

附件 5

《水质 硝基酚类化合物的测定 液相色谱-三重四极杆质谱法（征求意见稿）》 编制说明

《水质 硝基酚类化合物的测定 液相色谱-三重四极杆质谱法》

标准编制组

二〇一八年三月

项目名称：水质 硝基酚类化合物的测定 液相色谱-三重四极杆质谱法

项目统一编号：2014-35

承担单位：四川省环境监测总站

编制组主要成员：罗碧容、赵云芝、潘乐丹、万旭、钱蜀、熊杰

标准所技术管理负责人：张虞、雷晶、周羽化

环境监测司项目负责人：张宗祥、张朔、曹勤

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	硝基酚类化合物的环境危害.....	2
2.2	相关环保标准和环保工作的需要.....	4
3	国内外相关分析方法研究.....	5
3.1	主要国家、地区及国际组织相关标准方法研究.....	5
3.2	国内相关标准分析方法研究.....	6
3.3	分析方法研究进展.....	7
4	标准制修订的基本原则和技术路线.....	8
4.1	标准制修订的基本原则.....	8
4.2	标准制修订的技术路线.....	8
5	方法研究报告.....	11
5.1	方法研究的目标.....	11
5.2	方法原理.....	11
5.3	试剂和材料.....	11
5.4	仪器和设备.....	13
5.5	样品.....	13
5.6	分析步骤.....	15
5.7	结果计算与表示.....	35
5.8	质量保证和质量控制.....	36
6	方法验证.....	37
6.1	方法验证方案.....	37
6.2	方法验证过程及结论.....	39
7	与开题报告差异说明.....	40
8	标准的实施建议.....	41
9	参考文献.....	41
附一	方法验证报告.....	42

《水质 硝基酚类化合物的测定 液相色谱-三重四极杆质谱法》编制说明

1 项目背景

1.1 任务来源

根据国家环保部下达的《关于开展 2014 年度国家环境保护标准项目实施工作的通知》（环办函〔2014〕411 号），四川省环境监测总站承担了《水质 苦味酸的测定 液相色谱-质谱法》标准制修订任务，项目统一编号为 2014-35。

1.2 工作过程

1.2.1 成立标准编制组，查询国内外相关标准和文献资料

2014 年 6 月，四川省环境监测总站接到制订《水质 苦味酸的测定 液相色谱-质谱法》的任务以后，成立了标准编制组。标准编制组查询和收集了国内外相关标准和文献资料。通过调研了解到目前国外对硝基酚类化合物的测定的标准方法有 ISO 17495-2001、EPA 8270、EPA 8041A、EPA 8041、EPA 604、EPA 528 等，这些方法适合不同环境基体中硝基酚化合物或半挥发性有机物的测定。目前国内涉及到硝基酚类测定的标准方法有 HJ 744-2015、HJ 676-2013、GB/T 5750.8-2006 及 GB 14470.2-2002。这些国内外方法采用的是气相色谱法、气相色谱-质谱法和分光光度法，采用液相色谱-三重四极杆质谱法测定水中硝基酚类的分析方法目前还是空白。

在文献资料调研的基础上，标准编制组对方法前处理、仪器分析条件等实验进行了初步研究。结合文献调研及初步研究结果，2014 年 9 月编制完成了《水质 苦味酸的测定 液相色谱-质谱法》的开题论证报告和标准文本草案。

1.2.2 开题汇报，确定标准制订技术路线，制订原则

2015 年 1 月，标准编制组进行了开题汇报，经论证委员会质询和讨论，建议将本标准名称改为《水质 硝基酚类的测定 液相色谱-三重四极杆质谱法》，并确定了本标准的具体内容、原则、技术路线等内容，明确了 4 种水中的硝基酚类为本标准的分析对象：2-硝基酚、4-硝基酚、2,4-二硝基酚、2,4,6-三硝基酚。要求完善目标物的理化性质和相关标准文献调研，研究内容中补充样品保存和制备，优化色谱条件和质谱条件，围绕控制标准建立定性和定量方法，选择有针对性的样品开展实验室内和实验室间验证，实验室间方法验证要考虑仪器的覆盖性和实验室水平的差异。

1.2.3 编写标准文本草案和编制说明

2014 年～2015 年标准编制组经过大量文献调研和基础实验，建立了液相色谱-三重四极

杆质谱法测定水中硝基酚类的方法，编制完成了《水质 硝基酚类的测定 液相色谱-三重四极杆质谱法》标准方法文本草案、编制说明以及方法验证方案，并送专家函审。

1.2.4 方法验证工作

2015年8月，组织了六家有资质的实验室进行方法验证，于2016年3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 硝基酚类化合物的测定 液相色谱-三重四极杆质谱法》验证汇总报告。

1.2.5 编写标准征求意见稿和编制说明

2016年3月至2016年5月，编写了《水质 硝基酚类化合物的测定 液相色谱-三重四极杆质谱法》的标准文本征求意见稿及编制说明。

2016年7月，召开了征求意见前的专家研讨会，专家委员对征求意见稿初稿提出了修改建议。2016年8月至2016年10月，按照研讨会专家意见补充了样品保存条件实验，细化样品净化时pH的影响等条件实验以及高浓度火工药剂污水处理站废水的基体加标的精密度、准确度的实验室内验证实验；请各验证单位提交了实验室的仪器分析条件，补充在验证报告中；同时按照《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》（HJ 168-2010）和《环境保护标准编制出版技术指南》（HJ 565-2010）对标准文本进行了编辑性修改。

1.2.6 召开征求意见技术审查会

根据标准制修订管理的要求，2017年4月召开征求意见技术审查会，专家委员会给出了以下意见：在编制说明中质量控制指标应按实际验证结果确定；标准文本中适用范围增加生活污水，增加空白试验，精密度应增加实际样品相关数据；严格按照《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》（HJ168-2010）和《环境保护标准编制出版技术指南》（HJ 565-2010）的要求，对标准文本和编制说明进行编辑性修改。标准编制组按照审查会专家意见对征求意见稿标准文本和编制说明进行了修改，修改后提交标准文本及编制说明征求意见稿。

2 标准制修订的必要性

2.1 硝基酚类化合物的环境危害

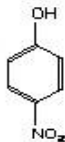
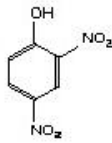
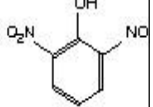
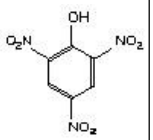
2.1.1 硝基酚类化合物的基本理化性质

硝基酚类化合物均为淡黄色或黄色晶体，微溶于水，可溶于乙醇、乙醚、氯仿等有机溶剂。有较强的毒性，其稀的水溶液在酸性时无色，碱性时为黄色，可用作单色指示剂。硝基酚类化合物的分子结构受硝基吸电子效应的影响而有很强的酸性，刺激性比较强。如苦味酸，化学名称为2,4,6-三硝基苯酚，是苯酚的三硝基取代物，也是硝基酚类化合物中的一种，受三个硝基吸电子效应的影响而有很强的酸性，黄色晶体，味很苦，不易吸湿。硝基酚类化合物是一类重要的有机化工原料及产品，广泛应用于炸药、农药、杀虫剂、染料、胶黏剂、防腐剂、医药、合成树脂、橡胶促进剂等。

由于在苯环上的硝基取代位置或个数不同，形成了不同性质的硝基酚类化合物。本标准

涉及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^[1]

化合物	英文名称	CAS号	分子量	分子式	结构式	理化性质	用途
4-硝基酚	4-Nitrophenol	100-02-7	139.1	C ₆ H ₅ NO ₃		无色或淡黄色柱状结晶。溶于水（25℃时溶解度16 g/L）溶于乙醇、乙醚、丙酮等。熔点114~116℃（升华），沸点279℃（分解）。	用于制药、染料及有机合成。
2,4-二硝基酚	2,4-Di nitrophenol	51-28-5	184.1	C ₆ H ₄ N ₂ O ₅		淡黄色至黄色结晶性粉末。易燃。溶于水（18℃时溶解度5.6 g/L），溶于乙醇、乙醚、丙酮、氯仿和苯。熔点115~116℃，沸点升华。	用于制备染料、苦味酸、显像剂和炸药。
2,6-二硝基酚	2,6-Di nitrophenol	573-56-8	184.1	C ₆ H ₄ N ₂ O ₅		淡黄色至黄色结晶，熔点52~61℃，微溶于热水及冷醇，易溶于热醇、乙醚、氯仿等有机溶剂	用于有机合成，用作酸碱指示剂的变色范围是pH为2.4（无色）-4.0（黄色）。
2,4,6-三硝基酚（苦味酸）	2,4,6-Trinitrophenol (Picric acid)	88-89-1	229.1	C ₆ H ₃ N ₃ O ₇		黄色针状或块状结晶。无臭，味极苦，干燥时易爆炸。溶于水（溶解度14 g/L），溶于乙醇、乙醚、苯和氯仿。相对密度1.767，熔点122.3℃，沸点300℃以上（升华），闪点150℃。	用于制备染料、炸药、医药，也是有机合成的重要中间体。常用于有机碱的离析和提纯。

2.1.2 硝基酚类化合物的环境危害

硝基酚类化合物对人和哺乳动物都有毒性，在生物体内易被转化为亚硝基和羟胺基衍生物，这些衍生物可生成铁血红蛋白或亚硝胺，前者能与氧结合，后者是致癌物。人体摄入一定量时，可出现急性中毒症状，如皮肤潮红、口渴、大汗、烦躁不安、全身无力、胸闷、心率和呼吸加快、体温升高（可达40℃以上）、抽搐、肌肉强直，以致昏迷，最后可因血压下降、肺及脑水肿而死亡。长期饮用被其污染的水，可引起头昏、出疹、瘙痒、贫血及各种神经系统症状。硝基酚类化合物还能直接作用于能量代谢过程，可使细胞氧化过程增强，磷酸化过程抑制。因此，硝基酚类化合物的环境危害越来越被重视，如2-硝基酚、4-硝基酚、2,4-二硝基酚与4,6-二硝基-2-甲基酚，被美国环保署列入“优先控制污染物名单”；4-硝基酚被我国列入环境“优先污染物黑名单”。

由于苯环上硝基的吸电子作用，苯环上形成了 π 电子的缺电子特性，使好氧微生物加氧酶所催化的亲电子氧化攻击受阻，从而使硝基芳香族化合物难以实现好氧微生物降解，且该类物质的生物降解性能和取代基团的数量有关。随着硝基数目的增加，苯环上 π 电子的缺电子特性增强，显示出了高度的异型生物质特征，生物降解难度加大。单取代的硝基酚可以实现生物氧化降解，但是多硝基取代的硝基酚化合物，如2,4,6-三硝基酚显示出了很大的降解难度。这些难降解物质的存在，不仅难以实现开环氧化降解，且对生物处理系统产生了很大的毒害作用，造成处理效率降低，甚至微生物死亡。因此，这类化合物可在环境中持续存在并可能在食物链中积累，对人体和生物有极强的毒害作用，并引发严重的环境污染问题。

2.2 相关环保标准和环保工作的需要

国外的水质标准中没有关于硝基酚类的控制标准，主要以酚类、氯酚类的单一化合物（五氯酚、2,4,6-三氯酚等）为控制指标。如《日本生活饮用水水质标准》（1993年）中酚类的指标值是0.005 mg/L，世界卫生组织《饮用水水质标准》第二版中五氯酚的指标值是9 μ g/L，美国环保署（USEPA）《国家水质标准》（2009）中规定地表水中五氯酚的指标值是19 μ g/L。

目前国家环境保护标准体系中关于硝基酚类的环境质量标准和排放标准主要是《地表水环境质量标准》（GB 3838-2002）和《兵器工业水污染物排放标准 火工药剂》（GB 14470.2-2002）。其中，《地表水环境质量标准》（GB 3838-2002）中规定了地表水特定项目中苦味酸的标准限值为0.5 mg/L，监测方法为气相色谱法，来源于《生活饮用水标准检验方法 有机物指标》（GB/T 5750.8-2006）。《兵器工业水污染物排放标准 火工药剂》（GB 14470.2-2002）中规定硝基酚类（以苦味酸计）排放限值在3.0 mg/L~6.0 mg/L之间，分析方法为分光光度法。而其他环境标准中多数以挥发酚（以苯酚计）或苯酚、五氯酚、2,4-二氯酚、2,4,6-三氯酚等指标来控制酚类的污染，如《污水综合排放标准》（GB 8978-1996）、《地下水质量标准》（GB/T 14848-93）等。硝基酚类化合物种类繁多，对水体环境的危害程度又各异，测定总量不能全面反映水质受污染状况。因此仍需对毒害性较强的硝基酚类化合物单独制订具体的分析方法标准。涉及含硝基酚类的环境质量标准与排放标准见表2。

表2 涉及硝基酚类的环境质量标准与排放标准

标准名称	标准目标化合物	控制限值	
地表水环境质量标准 (GB 3838-2002)	苦味酸	0.5 mg/L	
兵器工业水污染物排放标准 火工药剂 (GB 14470.2-2002)	硝基酚类（以苦味酸计）	2003年6月30日前建成投产的企业	
		二硝基重氮酚产品	6.0 mg/L
		三硝基间苯二酚铅产品	4.0 mg/L
		D.S 共沉淀起爆药产品	4.0 mg/L
		K.D 复盐起爆药产品	4.0 mg/L
		三硝基间苯二酚产品	4.0 mg/L

标准名称	标准目标化合物	控制限值	
		2003年7月1日起建设的企业	
		二硝基重氮酚产品	3.0 mg/L
		三硝基间苯二酚产品	3.0 mg/L
		D.S 共沉淀起爆药产品	3.0 mg/L
		K.D 复盐起爆药产品	3.0 mg/L
		三硝基间苯二酚产品	3.0 mg/L

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标准方法研究

国外对水中硝基酚类化合物的测定方法，主要是美国EPA方法以及相关文献涉及较多。国际标准化组织（ISO）方法中ISO 17495-2001方法是针对水中硝基酚类化合物的测定方法。美国材料与试验协会（ASTM）、日本标准化组织（JIS）以及欧盟方法对水中硝基酚类化合物测定的方法涉及较少。主要国家、地区及国际组织关于硝基酚类化合物的标准方法见表3。

由表3知，国外标准方法测定水中硝基酚类化合物大多采用液液萃取、固相萃取、衍生化前处理，然后结合气相色谱法及气相色谱-质谱法进行分析，涉及十几种硝基酚类化合物。

表3 国外及国际组织标准方法

方法来源	方法名称	涉及硝基酚类化合物	前处理方法	分析方法	检出限	适用范围
EPA 528	Determination of Phenols in Drinking Water by Solid Phase Extraction and Capillary Column Gas Chromatography Mass Spectrometry (GC MS)	2-硝基酚、2,4-二硝基酚、4-硝基酚、2-甲基-4,6-二硝基酚	1 L水样，固相萃取(500 mg，改性聚苯乙烯二乙烯苯共聚物)，二氯甲烷洗脱。	毛细管柱气相色谱/质谱法	0.026~0.42 µg/L	饮用水
EPA 604	Methods for organic chemical analysis of municipal and Industrial wastewater Method 604-phenols	2,4-二硝基酚、2-甲基-4,6-二硝基酚、2-硝基酚、4-硝基酚	1 L水样，二氯甲烷液液萃取、浓缩、转换溶剂为异丙醇（≤10 ml）	气相色谱法（FID）（GC-ECD、GC-MS辅助分析）	0.45~16.0 µg/L	市政和工业废水
EPA 8041A	PHENOLS BY GAS CHROMATOGRAPHY	2,4-二硝基酚、2-仲丁基-4,6-二硝基酚、2-甲基-4,6-二硝基酚、4-硝基酚	应用液液萃取（EPA 3510C）、连续液-液萃取（EPA 3520C）、索氏提取（EPA 3540C）、超声波萃取（EPA 3550C）、固废稀	气相色谱法（FID）、气相色谱法（ECD）、单柱或双柱	—	固废、土壤、水样等

			释萃取法（EPA 3580A）进行浓缩富集，或者转换溶剂为异丙醇后分析，或者用重氮甲烷或五氟苄基溴衍生化后分析。	分析		
EPA 8270D	Semivolatile Organic Compounds by Gas Chromatography-Mass Spectrometry	2-环己基-4,6-二硝基酚、2-甲基-4,6-二硝基酚、2,4-二硝基酚、2-硝基酚、4-硝基酚	应用液液萃取（EPA 3510C）、连续液-液萃取（EPA 3520C）、索氏提取（EPA 3540C/3541）、超声波萃取（EPA 3550C）、固废稀释萃取法（EPA 3580A）进行浓缩、富集或净化后进样分析。	气相色谱-质谱法（GC-MS）	—	固废、土壤、气样、水样等
ISO 17495-2001	Water quality -Determination of selected nitrophenols — Method by solid-phase extraction and gas chromatography with mass spectrometric detection	2-硝基酚、3-硝基酚、4-硝基酚、4-甲基-2-硝基酚、3-甲基-4-硝基酚、5-甲基-2-硝基酚、3-甲基-2-硝基酚、2,4-二硝基酚、2,5-二硝基酚、2,6-二硝基酚、6-甲基-2,4-二硝基酚、2,6-二甲基-4-硝基酚、6-硝基-2,4-二氯酚、4-硝基-2,6-二氯酚	固相萃取后重氮甲烷衍生化	气相色谱-质谱法（GC-MS）	0.5～1.3 µg/L	饮用水、地下水、地表水

3.2 国内相关标准分析方法研究

国内标准方法体系中，涉及硝基酚类化合物的标准方法很少，所涵盖的组分也比较少，主要在《水和废水监测分析方法》（第四版）中半挥发性有机物的测定气相色谱-质谱法、《水质 酚类化合物的测定 气相色谱-质谱法》（HJ 744-2015）、《水质 酚类化合物的测定 液液萃取/气相色谱法》（HJ 676-2013）、《生活饮用水标准检验方法 有机物指标》（GB/T 5750.8-2006）及《火工药剂废水中硝基酚类的分析方法》（GB 14470.2-2002）中有针对部分硝基酚类化合物的分析方法。

在《水质 酚类化合物的测定 气相色谱-质谱法》（HJ 744-2015）标准中，涉及到的目标化合物有苯酚、甲酚类、氯酚类、硝基酚类，其中硝基酚类化合物只有1种：4-硝基酚。该方法在酸性条件下（ $\text{pH} \leq 1$ ）采用液液萃取或固相萃取法提取水样中的酚类化合物，经五氟苄基溴衍生化后用气相色谱-质谱法（GC-MS）进行检测。适用于地表水、地下水、生活污水和工业废水中苯酚、2-氯苯酚、4-氯苯酚、五氯酚、2,4-二氯苯酚、2,6-二氯苯酚、2,4,6-三氯苯酚、2,4,5-三氯苯酚、2,3,4,6-四氯苯酚、4-硝基酚、2-甲基酚、3-甲酚、4-甲酚、2,4-二甲基酚14种酚类化合物的测定。4-硝基酚的检出限为0.2 µg/L。

在《水质 酚类化合物的测定 液液萃取/气相色谱法》（HJ 676-2013）标准中，涉及到的目标化合物有苯酚、甲酚类、氯酚类、硝基酚类。其中，硝基酚类化合物有2-硝基酚、

4-硝基酚、2,4-二硝基酚和2-甲基-4,6-二硝基酚4种。该方法在酸性条件下 ($\text{pH}<2$) 采用二氯甲烷/乙酸乙酯混合溶剂萃取水样中的酚类化合物, 浓缩后的萃取液采用气相色谱氢火焰检测器检测。适用于地表水、地下水、工业废水及生活污水中苯酚、3-甲酚、2,4-二甲酚、2-氯酚、4-氯酚、4-氯-3-甲酚、2,4-二氯酚、2,4,6-三氯酚、五氯酚、2-硝基酚、4-硝基酚、2,4-二硝基酚和2-甲基-4,6-二硝基酚等13种酚类化合物的测定。4种硝基酚的检出限分别为1.1 $\mu\text{g/L}$ 、1.2 $\mu\text{g/L}$ 、3.4 $\mu\text{g/L}$ 、3.1 $\mu\text{g/L}$ 。

在《水和废水监测分析方法》(第四版)中半挥发性有机物的测定(气相色谱-质谱法)中, 涉及到的目标化合物有硝基酚类、苯酚类、氯酚类、苯胺类、卤代烃类、硝基苯类、多环芳烃类等。其中, 涉及到的硝基酚类化合物有5种, 分别是2-硝基酚、4-硝基酚、2,4-二硝基酚、2,6-二硝基酚、2-甲基-4,6-二硝基酚。该方法分别在碱性和酸性条件下, 以二氯甲烷萃取水和废水中的半挥发性有机化合物, 浓缩后进行气相色谱-质谱法测定, 5种硝基酚类化合物的方法检出限分别为3.6 $\mu\text{g/L}$ 、2.4 $\mu\text{g/L}$ 、42 $\mu\text{g/L}$ 、50 $\mu\text{g/L}$ 、24 $\mu\text{g/L}$ 。

在《生活饮用水标准检验方法 有机物指标》(GB/T 5750.8-2006)标准中, 涉及到的目标化合物只有苦味酸一种。该方法原理为水中苦味酸与次氯酸钠在室温下反应30 min, 生成氯化苦(NO_2CCl_3), 然后用苯萃取, 用带有电子捕获检测器的气相色谱仪分离和测定, 该方法取样10 ml, 最低检测浓度为1 $\mu\text{g/L}$, 回收率为92.9%~105%, 相对标准偏差均小于5%。

《火工药剂废水中硝基酚类的分析方法》(GB 14470.2-2002)采用分光光度法测定硝基酚类总量(以苦味酸计), 不能建立对每个化合物的专一的化学反应, 而且干扰较多。该方法利用火工药剂废水中的硝基酚类化合物能与三辛基甲基氯化铵生成离子缔合物, 且其中几种主要硝基酚与之生成的离子缔合物在410 nm波长处有相近吸光系数的特征, 然后经二氯甲烷萃取, 分光光度法测定。

3.3 分析方法研究进展

根据国内外标准方法及相关文献报道, 测定水中硝基酚类化合物主要采用分光光度法、电化学法、液相色谱法、气相色谱法、气相色谱-质谱法等分析方法, 这些方法中大多需要液液萃取、固相萃取、固相微萃取、衍生化、浓缩等前处理步骤。因苦味酸极性很强, 涉及苦味酸的分析方法只有液相色谱法和分光光度法, 若用气相色谱或气相色谱-质谱法则需要衍生化处理。

刘玉、张同来等人^[9]用固相萃取-超高效液相色谱法测定兵器工业生产废水中14种硝基酚类化合物。该方法的目标化合物有2-硝基间苯三酚、2-硝基-1,2-苯二酚、2,4,6-三硝基间苯三酚、1,2-二羟基-4-硝基苯、2,4,6-三硝基间苯二酚、2-硝基苯酚、2-硝基间苯二酚、4-硝基苯酚、4,6-二硝基间苯二酚、2,4,6-三硝基苯酚、2,4-二硝基苯酚、2,3-二硝基苯酚、2,5-二硝基苯酚、2,6-二硝基苯酚; 该方法采用固相萃取柱富集, 浓缩, 经超高效液相色谱-二极管阵列检测器检测, 14种硝基酚的检出限为0.02~0.04 mg/L, 回收率为82.5%~104.8%。

穆肃^[10]用固相萃取-气相色谱/质谱法测定水中12种硝基酚类化合物。该方法的目标化合物有2-硝基酚、3-硝基酚、4-硝基酚、2,4-二硝基酚、2,5-二硝基酚、2,6-二硝基酚、4-甲基-2-硝基酚、3-甲基-4-硝基酚、5-甲基-2-硝基酚、3-甲基-2-硝基酚、6-甲基-2,4-二硝基酚、2,6-二甲基-4-硝基酚。该方法采用固相萃取柱富集, 浓缩, 经气相色谱-质谱法分析, 12种硝基

酚的检出限为0.6~1.1 µg/L，回收率为71.6%~87.4%。

张军、王晶晶等人^[11]采用固相微萃取处理废水样品，用高效液相色谱法测定水中10种硝基酚类化合物。该方法的目标化合物有4-硝基酚、2-硝基酚、3-甲基-4-硝基酚、2,6-二硝基酚、2,4-二硝基酚、3-甲基-2-硝基酚、2,4,6-三硝基间苯二酚、2,4,6-三硝基酚、4,6-二硝基邻甲酚、2-环己基-4,6-二硝基酚。该方法使用60 µm PDMS/DVB（吸附剂型）萃取头进行固相微萃取，经高效液相色谱-二极管阵列检测器检测，10种硝基酚的检出限为5~39 µg/L，回收率为49.3%~82.9%。

任雪冬、吕蓉等人^[12]用固相萃取-气相色谱质谱法测定水中11种酚类化合物。其中涉及硝基酚类化合物有2-硝基酚、4-硝基酚、2,4-二硝基酚和2-甲基-4,6-二硝基酚。该方法使用ODS C18固相萃取小柱进行富集，浓缩后，气相色谱-质谱法分析，用选择离子进行检测，4种硝基酚类化合物的检出限为0.14~3.12 µg/L，加标回收率在70%~116%之间，相对标准偏差为1.7%~6.0%。

随着环境监测事业的发展，有机污染物分析逐步成为当前重要的方向之一。分析测试仪器设备不断完备，新的科技手段不断应用到监测工作中。液相色谱-三重四极杆质谱法在有机污染物分析方面具有灵敏度高、分辨率高、定性定量准确等优点，特别对于极性很强的化合物，可以采用直接进样分析，无需前处理，提高了分析效率，减少有机溶剂造成的二次污染，对绿色环保具有重要的意义。

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

本方法制修订过程中严格遵守《环境监测 分析方法标准制定技术导则》（HJ 168-2010）。以下为本标准制修订的基本原则：

（1）方法的检出限和测定范围满足《地表水环境质量标准》（GB 3838-2002）和《兵器工业水污染物排放标准 火工药剂》（GB 14470.2-2002）等相关标准的限值要求。

（2）方法准确可靠，满足各项方法特性指标的要求。方法通过液相色谱仪进行分离，采用三重四极杆质谱仪进行定性和定量检测，定性能力强，灵敏度高。

（3）方法具有普遍适用性，可操作性强，易于推广使用。随着不断加强监测能力建设，各级监测部门仪器装备水平有了显著提高，大部分都配备了液相色谱-三重四极杆质谱仪，而且在组织六家实验室验证时使用不同品牌的仪器设备，保证在全国范围内推广具有良好的普适性。

4.2 标准制修订的技术路线

本项目是新制订标准，目前采用液相色谱-三重四极杆质谱法测定水中硝基酚类化合物的方法仅有文献报道，而且多采用直接进样方式。如夏勇等^[13]采用直接进样-超高效液相色谱-串联质谱法快速测定水中苦味酸，检出限为0.153 µg/L，线性范围为0.5~10.0 µg/L，在地表水的不同水平样品加标回收率在96.2%~97%之间。在我国《地表水环境质量标准》（GB 3838-2002）中规定，苦味酸的标准限值是0.5 mg/L，故无需富集，采用直接进样法即可达到

苦味酸标准限值的要求。对于特别脏的废水样品（如工业废水进口），直接进样分析时基质干扰较大，而且样品中油类等大分子物质易污染色谱柱，需要净化处理。常用的预处理净化方法包括液液萃取和固相萃取等，由于苦味酸极性很强，固相萃取净化时回收率较低，故借鉴《水质 酚类化合物的测定 气相色谱-质谱法》（HJ 744-2015）中废水的净化方法，将样品调至碱性后经酸碱分配净化，去掉有机相，水相离心后过滤膜（必要时调其pH至中性），然后进行液相色谱-三重四极杆质谱分析。因此，本方法主要采用直接进样法的预处理方式，对于基质复杂的废水样品可采用酸碱分配净化后直接进样分析。

本方法研究编制技术路线，见图1。

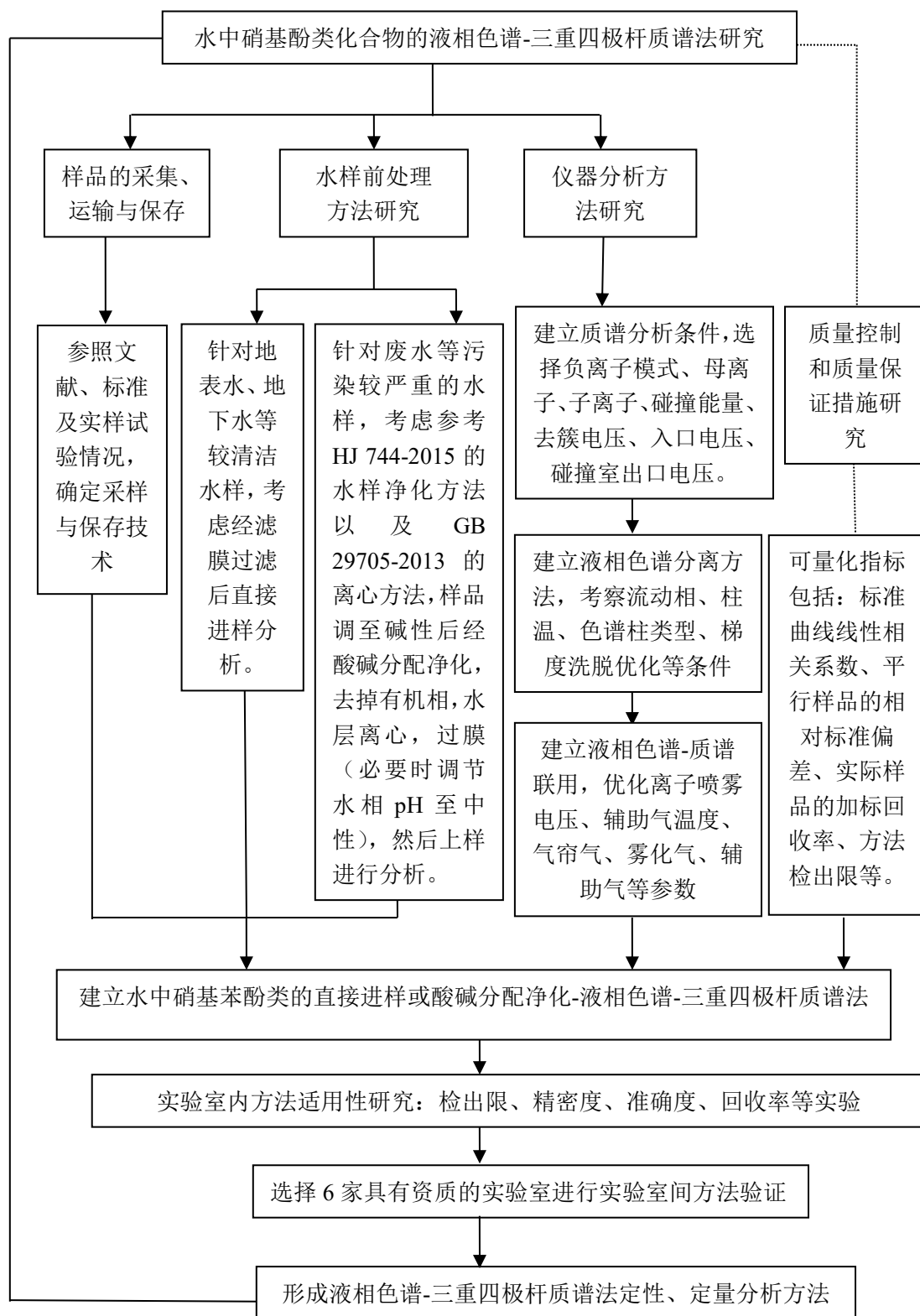


图 1 方法研制技术路线

5 方法研究报告

5.1 方法研究的目标

(1) 建立适用于地表水、地下水、废水等不同基体中硝基酚类化合物测定的液相色谱-三重四极杆质谱法。

根据《地表水环境质量标准》(GB 3838-2002)对苦味酸的检测要求和其他排放标准对硝基酚类化合物的测定要求,详见5.3(试剂和材料),将目标化合物确定为4-硝基酚,2,4-二硝基酚,2,6-二硝基酚,2,4,6-三硝基酚共4种硝基酚类化合物。

(2) 分析方法标准拟达到的特性指标:使方法检出限、测定下限满足《地表水环境质量标准》(GB 3838-2002)和其他排放标准对硝基酚类化合物的测定要求。地表水中2,4,6-三硝基酚(苦味酸)的检出限和测定下限应低于0.5 mg/L,废水中硝基酚类(以苦味酸计)的检出限和测定下限应低于3.0 mg/L(GB 14470.2-2002)。精密度和准确度满足实验室质量控制和质量保证要求,平行样的相对偏差小于30%,基体加标回收率在70%~130%之间。

5.2 方法原理

地表水、地下水等较洁净水样经0.22 μm 滤膜过滤后,采用液相色谱-三重四极杆质谱法测定4-硝基酚,2,4-二硝基酚,2,6-二硝基酚,2,4,6-三硝基酚目标化合物,根据保留时间和特征离子峰定性,内标法定量。

废水等基质复杂的水样,用氨水或甲酸调节水样pH为7~9,然后取一定量水样,加入二氯甲烷-正己烷(2+1)混合溶液,振荡5 min,4000 r/min离心5 min。吸取适量上层水相溶液(有机相在下层),用0.22 μm 滤膜过滤后直接进样分析。采用液相色谱-三重四极杆质谱法测定4-硝基酚,2,4-二硝基酚,2,6-二硝基酚,2,4,6-三硝基酚,根据保留时间和特征离子峰定性,内标法定量。

5.3 试剂和材料

硝基酚类化合物的选择:

根据国家环保部下达《关于开展2014年度国家环境保护标准项目实施工作的通知》(环办函〔2014〕411号),下达了编制《水质 苦味酸的测定 液相色谱-质谱法》的项目计划(编号为2014-35),拟定的目标化合物只有苦味酸一种。在2015年1月召开的专家论证委员会上,根据与会专家意见,增加目标化合物为2-硝基酚,4-硝基酚,2,4-二硝基酚,2,4,6-三硝基酚,确定了4种目标化合物纳入本标准的制修订范围。标准编制组经过讨论,在形成苦味酸过程中也可能会产生2,6-二硝基酚副产物,因此,将2,6-二硝基酚也纳入本标准的制修订范围。

然而在试验过程中发现,2-硝基酚的响应值太低,仪器检出限高达250 $\mu\text{g/L}$,曲线范围在1~10 mg/L,因此,2-硝基酚标准系列溶液的浓度太高易污染三重四极杆质谱仪的离子源,影响电离效率,产生记忆效应,不适合采用液相色谱-三重四极杆质谱法测定。而且由于2-硝基酚标准物质的纯度不够,不管进口(购自美国Supelco公司,5000 $\mu\text{g/ml}$ 甲醇溶液,1 ml)或国产的2-硝基酚标准物质(1000 $\mu\text{g/ml}$,溶剂为甲醇),5 mg/L的2-硝基酚标准溶液中含

有30 µg/L的4-硝基酚（见图2），而4-硝基酚响应很高，校准曲线最高浓度为50 µg/L，2-硝基酚响应太低，因此，2-硝基酚的标准物质加入混合标准溶液后会干扰4-硝基酚的定量。同时，4-硝基酚与2-硝基酚的一级质谱扫描母离子与二级质谱扫描子离子相同（见图3），没有独特的定量离子对来避免2-硝基酚标准物质引入的干扰。但样品中2-硝基酚和4-硝基酚同时存在时，2-硝基酚并不影响4-硝基酚的测定，两种化合物可以完全分离开，见图12。因此，本标准适用于4-硝基酚，2,4-二硝基酚，2,6-二硝基酚，2,4,6-三硝基酚4种目标化合物。

