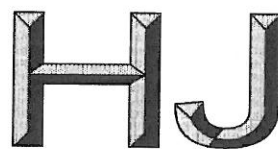


附件 8



中华人民共和国国家环境保护标准

HJ □□□-20□□

水质 磺酰脲类农药的测定 高效液相色谱法

Water quality—Determination of sulfonylurea pesticides—High
performance liquid chromatography

(征求意见稿)

201□-□□-□□发布

201□-□□-□□实施

生态环境部 发布

目 次

1 适用范围.....	1
2 规范性引用文件.....	1
3 方法原理.....	1
4 干扰及消除.....	1
5 试剂和材料.....	1
6 仪器和设备.....	2
7 样品.....	2
8 分析步骤.....	3
9 结果计算与表示.....	4
10 精密度和准确度.....	6
11 质量保证和质量控制.....	7
12 废物处理.....	7
附录 A（规范性附录）方法的检出限和测定下限.....	8
附录 B（资料性附录）方法的精密度和准确度.....	9

前 言

为贯彻《中华人民共和国环境保护法》和《中华人民共和国水污染防治法》，保护环境，保障人体健康，规范水中磺酰脲类农药的测定方法，制定本标准。

本标准规定了测定水中磺酰脲类农药的高效液相色谱法。

本标准首次发布。

本标准的附录 A 为规范性附录，附录 B 为资料性附录。

本标准由生态环境部环境监测司和科技标准司组织制订。

本标准起草单位：青岛市环境监测中心站和青岛理工大学。

本标准验证单位：农业部农产品质量安全监督检验测试中心（青岛）、威海市环境保护监测站、泰安市环境保护监测站、淄博市环境监测站、青岛市华测检测技术有限公司、山东恒诚检测科技有限公司。

本标准生态环境部 20□□年□□月□□日批准。

本标准自 20□□年□□月□□日起实施。

本标准由生态环境部解释。

水质 磺酰脲类农药的测定 高效液相色谱法

警告：实验中所用的有机溶剂和标准溶液均具有一定的毒性和挥发性，试剂配制和样品前处理过程应在通风柜内进行，操作时应按规定要求佩戴防护器具，避免接触皮肤和衣物。

1 适用范围

本标准规定了测定水中磺酰脲类农药的高效液相色谱法。

本标准适用于地表水、地下水、生活污水和工业废水中烟嘧磺隆、噻吩磺隆、甲磺隆、甲嘧磺隆、醚苯磺隆、氯磺隆、胺苯磺隆、苄嘧磺隆、吡嘧磺隆和氯嘧磺隆 10 种磺酰脲类农药的测定。其他磺酰脲类农药通过验证，也可以采用本标准进行测定。

直接进样 50 μl 时，方法检出限为 0.006~0.009 mg/L，测定下限为 0.024~0.036mg/L；取样 250 ml 时，液液萃取和固相萃取方法检出限为 0.05~0.09 $\mu\text{g/L}$ ，测定下限为 0.20~0.36 $\mu\text{g/L}$ 。详见附录 A。

2 规范性引用文件

本标准内容引用了下列文件或其中的条款。凡是不注明日期的引用文件，其有效版本适用于本标准。

HJ/T 91 地表水和污水监测技术规范

HJ/T 164 地下水环境监测技术规范

3 方法原理

水样经直接进样、液液萃取或固相萃取处理后，用具有紫外检测器的高效液相色谱分离检测。根据保留时间定性，外标法定量。

4 干扰及消除

当水样中共存的有机物干扰目标化合物测定时，可以通过改变色谱条件或用硅胶柱净化后进行分析。苯磺隆与苄嘧磺隆，单嘧磺隆与噻吩磺隆、嘧磺隆与甲磺隆、乙氧磺隆与氯嘧磺隆在本标准的色谱条件下色谱峰重叠。

5 试剂和材料

除非另有说明，分析时均使用符合国家标准的分析纯试剂，实验用水为不含目标物的纯水。

5.1 磷酸： $\rho(\text{H}_3\text{PO}_4) = 1.69 \text{ g/ml}$ 。

5.2 硫代硫酸钠 ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$)。

5.3 氯化钠 (NaCl)：

在 400 $^{\circ}\text{C}$ 下灼烧 2 h，冷却后，贮于磨口玻璃瓶中密封保存。

5.4 无水硫酸钠 (Na₂SO₄) :

