

《水、土中有机磷农药测定的气相色谱法》
(GB/T 14552-2003)

标准修订

编制说明

(征求意见稿)

起草单位：农业农村部环境保护科研监测所

负责人：贺泽英

联系电话：022 23611009

邮箱：hezeying@caas.cn

农业农村部环境保护科研监测所
农业农村部环境质量检验检测中心（天津）

2024年8月

一、工作简况，包括任务来源、制定背景、起草过程

1.1 任务来源

根据国标委发[2023]64号国家标准化管理委员会关于下达2023年国家标准制修订计划的通知（2023年12月28日发）第955项，由农业农村部环境保护科研监测所承担GB 14552-2003《水、土中有机磷农药测定的气相色谱法》的修订工作，计划号：20233558-T-326。项目周期12个月。

标准主要起草单位：农业农村部环境保护科研监测所。

标准验证单位：中国检验检疫科学研究院、北京市疾病预防控制中心、山东省农业科学院、浙江省农业科学院。

主要起草人：贺泽英、王济世、耿岳、张艳伟、王璐、彭祎、张毅

1.2 制定背景

农药作为重要的生产资料，在防治病虫害、提高农产品品质和产量方面起着重要作用，但是其使用也带来了农药残留的问题。根据中国统计年鉴数据，2008年至2020年我国农药总产量年均近300万吨，其中有机磷农药约占80%^[1]。大量使用的农药绝大部分被排入河流，最终进入土壤，造成水体和土壤污染。2018年由本团队承担的《产地环境农药残留持久性风险隐患对农产品质量安全影响评估项目》调查了我国四个省份不同市县蔬菜基地的500余个土壤样品，发现检测的137种农药中有20多种农药有不同程度检出，部分农药品种检测率和检出浓度都较高。有机磷农药在农业生产使用过程中，由于喷洒、遗漏等方式暴露在大气环境中，并最终在沉降、迁移的作用下富集到土壤和水体介质中，造成累积和污染。检测这些污染物有助于评估环境质量和制定相应的污染控制措施。

在检测方法标准方面，土壤和水体中农药残留检测的方法标准主要有《HJ1023-2019土壤和沉积物 有机磷类和拟除虫菊酯类等47种农药的测定 气相色谱-质谱法》、《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》、《NY/T 3277-2018 水中88种农药及代谢物残留量的测定 液相色谱-串联质谱法和气相色

谱-串联质谱法》、《DZ/T 0064.72-2021 地下水水质分析方法 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》、《SL 739-2016 水质有机磷农药的测定 固相萃取-气相色谱法》、《HJ 1189-2021 水质 28 种有机磷农药的测定 气相色谱-质谱法》。本标准（《GB/T 14552-2003 水、土中有机磷农药测定的气相色谱法》）不仅与其他仪器分析方法之间具有良好的可比性，而且可以做到不同方法之间的协调和兼容。

GB/T 14552-2003《水、土中有机磷农药测定的气相色谱法》提出了地面水、地下水和土壤中速灭磷、甲拌磷、二嗪磷、异稻瘟净、甲基对硫磷、杀螟硫磷、溴硫磷、水胺硫磷、稻丰散和杀扑磷等 10 种有机磷农药的提取和检测方法。本标准适用性较好，且仪器购置和运行维护成本低。但是在前处理技术方面，本标准以及其他相似标准采用传统的液液萃取以及震荡提取结合液液萃取方式进行净化，前处理方法复杂，严重影响样品前处理效率和定量的准确性。

水体中农药残留检测通常处于痕量水平，且水环境基质复杂，需要进行有效的提取、纯化和富集。固相萃取等技术操作简单，耗时短，但对农药的选择性和灵敏度有不同影响，适合与高分辨质谱联用。液液萃取虽然操作费时、需要有机溶剂量大，但提取效率高，基质干扰小，能够满足低分辨率仪器的检测。为了确定最优的水体前处理方法，本研究对固相萃取和液液萃取方法进行了对比。

土壤中的农药残留分析前处理传统上一般采用加速溶剂提取、索氏提取、超声/微波辅助提取、震荡提取等方法进行农药的提取，结合固相萃取进行净化^[2,3]，这些方法耗时长、溶剂消耗量大、且需要专门的仪器设备，前处理效率非常低。

鉴于传统方法在样品前处理方法、农药目标物种类存在的局限性，这些方法逐渐被其他新型前处理方法替代。QuEChERS（Quick, Easy, Cheap, Effective, Rugged and Safe）方法是 2003 年由美国农业部科学家 Anastassiades 等提出了一种新的快速样品前处理技术^[4]，最初用于高含水量蔬菜水果中农药残留的检测。该前处理方法简单高效，结合液相/气相色谱-串联质谱的强抗干扰能力，非常适合于农药的多残留检测。因此方法发布以后很快得到了科学界的认可，得到了飞速发展。此后 Anastassiades 及 Lehotay 等人又对该方法进行了深入研究和验证，分别开发了 EN（柠檬酸盐缓冲体系）^[5]和 AOAC（醋酸盐缓冲体系）^[6]的官方方法。目前 QuEChERS 方法经过进一步发展已广泛应用于植物源性食品中农药残留检测以及其他环境基质中农药残留和其他有机污染物的检测。

近年来基于 QuEChERS 方法的土壤中农药残留检测方法已有研究报道。本实验室前期开发了基于 QuEChERS 前处理结合液相色谱-串联质谱和气相色谱-串联质谱的多残留检测方法，可用于土壤中 50 余种农药的检测^[7,8]，此后，又进一步对方法进行了改进和升级用于土壤中 200 余种农药残留的测定^[9]。尹君等使用 QuEChERS 方法结合液相色谱-串联质谱测定了土壤中 67 种农药残留^[10]。蔡霖等利用气相色谱-串联质谱和液相色谱-串联质谱相结合，使用 QuEChERS 前处理方法建立了土壤中 110 种农药残留检测方法^[11]。然而基于 QuEChERS 前处理结合气相色谱的多残留检测方法鲜有报道。

对于有机磷农药的品种，本标准涉及的品种有速灭磷、甲拌磷、二嗪磷、异稻瘟净、甲基对硫磷、杀螟硫磷、水胺硫磷、溴硫磷、稻丰散和杀扑磷等 10 种。目标物种类较少，不能很好的覆盖目前农业生产中的常用有机磷类农药，且部分农药色谱相应及应用性较差，需对农药品种进行调整。

综上所述，为了进一步提高原标准的适用性，以及对水体和土壤中农药残留检测效率，对原标准涉及的农药种类进行了扩充，前处理方法及仪器方法进行了优化，并对包括回收率、线性、精密度和基质效应等方法学参数进行了考查，最后进行了实际样品检测。结果表明本方法快速简单高效，可用于水体和土壤中有机磷农药残留的快速筛查和准确定量。

1.3 起草过程

1.3.1 成立标准起草工作组

本项目工作组在 2023 年 3 月组织了标准修订起草小组，专门组织技术人员成立研究工作组，通过各种途径查阅收集了相关的技术资料，制定了开展研究的技术路线。起草组成员见表 1.1。

表 1.1 主要起草人及任务分工

姓名	工作单位	职称	分工
贺泽英	农业农村部环境保护科 研监测所	研究员	项目负责人，整体设计指导
王济世	农业农村部环境保护科 研监测所	助理研究员	前处理、方法开发、文本编制
耿岳	农业农村部环境保护科	副研究员	前处理

	研监测所		
张艳伟	农业农村部环境保护科 研监测所	副研究员	前处理
王璐	农业农村部环境保护科 研监测所	高级工程师	仪器方法开发
彭祎	农业农村部环境保护科 研监测所	助理研究员	仪器方法开发
张毅	农业农村部环境保护科 研监测所	助理研究员	数据处理、文本编制

1.3.2 文本起草

2024年3-6月，在查阅相关文献资料的基础上，确定了标准主要修订内容和技术路线。后续开展色谱仪器条件的优化、前处理方法的建立与优化、系统的方法学考察，建立实验室检测方法。2024年6月，工作组会同中国检验检疫科学研究院、北京市疾病预防控制中心、山东省农业科学院、浙江省农业科学院4家单位，共同验证方法的正确度（回收率）和精密度，形成最终的标准文本和编制说明。

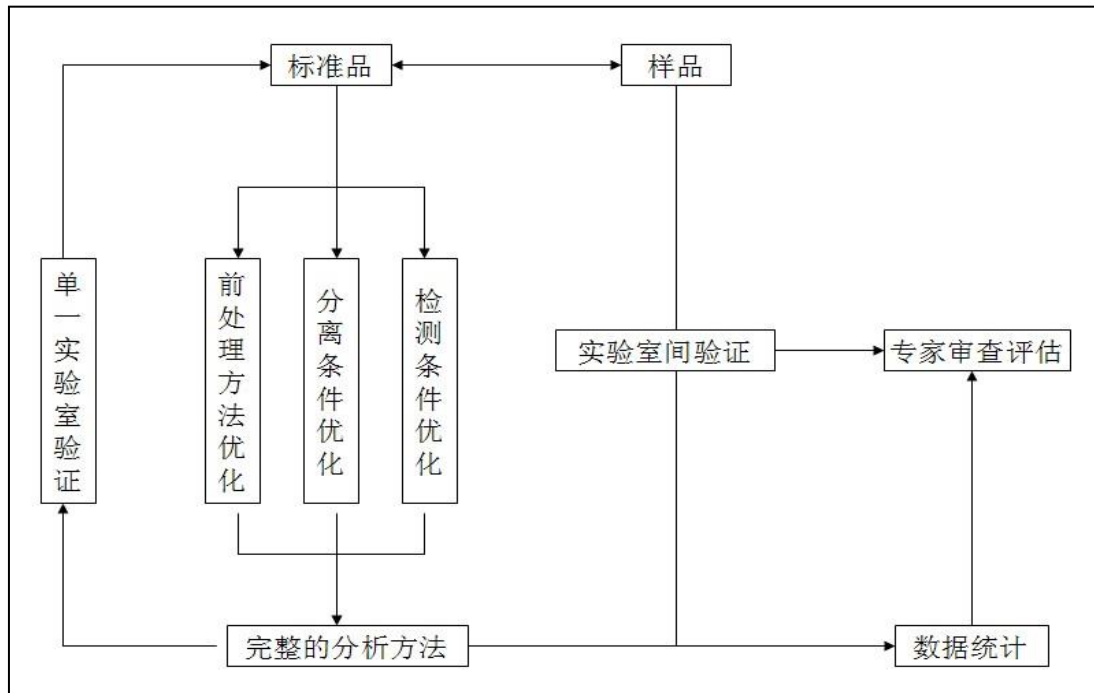


图 1.1 方法标准建立的技术路线

1.3.3 征求意见

2024 年 7 月-8 月，通过相关网站和定向征集的方式广泛征求意见。共收到 XX 位专家修改意见 XX 条。标准起草组对意见进行了汇总，并对提出的问题进行了修改和回复，XXX 条意见中共采纳 XX 条，未采纳 XX 条。进一步完善了标准文本和编制说明。

1.3.4 技术审查

2024 年 xx 月 xx 日，xx 技术委员会组织专家对标准进行了审定，审定会上，专家对标准提出了具体的修改建议共 xx 条。标准起草组对审定意见进行了汇总，并按照意见对标准进行了仔细修改完善，形成最终的报批稿。

1.3.4 标准报批

2024 年 XX 月 XX 日，形成报批稿后提交 XX。

二、标准编制原则、主要内容及其确定依据

2.1 标准编制原则

本标准的编写制定过程中以提高方法的选择性、精密度、检测限、正确度和分析效率为总原则，反映科学技术的先进成果和先进经验。

本标准的编写是按照 GB/T1.1-2020《标准化工作导则第 1 部分：标准化文件的结构和起草规则》和 GB/T20001.4-2015《标准编写规则 第 4 部分：试验方法标准》和 GB/T 27404-2008《实验室质量控制规范 食品理化检测》的要求编写的。

2.2 标准主要内容

本标准起草人通过查阅大量的相关资料和文献，开发了水体和土壤中 19 种有机磷农药的测定方法。标准主要内容涉及：样品的采集和制备、标准溶液的配制、样品前处理方法、仪器测定方法、定量和定性分析等技术要求。。

本标准经中国检验检疫科学研究院、北京市疾病预防控制中心、山东省农业科学院、浙江省农业科学院 4 个实验室验证，农药的回收率、实验室内重现性、实验室间再现性均符合要求。

2.3 主要内容确定依据

本标准修订在原标准的基础上根据目前检测技术发展的最新趋势对原标准进行了修订，开发了水体和土壤中 19 种有机磷农药的测定方法，相较于原标准，修订后本方法测定的农药品种增多、前处理简单、成本低、检测效率高，同时具有很高的准确性和精密度。农药品种的选择主要基于目前农业生产实际应用情况、国家相关监测项目，确定主要的有机磷了农药品种。前处理方法和仪器方法的确定主要基于主流的快速前处理技术，以提高方法的检测效率。检出限和定量限的设定主要基于 GB/T 32467-2015《化学分析方法验证确认和内部质量控制 术语及定义》、GB/T 5009.295-2023《食品安全国家标准 化学分析方法验证通则》、GB/T 27417-2017《合格评定 化学分析方法确认和验证指南》、农业部 2386

号公告《农药残留检测方法国家标准编制指南》等相关标准与公告的要求确定。方法的精密密度主要依据 GB/T 20001.4-2015 《标准编写规则 第 4 部分：试验方法标准》的规定确定。

2.4 修订前后技术内容的对比

此次标准修订，主要内容为农药品种的扩展、仪器条件的修订、样品制备部分的修订、样品前处理方法的改进、检出限和定量限的修订等，具体修订内容见表 2.1。

表 2.1 标准主要修订内容汇总

条目	修订前	修订后	修订原因
农药数量	速灭磷、甲拌磷、二嗪磷、异稻瘟净、甲基对硫磷、杀螟硫磷、溴硫磷、水胺硫磷、稻丰散和杀扑磷等 10 种	速灭磷、灭线磷、硫线磷、甲拌磷、特丁硫磷、二嗪磷、乐果、甲基毒死蜱、甲基对硫磷、毒死蜱、溴硫磷、甲拌磷砒、水胺硫磷、噻唑磷、丙溴磷、杀扑磷、硫环磷、三唑磷、莎稗磷、亚胺硫磷等 19 种共 20 种目标物	稻丰散在 FPD 上响应较差，异稻瘟净与乐果色谱峰重叠无法完全拆分，鉴于稻丰散和异稻瘟净在目前农业生产中应用较少，因此将这 2 个农药删除。增加灭线磷、硫线磷、甲拌磷砒、特丁硫磷、乐果、甲基毒死蜱、噻唑磷、丙溴磷、硫环磷、三唑磷、莎稗磷、亚胺硫磷共 11 个农药和代谢物，以提高标准的适用性。
2 规范性引用文件		删除 GB/T 5009.20	此标准为食品中有机磷类农药检测方法标准，与环境样品无关
2 规范性引用文件		增加 GB/T 6682 和 NY/T 52	本标准土壤样品为鲜样，需采用 NY/T 52 测定含水量。实验室用水需按照 GB/T 6682 为标准。
原理	用气相色谱氮磷检测器（NPD）或火焰光度检测器（FPD）检测	删除 NPD 检测器	鉴于检测效果较差，目前 NPD 检测器已基本不再使用。
试剂与材料		按照样品前处理方法的实际和材料需要，进行了相应修订	

6 样品		删除 6.1 样品性状	
6 样品		样品采集和制备进行了修订	
提取及净化	水样和土样采用液液萃取和凝结净化	水样采用液液萃取；土样采用乙腈快速提取方法。	前处理复杂，效率低。修订后方法简单易操作，效率高。
标准曲线	无	增加基质标准工作曲线	给出曲线，确定现行范围，以实现准确定量。
计算		计算公式按水和土壤分别给出单点和标曲计算公式	便于用标人使用，可单点定量也可标曲定量
检出限	检测限	修改为检出限，并增加定量限	按照 GB 20001.4 的要求给出

