

附件 9

《水质 磺酰脲类农药的测定 高效液相
色谱法（征求意见稿）》
编制说明

《水质 磺酰脲类农药的测定 液相色谱法》

标准编制组

二〇一八年五月

项目名称：水质 磺酰脲类农药的测定 高效液相色谱法

项目统一编号：2012-43

项目承担单位：青岛市环境监测中心站和青岛理工大学

编制组主要成员：谭丕功、马继平、姜莲华、吴阁格、楮春莹、闫凤丽

标准所技术管理负责人：雷晶

环境监测司项目负责人：张宗祥

目 录

1 项目背景.....	1
1.1 任务来源.....	1
1.2 工作过程.....	1
2 标准制修订的必要性.....	2
2.1 磺酰脲类农药的理化性质及环境危害.....	2
2.2 磺酰脲类农药国内生产现状.....	6
2.3 国内外有关水中磺酰脲类农药的控制标准及监测方法.....	6
2.4 磺酰脲类农药分析方法的最新进展.....	7
3.国内外相关分析方法研究.....	8
3.1 主要国家、地区及国际组织相关标准分析方法研究.....	8
3.2 国内相关标准分析方法研究.....	8
4 标准制修订的基本原则和技术路线.....	9
4.1 标准制修订的基本原则.....	9
4.2 标准的适用范围和主要技术内容.....	15
4.3 标准制订的技术路线.....	15
5 方法研究报告.....	16
5.1 研究目标.....	16
5.2 方法原理.....	18
5.3 试剂和材料.....	18
5.4 仪器和设备.....	18
5.5 样品.....	19
5.6 分析步骤.....	21
5.7 结果计算与表示.....	44
5.8 质量保证与质量控制.....	45
6 方法验证.....	46
6.1 参与方法验证的实验室、验证人员的基本情况.....	46
6.2 方法验证具体方案.....	46
6.3 方法验证结论.....	47
7 与开题报告的差异说明.....	48
8 参考文献.....	49
附一方法验证报告.....	52

《水质 磺酰脲类农药的测定 高效液相色谱法》编制说明

1 项目背景

1.1 任务来源

2012年，环境保护部下达了《关于开展2012年度国家环境保护标准制修订项目工作的通知》（环办函[2012]503号），其中《水质 磺酰脲类农药的测定 液相色谱法》由青岛市环境监测中心站和青岛理工大学承担，项目统一编号为2012-43。

1.2 工作过程

1.2.1 成立标准编制组，查询国内外相关标准和文献资料

2012年7月，青岛市环境监测中心站和青岛理工大学接到《水质 磺酰脲类农药的测定 液相色谱法》国家环保标准制订任务后，立即成立标准编制组。编制组成员主要由多年从事有机污染物分析、熟悉液相色谱仪并熟悉标准制修订工作的人员及硕士研究生组成。标准编制组查询和收集国内外相关标准和资料，确定了标准编制的技术路线，建立了初步工作方案，在相关实验研究的基础上，编写了开题论证报告和标准草案。

1.2.2 开题论证

2013年10月16日，由环保部科技标准司组织在北京召开了标准开题论证会，专家组通过了本标准的开题论证审查，认为标准的主要内容及编制标准的技术路线合理、可行。同时提出具体修改意见和建议如下：

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 注意与相关质量标准、排放标准等相关环保标准的衔接。

③ 根据国内外磺酰脲类农药生产使用及其他相关标准的情况，结合液相色谱法的特点，确定目标化合物，补充高浓度样品直接进样方法；

④ 适用范围为工业废水、地表水、地下水、生活污水；

⑤ 增加干扰及其消除的内容；

⑥ 优化色谱分析条件和样品预处理条件，增加样品净化步骤；

⑦ 在开题报告中补充磺酰脲类农药的理化性质参数；

⑧ 方法验证方案，地表水、地下水的高浓度采用废水排放限值，废水的高浓度是处理前进口浓度。

1.2.3 制定技术路线，进行方法研究

2013年11月~2015年5月,标准编制组根据开题论证会确定的技术方案和论证意见,制定总的技术路线,进行实验方法研究,确定了分析方法的最佳分析条件以及质量控制/质量保证的方法。

1.2.4 进行方法验证工作

2015年6月~2016年10月,根据《环境监测分析方法标准制订技术导则》(HJ168-2010)的要求,选择了农业部农产品监督检验测试中心(青岛)、威海市环境保护监测站、山东恒诚检测科技有限公司、泰安市环境监测站、青岛市华测检测技术有限公司、淄博市环境监测站共6家有资质的实验室进行了方法的实验室间验证。2016年11月~2017年8月,对反馈的实验数据进行了汇总和统计分析工作,并编写完成了《水质 磺酰脲类农药的测定 液相色谱法》方法验证报告,方法验证报告见附件一。

1.2.5 编写征求意见稿和编制说明

2017年7月~12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 磺酰脲类农药的测定 液相色谱法》的征求意见稿及编制说明的编写。

1.2.6 征求意见稿技术审查会

2018年1月24日,由环保部环境监测司组织在北京召开了征求意见稿技术审查会,专家组通过了本标准的技术审查。同时提出具体修改意见和建议如下:

① 建议标准题目改为《水质 磺酰脲类农药的测定 高效液相色谱法》;

② 在标准文本干扰和消除中补充苯磺隆、啞磺隆和乙氧磺隆对目标化合物的干扰情况;规范检出限、精密度有效数字的保留;根据实际样品重现性限验证数据确认平行样和基体加标的控制指标。

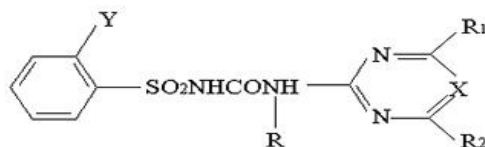
③ 根据《环境监测 分析方法标准制订技术导则》(HJ168)和《环境保护标准编制技术指南》(HJ565)的要求,进一步进行编辑性修改。

2 标准制修订的必要性

2.1 磺酰脲类农药的理化性质及环境危害

2.1.1 理化性质

磺酰脲类农药是由芳香基、磺酰脲桥和杂环三部分组成的农药,结构如下:



X=N, CH

Y=Cl, F, Br, CH₃, COOCH₃, SO₂CH₃,
SCH₃, SO₂N(CH₃)₂, CF₃, CH₂Cl,
OCH₃, OCF₃, NO₂

R=CH₃, 烷基

R₁=CH₃, Cl

R₂=OCH, CH₃, Cl

图 1 磺酰脲类农药基本结构

磺酰脲类农药每一组分上取代基的微小变化都会导致生物活性和选择性的极大变化。磺酰脲类农药是在 20 世纪 80 年代由美国杜邦公司开发出的一类除草剂，目前国际上磺酰脲类农药有 20 多个品种，我国主要使用的磺酰脲类农药有甲磺隆、氯磺隆、苄嘧磺隆、氯嘧磺隆、胺苯磺隆、甲嘧磺隆、醚苯磺隆、吡嘧磺隆、烟嘧磺隆、噻吩磺隆、苯磺隆 11 个品种。11 种磺酰脲类农药化学结构式及理化性质见表 1。

2.1.2 环境危害

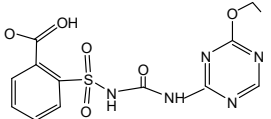
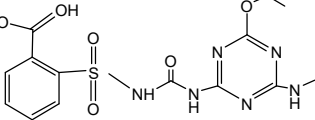
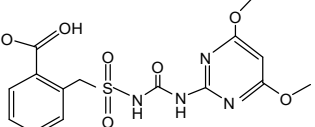
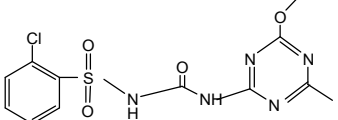
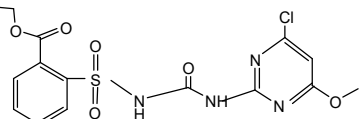
磺酰脲类农药是新型的高效除草剂，它通过对植物体内的乙酰乳酸合成酶（ALS）的抑制，从而阻碍支链氨基酸（缬氨酸、亮氨酸和异亮氨酸）生物合成，抑制植物细胞的分裂和生长^[1]。它以每公顷以克计算的超高活性与低毒性能成为公认的高效和环保农药。由于该类农药具有高效、低毒性等优点，已成为除草剂中的主导产品，有些已成为一些作物的主要除草剂，正逐渐替代苯氧羧酸类除草剂。

磺酰脲类农药是对动物属低毒性的农药^[2]、在生物体内几乎不积累，在土壤中通过化学和生物过程降解，在环境中滞留时间较短。Ames 实验、微核实验和染色体畸变实验均为阴性，对动物无致畸、致突变、致癌作用，部分种类对眼、皮肤、粘膜有轻微的刺激作用。对白鼠的 2 年喂养研究表明无作用剂量 NOEL 为 25 mg/kg/d。对水生动物的生存及繁殖的无作用剂量 >150 mg/L。其中醚苯磺隆与甲嘧磺隆对水生生物有极高毒性，可能对水体环境产生长期不良影响。1995 年 Russell 对低剂量磺酰脲类农药侵入地下水危害的风险性的报告中，认为对人和动物的危害微不足道。磺酰脲类农药的急性毒性和生态毒性见表 2。

虽然磺酰脲类农药对哺乳动物通常都是低毒的，然而植物却对它有极大的敏感性，磺酰脲类农药在土壤中残留会对后茬敏感作物造成很大的危害。EPA 曾指出磺酰脲类农药的毒性要比 1982 年以前的任何除草剂对植物的毒性高出 100 倍以上。

近年来由于磺酰脲类农药产品质量问题、在其他除草剂产品中违规加入或混入甲磺隆、氯磺隆等高效除草剂，导致大面积农作物药害的事件时有发生。黑龙江省多次出现上茬种亚麻用过氯磺隆，下茬种玉米因氯磺隆残留药害导致玉米死亡的情况。四川和安徽等省也出现过磺酰脲类农药的药害事件，主要是甲磺隆和氯磺隆。江苏、河北、山东、辽宁也均有氯磺隆、甲磺隆等除草剂由于在土壤中的残留而对下茬作物有药害的报导。因此，2005 年 5 月 13 日农业部专门针对磺酰脲类农药产品颁布了《中华人民共和国农业部第 494 号公告》，对磺酰脲类农药的生产企业提出了更高要求，并严格限定含有甲磺隆、氯磺隆产品的使用区域、作物和剂量。2013 年 09 月 23 日在北京召开的第八届全国农药登记评审委员会十三次全体会议上，建议禁止含氯磺隆的产品在国内使用，分步禁止甲磺隆、胺苯磺隆在国内使用。2017 年 2 月环保部发布的《农药工业水污染物排放标准》（征求意见稿）[3]中磺酰脲类农药（单体）的排放浓度为 0.01 mg/L。因此，建立水中磺酰脲类农药测定的标准方法，对监督企业污水的排放，保护生态环境有重要的意义。

表 1 10 种磺酰脲类农药的理化性质

化合物名称	英文名称	CAS	化学结构式	分子式及分子量	pKa (25°C)	溶解度	稳定性
甲磺隆	Metsulfuron-methyl	74223-64-6		C ₁₄ H ₁₅ N ₅ O ₆ S 381.36	3.3	pH 为 5、7、9 时, 25°C 在水中分别 0.55 g/L, 2.79 g/L, 213 g/L。20 °C 在甲醇 7.3g/L, 二氯甲烷 121g/L。	140 °C 以下在空气中稳定, 25°C 时在中性和碱性介质中稳定。在酸性溶液中易水解。
胺苯磺隆	Ethametsulfuron-methyl	97780-06-8		C ₁₅ H ₁₈ N ₆ O ₆ S 410.41	4.6	丙酮: 1.6 g/L, 水: 50 mg/L (pH5.7)	储存条件: 0-6 °C 离解常数 4.8
苯嘧磺隆	Bensulfuron-methyl	83055-99-6		C ₁₆ H ₁₈ N ₄ O ₇ S 410.4	5.2	二氯甲烷: 11720 mg/L, 乙腈: 5380 mg/L, 甲醇: 990 mg/L 水: 1200 mg/L	在微碱性水溶液中稳定, 在酸性溶液中缓慢分解。pH 值为 5、7 时的半衰期分别为 11d、143d。
氯磺隆	Chlorsulfuron	64902-72-3		C ₁₂ H ₁₂ ClN ₅ O ₄ S 355.77	3.6	二氯甲烷: 102 g/L, 甲醇: 14 g/L。25 °C 时水: 100~125 mg/L (pH=4.1), 27.9g/L (pH=7)。	酸性条件下不稳定, pH 值 5.7~7 时水解半衰期为 4~8 周, pH 值 4 时为 1 周。干燥条件下, 30d 内在植物表面光分解 30%, 土壤表面光分解 15%。
氯嘧磺隆	Chlorimuron-ethyl	90982-32-4		C ₁₅ H ₁₅ ClN ₄ O ₆ S 414.82	4.2	难溶于非极性溶剂; 水: 11 mg/L (pH=5)、1.2 g/L (pH=7) 不溶于酸, 溶于碱, 在二氯甲烷中有中等溶解度	25°C、pH=5 时, 在水中的半衰期为 17~25d。

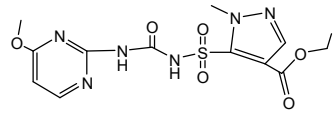
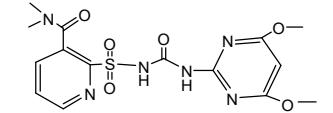
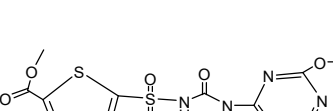
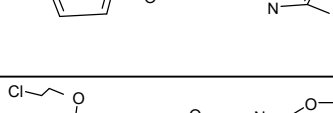
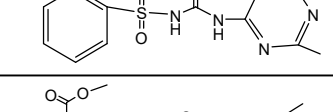
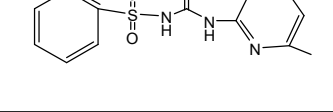
化合物名称	英文名称	CAS	化学结构式	分子式及分子量	pKa (25°C)	溶解度	稳定性
吡嘧磺隆	Pyrazosulfuron-ethyl	93697-74-6		C ₁₄ H ₁₈ N ₆ O ₇ S 414.39	3.4	(20 °C) : 水: 4.5 mg/L, 甲醇: 7mg/L。	在 50 °C 条件下可稳定半年, 对光稳定。
烟嘧磺隆	Nicosulfuron	111991-09-4		C ₁₅ H ₁₈ N ₆ O ₆ S 410.41	4.6	二氯甲烷: 16%, 乙腈: 2.3%, 水: 12%。	在稀水溶液和土壤环境中容易分解和代谢。
噻吩磺隆	Thifensulfuron-methyl	79277-27-3		C ₁₂ H ₁₃ N ₅ O ₆ S ₂ 387.39	4.0	二氯甲烷: 27.5 g/L, 乙腈: 7.3 g/L, 甲醇: 2.6 g/L。 在 pH4、5、6 时, 水: 24 mg/L, 260 mg/L, 2400 mg/L。	<55°C 稳定, 对光稳定。45°C 时水解半衰期: 4.7 h (pH=3)、38 h (pH=5)、250 h (pH=7)、11 h (pH=9)。
醚苯磺隆	Triasulfuron	82097-50-5		C ₁₄ H ₁₆ ClN ₅ O ₅ S 401.83	4.6	(25°C): 丙酮 14 g/L, 二氯甲烷 36 g/L。	pH 为 1、7、10 时, 水解 50% 分别为 508.2h、3.1 年、4.7h
甲嘧磺隆	Sulfometuron-methyl	74222-97-2		C ₁₅ H ₁₆ N ₄ O ₅ S 364.38	5.2	乙腈: 1.5 g/kg 水: 8 mg/L (pH=5)、70 mg/L (pH=7)。	水悬浮液在 pH=5 时水解半衰期 18 d, pH=7~9 稳定。
苯磺隆	Tribenuron-methyl	101200-48-0		C ₁₅ H ₁₇ N ₅ O ₆ S 395.39		在 pH=4、5、6 时, 水: 28mg/L、50mg/L、280mg/L; 丙酮: 43.8mg/L、乙腈: 54.2mg/L、四氯化碳: 3.12mg/L、乙酸乙酯: 17.5mg/L、己烷: 0.028mg/L。分配系数 (正辛醇/水) 0.36(pH=7)	常温贮存稳定, 对光稳定, 在 45°C 时水解, pH 值 8~10 稳定, 但在 pH<7 或>12 时迅速水解。

表 2 磺酰脲类农药的急性毒性和生态毒性

急性毒性				生态毒性			
生物	急性指标	毒性值	毒性分级	生物	急性指标	毒性值	毒性分级
大鼠	急性经口 LD ₅₀ (mg/Kg)	>5000	低毒	虹鳟鱼	LC ₅₀ (mg/L) 96h	>150	低毒
兔	急性经皮 LD ₅₀ (mg/Kg)	>2000	低毒	蓝鳃鱼	LC ₅₀ (mg/L) 96 h	>150	低毒
				野鸭	经口 LD ₅₀ (mg/Kg)	>2510	低毒
				鹌鹑	LC ₅₀ (mg/L)经 口	>5620	低毒

注：LD₅₀是指能杀死一半试验动物的有害物质的剂量；LC₅₀是指在动物急性毒性试验中，使受试动物半数死亡的毒物浓度。

2.2 磺酰脲类农药国内生产现状

我国磺酰脲类农药的广泛应用始于 80 年代，目前我国的年产量在 1200 吨以上。生产企业主要有上海杜邦农化有限公司、江苏杨农化工股份有限公司、江苏常隆化工有限公司、江苏快达农化股份有限公司、江苏激素研究有限公司等。其中上海杜邦农化有限公司为磺酰脲农药的主要生产厂家，其产品大部分出口。目前我国磺酰脲类农药主要生产厂情况见表 3。

表 3 国内主要年生产磺酰脲类农药企业情况

序号	生产企业	磺酰脲农药年产量（吨）	主要品种
1	上海杜邦农化有限公司	600~800	苄嘧磺隆、甲磺隆、苯磺隆、氯磺隆
2	江苏常隆化工有限公司	200	苄嘧磺隆
3	江苏快达农化股份有限公司	400~500	苄嘧磺隆、烟嘧磺隆、吡嘧磺隆
4	江苏激素研究有限公司	600~700	吡嘧磺隆、醚苯磺隆、甲嘧磺隆

据 2008 年发布的《农药工业污染物排放标准 磺酰脲类》（征求意见稿）编制说明中介绍，我国常用的磺酰脲类农药有氯磺隆、苯磺隆、甲磺隆、氯嘧磺隆、苄嘧磺隆、胺苯磺隆。在 2017 年 2 月发布的《农药工业水污染物排放标准》（征求意见稿）中直接列出 14 种磺酰脲类农药，分别是苄嘧磺隆、氯磺隆、苯磺隆、甲磺隆、氯嘧磺隆、烟嘧磺隆、吡嘧磺隆、胺苯磺隆、醚苯磺隆、噻吩磺隆、甲嘧磺隆、醚磺隆、单醚磺隆和乙氧磺隆。其中常用的有 11 个品种，分别是甲磺隆、氯磺隆、苄嘧磺隆、氯嘧磺隆、胺苯磺隆、甲嘧磺隆、醚苯磺隆、甲嘧磺隆、吡嘧磺隆、烟嘧磺隆、噻吩磺隆、苯磺隆，目前我国尚没有生产醚磺隆、单醚磺隆和乙氧磺隆。我国水稻田除草剂使用面积和使用量最大的品种是苄嘧磺隆，玉米种植中使用最多的是烟嘧磺隆，麦田除草剂主要使用苯磺隆。

2.3 国内外有关水中磺酰脲类农药的控制标准

在 2017 年 2 月发布的《农药工业水污染物排放标准》(征求意见稿)表 2 中, 农药活性成分排放浓度限值磺酰脲类农药(单体)为 0.01 mg/L。

世界卫生组织(WHO)、日本、EPA、ASTM 的饮用水标准、地表水环境质量标准中均无磺酰脲类农药限值规定。欧盟《用水法则》(75/440/EEC)^[4]中要求地表水中单种农药限值小于 1-5 μg/L, 欧盟《饮用水水质指令》(80/778/EC)^[5]要求的饮用水中农药限值分别是 0.1 μg/L(单种)和 0.5 μg/L(总量), 以上欧盟水质标准规定的农药类包括有机除草剂类、有机杀虫剂等 8 种农药和相关产品及代谢副产物。详见表 4。

表 4 欧盟有关农药的水质质量标准

单位: μg/L

组织名称	水体类型	项目	标准限值	制定年份
欧盟	饮用水	农药(单种)	0.1	1980
		农药(总)	0.5	
	地表水(简单的物理处理, 如过滤、消毒)	农药(总)	1	1975
			地表水(物理及化学处理, 如活性炭吸附等)	

2.4 磺酰脲类农药分析方法的最新进展

水中磺酰脲类农药的检测方法包括高效液相色谱法(HPLC)、液质联用法(LC/MS)、气相色谱法(GC)、气质联用法(GC/MS)和毛细管电泳法(CE)等。前处理方法主要包括用 C₁₈-SPE 柱和 Oasis HLB-SPE 柱对水中磺酰脲农药进行样品富集, 近些年来, 一些新型前处理技术也得到了广泛研究, 例如分子印迹固相萃取、固相微萃取、浊点萃取、磁固相萃取等。

由于磺酰脲类农药的极性大, 热稳定性差, 故直接用气相色谱法和气质联用分析是比较困难的, 需要进行衍生后分析或进行降解产物的分析。但由于热解产物极性大、产率不稳定, 色谱峰形差, 方法的灵敏度低, 方法的重现性和准确性较差。使用衍生法时, 常用的衍生剂为重氮甲烷、溴化戊氟苄基, 衍生时需严格控制操作条件, 否则将产生非单一的衍生物。另外, 衍生试剂重氮甲烷是一种毒性非常大和易爆炸的试剂。

Ahmad I 等^[6]用二氯甲烷提取, 重氮甲烷衍生化, 氟罗里硅土柱净化, 用气相色谱电子捕获检测器(GC/ECD)分析农田流出水中氯磺隆的残留, 水中氯磺隆的检出限为 25 μg/L, 回收率大于 80%。Thompson D G 等^[7]报道了将磺酰脲类农药通过酸水解转化为芳香磺酰胺, 再通过 GC/ECD 法进行分析测定, 水中甲磺隆、氯磺隆的检出限为 10 μg/L。H. Berrada 等^[8]采用固相微萃取法, 通过进样口热分解产生的氨基三嗪进行氯磺隆的 GC/NPD 和 GC/MS-SIM 分析, 检出限为 0.1 μg/L。胡先文等^[9]利用进样口较高的温度使磺酰脲类农药裂解成芳香磺酰胺, 用 GC/ECD 法检测水中甲磺隆。水样调 pH=3, 用二氯甲烷萃取, 方法检出限 2 mg/L。

高效液相色谱法是检测磺酰脲类农药残留的常用方法之一。由于磺酰脲类化合物母体本身不发光，故常采用紫外检测器进行测定，测定波长在 220~240 nm 间。水中磺酰脲类农药测定方法^[10-34]及特性指标见表 5。

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标准分析方法研究

目前未见世界卫生组织（WHO）、日本、欧盟、EPA 等颁布水中磺酰脲类农药的监测方法。美国杜邦公司提供给 EPA 并得到 EPA 认可的水中磺酰脲类农药测定方法 MR-1335-88^[35]，该方法用于测定地下水中的氯磺隆、胺苯磺隆、苯磺隆、苄嘧磺隆、噻吩磺隆和甲磺隆，方法使用 C₁₈ 固相萃取柱富集，用乙腈洗脱，使用 DU PONT Zorbax ODS 色谱柱（250 mm×4.6 mm，5 μm），流动相为含 0.01%乙酸的乙腈和 0.01%乙酸的水，采用梯度洗脱方式，进样量 50 μl，检测波长 225 nm。方法定量限 0.05~0.10 μg/L，回收率 62.1~102%。

国际农药分析协作委员会（CIPAC）制定了的农药原药和制剂的分析方法（简称 CIPAC 方法）。CIPAC 手册^[36]涉及的磺酰脲类农药包括苯磺隆、甲磺隆、氯磺隆、苄嘧磺隆，但这些方法均是测定农药纯品的方法，苄嘧磺隆、甲磺隆以水（pH3.0）：乙腈（65：35，V/V）为流动相，经 Zorbax SB- C₈（150×4.6 mm，3.5 μm）色谱柱分离，在 236 nm 和 254 nm 波长下进行测定；氯磺隆用 ZorbaxSB- C₁₈（250×4.6 mm）色谱柱分离，在 254 nm 波长下测定；苯磺隆以乙腈：水（pH2.2）=40：60（V/V）为流动相，用 PartisilODS-3RAC II（100×4.6 mm，5 μm）色谱柱分离，在 254 nm 波长下测定。

美国杜邦公司提出的 AMR 2697-93^[38]方法用来测定土壤中的氯嘧磺隆，方法采用振荡提取，净化后的样品经 EmporeTM C₈ 固相萃取膜富集，经乙酸乙酯洗脱后浓缩，用乙腈和磷酸盐缓冲液作流动相，检测波长 240 nm，方法检出限 0.2 μg/kg，平均回收率是 90%±13%。

尽管 EPA 8000 系列标准中没有测定磺酰脲类化合物的标准，但是 EPA8000B 对色谱法测定有较完善的方法性能要求，比如校准曲线至少需要 5 个浓度点，5 个点浓度响应值的相对标准偏差应≤20%或校准曲线的相关系数（r）≥0.99。至少每 12 h 应进行一次色谱性能的核对，测定值与曲线的响应值相对误差≤±15%，分析样品时，每测定 10 个样品应进行一次中间浓度检验。

3.2 国内相关标准分析方法研究

在 2008 年发布的《农药工业水污染物排放标准 磺酰脲类》（征求意见稿）^[3]的附录中作为资料性文件列出 5 种磺酰脲类农药的液相色谱方法，方法均是取一定体积的甲磺隆、氯磺隆、苄嘧磺隆、氯嘧磺隆、苯磺隆废水用针头过滤器过滤，以乙腈和水为流动相，选用 Zorbax Rx C₈ 色谱柱和紫外可变波长检测器，对废水中的甲磺隆、氯磺隆、苯磺隆、苄嘧磺隆、氯嘧磺隆进行液相色谱分离和测定。方法没有检出限、方法的精密度和准确度，也没有相关的质控要求。

《饮用水中 450 种农药及相关化学品残留量的测定液相色谱-串联质谱法》(GB/T 23214-2008)^[41]规定了饮用水中 450 种农药及相关化学品残留量液相色谱-串联质谱测定方法,其中包括了噻吩磺隆、醚苯磺隆、氯磺隆、乙氧嘧磺隆、醚磺隆、环丙嘧磺隆、吡嘧磺隆等 7 种磺酰脲类农药,磺酰脲类农药的检出限为 0.11 μg/L~34.37 μg/L。样品保存只规定将试样置于冷藏状态下保存,没有具体的保存时间要求。

《大豆中磺酰脲类农药残留量的测定》(GB/T23817-2009)^[42]中采用溶剂提取方法富集大豆中环氧嘧磺隆、噻吩磺隆、甲磺隆、醚苯磺隆、氯磺隆、苄嘧磺隆、氟磺隆、吡嘧磺隆、氯嘧磺隆、氟嘧磺隆 10 种磺酰脲类农药,用高效液相色谱法测定时,用 C₁₈(250 mm×4.6 mm, 5 μm) 色谱柱,乙腈和磷酸水溶液作为流动相,梯度洗脱,检测波长 230 nm。采用液质联用方法时,选用 C₁₈(150 mm×2.1 mm, 5 μm) 色谱柱,流动相为乙腈和 0.1%甲酸水溶液,采用梯度洗脱方式,流速为 0.2 ml/min,进样量 10 μl。标准中 HPLC 对各待测物的检出限为 0.02 mg/kg; HPLC-MS/MS 的检出限为 0.005 mg/kg。平均回收率为 69.8%~101%和 72.1~98.8%,RSD 分别为 1.89%~10.4%和 0.90~7.74%。

《土壤中 9 种磺酰脲类农药残留量的测定液相色谱-质谱法》(NY/T1616-2008)^[43]标准将残留在土壤中烟嘧磺隆、噻吩磺隆、甲磺隆、甲嘧磺隆、氯磺隆、胺苯磺隆、苄嘧磺隆、吡嘧磺隆、氯嘧磺隆 9 种磺酰脲农药经碱性磷酸缓冲液提取后,采用 C₁₈固相萃取小柱进行富集净化,用 C₁₈(250 mm×4.6 mm, 5 μm) 色谱柱分离,流动相为冰乙酸水溶液、乙腈和甲醇,梯度洗脱,检测波长 254 nm。该方法的检出限为 0.6 μg/kg~3.8 μg/kg,线性范围为 0.1~10 mg/L。国内相关分析方法标准及特性指标见表 6。

本标准是参照美国杜邦公司提供给 EPA 的方法 AMR-1335-88^[35],同时考虑到我国水质监测的实际情况,针对不同基体的水样,分别采用不同的前处理方法。对于较脏的地表水及生活污水,采用液液萃取;对于工业废水,采用直接进样与液液萃取;对于较干净的地表水采用固相柱萃取,仪器分析采用常用的 HPLC/UV 方法,使所制定的标准更具有可操作性、实用性。

4 标准制修订的基本原则和技术路线

4.1 标准制修订的基本原则

(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。

2017 年发布的《农药工业水污染物排放标准》(征求意见稿)中磺酰脲类农药单体的排放限值为 0.01 mg/L,本标准的检出限应该满足该排放标准的要求。考虑分析方法应具有一定的超前性,该方法的适用范围也将扩大到地表水、地下水和生活污水的监测。另外,目标化合物的选择在满足分离的条件下尽可能涵盖较多的品种。

(2) 方法准确可靠,满足各项方法特性指标的要求。

通过对样品的保存方法、色谱分离条件、方法精密度和准确度的系统的研究,以及对典型类型的土壤和沉积物进行方法的验证,确保方法准确、可靠。

(3) 广泛征求、采纳使用者的意见,使方法具有普遍适用性,适合我国国情,可操作性强,

表 5 水样中磺酰胺类农药测定方法及特性指标

序号	化合物	基体	前处理	洗脱剂	色谱柱	流动相 (v/v)	检测波长 (nm)	富集倍数	检出限 (µg/L)	RSD (%)	加标回收率 (%)	参考文献
1	甲磺隆、氯磺隆、苄嘧磺隆、苯磺隆、吡嘧磺隆	自来水 农田水池塘 水河水	Strata TMC ₁₈ 固相柱萃取	乙腈	C ₁₈ 柱	乙腈: 0.001mol/L 盐 酸溶液=55:45	HPLC-UV 230	500	0.30~0.70	1.45~4.15	73.0~ 99.4	[10]
2	甲磺隆、氯磺隆、噻吩磺隆、苯磺隆、胺苯磺隆	地表水	C ₁₈ 固相柱萃 取	pH7.8 磷酸 盐缓冲液:甲 醇(10: 90, V/ V)	C ₁₈ 柱	含 0.1%三氟乙 酸的水溶液: 甲 醇: 乙腈 =20:75:5	HPLC-DAD 220	500	0.02~0.22	1.8~4.1	72.8~ 103	[11]
3	甲磺隆、苯磺隆、氯磺隆、 噻吩磺隆	池塘水	分子印迹聚 合物固相柱 萃取	乙腈: 乙酸 =9:1	Shim-pa ckVP-O DS 柱	乙腈: 醋酸水溶 液=60:40 (pH3)	HPLC-UV 220	50	0.26~0.47	0.81~5.79	89.3~ 103	[12]
4	甲磺隆、氯磺隆、苄嘧磺 隆	/	浊点萃取	/	ODS 柱	甲醇: 冰醋酸水 溶液=65:35 (pH3)	HPLC-UV 240	18	0.80~1.20	0.40~7.80	86.0~ 94.5	[13]
5	甲磺隆、氯磺隆、苄嘧磺 隆	自来水	C ₁₈ 固相柱萃 取	甲醇	ODS 柱	甲醇: 冰醋酸水 溶液=65:35 (pH3)	HPLC-UV 230	50	3.0~8.0	0.7~11.2	82.0~ 107	[14]
6	胺苯磺隆、苯磺隆、甲磺 隆、氯磺隆、苄嘧磺隆、 氯嘧磺隆	地表水海 水	C ₁₈ 固相膜萃 取	甲醇	C ₁₈ 柱	甲醇-磷酸水溶 液梯度洗脱 (pH3)	HPLC-DAD 230	5000	0.019~ 0.037	0.5~7.1	89.8~ 109	[15]
7	烟嘧磺隆、甲基噻吩磺隆、 甲磺隆、甲嘧磺隆、氯磺 隆、胺苯磺隆、苄嘧磺隆、	/	HLB 固相柱萃取	乙腈	C ₁₈ 柱	乙腈-0.02% 磷酸水溶液 梯度洗脱	HPLC-DAD 230	100	0.20~0.50	0.3~11.7	80.6~ 127	[16]

序号	化合物	基体	前处理	洗脱剂	色谱柱	流动相 (v/v)	检测波长 (nm)	富集倍数	检出限 (µg/L)	RSD (%)	加标回收率 (%)	参考文献
	吡啶磺隆、氯吡啶磺隆、磺酰磺隆、氯吡啶磺隆、氟胺磺隆											
8	烟嘧磺隆、噻吩磺隆、甲磺隆、氯磺隆、苯磺隆、氯吡啶磺隆、环胺磺隆	河水	Waters Oasis HLB 固相柱萃取	甲醇	C ₁₈ 柱	甲醇-5mmol/L 冰乙酸水溶液 梯度洗脱	HPLC-DAD 240	100	0.32~0.62	4.4~7.6	87.9~102	[17]
9	苄嘧磺隆、苯磺隆、吡啶磺隆	河水	液液萃取	乙腈	C ₁₈ 柱	乙腈:0.1%磷酸水溶液=50:50	HPLC-UV 236	20	0.2~2.0	2.68~9.12	76.0~113	[18]
10	苄嘧磺隆、咪唑磺隆、吡啶磺隆、嘧啶磺隆、氯吡啶磺隆、环草龙、莎扑隆、敌草隆	纯净水自来水河水	SPE PS2, C ₁₈ and Oasis	乙腈	C ₁₈ 柱	乙腈: 0.15%冰乙酸梯度洗脱	LC-ESI-MS	500	0.01~0.10	<20%	70~120	[19]
11	甲磺隆、胺苯磺隆	海水 自来水矿泉水	连续流液膜萃取 CFLME	甲醇	C ₁₈ 柱	甲醇:磷酸盐缓冲溶液=45:55 (pH5.91)	HPLC-DAD 240	100	甲磺隆 0.05 胺苯磺隆 0.1	甲磺隆 7 胺苯磺隆 9.2	甲磺隆: 83~95 胺苯磺隆: 88~100	[20]
12	烟嘧磺隆、甲酰胺磺隆、噻吩磺隆、甲磺隆、醚苯磺隆、酰嘧磺隆、甲磺胺磺隆、磺酰磺隆、啉嘧磺隆、碘甲磺隆、氟磺隆、三氟甲磺隆	饮用水	Bond Elut-PPL 固相柱萃取	甲醇	C ₁₈ 柱	乙腈:磷酸钾缓冲溶液梯度洗脱 (pH=2.5)	HPLC-DAD 230、240	8000	0.003~0.016	3~20	84~107	[21]

序号	化合物	基体	前处理	洗脱剂	色谱柱	流动相 (v/v)	检测波长 (nm)	富集倍数	检出限 (µg/L)	RSD (%)	加标回收率 (%)	参考文献
13	环氧嘧磺隆、噻磺隆、醚磺隆、甲磺隆、甲嘧磺隆、醚苯磺隆、砒嘧磺隆、胺苯磺隆、磺胺磺隆、苯磺隆、苄嘧磺隆、碘甲磺隆、吡嘧磺隆、氟磺隆、氯嘧磺隆、乙氧嘧磺隆	河水 湖水 自来水	C ₁₈ 固相柱萃取	甲醇: 乙腈 =1:1	ODS 柱	乙腈-0.02%甲酸水溶液梯度洗脱	UHPLC-ESI-MS/MS	/	0.20~0.80	3.3~8.9	72.1~118	[22]
14	苄嘧磺隆、氟磺隆、吡嘧磺隆、氯嘧磺隆、氟胺磺隆	自来水 水库水 河水 稻田水	MSPE (Fe ₃ O ₄ @D ODMAC@silica)	乙腈	C ₁₈ 柱	水: 乙腈: TFA=50:50:0.1	HPLC-UV 230	1200~1410	0.078~0.100	2.4~5.7	80.4~107	[23]
15	苄嘧磺隆、甲磺隆、醚苯磺隆、噻吩磺隆、嘧磺隆	废水	磁性分子印迹 (MMI)	甲醇 (1%乙酸)	C ₁₈ 柱	乙腈-0.01%醋酸水溶液梯度洗脱	HPLC-DAD 230	1000	0.02~0.03	2.9~4.0	94.3~102	[24]
16	苄嘧磺隆、氟磺隆、吡嘧磺隆、氯嘧磺隆、氟胺磺隆	井水 水库水 河水	MSPE	丙酮	C ₁₈ 柱	水: 乙腈: TFA=50:50:0.1	HPLC-DAD 230	1155~1380	0.035~0.091	5.5~10.1	77.8~104	[25]
17	噻吩磺隆、甲磺隆、甲嘧磺隆、氟磺隆、吡嘧磺隆、氯嘧磺隆、氟嘧磺隆	自来水 地下水 井水	SPE (多壁碳纳米管)	乙腈	C ₁₈ 柱	乙腈-0.1%甲酸水溶液梯度洗脱	HPLC-MS/MS	100	0.01~0.20 (ng/L)	0.3~7.0	81.5~110	[26]
18	甲磺隆、氯磺隆、苯磺隆、吡嘧磺隆、氯嘧磺隆	水库水 湖水	MSPE (石墨烯)	丙酮	C ₁₈ 柱	乙腈: 水溶液 =50:50 (pH3)	HPLC-DAD 235	2712~3120	0.005~0.04	2.1~6.3	81.6~97.0	[27]

序号	化合物	基体	前处理	洗脱剂	色谱柱	流动相 (v/v)	检测波长 (nm)	富集倍数	检出限 (µg/L)	RSD (%)	加标回收率 (%)	参考文献
19	氯磺隆、醚苯磺隆	河水	SPE	乙腈	HLB	乙腈-0.005M 磷酸盐缓冲溶液 梯度洗脱 (pH7.2)	HPLC-DAD 245	1000	0.010~ 0.039	5.0~18.0	70.0~ 95.0	[28]
						乙腈-0.01M 甲酸铵溶液梯度 洗脱 (pH5)	LC-ESI- MS	1000	0.009~ 0.033	7.0~17.0	70.0~ 95.0	
20	氯磺隆、甲磺隆、砒啶磺隆、甲啶磺隆	河水	FIA	/	/	SDS CTAC	MEPIF	5	0.1~1.0	1.5~3.7	90.0~ 106	[29]
21	烟啶磺隆、噻吩磺隆、甲磺隆、甲啶磺隆、氯磺隆	自来水 地表水	MISPE (MIP)	二氯甲烷: 甲醇=90:10	C ₁₈ 柱	乙腈-水溶液梯度洗脱 (各 3.0mmol/L TFA)	HPLC-DAD 227	1000	0.002~ 0.014	1.1~9.4	96~107	[30]
22	烟啶磺隆	自来水	MISPE	乙腈: 三氟乙酸=99.5:0.5	C ₁₈ 柱	乙腈: 水: 三氟乙酸=50:50:0.1	HPLC-UV 254	33	≤67	1.5	93.4	[31]
23	噻吩磺隆、甲磺隆、氯磺隆、甲啶磺隆、砒啶磺隆、胺苯磺隆、苯磺隆、吡啶磺隆、氟磺隆、吡啶磺隆、氯啶磺隆、氟啶磺隆	矿泉水 水库水	SPE (甲基咪唑离子液体功能化的硅胶)	二氯甲烷: 甲醇=95:5	C ₁₈ 柱	乙腈-甲醇 (8:2): 水溶液 =37:63 (pH3)	HPLC-UV 230	500	0.012~ 0.142	3.1~11.2	53.8~ 118	[32]
24	烟啶磺隆、噻吩磺隆、甲磺隆、氯磺隆、甲啶磺隆、醚苯磺隆、胺苯磺隆、氯	地表水	SPE (RP-102)	甲醇	苯基柱	乙腈-磷酸盐水溶液梯度洗脱 (pH2.7~6.2)	HPLC-DAD 240	250	0.1	1.4~14	71~96	[33]

序号	化合物	基体	前处理	洗脱剂	色谱柱	流动相 (v/v)	检测波长 (nm)	富集倍数	检出限 (µg/L)	RSD (%)	加标回收率 (%)	参考文献
	吡啶磺隆、氯吡啶磺隆、氟吡啶磺隆、苄吡啶磺隆、氟胺磺隆											
25	苄吡啶磺隆、氯吡啶磺隆、氯磺隆、氯吡啶磺隆、甲磺隆、烟吡啶磺隆、氟吡啶磺隆、氟磺隆、甲磺隆、噻吩磺隆、醚苯磺隆、氟胺磺隆	地表水 水库水	SPE	丙酮	/	乙腈-甲酸水溶液梯度洗脱 (pH3.7)	LC-ESI-MS	83.3	<0.01	14~26	39~92	[34]

表 6 国内相关分析方法标准

序号	标准名称及标准号	测定项目	适用范围	前处理方法	色谱分析方法	方法检出限	相对标准偏差%	加标回收率%
1	大豆中磺酰脲类农药残留量的测定(GB/T23817-2009)	环氧吡啶磺隆、噻吩磺隆、甲磺隆、醚苯磺隆、氯磺隆、苄吡啶磺隆、氟磺隆、吡啶磺隆、氯吡啶磺隆、氟吡啶磺隆	大豆	弗罗里硅土柱净化、二氯甲烷+甲醇 (1+1) 洗脱	HPLC-DAD、LC-MS/MS 配有电喷雾离子源 ESI, 柱温: 30°C	HPLC: 0.02 mg/kg	1.89~10.43	69.8~101
2	土壤中 9 种磺酰脲类农药残留量的测定液相色谱-质谱法 (NY/T1616-2008)	烟吡啶磺隆、噻吩磺隆、甲磺隆、甲磺隆、氯磺隆、胺苯磺隆、苄吡啶磺隆、吡啶磺隆、氯吡啶磺隆	土壤	C ₁₈ -SPE 乙腈+磷酸缓冲液 (9+1) 洗脱	液相色谱-质谱仪 紫外检测器、质谱检测器 254 nm 柱温: 30°C	LC-MS/MS: 0.005 mg/kg	0.9~7.74	72.1~98.8
3	饮用水中 450 种农药及相关化学品残留量的测定液相色谱-串联质谱法(GB/T 23214-2008)	醚苯磺隆、氯磺隆、噻吩磺隆、乙氧吡啶磺隆、醚磺隆、吡啶磺隆、环丙吡啶磺隆	饮用水	乙酸乙腈提取、Sep-Pak Vac 柱净化、乙腈+甲苯 (3+1)洗脱	液相色谱-串联质谱法 柱温: 40°C	0.01 mg/L	0.040~0.098	88.8~105

易于推广使用。

本标准通过向全国范围内广泛征求意见，科学合理采纳使用者的意见，确保方法的科学性和适用性。

4.2 标准的适用范围和主要技术内容

本标准适用于地表水、地下水、生活污水及工业废水中磺酰脲类农药的测定。标准的主要技术内容包括：样品保存条件、液相色谱条件（色谱柱、梯度洗脱、检测条件等）、液液萃取的条件（萃取溶剂的种类及用量、萃取次数、萃取时间等）、固相萃取的条件（洗脱溶剂的种类及用量、pH、盐度等）、校准曲线范围、方法检出限、精密度、准确度等。

4.3 标准制订的技术路线

本标准采用液相色谱紫外检测法测定水中的磺酰脲类农药，标准制定的技术路线见图 2。

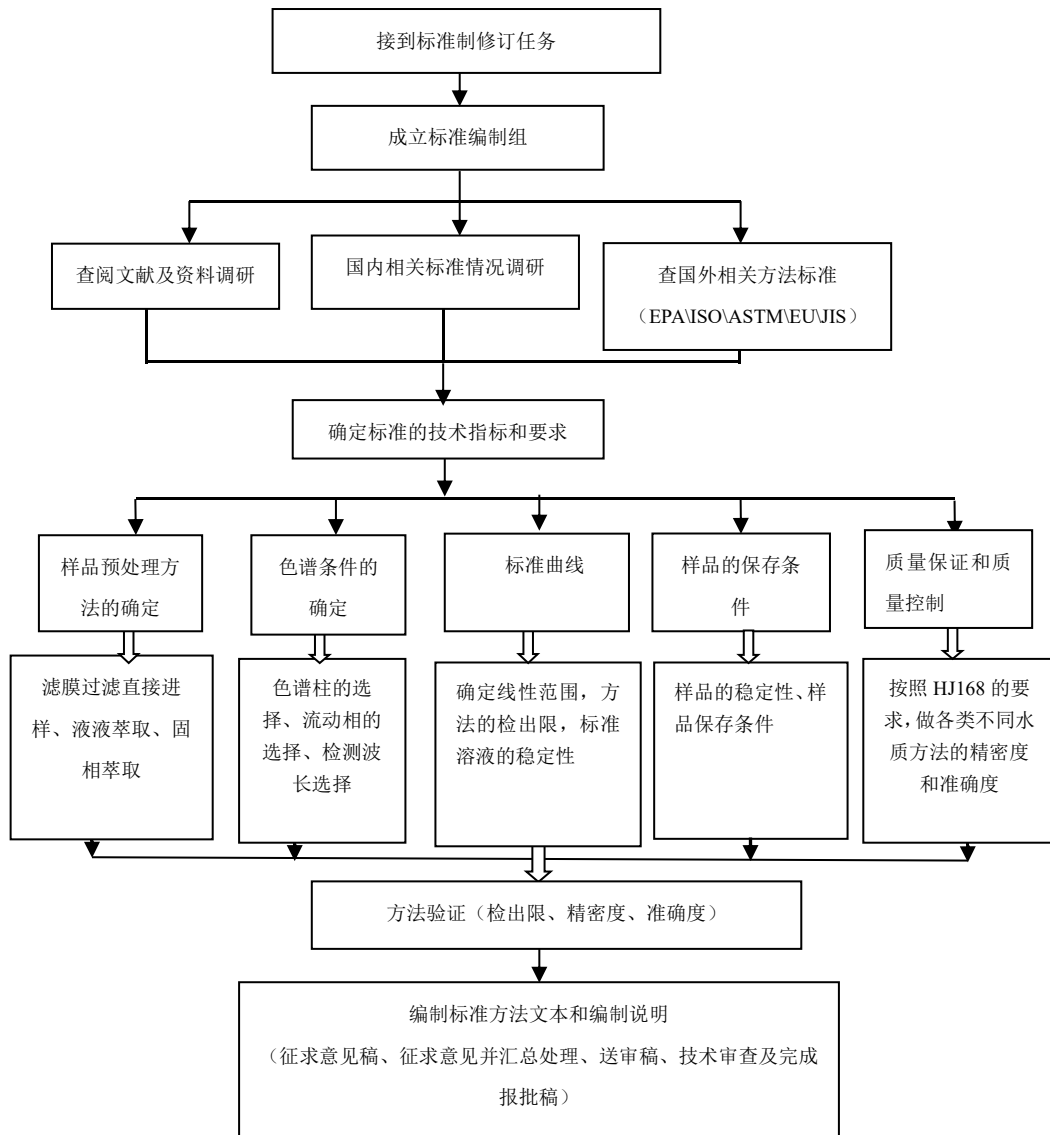


图 2 标准制定的技术路线图

方法将采用直接进样法、液液萃取法和固相萃取法三种样品的前处理方法；直接进样具有方法简单、快速，适合测定农药企业排放的废水样品。液液萃取具有方法简单，实用性强的特点，适合地表水、地下水、生活污水和工业废水；固相萃取具有使用有机溶剂少的特点，只适合于干净的地表水。在优化萃取条件、净化方法及色谱分离条件的基础上，考察其他除草剂的干扰情况、方法检出限、线性范围、方法的精密度和准确度。

5 方法研究报告

5.1 研究目标

5.1.1 目标化合物的确定

根据 2.2 磺酰脲类农药国内生产现状可知，磺酰脲类农药品种很多。在开题之初，标准编制组根据 2008 年发布的《农药工业水污染物排放标准 磺酰脲类》（征求意见稿）编制说明中列出的我国主要使用品种，确定的目标化合物为苯磺隆、甲磺隆、氯磺隆、胺苯磺隆、苄嘧磺隆、氯嘧磺隆 6 种。在开题论证会上专家建议根据国内外磺酰脲类农药生产使用及其他相关标准的情况，结合液相色谱法的特点，确定目标化合物种类。编制组结合《大豆中磺酰脲类农药残留量的测定》（GB/T23817-2009）和《土壤中 9 种磺酰脲类农药残留量的测定液相色谱-质谱法》（NY/T1616-2008）两个标准涵盖的目标化合物和国内使用磺酰脲类农药的情况，增加了烟嘧磺隆、噻吩磺隆、甲嘧磺隆、醚苯磺隆、吡嘧磺隆 5 种我国常用的磺酰脲类农药。实验表明要实现此类农药的分离，必须使用酸性流动相，但苯磺隆在酸性中不稳定，用直接进样测定苯磺隆标准溶液时，发现苯磺隆分解成 3 个峰，其中一个峰与苄嘧磺隆重叠，见图 3、图 4。

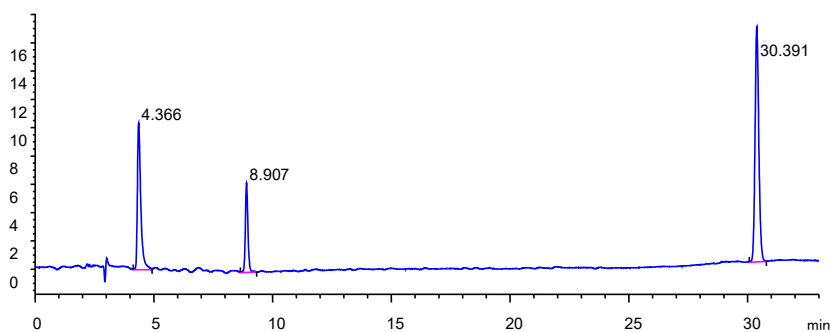
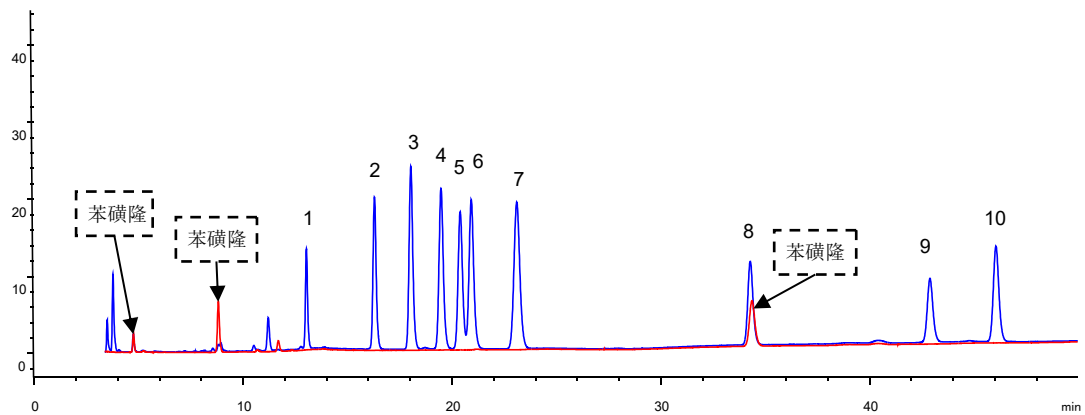


