

《水质 阿特拉津等 4 种有机农药的测定 超高效液相色谱-三重四级杆质谱法》

编

制

说

明

《水质 阿特拉津等 4 种有机农药的测定 超高效液相色谱-三重四
级杆质谱法》

标准编制组

2023 年 11 月

目 录

1 工作简况.....	3
1.1 任务来源.....	3
1.2 起草单位.....	3
1.3 协作单位.....	5
1.4 主要起草人.....	5
2 制定标准的必要性和意义.....	5
2.1 四种有机农药的环境危害.....	5
2.2 相关生态环境标准和生态环境管理工作的需要.....	6
3 主要工作过程.....	7
3.1 成立标准编制小组.....	7
3.2 前期调研及文献、标准资料查询.....	8
3.3 项目立项.....	8
3.4 研究工作实施.....	8
3.5 标准文本编制.....	8
3.6 标准文本确定及上报.....	9
4 制定标准的原则和依据，与现行法律、法规、标准的关系.....	9
4.1 制定标准的原则和依据.....	9
4.2 与现行法律、法规、标准的关系.....	10
5 标准主要条款的说明.....	11
5.1 编制原则.....	11
5.2 标准主要内容.....	12
5.3 标准主要技术内容及解释.....	13
5.3.1 适用范围.....	13
5.3.2 规范性引用文件.....	14
5.3.3 术语和定义.....	14
5.3.4 方法原理.....	14
5.3.5 试剂与材料.....	15
5.3.6 仪器和设备.....	15
5.3.7 样品.....	15
5.3.8 分析步骤.....	16
5.3.9 结果计算与表示.....	18
5.3.10 质量保证与质量控制.....	19
6 方法验证.....	21
6.1 方法验证方案.....	21
6.1.1 方法验证的实验室及人员情况.....	21
6.1.2 方法验证方案.....	22
6.2 方法验证过程及结论.....	23
7 重大分歧意见的处理经过和依据.....	26
8 采用国际标准的程度及水平的简要说明.....	26
9 贯彻山东环境科学学会团体标准的要求和措施建议.....	27
9.1 组织措施.....	27
9.2 技术措施.....	27
10 其他说明事项.....	28

附件 1 方法验证方案.....	30
1 试剂与材料.....	30
2 仪器和设备.....	31
3 样品.....	32
4 分析步骤.....	33
5 结果计算与表示.....	35
附件 2 方法验证报告（汇总）	37
1 原始测试数据.....	38
1.1 实验室基本情况.....	38
1.2 方法检出限、测定下限测试数据.....	40
1.3 方法精密度测试数据.....	43
1.4 方法正确度测试数据.....	47
2 方法验证数据汇总.....	56
2.1 方法检出限、测定下限汇总.....	56
2.2 精密度数据汇总.....	56
2.2.1 空白水样加标测定精密度数据汇总.....	56
2.2.2 实际水样加标测定精密度数据汇总.....	57
2.3 正确度数据汇总.....	58
3 方法验证结论.....	59

1 工作简况

1.1 任务来源

为规范地表水、地下水、生活饮用水中阿特拉津、2,4-D、克百威、涕灭威的测定，制订科学性、合理性的分析方法，山东省物化探勘查院联合山东省济南生态环境监测中心、山东省土壤污染防治中心、国家海洋技术中心公司等 9 家单位共同承担了团体标准《水质 阿特拉津等 4 种有机农药的测定 超高效液相色谱-三重四级杆质谱法》的制订工作。

1.2 起草单位

起草单位山东省物化探勘查院是山东省地矿局下属事业单位，省内唯一一家专业物化探勘查队伍，国家自然科学基金依托单位。获批山东省地质勘查工程技术研究中心和地下资源环境高精度探测山东省工程研究中心两个省级工程研究中心，建有院士工作站、博士后科研工作站、省劳模创新工作室、表生地球化学创新团队，与国内多所科研院校签署学科建设和人才培养协议。通过质量管理体系、环境管理体系、职业健康安全管理体系、CMA 省级计量等认证和 CNAS 国家实验室认可，为“省级文明单位”，被山东省总工会授予“富民兴鲁劳动奖状”。主要从事地球物理勘查、地球化学勘查、地质找矿、水工环地质勘查、测绘地理信息、海洋地质等基础性、公益性地质工作，现已发展成为技术科研实力雄厚的综合性地质勘查队伍。院现有职工 407 人，其中技术人员 302 人，具有高级职称 162 人，二级研究员 3 人。享受国务院政府特殊津贴专家 1 人，山东省突出贡献中青年专家

1 人，“银锤奖”1 人，“金罗盘奖”1 人，“富民兴鲁劳动章”5 人。近十年来，获得省部级以上各类科技成果奖项 18 项，发表核心及以上期刊论文 104 篇，授权发明专利 26 项，主导及参与完成国家标准 2 项、地方标准 10 项，是耕地土壤环境质量类别划分省级技术支撑单位；重点行业企业用地土壤污染状况调查省级质控技术支持单位；第三次全国土壤普查省级质控实验室。

本标准具体制定和实施部门为山东省物化探勘查院岩矿测试中心，具有国家实验室认可合格证书（CNAS）、省级资质认定证书（CMA）、农产品质量安全检测机构考核合格证书（CATL）和耕地质量标准化实验室等资质；中心现有工作面积 3200m²，配备 Waters E2695 高效液相色谱仪、Waters Xevo TQ-S micro 超高效液相色谱-三重四级杆质谱仪等仪器设备 68 台套；中心职工 50 余人，其中正高级专业技术人员 1 人、副高级专业技术人员 5 人、中级专业技术人员 15 人，硕士及研究生以上学历的 20 人，近五年承担局地质科技攻关项目 6 项，获得局科学技术三等奖 2 项、局十大地质成果 1 项，申报专利 20 项，中心成立 60 多年来，承担大型分析项目 60 多个，累计完成水质样品 5 万件。中心先后承担多项水质调查项目（双源地下水调查项目、化工园区地下水调查项目、黄河流域生态地质调查评价项目），探索建立了针对地下水和地表水样品的配套分析方案，2020 年圆满完成全国重点行业企业用地污染调查项目，2022 年完成典型行业企业用地污染调查项目，得到生态环境部和山东省一致好评，截止 2023 年 7 月底，中心采用本标准方法已进行地下水和地表水分析约 500 件，

取得很好的测试结果。

1.3 协作单位

协作单位为山东省济南生态环境监测中心、山东省土壤污染防治中心、国家海洋技术中心、山东省地质矿产勘查开发局第六地质大队（山东省第六地质矿产勘查院）、山东省鲁南地质工程勘察院（山东省地质矿产勘查开发局第二地质大队）、山东省地质矿产勘查开发局八〇一水文地质工程地质大队（山东省地矿工程勘察院）、青岛菲优特检测有限公司、山东省环科院环境检测有限公司、山东蓝城分析测试有限公司。

1.4 主要起草人

本标准主要起草人：毕建玲、陈璐、孙鹏飞、郝杰、滕永波、高玉花、于小翠、张秀文、张存良、潘光、张强、李云龙、张宁、邢吉辉、张涛、王永刚、李兴伟、刘朋、李赛钰

2 制定标准的必要性和意义

2.1 四种有机农药的环境危害

阿特拉津作为一种常用的三嗪类除草剂，被广泛应用于农业生产中，长期高浓度的摄入会损害人体健康，如造成震颤、器官重量的变化以及对心脏和肝脏的损伤，被世界卫生组织认定为 3 类致癌物；2,4-D 是一种苯氧羧酸类除草剂，具中等毒性，吸入、摄入或经皮肤吸收后会对肝、心脏造成损害；克百威、涕灭威是氨基甲酸酯类农药中的两种，常用于防治害虫，克百威对眼睛、皮肤、粘膜有刺激作用，涕灭威对人畜剧毒，是最毒的农药品种之一，被世界卫生组织认定为

3 类致癌物。在农业生产活动中 4 种农药的应用使其不可避免的从土壤环境向水环境中迁移，对人体及环境产生较大影响。

2.2 相关生态环境标准和生态环境管理工作的需要

阿特拉津、2,4-D、克百威、涕灭威是对人体及环境具有较大影响的污染物质，其中阿特拉津是《地表水环境质量标准》（GB 3838-2002）中必须的检测项目，阿特拉津、2,4-D、克百威是《生活饮用水卫生标准》（GB 5749-2006）的必须检测项目，且这 4 种有机农药同时是《地下水质量标准》（GB/T 14848-2017）的非常规指标检测项目，因此水体中阿特拉津、2,4-D、克百威、涕灭威含量是反映水体质量的重要指标；在“重点行业企业用地土壤污染调查”及“城镇级及以上集中式地下水型饮用水水源地和补给区内重点污染源调查”“地下水污染调查”中，此 4 种检测指标也频频出现。因此，建立此 4 种有机农药的快速分析方法是积极对接疾控、卫生、环保部门的工作，从而达到保护人民群众身体健康、响应国家环保政策与污染治理政策的现实意义。

目前国家标准、行业标准及地方标准方法中无同时测定水中阿特拉津、2,4-二氯苯氧乙酸（2,4-D）、克百威、涕灭威 4 种有机农药的标准，且国标与行业标准中不存在水中涕灭威的测定标准。HJ 587-2010 规定了液液萃取的富集水样中的阿特拉津，而后使用串联紫外检测器的高效液相色谱仪进行测定的方法；HJ 770-2015 和 HJ 827-2017 分别规定了 2,4-D 与克百威的测定，需要使用固相萃取的前处理方式对水样中的目标化合物进行富集，而后分别使用液相色谱/

串联质谱在不同的液相方法下进行测定，四种农药需要按照四个标准分别进行前处理和上机测试，这就对水质分析特别是地下水中四种农药的测定带来不便。与现存标准相比，使用本方法同时 4 种农药具有分析效率高、灵敏度高、前处理步骤简单、节省成本多的突出特点。因此，亟需研究确定一种简便、准确、高效的分析测试标准——水质 阿特拉津等 4 种有机农药的测定 超高效液相色谱-三重四级杆质谱法。

开展水体中阿特拉津、2,4-D、克百威、涕灭威等 4 种有机农药的检测，通过改进原有方法，解决水样分析测试领域中的关键性和综合性问题，既是对国家“黄河流域生态保护和高质量发展”战略、建设“山东标准”政策、《山东省“十四五”生态环境保护规划》、《山东省“十四五”生态环境监测规划》的积极响应；同时对推动水环境风险管控、促进水体污染治理、逐步改善水体环境质量、防护水体污染影响居民健康具有重要意义。

3 主要工作过程

编制组严格按照相关要求，加强组织调研，广泛听取意见，紧抓标准编制的质量和水平，着重对标标准的适用性和实效性、可操作性，按期完成了标准编制工作。

3.1 成立标准编制小组

2023 年 1 月，由山东省物化探勘查院牵头，联合山东省环科院环境检测有限公司等多家单位组成标准编写小组。编制组初步拟定了标准编制的题目、范围、目标、内容，形成标准编制方案。

3.2 前期调研及文献、标准资料查询

2023 年 2 月，按照 GB/T 1.1—2020《标准化工作导则 第 1 部分：标准化文件的结构和起草规则》的相关规定及管理要求，开展项目前期调研，查阅相关文献资料以及国家、省（区、市）、市相关法律、法规、规章、方针政策及技术标准和文献材料，对国内外相关测定方法进行比较研究与分析，分类归纳形成调研报告，经过初步讨论、分析、研究，确定了标准制定原则和技术路线，形成了本标准的立项文本。

3.3 项目立项

2023 年 3 月，编制小组根据标准的编制工作方案，初步确定标准名称为“水质 阿特拉津等 4 种有机农药的测定 超高效液相色谱-三重四级杆质谱法”，拟定了标准大纲，由山东省环境科学学会组织立项。

3.4 研究工作实施

2023 年 4 月-9 月编制小组在前期调研成果的基础上，按照编制方案开展系统研究和论证，具体工作安排如下：

- ① 前处理条件的优化；
- ② 仪器条件的建立；
- ③ 确定方法的正确度与精确度，并建立规范的实验流程；
- ④ 不同实验室间对比，验证数据可靠性。

3.5 标准文本编制

2023 年 10 月，编制小组根据调研成果，按照标准编制规范要求，

编制《水质阿特拉津、2,4-D、克百威、涕灭威等 4 种有机农药的测定 超高效液相色谱-三重四级杆质谱法》文本和《水质阿特拉津、2,4-D、克百威、涕灭威等 4 种有机农药的测定 超高效液相色谱-三重四级杆质谱法》编制说明初稿。

2023 年 11 月，召开专家研讨会。组织专家和各相关方对本标准文本及编制说明初稿进行内部研讨。

3.6 标准文本确定及上报

2023 年 11 月，编制小组汇总整理研讨会上的修改意见，并根据采纳的修改意见对标准进行逐条理解、反复推敲，形成本标准的征求意见稿和编制说明文本，并上报山东省环境科学学会。

4 制定标准的原则和依据，与现行法律、法规、标准的关系

4.1 制定标准的原则和依据

本标准依据《国家环境保护标准制修订工作管理办法》、《山东省环境保护标准制修订工作管理办法》（2017 年第 3 号公报）、《标准化工作导则第一部分：标准的结构和编写》（GB/T 1.1-2009）、《标准编写规则第 4 部分：试验方法标准》（GB/T 2001.4-2015）及《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ/T 168-2020）等的要求，参考国内外文献，考虑国内现有的监测机构的能力和实际情况，确保方法标准易于推广。标准制订基本原则如下：