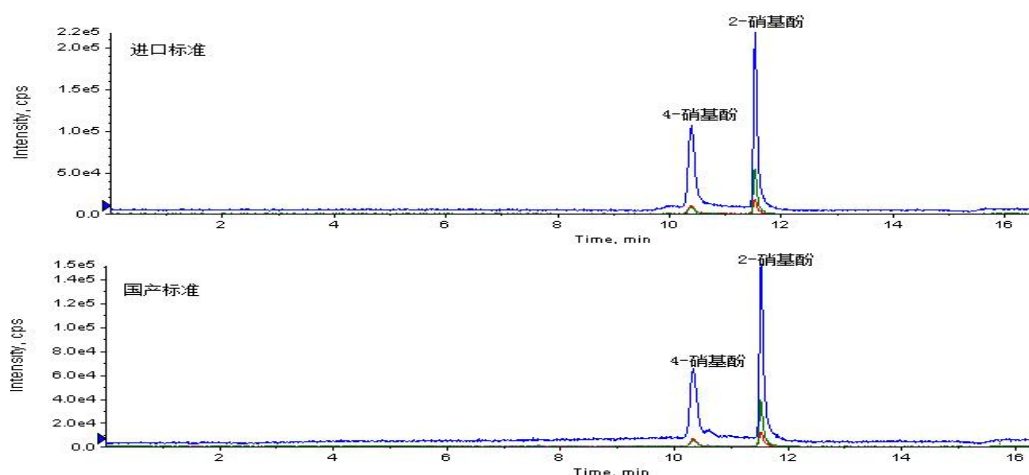


图2 2-硝基酚的总离子流图（5 mg/L）

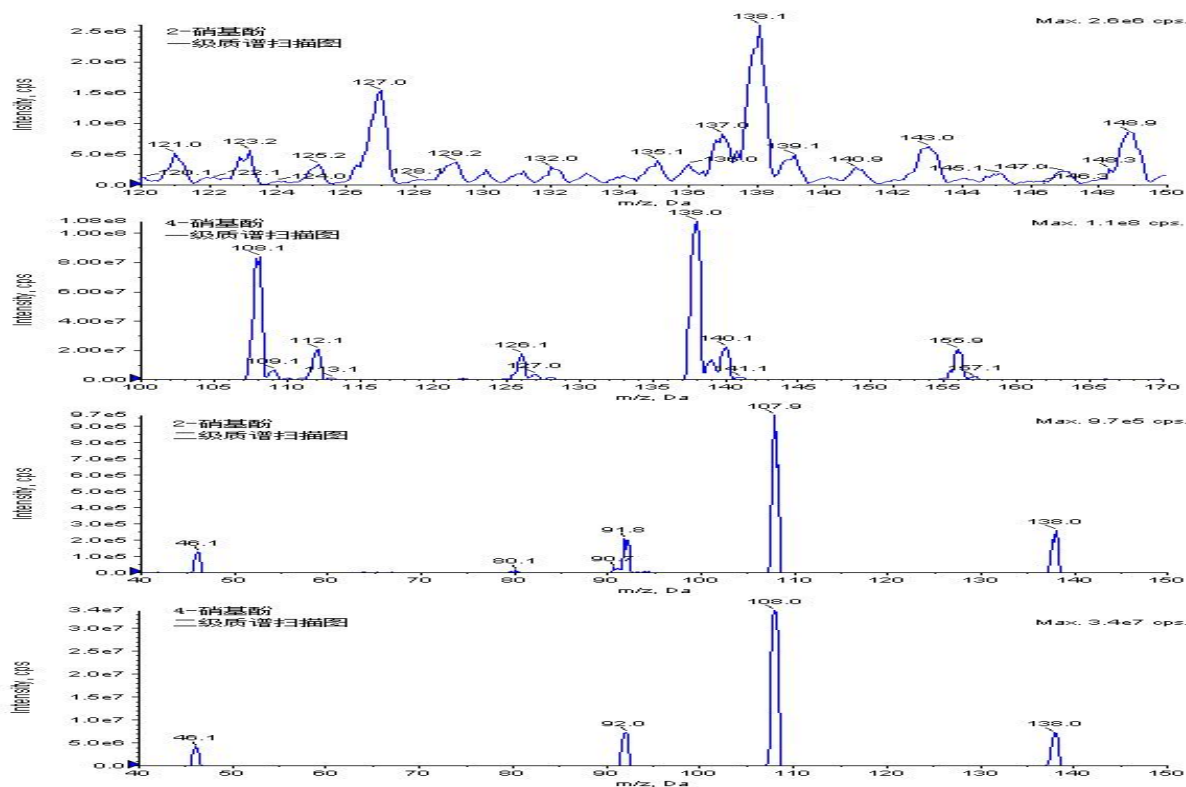


图3 2-硝基酚与4-硝基酚在ESI-模式下的一级质谱扫描图及二级质谱扫描图（1 mg/L）

5.4 仪器和设备

仪器的选择：硝基酚类化合物含有酚羟基结构，属于挥发性较差、极性较大的化合物，本标准编制组通过调研国内外文献及试验研究，发现液相色谱-三重四极杆质谱法测定苦味酸等硝基酚类化合物的灵敏度高，直接进样分析的检出限在 $0.4\ \mu\text{g/L}$ ~ $0.6\ \mu\text{g/L}$ ，完全能够满足环境质量和排放标准中的浓度限值要求。直接进样分析具有快速、操作简单等优点，避免了繁琐的衍生化、萃取等前处理过程。

液相色谱-三重四极杆质谱仪：配置电喷雾离子源（ESI）。

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 样品采集与保存

按照HJ/T 91的相关规定采集地表水和废水样品；按照HJ/T 164的相关规定采集地下水样品。HJ/T 91和HJ/T 164中对有机物样品采集和保存已经有了规定：水样注满容器，上部不留空间，水样不需荡洗容器等要求；采样容器一般采用硬质玻璃瓶（G）。参照HJ/T 91、HJ/T 164相关规定，用预先洗涤干净并烘干的磨口棕色玻璃瓶（250 ml）采集水样。采集样品时，不能用水样预洗采样瓶。水样应充满样品瓶并加盖密封， 4°C 下避光保存，7天内分析完毕。

选择饮用水源地地表水（八角庙饮用水源地）分别加标 $5.0\ \mu\text{g/L}$ 和 $50.0\ \mu\text{g/L}$ 、火工药剂总排口废水分别加标 $5.0\ \mu\text{g/L}$ 和 $50.0\ \mu\text{g/L}$ 、火工药剂污水处理站出口废水加标 $500\ \mu\text{g/L}$ 共5种样品， 4°C 冷藏、避光保存条件下，连续测定20天，样品浓度随保存时间的变化趋势如图4、图5、图6、图7、图8所示。从实验结果可见，地表水加标浓度 $5.0\ \mu\text{g/L}$ 、地表水加标浓度 $50.0\ \mu\text{g/L}$ 、火工药剂总排口废水加标浓度 $5.0\ \mu\text{g/L}$ 、火工药剂总排口废水加标浓度 $50.0\ \mu\text{g/L}$ 这4种样品水样中的目标化合物在20天内浓度在 $\mu\text{g/L}$ 级别水平没有显著变化；火工药剂污水处理站废水加标浓度 $500\ \mu\text{g/L}$ 样品中的目标化合物在7天内浓度变化不明显，7天后2,6-二硝基酚开始降低；9天后所有目标物浓度下降。所以建议采集的样品尽快分析。若确实需要保存时，水样应 4°C 冷藏、避光保存，并在7天内分析完毕。

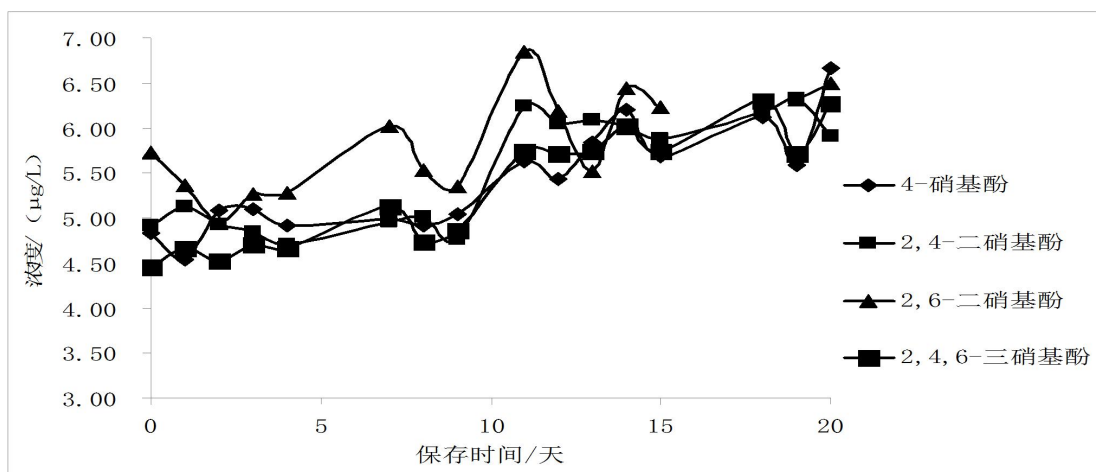


图4 地表水加标 5.0 $\mu\text{g/L}$ 硝基酚类化合物的保存天数

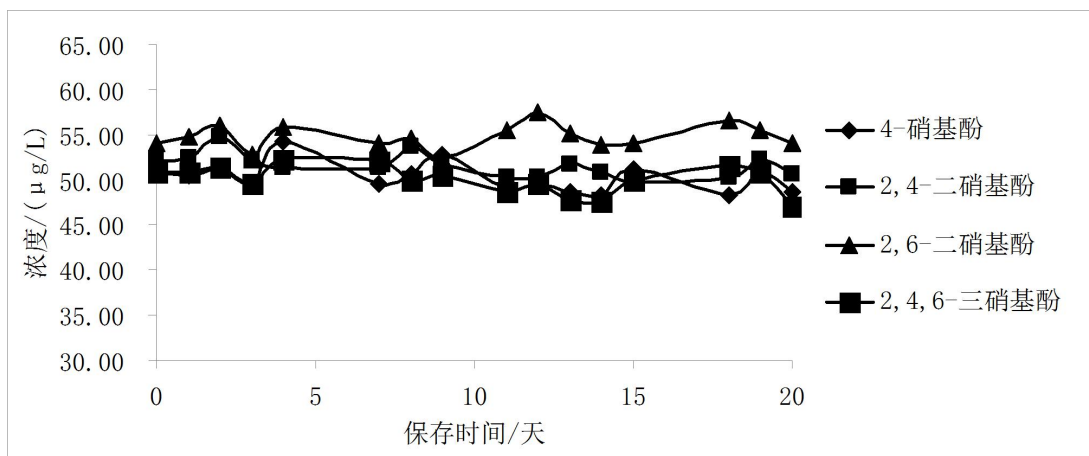


图5 地表水加标 50.0 $\mu\text{g/L}$ 硝基酚类化合物的保存天数

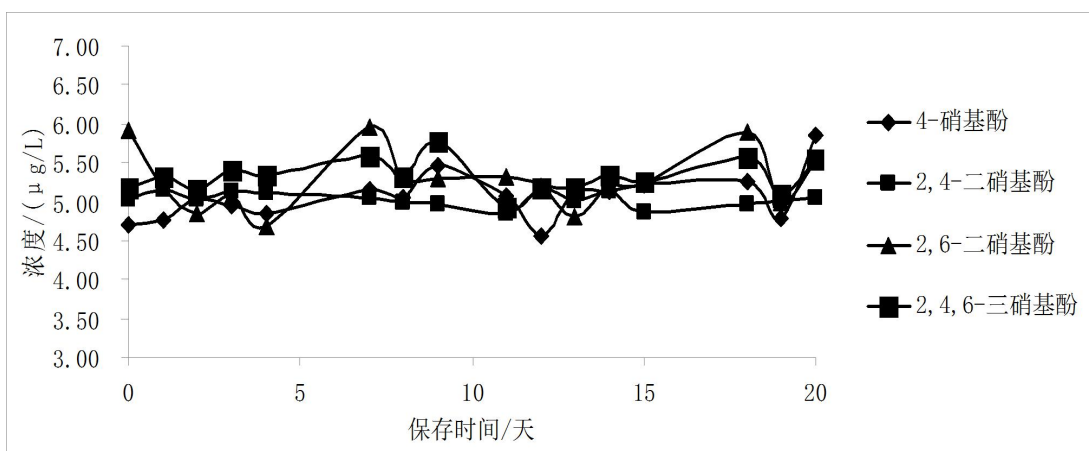


图6 火工药剂总排口废水加标 5.0 $\mu\text{g/L}$ 硝基酚类化合物的保存天数

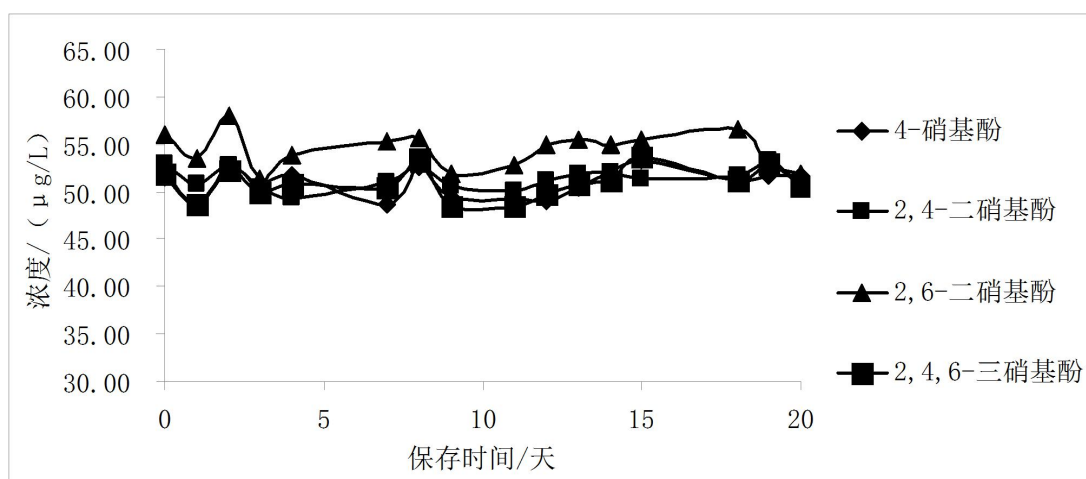


图7 火工药剂总排口废水加标 50.0 μg/L 的硝基酚类化合物保存天数

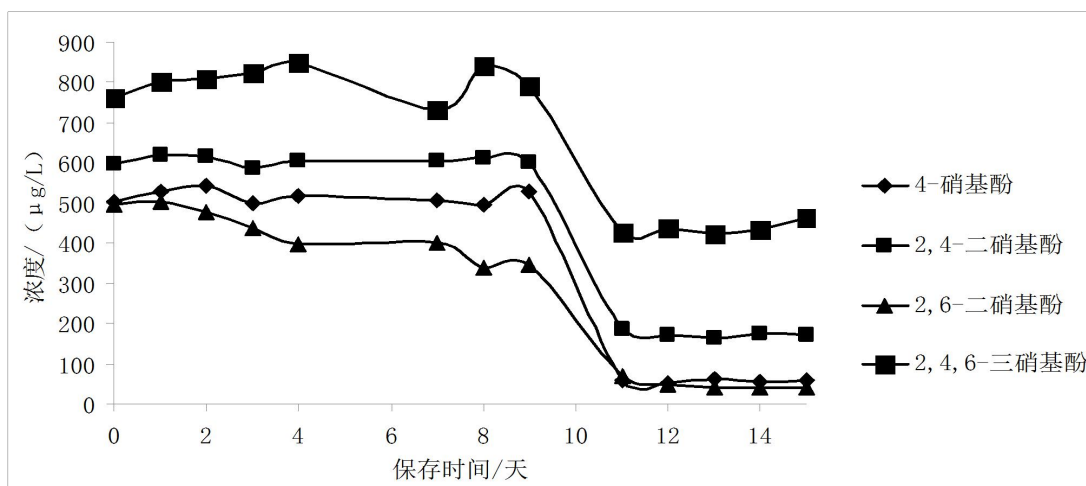


图8 火工药剂污水处理站废水加标 500 μg/L 硝基酚类化合物的保存天数

5.6 分析步骤

5.6.1 样品前处理条件选择

5.6.1.1 滤膜的选择

选择了不同材质的滤膜：聚醚砜(PES)、尼龙66、醋酸纤维，对空白加标样品（加标浓度为10.0 μg/L）进行分析，4种硝基酚类化合物的加标回收率见图9。结果发现，经尼龙66滤膜过滤后，2,4-二硝基酚、2,6-二硝基酚、2,4,6-三硝基酚这三种化合物损失很大，而聚醚砜、醋酸纤维材质滤膜影响很小。另外比较了0.22 μm和0.45 μm聚醚砜材质的滤膜，差别不明显；同时发现聚醚砜材质滤膜对二硝基酚有正干扰作用；因而根据试验结果以及考虑对色谱柱的保护，选择0.22 μm的醋酸纤维滤膜过滤水样。

同时还进行了火工药剂总排口废水样品加标回收实验（加标浓度为10.0 μg/L），比较了

添加标准溶液和内标前、后过0.22 μm 滤膜对目标化合物的影响，见图10。结果发现，过膜去除废水中的颗粒物对目标化合物的影响不是很明显。

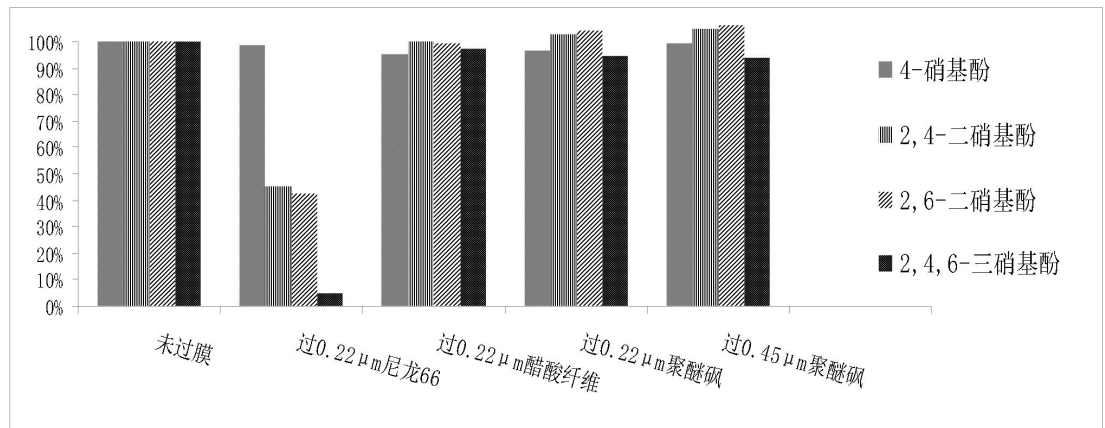
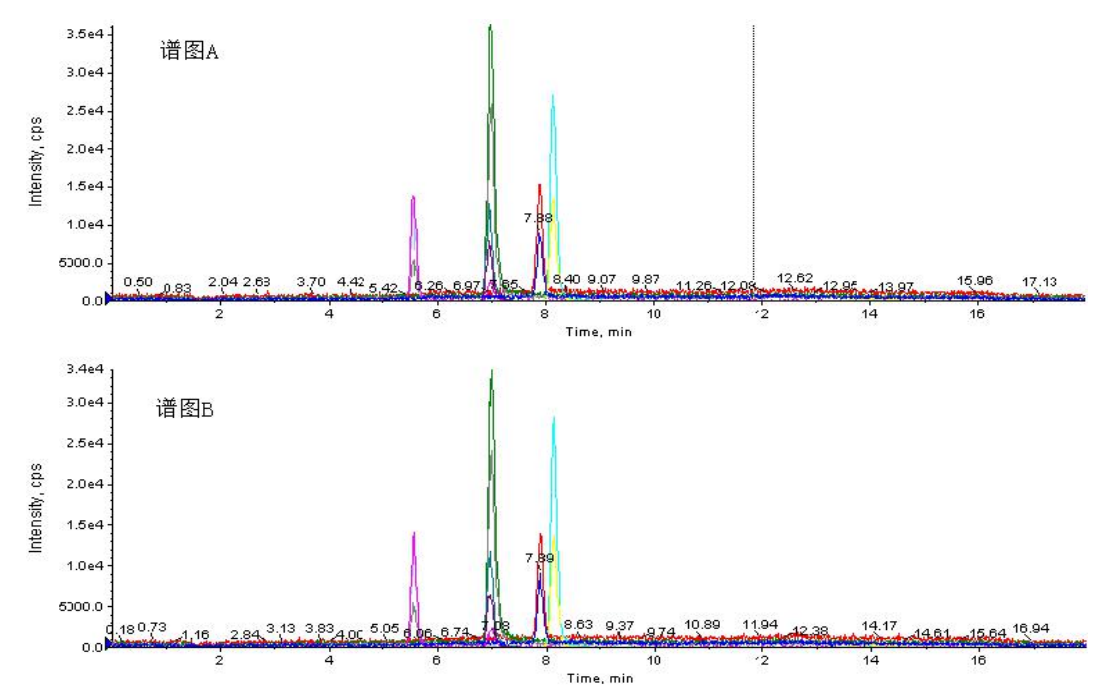


图 9 不同材质滤膜对目标化合物回收率的影响 (n=3)



谱图A: 添加标准溶液和内标化合物后过0.22 μm 滤膜, 谱图B: 过0.22 μm 滤膜后添加标准溶液和内标化合物

图 10 加标前后过滤膜对目标化合物的影响

5. 6. 1. 2 水样净化过程中有机溶剂、离心条件和调节样品 pH 的选择

根据硝基酚类化合物在碱性条件下以离子形式存在的性质,加入有机溶剂萃取水样中的干扰物,以达到净化样品的目的。在实验过程中,比较了正己烷、二氯甲烷、二氯甲烷-正己烷(1+1)、二氯甲烷-正己烷(2+1)有机溶剂的萃取效果,发现对硝基酚类化合物的回收率无影响;最后借鉴了《水质 酚类化合物的测定 气相色谱-质谱法》(HJ 744-2015)

的水样净化方法以二氯甲烷-正己烷（2+1）为萃取溶剂；同时为了更好地去除水样中的悬浮物及净化后的有机层溶液，借鉴了《水产品中氯氰菊酯、氰戊菊酯、溴氰菊酯多残留的测定气相色谱法》（GB 29705-2013）的离心方法（4000 r/min，离心5 min），在实验过程中发现，以4000~10000 r/min离心均能有效沉降大颗粒悬浮物，离心后肉眼可见底部沉积物，并且能有效去除水层中有机物乳化液滴。不离心情况下，会因为水层中有细小的有机物乳化液滴，使得滤膜破裂。因此，选择以4000 r/min，离心5 min为离心条件。

实验过程中研究了净化时调节水样不同pH值对目标化合物回收率的影响，分别调节水样pH值为4.0、6.0、7.5、8.0、9.0、10.0，然后进行净化萃取、离心，计算目标化合物的回收率，实验结果见图11。发现随着水样pH值升高，硝基酚类的回收率逐渐升高，当pH值大于7.0以上时，回收率均大于90%并且变化趋于稳定。故净化水样的pH值应调节在7.0~10.0之间。当水样pH为7.0~9.0时，萃取后的水相溶液经滤膜过滤后可直接进样分析；当水样pH为9.0~10.0之间时，萃取后的水相溶液需用甲酸调至中性。

针对水样pH在9.0~10.0之间时，课题组对萃取后的水相溶液调至中性所需的甲酸的用量进行了研究。取3.0ml萃取后的水相溶液，当水样pH为9.0时，需用约0.5 μ l甲酸调至中性；当水样pH为10.0时，需用约2 μ l甲酸调至中性。因此，3.0 ml萃取后的水相溶液需用甲酸的体积小于2 μ l。

综上所述，考虑在回收率良好、稳定的范围内简化酸碱分配净化后调节水相pH值实验步骤，酸碱分配净化条件为：用氨水或甲酸调节水样pH为7~9，取5 ml置于具塞离心管中，加入1 ml二氯甲烷-正己烷混合溶液（2+1），振荡5min，4000 r/min离心5 min。吸取适量上层水相溶液（有机相在下层），用0.22 μ m滤膜过滤，然后取1.0 ml并加入内标使用液10.0 μ l，混匀后置于进样瓶中，待测。

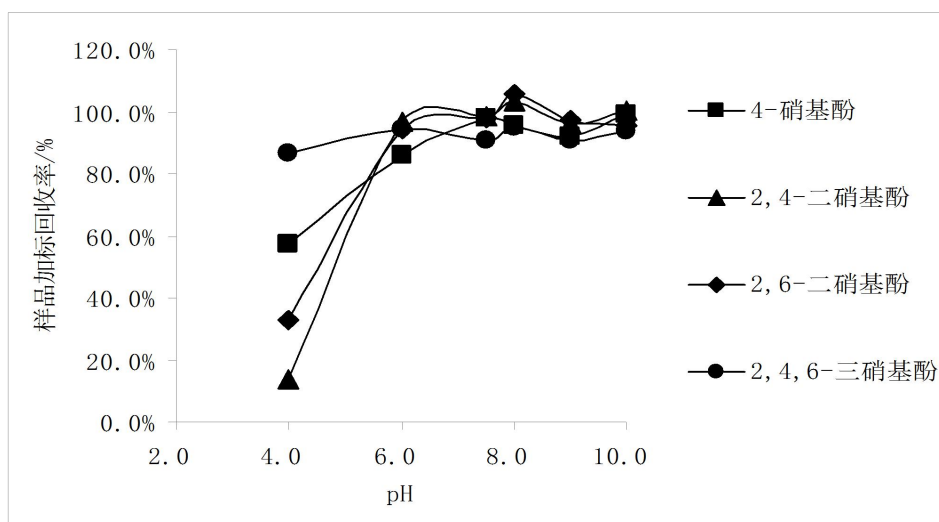
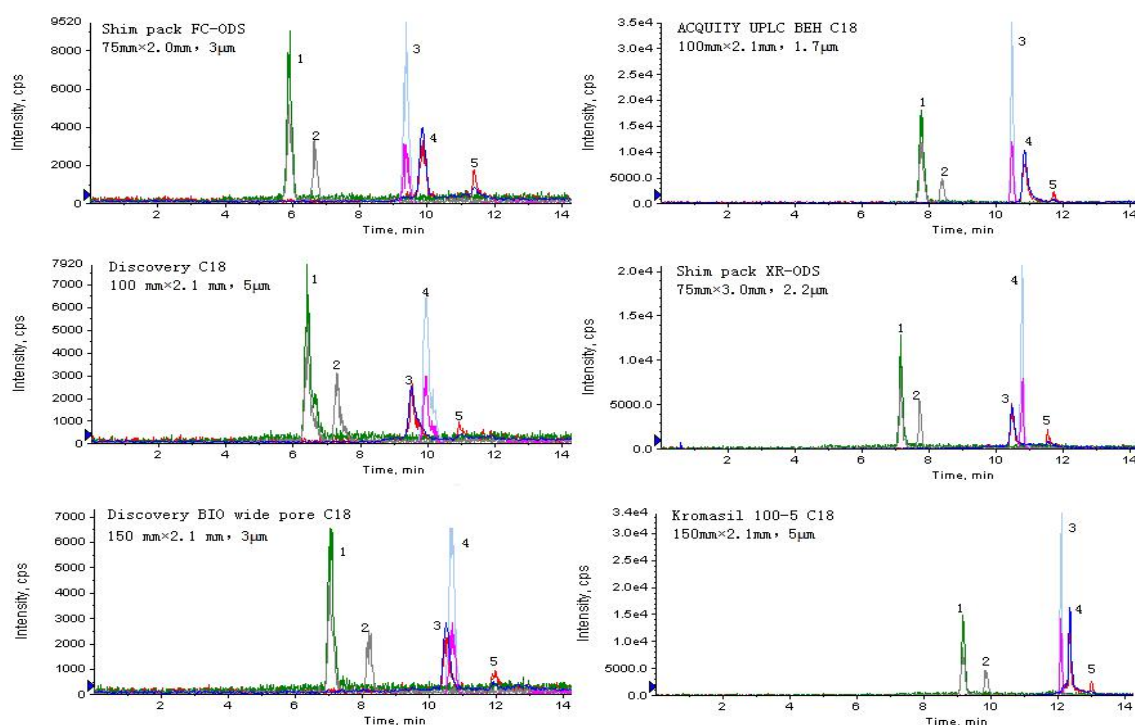


图 11 净化过程中水样 pH 值对目标化合物回收率的影响 (n=3)

5.6.2 仪器分析方法条件优化

5.6.2.1 液相色谱条件

酚类化合物水溶性较强，属弱酸类物质；4种硝基酚化合物性质存在一定差异，应用不同的色谱柱，响应值与分离情况有一定的差距。本实验分别比较了色谱柱①Discovery BIO wide pore C₁₈ (150 mm×2.1 mm, 3 μm)，②Discovery C₁₈ (100 mm×2.1 mm, 5 μm)，③Shim pack FC-ODS (75 mm×2.0 mm, 3 μm)，④Shim pack XR-ODS (75 mm×3.0 mm, 2.2 μm)，⑤ACQUITY UPLC BEH C₁₈ (100 mm×2.1 mm, 1.7 μm)，⑥Kromasil 100-5 C₁₈ (150 mm×2.1 mm, 5 μm)，结果如图12所示。研究表明，5种硝基酚化合物在6种C₁₈液相色谱柱上均能得到较好的分离，但在柱①②③上的响应值相对较低；而在柱④⑤⑥上的响应值相对较高；柱⑤属于超高效液相色谱柱，响应值最高，分离度最好，而2,4,6-三硝基酚的峰宽较大，同时成本也是最高；柱⑥响应值很高，分离度也很好，但2,4,6-三硝基酚的峰宽很大，2,4-二硝基酚的响应值相对较低；柱④响应值较高、分离度较好、峰宽均较窄，2,4-二硝基酚的响应值也相对较好，所以本实验选择色谱柱Shim pack XR-ODS (75 mm×3.0 mm, 2.2 μm)。但从现有环境质量标准与污染物排放控制标准来看，标准限值都比较高，同时液相色谱-三重四极杆质谱法灵敏度很高，使用其他等效C₁₈色谱柱均能满足直接进样分析的灵敏度、准确度要求。峰5为500 μg/L 2-硝基酚，从图中也可以看出，2-硝基酚的响应值太低，但与4-硝基酚可以完全分离。



1—2,6-二硝基酚 (10 μg/L)；2—2,4-二硝基酚 (10 μg/L)；3—4-硝基酚 (10 μg/L)；4—2,4,6-三硝基酚 (10 μg/L)；5—2-硝基酚 (500 μg/L)

图 12 应用不同色谱柱分离的硝基酚类化合物的总离子流图

实验考察了乙腈-水、甲醇-水、甲醇-不同浓度甲酸铵水溶液（0.005 mol/L，0.01 mol/L和0.02 mol/L）等流动相对目标化合保留行为的影响。结果表明，用甲醇-水作流动相时，目标化合物的分离度较好、响应值较高；当水中添加了甲酸铵后，目标化合物的色谱峰峰形有了较大改善，峰形变得更加尖锐而对称，分离度也有了一定的改善。并且随着甲酸铵浓度的提高，目标响应值明显升高，到0.01 mol/L时趋于平稳，浓度再增大，目标响应值反而降低，可见缓冲盐浓度高了反而抑制化合物电离效率。因此，选择甲醇-0.01 mol/L甲酸铵水溶液为流动相（见图13）。

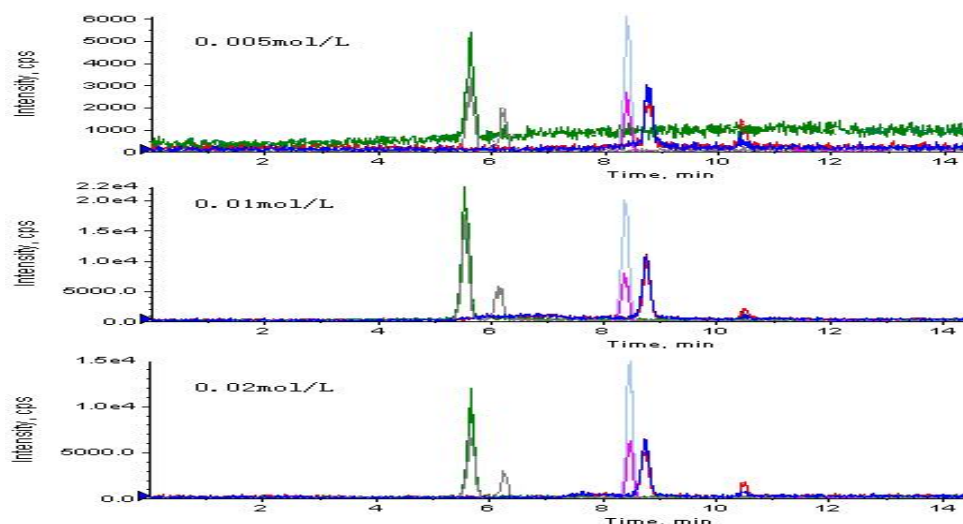


图 13 不同浓度的甲酸铵流动相对硝基酚类化合物响应值的影响

考察了不同柱温（25℃，30℃，35℃，40℃）对目标化合物（浓度为10.0 μg/L）保留行为的影响，如图14。结果表明，随着柱温升高，目标化合物的保留时间提前；柱温在25～30℃范围内，目标响应值有所升高，但不明显；30～40℃范围内，目标响应值有所降低。故最终选择柱温为30℃。

同时还考察了不同pH值的甲酸铵-甲酸（pH=3.0、pH=4.0、pH=5.0）流动相对目标化合物（浓度为10.0 μg/L）保留行为的影响，见图15。结果表明，pH值4.0与pH值3.0相比，目标化合物的保留时间均提前，并且响应值均明显升高；pH值5.0与pH值4.0相比，目标化合物的保留时间提前或延迟，响应值却降低；并且pH=4.0时，2,4-二硝基酚与2,6-二硝基酚同分异构体可以完全分离。故实验选择pH=4.0的甲酸铵-甲酸水溶液作为流动相。

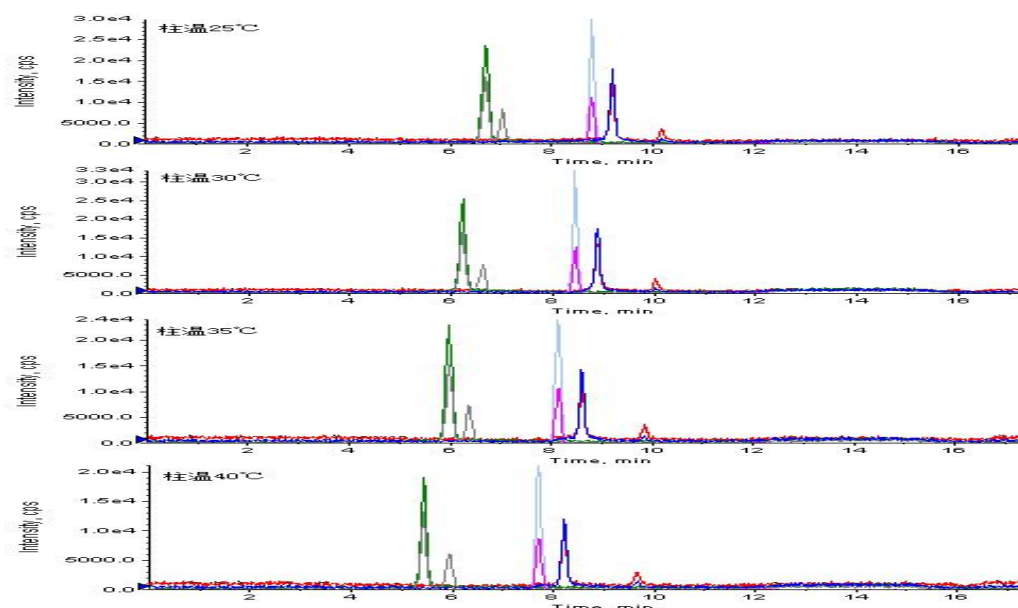


图 14 不同柱温对硝基酚类化合物响应值的影响

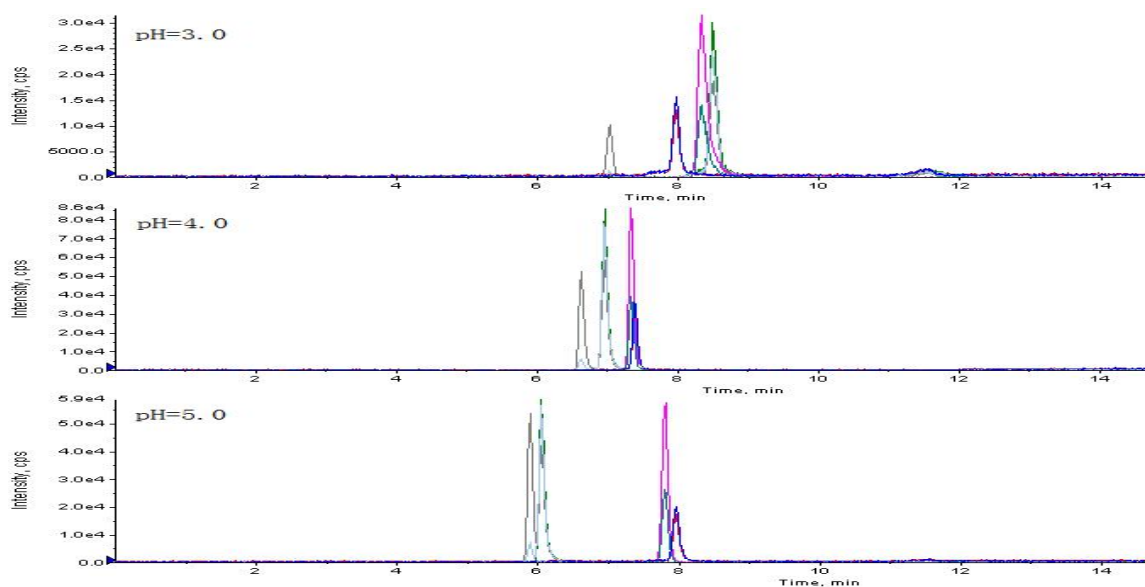


图 15 不同 pH 值的甲酸铵流动相对硝基酚类化合物响应值的影响

2,4-二硝基酚与2,6-二硝基酚为同分异构体，必须能够完全分开才能准确定量，因此，本标准编制组对流动相梯度洗脱程序进行了优化，结果发现，4-硝基酚与2,4,6-三硝基酚不容易完全分开，但质谱检测采用的是多离子反应监测模式，故对未达到基线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。同时考虑实际样品的基质复杂，为了及时去除色谱柱中一些保留能力较强的化合物，梯度洗脱时用高浓度的甲醇冲洗2分钟，有利于色谱柱的保护作用。