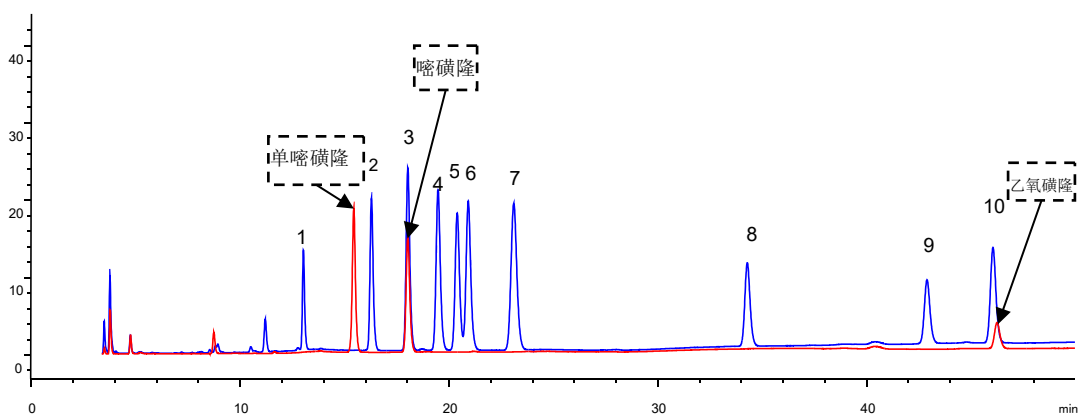
图 3 苯磺隆色谱图



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4 苯磺隆与10种磺酰脲类农药的色谱图

因此最后确定目标化合物为10种，所有的实验条件的优化和方法验证均为10种目标化合物。在2017年2月发布的《农药工业水污染物排放标准》（征求意见稿）中，直接列出14种磺酰脲类农药，在14种农药中除包括本标准确定的10种化合物外，还包括苯磺隆、醚磺隆、单醚磺隆和乙氧磺隆。经调研醚磺隆、单醚磺隆和乙氧磺隆国内基本不生产，也很少使用。实验研究表明，乙氧磺隆的峰与氯嘧磺隆重叠，醚磺隆和甲磺隆重叠见图5，所以最后确定的目标化合物为烟嘧磺隆、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10种。



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5 单醚磺隆、噻磺隆和乙氧磺隆与10种磺酰脲类农药的色谱图

5.1.2 本标准拟达到的特性指标

2017年2月发布的《农药工业水污染物排放标准》（征求意见稿）表2中，农药活性成

分排放浓度限值磺酰脲类农药（单体）为 0.01 mg/L。我国尚未颁布磺酰脲类农药的地表水环境质量标准限值。欧盟《用水法则》（75/440/EEC）^[4]中要求的地表水及生活污水中单种农药限值小于 1-5 µg/L。为了满足《农药工业水污染物排放标准》，并超前开展地表水中磺酰脲类农药的测定方法研究，确定本标准拟达到的磺酰脲类农药（单体）的方法检出限为 0.1 µg/L（地表水、地下水、生活污水）和 0.005 mg/L（工业废水）。回收率应达到 65-120%之间。

5.2 方法原理

对于成分复杂的生活污水及地表水，采用液液萃取的方式，在 pH=3 的酸性条件下，用二氯甲烷萃取水中目标化合物，萃取液经硅胶固相萃取柱净化后，用高效液相色谱进行检测；对于较清洁的地表水，采用固相柱萃取的方式，选用甲醇洗脱水样中目标化合物，浓缩后用高效液相色谱检测；对于高浓度的工业废水，采用滤膜过滤直接进样的方法进行测定，依据目标化合物的保留时间定性，根据目标化合物峰面积采用外标法定量。

5.3 试剂和材料

5.3.1 磺酰脲类农药标准溶液

目前本标准所列出的 10 种磺酰脲类农药均有国产的有证标准溶液，标准溶液的浓度均为 100 µg/ml，其中胺苯磺隆、噻苯磺隆使用乙腈配制，噻吩磺隆使用甲醇配制，其余的均用丙酮配制，各种农药的保质期是不同的。因此本标准建议标准贮备液使用市售的有证标准溶液，这些标准溶液都有详细的保存条件和保质期。标准使用液根据要求用乙腈水（20+80）稀释标准贮备液，在 0~4℃ 冰箱中避光保存，使用时，将农药标准品从冰箱中取出，在室温下放置 15min 后打开。

5.3.2 试剂

本标准使用的有机试剂主要有：二氯甲烷、正己烷、氯仿、乙腈、甲醇、四氯化碳均为色谱纯。氯化钠、无水硫酸钠（分析纯）：400℃ 灼烧 2 h，冷却后，放置于广口瓶中保存。浓磷酸、盐酸和氢氧化钠为分析纯。

5.3.3 固相萃取柱及净化柱

本标准研究过程中使用的固相萃取柱和净化柱的规格及来源为弗罗里硅土柱、C₁₈柱、硅胶柱、氨基柱柱、中性氧化铝柱均为 1000 mg/6.0 ml（天津博纳艾杰尔科技有限公司）。聚四氟乙烯滤膜：0.22µm。

5.4 仪器和设备

5.4.1 高效液相色谱仪：本标准对液相色谱仪的要求，应具备自动进样器、可调波长紫外检测器及梯度洗脱功能，并有与仪器匹配的色谱工作站即可，无其它特殊要求。

5.4.2 色谱柱：本方法标准中选择了 Agela Venusil ASB C₁₈(250×4.6 mm, 5 µm)和 150×4.6 mm, 5 µm 两种不同长度的 C₁₈ 柱子进行对比。

5.4.3 具磨口塞棕色细口玻璃采样瓶：1000 ml。

实验时样品用量为 250 ml，为了满足平行样或加标回收等质量控制/质量保证的需要，选取采样瓶体积定为 1000 ml，而且由于采集的样品需要避光保存，故确定棕色玻璃瓶。

5.5 样品

5.5.1 样品的采集

水样采集：水样的采集应按照《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）的要求进行，这两个标准详细规定了地表水、地下水和污水布点、采样等具体要求。

5.5.2 样品保存

5.5.2.1 AMR-1335-88 方法的保存条件

AMR-1335-88 列出了在试剂水中氯磺隆、胺苯磺隆、苄嘧磺隆、噻吩磺隆和甲磺隆的保存时间，见表 7，并明确指出这个条件不适合苯磺隆，但没有给出苯磺隆的相关数据。

表 7 磺酰胺类农药在水中和乙腈中的稳定性

保存条件	氯磺隆		胺苯磺隆		苄嘧磺隆		噻吩磺隆		甲磺隆	
	R%	RSD	R%	RSD	R%	RSD	R%	RSD	R%	RSD _b
试剂水加标后立即测定	106	9.8	93	3.2	98	18	97	8.7	98	10
试剂水加标后 4℃ 冷藏避光保存 7 d	104	15	74	5.7	91	4.5	93	6.5	89	6.4
试剂水加标后 4℃ 冷藏避光保存 14 d	102	--	80	--	82	--	84	--	89	--
乙腈萃取液-20 冷藏避光保存 7 d	113	20	77	15	102	19	104	16	99	17
乙腈萃取液-20 冷藏避光保存 14 d	121	11	95	6.0	106	11	125	20	101	7.0
乙腈萃取液-20 冷藏避光保存 28 d	116	20	84	13	87	7.0	92	10	99	9.0

注：乙腈萃取液是方法使用 C₁₈ 柱富集后用乙腈洗脱的洗脱液；R%为平均回收率。

由表 7 可见，磺酰胺类农药在水中的保存时间除胺苯磺隆保存 7 d 回收率只有 74%外，其他 4 种的回收率在 89~104%之间，但保存 14 d 苄嘧磺隆和噻吩磺隆有明显的而降低，其他 3 种没有变化。磺酰胺类农药在乙腈中保存 28 d，其浓度变化不大。

5.5.2.2 地表水和污水中磺酰胺类农药的保存时间

为了进一步研究不同水样在不同 pH 条件下的稳定性，编制组分别研究了磺酰胺类农药在饮用水源地水库水和污水处理厂出口废水的稳定性，水样中 10 种磺酰胺类农药的浓度均为 0.05 mg/L，在 4℃ 冷藏避光保存，结果见表 8。

表 8 磺酰胺类农药在水中的稳定性

水样类型	放置时间 (d)	回收率 (%)									
		烟噻磺隆	噻吩磺隆	甲磺隆	甲噻磺隆	醚苯磺隆	氯磺隆	胺苯磺隆	苄噻磺隆	吡噻磺隆	氯噻磺隆
水库水 pH=3	2	81.4	74.2	63.8	83.5	83.8	56.3	90.2	84.8	81.4	71.1
	3	54.3	40.0	28.8	80.7	52.8	26.6	70.1	79.0	48.6	30.6
水库水 pH=5	2	88.7	95.3	97.9	94.6	94.9	98.9	76.3	90.3	90.5	87.9
	3	74.6	92.9	84.0	92.4	92.9	85.7	69.6	93.8	85.1	83.9
	4	70.4	89.0	81.8	87.6	85.9	83.5	66.8	86.7	85.1	80.6
	5	70.4	81.9	79.7	79.5	78.8	78.6	66.4	77.9	75.7	67.7
水库水 pH=7	2	79.2	96.2	87.0	92.3	98.6	96.0	76.9	96.0	88.7	96.5
	3	70.8	88.0	81.5	89.0	93.8	84.7	71.8	93.1	74.6	93.8
	4	63.9	85.0	79.3	83.5	86.2	83.0	66.2	88.1	74.6	86.7
	5	59.7	80.5	70.1	79.1	79.3	75.6	63.7	85.1	74.6	79.6
水库水 pH=9	2	84.8	93.0	94.2	98.3	95.6	94.5	80.4	87.6	94.6	91.9
	3	81.8	85.3	93.2	93.9	95.0	91.3	79.5	97.3	85.1	79.7
	4	81.8	83.7	87.9	89.4	83.0	82.0	77.6	85.0	89.2	78.0
	5	78.8	70.5	79.5	79.9	77.4	73.2	74.9	80.5	73.0	76.4
出口废水 pH=3	2	67.1	48.8	41.3	84.1	66.0	36.3	70.7	91.5	89.6	55.8
	3	51.4	37.0	29.3	73.9	59.9	32.7	63.6	74.4	67.2	34.5
出口废水 pH=5	2	41.3	85.8	83.7	92.3	76.0	84.8	71.9	74.8	88.7	73.2
	3	37.3	83.6	82.0	86.4	74.7	81.0	64.7	62.1	71.8	69.3
	4	37.3	80.6	80.3	78.1	72.0	81.0	62.0	52.4	73.2	60.6
出口废水 pH=7	2	84.4	87.0	93.1	91.1	96.5	95.0	73.0	87.0	72.6	89.2
	3	84.4	77.1	90.8	86.9	92.3	86.7	71.2	84.3	72.6	86.7
	4	82.8	74.8	86.2	85.7	88.8	81.1	68.9	80.6	67.1	80.0
	5	79.7	75.6	80.5	77.4	79.7	68.3	63.1	71.3	64.4	74.2
出口废水 pH=9	2	83.6	84.8	92.9	87.2	80.7	79.3	76.7	83.3	72.5	86.1
	3	78.1	80.3	87.1	84.8	75.7	77.7	70.8	82.4	63.8	78.7
	4	72.6	72.0	81.2	84.1	70.0	68.2	63.9	80.6	52.2	66.4
	5	69.9	67.4	77.1	80.5	66.4	57.5	57.5	77.8	47.8	61.5

由表 8 的数据可见, 10 种农药在两种水中的稳定性有三个特点: 一是不同农药的稳定性是不同的, 最稳定的是醚苯磺隆, 在两种水样中保存 3 d 时回收率均在 90% 以上, 最不稳定的是胺苯磺隆, 样品保存第 2 d 回收率只有 73~77% 之间; 二是不同的农药稳定性与 pH 的关系是不同的, 在酸性中最不稳定的是氯磺隆, 总体上在中性和弱碱性的稳定性好于在酸性中的稳定性; 三是农药在水库水中的稳定性好于污水。在 pH=3 的条件下, 放置第二天, 水库水中氯磺隆回收率为 56.3%, 而在污水中回收率只有 36.3%, 由于农药在萃取过程中需要将 pH 调到 3 左右, 因此样品进行前处理时, 调节完 pH 要马上进行萃取, 否则影响回收率。在 pH=7 和 pH=9 的条件下, 总的差别不大, 在水库水中, pH=9 的回收率总体好于 pH=7,

但对于污水, pH=7 的回收率总体好于 pH=9, 因此, 水样如果是中性, 基本不用调节 pH。

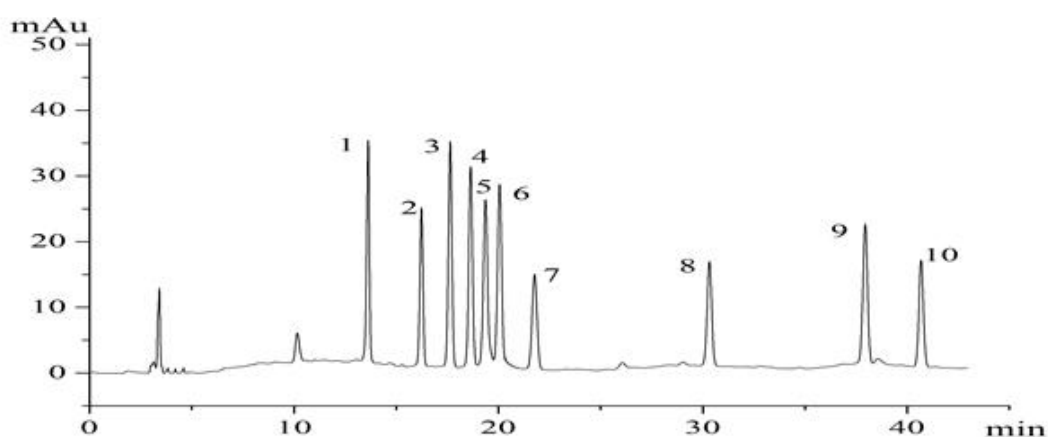
对于 10 种农药的保存时间, 在 pH=7~9 时, 样品存放第 2 d, 烟嘧磺隆、胺苯磺隆的回收低于 80%; 存放第 3 d, 烟嘧磺隆、胺苯磺隆、吡嘧磺隆和污水中的噻吩磺隆回收率低于 80%, 但均高于 70%; 到第 4 d, 胺苯磺隆和烟嘧磺隆的回收率低于 70%。因此, 综合考虑 10 种农药的稳定性, 采集后应在 4℃ 冷藏避光保存, 烟嘧磺隆、胺苯磺隆、吡嘧磺隆应在 24 h 内处理完毕, 其他的农药在 2 d 内处理完毕。

5.6 分析步骤

5.6.1 色谱条件的优化

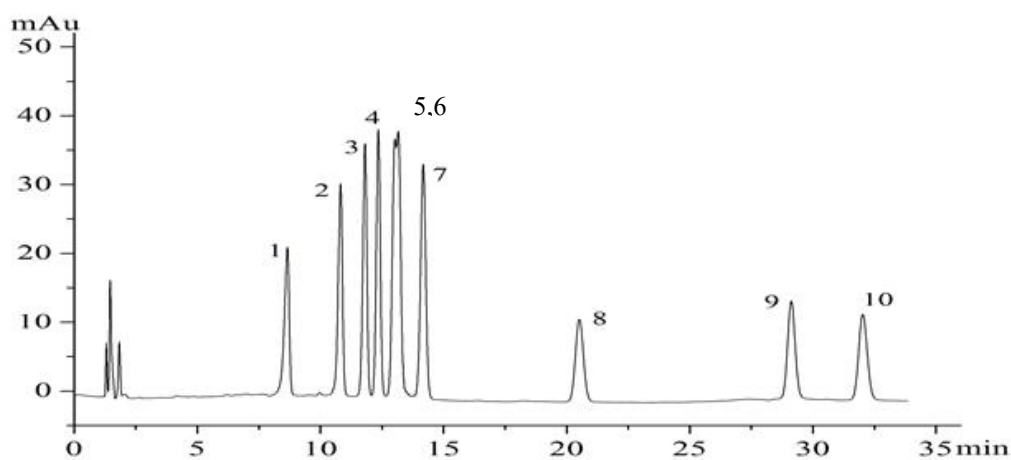
5.6.1.1 色谱柱柱长对分离的影响

由表 6 可知, 目前分析磺酰胺类农药使用的液相色谱柱均为 C₁₈ 柱, 为此本标准比较了 Agilent Zorbax Extend-C₁₈ 色谱柱 (150×4.6 mm, 5 μm) 和 Agela Venusil ASB C₁₈ 高效液相色谱柱 (250×4.6 mm, 5 μm) 对 10 种磺酰胺类农药进行分离情况, 结果见色谱图 6~图 7。



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 6 色谱柱长为 250 mm 时 10 种农药的色谱图



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 7 色谱柱长为 150 mm 时 10 种农药的色谱图

对比两个色谱图可以看出，当色谱柱长度为 150 mm 时，醚苯磺隆和氯磺隆不能完全分离，而使用 250 mm 色谱柱长，醚苯磺隆和氯磺隆可以完全分离，所以本标准选用 Agela Venusil ASB C₁₈ (250×4.6 mm, 5 μm) 进行条件的优化。

5.6.1.2 色谱流动相的优化

本标准比较了甲醇-水溶液 (0.02%磷酸)、乙腈-水溶液作为流动相对 10 种磺酰胺类农药的分离效果，色谱图见图 8~图 10。

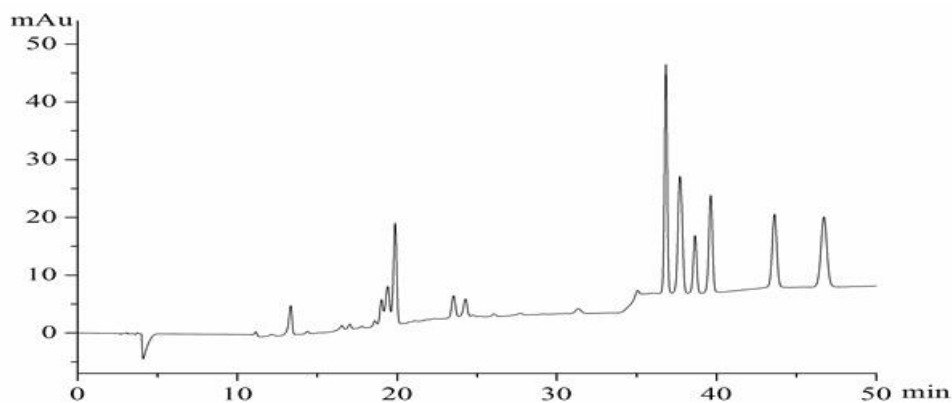


图 8 甲醇-水 (0.02%磷酸) 做为流动相 10 种化合物的色谱图

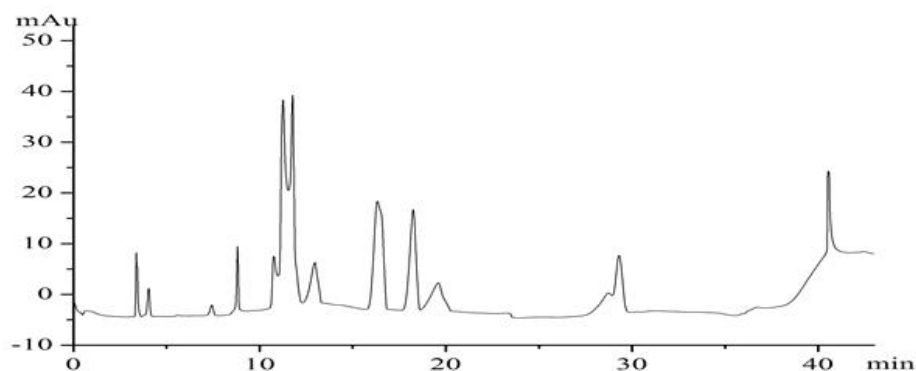
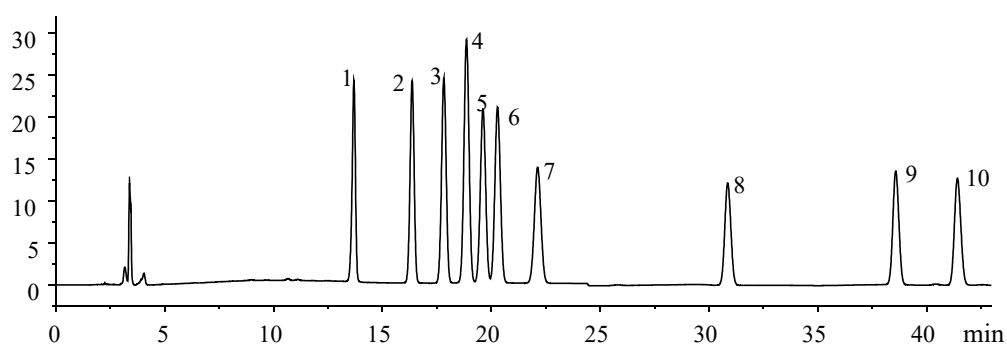


图 9 乙腈-水作为流动相 10 种化合物的色谱图

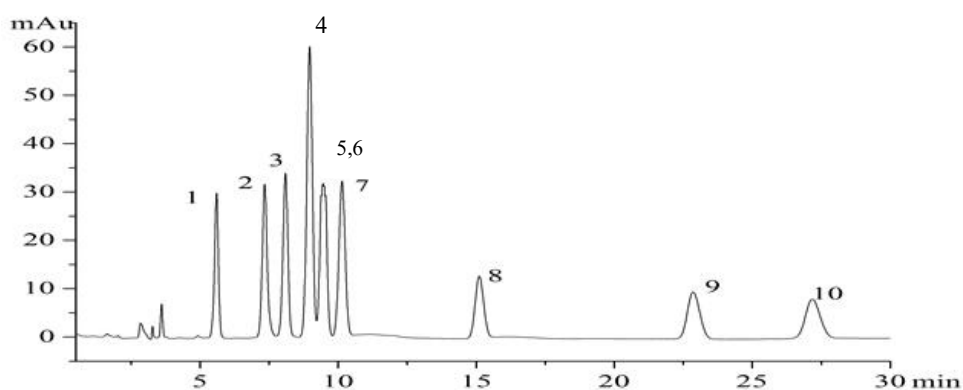


1—烟嘧磺隆；2—噻吩磺隆；3—甲磺隆；4—甲嘧磺隆；5—醚苯磺隆；6—氯磺隆；
7—胺苯磺隆；8—苄嘧磺隆；9—吡嘧磺隆；10—氯嘧磺隆

图 10 乙腈-水 (0.02%磷酸) 作为流动相梯度洗脱 10 种农药的色谱图

由图 10 可见，当采用甲醇-水和乙腈-水作为流动相时，分离效果较差。而用乙腈-水水相用磷酸调 pH 后，10 种化合物能得到完全分离，且基线稳定。

同时比较乙腈-水（0.02%磷酸）做流动相时，用等度洗脱 10 种农药的色谱图见 11，在等度洗脱条件下，甲噁磺隆、醚苯磺隆和氯磺隆三个峰无法基线分离，甲噁磺隆与醚苯磺隆两种化合物色谱峰完全重叠，后面 3 种农药的峰型较宽。因此，最后选定流动相体系为乙腈-水（0.02%磷酸）体系，进行梯度洗脱。优化后的液相色谱条件：流动相：乙腈-水（0.02%磷酸），流速 1ml/min，检测波长：230nm；进样量：10.0 μ l；柱温：30 $^{\circ}$ C；梯度洗脱程序见表 9。



1—烟噁磺隆；2—噻吩磺隆；3—甲磺隆；4—甲噁磺隆；5—醚苯磺隆；6—氯磺隆；
7—胺苯磺隆；8—苄噁磺隆；9—吡噁磺隆；10—氯噁磺隆

图 11 乙腈-水（0.02%磷酸）等度条件下 10 种化合物的液相色谱图

表 9 梯度洗脱程序

时间 (min)	A:乙腈 (%)	B:水 (0.02%磷酸)
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。

5.6.1.3 干扰及消除

考虑到磺酰脲类农药生产过程中的废水中可能会有原料及副产物，对两种常见原料邻甲酰胺甲酯苄基磺酰胺和 2-氨基-4, 6-二甲氧基嘧啶在选定的色谱条件下与 10 种磺酰脲类农药的色谱图见图 12，结果表明，两种原料出峰时间均位于目标化合物的前面，故不会对 10 种磺酰脲类农药的测定产生影响。

目前，我国主要使用的除草剂除磺酰脲类外，还有苯氧羧酸类农药，7 种苯氧羧酸类农药（麦草畏、2,4-二氯苯氧乙酸（2,4-D）、2-甲基-4-氯苯氧乙酸（MCPA）、2-(2,4-二氯苯氧基)-

丙酸 (2,4-DP)、2,4,5-三氯苯氧乙酸 (2,4,5-T)、4-(2,4-二氯苯氧基)-丁酸 (2,4-DB)、2-(2,4,5-三氯苯氧基)-丙酸 (2,4,5-TP)) 对 10 种磺酰胺类农药的干扰情况见图 13。从图 13 可见, 麦草畏干扰甲磺隆, 2,4-DB 干扰氯嘧磺隆, 其余化合物将不产生干扰。实际上我国目前主要使用的苯氧羧酸类除草剂是 2,4-D 和 MCPA (2 甲-4-氯), 因此, 我国实际使用的苯氧羧酸类除草剂将不会干扰磺酰胺类除草剂的测定。

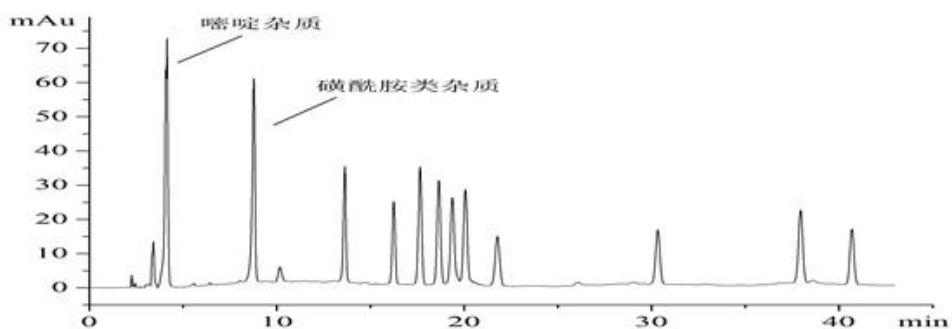
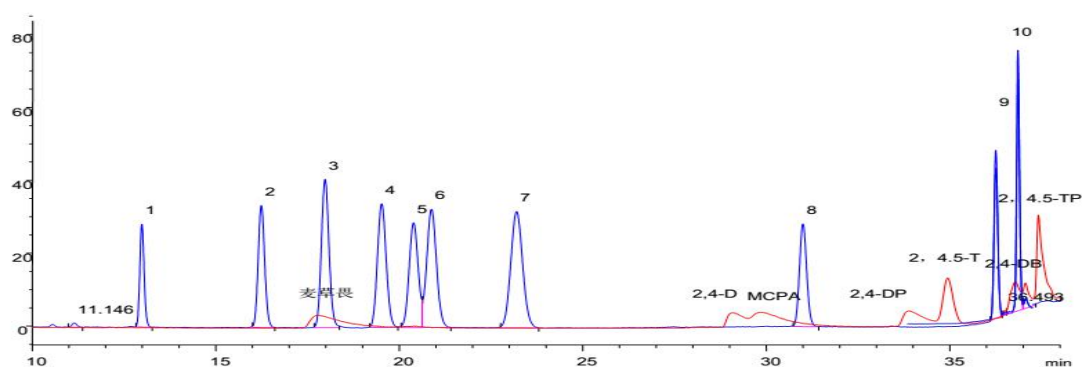


图 12 10 种磺酰胺类农药和两种杂质的色谱分离图



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 13 苯氧羧酸类农药与磺酰胺类农药的色谱图

5.6.1.4 最佳吸收波长的确定

为确定最佳波长, 使用二极管阵列检测器对 10 种农药分别扫描紫外吸收光谱, 见图 14。本标准根据每种农药的最大吸收波长选择比较了 220 nm、230 nm、240 nm 波长下的液相色谱图见图 15。从各农药的吸收光谱图可以看出, 磺酰胺类农药的最大吸收波长在 220 nm~240 nm 之间, 220 nm 和 230 nm 的灵敏度高于 240 nm, 因此, 最后选择 10 种农药的检测波长均为 230 nm。

5.6.2 液液萃取条件的优化

5.6.2.1 萃取剂的选择

本标准分别使用 30ml 二氯甲烷、氯仿、四氯化碳、正己烷萃取 250ml 水样, 分三次萃取, 三种萃取剂萃取结果见表 10, 从表中可见, 除二氯甲烷回收率较高外, 其它溶剂萃取效率均很低。为此, 本标准选择二氯甲烷为萃取溶剂。

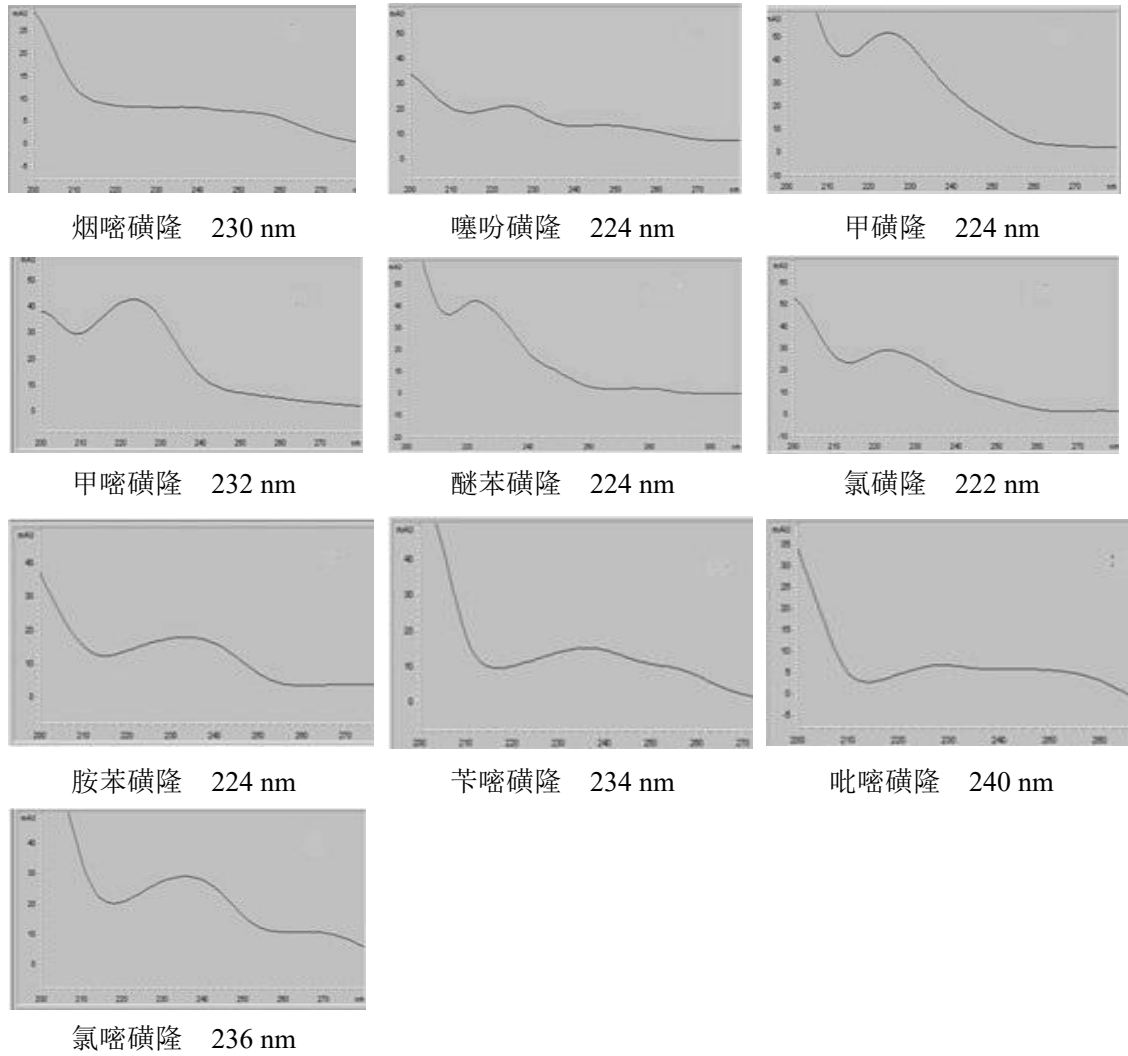
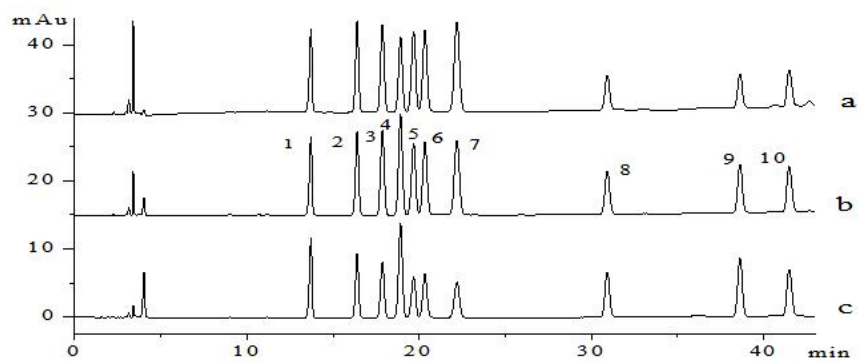


图 14 10 种磺酰脲类农药的最大吸收波长



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
a—220 nm b—230 nm c—240 nm

图 15 三种波长下 10 种磺酰脲类农药的液相色谱图

表 10 三种萃取溶剂对磺酰脲类农药萃取的回收率

回收率 (%) 化合物	萃取溶剂			
	二氯甲烷	氯仿	四氯化碳	正己烷
烟嘧磺隆	77.0	24.5	21.1	0
噻吩磺隆	75.3	35.1	29.6	0
甲磺隆	74.5	28.0	30.1	0
甲嘧磺隆	79.3	24.2	25.2	0
醚苯磺隆	85.9	10.9	21.3	0
氯磺隆	86.4	13.7	17.5	0
胺苯磺隆	74.9	16.4	20.7	0
苄嘧磺隆	78.2	24.2	31.4	0
吡嘧磺隆	78.5	14.5	34.9	0
氯嘧磺隆	72.8	33.0	33.4	0

5.6.2.2 萃取体积的确定

配制 250 ml 模拟水样，分别用 10 ml、15 ml、30 ml、45 ml 二氯甲烷萃取三次，不同体积萃取剂对萃取回收率的影响见图 16。当萃取剂体积大于 30 ml 时，对大多数化合物萃取回收率并未发生显著变化，最终确定萃取溶剂为 50 ml 二氯甲烷，第一次用 20 ml，第二次、第三次用 15 ml。

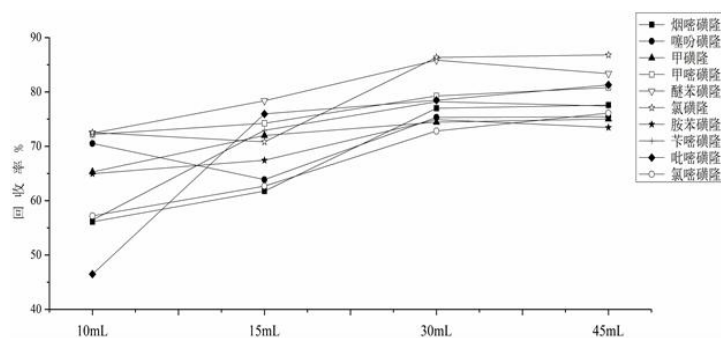


图 16 不同体积二氯甲烷萃取剂的影响

5.6.2.3 萃取条件的优化

对浓度为 5.00 μg/L 的磺酰脲类农药的空白加标水样，分别进行如下试验：

萃取次数的选择：萃取次数分别为 1 次（二氯甲烷 30 ml）、2 次（每次二氯甲烷 15 ml）、3 次（每次二氯甲烷 10 ml）和 4 次（每次二氯甲烷 8 ml），每次振摇 2 min，萃取后静置 15 min，结果见图 17。试验结果表明萃取次数为 2 次时的回收率低于萃取次数为 3 次和 4 次时的回收率，大部分化合物萃取 3 次回收率已基本达到最高。因此，最终选择萃取次数为 3 次。

萃取振摇时间的选择：萃取 3 次，萃取时振摇时间分别为 1 min、2 min、3 min、4 min，每次萃取后静置 15 min，结果见图 18。试验结果表明振摇时间为 2 min 和 3 min 时，其回

收率略高于 1 min，最终选择振摇时间 2 min。

萃取后静置时间的选择：萃取 3 次，每次萃取振摇时间 2 min，萃取后静置时间分别为 5 min、10 min、15 min 及 20 min，结果见图 19。试验表明，静置时间为 10 min~20 min 时的回收率差异不大，最终选择萃取后静置时间为 15 min。

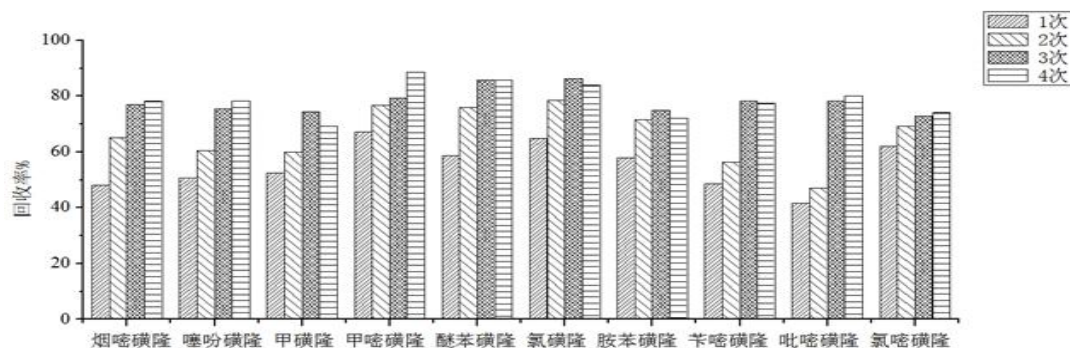


图 17 不同萃取次数的影响

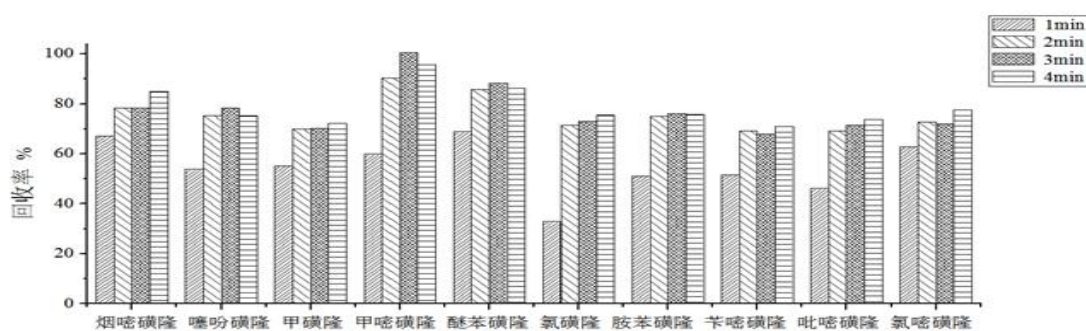


图 18 不同振摇时间的影响

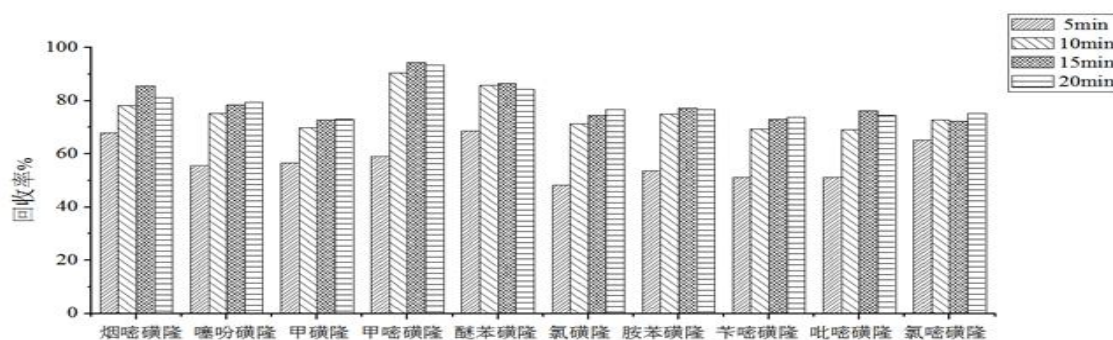


图 19 不同静置时间的影响

5.6.2.4 水样 pH 对萃取效率的影响

由于磺酰脲类农药为弱酸性，10 种磺酰脲类农药的 pKa 值见表 11。

表 11 磺酰脲类农药的 pKa 值 (25℃)

农药名称	烟啉磺隆	噻吩磺隆	甲磺隆	甲啉磺隆	醚苯磺隆
pKa 值	4.6	4.0	3.3	5.2	4.6
农药名称	氯磺隆	胺苯磺隆	苄啉磺隆	吡啉磺隆	氯啉磺隆
pKa 值	3.6	4.6	5.2	3.4	4.2

根据表 11 的数据，配制模拟水样用磷酸调节 pH 值为 1~8，经液液萃取后测定，10 种磺酰脲类农药的回收率见图 20。

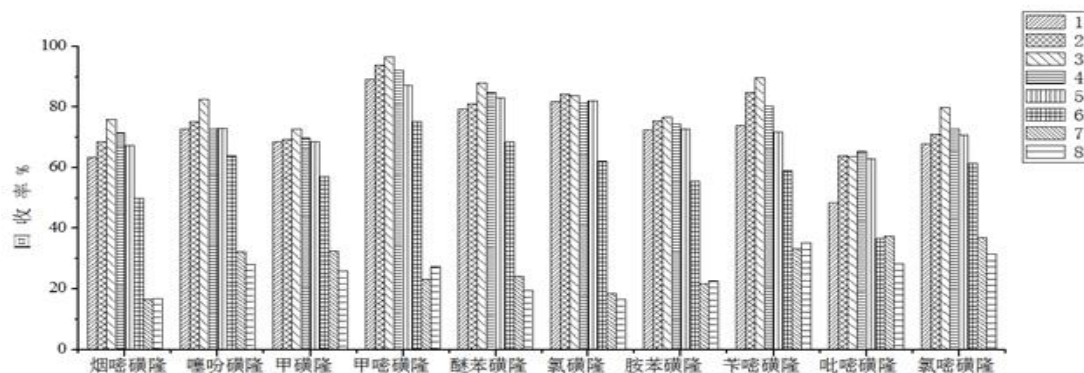


图 20 水样 pH 对回收率的影响

由图可知，10 种农药在 pH=3 时，液液萃取的最高，当 pH 在 6~8 时，回收率急剧降低，故确定萃取时水样的 pH 为 3。

5.6.2.5 加入 NaCl 对萃取效率的影响

分别向水样中加入，使水样中 NaCl 的浓度为 0、1%、5%、10%、26.5%（饱和浓度），用磷酸调节 pH=3 后，进行液液萃取，10 种磺酰脲类农药的回收率见图 21。

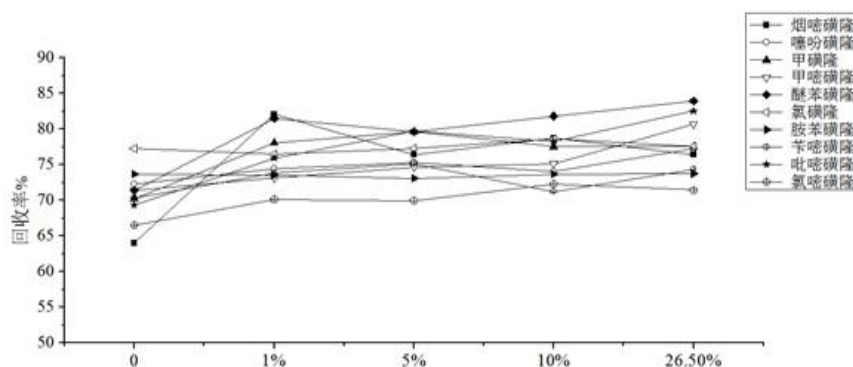


图 21 水样中 NaCl 的浓度对回收率的影响

由图 21 可见，水样中加入 NaCl 后，回收率有所提高，但当 NaCl 浓度大于 1% 后，回收率无明显提高，因此，选择加入水样中 NaCl 的浓度为 1%，即 250 ml 水样加入 2.5 g 的 NaCl。

5.6.2.6 萃取液的保存时间

用二氯甲烷萃取后，萃取液冷藏保存时间对测定结果的影响见图 22，萃取液在 4℃ 冷藏条件下，前 8 d 内含量变化不大，10 d 后，有 4 种农药的浓度下降 10% 以上，因此萃取液最多保存时间为 8 d。

5.6.3 样品净化条件的优化

5.6.3.1 净化柱的选择

本标准选用硅胶柱柱、中性氧化铝柱、氨基柱、弗罗里硅土柱四种极性固相萃取柱作为净化柱，考察了液液萃取青岛白沙河水样净化前后杂质的干扰结果见图 23~26。

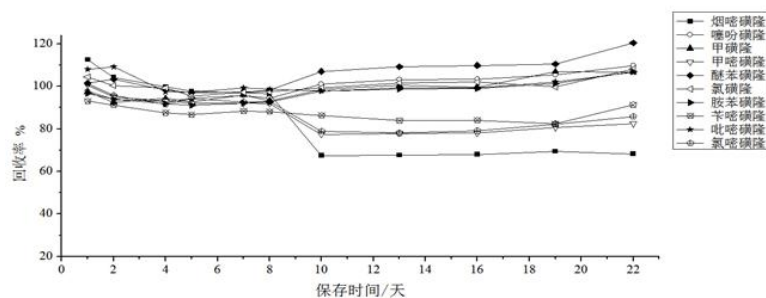


图22 萃取液在4℃冰箱中保存实验数据

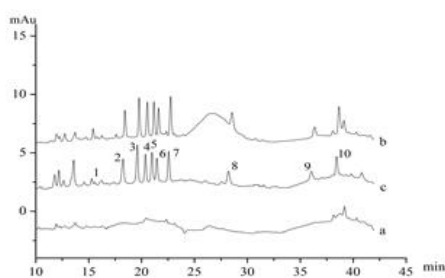


图 23 硅胶柱

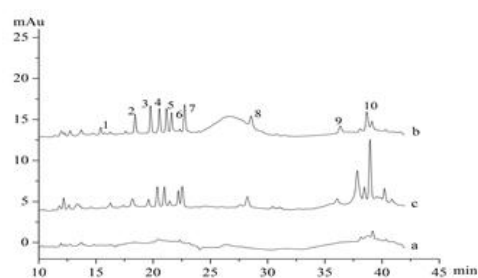


图 24 中性氧化铝柱

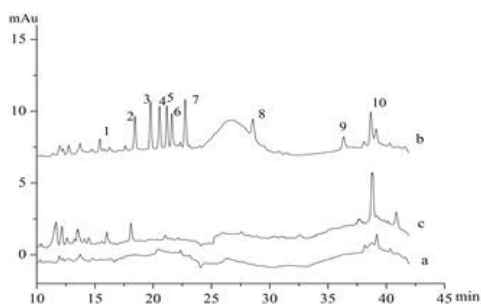


图 25 氨基柱

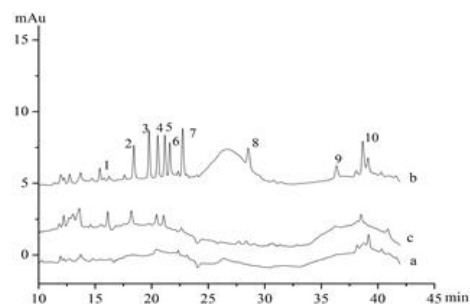


图 26 弗罗里硅土柱

注：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—氟磺隆；a—地表水不加标色谱图；b—地表水加标 2 µg/L 净化前色谱图；c—地表水加标 2 µg/L 净化后色谱图。

从四个色谱图可见，使用硅胶柱净化后不但去掉了保留时间在 25~30 min 一个大的杂质峰，并且 10 种农药基本没有损失。图 27 为 10 种农药在 4 种净化柱净化后的回收率情况。由图 27 可知，采用硅胶柱对磺酰脲类农药的回收率损失较小，采用其他萃取净化柱均会使磺酰脲类农药的回收率明显下降。因此，本标准选择硅胶柱作为固相萃取净化柱。

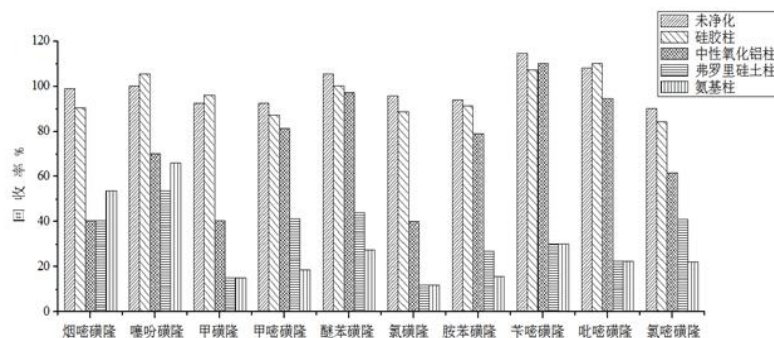


图 27 四种固相萃取柱净化前后对 10 种磺酰脲类农药回收率的影响

5.6.3.2 洗脱剂的选择

以硅胶柱为固相萃取柱，分别研究了 15 ml 二氯甲烷、15 ml 甲醇、15 ml 乙腈的洗脱效果，结果见图 28。

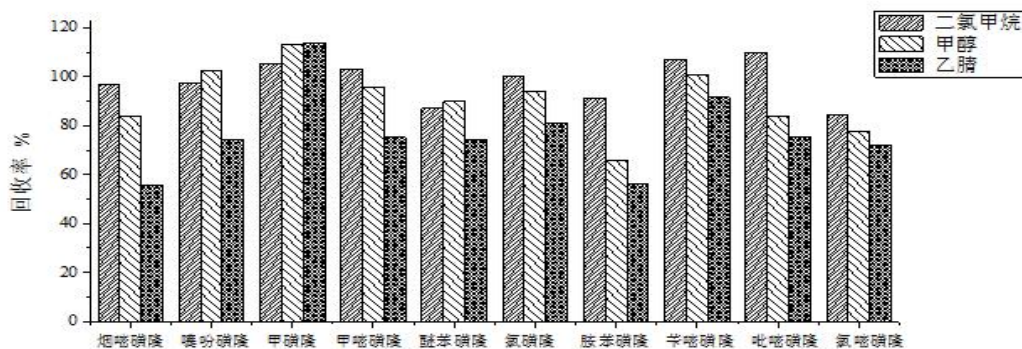


图 28 三种洗脱剂对 10 种磺酰脲类农药回收率的影响

由图 28 可知，二氯甲烷的洗脱效果好于其它两种溶剂，10 种磺酰脲类农药的回收率均在 90% 以上，并且二氯甲烷旋蒸用时短，因此选择二氯甲烷作为洗脱剂。

5.6.3.3 洗脱剂体积的选择

以硅胶柱为固相萃取柱，二氯甲烷为洗脱剂，分别考察洗脱液体积为 5ml、10 ml、15ml 时 10 种磺酰脲类农药的回收率情况，结果见图 29。

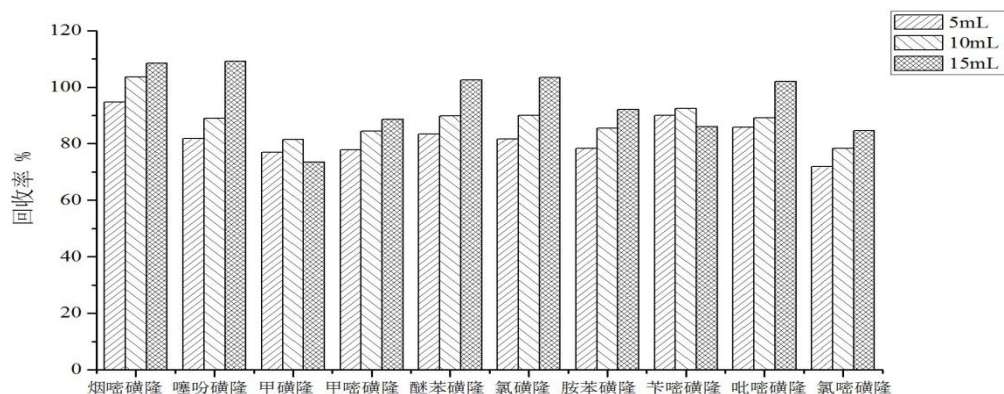


图 29 洗脱剂洗脱体积对 10 种磺酰脲类农药回收率的影响

由图 29 知，综合考虑 10 种磺酰脲类农药的回收率，最终确定洗脱剂体积为 15 ml。

5.6.4 固相柱萃取条件的优化

5.6.4.1 洗脱剂种类的确定

根据文献调研，富集水样中磺酰脲类农药大部分主要使用最常用的 C₁₈ 固相萃取柱，为此本标准选用 1000 mg/6.0 ml 的 C₁₈ SPE 柱，考察了用甲醇、乙腈、二氯甲烷作为洗脱剂的洗脱效率。从图 30 可以看出，甲醇的洗脱效果好于其它两种，故选择甲醇作洗脱剂。

