

# 中华人民共和国国家生态环境标准

HJ 1183—2021

---

## 水质 氧化乐果、甲胺磷、乙酰甲胺 磷、辛硫磷的测定 液相色谱-三重四极杆质谱法

Water quality—Determination of omethoate, methamidophos, acephate,  
phoxim—Liquid chromatography-triple quadrupole mass spectrometry

本电子版为正式标准文本，由生态环境部环境标准研究所审校排版。

2021-06-03 发布

2021-12-15 实施

---

生态环境部 发布

目 次

前 言 ..... ii

1 适用范围 .....1

2 规范性引用文件.....1

3 方法原理 .....1

4 干扰和消除 .....1

5 试剂和材料 .....1

6 仪器和设备 .....2

7 样品 .....3

8 分析步骤 .....3

9 结果计算与表示.....5

10 准确度 .....6

11 质量保证和质量控制.....7

12 废物处置 .....8

附录 A（规范性附录） 方法的检出限和测定下限.....9

附录 B（资料性附录） 方法的准确度 .....10

## 前 言

为贯彻《中华人民共和国环境保护法》《中华人民共和国水污染防治法》，防治生态环境污染，改善生态环境质量，规范水中氧化乐果、甲胺磷、乙酰甲胺磷、辛硫磷的测定方法，制定本标准。

本标准规定了测定地表水、地下水、生活污水和工业废水中氧化乐果、甲胺磷、乙酰甲胺磷、辛硫磷的液相色谱-三重四极杆质谱法。

本标准的附录 A 为规范性附录，附录 B 为资料性附录。

本标准首次发布。

本标准由生态环境部生态环境监测司、法规与标准司组织制订。

本标准起草单位：生态环境部南京环境科学研究所。

本标准验证单位：江苏省环境监测中心、安徽省生态环境监测中心、江苏省南京环境监测中心、江苏省常州环境监测中心、江苏省无锡环境监测中心和江苏省泰州环境监测中心。

本标准生态环境部 2021 年 6 月 3 日批准。

本标准自 2021 年 12 月 15 日起实施。

本标准由生态环境部解释。

# 水质 氧化乐果、甲胺磷、乙酰甲胺磷、辛硫磷的测定 液相色谱-三重四极杆质谱法

警告：实验中使用的部分溶剂及标准品具有一定的毒性，试剂配制和样品前处理应在通风橱中进行，操作时应按规定要求佩戴防护器具，避免接触皮肤和衣物。

## 1 适用范围

本标准规定了测定水中氧化乐果、甲胺磷、乙酰甲胺磷、辛硫磷的液相色谱-三重四极杆质谱法。

本标准适用于地表水、地下水、生活污水和工业废水中氧化乐果、甲胺磷、乙酰甲胺磷、辛硫磷的测定。

当进样体积为 5.0  $\mu\text{l}$  时，方法检出限均为 0.5  $\mu\text{g/L}$ ，测定下限均为 2.0  $\mu\text{g/L}$ 。详见附录 A。

## 2 规范性引用文件

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

|         |              |
|---------|--------------|
| HJ/T 91 | 地表水和污水监测技术规范 |
| HJ 91.1 | 污水监测技术规范     |
| HJ 164  | 地下水环境监测技术规范  |

