

附件 5

《水质 硝磺草酮的测定 液相色谱法》

（征求意见稿）

编制说明

《水质 硝磺草酮的测定 液相色谱法》标准编制组

二〇一五年九月

项目名称：水质 硝磺草酮的测定 液相色谱法

项目统一编号：2012-44

项目承担单位：青岛市环境监测中心站

编制组主要成员：谭丕功、郎印海、王小梅、房贤文、宋志法、徐少才

标准所技术管理负责人：雷晶、张虞

标准处项目负责人：张朔

目 录

1 项目背景.....	73
1.1 任务来源.....	73
1.2 工作过程.....	73
2 标准制定的必要性.....	74
2.1 硝磺草酮的理化性质.....	74
2.2 硝磺草酮的环境危害.....	75
2.3 相关环保标准和环保工作的需要.....	75
2.4 污染物分析方法的最新进展.....	75
3 国内外相关分析方法研究.....	76
3.1 主要国家、地区及国际组织相关分析方法研究.....	76
3.2 国内相关分析方法研究.....	77
4 标准修订的基本原则和技术路线.....	77
4.1 标准修订的基本原则.....	77
4.2 标准修订的技术路线.....	77
5 方法研究报告.....	78
5.1 方法研究的目标.....	78
5.2 适用范围.....	79
5.3 规范性引用文件.....	79
5.4 方法原理.....	79
5.5 试剂和材料.....	79
5.6 仪器和设备.....	79
5.7 样品.....	79
5.8 分析步骤.....	80
5.9 结果计算.....	91
5.10 质量控制和质量保证.....	92
6 方法验证.....	92
6.1 方法验证方案.....	92
6.2 方法验证过程.....	93
6.3 方法验证结论.....	94
7 与开题报告的差异说明.....	94
8 参考文献.....	94
附一方法验证报告.....	96

1 项目背景

1.1 任务来源

《水质硝磺草酮和乙撑硫脲的测定液相色谱法》标准制订是由国家环保部 2012 年度下达的国家环境保护标准制修订项目，项目统一编号 2012-44，由青岛市环境监测中心站和中国海洋大学承担完成。

1.2 工作过程

(1) 成立标准编制组，查询国内外资料

接到任务后，青岛市环境监测中心站立即成立标准编制组，标准编制组查阅大量国内外相关文献，根据资料确定了初步工作方案，在相关试验和资料的基础上，编写了开题论证报告和标准草案。

(2) 组织专家论证

2013 年 10 月 16 日，由环保部科技标准司组织在北京召开了《水质乙撑硫脲和硝磺草酮的测定液相色谱法》的开题论证会。论证委员会听取了标准主编单位所作的标准开题论证报告和标准初稿内容介绍，经质询、讨论，形成以下论证意见：

- 一、标准主编单位提供的材料齐全、内容较为详实完整、格式较规范；
- 二、标准主编单位对国内外相关标准及文献进行了充分调研；
- 三、本标准适用范围、主要内容及编制标准的技术路线较合理可行。

论证委员会通过了该标准的开题论证。提出了以下具体修改意见和建议：

1、按照《环境监测分析方法标准制修订技术导则》（HJ 168-2010）和《国家环境污染物监测方法标准制修订工作暂行要求》（环科函〔2009〕10 号）的要求开展实验、验证和标准草案的编制工作；

2、将该方法拆分为两个方法：名称分别为《水质硝磺草酮的测定液相色谱法》和《水质乙撑硫脲的测定液相色谱法》

- 3、采用实际水样进行色谱分离条件研究。
- 4、增加干扰及其消除的内容；
- 5、在开题报告中补充硝磺草酮的理化和毒性参数；
- 6、方法验证方案，高浓度样品采用废水处理前进口浓度。

(3) 制定技术路线，进行方法研究

2013 年 2 月~2014 年 9 月，查阅国内外有关水中硝磺草酮的相关资料 and 标准，确定实验方案，制定总的技术路线，进行实验方法研究，确定出分析方法的最佳分析条件以及质量控制/质量保证的方法。

2014年10月-2014年11月,根据专家论证会的意见和建议,将本方法的名称修改为《水质硝磺草酮的测定液相色谱法》,使用直接进样方式分析。课题组重新查阅了国内外发布的相关标准和论文,并重新进行了实验研究。

(4) 进行方法验证工作

2014年12月~2015年4月,根据《环境监测分析方法标准制订技术导则》(HJ168-2010)的要求,选择6家有资质的实验室进行方法的验证,2015年4-5月,进行了数据的汇总和统计分析工作。

(5) 编写征求意见稿和编制说明

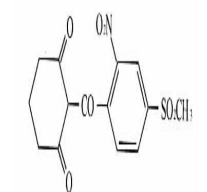
2015年5月~6月,根据实验研究结果、实验室间方法验证结果,在总结分析国内外相关标准的基础上,完成了《水质硝磺草酮的测定液相色谱法》的征求意见稿及编制说明的编写。

2 标准制定的必要性

2.1 硝磺草酮的理化性质

硝磺草酮(Mesotrione)(CAS 104206-82-8)是由瑞士先正达公司开发的对羟基苯基丙酮双氧化酶(4-Hydroxyphenylpyruvate Dioxygenase, HPPD)具有抑制作用的除草剂。自2000年起首先在欧洲国家得到大面积推广使用,2006年在我国东北地区推广销售^[1]。硝磺草酮化学名称为2-(4-甲磺酰基-2-硝基苯甲酰基)环己烷-1,3-二酮,商品名为密斯通,是一种新三酮类除草剂。它以活性高、毒性低、可混合性强等特点而被广泛使用,主要用于玉米田芽前或苗后防除一年阔叶杂草和部分禾本科杂草^[2]。硝磺草酮原药为褐色或淡黄色固体,低挥发性,水溶度系pH依赖型,20℃时溶解度2.2 g/L(pH4.8)、15 g/L(pH6.9)、22 g/L(pH9.0),pH4~9范围内水解稳定;它是一种弱酸,解离系数pKa3.12(20℃),溶于二氯甲烷、乙腈与丙酮。温度超过60℃时,硝磺酮能够降解,贮存时应避免热源与日光直射;水溶液光解半衰期84 d,土壤中光解半衰期15~21 d。表1列出了硝磺草酮的理化性质。

表1 硝磺草酮的物理化学性质

名称	结构式	化学式	摩尔质量	外观	密度	熔点	蒸汽压
硝磺草酮		C ₁₄ H ₁₃ NO ₇ S	33932 gmol ⁻¹	浅黄色晶状粉	1.46g/ml(20℃)	165℃	< 5.7×10 ⁻⁶ Pa (20℃)

2.2 硝磺草酮的环境危害

硝磺草酮呈弱酸性，有很强的水溶性，其在土壤中移动性较强，从而对地表水和地下水造成显著影响^[3]。中国和国际食品法典委员会（CAC）暂时未规定硝磺草酮在玉米的最大允许残留限量（MRL），其他各国对硝磺草酮在玉米中MRL规定为：美国、加拿大、日本和南非为0.01mg/kg，欧盟为0.05 mg/kg，韩国为0.2 mg/kg^[4]。硝磺草酮工业品大鼠急性经口LD50>5000 mg/kg，急性经皮LD50>2000 mg/kg，吸入LC50（4 h）>5 mg/L，对兔眼睛刺激性中等，对皮肤无刺激作用。长期食用含有硝磺草酮残留的食物会对人、畜产生致癌作用或引起胎儿畸形^[5]。

2.3 相关环保标准和环保工作的需要

我国在《农药工业水污染物排放标准》（初稿）中规定，现有企业水中硝磺草酮排放限值为1.0mg/L，新建企业水中硝磺草酮排放限值为0.5mg/L，现有和新建企业水污染物特别排放限值为0.5mg/L^[6]。欧盟和世界贸易组织对浆果、亚麻籽、越橘、粟草料等物质中硝磺草酮的限量为0.05mg/kg，而美国、加拿大等国对芦笋、草杆、草料等物质中硝磺草酮的限量为0.01mg/kg。巴西对甘蔗中的硝磺草酮的限量为0.01 mg/kg，日本对大部分进口食品中硝磺草酮残留量均作了严格规定，涉及的品种有：玉米、肉类、动物内脏、禽蛋等，最低限量为0.01 mg/kg，未做规定的品种执行“日本肯定列表制度”中的一律标准，即0.01 mg/kg^[7]。目前，EPA、ISO、ASTM、JIS、欧盟等均未有水中有硝磺草酮的检测方法标准，且对于水中硝磺草酮的含量也未作出限值规定。

2.4 污染物分析方法的最新进展

硝磺草酮是一种低挥发性弱酸，对热不稳定，经国内外文献检索，均未发现使用气相色谱或气相色谱-质谱法进行测定的方法。目前国内外报道的硝磺草酮主要分析方法包括液相色谱法（HPLC）和液相色谱—质谱法（HPLC/MS）等。

（1）液相色谱法检测硝磺草酮的应用。HPLC是70年代迅速发展起来的一种高效、高速、高自动化和高灵敏度的分离分析技术。与GC相比，HPLC对样品的测定不受其挥发性的限制。Alferness等^[8]利用乙腈和水混合溶剂提取硝磺草酮，采用梯度洗脱方法，经柱后衍生后，利用液相色谱仪带荧光检测器测定硝磺草酮及其代谢物在作物、土壤和水中的残留，作物中最小检出限为0.01mg/kg，土壤中最小检出限为0.005mg/kg，水中最小检出限为0.01μg/L，回收率为80%。Barchanska等^[9]以0.05%三氟乙酸（TFA）水溶液和乙腈为流动相采用梯度洗脱程序，利用紫外检测器测定水和土壤中的硝磺草酮与莠去津的残留，水中硝磺草酮最低检测限值0.04μg/L，回收率高于78%。庞民好等^[10]以C18（4.6 mm×150 mm，填料粒径5μm）作为分离柱，以乙腈和水（磷酸调pH值4，体积比为40:60）作为流动相，在254nm波长下测定土壤中硝磺草酮的残留量。孔德洋等^[3]以乙腈和水（磷酸调节pH值3.0，体积比30:70）为流动相，在268nm波长下测定土壤中与淋溶液中的甲基磺草酮，仪器检出限为5.0×10⁻¹²g，土壤中甲基磺草酮的最小检测浓度为0.01mg/kg，水中最小检测浓度为0.05mg/L。Aleksseeva等^[11]以乙腈和水（磷酸调节pH值2.9）为流动相，利用高效液相色谱法在268nm波长下测定土壤中硝磺草酮的含量。Šojić等^[12]以乙腈和双蒸馏水（磷酸调节pH值为2.6）为流动相，利用高效液相色谱法在225nm波长下测定悬浮液中硝磺草酮的含

量。Jović 等^[13]以乙腈和磷酸水溶液为流动相，采用梯度洗脱，利用高效液相色谱法测定水中硝磺草酮代谢物的含量。Pinna 等^[14]以乙腈和水（磷酸调节 pH 值为 PH=2.7）为流动相，利用高效液相色谱法在 254nm 波长下测定土壤中硝磺草酮的含量。

与需衍生的气相色谱法相比，HPLC法的前处理较为简单，分析时间较短，具有良好的精密度和准确度，方法优化后能够满足水质相关标准，可以作为硝磺草酮的主要测定方法推广。

(2) 液相色谱-质谱法检测硝磺草酮的应用。与液相色谱的常规检测器（紫外检测器、二极管阵列检测器）相比较，质谱检测器鉴定物质选择性好、灵敏度高、定性能力强，并且简化了实验步骤，减少了样品预处理过程。Freitas等^[15]利用LC-ESI-MS/MS测定水中新型的三酮类除草剂（磺草酮、硝磺草酮及其他常用除草剂及其降解产物共21种），水样经固相萃取柱萃取后，以0.1%甲酸的水溶液和含0.1%甲酸的甲醇溶液（体积比为50:50）作为流动相，采用梯度洗脱，ESI模式下进行定量，该方法硝磺草酮的检测限在0.5-10 ng/L 之间，回收率在94%~112%之间。Stoob等^[16]采用Oasis HLB固相萃取柱富集地表水中低浓度的硝磺草酮，以甲酸水溶液（pH为2.7）和甲醇（体积比为50:50）作为流动相，利用液相色谱-串联质谱在ESI模式下定量检测硝磺草酮，方法检出限为1-3ng/L，相对标准偏差为2-5%，相对回收率为88-114%。Gervais等^[17]采用超高压液相色谱-串联质谱法测定水样中残留的农药，水样经SPE柱萃取后，以甲酸含量为0.1%的水溶液和乙腈（体积比90:10）为流动相，采用ESI模式进行扫描，硝磺草酮平均回收率为90.5%，RSD为5.4%，LOD为16ng/L，LOQ为51ng/L。张代辉等^[18]采用乙腈和水溶液（体积比为3:1）提取食品（粮谷、水果、蔬菜、肉类）中的硝磺草酮，经活性炭柱净化后，以甲醇和0.1%甲酸溶液为流动相，采用梯度洗脱，利用高效液相色谱-串联质谱法定量测定，硝磺草酮在0.005~0.2 mg/L浓度范围内与峰面积有良好线性关系（ $r^2=0.9995$ ），回收率为85.5%~98.1%；相对标准偏差为3.0%~6.1%。

液相色谱-质谱法虽然可以节省实验时间，提高灵敏度，但方法所需设备成本较高，实验室推广比较困难。

(3) 其他方法检测硝磺草酮的应用。有学者提出用核磁共振和液相色谱-核磁共振检测硝磺草酮，核磁共振的检出限为0.01mg/kg，目前核磁共振和液相色谱-核磁共振方法主要用于甲基磺草酮代谢的研究。Durand等^[19]采用NMR, LC-NMR以及LC-MS方法测定硝磺草酮生物降解途径中的代谢变化，利用NMR和LC-NMR确定代谢过程中代谢物的结构信息，利用LC-MS定量代谢物含量。

