《土壤中15种农药残留量的测定 气相色谱-串联质谱法》地方标准编制说明

一、工作简况

（一）任务来源

根据山东省市场监督管理局、山东省农业农村厅《关于下达2019 年度农业领域地方标准计划的通知》（鲁市监标字〔2019〕373 号），《土壤中15种农药残留量的测定 气相色谱-串联质谱法》列入2019 年度农业领域地方标准计划（第170项）

本文件由山东省农业标准化技术委员会种植业标准化分技术委员会归口。

（二）起草单位、主要起草人及任务分工

1. 主要起草单位

山东省烟台市农业科学研究院、济宁市兖州区农业技术推广中心、招远市夏甸镇人民政府。

2. 主要起草人

姚杰、鹿泽启、杜冰、姜蔚、柳璇、臧宏伟、王雪景、李霞、兰丰、王春晓、于维忠、王志新、段小娜、李晓亮、周先学、刘传德。

3. 任务分工

山东省烟台市农业科学研究院主要负责标准的立项需求调研、标准编制进度把关、标准文本及编制说明的起草修改完善、征求意见的汇总、归纳和处理等事项。济宁市兖州区农业技术推

广中心、招远市夏甸镇人民政府主要负责协助征集相关方意见。其中：姚杰负责标准起草编写、优化实验条件、对各相关方的意见和建议进行总结、归纳和处理。鹿泽启、杜冰、姜蔚、柳璇、臧宏伟、王雪景、李霞、兰丰、王春晓、于维忠对标准技术内容以及相关标准协调进行把关。王志新、段小娜、李晓亮、周先学、刘传德负责组织召开标准研讨会议，对标准编制进度进行把控。

（三）起草过程

2019 年接受任务后，研究制定了工作方案、技术路线和主要措施，编写了计划任务书，此后主要开展如下工作：

（1）、2020 年 1 月～6 月，成立标准起草小组，开展资料查询和调研工作，制定实施方案。

（2）、2020 年 7 月～9 月，以土壤加标和当地土壤样品为试材，对所确定的检测方法进行精密度、准确度和重复性试验。

（3）、2020 年 10 月～12 月，继续以土壤加标和当 地土壤样品为试材，对所确定的检测方法进行精密度、准确度和重复性试验，优化检测方法和测试条件。

（4）、2021 年 1 月～2021 年 4 月，根据农业部公告 2386 号《农药残留检测方法国家标准指南》关于检测方法验证工作的要求，分别邀请了青岛中一监测有限公司、山东同济测试科技股份有限公司、中维安全检测认证集团有限公司和青岛谱尼测试有限公司 4 家单位对该标准方法进行验证，分析实验室间验证结果。

（5）、2021 年 5 月，对标准征求意见稿向社会进行广泛的意见征集，向科研机构、高等院校和使用者等 30 家单位或专家进

行征集，收到回函的单位或专家27个共计80条意见，不采纳18条，部分采纳1条，其他61条意见全部采纳，3家单位无意见，详细内容见《征求意见汇总处理表》。拟于2022年7月组织相关专家进行标准的现场评审，根据现场评审专家意见，对标准进行完善和修改，形成报批稿，报山东省农业标准审评委员会。

二、地方标准制定目的和意义

在农业生产过程中，化学农药诸如杀虫剂、杀菌剂、除草剂以及植物生长调节剂等的使用是不可缺少的。化学农药的应用对提高农作物产量和促进生产力的发展起到了积极作用，但是伴随而来的是农药残留问题。土壤是重要的环境要素之一，又是常用的废物处理场所，它接受着大气、水中污染物的迁移和转化。据报道，通过叶面喷施的农药大约有60%进入土壤。我国是一农业大国，土壤乃农业根本，土壤中农药残留分析是一门综合性强、涉及面光的分析学科。随着科学技术的迅猛发展，人类对食品安全的重视程度不断提高。因此，对于土壤中中农药残留的检测意义重大。

α-666、β-666、γ-666、δ-666、乙烯菌核利、杀螟硫磷、毒死蜱、三唑酮、腐霉利、异菌脲、联苯菊酯、甲氰菊酯、氯氟氰菊酯、氟氯氰菊酯、氯氰菊酯等农药在土壤中常有检出。上述部分农药半衰期长，部分农药在环境中的使用范围广，在土壤中残留量不断累计，这在一定程度上影响了相关农产品出口。随着各国对食品安全的日益重视，对农药的监管更加严格，因此，加强上述农药在土壤中的监测及制定相关农药在土壤中的残留分析

方法标准有实际意义。

目前我国国标中土壤中农药残留量检测方法标准有 GB/T 14550-2003 土壤中六六六和滴滴涕测定的气相色谱法，另有农业行业标准：NY/T 1616-2008 土壤中 9 种磺酰脲类除草剂残留量的测定液相色谱—质谱法及 NY/T 2067-2011 土壤中 13 种磺酰脲类除草剂残留量的测定液相色谱串联质谱法，烟草行业标准 YC/T 386-2011 土壤中有机氯农药残留量的测定气相色谱法，环境行业标准：HJ 614-2011 土壤中毒鼠强的测定气相色谱法，等多残留或单残留方法标准。为了建立一种快速、简便、准确的检测方法，本实验室通过试验，建立了利用乙腈提取，盐析离心，弗罗里矽柱净化后定容，气相色谱-质谱/质谱仪测定的检测方法，方法的检出限、精密度等均能满足土壤样品检验的要求，具有广泛的应用价值。

该方法标准的研制，对农产品产地环境（土壤、灌溉水）的保护可起到重要作用，进而保障农产品产业的健康、可持续发展有积极和深远的意义。同时，该标准的研制，对推进产地环境普查，确保无公害、绿色农产品的健康协调发展发挥重要作用。

三、地方标准编制原则、主要技术内容和确定依据

（一）标准的编制原则

坚持先进性、科学性、可操作性、实用性相统一。严格执行和着重参照了《标准化工作导则　第 1 部分：标准的结构和编写规则》（GB/T 1.1-2020）、《标准编写规则　第 4 部分：化学分析方法》（GB/T 20001.4-2015）等有关标准编写方面的标准，本

标准的制定以精密、灵敏、准确、高效、低成本为原则，在试验验证基础上，转化为山东省地方标准。

（二）标准编写的主要依据

1.编制依据

本标准在研制过程中严格按照山东省地方标准制定、修订的有关规定，参考相关的国际和国内标准，围绕环境安全要求进行制订，使本标准具有一定的先进性、通用性、科学性和可操作性。标准的编写规则及表述按照GB/T 1.1-2020《标准化工作导则第1部分：标准化文件的结构和起草规则》、GB/T 6379.1-2004《测量方法与结果的准确度（正确度与精密度）第1部分：总则与定义》、GB/T 6379.2-2004《测量方法与结果的准确度（正确度与精密度）第2部分：确定标准测量方法重复性与再现性的基本方法》、GB/T 20001.4-2015《标准编写规则 第4部分：试验方法标准》和农业部公告2386号《农药残留检测方法国家标准指南》的要求进行编写。

2.参考资料

[1]城乡建设环境保护部环境保护局. 环境监测分析方法[M] .北京:中国环境科学出版社,1986.

[2]鲁如坤主编. 金银花农业化学分析方法[M] . 北京:中国农业科技出版社,1999,477 - 490.

[3]西北农学院,华南农业大学主编. 农业化学研究法上册[M]1 第二版. 北京:农业出版社,1987,159 - 161.

[4] 中华人民共和国农业行业标准《农作物中农药残留试验

准则》(NY/T 788-2018)

[5] 蒋子刚，顾雪梅. 分析测试中的数理统计与质量保证. 上海：华东化学院出版社，1991.