## 3 方法原理

样品经过滤或净化后直接进样，用液相色谱-三重四极杆质谱分离检测。根据保留时间和特征离子定性，内标法定量。

## 4 干扰和消除

4.1 当样品中存在基质干扰时，可通过优化色谱条件、稀释样品或减少进样体积等方式降低或消除。

4.2 当样品中含有干扰目标物测定的有机物时，可以通过固相萃取净化去除部分干扰。

## 5 试剂和材料

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

5.1 乙腈（ $\text{CH}_3\text{CN}$ ）：色谱纯。

5.2 甲醇（ $\text{CH}_3\text{OH}$ ）：色谱纯。

5.3 乙酸乙酯（ $\text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}_3$ ）：色谱纯。

5.4 盐酸： $\rho = 1.19 \text{ g/ml}$ ，优级纯。

5.5 氢氧化钠 (NaOH)。

5.6 甲酸铵 ( $\text{HCOONH}_4$ )。

5.7 氧化乐果、甲胺磷、乙酰甲胺磷、辛硫磷标准品：纯度不低于 99.0%。

5.8 甲胺磷- $d_6$ 、氧化乐果- $d_6$ 、辛硫磷- $d_5$  标准品：纯度不低于 99.0%。

5.9 乙腈溶液： $\varphi(\text{CH}_3\text{CN}) = 50\%$ 。

用乙腈 (5.1) 和水按 1:1 的体积比混合。

5.10 乙腈-乙酸乙酯混合溶液： $\varphi(\text{CH}_3\text{CN}) = 50\%$ 。

用乙腈 (5.1) 和乙酸乙酯 (5.3) 按 1:1 的体积比混合。

5.11 甲醇溶液： $\varphi(\text{CH}_3\text{OH}) = 80\%$ 。

用甲醇 (5.2) 和水按 8:2 的体积比混合。

5.12 盐酸溶液： $\varphi = 50\%$ 。

盐酸 (5.4) 和水按照 1:1 的体积比混合。

5.13 氢氧化钠溶液： $c(\text{NaOH}) = 0.1 \text{ mol/L}$ 。

称取 0.4 g 氢氧化钠 (5.5) 溶于少量水中，定容至 100 ml，混匀。

5.14 甲酸铵溶液： $c(\text{HCOONH}_4) = 5.0 \text{ mmol/L}$ 。

称取 0.16 g 甲酸铵 (5.6) 溶于少量水中，定容至 500 ml，混匀。

5.15 甲酸铵-乙腈溶液： $c = 5.0 \text{ mmol/L}$ 。

称取 0.16 g 甲酸铵 (5.6) 溶于少量乙腈 (5.1) 中，定容至 500 ml，混匀。

5.16 氧化乐果、甲胺磷、乙酰甲胺磷、辛硫磷混合标准贮备液： $\rho = 1\,000 \text{ mg/L}$ 。

分别称取 100.0 mg 氧化乐果、甲胺磷、乙酰甲胺磷、辛硫磷标准品 (5.7)，用少量乙腈 (5.1) 溶解，转移至 100 ml 容量瓶中，用乙腈 (5.1) 定容至标线，混匀。分装于棕色样品瓶中，密封， $-15^\circ\text{C}$  以下冷冻避光保存，保质期 6 个月。也可直接购买有证标准溶液，按标准溶液证书要求保存。

5.17 氧化乐果、甲胺磷、乙酰甲胺磷、辛硫磷混合标准使用液： $\rho = 10.0 \text{ mg/L}$ 。

移取适量氧化乐果、甲胺磷、乙酰甲胺磷、辛硫磷混合标准贮备液 (5.16)，用乙腈溶液 (5.9) 稀释， $4^\circ\text{C}$  以下冷藏避光保存，保质期 2 个月。

5.18 内标贮备液： $\rho = 100 \text{ mg/L}$ 。

分别称取 10.0 mg 甲胺磷- $d_6$ 、氧化乐果- $d_6$ 、辛硫磷- $d_5$  标准品 (5.8)，用少量乙腈 (5.1) 溶解，转移至 100 ml 容量瓶中，用乙腈 (5.1) 定容至标线，混匀。分装于棕色样品瓶中，密封， $-15^\circ\text{C}$  以下冷冻避光保存，保质期 6 个月。也可直接购买有证标准溶液，按标准溶液证书要求保存。

5.19 内标使用液： $\rho = 0.50 \text{ mg/L}$ 。

移取适量内标贮备液 (5.18)，用乙腈溶液 (5.9) 稀释， $4^\circ\text{C}$  以下冷藏避光保存，保质期 2 个月。

5.20 固相萃取柱 I：填料为十八烷基键合硅胶，或同等柱效的萃取柱，规格为 500 mg/6 ml。

5.21 固相萃取柱 II：填料为二乙烯苯和 *N*-乙烯基吡咯烷酮共聚物，或同等柱效的萃取柱，规格为 500 mg/6 ml。

5.22 滤膜：0.22  $\mu\text{m}$ ，聚四氟乙烯或其他等效材质。

5.23 氮气：纯度  $\geq 99.99\%$ 。

## 6 仪器和设备

6.1 液相色谱-三重四极杆质谱仪：配有电喷雾离子化源 (ESI)。

6.2 色谱柱：填料粒径为 2.6  $\mu\text{m}$ ，柱长 100 mm，内径 2.1 mm 的联苯基色谱柱，或其他性能相近的色谱柱。

6.3 浓缩装置：氮吹浓缩仪或其他性能相当的设备。

- 6.4 棕色采样瓶：100 ml 或 250 ml 带聚四氟乙烯衬垫的螺旋盖玻璃瓶或具塞磨口瓶。
- 6.5 棕色样品瓶：2.0 ml 带聚四氟乙烯衬垫的螺旋盖玻璃瓶。
- 6.6 微量注射器：10  $\mu$ l、50  $\mu$ l、100  $\mu$ l、250  $\mu$ l、1.0 ml。
- 6.7 一般实验室常用仪器和设备。

7 样品

7.1 样品采集和保存

按照 HJ/T 91、HJ 91.1 和 HJ 164 的相关规定进行样品的采集。

用棕色采样瓶（6.4）采集样品，样品满瓶采集。如果采集的样品 pH 不在 2~8 之间，用盐酸溶液（5.12）或氢氧化钠溶液（5.13）调节 pH 至 2~8，4℃ 以下冷藏避光运输和保存，3 天内完成样品分析工作。