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

EPA Environmental Chemistry Laboratory TMR0661B^[20]中用氢氧化铵提取土壤中的MES、MNBA、AMBA，再用二氯化锡和盐酸作为衍生剂，然后用固相萃取柱净化，最后用高效液相色谱-荧光检测器测定，这三种物质的 LOQ=0.005 mg/kg。EPA Environmental Chemistry Laboratory TMR0643B^[21]中用乙腈：水（1:1）提取作物中的MES和MNBA，再用二氯化锡和盐酸作为衍生剂，然后用固相萃取柱净化，最后用高效液相色谱-荧光检测器测定，这两种物质的 LOQ=0.01 mg/kg。国际标准化组织（ISO）、美国材料与试验协会（ASTM）、日本工业标准（JIS）、欧盟（EU）均未规定硝磺草酮的测定方法。

3.2 国内相关分析方法研究

目前尚未检索到我国水中相关分析方法规范。

本标准是参照国内外文献进行拟定，同时考虑到我国未来水质监测发展的实际情况，采用 HPLC/UV 方法、用直接进样方法，以提高工作效率，降低对分析人员的危害，使所制定的标准具有可操作性、实用性。

4 标准修订的基本原则和技术路线

4.1 标准修订的基本原则

- (1) 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) 制订的方法应与国际检验方法接轨。
- (3) 广泛征求、采纳使用者的意见。
- (4) 方法准确可靠，满足各项方法特性指标的要求。
- (5) 方法具有普遍适用性，适合我国国情，可操作性强，易于推广使用。

4.2 标准修订的技术路线

- (1) 收集国内外有关水中硝磺草酮的资料及最新研究报道。
 - (2) 制定总体技术路线，确定目标化合物，建立分析方法的最佳分析条件，包括样品前条件、液相色谱的最佳条件、浓度范围、检出限、定量限、回收率以及质量控制/质量保证的方法。
 - (3) 根据《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ/T168-2010）的要求，进行实验室间的比对及验证试验。
 - (4) 编写《水质硝磺草酮的测定液相色谱法》的征求意见稿及编制说明，全国范围征求意见。
 - (5) 汇总征求的意见，对有关技术性问题进行更深入的实验确认，在此基础上编写送审稿及编制说明，送交专家评审。
 - (6) 根据专家评审意见进行改进，编写报批稿及编制说明。
- 《水质硝磺草酮的测定液相色谱法》标准制订的技术路线图，见图 1。

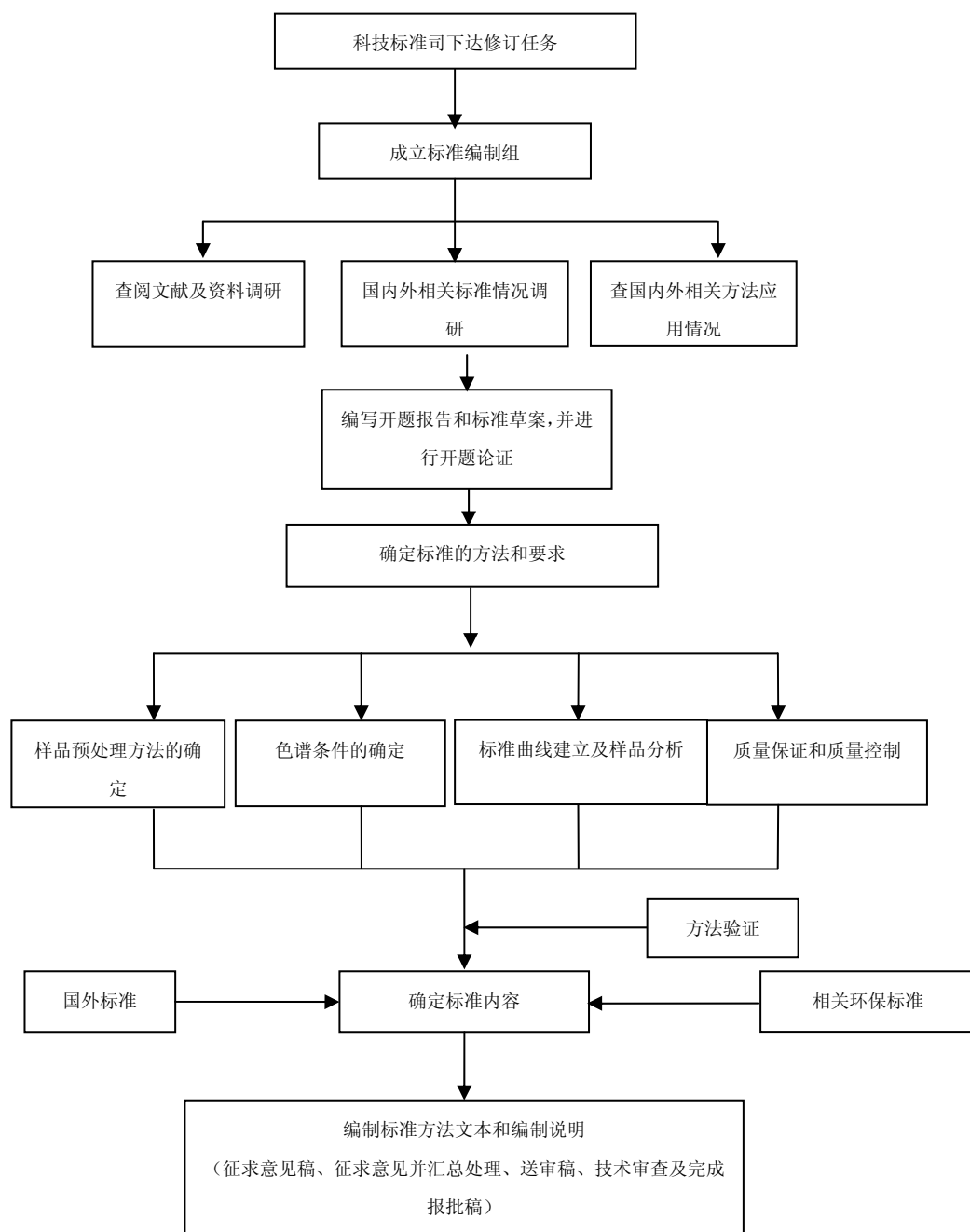


图 1 本标准制定技术路线图

5 方法研究报告

5.1 方法研究的目标

确定方法的适用范围为测定地表水、地下水、生活污水和工业废水中硝磺草酮含量，确定方法的检出限、测定下限、精密度、准确度等参数。依据《环境监测分析方法标准制修订技术导则》（HJ 168-2010）要求编写标准文本。通过实验和验证确定方法的可行性和适用性。

5.2 适用范围

本标准适用于地表水、地下水、生活污水、工业废水中硝磺草酮的测定。

5.3 规范性引用文件

本标准内容引用了《地表水和污水监测技术规范》（HJ/T 91）和《地下水环境监测技术规范》（HJ/T 164）文件或其中的条款。这两个标准对地表水、地下水和污水的采样技术进行了详细规定。

5.4 方法原理

用磷酸将水样 pH 调节至 3 到 4，水样经 0.45 μ m 滤膜过滤后，以乙腈/磷酸水（pH=3.0）为流动相，检测波长为 233nm，用具紫外检测器的高效液相色谱仪进行测定。以保留时间定性，外标法定量。

5.5 试剂和材料

除非另有说明，分析时均使用符合国家标准和分析纯化学试剂，实验用水为不含有机物的蒸馏水或超纯水。

5.5.1 乙腈（C₂H₃N）：HPLC 色谱纯。

5.5.2 磷酸（H₃PO₄）： $\rho \geq 85\%$ 。

5.5.3 硝磺草酮标准贮备液， $\rho = 1000\text{mg/L}$ 。

准确称取 0.025g 硝磺草酮标准样品，用少量乙腈溶解后，再用水准确定容至 25ml，作为硝磺草酮标准贮备溶液。4 $^{\circ}\text{C}$ 冷藏保存。可以使用市售有证标准物质。

5.5.4 硝磺草酮标准中间液， $\rho = 1\text{mg/L}$ 。

准确移取适量硝磺草酮标准贮备液用水稀释至 10ml 得到。

5.6 仪器和设备

5.6.1 高效液相色谱仪：具有可调波长紫外检测器或二极管阵列检测器。

5.6.2 色谱柱：填料为 5 μ m ODS，柱长 250mm，内径 4.6mm 的反相色谱柱。

5.6.3 采样瓶：1 L 具磨口塞的棕色玻璃细口瓶。

5.6.4 微量注射器：10 μ l，50 μ l 和 100 μ l。

5.6.5 0.45 μ m 有机系针头过滤器。

5.6.6 一般实验室常用仪器和设备。

5.7 样品

5.7.1 样品采集：参照 HJ/T91 和 HJ/T 164 的相关规定采集样品。采样时应使用 1L 棕色玻璃瓶。

5.7.2 样品的净化：由于硝磺草酮的水溶性较强，对于一些脂类的有机物本标准推荐了用正己烷萃取净化的方法，实验步骤为，取 10mL 水样加入 2mL 正己烷萃取，萃取之后水样中硝磺草酮的回收率在 90% 以上（表 2），说明加入正己烷萃取后，硝磺草酮没有损失。

表 2 正己烷萃取后硝磺草酮的效率

编号	萃取前测定值 (($\mu\text{g/L}$))	萃取后测定值 (($\mu\text{g/L}$))	回收率 (%)
1	943	937	99.4
2	938	914	97.4
3	934	933	99.9

5.7.3 样品的保存：采集的样品应在 4℃暗处保存。硝磺草酮应在 7d 内分析完毕。

采集到的工业废水随着放置时间的增加，其中硝磺草酮的含量变化如表 3 所示。结果表明，工业废水放置超于 7d 后，硝磺草酮的含量明显减少，为了保证实验的准确性和稳定性，硝磺草酮样品应在 7d 内分析完毕。

表 3 工业废水中硝磺草酮稳定性实验

时间(d)	含量 (mg/L)
1	10.0
3	9.92
5	9.90
7	9.88
15	8.51
30	6.83
45	4.29

5.8 分析步骤

5.8.1 色谱条件的选择

5.8.1.1 等度洗脱分离条件优化

(1) 流动相组成

不同比例流动相时硝磺草酮的分离情况，确定了最佳流动相比比例以及流动相 pH。分别以甲醇/磷酸水溶液和乙腈/磷酸水溶液为流动相分析硝磺草酮的分离情况，结果表明，乙腈/磷酸水溶液为流动相时，硝磺草酮分离效果优于甲醇/磷酸水溶液流动相（图 2 和图 3）。

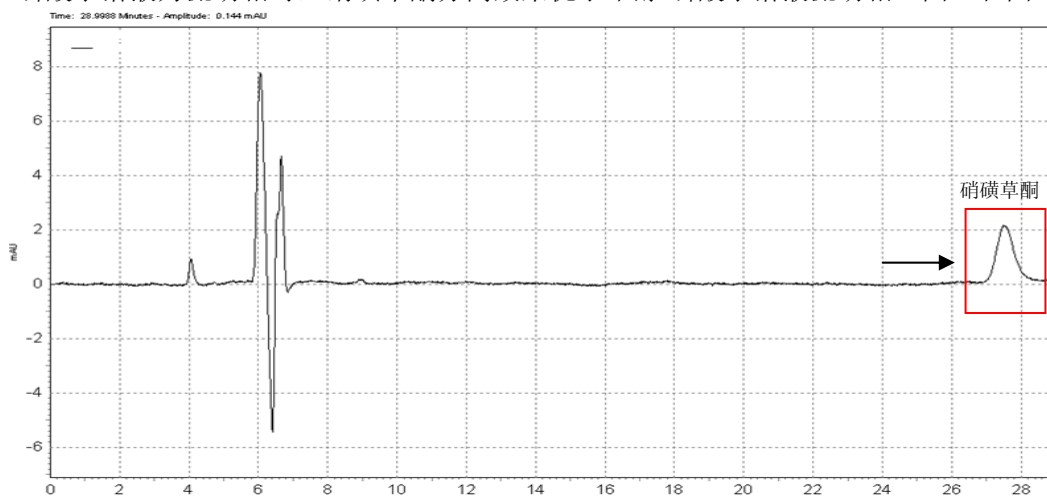


图 2 流动相为乙腈/磷酸水溶液时硝磺草酮色谱图

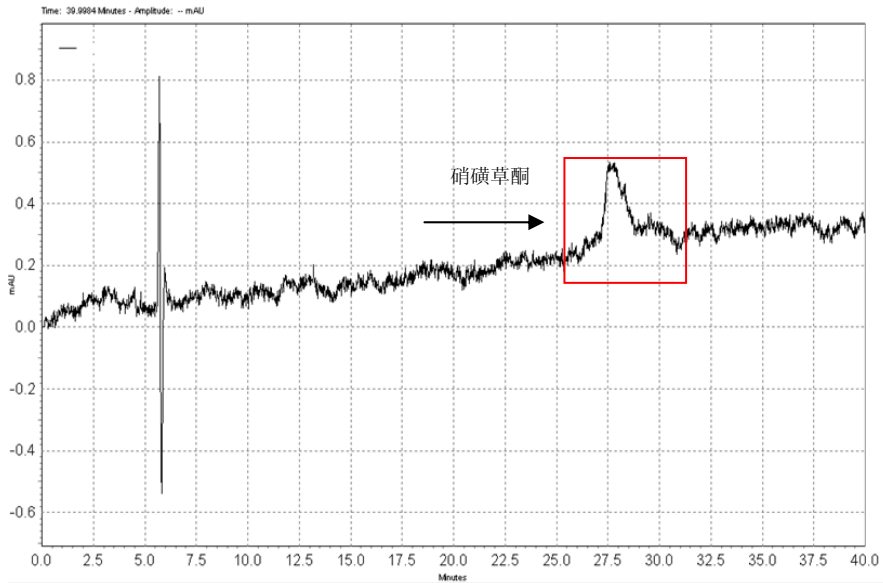


图 3 流动相为甲醇/磷酸水溶液时硝磺草酮色谱图

(2) 流动相比比例确定

以乙腈/磷酸水溶液为流动相，分别测定 4 种比例时（45:55、40:60、35:65、30:70，v/v）时 1mg/L 硝磺草酮的分离情况（图 4-图 7）。结果表明，乙腈/磷酸水溶液(v/v)为 45:55 时，硝磺草酮峰型较好，峰面积较大，与杂质干扰峰可完全分离（分离度为 6.74），且灵敏度也较高。乙腈/磷酸水溶液(v/v)为 40:60 时，硝磺草酮分离度为 7.67，峰型也较好，但灵敏度略低。乙腈/磷酸水溶液(v/v)分别为 35:65 和 30:70 时，硝磺草酮分离度分别为 9.43 和 14.16，但保留时间过长且浪费溶剂，故确定最适流动相比为乙腈/磷酸水溶液（45:55，v/v）。

