		4.05	4.50	4.35	4.05	5.10	4.80	4.48				
		实际湿样	样品	0	0	0	0	0	0	0	15.4	91.5			
			加标样品	12.2	12.2	9.15	9.00	6.30	6.15	9.15					
		3	石英砂	样品	0	0	0	0	0	0	0	10.0	41.9		
				加标样品	3.19	3.49	3.87	3.67	5.28	5.63	4.19				
			实际干样	样品	0	0	0	0	0	0	0	10.0	62.3		
				加标样品	5.99	6.50	6.49	6.32	5.95	6.10	6.23				
		实际湿样	样品	0	0	0	0	0	0	0	10.0	53.5			
			加标样品	6.45	5.93	5.88	5.46	4.37	4.02	5.35					
		6	石英砂	样品	0	0	0	0	0	0	0	10.0	99.1		
				加标样品	10.6	7.83	12.19	10.1	8.91	9.90	9.91				
			实际干样	样品	0	0	0	0	0	0	0	10.0	112		
				加标样品	11.4	11.1	11.3	11.0	11.3	11.0	11.2				
		实际湿样	样品	0	0	0	0	0	0	0	10.0	103			
			加标样品	10.6	10.1	10.2	10.3	10.2	10.4	10.3					

注2: “/”表示干扰。

B.1.5 其他需要说明的问题

本方法共 6 家实验室参加验证, 其中 FPD 检测器的验证数据由实验室 1、4、5、6 给出, NPD 检测器的验证数据由实验室 2、3、6 给出。两种检测器工作原理、灵敏度、抗干扰能力等仪器特性都不同, 故分开统计汇总。但可能引起单个检测器的验证数据偏少, 影响最终方法的精密度和准确度。

方法准确度验证中, 干土样品中存在基体干扰, 影响异稻瘟净和毒死蜱出峰, 最终影响准确度测定, 故部分实验室数据报干扰, 以 “/” 表示。

由于选取的土样均匀性差, 故导致部分实验室本底样品数据异常, 予以剔除, 不参与数据统计。

B.2 方法验证数据汇总

B.2.1 方法检出限、测定下限汇总

表 2-1 方法检出限、测定下限汇总表——FPD 检测器

序号	化合物名称	各家实验室检出限(μg/kg)				方法检出限(μg/kg)	方法测定下限(μg/kg)
		1	4	5	6		
1	甲拌磷	0.09	0.42	0.31	0.57	0.57	2.29
2	二嗪农	0.09	0.27	0.67	0.54	0.67	2.66
3	乙拌磷	0.09	0.32	0.66	0.63	0.66	2.65
4	异稻瘟净	0.15	0.42	0.60	0.47	0.60	2.39
5	乐果	0.13	0.34	1.14	0.40	1.14	4.57
6	毒死蜱	0.14	0.54	0.36	0.30	0.54	2.17
7	甲基对硫磷	0.16	1.41	0.80	1.40	1.41	5.63
8	马拉硫磷	0.12	0.39	0.61	0.51	0.61	2.42
9	对硫磷	0.14	1.18	0.34	1.20	1.20	4.79
10	稻丰散	0.12	0.69	0.65	0.29	0.69	2.76
11	丙溴磷	0.22	0.51	0.84	0.37	0.84	3.35
12	乙硫磷	0.09	0.37	0.69	0.76	0.76	3.05

表 2-2 方法检出限、测定下限汇总表——NPD 检测器

序号	化合物名称	各家实验室检出限(μg/kg)			方法检出限(μg/kg)	方法测定下限(μg/kg)
		2	3	6		
1	甲拌磷	0.69	0.75	0.53	0.75	3.01
2	二嗪农	0.88	0.48	0.38	0.88	3.53
3	乙拌磷	1.64	1.61	0.84	1.64	6.55
4	异稻瘟净	0.89	0.50	0.33	0.89	3.57
5	乐果	0.30	0.90	0.42	0.90	3.62
6	毒死蜱	0.70	0.66	0.32	0.70	2.80
7	甲基对硫磷	0.57	0.34	1.47	1.47	5.88
8	马拉硫磷	0.30	0.86	0.42	0.86	3.46
9	对硫磷	0.28	0.54	1.12	1.12	4.47

10	稻丰散	0.75	0.90	0.52	0.90	3.60
11	丙溴磷	0.59	0.68	0.31	0.68	2.73
12	乙硫磷	1.17	0.68	0.92	1.17	4.67

