

中华人民共和国国家环境保护标准

HJ 1018-2019

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**

(发布稿)

本电子版为发布稿。请以中国环境出版集团出版的正式标准文本为准。

2019-04-13 发布

2019-09-01 实施

生态环境部 发布

目 次

前 言	ii
1 适用范围	1
2 规范性引用文件	1
3 方法原理	1
4 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	4
9 结果计算与表示	5
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》，保护生态环境，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生态环境监测司、法规与标准司组织制订。

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：农业农村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、青岛华测检测技术有限公司和山东恒诚检测科技有限公司。

本标准生态环境部 2019 年 4 月 13 日批准。

本标准自 2019 年 9 月 1 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橱内进行，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等 10 种磺酰脲类农药的测定。

采用直接进样，进样体积为 50 μl 时，方法检出限为 0.006 mg/L~0.009 mg/L，测定下限为 0.024 mg/L~0.036 mg/L；采用液液萃取或固相萃取，取样 250 ml，试样的定容体积为 1.0 ml，进样体积为 20 μl 时，方法检出限为 0.05 $\mu\text{g/L}$ ~0.09 $\mu\text{g/L}$ ，测定下限为 0.20 $\mu\text{g/L}$ ~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

样品经直接进样、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

4.1 当水样中含有干扰目标化合物测定的有机物时，可以通过改变色谱条件或用硅胶柱净化消除部分干扰。

4.2 在本标准的条件下，苯磺隆与苄嘧磺隆、醚磺隆与甲磺隆、乙氧磺隆与氯嘧磺隆、3,6-二氯-2-甲氧基苯甲酸（麦草畏）与甲磺隆、4-（2,4-二氯苯氧基）-丁酸（2,4-DB）与氯嘧磺隆色谱峰重叠，对测定有干扰。

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°C 下灼烧 2 h，冷却后，于磨口玻璃瓶中密封保存。

5.4 无水硫酸钠 (Na_2SO_4)。

在 400°C 下灼烧 2 h，冷却后，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： $c(\text{NaOH})=0.1\text{ mol/L}$ 。

称取 0.4 g 氢氧化钠 (5.5) 溶于水中，然后用水稀释至 100 ml。

5.7 乙腈 (CH_3CN)：液相色谱纯。

5.8 甲醇 (CH_3OH)：农残级。

5.9 二氯甲烷 (CH_2Cl_2)：农残级。

5.10 乙腈溶液：20+80。

取 20 ml 乙腈 (5.7) 和 80 ml 水混合。

5.11 磺酰胺类农药标准贮备液： $\rho=100\text{ mg/L}$ 。

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 C_{18} 固相萃取柱：1000 mg/6 ml。

5.13 硅胶净化柱：1000 mg/6 ml。

5.14 滤膜：0.45 μm 聚四氟乙烯滤膜。

5.15 氮气：纯度 $\geq 99.99\%$

6 仪器和设备

6.1 高效液相色谱仪：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 C_{18} 反相色谱柱，或其他等效色谱柱。

6.3 采样瓶：1000 ml 具磨口塞的棕色细口玻璃瓶或带聚四氟乙烯衬垫的棕色螺纹口玻璃瓶。

6.4 固相萃取装置：自动固相萃取仪或其他固相萃取装置。

6.5 浓缩装置：氮吹仪、旋转蒸发仪等。

6.6 分液漏斗：500 ml，具聚四氟乙烯塞。

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 样品采集和保存

按照 HJ/T 91 和 HJ/T 164 的相关规定进行样品的采集。采集样品时，应使样品充满采样瓶，不留液上空间。如果样品 pH 不在 7~9 之间，用磷酸 (5.1) 或氢氧化钠溶液 (5.6) 调节样品 pH 至 7~