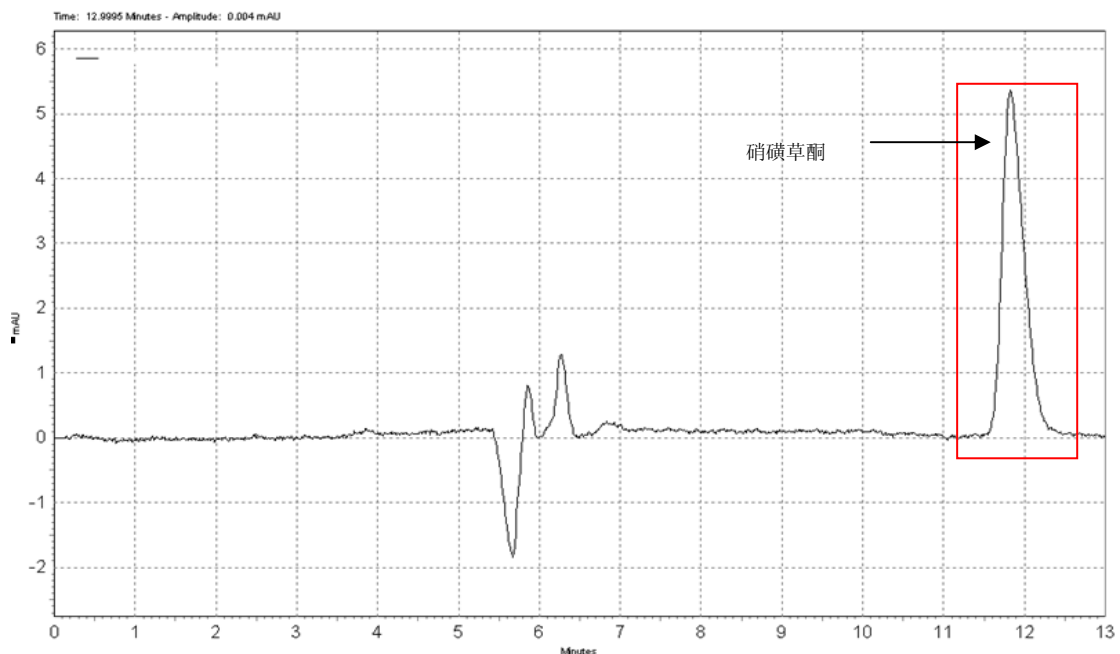


图 4 乙腈/磷酸水溶液为 45: 55 (v/v)

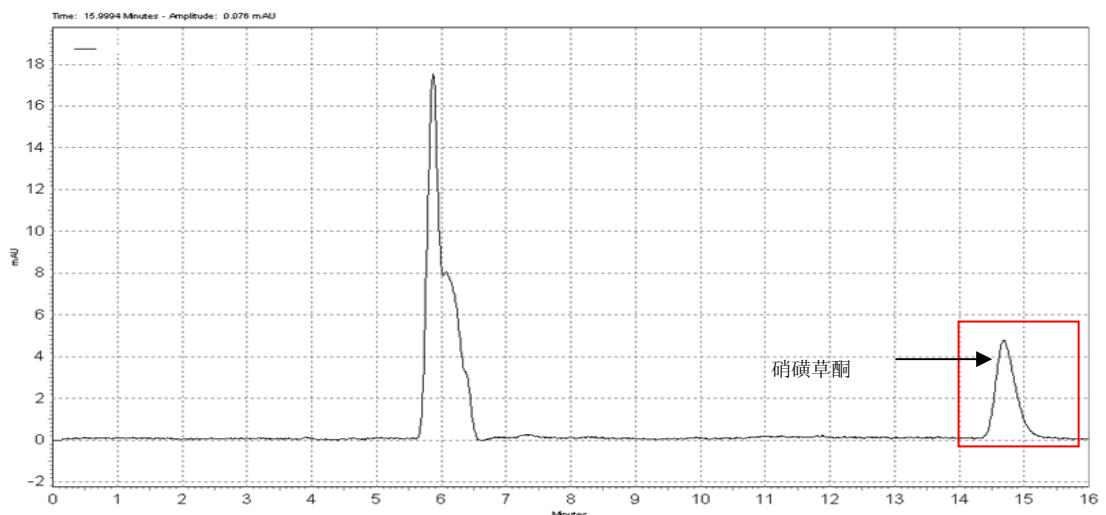


图 5 乙腈/磷酸水溶液为 40: 60 (v/v)

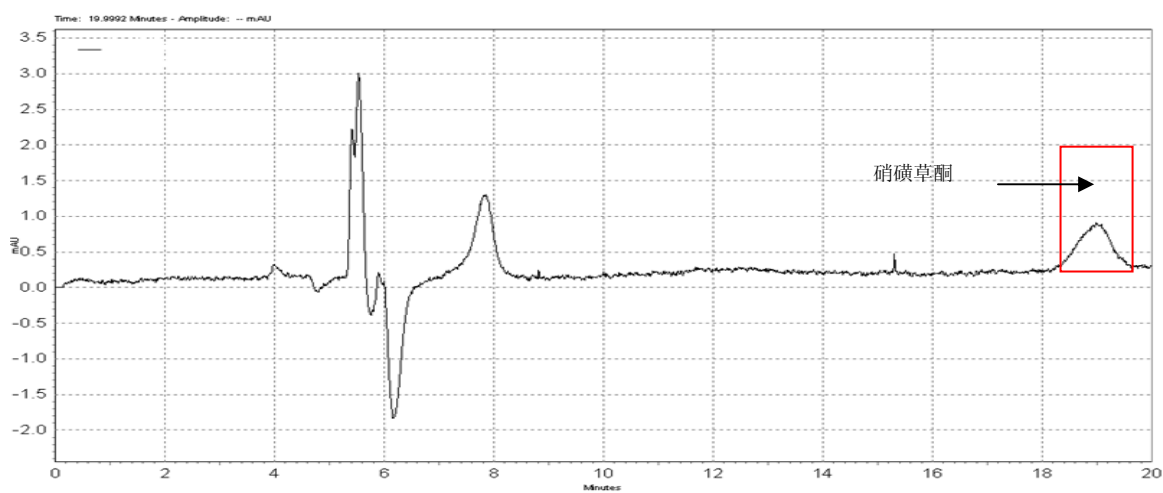


图 6 乙腈/磷酸水溶液为 35: 65 (v/v)

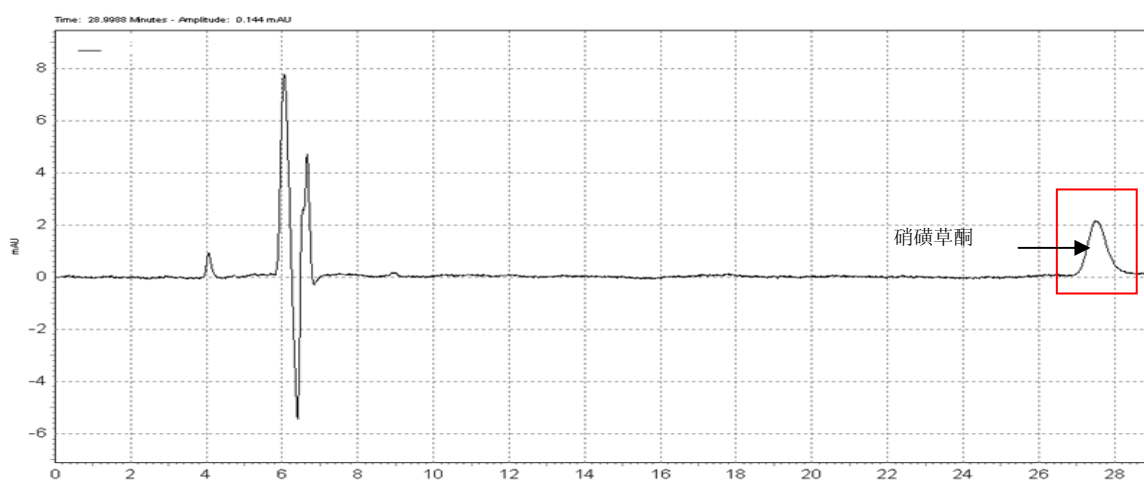


图 7 乙腈/磷酸水溶液为 30: 70 (v/v)

(3) 流动相 pH 确定

由于硝磺草酮为弱酸性农药 (pK_a 3.12)，流动相 pH 对分离具有一定影响，因此分别选取 pH 为 6.0、5.0、4.0 和 3.0 来分析其对硝磺草酮测定的影响 (图 8-图 11)。

