

中华人民共和国国家生态环境标准

HJ □□□—202□

水质 9 种烷基酚类化合物和双酚 A 的 测定 气相色谱-质谱法

Water quality—Determination of 9 alkylphenols and Bisphenol A
—Gas chromatography mass spectrometry

（征求意见稿）

202□-□□-□□发布

202□-□□-□□实施

生态环境部 发布

目 次

前 言	ii
1 适用范围	1
2 规范性引用文件	1
3 方法原理	1
4 干扰与消除	1
5 试剂和材料	2
6 仪器和设备	3
7 样品	3
8 分析步骤	5
9 结果计算与表示	7
10 准确度	8
11 质量保证与质量控制	10
12 注意事项	10
附录 A（规范性附录） 方法的检出限和测定下限	12
附录 B（资料性附录） 方法的准确度	13

前 言

为贯彻《中华人民共和国环境保护法》《中华人民共和国水污染防治法》《中华人民共和国海洋环境保护法》，防治生态环境污染，改善生态环境质量，规范水中烷基酚类化合物和双酚 A 的测定方法，制定本标准。

本标准规定了测定地表水、地下水、生活污水、工业废水和海水中 9 种烷基酚类化合物和双酚 A 的气相色谱-质谱法。

本标准的附录 A 为规范性附录，附录 B 为资料性附录。

本标准为首次发布。

本标准由生态环境部生态环境监测司、法规与标准司组织制订。

本标准主要起草单位：山东省东营生态环境监测中心、中国石油大学（华东）、中国环境科学研究院。

本标准验证单位：山东省生态环境监测中心、天津市生态环境监测中心、北京市科学技术研究院资源环境研究所、山东省淄博生态环境监测中心、齐鲁师范学院分析检测中心、中国国检测试控股集团青岛京诚有限公司。

本标准生态环境部 202□年□□月□□日批准。

本标准自 202□年□□月□□日起实施。

本标准由生态环境部解释。

水质 9 种烷基酚类化合物和双酚 A 的测定

气相色谱-质谱法

警告：实验中所使用的有机溶剂和标准物质等具有一定的毒性和挥发性，实验操作过程应在通风橱中进行，并按规定佩戴防护器具，避免吸入呼吸道、接触皮肤和衣物。

1 适用范围

本标准规定了测定水中 9 种烷基酚类化合物和双酚 A 的气相色谱-质谱法。

本标准适用于地表水、地下水、生活污水、工业废水和海水中 4-叔丁基苯酚、4-丁基苯酚、4-戊基苯酚、4-己基苯酚、4-庚基苯酚、4-辛基苯酚、4-叔辛基苯酚、4-支链壬基苯酚、4-壬基酚和双酚 A 的测定。

采用液液萃取法，取样量 500 mL，定容体积 1.0 mL，进样体积 1.0 μL 时，方法检出限为 0.003 $\mu\text{g/L}$ ～0.009 $\mu\text{g/L}$ ，测定下限为 0.012 $\mu\text{g/L}$ ～0.036 $\mu\text{g/L}$ 。详见附录 A。

采用固相萃取法，取样量 500 mL，定容体积 1.0 mL，进样体积 1.0 μL 时，方法检出限为 0.003 $\mu\text{g/L}$ ～0.02 $\mu\text{g/L}$ ，测定下限为 0.012 $\mu\text{g/L}$ ～0.08 $\mu\text{g/L}$ 。详见附录 A。固相萃取法不适用于海水样品测定。

2 规范性引用文件

本标准引用了下列文件或其中的条款。凡是注明日期的引用标准，仅注日期的版本适用于本标准。凡是未注日期的引用标准，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本标准。其他文件被新文件废止、修改、修订的，新文件适用于本标准。

GB 17378.3 海洋监测规范 第 3 部分：样品采集、贮存和运输

HJ 91.1 污水监测技术规范

HJ 91.2 地表水环境质量监测技术规范

HJ 164 地下水环境监测技术规范

HJ 442.3 近岸海域环境监测技术规范 第三部分 近岸海域水质监测

3 方法原理

在酸性条件下（pH 值为 1～2），用液液萃取法或固相萃取法提取水样中的 9 种烷基酚类化合物和双酚 A，浓缩后经 N,O -双（三甲基硅烷基）三氟乙酰胺（BSTFA）衍生，衍生产物用气相色谱-质谱分离检测，根据色谱保留时间和质谱特征离子定性，内标法定量。

4 干扰与消除

4.1 氯化钠、无水硫酸钠、玻璃棉等可引入干扰，可根据 5.9、5.10、5.27、6.8 灼烧消除。必要时更换品牌。

4.2 采样瓶及实验过程中玻璃器皿可引入干扰，可根据 6.1 清洗消除。长时间放置后，使用前需重新

清洗。

5 试剂和材料

除非另有说明，分析时均使用符合国家标准和分析纯试剂，实验用水为新制备的蒸馏水或纯水。

5.1 盐酸（HCl）： $\rho=1.19\text{ g/mL}$ ， $w\in[36\%, 38\%]$ ，优级纯。

5.2 二氯甲烷（CH₂Cl₂）：农残级。

5.3 甲醇（CH₃OH）：农残级。

5.4 丙酮（C₃H₆O）：农残级。

5.5 正己烷（C₆H₁₄）：农残级。

5.6 丙酮-正己烷混合溶剂。

用丙酮（5.4）和正己烷（5.5）按 1:1 体积比混合。

5.7 衍生试剂：*N,O*-双（三甲基硅烷基）三氟乙酰胺（BSTFA），含 1% 的三甲基氯硅烷（TMCS），市售。

5.8 硫代硫酸钠（Na₂S₂O₃•5H₂O）：优级纯。

5.9 氯化钠（NaCl）：优级纯。

于 450 °C 下灼烧 4 h，冷却后装入磨口玻璃瓶中，置于干燥器中保存。

5.10 无水硫酸钠（Na₂SO₄）：优级纯。

于 450 °C 下灼烧 4 h，冷却后装入磨口玻璃瓶中，置于干燥器中保存。

5.11 盐酸水溶液。

用盐酸（5.1）和水按 1:1 体积比混合。

5.12 标准贮备液： $\rho=1000\text{ }\mu\text{g/mL}$ ，溶剂为甲醇，市售。

组分包括 4-叔丁基苯酚、4-丁基苯酚、4-戊基苯酚、4-己基苯酚、4-庚基苯酚、4-辛基苯酚、4-叔辛基苯酚、4-支链壬基酚、4-壬基酚和双酚 A，按标准溶液证书要求保存。也可用标准物质进行配制，于 4 °C 以下冷藏、避光保存，保存期为 6 个月。

5.13 双酚 A-*d*₁₆ 贮备液： $\rho=1000\text{ }\mu\text{g/mL}$ ，溶剂为甲醇，市售。

5.14 4-壬基酚-¹³C₆ 贮备液： $\rho=100\text{ }\mu\text{g/mL}$ ，溶剂为甲醇，市售。

5.15 萘-*d*₈ 贮备液： $\rho=200\text{ }\mu\text{g/mL}$ ，溶剂为二氯甲烷，市售。

5.16 菲-*d*₁₀ 贮备液： $\rho=200\text{ }\mu\text{g/mL}$ ，溶剂为二氯甲烷，市售。

5.17 芘-*d*₁₀ 贮备液： $\rho=500\text{ }\mu\text{g/mL}$ ，溶剂为丙酮，市售。

5.18 标准中间液： $\rho=10\text{ }\mu\text{g/mL}$ 。

准确移取 1.00 mL 标准贮备液（5.12）于 100 mL 容量瓶中，用丙酮（5.4）定容至刻度。4 °C 以下冷藏、密封、避光保存，保存期为 6 个月。

5.19 标准使用液： $\rho=1\text{ }\mu\text{g/mL}$ 。

准确移取 1.00 mL 标准中间液（5.18）于 10 mL 容量瓶中，用丙酮（5.4）定容至刻度。4 °C 以下冷藏、密封、避光保存，保存期为 6 个月。

5.20 替代物中间液： $\rho=10\text{ }\mu\text{g/mL}$ 。

准确移取 0.10 mL 双酚 A-*d*₁₆ 贮备液（5.13）和 1.00 mL 4-壬基酚-¹³C₆ 贮备液（5.14）于 10 mL 容量瓶中，用丙酮（5.4）定容至刻度。4 °C 以下冷藏、密封、避光保存，保存期为 6 个月。

