

附件 5

《水质 苯氧羧酸类除草剂的测定  
液相色谱/串联质谱法》  
(征求意见稿)  
编制说明

《水质 苯氧羧酸类除草剂的测定 液相色谱/串联质谱法》

编制组

二〇一五年三月

项目名称：水质 苯氧羧酸类除草剂的测定 高效液相色谱/串联  
质谱法

项目统一编号：929

承担单位：江苏省环境监测中心

编制组主要成员：赵永刚、章勇、张蓓蓓

标准所技术管理负责人：雷晶、周羽化

标准处项目负责人：雷晶、吴文晖

# 目 录

|     |                             |    |
|-----|-----------------------------|----|
| 1   | 项目背景.....                   | 1  |
| 1.1 | 任务来源.....                   | 1  |
| 1.2 | 工作过程.....                   | 1  |
| 2   | 标准制修订的必要性.....              | 2  |
| 2.1 | 被测对象（污染物项目）的环境危害.....       | 2  |
| 2.2 | 相关环保标准和环保工作的需要.....         | 4  |
| 2.3 | 现行环境监测分析方法标准的实施情况和存在问题..... | 6  |
| 3   | 国内外相关分析方法研究.....            | 7  |
| 3.1 | 主要国家、地区及国际组织相关分析方法研究.....   | 7  |
| 3.2 | 国内相关分析方法研究.....             | 8  |
| 4   | 标准制修订的基本原则和技术路线.....        | 9  |
| 4.1 | 标准制修订的基本原则.....             | 9  |
| 4.2 | 标准的适用范围和主要技术内容.....         | 9  |
| 4.3 | 标准制修订的技术路线.....             | 9  |
| 5   | 方法研究报告.....                 | 10 |
| 5.1 | 方法研究的目标.....                | 10 |
| 5.2 | 方法原理.....                   | 11 |
| 5.3 | 试剂和材料.....                  | 11 |
| 5.4 | 仪器和设备.....                  | 11 |
| 5.5 | 样品.....                     | 12 |
| 5.6 | 分析步骤.....                   | 14 |
| 5.7 | 方法的适用性.....                 | 26 |
| 5.8 | 结果计算与表示.....                | 34 |
| 6   | 方法验证.....                   | 34 |
| 6.1 | 方法验证方案.....                 | 34 |
| 6.2 | 方法验证过程.....                 | 36 |
| 6.3 | 方法验证数据的取舍.....              | 36 |
| 7   | 与开题报告差异说明.....              | 37 |
| 8   | 参考文献.....                   | 37 |
|     | 附件一 方法验证报告.....             | 39 |

# 《水质 苯氧羧酸类除草剂的测定 液相色谱/串联质谱法》编制说明

## 1 项目背景

### 1.1 任务来源

根据国家环保部下发的环办函[2009]221号《关于开展2009年度国家环境保护标准制修订项目工作的通知》，江苏省环境监测中心承担《水质 苯氧基醇类除草剂的测定 固相萃取/气相色谱-质谱法》标准制修订任务。项目编号为929。

### 1.2 工作过程

#### 1.2.1 成立标准编制小组

江苏省环境监测中心接到国家环保部下发的环办函[2009]221号《关于开展2009年度国家环境保护标准制修订项目工作的通知》的任务以后，成立了标准编制小组，由中心分析部从事样品前处理、色谱分析的人员承担本课题。

#### 1.2.2 查询国内外相关标准和文献资料

2009年7月，根据国家环保标准修订工作管理办法的相关规定，检索、查询和收集国内外相关标准和文献资料。通过调研了解到目前国外对苯氧羧酸类除草剂的测定有相应的标准方法和限值标准，如ISO15913-2000、美国EPA8151A、EPA515.1、EPA515.2、EPA515.3、EPA515.4、EPA615、EPA1661、ECM413255-02-S、ECM420453-01-WS等，这些方法适合于不同环境基体中（废水、地表水、地下水、固废）这类化合物的测定；国内环境标准中针对苯氧羧酸类除草剂的测定目前仍是空白，只有《生活饮用水卫生规范》（GB/T5750.9-2006）中有涉及到2,4-D的检测方法。

#### 1.2.3 开题汇报，确定标准制订技术路线，制订原则

2010年11月，编写开题报告并进行汇报，通过论证委员会讨论和验证，一致同意将本标准题目改为《水质 苯氧羧酸类除草剂的测定 液相色谱/串联质谱法》，确定了本标准的具体内容、原则、技术路线等内容，明确了8种水中的苯氧基醇类除草剂为本标准的分析对象：2-甲-4-氯丁酸、2-甲-4-氯丙酸、2-甲基-4-氯苯氧乙酸、4-（2,4-二氯苯氧）-丁酸、2,4-滴丙酸、2,4-一二氯苯氧乙酸、2,4,5-三氯苯氧乙酸和2,4,5-涕丙酸。采用固相萃取预处理技术，结合液质联用分析方法，提高分析的准确度和灵敏度。

#### 1.2.4 编写标准草稿和编制说明草稿

2010-2011年本标准编制组经过大量文献调研和基础实验，建立了高效液相色谱/串联质谱法测定水中苯氧羧酸类除草剂的方法，编制完成了“水质 苯氧羧酸类除草剂的测定 高效液相色谱/串联质谱法”标准方法文及编制说明的征求意见稿，并送专家函审。

### 1.2.5 方法验证工作

2011 年 10 月，组织了六家有资质的实验室进行方法验证，于 2011 年 11 月收回了全部的验证报告，在此基础上进行了数据的汇总和分析整理工作，并编写完成了《水质 苯氧羧酸类除草剂的测定 高效液相色谱/串联质谱法》验证汇总报告。

### 1.2.6 编写标准征求意见稿和编制说明

2011 年 11 月至 2013 年 7 月，编写《水质 苯氧羧酸类除草剂的测定 高效液相色谱/串联质谱法》的标准文本征求意见稿及编制说明，并对文本和编制说明进行修改。

## 2 标准制修订的必要性

### 2.1 被测对象（污染物项目）的环境危害

#### 2.1.1 污染物项目的基本理化性质

苯氧羧酸类除草剂是第一类投入商业生产的选择性除草剂。苯氧基醇类除草剂主要用作茎叶处理剂，施用于禾谷类作物田、针叶树林、非耕地、牧草场、草坪等，防除一年生和多年生的阔叶杂草，如苋、藜、苍耳、田旋花、马齿苋、大巢菜、波斯婆婆纳、播娘蒿等。大多数阔叶作物，特别是棉花和葡萄等对这类除草剂很敏感。

此类除草剂是在  $\alpha$ -C 上带有取代基的羧酸除草剂。其基本的化学结构分别是：一氯（2-甲4氯）系列、二氯（2,4-滴）系列、三氯（2,4,5-涕）系列，具体结构式见图1。由于在苯环上取代基和取代位不同，以及羧酸的碳原子数目不同，形成了不同苯氧羧酸类除草剂品种，取代基主要有苯氧基、芳氧基、杂环氧基苯氧基等，脂肪酸主要有乙酸、丙酸、丁酸等。目前世界上大约有 100 种以上的农药配方中含有苯氧羧酸类活性成分，广泛应用的产品有 2,4-滴酸、2-甲基-4-氯酸（MCPA）等。

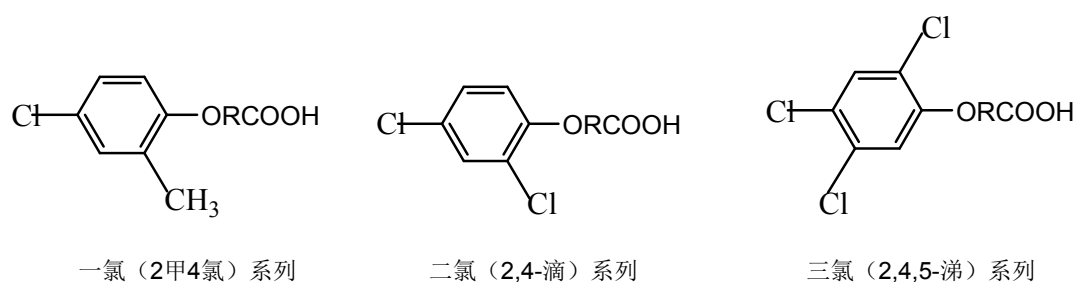


图1 苯氧羧酸类具体结构式

本标准研究的目标化合物的基本信息如下表1。

表 1 目标化合物基本信息

| 结构类别 | 化合物             | 英文缩写            | CAS 号    | 分子量    | 分子式                                                            | 结构式 | 理化性质                                                             |
|------|-----------------|-----------------|----------|--------|----------------------------------------------------------------|-----|------------------------------------------------------------------|
| 一氯系列 | 2-甲-4-氯丙酸       | <b>MCP</b>      | 93-65-2  | 214.65 | C <sub>10</sub> H <sub>11</sub> ClO <sub>3</sub>               |     | 无色结晶，熔点 94~95℃。20℃时蒸气压 0.1nPa，水中溶解度为 620mg/L，溶于丙酮、乙醇、氯仿等大多数有机溶剂。 |
|      | 2-甲基-4-氯苯氧乙酸    | <b>MCPA</b>     | 94-74-6  | 200.62 | C <sub>9</sub> H <sub>9</sub> ClO <sub>3</sub>                 |     | 白色片状结晶。熔点 120℃。溶于有机溶剂，在水中溶解度为 825ppm。                            |
|      | 2-甲-4-氯丁酸       | <b>MCPB</b>     | 94-81-5  | 228.67 | C <sub>11</sub> H <sub>13</sub> ClO <sub>3</sub>               |     | 熔点 99~100℃。室温时在水中的溶解度为 44mg/L，易溶于乙醇、丙酮等有机溶剂。                     |
| 二氯系列 | 2,4-滴丙酸         | <b>2,4-DP</b>   | 120-36-5 | 235.06 | C <sub>9</sub> H <sub>8</sub> Cl <sub>2</sub> O <sub>3</sub>   |     | 纯品为无色无臭结晶固体。熔点 117.5~118.1℃。在室温下无挥发性。易溶于大多数有机溶剂。                 |
|      | 2,4—二氯苯氧乙酸      | <b>2,4-D</b>    | 94-75-7  | 221.04 | C <sub>8</sub> H <sub>6</sub> Cl <sub>2</sub> O <sub>3</sub>   |     | 白色棱形结晶。熔点 138℃，沸点 160℃。溶于乙醇、乙醚、丙酮和等有机溶剂，不溶于水。                    |
|      | 4—（2,4—二氯苯氧）—丁酸 | <b>2,4-DB</b>   | 94-82-6  | 240.09 | C <sub>10</sub> H <sub>10</sub> Cl <sub>2</sub> O <sub>3</sub> |     | 纯品为无色油状液体。熔点 169℃。易溶于多种有机溶剂，难溶于水，挥发性强。                           |
| 三氯系列 | 2,4,5—三氯苯氧乙酸    | <b>2,4,5-T</b>  | 93-76-5  | 255.50 | C <sub>8</sub> H <sub>5</sub> Cl <sub>3</sub> O <sub>3</sub>   |     | 纯品是无色晶体，无臭。熔点 158℃难溶于水，易溶于乙醇、乙醚、丙酮等有机溶剂。                         |
|      | 2,4,5-涕丙酸       | <b>2,4,5-TP</b> | 93-72-1  | 269.51 | C <sub>9</sub> H <sub>7</sub> Cl <sub>3</sub> O <sub>3</sub>   |     | 无色结晶粉末。微溶于水，溶于甲醇、丙酮。熔点 179~181℃。                                 |

### 2.1.2 污染物项目的环境危害

1941 年合成了第一个苯氧羧酸类除草剂的品种 2,4-D, 1942 年发现了该化合物具有植物激素的作用, 1944 年发现 2,4-D 和 2,4,5-T 对田旋花具有除草活性, 1945 年发现除草剂 MCPA。迄今为止, 苯氧羧酸类除草剂仍然是重要的除草剂品种。

随着化学工业的发展, 苯氧羧酸类除草剂的品种也逐渐增多。在我国研制和投产的除草剂已达数十种。这类除草剂易被植物的根、叶吸收, 通过木质部或韧皮部在植物体内上下传导, 在分生组织积累。这类除草剂具有植物生长素的作用, 植物吸收这类除草剂后, 体内的生长素的浓度高于正常值, 从而打破了植物体内的激素平衡, 影响到植物的正常代谢, 导致敏感杂草的一系列生理变化, 组织异常和损伤。其选择性主要是由植物的形态结构、吸收运转、降解方式等差异决定的。

大多数除草剂对人畜的急性毒性较低, 极少有急性中毒发生。但从发展的观点来看, 该除草剂的安全性逐渐引起人们的关注, 它对环境污染和人畜毒性都存在潜在危险。该除草剂能在蔬菜中残留, 通过食物链而使人畜发生慢性危害作用。苯氧羧酸类除草剂很容易溶于水中, 因此在农田生态系统中会迁移, 引起土壤、地下水、大气等污染。这类除草剂本身中等毒性, 但是其代谢产物(特别是一些卤化物) 对人类和生物体都会造成危害, 研究表明它可以引起人类软组织恶性肿瘤, 对动物体也表现出胎盘毒性。经它处理过的植物死前会在其体内蓄积很高浓度的硝酸盐或氰化物。同时因被杀死的有毒杂草和有害植物固有的毒性没有改变, 因而容易引起动物中毒。

## 2.2 相关环保标准和环保工作的需要

### 2.2.1 环境质量标准与污染物排放(控制)标准的污染物项目监测要求

我国以及世界各国对苯氧羧酸类农药的部分组分均有相应的浓度限值和排放标准, 见表 2、3。

表 2 各国污染物控制标准

| 标准出处               | 项目         | 浓度限值 (mg / L) |
|--------------------|------------|---------------|
| 中国《生活饮用水水质标准》      | 2, 4—D     | 0.03          |
| 世界卫生组织 (WHO) 饮用水标准 | MCPA       | 0.002         |
|                    | 2, 4-D     | 0.03          |
|                    | 2, 4-DB    | 0.09          |
|                    | 2, 4, 5-TP | 0.009         |
|                    | MCPB       | NAD           |
|                    | MCPD       | 0.01          |
|                    | 2, 4, 5-T  | 0.009         |
| 美国联邦饮用水标准          | 2, 4-D     | 0.07          |
|                    | MCPD       | 0.01          |
| 美国缅因州联邦饮用水标准       | 2, 4-D     | 0.07          |
|                    | MCPD       | 0.0025        |
| 美国明尼苏达州饮用水标准       | 2, 4-D     | 0.07          |
|                    | MCPD       | 0.003         |
| 美国纽约州饮用水标准         | 2, 4-D     | 0.05          |
| 美国亚利桑那州饮用水标准       | 2, 4-D     | 0.07          |
| 美国伊利诺斯州饮用水标准       | 2, 4-D     | 0.01          |

表 3 各国污染物排放标准

| 标准出处                     | 项目     | 浓度限值 (mg / L)                       |
|--------------------------|--------|-------------------------------------|
| 美国预处理排放标准                | 2, 4-D | 1.97g/t 产品 (现源), 1.42 g/t 产品 (新源)   |
| 美国预处理排放标准                | MCPP   | 禁排 (现源), 禁排 (新源)                    |
| 中国苯氧羧酸类农药工业水污染物排放标准 (车间) | 2, 4-D | 0.5 (现源)                            |
|                          |        | 0.3 (新源)                            |
| 中国苯氧羧酸类农药工业水污染物排放标准 (车间) | MCPP   | 0.5 (现源)                            |
|                          |        | 0.3 (新源)                            |
| 中国苯氧羧酸类农药工业水污染物排放标准      | 2, 4-D | 2.25g/t 产品 (现源)<br>1.35 g/t 产品 (新源) |
| 中国苯氧羧酸类农药工业水污染物排放标准      | MCPP   | 2.25g/t 产品 (现源)                     |
|                          |        | 1.35 g/t 产品 (新源)                    |

## 2.2.2 环境保护重点工作涉及的污染物项目监测要求

2006 年-2008 年“江苏省集中式饮用水源地有毒有害有机污染物监测”调查中,要求对全省特定区域饮用水源地中的 2, 4-D 污染状况进行监测和调查。

## 2.3 现行环境监测分析方法标准的实施情况和存在问题

### 2.3.1 现行污染物分析方法标准的局限性

国内标准方法体系中,涉及苯氧羧酸类除草剂的标准方法很少,所涵盖的组分也相当少,仅卫生部的《生活饮用水卫生规范》(GB/T5479-2006)中有针对 2, 4-D 的分析方法。国内外标准方法测定水质中苯氧羧酸类除草剂大多采用衍生化前处理、结合气相色谱法进行测定分析。该方法前处理复杂,步骤繁多,费时费力,且衍生化反应容易带来较多的副产物,干扰目标化合物的测定。

### 2.3.2 污染物分析仪器、设备、方法等的最新进展

目前美国 EPA 方法中已有标准采用 HPLC/UV 法对水质中苯氧羧酸类除草剂进行测定,该方法无需衍生化前处理,可采用液液萃取或固相萃取技术提取水样中的目标化合物,但是该方法的灵敏度比气相色谱法略低。国内外已有少量文献报道采用液质联用技术测定不同介质中的苯氧羧酸类除草剂,不仅前处理方法简单易行,而且测定灵敏度也很高。

### 3 国内外相关分析方法研究

#### 3.1 主要国家、地区及国际组织相关分析方法研究

国内外主要国家、地区及国际组织关于苯氧羧酸类除草剂的标准方法见表 4。

表 4 各国标准方法

| 方法出处    | 方法号              | 目标化合物                                                                                                  | 前处理     | 分析方法     | 检出限                 | 适用范围      |
|---------|------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------|----------|---------------------|-----------|
| 中国卫生部   | GB/T5750.9-2006  | 灭草松, 2,4-滴                                                                                             | 衍生      | GC/ECD   | 0.05-0.2 $\mu$ g/L  | 饮用水       |
| 中国纺织服装  | GB/T18412.6-2006 | 2,4-滴、2,4-滴丙酸、2-甲-4-氯乙酸、2-甲-4-氯丙酸、2-甲-4-氯丁酸、2,4,5-涕丙酸                                                  | 衍生      | GC/MS    | 0.02-0.25 $\mu$ g/g | 纺织品       |
| 中国商检    | SN/T1606-2005    | 麦草畏、2,4-滴丙酸、2,4-滴、2,4,5-三氯苯氧基丙酸、2,4,5-三氯苯氧基乙酸、2,4-滴丁酸                                                  | 衍生      | GC/MS/MS | 0.05mg/kg           | 植物性产品     |
| 国际标准化组织 | ISO15913-2000    | 2,4-滴酸, 2-甲-4-氯丙酸, 2,4-滴丙酸, 2-甲基-4-氯苯氧乙酸, 2-甲-4-氯丁酸, 2,4,5-三氯苯氧乙酸, 苯达松, 2,4,5-涕丙酸                      | 固相萃取/衍生 | GC/MS    | 0.05 $\mu$ g/L      | 水质        |
| 德国 DIN  | EN-ISO15913-2003 | 2,4-滴酸, 2-甲-4-氯丙酸, 2,4-滴丙酸, 2-甲基-4-氯苯氧乙酸, 2-甲-4-氯丁酸, 2,4,5-三氯苯氧乙酸, 苯达松, 2,4,5-涕丙酸                      | 固相萃取/衍生 | GC/MS    | --                  | 水质        |
| 美国 EPA  | 8151A            | 2,4-二氯苯氧乙酸, 2,4-二氯苯氧丁酸, 2,4,5-涕丙酸, 2,4,5-三氯苯氧基乙酸, 2,2-二氯丙酸, 2-(2,4-二氯苯氧)丙酸, 2-甲基-4-氯苯氧乙酸, 2-甲基-4-氯苯氧丙酸 | 衍生      | GC/ECD   | 0.056-1.3 $\mu$ g/L | 水、土壤、固废   |
| 美国 EPA  | 515.1            | 灭草松, 2,4-滴, 2,4-滴丙酸, 2,4,5-涕丙酸, 2,4,5-三氯苯氧乙酸, 2-(2,4-二氯苯氧)丙酸                                           | 液液萃取/衍生 | GC/ECD   | 0.017-1.7 $\mu$ g/L | 地表水、直接饮用水 |

|            |              |                                                                                                      |                             |         |                     |                   |
|------------|--------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------|---------|---------------------|-------------------|
| 美国<br>EPA  | 515.2        | 灭草松, 2,4-滴, 2,4-滴丙酸,<br>2,4,5-涕丙酸, 2,4,5—三氯苯<br>氧乙酸, 2-(2,4-二氯苯氧)丙酸                                  | 固<br>相<br>萃<br>取/<br>衍<br>生 | GC/ECD  | 0.13-0.72μg/L       | 地表水、<br>直接饮<br>用水 |
| 美国<br>EPA  | 515.3        | 灭草松, 2,4-滴, 2,4-滴丙酸,<br>2,4,5-涕丙酸, 2,4,5—三氯苯<br>氧乙酸, 2-(2,4-二氯苯氧)丙酸                                  | 液<br>液<br>萃<br>取/<br>衍<br>生 | GC/ECD  | 0.20-0.88μg/L       | 饮用水               |
| 美国<br>EPA  | 515.4        | 灭草松, 2,4-滴, 2,4-滴丙酸,<br>2,4,5-涕丙酸, 2,4,5—三氯苯<br>氧乙酸, 2-(2,4-二氯苯氧)丙酸                                  | 液<br>液<br>萃<br>取/<br>衍<br>生 | GC/ECD  | 0.033-0.185μg<br>/L | 饮用水               |
| 美国<br>EPA  | 555          | 灭草松, 2,4-滴, 2,4-滴丙酸,<br>2,4,5-涕丙酸, 2,4,5—三氯苯<br>氧乙酸, 2-(2,4-二氯苯氧)丙<br>酸, 2-甲-4-氯丙酸, 2-甲基-4-<br>氯苯氧乙酸 | 液<br>液<br>萃<br>取            | HPLC/UV | 0.8-4.6μg/L         | 饮用水、<br>地表水       |
| 美国<br>EPA  | 615          | 2,4-滴, 2,4-滴丙酸, 2,4,5-涕<br>丙酸, 2,4,5—三氯苯氧乙酸,<br>2-(2,4-二氯苯氧)丙酸, 2-甲<br>-4-氯丙酸, 2-甲基-4-氯苯氧<br>乙酸      | 液<br>液<br>萃<br>取/<br>衍<br>生 | GC/ECD  | 0.17-249μg/L        | 废水                |
| 美国<br>EPA  | 1661         | 溴苯腈                                                                                                  |                             | HPLC/UV | 20μg/L              | 城市与<br>工业废<br>水   |
| 美国<br>ECM  | 413255-02-S  | 2,4-滴, 2,4-滴丁酸                                                                                       | 衍<br>生                      | GC/ECD  | --                  | 固废                |
| 美国<br>ECM  | 420453-01-WS | 2,4-滴                                                                                                |                             | HPLC/UV | --                  | 水/固废              |
| 美国<br>ASTM | D5659-1995   | 2,4-滴, 2,4,5—三氯苯氧乙酸,<br>2,4,5-涕丙酸                                                                    |                             | HPLC/UV | --                  | 固废                |

### 3.2 国内相关分析方法研究

目前国内还没有对水中苯氧羧酸类除草剂测定的标准方法, 只有卫生部的《生活饮用水卫生规范》(GB/T5479-2006) 中有针对 2, 4-D、灭草松的分析方法, 采用的是衍生/气相色谱/电子捕获检测器法。国外部分标准目标化合物较为全面, 大多数采用的测定方法是气相色谱法, 美国

EPA 标准也有采用液相色谱-紫外检测法，该方法的灵敏度不如气相色谱法，但前处理简单，无需衍生化。本标准的制定扩大了苯氧羧酸类除草剂的组分范围，同时采用固相萃取/液质联用技术替代衍生/气相色谱法及液相色谱/紫外检测法，极大地简化了分析步骤，又提高了分析灵敏度，是对以前标准很好的改进和补充。

## **4 标准制修订的基本原则和技术路线**

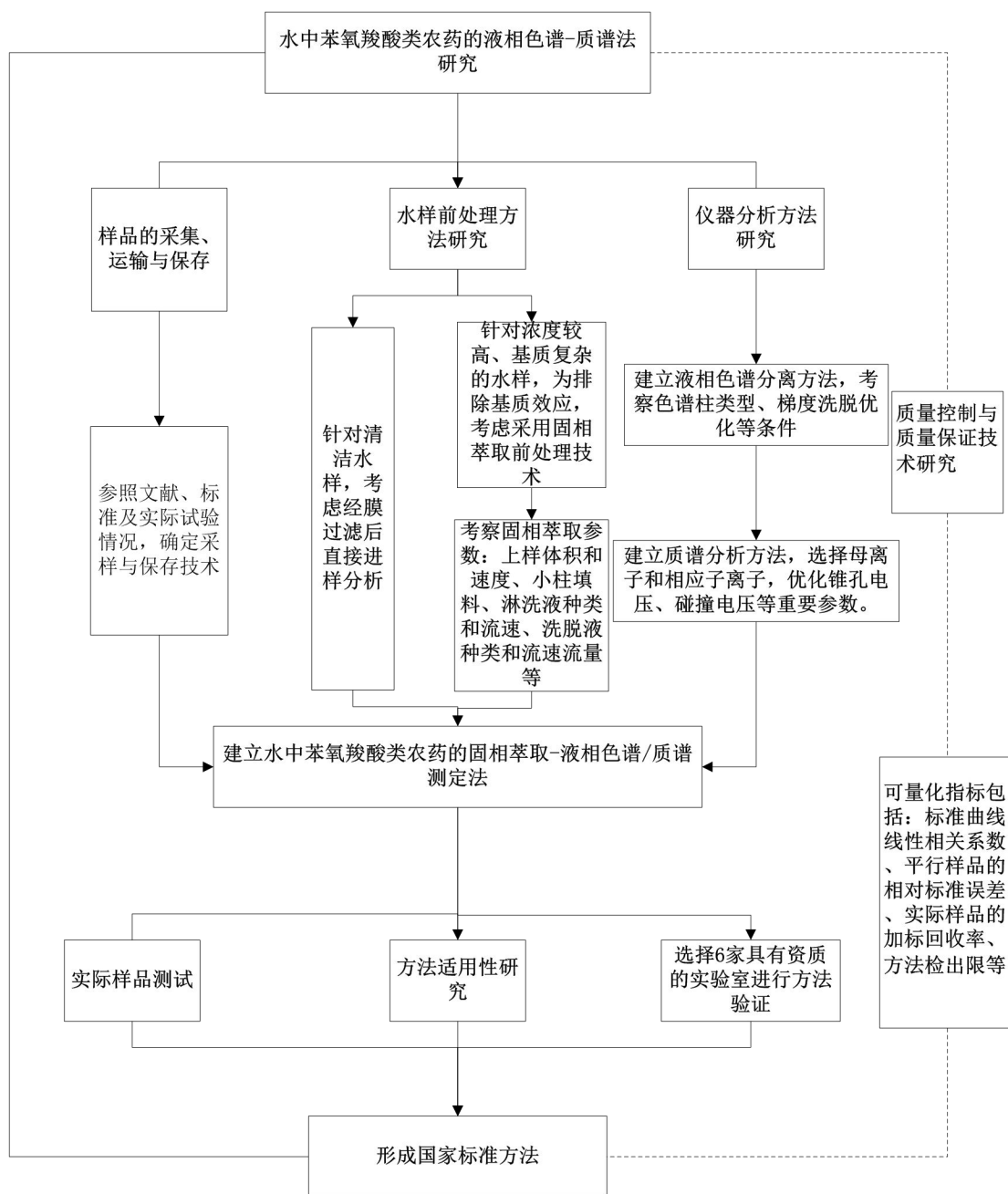
### **4.1 标准制修订的基本原则**

- 1) 方法的检出限和测定范围满足相关环保标准和环保工作的要求。
- 2) 方法准确可靠，满足各项方法特性指标的要求。
- 3) 方法具有普遍适用性，易于推广使用。

### **4.2 标准的适用范围和主要技术内容**

本标准适用于地表水、地下水和废水中苯氧羧酸类除草剂的测定。通过固相萃取系统，选择不同的实验参数，对物质中的目标成分进行选择性地萃取，利用 LC/MS/MS 进行测定，获得满意的回收率，并验证固相萃取技术作为样品前处理技术的可行性。

### **4.3 标准制修订的技术路线**



## 5 方法研究报告

### 5.1 方法研究的目标

建立适用于地表水、地下水、废水等不同基体中8种苯氧羧酸类除草剂测定的液相色谱-串联质谱法。

分析方法标准拟达到的特性指标：使方法检出限、测定下限、精密度、准确度等指标满足 ISO 15913 对 8 种苯氧羧酸类除草剂的测定要求。

## 5.2 方法原理

水中苯氧羧酸类除草剂采用固相萃取法进行富集，当水样通过固相萃取柱，目标化合物和干扰物质被小柱中的填料吸附，用弱洗脱能力的溶剂将保留较弱的干扰物质淋洗下来并弃之，再采用合适极性的溶剂将目标化合物洗脱下来并收集，经浓缩后过滤膜，采用液相色谱法/串联质谱（LC/MS/MS）法进行检测。根据保留时间和特征离子峰定性，内标法定量。

如果样品浓度较高，可将水样过膜后直接进样分析。

## 5.3 试剂和材料

八种苯氧羧酸类化合物的选择：

2009 年，根据国家环保部下发的环办函[2009]221 号《关于开展 2009 年度国家环境保护标准制修订项目工作的通知》，下达了编制《水质 苯氧基醇类除草剂的测定 固相萃取/气相色谱-质谱法》的项目计划(编号：929)，拟定的目标化合物与 ISO 15913 相一致，包括：MCPA、MCPP、MCPB、2, 4-D、2, 4-DB、2, 4, 5-T、2, 4, 5-TP、2, 4-DP 及灭草松、3,5-二溴-4-羟基苯腈。

查阅国内外文献、标准，发现没有“苯氧基醇类除草剂”这种定义，建议改成通用的“苯氧羧酸类除草剂”比较合适。同时 ISO 15913 方法中所测定的灭草松和 3,5-二溴-4-羟基苯腈不属于苯氧羧酸类除草剂。基于以上原因，在 2010 年 11 月 16 日召开的专家论证委员会上，根据与会专家的建议，删除了灭草松和 3,5-二溴-4-羟基苯腈的测定，确定了 8 种目标化合物纳入本标准的制修订范围。

## 5.4 仪器和设备

色谱仪器的选择：

苯氧羧酸类化合物属于挥发性较差、极性大的化合物，采用气相色谱法测定存在不易气化、色谱峰形较差等问题，为了使其挥发性增强，改善色谱峰形，目前大多数国内外标准所采用的方法均是对这类化合物进行甲基化衍生之后，再用气相色谱法/电子捕获检测器或质谱检测器进行测定。但衍生化的前处理过程，存在衍生试剂毒性较大、不易制备，衍生化步骤繁琐，产生较多副产物会干扰目标化合物的测定等问题。

本标准制定组通过调研国内外文献及试验摸索，发现液质联用技术十分适合测定苯氧羧酸类除草剂，既免去了繁琐的衍生化前处理过程，只需萃取富集，又具备较高的灵敏度，仪器检出限可达到 0.1ppb，完全能够满足各项浓度限值要求。

基于以上原因，在 2010 年 11 月 16 日召开的专家论证委员会上，根据与会专家的建议，将标准名称更改为《水质 苯氧羧酸类除草剂的测定 液相色谱/串联质谱法》。

## 5.5 样品

### 5.5.1 采样器皿的洗涤

对所有与样品直接接触的器皿，均应采取措施保证其洁净度，避免造成污染或干扰。

### 5.5.2 采样步骤

参照 ISO15913 方法，用预先洗涤干净并烘干的磨口棕色玻璃瓶采集水样。水样满瓶采集。

### 5.5.3 样品的保存

参照 ISO15913 方法，采集的样品应尽快分析，确需保存时，应 4℃ 冷藏、避光保存，并在 3 天内分析完毕。

课题组选择两种加标浓度的样品 10μg/L、50μg/L 三天测试的数据如下，结果表明按照 ISO15913 方法，采集的样品 4℃ 冷藏、避光保存条件下，样品浓度 μg/L 级别水平没有多少损失，建议样品的保存参照 ISO15913 方法执行。

| 化合物名称            |     | 加标水平<br>(μg/L) | 第一次<br>(μg/L) | 第二次<br>(μg/L) | 第三次<br>(μg/L) | 平均值<br>(μg/L) |
|------------------|-----|----------------|---------------|---------------|---------------|---------------|
| 2-甲基-4-氯苯<br>氧乙酸 | 第一天 | 0              | 3.29          | 3.13          | 3.42          | 3.28          |
|                  |     | 10             | 12.8          | 13.8          | 13.4          | 13.3          |
|                  |     | 50             | 53.1          | 52.4          | 53.3          | 52.9          |
|                  | 第二天 | 0              | 3.70          | 3.21          | 3.58          | 3.50          |
|                  |     | 10             | 13.6          | 12.9          | 13.2          | 13.2          |
|                  |     | 50             | 53.7          | 52.9          | 53.3          | 53.3          |
|                  | 第三天 | 0              | 3.81          | 3.66          | 3.27          | 3.58          |
|                  |     | 10             | 13.8          | 13.0          | 12.7          | 13.2          |
|                  |     | 50             | 53.9          | 52.7          | 52.9          | 53.2          |
| 2,4-二氯苯氧<br>乙酸   | 第一天 | 0              | 0             | 0             | 0             | 0             |
|                  |     | 10             | 8.99          | 9.63          | 9.31          | 9.31          |
|                  |     | 50             | 43.6          | 50.2          | 48.7          | 47.5          |
|                  | 第二天 | 0              | 0             | 0             | 0             | 0             |
|                  |     | 10             | 9.43          | 9.04          | 8.87          | 9.11          |
|                  |     | 50             | 43.1          | 46.8          | 49.1          | 46.3          |
|                  | 第三天 | 0              | 0             | 0             | 0             | 0             |
|                  |     | 10             | 8.28          | 9.72          | 9.13          | 9.04          |
|                  |     | 50             | 50.1          | 45.3          | 46.7          | 47.4          |
| 2-甲-4-氯丙酸        | 第一天 | 0              | 1.22          | 1.19          | 1.36          | 1.26          |
|                  |     | 10             | 11.3          | 10.9          | 11.4          | 11.2          |
|                  |     | 50             | 50.9          | 51.2          | 51.5          | 51.2          |

|                 |     |    |      |      |      |      |
|-----------------|-----|----|------|------|------|------|
|                 | 第二天 | 0  | 1.25 | 1.38 | 1.41 | 1.35 |
|                 |     | 10 | 11.5 | 11.2 | 11.1 | 11.3 |
|                 |     | 50 | 51.2 | 51.4 | 50.2 | 50.9 |
|                 | 第三天 | 0  | 1.13 | 1.39 | 1.27 | 1.26 |
|                 |     | 10 | 11.3 | 11.0 | 10.9 | 11.1 |
|                 |     | 50 | 50.8 | 51.5 | 51.3 | 51.2 |
| 2,4-滴丙酸         | 第一天 | 0  | 0    | 0    | 0    | 0    |
|                 |     | 10 | 9.32 | 8.75 | 9.54 | 9.20 |
|                 |     | 50 | 48.7 | 47.8 | 45.3 | 47.3 |
|                 | 第二天 | 0  | 0    | 0    | 0    | 0    |
|                 |     | 10 | 9.47 | 8.64 | 9.88 | 9.33 |
|                 |     | 50 | 49.5 | 47.6 | 50.1 | 49.1 |
|                 | 第三天 | 0  | 0    | 0    | 0    | 0    |
|                 |     | 10 | 9.44 | 8.95 | 9.87 | 9.42 |
|                 |     | 50 | 46.3 | 48.9 | 47.5 | 47.6 |
| 2,4,5—三氯苯氧乙酸    | 第一天 | 0  | 0    | 0    | 0    | 0    |
|                 |     | 10 | 9.84 | 8.82 | 9.90 | 9.52 |
|                 |     | 50 | 48.7 | 50.1 | 47.4 | 48.7 |
|                 | 第二天 | 0  | 0    | 0    | 0    | 0    |
|                 |     | 10 | 9.96 | 8.73 | 9.89 | 9.53 |
|                 |     | 50 | 50.0 | 43.4 | 49.5 | 47.6 |
|                 | 第三天 | 0  | 0    | 0    | 0    | 0    |
|                 |     | 10 | 9.17 | 9.38 | 10.1 | 9.55 |
|                 |     | 50 | 49.7 | 46.3 | 47.4 | 47.8 |
| 2,4,5-涕丙酸       | 第一天 | 0  | 0    | 0    | 0    | 0    |
|                 |     | 10 | 9.55 | 8.37 | 9.42 | 9.11 |
|                 |     | 50 | 49.4 | 45.1 | 47.2 | 47.2 |
|                 | 第二天 | 0  | 0    | 0    | 0    | 0    |
|                 |     | 10 | 8.81 | 9.68 | 9.43 | 9.31 |
|                 |     | 50 | 49.5 | 44.7 | 48.6 | 47.6 |
|                 | 第三天 | 0  | 0    | 0    | 0    | 0    |
|                 |     | 10 | 9.91 | 9.63 | 8.74 | 9.43 |
|                 |     | 50 | 49.3 | 45.7 | 47.9 | 47.6 |
| 4—（2,4—二氯苯氧）—丁酸 | 第一天 | 0  | 0    | 0    | 0    | 0    |
|                 |     | 10 | 9.67 | 9.70 | 8.43 | 9.27 |
|                 |     | 50 | 49.5 | 44.7 | 46.8 | 47.0 |
|                 | 第二天 | 0  | 0    | 0    | 0    | 0    |
|                 |     | 10 | 9.73 | 8.79 | 9.66 | 9.39 |
|                 |     | 50 | 45.7 | 48.9 | 46.4 | 47.0 |
|                 | 第三天 | 0  | 0    | 0    | 0    | 0    |
|                 |     | 10 | 9.51 | 9.35 | 8.84 | 9.23 |
|                 |     | 50 | 49.4 | 44.8 | 47.5 | 47.2 |
| 2-甲-4-氯丁酸       | 第一天 | 0  | 1.92 | 1.74 | 1.65 | 1.77 |

|  |     |    |       |       |       |      |
|--|-----|----|-------|-------|-------|------|
|  |     | 10 | 11.73 | 11.91 | 11.59 | 11.7 |
|  |     | 50 | 51.5  | 52.1  | 51.2  | 51.6 |
|  | 第二天 | 0  | 1.62  | 1.95  | 1.77  | 1.78 |
|  |     | 10 | 11.63 | 11.89 | 11.71 | 11.7 |
|  |     | 50 | 51.7  | 51.8  | 50.9  | 51.5 |
|  | 第三天 | 0  | 1.69  | 1.93  | 1.88  | 1.83 |
|  |     | 10 | 11.77 | 11.62 | 11.81 | 11.7 |
|  |     | 50 | 51.8  | 50.7  | 51.4  | 51.3 |

## 5.6 分析步骤

### 5.6.1 固相萃取条件选择

#### 5.6.1.1 不同固相萃取柱和水样 pH 值的比较

比较了 C<sub>18</sub> 柱和 HLB 柱对苯氧羧酸类除草剂的萃取效果，结果表明 HLB 柱对 8 种苯氧羧酸类除草剂均有较好的萃取效果，而采用 C<sub>18</sub> 柱进行萃取，MCPA 和 2, 4-D 的回收率均低于 50%。由于苯氧羧酸类化合物具有较强的亲水性，而 HLB 柱填料为亲水亲酯型聚合物，十分适合保留亲水性物质，这与我们的实验结果是吻合的。

考虑到苯氧羧酸类除草剂属于弱酸性、极性化合物，采用 C<sub>18</sub> 柱进行萃取时，萃取原理为疏溶剂效应，为了达到最佳的萃取效果，需使苯氧羧酸类物质在水样中以分子状态存在，故将水样 pH 值调整为 2 后进行上样分析，结果表明，MCPA 和 2, 4-D 的回收率有了显著提高，均达到 80%以上，但 MCPB 和 2, 4-DB 的回收率却明显下降，低于 60%。因此采用 C<sub>18</sub> 柱萃取时，无法使得 8 种苯氧羧酸类除草剂均获得较高回收率。

采用 HLB 柱萃取，水样调节为酸性后上样与中性上样相比，部分组分回收率下降明显。根据上述多个条件的实验结果，最终我们选择 HLB 柱中性上样方式。下图 2 为实验条件数据结果。

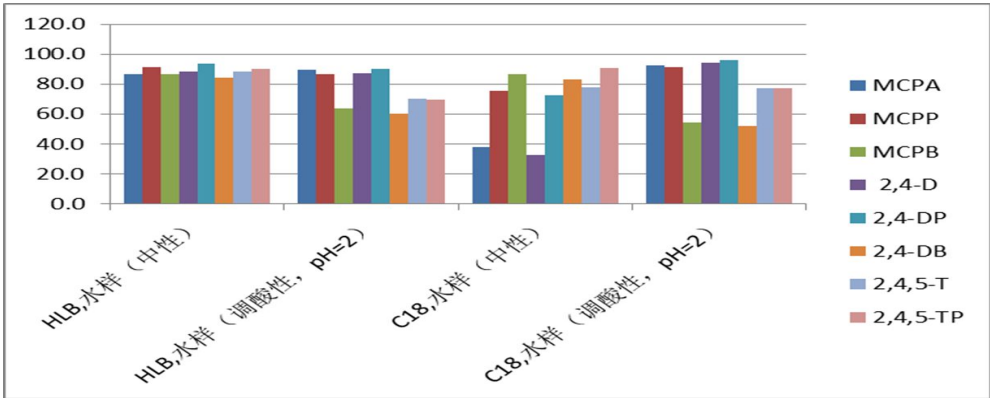


图 2 不同固相萃取柱和水样 pH 值对目标化合物萃取回收率的影响 (n=6)

### 5.6.1.2 上样速度

比较了不同的上样速度对萃取回收率的影响。结果表明上样速度在 10mL/min 左右时，8 种苯氧羧酸类化合物的回收率最高。下图 3 为不同上样速度对目标化合物萃取回收率的影响结果。

