

ICS 点击此处添加 ICS 号

点击此处添加中国标准文献分类号

# DB46

## 海南省地方标准

DB 46/T XXXXX—XXXX

### 水质 新烟碱类农药的测定 液相色谱-三重四级杆质谱法 (征求意见稿)

XXXX - XX - XX 发布

XXXX - XX - XX 实施

海南省市场监督管理局 发布

# 目 次

前言 .....	II
1 范围 .....	1
2 规范性引用文件 .....	1
3 方法原理 .....	1
4 试剂与材料 .....	1
5 仪器和设备 .....	2
6 样品 .....	2
7 分析步骤 .....	2
8 结果计算与表示 .....	4
9 精密度与准确度 .....	5
10 质量保证与质量控制 .....	6
11 废物处理 .....	6

## 前 言

本文件按照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》的规定起草。

本标准由海南省生态环境厅提出并归口。

本标准起草单位：海南省生态环境监测中心。

本标准主要起草人：吴艳、何书海、熊曾恒、张鸣珊、黄珊瑜、刘建卓。

本文件的某些内容可能涉及专利。本文件的发布机构不承担识别这些专利的责任。

本标准于2023年XX月XX日首次发布，自2023年XX月XX日实施。

# 水质 新烟碱类农药的测定 液相色谱/三重四级杆质谱法

## 1 范围

本标准规定了测定水质中 8 种新烟碱类农药的液相色谱-三重四极杆质谱法。

本标准适用于地表水、地下水、生活污水、工业废水和海水中呋虫胺、噻虫啉、啉虫脒、噻虫嗪、噻虫胺、吡虫啉、烯啶虫胺和氯噻啉共 8 种新烟碱类农药的测定。

直接进样法：进样体积为 20  $\mu\text{l}$  时，8 种新烟碱类农药的方法检出限为 2.7 ng/L~4.6 ng/L，测定下限为 10.8 ng/L~18.4 ng/L，详见附录 A。

固相萃取法：当取样体积为 500 ml，浓缩体积为 5.0 ml，进样体积为 20  $\mu\text{l}$  时，8 种新烟碱类农药的方法检出限为 0.2 ng/L，测定下限为 0.8 ng/L。详见附录 A。

## 2 规范性引用文件

本标准引用了下列文件或其中的条款。凡是注日期的引用文件，仅注日期的版本适用于本标准。凡是未注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本标准。

- GB 17378.3 海洋监测规范 第 3 部分：样品采集、贮存与运输
- GB 21749 教学仪器设备安全要求 玻璃仪器及连接部件
- HJ 91.1 污水监测技术规范
- HJ 91.2 地表水环境质量监测技术规范
- HJ 164 地下水环境监测技术规范
- HJ 442.3 近岸海域环境监测技术规范 第三部分 近岸海域水质监测

## 3 方法原理

样品过滤后直接进样或经固相萃取柱富集和净化后进样，用液相色谱-三重四级杆质谱分离检测。根据保留时间和特征离子定性，内标法定量。

## 4 干扰和消除

4.1 当样品中存在基质干扰时，可通过优化色谱条件、稀释样品、减少进样体积以及对样品进行预处理等方式降低或消除。采用固相萃取法时，还可以通过减少取样体积或增加试样的稀释位数降低基质干扰。

4.2 当样品中存在同分异构体干扰测定时，可通过改变色谱条件提高分离度或选择不同的二级质谱离子消除干扰。

## 5 试剂与材料

除非另有说明，分析时均使用符合国家标准和分析纯试剂，实验用水为新制备的不含目标物的纯水。

- 5.1 甲醇 (CH<sub>3</sub>OH) : 色谱纯。
- 5.2 乙腈 (CH<sub>3</sub>CN) : 色谱纯。
- 5.3 甲酸 (HCOOH) : 色谱纯。
- 5.4 甲酸铵 (HCOONH<sub>4</sub>) : 色谱纯。
- 5.5 氨水:  $\rho$  (NH<sub>3</sub>H<sub>2</sub>O) = 0.91 g/ml, 优级纯。
- 5.6 甲醇溶液:  $\phi$  = 5%。  
用甲醇 (5.1) 和水按 5:95 的体积比混合。
- 5.7 甲醇溶液:  $\phi$  = 10%。  
用甲醇 (5.1) 和水按 1:9 的体积比混合。
- 5.8 甲酸-甲酸铵-溶液。  
称取 0.0315 g 甲酸铵 (5.4) 溶于少量水中, 加入 250  $\mu$ l 甲酸 (5.3), 加水定容至 500 ml, 混匀。
- 5.9 新烟碱类农药标准贮备液:  $\rho$  = 1 00 mg/L。  
可直接购买有证标准溶液, 目标化合物包括呋虫胺、噻虫啉、啉虫脒、噻虫嗪、噻虫胺、吡虫啉、烯啶虫胺和氯噻啉, 溶剂为甲醇。贮备液参照产品说明书保存。
- 5.10 新烟碱类农药标准中间液:  $\rho$  = 20.0 mg/L。  
移取适量呋虫胺、噻虫啉、啉虫脒、噻虫嗪、噻虫胺、吡虫啉、烯啶虫胺和氯噻啉标准贮备液 (5.9), 用甲醇 (5.1) 稀释, 4℃ 以下冷藏、避光保存, 可保存 3 个月。
- 5.11 新烟碱类农药标准使用液:  $\rho$  = 1.0 mg/L。  
移取适量呋虫胺、噻虫啉、啉虫脒、噻虫嗪、噻虫胺、吡虫啉、烯啶虫胺和氯噻啉标准中间液 (5.10), 用甲醇溶液 (5.7) 稀释, 4℃ 以下冷藏、避光保存, 可保存 1 个月。
- 5.12 内标贮备液:  $\rho$  = 1 00 mg/L。  
可直接购买有证标准溶液, 目标化合物包括呋虫胺-*d*<sub>3</sub>、噻虫啉-*d*<sub>4</sub>、啉虫脒-*d*<sub>3</sub>、噻虫嗪-*d*<sub>3</sub>、噻虫胺-*d*<sub>3</sub>、吡虫啉-*d*<sub>4</sub>、烯啶虫胺-*d*<sub>3</sub> 和氯噻啉-*d*<sub>4</sub>, 溶剂为甲醇。贮备液参照产品说明书保存。
- 5.13 内标使用液:  $\rho$  = 0.02 mg/L。  
移取呋虫胺-*d*<sub>3</sub>、噻虫啉-*d*<sub>4</sub>、啉虫脒-*d*<sub>3</sub>、噻虫嗪-*d*<sub>3</sub>、噻虫胺-*d*<sub>3</sub>、吡虫啉-*d*<sub>4</sub>、烯啶虫胺-*d*<sub>3</sub> 和氯噻啉-*d*<sub>4</sub> 混合内标贮备液 (5.12), 用甲醇 (5.1) 稀释, 临用现配。
- 5.14 固相萃取柱: 填料为亲脂性二乙烯苯和亲水性 N-乙基吡咯烷酮共聚物或等效萃取柱。
- 5.15 针式过滤器: 滤膜 0.22  $\mu$ m 聚四氟乙烯或其他等效材质。
- 5.16 氮气: 纯度  $\geq$  99.999%。

## 6 仪器和设备

- 6.1 液相色谱-三重四极杆质谱仪: 配有电喷雾离子化源 (ESI), 具备流动相梯度洗脱和多反应监测功能。
- 6.2 色谱柱: 填料径为 1.7 $\mu$ m, 柱长 50 mm, 内径 2.1 mm 的 C<sub>18</sub> 反相液相色谱柱或其他性能相近的色谱柱。
- 6.3 固相萃取装置: 自动或手动, 流速可调节。
- 6.4 浓缩装置: 旋转蒸发仪或其他性能相当的设备。
- 6.5 棕色采样瓶: 500 ml 或 1000 ml 带聚四氟乙烯衬垫的螺旋盖玻璃瓶或具塞磨口瓶。
- 6.6 棕色进样瓶: 2.0 ml 带聚四氟乙烯衬垫的螺旋盖玻璃瓶。
- 6.7 微量注射器: 10  $\mu$ l、50  $\mu$ l、100  $\mu$ l、500  $\mu$ l 和 1.0 ml。
- 6.8 一般实验室常用仪器和设备。