（1）方法的检出限和测定范围满足环保标准和环保工作的要求；

(2) 方法稳定可靠，能够去除干扰物质的影响，具有科学性、合理性和适用性；

(3) 标准内容完整，表述准确，易于理解，便于实施。

4.2 与现行法律、法规、标准的关系

本标准与现行法律、法规和强制性国家标准及相关的行业标准没有冲突。本标准的规范性引用文件有以下标准，所设定指标值与下列标准没有矛盾。

GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法；

GB/T 8170 数值修约规则与极限数值的表示和判定；

HJ/T 166 土壤环境监测技术规范；

HJ 613 土壤 干物质和水分的测定 重量法。

本标准遵循《中华人民共和国标准化法》和《中华人民共和国标准化法实施条例》有关规定，以及部门规章；本标准中的计量单位采用法定计量单位；本标准的格式、编制及表达方式按国家标准要求制定；对没有国家标准和行业标准而又需要在省、自治区、直辖市范围内统一执行的标准，可以制定地方标准。因此本标准的制定只是在相关国家或行业标准尚未颁布实施之前有效，是对以上标准空缺期的一个补充，如果国家或行业标准颁布实施，随即作废。

国家、行业和地方标准中对于水体中阿特拉津、2,4-D、克百威、涕灭威的分析测试有相关规范，但不同物质需用不同标准和方法进行测定，如《水质 氨基甲酸酯类农药的测定 超高效液相色谱-三重四极杆质谱法》（HJ 827-2017）中有克百威的分析方法，《水质 苯氧

羧酸类除草剂的测定 液相色谱/串联质谱法》（HJ 770-2015）中有 2,4-D 的测定方法，《水质 阿特拉津的测定 高效液相色谱法》（HJ 587-2010）中有阿特拉津分析方法，《花生仁、棉籽油、花生油中涕灭威残留量测定方法》（GB/T 14929.2-1994）有涕灭威的分析方法等。目前检索到的相关国际标准有《Standard Test Method for Determination of Aldicarb, Carbofuran, Oxamyl and Methomyl by Liquid Chromatography/Tandem Mass Spectrometry》（美国，ASTM 标准，液相色谱/串联质谱测定水中克百威、涕灭威、杀线威、灭多威的方法）中有克百威、涕灭的分析方法，《Testing water. Determination of atrazine and simazine. Gas chromatographic method after liquid-liquid extraction.》（法国，AFNOR，测试水中阿特拉津和西玛津的测定。液-液萃取后的气相色谱法）中有阿特拉津的测定方法。以上国内、国际标准可对本标准的 4 项目标化合物进行单独分析，但无同时测定的标准。本方法选用 4 种常见有机农药作为分析目标，结合以上标准，应用超高效液相色谱-三重四级杆质谱仪对水样使用直接进样法进行测定，可同时测定 4 种（3 类）有机农药，节省了时间和综合成本。本标准的建立填补了国内、国际上在此领域的空白，建立了一种新型、高效的分析方法，能有效推动阿特拉津、2,4-D、克百威、涕灭威在地表水、地下水、生活饮用水中的测定应用。

5 标准主要条款的说明

5.1 编制原则

（1）标准编制工作组本着全面、科学、合理、实用的原则进行

本标准的制定工作。

(2) 本标准的编制是根据行业现状和治理技术需求，结合实际情况，做到了优化、量化、细化，维护了标准的协调与统一。

(3) 本标准规范具有广泛的适宜性，具有充分的理论和实践依据，具有较强的可操作性。

(4) 本标准规范根据 GB/T 1.1—2020《标准化工作导则 第 1 部分：标准化文件的结构和起草规则》的规定起草。

5.2 标准主要内容

标准的结构由 12 章和 3 个附录组成，从行为规范、质量五要素（人机料法环）角度出发进行编写主要内容如表 1 所示。

表 1 标准主要内容

章节	标题	主要内容
1	范围	明确了本标准的主要内容与适用范围
2	规范性引用文件	介绍了本标准中引用的相关规范性文件
3	术语和定义	列出了本标准中出现的相关术语及其定义
4	方法原理	介绍了本标准涉及的实验方法原理
5	试剂和材料	介绍了本标准涉及的化学试剂和耗材
6	仪器和设备	介绍了本标准涉及的仪器和设备及其相应的技术参数
7	样品	明确了样品采集、保存、制备等要求。
8	分析步骤	明确了仪器调试、标准曲线的绘制、测定等要求
9	结果计算与表示	规定了数据结果的计算与表示
10	精密度和正确度	列出了 6 家实验室的精密度和正确度数据
11	质量保证和质量控制	规定了标准曲线相关系数、内标响应值、空白、实验室控制样品和平行样要求
12	废物处理	规定了废物处理要求
13	注意事项	列出了实验过程中需要注意的相关事项

附录部分(资料性) 主要提供了相关参数及精密度正确度数据进行参考:
水样加标的重复性、再现性等精密度指标。

5.3 标准主要技术内容及解释

5.3.1 适用范围

(1)本文件规定了测定水中阿特拉津、2,4-二氯苯氧乙酸(2,4-D)、克百威、涕灭威测定的超高效液相色谱-三重四级杆质谱法。

本文件适用于地表水、地下水、生活饮用水中阿特拉津、2,4-D、克百威、涕灭威的定性和定量检测。

(2) 确定目标物范围的依据和理由

本标准根据《地表水环境质量标准》(GB 3838-2002),阿特拉津是其中必测项目,《生活饮用水卫生标准》(GB 5749-2006)中,阿特拉津、2,4-D、克百威是有机物指标监测项目,且在《地下水质量标准》(GB/T 14848-2017)中,这4种有机农药同样是必须检测项目,阿特拉津、2,4-D、克百威、涕灭威是对人体及环境具有较大影响的污染物质,参考《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)和以上水质标准要求,建立了水体中阿特拉津、2,4-D、克百威、涕灭威的同时测定方法。

对于本标准适用的环境要素,在方法研究初期,希望本方法能适用于地表水、地下水、生活污水和工业废水的测定,但在前期本标准试验采用直接进样法,样品过0.22 μm滤膜后进行检测,一些成分复杂的生活污水和工业废水过滤后仍带色或浑浊,无法对样品进行有效

的净化，可能会对色谱柱和仪器带来潜在污染和损坏，直接进样法不适合该项目废水样品的前处理，而地下水和地表水能较好地测定，因此该方法适用的“水质”范围，即仅指地表水、地下水和生活饮用水，而不包括生活污水和工业废水。

5.3.2 规范性引用文件

本标准主要引用引用的标准包括《GB/T 5750.3—2023 生活饮用水标准检验方法 水质分析质量控制》、《GB/T 32465 化学分析方法验证确认和内部质量控制要求》、《GB/T 33087 仪器分析用高纯水规格及试验方法》、《HJ/T 91 地表水和污水监测技术规范》、《HJ/T 164 地下水环境监测技术规范》等，考虑到以上述标准由于管理需求的不断深化可能出现更新的情况，因此凡是不注日期的引用文件，其有效版本适用于本标准。

5.3.3 术语和定义

本标准没有需要界定的术语和定义。

5.3.4 方法原理

对本标准涉及的实验方法原理进行说明，本方法采用直接进样法，样品过0.22 μm 滤膜后使用超高效液相色谱-三重四级杆质谱法对水中的阿特拉津、2,4-D、克百威、涕灭威进行检测。采用电喷雾正离子、负离子两模式电离，使用多离子反应监测（MRM）方式，根据目标化合物的保留时间和特征离子峰定性，使用外标法定量。

5.3.5 试剂与材料

介绍了实验过程中所需要的化学试剂和耗材及其要求，其中有机试剂甲醇、乙腈均为农残级，甲酸、硫酸和氢氧化钠为分析纯，阿特拉津、2,4-D、克百威、涕灭威的标准溶液为市售阿特拉津有证标准溶液单标或混标。标准溶液配制采用将单标储备液混合得到标准使用液，再分取不同体积配制成标准工作溶液。材料主要包括0.22 μm 的有机滤膜。

5.3.6 仪器和设备

本标准拟采用液相色谱-串联质谱法对地表水、地下水和生活饮用水中的阿特拉津、2,4-D、克百威、涕灭威进行测定，液相色谱-串联质谱法是测定农药的主流方法，目前已广泛应用于环境、食品、饮用水等领域。

该方法需要对4种不同性质的农药在高效液相色谱系统进行梯度洗脱分离后，运用质谱法同时进行检测；要求液相具有梯度洗脱功能，要求质谱为三重四极杆质谱仪，配有电喷雾离子源（ESI）、可使用多离子反应监测模式（MRM），使用的色谱柱为 C18 2.1 mm $\times$ 100 mm $\times$ 1.7 μm 或性能相当的其他型号色谱柱。

5.3.7 样品

样品采集和保存按照HJ/T 91和HJ/T 164的相关规定进行水样的采集与保存。其中试样应于4 $^{\circ}\text{C}$ 以下冷藏保存，7 d内完成分析。

试样的制备主要为直接进样法，样品过0.22 μm微孔滤膜后直接进样测定。同时按照水样处理相同步骤制备空白试样。

5.3.8 分析步骤

(1) 仪器参考条件

① 超高效液相色谱参考条件

- a) 流动相： 流动相A为0.1% 甲酸（4.3），B为乙腈（4.2），梯度洗脱程序见表1；
- b) 流速： 0.1 mL/min；
- c) 柱温： 35 °C；
- d) 进样量： 10.0 μL。

表1 梯度洗脱程序

时间（min）	A（%）	B（%）
0	98	2
2	98	2
5	50	50
7	30	70
9	30	70
10	98	2
11	98	2

② 质谱参考条件

- a) 离子源：电喷雾电离（ESI）正负离子；
- b) 扫描模式：多离子反应监测（MRM）模式；
- c) 毛细管电压： + 2.8 kv， -2.8 kv；

- d) 离子源温度：150 °C；
- e) 脱溶剂气温度及流量：350 °C、900 L/min。
- f) 多离子反应监测条件见表2。

表2 多离子反应监测条件

化合物	母离子 (m/z)	子离子 (m/z)	驻留时间 (ms)	锥孔电压 (V)	碰撞电压 (V)
涕灭威	213.1	89.0*	32	35	20
		116.0	32	35	11
克百威	222.1	165.1*	32	30	10
		123.0	32	30	19
阿特拉津	216.1	174.0*	32	30	16
		104.0	32	30	26
2,4-D	218.9	161.0*	32	20	12
		125.0	32	20	24
	注：带*的为定量离子对				

(2) 仪器调谐

按照不同仪器使用说明书在规定时间和频次内对超高效液相色谱-三重四级杆质谱仪进行仪器质量数和灵敏度校正，以确保仪器处于最佳测试状态。

在仪器使用过程中，如发现仪器质量数出现明显偏差或灵敏度大幅下降时，应立即对仪器进行质量数和灵敏度校正。

(3) 校准曲线的绘制

取一定量的移取4种有机农药标准使用液（5.2.5），用水配制至少5个浓度点的标准系列溶液，使有机农药的质量浓度分别为0 µg/L、1 µg/L、2 µg/L、5 µg/L、10 µg/L、50 µg/L、100 µg/L（此为参考浓度），后移入棕色进样小瓶中待测。

将配制好的标准系列溶液由低浓度至高浓度依次进样，以标准系列溶液中目标组分的浓度为横坐标，以对应的峰面积（或峰高）为纵坐标，建立校准曲线。校准曲线的相关系数 ≥ 0.995 ，否则重新绘制校准曲线。

(4) 试样的测定

按照与绘制曲线相同的仪器分析条件进行测定。

5.3.9 结果计算与表示

(1) 目标化合物的定性分析

每种被测组分选择 1 个母离子和 2 个子离子进行监测。在相同的实验条件下，试样中待测组分的保留时间与标准样品中目标组分的保留时间比较，相对标准偏差的绝对值应小于 2.5%。

待测样品谱图中，各组分定性离子的相对丰度（ K_{sam} ）与浓度接近的标准溶液谱图中对于的定性离子相对丰度（ K_{std} ）进行比较，偏差不超过表 3 规定的范围，则可判定为样品中存在相应的待测物。

$$K_{sam} = \frac{A_2}{A_1} \quad (2)$$

式中： K_{sam} ——样品中某组分定性离子的相对丰度，%

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）

$$K_{std} = \frac{A_{std2}}{A_{std1}} \quad (3)$$

式中： K_{std} ——标准样品中某组分定性离子的相对丰度，%

A_{std2} ——标准样品中某组分定性离子对的峰面积（或峰高）

Astd1——标准样品中某组分定量离子对的峰面积（或峰高）

表3 定性时相对离子丰度的最大允许偏差

相对离子丰度 (K_{std}) /%	$K_{std} < 10$	$10 < K_{std} < 20$	$20 < K_{std} < 50$	$K_{std} > 50$
允许的相对偏差 (K_{sam}) /%	± 50	± 30	± 25	± 20