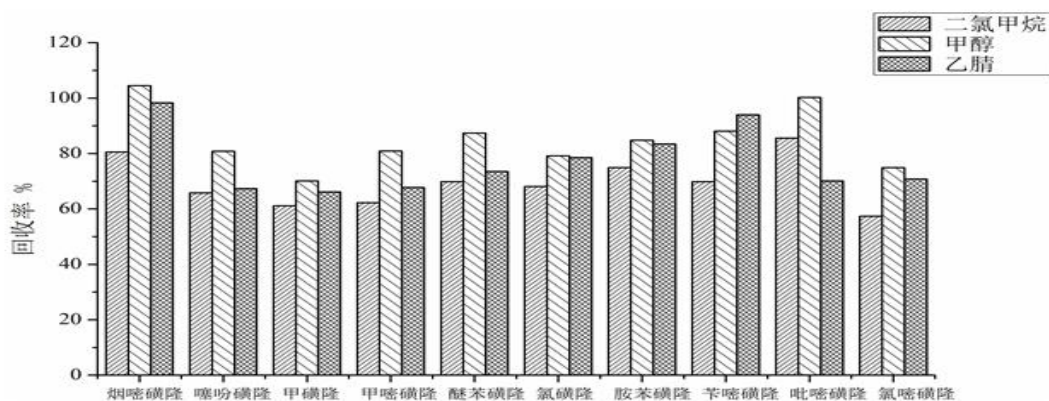


图 30 洗脱剂种类对回收率的影响

5.6.4.2 洗脱剂体积的确定

分别用 5 ml、10 ml、15 ml 甲醇洗脱固相萃取柱，不同洗脱剂体积对洗脱效率的影响见图 31。随着洗脱剂体积的增加，10 种磺酰脲类农药的洗脱效率也会相应提高，当洗脱剂体积为 15 ml 时，10 种农药的回收率除甲磺隆在 75% 外，其余均在 90%~110% 之间，最后择洗脱剂体积 15 ml。

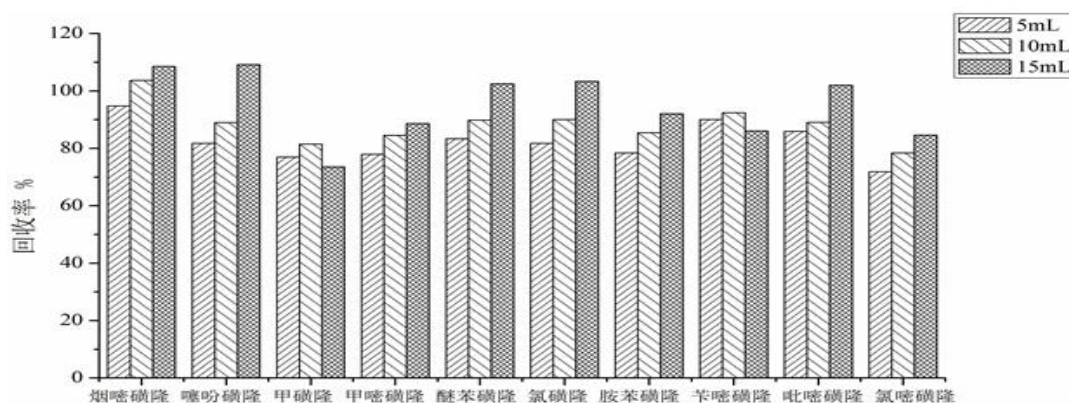


图 31 洗脱剂体积对回收率的影响

5.6.4.3 水样 pH 对萃取效果的影响

用磷酸将空白水样 pH 分别调至 2、3、4、5、6、7、8，经固相萃取后，10 种磺酰脲类农药的回收率见图 32。由图可知，pH 在 3~6 之间时，10 种农药的回收率最高，最后确定萃取条件调节水样 pH 为 3。

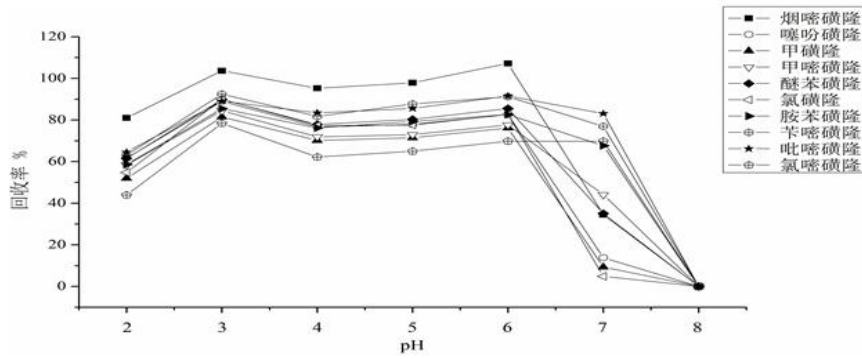


图 32 水样 pH 对萃取效果的影响

5.6.4.4 水样中 NaCl 的浓度对萃取效果的影响

分别向水样中加入 NaCl, 使水样中 NaCl 的浓度为 0、0.5%、1%、5%、10%、26.5% (饱和), 用 C₁₈ 固相萃取柱富集, 10 种磺酰脲类农药的回收率见图 33。由图可知, 当水样中 NaCl 的浓度低于 10% 时, 加入 NaCl 对测定结果没有影响, 当 NaCl 的浓度高于 10% 时, 加入 NaCl 将导致回收率降低, 因此本标准对固相萃取时选择不加 NaCl。

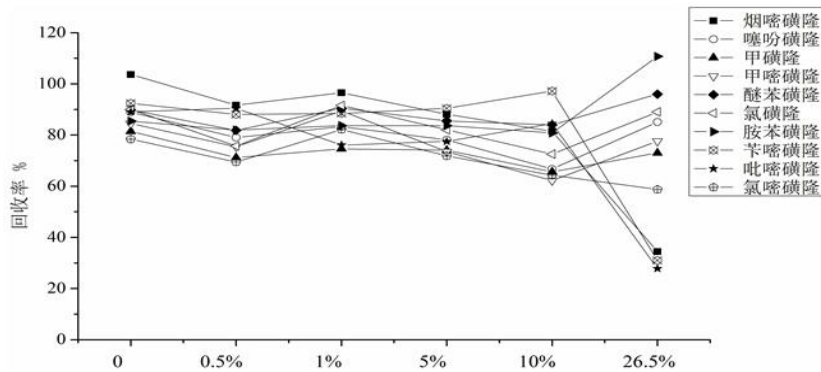


图 33 NaCl 浓度对回收率的影响

5.6.5 标准曲线、方法检出限、方法的精密度和准确度

5.6.5.1 直接进样:

(1) 线性范围

配制浓度分别为 0.01、0.05、0.30、2.00、10.0 mg/L 的标准系列溶液, 按照确定的仪器条件进行测定。进样量 50.0 μl, 10 种农药在 0.01~10.0 mg/L 范围内线性关系良好, 相关系数为 0.9998~0.9999。10 种农药的回归方程、相关系数见表 12。

表 12 10 种磺酰脲类农药的标准曲线和相关系数 (50μL)

序号	农药名称	标准曲线	线性范围 (mg/L)	r ²
1	烟嘧磺隆	Y=120.7x+5.80	0.01~10.0	0.9993
2	噻吩磺隆	Y=153.2x+3.12	0.01~10.0	0.9998
3	甲磺隆	Y=176.7x+4.04	0.01~10.0	0.9998
4	甲嘧磺隆	Y=226.7x+5.75	0.01~10.0	0.9998
5	醚苯磺隆	Y=172.8x+2.58	0.01~10.0	0.9999

序号	农药名称	标准曲线	线性范围 (mg/L)	r ²
6	氯磺隆	Y=177.8x+3.77	0.01~10.0	0.9998
7	胺苯磺隆	Y=144.6x+1.85	0.01~10.0	0.9999
8	苄嘧磺隆	Y=115.3x+2.20	0.01~10.0	0.9999
9	吡嘧磺隆	Y=127.8x+1.13	0.01~10.0	0.9999
10	氯嘧磺隆	Y=122.2x+4.08	0.01~10.0	0.9992

(2) 方法检出限及测定下限

向空白水中加入磺酰脲类农药, 加标后各化合物的浓度为 0.01 mg/L, 直接进样方法检出限为 0.003~0.004 mg/L, 详见表 13。

表 13 直接进样方法检出限及测定下限

化合物名称	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	
测定结果 (mg/L)	1	0.011	0.011	0.010	0.011	0.011	0.011	0.010	0.012	0.011	0.011
	2	0.011	0.012	0.012	0.012	0.011	0.012	0.012	0.011	0.011	0.014
	3	0.012	0.012	0.013	0.012	0.013	0.013	0.012	0.014	0.013	0.012
	4	0.011	0.011	0.012	0.012	0.012	0.012	0.012	0.013	0.013	0.013
	5	0.011	0.013	0.012	0.013	0.012	0.013	0.012	0.013	0.013	0.012
	6	0.012	0.013	0.013	0.014	0.012	0.012	0.014	0.015	0.014	0.013
	7	0.010	0.012	0.011	0.011	0.011	0.012	0.012	0.012	0.012	0.012
平均值 (mg/L)	0.011	0.012	0.012	0.012	0.012	0.012	0.012	0.013	0.013	0.012	
标准偏差 (mg/L)	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	
t 值	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	
方法检出限 (mg/L)	0.003	0.003	0.003	0.003	0.002	0.002	0.003	0.004	0.004	0.003	
测定下限 (mg/L)	0.012	0.012	0.012	0.012	0.008	0.008	0.012	0.016	0.016	0.012	
平均值/MDL	4	4	4	4	6	6	4	3	3	4	

(3) 方法的精密度和准确度

向空白水样中加入磺酰脲类农药标准, 使水样浓度分别为 0.02 mg/L、0.50 mg/L、8.00 mg/L, 按全程序每个样品平行测定 6 次, 分别计算不同浓度样品的平均值、标准偏差、相对标准偏差及加标回收率。实验结果见表 14~表 16。

表 14 0.020 mg/L 测定结果的精密度和准确度

化合物名称	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	
测定结果 (mg/L)	1	0.02	0.019	0.019	0.018	0.019	0.018	0.02	0.017	0.018	0.019
	2	0.021	0.021	0.021	0.02	0.021	0.02	0.022	0.022	0.021	0.019
	3	0.02	0.021	0.021	0.019	0.021	0.02	0.023	0.02	0.022	0.02
	4	0.021	0.021	0.021	0.02	0.021	0.021	0.022	0.021	0.021	0.019
	5	0.021	0.02	0.022	0.02	0.02	0.02	0.022	0.018	0.02	0.019
	6	0.019	0.019	0.02	0.018	0.018	0.018	0.021	0.017	0.019	0.017
平均值 (mg/L)	0.02	0.02	0.021	0.019	0.02	0.02	0.021	0.019	0.02	0.019	
标准偏差 S (mg/L)	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.002	0.001	
相对标准偏差 RSD (%)	3.6	5.1	4.9	5.3	6.6	5.2	3.7	11	7.7	5.1	
平均回收率 (%)	100	100	105	95.0	100	100	105	95.0	100	95.0	

表 15 0.500 mg/L 时精密度和准确度测定结果

化合物名称	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	
测定结果 (mg/L)	1	0.491	0.487	0.527	0.506	0.518	0.498	0.523	0.541	0.531	0.503
	2	0.502	0.515	0.514	0.517	0.523	0.51	0.521	0.529	0.524	0.506
	3	0.505	0.517	0.517	0.519	0.525	0.514	0.525	0.531	0.526	0.508
	4	0.504	0.516	0.516	0.518	0.524	0.513	0.524	0.529	0.529	0.509
	5	0.504	0.52	0.52	0.52	0.528	0.516	0.527	0.529	0.53	0.511
	6	0.505	0.518	0.518	0.521	0.527	0.516	0.526	0.533	0.526	0.508
平均值 (mg/L)	0.502	0.512	0.519	0.517	0.524	0.511	0.524	0.532	0.528	0.507	
标准偏差 S (mg/L)	0.005	0.012	0.005	0.006	0.004	0.007	0.002	0.005	0.003	0.003	
相对标准偏差 RSD (%)	1.1	2.4	0.9	1.1	0.7	1.4	0.4	0.9	0.5	0.6	
平均回收率 (%)	100	102	104	103	105	102	105	106	106	101	

表 16 8.00 mg/L 时精密度和准确度测定结果

化合物名称	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	
测定结果 (mg/L)	1	7.74	7.74	7.81	7.8	7.6	7.82	7.58	7.79	7.59	7.95
	2	8.15	8.19	8.26	8.21	8.03	8.28	8.01	8.23	8.05	8.37

化合物名称	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	
	3	7.37	7.49	7.58	7.5	7.33	7.6	7.29	7.49	7.37	7.65
	4	7.68	7.72	7.81	7.69	7.52	7.85	7.5	7.67	7.58	7.8
	5	7.53	7.59	7.7	8.39	7.33	7.76	7.33	7.49	7.44	7.64
	6	7.4	7.48	7.61	7.32	7.17	7.68	7.16	7.28	7.34	7.48
平均值 (mg/L)	7.65	7.70	7.80	7.82	7.50	7.83	7.48	7.66	7.56	7.82	
标准偏差 S (mg/L)	0.288	0.263	0.247	0.412	0.303	0.238	0.301	0.330	0.261	0.315	
相对标准偏差 RSD (%)	3.8	3.4	3.2	5.3	4.0	3.0	4.0	4.3	3.4	4.0	
平均回收率 (%)	95.6	96.3	97.4	97.7	93.7	97.9	93.5	95.7	94.5	97.7	

5.6.5.2 液液萃取

(1) 线性范围

配制浓度分别为 0.01、0.02、0.05、0.30、2.00、10.0 mg/L 的标准系列溶液，按照确定的仪器条件进行测定；进样量 20 μ l，10 种农药在 0.02~10.0 mg/L 范围内线性关系良好，相关系数为 0.9998~0.9999，见表 17。

表 17 10 种磺酰胺类农药的标准曲线和相关系数 (20 μ l)

序号	目标物名称	标准曲线	线性范围 (mg/L)	R ²
1	烟嘧磺隆	Y=26.42x-0.801	0.02~10.0	0.9999
2	噻吩磺隆	Y=32.90x+0.411	0.02~10.0	0.9999
3	甲磺隆	Y=38.02x+0.863	0.02~10.0	0.9999
4	甲嘧磺隆	Y=38.86x+0.798	0.02~10.0	0.9999
5	醚苯磺隆	Y=35.17x+0.629	0.02~10.0	0.9999
6	氯磺隆	Y=35.53x-0.201	0.02~10.0	0.9999
7	胺苯磺隆	Y=45.44x+0.931	0.02~10.0	0.9999
8	苄嘧磺隆	Y=24.68x+2.74	0.02~10.0	0.9999
9	吡嘧磺隆	Y=27.05x+0.072	0.02~10.0	0.9999
10	氯嘧磺隆	Y=27.24x-0.731	0.02~10.0	0.9998

(2) 方法的检出限及测定下限

根据 HJ 168-2010 的要求，采用空白水加标的方式进行方法检出限的测定。编制组在 7 份 250 ml 水样中加标磺酰胺类标准溶液，除苄嘧磺隆、吡嘧磺隆加标后的浓度为 0.20 μ g/L 外，其余化合物的浓度均为 0.10 μ g/L，经全过程分析，数据结果见表 18。液液萃取方法检

出限为 0.02~0.07 $\mu\text{g/L}$ 之间，测定下限在 0.08~0.28 $\mu\text{g/L}$ 。

表 18 液液萃取方法检出限及测定下限

化合物名称	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	
测定结果 ($\mu\text{g/L}$)	1	0.106	0.118	0.094	0.113	0.102	0.094	0.101	0.230	0.220	0.140
	2	0.088	0.123	0.094	0.095	0.097	0.089	0.087	0.230	0.258	0.133
	3	0.080	0.118	0.110	0.104	0.102	0.079	0.087	0.201	0.236	0.154
	4	0.106	0.108	0.105	0.100	0.107	0.084	0.096	0.201	0.205	0.154
	5	0.097	0.118	0.099	0.095	0.113	0.084	0.078	0.187	0.258	0.147
	6	0.088	0.108	0.105	0.113	0.124	0.094	0.096	0.216	0.220	0.168
	7	0.097	0.113	0.094	0.100	0.107	0.089	0.101	0.223	0.243	0.161
平均值 ($\mu\text{g/L}$)	0.095	0.115	0.100	0.103	0.108	0.087	0.092	0.213	0.235	0.151	
标准偏差 ($\mu\text{g/L}$)	0.010	0.006	0.006	0.008	0.009	0.005	0.008	0.017	0.020	0.012	
t 值	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	
方法检出限 ($\mu\text{g/L}$)	0.03	0.02	0.02	0.03	0.03	0.02	0.03	0.06	0.07	0.04	
测定下限 ($\mu\text{g/L}$)	0.12	0.08	0.08	0.012	0.12	0.08	0.12	0.24	0.28	0.16	
平均值/MDL	3	6	5	3	4	4	3	4	3	4	

(3) 精密度和准确度

向空白水样中加入磺酰胺类农药标准溶液浓度为 2.00 $\mu\text{g/L}$ ，按全程序平行测定 6 次，方法精密度和准确度的结果见表 19。向青岛棘洪滩水库水样（地表水）中分别加标 0.200 $\mu\text{g/L}$ 、2.00 $\mu\text{g/L}$ 、32.0 $\mu\text{g/L}$ 三个浓度，向海泊河污水处理厂出口污水（生活污水）加标 0.500 $\mu\text{g/L}$ 、10.0 $\mu\text{g/L}$ 、30.0 $\mu\text{g/L}$ ，向生产磺酰胺类农药的企业污水处理厂出口废水（工业废水）加标 10.0 $\mu\text{g/L}$ ，方法精密度和准确度的结果见表 20~26。

表 19 空白水样加标 2.00 $\mu\text{g/L}$ 时精密度和准确度测定结果

化合物名称	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	
测定结果 (mg/L)	1	1.55	1.92	1.77	1.92	1.87	1.80	1.70	1.82	2.17	1.51
	2	1.39	1.98	1.99	2.02	2.37	1.9	1.84	2.08	2.38	1.62
	3	1.69	2.00	1.93	1.96	2.04	1.83	1.79	1.97	2.37	1.76
	4	1.41	1.99	2.03	2.06	2.03	1.93	1.85	2.00	2.33	1.97
	5	1.58	2.01	2.07	2.03	2.24	1.87	1.68	1.89	2.35	1.54
	6	1.43	1.8	1.8	1.83	1.75	1.71	1.58	1.87	2.24	1.81
平均值 (mg/L)	1.51	1.95	1.93	1.97	2.05	1.84	1.74	1.94	2.31	1.70	
标准偏差 S (mg/L)	0.118	0.080	0.123	0.085	0.229	0.079	0.105	0.096	0.084	0.177	
相对标准偏差 RSD (%)	7.8	4.1	6.4	4.3	11	4.3	6.0	4.9	3.6	10	

化合物名称	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
平均回收率 (%)	75.4	97.5	96.6	98.5	103	92.0	87.0	96.9	115	85.1

表 20 地表水加标 0.200 $\mu\text{g/L}$ 时的精密度和准确度

化合物名称	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	
测定结果 (mg/L)	1	0.167	0.252	0.16	0.163	0.167	0.165	0.177	0.158	0.22	0.182
	2	0.184	0.227	0.26	0.231	0.199	0.132	0.199	0.158	0.205	0.175
	3	0.176	0.165	0.235	0.227	0.216	0.141	0.195	0.136	0.213	0.189
	4	0.193	0.263	0.23	0.258	0.199	0.127	0.186	0.187	0.205	0.204
	5	0.193	0.129	0.15	0.177	0.151	0.16	0.19	0.143	0.22	0.182
	6	0.176	0.18	0.22	0.213	0.178	0.151	0.181	0.165	0.19	0.154
平均值 (mg/L)	0.181	0.203	0.209	0.212	0.185	0.146	0.188	0.158	0.209	0.181	
标准偏差 S (mg/L)	0.011	0.053	0.044	0.036	0.024	0.015	0.008	0.018	0.011	0.016	
相对标准偏差 RSD (%)	5.8	12	14	10	13	11	4.5	11	5.5	9.1	
平均回收率 (%)	90.7	101	105	106	92.5	73.0	94.0	78.9	105	90.5	

表 21 地表水加标 2.00 $\mu\text{g/L}$ 时的精密度和准确度

化合物名称	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	
测定结果 (mg/L)	1	2.15	1.95	2.00	1.53	1.42	2.02	1.64	1.66	1.71	1.71
	2	1.64	1.58	1.61	1.65	1.46	1.77	1.49	1.73	1.77	1.51
	3	1.75	1.87	1.88	1.88	1.74	1.85	1.75	1.69	2.05	1.68
	4	1.99	2.19	1.71	1.81	2.14	1.77	1.92	1.7	1.97	2.1
	5	2.01	1.82	1.92	1.6	1.64	1.68	1.7	1.78	1.89	1.79
	6	2.09	1.73	1.79	1.9	1.62	1.78	1.8	1.74	1.63	1.62
平均值 (mg/L)	1.94	1.86	1.82	1.73	1.67	1.81	1.72	1.72	1.84	1.73	
标准偏差 S (mg/L)	0.197	0.206	0.145	0.154	0.261	0.114	0.146	0.042	0.161	0.202	
相对标准偏差 RSD (%)	10	11	8.0	8.9	7.6	6.3	8.5	2.4	8.8	12	
平均回收率 (%)	96.8	92.8	90.9	86.3	83.5	90.6	85.8	85.8	91.9	86.7	

表 22 地表水加标 32.0 $\mu\text{g/L}$ 时精密度和准确度结果

化合物名称		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
测定结果 (mg/L)	1	31.3	29.6	29.7	28.1	26.9	29.1	19.7	21.9	27.9	24.2
	2	26	25.5	25.5	25.4	29.6	25.9	22.7	24.2	23.7	22.4
	3	24.4	24.4	24.5	24.5	28.9	25.1	22.2	22.6	23.3	28.4
	4	26.9	31.8	31.8	32.5	31.9	32	30.5	30.6	30.4	29.6
	5	29.3	22	24.2	29.1	32	30.4	27.1	31.4	28.7	30.2
	6	30.7	27.6	27.5	26.3	30.8	27.9	24.5	24.3	31.7	27.4
平均值 (mg/L)		28.1	26.8	27.2	27.7	30	28.4	24.5	25.8	27.6	27
标准偏差 S(mg/L)		2.77	3.57	3.07	2.94	1.93	2.64	3.83	4.12	3.44	3.11
相对标准偏差 RSD (%)		9.8	13	11	11	6.4	9.3	11	14	13	12
平均回收率 (%)		87.9	83.9	85.0	86.4	93.8	88.7	76.4	80.7	86.3	84.5

表 23 生活污水加标 0.500 $\mu\text{g/L}$ 时磺酰胺类农药精密度和准确度结果

化合物名称		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
测定结果 (mg/L)	1	0.390	0.439	0.512	0.544	0.498	0.438	0.439	0.469	0.487	0.430
	2	0.372	0.431	0.481	0.529	0.469	0.429	0.489	0.498	0.521	0.405
	3	0.387	0.488	0.538	0.563	0.485	0.450	0.482	0.486	0.465	0.455
	4	0.442	0.513	0.507	0.581	0.495	0.409	0.535	0.452	0.483	0.422
	5	0.405	0.492	0.489	0.538	0.473	0.432	0.441	0.46	0.471	0.455
	6	0.436	0.488	0.491	0.51	0.501	0.418	0.522	0.507	0.508	0.442
平均值 (mg/L)		0.405	0.475	0.503	0.544	0.487	0.429	0.485	0.479	0.489	0.435
标准偏差 S(mg/L)		0.028	0.033	0.021	0.025	0.013	0.014	0.04	0.023	0.023	0.02
相对标准偏差 RSD (%)		7.0	6.9	4.1	4.6	2.8	3.4	8.3	4.6	4.4	4.6
平均回收率 (%)		81.1	97.6	98.2	109	100	83.6	96.9	108	102	88.6

表 24 生活污水加标 10.0 $\mu\text{g/L}$ 时磺酰胺类农药精密度和准确度结果

化合物名称		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
测定结果 (mg/L)	1	7.56	9.69	10.0	10.1	10.2	9.33	9.65	9.24	9.56	9.84
	2	6.69	10.1	10.1	10.7	10.5	9.7	9.63	9.29	9.85	9.53
	3	7.04	9.97	9.95	9.89	10.4	9.63	9.72	9.14	9.67	9.51
	4	6.92	9.82	10.1	10.2	10.7	9.62	10.0	9.37	10.1	9.91

化合物名称	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	
	5	7.02	9.93	10.1	9.95	10.3	9.66	9.75	9.34	9.87	9.63
	6	6.90	9.79	10.0	10.2	10.4	9.60	9.85	9.20	9.70	9.67
平均值 (mg/L)	7.02	9.88	10.0	10.2	10.4	9.59	9.77	9.26	9.80	9.68	
标准偏差 S (mg/L)	0.288	0.141	0.05	0.301	0.161	0.134	0.155	0.085	0.202	0.163	
相对标准偏差 RSD (%)	4.1	1.4	0.55	3.0	1.6	1.4	1.6	0.92	2.1	1.7	
平均回收率 (%)	70.2	98.8	100	102	104	95.9	97.7	91.4	98	96.8	

表 25 生活污水加标 30.0 $\mu\text{g/L}$ 时磺酰脲类农药精密度和准确度结果

化合物名称	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	
测定结果 (mg/L)	1	22.4	29.1	29.2	27.2	28.3	29.2	28.3	29.4	28.6	29.1
	2	22.1	28.7	28.5	26.7	28.8	28.3	29.0	29.1	28.5	29.2
	3	23.1	28.9	28.7	27.6	27.9	27.8	28.2	29.0	28.8	29.1
	4	22.3	29.2	29.7	27.9	29.0	27.8	29.1	29.8	29.9	30.0
	5	22.6	29.1	29.0	27.1	28.6	28.2	28.9	29.2	29.1	28.9
	6	22.8	29.4	29.3	27.0	28.5	28.4	28.6	29.4	28.9	29.2
平均值 (mg/L)	22.5	29.1	29.1	27.3	28.5	28.3	28.7	29.3	29.0	29.3	
标准偏差 S (mg/L)	0.383	0.250	0.417	0.417	0.407	0.536	0.353	0.274	0.493	0.395	
相对标准偏差 RSD (%)	1.7	0.86	1.4	1.5	1.4	1.9	1.2	0.94	1.7	1.4	
平均回收率 (%)	75.1	96.9	97.0	90.9	95.1	94.2	95.7	96.3	96.6	97.6	

表 26 工业废水加标 10.0 $\mu\text{g/L}$ 时磺酰脲类农药精密度和准确度结果

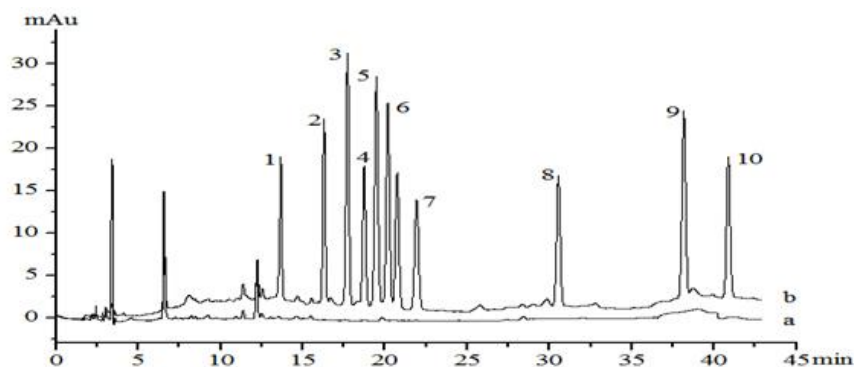
平行样品编号	烟嘧磺隆	噻吩磺隆	甲磺隆	甲嘧磺隆	醚苯磺隆	氯磺隆	胺苯磺隆	苄嘧磺隆	吡嘧磺隆	氯嘧磺隆	
样品测定值 ($\mu\text{g/L}$)	1	0.33	0.67	0.54	0	0	0	0	0.84	0	3.67
	2	0.31	0.72	0.60	0	0	0	0	0.90	0	4.12
	3	0.36	0.68	0.56	0	0	0	0	0.88	0	4.19
平均值 \bar{x}_5 ($\mu\text{g/L}$)	0.33	0.69	0.57	0	0	0	0	0	0.87	0	3.99
加标 10.0 $\mu\text{g/L}$ 后测定值	1	6.05	7.01	6.1	7.32	6.98	7.1	6.45	6.75	6.64	6.77
	2	7.54	7.58	7.71	7.22	7.33	7.44	7.18	6.83	6.7	6.73
	3	6.87	7.3	7.21	7.31	6.99	7.17	6.55	6.78	6.47	6.58
	4	7.11	7.54	7.57	7.59	7.34	7.39	7.26	7.42	7.22	8.15
	5	7.54	7.93	7.94	7.9	7.71	7.75	7.72	7.84	7.65	8.91

平行样品编号	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
6	7.56	7.65	7.74	7.42	7.37	7.5	7.22	7	6.77	6.84
平均值 (μg/L)	7.11	7.50	7.38	7.46	7.29	7.39	7.06	7.10	6.91	7.33
相对标准偏差 (%)	8.3	4.2	9.1	3.3	3.7	3.2	6.8	6.2	6.4	13
加标回收率(%)	88.9	93.8	92.2	93.3	91.1	92.4	88.3	88.8	86.4	91.6

由表 20~表 26 可见, 10 种磺酰胺类农药空白水样的加标回收率在 75.4%~103%, 相对标准偏差在 4.1%~11%; 3 种不同浓度的地表水样品加标回收率在 73.0%~106%, 相对标准偏差在 2.4%~14%; 3 种不同浓度的生活污水样品加标回收率在 70.2%~109%, 相对标准偏差在 0.55%~8.3%。工业废水的加标回收率在 86.4%~93.8%, 相对标准偏差在 3.2%~13%。

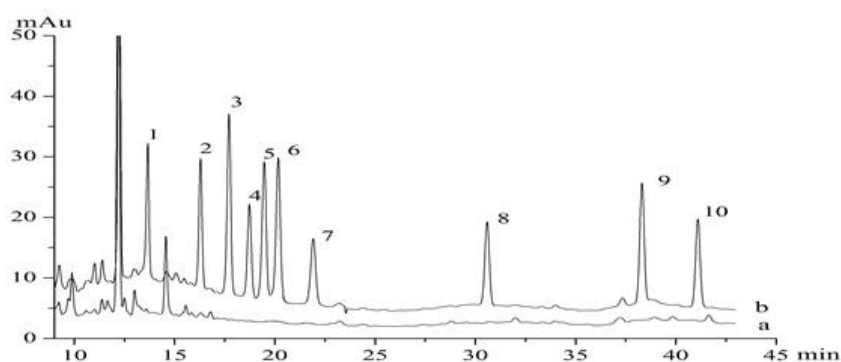
(4) 地表水、生活污水和工业废水加标前后的色谱图

地表水、生活污水和工业废水加标前后的色谱图见图 34~图 36, 地表水与生活污水中均未检出磺酰胺类农药, 只有工业废水检出甲磺隆和苄嘧磺隆。



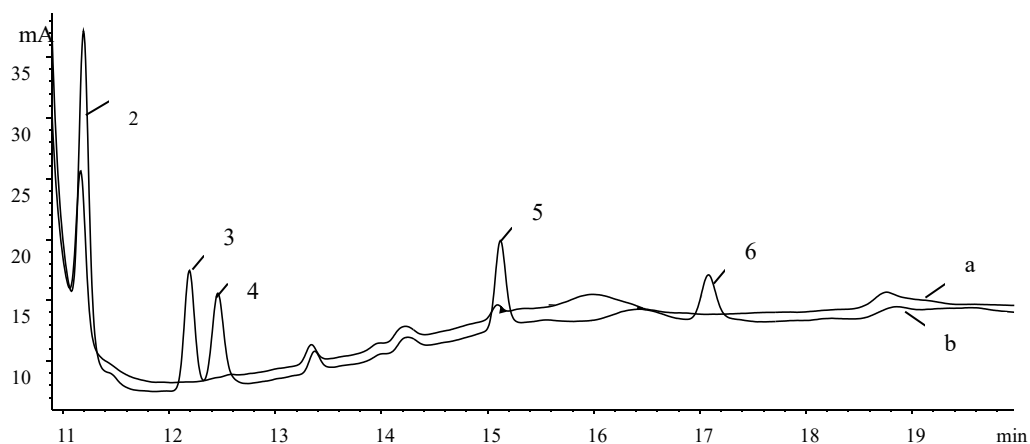
1—烟嘧磺隆; 2—噻吩磺隆; 3—甲磺隆; 4—甲嘧磺隆; 5—醚苯磺隆;
6—氯磺隆; 7—胺苯磺隆; 8—苄嘧磺隆; 9—吡嘧磺隆; 10—氯嘧磺隆。

图 34 液液萃取地表水空白水样 (a) 及加标水样 (b) 色谱图



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 35 液液萃取生活污水空白水样 (a) 及加标水样 (b) 色谱图



2-甲磺隆；3-氯磺隆；4-胺苯磺隆；5-苄嘧磺隆；6-氯嘧磺隆；a-加标前；b-加标 10µg/L 后。

图 36 农药企业污水处理厂出口废水加标前后色谱图

5.6.5.3 固相萃取

(1) 方法的检出限及测定下限

编制组在 7 份 250 ml 空白水样中加标磺酰脲类标准溶液，加标后各化合物的浓度均为 0.10 µg/L，经全过程分析，固相萃取方法检出限为 0.02~0.03 µg/L 之间，测定下限在 0.08~0.12 µg/L，详见表 27。

表 27 固相萃取柱方法检出限及测定下限

分析物		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
测定结果 (µg/L)	1	0.114	0.113	0.110	0.113	0.118	0.127	0.118	0.100	0.100	0.083
	2	0.106	0.118	0.110	0.118	0.113	0.117	0.114	0.085	0.092	0.097
	3	0.114	0.123	0.115	0.109	0.124	0.127	0.118	0.100	0.115	0.090
	4	0.106	0.113	0.094	0.113	0.118	0.113	0.123	0.092	0.100	0.097
	5	0.097	0.113	0.105	0.100	0.118	0.103	0.123	0.114	0.100	0.076
	6	0.097	0.108	0.105	0.104	0.124	0.108	0.123	0.107	0.092	0.090
	7	0.106	0.108	0.105	0.095	0.113	0.103	0.110	0.092	0.115	0.083
平均值 (µg/L)		0.106	0.114	0.106	0.108	0.118	0.114	0.119	0.099	0.102	0.088
标准偏差 (µg/L)		0.007	0.006	0.006	0.008	0.004	0.010	0.005	0.010	0.010	0.008
t 值		3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143
方法检出限 (µg/L)		0.03	0.02	0.02	0.03	0.02	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03
测定下限 (µg/L)		0.2	0.1	0.1	0.2	0.1	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
平均值/MDL		4	6	5	4	6	4	4	3	3	3

(3) 精密度和准确度

向空白水和地表水中加入磺酰脲类农药标准溶液，使水样中各化合物的浓度分别为 0.200 µg/L、2.00 µg/L、32.0 µg/L，测定结果的精密度和准确度见表 28~33。

表 28 空白水加标 0.200 $\mu\text{g/L}$ 的精密度和准确度

化合物名称		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
测定结果 (mg/L)	1	0.202	0.216	0.215	0.204	0.199	0.208	0.199	0.165	0.183	0.14
	2	0.202	0.196	0.200	0.190	0.199	0.198	0.190	0.15	0.168	0.154
	3	0.193	0.185	0.185	0.163	0.178	0.179	0.195	0.15	0.16	0.14
	4	0.21	0.216	0.195	0.209	0.205	0.218	0.204	0.18	0.168	0.175
	5	0.193	0.211	0.220	0.190	0.199	0.194	0.213	0.187	0.19	0.140
	6	0.184	0.18	0.220	0.163	0.194	0.165	0.177	0.172	0.153	0.175
平均值 (mg/L)		0.197	0.201	0.206	0.187	0.196	0.194	0.196	0.167	0.170	0.154
标准偏差 S(mg/L)		0.009	0.016	0.015	0.020	0.009	0.019	0.012	0.015	0.014	0.017
相对标准偏差 RSD (%)		4.6	7.9	7.1	11	4.8	9.9	6.3	9.2	8.2	11
平均回收率 (%)		98.7	100	103	93.3	97.8	96.8	98.2	83.7	85.2	77.0

表 29 空白水加标 2.00 $\mu\text{g/L}$ 的精密度和准确度

化合物名称		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
测定结果 (mg/L)	1	2.02	2.04	2.01	2.1	2.07	2.02	2.03	2.01	1.95	1.91
	2	2.07	2.11	2.09	2.17	2.13	2.08	2.08	2.04	1.93	1.9
	3	2.04	2.07	2.03	2.13	2.11	2.02	2.07	2.03	1.92	1.85
	4	2.07	2.09	2.13	2.15	2.13	2.1	2.06	2.02	1.96	1.93
	5	1.88	1.9	1.85	2	1.99	1.89	1.95	1.92	1.86	1.69
	6	1.95	1.97	1.91	2.08	2.04	1.88	2.04	1.97	1.93	1.78
平均值 (mg/L)		2.01	2.03	2.00	2.11	2.08	2.00	2.04	2.00	1.93	1.84
标准偏差 S(mg/L)		0.076	0.080	0.106	0.061	0.056	0.093	0.047	0.045	0.035	0.092
相对标准偏差 RSD (%)		3.8	4.0	5.3	2.9	2.7	4.7	2.3	2.3	1.8	5.0
平均回收率 (%)		100	102	100	105	104	100	102	100	96.5	92.0

表 30 空白水加标 32.0 $\mu\text{g/L}$ 的精密度和准确度

化合物名称		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
测定结果 (mg/L)	1	30.9	31.2	30.7	32.1	31.4	30.6	30.9	30.5	29.4	29
	2	31.4	31.5	30.9	32.5	31.7	30.7	31.4	31.2	30	29.3
	3	30.6	30.8	30.4	31.4	30.6	30.3	30	29.4	27.9	26.9
	4	31.1	31.2	30.8	31.9	31.4	30.6	30.3	30.8	29.4	28.8

化合物名称	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	
	5	32.2	32.2	31.7	33.1	32.5	31.8	32.2	32.1	31.4	31
	6	32.4	32.4	32.3	33	32.4	32.2	31.8	31.3	31	30.1
平均值 (mg/L)	31.4	31.5	31.1	32.3	31.7	31	31.1	30.9	29.9	29.2	
标准偏差 S (mg/L)	0.723	0.625	0.717	0.659	0.709	0.771	0.858	0.906	1.261	1.382	
相对标准偏差 RSD (%)	2.3	2.0	2.4	2.1	2.2	2.5	2.8	3.0	4.3	4.8	
平均回收率 (%)	98.1	98.4	97.2	101	99.1	96.9	97.2	96.6	93.4	91.3	

表 31 地表水加标 0.20 µg/L 的精密度和准确度

化合物名称	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	
测定结果 (mg/L)	1	0.219	0.232	0.21	0.227	0.205	0.184	0.199	0.158	0.175	0.161
	2	0.237	0.247	0.23	0.24	0.199	0.175	0.208	0.158	0.205	0.182
	3	0.184	0.201	0.19	0.204	0.167	0.184	0.172	0.143	0.19	0.204
	4	0.202	0.216	0.2	0.204	0.189	0.179	0.199	0.15	0.228	0.182
	5	0.184	0.206	0.2	0.199	0.178	0.17	0.172	0.165	0.168	0.175
	6	0.193	0.227	0.205	0.209	0.183	0.175	0.181	0.136	0.228	0.168
平均值 (mg/L)	0.203	0.221	0.206	0.214	0.187	0.178	0.189	0.152	0.199	0.179	
标准偏差 S (mg/L)	0.021	0.017	0.014	0.016	0.014	0.006	0.016	0.011	0.026	0.015	
相对标准偏差 RSD (%)	10	7.8	6.6	7.5	7.5	3.3	8.2	7.1	13	8.2	
平均回收率 (%)	102	111	103	107	93.4	88.9	94.4	78.9	99.5	89.4	

表 32 地表水加标 2.00 µg/L 的精密度和准确度

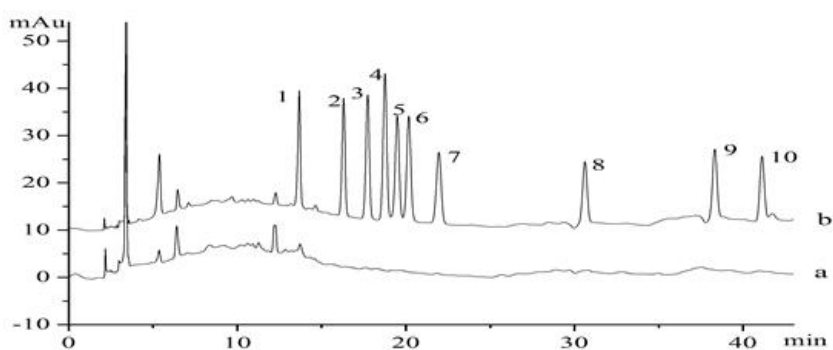
化合物名称	烟嘧磺隆	噻吩磺隆	甲磺隆	甲嘧磺隆	醚苯磺隆	氯磺隆	胺苯磺隆	苄嘧磺隆	吡嘧磺隆	氯嘧磺隆	
测定结果 (mg/L)	1	2.03	1.94	1.95	1.91	1.9	1.96	1.86	1.89	1.88	1.51
	2	2.12	2.01	1.99	1.95	2	2.06	1.95	1.92	2.11	1.57
	3	1.98	1.88	1.9	1.82	1.89	1.97	1.81	1.76	1.83	1.47
	4	2.02	1.94	1.95	1.84	1.96	2.03	1.84	1.8	1.83	1.42
	5	2.07	2.01	1.99	1.88	1.98	2.08	1.92	1.86	1.91	1.57
	6	2	1.96	1.96	1.9	1.95	2.01	1.89	1.81	1.89	1.54
平均值 (mg/L)	2.04	1.96	1.96	1.88	1.94	2.02	1.88	1.84	1.91	1.51	
标准偏差 S (mg/L)	0.051	0.049	0.033	0.048	0.044	0.048	0.052	0.060	0.104	0.060	
相对标准偏差 RSD (%)	2.5	2.6	1.8	2.6	2.3	2.4	2.8	3.3	5.4	3.9	

化合物名称	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
平均回收率 (%)	102	97.8	97.9	94.2	97.2	101	93.9	92.1	95.3	75.6

表 33 地表水加标 32.0 μg/L 的精密度和准确度

化合物名称	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
测定结果 (mg/L)	1	31.6	32.4	32.4	32.6	31.9	32.6	30.9	30.6	30.9
	2	29.5	30.3	30.3	30.2	29.7	30.5	29.3	28	28.7
	3	31.3	32.6	32.8	32.5	32	32.8	30.9	30.4	30.8
	4	30.9	31.9	31.9	30.8	30.3	31.9	28.7	26.9	27.5
	5	31.3	32.4	32.5	32.1	31.9	32.6	31	30.4	30.5
	6	29.7	31.5	32.2	32.2	31.3	32	30.5	29.8	30.2
平均值 (mg/L)	30.7	31.9	32	31.7	31.2	32.1	30.2	29.4	29.8	29.5
标准偏差 S (mg/L)	0.895	0.860	0.893	0.991	0.968	0.848	0.977	1.536	1.368	1.882
相对标准偏差 RSD (%)	2.9	2.8	2.8	3.1	3.1	2.7	3.2	5.2	4.6	6.3
平均回收率 (%)	95.9	99.6	100	99.2	97.5	100	94.4	91.8	93.0	92.2

由表 28~表 33 可见,10 种磺酰脲类农药空白水 3 个浓度的加标回收率在 77.0%~105%, 相对标准偏差在 1.8%~11%; 地表水 3 个浓度的加标回收率在 73.0%~106%, 相对标准偏差在 2.4%~14%。



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 37 固相萃取地表水空白水样 (a) 及加标水样 (b) 色谱图

5.7 结果计算与表示

5.7.1 直接进样的结果计算与表示

水样中目标化合物的质量浓度 ρ (mg/L) 按公式 (1) 计算。

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

式中： ρ ——水样中目标化合物的质量浓度，mg/L；

A ——目标化合物的峰面积或峰高；

a ——校准曲线的截距；

b ——校准曲线的斜率；

f ——水样的稀释倍数。

当测定结果小于1 mg/L时，数值保留到小数点后第三位；当测定结果大于1 mg/L时，数值保留三位有效数字。

5.7.2 液液萃取和固相萃取的结果计算与表示

水样中目标化合物的质量浓度 ρ ($\mu\text{g/L}$) 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} ——从校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 ——稀释因子。

当测定结果小于1 $\mu\text{g/L}$ 时，数值保留到小数点后第二位；当测定结果大于1 $\mu\text{g/L}$ 时，数值保留三位有效数字。

5.8 质量保证与质量控制

5.8.1 空白试验

实验证明，一般情况下，在空白试验中磺酰脲类农药无检出。参照根据我国目前颁布的同类监测方法标准对空白的要求，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测定结果应低于方法检出限。

5.8.2 初始校准

用 HPLC 测定磺酰脲类农药时 10 种农药曲线的相关系数均大于 0.999，EPA 8000 系列规定用于定量分析时， $r \geq 0.99$ 。结合 EPA 的要求和实验数据，本标准规定校准曲线的线性相关系数 ≥ 0.995 。

5.8.3 中间浓度检验

EPA 8000 系列标准规定，作为一般规则，每 12 h 应该对曲线进行中间浓度检验，中间浓度的测定值与曲线的值相对偏差低于 15%时，曲线才有效。本标准由于每个样品测定的时间在 45min 以内，考虑到科学性和效率，规定每 10 个样品或每批次（少于 10 个）应进行一次校准曲线中间浓度的检验，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。

5.8.4 平行样

根据《地表水和污水监测技术规范》(HJ/T 91-2002) 要求, 每批样品均须分析 10%的平行双样, 因此要求每 10 个样品或每批次 (少于 10 个样品) 应带一个平行样。本标准验证的结果表明, 对于直接进样, 6 个实验室验证数据的最大偏差在 7%~24%之间; 对液液萃取, 6 个实验室验证数据的最大偏差在 18%~29%之间; 对于固相萃取, 6 个实验室验证数据的最大偏差在 11%~26%之间; 因此, 基于验证结果, 本标准规定, 直接进样平行样的偏差 \leq 25%, 对于固相萃取和液液萃取, 平行样的偏差 \leq 30%。

5.8.5 基体加标

方法验证的数据表明, 对于直接进样法, 6 个实验室三个浓度水平加标回收率均在 70%~127%之间。因此, 确定直接进样法加标回收率在 75%~120%之间; 对于液液萃取三种水样的加标回收率基本在 65%~120%之间。因此确定液液萃取的加标回收率在 65%~120%之间。对固相萃取, 地表水的加标回收率基本在 65%~120%, 因此确定固相萃取的回收率在 65%~120%之间。规定的这些指标均符合《污染源监测质量保证和质量控制技术规范》(HJ/T373-2007) 的要求。

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) 和《国家环境保护标准制修订工作管理办法》(国环规科技〔2017〕1号) 的要求, 组织 6 家有资质的实验室进行验证。以下为参加验证实验室的基本情况及其验证方案。

6.1 参与方法验证的实验室、验证人员的基本情况

参与方法验证的实验室、验证人员的基本情况, 见表34。

表 34 验证实验室、验证人员的基本情况

编号	验证单位	验证人员	验证人员职称	参加分析 工作年限
1	威海市环境保护监测站	金晓霞	工程师	11
		褚琳琳	助理工程师	3
2	山东恒诚检测科技有限公司	李晓燕	助理工程师	2
		苑旭洲	助理工程师	4
		李燕	助理工程师	4
3	泰安市环境监测站	李凯	助理工程师	2
4	青岛市华测检测技术有限公司	杨杰	助理工程师	2
5	农业部农产品质量监督检验测试中心 (青岛)	于彦彬	研究员	28
6	淄博市环境监测站	宋娟梅	工程师	11
		刁振凤	助理工程师	4

6.2 方法验证具体方案

6.2.1 方法检出限及测定下限

(1) 直接进样 (进样量 50 μ L)

分别取 7 个含有 10 种磺酰脲农药浓度为 0.01 mg/L 的空白水进行测定。用标准曲线计算测定值，计算直接进样的方法检出限。

(2) 液液萃取与固相萃取（进样量 20 μL ）

取 7 个 250 ml 空白水样中，分别加入磺酰脲混合标准溶液，使水样中苯嘧磺隆、吡嘧磺隆浓度为 0.200 $\mu\text{g/L}$ ，其余农药浓度为 0.100 $\mu\text{g/L}$ ，然后按测定步骤进行液液萃取和固相萃取，浓缩后用乙腈水（v: v=20:80）定容至 1 ml。用标准曲线计算测定值，计算方法检出限。

6.2.2 精密度和准确度

(1) 直接进样法

取三组空白水样，分别加入磺酰脲农药使水样中磺酰脲的浓度为 0.020、0.500、8.00 mg/L，每个浓度进行 6 次重复测定；分别取生产磺酰脲类农药的某农化有限公司处理前的废水，经 0.45 μm 醋酸纤维膜过滤后，将水样稀释至 0.020、0.500、8.00 mg/L，然后在每个浓度的水样取 6 份，分别加入 0.5 mg/L 磺酰脲混合标准溶液，直接进样。

(2) 液液萃取和固相萃取

液液萃取地表水加标浓度为 0.20、2.00、32.0 $\mu\text{g/L}$ ，生活污水为 2.00 $\mu\text{g/L}$ ，工业废水为 32.0 $\mu\text{g/L}$ ；固相柱萃取地表水加标浓度为 0.20、2.00、32.0 $\mu\text{g/L}$ 。按方法操作步骤全过程进行分析测试，每个样品平行测定 6 次，计算相对标准偏差和加标回收率。

6.3 方法验证结论

(1) 验证过程中 6 个验证实验室未报告异常值的情况。

(2) 方法检出限

6 家验证实验室对 10 种磺酰脲类农药进行测定，直接进样 50 μl 时，方法检出限 0.006~0.009 mg/L，测定下限 0.024~0.036 mg/L；取样 250 ml 时，液液萃取方法检出限为 0.05~0.09 $\mu\text{g/L}$ ，测定下限为 0.20~0.36 $\mu\text{g/L}$ ；固相柱萃取方法检出限 0.05~0.09 $\mu\text{g/L}$ ，测定下限 0.20~0.36 $\mu\text{g/L}$ 。

(3) 方法精密度和准确度

①直接进样法

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 个实验室用直接进样方法对含磺酰脲类农药浓度为 0~0.071mg/L、0~1.45mg/L、0~5.97mg/L 的工业废水样品分别加标 0.500mg/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% \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%。

②液液萃取法

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 $\mu\text{g/L}$ 、2.00 $\mu\text{g/L}$ 、32.0 $\mu\text{g/L}$ 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种磺酰胺类农药浓度为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种磺酰胺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种磺酰胺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%。

③固相柱萃取法

6个实验室用固相柱萃取法对加标10种磺酰胺类农药浓度为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。

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种磺酰胺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%。

7 与开题报告的差异说明

开题报告中选择的目标化合物为6种磺酰胺类化合物，根据开题论证会中专家的建议和国内外磺酰胺类农药生产使用情况，结合液相色谱法的特点最后做了以下调整：

- (1) 将目标化合物扩展到10种。
- (2) 补充了高浓度样品直接进样的方法；
- (3) 增加了干扰及其消除的内容；
- (4) 优化了色谱分析条件和样品预处理条件，增加样品净化步骤；
- (5) 在开题报告中补充了磺酰胺类农药的理化性质参数；
- (6) 方法验证方案中，地表水、地下水的高浓度采用工业废水排放限值，工业废水的高浓度是处理前进口浓度。

8 参考文献

- [1] 甄英琴, 垢敬, 李葳等. 浅谈磺酰脲类农药的发展现状[J]. 天津农林科技, 2004,181(5): 22-24.
- [2] 《农药工业水污染物排放标准磺酰脲类》编制说明(征求意见稿). 沈阳化工研究院, 2008.
- [3] 《农药工业水污染物排放标准磺酰脲类》(征求意见稿) [S].
- [4] 75/440/EEC. Concerning the Quality Required of Surface Water Intended for the Abstraction of Drinking Water in the Member States. OJ L194 1975. 25. 7. 75. 26. EU Council Directive.
- [5] European Union, Council Directive 80/778/EC on the quality of water intended for human consumption, 1998[S].
- [6] Ijaz Ahmad, George Crawford. Trace residue analysis of the herbicide chlorsulfuron in soil by gas chromatography-electron capture detection[J]. Agriculture and Food Chemistry, 1990,38(1): 138-141.
- [7] Deborah G Thompson, Lesley M MacDonald.Trace-level quantitation of sulfonylurea herbicides in natural water[J].Journal of AOAC International, 1992,75: 1084-1090.
- [8] Hoda Berrada, Guillermina Font, Juan C Molto. Indirect analysis of urea herbicides from environmental water using solid-phase microextraction[J]. Journal of Chromatography A,2000,890: 303-312.
- [9] 胡先文, 叶发兵, 董元彦.水中甲磺隆的气相色谱分析研究[J].光谱实验室, 2003, 20(4): 547-549.
- [10] 何成艳, 黎源倩, 王和兴. 固相萃取-高效液相色谱测定水中5种磺酰脲类农药[J]. 现代预防医学, 2008, 35(3): 538-540.
- [11] 赵永刚, 张祥志, 胡冠九, 等.固相萃取/高效液相色谱法测定地表水中磺酰脲类农药的研究[J].分析科学学报, 2008, 24(3): 287-290.
- [12] 陈小明, 杨慧, 陈春燕, 等.分子印迹固相萃取-高效液相色谱法测定土壤及水中磺酰脲类农药[J].湘潭大学自然科学学报, 2009, 31(2): 66-71.
- [13] Yanjiao Wu, Xuwei Fu, Hong Yang, et al. Cloud point extraction with Triton X-114 for separation of metsulfuron-methyl, chlorsulfuron and bensulfuron-methyl from water, soil and rice and analysis by high-performance liquid chromatography[J].Archives of Environmental Contamination and Toxicology, 2011,61, 359-367.
- [14] 吴艳娇, 付旭维, 杨红.磺酰脲类农药在水、土壤及小麦中残留分析的前处理方法研究[J].分析科学学报, 2010, 26(5): 517-520.
- [15] 闫凤丽, 马继平, 谭培功, 等.固相膜萃取/高效液相色谱法测定环境水体中的磺酰脲类农药[J].分析测试学报, 2013, 32(11): 1328-1332.
- [16] 叶凤娇, 孔德洋, 单正军, 等. 固相萃取-高效液相色谱法同时测定水中12种磺酰脲类农药[J]. 环境监测管理与技术, 2011, 23(2): 36-40.
- [17] 陈军, 张宗祥, 卜伟, 等.固相萃取-高效液相色谱法测定水中磺酰脲类农药[J].环境监测管理与技术, 2007, 19(5): 32-34.
- [18] 马又娥, 刘宝峰.环境水中7种酰胺类和磺酰脲类农药残留检测方法研究[J].现代农药, 2011, 10(4): 44-46.
- [19] Eri Ayano, Hideko Kanazawa, et al. Determination and quantitation of sulfonylurea and urea herbicides in water samples using liquid chromatography with electrospray ionization mass spectrometric detection [J]. Analytica Chimica Acta, 2004, 507: 211-218.

