

中华人民共和国国家环境保护标准

HJ□□□-201□

---

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

(征求意见稿)

201□-□□-□□发布

201□-□□-□□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 .....	7
11 废物处理 .....	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） 方法的精密度和准确度 .....	9

## 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 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 201□年□□月□□日批准。

本标准自 201□年□□月□□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、替代物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 1L 时，方法检出限为 0.0043 $\mu\text{g/L}$ ~0.046 $\mu\text{g/L}$ ，测定下限为 0.017 $\mu\text{g/L}$ ~0.18 $\mu\text{g/L}$ ；固相萃取法取样量为 500ml 时，方法检出限为 0.0044 $\mu\text{g/L}$ ~0.074 $\mu\text{g/L}$ ，测定下限为 0.018 $\mu\text{g/L}$ ~0.30 $\mu\text{g/L}$ 。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和分析纯试剂和蒸馏水。

4.1 二氯甲烷 ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )：农残级。

4.2 正己烷 ( $\text{C}_6\text{H}_{14}$ )：农残级。

4.3 甲醇 ( $\text{CH}_3\text{OH}$ )：农残级。

4.4 百菌清标准溶液： $\rho=1000\text{ mg/L}$ ，溶剂为丙酮，市售。

4.5 菊酯类标准溶液： $\rho=1000\text{ mg/L}$ ，包括溴氰菊酯、氰戊菊酯、氯氰菊酯、氯氟氰菊酯、联苯菊酯、甲氧菊酯、胺菊酯和丙烯菊酯，溶剂为丙酮，市售。

4.6 内标贮备液 I： $\rho=100\text{ mg/L}$ ，包括氘代菲、氘代茛和氘代蒽，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  $^{13}\text{C}$ -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 ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ )。

在 400℃ 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： $\rho=10.0 \text{ mg/L}$ （以百菌清计）。

用微量注射器分别移取 100  $\mu\text{l}$  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 1000  $\mu\text{l}$  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 棕色高密瓶中，移取 5500  $\mu\text{l}$  正己烷（4.2）于棕色高密瓶，混匀。

4.10 内标使用液： $\rho=1.00 \text{ mg/L}$ （以氘代菲计）。

用微量注射器移取 100  $\mu\text{l}$  内标贮备液 I（4.6），200  $\mu\text{l}$  内标贮备液 II（4.7）至 10 ml 棕色高密瓶中，用正己烷（4.2）定容，混匀。

4.11 正己烷-丙酮：95+5。

4.12 弗罗里硅土柱：填料为 Florisil，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-乙炔基吡咯烷酮两种单体按一定比例聚合而成的大孔共聚物或等效类型填料，1000 mg，柱体积为 6 ml，市售。

4.14 无菌注射器：规格为 60 ml，材质为聚丙烯，可连接固相萃取小柱，用于水样过滤。

4.15 载气：氦气，纯度  $\geq 99.999\%$ 。

## 5 仪器和设备

5.1 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，带 EI 源的四级杆气相色谱质谱仪。

5.2 色谱柱：填料为 5% 苯基-甲基聚硅氧烷，柱长 30m，内径 0.25mm 的熔融石英毛细管柱，液膜厚度 0.25 $\mu\text{m}$ ，或其他同等效果的色谱柱。

5.3 固相萃取装置：固相萃取仪，可通过真空泵调节流速。

5.4 浓缩装置：旋转蒸发装置或 K-D 浓缩器、浓缩仪等性能相当的设备。

5.5 分液漏斗：2L 具聚四氟乙烯旋塞或玻璃活塞。

5.6 采样瓶：1L 或 2L 具磨口塞的棕色玻璃细口瓶。

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（5.6）采集样品，所采样品于 4℃ 冰箱中保存，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 1000 ml (V) 水样于 2L 分液漏斗（5.5）。加入 30 ml 二氯甲烷（4.1），摇动萃取 5 min（注意放气），静止 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）收集于圆底烧瓶中。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。

使用弗罗里硅土柱（4.12）对萃取液进行净化：先用 10 ml 正己烷-丙酮（4.11）进行预淋，再用 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）洗涤圆底烧瓶，洗涤液一并上柱；用 10 ml 正己烷-丙酮（4.11）进行洗脱，收集洗脱液于刻度试管中。