5.21 替代物使用液： $\rho=1\text{ }\mu\text{g/mL}$ 。

准确移取 1.00 mL 替代物中间液（5.20）于 10 mL 容量瓶中，用丙酮（5.4）定容至刻度。4℃以下冷藏、密封、避光保存，保存期为 6 个月。

5.22 内标物中间液： $\rho=10\text{ }\mu\text{g/mL}$ 。

分别准确移取 0.50 mL 萘- d_8 贮备液（5.15）、0.50 mL 菲- d_{10} 贮备液（5.16）和 0.20 mL 芘- d_{10} 贮备液（5.17）于 10 mL 容量瓶中，用丙酮（5.4）定容至刻度。4℃以下冷藏、密封、避光保存，保存期为 6 个月。

5.23 内标物使用液： $\rho=1\text{ }\mu\text{g/mL}$ 。

分别准确移取 1.00 mL 内标物中间液（5.22）于 10 mL 容量瓶中，用丙酮（5.4）定容至刻度。4℃以下冷藏、密封、避光保存，保存期为 6 个月。

5.24 固相萃取柱：500 mg/6 mL，聚丙烯或者玻璃材质，填料为苯乙烯/二乙烯苯聚合物，或等效类型填料。

5.25 固相萃取盘：直径 47 mm，介质层为苯乙烯/二乙烯苯聚合物，或等效固相萃取盘。

5.26 硅胶柱：500 mg/6 mL，填料为 40 μm ~75 μm 层析硅胶。

5.27 石英滤膜：孔径为 0.45 μm ，使用前在 450℃的马弗炉中灼烧 4 h。

5.28 氦气：纯度 $\geq 99.999\%$ 。

5.29 氮气：纯度 $\geq 99.999\%$ 。

6 仪器和设备

6.1 采样瓶：1 L 等具塞磨口棕色玻璃瓶。使用前用实验用水、丙酮（5.4）依次清洗，避免使用表面活性剂类洗涤剂。

6.2 气相色谱-质谱仪：气相色谱具有分流/不分流进样口，柱温箱可程序升温。质谱具有 70 eV 的电子轰击（EI）源。

6.3 色谱柱：石英毛细管柱，30 m（柱长） $\times$ 0.25 mm（内径） $\times$ 0.25 μm （膜厚），固定相为 5%苯基甲基聚硅氧烷，或其他性能相近的色谱柱。

6.4 固相萃取装置：柱固相萃取装置或圆盘固相萃取装置。

6.5 浓缩装置：旋转蒸发仪、氮吹浓缩仪或其他同等性能的设备。

6.6 分液漏斗：具聚四氟乙烯活塞。

6.7 进样瓶：2 mL 棕色玻璃瓶，具聚四氟乙烯-硅胶衬垫和实心螺旋盖。

6.8 玻璃棉：于 450℃下灼烧 4 h，冷却后装入磨口玻璃瓶中，置于干燥器中保存。

6.9 一般实验室常用仪器和设备。

7 样品

7.1 样品的采集与保存

按照 HJ 91.1、HJ 91.2、HJ 164、HJ 442.3 和 GB 17378.3 的相关规定进行样品采集和保存。用采样瓶（6.1）采集样品，加盐酸水溶液（5.11）调节样品 pH 值为 1~2，样品中含余氯时，每 1000 mL 样品中应加入 80 mg 硫代硫酸钠（5.8）。样品应充满采样瓶并加盖密封。样品采集完毕后应在 4℃

以下冷藏、避光保存，7 d 内完成萃取。

每批次样品应至少采集 1 个全程序空白样品，将 1 份实验用水放入采样瓶中密封，并带到采样现场，与采样样品瓶同时开盖和密封，之后随样品运回实验室。

7.2 试样的制备

7.2.1 萃取

7.2.1.1 液液萃取

量取 500 mL 样品至分液漏斗（6.6）中，加入 10 g 氯化钠（5.9），振荡使其完全溶解，加入 100 μ L 替代物使用液（5.21），混匀。加入 30 mL 二氯甲烷（5.2），振荡萃取 10 min，待静置分层后，收集有机相，重复萃取 2~3 次，合并有机相并经无水硫酸钠（5.10）脱水。将有机相用浓缩装置（6.5）浓缩到体积 $\leq$ 0.2 mL，待衍生。如不能及时衍生，萃取液可在 4 $^{\circ}$ C 以下冷藏、避光保存 14d。

注 1：在萃取过程中出现乳化现象时，可采用搅动、离心、冷冻或玻璃棉过滤等方法破乳。

注 2：有机相浓缩过程中应避免蒸干，否则目标化合物易产生较大损失。

注 3：海水样品中无需加入氯化钠。

7.2.1.2 固相萃取

依次用 10 mL 丙酮（5.4）、10 mL 二氯甲烷（5.2）、10 mL 甲醇（5.3）和 10 mL 实验用水活化固相萃取柱（5.24）或固相萃取盘（5.25），活化过程中，应避免小柱中填料表面暴露于空气（圆盘应保持湿润）。准确量取 500 mL 样品，加入 100 μ L 替代物使用液（5.21），混匀，以 5 mL/min 的流速通过固相萃取柱或以 30 mL/min~50 mL/min 的流速通过固相萃取盘。上样结束后，用氮气吹至近干。依次用 5 mL 丙酮（5.4）和 10 mL 二氯甲烷（5.2）以 1 mL/min 的流速洗脱固相萃取柱或浸泡洗脱固相萃取盘，收集洗脱液，在洗脱液中加入 1 mL~2 mL 正己烷（5.5），经无水硫酸钠（5.10）脱水，用浓缩装置（6.5）浓缩到体积 $\leq$ 0.2 mL，待衍生。如不能及时衍生，萃取液可在 4 $^{\circ}$ C 以下冷藏、避光保存 14d。

注 1：样品中存在肉眼可见的悬浮物时，建议使用液液萃取法进行样品的提取，当采用固相萃取时，萃取前应经石英滤膜（5.27）过滤，滤液进行固相萃取，过滤后的滤膜放入 10 mL 玻璃管中，加入 5 mL 丙酮（5.4）超声 10 min，提取液与固相萃取洗脱液合并或单独脱水处理，根据监测目的进行计算。

注 2：当样品中任一目标化合物测定浓度大于 20.0 μ g/L 时，应考虑固相萃取柱穿透的风险。

注 3：固相萃取法不适用于海水。

7.2.2 净化

背景干扰高的样品可采取如下步骤进行净化。用 10 mL 正己烷（5.5）润洗硅胶柱（5.26）。在浓缩液（7.2.1.1 或 7.2.1.2）中添加正己烷（5.5）至 1 mL，将正己烷溶液加入硅胶柱，用 10 mL 正己烷（5.5）淋洗，弃去淋洗液。用 10 mL 丙酮-正己烷混合溶剂（5.6）洗脱，收集洗脱液，用浓缩装置（6.5）浓缩到体积 $\leq$ 0.2 mL。

注 1：其他净化方法经验证效果优于或等效时也可使用。

7.2.3 衍生

在浓缩液（7.2.1.1、7.2.1.2 或 7.2.2）中依次加入 100 μ L 内标物使用液（5.23）和 200 μ L 衍生试

剂（5.7），5℃～35℃衍生不少于30 min，用二氯甲烷（5.2）定容至1.0 mL，转移至进样瓶（6.7）中，待测。衍生后试样可在4℃以下冷藏、避光保存3 d。

7.3 空白试样的制备

7.3.1 实验室空白

用实验用水代替样品，按照与试样的制备（7.2）相同的操作步骤制备实验室空白试样。

7.3.2 全程序空白

全程序空白样品（7.1），按照与试样的制备（7.2）相同的操作步骤制备全程序空白试样。

8 分析步骤

8.1 仪器参考条件

8.1.1 气相色谱参考条件

进样口温度：300℃；进样模式：不分流进样；氦气压力：40 kPa 保持5 min，以2 kPa/min 升至70 kPa 保持5 min；程序升温：50℃保持2 min，以20℃/min 升至100℃，以10℃/min 升至200℃，再以20℃/min 升至300℃保持5 min；进样体积：1.0 μL。