在 400℃ 下灼烧 2 h, 冷却后, 贮于磨口玻璃瓶中密封保存。

5.5 氢氧化钠 (NaOH) 。

5.6 氢氧化钠溶液: c (NaOH) =0.1 mol/L。

准确称取 4.0 g 氢氧化钠 (5.5) 溶于水, 然后用水稀释至 1 L。

5.7 乙腈 (CH₃CN) : 液相色谱纯。

5.8 甲醇 (CH₃OH) : 农残级。

5.9 二氯甲烷 (CH₂Cl₂) : 农残级。

5.10 乙腈水溶液: 20+80。

5.11 磺酰胺类农药标准贮备液: ρ=100 mg/L。

直接购买市售烟嘧磺隆、噻吩磺隆、甲磺隆、甲嘧磺隆、醚苯磺隆、氯磺隆、胺苯磺隆、苄嘧磺隆、吡嘧磺隆、氯嘧磺隆有证标准溶液, 按标准证书要求保存。

5.12 C18 固相萃取柱: 1000 mg/6.0 ml。

5.13 硅胶净化柱: 1000 mg/6.0 ml。

5.14 滤膜: 0.45μm 聚四氟乙烯滤膜。

5.15 氮气: 纯度≥99.99%

6 仪器和设备

6.1 液相色谱仪: 具紫外检测器或二极管阵列检测器。

6.2 色谱柱: 填料粒径为 5 μm, 柱长 25 cm, 内径 4.6 mm 的 C₁₈ 反相色谱柱, 或其它等效色谱柱。

6.3 采样瓶: 1000 ml, 具磨口塞的棕色玻璃细口瓶。

6.4 自动固相萃取仪或固相萃取装置。

6.5 浓缩装置: 氮吹仪、旋转蒸发仪等。

6.6 分液漏斗: 500 ml, 带聚四氟乙烯活塞。

6.7 微量注射器: 10 μl、50 μl 和 100 μl。

6.8 一般实验室常用仪器和设备。

7 样品

7.1 样品采集与保存

按照 HJ/T 91 和 HJ/T 164 的相关规定采集样品。用磷酸 (5.1) 或氢氧化钠 (5.6) 调到 pH=7~9。采样后, 水样应充满样品瓶并加盖密封, 对于含有余氯的水样, 需向水样中加入硫代硫酸钠 (5.2), 使水样中硫代硫酸钠的浓度为 80 mg/L。

采集的样品应尽快进行分析, 如不能及时分析, 需在 4℃ 以下冷藏、避光保存, 烟嘧磺隆、胺苯磺隆、吡嘧磺隆应在 24 h 内萃取, 其他农药在 2 d 内萃取完毕, 萃取液可保存 8 d。

7.2 试样制备

7.2.1 直接进样法

水样经滤膜（5.14）过滤后，置于 2 ml 样品瓶中，待测。

7.2.2 液液萃取法

7.2.2.1 萃取

量取 250 ml 水样置于 500 ml 分液漏斗中，加入 2.5 g 氯化钠（5.3）溶解后，用磷酸调 pH 为 3。加入 20 ml 二氯甲烷（5.9）振荡放气后，振荡萃取 2 min，静置 15 min，待两相分层后，收集有机相于三角瓶中。再向水相加入 15 ml 二氯甲烷（5.9），重复萃取两次，将三次有机相合并，加入适量无水硫酸钠（5.4）进行脱水，用浓缩装置（6.5）浓缩到 1 ml，待净化。对于清洁的样品，直接浓缩至近干，用乙腈水溶液（5.10）定容至 1.0 ml，用滤膜（5.14）过滤到样品瓶中，待测。

注：一些磺酰胺类农药在酸性水样中不稳定，样品调 pH 后，应尽快进行萃取。

7.2.2.2 净化

对于基体复杂的水样，浓缩后的萃取液应进行净化。将 10 ml 二氯甲烷（5.9）加到硅胶净化柱（5.13）中，待二氯甲烷接近净化柱吸附剂上层时（不能将填料露出），将待净化的浓缩液转移到净化柱上，再用 5 ml 二氯甲烷（5.9）洗涤浓缩瓶，并转移到净化柱中，再重复 1 次，收集所有洗脱液于浓缩瓶中，用氮吹仪吹至近干，用乙腈水溶液（5.10）定容至 1.0 ml，用滤膜（5.14）过滤到样品瓶中，待测。

7.2.3 固相萃取法

7.2.3.1 柱活化

将固相萃取柱（5.12）放到固相萃取装置上。用 5 ml 甲醇（5.8）以 2 ml/min 左右速度通过固相萃取柱，待甲醇刚接近填料的顶部（不能将填料露出）时，向柱上加 5 ml 实验用水，待实验用水剩大约 2 ml 左右时，停止活化。

7.2.3.2 富集

准确量取 250 ml 样品置于 250 ml 三角瓶中，用磷酸调 pH 为 3。以约 2 ml/min 的流速通过活化后的固相萃取柱，样品完全富集后，加入 15 ml 甲醇（5.8）洗脱，洗脱液收集到带有准确刻度的浓缩瓶中。然后将浓缩瓶置于 60 °C 浓缩装置上浓缩至近干，再用乙腈水溶液（5.10）稀释至 1.0 ml，用滤膜（5.14）过滤到样品瓶中，待测。

7.3 空白试样的制备

用水代替样品，按照试样制备步骤（7.2）进行制备。

8 分析步骤

8.1 色谱参考条件

流动相 A: 乙腈，流动相 B: 磷酸水溶液（用磷酸调 pH=3.0），流速 1 ml/min，检测波长: 230 nm；进样量: 直接进样为 50.0 μ l，液液萃取和固相萃取为 20.0 μ l；柱温: 40 °C；梯度洗脱程序见表 1。