综上所述，标准编制组推荐的液相色谱参考条件如下：

流动相为pH=4.0的0.01 mol/L甲酸铵-甲酸水溶液（A相），甲醇（B相），梯度洗脱程

序见表4；流速为0.2 ml/min；柱温为30℃；进样体积为10 µl。

表4 液相色谱流动相梯度洗脱程序

时间 (min)	A%	B%
0.00	60	40
8.00	40	60
11.00	10	90
13.00	10	90
13.01	60	40
18.00	60	40

5.6.2.2 质谱条件优化

分别配制浓度为1.0 mg/L的各目标化合物的标准溶液，采用流动注射泵以10 µl/min流速连续进样，对目标化合物及内标化合物的质谱条件进行优化，包括母离子、子离子、碰撞电压、出口电压等参数。由于硝基酚类化合物极性较大，分子结构中含有带负电的羟基，选择电喷雾离子源时，比较了正离子和负离子模式下的扫描结果，结果显示，硝基酚类化合物在负离子模式下响应更好。选定[M-H]⁻为母离子，进行二级质谱扫描，寻找子离子碎片。硝基酚类化合物[M-H]⁻经碰撞后产生了多个碎片离子，而且碎片的相对丰度均较高，因此本实验选择[M-H]⁻为母离子，选两个碎片离子作为定量离子和定性离子，以多反应监测模式（MRM）分析。质谱优化参数结果如表5所示。

表5 目标化合物的多离子反应监测条件

化合物	母离子 (m/z)	子离子 (m/z)	驻留时间 (s)	碰撞电压 (V)	去簇电压 (V)	碰撞室入口电压 (V)	碰撞室出口电压 (V)
4-硝基酚	138	46*	0.05	48	49	4	4
		92		35	50	4	7
2,4-二硝基酚	183	109*	0.05	36	51	10	7
		123		26	51	12	7
2,6-二硝基酚	183	79*	0.05	30	63	4	3
		64		40	40	4	10
2,4,6-三硝基酚	228	182*	0.05	26	68	6	0
		198		26	68	6	0

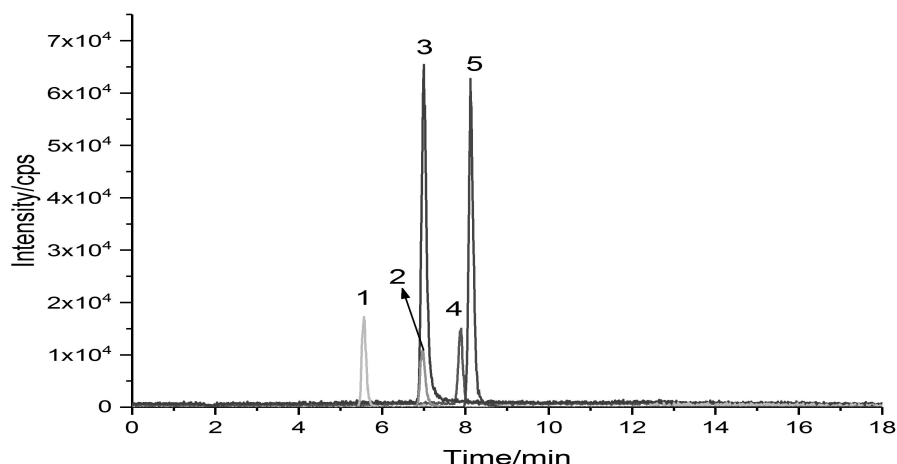
化合物	母离子 (m/z)	子离子 (m/z)	驻留时 间 (s)	碰撞电压 (V)	去簇电压 (V)	碰撞室入 口电压(V)	碰撞室出口电 压 (V)
2,4-二硝基酚 -d ₃	186	112*	0.05	36	57	3	3
		126		27	62	2	4

注 1：带*的为二级质谱定量离子。

注 2：对于不同质谱仪器，参数可能存在差异，测定前应将质谱参数优化到最佳。

在色谱条件和化合物质谱参数确定的情况下，不接色谱柱，用中间浓度的标准溶液（浓度为10.0 µg/L）以液相色谱-三重四极杆质谱联用方式进样对质谱离子化参数进行优化。优化结果为：离子喷雾电压为4500 V，离子源温度为600℃，气帘气为50 psi（3.45×10⁵ Pa），雾化气为65 psi（4.48×10⁵ Pa），辅助气为80 psi（5.52×10⁵ Pa）。不同仪器参数有所不同，优化方法亦有所不同。

目标化合物及内标化合物的总离子流色谱图见图16。



1—2,6-二硝基酚；2—2,4-二硝基酚-d₃（内标物）；3—2,4-二硝基酚；4—4-硝基酚；5—2,4,6-三硝基酚

图 16 4 种硝基酚类化合物和内标物的总离子流色谱图

5.6.2.3 配制标准曲线系列溶液的溶剂的选择

考察了配制标准曲线系列溶液的溶剂中甲醇与水的体积比（30%，40%，50%，60%，70%）对目标化合物保留行为的影响，结果发现，甲醇的含量对目标化合物的峰面积影响不明显，但是对4-硝基酚、2,4-二硝基酚及2,6-二硝基酚3种化合物的峰形影响很大。当甲醇含量大于50%时，这3种化合物色谱峰严重展宽、拖尾，甚至出现裂峰；用水做溶剂时，所有化合物的峰形对称且尖锐。为避免溶剂效应，同时由于分析样品为水样，故选择实验用水作为配制标准曲线系列溶液的溶剂。

5.6.3 校准曲线

可以根据分析仪器的性能不同而改变校准曲线范围。在试验过程中发现,校准曲线浓度在50.0 µg/L以上时,苦味酸等硝基酚类化合物的校准曲线呈现抛物线趋势,而且由于进样浓度较高,质谱容易残留。取一定量的硝基酚类标准使用液和内标使用液于实验用水中,制备至少5个浓度点的标准系列溶液,四种硝基酚类化合物的质量浓度分别为1.0 µg/L、2.0 µg/L、5.0 µg/L、10.0 µg/L、20.0 µg/L、50.0 µg/L(此为参考浓度),于每毫升标准系列溶液中加入10.0 µl内标使用液,贮存在棕色进样小瓶中,待测。

由低浓度到高浓度依次对标准系列溶液进样分析,以标准系列溶液中目标组分的质量浓度为横坐标,以其对应的响应值与内标物的响应值的比值和内标物浓度的乘积为纵坐标,建立校准曲线(见表6)。在该浓度范围内4种化合物的相关系数均大于0.995。

表6 硝基酚类化合物的校准曲线

目标化合物	校准曲线	相关系数r
4-硝基酚	$y=0.485x+0.386$	0.9996
2,4-二硝基酚	$y=1.81x+0.723$	0.9999
2,6-二硝基酚	$y=0.997x+1.03$	0.9987
2,4,6-三硝基酚	$y=1.82x+0.714$	0.9997

5.6.4 实验室内检出限

5.6.4.1 直接进样法

按照《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》(HJ 168-2010)的相关规定,连续分析7个接近于检出限浓度的实验室空白加标样品,计算其标准偏差S。用公式: $MDL=S \times t_{(n-1, 0.99)}$ (连续分析7个样品,在99%的置信区间, $t_{(6,0.99)}=3.143$) 进行计算。其中: $t_{(n-1,0.99)}$ 为置信度为99%、自由度为n-1时的t值; n为重复分析的样品数。测定下限为4倍检出限。

根据仪器灵敏度情况,选择0.1 µg/L~0.2 µg/L作为检出限的测定浓度,配制7份水样,过滤膜后直接进样分析,数据结果见表7。

表7 直接进样方法检出限计算结果(n=7)

化合物	测定值(µg/L)							平均值 (µg/L)	标准偏差 (µg/L)	检出限 (µg/L)	测定下限 (µg/L)
	1	2	3	4	5	6	7				
4-硝基酚	0.182	0.161	0.176	0.189	0.179	0.216	0.192	0.185	0.017	0.06	0.24
2,4-二硝基酚	0.217	0.244	0.239	0.222	0.203	0.241	0.236	0.229	0.015	0.05	0.20
2,6-二硝基酚	0.216	0.189	0.205	0.223	0.204	0.234	0.178	0.207	0.019	0.06	0.24

化合物	测定值 (μg/L)							平均值 (μg/L)	标准偏差 (μg/L)	检出限 (μg/L)	测定下限 (μg/L)
	1	2	3	4	5	6	7				
2,4,6-三硝基酚	0.123	0.102	0.112	0.124	0.104	0.113	0.099	0.111	0.010	0.04	0.16

5.6.4.2 酸碱分配净化

根据HJ 168-2010的检出限测定方法，本实验以0.5 μg/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8。

表8 方法检出限计算结果 (n=7)

化合物	测定值 (μg/L)							平均值 (μg/L)	标准偏差 (μg/L)	检出限 (μg/L)	测定下限 (μg/L)
	1	2	3	4	5	6	7				
4-硝基酚	0.507	0.489	0.551	0.528	0.478	0.457	0.531	0.506	0.033	0.11	0.44
2,4-二硝基酚	0.326	0.327	0.358	0.398	0.335	0.451	0.356	0.364	0.046	0.15	0.60
2,6-二硝基酚	0.425	0.482	0.517	0.438	0.459	0.509	0.496	0.475	0.035	0.12	0.48
2,4,6-三硝基酚	0.454	0.478	0.522	0.481	0.434	0.503	0.517	0.484	0.033	0.11	0.44

根据 HJ168 要求: 至少有 50%的被分析物样品浓度在 3~5 倍计算出的方法检出限的范围内，同时，至少 90%的被分析物样品浓度在 1~10 倍计算出的方法检出限的范围内，其余不多于 10%的被分析物样品浓度不应超过 20 倍计算出的方法检出限。结果显示，在直接进样法的方法检出限中，所有硝基酚类化合物的样品浓度在 3~5 倍计算出的方法检出限的范围内；在酸碱分配净化的方法检出限中，75%的硝基酚类化合物的样品浓度在 3~5 倍计算出的方法检出限的范围内，同时，100%的硝基酚类化合物样品浓度在 1~10 倍计算出的方法检出限的范围内。因此，本实验室的方法检出限的确定方法及结果满足 HJ 168 要求。

5.6.5 方法的精密度

5.6.5.1 直接进样法

分别用实验用水加标样和实际样品加标样进行直接进样法的精密度试验，实验用水加入硝基酚类化合物的浓度分别为1.0 μg/L、5.0 μg/L、20.0 μg/L（见表9到表11），实际样品地表水（天池湖饮用水源地）和地下水（北郊水厂）加标浓度均分别为1.0 μg/L、5.0 μg/L、20.0 μg/L（见表15~表21），某火工药剂污水处理站出口废水加标200 μg/L和1000 μg/L（加标样品分别稀释20倍和50倍，见表22~表24），每个浓度水平配制6份平行样品，计算6次测定的平均值、标准偏差、相对标准偏差。从表9~表11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%~6.7%；从表15~表24中看出，实际样品加标水样的相对标准偏差在1.6%~9.5%之间。

表9 低浓度空白基体加标测定精密度数据

化合物	测定值 (µg/L)						平均值 (µg/L)	标准偏差 (µg/L)	相对标准偏差 (%)
	1	2	3	4	5	6			
4-硝基酚	0.867	0.845	0.891	0.940	0.945	0.898	0.898	0.039	4.4
2,4-二硝基酚	0.952	1.07	0.982	1.13	1.08	1.11	1.05	0.070	6.7
2,6-二硝基酚	1.03	1.02	1.02	1.08	1.09	1.05	1.05	0.039	2.9
2,4,6-三硝基酚	0.980	1.00	0.980	1.04	1.04	1.01	1.01	0.027	2.7

表10 中浓度空白基体加标测定精密度数据

化合物	测定值 (µg/L)						平均值 (µg/L)	标准偏差 (µg/L)	相对标准偏差 (%)
	1	2	3	4	5	6			
4-硝基酚	4.79	5.11	5.06	5.23	5.20	5.41	5.13	0.205	4.0
2,4-二硝基酚	4.72	4.80	4.74	4.82	4.88	5.16	4.85	0.162	3.3
2,6-二硝基酚	5.21	4.94	4.75	5.24	5.39	4.88	5.07	0.248	4.9
2,4,6-三硝基酚	4.88	4.77	4.93	4.89	5.06	5.08	4.94	0.118	2.4

表11 高浓度空白基体加标测定精密度数据

化合物	测定值 (µg/L)						平均值 (µg/L)	标准偏差 (µg/L)	相对标准偏差 (%)
	1	2	3	4	5	6			
4-硝基酚	20.1	20.9	20.2	21.0	19.6	20.8	20.4	0.557	2.7
2,4-二硝基酚	19.7	20.2	20.0	20.2	20.4	20.1	20.1	0.246	1.2
2,6-二硝基酚	18.6	18.0	18.5	18.7	19.2	19.6	18.8	0.577	3.1
2,4,6-三硝基酚	19.2	19.6	19.8	19.6	20.1	19.5	19.6	0.306	1.6

5.6.5.2 酸碱分配净化

分别用实验用水加标样和实际样品加标样进行酸碱分配净化的精密度试验,实验用水加入硝基酚类化合物的浓度分别为1.0 µg/L、5.0 µg/L、20.0 µg/L (见表12~14),实际样品生活垃圾废水、石化废水、火工药剂废水(总排口)加标浓度均分别为5.0 µg/L、20.0 µg/L (见

表25～表30），某火工药剂污水处理站出口废水加标200 µg/L和1000 µg/L（加标样品分别稀释20倍和50倍，见表31～表32），每个浓度水平配制6份平行样品，计算6次测定的平均值、标准偏差、相对标准偏差。从表12～表14中看出，不同浓度的空白加标水样，测试的相对标准偏差为3.6%～9.8%，从表25～表32中看出，实际样品加标水样的相对标准偏差在1.2%～11%之间。

表12 低浓度空白基体加标测定精密度数据

化合物	测定值 (µg/L)						平均值 (µg/L)	标准偏差 (µg/L)	相对标准偏差 (%)
	1	2	3	4	5	6			
4-硝基酚	0.922	0.860	0.993	1.07	0.977	1.13	0.991	0.097	9.8
2,4-二硝基酚	0.937	0.991	1.01	0.881	0.993	0.892	0.950	0.055	5.8
2,6-二硝基酚	0.891	0.991	1.07	1.08	0.998	1.01	1.01	0.068	6.8
2,4,6-三硝基酚	0.997	1.04	1.04	0.965	1.03	0.965	1.01	0.036	3.6

表13 中浓度空白基体加标测定精密度数据

化合物	测定值 (µg/L)						平均值 (µg/L)	标准偏差 (µg/L)	相对标准偏差 (%)
	1	2	3	4	5	6			
4-硝基酚	5.09	5.42	5.34	5.76	5.78	5.46	5.48	0.263	4.8
2,4-二硝基酚	4.14	4.39	4.15	4.78	4.43	4.83	4.45	0.296	6.6
2,6-二硝基酚	5.29	4.91	4.52	5.41	4.96	4.47	4.93	0.387	7.9
2,4,6-三硝基酚	4.62	5.07	4.90	4.89	5.26	5.50	5.04	0.312	6.2

表14 高浓度空白基体加标测定精密度数据

化合物	测定值 (µg/L)						平均值 (µg/L)	标准偏差 (µg/L)	相对标准偏差 (%)
	1	2	3	4	5	6			
4-硝基酚	18.9	20.1	18.5	19.5	22.4	18.7	19.7	1.44	7.3
2,4-二硝基酚	17.7	19.0	18.2	18.6	20.8	18.3	18.8	1.07	5.7
2,6-二硝基酚	18.1	18.8	16.7	18.1	20.3	17.4	18.2	1.23	6.8
2,4,6-三硝基酚	18.8	19.2	17.8	18.0	20.4	17.1	18.5	1.15	6.2

5.6.6 方法的准确度

5.6.6.1 直接进样法

标准编制组选择地表水、地下水和火工药剂废水实际样品进行相应浓度的加标回收实验。对地表水（天池湖饮用水源地）加标使其浓度分别为1.0 µg/L、5.0 µg/L、20.0 µg/L，对地下水（北郊水厂）加标使其浓度分别为1.0 µg/L、5.0 µg/L、20.0 µg/L，地表水和地下水中均未检出4种硝基酚类化合物，实际样品和加标样品均平行配制6份样，其相对标准偏差及加标回收率结果统计见表15～表20，汇总结果见表21。。从表中看出，各添加浓度样品的平均加标回收率在90.6%～110%之间，相对标准偏差在3.4%～9.5%之间。

根据2016年7月20日国家环境保护标准研讨会的意见，补充能够满足质量标准和排放标准的基体加标的精密度和准确度的实验室内验证实验，采集了某火工药剂污水处理站出口废水。对火工药剂污水处理站出口废水加标200 µg/L和1000 µg/L，实际样品稀释10倍，加标样品分别稀释20倍和50倍，实际样品和加标样品均平行配制6份样，其相对标准偏差及加标回收率见表22～表23，汇总结果见表24。从表中看出，各添加浓度样品的平均加标回收率在91.3%～124%之间，相对标准偏差在1.6%～6.2%之间。

表15 低浓度地表水（天池湖）加标样测定精密度准确度数据

化合物	测定值 (µg/L)						平均值 (µg/L)	加标量 (µg/L)	加标回收 率 (%)	标准偏差 (µg/L)	相对标准 偏差 (%)
	1	2	3	4	5	6					
4-硝基酚	0.953	1.03	0.980	1.09	0.962	1.03	1.01	1.00	101	0.052	5.1
2,4-二硝基酚	1.06	1.02	0.921	1.07	0.942	1.13	1.02	1.00	102	0.079	7.8
2,6-二硝基酚	0.907	0.989	0.993	0.988	0.943	0.940	0.960	1.00	96.0	0.035	3.7
2,4,6-三硝基酚	0.989	1.02	0.914	0.951	0.983	1.08	0.988	1.00	98.8	0.056	5.6

表16 中浓度地表水（天池湖）加标样测定精密度准确度数据

化合物	测定值 (µg/L)						平均值 (µg/L)	加标量 (µg/L)	加标回收 率 (%)	标准偏差 (µg/L)	相对标准 偏差 (%)
	1	2	3	4	5	6					
4-硝基酚	5.47	4.95	4.97	5.69	5.21	4.97	5.21	5.00	104	0.311	6.0
2,4-二硝基酚	4.94	5.19	4.85	5.11	4.72	4.39	4.86	5.00	97.3	0.290	6.0
2,6-二硝基酚	4.74	4.85	4.30	5.10	4.67	5.09	4.79	5.00	95.8	0.301	6.3
2,4,6-三硝基酚	5.04	4.33	4.53	5.03	4.63	4.85	4.73	5.00	94.7	0.286	6.0

表17 高浓度地表水（天池湖）加标样测定精密度准确度数据

化合物	测定值 (μg/L)						平均值 (μg/L)	加标量 (μg/L)	加标回收 率 (%)	标准偏差 (μg/L)	相对标准 偏差 (%)
	1	2	3	4	5	6					
4-硝基酚	18.2	17.8	20.9	17.5	15.7	19.2	18.2	20.0	91.1	1.74	9.5
2,4-二硝基酚	21.2	19.8	20.7	19.7	17.8	21.6	20.1	20.0	101	1.38	6.9
2,6-二硝基酚	18.3	18.0	20.9	19.8	19.2	22.3	19.8	20.0	98.8	1.64	8.3
2,4,6-三硝基酚	19.1	19.1	19.0	21.1	19.0	18.8	19.3	20.0	96.7	0.871	4.5

表18 低浓度地下水（北郊水厂）加标样测定精密度准确度数据

化合物	测定值 (μg/L)						平均值 (μg/L)	加标量 (μg/L)	加标回收 率 (%)	标准偏差 (μg/L)	相对标准 偏差 (%)
	1	2	3	4	5	6					
4-硝基酚	1.02	0.995	0.960	1.01	0.955	0.935	0.978	1.00	97.8	0.033	3.4
2,4-二硝基酚	1.11	0.995	0.908	1.01	0.937	1.08	1.01	1.00	101	0.079	7.8
2,6-二硝基酚	0.947	0.968	0.981	0.938	0.939	0.888	0.944	1.00	94.4	0.032	3.4
2,4,6-三硝基酚	1.01	0.988	0.906	0.911	0.980	1.02	0.970	1.00	97.0	0.051	5.2

表19 中浓度地下水（北郊水厂）加标样测定精密度准确度数据

化合物	测定值 (μg/L)						平均值 (μg/L)	加标量 (μg/L)	加标回收 率 (%)	标准偏差 (μg/L)	相对标准 偏差 (%)
	1	2	3	4	5	6					
4-硝基酚	4.90	5.04	5.38	5.69	5.56	5.46	5.34	5.00	107	0.309	5.8
2,4-二硝基酚	4.47	5.27	5.21	5.11	5.02	4.78	4.98	5.00	99.5	0.301	6.0
2,6-二硝基酚	4.30	4.92	4.61	5.10	5.40	5.08	4.90	5.00	98.0	0.393	8.0
2,4,6-三硝基酚	4.71	4.57	5.03	5.10	4.99	5.45	4.98	5.00	99.5	0.307	6.2

表20 高浓度地下水（北郊水厂）加标样测定精密度准确度数据

化合物	测定值 (μg/L)						平均值 (μg/L)	加标量 (μg/L)	加标回收 率 (%)	标准偏差 (μg/L)	相对标准 偏差 (%)
	1	2	3	4	5	6					
4-硝基酚	17.0	16.8	20.7	16.9	17.6	19.8	18.1	20.0	90.6	1.70	9.4

化合物	测定值 (μg/L)						平均值 (μg/L)	加标量 (μg/L)	加标回收 率 (%)	标准偏差 (μg/L)	相对标准 偏差 (%)
	1	2	3	4	5	6					
2,4-二硝基酚	20.4	24.7	21.4	22.7	20.0	22.3	21.9	20.0	110	1.72	7.8
2,6-二硝基酚	19.8	18.9	19.5	19.1	21.4	21.0	19.9	20.0	99.6	1.05	5.3
2,4,6-三硝基酚	19.5	17.3	19.5	20.9	21.2	21.3	19.9	20.0	99.7	1.54	7.7

表21 地表水（天池湖）和地下水（北郊水厂）中不同浓度加标测定精密度准确度汇总数据（n=6）

化合物	加标量 (μg/L)	相对标准偏差 (%)		加标回收率 (%)	
		地表水	地下水	地表水	地下水
4-硝基酚	1.0	5.1	3.4	101	97.8
	5.0	6.0	5.8	104	107
	20.0	9.5	9.4	91.1	90.6
2,4-二硝基酚	1.0	7.8	7.8	102	101
	5.0	6.0	6.0	97.3	99.5
	20.0	6.9	7.8	101	110
2,6-二硝基酚	1.0	3.7	3.4	96.0	94.4
	5.0	6.3	8.0	95.8	98.0
	20.0	8.3	5.3	98.8	99.6
2,4,6-三硝基酚	1.0	5.6	5.2	98.8	97.0
	5.0	6.0	6.2	94.7	99.5
	20.0	4.5	7.7	96.7	99.7

表22 火工药剂污水处理站出口废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 (μg/L)	加标量 (μg/L)	加标回收 率 (%)	标准偏差 (μg/L)	相对标准 偏差 (%)
	1	2	3	4	5	6					
4-硝基酚	0	0	0	0	0	0	0	—	—	—	—
	210	214	218	214	236	220	219	200	109	9.18	4.2
2,4-二硝基酚	120	125	124	129	123	124	124	—	—	—	—

化合物	测定值 (μg/L)						平均值 (μg/L)	加标量 (μg/L)	加标回收 率 (%)	标准偏差 (μg/L)	相对标准 偏差 (%)
	1	2	3	4	5	6					
	324	340	352	338	368	338	343	200	110	15.0	4.4
2,6-二硝基酚	0	0	0	0	0	0	0	—	—	—	—
	226	240	246	254	272	248	248	200	124	15.3	6.2
2,4,6-三硝基酚	440	446	438	445	417	418	434	—	—	—	—
	660	666	676	684	682	620	665	200	115	23.8	3.6

表23 火工药剂污水处理站出口废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 (μg/L)	加标量 (μg/L)	加标回 收率 (%)	标准偏差 (μg/L)	相对标准 偏差 (%)
	1	2	3	4	5	6					
4-硝基酚	0	0	0	0	0	0	0	—	—	—	—
	935	980	940	940	865	905	928	1000	92.8	38.8	4.2
2,4-二硝基酚	120	125	124	129	123	124	124	—	—	—	—
	1080	1090	1055	1125	1050	1045	1074	1000	95.0	30.6	2.8
2,6-二硝基酚	0	0	0	0	0	0	0	—	—	—	—
	1020	1070	1035	1110	1030	1070	1056	1000	106	33.8	3.2
2,4,6-三硝基酚	440	446	438	445	417	418	434	—	—	—	—
	1355	1380	1335	1355	1335	1320	1347	1000	91.3	21.1	1.6

表24 火工药剂污水处理站出口废水加标样测定精密度准确度汇总数据 (n=6)

化合物	加标量 (μg/L)	火工药剂污水处理站出口废水	
		相对标准偏差 (%)	加标回收率 (%)
4-硝基酚	200	4.2	109
	1000	4.2	92.8
2,4-二硝基酚	200	4.4	110
	1000	2.8	95.0
2,6-二硝基酚	200	6.2	124

化合物	加标量 ($\mu\text{g/L}$)	火工药剂污水处理站出口废水	
		相对标准偏差 (%)	加标回收率 (%)
	1000	3.2	106
2,4,6-三硝基酚	200	3.6	115
	1000	1.6	91.3

5.6.6.2 酸碱分配净化

酸碱分配净化主要针对基质复杂的实际样品进行净化，课题组选择生活垃圾废水、石化废水、火工药剂废水（总排口）和火工药剂污水处理站出口废水进行相应浓度的加标回收实验。对生活垃圾废水加标使其浓度分别为 $5.0\ \mu\text{g/L}$ 、 $20.0\ \mu\text{g/L}$ ，对石化废水加标使其浓度分别为 $5.0\ \mu\text{g/L}$ 、 $20.0\ \mu\text{g/L}$ ，对火工药剂废水（总排口）加标使其浓度分别为 $5.0\ \mu\text{g/L}$ 、 $20.0\ \mu\text{g/L}$ ，实际样品和加标样品均平行配制6份样，其相对标准偏差及加标回收率见表25～表30。从表中看出，各添加浓度样品的平均加标回收率在76.1%～101%之间，相对标准偏差在2.2%～11.2%之间。

根据2016年7月20日国家环境保护标准研讨会的意见，补充能够满足质量标准和排放标准的基体加标的精密度和准确度的实验室内验证实验，采集了火工药剂污水处理站出口废水。对火工药剂污水处理站出口废水加标使其浓度分别为 $200\ \mu\text{g/L}$ 和 $1000\ \mu\text{g/L}$ ，实际样品稀释10倍，加标样品分别稀释20倍和50倍，实际样品和加标样品均平行配制6份样，其相对标准偏差及加标回收率见表31～表32。从表中看出，样品的平均加标回收率在91.1%～116%之间，相对标准偏差在1.2%～4.2%之间，说明方法的准确度能达到要求。

表25 中浓度生活垃圾废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 ($\mu\text{g/L}$)	加标量 ($\mu\text{g/L}$)	加标回收 率 (%)	标准偏差 ($\mu\text{g/L}$)	相对标准 偏差 (%)
	1	2	3	4	5	6					
4-硝基酚	0.742	0.700	0.779	0.768	0.743	0.757	0.748	—	—	—	—
	5.29	5.55	5.92	6.09	5.40	5.47	5.62	5.0	97.4	0.31	5.6
2,4-二硝基酚	0	0	0	0	0	0	0	—	—	—	—
	4.29	5.17	4.13	4.14	4.13	4.10	4.33	5.0	86.6	0.42	9.7
2,6-二硝基酚	0	0	0	0	0	0	0	—	—	—	—
	4.98	3.99	4.64	4.53	4.79	4.17	4.52	5.0	90.4	0.37	8.3
2,4,6-三硝基酚	0	0	0	0	0	0	0	—	—	—	—
	4.42	4.70	4.62	4.98	5.26	4.79	4.80	5.0	95.9	0.29	6.1

表26 高浓度生活垃圾废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 (μg/L)	加标量 (μg/L)	加标回收 率 (%)	标准偏差 (μg/L)	相对标准 偏差 (%)
	1	2	3	4	5	6					
4-硝基酚	0.742	0.700	0.779	0.768	0.743	0.757	0.748	—	—	—	—
	19.0	19.6	20.9	21.5	21.6	15.9	19.7	20.0	95.0	2.15	10.9
2,4-二硝基酚	0	0	0	0	0	0	0	—	—	—	—
	15.3	17.2	14.8	15.1	18.4	15.5	16.0	20.0	80.2	1.43	8.9
2,6-二硝基酚	0	0	0	0	0	0	0	—	—	—	—
	18.4	22.1	18.1	17.5	19.7	19.3	19.2	20.0	95.8	1.64	8.5
2,4,6-三硝基酚	0	0	0	0	0	0	0	—	—	—	—
	18.6	19.1	18.8	18.0	21.1	18.9	19.1	20.0	95.4	1.06	5.5

表27 中浓度石化废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 (μg/L)	加标量 (μg/L)	加标回收 率 (%)	标准偏差 (μg/L)	相对标准 偏差 (%)
	1	2	3	4	5	6					
4-硝基酚	0.889	0.931	0.908	0.973	0.921	0.977	0.933	—	—	—	—
	5.92	5.08	5.11	6.26	6.05	6.18	5.77	5.0	96.7	0.53	9.2
2,4-二硝基酚	0.687	0.732	0.709	0.659	0.713	0.642	0.690	—	—	—	—
	5.28	5.39	4.40	5.52	5.79	5.52	5.32	5.0	92.5	0.48	9.0
2,6-二硝基酚	0	0	0	0	0	0	0	—	—	—	—
	4.37	3.58	3.89	3.95	4.34	3.75	3.98	5.0	79.6	0.32	8.0
2,4,6-三硝基酚	0	0	0	0	0	0	0	—	—	—	—
	4.48	4.86	5.23	4.94	5.03	5.81	5.06	5.0	101	0.44	8.8

表28 高浓度石化废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 (μg/L)	加标量 (μg/L)	加标回收 率 (%)	标准偏差 (μg/L)	相对标准 偏差 (%)
	1	2	3	4	5	6					

化合物	测定值 (μg/L)						平均值 (μg/L)	加标量 (μg/L)	加标回收 率 (%)	标准偏差 (μg/L)	相对标准 偏差 (%)
	1	2	3	4	5	6					
4-硝基酚	0.889	0.931	0.908	0.973	0.921	0.977	0.933	—	—	—	—
	18.9	20.6	20.4	20.6	16.1	20.0	19.4	20.0	92.3	1.75	9.0
2,4-二硝基酚	0.687	0.732	0.709	0.659	0.713	0.642	0.690	—	—	—	—
	19.3	19.1	18.2	19.1	18.7	18.6	18.8	20.0	90.6	0.41	2.2
2,6-二硝基酚	0	0	0	0	0	0	0	—	—	—	—
	13.8	14.4	13.7	16.0	17.6	15.8	15.2	20.0	76.1	1.52	10.0
2,4,6-三硝基酚	0	0	0	0	0	0	0	—	—	—	—
	18.0	19.6	17.8	17.1	18.8	19.1	18.4	20.0	92.0	0.93	5.0

表29 中浓度火工药剂废水（总排口）加标样测定精密度准确度数据

化合物	测定值 (μg/L)						平均值 (μg/L)	加标量 (μg/L)	加标回收 率 (%)	标准偏差 (μg/L)	相对标准 偏差 (%)
	1	2	3	4	5	6					
4-硝基酚	0.553	0.561	0.482	0.497	0.508	0.527	0.521	—	—	—	—
	5.21	5.11	4.97	5.90	6.00	6.17	5.56	5.00	101	0.520	9.4
2,4-二硝基酚	0.425	0.438	0.467	0.422	0.408	0.418	0.430	—	—	—	—
	5.24	4.25	4.48	5.12	5.14	5.48	4.95	5.00	90.4	0.478	9.7
2,6-二硝基酚	0	0	0	0	0	0	0	—	—	—	—
	4.60	4.16	4.00	4.91	4.94	4.40	4.50	5.00	90.0	0.387	8.6
2,4,6-三硝基酚	0.308	0.297	0.351	0.315	0.328	0.323	0.320	—	—	—	—
	4.88	5.23	5.21	5.07	5.24	5.55	5.20	5.00	97.6	0.221	4.3

表30 高浓度火工药剂废水（总排口）加标样测定精密度准确度数据

化合物	测定值 (μg/L)						平均值 (μg/L)	加标量 (μg/L)	加标回收 率 (%)	标准偏差 (μg/L)	相对标准 偏差 (%)
	1	2	3	4	5	6					
4-硝基酚	0.553	0.561	0.482	0.497	0.508	0.527	0.521	—	—	—	—
	18.9	20.6	17.4	22.8	19.3	16.9	19.3	20.0	93.9	2.17	11.2

化合物	测定值 (μg/L)						平均值 (μg/L)	加标量 (μg/L)	加标回收 率 (%)	标准偏差 (μg/L)	相对标准 偏差 (%)
	1	2	3	4	5	6					
2,4-二硝基酚	0.425	0.438	0.467	0.422	0.408	0.418	0.430	—	—	—	—
	17.4	17.7	15.4	20.2	19.8	19.0	18.2	20.0	88.9	1.78	9.8
2,6-二硝基酚	0	0	0	0	0	0	0	—	—	—	—
	16.9	16.7	17.0	19.5	20.7	17.8	18.1	20.0	90.5	1.64	9.1
2,4,6-三硝基酚	0.308	0.297	0.351	0.315	0.328	0.323	0.320	—	—	—	—
	19.2	19.2	20.4	21.9	19.8	17.5	19.6	20.0	96.4	1.46	7.5

表31 中浓度火工药剂污水处理站出口废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 (μg/L)	加标量 (μg/L)	加标回收 率 (%)	标准偏差 (μg/L)	相对标准 偏差 (%)
	1	2	3	4	5	6					
4-硝基酚	0	0	0	0	0	0	0	—	—	—	—
	184	181	169	185	192	185	183	200	91.5	7.61	4.2
2,4-二硝基酚	111	115	115	116	117	121	116	—	—	—	—
	296	300	296	302	308	316	303	200	93.5	7.77	2.6
2,6-二硝基酚	0	0	0	0	0	0	0	—	—	—	—
	212	222	218	232	214	230	221	200	110	8.26	3.7
2,4,6-三硝基酚	313	318	312	312	308	314	313	—	—	—	—
	506	494	498	502	508	510	503	200	95.0	6.16	1.2

表32 高浓度火工药剂污水处理站出口废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 (μg/L)	加标量 (μg/L)	加标回收 率 (%)	标准偏差 (μg/L)	相对标准 偏差 (%)
	1	2	3	4	5	6					
4-硝基酚	0	0	0	0	0	0	0	—	—	—	—
	945	970	945	965	935	960	953	1000	95.3	13.7	1.4
2,4-二硝基酚	116	116	114	117	112	115	115	—	—	—	—
	1020	1045	1025	1035	990	1040	1026	1000	91.1	19.9	1.9

化合物	测定值 (μg/L)						平均值 (μg/L)	加标量 (μg/L)	加标回收 率 (%)	标准偏差 (μg/L)	相对标准 偏差 (%)
	1	2	3	4	5	6					
2,6-二硝基酚	0	0	0	0	0	0	0	—	—	—	—
	1105	1160	1135	1190	1165	1205	1160	1000	116	36.3	3.1
2,4,6-三硝基酚	365	353	348	363	337	333	350	—	—	—	—
	1435	1430	1385	1390	1375	1395	1402	1000	105	24.8	1.8

5.7 结果计算与表示

5.7.1 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：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。本方法中每种被测组分选择1个母离子和2个子离子进行监测。在相同的实验条件下，试样中待测组分的保留时间与标准样品中目标组分的保留时间比较，相对偏差的绝对值应小于2.5%；且待测样品谱图中，各组分定性离子的相对丰度（ K_{sam} ）与浓度接近的标准溶液谱图中对应的定性离子相对丰度（ K_{std} ）进行比较，偏差不超过表33中规定的范围，则可判定样品中存在对应的待测物。

$$K_{sam} = \frac{A_2}{A_1} \times 100\% \quad (1)$$

式中： K_{sam} ——样品中某组分定性离子的相对丰度，%；

A_2 ——样品中某组分定性离子的响应值；

A_1 ——样品中某组分定量离子的响应值。

$$K_{std} = \frac{A_{std2}}{A_{std1}} \times 100\% \quad (2)$$

式中： K_{std} ——标准样品中某组分定性离子的相对丰度，%；

A_{std2} ——标准样品中某组分定性离子的响应值；

A_{std1} ——标准样品中某组分定量离子的响应值。

表33 定性确证时相对离子丰度的最大允许偏差

$K_{std}/\%$	K_{sam} 允许的相对偏差/%
$K_{std} > 50$	±20
$20 < K_{std} \leq 50$	±25
$10 < K_{std} \leq 20$	±30