## 7 样品

### 7.1 样品采集和保存

按照 GB 17378.3、HJ 91.1、HJ 91.2、HJ 164 和 HJ 442.3 的相关规定采集与运输水样。

用棕色采样瓶（6.5）采集样品，样品满瓶采集。如果采集的样 pH 不在 6~8 之间，用甲酸（5.3）或氨水（5.5）调节 pH 至 6~8，4℃冷藏避光运输和保存，5d 内完成样品分析工作。

### 7.2 试样的制备

#### 7.2.1 直接进样法

准确移取 4.5 ml 的样品（取样时应仔细摇匀）与 0.5ml 甲醇（5.1）充分混匀后，经 0.22 μm 滤膜（5.15）过滤，弃去至少 2 ml 初滤液后，移取 1.0 ml 过滤后的样品于棕色进样瓶（6.6）中，加入 10.0 μl 内标使用液（5.13），混匀待测。

注：含高盐的样品不适用于直接进样，易造成造成仪器污染。

#### 7.2.2 固相萃取法

依次用 5 ml 甲醇（5.1）和 10 ml 水活化固相萃取柱（5.14），在活化过程中应确保小柱中填料表面不露出液面。量取 500 ml 水样，以小于 10 ml/min 的流速通过固相萃取柱，废水样品体积可根据实际情况适当减少。依次用 15 ml 实验用水淋洗小柱和 20 ml 甲醇水溶液（5.6），去除小柱上保留较弱的杂质，之后用氮气（5.16）吹干小柱。分别用 4 ml 甲醇（5.1）和 4 ml 乙腈（5.2）以约 3 ml/min 的流速洗脱富集后的小柱，收集洗脱液。洗脱液经浓缩装置（6.4）浓缩至 0.5 ml，用实验用水定容至 5.0 ml。经滤膜（5.15）过滤后，取 1.0 ml 滤液于棕色样品瓶中，加入 10.0 μl 内标使用液（5.13），混匀待测。

注：若样品浓度较高，为避免柱吸附容量达到饱和，可将样品稀释后再进行固相萃取净化。

#### 7.2.3 空白试样的制备

用实验用水代替样品，按照与试样制备（7.2）的相同步骤进行实验室空白试样的制备。

## 8 分析步骤

### 8.1 仪器参考条件

#### 8.1.1 液相色谱参考条件

流动相 A：甲酸-甲酸铵-溶液（5.8），流动相 B：乙腈（5.2），梯度洗脱程序见表 1；流速：0.35 ml/min；柱温：40℃；进样体积：20 μl。

表1 梯度洗脱程序

时间/min	流动相 A/%	流动相 B/%
0	95	5
0.5	95	5
3.5	5	95
6.0	5	95
6.1	95	5
8.0	95	5

### 8.1.2 质谱参考条件

离子源：电喷雾离子源（ESI），正离子模式。

监测方式：多反应监测（MRM）。

其余条件参见附录 B。

### 8.1.3 仪器调谐

不同厂家的仪器调谐参数存在一定差异，应按照仪器使用说明书在规定时间和频次内对质谱仪进行仪器质量数和分辨率的校正，以确保仪器处于最佳测试状态。

## 8.2 校准

### 8.2.1 标准曲线的建立

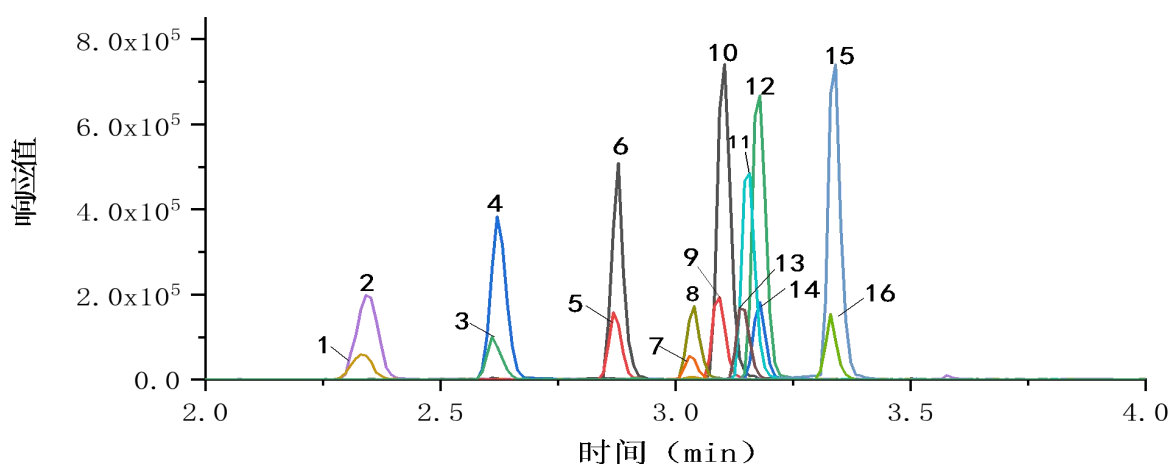
移取适量的呋虫胺、噻虫啉、啶虫脒、噻虫嗪、噻虫胺、吡虫啉、烯啶虫胺和氯噻啉混合标准使用液（5.11），逐级稀释，配制至少 5 个浓度点的标准系列，直接进样标准溶液质量浓度为 20.0 ng/L、50.0 ng/L、100 ng/L、200 ng/L、500 ng/L 和 1000 ng/L，固相萃取标准溶液质量浓度为 100 ng/L、500 ng/L、1000 ng/L、2000 ng/L、3000 ng/L、5000 ng/L（此为参考浓度）。移取 1.0 ml 配制好的标准系列溶液于棕色样品瓶（6.6）中，加入 10.0  $\mu$ l 内标使用液（5.13）。

按照仪器参考条件（8.1），由低浓度到高浓度依次对标准系列溶液进行测定。以标准系列溶液中目标组分的质量浓度（ng/L）为横坐标，以其对应的峰面积（或峰高）与内标物峰面积（或峰高）的比值和内标物浓度的乘积为纵坐标，建立标准曲线。

注：为保证定量统一，标准曲线稀释时所使用的溶剂应与制备的试样一致。

### 8.2.2 标准参考谱图

在本标准的仪器参考条件（8.1）下，目标化合物（200 ng/L）的总离子流图见图 1。



1-呋虫胺- $d_3$ (内标)；2-呋虫胺；3-烯啶虫胺- $d_3$ (内标)；4-烯啶虫胺；5-噻虫嗪- $d_3$ (内标)；6-噻虫嗪；7-噻虫胺- $d_3$ (内标)；8-噻虫胺；9-吡虫啉- $d_4$ (内标)；10-吡虫啉；11-氯噻啉；12-啶虫脒- $d_3$ (内标)；13-氯噻啉- $d_4$ (内标)；14-啶虫脒；15-噻虫啉；16-噻虫啉- $d_4$ (内标)