- [20] Jing-bo Chao, Jing-fu Liu, Mei-juan Wen, et al. Determination of sulfonylurea herbicides by continuous-flow liquid membrane extraction on-line coupled with high-performance liquid chromatography[J]. *Journal of Chromatography A*, 2002,955:183-189.
- [21] Rainer Gallitzendorfer, Thomas Timm, Dagmar Koch, et al. Simultaneous Determination of 12 Sulfonylurea Herbicides in Drinking Water after SPE by LC-DAD[J]. *Chromatographia*, 2011,73: 813-816.
- [22] Cuimin Yan, Beibei Zhang, Wenyuan Liu, et al. Rapid determination of sixteen sulfonylurea herbicides in surface water by solid phase extraction cleanup and ultra-high-pressure liquid chromatography coupled with tandem mass spectrometry[J]. *Journal of Chromatography B*, 2011,879:3484-3489.
- [23] Zeying He, Donghui Liu, Ranhong Li, et al. Magnetic solid-phase extraction of sulfonylurea herbicides in environmental water samples by Fe₃O₄@dodecyl dimethyl ammonium chloride@silica magnetic particles[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2012,747:29-35.
- [24] María Jesús Lerma-García & Mohammed Zougagh & Angel Ríos. Magnetic molecular imprint-based extraction of sulfonylurea herbicides and their determination by capillary liquid chromatography[J]. *Microchim Acta*, 2013,180:363-370.
- [25] Zeying He, Donghui Liu, Zhiqiang Zhou, et al. Ionic-liquid-functionalized magnetic particles as an adsorbent for the magnetic SPE of sulfonylurea herbicides in environmental water samples[J]. *Journal of Separation Science*. 2013, 36: 3226-3233.
- [26] 王学楠. LC-MS/MS同时检测磺酰胺类农药残留研究. 天津: 天津科技大学(硕博士论文), 2011.
- [27] 赵广莹. 新型样品前处理技术-高效液相色谱法在农药残留测定中的应用. 河北: 河北农业大学(硕博士论文), 2012.
- [28] R. Carabias-Martínez, E. Rodríguez-Gonzalo, E. Herrero-Hernández, et al. Simultaneous determination of phenyl- and sulfonylurea herbicides in water by solid-phase extraction and liquid chromatography with UV diode array or mass spectrometric detection[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2004,517: 71-79.
- [29] Atanase Coly, Jean-Jacques Aaron. Sensitive and rapid flow injection analysis of sulfonylurea herbicides in water with micellar-enhanced photochemically induced fluorescence detection[J]. *Analytica Chimica Acta*, 1999,392 :255-264.
- [30] Qing-Zhizhu, Petradegelman, Reinhard Niessner, et al. Selective trace analysis of sulfonylurea herbicides in water and soil samples based on solid-phase extraction using a molecularly imprinted polymer[J]. *Environ. Sci. Technol.* 2002, 36: 5411-5420.
- [31] Lieqing Yang, Xiaomin Zhao, Jie Zhou. Selective enrichment and determination of nicosulfuron in water and soil by a stir bar based on molecularly imprinted polymer coatings[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2010,670 : 72-77.
- [32] Guozhen Fang, Jing Chen, Junping Wang, et al. N-Methylimidazolium ionic liquid-functionalized silica as a sorbent for selective solid-phase extraction of 12 sulfonylurea herbicides in environmental water and soil samples[J]. *Journal of Chromatography A*, 2010,1217: 1567-1574.
- [33] Heidi Hickes, Matthew Watrous. Multiresidue method for determination of sulfonylurea herbicides in water by liquid chromatography with confirmation by capillary electrophoresis[J]. *Journal of Aoac International*, 1999, 82(6):1523-1533.
- [34] H. Berrada, G. Font, J.C. Molto. Indirect analysis of urea herbicides from environmental water using solid-phase microextraction[J]. *Journal of Chromatography A*, 2000,890: 303-312.

- [35] AMR-1335-88. Environmental Chemistry Method .
- [36] 侯宇凯.国际公认最高权威的农药原药及制剂的分析方法-介绍 CIPAC 手册 J 卷,兼评 CIPAC 方法[J]. 化工标准.计量.质量, 2002: 27-29.
- [37] AMR 459-85. Analysis of DPX-F6025 in Soybeans by Liquid Chromatography by J. L. Prince, B. S. Research Chemist.
- [38] AMR 2697-93. Analytical method (column switching/heart cut) for the determination of residues of chlorimuron ethyl (DPX-6025) in soil .Environmental Protection Agency's Environmental Chemistry Laboratory.
- [39] AMR 438-85. Determination of metsulfuron methyl residues in bovine samples by L.W.Hershberger.Agricultural Products Department, Research Division Experimental Station Wilmington, Delaware 19898.
- [40] EM F13/99-0. A.Wrede. Enforcement Method for Soil by LC-MS/MS Metsulfuron-methyl (AE F075736) lodosulfuron-methyl-sodium (AE F115008).
- [41] GB/T 23214-2008 《饮用水中 450 种农药及相关化学品残留量的测定液相色谱-串联质谱法》 [S].
- [42] GB/T23817-2009 《大豆中磺酰脲类农药残留量的测定》 [S].
- [43] NY/T1616-2008 《土壤中 9 种磺酰脲类农药残留量的测定液相色谱-质谱法》 [S]

附一

方法验证报告

方法名称： 水质 磺酰脲类农药的测定 液相色谱法

项目承担单位： 青岛市环境监测中心站和青岛理工大学

验证单位： 农业部农产品监督检验中心（青岛）、淄博市环境监测站、
威海市环境保护监测站、泰安市环境监测站、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

项目负责人及职称： 谭丕功 研究员

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： 褚春莹 高级工程师

报告日期： 2017 年 11 月 25 日

1 原始测试数据

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 磺酰胺类农药的测定 气相色谱法》进行方法验证,其中实验室1为威海市环境保护监测站,实验室2为山东恒诚检测科技有限公司,实验室3为泰安市环境监测站,实验室4为青岛市华测检测技术有限公司,实验室5为农业部农产品监督检验中心(青岛),实验室6为淄博市环境监测站。对验证单位基本情况汇总见表1-1~表1-3:

表 1-1 参加验证的人员情况登记表

编号	验证实验室名称	姓名	性别	年龄	职务或职称	所学专业	从事相关工作年限
1	威海市环境保护监测站	金晓霞	女	38	助理工程师	园林植物	11年
		褚琳琳	女	26	助理工程师	物理化学	3年
2	山东恒诚检测科技有限公司	李晓燕	女	28	助理工程师	食品工程	3年
		苑旭洲	男	30	助理工程师	水产养殖	4年
		李燕	女	29	助理工程师	环境工程	4年
3	泰安市环境监测站	李凯	男	27	助理工程师	环境科学	3年
4	青岛市华测检测技术有限公司	杨杰	男	28	助理工程师	农业资源利用	3年
5	农业部农产品监督检验中心(青岛)	于彦彬	女	51	研究员	分析化学	28年
		宋志法	男	27	助理工程师	环境科学	3年
6	淄博市环境监测站	宋娟梅	女	35	工程师	分析化学	11年
		刁振凤	女	28	助理工程师	有机化学	4年

表 1-2 使用仪器情况登记表

验证实验室名称	仪器名称	规格型号	仪器出厂编号	性能状况
威海市环境保护监测站	液相色谱仪	岛津 LC-20AT	228-45001-38	正常
山东恒诚检测科技有限公司	液相色谱仪	岛津 LC-20A	L20154604348	正常
泰安市环境监测站	液相色谱仪	Waterse2695	L09SM7077A	良好
青岛市华测检测技术有限公司	液相色谱仪	岛津 LC-20AT	TTE20160881	良好
农业部农产品监督检验中心(青岛)	液相色谱仪	Agilent 1200	DE63060888	良好
淄博市环境监测站	液相色谱仪	岛津 LC-20A	A0227	良好

表 1-3 使用试剂及溶剂登记表

验证实验室名称	试剂名称	厂家、规格	纯度
威海市环境保护监测站	乙腈	TEDIA 4L	农残级
	二氯甲烷	DIKMA 4L	农残级
	甲醇	百灵威科技有限公司	农残级
山东恒诚检测科技有限公司	乙腈	Anaoua Chemicals 4L	色谱纯
	二氯甲烷	天津市光复精细化工研	色谱纯

验证实验室名称	试剂名称	厂家、规格	纯度
		究所 500 ml	
	甲醇	Anaoua Chemicals 4L	色谱纯
	磷酸	莱阳经济技术开发区精 细化工厂 500 ml	分析纯
泰安市环境监测站	乙腈	Fisher Chemical 4L	色谱纯
	二氯甲烷	Fisher Scientific 4L	色谱纯
	甲醇	Fisher Scientific 4L	色谱纯
	磷酸	国药集团 500 ml	分析纯
青岛市华测检测技术有限公司	乙腈	Fisher Chemical 4 L	色谱纯
	二氯甲烷	Fisher Scientific 4 L	色谱纯
	甲醇	韩国德山药业	色谱纯
	磷酸	国药集团 500 ml	分析纯
农业部农产品监督检验 中心（青岛）	乙腈	DIKMA 4 L	色谱纯
	二氯甲烷	DIKMA 4 L	色谱纯
	甲醇	DIKMA 4 L	色谱纯
	磷酸	国药集团 500 ml	分析纯
淄博市环境监测站	乙腈	Merck 默克	色谱纯
	二氯甲烷	J. T.Baker	农残级
	甲醇	J. T.Baker	农残级
	磷酸	国药集团 500ML	分析纯

1.1 威海市环境保护监测站原始测试数据

1.1.1 方法检出限、测定下限测试数据

表 1.1-1 直接进样检出限、测定下限汇总表

平行样品编号		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
测定结果 (mg/L)	1	0.011	0.012	0.012	0.011	0.011	0.012	0.012	0.012	0.019	0.021
	2	0.012	0.012	0.013	0.010	0.012	0.012	0.013	0.014	0.021	0.022
	3	0.012	0.012	0.012	0.011	0.012	0.012	0.012	0.013	0.020	0.022
	4	0.012	0.012	0.013	0.011	0.012	0.012	0.012	0.013	0.019	0.022
	5	0.012	0.012	0.012	0.012	0.012	0.012	0.013	0.014	0.02	0.022
	6	0.012	0.012	0.012	0.011	0.012	0.012	0.012	0.013	0.021	0.022
	7	0.018	0.018	0.018	0.016	0.017	0.018	0.019	0.019	0.025	0.028
平均值 \bar{x} (mg/L)		0.013	0.013	0.013	0.012	0.013	0.013	0.013	0.014	0.021	0.023
标准偏差 S (mg/L)		0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.003	0.002	0.002	0.002
t 值		3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143
方法检出限(mg/L)		0.006	0.006	0.006	0.006	0.006	0.006	0.009	0.006	0.006	0.006
测定下限(mg/L)		0.024	0.024	0.024	0.024	0.024	0.024	0.036	0.024	0.024	0.024

表 1.1-2 液液萃取检出限、测定下限汇总表

平行样品编号		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
测定结果 (μ g/L)	1	0.121	0.111	0.102	0.091	0.080	0.081	0.090	0.066	0.091	0.050
	2	0.110	0.108	0.099	0.088	0.078	0.079	0.087	0.065	0.084	0.049
	3	0.128	0.119	0.109	0.099	0.083	0.083	0.094	0.079	0.098	0.041
	4	0.105	0.108	0.096	0.086	0.077	0.078	0.097	0.071	0.102	0.044
	5	0.110	0.109	0.101	0.091	0.083	0.084	0.093	0.070	0.095	0.048

平行样品编号	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
6	0.111	0.110	0.101	0.091	0.081	0.082	0.088	0.064	0.089	0.055
7	0.126	0.126	0.116	0.101	0.092	0.093	0.113	0.099	0.107	0.066
平均值 \bar{x} ($\mu\text{g/L}$)	0.116	0.113	0.103	0.092	0.082	0.083	0.095	0.073	0.095	0.050
标准偏差 S ($\mu\text{g/L}$)	0.009	0.007	0.007	0.006	0.005	0.005	0.009	0.012	0.008	0.008
t 值	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143
方法检出限($\mu\text{g/L}$)	0.03	0.03	0.03	0.02	0.02	0.02	0.03	0.04	0.03	0.04
测定下限($\mu\text{g/L}$)	0.12	0.12	0.12	0.08	0.08	0.08	0.12	0.12	0.12	0.16

表 1.1-3 固相柱萃取检出限、测定下限汇总表

平行样品编号	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
测定结果 ($\mu\text{g/L}$)	1	0.100	0.100	0.100	0.096	0.104	0.104	0.092	0.104	0.108
	2	0.104	0.104	0.100	0.096	0.108	0.108	0.104	0.100	0.092
	3	0.104	0.108	0.104	0.096	0.104	0.108	0.104	0.104	0.100
	4	0.100	0.100	0.100	0.092	0.108	0.108	0.104	0.108	0.100
	5	0.100	0.112	0.112	0.092	0.108	0.108	0.088	0.100	0.096
	6	0.100	0.100	0.092	0.088	0.100	0.100	0.092	0.088	0.108
	7	0.096	0.096	0.108	0.108	0.108	0.108	0.092	0.112	0.096
平均值 \bar{x} ($\mu\text{g/L}$)	0.101	0.103	0.102	0.095	0.106	0.106	0.097	0.102	0.100	
标准偏差 S ($\mu\text{g/L}$)	0.003	0.006	0.006	0.006	0.003	0.003	0.007	0.008	0.006	
t 值	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	
方法检出限($\mu\text{g/L}$)	0.01	0.02	0.02	0.02	0.01	0.01	0.03	0.03	0.02	
测定下限($\mu\text{g/L}$)	0.04	0.08	0.08	0.08	0.04	0.04	0.12	0.12	0.08	

1.1.2 方法精密度测试数据

1.1.2.1 直接进样精密度测试数据

表 1.1-4 直接进样低浓度精密度数据

平行样品编号		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
0.02mg/L	1	0.017	0.016	0.017	0.016	0.017	0.017	0.017	0.019	0.014	0.015
	2	0.019	0.018	0.020	0.019	0.019	0.020	0.018	0.022	0.021	0.020
	3	0.017	0.018	0.020	0.019	0.019	0.019	0.018	0.020	0.019	0.018
	4	0.021	0.019	0.021	0.020	0.021	0.021	0.019	0.021	0.023	0.022
	5	0.019	0.020	0.020	0.019	0.020	0.020	0.019	0.023	0.021	0.022
	6	0.020	0.019	0.020	0.018	0.020	0.020	0.018	0.022	0.020	0.019
平均值 \bar{x}_1 ($\mu\text{g/L}$)		0.019	0.018	0.020	0.019	0.019	0.020	0.018	0.021	0.020	0.019
标准偏差 S_1 ($\mu\text{g/L}$)		0.002	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.002	0.003	0.003
相对标准偏差 RSD_1 (%)		10	5.6	5.0	5.3	5.3	5.3	5.6	9.5	15	16

表 1.1-5 直接进样中浓度精密度数据

平行样品编号		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
0.50mg/L	1	0.515	0.526	0.525	0.518	0.527	0.526	0.531	0.532	0.537	0.534
	2	0.532	0.542	0.542	0.536	0.543	0.542	0.545	0.548	0.553	0.553
	3	0.573	0.584	0.583	0.580	0.584	0.584	0.589	0.592	0.593	0.596
	4	0.585	0.592	0.594	0.590	0.595	0.594	0.599	0.604	0.591	0.602
	5	0.591	0.600	0.602	0.598	0.604	0.604	0.605	0.613	0.600	0.616
	6	0.608	0.616	0.619	0.614	0.619	0.619	0.622	0.622	0.615	0.625
平均值 \bar{x}_1 ($\mu\text{g/L}$)		0.567	0.577	0.578	0.573	0.579	0.578	0.581	0.585	0.582	0.588
标准偏差 S_1 ($\mu\text{g/L}$)		0.036	0.035	0.036	0.038	0.036	0.036	0.036	0.037	0.030	0.036

相对标准偏差 RSD_1 (%)	6.3	6.1	6.2	6.6	6.2	6.2	6.2	6.3	5.2	6.1
--------------------	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----

表 1.1-6 直接进样高浓度精密度数据

平行样品编号		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
8.00mg/L	1	7.94	8.33	8.32	8.26	8.51	8.51	9.20	8.62	9.04	7.45
	2	7.61	7.85	7.85	7.87	8.00	7.99	8.53	8.13	8.41	7.24
	3	8.54	8.80	8.88	8.09	8.77	8.78	8.98	8.16	8.87	8.45
	4	8.21	8.54	8.60	8.07	8.59	8.58	8.95	8.28	8.89	8.01
	5	8.82	8.98	9.04	8.56	8.98	8.98	9.08	8.53	8.94	8.86
	6	8.80	9.08	9.15	8.44	9.07	9.07	9.27	8.51	9.19	8.76
平均值 \bar{x}_1 ($\mu\text{g/L}$)		8.32	8.60	8.64	8.22	8.65	8.65	9.00	8.37	8.89	8.13
标准偏差 S_1 ($\mu\text{g/L}$)		0.49	0.46	0.49	0.26	0.39	0.39	0.26	0.21	0.26	0.68
相对标准偏差 RSD_1 (%)		5.9	5.3	5.7	3.2	4.5	4.5	2.9	2.5	2.9	8.4

1.1.2.2 液液萃取精密度测试数据

表 1.1-7 液液萃取低浓度精密度数据

平行样品编号		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
0.20 $\mu\text{g/L}$	1	0.148	0.183	0.175	0.159	0.200	0.200	0.171	0.159	0.184	0.147
	2	0.144	0.177	0.173	0.167	0.198	0.197	0.191	0.172	0.182	0.159
	3	0.143	0.159	0.151	0.142	0.179	0.180	0.152	0.140	0.151	0.147
	4	0.147	0.167	0.163	0.149	0.196	0.196	0.163	0.148	0.159	0.163
	5	0.135	0.154	0.147	0.141	0.176	0.176	0.150	0.139	0.141	0.142
	6	0.166	0.203	0.191	0.180	0.205	0.205	0.181	0.174	0.192	0.169
平均值 \bar{x}_1 ($\mu\text{g/L}$)		0.147	0.174	0.167	0.156	0.192	0.192	0.168	0.155	0.168	0.155
标准偏差 S_1 ($\mu\text{g/L}$)		0.010	0.018	0.016	0.015	0.012	0.012	0.016	0.015	0.021	0.011
相对标准偏差 RSD_1 (%)		7.0	10	9.8	9.8	6.2	6.0	9.6	10	12	6.9

表 1.1-8 液液萃取中浓度精密度数据

平行样品编号		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
2.00 $\mu\text{g/L}$	1	1.91	2.01	2.02	2.11	2.03	2.03	2.04	2.13	2.00	2.02
	2	1.92	1.99	2.01	2.06	1.97	1.97	2.03	2.11	1.97	1.98
	3	2.13	2.30	2.26	2.39	2.72	2.72	2.27	2.34	2.18	2.13
	4	1.96	2.07	2.08	2.09	2.03	2.03	2.07	2.05	1.95	1.86
	5	2.17	2.24	2.29	2.40	2.28	2.28	2.30	2.40	2.15	2.14
	6	2.10	2.17	2.21	2.31	2.19	2.19	2.23	2.36	2.15	2.17
平均值 \bar{x}_1 ($\mu\text{g/L}$)		2.03	2.13	2.15	2.23	2.20	2.20	2.16	2.23	2.07	2.05
标准偏差 S_1 ($\mu\text{g/L}$)		0.12	0.12	0.13	0.16	0.28	0.28	0.12	0.15	0.11	0.12
相对标准偏差 RSD_1 (%)		5.7	5.8	5.9	7.1	13	13	5.7	6.9	5.1	5.8

表 1.1-9 液液萃取高浓度精密度数据

平行样品编号		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
32.0 $\mu\text{g/L}$	1	24.9	27.1	27.6	23.8	27.5	27.5	26.8	24.2	26.4	24.4
	2	22.3	22.5	26.2	26.2	25.9	25.9	24.6	24.9	24.3	23.8
	3	24.8	24.2	24.1	23.2	24	24	22.9	22.5	21.6	20.5
	4	26.4	26.9	30.0	29.9	29.6	29.6	27.6	27.6	26.2	25.0
	5	24.8	26.5	29.7	29.9	29.5	29.5	28.0	28.1	27.1	26.4
	6	26.5	26.8	29.9	30.2	29.4	29.3	28.5	28.7	27.4	26.7
平均值 \bar{x}_1 ($\mu\text{g/L}$)		25.0	25.7	27.9	27.2	27.7	27.6	26.4	26.0	25.5	24.5
标准偏差 S_1 ($\mu\text{g/L}$)		1.54	1.88	2.43	3.23	2.31	2.30	2.18	2.51	2.20	2.22
相对标准偏差 RSD_1 (%)		6.2	7.3	8.7	12	8.4	8.3	8.2	9.7	8.6	9.1

表 1.1-10 液液萃取生活污水中浓度精密度数据

平行样品编号		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
2.00 $\mu\text{g/L}$	1	1.90	1.49	1.61	1.60	1.90	1.90	1.86	1.27	2.56	1.54
	2	1.24	1.74	1.88	2.11	2.66	2.65	2.27	1.73	2.50	1.76
	3	1.58	1.41	1.69	1.74	2.51	2.52	1.79	1.60	2.34	1.35
	4	2.01	1.67	1.80	1.84	2.47	2.47	2.62	1.79	2.47	1.79
	5	1.77	1.76	1.82	1.68	2.43	2.44	2.41	2.07	2.39	2.24
	6	1.87	1.40	1.60	1.58	1.98	1.98	2.28	2.04	1.76	1.94
平均值 \bar{x}_1 ($\mu\text{g/L}$)		1.73	1.58	1.73	1.76	2.33	2.33	2.20	1.75	2.34	1.77
标准偏差 S_1 ($\mu\text{g/L}$)		0.25	0.15	0.11	0.18	0.28	0.28	0.29	0.27	0.27	0.28
相对标准偏差 RSD_1 (%)		15	9.5	6.1	10	12	12	13	16	12	16

表 1.1-11 液液萃取工业废水高浓度精密度数据

平行样品编号		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
32.0 $\mu\text{g/L}$	1	23.1	27.9	28.2	29.8	28.7	28.5	24.8	27.0	22.6	22.7
	2	24.3	29.9	29.4	33.2	30.7	30.7	25.6	28.6	24.6	26.9
	3	27.6	30.5	30.7	32.9	31.2	31.3	26.2	29.4	25.2	28.0
	4	25.1	27.8	27.8	28.9	28.3	28.3	23.4	25.7	23.8	30.0
	5	23.8	26.3	26.7	26.7	26.9	26.9	22.3	23.7	22.3	25.7
	6	26.6	26.6	26.8	28.8	27.7	27.7	23.3	28.1	23.6	20.7
平均值 \bar{x}_1 ($\mu\text{g/L}$)		25.1	28.2	28.3	30.0	28.9	28.9	24.3	27.1	23.7	25.7
标准偏差 S_1 ($\mu\text{g/L}$)		1.74	1.71	1.57	2.55	1.70	1.73	1.50	2.11	1.10	3.46
相对标准偏差 RSD_1 (%)		7.0	6.1	5.5	8.5	5.9	6.0	6.2	7.8	4.6	14

1.1.2.3 固相柱萃取精密度测试数据

表 1.1-12 固相柱萃取低浓度精密度数据

平行样品编号		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
0.20 $\mu\text{g/L}$	1	0.132	0.150	0.161	0.142	0.165	0.165	0.210	0.205	0.193	0.172
	2	0.143	0.185	0.198	0.158	0.188	0.188	0.213	0.196	0.198	0.173
	3	0.162	0.190	0.196	0.131	0.199	0.199	0.214	0.194	0.205	0.154
	4	0.135	0.170	0.180	0.122	0.193	0.192	0.211	0.197	0.205	0.153
	5	0.156	0.188	0.195	0.126	0.202	0.201	0.215	0.191	0.208	0.151
	6	0.140	0.181	0.175	0.151	0.188	0.188	0.213	0.195	0.178	0.150
平均值 \bar{x}_1 ($\mu\text{g/L}$)		0.145	0.177	0.184	0.138	0.189	0.189	0.213	0.196	0.198	0.159
标准偏差 S_1 ($\mu\text{g/L}$)		0.012	0.015	0.015	0.014	0.013	0.013	0.002	0.005	0.011	0.011
相对标准偏差 RSD_1 (%)		8.2	8.5	8.0	10	6.9	6.9	0.9	2.4	5.6	6.7

表 1.1-13 固相柱萃取中浓度精密度数据

平行样品编号		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
2.00 $\mu\text{g/L}$	1	1.56	1.63	1.70	1.73	1.73	1.73	1.76	1.81	1.75	1.72
	2	1.62	1.78	1.84	1.78	1.87	1.86	1.93	1.97	1.92	1.83
	3	1.59	1.72	1.77	1.79	1.80	1.80	1.84	1.87	1.84	1.69
	4	1.70	1.91	1.94	1.90	1.96	1.96	2.00	2.01	1.98	1.89
	5	1.53	1.64	1.82	1.72	1.87	1.87	1.94	1.97	1.95	1.87
	6	1.62	1.72	1.81	1.78	1.91	1.90	2.02	2.00	2.02	1.94
平均值 \bar{x}_1 ($\mu\text{g/L}$)		1.60	1.73	1.81	1.78	1.86	1.85	1.92	1.94	1.91	1.82
标准偏差 S_1 ($\mu\text{g/L}$)		0.06	0.10	0.08	0.06	0.08	0.08	0.10	0.08	0.10	0.10
相对标准偏差 RSD_1 (%)		3.7	5.9	4.4	3.6	4.3	4.3	5.2	4.1	5.2	5.4

表 1.1-14 固相柱萃取高浓度精密度数据

平行样品编号	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	
32.0μg/L	1	25.9	27.2	28.2	28.0	28.6	28.6	29.2	30.0	28.9	28.9
	2	26.7	27.8	28.6	29.2	29.4	29.3	30.0	30.8	29.6	29.6
	3	26.7	28.0	28.8	28.8	29.2	29.1	29.5	30.2	29.3	29.5
	4	26.6	28.1	29.6	29.3	30.4	30.3	31.0	31.5	31.0	30.8
	5	24.2	26.0	27.7	26.3	28.3	28.2	29.2	29.8	29.1	28.5
	6	26.8	27.4	28.6	28.7	29.5	29.4	29.8	30.2	29.6	30.6
平均值 \bar{x}_1 (μg/L)	26.2	27.4	28.6	28.4	29.2	29.2	29.8	30.4	29.6	29.7	
标准偏差 S_1 (μg/L)	1.01	0.78	0.63	1.12	0.74	0.72	0.68	0.63	0.75	0.91	
相对标准偏差 RSD_1 (%)	3.9	2.8	2.2	3.9	2.5	2.5	2.3	2.1	2.5	3.1	

1.1.3 方法准确度测试数据

1.1.3.1 直接进样准确度测试数据

表 1.1-15 直接进样工业废水低浓度加标测试数据

平行样品编号	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	
样品测定值(mg/L)	1	0.000	0.016	0.010	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.093	
	2	0.000	0.017	0.009	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.094	
	3	0.000	0.016	0.010	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.093	
平均值 \bar{x}_1 (mg/L)	0.000	0.016	0.010	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.093	
加标 0.5mg/L 后 测定值(mg/L)	1	0.531	0.552	0.524	0.532	0.523	0.548	0.515	0.544	0.518	0.620
	2	0.529	0.522	0.525	0.526	0.513	0.510	0.521	0.548	0.509	0.603
	3	0.532	0.537	0.524	0.549	0.513	0.522	0.512	0.540	0.519	0.619
	4	0.526	0.512	0.510	0.541	0.512	0.549	0.507	0.538	0.496	0.630
	5	0.526	0.512	0.503	0.537	0.512	0.528	0.490	0.543	0.492	0.608

平行样品编号	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
6	0.532	0.525	0.536	0.537	0.511	0.517	0.520	0.544	0.514	0.635
平均值 \bar{x}_1 (mg/L)	0.529	0.527	0.520	0.537	0.514	0.529	0.511	0.543	0.508	0.619
加标回收率(%)	106	102	102	107	103	106	102	109	102	105

表 1.1-16 直接进样工业废水中浓度加标测试数据

平行样品编号	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	
样品测定值(mg/L)	1	0.000	0.312	0.150	0.147	0.000	0.000	0.000	0.401	0.000	1.99
	2	0.000	0.310	0.148	0.145	0.000	0.000	0.000	0.410	0.000	1.98
	3	0.000	0.311	0.149	0.146	0.000	0.000	0.000	0.416	0.000	1.99
平均值 \bar{x}_1 (mg/L)	0.000	0.311	0.149	0.146	0.000	0.000	0.000	0.409	0.000	1.99	
加标 0.50mg/L 后测定值(mg/L)	1	0.526	0.810	0.658	0.689	0.536	0.551	0.509	0.882	0.514	2.41
	2	0.505	0.816	0.653	0.665	0.519	0.538	0.523	0.880	0.523	2.40
	3	0.523	0.816	0.661	0.666	0.509	0.528	0.516	0.862	0.509	2.41
	4	0.527	0.802	0.648	0.662	0.508	0.548	0.513	0.862	0.508	2.37
	5	0.499	0.812	0.657	0.655	0.519	0.519	0.517	0.884	0.503	2.40
	6	0.514	0.808	0.643	0.661	0.533	0.545	0.496	0.856	0.511	2.41
平均值 \bar{x}_1 (mg/L)	0.516	0.811	0.653	0.666	0.520	0.538	0.512	0.871	0.511	2.40	
加标回收率(%)	103	100	101	104	104	108	102	92.4	102	82.5	

表 1.1-17 直接进样工业废水高浓度加标测试数据

平行样品编号	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	
样品测定值(mg/L)	1	0.000	3.71	1.84	1.71	0.000	0.116	0.000	4.91	0.036	24.2
	2	0.000	3.76	1.84	1.70	0.000	0.101	0.000	4.90	0.035	24.3
	3	0.000	3.93	1.93	1.82	0.000	0.096	0.000	5.01	0.038	24.1

平行样品编号	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	
平均值 \bar{x}_1 (mg/L)	0.000	3.80	1.87	1.75	0.000	0.104	0.000	4.94	0.036	24.2	
加标 0.50mg/L 后测定值 (mg/L)	1	0.455	4.21	2.25	2.14	0.500	0.588	0.520	5.46	0.536	24.8
	2	0.476	4.20	2.25	2.15	0.515	0.619	0.515	5.25	0.542	24.8
	3	0.478	4.23	2.26	2.15	0.522	0.617	0.516	5.26	0.544	24.7
	4	0.468	4.16	2.24	2.11	0.518	0.624	0.518	5.19	0.545	24.9
	5	0.474	4.18	2.25	2.12	0.507	0.611	0.511	5.39	0.534	24.0
	6	0.476	4.16	2.24	2.12	0.514	0.613	0.507	5.41	0.532	24.9
平均值 \bar{x}_1 (mg/L)	0.471	4.19	2.25	2.13	0.513	0.612	0.514	5.33	0.539	24.7	
加标回收率(%)	94.2	78.8	75.4	77.3	102	102	103	77.8	101	92.8	

1.1.3.2 液液萃取准确度测试数据

表 1.1-18 液液萃取地表水低浓度加标测试数据

平行样品编号	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	
样品测定值 ($\mu\text{g/L}$)	1	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	
	2	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	
	3	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	
平均值 \bar{x}_1 ($\mu\text{g/L}$)	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	
加标 0.20 $\mu\text{g/L}$ 后 测定值($\mu\text{g/L}$)	1	0.148	0.183	0.175	0.159	0.200	0.200	0.171	0.159	0.184	0.147
	2	0.144	0.177	0.173	0.167	0.198	0.197	0.191	0.172	0.182	0.159
	3	0.143	0.159	0.151	0.142	0.179	0.180	0.152	0.140	0.151	0.147
	4	0.147	0.167	0.163	0.149	0.196	0.196	0.163	0.148	0.159	0.163
	5	0.135	0.154	0.147	0.141	0.176	0.176	0.150	0.139	0.141	0.142
	6	0.166	0.203	0.191	0.180	0.205	0.205	0.181	0.174	0.192	0.169
平均值 \bar{x}_1 ($\mu\text{g/L}$)	0.147	0.174	0.167	0.156	0.192	0.192	0.168	0.155	0.168	0.155	
加标回收率(%)	73.6	86.9	83.3	78.2	96.2	96.2	84.0	77.7	84.1	77.3	

表1.1-19 液液萃取地表水中浓度加标测试数据

平行样品编号		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
样品测定值 ($\mu\text{g/L}$)	1	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
	2	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
	3	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
平均值 \bar{x}_1 ($\mu\text{g/L}$)		0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
加标 2.00 $\mu\text{g/L}$ 后 测定值($\mu\text{g/L}$)	1	1.91	2.01	2.02	2.11	2.03	2.03	2.04	2.13	2.00	2.02
	2	1.92	1.99	2.01	2.06	1.97	1.97	2.03	2.11	1.97	1.98
	3	2.13	2.30	2.26	2.39	2.72	2.72	2.27	2.34	2.18	2.13
	4	1.96	2.07	2.08	2.09	2.03	2.03	2.07	2.05	1.95	1.86
	5	2.17	2.24	2.29	2.40	2.28	2.28	2.30	2.40	2.15	2.14
	6	2.10	2.17	2.21	2.31	2.19	2.19	2.23	2.36	2.15	2.17
平均值 \bar{x}_1 ($\mu\text{g/L}$)		2.03	2.13	2.15	2.23	2.20	2.20	2.16	2.23	2.07	2.05
加标回收率(%)		102	106	107	111	110	110	108	112	103	102

表 1.1-20 液液萃取地表水高浓度加标测试数据

平行样品编号		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
样品测定值 ($\mu\text{g/L}$)	1	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
	2	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
	3	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
平均值 \bar{x}_1 ($\mu\text{g/L}$)		0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
加标 32.0 $\mu\text{g/L}$ 后 测定值($\mu\text{g/L}$)	1	24.9	27.1	27.6	23.8	27.5	27.5	26.8	24.2	26.4	24.4
	2	22.3	22.5	26.2	26.2	25.9	25.9	24.6	24.9	24.3	23.8
	3	24.8	24.2	24.1	23.2	24	24	22.9	22.5	21.6	20.5
	4	26.4	26.9	30.0	29.9	29.6	29.6	27.6	27.6	26.2	25.0

平行样品编号		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
	5	24.8	26.5	29.7	29.9	29.5	29.5	28.0	28.1	27.1	26.4
	6	26.5	26.8	29.9	30.2	29.4	29.3	28.5	28.7	27.4	26.7
平均值 \bar{x}_1 ($\mu\text{g/L}$)		25.0	25.7	27.9	27.2	27.7	27.6	26.4	26.0	25.5	24.5
加标回收率(%)		78.0	80.2	87.3	85.0	86.4	86.4	82.6	81.2	79.6	76.4

表 1.1-21 液液萃取生活污水中浓度加标测试数据

平行样品编号		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
样品测定值 ($\mu\text{g/L}$)	1	4.89	0.54	0.22	0.00	0.50	0.50	0.00	0.93	0.80	0.00
	2	5.05	0.55	0.24	0.00	0.63	0.63	0.00	1.00	0.69	0.00
	3	5.05	0.46	0.24	0.00	0.54	0.54	0.00	0.76	0.76	0.00
平均值 \bar{x}_1 ($\mu\text{g/L}$)		5.00	0.52	0.23	0.00	0.56	0.56	0.00	0.89	0.75	0.00
加标 2.00 $\mu\text{g/L}$ 后 测定值($\mu\text{g/L}$)	1	6.90	2.00	1.84	1.60	2.46	2.46	1.86	2.16	3.31	1.54
	2	6.24	2.26	2.11	2.11	3.22	3.21	2.27	2.62	3.25	1.76
	3	6.58	1.93	1.92	1.74	3.07	3.08	1.79	2.50	3.09	1.35
	4	7.00	2.19	2.04	1.84	3.03	3.03	2.62	2.68	3.22	1.79
	5	6.76	2.28	2.05	1.68	2.99	3.00	2.41	2.97	3.14	2.24
	6	6.86	1.92	1.84	1.58	2.54	2.54	2.28	2.94	2.51	1.94
平均值 \bar{x}_1 ($\mu\text{g/L}$)		6.72	2.10	1.97	1.76	2.89	2.89	2.20	2.65	3.09	1.77
加标回收率(%)		86.3	78.9	86.7	87.9	116	117	110	87.6	117	88.5

表 1.1-22 液液萃取工业废水高浓度加标测试数据

平行样品编号		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
样品测定值 ($\mu\text{g/L}$)	1	1.48	2.28	3.25	0.000	0.404	0.000	0.000	0.000	0.000	44.7
	2	1.50	0.08	0.16	0.000	0.412	0.000	0.000	0.000	0.000	44.9
	3	1.49	1.18	1.70	0.000	0.408	0.000	0.000	0.000	0.000	44.8

平行样品编号	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	
平均值 \bar{x}_1 ($\mu\text{g/L}$)	1.49	1.18	1.70	0.000	0.408	0.000	0.000	0.000	0.000	44.8	
加标 32.0 $\mu\text{g/L}$ 后 测定值($\mu\text{g/L}$)	1	24.6	29.1	29.9	30.0	28.9	28.7	24.8	27.0	22.6	67.5
	2	25.7	31.1	31.1	32.7	30.9	30.9	25.6	28.6	24.6	71.7
	3	29.1	31.7	32.4	33.2	31.4	31.5	26.2	29.4	25.2	72.8
	4	26.6	28.9	29.5	29.1	28.5	28.5	23.4	25.7	23.8	74.8
	5	25.2	27.5	28.4	27.0	27.1	27.1	22.3	23.7	22.3	70.5
	6	28.1	27.8	28.5	29.0	27.9	27.9	23.3	28.1	23.6	65.5
平均值 \bar{x}_1 ($\mu\text{g/L}$)	26.6	29.4	30.0	30.2	29.1	29.1	24.3	27.1	23.7	70.5	
加标回收率(%)	78.4	88.0	88.4	94.3	89.7	90.9	75.9	84.6	73.9	80.2	

1.1.3.3 固相柱萃取准确度测试数据

表 1.1-23 固相柱萃取地表水低浓度加标测试数据

平行样品编号	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	
样品测定值 ($\mu\text{g/L}$)	1	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	
	2	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	
	3	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	
平均值 \bar{x}_1 ($\mu\text{g/L}$)	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	
加标 0.20 $\mu\text{g/L}$ 后测定值 ($\mu\text{g/L}$)	1	0.132	0.150	0.161	0.142	0.165	0.165	0.210	0.205	0.193	0.172
	2	0.143	0.185	0.198	0.158	0.188	0.188	0.213	0.196	0.198	0.173
	3	0.162	0.190	0.196	0.131	0.199	0.199	0.214	0.194	0.205	0.154
	4	0.135	0.170	0.180	0.122	0.193	0.192	0.211	0.197	0.205	0.153
	5	0.156	0.188	0.195	0.126	0.202	0.201	0.215	0.191	0.208	0.151
	6	0.140	0.181	0.175	0.151	0.188	0.188	0.213	0.195	0.178	0.150
平均值 \bar{x}_1 ($\mu\text{g/L}$)	0.145	0.177	0.184	0.138	0.189	0.189	0.213	0.196	0.198	0.159	

平行样品编号	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
加标回收率(%)	72.3	88.7	92.1	69.2	94.6	94.4	106	98.2	98.9	79.4

表 1.1-24 固相柱萃取地表水中浓度加标测试数据

平行样品编号	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
样品测定值 ($\mu\text{g/L}$)	1	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
	2	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
	3	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
平均值 \bar{x}_1 ($\mu\text{g/L}$)	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
加标 2.00 $\mu\text{g/L}$ 后 测定值($\mu\text{g/L}$)	1	1.56	1.63	1.70	1.73	1.73	1.73	1.76	1.81	1.75
	2	1.62	1.78	1.84	1.78	1.87	1.86	1.93	1.97	1.92
	3	1.59	1.72	1.77	1.79	1.80	1.80	1.84	1.87	1.84
	4	1.70	1.91	1.94	1.90	1.96	1.96	2.00	2.01	1.98
	5	1.53	1.64	1.82	1.72	1.87	1.87	1.94	1.97	1.95
	6	1.62	1.72	1.81	1.78	1.91	1.90	2.02	2.00	2.02
平均值 \bar{x}_1 ($\mu\text{g/L}$)	1.60	1.73	1.81	1.78	1.86	1.85	1.92	1.94	1.91	1.82
加标回收率(%)	80.2	86.7	90.7	89.2	92.8	92.7	95.8	96.9	95.5	91.2

表 1.1-25 固相柱萃取地表水高浓度加标测试数据

平行样品编号	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
样品测定值 ($\mu\text{g/L}$)	1	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
	2	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
	3	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
平均值 \bar{x}_1 ($\mu\text{g/L}$)	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
加标 32.0 $\mu\text{g/L}$ 后测定值 ($\mu\text{g/L}$)	1	25.9	27.2	28.2	28.0	28.6	28.6	29.2	30.0	28.9
	2	26.7	27.8	28.6	29.2	29.4	29.3	30.0	30.8	29.6

平行样品编号	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	
	3	26.7	28.0	28.8	28.8	29.2	29.1	29.5	30.2	29.3	29.5
	4	26.6	28.1	29.6	29.3	30.4	30.3	31.0	31.5	31.0	30.8
	5	24.2	26.0	27.7	26.3	28.3	28.2	29.2	29.8	29.1	28.5
	6	26.8	27.4	28.6	28.7	29.5	29.4	29.8	30.2	29.6	30.6
平均值 \bar{x}_1 ($\mu\text{g/L}$)	26.2	27.4	28.6	28.4	29.2	29.2	29.8	30.4	29.6	29.7	
加标回收率(%)	81.7	85.7	89.3	88.7	91.4	91.1	93.1	95.1	92.4	92.7	

1.2 山东恒诚检测科技有限公司原始测试数据

1.2.1 方法检出限、测定下限测试数据

表 1.2-1 直接进样检出限、测定下限汇总表

平行样品编号	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	
测定结果 (mg/L)	1	0.011	0.008	0.010	0.010	0.009	0.011	0.008	0.006	0.005	0.006
	2	0.011	0.007	0.011	0.009	0.013	0.014	0.008	0.005	0.004	0.006
	3	0.011	0.008	0.010	0.009	0.012	0.013	0.008	0.007	0.005	0.008
	4	0.011	0.008	0.011	0.009	0.010	0.013	0.008	0.006	0.004	0.007
	5	0.011	0.008	0.011	0.009	0.012	0.013	0.008	0.005	0.004	0.007
	6	0.012	0.008	0.011	0.009	0.011	0.013	0.009	0.006	0.004	0.007
	7	0.012	0.008	0.011	0.009	0.011	0.013	0.008	0.006	0.004	0.006
平均值 \bar{x} (mg/L)	0.011	0.008	0.011	0.009	0.011	0.013	0.008	0.006	0.004	0.007	
标准偏差 S (mg/L)	0.0005	0.0004	0.0005	0.0004	0.0013	0.0009	0.0004	0.0007	0.0005	0.0008	
t 值	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	
方法检出限(mg/L)	0.002	0.002	0.002	0.002	0.005	0.003	0.002	0.003	0.002	0.003	
测定下限(mg/L)	0.008	0.008	0.08	0.008	0.020	0.012	0.008	0.012	0.008	0.012	

表 1.2-2 液液萃取检出限、测定下限汇总表

平行样品编号	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	
测定结果 ($\mu\text{g/L}$)	1	0.109	0.116	0.256	0.135	0.280	0.152	0.123	0.077	0.080	0.091
	2	0.103	0.120	0.266	0.120	0.290	0.150	0.117	0.073	0.077	0.082
	3	0.100	0.115	0.265	0.126	0.288	0.149	0.103	0.077	0.078	0.081
	4	0.099	0.120	0.300	0.110	0.258	0.139	0.109	0.068	0.086	0.055
	5	0.097	0.122	0.301	0.114	0.261	0.138	0.120	0.064	0.068	0.053
	6	0.088	0.119	0.295	0.112	0.256	0.144	0.114	0.067	0.066	0.062
	7	0.085	0.115	0.296	0.115	0.263	0.148	0.116	0.057	0.069	0.066
平均值 \bar{x} ($\mu\text{g/L}$)	0.097	0.118	0.283	0.119	0.271	0.146	0.115	0.069	0.075	0.070	
标准偏差 S ($\mu\text{g/L}$)	0.008	0.003	0.019	0.009	0.015	0.005	0.007	0.007	0.007	0.015	
t 值	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	
方法检出限($\mu\text{g/L}$)	0.03	0.01	0.06	0.06	0.05	0.02	0.03	0.03	0.03	0.05	
测定下限($\mu\text{g/L}$)	0.12	0.04	0.24	0.24	0.20	0.08	0.12	0.12	0.12	0.20	

表 1.2-3 固相柱萃取检出限、测定下限汇总表

平行样品编号	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	
测定结果 ($\mu\text{g/L}$)	1	0.144	0.132	0.342	0.181	0.292	0.393	0.154	0.082	0.071	0.140
	2	0.165	0.104	0.329	0.118	0.230	0.529	0.090	0.066	0.066	0.101
	3	0.164	0.106	0.337	0.143	0.260	0.535	0.113	0.070	0.068	0.106
	4	0.138	0.119	0.339	0.147	0.247	0.658	0.139	0.076	0.068	0.100
	5	0.131	0.112	0.338	0.138	0.230	0.819	0.101	0.069	0.061	0.090
	6	0.150	0.101	0.400	0.159	0.262	0.526	0.144	0.084	0.060	0.112
	7	0.157	0.111	0.390	0.161	0.283	0.616	0.128	0.078	0.057	0.079
平均值 \bar{x} ($\mu\text{g/L}$)	0.150	0.112	0.354	0.150	0.258	0.582	0.124	0.075	0.064	0.104	

平行样品编号	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
标准偏差 S ($\mu\text{g/L}$)	0.013	0.011	0.0287	0.020	0.024	0.134	0.024	0.007	0.005	0.019
t 值	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143
方法检出限($\mu\text{g/L}$)	0.05	0.04	0.09	0.07	0.08	0.43	0.08	0.03	0.02	0.06
测定下限($\mu\text{g/L}$)	0.20	0.16	0.36	0.28	0.32	1.72	0.32	0.12	0.08	0.24

1.2.2 方法精密度测试数据

1.2.2.1 直接进样精密度测试数据

表 1.2-4 直接进样低浓度精密度数据

平行样品编号	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	
0.02mg/L	1	0.023	0.022	0.021	0.02	0.023	0.021	0.019	0.018	0.019	0.024
	2	0.022	0.023	0.021	0.021	0.021	0.02	0.018	0.02	0.018	0.023
	3	0.022	0.019	0.022	0.02	0.023	0.021	0.019	0.021	0.018	0.023
	4	0.022	0.022	0.023	0.019	0.022	0.021	0.022	0.018	0.019	0.023
	5	0.021	0.021	0.02	0.019	0.02	0.02	0.019	0.017	0.021	0.021
	6	0.021	0.021	0.022	0.021	0.023	0.022	0.019	0.02	0.022	0.024
平均值 \bar{x}_2 ($\mu\text{g/L}$)	0.022	0.021	0.022	0.020	0.022	0.021	0.019	0.019	0.020	0.023	
标准偏差 S_2 ($\mu\text{g/L}$)	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.002	0.002	0.001	
相对标准偏差 RSD_2 (%)	4.5	4.8	4.5	5.0	4.5	4.8	5.3	11	10	4.3	

表 1.2-5 直接进样中浓度精密度数据

平行样品编号	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	
0.50mg/L	1	0.527	0.513	0.522	0.502	0.507	0.522	0.502	0.488	0.494	0.536
	2	0.527	0.515	0.523	0.502	0.506	0.522	0.504	0.49	0.494	0.534