#### 6.2.1.3 浓缩

将刻度试管用浓缩装置（5.4）浓缩至 1.0 ml ( $V_1$ )，加入 10.0  $\mu\text{l}$  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

将固相萃取柱（4.13）置于固相萃取装置（5.3）上，先用 10 ml 二氯甲烷（4.1）预淋，再用 10 ml 甲醇（4.3）预淋，最后用 10 ml 水预淋小柱，保证柱床留有 1 cm 水面，使柱床处于湿润和活化状态备用。

#### 6.2.2.2 水样的富集

根据水样浓度以及干扰程度准确量取水样 500 ml ( $V$ ) 于上样瓶中，开启固相萃取装置真空系统，使水样连续通过活化过的萃取柱，保持流速 5-10 ml/min 进行水样富集，在富集过程中要始终保持柱床上至少有 1cm 高水样，上样速度应保持稳定，并且尽量避免让空气通过柱床。当所有样品都通过萃取柱后，用 10 ml 水冲洗上样瓶内壁，继续真空抽吸 30 min 或者用高纯氮气吹，使萃取柱干燥。若使用自动固相萃取仪萃取样品，按照各自仪器的操作规程进行萃取。

#### 6.2.2.3 样品的洗脱和浓缩

用 12 ml 二氯甲烷（4.1）冲洗上样瓶后洗脱样品，收集于接收管中。用浓缩仪（5.4）浓缩后，转换溶剂为正己烷，继续浓缩至 1.0 ml ( $V_1$ )，加入 10.0  $\mu\text{l}$  内标使用液（4.10），转移至进样小瓶中，供 GC-MS 分析。

注 2：悬浮物含量较高的水样不适用于固相萃取法。

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，40d 内完成分析。

### 6.3 空白试样的制备

在分析样品的同时，取相同体积的蒸馏水，按照与试样制备（6.2.1 或 6.2.2）相同操作步骤，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；色谱柱流速：1.0 ml/min；进样体积：1.0  $\mu\text{l}$ ；

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

300°C (5min)。

### 7.1.2 质谱参考条件

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

数据采集方式：选择离子扫描（SIM）。目标化合物的主要选择离子和保留时间见表 1。

表 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)	SIM 离子	类型
1	氘菲	8.366	188*/187	内标化合物
2	百菌清	8.567	266*/ 264/268	目标物
3	丙烯菊酯	10.568	123*/107/136	目标物
4	氘芘	11.258	212*/211	内标化合物
5	氘蒽	15.507	240*/236	内标化合物
6	胺菊酯	15.643	164*/123/165	目标物
7	联苯菊酯	15.671	181*/166/182	目标物
8	甲氰菊酯	15.864	181*/ 265/209	目标物
9	氟氯氰菊酯 1	17.099	181*/197/449	目标物
	氟氯氰菊酯 2	17.455		
10	氯氰菊酯 1	20.428	181*/165/127	目标物
	氯氰菊酯 2	20.622		
	氯氰菊酯 3	20.753		
	氯氰菊酯 4	20.824		
11	<sup>13</sup> C-PCB209	21.280	509*/511	内标化合物
12	氰戊菊酯 1	22.149	167*/ 225/419	目标物
	氰戊菊酯 2	22.553		
13	溴氰菊酯 1	23.240	181*/253/251	目标物
	溴氰菊酯 2	23.697		

注：加\*的离子为该化合物的定量离子。

## 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 24h，需注入 1.0μl 十氟三苯基膦（DFTPP，50μg/mL），对仪器整个系统进行检查。DFTPP 的关键离子丰度应符合下表 2 要求，或参照制造商的说明。

表 2 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 校准曲线的绘制

取 5 个 2 ml 进样瓶, 分别加入 989、985、980、970、940  $\mu\text{l}$  的正己烷溶液, 再分别加入 1.0、5.0、10.0、20.0、50.0  $\mu\text{l}$  标准溶液使用液 (4.9), 在各瓶中分别加入 10.0  $\mu\text{l}$  内标使用液 (4.10), 配制成五个浓度分别为 10.0、50.0、100、200、500 ng/ml 的标准溶液。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。以标准系列质量浓度与内标质量浓度比值为横坐标, 对应的色谱峰峰面积与内标物的峰面积比值为纵坐标, 绘制校准曲线。