图1 8种新烟碱类农药和8种内标物的总离子色谱图

## 9 结果计算与表示

### 9.1 定性分析

每个目标化合物选择1个母离子和2个离子进行定性分析。在相同的实验条件下，试样中目标化合物的保留时间与标准样品中该化合物的保留时间比较，相对偏差的绝对值应小2.5%；样品谱图中各目标化合物定性离子的相对离子丰度 ( $K_{sam}$ ) 与浓度接近的标准溶液中对应的定性离子/定量离子相对丰度 ( $K_{std}$ ) 进行比较，偏差不超过表3规定的范围，则可判定样品中存在对应的目标化合物。定性离子的相对离子丰度分别按照式 (1)、式 (2) 计算：

$$K_{sam} = \frac{A_2}{A_1} \quad (1)$$

式中： $K_{sam}$ ——样品中某组分定性离子/定量离子的相对丰度，%；

$A_2$ ——样品中某组分定性离子的峰面积（或峰高）；

$A_1$ ——样品中某组分定量离子的峰面积（或峰高）。

$$K_{std} = \frac{A_{std2}}{A_{std1}} \quad (2)$$

式中： $K_{std}$ ——标准溶液中某组分定性离子/定量离子的相对丰度，%；

$A_{std2}$ ——标准溶液中某组分定性离子的峰面积（或峰高）；

$A_{std1}$ ——标准溶液中某组分定量离子的峰面积（或峰高）。

表3 相对离子丰度的最大允许偏差

标准样品中某组分定性离子的相对离子丰度 ( $K_{std}$ )	$K_{std} > 50$	$20 < K_{std} \leq 50$	$10 < K_{std} \leq 20$	$K_{std} \leq 10$
样品中某组分定性离子的相对离子丰度 ( $K_{sam}$ ) 允许的最大偏差	±20	±25	±30	±50

### 9.2 定量分析

在对目标物定性判断的基础上，根据定量离子的峰面积，采用内标法进行定量。当样品中目标化合物的定量离子有干扰时，可使用辅助离子定量。

#### 9.2.1 平均相对响应因子的计算

按公式 (1)、公式 (2) 计算标准系列目标化合物定量离子的相对响应因子及平均相对响应因子，并计算相对响应因子的相对标准偏差。

相对响应因子 (RRFi) 按公式 (1) 计算。

$$RRF_i = \frac{A_S \rho_{iS}}{A_{iS} \rho_S} \dots \dots \dots (1)$$

式中：

$RRF_i$ ——相对响应因子；



$A_S$ ——标准溶液中目标化合物的定量离子峰面积；

$\rho_{IS}$ ——内标的质量浓度，ng/L；

$A_{IS}$ ——内标定量离子的峰面积；

$\rho_S$ ——标准溶液中目标化合物的质量浓度，ng/L。

平均相对响应因子 ( $\overline{RRF}_i$ ) 按公式 (2) 计算。

$$\overline{RRF}_i = \frac{\sum_{i=1}^n RRF_i}{n} \dots\dots\dots (2)$$

式中：

$\overline{RRF}_i$ ——平均相对响应因子；

$RRF_i$ ——相对响应因子；

$n$ ——标准系列点数。

## 9.2.2 定量计算

### 9.2.2.1 用平均相对响应因子法计算

当目标物（或替代物）采用平均相对响应因子法进行计算时，试样中目标物的质量浓度 ( $\rho$ ) 按照公式 (3) 进行计算。

$$\rho = \frac{A_{ex} \times \rho_{IS} \times V_2}{A_{IS} \times \overline{RRF} \times V_1} \dots\dots\dots (3)$$

式中：

$\rho$  ——样品中目标物（或替代物）化合物的浓度，ng/L；

$A_{ex}$ ——目标物（或替代物）定量离子的峰面积；

$\rho_{IS}$ ——内标物的浓度，ng/L；

$V_2$ ——试样体积，ml；

$A_{IS}$ ——与目标物（或替代物）相对应内标定量离子的峰面积；

$\overline{RRF}$ ——目标物（或替代物）的平均相对响应因子；

$V_1$ ——样品体积，L。

### 9.2.2.1 用标准曲线法计算

当目标物（或替代物）采用标准曲线法进行计算时，从标准曲线上查到试样中目标物浓度  $\rho_i$ ，样品中目标物的质量浓度  $\rho$  (ng/L) 按照公式 (4) 进行计算。

$$\rho = \frac{\rho_i \times V}{V_S} \times D \dots\dots\dots (4)$$

式中：

$\rho$  ——样品中目标化合物的浓度，ng/L；

$\rho_i$  ——根据标准曲线查得目标化合物的浓度，ng/L；

$V$  ——定容体积，ml；

$V_S$  ——试样体积，ml。

$D$  ——样品稀释倍数。

### 9.3 结果表示

测定结果小数点后位数的保留与方法检出限一致，最多保留三位有效数字。

## 10 精密度和准确度

### 10.1 精密度

#### 10.1.1 直接进样法

六家实验室分别对新烟碱类农药含量为 50.0 ng/L、200 ng/L 和 900 ng/L 的空白加标样品进行 6 次重复测定。实验室内相对标准偏差范围分别为 2.1%~11.2%、2.2%~11.3%和 2.3%~9.3%；实验室间相对标准偏差分别为 1.1%~3.7%、1.1%~3.7%和 0.5%~2.3%；重复性限分别为 6.3~9.7 ng/L、25.2~39.0 ng/L 和 91.0~169 ng/L；再现性限分别为 6.5~9.7 ng/L、26.1~39.0ng/L 和 91.0~169 ng/L。

六家实验室分别对新烟碱类农药含量为 50.0 ng/L、200 ng/L 和 900 ng/L 的地下水加标样品进行 6 次重复测定。实验室内相对标准偏差范围分别为 1.7%~9.8%、2.1%~8.3%和 2.1%~10.2%；实验室间相对标准偏差分别为 0.7%~2.8%、0.8%~1.6%和 0.7%~2.4%；重复性限分别为 5.9~9.8 ng/L、24.2~33.6 ng/L 和 72.9~183 ng/L；再现性限分别为 5.9~9.8 ng/L、24.2~33.6 ng/L 和 84.5~195 ng/L。

六家实验室分别对新烟碱类农药含量为 50.0 ng/L、200 ng/L 和 900 ng/L 的地表水加标样品进行 6 次重复测定。实验室内相对标准偏差范围分别为 3.8%~11.0%、2.7%~9.4%和 2.7%~9.1%；实验室间相对标准偏差分别为 0.6%~2.4%、0.6%~2.0%和 0.6%~1.9%；重复性限分别为 6.6~11.5 ng/L、24.9~40.6 ng/L 和 112~168 ng/L；再现性限分别为 6.63~11.5 ng/L、24.9~40.6ng/L 和 112~170 ng/L。

#### 10.1.2 固相萃取法

六家实验室分别对新烟碱类农药含量为 1.0 ng/L、10.0 ng/L 和 45.0 ng/L 的空白加标样品进行 6 次重复测定。实验室内相对标准偏差范围分别为 2.8%~9.1%、1.7%~10.6%和 3.4%~9.8%；实验室间相对标准偏差分别为 0.6%~2.0%、0.6%~3.1%和 0.5%~6.4%；重复性限分别为 0.1~0.2 ng/L、1.1~1.7ng/L 和 5.2~8.6 ng/L。

六家实验室分别对新烟碱类农药含量为 1.0 ng/L、10.0 ng/L 和 45.0 ng/L 的海水加标样品进行 6 次重复测定。实验室内相对标准偏差范围分别为 3.0%~11.0%、2.4%~15.5%和 2.4%~14.3%；实验室间相对标准偏差分别为 0.6%~2.3%、0.6%~3.4%和 1.0%~4.1%；重复性限分别为 0.13~0.21 ng/L、1.17~2.3 ng/L 和 5.4~10.3 ng/L；再现性限分别为 0.1~0.2 ng/L、1.1~2.3 ng/L 和 5.7~10.3 ng/L。

