ICS 73.080
D59

DZ

中华人民共和国地质矿产行业标准

DZ/T 0064.72—2021
代替 DZ/T 0064.72-1993

地下水质分析方法 第72部分：敌敌畏、甲拌磷、乐果、甲基对硫磷、马拉硫磷、毒死蜱和对硫磷的测定 气相色谱法

Methods for analysis of groundwater quality
—Part72：Determination of dichlorovos, phorate, dimethoate, methylparathion, malathion, chlorpyrifos and parathion
—Gas chromatography

2021－02－22 发布　　2021－07－01 实施

中华人民共和国自然资源部　发布

前　言

DZ/T 0064《地下水质分析方法》分为85个部分：

——第1部分：一般要求

——第2部分：水样的采集和保存

——第3部分：温度的测定 温度计（测温仪）法

——第4部分：色度的测定 铂-钴标准比色法

——第5部分：pH值的测定 玻璃电极法

——第6部分：电导率的测定 电极法

——第7部分：Eh值的测定 电位法

——第8部分：悬浮物的测定 重量法

——第9部分：溶解性固体总量的测定 重量法

——第10部分：砷量的测定 二乙基二硫代氨基甲酸银分光光度法

——第11部分：砷量的测定 氢化物发生-原子荧光光谱法

——第12部分：钙和镁量的测定 火焰原子吸收分光光度法

——第13部分：钙量的测定 乙二胺四乙酸二钠滴定法

——第14部分：镁量的测定 乙二胺四乙酸二钠滴定法

——第15部分：总硬度的测定 乙二胺四乙酸二钠滴定法

——第17部分：总铬和六价铬量的测定 二苯碳酰二肼分光光度法

——第18部分：总铬和六价铬量的测定 催化极谱法

——第20部分：铜、铅、锌、镉、镍和钴量的测定 螯合树脂交换富集-火焰原子吸收分光光度法

——第21部分：铜、铅、锌、镉、镍、铬、钼和银量的测定 无火焰原子吸收分光光度法

——第22部分：铜、铅、锌、镉、锰、铬、镍、钴、钒、锡、铍和钛量的测定 电感耦合等离子体发射光谱法

——第23部分：铁量的测定 二氮杂菲分光光度法

——第24部分：铁量的测定 硫氰酸盐分光光度法

——第25部分：铁量的测定 火焰原子吸收分光光度法

——第26部分：汞量的测定 冷原子吸收分光光度法

——第27部分：钾和钠量的测定 火焰发射光谱法

——第28部分：钾、钠、锂和铵量的测定 离子色谱法

——第29部分：锂量的测定 火焰发射光谱法

——第30部分：锂量的测定 火焰原子吸收分光光度法

——第31部分：锰量的测定 过硫酸铵分光光度法

——第32部分：锰量的测定 火焰原子吸收分光光度法

——第33部分：钼量的测定 催化极谱法

——第36部分：铷和铯量的测定 火焰发射光谱法

——第37部分：硒量的测定 催化极谱法

——第38部分：硒量的测定 氢化物发生-原子荧光光谱法

——第39部分：锶量的测定 火焰发射光谱法

——第42部分：钙、镁、钾、钠、铝、铁、锶、钡和锰量的测定 电感耦合等离子体发射光谱法

——第43部分：酸度的测定 滴定法

——第44部分：硼量的测定 H酸-甲亚胺分光光度法

——第45部分：硼量的测定 甘露醇碱滴定法
——第46部分：溴化物的测定 溴酚红分光光度法
——第47部分：游离二氧化碳的测定 滴定法
——第48部分：侵蚀性二氧化碳的测定 滴定法
——第49部分：碳酸根、重碳酸根和氢氧根的测定 滴定法
——第50部分：氯化物的测定 银量滴定法
——第51部分：氯化物、氟化物、溴化物、硝酸盐和硫酸盐的测定 离子色谱法
——第52部分：氰化物的测定 吡啶-吡唑啉酮分光光度法
——第53部分：氟化物的测定 茜素络合物分光光度法
——第54部分：氟化物的测定 离子选择性电极法
——第55部分：碘化物的测定 催化还原分光光度法
——第56部分：碘化物的测定 淀粉分光光度法
——第57部分：氨氮的测定 纳氏试剂分光光度法