### 7.3 样品测定

用微量注射器或自动进样器取 1.0  $\mu\text{l}$  试样 (6.2), 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, 稀释倍数为  $f$ 。

### 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。

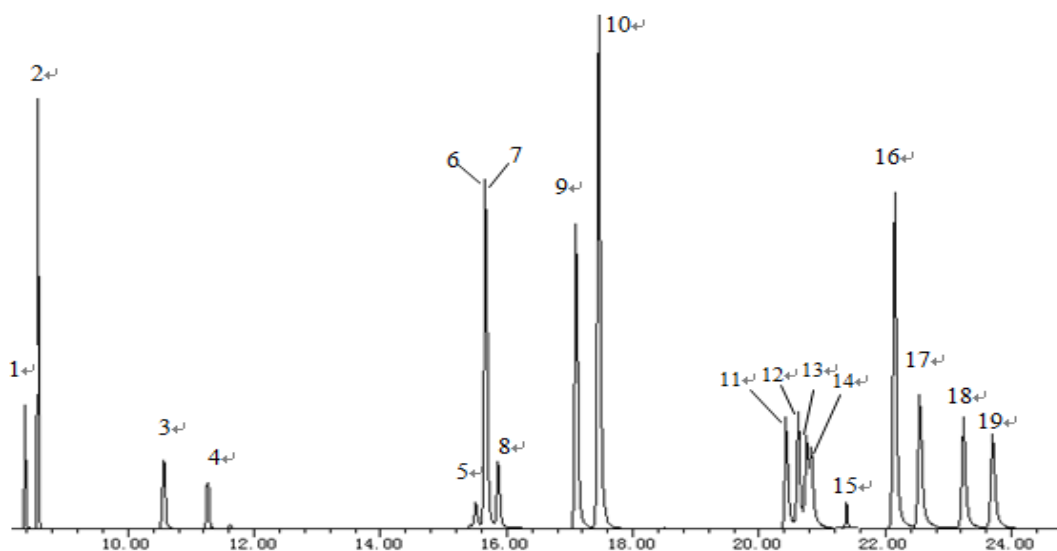
## 8 结果计算与表示

### 8.1 定性分析

根据样品中目标化合物的保留时间、碎片离子质荷比及其丰度比定性。

样品中目标化合物的保留时间与标准溶液保留时间的相对偏差应控制在  $\pm 3\%$  以内; 样品中目标化合物的不同选择离子丰度比与标准溶液中不同选择离子丰度比的相对偏差应控制在  $\pm 30\%$  以内。

百菌清及拟除虫菊酯类农药的总离子流图见图 1。



1 氘菲, 2 百菌清, 3 丙烯菊酯, 4 氘苾, 5, 氘蒎, 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  $^{13}\text{C}$ -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图



## 8.2 定量分析

以内标法定量，样品中目标物的浓度  $\rho$  ( $\mu\text{g/L}$ )，按公式 (1) 进行计算：

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

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

$\rho_1$ —根据校准曲线计算出待测样品中百菌清或拟除虫菊酯的浓度， $\mu\text{g/L}$ ；

$V_1$ —浓缩液体积，ml；

$V$ —水样体积，ml；

$f$ —稀释倍数。

## 8.3 结果表示

当测定结果大于等于  $1.00 \mu\text{g/L}$  时，数据保留三位有效数字，当结果小于  $1.00 \mu\text{g/L}$  时，数据保留两位有效数字。

## 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： $4.2\% \sim 21\%$ 、 $1.3\% \sim 18\%$ 、 $1.7\% \sim 17\%$ ；实验室间相对标准偏差为： $5.8\% \sim 17\%$ 、 $2.9\% \sim 11\%$ 、 $4.3\% \sim 10\%$ ；重复性限 ( $r$ ) 分别为： $0.0026 \mu\text{g/L} \sim 0.037 \mu\text{g/L}$ 、 $0.019 \mu\text{g/L} \sim 0.32 \mu\text{g/L}$ 、 $0.24 \mu\text{g/L} \sim 3.3 \mu\text{g/L}$ ；再现性限 ( $R$ ) 分别为： $0.0034 \mu\text{g/L} \sim 0.055 \mu\text{g/L}$ 、 $0.022 \mu\text{g/L} \sim 0.38 \mu\text{g/L}$ 、 $0.28 \mu\text{g/L} \sim 3.1 \mu\text{g/L}$ 。

