

附件9

《水质 6 种氯代苯氧羧酸类除草剂和麦草畏的测定 气相色谱-质谱法（征求意见稿）》

编制说明

《水质 6 种氯代苯氧羧酸类除草剂和麦草畏的测定 气相色谱-质
谱法》

标准编制组

二〇二五年 十一月

项目名称：水质 6 种氯代苯氧羧酸类除草剂和麦草畏的测定

气相色谱-质谱法

项目统一编号：2014-48

项目承担单位：河南省生态环境监测和安全中心、河南省郑州生态环境监测中心

编制组主要成员：王玲玲、梁晶、李贝、刘丹、郭丽、平小凡、
戎征、王万祥、周伟峰、辛怡、侯坤、唐诗

环境标准研究所技术管理负责人：李旭华、余若祯

生态环境部南京环境科学研究所技术管理负责人：古文

生态环境监测司项目管理负责人：仇鹏

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分析	3
2.1 氯代苯氧羧酸类除草剂和麦草畏对环境的危害	3
2.2 氯代苯氧羧酸类除草剂和麦草畏的生产和使用状况	4
2.3 相关生态环境标准和环境管理工作的需要	8
2.4 相关法律法规需要	8
3 国内外相关分析方法研究	9
3.1 主要国家、地区及国际组织相关分析方法研究	9
3.2 国内相关分析方法研究	13
3.3 文献资料研究	15
4 标准制订的基本原则和技术路线	18
4.1 标准制订的基本原则	18
4.2 标准制订的技术路线	19
5 方法研究报告	20
5.1 方法研究的目标	20
5.2 方法原理	21
5.3 干扰和消除	21
5.4 试剂和材料	22
5.5 仪器和设备	23
5.6 样品	23
5.7 分析步骤	26
5.8 结果计算与表示	63
5.9 实验室内主要性能指标	64
6 方法比对	74
6.1 方法比对方案	74
6.2 方法比对过程及结论	75
7 方法验证	88
7.1 方法验证方案	88
7.2 方法验证过程及结论	89
8 质量保证和质量控制	97
8.1 空白试验	97
8.2 校准	97
8.3 平行样	97
8.4 基体加标	98
8.5 内标	98
9 与开题报告的差异说明	98
10 标准征求意见稿技术审查情况	99
11 参考文献	100
附件一 方法验证报告	104

《水质 6 种氯代苯氧羧酸类除草剂和麦草畏的测定 气相色谱-质谱法（征求意见稿）》编制说明

1 项目背景

1.1 任务来源

2021 年 2 月，生态环境部公布了《关于开展〈空气和废气 乙腈和丙烯腈的测定 气相色谱法〉等 13 项生态环境监测标准制修订工作的通知》（监测函〔2021〕13 号），下达了《水质 氯代苯氧羧酸类除草剂的测定 气相色谱-质谱法》标准制修订项目计划，项目统一编号为 2014-48，由河南省生态环境监测中心（现更名为：河南省生态环境监测和安全中心）承担，河南省郑州生态环境监测中心协作完成。

1.2 工作过程

1.2.1 成立标准编制组

2021 年 2 月，河南省生态环境监测和安全中心接到任务通知后，立即组织相关人员成立标准编制组，完成相关任务书填报等工作，并专门承担标准制定工作。

1.2.2 查询国内外标准和文献调研

标准编制组成员立即开展相关资料和标准的调研工作，检索、查询和收集国内外相关标准和文献资料。通过调研发现，目前国外涉及氯代苯氧羧酸类除草剂和麦草畏的检测标准有：世界卫生组织 ISO 15913-2000^[1]，美国 EPA 515.1、EPA 515.2、EPA 515.3、EPA 515.4、EPA 615、EPA 555、EPA 8151A、EPA 8321B 等^[2-9]，分别适用于水、土壤和固废等环境介质中氯代苯氧羧酸类除草剂和麦草畏的测定。国外相关的生态环境质量标准和污染物排放标准有：世界卫生组织《WHO 饮用水水质标准》（第四版），美国《EPA 控制法案》《美国饮用水水质标准》《美国地表水水质标准》和《美国预处理排放标准》等。

国内涉及氯代苯氧羧酸类除草剂和麦草畏的检测标准有：《生活饮用水标准检验方法 农药指标》（GB/T 5750.9-2023）^[10]、《水质 苯氧羧酸类除草剂的测定 液相色谱/串联质谱法》（HJ 770-2015）^[11]、《水质 15 种氯代除草剂的测定 气相色谱法》（HJ 1070-2019）^[12]、《土壤和沉积物 苯氧羧酸类农药的测定 高效液相色谱法》（HJ 1022-2019）^[13]和《水质 6 种苯氧羧酸类除草剂和麦草畏的测定 液相色谱法》（HJ 1267-2022）^[14]等，分别适用于水、土壤等环境介质中氯代苯氧羧酸类除草剂和麦草畏的测定。国内相关的生态环境质量标准和污染物排放标准有：《地下水质量标准》（GB/T 14848-2017）^[15]、《生活饮用水卫生标准》（GB 5749-2022）^[16]和《城市供水水质标准》（CJ/T 206-2005）^[17]等。通过调研发现，目前国内尚未有气相色谱-质谱检测氯代苯氧羧酸类除草剂和麦草畏的方法。

1.2.3 编写开题报告和文本草案

标准编制组通过调研，初步拟定工作方案和详细的技术路线，2021年3月~2022年9月开展了标准的实验室内研究工作，进行条件优化试验、样品保存试验、实验室内方法性能参数测定、方法比对试验等。同时，编写并提交了开题论证报告和标准草案。

1.2.4 开题论证，方法验证

2023年7月11日，生态环境部生态环境监测司以腾讯会议的形式组织召开了本项目的开题论证会。专家组听取了标准编制组的汇报，经质询、讨论，提出了具体修改意见和建议：1、建议标准名称修改为《水质 6种氯代苯氧羧酸类除草剂和麦草畏的测定 气相色谱-质谱法》；2、补充完善国内外文献资料调研，完善条件试验中的干扰、提取液衍生后试样的保存时间；3、完善验证方案，注意选择有国产仪器的单位参加验证；4、按照《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ 168-2020）和《环境保护标准编制初版技术指南》（HJ 565-2010）的相关要求进行标准文本和编制说明的编写。

2024年5月~2025年4月，标准编制组根据专家意见完善并确定了验证方案，组织6家验证单位完成了方法验证并编制完成方法验证报告，并在国产仪器上完成方法性能参数的测定。同时标准编制组补充了国内外文献资料调研内容，进行干扰试验、提取液和衍生后试样的保存时间试验等。

1.2.5 编写方法征求意见稿及编制说明

2025年4月~5月，根据方法验证情况完善方法文本征求意见稿，并编写方法编制说明，形成《水质 6种氯代苯氧羧酸类除草剂和麦草畏的测定 气相色谱-质谱法》（征求意见稿）和编制说明。

1.2.6 召开征求意见稿技术审查会

2025年7月23日，生态环境部生态环境监测司以腾讯会议的形式组织召开了本项目的征求意见稿技术审查会。专家组听取了标准编制组的汇报，经质询、讨论，形成一下审查意见：

- 一、标准主编单位提供的材料齐全、内容完整；
- 二、标准主编单位对国内外方法标准及文献进行了充分调研；
- 三、标准定位准确，技术路线合理可行，方法验证内容完善。

专家组通过该标准征求意见稿的技术审查。建议按照以下意见修改完善后，提请公开征求意见：

- 1、编制说明中完善固相萃取柱的选择，补充穿透试验；
- 2、文本中完善干扰和消除、工作曲线建立等内容；
- 3、按照《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ 168-2020）和《环境保护标准编制出版技术指南》（HJ 565-2010）对标准文本和编制说明进行编辑性修改。

会后，标准编制组根据专家意见，逐条对标准文本和编制说明进行了修改完善。补充不同厂家不同类型的固相萃取柱的萃取情况，以及固相萃取的穿透试验数据。对文本中的干扰和消除、试样的制备、工作曲线的建立、注意事项等进行了完善，并按照《环境监测

分析方法标准制订技术导则》(HJ 168-2020)和《环境保护标准编制出版技术指南》(HJ 565-2010)对标准文本和编制说明进行编辑性修改。重新完善了《水质 6种氯代苯氧羧酸类除草剂和麦草畏的测定 气相色谱-质谱法》(征求意见稿)和编制说明,并上传至生态环境监测标准管理平台。

2 标准制修订的必要性分析

2.1 氯代苯氧羧酸类除草剂和麦草畏对环境的危害

2.1.1 氯代苯氧羧酸类除草剂和麦草畏的基本理化性质

氯代苯氧羧酸类除草剂历史悠久,自1942年,美国 Amchem 公司发现 2,4-二氯苯氧乙酸(2,4-D)具有良好除草活性后,多家公司便开始研发生产 2,4-D。氯代苯氧羧酸类除草剂品种多、价格低、除草速度快,至今仍被大量使用,主要用于防除水稻、小麦和玉米田间的阔叶杂草。

氯代苯氧羧酸类除草剂主要包括两个系列:一是以 2,4-二氯酚为本体,如 2,4-二氯苯氧乙酸(简称 2,4-D)、2-(2,4-二氯苯氧基)丙酸(简称 2,4-DP)、4-(2,4-二氯苯氧基)丁酸(简称 2,4-DB)、2,4,5-三氯苯氧乙酸(简称 2,4,5-T)和 2-(2,4,5-三氯苯氧基)-丙酸(简称 2,4,5-TP)等;二是以邻甲酚为本体,如 2-甲基-4-氯苯氧乙酸(简称 MCPA)、2-(2-甲基-4-氯苯氧基)丙酸(简称 MCPP)和 4-(2-甲基-4-氯苯氧基)丁酸(简称 MCPB)等。

麦草畏为苯甲酸类除草剂,具有内吸传导作用,对一年生和多年生阔叶杂草有显著防效。

氯代苯氧羧酸类除草剂和麦草畏沸点高、极性大、不易挥发、易溶于乙醇等大多数有机溶剂。涉及本标准的目标化合物基本物化性质见表 1,结构式见图 1, MCPP 和 MCPB 结构式见图 1。

表 1 6 种氯代苯氧羧酸类除草剂和麦草畏的基本理化性质

序号	中文名称	简称	CAS No.	分子量	熔点(℃)	水溶解度(mg/L)	其他性质
1	3,6-二氯-2-甲氧基苯甲酸	麦草畏	1918-00-9	221.04	114~116	6500	纯品为白色结晶
2	2-甲基-4-氯苯氧乙酸	MCPA	94-74-6	200.62	120	825	白色片状结晶
3	2-(2,4-二氯苯氧基)丙酸	2,4-DP	120-36-5	235.07	117.5~118.1	350	纯品为无色无味晶体
4	2,4-二氯苯氧乙酸	2,4-D	94-75-7	221.04	138	约 500	白色棱形结晶,沸点 160℃
5	2-(2,4,5-三氯苯氧基)丙酸	2,4,5-TP	93-72-1	269.51	179~181	/	无色结晶粉末
6	2,4,5-三氯苯氧乙酸	2,4,5-T	93-76-5	255.48	158	238	纯品为无色无味晶体
7	4-(2,4-二氯苯氧基)丁酸	2,4-DB	94-82-6	249.09	169	约 4385	纯品为无色油状液体,预测沸点 410℃