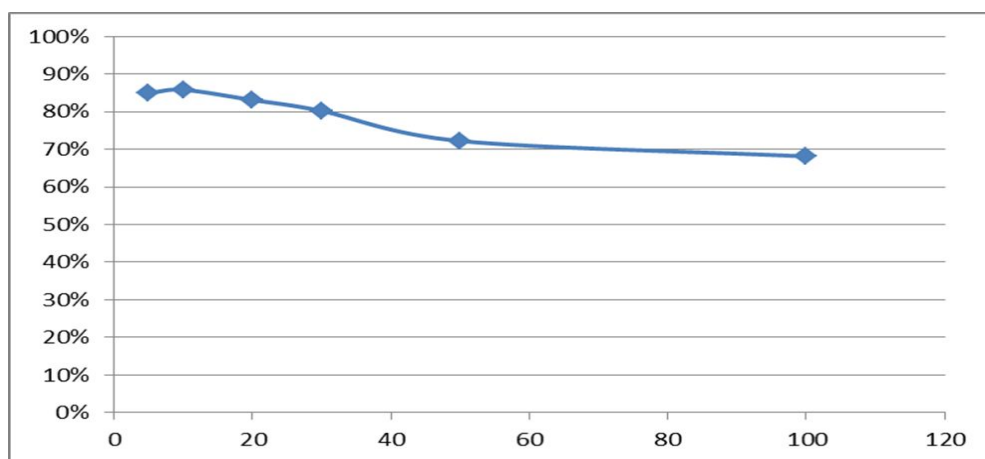


图 3 不同上样速度对目标化合物萃取回收率的影响 (n=6)

### 5.6.1.3 淋洗液的选择

实验还考察了用作淋洗杂质的不同比例的甲醇-水溶液对目标化合物损失水平的影响。结果表明，使用 25%甲醇-水溶液淋洗杂质时，MCPA、2, 4-D 和 2,4-DP 已有少量损失。最终选择 20%甲醇-水溶液作为杂质淋洗液。结果见图 4。

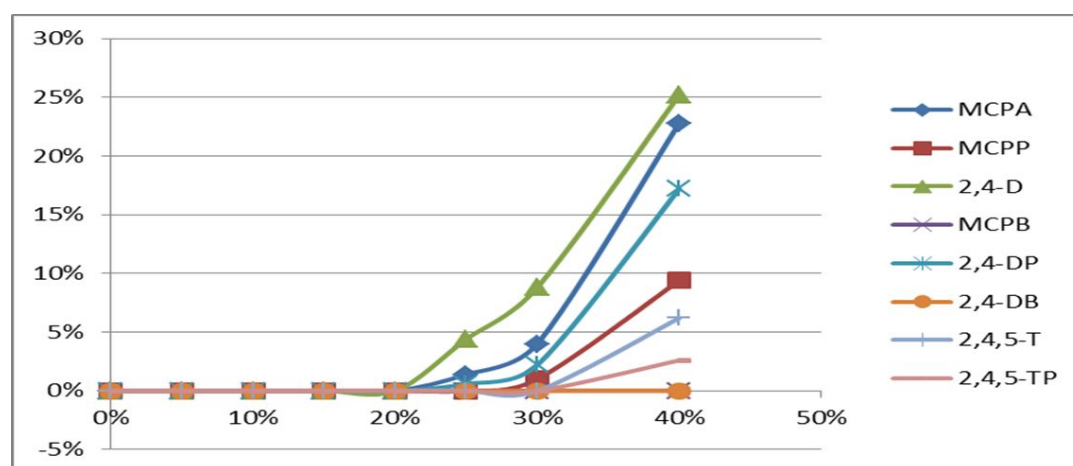


图 4 目标化合物在不同比例甲醇-水淋洗液中的损失水平 (n=6)

## 5.6.2 仪器分析方法条件优化

### 5.6.2.1 液相色谱条件

实验考察了乙腈-水 (图 5)、乙腈-不同浓度乙酸铵水溶液 (0.001mol/L, 0.002 mol/L

和 0.005 mol/L) 等流动相对目标化合物保留行为的影响, 结果表明当采用纯水作为流动相时, 目标化合物峰形较宽并带有拖尾现象, 分离度较差; 当水相中添加了乙酸铵后, 目标化合物的色谱峰峰形有了极大改善, 峰尖锐而对称, 分离度也有了一定的改善。但随着添加剂浓度的提高, 对样品的质谱响应抑制也相应增大, 故最终使用 0.002 mol/L 乙酸铵水溶液作为流动相 (图 6)。

同时我们还对流动相梯度洗脱程序进行了优化, 由于 8 种组分极性十分接近, 未能使它们的色谱峰达到完全分离, 考虑到我们使用的是质谱检测器, 采用的是多离子反应监测模式, 对未达到基本分离的目标化合物也能进行准确的定性定量分析, 不影响分析结果。

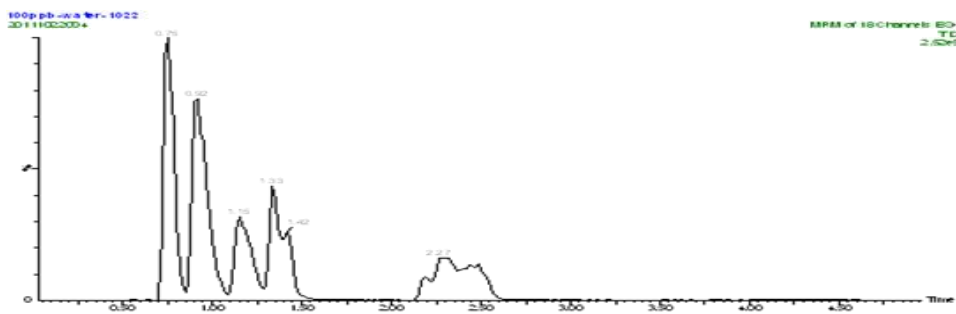


图 5 8 种苯氧羧酸类质谱图 (流动相: 乙腈-水)

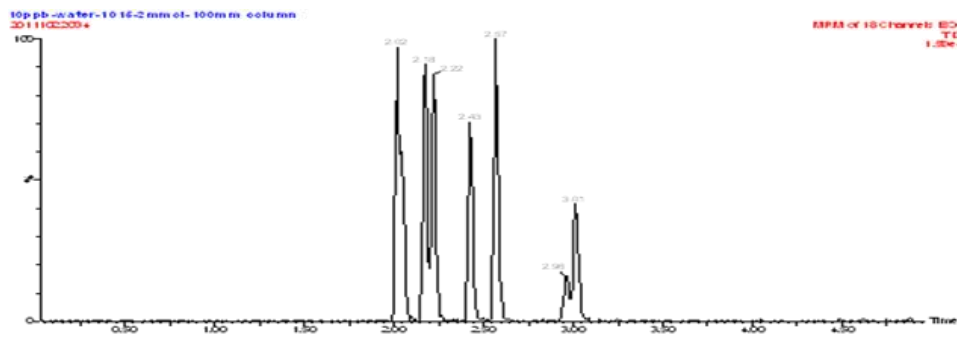


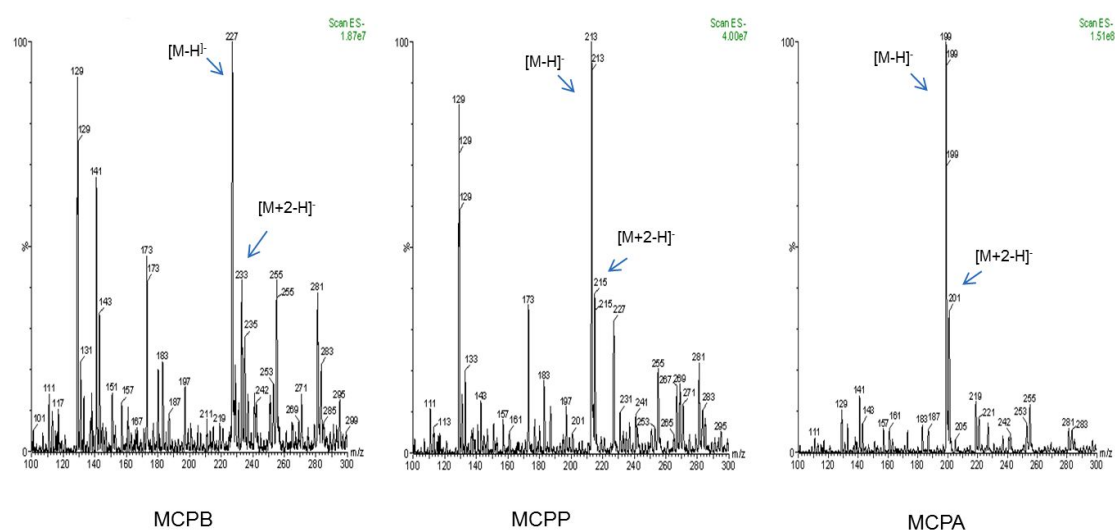
图 6 8 种苯氧羧酸类质谱图 (流动相: 乙腈-0.002 mol/L 乙酸铵水溶液)

根据 2014 年 4 月 16 日国家环境保护标准研讨会纪要专家意见, 要求优化色谱条件, 改善目标化合物的分离效果。本课题组尝试进一步优流动相梯度来改善分离, 但是效果不佳, 2-甲基-4-氯苯氧乙酸、2,4-二氯苯氧乙酸和 4-(2,4-二氯苯氧)-丁酸、2-甲-4-氯丁酸这两组化合物由于性质较接近, 难于分离。由于本方法采用的是质谱多通道反应监测, 各目标物均是在不同的离子对通道采集, 故分离不佳不会影响到各目标物的测定和定量。而本实验通过最常用的色谱柱 (ODS C18 柱) 以及常用的流动相添加剂, 即获得了 8 种目标物较好的分离, 十分有益于标准的通用和推广。

### 5.6.2.2 质谱条件优化

采用流动注射泵连续进样，对 8 种苯氧羧酸类除草剂的质谱条件进行优化。由于苯氧羧酸类除草剂极性较大，选择电喷雾离子源，比较正离子和负离子模式下扫描结果，8 种目标物在负离子模式下有更好的响应。图 7 为 8 种苯氧羧酸类化合物在 ESI-离子模式下的一级质谱扫描图，从图中可以看到基峰均为 $[M-H]^-$ ，同时由于苯氧羧酸类物质在苯环上均含有氯原子，故 $[M+2-H]^-$ 峰响应也较高。

选定 $[M-H]^-$ 为母离子，进行二级质谱扫描，寻找子离子碎片。图 8 为二级质谱扫描图，可以看出，8 种化合物的 $[M-H]^-$ 经碰撞后产生的碎片很少，大多数都只有一个高响应碎片（ $[M-RCOOH]^-$ ），其它碎片的相对丰度均较小，因此本实验采用同位素离子（即 $[M+2-H]^-$ ）和其产生的二级碎片作为定性离子对。



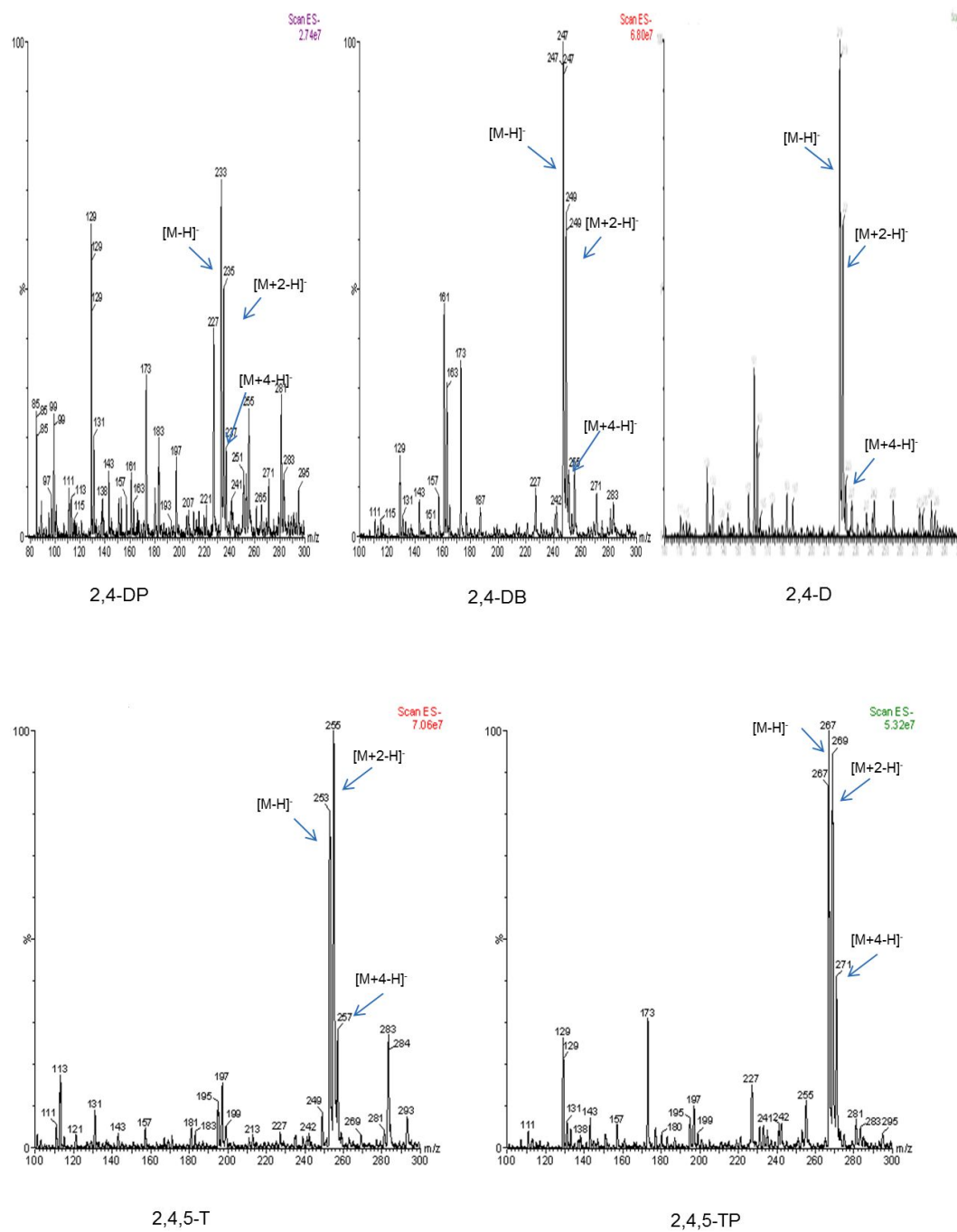


图 7 8 种苯氧羧酸类除草剂在 ESI-模式下的一级质谱扫描图

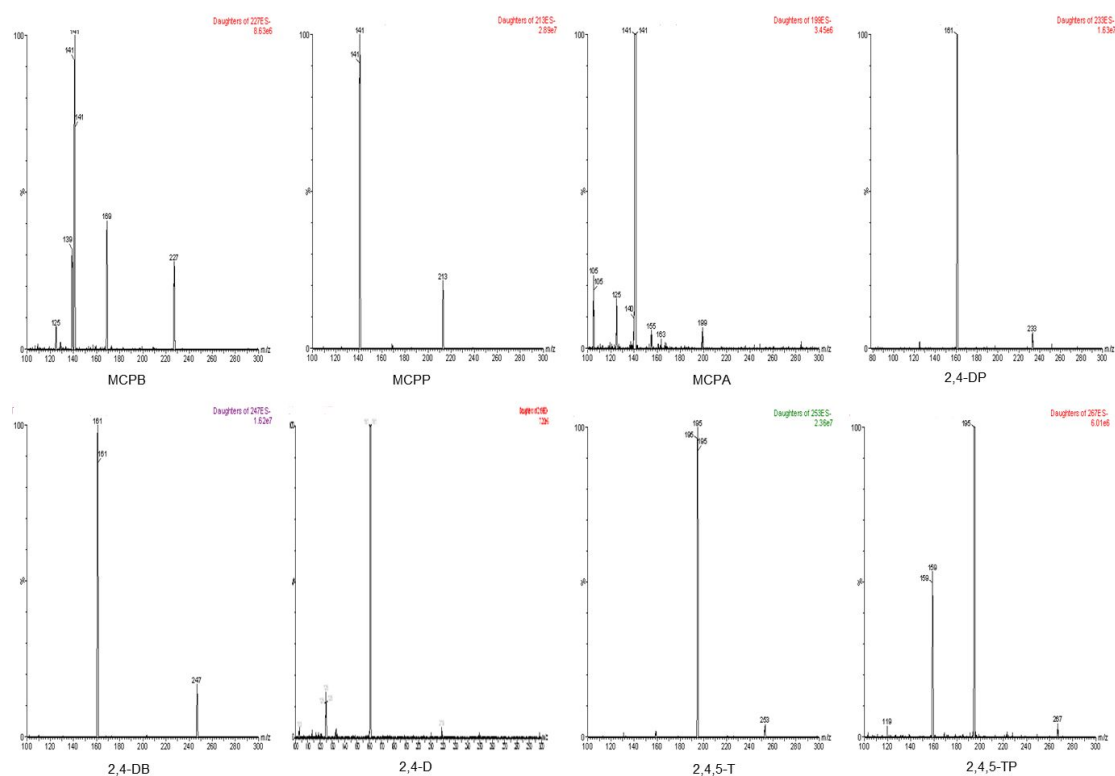


图 8 8 种苯氧羧酸类除草剂在 ESI-模式下的二级质谱扫描图

### 5.6.3 标准曲线

配制浓度依次为 0.8 $\mu\text{g/L}$ 、1.0 $\mu\text{g/L}$ 、2.0 $\mu\text{g/L}$ 、5.0 $\mu\text{g/L}$ 、10.0 $\mu\text{g/L}$ 、20.0 $\mu\text{g/L}$ 、50.0 $\mu\text{g/L}$  和 100 $\mu\text{g/L}$  的苯氧羧酸类除草剂标准工作液系列（此为参考浓度序列）。在该浓度范围内 8 种组分的相关系数均大于 0.995。

表 5 苯氧羧酸类各组分标准曲线

| 目标化合物           | 标准曲线             | 相关系数       |
|-----------------|------------------|------------|
| 2-甲-4-氯丁酸       | $Y=1.31X-1.25$   | $r=0.9978$ |
| 2-甲-4-氯丙酸       | $Y=2.21X-2.35$   | $r=0.9958$ |
| 2-甲基-4-氯苯氧乙酸    | $Y=1.74X-1.19$   | $r=0.9978$ |
| 4-(2,4-二氯苯氧)-丁酸 | $Y=0.814X-0.384$ | $r=0.9996$ |
| 2,4-滴丙酸         | $Y=1.58X-1.42$   | $r=0.9974$ |
| 2,4-二氯苯氧乙酸      | $Y=0.97X-0.68$   | $r=0.9994$ |
| 2,4,5-三氯苯氧乙酸    | $Y=1.12X-0.45$   | $r=0.9993$ |
| 2,4,5-涕丙酸       | $Y=1.64X-2.18$   | $r=0.9980$ |

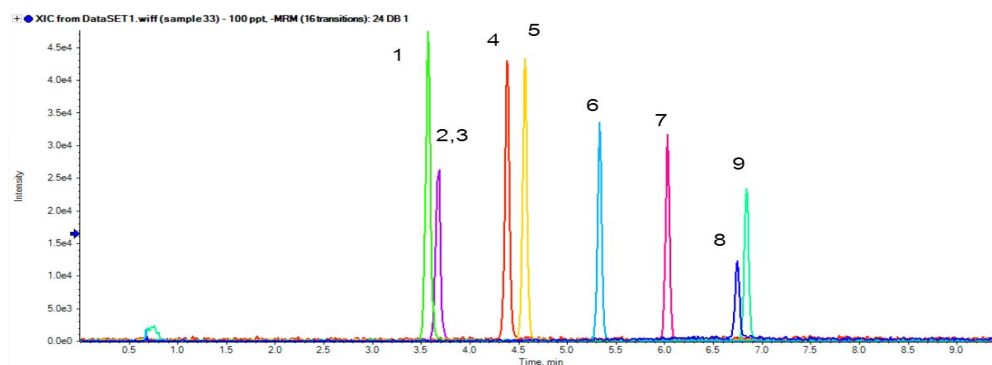


图9 8种苯氧羧酸类除草剂和内标物的总离子流质谱图（浓度：50  $\mu\text{g/L}$ ）

1: 2-甲基-4-氯苯氧乙酸; 2,3: 2,4-二氯苯氧乙酸, 2,4-二氯苯氧乙酸- $^{13}\text{C}_6$ ; 4: 2-甲-4-氯丙酸; 5: 2,4-滴丙酸; 6: 2,4,5-三氯苯氧乙酸; 7: 2,4,5-涕丙酸; 8: 4-(2,4-二氯苯氧)-丁酸; 9: 2-甲-4-氯丁酸

#### 5.6.4 实验室内检出限

##### 5.6.4.1 直接进样实验室内检出限确定

根据仪器灵敏度情况，选择  $1.0\mu\text{g/L}$  作为检出限的测定浓度，配制 7 份浓度为  $1.0\mu\text{g/L}$  的水样，过滤膜后直接进样分析，数据结果见表 6。检出限的确定方法及结果满足 HJ/T 168-2010 要求。

表 6 直接进样方法检出限计算结果（ $n=7$ ）

| 化合物                 | 测定值 ( $\mu\text{g/L}$ ) |      |      |      |      |      |      | 平均值<br>( $\mu\text{g/L}$ ) | 标准偏差<br>( $\mu\text{g/L}$ ) | 检出<br>限<br>( $\mu\text{g/L}$ ) | 测定<br>下限<br>( $\mu\text{g/L}$ ) |
|---------------------|-------------------------|------|------|------|------|------|------|----------------------------|-----------------------------|--------------------------------|---------------------------------|
|                     | 1                       | 2    | 3    | 4    | 5    | 6    | 7    |                            |                             |                                |                                 |
| 2-甲基-4-氯苯<br>氧乙酸    | 0.91                    | 0.84 | 0.90 | 0.79 | 0.72 | 0.82 | 0.85 | 0.83                       | 0.068                       | 0.21                           | 0.85                            |
| 2,4-二氯苯氧乙<br>酸      | 0.91                    | 0.95 | 0.82 | 0.90 | 0.98 | 1.00 | 0.88 | 0.92                       | 0.063                       | 0.20                           | 0.79                            |
| 2-甲-4-氯丙酸           | 0.75                    | 0.85 | 0.88 | 0.76 | 0.94 | 0.82 | 0.83 | 0.83                       | 0.066                       | 0.21                           | 0.83                            |
| 2,4-滴丙酸             | 0.87                    | 1.04 | 0.95 | 1.01 | 0.87 | 0.93 | 0.86 | 0.93                       | 0.072                       | 0.23                           | 0.90                            |
| 2,4,5-三氯苯氧<br>乙酸    | 1.00                    | 1.05 | 1.01 | 1.04 | 0.88 | 1.00 | 0.89 | 0.98                       | 0.071                       | 0.22                           | 0.89                            |
| 2,4,5-涕丙酸           | 1.08                    | 1.13 | 1.08 | 1.11 | 1.02 | 1.05 | 0.92 | 1.06                       | 0.071                       | 0.22                           | 0.89                            |
| 4-(2,4-二氯苯<br>氧)-丁酸 | 1.10                    | 1.02 | 1.01 | 1.08 | 0.90 | 1.07 | 0.92 | 1.02                       | 0.080                       | 0.25                           | 1.00                            |
| 2-甲-4-氯丁酸           | 0.87                    | 0.89 | 1.03 | 1.01 | 0.99 | 1.04 | 0.89 | 0.96                       | 0.073                       | 0.23                           | 0.92                            |

##### 5.6.4.2 固相萃取检出限确定

根据 HJ/T 168-2010 空白实验中未检出目标物质的检出限测定方法, 本实验以  $0.020\mu\text{g/L}$  的水样浓度作为检出限测定的浓度, 配制 7 份平行水样, 经全过程分析, 数据结果见表 7。

**表 7 添加浓度( $0.02\mu\text{g/L}$ )— 方法检出限计算结果 (取样体积  $100\text{ml}$ ,  $n=7$ )**

| 化合物                     | 测定值 ( $\text{ng/L}$ ) |       |       |       |       |       |       | 平均值<br>( $\mu\text{g/L}$ ) | 标准<br>偏差<br>( $\mu\text{g/L}$ ) | 检出<br>限<br>( $\mu\text{g/L}$ ) | 测定<br>下限<br>( $\mu\text{g/L}$ ) |
|-------------------------|-----------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|----------------------------|---------------------------------|--------------------------------|---------------------------------|
|                         | 1                     | 2     | 3     | 4     | 5     | 6     | 7     |                            |                                 |                                |                                 |
| 2-甲基-4-氯<br>苯氧乙酸        | 0.016                 | 0.014 | 0.016 | 0.017 | 0.020 | 0.013 | 0.018 | 0.016                      | 0.002                           | 0.007                          | 0.028                           |
| 2,4—二氯苯<br>氧乙酸          | 0.016                 | 0.016 | 0.019 | 0.018 | 0.020 | 0.020 | 0.019 | 0.018                      | 0.002                           | 0.006                          | 0.022                           |
| 2-甲-4-氯丙<br>酸           | 0.017                 | 0.016 | 0.017 | 0.022 | 0.019 | 0.020 | 0.020 | 0.018                      | 0.002                           | 0.007                          | 0.028                           |
| 2,4-滴丙酸                 | 0.020                 | 0.020 | 0.017 | 0.020 | 0.026 | 0.019 | 0.021 | 0.020                      | 0.003                           | 0.009                          | 0.035                           |
| 2,4,5—三氯<br>苯氧乙酸        | 0.021                 | 0.021 | 0.019 | 0.018 | 0.016 | 0.021 | 0.018 | 0.019                      | 0.002                           | 0.006                          | 0.025                           |
| 2,4,5-涕丙酸               | 0.021                 | 0.022 | 0.020 | 0.022 | 0.017 | 0.020 | 0.021 | 0.020                      | 0.002                           | 0.005                          | 0.021                           |
| 4—(2,4—二<br>氯苯氧)—丁<br>酸 | 0.020                 | 0.019 | 0.020 | 0.020 | 0.017 | 0.024 | 0.018 | 0.020                      | 0.002                           | 0.007                          | 0.028                           |
| 2-甲-4-氯丁<br>酸           | 0.017                 | 0.018 | 0.020 | 0.021 | 0.025 | 0.019 | 0.019 | 0.020                      | 0.003                           | 0.008                          | 0.032                           |

### 5.6.5 方法的精密度

直接进样法没有前处理步骤, 其精密度实际上是考察仪器精密度, 精密度是对三个浓度水平分别为  $1.0\mu\text{g/L}$ 、 $10.0\mu\text{g/L}$ 、 $50.0\mu\text{g/L}$  苯氧羧酸类空白加标水样进行了精密度测试 (见表 8 到表 10), 每个浓度水平配制 6 份平行样品。从表中可以看出, 不同浓度的空白加标水样, 测试的相对标准偏差为  $1.1\%\sim 8.7\%$ , 说明方法的精密度良好。

**表 8 添加浓度( $1.0\mu\text{g/L}$ )—低浓度空白基体加标测定精密度数据**

| 化合物              | 测定值 ( $\mu\text{g/L}$ ) |      |      |      |      |      | 平均<br>值<br>( $\mu\text{g/L}$ ) | 标准偏<br>差 ( $\mu\text{g/L}$ ) | 相对标<br>准偏差<br>(%) |
|------------------|-------------------------|------|------|------|------|------|--------------------------------|------------------------------|-------------------|
|                  | 1                       | 2    | 3    | 4    | 5    | 6    |                                |                              |                   |
| 2-甲基-4-氯苯氧<br>乙酸 | 0.91                    | 0.84 | 0.90 | 0.79 | 0.72 | 0.82 | 0.83                           | 0.07                         | 8.6               |
| 2,4—二氯苯氧乙酸       | 0.91                    | 0.95 | 0.82 | 0.9  | 0.98 | 1    | 0.92                           | 0.07                         | 7.1               |
| 2-甲-4-氯丙酸        | 0.75                    | 0.85 | 0.88 | 0.76 | 0.94 | 0.82 | 0.83                           | 0.07                         | 8.7               |
| 2,4-滴丙酸          | 0.87                    | 1.04 | 0.95 | 1.01 | 0.87 | 0.93 | 0.93                           | 0.07                         | 7.6               |
| 2,4,5—三氯苯氧乙      | 1                       | 1.05 | 1.01 | 1.04 | 0.88 | 1    | 0.98                           | 0.06                         | 6.2               |

|                     |      |      |      |      |      |      |      |      |     |
|---------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|-----|
| 酸                   |      |      |      |      |      |      |      |      |     |
| 2,4,5-涕丙酸           | 1.08 | 1.13 | 1.08 | 1.11 | 1.02 | 1.05 | 1.06 | 0.04 | 3.7 |
| 4—(2,4—二氯苯<br>氧)—丁酸 | 1.1  | 1.02 | 1.01 | 1.08 | 0.9  | 1.07 | 1.02 | 0.07 | 7.1 |
| 2-甲-4-氯丁酸           | 0.87 | 0.89 | 1.03 | 1.01 | 0.99 | 1.04 | 0.96 | 0.07 | 7.6 |

表 9 添加浓度(10.0μg/L)—中浓度空白基体加标测定精密度数据

| 化合物                 | 测定值 (μg /L) |      |      |      |      |      | 平均<br>值    | 标准偏<br>差 (μg<br>/L) | 相对标<br>准偏差<br>(%) |
|---------------------|-------------|------|------|------|------|------|------------|---------------------|-------------------|
|                     | 1           | 2    | 3    | 4    | 5    | 6    | (μg<br>/L) |                     |                   |
| 2-甲基-4-氯苯氧<br>乙酸    | 9.3         | 10.2 | 9.3  | 9.1  | 9.7  | 9.7  | 9.6        | 0.40                | 4.2               |
| 2,4—二氯苯氧乙酸          | 9.3         | 9.9  | 9.1  | 9.4  | 9.7  | 9.7  | 9.6        | 0.30                | 3.1               |
| 2-甲-4-氯丙酸           | 9.1         | 9.1  | 9.8  | 8.9  | 9.4  | 10.1 | 9.4        | 0.46                | 4.9               |
| 2,4-滴丙酸             | 9.7         | 9.6  | 10.0 | 9.7  | 9.2  | 9.1  | 9.6        | 0.34                | 3.5               |
| 2,4,5—三氯苯氧乙<br>酸    | 10.1        | 9.7  | 9.4  | 10.1 | 10.0 | 8.9  | 9.7        | 0.48                | 4.9               |
| 2,4,5-涕丙酸           | 9.9         | 9.7  | 9.8  | 9.4  | 10.2 | 9.1  | 9.7        | 0.39                | 4.0               |
| 4—(2,4—二氯苯<br>氧)—丁酸 | 9.8         | 9.7  | 9.8  | 9.5  | 10.2 | 9.1  | 9.7        | 0.37                | 3.8               |
| 2-甲-4-氯丁酸           | 8.8         | 8.7  | 9.8  | 9.5  | 10.2 | 9.1  | 9.4        | 0.59                | 6.3               |

表 10 添加浓度(50.0μg/L)—高浓度空白基体加标测定精密度数据

| 化合物                 | 测定值 (μg /L) |      |      |      |      |      | 平均<br>值    | 标准偏<br>差 (μg<br>/L) | 相对标<br>准偏差<br>(%) |
|---------------------|-------------|------|------|------|------|------|------------|---------------------|-------------------|
|                     | 1           | 2    | 3    | 4    | 5    | 6    | (μg<br>/L) |                     |                   |
| 2-甲基-4-氯苯氧<br>乙酸    | 49.4        | 48.3 | 48.9 | 47.4 | 48.3 | 49.4 | 48.6       | 0.8                 | 1.6               |
| 2,4—二氯苯氧乙酸          | 49.9        | 47.4 | 47.2 | 47.1 | 47.8 | 48.7 | 48.0       | 1.1                 | 2.3               |
| 2-甲-4-氯丙酸           | 49.2        | 47.3 | 48.7 | 48.7 | 50.2 | 47.4 | 48.6       | 1.1                 | 2.3               |
| 2,4-滴丙酸             | 49.2        | 47.4 | 49.6 | 49.8 | 50.1 | 48.4 | 49.1       | 1.0                 | 2.1               |
| 2,4,5—三氯苯氧乙<br>酸    | 48.9        | 49.3 | 47.4 | 47.1 | 49.2 | 48.7 | 48.4       | 0.9                 | 2.0               |
| 2,4,5-涕丙酸           | 49.3        | 47.1 | 49.7 | 49.8 | 50.2 | 49.3 | 49.2       | 1.1                 | 2.2               |
| 4—(2,4—二氯苯<br>氧)—丁酸 | 48.3        | 48.4 | 48.8 | 48.9 | 47.6 | 47.8 | 48.3       | 0.5                 | 1.1               |
| 2-甲-4-氯丁酸           | 51.2        | 48.3 | 50.9 | 48.7 | 51.2 | 47.4 | 49.6       | 1.7                 | 3.4               |

固相萃取的精密度是对三个浓度水平分别为 0.05μg/L、0.5μg/L、1.0μg/L 苯氧羧酸类空白加标水样进行了精密度测试（见表 11 到表 13），每个浓度水平配制 6 份平行样品。从表

中可以看出，不同浓度的空白加标水样，测试的相对标准偏差为 1.2%~8.8%，说明方法的精密度良好。

**表 11 添加浓度(0.05μg/L)—低浓度空白基体加标测定精密度数据（取样体积 100ml，n=6）**

| 化合物                 | 测定值(μg/L) |        |        |        |        |        | 平均值<br>(μg/L) | 标准偏差<br>(μg/L) | 相对标准<br>偏差<br>(%) |
|---------------------|-----------|--------|--------|--------|--------|--------|---------------|----------------|-------------------|
|                     | 1         | 2      | 3      | 4      | 5      | 6      |               |                |                   |
| 2-甲基-4-氯苯<br>氧乙酸    | 0.0425    | 0.0385 | 0.0415 | 0.037  | 0.045  | 0.0435 | 0.041         | 0.0032         | 7.7               |
| 2,4—二氯苯氧<br>乙酸      | 0.041     | 0.04   | 0.0425 | 0.036  | 0.046  | 0.043  | 0.041         | 0.0036         | 8.8               |
| 2-甲-4-氯丙酸           | 0.041     | 0.041  | 0.0395 | 0.038  | 0.043  | 0.0425 | 0.041         | 0.0019         | 4.6               |
| 2,4-滴丙酸             | 0.0375    | 0.0405 | 0.0405 | 0.0395 | 0.0435 | 0.0395 | 0.040         | 0.0022         | 5.4               |
| 2,4,5—三氯苯<br>氧乙酸    | 0.046     | 0.0505 | 0.046  | 0.044  | 0.0485 | 0.0455 | 0.047         | 0.0025         | 5.4               |
| 2,4,5-涕丙酸           | 0.043     | 0.0405 | 0.0455 | 0.042  | 0.046  | 0.043  | 0.043         | 0.0023         | 5.4               |
| 4—（2,4—二氯<br>苯氧）—丁酸 | 0.0425    | 0.04   | 0.0425 | 0.04   | 0.043  | 0.042  | 0.042         | 0.0015         | 3.5               |
| 2-甲-4-氯丁酸           | 0.0395    | 0.043  | 0.043  | 0.0415 | 0.0378 | 0.043  | 0.041         | 0.0023         | 5.5               |

**表 12 添加浓度(0.50μg/L)—中浓度空白基体加标测定精密度数据（取样体积 100ml，n=6）**

| 化合物                 | 测定值(μg/L) |       |       |       |       |       | 平均值<br>(μg/L) | 标准偏差<br>(μg/L) | 相对标准<br>偏差(%) |
|---------------------|-----------|-------|-------|-------|-------|-------|---------------|----------------|---------------|
|                     | 1         | 2     | 3     | 4     | 5     | 6     |               |                |               |
| 2-甲基-4-氯苯氧乙<br>酸    | 0.48      | 0.48  | 0.47  | 0.48  | 0.47  | 0.47  | 0.475         | 0.005          | 1.2           |
| 2,4—二氯苯氧乙酸          | 0.49      | 0.47  | 0.475 | 0.485 | 0.46  | 0.505 | 0.481         | 0.016          | 3.3           |
| 2-甲-4-氯丙酸           | 0.49      | 0.47  | 0.485 | 0.475 | 0.465 | 0.49  | 0.479         | 0.011          | 2.2           |
| 2,4-滴丙酸             | 0.455     | 0.47  | 0.47  | 0.435 | 0.445 | 0.465 | 0.457         | 0.014          | 3.1           |
| 2,4,5—三氯苯氧乙酸        | 0.49      | 0.495 | 0.495 | 0.52  | 0.495 | 0.52  | 0.503         | 0.014          | 2.7           |
| 2,4,5-涕丙酸           | 0.485     | 0.495 | 0.485 | 0.52  | 0.475 | 0.485 | 0.491         | 0.016          | 3.2           |
| 4—（2,4—二氯苯氧）<br>—丁酸 | 0.475     | 0.48  | 0.475 | 0.48  | 0.455 | 0.46  | 0.471         | 0.011          | 2.3           |
| 2-甲-4-氯丁酸           | 0.465     | 0.465 | 0.455 | 0.44  | 0.445 | 0.46  | 0.455         | 0.010          | 2.3           |

**表 13 添加浓度(1.0μg/L)—高浓度空白基体加标测定精密度数据（取样体积 100ml，n=6）**

| 化合物             | 测定值( $\mu\text{g/L}$ ) |      |      |       |       |       | 平均值( $\mu\text{g/L}$ ) | 标准偏差( $\mu\text{g/L}$ ) | 相对标准偏差(%) |
|-----------------|------------------------|------|------|-------|-------|-------|------------------------|-------------------------|-----------|
|                 | 1                      | 2    | 3    | 4     | 5     | 6     |                        |                         |           |
| 2-甲基-4-氯苯氧乙酸    | 0.87                   | 0.85 | 1    | 0.84  | 0.895 | 0.86  | 0.886                  | 0.059                   | 6.7       |
| 2,4-二氯苯氧乙酸      | 0.87                   | 1    | 0.9  | 0.875 | 0.92  | 0.935 | 0.917                  | 0.048                   | 5.2       |
| 2-甲-4-氯丙酸       | 0.93                   | 0.91 | 0.85 | 0.83  | 0.905 | 0.91  | 0.889                  | 0.040                   | 4.4       |
| 2,4-滴丙酸         | 0.78                   | 0.8  | 0.93 | 0.825 | 0.875 | 0.9   | 0.852                  | 0.059                   | 7.0       |
| 2,4,5-三氯苯氧乙酸    | 1                      | 0.87 | 0.78 | 0.9   | 0.94  | 0.97  | 0.910                  | 0.079                   | 8.7       |
| 2,4,5-涕丙酸       | 0.83                   | 0.87 | 0.82 | 0.815 | 0.835 | 0.89  | 0.843                  | 0.030                   | 3.6       |
| 4-(2,4-二氯苯氧)-丁酸 | 0.87                   | 0.8  | 0.99 | 0.825 | 0.925 | 0.9   | 0.885                  | 0.069                   | 7.8       |
| 2-甲-4-氯丁酸       | 0.79                   | 0.92 | 0.9  | 0.86  | 0.93  | 0.915 | 0.886                  | 0.053                   | 6.0       |

#### 5.6.6 方法的准确度

直接进样法的准确度是对三个浓度水平分别为  $1.0\mu\text{g/L}$ 、 $10.0\mu\text{g/L}$ 、 $50.0\mu\text{g/L}$  苯氧羧酸类空白加标水样进行了准确度测试（见表 14 到表 16），每个浓度水平配制 6 份平行样品。从表中可以看出，不同浓度的空白加标水样，测试的相对误差为 0.3%~17.0%，说明方法的准确度良好。

表 14 添加浓度( $1.0\mu\text{g/L}$ )—低浓度空白基体加标测定准确度数据

| 化合物             | 测定值( $\mu\text{g/L}$ ) |      |      |      |      |      | 平均值( $\mu\text{g/L}$ ) | 标准值( $\mu\text{g/L}$ ) | 相对误差(%) |
|-----------------|------------------------|------|------|------|------|------|------------------------|------------------------|---------|
|                 | 1                      | 2    | 3    | 4    | 5    | 6    |                        |                        |         |
| 2-甲基-4-氯苯氧乙酸    | 0.91                   | 0.84 | 0.90 | 0.79 | 0.72 | 0.82 | 0.83                   | 1.00                   | 17.0    |
| 2,4-二氯苯氧乙酸      | 0.91                   | 0.95 | 0.82 | 0.9  | 0.98 | 1    | 0.93                   | 1.00                   | 7.3     |
| 2-甲-4-氯丙酸       | 0.75                   | 0.85 | 0.88 | 0.76 | 0.94 | 0.82 | 0.83                   | 1.00                   | 16.7    |
| 2,4-滴丙酸         | 0.87                   | 1.04 | 0.95 | 1.01 | 0.87 | 0.93 | 0.95                   | 1.00                   | 5.5     |
| 2,4,5-三氯苯氧乙酸    | 1                      | 1.05 | 1.01 | 1.04 | 0.88 | 1    | 1.00                   | 1.00                   | 0.3     |
| 2,4,5-涕丙酸       | 1.08                   | 1.13 | 1.08 | 1.11 | 1.02 | 1.05 | 1.08                   | 1.00                   | 7.8     |
| 4-(2,4-二氯苯氧)-丁酸 | 1.1                    | 1.02 | 1.01 | 1.08 | 0.9  | 1.07 | 1.03                   | 1.00                   | 3.0     |
| 2-甲-4-氯丁酸       | 0.87                   | 0.89 | 1.03 | 1.01 | 0.99 | 1.04 | 0.97                   | 1.00                   | 2.8     |