——第58部分：硝酸盐的测定 二磺酸酚分光光度法
——第59部分：硝酸盐的测定 紫外分光光度法
——第60部分：亚硝酸盐的测定 分光光度法
——第61部分：磷酸盐的测定 磷铋钼蓝分光光度法
——第62部分：硅酸的测定 硅钼黄分光光度法
——第63部分：硅酸的测定 硅钼蓝分光光度法
——第64部分：硫酸盐的测定 乙二胺四乙酸二钠-钡滴定法
——第65部分：硫酸盐的测定 比浊法
——第66部分：硫化物的测定 碘量法
——第67部分：硫化物的测定 对氨基二甲基苯胺分光光度法
——第68部分：耗氧量的测定 酸性高锰酸钾滴定法
——第69部分：耗氧量的测定 碱性高锰酸钾滴定法
——第70部分：耗氧量的测定 重铬酸钾滴定法
——第71部分：α-六六六、β-六六六、γ-六六六、δ-六六六、六氯苯、p, p′-滴滴伊、p, p′-滴滴滴、o,p′-滴滴涕和p,p′-滴滴涕的测定 气相色谱法
——第72部分：敌敌畏、甲拌磷、乐果、甲基对硫磷、马拉硫磷、毒死蜱和对硫磷的测定 气相色谱法
——第73部分：挥发性酚的测定 4-氨基安替吡啉分光光度法
——第74部分：氡气、氢气、氧气、氩气、氮气、甲烷、一氧化碳、二氧化碳和硫化氢的测定 气相色谱法
——第75部分：镭和氡放射性的测定 射气法
——第76部分：总α和总β放射性的测定 放射化学法
——第77部分：^{18}O的测定 CO_2-H_2O平衡-气体同位素质谱法
——第78部分：氘的测定 金属锌还原—气体同位素质谱法
——第79部分：氚的测定 放射化学法
——第80部分：锂、铷、铯等40个元素量的测定 电感耦合等离子体质谱法
——第81部分：汞量的测定 原子荧光光谱法
——第82部分：钠量的测定 火焰原子吸收分光光度法
——第83部分：铜、锌、镉、镍和钴量的测定 火焰原子吸收分光光度法
——第84部分：锶量的测定 火焰原子吸收分光光度法
——第85部分：挥发性酚的测定 流动注射在线蒸馏法
——第86部分：氰化物的测定 流动注射在线蒸馏法
——第87部分：^{13}C的测定 在线磷酸酸解-气体同位素质谱法
——第88部分：^{14}C的测定 合成苯-液体闪烁计数法
——第89部分：氘的测定 在线高温热转换-气体同位素质谱法

——第90部分：^{18}O的测定 在线CO_2-H_2O平衡-气体同位素质谱法

——第91部分：二氯甲烷、氯乙烯、1,1-二氯乙烷等24种挥发性卤代烃类化合物的测定 吹扫捕集/气相色谱-质谱法

本部分为 DZ/T 0064 的第 72 部分。

本部分按照 GB/T1.1—2009 和 GB/T 20001.4—2015 给出的规则修订。

本部分代替 DZ/T 0064.72—1993“地下水质检验方法 气相色谱法测定有机磷残留量”。

本部分与原部分相比，主要变化如下：

——标准名称改为“地下水质分析方法 第72部分：敌敌畏、甲拌磷、乐果、甲基对硫磷、马拉硫磷、毒死蜱和对硫磷的测定 气相色谱法”；

——增加了规范性引用文件；

——增加了警示内容；

——调整了检测范围；

——修改了计算公式；

——修改了分析流程；

——增加了精密度和准确度数据；

——增加了质量保证和质量控制内容。

本部分由中华人民共和国自然资源部提出。

本部分由全国自然资源与国土空间规划标准化技术委员会归口。

本部分起草单位：国家地质实验测试中心。

本部分主要起草人：饶竹、郭晓辰、高冉、刘晨、李松、李丽君、李庆霞、张晶、黄毅。

本部分所代替标准的历次版本发布情况为：

——DZ/T 0064.72—1993。

地下水质分析方法
第72部分：敌敌畏、甲拌磷、乐果、甲基对硫磷、马拉硫磷、毒死蜱和对硫磷的测定 气相色谱法

警示——使用本部分的人员应具有气相色谱使用经验或在有气相色谱使用经验的分析人员指导下操作；分析中使用的标准溶液、替代物标准及有机溶剂可能有毒或潜在有毒，应在通风橱中使用，并按规定佩戴防护器具、避免触及皮肤和衣服、妥善处置样品残液。本警示并未指出所有可能的危害，使用者有责任采取适当措施，确保安全，并保证符合国家相关法规和标准。