B.2.2 方法精密度数据汇总

表 2-3 方法精密度测试数据汇总表——FPD 检测器

2.50 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 空白加标样品

序号	化合物名称	各实验室	1	4	5	6	\bar{x}_i ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	S_i ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	RSD _i (%)	重现性 r ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	再现性 R ($\mu\text{g}/\text{kg}$)
1	甲拌磷	\bar{x}_i ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	1.93	1.95	0.49	1.67	1.51	0.69	46	0.35	1.96
		S_i ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	0.05	0.13	0.11	0.18					
		RSD _i (%)	2.7	6.7	22	11					
2	二嗪农	\bar{x}_i ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	2.08	2.43	1.86	2.23	2.15	0.24	11	0.41	0.76
		S_i ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	0.08	0.08	0.19	0.19					
		RSD _i (%)	3.6	3.5	10	8.4					
3	乙拌磷	\bar{x}_i ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	1.93	1.82	1.77	0.61	1.53	0.62	40	0.42	1.77
		S_i ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	0.05	0.10	0.21	0.19					
		RSD _i (%)	2.7	5.3	12	30					
4	异稻瘟净	\bar{x}_i ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	2.17	2.58	1.89	2.34	2.24	0.29	13	0.45	0.91
		S_i ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	0.15	0.13	0.20	0.16					
		RSD _i (%)	6.9	5.2	10	7.0					
5	乐果	\bar{x}_i ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	2.08	2.09	2.37	2.20	2.18	0.13	6.2	0.60	0.67
		S_i ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	0.15	0.11	0.36	0.14					
		RSD _i (%)	7.1	5.2	15	6.3					
6	毒死蜱	\bar{x}_i ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	2.15	2.34	1.68	2.24	2.10	0.29	14	0.34	0.87
		S_i ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	0.05	0.17	0.12	0.11					
		RSD _i (%)	2.5	7.4	6.9	4.7					
7	甲基对硫磷	\bar{x}_i ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	2.22	1.90	1.20	1.60	1.73	0.43	25	0.99	1.51
		S_i ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	0.04	0.48	0.28	0.43					
		RSD _i (%)	1.8	25	23	27					
8	马拉硫磷	\bar{x}_i ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	2.22	2.72	1.89	2.29	2.28	0.34	15	0.41	1.02
		S_i ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	0.04	0.13	0.20	0.17					
		RSD _i (%)	1.8	4.8	10	7.6					
9	对硫磷	\bar{x}_i ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	2.20	1.80	1.13	1.57	1.67	0.45	27	0.78	1.44
		S_i ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	0.00	0.41	0.10	0.37					
		RSD _i (%)	0.0	23	8.5	23					
10	稻丰散	\bar{x}_i ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	1.65	1.03	1.79	1.40	1.47	0.33	23	0.43	1.02
		S_i ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	0.05	0.20	0.21	0.10					
		RSD _i (%)	3.3	19	12	7.2					
11	丙溴磷	\bar{x}_i ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	2.00	2.96	2.34	2.49	2.45	0.40	16	0.50	1.20
		S_i ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	0.09	0.18	0.27	0.13					
		RSD _i (%)	4.5	5.9	11	5.1					

12	乙硫磷	\bar{x}_i ($\mu\text{g/kg}$)	2.28	2.06	1.69	1.92	1.99	0.25	12	0.52	0.84
		S_i ($\mu\text{g/kg}$)	0.04	0.11	0.24	0.26					
		RSD _i (%)	1.8	5.2	14	14					

10.0 $\mu\text{g/kg}$ 空白加标样品

序号	化合物名称	各实验室	1	4	5	6	\bar{x}_i ($\mu\text{g/kg}$)	S_i ($\mu\text{g/kg}$)	RSD _i (%)	重现性 r ($\mu\text{g/kg}$)	再现性 R ($\mu\text{g/kg}$)
1	甲拌磷	\bar{x}_i ($\mu\text{g/kg}$)	8.95	6.77	4.85	8.68	7.31	1.91	26	2.73	5.89
		S_i ($\mu\text{g/kg}$)	0.48	0.57	1.24	1.31					
		RSD _i (%)	5.3	8.4	26	15					
2	二嗪农	\bar{x}_i ($\mu\text{g/kg}$)	9.83	9.60	8.18	9.52	9.28	0.74	8.0	2.41	3.03
		S_i ($\mu\text{g/kg}$)	0.58	0.76	0.99	1.04					
		RSD _i (%)	5.8	7.9	12	11					
3	乙拌磷	\bar{x}_i ($\mu\text{g/kg}$)	9.15	4.54	3.69	6.61	6.00	2.43	41	3.62	7.57
		S_i ($\mu\text{g/kg}$)	0.39	0.88	0.79	2.27					
		RSD _i (%)	4.3	19	22	34					
4	异稻瘟净	\bar{x}_i ($\mu\text{g/kg}$)	10.3	10.4	4.38	9.72	8.69	2.89	33	2.50	8.40
		S_i ($\mu\text{g/kg}$)	0.64	0.89	0.91	1.07					
		RSD _i (%)	6.3	8.6	21	11					
5	乐果	\bar{x}_i ($\mu\text{g/kg}$)	11.0	13.4	5.8	11.7	10.47	3.26	31	3.42	9.64
		S_i ($\mu\text{g/kg}$)	0.81	1.46	1.12	1.38					
		RSD _i (%)	7.4	11	19	12					
6	毒死蜱	\bar{x}_i ($\mu\text{g/kg}$)	10.3	9.27	6.63	9.39	8.90	1.58	18	2.24	4.87
		S_i ($\mu\text{g/kg}$)	0.25	0.84	0.90	0.99					
		RSD _i (%)	2.5	9.1	14	10.5					
7	甲基对硫磷	\bar{x}_i ($\mu\text{g/kg}$)	10.5	7.21	7.50	9.03	8.55	1.50	18	3.60	5.33
		S_i ($\mu\text{g/kg}$)	0.34	1.82	1.52	0.92					
		RSD _i (%)	3.2	25	20	10					
8	马拉硫磷	\bar{x}_i ($\mu\text{g/kg}$)	10.6	10.5	7.35	9.68	9.52	1.50	16	2.33	4.72
		S_i ($\mu\text{g/kg}$)	0.23	0.92	0.85	1.07					
		RSD _i (%)	2.2	8.8	12	11					
9	对硫磷	\bar{x}_i ($\mu\text{g/kg}$)	10.2	7.50	7.25	9.01	8.49	1.39	16	4.37	5.56
		S_i ($\mu\text{g/kg}$)	0.31	2.54	1.47	1.01					
		RSD _i (%)	3.1	34	20	11					
10	稻丰散	\bar{x}_i ($\mu\text{g/kg}$)	11.2	7.17	7.52	5.91	7.96	2.29	29	2.52	6.81
		S_i ($\mu\text{g/kg}$)	0.39	1.27	1.07	0.57					
		RSD _i (%)	3.5	18	14	9.7					
11	丙溴磷	\bar{x}_i ($\mu\text{g/kg}$)	10.4	12.0	8.50	10.2	10.3	1.42	14	3.09	4.88
		S_i ($\mu\text{g/kg}$)	0.33	1.08	1.53	1.12					
		RSD _i (%)	3.2	9.0	18	11					
12	乙硫磷	\bar{x}_i ($\mu\text{g/kg}$)	10.7	7.64	6.37	8.46	8.29	1.82	22	2.50	5.59
		S_i ($\mu\text{g/kg}$)	0.09	0.56	0.83	1.48					
		RSD _i (%)	0.8	7.4	13	17					