（2）目标化合物的定量分析

目标化合物经定性分析后，根据定量离子的峰面积（或峰高），用标准曲线法定量。

（3）结果计算

将样品中 4 种有机农药的峰面积代入公式（1）中初步计算出上机样品的质量浓度，送测样品的真实浓度按以下公式计算：

$$\rho_m = \rho_x * N \quad (4)$$

式中：

ρ_m ——送测样品中待测物的质量浓度， $\mu\text{g/L}$ ；

ρ_x ——从标准曲线中计算得出的上机样品待测物的质量浓度， $\mu\text{g/L}$ ；

N ——水样的稀释倍数

（4）结果表示

计算结果表示到小数点后两位。

5.3.10 质量保证与质量控制

（1）精密度

依据 HJ168 附录 A.4 的方法,对所有待测物质的实验室加标空白测定的相对标准偏差应不大于 20%。

(2) 正确度

对实验室加标空白进行测定,计算其回收率,每个待测物的平均回收率应在 80%~115%之间。对实际样品加标后,每个待测物质的回收率应在 70%~120%范围内。

(3) 校准曲线

分析样品之前,应建立能够覆盖样品浓度范围的至少 5 个浓度点的校准曲线,曲线的相关系数应满足 $r^2 \geq 0.995$ 。

每 20 个样品或每批次样品(少于 20 个样品)应测定一个标准曲线中间浓度点标准溶液,其测定结果与该点浓度的相对偏差应 $\leq 20\%$,否则,须重新绘制标准曲线。

(4) 空白试验

每批次样品至少测定一个空白试样,测定结果应低于方法检出限。

(5) 平行样

每 20 个样品或每批次(少于 20 个样品/批)需做 1 个平行双样,平行双样测定结果的相对偏差应 $\leq 20\%$ 。

(6) 样品加标回收率测定

每 20 个样品或每批次(少于 20 个样品/批)需做 1 个基体加标样,加标样与原样品在完全相同的测试条件下进行分析。直接进样法加标回收率范围应在 70%~120%之间。

6 方法验证

6.1 方法验证方案

6.1.1 方法验证的实验室及人员情况

六家单位参与方法验证工作，参与方法验证的实验室及验证人员情况见表 6-1。

表 6-1 参加验证的人员情况登记表

编号	单位	姓名	性别	年龄	职务或职称	所学专业	从事相关分析工作年限
1	山东省物化探勘查院	毕建玲	女	41	高级工程师	分析化学	15
		陈璐	女	39	高级工程师	化学工程与工艺	16
		郝杰	男	31	工程师	分析化学	5
		李云龙	男	32	工程师	地球化学	4
2	山东省鲁南地质工程勘察院	王永刚	男	49	研究员	地质调查与矿产勘查	24
3	山东省环科院环境检测有限公司	孙慧玲	女	42	高级工程师	分析化学	16
		姚钧凡	男	34	工程师	环境检测	8
4	山东蓝城分析测试有限公司	苏丽媛	女	31	助理工程师	高分子材料与工程	7
		宋琪	女	31	中级职称	环境科学与工程	5
5	青岛菲优特检测有限公司	李兴伟	男	39	工程师	环境科学	15
		刘清功	男	40	助理工程师	化学	16
6	山东省第六地质矿	张涛	男	42	高级工程师	岩矿测试	16

	产勘查院	吕高兴	男	33	工程师	环境科学	10
--	------	-----	---	----	-----	------	----

表 6-2 使用仪器情况登记表

编号	仪器名称	仪器厂家	规格型号	仪器出厂编号	性能状况	备注
1	液相色谱-三重四级杆质谱联用仪	Waters	Acquity HPLUS UPLC-Xevo TQ-S cronos	SN:QGA0096	良好	
2	超高效液相色谱-三重四级杆质谱联用仪	美国安捷伦	1290II-6470	SG1922G103	良好	
3	三重四级杆液相色谱质谱联用仪	日本岛津	LCMS-8050	L20235636337	良好	
4	液相色谱质谱联用仪	美国/AB SCIEX 公司	API 5500	AU215581409	良好	
5	液相色谱三重四级杆串联质谱仪	Thermo Fisher Scientific Inc	Ultimate 3000-TSQ Quantiva	TQH-Q1-0598	良好	
6	液相色谱-三重四级杆质谱联用仪	AB SCIEX	Triple Quad 4500	EB264992302	良好	

6.1.2 方法验证方案

方法检出限测定：配制浓度为1.0μg/L空白水加标样7份，过滤膜后直接进样分析，对上述测定结果后将各自的7次测定结果计算其标准偏差S，此时检出限MDL = S×3.143。

方法的测定下限：参照HJ168，以4倍方法检出限确定为本方法目标物的测定下限。

方法精密度测定：配制浓度为2.0μg/L、10.0μg/L和50.0μg/L的空白水加标样品，每个浓度水平各6份平行样，过滤膜后直接进样分析，对上述测定结果后将各自6次的结果计算平均值，标准偏差，相对标准偏差等。

加标回收率：选取1个地表水样品、1个地下水样品和1个生活饮用水样品，每一个样品平行测定6次取其平均值。再将实际样品中加入标准溶液其浓度分别为10.0μg/L和50.0μg/L，平行配制6份，直接进样分析测定，后将6次测定结果，分别计算平均值、标准偏差、相对标准偏差、加标回收率等。

详情见附件 1。

6.2 方法验证过程及结论

(1)方法验证的主要过程如下:通过筛选确定有资质 6 家方法验证单位。按照方法验证方案准备实验用品，与验证单位确定验证时间。标准编制单位制定验证方案，调查不同单位的仪器设备型号，选取不同厂家的液相色谱三重四级杆串联质谱仪(进口 6 台;厂家分别为 AB、热电、岛津、Waters 和安捷伦)。在方法验证前，确保参加验证的操作人员应熟悉和掌握方法原理、操作步骤及流程。方法验证过程中所用的试剂和材料、仪器和设备及分析步骤应符合方法相关要求。，优化 4 种目标物的质谱参数和测定条件，确定方法的检出限和测定下限。标准编制单位统一发放样品至各验证单位。各验证单位收取样品

后，按验证方案要求认真开展验证工作。并将验证结果上报标准编制组。标准编制组对验证数据逐一检查，并按照 HJ168 的要求进行统计汇总，整理方法的精密度、正确度等。

(2)方法精密度、正确度及质控指标统计分析结论

表 6-3 至表 6-5 分别给出了空白加标溶液和实际样品加标的精密度和实际样品加标溶液的正确度。6 家实验室的实验室内相对标准偏差和实验室间相对标准偏差均小于 20%，满足方法对精密度的要求。空白加标溶液的回收率位于 80%~115%范围内，实际样品加标溶液的回收率位于 70%~120%范围内，满足方法对正确度的要求。6 家实验室 4 种目标物中间点测定偏差绝对值均小于 20%，满足方法对连续校准质控的要求。

表 6-3 方法的精密度（实验室空白加标）

化合物名称	精密度统计结果					
	加标浓度 ($\mu\text{g/L}$)	总均值($\mu\text{g/L}$)	实验室内相对标准偏差 RSD (%)	实验室间相对标准偏差 RSD (%)	重复性限 r ($\mu\text{g/L}$)	再现性限 R ($\mu\text{g/L}$)
涕灭威	2	1.91	1.79~4.74	1.43	0.2	0.2
	10	9.58	1.15~1.92	0.53	0.4	0.4
	50	48.4	1.44~1.91	0.54	2.3	2.3
克百威	2	1.90	0.58~3.86	2.61	0.1	0.2
	10	9.58	0.58~1.64	1.55	0.4	0.5
	50	47.6	1.38~2.95	0.81	3.2	3.2
阿特拉津	2	1.92	2.09~3.62	1.95	0.2	0.2
	10	9.51	1.05~2.48	1.83	0.4	0.6
	50	47.7	1.27~1.66	0.43	2.0	2.0
2,4-D	2	1.90	2.1~4.91	1.70	0.2	0.2
	10	9.56	1.15~1.92	0.66	0.4	0.4
	50	46.2	0.88~2.41	1.23	2.3	2.6

表 6-4 方法的精密度（实际样品加标）

化合物名	样品类型	加标浓	总均值	实验室内	实验室	重复性	再现性限
------	------	-----	-----	------	-----	-----	------

称		度(μg/L)	(μg/L)	相对标准 偏差 RSD (%)	间相对 标准偏 差 RSD (%)	限 r (μg/L)	R (μg/L)
涕灭威	地表水	10	9.53	1.17~2.25	0.30	0.5	0.5
		50	47.7	0.67~1.48	0.53	1.3	1.4
	地下水	10	9.58	0.95~2.07	0.87	0.4	0.4
		50	47.4	1.22~1.91	0.94	2.3	2.4
	生活饮用水	10	9.50	1.24~1.77	0.48	0.4	0.4
		50	48.1	0.49~1.51	0.47	1.4	1.5
克百威	地表水	10	9.25	0.47~1.16	1.72	0.2	0.5
		50	47.1	1.16~2.13	0.61	2.0	2.0
	地下水	10	9.58	0.64~1.6	0.79	0.3	0.4
		50	48.4	1.11~1.81	0.77	1.9	2.0
	生活饮用水	10	9.48	1.2~2.62	0.48	0.5	0.5
		50	47.1	0.73~1.9	0.99	1.9	2.2
阿特拉津	地表水	10	9.34	1.71~2.99	1.29	0.6	0.6
		50	47.7	0.55~1.72	0.72	1.7	1.8
	地下水	10	9.67	0.31~1.09	1.24	0.2	0.4
		50	47.2	1.11~2.13	0.74	2.3	2.3
	生活饮用水	10	9.48	1.13~2.58	0.79	0.5	0.5
		50	48.6	0.66~2.28	0.67	2.4	2.4
2,4-D	地表水	10	9.16	1.16~1.43	2.07	0.3	0.6
		50	46.2	1.32~2.44	0.65	2.4	2.4
	地下水	10	9.49	1.02~2.05	1.39	0.4	0.5
		50	46.3	1.04~2.32	0.55	2.1	2.1
	生活饮用水	10	9.51	1.03~2.18	0.52	0.4	0.4
		50	46.2	1.1~2.13	0.57	2.0	2.0

表 6-5 方法的正确度（实际样品加标）

化合物名称	样品类型	实际样品 浓度 (μg/L)	加标浓 度(μg/L)	回收率范围 (%)	$\bar{p}\% \pm 2S_p$
涕灭威	地表水	0	10	95.0~95.8	95.3±0.6
		0	50	94.8~96.2	95.3±1
	地下水	0	10	94.5~96.6	95.8±1.7
		0	50	93.9~96.3	94.9±1.8
	生活饮用水	0	10	94.2~95.5	95±0.9
		0	50	95.7~96.9	96.2±0.9
克百威	地表水	0	10	91.2~95.5	92.5±3.2
		0	50	93.6~95.3	94.2±1.1
	地下水	0	10	94.3~96.4	95.8±1.5
		0	50	96.0~98.0	96.7±1.5

	生活饮用水	0	10	94.2~95.3	94.8±0.9
		0	50	93.0~95.6	94.2±1.9
阿特拉津	地表水	0	10	92.2~95.2	93.4±2.4
		0	50	94.8~96.5	95.3±1.4
	地下水	0	10	95.9~99.0	96.7±2.4
		0	50	93.8~95.5	94.5±1.4
	生活饮用水	0	10	93.9~96.0	94.8±1.5
		0	50	96.1~97.8	97.1±1.3
2,4-D	地表水	0	10	90.5~95.4	91.6±3.8
		0	50	91.5~93.3	92.5±1.2
	地下水	0	10	93.7~97.3	94.9±2.6
		0	50	91.8~93.1	92.6±1
	生活饮用水	0	10	94.7~96.0	95.1±1
		0	50	92.0~93.1	92.4±1.1

7 重大分歧意见的处理经过和依据

无重大分歧意见。

8 采用国际标准的程度及水平的简要说明

目前检索到的相关国际标准有《Standard Test Method for Determination of Aldicarb, Carbofuran, Oxamyl and Methomyl by Liquid Chromatography/Tandem Mass Spectrometry》（美国，ASTM 标准，液相色谱/串联质谱测定水中克百威、涕灭威、杀线威、灭多威的方法）中有克百威、涕灭的分析方法，《Testing water. Determination of atrazine and simazine. Gas chromatographic method after liquid-liquid extraction.》（法国，AFNOR，测试水中阿特拉津和西玛津的测定。以上国际标准可对本标准的单个目标化合物进行单独分析，但无同时测定的标准，本标准的提出可以很好地弥补这一不足。本标准采用国

际标准的程度为非等效。

9 贯彻山东环境科学学会团体标准的要求和措施建议

9.1 组织措施

为确保该项目保质保量按期完成任务，院成立“水质 阿特拉津等 4 种有机农药的测定 超高效液相色谱-三重四级杆质谱法”项目组，项目依托院质量保证体系，建立以项目负责为核心的项目管理运行机制，实行项目管理责任制和院、中心和项目组三级质量检查制度。项目实施过程中，接受院总工及院技术管理部的全程监督，项目实行逐级审查，各负其责的质量保障措施，以确保项目按时、按质完成。同时接受山东省地质矿产勘查开发局对项目的质量监督、财务稽查、项目审计与验收等。