7.2 试样的制备

样品经滤膜（5.22）过滤，弃去 2 ml 初滤液后，移取 1.0 ml 过滤后的样品于棕色样品瓶（6.5）中，加入 10.0  $\mu$ l 内标使用液（5.19），混匀待测。

基体复杂的样品经固相萃取净化后再进样。取 5.0 ml 样品，以约 3 ml/min（约 1 滴/秒）的流速通过固相萃取柱。甲胺磷、氧化乐果和乙酰甲胺磷用固相萃取柱 I（5.20）净化，10 ml 乙腈-乙酸乙酯混合溶液（5.10）洗脱；辛硫磷用固相萃取柱 II（5.21）净化，10 ml 甲醇（5.2）洗脱。合并洗脱液，经浓缩装置（6.3）浓缩至近干，用乙腈溶液（5.9）定容至 5.0 ml。经滤膜（5.22）过滤后，取 1.0 ml 滤液于棕色样品瓶（6.5）中，加入 10.0  $\mu$ l 内标使用液（5.19），混匀待测。

注 1：若样品浓度较高，为避免柱吸附容量达到饱和，可将样品稀释后再进行固相萃取净化。

注 2：固相萃取过程中，若需缩短实验时间，甲胺磷、氧化乐果和乙酰甲胺磷可采用甲醇溶液（5.11）洗脱，辛硫磷采用甲醇（5.2）洗脱。分别收集洗脱液，经滤膜（5.22）过滤后，取 1.0 ml 滤液于棕色样品瓶（6.5）中，加入 10.0  $\mu$ l 内标使用液（5.19），混匀待测。

7.3 空白试样的制备

用实验用水代替样品，按照与试样的制备（7.2）相同的步骤进行空白试样的制备。

8 分析步骤

8.1 仪器参考条件

8.1.1 液相色谱参考条件

流动相 A：甲酸铵溶液（5.14）；流动相 B：甲酸铵-乙腈溶液（5.15）；梯度洗脱程序见表 1；流速：0.3 ml/min；进样体积：5.0  $\mu$ l；柱温：40℃。

表 1 流动相梯度洗脱程序

| 时间/min | 流动相 A/% | 流动相 B/% |
|--------|---------|---------|
| 0.0    | 95      | 5       |
| 1.0    | 60      | 40      |
| 3.0    | 15      | 85      |

续表

| 时间/min | 流动相 A/% | 流动相 B/% |
|--------|---------|---------|
| 4.5    | 5       | 95      |
| 5.0    | 5       | 95      |
| 5.1    | 95      | 5       |
| 6.5    | 95      | 5       |

### 8.1.2 质谱参考条件

正离子模式；离子化电压：5 500 V；离子源温度：550℃；喷雾气压力：380 kPa；辅助加热气压力：410 kPa；气帘气压力：210 kPa；多离子反应监测方式（MRM），具体条件见表 2。

表 2 目标化合物的多离子反应监测条件

| 目标化合物                                         | 母离子（ <i>m/z</i> ） | 子离子（ <i>m/z</i> ） | 锥孔电压/V | 碰撞能量/V | 定量内标                        |
|-----------------------------------------------|-------------------|-------------------|--------|--------|-----------------------------|
| 氧化乐果                                          | 214.0             | 183.0*            | 97     | 29     | 氧化乐果- <i>d</i> <sub>6</sub> |
|                                               |                   | 154.9             |        | 15     |                             |
| 甲胺磷                                           | 142.0             | 93.9*             | 55     | 18     | 甲胺磷- <i>d</i> <sub>6</sub>  |
|                                               |                   | 124.9             |        | 18     |                             |
| 乙酰甲胺磷                                         | 184.0             | 142.9*            | 50     | 12     | 氧化乐果- <i>d</i> <sub>6</sub> |
|                                               |                   | 95.0              |        | 30     |                             |
| 辛硫磷                                           | 299.1             | 77.0*             | 68     | 46     | 辛硫磷- <i>d</i> <sub>5</sub>  |
|                                               |                   | 129.0             |        | 16     |                             |
| 氧化乐果- <i>d</i> <sub>6</sub>                   | 220.2             | 188.9*            | 60     | 16     | —                           |
|                                               |                   | 161.0             |        | 23     |                             |
| 甲胺磷- <i>d</i> <sub>6</sub>                    | 148.0             | 97.1*             | 57     | 21     | —                           |
|                                               |                   | 130.9             |        | 20     |                             |
| 辛硫磷- <i>d</i> <sub>5</sub>                    | 303.8             | 82.2*             | 67     | 42     | —                           |
|                                               |                   | 134.0             |        | 15     |                             |
| 注：带*的为定量离子对；对于不同质谱仪器，参数可能存在差异，测定前应将质谱参数优化到最佳。 |                   |                   |        |        |                             |