25.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 空白加标样品

序号	化合物名称	各实验室	1	4	5	6	\bar{x}_i ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	S_i ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	RSD_i (%)	重现性 r ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	再现性 R ($\mu\text{g}/\text{kg}$)
1	甲拌磷	\bar{x}_i ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	21.3	17.6	9.67	20.2	17.2	5.27	31	6.78	16.0
		S_i ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	0.52	3.40	2.46	2.36					
		RSD_i (%)	2.4	19	25	12					
2	二嗪农	\bar{x}_i ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	23.2	21.1	23.5	23.4	22.8	1.11	4.9	5.55	5.94
		S_i ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	0.41	3.20	2.07	1.0					
		RSD_i (%)	1.8	15	8.8	4.3					
3	乙拌磷	\bar{x}_i ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	21.2	17.3	11.2	16.1	16.4	4.13	25	7.58	13.5
		S_i ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	0.41	1.77	3.65	3.56					
		RSD_i (%)	1.9	10	33	22					
4	异稻瘟净	\bar{x}_i ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	25.0	23.0	13.2	23.9	21.3	5.45	26	4.03	15.7
		S_i ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	1.41	1.76	1.33	1.20					
		RSD_i (%)	5.7	7.7	10	5.0					
5	乐果	\bar{x}_i ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	24.2	31.5	15.3	26.4	24.3	6.74	28	6.29	19.7
		S_i ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	1.17	2.22	2.16	3.04					
		RSD_i (%)	4.8	7.1	14	12					
6	毒死蜱	\bar{x}_i ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	23.5	19.7	17.8	23.1	21.0	2.71	13	5.28	9.00
		S_i ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	0.55	2.91	1.83	1.43					
		RSD_i (%)	2.3	15	10	6.2					
7	甲基对硫磷	\bar{x}_i ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	24.3	15.3	17.4	22.8	19.9	4.29	22	9.81	15.0
		S_i ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	0.52	4.98	4.79	1.03					
		RSD_i (%)	2.1	33	28	4.5					
8	马拉硫磷	\bar{x}_i ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	25.3	22.9	21.3	24.3	23.5	1.75	7.4	7.01	8.06
		S_i ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	0.52	4.39	2.07	1.14					
		RSD_i (%)	2.0	19	9.7	4.7					
9	对硫磷	\bar{x}_i ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	24.3	16.0	11.0	22.7	18.5	6.17	33	6.78	18.4
		S_i ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	0.52	4.04	2.45	0.94					
		RSD_i (%)	2.1	25	22	4.2					
10	稻丰散	\bar{x}_i ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	27.3	14.9	23.5	19.7	21.4	5.30	25	9.13	17.0
		S_i ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	0.52	5.60	3.02	1.35					
		RSD_i (%)	1.9	37	13	6.9					
11	丙溴磷	\bar{x}_i ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	26.2	23.7	18.8	25.2	23.5	3.27	14	7.14	11.2
		S_i ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	1.17	4.05	2.75	0.85					
		RSD_i (%)	4.5	17	15	3.4					
12	乙硫磷	\bar{x}_i ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	26.3	19.3	15.4	22.4	20.9	4.63	22	4.13	13.5
		S_i ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	0.52	1.52	2.11	1.31					
		RSD_i (%)	2.0	7.8	14	5.8					