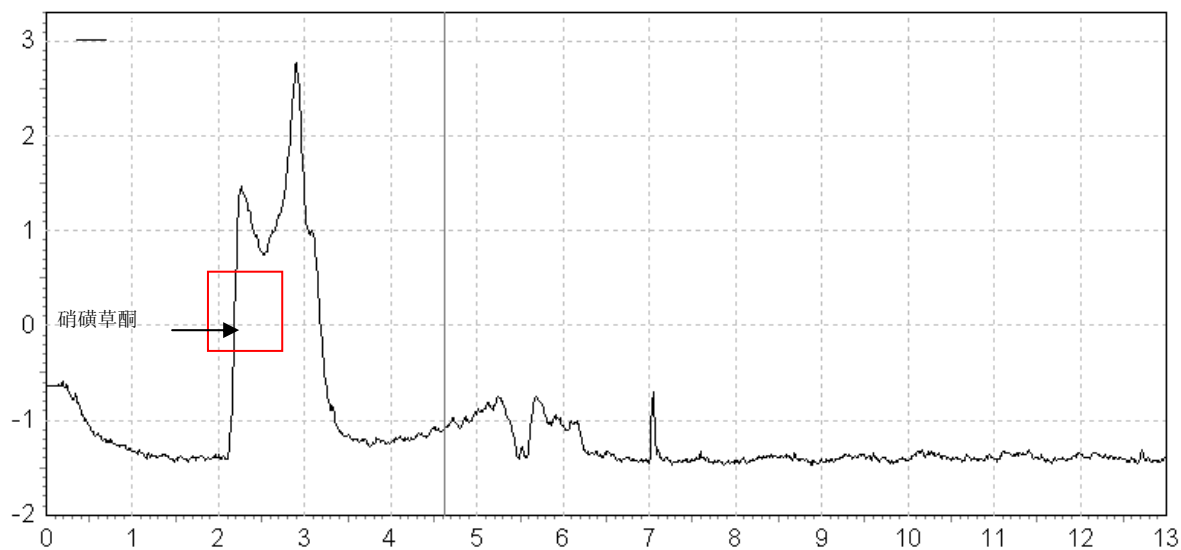


图 8 pH 为 6.0 时硝磺草酮色谱图

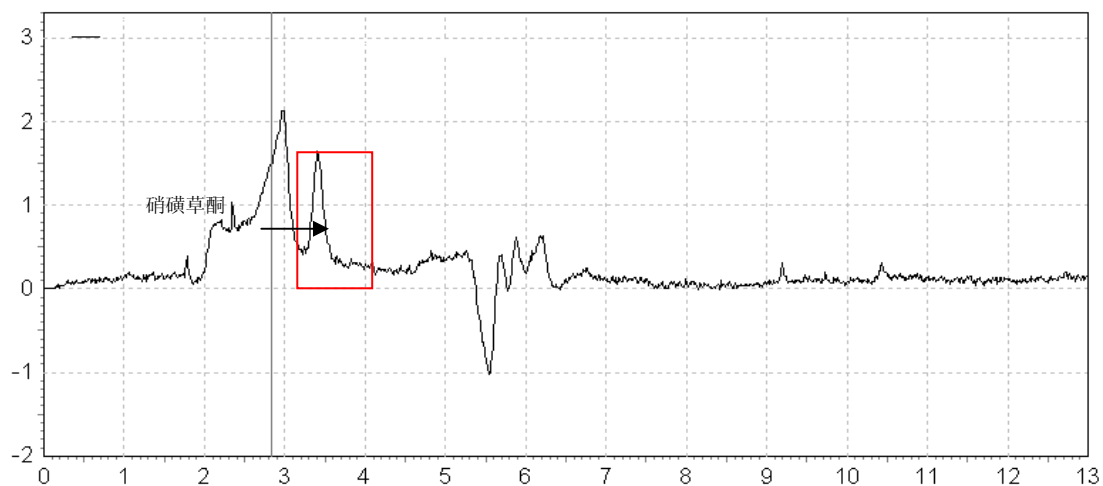


图 9 pH 为 5.0 时硝磺草酮色谱图

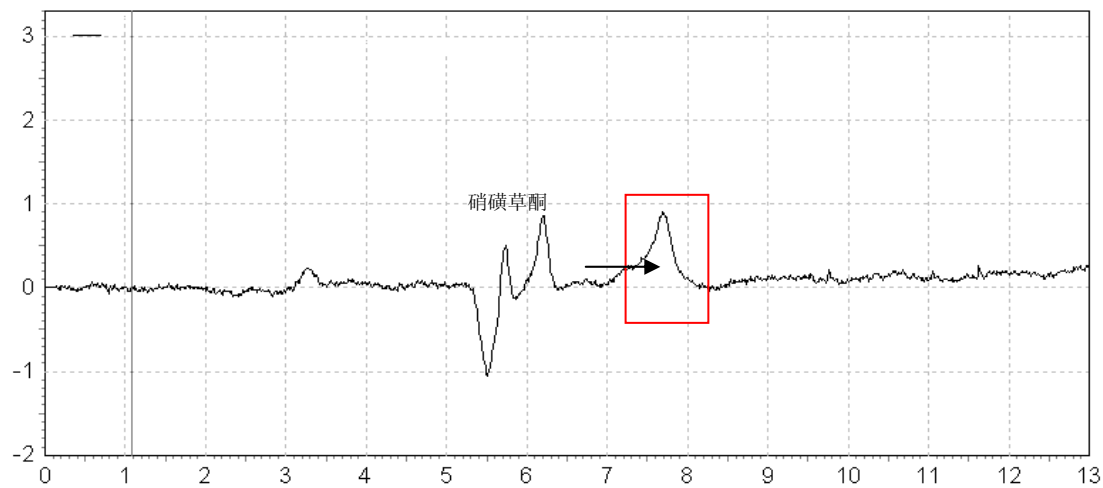


图 10 pH 为 4.0 时硝磺草酮色谱图

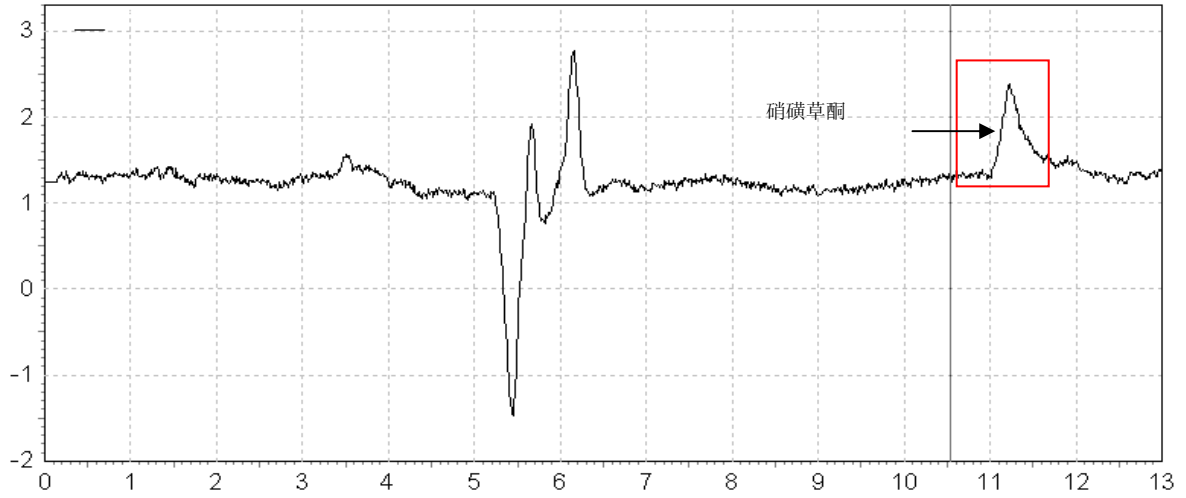


图 11 pH 为 3.0 时硝磺草酮色谱图

从图 8 至图 11 中可以看出，当 pH 为 6.0 和 5.0 时，硝磺草酮出峰时间早，分离效果差。当 pH 为 4.0 时，硝磺草酮出峰时间较早，在测定实际水样中，不能与杂质干扰峰较好的分开。当 pH 为 3.0 时，硝磺草酮峰形良好，分离效果较好。所以本实验流动相 pH 为 3.0。

综上所述，当流动相配比为 45%乙腈和 55%磷酸水溶液 (pH=3.0) 时，能将硝磺草酮及其干扰物完全分离，且硝磺草酮响应良好，因此，确定 45%乙腈和 55%磷酸水溶液 (pH=3.0) 为流动相的初始组成。

5.8.1.2 梯度洗脱分离条件优化

等度洗脱条件下，测定实际水样时，色谱柱中会残留杂质并且对下一个样品测定造成干扰，因此，采用梯度洗脱杂质。按照表 4 梯度洗脱条件，在硝磺草酮与杂质峰完全分离后将杂质全部洗出，见图 12。

表 4 梯度洗脱条件

时间 (min)	流动相乙腈 (%)	流动相磷酸水溶液 (pH=3.0) (%)
0	45	55
20	45	55
22	100	0
40	100	0

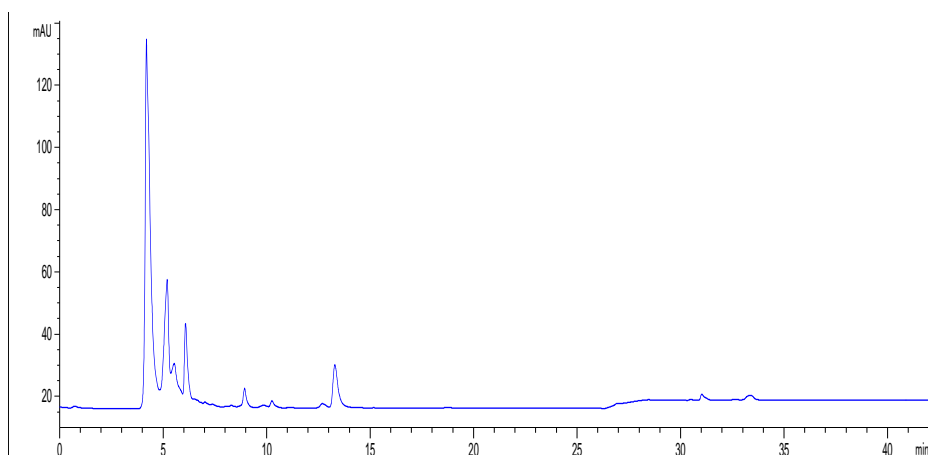


图 12 梯度洗脱色谱图

5.8.1.3 柱温选择

一般来说，色谱柱温度的变化对物质分离的选择性有一定影响，本研究分别选择柱温为 20 °C、30 °C、40 °C 和 50 °C，比较硝磺草酮分离情况见表 5。结果表明，温度对硝磺草酮分离情况影响较小。总体来看，柱温过低时，室温对其影响较大，导致温控并不精确，因此，综合考虑，选择 30 °C 为测定水中硝磺草酮的最佳温度条件。

表 5 不同柱温时硝磺草酮的分离度

温度	分离度	相关系数
20°C	1.59	0.9992
30°C	1.86	0.9998
40°C	1.75	0.9981
50°C	1.63	0.9992

5.8.1.4 色谱柱选择

采用了耐酸性的色谱柱 Agilen ZORBAX SB-C₁₈ 柱（250 mm×4.6 mm，粒径 5μm，pH 耐受范围 1~9）和一般色谱柱 Thermo Hypersil C₁₈ 柱（250 mm×4.6 mm，粒径 5 μm，pH 耐受范围 2~9），进行比较。结果发现 Agilen ZORBAX SB-C₁₈ 柱和 Thermo Hypersil C₁₈ 柱分离度参数分别为 5.98 与 6.74，均能较好分离硝磺草酮。因此使用普通 C₁₈ 柱可满足分析要求。

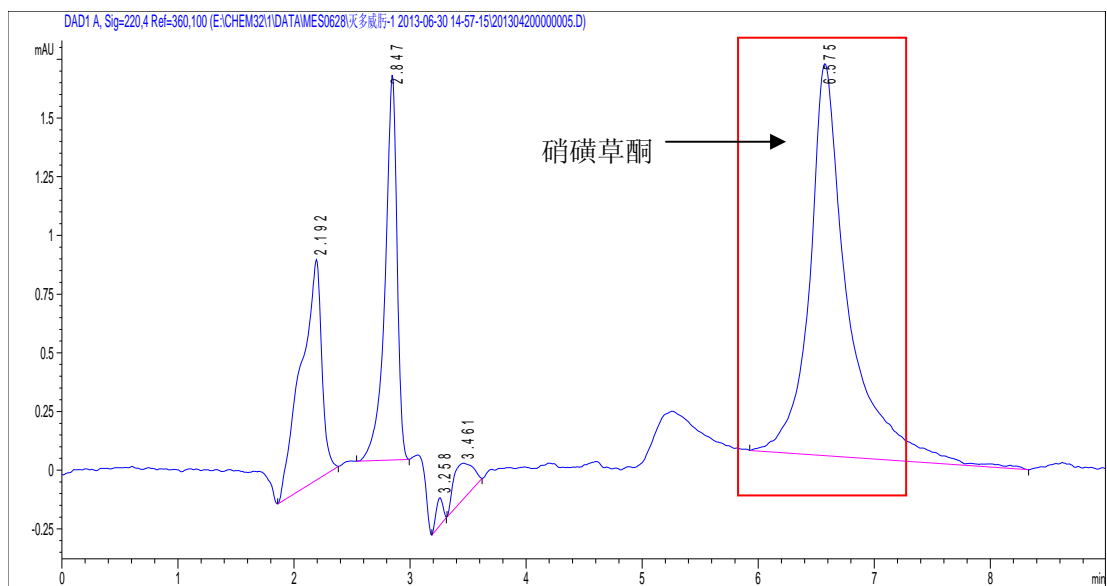


图 13 Agilen ZORBAX SB-C₁₈ 柱

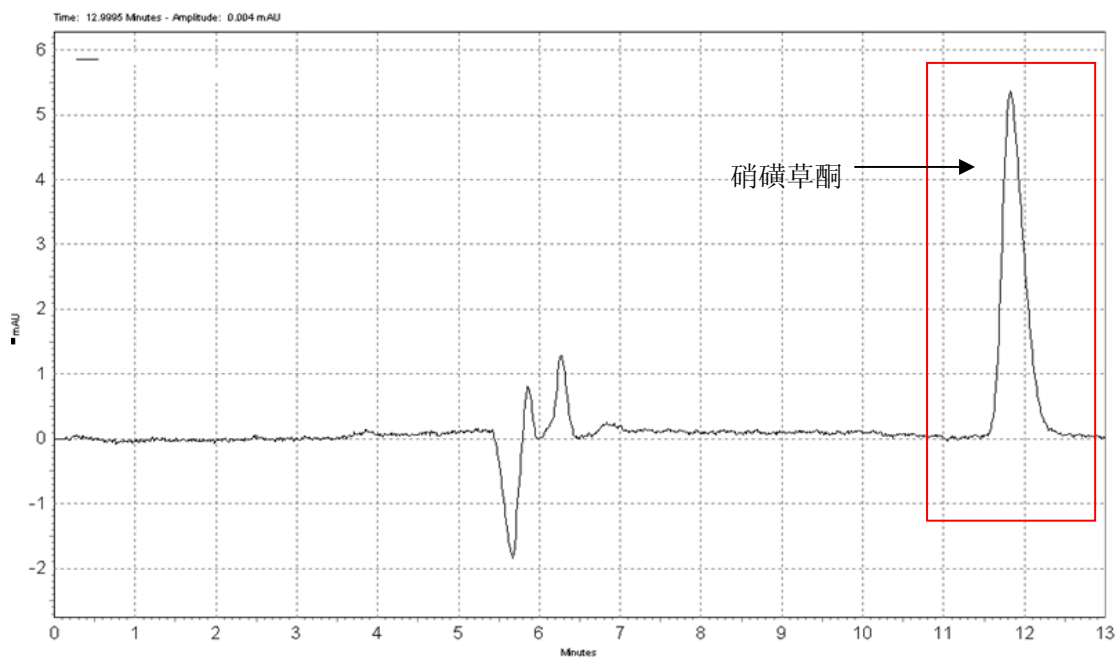


图 14 Thermo Hypersil C18 柱

5.8.1.5 最适波长选择

为确定最佳的测定波长，本文使用二极管阵列检测器，分别对空白及硝磺草酮进行光谱扫描，光谱范围为 190nm~400nm（图 15）。由图可见，硝磺草酮最大吸收出现在 220nm 处，但此波长下干扰过多。在 268nm 处，方法灵敏度不高，因此选择 233nm 作为硝磺草酮检测波长。