三、试验验证的分析、综述报告，技术经济论证，预期的经济效益、社会效益和生态效益

3.1 试验验证的分析、综述报告

3.1.1 农药品种的选择

原标准规定了水体以及土壤中速灭磷、甲拌磷、二嗪磷、异稻瘟净、甲基对硫磷、杀螟硫磷、溴硫磷、水胺硫磷、稻丰散和杀扑磷等 10 种有机磷农药的残留分析。其中稻丰散在 FPD 检测器上响应较低，不适用于该类型仪器，异稻瘟净与常监测有机磷类品种乐果色谱峰重叠，无法实现色谱分析，鉴于乐果应用更为广泛，稻瘟净在农业生产中使用较少且在我国各类监测项目中均未监测。因此此次修订中删除稻丰散和异稻瘟净。在次基础上，鉴于本标准涉及农药只有 10 种，覆盖目标物范围较小，根据目前我国农药登记和实际使用情况，结合第二部分介绍的现行标准涉及的农药品种，以及参考我国目前主要的农药残留检测项目，包括国家市场监督管理总局的国家食品安全抽样检验和农业农村部的国家农产品质量安全例行监测（风险监测）涵盖的农药品种，增加了 11 种常用有机磷农药，最终覆盖 19 种有机磷农药，共 20 种目标物，分别为：速灭磷、灭线磷、硫线磷、甲拌磷、特丁硫磷、二嗪磷、乐果、甲基毒死蜱、甲基对硫磷、毒死蜱、溴硫磷、甲拌磷砒、水胺硫磷、噻唑磷、丙溴磷、杀扑磷、硫环磷、三唑磷、莎稗磷、亚胺硫磷。这些农药品种大部分都属于国家重点监测品种（表 3.1.1），具有很好的代表性。

表 3.1.1 选择的农药品种具体信息

农药		农药类别	监测项目	
1	速灭磷	有机磷杀虫剂		
2	灭线磷	有机磷杀虫剂	国抽	
3	硫线磷	有机磷杀虫剂		
4	甲拌磷	有机磷杀虫剂	国抽	例行监测
5	特丁硫磷	有机磷杀虫剂		
6	二嗪磷	有机磷杀虫剂		例行监测
7	乐果	有机磷杀虫剂	国抽	例行监测
8	甲基毒死蜱	有机磷杀虫剂		
9	甲基对硫磷	有机磷杀虫剂		例行监测
10	毒死蜱	有机磷杀虫剂	国抽	例行监测

11	溴硫磷	有机磷杀虫剂		
12	甲拌磷砒	有机磷杀虫剂		例行监测
13	水胺硫磷	有机磷杀虫剂	国抽	例行监测
14	噻唑磷	有机磷杀虫剂		
15	丙溴磷	有机磷杀虫剂	国抽	例行监测
16	杀扑磷	有机磷杀虫剂		
17	硫环磷	有机磷杀虫剂		
18	三唑磷	有机磷杀虫剂	国抽	例行监测
19	莎稗磷	有机磷类除草剂		
20	亚胺硫磷	有机磷杀虫剂		例行监测

3.1.2 仪器条件的优化与确立

本方法色谱条件主要基于本团队制定的 NY/T761-2008《蔬菜和水果中有机磷、有机氯、拟除虫菊酯和氨基甲酸酯类农药多残留的测定》、GB 23200.116-2019《食品安全国家标准 植物源性食品中 90 种有机磷类农药及其代谢物残留量的测定 气相色谱法》两个标准的基础上进行进一步的开发与优化。这几项标准已经得到广泛的应用，且 NY/T761 标准已应用十多年，应用效果突出，目前仍然是农药残留分析的主流分析方法之一。因此在仪器方法方面具有很好的适用性。

由于被测农药具有大致相同的物理化学性质，所以在色谱柱上保留时间较为集中，因此采用以下温度程序：进样口温度 250℃，检测器温度 300℃，柱温 150℃保持 2 min，以 8℃/min 升温至 210℃，再以 5℃/min 升温至 250℃保持 15 min。在此升温程序下选择的 20 种目标物在色谱柱上可以实现基线分离。由于部分代谢物和农药的沸点较高，本方法进样口温度设置为 250℃。图 3.2.1 为最终色谱条件下 20 种目标物的色谱图，中文名称、英文名称及保留时间信息见表 3.2.2。

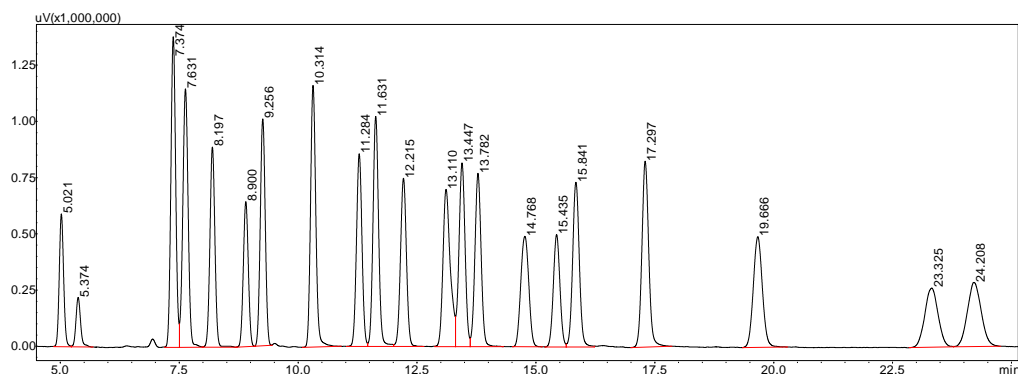


图 3.2.1 有机磷农药色谱图

表 3.2.2 选定的农药保留时间对应表

序号	中文名称	英文名称	保留时间 (min)
1	速灭磷	Mevinphos	5.02/5.37
2	灭线磷	Ethoprophos	7.37
3	硫线磷	Cadusafos	7.63
4	甲拌磷	Phorate	8.20
5	特丁硫磷	Terbufos	8.90
6	二嗪磷	Diazinon	9.26
7	乐果	Dimethoate	10.31
8	甲基毒死蜱	Chlorpyrifos-methyl	11.28
9	甲基对硫磷	parathion-methyl	11.63
10	毒死蜱	Chlorpyrifos	12.22
11	溴硫磷	Bromophos	13.11
12	甲拌磷砒	Phorate sulfone	13.45
13	水胺硫磷	Isocarbophos	13.78
14	噻唑膦	Fosthiazate	14.77
15	丙溴磷	Profenofos	15.44
16	杀扑磷	methidathion	15.84
17	硫环磷	Phosfolan	17.30
18	三唑磷	Triazophos	19.67
19	莎稗磷	Anilofos	23.32
20	亚胺硫磷	Phosmet	24.21

3.1.3 样品前处理条件的优化

3.1.3.1 土壤样品提取条件的优化

对于土壤中农药残留的测定，以往的提取方法大都采用震荡或超声法，即便参考 QuEChERS 方法在提取过程中也大都使用震荡法辅以分散固相萃取净化。震荡法虽能保证较好的提取回收率，但是耗时较长，一般需要震荡 30 分钟以上，降低了样品前处理效率，故本实验方法考查使用涡旋震荡的方法进行提取。同时我们考查了提取盐包（柠檬酸盐提取包和氯化钠）以及均质子对提取效果的影响。具体配置见表 3.3.1，不同配置下的回收率结果见图 3.3.1。

表 3.3.1 提取条件配置

序号	条件配置
1	柠檬酸盐提取包+均质子+涡旋提取 1 分钟
2	柠檬酸盐提取包+均质子+涡旋提取 2 分钟
3	柠檬酸盐提取包+均质子+涡旋提取 3 分钟
4	柠檬酸盐提取包+涡旋提取 2 分钟
5	NaCl+均质子+涡旋提取 2 分钟

对于提取时间，1 分钟、2 分钟和 3 分钟的农药回收率无显著差异。1 分钟由于提取时间较短，虽然回收率满足要求但相较于 2 分钟和 3 分钟，总体回收率分散度较大。因此，为了保证提取效果和缩短提取时间，提取时间选择 2 分钟。由图 3.3.1 可见，不加均质子（配置 4）时回收率明显偏低，且数据偏差较大，而均质子的加入有利于样品提取过程中的均匀性，提高样品提取效率。提取盐包的使用一方面可以促进相分离，另一方面缓冲盐的加入可以降低一些碱敏感农药的降解。目前 QuEChERS 方法中柠檬酸盐缓冲体系应用最为广泛，因此本实验考查了柠檬酸盐缓冲体和无缓冲体系（NaCl）对回收率的影响，结果发现柠檬酸盐缓冲体系下整体回收率在 80-100%之间，而只使用 NaCl 进行相分离回收率普遍偏高，大部分农药回收率在 100-120%之间，因此本实验选择柠檬酸盐缓冲体系进行样品前处理。

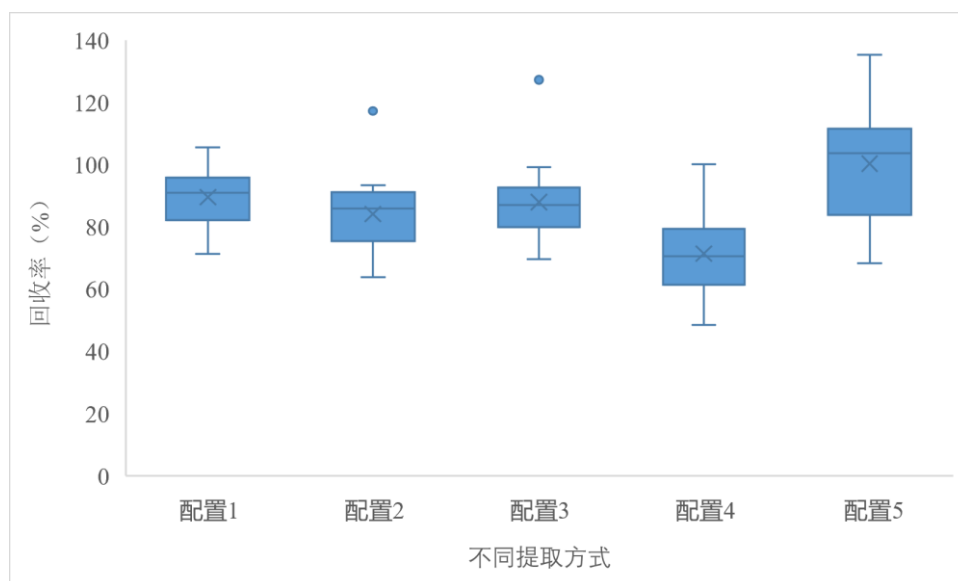


图 3.3.1 不同提取方式对回收率的影响

基于乙腈作为提取溶剂的快速提取方法对于低含水率的样品（比如土壤）就需要额外加水进行水化，水的加入可以促使提取溶剂更容易与基质接触，以保证农药的回收率。本研究对不同加水量进行了优化（5 mL 和 10 mL）。结果如图 3.3.2 所示。5 mL 和 10 mL 加水量提取效果相差不大。考虑到加入 5 mL 水时，加入提取盐包后土壤容易结块，不利于后期提取。因此，本研究选取 10 mL 加水量。

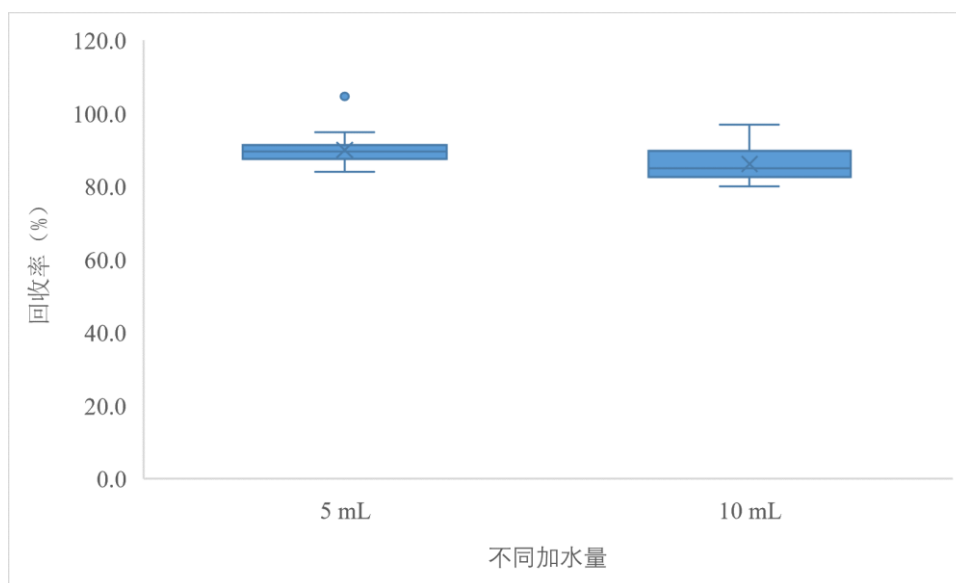


图 3.3.2 不同加水量对回收率的影响

3.1.3.2 净化条件的选择

目前 QuEChERS 方法中最常用的净化材料为 C18、PSA 和 GCB。C18 为硅胶上键合 C18 烷基基团，用于去除样品基质中的非极性成分如脂肪酸等，因其功能基团为直线烷基基团对于农药没有吸附作用。GCB 主要用于去除色素，因土壤中没有色素，因此本方法不使用 GCB。PSA 为一级二级胺，可以净化乙腈提取液中的糖类、酸性物质等极性干扰物。但其在净化基质的同时可能对一些化学性质的农药具有吸附作用，造成回收率降低。我们开展了不同 PSA 用量对所选农药回收率的影响实验，按照标准所示的前处理方法提取后进行 PSA 净化，不同用量（每毫升提取液）下的回收率结果见表 3.3.2。在此基础上我们考察了硅胶作为净化材料对农药的吸附情况。结果发现硅胶对所有有机磷类农药都没有任何吸附作用。

表 3.3.2 不同 PSA 的用量对农药回收率的影响

序号	农药	5 mg PSA	10 mg PSA	25 mg PSA	50 mg PSA	100 mg PSA
1	速灭磷	116.1	105.7	110.4	106.5	102.5
2	灭线磷	108.0	102.4	106.6	108.6	108.8
3	硫线磷	113.0	102.9	108.7	111.3	110.8
4	甲拌磷	117.6	106.9	107.9	109.3	116.3
5	特丁硫磷	111.9	107.8	111.5	98.9	108.7
6	二嗪磷	112.8	105.8	107.2	108.5	105.4
7	乐果	119.3	105.4	111.5	109.5	118.5
8	甲基毒死蜱	115.9	106.4	107.7	106.7	106.4
9	甲基对硫磷	113.1	103.9	103.4	114.3	105.7

10	毒死蜱	112.9	103.6	103.1	103.4	112.9
11	溴硫磷	113.8	104	104.3	104.8	108.7
12	甲拌磷砷	110.7	102.8	108.4	105.5	109.3
13	水胺硫磷	116.8	102.8	102.3	108.7	109.0
14	噻唑磷	115.4	111.2	115.7	109	111.6
15	丙溴磷	111.2	107.8	107.4	98.8	106.4
16	杀扑磷	104.0	100.8	104.1	104.2	109.4
17	硫环磷	111.6	109.8	104.7	104.8	104.0
18	三唑磷	110.7	104.0	106.2	104.9	106.7
19	莎稗磷	118.6	110.1	107.4	109.1	106.7
20	亚胺硫磷	111.3	106.3	103.5	101.8	102.7

在上述研究的基础上，我们考察了不同净化材料对土壤提取液的净化效果，考察方式为 GC-MS 全扫描。考察方法：按照本方法的前处理技术提取空白提取液，分别使用不同剂量的 PSA、C18 和硅胶以及不同净化材料的组合进行分散固相萃取净化，然后分别将空白提取液、各净化材料净化后的提取液进行氮吹，用 1mL 丙酮复溶后进行 GC-MS 全扫描分析。通过全扫描质谱图中质谱峰的丰度和个数考察净化效果。具体的试验配置见表 3.3.3。

表 3.3.3 净化材料净化效果评价的配置

编号	配置	标号	配置
0	未净化	6	50 mg C18/mL 提取液
1	25 mg 硅胶/mL 提取液	7	25 mgC18+25 mg PSA /mL 提取液
2	50 mg 硅胶/mL 提取液	8	50 mgC18+50 mg PSA /mL 提取液
3	25 mg PSA/mL 提取液	9	25 mgC18+25 mg 硅胶/mL 提取液
4	50 mg PSA/mL 提取液	10	50 mgC18+50 mg 硅胶/mL 提取液
5	25 mg C18/mL 提取液		

由如下净化配置下的全扫图（图 3.3.3-3.3.21）可以看出，C18 和 PSA 对提取液中的基质干扰成分具有一定的净化效果，但硅胶在 25 mg/mL 和 50mg/mL 时均为发现起到净化作用，因此本标准中不再考虑使用硅胶作为净化材料。对于 PSA 和 C18 的用量，25mg/mL 即可取得较好的净化效果，因此最终选择 25 mg PSA 和 C18 作为分散固相萃取净化材料。