8.1.2 质谱参考条件

离子源温度：230℃；传输线温度：280℃；四极杆温度：150℃；电压：70 eV。其他条件参照仪器说明书要求。数据采集方式：选择离子扫描（SIM）。目标化合物衍生产物的出峰顺序、保留时间、特征离子等参见表1。溶剂延迟时间：6 min。

表1 目标化合物衍生产物的保留时间、定量离子和定性离子

序号	化合物名称	参考保留时间（min）	定量离子	定性离子	定量内标
1	萘- <i>d</i> ₈ （内标1）	9.03	136	—	—
2	4-叔丁基苯酚-TMS	11.07	207	222	内标1
3	4-丁基苯酚-TMS	12.00	179	222	内标1
4	4-戊基苯酚-TMS	13.21	179	236	内标1
5	4-己基苯酚-TMS	14.41	179	250	内标1
6	4-叔辛基苯酚-TMS	14.66	207	278	内标1
7	4-庚基苯酚-TMS	15.49	179	264	内标2
8	4-支链壬基酚-TMS	15.60～16.15	207	221、193	内标2
9	菲- <i>d</i> ₁₀ （内标2）	16.30	188	—	—
10	4-辛基苯酚-TMS	16.40	179	278	内标2
11	4-壬基酚-TMS	17.19	179	292	内标2
12	4-壬基酚- ¹³ C ₆ -TMS	17.19	185	—	内标2
13	芘- <i>d</i> ₁₀ （内标3）	18.75	212	—	—
14	双酚 A- <i>d</i> ₁₆ -TMS	18.96	368	386	内标3

序号	化合物名称	参考保留时间 (min)	定量离子	定性离子	定量内标
15	双酚 A-TMS	19.01	357	372	内标 3

注 1: TMS 为三甲基硅烷基 (-Si(CH₃)₃) 的缩写。

8.2 校准

8.2.1 校准系列的配制和测定

分别移取适量的标准中间液 (5.18) 或标准使用液 (5.19) 以及替代物中间液 (5.20) 或替代物使用液 (5.21), 置于不同的 1 mL 容量瓶中。再分别加入 100 μL 内标物使用液 (5.23) 和 200 μL 衍生试剂 (5.7), 使用二氯甲烷 (5.2) 定容至 1.0 mL。配制至少 5 个浓度点的校准系列, 低浓度校准系列中目标化合物的质量浓度分别为 5.0 μg/L、10.0 μg/L、20.0 μg/L、40.0 μg/L、60.0 μg/L、100.0 μg/L (此为参考浓度), 高浓度校准系列中目标化合物的质量浓度分别为 100 μg/L、200 μg/L、500 μg/L、1000 μg/L、2000 μg/L (此为参考浓度), 内标物浓度均为 100 μg/L。衍生不少于 30 min, 按照仪器参考分析条件 (8.1), 由低浓度到高浓度依次测定, 记录校准系列中目标化合物衍生产物和相对应内标物的保留时间和定量离子质谱峰的峰面积。

8.2.2 平均相对响应因子法

校准系列中第 i 点目标化合物 (或替代物) 衍生产物的相对响应因子 (RRF_i), 按照公式 (1) 进行计算。

$$RRF_i = \frac{A_i}{A_{ISi}} \times \frac{\rho_{IS}}{\rho_i} \quad (1)$$

式中: RRF_i ——校准系列中第 i 点目标化合物 (或替代物) 衍生产物的相对响应因子;

A_i ——校准系列中第 i 点目标化合物 (或替代物) 衍生产物定量离子的峰面积;

A_{ISi} ——校准系列中第 i 点内标物定量离子的峰面积;

ρ_{IS} ——校准系列中内标物的质量浓度, μg/L;

ρ_i ——校准系列中第 i 点目标化合物 (或替代物) 的质量浓度, μg/L。

目标化合物 (或替代物) 衍生产物的平均相对响应因子 ($\overline{RRF}$), 按照公式 (2) 进行计算。

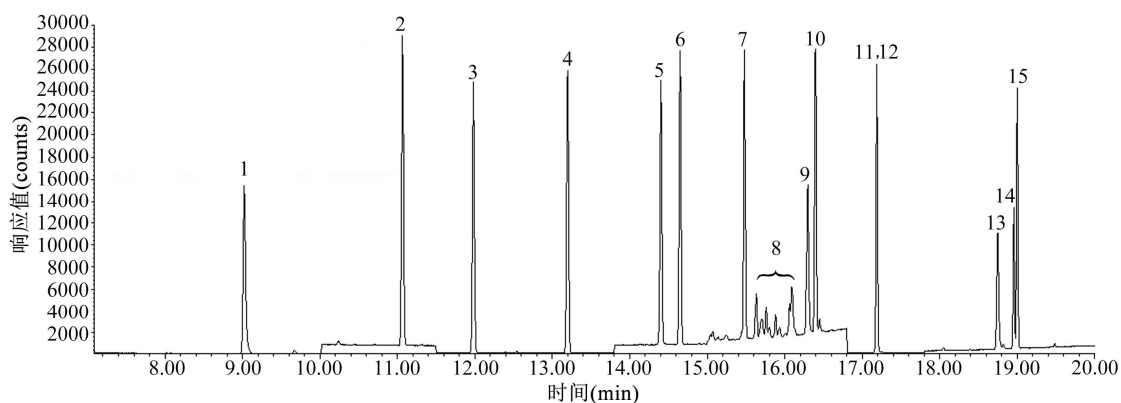
$$\overline{RRF} = \frac{\sum_{i=1}^n RRF_i}{n} \quad (2)$$

式中: $\overline{RRF}$ ——目标化合物 (或替代物) 衍生产物的平均相对响应因子;

n ——校准系列点数。

8.2.3 校准曲线法

以目标化合物 (或替代物) 衍生产物和内标物的定量离子峰面积比为纵坐标, 浓度比为横坐标, 建立校准曲线。在仪器参考分析条件 (8.1) 下, 目标化合物衍生产物、替代物衍生产物、内标物的选择离子色谱图见图 1。图 2 为 4-支链壬基酚衍生产物的选择离子色谱图的放大图。



1——蔡- d_8 （内标物）；2——4-叔丁基苯酚-TMS；3——4-丁基苯酚-TMS；4——4-戊基苯酚-TMS；5——4-己基苯酚-TMS；6——4-叔辛基苯酚-TMS；7——4-庚基苯酚-TMS；8——4-支链壬基苯酚-TMS；9——菲- d_{10} （内标物）；10——4-辛基苯酚-TMS；11——4-壬基苯酚-TMS；12——4-壬基苯酚- $^{13}C_6$ -TMS（替代物）；13——蒽- d_{10} （内标物）；14——双酚 A- d_{16} -TMS（替代物）；15——双酚 A-TMS。

图 1 目标化合物衍生物的选择离子色谱图（100 µg/L）

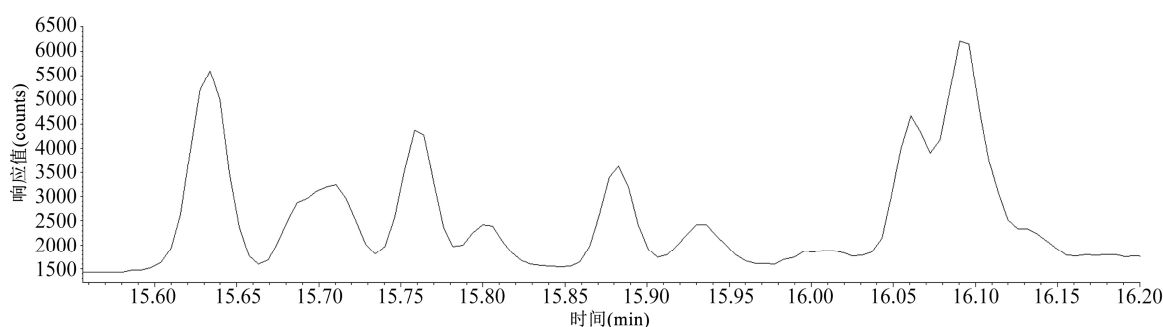


图 2 4-支链壬基酚衍生物的选择离子色谱图（100 µg/L）

8.3 试样测定

按照与校准系列的测定（8.2.1）相同的仪器分析条件进行试样（7.2）的测定。

8.4 空白试验

按照与试样测定（8.3）相同的仪器分析条件进行实验室空白试样（7.3.1）和全程序空白试样（7.3.2）的测定。

9 结果计算与表示

9.1 定性分析

通过样品中目标化合物衍生产物与校准系列中目标化合物衍生物的保留时间、碎片离子质荷比及其丰度比等信息比较，对目标化合物衍生产物进行定性。样品中目标化合物衍生物的保留时间与