平行样品编号	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	
	3	0.526	0.518	0.526	0.498	0.502	0.521	0.504	0.491	0.494	0.535
	4	0.526	0.511	0.522	0.503	0.505	0.521	0.504	0.489	0.494	0.538
	5	0.524	0.51	0.522	0.501	0.507	0.522	0.504	0.49	0.494	0.531
	6	0.53	0.512	0.523	0.501	0.506	0.52	0.503	0.491	0.489	0.527
平均值 \bar{x}_2 ($\mu\text{g/L}$)	0.527	0.513	0.523	0.501	0.506	0.521	0.504	0.490	0.493	0.534	
标准偏差 S_2 ($\mu\text{g/L}$)	0.002	0.003	0.002	0.002	0.002	0.001	0.001	0.001	0.002	0.004	
相对标准偏差 RSD_2 (%)	0.4	0.6	0.4	0.4	0.4	0.2	0.2	0.2	0.4	0.7	

表 1.2-6 直接进样高浓度精密度数据

平行样品编号	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	
8.00mg/L	1	7.64	7.65	7.67	7.65	7.71	7.67	7.85	7.70	7.86	7.51
	2	7.59	7.62	7.67	7.60	7.67	7.65	7.84	7.66	7.83	7.44
	3	7.54	7.59	7.60	7.57	7.64	7.60	7.82	7.62	7.81	7.39
	4	7.51	7.55	7.57	7.53	7.62	7.58	7.80	7.60	7.79	7.34
	5	7.48	7.52	7.53	7.49	7.59	7.53	7.78	7.57	7.77	7.29
	6	7.43	7.48	7.52	7.46	7.56	7.51	7.78	7.53	7.77	7.25
平均值 \bar{x}_2 ($\mu\text{g/L}$)	7.53	7.57	7.60	7.55	7.63	7.59	7.81	7.61	7.80	7.37	
标准偏差 S_2 ($\mu\text{g/L}$)	0.07	0.06	0.06	0.06	0.05	0.06	0.03	0.06	0.03	0.09	
相对标准偏差 RSD_2 (%)	0.9	0.8	0.8	0.8	0.7	0.8	0.4	0.8	0.4	1.2	

1.2.2.2 液液萃取精密度测试数据

表 1.2-7 液液萃取低浓度精密度数据

平行样品编号	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	
0.20 $\mu\text{g/L}$	1	0.152	0.204	0.164	0.196	0.152	0.164	0.124	0.172	0.240	0.156

平行样品编号	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	
	2	0.164	0.176	0.172	0.172	0.128	0.128	0.196	0.228	0.240	0.188
	3	0.220	0.256	0.228	0.248	0.140	0.188	0.176	0.244	0.244	0.204
	4	0.220	0.188	0.208	0.240	0.124	0.132	0.188	0.180	0.136	0.244
	5	0.212	0.244	0.168	0.196	0.148	0.176	0.148	0.244	0.212	0.244
	6	0.180	0.164	0.164	0.244	0.136	0.136	0.160	0.236	0.232	0.232
平均值 \bar{x}_2 ($\mu\text{g/L}$)	0.191	0.205	0.184	0.216	0.138	0.154	0.165	0.217	0.217	0.211	
标准偏差 S_2 ($\mu\text{g/L}$)	0.030	0.037	0.027	0.032	0.011	0.025	0.027	0.033	0.041	0.035	
相对标准偏差 RSD_2 (%)	16	18	15	15	8	16	16	15	19	17	

表 1.2-8 液液萃取中浓度精密度数据

平行样品编号	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	
2.00 $\mu\text{g/L}$	1	1.54	2.52	2.20	2.08	2.01	1.84	1.78	1.28	1.27	1.32
	2	1.36	1.96	2.14	1.61	2.14	1.97	1.91	1.63	1.84	1.58
	3	1.68	2.57	2.27	2.29	2.10	1.89	1.84	1.44	1.28	1.25
	4	1.20	2.54	2.39	2.12	2.32	2.15	2.15	1.64	1.95	1.96
	5	1.23	2.40	2.34	1.90	2.20	2.11	2.10	1.44	1.79	1.89
	6	1.35	2.43	2.44	2.06	1.28	1.81	2.22	1.83	2.04	2.04
平均值 \bar{x}_2 ($\mu\text{g/L}$)	1.39	2.40	2.30	2.01	2.01	1.96	2.00	1.54	1.69	1.67	
标准偏差 S_2 ($\mu\text{g/L}$)	0.19	0.23	0.12	0.23	0.37	0.14	0.18	0.20	0.34	0.34	
相对标准偏差 RSD_2 (%)	14	9.6	5.2	11	18	7.1	9.0	13	20	20	

表 1.2-9 液液萃取高浓度精密度数据

平行样品编号	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
--------	------	------	-----	------	------	-----	------	------	------	------

平行样品编号		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
32.0 $\mu\text{g/L}$	1	33.8	33.5	34.7	34.1	31.2	31.4	28.9	26.9	32.8	19.5
	2	36.9	39.7	36.9	38.7	33.9	33.4	30.2	30.5	34.6	21.7
	3	37.9	38.9	41.1	36.8	39.7	41.0	38.5	31.2	37.3	29.0
	4	35.5	38.3	39.3	38.5	36.9	35.8	35.2	33.2	39.8	26.1
	5	33.8	39.0	41.3	33.9	36.8	37.7	37.3	29.9	35.3	28.7
	6	35.4	39.1	39.1	38.7	38.3	36.4	37.6	35.3	41.7	28.9
平均值 \bar{x}_2 ($\mu\text{g/L}$)		35.6	38.1	38.7	36.8	36.1	35.9	34.6	31.1	36.9	25.7
标准偏差 S_2 ($\mu\text{g/L}$)		1.62	2.27	2.52	2.27	3.09	3.34	4.09	2.87	3.38	4.10
相对标准偏差 RSD_2 (%)		4.6	6.0	6.5	6.2	8.5	9.3	12	9.2	9.2	16

表 1.2-10 液液萃取生活污水中浓度精密度数据

平行样品编号		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
2.00 $\mu\text{g/L}$	1	1.36	2.40	2.40	2.06	1.42	1.78	2.24	1.79	2.05	2.02
	2	1.41	2.00	2.10	1.64	2.12	1.92	1.88	1.64	1.81	1.60
	3	1.68	2.48	2.22	2.25	2.12	1.86	1.80	1.39	1.30	1.28
	4	1.22	2.51	2.30	2.13	2.29	2.18	2.16	1.66	1.94	1.94
	5	1.26	2.35	2.28	1.88	2.13	2.13	2.08	1.43	1.79	1.89
	6	1.50	2.49	2.12	2.05	2.02	1.83	1.80	1.30	1.29	1.33
平均值 \bar{x}_2 ($\mu\text{g/L}$)		1.40	2.37	2.24	2.00	2.02	1.95	1.99	1.53	1.70	1.68
标准偏差 S_2 ($\mu\text{g/L}$)		0.17	0.19	0.12	0.21	0.30	0.16	0.19	0.19	0.32	0.32
相对标准偏差 RSD_2 (%)		12	8.0	5.4	10	15	8.2	9.5	12	19	19

表 1.2-11 液液萃取工业废水高浓度精密度数据

平行样品编号	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
--------	------	------	-----	------	------	-----	------	------	------	------

平行样品编号		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
32.0 $\mu\text{g/L}$	1	30.6	39.8	41.3	40.9	33.0	37.9	34.8	32.9	31.4	24.3
	2	37.8	40.5	41.1	39.9	34.1	42.6	38.5	37.3	36.5	35.3
	3	24.2	29.8	27.9	32.5	30.7	27.5	27.9	29.2	26.2	21.3
	4	24.0	29.5	27.7	31.7	30.4	27.4	27.7	28.4	25.3	21.1
	5	31.4	40.3	41.2	41.7	32.9	37.6	34.8	33.5	32.3	24.6
	6	23.6	29.6	28.2	31.9	30.8	29.8	25.7	27.1	28.2	29.0
平均值 \bar{x}_2 ($\mu\text{g/L}$)		28.6	34.9	34.6	36.4	32.0	33.8	31.6	31.4	30.0	25.9
标准偏差 S_2 ($\mu\text{g/L}$)		5.68	5.79	7.27	4.89	1.55	6.40	5.12	3.83	4.23	5.41
相对标准偏差 RSD_2 (%)		20	17	21	13	4.9	19	16	12	14	21

1.2.2.3 固相柱萃取精密度测试数据

表 1.2-12 固相柱萃取低浓度精密度数据

平行样品编号		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
0.20 $\mu\text{g/L}$	1	0.152	0.144	0.156	0.176	0.236	0.128	0.172	0.128	0.140	0.124
	2	0.136	0.132	0.128	0.188	0.240	0.148	0.144	0.148	0.136	0.124
	3	0.148	0.172	0.164	0.188	0.128	0.132	0.128	0.176	0.184	0.156
	4	0.164	0.160	0.140	0.120	0.172	0.180	0.148	0.128	0.184	0.152
	5	0.192	0.192	0.220	0.232	0.172	0.152	0.192	0.188	0.200	0.160
	6	0.144	0.196	0.192	0.160	0.216	0.160	0.208	0.152	0.164	0.144
平均值 \bar{x}_2 ($\mu\text{g/L}$)		0.156	0.166	0.167	0.177	0.194	0.150	0.165	0.153	0.168	0.143
标准偏差 S_2 ($\mu\text{g/L}$)		0.020	0.026	0.034	0.037	0.044	0.019	0.031	0.025	0.026	0.016
相对标准偏差 RSD_2 (%)		13	15	20	21	23	13	19	16	15	11

表 1.2-13 固相柱萃取中浓度精密度数据

平行样品编号		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
2.00 $\mu\text{g/L}$	1	2.28	2.14	1.79	2.10	1.62	1.68	2.17	2.37	2.27	2.35
	2	2.26	2.18	2.08	2.12	1.76	1.83	2.24	2.19	2.29	2.34
	3	2.26	2.14	1.60	1.94	1.61	1.71	2.15	2.14	2.22	2.36
	4	2.28	2.14	2.12	2.06	1.74	1.82	2.21	2.34	2.29	2.42
	5	2.62	2.05	2.30	1.84	1.69	1.52	2.19	2.38	2.34	2.42
	6	2.27	2.12	2.12	2.11	1.58	1.71	2.16	2.26	2.24	2.39
平均值 \bar{x}_2 ($\mu\text{g/L}$)		2.33	2.13	2.00	2.03	1.67	1.71	2.19	2.28	2.27	2.38
标准偏差 S_2 ($\mu\text{g/L}$)		0.14	0.04	0.26	0.12	0.08	0.11	0.04	0.10	0.04	0.03
相对标准偏差 RSD_2 (%)		6.0	1.9	13	5.9	4.8	6.4	1.8	4.4	1.8	1.3

表 1.2-14 固相柱萃取高浓度精密度数据

平行样品编号		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
32.0 $\mu\text{g/L}$	1	34.9	34.4	34.1	34.2	36.3	33.5	37.2	34.0	36.7	29.5
	2	35.3	34.6	34.5	33.5	32.8	31.7	37.6	35.2	36.7	30.6
	3	37.3	34.7	35.7	31.5	34.1	32.9	37.8	35.7	37.4	30.7
	4	29.8	29.0	28.9	30.5	30.6	28.2	31.4	29.7	30.8	27.6
	5	23.3	29.4	31.6	31.5	30.6	29.7	25.7	27.3	28.5	30.0
	6	24.0	29.6	31.2	32.2	31.0	27.4	27.8	29.0	26.6	22.4
平均值 \bar{x}_2 ($\mu\text{g/L}$)		30.8	31.9	32.7	32.2	32.6	30.6	32.9	31.8	32.8	28.5
标准偏差 S_2 ($\mu\text{g/L}$)		6.04	2.87	2.53	1.37	2.28	2.54	5.37	3.58	4.75	3.19
相对标准偏差 RSD_2 (%)		20	9.0	7.8	4.3	7.0	8.3	16	11	14	11

1.2.3 方法准确度测试数据

1.2.3.1 直接进样准确度测试数据

表 1.2-15 直接进样工业废水低浓度加标测试数据

平行样品编号		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
样品测定值(mg/L)	1	0.000	0.000	0.000	0.025	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.012
	2	0.000	0.000	0.000	0.025	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.009
	3	0.000	0.000	0.000	0.026	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.013
平均值 \bar{x}_2 (mg/L)		0.000	0.000	0.000	0.025	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.011
加标 0.50mg/L 后 测定值	1	0.552	0.542	0.572	0.549	0.538	0.549	0.529	0.546	0.538	0.579
	2	0.553	0.54	0.574	0.554	0.542	0.552	0.53	0.554	0.538	0.582
	3	0.552	0.541	0.572	0.551	0.54	0.549	0.528	0.544	0.538	0.577
	4	0.557	0.544	0.575	0.555	0.543	0.551	0.535	0.545	0.537	0.587
	5	0.542	0.527	0.557	0.537	0.528	0.535	0.515	0.53	0.521	0.567
	6	0.552	0.533	0.567	0.545	0.537	0.545	0.524	0.54	0.528	0.574
平均值 \bar{x}_2 (mg/L)		0.551	0.538	0.570	0.549	0.538	0.547	0.527	0.543	0.533	0.578
加标回收率(%)		110	108	114	105	108	109	105	109	107	113

表 1.2-16 直接进样工业废水中浓度加标测试数据

平行样品编号		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
样品测定值(mg/L)	1	0.000	0.000	0.544	0.000	0.000	0.007	0.000	0.000	0.000	0.153
	2	0.000	0.000	0.544	0.000	0.000	0.007	0.000	0.000	0.000	0.153
	3	0.000	0.000	0.541	0.000	0.000	0.008	0.000	0.000	0.000	0.149
平均值 \bar{x}_2 (mg/L)		0.000	0.000	0.543	0.000	0.000	0.007	0	0.000	0.000	0.000
加标 0.50mg/L 后测定值	1	0.529	0.496	1.036	0.529	0.517	0.533	0.504	0.497	0.502	0.666

平行样品编号		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
(mg/L)	2	0.546	0.504	1.049	0.54	0.529	0.543	0.52	0.518	0.521	0.7
	3	0.549	0.508	1.048	0.546	0.535	0.551	0.523	0.523	0.527	0.704
	4	0.545	0.505	1.054	0.545	0.533	0.548	0.525	0.527	0.528	0.704
	5	0.546	0.502	1.051	0.541	0.53	0.547	0.521	0.516	0.522	0.695
	6	0.54	0.505	1.055	0.546	0.536	0.553	0.522	0.517	0.525	0.702
平均值 \bar{x}_2 (mg/L)		0.543	0.503	1.049	0.541	0.530	0.546	0.519	0.516	0.521	0.695
加标回收率(%)		109	101	101	108	106	108	104	103	104	109

表 1.2-17 直接进样工业废水高浓度加标测试数据

平行样品编号		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
样品测定值(mg/L)	1	0.000	0.000	5.21	0.000	0.000	0.087	0.000	0.000	0.000	0.355
	2	0.000	0.000	5.16	0.000	0.000	0.090	0.000	0.000	0.000	0.354
	3	0.000	0.000	5.20	0.000	0.000	0.086	0.000	0.000	0.000	0.346
平均值 \bar{x}_2 (mg/L)		0.000	0.000	5.19	0.000	0.000	0.088	0.000	0.000	0.000	0.352
加标 0.50mg/L 后 测定值	1	0.524	0.486	5.75	0.514	0.509	0.558	0.502	0.495	0.497	0.804
	2	0.514	0.474	5.66	0.509	0.504	0.544	0.5	0.488	0.481	0.777
	3	0.522	0.467	5.66	0.505	0.501	0.534	0.496	0.488	0.484	0.778
	4	0.499	0.447	5.65	0.49	0.485	0.513	0.483	0.471	0.471	0.762
	5	0.514	0.459	5.65	0.505	0.495	0.517	0.499	0.484	0.486	0.757
	6	0.503	0.449	5.61	0.496	0.487	0.504	0.492	0.479	0.475	0.734
平均值 \bar{x}_2 (mg/L)		0.513	0.464	5.67	0.503	0.497	0.528	0.495	0.484	0.482	0.769
加标回收率(%)		102	92.7	95.6	101	99.4	88.1	99.1	96.8	96.5	83.4

1.2.3.2 液液萃取准确度测试数据

表 1.2-18 液液萃取地表水低浓度加标测试数据

平行样品编号		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
样品测定值 ($\mu\text{g/L}$)	1	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
	2	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
	3	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
平均值 \bar{x}_2 ($\mu\text{g/L}$)		0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
加标 0.20 $\mu\text{g/L}$ 后 测定值($\mu\text{g/L}$)	1	0.152	0.204	0.164	0.196	0.232	0.164	0.124	0.172	0.240	0.156
	2	0.164	0.176	0.172	0.172	0.128	0.128	0.196	0.228	0.240	0.188
	3	0.220	0.256	0.228	0.248	0.140	0.228	0.176	0.244	0.244	0.124
	4	0.220	0.188	0.208	0.240	0.124	0.132	0.188	0.180	0.136	0.244
	5	0.212	0.244	0.128	0.196	0.228	0.216	0.228	0.244	0.212	0.244
	6	0.120	0.164	0.164	0.244	0.136	0.136	0.160	0.236	0.232	0.232
平均值 \bar{x}_2 ($\mu\text{g/L}$)		0.181	0.205	0.177	0.216	0.165	0.167	0.179	0.217	0.217	0.198
加标回收率(%)		90.7	103	88.7	108	82.3	83.7	89.3	109	109	99.0

表 1.2-19 液液萃取地表水中浓度加标测试数据

平行样品编号		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
样品测定值 ($\mu\text{g/L}$)	1	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
	2	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
	3	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
平均值 \bar{x}_2 ($\mu\text{g/L}$)		0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
加标 2.00 $\mu\text{g/L}$ 后	1	1.54	2.52	2.20	2.08	2.01	1.84	1.78	1.28	1.27	1.32

平行样品编号		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
测定值($\mu\text{g/L}$)	2	1.36	1.96	2.14	1.61	2.14	1.97	1.91	1.63	1.84	1.58
	3	1.68	2.57	2.27	2.29	2.10	1.89	1.84	1.44	1.28	1.25
	4	1.20	2.54	2.39	2.12	2.32	2.15	2.15	1.64	1.95	1.96
	5	1.23	2.40	2.34	1.90	2.20	2.11	2.10	1.44	1.79	1.89
	6	1.35	2.43	2.44	2.06	1.28	1.81	2.22	1.83	2.04	2.04
平均值 \bar{x}_2 ($\mu\text{g/L}$)		1.39	2.40	2.30	2.01	2.01	1.96	2.00	1.54	1.69	1.67
加标回收率(%)		69.7	120	115	100	100	98.0	99.9	77.1	84.7	83.7

表 1.2-20 液液萃取地表水高浓度加标测试数据

平行样品编号		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
样品测定值 ($\mu\text{g/L}$)	1	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
	2	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
	3	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
平均值 \bar{x}_2 ($\mu\text{g/L}$)		0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
加标 32.0 $\mu\text{g/L}$ 后 测定值($\mu\text{g/L}$)	1	33.8	33.5	34.7	34.1	31.2	31.4	28.9	26.9	32.8	19.5
	2	36.9	39.7	36.9	38.7	33.9	33.4	30.2	30.5	34.6	21.7
	3	37.9	38.9	41.1	36.8	39.7	41.0	38.5	31.2	37.3	29.0
	4	35.5	38.3	39.3	38.5	36.9	35.8	35.2	33.2	39.8	26.1
	5	33.8	39.0	41.3	33.9	36.8	37.7	37.3	29.9	35.3	28.7
	6	35.4	39.1	39.1	38.7	38.3	36.4	37.6	35.3	41.7	28.9
平均值 \bar{x}_2 ($\mu\text{g/L}$)		35.6	38.1	38.7	36.8	36.1	35.9	34.6	31.1	36.9	25.7
加标回收率(%)		111	119	121	115	113	112	108	97.3	115	80.2

表 1.2-21 液液萃取生活污水中浓度加标测试数据

平行样品编号		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
样品测定值 ($\mu\text{g/L}$)	1	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
	2	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
	3	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
平均值 \bar{x}_2 ($\mu\text{g/L}$)		0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
加标 2.00 $\mu\text{g/L}$ 后 测定值($\mu\text{g/L}$)	1	1.36	2.40	2.40	2.06	1.42	1.78	2.24	1.79	2.05	2.02
	2	1.41	2.00	2.10	1.64	2.12	1.92	1.88	1.64	1.81	1.60
	3	1.68	2.48	2.22	2.25	2.12	1.86	1.80	1.39	1.30	1.28
	4	1.22	2.51	2.30	2.13	2.29	2.18	2.16	1.66	1.94	1.94
	5	1.26	2.35	2.28	1.88	2.13	2.13	2.08	1.43	1.79	1.89
	6	1.50	2.49	2.12	2.05	2.02	1.83	1.80	1.30	1.29	1.33
平均值 \bar{x}_2 ($\mu\text{g/L}$)		1.40	2.37	2.24	2.00	2.02	1.95	1.99	1.53	1.70	1.68
加标回收率(%)		70.2	119	112	100	101	97.5	99.7	76.7	84.9	83.8

表 1.2-22 液液萃取工业废水高浓度加标测试数据

平行样品编号		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
样品测定值 ($\mu\text{g/L}$)	1	0.000	0.000	3.76	0.000	0.000	0.000	0.119	0.460	1.07	1.23
	2	0.000	0.000	3.21	0.000	0.000	0.000	0.110	0.450	1.00	1.16
	3	0.000	0.000	3.50	0.000	0.00	0.00	0.102	0.441	1.03	1.22
平均值 \bar{x}_2 ($\mu\text{g/L}$)		0.000	0.000	3.49	0.000	0.000	0.000	0.110	0.450	1.03	1.20
加标 32.0 $\mu\text{g/L}$ 后	1	38.6	39.8	41.3	40.9	33.0	37.9	34.8	32.9	31.4	24.3

平行样品编号	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	
测定值($\mu\text{g/L}$)	2	37.8	40.5	41.1	39.9	34.1	42.6	38.5	37.3	36.5	35.3
	3	24.2	29.8	27.9	32.5	30.7	27.5	27.9	29.2	26.2	21.3
	4	24.0	29.5	27.7	31.7	30.4	27.4	27.7	28.4	25.3	21.1
	5	39.4	40.3	41.2	41.7	32.9	37.6	34.8	33.5	32.3	24.6
	6	23.6	29.6	28.2	31.9	30.8	29.8	25.7	27.1	28.2	29.0
平均值 \bar{x}_2 ($\mu\text{g/L}$)	31.3	34.9	34.6	36.4	32.0	33.8	31.6	31.4	30.0	25.9	
加标回收率(%)	97.7	109	97.2	114	99.9	106	98.3	96.7	90.4	77.3	

1.2.3.3 固相柱萃取准确度测试数据

表 1.2-23 固相柱萃取地表水低浓度加标测试数据

平行样品编号	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	
样品测定值 ($\mu\text{g/L}$)	1	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	
	2	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	
	3	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	
平均值 \bar{x}_2 ($\mu\text{g/L}$)	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	
加标 0.20 $\mu\text{g/L}$ 后 测定值($\mu\text{g/L}$)	1	0.152	0.144	0.156	0.176	0.236	0.128	0.172	0.128	0.140	0.124
	2	0.136	0.132	0.128	0.188	0.240	0.148	0.144	0.148	0.136	0.124
	3	0.148	0.172	0.164	0.188	0.128	0.132	0.128	0.176	0.184	0.156
	4	0.164	0.160	0.140	0.120	0.172	0.180	0.148	0.128	0.184	0.152
	5	0.192	0.192	0.220	0.232	0.172	0.152	0.192	0.188	0.200	0.160
	6	0.144	0.196	0.192	0.160	0.216	0.160	0.208	0.152	0.164	0.144
平均值 \bar{x}_2 ($\mu\text{g/L}$)	0.156	0.166	0.167	0.177	0.194	0.150	0.165	0.153	0.168	0.143	
加标回收率(%)	78.0	83.0	83.3	88.7	97.0	75.0	82.7	76.7	84.0	71.7	

表 1.2-24 固相柱萃取地表水中浓度加标测试数据

平行样品编号		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
样品测定值 ($\mu\text{g/L}$)	1	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
	2	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
	3	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
平均值 \bar{x}_2 ($\mu\text{g/L}$)		0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
加标 2.00 $\mu\text{g/L}$ 后 测定值($\mu\text{g/L}$)	1	2.28	2.14	1.79	2.10	1.62	1.68	2.17	2.37	2.27	2.35
	2	2.26	2.18	2.08	2.12	1.76	1.83	2.24	2.19	2.29	2.34
	3	2.26	2.14	1.60	1.94	1.61	1.71	2.15	2.14	2.22	2.36
	4	2.28	2.14	2.12	2.06	1.74	1.82	2.21	2.34	2.29	2.42
	5	2.62	2.05	2.30	1.84	1.69	1.52	2.19	2.38	2.34	2.42
	6	2.27	2.12	2.12	2.11	1.58	1.71	2.16	2.26	2.24	2.39
平均值 \bar{x}_2 ($\mu\text{g/L}$)		2.33	2.13	2.00	2.03	1.67	1.71	2.19	2.28	2.27	2.38
加标回收率(%)		116	106	100	101	83.4	85.6	109	114	114	119

表 1.2-25 固相柱萃取地表水高浓度加标测试数据

平行样品编号		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
样品测定值($\mu\text{g/L}$)	1	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
	2	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
	3	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
平均值 \bar{x}_2 ($\mu\text{g/L}$)		0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
加标 32.0 $\mu\text{g/L}$ 后	1	34.9	34.4	34.1	34.2	36.3	33.5	37.2	34.0	36.7	29.5

平行样品编号		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
测定值($\mu\text{g/L}$)	2	35.3	34.6	34.5	33.5	32.8	31.7	37.6	35.2	36.7	30.6
	3	37.3	34.7	35.7	31.5	34.1	32.9	37.8	35.7	37.4	30.7
	4	29.8	29.0	28.9	30.5	30.6	28.2	31.4	29.7	30.8	27.6
	5	23.3	29.4	31.6	31.5	30.6	29.7	25.7	27.3	28.5	30.0
	6	24.0	29.6	31.2	32.2	31.0	27.4	27.8	29.0	26.6	22.4
平均值 \bar{x}_2 ($\mu\text{g/L}$)		30.8	31.9	32.7	32.2	32.6	30.6	32.9	31.8	32.8	28.5
加标回收率(%)		96.2	99.8	102	101	102	95.5	103	99.4	102	88.9

1.3 泰安市环境监测站原始测试数据

1.3.1 方法检出限、测定下限测试数据

表 1.3-1 直接进样检出限、测定下限汇总表

平行样品编号		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
测定结果 (mg/L)	1	0.019	0.023	0.016	0.018	0.025	0.018	0.023	0.019	0.021	0.015
	2	0.018	0.021	0.017	0.019	0.019	0.018	0.020	0.020	0.023	0.017
	3	0.021	0.019	0.018	0.018	0.018	0.018	0.022	0.019	0.022	0.017
	4	0.015	0.015	0.017	0.019	0.021	0.016	0.020	0.019	0.024	0.017
	5	0.015	0.014	0.016	0.018	0.016	0.014	0.014	0.017	0.025	0.019
	6	0.022	0.017	0.016	0.015	0.02	0.021	0.02	0.018	0.027	0.018
	7	0.017	0.021	0.016	0.019	0.024	0.018	0.023	0.025	0.023	0.015
平均值 \bar{x} (mg/L)		0.018	0.019	0.017	0.018	0.020	0.018	0.020	0.020	0.024	0.017
标准偏差 S (mg/L)		0.003	0.003	0.001	0.001	0.003	0.002	0.003	0.003	0.002	0.001
t 值		3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143

平行样品编号	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
方法检出限(mg/L)	0.009	0.009	0.003	0.003	0.009	0.006	0.009	0.009	0.006	0.003
测定下限(mg/L)	0.036	0.036	0.012	0.012	0.036	0.024	0.036	0.036	0.024	0.012

表 1.3-2 液液萃取检出限、测定下限汇总表

平行样品编号	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	
测定结果 ($\mu\text{g/L}$)	1	0.196	0.196	0.192	0.200	0.140	0.200	0.172	0.220	0.136	0.116
	2	0.176	0.208	0.196	0.196	0.148	0.192	0.192	0.244	0.128	0.136
	3	0.188	0.192	0.208	0.196	0.124	0.192	0.168	0.190	0.132	0.112
	4	0.192	0.196	0.196	0.188	0.148	0.196	0.212	0.252	0.136	0.096
	5	0.188	0.216	0.200	0.200	0.140	0.188	0.228	0.236	0.112	0.132
	6	0.188	0.192	0.192	0.180	0.144	0.188	0.224	0.208	0.104	0.092
	7	0.208	0.208	0.204	0.196	0.164	0.180	0.216	0.272	0.132	0.104
平均值 \bar{x} ($\mu\text{g/L}$)	0.191	0.201	0.198	0.194	0.144	0.191	0.202	0.231	0.126	0.113	
标准偏差 S ($\mu\text{g/L}$)	0.010	0.009	0.006	0.007	0.012	0.006	0.025	0.029	0.013	0.017	
t 值	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	
方法检出限($\mu\text{g/L}$)	0.04	0.03	0.02	0.03	0.04	0.02	0.08	0.09	0.05	0.06	
测定下限($\mu\text{g/L}$)	0.16	0.12	0.08	0.12	0.16	0.08	0.32	0.40	0.30	0.24	

表 1.3-3 固相柱萃取检出限、测定下限汇总表

平行样品编号	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	
测定结果 ($\mu\text{g/L}$)	1	0.128	0.084	0.076	0.088	0.060	0.076	0.120	0.104	0.060	0.148
	2	0.220	0.088	0.076	0.088	0.068	0.068	0.136	0.128	0.052	0.136

平行样品编号	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	
	3	0.132	0.104	0.100	0.092	0.072	0.092	0.112	0.124	0.072	0.112
	4	0.172	0.132	0.130	0.120	0.128	0.128	0.144	0.124	0.096	0.112
	5	0.208	0.092	0.080	0.088	0.084	0.068	0.136	0.132	0.100	0.124
	6	0.140	0.104	0.108	0.088	0.084	0.096	0.104	0.132	0.072	0.096
	7	0.176	0.136	0.148	0.136	0.120	0.140	0.144	0.136	0.080	0.064
平均值 \bar{x} ($\mu\text{g/L}$)	0.168	0.106	0.103	0.100	0.088	0.095	0.128	0.126	0.076	0.113	
标准偏差 S ($\mu\text{g/L}$)	0.037	0.021	0.029	0.020	0.026	0.029	0.016	0.011	0.018	0.028	
t 值	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	
方法检出限($\mu\text{g/L}$)	0.12	0.07	0.09	0.07	0.09	0.09	0.07	0.05	0.06	0.09	
测定下限($\mu\text{g/L}$)	0.48	0.28	0.40	0.28	0.36	0.40	0.28	0.20	0.24	0.36	

1.3.2 方法精密度测试数据

1.3.2.1 直接进样精密度测试数据

表 1.3-4 直接进样低浓度精密度数据

平行样品编号	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	
0.02mg/L	1	0.019	0.023	0.016	0.018	0.025	0.018	0.023	0.019	0.021	0.015
	2	0.018	0.021	0.017	0.019	0.019	0.018	0.020	0.020	0.023	0.017
	3	0.021	0.019	0.018	0.018	0.018	0.018	0.022	0.019	0.022	0.017
	4	0.015	0.015	0.017	0.019	0.021	0.016	0.020	0.019	0.024	0.017
	5	0.015	0.014	0.016	0.018	0.016	0.014	0.014	0.017	0.025	0.019
	6	0.022	0.017	0.016	0.015	0.020	0.021	0.020	0.018	0.027	0.018
平均值 \bar{x}_3 ($\mu\text{g/L}$)	0.018	0.018	0.017	0.018	0.020	0.018	0.020	0.019	0.024	0.017	
标准偏差 S_3 ($\mu\text{g/L}$)	0.003	0.003	0.001	0.001	0.003	0.002	0.003	0.001	0.002	0.001	

相对标准偏差 RSD_3 (%)	16	19	4.9	8.3	15	13	16	5.5	9.1	7.7
--------------------	----	----	-----	-----	----	----	----	-----	-----	-----

表 1.3-5 直接进样中浓度精密度数据

平行样品编号		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
0.50mg/L	1	0.507	0.485	0.490	0.484	0.485	0.489	0.483	0.482	0.469	0.487
	2	0.507	0.486	0.491	0.487	0.488	0.488	0.484	0.494	0.477	0.497
	3	0.510	0.485	0.491	0.488	0.489	0.487	0.488	0.492	0.476	0.505
	4	0.506	0.489	0.495	0.487	0.487	0.489	0.484	0.486	0.469	0.497
	5	0.497	0.486	0.490	0.483	0.487	0.485	0.485	0.484	0.459	0.498
	6	0.486	0.486	0.488	0.485	0.487	0.483	0.483	0.482	0.470	0.503
平均值 \bar{x}_3 ($\mu\text{g/L}$)		0.502	0.486	0.491	0.486	0.487	0.487	0.485	0.487	0.470	0.498
标准偏差 S_3 ($\mu\text{g/L}$)		0.009	0.001	0.002	0.002	0.001	0.002	0.002	0.005	0.006	0.006
相对标准偏差 RSD_3 (%)		1.8	0.3	0.5	0.4	0.3	0.5	0.4	1.1	1.4	1.3

表 1.3-6 直接进样高浓度精密度数据

平行样品编号		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
8.00mg/L	1	7.26	7.19	7.31	7.02	7.28	7.33	7.51	7.09	7.54	7.09
	2	7.27	7.28	7.21	7.02	7.28	7.32	7.51	7.10	7.53	8.01
	3	7.26	7.29	7.30	7.00	7.28	7.32	7.51	7.08	7.45	7.41
	4	7.23	7.23	7.28	6.97	7.24	7.28	7.48	7.03	7.38	7.84
	5	7.20	7.19	7.23	6.90	7.18	7.23	7.48	6.97	7.48	7.92
	6	7.09	7.09	7.12	6.88	7.16	7.13	7.44	6.94	7.28	7.90
平均值 \bar{x}_3 ($\mu\text{g/L}$)		7.22	7.21	7.24	6.96	7.24	7.27	7.49	7.04	7.44	7.69
标准偏差 S_3 ($\mu\text{g/L}$)		0.07	0.07	0.07	0.06	0.05	0.08	0.03	0.07	0.10	0.36
相对标准偏差 RSD_3 (%)		1.0	1.0	1.0	0.9	0.7	1.1	0.4	1.0	1.3	4.7

1.3.2.2 液液萃取精密度测试数据

表 1.3-7 液液萃取低浓度精密度数据

平行样品编号		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
0.20 $\mu\text{g/L}$	1	0.153	0.161	0.158	0.149	0.171	0.168	0.180	0.197	0.199	0.204
	2	0.184	0.190	0.183	0.160	0.186	0.188	0.194	0.205	0.192	0.208
	3	0.154	0.152	0.148	0.127	0.148	0.154	0.177	0.194	0.197	0.213
	4	0.147	0.138	0.137	0.120	0.146	0.149	0.174	0.179	0.195	0.217
	5	0.171	0.172	0.172	0.145	0.180	0.175	0.219	0.205	0.202	0.210
	6	0.193	0.189	0.191	0.171	0.201	0.203	0.227	0.239	0.208	0.202
平均值 \bar{x}_3 ($\mu\text{g/L}$)		0.167	0.167	0.165	0.145	0.172	0.173	0.195	0.203	0.199	0.209
标准偏差 S_3 ($\mu\text{g/L}$)		0.019	0.021	0.021	0.019	0.022	0.020	0.023	0.020	0.006	0.006
相对标准偏差 RSD_3 (%)		11	12	13	13	13	12	12	9.8	2.8	2.7

表 1.3-8 液液萃取中浓度精密度数据

平行样品编号		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
2.00 $\mu\text{g/L}$	1	1.75	1.61	1.60	1.61	1.61	1.69	1.53	1.53	1.58	1.46
	2	1.80	1.68	1.67	1.68	1.68	1.75	1.64	1.63	1.67	1.53
	3	1.78	1.62	1.60	1.59	1.60	1.68	1.53	1.48	1.52	1.59
	4	1.68	1.64	1.66	1.63	1.65	1.72	1.61	1.55	1.60	1.55
	5	1.66	1.60	1.59	1.59	1.59	1.69	1.54	1.48	1.55	1.48
	6	1.61	1.57	1.57	1.60	1.59	1.66	1.57	1.53	1.66	1.49
平均值 \bar{x}_3 ($\mu\text{g/L}$)		1.71	1.62	1.62	1.62	1.62	1.70	1.57	1.53	1.59	1.52
标准偏差 S_3 ($\mu\text{g/L}$)		0.08	0.04	0.04	0.04	0.04	0.03	0.04	0.05	0.06	0.05
相对标准偏差 RSD_3 (%)		4.7	2.5	2.5	2.5	2.5	1.8	2.5	3.3	3.8	3.3

表 1.3-9 液液萃取高浓度精密度数据

平行样品编号		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
32.0 $\mu\text{g/L}$	1	22.3	20.0	20.0	20.1	19.4	20.8	17.6	18.0	18.6	16.7
	2	21.6	21.6	21.7	21.5	20.6	22.8	18.6	19.0	18.5	16.3
	3	25.5	24.3	24.4	23.7	23.3	24.9	21.1	20.9	20.9	19.5
	4	26.5	25.2	25.3	25.3	24.9	26.1	23.8	23.5	24.0	23.3
	5	24.9	25.0	25.0	25.1	24.8	25.7	23.8	23.5	23.8	22.5
	6	28.3	28.1	28.2	27.3	26.7	29.0	24.7	24.2	24.4	23.4
平均值 \bar{x}_3 ($\mu\text{g/L}$)		24.9	24.1	24.1	23.8	23.3	24.9	21.6	21.5	21.7	20.3
标准偏差 S_3 ($\mu\text{g/L}$)		2.52	2.86	2.90	2.67	2.81	2.84	2.96	2.61	2.73	3.27
相对标准偏差 RSD_3 (%)		10	12	12	11	12	11	14	12	13	16

表 1.3-10 液液萃取生活污水中浓度精密度数据

平行样品编号		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
2.00 $\mu\text{g/L}$	1	2.20	1.84	1.92	1.70	1.87	1.85	1.84	1.90	1.86	1.64
	2	1.86	1.96	1.89	1.66	1.74	1.74	1.91	1.75	1.94	1.60
	3	1.72	1.81	1.80	1.64	1.84	1.76	1.84	1.66	1.93	1.54
	4	2.02	1.92	1.82	1.58	1.84	1.69	1.67	1.74	1.88	1.54
	5	2.21	1.80	1.89	1.64	1.77	1.81	1.81	1.65	1.77	1.72
	6	2.02	1.87	1.80	1.57	1.60	1.66	1.78	1.71	1.89	1.61
平均值 \bar{x}_3 ($\mu\text{g/L}$)		2.00	1.87	1.85	1.63	1.78	1.75	1.81	1.74	1.88	1.61
标准偏差 S_3 ($\mu\text{g/L}$)		0.19	0.06	0.05	0.05	0.10	0.07	0.08	0.09	0.06	0.07
相对标准偏差 RSD_3 (%)		9.5	3.2	2.7	3.1	5.6	4.0	4.4	5.2	3.2	4.3

表 1.3-11 液液萃取工业废水高浓度精密度数据

平行样品编号	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
--------	------	------	-----	------	------	-----	------	------	------	------

32.0 $\mu\text{g/L}$	1	25.4	27.1	26.7	22.1	27.1	31.0	27.3	26.4	26.0	30.1
	2	26.5	26.0	25.2	22.8	26.7	28.4	26.5	27.9	28.8	30.9
	3	26.6	26.8	27.6	23.5	26.8	29.2	27.1	27.9	27.3	31.0
	4	26.0	27.5	27.7	23.9	27.4	28.1	27.5	26.5	27.0	31.9
	5	26.6	27.2	28.0	24.3	27.7	28.4	27.2	28.0	27.5	28.7
	6	24.4	25.0	25.2	25.1	25.3	27.6	26.4	24.9	25.1	29.5
平均值 \bar{x}_3 ($\mu\text{g/L}$)		25.9	26.6	26.7	23.6	26.8	28.8	27.0	26.9	27.0	30.3
标准偏差 S_3 ($\mu\text{g/L}$)		0.90	0.95	1.24	1.08	0.83	1.19	0.45	1.21	1.26	1.16
相对标准偏差 RSD_3 (%)		3.5	3.6	4.7	4.6	3.1	4.1	1.7	4.5	4.7	3.8

1.3.2.3 固相柱萃取精密度测试数据

表 1.3-12 固相柱萃取低浓度精密度数据

平行样品编号		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
0.200 $\mu\text{g/L}$	1	0.197	0.182	0.182	0.162	0.184	0.186	0.182	0.183	0.168	0.176
	2	0.195	0.167	0.177	0.164	0.186	0.194	0.184	0.174	0.173	0.161
	3	0.193	0.187	0.176	0.176	0.176	0.192	0.178	0.181	0.190	0.184
	4	0.202	0.181	0.173	0.170	0.191	0.195	0.174	0.173	0.176	0.162
	5	0.199	0.178	0.171	0.168	0.192	0.200	0.181	0.170	0.192	0.178
	6	0.189	0.181	0.179	0.161	0.187	0.183	0.174	0.173	0.164	0.173
平均值 \bar{x}_3 ($\mu\text{g/L}$)		0.196	0.179	0.176	0.167	0.186	0.192	0.179	0.176	0.177	0.172
标准偏差 S_3 ($\mu\text{g/L}$)		0.005	0.007	0.004	0.006	0.006	0.006	0.004	0.005	0.011	0.009
相对标准偏差 RSD_3 (%)		2.3	3.7	2.3	3.4	3.1	3.2	2.4	2.9	6.5	5.3

表 1.3-13 固相柱萃取中浓度精密度数据

平行样品编号		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
2.00 $\mu\text{g/L}$	1	2.06	1.88	1.85	1.81	2.08	1.87	1.72	1.68	1.92	1.96

	2	1.87	1.96	1.98	1.80	1.75	1.70	1.84	1.84	1.87	1.97
	3	1.72	1.73	1.82	1.75	1.92	1.71	1.89	1.87	1.81	1.84
	4	1.82	1.81	1.79	1.72	1.86	1.82	1.87	1.75	1.74	1.77
	5	1.66	1.86	1.82	1.67	1.96	1.86	1.77	1.80	1.73	1.74
	6	1.71	1.74	1.84	1.70	1.88	2.01	1.83	1.90	1.71	1.72
平均值 \bar{x}_3 ($\mu\text{g/L}$)		1.81	1.83	1.85	1.74	1.91	1.83	1.82	1.81	1.80	1.83
标准偏差 S_3 ($\mu\text{g/L}$)		0.14	0.09	0.07	0.06	0.11	0.12	0.06	0.08	0.08	0.11
相对标准偏差 RSD_3 (%)		7.7	4.9	3.8	3.4	5.8	6.6	3.3	4.4	4.4	6.0

表 1.3-14 固相柱萃取高浓度精密度数据

平行样品编号		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
32.0 $\mu\text{g/L}$	1	29.5	28.9	28.5	26.6	30.5	31.0	29.3	27.9	29.3	29.0
	2	29.7	28.6	28.1	26.7	30.2	29.0	28.6	28.7	28.0	28.0
	3	29.8	27.7	29.1	26.7	31.1	30.5	29.2	28.8	27.5	31.1
	4	30.8	27.8	28.6	26.4	30.5	31.0	28.2	27.9	28.2	29.2
	5	29.5	29.5	27.9	26.5	30.8	30.5	29.1	28.2	27.8	28.6
	6	28.9	28.5	27.5	26.5	29.8	30.1	29.9	27.0	29.1	29.4
平均值 \bar{x}_3 ($\mu\text{g/L}$)		29.7	28.5	28.3	26.6	30.5	30.3	29.1	28.1	28.3	29.2
标准偏差 S_3 ($\mu\text{g/L}$)		0.63	0.68	0.55	0.15	0.45	0.75	0.58	0.64	0.72	1.05
相对标准偏差 RSD_3 (%)		2.1	2.4	1.9	0.6	1.5	2.5	2.0	2.3	2.5	3.6

1.3.3 方法准确度测试数据

1.3.3.1 直接进样准确度测试数据

表 1.3-15 直接进样工业废水低浓度加标测试数据

平行样品编号		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
样品测定值(mg/L)	1	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.081

	2	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.096
	3	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.093
平均值 \bar{x}_3 (mg/L)		0.000	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.090
加标 0.50mg/L 后 测定值(mg/L)	1	0.505	0.478	0.467	0.409	0.534	0.588	0.490	0.467	0.437	0.650
	2	0.527	0.473	0.470	0.410	0.534	0.060	0.494	0.466	0.442	0.622
	3	0.537	0.480	0.491	0.432	0.554	0.619	0.513	0.501	0.466	0.674
	4	0.536	0.501	0.488	0.426	0.554	0.609	0.510	0.488	0.460	0.656
	5	0.551	0.466	0.486	0.418	0.544	0.596	0.080	0.490	0.447	0.673
	6	0.545	0.488	0.492	0.435	0.554	0.617	0.507	0.489	0.468	0.662
平均值 \bar{x}_3 (mg/L)		0.533	0.481	0.482	0.422	0.546	0.515	0.432	0.484	0.453	0.656
加标回收率(%)		107	96.0	96.5	84.3	109	103	86.5	96.7	90.7	113

表 1.3-16 直接进样工业废水中浓度加标测试数据

平行样品编号		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
样品测定值(mg/L)	1	0.041	0.333	0.245	0.000	0.000	0.000	0.000	0.472	0.000	2.00
	2	0.038	0.332	0.243	0.000	0.000	0.000	0.000	0.466	0.000	2.01
	3	0.041	0.341	0.247	0.000	0.000	0.000	0.000	0.459	0.000	2.03
平均值 \bar{x}_3 (mg/L)		0.040	0.335	0.245	0.000	0.000	0.000	0.000	0.466	0.000	2.01
加标 0.50mg/L 后 测定值(mg/L)	1	0.571	0.705	0.737	0.438	0.560	0.627	0.514	0.924	0.450	2.48
	2	0.571	0.770	0.724	0.436	0.559	0.624	0.516	0.911	0.457	
	3	0.567	0.738	0.732	0.433	0.557	0.623	0.518	0.918	0.431	2.45
	4	0.569	0.755	0.740	0.437	0.564	0.631	0.522	0.937	0.463	
	5	0.536	0.721	0.730	0.422	0.546	0.610	0.503	0.920	0.442	2.49
	6	0.562	0.720	0.729	0.433	0.554	0.627	0.510	0.922	0.444	
平均值 \bar{x}_3 (mg/L)		0.523	0.735	0.732	0.433	0.557	0.624	0.514	0.922	0.448	2.48

平行样品编号	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
加标回收率(%)	96.6	79.9	97.4	86.6	111	125	103	91.3	89.6	94.4

表 1.3-17 直接进样工业废水高浓度加标测试数据

平行样品编号		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
样品测定值(mg/L)	1	0.248	1.50	1.13	0.010	0.000	0.005	0.000	2.02	0.000	8.44
	2	0.253	1.50	1.12	0.009	0.000	0.007	0.000	2.05	0.000	8.45
	3	0.260	1.53	1.11	0.009	0.000	0.008	0.000	1.99	0.000	8.44
平均值 \bar{x}_3 (mg/L)		0.254	1.51	1.12	0.009	0.000	0.007	0.000	2.02	0.000	8.44
加标 0.50mg/L 后 测定值(mg/L)	1	0.760	1.92	1.55	0.451	0.558	0.646	0.512	2.41	0.464	8.83
	2	0.762	1.93	1.55	0.455	0.563	0.641	0.513	2.41	0.477	8.88
	3	0.765	1.89	1.55	0.453	0.561	0.648	0.515	2.40	0.472	8.88
	4	0.763	1.85	1.55	0.451	0.558	0.637	0.513	2.41	0.474	8.87
	5	0.764	1.82	1.55	0.452	0.560	0.639	0.513	2.40	0.465	8.99
	6	0.770	1.86	1.57	0.453	0.560	0.643	0.517	2.45	0.464	8.91
平均值 \bar{x}_3 (mg/L)		0.764	1.88	1.56	0.453	0.560	0.642	0.514	2.41	0.469	8.89
加标回收率(%)		102	74.1	87.2	88.6	112	127	103	79.2	93.9	89.6

1.3.3.2 液液萃取准确度测试数据

表 1.3-18 液液萃取地表水低浓度加标测试数据

平行样品编号		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
样品测定值 ($\mu\text{g/L}$)	1	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
	2	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000

平行样品编号		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
	3	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
平均值 \bar{x}_3 (μg/L)		0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
加标 0.20μg/L 后 测定值(μg/L)	1	0.153	0.161	0.158	0.149	0.171	0.168	0.180	0.197	0.199	0.204
	2	0.184	0.190	0.183	0.160	0.186	0.188	0.194	0.205	0.192	0.208
	3	0.154	0.152	0.148	0.127	0.148	0.154	0.177	0.194	0.197	0.213
	4	0.147	0.138	0.137	0.120	0.146	0.149	0.174	0.179	0.195	0.217
	5	0.171	0.172	0.172	0.145	0.180	0.175	0.219	0.205	0.202	0.210
	6	0.193	0.189	0.191	0.171	0.201	0.203	0.227	0.239	0.208	0.202
平均值 \bar{x}_3 (μg/L)		0.167	0.167	0.165	0.145	0.172	0.173	0.195	0.203	0.199	0.209
加标回收率(%)		83.5	83.5	82.4	72.7	86.0	86.4	97.6	102	99.4	104

表 1.3-19 液液萃取地表水中浓度加标测试数据

平行样品编号		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
样品测定值 (μg/L)	1	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
	2	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
	3	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
平均值 \bar{x}_3 (μg/L)		0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
加标 2.00μg/L 后 测定值(μg/L)	1	1.75	1.61	1.60	1.61	1.61	1.69	1.53	1.53	1.58	1.46
	2	1.80	1.68	1.67	1.68	1.68	1.75	1.64	1.63	1.67	1.53
	3	1.78	1.62	1.60	1.59	1.60	1.68	1.53	1.48	1.52	1.59
	4	1.68	1.64	1.66	1.63	1.65	1.72	1.61	1.55	1.60	1.55
	5	1.66	1.60	1.59	1.59	1.59	1.69	1.54	1.48	1.55	1.48
	6	1.61	1.57	1.57	1.60	1.59	1.66	1.57	1.53	1.66	1.49
平均值 \bar{x}_3 (μg/L)		1.71	1.62	1.62	1.62	1.62	1.70	1.57	1.53	1.59	1.52
加标回收率(%)		85.6	81.1	80.8	80.8	80.9	84.9	78.4	76.6	79.7	75.8

表 1.3-20 液液萃取地表水高浓度加标测试数据

平行样品编号		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
样品测定值 ($\mu\text{g/L}$)	1	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
	2	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
	3	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
平均值 \bar{x}_3 ($\mu\text{g/L}$)		0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
加标 32.0 $\mu\text{g/L}$ 后 测定值($\mu\text{g/L}$)	1	22.3	20.0	20.0	20.1	19.4	20.8	17.6	18.0	18.6	16.7
	2	21.6	21.6	21.7	21.5	20.6	22.8	18.6	19.0	18.5	16.3
	3	25.5	24.3	24.4	23.7	23.3	24.9	21.1	20.9	20.9	19.5
	4	26.5	25.2	25.3	25.3	24.9	26.1	23.8	23.5	24.0	23.3
	5	24.9	25.0	25.0	25.1	24.8	25.7	23.8	23.5	23.8	22.5
	6	28.3	28.1	28.2	27.3	26.7	29.0	24.7	24.2	24.4	23.4
平均值 \bar{x}_3 ($\mu\text{g/L}$)		24.9	24.1	24.1	23.8	23.3	24.9	21.6	21.5	21.7	20.3
加标回收率(%)		77.7	75.2	75.3	74.5	72.8	77.8	67.5	67.1	67.8	63.4