$K_{std}/\%$	K_{sam} 允许的相对偏差/%
$K_{std}\leq 10$	± 50

5.7.2 定量分析

目标化合物经定性鉴别后，根据目标化合物定量离子的响应值，用内标法进行定量。

样品中硝基酚类化合物的质量浓度按下列公式（3）计算：

$$\rho = \rho_I \times f \quad (3)$$

式中： ρ ——样品中目标物的质量浓度， $\mu\text{g/L}$ ；

ρ_I ——根据校准曲线计算得到的试样中目标物的质量浓度， $\mu\text{g/L}$ ；

f ——稀释倍数。

5.8 质量保证和质量控制

5.8.1 空白分析

每批样品至少测定一个实验室空白，其测定结果应低于方法检出限，否则应重新采样或分析。

5.8.2 平行样的测定

每20个样品或每批次（少于20个样品/批）需分析一个平行样。平行样评价以相对偏差形式进行。在6家实验室验证的数据统计中，采用直接进样法时，实验室内相对标准偏差在1.0%~12%，实验室间相对标准偏差在3.3%~20%；采用酸碱分配净化时，实验室内相对标准偏差在1.4%~16%，实验室间相对标准偏差在4.5%~20%。以同一浓度多次测定的最大值和最小值计算平行样的相对偏差，结果显示相对偏差在1.4%~21%之间，因此文本中规定平行样测定结果相对偏差应<25%。

5.8.3 基体加标

每20个样品或每批次（少于20个样品/批）需做1个基体加标样，加标样与原样品在完全相同的测试条件下进行分析。

本实验室采用直接进样法测定地表水、地下水和火工药剂污水处理站废水中的平均加标回收率在90.6%~124%之间，相对标准偏差在1.6%~9.5%之间；采用酸碱分配净化测定生活垃圾废水、石化废水、火工药剂废水（总排口）和火工药剂污水处理站废水的加标回收率在76.1%~116%之间，相对标准偏差在1.2%~11.2%之间。标准编制组通过六家实验室进行方法验证，6家实验室采用直接进样法测定硝基酚类化合物在不同基质加标回收率范围在81.2%~116%之间；酸碱分配净化的加标回收率在72.6%~119%之间。

因此综合上述数据，本标准规定硝基酚类化合物的基体加标回收率范围应在70.0%~130%之间。

5.8.4 校准

每批样品应建立标准曲线，相关系数应 ≥ 0.995 ，否则须重新建立标准曲线。

每20个样品或每批次（少于20个样品/批）应测定一个标准曲线中间浓度点标准溶液，其测定结果与该点浓度的相对误差应在 $\pm 20\%$ 以内，否则须重新建立标准曲线。

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

组织6家单位参加了方法验证：重庆市生态环境监测中心(原名为重庆市环境监测中心)、攀枝花市环境监测中心站、南充市环境监测中心站、宜宾市环境监测中心站、泸州市环境监测中心站和广元市环境监测中心站。参与方法验证的6家实验室包含了当今液相色谱-质谱仪的不同品牌，包括WATERS（攀枝花）、AGILTEN（泸州、宜宾和南充）、AB SCIEX（广元）和THERMO（重庆）。

参与方法验证的实验室、验证人员的基本情况，见表34。

表34 参与方法验证的实验室、人员情况表

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
夏勇	男	32	园区分站副站长/ 工程师	化学	5	攀枝花市环境监测中心站
范华伟	男	30	工程师	环境工程	7	
代佼	男	29	工程师	食品科学	4	
张凌云	女	44	高工	环境科学	9	南充市环境监测中心站
夏亮	男	27	助工	有机化学	2	
陈友惠	女	49	高级工程师	分析化学	28	宜宾市环境监测中心站
华迪	男	33	工程师	环境工程	7	
李国清	男	26	工程师	环境工程	2	
彭雨晨	女	24	工程师	环境工程	1	
闫海全	男	33	工程师	应用化学	6	泸州市环境监测中心站
谢帮华	男	30	工程师	有机化学	3	
胡圆园	女	30	工程师	有机化学	5	
罗永宏	女	30	工程师	水生生物学	3	

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
赵洪兵	男	33	工程师	环境科学	6	广元市环境监测中心站
吴楠	女	27	工程师	分析化学	2	
赵鹏	男	27	工程师	环境可持续 科技	1	
孙静	女	35	高级工程师	水资源与工 程环境	14	重庆市生态环境监测中心
郑璇	女	38	高级工程师	物理化学	16	

6.1.2 方法验证方案

(1) 标准曲线的建立

用实验用水配制硝基酚类化合物标准溶液，浓度点分别为：1.0 µg/L、2.0 µg/L、5.0 µg/L、10.0 µg/L、20.0 µg/L、50.0 µg/L，内标浓度为2.0 µg/L，以待测组分和内标物的峰面积比值与内标物的浓度的乘积为纵坐标，标准系列溶液的待测物的浓度为横坐标绘制校准曲线。校准曲线的相关系数 ≥ 0.995 。

(2) 方法检出限的测定

按照HJ 168规定方法检出限： $MDL=3.143s$ （ s 为重复测定7次的标准偏差），对估计检出限2~5倍的7个空白加标样品（经过样品前处理过程）进行测定，计算方法检出限。

a) 直接进样法：配制浓度为0.2 µg/L~1.0 µg/L空白加标样7份，过滤膜后直接进样分析，将各自的7次测定结果计算其标准偏差 S ，此时检出限 $MDL=S \times 3.143$ 。

方法的测定下限：参照HJ 168，以4倍方法检出限确定为本方法目标物的测定下限。

b) 酸碱分配净化：配制浓度为0.5 µg/L~1.0 µg/L空白加标样7份，进行全过程分析测定，将各自的7次测定结果计算其标准偏差 S ，此时检出限 $MDL=S \times 3.143$ 。

方法的测定下限：参照HJ 168，以4倍方法检出限确定为本方法目标物的测定下限。

(3) 精密度的测定

a) 直接进样法：配制浓度为1.0 µg/L、5.0 µg/L和20.0 µg/L的空白加标样品，每个浓度水平各6份平行样，过滤膜后直接进样分析，根据各浓度水平的6次测定结果计算平均值、标准偏差、相对标准偏差等。

b) 酸碱分配净化：配制浓度为1.0 µg/L、5.0 µg/L和20.0 µg/L的空白加标样品，每个浓度水平各6份平行样，进行全过程分析测定，根据各浓度水平的6次测定结果计算平均值、标准偏差、相对标准偏差等。

(4) 准确度的测定

对实际样品进行加标分析测定确定准确度。地表水样品采用当地实际饮用水源地水样进行测试，废水样品为含有硝基酚类化合物的火工药剂废水，由课题单位提供，虽然废水样品到达各验证单位的时间有先后，无法做到统一样品，但通过样品及样品加标回收率数据，仍能反映方法的准确度和精密度。

a) 直接进样法：选取1个地表水样品和1个火工药剂废水样品，每一个样品平行测定6次取其平均值。再将实际样品加标5.0 µg/L和20.0 µg/L，平行配制6份，直接进样分析测定，根据各自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) 酸碱分配净化：选取1个地表水样品和1个火工药剂废水样品，每一个样品平行测定6次取其平均值。再将实际样品加标5.0 µg/L和20.0 µg/L，平行配制6份，进行全过程分析测定，根据各自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 方法验证过程及结论

6.2.1 方法验证过程

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，标准编制组征求各验证单位对统一方法的意见，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。地表水样品采用当地饮用水源地水样进行测试，火工药剂废水由编制组统一发放，6家验证实验室按照编制组提供的统一方法进行测定。

6.2.2 汇总方法验证报告，形成验证结论

6.2.2.1 方法检出限

选择验证数据和编制组数据中最大值作为本方法的检出限，本方法中酸碱分配净化属于直接进样法的净化步骤，增加此步骤后的方法检出限高于过膜后直接进样的检出限，最终选择将包含酸碱分配净化步骤的检出限作为本方法的检出限。将检出限和测定下限按照结果表示进行修约后，当进样体积为10 µl时，方法检出限为0.4 µg/L~0.6 µg/L，测定下限为1.6 µg/L~2.4 µg/L。

从方法验证结果可以看出，本方法测定苦味酸（2,4,6-三硝基酚）的检出限为0.5 µg/L，远低于我国水环境质量评价标准-《地表水环境质量标准》（GB 3838-2002）中苦味酸限值为0.5 mg/L，也远低于我国排放标准中硝基酚类（以苦味酸计）的排放限值（3.0 mg/L~6.0 mg/L），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。

6.2.2.2 方法精密度

（1）直接进样法

6家实验室对含硝基酚类化合物浓度为1.0 µg/L、5.0 µg/L、20.0 µg/L的统一空白加标样品进行了6次重复测定：实验室内相对标准偏差分别为2.4%~12%、2.1%~9.5%和1.0%~10%；实验室间相对标准偏差分别为5.5%~14%、3.8%~8.2%和3.3%~4.2%；重复性限分别为0.2 µg/L、0.7 µg/L~0.8 µg/L和2.3 µg/L~3.3 µg/L；再现性限分别为0.2 µg/L~0.4 µg/L、0.9 µg/L~1.3 µg/L和3.0 µg/L~3.8 µg/L。

6家实验室对硝基酚类化合物加标浓度为5.0 µg/L、20.0 µg/L的实际样品（地表水和废水）进行了6次重复测定：实验室内相对标准偏差分别为1.2%~7.9%和1.8%~10%；实验室间相对标准偏差分别为4.7%~20%和5.1%~12%；重复性限分别为0.5 µg/L~0.9 µg/L和

2.1 µg/L~3.8 µg/L；再现性限分别为0.9 µg/L~3.4 µg/L和4.5 µg/L~7.1 µg/L。

(2) 酸碱分配净化

6家实验室对含硝基酚类化合物浓度为1.0 µg/L、5.0 µg/L、20.0 µg/L的统一空白加标样品进行了6次重复测定：实验室内相对标准偏差分别为3.1%~14%、2.1%~9.5%和1.7%~9.9%；实验室间相对标准偏差分别为13%~18%、4.7%~5.7%和5.5%~7.2%；重复性限分别为0.2 µg/L~0.3 µg/L、0.7 µg/L~0.9 µg/L和2.6 µg/L~3.4 µg/L；再现性限分别为0.4 µg/L~0.6 µg/L、0.9 µg/L~1.1 µg/L和4.3 µg/L~5.1 µg/L。

6家实验室对硝基酚类化合物加标浓度为5.0 µg/L、20.0 µg/L的实际样品（地表水和废水）进行了6次重复测定：实验室内相对标准偏差分别为1.4%~16%和2.0%~15%；实验室间相对标准偏差分别为9.7%~20%和4.5%~12%；重复性限分别为0.9 µg/L~1.3 µg/L和2.9 µg/L~4.8 µg/L；再现性限分别为1.7 µg/L~3.3 µg/L和3.9 µg/L~7.4 µg/L。

6.2.2.3 方法准确度

(1) 直接进样法

6家实验室对地表水进行加标回收实验，加标浓度分别为5.0 µg/L和20.0 µg/L，加标回收率范围分别为81.6%~107%和85.5%~116%，加标回收率最终值分别为93.5%±20.2%~97.3%±14.9%和99.8%±22.0%~105%±18.3%；对废水进行加标回收实验，加标浓度分别为5.0 µg/L和20.0 µg/L，加标回收率范围分别为81.2%~114%和84.0%~116%，加标回收率最终值分别为94.1%±15.9%~99.6%±24.8%和96.3%±17.5%~105%±20.6%。

(2) 酸碱分配净化

6家实验室对地表水进行加标回收实验，加标浓度分别为5.0 µg/L和20.0 µg/L，加标回收率范围分别为77.1%~119%和77.0%~116%，加标回收率最终值分别为94.1%±28.7%~97.5%±26.0%和93.5%±18.3%~101%±21.0%；对废水进行加标回收实验，加标浓度分别为5.0 µg/L和20.0 µg/L，加标回收率范围分别为72.6%~109%和75.0%~112%，加标回收率最终值分别为92.3%±28.8%~95.5%±22.5%和98.7%±14.5%~104±10.2%。

6家实验室验证结果表明，方法精密度和准确度统计结果能满足方法预期特征指标要求。详见附件一《方法验证报告》。

7 与开题报告差异说明

本标准与开题报告的差异主要有以下三点：

(1) 根据开题论证会专家意见，将标题由《水质 苦味酸的测定 液相色谱-质谱法》改为《水质 硝基酚类的测定 液相色谱-三重四极杆质谱法》。标准编制组经过讨论，将标题中的“硝基酚类”改为“硝基酚类化合物”。在征求意见技术审查会上，专家同意将标题改为《水质 硝基酚类化合物的测定 液相色谱-三重四极杆质谱法》。

(2) 根据开题论证会专家意见，在试验研究中增加了2-硝基酚、4-硝基酚、2,4-二硝基酚和2,6-二硝基酚。但实验研究结果表明，2-硝基酚的响应值太低，仪器检出限为250 µg/L，曲线范围在1~10 mg/L，浓度太高易污染质谱仪的离子源，影响电离效率，产生记忆效应，而且2-硝基酚的标准物质中含有微量的4-硝基酚，对4-硝基酚的定量分析有影响，因此，2-

硝基酚未纳入本方法的目标化合物,目标化合物确定为4-硝基酚、2,4-二硝基酚、2,6-二硝基酚和2,4,6-三硝基酚。

(3) 开题报告中拟选用的定量方法为外标法,后因液相色谱-质谱法的特殊性,且为保证每次测定结果的准确性,故最终选用2,4-二硝基苯酚- d_3 做为内标的内标法定量。

8 标准的实施建议

国内现行的地表水及污水标准中涉及水中硝基酚类化合物的指标还不够全面,建议下一步制修订水质相关控制或质量标准时,把有毒有害的硝基酚类化合物尽量纳入标准中。

9 参考文献

- [1] 石青等. 化学品毒性 法规 环境数据手册[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 438~445.
- [2] ISO Method 17495-2001. Water quality determination of nitrophenols by solid-phase extraction and gas chromatography with mass spectrometric detection.
- [3] EPA Method 8270. Semivolatile organic compounds by gas chromatography/mass spectrometry(GC/MS).
- [4] EPA Method 8041A. Phenols by gas chromatography.
- [5] EPA Method 8041. Phenols by gas chromatography.
- [6] EPA Method 604. Phenols. Methods for Organic Chemical Analysis of Municipal and Industrial Wastewater.
- [7] EPA Method 528. Determination of phenols in drinking water by solid phase extraction and capillary column gas chromatography/mass spectrometry (GC/MS).
- [8] 国家环境保护总局水和废水监测分析方法编委会.水和废水监测分析方法(第四版增补版)[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 2002
- [9] 刘玉, 张同来, 杨利, 等.固相萃取-超高效液相色谱法测定兵器工业生产废水中14种硝基酚类物质残留浓度[J]. 兵工学报, 2015,36(1):70~77
- [10]穆肃. 固相萃取-气相色谱/质谱(GC/MS)法测定水中硝基酚类化合物[J]. 科技传播, 2012,11: 100~101
- [11]张军, 王晶晶, 彭华, 等. SPME-HPLC法测定废水中硝基苯酚类化合物[J]. 环境监测管理与技术, 2015,27(1):35~38
- [12]任雪冬, 吕蓉, 刘成雁, 等. 水中11种酚类化合物的固相萃取/气相色谱-质谱/选择离子法测定[J]. 分析测试学报, 2008, 27(5):501~504
- [13]夏勇, 王海燕. 超高效液相色谱-串联质谱快速测定水中的苦味酸[J]. 安全与环境工程, 2014,21(2):121~123
- [14] 欧 盟 指 令 2002/657/EC. implementing Council Directive 96/23/EC concerning the performance of analytical methods and the interpretation of results. Official Journal of the European Communities, 2002, 8: L221/8~36

附一

方法验证报告

方法名称：水质 硝基酚类化合物的测定 液相色谱-三重
四极杆质谱法

项目负责单位：四川省环境监测总站

验证单位：重庆市生态环境监测中心、广元市环境监测中心站、
攀枝花市环境监测中心站、宜宾市环境监测中心站、泸州市环境
监测中心站、南充市环境监测中心站

项目负责人及职称：赵云芝 高级工程师

通讯地址：四川省成都市青羊区光华东三路 88 号

邮 编：610091 电 话：028-61502641

报告编写人及职称：罗碧容（工程师）、赵云芝（高级工程师）

报告日期：2016 年 5 月 10 日

1 原始测试数据

1.1 实验室基本情况

本方法的6家验证实验室依次为：1-攀枝花市环境监测中心站、2-宜宾市环境监测中心站、3-南充市环境监测中心站、4-泸州市环境监测中心站、5-广元市环境监测中心站、6-重庆市生态环境监测中心（原名为重庆市环境监测中心）。

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
夏勇	男	32	园区分站副站长/工程师	化学	5	攀枝花市环境监测中心站
范华伟	男	30	工程师	环境工程	7	攀枝花市环境监测中心站
代佼	男	29	工程师	食品科学	4	攀枝花市环境监测中心站
张凌云	女	44	高工	环境科学	9	南充市环境监测中心站
夏亮	男	27	助工	有机化学	2	南充市环境监测中心站
陈友惠	女	49	高级工程师	分析化学	28	宜宾市环境监测中心站
华迪	男	33	工程师	环境工程	7	宜宾市环境监测中心站
李国清	男	26	工程师	环境工程	2	宜宾市环境监测中心站
彭雨晨	女	24	工程师	环境工程	1	宜宾市环境监测中心站
闫海全	男	33	工程师	应用化学	6	泸州市环境监测中心站
谢帮华	男	30	工程师	有机化学	3	泸州市环境监测中心站
胡圆园	女	30	工程师	有机化学	5	泸州市环境监测中心站
罗永宏	女	30	工程师	水生生物学	3	泸州市环境监测中心站
赵洪兵	男	33	工程师	环境科学	6	广元市环境监测中心站
吴楠	女	27	工程师	分析化学	2	广元市环境监测中心站
赵鹏	男	27	工程师	环境可持续科技	1	广元市环境监测中心站
孙静	女	35	高级工程师	水资源与工程环境	14	重庆市环境监测中心
郑璇	女	38	高级工程师	物理化学	16	重庆市环境监测中心

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	性能状况	验证单位
超高效液相色谱-三重四极杆质谱仪	ACQUITY UPLC-TQD	QBB1031	检定合格,性能良好	攀枝花市环境监测中心站
台式低速离心机	800型	251	性能良好	攀枝花市环境监测中心站
液相色谱-三重四极杆质谱仪	美国AGILENT 1260(LC)-6410B(MS)	DEABM01049; SG11021102	检定合格,性能良好	宜宾市环境监测中心站
离心机	G10	1111014	性能良好	宜宾市环境监测中心站
液相色谱-三重四极杆质谱仪	美国Agilent 1260(LC)-6410B(MS)	SG11021101	检定合格,性能良好	南充市环境监测中心站
离心机	TDL-50B	139	性能良好	南充市环境监测中心站
液相色谱-三重四极杆质谱仪	安捷伦1260 /G6410B	SG11011102	检定合格	泸州市环境监测中心站
离心机	BY-400C	1108070	性能良好	泸州市环境监测中心站
液相色谱-三重四极杆质谱仪	岛津LC30A/ABSCIEX API4000+	413001	检定合格	广元市环境监测中心站
离心机	800台式	404102	检定合格	广元市环境监测中心站
液相色谱-三重四极杆质谱仪	TSQ QUANTUM ACCESS AX	TQU02806	合格	重庆市环境监测中心
离心机	QL-866	/	状态合格	重庆市环境监测中心

表1-3 参加验证单位试剂及溶剂情况登记表

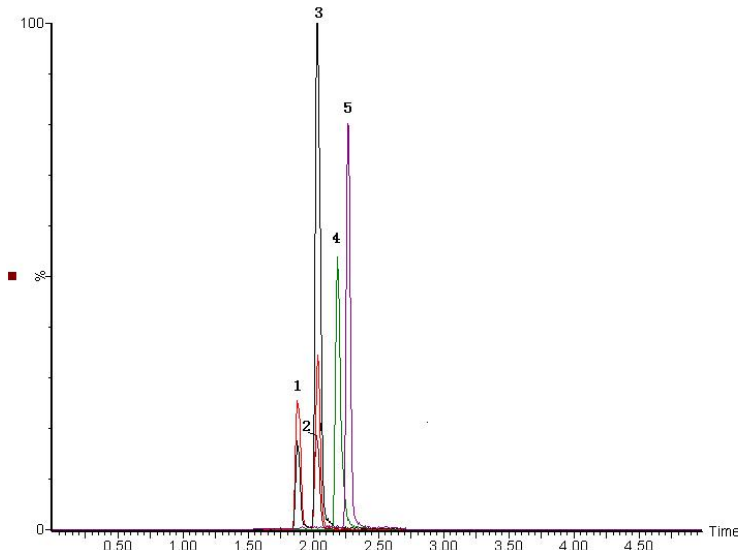
名称	厂家、规格	纯化处理方法	备注	验证单位
甲酸铵	CNW, 优级纯, 50 g	/	/	攀枝花市环境监测中心站
氨水	成都市科龙化工试剂厂, 优级纯, 500 ml	/	/	攀枝花市环境监测中心站
甲醇	Fisher, 色谱纯, 4 L	/	/	攀枝花市环境监测中心站
甲酸	CNW, 色谱纯, 4 L	/	/	攀枝花市环境监测中心站
二氯甲烷	CNW, 色谱纯, 4 L	/	/	攀枝花市环境监测中心站
正己烷	CNW, 色谱纯, 4 L	/	/	攀枝花市环境监测中心站
甲醇	Oceanpak, 色谱纯, 4 L	/	/	宜宾市环境监测中心站
二氯甲烷	Oceanpak, 色谱纯, 4 L	/	/	宜宾市环境监测中心站
正己烷	康林科技, 色谱纯, 4 L	/	/	宜宾市环境监测中心站

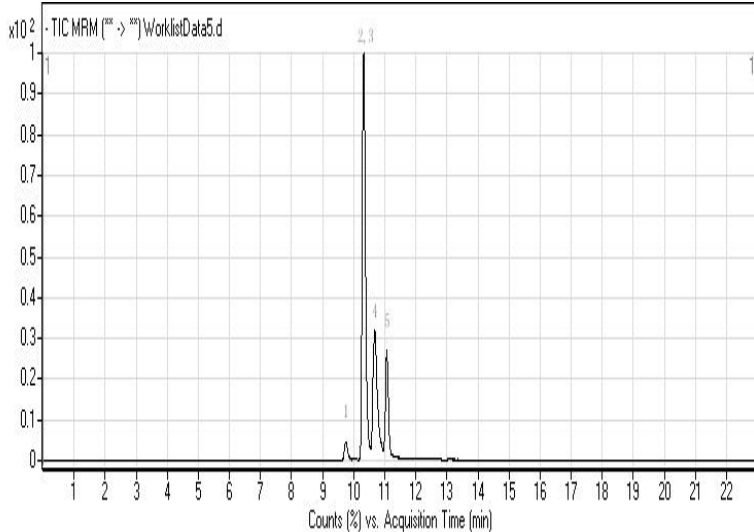
名称	厂家、规格	纯化处理方法	备注	验证单位
氨水	成都科龙化工、GR 500 ml	/	/	宜宾市环境监测中心站
甲酸	上海阿达玛斯化学试剂有限公司，色谱纯，4 L	/	/	宜宾市环境监测中心站
甲酸铵	Sinma，10 mol/L，100 ml	/	/	宜宾市环境监测中心站
甲醇	TEDIA，农残级，4 L	/	/	南充市环境监测中心站
二氯甲烷	Fisher，色谱纯级，4 L	/	/	南充市环境监测中心站
正己烷	SWELL，色谱纯级，4 L	/	/	南充市环境监测中心站
氨水	科龙，优级纯，250 ml	/	/	南充市环境监测中心站
甲酸	ACS，色谱纯级，250 ml	/	/	南充市环境监测中心站
甲酸铵	CNW，色谱纯级，50 g	/	/	南充市环境监测中心站
甲酸铵	安捷伦公司，色谱纯，1.2 ml/瓶	/	/	泸州市环境监测中心站
甲醇	安捷伦公司，色谱纯，2.5 L/瓶	/	/	泸州市环境监测中心站
氨水	成都市科龙化工试剂厂，优级纯，500 ml	/	/	泸州市环境监测中心站
二氯甲烷	安捷伦公司，色谱纯，2.5 L/瓶	/	/	泸州市环境监测中心站
正己烷	安捷伦公司，色谱纯，2.5 L/瓶	/	/	泸州市环境监测中心站
甲酸	安捷伦公司，色谱纯，500 mL/瓶	/	/	泸州市环境监测中心站
甲酸铵	ACS，HPLC	/	/	广元市环境监测中心站
氨水	国药集团，优级纯GR	/	/	广元市环境监测中心站
甲醇	Fisher Scientific，HPLC Grade	/	/	广元市环境监测中心站
甲酸	CNW，HPLC	/	/	广元市环境监测中心站
二氯甲烷	TEDIA，HPLC/SPECTRO	/	/	广元市环境监测中心站
正己烷	TEDIA，HPLC/SPECTRO	/	/	广元市环境监测中心站
甲醇	色谱纯，DUKSAN(德山)	/	/	重庆市环境监测中心
正己烷	色谱纯，DUKSAN(德山)	/	/	重庆市环境监测中心
二氯甲烷	色谱纯，DUKSAN(德山)	/	/	重庆市环境监测中心
甲酸	色谱纯，Fisher scientific	/	/	重庆市环境监测中心
氨水	优级纯，成都科龙	/	/	重庆市环境监测中心

名称	厂家、规格	纯化处理方法	备注	验证单位
甲酸铵	色谱纯, Fisher scientific	/	/	重庆市环境监测中心

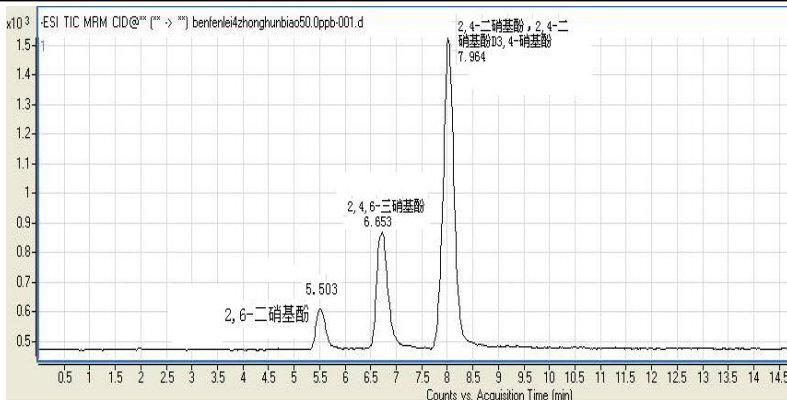
表1-4 参加验证单位仪器分析条件

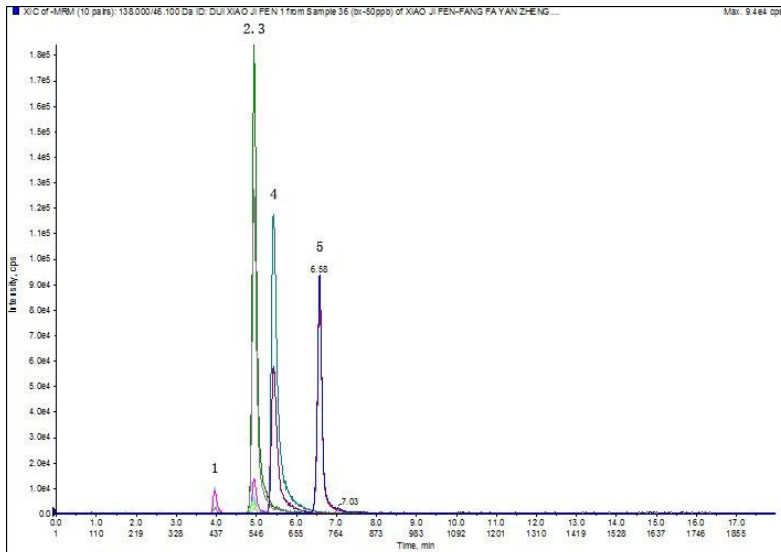
类别		内容				验证单位		
液相分析条件	流动相组成及洗脱程序	流动相：pH=4.0 的 0.01mol/L 甲酸铵-甲酸水溶液（A 相），甲醇（B 相）					攀枝花市环境监测中心站	
		梯度洗脱程序：						
		时间（min）	A%	B%				
		0.00	90.0	10.0				
		2.0	40.0	60.0				
		3.0	10.0	90.0				
		4.0	10.0	90.0				
	5.0	90.0	10.0					
	8.0	9.0	10.0					
	流速	0.3ml/min						
色谱柱	waters ACQUITY UPLC BEH C18 （2.1×50mm,1.7μm）							
柱温	30℃							
进样量	10 μl							
质谱条件	电喷雾质谱参数	电离方式：电喷雾电离，负离子					攀枝花市环境监测中心站	
		毛细管电压（kV）：0.50						
		离子源温度（℃）：120						
		脱溶剂温度（℃）：400						
		锥孔气流（L/Hr）：氮气，20						
		脱溶剂气气流（L/Hr）：氮气，700						
		碰撞气气流(mL/Min)：氩气，0.16						
	检测方式：多反应监测（MRM）							
	化合物质谱参数	化合物	母离子 (m/z)	子离子 (m/z)	驻留时间 (s)	锥孔电压 (V)		碰撞电压 (V)
		4-硝基酚	138	46*	0	34		24
92				0.025	34	24		
2,4-二硝基酚		183	109*	0.025	36	24		
			123	0.025	36	18		

类别		内容						验证单位
		2,6-二硝基 酚	183	64* 79	0.025 0.025	34 34	22 18	
		2,4,6-三硝 基酚	228	182* 19	0.025 0.025	38 8	19 16	
		2,4-二硝基 酚-d ₃	186	112* 126	0.0 0.025	34 34	26 18	
总离子流图		ACQ-TQD#QBB1031 						
		(目标物浓度 10ug/L, 内标物 2,4-二硝基苯酚-d ₃ 浓度为 2 ug/L)						
		注: 1-2,6-二硝基酚 (1.88 min); 2-2,4-二硝基苯酚-d ₃ (2.03 min); 3-2,4-二硝基酚 (2.03 min); 4-2,4,6-三硝基酚 (2.19min); 5-对-硝基酚 (2.26 min)						
液相分析条件	流动相组成及洗脱程序	pH=4.0 的 0.01 mol/L 甲酸铵-甲酸水溶液 (A 相), 甲醇 (B 相) 梯度洗脱程序: 在 0~8 min 内 40%B 梯度至 60%B, 在 3.0 min 内梯度至 90% B, 保持 2.0min, 在 0.1 min 内降至 40%B, 保持至出峰完毕和平衡好色谱柱。						泸州市环境监测中心站
	流速	0.2 ml/min						
	色谱柱	ODS 柱 (75 mm*3.0 mm, 2.2μm)						
	柱温	30℃						
	进样量	10μl						
质谱条件	电喷雾质谱参数	电喷雾离子源 (ESI): 负离子模式 毛细管电压 Capillary (v): 4000 V 干燥器温度 Gas Temp(℃): 350℃						

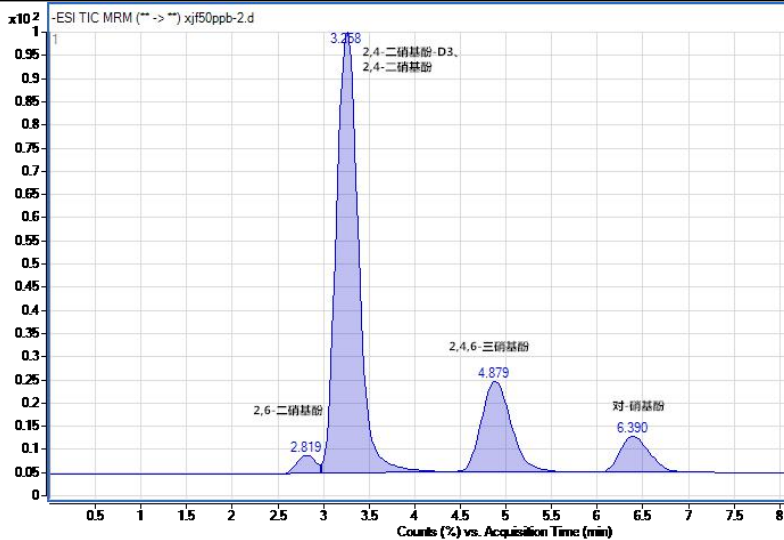
类别		内容	验证单位																																																	
件		干燥器流速 Gas Flow (l/min):11 雾化器压力 Nebulizer (psi): 15																																																		
	化合物质谱参数	<table><thead><tr><th>化合物</th><th>母离子 (m/z)</th><th>子离子 (m/z)</th><th>驻留时间 (s)</th><th>碰撞电压 (V)</th><th>裂解电压 (V)</th></tr></thead><tbody><tr><td rowspan="2">对-硝基酚</td><td rowspan="2">138.0</td><td>46.1*</td><td rowspan="2">0.05</td><td>48</td><td>95</td></tr><tr><td>92.0</td><td>28</td><td>95</td></tr><tr><td rowspan="2">2,4-二硝基酚</td><td rowspan="2">183.0</td><td>109.0*</td><td rowspan="2">0.05</td><td>30</td><td>98</td></tr><tr><td>123.0</td><td>20</td><td>98</td></tr><tr><td rowspan="2">2,6-二硝基酚</td><td rowspan="2">183.1</td><td>64.1*</td><td rowspan="2">0.05</td><td>30</td><td>102</td></tr><tr><td>79.0</td><td>25</td><td>102</td></tr><tr><td rowspan="2">2,4,6-三硝基酚</td><td rowspan="2">227.9</td><td>182.0*</td><td rowspan="2">0.05</td><td>16</td><td>107</td></tr><tr><td>198.0</td><td>16</td><td>107</td></tr><tr><td rowspan="2">2,4-二硝基酚-d₃</td><td rowspan="2">186.1</td><td>112.1*</td><td rowspan="2">0.05</td><td>33</td><td>112</td></tr><tr><td>126.1</td><td>25</td><td>112</td></tr></tbody></table>		化合物	母离子 (m/z)	子离子 (m/z)	驻留时间 (s)	碰撞电压 (V)	裂解电压 (V)	对-硝基酚	138.0	46.1*	0.05	48	95	92.0	28	95	2,4-二硝基酚	183.0	109.0*	0.05	30	98	123.0	20	98	2,6-二硝基酚	183.1	64.1*	0.05	30	102	79.0	25	102	2,4,6-三硝基酚	227.9	182.0*	0.05	16	107	198.0	16	107	2,4-二硝基酚-d ₃	186.1	112.1*	0.05	33	112	126.1
化合物	母离子 (m/z)	子离子 (m/z)	驻留时间 (s)	碰撞电压 (V)	裂解电压 (V)																																															
对-硝基酚	138.0	46.1*	0.05	48	95																																															
		92.0		28	95																																															
2,4-二硝基酚	183.0	109.0*	0.05	30	98																																															
		123.0		20	98																																															
2,6-二硝基酚	183.1	64.1*	0.05	30	102																																															
		79.0		25	102																																															
2,4,6-三硝基酚	227.9	182.0*	0.05	16	107																																															
		198.0		16	107																																															
2,4-二硝基酚-d ₃	186.1	112.1*	0.05	33	112																																															
		126.1		25	112																																															
总离子流图		 1-2,6-二硝基酚； 2-2,4-二硝基酚； 3-2,4-二硝基酚-d₃（内标物）； 4-2,4,6-三硝基酚； 5-对-硝基酚 4 种硝基酚类化合物和内标物总离子流图																																																		
液相分析	流动相组成及洗脱程序	流动相：pH=4.0 的 0.01 mol/L 甲酸铵-甲酸水溶液（A 相），甲醇（B 相） 梯度洗脱程序： <table><thead><tr><th>时间（min）</th><th>A%</th><th>B%</th></tr></thead><tbody><tr><td>0.00</td><td>60</td><td>40</td></tr><tr><td>8.00</td><td>40</td><td>60</td></tr><tr><td>11.00</td><td>10</td><td>90</td></tr></tbody></table>	时间（min）	A%	B%	0.00	60	40	8.00	40	60	11.00	10	90	南充市环境监测中心站																																					
时间（min）	A%	B%																																																		
0.00	60	40																																																		
8.00	40	60																																																		
11.00	10	90																																																		