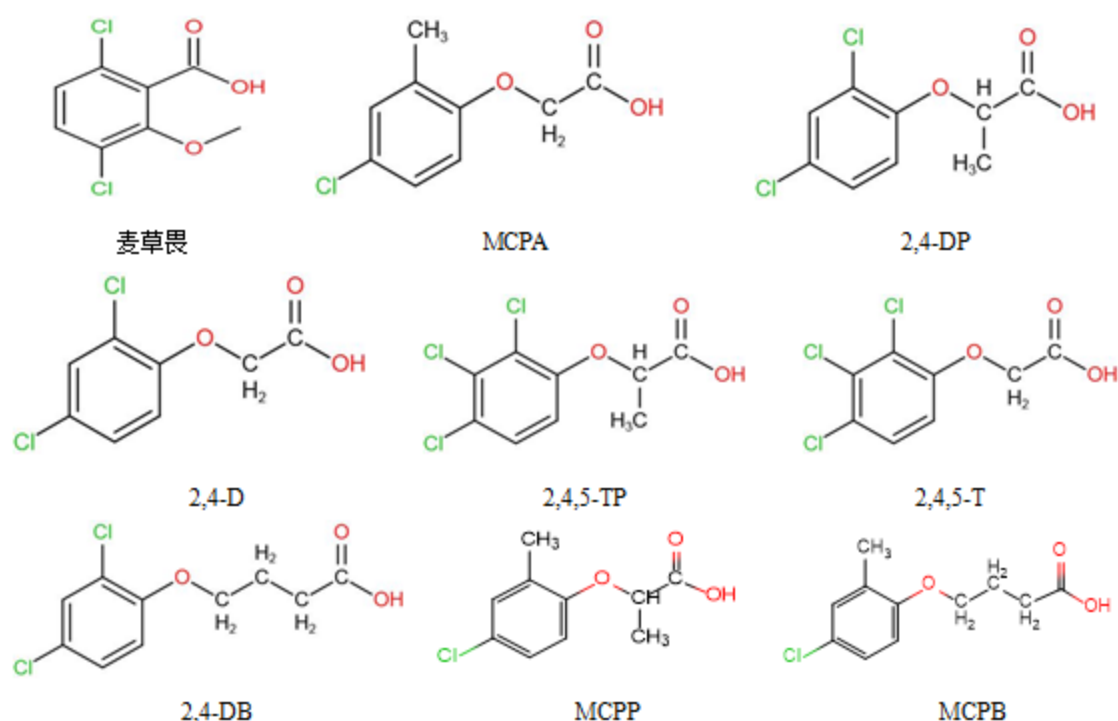


图 1 8 种氯代苯氧羧酸类除草剂和麦草畏结构式

2.1.2 氯代苯氧羧酸类除草剂和麦草畏的环境危害

氯代苯氧羧酸类除草剂本身具有中等毒性，易对眼睛、皮肤、胃肠道粘膜和呼吸道产生刺激作用，很难在人体内进行生物转化，衍生物和代谢产物对植物有很强的生物活性，会对人类造成严重危害。

氯代苯氧羧酸类除草剂化学性质稳定，难被生物降解，极易被植物的根和叶部吸收和传导，残留在土壤、水环境、作物秸秆及果实中。植物使用氯代苯氧羧酸类除草剂处理后，往往会有硝酸盐或氰化物在植物体内蓄积，而且浓度很高。通过食物链最终进入人和动物体内积累，造成严重危害。氯代苯氧羧酸类除草剂自然降解过程极慢，易溶于水，从而在农田系统中发生迁移，给地下水、地表水、土壤、农作物和大气带来污染。

其中，2,4-D 可在生物体内积聚，干扰生物体的激素分泌，对人体肝和肾上腺等器官造成伤害，有致癌和致突变性，在环境中能影响水生生物的正常生长，较高浓度能致生物体中毒。2,4,5-TP 会对人体肝脏造成伤害。一定量的 MCPA 会对动物的生殖功能产生影响，具有一定的致畸致癌致突变效应。

因此，为贯彻《中华人民共和国环境保护法》和《中华人民共和国水污染防治法》，防治生态环境污染，改善生态环境质量，建立灵敏度高、实用性强的测定水中氯代苯氧羧酸类除草剂和麦草畏的方法十分必要。

2.2 氯代苯氧羧酸类除草剂和麦草畏的生产和使用状况

2.2.1 MCPA 的生产使用状况

MCPA自1945年由ImperialChemicalIndustries（英国）首次合成以来，作为苯氧羧酸类选择性激素型除草剂，因其对禾本科作物的选择性和对阔叶杂草的高效防除能力，成为全球主要除草剂之一。易被根和叶部吸收和传导，用于小粒谷物、水稻、豌豆、草坪和非耕作区芽后防除多种一年生和多年生阔叶杂草。目前国内外MCPA的生产工艺基本都采用Williamson合成方法，该方法有先氯化后缩合和先缩合后氯化两种工艺。MCPA生产高度集中于亚洲地区，全球MCPA产能从2010年的12.5万吨增至2023年的25.5万吨。根据2023年国际农药协会（CropLife）数据，中国以63%的全球产能占据主导地位，主要生产企业包括扬农化工、新安化工和长青股份，其中扬农化工年产能达2.5万吨，产品出口至南美、东南亚等50余国。我国在2010年至2023年间MCPA产量呈现加速上行趋势，MCPA产量从2010年的3.5万吨增至2023年的13.5万吨，增长近4倍，年均复合增长率（CAGR）达11.2%见图2。

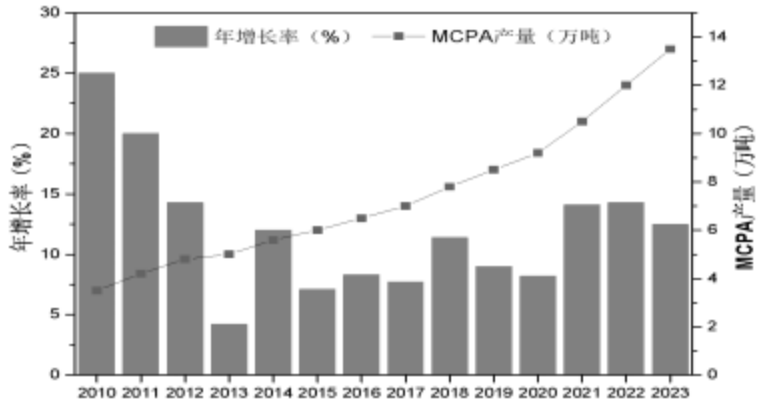


图2 近些年我国MCPA的产量及年增长率

2.2.2 2,4-DP的生产使用状况

20世纪50年代初，2-（2,4-二氯苯氧基）-丙酸（2,4-DP）作为2,4-二氯苯氧乙酸（2,4-D）的结构类似物被首次合成，旨在延长持效期或增强对特定作物的安全性。早期2,4-DP开始作为植物生长调节剂和除草剂进入实验阶段，一方面用于植物生长调节，促进菠萝、柑橘等热带作物果实膨大，延缓成熟（如延长菠萝保鲜期），另一方面用于在禾本科作物（小麦、水稻）田中防除阔叶杂草，因对作物安全性较高而逐步推广。目前，2,4-DP的全球生产规模相对较小，主要作为农药中间体或研究化学品生产，中国是2,4-DP的主要生产国，产能占比约为60%-70%，年产能约为300-600吨，主要生产企业分别为江苏扬农化工、浙江新安化工、湖北兴发集团和山东潍坊润丰化工，近10年产能分布表见表2。

表2 我国2,4-DP近十年产能分布表（2013-2023）

年份	年产能（吨/年）	主要生产企业（产能占比%）	行业集中度（%）
2013	400-500	扬农（30%）、新安（25%）、中小型企业（45%）	55
2015	450-550	扬农（35%）、新安（30%）、兴发（15%）、其他（20%）	80

续表

年份	年产能（吨/年）	主要生产企业（产能占比%）	行业集中度（%）
2017	300-400	扬农（40%）、新安（35%）、润丰（10%）、其他（15%）	85
2019	350-450	扬农（45%）、新安（30%）、兴发（15%）、其他（10%）	90
2021	380-480	扬农（50%）、新安（25%）、润丰（15%）、其他（10%）	90
2023	400-500	扬农（55%）、新安（20%）、兴发（15%）、润丰（10%）	90

2.2.3 2,4-D 的生产使用状况

2,4-二氯苯氧乙酸（2,4-D）作为全球首个商业化选择性除草剂，由于其具有低成本、高效、广谱等优点，是一种在全球范围内广泛应用的高效激素类除草剂，超过 1500 种除草剂产品将 2,4-D 作为有效成分。近年来，2,4-D 的使用量在全球范围内仍然在不断增加，根据统计数据显示（见表 3），2013-2023 年，中国 2,4-D 产能从约 20 万吨/年增长至 30 万吨/年，年均增速 4.5%，占全球总产能的比重从 55%提升至 67%，稳居全球最大生产国地位，约 60%~70%用于出口。

表 3 我国 2,4-D 近十年产能分布表（2013-2023）

年份	年产能（万吨/年）	全球占比（%）	产能集中度（%）	出口量（万吨）
2013	17.6	55	45	9.5
2014	19.7	58	48	11.2
2015	19.8	60	55	10.8
2016	21.7	62	60	12.5
2017	23.3	63	65	13.8
2018	24.7	65	68	15.2
2019	23.1	64	70	13.5
2020	21.4	63	72	11.9
2021	25.3	65	75	16.7
2022	27.1	66	78	17.5
2023	24.8	67	80	16.0

2.2.4 2,4,5-TP 的生产使用状况

20 世纪 40 年代，随着 2,4-D 和 2,4,5-T 的成功商业化，苯氧羧酸类除草剂成为农业革命的标志性产品。这些化合物通过模拟植物生长素干扰杂草生长，迅速在全球推广。研究

人员尝试通过改变羧酸侧链（如将乙酸替换为丙酸）优化其选择性、持效期或安全性。20 世纪 50 年代，2,4,5-TP 作为 2,4,5-T 的丙酸类似物被首次合成，并测试其除草活性，发现丙酸侧链增强了脂溶性，延长了在植物体内的作用时间，由于合成过程中需使用 2,4,5-三氯苯酚，极易生成剧毒二噁英（如 TCDD），同时，受《斯德哥尔摩公约》约束，含多氯苯氧基的化合物被严格管控，禁止工业化生产（见表 4）。因此，2,4,5-TP 已被禁止商业化生产和使用。

表 4 我国 2,4,5-TP 产能分析

地区	生产可能性	原因
欧美	完全禁止	受《斯德哥尔摩公约》及 REACH 法规约束，禁止含多氯苯氧基化合物的生产与使用。
中国	无合法产能	未列入《中国农药登记名录》且环保政策（如“农药减量增效”）优先支持低毒产品。
印度	理论上可能但实际无生产	虽环保法规较宽松，但国际订单需求缺失，且出口受公约限制。
其他地区	极个别实验室或定制合成	仅限研究用途，需特殊许可且无规模化可能。

2.2.5 2,4,5-T 的生产使用状况

2,4,5-T 于 1940 年代开发，作为苯氧羧酸类除草剂的一员，主要用于防除阔叶杂草和灌木，尤其适用于林地和非耕地。19 世纪 50~60 年代，美国、欧洲和日本的多家化工企业（如陶氏化学、孟山都）大规模生产 2,4,5-T，其全球年产量在高峰期达到数万吨。在 2,4,5-T 的合成过程中不可避免生成 2,3,7,8-四氯二苯并二噁英（TCDD），其毒性极强，TCDD 的致癌性、致畸性及免疫毒性引发全球抗议。1970 年代，美国环保署（EPA）逐步限制 2,4,5-T 的使用，1979 年全面禁止其农业用途，同期欧洲多国（如瑞典、德国）同期禁用。1980 年代，日本、澳大利亚等国家跟进禁令，2001 年，《斯德哥尔摩公约》将 TCDD 列为持久性有机污染物（POPs），彻底禁止含 2,4,5-T 的产品生产与贸易。中国自加入《斯德哥尔摩公约》以来，对 2,4,5-T 的生产实施全面禁止，并通过法律、技术和监管手段确保无合法或规模化非法生产。