表 1.3-21 液液萃取生活污水中浓度加标测试数据

平行样品编号		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
样品测定值 ($\mu\text{g/L}$)	1	0.288	0.336	0.168	0.000	0.000	0.232	0.000	0.000	0.000	0.000
	2	0.456	0.332	0.156	0.000	0.000	0.172	0.000	0.000	0.000	0.000
	3	0.308	0.348	0.200	0.000	0.000	0.188	0.000	0.000	0.000	0.000
平均值 \bar{x}_3 ($\mu\text{g/L}$)		0.351	0.339	0.175	0.000	0.000	0.197	0.000	0.000	0.000	0.000
加标 2.00 $\mu\text{g/L}$ 后 测定值($\mu\text{g/L}$)	1	2.20	1.84	1.92	1.70	1.87	1.85	1.84	1.90	1.86	1.64
	2	1.86	1.96	1.89	1.66	1.74	1.74	1.91	1.75	1.94	1.60
	3	1.72	1.81	1.80	1.64	1.84	1.76	1.84	1.66	1.93	1.54

平行样品编号	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	
	4	2.02	1.92	1.82	1.58	1.84	1.69	1.67	1.74	1.88	1.54
	5	2.21	1.80	1.89	1.64	1.77	1.81	1.81	1.65	1.77	1.72
	6	2.02	1.87	1.80	1.57	1.60	1.66	1.78	1.71	1.89	1.61
平均值 \bar{x}_3 ($\mu\text{g/L}$)	2.00	1.87	1.85	1.63	1.78	1.75	1.81	1.74	1.88	1.61	
加标回收率(%)	82.6	76.4	83.9	81.5	88.8	77.7	90.4	86.8	93.9	80.5	

表 1.3-22 液液萃取工业废水高浓度加标测试数据

平行样品编号	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	
样品测定值 ($\mu\text{g/L}$)	1	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	3.75	
	2	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	3.45	
	3	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	4.46	
平均值 \bar{x}_3 ($\mu\text{g/L}$)	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	3.89	
加标 32.0 $\mu\text{g/L}$ 后 测定值($\mu\text{g/L}$)	1	25.4	27.1	26.7	22.1	27.1	31.0	27.3	26.4	26.0	30.1
	2	26.5	26.0	25.2	22.8	26.7	28.4	26.5	27.9	28.8	30.9
	3	26.6	26.8	27.6	23.5	26.8	29.2	27.1	27.9	27.3	31.0
	4	26.0	27.5	27.7	23.9	27.4	28.1	27.5	26.5	27.0	31.9
	5	26.6	27.2	28.0	24.3	27.7	28.4	27.2	28.0	27.5	28.7
	6	24.4	25.0	25.2	25.1	25.3	27.6	26.4	24.9	25.1	29.5
平均值 \bar{x}_3 ($\mu\text{g/L}$)	25.9	26.6	26.7	23.6	26.8	28.8	27.0	26.9	27.0	30.3	
加标回收率(%)	81.0	83.1	83.5	73.8	83.8	90.0	84.3	84.1	84.3	82.7	

1.3.3.3 固相柱萃取准确度测试数据

表 1.3-23 固相柱萃取地表水低浓度加标测试数据

平行样品编号	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
--------	------	------	-----	------	------	-----	------	------	------	------

平行样品编号		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
样品测定值 ($\mu\text{g/L}$)	1	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
	2	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
	3	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
平均值 \bar{x}_3 ($\mu\text{g/L}$)		0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
加标 0.20 $\mu\text{g/L}$ 后 测定值($\mu\text{g/L}$)	1	0.197	0.182	0.182	0.162	0.184	0.186	0.182	0.183	0.168	0.176
	2	0.195	0.167	0.177	0.164	0.186	0.194	0.184	0.174	0.173	0.161
	3	0.193	0.187	0.176	0.176	0.176	0.192	0.178	0.181	0.190	0.184
	4	0.202	0.181	0.173	0.170	0.191	0.195	0.174	0.173	0.176	0.162
	5	0.199	0.178	0.171	0.168	0.192	0.200	0.181	0.170	0.192	0.178
	6	0.189	0.181	0.179	0.161	0.187	0.183	0.174	0.173	0.164	0.173
平均值 \bar{x}_3 ($\mu\text{g/L}$)		0.196	0.179	0.176	0.167	0.186	0.192	0.179	0.176	0.177	0.172
加标回收率(%)		97.9	89.7	88.2	83.4	93.0	95.8	89.4	87.8	88.6	86.2

表 1.3-24 固相柱萃取地表水中浓度加标测试数据

平行样品编号		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
样品测定值 ($\mu\text{g/L}$)	1	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
	2	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
	3	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
平均值 \bar{x}_3 ($\mu\text{g/L}$)		0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
加标 2.00 $\mu\text{g/L}$ 后 测定值($\mu\text{g/L}$)	1	2.06	1.88	1.85	1.81	2.08	1.87	1.72	1.68	1.92	1.96
	2	1.87	1.96	1.98	1.80	1.75	1.70	1.84	1.84	1.87	1.97
	3	1.72	1.73	1.82	1.75	1.92	1.71	1.89	1.87	1.81	1.84
	4	1.82	1.81	1.79	1.72	1.86	1.82	1.87	1.75	1.74	1.77
	5	1.66	1.86	1.82	1.67	1.96	1.86	1.77	1.80	1.73	1.74

	6	1.71	1.74	1.84	1.70	1.88	2.01	1.83	1.90	1.71	1.72
平均值 \bar{x}_3 ($\mu\text{g/L}$)		1.81	1.83	1.85	1.74	1.91	1.83	1.82	1.81	1.80	1.83
加标回收率(%)		90.3	91.5	92.6	87.1	95.4	91.4	91.0	90.3	89.8	91.6

表 1.3-25 固相柱萃取地表水高浓度加标测试数据

平行样品编号		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
样品测定值 ($\mu\text{g/L}$)	1	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
	2	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
	3	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
平均值 \bar{x}_3 ($\mu\text{g/L}$)		0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
加标 32.0 $\mu\text{g/L}$ 后 测定值($\mu\text{g/L}$)	1	29.5	28.9	28.5	26.6	30.5	31.0	29.3	27.9	29.3	29.0
	2	29.7	28.6	28.1	26.7	30.2	29.0	28.6	28.7	28.0	28.0
	3	29.8	27.7	29.1	26.7	31.1	30.5	29.2	28.8	27.5	31.1
	4	30.8	27.8	28.6	26.4	30.5	31.0	28.2	27.9	28.2	29.2
	5	29.5	29.5	27.9	26.5	30.8	30.5	29.1	28.2	27.8	28.6
	6	28.9	28.5	27.5	26.5	29.8	30.1	29.9	27.0	29.1	29.4
平均值 \bar{x}_3 ($\mu\text{g/L}$)		29.7	28.5	28.3	26.6	30.5	30.3	29.1	28.1	28.3	29.2
加标回收率(%)		92.8	89.1	88.4	83.0	95.3	94.8	90.8	87.7	88.4	91.3

1.4 青岛市华测检测技术有限公司原始测试数据

1.4.1 方法检出限、测定下限测试数据

表 1.4-1 直接进样检出限、测定下限汇总表

平行样品编号		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
测定结果	1	0.008	0.008	0.008	0.009	0.011	0.011	0.008	0.008	0.010	0.040

平行样品编号		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
(mg/L)	2	0.007	0.009	0.009	0.008	0.010	0.010	0.009	0.007	0.011	0.043
	3	0.008	0.009	0.009	0.009	0.010	0.012	0.009	0.008	0.010	0.042
	4	0.007	0.009	0.008	0.009	0.010	0.009	0.010	0.008	0.011	0.044
	5	0.008	0.010	0.009	0.009	0.011	0.010	0.010	0.009	0.011	0.040
	6	0.007	0.009	0.009	0.010	0.009	0.013	0.009	0.008	0.011	0.042
	7	0.008	0.009	0.009	0.010	0.010	0.009	0.010	0.009	0.010	0.042
平均值 \bar{x} (mg/L)		0.008	0.009	0.009	0.009	0.010	0.011	0.009	0.008	0.011	0.043
标准偏差 S (mg/L)		0.0004	0.0006	0.0005	0.0006	0.0007	0.0014	0.0007	0.0007	0.0008	0.0033
t 值		3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143
方法检出限(mg/L)		0.001	0.002	0.002	0.002	0.002	0.004	0.002	0.002	0.002	0.005
测定下限(mg/L)		0.004	0.008	0.008	0.008	0.008	0.016	0.008	0.008	0.008	0.044

表 1.4-2 液液萃取检出限、测定下限汇总表

平行样品编号		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
测定结果 ($\mu\text{g/L}$)	1	0.106	0.059	0.065	0.070	0.057	0.045	0.120	0.058	0.056	0.072
	2	0.070	0.091	0.090	0.080	0.086	0.080	0.098	0.061	0.072	0.113
	3	0.070	0.087	0.078	0.073	0.078	0.065	0.093	0.070	0.106	0.103
	4	0.081	0.096	0.121	0.122	0.091	0.090	0.148	0.073	0.095	0.098
	5	0.088	0.081	0.081	0.070	0.108	0.086	0.102	0.096	0.098	0.120
	6	0.068	0.106	0.078	0.079	0.111	0.108	0.086	0.082	0.097	0.102
	7	0.075	0.091	0.094	0.083	0.085	0.076	0.160	0.055	0.088	0.119
平均值 \bar{x} ($\mu\text{g/L}$)		0.080	0.087	0.087	0.082	0.088	0.079	0.116	0.071	0.088	0.104
标准偏差 S ($\mu\text{g/L}$)		0.014	0.015	0.018	0.018	0.018	0.020	0.030	0.015	0.017	0.016

t 值	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143
方法检出限($\mu\text{g/L}$)	0.05	0.05	0.06	0.06	0.06	0.07	0.09	0.05	0.06	0.06
测定下限($\mu\text{g/L}$)	0.20	0.20	0.24	0.24	0.24	0.28	0.40	0.20	0.24	0.24

表 1.4-3 固相柱萃取检出限、测定下限汇总表

平行样品编号	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	
测定结果 ($\mu\text{g/L}$)	1	0.078	0.084	0.211	0.066	0.094	0.121	0.078	0.068	0.046	0.160
	2	0.050	0.091	0.218	0.058	0.091	0.095	0.088	0.075	0.057	0.078
	3	0.064	0.093	0.210	0.064	0.085	0.082	0.073	0.047	0.081	0.088
	4	0.044	0.053	0.215	0.049	0.092	0.102	0.093	0.050	0.047	0.099
	5	0.050	0.055	0.232	0.061	0.090	0.098	0.105	0.060	0.051	0.088
	6	0.070	0.058	0.272	0.063	0.083	0.089	0.094	0.062	0.068	0.102
	7	0.054	0.064	0.271	0.074	0.089	0.101	0.089	0.098	0.057	0.099
平均值 \bar{x} ($\mu\text{g/L}$)	0.059	0.071	0.233	0.062	0.089	0.098	0.089	0.066	0.058	0.102	
标准偏差 S ($\mu\text{g/L}$)	0.012	0.018	0.027	0.008	0.004	0.012	0.011	0.017	0.013	0.027	
t 值	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	
方法检出限($\mu\text{g/L}$)	0.04	0.06	0.09	0.03	0.02	0.04	0.04	0.06	0.05	0.09	
测定下限($\mu\text{g/L}$)	0.16	0.24	0.36	0.12	0.08	0.16	0.16	0.24	0.20	0.36	

1.4.2 方法精密度测试数据

1.4.2.1 直接进样精密度测试数据

表 1.4-4 直接进样低浓度精密度数据

平行样品编号	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
0.02mg/L	1	0.017	0.017	0.016	0.016	0.018	0.018	0.017	0.017	0.018
	2	0.018	0.017	0.016	0.018	0.017	0.017	0.017	0.018	0.017

平行样品编号		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
	3	0.017	0.017	0.017	0.016	0.017	0.017	0.018	0.017	0.017	0.017
	4	0.018	0.017	0.016	0.017	0.017	0.016	0.016	0.017	0.017	0.016
	5	0.017	0.017	0.016	0.017	0.017	0.017	0.017	0.017	0.017	0.018
	6	0.017	0.017	0.017	0.017	0.017	0.017	0.017	0.017	0.016	0.017
平均值 \bar{x}_4 ($\mu\text{g/L}$)		0.017	0.017	0.017	0.017	0.017	0.017	0.017	0.017	0.017	0.017
标准偏差 S_4 ($\mu\text{g/L}$)		0.0003	0.0003	0.0002	0.0005	0.0005	0.0005	0.0004	0.0004	0.0003	0.0006
相对标准偏差 RSD_4 (%)		1.7	2.0	1.4	2.9	2.9	3.1	2.7	2.3	1.9	3.7

表 1.4-5 直接进样中浓度精密度数据

平行样品编号		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
0.50mg/L	1	0.508	0.509	0.511	0.503	0.505	0.518	0.513	0.509	0.514	0.534
	2	0.511	0.511	0.512	0.503	0.506	0.518	0.513	0.508	0.514	0.539
	3	0.512	0.510	0.513	0.503	0.507	0.519	0.514	0.510	0.518	0.535
	4	0.512	0.510	0.515	0.504	0.509	0.520	0.516	0.512	0.518	0.539
	5	0.513	0.508	0.520	0.508	0.511	0.521	0.518	0.517	0.519	0.524
	6	0.514	0.512	0.515	0.505	0.508	0.520	0.516	0.513	0.518	0.530
平均值 \bar{x}_4 ($\mu\text{g/L}$)		0.512	0.510	0.514	0.504	0.508	0.519	0.515	0.511	0.517	0.533
标准偏差 S_4 ($\mu\text{g/L}$)		0.002	0.002	0.003	0.002	0.002	0.001	0.002	0.003	0.002	0.006
相对标准偏差 RSD_4 (%)		0.4	0.3	0.6	0.4	0.4	0.3	0.4	0.6	0.4	1.1

表 1.4-6 直接进样高浓度精密度数据

平行样品编号		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
0.50mg/L	1	7.15	6.97	6.90	7.29	7.27	6.93	7.71	7.47	7.58	6.65
	2	7.18	6.90	6.86	7.26	7.23	6.90	7.72	7.43	7.56	6.61

平行样品编号		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
	3	7.11	6.89	6.84	7.24	7.23	6.87	7.73	7.42	7.57	6.56
	4	7.07	6.84	6.79	7.21	7.19	6.83	7.72	7.39	7.54	6.51
	5	7.06	6.82	6.75	7.18	7.18	6.80	7.71	7.35	7.52	6.48
	6	7.00	6.78	6.72	7.16	7.14	6.76	7.71	7.33	7.52	6.44
平均值 \bar{x}_4 ($\mu\text{g/L}$)		7.10	6.87	6.81	7.22	7.21	6.85	7.71	7.40	7.55	6.54
标准偏差 S_4 ($\mu\text{g/L}$)		0.06	0.07	0.07	0.05	0.05	0.06	0.01	0.05	0.02	0.08
相对标准偏差 RSD_4 (%)		0.8	1.0	1.0	0.7	0.7	0.9	0.1	0.7	0.3	1.2

1.4.2.2 液液萃取精密度测试数据

表 1.4-7 液液萃取低浓度精密度数据

平行样品编号		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
0.20 $\mu\text{g/L}$	1	0.114	0.125	0.113	0.136	0.114	0.148	0.140	0.126	0.122	0.133
	2	0.155	0.148	0.136	0.150	0.145	0.120	0.152	0.129	0.139	0.144
	3	0.137	0.128	0.134	0.146	0.138	0.128	0.140	0.191	0.208	0.134
	4	0.124	0.124	0.119	0.136	0.165	0.104	0.132	0.123	0.118	0.124
	5	0.122	0.131	0.148	0.141	0.147	0.137	0.141	0.129	0.134	0.124
	6	0.121	0.124	0.132	0.144	0.149	0.110	0.127	0.132	0.146	0.121
平均值 \bar{x}_4 ($\mu\text{g/L}$)		0.129	0.130	0.130	0.142	0.143	0.124	0.138	0.138	0.144	0.130
标准偏差 S_4 ($\mu\text{g/L}$)		0.015	0.009	0.012	0.006	0.017	0.017	0.009	0.026	0.033	0.009
相对标准偏差 RSD_4 (%)		12	7.1	9.6	4.1	12	13	6.2	19	8.9	6.6

注：吡嘧磺隆第 3 号实验室数据 0.208 为离群值，剔除。

表 1.4-8 液液萃取中浓度精密度数据

平行样品编号	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
--------	------	------	-----	------	------	-----	------	------	------	------

平行样品编号		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
2.00 $\mu\text{g/L}$	1	1.46	1.27	1.36	1.84	1.72	1.08	1.64	1.71	1.67	1.49
	2	1.36	1.24	1.21	1.73	1.71	1.14	1.58	1.80	1.81	1.63
	3	1.22	1.24	1.01	1.73	1.59	1.03	1.24	1.31	1.27	1.21
	4	1.11	1.23	1.08	1.87	1.77	1.16	1.51	1.55	1.48	1.29
	5	1.11	1.13	1.08	1.66	1.72	1.04	1.52	1.48	1.57	1.37
	6	0.95	1.02	1.18	1.76	1.57	0.98	1.39	1.47	1.64	1.39
平均值 \bar{x}_4 ($\mu\text{g/L}$)		1.20	1.19	1.15	1.76	1.68	1.07	1.48	1.55	1.57	1.40
标准偏差 S_4 ($\mu\text{g/L}$)		0.18	0.10	0.12	0.08	0.08	0.07	0.14	0.18	0.18	0.15
相对标准偏差 RSD_4 (%)		15	8.4	10	4.5	4.8	6.5	9.5	12	11	11

表 1.4-9 液液萃取高浓度精密度数据

平行样品编号		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
32.0 $\mu\text{g/L}$	1	23.2	24.6	20.8	29.2	28.7	20.6	24.2	25.2	24.0	22.9
	2	22.7	22.8	24.0	22.0	23.4	18.7	25.9	22.8	25.2	20.8
	3	21.3	21.9	18.5	20.0	19.6	15.8	25.1	25.1	22.5	21.0
	4	20.5	24.8	19.0	27.0	24.6	18.3	28.2	27.5	23.8	24.5
	5	22.9	21.2	18.6	28.7	27.5	18.2	23.9	25.1	23.6	21.2
	6	18.4	19.7	21.5	22.8	22.1	18.0	24.2	20.3	24.4	22.1
平均值 \bar{x}_4 ($\mu\text{g/L}$)		21.5	22.5	20.4	25.0	24.3	18.3	25.2	24.3	23.9	22.1
标准偏差 S_4 ($\mu\text{g/L}$)		1.83	1.98	2.13	3.86	3.37	1.54	1.61	2.47	0.91	1.41
相对标准偏差 RSD_4 (%)		8.5	8.8	10	16	14	8.4	6.4	10	3.8	6.4

表 1.4-10 液液萃取生活污水中浓度精密度数据

平行样品编号		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
2.00 $\mu\text{g/L}$	1	1.37	1.32	1.23	1.71	1.86	1.39	1.52	1.55	1.64	1.76
	2	1.09	1.28	1.18	1.72	1.83	1.24	1.56	1.80	1.82	1.68
	3	1.22	1.04	1.00	1.55	1.80	1.27	1.63	1.48	1.28	1.26
	4	1.07	1.31	1.40	1.75	1.56	1.30	1.87	1.98	1.84	1.65
	5	1.23	1.36	1.42	1.57	1.55	1.51	1.71	1.76	1.59	1.62
	6	1.35	1.27	1.61	1.51	1.62	1.30	1.29	1.48	1.39	1.33
平均值 \bar{x}_4 ($\mu\text{g/L}$)		1.22	1.26	1.31	1.63	1.70	1.33	1.60	1.67	1.59	1.55
标准偏差 S_4 ($\mu\text{g/L}$)		0.12	0.11	0.21	0.10	0.14	0.10	0.19	0.20	0.23	0.20
相对标准偏差 RSD_4 (%)		9.8	8.7	16	6.1	8.2	7.5	12	12	14	13

表 1.4-11 液液萃取工业废水高浓度精密度数据

平行样品编号		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
32.0 $\mu\text{g/L}$	1	30.2	29.0	26.4	28.3	26.0	28.4	27.2	27.4	27.4	31.0
	2	26.6	25.2	29.1	25.4	26.5	26.7	24.7	26.5	26.0	19.4
	3	24.5	26.2	26.8	25.6	28.2	24.8	27.6	26.0	24.9	24.8
	4	29.2	26.3	19.0	22.2	24.8	25.0	23.3	17.9	22.1	25.3
	5	30.2	28.7	23.8	27.4	26.2	27.4	24.4	26.6	29.6	33.9
	6	26.7	27.3	18.8	27.7	28.3	26.5	27.7	27.5	29.3	24.1
平均值 \bar{x}_4 ($\mu\text{g/L}$)		27.9	27.1	24.0	26.1	26.7	26.5	25.8	25.3	26.6	26.4
标准偏差 S_4 ($\mu\text{g/L}$)		2.32	1.50	4.28	2.24	1.36	1.39	1.91	3.68	2.84	5.21
相对标准偏差 RSD_4 (%)		8.3	5.5	18	8.6	5.1	5.2	7.4	14	11	20

1.4.2.3 固相柱萃取精密度测试数据

表 1.4-12 固相柱萃取低浓度精密度数据

平行样品编号	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	
0.20 $\mu\text{g/L}$	1	0.190	0.182	0.167	0.183	0.154	0.185	0.137	0.158	0.164	0.195
	2	0.179	0.184	0.253	0.187	0.165	0.199	0.179	0.169	0.162	0.180
	3	0.185	0.181	0.169	0.186	0.152	0.185	0.157	0.165	0.169	0.181
	4	0.157	0.154	0.244	0.156	0.129	0.162	0.132	0.156	0.134	0.202
	5	0.175	0.170	0.246	0.173	0.150	0.173	0.137	0.149	0.166	0.166
	6	0.181	0.183	0.236	0.187	0.173	0.192	0.197	0.172	0.145	0.210
平均值 \bar{x}_4 ($\mu\text{g/L}$)	0.178	0.175	0.219	0.178	0.154	0.183	0.156	0.162	0.157	0.189	
标准偏差 S_4 ($\mu\text{g/L}$)	0.011	0.012	0.040	0.012	0.015	0.013	0.026	0.009	0.014	0.016	
相对标准偏差 RSD_4 (%)	6.4	6.8	18	6.9	9.8	7.2	17	5.3	8.9	8.5	

表 1.4-13 固相柱萃取中浓度精密度数据

平行样品编号	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	
2.00 $\mu\text{g/L}$	1	1.58	1.58	1.67	1.59	1.57	1.57	1.56	1.54	1.45	1.44
	2	1.42	1.44	1.51	1.56	1.55	1.45	1.50	1.51	1.45	1.53
	3	1.56	1.54	1.57	1.56	1.56	1.53	1.52	1.52	1.50	1.51
	4	1.40	1.39	1.42	1.42	1.42	1.38	1.39	1.38	1.35	1.35
	5	1.58	1.57	1.68	1.59	1.59	1.58	1.56	1.54	1.52	1.53
	6	1.43	1.44	1.51	1.55	1.54	1.44	1.51	1.50	1.47	1.48
平均值 \bar{x}_4 ($\mu\text{g/L}$)	1.49	1.49	1.56	1.54	1.54	1.49	1.51	1.50	1.46	1.47	
标准偏差 S_4 ($\mu\text{g/L}$)	0.09	0.08	0.10	0.06	0.06	0.08	0.06	0.06	0.06	0.07	
相对标准偏差 RSD_4 (%)	6.0	5.4	6.4	3.9	3.9	5.4	4.0	4.0	4.1	4.8	

表 1.4-14 固相柱萃取高浓度精密度数据

平行样品编号		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
32.0 $\mu\text{g/L}$	1	22.4	22.8	23.2	23.4	23.2	22.4	18.2	25.3	24.4	24.7
	2	21.2	21.7	22.1	22.5	22.2	21.5	17.3	22.0	22.0	22.4
	3	23.2	23.3	23.9	24.1	24.1	23.7	14.2	23.4	24.4	25.3
	4	22.1	23.2	23.6	24.2	24.2	22.7	24.5	24.6	25.5	25.7
	5	21.8	23.3	23.8	23.6	23.6	22.6	22.3	24.6	26.8	27.3
	6	22.1	22.9	21.7	22.7	22.0	21.3	18.9	21.4	22.0	21.7
平均值 \bar{x}_4 ($\mu\text{g/L}$)		22.1	22.8	23.0	23.4	23.2	22.4	19.2	23.6	24.2	24.5
标准偏差 S_4 ($\mu\text{g/L}$)		0.66	0.60	0.93	0.70	0.93	0.88	3.68	1.56	1.93	2.13
相对标准偏差 RSD_4 (%)		3.0	2.6	4.0	3.0	4.0	3.9	19	6.6	8.0	8.7

1.4.3 方法准确度测试数据

1.4.3.1 直接进样准确度测试数据

表 1.4-15 直接进样工业废水低浓度加标测试数据

平行样品编号		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
样品测定值(mg/L)	1	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
	2	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
	3	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
平均值 \bar{x}_4 (mg/L)		0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
加标 0.50mg/L 后 测定值(mg/L)	1	0.471	0.460	0.470	0.459	0.464	0.468	0.469	0.468	0.460	0.466
	2	0.444	0.444	0.455	0.446	0.451	0.454	0.453	0.455	0.446	0.453
	3	0.480	0.470	0.484	0.475	0.477	0.482	0.483	0.487	0.473	0.485
	4	0.454	0.441	0.451	0.441	0.447	0.450	0.451	0.452	0.442	0.452
	5	0.476	0.440	0.470	0.465	0.466	0.469	0.470	0.472	0.452	0.466

	6	0.453	0.440	0.453	0.445	0.449	0.451	0.452	0.454	0.440	0.452
平均值 \bar{x}_4 (mg/L)		0.463	0.449	0.464	0.455	0.459	0.462	0.463	0.465	0.452	0.462
加标回收率(%)		92.6	89.8	92.8	91.0	91.8	92.5	92.6	92.9	90.4	92.5

表 1.4-16 直接进样工业废水中浓度加标测试数据

平行样品编号		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
样品测定值(mg/L)	1	0.000	0.000	0.130	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.049
	2	0.000	0.000	0.175	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.050
	3	0.000	0.000	0.140	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.047
平均值 \bar{x}_4 (mg/L)		0.000	0.000	0.148	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.049
加标 0.50mg/L 后 测定值(mg/L)	1	0.515	0.382	0.531	0.504	0.508	0.514	0.510	0.413	0.497	0.515
	2	0.496	0.349	0.472	0.455	0.460	0.467	0.462	0.372	0.454	0.496
	3	0.509	0.375	0.577	0.497	0.503	0.507	0.503	0.407	0.501	0.509
	4	0.575	0.409	0.580	0.503	0.506	0.555	0.542	0.410	0.519	0.575
	5	0.573	0.390	0.512	0.485	0.490	0.530	0.517	0.406	0.494	0.573
	6	0.517	0.358	0.500	0.472	0.478	0.490	0.481	0.378	0.484	0.517
平均值 \bar{x}_4 (mg/L)		0.531	0.377	0.528	0.486	0.491	0.511	0.502	0.398	0.491	0.531
加标回收率(%)		106	75.4	76.0	97.2	98.2	102	100	79.5	98.2	96.4

表 1.4-17 直接进样工业废水高浓度加标测试数据

平行样品编号		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
样品测定值(mg/L)	1	0.000	0.000	2.86	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.787
	2	0.000	0.000	2.80	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.792
	3	0.000	0.000	2.73	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.754
平均值 \bar{x}_4 (mg/L)		0.000	0.000	2.80	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.778

加标 0.50mg/L 后 测定值(mg/L)	1	0.494	0.466	3.22	0.498	0.449	0.491	0.471	0.454	0.448	1.19
	2	0.500	0.435	3.20	0.483	0.451	0.494	0.474	0.434	0.452	1.19
	3	0.497	0.413	3.29	0.500	0.452	0.494	0.474	0.411	0.453	1.20
	4	0.479	0.406	3.32	0.508	0.453	0.495	0.475	0.408	0.455	1.21
	5	0.503	0.440	3.20	0.492	0.454	0.495	0.475	0.443	0.457	1.22
	6	0.496	0.419	3.31	0.495	0.454	0.497	0.475	0.421	0.459	1.22
平均值 \bar{x}_4 (mg/L)		0.495	0.430	3.26	0.496	0.452	0.494	0.474	0.429	0.454	1.20
加标回收率(%)		98.9	86.0	92.2	99.2	90.4	98.8	94.8	85.7	90.8	85.4

1.4.3.2 液液萃取准确度测试数据

表 1.4-18 液液萃取地表水低浓度加标测试数据

平行样品编号		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
样品测定值 ($\mu\text{g/L}$)	1	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
	2	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
	3	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
平均值 \bar{x}_4 ($\mu\text{g/L}$)		0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
加标 0.20 $\mu\text{g/L}$ 后 测定值($\mu\text{g/L}$)	1	0.114	0.125	0.113	0.136	0.114	0.148	0.140	0.126	0.122	0.133
	2	0.155	0.148	0.136	0.150	0.145	0.120	0.152	0.129	0.139	0.144
	3	0.137	0.128	0.134	0.146	0.138	0.128	0.140	0.191	0.208	0.134
	4	0.124	0.124	0.119	0.136	0.165	0.104	0.132	0.123	0.118	0.124
	5	0.122	0.131	0.148	0.141	0.147	0.137	0.141	0.129	0.134	0.124
	6	0.121	0.124	0.132	0.144	0.149	0.110	0.127	0.132	0.146	0.121
平均值 \bar{x}_4 ($\mu\text{g/L}$)		0.129	0.130	0.130	0.142	0.143	0.124	0.138	0.138	0.144	0.130
加标回收率(%)		64.4	65.0	65.2	71.0	71.5	62.2	69.2	69.1	72.2	65.0

表 1.4-19 液液萃取地表水中浓度加标测试数据

平行样品编号		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
样品测定值 ($\mu\text{g/L}$)	1	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
	2	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
	3	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
平均值 \bar{x}_4 ($\mu\text{g/L}$)		0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
加标 2.00 $\mu\text{g/L}$ 后 测定值($\mu\text{g/L}$)	1	1.69	1.72	1.74	1.77	1.74	1.75	1.48	1.68	1.61	1.59
	2	1.76	1.70	1.80	1.79	1.80	1.80	1.47	1.59	1.58	1.60
	3	1.79	1.78	1.80	1.77	1.76	1.77	1.66	1.67	1.72	1.49
	4	1.75	1.71	1.80	1.79	1.76	1.75	1.54	1.69	1.68	1.55
	5	1.59	1.57	1.59	1.58	1.59	1.61	1.41	1.55	1.52	1.56
	6	1.68	1.65	1.67	1.66	1.68	1.67	1.60	1.64	1.64	1.63
平均值 \bar{x}_4 ($\mu\text{g/L}$)		1.71	1.69	1.73	1.73	1.72	1.72	1.53	1.64	1.62	1.57
加标回收率(%)		85.6	84.4	86.6	86.4	86.1	86.1	76.4	81.9	81.1	78.5

表 1.4-20 液液萃取地表水高浓度加标测试数据

平行样品编号		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
样品测定值 ($\mu\text{g/L}$)	1	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
	2	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
	3	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
平均值 \bar{x}_4 ($\mu\text{g/L}$)		0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
加标 32.0 $\mu\text{g/L}$ 后 测定值($\mu\text{g/L}$)	1	23.2	24.6	20.8	29.2	28.7	22.9	24.2	25.2	24.0	22.9
	2	22.7	22.8	24.0	22.0	23.4	23.1	25.9	22.8	25.2	20.8
	3	21.3	21.9	18.5	20.0	19.6	21.2	25.1	25.1	22.5	21.0
	4	20.5	24.8	19.0	27.0	24.6	26.0	28.2	27.5	23.8	24.5
	5	22.9	21.2	18.6	28.7	27.5	21.6	23.9	25.1	23.6	21.2
	6	18.4	19.7	21.5	22.8	22.1	22.0	24.2	20.3	24.4	22.1

平均值 \bar{x}_4 ($\mu\text{g/L}$)	21.5	22.5	20.4	25.0	24.3	22.8	25.2	24.3	23.9	22.1
加标回收率(%)	67.2	70.4	63.8	78.0	75.9	71.3	78.9	76.0	74.7	69.0

表 1.4-21 液液萃取生活污水中浓度加标测试数据

平行样品编号		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
样品测定值 ($\mu\text{g/L}$)	1	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
	2	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
	3	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
平均值 \bar{x}_4 ($\mu\text{g/L}$)		0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
加标 2.00 $\mu\text{g/L}$ 后 测定值($\mu\text{g/L}$)	1	1.37	1.32	1.23	1.71	1.86	1.39	1.52	1.55	1.64	1.76
	2	1.09	1.28	1.18	1.72	1.83	1.24	1.56	1.80	1.82	1.68
	3	1.22	1.04	1.00	1.55	1.80	1.27	1.63	1.48	1.28	1.26
	4	1.07	1.31	1.40	1.75	1.56	1.30	1.87	1.98	1.84	1.65
	5	1.23	1.36	1.42	1.57	1.55	1.51	1.71	1.76	1.59	1.62
	6	1.35	1.27	1.61	1.51	1.62	1.30	1.29	1.48	1.39	1.33
平均值 \bar{x}_4 ($\mu\text{g/L}$)		1.22	1.26	1.31	1.63	1.70	1.34	1.60	1.67	1.59	1.55
加标回收率(%)		61.2	63.1	65.3	81.6	85.2	66.8	79.9	83.7	79.6	77.6

表 1.4-22 液液萃取工业废水高浓度加标测试数据

平行样品编号		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
样品测定值 ($\mu\text{g/L}$)	1	0.000	0.000	75.6	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	22.1
	2	0.000	0.000	70.6	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	19.6
	3	0.000	0.000	67.6	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	17.7
平均值 \bar{x}_4 ($\mu\text{g/L}$)		0.000	0.000	71.3	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	19.8
加标 32.0 $\mu\text{g/L}$ 后	1	30.2	29.0	97.7	28.3	26.0	28.4	27.2	27.4	27.4	50.8

测定值($\mu\text{g/L}$)	2	26.6	25.2	100	25.4	26.5	26.7	24.7	26.5	26.0	39.2
	3	24.5	26.2	98.1	25.6	28.2	24.8	27.6	26.0	24.9	44.6
	4	29.2	26.3	90.3	22.2	24.8	25.0	23.3	17.9	22.1	45.1
	5	30.2	28.7	95.1	27.4	26.2	27.4	24.4	26.6	29.6	53.7
	6	26.7	27.3	90.1	27.7	28.3	26.5	27.7	27.5	29.3	43.9
平均值 \bar{x}_4 ($\mu\text{g/L}$)		27.9	27.1	95.3	26.1	26.7	26.5	25.8	25.3	26.5	46.2
加标回收率(%)		87.2	84.7	75.1	81.5	83.4	82.7	80.7	79.1	82.9	82.6

1.4.4.3 固相柱萃取准确度测试数据

表 1.4-23 固相柱萃取地表水低浓度加标测试数据

平行样品编号		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
样品测定值 ($\mu\text{g/L}$)	1	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
	2	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
	3	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
平均值 \bar{x}_4 ($\mu\text{g/L}$)		0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
加标 0.20 $\mu\text{g/L}$ 后 测定值($\mu\text{g/L}$)	1	0.190	0.182	0.167	0.183	0.154	0.185	0.137	0.158	0.164	0.195
	2	0.179	0.184	0.253	0.187	0.165	0.199	0.179	0.169	0.162	0.180
	3	0.185	0.181	0.169	0.186	0.152	0.185	0.157	0.165	0.169	0.181
	4	0.157	0.154	0.244	0.156	0.129	0.162	0.132	0.156	0.134	0.202
	5	0.175	0.170	0.246	0.173	0.150	0.173	0.137	0.149	0.166	0.166
	6	0.181	0.183	0.236	0.187	0.173	0.192	0.197	0.172	0.145	0.210
平均值 \bar{x}_4 ($\mu\text{g/L}$)		0.178	0.175	0.219	0.178	0.154	0.183	0.156	0.162	0.157	0.189
加标回收率(%)		88.8	87.7	110	89.2	76.8	91.3	78.2	80.8	78.3	94.5

表 1.4-24 固相柱萃取地表水中浓度加标测试数据

平行样品编号		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
样品测定值 ($\mu\text{g/L}$)	1	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
	2	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
	3	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
平均值 \bar{x}_4 ($\mu\text{g/L}$)		0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
加标 2.00 $\mu\text{g/L}$ 后 测定值($\mu\text{g/L}$)	1	1.58	1.58	1.67	1.59	1.57	1.57	1.56	1.54	1.45	1.44
	2	1.42	1.44	1.51	1.56	1.55	1.45	1.50	1.51	1.45	1.53
	3	1.56	1.54	1.57	1.56	1.56	1.53	1.52	1.52	1.50	1.51
	4	1.40	1.39	1.42	1.42	1.42	1.38	1.39	1.38	1.35	1.35
	5	1.58	1.57	1.68	1.59	1.59	1.58	1.56	1.54	1.52	1.53
	6	1.43	1.44	1.51	1.55	1.54	1.44	1.51	1.50	1.47	1.48
平均值 \bar{x}_4 ($\mu\text{g/L}$)		1.49	1.49	1.56	1.54	1.54	1.49	1.51	1.50	1.46	1.47
加标回收率(%)		74.7	74.6	78.0	77.2	76.9	74.5	75.4	74.9	72.9	73.7

表 1.4-25 固相柱萃取地表水高浓度加标测试数据

平行样品编号		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
样品测定值 ($\mu\text{g/L}$)	1	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
	2	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
	3	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
平均值 \bar{x}_4 ($\mu\text{g/L}$)		0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
加标 32.0 $\mu\text{g/L}$ 后 测定值($\mu\text{g/L}$)	1	22.4	22.8	23.2	23.4	23.2	22.4	22.1	25.3	24.4	24.7
	2	21.2	21.7	22.1	22.5	22.2	21.5	21.4	22.0	22.0	22.4
	3	23.2	23.3	23.9	24.1	24.1	23.7	19.4	23.4	24.4	25.3
	4	22.1	23.2	23.6	24.2	24.2	22.7	24.5	24.6	25.5	25.7
	5	21.8	23.3	23.8	23.6	23.6	22.6	22.3	24.6	26.8	27.3
	6	22.1	22.9	21.7	22.7	22.0	21.3	23.3	21.4	22.0	21.7
平均值 \bar{x}_4 ($\mu\text{g/L}$)		22.1	22.8	23.0	23.4	23.2	22.4	22.2	23.6	24.2	24.5

加标回收率(%)	69.2	71.4	72.0	73.2	72.5	69.9	69.3	73.6	75.6	76.6
----------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------

1.5 农业部农产品监督检验中心（青岛）原始测试数据

1.5.1 方法检出限、测定下限测试数据

表 1.5-1 直接进样检出限、测定下限汇总表

平行样品编号	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	
测定结果 (mg/L)	1	0.018	0.020	0.020	0.020	0.022	0.021	0.020	0.020	0.019	0.018
	2	0.019	0.020	0.019	0.019	0.021	0.021	0.021	0.021	0.018	0.020
	3	0.021	0.018	0.017	0.016	0.018	0.019	0.017	0.018	0.021	0.018
	4	0.019	0.020	0.020	0.019	0.022	0.021	0.021	0.021	0.021	0.019
	5	0.020	0.020	0.020	0.020	0.020	0.021	0.020	0.020	0.021	0.020
	6	0.022	0.018	0.017	0.017	0.019	0.020	0.019	0.019	0.022	0.019
	7	0.019	0.016	0.015	0.015	0.022	0.021	0.018	0.019	0.023	0.016
平均值 \bar{x} (mg/L)	0.020	0.019	0.018	0.018	0.020	0.021	0.019	0.020	0.021	0.019	
标准偏差 S (mg/L)	0.001	0.001	0.002	0.002	0.002	0.001	0.002	0.001	0.002	0.001	
t 值	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	
方法检出限(mg/L)	0.003	0.003	0.006	0.006	0.006	0.003	0.006	0.003	0.006	0.003	
测定下限(mg/L)	0.012	0.012	0.024	0.024	0.024	0.012	0.024	0.012	0.024	0.012	

表 1.5-2 液液萃取检出限、测定下限汇总表

平行样品编号	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	
测定结果 ($\mu\text{g/L}$)	1	0.057	0.056	0.052	0.058	0.048	0.042	0.055	0.058	0.056	0.068
	2	0.059	0.058	0.056	0.061	0.077	0.072	0.057	0.060	0.062	0.075
	3	0.045	0.066	0.053	0.055	0.044	0.041	0.055	0.055	0.050	0.062
	4	0.046	0.066	0.054	0.054	0.037	0.037	0.051	0.050	0.051	0.064

	5	0.060	0.075	0.062	0.064	0.051	0.044	0.071	0.063	0.068	0.066
	6	0.051	0.060	0.064	0.062	0.070	0.066	0.068	0.064	0.058	0.067
	7	0.045	0.053	0.052	0.053	0.065	0.062	0.053	0.055	0.058	0.063
平均值 \bar{x} ($\mu\text{g/L}$)		0.052	0.062	0.056	0.058	0.056	0.052	0.059	0.058	0.058	0.066
标准偏差 S ($\mu\text{g/L}$)		0.007	0.008	0.005	0.004	0.015	0.014	0.008	0.005	0.006	0.004
t 值		3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143
方法检出限($\mu\text{g/L}$)		0.03	0.03	0.02	0.02	0.05	0.05	0.03	0.02	0.02	0.02
测定下限($\mu\text{g/L}$)		0.12	0.12	0.08	0.08	0.20	0.20	0.12	0.08	0.08	0.08

表 1.5-3 固相柱萃取检出限、测定下限汇总表

平行样品编号	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	
测定结果 ($\mu\text{g/L}$)	1	0.062	0.055	0.050	0.053	0.042	0.036	0.060	0.057	0.064	0.058
	2	0.058	0.051	0.047	0.049	0.045	0.038	0.051	0.052	0.052	0.052
	3	0.062	0.048	0.044	0.047	0.069	0.063	0.051	0.046	0.048	0.044
	4	0.068	0.057	0.050	0.052	0.042	0.038	0.064	0.055	0.050	0.054
	5	0.056	0.053	0.048	0.050	0.044	0.038	0.053	0.060	0.043	0.045
	6	0.055	0.050	0.044	0.046	0.037	0.034	0.052	0.049	0.042	0.048
	7	0.053	0.049	0.040	0.046	0.039	0.035	0.054	0.050	0.044	0.045
平均值 \bar{x} ($\mu\text{g/L}$)		0.059	0.052	0.046	0.049	0.045	0.040	0.055	0.053	0.049	0.049
标准偏差 S ($\mu\text{g/L}$)		0.005	0.003	0.003	0.003	0.011	0.010	0.005	0.005	0.008	0.005
t 值		3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143
方法检出限($\mu\text{g/L}$)		0.02	0.01	0.01	0.01	0.04	0.04	0.02	0.02	0.03	0.02
测定下限($\mu\text{g/L}$)		0.08	0.04	0.04	0.04	0.16	0.16	0.08	0.08	0.12	0.08

1.5.3 方法精密度测试数据

1.5.3.1 直接进样精密度测试数据

表 1.5-4 直接进样低浓度精密度数据

平行样品编号		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
0.02mg/L	1	0.020	0.020	0.021	0.020	0.020	0.020	0.020	0.020	0.020	0.021
	2	0.020	0.019	0.021	0.020	0.020	0.020	0.020	0.020	0.020	0.021
	3	0.020	0.020	0.020	0.019	0.021	0.020	0.020	0.020	0.021	0.021
	4	0.021	0.020	0.021	0.020	0.020	0.020	0.021	0.020	0.021	0.021
	5	0.023	0.020	0.020	0.019	0.021	0.021	0.021	0.020	0.021	0.022
	6	0.020	0.020	0.021	0.020	0.021	0.021	0.020	0.020	0.021	0.021
平均值 \bar{x}_5 ($\mu\text{g/L}$)		0.021	0.020	0.020	0.020	0.021	0.021	0.020	0.020	0.021	0.021
标准偏差 S_5 ($\mu\text{g/L}$)		0.001	0.0002	0.0003	0.0003	0.0005	0.0004	0.0004	0.0002	0.0005	0.0003
相对标准偏差 RSD_5 (%)		5.9	0.9	1.5	1.5	2.6	1.7	1.9	1.1	2.5	1.6

表 1.5-5 直接进样中浓度精密度数据

平行样品编号		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
0.50mg/L	1	0.514	0.507	0.500	0.510	0.508	0.496	0.503	0.479	0.494	0.501
	2	0.507	0.498	0.503	0.505	0.501	0.497	0.530	0.480	0.516	0.532
	3	0.504	0.496	0.495	0.501	0.507	0.498	0.498	0.491	0.504	0.501
	4	0.507	0.503	0.503	0.506	0.506	0.500	0.503	0.487	0.502	0.508
	5	0.504	0.497	0.501	0.503	0.498	0.500	0.482	0.497	0.509	0.538
	6	0.496	0.503	0.499	0.499	0.497	0.502	0.500	0.500	0.502	0.500
平均值 \bar{x}_5 ($\mu\text{g/L}$)		0.505	0.501	0.500	0.504	0.503	0.499	0.503	0.489	0.505	0.513
标准偏差 S_5 ($\mu\text{g/L}$)		0.006	0.004	0.003	0.004	0.005	0.002	0.016	0.009	0.007	0.017
相对标准偏差 RSD_5 (%)		1.2	0.9	0.6	0.8	1.0	0.4	3.1	1.8	1.5	3.3

表 1.5-6 直接进样高浓度精密度数据

平行样品编号	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	
8.00mg/L	1	7.85	7.82	7.83	7.86	7.85	7.82	7.87	7.89	7.88	7.91
	2	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00
	3	8.03	8.01	8.00	7.99	7.99	8.01	7.99	7.99	7.99	8.01
	4	7.99	7.89	7.88	7.86	7.86	7.92	7.92	7.89	7.95	7.90
	5	8.06	8.08	8.08	8.05	8.03	8.12	8.05	7.98	8.07	8.09
	6	8.08	8.10	8.10	8.07	8.03	8.14	8.07	8.03	8.07	8.13
平均值 \bar{x}_5 ($\mu\text{g/L}$)	8.00	7.98	7.98	7.97	7.96	8.00	7.98	7.96	7.99	8.01	
标准偏差 S_5 ($\mu\text{g/L}$)	0.08	0.11	0.11	0.09	0.08	0.12	0.08	0.06	0.07	0.09	
相对标准偏差 RSD_5 (%)	1.0	1.4	1.4	1.1	1.0	1.5	1.0	0.8	0.9	1.1	

1.5.3.2 液液萃取精密度测试数据

表 1.5-7 液液萃取低浓度精密度数据

平行样品编号	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	
0.20 $\mu\text{g/L}$	1	0.196	0.167	0.168	0.156	0.154	0.160	0.156	0.179	0.168	0.148
	2	0.193	0.187	0.182	0.177	0.165	0.161	0.183	0.165	0.192	0.173
	3	0.195	0.189	0.279	0.190	0.159	0.162	0.195	0.160	0.175	0.176
	4	0.193	0.187	0.191	0.170	0.163	0.160	0.169	0.144	0.174	0.161
	5	0.181	0.196	0.185	0.171	0.155	0.180	0.165	0.165	0.154	0.154
	6	0.179	0.175	0.191	0.200	0.178	0.175	0.175	0.168	0.156	0.175
平均值 \bar{x}_5 ($\mu\text{g/L}$)	0.190	0.184	0.199	0.177	0.162	0.166	0.174	0.164	0.170	0.165	
标准偏差 S_5 ($\mu\text{g/L}$)	0.007	0.011	0.040	0.016	0.009	0.009	0.014	0.011	0.014	0.012	
相对标准偏差 RSD_5 (%)	3.9	5.7	20	8.8	5.4	5.3	7.9	7.0	8.2	7.2	

表 1.5-8 液液萃取中浓度精密度数据

平行样品编号	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
--------	------	------	-----	------	------	-----	------	------	------	------

2.00 $\mu\text{g/L}$	1	1.64	1.75	1.77	1.90	1.72	1.71	1.75	1.88	1.80	1.82
	2	1.70	1.81	1.82	1.98	1.78	1.79	1.83	1.97	1.85	1.88
	3	1.70	1.72	1.74	1.79	1.70	1.70	1.74	1.81	1.78	1.69
	4	1.65	1.70	1.71	1.80	1.68	1.69	1.72	1.80	1.75	1.77
	5	1.89	1.93	1.96	2.00	1.91	1.91	1.94	1.99	1.97	1.99
	6	1.76	1.79	1.82	1.83	1.78	1.78	1.80	1.85	1.80	1.79
平均值 \bar{x}_5 ($\mu\text{g/L}$)		1.72	1.78	1.80	1.88	1.76	1.76	1.80	1.88	1.83	1.82
标准偏差 S_5 ($\mu\text{g/L}$)		0.09	0.08	0.09	0.09	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.10
相对标准偏差 RSD_5 (%)		5.2	4.5	5.0	4.8	4.5	4.5	4.4	4.3	4.4	5.5

表 1.5-9 液液萃取高浓度精密度数据

平行样品编号	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	
32.0 $\mu\text{g/L}$	1	27.9	29.1	29.2	30.4	28.8	29.2	29.1	30.2	28.0	26.4
	2	27.2	28.3	28.2	30.8	28.1	28.0	28.9	30.2	28.5	29.6
	3	28.5	29.2	29.1	30.4	28.9	29.0	29.5	30.4	29.2	29.0
	4	28.0	29.4	29.4	31.0	28.8	29.5	29.4	30.6	29.4	29.4
	5	27.9	29.1	29.1	31.0	28.6	29.0	29.4	30.5	29.0	30.2
	6	27.5	28.2	28.3	29.2	27.8	28.2	28.4	28.9	28.0	27.3
平均值 \bar{x}_5 ($\mu\text{g/L}$)		27.8	28.9	28.9	30.5	28.5	28.8	29.1	30.2	28.7	28.7
标准偏差 S_5 ($\mu\text{g/L}$)		0.44	0.51	0.49	0.68	0.44	0.57	0.42	0.62	0.61	1.47
相对标准偏差 RSD_5 (%)		1.6	1.8	1.7	2.2	1.5	2.0	1.4	2.1	2.1	5.1

表 1.5-10 液液萃取生活污水中浓度精密度数据

平行样品编号	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
--------	------	------	-----	------	------	-----	------	------	------	------

2.00 $\mu\text{g/L}$	1	1.62	1.86	1.84	1.43	2.02	1.42	1.53	1.76	1.49	1.34
	2	1.60	2.01	1.77	1.40	2.14	1.47	1.78	1.92	1.64	1.56
	3	2.21	1.99	1.93	1.53	2.11	1.48	1.64	1.77	1.50	1.38
	4	2.09	1.97	1.95	1.58	2.10	1.40	1.68	1.84	1.52	1.46
	5	2.19	1.98	1.84	1.62	1.68	1.22	1.67	1.94	1.31	1.58
	6	2.26	2.01	1.89	1.64	1.92	1.49	1.71	1.88	1.33	1.75
平均值 \bar{x}_5 ($\mu\text{g/L}$)		1.99	1.97	1.87	1.53	2.00	1.41	1.67	1.85	1.47	1.51
标准偏差 S_5 ($\mu\text{g/L}$)		0.30	0.06	0.07	0.10	0.17	0.10	0.08	0.07	0.12	0.15
相对标准偏差 RSD_5 (%)		15	2.9	3.6	6.5	8.7	7.2	4.9	4.0	8.5	9.8

表 1.5-11 液液萃取工业废水高浓度精密度数据

平行样品编号		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
32.0 $\mu\text{g/L}$	1	23.5	24.5	31.9	25.7	23.3	23.3	24.9	31.0	19.6	20.1
	2	21.2	20.9	24.2	18.0	19.7	18.7	20.7	28.3	15.0	14.4
	3	18.3	20.7	26.8	20.6	22.1	20.2	20.9	32.5	19.6	18.0
	4	21.3	21.4	27.5	21.3	20.5	19.5	21.5	31.5	16.2	15.4
	5	19.1	18.7	24.4	18.2	17.4	17.6	19.2	28.7	16.5	17.4
	6	20.4	21.9	27.3	21.1	21.1	18.9	17.0	29.5	15.6	13.5
平均值 \bar{x}_5 ($\mu\text{g/L}$)		20.6	21.4	27.0	20.8	20.7	19.7	20.7	30.2	17.1	16.5
标准偏差 S_5 ($\mu\text{g/L}$)		1.83	1.88	2.79	2.79	2.04	1.94	2.63	1.68	2.02	2.48
相对标准偏差 RSD_5 (%)		8.8	8.8	10	13	9.9	9.9	13	5.5	12	15