9.2 技术措施

项目组主要技术人员长期从事区域建设用地和农用地有机污染物、地下水与地表水质量标准规定有机污染物的分析测试工作，具有专业的分析测试知识，工作作风严谨，勇于钻研，敢于创新，苦干实干，在新方法研究实践方面具有较高的实力和水平，能胜任该项目的实验工作。

中心拥有超高效液相色谱-三重四级杆质谱仪 1 台（美国沃特世公司，Waters Xevo TQ-S micro 型），全自动固相萃取仪 1 台（睿科仪器有限公司，Fortector Plus）。每台套仪器设备均配备至少 2 名能熟练操作该仪器设备的技术人员，以确保项目顺利实施。

10 其他说明事项

标准的先进性及特色性。本次选取的 4 种有机农药分属三类，截至目前尚未有同时测定的方法研究。关于测定水中阿特拉津等 4 种有机农药的方法往往使用液液萃取或固相萃取的前处理方法，选用高效液相色谱或液质联用为分析方法。液液萃取、固相萃取的前处理方法通常存在回收率低、难以避免沾污或损失等缺点，而分析方法、测定仪器的不统一导致了成本的成倍增加与效率的成倍降低；二者共同制约了测定阿特拉津、2,4-D、克百威、涕灭威的分析效率。本标准采用了方便简洁的直接进样法，降低了前处理所用的时间成本与材料成本。超高效液相色谱-三重四级杆质谱仪是当前国际最先进的分析设备之一，该方法也是目前液相色谱/串联质谱法中常用方法，该仪器兼具液相色谱良好的分离能力与质谱的高特异性检测能力及结构解析能力，具有检出限低、干扰少、灵敏度高、分析速度快、消耗试剂少的优点，多用于实验室内有机样品的定性与定量分析。此次选用检出限低、分辨率高的超高效液相色谱-三重四级杆质谱法为分析方法，可规避固相萃取的缺点，实现对 4 种有机农药同时进行准确的定性、定量检测。相关国家标准、行业标准中不存在涕灭威的测定标准以及以上 4 种有机农药同时测定的标准，与分开测定的现存标准相比，使用本方法测 4 种有机农药可降低 4/5 的时间成本、3/4 的综合成本，因此此标准能够填补国内在该领域的空白，以低成本、高效率的优势在卫生系统与环保系统中快速普及。

标准的重要意义。开展水体中阿特拉津、2,4-D、克百威、涕灭威等 4 种有机农药的检测，通过改进原有方法，解决水质分析测试领域中的关键性和综合性问题，为初步查明水体环境污染状况和治理水体污染提供技术支撑，既是推动水环境风险管控、维护公众生理健康与维护生态环境健康的重大工程，又是促进国土空间生态修复、加快水体污染治理、提高地下水矿产资源质量、防护水体污染影响居民健康的重要基础性工作；同时对建立健全我省水环境管理体系、提升水环境管理水平、促进水资源永续利用、促进生态文明建设具有重要意义。

附件 1 方法验证方案

1 试剂与材料

除另有规定外，所用试剂均为分析纯，水为符合 GB/T 6682 中规定的一级水。

1.1 试剂

1.1.1 甲醇 (CH_3OH)：农残级

1.1.2 乙腈 (CH_3CN)：农残级

1.1.3 甲酸 (HCOOH)：农残级

1.1.4 硫酸 (H_2SO_4)： $\rho=1.84\text{ g/mL}$

1.1.5 氢氧化钠 (NaOH)：分析纯

1.1.6 硫酸溶液：量取 50 mL 硫酸 (5.1.4)，缓慢加入到 50 mL 水中，搅拌均匀。

1.1.7 氢氧化钠溶液： $\rho=0.4\text{ g/mL}$ ，称取 40g 氢氧化钠 (5.1.5) 溶于水中，定容至 100 mL。

1.1.8 标准溶液

1.1.9 阿特拉津 (CAS 号：1912-24-9) 标准储备液， $\rho=1000\text{ }\mu\text{g/mL}$ 。

可购买市售阿特拉津有证标准溶液，溶剂为甲醇，贮备液于 4 °C 以下冷藏密封避光保存或参照制造商的产品说明

1.1.10 2,4-D (CAS 号: 94-75-7): 标准储备液, $\rho=1000\text{ }\mu\text{g/mL}$ 。

可购买市售 2,4-D 有证标准溶液, 溶剂为乙腈, 贮备液于 4 °C 以下冷藏密封避光保存或参照制造商的产品说明

1.1.11 克百威 (CAS 号: 1563-66-2) 标准储备液, $\rho=1000\text{ }\mu\text{g/mL}$ 。

可购买市售克百威有证标准溶液, 溶剂为甲醇, 贮备液于 4 °C 以下冷藏密封避光保存或参照制造商的产品说明

1.1.12 涕灭威 (CAS 号: 116-06-3) 标准储备液, $\rho=1000\text{ }\mu\text{g/mL}$ 。

可购买市售涕灭威有证标准溶液, 溶剂为甲醇, 贮备液于 4 °C 以下冷藏密封避光保存或参照制造商的产品说明

1.1.13 4 种农药标准使用液 ($10\text{ }\mu\text{g/mL}$): 取适量阿特拉津标准贮备液(5.1.8)、2,4-D 标准贮备液(5.1.9)、克百威标准贮备液(5.1.10)、涕灭威标准贮备液(5.1.11)用甲醇稀释, 使各目标物浓度为 $10\text{ }\mu\text{g/mL}$, 使用液在 4 °C 以下冷藏避光保存, 保质期为两个月。

1.1.14 材料

1.1.15 有机滤膜: $0.22\text{ }\mu\text{m}$ 。

2 仪器和设备

2.1.1 超高效液相色谱-三重四级杆质谱仪: 配有电喷雾离子源 (ESI)、可使用多离子反应监测模式 (MRM)

2.1.2 微量进样器: $10\text{ }\mu\text{L}$ 、 $50\text{ }\mu\text{L}$ 、 $100\text{ }\mu\text{L}$

2.1.3 玻璃移液管: 1 mL

2.1.4 色谱柱：C18 2.1 mm×100 mm×1.7 μm 或性能相当的其他型号色谱柱

3 样品

3.1 样品采集和保存

按照HJ/T 91和HJ/T 164的相关规定进行水样的采集与保存。

用预先洗涤干净并干燥的磨口棕色玻璃瓶（250 mL）采集水样，采样瓶需完全注满不留气泡后于4 °C以下冷藏保存，7 d内完成分析。若样品非中性，则需使用硫酸溶液（5.1.6）或氢氧化钠溶液（5.1.7）调节至中性。

3.2 样品制备

样品过0.22 μm微孔滤膜后直接进样测定，如含量超出标准曲线，则稀释后重新进样测定。

3.3 空白试样的制备

3.3.1 实验室空白

以实验用水代替样品，按照水样处理（7.2）相同操作步骤，制备直接进样法空白试样。

3.3.2 全程序空白

采样前按照样品采集与保存（7.1）方法，用实验用水配制全程序空白样品，并将其随采样过程带至采样现场。全程序空白样品与实际空白样品同时到达实验室。

4 分析步骤

4.1 仪器参考条件

4.1.1 超高效液相色谱参考条件

a) 流动相：流动相A为0.1% 甲酸（4.3），B为乙腈（4.2），梯度洗脱程序见表1；

b) 流速：0.1 mL/min；

c) 柱温：35 °C；

d) 进样量：10.0 µL。

表1 梯度洗脱程序

时间（min）	A（%）	B（%）
0	98	2
2	98	2
5	50	50
7	30	70
9	30	70
10	98	2
11	98	2

4.1.2 质谱参考条件

a) 离子源：电喷雾电离（ESI）正负离子；

b) 扫描模式：多离子反应监测（MRM）模式；

c) 毛细管电压：+ 2.8 kv，-2.8 kv；

d) 离子源温度：150 °C；

e) 脱溶剂气温度及流量：350 °C、900 L/min。

f) 多离子反应监测条件见表2。

表2 多离子反应监测条件

化合物	母离子 (m/z)	子离子 (m/z)	驻留时间 (ms)	锥孔电压 (V)	碰撞电压 (V)
涕灭威	213.1	89.0*	32	35	20
		116.0	32	35	11
克百威	222.1	165.1*	32	30	10
		123.0	32	30	19
阿特拉津	216.1	174.0*	32	30	16
		104.0	32	30	26
2,4-D	218.9	161.0*	32	20	12
		125.0	32	20	24
	注：带*的为定量离子对				

4.1.3 仪器调谐

按照仪器使用说明书在规定时间和频次内对超高效液相色谱-三重四级杆质谱仪进行仪器质量数和灵敏度校正,以确保仪器处于最近测试状态。

在仪器使用过程中,如发现仪器质量数出现明显偏差或灵敏度大幅下降时,应立即对仪器进行质量数和灵敏度校正。

4.2 校准

4.2.1 校准曲线的绘制

取一定量的移取4种有机农药标准使用液(5.2.5),用水配制至少5个浓度点的标准系列溶液,使有机农药的质量浓度分别为0 µg/L、1 µg/L、2 µg/L、5 µg/L、10 µg/L、50 µg/L、100 µg/L(此为参考浓度),后移入棕色进样小瓶中待测。

将配制好的标准系列溶液由低浓度至高浓度依次进样,以标准系列溶液中目标组分的浓度为横坐标,以对应的峰面积(或峰高)为纵坐标,建立校准曲线。校准曲线的相关系数 ≥ 0.995 ,否则重新绘制校准曲线。

$$y=ax+b \quad (1)$$

式中：x——目标组分浓度， $\mu\text{g/L}$

y——目标组分的峰面积（或峰高）

a——校准曲线斜率

b——校准曲线截距

4.2.2 试样的测定

按照与绘制曲线相同的仪器分析条件进行测定。

4.2.3 空白测定

按照与试样测定相同的仪器分析条件(8.1)进行空白试样(7.3)的测定。

5 结果计算与表示

5.1 结果计算

将样品中4种有机农药的峰面积代入公式(1)中初步计算出上机样品的质量浓度，送测样品的真实浓度按以下公式计算：

$$\rho_m = \rho_x * N \quad (4)$$

式中：

ρ_m ——送测样品中待测物的质量浓度， $\mu\text{g/L}$ ；

ρ_x ——从标准曲线中计算得出的上机样品待测物的质量浓度， $\mu\text{g/L}$ ；

N——水样的稀释倍数

5.2 结果表示

计算结果表示到小数点后一位。

附件 2 方法验证报告（汇总）

方法名称：水质 阿特拉津等 4 种有机农药的测定 超高效液相色谱-三重四级
杆质谱法

项目主编单位：山东省物化探勘查院

验证单位：山东省鲁南地质工程勘察院、山东省环科院环境检测有限公司、山东
蓝城分析测试有限公司、青岛菲优特检测有限公司、山东省第六地
质矿产勘查院

项目负责人及职称：毕建玲 高级工程师

通讯地址：济南市历城区郭店街道物探花园南院 电话：0531-88280960

报告编写人及职称：郝杰 工程师

报告日期：2023 年 11 月 8 日

1 原始测试数据

1.1 实验室基本情况

本方法的6家验证实验室依次为：山东省物化探勘查院、山东省鲁南地质工程勘察院、山东省环科院环境检测有限公司、青岛菲优特检测有限公司、山东蓝城分析测试有限公司、山东省第六地质矿产勘查院，具体参加验证人员见表1-1，使用仪器见表1-2，使用试剂及耗材见表1-3。

表 1-1-1 参加验证的人员情况登记表

编号	单位	姓名	性别	年龄	职务或职称	所学专业	从事相关分析工作年限
1	山东省物化探勘查院	毕建玲	女	41	高级工程师	分析化学	15
		陈璐	女	39	高级工程师	化学工程与工艺	16
		郝杰	男	31	工程师	分析化学	5
		李云龙	男	32	工程师	地球化学	4
2	山东省鲁南地质工程勘察院	王永刚	男	49	研究员	地质调查与矿产勘查	24
3	山东省环科院环境检测有限公司	孙慧玲	女	42	高级工程师	分析化学	16
		姚钧凡	男	34	工程师	环境检测	8
4	山东蓝城分析测试有限公司	苏丽媛	女	31	助理工程师	高分子材料与工程	7
		宋琪	女	31	中级职称	环境科学与工程	5
5	青岛菲优特检测有限公司产勘查院	李兴伟	男	39	工程师	环境科学	15
		刘清功	男	40	助理工程师	化学	16

6	山东省第六地质矿产勘查院	张涛	男	42	高级工程师	岩矿测试	16
		吕高兴	男	33	工程师	环境科学	10

表 1-1-2 使用仪器情况登记表

编号	仪器名称	仪器厂家	规格型号	仪器出厂编号	性能状况	备注
1	液相色谱-三重四级杆质谱联用仪	Waters	Acquity HPLUS UPLC-Xevo TQ-S cronos	SN:QGA0096	良好	
2	超高效液相色谱-三重四级杆质谱联用仪	美国安捷伦	1290II-6470	SG1922G103	良好	
3	三重四级杆液相色谱质谱联用仪	日本岛津	LCMS-8050	L20235636337	良好	
4	液相色谱质谱联用仪	美国/AB SCIEX 公司	API 5500	AU215581409	良好	
5	液相色谱三重四级杆串联质谱仪	Thermo Fisher Scientific Inc	Ultimate 3000-TSQ Quantiva	TQH-Q1-0598	良好	
6	液相色谱-三重四级杆质谱联用仪	AB SCIEX	Triple Quad 4500	EB264992302	良好	