备注：样品中苯氧羧酸的浓度均为未检出。

表 15 添加浓度( $10.0\mu\text{g/L}$ )—低浓度空白基体加标测定准确度数据

| 化合物             | 测定值( $\mu\text{g/L}$ ) |      |      |      |      |      | 平均值<br>( $\mu\text{g/L}$ ) | 标准值<br>( $\mu\text{g/L}$ ) | 相对误差<br>(%) |
|-----------------|------------------------|------|------|------|------|------|----------------------------|----------------------------|-------------|
|                 | 1                      | 2    | 3    | 4    | 5    | 6    |                            |                            |             |
| 2-甲基-4-氯苯氧乙酸    | 9.3                    | 10.2 | 9.3  | 9.1  | 9.7  | 9.7  | 9.6                        | 10.00                      | 4.5         |
| 2,4-二氯苯氧乙酸      | 9.3                    | 9.9  | 9.1  | 9.4  | 9.7  | 9.7  | 9.5                        | 10.00                      | 4.8         |
| 2-甲-4-氯丙酸       | 9.1                    | 9.1  | 9.8  | 8.9  | 9.4  | 10.1 | 9.4                        | 10.00                      | 6.0         |
| 2,4-滴丙酸         | 9.7                    | 9.6  | 10.0 | 9.7  | 9.2  | 9.1  | 9.6                        | 10.00                      | 4.5         |
| 2,4,5-三氯苯氧乙酸    | 10.1                   | 9.7  | 9.4  | 10.1 | 10.0 | 8.9  | 9.7                        | 10.00                      | 3.0         |
| 2,4,5-涕丙酸       | 9.9                    | 9.7  | 9.8  | 9.4  | 10.2 | 9.1  | 9.7                        | 10.00                      | 3.2         |
| 4-(2,4-二氯苯氧)-丁酸 | 9.8                    | 9.7  | 9.8  | 9.5  | 10.2 | 9.1  | 9.7                        | 10.00                      | 3.2         |
| 2-甲-4-氯丁酸       | 8.8                    | 8.7  | 9.8  | 9.5  | 10.2 | 9.1  | 9.4                        | 10.00                      | 6.5         |

备注：样品中苯氧羧酸的浓度均为未检出。

表 16 添加浓度(50.0 $\mu\text{g/L}$ )—低浓度空白基体加标测定准确度数据

| 化合物             | 测定值( $\mu\text{g/L}$ ) |      |      |      |      |      | 平均值<br>( $\mu\text{g/L}$ ) | 标准值<br>( $\mu\text{g/L}$ ) | 相对误差<br>(%) |
|-----------------|------------------------|------|------|------|------|------|----------------------------|----------------------------|-------------|
|                 | 1                      | 2    | 3    | 4    | 5    | 6    |                            |                            |             |
| 2-甲基-4-氯苯氧乙酸    | 49.4                   | 48.3 | 48.9 | 47.4 | 48.3 | 49.4 | 48.6                       | 50.0                       | 2.8         |
| 2,4-二氯苯氧乙酸      | 49.9                   | 47.4 | 47.2 | 47.1 | 47.8 | 48.7 | 48.0                       | 50.0                       | 4.0         |
| 2-甲-4-氯丙酸       | 49.2                   | 47.3 | 48.7 | 48.7 | 50.2 | 47.4 | 48.6                       | 50.0                       | 2.8         |
| 2,4-滴丙酸         | 49.2                   | 47.4 | 49.6 | 49.8 | 50.1 | 48.4 | 49.1                       | 50.0                       | 1.8         |
| 2,4,5-三氯苯氧乙酸    | 48.9                   | 49.3 | 47.4 | 47.1 | 49.2 | 48.7 | 48.4                       | 50.0                       | 3.1         |
| 2,4,5-涕丙酸       | 49.3                   | 47.1 | 49.7 | 49.8 | 50.2 | 49.3 | 49.2                       | 50.0                       | 1.5         |
| 4-(2,4-二氯苯氧)-丁酸 | 48.3                   | 48.4 | 48.8 | 48.9 | 47.6 | 47.8 | 48.3                       | 50.0                       | 3.4         |
| 2-甲-4-氯丁酸       | 51.2                   | 48.3 | 50.9 | 48.7 | 51.2 | 47.4 | 49.6                       | 50.0                       | 0.8         |

备注：样品中苯氧羧酸的浓度均为未检出。

固相萃取法的准确度是对三个浓度水平分别为 0.1 $\mu\text{g/L}$ 、0.5 $\mu\text{g/L}$ 、1.0 $\mu\text{g/L}$  苯氧羧酸类空白加标水样进行了准确度测试（见表 17 到表 19），每个浓度水平配制 6 份平行样品。从表中可以看出，不同浓度的空白加标水样，测试的相对误差为 0.5%~22.5%，说明方法的准确度良好。

表 17 添加浓度(0.1 $\mu\text{g/L}$ )—低浓度空白基体加标测定准确度数据（取样体积 100ml，n=6）

| 化合物          | 测定值( $\mu\text{g/L}$ ) |      |      |      |      |      | 平均值<br>( $\mu\text{g/L}$ ) | 标准值<br>( $\mu\text{g/L}$ ) | 相对误差<br>(%) |
|--------------|------------------------|------|------|------|------|------|----------------------------|----------------------------|-------------|
|              | 1                      | 2    | 3    | 4    | 5    | 6    |                            |                            |             |
| 2-甲基-4-氯苯氧乙酸 | 0.08                   | 0.07 | 0.08 | 0.07 | 0.09 | 0.09 | 0.080                      | 0.1                        | 20.0        |

|                 |       |       |       |       |       |       |       |     |      |
|-----------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-----|------|
| 2,4—二氯苯氧乙酸      | 0.08  | 0.08  | 0.08  | 0.075 | 0.095 | 0.09  | 0.083 | 0.1 | 16.7 |
| 2-甲-4-氯丙酸       | 0.085 | 0.08  | 0.08  | 0.07  | 0.09  | 0.09  | 0.083 | 0.1 | 17.5 |
| 2,4-滴丙酸         | 0.075 | 0.08  | 0.08  | 0.07  | 0.085 | 0.075 | 0.078 | 0.1 | 22.5 |
| 2,4,5—三氯苯氧乙酸    | 0.09  | 0.1   | 0.095 | 0.085 | 0.105 | 0.1   | 0.096 | 0.1 | 4.2  |
| 2,4,5-涕丙酸       | 0.085 | 0.085 | 0.09  | 0.08  | 0.095 | 0.08  | 0.086 | 0.1 | 14.2 |
| 4—(2,4—二氯苯氧)—丁酸 | 0.085 | 0.08  | 0.085 | 0.08  | 0.08  | 0.08  | 0.082 | 0.1 | 18.3 |
| 2-甲-4-氯丁酸       | 0.08  | 0.08  | 0.08  | 0.08  | 0.075 | 0.08  | 0.079 | 0.1 | 20.8 |

备注：样品中苯氧羧酸的浓度均为未检出。

**表 18 添加浓度(0.50μg/L)一中浓度空白基体加标测定准确度数据（取样体积 100ml，n=6）**

| 化合物             | 测定值(μg/L) |       |       |       |       |       | 平均值<br>(μg/L) | 标准<br>值<br>(μg/L) | 相<br>对<br>误<br>差<br>(%) |
|-----------------|-----------|-------|-------|-------|-------|-------|---------------|-------------------|-------------------------|
|                 | 1         | 2     | 3     | 4     | 5     | 6     |               |                   |                         |
| 2-甲基-4-氯苯氧乙酸    | 0.48      | 0.48  | 0.47  | 0.48  | 0.47  | 0.470 | 0.475         | 0.5               | 5.0                     |
| 2,4—二氯苯氧乙酸      | 0.49      | 0.47  | 0.475 | 0.485 | 0.46  | 0.505 | 0.481         | 0.5               | 3.8                     |
| 2-甲-4-氯丙酸       | 0.49      | 0.47  | 0.485 | 0.475 | 0.465 | 0.490 | 0.479         | 0.5               | 4.2                     |
| 2,4-滴丙酸         | 0.455     | 0.47  | 0.47  | 0.435 | 0.445 | 0.465 | 0.457         | 0.5               | 8.7                     |
| 2,4,5—三氯苯氧乙酸    | 0.49      | 0.495 | 0.495 | 0.52  | 0.495 | 0.520 | 0.503         | 0.5               | 0.5                     |
| 2,4,5-涕丙酸       | 0.485     | 0.495 | 0.485 | 0.52  | 0.475 | 0.485 | 0.491         | 0.5               | 1.8                     |
| 4—(2,4—二氯苯氧)—丁酸 | 0.475     | 0.48  | 0.475 | 0.48  | 0.455 | 0.460 | 0.471         | 0.5               | 5.8                     |
| 2-甲-4-氯丁酸       | 0.465     | 0.465 | 0.455 | 0.44  | 0.445 | 0.460 | 0.455         | 0.5               | 9.0                     |

备注：样品中苯氧羧酸的浓度均为未检出。

**表 19 添加浓度(1.0μg/L)一高浓度空白基体加标测定准确度数据（取样体积 100ml，n=6）**

| 化合物             | 测定值(μg/L) |      |      |       |       |       | 平均值<br>(μg/L) | 标准值<br>(μg/L) | 相对误差<br>(%) |
|-----------------|-----------|------|------|-------|-------|-------|---------------|---------------|-------------|
|                 | 1         | 2    | 3    | 4     | 5     | 6     |               |               |             |
| 2-甲基-4-氯苯氧乙酸    | 0.87      | 0.85 | 1    | 0.84  | 0.895 | 0.86  | 0.886         | 1.0           | 11.4        |
| 2,4—二氯苯氧乙酸      | 0.87      | 1    | 0.9  | 0.875 | 0.92  | 0.935 | 0.917         | 1.0           | 8.3         |
| 2-甲-4-氯丙酸       | 0.93      | 0.91 | 0.85 | 0.83  | 0.905 | 0.91  | 0.889         | 1.0           | 11.1        |
| 2,4-滴丙酸         | 0.78      | 0.8  | 0.93 | 0.825 | 0.875 | 0.9   | 0.852         | 1.0           | 14.8        |
| 2,4,5—三氯苯氧乙酸    | 1         | 0.87 | 0.78 | 0.9   | 0.94  | 0.97  | 0.910         | 1.0           | 9.0         |
| 2,4,5-涕丙酸       | 0.83      | 0.87 | 0.82 | 0.815 | 0.835 | 0.89  | 0.843         | 1.0           | 15.7        |
| 4—(2,4—二氯苯氧)—丁酸 | 0.87      | 0.8  | 0.99 | 0.825 | 0.925 | 0.9   | 0.885         | 1.0           | 11.5        |
| 2-甲-4-氯丁酸       | 0.79      | 0.92 | 0.9  | 0.86  | 0.93  | 0.915 | 0.886         | 1.0           | 11.4        |

备注：样品中苯氧羧酸的浓度均为未检出。

## 5.7 方法的适用性

### 5.7.1 直接进样法

对三个浓度水平分别为 1.0 $\mu\text{g/L}$ 、10.0 $\mu\text{g/L}$  和 100 $\mu\text{g/L}$  的地表水和废水加标样品进行回收率测定，每个添加水平平行配制 6 份样，其相对标准偏差值及加标回收率分析结果见表 20。从表中看出，各添加浓度样品的平均加标回收率在 93.9%~118.4%之间，相对标准偏差在 5.0%~23.8%之间，说明方法的适用性能达到要求。

**表 20 添加浓度(1.0 $\mu\text{g/L}$ )—低浓度地表水加标样测定精密度准确度数据**

| 化合物             | 测定值( $\mu\text{g/L}$ ) |      |      |      |      |      | 平均值<br>( $\mu\text{g/L}$ ) | 标准物质<br>浓度<br>( $\mu\text{g/L}$ ) | 加标回<br>收率<br>(%) | 标准<br>偏差 | RSD<br>(%) |
|-----------------|------------------------|------|------|------|------|------|----------------------------|-----------------------------------|------------------|----------|------------|
|                 | 1                      | 2    | 3    | 4    | 5    | 6    |                            |                                   |                  |          |            |
| 2-甲基-4-氯苯氧乙酸    | 0.91                   | 1.08 | 1.12 | 1.08 | 0.89 | 0.92 | 1.00                       | 1                                 | 100.0            | 0.104    | 10.4       |
| 2,4—二氯苯氧乙酸      | 0.89                   | 1.13 | 1.11 | 0.91 | 1.1  | 0.92 | 1.010                      | 1                                 | 101.0            | 0.114    | 11.3       |
| 2-甲-4-氯丙酸       | 0.94                   | 1.16 | 0.87 | 1.09 | 1.17 | 0.89 | 1.02                       | 1                                 | 102.0            | 0.136    | 13.4       |
| 2,4-滴丙酸         | 0.92                   | 1.35 | 1.04 | 1.04 | 1.19 | 1.24 | 1.13                       | 1                                 | 113.0            | 0.158    | 14.0       |
| 2,4,5—三氯苯氧乙酸    | 1.08                   | 1.05 | 0.97 | 1.27 | 1.31 | 1.22 | 1.15                       | 1                                 | 115.0            | 0.136    | 11.8       |
| 2,4,5-涕丙酸       | 1.06                   | 1.33 | 1.04 | 1.34 | 1    | 1.31 | 1.18                       | 1                                 | 118.0            | 0.162    | 13.7       |
| 4—(2,4—二氯苯氧)—丁酸 | 1.01                   | 1.24 | 0.98 | 1.19 | 1.02 | 1.22 | 1.11                       | 1                                 | 111.0            | 0.119    | 10.7       |
| 2-甲-4-氯丁酸       | 0.75                   | 0.94 | 0.74 | 0.95 | 0.95 | 0.77 | 0.85                       | 1                                 | 85.0             | 0.106    | 12.5       |

备注：样品中苯氧羧酸的浓度均为未检出。

**表 21 添加浓度(10.0 $\mu\text{g/L}$ )—中浓度地表水加标样测定精密度准确度数据**

| 化合物          | 测定值( $\mu\text{g/L}$ ) |      |     |      |      |     | 平均值<br>( $\mu\text{g/L}$ ) | 标准物质<br>浓度<br>( $\mu\text{g/L}$ ) | 加标回<br>收率<br>(%) | 标准<br>偏差 | RSD<br>(%) |
|--------------|------------------------|------|-----|------|------|-----|----------------------------|-----------------------------------|------------------|----------|------------|
|              | 1                      | 2    | 3   | 4    | 5    | 6   |                            |                                   |                  |          |            |
| 2-甲基-4-氯苯氧乙酸 | 10.4                   | 11.0 | 9.8 | 11.6 | 12.0 | 9.4 | 10.7                       | 10                                | 107.0            | 1.02     | 9.51       |

|                                 |      |      |      |      |      |      |      |    |       |      |      |
|---------------------------------|------|------|------|------|------|------|------|----|-------|------|------|
| 2,4—二<br>氯苯氧乙<br>酸              | 12.0 | 9.4  | 11.5 | 10.0 | 11.7 | 9.6  | 10.7 | 10 | 107.0 | 1.16 | 10.8 |
| 2-甲-4-<br>氯丙酸                   | 10.7 | 11.0 | 11.5 | 10.1 | 12.1 | 10.0 | 10.9 | 10 | 109.0 | 0.81 | 7.45 |
| 2,4-滴丙<br>酸                     | 9.4  | 10.6 | 9.3  | 10.8 | 9.5  | 10.4 | 10.0 | 10 | 100.0 | 0.67 | 6.72 |
| 2,4,5—三<br>氯苯氧乙<br>酸            | 10.7 | 10.9 | 11.9 | 9.8  | 9.6  | 11.9 | 10.8 | 10 | 108.0 | 0.99 | 9.15 |
| 2,4,5-涕<br>丙酸                   | 12.0 | 10.2 | 11.3 | 10.2 | 12.3 | 10.0 | 11.0 | 10 | 110.0 | 1.01 | 9.15 |
| 4—<br>(2,4—<br>二氯苯<br>氧)—丁<br>酸 | 9.4  | 10.9 | 11.3 | 9.6  | 10.1 | 10.5 | 10.3 | 10 | 103.0 | 0.74 | 7.19 |
| 2-甲-4-<br>氯丁酸                   | 9.3  | 11.2 | 11.1 | 9.2  | 9.9  | 10.5 | 10.2 | 10 | 102.0 | 0.87 | 8.55 |

备注：样品中苯氧羧酸的浓度均为未检出。

表 22 添加浓度(100μg/L)—高浓度地表水加标样测定精密度准确度数据

| 化合物                     | 测定值(μg/L) |     |     |     |     |     | 平均值<br>(μg/L) | 标准物质浓<br>度 (μg/L) | 加标回<br>收率(%) | 标准<br>偏差 | RSD<br>(%) |
|-------------------------|-----------|-----|-----|-----|-----|-----|---------------|-------------------|--------------|----------|------------|
|                         | 1         | 2   | 3   | 4   | 5   | 6   |               |                   |              |          |            |
| 2-甲基-4-<br>氯苯氧乙酸        | 103       | 103 | 101 | 95  | 103 | 113 | 103.0         | 100               | 103.0        | 5.80     | 5.63       |
| 2,4—二氯苯<br>氧乙酸          | 100       | 110 | 101 | 112 | 99  | 114 | 106.0         | 100               | 106.0        | 6.72     | 6.34       |
| 2-甲-4-氯<br>丙酸           | 111       | 95  | 100 | 108 | 108 | 96  | 103.0         | 100               | 103.0        | 6.87     | 6.67       |
| 2,4-滴丙酸                 | 98        | 101 | 95  | 105 | 106 | 94  | 99.7          | 100               | 99.7         | 5.06     | 5.08       |
| 2,4,5—三氯<br>苯氧乙酸        | 100       | 116 | 104 | 112 | 96  | 120 | 108.0         | 100               | 108.0        | 9.47     | 8.76       |
| 2,4,5-涕丙<br>酸           | 121       | 100 | 103 | 120 | 108 | 114 | 111.0         | 100               | 111.0        | 8.76     | 7.90       |
| 4—(2,4—二<br>氯苯氧)—<br>丁酸 | 92        | 102 | 104 | 91  | 96  | 98  | 97.2          | 100               | 97.2         | 5.25     | 5.40       |
| 2-甲-4-氯丁<br>酸           | 99        | 103 | 105 | 97  | 99  | 103 | 101.0         | 100               | 101.0        | 3.10     | 3.07       |

备注：样品中苯氧羧酸的浓度均为未检出。

表 23 添加浓度(1.0μg/L)—低浓度加标废水样测定准确度数据

| 化合物                             | 测定值(μg/L) |      |      |      |      |      | 平均值<br>(μg/L) | 标准物质<br>浓度<br>(μg/L) | 加标回<br>收率<br>(%) | 标准<br>偏差 | RSD<br>(%) |
|---------------------------------|-----------|------|------|------|------|------|---------------|----------------------|------------------|----------|------------|
|                                 | 1         | 2    | 3    | 4    | 5    | 6    |               |                      |                  |          |            |
| 2-甲基<br>-4-氯苯氧<br>乙酸            | 3.42      | 3.70 | 3.21 | 3.58 | 3.53 | 3.16 | 3.43          | —                    | —                | —        | —          |
|                                 | 4.41      | 4.58 | 4.05 | 4.75 | 4.74 | 4.03 | 4.42          | 1                    | 99.4             | 0.33     | 7.35       |
| 2,4—二<br>氯苯氧乙<br>酸              | 0.00      | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00          | —                    | —                | —        | —          |
|                                 | 1.36      | 0.76 | 0.86 | 1.26 | 1.16 | 0.96 | 1.06          | 1                    | 106.0            | 0.24     | 22.3       |
| 2-甲-4-<br>氯丙酸                   | 1.41      | 1.24 | 1.13 | 1.39 | 1.16 | 1.27 | 1.27          | —                    | —                | —        | —          |
|                                 | 2.41      | 2.24 | 2.33 | 2.19 | 2.46 | 1.97 | 2.27          | 1                    | 100.0            | 0.18     | 7.79       |
| 2,4-滴丙<br>酸                     | 0.00      | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00          | —                    | —                | —        | —          |
|                                 | 0.87      | 1.08 | 0.77 | 1.18 | 0.85 | 1.10 | 0.98          | 1                    | 97.6             | 0.17     | 16.9       |
| 2,4,5—三<br>氯苯氧乙<br>酸            | 0.00      | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00          | —                    | —                | —        | —          |
|                                 | 1.14      | 0.74 | 0.73 | 1.15 | 0.82 | 1.05 | 0.94          | 1                    | 93.8             | 0.20     | 20.9       |
| 2,4,5-涕<br>丙酸                   | 0.00      | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00          | —                    | —                | —        | —          |
|                                 | 1.12      | 0.90 | 1.20 | 0.82 | 0.70 | 1.32 | 1.01          | 1                    | 101.0            | 0.24     | 23.8       |
| 4—<br>(2,4—<br>二氯苯<br>氧)—丁<br>酸 | 0.00      | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00          | —                    | —                | —        | —          |
|                                 | 1.06      | 1.12 | 0.78 | 0.87 | 0.96 | 0.97 | 0.96          | 1                    | 95.9             | 0.13     | 13.2       |
| 2-甲-4-<br>氯丁酸                   | 1.91      | 1.73 | 1.85 | 1.69 | 1.93 | 1.88 | 1.83          | —                    | —                | —        | —          |
|                                 | 3.07      | 2.65 | 3.06 | 2.63 | 3.21 | 2.73 | 2.89          | 1                    | 106.0            | 0.25     | 8.7        |

表 24 添加浓度(10μg/L)—中浓度加标废水样测定准确度数据

| 化合物                  | 测定值(μg/L) |      |      |      |      |      | 平均<br>值<br>(μg/L) | 标准物质<br>浓度<br>(μg/L) | 加标回<br>收率<br>(%) | 标准<br>偏差 | RSD<br>(%) |
|----------------------|-----------|------|------|------|------|------|-------------------|----------------------|------------------|----------|------------|
|                      | 1         | 2    | 3    | 4    | 5    | 6    |                   |                      |                  |          |            |
| 2-甲基<br>-4-氯苯氧<br>乙酸 | 3.42      | 3.7  | 3.21 | 3.58 | 3.53 | 3.16 | 3.43              | —                    | —                | —        | —          |
|                      | 12.7      | 14.6 | 14.9 | 12.1 | 13.1 | 13.8 | 13.5              | 10                   | 101.0            | 1.10     | 8.11       |
| 2,4—二<br>氯苯氧乙<br>酸   | 0         | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    | 0                 | —                    | —                | —        | —          |
|                      | 11.6      | 9.2  | 8.8  | 12   | 10.2 | 10.6 | 10.4              | 10                   | 104.0            | 1.27     | 12.2       |

|                 |      |      |      |      |      |      |      |    |       |      |      |
|-----------------|------|------|------|------|------|------|------|----|-------|------|------|
| 2-甲-4-氯丙酸       | 1.41 | 1.24 | 1.13 | 1.39 | 1.16 | 1.27 | 1.27 | —  | —     | —    | —    |
|                 | 11.2 | 12.6 | 12.3 | 11.0 | 11.2 | 10.0 | 11.4 | 10 | 101.2 | 0.97 | 8.52 |
| 2,4-滴丙酸         | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    | —  | —     | —    | —    |
|                 | 9.1  | 10.7 | 10.6 | 8.3  | 9.3  | 9.6  | 9.59 | 10 | 95.9  | 0.91 | 9.52 |
| 2,4,5—三氯苯氧乙酸    | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    | 0.00 | —  | —     | —    | —    |
|                 | 9.7  | 10.7 | 10.5 | 9.9  | 9.5  | 10.9 | 10.2 | 10 | 102.0 | 0.58 | 5.65 |
| 2,4,5-涕丙酸       | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    | 0.00 | —  | —     | —    | —    |
|                 | 11.9 | 10.4 | 11.1 | 9.5  | 10   | 12.5 | 10.9 | 10 | 109.0 | 1.15 | 10.6 |
| 4—(2,4—二氯苯氧)—丁酸 | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    | 0.00 | —  | —     | —    | —    |
|                 | 8.7  | 10.8 | 10.3 | 9.3  | 9.3  | 10.3 | 9.79 | 10 | 97.9  | 0.79 | 8.10 |
| 2-甲-4-氯丁酸       | 1.91 | 1.73 | 1.85 | 1.69 | 1.93 | 1.88 | 1.83 | —  | —     | —    | —    |
|                 | 10.9 | 12.7 | 12.8 | 10.7 | 12.5 | 11.3 | 11.8 | 10 | 99.6  | 0.93 | 7.91 |

表 25 添加浓度(100μg/L)—高浓度加标废水样测定准确度数据

| 化合物          | 测定值(μg/L) |       |       |       |       |       | 平均值<br>(μg/L) | 标准物质浓度<br>(μg/L) | 加标回收率(%) | 标准偏差 | RSD (%) |
|--------------|-----------|-------|-------|-------|-------|-------|---------------|------------------|----------|------|---------|
|              | 1         | 2     | 3     | 4     | 5     | 6     |               |                  |          |      |         |
| 2-甲基-4-氯苯氧乙酸 | 3.42      | 3.7   | 3.21  | 3.58  | 3.53  | 3.16  | 3.43          | —                | —        | —    | —       |
|              | 95.2      | 110.9 | 97.1  | 113.0 | 112.2 | 98.4  | 104.5         | 100              | 101.0    | 8.38 | 8.02    |
| 2,4—二氯苯氧乙酸   | 0         | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0             | —                | —        | —    | —       |
|              | 107.4     | 110.3 | 96.7  | 92.8  | 109.1 | 96.4  | 102.1         | 100              | 102.1    | 7.65 | 7.49    |
| 2-甲-4-氯丙酸    | 1.41      | 1.24  | 1.13  | 1.39  | 1.16  | 1.27  | 1.27          | —                | —        | —    | —       |
|              | 88.2      | 107.1 | 108.5 | 91.6  | 103.6 | 88.9  | 98.0          | 100              | 96.7     | 9.44 | 9.63    |
| 2,4-滴丙酸      | 0         | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0             | —                | —        | —    | —       |
|              | 86.8      | 102.8 | 98.8  | 90.3  | 94.2  | 92.1  | 94.2          | 100              | 94.2     | 5.82 | 6.18    |
| 2,4,5—三氯苯氧乙酸 | 0         | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0.00          | —                | —        | —    | —       |
|              | 109.7     | 99.7  | 103.4 | 109.1 | 106.7 | 107.5 | 106.0         | 100              | 106.0    | 3.81 | 3.59    |

|                                 |       |       |       |       |       |       |       |     |       |      |      |
|---------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-----|-------|------|------|
| 2,4,5-<br>涕丙酸                   | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0.00  | —   | —     | —    | —    |
|                                 | 105.7 | 123.6 | 96.4  | 122.7 | 104.3 | 120.8 | 112.3 | 100 | 112.3 | 11.6 | 10.3 |
| 4—<br>(2,4—<br>二氯苯<br>氧)—<br>丁酸 | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0.00  | —   | —     | —    | —    |
|                                 | 99.3  | 84.8  | 102.5 | 91.1  | 88.5  | 99.8  | 94.3  | 100 | 94.3  | 7.16 | 7.59 |
| 2-甲-4-<br>氯丁酸                   | 1.91  | 1.73  | 1.85  | 1.69  | 1.93  | 1.88  | 1.83  | —   | —     | —    | —    |
|                                 | 95.0  | 97.0  | 109.2 | 114.8 | 105.3 | 102.7 | 104.0 | 100 | 102.2 | 7.43 | 7.14 |

表 26 地表水和废水中不同浓度加标测定精密度准确度汇总数据 (n=6)

| 化合物                     | 加标水平                | RSD (%) |      | 回收率 (%) |      |
|-------------------------|---------------------|---------|------|---------|------|
|                         | ( $\mu\text{g/L}$ ) | 地表水     | 废水   | 地表水     | 废水   |
| 2-甲基-4-<br>氯苯氧乙<br>酸    | 1                   | 10.4    | 16.4 | 100     | 99.2 |
|                         | 10                  | 9.50    | 11.7 | 107     | 101  |
|                         | 100                 | 5.60    | 8.10 | 103     | 101  |
| 2,4—二氯<br>苯氧乙酸          | 1                   | 11.2    | 22.3 | 101     | 106  |
|                         | 10                  | 10.8    | 12.1 | 107     | 104  |
|                         | 100                 | 6.40    | 7.50 | 106     | 102  |
| 2-甲-4-氯<br>丙酸           | 1                   | 13.4    | 21.9 | 102     | 100  |
|                         | 10                  | 7.50    | 10.1 | 109     | 101  |
|                         | 100                 | 6.60    | 9.90 | 103     | 96.7 |
| 2,4-滴丙酸                 | 1                   | 13.9    | 16.9 | 113     | 97.6 |
|                         | 10                  | 6.70    | 9.50 | 99.9    | 95.9 |
|                         | 100                 | 5.00    | 6.20 | 99.7    | 94   |
| 2,4,5—三<br>氯苯氧乙<br>酸    | 1                   | 11.7    | 20.9 | 115     | 93.9 |
|                         | 10                  | 9.10    | 5.60 | 108     | 102  |
|                         | 100                 | 8.70    | 3.60 | 108     | 106  |
| 2,4,5-涕丙<br>酸           | 1                   | 13.7    | 23.8 | 118     | 101  |
|                         | 10                  | 9.10    | 10.6 | 110     | 109  |
|                         | 100                 | 7.90    | 10.3 | 111     | 112  |
| 4—(2,4—<br>二氯苯氧)<br>—丁酸 | 1                   | 10.7    | 13.2 | 111     | 96.3 |
|                         | 10                  | 7.20    | 8.10 | 103     | 97.9 |
|                         | 100                 | 5.40    | 7.60 | 97.2    | 94.3 |
| 2-甲-4-氯<br>丁酸           | 1                   | 12.4    | 16.9 | 85      | 106  |
|                         | 10                  | 8.50    | 9.30 | 102     | 99.6 |
|                         | 100                 | 3.00    | 7.30 | 101     | 102  |

### 5.7.2 固相萃取法

对两个浓度水平分别为 0.02 $\mu\text{g/L}$ 、0.20 $\mu\text{g/L}$  的地表水和废水加标样进行回收率测定，每

个添加水平平行配制 6 份样，其加标回收率及准确度分析结果见表 21 到 24。从表中看出，各浓度水平样品的平均加标回收率在 73.8%~91.3%之间，说明方法的准确度能达到要求。

**表 27 添加浓度(0.02μg/L)—低浓度地表水加标样测定准确度数据（取样体积 100ml，n=6）**

| 化合物                 | 测定值(μg/L) |       |       |       |       |       | 平均值<br>(μg/L) | 标准物质<br>浓度<br>(μg/L) | 加标回<br>收率(%) |
|---------------------|-----------|-------|-------|-------|-------|-------|---------------|----------------------|--------------|
|                     | 1         | 2     | 3     | 4     | 5     | 6     |               |                      |              |
| 2-甲基-4-氯苯氧乙酸        | 0.017     | 0.016 | 0.017 | 0.015 | 0.016 | 0.016 | 0.016         | 0.020                | 81.4         |
| 2,4—二氯苯氧乙酸          | 0.016     | 0.015 | 0.016 | 0.014 | 0.016 | 0.016 | 0.015         | 0.020                | 77.3         |
| 2-甲-4-氯丙酸           | 0.018     | 0.016 | 0.017 | 0.016 | 0.015 | 0.017 | 0.016         | 0.020                | 82.4         |
| 2,4-滴丙酸             | 0.018     | 0.017 | 0.017 | 0.018 | 0.017 | 0.018 | 0.017         | 0.020                | 86.8         |
| 2,4,5—三氯苯氧乙酸        | 0.018     | 0.018 | 0.018 | 0.018 | 0.017 | 0.018 | 0.018         | 0.020                | 89.3         |
| 2,4,5-涕丙酸           | 0.017     | 0.016 | 0.017 | 0.016 | 0.016 | 0.016 | 0.016         | 0.020                | 80.9         |
| 4—（2,4—二氯苯氧）<br>—丁酸 | 0.017     | 0.016 | 0.016 | 0.017 | 0.016 | 0.017 | 0.016         | 0.020                | 81.9         |
| 2-甲-4-氯丁酸           | 0.015     | 0.016 | 0.016 | 0.017 | 0.016 | 0.016 | 0.016         | 0.020                | 79.7         |

备注：样品中苯氧羧酸的浓度均为未检出。

**表 28 添加浓度(0.20μg/L)—高浓度地表水加标样测定准确度数据（取样体积 100ml，n=6）**

| 化合物                 | 测定值(μg/L) |       |       |       |       |       | 平均值<br>(μg/L) | 标准物质<br>浓度<br>(μg/L) | 加标回<br>收率(%) |
|---------------------|-----------|-------|-------|-------|-------|-------|---------------|----------------------|--------------|
|                     | 1         | 2     | 3     | 4     | 5     | 6     |               |                      |              |
| 2-甲基-4-氯苯氧乙酸        | 0.171     | 0.171 | 0.171 | 0.170 | 0.169 | 0.168 | 0.170         | 0.200                | 85.1         |
| 2,4—二氯苯氧乙酸          | 0.176     | 0.178 | 0.173 | 0.174 | 0.174 | 0.172 | 0.174         | 0.200                | 87.2         |
| 2-甲-4-氯丙酸           | 0.169     | 0.169 | 0.172 | 0.169 | 0.173 | 0.170 | 0.170         | 0.200                | 85.2         |
| 2,4-滴丙酸             | 0.177     | 0.177 | 0.178 | 0.176 | 0.179 | 0.177 | 0.177         | 0.200                | 88.6         |
| 2,4,5—三氯苯氧乙酸        | 0.175     | 0.172 | 0.175 | 0.173 | 0.175 | 0.173 | 0.174         | 0.200                | 87.0         |
| 2,4,5-涕丙酸           | 0.175     | 0.172 | 0.175 | 0.173 | 0.175 | 0.173 | 0.174         | 0.200                | 87.0         |
| 4—（2,4—二氯苯氧）<br>—丁酸 | 0.175     | 0.175 | 0.172 | 0.174 | 0.175 | 0.174 | 0.174         | 0.200                | 87.1         |
| 2-甲-4-氯丁酸           | 0.180     | 0.181 | 0.181 | 0.178 | 0.179 | 0.178 | 0.179         | 0.200                | 89.7         |

备注：样品中苯氧羧酸的浓度均为未检出。

**表 29 添加浓度(2μg/L)—低浓度废水加标样测定准确度数据（取样体积 100ml，n=6）**

| 化合物              | 测定值(μg/L) |      |      |      |      |      | 平均值<br>(μg/L) | 标准物质浓度<br>(μg/L) | 加标回收率<br>(%) |
|------------------|-----------|------|------|------|------|------|---------------|------------------|--------------|
|                  | 1         | 2    | 3    | 4    | 5    | 6    |               |                  |              |
| 2-甲基-4-氯苯氧<br>乙酸 | 3.42      | 3.70 | 3.21 | 3.58 | 3.53 | 3.16 | 3.43          | —                | —            |
|                  | 5.12      | 5.4  | 5.01 | 5.18 | 5.23 | 4.76 | 5.12          | 2                | 83.3         |
| 2,4—二氯苯氧乙<br>酸   | 0         | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    | 0             | —                | —            |
|                  | 1.70      | 1.80 | 1.80 | 1.80 | 1.80 | 1.70 | 1.80          | 2                | 88.3         |

|                 |      |      |      |      |      |      |      |   |      |
|-----------------|------|------|------|------|------|------|------|---|------|
| 2-甲-4-氯丙酸       | 1.41 | 1.24 | 1.13 | 1.39 | 1.16 | 1.27 | 1.27 | — | —    |
|                 | 3.01 | 2.74 | 2.73 | 2.79 | 2.76 | 2.87 | 2.82 | 2 | 77.3 |
| 2,4-滴丙酸         | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    | — | —    |
|                 | 1.60 | 1.60 | 1.40 | 1.40 | 1.40 | 1.50 | 1.50 | 2 | 74.3 |
| 2,4,5—三氯苯氧乙酸    | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    | — | —    |
|                 | 1.60 | 1.60 | 1.40 | 1.60 | 1.40 | 1.40 | 1.50 | 2 | 73.8 |
| 2,4,5-涕丙酸       | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    | — | —    |
|                 | 1.70 | 1.70 | 1.60 | 1.70 | 1.60 | 1.70 | 1.70 | 2 | 83.1 |
| 4—(2,4—二氯苯氧)—丁酸 | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    | — | —    |
|                 | 1.70 | 1.60 | 1.60 | 1.80 | 1.60 | 1.70 | 1.70 | 2 | 83.7 |
| 2-甲-4-氯丁酸       | 1.91 | 1.73 | 1.85 | 1.69 | 1.93 | 1.88 | 1.83 | — | —    |
|                 | 3.51 | 3.43 | 3.65 | 3.29 | 3.73 | 3.58 | 3.53 | 2 | 85.3 |

表 30 添加浓度(20 $\mu$ g/L)一高浓度废水加标样品测定准确度数据 (取样体积 100ml, n=6)

| 化合物             | 测定值( $\mu$ g/L) |      |      |      |      |      | 平均值<br>( $\mu$ g/L) | 标准物质浓度<br>( $\mu$ g/L) | 加标回收率<br>(%) |
|-----------------|-----------------|------|------|------|------|------|---------------------|------------------------|--------------|
|                 | 1               | 2    | 3    | 4    | 5    | 6    |                     |                        |              |
| 2-甲基-4-氯苯氧乙酸    | 3.42            | 3.70 | 3.21 | 3.58 | 3.53 | 3.16 | 3.43                | —                      | —            |
|                 | 19.0            | 18.5 | 18.0 | 19.2 | 19.2 | 18.8 | 18.8                | 20                     | 76.9         |
| 2,4—二氯苯氧乙酸      | 0               | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    | 0                   | —                      | —            |
|                 | 15.0            | 15.9 | 15.5 | 15.8 | 14.7 | 15.6 | 15.4                | 20                     | 77.1         |
| 2-甲-4-氯丙酸       | 1.41            | 1.24 | 1.13 | 1.39 | 1.16 | 1.27 | 1.27                | —                      | —            |
|                 | 19.5            | 19.0 | 17.6 | 21.5 | 19.9 | 19.7 | 19.5                | 20                     | 91.3         |
| 2,4-滴丙酸         | 0               | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    | 0                   | —                      | —            |
|                 | 14.0            | 14.7 | 14.0 | 15.7 | 15.9 | 15.3 | 14.9                | 20                     | 74.6         |
| 2,4,5—三氯苯氧乙酸    | 0               | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    | 0                   | —                      | —            |
|                 | 16.6            | 16.4 | 16.5 | 15.9 | 16.5 | 16.0 | 16.3                | 20                     | 81.6         |
| 2,4,5-涕丙酸       | 0               | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    | 0                   | —                      | —            |
|                 | 16.8            | 15.7 | 15.8 | 17.0 | 15.8 | 17.3 | 16.4                | 20                     | 82.0         |
| 4—(2,4—二氯苯氧)—丁酸 | 0               | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    | 0                   | —                      | —            |
|                 | 17.4            | 17.9 | 16.5 | 16.1 | 17.5 | 17.0 | 17.1                | 20                     | 85.3         |
| 2-甲-4-氯丁酸       | 1.91            | 1.73 | 1.85 | 1.69 | 1.93 | 1.88 | 1.83                | —                      | —            |
|                 | 17.9            | 19.2 | 19.2 | 18.8 | 19.2 | 19.1 | 18.9                | 20                     | 85.3         |

## 5.8 结果计算与表示

### 5.8.1 定性分析

目标化合物定性确证方法参考欧盟指令 2002/657/EC。

欧盟指令 2002/657/EC 中规定：1、液相色谱保留时间偏差在 2.5%以内；2、质谱方面采用的 4 分制，即母离子得 1 分，两个子离子得 1.5 分，一个分析物要确证至少要达到 4 分，3、两个定性离子的丰度比与标品的丰度比较在范围内，丰度在 50%以上的，要求偏差在 20%，丰度在 50%以下时，偏差在 50%以内。

### 5.8.2 定量分析

目标化合物经定性鉴别后，根据定量离子的峰面积，用内标法计算。按以下公式计算样品中苯氧羧酸类化合物的质量浓度：

$$\rho_i = \frac{\rho_{xi} \times V_1}{V}$$

式中： $\rho_i$ ——样品中组分 i 的质量浓度， $\mu\text{g/L}$ ；

$\rho_{xi}$ ——从标准曲线中查得组分 i 的质量浓度， $\mu\text{g/L}$ ；

$V_1$ ——萃取液浓缩后的体积，mL；

$V$ ——水样体积，mL。

## 6 方法验证

### 6.1 方法验证方案

#### 6.1.1 参与方法验证的实验室、验证人员的基本情况

有6家单位参加了方法验证工作，具体参加人员名单如下表：

| 姓名  | 性别 | 年龄 | 职务或职称 | 所学专业 | 参加分析工作年份 | 验证单位       |
|-----|----|----|-------|------|----------|------------|
| 顾海东 | 男  | 38 | 高级工程师 | 环境化学 | 17       | 苏州市环境监测中心站 |
| 秦宏兵 | 男  | 37 | 高级工程师 | 有机化学 | 13       | 苏州市环境监测中   |

|     |   |    |           |      |    |                      |
|-----|---|----|-----------|------|----|----------------------|
|     |   |    |           |      |    | 心站                   |
| 尹燕敏 | 女 | 30 | 工程师       | 分析化学 | 6  | 苏州市环境监测中心站           |
| 李振国 | 男 | 39 | 工程师       | 化学工程 | 9  | 大连市环境监测中心站           |
| 周璐颖 | 女 | 26 |           | 分析化学 | 2  | 江苏出入境检验检疫局食品实验室      |
| 张晓燕 | 女 | 31 | 工程师       | 药物化学 | 5  | 江苏出入境检验检疫局食品实验室      |
| 戴玄吏 | 男 | 35 | 主任（高级工程师） | 环境科学 | 8  | 常州市环境监测中心            |
| 孙佳  | 男 | 27 | 助理工程师     | 分析化学 | 2  | 常州市环境监测中心            |
| 李春玉 | 男 | 31 | 工程师       | 环境工程 | 4  | 常州市环境监测中心            |
| 王在峰 | 男 | 42 | 高工        | 海洋化学 | 20 | 济南市环境监测中心站           |
| 张厚勇 | 男 | 30 | 工程师       | 环境科学 | 4  | 济南市环境监测中心站           |
| 姚劲挺 | 男 | 35 | 工程师       | 生物化工 | 6  | 岛津企业管理（中国）有限公司上海分析中心 |
| 郝红元 | 女 | 32 | 工程师       | 应用化学 | 3  | 岛津企业管理（中国）有限公司上海分析中心 |
| 周璐颖 | 女 | 26 | 工程师       | 分析化学 | 2  | 岛津企业管理（中国）有限公司上海分析中心 |

按照《环境监测分析方法标准制订技术导则》(HJ/T168)和《国家环境污染物监测方法标准制修订工作暂行要求》(环科函[2009]10 号)的要求,组织6家有资质的实验室进行验证。根据影响方法的精密度和准确度的主要因素和数理统计学的要求,编制方法验证报告,验证数据主要包括检出限、测定下限、精密度、以及实际样品加标回收率等。

#### 6.1.2 方法验证方案如下:

##### a)直接进样法:

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1.0μg/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个地表水样品和1个废水样品，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。