1.5.3.3 固相柱萃取精密度测试数据

表 1.5-12 固相柱萃取低浓度精密度数据

平行样品编号		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
0.20 $\mu\text{g/L}$	1	0.161	0.134	0.177	0.131	0.141	0.128	0.147	0.177	0.114	0.170

	2	0.166	0.117	0.173	0.118	0.124	0.122	0.141	0.175	0.143	0.177
	3	0.157	0.151	0.175	0.128	0.119	0.126	0.151	0.171	0.148	0.157
	4	0.169	0.142	0.184	0.143	0.144	0.128	0.152	0.190	0.146	0.170
	5	0.184	0.157	0.193	0.146	0.149	0.141	0.157	0.172	0.151	0.168
	6	0.185	0.134	0.179	0.142	0.128	0.133	0.168	0.168	0.132	0.180
平均值 \bar{x}_5 ($\mu\text{g/L}$)		0.170	0.139	0.180	0.135	0.134	0.130	0.153	0.176	0.139	0.170
标准偏差 S_5 ($\mu\text{g/L}$)		0.012	0.014	0.007	0.011	0.012	0.007	0.009	0.008	0.014	0.008
相对标准偏差 RSD_5 (%)		6.9	10	4.1	8.0	9.0	5.1	6.0	4.4	10	4.7

表 1.5-13 固相柱萃取中浓度精密度数据

平行样品编号	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	
2.00 $\mu\text{g/L}$	1	1.36	1.68	1.70	1.74	1.85	1.64	1.83	1.89	1.71	1.61
	2	1.43	1.71	1.76	1.80	1.90	1.70	1.91	1.98	1.80	1.66
	3	1.29	1.61	1.62	1.63	1.78	1.51	1.77	1.80	1.63	1.46
	4	1.20	1.55	1.69	1.53	1.69	1.59	1.81	2.09	1.79	2.31
	5	1.22	1.88	1.65	1.76	1.80	1.64	1.90	1.87	1.78	1.55
	6	1.37	1.69	1.80	1.80	1.95	1.78	2.02	2.13	1.96	1.74
平均值 \bar{x}_5 ($\mu\text{g/L}$)		1.31	1.69	1.70	1.71	1.83	1.64	1.87	1.96	1.78	1.72
标准偏差 S_5 ($\mu\text{g/L}$)		0.09	0.11	0.07	0.11	0.09	0.09	0.09	0.13	0.11	0.30
相对标准偏差 RSD_5 (%)		6.9	6.5	4.1	6.4	4.9	5.5	4.8	6.6	6.2	17

表 1.5-14 固相柱萃取高浓度精密度数据

平行样品编号	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
--------	------	------	-----	------	------	-----	------	------	------	------

32.0 $\mu\text{g/L}$	1	30.4	26.4	26.4	30.7	28.7	25.9	29.7	32.0	29.4	26.7
	2	25.8	23.2	24.6	27.4	26.1	25.0	27.2	28.9	27.4	25.0
	3	28.0	24.2	24.7	28.7	27.2	24.5	27.8	29.6	27.6	24.0
	4	27.5	24.0	24.4	28.1	26.2	24.3	26.7	28.3	26.8	25.6
	5	27.2	23.0	23.4	27.4	26.4	23.3	27.6	29.3	27.2	23.2
	6	24.9	21.7	22.3	24.5	24.4	21.6	24.6	25.7	23.4	19.2
平均值 \bar{x}_5 ($\mu\text{g/L}$)		27.3	23.8	24.3	27.8	26.5	24.1	27.3	29.0	27.0	23.9
标准偏差 S_5 ($\mu\text{g/L}$)		1.91	1.58	1.38	2.02	1.43	1.49	1.67	2.05	1.97	2.61
相对标准偏差 RSD_5 (%)		7.0	6.7	5.7	7.3	5.4	6.2	6.1	7.1	7.3	11

1.5.4 方法准确度测试数据

1.5.4.1 直接进样准确度测试数据

表 1.5-15 直接进样工业废水低浓度加标测试数据

平行样品编号		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
样品测定值(mg/L)	1	0.000	0.019	0.010	0.000	0.000	0.000	0.000	0.015	0.000	0.082
	2	0.000	0.015	0.017	0.000	0.000	0.000	0.000	0.017	0.000	0.074
	3	0.000	0.017	0.013	0.000	0.000	0.000	0.000	0.016	0.000	0.077
平均值 \bar{x}_5 (mg/L)		0.000	0.017	0.014	0.000	0.000	0.000	0.000	0.016	0.000	0.078
加标 0.50mg/L 后 测定值(mg/L)	1	0.505	0.517	0.516	0.508	0.506	0.503	0.508	0.528	0.520	0.569
	2	0.513	0.513	0.513	0.507	0.505	0.506	0.507	0.522	0.517	0.578
	3	0.500	0.514	0.510	0.507	0.501	0.504	0.502	0.517	0.514	0.560
	4	0.505	0.514	0.513	0.505	0.501	0.506	0.502	0.516	0.510	0.574
	5	0.495	0.513	0.510	0.504	0.499	0.503	0.501	0.517	0.508	0.568
	6	0.498	0.512	0.511	0.502	0.498	0.504	0.498	0.514	0.508	0.557
平均值 \bar{x}_5 (mg/L)		0.503	0.514	0.512	0.506	0.502	0.504	0.503	0.519	0.513	0.568
加标回收率(%)		101	99.4	99.7	101	100	101	101	101	103	97.9

表 1.5-16 直接进样工业废水中浓度加标测试数据

平行样品编号		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
样品测定值(mg/L)	1	0.072	0.261	0.188	0.011	0.000	0.000	0.000	0.324	0.000	1.51
	2	0.065	0.280	0.186	0.014	0.000	0.000	0.000	0.319	0.000	1.50
	3	0.069	0.268	0.187	0.012	0.000	0.000	0.000	0.321	0.000	1.51
平均值 \bar{x}_5 (mg/L)		0.068	0.270	0.187	0.012	0.000	0.000	0.000	0.322	0.000	1.51
加标 0.50mg/L 后测定值 (mg/L)	1	0.566	0.770	0.783	0.513	0.500	0.509	0.499	0.882	0.507	1.92
	2	0.568	0.775	0.780	0.518	0.506	0.515	0.507	0.896	0.514	1.90
	3	0.564	0.776	0.785	0.518	0.505	0.513	0.509	0.874	0.517	1.90
	4	0.564	0.774	0.778	0.514	0.500	0.510	0.506	0.885	0.512	1.89
	5	0.561	0.772	0.777	0.512	0.499	0.509	0.501	0.889	0.504	1.89
	6	0.560	0.772	0.777	0.513	0.500	0.511	0.501	0.874	0.509	1.89
平均值 \bar{x}_5 (mg/L)		0.564	0.773	0.780	0.515	0.502	0.511	0.504	0.883	0.511	1.90
加标回收率(%)		99.1	101	119	100	100	102	101	112	102	78.7

表 1.5-17 直接进样工业废水高浓度加标测试数据

平行样品编号		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
样品测定值(mg/L)	1	0.299	1.24	0.769	0.032	0.000	0.017	0.000	1.39	0.000	0.000
	2	0.300	1.24	0.766	0.031	0.000	0.017	0.000	1.39	0.000	0.000
	3	0.299	1.24	0.768	0.031	0.000	0.017	0.000	1.39	0.000	0.000
平均值 \bar{x}_5 (mg/L)		0.300	1.24	0.768	0.031	0.000	0.017	0.000	1.39	0.000	0.000
加标 0.50mg/L 后测定值 (mg/L)	1	0.837	1.73	1.32	0.558	0.505	0.516	0.508	1.88	0.453	0.521
	2	0.836	1.71	1.29	0.558	0.504	0.515	0.496	1.88	0.454	0.513
	3	0.831	1.71	1.3	0.558	0.503	0.513	0.509	1.89	0.452	0.511

	4	0.839	1.71	1.31	0.549	0.506	0.511	0.510	1.86	0.443	0.518
	5	0.856	1.71	1.32	0.558	0.499	0.509	0.501	1.87	0.451	0.519
	6	0.824	1.70	1.31	0.553	0.500	0.511	0.501	1.86	0.445	0.503
平均值 \bar{x}_5 (mg/L)		0.837	1.71	1.31	0.556	0.503	0.513	0.504	1.87	0.450	0.514
加标回收率(%)		108	94.3	108	105	101	99.2	101	96.7	89.9	103

1.5.4.2 液液萃取准确度测试数据

表 1.5-18 液液萃取地表水低浓度加标测试数据

平行样品编号		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
样品测定值 ($\mu\text{g/L}$)	1	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
	2	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
	3	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
平均值 \bar{x}_5 ($\mu\text{g/L}$)		0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
加标 0.20 $\mu\text{g/L}$ 后 测定值($\mu\text{g/L}$)	1	0.196	0.167	0.168	0.156	0.154	0.160	0.156	0.179	0.168	0.148
	2	0.193	0.187	0.182	0.177	0.165	0.161	0.183	0.165	0.192	0.173
	3	0.195	0.189	0.279	0.190	0.159	0.162	0.195	0.160	0.175	0.176
	4	0.193	0.187	0.191	0.170	0.163	0.160	0.169	0.144	0.174	0.161
	5	0.181	0.196	0.185	0.171	0.155	0.180	0.165	0.165	0.154	0.154
	6	0.179	0.175	0.191	0.200	0.178	0.175	0.175	0.168	0.156	0.175
平均值 \bar{x}_5 ($\mu\text{g/L}$)		0.190	0.184	0.199	0.177	0.162	0.166	0.174	0.164	0.170	0.165
加标回收率(%)		94.8	91.8	99.7	88.7	81.2	83.2	86.9	81.8	84.9	82.3

表 1.5-19 液液萃取地表水中浓度加标测试数据

平行样品编号		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
样品测定值 ($\mu\text{g/L}$)	1	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
	2	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000

	3	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
平均值 \bar{x}_5 ($\mu\text{g/L}$)		0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
加标 2.00 $\mu\text{g/L}$ 后测定值 ($\mu\text{g/L}$)	1	1.64	1.75	1.77	1.90	1.72	1.71	1.75	1.88	1.80	1.82
	2	1.70	1.81	1.82	1.98	1.78	1.79	1.83	1.97	1.85	1.88
	3	1.70	1.72	1.74	1.79	1.70	1.70	1.74	1.81	1.78	1.69
	4	1.65	1.70	1.71	1.80	1.68	1.69	1.72	1.80	1.75	1.77
	5	1.89	1.93	1.96	2.00	1.91	1.91	1.94	1.99	1.97	1.99
	6	1.76	1.79	1.82	1.83	1.78	1.78	1.80	1.85	1.80	1.79
平均值 \bar{x}_5 ($\mu\text{g/L}$)		1.72	1.78	1.80	1.88	1.76	1.76	1.80	1.88	1.83	1.82
加标回收率(%)		86.2	89.2	90.2	94.2	88.1	88.2	89.8	94.2	91.3	91.2

表 1.5-20 液液萃取地表水高浓度加标测试数据

平行样品编号	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	
样品测定值 ($\mu\text{g/L}$)	1	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	
	2	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	
	3	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	
平均值 \bar{x}_5 ($\mu\text{g/L}$)		0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	
加标 32.0 $\mu\text{g/L}$ 后测定值 ($\mu\text{g/L}$)	1	27.9	29.1	29.2	30.4	28.8	29.2	29.1	30.2	28.0	26.4
	2	27.2	28.3	28.2	30.8	28.1	28.0	28.9	30.2	28.5	29.6
	3	28.5	29.2	29.1	30.4	28.9	29.0	29.5	30.4	29.2	29.0
	4	28.0	29.4	29.4	31.0	28.8	29.5	29.4	30.6	29.4	29.4
	5	27.9	29.1	29.1	31.0	28.6	29.0	29.4	30.5	29.0	30.2
	6	27.5	28.2	28.3	29.2	27.8	28.2	28.4	28.9	28.0	27.3
平均值 \bar{x}_5 ($\mu\text{g/L}$)		27.8	28.9	28.9	30.5	28.5	28.8	29.1	30.2	28.7	28.7
加标回收率(%)		87.0	90.3	90.3	95.2	89.1	90.1	91.0	94.3	89.6	89.6

表 1.5-21 液液萃取生活污水中浓度加标测试数据

平行样品编号		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
样品测定值 ($\mu\text{g/L}$)	1	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
	2	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
	3	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
平均值 \bar{x}_5 ($\mu\text{g/L}$)		0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
加标 2.00 $\mu\text{g/L}$ 后 测定值($\mu\text{g/L}$)	1	1.62	1.86	1.84	1.43	2.02	1.42	1.53	1.76	1.49	1.34
	2	1.60	2.01	1.77	1.40	2.14	1.47	1.78	1.92	1.64	1.56
	3	2.21	1.99	1.93	1.53	2.11	1.48	1.64	1.77	1.50	1.38
	4	2.09	1.97	1.95	1.58	2.10	1.40	1.68	1.84	1.52	1.46
	5	2.19	1.98	1.84	1.62	1.68	1.22	1.67	1.94	1.31	1.58
	6	2.26	2.01	1.89	1.64	1.92	1.49	1.71	1.88	1.33	1.75
平均值 \bar{x}_5 ($\mu\text{g/L}$)		1.99	1.97	1.87	1.53	2.00	1.41	1.67	1.85	1.47	1.51
加标回收率(%)		99.5	98.4	93.6	76.5	99.8	70.6	83.4	92.6	73.3	75.6

表 1.5-22 液液萃取工业废水高浓度加标测试数据

平行样品编号		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
样品测定值 ($\mu\text{g/L}$)	1	0.000	0.856	1.24	0.000	0.000	0.000	0.000	1.04	0.000	5.20
	2	0.000	0.884	1.27	0.000	0.000	0.000	0.000	1.13	0.000	5.36
	3	0.000	0.869	1.25	0.000	0.000	0.000	0.000	1.10	0.000	5.29
平均值 \bar{x}_5 ($\mu\text{g/L}$)		0.000	0.870	1.25	0.000	0.000	0.000	0.000	1.09	0.000	5.28
加标 32.0 $\mu\text{g/L}$ 后 测定值($\mu\text{g/L}$)	1	28.5	31.2	31.3	32.8	30.4	30.0	30.7	34.1	30.6	36.2
	2	24.8	27.7	27.8	29.4	26.9	27.0	26.2	29.8	27.3	31.2
	3	27.0	29.5	29.8	31.0	28.8	28.5	29.1	31.9	28.8	34.4
	4	29.0	31.2	31.5	32.3	30.5	30.2	30.7	33.4	30.8	35.5

	5	28.9	31.4	31.6	32.8	30.6	30.4	30.7	33.7	30.7	36.0
	6	27.9	30.1	30.6	31.3	29.2	29.1	29.2	31.9	29.0	34.6
平均值 \bar{x}_5 ($\mu\text{g/L}$)		27.7	30.2	30.4	31.6	29.4	29.2	29.4	32.5	29.6	34.7
加标回收率(%)		86.5	91.6	91.2	98.8	91.8	91.3	92.0	98.1	92.4	91.8

1.5.4.3 固相柱萃取准确度测试数据

表 1.5-23 固相柱萃取地表水低浓度加标测试数据

平行样品编号		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
样品测定值 ($\mu\text{g/L}$)	1	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
	2	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
	3	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
平均值 \bar{x}_5 ($\mu\text{g/L}$)		0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
加标 0.20 $\mu\text{g/L}$ 后测定值 ($\mu\text{g/L}$)	1	0.161	0.134	0.177	0.131	0.141	0.128	0.147	0.177	0.114	0.170
	2	0.166	0.117	0.173	0.118	0.124	0.122	0.141	0.175	0.143	0.177
	3	0.157	0.151	0.175	0.128	0.119	0.126	0.151	0.171	0.148	0.157
	4	0.169	0.142	0.184	0.143	0.144	0.128	0.152	0.190	0.146	0.170
	5	0.184	0.157	0.193	0.146	0.149	0.141	0.157	0.172	0.151	0.168
	6	0.185	0.134	0.179	0.142	0.128	0.133	0.168	0.168	0.132	0.180
平均值 \bar{x}_5 ($\mu\text{g/L}$)		0.170	0.139	0.180	0.135	0.134	0.130	0.153	0.176	0.139	0.170
加标回收率(%)		85.2	69.6	90.1	67.3	67.1	64.8	76.3	87.8	69.5	85.2

表 1.5-24 固相柱萃取地表水中浓度加标测试数据

平行样品编号		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
样品测定值 ($\mu\text{g/L}$)	1	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
	2	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000

	3	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
平均值 \bar{x}_5 ($\mu\text{g/L}$)		0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
加标 2.00 $\mu\text{g/L}$ 后 测定值($\mu\text{g/L}$)	1	1.36	1.68	1.70	1.74	1.85	1.64	1.83	1.89	1.71	1.61
	2	1.43	1.71	1.76	1.80	1.90	1.70	1.91	1.98	1.80	1.66
	3	1.29	1.61	1.62	1.63	1.78	1.51	1.77	1.80	1.63	1.46
	4	1.20	1.55	1.69	1.53	1.69	1.59	1.81	2.09	1.79	2.31
	5	1.22	1.88	1.65	1.76	1.80	1.64	1.90	1.87	1.78	1.55
	6	1.37	1.69	1.80	1.80	1.95	1.78	2.02	2.13	1.96	1.74
平均值 \bar{x}_5 ($\mu\text{g/L}$)		1.31	1.69	1.70	1.71	1.83	1.64	1.87	1.96	1.78	1.72
加标回收率(%)		65.6	84.3	85.2	85.5	91.4	82.2	93.7	98.0	88.9	86.1

表 1.5-25 固相柱萃取地表水高浓度加标测试数据

平行样品编号		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
样品测定值($\mu\text{g/L}$)	1	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
	2	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
	3	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
平均值 \bar{x}_5 ($\mu\text{g/L}$)		0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
加标 32.0 $\mu\text{g/L}$ 后 测定值($\mu\text{g/L}$)	1	30.4	26.4	26.4	30.7	28.7	25.9	29.7	32.0	29.4	26.7
	2	25.8	23.2	24.6	27.4	26.1	25.0	27.2	28.9	27.4	25.0
	3	28.0	24.2	24.7	28.7	27.2	24.5	27.8	29.6	27.6	24.0
	4	27.5	24.0	24.4	28.1	26.2	24.3	26.7	28.3	26.8	25.6
	5	27.2	23.0	23.4	27.4	26.4	23.3	27.6	29.3	27.2	23.2
	6	24.9	21.7	22.3	24.5	24.4	21.6	24.6	25.7	23.4	19.2
平均值 \bar{x}_5 ($\mu\text{g/L}$)		27.3	23.8	24.3	27.8	26.5	24.1	27.3	29.0	27.0	23.9
加标回收率(%)		85.4	74.3	75.9	86.9	82.8	75.3	85.2	90.6	84.2	74.8

1.6 山东省淄博市环境监测站原始测试数据

1.6.1 方法检出限、测定下限测试数据

表 1.6-1 直接进样检出限、测定下限汇总表

平行样品编号	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	
测定结果 (mg/L)	1	0.008	0.010	0.010	0.010	0.008	0.007	0.006	0.010	0.008	0.009
	2	0.007	0.009	0.010	0.008	0.008	0.007	0.009	0.007	0.010	0.007
	3	0.008	0.010	0.011	0.009	0.010	0.010	0.009	0.008	0.008	0.007
	4	0.008	0.008	0.009	0.010	0.009	0.009	0.007	0.009	0.009	0.007
	5	0.007	0.009	0.010	0.009	0.009	0.008	0.008	0.008	0.009	0.007
	6	0.008	0.009	0.010	0.009	0.009	0.010	0.009	0.008	0.008	0.008
	7	0.008	0.009	0.009	0.009	0.009	0.009	0.008	0.008	0.008	0.008
平均值 \bar{x} (mg/L)	0.008	0.009	0.010	0.009	0.009	0.009	0.008	0.008	0.009	0.008	
标准偏差 S (mg/L)	0.0005	0.0006	0.0007	0.0006	0.0007	0.0011	0.0010	0.0007	0.0008	0.0005	
t 值	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	
方法检出限(mg/L)	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.003	0.003	0.002	0.003	0.002	
测定下限(mg/L)	0.008	0.008	0.008	0.008	0.008	0.012	0.012	0.008	0.012	0.008	

表 1.6-2 液液萃取检出限、测定下限汇总表

平行样品编号	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	
测定结果 ($\mu\text{g/L}$)	1	0.016	0.014	0.025	0.021	0.019	0.024	0.020	0.016	0.022	0.015
	2	0.016	0.015	0.027	0.023	0.022	0.023	0.021	0.018	0.023	0.016
	3	0.015	0.016	0.023	0.021	0.021	0.022	0.022	0.019	0.020	0.017
	4	0.017	0.020	0.024	0.020	0.014	0.020	0.022	0.019	0.019	0.017
	5	0.017	0.022	0.021	0.022	0.019	0.021	0.021	0.022	0.019	0.017
	6	0.021	0.018	0.021	0.022	0.020	0.020	0.020	0.019	0.022	0.020

	7	0.021	0.019	0.021	0.023	0.016	0.016	0.018	0.021	0.022	0.017
平均值 \bar{x} ($\mu\text{g/L}$)		0.017	0.018	0.023	0.022	0.019	0.021	0.020	0.019	0.021	0.017
标准偏差 S ($\mu\text{g/L}$)		0.002	0.003	0.002	0.001	0.003	0.003	0.001	0.002	0.001	0.001
t 值		3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143
方法检出限($\mu\text{g/L}$)		0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
测定下限($\mu\text{g/L}$)		0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04

表 1.6-3 固相柱萃取检出限、测定下限汇总表

平行样品编号	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	
测定结果 ($\mu\text{g/L}$)	1	0.015	0.014	0.015	0.013	0.015	0.016	0.013	0.013	0.017	0.011
	2	0.019	0.020	0.020	0.019	0.015	0.016	0.014	0.018	0.020	0.017
	3	0.019	0.019	0.020	0.019	0.017	0.019	0.019	0.021	0.017	0.016
	4	0.018	0.017	0.018	0.015	0.017	0.019	0.019	0.020	0.018	0.014
	5	0.018	0.017	0.019	0.016	0.020	0.020	0.020	0.016	0.019	0.016
	6	0.018	0.020	0.018	0.022	0.020	0.018	0.022	0.016	0.015	0.017
	7	0.016	0.013	0.020	0.017	0.017	0.018	0.018	0.016	0.018	0.016
平均值 \bar{x} ($\mu\text{g/L}$)	0.018	0.017	0.018	0.017	0.017	0.018	0.018	0.017	0.018	0.015	
标准偏差 S ($\mu\text{g/L}$)	0.002	0.003	0.002	0.003	0.002	0.002	0.003	0.003	0.002	0.002	
t 值	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	
方法检出限($\mu\text{g/L}$)	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	
测定下限($\mu\text{g/L}$)	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	

1.6.2 方法精密度测试数据

1.6.2.1 直接进样精密度测试数据

表 1.6-4 直接进样低浓度精密度数据

平行样品编号		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
0.020mg/L	1	0.013	0.018	0.021	0.026	0.023	0.016	0.018	0.023	0.018	0.029
	2	0.012	0.015	0.019	0.024	0.024	0.015	0.020	0.021	0.015	0.025
	3	0.017	0.022	0.025	0.032	0.018	0.020	0.022	0.028	0.024	0.031
	4	0.014	0.018	0.021	0.026	0.022	0.016	0.019	0.024	0.020	0.029
	5	0.012	0.019	0.017	0.020	0.029	0.013	0.016	0.023	0.020	0.027
	6	0.016	0.020	0.023	0.027	0.022	0.016	0.017	0.023	0.022	0.028
平均值 \bar{x}_6 (μg/L)		0.014	0.018	0.021	0.026	0.023	0.016	0.019	0.023	0.020	0.028
标准偏差 S_6 (μg/L)		0.002	0.002	0.003	0.004	0.004	0.002	0.002	0.002	0.003	0.002
相对标准偏差 RSD_6 (%)		14	12	14	14	16	15	11	9.5	14	6.2
注：吡嘧磺隆第 3 号实验室 0.024 为离群值，剔除。											

表 1.6-5 直接进样中浓度精密度数据

平行样品编号		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
0.500mg/L	1	0.488	0.479	0.481	0.486	0.542	0.472	0.482	0.483	0.498	0.491
	2	0.509	0.473	0.473	0.480	0.538	0.462	0.478	0.477	0.495	0.481
	3	0.437	0.413	0.416	0.422	0.461	0.411	0.418	0.419	0.433	0.423
	4	0.607	0.536	0.536	0.540	0.609	0.525	0.537	0.534	0.557	0.536
	5	0.436	0.425	0.428	0.432	0.478	0.417	0.424	0.428	0.446	0.434
	6	0.493	0.482	0.483	0.469	0.548	0.477	0.489	0.477	0.507	0.464
平均值 \bar{x}_6 (μg/L)		0.495	0.468	0.469	0.471	0.529	0.461	0.471	0.469	0.489	0.472

标准偏差 S_6 ($\mu\text{g/L}$)	0.063	0.044	0.043	0.042	0.053	0.042	0.044	0.042	0.045	0.041
相对标准偏差 RSD_6 (%)	13	9.5	9.2	9.0	10	9.1	9.4	8.9	9.2	8.7

表 1.6-6 直接进样高浓度精密度数据

平行样品编号	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	
8.00mg/L	1	6.37	6.23	6.27	6.27	7.19	6.36	5.92	5.84	6.40	5.93
	2	7.83	7.66	7.64	7.64	9.18	7.68	7.58	7.50	7.94	7.50
	3	7.33	7.18	7.13	7.13	8.72	7.14	7.21	7.16	7.47	6.92
	4	7.35	7.37	7.34	7.34	8.90	7.30	7.33	7.20	7.74	7.17
	5	5.95	5.86	5.88	5.88	6.97	5.88	5.66	5.61	6.01	5.51
	6	7.75	7.57	7.50	7.50	9.40	7.44	7.68	7.61	7.93	7.30
平均值 \bar{x}_6 ($\mu\text{g/L}$)	7.10	6.98	6.96	6.96	8.39	6.97	6.90	6.82	7.25	6.72	
标准偏差 S_6 ($\mu\text{g/L}$)	0.76	0.75	0.72	0.72	1.04	0.70	0.88	0.87	0.83	0.81	
相对标准偏差 RSD_6 (%)	11	11	10	10	12	10	13	13	12	12	

1.6.2.2 液液萃取精密度测试数据

表 1.6-7 液液萃取地表水低浓度精密度数据

平行样品编号	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	
0.200 $\mu\text{g/L}$	1	0.168	0.163	0.156	0.175	0.146	0.145	0.142	0.138	0.130	0.110
	2	0.163	0.164	0.172	0.145	0.111	0.110	0.111	0.119	0.114	0.135
	3	0.204	0.220	0.200	0.216	0.192	0.118	0.183	0.170	0.174	0.180
	4	0.187	0.180	0.170	0.192	0.149	0.156	0.137	0.157	0.135	0.160
	5	0.179	0.178	0.196	0.177	0.159	0.169	0.144	0.136	0.130	0.117
	6	0.182	0.178	0.175	0.188	0.160	0.155	0.145	0.145	0.132	0.123
平均值 \bar{x}_6 ($\mu\text{g/L}$)	0.181	0.181	0.178	0.182	0.153	0.142	0.144	0.144	0.136	0.138	
标准偏差 S_6 ($\mu\text{g/L}$)	0.015	0.021	0.017	0.023	0.026	0.023	0.023	0.018	0.020	0.027	

相对标准偏差 RSD_6 (%)	8.1	12	9.4	13	17	16	16	12	15	20
--------------------	-----	----	-----	----	----	----	----	----	----	----

表 1.6-8 液液萃取地表水中浓度精密度数据

平行样品编号	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	
2.00 $\mu\text{g/L}$	1	1.83	1.81	1.87	1.82	1.90	1.80	1.69	1.80	1.77	1.65
	2	1.78	1.69	1.74	1.67	1.65	1.69	1.48	1.51	1.33	1.22
	3	1.91	1.76	1.81	1.72	1.71	1.77	1.60	1.61	1.60	1.38
	4	2.01	1.89	1.94	1.76	1.74	1.79	1.51	1.51	1.36	1.21
	5	2.08	1.98	2.05	2.00	1.97	1.92	1.94	1.92	1.97	1.84
	6	1.89	1.79	1.87	1.73	1.75	1.84	1.68	1.69	1.70	1.57
平均值 \bar{x}_6 ($\mu\text{g/L}$)	1.92	1.82	1.88	1.78	1.79	1.80	1.65	1.67	1.62	1.48	
标准偏差 S_6 ($\mu\text{g/L}$)	0.11	0.10	0.11	0.12	0.12	0.08	0.17	0.16	0.25	0.25	
相对标准偏差 RSD_6 (%)	5.7	5.5	5.9	6.7	6.7	4.4	10	9.6	15	17	

表 1.6-9 液液萃取地表水高浓度精密度数据

平行样品编号	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	
32.0 $\mu\text{g/L}$	1	32.0	32.2	32.4	33.6	33.4	31.9	33.2	33.6	33.0	33.4
	2	31.6	30.7	31.0	30.7	30.5	30.7	28.4	28.8	27.3	24.8
	3	32.9	33.1	33.2	34.4	33.1	32.9	32.1	33.2	32.3	32.2
	4	32.4	31.5	31.8	32.0	32.1	31.2	31.6	32.2	30.7	27.8
	5	29.5	30.4	30.7	31.0	30.6	30.6	30.1	30.8	30.1	29.9
	6	30.2	29.8	30.4	28.1	29.8	30.3	29.5	27.9	29.0	28.3
平均值 \bar{x}_6 ($\mu\text{g/L}$)	31.5	31.3	31.6	31.6	31.6	31.3	30.8	31.1	30.4	29.4	
标准偏差 S_6 ($\mu\text{g/L}$)	1.33	1.23	1.08	2.26	1.49	0.98	1.78	2.33	2.08	3.13	
相对标准偏差 RSD_6 (%)	4.2	3.9	3.4	7.1	4.7	3.1	5.8	7.5	6.9	11	

表 1.6-10 液液萃取生活污水中浓度精密度数据

平行样品编号		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
2.00 $\mu\text{g/L}$	1	1.64	1.90	2.12	1.78	2.52	1.74	1.71	2.03	1.94	1.89
	2	1.60	1.91	2.02	1.82	2.48	1.72	1.70	2.01	2.00	1.92
	3	1.72	1.60	1.77	1.51	2.09	1.40	1.39	1.72	1.47	1.50
	4	1.32	1.83	2.01	1.53	2.51	1.62	1.74	2.00	1.67	1.84
	5	1.16	1.72	1.96	1.58	2.48	2.13	1.98	1.72	1.73	1.80
	6	1.36	1.56	1.79	1.73	2.01	1.78	1.53	1.85	1.55	1.57
平均值 \bar{x}_6 ($\mu\text{g/L}$)		1.47	1.75	1.95	1.66	2.35	1.73	1.68	1.89	1.73	1.75
标准偏差 S_6 ($\mu\text{g/L}$)		0.22	0.15	0.14	0.14	0.23	0.24	0.20	0.14	0.21	0.18
相对标准偏差 RSD_6 (%)		15	8.6	7.1	8.2	9.9	14	12	7.6	12	10

表 1.6-11 液液萃取工业废水高浓度精密度数据

平行样品编号		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
32.0 $\mu\text{g/L}$	1	22.9	25.3	22.1	29.3	27.9	28.4	25.8	23.5	26.6	23.1
	2	28.8	27.6	28.6	28.9	29.3	29.8	28.7	23.8	26.8	23.0
	3	26.2	26.4	26.6	29.2	28.0	28.7	26.2	23.6	25.9	22.4
	4	27.1	27.4	28.0	30.4	29.4	29.6	29.0	26.2	28.9	28.6
	5	28.8	29.0	29.5	31.6	30.8	31.0	30.9	27.9	30.6	31.7
	6	28.9	27.8	28.7	29.7	29.5	30.0	28.9	24.5	27.1	23.4
平均值 \bar{x}_6 ($\mu\text{g/L}$)		27.1	27.2	27.2	29.8	29.1	29.6	28.3	24.9	27.6	25.4
标准偏差 S_6 ($\mu\text{g/L}$)		2.37	1.26	2.69	1.00	1.09	0.94	1.92	1.75	1.77	3.86
相对标准偏差 RSD_6 (%)		8.7	4.6	9.9	3.3	3.7	3.2	6.8	7.0	6.4	15

1.6.2.3 固相柱萃取精密度测试数据

表 1.6-12 固相柱萃取低浓度精密度数据

平行样品编号		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
0.20 $\mu\text{g/L}$	1	0.122	0.108	0.126	0.123	0.132	0.108	0.106	0.101	0.126	0.159
	2	0.162	0.129	0.131	0.154	0.146	0.135	0.136	0.130	0.159	0.177
	3	0.118	0.128	0.157	0.117	0.113	0.126	0.129	0.159	0.132	0.137
	4	0.137	0.168	0.151	0.159	0.183	0.146	0.156	0.156	0.157	0.153
	5	0.143	0.130	0.141	0.142	0.177	0.130	0.145	0.131	0.157	0.148
	6	0.136	0.146	0.163	0.158	0.187	0.160	0.137	0.114	0.110	0.143
平均值 \bar{x}_6 ($\mu\text{g/L}$)		0.136	0.135	0.145	0.142	0.156	0.134	0.135	0.132	0.140	0.153
标准偏差 S_6 ($\mu\text{g/L}$)		0.016	0.020	0.015	0.018	0.031	0.018	0.017	0.023	0.020	0.014
相对标准偏差 RSD_6 (%)		12	15	10	13	20	13	13	17	15	9.2

表 1.6-13 固相柱萃取中浓度精密度数据

平行样品编号		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
2.00 $\mu\text{g/L}$	1	1.27	1.08	1.18	1.25	1.31	1.28	1.46	1.56	1.55	1.44
	2	1.38	1.25	1.35	1.40	1.45	1.39	1.54	1.58	1.53	1.45
	3	1.14	1.10	1.17	1.38	1.42	1.21	1.55	1.63	1.69	1.59
	4	1.05	1.02	1.08	1.34	1.36	1.13	1.61	1.87	1.86	1.76
	5	1.23	1.05	1.13	1.35	1.38	1.22	1.50	1.62	1.73	1.59
	6	1.02	0.99	1.11	1.19	1.30	1.17	1.53	1.73	1.76	1.55
平均值 \bar{x}_6 ($\mu\text{g/L}$)		1.18	1.08	1.17	1.32	1.37	1.23	1.53	1.67	1.69	1.56
标准偏差 S_6 ($\mu\text{g/L}$)		0.14	0.09	0.10	0.08	0.06	0.09	0.05	0.12	0.13	0.12
相对标准偏差 RSD_6 (%)		12	8.3	8.5	6.1	4.4	7.3	3.3	7.2	7.7	7.7

表 1.6-14 固相柱萃取高浓度精密度数据

平行样品编号	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
--------	------	------	-----	------	------	-----	------	------	------	------

平行样品编号		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
32.0 $\mu\text{g/L}$	1	18.8	18.8	21.2	22.8	23.2	23.2	24.4	28.0	28.0	27.6
	2	16.4	14.8	16.4	24.0	23.2	18.0	27.6	32.0	30.0	32.8
	3	18.0	18.0	20.4	21.2	22.0	22.0	24.8	28.4	26.8	27.6
	4	22.4	22.0	24.0	24.8	25.6	24.8	26.8	26.4	24.4	25.6
	5	18.0	17.6	19.6	20.8	22.0	21.2	24.8	28.0	26.8	26.8
	6	23.2	21.2	23.2	20.8	24.4	24.0	25.6	22.8	23.2	22.8
平均值 \bar{x}_6 ($\mu\text{g/L}$)		19.5	18.7	20.8	22.4	23.4	22.2	25.7	27.6	26.5	27.2
标准偏差 S_6 ($\mu\text{g/L}$)		2.71	2.61	2.72	1.73	1.40	2.44	1.28	2.99	2.45	3.28
相对标准偏差 RSD_6 (%)		14	14	13	7.7	6.0	11	5.0	11	9.2	12

1.6.3 方法准确度测试数据

1.6.3.1 直接进样准确度测试数据

表 1.6-15 直接进样工业废水低浓度加标测试数据

平行样品编号		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
样品测定值(mg/L)	1	0.000	0.020	0.004	0.000	0.000	0.000	0.000	0.011	0.000	0.071
	2	0.000	0.021	0.004	0.000	0.000	0.000	0.000	0.012	0.000	0.070
	3	0.000	0.021	0.004	0.000	0.000	0.000	0.000	0.011	0.000	0.071
平均值 \bar{x}_6 (mg/L)		0.000	0.021	0.004	0.000	0.000	0.000	0.000	0.011	0.000	0.071
加标 0.50mg/L 后 测定值(mg/L)	1	0.466	0.520	0.495	0.484	0.551	0.467	0.494	0.528	0.514	0.568
	2	0.458	0.512	0.485	0.482	0.545	0.471	0.489	0.518	0.508	0.563
	3	0.457	0.511	0.484	0.481	0.548	0.466	0.486	0.512	0.506	0.552
	4	0.458	0.513	0.487	0.485	0.556	0.471	0.487	0.517	0.510	0.561
	5	0.459	0.511	0.485	0.484	0.553	0.468	0.487	0.514	0.509	0.555
	6	0.449	0.504	0.478	0.476	0.541	0.458	0.478	0.509	0.497	0.551
平均值 \bar{x}_6 (mg/L)		0.458	0.512	0.486	0.482	0.549	0.467	0.487	0.516	0.508	0.558

加标回收率(%)	91.5	98.3	96.3	96.4	110	93.4	97.3	101	102	97.5
----------	------	------	------	------	-----	------	------	-----	-----	------

表 1.6-16 直接进样工业废水中浓度加标测试数据

平行样品编号		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
样品测定值(mg/L)	1	0.000	0.646	0.153	0.000	0.000	0.000	0.000	0.537	0.000	1.45
	2	0.000	0.663	0.148	0.000	0.000	0.000	0.000	0.533	0.000	1.46
	3	0.000	0.655	0.150	0.000	0.000	0.000	0.000	0.534	0.000	1.45
平均值 \bar{x}_6 (mg/L)		0.000	0.655	0.150	0.000	0.000	0.000	0.000	0.535	0.000	1.45
加标 0.50mg/L 后测定值 (mg/L)	1	0.565	1.15	0.627	0.487	0.535	0.479	0.493	0.992	0.512	1.85
	2	0.469	1.15	0.631	0.492	0.551	0.480	0.489	0.998	0.513	1.86
	3	0.484	1.16	0.636	0.497	0.554	0.487	0.496	1.00	0.519	1.87
	4	0.477	1.15	0.637	0.502	0.563	0.486	0.499	1.00	0.519	1.87
	5	0.469	1.15	0.628	0.490	0.547	0.475	0.487	0.993	0.507	1.86
	6	0.472	1.16	0.634	0.497	0.551	0.485	0.495	0.996	0.515	1.86
平均值 \bar{x}_6 (mg/L)		0.490	1.153	0.632	0.494	0.550	0.482	0.493	0.998	0.514	1.86
加标回收率(%)		97.9	99.6	96.3	98.8	110	96.4	98.6	92.7	103	81.9

表 1.6-17 直接进样工业废水高浓度加标测试数据

平行样品编号		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
样品测定值(mg/L)	1	0.000	2.96	0.626	0.000	0.000	0.000	0.000	2.22	0.014	5.98
	2	0.000	2.97	0.608	0.000	0.000	0.000	0.000	2.21	0.019	5.93
	3	0.000	2.97	0.611	0.000	0.000	0.000	0.000	2.22	0.013	6.01
平均值 \bar{x}_6 (mg/L)		0.000	2.97	0.615	0.000	0.000	0.000	0.000	2.22	0.015	5.97
加标 0.50mg/L 后测定值 (mg/L)	1	0.431	3.31	1.12	0.508	0.531	0.531	0.497	2.63	0.546	6.36
	2	0.434	3.36	1.11	0.509	0.531	0.526	0.501	2.62	0.512	6.35
	3	0.511	3.29	1.10	0.489	0.513	0.499	0.485	2.59	0.501	6.33

	4	0.462	3.36	1.12	0.509	0.520	0.531	0.498	2.63	0.521	6.36
	5	0.412	3.31	1.10	0.483	0.516	0.506	0.494	2.62	0.509	6.36
	6	0.421	3.35	1.11	0.498	0.509	0.526	0.498	2.62	0.510	6.36
平均值 \bar{x}_6 (mg/L)		0.445	3.331	1.111	0.499	0.520	0.520	0.495	2.621	0.516	6.35
加标回收率(%)		89.0	72.7	99.1	99.8	104	104	99.1	80.8	100	75.7

1.6.3.2 液液萃取准确度测试数据

表 1.6-18 液液萃取地表水低浓度加标测试数据

平行样品编号		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
样品测定值 ($\mu\text{g/L}$)	1	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
	2	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
	3	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
平均值 \bar{x}_6 ($\mu\text{g/L}$)		0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
加标 0.20 $\mu\text{g/L}$ 后 测定值($\mu\text{g/L}$)	1	0.168	0.163	0.156	0.175	0.146	0.145	0.142	0.138	0.130	0.110
	2	0.163	0.164	0.172	0.145	0.111	0.110	0.111	0.119	0.114	0.135
	3	0.204	0.220	0.200	0.216	0.192	0.118	0.183	0.170	0.174	0.180
	4	0.187	0.180	0.170	0.192	0.149	0.156	0.137	0.157	0.135	0.160
	5	0.179	0.178	0.196	0.177	0.159	0.169	0.144	0.136	0.130	0.117
	6	0.182	0.178	0.175	0.188	0.160	0.155	0.145	0.145	0.132	0.123
平均值 \bar{x}_6 ($\mu\text{g/L}$)		0.181	0.181	0.178	0.182	0.153	0.142	0.144	0.144	0.136	0.138
加标回收率(%)		90.3	90.3	89.1	91.1	76.4	71.1	71.8	72.1	67.9	68.8

表 1.6-19 液液萃取地表水中浓度加标测试数据

平行样品编号		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
样品测定值 ($\mu\text{g/L}$)	1	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
	2	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
	3	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000

平行样品编号		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
平均值 \bar{x}_6 ($\mu\text{g/L}$)		0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
加标 2.00 $\mu\text{g/L}$ 后 测定值($\mu\text{g/L}$)	1	1.83	1.81	1.87	1.82	1.90	1.80	1.69	1.80	1.77	1.65
	2	1.78	1.69	1.74	1.67	1.65	1.69	1.48	1.51	1.33	1.22
	3	1.91	1.76	1.81	1.72	1.71	1.77	1.60	1.61	1.60	1.38
	4	2.01	1.89	1.94	1.76	1.74	1.79	1.51	1.51	1.36	1.21
	5	2.08	1.98	2.05	2.00	1.97	1.92	1.94	1.92	1.97	1.84
	6	1.89	1.79	1.87	1.73	1.75	1.84	1.68	1.69	1.70	1.57
平均值 \bar{x}_6 ($\mu\text{g/L}$)		1.92	1.82	1.88	1.78	1.79	1.80	1.65	1.67	1.62	1.48
加标回收率(%)		95.8	91.0	94.0	89.2	89.3	90.1	82.5	83.7	81.1	73.9

表 1.6-20 液液萃取地表水高浓度加标测试数据

平行样品编号		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
样品测定值 ($\mu\text{g/L}$)	1	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
	2	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
	3	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
平均值 \bar{x}_6 ($\mu\text{g/L}$)		0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
加标 32.0 $\mu\text{g/L}$ 后 测定值($\mu\text{g/L}$)	1	32.0	32.2	32.4	33.6	33.4	31.9	33.2	33.6	33.0	33.4
	2	31.6	30.7	31.0	30.7	30.5	30.7	28.4	28.8	27.3	24.8
	3	32.9	33.1	33.2	34.4	33.1	32.9	32.1	33.2	32.3	32.2
	4	32.4	31.5	31.8	32.0	32.1	31.2	31.6	32.2	30.7	27.8
	5	29.5	30.4	30.7	31.0	30.6	30.6	30.1	30.8	30.1	29.9
	6	30.2	29.8	30.4	28.1	29.8	30.3	29.5	27.9	29.0	28.3
平均值 \bar{x}_6 ($\mu\text{g/L}$)		31.5	31.3	31.6	31.6	31.6	31.3	30.8	31.1	30.4	29.4
加标回收率(%)		98.3	97.7	98.8	98.8	98.8	97.7	96.3	97.1	95.0	91.9

表 1.6-21 液液萃取生活污水中浓度加标测试数据

平行样品编号		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
样品测定值 ($\mu\text{g/L}$)	1	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
	2	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
	3	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
平均值 \bar{x}_6 ($\mu\text{g/L}$)		0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
加标 2.00 $\mu\text{g/L}$ 后 测定值($\mu\text{g/L}$)	1	1.64	1.90	2.12	1.78	2.52	1.74	1.71	2.03	1.94	1.89
	2	1.60	1.91	2.02	1.82	2.48	1.72	1.70	2.01	2.00	1.92
	3	1.72	1.60	1.77	1.51	2.09	1.40	1.39	1.72	1.47	1.50
	4	1.32	1.83	2.01	1.53	2.51	1.62	1.74	2.00	1.67	1.84
	5	1.16	1.72	1.96	1.58	2.48	2.13	1.98	1.72	1.73	1.80
	6	1.36	1.56	1.79	1.73	2.01	1.78	1.53	1.85	1.55	1.57
平均值 \bar{x}_6 ($\mu\text{g/L}$)		1.47	1.75	1.95	1.66	2.35	1.73	1.68	1.89	1.73	1.75
加标回收率(%)		73.3	87.7	97.3	83.0	117	86.5	83.8	94.4	86.3	87.6

表1.6-22 液液萃取工业废水高浓度加标测试数据

平行样品编号		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
样品测定值 ($\mu\text{g/L}$)	1	1.32	2.68	2.16	0.000	0.000	0.000	0.000	3.36	0.000	5.08
	2	1.24	2.88	2.40	0.000	0.000	0.000	0.000	3.60	0.000	4.48
	3	1.44	2.72	2.24	0.000	0.000	0.000	0.000	3.52	0.000	4.76
平均值 \bar{x}_6 ($\mu\text{g/L}$)		1.33	2.76	2.27	0.000	0.000	0.000	0.000	3.49	0.000	4.77
加标 32.0 $\mu\text{g/L}$ 后 测定值($\mu\text{g/L}$)	1	24.2	28.0	24.4	29.3	27.9	28.4	25.8	27.0	26.6	27.1
	2	30.2	30.3	30.8	28.9	29.3	29.8	28.7	27.3	26.8	26.9
	3	27.5	29.2	28.8	29.2	28.0	28.7	26.2	27.1	25.9	26.3
	4	28.4	30.2	30.3	30.4	29.4	29.6	29.0	29.7	28.9	32.6
	5	30.2	31.7	31.8	31.6	30.8	31.0	30.9	31.4	30.6	35.6

	6	30.2	30.6	31.0	29.7	29.5	30.0	28.9	28.0	27.1	27.4
平均值 \bar{x}_6 ($\mu\text{g/L}$)		28.4	30.0	29.5	29.8	29.1	29.6	28.3	28.4	27.6	29.3
加标回收率(%)		84.7	85.1	85.1	93.3	91.1	92.4	88.3	77.9	86.4	76.7

1.6.3.3 固相柱萃取准确度测试数据

表 1.6-23 固相柱萃取地表水低浓度加标测试数据

平行样品编号		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
样品测定值 ($\mu\text{g/L}$)	1	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
	2	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
	3	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
平均值 \bar{x}_6 ($\mu\text{g/L}$)		0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
加标 0.20 $\mu\text{g/L}$ 后测定值 ($\mu\text{g/L}$)	1	0.122	0.108	0.126	0.123	0.132	0.108	0.106	0.101	0.126	0.159
	2	0.162	0.129	0.131	0.154	0.146	0.135	0.136	0.130	0.159	0.177
	3	0.118	0.128	0.157	0.117	0.113	0.126	0.129	0.159	0.132	0.137
	4	0.137	0.168	0.151	0.159	0.183	0.146	0.156	0.156	0.157	0.153
	5	0.143	0.130	0.141	0.142	0.177	0.130	0.145	0.131	0.157	0.148
	6	0.136	0.146	0.163	0.158	0.187	0.160	0.137	0.114	0.110	0.143
平均值 \bar{x}_6 ($\mu\text{g/L}$)		0.136	0.135	0.145	0.142	0.156	0.134	0.135	0.132	0.140	0.153
加标回收率(%)		68.2	67.4	72.4	71.1	78.2	67.1	67.4	65.9	70.1	76.4

表 1.6-24 固相柱萃取地表水中浓度加标测试数据

平行样品编号		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
样品测定值 ($\mu\text{g/L}$)	1	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
	2	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
	3	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000

平行样品编号	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
平均值 \bar{x}_6 ($\mu\text{g/L}$)	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
加标 2.00 $\mu\text{g/L}$ 后 测定值($\mu\text{g/L}$)	1	1.27	1.08	1.18	1.25	1.31	1.28	1.46	1.56	1.44
	2	1.38	1.25	1.35	1.40	1.45	1.39	1.54	1.58	1.45
	3	1.14	1.10	1.17	1.38	1.42	1.21	1.55	1.63	1.69
	4	1.55	1.52	1.58	1.34	1.36	1.13	1.61	1.87	1.86
	5	1.23	1.05	1.13	1.35	1.38	1.22	1.50	1.62	1.73
	6	1.02	1.39	1.11	1.19	1.30	1.17	1.53	1.73	1.76
平均值 \bar{x}_6 ($\mu\text{g/L}$)	1.27	1.23	1.25	1.32	1.37	1.23	1.53	1.67	1.69	1.56
加标回收率(%)	63.3	61.6	62.7	65.9	68.5	61.7	76.6	83.3	84.3	78.2

表 1.6-25 固相柱萃取地表水高浓度加标测试数据

平行样品编号	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
样品测定值($\mu\text{g/L}$)	1	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
	2	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
	3	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
平均值 \bar{x}_6 ($\mu\text{g/L}$)	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
加标 32.0 $\mu\text{g/L}$ 后 测定值($\mu\text{g/L}$)	1	18.8	18.8	21.2	22.8	23.2	23.2	24.4	28.0	28.0
	2	21.2	20.4	16.4	24.0	23.2	18.0	27.6	32.0	30.0
	3	18.0	18.0	20.4	21.2	22.0	22.0	24.8	28.4	26.8
	4	22.4	22.0	24.0	24.8	25.6	24.8	26.8	26.4	24.4
	5	18.0	17.6	19.6	20.8	22.0	21.2	24.8	28.0	26.8
	6	23.2	21.2	23.2	20.8	24.4	24.0	25.6	22.8	23.2
平均值 \bar{x}_6 ($\mu\text{g/L}$)	20.1	19.5	20.8	22.4	23.4	22.2	25.7	27.6	26.5	27.2
加标回收率(%)	63.3	61.5	65.0	70.0	73.1	69.4	80.2	86.3	82.9	85.0

2 方法验证数据汇总

2.1 方法检出限、测定下限数据汇总

表 2-1 直接进样检出限和测定下限汇总表

验证实验室编号	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
6 家实验室 所测检出限 (mg/L)	1	0.006	0.006	0.006	0.006	0.006	0.006	0.009	0.006	0.006
	2	0.002	0.002	0.002	0.002	0.005	0.003	0.002	0.003	0.002
	3	0.009	0.009	0.003	0.003	0.009	0.006	0.009	0.009	0.006
	4	0.001	0.002	0.002	0.002	0.002	0.004	0.002	0.002	0.002
	5	0.003	0.003	0.006	0.006	0.006	0.003	0.006	0.003	0.006
	6	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.003	0.003	0.002	0.003
方法检出限 (mg/L)	0.009	0.009	0.006	0.006	0.009	0.006	0.009	0.009	0.006	0.006
测定下限 (mg/L)	0.036	0.036	0.024	0.024	0.036	0.024	0.036	0.036	0.024	0.024