表 1 梯度洗脱程序

时间 (min)	流动相 A (%)	流动相 B (%)
0.00	20	80
10~22	35	65
27~32	40	60
35~45	45	55
45~50	95	5
50~60	20	80

注：45~50 min 用于清洗色谱柱，清洗时间可根据实际样品的复杂程度进行调整。50~60 min 为色谱柱的平衡时间。

8.2 校准曲线的建立

8.2.1 直接进样

分别取适量磺酰胺类农药标准贮备液（5.11），用水逐级稀释制备至少 5 个浓度点的标准系列，各组分质量浓度分别为 0.050 mg/L、0.100 mg/L、0.500 mg/L、2.00 mg/L、10.0 mg/L（此为参考浓度）。由低浓度到高浓度依次进样，以标准系列溶液中目标化合物的浓度为横坐标，对应的峰高或峰面积为纵坐标，建立标准曲线。

8.2.2 液液萃取和固相萃取

分别取适量磺酰胺类农药标准贮备液（5.11），用乙腈水溶液（5.10）逐级稀释制备至少 5 个浓度点的标准系列，各组分质量浓度分别为 0.100 mg/L、0.500 mg/L、2.00 mg/L、5.00 mg/L、10.0 mg/L（此为参考浓度）。由低浓度到高浓度依次进样，以标准系列溶液中目标化合物的浓度为横坐标，对应的峰高或峰面积为纵坐标，建立标准曲线。

8.3 测定

按照与标准曲线（8.2）相同的条件进行试样（7.2）的测定。

8.4 空白试验

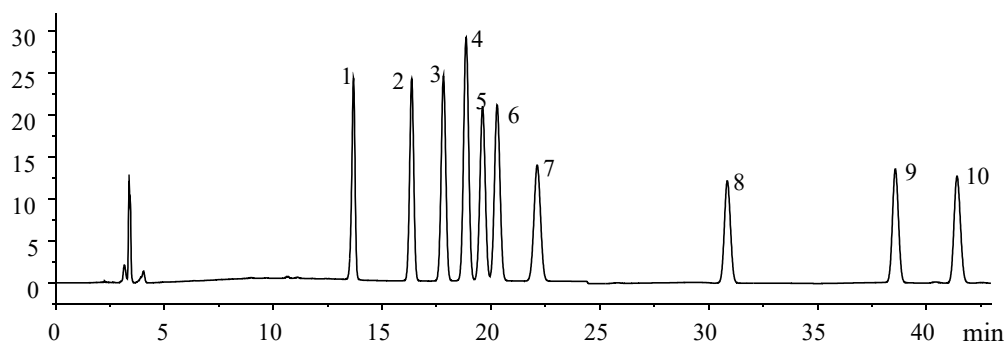
按照与试样测定（8.3）相同的条件进行空白试样（7.3）的测定。

9 结果计算与表示

9.1 定性分析

根据样品中目标化合物与标准系列中目标化合物的保留时间进行定性。必要时，可采用标准添加法、不同波长下的吸收比或扫描紫外吸收光谱等方法辅助定性或采用液相色谱-质谱法对目标化合物进行确认。

在本标准规定的色谱参考条件（8.1）下，10 种磺酰胺类农药的标准色谱图见图 1。



1—烟嘧磺隆；2—噻吩磺隆；3—甲磺隆；4—甲嘧磺隆；5—醚苯磺隆；6—氯磺隆；
7—胺苯磺隆；8—苄嘧磺隆；9—吡嘧磺隆；10—氯嘧磺隆。

图 1 磺酰脲类农药标准色谱图

9.2 定量分析

9.2.1 直接进样

水中目标化合物的质量浓度 ρ_i (mg/L) 按照公式 (1) 计算。

$$\rho_i = \frac{A - a}{b} \times f \quad (1)$$

式中： ρ_i ——水样中目标化合物 i 的质量浓度，mg/L；

A ——目标化合物的峰面积或峰高；

a ——标准曲线的截距；

b ——标准曲线的斜率；

f ——水样的稀释倍数。

9.2.2 液液萃取和固相萃取

水中目标化合物的质量浓度 ρ_i ($\mu\text{g/L}$) 按公式 (2) 计算。

$$\rho_i = \frac{\rho_{is} \times V_1 \times f \times 10^3}{V} \quad (2)$$

式中： ρ_i ——水样中目标化合物的浓度， $\mu\text{g/L}$ ；

ρ_{is} ——从标准曲线得到试样中目标化合物的质量浓度，mg/L；

V_1 ——净化浓缩后试样的定容体积，ml；

V ——取样体积，ml；

f ——水样的稀释倍数。

9.3 结果表示

测定结果小数点后位数与方法检出限一致，最多保留三位有效数字。

10 精密度和准确度

10.1 精密度

6个实验室用直接进样法对加标10种磺酰脲类农药浓度为0.020 mg/L、0.500 mg/L、8.00 mg/L的废水样品进行了6次重复测定：实验室内相对标准偏差分别为：0.9%~19%、0.2%~13%、0.1%~13%；实验室间相对标准偏差分别为：6.2%~20%、5.1%~8.2%、6.8%~9.1%；重复性限r分别为：0.004 mg/L~0.006 mg/L、0.063 mg/L~0.084 mg/L、0.890 mg/L~1.29 mg/L；再现性限R分别为：0.005 mg/L~0.012 mg/L、0.106 mg/L~0.130 mg/L、1.69 mg/L~2.20 mg/L。