表 2-4 方法精密度测试数据汇总表——NPD 检测器

2.50 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 空白加标样品

序号	化合物名称	各实验室	2	3	6	\bar{x}_i ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	S_i ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	RSD_i (%)	重现性 r ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	再现性 R ($\mu\text{g}/\text{kg}$)
1	甲拌磷	\bar{x}_i ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	2.58	2.51	2.10	2.39	0.260	11	0.58	0.90
		S_i ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	0.20	0.24	0.18					
		RSD_i (%)	7.9	9.5	8.4					
2	二嗪农	\bar{x}_i ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	1.78	2.55	2.51	2.28	0.437	19	0.52	1.31
		S_i ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	0.25	0.16	0.13					
		RSD_i (%)	14	6.2	5.2					
3	乙拌磷	\bar{x}_i ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	1.91	2.08	1.15	1.71	0.497	29	1.21	1.78
		S_i ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	0.56	0.42	0.27					
		RSD_i (%)	29	20	24					
4	异稻瘟净	\bar{x}_i ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	1.87	2.85	2.74	2.48	0.539	22	0.50	1.58
		S_i ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	0.24	0.16	0.11					
		RSD_i (%)	13	5.6	4.0					
5	乐果	\bar{x}_i ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	3.12	1.59	3.05	2.59	0.861	33	0.48	2.45
		S_i ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	0.10	0.24	0.15					
		RSD_i (%)	3.2	15	4.9					
6	毒死蜱	\bar{x}_i ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	1.68	2.78	2.59	2.35	0.587	25	0.53	1.71
		S_i ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	0.23	0.22	0.11					
		RSD_i (%)	13	7.8	4.1					
7	甲基对硫磷	\bar{x}_i ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	1.47	1.68	1.79	1.65	0.161	10	0.78	0.84
		S_i ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	0.19	0.08	0.44					
		RSD_i (%)	13	4.5	24					
8	马拉硫磷	\bar{x}_i ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	1.98	1.98	2.73	2.23	0.431	19	0.52	1.30
		S_i ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	0.10	0.27	0.15					
		RSD_i (%)	5.0	14	5.3					
9	对硫磷	\bar{x}_i ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	1.40	1.70	1.72	1.61	0.181	11	0.64	0.77
		S_i ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	0.09	0.14	0.36					
		RSD_i (%)	6.4	8.3	21					
10	稻丰散	\bar{x}_i ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	1.69	1.99	1.59	1.76	0.208	12	0.68	0.85
		S_i ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	0.26	0.31	0.11					
		RSD_i (%)	15	16	7.0					
11	丙溴磷	\bar{x}_i ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	2.09	2.97	2.80	2.62	0.464	18	0.49	1.37
		S_i ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	0.19	0.21	0.11					
		RSD_i (%)	9.0	7.1	3.8					
12	乙硫磷	\bar{x}_i ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	1.70	2.38	2.41	2.16	0.402	19	0.90	1.39
		S_i ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	0.41	0.23	0.30					
		RSD_i (%)	24	9.5	13					

10.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 空白加标样品

序号	化合物名称	各实验室	2	3	6	\bar{x}_i ($\mu\text{g/kg}$)	S_i ($\mu\text{g/kg}$)	RSD_i (%)	重现性 r ($\mu\text{g/kg}$)	再现性 R ($\mu\text{g/kg}$)
1	甲拌磷	\bar{x}_i ($\mu\text{g/kg}$)	9.63	7.23	9.30	8.72	1.30	15	3.76	5.00
		S_i ($\mu\text{g/kg}$)	0.65	1.86	1.24					
		RSD_i (%)	6.7	26	13					
2	二嗪农	\bar{x}_i ($\mu\text{g/kg}$)	8.18	6.03	10.0	8.09	2.01	25	2.15	5.96
		S_i ($\mu\text{g/kg}$)	0.82	0.46	0.93					
		RSD_i (%)	10	7.6	9.3					
3	乙拌磷	\bar{x}_i ($\mu\text{g/kg}$)	8.11	5.58	7.58	7.09	1.33	19	4.15	5.32
		S_i ($\mu\text{g/kg}$)	1.04	1.08	2.08					
		RSD_i (%)	13	19	27					
4	异稻瘟净	\bar{x}_i ($\mu\text{g/kg}$)	7.73	6.44	11.0	8.40	2.36	28	2.39	6.96
		S_i ($\mu\text{g/kg}$)	0.98	0.39	1.05					
		RSD_i (%)	13	6.0	9.5					
5	乐果	\bar{x}_i ($\mu\text{g/kg}$)	9.18	5.32	11.0	8.49	2.89	34	2.45	8.40
		S_i ($\mu\text{g/kg}$)	1.00	0.44	1.05					
		RSD_i (%)	11	8.2	9.6					
6	毒死蜱	\bar{x}_i ($\mu\text{g/kg}$)	8.07	5.60	10.5	8.07	2.47	31	2.08	7.17
		S_i ($\mu\text{g/kg}$)	0.73	0.39	0.99					
		RSD_i (%)	9.0	7.0	9.4					
7	甲基对硫磷	\bar{x}_i ($\mu\text{g/kg}$)	7.05	4.77	9.71	7.18	2.47	34	1.85	7.13
		S_i ($\mu\text{g/kg}$)	0.67	0.36	0.86					
		RSD_i (%)	9.5	7.5	8.8					
8	马拉硫磷	\bar{x}_i ($\mu\text{g/kg}$)	8.67	6.13	11.0	8.61	2.45	29	2.45	7.23
		S_i ($\mu\text{g/kg}$)	1.02	0.52	0.99					
		RSD_i (%)	12	8.5	9.0					
9	对硫磷	\bar{x}_i ($\mu\text{g/kg}$)	7.10	4.71	12.1	7.97	3.77	47	2.99	10.9
		S_i ($\mu\text{g/kg}$)	0.70	0.30	1.69					
		RSD_i (%)	9.8	6.3	14					
10	稻丰散	\bar{x}_i ($\mu\text{g/kg}$)	8.18	5.59	6.71	6.83	1.30	19	2.88	4.49
		S_i ($\mu\text{g/kg}$)	0.82	0.50	1.50					
		RSD_i (%)	10	9.0	22					
11	丙溴磷	\bar{x}_i ($\mu\text{g/kg}$)	8.42	6.19	11.3	8.64	2.57	30	2.48	7.55
		S_i ($\mu\text{g/kg}$)	1.08	0.35	1.03					
		RSD_i (%)	13	5.7	9.1					
12	乙硫磷	\bar{x}_i ($\mu\text{g/kg}$)	7.98	4.19	9.91	7.36	2.91	40	3.53	8.77
		S_i ($\mu\text{g/kg}$)	1.24	1.01	1.49					
		RSD_i (%)	15	24	15					