9. 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。

采集的样品应在 4℃ 以下冷藏、避光保存，2 d 内分析或萃取完毕。萃取液应在 4℃ 以下冷藏、避光保存，8 d 内分析完毕。

7.2 试样的制备

7.2.1 直接进样

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

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(5.1)调节 pH 约为 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)浓缩至 1 ml，待净化。对于清洁的样品，直接浓缩至近干，用乙腈溶液(5.10)定容至 1.0 ml，用滤膜(5.14)过滤到样品瓶中，待测。

注：部分磺酰胺类农药在酸性中不稳定，样品调节 pH 约为 3 后，应立即进行萃取。

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，待填料将要暴露到空气之前，将待净化的浓缩液(7.2.2.1)转移至净化柱上，开始收集洗脱液。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 2 次，收集所有洗脱液，用氮吹仪吹至近干，用乙腈溶液(5.10)溶解并定容至 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)固定在固相萃取装置上(6.4)。用 5 ml 甲醇(5.8)以约 2 ml/min 的流速通过固相萃取柱，待填料将要暴露到空气之前，向柱上加 10 ml 水，待水剩约 2 ml 时，关闭阀门。

7.2.3.2 富集

量取 250 ml 样品置于三角瓶中，用磷酸(5.1)调节 pH 至 3~6。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，继续抽吸 5 min 或用氮气(5.15)吹扫，使萃取柱干燥。然后加入 15 ml 甲醇(5.8)洗脱，洗脱液收集到浓缩瓶中。将浓缩瓶置于氮吹仪(6.5)上 60℃ 浓缩至近干，再用乙腈溶液(5.10)溶解并定容至 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

用实验用水代替样品，按照与试样制备(7.2)相同步骤进行空白试样的制备。

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 (0.02%磷酸); 流速: 1.0 ml/min; 检测波长: 230 nm; 进样体积: 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 $^{\circ}$ 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	20	80
10~22	35	65
27~32	40	60
35~45	45	55
50~55	90	10
60~70	20	80

注: 50 min~55 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。60 min~70 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质量浓度为横坐标, 对应的峰高或峰面积为纵坐标, 建立校准曲线。

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质量浓度为横坐标, 对应的峰高或峰面积为纵坐标, 建立校准曲线。

8.3 测定

按照与校准曲线的建立 (8.2) 相同的条件进行试样 (7.2) 的测定。

8.4 空白试验

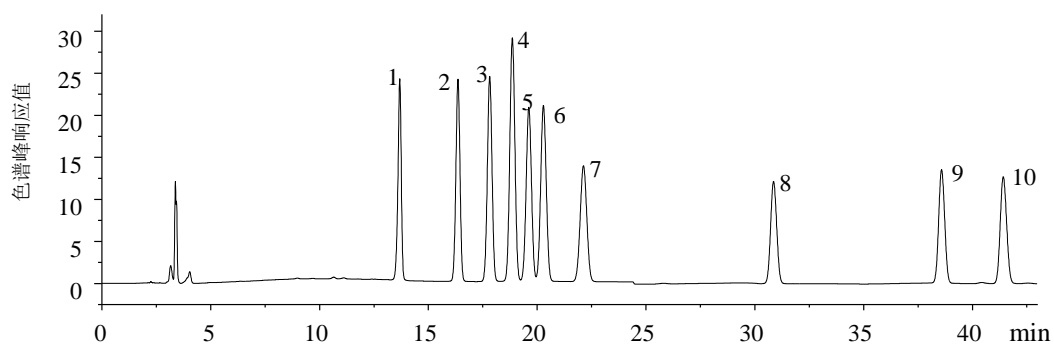
按照与试样测定 (8.3) 相同的条件进行空白试样 (7.3) 的测定。

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，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。必要时，应采用液相色谱-串联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种磺酰脲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（ $\rho=0.500$ mg/L）