1 范围

DZ/T 0064的本部分规定了地下水样品中敌敌畏、甲拌磷、乐果、甲基对硫磷、马拉硫磷、毒死蜱和对硫磷等有机磷农药的气相色谱-火焰光度检测器测定方法。

DZ/T 0064的本部分适用于地下水样品中敌敌畏、甲拌磷、乐果、甲基对硫磷、马拉硫磷、毒死蜱和对硫磷等有机磷农药测定，其他类似有机磷农药经验证后也可以用于本方法测定。本方法经方法验证后也可用于地表水、饮用水的测定。

当取样量为1.0 L、定容体积为1.0 mL时，本部分方法检出限、定量限见表1。

表1 方法检出限及方法定量限 单位：ng/L

组分	方法检出限	方法定量限
敌敌畏	1.20	4.7
甲拌磷	4.20	16.9
乐果	3.80	15.1
甲基对硫磷	2.30	9.0
马拉硫磷	1.90	7.6
毒死蜱	2.80	11.2
对硫磷	3.90	15.4

2 规范性引用文件

下列文件对于本文件的应用是必不可少的。凡是注日期的引用文件，仅所注日期的版本适用于本文件。凡是不注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本文件。

GB/T 6379 测量方法与结果的准确度（正确度与精密度）

3 原理

敌敌畏、甲拌磷、乐果、甲基对硫磷、马拉硫磷、毒死蜱和对硫磷等有机磷农药在丙酮、二氯甲烷等有机溶剂中有较大溶解度。本方法以丙酮、二氯甲烷为萃取溶剂，采用液-液萃取方式提取地下水样品中有机磷农药，提取有机相液经脱水、净化、浓缩后毛细管气相色谱柱分离，火焰光度检测器检测；以试样组分保留时间与标准组分保留时间对比进行定性分析；以试样与标准组分的仪器响应值（峰面积或峰高）进行外标法定量。

4 试剂或材料

4.1 溶剂

二氯甲烷、丙酮纯度均为农残级或相当级别。按本检测方法使用量浓缩二氯甲烷、丙酮，气相色谱检测应不含待测组分或待测组分质量浓度小于方法检出限。

4.2 氯化钠（NaCl）

优级纯，使用前在 650 ℃马弗炉中灼烧 4 h 以上，冷却后置于干燥器中备用。

4.3 无水硫酸钠（Na2SO4）

优级纯，使用前在 650 ℃马弗炉中灼烧 4 h 以上，冷却后置于干燥器中备用。

4.4 载气

氮气，纯度 99.999%，经去氧管、脱有机质过滤后氧、氢和有机质分别小于 5.0 μL/L、1.0 μL/L、和 1.0 μL/L。

4.5 试验用水

不含待测组分或待测组分质量浓度低于方法检出限的纯净水、蒸馏水或矿泉水。取与试样体积相同的上述水体按本方法检测后满足上述要求。

4.6 标准贮备液

敌敌畏、甲拌磷、乐果、甲基对硫磷、马拉硫磷、毒死蜱和对硫磷等 7 种有机磷农药标准贮备液。购买有证标准或自配标准贮备均可。自配标准贮备液方法：分别称取敌敌畏、甲拌磷、乐果、甲基对硫磷、马拉硫磷、毒死蜱和对硫磷等纯品标准物质 0.01000g（纯度>99.5%）于 10.0 mL 容量瓶中，丙酮溶解并稀释至刻度，此浓度为 1.00 mg/mL。购买有证或自配的标准溶液，应经不同源的标准样品检查合格后使用。