[6] 中华人民共和国国家标准《测量方法与结果的准确度(正确度与精密度) 第1部分：总则与定义》(GB/T 6379.1-2004)

[7] 中华人民共和国国家标准《测量方法与结果的准确度(正确度与精密度) 第2部分：确定标准测量方法重复性与再现性的基本方法》(GB/T 6379.2-2004)

（三）主要技术内容

本标准主要包括范围、规范性引用文件、原理、试剂与材料、仪器和设备、分析步骤、结果计算等重要内容。实验室对该标准方法进行了实验室内部验证和实验室之间验证，保证了方法的可靠性和准确性。

1.提取溶剂的选择

土壤样品制备加标后，分别用乙腈、丙酮和乙酸乙酯溶液直接提取土壤样品，对比用10 mL水浸泡土壤样品后再分别用乙腈、丙酮和乙酸乙酯溶液提取，从而确定提取方法和提取溶剂。最终结果表明，土壤样品加水浸泡后，用乙腈提取，15种农药回收均较好，因此最终选择土壤样品加水浸泡后用乙腈提取。

2.净化方法的选择

分别用弗罗里矽柱，选择丙酮-正己烷溶液（1+9，体积比）作为洗脱溶剂。依次用5 mL、10 mL、15 mL丙酮-正己烷溶液（1+9，体积比）洗脱，在洗脱体积为10 mL时，15种农药的回收率均达

到要求，当洗脱体积大于 10 mL 时，土壤中的杂质也更多被洗脱出，因此洗脱体积定为 10 mL。

3. 基质效应

为验证土壤样品的基质效应，选择用阴性土壤样品作为校准基质，配制不同浓度的标准溶液作为基质校准标准溶液，再用乙酸乙酯配制相同系列浓度的标准溶液作比较，发现基质配标几乎没有影响，最终决定用乙酸乙酯配制标准溶液。考虑到不同种类土壤的差异，做了不同种类土壤的加标回收，发现也没有明显的基质效应。

4. 仪器参数的优化

通过优化色谱分析条件，采用 SH-Rxi-5Sil MS 毛细管柱、程序升温，15 种目标化合物在 22 min 内流出。三重四级杆质谱条件的优化主要包括母离子、子离子、碰撞能量等。找到目标化合物母离子后，运用仪器自带功能优化其离子对与最佳碰撞能量。

5. 结论

建立一种快速、简便、准确的检测方法，本实验室通过试验，建立了利用乙腈提取，盐析离心，弗罗里矽柱净化后定容，气相色谱-质谱/质谱仪测定的检测方法，方法的检出限、精密度等均能满足土壤样品检验的要求。

（四）方法研究报告

1. 化合物基本信息

15 种农药基本信息见附表 1。

2. LC-MS/MS 测定条件的优化

2.1 色谱条件

色谱条件主要包括色谱柱的选择和载气流速。本研究考察了不同色谱分析条件下农药的色谱行为。

气相参考条件：色谱柱：SH-Rxi-5Sil MS 30 m×0.25 mm ×0.25 μm，或相当者；

色谱柱温度：50℃保留 1 min，25 ℃/min 升至 125 ℃，10 ℃/min 升至 300 ℃，保留 7 min；载气：氦气，纯度≥99.999%，流速 1.5 mL/min；进样口温度：250℃；进样量：1 μL；进样方式：不分流进样。

2.2 质谱条件

质谱条件：电子轰击源；70 eV；离子源温度：200℃；GC-MS 接口温度：250 ℃；溶剂延迟：1.5 min；多反应监测(MRM)：每种农药分别选择一对定量离子、两对定性离子。所有需要检测离子对按照出峰顺序，分时段分别检测。每种农药的保留时间、定量离子对、定性离子对和碰撞电压，15 种农药的质谱参数见表 1。

表1. 15种农药测定的质谱参数

序号	中文名称	保留时间 min	定量离子对	碰撞电压/V	定性离子对	碰撞电压/V	定性离子对	碰撞电压/V
1	α-666	10.80	180.90-144.90	16	218.90-182.90	8	218.90-144.90	20
2	β-666	11.33	180.90-144.90	16	218.90-182.90	8	218.90-144.90	20
3	γ-666	11.48	180.90-144.90	16	218.90-182.90	8	218.90-144.90	20
4	δ-666	12.06	180.90-144.90	16	218.90-182.90	8	218.90-144.90	20
5	乙烯菌核利	12.71	212.00-172.00	16	285.00-212.00	12	212.00-145.00	24
6	杀螟硫磷	13.26	277.00-260.00	6	277.00-109.10	14	260.00-125.10	12
7	毒死蜱	13.57	196.90-168.90	14	313.90-257.90	14	313.90-285.90	8
8	三唑酮	13.78	208.10-181.00	10	208.10-111.00	22	208.10-127.00	14
9	腐霉利	14.60	283.00-96.00	10	285.00-96.00	10	283.00-68.00	24
10	异菌脲	17.75	314.00-245.00	12	314.00-56.00	22	316.00-247.00	12
11	联苯菊酯	17.88	181.10-166.10	12	181.10-179.10	12	181.10-153.10	8
12	甲氰菊酯	18.07	181.10-152.10	22	265.10-210.10	12	181.10-127.10	28
13	氯氟氰菊酯-1	18.68	208.00-181.00	8	197.00-141.00	12	197.00-161.00	8
14	氯氟氰菊酯-2	18.86	208.00-181.00	8	197.00-141.00	12	197.00-161.00	8
15	氟氯氰菊酯-1	20.21	163.10-127.10	6	163.10-91.00	14	226.10-206.10	14

16	氟氯氰菊酯-2	20.31	163.10-127.10	6	163.10-91.00	14	226.10-206.10	14
17	氟氯氰菊酯-3	20.37	163.10-127.10	6	163.10-91.00	14	226.10-206.10	14
18	氟氯氰菊酯-4	20.41	163.10-127.10	6	163.10-91.00	14	226.10-206.10	14
19	氯氰菊酯-1	20.53	163.10-127.10	6	163.10-91.00	14	181.10-152.10	22
20	氯氰菊酯-2	20.64	163.10-127.10	6	163.10-91.00	14	181.10-152.10	22
21	氯氰菊酯-3	20.70	163.10-127.10	6	163.10-91.00	14	181.10-152.10	22
22	氯氰菊酯-4	20.74	163.10-127.10	6	163.10-91.00	14	181.10-152.10	22

3. 试样制备

土壤鲜样，除去样品中的异物（枝棒、叶片、石子、动植物残体等）后，充分混匀。将样品冻干，并过 2 mm 孔径筛，装入洁净容器，密封避光，粘贴唯一性标识，于-18 ℃及以下条件保存备用。

4. 前处理方法的优化

4.1 提取液的确定

本研究以乙腈为溶剂进行提取，并加入氯化钠，通过盐析作用而使水相和乙腈相分离，去除水及水溶性杂质，并增加各农药在乙腈相中的分配比。

4.2 提取方式的确定

称取 10 g 试样（精确至 0.01 g）于 50 mL 具塞刻度离心管中，加入 10 mL 水浸泡 1 h，准确加入乙腈 10.0 mL，于 50 ℃水浴振荡器上振荡提取 30 min 后，加入 5 g 氯化钠，剧烈振荡 1 min，4500 r/min 离心 5 min。准确吸取 5.0 mL 上清液于 15 mL 具塞离心管中，将离心管放于 80 ℃水浴锅上加热，氮气吹至近干，待净化。