#### 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： $2.0\% \sim 13\%$ 、 $2.1\% \sim 17\%$ 、 $3.1\% \sim 16\%$ ；实验室间相对标准偏差为： $5.4\% \sim 14\%$ 、 $3.4\% \sim 17\%$ 、 $4.6\% \sim 15\%$ ；重复性限 ( $r$ ) 分别为： $0.0026 \mu\text{g/L} \sim 0.044 \mu\text{g/L}$ 、 $0.021 \mu\text{g/L} \sim 0.45 \mu\text{g/L}$ 、 $0.32 \mu\text{g/L} \sim 4.5 \mu\text{g/L}$ ；再现性限 ( $R$ ) 分别为： $0.0036 \mu\text{g/L} \sim 0.070 \mu\text{g/L}$ 、 $0.043 \mu\text{g/L} \sim 0.93 \mu\text{g/L}$ 、 $0.52 \mu\text{g/L} \sim 8.2 \mu\text{g/L}$ 。

### 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  $79.5\% \sim 110\%$ ，标准偏差范围分别为  $2.6\% \sim 12\%$ 。

#### 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 B。

## 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 校准

标准曲线的相关系数应 $\geq 0.990$ ，否则应重新绘制标准曲线。

### 10.3 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。

### 10.5 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。当测定结果为 10 倍检出限以内（包括 10 倍检出限），平行双样测定结果的相对偏差应 $\leq 25\%$ ；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 $\leq 20\%$ 。

### 10.6 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。

## 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。

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	$4.3 \times 10^{-3}$	0.017	$7.5 \times 10^{-3}$	0.030
2	丙烯菊酯	$6.0 \times 10^{-3}$	0.024	$6.6 \times 10^{-3}$	0.026
3	胺菊酯	$5.6 \times 10^{-3}$	0.022	$4.4 \times 10^{-3}$	0.018
4	联苯菊酯	$4.4 \times 10^{-3}$	0.018	$6.6 \times 10^{-3}$	0.026
5	甲氰菊酯	$4.5 \times 10^{-3}$	0.018	$6.2 \times 10^{-3}$	0.025
6	氯氟氰菊酯	0.029	0.12	0.041	0.16
7	氯氰菊酯	0.033	0.13	0.062	0.25
8	氰戊菊酯	0.046	0.18	0.062	0.25
9	溴氰菊酯	0.031	0.12	0.074	0.30

附录 B  
(资料性附录)  
方法的精密度和准确度

表 B.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	$2.6 \times 10^{-3}$	$3.6 \times 10^{-3}$
			0.10	2.6~14	10	0.029	0.038
			1.00	4.4~10	8.0	0.24	0.32
		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	$3.9 \times 10^{-3}$	$3.9 \times 10^{-3}$
			0.10	2.2~9.6	6.8	0.022	0.029
			1.00	3.9~13	6.7	0.28	0.33
		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	$3.1 \times 10^{-3}$	$3.4 \times 10^{-3}$
			0.10	4.4~9.7	8.3	0.020	0.031
			1.00	1.9~17	10	0.28	0.41
		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	$3.6 \times 10^{-3}$	$4.8 \times 10^{-3}$
			0.10	2.8~8.3	7.1	0.019	0.027
			1.00	3.7~11	5.7	0.26	0.29
		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	甲氰菊酯	地下水	0.010	4.8~17	16	$3.3 \times 10^{-3}$	$5.6 \times 10^{-3}$
			0.10	4.1~11	7.6	0.020	0.029
			1.00	5.2~13	4.3	0.28	0.28
		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	0.23	0.26
			10.0	1.7~11	4.6	2.4	2.5
		生活污水	1.00	3.2~12	9.1	0.25	0.35
		工业废水	1.00	4.4~9.8	3.8	0.19	0.20
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	0.20	0.33
			10.0	4.6~11	6.5	2.7	3.1
		生活污水	1.00	2.8~14	8.8	0.28	0.37
		工业废水	1.00	3.7~15	6.9	0.31	0.34
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	0.19	0.36
			10.0	6.9~16	6.3	3.3	3.1
		生活污水	1.00	3.9~12	5.2	0.27	0.29
		工业废水	1.00	2.6~13	6.9	0.28	0.31
9	溴氰	地下水	0.10	4.2~17	17	0.027	0.055