4.7 替代物标准贮备液

磷酸三苯酯替代物标准贮备液。购买有证标准或自配标准溶液均可使用。自配标准贮备液方法为称取纯品标准物质磷酸三苯酯 0.01000 g 于 10 mL 容量瓶中，正己烷或异辛烷溶解、定容配成 1.00 mg/mL 替代物标准贮备液。本部分推荐 1.0 L 样品加入 10 μg/mL 的替代物标准 20 μL。

注1：有证标准应按标准生产厂商推荐的条件保存和使用；自配标准应在-24 ℃下避光、密闭保存。有证、自配标准、稀释的各类标准原则性应为一次性使用。各类标准使用前应恢复到室温。

注2：定期检查标准溶液，及时更换过期和偏差大于 15 %的标准样品。

4.8 纤维滤膜

0.45 μm，水系，用于过滤水中悬浮物及颗粒物。

4.9 脱脂棉

使用前用二氯甲烷抽提 6 h 后，晾干，备用。

5 仪器与设备

5.1 气相色谱仪

可程序升温和数据处理，带毛细管进样口、分流/不分流进样口的气相色谱仪，配火焰光度检测器。仪器应检定合格后使用。

5.2 旋转蒸发仪

水浴温度可调、真空可控。

5.3 氮气吹扫仪

水浴温度可调、氮气流速可控。

5.4 振荡器

能够控时、振速可调。

5.5 分液漏斗

容积 1 L 或 2 L 玻璃分液漏斗，带聚四氟乙烯活塞。

5.6 低温冷藏箱

存放样品，温度能保持在4 ℃左右的低温冷藏设备。

5.7 K.D 浓缩瓶

容积 25 mL，带 1.00 mL 定量管。

5.8 样品瓶

螺纹细口、预清洗的棕色玻璃瓶，容积 2 mL 和 1 L，瓶盖内衬有聚四氟乙烯膜。

5.9 净化柱

502 树脂固相萃取柱，规格 1.0 g/6 mL，或其它性质相似的固相萃取净化柱。502 树脂经丙酮、二氯甲烷超声洗涤约 8 h 后去掉溶剂转入甲醇中浸泡保存。使用前填入 6 mL 带筛板的空固相萃取柱中。湿法装柱，避免树脂暴露于空气中。

5.10 分析柱

固定相为 100 %的甲基聚硅氧烷，或 5 %苯基、95 %甲基聚硅氧烷，或 14 %氰丙基、86 %甲基聚硅氧烷的毛细管色谱柱；有机磷农药专用分析柱或其它性能相似色谱柱。分析柱规格一般为 30 m×0.25 mm id，0.25 μm 膜厚。

6 样品采集与保存

6.1 采样前准备

应采用正压泵采集地下水样品。排水管带有可控阀门。抽水泵和套管材质为碳钢或不锈钢或聚四氟乙烯。排水管带有可控阀门。采样流速控制在 200 mL/min ~500 mL/min。

6.2 采样方法

旋开 1 L 样品瓶（5.8）瓶盖，将不锈钢或碳钢、聚四氟乙烯等材质管的出水口伸入瓶底，使水样沿瓶壁缓慢流入瓶中，同时不断提升管口直至瓶满并在瓶口形成弯月面，迅速盖上瓶盖，贴上标签，标明相关信息后放入 4 ℃冷藏设备（5.6）保存，并尽快送实验室检测。每个样品至少应同时采集正副样各一瓶。

6.3 现场质量控制样采集

样品采集前将1L试验用水（4.5）装入1L样品瓶（5.8）制成现场空白样。每采20 个样品为一批，总量不足20 个也为一批。每批样至少采集一个现场空白样、一个平行样。现场平行样采集方法同6.2。