六家实验室分别对新烟碱类农药含量为 1.0 ng/L、10.0 ng/L 的地表水加标样品进行 6 次重复测定。

实验室内相对标准偏差范围分别为 1.0%~11.8%和 2.1%~12.5%; 实验室间相对标准偏差分别为 0.3%~2.2%、0.6%~2.5%; 重复性限分别为 0.1~0.2 ng/L 和 1.4~2.2 ng/L ; 再现性限分别为 0.1~0.7 ng/L 和 1.5~2.2 ng/L 。

六家实验室分别对新烟碱类农药含量为 1.0 ng/L、10.0 ng/L 的生活污水加标样品进行 6 次重复测定。实验室内相对标准偏差范围分别为 0.4%~12.7%和 2.6%~12.7%; 实验室间相对标准偏差分别为 0.5%~2.0%、0.7%~2.7%; 重复性限分别为 0.1~0.2 ng/L 和 1.6~2.2 ng/L; 再现性限分别为 0.1~0.3 ng/L 和 1.6~2.2 ng/L 。

六家实验室分别对新烟碱类农药含量为 45.0 ng/L 的工业废水加标样品进行 6 次重复测定。实验室内相对标准偏差范围分别为 2.7%~12.1%; 实验室间相对标准偏差分别为 0.7%~2.5%; 重复性限分别为 7.8~11.0 ng/L ; 再现性限分别为 9.3~12.2 ng/L 。

## 10.2 正确度

### 10.2.1 直接进样法

六家实验室分别对新烟碱类农药加标含量为 50.0 ng/L、200 ng/L 和 900 ng/L 的空白加标样品进行了 6 次重复测定。加标回收率范围分别为：83.8~101%、83.8~101%、89.0~96.9%，加标回收率最终值分别为：92.5%±9%、92.5%±9%、93%±4%。

六家实验室分别对新烟碱类农药加标含量为 50.0 ng/L、200 ng/L 和 900 ng/L 的地下水加标样品进行了 6 次重复测定。加标回收率范围分别为：90.1~104%、92.6~104%、86.1~105%，加标回收率最终值分别为：97.0%±7%、98%±6%、95%±10%。

六家实验室分别对新烟碱类农药加标含量为 50.0 ng/L、200 ng/L 和 900 ng/L 的地表水加标样品进行了 6 次重复测定。加标回收率范围分别为：90.9~106%、89.5~104%、89.5~104%，加标回收率最终值分别为：95%±5%、95%±5%、96%±8%。

### 10.2.2 固相萃取法

六家实验室分别对新烟碱类农药加标含量为 1.0 ng/L、10.0 ng/L 和 45.0 ng/L 的空白加标样品进行了 6 次重复测定。加标回收率范围分别为：81.3~92.0%、82.9~92.0%、86.7~97.2%，加标回收率最终值分别为：86%±5%、87%±5%、92%±5%。

六家实验室分别对新烟碱类农药加标含量为 1.0 ng/L、10.0 ng/L 的地表水、生活污水加标样品进行了 6 次重复测定。地表水加标回收率范围分别为：84.6~98.1%、81.0~91.8%，加标回收率最终值分别为：91%±7%、86%±5%；生活污水加标回收率范围分别为：81.0~97.6%、83.8~95.3%，加标回收率最终值分别为：89%±8%、89%±6%；

六家实验室分别对新烟碱类农药加标含量为 45.0 ng/L 的工业废水加标样品进行了 6 次重复测定。加标回收率范围分别为：87.8~97.4%，加标回收率最终值分别为：92%±5%。

## 11 质量保证和质量控制

### 11.1 空白试验

每 20 个样品或每批次 (≤20 个样品/批) 至少测定一个实验室空白, 其测定结果应低于方法检出限。

### 11.2 校准

每批样品应建立校准曲线, 相关系数应 ≥0.995。

每 20 个样品或每批 (≤20 个样品/批) 应测定一个标准曲线中间点浓度的标准溶液, 其测定结果与

该点浓度的相对误差应在 $\pm 20\%$ 之内。

### 11.3 平行样

每 20 个样品或每次 ( $\leq 20$  个样品/批) 至少测定一个平行样, 平行样的相对偏差应 $\leq 30\%$ 。

### 11.4 基体加标

每 20 个样品或每次 ( $\leq 20$  个样品/批) 至少测定一个基体加标样, 直接进样法基体加标回收率应在  $80\% \sim 120\%$  之间, 固相萃取法基本加标回收率应在  $70\% \sim 130\%$  之间。

## 12 废物处理

实验中产生的所有废液和废物应分类收集, 置于密闭容器中集中保管, 粘贴明显标识, 委托具有资质的单位处置。

---

附录 A  
(规范性附录)  
方法的检出限和测定下限

表 A.1 给出了本方法中目标化合物的方法检出限和测定下限，固相萃取法以取样体积为 500ml（富集 100 倍）时计。

表 A. 1 方法的检出限和测定下限

序号	化合物名称	英文名称	CAS 编号	直接进样法		固相萃取法	
				检出限 (ng/L)	测定下限 (ng/L)	检出限 (ng/L)	测定下限 (ng/L)
1	吡虫啉	Imidacloprid	105827-78-9	2.7	10.8	0.2	0.8
2	呋虫胺	Dinotefuran	165252-70-0	3.8	15.2	0.2	0.8
3	啶虫脒	Acetamiprid	135410-20-7	3.9	15.6	0.2	0.8
4	烯啶虫胺	Nitenpyram	150824-47-8	2.8	11.2	0.2	0.8
5	氯噻啉	Imidaclothiz	105843-36-5	4.1	16.4	0.2	0.8
6	噻虫啉	Thiacloprid	111988-49-9	4.2	16.8	0.2	0.8
7	噻虫嗪	Thiamethoxam	153719-23-4	4.6	18.4	0.2	0.8
8	噻虫胺	Clothianidin	210880-92-5	3.6	14.4	0.2	0.8

## 附录 B

(资料性附录)

## 目标化合物、内标、替代物定性、定量离子

正离子模式；离子源电压：4500 V；离子源温度：600℃；喷雾气压力（GS<sub>1</sub>）：60 psi；加热辅助气压力（GS<sub>2</sub>）：60 psi；气帘气压力：30 psi；多离子反应监测方式（MRM），具体条件见表 B.1。

表 B.1 目标物化合物的多反应监测条件

目标物	母离子 ( <i>m/z</i> )	子离子 ( <i>m/z</i> )	锥孔电压/V	碰撞能量/V	定量内标
呋虫胺	203.1	129.1	60	17	呋虫胺- <i>d</i> <sub>3</sub>
		157.1*	60	11	
噻虫啉	253	186*	81	20	噻虫啉- <i>d</i> <sub>4</sub>
		126	81	28	
啶虫脒	223.5	126*	90	27	啶虫脒- <i>d</i> <sub>3</sub>
		90	90	48	
噻虫嗪	292	211.1*	66	19	噻虫嗪- <i>d</i> <sub>3</sub>
		181.1	66	34	
噻虫胺	250	169.1*	68	24	噻虫胺- <i>d</i> <sub>3</sub>
		132	68	27	
吡虫啉	256	209.1*	80	25	吡虫啉- <i>d</i> <sub>4</sub>
		175.1	80	28	
烯啶虫胺	271	237*	81	23	烯啶虫胺- <i>d</i> <sub>3</sub>
		224	70	16	
氯噻啉	261.9	181*	80	23	氯噻啉- <i>d</i> <sub>4</sub>
		122	75	39	
噻虫嗪- <i>d</i> <sub>3</sub>	295.1	214.2*	35	15	/
		184.1	35	26	
啶虫脒- <i>d</i> <sub>3</sub>	226.2	126.1*	45	30	/
		59.1	45	35	
噻虫胺- <i>d</i> <sub>3</sub>	253.1	172.1	35	17	/
		132*	35	20	
吡虫啉- <i>d</i> <sub>4</sub>	260.1	179.2*	35	25	/
		213.1	35	20	