校准系列中间点该目标化合物衍生产物的保留时间的偏差应在±0.2%（或最大 6 s）以内。

当校准系列中间点目标化合物衍生产物的辅助定性离子和定量离子的相对丰度大于 30%时，样品中该相对丰度与校准系列中间点的相对丰度的偏差应在±30%以内，否则，应在±50%以内。当浓度满足时可以使用全扫描方式进行定性判断。

9.2 定量分析

根据平均相对响应因子或校准曲线，以内标法定量。

4-支链壬基酚衍生产物采用定总量的方式，即 4-支链壬基酚衍生产物积分从第一个异构体出峰开始，至最后一个异构体出峰结束，计算 4-支链壬基酚衍生产物的总峰面积。

9.3 结果计算

9.3.1 平均相对响应因子法计算

样品中目标化合物（或替代物）的质量浓度 ρ 按照公式（3）进行计算。

$$\rho = \frac{A_1 \times \rho_{IS} \times V_2}{A_{IS} \times V_1 \times \text{RRF}} \quad (3)$$

式中： ρ ——样品中目标化合物（或替代物）的质量浓度， $\mu\text{g/L}$ ；

A_1 ——目标化合物（或替代物）衍生产物定量离子的峰面积；

A_{IS} ——与目标化合物（或替代物）衍生产物相对应内标物定量离子的峰面积；

ρ_{IS} ——内标物的质量浓度， $\mu\text{g/L}$ ；

V_1 ——取样体积， mL ；

V_2 ——试样定容体积， mL ；

RRF ——目标化合物（或替代物）衍生产物的平均相对响应因子；

9.3.2 校准曲线法计算

样品中目标化合物（或替代物）的质量浓度 ρ 按照式（4）进行计算。

$$\rho = \frac{\rho_1 \times V_2}{V_1} \quad (4)$$

式中： ρ ——样品中目标化合物（或替代物）的质量浓度， $\mu\text{g/L}$ ；

ρ_1 ——由校准曲线得到的试样中目标化合物（或替代物）的质量浓度， $\mu\text{g/L}$ ；

V_1 ——取样体积， mL ；

V_2 ——试样定容体积， mL ；

9.4 结果表示

测定结果小数点后的保留位数与检出限一致，最多保留三位有效数字。

10 准确度

10.1 精密度

10.1.1 液液萃取法

6 家实验室分别对双酚 A 和烷基酚加标浓度为 0.030 $\mu\text{g/L}$ 、2.00 $\mu\text{g/L}$ 和 3.60 $\mu\text{g/L}$ 的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 0%~12%、1.7%~15%、0.87%~16%；实验室间相对标准偏差分别为 8.7%~22%、6.2%~21%、11%~18%；重复性限范围分别为 0.003 $\mu\text{g/L}$ ~0.008 $\mu\text{g/L}$ 、0.25 $\mu\text{g/L}$ ~0.41 $\mu\text{g/L}$ 、0.45 $\mu\text{g/L}$ ~0.82 $\mu\text{g/L}$ ；再现性限范围分别为 0.009 $\mu\text{g/L}$ ~0.021 $\mu\text{g/L}$ 、0.45 $\mu\text{g/L}$ ~1.2 $\mu\text{g/L}$ 、1.3 $\mu\text{g/L}$ ~1.8 $\mu\text{g/L}$ 。

6 家实验室分别对双酚 A 和烷基酚加标浓度为 0.020 $\mu\text{g/L}$ 、0.160 $\mu\text{g/L}$ 、1.00 $\mu\text{g/L}$ 和 0.040 $\mu\text{g/L}$ 的地表水、生活污水、工业废水和海水加标样品进行了 6 次重复测定：实验室内相对标准偏差分别为 0%~21%、0.52%~16%、0.70%~14%、1.5%~24%；实验室间相对标准偏差分别为 9.9%~32%、6.6%~18%、8.0%~26%、11%~29%；重复性限范围分别为 0.004 $\mu\text{g/L}$ ~0.010 $\mu\text{g/L}$ 、0.024 $\mu\text{g/L}$ ~0.056 $\mu\text{g/L}$ 、0.12 $\mu\text{g/L}$ ~0.32 $\mu\text{g/L}$ 、0.006 $\mu\text{g/L}$ ~0.016 $\mu\text{g/L}$ ；再现性限范围分别为 0.007 $\mu\text{g/L}$ ~0.025 $\mu\text{g/L}$ 、0.040 $\mu\text{g/L}$ ~0.11 $\mu\text{g/L}$ 、0.25 $\mu\text{g/L}$ ~0.91 $\mu\text{g/L}$ 、0.014 $\mu\text{g/L}$ ~0.033 $\mu\text{g/L}$ 。

10.1.2 固相萃取法

6 家实验室分别对双酚 A 和烷基酚加标浓度为 0.030 $\mu\text{g/L}$ 、2.00 $\mu\text{g/L}$ 和 3.60 $\mu\text{g/L}$ 的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 0%~23%、0.82%~20%、0.57%~17%；实验室间相对标准偏差分别为 7.7%~25%、12%~19%、4.3%~18%；重复性限范围分别为 0.005 $\mu\text{g/L}$ ~0.010 $\mu\text{g/L}$ 、0.24 $\mu\text{g/L}$ ~0.42 $\mu\text{g/L}$ 、0.26 $\mu\text{g/L}$ ~0.74 $\mu\text{g/L}$ ；再现性限范围分别为 0.008 $\mu\text{g/L}$ ~0.026 $\mu\text{g/L}$ 、0.60 $\mu\text{g/L}$ ~0.95 $\mu\text{g/L}$ 、0.44 $\mu\text{g/L}$ ~1.7 $\mu\text{g/L}$ 。

6 家实验室分别对双酚 A 和烷基酚加标浓度为 0.020 $\mu\text{g/L}$ 、0.160 $\mu\text{g/L}$ 和 1.00 $\mu\text{g/L}$ 的地表水、生活污水和工业废水加标样品进行了 6 次重复测定：实验室内相对标准偏差分别为 0%~26%、1.3%~22%、2.0%~17%；实验室间相对标准偏差分别为 9.0%~36%、11%~30%、7.8%~22%；重复性限范围分别为 0.004 $\mu\text{g/L}$ ~0.012 $\mu\text{g/L}$ 、0.028 $\mu\text{g/L}$ ~0.059 $\mu\text{g/L}$ 、0.12 $\mu\text{g/L}$ ~0.41 $\mu\text{g/L}$ ；再现性限范围分别为 0.007 $\mu\text{g/L}$ ~0.027 $\mu\text{g/L}$ 、0.050 $\mu\text{g/L}$ ~0.16 $\mu\text{g/L}$ 、0.24 $\mu\text{g/L}$ ~0.90 $\mu\text{g/L}$ 。

方法精密度汇总数据参见附录 B。

10.2 正确度

10.2.1 液液萃取法

6 家实验室分别对双酚 A 和烷基酚加标浓度为 0.030 $\mu\text{g/L}$ 、2.00 $\mu\text{g/L}$ 和 3.60 $\mu\text{g/L}$ 的空白加标样品进行了 6 次重复测定：加标回收率范围分别为 71.7%~124%、70.7%~129%和 70.5%~123%；加标回收率最终值分别为 $87.2\% \pm 19.8\%$ ~ $99.4\% \pm 22.0\%$ 、 $85.7\% \pm 12.6\%$ ~ $99.2\% \pm 32.6\%$ 、 $85.0\% \pm 24.6\%$ ~ $105\% \pm 23.2\%$ 。