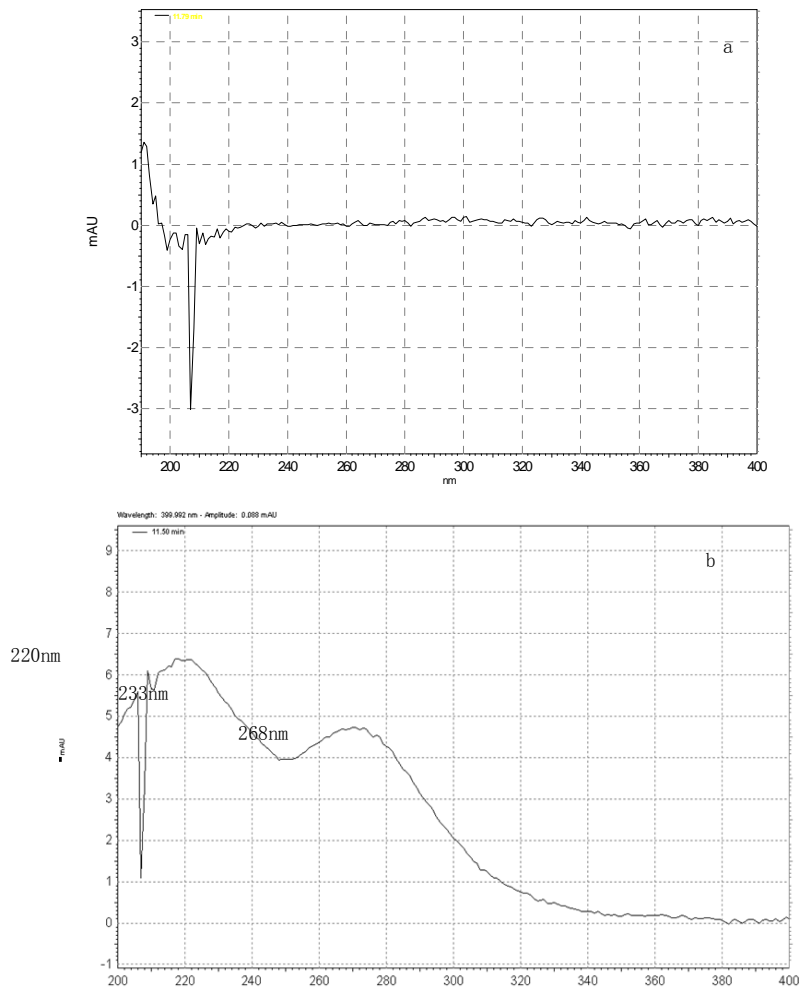


图 15 空白和硝磺草酮光谱图

如果硝磺草酮有检出，应在 268nm 波长下辅助定性予以确认，见图 16。

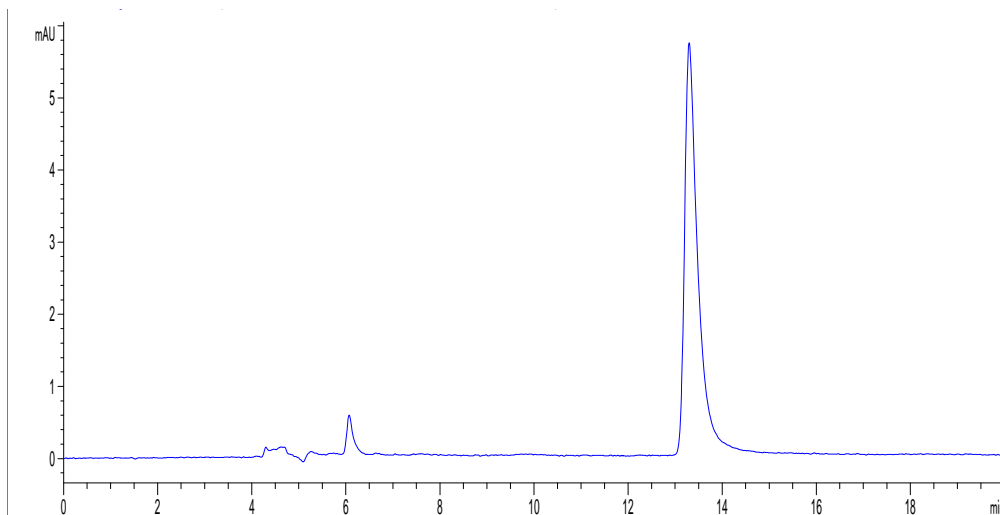


图 16 硝磺草酮标准溶液色谱图 (268nm)

综上所述，采用 Thermo Hypersil C₁₈ 柱 (250 mm×4.6 mm，粒径 5 μm)，柱温为 30 °C，以乙腈：磷酸水溶液 (45:55，v/v) 为流动相，流动相 pH 为 3.0，流速为 0.5 ml/min，紫外

检测器检测波长为 233 nm，进样量为 20 μ l 时，可较好测定硝磺草酮（图 15）。

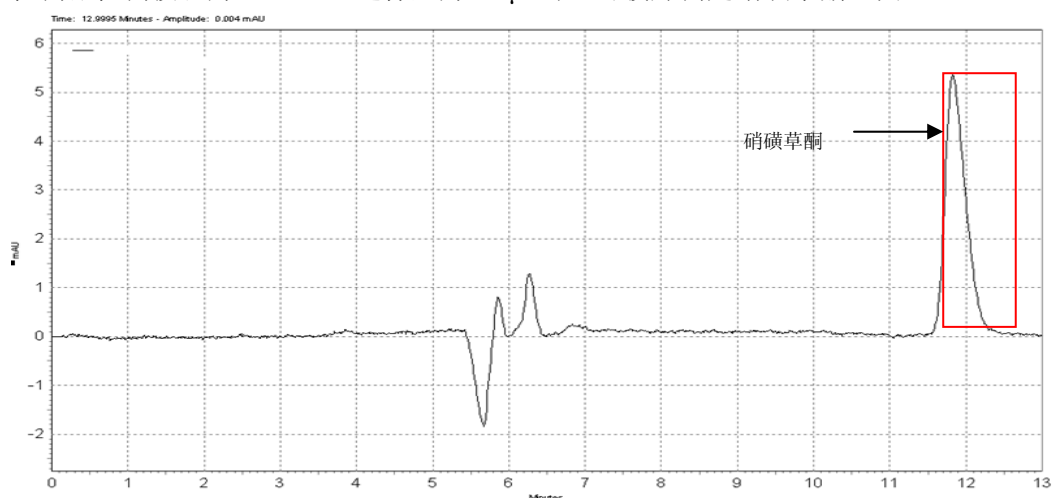


图17 硝磺草酮色谱图

5.8.2 水样 pH 确定

取 50ml 水样中加入硝磺草酮标准后，使水样浓度为 0.0300、0.250、1mg/L。用磷酸将水样的 pH 值分别调为 2，3，4，5 和 7。用 0.45 μ m 针头过滤器过滤后按照测定条件进行测定，三种不同浓度的回收率见表 6。

表 6 不同 pH 值对回收率的影响

	pH	2	3	4	5	7
平均回收率 (%)						
30 μ g/L		79.7	103	103	100	105
250 μ g/L		108	103	99.2	98.5	98.5
1000 μ g/L		103	100	96.1	95.4	95.8

实验结果发现，pH 为 2 时，低浓度硝磺草酮的回收率较低，且流动相 pH 为 3~7 时，硝磺草酮的回收率均大于 90%，为了使样品 pH 与流动相 pH 接近，进样测定时，pH 应调节为 3~4。

5.8.3 标准曲线

以水为溶剂配制硝磺草酮浓度分别为 0.0400、0.100、0.500、1.00、4.00、6.00、10.0mg/L 的系列标准溶液，按照确定的仪器条件进行测定，以浓度为横坐标，峰面积为纵坐标绘制工作曲线，线性范围、回归方程和相关系数见表 7。结果表明：在 0.0400~10.0mg/L 范围内，硝磺草酮浓度与峰面积有良好的线性关系，相关系数为 0.9996。

表 7 硝磺草酮的线性范围、回归方程和相关系数

化合物	线性范围	回归方程	相关系数
硝磺草酮	0.0400~10.0mg/L	Y=141.27X-2439.8	0.9996

5.8.4 方法检出限及测定下限

根据《环境监测分析方法标准制修订技术导则》（HJ168-2010），方法检出限及测定下限的

测定步骤为：连续进样低浓度的标准物质，计算仪器的信噪比，信噪比对应浓度的 3 倍即为仪器的检出限。按照样品的全部分析步骤，对浓度值或含量为估计方法检出限值 2~5 倍的样品进行 n ($n \geq 7$) 次平行测定，计算方法检出限。按照上述方法，通过连续进样低浓度硝磺草酮标准品，最后确定方法添加 0.0400 mg/L，进行 7 次平行测定，水样直接进样测定检出限结果见表 8。

表 8 方法检出限、测定下限 ($n=7$)

平行样品编号	硝磺草酮	
测定结果($\mu\text{g/L}$)	1	0.0430
	2	0.0421
	3	0.0376
	4	0.0439
	5	0.0403
	6	0.0442
	7	0.0396
平均值 \bar{X} (mg/L)	0.0415	
标准偏差 S	0.0025	
t 值	3.14	
方法检出限(mg/L)	0.008	
测定下限(mg/L)	0.032	

从上表可见，做检出限时，测定的数值在第二位就开始波动，因此检出限应保留两位数。该方法检出限为 0.008mg/L，测定下限为 0.032mg/L。我国《农药工业水污染排放标准》（初稿）》中规定，现有企业水中硝磺草酮排放限值为 1.00mg/L，现有和新建企业水污染物特别排放限值为 0.500mg/L。因此，该方法检出限可以满足水质硝磺草酮监测要求。

5.8.5 精密度

选择硝磺草酮低（测定下限附近浓度）、中和高浓度三个浓度点来观察方法的精密度。取 50.0ml 水样，加入硝磺草酮标准品，使水样中硝磺草酮浓度分别为 0.040 mg/L，1.00mg/L 和 8.00mg/L，按照所建立的分析方法，每个浓度平行做 6 次，分别计算硝磺草酮的相对标准偏差，结果见表 9。硝磺草酮相对标准偏差在 1.1%~5.9%之间。

表 9 硝磺草酮精密度 ($n=6$)

平行样品编号	0.040 mg/L	1.00mg/L	8.00mg/L	
测定结果	1	0.0385	0.951	6.99
	2	0.0391	0.954	7.02
	3	0.0421	0.954	6.90
	4	0.0433	0.958	6.90
	5	0.0383	0.979	6.89
	6	0.0371	0.967	7.34
平均值 \bar{X}	0.040	0.961	7.007	
标准偏差 S	0.002	0.011	0.172	
相对标准偏差 RSD(%)	6.1	1.1	2.5	

5.8.6 准确度

分别选取地表水（青岛市大沽河河流）、生活污水（青岛市李村河污水厂）、含硝磺草酮工业废水（山东某生产硝磺草酮的企业）进行加标测定，加标测定结果见表 10-表 12。工业废水样品中硝磺草酮的谱图见图 18-图 19。

表 10 地表水中加入硝磺草酮标准后测定结果（n=6）

平行号		地表水		地表水		地表水	
		样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品
测定结果 (mg/L)	1	0.00	38.5	0.00	8.26	0.00	7.68
	2	0.00	39.3	0.00	9.19	0.00	7.84
	3	0.00	42.1	0.00	9.17	0.00	7.99
	4	0.00	43.7	0.00	8.78	0.00	7.94
	5	0.00	38.3	0.00	9.27	0.00	7.87
	6	0.00	37.1	0.00	9.03	0.00	7.97
平均值 \bar{X} (mg/L)		0.00	39.7	0.00	8.95	0.00	7.88
加标量 μ (mg/L)		0.040		1.00		8.00	
加标回收率 P(%)		99.1		89.5		98.5	

表 11 生活污水中加入硝磺草酮标准后测定结果（n=6）

平行号		生活污水		生活污水		生活污水	
		样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品
测定结果 (mg/L)	1	0.00	34.8	0.00	0.823	0.00	7.79
	2	0.00	39.6	0.00	0.877	0.00	7.85
	3	0.00	39.1	0.00	0.834	0.00	7.96
	4	0.00	37.9	0.00	0.896	0.00	7.87
	5	0.00	34.5	0.00	0.891	0.00	7.88
	6	0.00	39.9	0.00	0.869	0.00	7.88
平均值 \bar{X} (mg/L)		0.00	37.6	0.00	0.865	0.00	7.87
加标量 μ (mg/L)		0.040		1.00		8.00	
加标回收率 P(%)		94.1		86.6		98.4	

表 12 工业废水中加入硝磺草酮标准后测定结果（n=6）

平行号		硝磺草酮废水		硝磺草酮废水	
		样品	加标样品	样品	加标样品
测定结果 (mg/L)	1	0.287	0.333	0.296	1.22
	2	0.273	0.309	0.289	1.22
	3	0.252	0.291	0.246	1.17
	4	0.292	0.333	0.272	1.22
	5	0.276	0.313	0.232	1.10
	6	0.266	0.300	0.239	1.14
平均值 \bar{X} (mg/L)		274	0.313	0.262	1.18
加标量 μ (mg/L)		0.040		1.00	
加标回收率 P(%)		97.1		91.5	

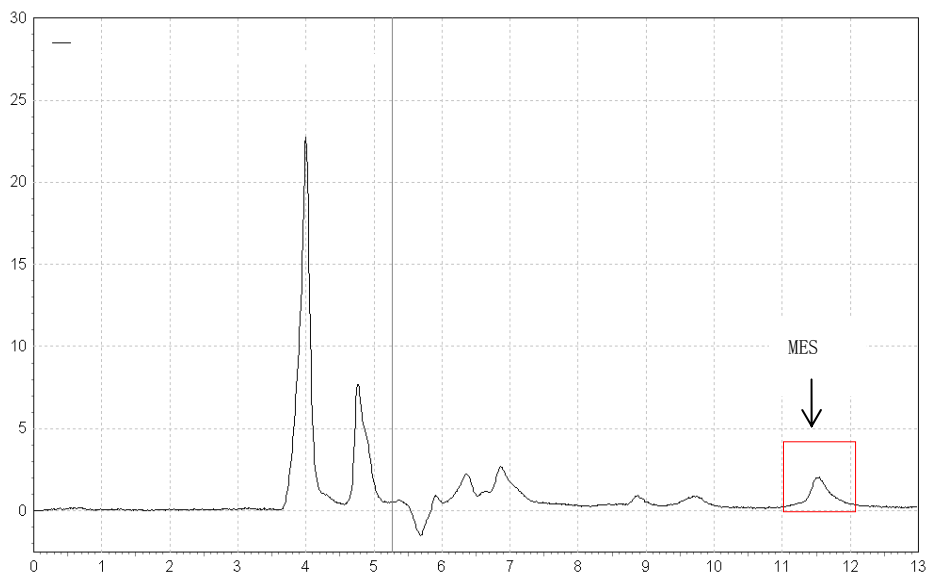


图 18 废水硝磺草酮谱图（未加标）

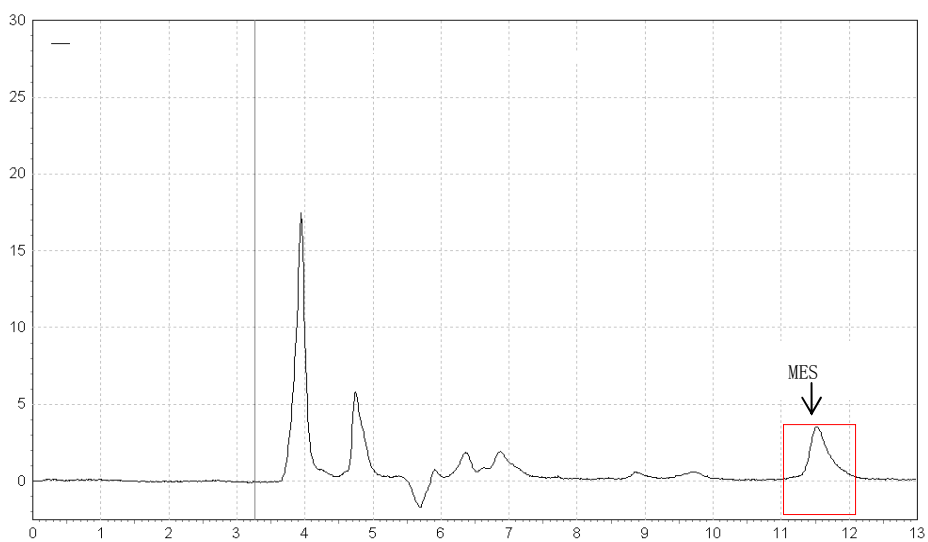


图 19 废水硝磺草酮谱图（加标 0.300mg/L）

5.9 结果计算

样品中硝磺草酮的含量 ρ 按照公式（1）计算。

$$\rho = \rho_{\text{标}} \quad (1)$$

式中： ρ ——水样中硝磺草酮的含量，mg/L；

$\rho_{\text{标}}$ ——由标准曲线计算所得硝磺草酮的含量，mg/L；

5.10 质量控制和质量保证

基本按照分析程序，规定了包括空白试验、平行样、校准、连续校准、内标、替代物回收率、样品基体加标和质量控制样品、废物处理等几个方面的质量保证和质量控制内容，涵盖了全部分析过程。