9.2 定量分析

9.2.1 直接进样

样品中目标化合物的质量浓度 ρ_i (mg/L) 按照公式（1）计算。

$$\rho_i = \frac{A_i - a}{b} \times D \quad (1)$$

式中： ρ_i ——样品中目标化合物 i 的质量浓度，mg/L；

A_i ——目标化合物 i 的峰面积或峰高；

a ——目标化合物 i 校准曲线的截距；

b ——目标化合物 i 校准曲线的斜率；

D ——稀释倍数。

9.2.2 液液萃取和固相萃取

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

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

式中： ρ_i ——样品中目标化合物 i 的质量浓度， $\mu\text{g/L}$ ；

ρ_{is} ——从校准曲线计算得到试样中目标化合物 i 的质量浓度， mg/L ；

V_1 ——试样制备后的定容体积， ml ；

V ——取样体积， ml ；

D ——稀释倍数。

9.3 结果表示

测定结果小数点位数与方法检出限一致，最多保留 3 位有效数字。

10 精密度和准确度

10.1 精密度

6 家实验室用直接进样对 10 种磺酰胺类农药浓度为 0.020 mg/L 、0.500 mg/L 、8.00 mg/L 的工业废水加标样品进行了 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 ，0.89 mg/L ~1.3 mg/L ；再现性限 R 分别为：0.005 mg/L ~0.012 mg/L ，0.11 mg/L ~0.13 mg/L ，1.7 mg/L ~2.2 mg/L 。

6 家实验室用液液萃取对 10 种磺酰胺类农药浓度为 0.200 $\mu\text{g/L}$ 、2.00 $\mu\text{g/L}$ 、32.0 $\mu\text{g/L}$ 的地表水加标样品进行了 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 $\mu\text{g/L}$ ~0.07 $\mu\text{g/L}$ ，0.30 $\mu\text{g/L}$ ~0.56 $\mu\text{g/L}$ ，4.7 $\mu\text{g/L}$ ~7.8 $\mu\text{g/L}$ ；再现性限 R 分别为：0.07 $\mu\text{g/L}$ ~0.11 $\mu\text{g/L}$ ，0.69 $\mu\text{g/L}$ ~1.2 $\mu\text{g/L}$ ，12 $\mu\text{g/L}$ ~19 $\mu\text{g/L}$ 。

6 家实验室用液液萃取对 10 种磺酰胺类农药浓度为 2.00 $\mu\text{g/L}$ 的生活污水和 32.0 $\mu\text{g/L}$ 工业废水加标样品进行了 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 $\mu\text{g/L}$ ~1.0 $\mu\text{g/L}$ ，4.2 $\mu\text{g/L}$ ~11 $\mu\text{g/L}$ ；再现性限 R 分别为：0.57 $\mu\text{g/L}$ ~1.2 $\mu\text{g/L}$ ，11 $\mu\text{g/L}$ ~17 $\mu\text{g/L}$ 。

6 家实验室用固相萃取对 10 种磺酰胺类农药浓度为 0.200 $\mu\text{g/L}$ 、2.00 $\mu\text{g/L}$ 、32.0 $\mu\text{g/L}$ 的地表水加标样品进行了 6 次重复测定：实验室内相对标准偏差分别为：0.9%~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 $\mu\text{g/L}$ ~0.07 $\mu\text{g/L}$ ，0.20 $\mu\text{g/L}$ ~0.42 $\mu\text{g/L}$ ，3.8 $\mu\text{g/L}$ ~8.1 $\mu\text{g/L}$ ；再现性限 R 分别为：0.06 $\mu\text{g/L}$ ~0.09 $\mu\text{g/L}$ ，0.63 $\mu\text{g/L}$ ~1.2 $\mu\text{g/L}$ ，9.2 $\mu\text{g/L}$ ~15 $\mu\text{g/L}$ 。

10.2 准确度

6 家实验室用直接进样对含磺酰胺类农药浓度为 (0~0.093) mg/L 、(0~2.01) mg/L 、(0~24.2) mg/L 的工业废水分别加标 0.500 mg/L 的样品进行了 6 次重复分析测定：10 种磺酰胺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%。加标回收率最终值分别为：97.4% \pm 13.6%~104% \pm 14.0%，90.5% \pm 23.2%~107% \pm 19.8%，83.1% \pm 18.6%~103% \pm 25.8%。