6.4 样品保存

样品应在 7 d 内提取，40 d 内完成提取液检测。未及时分析的样品应在 4 ℃左右避光保存，防止样品瓶冷冻炸裂；未及时分析的提取液应在-24 ℃低温保存。

7 分析步骤

7.1 样品提取

量取 1.0 L 水样至加有 30.0 g NaCl(4.2)的 1 L 分液漏斗中（5.5），用 10 mL 丙酮（4.1）分二次润洗样品瓶内壁，并与分液漏斗中样品溶液合并，加入 10 μg/mL 磷酸三苯酯替代物标准溶液 20 μL，摇匀；依次加入 5 mL 丙酮、45 mL 二氯甲烷，摇匀放气后在振荡器（5.4）上振荡萃取 5 min；静置 10 min~30 min（视两相分层情况），待两相完全分层后有机相转入 250 mL 平底烧瓶；水相继续加入 25 mL 二氯甲烷进行第 2 次、第 3 次萃取，萃取方法同上，合并三次有机相。有机相加入 3 g~5 g 无水硫酸钠（4.3）脱水，如硫酸钠有结块现象，应补加无水硫酸钠至沙状；有机相放置 20 min 后锥形漏斗过滤除去硫酸钠，用少量二氯甲烷分三次润洗漏斗及硫酸钠，并与有机相合并。若有机相颜色较深，应净化，

净化方法见 7.2；如无色，无需净化直接在 40 ℃恒温水浴上旋转蒸发浓缩（5.2）至 2 mL~5 mL，转移到 25 mL K.D 浓缩瓶中，氮气吹扫浓缩、二氯甲烷定容至 1.0 mL，气相色谱-火焰光度检测器检测。

7.2 净化

样品提取有机相经氮气吹扫浓缩至约为 2 mL 后转入预先用二氯甲烷-丙酮（2+1，V+V）、10 mL 二氯甲烷顺序活化的 502 树脂固相萃取柱，用 12 mL 二氯甲烷-丙酮（2+1，V+V）分 3 次淋洗固相萃取柱，25 mLK.D 瓶收集淋洗液，氮气浓缩、准确至 1.0 mL，气相色谱-火焰光度检测器测定。

7.3 气相色谱参考分析条件

有机磷农药分析专用毛细管色谱柱（规格 30 m×0.32 mm id；0.32 μm 膜厚）。进样口温度 220 ℃，载气为高纯氮气（4.4），压力 89.64 kPa，不分流进样；FPD 检测器温度 280 ℃，氢气 80 mL/min，空气 100 mL/min；柱箱升温程序为起始温度 65 ℃，以 25 ℃/min 升至 245℃，保持 3 min；再以 25 ℃/min 升至 275 ℃，保持 2.5 min。7 种有机磷农药标准样品气相色谱图见附录 B 图 B.1。

7.4 标准溶液配制

用气密注射器移取一定体积的 1.00 μg/mL 有机磷农药标准贮备液至 2.0 mL 棕色样品瓶中，加入 10 μg/m 磷酸三苯酯替代物标准溶液 20 μL，补加二氯甲烷至最后体积为 1000 μL，配成一定浓度的标准溶液。

7.5 标准系列配制

以二氯甲烷为介质配制5个不同浓度水平的标准系列。标准系列最低浓度以不超过4倍检出限为宜，最高浓度应与试样质量浓度相一致，但不超过方法的线性范围。本方法线性范围为方法检出限～1000 ng/mL。地下水中有机磷农药残留量一般较低，标准系列高点不宜过高。

7.6 初始校准

将 7.5 标准系列作为初始标准。通过浓度与对应响应值（峰面积或峰高）进行线性回归，建立标准曲线回归方程。初始校准质量控制要求应满足 10.8。

7.7 持续校准

标准系列中间浓度作为持续校标准。每分析 10 个样品或样品分析结束时，应用确证标准检查仪器是否偏离初始标准，质量控制要求应满足 10.9。

7.8 测定

初始校准合格后开始样品分析；样品分析条件应与标准分析条件同。

7.9 定性分析

将待测组分保留时间与标准组分保留时间对比进行定性分析。当有检出时，应用性质不同的第二根气相色谱柱确证。如果检出浓度达到气相色谱-质谱检测灵敏度，宜用气相色谱-质谱确证。

7.10 定量分析

采用标准曲线、外标法定量分析。对检出浓度接近检出限的样品宜用接近检出限浓度的标准单点校正。

8 结果计算

检测结果按式（1）计算。

$$\rho(\mathrm{B})=\frac{kx+b}{f} \quad \cdots\cdots\cdots\

9.4 再现性

不同实验室、不同操作者使用不同设备按相同测试方法对同一待测组分进行独立检测，获得的两次质量浓度绝对差值不超过再现性限R，超过R的情况不超过 5%。样品待测组分质量浓度与其R关系式见表2。如果两次测定质量浓度差值超过了R，应舍去检测结果并重新完成两次独立检测。