5.10.1 空白试验

每批样品（20 个）至少做一个空白样品，空白中硝磺草酮浓度应低于检出限。

5.10.2 初始校准

校准曲线的相关系数 ≥ 0.999 。

5.10.3 中间浓度检验

样品分析时应进行中间浓度检验，中间浓度的测定值与曲线的值相对偏差应 $\leq 15\%$ ，否则应建立新的校准曲线。

5.10.4 平行样

每批样品（20 个）应带一个平行样，平行样的相对偏差在 20%以内。

5.10.5 加标样

每批样品（20 个）应进行一个空白加标样和基体加标样的分析。空白加标样回收率应控制在 80%~120%，基体加标回收率应控制在 70%~130%。

6 方法验证

按照《环境监测分析方法标准制修订技术导则》(HJ 168-2010)和《国家环境污染物监测方法标准制修订工作暂行要求》(环科函[2009]10 号)的要求，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，编制方法验证报告，验证数据主要包括检出限、测定下限、精密度以及加标回收率等。

6.1 方法验证方案

6.1.1 参与方法验证的实验室、验证人员的基本情况

表 13 参与方法验证的实验室、验证人员的基本情况

编号	验证单位	验证人员	性别	年龄	职务或职称	所学专业	参加分析工作年限
1	山东省环境监测中心站	朱晨	女	45	研究员	分析化学	24
		郭文建	男	30	工程师	分析化学	3
		颜涛	男	34	工程师	微生物学	8
2	辽宁北方环境检测技术有限公司	李欣	女	28	实验分析师	环境科学	2
3	青岛中一监测有限公司	宋罡星	男	28	仪器室主任	应用化学	2
		卜庆尖	男	29	无	食品质量与安全	4
4	农业部农产品检测中心（青岛）	于彦彬	女	52	研究员	分析化学	25

5	济南市环境监测中心站	李海滨	男	31	助理工程师	应用化学	7
6	泰安市环境保护监测站	赵玉娟	女	29	助工	环境科学	6
		崔然	女	27	助工	预防兽医学	1
		刘敏	女	47	高工	环境工程	26

6.1.2 方法的验证方案

1、检出限

用水配制 7 个浓度为 0.040mg/L 的硝磺草酮标准溶液，用标准曲线计算测定值，计算 7 次测定值的标准偏差 S，方法检出限 MDL=S×3.143。

2、精密度

分别取三组每组 6 个浓度分别为 0.050、0.500、3.00mg/L 的硝磺草酮标准溶液，分别进行测定，用标准曲线计算测定值。

3、准确度的测定

分别采集地表水、生活污水、工业废水样品，进行加标实验。其中地表水选择的是青岛市大沽河河流水样，其氨氮值为 0.18mg/L，化学需氧量值小于 10mg/L；生活污水选择的是青岛市李村河污水厂出口的水，其氨氮值为 0.40mg/L，化学需氧量值为 28mg/L；工业废水选择的是山东某农药生产企业的生产车间废水，呈黄褐色。

取青岛市大沽河河流水样 2 份，经 0.45μm 醋酸纤维膜过滤后，直接进样，计算平均值。

分别取三组青岛市大沽河河流水样各 6 份，经 0.45μm 醋酸纤维膜过滤后，在三组水样中分别加入 0.050、0.250、0.500mg/L 硝磺草酮标准溶液，直接进样，计算测定值。

取青岛市李村河污水厂出口水水样 2 份，经 0.45μm 醋酸纤维膜过滤后，直接进样，计算平均值。

分别取三组青岛市李村河污水厂出口水水样各 6 份，经 0.45μm 醋酸纤维膜过滤后，在三组水样中分别加入 0.050、0.250、0.500mg/L 硝磺草酮标准溶液，直接进样，计算测定值。

取山东某农药生产废水处理前的水样 2 份，经 0.45μm 醋酸纤维膜过滤后，直接进样，计算平均值。

分别取三组山东某农药生产废水处理前的水样各 6 份，经 0.45μm 醋酸纤维膜过滤后，将水样稀释至 0.300、1.20、4.00mg/L，在三组中分别加入 0.250mg/L 硝磺草酮标准溶液，直接进样，计算测定值。

6.2 方法验证过程

(1) 筛选有资质的 6 家验证单位。向验证单位提供方法草案、验证方案、标准溶液和验证报告格式。验证单位按照方法草案准备实验用品，在规定时间内完成验证实验并反馈验证结果报告。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。提供。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。

(2) 验证数据收集、确认、汇总和统计。

6.3 方法验证结论

(1) 验证过程中 6 家验证实验室未报告异常值的情况。

(2) 6 家验证实验室对硝磺草酮进行测定，硝磺草酮的方法检出限为 10.0 $\mu\text{g/L}$ ，测定下限为 40.0 $\mu\text{g/L}$ 。

(3) 6 家实验室分别对浓度为 0.050mg/L、0.500mg/L、3.00mg/L 的硝磺草酮标准样品进行了平行 6 次的精密度测试，实验室内相对标准偏差为：0.8%~5.2%、0.5%~1.7%、0.3%~1.9%；实验室间相对标准偏差为：8.3%、2.4%、3.6%；重复性限 r 为：0.005mg/L、0.018mg/L、0.097mg/L，再现性限 R 分别为：0.013mg/L、0.038mg/L、0.320mg/L。

6 家实验室对地表水分别加标 0.050mg/L、0.250mg/L、0.500mg/L 时，平均加标回收率范围分别为：91.7%~120%、94.7%~106%、98.8%~105%。生活污水分别加标 0.050mg/L、0.250mg/L、0.500mg/L 时，平均加标回收率范围分别为：91.9%~118%、94.7%~104%、96.8%~107%。对硝磺草酮浓度为 0.3mg/L、1.2mg/L 和 4.0mg/L 的工业废水加标 0.250mg/L 时，平均加标回收率范围分别为：92.8%~113%、91.1%~111%、89.5%~118%。

7 与开题报告的差异说明

根据开题论证会的论证意见，标准名称修改为“水质硝磺草酮的测定液相色谱法”，因实际环境中硝磺草酮的含量可以直接进样测定，所以删去了前处理的部分，修改为直接进样测定。

8 参考文献

- [1] 苏少泉. 硝磺草酮在玉米田的使用问题[J]. 现代化农业, 2008, 10: 1~2.
- [2] 苏少泉. 甲基磺草酮开发与使用[J]. 农药, 2004, 43 (5): 193~195.
- [3] 孔德洋, 石利利, 单正军, 吴星卫, 王菲, 高士祥. 除草剂甲基磺草酮在土壤中的吸附及淋溶特性[J]. 中国环境科学, 2008, 28 (8): 753~57.
- [4] 贺敏, 贾春虹, 平华. 三酮类除草剂硝磺草酮的环境行为研究进展[J]. 农药, 2012, 51 (6): 402~404.
- [5] 李爱军, 李凤兰; 牟峻, 王明泰, 张代辉, 符蓉. 液相色谱-串联质谱法测定食品中甲基磺草酮[J]. 理化检验—化学分册, 2011, 47 (5): 586~589.
- [6] 农药工业水污染物排放标准 (初稿).
- [7] 进出口食品中硝草酮残留量的测定 (编制说明).
- [8] Alferness P, Wiebe L. Determination of mesotrione residue and metabolites in crops, soil, and water by liquid chromatography with fluorescence detection[J]. Agric Food Chem, 2002, 50: 3926~3934.
- [9] Barchanska H, Rusek M, Szatkowska A. New procedures for simultaneous determination of mesotrione and atrazine in water and soil, comparison of the degradation processes of mesotrione and atrazine[J]. Environmental Monitoring and Assessment, 2011, 184(1): 321~334.

[10]庞民好, 刘顺, 张利辉, 康占海, 陶晔, 吴立强, 刘颖超. 新型玉米田除草剂甲基磺草酮在土壤中残留的高效液相色谱分析. 河北农业大学学报, 2007, 30 (5): 75~78.

[11]Tatiana Alekseeva, Yury Kolyagin, Martine Sancelme, Pascale Besse-Hoggan. Effect of soil properties on pure and formulated mesotrione adsorption onto vertisol (Limagne plane, Puy-de-Dôme, France)[J]. Chemosphere, 2014, 111: 177-183.

[12]Daniela V. Šojić, Dejan Z. Orčić, Dragana D. Četojević-Simin, Vesna N. Despotović, Biljana F. Abramović. Kinetics and the mechanism of the photocatalytic degradation of mesotrione in aqueous suspension and toxicity of its degradation mixtures[J]. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2014, 392: 67-75.

[13]Milica S. Jović, Biljana P. Dojčinović, Vesna V. Kovačević, Bratislav M. Obradović, Milorad M. Kuraica, Uroš M. Gašić, Goran M. Roglič. Effect of different catalysts on mesotrione degradation in water falling film DBD reactor[J]. Chemical Engineering Journal, 2014, 248(15): 63-70.

[14]Maria Vittoria Pinna, Pier Paolo Roggero, Giovanna Seddaiu, Alba Pusino. Soil sorption and leaching of active ingredients of Lumax® under mineral or organic fertilization[J]. Chemosphere, 2014, 111: 372-378.

[15]Freitas L G, Gotz Ch W, Ruff M, Ruff M, Singer P H, Muller S R. Quantification of the new triketone herbicides, sulcotrione and mesotrione and other important herbicides and metabolites at the ng/L level in surface waters using liquid chromatography-tandem mass spectrometry[J]. J. Chromatography A, 2004, 1028 (2): 277~286.

[16] Stoob K, Singer H P, Gozetz C W. Fully automated online solid phase extraction coupled directly to liquid chromatography-tandem-mass spectrometry. Quantification of sulfonoamides antibiotics, neutral and acidic pesticides at low concentration in surface waters[J]. J. Chromatography A, 2005, 1097 (1/2): 138~147.

[17] Gervais G, Brosillon S, Laplanche A, Helen C. Ultra pressure liquid chromatography electrospray tandem mass spectrometry for multiresidue determination of pesticides in water[J]. Journal of Chromatography A, 2008, 1202 (2): 163~172.

[18] 张代辉, 滕国生, 李正强, 李爱军, 康明芹, 牟峻. 高效液相色谱-串联质谱法测定食品中硝磺草酮[J]. 分析化学, 2012, 40 (5): 811~812.

[19]Durand Stephanie, Sancelme Martine, Pascale Besse-Hoggan, Bruno Combourieu. Biodegradation pathway of mesotrione: Complementarities of NMR, LC-NMR and LC-MS for qualitative and quantitative metabolic profiling[J]. Chemosphere, 2010, 81: 372~380.

[20]EPA Environmental Chemistry Laboratory TMR0661B: Liquid Chromatographic Determination with Fluorescence Detection of ZA1296,4-methylsulfonyl-2-nitrobenzoic Acid and 2-amino-4- methylsulfonyl-benzoic Acid in Soil, 1997.

[21]EPA Environmental Chemistry Laboratory TMR0643B: Liquid Chromatographic Determination with Fluorescence Detection of ZA1296,4-methylsulfonyl-2-nitrobenzoic Acid and 2-amino-4- methylsulfonyl-benzoic Acid-A modification of TMR0643B.