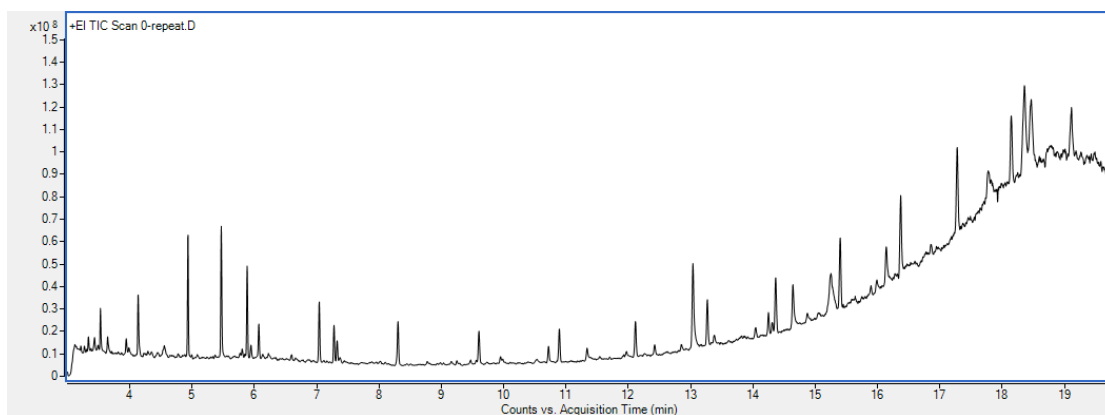


图 3.3.3 GCMS 全扫描图：未净化

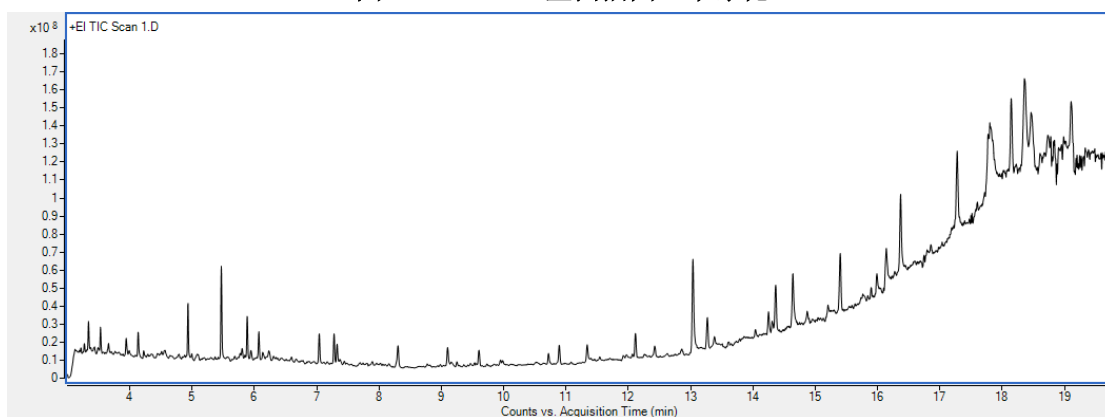


图 3.3.4 GCMS 全扫描图：25 mg 硅胶/mL 提取液

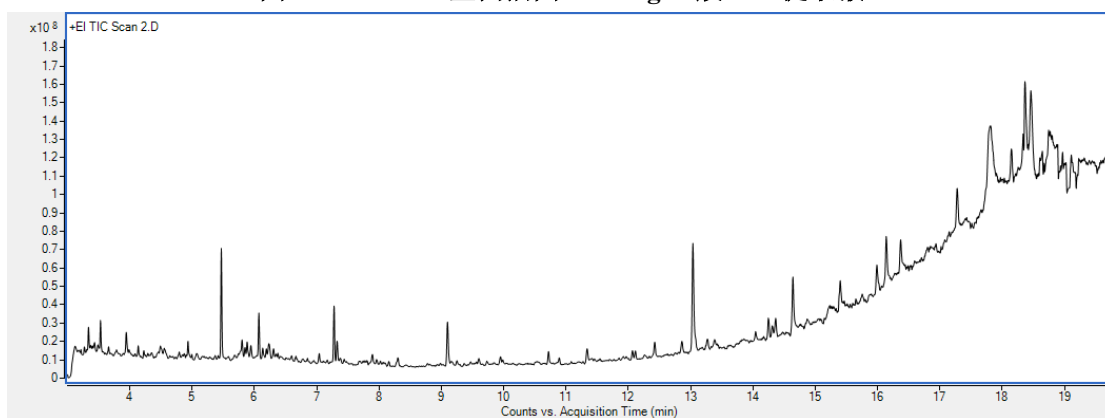


图 3.3.5 GCMS 全扫描图：50 mg 硅胶/mL 提取液

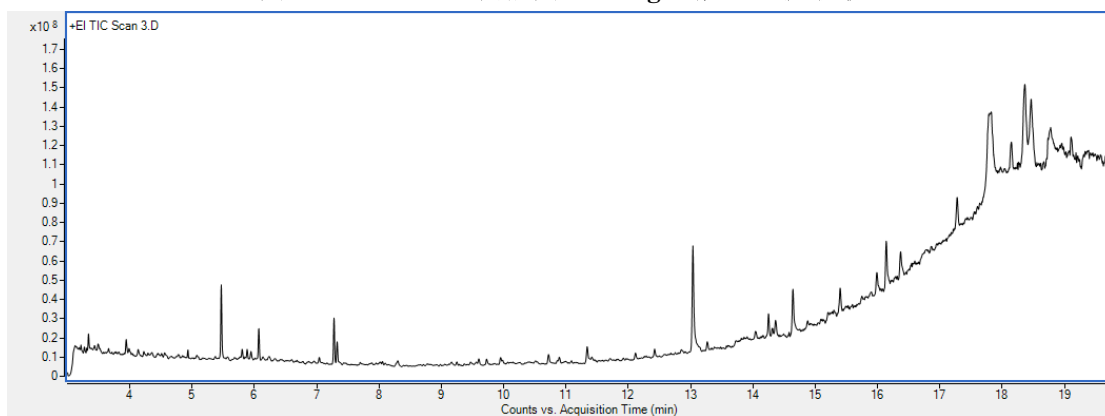


图 3.3.6 GCMS 全扫描图：25 mg PSA/mL 提取液

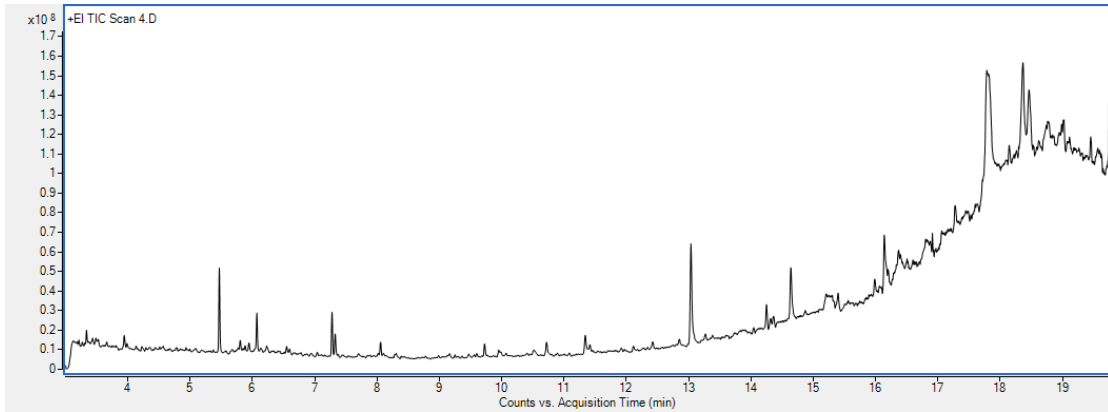


图 3.3.7 GCMS 全扫描图：50 mg PSA/mL 提取液

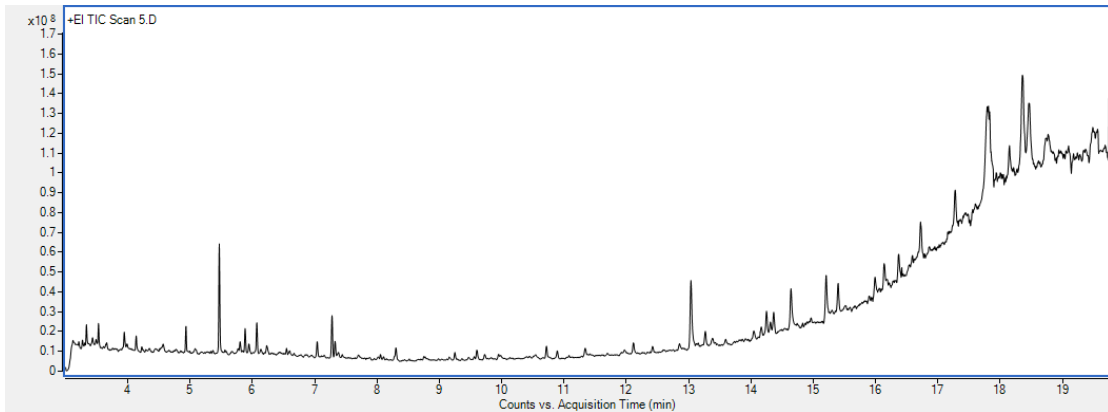


图 3.3.8 GCMS 全扫描图：25 mg C18/mL 提取液

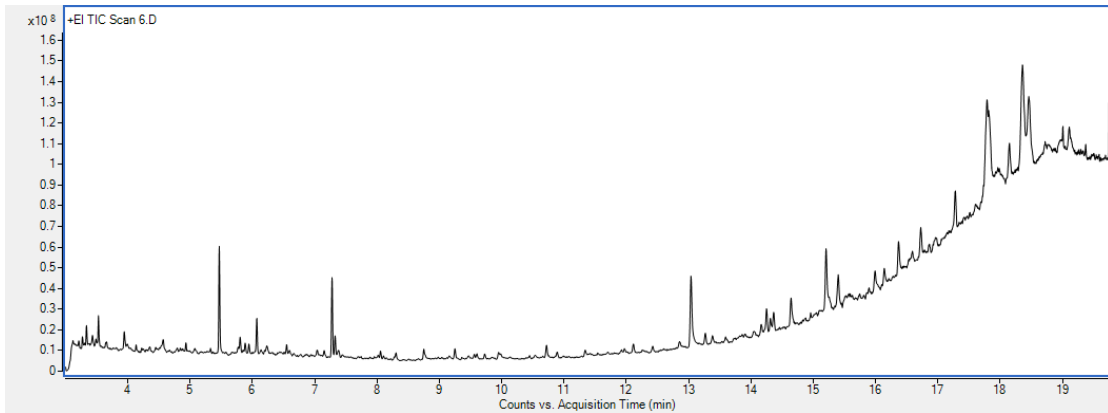


图 3.3.9 GCMS 全扫描图：50 mg C18/mL 提取液

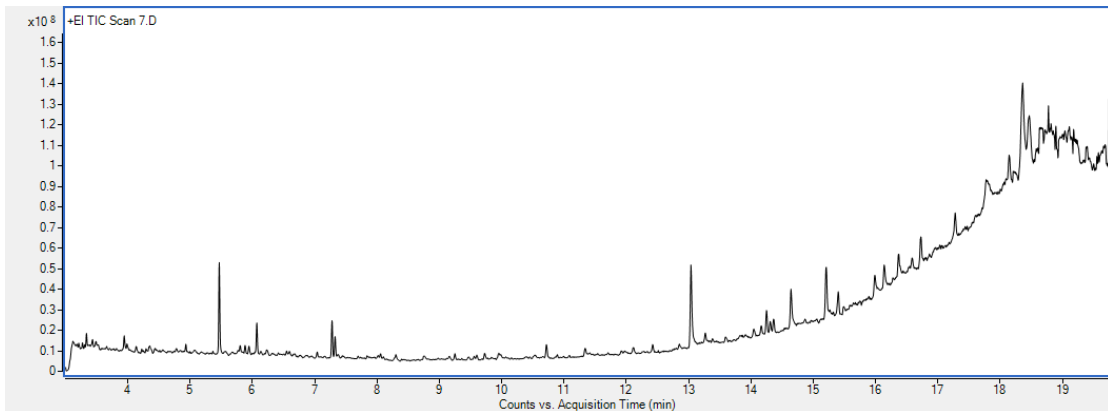


图 3.3.10 GCMS 全扫描图：25 mg C18+25 mg PSA/mL 提取液

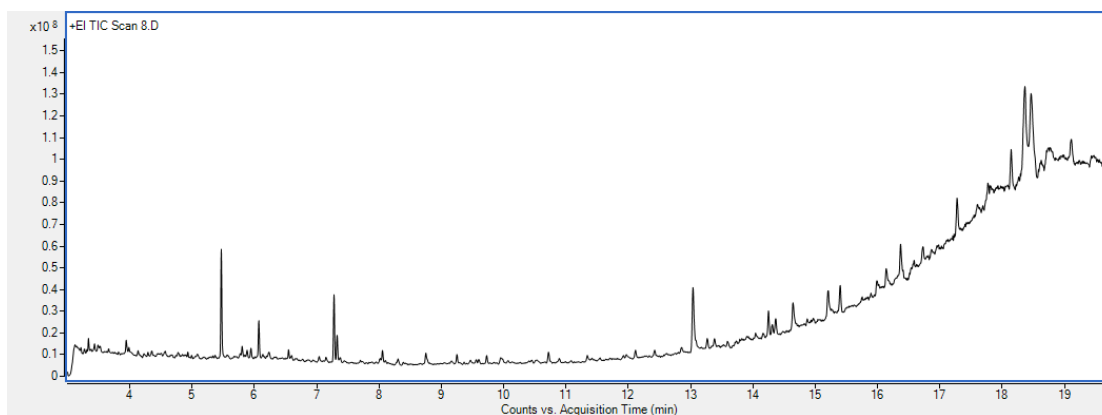


图 3.3.11 GCMS 全扫描图：50 mg C18+50 mg PSA/mL 提取液

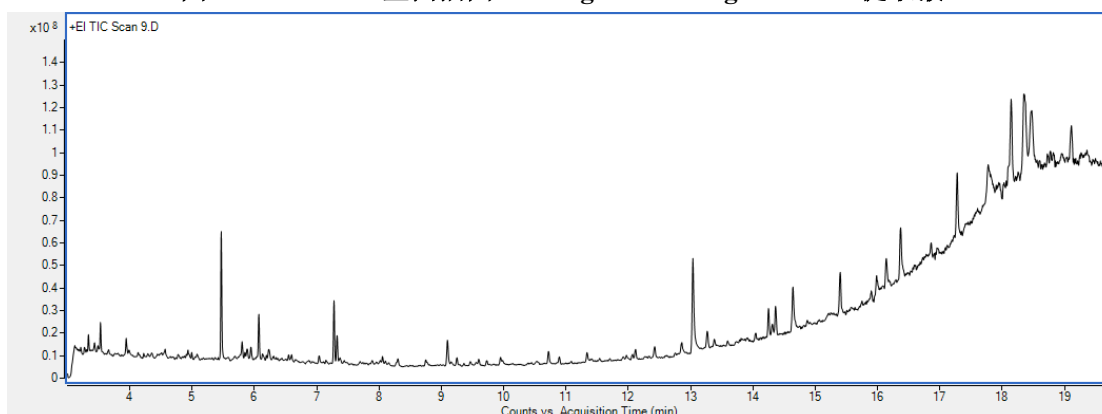


图 3.3.12 GCMS 全扫描图：25 mg C18+25 mg 硅胶/mL 提取液

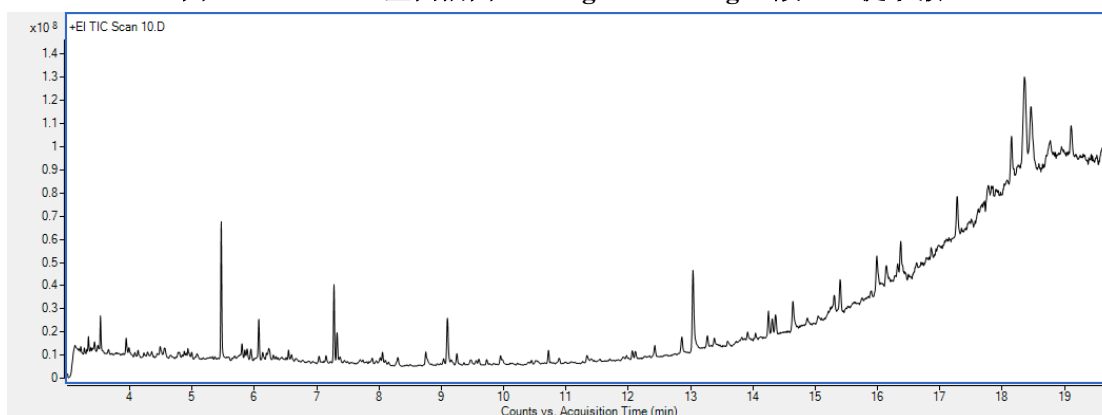


图 3.3.13 GCMS 全扫描图：50 mg C18+50 mg 硅胶/mL 提取液

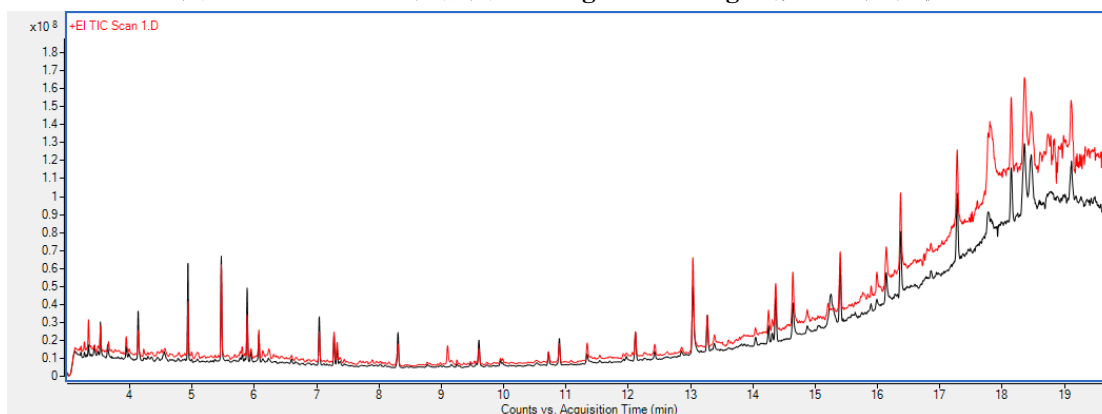


图 3.3.14 GCMS 全扫描图：未净化(黑)/25 mg 硅胶 (红)