表 2 样品组分质量浓度与重复性限（r）、再现性限(R)关系

组分	质量浓度范围 ng/L	再现性限/R、重复性限/r 与 m 的关系	
		r 和 m 的关系	R 和 m 的关系
敌敌畏	20~2000	$r=0.1460\ m^{0.9420}$	R=0.2392 m
甲拌磷	20~2000	$r=0.1713\ m^{0.9116}$	R=0.2704 m
乐果	20~2000	$r=0.2042\ m^{0.9282}$	R=0.2320 m
甲基对硫磷	20~2000	r=0.0946 m	R=0.1943 m
马拉硫磷	20~2000	r=0.0929 m	R=0.2739 m
毒死蜱	20~2000	$r=0.1374\ m^{0.9332}$	R=0.1795 m
对硫磷	20~2000	$r=0.1204\ m^{0.9437}$	R=0.2503 m
注：m 表示两次测定结果的算术平均值，单位为 ng/L。			

10 质量保证和质量控制

10.1 实验室初始试剂、材料空白确认

在开展分析任务前，应确认所使用的试剂、材料和玻璃器皿引起的干扰处于误差允许范围之内。每次试剂、材料等改变时，应重新分析其空白。

10.2 实验室初始检测能力确认

开展空白加标平行样分析（加标质量浓度约为 10 倍检出限）3~5 份，空白样品加标回收率应在 65 %~130 %、相对标准偏差（RSD）≤20 %；同时获得的方法检出限应满足表 1。

10.3 实验室全流程空白分析

每批至少应进行一个全流程实验室空白样分析，以监测分析流程中使用的试剂、溶剂和玻璃器皿等带来的干扰。

10.4 实验室空白加标样分析

每批样品至少应进行一个实验室空白加标样分析，每种待测组分加标浓度应与试样浓度匹配。如待测组分回收率不在 65 %~130 %，应查找原因并加以解决，否则不能继续分析试样。

10.5 实验室基体加标样分析

每批样品至少应进行一个基体加标样品分析。加标浓度应与样品浓度匹配。若待测组分基体加标回收率不在 65 %~130 %，应查找原因；如果样品和分析系统不存在问题，应重新分析基体加标样品；分析结果仍超出控制限，表明实验室分析系统处于受控，加标回收率超差是由样品基体引起的，样品分析结果可以报出，但应注明基体干扰，检测结果供参考。

10.6 实验室平行样分析

每批样品至少应进行一个实验室平行样品分析，以评价前处理、测定等分析过程中可能存在的问题。

10.7 进样口维护

有机磷农药极性较强，进样口和色谱柱污染会导致有机磷农药不出峰或分析灵敏度下降，故测定前、测定中应采用有机磷标准对进样口、色谱柱检查，必要时更换色谱柱、清洗进样口。

10.8 初始校准

建立的标准曲线线性相关系数应满足 $R^2 \geqslant 0.995$。如果 $R^2 < 0.995$ 应检查标准系列、仪器是否存在问题，并恢复正常；如果仪器没有问题应重配标准曲线使 $R^2 \geqslant 0.995$。如果样品检出浓度超过标准曲线，应稀释后重测或增加标准曲线上限浓度但不超过方法线性范围；或重新减量测定使样品组分浓度保持在标准曲线线性范围内。

10.9 持续校准

当分析超过 12 h 或每分析一批样品后应用确证标准持续校准、评价仪器工作状态，当确证标准与初始标准的相对偏差超过±20 %时，应重新建立校准曲线，重新测定超差样品。

10.10 替代物标准回收率

替代物标准磷酸三苯酯回收率控制限：70 %~130 %。如果样品替代物加标回收率不在控制限内，应确认替代标准浓度、仪器和计算有没有问题。如没有问题或重新分析样品后替代物加标回收率仍不在控制限内，表明检测过程不存在问题，回收率超出控制限是由样品基体造成的，替代物加标回收率以“基体干扰”报出。