目标物	母离子 ( $m/z$ )	子离子 ( $m/z$ )	锥孔电压/V	碰撞能量/V	定量内标
呋虫胺- $d_3$	206.1	132.1*	20	19	/
		160.1	20	12	
噻虫啉- $d_4$	257.1	190.1*	35	21	/
		126.1	35	35	
氯噻啉- $d_4$	266.1	185.1*	30	22	/
		126.1	30	43	
烯啶虫胺- $d_3$	274.1	228.1*	40	18	/
		192.1	40	21	

注：带\*的为定量离子对；对于不同质谱仪器，参数可能存在差异，测定前应将质谱参数优化到最佳。

附录 C  
(资料性附录)  
方法的精密度和正确度

表 C.1~C.8 分别给出了方法的精密度及准确度。

表 C.1 空白样品加标测定的精密度汇总表 (直接进样法)

序号	物质名称	加标浓度 (ng/L)	样品类型	总均值 (ng/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 r (ng/L)	再现性限 R (ng/L)
1	吡虫啉	50.0	空白样品	48.1	3.0 ~ 7.5	1.7	7.5	7.9
		200		193	3.0 ~ 7.5	1.7	30	31.5
		900		836	2.6 ~ 6.6	1.3	96.1	98.4
2	呋虫胺	50.0	空白样品	47.3	5.3 ~ 8.8	1.2	9.7	9.7
		200		189	5.3 ~ 8.8	1.2	39	39
		900		830	3.4 ~ 7.1	1.4	124	124
3	啶虫脒	50.0	空白样品	48.9	3.7 ~ 8.1	1.8	8.2	8.2
		200		196	3.7 ~ 8.1	1.8	32.6	32.6
		900		849	3.7 ~ 5.2	0.52	104	104
4	烯啶虫胺	50.0	空白样品	43.9	3.6 ~ 7.1	1.4	6.5	6.5
		200		176	3.6 ~ 7.1	1.4	26.1	26.1
		900		832	2.9 ~ 7.4	1.4	120	125
5	氯噻啉	50.0	空白样品	44.9	2.6 ~ 7.8	1.8	6.3	7.4
		200		179	2.6 ~ 7.8	1.8	25.2	29.6
		900		817	2.6 ~ 5.6	1.0	91	91
6	噻虫啉	50.0	空白样品	42.9	2.3 ~ 11.2	3.7	7.9	7.9
		200		172	2.3 ~ 11.2	3.7	31.8	31.8
		900		822	2.3 ~ 9.3	2.3	169	169
7	噻虫嗪	50.0	空白样品	46.2	2.1 ~ 8.7	2.5	8.4	8.4
		200		185	2.12 ~ 8.75	2.5	33.8	33.8
		900		827	3.73 ~ 7.91	1.5	141	141
8	噻虫胺	50.0	空白样品	46.6	5.0 ~ 8.0	1.1	8.4	8.4
		200		187	5.0 ~ 8.0	1.1	33.7	33.7
		900		825	3.7 ~ 7.2	1.1	123	123



表 C.2 实际样品加标测定精密度数据汇总表（直接进样法）

序号	物质名称	加标浓度 (ng/L)	样品类型	总均值 (ng/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 r (ng/L)	再现性限 R (ng/L)
1	吡虫啉	50.0	地下水	49.2	4.3 ~ 9.8	1.6	9.47	9.47
		200		190	4.3 ~ 8.3	1.6	33.6	33.6
		900		807	4.1 ~ 6.8	0.7	119	131
		50.0	地表水	46.5	4.3 ~ 9.8	1.6	8.95	8.95
		200		196	5.0 ~ 8.6	1.3	37.8	38.1
		900		874	3.5 ~ 7.8	1.5	156	156
2	呋虫胺	50.0	地下水	50.4	3.9 ~ 9.4	1.6	9.82	9.82
		200		198	3.1 ~ 5.6	0.8	25.8	26.1
		900		818	2.1 ~ 4.7	1.0	72.9	84.5
		50.0	地表水	49.0	4.8 ~ 6.9	0.6	8.08	8.08
		200		200	5.5 ~ 9.4	1.4	40.6	40.6
		900		887	5.3 ~ 8.5	1.1	164	164
3	啶虫脒	50.0	地下水	50.8	1.7 ~ 8.5	2.3	6.49	6.49
		200		201	2.1 ~ 6.7	1.4	27.8	27.8
		900		834	2.7 ~ 6.7	1.2	105	107
		50.0	地表水	49.2	3.8 ~ 9.4	2.4	10.5	10.5
		200		206	5.3 ~ 8.9	1.2	40.6	40.6
		900		910	5.3 ~ 8.0	0.8	168	170
4	烯啶虫胺	50.0	地下水	47.5	3.1 ~ 6.0	1.0	6.67	6.67
		200		198	3.4 ~ 5.7	0.9	25.4	28.9
		900		834	3.2 ~ 7.9	1.5	130	166
		50.0	地表水	47.6	4.9 ~ 8.2	1.2	8.62	8.62
		200		186	4.0 ~ 5.9	0.7	27.7	27.8
		900		838	3.1 ~ 5.8	0.8	117	121
5	氯噻啉	50.0	地下水	47.4	2.7 ~ 8.7	2.1	7.18	8.17
		200		203	4.1 ~ 7.2	1.2	31.4	32.0
		900		877	3.2 ~ 5.7	1.2	179	195
		50.0	地表水	50.1	3.8 ~ 8.5	1.7	9.10	9.30
		200		195	2.7 ~ 8.7	1.9	32.4	34.6

序号	物质名称	加标浓度 (ng/L)	样品类型	总均值 (ng/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 r (ng/L)	再现性限 R (ng/L)
		900		877	2.7 ~ 8.7	1.9	145	156
6	噻虫啉	50.0	地下水	48.4	3.2 ~ 5.1	0.7	5.96	5.96
		200		197	2.2 ~ 5.9	1.5	24.5	32.5
		900		834	3.8 ~ 10.2	2.4	183	193
		50.0	地表水	47.3	3.9 ~ 6.3	0.9	6.63	6.63
		200		196	3.6 ~ 5.9	0.7	26.5	27
		900		880	3.6 ~ 5.9	0.7	118	121
7	噻虫嗪	50.0	地下水	47.7	2.3 ~ 8.8	2.8	8.34	8.40
		200		193	3.6 ~ 7.4	1.2	28.6	29.2
		900		825	4.2 ~ 9.3	1.4	153	175
		50.0	地表水	48.2	5.4 ~ 8.6	1.0	10.3	10.3
		200		199	3.9 ~ 9.1	2.0	36.4	36.4
		900		885	3.9 ~ 9.1	1.7	146	146
8	噻虫胺	50.0	地下水	48.5	3.1 ~ 8.2	1.6	7.7	7.7
		200		195	3.2 ~ 5.7	0.8	24.2	24.2
		900		816	3.2 ~ 5.7	1.7	129	136
		50.0	地表水	49.7	5.8 ~ 11.0	1.7	11.5	11.5
		200		193	3.1 ~ 5.8	0.9	24.9	24.9
		900		868	3.1 ~ 5.8	0.9	112	112