2.2.6 2,4-DB 的生产使用状况

4-(2,4-二氯苯氧基)-丁酸（2,4-DB）属于苯氧羧酸类激素型选择性除草剂，主要防治水稻田中一年生阔叶杂草及莎草科杂草。作用机理为干扰植物的激素平衡，使受害植物扭曲、肿胀、发育畸形等，最终导致死亡。2,4-DB 本身对植物并无毒害，但经植物体内 β 氧化酶系的催化产生 β 氧化反应，生成杀草活性强的 2,4-D。目前主要在美洲、亚洲（中国、巴西）使用较多。主要生产商包括先正达（Syngenta）、巴斯夫（BASF）、陶氏杜邦（Corteva）等，中国部分农药企业（如新安化工）也有生产。

2.2.7 麦草畏的生产使用状况

麦草畏于 1961 年由美国维尔斯科尔化学公司创制，1963 年在加拿大取得登记，1967 年首次作为除草剂报道并取得美国登记，二十世纪 90 年代传入中国。麦草畏是一种具有选择性和内吸传导型苗后生长素类除草剂，属于苯甲酸系列激素类除草剂，具有高效、广谱、低毒的特点。中国作为全球农药生产大国，麦草畏年产能约为 3 万~5 万吨（占全球总产能的 60%以上），生产的麦草畏约 70%用于出口，主要销往北美、南美及东南亚市场。随着中国农业规模化经营和抗除草剂作物（如抗麦草畏大豆）的推广，国内市场需求逐步增长。生产基地分布在江苏、浙江、山东等化工产业集聚区，主要包括江苏扬农化工股份有限公司和长青农化股份有限公司、浙江新安化工集团、山东潍坊润丰化工等。例如扬农化工作为全球产能最大的麦草畏生产企业，总产能高达 2.5 万吨。长青股份是国内最早生产麦草畏的企业之一，拥有麦草畏原药产能 1.1 吨/年。

2.3 相关生态环境标准和环境管理工作的需要

目前，我国颁布的涉及氯代苯氧羧酸类除草剂和麦草畏限值的标准有 3 个，分别是《地下水质量标准》（GB/T 14848-2017）、《生活饮用水卫生标准》（GB 5749-2022）和《城市供水水质标准》（CJ/T 206-2005）。《地下水质量标准》（GB/T 14848-2017）中规定 I 类水中 2,4-D 的限值 $\leq 0.1 \mu\text{g/L}$ ，II 类水中 2,4-D 的限值 $\leq 6.0 \mu\text{g/L}$ ，III 类水中 2,4-D 的限值 $\leq 30.0 \mu\text{g/L}$ ，IV 类水中 2,4-D 的限值 $\leq 150 \mu\text{g/L}$ ，V 类水中 2,4-D 的限值 $> 150 \mu\text{g/L}$ 。《生活饮用水卫生标准》（GB 5749-2022）和《城市供水水质标准》（CJ/T 206-2005）规定 2,4-D 的限值为 $30 \mu\text{g/L}$ 。国外世界卫生组织《WHO 饮用水水质标准》（第四版），规定 2,4-D 低于 $30 \mu\text{g/L}$ ，MCPA 低于 $2 \mu\text{g/L}$ ，2,4-DB 低于 $90 \mu\text{g/L}$ ，2,4-DP 低于 $100 \mu\text{g/L}$ ，2,4,5-T 低于 $9 \mu\text{g/L}$ ，2,4,5-TP 低于 $9 \mu\text{g/L}$ 。美国《EPA 控制法案》和《饮用水水质标准》均规定 2,4-D 低于 $70 \mu\text{g/L}$ ，2,4,5-TP 低于 $50 \mu\text{g/L}$ 。美国《地表水推荐标准》规定 2,4-D 低于 $1300 \mu\text{g/L}$ ，2,4,5-TP 低于 $100 \mu\text{g/L}$ 。美国《预处理排放标准》对现源排放规定 2,4-D 低于 1.97 g/t ，MCPA 禁排；而新源排放规定 2,4-D 低于 1.42 g/t ，MCPA 禁排。

国内外涉及氯代苯氧羧酸类除草剂和麦草畏的相应生态环境质量标准限值和污染物排放标准限值，详见表 5。

表 5 国内外相关生态环境质量标准和污染物排放标准

序号	标准名称及编号	项目	浓度限值 ($\mu\text{g/L}$)
1	《地下水质量标准》（GB/T 14848-2017）	2,4-D	I类 ≤ 0.1
			II类 ≤ 6.0
			III类 ≤ 30.0
			IV类 ≤ 150
			V类 > 150
2	《生活饮用水卫生标准》（GB 5749-2022）	2,4-D	30
3	《城市供水水质标准》（CJ/T 206-2005）	2,4-D	30
4	世界卫生组织饮用水标准	2,4-D	30
		MCPA	2
		MCPB	NAD（没有足够的资料确定推荐的健康指导值）
		2,4-DB	90
		2,4-DP	100
		2,4,5-T	9
		2,4,5-TP	9

续表

序号	标准名称及编号	项目	浓度限值 (μg/L)
5	EPA 控制法案 (美国)	2,4-D	70
		2,4,5-TP	50
6	饮用水水质标准 (美国)	2,4-D	70
		2,4,5-TP	50
7	地表水推荐标准 (美国)	2,4-D	1300
		2,4,5-TP	100
8	预处理排放标准 (美国)	2,4-D	1.97 g/t (现源) 1.42 g/t (新源)
		MCCP	禁排

2.4 相关法律法规需要

《中华人民共和国环境保护法》第十七条规定“国家建立、健全环境监测制度。国务院环境保护主管部门制定监测规范，会同有关部门组织监测网络，统一规划国家环境质量监测站（点）的设置，建立监测数据共享机制，加强对环境监测的管理”；第三十二条规定“国家加强对大气、水、土壤等的保护，建立和完善相应的调查、监测、评估和修复制度”。《中华人民共和国水污染防治法》第二十五条规定“国家建立水环境质量监测和水污染物排放监测制度。国务院环境保护主管部门负责制定水环境监测规范，统一发布国家水环境状况信息，会同国务院水行政等部门组织监测网络，统一规划国家水环境质量监测站（点）的设置”。《中华人民共和国海洋环境保护法》第二十三条规定“国务院生态环境主管部门负责海洋生态环境监测工作，制定海洋生态环境监测规范和标准并监督实施，组织实施海洋生态环境质量监测，统一发布国家海洋生态环境状况公报，定期组织对海洋生态环境质量状况进行调查评价”。

因此，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 6 种氯代苯氧羧酸类除草剂和麦草畏的测定方法，有必要开展水中 6 种氯代苯氧羧酸类除草剂和麦草畏的气相色谱-质谱法标准制订。

3 国内外相关分析方法研究

3.1 主要国家、地区及国际组织相关分析方法研究

目前，国外测定氯代苯氧羧酸类除草剂和麦草畏的方法有：气相色谱-质谱法、气相色谱法、高效液相色谱法和液相色谱-质谱法。世界卫生组织颁布的方法 ISO 15913-2000，适用于地下水和饮用水中苯氧羧酸类除草剂的测定，样品用盐酸调节 pH 值为 2 ± 0.2 ，使用 C_{18} 固相萃取柱萃取，用重氮甲烷或者三甲基硅烷化重氮甲烷进行衍生后，GC-MS 进行测定。EPA 515.1 适用于地下水和饮用水中氯代酸的测定，样品用盐酸调节 $pH \leq 2$ ，乙醚萃取，经重氮甲烷或者三甲基硅烷化重氮甲烷衍生后，进 GC-ECD 进行测定。EPA 515.2 适用于地下水和饮用水中氯代酸的测定，样品用硫酸调节 pH 值约为 1，固相萃取后，经重氮甲烷或者三甲基硅烷化重氮甲烷衍生，GC-ECD 进行测定。EPA 515.3 适用于饮用水中氯代酸的

测定，样品用硫酸调节 pH 值约为 1，甲基叔丁基醚萃取后，经重氮甲烷衍生，GC-ECD 进行测定。EPA 515.4 适用于饮用水中氯代酸的测定，样品用硫酸调节 $\text{pH} < 1$ ，甲基叔丁基醚液液萃取后，经重氮甲烷衍生后，进 GC-ECD 进行测定。EPA 615 适用于废水中氯代除草剂的测定，样品用硫酸调节 $\text{pH} < 2$ ，乙醚液液萃取后，经重氮甲烷衍生后，进 GC-ECD 进行测定。EPA 555 适用于地下水和饮用水中氯代酸类化合物的测定，样品用磷酸调节 $\text{pH} < 2$ ，经 C_{18} 柱富集后，用 HPLC 进行测定。EPA 8151A 适用于水、土壤和固废中氯代除草剂的测定，水质样品调节 $\text{pH} \leq 2$ ，经乙醚液液萃取，重氮甲烷或五氟苄基溴衍生后，进 GC-ECD 进行测定。EPA 8151A 适用于固废中非挥发性有机物的测定，样品经乙醚提取，用 HPLC-MS 分析。

国外测定氯代苯氧羧酸类除草剂和麦草畏的相关监测方法标准及主要技术要点详见表 6。

国外监测标准 ISO 15913-2000 使用 C_{18} 固相萃取柱富集，GC-MS 测定，与本标准选择的固相萃取柱类型和检测方法一致；EPA 8151A 使用五氟苄基溴衍生，与本标准的衍生化原理一致。

表6 国外相关监测方法标准

序号	地域	方法名称与编号	适用范围	目标化合物	水质样品保存条件	前处理方法	衍生化方法	检测方法	检出限 ($\mu\text{g/L}$)
1	国际标准化组织	Water quality-Determination of selected phenoxyalkanoic herbicides, including bentazones and hydroxybenzonitriles by gas chromatography and mass spectrometry after solid phase extraction and derivatization (ISO 15913-2000)	地下水、饮用水	灭草松、2,4-D、MCPA、MCPB、MCPD、2,4-DP、2,4,5-T、2,4,5-TP等	$0^{\circ}\text{C}\sim 4^{\circ}\text{C}$ 避光保存, 3 d	用 NaOH 调节水样 pH=12 水解 1 h; 再调节水样 pH 值为 2 ± 0.2 ; RP- C_{18} 填料固相萃取。	重氮甲烷或者三甲基硅烷化重氮甲烷	GC-MS	0.05
2	美国	Determination of chlorinated acids in water by gas chromatography with an electron capture detector (EPA 515.1)	地下水、饮用水	灭草松、2,4-D、MCPA、2,4-DP、2,4,5-T、2,4,5-TP等	$\text{pH}\leq 2$, 4°C 避光冷藏保存 14 d	用 NaOH 调节水样 pH=12 水解 1 h; 再调节水样 pH 值 ≤ 2 ; 乙醚液液萃取。	重氮甲烷或者三甲基硅烷化重氮甲烷	GC-ECD	0.017~1.7
3	美国	Determination of chlorinated acids in water using liquid-solid extraction and gas chromatography with an electron capture detector (EPA 515.2)	地下水、饮用水	灭草松、2,4-D、MCPA、2,4-DP、2,4,5-T、2,4,5-TP等	$\text{pH}\leq 2$, 4°C 避光冷藏保存 14 d	用 NaOH 调节水样 pH=12 水解 1 h; 再调节水样 pH 值为 1 ± 0.1 ; 固相萃取。	重氮甲烷或者三甲基硅烷化重氮甲烷	GC-ECD	0.13~0.72
4	美国	Determination of chlorinated acids in drinking water by liquid-liquid extraction, derivatization, and gas chromatography with electron capture detection (EPA 515.3)	饮用水	灭草松、2,4-D、MCPA、2,4-DP、2,4,5-T、2,4,5-TP等	$\text{pH}\leq 2$, 4°C 避光冷藏保存 14 d	用 NaOH 调节水样 pH=12 水解 1 h; 再调节水样 pH 值 < 0.5 ; 甲基叔丁基醚液液萃取。	重氮甲烷衍生	GC-ECD	0.20~0.88
5	美国	Determination of chlorinated acids in drinking water by liquid-liquid microextraction, derivatization, and fast gas chromatography with electron capture detection (EPA 515.4)	饮用水	灭草松、2,4-D、MCPA、2,4-DP、2,4,5-T、2,4,5-TP等	$\text{pH}\leq 2$, 4°C 避光冷藏保存 14 d	用 NaOH 调节水样 pH=12 水解 1 h; 再调节水样 pH 值 < 1 ; 甲基叔丁基醚液液微萃取。	重氮甲烷衍生	GC-ECD	0.033~0.185