6个实验室用液液萃取法对加标10种磺酰脲类农药浓度为0.200 μg/L、2.00 μg/L、32.0 μg/L的地表水样品进行了6次重复测定：实验室内相对标准偏差分别为：2.7%~20%、1.8%~20%、1.4%~16%；实验室间相对标准偏差分别为：12%~21%、11%~23%、14%~22%；重复性限r分别为：0.05 μg/L~0.07 μg/L、0.30 μg/L~0.56 μg/L、4.67 μg/L~7.78 μg/L；再现性限R分别为：0.07 μg/L~0.11 μg/L、0.69 μg/L~1.21 μg/L、12.3 μg/L~18.5 μg/L。

6个实验室用液液萃取法对加标10种磺酰脲类农药浓度为2.00 μg/L、32.0 μg/L的生活污水和工业废水样品进行了6次重复测定：实验室内相对标准偏差分别为：2.7%~19%、1.2%~21%；实验室间相对标准偏差分别为：6.5%~21%、11%~20%；重复性限r分别为：0.36 μg/L~1.00 μg/L、4.15 μg/L~10.9 μg/L；再现性限R分别为：0.57 μg/L~1.12 μg/L、11.0 μg/L~17.0 μg/L。

6个实验室用固相柱萃取法对加标10种磺酰脲类农药浓度为0.20 μg/L、2.00 μg/L、32.0 μg/L的地表水进行了6次重复测定：实验室内相对标准偏差分别为：0.9%~21%、1.3%~17%、0.6%~20%；实验室间相对标准偏差分别为：9.9%~17%、12%~25%、9.0%~18%；重复性限r分别为：0.04 μg/L~0.07 μg/L、0.20 μg/L~0.42 μg/L、3.74 μg/L~8.03 μg/L；再现性限R分别为：0.06 μg/L~0.09 μg/L、0.63 μg/L~1.19 μg/L、9.2 μg/L~14.9 μg/L。

10.2 准确度

6个实验室用直接进样方法对含磺酰脲类农药浓度为0~0.071 mg/L、0~1.45 mg/L、0~5.97 mg/L的废水分别加标0.500 mg/L的样品进行了分析测定：10种磺酰脲类农药的平均加标回收率范围分别为：97.4%~104%、90.5%~107%、83.1%~103%。加标回收率最终值为：97.4%±13.6%~104%±14.0%，90.5%±23.2%~107%±19.8%，83.1%±18.6%~103%±25.8%。

6个实验室用液液萃取方法对地表水分别加标0.20 μg/L、2.00 μg/L、32.0 μg/L的样品进行了分析测定：10种磺酰脲类农药的平均加标回收率范围分别为：80.5%~86.8%、84.2%~95.6%、78.4%~91.1%；加标回收率最终值为：80.5%±24.0%~86.8%±25.0%，80.5%±24.0%~95.6%±25.8%，78.4%±22.4%~91.1%±30.0%。

6个实验室用液液萃取方法对生活污水加标2.00 μg/L的样品，对工业废水加标32.0 μg/L的样品进行了分析测定：10种磺酰脲类农药的平均加标回收率范围为：76.4%~101%，81.9%~92.6%；加标回收率最终值为：78.9%±27.0%~101%±26.6%，81.9%±11.0%~92.6%±28.0%。

6个实验室用固相萃取方法对地表水分别加标0.20 μg/L、2.00 μg/L、32.0 μg/L的样品进行了分

析测定：10种磺酰脲类化合物的平均加标回收率范围分别为：78.2%~89.4%、81.4%~92.9%、80.3%~88.8%。加标回收率最终值为：78.2%±20.2%~89.4%±24.6%，81.7%±39.0%~92.9%±27.0%，80.3%±27.6%~88.8%±17.8%。

精密度和准确度结果详见附录 B。

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（少于 20 个样品）应至少做一个实验室空白，空白中磺酰脲类农药的浓度应低于方法检出限。

11.2 初始校准

校准曲线的相关系数 ≥ 0.995 。每 10 个样品或每批次（少于 10 个样品）应测定一个校准曲线中间浓度点标准溶液，测定结果与该点浓度的相对偏差应 $\leq 15\%$ 。否则，应建立新的校准曲线。

11.4 平行样

每 20 个样品或每批次（少于 20 个样品）应做一个平行样，对于直接进样法，平行样的相对偏差 $\leq 25\%$ 。对于液液萃取和固相萃取，平行样的相对偏差 $\leq 30\%$ 。