4.3 固相萃取柱的确定

提取液经固相萃取柱净化，是近年来广泛应用的一种用于农药残留检测的样品前处理净化技术，具有净化效果好、可靠等优

点。用5 mL丙酮-正己烷溶液预淋洗固相萃取柱，弃去淋洗液。下接15 mL刻度离心管，将上述待净化试样用5.0 mL丙酮-正己烷溶液洗涤至固相萃取柱中，重复一次。将盛有淋洗液的离心管置于氮吹仪上，在水浴温度50 ℃条件下，氮吹蒸发至小于5 mL，用乙酸乙酯定容至5.0 mL，在旋涡混匀器上混匀，用微孔滤膜过滤。

5. 方法的特异性

在确定仪器检测方法之后，按照标准文本中空白试验的要求进行了空白试验：除不加试样外，采用完全相同的步骤进行平行操作。确认没有干扰定量的色谱峰。色谱图见图1。

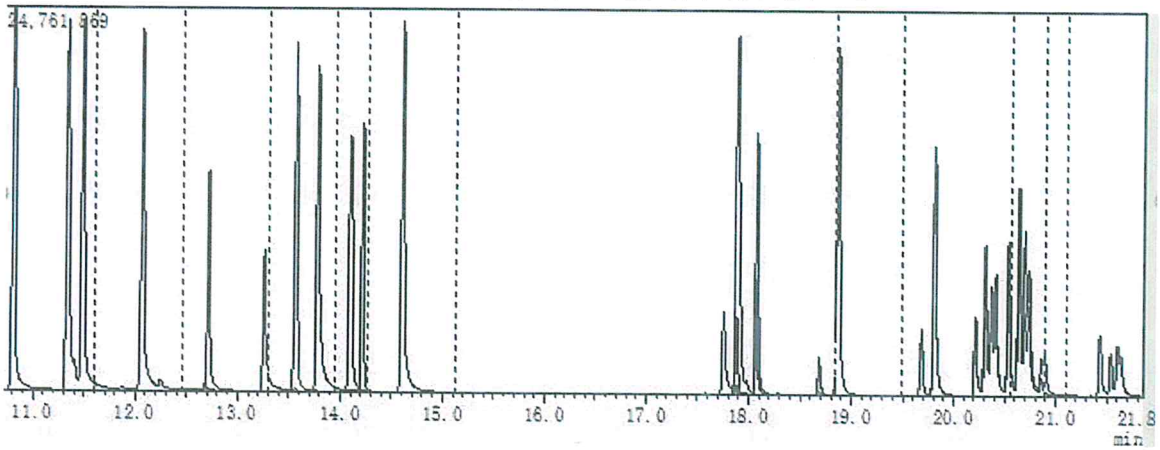


图1　15种农药标准溶液色谱图

6. 方法的定量测定范围

分别准确移取一定体积的标准储备溶液，用乙酸乙酯稀释成10.0 mg/L的标准中间溶液。该溶液配制于棕色容量瓶中，-18℃以下冰箱避光保存。将10.0 mg/L的标准中间溶液用乙酸乙酯逐级稀释为：0.01 mg/L、0.1 mg/L、0.2 mg/L、0.5 mg/L、1.0 mg/L。根据15种农药的浓度与峰面积的响应值进行线性回归，相关系数均大于0.999。具体线性范围、回归方程及相关系数见表2。

表2. 15种农药线性范围、回归方程、相关系数

序号	农药	线性范围 (mg/L)	回归方程	相关系数
1	α-666	0.01~1.0	$Y=3.0\times10^7X+651891$	r=0.9991
2	β-666	0.01~1.0	$Y=2.0\times10^7X-51930$	r=0.9999
3	γ-666	0.01~1.0	$Y=2.0\times10^7X+427827$	r=0.9993
4	δ-666	0.01~1.0	$Y=2.0\times10^7X+195145$	r=0.9998
5	乙烯菌核利	0.01~1.0	$Y=8.0\times10^7X-2.0\times10^6$	r=0.9992
6	杀螟硫磷	0.01~1.0	$Y=7.0\times10^6X-194044$	r=0.9990
7	毒死蜱	0.01~1.0	$Y=2.0\times10^7X-151861$	r=0.9995
8	三唑酮	0.01~1.0	$Y=2.0\times10^7X-445453$	r=0.9992
9	腐霉利	0.01~1.0	$Y=2.0\times10^7X+238298$	r=0.9996
10	异菌脲	0.01~1.0	$Y=4.0\times10^6X-72865$	r=0.9994
11	联苯菊酯	0.01~1.0	$Y=4.0\times10^7X+575600$	r=0.9992
12	甲氰菊酯	0.01~1.0	$Y=2.0\times10^7X-152070$	r=0.9998
13	氯氟氰菊酯	0.01~1.0	$Y=2.0\times10^7X-146696$	r=0.9998
14	氟氯氰菊酯	0.01~1.0	$Y=2.0\times10^7X-439038$	r=0.9995
15	氯氰菊酯	0.01~1.0	$Y=8.0\times10^6X-41521$	r=0.9991

7.方法的准确度及定量限（LOQ）

根据本方法的仪器灵敏度和线性范围，该方法设定 0.01、0.1 和 1.0 mg/kg 三个水平下的添加回收试验，每个添加浓度进行 5 次重复。添加回收数据见表 3。同时考虑粘土、壤土等不同土壤类型的差异，实验室比对时做不同类型的土壤添加回收试验。

根据添加回收试验结果，当添加浓度为 0.01mg/kg 时，15 种农药回收率为 71%~106%，RSD 为 2.0%~10.2%，均在要求范围之内，确定本标准设定的定量限（LOQ）为 0.01mg/kg。

表 3. 15 种农药在土壤中的添加回收结果

化合物	添加水平 mg/kg	回收率 %					平均回收率 %	RSD %
		1	2	3	4	5		
α-六六六	0.01	103	104	99	99	102	101	2.3
	0.1	101	98	100	96	94	98	2.9
	1.0	88	88	90	87	86	88	1.7
β-六六六	0.01	104	102	104	105	98	103	2.7
	0.1	83	107	109	104	98	100	10.5
	1.0	91	103	98	99	89	96	6.1
γ-六六六	0.01	96	94	96	97	90	95	3.0
	0.1	102	99	100	96	95	98	2.9
	1.0	91	91	90	91	93	91	1.2
δ-六六六	0.01	90	91	98	89	93	92	3.9
	0.1	89	98	99	92	95	95	4.4
	1.0	97	97	96	95	97	96	0.9
乙烯菌核利	0.01	84	89	80	87	90	86	4.7
	0.1	100	98	99	93	99	98	2.8
	1.0	102	108	103	104	98	103	3.5
杀螟硫磷	0.01	77	80	75	90	83	81	7.3
	0.1	108	99	91	101	96	99	6.3
	1.0	100	103	108	101	103	103	3.0
毒死蜱	0.01	100	102	97	106	103	102	3.3
	0.1	99	96	102	90	97	97	4.6
	1.0	98	99	103	102	101	101	2.1
三唑酮	0.01	87	77	86	77	86	83	6.2
	0.1	105	97	100	92	89	97	6.6
	1.0	99	94	96	101	99	98	2.8
腐霉利	0.01	100	86	93	91	89	92	5.7
	0.1	101	104	103	98	91	99	5.3
	1.0	98	100	100	99	99	99	0.8
异菌脲	0.01	94	83	71	79	81	82	10.2
	0.1	86	85	92	103	95	92	7.9
	1.0	105	110	104	108	98	105	4.4
联苯菊酯	0.01	91	101	106	86	102	97	8.6
	0.1	102	95	107	108	103	103	5.0
	1.0	89	88	95	91	89	90	3.1
甲氰菊酯	0.01	84	79	77	83	83	81	3.7
	0.1	95	91	92	87	87	90	3.8
	1.0	105	104	106	102	104	104	1.4
氯氟氰菊酯	0.01	83	72	74	71	79	76	6.7
	0.1	90	88	87	84	83	86	3.3
	1.0	98	102	103	103	98	101	2.6
氟氯氰菊酯	0.01	81	80	75	72	77	77	4.8
	0.1	88	87	88	87	85	87	1.4
	1.0	98	106	96	97	102	100	4.1
氯氰菊酯	0.01	83	79	80	80	82	81	2.0
	0.1	102	100	94	95	93	97	4.1
	1.0	96	99	104	95	97	98	3.6