续表

序号	地域	方法名称与编号	适用范围	目标化合物	水质样品保存条件	前处理方法	衍生化方法	检测方法	检出限 ($\mu\text{g/L}$)
6	美国	The determination of chlorinated herbicides in municipal and industrial waste water (EPA 615)	废水	灭草松、2,4-D、MCPA、2,4-DB、2,4-DP、2,4,5-T、MCP、2,4,5-TP等	4℃避光冷藏保存 7 d	调节水样 pH 值 <2 ；乙醚液液萃取。	重氮甲烷衍生	GC-ECD	0.17~249
7	美国	Determination of chlorinated acids in water by high performance liquid chromatography with a photodiode array ultraviolet detector (EPA 555)	地下水 饮用水	2,4-D、MCPA、2,4-DB、2,4-DP、2,4,5-T、MCP、2,4,5-TP等	pH ≤ 2 ，4℃避光冷藏保存 14 d	用 NaOH 调 pH=12，水解 1 h；用磷酸酸化， C_{18} 柱富集。	/	HPLC	0.8~4.6
8	美国	Chlorinated herbicides by GC using methylation or pentafluorobenzoylation derivatization (EPA 8151A)	水、土壤、固废	2,4-D、MCPA、2,4-DB、2,4-DP、2,4,5-T、MCP、2,4,5-TP等	4℃避光冷藏保存	用 NaOH 调 pH=12，水解 1 h~2 h；再调节水样 pH 值 ≤ 2 ；乙醚液液萃取。	重氮甲烷或五氟苯基溴衍生	GC-ECD	0.056~1.3
9	美国	Solvent-extractable nonvolatile compounds by high-performance liquid chromatography/thermospray/mass spectrometry (HPLC/TS/MS) or ultraviolet (UV) detection (EPA 8321B)	固废	麦草畏、2,4-D、MCPA、2,4-DB、2,4-DP、2,4,5-T、MCP、2,4,5-TP等	/	/	/	HPLC-MS	/

3.2 国内相关分析方法研究

目前,国内测定氯代苯氧羧酸类除草剂和麦草畏的方法有:气相色谱法、高效液相色谱法和液相色谱-质谱法。《生活饮用水标准检验方法 农药指标》(GB/T 5750.9-2023)适用于生活饮用水和(或)水源水中 2,4-D 的测定,样品用硝酸调节 pH<1,用乙酸乙酯萃取,碘甲烷衍生,经 GC-ECD 测定。《水质 苯氧羧酸类除草剂的测定 液相色谱/串联质谱法》(HJ 770-2015)适用于地表水、地下水和废水中苯氧羧酸除草剂的测定,前处理方法分为直接进样法和固相萃取法,直接萃取法适用于高浓度样品,经滤膜过滤后直接用 HPLC-MS 测定;固相萃取法需调节水样 pH 至中性,二乙烯苯和 *N*-乙烯基吡咯烷酮共聚物填料柱富集,洗脱液浓缩后置换溶剂为乙腈/水,进 HPLC-MS 测定。《水质 15 种氯代除草剂的测定 气相色谱法》(HJ 1070-2019)适用于地表水、地下水、生活污水、工业废水和海水中氯代除草剂的测定,前处理分液液萃取和固相萃取,液液萃取适用于五种类型水样,用磷酸调节 pH≤2,二氯甲烷萃取;固相萃取适用于清洁的地表水和地下水,用磷酸调节 pH≤2,二乙烯苯和 *N*-乙烯基吡咯烷酮共聚物填料柱富集,甲醇洗脱;萃取液经五氟苯基溴衍生后,GC-ECD 测定。《水质 6 种苯氧羧酸类除草剂和麦草畏的测定 液相色谱法》(HJ 1267-2022)适用于地表水、地下水、生活污水、工业废水和海水中苯氧羧酸除草剂和麦草畏的测定,前处理方法分为直接净化法和液液萃取法,直接净化法样品直接经固相萃取净化后用 HPLC 测定;液液萃取法,样品经水解后用磷酸调节 pH≤2,二氯甲烷萃取,净化后用 HPLC 测定。《土壤和沉积物 苯氧羧酸类农药的测定 高效液相色谱法》(HJ 1022-2019)适用于土壤和沉积物中苯氧羧酸农药的测定,样品经超声提取后,浓缩净化后进 HPLC 分析测定。

国内测定氯代苯氧羧酸类除草剂和麦草畏的相关监测方法标准及主要技术要点详见表 7。

本标准要建立水中氯代苯氧羧酸类除草剂和麦草畏气相色谱-质谱的分析方法,灵敏度高,定性能力强,适用性广。本标准中目标化合物种类与《土壤和沉积物 苯氧羧酸类农药的测定 高效液相色谱法》(HJ 1022-2019)和《水质 6 种苯氧羧酸类除草剂和麦草畏的测定 液相色谱法》(HJ 1267-2022)相同,涵盖了国内外各个水质质量标准和污染物排放标准中规定的氯代苯氧羧酸类除草剂;方法基本原理与《水质 15 种氯代除草剂的测定 气相色谱法》(HJ 1070-2019)相似,并在其基础上进行了优化;同时本标准方法的定性能力要优于国内现行的相关监测标准方法。因此,本标准的建立将与国内现行的生态环境监测标准共同形成完整的监测标准体系,是对现有检测方法的补充完善。

表7 国内相关监测标准方法

序号	方法名称及编号	适用范围	目标化合物	水质样品保存条件	前处理方法	衍生化方法	检测方法	检出限
1	《生活饮用水标准检验方法 农药指标》(GB/T 5750.9-2023)	生活饮用水及水源水	灭草松、2,4-D等	pH<1, 4℃避光冷藏保存	调节水样 pH 值<1; 乙酸乙酯液液萃取。	碘甲烷	GC-ECD	0.05 µg/L~0.2 µg/L
2	《水质 苯氧羧酸类除草剂的测定 液相色谱/串联质谱法》(HJ 770-2015)	地表水、地下水、废水	2,4-D、MCPA、2,4-DB、2,4-DP、2,4,5-T、MCPP、MCPB、2,4,5-TP	pH≤2, 0℃~4℃避光冷藏保存 3 d	直接进样; 或调节水样 pH 至中性, 二乙烯苯和 N-乙烯基吡咯烷酮共聚物填料固相萃取。	/	HPLC-MS	直接进样: 0.3 µg/L~0.5 µg/L; 固相萃取: 0.006 µg/L~0.009 µg/L
3	《水质 15 种氯代除草剂的测定 气相色谱法》(HJ 1070-2019)	地表水、地下水、生活污水、工业废水、海水	麦草畏、2,4-D、MCPA、2,4-DB、2,4-DP、2,4,5-T、MCPP、2,4,5-TP 等	pH≤2, 4℃避光冷藏保存 7 d	用 NaOH 调 pH=12, 水解 1 h; 再调节水样 pH 值≤2; 二氯甲烷液液萃取。或调节水样 pH 值≤2; 二乙烯苯和 N-乙烯基吡咯烷酮共聚物填料固相萃取。	五氟苯基溴衍生	GC-ECD	0.1 µg/L~0.2 µg/L
4	《水质 6 种苯氧羧酸类除草剂和麦草畏的测定 液相色谱法》(HJ 1267-2022)	地表水、地下水、生活污水、工业废水、海水	麦草畏、2,4-D、MCPA、2,4-DB、2,4-DP、2,4,5-T、2,4,5-TP	4℃避光冷藏, 7 d 内完成萃取	直接净化进样; 用 NaOH 调 pH=12, 水解 1 h; 再调节水样 pH 值≤2; 二氯甲烷液液萃取。	/	HPLC	直接进样: 0.5 µg/L~0.8 µg/L; 液液萃取: 0.004 µg/L~0.006 µg/L
5	《土壤和沉积物 苯氧羧酸类农药的测定 高效液相色谱法》(HJ 1022-2019)	土壤和沉积物	麦草畏、2,4-D、MCPA、2,4-DB、2,4-DP、2,4,5-T、2,4,5-TP	/	超声提取	/	HPLC	0.005 mg/kg~0.009 mg/kg

3.3 文献资料研究

在我国,由于氯代苯氧羧酸类除草剂和麦草畏使用量大,其通过土壤渗漏地表径流等途径进入水体并长久蓄积,对水生态环境造成危害。李晋国等^[18]采用固相萃取-高效液相色谱法连续 12 个月检测水库中 2,4-D 含量,测定浓度在 $<0.7\text{ }\mu\text{g/L}$ ~ $1.54\text{ }\mu\text{g/L}$ 之间。郑磊等^[19]建立了饮用水中灭草松和 2,4-D 的 SPE-HPLC-MS 测定方法,2,4-D 的检出限为 0.235 ng/L ,并对 21 份自来水样进行检测,结果均为未检出。周林军等^[20]采用甲基叔丁基醚液液微萃取法测定玄武湖水样中的氯代酸除草剂,2,4-D 和麦草畏的检出限分别为 $1.0\text{ }\mu\text{g/L}$ 和 $0.5\text{ }\mu\text{g/L}$,玄武湖水样中二者的测定结果均为未检出。匡科等^[21]建立了气相色谱-负化学源质谱法(GC-NCIMS)测定水中 MCPA 和 2,4-D 的方法,并对南方某河流 10 个断面进行调查监测,测定结果为:MCPA 的测定浓度在 $<0.6\text{ ng/L}$ ~ 19.4 ng/L 之间,2,4-D 的测定浓度在 $<0.45\text{ ng/L}$ ~ 6.2 ng/L 之间。邵娟^[22]利用固相萃取-高效液相色谱串联质谱法检测盐城伍佑水源地及上游 12 个点位的除草剂残留,2,4-D 的测定浓度在 0.648 ng/L ~ 7.437 ng/L 之间。王丽等^[23]利用 GC-NCI-MS 法研究了黄河、海河和辽河中 MCPA 和 2,4-D 的分布特征,测定结果为:黄河水体中,MCPA 和 2,4-D 的质量浓度范围分别为 $<0.8\text{ ng/L}$ ~ 4.6 ng/L 和 3.1 ng/L ~ 30.1 ng/L ;海河水体中,MCPA 和 2,4-D 的质量浓度范围分别为 $<0.8\text{ ng/L}$ ~ 19.4 ng/L 和 $<0.2\text{ ng/L}$ ~ 75.3 ng/L ;辽河水体中,MCPA 和 2,4-D 的质量浓度范围分别为 $<0.8\text{ ng/L}$ ~ 331.0 ng/L 和 $<0.2\text{ ng/L}$ ~ 89.1 ng/L 。