#### b) 固相萃取法

方法检出限测定：配制浓度为20.0ng/L空白水加标样7份进行全过程分析测定，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0.05μg/L、0.50μg/L和1.00μg/L 的空白水加标样品，每个浓度水平各6份平行样进行全过程分析，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个地表水样品和1 个废水样品，每一个样品经全过程分析平行测定6次取其平均值，因地表水中无法检出此类化合物，所以实际样品中加入标准溶液浓度分别为0.1μg/L和1.0μg/L；废水中有检出，根据样品中目标物浓度将实际样品中加入标准溶液浓度调整分别为2.0μg/L和20.0μg/L，平行配制6份，经全过程分析测定，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。

## 6.2 方法验证过程

(1) 通过筛选确定有资质方法验证单位。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。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。

(2) 《方法验证报告》见附件一。

## 6.3 方法验证数据的取舍

(1) 检出限：由于不同品牌、不同型号液相色谱/串联质谱仪灵敏度可能会有差异，本标准在进行方法验证时，尽可能选择了覆盖市场的不同品牌液质联用仪，包括WATERS、THERMO、AGILTEN、SHIMADZU，获得的数据能够全面反映各种品牌型号仪器的检出限水平。

(2) 以本方法确定的4倍检出限为目标物的测定下限。

(3) 本课题组在进行方法验证报告数据统计时, 所有数据全部采用, 未进行取舍。

(4) 方法精密度和准确度统计结果能满足方法特性指标要求。

## 7 与开题报告差异说明

在 2010 年 11 月 16 日召开的专家论证委员会上, 考虑到标准方法的普适性, 专家要求增加液液萃取的前处理方法。我们经过大量实验, 发现采用液液萃取法-液质联用技术进行水样中苯氧羧酸类的测定存在如下问题: 1、由于本标准使用液质联用技术对苯氧羧酸类物质进行分离定量, 所测定的水样浓度水平为 ng/L 级, 在这种痕量水平下, 液液萃取法对苯氧羧酸这类极性较大的化合物提取回收率较低。2、液液萃取法富集水样后, 必需要进一步净化, 尽可能减少基质中的干扰物进入质谱, 以减少基质效应, 有利于质谱的维护。净化步骤会加大目标化合物的损失, 且步骤繁琐, 耗时耗力耗试剂。综合以上原因, 我们未采用液液萃取法进行水样中苯氧羧酸类物质的提取。

## 8 参考文献

- [1] ISO 15913: Water quality-Determination of selected phenoxyalkanoic herbicides, including bentazones and hydroxybenzonitriles by gas chromatography and mass spectrometry after solid phase extraction and derivatization
- [2] EPA Method 8151A: Chlorinated Herbicides by GC Using Methylation or Pentafluorobenzoylation Derivatization.
- [3] EPA Method 515.1: Determination of Chlorinated acids in water by Gas Chromatography with an Electron Capture Detector.
- [4] EPA Method 515.2: Determination of Chlorinated acids in water using Liquid-Solid extraction and Gas Chromatography with an Electron Capture Detector.
- [5] EPA Method 515.3: Determination of Chlorinated Acids in Drinking Water by Liquid-Liquid Extraction, Derivatization and Gas Chromatography with Electron Capture Detector.
- [6] EPA Method 515.4: Determination of Chlorinated Acids in Drinking Water by Liquid-Liquid Microextraction, Derivatization, and Fast Gas Chromatography with Electron Capture Detection.
- [7] EPA Method 1661: The Determination of Bromoxynil in Municipal and Industrial Wastewater.
- [8] EPA Method 555: Determination of Chlorinated Acids in Water by High Performance Liquid Chromatography with a Photodiode Array Ultraviolet Detector.
- [9] ASTM D5659-1995: Standard Test Method for Chlorophenoxy Acid Herbicides in Waste Using HPLC.
- [10] GB/T 5750.9-2006 《生活饮用水卫生规范》

- [11] GB/T18412.6-2006 纺织品农药残留量的测定第 6 部分苯氧羧酸类农药
- [12] SN/T1606-2005 进出口植物性产品中苯氧羧酸除草剂残留量检验方法 气相色谱法
- [13]EU Decision 2002/657/EC
- [http://ec.europa.eu/food/chemicalsafety/residues/lab\\_analysis\\_en.htm,2002](http://ec.europa.eu/food/chemicalsafety/residues/lab_analysis_en.htm,2002)

## 附件一 方法验证报告

# 方法验证报告

方法名称：水质 苯氧羧酸类除草剂的测定 高效液相色谱/  
串联质谱法

项目主编单位：江苏省环境监测中心

验证单位：苏州市环境监测中心站、大连市环境监测中心站、江苏出入境检验检疫局食品实验室、常州市环境监测中心、济南市环境监测中心、岛津企业管理（中国）有限公司上海分析中心

项目负责人及职称：赵永刚（高工）

通讯地址：江苏省南京市凤凰西街 241 号 电话：025-86575235

报告编写人及职称：张蓓蓓（工程师） 章勇（工程师）

报告日期：2011 年 11 月 20 日

# 1 原始测试数据

本方法的 6 家验证实验室依次为：1-苏州市环境监测中心站、2-大连市环境监测中心站、3-江苏商检、4-常州市环境监测中心、5-济南市环境监测中心、6-岛津。对《水质 苯氧羧酸类除草剂的测定 高效液相色谱/串联质谱法》进行方法验证的结果进行汇总及统计分析，其结果如下：

## 1.1 实验室基本情况

表1-1 参加验证的人员情况登记表

| 姓名  | 性别 | 年龄 | 职务或职称     | 所学专业 | 参加分析工作年份 | 验证单位                 |
|-----|----|----|-----------|------|----------|----------------------|
| 顾海东 | 男  | 38 | 高级工程师     | 环境化学 | 17       | 苏州市环境监测中心站           |
| 秦宏兵 | 男  | 37 | 高级工程师     | 有机化学 | 13       | 苏州市环境监测中心站           |
| 尹燕敏 | 女  | 30 | 工程师       | 分析化学 | 6        | 苏州市环境监测中心站           |
| 李振国 | 男  | 39 | 工程师       | 化学工程 | 9        | 大连市环境监测中心站           |
| 周璐颖 | 女  | 26 |           | 分析化学 | 2        | 江苏出入境检验检疫局食品实验室      |
| 张晓燕 | 女  | 31 | 工程师       | 药物化学 | 5        | 江苏出入境检验检疫局食品实验室      |
| 戴玄吏 | 男  | 35 | 主任(高级工程师) | 环境科学 | 8        | 常州市环境监测中心            |
| 孙佳  | 男  | 27 | 助理工程师     | 分析化学 | 2        | 常州市环境监测中心            |
| 李春玉 | 男  | 31 | 工程师       | 环境工程 | 4        | 常州市环境监测中心            |
| 王在峰 | 男  | 42 | 高工        | 海洋化学 | 20       | 济南市环境监测中心站           |
| 张厚勇 | 男  | 30 | 工程师       | 环境科学 | 4        | 济南市环境监测中心站           |
| 姚劲挺 | 男  | 35 | 工程师       | 生物化工 | 6        | 岛津企业管理（中国）有限公司上海分析中心 |
| 郝红元 | 女  | 32 | 工程师       | 应用化学 | 3        | 岛津企业管理（中国）有限公司上海分析中心 |
| 周璐颖 | 女  | 26 |           | 分析化学 | 2        | 岛津企业管理（中国）有限公司上海分析中心 |

表1-2 参加验证单位仪器情况登记表

| 仪器名称           | 规格型号                     | 仪器编号    | 性能<br>状况 | 验证单位       |
|----------------|--------------------------|---------|----------|------------|
| 液相色谱三重四级杆串联质谱仪 | Waters<br>UPLC-XEVO-TQMS | VBA 199 | 良好       | 苏州市环境监测中心站 |
| 固相萃取装置         | Caliper Autotree SPE     |         | 良好       | 苏州市环境监测中心站 |

|                 |                            |                    |    |                      |
|-----------------|----------------------------|--------------------|----|----------------------|
| 液相色谱-质谱联用仪      | Waters<br>Acquity UPLC/TQD | A11UPB462A/QBB1176 | 良好 | 大连市环境监测中心站           |
| 固相萃取装置          | GILSON                     | 290B6XD025         | 良好 | 大连市环境监测中心站           |
| 三重四极杆液质联用仪      | Thermo TSQ Vantage         | TQU02245           | 良好 | 江苏出入境检验检疫局<br>食品实验室  |
| 液相色谱法/三重四极杆串联质谱 | Agilent 6460               | SG11297209         | 良好 | 常州市环境监测中心            |
| 固相萃取装置          | Gilson GX274               | 21124              | 良好 | 常州市环境监测中心            |
| 液相色谱法/三重四极杆串联质谱 | Agilent,LCMS-1260          | C07264101359       | 良好 | 济南市环境监测中心站           |
| 固相萃取装置          | Reeko AutoSPE-06           | 01020110307        | 良好 | 济南市环境监测中心站           |
| 三重四极杆液质联用仪      | LCMS-8030/LC-30A           |                    | 良好 | 岛津企业管理（中国）有限公司上海分析中心 |

表1-3 参加验证单位试剂及溶剂情况登记表

| 名称  | 厂家、规格        | 纯化处理方法       | 备注 | 验证单位                 |
|-----|--------------|--------------|----|----------------------|
| 甲醇  | Merck HPLC 级 |              |    | 苏州市环境监测中心站           |
| 乙腈  | Merck HPLC 级 |              |    | 苏州市环境监测中心站           |
| 乙酸胺 | Adamas 98%+  | 溶液过 0.2um 滤膜 |    | 苏州市环境监测中心站           |
| 甲醇  | Merck HPLC 级 |              |    | 大连市环境监测中心站           |
| 乙腈  | Merck HPLC 级 |              |    | 大连市环境监测中心站           |
| 甲醇  | Merck HPLC 级 |              |    | 江苏出入境检验检疫局食品实验室      |
| 乙腈  | Merck HPLC 级 |              |    | 江苏出入境检验检疫局食品实验室      |
| 甲醇  | Merck HPLC 级 |              |    | 常州市环境监测中心            |
| 乙腈  | Merck HPLC 级 |              |    | 常州市环境监测中心            |
| 甲醇  | Tedia        |              |    | 济南市环境监测中心站           |
| 乙腈  | Tedia        |              |    | 济南市环境监测中心站           |
| 甲醇  | Tedia        |              |    | 岛津企业管理（中国）有限公司上海分析中心 |
| 乙腈  | Tedia        |              |    | 岛津企业管理（中国）有限公司上海分析中心 |

## 1.2 方法检出限、测定下限测试数据

### 1.2.1 直接进样法的方法检出限、测定下限测试原始数据

表 1-4 为 6 家实验室对《水质 苯氧羧酸类除草剂的测定 高效液相色谱/串联质谱法》

中目标化合物检出限的原始测试数据。

表 1-4 方法检出限测试原始数据表

| 化合物名称                | 实验<br>室号 | 测定值 (μg/L)  |             |             |             |             |             |             | 平均值<br>(μg/L) | 标准偏<br>差<br>(μg/L) | t 值   | 检出限<br>(μg/L) | 测定下<br>限(μg/L) |
|----------------------|----------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|---------------|--------------------|-------|---------------|----------------|
|                      |          | 第<br>一<br>次 | 第<br>二<br>次 | 第<br>三<br>次 | 第<br>四<br>次 | 第<br>五<br>次 | 第<br>六<br>次 | 第<br>七<br>次 |               |                    |       |               |                |
| 2-甲基<br>-4-氯苯<br>氧乙酸 | 1        | 1.09        | 0.90        | 0.94        | 0.95        | 0.94        | 0.95        | 0.92        | 0.96          | 0.062              | 3.143 | 0.19          | 0.76           |
|                      | 2        | 0.86        | 0.82        | 0.92        | 0.94        | 0.87        | 0.79        | 0.91        | 0.87          | 0.055              | 3.143 | 0.17          | 0.68           |
|                      | 3        | 0.88        | 1.07        | 0.89        | 0.89        | 0.92        | 0.93        | 0.90        | 0.93          | 0.066              | 3.143 | 0.21          | 0.84           |
|                      | 4        | 0.90        | 0.87        | 0.88        | 0.76        | 0.98        | 0.83        | 1.04        | 0.89          | 0.093              | 3.143 | 0.29          | 1.16           |
|                      | 5        | 0.84        | 0.92        | 1.20        | 0.75        | 0.90        | 0.92        | 0.85        | 0.91          | 0.141              | 3.143 | 0.44          | 1.76           |
|                      | 6        | 0.80        | 0.93        | 0.78        | 0.85        | 0.97        | 1.13        | 0.91        | 0.91          | 0.119              | 3.143 | 0.37          | 1.48           |
| 2,4—<br>二氯苯<br>氧乙酸   | 1        | 0.90        | 0.92        | 0.93        | 0.95        | 1.02        | 0.93        | 0.88        | 0.94          | 0.045              | 3.143 | 0.14          | 0.56           |
|                      | 2        | 0.79        | 0.91        | 0.90        | 0.83        | 0.93        | 0.99        | 0.88        | 0.89          | 0.066              | 3.143 | 0.21          | 0.82           |
|                      | 3        | 0.87        | 0.85        | 1.00        | 0.92        | 0.93        | 0.89        | 0.86        | 0.90          | 0.052              | 3.143 | 0.16          | 0.64           |
|                      | 4        | 0.87        | 1.00        | 0.90        | 1.07        | 1.00        | 0.93        | 0.79        | 0.94          | 0.094              | 3.143 | 0.30          | 1.20           |
|                      | 5        | 0.93        | 0.91        | 0.75        | 1.03        | 0.93        | 0.89        | 0.99        | 0.92          | 0.089              | 3.143 | 0.28          | 1.12           |
|                      | 6        | 0.78        | 0.80        | 0.93        | 0.91        | 1.00        | 1.01        | 0.92        | 0.91          | 0.089              | 3.143 | 0.28          | 1.12           |
| 2-甲-4-<br>氯丙酸        | 1        | 1.00        | 0.87        | 0.78        | 0.92        | 0.88        | 0.93        | 0.85        | 0.90          | 0.069              | 3.143 | 0.22          | 0.88           |
|                      | 2        | 0.83        | 0.87        | 0.82        | 0.88        | 0.93        | 0.98        | 0.82        | 0.88          | 0.061              | 3.143 | 0.19          | 0.76           |
|                      | 3        | 0.87        | 0.97        | 0.99        | 0.89        | 1.09        | 0.82        | 0.90        | 0.93          | 0.090              | 3.143 | 0.28          | 1.12           |
|                      | 4        | 0.79        | 1.13        | 0.90        | 0.87        | 0.85        | 0.90        | 1.01        | 0.92          | 0.113              | 3.143 | 0.36          | 1.44           |
|                      | 5        | 0.75        | 0.88        | 0.76        | 0.82        | 0.94        | 1.08        | 0.83        | 0.87          | 0.115              | 3.143 | 0.36          | 1.44           |
|                      | 6        | 0.83        | 0.79        | 0.82        | 1.09        | 0.93        | 0.97        | 1.00        | 0.92          | 0.110              | 3.143 | 0.35          | 1.40           |
| 2,4-滴<br>丙酸          | 1        | 1.01        | 0.98        | 0.88        | 0.97        | 0.99        | 1.02        | 0.89        | 0.96          | 0.056              | 3.143 | 0.18          | 0.72           |
|                      | 2        | 0.87        | 0.99        | 1.02        | 0.95        | 0.93        | 0.93        | 1.00        | 0.96          | 0.052              | 3.143 | 0.16          | 0.64           |
|                      | 3        | 0.90        | 0.88        | 0.87        | 1.02        | 1.00        | 0.93        | 0.87        | 0.92          | 0.062              | 3.143 | 0.20          | 0.80           |
|                      | 4        | 1.01        | 0.99        | 0.85        | 1.03        | 1.12        | 0.89        | 0.97        | 0.98          | 0.090              | 3.143 | 0.28          | 1.12           |
|                      | 5        | 1.21        | 1.04        | 0.95        | 1.01        | 0.87        | 0.91        | 0.89        | 0.98          | 0.118              | 3.143 | 0.37          | 1.48           |
|                      | 6        | 0.97        | 1.01        | 0.85        | 0.97        | 1.31        | 0.95        | 1.03        | 1.01          | 0.143              | 3.143 | 0.45          | 1.80           |
| 2,4,5—<br>三氯苯<br>氧乙酸 | 1        | 0.97        | 0.90        | 1.03        | 0.97        | 0.89        | 1.01        | 0.95        | 0.96          | 0.052              | 3.143 | 0.16          | 0.64           |
|                      | 2        | 0.98        | 1.04        | 0.99        | 0.89        | 1.02        | 0.87        | 0.95        | 0.96          | 0.064              | 3.143 | 0.20          | 0.80           |
|                      | 3        | 1.02        | 0.95        | 0.92        | 1.01        | 1.08        | 0.97        | 0.87        | 0.97          | 0.069              | 3.143 | 0.22          | 0.88           |
|                      | 4        | 0.99        | 0.89        | 1.08        | 0.90        | 1.24        | 0.95        | 0.88        | 0.99          | 0.131              | 3.143 | 0.41          | 1.64           |

|                                 |   |      |      |      |      |      |      |      |      |       |       |      |      |
|---------------------------------|---|------|------|------|------|------|------|------|------|-------|-------|------|------|
|                                 | 5 | 1.04 | 1.01 | 0.99 | 0.79 | 0.89 | 1.00 | 1.14 | 0.98 | 0.112 | 3.143 | 0.35 | 1.40 |
|                                 | 6 | 1.02 | 1.03 | 0.92 | 0.87 | 0.77 | 1.05 | 0.89 | 0.94 | 0.103 | 3.143 | 0.32 | 1.28 |
| 2,4,5-<br>涕丙酸                   | 1 | 1.03 | 1.07 | 1.06 | 0.98 | 1.01 | 1.02 | 0.98 | 1.02 | 0.035 | 3.143 | 0.11 | 0.44 |
|                                 | 2 | 0.85 | 1.02 | 1.00 | 0.92 | 0.89 | 0.88 | 0.98 | 0.93 | 0.066 | 3.143 | 0.21 | 0.84 |
|                                 | 3 | 0.93 | 0.94 | 0.87 | 1.01 | 0.92 | 1.03 | 0.93 | 0.95 | 0.055 | 3.143 | 0.17 | 0.68 |
|                                 | 4 | 1.10 | 0.98 | 1.02 | 1.01 | 1.20 | 1.02 | 0.97 | 1.04 | 0.081 | 3.143 | 0.25 | 1.00 |
|                                 | 5 | 0.98 | 0.89 | 1.02 | 1.26 | 0.96 | 0.88 | 0.98 | 1.00 | 0.127 | 3.143 | 0.40 | 1.60 |
|                                 | 6 | 1.03 | 1.10 | 0.98 | 1.07 | 0.86 | 0.97 | 1.05 | 1.01 | 0.080 | 3.143 | 0.25 | 1.00 |
| 4—<br>(2,4—<br>二氯苯<br>氧)—<br>丁酸 | 1 | 1.10 | 1.01 | 0.92 | 1.05 | 0.95 | 1.00 | 0.99 | 1.00 | 0.061 | 3.143 | 0.19 | 0.76 |
|                                 | 2 | 1.02 | 0.98 | 0.85 | 1.01 | 0.99 | 0.89 | 0.99 | 0.96 | 0.065 | 3.143 | 0.20 | 0.80 |
|                                 | 3 | 0.97 | 1.03 | 0.89 | 0.92 | 0.90 | 0.86 | 1.00 | 0.94 | 0.063 | 3.143 | 0.20 | 0.80 |
|                                 | 4 | 0.97 | 0.87 | 0.88 | 1.03 | 0.90 | 1.05 | 0.79 | 0.93 | 0.094 | 3.143 | 0.29 | 1.16 |
|                                 | 5 | 1.08 | 1.10 | 0.89 | 0.90 | 0.97 | 1.09 | 0.97 | 1.00 | 0.090 | 3.143 | 0.28 | 1.12 |
|                                 | 6 | 0.99 | 0.92 | 1.00 | 0.97 | 0.85 | 1.21 | 0.90 | 0.98 | 0.116 | 3.143 | 0.36 | 1.45 |
| 2-甲-4-<br>氯丁酸                   | 1 | 0.89 | 0.87 | 1.02 | 0.92 | 1.03 | 0.99 | 0.92 | 0.95 | 0.064 | 3.143 | 0.20 | 0.80 |
|                                 | 2 | 1.01 | 0.91 | 0.95 | 0.89 | 0.98 | 1.05 | 1.02 | 0.97 | 0.059 | 3.143 | 0.19 | 0.76 |
|                                 | 3 | 1.01 | 0.95 | 0.88 | 1.04 | 0.99 | 1.00 | 0.98 | 0.98 | 0.051 | 3.143 | 0.16 | 0.64 |
|                                 | 4 | 1.08 | 0.90 | 1.07 | 0.89 | 1.02 | 0.95 | 1.10 | 1.00 | 0.088 | 3.143 | 0.28 | 1.12 |
|                                 | 5 | 0.93 | 0.88 | 1.27 | 1.04 | 0.98 | 1.02 | 0.89 | 1.00 | 0.133 | 3.143 | 0.42 | 1.68 |
|                                 | 6 | 0.82 | 0.89 | 1.01 | 1.03 | 1.23 | 0.96 | 0.92 | 0.98 | 0.131 | 3.143 | 0.41 | 1.64 |

### 1.2.2 固相萃取法的方法检出限、测定下限测试原始数据

表 1-5 为 6 家实验室对《水质 苯氧羧酸类除草剂的测定 高效液相色谱/串联质谱法》中目标化合物检出限的原始测试数据。

表 1-5 方法检出限测试原始数据表

| 化合物名称                | 实验室号 | 测定值 (ng/L) |       |       |       |       |       |       | 平均值<br>(ng/L) | 标准偏差<br>(ng/L) | t 值   | 检出限<br>(ng/L) | 测定下限<br>(ng/L) |
|----------------------|------|------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|---------------|----------------|-------|---------------|----------------|
|                      |      | 第一次        | 第二次   | 第三次   | 第四次   | 第五次   | 第六次   | 第七次   |               |                |       |               |                |
| 2-甲基<br>-4-氯苯<br>氧乙酸 | 1    | 0.017      | 0.021 | 0.016 | 0.017 | 0.015 | 0.014 | 0.016 | 0.016         | 0.002          | 3.143 | 0.007         | 0.026          |
|                      | 2    | 0.017      | 0.013 | 0.017 | 0.016 | 0.016 | 0.019 | 0.016 | 0.016         | 0.002          | 3.143 | 0.006         | 0.022          |
|                      | 3    | 0.017      | 0.018 | 0.014 | 0.017 | 0.016 | 0.019 | 0.016 | 0.017         | 0.002          | 3.143 | 0.006         | 0.022          |
|                      | 4    | 0.014      | 0.021 | 0.018 | 0.016 | 0.017 | 0.017 | 0.015 | 0.017         | 0.002          | 3.143 | 0.008         | 0.031          |
|                      | 5    | 0.016      | 0.022 | 0.018 | 0.015 | 0.017 | 0.016 | 0.016 | 0.017         | 0.002          | 3.143 | 0.007         | 0.028          |
|                      | 6    | 0.016      | 0.020 | 0.017 | 0.016 | 0.012 | 0.012 | 0.016 | 0.015         | 0.003          | 3.143 | 0.009         | 0.037          |

|                                 |   |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |
|---------------------------------|---|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 2,4—二<br>氯苯氧乙<br>酸              | 1 | 0.019 | 0.016 | 0.016 | 0.019 | 0.018 | 0.017 | 0.017 | 0.017 | 0.001 | 3.143 | 0.004 | 0.016 |
|                                 | 2 | 0.018 | 0.018 | 0.020 | 0.016 | 0.017 | 0.017 | 0.016 | 0.017 | 0.002 | 3.143 | 0.005 | 0.019 |
|                                 | 3 | 0.017 | 0.019 | 0.019 | 0.016 | 0.014 | 0.016 | 0.017 | 0.017 | 0.002 | 3.143 | 0.006 | 0.023 |
|                                 | 4 | 0.016 | 0.016 | 0.016 | 0.014 | 0.012 | 0.016 | 0.016 | 0.015 | 0.002 | 3.143 | 0.005 | 0.020 |
|                                 | 5 | 0.016 | 0.016 | 0.013 | 0.015 | 0.019 | 0.016 | 0.017 | 0.016 | 0.002 | 3.143 | 0.006 | 0.025 |
|                                 | 6 | 0.015 | 0.013 | 0.015 | 0.016 | 0.015 | 0.016 | 0.020 | 0.015 | 0.002 | 3.143 | 0.006 | 0.025 |
| 2-甲-4-<br>氯丙酸                   | 1 | 0.014 | 0.018 | 0.016 | 0.016 | 0.016 | 0.014 | 0.015 | 0.015 | 0.001 | 3.143 | 0.005 | 0.018 |
|                                 | 2 | 0.016 | 0.016 | 0.016 | 0.014 | 0.020 | 0.016 | 0.016 | 0.016 | 0.002 | 3.143 | 0.006 | 0.022 |
|                                 | 3 | 0.014 | 0.014 | 0.015 | 0.019 | 0.014 | 0.016 | 0.016 | 0.015 | 0.002 | 3.143 | 0.005 | 0.020 |
|                                 | 4 | 0.016 | 0.017 | 0.016 | 0.020 | 0.016 | 0.017 | 0.015 | 0.016 | 0.002 | 3.143 | 0.005 | 0.022 |
|                                 | 5 | 0.017 | 0.016 | 0.019 | 0.016 | 0.016 | 0.017 | 0.015 | 0.016 | 0.001 | 3.143 | 0.004 | 0.018 |
|                                 | 6 | 0.012 | 0.019 | 0.016 | 0.016 | 0.017 | 0.017 | 0.014 | 0.016 | 0.002 | 3.143 | 0.008 | 0.031 |
| 2,4-滴<br>丙酸                     | 1 | 0.017 | 0.016 | 0.014 | 0.016 | 0.016 | 0.018 | 0.015 | 0.016 | 0.001 | 3.143 | 0.004 | 0.017 |
|                                 | 2 | 0.018 | 0.017 | 0.011 | 0.016 | 0.016 | 0.016 | 0.014 | 0.015 | 0.002 | 3.143 | 0.007 | 0.027 |
|                                 | 3 | 0.016 | 0.016 | 0.016 | 0.016 | 0.014 | 0.018 | 0.015 | 0.016 | 0.001 | 3.143 | 0.004 | 0.014 |
|                                 | 4 | 0.014 | 0.015 | 0.015 | 0.014 | 0.015 | 0.014 | 0.018 | 0.015 | 0.002 | 3.143 | 0.005 | 0.019 |
|                                 | 5 | 0.014 | 0.014 | 0.015 | 0.013 | 0.017 | 0.014 | 0.016 | 0.014 | 0.001 | 3.143 | 0.004 | 0.017 |
|                                 | 6 | 0.014 | 0.015 | 0.014 | 0.014 | 0.018 | 0.014 | 0.016 | 0.015 | 0.001 | 3.143 | 0.005 | 0.018 |
| 2,4,5—三<br>氯苯氧乙<br>酸            | 1 | 0.014 | 0.014 | 0.015 | 0.014 | 0.016 | 0.014 | 0.018 | 0.015 | 0.001 | 3.143 | 0.004 | 0.017 |
|                                 | 2 | 0.014 | 0.014 | 0.017 | 0.014 | 0.014 | 0.016 | 0.014 | 0.015 | 0.001 | 3.143 | 0.004 | 0.015 |
|                                 | 3 | 0.014 | 0.016 | 0.018 | 0.014 | 0.015 | 0.014 | 0.014 | 0.015 | 0.002 | 3.143 | 0.005 | 0.020 |
|                                 | 4 | 0.018 | 0.019 | 0.018 | 0.019 | 0.019 | 0.018 | 0.014 | 0.018 | 0.002 | 3.143 | 0.006 | 0.023 |
|                                 | 5 | 0.017 | 0.016 | 0.014 | 0.016 | 0.016 | 0.018 | 0.018 | 0.016 | 0.001 | 3.143 | 0.004 | 0.016 |
|                                 | 6 | 0.018 | 0.017 | 0.012 | 0.016 | 0.016 | 0.016 | 0.017 | 0.016 | 0.002 | 3.143 | 0.006 | 0.023 |
| 2,4,5-涕<br>丙酸                   | 1 | 0.018 | 0.018 | 0.018 | 0.016 | 0.018 | 0.014 | 0.018 | 0.017 | 0.001 | 3.143 | 0.005 | 0.018 |
|                                 | 2 | 0.015 | 0.019 | 0.018 | 0.015 | 0.017 | 0.018 | 0.018 | 0.017 | 0.002 | 3.143 | 0.005 | 0.019 |
|                                 | 3 | 0.018 | 0.018 | 0.018 | 0.017 | 0.018 | 0.014 | 0.018 | 0.017 | 0.002 | 3.143 | 0.005 | 0.021 |
|                                 | 4 | 0.015 | 0.016 | 0.018 | 0.017 | 0.018 | 0.014 | 0.019 | 0.017 | 0.002 | 3.143 | 0.006 | 0.023 |
|                                 | 5 | 0.015 | 0.018 | 0.017 | 0.018 | 0.017 | 0.016 | 0.016 | 0.016 | 0.001 | 3.143 | 0.004 | 0.016 |
|                                 | 6 | 0.016 | 0.018 | 0.013 | 0.017 | 0.018 | 0.018 | 0.017 | 0.017 | 0.002 | 3.143 | 0.006 | 0.023 |
| 4—<br>(2,4—<br>二氯苯<br>氧)—丁<br>酸 | 1 | 0.014 | 0.016 | 0.015 | 0.014 | 0.015 | 0.014 | 0.018 | 0.015 | 0.001 | 3.143 | 0.004 | 0.018 |
|                                 | 2 | 0.017 | 0.014 | 0.017 | 0.016 | 0.019 | 0.017 | 0.019 | 0.017 | 0.002 | 3.143 | 0.005 | 0.022 |
|                                 | 3 | 0.017 | 0.016 | 0.014 | 0.017 | 0.019 | 0.017 | 0.018 | 0.017 | 0.002 | 3.143 | 0.006 | 0.022 |
|                                 | 4 | 0.017 | 0.019 | 0.017 | 0.016 | 0.019 | 0.014 | 0.018 | 0.017 | 0.002 | 3.143 | 0.005 | 0.021 |
|                                 | 5 | 0.017 | 0.014 | 0.016 | 0.017 | 0.019 | 0.017 | 0.018 | 0.017 | 0.002 | 3.143 | 0.005 | 0.020 |
|                                 | 6 | 0.017 | 0.019 | 0.017 | 0.016 | 0.019 | 0.017 | 0.015 | 0.017 | 0.002 | 3.143 | 0.005 | 0.020 |
| 2-甲-4-<br>氯丁酸                   | 1 | 0.016 | 0.012 | 0.015 | 0.019 | 0.016 | 0.017 | 0.016 | 0.015 | 0.002 | 3.143 | 0.007 | 0.027 |
|                                 | 2 | 0.016 | 0.015 | 0.017 | 0.014 | 0.016 | 0.014 | 0.016 | 0.015 | 0.001 | 3.143 | 0.004 | 0.015 |
|                                 | 3 | 0.014 | 0.014 | 0.018 | 0.014 | 0.015 | 0.014 | 0.016 | 0.015 | 0.001 | 3.143 | 0.005 | 0.018 |
|                                 | 4 | 0.014 | 0.015 | 0.016 | 0.014 | 0.015 | 0.014 | 0.017 | 0.015 | 0.001 | 3.143 | 0.003 | 0.014 |
|                                 | 5 | 0.014 | 0.014 | 0.015 | 0.014 | 0.016 | 0.014 | 0.018 | 0.015 | 0.002 | 3.143 | 0.005 | 0.019 |
|                                 | 6 | 0.011 | 0.014 | 0.018 | 0.018 | 0.014 | 0.020 | 0.015 | 0.016 | 0.003 | 3.143 | 0.009 | 0.037 |

### 1.3 方法精密度测试数据

#### 1.3.1 直接进样法的方法精密度测试数据

表 1-6 为 6 家实验室对《水质 苯氧羧酸类除草剂的测定 高效液相色谱/串联质谱法》中低浓度标准溶液的目标化合物直接进样进行测定的精密度原始测试数据。

表 1-6 低浓度标准溶液的精密度测试数据

| 化合物名称        | 实验室号 | 测定值(μg/L) |      |      |      |      |      | 平均值<br>(μg/L) | 标准<br>偏差<br>(μg/L<br>) | 相对<br>标准<br>偏差<br>(%) |
|--------------|------|-----------|------|------|------|------|------|---------------|------------------------|-----------------------|
|              |      | 第一次       | 第二次  | 第三次  | 第四次  | 第五次  | 第六次  |               |                        |                       |
| 2-甲基-4-氯苯氧乙酸 | 1    | 0.90      | 0.87 | 0.91 | 0.93 | 0.88 | 0.89 | 0.90          | 0.02                   | 2.41                  |
|              | 2    | 0.85      | 0.87 | 0.79 | 0.92 | 0.76 | 0.89 | 0.85          | 0.06                   | 7.19                  |
|              | 3    | 0.73      | 0.94 | 0.88 | 0.72 | 0.80 | 0.91 | 0.83          | 0.09                   | 11.3                  |
|              | 4    | 0.69      | 0.72 | 0.84 | 0.91 | 0.77 | 0.95 | 0.81          | 0.10                   | 12.8                  |
|              | 5    | 0.83      | 0.91 | 0.87 | 0.72 | 0.97 | 0.69 | 0.83          | 0.11                   | 13.1                  |
|              | 6    | 0.94      | 0.71 | 0.91 | 0.86 | 0.68 | 0.73 | 0.81          | 0.11                   | 13.9                  |
| 2,4—二氯苯氧乙酸   | 1    | 0.90      | 0.96 | 0.85 | 0.90 | 0.95 | 0.88 | 0.91          | 0.04                   | 4.61                  |
|              | 2    | 0.74      | 0.89 | 0.78 | 0.86 | 0.82 | 0.94 | 0.84          | 0.07                   | 8.75                  |
|              | 3    | 0.80      | 0.94 | 0.82 | 0.79 | 0.72 | 0.86 | 0.82          | 0.07                   | 8.99                  |
|              | 4    | 1.00      | 0.83 | 0.97 | 0.81 | 0.90 | 0.92 | 0.91          | 0.08                   | 8.29                  |
|              | 5    | 0.74      | 0.89 | 0.75 | 0.86 | 0.82 | 0.94 | 0.83          | 0.08                   | 9.47                  |
|              | 6    | 1.01      | 0.93 | 0.84 | 0.76 | 0.82 | 0.79 | 0.86          | 0.09                   | 11.0                  |
| 2-甲-4-氯丙酸    | 1    | 0.87      | 0.92 | 1.00 | 0.85 | 0.92 | 0.86 | 0.90          | 0.06                   | 6.21                  |
|              | 2    | 0.90      | 0.98 | 0.86 | 0.88 | 0.82 | 0.90 | 0.89          | 0.05                   | 5.99                  |
|              | 3    | 0.94      | 0.96 | 0.81 | 0.78 | 0.97 | 1.02 | 0.91          | 0.10                   | 10.5                  |
|              | 4    | 0.91      | 0.67 | 0.75 | 0.89 | 0.83 | 0.90 | 0.83          | 0.10                   | 11.7                  |
|              | 5    | 0.85      | 0.71 | 0.94 | 0.82 | 0.97 | 0.74 | 0.84          | 0.10                   | 12.4                  |
|              | 6    | 1.05      | 0.78 | 0.83 | 0.94 | 1.00 | 0.79 | 0.90          | 0.11                   | 12.7                  |
| 2,4-滴丙酸      | 1    | 0.89      | 0.78 | 0.80 | 0.83 | 0.93 | 0.96 | 0.87          | 0.07                   | 8.40                  |
|              | 2    | 0.88      | 0.94 | 0.85 | 1.00 | 0.77 | 0.95 | 0.90          | 0.08                   | 9.20                  |
|              | 3    | 0.73      | 0.79 | 0.92 | 0.96 | 0.80 | 0.80 | 0.83          | 0.09                   | 10.5                  |
|              | 4    | 0.71      | 0.78 | 0.92 | 0.96 | 0.80 | 0.80 | 0.83          | 0.09                   | 11.3                  |
|              | 5    | 0.87      | 0.95 | 0.84 | 1.01 | 0.75 | 0.95 | 0.90          | 0.09                   | 10.5                  |
|              | 6    | 0.77      | 0.84 | 1.02 | 1.05 | 0.88 | 0.99 | 0.93          | 0.11                   | 12.1                  |
| 2,4,5—三氯苯氧乙酸 | 1    | 0.95      | 0.86 | 0.82 | 0.97 | 0.86 | 0.90 | 0.89          | 0.06                   | 6.48                  |
|              | 2    | 1.10      | 1.07 | 0.96 | 0.99 | 1.13 | 1.00 | 1.04          | 0.07                   | 6.52                  |
|              | 3    | 0.96      | 0.93 | 1.07 | 1.00 | 0.87 | 0.90 | 0.96          | 0.07                   | 7.57                  |
|              | 4    | 0.87      | 0.83 | 1.04 | 0.96 | 0.95 | 1.02 | 0.95          | 0.08                   | 8.69                  |
|              | 5    | 1.12      | 1.08 | 0.93 | 0.96 | 1.14 | 0.99 | 1.04          | 0.09                   | 8.51                  |
|              | 6    | 0.97      | 0.84 | 0.79 | 0.99 | 0.81 | 0.97 | 0.90          | 0.09                   | 10.2                  |
| 2,4,5-涕丙酸    | 1    | 0.99      | 1.10 | 1.07 | 1.23 | 1.07 | 1.02 | 1.08          | 0.08                   | 7.72                  |
|              | 2    | 1.00      | 0.88 | 1.02 | 1.14 | 0.98 | 0.95 | 1.00          | 0.09                   | 8.66                  |
|              | 3    | 1.13      | 1.04 | 0.91 | 0.90 | 0.89 | 0.96 | 0.97          | 0.10                   | 9.82                  |

|                         |   |      |      |      |      |      |      |      |      |      |
|-------------------------|---|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
|                         | 4 | 1.25 | 1.19 | 0.99 | 1.02 | 1.01 | 0.94 | 1.07 | 0.12 | 11.6 |
|                         | 5 | 1.25 | 1.20 | 0.97 | 1.01 | 1.01 | 0.94 | 1.06 | 0.13 | 12.1 |
|                         | 6 | 0.86 | 0.87 | 0.96 | 1.06 | 1.19 | 0.89 | 0.97 | 0.13 | 13.4 |
| 4—(2,4—二<br>氯苯氧)—<br>丁酸 | 1 | 0.98 | 0.92 | 1.00 | 1.03 | 1.08 | 0.92 | 0.99 | 0.06 | 6.35 |
|                         | 2 | 1.10 | 0.89 | 0.94 | 0.96 | 1.07 | 1.09 | 1.01 | 0.09 | 8.86 |
|                         | 3 | 0.88 | 0.84 | 1.05 | 1.02 | 1.09 | 0.98 | 0.98 | 0.10 | 10.0 |
|                         | 4 | 1.12 | 0.87 | 0.89 | 1.01 | 1.05 | 1.07 | 1.00 | 0.10 | 10.1 |
|                         | 5 | 0.86 | 0.83 | 1.06 | 1.02 | 1.09 | 0.98 | 0.97 | 0.11 | 10.9 |
|                         | 6 | 1.14 | 0.85 | 0.89 | 1.01 | 1.05 | 1.07 | 1.00 | 0.11 | 11.1 |
| 2-甲-4-氯丁<br>酸           | 1 | 1.00 | 0.94 | 0.98 | 1.08 | 0.95 | 1.02 | 1.00 | 0.05 | 5.15 |
|                         | 2 | 1.04 | 0.99 | 0.92 | 0.97 | 1.05 | 1.10 | 1.01 | 0.06 | 6.36 |
|                         | 3 | 0.89 | 0.85 | 0.92 | 1.02 | 1.07 | 0.94 | 0.95 | 0.08 | 8.68 |
|                         | 4 | 0.87 | 0.83 | 0.91 | 1.02 | 1.07 | 0.94 | 0.94 | 0.09 | 9.66 |
|                         | 5 | 1.04 | 0.89 | 1.05 | 1.14 | 0.90 | 1.08 | 1.02 | 0.10 | 9.89 |
|                         | 6 | 1.15 | 0.91 | 0.97 | 1.10 | 0.93 | 1.11 | 1.03 | 0.10 | 10.1 |