8. 方法的精密度

方法的精密度包括两方面的内容，一是重复性，二是再现性。重复性和再现性相对标准偏差符合性要求分别见表 4 和表 5。按

照 GB/T 6379.2-2004《测量方法与结果的准确度第 2 部分确定标准测量方法重复性与再现性》的基本方法，我们进行了 5 个不同实验室间重复性和再现性的测定（5 家实验室名称见表 6），计算了重复性相对标准偏差、再现性相对标准偏差、重复性限及再现性限，5 个实验室检测结果见表 7。重复性限和再现性限统计结果见表 8.

根据重复性相对标准偏差和再现性相对标准偏差要求，本方法中 15 种农药在 0.01、0.1 和 1.0 mg/kg 三水平添加下的重复性相对标准偏差和再现性相对标准偏差均满足其要求。

表 4. 重复性相对标准偏差符合性要求

被测组分含量 mg/kg	精密度 %
≤0.001	≤36
＞0.001≤0.01	≤32
＞0.01≤0.1	≤22
＞0.1≤1	≤18
＞1	≤14

表 5. 再现性相对标准偏差符合性要求

被测组分含量 mg/kg	精密度 %
＞0.001≤0.01	≤46
＞0.01≤0.1	≤34
＞0.1≤1	≤25
＞1	≤19

表 6. 参加比对实验的实验室名称及编号

序号 i	实验室名称
1	农业农村部果品及苗木质量监督检验测试中心（烟台）
2	青岛中一监测有限公司
3	山东同济测试科技股份有限公司
4	中维安全检测认证集团有限公司
5	青岛谱尼测试有限公司

表 7　15 种农药实验室间重复性及再现性测定结果

组分	实验室 i	含量 mg/kg	测定值/mg/kg					平均值	S^2
α-666	1	0.01	0.0103	0.0104	0.0099	0.0099	0.0102	0.010	5.3E-08
	2		0.0096	0.0103	0.0095	0.0097	0.0090	0.0096	2.2E-07
	3		0.0090	0.0096	0.0099	0.0098	0.0089	0.0094	2.1E-07
	4		0.0101	0.0096	0.0088	0.0092	0.0097	0.0095	2.5E-07
	5		0.0086	0.0092	0.0082	0.0095	0.0093	0.0090	2.9E-07
	1	0.1	0.101	0.098	0.10	0.096	0.094	0.098	8.2E-06
	2		0.093	0.098	0.097	0.092	0.099	0.096	9.7E-06
	3		0.096	0.093	0.097	0.098	0.092	0.095	6.7E-06
	4		0.093	0.098	0.099	0.102	0.096	0.098	1.1E-05
	5		0.099	0.091	0.088	0.102	0.095	0.095	3.3E-05
	1	1.0	0.88	0.88	0.90	0.87	0.86	0.88	2.2E-04
	2		0.99	0.96	0.95	0.97	0.95	0.96	2.8E-04
	3		0.91	0.96	0.97	0.93	0.97	0.95	7.2E-04
	4		0.95	0.97	0.93	0.92	0.90	0.93	7.3E-04
	5		0.95	0.89	0.98	0.94	0.93	0.94	1.1E-03
β-666	1	0.01	0.0104	0.0102	0.0104	0.0105	0.0098	0.0103	7.8E-08
	2		0.0095	0.0093	0.0098	0.0102	0.0088	0.0095	2.8E-07
	3		0.0095	0.0097	0.0099	0.0088	0.0092	0.0094	1.9E-07
	4		0.0099	0.0092	0.0089	0.0093	0.0103	0.0095	3.2E-07
	5		0.0096	0.0103	0.0091	0.0089	0.0099	0.0096	3.3E-07
	1	0.1	0.083	0.107	0.109	0.104	0.098	0.10	1.1E-04
	2		0.092	0.096	0.098	0.095	0.096	0.095	4.8E-06
	3		0.101	0.095	0.093	0.097	0.092	0.096	1.3E-05
	4		0.096	0.098	0.096	0.099	0.092	0.096	7.2E-06
	5		0.088	0.091	0.098	0.101	0.095	0.095	2.7E-05
	1	1.0	0.91	1.03	0.98	0.99	0.89	0.96	3.4E-03
	2		0.93	0.98	0.96	0.95	0.98	0.96	4.5E-04
	3		0.93	0.96	0.91	0.97	0.95	0.94	5.8E-04
	4		1.02	0.96	0.94	0.98	0.97	0.97	8.8E-04
	5		0.84	0.93	0.91	0.97	0.92	0.91	2.2E-03

组分	实验室 i	含量 mg/kg	测定值/mg/kg					平均值	S^2
γ-666	1	0.01	0.0096	0.0094	0.0096	0.0097	0.0090	0.0095	7.8E-08
	2		0.0096	0.0101	0.0088	0.0092	0.0090	0.0093	2.7E-07
	3		0.0089	0.0092	0.0107	0.0096	0.0094	0.0096	4.7E-07
	4		0.0089	0.0094	0.0105	0.0098	0.0097	0.0097	3.4E-07
	5		0.0099	0.0106	0.0094	0.0093	0.0095	0.0097	2.8E-07
	1	0.1	0.102	0.099	0.10	0.096	0.095	0.098	8.3E-06
	2		0.091	0.096	0.095	0.092	0.099	0.095	1.0E-05
	3		0.091	0.087	0.096	0.092	0.098	0.093	1.9E-05
	4		0.093	0.088	0.092	0.096	0.091	0.092	8.5E-06
	5		0.103	0.098	0.095	0.097	0.092	0.097	1.7E-05
	1	1.0	0.91	0.91	0.90	0.91	0.93	0.91	1.2E-04
	2		0.95	0.96	0.92	0.95	0.97	0.95	3.5E-04
	3		0.99	1.01	0.97	0.95	0.96	0.98	5.8E-04
	4		0.97	0.95	0.92	0.96	0.98	0.96	5.3E-04
	5		0.95	0.97	0.91	0.96	0.94	0.95	5.3E-04
δ-666	1	0.01	0.0090	0.0091	0.0098	0.0089	0.0093	0.0092	1.3E-07
	2		0.0097	0.0095	0.0092	0.0093	0.0091	0.0094	5.8E-08
	3		0.0096	0.0091	0.0099	0.0090	0.0092	0.0094	1.4E-07
	4		0.0091	0.0096	0.0099	0.0101	0.0095	0.0096	1.5E-07
	5		0.0089	0.0085	0.0092	0.0096	0.0098	0.0092	2.8E-07
	1	0.1	0.089	0.098	0.099	0.092	0.095	0.095	1.7E-05
	2		0.089	0.092	0.096	0.093	0.090	0.092	7.5E-06
	3		0.095	0.093	0.096	0.098	0.097	0.096	3.7E-06
	4		0.093	0.097	0.094	0.099	0.106	0.098	2.7E-05
	5		0.094	0.092	0.088	0.096	0.091	0.092	9.2E-06
	1	1.0	0.97	0.97	0.96	0.95	0.97	0.96	8.0E-05
	2		0.92	0.95	0.90	0.91	0.92	0.92	3.5E-04
	3		0.98	0.97	0.95	0.97	0.99	0.97	2.2E-04
	4		0.99	1.01	1.02	0.98	0.96	0.99	5.7E-04
	5		0.91	0.95	0.94	0.90	0.94	0.93	4.7E-04