6 家实验室分别对双酚 A 和烷基酚加标浓度为 0.020 $\mu\text{g/L}$ 、0.160 $\mu\text{g/L}$ 、1.00 $\mu\text{g/L}$ 和 0.040 $\mu\text{g/L}$ 的地表水、生活污水、工业废水和海水进行了 6 次重复测定：加标回收率范围分别为 64.2%~108%、64.8%~111%、51.3%~117%、53.8%~127%；加标回收率最终值分别为 $81.6\% \pm 30.8\%$ ~ $95.7\% \pm 10.8\%$ 、 $83.2\% \pm 25.4\%$ ~ $100\% \pm 13.4\%$ 、 $69.4\% \pm 35.6\%$ ~ $93.2\% \pm 20.2\%$ 、 $81.6\% \pm 48.2\%$ ~ $102\% \pm 27.6\%$ 。

10.2.2 固相萃取法

6 家实验室分别对双酚 A 和烷基酚加标浓度为 0.030 $\mu\text{g/L}$ 、2.00 $\mu\text{g/L}$ 和 3.60 $\mu\text{g/L}$ 的空白加标样品进行了 6 次重复测定：加标回收率范围分别为 58.9%~130%、62.8%~111%和 56.5%~115%；加标回

收率最终值分别为 $79.6\% \pm 21.0\% \sim 94.0\% \pm 43.2\%$ 、 $72.0\% \pm 18.4\% \sim 95.5\% \pm 31.2\%$ 、 $71.3\% \pm 10.4\% \sim 95.9\% \pm 23.8\%$ 。

6 家实验室分别对双酚 A 和烷基酚加标浓度为 $0.020 \mu\text{g/L}$ 、 $0.160 \mu\text{g/L}$ 和 $1.00 \mu\text{g/L}$ 的地表水、生活污水和工业废水进行了 6 次重复测定：加标回收率范围分别为 $52.5\% \sim 123\%$ 、 $50.4\% \sim 114\%$ 、 $51.0\% \sim 119\%$ ；加标回收率最终值分别为 $74.6\% \pm 28.2\% \sim 93.1\% \pm 30.6\%$ 、 $74.3\% \pm 18.8\% \sim 87.6\% \pm 33.2\%$ 、 $79.5\% \pm 27.4\% \sim 95.9\% \pm 26.8\%$ 。

方法正确度汇总数据参见附录 B。

11 质量保证与质量控制

11.1 空白试验

每 20 个或每批次样品（少于 20 个）应至少测定 1 个实验室空白和一个全程序空白，其中双酚 A、4-叔丁基苯酚、4-辛基苯酚、4-支链壬基酚和 4-壬基酚的浓度应低于方法测定下限，其他目标化合物应低于方法检出限。否则应采取措施去除污染并重新分析同批样品。

11.2 校准

分析样品之前，应建立能够覆盖样品浓度范围的至少 5 个浓度点（不包含零点）的校准曲线，目标化合物相对响应因子的 $\text{RSD} \leq 20\%$ ，或校准曲线相关系数 ≥ 0.995 。

每 20 个或每批次样品（少于 20 个）应测定 1 个校准曲线中间浓度点，其测定结果与校准曲线该点浓度的相对误差应在 $\pm 20\%$ 以内，否则应重新绘制校准曲线。

11.3 内标

样品内标、连续校准的内标与校准曲线中间点内标的保留时间偏差应不超过 10 s，定量离子峰面积变化应在 $50\% \sim 200\%$ 之间。

11.4 平行样

每 20 个或每批次样品（少于 20 个）应至少测定 1 个平行样，当测定结果小于测定下限时，平行双样测定结果的相对偏差在 $\pm 50\%$ 以内；当测定结果大于等于测定下限时，平行双样测定结果的相对偏差应在 $\pm 30\%$ 以内。

11.5 替代物回收率

替代物的回收率范围应控制在 $50\% \sim 130\%$ 之间。

11.6 基体加标

每 20 个或每批次样品（少于 20 个）应至少测定 1 个基体加标样品，加标回收率范围应在 $50\% \sim 130\%$ 之间。

12 注意事项

12.1 目标化合物衍生产物遇水会发生水解，使测定结果偏低。萃取液脱水处理时需确保脱水完全。后续实验中使用的玻璃器皿应保持干燥。

12.2 分析一个高浓度样品后，应进行空白检查。

12.3 实验过程中使用的仪器设备及实验器皿能够与样品接触的部位应尽量避免使用塑料。

附 录 A
(规范性附录)
方法的检出限和测定下限

各目标化合物的方法检出限和测定下限见表 A.1。

表 A.1 方法检出限和测定下限

序号	化合物名称	英文简称	CAS No.	液液萃取 (取样量为500 mL)		固相萃取 (取样量为500 mL)	
				检出限 ($\mu\text{g/L}$)	测定下限 ($\mu\text{g/L}$)	检出限 ($\mu\text{g/L}$)	测定下限 ($\mu\text{g/L}$)
1	双酚A	Bisphenol A	80-05-7	0.005	0.020	0.02	0.08
2	4-叔丁基苯酚	4- <i>t</i> -Butylphenol	98-54-4	0.003	0.012	0.006	0.024
3	4-丁基苯酚	4- <i>n</i> -Butylphenol	1638-22-8	0.003	0.012	0.003	0.012
4	4-戊基苯酚	4- <i>n</i> -Pentylphenol	14938-35-3	0.003	0.012	0.004	0.016
5	4-己基苯酚	4- <i>n</i> -Hexylphenol	2446-69-7	0.003	0.012	0.003	0.012
6	4-叔辛基苯酚	4- <i>t</i> -Octylphenol	140-66-9	0.003	0.012	0.005	0.020
7	4-庚基苯酚	4- <i>n</i> -Heptylphenol	1987-50-4	0.003	0.012	0.009	0.036
8	4-支链壬基酚	4-nonyl-branched phenol	84852-15-3	0.009	0.036	0.02	0.08
9	4-辛基苯酚	4- <i>n</i> -Octylphenol	1806-26-4	0.003	0.012	0.003	0.012
10	4-壬基酚	4- <i>n</i> -Nonylphenol	104-40-5	0.004	0.016	0.005	0.020

附 录 B
(资料性附录)
方法的准确度

方法的精密度数据见表 B.1～表 B.4，正确度数据见表 B.5～表 B.8。

表 B.1 空白水样加标测试精密度汇总表（液液萃取）

序号	化合物名称	加标浓度 ($\mu\text{g/L}$)	平均值 ($\mu\text{g/L}$)	实验室内相 对标准偏差 (%)	实验室间相 对标准偏差 (%)	重复性限 ($\mu\text{g/L}$)	再现性限 ($\mu\text{g/L}$)
1	双酚A	0.030	0.032	2.9~12	20	0.008	0.020
		2.00	1.88	3.2~11	21	0.40	1.2
		3.60	3.37	1.7~12	14	0.60	1.5
2	4-叔丁基苯酚	0.030	0.028	3.2~7.7	20	0.005	0.016
		2.00	1.71	1.8~12	7.4	0.31	0.45
		3.60	3.06	1.3~7.4	15	0.45	1.3
3	4-丁基苯酚	0.030	0.026	0~8.2	11	0.004	0.009
		2.00	1.75	1.7~15	6.2	0.36	0.45
		3.60	3.28	1.9~13	18	0.69	1.7
4	4-戊基苯酚	0.030	0.027	2.3~9.2	13	0.004	0.011
		2.00	1.81	3.0~11	7.8	0.35	0.50
		3.60	3.37	0.87~7.0	15	0.45	1.5
5	4-己基苯酚	0.030	0.027	3.4~10	13	0.005	0.011
		2.00	1.84	2.7~10	8.1	0.28	0.49
		3.60	3.57	1.6~12	15	0.66	1.6
6	4-叔辛基苯酚	0.030	0.029	2.9~11	17	0.007	0.015
		2.00	1.88	2.0~10	7.1	0.27	0.45
		3.60	3.59	1.8~9.9	14	0.58	1.5
7	4-庚基苯酚	0.030	0.029	2.3~10	15	0.006	0.014
		2.00	1.98	3.1~8.8	16	0.33	0.95
		3.60	3.66	2.4~16	14	0.82	1.6
8	4-支链壬基酚	0.030	0.034	2.5~5.9	22	0.005	0.021
		2.00	1.92	3.2~10	18	0.41	1.0
		3.60	3.60	2.9~6.6	17	0.57	1.8
9	4-辛基苯酚	0.030	0.029	1.5~11	8.7	0.006	0.009
		2.00	1.96	3.2~7.6	14	0.28	0.81
		3.60	3.70	1.6~15	11	0.71	1.3
10	4-壬基酚	0.030	0.029	3.4~13	10	0.006	0.010
		2.00	1.98	2.4~7.3	13	0.25	0.78
		3.60	3.77	2.4~14	11	0.73	1.4