### 8.1.3 仪器调谐

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

## 8.2 校准

### 8.2.1 标准曲线的建立

移取适量的氧化乐果、甲胺磷、乙酰甲胺磷、辛硫磷混合标准使用液（5.17），逐级稀释，配制至少 5 个浓度点的标准系列，各组分质量浓度分别为 0.00  $\mu\text{g/L}$ 、2.00  $\mu\text{g/L}$ 、5.00  $\mu\text{g/L}$ 、10.0  $\mu\text{g/L}$ 、50.0  $\mu\text{g/L}$ 、100  $\mu\text{g/L}$ （此为参考浓度）。移取 1.0 ml 配制好的标准系列溶液于棕色样品瓶（6.5）中，加入 10.0  $\mu\text{l}$  内

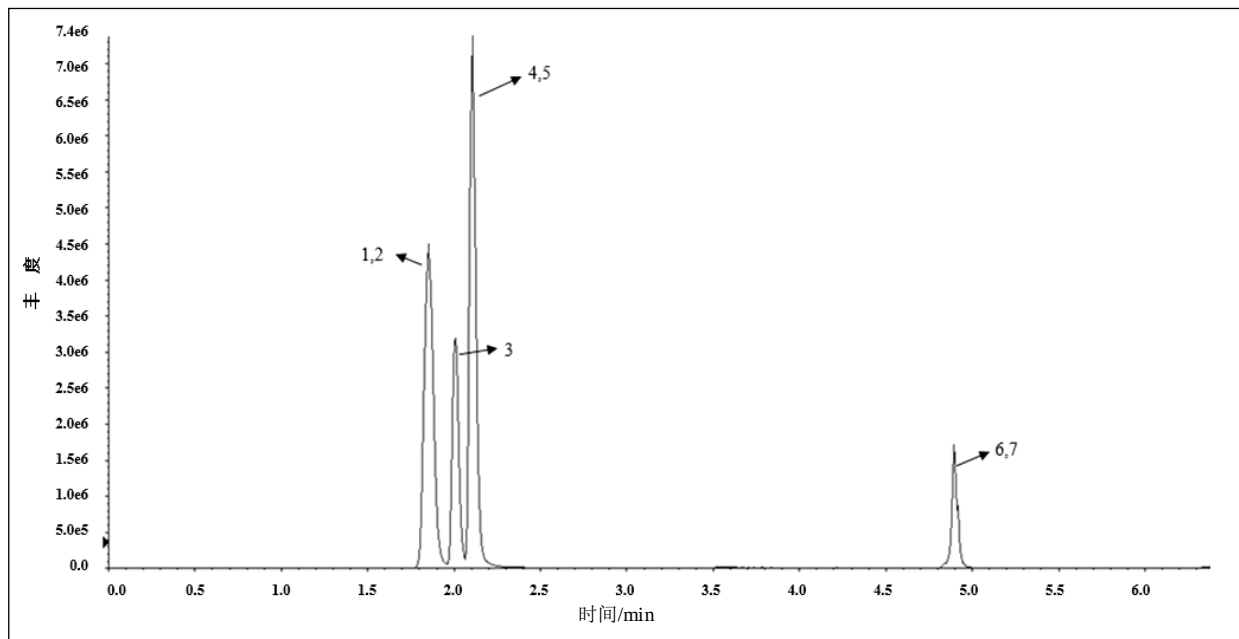
标使用液（5.19），混匀待测。

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

注：为保证定量统一，标准曲线稀释时所使用的溶剂应与制备的试样一致。

8.2.2 标准参考谱图

在本标准的仪器参考条件（8.1）下，目标化合物（20  $\mu\text{g/L}$ ）的总离子流图见图 1。



1, 2——甲胺磷，甲胺磷- $d_6$ ；3——乙酰甲胺磷；4, 5——氧化乐果，氧化乐果- $d_6$ ；6, 7——辛硫磷，辛硫磷- $d_5$

图 1 4 种有机磷农药和内标物的多离子反应监测总离子流图

8.3 试样测定

按照与标准曲线的建立（8.2.1）相同的仪器条件进行试样（7.2）的测定。

8.4 空白试验

按照与试样测定（8.3）相同的仪器条件进行空白试样（7.3）的测定。

9 结果计算与表示

9.1 定性分析

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

定性离子的相对离子丰度分别按照式（1）、式（2）计算：

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

式中：\$K\_{\text{sam}}\$——样品中某组分定性离子的相对离子丰度，%；

\$A\_2\$——样品中某组分定性离子对的峰面积（或峰高）；

\$A\_1\$——样品中某组分定量离子对的峰面积（或峰高）。

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

式中：\$K\_{\text{std}}\$——标准样品中某组分定性离子的相对离子丰度，%；

\$A\_{\text{std2}}\$——标准样品中某组分定性离子对的峰面积（或峰高）；

\$A\_{\text{std1}}\$——标准样品中某组分定量离子对的峰面积（或峰高）。

表 3 定性确认时相对离子丰度的最大允许偏差

单位：%

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

## 9.2 结果计算

样品中目标化合物的质量浓度，按照式（3）计算：

$$\rho_i = \rho_1 \times D \quad (3)$$

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

\$\rho\_1\$——由标准曲线得到的试样中目标化合物的质量浓度，\$\mu\text{g/L}\$；

\$D\$——样品的稀释倍数。

## 9.3 结果表示

测定结果小数点后位数的保留与方法检出限一致，最多保留 3 位有效数字。