6家实验室用液液萃取对加标浓度为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%；加标回收率最终值分别为：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家实验室用液液萃取对加标浓度为2.00 μg/L的生活污水样品，对含磺酰脲类农药浓度为(0~71.3) μg/L的工业废水加标32.0 μg/L的样品进行了6次重复分析测定：10种磺酰脲类农药的平均加标回收率范围分别为：76.4%~101%，81.9%~92.6%；加标回收率最终值分别为：78.9%±27.0%~101%±26.6%，81.9%±11.0%~92.6%±28.0%。

6家实验室用固相萃取对加标浓度为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%。加标回收率最终值分别为：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参见附录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(≤20个样品/批)应至少做一个实验室空白，测定结果应低于方法检出限。

11.2 校准

校准曲线的相关系数≥0.995。每10个样品或每批次(≤10个样品/批)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误差应在±15%之内。

11.3 平行样

每20个样品或每批次(≤20个样品/批)应做一个平行样。对于直接进样法，平行样的相对偏差≤30%。对于液液萃取和固相萃取，平行样的相对偏差≤35%。

11.4 基体加标

每20个样品或每批次(≤20个样品/批)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%~130%之间。对于液液萃取和固相萃取，基体加标的回收率应在60%~130%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，并做好相应的标识，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.1 给出了 10 种磺酰脲类农药的方法检出限和测定下限。

表 A.1 方法的检出限和测定下限

序号	农药名称	英文名称	CAS 号	直接进样		液液萃取		固相萃取	
				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	111991-09-4	0.009	0.036	0.05	0.20	0.05	0.20
2	噻吩磺隆	Thifensulfuronmethyl	79277-27-3	0.009	0.036	0.05	0.20	0.07	0.28
3	甲磺隆	Metsulfuronmethyl	74223-64-6	0.006	0.024	0.06	0.24	0.09	0.36
4	甲嘧磺隆	Sulfometuronmethyl	74222-97-2	0.006	0.024	0.06	0.24	0.07	0.28
5	醚苯磺隆	Triasulfuron	82097-50-5	0.009	0.036	0.06	0.24	0.09	0.36
6	氯磺隆	Chlorsulfuron	64902-72-3	0.006	0.024	0.07	0.28	0.09	0.36
7	胺苯磺隆	Ethametsulfuronmethyl	97780-06-8	0.009	0.036	0.09	0.36	0.08	0.32
8	苄嘧磺隆	Bensulfuronmethyl	83055-99-6	0.009	0.036	0.09	0.36	0.06	0.24
9	吡嘧磺隆	Pyrazosulfuronethyl	93697-74-6	0.006	0.024	0.06	0.24	0.06	0.24
10	氯嘧磺隆	Chlorimuronethyl	90982-32-4	0.006	0.024	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 工业废水直接进样的精密度

序号	农药名称	加标浓度 (mg/L)	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	0.11
		8.00	7.55	0.8~11	6.8	1.1	1.8
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	0.12
		8.00	7.54	0.8~11	8.8	1.1	2.1
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	0.12
		8.00	7.54	0.8~10	9.1	1.1	2.2
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	0.12
		8.00	7.48	0.7~10	7.1	0.89	1.7
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	0.12
		8.00	7.85	0.7~12	7.6	1.3	2.1
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	0.13
		8.00	7.56	0.8~10	9.0	0.94	2.1
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	0.13
		8.00	7.82	0.1~13	8.8	1.1	2.2
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	0.13
		8.00	7.53	0.7~13	7.6	1.1	1.9
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	0.13
		8.00	7.82	0.3~12	7.5	1.0	1.9
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	0.13
		8.00	7.41	1.1~12	8.9	1.3	2.2