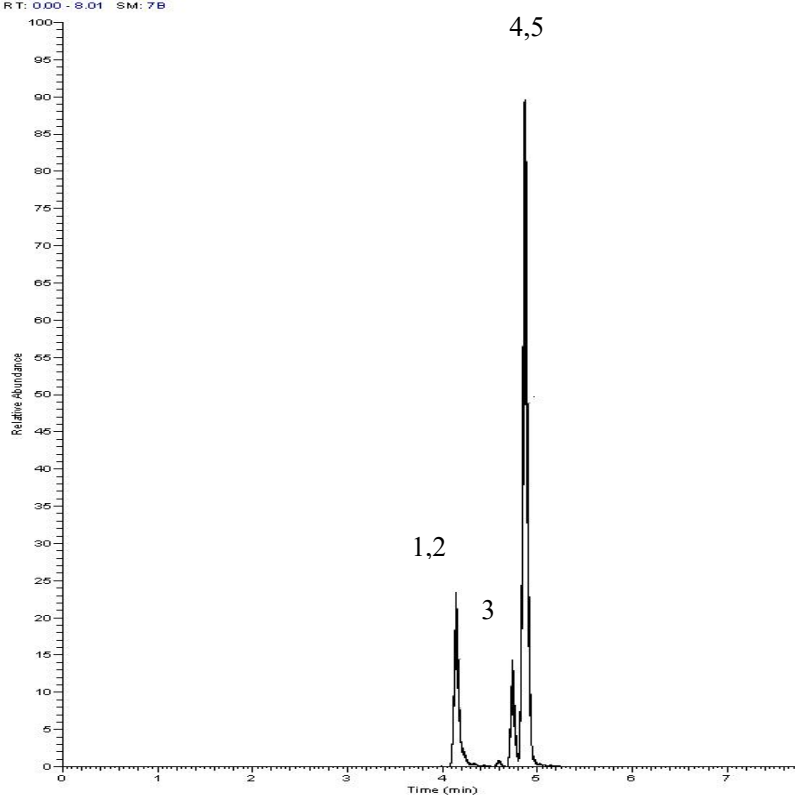
类别		内容							验证单位
条件		13	10	90					
		00							
		13.01	60	40					
		18.00	60	40					
	流速	0.2 ml/min							
	色谱柱	Shim-pack FC-ODS 150 mm×2.0 mm, 3 μm							
	柱温	30℃							
	进样量	10 μl							
质谱条件	电喷雾质谱参数	电喷雾离子源 (ESI): 负离子模式 毛细管电压 (Capillary): 4000 V 干燥气体温度 (Gas Temp): 300℃ 雾化器压力(Nebulizer): 15 psi 干燥气体流速 (Gas Flow): 11L/min 池电流 (Chamber Current): 0.12 μA 多离子反应监测方式 (MRM)							
	化合物质谱参数	化合物	母离子 (m/z)	子离子 (m/z)	驻留 时间 /s	碰撞电 压 (V)	裂解电 压 (V)	碰撞池 加速电 压 (V)	
		对-硝基 酚	138.0	46.0* 92.0	0.08	35 20	100 100	5 5	
		2,4-二硝 基酚	183.0	109.0* 123.0	0.08	25 10	110 110	5 5	
		2,6-二硝 基酚	183.1	64.1* 79.0	0.08	30 20	120 120	5 5	
		2,4,6-三 硝基酚	227.9	182.0* 198.0	0.08	15 10	115 115	5 5	
		2,4-二硝 基酚-d ₃	186.1	112.0* 126.0	0.08	25 20	110 110	5 5	

类别		内容	验证单位																					
总离子流图		 2,6-二硝基酚 (5.503min); 2,4,6-三硝基酚 (6.653min); 4-硝基酚 (7.848 min); 2,4-二硝基酚 (7.964 min); 2,4-二硝基酚-d₃ (7.964 min)																						
液相分析条件	流动相组成及洗脱程序	流动相: pH=4.0 的 0.01 mol/L 甲酸铵-甲酸水溶液 (A 相), 甲醇 (B 相)。 梯度洗脱程序: <table><tr><th>时间 (min)</th><th>A%</th><th>B%</th></tr><tr><td>0.00</td><td>60</td><td>40</td></tr><tr><td>8.00</td><td>40</td><td>60</td></tr><tr><td>11.00</td><td>10</td><td>90</td></tr><tr><td>13.00</td><td>10</td><td>90</td></tr><tr><td>13.01</td><td>60</td><td>40</td></tr><tr><td>18.00</td><td>60</td><td>40</td></tr></table>	时间 (min)	A%	B%	0.00	60	40	8.00	40	60	11.00	10	90	13.00	10	90	13.01	60	40	18.00	60	40	广元市环境监测中心站
	时间 (min)	A%	B%																					
	0.00	60	40																					
	8.00	40	60																					
	11.00	10	90																					
	13.00	10	90																					
13.01	60	40																						
18.00	60	40																						
流速	0.2 mL/min																							
色谱柱	SHIMADZU Shim-pack FC-ODS (150 mm×2 mm, 3 μm)																							
柱温	30℃																							
进样量	10 μl																							
质谱条件	电喷雾离子源 (ESI): 负离子模式 离子喷雾电压 (IS): 4500 V 辅助气温度 (TEMP): 600℃ 气帘气 (CUR) :50 psi 雾化气(GS1): 氮气, 65 psi 辅助气(GS2): 氮气, 80 psi 碰撞气: 氮气 检测方式: 多反应监测 (MRM)																							

类别		内容								验证单位									
化合物质谱参数	化合物	母离子(/z)	子离子m/z	驻留时间/s	去簇电压V	入口电压V	碰撞池出口电压V	碰撞电压V											
	对-硝基酚	138.0	46.1*	0.05	49	4	4	48											
			92.0		50	4	7	35											
	2,4-二硝基酚	183.0	108.9*	0.05	51	10	7	36											
			123.0		51	12	7	26											
	2,6-二硝基酚	183.1	64.1*	0.05	40	4	10	40											
			79.0		63	4	3	30											
	2,4,6-三硝基酚	227.9	181.9*	0.05	68	6	0	26											
			198.0		68	6	0	26											
	2,4-二硝基酚-d ₃	186.1	112.0*	0.05	57	3	3	36											
126.0			62		2	4	27												
总离子流图		 1-2,6-二硝基酚; 2-2,4-二硝基酚; 3-2,4-二硝基酚-d₃; 4-2,4,6-三硝基酚; 5-对-硝基酚																	
液相分析	流动相组成及洗脱程序	流动相: pH=4.0 的 0.01mol/L 甲酸铵-甲酸水溶液 (A 相), 甲醇 (B 相) 梯度洗脱程序: <table><thead><tr><th>时间 (min)</th><th>A%</th><th>B%</th></tr></thead><tbody><tr><td>0.00</td><td>6</td><td>40</td></tr><tr><td>8.0</td><td>40</td><td>60</td></tr></tbody></table>								时间 (min)	A%	B%	0.00	6	40	8.0	40	60	宜宾市环境监测中心站
时间 (min)	A%	B%																	
0.00	6	40																	
8.0	40	60																	

类别		内容				验证单位			
条件		11.001090 13.0010 13.016040 18.006040							
	流速	0.2 ml/min							
	色谱柱	Shim-pack FC-ODS 150 mm×2.0 mm，3 μm							
	柱温	30℃							
	进样量	10 μl							
质谱条件	电喷雾质谱参数	电离模式：负离子 毛细管电压（Capillary）：1500 V 干燥气体温度（Gas Temp）：350℃ 干燥气体流速（Gas Flow）：10 L/min 雾化气压力（Nebulizer）：氮气，40 psi							
	化合物质谱参数	化合物	母离子 (m/z)	子离子 (m/z)	驻留时间/s	裂解电压 FP (V)	碰撞电压 (V)	碰撞池加速电压 CAP (V)	
		对-硝基酚	138.0	46.1*	0.03	100	4	5	
				92.0	0.03	100	4	5	
		2,4-二硝基酚	183.0	108.9*	0.03	115	25	7	
				123.0	0.03	115	25	7	
		2,6-二硝基酚	183.1	64.1*	0.03	125	25	1	
				79.0	0.03	125	25	1	
		2,4,6-三硝基酚	227.9	181.9*	0.03	110	5	5	
				198.0	0.03	110	5	5	
		2,4-二硝基酚-d ₃	186.1	112.0*	0.03	105	25	7	
				126.0	0.03	105	25	7	

类别		内容	验证单位																					
总离子流图																								
液相分析条件	流动相组成及洗脱程序	流动相: pH=4.0 的 0.01 mol/L 甲酸铵-甲酸水溶液 (A 相), 甲醇 (C 相)。 梯度洗脱程序: <table><thead><tr><th>时间 (min)</th><th>A%</th><th>C%</th></tr></thead><tbody><tr><td>0</td><td>98</td><td>2</td></tr><tr><td>8</td><td>98</td><td></td></tr><tr><td>11</td><td>10</td><td>0</td></tr><tr><td>13</td><td>1</td><td>90</td></tr><tr><td>13.1</td><td>98</td><td>2</td></tr><tr><td>18.0</td><td>9</td><td>2</td></tr></tbody></table>	时间 (min)	A%	C%	0	98	2	8	98		11	10	0	13	1	90	13.1	98	2	18.0	9	2	重庆市环境监测中心
	时间 (min)	A%	C%																					
	0	98	2																					
	8	98																						
	11	10	0																					
13	1	90																						
13.1	98	2																						
18.0	9	2																						
流速	0.2 ml/min																							
色谱柱	Hypersil Gold C ₁₈ 液相色谱柱, 100 mm×2.1 mm, 1.9 μm																							
柱温	30℃																							
进样量	10 μl																							
质谱条件	电喷雾质谱参数	Capillary Temperature: 350.0 Vaporizer Temperature: 200.0 Sheath Gas Pressure: 45.0 Ion Sweep Gas Pressure: 0.0 Aux Valve Flow: 15.0 Spray Voltage: 4500.0 Discharge Current: 4.0																						

类别		内容					验证单位
化合物质谱参数	化合物质谱参数	化合物	母离子 (m/z)	子离子 (m/z)	驻留时间/s	碰撞电压/V	
		对-硝基酚	138.0	46.1*	0.05	48	
				92.0		35	
		2,4-二硝基酚	183.0	108.9*	0.05	36	
				123.0		26	
		2,6-二硝基酚	183.1	64.1*	0.05	40	
				79.0		30	
		2,4,6-三硝基酚	227.9	181.9*	0.05	26	
				198.0		26	
		2,4-二硝基酚-d ₃	186.1	112.0*	0.05	36	
				126.0		27	
		总离子流图	RT: 0.00 - 8.01 SM: 7B  1-2,6-二硝基酚; 2-2,4-二硝基酚-d₃; 3-2,4-二硝基酚; 4-对-硝基酚; 5- 2,4,6-三硝基酚				

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1-5～表1-10为6家实验室对《水质 硝基酚类化合物的测定 液相色谱-三重四极杆质

谱法》中目标化合物直接进样法进行测定的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

验证单位：攀枝花市环境监测中心站

验证日期：2015.11.3

化合物名称	测定值 (μg/L)							平均值 (μg/L)	标准偏差 (μg/L)	t值	检出限 (μg/L)	测定下限 (μg/L)
	1	2	3	4	5	6	7					
4-硝基酚	0.201	0.192	0.194	0.192	0.185	0.225	0.219	0.201	0.015	3.143	0.05	0.20
2,4-二硝基酚	0.221	0.225	0.191	0.197	0.213	0.205	0.220	0.210	0.013	3.143	0.05	0.20
2,6-二硝基酚	0.486	0.517	0.499	0.495	0.572	0.564	0.524	0.522	0.034	3.143	0.11	0.44
2,4,6-三硝基酚	0.487	0.472	0.553	0.478	0.507	0.465	0.540	0.500	0.034	3.143	0.11	0.44

表1-6 方法检出限测试原始数据表

验证单位：宜宾市环境监测中心站

验证日期：2015.9.15

化合物名称	测定值 (μg/L)							平均值 (μg/L)	标准偏差 (μg/L)	t值	检出限 (μg/L)	测定下限 (μg/L)
	1	2	3	4	5	6	7					
4-硝基酚	0.513	0.541	0.554	0.444	0.474	0.445	0.511	0.497	0.044	3.143	0.14	0.56
2,4-二硝基酚	0.569	0.626	0.622	0.575	0.513	0.576	0.616	0.585	0.040	3.143	0.13	0.52
2,6-二硝基酚	0.494	0.531	0.506	0.478	0.485	0.442	0.516	0.493	0.029	3.143	0.10	0.40
2,4,6-三硝基酚	0.726	0.678	0.821	0.702	0.774	0.726	0.678	0.729	0.052	3.143	0.17	0.68

表1-7 方法检出限测试原始数据表

验证单位：南充市环境监测中心站

验证日期：2016.3.2

化合物名称	测定值 (μg/L)							平均值 (μg/L)	标准偏差 (μg/L)	t值	检出限 (μg/L)	测定下限 (μg/L)
	1	2	3	4	5	6	7					
4-硝基酚	0.814	0.743	0.719	0.729	0.667	0.812	0.737	0.746	0.052	3.143	0.17	0.68
2,4-二硝基酚	0.645	0.735	0.670	0.745	0.715	0.780	0.785	0.725	0.053	3.143	0.17	0.68
2,6-二硝基酚	0.682	0.773	0.654	0.727	0.754	0.834	0.704	0.733	0.06	3.143	0.19	0.76
2,4,6-三硝基酚	0.207	0.235	0.227	0.243	0.256	0.240	0.271	0.240	0.020	3.143	0.07	0.28

表1-8 方法检出限测试原始数据表

验证单位：泸州市环境监测中心站

验证日期：2015.10.11

化合物名称	测定值 (μg/L)							平均值 (μg/L)	标准偏差 (μg/L)	t值	检出限 (μg/L)	测定下限 (μg/L)
	1	2	3	4	5	6	7					
4-硝基酚	0.188	0.190	0.170	0.192	0.212	0.172	0.195	0.188	0.014	3.143	0.05	0.20
2,4-二硝基酚	0.185	0.206	0.216	0.213	0.231	0.230	0.213	0.213	0.016	3.143	0.05	0.20
2,6-二硝基酚	0.208	0.285	0.219	0.203	0.233	0.173	0.228	0.221	0.034	3.143	0.11	0.44
2,4,6-三硝基酚	0.822	0.915	1.05	0.998	0.843	1.02	1.01	0.951	0.091	3.143	0.29	1.16

表1-9 方法检出限测试原始数据表

验证单位：广元市环境监测中心站

验证日期：2015.11.19

化合物名称	测定值 (μg/L)							平均值 (μg/L)	标准偏差 (μg/L)	t值	检出限 (μg/L)	测定下限 (μg/L)
	1	2	3	4	5	6	7					
4-硝基酚	1.19	1.10	1.04	1.09	1.07	1.04	1.04	1.08	0.054	3.143	0.17	0.68
2,4-二硝基酚	1.06	1.13	1.27	1.15	1.12	1.25	1.19	1.16	0.075	3.143	0.24	0.96
2,6-二硝基酚	1.12	1.49	1.17	1.22	1.33	1.23	1.25	1.25	0.121	3.143	0.39	1.56
2,4,6-三硝基酚	0.183	0.192	0.204	0.174	0.195	0.169	0.211	0.190	0.015	3.143	0.05	0.20

表1-10 方法检出限测试原始数据表

验证单位：重庆市环境监测中心

验证日期：2015.12.20

化合物名称	测定值 (μg/L)							平均值 (μg/L)	标准偏差 (μg/L)	t值	检出限 (μg/L)	测定下限 (μg/L)
	1	2	3	4	5	6	7					
4-硝基酚	0.213	0.217	0.189	0.204	0.215	0.195	0.187	0.203	0.013	3.143	0.04	0.16
2,4-二硝基酚	0.181	0.165	0.216	0.178	0.169	0.203	0.188	0.186	0.018	3.143	0.06	0.24
2,6-二硝基酚	0.164	0.186	0.197	0.174	0.181	0.207	0.211	0.189	0.017	3.143	0.06	0.24
2,4,6-三硝基酚	0.183	0.192	0.204	0.174	0.195	0.169	0.211	0.190	0.015	3.143	0.05	0.20

1.2.2 酸碱分配净化的方法检出限、测定下限测试原始数据

表1-11～表1-16为6家实验室对《水质 硝基酚类化合物的测定 液相色谱-三重四极杆质谱法》中目标化合物酸碱分配净化法进行测定的检出限的原始测试数据。

表1-11 方法检出限测试原始数据表

验证单位：攀枝花市环境监测中心站

验证日期：2015.11.9

化合物名称	测定值 (μg/L)							平均值 (μg/L)	标准偏差 (μg/L)	t值	检出限 (μg/L)	测定下限 (μg/L)
	1	2	3	4	5	6	7					
4-硝基酚	0.478	0.51	0.465	0.469	0.453	0.538	0.523	0.491	0.033	3.143	0.11	0.44
2,4-二硝基酚	0.460	0.446	0.431	0.505	0.481	0.469	0.425	0.460	0.028	3.143	0.09	0.36
2,6-二硝基酚	0.525	0.487	0.469	0.485	0.552	0.546	0.479	0.506	0.034	3.143	0.11	0.44
2,4,6-三硝基酚	0.434	0.414	0.484	0.495	0.481	0.505	0.442	0.465	0.035	3.143	0.11	0.44

表1-12 方法检出限测试原始数据表

验证单位：宜宾市环境监测中心站

验证日期：2015.9.17

化合物名称	测定值 (μg/L)							平均值 (μg/L)	标准偏差 (μg/L)	t值	检出限 (μg/L)	测定下限 (μg/L)
	1	2	3	4	5	6	7					
4-硝基酚	0.444	0.474	0.554	0.592	0.614	0.445	0.511	0.519	0.069	3.143	0.22	0.88
2,4-二硝基酚	0.701	0.697	0.665	0.622	0.697	0.684	0.676	0.677	0.028	3.143	0.09	0.36
2,6-二硝基酚	0.642	0.485	0.493	0.528	0.598	0.633	0.567	0.564	0.064	3.143	0.21	0.84
2,4,6-三硝基酚	0.498	0.505	0.546	0.474	0.523	0.513	0.538	0.514	0.025	3.143	0.08	0.32

表1-13 方法检出限测试原始数据表

验证单位：南充市环境监测中心站

验证日期：2016.3.4

化合物名称	测定值 (μg/L)							平均值 (μg/L)	标准偏差 (μg/L)	t值	检出限 (μg/L)	测定下限 (μg/L)
	1	2	3	4	5	6	7					
4-硝基酚	0.695	0.673	0.798	0.698	0.779	0.685	0.775	0.729	0.053	3.143	0.17	0.68

化合物名称	测定值 (μg/L)							平均值 (μg/L)	标准偏差 (μg/L)	t值	检出限 (μg/L)	测定下限 (μg/L)
	1	2	3	4	5	6	7					
2,4-二硝基酚	0.785	0.674	0.673	0.770	0.727	0.649	0.765	0.720	0.055	3.143	0.18	0.72
2,6-二硝基酚	0.774	0.778	0.753	0.736	0.667	0.824	0.656	0.741	0.061	3.143	0.20	0.80
2,4,6-三硝基酚	0.681	0.775	0.813	0.734	0.834	0.747	0.727	0.759	0.053	3.143	0.17	0.68

表1-14 方法检出限测试原始数据表

验证单位：泸州市环境监测中心站

验证日期：2015.11.16

化合物名称	测定值 (μg/L)							平均值 (μg/L)	标准偏差 (μg/L)	t值	检出限 (μg/L)	测定下限 (μg/L)
	1	2	3	4	5	6	7					
4-硝基酚	0.522	0.478	0.457	0.532	0.472	0.631	0.470	0.509	0.061	3.143	0.20	0.80
2,4-二硝基酚	0.594	0.528	0.616	0.550	0.573	0.531	0.599	0.570	0.035	3.143	0.11	0.44
2,6-二硝基酚	0.549	0.499	0.457	0.439	0.543	0.466	0.432	0.484	0.048	3.143	0.16	0.64
2,4,6-三硝基酚	0.566	0.493	0.502	0.490	0.466	0.512	0.542	0.510	0.034	3.143	0.11	0.44

表1-15 方法检出限测试原始数据表

验证单位：广元市环境监测中心站

验证日期：2015.12.2

化合物名称	测定值 (μg/L)							平均值 (μg/L)	标准偏差 (μg/L)	t值	检出限 (μg/L)	测定下限 (μg/L)
	1	2	3	4	5	6	7					
4-硝基酚	1.26	1.14	1.12	1.23	1.30	1.27	0.977	1.23	0.114	3.143	0.36	1.44
2,4-二硝基酚	1.37	1.39	1.24	1.09	1.26	1.40	1.25	1.29	0.111	3.143	0.35	1.40
2,6-二硝基酚	0.904	0.924	0.903	0.923	0.762	1.21	0.697	0.903	0.162	3.143	0.51	2.04
2,4,6-三硝基酚	1.33	1.16	1.05	0.993	1.08	1.19	0.890	1.10	0.143	3.143	0.45	1.80

表1-16 方法检出限测试原始数据表

验证单位：重庆市环境监测中心

验证日期：2015.12.20

化合物名称	测定值 (μg/L)							平均值 (μg/L)	标准偏 差(μg/L)	t值	检出限 (μg/L)	测定下 限(μg/L)
	1	2	3	4	5	6	7					
4-硝基酚	0.456	0.437	0.484	0.462	0.427	0.415	0.521	0.457	0.036	3.143	0.12	0.48
2,4-二硝基酚	0.419	0.456	0.527	0.491	0.433	0.467	0.513	0.472	0.040	3.143	0.13	0.52
2,6-二硝基酚	0.456	0.417	0.508	0.447	0.486	0.471	0.439	0.461	0.031	3.143	0.10	0.40
2,4,6-三硝基酚	0.446	0.515	0.428	0.455	0.509	0.409	0.478	0.463	0.040	3.143	0.13	0.52

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1-17~表1-22为6家实验室对低浓度空白加标样中的目标化合物直接进样法进行测定的精密度原始测试数据。

表1-17 空白加标低浓度样品的精密度测试数据

验证单位：攀枝花市环境监测中心站

验证日期：2015.11.4

化合物名称	测定值 (μg/L)						平均值 (μg/L)	标准偏差 (μg/L)	相对标准偏 差 (%)
	1	2	3	4	5	6			
4-硝基酚	1.01	0.968	0.930	0.997	0.961	0.930	0.966	0.033	3.4
2,4-二硝基酚	1.00	0.978	0.937	1.05	0.955	1.03	0.992	0.044	4.4
2,6-二硝基酚	0.889	1.02	0.938	0.964	0.944	0.870	0.938	0.054	5.7
2,4,6-三硝基酚	1.03	1.04	1.01	0.981	0.985	0.997	1.01	0.024	2.4

表1-18 空白加标低浓度样品的精密度测试数据

验证单位：宜宾市环境监测中心站

验证日期：2015.9.15

化合物名称	测定值 (μg/L)						平均值 (μg/L)	标准偏差 (μg/L)	相对标准偏 差 (%)
	1	2	3	4	5	6			
4-硝基酚	1.14	1.16	1.16	0.869	0.958	0.988	1.04	0.123	11.8

化合物名称	测定值 (μg/L)						平均值 (μg/L)	标准偏差 (μg/L)	相对标准偏差 (%)
	1	2	3	4	5	6			
2,4-二硝基酚	1.14	1.20	1.07	1.16	1.18	1.09	1.14	0.052	4.6
2,6-二硝基酚	0.991	0.852	1.11	0.96	0.905	1.05	0.978	0.094	9.6
2,4,6-三硝基酚	1.14	1.22	1.09	1.18	1.20	1.21	1.17	0.051	4.3

表1-19 空白加标低浓度样品的精密度测试数据

验证单位：南充市环境监测中心站

验证日期：2015.12.1

化合物名称	测定值 (μg/L)						平均值 (μg/L)	标准偏差 (μg/L)	相对标准偏差 (%)
	1	2	3	4	5	6			
4-硝基酚	0.906	0.943	0.872	0.901	0.874	0.896	0.899	0.026	2.9
2,4-二硝基酚	0.937	0.939	0.995	0.903	0.891	0.913	0.929	0.037	4.0
2,6-二硝基酚	0.939	0.869	0.943	0.919	0.869	0.879	0.905	0.034	3.7
2,4,6-三硝基酚	0.847	0.916	0.836	0.883	0.937	0.901	0.887	0.039	4.4

表1-20 空白加标低浓度样品的精密度测试数据

验证单位：泸州市环境监测中心站

验证日期：2015.10.11

化合物名称	测定值 (μg/L)						平均值 (μg/L)	标准偏差 (μg/L)	相对标准偏差 (%)
	1	2	3	4	5	6			
4-硝基酚	1.06	1.07	1.06	0.915	1.07	1.08	1.04	0.063	6.1
2,4-二硝基酚	1.06	1.07	1.06	0.915	1.07	1.08	1.04	0.063	6.1
2,6-二硝基酚	1.05	1.01	0.875	1.06	1.04	0.892	0.988	0.083	8.4
2,4,6-三硝基酚	0.990	0.987	0.996	0.879	0.990	0.898	0.957	0.053	5.5

表1-21 空白加标低浓度样品的精密度测试数据

验证单位：广元市环境监测中心站

验证日期：2015.11.19

化合物名称	测定值 (μg/L)						平均值 (μg/L)	标准偏差 (μg/L)	相对标准偏 差 (%)
	1	2	3	4	5	6			
4-硝基酚	1.26	1.14	1.12	1.23	1.30	1.27	1.22	0.073	6.0
2,4-二硝基酚	1.37	1.39	1.24	1.09	1.26	1.25	1.27	0.108	8.5
2,6-二硝基酚	0.904	0.924	0.903	0.923	0.762	0.697	0.852	0.098	11.5
2,4,6-三硝基酚	1.16	1.05	0.993	1.08	1.19	0.89	1.06	0.110	10.4

表1-22 空白加标低浓度样品的精密度测试数据

验证单位：重庆市环境监测中心

验证日期：2015.12.20

化合物名称	测定值 (μg/L)						平均值 (μg/L)	标准偏差 (μg/L)	相对标准偏 差 (%)
	1	2	3	4	5	6			
4-硝基酚	0.862	0.879	0.914	0.903	0.927	0.894	0.897	0.024	2.6
2,4-二硝基酚	0.875	0.849	0.924	0.856	0.882	0.869	0.876	0.027	3.0
2,6-二硝基酚	0.914	0.864	0.947	0.835	0.966	0.927	0.909	0.050	5.5
2,4,6-三硝基酚	0.941	0.852	0.829	0.911	0.813	0.825	0.862	0.052	6.1

表1-23～表1-28为6家实验室对中等浓度空白加标样的目标化合物直接进样法进行测定的精密度原始测试数据。

表1-23 空白加标中等浓度样品的精密度测试数据

验证单位：攀枝花市环境监测中心站

验证日期：2015.11.4

化合物名称	测定值 (μg/L)						平均值 (μg/L)	标准偏差 (μg/L)	相对标准偏 差 (%)
	1	2	3	4	5	6			
4-硝基酚	4.95	4.74	4.79	4.71	4.51	4.79	4.75	0.143	3.0
2,4-二硝基酚	4.79	5.15	4.5	4.93	4.96	4.59	4.82	0.244	5.0
2,6-二硝基酚	4.76	4.79	5.22	5.15	5.26	5.13	5.05	0.220	4.4

化合物名称	测定值 (μg/L)						平均值 (μg/L)	标准偏差 (μg/L)	相对标准偏差 (%)
	1	2	3	4	5	6			
2,4,6-三硝基酚	4.77	4.70	4.64	4.61	4.46	4.52	4.62	0.114	2.5

表1-24 空白加标中等浓度样品的精密度测试数据

验证单位：宜宾市环境监测中心站

验证日期：2015.9.15

化合物名称	测定值 (μg/L)						平均值 (μg/L)	标准偏差 (μg/L)	相对标准偏差 (%)
	1	2	3	4	5	6			
4-硝基酚	5.47	5.13	5.09	6.04	5.50	5.01	5.37	0.385	7.2
2,4-二硝基酚	4.71	4.5	4.67	5.13	5.5	4.73	4.87	0.371	7.6
2,6-二硝基酚	5.11	4.42	4.5	4.95	5.44	4.79	4.87	0.38	7.8
2,4,6-三硝基酚	5.70	6.01	5.66	4.67	6.24	5.76	5.67	0.538	9.5

表1-25 空白加标中等浓度样品的精密度测试数据

验证单位：南充市环境监测中心站

验证日期：2015.12.2

化合物名称	测定值 (μg/L)						平均值 (μg/L)	标准偏差 (μg/L)	相对标准偏差 (%)
	1	2	3	4	5	6			
4-硝基酚	4.95	5.13	4.91	5.29	5.16	4.88	5.05	0.164	3.2
2,4-二硝基酚	5.04	5.16	5.37	5.60	4.71	4.91	5.13	0.320	6.2
2,6-二硝基酚	4.69	4.53	5.42	4.33	5.09	5.19	4.88	0.422	8.7
2,4,6-三硝基酚	4.86	4.86	5.24	5.47	5.37	5.39	5.19	0.272	5.2

表1-26 空白加标中等浓度样品的精密度测试数据

验证单位：泸州市环境监测中心站

验证日期：2015.10.11

化合物名称	测定值 (μg/L)						平均值 (μg/L)	标准偏差 (μg/L)	相对标准偏差 (%)
	1	2	3	4	5	6			
4-硝基酚	4.78	5.00	5.25	4.85	4.98	4.98	4.97	0.161	3.2

化合物名称	测定值 (μg/L)						平均值 (μg/L)	标准偏差 (μg/L)	相对标准偏差 (%)
	1	2	3	4	5	6			
2,4-二硝基酚	4.77	4.43	4.33	4.53	4.50	4.47	4.50	0.147	3.3
2,6-二硝基酚	4.71	4.67	4.88	5.12	4.62	4.58	4.76	0.203	4.3
2,4,6-三硝基酚	5.01	5.06	4.97	5.26	4.95	5.09	5.06	0.113	2.2

表1-27 空白加标中等浓度样品的精密度测试数据

验证单位：广元市环境监测中心站

验证日期：2015.11.19

化合物名称	测定值 (μg/L)						平均值 (μg/L)	标准偏差 (μg/L)	相对标准偏差 (%)
	1	2	3	4	5	6			
4-硝基酚	4.17	4.48	4.23	4.36	4.22	4.31	4.29	0.113	2.6
2,4-二硝基酚	4.89	4.73	4.74	4.62	4.69	4.97	4.77	0.131	2.7
2,6-二硝基酚	4.67	4.69	4.4	4.45	4.77	4.49	4.57	0.151	3.3
2,4,6-三硝基酚	4.75	4.80	4.84	4.66	4.63	4.59	4.71	0.100	2.1

表1-28 空白加标中等浓度样品的精密度测试数据

验证单位：重庆市环境监测中心

验证日期：2015.12.20

化合物名称	测定值 (μg/L)						平均值 (μg/L)	标准偏差 (μg/L)	相对标准偏差 (%)
	1	2	3	4	5	6			
4-硝基酚	4.53	4.75	4.37	4.28	5.13	4.88	4.66	0.324	7.0
2,4-二硝基酚	4.47	4.76	4.47	4.62	4.89	4.80	4.67	0.176	3.8
2,6-二硝基酚	4.83	4.62	4.38	4.59	4.67	4.57	4.61	0.148	3.2
2,4,6-三硝基酚	4.95	4.76	4.72	4.34	4.65	4.59	4.67	0.201	4.3

表1-29～表1-34为6家实验室对高浓度空白加标样的目标化合物直接进样法进行测定的精密度原始测试数据。

表1-29 空白加标高浓度样品的精密度测试数据

验证单位：攀枝花市环境监测中心站

验证日期：2015.11.4

化合物名称	测定值 (μg/L)						平均值 (μg/L)	标准偏差 (μg/L)	相对标准偏 差 (%)
	1	2	3	4	5	6			
4-硝基酚	18.9	20.0	20.4	20.1	20.2	19.0	19.8	0.647	3.3
2,4-二硝基酚	19.7	19.4	20.7	19.5	20.6	19.6	19.9	0.578	2.9
2,6-二硝基酚	18.9	20.0	19.9	21.2	19.8	21.8	20.3	1.05	5.2
2,4,6-三硝基酚	19.3	19.5	20.2	21.0	18.9	20.1	19.8	0.753	3.8

表1-30 空白加标高浓度样品的精密度测试数据

验证单位：宜宾市环境监测中心站

验证日期：2015.9.15

化合物名称	测定值 (μg/L)						平均值 (μg/L)	标准偏差 (μg/L)	相对标准偏 差 (%)
	1	2	3	4	5	6			
4-硝基酚	20.6	20.6	19.2	18.5	18.8	18.1	19.3	1.06	5.5
2,4-二硝基酚	22.5	23.2	22.7	20.7	21.0	22.0	22.0	0.984	4.5
2,6-二硝基酚	21.8	20.1	20.0	19.4	19.7	20.0	20.2	0.848	4.2
2,4,6-三硝基酚	22.5	22.0	21.9	20.9	20.7	21.0	21.5	0.730	3.4

表1-31 空白加标高浓度样品的精密度测试数据

验证单位：南充市环境监测中心站

验证日期：2015.12.3

化合物名称	测定值 (μg/L)						平均值 (μg/L)	标准偏差 (μg/L)	相对标准偏 差 (%)
	1	2	3	4	5	6			
4-硝基酚	22.3	21.9	20.7	19.9	20.9	22.0	21.3	0.93	4.4
2,4-二硝基酚	21.8	20.9	20.7	21.8	21.9	19.5	21.1	0.936	4.4
2,6-二硝基酚	18.3	17.7	19.4	19.8	20.5	18.3	19.0	1.06	5.6
2,4,6-三硝基酚	21.7	20.3	20.3	21.3	21.1	18.1	20.5	1.29	6.3

表1-32 空白加标高浓度样品的精密度测试数据

验证单位：泸州市环境监测中心站

验证日期：2015.10.14

化合物名称	测定值 (μg/L)						平均值 (μg/L)	标准偏差 (μg/L)	相对标准偏差 (%)
	1	2	3	4	5	6			
4-硝基酚	20.9	19.8	20.5	20.1	20.0	19.5	20.1	0.500	2.5
2,4-二硝基酚	20.6	20.4	20.2	20.9	20.8	21.2	20.7	0.360	1.7
2,6-二硝基酚	21.7	21.4	20.0	20.3	21.2	21.1	21.0	0.660	3.1
2,4,6-三硝基酚	20.0	19.4	20.2	19.8	19.6	20.2	19.9	0.327	1.6

表1-33 空白加标高浓度样品的精密度测试数据

验证单位：广元市环境监测中心站

验证日期：2015.11.20

化合物名称	测定值 (μg/L)						平均值 (μg/L)	标准偏差 (μg/L)	相对标准偏差 (%)
	1	2	3	4	5	6			
4-硝基酚	19.9	21.0	18.7	19.3	19.8	21.5	20.0	1.05	5.2
2,4-二硝基酚	20.7	20.7	19.7	20.2	18.3	20.6	20.0	0.933	4.7
2,6-二硝基酚	17.2	22.7	18.3	18.0	18.6	19.8	19.1	1.96	10.2
2,4,6-三硝基酚	22.1	23.4	20.9	21.8	20.0	21.8	21.7	1.15	5.3

表1-34 空白加标高浓度样品的精密度测试数据

验证单位：重庆市环境监测中心

验证日期：2015.12.20

化合物名称	测定值 (μg/L)						平均值 (μg/L)	标准偏差 (μg/L)	相对标准偏差 (%)
	1	2	3	4	5	6			
4-硝基酚	18.3	21.2	20.4	19.5	21.6	19.4	20.1	1.236	6.2
2,4-二硝基酚	20.8	21.5	22.4	19.7	21.9	20.5	21.1	0.989	4.7
2,6-二硝基酚	17.9	19.2	18.3	18.7	20.5	19.7	19.1	0.954	5.0
2,4,6-三硝基酚	19.1	18.5	20.7	21.5	20.1	21.3	20.2	1.205	6.0

表1-35～表1-40为6家实验室对地表水加标低浓度样品直接进样法进行测定的精密度原始测试数据。

表1-35 地表水加标低浓度样品的精密度原始测试数据（直接进样）

验证单位：攀枝花市环境监测中心站

验证日期：2015.11.5

化合物名称	测定值 (µg/L)						平均值 (µg/L)	标准偏差 (µg/L)	相对标准偏差 (%)
	1	2	3	4	5	6			
4-硝基酚	5.15	4.75	4.64	4.69	4.78	4.78	4.80	0.18	3.8
2,4-二硝基酚	5.68	5.15	5.04	5.13	5.24	5.13	5.23	0.23	4.4
2,6-二硝基酚	5.13	5.23	5.69	5.39	5.41	5.14	5.33	0.21	4.0
2,4,6-三硝基酚	5.10	4.93	5.02	4.78	4.85	5.20	4.98	0.16	3.2

表1-36 地表水加标低浓度样品的精密度原始测试数据（直接进样）

验证单位：宜宾市环境监测中心站

验证日期：2015.9.15

化合物名称	测定值 (µg/L)						平均值 (µg/L)	标准偏差 (µg/L)	相对标准偏差 (%)
	1	2	3	4	5	6			
4-硝基酚	4.87	4.76	5.03	4.61	4.85	5.44	4.93	0.29	5.8
2,4-二硝基酚	4.41	4.56	4.01	4.37	4.22	4.24	4.30	0.19	4.4
2,6-二硝基酚	4.27	5.01	3.97	4.17	4.38	4.31	4.35	0.35	8.1
2,4,6-三硝基酚	4.92	5.63	5.27	5.17	5.60	5.64	5.37	0.30	5.6