表 B.2 空白水样加标测试精密度汇总表（固相萃取）

序号	化合物名称	加标浓度 ($\mu\text{g/L}$)	平均值 ($\mu\text{g/L}$)	实验室内相 对标准偏差 (%)	实验室间相 对标准偏差 (%)	重复性限 ($\mu\text{g/L}$)	再现性限 ($\mu\text{g/L}$)
1	双酚A	0.030	0.036	0~7.0	25	0.010	0.026
		2.00	1.91	1.7~8.8	16	0.24	0.90
		3.60	3.37	1.6~13	16	0.74	1.7
2	4-叔丁基苯酚	0.030	0.027	2.4~11	21	0.006	0.017
		2.00	1.49	1.3~14	17	0.33	0.78
		3.60	2.78	0.95~6.6	6.8	0.26	0.58
3	4-丁基苯酚	0.030	0.024	2.1~14	12	0.006	0.009
		2.00	1.49	2.3~17	12	0.40	0.60
		3.60	2.96	0.86~6.4	4.3	0.28	0.44
4	4-戊基苯酚	0.030	0.025	2.1~18	13	0.006	0.011
		2.00	1.56	1.5~17	13	0.42	0.69
		3.60	3.03	0.57~7.4	8.9	0.36	0.82
5	4-己基苯酚	0.030	0.026	1.6~18	15	0.007	0.012
		2.00	1.61	1.3~12	12	0.34	0.62
		3.60	3.22	0.67~9.6	12	0.50	1.2
6	4-叔辛基苯酚	0.030	0.027	2.1~19	19	0.008	0.016
		2.00	1.60	0.82~15	13	0.39	0.69
		3.60	3.18	0.72~9.4	14	0.50	1.3
7	4-庚基苯酚	0.030	0.025	1.7~23	7.7	0.007	0.008
		2.00	1.66	1.5~13	16	0.33	0.78
		3.60	3.35	0.72~12	13	0.63	1.3
8	4-支链壬基酚	0.030	0.031	3.0~14	24	0.007	0.022
		2.00	1.65	2.4~11	18	0.33	0.87
		3.60	3.00	0.92~7.2	18	0.33	1.5
9	4-辛基苯酚	0.030	0.026	3.6~15	9.0	0.007	0.009
		2.00	1.75	2.4~7.2	13	0.27	0.70
		3.60	3.12	0.63~16	16	0.64	1.5
10	4-壬基酚	0.030	0.026	3.5~15	12	0.005	0.010
		2.00	1.68	2.4~20	19	0.39	0.95
		3.60	2.98	0.76~17	18	0.64	1.6

表 B.3 实际水样加标测试精密度汇总表（液液萃取）

序号	化合物名称	水样类型	加标浓度 ($\mu\text{g/L}$)	平均值 ($\mu\text{g/L}$)	实验室内相 对标准偏差 (%)	实验室间相 对标准偏差 (%)	重复性限 ($\mu\text{g/L}$)	再现性限 ($\mu\text{g/L}$)
1	双酚A	地表水	0.020	0.021	3.5~17	19	0.007	0.013
		生活污水	0.160	0.147	3.9~13	17	0.033	0.076
		工业废水	1.00	1.18	2.4~12	26	0.32	0.091
		海水	0.040	0.041	1.5~2.4	22	0.015	0.029
2	4-叔丁基苯酚	地表水	0.020	0.018	5.5~16	9.9	0.005	0.007
		生活污水	0.160	0.148	1.0~16	8.4	0.034	0.047
		工业废水	1.00	0.841	1.3~8.6	10	0.12	0.27
		海水	0.040	0.044	2.8~10	23	0.009	0.030
3	4-丁基苯酚	地表水	0.020	0.017	0~19	11	0.005	0.007
		生活污水	0.160	0.151	1.2~15	11	0.036	0.058
		工业废水	1.00	0.849	1.0~12	10	0.15	0.28
		海水	0.040	0.040	2.3~12	17	0.009	0.021
4	4-戊基苯酚	地表水	0.020	0.017	3.9~17	14	0.005	0.008
		生活污水	0.160	0.154	0.89~15	9.4	0.042	0.055
		工业废水	1.00	0.864	0.87~9.6	8.5	0.16	0.25
		海水	0.040	0.036	2.1~11	13	0.006	0.014
5	4-己基苯酚	地表水	0.020	0.017	3.0~18	18	0.005	0.009
		生活污水	0.160	0.153	1.1~16	15	0.037	0.074
		工业废水	1.00	0.898	1.0~11	8.0	0.18	0.26
		海水	0.040	0.034	4.1~13	15	0.007	0.016
6	4-叔辛基苯酚	地表水	0.020	0.017	3.2~15	19	0.004	0.010
		生活污水	0.160	0.162	0.52~15	13	0.039	0.068
		工业废水	1.00	0.867	1.5~7.9	11	0.13	0.28
		海水	0.040	0.037	3.7~9.0	13	0.007	0.014
7	4-庚基苯酚	地表水	0.020	0.020	2.9~20	12	0.005	0.008
		生活污水	0.160	0.162	3.0~13	7.7	0.037	0.049
		工业废水	1.00	0.939	2.3~10	10	0.18	0.31
		海水	0.040	0.041	2.1~15	14	0.009	0.018
8	4-支链壬基酚	地表水	0.020	0.026	8.2~21	32	0.010	0.025
		生活污水	0.160	0.183	5.8~14	18	0.056	0.11
		工业废水	1.00	1.16	2.0~13	9.0	0.31	0.41
		海水	0.040	0.038	5.4~24	29	0.014	0.033
9	4-辛基苯酚	地表水	0.020	0.020	4.3~18	12	0.006	0.009
		生活污水	0.160	0.157	2.5~13	6.6	0.030	0.040
		工业废水	1.00	0.925	0.70~14	12	0.19	0.35

续表

序号	化合物名称	水样类型	加标浓度 ($\mu\text{g/L}$)	平均值 ($\mu\text{g/L}$)	实验室内相 对标准偏差 (%)	实验室间相 对标准偏差 (%)	重复性限 ($\mu\text{g/L}$)	再现性限 ($\mu\text{g/L}$)
		海水	0.040	0.042	2.4~8.5	14	0.016	0.021
10	4-壬基酚	地表水	0.020	0.020	6.2~17	12	0.005	0.008
		生活污水	0.160	0.161	1.8~10	7.6	0.024	0.040
		工业废水	1.00	0.918	1.0~13	13	0.18	0.38
		海水	0.040	0.039	3.5~15	11	0.008	0.014