11.5 基体加标

每 20 个样品或每批次（少于 20 个样品）应做一个基体加标样，对于直接进样法，基体加标回收率应在 70%~120%之间。对于液液萃取和固相萃取，基体加标的回收率应在 65%~120%之间。

12 废物处理

实验中产生的有机废液应集中收集和保管，委托有资质的单位进行处理。

附录 A

(规范性附录)

方法的检出限和测定下限

表 A 给出了本方法中 10 种磺酰脲类农药的检出限和测定下限。

表 A 方法的检出限和测定下限

序号	农药名称	英文名称	直接进样法		液液萃取法		固相萃取法	
			检出限 (mg/L)	测定下限 (mg/L)	检出限 ($\mu\text{g/L}$)	测定下限 ($\mu\text{g/L}$)	检出限 ($\mu\text{g/L}$)	测定下限 ($\mu\text{g/L}$)
1	烟嘧磺隆	Nicosulfuron	0.009	0.036	0.05	0.20	0.05	0.20
2	噻吩磺隆	Thifensulfuron-methyl	0.009	0.036	0.05	0.20	0.07	0.28
3	甲磺隆	Metsulfuron-methyl	0.006	0.024	0.06	0.24	0.09	0.36
4	甲嘧磺隆	Sulfometuron-methyl	0.006	0.024	0.06	0.24	0.07	0.28
5	醚苯磺隆	Triasulfuron	0.009	0.036	0.06	0.24	0.09	0.36
6	氯磺隆	Chlorsulfuron	0.006	0.024	0.07	0.28	0.09	0.36
7	胺苯磺隆	Ethametsulfuron-methyl	0.009	0.036	0.09	0.40	0.08	0.32
8	苄嘧磺隆	Bensulfuron-methyl	0.009	0.036	0.09	0.40	0.06	0.24
9	吡嘧磺隆	Pyrazosulfuron-ethyl	0.006	0.024	0.06	0.24	0.06	0.24
10	氯嘧磺隆	Chlorimuron-ethyl	0.006	0.036	0.06	0.24	0.09	0.36

附录 B

(资料性附录)

方法的精密度和准确度

表 B.1~表 B.6 分别给出了 10 种磺酰脲类农药的方法精密度和准确度。

表 B.1 直接进样方法的精密度

序号	农药名称	加标浓度 (mg/L)	总体测定均值 (mg/L)	实验室内相对 标准偏差 (%)	实验室间相对 标准偏差 (%)	重现性限 r (mg/L)	再现性限 R (mg/L)
1	烟嘧磺隆	0.020	0.019	1.7~16	16	0.005	0.009
		0.500	0.518	0.4~13	5.1	0.084	0.106
		8.00	7.55	0.8~11	6.8	1.05	1.72
2	噻吩磺隆	0.020	0.019	0.9~19	8.1	0.004	0.006
		0.500	0.509	0.3~9.5	7.3	0.065	0.120
		8.00	7.54	0.8~11	8.8	1.02	2.07
3	甲磺隆	0.020	0.020	1.4~14	11	0.004	0.020
		0.500	0.513	0.4~9.2	7.3	0.064	0.120
		8.00	7.54	0.8~10	9.1	1.01	2.14
4	甲嘧磺隆	0.020	0.020	1.5~14	16	0.005	0.020
		0.500	0.507	0.4~9.0	6.9	0.065	0.115
		8.00	7.48	0.7~10	7.1	0.890	1.69
5	醚苯磺隆	0.020	0.020	2.6~16	11	0.006	0.020
		0.500	0.519	0.3~10	6.3	0.074	0.113
		8.00	7.85	0.7~12	7.6	1.28	2.03
6	氯磺隆	0.020	0.019	1.7~15	11	0.004	0.019
		0.500	0.511	0.2~9.1	7.8	0.063	0.125
		8.00	7.56	0.8~10	9.0	0.94	2.09
7	胺苯磺隆	0.020	0.019	1.9~16	6.2	0.004	0.019
		0.500	0.510	0.2~9.4	7.5	0.068	0.123
		8.00	7.82	0.1~13	8.8	1.05	2.16
8	苄嘧磺隆	0.020	0.020	1.1~11	10	0.004	0.020
		0.500	0.505	0.2~8.9	8.2	0.065	0.130
		8.00	7.53	0.7~13	7.6	1.03	1.87
9	吡嘧磺隆	0.020	0.020	1.9~16	11	0.006	0.020
		0.500	0.509	0.4~9.2	7.6	0.063	0.123
		8.00	7.82	0.3~12	7.5	1.00	1.88
10	氯嘧磺隆	0.020	0.020	1.6~16	20	0.004	0.021
		0.500	0.523	0.7~8.7	7.5	0.066	0.126
		8.00	7.41	1.1~12	8.9	1.29	2.20