组分	实验室 i	含量 mg/kg	测定值/mg/kg					平均值	S^2
乙烯菌核利	1	0.01	0.0084	0.0089	0.0080	0.0087	0.0090	0.0086	1.7E-07
	2		0.0087	0.0089	0.0096	0.0090	0.0099	0.0092	2.6E-07
	3		0.0092	0.0103	0.0108	0.0095	0.0091	0.0098	5.5E-07
	4		0.0091	0.0097	0.0093	0.0102	0.0094	0.0095	1.8E-07
	5		0.0101	0.0095	0.0088	0.0092	0.0084	0.0092	4.3E-07
	1	0.1	0.10	0.098	0.099	0.093	0.099	0.098	7.7E-06
	2		0.095	0.086	0.092	0.093	0.090	0.091	1.2E-05
	3		0.103	0.095	0.098	0.096	0.097	0.098	9.7E-06
	4		0.088	0.093	0.089	0.097	0.091	0.092	1.3E-05
	5		0.87	0.086	0.092	0.086	0.083	0.087	1.2E-01
	1	1.0	1.02	1.08	1.03	1.04	0.98	1.03	1.3E-03
	2		0.91	0.98	0.95	0.92	0.93	0.94	7.7E-04
	3		0.92	0.93	0.98	0.96	0.98	0.95	7.8E-04
	4		0.92	0.98	0.91	0.96	0.99	0.95	1.3E-03
	5		0.92	0.93	0.98	0.95	0.91	0.94	7.7E-04
杀螟硫磷	1	0.01	0.0077	0.0080	0.0075	0.0090	0.0083	0.0081	3.5E-07
	2		0.0102	0.0105	0.0092	0.0090	0.0093	0.0096	4.4E-07
	3		0.0108	0.0102	0.0099	0.0097	0.0103	0.0102	1.8E-07
	4		0.0103	0.0106	0.0097	0.0099	0.0101	0.0101	1.2E-07
	5		0.0106	0.0103	0.0095	0.0101	0.0097	0.010	2.0E-07
	1	0.1	0.108	0.099	0.091	0.101	0.096	0.099	4.0E-05
	2		0.092	0.096	0.095	0.098	0.090	0.094	1.0E-05
	3		0.105	0.106	0.098	0.101	0.096	0.101	1.9E-05
	4		0.098	0.102	0.097	0.093	0.095	0.097	1.2E-05
	5		0.092	0.095	0.091	0.099	0.101	0.096	1.9E-05
	1	1.0	1.00	1.03	1.08	1.01	1.03	1.03	9.5E-04
	2		0.93	0.97	0.96	0.95	0.98	0.96	3.7E-04
	3		0.99	0.93	1.01	0.97	0.96	0.97	9.2E-04
	4		0.95	0.96	0.99	0.97	1.02	0.98	7.7E-04
	5		0.95	0.96	0.95	0.98	0.93	0.95	3.3E-04

组分	实验室 i	含量 mg/kg	测定值/mg/kg					平均值	S^2
毒死蜱	1	0.01	0.010	0.0102	0.0097	0.0106	0.0103	0.0102	1.1E-07
	2		0.0089	0.0092	0.0099	0.0097	0.0094	0.0094	1.6E-07
	3		0.0098	0.0101	0.0096	0.0092	0.0094	0.0096	1.2E-07
	4		0.0093	0.0097	0.0091	0.0099	0.010	0.0096	1.5E-07
	5		0.0099	0.0096	0.0091	0.0089	0.0095	0.0094	1.6E-07
	1	0.1	0.099	0.096	0.102	0.090	0.097	0.097	2.0E-05
	2		0.092	0.096	0.087	0.093	0.091	0.092	1.1E-05
	3		0.094	0.095	0.099	0.091	0.097	0.095	9.2E-06
	4		0.098	0.091	0.097	0.095	0.090	0.094	1.3E-05
	5		0.101	0.097	0.098	0.092	0.096	0.097	1.1E-05
	1	1.0	0.98	0.99	1.03	1.02	1.01	1.01	4.3E-04
	2		0.95	0.92	0.91	0.97	0.95	0.94	6.0E-04
	3		0.95	0.99	0.93	0.97	0.98	0.96	5.8E-04
	4		0.89	0.93	0.96	0.97	0.99	0.95	1.5E-03
	5		0.97	0.95	0.91	0.93	0.98	0.95	8.2E-04
三唑酮	1	0.01	0.0087	0.0077	0.0086	0.0077	0.0086	0.0083	2.6E-07
	2		0.0101	0.0096	0.0094	0.0102	0.0090	0.0097	2.5E-07
	3		0.0079	0.0083	0.0091	0.0076	0.0088	0.0085	3.8E-07
	4		0.0079	0.0086	0.0091	0.0090	0.0095	0.0088	3.7E-07
	5		0.0079	0.0082	0.0093	0.0096	0.0082	0.0086	5.7E-07
	1	0.1	0.105	0.097	0.10	0.092	0.089	0.097	4.0E-05
	2		0.087	0.092	0.093	0.094	0.090	0.091	7.7E-06
	3		0.082	0.079	0.086	0.083	0.097	0.084	4.8E-05
	4		0.085	0.091	0.088	0.093	0.091	0.090	9.8E-06
	5		0.082	0.086	0.091	0.083	0.088	0.086	1.4E-05
	1	1.0	0.99	0.94	0.96	1.01	0.99	0.98	7.7E-04
	2		0.95	0.89	092	0.91	0.94	0.92	1.7E+03
	3		0.92	0.77	0.89	0.93	0.90	0.88	4.2E-03
	4		0.90	0.87	0.92	0.89	0.96	0.91	1.2E-03
	5		0.87	0.92	0.95	0.89	0.85	0.90	1.6E-03

组分	实验室 i	含量 mg/kg	测定值/mg/kg					平均值	S^2
腐霉利	1	0.01	0.010	0.0086	0.0093	0.0091	0.0089	0.0092	2.8E-07
	2		0.0099	0.0091	0.0090	0.0103	0.0095	0.0096	3.0E-07
	3		0.0092	0.0099	0.0102	0.0106	0.0090	0.0098	4.5E-07
	4		0.0095	0.0101	0.0098	0.0096	0.0102	0.0098	9.3E-08
	5		0.0096	0.0092	0.0091	0.0098	0.0089	0.0093	1.4E-07
	1	0.1	0.101	0.104	0.103	0.098	0.091	0.099	2.7E-05
	2		0.094	0.096	0.092	0.099	0.090	0.094	1.2E-05
	3		0.098	0.089	0.092	0.096	0.097	0.094	1.4E-05
	4		0.099	0.096	0.092	0.097	0.090	0.095	1.4E-05
	5		0.099	0.101	0.097	0.095	0.092	0.097	1.2E-05
	1	1.0	0.98	1.00	1.00	0.99	0.99	0.99	7.0E-05
	2		0.91	0.95	0.94	0.96	0.92	0.94	4.3E-04
	3		0.99	0.95	0.98	0.92	0.99	0.97	9.3E-04
	4		0.93	0.98	0.96	0.99	0.95	0.96	5.7E-04
	5		0.91	0.95	0.98	0.93	0.94	0.94	6.7E-04
异菌脲	1	0.01	0.0094	0.0083	0.0071	0.0079	0.0081	0.0082	6.9E-07
	2		0.0105	0.0107	0.0092	0.0090	0.0099	0.0099	5.7E-07
	3		0.0086	0.0089	0.0093	0.0091	0.0099	0.0092	2.4E-07
	4		0.0105	0.0098	0.0092	0.0097	0.0090	0.0096	3.4E-07
	5		0.0077	0.0093	0.0090	0.0081	0.0083	0.0085	4.3E-07
	1	0.1	0.086	0.085	0.092	0.103	0.095	0.092	5.4E-05
	2		0.087	0.095	0.096	0.093	0.091	0.092	1.3E-05
	3		0.092	0.090	0.095	0.090	0.094	0.092	5.2E-06
	4		0.092	0.099	0.101	0.103	0.098	0.099	1.7E-05
	5		0.081	0.092	0.083	0.090	0.095	0.088	3.6E-05
	1	1.0	1.05	1.10	1.04	1.08	0.98	1.05	2.1E-03
	2		0.90	0.95	0.94	0.96	0.92	0.93	5.8E-04
	3		0.95	0.91	0.88	0.92	0.90	0.91	6.7E-04
	4		0.97	1.04	0.95	0.93	0.92	0.96	2.3E-03
	5		0.91	0.95	0.98	0.93	0.94	0.94	6.7E-04