近年来,分析技术发展日新月异,关于氯代苯氧羧酸类除草剂和麦草畏测定方法的研究一直受到人们的广泛关注。

3.3.1 液相色谱法

液相色谱法(LC)是利用不同物质在固定相和流动相(液体)分配系数的差别,使不同化合物从色谱柱流出的时间不同,以达到分离的目的。其不受样品挥发性和热稳定性的限制,特别适合于那些沸点高、极性高、热稳定性差的化合物分析。

李晋国等^[18]采用固相萃取-高效液相色谱法检测地表水中 2,4-D;将 1 L 水样接入用甲醇活化的 C_8 萃取小柱富集,以 3 mL/min 流量通过小柱,用 5.0 mL 蒸馏水清洗小柱,离心脱水干燥后,用 4.0 mL 甲醇洗脱,浓缩至 1 mL 后高效液相色谱检测;在实际水样中加入 $2.0\text{ }\mu\text{g/L}$ 的 2,4-D 溶液后,其回收率在 96.4% ~ 103.7% 之间,平均回收率为 99.1% 。赵伟等^[24]建立了 SPE-HPLC 法测定环境水中 2,4-D 的方法;优化了检测波长的选择、流动相酸度和固相萃取条件;实验结果表明,选择 282 nm 作为检测波长,流动相的 pH 值=4,以 C_{18} 小柱进行固相萃取时,分离效果最好。Anh.T.K.Tran 等^[25]使用 HPLC 测定 10 种农业用水中常见的极性除草剂,比较了液液萃取和固相萃取(固相萃取柱和固相萃取圆盘)的萃取效率;实验表明,使用 SBD-XC EmporeTM 固相萃取膜的萃取时间短,萃取效率最高 2,4-D 和 MCPA 的检出限为 $0.3\text{ }\mu\text{g/L}$,加标浓度为 $0.1\text{ }\mu\text{g/L}$ ~ $2.4\text{ }\mu\text{g/L}$ 时,回收率为 85% ~ 115% 。

近年一些新型萃取技术,如液相微萃取技术、分子印记技术等得到了广泛研究,用于测定氯代苯氧羧酸类除草剂。Khalil 等^[26]采用分散液液微萃取(DLLME)-HPLC 测定水中痕量苯氧羧酸类除草剂;将水样 pH 值调节至 1.5,在 10% 氯化钠溶液中萃取样品,加入 1 mL

丙酮为分散剂, 25 μL 氯苯作为萃取剂, 离心后测定, 2,4-D 和 MCPA 的检出限为 0.16 $\mu\text{g/L}$, 水样加标浓度为 2.0 $\mu\text{g/L}$ 时, 目标化合物的回收率为 94.0%~96.3%和 101.8%~102.9%。Wan-Chun Tsai 等^[27]研究分散液液微萃取 (DLLME)-超高效液相色谱 (UPLC) 测定水中 4 种氯代苯氧酸类除草剂; 实验结果表明, 萃取剂为 25 μL 四氯乙烷 (TCEA), 萃取时间 90 s 时, 4 种除草剂线性良好, 线性相关系数 $r^2 \geq 0.999$, 在自来水和河水中的加标回收率为 80%~116.9%。Popov 等^[28]采用分子印记技术对水样中 2,4-D 预浓缩后, 使用 HPLC 测定; 实验结果表明, 预浓缩的最佳条件为: 水样体积 25 mL~100 mL, 流速为 0.7 mL/min, 0.01 mol/L 盐酸, 吸附剂 0.04 g, 1 mL 甲醇洗脱; 取样量为 100 mL 时, 2,4-D 的检出限为 0.01 $\mu\text{g/mL}$ 。

离子色谱法 (IC) 是利用离子交换原理, 连续对共存的多种阴离子或阳离子进行分离、定性和定量的方法, 是 HPLC 的一种。王晓婧等^[29]用在线离子色谱测定水源水中 3 种农药, 优化了实验条件; 实验结果表明, 最佳优化条件为: 淋洗液为 20 mmol/L KOH, 流速为 1.00 mL/min, 进样量 500 μL , 柱温为 25 $^{\circ}\text{C}$; 在此条件下 3 种农药检测限分别为 3.3 $\mu\text{g/L}$ 、3.3 $\mu\text{g/L}$ 和 14.0 $\mu\text{g/L}$, 加标回收率在 90.5%~104%之间。段星春等^[30]建立并优化了离子色谱法同时测定饮用水及水源水中 2,4-D 和灭草松; 选用大容量 AS19 阴离子分析柱, KOH 淋洗液自动发生器淋洗, 抑制型电导检测器检测, 通过改变淋洗液浓度获得最佳分析条件; 2,4-D 和灭草松, 线性范围分别为 0.02 mg/L~1.50 mg/L、0.05 mg/L~1.50 mg/L, 相关系数分别为 0.9994、0.9999, 检测限为 0.02 mg/L、0.05 mg/L, 加标回收率为 96.0%~120%, 相对标准偏差为 0%~6.8%。

3.3.2 液相色谱-质谱法

液相色谱-质谱法 (LC-MS) 是近年来新发展的一种新型分析方法, 操作方便、分析速度快、准确度、灵敏度和分离度高。与液相色谱的常规检测器相比较, 质谱检测器具有选择性好、灵敏度高、定性能力强, 可以简化前处理过程。郑磊等^[19]建立了饮用水中灭草松和 2,4-滴的 SPE-HPLC-MS 测定方法; 样品经 C_{18} 固相萃取柱富集浓缩, 以甲醇和 0.2% 甲酸水溶液为流动相等度洗脱, 负离子模式下质谱多反应监测 (MRM) 模式检测, 外标法定量; 实验结果表明, 灭草松和 2,4-滴线性关系良好, 线性相关系数均大于 0.9990, 检出限分别为 0.078 ng/L 和 0.235 ng/L; 该方法灭草松的平均回收率为 88.8%, $\text{RSD} < 9.1\%$, 2,4-D 的平均回收率为 92.3%, $\text{RSD} < 4.1\%$ 。郑和辉^[31]等建立直接进样液相色谱质谱测定饮用水和来源水中的草甘膦、吡喃丹、灭草松和 2,4-D 的分析方法; 将水样过滤膜后直接测定, 2,4-D 的检出限为 0.4 ng/mL, 加标浓度为 1 ng/mL 和 5 ng/mL 时, 回收率分别为 103%和 104%。Achille 等^[32]采用固相萃取-液相色谱-电喷雾电离质谱法测定河水中苯氧酸类杀虫剂; 此方法具有良好的准确度、精密度和灵敏度, 在所有加标浓度下, 大部分目标化合物回收率在 83%~113%之间, 且 $\text{RSD} < 20\%$ 。蒋畅等^[33]使用三重四极杆液质联用系统, 在 50 pg/mL~100 ng/mL 范围内建立 8 种苯氧羧酸类除草剂线性曲线, 线性相关系数 r^2 均大于 0.99, 检测限在 10 pg/mL~50 pg/mL 范围内, 灵敏度是 HJ 770-2015 的 50 倍~100 倍。

3.3.3 气相色谱法

气相色谱法 (GC) 与液相色谱法 (LC) 相同, 都是利用分配系数的差别进行分离, 不同之处其流动相是气体。常用于气体、易挥发或可以转化为易挥发的液体和固体的分析, 多组分沸点范围宽、对热稳定的样品。最早用来检测氯代苯氧酸类除草剂的方法就是气相色谱法, 应用范围广, 灵敏度高。严继东等^[34]建立柱前衍生-气相色谱法测定饮用水中的 2,4-D 的方法; 200 mL 在 pH 值 < 1 下, 用二氯甲烷萃取, 无水硫酸钠脱水, 浓缩后加入甲醇:三氟化硼乙醚 (9:1, V:V) 溶液, 于 90 °C 加热 30 min 衍生, 放冷后用正己烷提取, GC-ECD 检测; 实验结果表明, 2,4-D 在 0 µg/L~100 µg/L 时保持良好的线性关系 $r=0.9993$, 方法检出浓度为 0.039 µg/L, 相对标准偏差 (RSD) 为 1.2%; 分别做了低、中、高 3 个浓度的加标回收实验, 回收率为 91.2%~102.8%。周林军等^[20]采用甲基叔丁基醚液液微萃取法提取水中的氯代酸除草剂; 水样经 5 mL 甲基叔丁基醚提取, 重氮甲烷甲基衍生 30 min, 用 GC-ECD 检测; 麦草畏和 2,4-D 的浓度在 5.0 µg/L~500 µg/L 和 1.0 µg/L~200 µg/L 范围内线性关系良好 (r 均为 0.998), 检出限为 0.5 µg/L 和 1.0 µg/L, 麦草畏在 5.0 µg/L、25 µg/L 和 100 µg/L 3 个加标浓度下, 回收率分别为 96%、105%和 102%; 2,4-D 在 10 µg/L、50 µg/L 和 200 µg/L 3 个加标浓度下, 回收率分别为 87%、107%和 103%。周珊等^[35]用 GC-ECD 同时分离检测水中灭草松和 2,4-D, 用乙酸乙酯萃取, 碘甲烷衍生后测定; 对衍生方式、衍生时间和温度进行优化, 最优条件为: 10 °C~20 °C 下超声提取衍生 50 min; 2,4-D 在 2.5 µg/L~25 µg/L 范围内线性相关系数良好 ($r=0.9990$), 检出限为 0.05 µg/L, 在 2.5 µg/L 和 5.0 µg/L 2 个加标浓度下, 回收率分别为 81.6%~97.6%和 85.4%~99.2%。

3.3.4 气相色谱-质谱法

气相色谱-质谱法 (GC-MS) 是一种非常成熟且应用极为广泛的分离分析技术。与气相色谱法相比, 气相色谱-质谱法同时具有高效分离能力和准确的定性鉴定能力, 且其灵敏度较高, 数据更可靠。张莉等^[36,37]将样品调节 pH<2, 用二氯甲烷萃取浓缩后, 经五氟苄基溴 (PFBBR) 进行衍生, 将衍生产物溶于正己烷后用极性硅胶柱进行净化除去衍生过程中产生的副产物, 使用气相色谱-负化学源质谱-选择离子扫描 (SIM) 测定; 该方法对测定的 15 种除草剂的检出限均小于 10 ng/L, 回收率在 60.0%~120.0%之间, 相对标准偏差 < 9%。左海英等^[38]采用乙醚萃取, 甲醇衍生, 气相色谱-质谱检测; 1L 样品在 pH<2 下, 用乙醚萃取 3 次, 用 1 mL 甲醇衍生 1 h, 浓缩后用气相色谱-质谱, 分段选择离子扫描技术测定, 内标法定量; 实验结果表明, 8 种氯代苯氧酸类除草剂, 在加标浓度为 0.10 µg/L、0.50 µg/L、1.00 µg/L 和 1.50 µg/L 时, 回收率在 82.1%~117%之间, 相对标准偏差 < 8.0%。匡科等^[21]建立了气相色谱-负化学源质谱法 (GC-NCIMS) 测定水中 MCPA 和 2,4-D 的方法; 1L 水样经过 OasisHLB 柱萃取后, 进行 PFBBR 衍生, MCPA 和 2,4-D 的线性关系良好, 检出限分别为 0.60 ng/L 和 0.45 ng/L, 在 5 ng/L、100 ng/L 和 200 ng/L 3 个加标浓度下的回收率为 82%~135%之间, 相对标准偏差在 1.3%~9.3%范围内。桂建业等^[39]采用固相萃取-衍生气相色谱-负化学源质谱法检测水中酸性除草剂; 200 mL 水样在 pH<2 下经固相萃取柱萃取, 经 PFBBR 衍生后浓缩, 加入内标八氟联苯后测定; 通过对比 5 种不同规格的固相萃取柱, 德国的 MerkLiChrolutEN (200 mg, 3 mL) 萃取柱萃取效率最高, 15 种除草剂的线性关系良好, $r^2 \geq 0.995$, 回收率在 78.5%~117.0%之间。张念华^[40]等采用全自动固相萃取-气