11 特殊处理情况

含有悬浮物或沉淀杂质的地下水样品可用 0.45 μm 纤维滤膜或脱脂棉锥形漏斗过滤，过滤后滤膜或脱脂棉应用少量二氯甲烷清洗并与样品提取有机相合并。

附 录 A
（资料性附录）
分析方法有效性评价

实验室内、实验室间方法准确度、精密度及地下水加回收率见表A.1、A.2、A.3。

表A.1 实验室内方法准确度

化合物	加标浓度/ng/L									
	20		100		500		1000		2000	
	平均回收率/%	RSD/% n=3	平均回收率/%	RSD/% n=3	平均回收率/%	RSD/% n=3	平均回收率/%	RSD/% n=3	平均回收率/%	RSD/% n=3
敌敌畏	102	3.00	103	1.88	98.6	1.39	102	0.71	103	0.98
甲拌磷	105	2.43	95.5	2.49	98.5	2.76	86.1	1.39	96.4	3.66
乐果	90.4	3.93	91.7	2.91	98.3	1.52	87.6	7.33	93.3	2.91
甲基对硫磷	106	0.48	98.1	2.79	98.8	0.28	95.6	2.52	105	1.73
马拉硫磷	103	2.55	103	3.29	104	2.80	102	2.71	104	1.48
毒死蜱	109	0.55	96.7	2.51	97.4	3.30	94.9	1.87	104	1.19
对硫磷	108	2.00	96.3	2.09	96.3	4.27	95.5	2.50	104	0.78

表A.2 地下水样品加标回收率

组 分	样品浓度 / ng/L	加标浓度 / ng/L	加标+样品浓度 / ng/L	加标回收率 /R/%	加标浓度 / ng/L	加标+样品浓度 / ng/L	加标回收率 R/%
敌敌畏	3.96	20.0	24.2	101	100	99.3	95.3
甲拌磷	-	20.0	18.1	90.5	100	90.9	90.9
乐果	-	20.0	21.2	106	100	93.2	93.2
甲基对硫磷	-	20.0	18.2	90.8	100	92.9	92.9
马拉硫磷	-	20.0	20.9	104	100	97.1	97.1
毒死蜱	5.76	20.0	24.4	93.3	100	101	95.4
对硫磷	-	20.0	17.6	88.1	100	98.5	98.5
注：“-”代表样品不含待测组分。							

表A.3　方法准确度及精密度

组分	样品浓度/ng/L	加标浓度/ng/L	回收率R/%							平均回收率R/%	相对标准偏差RSD/%, n=7
			实验室1	实验室2	实验室3	实验室4	实验室5	实验室6	实验室7		
敌敌畏	<1.17	20.0	109	111	104	121	111	108	101	109	5.37
甲拌磷	<4.22	20.0	91.0	107	108	99.5	94.0	108	96.0	101	6.61
乐果	<3.78	20.0	90.5	99.5	105	109	103	107	96.5	102	5.90
甲基对硫磷	<2.26	20.0	93.5	114	94.0	97.5	98.5	98.5	103	99.9	6.49
马拉硫磷	<1.91	20.0	94.0	104	105	104	107	102	104	103	3.76
毒死蜱	<2.81	20.0	93.5	96.0	100	92.5	96.0	105	105	98.3	4.86
对硫磷	<3.85	20.0	94.0	114	106	97.5	101	109	103	104	6.11
敌敌畏	<1.17	100	109	104	98.0	105	89.4	102	103	101	5.72
甲拌磷	<4.22	100	92.2	101	85.5	96.0	81.0	86.7	95.5	91.1	7.13
乐果	<3.78	100	92.0	90.6	92.0	88.0	93.9	94.5	91.7	91.8	2.17
甲基对硫磷	<2.26	100	91.6	98.7	99.1	100	103	104	98.1	99.2	3.76
马拉硫磷	<1.91	100	91.1	104	92.3	102	109	96.0	102	99.5	6.10
毒死蜱	<2.81	100	92.5	85.5	90.7	100	94.6	95.1	96.7	93.6	4.59
对硫磷	<3.85	100	90.8	102	87.5	100	93.0	91.7	96.3	94.5	5.10