方法验证报告

方法名称: 水质硝磺草酮的测定液相色谱法

项目承担单位: 青岛市环境监测中心站

验证单位: 农业部农产品检测中心(青岛)、山东省环境监测中心站、
济南市环境监测中心站、泰安市环境保护监测站、辽宁北方环境检测
技术有限公司、青岛中一监测有限公司

项目负责人及职称: 谭丕功

通讯地址: 青岛市延安一路 39 号

电话: 0532-82869261

报告编写人及职称: 郎印海

报告日期: 2015 年 6 月 10 日

按照《环境监测分析方法标准制修订技术导则》（HJ/T168-2010）的规定组织 6 家有资质的实验室进行对《水质硝磺草酮的测定液相色谱法》进行方法验证，其中实验室 1 为山东省环境监测中心站，实验室 2 为辽宁北方环境检测技术有限公司，实验室 3 为青岛中一监测有限公司，实验室 4 为农业部农产品检测中心（青岛），实验室 5 为济南市环境监测中心站，实验室 6 为泰安市环境保护监测站。

其中山东省环境监测中心站、济南市环境监测中心站、泰安市环境监测中心站是由相关人员带着标准及样品到其实验室，由其实验室人员进行样品配制、分析及数据处理工作，农业部农产品检测中心（青岛）、辽宁北方环境检测技术有限公司、青岛中一监测有限公司则是安排实验人员统一在青岛市环境监测中心站进行样品的配制，然后将配制好的样品带回实验室分析，并进行数据的处理。另外山东省环境监测中心站用到的色谱柱长度为 150mm。对验证数据进行汇总及统计分析，其结果如下：

1.1 实验室基本情况

表1-1参加验证的人员情况登记表

编号	验证单位	验证人员	性别	年龄	职务或职称	所学专业	参加分析 工作年限
1	山东省环境监测中心站	朱晨	女	45	研究员	分析化学	24
		郭文建	男	30	工程师	分析化学	3
		颜涛	男	34	工程师	微生物学	8
2	辽宁北方环境检测技术有限公司	李欣	女	28	实验分析师	环境科学	2
3	青岛中一监测有限公司	宋罡星	男	28	仪器室主任	应用化学	2
		卜庆尖	男	29	无	食品质量与安全	4
4	农业部农产品检测中心（青岛）	于彦彬	女	52	研究员	分析化学	25
5	济南市环境监测中心站	李海滨	男	31	助理工程师	应用化学	7
6	泰安市环境保护监测站	赵玉娟	女	29	助工	环境科学	6
		崔然	女	27	助工	预防兽医学	1
		刘敏	女	47	高工	环境工程	26

6	泰安市环境监测中心站	Waters高效液相色谱仪	e2695	L09SM7077A	良好
---	------------	---------------	-------	------------	----

编号	验证实验室	仪器名称	规格型号	仪器出厂编号	性能状况
1	山东省环境监测中心站	安捷伦高效液相色谱仪	Agilent1260 G1311B	DEAB706860	正常
2	辽宁北方环境检测技术有限公司	岛津高效液相色谱仪	LC-20A	L20134814093/L20494800480	良好
3	青岛中一监测有限公司	高效液相色谱仪	LC1260	DEABB05963	正常
4	农业部农产品检测中心（青岛）	Waters 高效液相色谱仪	Alliance2695	A02SM7017M	良好
5	济南市环境监测中心站	高效液相色谱仪	岛津LC-20A	L20154604348	良好

表1-2 使用仪器情况登记表

1.2 方法检出限、测定下限测试数据

表 1-3 方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位：山东省环境监测中心站

测试日期：2015-01-21

平行样品编号	硝磺草酮	
测定结果(mg/L)	1	0.0414
	2	0.0365
	3	0.0437
	4	0.0371
	5	0.0373
	6	0.0391
	7	0.0384
平均值 \bar{X} (mg/L)		0.0389
标准偏差 S		0.0023
<i>t</i> 值		3.14
方法检出限(mg/L)		0.008
测定下限(mg/L)		0.032

表 1-4 方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位：辽宁北方环境检测技术有限公司

测试日期：2015-01-23

平行样品编号	硝磺草酮	
测定结果(mg/L)	1	0.0406
	2	0.0400
	3	0.0435
	4	0.0387
	5	0.0394
	6	0.0443
	7	0.0443
—		0.0415
标准偏差 S		0.0024
<i>t</i> 值		3.14
方法检出限(mg/L)		0.008
测定下限(mg/L)		0.032

表 1-5 方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位：青岛中一监测有限公司

测试日期：2015-01-29

平行样品编号		硝磺草酮
测定结果(mg/L)	1	0.0451
	2	0.0509
	3	0.0498
	4	0.0445
	5	0.0507
	6	0.0460
	7	0.0496
—		0.0481
标准偏差 S		0.0028
t 值		3.14
方法检出限(mg/L)		0.009
测定下限(mg/L)		0.036

表 1-6 方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位：农业部农产品检测中心（青岛）

测试日期：2015-01-28

平行样品编号		硝磺草酮
测定结果(mg/L)	1	0.0458
	2	0.046
	3	0.0531
	4	0.0461
	5	0.0479
	6	0.0513
	7	0.0522
—		0.0489
标准偏差 S		0.0032
t 值		3.14
方法检出限(mg/L)		0.010
测定下限(mg/L)		0.040

表 1-7 方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位：济南市环境监测中心站

测试日期：2015-01-25

平行样品编号		硝磺草酮
测定结果(mg/L)	1	0.0431
	2	0.0514
	3	0.0436
	4	0.0434
	5	0.0456
	6	0.0451
	7	0.0530
—		0.0465

标准偏差 S	0.0041
t 值	3.14
方法检出限(mg/L)	0.013
测定下限(mg/L)	0.052

表 1-8 方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位：泰安市环境保护监测站

测试日期：2015-01-06

平行样品编号	硝磺草酮	
测定结果(mg/L)	1	0.0398
	2	0.0358
	3	0.0409
	4	0.0380
	5	0.0348
	6	0.0418
	7	0.0408
平均值 \bar{X} (mg/L)	0.0388	
标准偏差 S	0.0027	
t 值	3.14	
方法检出限(mg/L)	0.009	
测定下限(mg/L)	0.036	

1.3 方法精密度测试数据

表 1-9 精密度测试数据

验证单位：山东省环境监测中心站

测试日期：2015-01-21

平行样品编号	0.050mg/L	0.500mg/L	3.00mg/L	
测定结果	1	0.048	0.507	3.12
	2	0.046	0.499	3.10
	3	0.046	0.508	3.11
	4	0.048	0.507	3.13
	5	0.049	0.512	3.11
	6	0.046	0.509	3.11
平均值 \bar{X}	0.047	0.507	3.11	
标准偏差 S	0.0013	0.0043	0.010	
相对标准偏差 RSD(%)	2.8	0.8	0.3	

表 1-10 精密度测试数据

验证单位：辽宁北方环境检测技术有限公司

测试日期：2015-01-23

平行样品编号		0.050 mg/L	0.500mg/L	3.00mg/L
测定结果	1	0.057	0.490	2.85
	2	0.060	0.493	2.85
	3	0.055	0.491	2.87
	4	0.059	0.498	2.84
	5	0.056	0.488	2.84
	6	0.059	0.492	2.81
平均值 \bar{X}		0.058	0.492	2.84
标准偏差 S		0.0020	0.0034	0.0197
相对标准偏差 RSD(%)		3.4	0.7	0.7

表 1-11 精密度测试数据

验证单位：青岛中一监测有限公司

测试日期：2015-01-29

平行样品编号		0.050 mg/L	0.500mg/L	3.00mg/L
测定结果	1	0.058	0.497	3.02
	2	0.056	0.487	3.02
	3	0.057	0.491	3.00
	4	0.057	0.504	3.01
	5	0.057	0.482	3.01
	6	0.057	0.495	3.01
平均值 \bar{X}		0.057	0.493	3.01
标准偏差 S		0.0006	0.0078	0.0075
相对标准偏差 RSD(%)		1.1	1.6	0.25

表 1-12 精密度测试数据

验证单位：农业部农产品检测中心（青岛）

测试日期：2015-01-28

平行样品编号		0.050mg/L	0.500mg/L	3.00mg/L
测定结果	1	0.051	0.489	2.99
	2	0.056	0.508	3.05
	3	0.049	0.497	3.01
	4	0.051	0.498	3.00
	5	0.054	0.487	2.90
	6	0.053	0.489	2.94
平均值 \bar{X}		0.052	0.495	2.98

标准偏差 S	0.0025	0.0080	0.0534
相对标准偏差 RSD(%)	4.8	1.6	1.8

表 1-13 精密度测试数据

验证单位：济南市环境监测中心站

测试日期：2015-01-25

平行样品编号	0.050mg/L	0.500mg/L	3.00mg/L	
测定结果	1	0.050	0.532	3.13
	2	0.047	0.521	3.03
	3	0.047	0.529	3.16
	4	0.054	0.523	3.21
	5	0.048	0.531	3.10
	6	0.051	0.508	3.13
平均值 \bar{X}	0.050	0.524	3.13	
标准偏差 S	0.0027	0.0090	0.0602	
	5.5	1.7	1.9	

表 1-14 精密度测试数据

验证单位：泰安市环境保护监测站

测试日期：2015-01-06

平行样品编号	0.050 mg/L	0.500mg/L	3.00mg/L	
测定结果	1	0.049	0.504	3.10
	2	0.051	0.509	3.10
	3	0.051	0.506	3.11
	4	0.050	0.506	3.11
	5	0.050	0.503	3.08
	6	0.050	0.509	3.11
平均值 \bar{X}	0.050	0.506	3.10	
标准偏差 S	0.0008	0.0025	0.0117	
	1.5	0.5	0.4	

1.4 方法准确度测试数据

表 1-15 硝磺草酮废水加标测试数据

验证单位：山东省环境监测中心站

测试日期：2015-01-21

平行号	硝磺草酮废水		硝磺草酮废水		
	样品	加标样品	样品	加标样品	
测定结果 (mg/L)	1	0.333	0.590	1.16	1.39
	2	0.332	0.581	1.17	1.39
	3	0.333	0.580	1.21	1.40
	4	0.335	0.587	1.15	1.40

	5	0.339	0.584	1.20	1.39
	6	0.330	0.581	1.10	1.39
平均值 \bar{X} (mg/L)		0.333	0.584	1.17	1.40
加标量 μ (mg/L)		0.250		0.250	
加标回收率 P(%)		100		91.1	

表 1-16 硝磺草酮废水加标测试数据

验证单位：辽宁北方环境检测技术有限公司

测试日期：2015-01-21

平行号		硝磺草酮废水		硝磺草酮废水	
		样品	加标样品	样品	加标样品
测定结果 (mg/L)	1	0.327	0.553	1.04	1.30
	2	0.322	0.556	1.03	1.29
	3	0.321	0.561	1.02	1.29
	4	0.320	0.560	1.03	1.30
	5	0.326	0.554	1.03	1.29
	6	0.331	0.556	1.04	1.30
平均值 \bar{X} (mg/L)		0.325	0.557	1.03	1.30
加标量 μ (mg/L)		0.250		0.250	
加标回收率 P(%)		92.8		105	

表 1-17 硝磺草酮废水加标测试数据

验证单位：青岛中一监测有限公司

测试日期：2015-01-29

平行号		硝磺草酮废水		硝磺草酮废水	
		样品	加标样品	样品	加标样品
测定结果 (mg/L)	1	0.321	0.584	1.09	1.33
	2	0.322	0.590	1.11	1.33
	3	0.310	0.594	1.21	1.32
	4	0.311	0.582	1.19	1.33
	5	0.315	0.597	1.06	1.33
	6	0.319	0.583	1.00	1.33
平均值 \bar{X} (mg/L)		0.320	0.589	1.09	1.33
加标量 μ (mg/L)		0.250		0.250	
加标回收率 P(%)		107		97.2	

表 1-18 硝磺草酮废水加标测试数据

验证单位：农业部农产品检测中心（青岛）

测试日期：2015-01-28

平行号		硝磺草酮废水		硝磺草酮废水	
		样品	加标样品	样品	加标样品
测定结果	1	0.329	0.555	1.00	1.30

(mg/L)	2	0.322	0.570	0.90	1.28
	3	0.320	0.551	1.12	1.27
	4	0.318	0.525	1.08	1.25
	5	0.310	0.582	1.07	1.29
	6	0.333	0.565	1.01	1.21
平均值 \bar{X} (mg/L)		0.322	0.558	1.05	1.27
加标量 μ (mg/L)		0.250		0.250	
加标回收率 P(%)		98.1		104	

表 1-19 硝磺草酮废水加标测试数据

验证单位：济南市环境监测中心站

测试日期：2015-01-25

平行号		硝磺草酮废水		硝磺草酮废水	
		样品	加标样品	样品	加标样品
测定结果 (mg/L)	1	0.312	0.568	1.01	1.29
	2	0.310	0.567	1.00	1.25
	3	0.315	0.570	1.04	1.29
	4	0.307	0.572	1.11	1.26
	5	0.316	0.567	1.15	1.22
	6	0.310	0.566	0.95	1.27
平均值 \bar{X} (mg/L)		0.313	0.568	1.03	1.26
加标量 μ (mg/L)		0.250		0.250	
加标回收率 P(%)		113		111	

表 1-20 硝磺草酮废水加标测试数据

验证单位：泰安市环境保护监测站

测试日期：2015-01-06

平行号		硝磺草酮废水		硝磺草酮废水	
		样品	加标样品	样品	加标样品
测定结果 (mg/L)	1	0.207	0.459	0.799	1.02
	2	0.205	0.456	0.795	1.03
	3	0.203	0.452	0.802	1.03
	4	0.199	0.473	0.804	1.03
	5	0.207	0.461	0.790	1.02
	6	0.201	0.463	0.793	1.03
平均值 \bar{X} (mg/L)		0.205	0.406	0.799	1.03
加标量 μ (mg/L)		0.250		0.250	
加标回收率 P(%)		93.7		91.1	

表 1-21 地表水样品加标测试数据

验证单位：山东省环境监测中心站

测试日期：2015-01-21

平行号		地表水		地表水		地表水	
		样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品
测定结果 (mg/L)	1	0.00	0.0529	0.00	0.253	0.00	0.498
	2	0.00	0.0497	0.00	0.250	0.00	0.495
	3	0.00	0.0498	0.00	0.251	0.00	0.501
	4	0.00	0.0540	0.00	0.250	0.00	0.496
	5	0.00	0.0498	0.00	0.250	0.00	0.497
	6	0.00	0.0510	0.00	0.246	0.00	0.501
平均值 \bar{X} (mg/L)		0.00	0.0512	0.00	0.250	0.00	0.498
加标量 μ (mg/L)		0.050		0.250		0.500	
加标回收率 P(%)		102		100		99.5	