表 1-7 为 6 家实验室对《水质 苯氧羧酸类除草剂的测定 高效液相色谱/串联质谱法》中中等浓度标准溶液的目标化合物直接进样进行测定的精密度原始测试数据。

表 1-7 中等浓度标准溶液的精密度测试数据

| 化合物名称            | 实<br>验<br>室<br>号 | 测定值(μg/L) |       |      |      |      |      | 平均值<br>(μg/L) | 标准<br>偏差<br>(μg/L<br>) | 相对<br>标准<br>偏差<br>(%) |
|------------------|------------------|-----------|-------|------|------|------|------|---------------|------------------------|-----------------------|
|                  |                  | 第一次       | 第二次   | 第三次  | 第四次  | 第五次  | 第六次  |               |                        |                       |
| 2-甲基-4-氯<br>苯氧乙酸 | 1                | 9.07      | 10.22 | 9.87 | 9.51 | 9.56 | 9.46 | 9.6           | 0.39                   | 4.07                  |
|                  | 2                | 8.81      | 8.74  | 8.90 | 9.55 | 8.94 | 8.98 | 9.0           | 0.29                   | 3.22                  |
|                  | 3                | 10.0      | 9.45  | 8.83 | 9.06 | 8.98 | 9.47 | 9.3           | 0.44                   | 4.72                  |
|                  | 4                | 9.32      | 10.2  | 9.35 | 9.19 | 9.72 | 9.74 | 9.6           | 0.37                   | 3.87                  |
|                  | 5                | 9.32      | 9.90  | 9.17 | 9.49 | 9.72 | 9.74 | 9.6           | 0.28                   | 2.92                  |
|                  | 6                | 9.19      | 9.11  | 9.81 | 8.90 | 9.46 | 10.1 | 9.4           | 0.46                   | 4.89                  |
| 2,4—二氯苯<br>氧乙酸   | 1                | 9.73      | 9.62  | 10.0 | 9.78 | 9.24 | 9.08 | 9.6           | 0.35                   | 3.69                  |
|                  | 2                | 10.1      | 9.72  | 9.48 | 10.1 | 10.0 | 8.95 | 9.7           | 0.45                   | 4.58                  |
|                  | 3                | 9.90      | 9.73  | 9.83 | 9.49 | 10.2 | 9.16 | 9.7           | 0.36                   | 3.69                  |
|                  | 4                | 9.89      | 9.70  | 9.85 | 9.58 | 10.2 | 9.11 | 9.7           | 0.37                   | 3.79                  |
|                  | 5                | 8.83      | 8.71  | 9.82 | 9.54 | 10.2 | 9.10 | 9.4           | 0.60                   | 6.35                  |
|                  | 6                | 9.98      | 9.76  | 10.1 | 8.57 | 9.15 | 9.05 | 9.4           | 0.61                   | 6.44                  |
| 2-甲-4-氯丙<br>酸    | 1                | 9.80      | 9.04  | 9.20 | 9.91 | 9.92 | 10.0 | 9.6           | 0.41                   | 4.30                  |
|                  | 2                | 8.83      | 9.52  | 9.76 | 9.43 | 9.97 | 9.85 | 9.6           | 0.41                   | 4.30                  |
|                  | 3                | 10.0      | 9.81  | 9.49 | 9.85 | 8.56 | 9.14 | 9.5           | 0.54                   | 5.74                  |
|                  | 4                | 10.0      | 9.23  | 9.44 | 8.81 | 8.53 | 9.23 | 9.2           | 0.51                   | 5.6                   |
|                  | 5                | 10.0      | 9.88  | 9.49 | 9.85 | 8.56 | 9.14 | 9.5           | 0.56                   | 5.9                   |
|                  | 6                | 10.1      | 9.89  | 9.44 | 9.81 | 8.53 | 9.23 | 9.5           | 0.56                   | 5.9                   |
| 2,4-滴丙酸          | 1                | 10.1      | 10.0  | 9.27 | 10.1 | 9.75 | 9.89 | 9.9           | 0.31                   | 3.18                  |

|                         |   |      |      |       |       |      |       |     |      |      |
|-------------------------|---|------|------|-------|-------|------|-------|-----|------|------|
|                         | 2 | 10.1 | 10.0 | 10.0  | 9.90  | 9.15 | 9.02  | 9.7 | 0.48 | 4.91 |
|                         | 3 | 10.1 | 9.57 | 10.12 | 9.92  | 8.97 | 9.52  | 9.7 | 0.44 | 4.50 |
|                         | 4 | 8.95 | 9.99 | 10.1  | 10.1  | 9.97 | 10.0  | 9.9 | 0.45 | 4.57 |
|                         | 5 | 8.99 | 10.0 | 10.1  | 10.2  | 9.93 | 10.0  | 9.9 | 0.44 | 4.45 |
|                         | 6 | 10.2 | 9.98 | 8.44  | 9.12  | 9.99 | 10.1  | 9.6 | 0.70 | 7.28 |
| 2,4,5—三氯<br>苯氧乙酸        | 1 | 10.0 | 9.95 | 9.90  | 10.0  | 10.0 | 9.36  | 9.9 | 0.26 | 2.60 |
|                         | 2 | 9.08 | 9.96 | 10.10 | 9.97  | 9.94 | 10.0  | 9.8 | 0.38 | 3.84 |
|                         | 3 | 8.91 | 9.97 | 9.93  | 9.98  | 9.66 | 10.0  | 9.7 | 0.43 | 4.41 |
|                         | 4 | 10.1 | 9.99 | 9.28  | 10.1  | 10.2 | 9.36  | 9.8 | 0.40 | 4.08 |
|                         | 5 | 9.85 | 9.96 | 9.90  | 10.1  | 9.08 | 9.83  | 9.8 | 0.35 | 3.62 |
|                         | 6 | 10.1 | 9.01 | 9.97  | 10.1  | 9.16 | 10.1  | 9.7 | 0.51 | 5.2  |
| 2,4,5-涕丙酸               | 1 | 9.76 | 9.94 | 10.1  | 9.81  | 9.99 | 9.90  | 9.9 | 0.11 | 1.10 |
|                         | 2 | 9.11 | 8.99 | 9.15  | 9.21  | 8.95 | 9.00  | 9.1 | 0.10 | 1.14 |
|                         | 3 | 9.80 | 9.96 | 10.1  | 9.79  | 10.0 | 9.90  | 9.9 | 0.12 | 1.19 |
|                         | 4 | 9.01 | 8.96 | 9.18  | 9.89  | 8.96 | 8.91  | 9.2 | 0.37 | 4.08 |
|                         | 5 | 9.03 | 9.20 | 9.98  | 10.0  | 8.96 | 8.91  | 9.3 | 0.51 | 5.4  |
|                         | 6 | 9.39 | 9.09 | 8.20  | 8.55  | 8.91 | 8.95  | 8.8 | 0.42 | 4.7  |
| 4—（2,4—二<br>氯苯氧）—丁<br>酸 | 1 | 9.16 | 9.77 | 9.38  | 8.94  | 9.61 | 9.70  | 9.4 | 0.33 | 3.48 |
|                         | 2 | 8.92 | 9.66 | 9.64  | 9.63  | 9.96 | 9.34  | 9.5 | 0.36 | 3.73 |
|                         | 3 | 8.85 | 9.91 | 9.96  | 10.01 | 9.87 | 10.01 | 9.8 | 0.45 | 4.64 |
|                         | 4 | 10.0 | 9.92 | 9.35  | 8.78  | 9.92 | 9.85  | 9.6 | 0.48 | 4.99 |
|                         | 5 | 10.0 | 9.95 | 8.93  | 8.80  | 9.99 | 9.91  | 9.6 | 0.57 | 5.96 |
|                         | 6 | 9.71 | 8.99 | 8.62  | 9.90  | 8.65 | 9.11  | 9.2 | 0.54 | 5.8  |
| 2-甲-4-氯丁<br>酸           | 1 | 9.42 | 9.05 | 9.93  | 9.02  | 9.05 | 9.65  | 9.4 | 0.38 | 4.06 |
|                         | 2 | 9.98 | 9.08 | 9.75  | 9.05  | 9.83 | 9.46  | 9.5 | 0.39 | 4.14 |
|                         | 3 | 9.01 | 9.93 | 9.63  | 9.58  | 9.23 | 8.97  | 9.4 | 0.38 | 4.07 |
|                         | 4 | 8.78 | 9.01 | 9.14  | 9.75  | 8.98 | 9.16  | 9.1 | 0.33 | 3.61 |
|                         | 5 | 9.03 | 9.91 | 9.62  | 9.22  | 9.14 | 9.98  | 9.5 | 0.41 | 4.32 |
|                         | 6 | 8.97 | 9.39 | 8.96  | 9.48  | 9.69 | 9.81  | 9.4 | 0.36 | 3.80 |

表 1-8 为 6 家实验室对《水质 苯氧羧酸类除草剂的测定 高效液相色谱/串联质谱法》中高浓度标准溶液的目标化合物直接进样进行测定的精密度原始测试数据。

表 1-8 高浓度标准溶液的精密度测试数据

| 化合物名称            | 实<br>验<br>室<br>号 | 测定值(μg/L) |         |         |         |         |         | 平均值<br>(μg/L) | 标准偏差<br>(μg/L) | 相对标准<br>偏差<br>(%) |
|------------------|------------------|-----------|---------|---------|---------|---------|---------|---------------|----------------|-------------------|
|                  |                  | 第一<br>次   | 第二<br>次 | 第三<br>次 | 第四<br>次 | 第五<br>次 | 第六<br>次 |               |                |                   |
| 2-甲基-4-氯<br>苯氧乙酸 | 1                | 47.3      | 47.4    | 50.1    | 46.6    | 47.7    | 47.9    | 47.8          | 1.20           | 2.50              |
|                  | 2                | 47.6      | 48.2    | 50.4    | 49.0    | 48.5    | 46.7    | 48.4          | 1.26           | 2.61              |
|                  | 3                | 48.1      | 50.2    | 47.6    | 43.8    | 45.3    | 48.5    | 47.2          | 2.34           | 4.96              |
|                  | 4                | 48.2      | 50.1    | 47.7    | 43.3    | 45.2    | 48.6    | 47.2          | 2.51           | 5.32              |
|                  | 5                | 47.2      | 44.1    | 50.2    | 46.2    | 48.6    | 44.7    | 46.9          | 2.32           | 4.95              |

|                         |   |      |      |      |      |      |      |      |      |      |
|-------------------------|---|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
|                         | 6 | 50.2 | 51.1 | 45.6 | 45.0 | 46.1 | 49.7 | 47.9 | 2.64 | 5.51 |
| 2,4—二氯苯<br>氧乙酸          | 1 | 50.1 | 47.2 | 44.7 | 48.0 | 50.0 | 47.0 | 47.8 | 2.06 | 4.30 |
|                         | 2 | 48.9 | 47.0 | 46.8 | 50.0 | 52.0 | 46.9 | 48.6 | 2.13 | 4.38 |
|                         | 3 | 49.0 | 47.0 | 46.7 | 50.0 | 52.0 | 46.9 | 48.6 | 2.14 | 4.41 |
|                         | 4 | 45.5 | 48.2 | 51.4 | 47.7 | 50.9 | 48.7 | 48.7 | 2.17 | 4.45 |
|                         | 5 | 50.4 | 44.7 | 51.3 | 46.8 | 49.6 | 47.8 | 48.4 | 2.46 | 5.09 |
|                         | 6 | 50.3 | 44.6 | 51.2 | 46.3 | 49.6 | 47.7 | 48.3 | 2.52 | 5.23 |
| 2-甲-4-氯丙<br>酸           | 1 | 49.4 | 47.6 | 50.6 | 48.5 | 50.6 | 47.9 | 49.1 | 1.29 | 2.63 |
|                         | 2 | 48.0 | 44.1 | 47.8 | 48.0 | 48.8 | 47.8 | 47.4 | 1.66 | 3.50 |
|                         | 3 | 45.2 | 46.9 | 50.0 | 47.2 | 50.0 | 47.8 | 47.9 | 1.87 | 3.91 |
|                         | 4 | 47.8 | 47.1 | 48.0 | 48.0 | 49.0 | 44.9 | 47.5 | 1.40 | 2.96 |
|                         | 5 | 49.6 | 47.2 | 50.1 | 51.0 | 51.9 | 45.6 | 49.2 | 2.37 | 4.81 |
|                         | 6 | 49.6 | 47.2 | 53.5 | 53.2 | 50.8 | 47.6 | 50.3 | 2.69 | 5.35 |
| 2,4-滴丙酸                 | 1 | 42.5 | 45.0 | 43.7 | 42.1 | 44.2 | 42.0 | 43.3 | 1.24 | 2.86 |
|                         | 2 | 49.2 | 47.9 | 50.0 | 49.9 | 46.8 | 46.3 | 48.3 | 1.58 | 3.26 |
|                         | 3 | 46.4 | 49.9 | 49.6 | 45.9 | 50.0 | 47.1 | 48.2 | 1.89 | 3.92 |
|                         | 4 | 47.7 | 50.2 | 44.5 | 47.3 | 49.2 | 50.0 | 48.2 | 2.14 | 4.43 |
|                         | 5 | 47.2 | 48.3 | 50.2 | 44.9 | 46.8 | 49.8 | 47.9 | 2.00 | 4.18 |
|                         | 6 | 49.3 | 47.9 | 50.0 | 49.9 | 46.3 | 43.3 | 47.8 | 2.59 | 5.42 |
| 2,4,5—三氯<br>苯氧乙酸        | 1 | 49.1 | 47.9 | 48.7 | 48.1 | 47.3 | 50.0 | 48.5 | 0.96 | 1.97 |
|                         | 2 | 50.0 | 48.1 | 45.9 | 48.0 | 47.8 | 47.6 | 47.9 | 1.33 | 2.77 |
|                         | 3 | 46.7 | 50.0 | 48.8 | 50.0 | 50.0 | 48.2 | 49.0 | 1.34 | 2.74 |
|                         | 4 | 49.3 | 48.0 | 49.5 | 48.9 | 43.1 | 50.0 | 48.1 | 2.57 | 5.33 |
|                         | 5 | 49.4 | 44.2 | 45.4 | 49.2 | 47.7 | 47.6 | 47.3 | 2.06 | 4.36 |
|                         | 6 | 50.0 | 49.0 | 44.3 | 50.0 | 47.9 | 47.2 | 48.1 | 2.17 | 4.52 |
| 2,4,5-涕丙酸               | 1 | 50.0 | 48.8 | 47.8 | 46.9 | 48.2 | 48.9 | 48.4 | 1.06 | 2.19 |
|                         | 2 | 45.5 | 46.8 | 50.0 | 48.1 | 46.5 | 47.7 | 47.4 | 1.55 | 3.27 |
|                         | 3 | 49.8 | 48.9 | 50.0 | 50.1 | 47.6 | 47.3 | 48.9 | 1.23 | 2.51 |
|                         | 4 | 50.0 | 47.8 | 55.0 | 45.1 | 49.6 | 50.1 | 49.6 | 3.25 | 6.56 |
|                         | 5 | 49.4 | 44.3 | 50.0 | 46.4 | 48.3 | 49.4 | 48.0 | 2.20 | 4.59 |
|                         | 6 | 49.9 | 47.4 | 47.2 | 44.1 | 45.8 | 48.7 | 47.2 | 2.04 | 4.32 |
| 4—（2,4—二<br>氯苯氧）—丁<br>酸 | 1 | 49.2 | 47.3 | 48.0 | 48.7 | 50.2 | 47.4 | 48.5 | 1.14 | 2.36 |
|                         | 2 | 49.2 | 47.4 | 49.6 | 49.8 | 50.1 | 46.4 | 48.7 | 1.50 | 3.07 |
|                         | 3 | 45.9 | 49.3 | 47.4 | 47.1 | 49.2 | 48.7 | 47.9 | 1.35 | 2.81 |
|                         | 4 | 49.8 | 47.1 | 49.7 | 49.8 | 50.2 | 44.4 | 48.5 | 2.30 | 4.74 |
|                         | 5 | 44.3 | 48.4 | 51.0 | 50.0 | 47.6 | 47.8 | 48.2 | 2.32 | 4.82 |
|                         | 6 | 52.2 | 45.3 | 51.9 | 45.7 | 51.2 | 47.4 | 48.9 | 3.20 | 6.54 |
| 2-甲-4-氯丁<br>酸           | 1 | 48.9 | 47.7 | 49.3 | 46.2 | 50.8 | 48.8 | 48.6 | 1.54 | 3.16 |
|                         | 2 | 46.6 | 49.0 | 47.9 | 47.3 | 46.3 | 50.1 | 47.9 | 1.46 | 3.06 |
|                         | 3 | 45.7 | 49.8 | 47.5 | 48.0 | 49.1 | 50.0 | 48.4 | 1.63 | 3.38 |
|                         | 4 | 50.0 | 49.5 | 53.9 | 47.3 | 47.8 | 47.9 | 49.4 | 2.45 | 4.96 |
|                         | 5 | 44.6 | 49.2 | 48.9 | 44.2 | 44.3 | 50.2 | 46.9 | 2.81 | 5.99 |
|                         | 6 | 44.6 | 50.0 | 44.5 | 47.2 | 49.4 | 50.0 | 47.6 | 2.59 | 5.44 |

### 1.3.2 固相萃取法的方法精密度测试数据

表 1-9 为 6 家实验室对《水质 苯氧羧酸类除草剂的测定 高效液相色谱/串联质谱法》中低浓度样品固相萃取富集 100 倍进行测定的精密度原始测试数据。

表 1-9 低浓度样品的精密度测试数据

| 化合物名称        | 实验室号 | 测定值(μg/L) |        |        |        |        |        | 平均值(μg/L) | 标准偏差(μg/L) | 相对标准偏差(%) |
|--------------|------|-----------|--------|--------|--------|--------|--------|-----------|------------|-----------|
|              |      | 第一次       | 第二次    | 第三次    | 第四次    | 第五次    | 第六次    |           |            |           |
| 2-甲基-4-氯苯氧乙酸 | 1    | 0.0415    | 0.038  | 0.04   | 0.0425 | 0.0445 | 0.0425 | 0.0415    | 0.0023     | 5.44      |
|              | 2    | 0.0425    | 0.044  | 0.04   | 0.0375 | 0.0415 | 0.0395 | 0.0408    | 0.0023     | 5.67      |
|              | 3    | 0.0425    | 0.041  | 0.0425 | 0.0375 | 0.0405 | 0.0415 | 0.0409    | 0.0019     | 4.53      |
|              | 4    | 0.04      | 0.0425 | 0.0375 | 0.038  | 0.0395 | 0.0435 | 0.0402    | 0.0024     | 5.98      |
|              | 5    | 0.0455    | 0.0435 | 0.0415 | 0.0375 | 0.0385 | 0.0425 | 0.0415    | 0.0030     | 7.31      |
|              | 6    | 0.0425    | 0.0425 | 0.04   | 0.04   | 0.0425 | 0.04   | 0.0413    | 0.0014     | 3.32      |
| 2,4-二氯苯氧乙酸   | 1    | 0.0415    | 0.038  | 0.0405 | 0.0365 | 0.041  | 0.0365 | 0.0390    | 0.0023     | 5.85      |
|              | 2    | 0.041     | 0.038  | 0.041  | 0.038  | 0.0405 | 0.041  | 0.0399    | 0.0015     | 3.75      |
|              | 3    | 0.0375    | 0.037  | 0.0375 | 0.041  | 0.0375 | 0.0415 | 0.0387    | 0.0020     | 5.22      |
|              | 4    | 0.036     | 0.0415 | 0.0405 | 0.0415 | 0.041  | 0.037  | 0.0396    | 0.0024     | 6.16      |
|              | 5    | 0.0375    | 0.0405 | 0.042  | 0.0365 | 0.037  | 0.041  | 0.0391    | 0.0024     | 6.02      |
|              | 6    | 0.037     | 0.0385 | 0.0375 | 0.042  | 0.0385 | 0.0375 | 0.0385    | 0.0018     | 4.72      |
| 2-甲基-4-氯丙酸   | 1    | 0.042     | 0.0425 | 0.0375 | 0.044  | 0.0405 | 0.041  | 0.0413    | 0.0022     | 5.35      |
|              | 2    | 0.0425    | 0.038  | 0.041  | 0.0415 | 0.043  | 0.0425 | 0.0414    | 0.0018     | 4.41      |
|              | 3    | 0.038     | 0.039  | 0.0445 | 0.0385 | 0.0445 | 0.044  | 0.0414    | 0.0032     | 7.76      |
|              | 4    | 0.043     | 0.0385 | 0.0425 | 0.0435 | 0.0425 | 0.0445 | 0.0424    | 0.0021     | 4.86      |
|              | 5    | 0.044     | 0.0405 | 0.039  | 0.039  | 0.0435 | 0.039  | 0.0408    | 0.0023     | 5.73      |
|              | 6    | 0.038     | 0.036  | 0.0425 | 0.0415 | 0.0365 | 0.044  | 0.0398    | 0.0034     | 8.45      |
| 2,4-滴丙酸      | 1    | 0.037     | 0.0375 | 0.0395 | 0.039  | 0.0375 | 0.0385 | 0.0382    | 0.0010     | 2.58      |
|              | 2    | 0.036     | 0.0365 | 0.0375 | 0.039  | 0.0375 | 0.042  | 0.0381    | 0.0022     | 5.72      |
|              | 3    | 0.039     | 0.0395 | 0.0435 | 0.0385 | 0.0375 | 0.0365 | 0.0391    | 0.0024     | 6.18      |
|              | 4    | 0.037     | 0.0375 | 0.0375 | 0.0385 | 0.043  | 0.039  | 0.0388    | 0.0022     | 5.70      |
|              | 5    | 0.039     | 0.0375 | 0.0385 | 0.0325 | 0.039  | 0.043  | 0.0383    | 0.0034     | 8.86      |
|              | 6    | 0.0385    | 0.044  | 0.039  | 0.0375 | 0.0375 | 0.0385 | 0.0392    | 0.0024     | 6.24      |
| 2,4,5-三      | 1    | 0.046     | 0.0475 | 0.0455 | 0.0465 | 0.0475 | 0.0455 | 0.0464    | 0.0009     | 1.98      |
|              | 2    | 0.0455    | 0.046  | 0.045  | 0.0475 | 0.047  | 0.045  | 0.0460    | 0.0010     | 2.28      |
|              | 3    | 0.045     | 0.045  | 0.045  | 0.0425 | 0.045  | 0.0475 | 0.0450    | 0.0016     | 3.51      |

|                                                     |   |        |        |        |        |        |        |        |        |      |
|-----------------------------------------------------|---|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|------|
| 氯<br>苯<br>氧<br>乙<br>酸                               | 4 | 0.0465 | 0.0505 | 0.0475 | 0.049  | 0.046  | 0.0455 | 0.0475 | 0.0019 | 4.05 |
|                                                     | 5 | 0.0475 | 0.0465 | 0.0425 | 0.046  | 0.0475 | 0.0485 | 0.0464 | 0.0021 | 4.54 |
|                                                     | 6 | 0.048  | 0.047  | 0.0455 | 0.051  | 0.0465 | 0.0475 | 0.0476 | 0.0019 | 3.96 |
| 2,4,<br>5-<br>涕<br>丙<br>酸                           | 1 | 0.0455 | 0.0465 | 0.048  | 0.0445 | 0.0425 | 0.048  | 0.0458 | 0.0021 | 4.66 |
|                                                     | 2 | 0.047  | 0.0475 | 0.045  | 0.0425 | 0.0435 | 0.0485 | 0.0457 | 0.0024 | 5.21 |
|                                                     | 3 | 0.047  | 0.046  | 0.0425 | 0.0435 | 0.0475 | 0.046  | 0.0454 | 0.0020 | 4.37 |
|                                                     | 4 | 0.0475 | 0.0455 | 0.0415 | 0.048  | 0.044  | 0.049  | 0.0459 | 0.0028 | 6.14 |
|                                                     | 5 | 0.0475 | 0.0455 | 0.045  | 0.0425 | 0.045  | 0.046  | 0.0453 | 0.0016 | 3.61 |
|                                                     | 6 | 0.0475 | 0.045  | 0.04   | 0.042  | 0.0475 | 0.045  | 0.0445 | 0.0030 | 6.74 |
| 4—<br>(2,<br>4—<br>二<br>氯<br>苯<br>氧)<br>—<br>丁<br>酸 | 1 | 0.0425 | 0.0415 | 0.043  | 0.0435 | 0.041  | 0.0435 | 0.0425 | 0.0010 | 2.47 |
|                                                     | 2 | 0.0425 | 0.0435 | 0.043  | 0.0425 | 0.042  | 0.0435 | 0.0428 | 0.0006 | 1.41 |
|                                                     | 3 | 0.0415 | 0.041  | 0.0435 | 0.044  | 0.0425 | 0.041  | 0.0423 | 0.0013 | 3.06 |
|                                                     | 4 | 0.0415 | 0.0425 | 0.045  | 0.039  | 0.0445 | 0.042  | 0.0424 | 0.0022 | 5.13 |
|                                                     | 5 | 0.0425 | 0.043  | 0.0425 | 0.038  | 0.0365 | 0.0425 | 0.0408 | 0.0028 | 6.91 |
|                                                     | 6 | 0.0405 | 0.043  | 0.0435 | 0.0415 | 0.044  | 0.041  | 0.0423 | 0.0014 | 3.41 |
| 2 -<br>甲<br>-4-<br>氯<br>丁<br>酸                      | 1 | 0.0415 | 0.043  | 0.044  | 0.039  | 0.0415 | 0.043  | 0.0420 | 0.0018 | 4.19 |
|                                                     | 2 | 0.0375 | 0.0425 | 0.043  | 0.0425 | 0.0425 | 0.041  | 0.0415 | 0.0021 | 5.00 |
|                                                     | 3 | 0.0375 | 0.0415 | 0.043  | 0.044  | 0.0425 | 0.0405 | 0.0415 | 0.0023 | 5.55 |
|                                                     | 4 | 0.0415 | 0.0375 | 0.042  | 0.0415 | 0.0395 | 0.036  | 0.0397 | 0.0025 | 6.21 |
|                                                     | 5 | 0.0425 | 0.043  | 0.0435 | 0.0375 | 0.0405 | 0.038  | 0.0408 | 0.0026 | 6.37 |
|                                                     | 6 | 0.0415 | 0.0425 | 0.0375 | 0.0435 | 0.042  | 0.044  | 0.0418 | 0.0023 | 5.54 |

表 1-10 为 6 家实验室对《水质 苯氧羧酸类除草剂的测定 高效液相色谱/串联质谱法》中中浓度样品固相萃取富集 100 倍进行测定的精密度原始测试数据。

表 1-10 中浓度样品的精密度测试数据

| 化合物名称                             | 实验室号 | 测定值(μg/L) |       |       |       |       |       | 平均值(μg/L) | 标准偏差(μg/L) | 相对标准偏差(%) |
|-----------------------------------|------|-----------|-------|-------|-------|-------|-------|-----------|------------|-----------|
|                                   |      | 第一次       | 第二次   | 第三次   | 第四次   | 第五次   | 第六次   |           |            |           |
| 2 -<br>甲基<br>-4-<br>氯苯<br>氧乙<br>酸 | 1    | 0.48      | 0.48  | 0.47  | 0.47  | 0.465 | 0.475 | 0.473     | 0.006      | 1.28      |
|                                   | 2    | 0.48      | 0.465 | 0.465 | 0.475 | 0.47  | 0.48  | 0.473     | 0.007      | 1.46      |
|                                   | 3    | 0.475     | 0.475 | 0.46  | 0.475 | 0.475 | 0.47  | 0.472     | 0.006      | 1.28      |
|                                   | 4    | 0.46      | 0.475 | 0.485 | 0.46  | 0.475 | 0.475 | 0.472     | 0.010      | 2.08      |
|                                   | 5    | 0.455     | 0.485 | 0.475 | 0.47  | 0.485 | 0.47  | 0.473     | 0.011      | 2.38      |
|                                   | 6    | 0.48      | 0.485 | 0.475 | 0.465 | 0.46  | 0.48  | 0.474     | 0.010      | 2.05      |
| 2,4<br>—二                         | 1    | 0.485     | 0.47  | 0.475 | 0.475 | 0.48  | 0.475 | 0.477     | 0.005      | 1.08      |
|                                   | 2    | 0.485     | 0.49  | 0.475 | 0.48  | 0.48  | 0.485 | 0.483     | 0.005      | 1.09      |
|                                   | 3    | 0.475     | 0.485 | 0.475 | 0.485 | 0.475 | 0.48  | 0.479     | 0.005      | 1.03      |

|                                             |   |       |       |       |       |       |       |       |       |      |
|---------------------------------------------|---|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|------|
| 氯苯<br>氧乙<br>酸                               | 4 | 0.49  | 0.47  | 0.475 | 0.495 | 0.46  | 0.485 | 0.479 | 0.013 | 2.75 |
|                                             | 5 | 0.485 | 0.475 | 0.49  | 0.46  | 0.485 | 0.48  | 0.479 | 0.011 | 2.23 |
|                                             | 6 | 0.47  | 0.495 | 0.48  | 0.485 | 0.48  | 0.485 | 0.483 | 0.008 | 1.70 |
| 2 -<br>甲<br>-4-<br>氯丙<br>酸                  | 1 | 0.475 | 0.485 | 0.475 | 0.475 | 0.475 | 0.485 | 0.478 | 0.005 | 1.08 |
|                                             | 2 | 0.485 | 0.48  | 0.485 | 0.485 | 0.48  | 0.48  | 0.483 | 0.003 | 0.57 |
|                                             | 3 | 0.475 | 0.49  | 0.485 | 0.48  | 0.48  | 0.485 | 0.483 | 0.005 | 1.09 |
|                                             | 4 | 0.49  | 0.465 | 0.48  | 0.495 | 0.48  | 0.48  | 0.482 | 0.010 | 2.14 |
|                                             | 5 | 0.475 | 0.495 | 0.49  | 0.48  | 0.47  | 0.49  | 0.483 | 0.010 | 2.03 |
|                                             | 6 | 0.49  | 0.47  | 0.485 | 0.48  | 0.465 | 0.48  | 0.478 | 0.009 | 1.95 |
| 2,4-<br>滴丙<br>酸                             | 1 | 0.455 | 0.47  | 0.47  | 0.465 | 0.46  | 0.465 | 0.464 | 0.006 | 1.26 |
|                                             | 2 | 0.46  | 0.465 | 0.465 | 0.475 | 0.465 | 0.46  | 0.465 | 0.005 | 1.18 |
|                                             | 3 | 0.47  | 0.475 | 0.465 | 0.455 | 0.455 | 0.465 | 0.464 | 0.008 | 1.73 |
|                                             | 4 | 0.44  | 0.475 | 0.465 | 0.455 | 0.465 | 0.465 | 0.461 | 0.012 | 2.61 |
|                                             | 5 | 0.46  | 0.435 | 0.475 | 0.465 | 0.455 | 0.475 | 0.461 | 0.015 | 3.25 |
|                                             | 6 | 0.46  | 0.465 | 0.435 | 0.45  | 0.48  | 0.465 | 0.459 | 0.015 | 3.33 |
| 2,4,5<br>—三<br>氯苯<br>氧乙<br>酸                | 1 | 0.49  | 0.495 | 0.495 | 0.485 | 0.48  | 0.49  | 0.489 | 0.006 | 1.19 |
|                                             | 2 | 0.49  | 0.495 | 0.49  | 0.485 | 0.49  | 0.48  | 0.488 | 0.005 | 1.06 |
|                                             | 3 | 0.48  | 0.49  | 0.485 | 0.48  | 0.495 | 0.49  | 0.487 | 0.006 | 1.24 |
|                                             | 4 | 0.48  | 0.5   | 0.485 | 0.47  | 0.495 | 0.49  | 0.487 | 0.011 | 2.22 |
|                                             | 5 | 0.49  | 0.48  | 0.47  | 0.475 | 0.495 | 0.48  | 0.482 | 0.009 | 1.93 |
|                                             | 6 | 0.48  | 0.485 | 0.495 | 0.485 | 0.48  | 0.475 | 0.483 | 0.007 | 1.41 |
| 2,4,5<br>-涕<br>丙酸                           | 1 | 0.485 | 0.495 | 0.485 | 0.49  | 0.495 | 0.485 | 0.489 | 0.005 | 1.00 |
|                                             | 2 | 0.495 | 0.49  | 0.485 | 0.495 | 0.49  | 0.485 | 0.490 | 0.004 | 0.91 |
|                                             | 3 | 0.49  | 0.49  | 0.485 | 0.475 | 0.49  | 0.49  | 0.487 | 0.006 | 1.24 |
|                                             | 4 | 0.47  | 0.495 | 0.485 | 0.495 | 0.485 | 0.505 | 0.489 | 0.012 | 2.45 |
|                                             | 5 | 0.485 | 0.48  | 0.495 | 0.48  | 0.495 | 0.505 | 0.490 | 0.010 | 2.04 |
|                                             | 6 | 0.48  | 0.485 | 0.495 | 0.485 | 0.505 | 0.485 | 0.489 | 0.009 | 1.88 |
| 4—<br>(2,<br>4—<br>二氯<br>苯<br>氧)<br>—丁<br>酸 | 1 | 0.475 | 0.48  | 0.475 | 0.465 | 0.47  | 0.475 | 0.473 | 0.005 | 1.09 |
|                                             | 2 | 0.475 | 0.485 | 0.48  | 0.485 | 0.475 | 0.485 | 0.481 | 0.005 | 1.02 |
|                                             | 3 | 0.485 | 0.48  | 0.475 | 0.485 | 0.48  | 0.475 | 0.480 | 0.004 | 0.93 |
|                                             | 4 | 0.47  | 0.475 | 0.485 | 0.485 | 0.47  | 0.48  | 0.478 | 0.007 | 1.44 |
|                                             | 5 | 0.46  | 0.48  | 0.47  | 0.48  | 0.465 | 0.475 | 0.472 | 0.008 | 1.73 |
|                                             | 6 | 0.475 | 0.48  | 0.485 | 0.47  | 0.465 | 0.48  | 0.476 | 0.007 | 1.55 |
| 2 -甲<br>-4-<br>氯丁<br>酸                      | 1 | 0.465 | 0.465 | 0.455 | 0.47  | 0.46  | 0.47  | 0.464 | 0.006 | 1.26 |
|                                             | 2 | 0.465 | 0.465 | 0.465 | 0.46  | 0.47  | 0.47  | 0.466 | 0.004 | 0.81 |
|                                             | 3 | 0.465 | 0.47  | 0.46  | 0.47  | 0.47  | 0.465 | 0.467 | 0.004 | 0.87 |
|                                             | 4 | 0.455 | 0.465 | 0.475 | 0.475 | 0.455 | 0.47  | 0.466 | 0.009 | 1.97 |
|                                             | 5 | 0.475 | 0.465 | 0.485 | 0.47  | 0.455 | 0.46  | 0.468 | 0.011 | 2.31 |
|                                             | 6 | 0.46  | 0.475 | 0.455 | 0.48  | 0.465 | 0.465 | 0.467 | 0.009 | 1.99 |

表 1-11 为 6 家实验室对《水质 苯氧羧酸类除草剂的测定 高效液相色谱/串联质谱法》

中高浓度样品固相萃取富集 100 倍进行测定的精密度原始测试数据。

表 1-11 高浓度样品的精密度测试数据

| 化合物名称                             | 实验<br>室号 | 测定值(μg/L) |       |       |       |       |       | 平均值<br>(μg/L) | 标准偏<br>差<br>(μg/L) | 相对<br>标准<br>偏差<br>(%) |
|-----------------------------------|----------|-----------|-------|-------|-------|-------|-------|---------------|--------------------|-----------------------|
|                                   |          | 第一次       | 第二次   | 第三次   | 第四次   | 第五次   | 第六次   |               |                    |                       |
| 2 -<br>甲基<br>-4-<br>氯苯<br>氧乙<br>酸 | 1        | 0.85      | 0.84  | 0.84  | 0.845 | 0.835 | 0.845 | 0.843         | 0.005              | 0.62                  |
|                                   | 2        | 0.835     | 0.855 | 0.845 | 0.845 | 0.845 | 0.85  | 0.846         | 0.007              | 0.79                  |
|                                   | 3        | 0.845     | 0.845 | 0.84  | 0.85  | 0.845 | 0.85  | 0.846         | 0.004              | 0.44                  |
|                                   | 4        | 0.835     | 0.855 | 0.845 | 0.85  | 0.835 | 0.85  | 0.845         | 0.008              | 0.99                  |
|                                   | 5        | 0.84      | 0.845 | 0.83  | 0.85  | 0.845 | 0.845 | 0.843         | 0.007              | 0.82                  |
|                                   | 6        | 0.855     | 0.835 | 0.855 | 0.845 | 0.84  | 0.835 | 0.844         | 0.009              | 1.09                  |
| 2,4<br>一二<br>氯苯<br>氧乙<br>酸        | 1        | 0.845     | 0.845 | 0.855 | 0.85  | 0.855 | 0.85  | 0.850         | 0.004              | 0.53                  |
|                                   | 2        | 0.85      | 0.85  | 0.85  | 0.855 | 0.845 | 0.85  | 0.850         | 0.003              | 0.37                  |
|                                   | 3        | 0.85      | 0.845 | 0.855 | 0.85  | 0.845 | 0.84  | 0.848         | 0.005              | 0.62                  |
|                                   | 4        | 0.85      | 0.86  | 0.865 | 0.86  | 0.845 | 0.84  | 0.853         | 0.010              | 1.15                  |
|                                   | 5        | 0.86      | 0.86  | 0.855 | 0.85  | 0.84  | 0.84  | 0.851         | 0.009              | 1.08                  |
|                                   | 6        | 0.85      | 0.86  | 0.865 | 0.845 | 0.855 | 0.845 | 0.853         | 0.008              | 0.96                  |
| 2 -<br>甲<br>-4-<br>氯丙<br>酸        | 1        | 0.87      | 0.855 | 0.875 | 0.86  | 0.86  | 0.875 | 0.866         | 0.009              | 0.99                  |
|                                   | 2        | 0.875     | 0.875 | 0.865 | 0.86  | 0.87  | 0.86  | 0.868         | 0.007              | 0.79                  |
|                                   | 3        | 0.87      | 0.875 | 0.86  | 0.88  | 0.865 | 0.86  | 0.868         | 0.008              | 0.94                  |
|                                   | 4        | 0.845     | 0.835 | 0.87  | 0.875 | 0.86  | 0.86  | 0.858         | 0.015              | 1.76                  |
|                                   | 5        | 0.86      | 0.835 | 0.87  | 0.845 | 0.85  | 0.87  | 0.855         | 0.014              | 1.65                  |
|                                   | 6        | 0.87      | 0.855 | 0.86  | 0.88  | 0.84  | 0.865 | 0.862         | 0.014              | 1.59                  |
| 2,4-<br>滴丙<br>酸                   | 1        | 0.845     | 0.845 | 0.86  | 0.845 | 0.865 | 0.85  | 0.852         | 0.009              | 1.03                  |
|                                   | 2        | 0.845     | 0.86  | 0.87  | 0.855 | 0.86  | 0.855 | 0.858         | 0.008              | 0.96                  |
|                                   | 3        | 0.85      | 0.845 | 0.855 | 0.85  | 0.86  | 0.855 | 0.853         | 0.005              | 0.62                  |
|                                   | 4        | 0.855     | 0.86  | 0.865 | 0.86  | 0.84  | 0.855 | 0.856         | 0.009              | 1.01                  |
|                                   | 5        | 0.845     | 0.875 | 0.85  | 0.85  | 0.865 | 0.855 | 0.857         | 0.011              | 1.31                  |
|                                   | 6        | 0.865     | 0.87  | 0.855 | 0.855 | 0.84  | 0.85  | 0.856         | 0.011              | 1.25                  |
| 2,4,5<br>—三<br>氯苯<br>氧乙<br>酸      | 1        | 0.89      | 0.885 | 0.87  | 0.885 | 0.88  | 0.885 | 0.883         | 0.007              | 0.78                  |
|                                   | 2        | 0.88      | 0.885 | 0.87  | 0.88  | 0.895 | 0.885 | 0.883         | 0.008              | 0.93                  |
|                                   | 3        | 0.875     | 0.89  | 0.88  | 0.88  | 0.87  | 0.875 | 0.878         | 0.007              | 0.78                  |
|                                   | 4        | 0.865     | 0.89  | 0.87  | 0.895 | 0.895 | 0.865 | 0.880         | 0.015              | 1.69                  |
|                                   | 5        | 0.86      | 0.865 | 0.885 | 0.895 | 0.88  | 0.89  | 0.879         | 0.014              | 1.58                  |
|                                   | 6        | 0.87      | 0.875 | 0.89  | 0.89  | 0.895 | 0.88  | 0.883         | 0.010              | 1.11                  |
| 2,4,5<br>-涕<br>丙酸                 | 1        | 0.875     | 0.885 | 0.865 | 0.865 | 0.875 | 0.87  | 0.873         | 0.008              | 0.87                  |
|                                   | 2        | 0.87      | 0.88  | 0.88  | 0.875 | 0.87  | 0.88  | 0.876         | 0.005              | 0.56                  |
|                                   | 3        | 0.875     | 0.885 | 0.87  | 0.87  | 0.875 | 0.885 | 0.877         | 0.007              | 0.78                  |
|                                   | 4        | 0.86      | 0.88  | 0.875 | 0.87  | 0.875 | 0.89  | 0.875         | 0.010              | 1.14                  |
|                                   | 5        | 0.895     | 0.885 | 0.875 | 0.855 | 0.865 | 0.87  | 0.874         | 0.014              | 1.63                  |
|                                   | 6        | 0.865     | 0.885 | 0.855 | 0.88  | 0.88  | 0.88  | 0.874         | 0.012              | 1.33                  |
| 4—                                | 1        | 0.875     | 0.86  | 0.875 | 0.865 | 0.875 | 0.865 | 0.869         | 0.007              | 0.76                  |

|               |   |       |       |       |       |       |       |       |       |      |
|---------------|---|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|------|
| (2,4-二氯苯氧)一丁酸 | 2 | 0.875 | 0.875 | 0.86  | 0.87  | 0.875 | 0.87  | 0.871 | 0.006 | 0.67 |
|               | 3 | 0.87  | 0.88  | 0.885 | 0.88  | 0.87  | 0.87  | 0.876 | 0.007 | 0.76 |
|               | 4 | 0.855 | 0.865 | 0.885 | 0.88  | 0.875 | 0.87  | 0.872 | 0.011 | 1.24 |
|               | 5 | 0.865 | 0.88  | 0.865 | 0.87  | 0.86  | 0.885 | 0.871 | 0.010 | 1.11 |
|               | 6 | 0.855 | 0.87  | 0.87  | 0.885 | 0.86  | 0.885 | 0.871 | 0.012 | 1.43 |
| 2-甲基-4-氯丁酸    | 1 | 0.89  | 0.9   | 0.905 | 0.895 | 0.895 | 0.885 | 0.895 | 0.007 | 0.79 |
|               | 2 | 0.9   | 0.905 | 0.905 | 0.89  | 0.895 | 0.89  | 0.898 | 0.007 | 0.77 |
|               | 3 | 0.895 | 0.9   | 0.895 | 0.885 | 0.895 | 0.905 | 0.896 | 0.007 | 0.74 |
|               | 4 | 0.88  | 0.915 | 0.895 | 0.89  | 0.895 | 0.895 | 0.895 | 0.011 | 1.27 |
|               | 5 | 0.895 | 0.905 | 0.885 | 0.89  | 0.895 | 0.91  | 0.897 | 0.009 | 1.04 |
|               | 6 | 0.885 | 0.9   | 0.895 | 0.9   | 0.875 | 0.88  | 0.889 | 0.011 | 1.20 |