表 1-1-3 使用试剂及耗材登记表

名称	生产厂家、规格	备注
甲醇	Fisher、农残级，4L	
乙腈	默克、LC-MS 级	

甲酸	天津科密欧试剂有限公司，优级纯	
甲醇	Merck, 4L	
乙腈	Fisher, 4L	
甲酸	国药集团化学试剂有限公司，优级纯	
阿特拉津	上海安谱实验科技股份有限公司、1000mg/L	
2,4-D	上海安谱实验科技股份有限公司、1000mg/L	
克百威	上海安谱实验科技股份有限公司、1000mg/L	
涕灭威	上海安谱实验科技股份有限公司、1000mg/L	

1.2 方法检出限、测定下限测试数据

表 1-2-1～表 1-2-6 为 6 家实验室对本方法中 4 种目标化合物检出限的原始测试数据。

表 1-2-1 方法检出限、测定下限测试数据表（实验室 1）

序号		1	2	3	4
目标化合物名称		涕灭威	克百威	阿特拉津	2,4-D
平行测试 结果 ($\mu\text{g/L}$)	1#	1.06	1.09	1.14	0.97
	2#	1.12	1.08	1.07	1.03
	3#	0.91	1.06	1.03	1.10
	4#	1.06	1.02	1.07	1.13
	5#	0.91	1.13	1.02	0.97
	6#	1.16	1.08	1.14	1.00
	7#	0.93	1.06	1.07	1.15
平均值 ($\mu\text{g/L}$)		1.02	1.07	1.08	1.05
标准偏差($\mu\text{g/L}$)		0.11	0.03	0.05	0.07
检出限 ($\mu\text{g/L}$)		0.33	0.11	0.15	0.24
检出下限 ($\mu\text{g/L}$)		1.32	0.42	0.60	0.94

表 1-2-2 方法检出限、测定下限测试数据表（实验室 2）

序号		1	2	3	4
目标化合物名称		涕灭威	克百威	阿特拉津	2,4-D
平行测试 结果 ($\mu\text{g/L}$)	1#	1.11	1.08	1.11	1.05
	2#	0.94	1.13	0.99	0.95
	3#	1.08	1.05	1.02	0.99
	4#	1.13	0.94	1.01	0.99
	5#	1.12	0.96	0.98	1.11
	6#	1.14	1.01	1.08	1.11
	7#	1.03	1.03	1.10	0.98
平均值 ($\mu\text{g/L}$)		1.08	1.03	1.04	1.03
标准偏差($\mu\text{g/L}$)		0.07	0.07	0.05	0.06
检出限 ($\mu\text{g/L}$)		0.22	0.21	0.17	0.20
检出下限 ($\mu\text{g/L}$)		0.90	0.83	0.68	0.81

表 1-2-3 方法检出限、测定下限测试数据表（实验室 3）

序号		1	2	3	4
目标化合物名称		涕灭威	克百威	阿特拉津	2,4-D
平行测试 结果 ($\mu\text{g/L}$)	1#	1.09	0.96	1.09	0.92
	2#	0.93	0.99	1.01	1.08
	3#	1.13	0.97	1.14	0.99
	4#	1.11	1.06	1.05	0.90
	5#	1.08	1.10	1.02	0.95
	6#	1.16	1.04	0.98	1.06
	7#	1.07	1.14	1.02	0.96
平均值 ($\mu\text{g/L}$)		1.08	1.04	1.04	0.98

标准偏差(μg/L)	0.07	0.07	0.05	0.07
检出限 (μg/L)	0.23	0.21	0.17	0.21
检出下限 (μg/L)	0.93	0.85	0.68	0.86

表 1-2-4 方法检出限、测定下限测试数据表（实验室 4）

序号		1	2	3	4
目标化合物名称		涕灭威	克百威	阿特拉津	2,4-D
平行测试结果 (μg/L)	1#	0.95	0.96	1.10	1.14
	2#	1.14	1.12	1.13	1.00
	3#	0.99	1.00	1.06	0.96
	4#	1.08	1.14	1.10	1.03
	5#	1.09	0.95	1.06	1.14
	6#	0.99	0.97	1.12	1.10
	7#	1.04	1.12	1.14	1.08
平均值 (μg/L)		1.04	1.04	1.10	1.06
标准偏差(μg/L)		0.07	0.09	0.03	0.07
检出限 (μg/L)		0.21	0.27	0.10	0.22
检出下限 (μg/L)		0.85	1.07	0.40	0.88

表 1-2-5 方法检出限、测定下限测试数据表（实验室 5）

序号		1	2	3	4
目标化合物名称		涕灭威	克百威	阿特拉津	2,4-D
平行测试结果 (μg/L)	1#	1.15	1.02	1.05	1.00
	2#	1.10	1.02	1.13	0.95
	3#	0.90	1.04	1.03	0.90
	4#	0.90	0.99	1.02	0.95
	5#	1.05	0.97	1.10	1.00
	6#	1.11	1.15	1.01	1.13
	7#	0.99	1.15	1.08	0.96
平均值 (μg/L)		1.03	1.05	1.06	0.98
标准偏差(μg/L)		0.10	0.07	0.04	0.07
检出限 (μg/L)		0.32	0.23	0.14	0.23
检出下限 (μg/L)		1.27	0.92	0.56	0.91

表 1-2-6 方法检出限、测定下限测试数据表（实验室 6）

序号		1	2	3	4
目标化合物名称		涕灭威	克百威	阿特拉津	2,4-D
平行测试结果 (μg/L)	1#	0.98	0.96	1.11	0.98
	2#	1.11	1.07	0.98	0.90
	3#	1.01	1.15	1.06	1.09
	4#	1.10	1.09	1.04	1.15

	5#	0.90	1.05	1.01	1.04
	6#	0.96	0.96	1.14	1.04
	7#	0.99	0.94	0.98	0.95
平均值 (µg/L)		1.01	1.03	1.05	1.02
标准偏差(µg/L)		0.08	0.08	0.06	0.09
检出限 (µg/L)		0.24	0.25	0.20	0.27
检出下限 (µg/L)		0.95	1.00	0.78	1.07

1.3 方法精密度测试数据

6家实验室进行了方法精密度的验证工作。采用本方法对空白水样低中高浓度的加标，按照方法样品分析步骤进行分析。验证数据见附表1-3-1至附表1-3-12。

表 1-3-1 目标化合物精密度测试数据表（实验室 1）

目标化合物名称		涕灭威			克百威		
加标浓度 (µg/L)		2	10	50	2	10	50
平行测试结果 (µg/L)	1#	1.91	9.66	49.4	2.01	9.84	48.6
	2#	1.94	9.66	47.4	2.00	9.75	48.4
	3#	1.97	9.58	49.0	2.00	9.76	46.2
	4#	2.00	9.81	48.4	1.99	9.74	49.0
	5#	1.94	9.70	47.4	1.99	9.76	46.5
	6#	1.90	9.31	49.1	2.02	9.66	46.2
平均值 (µg/L)		1.94	9.62	48.5	2.00	9.75	47.5
标准偏差 (µg/L)		0.04	0.17	0.88	0.01	0.06	1.32
相对标准偏差(%)		1.92	1.75	1.81	0.58	0.58	2.77

表 1-3-2 目标化合物精密度测试数据表（实验室 1）

目标化合物名称		阿特拉津			2,4-D		
加标浓度 (µg/L)		2	10	50	2	10	50
平行测试结果 (µg/L)	1#	1.96	9.54	48.0	1.86	9.35	46.3
	2#	2.03	9.47	47.4	1.96	9.21	45.4
	3#	1.93	9.70	48.0	1.84	9.68	45.4
	4#	2.04	9.55	47.5	1.89	9.48	47.4
	5#	1.99	9.65	46.8	1.80	9.50	46.4
	6#	1.98	9.74	48.8	2.06	9.48	45.0
平均值 (µg/L)		1.99	9.61	47.8	1.90	9.45	46.0
标准偏差 (µg/L)		0.04	0.11	0.68	0.09	0.16	0.89

相对标准偏差(%)	2.09	1.10	1.43	4.91	1.66	1.93
-----------	------	------	------	------	------	------

表 1-3-3 目标化合物精密度测试数据表（实验室 2）

目标化合物名称		涕灭威			克百威		
加标浓度 (µg/L)		2	10	50	2	10	50
平行测试结果 (µg/L)	1#	1.99	9.65	48.2	1.87	9.59	46.3
	2#	1.88	9.75	47.5	1.97	9.80	49.0
	3#	1.98	9.35	47.5	1.91	9.70	48.7
	4#	1.82	9.32	48.3	1.82	9.78	48.2
	5#	1.89	9.58	48.1	1.99	9.72	49.3
	6#	1.93	9.65	49.4	1.82	9.49	46.4
平均值 (µg/L)		1.92	9.55	48.2	1.90	9.68	48.0
标准偏差 (µg/L)		0.06	0.18	0.69	0.07	0.12	1.32
相对标准偏差(%)		3.38	1.84	1.44	3.86	1.23	2.76

表 1-3-4 目标化合物精密度测试数据表（实验室 2）

目标化合物名称		阿特拉津			2,4-D		
加标浓度 (µg/L)		2	10	50	2	10	50
平行测试结果 (µg/L)	1#	1.89	9.69	47.6	1.82	9.33	45.3
	2#	1.97	9.52	46.7	1.96	9.41	45.5
	3#	1.90	9.60	48.4	1.90	9.69	46.7
	4#	1.93	9.57	46.6	1.87	9.70	45.1
	5#	1.88	9.39	47.8	1.84	9.52	46.1
	6#	1.81	9.59	48.3	1.83	9.72	45.3
平均值 (µg/L)		1.90	9.56	47.6	1.87	9.56	45.7
标准偏差 (µg/L)		0.05	0.10	0.77	0.05	0.17	0.61
相对标准偏差(%)		2.82	1.05	1.62	2.83	1.74	1.34

表 1-3-5 目标化合物精密度测试数据表（实验室 3）

目标化合物名称		涕灭威			克百威		
加标浓度 (µg/L)		2	10	50	2	10	50
平行测试结果 (µg/L)	1#	1.90	9.74	48.2	1.80	9.47	46.2
	2#	1.94	9.44	47.4	1.95	9.33	48.3
	3#	1.97	9.46	47.5	1.88	9.54	46.7
	4#	1.89	9.53	49.3	1.92	9.40	46.1
	5#	1.90	9.31	47.9	1.89	9.34	48.7
	6#	1.96	9.77	47.8	1.95	9.41	49.4
平均值 (µg/L)		1.93	9.54	48.0	1.90	9.42	47.6
标准偏差 (µg/L)		0.03	0.18	0.70	0.06	0.08	1.40
相对标准偏差(%)		1.79	1.89	1.46	2.97	0.85	2.95

表 1-3-6 目标化合物精密度测试数据表（实验室 3）

目标化合物名称		阿特拉津			2,4-D		
加标浓度 (µg/L)		2	10	50	2	10	50
平行测试结果 (µg/L)	1#	1.93	9.54	47.8	1.95	9.75	47.5
	2#	1.93	9.72	46.5	1.85	9.69	47.2
	3#	1.81	9.49	47.9	1.86	9.45	47.5
	4#	1.89	9.75	47.0	2.00	9.44	47.4
	5#	1.84	9.48	48.2	1.99	9.59	46.4
	6#	2.00	9.66	48.3	1.97	9.46	47.2
平均值 (µg/L)		1.90	9.61	47.6	1.94	9.56	47.2
标准偏差 (µg/L)		0.07	0.12	0.72	0.07	0.13	0.41
相对标准偏差(%)		3.62	1.23	1.50	3.39	1.41	0.88

表 1-3-7 目标化合物精密度测试数据表（实验室 4）

目标化合物名称		涕灭威			克百威		
加标浓度 (µg/L)		2	10	50	2	10	50
平行测试结果 (µg/L)	1#	1.81	9.79	48.8	1.85	9.25	46.4
	2#	1.96	9.38	49.4	1.94	9.21	46.9
	3#	1.82	9.38	47.6	1.89	9.45	48.1
	4#	1.84	9.45	47.7	1.84	9.34	48.1
	5#	1.87	9.74	48.3	1.91	9.55	46.8
	6#	1.93	9.46	49.5	1.84	9.54	47.9
平均值 (µg/L)		1.87	9.53	48.6	1.88	9.39	47.4
标准偏差 (µg/L)		0.06	0.18	0.82	0.04	0.15	0.75
相对标准偏差(%)		3.27	1.92	1.69	2.22	1.55	1.59

表 1-3-8 目标化合物精密度测试数据表（实验室 4）

目标化合物名称		阿特拉津			2,4-D		
加标浓度 (µg/L)		2	10	50	2	10	50
平行测试结果 (µg/L)	1#	1.81	9.21	48.0	1.89	9.74	46.6
	2#	1.95	9.42	48.1	1.95	9.40	45.7
	3#	1.95	9.40	47.4	1.94	9.62	46.6
	4#	1.82	9.16	48.2	1.87	9.73	45.1
	5#	1.85	8.90	46.6	1.91	9.38	45.0
	6#	1.89	8.91	47.9	1.83	9.55	45.8
平均值 (µg/L)		1.88	9.17	47.7	1.90	9.57	45.8
标准偏差 (µg/L)		0.06	0.23	0.61	0.04	0.16	0.70
相对标准偏差(%)		3.31	2.48	1.27	2.37	1.63	1.52