组分	实验室 i	含量 mg/kg	测定值/mg/kg					平均值	S^2
联苯菊酯	1	0.01	0.0091	0.0101	0.0106	0.0086	0.0102	0.0097	7.0E-07
	2		0.0082	0.0096	0.0094	0.0092	0.0098	0.0092	3.9E-07
	3		0.0096	0.0099	0.0102	0.0097	0.0093	0.0097	1.1E-07
	4		0.0090	0.0095	0.0097	0.0102	0.0091	0.0095	2.4E-07
	5		0.0086	0.0088	0.0091	0.0082	0.0084	0.0086	1.2E-07
	1	0.1	0.102	0.095	0.107	0.108	0.103	0.103	2.7E-05
	2		0.086	0.095	0.090	0.087	0.097	0.091	2.4E-05
	3		0.098	0.091	0.097	0.096	0.092	0.095	9.7E-06
	4		0.088	0.093	0.089	0.096	0.099	0.093	2.2E-05
	5		0.080	0.092	0.093	0.097	0.095	0.091	4.4E-05
	1	1.0	0.89	0.88	0.95	0.91	0.89	0.90	7.8E-04
	2		0.91	0.95	0.90	0.88	0.92	0.91	6.7E-04
	3		0.95	0.93	0.99	0.97	0.95	0.96	5.2E-04
	4		0.91	0.96	0.92	0.95	0.98	0.94	8.3E-04
	5		0.88	0.92	0.83	0.95	0.91	0.90	2.1E-03
甲氰菊酯	1	0.01	0.0084	0.0079	0.0077	0.0083	0.0083	0.0081	9.2E-08
	2		0.0084	0.0093	0.0099	0.0087	0.0092	0.0091	3.4E-07
	3		0.0099	0.0090	0.0093	0.0095	0.0087	0.0093	2.1E-07
	4		0.0092	0.0086	0.0090	0.0087	0.0101	0.0091	3.6E-07
	5		0.0082	0.0085	0.0076	0.0080	0.0091	0.0083	3.2E-07
	1	0.1	0.095	0.091	0.092	0.087	0.087	0.090	1.2E-05
	2		0.092	0.096	0.095	0.090	0.097	0.094	8.5E-06
	3		0.095	0.098	0.092	0.088	0.092	0.093	1.4E-05
	4		0.088	0.093	0.096	0.092	0.099	0.094	1.7E-05
	5		0.085	0.091	0.089	0.098	0.093	0.091	2.3E-05
	1	1.0	1.05	1.04	1.06	1.02	1.04	1.04	2.2E-04
	2		0.95	0.92	0.95	0.93	0.91	0.93	3.2E-04
	3		0.90	0.93	0.96	0.92	0.97	0.94	8.3E-04
	4		0.92	0.98	0.97	0.92	0.90	0.94	1.2E-03
	5		0.91	0.83	0.94	0.92	0.89	0.90	1.8E-03

组分	实验室 i	含量 mg/kg	测定值/mg/kg					平均值	S^2
氯氟氰菊酯	1	0.01	0.0083	0.0072	0.0074	0.0071	0.0079	0.0076	2.6E-07
	2		0.0089	0.0092	0.0099	0.0095	0.0093	0.0094	1.4E-07
	3		0.0087	0.0092	0.0095	0.0091	0.0097	0.0092	1.5E-07
	4		0.0099	0.0105	0.0093	0.0097	0.0095	0.0098	2.1E-07
	5		0.0099	0.0105	0.0103	0.0096	0.0097	0.010	1.5E-07
	1	0.1	0.090	0.088	0.087	0.084	0.083	0.086	8.3E-06
	2		0.0085	0.0091	0.0096	0.0095	0.0092	0.0092	1.9E-07
	3		0.0097	0.0095	0.0088	0.0090	0.0096	0.0093	1.6E-07
	4		0.0095	0.0093	0.0088	0.0092	0.0090	0.0092	7.3E-08
	5		0.0097	0.0090	0.0103	0.0092	0.0095	0.0095	2.5E-07
	1	1.0	0.98	1.02	1.03	1.03	0.98	1.01	6.7E-04
	2		0.93	0.91	0.90	0.89	0.95	0.92	5.8E-04
	3		0.98	0.91	0.90	0.95	0.97	0.94	1.3E-03
	4		0.90	0.95	0.98	0.92	0.91	0.93	1.1E-03
	5		1.01	0.96	0.99	0.94	0.98	0.98	7.3E-04
氯氯氰菊酯	1	0.01	0.0081	0.0080	0.0075	0.0072	0.0077	0.0077	1.4E-07
	2		0.0085	0.0091	0.0097	0.0095	0.0099	0.0093	3.1E-07
	3		0.0092	0.0096	0.0091	0.0087	0.0092	0.0092	1.0E-07
	4		0.0093	0.0086	0.0082	0.0097	0.0103	0.0092	7.1E-07
	5		0.0088	0.0075	0.0079	0.0081	0.0093	0.0083	5.2E-07
	1	0.1	0.088	0.087	0.088	0.087	0.085	0.087	1.5E-06
	2		0.089	0.091	0.098	0.086	0.097	0.092	2.7E-05
	3		0.092	0.089	0.097	0.092	0.094	0.093	8.7E-06
	4		0.089	0.091	0.095	0.090	0.092	0.091	5.3E-06
	5		0.082	0.087	0.096	0.091	0.095	0.090	3.4E-05
	1	1.0	0.98	1.06	0.96	0.97	1.02	1.00	1.7E-03
	2		0.92	0.89	0.93	0.90	0.91	0.91	2.5E-04
	3		0.94	0.96	0.98	0.90	0.92	0.94	1.0E-03
	4		0.93	0.96	0.92	0.95	0.90	0.93	5.7E-04
	5		0.93	0.89	0.97	0.88	0.92	0.92	1.3E-03