#### 1.4 方法准确度测试数据

##### 1.4.1 直接进样法方法准确度测试数据

表 1-12 为 6 家实验室对《水质 苯氧羧酸类除草剂的测定 高效液相色谱/串联质谱法》中地表水样品加标低浓度标样直接进样测定的原始测试数据。

表 1-12 地表水加标低浓度标样的准确度原始测试数据（直接进样）

| 化合物名称        | 实验室号 | 测定值(μg/L) |       |       |       |       |      | 平均值(μg/L) | 标准物质浓度(μg/L) | 加标回收率(%) |
|--------------|------|-----------|-------|-------|-------|-------|------|-----------|--------------|----------|
|              |      | 第一次       | 第二次   | 第三次   | 第四次   | 第五次   | 第六次  |           |              |          |
| 2-甲基-4-氯苯氧乙酸 | 1    | 0.00      | 0.00  | 0.00  | 0.00  | 0.00  | 0.00 | 0.00      | —            | —        |
|              |      | 10.12     | 9.79  | 9.53  | 9.37  | 8.98  | 9.87 | 9.61      | 10.00        | 96.1     |
|              | 2    | 0.00      | 0.00  | 0.00  | 0.00  | 0.00  | 0.00 | 0.00      | —            | —        |
|              |      | 9.91      | 9.77  | 8.65  | 9.43  | 8.98  | 9.67 | 9.40      | 10.00        | 94.0     |
|              | 3    | 0.00      | 0.00  | 0.00  | 0.00  | 0.00  | 0.00 | 0.00      | —            | —        |
|              |      | 9.36      | 9.24  | 9.75  | 9.67  | 9.21  | 9.70 | 9.49      | 10.00        | 94.9     |
|              | 4    | 0.00      | 0.00  | 0.00  | 0.00  | 0.00  | 0.00 | 0.00      | —            | —        |
|              |      | 9.79      | 9.14  | 9.79  | 9.53  | 9.18  | 9.20 | 9.44      | 10.00        | 94.4     |
|              | 5    | 0.00      | 0.00  | 0.00  | 0.00  | 0.00  | 0.00 | 0.00      | —            | —        |
|              |      | 9.76      | 9.87  | 9.08  | 9.74  | 10.02 | 9.90 | 9.73      | 10.00        | 97.3     |
|              | 6    | 0.00      | 0.00  | 0.00  | 0.00  | 0.00  | 0.00 | 0.00      | —            | —        |
|              |      | 9.97      | 9.51  | 9.68  | 9.74  | 10.51 | 9.68 | 9.85      | 10.00        | 98.5     |
| 2,4-二氯苯氧乙酸   | 1    | 0.00      | 0.00  | 0.00  | 0.00  | 0.00  | 0.00 | 0.00      | —            | —        |
|              |      | 10.31     | 10.04 | 9.77  | 9.18  | 9.96  | 9.74 | 9.83      | 10.00        | 98.3     |
|              | 2    | 0.00      | 0.00  | 0.00  | 0.00  | 0.00  | 0.00 | 0.00      | —            | —        |
|              |      | 8.79      | 9.76  | 9.93  | 10.25 | 10.19 | 9.72 | 9.77      | 10.00        | 97.7     |
|              | 3    | 0.00      | 0.00  | 0.00  | 0.00  | 0.00  | 0.00 | 0.00      | —            | —        |
|              |      | 9.99      | 9.01  | 10.15 | 10.42 | 10.33 | 9.97 | 9.98      | 10.00        | 99.8     |
|              | 4    | 0.00      | 0.00  | 0.00  | 0.00  | 0.00  | 0.00 | 0.00      | —            | —        |
|              |      | 10.23     | 9.99  | 9.78  | 9.23  | 9.26  | 9.58 | 9.68      | 10.00        | 96.8     |

|                  |   |       |       |       |       |       |       |       |       |       |
|------------------|---|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
|                  | 5 | 0.00  | 0.00  | 0.00  | 0.00  | 0.00  | 0.00  | 0.00  | —     | —     |
|                  |   | 10.45 | 9.10  | 9.43  | 9.98  | 9.62  | 9.73  | 9.72  | 10.00 | 97.2  |
|                  | 6 | 0.00  | 0.00  | 0.00  | 0.00  | 0.00  | 0.00  | 0.00  | —     | —     |
|                  |   | 9.51  | 9.88  | 9.19  | 9.63  | 9.73  | 9.47  | 9.57  | 10.00 | 95.7  |
| 2-甲-4-氯<br>丙酸    | 1 | 0.00  | 0.00  | 0.00  | 0.00  | 0.00  | 0.00  | 0.00  | —     | —     |
|                  |   | 10.21 | 10.42 | 9.97  | 9.84  | 9.70  | 10.11 | 10.04 | 10.00 | 100.4 |
|                  | 2 | 0.00  | 0.00  | 0.00  | 0.00  | 0.00  | 0.00  | 0.00  | —     | —     |
|                  |   | 9.81  | 9.73  | 9.76  | 9.68  | 10.00 | 9.72  | 9.78  | 10.00 | 97.8  |
|                  | 3 | 0.00  | 0.00  | 0.00  | 0.00  | 0.00  | 0.00  | 0.00  | —     | —     |
|                  |   | 10.15 | 9.71  | 9.74  | 9.58  | 9.29  | 9.72  | 9.70  | 10.00 | 97.0  |
|                  | 4 | 0.00  | 0.00  | 0.00  | 0.00  | 0.00  | 0.00  | 0.00  | —     | —     |
|                  |   | 9.79  | 9.86  | 9.66  | 9.31  | 9.46  | 9.99  | 9.68  | 10.00 | 96.8  |
|                  | 5 | 0.00  | 0.00  | 0.00  | 0.00  | 0.00  | 0.00  | 0.00  | —     | —     |
|                  |   | 9.67  | 9.64  | 10.18 | 10.56 | 9.71  | 9.56  | 9.89  | 10.00 | 98.9  |
|                  | 6 | 0.00  | 0.00  | 0.00  | 0.00  | 0.00  | 0.00  | 0.00  | —     | —     |
|                  |   | 10.43 | 9.41  | 9.61  | 9.54  | 9.47  | 9.58  | 9.67  | 10.00 | 96.7  |
| 2,4-滴丙酸          | 1 | 0.00  | 0.00  | 0.00  | 0.00  | 0.00  | 0.00  | 0.00  | —     | —     |
|                  |   | 10.98 | 10.14 | 10.21 | 9.79  | 8.99  | 9.47  | 9.93  | 10.00 | 99.30 |
|                  | 2 | 0.00  | 0.00  | 0.00  | 0.00  | 0.00  | 0.00  | 0.00  | —     | —     |
|                  |   | 9.98  | 10.79 | 9.76  | 9.48  | 10.06 | 9.16  | 9.87  | 10.00 | 98.7  |
|                  | 3 | 0.00  | 0.00  | 0.00  | 0.00  | 0.00  | 0.00  | 0.00  | —     | —     |
|                  |   | 9.96  | 9.59  | 9.31  | 9.87  | 9.58  | 9.27  | 9.60  | 10.00 | 96.0  |
|                  | 4 | 0.00  | 0.00  | 0.00  | 0.00  | 0.00  | 0.00  | 0.00  | —     | —     |
|                  |   | 9.13  | 9.08  | 9.69  | 9.27  | 9.50  | 9.78  | 9.41  | 10.00 | 94.1  |
|                  | 5 | 0.00  | 0.00  | 0.00  | 0.00  | 0.00  | 0.00  | 0.00  | —     | —     |
|                  |   | 9.99  | 9.81  | 9.65  | 9.28  | 9.95  | 9.57  | 9.66  | 10.00 | 96.6  |
|                  | 6 | 0.00  | 0.00  | 0.00  | 0.00  | 0.00  | 0.00  | 0.00  | —     | —     |
|                  |   | 10.22 | 9.58  | 9.46  | 9.91  | 9.50  | 9.99  | 9.78  | 10.00 | 97.8  |
| 2,4,5—三氯<br>苯氧乙酸 | 1 | 0.00  | 0.00  | 0.00  | 0.00  | 0.00  | 0.00  | 0.00  | —     | —     |
|                  |   | 9.98  | 10.10 | 10.31 | 9.79  | 9.54  | 9.81  | 9.92  | 10.00 | 99.2  |
|                  | 2 | 0.00  | 0.00  | 0.00  | 0.00  | 0.00  | 0.00  | 0.00  | —     | —     |
|                  |   | 9.97  | 9.89  | 9.94  | 10.17 | 9.90  | 10.57 | 10.07 | 10.00 | 100.7 |
|                  | 3 | 0.00  | 0.00  | 0.00  | 0.00  | 0.00  | 0.00  | 0.00  | —     | —     |
|                  |   | 9.97  | 9.84  | 9.91  | 9.76  | 9.91  | 9.87  | 9.88  | 10.00 | 98.8  |
|                  | 4 | 0.00  | 0.00  | 0.00  | 0.00  | 0.00  | 0.00  | 0.00  | —     | —     |
|                  |   | 9.83  | 9.43  | 10.55 | 9.80  | 9.41  | 9.36  | 9.73  | 10.00 | 97.3  |
|                  | 5 | 0.00  | 0.00  | 0.00  | 0.00  | 0.00  | 0.00  | 0.00  | —     | —     |
|                  |   | 10.00 | 9.70  | 9.65  | 9.58  | 9.24  | 9.36  | 9.59  | 10.00 | 95.9  |
|                  | 6 | 0.00  | 0.00  | 0.00  | 0.00  | 0.00  | 0.00  | 0.00  | —     | —     |
|                  |   | 10.12 | 9.38  | 9.36  | 10.31 | 10.65 | 9.70  | 9.92  | 10.00 | 99.2  |
| 2,4,5-涕丙<br>酸    | 1 | 0.00  | 0.00  | 0.00  | 0.00  | 0.00  | 0.00  | 0.00  | —     | —     |
|                  |   | 10.88 | 9.79  | 9.93  | 9.78  | 9.97  | 9.92  | 10.05 | 10.00 | 100.5 |
|                  | 2 | 0.00  | 0.00  | 0.00  | 0.00  | 0.00  | 0.00  | 0.00  | —     | —     |

|                         |   |       |       |       |       |       |       |       |       |       |
|-------------------------|---|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
|                         |   | 10.18 | 9.79  | 9.39  | 9.76  | 9.45  | 9.91  | 9.75  | 10.00 | 97.5  |
|                         | 3 | 0.00  | 0.00  | 0.00  | 0.00  | 0.00  | 0.00  | 0.00  | —     | —     |
|                         |   | 9.88  | 10.19 | 9.39  | 9.87  | 9.94  | 9.92  | 9.87  | 10.00 | 98.7  |
|                         | 4 | 0.00  | 0.00  | 0.00  | 0.00  | 0.00  | 0.00  | 0.00  | —     | —     |
|                         |   | 9.88  | 9.79  | 9.93  | 9.87  | 9.94  | 9.92  | 9.89  | 10.00 | 98.9  |
|                         | 5 | 0.00  | 0.00  | 0.00  | 0.00  | 0.00  | 0.00  | 0.00  | —     | —     |
|                         |   | 10.12 | 10.59 | 9.93  | 9.87  | 10.42 | 9.92  | 10.14 | 10.00 | 101.4 |
|                         | 6 | 0.00  | 0.00  | 0.00  | 0.00  | 0.00  | 0.00  | 0.00  | —     | —     |
|                         |   | 9.99  | 10.79 | 9.93  | 9.77  | 10.94 | 9.76  | 10.20 | 10.00 | 102.0 |
| 4—(2,4—二<br>氯苯氧)—丁<br>酸 | 1 | 0.00  | 0.00  | 0.00  | 0.00  | 0.00  | 0.00  | 0.00  | —     | —     |
|                         |   | 9.57  | 10.34 | 9.08  | 10.25 | 9.17  | 10.45 | 9.81  | 10.00 | 98.1  |
|                         | 2 | 0.00  | 0.00  | 0.00  | 0.00  | 0.00  | 0.00  | 0.00  | —     | —     |
|                         |   | 9.70  | 10.23 | 9.19  | 9.78  | 8.97  | 9.45  | 9.55  | 10.00 | 95.5  |
|                         | 3 | 0.00  | 0.00  | 0.00  | 0.00  | 0.00  | 0.00  | 0.00  | —     | —     |
|                         |   | 9.64  | 10.29 | 9.09  | 9.75  | 9.97  | 9.95  | 9.78  | 10.00 | 97.8  |
|                         | 4 | 0.00  | 0.00  | 0.00  | 0.00  | 0.00  | 0.00  | 0.00  | —     | —     |
|                         |   | 9.07  | 9.28  | 9.15  | 9.68  | 9.94  | 9.42  | 9.42  | 10.00 | 94.2  |
|                         | 5 | 0.00  | 0.00  | 0.00  | 0.00  | 0.00  | 0.00  | 0.00  | —     | —     |
|                         |   | 10.00 | 10.23 | 9.69  | 9.70  | 9.97  | 10.46 | 9.92  | 10.00 | 99.2  |
|                         | 6 | 0.00  | 0.00  | 0.00  | 0.00  | 0.00  | 0.00  | 0.00  | —     | —     |
|                         |   | 9.77  | 9.65  | 9.19  | 10.78 | 9.78  | 9.65  | 9.80  | 10.00 | 98.0  |
| 2-甲-4-氯丁<br>酸           | 1 | 0.00  | 0.00  | 0.00  | 0.00  | 0.00  | 0.00  | 0.00  | —     | —     |
|                         |   | 9.15  | 9.07  | 9.88  | 10.43 | 9.91  | 10.16 | 9.77  | 10.00 | 97.7  |
|                         | 2 | 0.00  | 0.00  | 0.00  | 0.00  | 0.00  | 0.00  | 0.00  | —     | —     |
|                         |   | 10.15 | 9.35  | 10.79 | 9.84  | 9.97  | 9.69  | 9.97  | 10.00 | 99.7  |
|                         | 3 | 0.00  | 0.00  | 0.00  | 0.00  | 0.00  | 0.00  | 0.00  | —     | —     |
|                         |   | 10.11 | 9.95  | 9.78  | 9.54  | 9.59  | 10.61 | 9.93  | 10.00 | 99.3  |
|                         | 4 | 0.00  | 0.00  | 0.00  | 0.00  | 0.00  | 0.00  | 0.00  | —     | —     |
|                         |   | 9.44  | 9.31  | 10.26 | 9.68  | 9.76  | 9.34  | 9.63  | 10.00 | 96.3  |
|                         | 5 | 0.00  | 0.00  | 0.00  | 0.00  | 0.00  | 0.00  | 0.00  | —     | —     |
|                         |   | 9.42  | 9.26  | 9.09  | 9.13  | 9.60  | 9.27  | 9.30  | 10.00 | 93.0  |
|                         | 6 | 0.00  | 0.00  | 0.00  | 0.00  | 0.00  | 0.00  | 0.00  | —     | —     |
|                         |   | 10.18 | 9.74  | 10.51 | 9.49  | 9.43  | 9.87  | 9.87  | 10.00 | 98.7  |

注 1：每家实验室六次测定值有两行，上面一行为原样品测定值，下面一行为加标后样品测定值。

表 1-13 为 6 家实验室对《水质 苯氧羧酸类除草剂的测定 高效液相色谱/串联质谱法》中地表水样品加标高浓度标样直接进样测定的原始测试数据。

表 1-13 地表水加标高浓度标样的准确度原始测试数据（直接进样）

| 化合物名称    | 实<br>验<br>室<br>号 | 测定值(μg/L) |         |         |         |         |         | 平均值<br>(μg/L) | 标准物质<br>浓度<br>(μg/L) | 加标回<br>收率(%) |
|----------|------------------|-----------|---------|---------|---------|---------|---------|---------------|----------------------|--------------|
|          |                  | 第一<br>次   | 第二<br>次 | 第三<br>次 | 第四<br>次 | 第五<br>次 | 第六<br>次 |               |                      |              |
| 2-甲基-4-氯 | 1                | 0.0       | 0.0     | 0.0     | 0.0     | 0.0     | 0.0     | 0.0           | —                    | —            |

|                |   |      |      |      |      |      |      |      |      |       |
|----------------|---|------|------|------|------|------|------|------|------|-------|
| 苯氧乙酸           |   | 48.6 | 48.0 | 47.7 | 45.9 | 43.9 | 49.4 | 47.2 | 50.0 | 94.4  |
|                | 2 | 0.0  | 0.0  | 0.0  | 0.0  | 0.0  | 0.0  | 0.0  | —    | —     |
|                |   | 47.6 | 46.9 | 47.3 | 46.2 | 44.9 | 48.4 | 46.8 | 50.0 | 93.7  |
|                | 3 | 0.0  | 0.0  | 0.0  | 0.0  | 0.0  | 0.0  | 0.0  | —    | —     |
|                |   | 51.8 | 51.2 | 48.8 | 48.4 | 46.1 | 47.6 | 49.0 | 50.0 | 97.9  |
|                | 4 | 0.0  | 0.0  | 0.0  | 0.0  | 0.0  | 0.0  | 0.0  | —    | —     |
|                |   | 49.0 | 50.7 | 49.0 | 47.7 | 50.9 | 46.0 | 48.9 | 50.0 | 97.7  |
|                | 5 | 0.0  | 0.0  | 0.0  | 0.0  | 0.0  | 0.0  | 0.0  | —    | —     |
|                |   | 48.8 | 49.4 | 47.9 | 48.7 | 50.8 | 49.5 | 49.2 | 50.0 | 98.4  |
|                | 6 | 0.0  | 0.0  | 0.0  | 0.0  | 0.0  | 0.0  | 0.0  | —    | —     |
|                |   | 49.9 | 47.6 | 48.4 | 48.7 | 43.6 | 48.4 | 47.7 | 50.0 | 95.5  |
| 2,4—二氯苯<br>氧乙酸 | 1 | 0.0  | 0.0  | 0.0  | 0.0  | 0.0  | 0.0  | 0.0  | —    | —     |
|                |   | 45.6 | 50.2 | 48.9 | 45.9 | 44.8 | 48.2 | 47.3 | 50.0 | 94.5  |
|                | 2 | 0.0  | 0.0  | 0.0  | 0.0  | 0.0  | 0.0  | 0.0  | —    | —     |
|                |   | 49.0 | 48.8 | 49.7 | 51.3 | 51.0 | 48.6 | 49.7 | 50.0 | 99.4  |
|                | 3 | 0.0  | 0.0  | 0.0  | 0.0  | 0.0  | 0.0  | 0.0  | —    | —     |
|                |   | 50.0 | 50.1 | 50.8 | 52.1 | 51.7 | 49.9 | 50.7 | 50.0 | 101.5 |
|                | 4 | 0.0  | 0.0  | 0.0  | 0.0  | 0.0  | 0.0  | 0.0  | —    | —     |
|                |   | 51.2 | 50.0 | 48.9 | 46.2 | 46.3 | 27.9 | 45.1 | 50.0 | 90.1  |
|                | 5 | 0.0  | 0.0  | 0.0  | 0.0  | 0.0  | 0.0  | 0.0  | —    | —     |
|                |   | 52.3 | 49.6 | 47.2 | 49.9 | 48.1 | 48.7 | 49.3 | 50.0 | 98.5  |
|                | 6 | 0.0  | 0.0  | 0.0  | 0.0  | 0.0  | 0.0  | 0.0  | —    | —     |
|                |   | 47.6 | 49.4 | 46.0 | 48.2 | 46.5 | 48.6 | 47.7 | 50.0 | 95.4  |
| 2-甲-4-氯丙<br>酸  | 1 | 0.0  | 0.0  | 0.0  | 0.0  | 0.0  | 0.0  | 0.0  | —    | —     |
|                |   | 46.1 | 47.1 | 47.9 | 49.2 | 43.5 | 47.6 | 46.9 | 50.0 | 93.8  |
|                | 2 | 0.0  | 0.0  | 0.0  | 0.0  | 0.0  | 0.0  | 0.0  | —    | —     |
|                |   | 48.1 | 48.7 | 48.8 | 48.4 | 46.0 | 48.6 | 48.1 | 50.0 | 96.2  |
|                | 3 | 0.0  | 0.0  | 0.0  | 0.0  | 0.0  | 0.0  | 0.0  | —    | —     |
|                |   | 50.8 | 45.1 | 48.7 | 47.9 | 46.5 | 48.6 | 47.9 | 50.0 | 95.8  |
|                | 4 | 0.0  | 0.0  | 0.0  | 0.0  | 0.0  | 0.0  | 0.0  | —    | —     |
|                |   | 49.0 | 49.3 | 50.6 | 46.6 | 47.3 | 50.0 | 48.8 | 50.0 | 97.6  |
|                | 5 | 0.0  | 0.0  | 0.0  | 0.0  | 0.0  | 0.0  | 0.0  | —    | —     |
|                |   | 48.4 | 49.7 | 50.9 | 52.8 | 48.6 | 48.2 | 49.8 | 50.0 | 99.5  |
|                | 6 | 0.0  | 0.0  | 0.0  | 0.0  | 0.0  | 0.0  | 0.0  | —    | —     |
|                |   | 48.2 | 47.0 | 47.1 | 47.7 | 46.4 | 45.9 | 47.0 | 50.0 | 94.1  |
| 2,4-滴丙酸        | 1 | 0.0  | 0.0  | 0.0  | 0.0  | 0.0  | 0.0  | 0.0  | —    | —     |
|                |   | 52.9 | 50.7 | 51.1 | 49.0 | 50.0 | 47.4 | 50.2 | 50.0 | 100.3 |
|                | 2 | 0.0  | 0.0  | 0.0  | 0.0  | 0.0  | 0.0  | 0.0  | —    | —     |
|                |   | 49.9 | 51.0 | 48.8 | 47.4 | 50.3 | 45.8 | 48.9 | 50.0 | 97.7  |
|                | 3 | 0.0  | 0.0  | 0.0  | 0.0  | 0.0  | 0.0  | 0.0  | —    | —     |
|                |   | 49.8 | 52.0 | 51.6 | 49.4 | 47.9 | 46.4 | 49.5 | 50.0 | 99.0  |
|                | 4 | 0.0  | 0.0  | 0.0  | 0.0  | 0.0  | 0.0  | 0.0  | —    | —     |
|                |   | 50.7 | 45.4 | 48.5 | 46.4 | 47.5 | 48.9 | 47.9 | 50.0 | 95.8  |

|                         |   |      |      |      |      |      |      |      |      |       |
|-------------------------|---|------|------|------|------|------|------|------|------|-------|
|                         | 5 | 0.0  | 0.0  | 0.0  | 0.0  | 0.0  | 0.0  | 0.0  | —    | —     |
|                         |   | 50.0 | 49.1 | 48.3 | 46.4 | 49.8 | 48.5 | 48.7 | 50.0 | 97.3  |
|                         | 6 | 0.0  | 0.0  | 0.0  | 0.0  | 0.0  | 0.0  | 0.0  | —    | —     |
|                         |   | 48.1 | 47.9 | 48.3 | 45.6 | 47.5 | 48.0 | 47.6 | 50.0 | 95.1  |
| 2,4,5—三氯<br>苯氧乙酸        | 1 | 0.0  | 0.0  | 0.0  | 0.0  | 0.0  | 0.0  | 0.0  | —    | —     |
|                         |   | 45.9 | 46.5 | 50.6 | 46.0 | 47.7 | 44.1 | 46.8 | 50.0 | 93.6  |
|                         | 2 | 0.0  | 0.0  | 0.0  | 0.0  | 0.0  | 0.0  | 0.0  | —    | —     |
|                         |   | 45.9 | 46.5 | 43.7 | 46.9 | 44.5 | 48.9 | 46.0 | 50.0 | 92.1  |
|                         | 3 | 0.0  | 0.0  | 0.0  | 0.0  | 0.0  | 0.0  | 0.0  | —    | —     |
|                         |   | 49.9 | 49.2 | 49.6 | 49.7 | 49.6 | 49.4 | 49.5 | 50.0 | 99.1  |
|                         | 4 | 0.0  | 0.0  | 0.0  | 0.0  | 0.0  | 0.0  | 0.0  | —    | —     |
|                         |   | 47.2 | 47.2 | 48.8 | 48.0 | 47.1 | 46.8 | 47.5 | 50.0 | 95.0  |
|                         | 5 | 0.0  | 0.0  | 0.0  | 0.0  | 0.0  | 0.0  | 0.0  | —    | —     |
|                         |   | 51.0 | 48.5 | 48.0 | 47.9 | 46.2 | 46.8 | 48.1 | 50.0 | 96.1  |
|                         | 6 | 0.0  | 0.0  | 0.0  | 0.0  | 0.0  | 0.0  | 0.0  | —    | —     |
|                         |   | 50.6 | 46.9 | 46.3 | 51.6 | 53.3 | 48.5 | 49.5 | 50.0 | 99.0  |
| 2,4,5-涕丙<br>酸           | 1 | 0.0  | 0.0  | 0.0  | 0.0  | 0.0  | 0.0  | 0.0  | —    | —     |
|                         |   | 48.4 | 49.0 | 49.7 | 48.9 | 49.9 | 49.6 | 49.2 | 50.0 | 98.5  |
|                         | 2 | 0.0  | 0.0  | 0.0  | 0.0  | 0.0  | 0.0  | 0.0  | —    | —     |
|                         |   | 47.9 | 47.0 | 47.0 | 46.8 | 47.3 | 45.6 | 46.9 | 50.0 | 93.8  |
|                         | 3 | 0.0  | 0.0  | 0.0  | 0.0  | 0.0  | 0.0  | 0.0  | —    | —     |
|                         |   | 44.4 | 44.0 | 47.0 | 45.4 | 46.7 | 47.6 | 45.8 | 50.0 | 91.7  |
|                         | 4 | 0.0  | 0.0  | 0.0  | 0.0  | 0.0  | 0.0  | 0.0  | —    | —     |
|                         |   | 48.4 | 49.0 | 49.7 | 49.4 | 49.7 | 49.6 | 49.3 | 50.0 | 98.6  |
|                         | 5 | 0.0  | 0.0  | 0.0  | 0.0  | 0.0  | 0.0  | 0.0  | —    | —     |
|                         |   | 50.6 | 52.0 | 49.7 | 49.4 | 51.1 | 49.6 | 50.4 | 50.0 | 100.8 |
|                         | 6 | 0.0  | 0.0  | 0.0  | 0.0  | 0.0  | 0.0  | 0.0  | —    | —     |
|                         |   | 50.0 | 54.0 | 49.7 | 48.9 | 54.7 | 48.8 | 51.0 | 50.0 | 102.0 |
| 4—(2,4—二<br>氯苯氧)—丁<br>酸 | 1 | 0.0  | 0.0  | 0.0  | 0.0  | 0.0  | 0.0  | 0.0  | —    | —     |
|                         |   | 47.9 | 51.7 | 45.4 | 48.3 | 45.9 | 47.3 | 47.7 | 50.0 | 95.4  |
|                         | 2 | 0.0  | 0.0  | 0.0  | 0.0  | 0.0  | 0.0  | 0.0  | —    | —     |
|                         |   | 46.5 | 51.2 | 46.0 | 48.9 | 44.9 | 47.3 | 47.4 | 50.0 | 94.9  |
|                         | 3 | 0.0  | 0.0  | 0.0  | 0.0  | 0.0  | 0.0  | 0.0  | —    | —     |
|                         |   | 48.2 | 46.5 | 45.5 | 48.8 | 49.9 | 49.8 | 48.1 | 50.0 | 96.2  |
|                         | 4 | 0.0  | 0.0  | 0.0  | 0.0  | 0.0  | 0.0  | 0.0  | —    | —     |
|                         |   | 48.4 | 46.4 | 47.8 | 48.4 | 49.0 | 49.1 | 48.2 | 50.0 | 96.3  |
|                         | 5 | 0.0  | 0.0  | 0.0  | 0.0  | 0.0  | 0.0  | 0.0  | —    | —     |
|                         |   | 50.0 | 51.2 | 48.5 | 48.5 | 49.9 | 52.3 | 50.0 | 50.0 | 100.1 |
|                         | 6 | 0.0  | 0.0  | 0.0  | 0.0  | 0.0  | 0.0  | 0.0  | —    | —     |
|                         |   | 48.2 | 48.4 | 45.6 | 51.9 | 48.4 | 48.2 | 48.5 | 50.0 | 96.9  |
| 2-甲-4-氯丁<br>酸           | 1 | 0.0  | 0.0  | 0.0  | 0.0  | 0.0  | 0.0  | 0.0  | —    | —     |
|                         |   | 45.5 | 45.5 | 47.4 | 50.2 | 49.6 | 50.1 | 48.0 | 50.0 | 96.1  |
|                         | 2 | 0.0  | 0.0  | 0.0  | 0.0  | 0.0  | 0.0  | 0.0  | —    | —     |

|  |   |      |      |      |      |      |      |      |      |      |
|--|---|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
|  | 3 | 47.5 | 46.8 | 46.0 | 46.2 | 44.9 | 43.5 | 45.8 | 50.0 | 91.6 |
|  |   | 0.0  | 0.0  | 0.0  | 0.0  | 0.0  | 0.0  | 0.0  | —    | —    |
|  | 4 | 45.6 | 46.8 | 47.9 | 47.7 | 49.0 | 51.1 | 48.0 | 50.0 | 96.0 |
|  |   | 0.0  | 0.0  | 0.0  | 0.0  | 0.0  | 0.0  | 0.0  | —    | —    |
|  | 5 | 46.2 | 43.6 | 51.7 | 48.8 | 48.5 | 46.8 | 47.6 | 50.0 | 95.2 |
|  |   | 0.0  | 0.0  | 0.0  | 0.0  | 0.0  | 0.0  | 0.0  | —    | —    |
|  | 6 | 48.1 | 49.3 | 45.5 | 45.5 | 48.0 | 46.4 | 47.1 | 50.0 | 94.2 |
|  |   | 0.0  | 0.0  | 0.0  | 0.0  | 0.0  | 0.0  | 0.0  | —    | —    |
|  |   | 52.9 | 49.7 | 50.6 | 47.5 | 47.5 | 49.5 | 49.6 | 50.0 | 99.2 |
|  |   |      |      |      |      |      |      |      |      |      |

注 2：每家实验室六次测定值有两行，上面一行为原样品测定值，下面一行为加标后样品测定值。

表 1-14 为 6 家实验室对《水质 苯氧羧酸类除草剂的测定 高效液相色谱/串联质谱法》中废水样品加标低浓度标样直接进样测定的原始测试数据。

表 1-14 废水加标低浓度标样测定的准确度原始测试数据（直接进样）

| 化合物<br>名称            | 实验<br>室号 | 测定值(μg/L) |         |         |         |         |         | 平均值<br>(μg/L) | 标准物<br>质浓度<br>(μg/L) | 加标回<br>收率<br>(%) |
|----------------------|----------|-----------|---------|---------|---------|---------|---------|---------------|----------------------|------------------|
|                      |          | 第一<br>次   | 第二<br>次 | 第三<br>次 | 第四<br>次 | 第五<br>次 | 第六<br>次 |               |                      |                  |
| 2-甲基<br>-4-氯苯<br>氧乙酸 | 1        | 3.66      | 3.49    | 3.47    | 3.51    | 3.81    | 3.27    | 3.54          | —                    | —                |
|                      |          | 12.5      | 12.6    | 11.8    | 13.1    | 12.3    | 12.2    | 12.4          | 10                   | 88.7             |
|                      | 2        | 3.52      | 3.39    | 3.76    | 3.15    | 3.28    | 3.84    | 3.49          | —                    | —                |
|                      |          | 13.6      | 13.2    | 12.7    | 12.9    | 12.0    | 12.9    | 12.9          | 10                   | 93.8             |
|                      | 3        | 3.42      | 3.48    | 3.72    | 3.26    | 3.84    | 3.14    | 3.48          | —                    | —                |
|                      |          | 11.3      | 13.3    | 12.4    | 12.7    | 12.5    | 11.8    | 12.3          | 10                   | 88.6             |
|                      | 4        | 3.82      | 3.57    | 3.28    | 3.76    | 3.25    | 3.41    | 3.52          | —                    | —                |
|                      |          | 13.0      | 13.0    | 12.0    | 13.2    | 12.6    | 12.7    | 12.7          | 10                   | 92.2             |
|                      | 5        | 3.55      | 3.72    | 3.41    | 3.23    | 3.69    | 3.38    | 3.50          | —                    | —                |
|                      |          | 12.9      | 12.9    | 13.2    | 12.4    | 13.7    | 12.0    | 12.8          | 10                   | 93.4             |
| 2,4—二<br>氯苯氧<br>乙酸   | 1        | 3.28      | 3.59    | 3.82    | 3.81    | 3.64    | 3.21    | 3.56          | —                    | —                |
|                      |          | 11.4      | 12.9    | 12.4    | 11.8    | 13.7    | 12.0    | 12.4          | 10                   | 88.0             |
|                      | 2        | 0         | 0       | 0       | 0       | 0       | 0       | 0             | —                    | —                |
|                      |          | 8.90      | 8.60    | 9.50    | 8.90    | 10.30   | 9.70    | 9.32          | 10                   | 93.2             |
|                      | 3        | 0         | 0       | 0       | 0       | 0       | 0       | 0             | —                    | —                |
|                      |          | 8.30      | 9.10    | 8.60    | 9.40    | 10.10   | 8.20    | 8.95          | 10                   | 89.5             |
|                      | 4        | 0         | 0       | 0       | 0       | 0       | 0       | 0             | —                    | —                |
|                      |          | 9.420     | 8.710   | 8.930   | 9.550   | 10.390  | 9.720   | 9.45          | 10                   | 94.5             |
|                      | 5        | 0         | 0       | 0       | 0       | 0       | 0       | 0             | —                    | —                |
|                      |          | 9.87      | 8.39    | 10.1    | 9.72    | 8.65    | 9.11    | 9.31          | 10                   | 93.1             |
|                      | 6        | 0         | 0       | 0       | 0       | 0       | 0       | 0             | —                    | —                |
|                      |          | 9.07      | 8.8     | 9.36    | 9.45    | 9.58    | 9.32    | 9.26          | 10                   | 92.6             |
|                      |          | 0         | 0       | 0       | 0       | 0       | 0       | 0             | —                    | —                |
|                      |          | 8.64      | 9.07    | 8.04    | 10.0    | 9.26    | 8.94    | 8.99          | 10                   | 89.9             |

|              |   |       |       |       |      |       |       |      |    |      |
|--------------|---|-------|-------|-------|------|-------|-------|------|----|------|
| 2-甲-4-氯丙酸    | 1 | 1.21  | 1.18  | 1.42  | 1.17 | 1.26  | 1.37  | 1.27 | —  | —    |
|              |   | 10.1  | 9.0   | 11.7  | 10.8 | 10.4  | 10.1  | 10.3 | 10 | 90.7 |
|              | 2 | 1.15  | 1.26  | 1.43  | 1.24 | 1.25  | 1.34  | 1.28 | —  | —    |
|              |   | 9.85  | 10.8  | 10.5  | 12.3 | 10.7  | 10.0  | 10.7 | 10 | 94.2 |
|              | 3 | 1.32  | 1.42  | 1.18  | 1.26 | 1.41  | 1.21  | 1.30 | —  | —    |
|              |   | 10.4  | 10.2  | 11.1  | 10.3 | 11.1  | 10.9  | 10.7 | 10 | 93.7 |
|              | 4 | 1.25  | 1.38  | 1.42  | 1.23 | 1.19  | 1.42  | 1.32 | —  | —    |
|              |   | 10.2  | 10.6  | 11.5  | 9.2  | 10.6  | 11.1  | 10.5 | 10 | 92.1 |
|              | 5 | 1.29  | 1.35  | 1.17  | 1.38 | 1.31  | 1.20  | 1.28 | —  | —    |
|              |   | 10.7  | 9.7   | 11.2  | 11.2 | 10.8  | 10.2  | 10.6 | 10 | 93.5 |
|              | 6 | 1.41  | 1.21  | 1.31  | 1.19 | 1.21  | 1.39  | 1.29 | —  | —    |
|              |   | 11.02 | 11.17 | 9.6   | 9.64 | 11.24 | 10.11 | 10.5 | 10 | 91.8 |
| 2,4-滴丙酸      | 1 | 0     | 0     | 0     | 0    | 0     | 0     | 0    | —  | —    |
|              |   | 9.10  | 7.90  | 9.50  | 9.40 | 8.80  | 9.20  | 8.98 | 10 | 89.8 |
|              | 2 | 0     | 0     | 0     | 0    | 0     | 0     | 0    | —  | —    |
|              |   | 9.60  | 7.50  | 10.20 | 9.40 | 9.10  | 9.30  | 9.18 | 10 | 91.8 |
|              | 3 | 0     | 0     | 0     | 0    | 0     | 0     | 0    | —  | —    |
|              |   | 9.69  | 9.25  | 9.44  | 8.79 | 9.35  | 7.79  | 9.05 | 10 | 90.5 |
|              | 4 | 0     | 0     | 0     | 0    | 0     | 0     | 0    | —  | —    |
|              |   | 10.1  | 9.23  | 8.78  | 10.0 | 7.89  | 8.68  | 9.12 | 10 | 91.2 |
|              | 5 | 0     | 0     | 0     | 0    | 0     | 0     | 0    | —  | —    |
|              |   | 9.01  | 8.71  | 10.0  | 9.58 | 9.79  | 8.85  | 9.33 | 10 | 93.3 |
|              | 6 | 0     | 0     | 0     | 0    | 0     | 0     | 0    | —  | —    |
|              |   | 10.0  | 9.09  | 9.21  | 8.23 | 9.35  | 9.44  | 9.23 | 10 | 92.3 |
| 2,4,5—三氯苯氧乙酸 | 1 | 0     | 0     | 0     | 0    | 0     | 0     | 0    | —  | —    |
|              |   | 9.70  | 8.90  | 9.10  | 9.40 | 9.00  | 8.70  | 9.13 | 10 | 91.3 |
|              | 2 | 0     | 0     | 0     | 0    | 0     | 0     | 0    | —  | —    |
|              |   | 9.90  | 9.70  | 8.50  | 9.30 | 9.10  | 7.80  | 9.05 | 10 | 90.5 |
|              | 3 | 0     | 0     | 0     | 0    | 0     | 0     | 0    | —  | —    |
|              |   | 9.18  | 9.34  | 8.95  | 8.58 | 9.24  | 9.36  | 9.11 | 10 | 91.1 |
|              | 4 | 0     | 0     | 0     | 0    | 0     | 0     | 0    | —  | —    |
|              |   | 10.0  | 9.16  | 8.37  | 9.2  | 9.18  | 9.04  | 9.16 | 10 | 91.6 |
|              | 5 | 0     | 0     | 0     | 0    | 0     | 0     | 0    | —  | —    |
|              |   | 10.0  | 9.53  | 9.05  | 9.92 | 8.11  | 8.73  | 9.23 | 10 | 92.3 |
|              | 6 | 0     | 0     | 0     | 0    | 0     | 0     | 0    | —  | —    |
|              |   | 9.98  | 8.25  | 8.95  | 8.44 | 10.0  | 8.27  | 8.98 | 10 | 89.8 |
| 2,4,5-涕丙酸    | 1 | 0     | 0     | 0     | 0    | 0     | 0     | 0    | —  | —    |
|              |   | 8.80  | 7.90  | 9.30  | 8.70 | 9.40  | 9.20  | 8.88 | 10 | 88.8 |
|              | 2 | 0     | 0     | 0     | 0    | 0     | 0     | 0    | —  | —    |
|              |   | 9.90  | 8.90  | 9.30  | 9.30 | 9.50  | 9.60  | 9.42 | 10 | 94.2 |
|              | 3 | 0     | 0     | 0     | 0    | 0     | 0     | 0    | —  | —    |

|                                 |   |      |      |      |      |      |      |      |    |       |
|---------------------------------|---|------|------|------|------|------|------|------|----|-------|
|                                 | 4 | 8.95 | 9.18 | 9.19 | 8.76 | 9.43 | 9.76 | 9.21 | 10 | 92.1  |
|                                 |   | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    | —  | —     |
|                                 | 5 | 10.1 | 8.39 | 7.99 | 9.15 | 9.36 | 9.14 | 9.03 | 10 | 90.3  |
|                                 |   | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    | —  | —     |
|                                 | 6 | 9.24 | 10.0 | 9.69 | 9.91 | 8.36 | 8.67 | 9.32 | 10 | 93.2  |
|                                 |   | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    | —  | —     |
| 4—<br>(2,4—<br>二氯苯<br>氧)—<br>丁酸 | 1 | 9.14 | 8.86 | 8.06 | 8.39 | 10.0 | 9.97 | 9.08 | 10 | 90.8  |
|                                 |   | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    | —  | —     |
|                                 | 2 | 8.70 | 10.4 | 9.30 | 7.90 | 9.60 | 9.1  | 9.17 | 10 | 91.7  |
|                                 |   | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    | —  | —     |
|                                 | 3 | 11   | 8.1  | 8.6  | 9.5  | 9.2  | 9.1  | 9.25 | 10 | 92.5  |
|                                 |   | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    | —  | —     |
|                                 | 4 | 8.57 | 10.2 | 9.19 | 9.78 | 8.97 | 9.45 | 9.37 | 10 | 93.7  |
|                                 |   | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    | —  | —     |
|                                 | 5 | 7.96 | 9.27 | 9.54 | 10.2 | 9.33 | 9.17 | 9.24 | 10 | 92.4  |
|                                 |   | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    | —  | —     |
|                                 | 6 | 9.37 | 9.55 | 9.13 | 8.38 | 8.72 | 9.81 | 9.16 | 10 | 91.6  |
|                                 |   | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    | —  | —     |
| 2-甲-4-<br>氯丁酸                   | 1 | 10.0 | 10.0 | 9.26 | 8.85 | 9.07 | 8.29 | 9.25 | 10 | 92.54 |
|                                 |   | 1.83 | 1.73 | 1.82 | 1.92 | 1.73 | 1.62 | 1.78 | —  | —     |
|                                 | 2 | 11.3 | 10.4 | 10.9 | 11.2 | 9.63 | 12.2 | 11.0 | 10 | 91.8  |
|                                 |   | 1.93 | 1.83 | 1.69 | 1.73 | 1.69 | 1.85 | 1.79 | —  | —     |
|                                 | 3 | 10.9 | 10.9 | 9.59 | 13.5 | 10.3 | 11.1 | 11.1 | 10 | 92.7  |
|                                 |   | 1.83 | 1.74 | 1.84 | 1.69 | 1.84 | 1.65 | 1.77 | —  | —     |
|                                 | 4 | 11.9 | 11.1 | 11.7 | 10.3 | 10.4 | 11.3 | 11.1 | 10 | 93.5  |
|                                 |   | 1.69 | 1.84 | 1.95 | 1.63 | 1.79 | 1.84 | 1.79 | —  | —     |
|                                 | 5 | 10.9 | 11.5 | 11.2 | 10.4 | 10.9 | 11.3 | 11.0 | 10 | 92.5  |
|                                 |   | 1.69 | 1.94 | 1.83 | 1.93 | 1.75 | 1.65 | 1.80 | —  | —     |
|                                 | 6 | 9.89 | 10.2 | 11.9 | 11.8 | 11.1 | 10.4 | 10.9 | 10 | 90.7  |
|                                 |   | 1.74 | 1.84 | 1.69 | 1.95 | 1.74 | 1.85 | 1.80 | —  | —     |
|                                 |   | 11.4 | 10.5 | 11.7 | 11.3 | 11.2 | 10.1 | 11.0 | 10 | 92.3  |