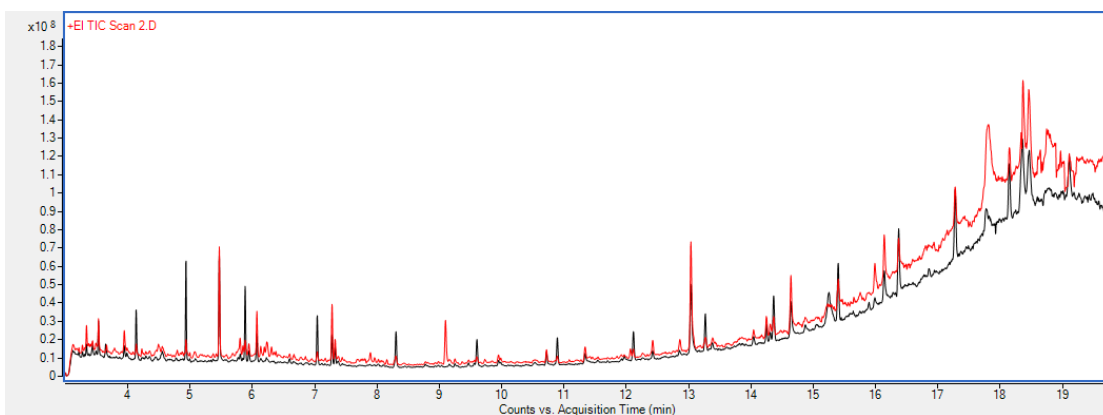


图 3.3.15 GCMS 全扫描图：未净化(黑)/50 mg 硅胶（红）

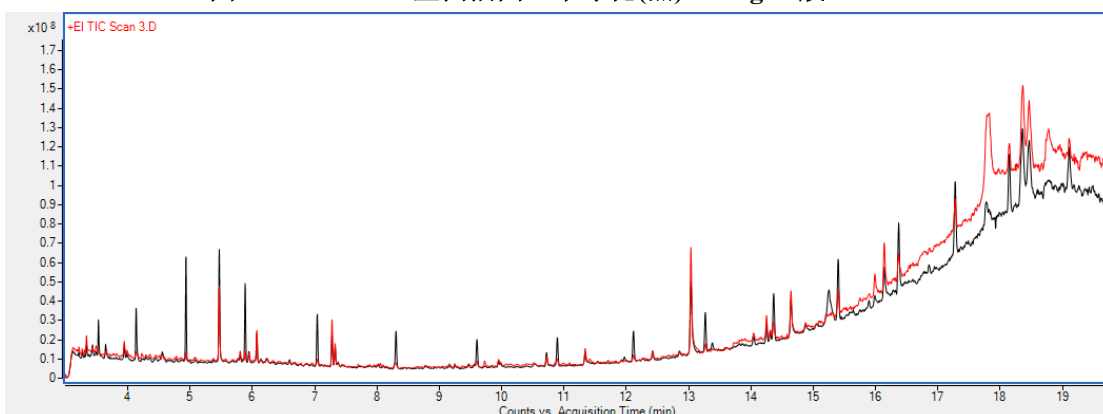


图 3.3.16 GCMS 全扫描图：未净化(黑)/25 mg PSA（红）

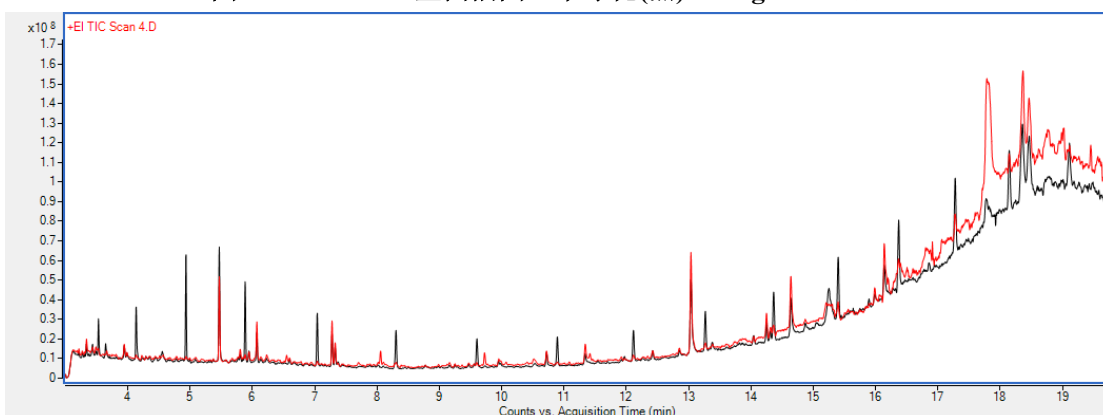


图 3.3.17 GCMS 全扫描图：未净化(黑)/ 50 mg PSA（红）

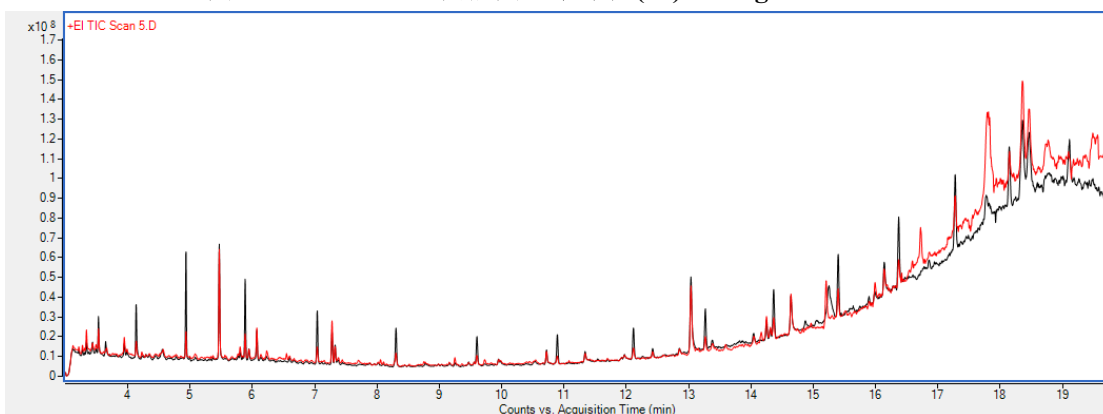


图 3.3.18 GCMS 全扫描图：未净化(黑)/25 mg C18（红）

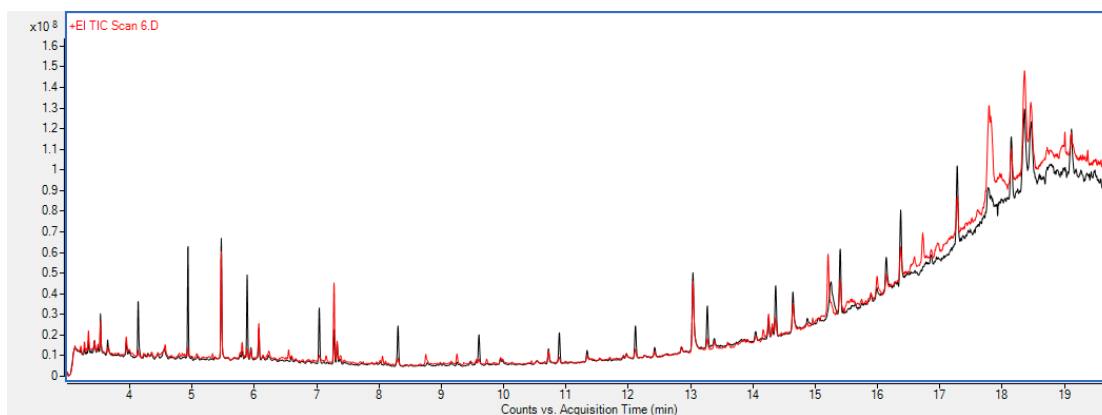


图 3.3.19 GCMS 全扫描图：未净化(黑)/50 mg C18 (红)

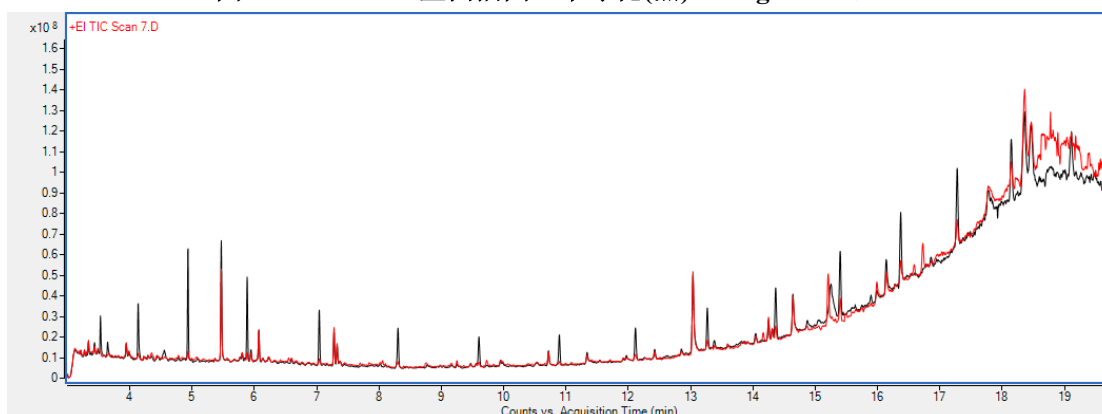


图 3.3.20 GCMS 全扫描图：未净化(黑)/25 mg C18+25 mg PSA (红)

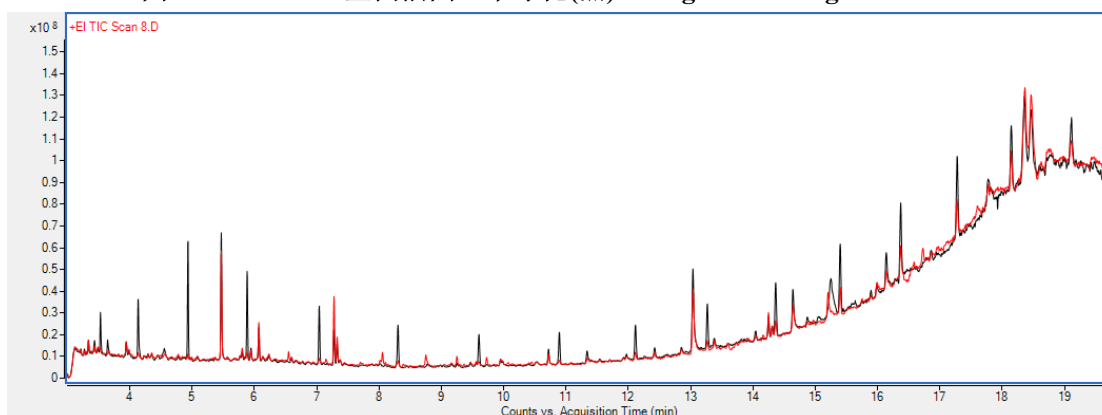


图 3.3.21 GCMS 全扫描图：未净化(黑)/50 mg C18+50 mg PSA (红)

基于上述优化数据，建立土壤最终的前处理方法：称取 5 g 试样（精确至 0.01 g）于 50 mL 塑料离心管中，加入 10 mL 水涡旋混合均匀，静置 30 min。加入 10 mL 乙腈及 1 颗陶瓷均质子，加入提取盐包（4 g 无水硫酸镁、1 g 氯化钠、1 g 柠檬酸钠二水合物、0.5 g 柠檬酸二钠盐倍半水合物），涡旋震荡 3 min 后 4200 r/min 离心 5 min。吸取 6 mL 上清液加到内含 900 mg 无水硫酸镁、150 mg C18 和 150 mg PSA 的 15 mL 塑料离心管中，涡旋混匀 1 min。4 200 r/min 离心 5 min，准确吸取 4 mL 上清液于 10 mL 试管中，40℃ 水浴中氮气吹至近干。加入 1 mL 丙酮复溶，过微孔滤膜，用于测定。

3.1.3.3 水样品提取条件的优化

对于水体中农药残留的测定，以往的提取方法大都采用固相萃取法（Solid-Phase Extraction, SPE）。但固相萃取法前处理非常复杂，操作时间长，通常 200 mL 的水 SPE 前处理过程需要 60 分钟以上，样品前处理效率很低。而且操作过程中还面临 SPE 柱之间平行性差等常见问题，导致最终回收率和重现性较差，此外，SPE 方法成本较高，固相萃取法虽能保证较好的提取回收率，但是成本较高，不适用于大规模样品的处理。故本实验方法比较了固相萃取法和液液萃取法提取水体中有机磷农药的适用性。为了提高液液萃取方法的适用性，降低有机溶剂使用量，同时我们考查了不同提取溶剂（溶剂种类和比例）对提取效果的影响。

对于 SPE 方法，目前最常用的 SPE 柱为 HLB 小柱，因此本方法参考相关标准及相关文献，开展了水中有机磷类农药的前处理。具体方法为：量取 200 mL 水样，将固相萃取柱固定在固相萃取装置上，依次用 10 mL 甲醇和 10 mL 水活化萃取柱，以约 5 mL/min 流速进行上样，在上样过程中始终保持小柱柱头浸润。富集完毕后，使用 20 mL 实验用水洗涤样品瓶，一并转入萃取柱。富集完毕后，使用 10 mL 实验用水淋洗萃取柱，用真空泵抽真空干燥小柱 10 min。使用 10.0 mL 甲醇洗脱。用旋转蒸发仪将洗脱液在 40°C 以下浓缩至近干，用 2 mL 丙酮复溶，过膜后上机测定。