# 10 准确度

## 10.1 精密度

6 家实验室对目标化合物加标浓度为 2.0 \$\mu\text{g/L}\$ 和 20.0 \$\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 1.7%~16%、1.9%~20%；实验室间相对标准偏差分别为 6.0%~18%、3.2%~10%；重复性限分别为 0.3 \$\mu\text{g/L}\$~0.5 \$\mu\text{g/L}\$、2.5 \$\mu\text{g/L}\$~5.3 \$\mu\text{g/L}\$；再现性限分别为 0.5 \$\mu\text{g/L}\$~1.0 \$\mu\text{g/L}\$、3.6 \$\mu\text{g/L}\$~7.0 \$\mu\text{g/L}\$。

6 家实验室对目标化合物加标浓度为 2.0 \$\mu\text{g/L}\$ 和 20.0 \$\mu\text{g/L}\$ 的地下水样品进行了 6 次重复测定：实验室内相对标准偏差分别为 1.6%~14%、1.5%~18%；实验室间相对标准偏差分别为 7.8%~11%、4.5%~16%；重复性限分别为 0.2 \$\mu\text{g/L}\$~0.5 \$\mu\text{g/L}\$、3.3 \$\mu\text{g/L}\$~5.4 \$\mu\text{g/L}\$；再现性限分别为 0.5 \$\mu\text{g/L}\$~0.6 \$\mu\text{g/L}\$、5.5 \$\mu\text{g/L}\$~9.5 \$\mu\text{g/L}\$。

6 家实验室对目标化合物加标浓度为 2.0 \$\mu\text{g/L}\$ 和 20.0 \$\mu\text{g/L}\$ 的生活污水样品进行了 6 次重复测定：实验室内相对标准偏差分别为 2.1%~19%、1.2%~17%；实验室间相对标准偏差分别为 9.6%~17%、

3.2%~17%；重复性限分别为 0.3 µg/L~0.5 µg/L、3.3 µg/L~6.1 µg/L；再现性限分别为 0.7 µg/L~0.9 µg/L、3.4 µg/L~9.3 µg/L。

6 家实验室对目标化合物加标浓度为 2.0 µg/L、20.0 µg/L 和 200 µg/L 的有机磷生产废水总排口样品进行了 6 次重复测定：实验室内相对标准偏差分别为 3.5%~19%、1.7%~20%、2.8%~14%；实验室间相对标准偏差分别为 4.7%~17%、4.1%~14%、4.0%~12%；重复性限分别为 0.3 µg/L~0.6 µg/L、4.5 µg/L~6.0 µg/L、29 µg/L~45 µg/L；再现性限分别为 0.6 µg/L~1.0 µg/L、4.7 µg/L~8.7 µg/L、36 µg/L~72 µg/L。

6 家实验室对含甲胺磷平均浓度为 1.3 µg/L、乙酰甲胺磷平均浓度为 1.5 µg/L 的有机磷生产废水车间排口样品进行了 6 次重复测定：实验室内相对标准偏差为 3.7%~19%；实验室间相对标准偏差为 6.3%~7.5%；重复性限为 0.4 µg/L~0.6 µg/L；再现性限为 0.5 µg/L~0.6 µg/L。

6 家实验室对含甲胺磷平均浓度为 1.3 µg/L、乙酰甲胺磷平均浓度为 1.5 µg/L 的有机磷生产废水车间排口样品分别加标 2.0 µg/L 和 20.0 µg/L 进行了 6 次重复测定：实验室内相对标准偏差分别为 1.4%~16%、0.93%~15%；实验室间相对标准偏差分别为 2.3%~13%、6.0%~12%；重复性限分别为 0.4 µg/L~0.7 µg/L、2.6 µg/L~4.2 µg/L；再现性限分别为 0.5 µg/L~0.8 µg/L、4.9 µg/L~7.1 µg/L。

## 10.2 正确度

6 家实验室对目标化合物加标浓度为 2.0 µg/L 和 20.0 µg/L 的地表水样品进行了 6 次分析测定：加标回收率分别为 69.8%~110%、72.8%~110%，加标回收率最终值分别为 (91.8±33.8)%~(99.3±13.2)%、(87.3±18.2)%~(104±10.0)%。

6 家实验室对目标化合物加标浓度为 2.0 µg/L 和 20.0 µg/L 的地下水样品进行了 6 次分析测定：加标回收率分别为 77.4%~115%、68.6%~114%，加标回收率最终值分别为 (86.0±14.4)%~(103±16.2)%、(91.3±22.0)%~(99.8±18.2)%。