表 1-3-9 目标化合物精密度测试数据表（实验室 5）

目标化合物名称		涕灭威			克百威		
加标浓度 (μg/L)		2	10	50	2	10	50
平行测试结果 (μg/L)	1#	1.84	9.52	49.1	1.93	9.50	47.5
	2#	1.95	9.73	48.4	1.84	9.35	46.6
	3#	1.99	9.80	49.4	1.82	9.45	47.0
	4#	1.80	9.58	47.0	1.86	9.70	48.4
	5#	1.82	9.59	49.1	1.89	9.67	47.0
	6#	2.00	9.74	49.5	1.95	9.74	46.9
平均值 (μg/L)		1.90	9.66	48.7	1.88	9.57	47.2
标准偏差 (μg/L)		0.09	0.11	0.93	0.05	0.16	0.65
相对标准偏差(%)		4.74	1.15	1.91	2.72	1.64	1.38

表 1-3-10 目标化合物精密度测试数据表（实验室 5）

目标化合物名称		阿特拉津			2,4-D		
加标浓度 (μg/L)		2	10	50	2	10	50
平行测试结果 (μg/L)	1#	1.85	9.77	47.4	1.92	9.53	44.6
	2#	1.87	9.36	47.2	1.95	9.52	46.2
	3#	1.88	9.47	48.6	1.95	9.65	45.5
	4#	2.00	9.75	48.5	1.96	9.78	46.8
	5#	1.91	9.61	48.6	2.00	9.70	47.2
	6#	1.99	9.75	48.3	1.84	9.52	45.2
平均值 (μg/L)		1.92	9.62	48.1	1.94	9.62	45.9
标准偏差 (μg/L)		0.06	0.17	0.62	0.05	0.11	0.99
相对标准偏差(%)		3.33	1.78	1.29	2.78	1.15	2.16

表 1-3-11 目标化合物精密度测试数据表（实验室 6）

目标化合物名称		涕灭威			克百威		
加标浓度 (μg/L)		2	10	50	2	10	50
平行测试结果 (μg/L)	1#	1.94	9.69	48.7	1.85	9.77	47.8
	2#	1.89	9.38	48.8	1.83	9.63	48.4
	3#	1.88	9.56	47.2	1.86	9.37	46.1
	4#	1.82	9.60	47.2	1.92	9.80	49.5
	5#	1.94	9.66	49.5	1.81	9.66	49.1
	6#	1.82	9.53	48.3	1.94	9.73	48.6
平均值 (μg/L)		1.88	9.57	48.3	1.87	9.66	48.2
标准偏差 (μg/L)		0.05	0.11	0.90	0.05	0.16	1.22
相对标准偏差(%)		2.86	1.16	1.86	2.74	1.61	2.52

表 1-3-12 目标化合物精密度测试数据表（实验室 6）

目标化合物名称		阿特拉津			2,4-D		
加标浓度 (µg/L)		2	10	50	2	10	50
平行测试结果 (µg/L)	1#	1.87	9.56	47.7	1.90	9.74	46.2
	2#	1.93	9.67	47.0	1.86	9.30	45.4
	3#	1.97	9.44	48.6	1.91	9.72	47.3
	4#	1.84	9.44	48.3	1.81	9.79	44.8
	5#	1.91	9.39	46.7	1.83	9.52	47.5
	6#	1.99	9.36	47.0	1.85	9.69	47.2
平均值 (µg/L)		1.92	9.48	47.5	1.86	9.63	46.4
标准偏差 (µg/L)		0.06	0.12	0.79	0.04	0.18	1.12
相对标准偏差(%)		2.99	1.23	1.66	2.10	1.92	2.41

1.4 方法正确度测试数据

6家实验室进行了方法正确度的验证工作。采用本方法分别对地表水、地下水、生活饮用水水样中高浓度的加标，按照方法样品分析步骤进行分析。验证数据见附表1-4-1至附表1-4-12。

表 1-4-1 涕灭威正确度测试数据表（实验室 1）

目标化合物名称		涕灭威					
样品类型		地表水		地下水		生活饮用水	
加标浓度 (µg/L)		10	50	10	50	10	50
平行测试结果 (µg/L)	1#	9.75	49.0	9.57	49.4	9.32	47.8
	2#	9.77	47.9	9.55	47.7	9.51	47.9
	3#	9.34	48.9	9.77	47.4	9.71	47.0
	4#	9.55	48.1	9.61	47.3	9.50	48.2
	5#	9.32	47.6	9.65	49.2	9.59	49.1
	6#	9.32	47.2	9.75	48.0	9.64	47.4
平均值 (µg/L)		9.51	48.1	9.65	48.2	9.55	47.9
标准偏差 (µg/L)		0.21	0.71	0.09	0.91	0.14	0.72
相对标准偏差(%)		2.25	1.48	0.95	1.90	1.42	1.51
回收率(%)		95.1	96.2	96.5	96.3	95.5	95.8

表 1-4-2 克百威精密度测试数据表（实验室 1）

目标化合物名称		克百威					
样品类型		地表水		地下水		生活饮用水	
加标浓度 (µg/L)		10	50	10	50	10	50

平行测试结果 (µg/L)	1#	9.47	48.5	9.45	48.2	9.64	48.2
	2#	9.56	47.7	9.54	49.2	9.36	48.8
	3#	9.58	46.2	9.49	47.4	9.61	46.3
	4#	9.40	48.6	9.36	48.9	9.41	47.2
	5#	9.65	48.2	9.30	47.3	9.59	48.1
	6#	9.63	46.6	9.43	47.2	9.55	48.3
平均值 (µg/L)		9.55	47.6	9.43	48.0	9.53	47.8
标准偏差 (µg/L)		0.10	1.01	0.09	0.87	0.11	0.91
相对标准偏差(%)		1.01	2.13	0.92	1.81	1.20	1.90
回收率(%)		95.5	95.3	94.3	96.1	95.3	95.6

表 1-4-3 阿特拉津精密度测试数据表（实验室 1）

目标化合物名称		阿特拉津					
样品类型		地表水		地下水		生活饮用水	
加标浓度 (µg/L)		10	50	10	50	10	50
平行测试结果 (µg/L)	1#	9.70	47.6	9.90	48.4	9.58	46.9
	2#	9.80	47.8	9.90	47.7	9.56	47.7
	3#	9.43	47.0	9.87	47.3	9.31	48.2
	4#	9.43	46.6	9.87	48.4	9.55	47.8
	5#	9.43	47.9	9.95	47.5	9.39	48.9
	6#	9.32	48.7	9.92	47.2	9.51	48.7
平均值 (µg/L)		9.52	47.6	9.90	47.8	9.48	48.0
标准偏差 (µg/L)		0.19	0.73	0.03	0.53	0.11	0.73
相对标准偏差(%)		1.97	1.54	0.31	1.11	1.15	1.52
回收率(%)		95.2	95.2	99.0	95.5	94.8	96.1

表 1-4-4 2,4-D 精密度测试数据表（实验室 1）

目标化合物名称		2,4-D					
样品类型		地表水		地下水		生活饮用水	
加标浓度 (µg/L)		10	50	10	50	10	50
平行测试结果 (µg/L)	1#	9.45	45.9	9.77	44.7	9.41	45.3
	2#	9.57	46.5	9.90	44.7	9.64	47.0
	3#	9.44	44.8	9.63	47.4	9.74	45.7
	4#	9.53	46.0	9.65	45.9	9.53	47.1
	5#	9.46	45.3	9.75	46.6	9.67	45.7
	6#	9.80	46.0	9.69	46.1	9.63	45.5
平均值 (µg/L)		9.54	45.8	9.73	45.9	9.60	46.1
标准偏差 (µg/L)		0.14	0.60	0.10	1.06	0.12	0.79
相对标准偏差(%)		1.43	1.32	1.02	2.32	1.21	1.71
回收率(%)		95.4	91.5	97.3	91.8	96.0	92.1

表 1-4-5 涕灭威正确度测试数据表（实验室 2）

目标化合物名称		涕灭威					
样品类型		地表水		地下水		生活饮用水	
加标浓度 (µg/L)		10	50	10	50	10	50
平行测试结果 (µg/L)	1#	9.35	48.0	9.75	46.3	9.36	48.5
	2#	9.35	47.4	9.71	46.6	9.31	48.1
	3#	9.70	47.0	9.32	47.9	9.33	47.9
	4#	9.44	47.7	9.66	47.4	9.44	48.3
	5#	9.73	47.8	9.62	47.2	9.75	48.2
	6#	9.44	47.4	9.68	47.2	9.34	48.5
平均值 (µg/L)		9.50	47.6	9.62	47.1	9.42	48.3
标准偏差 (µg/L)		0.17	0.36	0.16	0.57	0.17	0.23
相对标准偏差(%)		1.79	0.75	1.61	1.22	1.77	0.49
回收率(%)		95.0	95.1	96.2	94.2	94.2	96.5

表 1-4-6 克百威精密度测试数据表（实验室 2）

目标化合物名称		克百威					
样品类型		地表水		地下水		生活饮用水	
加标浓度 (µg/L)		10	50	10	50	10	50
平行测试结果 (µg/L)	1#	9.09	46.0	9.80	49.5	9.73	46.3
	2#	9.30	46.9	9.57	49.5	9.29	46.8
	3#	9.25	46.6	9.63	47.9	9.62	46.7
	4#	9.11	47.6	9.45	49.3	9.38	46.2
	5#	9.26	47.5	9.51	49.1	9.26	46.1
	6#	9.22	47.3	9.77	48.7	9.44	46.9
平均值 (µg/L)		9.21	47.0	9.62	49.0	9.45	46.5
标准偏差 (µg/L)		0.09	0.61	0.14	0.62	0.19	0.34
相对标准偏差(%)		0.93	1.30	1.46	1.26	1.97	0.73
回收率(%)		92.1	94.0	96.2	98.0	94.5	93.0

表 1-4-7 阿特拉津精密度测试数据表（实验室 2）

目标化合物名称		阿特拉津					
样品类型		地表水		地下水		生活饮用水	
加标浓度 (µg/L)		10	50	10	50	10	50
平行测试结果 (µg/L)	1#	9.44	47.9	9.60	48.1	9.27	49.1
	2#	9.44	48.3	9.50	46.2	9.41	48.1
	3#	9.51	47.7	9.58	46.9	9.26	49.7
	4#	8.91	47.4	9.61	46.1	9.68	48.1
	5#	9.04	47.8	9.69	47.8	9.42	47.6
	6#	9.18	48.5	9.54	47.6	9.78	50.5
平均值 (µg/L)		9.25	47.9	9.59	47.1	9.47	48.9

标准偏差 (µg/L)	0.25	0.40	0.07	0.85	0.21	1.11
相对标准偏差(%)	2.67	0.84	0.68	1.80	2.27	2.28
回收率(%)	92.5	95.9	95.9	94.2	94.7	97.7

表 1-4-8 2,4-D 精密度测试数据表（实验室 2）

目标化合物名称		2,4-D					
样品类型		地表水		地下水		生活饮用水	
加标浓度 (µg/L)		10	50	10	50	10	50
平行测试结果 (µg/L)	1#	9.05	47.4	9.25	46.2	9.76	46.7
	2#	9.25	46.6	9.53	46.5	9.54	45.0
	3#	9.29	47.5	9.63	46.5	9.34	46.0
	4#	9.03	45.0	9.44	47.4	9.57	45.5
	5#	9.10	46.2	9.46	47.2	9.22	46.3
	6#	9.06	47.2	9.47	45.6	9.41	46.5
平均值 (µg/L)		9.13	46.7	9.46	46.6	9.47	46.0
标准偏差 (µg/L)		0.11	0.95	0.13	0.66	0.19	0.64
相对标准偏差(%)		1.22	2.04	1.32	1.42	2.01	1.40
回收率(%)		91.3	93.3	94.6	93.1	94.7	92.0

表 1-4-9 涕灭威正确度测试数据表（实验室 3）

目标化合物名称		涕灭威					
样品类型		地表水		地下水		生活饮用水	
加标浓度 (µg/L)		10	50	10	50	10	50
平行测试结果 (µg/L)	1#	9.65	47.0	9.62	47.3	9.46	48.7
	2#	9.41	47.5	9.39	48.5	9.70	47.7
	3#	9.36	47.6	9.33	47.7	9.59	47.9
	4#	9.50	47.2	9.54	47.9	9.42	47.8
	5#	9.61	47.4	9.52	48.3	9.43	48.5
	6#	9.52	48.3	9.31	46.0	9.36	48.5
平均值 (µg/L)		9.51	47.5	9.45	47.6	9.49	48.2
标准偏差 (µg/L)		0.11	0.45	0.13	0.90	0.13	0.43
相对标准偏差(%)		1.17	0.94	1.33	1.89	1.34	0.89
回收率(%)		95.1	95.0	94.5	95.2	94.9	96.4

表 1-4-10 克百威精密度测试数据表（实验室 3）

目标化合物名称		克百威					
样品类型		地表水		地下水		生活饮用水	
加标浓度 (µg/L)		10	50	10	50	10	50
平行测试结果 (µg/L)	1#	9.13	46.2	9.45	48.9	9.54	48.0
	2#	9.11	46.4	9.74	49.2	9.46	48.0
	3#	9.06	47.0	9.54	47.7	9.21	47.9