分别设置调节 pH 组和不调节 pH 组（设置见表 3.3.4），具体回收率和重现性结果见图 3.3.22。

表 3.3.4 提取方法配置

序号	条件配置
1	使用 HLB 小柱进行固相萃取（调节水样 pH 为 3）
2	使用 HLB 小柱进行固相萃取（不调节 pH）

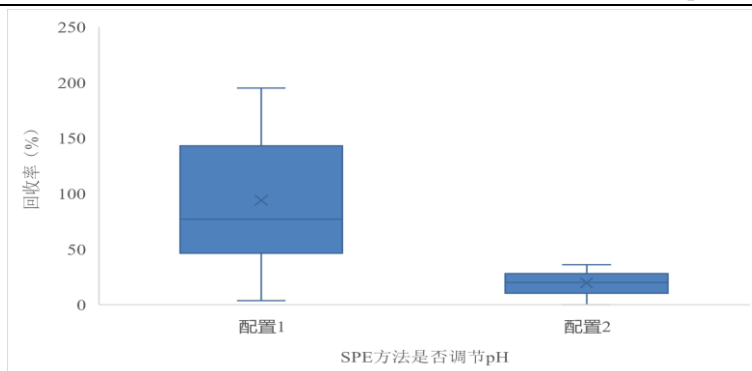


图 3.3.22 SPE 方法是否调节 pH 对回收率的影响

由图可见，固相萃取方法的回收率结果并不理想。不调节水样 pH（配置 2）时回收率明显偏低，而使用盐酸调节水样 pH（配置 1）显著提高了样品提取效率，但结果发现配置 1 的回收率整体差异极大，在 4%-195%之间，因此本实验不考虑用固相萃取方法进行样品前处理。

液液萃取方法在水体中农药残留检测中也是比较常用的方法。本研究参考《NY/T 3277-2018 水中 88 种农药及代谢物残留量的测定 液相色谱-串联质谱法和气相色谱-串联质谱法》标准进行了优化对比。液液萃取过程中样品量和溶剂使用量会直接影响提取效率，为保证提取过程中较好的提取效率同时不破坏环境，我们进行了萃取溶剂体积的优化。具体配置如下：

液液萃取法详细操作步骤为：量取 20 mL 水样于分液漏斗中，加入 60 mL 丙酮-二氯甲烷溶液（1:1），剧烈振摇进行液液萃取，静置分层，下层有机相经无水硫酸钠收集于 250 mL 圆底烧瓶中，将分液漏斗中剩余水相再用 60 mL 丙酮-二氯甲烷溶液萃取 1 次，合并有机相于圆底烧瓶中，旋转浓缩至近干，加入 2 mL 丙酮溶液复溶，检测。

但本方法中水样体积小，溶剂使用量大，浓缩比例较低，且溶剂消耗过高。因此在本方法基础上增加了两个设置，分别为 100 mL 水使用 20+20 mL 和 50+50 mL 萃取，来考察不同样品/溶剂比对提取效果的影响，具体配置见表 3.3.5，结果见图 3.3.23。

表 3.3.5 水样和萃取溶剂体积配置

序号	条件配置
1	100 mL 水样，萃取溶剂：二氯甲烷：丙酮=1:1，20 mL+20 mL 两次萃取
2	100 mL 水样，萃取溶剂：二氯甲烷：丙酮=1:1，50 mL+50 mL 两次萃取
3	20 mL 水样，萃取溶剂：二氯甲烷：丙酮=1:1，60 mL+60 mL 两次萃取

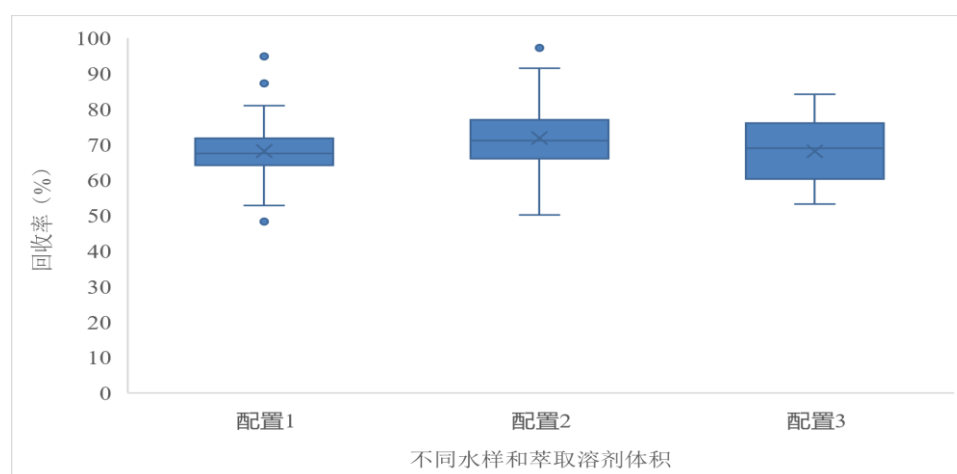


图 3.3.23 不同水样和萃取溶剂体积对回收率的影响

结果发现液液萃取过程中，三种配置方案回收率结果相差不大。为了节约溶剂，以及

缩短后期旋转蒸发时间，本研究萃取体积选用样品量 100 mL，两次 20 mL 的萃取溶液进行萃取。

萃取溶剂会直接影响到液液萃取水体中农药的提取效率。因此我们考查了不同萃取溶剂对提取效果的影响。具体配置见表 3.3.6，不同配置下的回收率结果见图 3.3.24。

表 3.3.6 不同萃取溶剂的配置

序号	条件配置
1	二氯甲烷：丙酮=5:1
2	二氯甲烷
3	二氯甲烷：丙酮=1:1

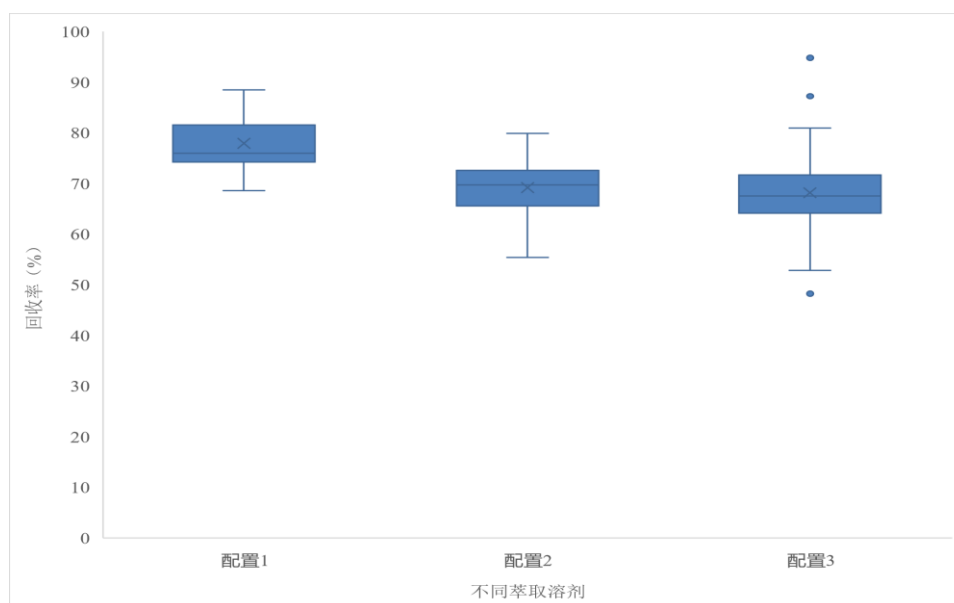


图 3.3.24 不同萃取溶剂对回收率的影响

结果发现使用二氯甲烷：丙酮=5:1 进行洗脱时回收率在 69-88%之间，而使用单独二氯甲烷进行洗脱时回收率在 55-80%之间，而使用二氯甲烷：丙酮=1:1 进行洗脱时回收率在 26-54%之间，因此，本研究选取二氯甲烷：丙酮=5:1 进行洗脱。综上所述，提取水体样品中有机磷农药时选用液液萃取法，洗脱溶剂选 5:1 的二氯甲烷：丙酮溶液，萃取体积采用两次 20 mL。

基于上述优化数据，建立水样最终的前处理方法：量取 100 mL 水样于 250 mL 分液漏斗中，加入 20 mL 二氯甲烷-丙酮溶液（5:1），振摇 2 min，振摇过程中注意放气。静置分层，将萃取液经无水硫酸钠收集至 100 mL 茄型瓶中。将分液漏斗中剩余水相再按上述方式萃取一次，合并萃取液于茄型瓶中，40 °C 水浴中旋转蒸发至近干，加入 2 mL 丙酮复溶，过微孔滤膜，用于测定。

3.1.4 方法适用性考察

为验证土壤中有机磷提取方法的适用性，我们开展了两个实验，一是比较传统经典的加速溶剂萃取（ASE）方法与本方法在提取土壤中农药残留的结果，以验证两者结果有无差异。二是验证了不同类型土壤是否对有机磷农药提取结果的影响。

3.1.4.1 老化土壤样品 ASE 方法和本方法提取结果比较

选取多份空白干燥土壤 5 g 于 50 mL 离心管中，分别准确加入 1 mL 溶剂标（本标准方法中涉及的所有农药混标），充分震荡，使土壤中农药残留量为 50 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。溶剂挥发后将样品置于室温条件下老化 60 天。将样品分别采用 ASE 和本方法进行处理，基质标定量。

ASE 方法参照 HJ 783-2016《土壤和沉积物有机物的提取加压流体萃取法》进行前处理：将样品与适量硅藻土研磨混合均匀后全部转移至萃取池中，使用溶剂（丙酮-正己烷（1+1））进行提取，提取条件：压力 10 Mpa，萃取温度 100 $^{\circ}\text{C}$ ，加热时间 5 min，静态萃取时间 5 min，冲洗量 60%，萃取后氮气吹扫 60 s，循环萃取 3 次。收集萃取液后旋蒸近干，用乙腈和乙酸乙酯定容，测定。检测结果对比见表 3.4.1 和图 3.4.1。两种方法测定结果的相对相差均小于 20%， t 检验结果 $p=0.23$ ，无显著性差异，说明本方法与传统的 ASE 方法结果一致。本方法提出的快速提取方法可适用于土壤中有机磷农药残留的测定。此外，与 ASE 方法项目，本方法前处理简单，结果重现性更好，平行测定结果的标准偏差明显低于 ASE 方法。

表 3.4.1 ASE 和本方法测定结果对比

中文名	英文名	ASE 方法		本方法	
		含量 $\mu\text{g}/\text{kg}$	SD	含量 $\mu\text{g}/\text{kg}$	SD
莎稗磷	anilofos	43.2	2.7	37.1	4.0
硫线磷	cadusafos	39.6	2.6	35.8	1.0
毒死蜱	chlorpyrifos	37.3	3.4	37.8	2.1
甲基毒死蜱	chlorpyrifos-methyl	31.3	3.4	38.2	2.3
二嗪磷	diazinon	44.0	3.6	41.1	1.2
乐果	dimethoate	57.4	4.5	57.2	1.5
灭线磷	ethoprophos	38.1	2.6	35.7	0.1
噻唑磷	fosthiazate	40.7	3.4	40.3	1.6
水胺硫磷	isocarbophos	43.3	3.6	38.0	2.9
杀扑磷	methidathion	42.2	2.9	38.5	1.9
速灭磷	mevinphos	37.7	2.6	37.0	1.1

甲拌磷	phorate	37.4	2.9	35.1	0.9
甲拌磷砒	phorate sulfone	44.6	3.8	41.7	1.3
硫环磷	phosfolan	36.0	4.2	40.2	2.1
亚胺硫磷	phosmet	39.8	4.9	36.3	2.5
丙溴磷	profenofos	41.1	3.1	36.1	2.2
特丁硫磷	terbufos	33.1	2.7	35.2	0.8
三唑磷	triazophos	40.3	3.2	35.0	2.5
甲基对硫磷	parathion-methyl	43.6	4.0	40.5	3.2
溴硫磷	Bromophos	43.9	2.8	38.6	4.2

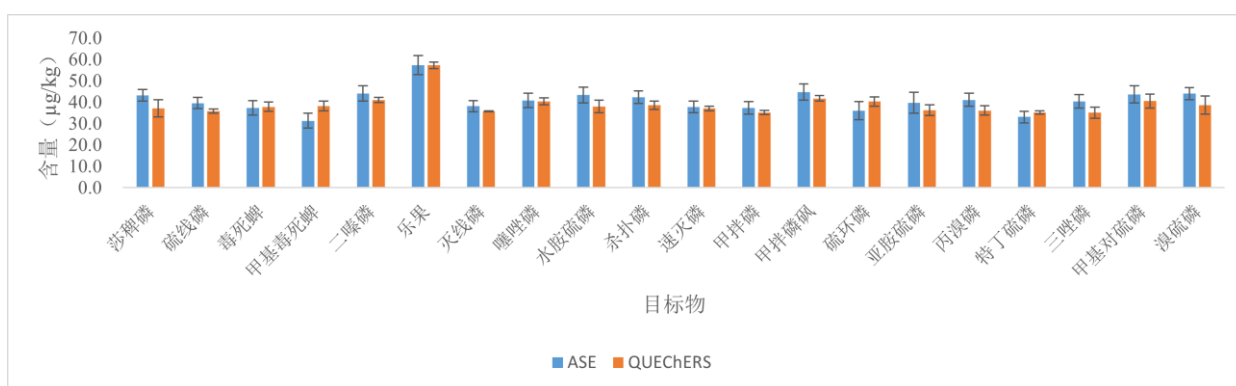


图 3.4.1 ASE 和本方法测定结果对比

3.1.4.2 不同类型土壤的方法适用性

土壤类型多样，不同类型的土壤理化性质差异较大，因而不同的土壤类型可能会对农药的提取效果产生影响。为考察不同类型土壤对回收率的潜在影响，我们选择 5 种不同类型的土壤进行回收率评价，五种土壤分别为黑土、潮土、褐土、红壤和水稻土，表 3.4.2 给出了土壤的详细信息，包括土壤类型、机械组成、总有机碳含量、pH 值和阳离子交换容量。

表 3.4.2 五种土壤的土壤类型、机械组成、pH 值、有机碳含量和阳离子交换量

土壤类型	机械组成类别	机械组成	pH	TOC (g/kg)	CEC (cmol/kg)
黑土	粉粘壤土	砂粒 18.96%，粉砂粒 41.80%，粘粒 39.24%	7.43	33.6	27.3
潮土	粉粘土	砂粒 14.72%，粉砂粒 45.00%，粘粒 40.28%	8.54	17.1	19.8
褐土	壤土	砂粒 32.60%，粉砂粒 46.60%，粘粒 20.80%	6.44	13.1	14.3
红壤	粘土	砂粒 21.60%，粉砂粒 34.00%，粘粒 44.40%	4.54	8.15	19.2

水稻土	粉粘壤土	砂粒 32.00%, 粉砂粒 67.60%, 粘粒 29.20%	6.10	37.9	17
-----	------	-------------------------------------	------	------	----

使用 5 种不同类型的土壤开展添加回收实验 (n=5), 考察土壤类型对回收率的影响 (添加浓度 0.05 mg/kg), 具体结果见表 3.4.3。结果表明, 不同土壤类型对所选农药的回收率没有显著性影响, 说明本方法适用于不同类型土壤。

表 3.4.3 不同类型土壤回收率比较 (添加浓度 0.05 mg/kg)

编号	中文名	英文名	潮土		黑土		褐土		红土		水稻土	
			回收率(%)	RSD(%)	回收率(%)	RSD(%)	回收率(%)	RSD(%)	回收率(%)	RSD(%)	回收率(%)	RSD(%)
1	速灭磷	mevinphos	76.6	5.7	74.3	2.8	80.4	5.6	77.9	6.0	81.7	4.6
2	灭线磷	ethoprophos	88.1	1.5	84.4	2.0	88.9	2.8	84.8	2.9	80.8	2.1
3	硫线磷	cadusafos	82.1	1.2	84.7	3.3	83.1	4.0	81.6	2.2	78.8	2.0
4	甲拌磷	phorate	78.0	3.3	80.8	5.3	78.3	3.9	73.3	5.1	73.0	2.7
5	特丁硫磷	terbufos	76.1	6.6	79.3	11.0	78.6	5.5	77.1	6.9	79.6	3.3
6	二嗪磷	diazinon	83.7	3.4	79.6	2.5	84.8	4.3	83.7	2.2	78.1	2.3
7	乐果	dimethoate	115.4	2.2	109.4	1.4	103.9	2.2	91.0	2.4	90.4	2.3
8	甲基毒死蜱	chlorpyrifos-methyl	73.8	5.4	74.6	3.8	79.3	7.8	77.0	4.0	70.2	3.2
9	甲基对硫磷	parathion-methyl	83.8	4.2	80.7	7.2	83.8	2.5	87.2	5.4	76.8	1.4
10	毒死蜱	chlorpyrifos	78.8	4.2	74.8	4.3	79.7	5.4	77.5	6.1	77.9	2.2
11	溴硫磷	Bromophos	83.2	9.8	72.9	7.0	78.1	7.9	72.6	5.5	76.2	2.8
4-1	甲拌磷砒	phorate sulfone	78.6	1.2	83.1	1.1	77.5	1.8	76.1	1.7	71.5	3.6
12	水胺硫磷	isocarbophos	76.6	2.4	81.1	1.9	78.0	3.4	74.6	2.7	80.8	5.3
13	噻唑磷	Fosthiazate	77.2	4.3	89.2	4.6	86.0	6.1	80.7	5.3	80.1	4.1
14	丙溴磷	profenofos	82.2	4.3	78.7	6.2	79.0	5.3	82.8	6.8	73.2	2.2
15	杀扑磷	methidathion	85.1	1.1	84.0	2.1	83.3	2.2	84.2	1.9	78.1	2.5
16	硫环磷	phosfolan	87.0	1.0	88.5	1.3	91.8	0.9	85.4	1.8	86.6	1.3
17	三唑磷	triazophos	79.8	2.6	75.6	3.6	78.3	3.3	79.2	2.9	73.5	3.8
18	莎稗磷	anilofos	70.9	8.8	79.3	9.4	79.3	7.8	82.3	10.5	75.7	13.4
19	亚胺硫磷	phosmet	70.5	6.8	73.8	8.3	70.4	15.4	78.7	9.0	71.1	5.2