25.0 $\mu\text{g/kg}$ 空白加标样品

序号	化合物名称	各实验室	2	3	6	\bar{x}_i ($\mu\text{g/kg}$)	S_i ($\mu\text{g/kg}$)	RSD_i (%)	重现性 r ($\mu\text{g/kg}$)	再现性 R ($\mu\text{g/kg}$)
----	-------	------	---	---	---	-------------------------------------	-------------------------------	----------------	------------------------------------	------------------------------------

1	甲拌磷	\bar{x}_i ($\mu\text{g/kg}$)	18.6	8.45	21.6	16.2	6.89	43	7.01	20.3
		S_i ($\mu\text{g/kg}$)	0.93	2.04	3.71					
		RSD _i (%)	5.0	24	17					
2	二嗪农	\bar{x}_i ($\mu\text{g/kg}$)	19.3	20.9	25.8	22.0	3.37	15	2.37	9.69
		S_i ($\mu\text{g/kg}$)	0.82	0.45	1.13					
		RSD _i (%)	4.2	2.2	4.4					
3	乙拌磷	\bar{x}_i ($\mu\text{g/kg}$)	15.4	13.8	16.7	15.3	1.45	9.5	9.82	9.84
		S_i ($\mu\text{g/kg}$)	1.06	3.11	5.11					
		RSD _i (%)	6.9	23	31					
4	异稻瘟净	\bar{x}_i ($\mu\text{g/kg}$)	17.0	22.6	28.3	22.6	5.65	25	3.58	16.2
		S_i ($\mu\text{g/kg}$)	1.10	0.53	1.85					
		RSD _i (%)	6.4	2.3	6.5					
5	乐果	\bar{x}_i ($\mu\text{g/kg}$)	18.2	21.5	27.2	22.3	4.56	20	4.83	13.5
		S_i ($\mu\text{g/kg}$)	1.33	0.56	2.62					
		RSD _i (%)	7.3	2.6	9.6					
6	毒死蜱	\bar{x}_i ($\mu\text{g/kg}$)	18.5	18.7	26.1	21.1	4.36	21	6.03	13.4
		S_i ($\mu\text{g/kg}$)	0.84	3.28	1.57					
		RSD _i (%)	4.5	18	6.0					
7	甲基对硫磷	\bar{x}_i ($\mu\text{g/kg}$)	14.3	15.0	25.3	18.2	6.18	34	7.23	18.5
		S_i ($\mu\text{g/kg}$)	4.09	1.05	1.46					
		RSD _i (%)	29	7.0	5.7					
8	马拉硫磷	\bar{x}_i ($\mu\text{g/kg}$)	19.7	22.0	28.4	23.4	4.55	20	2.83	13.0
		S_i ($\mu\text{g/kg}$)	1.03	0.64	1.25					
		RSD _i (%)	5.3	2.9	4.4					
9	对硫磷	\bar{x}_i ($\mu\text{g/kg}$)	15.4	33.9	27.2	25.5	9.33	37	8.24	27.2
		S_i ($\mu\text{g/kg}$)	1.94	3.88	2.67					
		RSD _i (%)	13	11	9.8					
10	稻丰散	\bar{x}_i ($\mu\text{g/kg}$)	18.2	20.4	19.9	19.5	1.15	5.9	3.46	4.52
		S_i ($\mu\text{g/kg}$)	0.75	0.96	1.76					
		RSD _i (%)	4.1	4.7	8.8					
11	丙溴磷	\bar{x}_i ($\mu\text{g/kg}$)	18.3	23.7	28.8	23.6	5.23	22	3.63	15.0
		S_i ($\mu\text{g/kg}$)	1.37	0.94	1.51					
		RSD _i (%)	7.5	4.0	5.3					
12	乙硫磷	\bar{x}_i ($\mu\text{g/kg}$)	17.7	19.6	26.3	21.2	4.52	21	3.70	13.1
		S_i ($\mu\text{g/kg}$)	1.37	0.85	1.62					
		RSD _i (%)	7.7	4.4	6.2					