相色谱-质谱法测定 6 种苯氧羧酸类除草剂；1 L 水样在 pH<1.0 下经 HLB 固相萃取柱萃取，二氯甲烷洗脱，用三甲基氢氧化硫衍生；6 种苯氧羧酸类除草剂线性关系良好， $r \geq 0.998$ ，检出限均为 0.003 $\mu\text{g/L}$ ，在加标浓度为 20.0 ng/mL、50.0 ng/mL、100 ng/mL 时，回收率可达 90.0%~103.1%，RSD 为 3.15%~5.82%。Erik Maloschik 等^[41]使用新型衍生方式，采用固相萃取-硅烷化氨基甲酸酯衍生-气相色谱-质谱法测定氯代苯氧羧酸类除草剂；质谱条件为离子源-全扫描模式，方法的检出限为 5 pg~100 pg。固相微萃取（SPME）作为新兴的前处理技术，具有不用有机溶剂、节省时间等优点，近年来受到学者的关注。Anne Scheyer 等^[42]使用固相微萃取技术，经 PFBBr 衍生后，进气相色谱-离子阱质谱测定；实验结果表明，前处理过程的最优条件为：顶空包覆 PDMS/DVB 纤维 10min，然后在 68 $^{\circ}\text{C}$ （pH 值=2 和 75% NaCl）条件下直接水相萃取 60 min，可获得最佳的萃取效果；所有目标物的检出限在 10 ng/L~1000 ng/L 之间。

由于氯代苯氧羧酸类除草剂和麦草畏分子量大、沸点较高、极性较强，无论使用气相色谱法还是气相色谱-质谱法检测时，均需经过衍生化来提高检测的灵敏度。文献中使用的衍生化试剂多种多样，但原理大多为烷基化、酰基化、硅烷化等，将羧酸类化合物转化为沸点较低的酯类等化合物用于检测。文献资料表明：氯代苯氧羧酸类除草剂和麦草畏经衍生化后，用气相色谱-质谱仪进行测定，在一定范围内目标化合物的线性关系良好，回收率较高，检出限达到 ng/L 级别。

本标准参考了文献《预衍生化-气相色谱-质谱法测定水中酸性除草剂》^[36]中液液萃取溶剂的选取、无水硫酸钠的碱性活化点消除及衍生化条件，最终形成本标准方法中前处理过程的部分技术要点。

4 标准制订的基本原则和技术路线

4.1 标准制订的基本原则

（1）方法的检出限和测定范围满足相关生态环境标准和生态环境保护工作的要求。

本标准的编制原则是既参考国外最新和应用最广的方法技术，又考虑国内监测机构的监测能力和实际情况。目前，国内《地下水质量标准》（GB/T 14848-2017）中规定 I 类水中 2,4-D 的限值 $\leq 0.1 \mu\text{g/L}$ ，II 类水中 2,4-D 的限值 $\leq 6.0 \mu\text{g/L}$ ，III 类水中 2,4-D 的限值 $\leq 30.0 \mu\text{g/L}$ ，IV 类水中 2,4-D 的限值 $\leq 150 \mu\text{g/L}$ ，V 类水中 2,4-D 的限值 $> 150 \mu\text{g/L}$ 。《生活饮用水卫生标准》（GB 5749-2022）和《城市供水水质标准》（CJ/T 206-2005）中规定了 2,4-D 的限值为 30 $\mu\text{g/L}$ ；世界卫生组织饮用水标准中规定了 6 种氯代苯氧羧酸类化合物的限值，其范围在 2 $\mu\text{g/L}$ ~100 $\mu\text{g/L}$ ；美国《EPA 控制法案》和《饮用水水质标准》均规定 2,4-D 低于 70 $\mu\text{g/L}$ ，2,4,5-TP 低于 50 $\mu\text{g/L}$ ；美国《地表水推荐标准》规定 2,4-D 低于 1300 $\mu\text{g/L}$ ，2,4,5-TP 低于 100 $\mu\text{g/L}$ ；美国《预处理排放标准》对现源排放规定 2,4-D 低于 1.97 g/t，MCP 禁排，而新源排放规定 2,4-D 低于 1.42 g/t，MCP 禁排。本标准方法检出限为 0.3 $\mu\text{g/L}$ ，除无法满足《地下水质量标准》（GB/T 14848-2017）中规定 I 类水中 2,4-D 的限值要求，其他评价标准和排放标准的要求均能满足。本标准适用于地表水、地下水、生活污水、工业废水和海水中的 2-甲基-4-氯苯氧乙酸（MCPA）、2-(2,4-二氯苯氧基)-丙酸（2,4-DP）、

2,4-二氯苯氧乙酸(2,4-D)、2-(2,4,5-三氯苯氧基)-丙酸(2,4,5-TP)、2,4,5-三氯苯氧乙酸(2,4,5-T)、4-(2,4-二氯苯氧基)-丁酸(2,4-DB)等6种氯代苯氧羧酸类除草剂和3,6-二氯-2-甲氧基苯甲酸(麦草畏)的测定。适用范围全,目标化合物种类全。

(2) 方法准确可靠,满足各项方法特性指标的要求。

采用本标准方法,对空白水样加标和实际水样加标进行分析测定,以验证方法的适用性;组织6家实验室对本标准方法进行可行性验证,以确保本标准方法采用的分析技术和规定的各项技术指标准确可靠。

(3) 方法具有普遍适用性,易于推广使用。

本标准具有普遍适用性,相关仪器设备国内运用较广泛,试剂经济易得,可操作性强,易于推广使用。

4.2 标准制订的技术路线

本标准编制组通过调研国内外文献和已有监测分析标准,并结合国内环境监测能力和发展前景,制定了《水质 6种氯代苯氧羧酸类除草剂和麦草畏的测定 气相色谱-质谱法》。具体技术路线见图3。

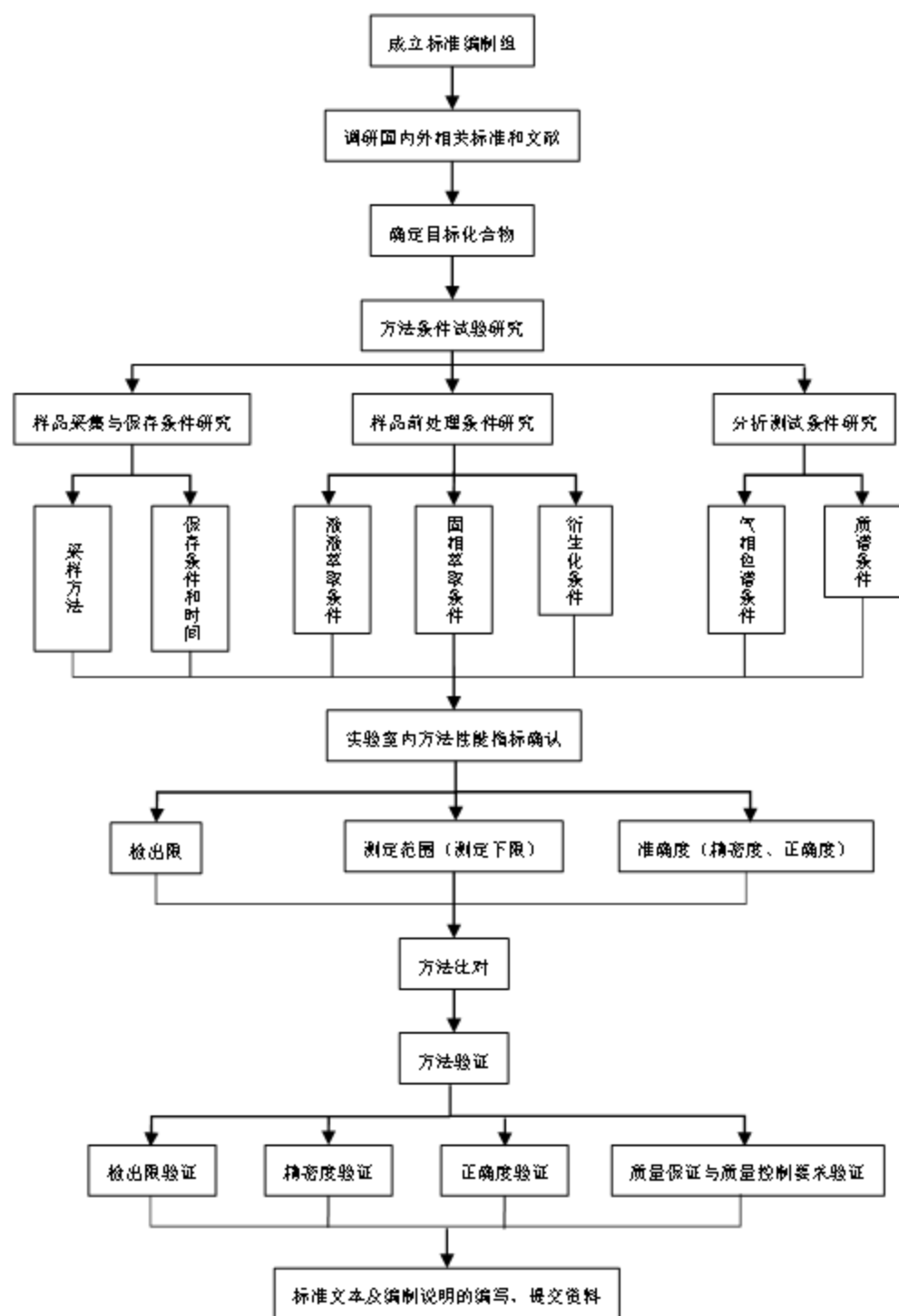


图3 标准制定技术路线图

5 方法研究报告

5.1 方法研究的目标

5.1.1 标准适用的环境要素和被测目标物

本标准规定了测定水中 6 种氯代苯氧羧酸类除草剂和麦草畏的气相色谱-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 2-甲基-4-氯苯氧乙酸 (MCPA)、2-(2,4-二氯苯氧基)-丙酸 (2,4-DP)、2,4-二氯苯氧乙酸 (2,4-D)、2-(2,4,5-三氯苯氧基)-丙酸 (2,4,5-TP)、2,4,5-三氯苯氧乙酸 (2,4,5-T)、4-(2,4-二氯苯氧基)-丁酸 (2,4-DB) 等 6 种氯代苯氧羧酸类除草剂和 3,6-二氯-2-甲氧基苯甲酸 (麦草畏) 的测定。

5.1.2 目标化合物的确定

氯代苯氧羧酸类除草剂, 主要包括 2 个系列: 一是以 2,4-二氯酚为本体, 如 2,4-D、2,4-DP、2,4-DB 等; 二是以邻甲酚为本体, 如 MCPA、MCPP、MCPB 等。