3.1.5 方法学考察

在上述的最优前处理和仪器方法条件下开展系统的方法学考察，考察的指标包括线性、正确度（回收率）、精密度（重现性）、基质效应检出限（LOD）定量限（LOQ）等。

3.1.5.1 线性考察

(1) 溶剂标准曲线

精确吸取一定量的混合标准溶液，逐级用丙酮释成质量浓度为 0.01 mg/L、0.05 mg/L、0.2 mg/L、1.0 mg/L 和 2.5 mg/L 的标准工作溶液。参考色谱条件测定。以农药质量浓度为横坐标，色谱的峰面积积分值为纵坐标，绘制标准曲线。标准曲线结果见表 3.5.1，所有农药的线性相关系数均大于 0.99，满足残留分析要求。

表 3.5.1 溶剂标有机磷农药在气相色谱 FPD 上的线性方程和线性相关系数

序号	中文名称	线性方程	相关系数 R ²
1	速灭磷	$y=7360412.80014x-66536.91311$	0.9995
2	灭线磷	$y=19272175.021x+7575.55878$	0.9995
3	硫线磷	$y=18216809.48397x-13079.57637$	0.9995
4	甲拌磷	$y=16379525.15366x-1174394.2437$	0.9941
5	特丁硫磷	$y=12348845.89012x-818474.36262$	0.9946
6	二嗪磷	$y=15439641.52027x-75296.72441$	0.9990
7	乐果	$y=17674962.84818x-512469.23772$	0.9980
8	甲基毒死蜱	$y=13904913.79065x-108238.12828$	0.9993
9	甲基对硫磷	$y=16971831.61895x-257063.80064$	0.9992
10	毒死蜱	$y=13434391.92934x-136504.77792$	0.9993
11	溴硫磷	$y=14938833.66047x-133472.61522$	0.9992
12	甲拌磷砒	$y=14263851.3738x-389192.46126$	0.9982
13	水胺硫磷	$y=10528304.15354x-883059.83361$	0.9791
14	噻啉磷	$y=8531018.68574x-717490.44723$	0.9800
15	丙溴磷	$y=8758906.51099x-429042.89224$	0.9941
16	杀扑磷	$y=14204970.27556x-436447.46287$	0.9970
17	硫环磷	$y=15265731.23977x-713056.54522$	0.9946
18	三唑磷	$y=12369203.96612x-462851.28883$	0.9974
19	莎稗磷	$y=7547238.79803x-434651.67148$	0.9915
20	亚胺硫磷	$y=10153762.81378x-751541.40872$	0.9925

(2) 土壤基质标准曲线

精确吸取一定量的混合标准溶液，逐级用丙酮释成质量浓度为 0.01 mg/L、0.05 mg/L、0.2 mg/L、1.0 mg/L 和 2.5 mg/L 的标准工作溶液。空白土壤基质溶液氮气吹干，分别加入

1 mL 上述标准工作溶液复溶，过微孔滤膜配制成系列基质混合标准工作溶液，参考色谱条件测定。以农药质量浓度为横坐标，色谱的峰面积积分值为纵坐标，绘制标准曲线。标准曲线结果见表 3.5.2，所有农药的线性相关系数均大于 0.99，满足残留分析要求。

表 3.5.2 土壤基质中有机磷农药在气相色谱 FPD 上的线性方程和线性相关系数

序号	中文名称	线性方程	相关系数 R ²
1	速灭磷	$y=7086314.26936x+16067.60192$	0.9996
2	灭线磷	$y=19991219.34671x-43126.57033$	0.9997
3	硫线磷	$y=18665426.67355x-103534.04282$	0.9997
4	甲拌磷	$y=14792852.22279x-872265.3796$	0.9937
5	特丁硫磷	$y=10960558.23838x-658284.51415$	0.9930
6	二嗪磷	$y=15556523.20358x-77060.36226$	0.9997
7	乐果	$y=18840541.78796x-97648.8312$	0.9995
8	甲基毒死蜱	$y=14112823.63603x-53676.75883$	0.9997
9	甲基对硫磷	$y=17262891.43209x+641502.30621$	0.9996
10	毒死蜱	$y=13372393.82029x-84697.28867$	0.9996
11	溴硫磷	$y=15368301.56193x+53280.55591$	0.9997
12	甲拌磷砒	$y=15148877.79899x-8112.62472$	0.9995
13	水胺硫磷	$y=15842416.54564x-224667.24401$	0.9983
14	噻唑膦	$y=13239802.41032x-223812.06197$	0.9993
15	丙溴磷	$y=10212547.83401x-97708.90177$	0.9995
16	杀扑磷	$y=14941037.68206x-141553.98439$	0.9996
17	硫环磷	$y=17081738.28504x-29343.5252$	0.9995
18	三唑磷	$y=13637896.0548x-46098.02733$	0.9997
19	莎稗磷	$y=10938411.08159x-8537.67302$	0.9994
20	亚胺硫磷	$y=12759211.62681x-98894.00671$	0.9992

(3) 水样基质标准曲线

精确吸取一定量的混合标准溶液，逐级用丙酮释成质量浓度为 0.01 mg/L、0.05 mg/L、0.2 mg/L、1.0 mg/L 和 2.5 mg/L 的标准工作溶液。空白水基质溶液旋转蒸发至近干，分别加入 2 mL 上述标准工作溶液复溶，配制成系列基质混合标准工作溶液，参考色谱条件测定。以农药质量浓度为横坐标，色谱的峰面积积分值为纵坐标，绘制标准曲线。标准曲线结果见表 3.5.3，所有农药的线性相关系数均大于 0.99，满足残留分析要求。

表 3.5.3 水基质中有机磷农药在气相色谱 FPD 上的线性方程和线性相关系数

序号	中文名称	线性方程	相关系数 R ²
1	速灭磷	$y=7971263.23203x-87248.07174$	0.9986
2	灭线磷	$y=20743583.44887x-248769.15175$	0.9988
3	硫线磷	$y=19410132.41629x-288371.97908$	0.9987
4	甲拌磷	$y=17089146.40304x-709719.08385$	0.9967
5	特丁硫磷	$y=12881915.75728x-558162.6475$	0.9963
6	二嗪磷	$y=16303037.25317x-238618.19057$	0.9992

7	乐果	$y=19972436.46967x-383046.68532$	0.9988
8	甲基毒死蜱	$y=15022217.02465x-219466.76404$	0.9988
9	甲基对硫磷	$y=18545090.76143x-345087.95071$	0.9988
10	毒死蜱	$y=14321263.67887x-240281.27943$	0.9990
11	溴硫磷	$y=16192153.42665x-241484.29708$	0.9987
12	甲拌磷砒	$y=15998319.33454x-275141.91093$	0.9986
13	水胺硫磷	$y=16662596.62099x-543157.53971$	0.9971
14	噻唑膦	$y=14284346.21736x-533975.32791$	0.9967
15	丙溴磷	$y=10870253.08282x-245229.43148$	0.9982
16	杀扑磷	$y=16060817.74954x-374477.57402$	0.9984
17	硫环磷	$y=17856478.5789x-51996.2147$	0.9982
18	三唑磷	$y=14265758.10015x-255563.78237$	0.9978
19	莎稗磷	$y=11617812.92828x-241348.23709$	0.9981
20	亚胺硫磷	$y=13614178.76639x-368042.53453$	0.9977

3.1.5.2 基质效应

基质效应是由于与目标分析物共流出的基质成分引起的分析物响应的抑制或增强效应，是影响气相色谱串联质谱定量准确性的重要因素，一直是残留分析中关注的重点。由于基质效应不仅会通过再现性严重影响定量性能，而且是分析方法验证中的一个重要性能参数。弱基质效应（0-20%的抑制或增强）可以忽略不计。然而，当基质效应为中等（抑制或增强 20-50%）或强（抑制或增强>50%）时，必须采取特定方法来补偿基质效应。本方法中涉及气相色谱串联质谱检测，因此我们开展基质效应的研究。基于溶剂标和基质标的线性数据（见表 3.5.1-3.5.3），我们对建立的方法的基质效应按以下公式进行了计算：

$$\text{基质效应}(\%) = \left(\frac{S_m}{S_s} - 1 \right) \times 100$$

式中 S_m, S_s 分别为基质标曲和溶剂标曲的斜率。基质效应小于 20%为弱基质效应，20-50%为中等基质效应，大于 50%为强基质效应。所选农药在气相色谱串联质谱检测中的基质效应见表 3.5.4 和图 3.5.1。

对于土壤和水样品，总体表现出基质增强效应，由图 3.5.1 可见，土壤中 20 个目标物中有 16 个表现为弱基质效应，占全部农药的 80%，2 个农药表现出中等基质效应，占全部农药的 10%，2 个农药表现出强基质效应，占全部农药的 10%。由图 3.5.2 可见，水中 20 个目标物中有 15 个表现为弱基质效应，占全部农药的 75%，2 个农药表现出中等基质效应，占全部农药的 10%，3 个农药表现出强基质效应，占全部农药的 15%。由此数据可见，超过一半的农药为弱基质效应，但是为了保证结果的准确性，仍建议使用基质标进行

定量。

表 3.5.4 基质效应结果

序号	中文名称	土壤基质效应 (%)	水体基质效应 (%)
1	速灭磷	-3.72	8.3
2	灭线磷	3.73	7.63
3	硫线磷	2.46	6.55
4	甲拌磷	-9.69	4.33
5	特丁硫磷	-11.24	4.32
6	二嗪磷	0.76	5.59
7	乐果	6.59	13
8	甲基毒死蜱	1.5	8.04
9	甲基对硫磷	1.71	9.27
10	毒死蜱	-0.46	6.6
11	溴硫磷	2.87	8.39
12	甲拌磷砒	6.2	12.16
13	水胺硫磷	50.47	58.26
14	噻唑膦	55.2	67.44
15	丙溴磷	16.6	24.11
16	杀扑磷	5.18	13.06
17	硫环磷	11.9	16.97
18	三唑磷	10.26	15.33
19	莎稗磷	44.93	53.93
20	亚胺硫磷	25.66	34.08

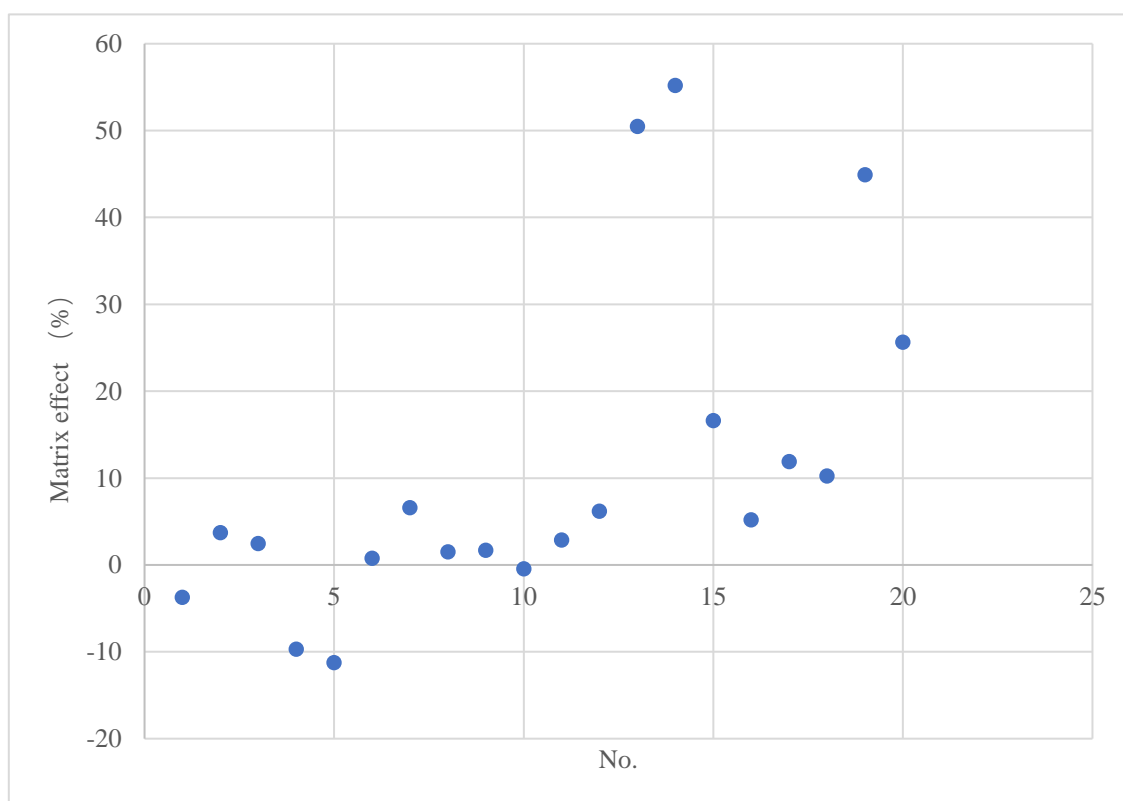


图 3.5.1 土壤中有有机磷农药的基质效应

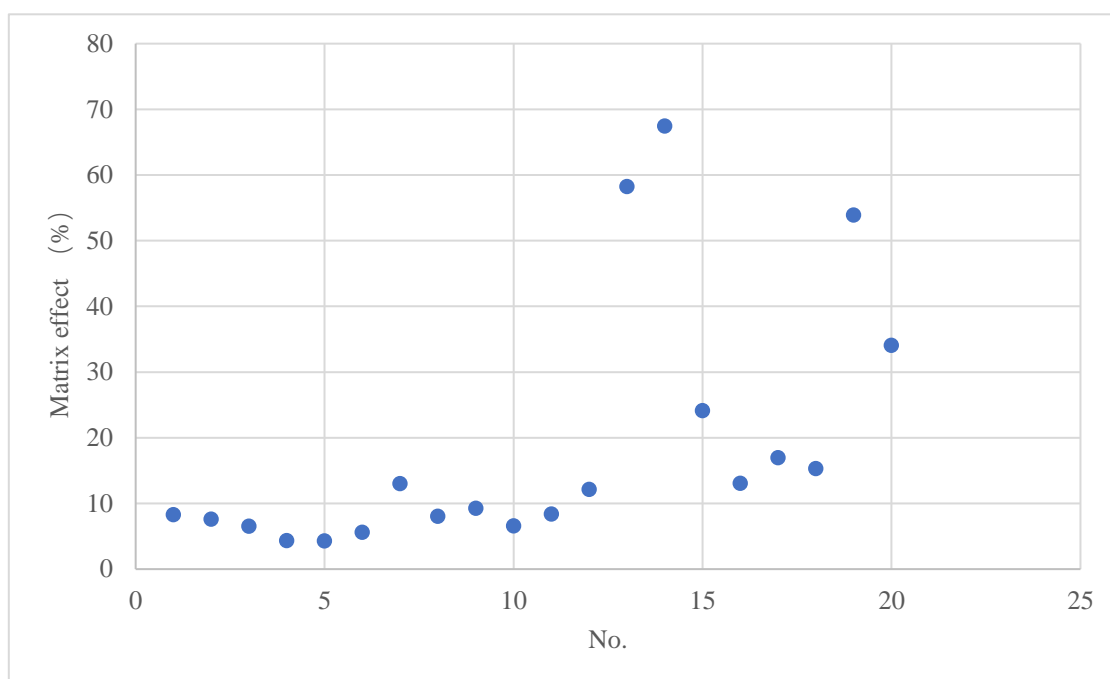


图 3.5.2 水中有有机磷农药的基质效应

3.1.5.3 正确度和精密度

采用空白添加的方法考察土壤和水中有有机磷农药的回收率。对于土壤样品，我们设置了 0.005、0.01、0.1、0.5、1.0 mg/kg 5 个添加水平，5 次平行实验；对于水样品，我们设置了 0.2、0.4、1.0、10、50 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 5 个添加水平，5 次平行实验；目前土壤中农药添加回收率及相对标准偏差没有相应的规定，我们参照农业部 2386 号公告《农药残留检测方法国家标准编制指南》中对不同添加水平的回收率和相对标准偏差的要求(表 3.5.5)进行评判。