6 家实验室对目标化合物加标浓度为 2.0 µg/L 和 20.0 µg/L 的生活污水样品进行了 6 次分析测定：加标回收率分别为 70.1%~110%、68.8%~109%，加标回收率最终值分别为 (90.0±26.0)%~(94.0±18.2)%、(88.5±24.0)%~(94.7±6.0)%。

6 家实验室对目标化合物加标浓度为 2.0 µg/L、20.0 µg/L 和 200 µg/L 的有机磷生产废水总排口样品进行了 6 次分析测定：加标回收率分别为 67.2%~110%、72.8%~110%、79.2%~110%，加标回收率最终值分别为 (90.5±26.0)%~(99.8±9.4)%、(88.3±16.0)%~(100±8.2)%、(90.2±13.2)%~(98.2±7.8)%。

6 家实验室对含甲胺磷平均浓度为 1.3 µg/L、乙酰甲胺磷平均浓度为 1.5 µg/L 的有机磷生产废水车间排口样品分别加标 2.0 µg/L 和 20.0 µg/L 进行了 6 次分析测定，加标回收率分别为 70.2%~112%、67.2%~110%，加标回收率最终值分别为 (88.1±20.0)%~(105±13.0)%、(84.7±22.0)%~(101±22.0)%。

精密度和正确度结果统计参见附录 B。

## 11 质量保证和质量控制

### 11.1 空白试验

每 20 个样品或每批次（少于 20 个样品）应至少做一个空白试验，测定结果应低于方法检出限。

### 11.2 校准

分析样品之前，应建立能够覆盖样品浓度范围的至少 5 个浓度点的标准曲线，曲线的相关系数应≥0.995。每 20 个样品或每批次（少于 20 个样品）应测定一个标准曲线中间浓度点，其测定结果与标准曲线该点浓度的相对误差应在±20%以内，否则，应建立新的标准曲线。

### 11.3 平行样

每 20 个样品或每批次（少于 20 个样品）应分析一个平行样，实验室内平行样的相对偏差应 $\leq 20\%$ 。

### 11.4 基体加标

每 20 个样品或每批次（少于 20 个样品）应进行一个基体加标样的分析，基体加标回收率应在 60%~130%之间。

## 12 废物处置

实验中产生的废物应集中收集，并做好相应标识，依法委托有资质的单位进行处理。

附 录 A  
(规范性附录)  
方法的检出限和测定下限

表 A.1 给出了本方法中 4 种目标化合物的方法检出限和测定下限。

表 A.1 方法检出限和测定下限

| 序号 | 化合物名称 | 英文名称          | CAS No.    | 检出限/ (μg/L) | 测定下限/ (μg/L) |
|----|-------|---------------|------------|-------------|--------------|
| 1  | 氧化乐果  | Omethoate     | 1113-02-6  | 0.5         | 2.0          |
| 2  | 甲胺磷   | Methamidophos | 10265-92-6 | 0.5         | 2.0          |
| 3  | 乙酰甲胺磷 | Acephate      | 30560-19-1 | 0.5         | 2.0          |
| 4  | 辛硫磷   | Phoxim        | 14816-18-3 | 0.5         | 2.0          |