表 C.3 空白样品加标测定的精密度汇总表（固相萃取法）

序号	物质名称	加标浓度 (ng/L)	样品类型	总均值 (ng/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 r (ng/L)	再现性限 R (ng/L)
1	吡虫啉	1.0	空白样品	0.9	4.5 ~ 7.8	1.0	0.15	0.15
		10.0		8.8	5.4 ~ 9.7	1.7	1.78	1.78
		45.0		41.9	5.4 ~ 7.5	1.0	7.35	7.35
2	呋虫胺	1.0	空白样品	0.8	4.6 ~ 8.6	1.6	0.16	0.16
		10.0		8.8	4.0 ~ 5.6	0.6	1.19	1.19
		45.0		41	4.0 ~ 5.6	0.6	5.28	5.28
3	啶虫脒	1.0	空白样品	0.9	2.8 ~ 8.9	2.0	0.15	0.15
		10.0		8.6	5.3 ~ 8.4	1.3	1.67	1.78
		45.0		41.1	5.3 ~ 8.4	1.2	7.56	7.58
4	烯啶虫胺	1.0	空白样品	0.9	4.0 ~ 6.1	0.8	0.12	0.12
		10.0		8.5	3.9 ~ 8.6	1.5	1.43	1.43
		45.0		40.6	3.4 ~ 7.1	1.5	6.47	6.47
5	氯噻啉	1.0	空白样品	0.9	3.2 ~ 8.7	2.0	0.14	0.14
		10.0		8.5	3.9 ~ 6.0	2.0	1.76	1.76
		45.0		42.6	3.6 ~ 9.8	2.0	8.67	8.67
6	噻虫啉	1.0	空白样品	0.9	3.6 ~ 5.9	0.7	0.11	0.12
		10.0		8.6	1.7 ~ 10.0	3.1	1.43	1.46
		45.0		41.6	4.2 ~ 7.5	1.3	6.97	6.97
7	噻虫嗪	1.0	空白样品	0.9	3.9 ~ 9.1	1.7	0.14	0.14
		10.0		8.9	3.9 ~ 9.1	1.7	1.47	1.47
		45.0		42.2	3.9 ~ 9.6	2.3	8.27	8.27
8	噻虫胺	1.0	空白样品	0.9	3.9 ~ 6.0	0.7	0.12	0.13
		10.0		8.7	3.9 ~ 6.0	0.8	1.22	1.22
		45.0		42.0	4.1 ~ 9.1	1.7	7.14	7.14

表 C.4 实际样品加标测定精密度数据汇总表（固相萃取法）

序号	物质名称	加标浓度 (ng/L)	样品类型	总均值 (ng/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 r (ng/L)	再现性限 R (ng/L)
1	吡虫啉	1.0	海水	0.9	4.8~10.4	1.9	0.17	0.17
		10.0		8.6	5.2~9.7	1.4	1.86	1.88
		45.0		40.7	3.7~7.2	1.3	6.44	6.57
		1.0	地表水	3.9	1.0~2.2	0.3	0.19	0.5
		10.0		11.7	3.7~5.7	0.7	1.6	1.65
		1.0	生活污水	1.9	3.6~7.9	1.0	0.18	0.22
		10.0		9.9	5.6~10.1	1.5	2.2	2.2
45.0	工业废水	45.6	4.3~11.4	2.5	9.15	9.3		
2	呋虫胺	1.0	海水	0.8	4.6~8.6	1.6	0.16	0.16
		10.0		8.7	4.0~5.6	0.6	1.17	1.17
		45.0		40.2	4.0~6.8	1.0	5.88	5.88
		1.0	地表水	0.9	6.9~10.0	1.1	0.21	0.21
		10.0		8.6	7.0~12.4	1.9	2.22	2.22
		1.0	生活污水	2.8	2.0~3.5	0.5	0.2	0.37
		10.0		10.6	1.8~4.2	1.4	1.77	1.77
45.0	工业废水	77.4	2.8~5.1	0.9	9.1	11.8		
3	啶虫脒	1.0	海水	0.9	3.0~8.9	2.1	0.15	0.16
		10.0		8.4	5.3~15.5	3.4	2.08	2.1
		45.0		39.6	3.7~12.5	3.0	8.04	8.04
		1.0	地表水	0.9	5.2~11.8	2.1	0.21	0.21
		10.0		8.5	5.6~12.1	2.5	2.12	2.12
		1.0	生活污水	0.9	7.2~12.8	2.0	0.24	0.24
		10.0		9.3	4.1~12.7	2.7	2.26	2.26
45.0	工业废水	41.7	7.2~12.1	1.6	11	11		
4	烯啶虫胺	1.0	海水	0.8	6.3~11.0	1.9	0.21	0.21
		10.0		8.4	5.7~14.4	2.8	2.39	2.39
		45.0		40.8	5.7~13.0	2.8	10.3	10.3
		1.0	地表水	0.9	5.7~11.1	1.9	0.21	0.21
		10.0		8.6	8.1~12.1	1.5	2.25	2.25
		1.0	生活污水	0.9	8.1~12.1	1.7	0.24	0.24

序号	物质名称	加标浓度 (ng/L)	样品类型	总均值 (ng/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 r (ng/L)	再现性限 R (ng/L)
		10.0		8.9	5.7 ~ 11.0	2.1	2.26	2.26
		45.0	工业废水	42.0	6.2 ~ 12.1	1.9	10.7	10.7
5	氯噻啉	1.0	海水	0.9	3.2 ~ 8.7	2.0	0.14	0.14
		10.0		8.3	3.6 ~ 9.8	2.0	1.72	1.72
		45.0		41.1	4.4 ~ 9.8	1.8	8.54	8.54
		1.0	地表水	0.9	4.4 ~ 9.8	2.2	0.19	0.19
		10.0		8.6	6.2 ~ 9.8	1.5	1.96	1.96
		1.0	生活污水	0.9	5.4 ~ 10.5	1.8	0.21	0.21
		10.0		9.1	5.4 ~ 11.9	2.3	2.19	2.19
		45.0	工业废水	41.3	6.6 ~ 9.8	1.3	9.38	9.77
6	噻虫啉	1.0	海水	0.9	3.6 ~ 10.3	2.3	0.15	0.15
		10.0		8.5	2.4 ~ 10.6	2.8	1.59	1.59
		45.0		41.2	3.4 ~ 14.3	4.1	9.11	9.17
		1.0	地表水	0.9	7.5 ~ 9.1	0.7	0.21	0.21
		10.0		8.4	7.1 ~ 10.5	1.2	2.02	2.02
		1.0	生活污水	0.8	5.0 ~ 8.7	1.0	0.17	0.17
		10.0		9.1	6.6 ~ 9.3	0.7	2.12	2.12
		45.0	工业废水	41.9	4.6 ~ 10.7	2.0	9.45	9.45
7	噻虫嗪	1.0	海水	0.9	4.0 ~ 9.1	1.6	0.15	0.15
		10.0		8.7	4.0 ~ 9.1	1.6	1.58	1.58
		45.0		41.2	4.9 ~ 9.1	1.8	8.18	8.18
		1.0	地表水	4.9	1.1 ~ 2.4	0.5	0.24	0.79
		10.0		12.7	2.1 ~ 4.8	0.9	1.47	1.54
		1.0	生活污水	5.9	0.4 ~ 1.8	0.5	0.2	0.38
		10.0		13.4	3.1 ~ 5.3	0.7	1.6	1.6
		45.0	工业废水	69.0	4.2 ~ 5.8	0.8	9.49	12.2
8	噻虫胺	1.0	海水	0.9	4.8 ~ 6.3	0.7	0.13	0.13
		10.0		8.5	4.1 ~ 6.3	0.8	1.29	1.29
		45.0		41.6	4.1 ~ 6.3	1.1	5.4	5.79
		1.0	地表水	2.7	2.5 ~ 3.5	0.3	0.22	0.37
		10.0		10.7	3.6 ~ 7.9	1.5	1.96	1.96

序号	物质名称	加标浓度 (ng/L)	样品类型	总均值 (ng/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 r (ng/L)	再现性限 R (ng/L)
		1.0	生活污水	2.8	1.8~4.2	0.9	0.22	0.38
		10.0		10.5	2.6~8.3	1.9	1.88	1.89
		45.0	工业废水	53.7	2.7~6.2	1.3	7.88	9.49