表 3.5.5 不同添加水平对回收率的要求

添加水平, mg/kg	范围, %	相对标准偏差, %
≤ 0.001	50~120	≤ 35
$> 0.001 \leq 0.01$	60~120	≤ 30
$> 0.01 \leq 0.1$	70~120	≤ 20
$> 0.1 \leq 1$	70~110	≤ 15
> 1	70~110	≤ 10

土壤中 20 种有机磷农药在不同浓度下的回收率和精密度数据见表 3.5.6-3.5.10。水中 20 种有机磷农药在不同浓度下的回收率和精密度数据见表 3.5.11-3.5.15。

由结果可见，不同浓度添加回收下，土壤回收率介于 73.2%-108.6%之间，RSD 低于

8.1%；水中回收率介于 73.5%-105.9%之间，RSD 低于 8.5%，满足检测需求。

表 3.5.6 土中有机磷类农药的回收率和精密度（0.005 mg/kg，环保所）

农药	回收率(%)						精密度
	重复 1	重复 2	重复 3	重复 4	重复 5	平均值	RSD (%)
速灭磷	87.7	88.6	79.4	83.3	79.0	83.6	5.4
灭线磷	91.3	89.8	91.0	96.0	90.7	91.8	2.7
硫线磷	84.1	82.2	88.4	87.1	83.3	85.0	3.0
甲拌磷	79.3	75.7	89.0	75.7	74.5	78.8	7.6
特丁硫磷	77.7	84.7	82.4	72.2	79.0	79.2	6.0
二嗪磷	89.1	98.2	96.5	87.0	88.9	92.0	5.5
乐果	103.6	87.0	87.0	90.6	99.2	93.5	8.1
甲基毒死蜱	83.0	83.4	80.1	76.3	76.7	79.9	4.2
甲基对硫磷	85.9	83.7	83.2	81.3	81.0	83.0	2.4
毒死蜱	100.6	104.4	95.6	93.6	93.4	97.5	4.9
溴硫磷	87.3	79.5	79.7	84.6	76.9	81.6	5.2
甲拌磷砒	90.3	92.5	90.2	90.6	103.0	93.3	5.9
水胺硫磷	87.7	99.0	92.5	88.6	83.0	90.1	6.6
噻唑膦	90.1	87.2	94.2	84.4	88.5	88.9	4.1
丙溴磷	80.6	85.1	84.9	85.9	97.5	86.8	7.3
杀扑磷	89.4	89.7	80.3	88.0	80.0	85.5	5.8
硫环磷	79.1	86.2	80.6	87.8	89.0	84.5	5.2
三唑磷	73.6	81.7	79.0	72.8	87.3	78.9	7.6
莎稗磷	88.3	87.5	82.9	79.9	74.5	82.6	6.9
亚胺硫磷	76.1	78.5	72.4	74.4	77.8	75.8	3.3

表 3.5.7 土中有机磷类农药的回收率和精密度（0.01 mg/kg，环保所）

农药	回收率(%)						精密度
	重复 1	重复 2	重复 3	重复 4	重复 5	平均值	RSD (%)
速灭磷	76.7	72.4	79.1	72.9	78.8	76.0	4.2
灭线磷	81.0	83.0	81.3	79.9	82.0	81.4	1.4
硫线磷	77.6	83.1	78.7	79.0	79.8	79.6	2.6
甲拌磷	77.4	76.1	74.3	71.2	75.8	75.0	3.1
特丁硫磷	78.3	77.6	81.6	79.8	79.5	79.3	1.9
二嗪磷	81.5	86.4	84.8	81.1	83.8	83.5	2.7
乐果	90.2	90.9	89.6	90.0	88.2	89.8	1.1
甲基毒死蜱	74.3	75.3	73.3	73.9	72.8	73.9	1.3
甲基对硫磷	76.9	83.7	83.7	81.0	80.4	81.1	3.5
毒死蜱	84.4	96.2	95.2	94.7	91.0	92.3	5.2
溴硫磷	82.2	83.0	78.1	79.0	76.9	79.8	3.3
甲拌磷砒	81.3	84.0	88.2	80.7	84.1	83.7	3.5
水胺硫磷	114.3	101.3	102.4	112.2	112.9	108.6	5.8
噻唑膦	92.5	100.8	104.7	87.9	95.8	96.4	6.9

丙溴磷	75.0	78.2	77.5	82.9	74.1	77.5	4.4
杀扑磷	78.8	85.8	87.0	76.8	83.4	82.3	5.4
硫环磷	111.8	108.8	97.5	96.1	113.4	105.5	7.7
三唑磷	83.0	92.6	100.1	91.8	94.3	92.4	6.7
莎稗磷	95.3	96.4	88.0	85.5	83.0	89.6	6.6
亚胺硫磷	83.3	76.9	77.1	78.2	78.5	78.8	3.3

表 3.5.8 土中有机磷类农药的回收率和精密度 (0.1 mg/kg, 环保所)

农药	回收率(%)						精密度
	重复 1	重复 2	重复 3	重复 4	重复 5	平均值	RSD (%)
速灭磷	88.8	84.3	87.0	84.0	85.7	86.0	2.3
灭线磷	87.5	84.2	87.4	85.9	85.8	86.1	1.6
硫线磷	79.1	75.1	84.4	78.9	77.4	79.0	4.4
甲拌磷	72.7	74.1	75.6	78.6	76.7	75.5	3.0
特丁硫磷	73.7	77.2	75.4	70.6	78.0	75.0	4.0
二嗪磷	79.9	86.9	82.0	78.0	75.7	80.5	5.3
乐果	96.2	93.0	95.3	93.9	94.2	94.5	1.3
甲基毒死蜱	72.3	77.1	81.2	78.8	71.1	76.1	5.6
甲基对硫磷	77.5	86.4	81.7	78.7	77.0	80.2	4.8
毒死蜱	78.2	89.4	77.9	78.8	76.7	80.2	6.5
溴硫磷	79.3	85.5	82.5	76.8	77.1	80.2	4.6
甲拌磷砒	94.6	90.4	99.0	91.1	91.0	93.2	3.9
水胺硫磷	100.6	90.5	100.3	88.5	91.2	94.2	6.1
噻啉膦	103.6	109.1	113.3	104.1	101.5	106.3	4.5
丙溴磷	79.3	85.4	87.1	74.8	74.3	80.2	7.4
杀扑磷	86.0	83.7	91.5	84.2	83.9	85.9	3.8
硫环磷	101.3	101.5	97.7	101.0	98.5	100.0	1.7
三唑磷	80.2	90.3	85.5	80.4	77.7	82.8	6.1
莎稗磷	79.1	84.0	90.3	85.8	75.9	83.0	6.8
亚胺硫磷	82.0	74.1	85.0	82.6	78.1	80.4	5.3

表 3.5.9 土中有机磷类农药的回收率和精密度 (0.5 mg/kg, 环保所)

农药	回收率(%)						精密度
	重复 1	重复 2	重复 3	重复 4	重复 5	平均值	RSD (%)
速灭磷	82.6	84.6	82.4	83.2	83.1	83.2	1.0
灭线磷	78.6	81.4	86.6	84.8	85.0	83.3	3.9
硫线磷	79.3	82.7	82.8	77.0	76.8	79.7	3.7
甲拌磷	75.0	76.4	75.2	77.9	77.6	76.4	1.7
特丁硫磷	77.7	77.5	73.0	76.7	78.3	76.6	2.8
二嗪磷	77.5	75.4	80.4	75.5	75.0	76.7	2.9
乐果	94.2	94.4	94.6	95.9	96.7	95.2	1.2
甲基毒死蜱	76.7	77.4	77.9	78.1	74.9	77.0	1.7
甲基对硫磷	77.4	77.3	73.9	80.7	74.3	76.7	3.6

毒死蜱	72.5	78.8	75.0	79.0	74.8	76.0	3.7
溴硫磷	77.1	74.7	79.3	74.5	74.5	76.0	2.8
甲拌磷砒	83.2	86.0	90.2	89.3	89.8	87.7	3.4
水胺硫磷	87.1	86.6	90.7	90.5	96.3	90.2	4.3
噻唑膦	91.3	98.6	96.2	92.2	98.2	95.3	3.5
丙溴磷	76.1	72.5	79.0	78.2	70.5	75.2	4.8
杀扑磷	74.0	80.6	86.5	79.9	82.2	80.6	5.6
硫环磷	96.5	94.2	94.0	93.1	98.6	95.3	2.4
三唑磷	77.4	76.2	79.9	78.1	76.1	77.5	2.0
莎稗磷	77.4	77.3	79.4	79.2	78.8	78.4	1.2
亚胺硫磷	73.9	76.7	75.5	78.2	72.4	75.3	3.0

表 3.5.10 土中有机磷类农药的回收率和精密度 (1.0 mg/kg, 环保所)

农药	回收率(%)						精密度 RSD (%)
	重复 1	重复 2	重复 3	重复 4	重复 5	平均值	
速灭磷	74.3	71.1	75.3	74.2	71.9	73.4	2.5
灭线磷	80.0	77.0	79.6	79.1	79.5	79.0	1.5
硫线磷	75.6	76.3	74.3	76.4	74.8	75.5	1.2
甲拌磷	78.8	75.2	79.7	77.5	78.1	77.9	2.2
特丁硫磷	73.4	76.3	71.4	77.3	77.9	75.3	3.7
二嗪磷	75.2	76.2	73.2	75.8	74.0	74.9	1.6
乐果	78.3	79.3	75.4	74.1	71.9	75.8	4.0
甲基毒死蜱	77.6	78.1	79.0	83.8	75.9	78.9	3.8
甲基对硫磷	71.3	73.4	72.9	77.8	70.5	73.2	3.9
毒死蜱	78.3	70.6	75.7	78.6	76.7	76.0	4.3
溴硫磷	78.5	71.3	73.4	76.6	77.4	75.4	4.0
甲拌磷砒	78.4	77.8	73.6	75.6	73.1	75.7	3.2
水胺硫磷	76.9	79.5	79.6	73.2	74.4	76.7	3.8
噻唑膦	77.0	73.3	75.7	76.9	79.0	76.4	2.8
丙溴磷	78.1	75.3	73.9	80.8	74.2	76.5	3.8
杀扑磷	70.7	72.6	75.9	77.7	76.6	74.7	3.9
硫环磷	80.2	81.2	83.3	80.2	82.0	81.4	1.6
三唑磷	73.8	70.7	75.6	74.3	77.1	74.3	3.2
莎稗磷	72.3	75.5	79.6	78.5	72.2	75.6	4.5
亚胺硫磷	76.4	81.3	76.6	79.4	77.7	78.3	2.6

表 3.5.11 水中有机磷类农药的回收率和精密度 (0.2 µg/L, 环保所)

农药	回收率(%)						精密度 RSD (%)
	重复 1	重复 2	重复 3	重复 4	重复 5	平均值	
速灭磷	86.6	81.8	82.7	77.8	87.8	83.3	4.8
灭线磷	80.5	85.7	86.3	81.6	83.9	83.6	3.0
硫线磷	83.7	78.9	81.4	83.7	83.6	82.2	2.6
甲拌磷	80.3	80.3	82.3	79.7	82.2	81.0	1.5

特丁硫磷	77.8	75.6	80.3	73.6	78.1	77.1	3.3
二嗪磷	89.5	84.8	79.3	86.9	85.4	85.2	4.4
乐果	97.3	91.5	80.8	87.7	90.7	89.6	6.7
甲基毒死蜱	77.8	78.8	81.8	79.6	78.3	79.3	2.0
甲基对硫磷	71.4	79.1	75.8	76.8	78.0	76.2	3.9
毒死蜱	73.1	73.6	81.5	79.7	86.9	78.9	7.3
溴硫磷	84.4	82.1	85.4	93.7	85.9	86.3	5.1
甲拌磷砒	76.7	72.9	84.2	78.8	82.1	78.9	5.7
水胺硫磷	74.1	77.4	78.2	78.2	77.5	77.1	2.2
噻啉膦	72.0	77.4	73.4	71.9	72.8	73.5	3.1
丙溴磷	76.0	81.2	84.9	80.2	77.4	79.9	4.3
杀扑磷	95.1	91.6	85.7	81.0	84.1	87.5	6.6
硫环磷	81.5	78.1	78.1	79.4	79.4	79.3	1.8
三唑磷	88.5	90.9	77.1	75.8	79.3	82.3	8.4
莎稗磷	76.2	79.5	73.3	70.8	83.9	76.7	6.7
亚胺硫磷	73.1	74.5	79.2	79.9	76.3	76.6	3.8

表 3.5.12 水中有机磷类农药的回收率和精密度 (0.4 µg/L, 环保所)

农药	回收率(%)						精密度
	重复 1	重复 2	重复 3	重复 4	重复 5	平均值	RSD (%)
速灭磷	82.6	84.7	84.4	84.2	83.4	83.9	1.0
灭线磷	82.7	80.2	86.5	78.9	85.2	82.7	3.9
硫线磷	79.4	74.9	73.3	79.8	77.7	77.0	3.6
甲拌磷	75.3	76.3	76.4	78.3	71.7	75.6	3.2
特丁硫磷	74.7	76.4	75.2	71.8	72.6	74.1	2.6
二嗪磷	79.4	75.2	78.1	73.5	76.7	76.6	3.1
乐果	79.2	89.1	83.4	86.3	84.6	84.5	4.3
甲基毒死蜱	83.7	76.3	83.9	86.9	87.7	83.7	5.4
甲基对硫磷	78.4	87.5	81.5	88.6	85.7	84.3	5.1
毒死蜱	88.9	86.9	83.7	88.3	89.8	87.5	2.7
溴硫磷	82.4	80.0	81.3	92.9	83.2	84.0	6.1
甲拌磷砒	81.1	85.1	79.7	79.0	88.5	82.7	4.9
水胺硫磷	72.1	73.8	77.9	76.9	75.3	75.2	3.1
噻啉膦	108.0	92.5	90.3	95.5	94.7	96.2	7.2
丙溴磷	84.8	80.5	85.1	84.2	77.7	82.5	3.9
杀扑磷	77.3	72.2	80.5	76.6	76.9	76.7	3.8
硫环磷	72.9	77.9	72.4	74.7	82.2	76.0	5.4
三唑磷	79.3	75.7	77.6	76.6	87.2	79.3	5.8
莎稗磷	83.1	76.9	77.1	76.8	88.9	80.6	6.7
亚胺硫磷	100.5	96.4	104.4	97.5	109.5	101.7	5.3

表 3.5.13 水中有机磷类农药的回收率和精密度 (1.0 µg/L, 环保所)

农药	回收率(%)						精密度
----	--------	--	--	--	--	--	-----

	重复 1	重复 2	重复 3	重复 4	重复 5	平均值	RSD (%)
速灭磷	99.2	82.9	87.9	89.1	94.0	90.6	6.9
灭线磷	90.0	90.3	89.1	88.0	88.1	89.1	1.2
硫线磷	88.6	85.7	85.6	85.0	88.6	86.7	2.0
甲拌磷	81.4	79.5	79.3	79.8	80.1	80.0	1.0
特丁硫磷	87.5	86.1	87.3	85.7	85.2	86.3	1.1
二嗪磷	91.6	86.1	87.8	86.1	87.1	87.7	2.6
乐果	89.1	90.5	105.3	92.0	105.5	96.5	8.5
甲基毒死蜱	85.6	88.2	91.9	93.9	88.2	89.6	3.7
甲基对硫磷	86.7	90.1	92.1	84.3	87.2	88.1	3.4
毒死蜱	81.5	82.9	80.6	81.7	82.2	81.8	1.1
溴硫磷	92.0	88.5	95.3	90.1	90.7	91.3	2.8
甲拌磷砒	96.3	86.9	87.1	97.7	97.2	93.0	5.9
水胺硫磷	78.2	73.2	80.2	72.8	71.8	75.2	4.9
噻啉膦	92.2	102.6	100.3	97.3	86.0	95.7	6.9
丙溴磷	90.8	94.5	98.3	104.4	102.3	98.0	5.7
杀扑磷	99.4	103.1	112.9	100.7	100.5	103.3	5.3
硫环磷	95.1	96.8	96.9	98.9	98.2	97.2	1.5
三唑磷	94.4	91.6	106.7	102.4	94.8	98.0	6.4
莎稗磷	99.1	110.7	100.6	110.9	108.0	105.9	5.3
亚胺硫磷	97.1	88.1	84.5	91.2	97.0	91.6	6.0