表 2-2 液液萃取检出限和测定下限汇总表

验证实验室编号	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
测定结果 (μg/L)	1	0.03	0.03	0.03	0.02	0.02	0.02	0.03	0.04	0.03
	2	0.03	0.01	0.06	0.06	0.05	0.02	0.03	0.03	0.03
	3	0.04	0.03	0.02	0.03	0.04	0.02	0.08	0.09	0.05
	4	0.05	0.05	0.06	0.06	0.06	0.07	0.09	0.05	0.06
	5	0.03	0.03	0.02	0.02	0.05	0.05	0.03	0.02	0.02
	6	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
方法检出限 (μg/L)	0.05	0.05	0.06	0.06	0.06	0.07	0.09	0.09	0.06	0.06
测定下限 (μg/L)	0.20	0.20	0.24	0.24	0.24	0.28	0.36	0.36	0.24	0.24

表 2-3 固相柱萃取检出限和测定下限汇总表

验证实验室编号	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	
测定结果 ($\mu\text{g/L}$)	1	0.01	0.02	0.02	0.02	0.01	0.01	0.03	0.03	0.02	0.03
	2	0.05	0.04	0.09	0.07	0.08	0.43	0.08	0.03	0.02	0.06
	3	0.12	0.07	0.09	0.07	0.09	0.09	0.07	0.05	0.06	0.09
	4	0.04	0.06	0.09	0.03	0.02	0.04	0.04	0.06	0.05	0.09
	5	0.02	0.01	0.01	0.01	0.04	0.04	0.02	0.02	0.03	0.02
	6	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
方法检出限 ($\mu\text{g/L}$)	0.05	0.07	0.09	0.07	0.09	0.09	0.08	0.06	0.06	0.09	
测定下限 ($\mu\text{g/L}$)	0.20	0.28	0.36	0.28	0.36	0.36	0.32	0.24	0.24	0.36	

注：经狄克逊检验，编号 3 实验室烟嘧磺隆的检出限 0.12 为离群值；编号 2 实验室氯磺隆的检出限 0.43 为离群值，对离群值均进行剔除。其余数据正

结论：6 家验证实验室对 10 种磺酰胺类农药进行测定，直接进样 50 μl 时，方法检出限 0.006~0.009 mg/L ，测定下限 0.024~0.036 mg/L ；取样 250 ml 时，液液萃取方法检出限为 0.05~0.09 $\mu\text{g/L}$ ，测定下限为 0.20~0.36 $\mu\text{g/L}$ ；固相柱萃取方法检出限 0.05~0.09 $\mu\text{g/L}$ ，测定下限 0.20~0.36 $\mu\text{g/L}$ 。

2.2 方法精密度数据汇总

2.2.1 直接进样精密度数据汇总

表 2-4 直接进样低浓度 (0.020mg/L) 精密度数据汇总表

单位: mg/L

化合物	实验室 编号	\bar{x}_i	S_i	RSD_i	\bar{x}	S'	RSD'	重复性限 r	再现性 限 R
烟嘧磺隆	1	0.019	0.002	10	0.019	0.003	16	0.005	0.009
	2	0.022	0.001	4.5					
	3	0.018	0.003	16					
	4	0.017	0.0003	1.7					
	5	0.021	0.001	5.9					
	6	0.014	0.002	14					
噻吩磺隆	1	0.018	0.001	5.6	0.019	0.002	8.1	0.004	0.006
	2	0.021	0.001	4.8					
	3	0.018	0.003	19					
	4	0.017	0.0003	2.0					
	5	0.020	0.0002	0.9					
	6	0.018	0.002	12					
甲磺隆	1	0.020	0.001	5.0	0.020	0.002	11	0.004	0.020
	2	0.022	0.001	4.5					
	3	0.017	0.001	4.9					
	4	0.017	0.0002	1.4					
	5	0.020	0.0003	1.5					
	6	0.021	0.003	14					
甲嘧磺隆	1	0.019	0.001	5.3	0.020	0.003	16	0.005	0.020
	2	0.020	0.001	5.0					
	3	0.018	0.001	8.3					
	4	0.017	0.0005	2.9					
	5	0.02	0.0003	1.5					
	6	0.026	0.004	14					
醚苯磺隆	1	0.019	0.001	5.3	0.020	0.002	11	0.006	0.020
	2	0.022	0.001	4.5					
	3	0.020	0.003	15					
	4	0.017	0.0005	2.9					
	5	0.021	0.0005	2.6					
	6	0.023	0.004	16					
氯磺隆	1	0.020	0.001	5.3	0.019	0.002	11	0.004	0.019
	2	0.021	0.001	4.8					
	3	0.018	0.002	13					
	4	0.017	0.0005	3.1					
	5	0.021	0.0004	1.7					
	6	0.016	0.002	15					

胺苯磺隆	1	0.018	0.001	5.6	0.019	0.001	6.2	0.004	0.019
	2	0.019	0.001	5.3					
	3	0.020	0.003	16					
	4	0.017	0.0004	2.7					
	5	0.020	0.0004	1.9					
	6	0.019	0.002	11					
苜蓿磺隆	1	0.021	0.002	9.5	0.020	0.002	10	0.004	0.020
	2	0.019	0.002	11					
	3	0.019	0.001	5.5					
	4	0.017	0.0004	2.3					
	5	0.020	0.0002	1.1					
	6	0.023	0.002	9.5					
吡啶磺隆	1	0.020	0.003	15	0.020	0.002	11	0.006	0.020
	2	0.020	0.002	10					
	3	0.024	0.002	9.1					
	4	0.017	0.0003	1.9					
	5	0.021	0.0005	2.5					
	6	0.020	0.003	16					
氯吡啶磺隆	1	0.019	0.003	16	0.021	0.004	20	0.004	0.021
	2	0.023	0.001	4.3					
	3	0.017	0.001	7.7					
	4	0.017	0.0006	3.7					
	5	0.021	0.0003	1.6					
	6	0.028	0.002	6.2					

表 2-5 直接进样中浓度 (0.500 mg/L) 精密度数据汇总表

单位: mg/L

化合物	实验室 编号	\bar{x}_i	S_i	RSD_i	\bar{x}	S'	RSD'	重复性 限 r	再现性 限 R
烟嘧磺隆	1	0.567	0.036	6.3	0.518	0.026	5.1	0.084	0.106
	2	0.527	0.002	0.4					
	3	0.502	0.009	1.8					
	4	0.512	0.002	0.4					
	5	0.505	0.006	1.2					
	6	0.495	0.063	13					
噻吩磺隆	1	0.577	0.035	6.1	0.509	0.037	7.3	0.065	0.120
	2	0.513	0.003	0.6					
	3	0.486	0.001	0.3					
	4	0.510	0.002	0.3					
	5	0.501	0.004	0.9					
	6	0.468	0.044	9.5					
甲磺隆	1	0.578	0.036	6.2	0.513	0.037	7.3	0.064	0.120

化合物	实验室 编号	\bar{x}_i	S_i	RSD_i	\bar{x}	S'	RSD'	重复性 限 r'	再现性 限 R
	2	0.523	0.002	0.4					
	3	0.491	0.002	0.5					
	4	0.514	0.003	0.6					
	5	0.500	0.003	0.6					
	6	0.469	0.043	9.2					
甲噻磺隆	1	0.573	0.038	6.6	0.507	0.035	6.9	0.065	0.115
	2	0.501	0.002	0.4					
	3	0.486	0.002	0.4					
	4	0.504	0.002	0.4					
	5	0.504	0.004	0.8					
	6	0.471	0.042	9.0					
醚苯磺隆	1	0.579	0.036	6.2	0.519	0.032	6.3	0.074	0.113
	2	0.506	0.002	0.4					
	3	0.487	0.001	0.3					
	4	0.508	0.002	0.4					
	5	0.503	0.005	1.0					
	6	0.529	0.053	10					
氯磺隆	1	0.578	0.036	6.2	0.511	0.040	7.8	0.063	0.125
	2	0.521	0.001	0.2					
	3	0.487	0.002	0.5					
	4	0.519	0.001	0.3					
	5	0.499	0.002	0.4					
	6	0.461	0.042	9.1					
胺苯磺隆	1	0.581	0.036	6.2	0.510	0.038	7.5	0.068	0.123
	2	0.504	0.001	0.2					
	3	0.485	0.002	0.4					
	4	0.515	0.002	0.4					
	5	0.503	0.016	3.1					
	6	0.471	0.044	9.4					
苄噻磺隆	1	0.585	0.037	6.3	0.505	0.041	8.2	0.065	0.130
	2	0.490	0.001	0.2					
	3	0.487	0.005	1.1					
	4	0.511	0.003	0.6					
	5	0.489	0.009	1.8					
	6	0.469	0.042	8.9					
吡噻磺隆	1	0.582	0.030	5.2	0.509	0.039	7.6	0.063	0.123
	2	0.493	0.002	0.4					
	3	0.470	0.006	1.4					
	4	0.517	0.002	0.4					
	5	0.505	0.007	1.5					

化合物	实验室 编号	\bar{x}_i	S_i	RSD_i	\bar{x}	S'	RSD'	重复性 限 r'	再现性 限 R
	6	0.489	0.045	9.2					
氯嘧磺隆	1	0.588	0.036	6.1	0.523	0.039	7.5	0.066	0.126
	2	0.534	0.004	0.7					
	3	0.498	0.006	1.3					
	4	0.533	0.006	1.1					
	5	0.513	0.017	3.3					
	6	0.472	0.041	8.7					

表 2-6 直接进样高浓度 (8.00mg/L) 精密度数据汇总

单位: mg/L

化合物	实验室 编号	\bar{x}_i	S_i	RSD_i	\bar{x}	S'	RSD'	重复性 限 r'	再现性 限 R
烟嘧磺隆	1	8.32	0.49	5.9	7.55	0.51	6.8	1.05	1.72
	2	7.53	0.07	0.9					
	3	7.22	0.07	1.0					
	4	7.10	0.06	0.8					
	5	8.00	0.08	1.0					
	6	7.10	0.76	11					
噻吩磺隆		8.60	0.46	5.3	7.54	0.66	8.8	1.02	2.07
	2	7.57	0.06	0.8					
	3	7.21	0.07	1.0					
	4	6.87	0.07	1.0					
	5	7.98	0.11	1.4					
	6	6.98	0.75	11					
甲磺隆	1	8.64	0.49	5.7	7.54	0.69	9.1	1.01	2.14
	2	7.60	0.06	0.8					
	3	7.24	0.07	1.0					
	4	6.81	0.07	1.0					
	5	7.98	0.11	1.4					
	6	6.96	0.72	10					
甲嘧磺隆	1	8.22	0.26	3.2	7.48	0.53	7.1	0.89	1.69
	2	7.55	0.06	0.8					
	3	6.96	0.06	0.9					
	4	7.22	0.05	0.7					
	5	7.97	0.09	1.1					
	6	6.96	0.72	10					
醚苯磺隆	1	8.65	0.39	4.5	7.85	0.60	7.6	1.28	2.03
	2	7.63	0.05	0.7					
	3	7.24	0.05	0.7					
	4	7.21	0.05	0.7					

	5	7.96	0.08	1.0					
	6	8.39	1.04	12					
氯磺隆	1	8.65	0.39	4.5	7.56	0.68	9.0	0.94	2.09
	2	7.59	0.06	0.8					
	3	7.27	0.08	1.1					
	4	6.85	0.06	0.9					
	5	8.00	0.12	1.5					
	6	6.97	0.70	10					
胺苯磺隆	1	9.00	0.26	2.9	7.82	0.69	8.8	1.05	2.16
	2	7.81	0.03	0.4					
	3	7.49	0.03	0.4					
	4	7.71	0.01	0.1					
	5	7.98	0.08	1.0					
	6	6.90	0.88	13					
苄嘧磺隆	1	8.37	0.21	2.5	7.53	0.58	7.6	1.03	1.87
	2	7.61	0.06	0.8					
	3	7.04	0.07	1.0					
	4	7.40	0.05	0.7					
	5	7.96	0.06	0.8					
	6	6.82	0.87	13					
吡嘧磺隆	1	8.89	0.26	2.9	7.82	0.59	7.5	1.00	1.88
	2	7.80	0.03	0.4					
	3	7.44	0.10	1.3					
	4	7.55	0.02	0.3					
	5	7.99	0.07	0.9					
	6	7.25	0.83	12					
氯嘧磺隆	1	8.13	0.68	8.4	7.41	0.66	8.9	1.29	2.20
	2	7.37	0.09	1.2					
	3	7.69	0.36	4.7					
	4	6.54	0.08	1.2					
	5	8.01	0.09	1.1					
	6	6.72	0.81	12					

结论：6个实验室用直接进样法对加标10种磺酰胺类农药浓度为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。

2.2.2 液液萃取精密度数据汇总

表 2-7 液液萃取地表水低浓度 (0.200 $\mu\text{g/L}$) 精密度数据汇总表单位: $\mu\text{g/L}$

化合物	实验室 编号	\bar{x}_i	S_i	RSD_i	\bar{x}	S'	RSD'	重复性限 r	再现性 限 R
烟嘧磺隆	1	0.147	0.010	7.0	0.17	0.03	15	0.05	0.08
	2	0.191	0.030	16					
	3	0.167	0.019	11					
	4	0.129	0.015	12					
	5	0.190	0.007	3.9					
	6	0.181	0.015	8.1					
噻吩磺隆	1	0.174	0.018	10	0.17	0.02	14	0.06	0.09
	2	0.205	0.037	18					
	3	0.167	0.021	12					
	4	0.130	0.009	7.1					
	5	0.184	0.011	5.7					
	6	0.181	0.021	12					
甲磺隆	1	0.167	0.016	9.8	0.17	0.02	14	0.07	0.09
	2	0.184	0.027	15					
	3	0.165	0.021	13					
	4	0.130	0.012	9.6					
	5	0.199	0.040	20					
	6	0.178	0.017	9.4					
甲嘧磺隆	1	0.156	0.015	9.8	0.17	0.03	16	0.06	0.09
	2	0.216	0.032	15					
	3	0.145	0.019	13					
	4	0.142	0.006	4.1					
	5	0.177	0.016	8.8					
	6	0.182	0.023	13					
醚苯磺隆	1	0.192	0.012	6.2	0.16	0.02	12	0.05	0.07
	2	0.138	0.011	8.0					
	3	0.172	0.022	13					
	4	0.143	0.017	12					
	5	0.162	0.009	5.4					
	6	0.153	0.026	17					
氯磺隆	1	0.192	0.012	6.0	0.16	0.02	15	0.05	0.08
	2	0.154	0.025	16					
	3	0.173	0.020	12					
	4	0.124	0.017	13					
	5	0.166	0.009	5.3					
	6	0.142	0.023	16					
胺苯磺隆	1	0.168	0.016	9.6	0.16	0.02	13	0.06	0.08
	2	0.165	0.027	16					

	3	0.195	0.023	12					
	4	0.138	0.009	6.2					
	5	0.174	0.014	7.9					
	6	0.144	0.023	16					
苯噻磺隆	1	0.155	0.015	10	0.17	0.03	19	0.06	0.11
	2	0.217	0.033	15					
	3	0.203	0.020	9.8					
	4	0.138	0.026	19					
	5	0.164	0.011	7.0					
	6	0.144	0.018	12					
吡噻磺隆	1	0.168	0.021	12	0.17	0.03	18	0.07	0.11
	2	0.217	0.041	19					
	3	0.199	0.006	2.8					
	4	0.144	0.033	8.9					
	5	0.170	0.014	8.2					
	6	0.136	0.020	15					
氯噻磺隆	1	0.155	0.011	6.9	0.17	0.03	21	0.06	0.11
	2	0.211	0.035	17					
	3	0.209	0.006	2.7					
	4	0.130	0.009	6.6					
	5	0.165	0.012	7.2					
	6	0.138	0.027	20					

表 2-8 液液萃取地表水中浓度 ((2.00 $\mu\text{g/L}$)) 精密度数据汇总表

单位: $\mu\text{g/L}$

化合物	实验室 编号	\bar{x}_i	S_i	RSD_i	\bar{x}	S'	RSD'	重复性 限 r	再现性 限 R
烟噻磺隆	1	2.03	0.12	5.7	1.66	0.31	19	0.38	0.95
	2	1.39	0.19	14					
	3	1.71	0.08	4.7					
	4	1.20	0.18	15					
	5	1.72	0.09	5.2					
	6	1.92	0.11	5.7					
噻吩磺隆	1	2.13	0.12	5.8	1.82	0.42	23	0.35	1.21
	2	2.40	0.23	9.6					
	3	1.62	0.04	2.5					
	4	1.19	0.10	8.4					
	5	1.78	0.08	4.5					
	6	1.82	0.10	5.5					
甲磺隆	1	2.15	0.13	5.9	1.82	0.41	22	0.30	1.17
	2	2.30	0.12	5.2					
	3	1.62	0.04	2.5					

	4	1.15	0.12	10					
	5	1.80	0.09	5.0					
	6	1.88	0.11	5.9					
甲噻磺隆	1	2.23	0.16	7.1	1.88	0.22	11	0.38	0.69
	2	2.01	0.23	11					
	3	1.62	0.04	2.5					
	4	1.76	0.08	4.5					
	5	1.88	0.09	4.8					
	6	1.78	0.12	6.7					
醚苯磺隆	1	2.20	0.28	13	1.84	0.22	12	0.56	0.80
	2	2.01	0.37	18					
	3	1.62	0.04	2.5					
	4	1.68	0.08	4.8					
	5	1.76	0.08	4.5					
	6	1.79	0.12	6.7					
氯磺隆	1	2.20	0.28	13	1.75	0.38	22	0.39	1.12
	2	1.96	0.14	7.1					
	3	1.70	0.03	1.8					
	4	1.07	0.07	6.5					
	5	1.76	0.08	4.5					
	6	1.80	0.08	4.4					
胺苯磺隆	1	2.16	0.12	5.7	1.78	0.26	15	0.37	0.81
	2	2.00	0.18	9.0					
	3	1.57	0.04	2.5					
	4	1.48	0.14	9.5					
	5	1.80	0.08	4.4					
	6	1.65	0.17	10					
苄噻磺隆	1	2.23	0.15	6.9	1.73	0.28	16	0.41	0.86
	2	1.54	0.20	13					
	3	1.53	0.05	3.3					
	4	1.55	0.18	12					
	5	1.88	0.08	4.3					
	6	1.67	0.16	9.6					
吡噻磺隆	1	2.07	0.11	5.1	1.73	0.19	11	0.55	0.74
	2	1.69	0.34	20					
	3	1.59	0.06	3.8					
	4	1.57	0.18	11					
	5	1.83	0.08	4.4					
	6	1.62	0.25	15					
氯噻磺隆	1	2.05	0.12	5.8	1.66	0.24	15	0.55	0.84
	2	1.67	0.34	20					
	3	1.52	0.05	3.3					

	4	1.40	0.15	11					
	5	1.82	0.10	5.5					
	6	1.48	0.25	17					

表 2-9 液液萃取地表水高浓度精密度数据汇总

单位: $\mu\text{g/L}$

化合物	实验室 编号	\bar{x}_i	S_i	RSD_i	\bar{x}	S'	RSD'	重复性 限 r	再现性 限 R
烟嘧磺隆	1	25.0	1.54	6.2	27.7	5.11	18	4.67	14.9
	2	35.6	1.62	4.6					
	3	24.9	2.52	10					
	4	21.5	1.83	8.5					
	5	27.8	0.44	1.6					
	6	31.5	1.33	4.2					
噻吩磺隆	1	25.7	1.88	7.3	28.4	5.72	20	5.43	16.8
	2	38.1	2.27	6.0					
	3	24.1	2.86	12					
	4	22.5	1.98	8.8					
	5	28.9	0.51	1.8					
	6	31.3	1.23	3.9					
甲磺隆	1	27.9	2.43	8.7	28.6	6.31	22	5.90	18.5
	2	38.7	2.52	6.5					
	3	24.1	2.90	12					
	4	20.4	2.13	10					
	5	28.9	0.49	1.7					
	6	31.6	1.08	3.4					
甲嘧磺隆	1	27.2	3.23	12	29.2	4.82	17	7.51	15.1
	2	36.8	2.27	6.2					
	3	23.8	2.67	11					
	4	25.0	3.86	16					
	5	30.5	0.68	2.2					
	6	31.6	2.26	7.1					
醚苯磺隆	1	27.7	2.31	8.4	28.6	4.75	17	6.91	14.7
	2	36.1	3.09	8.5					
	3	23.3	2.81	12					
	4	24.3	3.37	14					
	5	28.5	0.44	1.5					
	6	31.6	1.49	4.7					
氯磺隆	1	27.6	2.30	8.3	27.8	5.96	21	6.07	17.6
	2	35.9	3.34	9.3					
	3	24.9	2.84	11					
	4	18.3	1.54	8.4					

	5	28.8	0.57	2.0					
	6	31.3	0.98	3.1					
胺苯磺隆	1	26.4	2.18	8.2	28.0	4.56	16	6.88	14.2
	2	34.6	4.09	12					
	3	21.6	2.96	14					
	4	25.2	1.61	6.4					
	5	29.1	0.42	1.4					
	6	30.8	1.78	5.8					
苄嘧磺隆	1	26.0	2.51	9.7	27.4	4.04	15	6.59	12.8
	2	31.1	2.87	9.2					
	3	21.5	2.61	12					
	4	24.3	2.47	10					
	5	30.2	0.62	2.1					
	6	31.1	2.33	7.5					
吡嘧磺隆	1	25.5	2.20	8.6	27.9	5.44	20	6.18	16.2
	2	36.9	3.38	9.2					
	3	21.7	2.73	13					
	4	23.9	0.91	3.8					
	5	28.7	0.61	2.1					
	6	30.4	2.08	6.9					
氯嘧磺隆	1	24.5	2.22	9.1	25.1	3.58	14	7.78	12.3
	2	25.7	4.10	16					
	3	20.3	3.27	16					
	4	22.1	1.41	6.4					
	5	28.7	1.47	5.1					
	6	29.4	3.13	11					

表 2-10 液液萃取生活污水中浓度精密度数据

单位: $\mu\text{g/L}$

化合物	实验室 编号	\bar{x}_i	S_i	RSD_i	\bar{x}	S'	RSD'	重复性 限 r	再现性 限 R
烟嘧磺隆	1	1.73	0.25	15	1.64	0.32	20	0.61	1.06
	2	1.40	0.17	12					
	3	2.00	0.19	9.5					
	4	1.22	0.12	9.8					
	5	1.99	0.30	15					
	6	1.47	0.22	15					
噻吩磺隆		1.58	0.15	9.5	1.80	0.37	21	0.36	1.10
	2	2.37	0.19	8.0					
	3	1.87	0.06	3.2					
	4	1.26	0.11	8.7					
	5	1.97	0.06	2.9					

	6	1.75	0.15	8.6					
甲磺隆	1	1.73	0.11	6.1	1.83	0.30	17	0.36	0.91
	2	2.24	0.12	5.4					
	3	1.85	0.05	2.7					
	4	1.31	0.21	16					
	5	1.87	0.07	3.6					
	6	1.95	0.14	7.1					
甲噻磺隆	1	1.76	0.18	10	1.70	0.16	9.6	0.39	0.58
	2	2.00	0.21	10					
	3	1.63	0.05	3.1					
	4	1.63	0.10	6.1					
	5	1.53	0.10	6.5					
	6	1.66	0.14	8.2					
醚苯磺隆	1	2.33	0.28	12	2.03	0.27	13	0.60	0.94
	2	2.02	0.30	15					
	3	1.78	0.10	5.6					
	4	1.70	0.14	8.2					
	5	2.00	0.17	8.7					
	6	2.35	0.23	9.9					
氯磺隆	1	2.33	0.28	12	1.75	0.37	21	0.49	1.12
	2	1.95	0.16	8.2					
	3	1.75	0.07	4.0					
	4	1.33	0.10	7.5					
	5	1.41	0.10	7.2					
	6	1.73	0.24	14					
胺苯磺隆	1	2.20	0.29	13	1.83	0.23	13	0.52	0.80
	2	1.99	0.19	9.5					
	3	1.81	0.08	4.4					
	4	1.60	0.19	12					
	5	1.67	0.08	4.9					
	6	1.68	0.20	12					
苄噻磺隆	1	1.75	0.27	16	1.74	0.13	7.4	0.49	0.57
	2	1.53	0.19	12					
	3	1.74	0.09	5.2					
	4	1.67	0.20	12					
	5	1.85	0.07	4.0					
	6	1.89	0.14	7.6					
吡噻磺隆	1	2.34	0.27	12	1.79	0.30	17	0.62	1.02
	2	1.70	0.32	19					
	3	1.88	0.06	3.2					
	4	1.59	0.23	14					
	5	1.47	0.12	8.5					

	6	1.73	0.21	12					
氯嘧磺隆	1	1.77	0.28	16	1.65	0.11	6.5	1.00	1.00
	2	1.68	0.32	19					
	3	1.61	0.70	4.3					
	4	1.55	0.20	13					
	5	1.51	0.15	9.8					
	6	1.75	0.18	10					

表 2-11 液液萃取工业废水高浓度精密度数据

单位: $\mu\text{g/L}$

化合物	实验室 编号	\bar{x}_i	S_i	RSD_i	\bar{x}	S'	RSD'	重复性 限 r	再现性 限 R
烟嘧磺隆	1	25.1	1.74	7.0	25.9	2.88	11	8.12	11.0
	2	28.6	5.68	20					
	3	25.9	0.90	3.5					
	4	27.9	2.32	8.3					
	5	20.6	1.83	8.8					
	6	27.1	2.37	8.7					
噻吩磺隆	1	28.2	1.71	6.1	27.6	4.32	16	7.64	14.0
	2	34.9	5.79	17					
	3	26.6	0.95	3.6					
	4	27.1	1.50	5.5					
	5	21.4	1.88	8.8					
	6	27.2	1.26	4.6					
甲磺隆	1	28.3	1.57	5.5	28.0	3.55	13	10.9	14.0
	2	34.6	7.27	21					
	3	26.7	1.24	4.7					
	4	24.0	4.28	18					
	5	27.0	2.79	10					
	6	27.2	2.69	9.9					
甲嘧磺隆	1	30.0	2.55	8.5	27.8	5.52	20	7.70	17.0
	2	36.4	4.89	13					
	3	23.6	1.08	4.6					
	4	26.1	2.24	8.6					
	5	20.8	2.79	13					
	6	29.8	1.00	3.3					
醚苯磺隆	1	28.9	1.70	5.9	27.4	3.80	14	4.15	11.3
	2	32.0	1.55	4.9					
	3	26.8	0.83	3.1					
	4	26.7	1.36	5.1					
	5	20.7	2.04	9.9					
	6	29.1	1.09	3.7					

氯磺隆	1	28.9	1.73	6.0	27.9	4.66	17	8.24	15.1
	2	33.8	6.40	19					
	3	28.8	1.19	4.1					
	4	26.5	1.39	5.2					
	5	19.7	1.94	9.9					
	6	29.6	0.94	3.2					
胺苯磺隆	1	24.3	1.50	6.2	26.3	3.69	14	7.49	12.4
	2	31.6	5.12	16					
	3	27.0	0.45	1.7					
	4	25.8	1.91	7.4					
	5	20.7	2.63	13					
	6	28.3	1.92	6.8					
苄嘧磺隆	1	27.1	2.11	7.8	27.6	2.63	10	7.23	9.9
	2	31.4	3.83	12					
	3	26.9	1.21	4.5					
	4	25.3	3.68	14					
	5	30.2	1.68	5.5					
	6	24.9	1.75	7.0					
吡嘧磺隆	1	23.7	1.10	4.6	25.3	4.51	18	6.86	14.1
	2	30.0	4.23	14					
	3	27.0	1.26	4.7					
	4	26.6	2.84	11					
	5	17.1	2.02	12					
	6	27.6	1.77	6.4					
氯嘧磺隆	1	25.7	3.46	14	25.0	4.56	18	10.9	16.2
	2	25.9	5.41	21					
	3	30.3	1.16	3.8					
	4	26.4	5.21	20					
	5	16.5	2.48	15					
	6	25.4	3.86	15					

结论：6个实验室用液液萃取法对加标10种磺酰胺类农药浓度为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种磺酰胺类农药浓度为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。

2.2.3 固相柱萃取精密度测试数据

表 2-12 固相柱萃取地表水低浓度精密度数据

单位: $\mu\text{g/L}$

化合物	实验室 编号	\bar{x}_i	S_i	RSD_i	\bar{x}	S'	RSD'	重复性 限 r	再现性 限 R
烟嘧磺隆	1	0.145	0.012	8.2	0.16	0.02	14	0.04	0.07
	2	0.156	0.020	13					
	3	0.196	0.005	2.3					
	4	0.178	0.011	6.4					
	5	0.170	0.012	6.9					
	6	0.136	0.016	12					
噻吩磺隆	1	0.177	0.015	8.5	0.16	0.02	12	0.05	0.07
	2	0.166	0.026	15					
	3	0.179	0.007	3.7					
	4	0.175	0.012	6.8					
	5	0.139	0.014	10					
	6	0.135	0.020	15					
甲磺隆	1	0.184	0.015	8.0	0.18	0.02	14	0.07	0.09
	2	0.167	0.034	20					
	3	0.176	0.004	2.3					
	4	0.219	0.040	18					
	5	0.180	0.007	4.1					
	6	0.145	0.015	10					
甲嘧磺隆	1	0.138	0.014	10	0.16	0.02	13	0.05	0.07
	2	0.177	0.037	21					
	3	0.167	0.006	3.4					
	4	0.178	0.012	6.9					
	5	0.135	0.011	8.0					
	6	0.142	0.018	13					
醚苯磺隆	1	0.189	0.013	6.9	0.17	0.02	14	0.07	0.09
	2	0.194	0.044	23					
	3	0.186	0.006	3.1					
	4	0.154	0.015	9.8					
	5	0.134	0.012	9.0					
	6	0.156	0.031	20					
氯磺隆	1	0.189	0.013	6.9	0.16	0.03	17	0.04	0.09
	2	0.150	0.019	13					
	3	0.192	0.006	3.2					
	4	0.183	0.013	7.2					
	5	0.130	0.007	5.1					
	6	0.134	0.018	13					
胺苯磺隆	1	0.213	0.002	0.9	0.17	0.03	16	0.05	0.09
	2	0.165	0.031	19					

	3	0.179	0.004	2.4					
	4	0.156	0.026	17					
	5	0.153	0.009	6.0					
	6	0.135	0.017	13					
吡啶磺隆	1	0.196	0.005	2.4	0.17	0.02	13	0.04	0.07
	2	0.153	0.025	16					
	3	0.176	0.005	2.9					
	4	0.162	0.009	5.3					
	5	0.176	0.008	4.4					
	6	0.132	0.023	17					
吡啶磺隆	1	0.198	0.011	5.6	0.16	0.02	14	0.05	0.08
	2	0.168	0.026	15					
	3	0.177	0.011	6.5					
	4	0.157	0.014	8.9					
	5	0.139	0.014	10					
	6	0.140	0.020	15					
氯吡啶磺隆	1	0.159	0.011	6.7	0.16	0.02	9.9	0.04	0.06
	2	0.143	0.016	11					
	3	0.172	0.009	5.3					
	4	0.189	0.016	8.5					
	5	0.170	0.008	4.7					
	6	0.153	0.014	9.2					

表 2-13 固相柱萃取地表水中浓度精密度数据

单位: $\mu\text{g/L}$

化合物	实验室 编号	\bar{x}_i	S_i	RSD_i	\bar{x}	S'	RSD'	重复性 限 r	再现性 限 R
烟嘧磺隆	1	1.60	0.06	3.7	1.62	0.41	25	0.32	1.19
	2	2.33	0.14	6.0					
	3	1.81	0.14	7.7					
	4	1.49	0.09	6.0					
	5	1.31	0.09	6.9					
	6	1.18	0.14	12					
噻吩磺隆	1	1.73	0.10	5.9	1.66	0.35	21	0.25	1.01
	2	2.13	0.04	1.9					
	3	1.83	0.09	4.9					
	4	1.49	0.08	5.4					
	5	1.69	0.11	6.5					
	6	1.08	0.09	8.3					
甲磺隆	1	1.81	0.08	4.4	1.68	0.29	17	0.37	0.88
	2	2.00	0.26	13					
	3	1.85	0.07	3.8					

	4	1.56	0.10	6.4					
	5	1.70	0.07	4.1					
	6	1.17	0.10	8.5					
甲噻磺隆	1	1.78	0.06	3.6	1.69	0.24	14	0.24	0.70
	2	2.03	0.12	5.9					
	3	1.74	0.06	3.4					
	4	1.54	0.06	3.9					
	5	1.71	0.11	6.4					
	6	1.32	0.08	6.1					
醚苯磺隆	1	1.86	0.08	4.3	1.70	0.21	12	0.23	0.63
	2	1.67	0.08	4.8					
	3	1.91	0.11	5.8					
	4	1.54	0.06	3.9					
	5	1.83	0.09	4.9					
	6	1.37	0.06	4.4					
氯磺隆	1	1.85	0.08	4.3	1.63	0.23	14	0.27	0.70
	2	1.71	0.11	6.4					
	3	1.83	0.12	6.6					
	4	1.49	0.08	5.4					
	5	1.64	0.09	5.5					
	6	1.23	0.09	7.3					
胺苯磺隆	1	1.92	0.10	5.2	1.81	0.26	14	0.20	0.74
	2	2.19	0.04	1.8					
	3	1.82	0.06	3.3					
	4	1.51	0.06	4.0					
	5	1.87	0.09	4.8					
	6	1.53	0.05	3.3					
苄噻磺隆	1	1.94	0.08	4.1	1.86	0.27	14	0.27	0.79
	2	2.28	0.10	4.4					
	3	1.81	0.08	4.4					
	4	1.50	0.06	4.0					
	5	1.96	0.13	6.6					
	6	1.67	0.12	7.2					
吡噻磺隆	1	1.91	0.10	5.2	1.82	0.27	15	0.26	0.79
	2	2.27	0.04	1.8					
	3	1.80	0.08	4.4					
	4	1.46	0.06	4.1					
	5	1.78	0.11	6.2					
	6	1.69	0.13	7.7					
氯噻磺隆	1	1.82	0.10	5.4	1.80	0.32	18	0.42	0.97
	2	2.38	0.03	1.3					
	3	1.83	0.11	6.0					

	4	1.47	0.07	4.8					
	5	1.72	0.30	17					
	6	1.56	0.12	7.7					

表 2-14 固相柱萃取地表水高浓度精密度数据

单位: $\mu\text{g/L}$

化合物	实验室 编号	\bar{x}_i	S_i	RSD_i	\bar{x}	S'	RSD'	重复性 限 r	再现性 限 R
烟嘧磺隆	1	26.2	1.01	3.9	25.9	4.38	17	8.03	14.3
	2	30.8	6.04	20					
	3	29.7	0.63	2.1					
	4	22.1	0.66	3.0					
	5	27.3	1.91	7.0					
	6	19.5	2.71	14					
噻吩磺隆	1	27.4	0.78	2.8	25.5	4.69	18	4.98	13.9
	2	31.9	2.87	9.0					
	3	28.5	0.68	2.4					
	4	22.8	0.60	2.6					
	5	23.8	1.58	6.7					
	6	18.7	2.61	14					
甲磺隆	1	28.6	0.63	2.2	26.3	4.37	17	4.75	13.0
	2	32.7	2.53	7.8					
	3	28.3	0.55	1.9					
	4	23.0	0.93	4.0					
	5	24.3	1.38	5.7					
	6	20.8	2.72	13					
甲嘧磺隆	1	28.4	1.12	3.9	26.8	3.57	13	3.74	10.6
	2	32.2	1.37	4.3					
	3	26.6	0.15	0.6					
	4	23.4	0.70	3.0					
	5	27.8	2.02	7.3					
	6	22.4	1.73	7.7					
醚苯磺隆	1	29.2	0.74	2.5	27.6	3.85	14	3.76	11.3
	2	32.6	2.28	7.0					
	3	30.5	0.45	1.5					
	4	23.2	0.93	4.0					
	5	26.5	1.43	5.4					
	6	23.4	1.40	6.0					
氯磺隆	1	29.2	0.72	2.5	26.5	3.99	15	4.64	11.9
	2	30.6	2.54	8.3					
	3	30.3	0.75	2.5					
	4	22.4	0.88	3.9					

	5	24.1	1.49	6.2					
	6	22.2	2.44	11					
胺苯磺隆	1	29.8	0.68	2.3	27.3	4.67	17	7.89	14.9
	2	32.9	5.37	16					
	3	29.1	0.58	2.0					
	4	19.2	3.68	19					
	5	27.3	1.67	6.1					
	6	25.7	1.28	5.0					
苄嘧磺隆	1	30.4	0.63	2.1	28.4	2.82	9.9	6.18	9.7
	2	31.8	3.58	11					
	3	28.1	0.64	2.3					
	4	23.6	1.56	6.6					
	5	29.0	2.05	7.1					
	6	27.6	2.99	11					
吡嘧磺隆	1	29.6	0.75	2.5	28.1	2.94	10	6.98	10.4
	2	32.8	4.75	14					
	3	28.3	0.72	2.5					
	4	24.2	1.93	8.0					
	5	27.0	1.97	7.3					
	6	26.5	2.45	9.2					
氯嘧磺隆	1	29.7	0.91	3.1	27.2	2.45	9.0	6.69	9.2
	2	28.5	3.19	11					
	3	29.2	1.05	3.6					
	4	24.5	2.13	8.7					
	5	23.9	2.61	11					
	6	27.2	3.28	12					

结论：6个实验室用固相柱萃取法对加标10种磺酰胺类农药浓度为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。

2.3 方法准确度数据汇总

2.3.1 直接进样准确度数据汇总

表 2-15 直接进样工业废水加标测试数据汇总表

化合物	样品类型 (工业废水)	加标浓度 (mg/L)	6个验证实验室所测加标回收率 P_i (%)						\bar{P} (%)	$S_{\bar{P}}$	$\bar{P} \pm 2S_{\bar{P}}$ (%)
			1	2	3	4	5	6			
烟嘧磺隆	低浓度	0.50	106	110	107	92.6	101	91.5	101	7.8	101±15.6
	中浓度		103	109	96.6	106	99.1	97.9	102	4.9	102±9.8

	高浓度		94.2	102	102	98.9	108	89.0	99.0	6.7	99.0±13.4
噻吩磺隆	低浓度	0.50	102	108	96.0	89.8	99.4	98.3	98.9	6.1	98.9±12.2
	中浓度		100	101	79.9	75.4	101	99.6	92.8	11.8	92.8±23.6
	高浓度		78.8	92.7	74.1	86.0	94.3	72.7	83.1	9.3	83.1±18.6
甲磺隆	低浓度	0.50	102	114	96.5	92.8	99.7	96.3	100	7.5	100±15.0
	中浓度		101	101	97.4	76.0	119	96.3	98.5	13.7	98.5±27.4
	高浓度		75.4	95.6	87.2	92.2	108	99.1	92.9	11.1	92.9±22.2
甲噻磺隆	低浓度	0.50	107	105	84.3	91.0	101	96.4	97.5	8.7	97.5±17.4
	中浓度		104	108	86.6	97.2	100	98.8	99.1	7.3	99.1±14.6
	高浓度		77.3	101	88.6	99.2	105	99.8	95.2	10.3	95.2±20.6
醚苯磺隆	低浓度	0.50	103	108	109	91.8	100	110	104	7.0	104±14.0
	中浓度		104	106	111	98.2	100	110	105	5.2	105±10.4
	高浓度		102	99.4	112	90.4	101	104	101	7.0	101±14.0
氯磺隆	低浓度	0.50	106	109	103	92.5	101	93.4	101	6.7	101±13.4
	中浓度		108	108	125	102	102	96.4	107	9.9	107±19.8
	高浓度		102	88.1	127	98.8	99.2	104	103	12.9	103±25.8
胺苯磺隆	低浓度	0.50	102	105	86.5	92.6	101	97.3	97.4	6.8	97.4±13.6
	中浓度		102	104	103	100	101	98.6	101	2.0	101±4.0
	高浓度		103	99.1	103	94.8	101	99.1	100	3.1	100±6.2
苯噻磺隆	低浓度	0.50	109	109	96.7	92.9	101	101	102	6.5	102±13.0
	中浓度		92.4	103	91.3	79.5	112	92.7	95.2	11.1	95.2±22.2
	高浓度		77.8	96.8	79.2	85.7	96.7	80.8	86.2	8.6	86.2±17.2
吡啶磺隆	低浓度	0.50	102	107	90.7	90.4	103	102	99.2	6.9	99.2±13.8
	中浓度		102	104	89.6	98.2	102	103	99.8	5.4	99.8±10.8
	高浓度		101	96.5	93.9	90.8	89.9	100	95.4	4.6	95.4±9.2
氯噻磺隆	低浓度	0.50	105	113	113	92.5	97.9	97.5	103	8.6	103±17.2
	中浓度		82.5	109	94.4	96.4	78.7	81.9	90.5	11.6	90.5±23.2
	高浓度		92.8	83.4	89.6	85.4	103	75.7	88.3	9.3	88.3±18.5

结论：6个实验室用直接进样方法对含磺酰脲类农药浓度为0~0.071mg/L、0~1.45mg/L、0~5.97mg/L的工业废水样品分别加标0.500mg/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%。

2.3.2 液液萃取准确度测试数据汇总

表 2-16 液液萃取加标测试数据汇总表

化合物	样品类型	加标浓度 ($\mu\text{g/L}$)	6个验证实验室所测加标回收率 P_i (%)						\bar{P} (%)	$S_{\bar{P}}$	$\bar{P} \pm 2S_{\bar{P}}$ (%)
			1	2	3	4	5	6			
烟噻磺隆	地表水	0.20	73.6	90.7	83.5	64.4	94.8	90.3	82.9	11.7	82.9±23.4
		2.00	102	69.7	85.6	85.6	86.2	95.8	87.5	11.0	87.5±22.0
		32.0	78.0	111	77.7	67.2	87.0	98.3	86.5	15.9	86.5±31.8

	生活污水	2.00	86.3	70.2	82.6	61.2	99.5	73.3	78.9	13.5	78.9±27.0
	工业废水	32.0	78.4	97.7	81.0	87.2	86.5	84.7	85.9	6.7	85.9±134
噻吩磺隆	地表水	0.20	86.9	103	83.5	65.0	91.8	90.3	86.8	12.5	86.8±25.0
		2.00	106	120	81.1	84.4	89.2	91.0	95.3	14.8	95.3±29.6
		32.0	80.2	119	75.2	70.4	90.3	97.7	88.8	17.8	88.8±35.6
	生活污水	2.00	78.9	119	76.4	63.1	98.4	87.7	87.3	19.5	87.3±39.0
	工业废水	32.0	88.0	109	83.1	84.7	91.6	85.1	90.3	9.7	90.3±19.4
甲磺隆	地表水	0.20	83.3	88.7	82.4	65.2	99.7	89.1	84.7	11.4	84.7±22.8
		2.00	107	115	80.8	86.6	90.2	94.0	95.6	12.9	95.6±25.8
		32.0	87.3	121	75.3	63.8	90.3	98.8	89.4	19.7	89.4±39.4
	生活污水	2.00	86.7	112	83.9	65.3	93.6	97.3	89.8	15.5	89.8±31.0
	工业废水	32.0	88.4	97.2	83.5	75.1	91.2	85.1	86.8	7.5	86.8±15.0
甲噻磺隆	地表水	0.20	78.2	108	72.7	71.0	88.7	91.1	85.0	14.0	85.0±28.0
		2.00	111	100	80.8	86.4	94.2	89.2	93.6	10.8	93.6±21.6
		32.0	85.0	115	74.5	78.0	95.2	98.8	91.1	15.0	91.1±30.0
	生活污水	2.00	87.9	100	81.5	81.6	76.5	83.0	85.1	8.2	85.1±16.4
	工业废水	32.0	94.3	114	73.8	81.5	98.8	93.3	92.6	14.0	92.6±28.0
醚苯磺隆	地表水	0.20	96.2	82.3	86.0	71.5	81.2	76.4	82.3	8.5	82.3±17.0
		2.00	110	100	80.9	86.1	88.1	89.3	92.4	10.7	92.4±21.4
		32.0	86.4	113	72.8	75.9	89.1	98.8	89.3	14.9	89.3±29.8
	生活污水	2.00	116	101	88.8	85.2	99.8	117	101	13.3	101±26.6
	工业废水	32.0	89.7	99.9	83.8	83.4	91.8	91.1	90.0	6.1	90.0±12.2
氯磺隆	地表水	0.20	96.2	83.7	86.4	62.2	83.2	71.1	80.5	12.0	80.5±24.0
		2.00	110	98.0	84.9	86.1	88.2	90.1	92.9	9.6	92.9±19.2
		32.0	86.4	112	77.8	71.3	90.1	97.7	89.2	14.5	89.2±29.0
	生活污水	2.00	117	97.5	77.7	66.8	70.6	86.5	86.0	18.8	86.0±37.6
	工业废水	32.0	90.9	106	90.0	82.7	91.3	92.4	92.2	7.6	92.2±15.2
胺苯磺隆	地表水	0.20	84.0	89.3	97.6	69.2	86.9	71.8	83.1	10.8	83.1±21.6
		2.00	108	99.9	78.4	76.4	89.8	82.5	89.2	12.6	89.2±25.2
		32.0	82.6	108	67.5	78.9	91.0	96.3	87.4	14.2	87.4±28.4
	生活污水	2.00	110	99.7	90.4	79.9	83.4	83.8	91.2	11.6	91.2±23.2
	工业废水	32.0	75.9	98.3	84.3	80.7	92.0	88.3	86.6	8.0	86.6±16.0
苯噻磺隆	地表水	0.20	77.7	109	102	69.1	81.8	72.1	85.3	16.4	85.3±32.8
		2.00	112	77.1	76.6	81.9	94.2	83.7	87.6	13.5	87.6±27.0
		32.0	81.2	97.3	67.1	76.0	94.3	97.1	85.5	12.6	85.5±25.2
	生活污水	2.00	87.6	76.7	86.8	83.7	92.6	94.4	87.0	6.4	87.0±12.8
	工业废水	32.0	84.6	96.7	84.1	79.1	98.1	77.9	86.8	8.7	86.8±17.4
吡噻磺隆	地表水	0.20	84.1	109	99.4	72.2	84.9	67.9	86.3	15.7	86.3±31.4
		2.00	103	84.7	79.7	81.1	91.3	81.1	86.8	9.0	86.8±18.0
		32.0	79.6	115	67.8	74.7	89.6	95.0	87.0	16.9	87.0±33.8
	生活污水	2.00	117	84.9	93.9	79.6	73.3	86.3	89.2	15.3	89.2±30.6
	工业废水	32.0	73.9	90.4	84.3	82.9	92.4	86.4	85.1	6.5	85.1±13.0

氯嘧磺隆	地表水	0.20	77.3	99.0	104	65.0	82.3	68.8	82.7	15.8	82.7±31.6
		2.00	102	83.7	75.8	78.5	91.2	73.9	84.2	10.7	84.2±21.4
		32.0	76.4	80.2	63.4	69.0	89.6	91.9	78.4	11.2	78.4±22.4
	生活污水	2.00	88.5	83.8	80.5	77.6	75.6	87.6	82.3	5.3	82.3±10.6
	工业废水	32.0	80.2	77.3	82.7	82.6	91.8	76.7	81.9	5.5	81.9±11.0

结论：6个实验室用液液萃取方法对地表水分别加标 0.20μg/L、2.00μg/L、32.0μg/L 的样品进行了分析测定：10种磺酰胺类农药的平均加标回收率范围分别为：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 2.00μg/L 的样品，对工业废水加标 32.0μg/L 的样品进行了分析测定：10种磺酰胺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%。

2.3.3 固相柱萃取准确度测试数据汇总

表 2-17 固相柱萃取地表水加标测试数据汇总表

化合物	加标浓度 (μg/L)	6个验证实验室所测加标回收率 P_i (%)						\bar{P} (%)	$S_{\bar{P}}$	$\bar{P} \pm 2S_{\bar{P}}$ (%)
		1	2	3	4	5	6			
嘧磺隆	0.20	72.3	78.0	97.9	88.8	85.2	68.2	81.7	11.0	81.7±22.0
	2.00	80.2	116	90.3	74.7	65.6	63.3	81.7	19.5	81.7±39.0
	32.0	81.7	96.2	92.8	69.2	85.4	63.3	81.4	13.0	81.4±26.0
噻吩磺隆	0.20	88.7	83.0	89.7	87.7	69.6	67.4	81.0	10.0	81.0±20.0
	2.00	86.7	106	91.5	74.6	84.3	61.6	84.1	15.1	84.1±30.2
	32.0	85.7	99.8	89.1	71.4	74.3	61.5	80.3	13.8	80.3±27.6
甲磺隆	0.20	92.1	83.3	88.2	110	90.1	72.4	89.4	12.3	89.4±24.6
	2.00	90.7	100	92.6	78.0	85.2	62.7	84.9	13.1	84.9±26.2
	32.0	89.3	102	88.4	72.0	75.9	65.0	82.1	13.6	82.1±27.2
甲嘧磺隆	0.20	69.2	88.7	83.4	89.2	67.3	71.1	78.2	10.1	78.2±20.2
	2.00	89.2	101	87.1	77.2	85.5	65.9	84.3	11.8	84.3±23.6
	32.0	88.7	101	83.0	73.2	86.9	70.0	83.8	11.3	83.8±22.6
醚苯磺隆	0.20	94.6	97.0	93.0	76.8	67.1	78.2	84.5	12.1	84.5±24.2
	2.00	92.8	83.4	95.4	76.9	91.4	68.5	84.7	10.5	84.7±21.0
	32.0	91.4	102	95.3	72.5	82.8	73.1	86.2	12.1	86.2±24.2
氯磺隆	0.20	94.4	75.0	95.8	91.3	64.8	67.1	81.4	14.1	81.4±28.2
	2.00	92.7	85.6	91.4	74.5	82.2	61.7	81.4	11.7	81.4±23.4
	32.0	91.1	95.5	94.8	69.9	75.3	69.4	82.7	12.5	82.7±25.0
胺苯磺隆	0.20	106	82.7	89.4	78.2	76.3	67.4	83.3	13.3	83.3±26.6
	2.00	95.8	109	91.0	75.4	93.7	76.6	90.3	12.7	90.3±25.4

	32.0	93.1	103	90.8	69.3	85.2	80.2	86.9	11.6	86.9±23.2
苯嘧磺隆	0.20	98.2	76.7	87.8	80.8	87.8	65.9	82.9	11.1	82.9±22.2
	2.00	96.9	114	90.3	74.9	98.0	83.3	92.9	13.5	92.9±27.0
	32.0	95.1	99.4	87.7	73.6	90.6	86.3	88.8	8.9	88.8±17.8
吡嘧磺隆	0.20	98.9	84.0	88.6	78.3	69.5	70.1	81.6	11.3	81.6±22.6
	2.00	95.5	114	89.8	72.9	88.9	84.3	90.9	13.6	90.9±27.2
	32.0	92.4	102	88.4	75.6	84.2	82.9	87.6	9.0	87.6±18.0
氯嘧磺隆	0.20	79.4	71.7	86.2	94.5	85.2	76.4	82.2	8.1	82.2±16.2
	2.00	91.2	119	91.6	73.7	86.1	78.2	90.0	15.9	90.0±31.8
	32.0	92.7	88.9	91.3	76.6	74.8	85.0	84.9	7.6	84.9±15.2

结论：6个实验室用固相萃取方法对地表水分别加标 0.20μg/L、2.00μg/L、32.0μg/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%。

2.4 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) 方法检出限

6 家验证实验室对 10 种磺酰脲类农药进行测定，直接进样 50 μl 时，方法检出限 0.006~0.009 mg/L，测定下限 0.024~0.036 mg/L；取样 250 ml 时，液液萃取方法检出限为 0.05~0.09 μg/L，测定下限为 0.20~0.36 μg/L；固相柱萃取方法检出限 0.05~0.09 μg/L，测定下限 0.20~0.36 μg/L。

(3) 方法精密度和准确度

①直接进样法

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 个实验室用直接进样方法对含磺酰脲类农药浓度为 0~0.071mg/L、0~1.45mg/L、0~5.97mg/L 的工业废水样品分别加标 0.500mg/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%。

② 液液萃取法

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%。

③固相柱萃取法

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。

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%。

(4) 方法各项特性指标达到预期要求。