表 B.2 液液萃取方法的精密度

序号	农药名称	样品类型	加标浓度 ($\mu\text{g/L}$)	总体测定均 值 ($\mu\text{g/L}$)	实验室内相 对标准偏差 (%)	实验室间相 对标准偏差 (%)	重现性限 r ($\mu\text{g/L}$)	再现性限 R ($\mu\text{g/L}$)
1	烟嘧磺隆	地表水	0.200	0.17	3.9~16	15	0.05	0.08
			2.00	1.66	5.2~15	19	0.38	0.95
			32.0	27.7	1.6~10	18	4.67	14.9
		生活污水	2.00	1.64	9.5~15	20	0.61	1.06
		工业废水	32.0	25.9	3.5~20	11	8.12	11.0
2	噻吩磺隆	地表水	0.200	0.17	5.7~18	14	0.06	0.09
			2.00	1.82	2.5~9.6	23	0.35	1.21
			32.0	28.4	1.8~12	20	5.43	16.8
		生活污水	2.00	1.80	2.9~9.5	21	0.36	1.10
		工业废水	32.0	27.6	3.6~17	16	7.64	14.0
3	甲磺隆	地表水	0.200	0.17	9.4~20	14	0.07	0.09
			2.00	1.82	2.5~10	22	0.30	1.17
			32.0	28.6	1.7~12	22	5.90	18.5
		生活污水	2.00	1.83	2.7~16	17	0.36	0.91
		工业废水	32.0	28.0	4.7~21	13	10.9	14.0
4	甲嘧磺隆	地表水	0.200	0.17	4.1~15	16	0.06	0.09
			2.00	1.88	2.5~11	11	0.38	0.69
			32.0	29.2	2.2~16	17	7.51	15.1
		生活污水	2.00	1.70	3.1~10	9.6	0.39	0.58
		工业废水	32.0	27.8	3.3~13	20	7.70	17.0
5	醚苯磺隆	地表水	0.200	0.16	5.4~17	12	0.05	0.07
			2.00	1.84	2.5~18	12	0.56	0.80
			32.0	28.6	1.5~14	17	6.91	14.7
		生活污水	2.00	2.03	5.6~15	13	0.60	0.94
		工业废水	32.0	27.4	3.1~9.9	14	4.15	11.3
6	氯磺隆	地表水	0.200	0.16	5.3~16	15	0.05	0.08
			2.00	1.75	1.8~13	22	0.39	1.12
			32.0	27.8	2.0~11	21	6.07	17.6
		生活污水	2.00	1.75	4.0~14	21	0.49	1.12
		工业废水	32.0	27.9	3.2~19	17	8.24	15.1
7	胺苯磺隆	地表水	0.200	0.16	6.2~16	13	0.06	0.08
			2.00	1.78	2.5~10	15	0.37	0.81
			32.0	28.0	1.4~14	16	6.88	14.2
		生活污水	2.00	1.83	4.4~13	13	0.52	0.80
		工业废水	32.0	26.3	1.7~16	14	7.49	12.4

续表

序号	农药名称	样品类型	加标浓度 ($\mu\text{g/L}$)	总体测定均 值 ($\mu\text{g/L}$)	实验室内相 对标准偏差 (%)	实验室间相 对标准偏差 (%)	重现性限 r ($\mu\text{g/L}$)	再现性限 R ($\mu\text{g/L}$)
8	苯嘧磺隆	地表水	0.200	0.17	7.0~19	19	0.06	0.11
			2.00	1.73	3.3~13	16	0.41	0.86
			32.0	27.4	2.1~12	15	6.59	12.8
		生活污水	2.00	1.74	4.0~16	7.4	0.49	0.57
		工业废水	32.0	27.6	4.5~14	10	7.23	9.9
9	吡嘧磺隆	地表水	0.200	0.17	2.8~19	18	0.07	0.11
			2.00	1.73	3.8~20	11	0.55	0.74
			32.0	27.9	2.1~13	20	6.18	16.2
		生活污水	2.00	1.79	3.2~19	17	0.62	1.02
		工业废水	32.0	25.3	4.6~14	18	6.86	14.1
10	氯嘧磺隆	地表水	0.200	0.17	2.7~20	21	0.06	0.11
			2.00	1.66	3.3~20	15	0.55	0.84
			32.0	25.1	5.1~16	14	7.78	12.3
		生活污水	2.00	1.65	4.3~19	6.5	1.00	1.00
		工业废水	32.0	25.0	3.8~21	18	10.9	16.2