			1.00	4.5~17	10	0.25	0.37
			10.0	6.7~13	9.2	2.8	2.6
		生活污水	1.00	5.7~17	8.1	0.32	0.38
		工业废水	1.00	2.7~8.0	2.9	0.13	0.14

表 B.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	$4.7 \times 10^{-3}$	$8.7 \times 10^{-3}$
			0.20	2.4~8.4	10	0.032	0.063
			2.00	3.9~8.5	12	0.32	0.64
		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	$3.9 \times 10^{-3}$	$7.0 \times 10^{-3}$
			0.20	4.0~14	5.2	0.050	0.053
			2.00	3.3~9.4	10	0.36	0.62
		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	$2.6 \times 10^{-3}$	$3.6 \times 10^{-3}$
			0.20	3.1~6.5	13	0.023	0.064
			2.00	4.1~9.4	15	0.36	0.76
		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	$4.1 \times 10^{-3}$	$5.3 \times 10^{-3}$
			0.20	4.2~11	15	0.038	0.085
			2.00	4.4~12	9.0	0.41	0.58
		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	$3.7 \times 10^{-3}$	$4.6 \times 10^{-3}$
			0.20	4.4~8.7	8.5	0.036	0.051
			2.00	5.0~16	6.9	0.45	0.52
		地表水	0.20	3.7~11	6.6	0.036	0.047
6	氯氟菊酯	地下水	0.20	2.3~7.4	5.4	0.027	0.035
			2.00	2.9~8.8	13	0.31	0.66
			20.0	5.5~9.9	4.9	3.2	3.6
		地表水	2.00	3.2~7.9	3.4	0.25	0.28
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	0.23	0.67
			20.0	3.1~11	15	3.7	8.2
		地表水	2.00	2.1~9.8	9.6	0.32	0.59
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	0.51	0.68
			20.0	4.3~14	4.6	4.5	4.6
		地表水	2.00	3.9~13	6.8	0.44	0.54
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	0.38	0.93
			20.0	4.1~8.7	9.9	3.3	5.3
		地表水	2.00	3.5~7.4	12	0.27	0.66

表 B. 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	$99.1 \pm 14$	89.8~108
		工业废水	0.10	$98.8 \pm 9.4$	92.7~105
		地表水	0.20	$91.3 \pm 21$	77.0~108
2	丙烯菊酯	生活污水	0.10	$107 \pm 15$	98.0~116
		工业废水	0.10	$97.7 \pm 3.6$	90.0~108
		地表水	0.20	$94.5 \pm 18$	84.7~110
3	胺菊酯	生活污水	0.10	$110 \pm 23$	94.4~124
		工业废水	0.10	$97.1 \pm 17$	88.6~111
		地表水	0.20	$78.9 \pm 14$	69.5~91.0
4	联苯菊酯	生活污水	0.10	$104 \pm 20$	92.4~118
		工业废水	0.10	$89.3 \pm 13$	78.0~99.1
		地表水	0.20	$86.3 \pm 16$	78.5~97.2
5	甲氰菊酯	生活污水	0.10	$106 \pm 17$	94.0~120
		工业废水	0.10	$94.3 \pm 13$	86.2~103
		地表水	0.20	$83.8 \pm 12$	77.7~93.9
6	氯氟氰菊酯	生活污水	1.00	$95.0 \pm 19$	81.4~105
		工业废水	1.00	$82.6 \pm 6.8$	78.9~87.6
		地表水	2.00	$78.3 \pm 5.8$	74.4~81.0
7	氯氰菊酯	生活污水	1.00	$100 \pm 19$	89.3~115
		工业废水	1.00	$99.6 \pm 14$	84.0~99.9
		地表水	2.00	$86.3 \pm 18$	77.8~97.2
8	氰戊菊酯	生活污水	1.00	$103 \pm 12$	97.6~112
		工业废水	1.00	$85.8 \pm 13$	79.8~96.6
		地表水	2.00	$86.3 \pm 13$	80.1~94.5
9	溴氰菊酯	生活污水	1.00	$99.7 \pm 18$	89.2~113
		工业废水	1.00	$79.5 \pm 5.2$	76.5~83.4
		地表水	2.00	$81.5 \pm 22$	69.7~99.1