表1-37 地表水加标低浓度样品的精密度原始测试数据（直接进样）

验证单位：南充市环境监测中心站

验证日期：2015.12.7

化合物名称	测定值 (µg/L)						平均值 (µg/L)	标准偏差 (µg/L)	相对标准偏差 (%)
	1	2	3	4	5	6			
4-硝基酚	4.63	4.31	4.83	4.63	5.09	5.19	4.78	0.33	6.8
2,4-二硝基酚	5.06	4.77	4.82	4.75	5.06	4.97	4.91	0.14	2.9
2,6-二硝基酚	5.32	5.13	5.26	5.44	4.65	4.89	5.12	0.30	5.8
2,4,6-三硝基酚	4.75	4.71	4.83	4.28	4.99	4.48	4.68	0.25	5.4

表1-38 地表水加标低浓度样品的精密度原始测试数据（直接进样）

验证单位：泸州市环境监测中心站

验证日期：2015.10.16

化合物名称	测定值 (μg/L)						平均值 (μg/L)	标准偏差 (μg/L)	相对标准偏 差 (%)
	1	2	3	4	5	6			
4-硝基酚	4.91	4.98	5.00	5.10	4.87	4.78	4.94	0.11	2.3
2,4-二硝基酚	4.04	4.02	4.07	4.35	4.00	3.98	4.08	0.14	3.4
2,6-二硝基酚	5.11	5.12	5.01	4.58	4.65	4.72	4.87	0.24	5.0
2,4,6-三硝基酚	4.81	4.84	5.01	4.89	4.77	4.9	4.87	0.08	1.7

表1-39 地表水加标低浓度样品的精密度原始测试数据（直接进样）

验证单位：广元市环境监测中心站

验证日期：2015.11.20

化合物名称	测定值 (μg/L)						平均值 (μg/L)	标准偏差 (μg/L)	相对标准偏 差 (%)
	1	2	3	4	5	6			
4-硝基酚	4.97	4.78	4.67	5.24	5.11	4.93	4.95	0.21	4.2
2,4-二硝基酚	5.06	5.35	5.04	5.36	5.34	5.01	5.19	0.17	3.3
2,6-二硝基酚	4.67	5.02	4.84	5.15	5.14	4.55	4.89	0.25	5.1
2,4,6-三硝基酚	5.31	4.92	5.10	5.15	5.38	4.4	5.04	0.35	7.0

表1-40 地表水加标低浓度样品的精密度原始测试数据（直接进样）

验证单位：重庆市环境监测中心

验证日期：2015.12.20

化合物名称	测定值 (μg/L)						平均值 (μg/L)	标准偏差 (μg/L)	相对标准偏 差 (%)
	1	2	3	4	5	6			
4-硝基酚	4.43	4.17	4.67	4.01	4.31	4.28	4.31	0.23	5.2
2,4-二硝基酚	4.43	4.17	4.67	4.01	4.31	4.28	4.31	0.23	5.2
2,6-二硝基酚	4.17	4.34	4.67	4.28	4.51	4.39	4.39	0.18	4.0
2,4,6-三硝基酚	4.23	4.37	4.15	4.29	4.31	4.18	4.26	0.08	2.0

表1-41～表1-46为6家实验室对地表水加标高浓度样品直接进样法进行测定的精密度原

始测试数据。

表1-41 地表水加标高浓度样品的精密度原始测试数据（直接进样）

验证单位：攀枝花市环境监测中心站

验证日期：2015.11.5

化合物名称	测定值 (µg/L)						平均值 (µg/L)	标准偏差 (µg/L)	相对标准偏 差 (%)
	1	2	3	4	5	6			
4-硝基酚	20.9	20.3	20.8	20.3	21.4	19.2	20.5	0.75	3.7
2,4-二硝基酚	21.2	20.4	21.6	20.7	21.5	19.6	20.9	0.76	3.6
2,6-二硝基酚	23.2	19.2	20.8	22.1	17.4	19.3	20.3	2.12	10.5
2,4,6-三硝基酚	21.2	20.2	21.0	20.2	21.4	19.1	20.5	0.86	4.2

表1-42 地表水加标高浓度样品的精密度原始测试数据（直接进样）

验证单位：宜宾市环境监测中心站

验证日期：2015.9.15

化合物名称	测定值 (µg/L)						平均值 (µg/L)	标准偏差 (µg/L)	相对标准偏 差 (%)
	1	2	3	4	5	6			
4-硝基酚	23.2	21.6	23.5	23.3	22.1	23.5	22.8	0.81	3.6
2,4-二硝基酚	22.5	23.2	22.1	23.7	23.3	23.0	23.0	0.58	2.5
2,6-二硝基酚	23.8	22.3	20.5	22.3	23.2	20.8	22.2	1.30	5.8
2,4,6-三硝基酚	24.1	23.2	20.7	24.1	23.4	21.6	22.8	1.40	6.1

表1-43 地表水加标高浓度样品的精密度原始测试数据（直接进样）

验证单位：南充市环境监测中心站

验证日期：2015.12.7

化合物名称	测定值 (µg/L)						平均值 (µg/L)	标准偏差 (µg/L)	相对标准偏 差 (%)
	1	2	3	4	5	6			
4-硝基酚	19.0	18.0	18.6	19.2	18.8	19.5	18.9	0.52	2.8
2,4-二硝基酚	20.0	18.6	19.2	19.8	19.2	20.3	19.5	0.63	3.2
2,6-二硝基酚	21.5	19.4	20.4	21.1	20.4	21.8	20.8	0.88	4.2
2,4,6-三硝基酚	18.3	17.5	17.4	19.0	17.9	18.8	18.2	0.67	3.7

表1-44 地表水加标高浓度样品的精密度原始测试数据（直接进样）

验证单位：泸州市环境监测中心站

验证日期：2015.10.16

化合物名称	测定值 (μg/L)						平均值 (μg/L)	标准偏差 (μg/L)	相对标准偏 差 (%)
	1	2	3	4	5	6			
4-硝基酚	17.9	17.9	18.6	18.4	19.1	19.2	18.5	0.56	3.0
2,4-二硝基酚	17.3	16.6	16.0	17.1	18.3	17.3	17.1	0.77	4.5
2,6-二硝基酚	20.7	20.0	19.4	18.7	19.4	17.9	19.4	0.98	5.0
2,4,6-三硝基酚	20.5	20.2	20.8	20.3	21.0	20.0	20.5	0.38	1.8

表1-45 地表水加标高浓度样品的精密度原始测试数据（直接进样）

验证单位：广元市环境监测中心站

验证日期：2015.11.20

化合物名称	测定值 (μg/L)						平均值 (μg/L)	标准偏差 (μg/L)	相对标准偏 差 (%)
	1	2	3	4	5	6			
4-硝基酚	20.3	21.7	19.6	22.7	22.2	23.2	21.6	1.40	6.5
2,4-二硝基酚	20.3	21.5	20.0	22.4	21.6	22.7	21.4	1.09	5.1
2,6-二硝基酚	19.6	18.4	19.1	21.6	18.3	20.3	19.5	1.25	6.4
2,4,6-三硝基酚	21.0	22.9	21.4	24.8	23.4	24.8	23.1	1.62	7.0

表1-46 地表水加标高浓度样品的精密度原始测试数据（直接进样）

验证单位：重庆市环境监测中心

验证日期：

化合物名称	测定值 (μg/L)						平均值 (μg/L)	标准偏差 (μg/L)	相对标准偏 差 (%)
	1	2	3	4	5	6			
4-硝基酚	19.2	18.3	20.5	21.3	19.9	21.4	20.1	1.21	6.0
2,4-二硝基酚	18.5	17.6	18.2	18.6	17.1	17.8	18.0	0.58	3.2
2,6-二硝基酚	21.2	22.7	20.5	20.1	19.4	21.7	20.9	1.18	5.7
2,4,6-三硝基酚	20.8	22.4	20.4	18.7	21.8	22.7	21.1	1.49	7.1

表1-47～表1-52为6家实验室对废水加标低浓度样品直接进样法进行测定的精密度原始测试数据。

表1-47 废水加标低浓度样品的精密度原始测试数据（直接进样）

验证单位：攀枝花市环境监测中心站

验证日期：2015.11.5

化合物名称	测定值 (μg/L)						平均值 (μg/L)	标准偏差 (μg/L)	相对标准偏 差 (%)
	1	2	3	4	5	6			
4-硝基酚	6.00	7.22	7.46	6.73	7.34	6.94	6.95	0.54	7.7
2,4-二硝基酚	5.43	6.80	6.56	6.22	7.00	6.37	6.40	0.55	8.6
2,6-二硝基酚	5.02	5.29	5.20	5.14	5.58	5.39	5.27	0.20	3.7
2,4,6-三硝基酚	5.40	6.46	6.73	6.48	6.67	6.14	6.31	0.49	7.8

表1-48 废水加标低浓度样品的精密度原始测试数据（直接进样）

验证单位：宜宾市环境监测中心站

验证日期：2015.9.15

化合物名称	测定值 (μg/L)						平均值 (μg/L)	标准偏差 (μg/L)	相对标准偏 差 (%)
	1	2	3	4	5	6			
4-硝基酚	6.39	5.70	6.03	5.20	6.35	5.61	5.88	0.46	7.9
2,4-二硝基酚	4.81	4.49	4.49	4.54	4.53	5.25	4.68	0.30	6.5
2,6-二硝基酚	4.96	4.85	4.69	4.38	4.42	5.05	4.73	0.28	5.9
2,4,6-三硝基酚	6.01	5.69	6.24	6.00	5.87	5.51	5.89	0.26	4.4

表1-49 废水加标低浓度样品的精密度原始测试数据（直接进样）

验证单位：南充市环境监测中心站

验证日期：2015.12.9

化合物名称	测定值 (μg/L)						平均值 (μg/L)	标准偏差 (μg/L)	相对标准偏 差 (%)
	1	2	3	4	5	6			
4-硝基酚	6.58	7.21	7.05	6.62	6.78	6.75	6.83	0.25	3.6
2,4-二硝基酚	6.54	6.34	6.27	6.19	6.64	6.71	6.45	0.21	3.3
2,6-二硝基酚	4.92	5.86	5.23	5.13	5.65	5.87	5.44	0.40	7.4

化合物名称	测定值 (μg/L)						平均值 (μg/L)	标准偏差 (μg/L)	相对标准偏 差 (%)
	1	2	3	4	5	6			
2,4,6-三硝基酚	5.32	5.54	5.93	5.75	5.77	5.63	5.66	0.21	3.7

表1-50 废水加标低浓度样品的精密度原始测试数据（直接进样）

验证单位：泸州市环境监测中心站

验证日期：2015.10.17

化合物名称	测定值 (μg/L)						平均值 (μg/L)	标准偏差 (μg/L)	相对标准偏 差 (%)
	1	2	3	4	5	6			
4-硝基酚	4.34	4.56	4.56	4.35	4.51	4.38	4.45	0.10	2.4
2,4-二硝基酚	4.66	4.72	4.54	4.67	4.39	4.42	4.57	0.14	3.0
2,6-二硝基酚	4.79	3.86	4.34	4.04	3.95	4.24	4.20	0.34	8.1
2,4,6-三硝基酚	4.90	4.79	4.85	4.91	4.77	4.78	4.83	0.06	1.3

表1-51 废水加标低浓度样品的精密度原始测试数据（直接进样）

验证单位：广元市环境监测中心站

验证日期：2015.11.20

化合物名称	测定值 (μg/L)						平均值 (μg/L)	标准偏差 (μg/L)	相对标准偏 差 (%)
	1	2	3	4	5	6			
4-硝基酚	7.32	7.04	6.81	7.15	7.34	6.83	7.08	0.23	3.3
2,4-二硝基酚	6.82	6.91	6.88	6.90	7.33	6.60	6.91	0.24	3.4
2,6-二硝基酚	5.32	5.09	4.95	5.26	5.18	4.96	5.13	0.15	3.0
2,4,6-三硝基酚	7.35	7.08	6.88	6.81	7.92	6.55	7.09	0.48	6.8

表1-52 废水加标低浓度样品的精密度原始测试数据（直接进样）

验证单位：重庆市环境监测中心

验证日期：2015.12.20

化合物名称	测定值 (μg/L)						平均值 (μg/L)	标准偏差 (μg/L)	相对标准偏 差 (%)
	1	2	3	4	5	6			
4-硝基酚	4.68	4.43	4.49	4.59	4.79	4.73	4.62	0.14	3.0

化合物名称	测定值 (μg/L)						平均值 (μg/L)	标准偏差 (μg/L)	相对标准偏 差 (%)
	1	2	3	4	5	6			
2,4-二硝基酚	4.63	4.95	4.89	5.04	5.11	5.07	4.95	0.18	3.5
2,6-二硝基酚	4.05	4.23	4.09	4.17	4.33	4.57	4.24	0.19	4.5
2,4,6-三硝基酚	5.08	5.21	5.14	5.09	5.19	5.22	5.16	0.06	1.2

表1-53～表1-58为6家实验室对废水加标高浓度样品直接进样法进行测定的精密度原始测试数据。

表1-53 废水加标高浓度样品的精密度原始测试数据（直接进样）

验证单位：攀枝花市环境监测中心站

验证日期：2015.11.5

化合物名称	测定值 (μg/L)						平均值 (μg/L)	标准偏差 (μg/L)	相对标准偏 差 (%)
	1	2	3	4	5	6			
4-硝基酚	22.4	21.7	20.9	21.9	20.2	21.3	21.4	0.78	3.6
2,4-二硝基酚	21.6	22.3	21.0	22.3	20.5	21.7	21.5	0.71	3.3
2,6-二硝基酚	21.7	22.0	19.0	21.2	19.1	20.5	20.6	1.29	6.3
2,4,6-三硝基酚	22.0	22.7	21.3	22.1	22.1	22.5	22.1	0.48	2.2

表1-54 废水加标高浓度样品的精密度原始测试数据（直接进样）

验证单位：宜宾市环境监测中心站

验证日期：2015.9.15

化合物名称	测定值 (μg/L)						平均值 (μg/L)	标准偏差 (μg/L)	相对标准偏 差 (%)
	1	2	3	4	5	6			
4-硝基酚	23.2	21.6	23.5	23.3	22.1	23.5	22.8	0.81	3.6
2,4-二硝基酚	23.2	23.1	24.1	24.2	23.6	24.0	23.7	0.47	2.0
2,6-二硝基酚	21.9	22.6	20.5	22.8	22.6	22.2	22.1	0.85	3.8
2,4,6-三硝基酚	22.3	23.6	21.9	23.0	23.1	23.1	22.8	0.62	2.7

表1-55 废水加标高浓度样品的精密度原始测试数据（直接进样）

验证单位：南充市环境监测中心站

验证日期：2015.12.9

化合物名称	测定值 (µg/L)						平均值 (µg/L)	标准偏差 (µg/L)	相对标准偏 差 (%)
	1	2	3	4	5	6			
4-硝基酚	20.9	22.7	21.8	18.5	19.3	19.1	20.4	1.67	8.2
2,4-二硝基酚	20.3	22.3	20.7	17.9	19.9	19.3	20.1	1.47	7.3
2,6-二硝基酚	19.2	22.7	21.5	18.6	20.7	19.8	20.4	1.53	7.5
2,4,6-三硝基酚	17.9	19.8	18.9	16.8	18.7	18.0	18.4	1.03	5.6

表1-56 废水加标高浓度样品的精密度原始测试数据（直接进样）

验证单位：泸州市环境监测中心站

验证日期：2015.10.22

化合物名称	测定值 (µg/L)						平均值 (µg/L)	标准偏差 (µg/L)	相对标准偏 差 (%)
	1	2	3	4	5	6			
4-硝基酚	18.5	19.8	17.7	19.3	18.7	19.0	18.8	0.72	3.8
2,4-二硝基酚	17.7	17.3	17.0	16.5	17.4	17.1	17.2	0.41	2.4
2,6-二硝基酚	17.5	16.4	18.4	17.5	15.6	15.6	16.8	1.15	6.8
2,4,6-三硝基酚	20.5	20.3	20.7	21.5	20.7	21.0	20.8	0.42	2.0

表1-57 废水加标高浓度样品的精密度原始测试数据（直接进样）

验证单位：广元市环境监测中心站

验证日期：2015.11.20

化合物名称	测定值 (µg/L)						平均值 (µg/L)	标准偏差 (µg/L)	相对标准偏 差 (%)
	1	2	3	4	5	6			
4-硝基酚	22.5	23.5	22.8	20.9	21.7	22.4	22.3	0.90	4.0
2,4-二硝基酚	21.8	23.5	21.4	21.5	21.9	21.9	22.0	0.76	3.5
2,6-二硝基酚	19.5	21.6	20.7	20.9	20.9	21.8	20.9	0.81	3.9
2,4,6-三硝基酚	22.7	25.8	24.6	21.9	24.3	24.4	23.9	1.41	5.9

表1-58 废水加标高浓度样品的精密度原始测试数据（直接进样）

验证单位：重庆市环境监测中心

验证日期：2015.12.20

化合物名称	测定值 (μg/L)						平均值 (μg/L)	标准偏差 (μg/L)	相对标准偏 差 (%)
	1	2	3	4	5	6			
4-硝基酚	20.7	20.1	19.5	20.8	21.1	19.1	20.2	0.79	3.9
2,4-二硝基酚	18.6	16.9	17.4	20.1	19.6	18.1	18.5	1.24	6.7
2,6-二硝基酚	21.7	20.4	21.6	19.4	20.5	17.8	20.2	1.47	7.3
2,4,6-三硝基酚	22.1	21.8	22.7	23.1	21.5	22.9	22.4	0.64	2.9

1.3.2 酸碱分配净化的方法精密度测试数据

表1-59～表1-64为6家实验室对低浓度空白加标样品酸碱分配净化法进行测定的精密度原始测试数据。

表1-59 空白加标低浓度样品的精密度测试数据

验证单位：攀枝花市环境监测中心站

验证日期：2015.11.10

化合物名称	测定值 (μg/L)						平均值 (μg/L)	标准偏差 (μg/L)	相对标准偏 差 (%)
	1	2	3	4	5	6			
4-硝基酚	1.05	0.958	0.898	0.953	1.08	0.931	0.978	0.071	7.3
2,4-二硝基酚	0.974	1.00	0.890	0.889	0.968	1.05	0.962	0.063	6.6
2,6-二硝基酚	0.938	1.01	1.11	0.973	1.08	0.963	1.01	0.069	6.8
2,4,6-三硝基酚	0.862	0.831	0.817	0.989	0.910	0.949	0.893	0.068	7.6

表1-60 空白加标低浓度样品的精密度测试数据

验证单位：宜宾市环境监测中心站

验证日期：2015.9.17

化合物名称	测定值 (μg/L)						平均值 (μg/L)	标准偏差 (μg/L)	相对标准偏 差 (%)
	1	2	3	4	5	6			
4-硝基酚	1.26	1.27	1.23	1.19	1.14	1.17	1.21	0.052	4.3
2,4-二硝基酚	1.28	1.20	1.30	1.31	1.22	1.12	1.24	0.073	5.9
2,6-二硝基酚	0.991	0.852	1.11	0.960	0.905	1.05	0.978	0.094	9.6
2,4,6-三硝基酚	1.30	1.35	1.26	1.33	1.35	1.22	1.30	0.053	4.1

表1-61 空白加标低浓度样品的精密度测试数据

验证单位：南充市环境监测中心站

验证日期：2015.12.14

化合物名称	测定值 (µg/L)						平均值 (µg/L)	标准偏差 (µg/L)	相对标准偏 差 (%)
	1	2	3	4	5	6			
4-硝基酚	0.871	0.926	0.943	0.890	0.937	0.920	0.914	0.028	3.1
2,4-二硝基酚	0.88	0.967	0.905	0.981	0.962	0.935	0.938	0.039	4.2
2,6-二硝基酚	0.848	0.903	0.861	0.937	0.899	0.947	0.899	0.039	4.4
2,4,6-三硝基酚	0.975	0.966	0.985	0.912	0.899	0.930	0.945	0.036	3.8

表1-62 空白加标低浓度样品的精密度测试数据

验证单位：泸州市环境监测中心站

验证日期：2015.11.16

化合物名称	测定值 (µg/L)						平均值 (µg/L)	标准偏差 (µg/L)	相对标准偏 差 (%)
	1	2	3	4	5	6			
4-硝基酚	1.03	0.887	0.970	1.01	1.06	0.985	0.990	0.060	6.1
2,4-二硝基酚	1.04	0.998	1.15	1.06	1.05	1.11	1.07	0.054	5.0
2,6-二硝基酚	1.02	1.04	0.991	1.13	1.15	1.08	1.07	0.063	5.9
2,4,6-三硝基酚	1.01	0.887	0.981	1.05	0.991	0.98	0.983	0.054	5.5

表1-63 空白加标低浓度样品的精密度测试数据

验证单位：广元市环境监测中心站

验证日期：2015.12.2

化合物名称	测定值 (µg/L)						平均值 (µg/L)	标准偏差 (µg/L)	相对标准偏 差 (%)
	1	2	3	4	5	6			
4-硝基酚	1.25	1.29	1.57	1.49	1.27	1.22	1.35	0.145	10.7
2,4-二硝基酚	1.08	1.18	1.16	1.22	1.26	1.10	1.17	0.069	5.9
2,6-二硝基酚	1.32	1.30	1.07	1.48	1.59	1.24	1.33	0.183	13.7
2,4,6-三硝基酚	1.32	1.30	1.07	1.48	1.59	1.24	1.33	0.183	13.7

表1-64 空白加标低浓度样品的精密度测试数据

验证单位：重庆市环境监测中心

验证日期：2015.12.20

化合物名称	测定值 (μg/L)						平均值 (μg/L)	标准偏差 (μg/L)	相对标准偏 差 (%)
	1	2	3	4	5	6			
4-硝基酚	0.856	0.827	0.813	0.904	0.808	0.922	0.855	0.048	5.6
2,4-二硝基酚	0.923	1.07	0.874	0.849	0.839	0.866	0.904	0.087	9.6
2,6-二硝基酚	0.814	0.849	0.837	0.864	0.916	0.871	0.859	0.035	4.0
2,4,6-三硝基酚	0.907	0.864	0.815	0.839	0.871	0.834	0.855	0.033	3.8

表1-65～表1-70为6家实验室对中等浓度加标样品酸碱分配净化法进行测定的精密度原始测试数据。

表1-65 空白加标中等浓度样品的精密度测试数据

验证单位：攀枝花市环境监测中心站

验证日期：2015.11.10

化合物名称	测定值 (μg/L)						平均值 (μg/L)	标准偏差 (μg/L)	相对标准偏 差 (%)
	1	2	3	4	5	6			
4-硝基酚	4.68	4.77	4.93	4.33	4.76	5.05	4.75	0.247	5.2
2,4-二硝基酚	4.96	5.51	5.04	5.14	5.77	5.38	5.30	0.310	5.8
2,6-二硝基酚	4.49	5.19	5.87	4.90	5.59	5.09	5.19	0.491	9.5
2,4,6-三硝基酚	4.54	5.08	5.39	5.03	5.10	4.80	4.99	0.290	5.8

表1-66 空白加标中等浓度样品的精密度测试数据

验证单位：宜宾市环境监测中心站

验证日期：2015.9.17

化合物名称	测定值 (μg/L)						平均值 (μg/L)	标准偏差 (μg/L)	相对标准偏 差 (%)
	1	2	3	4	5	6			
4-硝基酚	4.67	4.42	4.39	5.13	4.71	4.30	4.60	0.305	6.6
2,4-二硝基酚	4.84	4.64	4.80	5.27	5.64	4.85	5.01	0.372	7.4
2,6-二硝基酚	4.97	4.39	4.84	5.31	4.66	4.43	4.77	0.351	7.4
2,4,6-三硝基酚	5.13	4.86	4.91	5.28	5.49	4.81	5.08	0.268	5.3

表1-67 空白加标中等浓度样品的精密度测试数据

验证单位：南充市环境监测中心站

验证日期：2015.12.16

化合物名称	测定值 (μg/L)						平均值 (μg/L)	标准偏差 (μg/L)	相对标准偏 差 (%)
	1	2	3	4	5	6			
4-硝基酚	5.15	4.20	4.87	5.29	5.06	5.56	5.02	0.464	9.2
2,4-二硝基酚	4.40	4.35	5.00	4.47	4.90	4.50	4.60	0.251	5.4
2,6-二硝基酚	4.27	5.29	4.75	4.73	4.42	5.05	4.75	0.380	8.0
2,4,6-三硝基酚	4.19	4.22	4.67	4.89	4.36	4.55	4.48	0.272	6.1

表1-68 空白加标中等浓度样品的精密度测试数据

验证单位：泸州市环境监测中心站

验证日期：2015.11.16

化合物名称	测定值 (μg/L)						平均值 (μg/L)	标准偏差 (μg/L)	相对标准偏 差 (%)
	1	2	3	4	5	6			
4-硝基酚	4.96	5.21	4.88	4.75	5.04	4.92	4.96	0.156	3.1
2,4-二硝基酚	5.11	5.15	5.07	5.21	4.98	4.88	5.07	0.120	2.4
2,6-二硝基酚	5.02	4.78	5.05	4.89	5.11	4.88	4.96	0.125	2.5
2,4,6-三硝基酚	5.07	4.96	4.92	5.00	5.03	4.78	4.96	0.103	2.1

表1-69 空白加标中等浓度样品的精密度测试数据

验证单位：广元市环境监测中心站

验证日期：2015.12.2

化合物名称	测定值 (μg/L)						平均值 (μg/L)	标准偏差 (μg/L)	相对标准偏 差 (%)
	1	2	3	4	5	6			
4-硝基酚	4.93	4.97	5.37	4.91	5.21	4.86	5.04	0.202	4.0
2,4-二硝基酚	4.86	4.72	5.18	5.25	4.79	5.33	5.02	0.262	5.2
2,6-二硝基酚	5.01	4.92	5.23	5.21	4.99	5.16	5.09	0.130	2.6
2,4,6-三硝基酚	4.85	5.00	5.54	5.34	5.23	4.75	5.12	0.304	5.9

表1-70 空白加标中等浓度样品的精密度测试数据

验证单位：重庆市环境监测中心

验证日期：2015.12.20

化合物名称	测定值 (μg/L)						平均值 (μg/L)	标准偏差 (μg/L)	相对标准偏 差 (%)
	1	2	3	4	5	6			
4-硝基酚	4.37	4.65	4.28	4.17	4.72	4.44	4.44	0.213	4.8
2,4-二硝基酚	5.24	5.37	5.19	5.47	5.62	5.73	5.44	0.212	3.9
2,6-二硝基酚	4.68	4.23	4.47	4.81	4.31	4.17	4.45	0.257	5.8
2,4,6-三硝基酚	4.77	4.96	5.21	5.04	4.81	5.33	5.02	0.220	4.4

表1-71~表1-76为6家实验室对高浓度加标样品酸碱分配净化法进行测定的精密度原始测试数据。

表1-71 空白加标高浓度样品的精密度测试数据

验证单位：攀枝花市环境监测中心站

验证日期：2015.11.10

化合物名称	测定值 (μg/L)						平均值 (μg/L)	标准偏差 (μg/L)	相对标准偏 差 (%)
	1	2	3	4	5	6			
4-硝基酚	22.4	21.6	21.8	20.2	21.9	21.1	21.5	0.764	3.6
2,4-二硝基酚	20.6	19.9	20.5	19.3	21.3	19.1	20.1	0.840	4.2
2,6-二硝基酚	22.4	19.6	20.7	19.9	21.7	19.5	20.6	1.20	5.8
2,4,6-三硝基酚	21.0	20.0	21.0	19.5	21.3	19.7	20.4	0.773	3.8

表1-72 空白加标高浓度样品的精密度测试数据

验证单位：宜宾市环境监测中心站

验证日期：2015.9.17

化合物名称	测定值 (μg/L)						平均值 (μg/L)	标准偏差 (μg/L)	相对标准偏 差 (%)
	1	2	3	4	5	6			
4-硝基酚	17.9	17.7	22.1	20.6	19.4	18.2	19.3	1.75	9.1
2,4-二硝基酚	22.5	20.7	23.0	23.3	22.7	21.8	22.3	0.948	4.2
2,6-二硝基酚	22.4	21.8	23.2	22.8	21.0	21.6	22.1	0.816	3.7
2,4,6-三硝基酚	22.6	23.6	19.4	23.0	21.7	20.7	21.8	1.55	7.1

表1-73 空白加标高浓度样品的精密度测试数据

验证单位：南充市环境监测中心站

验证日期：2015.12.17

化合物名称	测定值 (μg/L)						平均值 (μg/L)	标准偏差 (μg/L)	相对标准偏 差 (%)
	1	2	3	4	5	6			
4-硝基酚	20.1	17.5	21.6	21.5	17.1	19.1	19.5	1.93	9.9
2,4-二硝基酚	21.7	17.5	20.1	21.5	21.7	20.8	20.6	1.62	7.9
2,6-二硝基酚	21.8	19.0	21.6	20.2	18.7	21.8	20.5	1.43	7.0
2,4,6-三硝基酚	17.1	17.6	20.1	20.5	17.3	19.3	18.6	1.50	8.0

表1-74 空白加标高浓度样品的精密度测试数据

验证单位：泸州市环境监测中心站

验证日期：2015.11.16

化合物名称	测定值 (μg/L)						平均值 (μg/L)	标准偏差 (μg/L)	相对标准偏 差 (%)
	1	2	3	4	5	6			
4-硝基酚	21.0	21.5	21.2	21.4	22.3	22.4	21.6	0.582	2.7
2,4-二硝基酚	20.8	20.7	20.1	20.1	20.8	20.3	20.5	0.339	1.7
2,6-二硝基酚	19.9	19.6	20.2	20.5	19.6	19.8	19.9	0.356	1.8
2,4,6-三硝基酚	20.2	21.1	20.5	20.3	21.0	21.0	20.7	0.397	1.9

表1-75 空白加标高浓度样品的精密度测试数据

验证单位：广元市环境监测中心站

验证日期：2015.12.2

化合物名称	测定值 (μg/L)						平均值 (μg/L)	标准偏差 (μg/L)	相对标准偏 差 (%)
	1	2	3	4	5	6			
4-硝基酚	19.5	19.6	19.3	19.9	18.9	19.9	19.5	0.382	2.0
2,4-二硝基酚	20.9	20.8	20.9	21.6	20.2	20.9	20.9	0.445	2.1
2,6-二硝基酚	25.5	25.1	22.3	22.7	24.0	25.0	24.1	1.34	5.6
2,4,6-三硝基酚	19.8	19.7	19.8	20.3	19.3	20.1	19.8	0.344	1.7

表1-76 空白加标高浓度样品的精密度测试数据

验证单位：重庆市环境监测中心

验证日期：2015.12.20

化合物名称	测定值 (μg/L)						平均值 (μg/L)	标准偏差 (μg/L)	相对标准偏 差 (%)
	1	2	3	4	5	6			
4-硝基酚	21.5	22.7	20.6	21.1	21.8	20.3	21.3	0.869	4.1
2,4-二硝基酚	19.6	18.4	17.3	18.9	18.2	17.9	18.4	0.799	4.3
2,6-二硝基酚	22.1	20.7	21.6	21.1	20.3	19.7	20.9	0.873	4.2
2,4,6-三硝基酚	17.3	18.5	18.7	19.3	17.7	18.4	18.3	0.717	3.9

表1-77~表1-82为6家实验室对地表水加标低浓度样品酸碱分配净化法进行测定的精密度原始测试数据。

表1-77 地表水加标低浓度样品的精密度原始测试数据

验证单位：攀枝花市环境监测中心站

验证日期：2015.11.11

化合物名称	测定值 (μg/L)						平均值 (μg/L)	标准偏差 (μg/L)	相对标准偏 差 (%)
	1	2	3	4	5	6			
4-硝基酚	5.33	4.89	5.16	4.79	4.68	5.08	4.99	0.24	4.9
2,4-二硝基酚	4.78	4.62	5.07	5.11	4.93	4.87	4.9	0.18	3.7
2,6-二硝基酚	5.82	5.05	5.42	4.95	4.87	4.63	5.12	0.43	8.4
2,4,6-三硝基酚	4.98	4.76	4.93	5.03	5.12	4.26	4.85	0.31	6.4

表1-78 地表水加标低浓度样品的精密度原始测试数据

验证单位：宜宾市环境监测中心站

验证日期：2015.9.17

化合物名称	测定值 (μg/L)						平均值 (μg/L)	标准偏差 (μg/L)	相对标准偏 差 (%)
	1	2	3	4	5	6			
4-硝基酚	3.81	4.69	3.83	4.37	4.06	3.82	4.10	0.36	8.8
2,4-二硝基酚	3.81	4.14	3.64	3.84	3.66	4.02	3.85	0.20	5.1
2,6-二硝基酚	5.60	4.39	4.53	5.66	5.02	4.62	4.97	0.55	11.1

化合物名称	测定值 (μg/L)						平均值 (μg/L)	标准偏差 (μg/L)	相对标准偏差 (%)
	1	2	3	4	5	6			
2,4,6-三硝基酚	5.12	5.80	4.75	4.70	4.34	4.29	4.83	0.56	11.6

表1-79 地表水加标低浓度样品的精密度原始测试数据

验证单位：南充市环境监测中心站

验证日期：2015.12.22

化合物名称	测定值 (μg/L)						平均值 (μg/L)	标准偏差 (μg/L)	相对标准偏差 (%)
	1	2	3	4	5	6			
4-硝基酚	4.50	5.32	5.22	5.30	5.05	4.53	4.99	0.38	7.6
2,4-二硝基酚	4.57	4.96	4.49	4.91	5.02	4.34	4.71	0.28	6.0
2,6-二硝基酚	4.43	4.82	4.62	4.28	5.06	5.13	4.72	0.34	7.2
2,4,6-三硝基酚	4.75	4.71	4.83	4.28	4.99	4.48	4.68	0.25	5.4

表1-80 地表水加标低浓度样品的精密度原始测试数据

验证单位：泸州市环境监测中心站

验证日期：2015.11.19

化合物名称	测定值 (μg/L)						平均值 (μg/L)	标准偏差 (μg/L)	相对标准偏差 (%)
	1	2	3	4	5	6			
4-硝基酚	4.92	5.10	5.16	4.78	4.93	4.95	4.97	0.14	2.8
2,4-二硝基酚	5.13	4.86	4.89	4.65	4.71	5.05	4.88	0.19	3.8
2,6-二硝基酚	4.77	4.37	4.12	4.34	4.54	4.79	4.49	0.26	5.8
2,4,6-三硝基酚	5.09	4.91	4.78	4.89	4.80	5.05	4.92	0.13	2.6

表1-81 地表水加标低浓度样品的精密度原始测试数据

验证单位：广元市环境监测中心站

验证日期：2015.12.2

化合物名称	测定值 (μg/L)						平均值 (μg/L)	标准偏差 (μg/L)	相对标准偏差 (%)
	1	2	3	4	5	6			
4-硝基酚	5.60	5.77	6.60	6.37	5.17	5.87	5.90	0.52	8.8

化合物名称	测定值 (μg/L)						平均值 (μg/L)	标准偏差 (μg/L)	相对标准偏 差 (%)
	1	2	3	4	5	6			
2,4-二硝基酚	5.32	5.4	6.34	7.13	5.36	5.56	5.85	0.73	12.5
2,6-二硝基酚	6.26	6.73	5.37	6.09	5.91	5.26	6.58	0.55	8.4
2,4,6-三硝基酚	4.94	5.59	6.04	7.06	4.90	5.46	5.67	0.81	14.2

表1-82 地表水加标低浓度样品的精密度原始测试数据

验证单位：重庆市环境监测中心
验证日期：2015.12.20

化合物名称	测定值 (μg/L)						平均值 (μg/L)	标准偏差 (μg/L)	相对标准偏 差 (%)
	1	2	3	4	5	6			
4-硝基酚	4.07	4.26	4.15	4.28	4.05	4.19	4.17	0.10	2.3
2,4-二硝基酚	3.89	4.15	3.79	4.01	4.21	4.08	4.02	0.16	4.0
2,6-二硝基酚	4.11	3.81	4.17	4.08	3.85	4.11	4.02	0.15	3.8
2,4,6-三硝基酚	4.21	4.07	3.88	4.23	3.92	4.06	4.06	0.14	3.5

表1-83～表1-88为6家实验室对地表水加标高浓度样品酸碱分配净化测定的精密度原始测试数据。

表1-83 地表水加标高浓度样品的精密度原始测试数据

验证单位：攀枝花市环境监测中心站
验证日期：2015.11.11

化合物名称	测定值 (μg/L)						平均值 (μg/L)	标准偏差 (μg/L)	相对标准偏 差 (%)
	1	2	3	4	5	6			
4-硝基酚	20.9	22.8	23.2	21.1	19.8	18.9	21.1	1.67	7.9
2,4-二硝基酚	17.1	18.7	18.8	19.5	20.2	18.4	18.8	1.05	5.6
2,6-二硝基酚	17.8	19.5	20.0	18.2	18.9	19.7	19.0	0.88	4.6
2,4,6-三硝基酚	18.6	20.1	21.3	19.8	20.3	19.4	19.9	0.91	4.6