组分	实验室 i	含量 mg/kg	测定值/mg/kg					平均值	S^2
氯氰菊酯	1	0.01	0.0083	0.0079	0.0080	0.0080	0.0082	0.0081	2.7E-08
	2		0.0092	0.0093	0.0088	0.0098	0.0092	0.0093	1.3E-07
	3		0.0081	0.0083	0.0093	0.0089	0.0095	0.0088	3.7E-07
	4		0.0103	0.0088	0.0092	0.0091	0.0102	0.0095	4.7E-07
	5		0.0096	0.0108	0.0091	0.0090	0.0099	0.0097	5.3E-07
	1	0.1	0.102	0.10	0.094	0.095	0.093	0.097	1.6E-05
	2		0.095	0.090	0.091	0.097	0.094	0.093	8.3E-06
	3		0.091	0.092	0.086	0.093	0.095	0.091	1.1E-05
	4		0.091	0.092	0.096	0.086	0.091	0.091	1.3E-05
	5		0.101	0.095	0.091	0.096	0.092	0.095	1.6E-05
	1	1.0	0.96	0.99	1.04	0.95	0.97	0.98	1.3E-03
	2		0.92	0.98	0.91	0.94	0.96	0.94	8.2E-04
	3		0.89	0.87	0.92	0.90	0.93	0.90	5.7E-04
	4		0.92	0.95	0.94	0.94	0.93	0.94	1.3E-04
	5		0.98	0.93	0.97	0.95	0.96	0.96	3.7E-04

表 8. 实验室间方法重现性和再现性试验统计结果

统计内容	计算公式	α -666/mg/kg			β-666/mg/kg			γ-666/mg/kg		
		0.01	0.1	1.0	0.01	0.1	1.0	0.01	0.1	1.0
实验室数目，p	—	5	5	5	5	5	5	5	5	5
可接受结果数目	—	5	5	5	5	5	5	5	5	5
平均值（mg/kg）	$\bar{X}_m = \frac{\sum n_i x_i}{n_i}$	0.0095	0.096	0.93	0.0097	0.096	0.95	0.0096	0.095	0.95
重复性标准偏差，S_r	$S_r = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{m} S_i^2}{m}}$	3.6E-04	1.5E-03	3.1E-02	3.7E-04	2.1E-03	2.4E-02	1.7E-04	2.6E-03	2.5E-02
重复性变异系数（%）	重复性变异系数，$\% = \frac{S_r}{\bar{X}_m} \times 100$	3.8	1.6	3.3	3.8	2.2	2.5	1.8	2.7	2.7
重复性限，r	$r = 2.8 \times S_r$	1.0E-03	4.2E-03	8.7E-02	1.0E-03	5.9E-03	6.7E-02	4.8E-04	7.3E-03	7.0E-02
组间变动性方差，S_L^2	$S_l^2 = \frac{m\sum_{i=1}^{m} \bar{x}_i^2 - (\sum_{i=1}^{m} \bar{x}_i)^2}{m(m-1)} - \frac{S_r^2}{n}$	2.7E-06	8.9E-06	2.3E-04	2.9E-06	9.2E-06	2.1E-04	1.3E-06	8.2E-06	2.2E-04
再现性标准偏差，S_R	$S_R = \sqrt{S_r^2 + S_L^2}$	6.2E-04	3.3E-03	4.1E-02	6.4E-04	3.7E-03	3.8E-02	3.5E-04	4.1E-03	3.9E-02
再现性变异系数（%）	再现性变异系数，$\% = \frac{S_R}{\bar{X}_m} \times 100$	6.5	3.4	4.4	6.6	3.9	4.0	3.6	4.3	4.1
再现性限，R	$R = 2.8 \times S_R$	1.7E-03	9.2E-03	1.1E-01	1.8E-03	1.0E-02	1.1E-01	9.8E-04	1.1E-02	1.1E-01

统计内容	计算公式	δ-666/mg/kg			乙烯菌核利/mg/kg			杀螟硫磷/mg/kg		
		0.01	0.1	1.0	0.01	0.1	1.0	0.01	0.1	1.0
实验室数目，p	—	5	5	5	5	5	5	5	5	5
可接受结果数目	—	5	5	5	5	5	5	5	5	5
平均值（mg/kg）	$\overline{X}_m = \frac{\sum n_i x_i}{n_i}$	0.0094	0.095	0.95	0.0093	0.093	0.96	0.0096	0.097	0.98
重复性标准偏差，S_r	$S_r = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{m} S_i^2}{m}}$	1.7E-04	2.6E-03	2.9E-02	4.5E-04	4.8E-03	3.8E-02	8.7E-04	2.7E-03	3.1E-02
重复性变异系数（%）	重复性变异系数，$\% = \frac{S_r}{\overline{X}_m} \times 100$	1.8	2.8	3.0	4.8	5.1	4.0	9.1	2.8	3.2
重复性限，r	$r = 2.8 \times S_r$	4.8E-04	7.3E-03	8.1E-02	1.3E-03	1.3E-02	1.1E-01	2.4E-03	7.6E-03	8.7E-02
组间变动性方差，S_L^2	$S_l^2 = \frac{m\sum_{i=1}^{m} \overline{x}_i^2 - (\sum_{i=1}^{m} \overline{x}_i)^2}{m(m-1)} - \frac{S_r^2}{n}$	3.6E-06	6.3E-06	8.0E-04	3.2E-06	5.2E-06	4.4E-04	1.1E-06	5.6E-06	3.3E-04
再现性标准偏差，S_R	$S_R = \sqrt{S_r^2 + S_L^2}$	3.2E-04	4.5E-03	4.0E-02	6.4E-04	7.1E-03	4.5E-02	9.9E-04	5.2E-03	5.6E-02
再现性变异系数（%）	再现性变异系数，$\% = \frac{S_R}{\overline{X}_m} \times 100$	3.4	4.7	4.2	6.9	7.6	4.7	10.3	5.4	5.7
再现性限，R	$R = 2.8 \times S_R$	9.0E-04	1.3E-02	1.1E-01	1.8E-03	2.0E-02	1.3E-01	2.8E-03	1.5E-02	1.6E-01

统计内容	计算公式	毒死蜱/mg/kg			三唑酮/mg/kg			腐霉利/mg/kg		
		0.01	0.1	1.0	0.01	0.1	1.0	0.01	0.1	1.0
实验室数目，p	—	5	5	5	5	5	5	5	5	5
可接受结果数目	—	5	5	5	5	5	5	5	5	5
平均值（mg/kg）	$\bar{X}_m = \frac{\sum n_i x_i}{n_i}$	0.0096	0.095	0.96	0.0088	0.090	0.92	0.0095	0.096	0.96
重复性标准偏差，S_r	$S_r = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{m} S_i^2}{m}}$	3.3E-04	2.1E-03	2.8E-02	5.5E-04	5.0E-03	3.8E-02	2.8E-04	2.2E-03	2.1E-02
重复性变异系数（%）	重复性变异系数，$\% = \frac{S_r}{\bar{X}_m} \times 100$	3.5	2.2	2.9	6.2	5.6	4.1	3.0	2.3	2.2
重复性限，r	$r = 2.8 \times S_r$	9.2E-04	5.9E-03	7.8E-02	1.5E-03	1.4E-02	1.1E-01	7.8E-04	6.2E-03	5.9E-02
组间变动性方差，S_L^2	$S_l^2 = \frac{m\sum_{i=1}^{m} \bar{x}_i^2 - (\sum_{i=1}^{m} \bar{x}_i)^2}{m(m-1)} - \frac{S_r^2}{n}$	6.6E-06	5.7E-06	3.6E-04	4.2E-06	7.1E-06	3.2E-04	5.8E-06	1.7E-06	3.3E-04
再现性标准偏差，S_R	$S_R = \sqrt{S_r^2 + S_L^2}$	5.8E-04	3.6E-03	4.5E-02	7.6E-04	8.3E-03	5.9E-02	4.6E-04	3.8E-03	2.9E-02
再现性变异系数（%）	再现性变异系数，$\% = \frac{S_R}{\bar{X}_m} \times 100$	6.0	3.8	4.7	8.6	9.2	6.4	4.8	4.0	3.0
再现性限，R	$R = 2.8 \times S_R$	1.6E-03	1.0E-02	1.3E-01	2.1E-03	2.3E-02	1.7E-01	1.3E-03	1.1E-02	8.1E-02