表 C.5 空白样品加标测定正确度数据汇总表（直接进样法）

序号	物质名称	加标浓度 (ng/L)	样品类型	回收率范围 (%)	$\bar{P}$ (%)	$S_{\bar{P}}$ (%)	$\bar{P} \pm 2S_{\bar{P}}$ (%)
1	吡虫啉	50.0	空白样品	93.8~101	96.3	2.5	96.3 ± 5.0
		200		93.8~101	96.3	2.2	96.3 ± 4.4
		900		90.5~95.4	92.9	1.6	92.9 ± 3.2
2	呋虫胺	50.0	空白样品	92.3~97.1	94.6	1.6	94.6 ± 3.2
		200		92.3~97.1	94.0	1.6	94.0 ± 3.2
		900		91.0~95.9	92.2	1.7	92.2 ± 3.4
3	啶虫脒	50.0	空白样品	95.1~99.7	97.8	1.6	97.8 ± 3.2
		200		95.1~99.7	96.8	1.6	96.8 ± 3.2
		900		92.6~96.9	94.3	1.5	94.3 ± 3.0
4	烯啶虫胺	50.0	空白样品	85.1~89.1	87.9	1.3	87.9 ± 2.6
		200		85.1~89.1	87.6	1.4	87.6 ± 2.8
		900		90.0~96.1	92.4	2.2	92.4 ± 4.4
5	氯噻啉	50.0	空白样品	85.2~92.9	89.7	3.0	89.7 ± 6
		200		85.2~92.9	86.7	2.0	86.7 ± 4
		900		89.2~91.6	90.8	0.9	90.8 ± 1.74
6	噻虫啉	50.0	空白样品	83.8~88.9	85.8	1.6	85.8 ± 3.2
		200		83.8~88.9	85.0	1.5	85.0 ± 3.0
		900		89.2~91.6	91.4	2.0	91.4 ± 4.0
7	噻虫嗪	50.0	空白样品	89.1~95.4	92.3	2.2	92.3 ± 4.4
		200		89.1~95.4	92.3	2.2	92.3 ± 4.4
		900		89.2~94.2	91.9	1.7	91.9 ± 3.4
8	噻虫胺	50.0	空白样品	90.4~94.6	93.3	1.6	93.3 ± 3.2
		200		90.4~94.6	93.0	1.4	93.0 ± 2.8
		900		90.5~93.1	91.6	0.9	91.6 ± 1.74

表 C.6 实际样品加标测定准确度数据汇总表（直接进样法）

序号	物质名称	加标浓度 (ng/L)	样品类型	回收率范围 (%)	$\bar{P}$ (%)	$S_{\bar{P}}$ (%)	$\bar{P} \pm 2S_{\bar{P}}$ (%)
1	吡虫啉	50.0	地下水	96.2 ~ 100	98.4	1.5	98.4±3.0
		200		92.7 ~ 97.5	95.0	1.7	95.0± 3.4
		900		99.5 ~ 102	89.6	2.7	89.6± 5.4
		50.0	地表水	90.9 ~ 95.1	93.0	1.4	93.0± 2.8
		200		93.9 ~ 102	98.0	2.6	98.0± 5.2
		900		93.0 ~ 100	97.1	2.2	97.1± 4.4
2	呋虫胺	50.0	地下水	97.3 ~ 104	101	2.2	101± 4.4
		200		95.7 ~ 102	98.8	1.8	98.8± 3.6
		900		95.0 ~ 104	90.9	1.9	90.9± 3.8
		50.0	地表水	94.6 ~ 100	98.0	2.0	98.0± 4.0
		200		97.5 ~ 103	99.8	1.5	99.8± 3.0
		900		96.0 ~ 101	98.5	1.7	98.5±3.4
3	啶虫脒	50.0	地下水	99.4 ~ 104	101	1.7	101± 3.4
		200		99.5 ~ 102	101	0.8	101± 1.6
		900		90.2 ~ 94.8	92.7	1.7	92.7± 3.4
		50.0	地表水	95.6 ~ 102	98.3	1.8	98.3±3.6
		200		102 ~ 104	103	0.8	103± 1.6
		900		97.2 ~ 104	101	2.6	101± 5.2
4	烯啶虫胺	50.0	地下水	92.3 ~ 96.4	95.0	1.3	95.0±2.6
		200		95.0 ~ 104	98.9	2.8	98.9± 5.6
		900		88.6 ~ 102	92.7	4.2	92.7± 8.4
		50.0	地表水	90.9 ~ 98.0	95.3	2.3	95.3± 4.6
		200		89.5 ~ 95.0	92.9	1.9	92.9±3.8
		900		89.5 ~ 96.0	93.1	2.1	93.1±4.2
5	氯噻啉	50.0	地下水	90.1 ~ 98.3	94.8	3.2	94.8±6.4
		200		97.4 ~ 104	102	2.3	102±4.6
		900		92.4 ~ 105	97.4	3.9	97.4±7.8
		50.0	地表水	97.7 ~ 106	100	2.7	100± 5.4
		200		93.0 ~ 101	97.5	2.9	97.5±5.8



序号	物质名称	加标浓度 (ng/L)	样品类型	回收率范围 (%)	$\bar{P}$ (%)	$S_{\bar{P}}$ (%)	$\bar{P} \pm 2S_{\bar{P}}$ (%)
		900		93.0 ~ 101	97.5	2.9	97.5±5.8
6	噻虫啉	50.0	地下水	95.6 ~ 98.2	96.8	1.0	96.8±2.0
		200		92.6 ~ 103	98.7	3.9	98.7±7.8
		900		87.3 ~ 97.8	92.7	3.5	92.7±7.0
		50.0	地表水	92.3 ~ 96.9	94.6	1.4	94.6±2.8
		200		95.1 ~ 100	97.8	2.0	97.8±4.0
		900		95.1 ~ 100	97.7	2.0	97.7±4.0
7	噻虫嗪	50.0	地下水	92.7 ~ 99.5	95.4	2.3	95.4±4.6
		200		92.6 ~ 98.0	96.4	2.1	96.4±4.2
		900		92.4 ~ 98.2	91.7	3.8	91.7±7.6
		50.0	地表水	94.3 ~ 99.4	96.3	1.9	96.3±3.8
		200		96.5 ~ 104	99.3	2.4	99.3±4.8
		900		96.3 ~ 102	98.4	2.1	98.4±4.2
8	噻虫胺	50.0	地下水	96.1 ~ 97.7	97.1	0.7	97.1±1.4
		200		95.5 ~ 98.9	97.3	1.3	97.3±2.6
		900		87.6 ~ 95.6	90.6	2.5	90.6±5.0
		50.0	地表水	95.7 ~ 104	99.4	3.0	99.4±6.0
		200		94.1 ~ 98.9	96.4	1.4	96.4±2.8
		900		94.1 ~ 98.9	96.4	1.6	96.4±3.2