表 A.3 方法准确度及精密度（续 1）

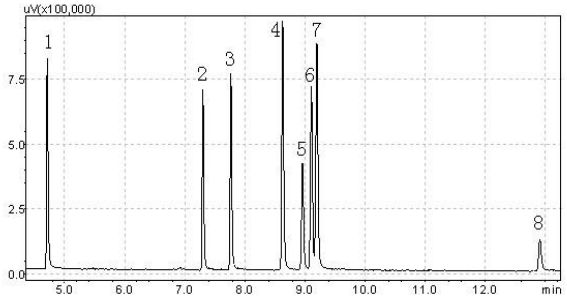
组分	样品浓度/ng/L	加标浓度/ng/L	回收率R/%							平均回收率R/%	相对标准偏差RSD/%, n=7
			实验室1	实验室2	实验室3	实验室4	实验室5	实验室6	实验室7		
敌敌畏	<1.17	500	101	93.8	99.8	94.6	109	96.6	99.6	99.2	4.77
甲拌磷	<4.22	500	91.0	92.6	92.2	100	91.6	88.2	98.0	93.4	4.10
乐果	<3.78	500	91.4	91.4	100	82.0	100	96.0	99.2	94.3	6.46
甲基对硫磷	<2.26	500	90.6	96.8	108	101	101	103	103	100	5.06
马拉硫磷	<1.91	500	91.4	92.0	99.0	102	126	94.2	105	101	11.0
毒死蜱	<2.81	500	91.0	84.6	100	101	93.2	95.4	103	95.5	6.27
对硫磷	<3.85	500	90.8	87.2	94.8	102	94.4	90.6	104	94.8	6.02
敌敌畏	<1.17	1000	110	98.1	89.0	116	119	93.3	94.5	103	10.8
甲拌磷	<4.22	1000	90.9	113	89.0	105	78.4	85.0	83.4	92.1	12.5
乐果	<3.78	1000	99.7	89.2	83.6	96.0	104	89.7	87.8	92.9	7.23
甲基对硫磷	<2.26	1000	90.9	109	92.1	109	95.8	97.5	90.9	97.9	7.55
马拉硫磷	<1.91	1000	90.4	113	83.5	112	116	87.1	96.8	99.8	12.6
毒死蜱	<2.81	1000	91.1	92.2	84.1	111	91.0	89.4	89.9	92.7	8.49
对硫磷	<3.85	1000	90.4	112	81.0	112	98.0	86.4	90.5	95.8	11.8

表 A.3 方法准确度及精密度（续 2）

组分	样品浓度/ng/L	加标浓度/ng/L	回收率 R/%							平均回收率 R/%	相对标准偏差 RSD/% / n = 7
			实验室 1	实验室 2	实验室 3	实验室 4	实验室 5	实验室 6	实验室 7		
敌敌畏	<1.17	2000	105	102	92.3	112	117	94.2	103	104	7.91
甲拌磷	<4.22	2000	108	113	85.6	105	91.4	85.7	96.4	97.9	10.4
乐果	<3.78	2000	107	92.5	84.3	92.7	114	86.8	93.4	95.8	10.4
甲基对硫	<2.26	2000	91.9	111	102	112	111	103	105	105	6.28
马拉硫磷	<1.91	2000	90.7	114	89.2	112	111	90.1	104	102	10.3
毒死蜱	<2.81	2000	95.6	92.2	94.6	113	97.6	95.5	104	98.9	6.75
对硫磷	<3.85	2000	90.6	112	90.1	113	103	91.2	104	101	9.20

附 录 B
（资料性附录）
7 种有机磷农药标准气相色谱图

7 种有机磷农药标准气相色谱图参见图 B.1。



图B.1 有机磷农药标准气相色谱图

出峰顺序：1.敌敌畏；2.甲拌磷；3.乐果；4.甲基对硫磷；5.马拉硫磷；6.毒死蜱;
7.对硫磷；8.磷酸三苯酯（替代物标准）
各组分浓度均为 100 ng/mL，毛细管色谱柱规格 30 m×0.32 mm id, 0.32 μm 膜厚。