表 B.2 液液萃取的精密度

序号	农药名称	样品类型	加标浓度 ($\mu\text{g/L}$)	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	4.7	15
		生活污水	2.00	1.64	9.5~15	20	0.61	1.1
		工业废水	32.0	25.9	3.5~20	11	8.2	11
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	1.2
			32.0	28.4	1.8~12	20	5.4	17
		生活污水	2.00	1.80	2.9~9.5	21	0.36	1.1
		工业废水	32.0	27.6	3.6~17	16	7.6	14
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	1.2
			32.0	28.6	1.7~12	22	5.9	19
		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	11	14
4	甲噻磺隆	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	7.5	15
		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	7.7	17
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	6.9	15
		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	4.2	11
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	1.2
			32.0	27.8	2.0~11	21	6.1	18
		生活污水	2.00	1.75	4.0~14	21	0.49	1.2
		工业废水	32.0	27.9	3.2~19	17	8.3	15
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	6.9	14
		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	7.5	13

续表 B.2

序号	农药名称	样品类型	加标浓度 ($\mu\text{g/L}$)	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	苜嘧磺隆	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	6.6	13
		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	7.2	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	6.2	16
		生活污水	2.00	1.79	3.2~19	17	0.62	1.0
		工业废水	32.0	25.3	4.6~14	18	6.9	14
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	7.8	12
		生活污水	2.00	1.65	4.3~19	6.5	1.0	1.0
		工业废水	32.0	25.0	3.8~21	18	11	16

表 B.3 地表水固相萃取的精密度

序号	农药名称	加标浓度 ($\mu\text{g/L}$)	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	1.2
		32.0	25.9	2.1~20	17	8.0	14
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	1.0
		32.0	25.5	2.4~14	18	5.0	14
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	4.8	13
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	3.7	11
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	3.8	11
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	4.6	12
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	7.9	15
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	6.2	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	7.0	11
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	6.7	9.2

表 B.4 工业废水直接进样的准确度

序号	农药名称	样品的浓度 (mg/L)	加标浓度 (mg/L)	加标回收率范围 (%)	$\bar{P} \pm 2S_{\bar{P}}(\%)$
1	烟嘧磺隆	N.D	0.500	91.5~110	101±15.6
		N.D~0.068		96.6~109	102±9.8
		N.D~0.300		89.0~108	99.0±13.4
2	噻吩磺隆	N.D~0.021	0.500	89.8~108	98.9±12.2
		N.D~0.655		75.4~101	92.8±23.6
		N.D~3.80		72.7~94.3	83.1±18.6
3	甲磺隆	N.D~0.014	0.500	92.8~114	100±15.0
		0.148~0.543		76.0~119	98.5±27.4
		0.615~5.19		75.4~108	92.9±22.2
4	甲嘧磺隆	N.D	0.500	84.3~107	97.5±17.4
		N.D~0.146		86.6~108	99.1±14.6
		N.D~1.75		77.3~105	95.2±20.6
5	醚苯磺隆	N.D	0.500	91.8~109	104±14.0
		N.D		98.2~111	105±10.4
		N.D		90.4~112	101±14.0
6	氯磺隆	N.D	0.500	92.5~109	101±13.4
		N.D		96.4~125	107±19.8
		N.D~0.104		88.1~127	103±25.8
7	胺苯磺隆	N.D	0.500	86.5~105	97.4±13.6
		N.D		98.6~104	101±4.0
		N.D		94.8~103	100 ±6.2
8	苄嘧磺隆	N.D~0.016	0.500	92.9~109	102 ±13.0
		N.D~0.535		79.5~112	95.2 ±22.2
		N.D~4.94		77.8~96.8	86.2 ±17.2
9	吡嘧磺隆	N.D	0.500	90.4~107	99.2 ±13.8
		N.D		89.6~104	99.8 ±10.8
		N.D~0.036		89.9~101	95.4 ±9.2
10	氯嘧磺隆	N.D~0.093	0.500	92.5~113	103 ±17.2
		0.049~2.01		78.7~109	90.5 ±23.2
		0.352~24.2		75.7~103	88.3 ±18.5