表 B.3 固相萃取方法的精密度

序号	农药名称	加标浓度 ($\mu\text{g/L}$)	总体测定均 值 ($\mu\text{g/L}$)	实验室内相对标 准偏差 (%)	实验室间相对 标准偏差 (%)	重现性限 r ($\mu\text{g/L}$)	再现性限 R ($\mu\text{g/L}$)
1	烟嘧磺隆	0.200	0.16	2.3~13	14	0.04	0.07
		2.00	1.62	3.7~12	25	0.32	1.19
		32.0	25.9	2.1~20	17	8.03	14.3
2	噻吩磺隆	0.200	0.16	3.7~15	12	0.05	0.07
		2.00	1.66	1.9~8.3	21	0.25	1.01
		32.0	25.5	2.4~14	18	4.98	13.9
3	甲磺隆	0.200	0.18	2.3~20	14	0.07	0.09
		2.00	1.68	3.8~13	17	0.37	0.88
		32.0	26.3	1.9~13	17	4.75	13.0
4	甲嘧磺隆	0.200	0.16	3.4~21	13	0.05	0.07
		2.00	1.69	3.4~6.4	14	0.24	0.70
		32.0	26.8	0.6~7.7	13	3.74	10.6
5	醚苯磺隆	0.200	0.17	3.1~23	14	0.07	0.09
		2.00	1.70	3.9~5.8	12	0.23	0.63
		32.0	27.6	1.5~7.0	14	3.76	11.3
6	氯磺隆	0.200	0.16	3.2~13	17	0.04	0.09
		2.00	1.63	4.3~7.3	14	0.27	0.70
		32.0	26.5	2.5~11	15	4.64	11.9
7	胺苯磺隆	0.200	0.17	0.9~19	16	0.05	0.09
		2.00	1.81	1.8~5.2	14	0.20	0.74
		32.0	27.3	2.0~19	17	7.89	14.9
8	苄嘧磺隆	0.200	0.17	2.4~17	13	0.04	0.07
		2.00	1.86	4.0~7.2	14	0.27	0.79
		32.0	28.4	2.1~11	9.9	6.18	9.7
9	吡嘧磺隆	0.200	0.16	5.6~15	14	0.05	0.08
		2.00	1.82	1.8~7.7	15	0.26	0.79
		32.0	28.1	2.5~14	10	6.98	10.4
10	氯嘧磺隆	0.200	0.16	4.7~11	9.9	0.04	0.06
		2.00	1.80	1.3~17	18	0.42	0.97
		32.0	27.2	3.1~12	9.0	6.69	9.2

表 B.4 直接进样方法的准确度

序号	农药名称	样品类型 (工业废水)	加标浓度 (mg/L)	加标回收率范围 (%)	$\bar{P} \pm 2S_{\bar{P}}(\%)$
1	烟嘧磺隆	低浓度	0.50	91.5~110	101±15.6
		中浓度		96.6~109	102±9.8
		高浓度		89.0~108	99.0±13.4
2	噻吩磺隆	低浓度	0.50	89.8~108	98.9±12.2
		中浓度		75.4~101	92.8±23.6
		高浓度		72.7~94.3	83.1±18.6
3	甲磺隆	低浓度	0.50	92.8~114	100±15.0
		中浓度		76.0~119	98.5±27.4
		高浓度		75.4~108	92.9±22.2
4	甲嘧磺隆	低浓度	0.50	84.3~107	97.5±17.4
		中浓度		86.6~108	99.1±14.6
		高浓度		77.3~105	95.2±20.6
5	醚苯磺隆	低浓度	0.50	91.8~109	104±14.0
		中浓度		98.2~111	105±10.4
		高浓度		90.4~112	101±14.0
6	氯磺隆	低浓度	0.50	92.5~109	101±13.4
		中浓度		96.4~125	107±19.8
		高浓度		88.1~127	103±25.8
7	胺苯磺隆	低浓度	0.50	86.5~105	97.4±13.6
		中浓度		98.6~104	101±4.0
		高浓度		94.8~103	100±6.2
8	苄嘧磺隆	低浓度	0.50	92.9~109	102±13.0
		中浓度		79.5~112	95.2±22.2
		高浓度		77.8~96.8	86.2±17.2
9	吡嘧磺隆	低浓度	0.50	90.4~107	99.2±13.8
		中浓度		89.6~104	99.8±10.8
		高浓度		89.9~101	95.4±9.2
10	氯嘧磺隆	低浓度	0.50	92.5~113	103±17.2
		中浓度		78.7~109	90.5±23.2
		高浓度		75.7~103	88.3±18.5