注 3：每家实验室六次测定值有两行，上面一行为原样品测定值，下面一行为加标后样品测定值。

表 1-15 为 6 家实验室对《水质 苯氧羧酸类除草剂的测定 高效液相色谱/串联质谱法》中废水样品加标高浓度标样直接进样测定的原始测试数据。

表 1-15 废水加标高浓度标样测定的准确度原始测试数据（直接进样）

| 化合物<br>名称 | 实验<br>室号 | 测定值(μg/L) |         |         |         |         |         | 平均值<br>(μg/L) | 标准物<br>质浓度<br>(μg/L) | 加标回<br>收率<br>(%) |
|-----------|----------|-----------|---------|---------|---------|---------|---------|---------------|----------------------|------------------|
|           |          | 第一<br>次   | 第二<br>次 | 第三<br>次 | 第四<br>次 | 第五<br>次 | 第六<br>次 |               |                      |                  |
| 2-甲基      | 1        | 3.66      | 3.49    | 3.47    | 3.51    | 3.81    | 3.27    | 3.54          | —                    | —                |

|                    |   |       |       |       |       |       |       |      |    |      |
|--------------------|---|-------|-------|-------|-------|-------|-------|------|----|------|
| -4-氯苯<br>氧乙酸       |   | 48.8  | 49.1  | 48.3  | 46.9  | 46.9  | 45.9  | 47.6 | 50 | 95.3 |
|                    | 2 | 3.52  | 3.39  | 3.76  | 3.15  | 3.28  | 3.84  | 3.49 | —  | —    |
|                    |   | 50.0  | 48.0  | 48.9  | 47.0  | 46.9  | 47.9  | 48.1 | 50 | 96.2 |
|                    | 3 | 3.42  | 3.48  | 3.72  | 3.26  | 3.84  | 3.14  | 3.48 | —  | —    |
|                    |   | 47.9  | 49.8  | 48.7  | 49.4  | 48.7  | 48.7  | 48.9 | 50 | 97.7 |
|                    | 4 | 3.82  | 3.57  | 3.28  | 3.76  | 3.25  | 3.41  | 3.52 | —  | —    |
|                    |   | 47.2  | 47.5  | 44.7  | 45.4  | 49.3  | 49.2  | 47.2 | 50 | 94.4 |
|                    | 5 | 3.55  | 3.72  | 3.41  | 3.23  | 3.69  | 3.38  | 3.50 | —  | —    |
|                    |   | 46.7  | 45.7  | 48.7  | 45.7  | 50.1  | 43.3  | 46.7 | 50 | 93.4 |
|                    | 6 | 3.28  | 3.59  | 3.82  | 3.81  | 3.64  | 3.21  | 3.56 | —  | —    |
|                    |   | 43.6  | 46.7  | 42.9  | 50.0  | 50.1  | 43.8  | 46.2 | 50 | 92.3 |
| 2,4—二<br>氯苯氧<br>乙酸 | 1 | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0    | —  | —    |
|                    |   | 46.9  | 46.9  | 46.0  | 45.9  | 49.0  | 46.0  | 46.8 | 50 | 93.5 |
|                    | 2 | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0    | —  | —    |
|                    |   | 46.7  | 46.9  | 45.9  | 47.9  | 50.0  | 46.8  | 47.4 | 50 | 94.8 |
|                    | 3 | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0    | —  | —    |
|                    |   | 49.4  | 48.7  | 48.9  | 46.6  | 44.4  | 49.7  | 48.0 | 50 | 95.9 |
|                    | 4 | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0    | —  | —    |
|                    |   | 45.9  | 48.4  | 45.1  | 43.7  | 48.7  | 49.1  | 46.8 | 50 | 93.6 |
|                    | 5 | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0    | —  | —    |
|                    |   | 45.3  | 44.0  | 46.8  | 47.2  | 47.9  | 46.6  | 46.3 | 50 | 92.6 |
|                    | 6 | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0    | —  | —    |
|                    |   | 43.2  | 45.3  | 40.2  | 50.0  | 46.3  | 44.7  | 45.0 | 50 | 89.9 |
| 2-甲-4-<br>氯丙酸      | 1 | 1.21  | 1.18  | 1.42  | 1.17  | 1.26  | 1.37  | 1.27 | —  | —    |
|                    |   | 43.9  | 43.8  | 45.0  | 43.0  | 46.9  | 47.9  | 45.1 | 50 | 90.1 |
|                    | 2 | 1.15  | 1.26  | 1.43  | 1.24  | 1.25  | 1.34  | 1.28 | —  | —    |
|                    |   | 45.8  | 44.0  | 46.9  | 50.1  | 48.9  | 49.9  | 47.6 | 50 | 95.2 |
|                    | 3 | 1.32  | 1.42  | 1.18  | 1.26  | 1.41  | 1.21  | 1.30 | —  | —    |
|                    |   | 47.11 | 48.73 | 49.96 | 43.08 | 45.64 | 46.72 | 46.9 | 50 | 93.7 |
|                    | 4 | 1.3   | 1.4   | 1.4   | 1.2   | 1.2   | 1.4   | 1.32 | —  | —    |
|                    |   | 48.94 | 45.19 | 50.1  | 47.98 | 46.42 | 48.63 | 47.9 | 50 | 95.8 |
|                    | 5 | 1.3   | 1.4   | 1.2   | 1.4   | 1.3   | 1.2   | 1.28 | —  | —    |
|                    |   | 46.79 | 41.86 | 50.12 | 49.31 | 47.46 | 44.99 | 46.8 | 50 | 93.5 |
|                    | 6 | 1.41  | 1.21  | 1.31  | 1.19  | 1.21  | 1.39  | 1.29 | —  | —    |
|                    |   | 48.1  | 49.8  | 41.5  | 42.2  | 50.1  | 43.6  | 45.9 | 50 | 91.8 |
| 2,4-滴<br>丙酸        | 1 | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0    | —  | —    |
|                    |   | 43.9  | 42.8  | 43.0  | 43.9  | 45.9  | 43.9  | 43.9 | 50 | 87.8 |
|                    | 2 | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0    | —  | —    |
|                    |   | 42.0  | 45.8  | 49.0  | 45.9  | 47.9  | 47.9  | 46.4 | 50 | 92.8 |
|                    | 3 | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0    | —  | —    |
|                    |   | 47.7  | 48.3  | 47.4  | 48.8  | 49.4  | 47.8  | 48.2 | 50 | 96.4 |

|                                 |   |       |       |       |       |       |       |      |    |      |
|---------------------------------|---|-------|-------|-------|-------|-------|-------|------|----|------|
|                                 | 4 | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0    | —  | —    |
|                                 |   | 50.1  | 49.2  | 48.8  | 50.0  | 47.9  | 48.7  | 49.1 | 50 | 98.2 |
|                                 | 5 | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0    | —  | —    |
|                                 |   | 45.1  | 46.6  | 50.1  | 47.9  | 48.9  | 47.3  | 47.6 | 50 | 95.3 |
|                                 | 6 | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0    | —  | —    |
|                                 |   | 47.2  | 45.4  | 46.1  | 41.2  | 46.8  | 47.2  | 45.6 | 50 | 91.3 |
| 2,4,5—<br>三氯苯<br>氧乙酸            | 1 | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0    | —  | —    |
|                                 |   | 45.0  | 43.9  | 43.9  | 45.9  | 46.9  | 43.9  | 44.9 | 50 | 89.8 |
|                                 | 2 | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0    | —  | —    |
|                                 |   | 47.0  | 46.0  | 45.9  | 47.9  | 43.9  | 46.8  | 46.2 | 50 | 92.5 |
|                                 | 3 | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0    | —  | —    |
|                                 |   | 45.2  | 46.3  | 49.0  | 47.6  | 42.2  | 43.4  | 45.6 | 50 | 91.2 |
|                                 | 4 | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0    | —  | —    |
|                                 |   | 50.0  | 49.2  | 48.4  | 49.2  | 49.2  | 49.0  | 49.2 | 50 | 98.3 |
|                                 | 5 | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0    | —  | —    |
|                                 |   | 50.1  | 47.6  | 45.3  | 49.6  | 46.5  | 43.7  | 47.1 | 50 | 94.3 |
|                                 | 6 | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0    | —  | —    |
|                                 |   | 49.9  | 47.3  | 44.8  | 46.2  | 50.0  | 47.3  | 47.6 | 50 | 95.2 |
| 2,4,5-<br>涕丙酸                   | 1 | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0    | —  | —    |
|                                 |   | 46.9  | 47.8  | 47.9  | 46.9  | 45.9  | 45.9  | 46.9 | 50 | 93.8 |
|                                 | 2 | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0    | —  | —    |
|                                 |   | 46.8  | 46.0  | 44.0  | 44.9  | 46.9  | 44.9  | 45.6 | 50 | 91.2 |
|                                 | 3 | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0    | —  | —    |
|                                 |   | 49.0  | 49.2  | 49.2  | 48.8  | 49.4  | 45.8  | 48.6 | 50 | 97.1 |
|                                 | 4 | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0    | —  | —    |
|                                 |   | 50.1  | 48.4  | 48.0  | 49.2  | 47.4  | 49.1  | 48.7 | 50 | 97.4 |
|                                 | 5 | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0    | —  | —    |
|                                 |   | 46.2  | 50.2  | 48.4  | 49.5  | 46.8  | 46.4  | 47.9 | 50 | 95.8 |
|                                 | 6 | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0    | —  | —    |
|                                 |   | 46    | 44    | 43    | 46    | 45    | 46    | 45.0 | 50 | 90.1 |
| 4—<br>(2,4—<br>二氯苯<br>氧)—<br>丁酸 | 1 | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0    | —  | —    |
|                                 |   | 43.87 | 44.04 | 43.93 | 43.79 | 42.96 | 43.91 | 43.8 | 50 | 87.5 |
|                                 | 2 | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0    | —  | —    |
|                                 |   | 50.1  | 50.8  | 49.9  | 51.0  | 48.9  | 48.9  | 49.9 | 50 | 99.9 |
|                                 | 3 | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0    | —  | —    |
|                                 |   | 48.6  | 50.2  | 49.2  | 49.8  | 49.0  | 49.5  | 49.4 | 50 | 98.7 |
|                                 | 4 | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0    | —  | —    |
|                                 |   | 48.0  | 49.3  | 49.5  | 50.2  | 49.3  | 49.2  | 49.2 | 50 | 98.5 |
|                                 | 5 | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0    | —  | —    |
|                                 |   | 46.9  | 47.8  | 45.6  | 46.9  | 46.6  | 49.1  | 47.1 | 50 | 94.3 |
|                                 | 6 | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0    | —  | —    |

|           |   |      |      |      |      |      |      |      |    |      |
|-----------|---|------|------|------|------|------|------|------|----|------|
|           |   | 50.1 | 50.1 | 46.3 | 48.2 | 46.4 | 46.5 | 47.9 | 50 | 95.9 |
| 2-甲-4-氯丁酸 | 1 | 1.83 | 1.73 | 1.82 | 1.92 | 1.73 | 1.62 | 1.78 | —  | —    |
|           |   | 47.0 | 46.9 | 45.9 | 46.9 | 47.8 | 46.1 | 46.8 | 50 | 93.5 |
|           | 2 | 1.93 | 1.83 | 1.69 | 1.73 | 1.69 | 1.85 | 1.79 | —  | —    |
|           |   | 45.9 | 45.9 | 44.8 | 43.2 | 45.9 | 46.9 | 45.4 | 50 | 90.9 |
|           | 3 | 1.83 | 1.74 | 1.84 | 1.69 | 1.84 | 1.65 | 1.77 | —  | —    |
|           |   | 50.1 | 49.4 | 46.9 | 47.6 | 47.5 | 49.6 | 48.5 | 50 | 97   |
|           | 4 | 1.69 | 1.84 | 1.95 | 1.63 | 1.79 | 1.84 | 1.79 | —  | —    |
|           |   | 49.2 | 46.6 | 49.3 | 48.8 | 49.1 | 49.4 | 48.7 | 50 | 97.5 |
|           | 5 | 1.69 | 1.94 | 1.83 | 1.93 | 1.75 | 1.65 | 1.80 | —  | —    |
|           |   | 46.0 | 46.5 | 50.2 | 49.1 | 46.7 | 47.6 | 47.7 | 50 | 95.3 |
|           | 6 | 1.74 | 1.84 | 1.69 | 1.95 | 1.74 | 1.85 | 1.80 | —  | —    |
|           |   | 48.1 | 47.3 | 47.2 | 46.5 | 47.4 | 46.7 | 47.2 | 50 | 94.5 |

注 4：每家实验室六次测定值有两行，上面一行为原样品测定值，下面一行为加标后样品测定值。

#### 1.4.2 固相萃取法方法准确度测试数据

表 1-16 为 6 家实验室对《水质 苯氧羧酸类除草剂的测定 高效液相色谱/串联质谱法》中地表水样品加标低浓度标样固相萃取富集 100 倍测定的原始测试数据。

表 1-16 地表水加标低浓度标样的准确度原始测试数据（固相萃取）

| 化合物名称        | 实验室号 | 测定值(μg/L) |       |       |       |       |       | 平均值(μg/L) | 标准物质浓度(μg/L) | 加标回收率(%) |
|--------------|------|-----------|-------|-------|-------|-------|-------|-----------|--------------|----------|
|              |      | 第一次       | 第二次   | 第三次   | 第四次   | 第五次   | 第六次   |           |              |          |
| 2-甲基-4-氯苯氧乙酸 | 1    | 0         | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0         | —            | —        |
|              |      | 0.085     | 0.08  | 0.085 | 0.075 | 0.08  | 0.08  | 0.081     | 0.1          | 81.4     |
|              | 2    | 0         | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0         | —            | —        |
|              |      | 0.09      | 0.085 | 0.08  | 0.085 | 0.075 | 0.08  | 0.083     | 0.1          | 82.5     |
|              | 3    | 0         | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0         | —            | —        |
|              |      | 0.095     | 0.075 | 0.09  | 0.085 | 0.085 | 0.08  | 0.085     | 0.1          | 85       |
|              | 4    | 0         | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0         | —            | —        |
|              |      | 0.085     | 0.085 | 0.08  | 0.075 | 0.09  | 0.085 | 0.083     | 0.1          | 83.3     |
|              | 5    | 0         | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0         | —            | —        |
|              |      | 0.08      | 0.085 | 0.08  | 0.09  | 0.095 | 0.08  | 0.085     | 0.1          | 85       |
|              | 6    | 0         | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0         | —            | —        |
|              |      | 0.085     | 0.085 | 0.095 | 0.08  | 0.08  | 0.09  | 0.086     | 0.1          | 85.8     |
| 2,4-二氯苯氧乙酸   | 1    | 0         | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0         | —            | —        |
|              |      | 0.08      | 0.075 | 0.08  | 0.085 | 0.08  | 0.08  | 0.080     | 0.1          | 79.9     |
|              | 2    | 0         | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0         | —            | —        |
|              |      | 0.085     | 0.07  | 0.075 | 0.085 | 0.09  | 0.08  | 0.081     | 0.1          | 80.8     |
|              | 3    | 0         | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0         | —            | —        |
|              |      | 0.075     | 0.08  | 0.08  | 0.08  | 0.075 | 0.085 | 0.079     | 0.1          | 79.2     |

|                              |   |       |       |       |       |       |       |       |     |      |
|------------------------------|---|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-----|------|
|                              | 4 | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | —   | —    |
|                              |   | 0.08  | 0.085 | 0.08  | 0.075 | 0.08  | 0.08  | 0.080 | 0.1 | 80   |
|                              | 5 | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | —   | —    |
|                              |   | 0.075 | 0.085 | 0.085 | 0.085 | 0.08  | 0.08  | 0.082 | 0.1 | 81.7 |
|                              | 6 | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | —   | —    |
|                              |   | 0.08  | 0.085 | 0.08  | 0.09  | 0.075 | 0.075 | 0.081 | 0.1 | 80.8 |
| 2-<br>甲-4-<br>氯丙<br>酸        | 1 | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | —   | —    |
|                              |   | 0.09  | 0.08  | 0.085 | 0.08  | 0.075 | 0.085 | 0.083 | 0.1 | 82.4 |
|                              | 2 | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | —   | —    |
|                              |   | 0.08  | 0.085 | 0.08  | 0.085 | 0.08  | 0.075 | 0.081 | 0.1 | 80.8 |
|                              | 3 | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | —   | —    |
|                              |   | 0.07  | 0.09  | 0.085 | 0.085 | 0.08  | 0.085 | 0.083 | 0.1 | 82.5 |
|                              | 4 | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | —   | —    |
|                              |   | 0.08  | 0.085 | 0.08  | 0.09  | 0.09  | 0.075 | 0.083 | 0.1 | 83.3 |
|                              | 5 | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | —   | —    |
|                              |   | 0.08  | 0.085 | 0.075 | 0.085 | 0.09  | 0.08  | 0.083 | 0.1 | 82.5 |
|                              | 6 | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | —   | —    |
|                              |   | 0.085 | 0.08  | 0.08  | 0.08  | 0.075 | 0.09  | 0.082 | 0.1 | 81.7 |
| 2,4-<br>滴丙<br>酸              | 1 | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | —   | —    |
|                              |   | 0.09  | 0.085 | 0.085 | 0.09  | 0.085 | 0.09  | 0.088 | 0.1 | 86.8 |
|                              | 2 | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | —   | —    |
|                              |   | 0.085 | 0.08  | 0.095 | 0.09  | 0.085 | 0.09  | 0.088 | 0.1 | 87.5 |
|                              | 3 | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | —   | —    |
|                              |   | 0.085 | 0.08  | 0.09  | 0.09  | 0.08  | 0.085 | 0.085 | 0.1 | 85   |
|                              | 4 | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | —   | —    |
|                              |   | 0.09  | 0.085 | 0.08  | 0.08  | 0.085 | 0.075 | 0.083 | 0.1 | 82.5 |
|                              | 5 | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | —   | —    |
|                              |   | 0.085 | 0.09  | 0.085 | 0.08  | 0.095 | 0.085 | 0.087 | 0.1 | 86.7 |
|                              | 6 | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | —   | —    |
|                              |   | 0.09  | 0.08  | 0.09  | 0.085 | 0.08  | 0.08  | 0.084 | 0.1 | 84.2 |
| 2,4,5<br>—三<br>氯苯<br>氧乙<br>酸 | 1 | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | —   | —    |
|                              |   | 0.085 | 0.09  | 0.08  | 0.085 | 0.09  | 0.08  | 0.085 | 0.1 | 85   |
|                              | 2 | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | —   | —    |
|                              |   | 0.09  | 0.085 | 0.08  | 0.09  | 0.095 | 0.09  | 0.088 | 0.1 | 88.3 |
|                              | 3 | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | —   | —    |
|                              |   | 0.085 | 0.09  | 0.09  | 0.085 | 0.08  | 0.09  | 0.087 | 0.1 | 86.7 |
|                              | 4 | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | —   | —    |
|                              |   | 0.09  | 0.085 | 0.095 | 0.085 | 0.085 | 0.09  | 0.088 | 0.1 | 88.3 |
|                              | 5 | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | —   | —    |
|                              |   | 0.08  | 0.09  | 0.095 | 0.09  | 0.085 | 0.085 | 0.088 | 0.1 | 87.5 |
|                              | 6 | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | —   | —    |
|                              |   | 0.095 | 0.085 | 0.09  | 0.09  | 0.09  | 0.085 | 0.089 | 0.1 | 89.2 |
|                              | 1 | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | —   | —    |

|                 |   |       |       |       |       |       |       |       |     |      |
|-----------------|---|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-----|------|
| 2,4,5-涕丙酸       | 2 | 0.085 | 0.09  | 0.085 | 0.08  | 0.08  | 0.08  | 0.083 | 0.1 | 82.9 |
|                 |   | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | —   | —    |
|                 | 3 | 0.09  | 0.085 | 0.09  | 0.085 | 0.08  | 0.085 | 0.086 | 0.1 | 85.8 |
|                 |   | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | —   | —    |
|                 | 4 | 0.08  | 0.085 | 0.09  | 0.09  | 0.09  | 0.08  | 0.086 | 0.1 | 85.8 |
|                 |   | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | —   | —    |
|                 | 5 | 0.09  | 0.085 | 0.09  | 0.08  | 0.08  | 0.085 | 0.085 | 0.1 | 85   |
|                 |   | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | —   | —    |
|                 | 6 | 0.09  | 0.085 | 0.08  | 0.085 | 0.08  | 0.09  | 0.085 | 0.1 | 85   |
|                 |   | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | —   | —    |
|                 |   | 0.08  | 0.085 | 0.08  | 0.085 | 0.085 | 0.08  | 0.083 | 0.1 | 82.5 |
|                 |   |       |       |       |       |       |       |       |     |      |
| 4—(2,4—二氯苯氧)—丁酸 | 1 | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | —   | —    |
|                 |   | 0.085 | 0.08  | 0.08  | 0.085 | 0.08  | 0.085 | 0.083 | 0.1 | 81.9 |
|                 | 2 | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | —   | —    |
|                 |   | 0.085 | 0.08  | 0.085 | 0.08  | 0.08  | 0.085 | 0.083 | 0.1 | 82.5 |
|                 | 3 | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | —   | —    |
|                 |   | 0.09  | 0.085 | 0.08  | 0.08  | 0.085 | 0.075 | 0.083 | 0.1 | 82.5 |
|                 | 4 | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | —   | —    |
|                 |   | 0.085 | 0.085 | 0.08  | 0.085 | 0.08  | 0.08  | 0.083 | 0.1 | 82.5 |
|                 | 5 | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | —   | —    |
|                 |   | 0.085 | 0.085 | 0.09  | 0.08  | 0.085 | 0.08  | 0.084 | 0.1 | 84.2 |
|                 | 6 | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | —   | —    |
|                 |   | 0.08  | 0.08  | 0.085 | 0.08  | 0.085 | 0.09  | 0.083 | 0.1 | 83.3 |
| 2-甲-4-氯丁酸       | 1 | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | —   | —    |
|                 |   | 0.09  | 0.085 | 0.08  | 0.08  | 0.085 | 0.085 | 0.084 | 0.1 | 84.2 |
|                 | 2 | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | —   | —    |
|                 |   | 0.085 | 0.085 | 0.08  | 0.08  | 0.08  | 0.085 | 0.083 | 0.1 | 82.5 |
|                 | 3 | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | —   | —    |
|                 |   | 0.08  | 0.085 | 0.085 | 0.08  | 0.085 | 0.085 | 0.083 | 0.1 | 83.3 |
|                 | 4 | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | —   | —    |
|                 |   | 0.08  | 0.085 | 0.09  | 0.085 | 0.085 | 0.08  | 0.084 | 0.1 | 84.2 |
|                 | 5 | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | —   | —    |
|                 |   | 0.085 | 0.09  | 0.08  | 0.08  | 0.085 | 0.09  | 0.085 | 0.1 | 85   |
|                 | 6 | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | —   | —    |
|                 |   | 0.085 | 0.075 | 0.085 | 0.085 | 0.08  | 0.09  | 0.083 | 0.1 | 83.3 |

注 5：每家实验室六次测定值有两行，上面一行为原样品测定值，下面一行为加标后样品测定值。

表 1-17 为 6 家实验室对《水质 苯氧羧酸类除草剂的测定 高效液相色谱/串联质谱法》中地表水样品加标高浓度标样固相萃取富集 100 倍测定的原始测试数据。

表 1-17 地表水加标高浓度标样的准确度原始测试数据（固相萃取）

| 化合物名称                        | 实验<br>室号 | 测定值(μg/L) |       |       |       |       |       | 平均值<br>(μg/L) | 标准<br>物质<br>浓度<br>(μg<br>/L) | 加标<br>回收<br>率(%) |
|------------------------------|----------|-----------|-------|-------|-------|-------|-------|---------------|------------------------------|------------------|
|                              |          | 第一次       | 第二次   | 第三次   | 第四次   | 第五次   | 第六次   |               |                              |                  |
| 2-<br>甲基<br>-4-氯<br>苯氧<br>乙酸 | 1        | 0         | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0             | —                            | —                |
|                              |          | 0.855     | 0.855 | 0.855 | 0.85  | 0.845 | 0.84  | 0.850         | 1                            | 85.1             |
|                              | 2        | 0         | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0             | —                            | —                |
|                              |          | 0.87      | 0.855 | 0.87  | 0.875 | 0.86  | 0.845 | 0.863         | 1                            | 86.3             |
|                              | 3        | 0         | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0             | —                            | —                |
|                              |          | 0.84      | 0.88  | 0.865 | 0.86  | 0.865 | 0.83  | 0.857         | 1                            | 85.7             |
|                              | 4        | 0         | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0             | —                            | —                |
|                              |          | 0.87      | 0.86  | 0.875 | 0.845 | 0.855 | 0.85  | 0.859         | 1                            | 85.9             |
|                              | 5        | 0         | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0             | —                            | —                |
|                              |          | 0.83      | 0.855 | 0.86  | 0.86  | 0.87  | 0.86  | 0.856         | 1                            | 85.6             |
|                              | 6        | 0         | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0             | —                            | —                |
|                              |          | 0.845     | 0.87  | 0.87  | 0.855 | 0.88  | 0.835 | 0.859         | 1                            | 85.9             |
| 2,4<br>—二<br>氯苯<br>氧乙<br>酸   | 1        | 0         | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0             | —                            | —                |
|                              |          | 0.88      | 0.89  | 0.865 | 0.87  | 0.87  | 0.86  | 0.873         | 1                            | 87.2             |
|                              | 2        | 0         | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0             | —                            | —                |
|                              |          | 0.87      | 0.89  | 0.88  | 0.875 | 0.885 | 0.895 | 0.883         | 1                            | 88.3             |
|                              | 3        | 0         | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0             | —                            | —                |
|                              |          | 0.875     | 0.875 | 0.86  | 0.865 | 0.865 | 0.87  | 0.868         | 1                            | 86.8             |
|                              | 4        | 0         | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0             | —                            | —                |
|                              |          | 0.855     | 0.875 | 0.875 | 0.875 | 0.88  | 0.88  | 0.873         | 1                            | 87.3             |
|                              | 5        | 0         | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0             | —                            | —                |
|                              |          | 0.87      | 0.875 | 0.895 | 0.855 | 0.85  | 0.865 | 0.868         | 1                            | 86.8             |
|                              | 6        | 0         | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0             | —                            | —                |
|                              |          | 0.88      | 0.85  | 0.855 | 0.875 | 0.88  | 0.885 | 0.871         | 1                            | 87.1             |
| 2-<br>甲-4-<br>氯丙<br>酸        | 1        | 0         | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0             | —                            | —                |
|                              |          | 0.845     | 0.845 | 0.86  | 0.845 | 0.865 | 0.85  | 0.852         | 1                            | 85.2             |
|                              | 2        | 0         | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0             | —                            | —                |
|                              |          | 0.825     | 0.83  | 0.835 | 0.855 | 0.86  | 0.865 | 0.845         | 1                            | 84.5             |
|                              | 3        | 0         | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0             | —                            | —                |
|                              |          | 0.83      | 0.845 | 0.86  | 0.87  | 0.86  | 0.855 | 0.853         | 1                            | 85.3             |
|                              | 4        | 0         | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0             | —                            | —                |
|                              |          | 0.86      | 0.865 | 0.87  | 0.855 | 0.86  | 0.84  | 0.858         | 1                            | 85.8             |
|                              | 5        | 0         | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0             | —                            | —                |
|                              |          | 0.84      | 0.86  | 0.87  | 0.86  | 0.875 | 0.855 | 0.860         | 1                            | 86               |
|                              | 6        | 0         | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0             | —                            | —                |
|                              |          | 0.835     | 0.86  | 0.855 | 0.855 | 0.86  | 0.87  | 0.856         | 1                            | 85.6             |
| 2,4-                         | 1        | 0         | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0             | —                            | —                |

|                                             |   |       |       |       |       |       |       |       |   |      |
|---------------------------------------------|---|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|---|------|
| 滴丙<br>酸                                     |   | 0.885 | 0.885 | 0.89  | 0.88  | 0.895 | 0.885 | 0.887 | 1 | 88.6 |
|                                             | 2 | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | — | —    |
|                                             |   | 0.88  | 0.875 | 0.875 | 0.875 | 0.87  | 0.89  | 0.878 | 1 | 87.8 |
|                                             | 3 | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | — | —    |
|                                             |   | 0.855 | 0.88  | 0.86  | 0.895 | 0.87  | 0.865 | 0.871 | 1 | 87.1 |
|                                             | 4 | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | — | —    |
|                                             |   | 0.86  | 0.87  | 0.875 | 0.88  | 0.875 | 0.865 | 0.871 | 1 | 87.1 |
|                                             | 5 | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | — | —    |
|                                             |   | 0.865 | 0.87  | 0.87  | 0.855 | 0.88  | 0.875 | 0.869 | 1 | 86.9 |
|                                             | 6 | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | — | —    |
|                                             |   | 0.89  | 0.88  | 0.875 | 0.875 | 0.87  | 0.88  | 0.878 | 1 | 87.8 |
| 2,4,5<br>—三<br>氯苯<br>氧乙<br>酸                | 1 | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | — | —    |
|                                             |   | 0.875 | 0.86  | 0.875 | 0.865 | 0.875 | 0.865 | 0.869 | 1 | 87   |
|                                             | 2 | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | — | —    |
|                                             |   | 0.87  | 0.865 | 0.86  | 0.875 | 0.87  | 0.87  | 0.868 | 1 | 86.8 |
|                                             | 3 | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | — | —    |
|                                             |   | 0.87  | 0.885 | 0.89  | 0.875 | 0.865 | 0.87  | 0.876 | 1 | 87.6 |
|                                             | 4 | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | — | —    |
|                                             |   | 0.865 | 0.875 | 0.875 | 0.88  | 0.875 | 0.885 | 0.876 | 1 | 87.6 |
|                                             | 5 | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | — | —    |
|                                             |   | 0.875 | 0.88  | 0.87  | 0.875 | 0.875 | 0.87  | 0.874 | 1 | 87.4 |
|                                             | 6 | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | — | —    |
|                                             |   | 0.875 | 0.865 | 0.88  | 0.875 | 0.875 | 0.89  | 0.877 | 1 | 87.7 |
| 2,4,5<br>-涕<br>丙酸                           | 1 | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | — | —    |
|                                             |   | 0.875 | 0.86  | 0.875 | 0.865 | 0.875 | 0.865 | 0.869 | 1 | 87   |
|                                             | 2 | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | — | —    |
|                                             |   | 0.895 | 0.86  | 0.875 | 0.875 | 0.88  | 0.875 | 0.877 | 1 | 87.7 |
|                                             | 3 | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | — | —    |
|                                             |   | 0.875 | 0.87  | 0.87  | 0.865 | 0.85  | 0.89  | 0.870 | 1 | 87   |
|                                             | 4 | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | — | —    |
|                                             |   | 0.855 | 0.855 | 0.86  | 0.87  | 0.875 | 0.88  | 0.866 | 1 | 86.6 |
|                                             | 5 | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | — | —    |
|                                             |   | 0.89  | 0.885 | 0.885 | 0.875 | 0.875 | 0.86  | 0.878 | 1 | 87.8 |
|                                             | 6 | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | — | —    |
|                                             |   | 0.875 | 0.87  | 0.865 | 0.87  | 0.875 | 0.865 | 0.870 | 1 | 87   |
| 4—<br>(2,<br>4—<br>二氯<br>苯<br>氧)<br>—丁<br>酸 | 1 | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | — | —    |
|                                             |   | 0.875 | 0.875 | 0.86  | 0.87  | 0.875 | 0.87  | 0.871 | 1 | 87.1 |
|                                             | 2 | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | — | —    |
|                                             |   | 0.87  | 0.86  | 0.875 | 0.865 | 0.86  | 0.875 | 0.868 | 1 | 86.8 |
|                                             | 3 | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | — | —    |
|                                             |   | 0.865 | 0.875 | 0.865 | 0.87  | 0.875 | 0.855 | 0.868 | 1 | 86.8 |
|                                             | 4 | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | — | —    |
|                                             |   | 0.87  | 0.885 | 0.86  | 0.865 | 0.87  | 0.865 | 0.869 | 1 | 86.9 |

|                   |   |       |       |       |       |       |       |       |   |      |
|-------------------|---|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|---|------|
|                   | 5 | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | — | —    |
|                   |   | 0.875 | 0.875 | 0.875 | 0.88  | 0.865 | 0.875 | 0.874 | 1 | 87.4 |
|                   | 6 | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | — | —    |
|                   |   | 0.87  | 0.865 | 0.87  | 0.875 | 0.875 | 0.88  | 0.873 | 1 | 87.3 |
| 2-甲<br>-4-氯<br>丁酸 | 1 | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | — | —    |
|                   |   | 0.9   | 0.905 | 0.905 | 0.89  | 0.895 | 0.89  | 0.898 | 1 | 89.7 |
|                   | 2 | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | — | —    |
|                   |   | 0.875 | 0.89  | 0.895 | 0.9   | 0.91  | 0.89  | 0.893 | 1 | 89.3 |
|                   | 3 | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | — | —    |
|                   |   | 0.91  | 0.92  | 0.88  | 0.895 | 0.89  | 0.9   | 0.899 | 1 | 89.9 |
|                   | 4 | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | — | —    |
|                   |   | 0.88  | 0.89  | 0.895 | 0.89  | 0.89  | 0.91  | 0.893 | 1 | 89.3 |
|                   | 5 | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | — | —    |
|                   |   | 0.875 | 0.89  | 0.875 | 0.88  | 0.89  | 0.905 | 0.886 | 1 | 88.6 |
|                   | 6 | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | — | —    |
|                   |   | 0.905 | 0.91  | 0.89  | 0.885 | 0.88  | 0.88  | 0.892 | 1 | 89.2 |

注 6：每家实验室六次测定值有两行，上面一行为原样品测定值，下面一行为加标后样品测定值。

表 1-18 为 6 家实验室对《水质 苯氧羧酸类除草剂的测定 高效液相色谱/串联质谱法》中废水样品加标低浓度标样固相萃取富集 100 倍测定的原始测试数据。

表 1-18 废水加标低浓度标样测定的准确度原始测试数据（固相萃取）

| 化合物<br>名称            | 实验<br>室号 | 测定值(μg/L) |         |         |         |         |         | 平均值<br>(μg/L) | 标准物质<br>浓度<br>(μg/L) | 加标回<br>收率<br>(%) |
|----------------------|----------|-----------|---------|---------|---------|---------|---------|---------------|----------------------|------------------|
|                      |          | 第一<br>次   | 第二<br>次 | 第三<br>次 | 第四<br>次 | 第五<br>次 | 第六<br>次 |               |                      |                  |
| 2-甲基<br>-4-氯苯<br>氧乙酸 | 1        | 3.26      | 3.49    | 3.51    | 3.19    | 3.35    | 3.42    | 3.37          | —                    | —                |
|                      |          | 4.96      | 5.19    | 5.01    | 4.79    | 5.05    | 5.02    | 5.00          | 2                    | 81.1             |
|                      | 2        | 3.14      | 3.45    | 3.32    | 3.17    | 3.38    | 3.41    | 3.31          | —                    | —                |
|                      |          | 4.84      | 5.05    | 4.92    | 4.97    | 5.08    | 4.91    | 4.96          | 2                    | 82.5             |
|                      | 3        | 3.48      | 3.27    | 3.19    | 3.33    | 3.15    | 3.21    | 3.27          | —                    | —                |
|                      |          | 5.18      | 4.77    | 4.89    | 4.93    | 4.85    | 4.81    | 4.91          | 2                    | 81.7             |
|                      | 4        | 3.36      | 3.45    | 3.15    | 3.27    | 3.51    | 3.25    | 3.33          | —                    | —                |
|                      |          | 5.06      | 5.05    | 4.65    | 4.87    | 5.11    | 4.95    | 4.95          | 2                    | 80.8             |
|                      | 5        | 3.51      | 3.26    | 3.44    | 3.13    | 3.28    | 3.41    | 3.34          | —                    | —                |
|                      |          | 5.21      | 4.76    | 5.04    | 4.83    | 4.98    | 5.01    | 4.97          | 2                    | 81.7             |
|                      | 6        | 3.32      | 3.29    | 3.24    | 3.10    | 3.52    | 3.46    | 3.32          | —                    | —                |
|                      |          | 5.02      | 4.89    | 4.84    | 4.80    | 5.02    | 4.96    | 4.92          | 2                    | 80.0             |
| 2,4—二<br>氯苯氧<br>乙酸   | 1        | 0         | 0       | 0       | 0       | 0       | 0       | 0             | —                    | —                |
|                      |          | 1.70      | 1.80    | 1.60    | 1.60    | 1.50    | 1.70    | 1.66          | 2                    | 82.7             |
|                      | 2        | 0         | 0       | 0       | 0       | 0       | 0       | 0             | —                    | —                |
|                      |          | 1.70      | 1.50    | 1.70    | 1.60    | 1.50    | 1.70    | 1.62          | 2                    | 80.8             |

|                      |   |      |      |      |      |      |      |      |   |      |
|----------------------|---|------|------|------|------|------|------|------|---|------|
|                      | 3 | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    | — | —    |
|                      |   | 1.70 | 1.60 | 1.60 | 1.70 | 1.50 | 1.50 | 1.60 | 2 | 80.0 |
|                      | 4 | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    | — | —    |
|                      |   | 1.80 | 1.70 | 1.50 | 1.70 | 1.50 | 1.60 | 1.64 | 2 | 81.7 |
|                      | 5 | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    | — | —    |
|                      |   | 1.70 | 1.80 | 1.70 | 1.50 | 1.60 | 1.70 | 1.66 | 2 | 83.3 |
| 2-甲-4-<br>氯丙酸        | 1 | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    | — | —    |
|                      |   | 1.70 | 1.60 | 1.60 | 1.50 | 1.50 | 1.50 | 1.56 | 2 | 78.3 |
|                      | 2 | 1.17 | 1.12 | 1.22 | 1.31 | 1.25 | 1.11 | 1.20 | — | —    |
|                      |   | 2.77 | 2.62 | 2.82 | 2.91 | 2.95 | 2.71 | 2.80 | 2 | 80.0 |
|                      | 3 | 1.21 | 1.19 | 1.25 | 1.15 | 1.24 | 1.31 | 1.23 | — | —    |
|                      |   | 2.71 | 2.79 | 2.95 | 2.65 | 2.74 | 3.01 | 2.81 | 2 | 79.2 |
|                      | 4 | 1.19 | 1.23 | 1.14 | 1.32 | 1.25 | 1.30 | 1.24 | — | —    |
|                      |   | 2.79 | 2.93 | 2.64 | 3.02 | 2.75 | 2.90 | 2.84 | 2 | 80.0 |
|                      | 5 | 1.33 | 1.21 | 1.24 | 1.19 | 1.31 | 1.28 | 1.26 | — | —    |
|                      |   | 2.93 | 2.71 | 2.94 | 2.89 | 3.01 | 2.88 | 2.89 | 2 | 81.7 |
|                      | 6 | 1.28 | 1.19 | 1.32 | 1.22 | 1.18 | 1.27 | 1.24 | — | —    |
|                      |   | 2.78 | 2.89 | 3.02 | 2.82 | 2.68 | 2.97 | 2.86 | 2 | 80.8 |
| 2,4-滴丙<br>酸          | 1 | 1.23 | 1.17 | 1.34 | 1.19 | 1.25 | 1.31 | 1.25 | — | —    |
|                      |   | 2.73 | 2.87 | 2.84 | 2.79 | 2.85 | 2.81 | 2.82 | 2 | 78.3 |
|                      | 2 | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    | — | —    |
|                      |   | 1.60 | 1.60 | 1.50 | 1.40 | 1.40 | 1.50 | 1.50 | 2 | 74.8 |
|                      | 3 | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    | — | —    |
|                      |   | 1.50 | 1.60 | 1.50 | 1.50 | 1.50 | 1.60 | 1.54 | 2 | 76.7 |
|                      | 4 | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    | — | —    |
|                      |   | 1.60 | 1.60 | 1.50 | 1.50 | 1.60 | 1.60 | 1.56 | 2 | 78.3 |
|                      | 5 | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    | — | —    |
|                      |   | 1.40 | 1.60 | 1.50 | 1.50 | 1.40 | 1.50 | 1.48 | 2 | 74.2 |
|                      | 6 | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    | — | —    |
|                      |   | 1.50 | 1.60 | 1.60 | 1.50 | 1.40 | 1.60 | 1.54 | 2 | 76.7 |
| 2,4,5—<br>三氯苯<br>氧乙酸 | 1 | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    | — | —    |
|                      |   | 1.50 | 1.50 | 1.60 | 1.60 | 1.60 | 1.50 | 1.56 | 2 | 77.5 |
|                      | 2 | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    | — | —    |
|                      |   | 1.60 | 1.60 | 1.40 | 1.60 | 1.50 | 1.40 | 1.52 | 2 | 74.7 |
|                      | 3 | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    | — | —    |
|                      |   | 1.50 | 1.60 | 1.60 | 1.50 | 1.40 | 1.50 | 1.52 | 2 | 75.8 |
|                      | 4 | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    | — | —    |
|                      |   | 1.60 | 1.60 | 1.50 | 1.40 | 1.60 | 1.40 | 1.52 | 2 | 75.8 |
|                      | 5 | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    | — | —    |
|                      |   | 1.60 | 1.40 | 1.50 | 1.60 | 1.60 | 1.50 | 1.54 | 2 | 76.7 |
|                      | 6 | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    | — | —    |
|                      |   | 1.50 | 1.40 | 1.50 | 1.50 | 1.60 | 1.60 | 1.52 | 2 | 75.8 |

|                                 |   |      |      |      |      |      |      |      |   |      |
|---------------------------------|---|------|------|------|------|------|------|------|---|------|
|                                 | 6 | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    | — | —    |
|                                 |   | 1.40 | 1.50 | 1.50 | 1.60 | 1.60 | 1.60 | 1.54 | 2 | 76.7 |
| 2,4,5-涕<br>丙酸                   | 1 | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    | — | —    |
|                                 |   | 1.50 | 1.70 | 1.60 | 1.50 | 1.60 | 1.70 | 1.60 | 2 | 80.1 |
|                                 | 2 | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    | — | —    |
|                                 |   | 1.70 | 1.70 | 1.60 | 1.60 | 1.60 | 1.50 | 1.62 | 2 | 80.8 |
|                                 | 3 | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    | — | —    |
|                                 |   | 1.70 | 1.60 | 1.60 | 1.50 | 1.60 | 1.60 | 1.60 | 2 | 80.0 |
|                                 | 4 | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    | — | —    |
|                                 |   | 1.60 | 1.70 | 1.60 | 1.60 | 1.50 | 1.60 | 1.60 | 2 | 80.0 |
|                                 | 5 | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    | — | —    |
|                                 |   | 1.60 | 1.60 | 1.70 | 1.50 | 1.50 | 1.60 | 1.58 | 2 | 79.2 |
|                                 | 6 | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    | — | —    |
|                                 |   | 1.70 | 1.70 | 1.70 | 1.60 | 1.60 | 1.60 | 1.66 | 2 | 82.5 |
| 4—<br>(2,4—<br>二氯苯<br>氧)—丁<br>酸 | 1 | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    | — | —    |
|                                 |   | 1.70 | 1.60 | 1.60 | 1.70 | 1.60 | 1.70 | 1.66 | 2 | 83.2 |
|                                 | 2 | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    | — | —    |
|                                 |   | 1.60 | 1.50 | 1.60 | 1.70 | 1.50 | 1.60 | 1.58 | 2 | 79.2 |
|                                 | 3 | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    | — | —    |
|                                 |   | 1.60 | 1.70 | 1.60 | 1.70 | 1.70 | 1.60 | 1.66 | 2 | 82.5 |
|                                 | 4 | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    | — | —    |
|                                 |   | 1.50 | 1.70 | 1.70 | 1.70 | 1.60 | 1.60 | 1.64 | 2 | 81.7 |
|                                 | 5 | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    | — | —    |
|                                 |   | 1.70 | 1.70 | 1.60 | 1.60 | 1.60 | 1.60 | 1.64 | 2 | 81.7 |
|                                 | 6 | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    | — | —    |
|                                 |   | 1.60 | 1.60 | 1.60 | 1.70 | 1.70 | 1.50 | 1.62 | 2 | 80.8 |
| 2-甲-4-<br>氯丁酸                   | 1 | 1.67 | 1.72 | 1.77 | 1.81 | 1.63 | 1.57 | 1.70 | — | —    |
|                                 |   | 3.27 | 3.42 | 3.37 | 3.41 | 3.33 | 3.27 | 3.35 | 2 | 83.2 |
|                                 | 2 | 1.63 | 1.74 | 1.61 | 1.82 | 1.77 | 1.80 | 1.73 | — | —    |
|                                 |   | 3.23 | 3.24 | 3.11 | 3.42 | 3.37 | 3.40 | 3.30 | 2 | 78.3 |
|                                 | 3 | 1.78 | 1.81 | 1.66 | 1.63 | 1.71 | 1.85 | 1.74 | — | —    |
|                                 |   | 3.38 | 3.51 | 3.26 | 3.23 | 3.31 | 3.45 | 3.36 | 2 | 80.8 |
|                                 | 4 | 1.79 | 1.83 | 1.63 | 1.82 | 1.61 | 1.55 | 1.71 | — | —    |
|                                 |   | 3.39 | 3.43 | 3.33 | 3.42 | 3.31 | 3.15 | 3.34 | 2 | 81.7 |
|                                 | 5 | 1.57 | 1.74 | 1.53 | 1.78 | 1.69 | 1.82 | 1.69 | — | —    |
|                                 |   | 3.17 | 3.34 | 3.03 | 3.48 | 3.39 | 3.32 | 3.29 | 2 | 80.0 |
|                                 | 6 | 1.81 | 1.53 | 1.79 | 1.63 | 1.78 | 1.59 | 1.69 | — | —    |
|                                 |   | 3.51 | 3.23 | 3.39 | 3.23 | 3.28 | 3.29 | 3.32 | 2 | 81.7 |