	4#	9.07	47.7	9.41	49.2	9.58	46.4
	5#	9.16	46.1	9.75	47.7	9.76	46.5
	6#	9.16	47.3	9.70	48.0	9.33	47.9
平均值 (µg/L)		9.12	46.8	9.60	48.5	9.48	47.5
标准偏差 (µg/L)		0.04	0.65	0.15	0.73	0.19	0.78
相对标准偏差(%)		0.47	1.39	1.58	1.50	2.04	1.64
回收率(%)		91.2	93.6	96.0	96.9	94.8	94.9

表 1-4-11 阿特拉津精密度测试数据表（实验室 3）

目标化合物名称		阿特拉津					
样品类型		地表水		地下水		生活饮用水	
加标浓度 (µg/L)		10	50	10	50	10	50
平行测试结果 (µg/L)	1#	9.47	46.6	9.75	48.0	9.35	49.1
	2#	9.17	46.6	9.56	47.3	9.59	47.8
	3#	9.18	46.8	9.50	48.4	9.50	49.7
	4#	9.49	48.0	9.56	47.2	9.45	48.0
	5#	9.47	48.3	9.57	46.5	9.30	47.5
	6#	9.51	48.0	9.59	48.1	9.38	49.3
平均值 (µg/L)		9.38	47.4	9.59	47.6	9.43	48.6
标准偏差 (µg/L)		0.16	0.80	0.08	0.71	0.11	0.91
相对标准偏差(%)		1.71	1.68	0.88	1.49	1.13	1.88
回收率(%)		93.8	94.8	95.9	95.2	94.3	97.1

表 1-4-12 2,4-D 精密度测试数据表（实验室 3）

目标化合物名称		2,4-D					
样品类型		地表水		地下水		生活饮用水	
加标浓度 (µg/L)		10	50	10	50	10	50
平行测试结果 (µg/L)	1#	9.07	46.0	9.71	47.5	9.38	46.7
	2#	9.25	45.1	9.25	46.3	9.30	46.6
	3#	8.94	46.5	9.21	46.8	9.72	47.3
	4#	8.92	47.5	9.37	46.5	9.44	45.5
	5#	9.01	46.0	9.38	45.8	9.33	47.0
	6#	9.15	46.1	9.58	46.2	9.78	46.2
平均值 (µg/L)		9.06	46.2	9.42	46.5	9.49	46.6
标准偏差 (µg/L)		0.13	0.78	0.19	0.58	0.21	0.63
相对标准偏差(%)		1.40	1.70	2.05	1.26	2.18	1.36
回收率(%)		90.6	92.4	94.2	93.0	94.9	93.1

表 1-4-13 涕灭威正确度测试数据表（实验室 4）

目标化合物名称	涕灭威		
样品类型	地表水	地下水	生活饮用水

加标浓度 (µg/L)		10	50	10	50	10	50
平行测试结果 (µg/L)	1#	9.61	47.1	9.36	47.1	9.42	47.4
	2#	9.75	47.8	9.44	47.0	9.40	47.9
	3#	9.37	47.7	9.65	46.8	9.71	47.2
	4#	9.71	47.5	9.72	48.3	9.37	48.0
	5#	9.36	47.0	9.46	46.2	9.65	48.3
	6#	9.36	47.4	9.43	46.3	9.39	48.9
平均值 (µg/L)		9.53	47.4	9.51	47.0	9.49	48.0
标准偏差 (µg/L)		0.18	0.32	0.14	0.76	0.15	0.62
相对标准偏差(%)		1.94	0.67	1.49	1.61	1.57	1.28
回收率(%)		95.3	94.8	95.1	93.9	94.9	95.9

表 1-4-14 克百威精密度测试数据表（实验室 4）

目标化合物名称		克百威					
样品类型		地表水		地下水		生活饮用水	
加标浓度 (µg/L)		10	50	10	50	10	50
平行测试结果 (µg/L)	1#	9.17	47.8	9.54	48.3	9.70	46.4
	2#	9.12	46.5	9.66	48.0	9.45	47.8
	3#	9.29	47.1	9.62	49.1	9.22	46.1
	4#	9.37	46.4	9.56	47.3	9.72	47.7
	5#	9.25	48.0	9.61	48.0	9.72	47.4
	6#	9.30	46.6	9.49	48.4	9.38	46.0
平均值 (µg/L)		9.25	47.1	9.58	48.2	9.53	46.9
标准偏差 (µg/L)		0.09	0.69	0.06	0.59	0.21	0.82
相对标准偏差(%)		0.99	1.47	0.64	1.23	2.23	1.76
回收率(%)		92.5	94.1	95.8	96.4	95.3	93.8

表 1-4-15 阿特拉津精密度测试数据表（实验室 4）

目标化合物名称		阿特拉津					
样品类型		地表水		地下水		生活饮用水	
加标浓度 (µg/L)		10	50	10	50	10	50
平行测试结果 (µg/L)	1#	8.98	48.2	9.61	46.2	9.48	49.7
	2#	9.42	48.3	9.80	46.6	9.58	48.6
	3#	9.47	48.5	9.77	47.2	9.16	49.2
	4#	9.08	48.1	9.60	46.2	9.39	47.5
	5#	9.41	48.5	9.63	48.5	9.79	47.5
	6#	9.14	47.8	9.78	47.0	9.80	47.6
平均值 (µg/L)		9.25	48.2	9.70	47.0	9.53	48.4
标准偏差 (µg/L)		0.21	0.27	0.09	0.86	0.25	0.96
相对标准偏差(%)		2.25	0.55	0.97	1.84	2.58	1.99
回收率(%)		92.5	96.5	97.0	93.9	95.3	96.7

表 1-4-16 2,4-D 精密度测试数据表（实验室 4）

目标化合物名称		2,4-D					
样品类型		地表水		地下水		生活饮用水	
加标浓度 (µg/L)		10	50	10	50	10	50
平行测试结果 (µg/L)	1#	9.25	46.6	9.79	46.2	9.60	45.1
	2#	9.09	47.4	9.33	47.4	9.37	46.8
	3#	9.10	46.5	9.49	45.9	9.62	45.5
	4#	9.27	46.6	9.45	46.2	9.51	47.4
	5#	9.16	45.3	9.68	47.3	9.43	47.0
	6#	8.99	46.3	9.47	45.7	9.55	47.4
平均值 (µg/L)		9.14	46.5	9.54	46.5	9.51	46.5
标准偏差 (µg/L)		0.11	0.68	0.17	0.72	0.10	0.99
相对标准偏差(%)		1.16	1.46	1.76	1.56	1.03	2.13
回收率(%)		91.4	92.9	95.4	92.9	95.1	93.1

表 1-4-17 涕灭威正确度测试数据表（实验室 5）

目标化合物名称		涕灭威					
样品类型		地表水		地下水		生活饮用水	
加标浓度 (µg/L)		10	50	10	50	10	50
平行测试结果 (µg/L)	1#	9.62	47.1	9.70	48.1	9.43	47.6
	2#	9.62	48.5	9.60	47.7	9.62	47.3
	3#	9.40	47.9	9.80	47.9	9.40	47.7
	4#	9.59	47.5	9.60	47.3	9.55	48.3
	5#	9.64	48.0	9.43	48.4	9.54	47.5
	6#	9.31	47.6	9.80	46.3	9.72	48.8
平均值 (µg/L)		9.53	47.8	9.66	47.6	9.54	47.9
标准偏差 (µg/L)		0.14	0.48	0.14	0.74	0.12	0.57
相对标准偏差(%)		1.46	1.01	1.47	1.56	1.24	1.19
回收率(%)		95.3	95.5	96.6	95.2	95.4	95.7

表 1-4-18 克百威精密度测试数据表（实验室 5）

目标化合物名称		克百威					
样品类型		地表水		地下水		生活饮用水	
加标浓度 (µg/L)		10	50	10	50	10	50
平行测试结果 (µg/L)	1#	9.06	46.5	9.74	48.7	9.34	47.0
	2#	9.09	47.7	9.66	47.9	9.46	46.6
	3#	9.17	46.6	9.79	48.9	9.15	46.0
	4#	9.22	47.7	9.43	47.8	9.53	47.3
	5#	9.10	46.7	9.44	48.3	9.44	46.8
	6#	9.06	46.9	9.54	49.1	9.62	47.7
平均值 (µg/L)		9.12	47.0	9.60	48.5	9.42	46.9

标准偏差 (µg/L)	0.06	0.55	0.15	0.54	0.16	0.59
相对标准偏差(%)	0.71	1.16	1.60	1.11	1.73	1.25
回收率(%)	91.2	94.0	96.0	96.9	94.2	93.8

表 1-4-19 阿特拉津精密度测试数据表（实验室 5）

目标化合物名称		阿特拉津					
样品类型		地表水		地下水		生活饮用水	
加标浓度 (µg/L)		10	50	10	50	10	50
平行测试结果 (µg/L)	1#	9.50	46.7	9.62	48.5	9.73	48.8
	2#	9.24	47.2	9.63	47.7	9.24	48.7
	3#	9.60	46.6	9.55	46.1	9.64	48.4
	4#	8.93	47.5	9.52	46.6	9.77	48.5
	5#	9.01	48.5	9.68	46.1	9.70	49.1
	6#	9.05	48.4	9.73	47.8	9.52	48.2
平均值 (µg/L)		9.22	47.5	9.62	47.1	9.60	48.6
标准偏差 (µg/L)		0.28	0.82	0.08	1.01	0.20	0.32
相对标准偏差(%)		2.99	1.72	0.81	2.13	2.05	0.66
回收率(%)		92.2	95.0	96.2	94.3	96.0	97.2

表 1-4-20 2,4-D 精密度测试数据表（实验室 5）

目标化合物名称		2,4-D					
样品类型		地表水		地下水		生活饮用水	
加标浓度 (µg/L)		10	50	10	50	10	50
平行测试结果 (µg/L)	1#	9.11	45.3	9.38	46.9	9.28	46.5
	2#	9.23	47.4	9.38	45.9	9.33	46.3
	3#	9.05	45.0	9.25	46.8	9.54	45.6
	4#	8.95	47.2	9.22	46.0	9.48	45.2
	5#	8.94	45.2	9.54	46.7	9.51	45.5
	6#	9.05	47.0	9.45	45.9	9.68	47.0
平均值 (µg/L)		9.06	46.2	9.37	46.4	9.47	46.0
标准偏差 (µg/L)		0.11	1.13	0.12	0.48	0.15	0.69
相对标准偏差(%)		1.19	2.44	1.28	1.04	1.54	1.50
回收率(%)		90.6	92.4	93.7	92.7	94.7	92.0

表 1-4-21 涕灭威正确度测试数据表（实验室 6）

目标化合物名称		涕灭威					
样品类型		地表水		地下水		生活饮用水	
加标浓度 (µg/L)		10	50	10	50	10	50
平行测试结果 (µg/L)	1#	9.37	47.2	9.38	46.5	9.78	48.0
	2#	9.59	47.2	9.79	48.1	9.35	48.2
	3#	9.68	47.5	9.75	46.9	9.55	49.0

	4#	9.57	47.6	9.76	47.7	9.35	48.4
	5#	9.52	47.9	9.35	46.0	9.49	48.6
	6#	9.75	48.3	9.66	48.2	9.39	48.4
平均值 (µg/L)		9.58	47.6	9.62	47.2	9.49	48.4
标准偏差 (µg/L)		0.13	0.43	0.20	0.90	0.17	0.34
相对标准偏差(%)		1.38	0.90	2.07	1.91	1.74	0.71
回收率(%)		95.8	95.2	96.2	94.5	94.9	96.9

表 1-4-22 克百威精密度测试数据表（实验室 6）

目标化合物名称		克百威					
样品类型		地表水		地下水		生活饮用水	
加标浓度 (µg/L)		10	50	10	50	10	50
平行测试结果 (µg/L)	1#	9.40	47.2	9.59	47.1	9.25	47.0
	2#	9.23	46.6	9.78	47.7	9.14	46.9
	3#	9.31	46.4	9.44	48.6	9.47	47.3
	4#	9.20	46.5	9.65	47.5	9.74	47.9
	5#	9.08	48.0	9.59	48.7	9.31	46.6
	6#	9.25	47.5	9.76	48.4	9.71	46.3
平均值 (µg/L)		9.25	47.0	9.64	48.0	9.44	47.0
标准偏差 (µg/L)		0.11	0.64	0.13	0.66	0.25	0.56
相对标准偏差(%)		1.16	1.36	1.30	1.37	2.62	1.19
回收率(%)		92.5	94.1	96.4	96.0	94.4	94.0

表 1-4-23 阿特拉津精密度测试数据表（实验室 6）

目标化合物名称		阿特拉津					
样品类型		地表水		地下水		生活饮用水	
加标浓度 (µg/L)		10	50	10	50	10	50
平行测试结果 (µg/L)	1#	9.54	47.9	9.52	47.0	9.16	49.4
	2#	9.53	47.2	9.70	46.2	9.16	49.8
	3#	9.37	47.7	9.66	48.5	9.41	48.6
	4#	9.50	47.2	9.60	47.2	9.80	47.9
	5#	9.10	47.5	9.80	46.1	9.44	48.0
	6#	9.60	46.8	9.54	46.4	9.36	49.8
平均值 (µg/L)		9.44	47.4	9.64	46.9	9.39	48.9
标准偏差 (µg/L)		0.18	0.40	0.11	0.90	0.24	0.87
相对标准偏差(%)		1.94	0.84	1.09	1.92	2.51	1.77
回收率(%)		94.4	94.8	96.4	93.8	93.9	97.8