附 录 B  
(资料性附录)  
方法的准确度

表 B.1～表 B.2 分别给出了 4 种目标物的方法精密度和正确度。

表 B.1 方法的精密度

| 序号 | 目标化合物 | 样品类型        | 加标浓度/<br>( $\mu\text{g/L}$ ) | 实验室内相对<br>标准偏差/% | 实验室间相对<br>标准偏差/% | 重复性限/<br>( $\mu\text{g/L}$ ) | 再现性限/<br>( $\mu\text{g/L}$ ) |
|----|-------|-------------|------------------------------|------------------|------------------|------------------------------|------------------------------|
| 1  | 氧化乐果  | 地表水         | 2.0                          | 3.4~9.1          | 7.5              | 0.3                          | 0.5                          |
|    |       |             | 20.0                         | 3.7~8.0          | 6.7              | 2.8                          | 4.5                          |
|    |       | 地下水         | 2.0                          | 1.6~6.2          | 9.3              | 0.2                          | 0.5                          |
|    |       |             | 20.0                         | 2.9~8.1          | 9.2              | 3.3                          | 5.9                          |
|    |       | 生活污水        | 2.0                          | 3.7~13           | 17               | 0.3                          | 0.9                          |
|    |       |             | 20.0                         | 1.4~8.0          | 3.2              | 3.3                          | 3.4                          |
|    |       | 有机磷生产废水总排口  | 2.0                          | 4.7~7.9          | 14               | 0.3                          | 0.8                          |
|    |       |             | 20.0                         | 3.3~11           | 4.1              | 4.5                          | 4.7                          |
|    |       |             | 200                          | 3.0~7.1          | 4.0              | 31                           | 36                           |
|    |       | 有机磷生产废水车间排口 | 2.0                          | 5.2~16           | 13               | 0.5                          | 0.8                          |
|    |       |             | 20.0                         | 3.5~7.2          | 11               | 2.6                          | 6.1                          |
| 2  | 甲胺磷   | 地表水         | 2.0                          | 2.4~14           | 6.0              | 0.5                          | 0.5                          |
|    |       |             | 20.0                         | 1.9~5.6          | 4.8              | 2.5                          | 3.6                          |
|    |       | 地下水         | 2.0                          | 1.7~11           | 7.8              | 0.4                          | 0.6                          |
|    |       |             | 20.0                         | 1.5~12           | 16               | 3.7                          | 9.5                          |
|    |       | 生活污水        | 2.0                          | 2.1~13           | 15               | 0.4                          | 0.8                          |
|    |       |             | 20.0                         | 1.2~9.4          | 17               | 3.7                          | 9.3                          |
|    |       | 有机磷生产废水总排口  | 2.0                          | 4.6~14           | 9.0              | 0.5                          | 0.7                          |
|    |       |             | 20.0                         | 1.7~13           | 14               | 4.5                          | 8.7                          |
|    |       |             | 200                          | 2.8~8.8          | 12               | 29                           | 72                           |
|    |       | 有机磷生产废水车间排口 | 原水                           | 3.7~16           | 7.5              | 0.4                          | 0.5                          |
|    |       |             | 2.0                          | 2.7~13           | 4.3              | 0.7                          | 0.8                          |
|    |       |             | 20.0                         | 1.3~12           | 10               | 3.8                          | 7.1                          |
| 3  | 乙酰甲胺磷 | 地表水         | 2.0                          | 1.7~16           | 6.6              | 0.5                          | 0.6                          |
|    |       |             | 20.0                         | 3.6~12           | 3.2              | 3.5                          | 3.6                          |
|    |       | 地下水         | 2.0                          | 3.6~7.0          | 11               | 0.3                          | 0.6                          |
|    |       |             | 20.0                         | 3.4~12           | 12               | 3.3                          | 6.7                          |
|    |       | 生活污水        | 2.0                          | 4.3~19           | 9.6              | 0.5                          | 0.7                          |
|    |       |             | 20.0                         | 3.4~13           | 11               | 3.5                          | 6.4                          |
|    |       | 有机磷生产废水总排口  | 2.0                          | 3.5~15           | 4.7              | 0.6                          | 0.6                          |
|    |       |             | 20.0                         | 4.1~18           | 7.3              | 6.0                          | 6.7                          |
|    |       |             | 200                          | 4.2~11           | 8.5              | 45                           | 62                           |
|    |       | 有机磷生产废水车间排口 | 原水                           | 6.9~19           | 6.3              | 0.6                          | 0.6                          |
|    |       |             | 2.0                          | 1.4~7.9          | 2.3              | 0.5                          | 0.5                          |
|    |       |             | 20.0                         | 0.93~9.3         | 6.0              | 3.7                          | 4.9                          |

续表

| 序号 | 目标化合物 | 样品类型        | 加标浓度/<br>( $\mu\text{g/L}$ ) | 实验室内相对<br>标准偏差/% | 实验室间相对<br>标准偏差/% | 重复性限/<br>( $\mu\text{g/L}$ ) | 再现性限/<br>( $\mu\text{g/L}$ ) |
|----|-------|-------------|------------------------------|------------------|------------------|------------------------------|------------------------------|
| 4  | 辛硫磷   | 地表水         | 2.0                          | 4.0~13           | 18               | 0.4                          | 1.0                          |
|    |       |             | 20.0                         | 3.4~20           | 10               | 5.3                          | 7.0                          |
|    |       | 地下水         | 2.0                          | 3.6~14           | 8.4              | 0.5                          | 0.6                          |
|    |       |             | 20.0                         | 5.8~18           | 4.5              | 5.4                          | 5.5                          |
|    |       | 生活污水        | 2.0                          | 2.5~15           | 14               | 0.4                          | 0.8                          |
|    |       |             | 20.0                         | 7.8~17           | 14               | 6.1                          | 8.8                          |
|    |       | 有机磷生产废水总排口  | 2.0                          | 4.5~19           | 17               | 0.5                          | 1.0                          |
|    |       |             | 20.0                         | 6.5~20           | 9.0              | 5.6                          | 6.8                          |
|    |       |             | 200                          | 5.0~14           | 7.3              | 44                           | 55                           |
|    |       | 有机磷生产废水车间排口 | 2.0                          | 3.7~15           | 11               | 0.4                          | 0.7                          |
|    |       |             | 20.0                         | 5.7~15           | 12               | 4.2                          | 7.1                          |