表 C.7 空白样品加标测定准确度数据汇总表（固相萃取法）

序号	物质名称	加标浓度 (ng/L)	样品类型	回收率范围 (%)	$\bar{P}$ (%)	$S_{\bar{P}}$ (%)	$\bar{P} \pm 2S_{\bar{P}}$ (%)
1	吡虫啉	1.0	空白样品	84.5 ~ 88.9	87.1	1.5	87.1 ± 3.0
		10.0		85.4 ~ 92.0	88.5	2.1	88.5 ± 4.2
		45.0		90.5 ~ 97.2	93.2	2.1	93.2 ± 4.2
2	呋虫胺	1.0	空白样品	81.3 ~ 85.9	84.0	1.6	84.0 ± 3.2
		10.0		87.8 ~ 89.9	88.9	0.7	88.9 ± 1.4
		45.0		90.0 ~ 92.1	91.1	0.7	91.1 ± 1.4
3	啶虫脒	1.0	空白样品	83.8 ~ 90.4	87.7	2.6	87.7 ± 5.2
		10.0		82.9 ~ 91.0	86.4	3.0	86.4 ± 6.0
		45.0		86.7 ~ 94.2	91.3	2.3	91.3 ± 2.3
4	烯啶虫胺	1.0	空白样品	83.7 ~ 87.6	85.8	1.2	85.8 ± 2.4
		10.0		84.5 ~ 86.3	85.5	0.6	85.5 ± 1.2
		45.0		87.8 ~ 93.8	90.3	1.9	90.3 ± 3.8
5	氯噻啉	1.0	空白样品	86.0 ~ 91.5	88.4	2.0	88.4 ± 4.0
		10.0		83.4 ~ 86.7	85.1	1.0	85.1 ± 2.0
		45.0		92.7 ~ 96.3	94.6	1.1	94.6 ± 2.2
6	噻虫啉	1.0	空白样品	86.5 ~ 91.3	88.8	1.8	88.8 ± 3.6
		10.0		84.1 ~ 89.9	86.5	2.1	86.5 ± 4.2
		45.0		90.7 ~ 94.8	92.4	1.3	92.4 ± 2.6
7	噻虫嗪	1.0	空白样品	87.5 ~ 92.3	89.4	1.9	89.4 ± 3.8
		10.0		87.5 ~ 92.3	89.4	1.9	89.4 ± 3.8
		45.0		90.7 ~ 95.9	93.8	2.1	93.8 ± 4.2
8	噻虫胺	1.0	空白样品	85.6 ~ 91.6	88.5	2.0	88.5 ± 4.0
		10.0		85.3 ~ 89.8	87.3	1.6	87.3 ± 3.2
		45.0		90.9 ~ 95.8	93.3	1.8	93.3 ± 3.6

表 C.8 实际样品加标测定准确度数据汇总表（固相萃取法）

序号	物质名称	加标浓度 (ng/L)	样品类型	回收率范围 (%)	$\bar{P}$ (%)	$S_P$ (%)	$\bar{P} \pm 2S_P$ (%)
1	吡虫啉	1.0	海水	82.5 ~ 88.1	85.4	1.9	85.4±3.8
		10.0		81.4 ~ 89.8	86.3	2.3	86.3±4.6
		45.0		88.3 ~ 94.8	90.4	2.1	90.4±4.2
		1.0	地表水	96.3 ~ 97.2	96.7	0.4	96.7±0.8
		10.0		87.2 ~ 91.3	89.0	1.2	89.0±2.4
		1.00	生活污水	91.6 ~ 94.7	92.9	1.0	92.9±2.0
		10.0		87.6 ~ 92.3	89.5	1.7	89.5±3.4
		45.0	工业废水	91.1 ~ 94.9	92.8	1.2	92.8±2.4
2	呋虫胺	1.0	海水	79.4 ~ 83.8	82.0	1.6	82.0±3.2
		10.0		85.7 ~ 87.7	86.8	0.7	86.8±1.4
		45.0		88.2 ~ 90.2	89.3	0.7	89.3±1.4
		1.0	地表水	86.0 ~ 89.2	87.3	1.2	87.3±2.4
		10.0		83.3 ~ 88.2	85.6	2.0	85.6±4.0
		1.0	生活污水	95.0 ~ 97.6	95.9	0.9	95.9±1.8
		10.0		85.3 ~ 92.5	89.1	2.4	89.1±4.8
		45.0	工业废水	91.6 ~ 95.7	93.4	1.3	93.4±2.6
3	啶虫脒	1.0	海水	81.8 ~ 88.2	85.6	2.4	85.6±4.8
		10.0		80.9 ~ 88.8	84.4	3.0	84.4±6.0
		45.0		85.2 ~ 90.2	88.0	1.9	88.0±3.8
		1.0	地表水	85.8 ~ 91.6	88.7	2.2	88.7±4.4
		10.0		82.2 ~ 85.3	84.5	1.1	84.5±2.2
		1.0	生活污水	85.2 ~ 91.2	87.9	1.8	87.9±3.6
		10.0		90.1 ~ 95.3	93.3	1.7	93.3±3.4
		45.0	工业废水	91.1 ~ 94.9	92.8	1.2	92.8±2.4
4	烯啶虫胺	1.0	海水	82.7 ~ 86.4	84.4	1.5	84.4±3.0
		10.0		80.7 ~ 87.8	84.2	2.2	84.2±4.4
		45.0		86.8 ~ 94.6	90.6	2.3	90.6±4.6
		1.0	地表水	88.8 ~ 94.7	92.2	1.8	92.2±3.6
		10.0		84.0 ~ 88.3	86.4	1.4	86.4±2.8
		1.0	生活污水	84.0 ~ 88.3	86.1	1.5	86.1±3.0

序号	物质名称	加标浓度 (ng/L)	样品类型	回收率范围 (%)	$\bar{P}$ (%)	$S_{\bar{P}}$ (%)	$\bar{P} \pm 2S_{\bar{P}}$ (%)
		10.0		83.8~92.4	88.8	2.6	88.8±5.2
		45.0		工业废水	91.6~95.7	93.4	1.3
5	氯噻啉	1.0	海水	83.9~89.2	86.3	2.0	86.3±4.0
		10.0		81.4~84.6	83.0	1.0	83.0±2.0
		45.0		88.5~93.7	91.4	1.9	91.4±3.8
		1.0	地表水	88.3~95.8	92.5	2.6	92.5±5.2
		10.0		84.5~89.0	86.5	1.7	86.5±3.4
		1.0	生活污水	84.6~91.4	88.8	2.7	88.8±5.4
		10.0		88.3~93.0	90.6	1.5	90.6±3.0
		45.0	工业废水	87.8~96.5	91.9	3.4	91.9±6.8
6	噻虫啉	1.0	海水	84.4~90.7	87.3	2.3	87.3±4.6
		10.0		82.1~87.7	84.9	1.9	84.9±3.8
		45.0		89.2~97.3	91.5	2.8	91.5±5.6
		1.0	地表水	84.6~92.7	88.3	3.1	88.3±6.2
		10.0		81.0~86.7	84.0	2.2	84.0±4.4
		1.0	生活污水	81.0~85.1	84.8	2.7	84.8±5.4
		10.0		86.5~93.6	90.6	2.6	90.6±5.2
		45.0	工业废水	89.4~96.7	93.1	2.3	93.1±4.6
7	噻虫嗪	1.0	海水	85.4~90.1	87.6	1.8	87.6±3.6
		10.0		85.4~90.1	87.6	1.8	87.6±3.6
		45.0		88.8~93.5	91.6	1.7	91.6±3.4
		1.0	地表水	97.2~98.1	97.6	0.3	97.6±0.6
		10.0		89.5~91.8	90.5	0.9	90.5±1.8
		1.0	生活污水	96.7~97.6	97.4	0.3	97.4±0.6
		10.0		87.1~91.0	88.9	1.3	88.9±2.6
		45.0	工业废水	95.2~97.1	95.2	1.4	95.2±2.8
8	噻虫胺	1.0	海水	83.5~89.4	86.6	2.1	86.6±4.2
		10.0		83.2~87.6	85.4	1.7	85.4±3.4
		45.0		89.0~95.4	92.4	2.2	92.4±4.4
		1.0	地表水	93.9~96.9	95.9	1.0	95.9±2.0
		10.0		88.2~91.7	90.5	1.2	90.5±2.4

序号	物质名称	加标浓度 (ng/L)	样品类型	回收率范围 (%)	$\bar{P}$ (%)	$S_{\bar{P}}$ (%)	$\bar{P} \pm 2S_{\bar{P}}$ (%)
		1.0	生活污水	94.9~97.0	95.9	0.7	95.9±1.4
		10.0		86.8~92.4	88.6	2.0	88.6±4.0
		45.0	工业废水	91.8~95.8	93.8	1.5	93.8±3.0