表 B.4 实际水样加标测试精密度汇总表（固相萃取）

序号	化合物名称	水样类型	加标浓度 ($\mu\text{g/L}$)	平均值 ($\mu\text{g/L}$)	实验室内相 对标准偏差 (%)	实验室间相 对标准偏差 (%)	重复性限 ($\mu\text{g/L}$)	再现性限 ($\mu\text{g/L}$)
1	双酚A	地表水	0.020	0.030	0~22	30	0.012	0.027
		生活污水	0.160	0.175	4.8~13	20	0.047	0.11
		工业废水	1.00	1.33	2.0~17	22	0.41	0.90
2	4-叔丁基苯酚	地表水	0.020	0.020	4.4~12	36	0.004	0.021
		生活污水	0.160	0.120	3.0~18	11	0.035	0.050
		工业废水	1.00	0.831	2.3~7.9	11	0.12	0.29
3	4-丁基苯酚	地表水	0.020	0.019	2.4~10	17	0.004	0.009
		生活污水	0.160	0.155	1.8~15	30	0.059	0.14
		工业废水	1.00	0.883	2.7~10	12	0.16	0.34
4	4-戊基苯酚	地表水	0.020	0.018	3.2~13	19	0.004	0.010
		生活污水	0.160	0.141	2.0~15	16	0.033	0.069
		工业废水	1.00	0.912	2.3~15	16	0.19	0.44
5	4-己基苯酚	地表水	0.020	0.019	3.3~15	21	0.005	0.012
		生活污水	0.160	0.139	2.3~12	19	0.030	0.078
		工业废水	1.00	0.964	2.0~14	14	0.20	0.42
6	4-叔辛基苯酚	地表水	0.020	0.018	0~26	25	0.005	0.014
		生活污水	0.160	0.138	1.3~11	12	0.035	0.056
		工业废水	1.00	0.849	2.0~14	7.8	0.17	0.24
7	4-庚基苯酚	地表水	0.020	0.020	2.4~14	9.0	0.006	0.007
		生活污水	0.160	0.137	2.5~13	19	0.036	0.072
		工业废水	1.00	0.907	2.0~11	16	0.19	0.45
8	4-支链壬基酚	地表水	0.020	0.027	4.9~18	34	0.010	0.027
		生活污水	0.160	0.208	2.6~22	26	0.052	0.16
		工业废水	1.00	1.13	2.6~16	11	0.33	0.45
9	4-辛基苯酚	地表水	0.020	0.021	4.8~21	13	0.007	0.010
		生活污水	0.160	0.140	4.6~12	20	0.033	0.085
		工业废水	1.00	0.962	3.0~15	8.3	0.29	0.35
10	4-壬基酚	地表水	0.020	0.021	2.4~20	32	0.006	0.020
		生活污水	0.160	0.129	3.6~11	20	0.028	0.078
		工业废水	1.00	0.803	3.1~14	17	0.19	0.41

表 B. 5 空白水样加标测试正确度汇总表（液液萃取）

序号	化合物名称	加标浓度 ($\mu\text{g/L}$)	平均值 ($\mu\text{g/L}$)	回收率范围 (%)	$\bar{P}$ (%)	$S_{\bar{P}}$ (%)	$\bar{P} \pm 2S_{\bar{P}}$ (%)
1	双酚A	0.030	0.029	72.2~124	97.8	18.6	97.8 ± 37.2
		2.00	1.88	70.7~129	94.0	20.2	94.0 ± 40.4
		3.60	3.37	73.8~116	93.6	13.6	93.6 ± 27.2
2	4-叔丁基苯酚	0.030	0.027	77.2~113	89.1	13.2	89.1 ± 26.4
		2.00	1.71	79.1~93.5	85.7	6.3	85.7 ± 12.6
		3.60	3.06	70.5~100	85.0	12.3	85.0 ± 24.6
3	4-丁基苯酚	0.030	0.026	73.3~104	87.2	9.9	87.2 ± 19.8
		2.00	1.75	81.4~94.5	87.6	5.4	87.6 ± 10.8
		3.60	3.28	74.0~115	91.2	16.1	91.2 ± 32.2
4	4-戊基苯酚	0.030	0.027	74.4~106	89.8	11.2	89.8 ± 22.4
		2.00	1.81	81.8~97.5	90.2	7.1	90.2 ± 14.2
		3.60	3.37	74.8~113	93.7	13.8	93.7 ± 27.6
5	4-己基苯酚	0.030	0.027	71.7~108	90.1	11.8	90.1 ± 23.6
		2.00	1.84	83.6~102	92.0	7.3	92.0 ± 14.6
		3.60	3.57	76.5~119	99.3	14.6	99.3 ± 29.2
6	4-叔辛基苯酚	0.030	0.029	73.3~121	95.4	16.7	95.4 ± 33.4
		2.00	1.88	87.6~104	94.2	6.6	94.2 ± 13.2
		3.60	3.59	77.9~119	99.7	13.7	99.7 ± 27.4
7	4-庚基苯酚	0.030	0.029	78.3~121	97.2	16.0	97.2 ± 32.0
		2.00	1.98	79.1~116	99.2	16.3	99.2 ± 32.6
		3.60	3.66	86.9~122	102	14.6	102 ± 29.2
8	4-支链壬基酚	0.030	0.028	81.7~118	94.5	13.7	94.5 ± 27.4
		2.00	1.92	78.7~116	96.3	17.4	96.3 ± 34.7
		3.60	3.60	81.0~123	100	16.6	100 ± 33.2
9	4-辛基苯酚	0.030	0.029	85.0~110	96.0	9.0	96.0 ± 18.0
		2.00	1.96	83.6~118	98.0	13.7	98.0 ± 27.4
		3.60	3.69	89.1~122	102	11.5	102 ± 23.0
10	4-壬基酚	0.030	0.029	81.7~111	99.4	11.0	99.4 ± 22.0
		2.00	1.98	85.3~120	98.8	13.5	98.8 ± 27.0
		3.60	3.77	92.5~124	105	11.6	105 ± 23.2

表 B.6 空白水样加标测试正确度汇总表（固相萃取）

序号	化合物名称	加标浓度 ($\mu\text{g/L}$)	平均值 ($\mu\text{g/L}$)	回收率范围 (%)	$\bar{P}$ (%)	$S_{\bar{P}}$ (%)	$\bar{P} \pm 2S_{\bar{P}}$ (%)
1	双酚A	0.030	0.03	66.7~130	94.0	21.6	94.0 $\pm$ 43.2
		2.00	1.91	68.9~111	95.5	15.6	95.5 $\pm$ 31.2
		3.60	3.45	84.5~115	95.9	11.9	95.9 $\pm$ 23.8
2	4-叔丁基苯酚	0.030	0.025	74.4~91.7	81.1	6.7	81.1 $\pm$ 13.4
		2.00	1.44	62.8~84.4	72.0	9.2	72.0 $\pm$ 18.4
		3.60	2.78	71.9~86.3	77.3	5.2	77.3 $\pm$ 10.4
3	4-丁基苯酚	0.030	0.024	61.7~91.7	79.6	10.5	79.6 $\pm$ 21.0
		2.00	1.49	75.7~85.7	74.6	8.6	74.6 $\pm$ 19.2
		3.60	2.96	73.3~121	82.1	3.6	82.1 $\pm$ 7.2
4	4-戊基苯酚	0.030	0.025	68.9~101	83.3	10.9	83.3 $\pm$ 1.8
		2.00	1.56	66.7~93.9	78.1	10.0	78.1 $\pm$ 20.0
		3.60	3.03	71.9~94.5	84.1	7.6	84.1 $\pm$ 15.2
5	4-己基苯酚	0.030	0.026	69.4~106	85.2	12.5	85.2 $\pm$ 25.0
		2.00	1.61	70.8~97.0	80.5	9.7	80.5 $\pm$ 19.4
		3.60	3.22	79.7~109	89.3	10.6	89.3 $\pm$ 21.2
6	4-叔辛基苯酚	0.030	0.027	75.0~122	91.6	16.3	91.6 $\pm$ 32.6
		2.00	1.61	64.1~94.3	80.2	10.5	80.2 $\pm$ 21.0
		3.60	3.18	74.4~108	88.1	12.0	88.1 $\pm$ 24.0
7	4-庚基苯酚	0.030	0.025	73.3~90.0	83.7	6.3	83.7 $\pm$ 12.6
		2.00	1.66	69.6~100	83.3	12.8	83.3 $\pm$ 25.6
		3.60	3.35	77.5~109	93.1	11.8	93.1 $\pm$ 23.6
8	4-支链壬基酚	0.030	0.030	66.7~106	83.7	16.9	83.7 $\pm$ 33.8
		2.00	1.65	63.5~102	82.7	14.7	82.7 $\pm$ 29.4
		3.60	3.00	59.9~100	83.3	14.7	83.3 $\pm$ 29.4
9	4-辛基苯酚	0.030	0.026	62.8~95.6	86.4	11.9	86.4 $\pm$ 23.8
		2.00	1.75	73.3~102	87.2	11.7	87.2 $\pm$ 23.4
		3.60	3.12	67.5~102	86.6	13.7	86.6 $\pm$ 27.4
10	4-壬基酚	0.030	0.025	58.9~95.6	82.3	13.5	82.3 $\pm$ 27.0
		2.00	1.68	65.3~102	83.7	15.7	83.7 $\pm$ 31.4
		3.60	2.98	56.5~99.8	82.9	15.0	82.9 $\pm$ 30.0