注：地表水、地下水经滤膜过滤后直接进样，生活污水和有机磷生产废水经固相萃取净化后再进样。

表 B.2 方法的正确度

| 序号 | 目标化合物 | 样品类型        | 加标浓度/ ( $\mu\text{g/L}$ ) | 加标回收率/%   | $\bar{P} \pm 2S_p$ /% |
|----|-------|-------------|---------------------------|-----------|-----------------------|
| 1  | 氧化乐果  | 地表水         | 2.0                       | 84.6~104  | 95.2±14.4             |
|    |       |             | 20.0                      | 89.8~110  | 98.6±13.2             |
|    |       | 地下水         | 2.0                       | 77.4~103  | 91.9±17.0             |
|    |       |             | 20.0                      | 85.3~111  | 99.8±18.2             |
|    |       | 生活污水        | 2.0                       | 70.1~110  | 92.0±32.0             |
|    |       |             | 20.0                      | 89.5~97.7 | 94.7±6.0              |
|    |       | 有机磷生产废水总排口  | 2.0                       | 67.2~104  | 90.5±26.0             |
|    |       |             | 20.0                      | 96.8~106  | 100±8.2               |
|    |       |             | 200                       | 94.3~105  | 98.2±7.8              |
|    |       | 有机磷生产废水车间排口 | 2.0                       | 70.2~104  | 90.1±24.0             |
|    |       |             | 20.0                      | 76.3~106  | 90.2±20.0             |
| 2  | 甲胺磷   | 地表水         | 2.0                       | 87.3~103  | 96.7±11.6             |
|    |       |             | 20.0                      | 97.6~110  | 104±10.0              |
|    |       | 地下水         | 2.0                       | 96.3~115  | 103±16.2              |
|    |       |             | 20.0                      | 68.6~114  | 98.4±32.0             |
|    |       | 生活污水        | 2.0                       | 73.5~106  | 90.0±26.0             |
|    |       |             | 20.0                      | 68.8~109  | 93.8±30.0             |
|    |       | 有机磷生产废水总排口  | 2.0                       | 84.9~110  | 98.2±17.6             |
|    |       |             | 20.0                      | 72.8~110  | 96.6±28.0             |
|    |       |             | 200                       | 79.6~110  | 96.6±24.0             |
|    |       | 有机磷生产废水车间排口 | 2.0                       | 97.2~112  | 105±13.0              |
|    |       |             | 20.0                      | 81.8~110  | 101±22.0              |
| 3  | 乙酰甲胺磷 | 地表水         | 2.0                       | 88.9~106  | 99.3±13.2             |
|    |       |             | 20.0                      | 91.4~98.9 | 94.2±6.0              |
|    |       | 地下水         | 2.0                       | 79.7~107  | 93.3±20.0             |
|    |       |             | 20.0                      | 76.3~102  | 91.3±22.0             |
|    |       | 生活污水        | 2.0                       | 84.6~110  | 94.0±18.2             |
|    |       |             | 20.0                      | 79.5~105  | 93.8±19.8             |

续表

| 序号                                           | 目标化合物 | 样品类型        | 加标浓度/（μg/L） | 加标回收率/%   | $\bar{P} \pm 2S_p$ /% |
|----------------------------------------------|-------|-------------|-------------|-----------|-----------------------|
| 3                                            | 乙酰甲胺磷 | 有机磷生产废水总排口  | 2.0         | 95.2~106  | 99.8±9.4              |
|                                              |       |             | 20.0        | 89.4~109  | 96.4±14.0             |
|                                              |       |             | 200         | 90.0~108  | 95.9±16.2             |
|                                              |       | 有机磷生产废水车间排口 | 2.0         | 86.3~96.0 | 90.8±7.8              |
|                                              |       |             | 20.0        | 85.9~102  | 98.0±12.4             |
| 4                                            | 辛硫磷   | 地表水         | 2.0         | 69.8~110  | 91.8±33.8             |
|                                              |       |             | 20.0        | 72.8~100  | 87.3±18.2             |
|                                              |       | 地下水         | 2.0         | 78.1~97.7 | 86.0±14.4             |
|                                              |       |             | 20.0        | 88.1~99.0 | 92.4±8.2              |
|                                              |       | 生活污水        | 2.0         | 75.3~108  | 93.0±26.0             |
|                                              |       |             | 20.0        | 70.8~102  | 88.5±24.0             |
|                                              |       | 有机磷生产废水总排口  | 2.0         | 69.8~106  | 90.8±30.0             |
|                                              |       |             | 20.0        | 77.3~96.4 | 88.3±16.0             |
|                                              |       |             | 200         | 79.2~99.8 | 90.2±13.2             |
|                                              |       | 有机磷生产废水车间排口 | 2.0         | 74.0~98.3 | 88.1±20.0             |
|                                              |       |             | 20.0        | 67.2~94.2 | 84.7±22.0             |
| 注：地表水、地下水经滤膜过滤后直接进样，生活污水、有机磷生产废水经固相萃取净化后再进样。 |       |             |             |           |                       |