B.2.3 方法准确度数据汇总

表 2-5 实际样品加标测试数据汇总表——FPD 检测器

序号	化合物名称	样品类型	各家实验室回收率(%)					标准偏差 (%)
			1	4	5	6	平均值	
1	甲拌磷	石英砂	89.5	67.7	41.5	86.8	71.4	22
		实际干样	71.7	87.3	58.7	101	79.6	18

		实际湿样	75.3	60.8	48.2	96.6	70.2	21
2	二嗪农	石英砂	98.3	96.0	81.8	95.2	92.8	7.5
		实际干样	73.5	101	91.3	102	91.8	13
		实际湿样	73.8	80.5	90.8	96.2	85.3	10
3	乙拌磷	石英砂	91.5	42.7	36.9	66.1	59.3	25
		实际干样	73.3	80.2	54.5	96.9	76.2	18
		实际湿样	74.2	50.2	47.7	90.7	65.7	21
4	异稻瘟净	石英砂	103	104	43.8	97.2	86.9	29
		实际干样	53.6	/	/	107	80.2	38
		实际湿样	84.3	81.9	87.3	100	88.5	8.2
5	乐果	石英砂	110	134	58.2	117	105	33
		实际干样	69.7	149	104	60.2	95.7	40
		实际湿样	93.5	116	94.0	122	107	15
6	毒死蜱	石英砂	103	92.7	66.3	93.9	89.0	16
		实际干样	/	96.9	94.2	107	99.4	6.8
		实际湿样	/	75.0	93.0	102	89.8	14
7	甲基对硫磷	石英砂	105	72.1	75.0	90.3	85.5	15
		实际干样	62.8	96.1	94.8	109	90.6	20
		实际湿样	106	61.4	85.5	95.0	86.9	19
8	马拉硫磷	石英砂	106	105	73.5	96.8	95.2	15
		实际干样	81.7	112	61.9	103	89.5	22
		实际湿样	74.7	86.9	94.7	99.0	88.8	11
9	对硫磷	石英砂	102	75.0	72.5	90.1	84.9	14
		实际干样	76.2	77.2	95.3	107	89.0	15
		实际湿样	76.3	59.0	88.5	96.1	80.0	16
10	稻丰散	石英砂	112	71.7	75.2	59.1	79.6	23
		实际干样	81.5	69.3	132	105	96.8	28
		实际湿样	79.8	64.7	112	79.3	83.9	20
11	丙溴磷	石英砂	104	120	85.0	102	103	14
		实际干样	74.8	126	87.2	108	98.9	23
		实际湿样	85.5	94.7	83.8	99.0	90.8	7.3
12	乙硫磷	石英砂	107.0	76.4	63.7	84.6	82.9	18
		实际干样	73.5	83.9	94.5	102	88.6	13
		实际湿样	61.0	64.7	97.0	98.0	80.2	20

注3：“/”表示干扰。

表 2-6 实际样品加标测试数据汇总表——NPD 检测器

序号	化合物名称	样品类型	各家实验室回收率 (%)				标准偏差 (%)
			2	3	6	平均值	
1	甲拌磷	石英砂	96.3	72.3	93.0	87.2	13
		实际干样	70.2	100	111	93.9	21
		实际湿样	86.7	71.6	99.3	85.8	14

2	二嗪农	石英砂	81.8	60.3	100	80.9	20
		实际干样	64.2	68.2	113	81.7	27
		实际湿样	110	105.5	96.6	104	6.8
3	乙拌磷	石英砂	81.1	55.8	75.8	70.9	13
		实际干样	50.5	75.5	107	77.6	28
		实际湿样	78.0	58.5	94.0	76.8	18
4	异稻瘟净	石英砂	77.3	64.4	110	84.0	24
		实际干样	/	/	115	115	/
		实际湿样	98.8	86.1	111	98.5	12
5	乐果	石英砂	91.8	53.2	110	84.9	29
		实际干样	67.7	74.6	96.1	79.5	15
		实际湿样	111	76.8	80.9	89.7	19
6	毒死蜱	石英砂	80.7	56.0	105	80.7	25
		实际干样	65.1	/	106	85.6	29
		实际湿样	93.5	74.0	95.0	87.5	12
7	甲基对硫磷	石英砂	70.5	47.7	97.1	71.8	25
		实际干样	53.8	70.2	115	79.6	32
		实际湿样	101	68.9	104	91.1	19
8	马拉硫磷	石英砂	86.7	61.3	110	86.1	25
		实际干样	53.8	70.5	110	78.2	29
		实际湿样	96.3	77.4	100	91.4	12
9	对硫磷	石英砂	71.0	51.8	121	81.3	36
		实际干样	65.1	57.5	111	77.8	29
		实际湿样	90.8	63.3	99.3	84.5	19
10	稻丰散	石英砂	81.8	55.9	67.1	68.3	13
		实际干样	43.0	64.1	107	71.3	32
		实际湿样	78.2	55.3	75.7	69.7	13
11	丙溴磷	石英砂	84.2	61.9	113	86.4	26
		实际干样	50.0	64.3	112	75.5	33
		实际湿样	65.8	58.6	104	76.3	25
12	乙硫磷	石英砂	79.8	41.9	99.1	73.6	29
		实际干样	44.8	62.3	112	73.0	35
		实际湿样	91.5	53.5	103	82.7	26