本标准研究的目标化合物应尽量覆盖国内外相关生态环境质量标准和污染物排放标准中有限值规定的化合物。如表 5 和表 6 所示, 国内相关标准仅规定了 2,4-D 的限值; 国外标准中, 规定了 MCPA、2,4-D、2,4-DP、2,4,5-T、2,4-DB、2,4,5-TP 和 MCPP 等 7 种氯代苯氧羧酸类化合物的限值。目前我国 MCPP 并未投入生产和使用, 国内外相关生态环境质量标准和污染物排放标准中 MCPB 没有规定的限值, 因此, 综合国内外相关生态环境质量标准和污染物排放标准和国内实际使用情况, 本标准拟选定 6 种氯代苯氧羧酸类化合物, 分别为: MCPA、2,4-D、2,4-DP、2,4,5-T、2,4-DB、2,4,5-TP。

国内现行的监测分析标准《水质 苯氧羧酸类除草剂的测定 液相色谱串联质谱法》(HJ 770-2015) 列出的目标化合物有 MCPA、2,4-D、2,4-DP、2,4,5-T、2,4-DB、2,4,5-TP、MCPP、MCPB 8 种。《水质 15 种氯代除草剂的测定 气相色谱法》(HJ 1070-2019) 列出的目标化合物中属于氯代苯氧羧酸类除草剂的有: MCPP、MCPA、2,4-DP、2,4-D、2,4,5-T、2,4,5-TP、2,4-DB 7 种, 同时测定了麦草畏。《水质 6 种苯氧羧酸类除草剂和麦草畏的测定 液相色谱法》(HJ 1267-2022) 列出的目标化合物包含 MCPA、2,4-D、2,4-DP、2,4,5-T、2,4-DB、2,4,5-TP 6 种氯代苯氧羧酸类化合物和麦草畏。《土壤和沉积物 苯氧羧酸类除草剂的测定 高效液相色谱法》(HJ 1022-2019) 列出的目标化合物有 MCPA、2,4-D、2,4-DP、2,4,5-T、2,4-DB、2,4,5-TP 6 种氯代苯氧羧酸类化合物和麦草畏。由于我国是麦草畏生产大国, 且国内现行的苯氧羧酸类除草剂的测定方法中大多也将麦草畏列为目标化合物, 所以本标准拟将麦草畏作为目标化合物。

综上所述, 本标准最终确定的 7 种目标化合物是: 麦草畏、MCPA、2,4-DP、2,4-D、2,4,5-TP、2,4,5-T 和 2,4-DB, 与《水质 6 种苯氧羧酸类除草剂和麦草畏的测定 液相色谱法》(HJ 1267-2022) 和《土壤和沉积物 苯氧羧酸类除草剂的测定 高效液相色谱法》(HJ 1022-2019) 一致, 基本涵盖国内外相关生态环境质量标准和污染物排放标准中规定的氯代苯氧羧酸类除草剂, 能够满足管理需要。

5.1.3 方法标准拟达到的特性指标

目前, 国内《地下水质量标准》(GB/T 14848-2017) 中规定 I 类水中 2,4-D 的限值 $\leq 0.1 \mu\text{g/L}$, II 类水中 2,4-D 的限值 $\leq 6.0 \mu\text{g/L}$, III 类水中 2,4-D 的限值 $\leq 30.0 \mu\text{g/L}$, IV 类水中 2,4-D 的限值 $\leq 150 \mu\text{g/L}$, V 类水中 2,4-D 的限值 $> 150 \mu\text{g/L}$ 。《生活饮用水卫生标准》(GB 5749-2022) 和《城市供水水质标准》(CJ/T 206-2005) 中规定了 2,4-D 的限值为 $30 \mu\text{g/L}$;

世界卫生组织饮用水标准中规定了 6 种氯代苯氧羧酸类化合物的限值，其范围在 2 $\mu\text{g/L}$ ~100 $\mu\text{g/L}$ ；美国《EPA 控制法案》和《饮用水水质标准》均规定 2,4-D 低于 70 $\mu\text{g/L}$ ，2,4,5-TP 低于 50 $\mu\text{g/L}$ ；美国《地表水推荐标准》规定 2,4-D 低于 1300 $\mu\text{g/L}$ ，2,4,5-TP 低于 100 $\mu\text{g/L}$ ；美国《预处理排放标准》对现源排放规定 2,4-D 低于 1.97 g/t，MCPP 禁排，而新源排放规定 2,4-D 低于 1.42 g/t，MCPP 禁排。因此，本标准的性能指标应尽可能满足我国及国外现行生态环境质量标准和污染物排放标准的要求。

5.2 方法原理

样品经水解后，调节样品 pH 值 <2 ，用二氯甲烷液液萃取或固相萃取柱萃取样品中的氯代苯氧羧酸类除草剂和麦草畏。萃取液用五氟苄基溴进行衍生化，衍生物经浓缩、定容后，经气相色谱分离，质谱检测器检测。通过保留时间和特征离子定性，内标法定量。

5.3 干扰和消除

在推荐的仪器条件下，如衍生物具有相同保留时间，可通过质谱检测辅助定性离子或全扫描质谱图与 NIST 谱库比对来加以区别定性，其它共流出峰，通常可以经质谱对离子丰度分析，排除干扰峰，通过选取不同定量离子来准确定量。基质中其它在质谱上产生杂质峰的有机物，可通过净化措施减弱。

5.4 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不含目标化合物的蒸馏水或纯水。

5.4.1 二氯甲烷 (CH_2Cl_2)：色谱纯。

5.4.2 丙酮 (CH_3COCH_3)：色谱纯。

5.4.3 正己烷 (C_6H_{14})：色谱纯。

5.4.4 甲醇 (CH_3OH)：色谱纯。

5.4.5 磷酸 (H_3PO_4)： $\rho=1.87\text{ g/mL}$ ，分析纯。

5.4.6 硫酸 (H_2SO_4)： $\rho=1.84\text{ g/mL}$ ， $w\in[95.0\%, 98.0\%]$ ，优级纯。

5.4.7 乙酸 (CH_3COOH)： $\rho=1.87\text{ g/mL}$ ，分析纯。

5.4.8 氢氧化钠 (NaOH)： $w\geq 98.0\%$ ，优级纯。

5.4.9 氯化钠 (NaCl)，分析纯。

使用前置于马弗炉中于 400 $^{\circ}\text{C}$ 灼烧 4 h，冷却后装入具塞磨口玻璃瓶密封，于干燥器中贮存。

5.4.10 无水硫酸钠 (Na_2SO_4)，分析纯。

使用前置于马弗炉中于 400 $^{\circ}\text{C}$ 灼烧 4 h，冷却后用丙酮 (5.4.2) 覆盖住固体，调成糊状，每 500 g 无水硫酸钠加入 0.5 mL 硫酸 (5.4.6)，搅拌均匀，50 $^{\circ}\text{C}$ ~60 $^{\circ}\text{C}$ 烘干除去有机溶剂。冷却后取 1 g 酸化的无水硫酸钠溶于 5 mL 水中，测其 pH <4 即符合条件。将酸化好的无水硫酸钠装入具塞磨口玻璃瓶中密封，于干燥器中贮存。

根据文献《预衍生化-气相色谱-质谱法测定水中酸性除草剂》所述，即使优级纯无水

硫酸钠中也会含有微量的氢氧化钠，酸性除草剂用未酸化的硫酸钠脱水就会发生酸碱反应，导致目标化合物的回收率降低。

5.4.11 五氟苄基溴 ($C_7H_2BrF_5$) : $w=99.0\%$ 。

5.4.12 无水碳酸钾 (K_2CO_3) , 分析纯。

5.4.13 二氯甲烷-乙酸混合溶液: 100+1。

用二氯甲烷 (5.4.1) 和乙酸 (5.4.7) 按 100:1 体积比混合。

5.4.14 氢氧化钠溶液: $c(NaOH)=6\text{ mol/L}$ 。

称取 24.0 g 氢氧化钠 (5.4.8) 溶于水中并定容至 100 mL。

5.4.15 五氟苄基溴溶液: $\rho=30\text{ mg/mL}$ 。

称取 3.0 g 五氟苄基溴 (5.4.11) 溶于丙酮 (5.4.2) 中并定容至 100 mL。

注: 每个样品衍生时所用五氟苄基溴溶液体积为 300 μL , 可根据实际情况减少配置体积。

5.4.16 碳酸钾溶液: $\rho=100\text{ mg/mL}$ 。

称取 10.0 g 无水碳酸钾 (5.4.12) 溶于水中并定容至 100 mL。

5.4.17 氯代苯氧羧酸类除草剂和麦草畏标准贮备液: $\rho=1000\text{ }\mu\text{g/mL}$ 。

市售有证标准溶液, 以丙酮为溶剂, 按照标准溶液证书要求保存, 使用时应恢复至室温并摇匀。

5.4.18 氯代苯氧羧酸类除草剂和麦草畏标准使用液: $\rho=100\text{ }\mu\text{g/mL}$ 。

用丙酮 (5.4.2) 稀释氯代苯氧羧酸类除草剂和麦草畏标准贮备液 (5.4.17), 于 4 $^{\circ}\text{C}$ 以下冷藏、避光、密封保存, 保存期为 60 d。

参考《水质 6 种苯氧羧酸类除草剂和麦草畏的测定 液相色谱法》(HJ 1267-2022) 保存条件和时间。

5.4.19 内标标准贮备液: $\rho=2000\text{ }\mu\text{g/mL}$ 。

选择对三联苯- d_{14} 作为内标。市售有证标准溶液, 按照标准溶液证书要求保存, 使用时应恢复至室温并摇匀。

5.4.20 内标标准使用液: $\rho=200\text{ }\mu\text{g/mL}$ 。

用正己烷 (5.4.3) 稀释内标标准贮备液 (5.4.19), 于 4 $^{\circ}\text{C}$ 以下冷藏、避光、密封保存。

5.4.21 十氟三苯基磷标准贮备液 (DFTPP): $\rho=1000\text{ }\mu\text{g/mL}$ 。

市售有证标准溶液, 按照标准溶液证书要求保存, 使用时应恢复至室温并摇匀。

5.4.22 十氟三苯基磷标准使用液 (DFTPP): $\rho=50.0\text{ }\mu\text{g/mL}$ 。

用二氯甲烷 (5.4.1) 稀释十氟三苯基磷标准贮备液 (5.4.21)。

5.4.23 固相萃取柱: 填料为十八烷基硅氧烷 (C_{18} 柱, 500 mg/6 mL)、二乙烯苯和 N-乙基吡咯烷酮共聚物 (HLB 柱, 500 mg/6 mL), 或其他等效固相萃取柱。

固相萃取柱的选择详见 5.7.4.4。

5.4.24 氩气: 纯度 $\geq 99.999\%$ 。

5.4.25 氮气: 纯度 $\geq 99.9\%$ 。

5.5 仪器和设备

5.5.1 样品瓶：1000 mL 棕色具塞磨口玻璃瓶或具有聚四氟乙烯衬垫瓶盖的棕色螺口玻璃瓶。

5.5.2 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。

5.5.3 色谱柱：石英毛细管色谱柱，长 30 m，内径 0.25 mm，膜厚 0.25 μm ，固定相为 5% 苯基-95% 二甲基聚硅氧烷，或其他等效毛细管色谱柱。