表1-84 地表水加标高浓度样品的精密度原始测试数据

验证单位：宜宾市环境监测中心站
验证日期：2015.9.17

化合物名称	测定值 (μg/L)						平均值 (μg/L)	标准偏差 (μg/L)	相对标准偏 差 (%)
	1	2	3	4	5	6			
4-硝基酚	20.1	21.0	20.7	21.4	23.5	21.9	21.4	1.18	5.5
2,4-二硝基酚	20.5	20.2	17.3	26.0	18.6	22.7	20.9	3.10	14.8
2,6-二硝基酚	20.3	21.7	19.9	17.1	21.0	22.1	20.4	1.79	8.8
2,4,6-三硝基酚	21.4	21.0	20.5	16.8	20.7	23.0	20.6	2.05	10.0

表1-85 地表水加标高浓度样品的精密度原始测试数据

验证单位：南充市环境监测中心站

验证日期：2015.12.23

化合物名称	测定值 (μg/L)						平均值 (μg/L)	标准偏差 (μg/L)	相对标准偏 差 (%)
	1	2	3	4	5	6			
4-硝基酚	18.7	17.9	20.1	18.0	18.7	18.9	18.7	0.79	4.2
2,4-二硝基酚	20.8	18.5	19.9	19.7	17.4	20.3	19.4	1.26	6.5
2,6-二硝基酚	21.5	17.2	18.2	19.7	21.1	20.5	19.7	1.69	8.6
2,4,6-三硝基酚	18.3	17.5	17.4	19.0	17.9	18.8	18.2	0.67	3.7

表1-86 地表水加标高浓度样品的精密度原始测试数据

验证单位：泸州市环境监测中心站

验证日期：2015.11.19

化合物名称	测定值 (μg/L)						平均值 (μg/L)	标准偏差 (μg/L)	相对标准偏 差 (%)
	1	2	3	4	5	6			
4-硝基酚	20.8	18.9	19.9	20.3	21.9	17.7	19.9	1.47	7.4
2,4-二硝基酚	19.8	19.2	20.1	19.5	18.5	20.2	19.6	0.63	3.2
2,6-二硝基酚	19.8	18.9	19.4	20.2	20.1	20.6	19.8	0.61	3.1
2,4,6-三硝基酚	20.5	19.8	20.4	20.7	21.0	21.2	20.6	0.49	2.4

表1-87 地表水加标高浓度样品的精密度原始测试数据

验证单位：广元市环境监测中心站

验证日期：2015.12.2

化合物名称	测定值 (μg/L)						平均值 (μg/L)	标准偏差 (μg/L)	相对标准偏 差 (%)
	1	2	3	4	5	6			
4-硝基酚	21.7	23.2	22.9	23.6	24.7	23.0	23.2	0.98	4.2
2,4-二硝基酚	20.3	21.6	20.9	21.4	21.8	19.9	21.0	0.76	3.6
2,6-二硝基酚	17.8	16.0	15.1	15.5	14.6	13.0	15.3	1.59	10.4
2,4,6-三硝基酚	19.9	18.3	19.5	19.7	20.1	19.1	19.4	0.65	3.4

表1-88 地表水加标高浓度样品的精密度原始测试数据

验证单位：重庆市环境监测中心

验证日期：2015.12.20

化合物名称	测定值 (μg/L)						平均值 (μg/L)	标准偏差 (μg/L)	相对标准偏 差 (%)
	1	2	3	4	5	6			
4-硝基酚	16.2	17.3	17.5	18.3	16.8	17.9	17.3	0.76	4.4
2,4-二硝基酚	17.5	18.7	17.3	16.5	18.8	19.3	18.0	1.08	6.0
2,6-二硝基酚	18.3	16.5	16.9	17.9	19.1	18.4	17.9	0.98	5.5
2,4,6-三硝基酚	20.1	18.9	17.5	19.3	20.4	21.4	19.6	1.35	6.9

表1-89～表1-94为6家实验室对废水加标低浓度样品酸碱分配净化法进行测定的精密度原始测试数据。

表1-89 废水加标低浓度样品的精密度原始测试数据

验证单位：攀枝花市环境监测中心站

验证日期：2015.11.11

化合物名称	测定值 (μg/L)						平均值 (μg/L)	标准偏差 (μg/L)	相对标准偏 差 (%)
	1	2	3	4	5	6			
4-硝基酚	7.03	7.06	7.16	6.95	6.78	6.86	6.97	0.14	2.0
2,4-二硝基酚	6.40	6.04	5.90	6.39	5.95	6.23	6.15	0.24	3.9
2,6-二硝基酚	5.78	5.48	4.95	4.85	4.78	5.37	5.20	0.40	7.7
2,4,6-三硝基酚	6.15	6.57	6.12	5.94	5.82	6.05	6.11	0.26	4.2

表1-90 废水加标低浓度样品的精密度原始测试数据

验证单位：宜宾市环境监测中心站

验证日期：2015.9.17

化合物名称	测定值 (μg/L)						平均值 (μg/L)	标准偏差 (μg/L)	相对标准偏 差 (%)
	1	2	3	4	5	6			
4-硝基酚	4.93	5.27	5.16	5.49	4.70	5.11	5.11	0.27	5.3
2,4-二硝基酚	4.24	4.49	4.38	4.45	4.58	4.25	4.40	0.14	3.1
2,6-二硝基酚	5.28	6.20	4.48	5.67	5.63	5.48	5.46	0.57	10.4
2,4,6-三硝基酚	5.40	5.58	4.97	5.91	5.64	5.50	5.50	0.31	5.7

表1-91 废水加标低浓度样品的精密度原始测试数据

验证单位：南充市环境监测中心站

验证日期：2015.12.24

化合物名称	测定值 (μg/L)						平均值 (μg/L)	标准偏差 (μg/L)	相对标准偏 差 (%)
	1	2	3	4	5	6			
4-硝基酚	7.41	7.08	6.99	6.30	6.91	6.76	6.91	0.37	5.3
2,4-二硝基酚	6.15	6.77	6.08	6.53	5.80	6.03	6.23	0.36	5.7
2,6-二硝基酚	4.09	4.18	4.27	4.39	4.12	4.64	4.28	0.21	4.8
2,4,6-三硝基酚	6.25	5.77	5.58	5.33	5.95	6.10	5.83	0.34	5.8

表1-92 废水加标低浓度样品的精密度原始测试数据

验证单位：泸州市环境监测中心站

验证日期：2015.11.25

化合物名称	测定值 (μg/L)						平均值 (μg/L)	标准偏差 (μg/L)	相对标准偏 差 (%)
	1	2	3	4	5	6			
4-硝基酚	4.45	4.28	5.80	4.46	4.65	4.74	4.63	0.55	11.9
2,4-二硝基酚	4.49	4.63	4.94	5.20	5.59	6.48	5.22	0.73	14.0
2,6-二硝基酚	4.16	4.66	6.32	4.47	5.21	5.52	5.06	0.79	15.7
2,4,6-三硝基酚	4.85	5.05	5.55	4.58	5.10	5.06	5.03	0.32	6.4

表1-93 废水加标低浓度样品的精密度原始测试数据

验证单位：广元市环境监测中心站

验证日期：2015.12.2

化合物名称	测定值 (μg/L)						平均值 (μg/L)	标准偏差 (μg/L)	相对标准偏 差 (%)
	1	2	3	4	5	6			
4-硝基酚	6.65	6.93	6.12	6.50	6.61	6.45	6.54	0.27	4.1
2,4-二硝基酚	6.96	7.62	6.65	7.17	6.66	7.25	7.05	0.37	5.3
2,6-二硝基酚	3.10	4.09	4.05	3.48	3.42	3.65	3.63	0.38	10.6
2,4,6-三硝基酚	5.64	6.52	5.36	6.08	5.77	6.40	5.96	0.45	7.6

表1-94 废水加标低浓度样品的精密度原始测试数据

验证单位：重庆市环境监测中心

验证日期：2015.12.20

化合物名称	测定值 (μg/L)						平均值 (μg/L)	标准偏差 (μg/L)	相对标准偏 差 (%)
	1	2	3	4	5	6			
4-硝基酚	4.51	4.36	4.72	4.44	4.37	4.87	4.55	0.21	4.5
2,4-二硝基酚	4.23	4.57	4.82	4.99	5.04	5.07	4.79	0.33	6.9
2,6-二硝基酚	3.87	4.16	4.29	3.79	4.13	4.27	4.09	0.21	5.1
2,4,6-三硝基酚	4.77	4.79	4.86	4.71	4.69	4.82	4.77	0.06	1.4

表1-95～表1-100为6家实验室对废水加标高浓度样品酸碱分配净化法进行测定的精密度原始测试数据。

表1-95 废水加标高浓度样品的精密度原始测试数据

验证单位：攀枝花市环境监测中心站

验证日期：2015.11.11

化合物名称	测定值 (μg/L)						平均值 (μg/L)	标准偏差 (μg/L)	相对标准偏 差 (%)
	1	2	3	4	5	6			
4-硝基酚	23.1	22.6	20.3	19.8	20.8	21.9	21.4	1.32	6.2
2,4-二硝基酚	20.5	17.9	20	20.9	19.5	18.6	19.6	1.14	5.8
2,6-二硝基酚	19.9	18.8	19.1	20.1	21.3	19.2	19.7	0.91	4.6
2,4,6-三硝基酚	21.8	19.8	21.0	20.5	19.6	22.4	20.9	1.11	5.3

表1-96 废水加标高浓度样品的精密度原始测试数据

验证单位：宜宾市环境监测中心站

验证日期：2015.9.17

化合物名称	测定值 (µg/L)						平均值 (µg/L)	标准偏差 (µg/L)	相对标准偏 差 (%)
	1	2	3	4	5	6			
4-硝基酚	19.1	20.0	17.8	22.3	23.9	21.2	20.7	2.21	10.7
2,4-二硝基酚	22.0	20.0	21.5	18.3	21.9	22.5	21.0	1.59	7.6
2,6-二硝基酚	20.8	21.6	22.0	22.9	23.7	21.1	22.0	1.11	5.0
2,4,6-三硝基酚	24.1	21.9	23.7	19.0	20.4	19.4	21.4	2.17	10.1

表1-97 废水加标高浓度样品的精密度原始测试数据

验证单位：南充市环境监测中心站

验证日期：2015.12.25

化合物名称	测定值 (µg/L)						平均值 (µg/L)	标准偏差 (µg/L)	相对标准偏 差 (%)
	1	2	3	4	5	6			
4-硝基酚	19.5	20.5	21.1	22.3	22.0	22.5	21.3	1.17	5.5
2,4-二硝基酚	23.0	18.1	21.7	18.4	22.0	22.5	20.9	2.14	10.2
2,6-二硝基酚	18.3	20.8	21.4	17.4	21.5	19.9	19.9	1.70	8.5
2,4,6-三硝基酚	19.2	18.6	18.1	19	17.6	19.4	18.7	0.69	3.7

表1-98 废水加标高浓度样品的精密度原始测试数据

验证单位：泸州市环境监测中心站

验证日期：2015.11.25

化合物名称	测定值 (µg/L)						平均值 (µg/L)	标准偏差 (µg/L)	相对标准偏 差 (%)
	1	2	3	4	5	6			
4-硝基酚	18.2	24.0	21.7	17.1	20.8	18.0	20.0	2.65	13.3
2,4-二硝基酚	21.4	22.3	21.4	21.2	21.4	22.5	21.7	0.55	2.5
2,6-二硝基酚	21.2	20.7	20.9	21.3	20.3	21.4	21.0	0.42	2.0
2,4,6-三硝基酚	17.6	21.1	20.3	18.1	22.0	21.9	20.2	1.90	9.4

表1-99 废水加标高浓度样品的精密度原始测试数据

验证单位：广元市环境监测中心站

验证日期：2015.12.3

化合物名称	测定值 (μg/L)						平均值 (μg/L)	标准偏差 (μg/L)	相对标准偏 差 (%)
	1	2	3	4	5	6			
4-硝基酚	24.9	26.6	26.5	24.5	25.2	24.1	25.3	1.04	4.1
2,4-二硝基酚	22.9	24.1	24.2	23.2	22.7	22.5	23.3	0.72	3.1
2,6-二硝基酚	14.1	15.5	14.9	15.4	14.8	15.2	15.0	0.51	3.4
2,4,6-三硝基酚	20.2	21.4	19.6	20.6	21.4	20.6	20.6	0.70	3.4

表1-100 废水加标高浓度样品的精密度原始测试数据

验证单位：重庆市环境监测中心

验证日期：2015.12.20

化合物名称	测定值 (μg/L)						平均值 (μg/L)	标准偏差 (μg/L)	相对标准偏 差 (%)
	1	2	3	4	5	6			
4-硝基酚	20.2	21.4	21.8	21.7	20.9	23.9	21.7	1.25	5.8
2,4-二硝基酚	20.7	21.3	21.4	21.8	22.5	23.4	21.9	0.96	4.4
2,6-二硝基酚	20.6	21.7	20.1	19.8	22.5	20.7	20.9	1.02	4.9
2,4,6-三硝基酚	21.9	22.7	20.9	21.5	22.1	21.7	21.8	0.60	2.8

1.4 方法准确度测试数据

1.4.1 直接进样法的方法准确度测试数据

表1-101～表1-106为6家实验室对地表水加标低浓度样品直接进样法进行测定的原始测试数据。

表1-101 地表水加标低浓度样品的准确度原始测试数据（直接进样）

验证单位：攀枝花市环境监测中心站

验证日期：2015.11.5

化合物名称		测定值 (μg/L)						平均值 (μg/L)	标准物质浓 度 (μg/L)	加标回收率 (%)
		1	2	3	4	5	6			
4-硝基酚	样品	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	/	/
	加标样品	5.15	4.75	4.64	4.69	4.78	4.78	4.80	5.00	95.9
2,4-二硝基酚	样品	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	/	/
	加标样品	5.68	5.15	5.04	5.13	5.24	5.13	5.23	5.00	105
2,6-二硝基酚	样品	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	/	/
	加标样品	5.13	5.23	5.69	5.39	5.41	5.14	5.33	5.00	107
2,4,6-三硝基酚	样品	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	/	/
	加标样品	5.10	4.93	5.02	4.78	4.85	5.20	4.98	5.00	99.6

表1-102 地表水加标低浓度样品的准确度原始测试数据（直接进样）

验证单位：宜宾市环境监测中心站

验证日期：2015.9.15

化合物名称		测定值 (μg/L)						平均值 (μg/L)	标准物质浓 度 (μg/L)	加标回收率 (%)
		1	2	3	4	5	6			
4-硝基酚	样品	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	/	/
	加标样品	4.87	4.76	5.03	4.61	4.85	5.44	4.93	5.00	98.5
2,4-二硝基酚	样品	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	/	/
	加标样品	4.41	4.56	4.01	4.37	4.22	4.24	4.30	5.00	86
2,6-二硝基酚	样品	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	/	/
	加标样品	4.27	5.01	3.97	4.17	4.38	4.31	4.35	5.00	87.0

化合物名称		测定值 (μg/L)						平均值 (μg/L)	标准物质浓 度 (μg/L)	加标回收率 (%)
		1	2	3	4	5	6			
2,4,6-三硝基酚	样品	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	/	/
	加标样品	4.92	5.63	5.27	5.17	5.6	5.64	5.37	5.00	107

表1-103 地表水加标低浓度样品的准确度原始测试数据（直接进样）

验证单位：南充市环境监测中心站

验证日期：2015.12.7

化合物名称		测定值 (μg/L)						平均值 (μg/L)	标准物质浓 度 (μg/L)	加标回收率 (%)
		1	2	3	4	5	6			
4-硝基酚	样品	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	/	/
	加标样品	4.63	4.31	4.83	4.63	5.09	5.19	4.78	5.00	95.6
2,4-二硝基酚	样品	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	/	/
	加标样品	5.06	4.77	4.82	4.75	5.06	4.97	4.91	5.00	98.1
2,6-二硝基酚	样品	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	/	/
	加标样品	5.32	5.13	5.26	5.44	4.65	4.89	5.12	5.00	102
2,4,6-三硝基酚	样品	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	/	/
	加标样品	4.75	4.71	4.83	4.28	4.99	4.48	4.68	5.00	93.5

表1-104 地表水加标低浓度样品的准确度原始测试数据（直接进样）

验证单位：泸州市环境监测中心站

验证日期：2015.10.16

化合物名称		测定值 (μg/L)						平均值 (μg/L)	标准物质浓 度 (μg/L)	加标回收率 (%)
		1	2	3	4	5	6			
4-硝基酚	样品	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	/	/
	加标样品	4.91	4.98	5.00	5.10	4.87	4.78	4.94	5.00	98.8
2,4-二硝基酚	样品	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	/	/
	加标样品	4.04	4.02	4.07	4.35	4.00	3.98	4.08	5.00	81.6
2,6-二硝基酚	样品	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	/	/

化合物名称		测定值 (μg/L)						平均值 (μg/L)	标准物质浓 度 (μg/L)	加标回收率 (%)
		1	2	3	4	5	6			
	加标样品	5.11	5.12	5.01	4.58	4.65	4.72	4.87	5.00	97.4
2,4,6-三硝基酚	样品	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	/	/
	加标样品	4.81	4.84	5.01	4.89	4.77	4.90	4.87	5.00	97.4

表1-105 地表水加标低浓度样品的准确度原始测试数据（直接进样）

验证单位：广元市环境监测中心站

验证日期：2015.11.20

化合物名称		测定值 (μg/L)						平均值 (μg/L)	标准物质浓 度 (μg/L)	加标回收率 (%)
		1	2	3	4	5	6			
4-硝基酚	样品	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	/	/
	加标样品	4.97	4.78	4.67	5.24	5.11	4.93	4.95	5.00	99.0
2,4-二硝基酚	样品	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	/	/
	加标样品	5.06	5.35	5.04	5.36	5.34	5.01	5.19	5.00	104
2,6-二硝基酚	样品	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	/	/
	加标样品	4.67	5.02	4.84	5.15	5.14	4.55	4.89	5.00	97.9
2,4,6-三硝基酚	样品	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	/	/
	加标样品	5.31	4.92	5.10	5.15	5.38	4.40	5.04	5.00	101

表1-106 地表水加标低浓度样品的准确度原始测试数据（直接进样）

验证单位：重庆市环境监测中心

验证日期：2015.12.20

化合物名称		测定值 (μg/L)						平均值 (μg/L)	标准物质浓 度 (μg/L)	加标回收率 (%)
		1	2	3	4	5	6			
4-硝基酚	样品	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	/	/
	加标样品	4.63	4.27	4.18	4.35	4.71	4.03	4.36	5.00	87.2
2,4-二硝基酚	样品	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	/	/
	加标样品	4.43	4.17	4.67	4.01	4.31	4.28	4.31	5.00	86.2

化合物名称		测定值 (μg/L)						平均值 (μg/L)	标准物质浓 度 (μg/L)	加标回收率 (%)
		1	2	3	4	5	6			
2,6-二硝基酚	样品	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	/	/
	加标样品	4.17	4.34	4.67	4.28	4.51	4.39	4.39	5.00	87.9
2,4,6-三硝基酚	样品	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	/	/
	加标样品	4.23	4.37	4.15	4.29	4.31	4.18	4.26	5.00	85.1

表1-107～表1-112为6家实验室对地表水加标高浓度样品直接进样测定的原始测试数据。

表1-107 地表水加标高浓度样品的准确度原始测试数据（直接进样）

验证单位：攀枝花市环境监测中心站

验证日期：2015.11.5

化合物名称		测定值 (μg/L)						平均值 (μg/L)	标准物质浓 度 (μg/L)	加标回收率 (%)
		1	2	3	4	5	6			
4-硝基酚	样品	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	/	/
	加标样品	20.9	20.3	20.8	20.3	21.4	19.2	20.5	20.0	102
2,4-二硝基酚	样品	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	/	/
	加标样品	21.2	20.4	21.6	20.7	21.5	19.6	20.9	20.0	104
2,6-二硝基酚	样品	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	/	/
	加标样品	23.2	19.2	20.8	22.1	17.4	19.3	20.3	20.0	102
2,4,6-三硝基酚	样品	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	/	/
	加标样品	21.2	20.2	21.0	20.2	21.4	19.1	20.5	20.0	103

表1-108 地表水加标高浓度样品的准确度原始测试数据（直接进样）

验证单位：宜宾市环境监测中心站

验证日期：2015.9.15

化合物名称		测定值 (μg/L)						平均值 (μg/L)	标准物质浓 度 (μg/L)	加标回收率 (%)
		1	2	3	4	5	6			
4-硝基酚	样品	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	/	/

化合物名称		测定值 (µg/L)						平均值 (µg/L)	标准物质浓 度 (µg/L)	加标回收率 (%)
		1	2	3	4	5	6			
	加标样品	23.2	21.6	23.5	23.3	22.1	23.5	22.8	20.0	114
2,4-二硝基酚	样品	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	/	/
	加标样品	22.5	23.2	22.1	23.7	23.3	23.0	23.0	20.0	115
2,6-二硝基酚	样品	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	/	/
	加标样品	23.8	22.3	20.5	22.3	23.2	20.8	22.2	20.0	111
2,4,6-三硝基酚	样品	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	/	/
	加标样品	24.1	23.2	20.7	24.1	23.4	21.6	22.8	20.0	114

表1-109 地表水加标高浓度样品的准确度原始测试数据（直接进样）

验证单位：南充市环境监测中心站

验证日期：2015.12.7

化合物名称		测定值 (µg/L)						平均值 (µg/L)	标准物质浓 度 (µg/L)	加标回收率 (%)
		1	2	3	4	5	6			
4-硝基酚	样品	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	/	/
	加标样品	19.0	18.0	18.6	19.2	18.8	19.5	18.9	20.0	94.4
2,4-二硝基酚	样品	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	/	/
	加标样品	20.0	18.6	19.2	19.8	19.2	20.3	19.5	20.0	97.6
2,6-二硝基酚	样品	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	/	/
	加标样品	21.5	19.4	20.4	21.1	20.4	21.8	20.8	20.0	104
2,4,6-三硝基酚	样品	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	/	/
	加标样品	18.3	17.5	17.4	19.0	17.9	18.8	18.2	20.0	90.8

表1-110 地表水加标高浓度样品的准确度原始测试数据（直接进样）

验证单位：泸州市环境监测中心站

验证日期：2015.10.16

化合物名称		测定值 (μg/L)						平均值 (μg/L)	标准物质浓 度 (μg/L)	加标回收率 (%)
		1	2	3	4	5	6			
4-硝基酚	样品	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	/	/
	加标样品	17.9	17.9	18.6	18.4	19.1	19.2	18.5	20.0	92.5
2,4-二硝基酚	样品	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	/	/
	加标样品	17.3	16.6	16.0	17.1	18.3	17.3	17.1	20.0	85.5
2,6-二硝基酚	样品	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	/	/
	加标样品	20.7	20.0	19.4	18.7	19.4	17.9	19.4	20.0	97.0
2,4,6-三硝基酚	样品	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	/	/
	加标样品	20.5	20.2	20.8	20.3	21.0	20.0	20.5	20.0	102

表1-111 地表水加标高浓度样品的准确度原始测试数据（直接进样）

验证单位：广元市环境监测中心站

验证日期：2015.11.20

化合物名称		测定值 (μg/L)						平均值 (μg/L)	标准物质浓 度 (μg/L)	加标回收率 (%)
		1	2	3	4	5	6			
4-硝基酚	样品	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	/	/
	加标样品	20.3	21.7	19.6	22.7	22.2	23.2	21.6	20.0	108
2,4-二硝基酚	样品	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	/	/
	加标样品	20.3	21.5	20.0	22.4	21.6	22.7	21.4	20.0	107
2,6-二硝基酚	样品	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	/	/
	加标样品	19.6	18.4	19.1	21.6	18.3	20.3	19.5	20.0	97.5
2,4,6-三硝基酚	样品	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	/	/
	加标样品	21.0	22.9	21.4	24.8	23.4	24.8	23.1	20.0	116

表1-112 地表水加标高浓度样品的准确度原始测试数据（直接进样）

验证单位：重庆市环境监测中心

验证日期：2015.12.20

化合物名称		测定值 (μg/L)						平均值 (μg/L)	标准物质浓 度 (μg/L)	加标回收率 (%)
		1	2	3	4	5	6			
4-硝基酚	样品	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	/	/
	加标样品	19.2	18.3	20.5	21.3	19.9	21.4	20.1	20.0	101
2,4-二硝基酚	样品	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	/	/
	加标样品	18.5	17.6	18.2	18.6	17.1	17.8	18.0	20.0	89.8
2,6-二硝基酚	样品	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	/	/
	加标样品	21.2	22.7	20.5	20.1	19.4	21.7	20.9	20.0	105
2,4,6-三硝基酚	样品	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	/	/
	加标样品	20.8	22.4	20.4	18.7	21.8	22.7	21.1	20.0	106

表1-113～表1-118为6家实验室对废水加标低浓度样品直接进样测定的原始测试数据。

表1-113 废水加标低浓度样品的准确度原始测试数据（直接进样）

验证单位：攀枝花市环境监测中心站

验证日期：2015.11.5

化合物名称		测定值 (μg/L)						平均值 (μg/L)	标准物质浓 度 (μg/L)	加标回收率 (%)
		1	2	3	4	5	6			
4-硝基酚	样品	1.61	1.64	1.50	1.44	1.70	1.71	1.60	/	/
	加标样品	6.00	7.22	7.46	6.73	7.34	6.94	6.95	5.00	107
2,4-二硝基酚	样品	1.11	1.15	1.15	1.13	1.36	1.34	1.21	/	/
	加标样品	5.43	6.80	6.56	6.22	7.00	6.37	6.4	5.00	104
2,6-二硝基酚	样品	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	/	/
	加标样品	5.02	5.29	5.20	5.14	5.58	5.39	5.27	5.00	105
2,4,6-三硝基酚	样品	0.980	1.13	1.20	1.03	1.06	1.20	1.10	/	/
	加标样品	5.40	6.46	6.73	6.48	6.67	6.14	6.31	5.00	104

表1-114 废水加标低浓度样品的准确度原始测试数据（直接进样）

验证单位：宜宾市环境监测中心站

验证日期：2015.9.15

化合物名称		测定值 (μg/L)						平均值 (μg/L)	标准物质浓 度 (μg/L)	加标回收率 (%)
		1	2	3	4	5	6			
4-硝基酚	样品	0.48	0.48	0.50	0.37	0.50	0.43	0.46	/	/
	加标样品	6.39	5.7	6.03	5.2	6.35	5.61	5.88	5.00	108
2,4-二硝基酚	样品	0.48	0.42	0.43	0.43	0.39	0.38	0.42	/	/
	加标样品	4.81	4.49	4.49	4.54	4.53	5.25	4.68	5.00	85.2
2,6-二硝基酚	样品	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	/	/
	加标样品	4.96	4.85	4.69	4.38	4.42	5.05	4.73	5.00	94.5
2,4,6-三硝基酚	样品	0.27	0.26	0.23	0.23	0.24	0.28	0.25	/	/
	加标样品	6.01	5.69	6.24	6.00	5.87	5.51	5.89	5.00	113

表1-115 废水加标低浓度样品的准确度原始测试数据（直接进样）

验证单位：南充市环境监测中心站

验证日期：2015.12.9

化合物名称		测定值 (μg/L)						平均值 (μg/L)	标准物质浓 度 (μg/L)	加标回收率 (%)
		1	2	3	4	5	6			
4-硝基酚	样品	2.09	2.01	2.05	1.80	1.87	2.15	2.00	/	/
	加标样品	6.58	7.21	7.05	6.62	6.78	6.75	6.83	5.00	96.6
2,4-二硝基酚	样品	1.48	1.57	1.45	1.44	1.58	1.74	1.54	/	/
	加标样品	6.54	6.34	6.27	6.19	6.64	6.71	6.45	5.00	98.1
2,6-二硝基酚	样品	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	/	/
	加标样品	4.92	5.86	5.23	5.13	5.65	5.87	5.44	5.00	109
2,4,6-三硝基酚	样品	1.31	1.34	1.31	1.45	1.41	1.53	1.39	/	/
	加标样品	5.32	5.54	5.93	5.75	5.77	5.63	5.66	5.00	85.3

表1-116 废水加标低浓度样品的准确度原始测试数据（直接进样）

验证单位：泸州市环境监测中心站

验证日期：2015.10.17

化合物名称		测定值 (μg/L)						平均值 (μg/L)	标准物质浓 度 (μg/L)	加标回收率 (%)
		1	2	3	4	5	6			
4-硝基酚	样品	0.44	0.40	0.35	0.39	0.36	0.24	0.36	/	/
	加标样品	4.34	4.56	4.56	4.35	4.51	4.38	4.45	5.00	81.8
2,4-二硝基酚	样品	0.22	0.23	0.23	0.24	0.22	0.20	0.22	/	/
	加标样品	4.66	4.72	4.54	4.67	4.39	4.42	4.57	5.00	87.0
2,6-二硝基酚	样品	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	/	/
	加标样品	4.79	3.86	4.34	4.04	3.95	4.24	4.20	5.00	84.0
2,4,6-三硝基酚	样品	0.18	0.33	0.13	0.14	0.36	0.32	0.24	/	/
	加标样品	4.90	4.79	4.85	4.91	4.77	4.78	4.83	5.00	91.8

表1-117 废水加标低浓度样品的准确度原始测试数据（直接进样）

验证单位：广元市环境监测中心站

验证日期：2015.11.20

化合物名称		测定值 (μg/L)						平均值 (μg/L)	标准物质浓 度 (μg/L)	加标回收率 (%)
		1	2	3	4	5	6			
4-硝基酚	样品	2.51	2.38	2.31	2.51	2.36	2.42	2.41	/	/
	加标样品	7.32	7.04	6.81	7.15	7.34	6.83	7.08	5.00	93.4
2,4-二硝基酚	样品	2.01	1.71	1.79	1.78	1.9	1.93	1.85	/	/
	加标样品	6.82	6.91	6.88	6.90	7.33	6.60	6.91	5.00	101
2,6-二硝基酚	样品	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	/	/
	加标样品	5.32	5.09	4.95	5.26	5.18	4.96	5.13	5.00	103
2,4,6-三硝基酚	样品	1.58	1.19	1.29	1.53	1.42	1.33	1.39	/	/
	加标样品	7.35	7.08	6.88	6.81	7.92	6.55	7.09	5.00	114

表1-118 废水加标低浓度样品的准确度原始测试数据（直接进样）

验证单位：重庆市环境监测中心

验证日期：2015.12.20

化合物名称		测定值 (μg/L)						平均值 (μg/L)	标准物质浓 度 (μg/L)	加标回收率 (%)
		1	2	3	4	5	6			
4-硝基酚	样品	0.53	0.62	0.51	0.47	0.57	0.64	0.56	/	
	加标样品	4.68	4.43	4.49	4.59	4.79	4.73	4.62	5.00	81.2
2,4-二硝基酚	样品	0.44	0.53	0.48	0.59	0.51	0.45	0.50	/	
	加标样品	4.63	4.95	4.89	5.04	5.11	5.07	4.95	5.00	89.0
2,6-二硝基酚	样品	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	/	/
	加标样品	4.05	4.23	4.09	4.17	4.33	4.57	4.24	5.00	84.8
2,4,6-三硝基酚	样品	0.71	0.65	0.62	0.63	0.75	0.68	0.67	/	
	加标样品	5.08	5.21	5.14	5.09	5.19	5.22	5.16	5.00	89.6

表1-119～表1-124为6家实验室对废水加标高浓度样品直接进样测定的原始测试数据。

表1-119 废水加标高浓度样品的准确度原始测试数据（直接进样）

验证单位：攀枝花市环境监测中心站

验证日期：2015.11.5

化合物名称		测定值 (μg/L)						平均值 (μg/L)	标准物质浓 度 (μg/L)	加标回收率 (%)
		1	2	3	4	5	6			
4-硝基酚	样品	1.61	1.64	1.50	1.44	1.70	1.71	1.60	/	/
	加标样品	22.4	21.7	20.9	21.9	20.2	21.3	21.4	20.0	99
2,4-二硝基酚	样品	1.11	1.15	1.15	1.13	1.36	1.34	1.21	/	/
	加标样品	21.6	22.3	21.0	22.3	20.5	21.7	21.5	20.0	102
2,6-二硝基酚	样品	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	/	/
	加标样品	21.7	22.0	19.0	21.2	19.1	20.5	20.6	20.0	103
2,4,6-三硝基酚	样品	0.98	1.13	1.20	1.03	1.06	1.20	1.10	/	/
	加标样品	22.0	22.7	21.3	22.1	22.1	22.5	22.1	20.0	105

表1-120 废水加标高浓度样品的准确度原始测试数据（直接进样）

验证单位：宜宾市环境监测中心站

验证日期：2015.9.15

化合物名称		测定值 (μg/L)						平均值 (μg/L)	标准物质浓 度 (μg/L)	加标回收率 (%)
		1	2	3	4	5	6			
4-硝基酚	样品	0.480	0.484	0.496	0.370	0.495	0.431	0.459	/	/
	加标样品	23.2	21.6	23.5	23.3	22.1	23.5	22.8	20.0	116
2,4-二硝基酚	样品	0.480	0.419	0.430	0.434	0.386	0.382	0.422	/	/
	加标样品	23.2	23.1	24.1	24.2	23.6	24.0	23.7	20.0	108
2,6-二硝基酚	样品	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	/	/
	加标样品	21.9	22.6	20.5	22.8	22.6	22.2	22.1	20.0	110
2,4,6-三硝基酚	样品	0.268	0.257	0.232	0.233	0.237	0.275	0.25	/	/
	加标样品	22.3	23.6	21.9	23.0	23.1	23.1	22.8	20.0	113

表1-121 废水加标高浓度样品的准确度原始测试数据（直接进样）

验证单位：南充市环境监测中心站

验证日期：2015.12.9

化合物名称		测定值 (μg/L)						平均值 (μg/L)	标准物质浓 度 (μg/L)	加标回收率 (%)
		1	2	3	4	5	6			
4-硝基酚	样品	2.09	2.01	2.05	1.80	1.87	2.15	2.00	/	/
	加标样品	20.9	22.7	21.8	18.5	19.3	19.1	20.4	20.0	91.8
2,4-二硝基酚	样品	1.48	1.57	1.45	1.44	1.58	1.74	1.54	/	/
	加标样品	20.3	22.3	20.7	17.9	19.9	19.3	20.1	20.0	92.8
2,6-二硝基酚	样品	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	/	/
	加标样品	19.2	22.7	21.5	18.6	20.7	19.8	20.4	20.0	102
2,4,6-三硝基酚	样品	1.31	1.34	1.31	1.45	1.41	1.53	1.39	/	/
	加标样品	17.9	19.8	18.9	16.8	18.7	18.0	18.4	20.0	85.2

表1-122 废水加标高浓度样品的准确度原始测试数据（直接进样）

验证单位：泸州市环境监测中心站

验证日期：2015.10.22

化合物名称		测定值 (μg/L)						平均值 (μg/L)	标准物质浓 度 (μg/L)	加标回收率 (%)
		1	2	3	4	5	6			
4-硝基酚	样品	0.444	0.401	0.354	0.387	0.355	0.235	0.363	/	/
	加标样品	18.5	19.8	17.7	19.3	18.7	19.0	18.8	20.0	92
2,4-二硝基酚	样品	0.220	0.226	0.229	0.236	0.223	0.201	0.222	/	/
	加标样品	17.7	17.3	17.0	16.5	17.4	17.1	17.2	20.0	85.0
2,6-二硝基酚	样品	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	/	/
	加标样品	17.5	16.4	18.4	17.5	15.6	15.6	16.8	20.0	84.0
2,4,6-三硝基酚	样品	0.183	0.334	0.125	0.144	0.357	0.320	0.244	/	/
	加标样品	20.5	20.3	20.7	21.5	20.7	21.0	20.8	20.0	103

表1-123 废水加标高浓度样品的准确度原始测试数据（直接进样）

验证单位：广元市环境监测中心站

验证日期：2015.11.20

化合物名称		测定值 (μg/L)						平均值 (μg/L)	标准物质浓 度 (μg/L)	加标回收率 (%)
		1	2	3	4	5	6			
4-硝基酚	样品	2.51	2.38	2.31	2.51	2.36	2.42	2.41	/	/
	加标样品	22.5	23.5	22.8	20.9	21.7	22.4	22.3	20.0	99.4
2,4-二硝基酚	样品	2.01	1.71	1.79	1.78	1.9	1.93	1.85	/	/
	加标样品	21.8	23.5	21.4	21.5	21.9	21.9	22.0	20.0	101
2,6-二硝基酚	样品	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	/	/
	加标样品	19.5	21.6	20.7	20.9	20.9	21.8	20.9	20.0	104
2,4,6-三硝基酚	样品	1.58	1.19	1.29	1.53	1.42	1.33	1.39	/	/
	加标样品	22.7	25.8	24.6	21.9	24.3	24.4	23.9	20.0	113

表1-124 废水加标高浓度样品的准确度原始测试数据（直接进样）

验证单位：重庆市环境监测中心

验证日期：2015.12.20

化合物名称		测定值 (μg/L)						平均值 (μg/L)	标准物质浓 度 (μg/L)	加标回收率 (%)
		1	2	3	4	5	6			
4-硝基酚	样品	0.44	0.48	0.53	0.46	0.54	0.58	0.51	/	/
	加标样品	20.7	20.1	19.5	20.8	21.1	19.1	20.2	20.0	98.6
2,4-二硝基酚	样品	0.62	0.57	0.65	0.54	0.67	0.59	0.61	/	/
	加标样品	18.6	16.9	17.4	20.1	19.6	18.1	18.5	20.0	89.2
2,6-二硝基酚	样品	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	/	/
	加标样品	21.7	20.4	21.6	19.4	20.5	17.8	20.2	20.0	101
2,4,6-三硝基酚	样品	0.77	0.73	0.69	0.71	0.64	0.75	0.72	/	/
	加标样品	22.1	21.8	22.7	23.1	21.5	22.9	22.4	20.0	108