注：低浓度的浓度范围为 0~0.071mg/L，中浓度为 0~1.45mg/L，高浓度为 0~5.97mg/L

表 B.5 液液萃取方法的准确度

序号	农药名称	样品类型	加标浓度 ($\mu\text{g/L}$)	加标回收率范围 (%)	$\bar{P} \pm 2S_P$ (%)
1	烟嘧磺隆	地表水	0.20	64.4~94.8	82.9 \pm 23.4
			2.00	69.7~102	87.5 \pm 22.0
			32.0	67.2~111	86.5 \pm 31.8
		生活污水	2.00	61.2~99.5	78.9 \pm 27.0
		工业废水	32.0	78.4~97.7	85.9 \pm 13.4
2	噻吩磺隆	地表水	0.20	65.0~103	86.8 \pm 25.0
			2.00	81.1~120	95.3 \pm 29.6
			32.0	70.4~119	88.8 \pm 35.6
		生活污水	2.00	63.1~119	87.3 \pm 39.0
		工业废水	32.0	83.1~109	90.3 \pm 19.4
3	甲磺隆	地表水	0.20	65.2~99.7	84.7 \pm 22.8
			2.00	80.8~115	95.6 \pm 25.8
			32.0	63.8~121	89.4 \pm 39.4
		生活污水	2.00	65.3~112	89.8 \pm 31.0
		工业废水	32.0	75.1~97.2	86.8 \pm 15.0
4	甲嘧磺隆	地表水	0.20	71.0~108	85.0 \pm 28.0
			2.00	80.8~111	93.6 \pm 21.6
			32.0	74.5~115	91.1 \pm 30.0
		生活污水	2.00	76.5~100	85.1 \pm 16.4
		工业废水	32.0	73.8~114	92.6 \pm 28.0
5	醚苯磺隆	地表水	0.20	71.5~96.2	82.3 \pm 17.0
			2.00	80.9~110	92.4 \pm 21.4
			32.0	72.8~98.8	89.3 \pm 29.8
		生活污水	2.00	85.2~117	101 \pm 26.6
		工业废水	32.0	83.4~99.9	90.0 \pm 12.2
6	氯磺隆	地表水	0.20	62.2~96.2	80.5 \pm 24.0
			2.00	84.9~110	92.9 \pm 19.2
			32.0	71.3~112	89.2 \pm 29.0
		生活污水	2.00	66.8~117	86.0 \pm 37.6
		工业废水	32.0	82.7~106	92.2 \pm 15.2
7	胺苯磺隆	地表水	0.20	69.2~97.6	83.1 \pm 21.6
			2.00	76.4~108	89.2 \pm 25.2
			32.0	67.5~108	87.4 \pm 28.4
		生活污水	2.00	79.9~110	91.2 \pm 23.2
		工业废水	32.0	75.9~98.3	86.6 \pm 16.0

续表

序号	农药名称	样品类型	加标浓度 ($\mu\text{g/L}$)	加标回收率范围 (%)	$\bar{P} \pm 2S_P$ (%)
8	苄嘧磺隆	地表水	0.20	69.1~109	85.3 \pm 32.8
			2.00	76.6~112	87.6 \pm 27.0
			32.0	67.1~97.3	85.5 \pm 25.2
		生活污水	2.00	76.7~94.4	87.0 \pm 12.8
		工业废水	32.0	77.9~98.1	86.8 \pm 17.4
9	吡嘧磺隆	地表水	0.20	72.2~109	86.3 \pm 31.4
			2.00	79.7~103	86.8 \pm 18.0
			32.0	67.8~115	87.0 \pm 33.8
		生活污水	2.00	73.3~117	89.2 \pm 30.6
		工业废水	32.0	73.9~92.4	85.1 \pm 13.0
10	氯嘧磺隆	地表水	0.20	65.0~104	82.7 \pm 31.6
			2.00	73.9~102	84.2 \pm 21.4
			32.0	63.4~91.9	78.4 \pm 22.4
		生活污水	2.00	75.6~88.5	82.3 \pm 10.6
		工业废水	32.0	77.3~91.8	81.9 \pm 11.0

表 B.6 固相萃取方法准确度

序号	化合物	加标浓度 ($\mu\text{g/L}$)	加标回收率范围 (%)	$\bar{P} \pm 2S_p$ (%)
1	噻磺隆	0.20	68.2~97.9	81.7 \pm 22.0
		2.00	63.3~116	81.7 \pm 39.0
		32.0	63.3~96.2	81.4 \pm 26.0
2	噻吩磺隆	0.20	67.4~89.7	81.0 \pm 20.0
		2.00	61.6~106	84.1 \pm 30.2
		32.0	61.5~99.8	80.3 \pm 27.6
3	甲磺隆	0.20	72.4~110	89.4 \pm 24.6
		2.00	62.7~100	84.9 \pm 26.2
		32.0	65.0~102	82.1 \pm 27.2
4	甲噻磺隆	0.20	67.3~89.2	78.2 \pm 20.2
		2.00	65.9~101	84.3 \pm 23.6
		32.0	70.0~101	83.8 \pm 22.6
5	醚苯磺隆	0.20	67.1~97.0	84.5 \pm 24.2
		2.00	68.5~95.4	84.7 \pm 21.0
		32.0	72.5~102	86.2 \pm 24.2
6	氯磺隆	0.20	64.8~95.8	81.4 \pm 28.2
		2.00	61.7~92.7	81.4 \pm 23.4
		32.0	69.4~95.5	82.7 \pm 25.0
7	胺苯磺隆	0.20	67.4~106	83.3 \pm 26.6
		2.00	75.4~109	90.3 \pm 25.4
		32.0	69.3~103	86.9 \pm 23.2
8	苄噻磺隆	0.20	65.9~98.2	82.9 \pm 22.2
		2.00	74.9~114	92.9 \pm 27.0
		32.0	73.6~99.4	88.8 \pm 17.8
9	吡噻磺隆	0.20	69.5~98.9	81.6 \pm 22.6
		2.00	72.9~114	90.9 \pm 27.2
		32.0	75.6~102	87.6 \pm 18.0
10	氯噻磺隆	0.20	71.7~94.5	82.2 \pm 16.2
		2.00	73.7~119	90.0 \pm 31.8
		32.0	74.8~92.7	84.9 \pm 15.2