统计内容	计算公式	异菌脲/mg/kg			联苯菊酯/mg/kg			甲氰菊酯/mg/kg		
		0.01	0.1	1.0	0.01	0.1	1.0	0.01	0.1	1.0
实验室数目，p	—	5	5	5	5	5	5	5	5	5
可接受结果数目	—	5	5	5	5	5	5	5	5	5
平均值（mg/kg）	$\overline{X}_m = \frac{\sum n_i x_i}{n_i}$	0.0091	0.093	0.96	0.0093	0.095	0.92	0.0088	0.092	0.95
重复性标准偏差，S_r	$S_r = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{m} S_i^2}{m}}$	7.2E-04	4.0E-03	5.4E-02	4.6E-04	5.0E-03	2.7E-02	5.4E-04	1.8E-03	5.3E-02
重复性变异系数（%）	重复性变异系数，$\% = \frac{S_r}{\overline{X}_m} \times 100$	7.9	4.3	5.7	5.0	5.3	2.9	6.1	2.0	5.6
重复性限，r	$r = 2.8 \times S_r$	2.0E-03	1.1E-02	1.5E-01	1.3E-03	1.4E-02	7.6E-02	1.5E-03	5.0E-03	1.5E-01
组间变动性方差，S_L^2	$S_l^2 = \frac{m\sum_{i=1}^{m} \overline{x}_i^2 - (\sum_{i=1}^{m} \overline{x}_i)^2}{m(m-1)} - \frac{S_r^2}{n}$	3.3E-06	5.7E-06	2.6E-04	3.8E-06	5.0E-06	2.1E-04	4.2E-06	7.4E-06	1.9E-04
再现性标准偏差，S_R	$S_R = \sqrt{S_r^2 + S_L^2}$	8.8E-04	5.9E-03	7.2E-02	7.1E-04	8.2E-03	4.2E-02	8.3E-04	2.9E-03	7.6E-02
再现性变异系数（%）	再现性变异系数，$\% = \frac{S_R}{\overline{X}_m} \times 100$	9.7	6.3	7.5	7.6	8.6	4.6	9.4	3.2	8.0
再现性限，R	$R = 2.8 \times S_R$	2.5E-03	1.7E-02	2.0E-01	2.0E-03	2.3E-02	1.2E-01	2.3E-03	8.1E-03	2.1E-01

统计内容	计算公式	氯氟氰菊酯/mg/kg			氟氯氰菊酯/mg/kg			氯氰菊酯/mg/kg		
		0.01	0.1	1.0	0.01	0.1	1.0	0.01	0.1	1.0
实验室数目，p	—	5	5	5	5	5	5	5	5	5
可接受结果数目	—	5	5	5	5	5	5	5	5	5
平均值（mg/kg）	$\overline{X}_m = \frac{\sum n_i x_i}{n_i}$	0.0092	0.092	0.96	0.0087	0.091	0.94	0.0091	0.093	0.94
重复性标准偏差，S_r	$S_r = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{m} S_i^2}{m}}$	9.5E-04	3.4E-03	3.8E-02	7.1E-04	2.3E-03	3.5E-02	6.4E-04	2.6E-03	3.0E-02
重复性变异系数（%）	重复性变异系数，$\% = \frac{S_r}{X_m} \times 100$	10.3	3.7	4.0	8.2	2.5	3.8	7.1	2.8	3.1
重复性限，r	$r = 2.8 \times S_r$	2.7E-03	9.5E-03	1.1E-01	2.0E-03	6.4E-03	9.8E-02	1.8E-03	7.3E-03	8.4E-02
组间变动性方差，S_L^2	$S_L^2 = \frac{m\sum_{i=1}^{m} \overline{x}_i^2 - (\sum_{i=1}^{m} \overline{x}_i)^2}{m(m-1)} - \frac{S_r^2}{n}$	6.3E-06	2.7E-06	3.3E-04	5.5E-06	1.6E-06	2.2E-04	4.7E-06	1.3E-06	1.1E-04
再现性标准偏差，S_R	$S_R = \sqrt{S_r^2 + S_L^2}$	1.2E-03	5.1E-03	5.3E-02	8.9E-04	4.1E-03	5.2E-02	9.2E-04	3.8E-03	4.2E-02
再现性变异系数（%）	再现性变异系数，$\% = \frac{S_R}{X_m} \times 100$	1.3	5.5	5.5	10.2	4.5	5.5	10.1	4.1	4.5
再现性限，R	$R = 2.8 \times S_R$	3.4E-03	1.4E-02	1.5E-01	2.5E-03	1.1E-02	1.5E-01	2.6E-03	1.1E-02	1.2E-01

四、与现行相关法律、行政法规和其他标准的关系

本标准严格执行《中华人民共和国标准化法》、《中华人民共和国标准化法实施条例》和《地方标准管理办法》。

没有与本标准相关联的强制性国家标准。

本标准符合现行法律法规、政策文件的要求。

五、重大分歧意见的处理过程、处理意见及其依据

本标准无重大分歧意见。

六、标准实施日期和实施建议

本标准为化学分析方法标准，不涉及有关国家安全、保护人体健康和人身财产安全、环境质量要求等有关强制性地方标准或强制性条文等的八项要求之一，因此建议将其作为推荐性标准颁布实施，经批准后尽快实施。

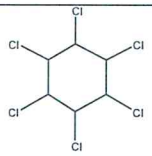
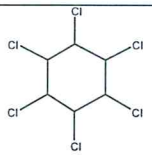
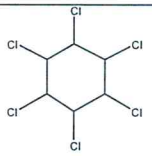
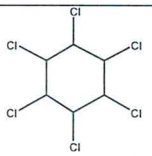
七、其他应予以说明的事项

暂无

提出部门：山东省农业农村厅（盖 章）

2022 年 7 月 7 日

附表 1　15 种农药基本信息

中文名称	英文名称	CAS	化学分子式	相对分子量	结构式
α -666	α -BHC	319-84-6	$C_6H_6Cl_6$	290.83	
β -666	β -666	319-85-7	$C_6H_6Cl_6$	290.83	
γ -666	γ -BHC	58-89-9	$C_6H_6Cl_6$	290.83	
δ -666	δ -BHC	319-86-8	$C_6H_6Cl_6$	290.83	

乙烯菌核利	Vinclozolin	50471-44-8	$C_{12}H_9Cl_2NO_3$	286.11	
杀螟硫磷	Fenitrothion	122-14-5	$C_9H_{12}NO_5PS$	277.237	
毒死蜱	Chlorpyrifos	2921-88-2	$C_9H_{11}Cl_3NO_3PS$	350.59	
三唑酮	Triadimefon	43121-43-3	$C_{14}H_{16}ClN_3O_2$	293.75	
腐霉利	Procymidone	32809-16-8	$C_{13}H_{11}Cl_2NO_2$	284.141	
异菌脲	Iprodione	36734-19-7	$C_{13}H_{13}Cl_2N_3O_3$	330.17	

联苯菊酯	Bifenthrin	82657-04-3	$C_{23}H_{22}ClF_3O_2$	422.87	
甲氰菊酯	Fenpropathrin	39515-41-8	$C_{22}H_{23}NO_3$	349.429	
氯氟氰菊酯	Cyhalothrin	68085-85-8	$C_{23}H_{19}ClF_3NO_3$	450.0	
氟氯氰菊酯	Cyfluthrin	68359-37-5	$C_{22}H_{18}Cl_2FNO_3$	434.293	
氯氰菊酯	Cypermethrin	52315-07-8	$C_{22}H_{19}Cl_2NO_3$	416.302	