1.4.2 酸碱分配净化的方法准确度测试数据

表1-125～表1-130为6家实验室对地表水样品加标低浓度样品酸碱分配净化测定的原始测试数据。

表1-125 地表水加标低浓度样品的准确度原始测试数据

验证单位：攀枝花市环境监测中心站

验证日期：2015.11.11

化合物名称		测定值 (μg/L)						平均值 (μg/L)	标准物质浓 度 (μg/L)	加标回收率 (%)
		1	2	3	4	5	6			
4-硝基酚	样品	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	/	/
	加标样品	5.33	4.89	5.16	4.79	4.68	5.08	4.99	5.00	100
2,4-二硝基酚	样品	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	/	/
	加标样品	4.78	4.62	5.07	5.11	4.93	4.87	4.90	5.00	97.9
2,6-二硝基酚	样品	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	/	/
	加标样品	5.82	5.05	5.42	4.95	4.87	4.63	5.12	5.00	102
2,4,6-三硝基酚	样品	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	/	/
	加标样品	4.98	4.76	4.93	5.03	5.12	4.26	4.85	5.00	98.9

表1-126 地表水加标低浓度样品的准确度原始测试数据

验证单位：宜宾市环境监测中心站

验证日期：2015.9.17

化合物名称		测定值 (μg/L)						平均值 (μg/L)	标准物质浓 度 (μg/L)	加标回收率 (%)
		1	2	3	4	5	6			
4-硝基酚	样品	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	/	/
	加标样品	3.81	4.69	3.83	4.37	4.06	3.82	4.10	5.00	81.9
2,4-二硝基酚	样品	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	/	/
	加标样品	3.81	4.14	3.64	3.84	3.66	4.02	3.85	5.00	77.1
2,6-二硝基酚	样品	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	/	/
	加标样品	5.60	4.39	4.53	5.66	5.02	4.62	4.97	5.00	99.4
2,4,6-三硝基酚	样品	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	/	/
	加标样品	5.12	5.80	4.75	4.7	4.34	4.29	4.83	5.00	96.6

表1-127 地表水加标低浓度样品的准确度原始测试数据

验证单位：南充市环境监测中心站

验证日期：2015.12.22

化合物名称		测定值 (μg/L)						平均值 (μg/L)	标准物质浓 度 (μg/L)	加标回收率 (%)
		1	2	3	4	5	6			
4-硝基酚	样品	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	/	/
	加标样品	4.50	5.32	5.22	5.30	5.05	4.53	4.99	5.00	99.8
2,4-二硝基酚	样品	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	/	/
	加标样品	4.57	4.96	4.49	4.91	5.02	4.34	4.71	5.00	94.3
2,6-二硝基酚	样品	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	/	/
	加标样品	4.43	4.82	4.62	4.28	5.06	5.13	4.72	5.00	94.5
2,4,6-三硝基酚	样品	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	/	/
	加标样品	4.75	4.71	4.83	4.28	4.99	4.48	4.68	5.00	93.5

表1-128 地表水加标低浓度样品的准确度原始测试数据

验证单位：泸州市环境监测中心站

验证日期：2015.11.19

化合物名称		测定值 (μg/L)						平均值 (μg/L)	标准物质浓 度 (μg/L)	加标回收率 (%)
		1	2	3	4	5	6			
4-硝基酚	样品	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	/	/
	加标样品	4.92	5.10	5.16	4.78	4.93	4.95	4.97	5.00	99.4
2,4-二硝基酚	样品	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	/	/
	加标样品	5.13	4.86	4.89	4.65	4.71	5.05	4.88	5.00	97.6
2,6-二硝基酚	样品	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	/	/
	加标样品	4.77	4.37	4.12	4.34	4.54	4.79	4.49	5.00	89.8
2,4,6-三硝基酚	样品	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	/	/
	加标样品	5.09	4.91	4.78	4.89	4.80	5.05	4.92	5.00	98.4

表1-129 地表水加标低浓度样品的准确度原始测试数据

验证单位：广元市环境监测中心站

验证日期：2015.12.2

化合物名称		测定值 (μg/L)						平均值 (μg/L)	标准物质浓 度 (μg/L)	加标回收率 (%)
		1	2	3	4	5	6			
4-硝基酚	样品	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	/	/
	加标样品	5.60	5.77	6.60	6.37	5.17	5.87	5.90	5.00	118
2,4-二硝基酚	样品	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	/	/
	加标样品	5.32	5.40	6.34	7.13	5.36	5.56	5.85	5.00	117
2,6-二硝基酚	样品	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	/	/
	加标样品	6.26	6.73	5.37	6.09	5.91	5.26	6.58	5.00	119
2,4,6-三硝基酚	样品	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	/	/
	加标样品	4.94	5.59	6.04	7.06	4.90	5.46	5.67	5.00	113

表1-130 地表水加标低浓度样品的准确度原始测试数据

验证单位：重庆市环境监测中心

验证日期：2015.12.20

化合物名称		测定值 (μg/L)						平均值 (μg/L)	标准物质浓 度 (μg/L)	加标回收率 (%)
		1	2	3	4	5	6			
4-硝基酚	样品	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	/	/
	加标样品	4.07	4.26	4.15	4.28	4.05	4.19	4.17	5.00	83.3
2,4-二硝基酚	样品	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	/	/
	加标样品	3.89	4.15	3.79	4.01	4.21	4.08	4.02	5.00	80.4
2,6-二硝基酚	样品	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	/	/
	加标样品	4.11	3.81	4.17	4.08	3.85	4.11	4.02	5.00	80.4
2,4,6-三硝基酚	样品	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	/	/
	加标样品	4.21	4.07	3.88	4.23	3.92	4.06	4.06	5.00	81.2

表1-131～表1-136为6家实验室对地表水加标高浓度样品酸碱分配净化测定的原始测试数据。

表1-131 地表水加标高浓度样品的准确度原始测试数据

验证单位：攀枝花市环境监测中心站

验证日期：2015.11.11

化合物名称		测定值 (μg/L)						平均值 (μg/L)	标准物质浓 度 (μg/L)	加标回收率 (%)
		1	2	3	4	5	6			
4-硝基酚	样品	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	/	/
	加标样品	20.9	22.8	23.2	21.1	19.8	18.9	21.1	20.0	106
2,4-二硝基酚	样品	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	/	/
	加标样品	17.1	18.7	18.8	19.5	20.2	18.4	18.8	20.0	93.9
2,6-二硝基酚	样品	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	/	/
	加标样品	17.8	19.5	20.0	18.2	18.9	19.7	19.0	20.0	95.1
2,4,6-三硝基酚	样品	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	/	/
	加标样品	18.6	20.1	21.3	19.8	20.3	19.4	19.9	20.0	99.6

表1-132 地表水加标高浓度样品的准确度原始测试数据

验证单位：宜宾市环境监测中心站

验证日期：2015.9.17

化合物名称		测定值 (μg/L)						平均值 (μg/L)	标准物质浓 度 (μg/L)	加标回收率 (%)
		1	2	3	4	5	6			
4-硝基酚	样品	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	/	/
	加标样品	20.1	21.0	20.7	21.4	23.5	21.9	21.4	20.0	107
2,4-二硝基酚	样品	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	/	/
	加标样品	20.5	20.2	17.3	26.0	18.6	22.7	20.9	20.0	104
2,6-二硝基酚	样品	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	/	/
	加标样品	20.3	21.7	19.9	17.1	21.0	22.1	20.4	20.0	102
2,4,6-三硝基酚	样品	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	/	/
	加标样品	21.4	21.0	20.5	16.8	20.7	23.0	20.6	20.0	103

表1-133 地表水加标高浓度样品的准确度原始测试数据

验证单位：南充市环境监测中心站

验证日期：2015.12.23

化合物名称		测定值 (μg/L)						平均值 (μg/L)	标准物质浓 度 (μg/L)	加标回收率 (%)
		1	2	3	4	5	6			
4-硝基酚	样品	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	/	/
	加标样品	18.7	17.9	20.1	18.0	18.7	18.9	18.7	20.0	93.6
2,4-二硝基酚	样品	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	/	/
	加标样品	20.8	18.5	19.9	19.7	17.4	20.3	19.4	20.0	97.0
2,6-二硝基酚	样品	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	/	/
	加标样品	21.5	17.2	18.2	19.7	21.1	20.5	19.7	20.0	98.5
2,4,6-三硝基酚	样品	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	/	/
	加标样品	18.3	17.5	17.4	19.0	17.9	18.8	18.2	20.0	91.0

表1-134 地表水加标高浓度样品的准确度原始测试数据

验证单位：泸州市环境监测中心站

验证日期：2015.11.19

化合物名称		测定值 (μg/L)						平均值 (μg/L)	标准物质浓 度 (μg/L)	加标回收率 (%)
		1	2	3	4	5	6			
4-硝基酚	样品	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	/	/
	加标样品	20.8	18.9	19.9	20.3	21.9	17.7	19.9	20.0	99.5
2,4-二硝基酚	样品	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	/	/
	加标样品	19.8	19.2	20.1	19.5	18.5	20.2	19.6	20.0	98.0
2,6-二硝基酚	样品	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	/	/
	加标样品	19.8	18.9	19.4	20.2	20.1	20.6	19.8	20.0	99.0
2,4,6-三硝基酚	样品	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	/	/
	加标样品	20.5	19.8	20.4	20.7	21.0	21.2	20.6	20.0	103

表1-135 地表水加标高浓度样品的准确度原始测试数据

验证单位：广元市环境监测中心站

验证日期：2015.12.2

化合物名称		测定值 (μg/L)						平均值 (μg/L)	标准物质浓 度 (μg/L)	加标回收率 (%)
		1	2	3	4	5	6			
4-硝基酚	样品	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	/	/
	加标样品	21.7	23.2	22.9	23.6	24.7	23	23.2	20.0	116
2,4-二硝基酚	样品	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	/	/
	加标样品	20.3	21.6	20.9	21.4	21.8	19.9	21.0	20.0	105
2,6-二硝基酚	样品	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	/	/
	加标样品	17.8	16.0	15.1	15.5	14.6	13.0	15.3	20.0	77.0
2,4,6-三硝基酚	样品	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	/	/
	加标样品	19.9	18.3	19.5	19.7	20.1	19.1	19.4	20.0	97.0

表1-136 地表水加标高浓度样品的准确度原始测试数据

验证单位：重庆市环境监测中心

验证日期：2015.12.20

化合物名称		测定值 (μg/L)						平均值 (μg/L)	标准物质浓 度 (μg/L)	加标回收率 (%)
		1	2	3	4	5	6			
4-硝基酚	样品	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	/	/
	加标样品	16.2	17.3	17.5	18.3	16.8	17.9	17.3	20.0	86.7
2,4-二硝基酚	样品	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	/	/
	加标样品	17.5	18.7	17.3	16.5	18.8	19.3	18.0	20.0	90.1
2,6-二硝基酚	样品	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	/	/
	加标样品	18.3	16.5	16.9	17.9	19.1	18.4	17.9	20.0	89.3
2,4,6-三硝基酚	样品	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	/	/
	加标样品	20.1	18.9	17.5	19.3	20.4	21.4	19.6	20.0	98.0

表1-137～表1-142为6家实验室对废水加标低浓度样品酸碱分配净化测定的原始测试数据。

表1-137 废水加标低浓度样品的准确度原始测试数据

验证单位：攀枝花市环境监测中心站

验证日期：2015.11.11

化合物名称		测定值 (μg/L)						平均值 (μg/L)	标准物质浓 度 (μg/L)	加标回收率 (%)
		1	2	3	4	5	6			
4-硝基酚	样品	1.67	1.52	1.70	1.48	1.59	1.76	1.62	/	/
	加标样品	7.03	7.06	7.16	6.95	6.78	6.86	6.97	5.00	107
2,4-二硝基酚	样品	1.18	1.23	1.04	1.19	1.25	1.26	1.19	/	/
	加标样品	6.40	6.04	5.90	6.39	5.95	6.23	6.15	5.00	99.2
2,6-二硝基酚	样品	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	/	/
	加标样品	5.78	5.48	4.95	4.85	4.78	5.37	5.20	5.00	104
2,4,6-三硝基酚	样品	1.21	1.09	1.12	1.01	1.35	1.11	1.15	/	/
	加标样品	6.15	6.57	6.12	5.94	5.82	6.05	6.11	5.00	99.2

表1-138 废水加标低浓度样品的准确度原始测试数据

验证单位：宜宾市环境监测中心站

验证日期：2015.9.17

化合物名称		测定值 (μg/L)						平均值 (μg/L)	标准物质浓 度 (μg/L)	加标回收率 (%)
		1	2	3	4	5	6			
4-硝基酚	样品	0.51	0.42	0.54	0.52	0.48	0.54	0.50	/	/
	加标样品	4.93	5.27	5.16	5.49	4.70	5.11	5.11	5.00	92.2
2,4-二硝基酚	样品	0.45	0.36	0.40	0.39	0.40	0.37	0.39	/	/
	加标样品	4.24	4.49	4.38	4.45	4.58	4.25	4.4	5.00	80.1
2,6-二硝基酚	样品	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	/	/
	加标样品	5.28	6.20	4.48	5.67	5.63	5.48	5.46	5.00	109
2,4,6-三硝基酚	样品	0.23	0.23	0.28	0.27	0.21	0.24	0.24	/	/
	加标样品	5.40	5.58	4.97	5.91	5.64	5.50	5.5	5.00	105

表1-139 废水加标低浓度样品的准确度原始测试数据

验证单位：南充市环境监测中心站

验证日期：2015.12.24

化合物名称		测定值 (μg/L)						平均值 (μg/L)	标准物质浓 度 (μg/L)	加标回收率 (%)
		1	2	3	4	5	6			
4-硝基酚	样品	2.22	1.93	2.02	1.83	1.89	1.87	1.96	/	/
	加标样品	7.41	7.08	6.99	6.3	6.91	6.76	6.91	5.00	98.9
2,4-二硝基酚	样品	1.61	1.57	1.51	1.54	1.39	1.48	1.52	/	/
	加标样品	6.15	6.77	6.08	6.53	5.80	6.03	6.23	5.00	94.1
2,6-二硝基酚	样品	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	/	/
	加标样品	4.09	4.18	4.27	4.39	4.12	4.64	4.28	5.00	85.6
2,4,6-三硝基酚	样品	1.21	1.25	1.19	1.22	1.33	1.34	1.26	/	/
	加标样品	6.25	5.77	5.58	5.33	5.95	6.10	5.83	5.00	91.5

表1-140 废水加标低浓度样品的准确度原始测试数据

验证单位：泸州市环境监测中心站

验证日期：2015.11.25

化合物名称		测定值 (μg/L)						平均值 (μg/L)	标准物质浓 度 (μg/L)	加标回收率 (%)
		1	2	3	4	5	6			
4-硝基酚	样品	0.24	0.41	0.31	0.23	0.14	0.16	0.25	/	/
	加标样品	4.45	4.28	5.8	4.46	4.65	4.74	4.63	5.00	87.6
2,4-二硝基酚	样品	0.13	0.12	0.13	0.14	0.12	0.13	0.13	/	/
	加标样品	4.49	4.63	4.94	5.20	5.59	6.48	5.22	5.00	102
2,6-二硝基酚	样品	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	/	/
	加标样品	4.16	4.66	6.32	4.47	5.21	5.52	5.06	5.00	101
2,4,6-三硝基酚	样品	0.18	0.33	0.13	0.14	0.36	0.25	0.23	/	/
	加标样品	4.85	5.05	5.55	4.58	5.10	5.06	5.03	5.00	96.0

表1-141 废水加标低浓度样品的准确度原始测试数据

验证单位：广元市环境监测中心站

验证日期：2015.12.2

化合物名称		测定值 (μg/L)						平均值 (μg/L)	标准物质浓 度 (μg/L)	加标回收率 (%)
		1	2	3	4	5	6			
4-硝基酚	样品	2.19	2.15	2.51	2.18	2.11	2.28	2.24	/	/
	加标样品	6.65	6.93	6.12	6.5	6.61	6.45	6.54	5.00	86.0
2,4-二硝基酚	样品	1.64	1.54	2.00	1.80	1.78	1.86	1.77	/	/
	加标样品	6.96	7.62	6.65	7.17	6.66	7.25	7.05	5.00	106
2,6-二硝基酚	样品	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	/	/
	加标样品	3.10	4.09	4.05	3.48	3.42	3.65	3.63	5.00	72.6
2,4,6-三硝基酚	样品	1.72	1.63	1.81	1.64	1.67	1.85	1.72	/	/
	加标样品	5.64	6.52	5.36	6.08	5.77	6.40	5.96	5.00	84.8

表1-142 废水加标低浓度样品的准确度原始测试数据

验证单位：重庆市环境监测中心

验证日期：2015.12.20

化合物名称		测定值 (μg/L)						平均值 (μg/L)	标准物质浓 度 (μg/L)	加标回收率 (%)
		1	2	3	4	5	6			
4-硝基酚	样品	0.51	0.54	0.61	0.57	0.64	0.58	0.58	/	
	加标样品	4.51	4.36	4.72	4.44	4.37	4.87	4.55	5.00	79.4
2,4-二硝基酚	样品	0.43	0.42	0.49	0.46	0.53	0.51	0.47	/	
	加标样品	4.23	4.57	4.82	4.99	5.04	5.07	4.79	5.00	86.3
2,6-二硝基酚	样品	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	/	/
	加标样品	3.87	4.16	4.29	3.79	4.13	4.27	4.09	5.00	81.7
2,4,6-三硝基酚	样品	0.58	0.53	0.64	0.67	0.65	0.66	0.620	/	
	加标样品	4.77	4.79	4.86	4.71	4.69	4.82	4.77	5.00	83.0

表1-143～表1-148为6家实验室对废水加标高浓度样品酸碱分配净化测定的原始测试数据。

表1-143 废水加标高浓度样品的准确度原始测试数据

验证单位：攀枝花市环境监测中心站

验证日期：2015.11.11

化合物名称		测定值 (μg/L)						平均值 (μg/L)	标准物质浓 度 (μg/L)	加标回收率 (%)
		1	2	3	4	5	6			
4-硝基酚	样品	1.67	1.52	1.70	1.48	1.59	1.76	1.62	/	/
	加标样品	23.1	22.6	20.3	19.8	20.8	21.9	21.4	20.0	99.0
2,4-二硝基酚	样品	1.18	1.23	1.04	1.19	1.25	1.26	1.19	/	/
	加标样品	20.5	17.9	20.0	20.9	19.5	18.6	19.6	20.0	91.9
2,6-二硝基酚	样品	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	/	/
	加标样品	19.9	18.8	19.1	20.1	21.3	19.2	19.7	20.0	98.7
2,4,6-三硝基酚	样品	1.21	1.09	1.12	1.01	1.35	1.11	1.15	/	/
	加标样品	21.8	19.8	21.0	20.5	19.6	22.4	20.9	20.0	98.5

表1-144 废水加标高浓度样品的准确度原始测试数据

验证单位：宜宾市环境监测中心站

验证日期：2015.9.17

化合物名称		测定值 (μg/L)						平均值 (μg/L)	标准物质浓 度 (μg/L)	加标回收率 (%)
		1	2	3	4	5	6			
4-硝基酚	样品	0.513	0.417	0.537	0.524	0.477	0.536	0.501	/	/
	加标样品	19.1	20.0	17.8	22.3	23.9	21.2	20.7	20.0	101
2,4-二硝基酚	样品	0.447	0.364	0.396	0.385	0.396	0.374	0.394	/	/
	加标样品	22.0	20.0	21.5	18.3	21.9	22.5	21	20.0	103
2,6-二硝基酚	样品	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	/	/
	加标样品	20.8	21.6	22.0	22.9	23.7	21.1	22	20.0	110
2,4,6-三硝基酚	样品	0.232	0.23	0.278	0.273	0.212	0.242	0.244	/	/
	加标样品	24.1	21.9	23.7	19.0	20.4	19.4	21.4	20.0	106

表1-145 废水加标高浓度样品的准确度原始测试数据

验证单位：南充市环境监测中心站

验证日期：2015.12.25

化合物名称		测定值 (μg/L)						平均值 (μg/L)	标准物质浓 度 (μg/L)	加标回收率 (%)
		1	2	3	4	5	6			
4-硝基酚	样品	2.22	1.93	2.02	1.83	1.89	1.87	1.96	/	/
	加标样品	19.5	20.5	21.1	22.3	22.0	22.5	21.3	20.0	106
2,4-二硝基酚	样品	1.61	1.57	1.51	1.54	1.39	1.48	1.52	/	/
	加标样品	23.0	18.1	21.7	18.4	22.0	22.5	20.9	20.0	97.2
2,6-二硝基酚	样品	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	/	/
	加标样品	18.3	20.8	21.4	17.4	21.5	19.9	19.9	20.0	99.4
2,4,6-三硝基酚	样品	1.21	1.25	1.19	1.22	1.33	1.34	1.26	/	/
	加标样品	19.2	18.6	18.1	19.0	17.6	19.4	18.7	20.0	87.0

表1-146 废水加标高浓度样品的准确度原始测试数据

验证单位：泸州市环境监测中心站

验证日期：2015.11.25

化合物名称		测定值 (μg/L)						平均值 (μg/L)	标准物质浓 度 (μg/L)	加标回收率 (%)
		1	2	3	4	5	6			
4-硝基酚	样品	0.242	0.412	0.307	0.227	0.143	0.159	0.248	/	
	加标样品	18.2	24.0	21.7	17.1	20.8	18.0	20	20.0	99.0
2,4-二硝基酚	样品	0.128	0.12	0.125	0.139	0.124	0.129	0.128	/	
	加标样品	21.4	22.3	21.4	21.2	21.4	22.5	21.7	20.0	108
2,6-二硝基酚	样品	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	/	/
	加标样品	21.2	20.7	20.9	21.3	20.3	21.4	21	20.0	105
2,4,6-三硝基酚	样品	0.175	0.325	0.128	0.142	0.355	0.248	0.229	/	
	加标样品	17.6	21.1	20.3	18.1	22.0	21.9	20.2	20.0	100

表1-147 废水加标高浓度样品的准确度原始测试数据

验证单位：广元市环境监测中心站

验证日期：2015.12.3

化合物名称		测定值 (μg/L)						平均值 (μg/L)	标准物质浓 度 (μg/L)	加标回收率 (%)
		1	2	3	4	5	6			
4-硝基酚	样品	2.92	2.87	3.35	2.91	2.81	3.04	2.98	/	/
	加标样品	24.9	26.6	26.5	24.5	25.2	24.1	25.3	20.0	112
2,4-二硝基酚	样品	1.64	1.54	2.00	1.8	1.78	1.86	1.77	/	/
	加标样品	22.9	24.1	24.2	23.2	22.7	22.5	23.3	20.0	108
2,6-二硝基酚	样品	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	/	/
	加标样品	14.1	15.5	14.9	15.4	14.8	15.2	15.0	20.0	75.0
2,4,6-三硝基酚	样品	1.72	1.63	1.81	1.64	1.67	1.85	1.72	/	/
	加标样品	20.2	21.4	19.6	20.6	21.4	20.6	20.6	20.0	94.4

表1-148 废水加标高浓度样品的准确度原始测试数据

验证单位：重庆市环境监测中心

验证日期：2015.12.20

化合物名称		测定值 (μg/L)						平均值 (μg/L)	标准物质浓 度 (μg/L)	加标回收率 (%)
		1	2	3	4	5	6			
4-硝基酚	样品	0.43	0.47	0.45	0.42	0.51	0.54	0.47	/	
	加标样品	20.2	21.4	21.8	21.7	20.9	23.9	21.7	20.0	106
2,4-二硝基酚	样品	0.55	0.52	0.63	0.58	0.55	0.57	0.57	/	
	加标样品	20.7	21.3	21.4	21.8	22.5	23.4	21.9	20.0	106
2,6-二硝基酚	样品	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	/	/
	加标样品	20.6	21.7	20.1	19.8	22.5	20.7	20.9	20.0	104
2,4,6-三硝基酚	样品	0.66	0.62	0.71	0.74	0.75	0.68	0.69	/	/
	加标样品	21.9	22.7	20.9	21.5	22.1	21.7	21.8	20.0	106

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

表2-1 直接进样法的方法检出限、测定下限的数据汇总表

化合物名称	6家验证实验室检出限 (μg/L)						编制组检 出限 (μg/L)	检出限 (μg/L)	测定下限 (μg/L)
	1	2	3	4	5	6			
4-硝基酚	0.05	0.14	0.17	0.05	0.17	0.04	0.06	0.2	0.8
2,4-二硝基酚	0.05	0.13	0.17	0.05	0.24	0.06	0.05	0.3	1.2
2,6-二硝基酚	0.11	0.10	0.19	0.11	0.39	0.06	0.06	0.4	1.6
2,4,6-三硝基酚	0.11	0.17	0.07	0.29	0.05	0.05	0.04	0.3	1.2

表2-2 酸碱分配净化的方法检出限、测定下限的数据汇总表

化合物名称	6 家验证实验室检出限 (μg/L)						编制组检出限 (μg/L)	检出限 (μg/L)	测定下限 (μg/L)
	1	2	3	4	5	6			
4-硝基酚	0.11	0.22	0.17	0.20	0.36	0.12	0.11	0.4	1.6
2,4-二硝基酚	0.09	0.09	0.18	0.11	0.35	0.13	0.15	0.4	1.6
2,6-二硝基酚	0.11	0.21	0.20	0.16	0.51	0.10	0.12	0.6	2.4
2,4,6-三硝基酚	0.11	0.08	0.17	0.11	0.45	0.13	0.11	0.5	2.0

2.2 精密度数据汇总

表2-3 空白水样加标测定的精密度测试数据汇总表（直接进样法）

化合物名称	加标浓度 (μg/L)	总均值 (μg/L)	实验室内相对标准偏差 (%)	实验室间相对标准偏差 (%)	重复性限r (μg/L)	再现性限R (μg/L)
4-硝基酚	1.0	1.0	2.6~12	13	0.2	0.4
	5.0	4.9	2.6~7.2	7.6	0.7	1.2
	20.0	20.1	2.5~6.2	3.3	2.6	3.0
2,4-二硝基酚	1.0	1.0	3.0~8.5	14	0.2	0.4
	5.0	4.8	2.7~7.6	4.4	0.7	0.9
	20.0	20.8	1.7~4.7	3.8	2.3	3.1
2,6-二硝基酚	1.0	0.9	3.7~12	5.5	0.2	0.2
	5.0	4.8	3.2~8.7	3.8	0.8	0.9
	20.0	19.8	3.1~10	4.2	3.3	3.8
2,4,6-三硝基酚	1.0	1.0	2.4~10	12	0.2	0.4
	5.0	5.0	2.1~9.5	8.2	0.8	1.3
	20.0	20.6	1.6~6.3	4.0	2.7	3.4

表2-4 实际水样加标测定的精密度汇总表（直接进样法）

化合物名称	基体类型	加标浓度 ($\mu\text{g/L}$)	总均值 ($\mu\text{g/L}$)	实验室内 相对标准 偏差 (%)	实验室间 相对标准 偏差 (%)	重复性限r ($\mu\text{g/L}$)	再现性限R ($\mu\text{g/L}$)
4-硝基酚	地表水	5.0	4.8	2.3~6.8	4.7	0.7	0.9
		20.0	20.4	2.8~6.5	8.0	2.6	5.1
	废水	5.0	6.0	2.4~7.9	20	0.9	3.4
		20.0	21.0	3.6~8.2	7.0	2.8	4.9
2,4-二硝基酚	地表水	5.0	4.7	2.9~5.2	11	0.5	1.5
		20.0	20.0	2.5~5.1	11	2.1	6.5
	废水	5.0	5.7	3.0~8.6	18	0.8	3.0
		20.0	20.5	2.0~7.3	12	2.6	7.1
2,6-二硝基酚	地表水	5.0	4.8	4.0~8.1	8.1	0.7	1.3
		20.0	20.5	4.2~10	5.1	3.8	4.5
	废水	5.0	4.8	3.0~8.1	11	0.8	1.6
		20.0	20.2	3.8~7.5	8.8	3.4	5.9
2,4,6-三硝基酚	地表水	5.0	4.9	1.7~7.0	7.7	0.6	1.2
		20.0	21.0	1.8~7.1	8.5	3.3	5.8
	废水	5.0	5.8	1.2~7.8	14	0.9	2.4
		20.0	21.7	2.0~5.9	8.8	2.4	5.8

表2-5 空白水样加标测定的精密度测试数据汇总表（酸碱分配净化）

化合物名称	加标浓度 ($\mu\text{g/L}$)	总均值 ($\mu\text{g/L}$)	实验室内相对 标准偏差 (%)	实验室间相对 标准偏差 (%)	重复性限r ($\mu\text{g/L}$)	再现性限R ($\mu\text{g/L}$)
4-硝基酚	1.0	1.0	3.1~11	18	0.2	0.6
	5.0	4.8	3.1~9.3	5.1	0.8	1.0
	20.0	20.5	2.0~9.9	5.5	3.4	4.4
2,4-二硝基酚	1.0	1.0	4.2~9.6	13	0.2	0.4
	5.0	5.1	2.4~7.4	5.7	0.7	1.1

化合物名称	加标浓度 ($\mu\text{g/L}$)	总均值 ($\mu\text{g/L}$)	实验室内相对 标准偏差 (%)	实验室间相对 标准偏差 (%)	重复性限r ($\mu\text{g/L}$)	再现性限R ($\mu\text{g/L}$)
	20.0	20.5	1.7~7.9	6.2	2.6	4.3
2,6-二硝基酚	1.0	1.0	4.0~14	16	0.3	0.5
	5.0	4.9	2.5~9.5	5.5	0.9	1.1
	20.0	21.4	1.8~7.0	7.2	3.0	5.1
2,4,6-三硝基酚	1.0	1.0	3.8~14	20	0.2	0.6
	5.0	4.9	2.1~6.1	4.7	0.7	0.9
	20.0	19.9	1.7~8.0	6.6	2.8	4.5

表2-6 实际水样加标测定的精密度汇总表（酸碱分配净化）

化合物名称	基体 类型	加标浓度 ($\mu\text{g/L}$)	总均值 ($\mu\text{g/L}$)	实验室内 相对标准 偏差 (%)	实验室间 相对标准 偏差 (%)	重复性限r ($\mu\text{g/L}$)	再现性限R ($\mu\text{g/L}$)
4-硝基酚	地表水	5.0	4.8	2.3~8.8	14	0.9	2.0
		20.0	20.3	4.2~7.9	10	3.3	6.6
	废水	5.0	5.8	2.0~12	20	0.9	3.3
		20.0	21.7	4.1~13	8.5	4.8	6.8
2,4-二硝基酚	地表水	5.0	4.7	3.8~12	15	1.0	2.2
		20.0	19.6	3.2~15	6.0	4.3	5.2
	废水	5.0	5.6	3.1~14	18	1.1	3.0
		20.0	21.4	2.5~10	5.8	3.6	4.8
2,6-二硝基酚	地表水	5.0	5.0	3.8~11	18	1.1	2.7
		20.0	18.7	3.1~10	10	3.7	6.2
	废水	5.0	4.6	4.8~16	16	1.3	2.4
		20.0	19.8	2.0~8.5	12	2.9	7.4
2,4,6-三硝基 酚	地表水	5.0	4.84	2.6~14	11	1.2	1.8
		20.0	19.7	2.4~10	4.5	3.2	3.9
	废水	5.0	5.5	1.4~7.6	9.7	0.9	1.7
		20.0	20.6	2.8~10	5.3	3.8	4.6

2.3 方法准确度数据汇总

表2-7为对6家实验室直接进样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2-7 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	加标浓度（ $\mu\text{g/L}$ ）	加标回收率范围（%）	加标回收率最终值 $= \bar{p} \pm 2S_p$ （%）
4-硝基酚	废水	5.0	81.2~108	94.7 $\pm$ 23.4
		20.0	91.8~116	99.5 $\pm$ 17.6
	地表水	5.0	87.2~99.0	95.8 $\pm$ 8.96
		20.0	92.5~114	102 $\pm$ 16.2
2,4-二硝基酚	废水	5.0	85.3~104	94.1 $\pm$ 15.9
		20.0	85.0~108	96.3 $\pm$ 17.5
	地表水	5.0	81.6~105	93.5 $\pm$ 20.2
		20.0	85.5~115	99.8 $\pm$ 22.0
2,6-二硝基酚	废水	5.0	84.0~109	96.7 $\pm$ 21.4
		20.0	84.0~110	101 $\pm$ 17.5
	地表水	5.0	87.0~107	96.5 $\pm$ 15.7
		20.0	97.0~111	103 $\pm$ 10.4
2,4,6-三硝基酚	废水	5.0	85.3~114	99.6 $\pm$ 24.8
		20.0	85.2~113	105 $\pm$ 20.6
	地表水	5.0	85.1~101	97.3 $\pm$ 14.9
		20.0	90.8~116	105 $\pm$ 18.3

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93.5% $\pm$ 20.2%~102% $\pm$ 20.6%。

表2-8为对6家实验室酸碱分配净化的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2-8 实际样品加标准确度测试数据汇总表（酸碱分配净化）

化合物名称	样品类型	加标浓度（ $\mu\text{g/L}$ ）	加标回收率范围（%）	加标回收率最终值 $\bar{p} \pm 2S_p$ （%）
4-硝基酚	废水	5.0	79.4~107	91.8 $\pm$ 19.7
		20.0	99.0~112	104 $\pm$ 10.2
	地表水	5.0	81.9~118	97.1 $\pm$ 26.6
		20.0	86.7~116	101 $\pm$ 21.0
2,4-二硝基酚	废水	5.0	80.1~106	94.6 $\pm$ 19.7
		20.0	91.9~108	102 $\pm$ 13.1
	地表水	5.0	77.1~117	94.1 $\pm$ 28.7
		20.0	90.1~105	98.0 $\pm$ 11.5
2,6-二硝基酚	废水	5.0	72.6~109	92.3 $\pm$ 28.8
		20.0	75.0~110	98.7 $\pm$ 24.6
	地表水	5.0	80.4~119	97.5 $\pm$ 26.0
		20.0	77.0~102	93.5 $\pm$ 18.3
2,4,6-三硝基酚	废水	5.0	83.0~105	93.3 $\pm$ 17.0
		20.0	87.0~106	98.7 $\pm$ 14.5
	地表水	5.0	81.2~113	96.9 $\pm$ 20.5
		20.0	91.0~103	98.6 $\pm$ 8.96

结论：从表中可以看出，酸碱分配净化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91.8% $\pm$ 19.7%~104% $\pm$ 10.2%。

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0.2 $\mu\text{g/L}$ ~0.4 $\mu\text{g/L}$ ，测定下限为0.8 $\mu\text{g/L}$ ~1.6 $\mu\text{g/L}$ 。方法具有较好的重复性和再现性，空白水样加标实验室间重复性限为0.2 $\mu\text{g/L}$ ~3.3 $\mu\text{g/L}$ ，再现性限为0.2 $\mu\text{g/L}$ ~3.8 $\mu\text{g/L}$ ；实际水样加标实验

室间重复性限为 $0.5\ \mu\text{g/L}\sim 3.8\ \mu\text{g/L}$ ，再现性限为 $0.9\ \mu\text{g/L}\sim 7.1\ \mu\text{g/L}$ 。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 $93.5\%\pm 20.2\%\sim 102\%\pm 20.6\%$ 。酸碱分配净化的目标化合物的方法检出限为 $0.4\ \mu\text{g/L}\sim 0.6\ \mu\text{g/L}$ ，测定下限为 $1.6\ \mu\text{g/L}\sim 2.4\ \mu\text{g/L}$ 。方法具有较好的重复性和再现性，空白水样加标实验室间重复性限为 $0.2\ \mu\text{g/L}\sim 3.4\ \mu\text{g/L}$ ，再现性限为 $0.4\ \mu\text{g/L}\sim 5.1\ \mu\text{g/L}$ ；实际水样加标实验室间重复性限为 $0.9\ \mu\text{g/L}\sim 4.8\ \mu\text{g/L}$ ，再现性限为 $1.7\ \mu\text{g/L}\sim 7.4\ \mu\text{g/L}$ 。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 $92.3\%\pm 28.8\%\sim 104\%\pm 10.2\%$ 。

（3）从方法验证结果可以看出，本方法测定 2,4,6-三硝基酚的检出限为 $0.5\ \mu\text{g/L}$ ，远低于我国水环境质量评价标准《地表水环境质量标准》（GB 3838-2002）中 2,4,6-三硝基酚限值 $0.5\ \text{mg/L}$ ，也低于我国废水排放标准《兵器工业水污染物排放标准 火工药剂》（GB 14470.2-2002）中硝基酚类（以苦味酸计）的限值 $3.0\sim 6.0\ \text{mg/L}$ ，所以本方法检出限满足现在及以后环境保护标准的要求。方法的各项特性指标能达到预期要求。