表 1-4-24 2,4-D 精密度测试数据表（实验室 6）

目标化合物名称	2,4-D		
样品类型	地表水	地下水	生活饮用水

加标浓度 (µg/L)		10	50	10	50	10	50
平行测试结果 (µg/L)	1#	9.00	46.9	9.49	47.3	9.50	46.1
	2#	9.03	46.9	9.34	45.4	9.50	45.9
	3#	9.07	46.9	9.49	46.4	9.67	46.6
	4#	9.27	46.6	9.61	45.4	9.69	45.7
	5#	9.02	45.0	9.25	46.7	9.56	45.4
	6#	8.91	45.2	9.28	45.6	9.26	46.7
平均值 (µg/L)		9.05	46.3	9.41	46.1	9.53	46.1
标准偏差 (µg/L)		0.12	0.90	0.14	0.79	0.16	0.51
相对标准偏差(%)		1.33	1.95	1.50	1.71	1.63	1.10
回收率(%)		90.5	92.5	94.1	92.3	95.3	92.1

2 方法验证数据汇总

2.1 方法检出限、测定下限汇总

表 2-1-1 方法检出限 (MDL)、测定下限 (LOQ) 结果汇总表

单位: µg/L

化合物名称			涕灭威	克百威	阿特拉津	2,4-D
实验室编号	1	MDL	0.33	0.11	0.15	0.24
		LOQ	1.32	0.42	0.60	0.94
	2	MDL	0.23	0.21	0.17	0.21
		LOQ	0.93	0.85	0.68	0.86
	3	MDL	0.12	0.24	0.20	0.13
		LOQ	0.50	0.96	0.79	0.51
	4	MDL	0.21	0.27	0.10	0.22
		LOQ	0.85	1.07	0.40	0.88
	5	MDL	0.32	0.23	0.14	0.23
		LOQ	1.27	0.92	0.56	0.91
	6	MDL	0.24	0.25	0.20	0.27
		LOQ	0.95	1.00	0.78	1.07

2.2 精密度数据汇总

2.2.1 空白水样加标测定精密度数据汇总

空白水样加标测定的精密度结果见表 2-2-1。

表 2-2-1 空白水样加标测定的精密度结果表

化合物名	精密度统计结果
------	---------

称	加标浓度 ($\mu\text{g/L}$)	总均值 ($\mu\text{g/L}$)	实验室内相 对标准偏差 RSD (%)	实验室间相 对标准偏差 RSD (%)	重复性限 r ($\mu\text{g/L}$)	再现性 限 R ($\mu\text{g/L}$)
涕灭威	2	1.91	1.79~4.74	1.43	0.2	0.2
	10	9.58	1.15~1.92	0.53	0.4	0.4
	50	48.4	1.44~1.91	0.54	2.3	2.3
克百威	2	1.90	0.58~3.86	2.61	0.1	0.2
	10	9.58	0.58~1.64	1.55	0.4	0.5
	50	47.6	1.38~2.95	0.81	3.2	3.2
阿特拉津	2	1.92	2.09~3.62	1.95	0.2	0.2
	10	9.51	1.05~2.48	1.83	0.4	0.6
	50	47.7	1.27~1.66	0.43	2.0	2.0
2,4-D	2	1.90	2.1~4.91	1.70	0.2	0.2
	10	9.56	1.15~1.92	0.66	0.4	0.4
	50	46.2	0.88~2.41	1.23	2.3	2.6

2.2.2 实际水样加标测定精密度数据汇总

空白水样加标测定的精密度结果见表 2-2-2。

表 2-2-2 空白水样加标测定的精密度结果表

化合物名称	样品类型	加标浓度($\mu\text{g/L}$)	总均值 ($\mu\text{g/L}$)	实验室内 相对标准 偏差 RSD (%)	实验室 间相对 标准偏 差 RSD (%)	重复性 限 r ($\mu\text{g/L}$)	再现性 限 R ($\mu\text{g/L}$)
涕灭威	地表水	10	9.53	1.17~2.25	0.30	0.5	0.5
		50	47.7	0.67~1.48	0.53	1.3	1.4
	地下水	10	9.58	0.95~2.07	0.87	0.4	0.4
		50	47.4	1.22~1.91	0.94	2.3	2.4
	生活饮用水	10	9.50	1.24~1.77	0.48	0.4	0.4
		50	48.1	0.49~1.51	0.47	1.4	1.5
克百威	地表水	10	9.25	0.47~1.16	1.72	0.2	0.5
		50	47.1	1.16~2.13	0.61	2.0	2.0
	地下水	10	9.58	0.64~1.6	0.79	0.3	0.4
		50	48.4	1.11~1.81	0.77	1.9	2.0
	生活饮用水	10	9.48	1.2~2.62	0.48	0.5	0.5
		50	47.1	0.73~1.9	0.99	1.9	2.2
阿特拉津	地表水	10	9.34	1.71~2.99	1.29	0.6	0.6
		50	47.7	0.55~1.72	0.72	1.7	1.8
	地下水	10	9.67	0.31~1.09	1.24	0.2	0.4
		50	47.2	1.11~2.13	0.74	2.3	2.3

	生活饮用水	10	9.48	1.13~2.58	0.79	0.5	0.5
		50	48.6	0.66~2.28	0.67	2.4	2.4
2,4-D	地表水	10	9.16	1.16~1.43	2.07	0.3	0.6
		50	46.2	1.32~2.44	0.65	2.4	2.4
	地下水	10	9.49	1.02~2.05	1.39	0.4	0.5
		50	46.3	1.04~2.32	0.55	2.1	2.1
	生活饮用水	10	9.51	1.03~2.18	0.52	0.4	0.4
		50	46.2	1.1~2.13	0.57	2.0	2.0

2.3 正确度数据汇总

实际样品加标测定测定正确度结果见表 2-3-1。

表 2-3-2 实际样品加标测定测定正确度结果表

化合物名称	样品类型	实际样品 浓度 ($\mu\text{g/L}$)	加标浓 度($\mu\text{g/L}$)	回收率范围 (%)	$\bar{p}\% \pm 2S_p$
涕灭威	地表水	0	10	95.0~95.8	95.3 $\pm$ 0.6
		0	50	94.8~96.2	95.3 $\pm$ 1
	地下水	0	10	94.5~96.6	95.8 $\pm$ 1.7
		0	50	93.9~96.3	94.9 $\pm$ 1.8
	生活饮用水	0	10	94.2~95.5	95 $\pm$ 0.9
		0	50	95.7~96.9	96.2 $\pm$ 0.9
克百威	地表水	0	10	91.2~95.5	92.5 $\pm$ 3.2
		0	50	93.6~95.3	94.2 $\pm$ 1.1
	地下水	0	10	94.3~96.4	95.8 $\pm$ 1.5
		0	50	96.0~98.0	96.7 $\pm$ 1.5
	生活饮用水	0	10	94.2~95.3	94.8 $\pm$ 0.9
		0	50	93.0~95.6	94.2 $\pm$ 1.9
阿特拉津	地表水	0	10	92.2~95.2	93.4 $\pm$ 2.4
		0	50	94.8~96.5	95.3 $\pm$ 1.4
	地下水	0	10	95.9~99.0	96.7 $\pm$ 2.4
		0	50	93.8~95.5	94.5 $\pm$ 1.4
	生活饮用水	0	10	93.9~96.0	94.8 $\pm$ 1.5
		0	50	96.1~97.8	97.1 $\pm$ 1.3
2,4-D	地表水	0	10	90.5~95.4	91.6 $\pm$ 3.8
		0	50	91.5~93.3	92.5 $\pm$ 1.2
	地下水	0	10	93.7~97.3	94.9 $\pm$ 2.6
		0	50	91.8~93.1	92.6 $\pm$ 1
	生活饮用水	0	10	94.7~96.0	95.1 $\pm$ 1
		0	50	92.0~93.1	92.4 $\pm$ 1.1

3 方法验证结论

3.1 验证过程中异常值的解释、更正或剔除的情况及理由

异常值的检验和处理按照 GB/T6379.6-2009 标准执行。在统计分析时未发现异常值。

3.2 各测试水平的方法特性指标的最终结果

(1) 方法检出限和测定下限

6 家实验室按照“水质 阿特拉津等 4 种有机农药的测定 超高效液相色谱-三重四级杆质谱法”中样品分析的步骤进行分析，按 HJ168-2020 中检出限的计算公式得出方法检出限（MDL）及测定下限（LOQ）。统计结果显示：样品过 0.22 μm 微孔滤膜后直接进样测定，进样量为 10 μL 时，本方法检出限为 0.10 $\mu\text{g/L}$ ~0.33 $\mu\text{g/L}$ ，测定下限为 0.40 $\mu\text{g/L}$ ~1.32 $\mu\text{g/L}$ ；涕灭威方法检出限为 0.12 $\mu\text{g/L}$ ~0.33 $\mu\text{g/L}$ ，测定下限为 0.50 $\mu\text{g/L}$ ~1.32 $\mu\text{g/L}$ ；克百威方法检出限为 0.11 $\mu\text{g/L}$ ~0.27 $\mu\text{g/L}$ ，测定下限为 0.42 $\mu\text{g/L}$ ~1.07 $\mu\text{g/L}$ ；阿特拉津方法检出限为 0.10 $\mu\text{g/L}$ ~0.20 $\mu\text{g/L}$ ，测定下限为 0.40 $\mu\text{g/L}$ ~0.79 $\mu\text{g/L}$ ；2,4-D 方法检出限为 0.13 $\mu\text{g/L}$ ~0.27 $\mu\text{g/L}$ ，测定下限为 0.51 $\mu\text{g/L}$ ~1.07 $\mu\text{g/L}$ 。

(2) 重复性限和再现性限

6 家实验室空白样品加标测定的精密度结果均具有较好的重复性和再现性。涕灭威的实验室间重复性限为 0.2 $\mu\text{g/L}$ ~2.3 $\mu\text{g/L}$ ，再现性限为 0.2 $\mu\text{g/L}$ ~2.3 $\mu\text{g/L}$ ；克百威的实验室间重复性限为 0.1 $\mu\text{g/L}$ ~3.2 $\mu\text{g/L}$ ，再现性限为 0.2 $\mu\text{g/L}$ ~3.2 $\mu\text{g/L}$ ；阿特拉津的实验室间重复性限为 0.2 $\mu\text{g/L}$ ~2.0 $\mu\text{g/L}$ ，再现性限为 0.2 $\mu\text{g/L}$ ~2.0 $\mu\text{g/L}$ ；2,4-D 的实验

室间重复性限为 $0.2\mu\text{g/L} \sim 2.3\mu\text{g/L}$ ，再现性限为 $0.2\mu\text{g/L} \sim 2.6\mu\text{g/L}$ 。

6家实验室实际样品加标测定的精密度结果均具有较好的重复性和再现性。涕灭威的实验室间重复性限为 $0.4\mu\text{g/L} \sim 2.3\mu\text{g/L}$ ，再现性限为 $0.2\mu\text{g/L} \sim 2.4\mu\text{g/L}$ ；克百威的实验室间重复性限为 $0.2\mu\text{g/L} \sim 1.9\mu\text{g/L}$ ，再现性限为 $0.4\mu\text{g/L} \sim 2.2\mu\text{g/L}$ ；阿特拉津的实验室间重复性限为 $0.2\mu\text{g/L} \sim 2.4\mu\text{g/L}$ ，再现性限为 $0.4\mu\text{g/L} \sim 2.3\mu\text{g/L}$ ；2,4-D的实验室间重复性限为 $0.3\mu\text{g/L} \sim 2.4\mu\text{g/L}$ ，再现性限为 $0.4\mu\text{g/L} \sim 2.4\mu\text{g/L}$ 。

（3）正确度

6家实验室实际水样加标测定的正确度结果相对偏差较小。涕灭威的回收率范围为 $93.9\% \sim 96.3\%$ ，加标回收最终值为 $94.9\% \pm 1.8\% \sim 96.2\% \pm 0.9\%$ ；克百威的回收率范围为 $91.2\% \sim 98.0\%$ ，加标回收最终值为 $92.5\% \pm 3.2\% \sim 96.7\% \pm 1.5\%$ ；阿特拉津的回收率范围为 $92.2\% \sim 97.8\%$ ，加标回收最终值为 $93.4\% \pm 2.4\% \sim 97.1\% \pm 1.3\%$ ；2,4-D的回收率范围为 $90.5\% \sim 97.3\%$ ，加标回收最终值为 $91.6\% \pm 3.8\% \sim 95.1\% \pm 1\%$ 。

3.3 方法各项特性指标是否达到预期要求

方法验证结果显示，本方法具有较好的重复性和再现性。方法各项特性指标均能达到预期要求。

3.4 根据各验证实验室提出的对方法的各种意见，考虑是否对方法进行改进及理由

各验证实验室均按照验证方案要求顺利完成方法验证工作，未提出改进建议。