注 7：每家实验室六次测定值有两行，上面一行为原样品测定值，下面一行为加标后样品测定值。

表 1-19 为 6 家实验室对《水质 苯氧羧酸类除草剂的测定 高效液相色谱/串联质谱法》

中废水样品加标高浓度标样固相萃取富集 100 倍测定的原始测试数据。

表 1-19 废水加标高浓度标样测定的准确度原始测试数据（固相萃取）

| 化合物名称                | 实验<br>室号 | 测定值(μg/L) |         |         |         |         |         | 平均值<br>(μg/L) | 标准物<br>质浓度<br>(μg/L) | 加标回<br>收率<br>(%) |
|----------------------|----------|-----------|---------|---------|---------|---------|---------|---------------|----------------------|------------------|
|                      |          | 第一<br>次   | 第二<br>次 | 第三<br>次 | 第四<br>次 | 第五<br>次 | 第六<br>次 |               |                      |                  |
| 2-甲基<br>-4-氯苯<br>氧乙酸 | 1        | 3.26      | 3.49    | 3.51    | 3.19    | 3.35    | 3.42    | 3.37          | —                    | —                |
|                      |          | 18.9      | 18.3    | 18.3    | 18.8    | 19.1    | 19.0    | 18.7          | 20                   | 76.9             |
|                      | 2        | 3.14      | 3.45    | 3.32    | 3.17    | 3.38    | 3.41    | 3.31          | —                    | —                |
|                      |          | 18.1      | 18.7    | 18.5    | 18.0    | 18.3    | 18.5    | 18.3          | 20                   | 75.2             |
|                      | 3        | 3.48      | 3.27    | 3.19    | 3.33    | 3.15    | 3.21    | 3.27          | —                    | —                |
|                      |          | 19.3      | 18.8    | 18.8    | 19.0    | 18.3    | 18.2    | 18.7          | 20                   | 77.3             |
|                      | 4        | 3.36      | 3.45    | 3.15    | 3.27    | 3.51    | 3.25    | 3.33          | —                    | —                |
|                      |          | 19.1      | 18.4    | 18.1    | 18.8    | 19.1    | 18.6    | 18.6          | 20                   | 76.6             |
|                      | 5        | 3.51      | 3.26    | 3.44    | 3.13    | 3.28    | 3.41    | 3.34          | —                    | —                |
|                      |          | 19.3      | 19.0    | 18.9    | 18.4    | 18.1    | 18.3    | 18.7          | 20                   | 76.7             |
|                      | 6        | 3.32      | 3.29    | 3.24    | 3.10    | 3.52    | 3.46    | 3.32          | —                    | —                |
|                      |          | 18.0      | 18.3    | 18.8    | 18.5    | 18.8    | 18.8    | 18.5          | 20                   | 76.1             |
| 2,4—二<br>氯苯氧<br>乙酸   | 1        | 0         | 0       | 0       | 0       | 0       | 0       | 0             | —                    | —                |
|                      |          | 15.0      | 15.9    | 15.5    | 15.8    | 14.7    | 15.6    | 15.4          | 20                   | 77.1             |
|                      | 2        | 0         | 0       | 0       | 0       | 0       | 0       | 0             | —                    | —                |
|                      |          | 15.7      | 16      | 15.4    | 15.8    | 15.4    | 15.8    | 15.7          | 20                   | 78.4             |
|                      | 3        | 0         | 0       | 0       | 0       | 0       | 0       | 0             | —                    | —                |
|                      |          | 15.8      | 15.9    | 15.8    | 15.8    | 15.7    | 16      | 15.8          | 20                   | 79.2             |
|                      | 4        | 0         | 0       | 0       | 0       | 0       | 0       | 0             | —                    | —                |
|                      |          | 15        | 15.6    | 15.5    | 15.4    | 15.5    | 15.7    | 15.5          | 20                   | 77.3             |
|                      | 5        | 0         | 0       | 0       | 0       | 0       | 0       | 0             | —                    | —                |
|                      |          | 16        | 15.8    | 15.8    | 15.7    | 15.9    | 15.6    | 16            | 20                   | 79.0             |
|                      | 6        | 0         | 0       | 0       | 0       | 0       | 0       | 0             | —                    | —                |
|                      |          | 15.8      | 15.9    | 15.6    | 15.4    | 15.6    | 15.4    | 15.6          | 20                   | 78.1             |
| 2-甲-4-<br>氯丙酸        | 1        | 1.17      | 1.12    | 1.22    | 1.31    | 1.25    | 1.11    | 1.20          | —                    | —                |
|                      |          | 17.7      | 17.4    | 17.7    | 17.7    | 17.0    | 17.0    | 17.4          | 20                   | 81.1             |
|                      | 2        | 1.21      | 1.19    | 1.25    | 1.15    | 1.24    | 1.31    | 1.23          | —                    | —                |
|                      |          | 16.9      | 17.1    | 17.2    | 17.2    | 17.0    | 17.5    | 17.1          | 20                   | 79.6             |
|                      | 3        | 1.19      | 1.23    | 1.14    | 1.32    | 1.25    | 1.30    | 1.24          | —                    | —                |
|                      |          | 17.7      | 17.9    | 17.9    | 17.2    | 17.2    | 17.5    | 17.6          | 20                   | 81.7             |
|                      | 4        | 1.33      | 1.21    | 1.24    | 1.19    | 1.31    | 1.28    | 1.26          | —                    | —                |
|                      |          | 17.3      | 17.3    | 17.4    | 17.3    | 17.4    | 17.6    | 17.4          | 20                   | 80.7             |
|                      | 5        | 1.28      | 1.19    | 1.32    | 1.22    | 1.18    | 1.27    | 1.24          | —                    | —                |
|                      |          | 17.1      | 17.1    | 17.4    | 17.4    | 17.0    | 17.2    | 17.2          | 20                   | 79.8             |
|                      | 6        | 1.23      | 1.17    | 1.34    | 1.19    | 1.25    | 1.31    | 1.25          | —                    | —                |

|                                 |   |      |      |      |      |      |      |      |    |      |
|---------------------------------|---|------|------|------|------|------|------|------|----|------|
|                                 |   | 17.1 | 16.8 | 17.5 | 17.5 | 17.4 | 17.5 | 17.3 | 20 | 80.3 |
| 2,4-滴<br>丙酸                     | 1 | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    | —  | —    |
|                                 |   | 15   | 14.7 | 15   | 15.7 | 15.9 | 15.3 | 15.3 | 20 | 76.3 |
|                                 | 2 | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    | —  | —    |
|                                 |   | 15.3 | 15.5 | 15.4 | 15.6 | 15.7 | 15.4 | 15.5 | 20 | 77.4 |
|                                 | 3 | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    | —  | —    |
|                                 |   | 15.3 | 14.7 | 15.8 | 15.3 | 14.9 | 14.8 | 15.1 | 20 | 75.7 |
|                                 | 4 | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    | —  | —    |
|                                 |   | 15.4 | 15.6 | 15.1 | 15.1 | 15.3 | 15.4 | 15.3 | 20 | 76.6 |
|                                 | 5 | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    | —  | —    |
|                                 |   | 15.3 | 15.3 | 15   | 15.3 | 15.6 | 15.4 | 15.3 | 20 | 76.6 |
|                                 | 6 | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    | —  | —    |
|                                 |   | 15.1 | 15.2 | 15.4 | 15.5 | 15.6 | 15.7 | 15.4 | 20 | 77.1 |
| 2,4,5—<br>三氯苯<br>氧乙酸            | 1 | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    | —  | —    |
|                                 |   | 15.6 | 16.4 | 16.5 | 15.9 | 16.5 | 16.0 | 16.2 | 20 | 80.8 |
|                                 | 2 | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    | —  | —    |
|                                 |   | 15.7 | 15.7 | 15.4 | 16.1 | 16.3 | 15.8 | 15.8 | 20 | 79.2 |
|                                 | 3 | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    | —  | —    |
|                                 |   | 16.5 | 15.6 | 15.3 | 16.1 | 15.3 | 16.2 | 15.8 | 20 | 79.2 |
|                                 | 4 | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    | —  | —    |
|                                 |   | 16.3 | 16.2 | 16.1 | 16.1 | 15.8 | 15.4 | 16.0 | 20 | 79.9 |
|                                 | 5 | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    | —  | —    |
|                                 |   | 16.5 | 16.3 | 16.4 | 15.9 | 16.1 | 15.7 | 16.2 | 20 | 80.8 |
|                                 | 6 | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    | —  | —    |
|                                 |   | 16.3 | 15.9 | 16.1 | 16.2 | 15.9 | 16.2 | 16.1 | 20 | 80.5 |
| 2,4,5-<br>涕丙酸                   | 1 | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    | —  | —    |
|                                 |   | 16.8 | 15.7 | 15.8 | 16   | 15.8 | 16.3 | 16.1 | 20 | 80.3 |
|                                 | 2 | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    | —  | —    |
|                                 |   | 15.7 | 15.9 | 16.1 | 16.1 | 15.9 | 16.3 | 16.0 | 20 | 80.0 |
|                                 | 3 | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    | —  | —    |
|                                 |   | 16.2 | 16.3 | 16.4 | 16.1 | 15.8 | 15.8 | 16.1 | 20 | 80.5 |
|                                 | 4 | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    | —  | —    |
|                                 |   | 15.5 | 15.9 | 16.0 | 16.1 | 16.2 | 16.3 | 16   | 20 | 80.0 |
|                                 | 5 | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    | —  | —    |
|                                 |   | 16.2 | 16.3 | 15.8 | 16.3 | 15.4 | 15.5 | 15.9 | 20 | 79.6 |
|                                 | 6 | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    | —  | —    |
|                                 |   | 15.8 | 15.9 | 16.1 | 16.5 | 16.3 | 16.3 | 16.2 | 20 | 80.8 |
| 4—<br>(2,4—<br>二氯苯<br>氧)—<br>丁酸 | 1 | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    | —  | —    |
|                                 |   | 16.4 | 16.9 | 16.5 | 16.1 | 16.5 | 16.0 | 16.4 | 20 | 82.0 |
|                                 | 2 | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    | —  | —    |
|                                 |   | 16.2 | 15.9 | 16.2 | 16.3 | 16.5 | 16.7 | 16.3 | 20 | 81.5 |

|           |   |      |      |      |      |      |      |      |    |      |
|-----------|---|------|------|------|------|------|------|------|----|------|
|           | 3 | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    | —  | —    |
|           |   | 16.2 | 16.1 | 16.3 | 16.5 | 16.4 | 16.3 | 16.3 | 20 | 81.5 |
|           | 4 | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    | —  | —    |
|           |   | 16.2 | 16.4 | 16.2 | 16.5 | 16.9 | 16.5 | 16.5 | 20 | 82.3 |
|           | 5 | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    | —  | —    |
|           |   | 16.1 | 16.1 | 16.3 | 16.4 | 16.5 | 16.6 | 16.3 | 20 | 81.7 |
| 2-甲-4-氯丁酸 | 1 | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    | —  | —    |
|           |   | 16.5 | 16.3 | 16.7 | 16.5 | 16.3 | 16.1 | 16.4 | 20 | 82.0 |
|           | 2 | 1.67 | 1.72 | 1.77 | 1.81 | 1.63 | 1.57 | 1.70 | —  | —    |
|           |   | 17.7 | 17.5 | 18.0 | 17.6 | 18.2 | 18.0 | 17.8 | 20 | 80.7 |
|           | 3 | 1.63 | 1.74 | 1.61 | 1.82 | 1.77 | 1.80 | 1.73 | —  | —    |
|           |   | 17.6 | 17.8 | 18.1 | 17.7 | 17.7 | 17.9 | 17.8 | 20 | 80.4 |
|           | 4 | 1.78 | 1.81 | 1.66 | 1.63 | 1.71 | 1.85 | 1.74 | —  | —    |
|           |   | 17.5 | 18.0 | 18.4 | 18.0 | 18.2 | 18.4 | 18.1 | 20 | 81.7 |
|           | 5 | 1.79 | 1.83 | 1.63 | 1.82 | 1.61 | 1.55 | 1.71 | —  | —    |
|           |   | 18.2 | 18.0 | 17.2 | 18.0 | 17.7 | 17.8 | 17.8 | 20 | 80.6 |
|           | 6 | 1.57 | 1.74 | 1.53 | 1.78 | 1.69 | 1.82 | 1.69 | —  | —    |
|           |   | 17.5 | 17.1 | 17.6 | 18.0 | 17.6 | 17.8 | 17.6 | 20 | 79.6 |
|           | 6 | 1.81 | 1.53 | 1.79 | 1.63 | 1.78 | 1.59 | 1.69 | —  | —    |
|           |   | 18.1 | 17.7 | 17.7 | 17.7 | 17.9 | 18.1 | 17.9 | 20 | 80.9 |

注 8：每家实验室六次测定值有两行，上面一行为原样品测定值，下面一行为加标后样品测定值。

## 2 方法验证数据汇总

### 2.1 方法检出限、测定下限、精密度数据汇总

#### 2.1.1 直接进样法方法检出限、测定下限、精密度数据汇总

表 2-1 为对 6 家实验室直接进样法方法验证结果中检出限、测定下限及精密度的统计分析，其结果如下：

表 2-1 检出限和精密度测试数据汇总表（直接进样）

| 化合物名称            | 检出限<br>( $\mu\text{g/L}$ ) | 测定下<br>限<br>( $\mu\text{g/L}$ ) | 精密度统计结果          |                            |                       |                       |                                 |                                 |
|------------------|----------------------------|---------------------------------|------------------|----------------------------|-----------------------|-----------------------|---------------------------------|---------------------------------|
|                  |                            |                                 | 加<br>标<br>水<br>平 | 总均值<br>( $\mu\text{g/L}$ ) | 实验室内相<br>对标准偏差<br>(%) | 实验室间相<br>对标准偏差<br>(%) | 重复性限<br>$r$ ( $\mu\text{g/L}$ ) | 再现性限<br>$R$ ( $\mu\text{g/L}$ ) |
| 2-甲基-4-氯<br>苯氧乙酸 | 0.44                       | 1.76                            | 1                | 0.84                       | 2.41-13.9             | 3.89                  | 0.25                            | 0.26                            |
|                  |                            |                                 | 2                | 9.41                       | 2.92-4.89             | 2.54                  | 1.06                            | 1.18                            |
|                  |                            |                                 | 3                | 47.6                       | 2.50-5.51             | 1.23                  | 5.96                            | 6.22                            |
| 2,4-二氯苯<br>氧乙酸   | 0.30                       | 1.20                            | 1                | 0.86                       | 4.61-11.0             | 4.30                  | 0.21                            | 0.22                            |
|                  |                            |                                 | 2                | 9.59                       | 3.69-6.44             | 1.63                  | 1.31                            | 1.34                            |
|                  |                            |                                 | 3                | 48.4                       | 4.30-5.23             | 0.68                  | 6.32                            | 6.76                            |
| 2-甲-4-氯丙         | 0.36                       | 1.44                            | 1                | 0.88                       | 5.99-12.7             | 4.21                  | 0.25                            | 0.25                            |

|                         |      |      |   |      |           |      |      |      |
|-------------------------|------|------|---|------|-----------|------|------|------|
| 酸                       |      |      | 2 | 9.48 | 4.30-5.90 | 1.55 | 1.41 | 1.47 |
|                         |      |      | 3 | 48.6 | 2.63-5.35 | 2.41 | 5.45 | 5.96 |
| 2,4-滴丙酸                 | 0.45 | 1.80 | 1 | 0.87 | 8.40-12.1 | 4.42 | 0.25 | 0.26 |
|                         |      |      | 2 | 9.77 | 3.18-7.28 | 1.06 | 1.35 | 1.43 |
|                         |      |      | 3 | 47.3 | 2.86-5.42 | 4.16 | 5.46 | 7.43 |
| 2,4,5—三氯<br>苯氧乙酸        | 0.41 | 1.64 | 1 | 0.96 | 6.48-10.2 | 6.82 | 0.22 | 0.27 |
|                         |      |      | 2 | 9.80 | 2.60-5.20 | 0.57 | 1.11 | 1.19 |
|                         |      |      | 3 | 48.1 | 1.97-5.33 | 1.19 | 5.11 | 5.29 |
| 2,4,5-涕丙酸               | 0.40 | 1.60 | 1 | 1.02 | 7.72-13.4 | 4.94 | 0.31 | 0.31 |
|                         |      |      | 2 | 9.37 | 1.10-5.40 | 4.79 | 0.89 | 1.50 |
|                         |      |      | 3 | 48.3 | 2.19-6.56 | 1.90 | 5.67 | 5.78 |
| 4—(2,4—二<br>氯苯氧)—丁<br>酸 | 0.36 | 1.45 | 1 | 0.99 | 6.35-11.1 | 1.46 | 0.27 | 0.29 |
|                         |      |      | 2 | 9.52 | 3.48-5.96 | 2.19 | 1.30 | 1.32 |
|                         |      |      | 3 | 48.5 | 2.36-6.54 | 0.76 | 5.86 | 6.25 |
| 2-甲-4-氯丁<br>酸           | 0.42 | 1.68 | 1 | 0.99 | 5.15-10.1 | 3.76 | 0.24 | 0.24 |
|                         |      |      | 2 | 9.38 | 3.61-4.32 | 1.44 | 1.05 | 1.07 |
|                         |      |      | 3 | 48.1 | 3.06-5.99 | 1.79 | 6.03 | 6.05 |

结论：从表中可以看出，直接进样法目标化合物的方法检出限为 0.30μg/L~0.45μg/L，测定下限为 1.18-1.80μg/L。方法具有较好的重复性和再现性，实验室间重复性限为：0.21μg/L~6.32μg/L；再现性限为：0.22μg/L~7.43μg/L。

#### 2.1.2 固相萃取法方法检出限、测定下限、精密度数据汇总

表 2-2 为对 6 家实验室直接进样法方法验证结果中检出限、测定下限及精密度的统计分析，其结果如下：

表 2-2 检出限和精密度测试数据汇总表（固相萃取）

| 化合物名称            | 检出<br>限<br>(μg/<br>L) | 测定<br>下限<br>(μg/<br>L) | 精密度统计结果          |               |                    |                        |                  |                  |
|------------------|-----------------------|------------------------|------------------|---------------|--------------------|------------------------|------------------|------------------|
|                  |                       |                        | 加<br>标<br>水<br>平 | 总均值<br>(μg/L) | 实验室内相对<br>标准偏差 (%) | 实验室间<br>相对标准<br>偏差 (%) | 重复性限<br>r (μg/L) | 再现性限<br>R (μg/L) |
| 2-甲基-4-氯苯<br>氧乙酸 | 0.009                 | 0.037                  | 1                | 0.041         | 3.32-7.31          | 1.237                  | 0.006            | 0.007            |
|                  |                       |                        | 2                | 0.473         | 1.28-2.38          | 0.213                  | 0.024            | 0.026            |
|                  |                       |                        | 3                | 0.844         | 0.44-1.09          | 0.181                  | 0.019            | 0.020            |
| 2,4—二氯苯氧<br>乙酸   | 0.006                 | 0.025                  | 1                | 0.0391        | 3.75-6.16          | 1.379                  | 0.006            | 0.006            |
|                  |                       |                        | 2                | 0.48          | 1.03-2.75          | 0.471                  | 0.024            | 0.025            |
|                  |                       |                        | 3                | 0.851         | 0.37-1.15          | 0.263                  | 0.020            | 0.021            |
| 2-甲-4-氯丙<br>酸    | 0.008                 | 0.031                  | 1                | 0.0412        | 4.41-8.45          | 2.120                  | 0.007            | 0.007            |
|                  |                       |                        | 2                | 0.481         | 0.57-2.14          | 0.460                  | 0.021            | 0.022            |
|                  |                       |                        | 3                | 0.863         | 0.79-1.76          | 0.639                  | 0.032            | 0.033            |
| 2,4-滴丙酸          | 0.007                 | 0.027                  | 1                | 0.0386        | 2.58-8.86          | 1.244                  | 0.007            | 0.007            |
|                  |                       |                        | 2                | 0.462         | 1.18-3.33          | 0.515                  | 0.031            | 0.033            |
|                  |                       |                        | 3                | 0.855         | 0.62-1.31          | 0.276                  | 0.025            | 0.026            |

|                     |       |       |   |        |           |       |       |       |
|---------------------|-------|-------|---|--------|-----------|-------|-------|-------|
| 2,4,5—三氯苯<br>氧乙酸    | 0.006 | 0.023 | 1 | 0.0465 | 1.98-4.54 | 2.083 | 0.005 | 0.005 |
|                     |       |       | 2 | 0.486  | 1.06-2.22 | 0.598 | 0.021 | 0.022 |
|                     |       |       | 3 | 0.881  | 0.78-1.69 | 0.235 | 0.030 | 0.031 |
| 2,4,5-涕丙酸           | 0.006 | 0.023 | 1 | 0.0454 | 3.61-6.74 | 1.145 | 0.007 | 0.007 |
|                     |       |       | 2 | 0.489  | 0.91-2.45 | 0.251 | 0.023 | 0.025 |
|                     |       |       | 3 | 0.875  | 0.56-1.63 | 0.167 | 0.027 | 0.029 |
| 4—(2,4—二氯<br>苯氧)—丁酸 | 0.006 | 0.022 | 1 | 0.0422 | 1.41-6.91 | 1.645 | 0.005 | 0.005 |
|                     |       |       | 2 | 0.477  | 0.93-1.73 | 0.762 | 0.018 | 0.019 |
|                     |       |       | 3 | 0.872  | 0.67-1.43 | 0.260 | 0.025 | 0.027 |
| 2-甲-4-氯丁酸           | 0.009 | 0.037 | 1 | 0.0412 | 4.19-6.37 | 2.088 | 0.006 | 0.006 |
|                     |       |       | 2 | 0.466  | 0.81-2.31 | 0.294 | 0.021 | 0.023 |
|                     |       |       | 3 | 0.895  | 0.74-1.27 | 0.330 | 0.025 | 0.026 |

结论：从表中可以看出，固相萃取法目标化合物的方法检出限为0.006μg/L~0.009μg/L，测定下限为0.022μg/L-0.037μg/L。方法具有较好的重复性和再现性，实验室间重复性限为：0.005μg/L~0.032μg/L；再现性限为：0.005μg/L~0.033μg/L。

## 2.2 方法准确度数据汇总

表 2-3 为对 6 家实验室直接进样方法验证结果中的两种实际水样两种加标浓度回收率进行统计分析，其结果如下：

表 2-3 实际样品加标准确度测试数据汇总表（直接进样）

| 化合物名称        | 样品类型 | 加标水平 |      |     |          |
|--------------|------|------|------|-----|----------|
| 2-甲基-4-氯苯氧乙酸 | 废水   | 4    | 90.8 | 2.6 | 90.8±5.2 |
|              |      | 5    | 94.9 | 1.9 | 94.9±3.8 |
|              | 地表水  | 4    | 95.9 | 1.8 | 95.9±3.6 |
|              |      | 5    | 96.3 | 2.0 | 96.3±4.0 |
| 2,4—二氯苯氧乙酸   | 废水   | 4    | 92.2 | 2.0 | 92.2±4.0 |
|              |      | 5    | 93.4 | 2.0 | 93.4±4.0 |
|              | 地表水  | 4    | 97.6 | 1.4 | 97.6±2.8 |
|              |      | 5    | 96.6 | 4.1 | 96.6±8.2 |
| 2-甲-4-氯丙酸    | 废水   | 4    | 92.7 | 1.4 | 92.7±2.8 |
|              |      | 5    | 93.3 | 2.1 | 93.3±4.2 |
|              | 地表水  | 4    | 97.9 | 1.5 | 97.9±3.0 |
|              |      | 5    | 96.1 | 2.2 | 96.1±4.4 |
| 2,4-滴丙酸      | 废水   | 4    | 91.5 | 1.2 | 91.5±2.4 |
|              |      | 5    | 93.6 | 3.8 | 93.6±7.6 |
|              | 地表水  | 4    | 97.1 | 1.9 | 97.1±3.8 |
|              |      | 5    | 97.5 | 1.9 | 97.5±3.8 |

|                 |     |   |      |     |          |
|-----------------|-----|---|------|-----|----------|
| 2,4,5—三氯苯氧乙酸    | 废水  | 4 | 91.1 | 0.9 | 91.1±1.8 |
|                 |     | 5 | 93.5 | 3.0 | 93.5±6.0 |
|                 | 地表水 | 4 | 98.5 | 1.7 | 98.5±3.4 |
|                 |     | 5 | 95.8 | 2.9 | 95.8±5.8 |
| 2,4,5-涕丙酸       | 废水  | 4 | 91.5 | 2.0 | 91.5±4.0 |
|                 |     | 5 | 94.2 | 3.1 | 94.2±6.2 |
|                 | 地表水 | 4 | 99.8 | 1.8 | 99.8±3.6 |
|                 |     | 5 | 97.5 | 4.0 | 97.5±8.0 |
| 4—（2,4—二氯苯氧）—丁酸 | 废水  | 4 | 92.4 | 0.7 | 92.4±1.4 |
|                 |     | 5 | 95.8 | 4.5 | 95.8±9.0 |
|                 | 地表水 | 4 | 97.1 | 1.9 | 97.1±3.8 |
|                 |     | 5 | 96.6 | 1.8 | 96.6±3.6 |
| 2-甲-4-氯丁酸       | 废水  | 4 | 92.2 | 1.0 | 92.2±2.0 |
|                 |     | 5 | 94.8 | 2.4 | 94.8±4.8 |
|                 | 地表水 | 4 | 97.4 | 2.5 | 97.4±5.0 |
|                 |     | 5 | 95.4 | 2.5 | 95.4±5.0 |

结论：从表中可以看出，直接进样法对不同浓度不同基质水样进行加标测定，其加标回收率最终值为 90.8%±5.2%~ 99.8%±3.6%。

表 2-4 为对 6 家实验室固相萃取法方法验证结果中的两种实际水样两种加标浓度回收率进行统计分析，其结果如下：

表 2-4 实际样品加标准确度测试数据汇总表（固相萃取）

| 化合物名称        | 样品类型 | 加标水平 |      |     |          |
|--------------|------|------|------|-----|----------|
| 2-甲基-4-氯苯氧乙酸 | 地表水  | 4    | 83.8 | 1.7 | 83.8±3.4 |
|              |      | 5    | 85.7 | 0.4 | 85.7±0.8 |
|              | 废水   | 4    | 81.3 | 0.9 | 81.3±1.8 |
|              |      | 5    | 76.4 | 0.7 | 76.4±1.4 |
| 2,4—二氯苯氧乙酸   | 地表水  | 4    | 80.4 | 0.9 | 80.4±1.8 |
|              |      | 5    | 87.3 | 0.5 | 87.3±1.0 |
|              | 废水   | 4    | 81.1 | 1.8 | 81.1±3.6 |
|              |      | 5    | 78.2 | 0.9 | 78.2±1.8 |
| 2-甲-4-氯丙酸    | 地表水  | 4    | 82.2 | 0.9 | 82.2±1.8 |
|              |      | 5    | 85.4 | 0.5 | 85.4±1.0 |
|              | 废水   | 4    | 80.0 | 1.2 | 80.0±2.4 |
|              |      | 5    | 80.5 | 0.8 | 80.5±1.6 |
| 2,4-滴丙酸      | 地表水  | 4    | 85.4 | 1.9 | 85.4±3.8 |
|              |      | 5    | 87.5 | 0.6 | 87.5±1.2 |
|              | 废水   | 4    | 76.4 | 1.6 | 76.4±3.2 |
|              |      | 5    | 76.6 | 0.6 | 76.6±1.2 |
| 2,4,5—三氯苯氧乙酸 | 地表水  | 4    | 87.5 | 1.5 | 87.5±3.0 |

|                 |     |   |      |     |          |
|-----------------|-----|---|------|-----|----------|
|                 | 废水  | 5 | 87.3 | 0.4 | 87.3±0.8 |
|                 |     | 4 | 75.9 | 0.7 | 75.9±1.4 |
|                 |     | 5 | 80.0 | 0.7 | 80.0±1.4 |
| 2,4,5-涕丙酸       | 地表水 | 4 | 84.5 | 1.5 | 84.5±3.0 |
|                 |     | 5 | 87.2 | 0.5 | 87.2±1.0 |
|                 | 废水  | 4 | 80.4 | 1.1 | 80.4±2.2 |
|                 |     | 5 | 80.2 | 0.4 | 80.2±0.8 |
|                 |     |   |      |     |          |
| 4—(2,4—二氯苯氧)—丁酸 | 地表水 | 4 | 82.8 | 0.8 | 82.8±1.6 |
|                 |     | 5 | 87.0 | 0.3 | 87.0±0.6 |
|                 | 废水  | 4 | 81.5 | 1.4 | 81.5±2.8 |
|                 |     | 5 | 81.8 | 0.3 | 81.8±0.6 |
|                 |     |   |      |     |          |
| 2-甲-4-氯丁酸       | 地表水 | 4 | 83.8 | 0.9 | 83.8±1.8 |
|                 |     | 5 | 89.3 | 0.5 | 89.3±1.0 |
|                 | 废水  | 4 | 81.0 | 1.7 | 81.0±3.4 |
|                 |     | 5 | 80.6 | 0.7 | 80.6±1.4 |
|                 |     |   |      |     |          |

结论：从表中可以看出，对不同浓度不同基质水样进行加标测定，其加标回收率最终值为75.9%±1.4%~ 89.3%±1.0%。

### 2.3 方法特性指标汇总表

表 2-5 为对 6 家实验室直接进样方法验证结果的方法特性指标，其结果如下：

表 2-5 方法特性指标汇总表(直接进样)

| 化合物名称        | 检出限<br>(μg/L) | 加标水<br>平 | 重复性限<br>r (μg/L) | 再现性限<br>R (μg/L) | 地表水加标回<br>收率 | 废水加标回<br>收率 |
|--------------|---------------|----------|------------------|------------------|--------------|-------------|
| 2-甲基-4-氯苯氧乙酸 | 0.44          | 1        | 0.25             | 0.26             | —            | —           |
|              |               | 2        | 1.06             | 1.18             | —            | —           |
|              |               | 3        | 5.96             | 6.22             | —            | —           |
|              |               | 4        | —                | —                | 95.9±3.6     | 90.8±5.2    |
|              |               | 5        | —                | —                | 96.3±4.0     | 94.9±3.8    |
| 2,4—二氯苯氧乙酸   | 0.30          | 1        | 0.21             | 0.22             | —            | —           |
|              |               | 2        | 1.31             | 1.34             | —            | —           |
|              |               | 3        | 6.32             | 6.76             | —            | —           |
|              |               | 4        | —                | —                | 97.6±2.8     | 92.2±4.0    |
|              |               | 5        | —                | —                | 96.6±8.2     | 93.4±4.0    |
| 2-甲-4-氯丙酸    | 0.36          | 1        | 0.25             | 0.25             | —            | —           |
|              |               | 2        | 1.41             | 1.47             | —            | —           |
|              |               | 3        | 5.45             | 5.96             | —            | —           |
|              |               | 4        | —                | —                | 97.9±3.0     | 92.7±2.8    |
|              |               | 5        | —                | —                | 96.1±4.4     | 93.3±4.2    |
| 2,4-滴丙酸      | 0.45          | 1        | 0.25             | 0.26             | —            | —           |
|              |               | 2        | 1.35             | 1.43             | —            | —           |

|                     |      |   |      |      |          |          |
|---------------------|------|---|------|------|----------|----------|
|                     |      | 3 | 5.46 | 7.43 | —        | —        |
|                     |      | 4 | —    | —    | 97.1±3.8 | 91.5±2.4 |
|                     |      | 5 | —    | —    | 97.5±3.8 | 93.6±7.6 |
| 2,4,5—三氯苯氧乙酸        | 0.41 | 1 | 0.22 | 0.27 | —        | —        |
|                     |      | 2 | 1.11 | 1.19 | —        | —        |
|                     |      | 3 | 5.11 | 5.29 | —        | —        |
|                     |      | 4 | —    | —    | 98.5±3.4 | 91.1±1.8 |
|                     |      | 5 | —    | —    | 95.8±5.8 | 93.5±6.0 |
| 2,4,5-涕丙酸           | 0.40 | 1 | 0.31 | 0.31 | —        | —        |
|                     |      | 2 | 0.89 | 1.50 | —        | —        |
|                     |      | 3 | 5.67 | 5.78 | —        | —        |
|                     |      | 4 | —    | —    | 99.8±3.6 | 91.5±4.0 |
|                     |      | 5 | —    | —    | 97.5±8.0 | 94.2±6.2 |
| 4—(2,4—二氯苯氧)—<br>丁酸 | 0.36 | 1 | 0.27 | 0.29 | —        | —        |
|                     |      | 2 | 1.30 | 1.32 | —        | —        |
|                     |      | 3 | 5.86 | 6.25 | —        | —        |
|                     |      | 4 | —    | —    | 97.1±3.8 | 92.4±1.4 |
|                     |      | 5 | —    | —    | 96.6±3.6 | 95.8±9.0 |
| 2-甲-4-氯丁酸           | 0.42 | 1 | 0.24 | 0.24 | —        | —        |
|                     |      | 2 | 1.05 | 1.07 | —        | —        |
|                     |      | 3 | 6.03 | 6.05 | —        | —        |
|                     |      | 4 | —    | —    | 97.4±5.0 | 92.2±2.0 |
|                     |      | 5 | —    | —    | 95.4±5.0 | 94.8±4.8 |

表 2-6 为对 6 家实验室固相萃取法方法验证结果的方法特性指标，其结果如下：

表 2-6 方法特性指标汇总表(固相萃取)

| 化合物名称            | 检出限<br>(ng/L) | 加标水<br>平 | 重复性限 r<br>(μg/L) | 再现性限<br>R (μg/L) | 地表水加标回<br>收率 | 废水加标回<br>收率 |
|------------------|---------------|----------|------------------|------------------|--------------|-------------|
| 2-甲基-4-氯苯氧<br>乙酸 | 0.009         | 1        | 0.006            | 0.007            | —            | —           |
|                  |               | 2        | 0.024            | 0.026            | —            | —           |
|                  |               | 3        | 0.019            | 0.020            | —            | —           |
|                  |               | 4        | —                | —                | 83.8±3.4     | 81.3±1.8    |
|                  |               | 5        | —                | —                | 85.7±0.8     | 76.4±1.4    |
| 2,4—二氯苯氧乙<br>酸   | 0.006         | 1        | 0.006            | 0.006            | —            | —           |
|                  |               | 2        | 0.024            | 0.025            | —            | —           |
|                  |               | 3        | 0.020            | 0.021            | —            | —           |
|                  |               | 4        | —                | —                | 80.4±1.8     | 81.1±3.6    |
|                  |               | 5        | —                | —                | 87.3±1.0     | 78.2±1.8    |
| 2-甲-4-氯丙酸        | 0.008         | 1        | 0.007            | 0.007            | —            | —           |
|                  |               | 2        | 0.021            | 0.022            | —            | —           |
|                  |               | 3        | 0.032            | 0.033            | —            | —           |

|                 |       |   |       |       |          |          |
|-----------------|-------|---|-------|-------|----------|----------|
|                 |       | 4 | —     | —     | 82.2±1.8 | 80.0±2.4 |
|                 |       | 5 | —     | —     | 85.4±1.0 | 80.5±1.6 |
| 2,4-滴丙酸         | 0.007 | 1 | 0.007 | 0.007 | —        | —        |
|                 |       | 2 | 0.031 | 0.033 | —        | —        |
|                 |       | 3 | 0.025 | 0.026 | —        | —        |
|                 |       | 4 | —     | —     | 85.4±3.8 | 76.4±3.2 |
|                 |       | 5 | —     | —     | 87.5±1.2 | 76.6±1.2 |
| 2,4,5—三氯苯氧乙酸    | 0.006 | 1 | 0.005 | 0.005 | —        | —        |
|                 |       | 2 | 0.021 | 0.022 | —        | —        |
|                 |       | 3 | 0.030 | 0.031 | —        | —        |
|                 |       | 4 | —     | —     | 87.5±3.0 | 75.9±1.4 |
|                 |       | 5 | —     | —     | 87.3±0.8 | 80.0±1.4 |
| 2,4,5-涕丙酸       | 0.006 | 1 | 0.007 | 0.007 | —        | —        |
|                 |       | 2 | 0.023 | 0.025 | —        | —        |
|                 |       | 3 | 0.027 | 0.029 | —        | —        |
|                 |       | 4 | —     | —     | 84.5±3.0 | 80.4±2.2 |
|                 |       | 5 | —     | —     | 87.2±1.0 | 80.2±0.8 |
| 4—（2,4—二氯苯氧）—丁酸 | 0.006 | 1 | 0.005 | 0.005 | —        | —        |
|                 |       | 2 | 0.018 | 0.019 | —        | —        |
|                 |       | 3 | 0.025 | 0.027 | —        | —        |
|                 |       | 4 | —     | —     | 82.8±1.6 | 81.5±2.8 |
|                 |       | 5 | —     | —     | 87.0±0.6 | 81.8±0.6 |
| 2-甲-4-氯丁酸       | 0.009 | 1 | 0.006 | 0.006 | —        | —        |
|                 |       | 2 | 0.021 | 0.023 | —        | —        |
|                 |       | 3 | 0.025 | 0.026 | —        | —        |
|                 |       | 4 | —     | —     | 83.8±1.8 | 81.0±3.4 |
|                 |       | 5 | —     | —     | 89.3±1.0 | 80.6±1.4 |

### 3 方法验证结论

- （1）本课题组在进行方法验证报告数据统计时，所有数据全部采用，未进行取舍。
- （2）6家实验室验证结果表明，直接进样法目标化合物的方法检出限为0.30μg/L～0.45μg/L，测定下限为1.18-1.80μg/L。方法具有较好的重复性和再现性，实验室间重复性限为：0.21μg/L～6.32μg/L；再现性限为：0.22μg/L～7.43μg/L。对不同浓度不同基质水样进行加标测定，其加标回收率最终值为90.8%±5.2%～99.8%±3.6%。固相萃取法目标化合物的方法检出限为0.006μg/L～0.009μg/L，测定下限为0.022μg/L-0.037μg/L。方法具有较好的重复性和再现性，实验室间重复性限为：0.005μg/L～0.032μg/L；再现性限为：0.005μg/L～0.033μg/L。对不同浓度不同基质水样进行加标测定，其加标回收率最终值为75.9%±1.4%～89.3%±1.0%。

(3) 从方法验证结果可以看出, 直接进样法测定 2,4-D 检出限就为 0.36 $\mu$ g/L, 远低于我国水环境质量评价标准中国《生活饮用水水质标准》中 2,4-D 限值为 0.03mg/L, 也低于世界卫生组织 (WHO) 饮用水标准及美国联邦和各州饮用水标准, 所以本方法检出限满足现在及以后环保标准的要求。方法的各项特性指标能达到预期要求。