注：N.D-未检出。

表 B.5 液液萃取的准确度

序号	农药名称	样品类型	样品的浓度 ($\mu\text{g/L}$)	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	N.D	0.200	64.4~94.8	82.9±23.4
				2.00	69.7~102	87.5±22.0
				32.0	67.2~111	86.5±31.8
		生活污水	N.D	2.00	61.2~99.5	78.9±27.0
工业废水	N.D~1.49	32.0	78.4~97.7	85.9±13.4		
2	噻吩磺隆	地表水	N.D	0.200	65.0~103	86.8±25.0
				2.00	81.1~120	95.3±29.6
				32.0	70.4~119	88.8±35.6
		生活污水	N.D	2.00	63.1~119	87.3±39.0
工业废水	N.D~2.76	32.0	83.1~109	90.3±19.4		
3	甲磺隆	地表水	N.D	0.200	65.2~99.7	84.7±22.8
				2.00	80.8~115	95.6±25.8
				32.0	63.8~121	89.4±39.4
		生活污水	N.D	2.00	65.3~112	89.8±31.0
工业废水	N.D~71.3	32.0	75.1~97.2	86.8±15.0		
4	甲嘧磺隆	地表水	N.D	0.200	71.0~108	85.0±28.0
				2.00	80.8~111	93.6±21.6
				32.0	74.5~115	91.1±30.0
		生活污水	N.D	2.00	76.5~100	85.1±16.4
工业废水	N.D	32.0	73.8~114	92.6±28.0		
5	醚苯磺隆	地表水	N.D	0.200	71.5~96.2	82.3±17.0
				2.00	80.9~110	92.4±21.4
				32.0	72.8~98.8	89.3±29.8
		生活污水	N.D	2.00	85.2~117	101±26.6
工业废水	N.D~0.41	32.0	83.4~99.9	90.0±12.2		
6	氯磺隆	地表水	N.D	0.200	62.2~96.2	80.5±24.0
				2.00	84.9~110	92.9±19.2
				32.0	71.3~112	89.2±29.0
		生活污水	N.D	2.00	66.8~117	86.0±37.6
工业废水	N.D	32.0	82.7~106	92.2±15.2		
7	胺苯磺隆	地表水	N.D	0.200	69.2~97.6	83.1±21.6
				2.00	76.4~108	89.2±25.2
				32.0	67.5~108	87.4±28.4
		生活污水	N.D	2.00	79.9~110	91.2±23.2
工业废水	N.D~0.11	32.0	75.9~98.3	86.6±16.0		

续表 B.5

序号	农药名称	样品类型	样品的浓度 ($\mu\text{g/L}$)	加标浓度 ($\mu\text{g/L}$)	加标回收率范围 (%)	$\bar{P} \pm 2S_p$ (%)
8	苯嘧磺隆	地表水	N.D	0.200	69.1~109	85.3±32.8
				2.00	76.6~112	87.6±27.0
				32.0	67.1~97.3	85.5±25.2
		生活污水	N.D	2.00	76.7~94.4	87.0±12.8
		工业废水	N.D~3.49	32.0	77.9~98.1	86.8±17.4
9	吡嘧磺隆	地表水	N.D	0.200	72.2~109	86.3±31.4
				2.00	79.7~103	86.8±18.0
				32.0	67.8~115	87.0±33.8
		生活污水	N.D	2.00	73.3~117	89.2±30.6
		工业废水	N.D~1.03	32.0	73.9~92.4	85.1±13.0
10	氯嘧磺隆	地表水	N.D	0.200	65.0~104	82.7±31.6
				2.00	73.9~102	84.2±21.4
				32.0	63.4~91.9	78.4±22.4
		生活污水	N.D	2.00	75.6~88.5	82.3±10.6
		工业废水	1.20~44.8	32.0	77.3~91.8	81.9±11.0

表 B.6 地表水固相萃取的准确度

序号	农药名称	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	0.200	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	0.200	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	0.200	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	甲嘧磺隆	0.200	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	0.200	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	0.200	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	0.200	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	苄嘧磺隆	0.200	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	吡嘧磺隆	0.200	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	氯嘧磺隆	0.200	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