注4：“/”表示干扰。

B.3 方法验证结论

(1) 方法检出限和测定下限

经6个实验室方法验证，10g固废样品中12种有机磷农药的方法检出限和测定下限为0.54~1.7 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ，测定下限为2.2~6.8 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ，详见表3-1。

表 3-1 方法检出限和测定下限汇总表

序号	化合物	方法检出限 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	测定下限 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)
----	-----	-----------------------------------	----------------------------------

		GC-FPD	GC-NPD	GC-FPD	GC-NPD
1	甲拌磷	0.57	0.75	2.29	3.01
2	二嗪农	0.67	0.88	2.66	3.53
3	乙拌磷	0.66	1.64	2.65	6.55
4	异稻瘟净	0.60	0.89	2.39	3.57
5	乐果	1.14	0.90	4.57	3.62
6	毒死蜱	0.54	0.70	2.17	2.80
7	甲基对硫磷	1.41	1.47	5.63	5.88
8	马拉硫磷	0.61	0.86	2.42	3.46
9	对硫磷	1.20	1.12	4.79	4.47
10	稻丰散	0.69	0.90	2.76	3.60
11	丙溴磷	0.84	0.68	3.35	2.73
12	乙硫磷	0.76	1.17	3.05	4.67

(2) 方法精密度

经6个实验室方法验证，对含机磷农药浓度为2.50 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 、10.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 、25.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 的统一固体废物样品（空白石英砂加标样）测定结果进行统计分析，结果详见表3-2：

实验室内相对标准偏差分别为：0.0%~30%、0.8%~34%、1.8%~37%；

实验室间相对标准偏差分别为：6.2%~46%、8.0%~47%、4.9%~43%；

重复性限为：0.34~1.21 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 、1.85~4.37 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 、2.37~9.82 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ；

再现性限为：0.67~2.45 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 、3.03~10.9 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 、4.52~27.2 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。

表 3-2 方法精密度汇总表

序号	化合物名称	浓度	实验室内相对标准偏差 RSD _i (%)		实验室间相对标准偏差 RSD _r (%)		重复性 r ($\mu\text{g}/\text{kg}$)		再现性 R ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	
			GC-FPD	GC-NPD	GC-FPD	GC-NPD	GC-FPD	GC-NPD	GC-FPD	GC-NPD
1	甲拌磷	2.50	2.7~22	7.9~9.5	46	11	0.35	0.58	1.96	0.90
		10.0	5.3~26	6.7~26	26	15	2.73	3.76	5.89	5.00
		25.0	2.4~25	5.0~24	31	43	6.78	7.01	16.0	20.3
2	二嗪农	2.50	3.5~10	5.2~14	11	19	0.41	0.52	0.76	1.31
		10.0	5.9~12	7.6~10	8.0	25	2.41	2.15	3.03	5.96
		25.0	1.8~15	2.2~4.4	4.9	15	5.55	2.37	5.94	9.69
3	乙拌磷	2.50	2.7~30	20~29	40	29	0.42	1.21	1.77	1.78
		10.0	4.3~34	13~27	41	19	3.62	4.15	7.57	5.32
		25.0	1.9~33	6.9~31	25	9	7.58	9.82	13.5	9.84
4	异稻瘟净	2.50	5.2~10	3.9~13	13	22	0.45	0.50	0.91	1.58
		10.0	6.3~21	6.0~13	33	28	2.50	2.39	8.40	6.96
		25.0	5.0~10	2.4~6.5	26	25	4.03	3.58	15.7	16.1
5	乐果	2.50	5.2~15	3.2~15	6.2	33	0.60	0.48	0.67	2.45
		10.0	7.4~19	8.2~11	31	34	3.42	2.45	9.64	8.40
		25.0	4.8~14	2.6~9.6	28	20	6.29	4.83	19.7	13.5

6	毒死蜱	2.50	2.5~7.4	4.1~13	14	25	0.34	0.53	0.87	1.71
		10.0	2.5~14	7.0~9.4	18	31	2.24	2.08	4.87	7.17
		25.0	2.3~15	4.5~18	13	21	5.28	6.03	9.00	13.4
7	甲基对硫磷	2.50	1.8~27	4.5~24	25	10	0.99	0.78	1.51	0.84
		10.0	3.2~25	7.5~9.5	18	34	3.60	1.85	5.33	7.13
		25.0	2.1~33	5.7~29	22	34	9.81	7.23	15.0	18.5
8	马拉硫磷	2.50	1.8~10	5.0~14	15	19	0.41	0.52	1.02	1.30
		10.0	2.2~12	8.5~12	16	29	2.33	2.45	4.72	7.23
		25.0	2.0~19	2.9~5.3	7.4	20	7.01	2.83	8.06	13.0
9	对硫磷	2.50	0.0~23	6.4~21	27	11	0.78	0.64	1.44	0.77
		10.0	3.1~34	6.3~14	16	47	4.37	2.99	5.56	10.9
		25.0	2.1~25	9.8~13	33	37	6.78	8.24	18.4	27.2
10	稻丰散	2.50	3.3~19	7.0~16	23	12	0.43	0.68	1.02	0.85
		10.0	3.5~18	9.0~22	29	19	2.52	2.88	6.81	4.49
		25.0	1.9~37	4.1~8.8	25	6	9.13	3.46	17.0	4.52
11	丙溴磷	2.50	4.5~11	3.8~9.0	16	18	0.50	0.49	1.20	1.37
		10.0	3.2~18	5.7~13	14	30	3.09	2.48	4.88	7.55
		25.0	3.4~17	4.0~7.5	14	22	7.14	3.63	11.2	15.0
12	乙硫磷	2.50	1.8~14	9.5~24	12	19	0.52	0.90	0.84	1.39
		10.0	0.8~17	15~24	22	40	2.50	3.53	5.59	8.77
		25.0	2.0~14	4.4~7.7	22	21	4.13	3.70	13.5	13.1