表 1-22 地表水样品加标测试数据

验证单位：辽宁北方环境检测技术有限公司

测试日期：2015-01-23

平行号		地表水		地表水		地表水	
		样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品
测定结果 (mg/L)	1	0.00	0.0640	0.00	0.267	0.00	0.491
	2	0.00	0.0604	0.00	0.264	0.00	0.495
	3	0.00	0.0629	0.00	0.263	0.00	0.492
	4	0.00	0.0521	0.00	0.262	0.00	0.496
	5	0.00	0.0638	0.00	0.264	0.00	0.497
	6	0.00	0.0565	0.00	0.266	0.00	0.495
平均值 \bar{X} (mg/L)		0.00	0.0600	0.00	0.264	0.00	0.494
加标量 μ (mg/L)		0.050		0.250		0.500	
加标回收率 P(%)		120		106		98.8	

表 1-23 地表水样品加标测试数据

验证单位：青岛中一监测有限公司

测试日期：2015-01-29

平行号		地表水		地表水		地表水	
		样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品
测定结果 (mg/L)	1	0.00	0.0585	0.00	0.249	0.00	0.503
	2	0.00	0.0562	0.00	0.251	0.00	0.510
	3	0.00	0.0591	0.00	0.253	0.00	0.501
	4	0.00	0.0564	0.00	0.248	0.00	0.515
	5	0.00	0.0586	0.00	0.250	0.00	0.497
	6	0.00	0.0573	0.00	0.249	0.00	0.496
平均值 \bar{X} (mg/L)		0.00	0.0577	0.00	0.250	0.00	0.504
加标量 μ (mg/L)		0.050		0.250		0.500	
加标回收率 P(%)		115		99.9		101	

表 1-24 地表水样品加标测试数据

验证单位：农业部农产品检测中心（青岛）

测试日期：2015-01-28

平行号		地表水		地表水		地表水	
		样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品
测定结果 (mg/L)	1	0.00	0.0442	0.00	0.235	0.00	0.492
	2	0.00	0.0508	0.00	0.246	0.00	0.510
	3	0.00	0.0514	0.00	0.232	0.00	0.495
	4	0.00	0.0487	0.00	0.253	0.00	0.508
	5	0.00	0.0478	0.00	0.231	0.00	0.498
	6	0.00	0.0518	0.00	0.222	0.00	0.505
平均值 \bar{X} (mg/L)		0.00	0.0491	0.00	0.237	0.00	0.501
加标量 μ (mg/L)		0.050		0.250		0.500	
加标回收率 P(%)		98.2		94.7		100	

表 1-25 地表水样品加标测试数据

验证单位：济南市环境监测中心站

测试日期：2015-01-25

平行号		地表水		地表水		地表水	
		样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品
测定结果 (mg/L)	1	0.00	0.0532	0.00	0.278	0.00	0.498
	2	0.00	0.0568	0.00	0.263	0.00	0.528
	3	0.00	0.0529	0.00	0.259	0.00	0.539
	4	0.00	0.0508	0.00	0.249	0.00	0.542
	5	0.00	0.0513	0.00	0.251	0.00	0.515
	6	0.00	0.0509	0.00	0.268	0.00	0.519
平均值 \bar{X} (mg/L)		0.00	0.0527	0.00	0.261	0.00	0.523
加标量 μ (mg/L)		0.050		0.250		0.500	
加标回收率 P(%)		105		105		105	

表 1-26 地表水样品加标测试数据

验证单位：泰安市环境保护监测站

测试日期：2015-01-06

平行号		地表水		地表水		地表水	
		样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品
测定结果 (mg/L)	1	0.00	0.0487	0.00	0.254	0.00	0.490
	2	0.00	0.0495	0.00	0.248	0.00	0.505
	3	0.00	0.0483	0.00	0.250	0.00	0.512
	4	0.00	0.0473	0.00	0.252	0.00	0.516

	5	0.00	0.0467	0.00	0.248	0.00	0.508
	6	0.00	0.0510	0.00	0.253	0.00	0.508
平均值 \bar{X} (mg/L)		0.00	0.0486	0.00	0.251	0.00	0.507
加标量 μ (mg/L)		0.050		0.250		0.500	
加标回收率 P(%)		97.1		100		101	

表 1-27 生活污水样品加标测试数据

验证单位：山东省环境监测中心站

测试日期：2015-01-21

平行号		生活污水		生活污水		生活污水	
		样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品
测定结果 (mg/L)	1	0.00	0.0454	0.00	0.251	0.00	0.497
	2	0.00	0.0461	0.00	0.250	0.00	0.494
	3	0.00	0.0510	0.00	0.248	0.00	0.499
	4	0.00	0.0478	0.00	0.250	0.00	0.494
	5	0.00	0.0490	0.00	0.249	0.00	0.493
	6	0.00	0.0486	0.00	0.249	0.00	0.495
平均值 \bar{X} (mg/L)		0.00	0.0480	0.00	0.250	0.00	0.495
加标量 μ (mg/L)		0.050		0.250		0.500	
加标回收率 P(%)		95.9		99.8		99.1	

表 1-28 生活污水样品加标测试数据

验证单位：辽宁北方环境检测技术有限公司

测试日期：2015-01-21

平行号		生活污水		生活污水		生活污水	
		样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品
测定结果 (mg/L)	1	0.00	0.0606	0.00	0.259	0.00	0.495
	2	0.00	0.0564	0.00	0.264	0.00	0.488
	3	0.00	0.0501	0.00	0.261	0.00	0.499
	4	0.00	0.0555	0.00	0.262	0.00	0.489
	5	0.00	0.0596	0.00	0.263	0.00	0.499
	6	0.00	0.0532	0.00	0.256	0.00	0.498
平均值 \bar{X} (mg/L)		0.00	0.0559	0.00	0.261	0.00	0.495
加标量 μ (mg/L)		0.050		0.250		0.500	
加标回收率 P(%)		112		104		98.9	

表 1-29 生活污水样品加标测试数据

验证单位：青岛中一监测有限公司

测试日期：2015-01-29

平行号		生活污水		生活污水		生活污水	
		样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品

测定结果 (mg/L)	1	0.00	0.0594	0.00	0.247	0.00	0.490
	2	0.00	0.0596	0.00	0.246	0.00	0.482
	3	0.00	0.0591	0.00	0.252	0.00	0.484
	4	0.00	0.0593	0.00	0.251	0.00	0.480
	5	0.00	0.0586	0.00	0.249	0.00	0.485
	6	0.00	0.0583	0.00	0.250	0.00	0.482
平均值 \bar{X} (mg/L)		0.00	0.0591	0.00	0.249	0.00	0.484
加标量 μ (mg/L)		0.050		0.250		0.500	
加标回收率 P(%)		118		99.8		96.8	

表 1-30 生活污水样品加标测试数据

验证单位：农业部农产品检测中心（青岛）

测试日期：2015-01-28

平行号		生活污水		生活污水		生活污水	
		样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品
测定结果 (mg/L)	1	0.00	0.0487	0.00	0.247	0.00	0.476
	2	0.00	0.0514	0.00	0.241	0.00	0.510
	3	0.00	0.0511	0.00	0.244	0.00	0.496
	4	0.00	0.0435	0.00	0.251	0.00	0.484
	5	0.00	0.0490	0.00	0.247	0.00	0.487
	6	0.00	0.0474	0.00	0.248	0.00	0.497
平均值 \bar{X} (mg/L)		0.00	0.0485	0.00	0.246	0.00	0.492
加标量 μ (mg/L)		0.050		0.250		0.500	
加标回收率 P(%)		97.0		98.5		98.4	

表 1-31 生活污水样品加标测试数据

验证单位：济南市环境监测中心站

测试日期：2015-01-25

平行号		生活污水		生活污水		生活污水	
		样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品
测定结果 (mg/L)	1	0.00	0.0509	0.00	0.257	0.00	0.531
	2	0.00	0.0523	0.00	0.256	0.00	0.552
	3	0.00	0.0528	0.00	0.256	0.00	0.506
	4	0.00	0.0516	0.00	0.269	0.00	0.571
	5	0.00	0.0528	0.00	0.261	0.00	0.531
	6	0.00	0.0526	0.00	0.263	0.00	0.527
平均值 \bar{X} (mg/L)		0.00	0.0522	0.00	0.260	0.00	0.537
加标量 μ (mg/L)		0.050		0.250		0.500	
加标回收率 P(%)		104		104		107	

表 1-32 生活污水样品加标测试数据

验证单位：泰安市环境保护监测站

测试日期：2015-01-06

平行号		生活污水		生活污水		生活污水	
		样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品
测定结果 (mg/L)	1	0.00	0.0481	0.00	0.229	0.00	0.503
	2	0.00	0.0453	0.00	0.246	0.00	0.499
	3	0.00	0.0433	0.00	0.240	0.00	0.504
	4	0.00	0.0446	0.00	0.243	0.00	0.506
	5	0.00	0.0492	0.00	0.231	0.00	0.506
	6	0.00	0.0451	0.00	0.232	0.00	0.505
平均值 \bar{X} (mg/L)		0.00	0.0459	0.00	0.2367	0.00	0.504
加标量 μ (mg/L)		0.050		0.250		0.500	
加标回收率 P(%)		91.9		94.7		101	

2 方法验证数据汇总

2.1 检出限、测定下限汇总

各验证实验室按照本方法中样品分析的全部步骤，平行测定 7 次，计算硝磺草酮检出限和测定下限，结果见表 2-1

表2-1各实验室检出限和测定下限数据汇总表

实验室号	硝磺草酮	
	检出限(mg/L)	测定下限(mg/L)
1	0.008	0.032
2	0.008	0.032
3	0.009	0.036
4	0.010	0.040
5	0.013 (离群值)	0.052 (离群值)
6	0.009	0.036
最终结果	0.010	0.040

对表 2-1 六家实验室检出限的数据，使用 Grubbs 进行检验后，发现 0.013 为离群值 ($T_{0.05,6}=1.823 < T_6=1.863$)，因此舍去该值，因此最后取检出限为 0.010mg/L。

2.2 方法精密度数据汇总

表 2-2 各实验室精密度测试数据汇总表

实验室号	0.050(mg/L)			0.500(mg/L)			3.00(mg/L)		
	$-\bar{x}_i$	Si	RSDi(%)	$-\bar{x}_i$	Si	RSDi(%)	$-\bar{x}_i$	Si	RSDi(%)
1	0.047	1.4	3.1	0.507	4.5	0.9	3.11	8.9	0.3
2	0.058	2.0	3.5	0.492	3.7	0.8	2.84	19.6	0.7
3	0.057	0.4	0.8	0.492	7.9	1.6	3.01	7.5	0.3
4	0.052	2.3	4.3	0.495	7.8	1.6	2.98	56.1	1.6
5	0.050	2.6	5.2	0.524	8.9	1.7	3.12	59.2	1.9
6	0.050	0.7	1.4	0.506	2.6	0.5	3.10	9.2	0.3

\bar{x}	0.052	0.503	3.03
S'	0.004	0.012	0.110
RSD' (%)	8.3	2.4	3.6
重复性限 r	0.005	0.018	0.097
再现性限 R	0.013	0.038	0.320

2.2 方法准确度数据汇总

表 2-3 各实验室硝磺草酮废水加标测试数据汇总表

实验室号	硝磺草酮低浓度废水	硝磺草酮中间浓度废水	硝磺草酮高浓度废水
	Pi	Pi	Pi
1	100	91.1	95.7
2	93	105	118
3	107	97.2	97.1
4	98.1	104	89.5
5	113	111	105
6	93.7	91.1	101
\bar{p}	101	99.9	101
S_p^-	7.8	8.1	9.8
$\bar{P} \pm 2S_p^-$	101±15.6	99.9±16.2	101±19.6

表 2-4 各实验室地表水加标测试数据汇总表

实验室号	地表水加标 0.050(mg/L)	地表水加标 0.250(mg/L)	地表水加标 0.500(mg/L)
	Pi	Pi	Pi
1	102	100	99.5
2	120	106	98.8
3	115	99.9	101
4	98.2	94.7	100
5	105	105	105
6	97.1	100	101
\bar{p}	106	101	101
S_p^-	9.3	3.9	2.0
$\bar{P} \pm 2S_p^-$	106±18.6	101±7.8	101±4.0

表 2-5 各实验室生活污水加标测试数据汇总表

实验室号	生活污水加标 0.050(mg/L)	生活污水加标 0.250(mg/L)	生活污水加标 0.500(mg/L)
	Pi	Pi	Pi
1	95.9	99.8	99.1

2	112	104	98.9
3	118	99.8	96.8
4	97.0	98.5	98.4
5	104	104	107
6	91.9	94.7	101
\bar{P}	103	100	100
S_p^-	10.2	3.6	3.7
$\bar{P} \pm 2S_p^-$	103±20.4	100±7.2	100±7.4

3 方法验证结论

(1) 6家验证实验室对硝磺草酮进行测定，硝磺草酮的方法检出限为0.010mg/L，测定下限为0.040μg/L。

(2) 6家实验室分别对浓度为0.050mg/L、0.500mg/L、3.00mg/L的硝磺草酮标准样品进行了平行6次的精密度测试，实验室内相对标准偏差为：0.8%~5.2%、0.5%~1.7%、0.3%~1.9%；实验室间相对标准偏差为：8.3%、2.4%、3.6%；重复性限r为：0.005mg/L、0.018mg/L、0.097mg/L，再现性限R分别为：0.013mg/L、0.038mg/L、0.320mg/L。

6家实验室对地表水分别加标0.050mg/L、0.250mg/L、0.500mg/L时，平均加标回收率范围分别为：91.7%~120%、94.7%~106%、98.8%~105%。生活污水分别加标0.0500mg/L、0.250mg/L、0.500mg/L时，平均加标回收率范围分别为：91.9%~118%、94.7%~104%、96.8%~107%。对硝磺草酮浓度为0.300mg/L、1.20mg/L和4.00mg/L的工业废水加标0.250mg/L时，平均加标回收率范围分别为：92.8%~113%、91.1%~111%、89.5%~118%。