表 B.7 实际水样加标测试正确度汇总表（液液萃取）

序号	化合物名称	样品类型	加标浓度 ($\mu\text{g/L}$)	回收率范围 (%)	$\bar{P}$ (%)	$S_{\bar{P}}$ (%)	$\bar{P} \pm 2S_{\bar{P}}$ (%)
1	双酚A	地表水	0.020	76.7~98.3	89.6	7.7	89.6 $\pm$ 15.4
		生活污水	0.160	64.8~97.2	83.2	12.7	83.2 $\pm$ 25.4
		工业废水	1.00	51.3~99.9	69.2	17.8	69.2 $\pm$ 35.6
		海水	0.040	61.3~110	86.1	19.9	86.1 $\pm$ 39.8
2	4-叔丁基苯酚	地表水	0.020	80.0~98.3	87.9	8.4	87.9 $\pm$ 16.8
		生活污水	0.160	80.1~103	92.4	7.3	92.4 $\pm$ 14.6
		工业废水	1.00	70.7~95.4	83.5	8.7	83.5 $\pm$ 17.6
		海水	0.040	53.8~125	81.6	24.2	81.6 $\pm$ 48.2
3	4-丁基苯酚	地表水	0.020	75.8~99.2	84.7	8.7	84.7 $\pm$ 17.4
		生活污水	0.160	74.1~101	92.1	10.7	92.1 $\pm$ 21.4
		工业废水	1.00	71.3~95.8	84.5	8.8	84.3 $\pm$ 17.6
		海水	0.040	69.6~96.7	87.7	10.2	87.7 $\pm$ 20.4
4	4-戊基苯酚	地表水	0.020	76.7~108	86.9	11.1	86.9 $\pm$ 22.2
		生活污水	0.160	82.2~104	96.0	8.7	96.0 $\pm$ 17.4
		工业废水	1.00	76.2~96.8	85.7	8.0	85.7 $\pm$ 16.0
		海水	0.040	70.0~102	88.4	11.1	88.4 $\pm$ 22.2
5	4-己基苯酚	地表水	0.020	70.0~108	84.4	14.5	84.4 $\pm$ 29.0
		生活污水	0.160	72.6~109	95.2	14.3	95.2 $\pm$ 28.6
		工业废水	1.00	82.7~99.9	89.4	7.4	89.4 $\pm$ 14.8
		海水	0.040	71.7~103	85.4	12.4	85.4 $\pm$ 24.8
6	4-叔辛基苯酚	地表水	0.020	64.2~106	81.6	15.4	81.6 $\pm$ 30.8
		生活污水	0.160	80.3~106	91.1	11.2	91.1 $\pm$ 22.4
		工业废水	1.00	78.4~99.9	86.6	9.2	86.6 $\pm$ 18.4
		海水	0.040	77.9~98.8	89.7	7.8	89.7 $\pm$ 15.6
7	4-庚基苯酚	地表水	0.020	83.3~103	92.9	8.2	92.9 $\pm$ 16.4
		生活污水	0.160	93.1~111	100	6.7	100 $\pm$ 13.4
		工业废水	1.00	83.7~104	93.2	10.1	93.2 $\pm$ 20.2
		海水	0.040	85.4~121	101	13.5	101 $\pm$ 27.0
8	4-支链壬基酚	地表水	0.020	75.0~93.3	87.2	6.8	87.2 $\pm$ 13.6
		生活污水	0.160	79.1~104	93.0	9.6	93.0 $\pm$ 19.2
		工业废水	1.00	66.8~117	92.2	19.6	92.2 $\pm$ 39.2
		海水	0.040	66.3~108	83.8	13.8	83.8 $\pm$ 27.6
9	4-辛基苯酚	地表水	0.020	86.7~101	93.6	5.7	93.6 $\pm$ 11.4
		生活污水	0.160	89.8~103	96.7	4.6	96.7 $\pm$ 9.2

续表

序号	化合物名称	样品类型	加标浓度 ($\mu\text{g/L}$)	回收率范围 (%)	$\bar{P}$ (%)	$S_{\bar{P}}$ (%)	$\bar{P} \pm 2S_{\bar{P}}$ (%)
10	4-壬基酚	工业废水	1.00	76.7~108	92.0	11.3	92.0 ± 22.6
		海水	0.040	88.8~127	102	13.8	102 ± 35.6
		地表水	0.020	86.7~103	95.7	5.4	95.7 ± 10.8
		生活污水	0.160	92.4~108	98.7	5.4	98.7 ± 10.8
		工业废水	1.00	68.0~103	90.8	13.6	90.8 ± 27.2
		海水	0.040	77.9~105	97.6	10.4	97.6 ± 20.8

表 B.8 实际水样加标测试正确度汇总表（固相萃取）

序号	化合物名称	样品类型	加标浓度 ($\mu\text{g/L}$)	回收率范围 (%)	$\bar{P}$ (%)	$S_{\bar{P}}$ (%)	$\bar{P} \pm 2S_{\bar{P}}$ (%)
1	双酚A	地表水	0.020	68.3~108	90.1	15.5	90.1 $\pm$ 31.0
		生活污水	0.160	61.5~102	87.6	16.6	87.6 $\pm$ 33.2
		工业废水	1.00	51.0~103	84.4	19.9	84.4 $\pm$ 39.8
2	4-叔丁基苯酚	地表水	0.020	68.3~111	83.2	15.8	83.2 $\pm$ 31.6
		生活污水	0.160	64.8~87.7	74.3	9.4	74.3 $\pm$ 18.8
		工业废水	1.00	70.3~98.4	82.5	9.6	82.5 $\pm$ 19.2
3	4-丁基苯酚	地表水	0.020	68.3~112	91.6	16.4	91.5 $\pm$ 32.8
		生活污水	0.160	69.9~94.6	82.2	9.7	82.2 $\pm$ 19.4
		工业废水	1.00	73.7~106	88.0	10.9	88.0 $\pm$ 21.8
4	4-戊基苯酚	地表水	0.020	69.2~120	92.0	17.3	92.0 $\pm$ 34.6
		生活污水	0.160	68.6~108	87.1	14.4	87.1 $\pm$ 28.8
		工业废水	1.00	74.4~115	90.4	15.1	90.4 $\pm$ 30.2
5	4-己基苯酚	地表水	0.020	66.7~123	91.2	18.8	91.2 $\pm$ 37.6
		生活污水	0.160	65.9~114	86.2	16.2	86.2 $\pm$ 32.4
		工业废水	1.00	82.5~119	95.9	13.4	95.9 $\pm$ 26.8
6	4-叔辛基苯酚	地表水	0.020	55.8~97.5	74.6	14.2	74.6 $\pm$ 28.2
		生活污水	0.160	59.9~95.5	75.2	13.4	75.2 $\pm$ 26.8
		工业废水	1.00	77.9~93.3	84.5	6.8	84.5 $\pm$ 13.6
7	4-庚基苯酚	地表水	0.020	60.0~107	92.6	17.7	92.6 $\pm$ 35.4
		生活污水	0.160	50.4~99.4	85.2	18.3	85.2 $\pm$ 36.6
		工业废水	1.00	73.8~110	88.1	13.8	88.1 $\pm$ 27.6
8	4-支链壬基酚	地表水	0.020	75.8~118	93.1	15.3	93.1 $\pm$ 30.6
		生活污水	0.160	61.6~103	83.4	14.0	83.4 $\pm$ 28.0
		工业废水	1.00	76.4~117	92.0	14.9	92.0 $\pm$ 29.8
9	4-辛基苯酚	地表水	0.020	52.5~108	87.8	20.6	87.8 $\pm$ 41.2
		生活污水	0.160	52.9~100	86.1	18.4	86.1 $\pm$ 36.8
		工业废水	1.00	86.7~111	95.1	6.3	95.1 $\pm$ 12.6
10	4-壬基酚	地表水	0.020	73.3~102	87.8	11.2	87.8 $\pm$ 22.4
		生活污水	0.160	55.1~101	78.7	18.6	78.7 $\pm$ 37.2
		工业废水	1.00	61.3~96.6	79.5	13.7	79.5 $\pm$ 27.4