(3) 方法准确度

经6个实验室方法验证，对含机磷农药浓度为10.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 的统一样品石英砂、实际干样和实际湿样进行加标分析测定结果进行统计分析，结果详见表3-3：

加标回收率分别为：36.9%~134%，43.0%~149%，47.7%~122%。

表 3-3 方法准确度汇总表

序号	化合物	加标回收率 $\bar{P} \pm 2S_p$ (%)					
		石英砂		实际干样		实际湿样	
		GC-FPD	GC-NPD	GC-FPD	GC-NPD	GC-FPD	GC-NPD
1	甲拌磷	71.4 \pm 44.3	87.2 \pm 26.0	79.6 \pm 36.6	93.9 \pm 42.5	70.2 \pm 41.6	85.8 \pm 27.7
2	二嗪农	92.8 \pm 14.9	80.9 \pm 40.2	91.8 \pm 26.2	81.7 \pm 53.9	85.3 \pm 20.2	104 \pm 13.6
3	乙拌磷	59.3 \pm 49.8	70.9 \pm 26.7	76.2 \pm 35.1	77.6 \pm 56.6	65.7 \pm 41.0	76.8 \pm 35.6
4	异稻瘟净	86.9 \pm 57.8	84.0 \pm 47.2	107 \pm 75.4	/	88.5 \pm 16.5	98.5 \pm 24.5
5	乐果	105 \pm 65.2	84.9 \pm 57.8	95.7 \pm 80.5	79.5 \pm 29.7	107 \pm 30.0	89.7 \pm 37.7
6	毒死蜱	89.0 \pm 31.6	80.7 \pm 49.4	99.4 \pm 13.5	85.6 \pm 58.0	89.8 \pm 27.0	87.5 \pm 23.4
7	甲基对硫磷	85.5 \pm 30.0	71.8 \pm 49.5	90.6 \pm 39.1	79.6 \pm 63.1	86.9 \pm 37.7	91.1 \pm 38.7
8	马拉硫磷	95.2 \pm 30.0	86.1 \pm 49.1	89.5 \pm 44.6	78.2 \pm 57.9	88.8 \pm 21.3	91.4 \pm 24.7
9	对硫磷	84.9 \pm 27.7	81.3 \pm 71.5	89.0 \pm 30.2	77.8 \pm 58.6	80.0 \pm 32.4	84.5 \pm 37.6
10	稻丰散	79.6 \pm 45.8	68.3 \pm 26.0	96.8 \pm 55.1	71.3 \pm 64.9	83.9 \pm 39.6	69.7 \pm 25.1

11	丙溴磷	103±28.4	86.4±51.4	98.9±45.1	75.5±65.0	90.8±14.6	76.3±49.2
12	乙硫磷	82.9±36.4	73.6±58.3	88.6±25.2	73.0±69.7	80.2±40.1	82.7±51.9
注5: 干土样品中存在基体干扰, 影响异稻瘟净出峰, 其中异稻瘟净NPD检测器方法的准确度最终值报干扰。							

(4) 固体废物浸出液的准确度

表 3-4 固体废物浸出液方法准确度汇总表

化合物名称	样品类型	各家实验室回收率 (%)	
		1	4
甲拌磷	空白石英砂	31	37.9
	实际样品	55.5	
二嗪农	空白石英砂	81	10.8
	实际样品	73.5	
乙拌磷	空白石英砂	2	38.1
	实际样品	16	
异稻瘟净	空白石英砂	88.5	61.7
	实际样品	55.5	
乐果	空白石英砂	121.5	221
	实际样品	/	
毒死蜱	空白石英砂	81	12.6
	实际样品	73	
甲基对硫磷	空白石英砂	77.5	51.1
	实际样品	75.5	
马拉硫磷	空白石英砂	86	66.3
	实际样品	83	
对硫磷	空白石英砂	74.5	49.8
	实际样品	75	
稻丰散	空白石英砂	101	36.7
	实际样品	89.5	
丙溴磷	空白石英砂	82	53.7
	实际样品	78	
乙硫磷	空白石英砂	81	17.5
	实际样品	75.5	
注6: 由于固体废物的浸提需使用翻转振荡仪, 仅部分实验室具备试验条件, 所以只提供1号和4号实验室的数据。			

(5) 方法特性指标

方法的各项特性指标能满足预期要求。由于HJ299-2007中, 没有提到浸出液中有机磷农药的浸出要求, 故不对有机磷的浸出液数据进行讨论。