表 3.5.14 水中有机磷类农药的回收率和精密度 (10 µg/L, 环保所)

农药	回收率(%)						精密度
	重复 1	重复 2	重复 3	重复 4	重复 5	平均值	RSD (%)
速灭磷	76.8	79.5	78.0	79.5	75.4	77.8	2.3
灭线磷	79.3	80.8	79.9	82.1	81.7	80.7	1.5
硫线磷	82.5	81.7	80.6	82.0	82.1	81.8	0.9
甲拌磷	79.7	78.0	78.4	78.3	78.4	78.5	0.8
特丁硫磷	80.4	80.7	79.7	80.2	79.6	80.1	0.6
二嗪磷	82.8	82.3	82.3	83.1	82.4	82.6	0.4
乐果	78.5	78.3	80.4	83.3	82.2	80.6	2.8
甲基毒死蜱	79.9	78.2	78.2	82.7	82.9	80.4	2.9
甲基对硫磷	81.9	77.9	76.5	82.7	81.8	80.1	3.5
毒死蜱	82.3	80.7	79.7	82.2	84.4	81.9	2.2
溴硫磷	84.2	81.3	79.7	83.1	82.7	82.2	2.1
甲拌磷砒	77.7	79.7	80.8	83.8	79.0	80.2	2.9
水胺硫磷	86.6	74.4	79.6	81.4	89.3	82.2	7.1
噻啉膦	72.5	78.9	85.1	75.0	77.2	77.7	6.1
丙溴磷	91.3	88.0	80.5	85.5	77.0	84.5	6.8
杀扑磷	81.2	80.2	75.6	75.9	83.2	79.2	4.2
硫环磷	84.3	83.1	82.8	85.9	85.7	84.4	1.7
三唑磷	86.3	82.8	82.9	80.9	84.6	83.5	2.4

莎稗磷	88.0	75.4	79.3	73.3	83.8	80.0	7.5
亚胺硫磷	80.3	78.8	77.6	87.1	85.4	81.9	5.1

表 3.5.15 水中有机磷类农药的回收率和精密度 (50 µg/L, 环保所)

农药	回收率(%)						精密度
	重复 1	重复 2	重复 3	重复 4	重复 5	平均值	RSD (%)
速灭磷	75.5	82.9	82.0	78.9	82.2	80.3	3.9
灭线磷	78.9	79.0	78.1	78.6	78.9	78.7	0.5
硫线磷	79.6	78.7	77.9	78.6	78.6	78.7	0.8
甲拌磷	79.3	77.7	76.2	74.1	83.1	78.1	4.4
特丁硫磷	78.2	77.4	75.2	74.8	74.4	76.0	2.2
二嗪磷	80.6	79.9	78.6	79.3	79.1	79.5	1.0
乐果	83.1	74.6	82.0	79.9	81.0	80.1	4.1
甲基毒死蜱	80.5	80.9	79.1	80.5	79.8	80.2	0.9
甲基对硫磷	80.9	82.0	80.4	82.1	80.8	81.2	1.0
毒死蜱	81.4	81.2	78.5	80.6	79.0	80.1	1.7
溴硫磷	83.6	84.2	81.3	83.6	82.0	82.9	1.5
甲拌磷砒	77.6	77.2	79.1	77.8	77.5	77.8	0.9
水胺硫磷	107.2	103.6	105.5	95.2	108.6	104.0	5.1
噻唑膦	84.2	77.3	83.5	81.1	81.2	81.4	3.3
丙溴磷	82.0	76.2	82.9	79.8	82.5	80.7	3.4
杀扑磷	81.3	83.3	81.7	83.7	82.4	82.5	1.2
硫环磷	80.3	80.2	78.3	78.7	79.0	79.3	1.1
三唑磷	82.0	80.6	80.3	80.0	80.5	80.7	1.0
莎稗磷	82.3	80.0	81.5	82.3	81.6	81.5	1.1
亚胺硫磷	79.5	82.3	84.0	85.2	84.3	83.1	2.7

3.1.5.4 定量限和检出限

根据 GBT 27417-2017《合格评定 化学分析方法确认和验证指南》的定义检出限为：由给定测量测序获得的量值，其对物质中不存在某种成分的误判概率为 β ，对物质中存在某种成分的误判概率为 α (α 和 β 为 0.05)；定量限为：样品中被测组分被定量测定的最低浓度和最低值，此时的分析结果应能确保一定的正确度和精密度。根据 GBT 32467-2015《化学分析方法验证确认和内部质量控制 术语及定义》的定义，方法检出限为通过分析方法全部检测过程后（包括样品预处理），目标分析物产生的信号能一定的置信度区别于空白样品而被检测出来的最低浓度或含量；定量限：一个限值，高于该值，定量结果的正确度和精密度可接受。目前对于常用的定量限和检出限定义还有信噪比法，一般规定信噪

比大于 3 为检出限。如 GB/T 5009.295-2023《食品安全国家标准 化学分析方法验证通则》规定检出限的估算方法有四种，第一种即是信噪比法，适用于光谱法、色谱法和质谱法：向空白样品基质添加目标分析物，信噪比为 3 时的添加浓度作为估算检出限。GB/T 27417-2017《合格评定 化学分析方法确认和验证指南》中规定可用信噪比法评估检出限 LOD，其规定，对于定量方法来说，由于仪器分析过程都会有背景噪音，常用的方法就是利用已知低浓度的分析物样品于空白样品的测量信号进行比较，确定能够可靠检出的最小浓度，典型的可接受的信噪比是 2:1 或 3:1。

对于定量限，GB/T 5009.295-2023 中规定，定量限采用同样浓度的有证标准物质/标准样品、质控样品或标准添加样品进行验证，其正确度和精密度应能够满足方法和法规要求。农业部 2386 号公告《农药残留检测方法国家标准编制指南》规定定量限为：可以进行准确度和定量测定的最低水平，在该水平下得到的回收率和精密度应满足相关要求。

综合上述规定，本方法的检出限 LOD 采用信噪比的方法考察。对于定量限，在实际检测中，使用正确度和精密度来确定方法定量限的方式比信噪比更为严格与科学，因此本方法中采用正确度（添加回收率）和精密度数据确定，定义为具有可接受回收率和 RSD 的最低添加水平。

根据添加回收实验，确定了本方法中每个农药在土壤和水中的检出限和定量限。水中农药的方法检出限为：莎稗磷、亚胺硫磷为 0.16 $\mu\text{g/L}$ ，其他为 0.08 $\mu\text{g/L}$ ，方法定量限为莎稗磷、亚胺硫磷 0.4 $\mu\text{g/L}$ ，其他 0.2 $\mu\text{g/L}$ 。土壤中农药的方法检出限为：莎稗磷、亚胺硫磷 0.004 mg/kg 其他 0.002 mg/kg ，方法定量限为莎稗磷、亚胺硫磷 0.010 mg/kg ，其他 0.005 mg/kg 。土和水中检出限的添加回收率色谱图见图 3.5.3-图 3.5.6，由图可见，该检出限浓度下可实现上述相关标准的要求。对于定量限水平，开展了添加回收实验，具体数据见 3.5.3 部分。

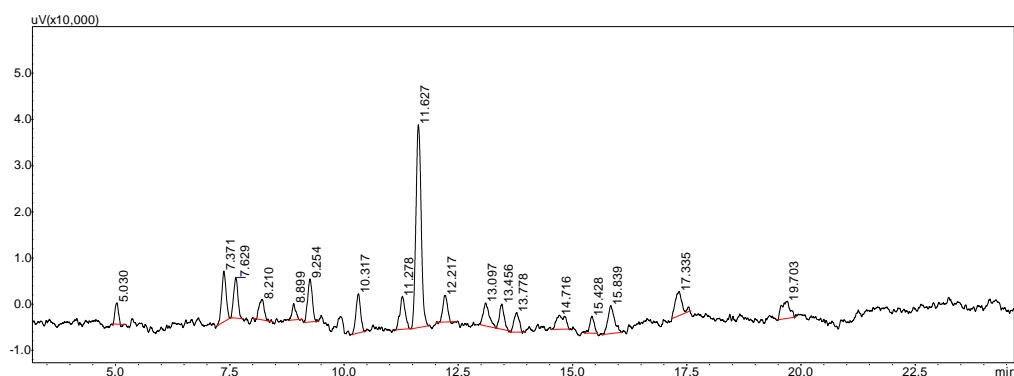


图 3.5.3 添加浓度为 0.002 mg/kg 的土壤样品测定色谱图

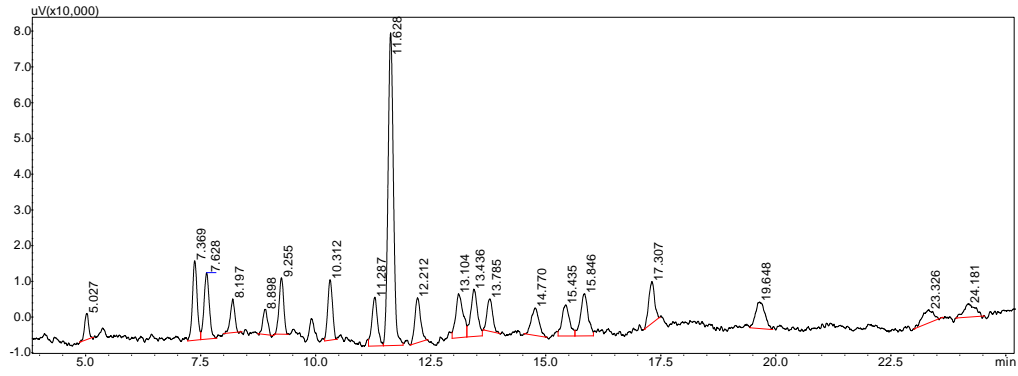


图 3.5.4 添加浓度为 0.004 mg/kg 的土壤样品测定色谱图

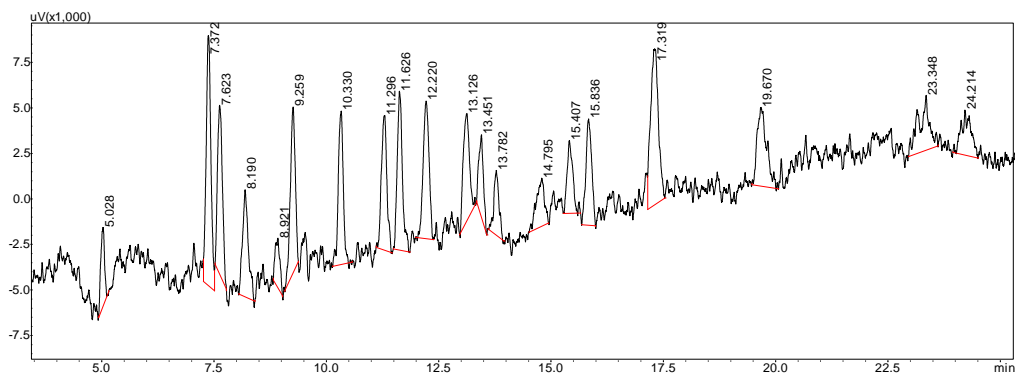


图 3.5.5 添加浓度为 0.08 µg/L 的水样测定色谱图

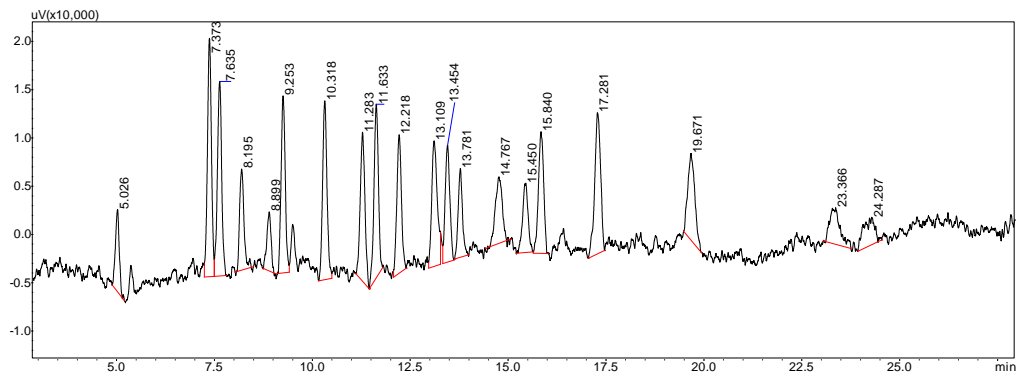


图 3.5.6 添加浓度为 0.16 µg/L 的水样测定色谱图

3.1.6 标准验证

本标准实验室内方法学考察完成后，项目组开展了标准验证工作，验证单位四家分别为：中国检验检疫科学研究院、北京市疾病预防控制中心、山东省农业科学院、浙江省农业科学院。

项目组制定了详细的验证方案，验证单位根据方案开展了相应的验证实验，具体结果见表 3.6.1-3.6.40（检科院：表 3.6.1-3.6.10，北京疾控：表 3.6.11-3.6.20，浙江农科院：表 3.6.21-3.6.30，山东农科院：表 3.6.31-表 3.6.40）。结果显示验证数据显示出很好的重现性和再现性，能够满足检测需求。

表 3.6.1 土中有机磷类农药的回收率和精密度（0.005 mg/kg，检科院）

农药	回收率(%)						精密度
	重复 1	重复 2	重复 3	重复 4	重复 5	平均值	RSD (%)
速灭磷	70.6	75.2	72.5	71.1	76.5	73.2	3.5
灭线磷	74.5	75.7	72.6	71.9	74.8	73.9	2.2
硫线磷	73.7	70.2	72.5	77.6	73.2	73.4	3.6
甲拌磷	75.8	73.4	75.5	73.1	74.2	74.4	1.6
特丁硫磷	76.6	76.1	72.3	77.5	79.7	76.5	3.5
二嗪磷	75.7	72.5	73.8	77.9	71.8	74.3	3.4
乐果	74.1	82.7	86.5	82.7	81.2	81.4	5.6
甲基毒死蜱	74.4	75.2	79.6	75.0	75.3	75.9	2.8
甲基对硫磷	85.1	77.1	76.1	77.9	78.8	79.0	4.5
毒死蜱	73.3	74.4	73.3	72.7	75.4	73.8	1.5
溴硫磷	76.5	73.0	78.7	75.3	79.6	76.6	3.4
甲拌磷砒	89.8	94.7	104.0	93.3	94.3	95.2	5.5
水胺硫磷	86.3	86.8	101.9	85.9	103.3	92.8	9.6
噻啉磷	89.3	92.2	93.7	85.7	99.2	92.0	5.5
丙溴磷	76.8	78.1	83.2	89.6	85.8	82.7	6.4
杀扑磷	101.9	113.8	117.8	107.0	117.1	111.5	6.2
硫环磷	97.2	105.8	100.8	92.8	103.8	100.1	5.2
三唑磷	100.1	103.1	113.0	103.0	108.2	105.5	4.9
莎稗磷	72.5	72.8	73.0	73.4	77.2	73.8	2.6
亚胺硫磷	78.2	75.4	73.2	77.7	73.9	75.7	2.9

表 3.6.2 土中有机磷类农药的回收率和精密度（0.01 mg/kg，检科院）

农药	回收率(%)						精密度
	重复 1	重复 2	重复 3	重复 4	重复 5	平均值	RSD (%)
速灭磷	73.6	75.1	84.2	75.7	71.2	75.9	6.5
灭线磷	78.6	75.9	72.0	73.0	77.9	75.5	3.9

以上内容仅为本文档的试下载部分，为可阅读页数的一半内容。如要下载或阅读全文，请访问：<https://d.book118.com/358045047061007042>