5.5.4 浓缩装置：氮吹仪、定量浓缩仪、K-D 浓缩仪或具有同等性能的设备。

5.5.5 固相萃取装置：手动或自动，流速可调节。

5.5.6 玻璃分液漏斗：1000 mL，具聚四氟乙烯旋塞。

5.5.7 水浴锅。

5.5.8 一般实验室常用仪器和设备。

5.6 样品

5.6.1 样品的采集

按照 GB 17378.3、HJ 91.1、HJ 91.2、HJ 164 和 HJ 442.3 的相关规定采集样品。

样品采集后，于 4 $^{\circ}\text{C}$ 下冷藏、避光运输、保存，7 d 内完成萃取。

编写依据如下：

地表水样品的采集参照《地表水环境质量监测技术规范》(HJ 91.2-2022) 的相关规定执行，地下水样品的采集参照《地下水环境监测技术规范》(HJ 164-2020) 的相关规定执行，生活污水和工业废水样品的采集参照《污水监测技术规范》(HJ 91.1-2019) 的相关规定执行，海水样品的采集参照《海洋监测规范 第 3 部分：样品采集、贮存与运输》(GB 17378.3-2007) 和《近岸海域环境监测技术规范 第三部分 近岸海域水质监测》(HJ 442.3-2020) 的相关规定执行。

具体各技术文件中相关规定如下：

《地表水环境质量监测技术规范》(HJ 91.2-2022) 中规定：“4.2.4.5 特殊样品：c) 采集溶解氧、五日生化需氧量、硫化物和有机物等项目水样时，水样应注满样品瓶，液面之上不留空间，使用标准分析方法规定的专用保存容器；4.2.5.1 水样运输前，应将样品瓶的外（内）盖盖紧，需要冷藏保存的样品应按照国家标准分析方法要求保存，并在运输过程中确保冷藏效果”。

《地下水环境监测技术规范》(HJ 164-2020) 中规定：“6.3.5 样品采集：采集 SVOCs 水样时出水口流速要控制在 0.2 L/min~0.5 L/min，其他监测项目样品采集时应控制出水口流速低于 1 L/min，如果样品在采集过程中水质易发生较大变化时，可适当加大采样流速”；“7.1.1 样品采集后应尽快运送实验室分析，并根据监测目的、监测项目和监测方法的要求，按附录 D 的要求在样品中加入保存剂；7.1.2 样品运输过程中应避免日光照射，并置于 4 $^{\circ}\text{C}$ 冷藏箱中保存，气温异常偏高或偏低时还应采取适当保温措施；7.1.3 水样装箱前应将水样容器内外盖盖紧，对装有水样的玻璃磨口瓶应用聚乙烯薄膜覆盖瓶口并用细绳将瓶塞

与瓶颈系紧”。

《污水监测技术规范》(HJ 91.1-2019) 中规定:“6.5.5 对不同的监测项目选用的容器材质、加入的保存剂及其用量、保存期限和采集的水样体积等,须按照监测项目的分析方法要求执行;如未明确要求,可按照附表 A 执行:除草剂类, G 为硬质玻璃容器,加入抗坏血酸 0.01~0.02 g 除去残余氯, 0~5℃冷藏,避光”。

《海洋监测规范 第 3 部分:样品采集、贮存与运输》(GB 17378.3-2007) 中规定:“4.12.1 样品容器的材质选择:玻璃质容器适合于有机化合物和生物样品的贮存”。“4.12.3 水质样品的固定与贮存:水质样品的固定通常采用冷冻和酸化后低温冷藏两种方法”。

《近岸海域环境监测技术规范 第三部分 近岸海域水质监测》(HJ 442.3-2020) 中规定:“4.1.1 容器的选择 b) 常用玻璃质容器适合于有机化合物和生物品种样品的贮存”。“4.3.2 样品保存方法:水样的保存方法根据项目保存要求可采用冷藏法、冷冻法、容器充满法和化学法等方法”。

5.6.2 样品的保存

关于样品的保存时间,国内外现有方法标准中,美国 EPA 515 和 EPA 555 规定水样可冷藏保存 14 d。EPA 615 规定水样冷藏保存 7 d。《水质 苯氧羧酸类除草剂的测定 液相色谱/串联质谱法》(HJ 770-2015) 和 ISO 15913-2000 方法,规定水样 0℃~4℃避光保存, 3 d 内分析完毕。《水质 15 种氯代除草剂的测定 气相色谱法》(HJ 1070-2019) 规定样品采集后立即用盐酸溶液调节 pH 值≤2, 4℃冷藏、避光保存, 7 d 内完成萃取。《水质 6 种苯氧羧酸类除草剂和麦草畏的测定 液相色谱法》(HJ 1267-2022) 规定样品采集后, 4℃冷藏、避光保存, 7 d 内完成萃取。

本标准选取地表水样品 (pH=8.52), 水样中 6 种氯代苯氧羧酸类除草剂和麦草畏的加标浓度为 10.0 µg/L, 4℃冷藏避光贮存, 研究保存时间对加标回收率的影响, 从而确定适合的样品保存时间, 结果见表 8 和图 4。

试验结果表明:地表水样品采样后 24 h 内测定, 7 种目标化合物的回收率在 86.8%~97.0%之间。第 3 d~第 15 d, 7 种目标化合物的回收率相对变化不大, 总体回收率在 86.4%~116%之间。第 17 d 时, 麦草畏的加标回收率为 73.1%, 较第 0 d 下降 15.8%, 其他 6 种氯代苯氧羧酸化合物回收率在 95.8%~102%之间, 变化不大。第 19 d 时, 麦草畏的加标回收率为 81.1%, 较第 0 d 下降 6.7%, 其他 6 种氯代苯氧羧酸化合物回收率在 89.1%~103%之间, 比较稳定。因此, 样品在 4℃下冷藏、避光保存 15 天, 7 种目标化合物比较稳定。

结合实际监测情况和技术审查会专家意见, 与标准《水质 15 种氯代除草剂的测定 气相色谱法》(HJ 1070-2019) 和《水质 6 种苯氧羧酸类除草剂和麦草畏的测定 液相色谱法》(HJ 1267-2022) 样品保存时间保持一致, 本标准最终确定的样品保存条件为: 4℃下冷藏、避光保存, 7 d 内完成萃取。

表 8 样品保存时间研究 ($\rho=10.0 \mu\text{g/L}$)

保存 时间	回收率 (%)													
	麦草畏		MCPA		2,4-DP		2,4-D		2,4,5-TP		2,4,5-T		2,4-DB	
第 0 天	86.3	86.8	95.4	96.3	96.6	96.2	90.2	92.5	98.4	97.0	83.0	89.3	94.4	94.7
	87.2		97.1		95.8		94.7		95.5		95.6		95.0	
第 3 天	86.3	91.2	101	102	102	102	100	99.2	103	102	101	99.8	105	101
	96.0		102		102		98.4		101		98.5		97.4	
第 5 天	81.4	86.4	101	105	101	105	101	106	104	109	100	106	105	110
	91.3		110		109		111		114		111		116	
第 7 天	88.5	86.8	107	106	108	106	108	107	111	110	107	106	108	108
	85.0		105		105		106		108		104		107	
第 9 天	91.5	88.8	109	106	109	105	107	103	111	107	103	99.4	107	104
	86.1		102		101		99.4		103		95.8		102	
第 11 天	87.1	90.6	106	112	104	112	102	110	104	116	97.4	107	104	110
	94.0		118		121		118		128		116		117	
第 13 天	93.1	93.3	110	111	110	110	107	107	110	110	108	108	110	110
	93.4		112		109		107		109		108		109	
第 15 天	97.3	92.1	117	112	115	110	112	106	114	110	112	108	108	106
	86.8		107		105		101		105		104		103	
第 17 天	76.5	73.1	98.3	97.4	97.6	96.8	95.6	98.3	101	102	97.7	98.1	102	95.8
	69.6		96.5		95.9		101		103		98.5		89.6	
第 19 天	83.0	81.1	103	102	100	99.7	99.3	100	103	103	94.8	95.4	95.9	89.1
	79.1		102		99.3		101		103		95.9		82.3	

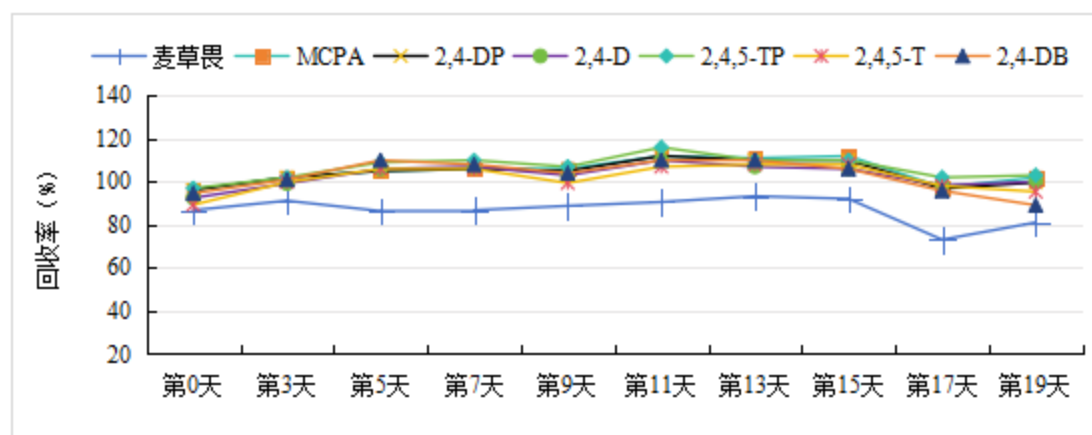


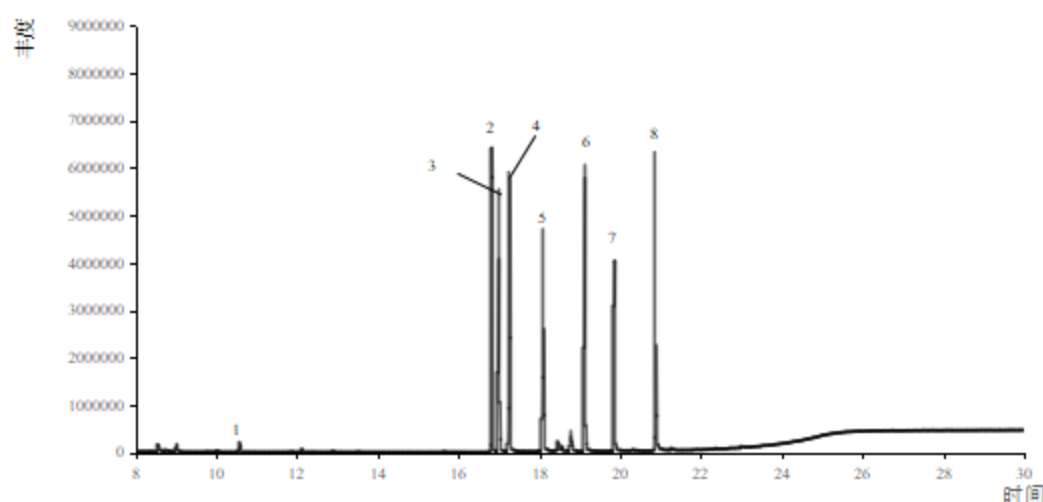
图 4 地表水样品回收率变化-保存时间图

5.7 分析步骤

5.7.1 气相色谱-质谱参数设置和优化

本标准编制组确定选用的石英毛细管色谱柱规格为：30 m（柱长）×250 μm （内径）×0.25 μm （膜厚）（5%二苯基-95%二甲基聚硅氧烷）。

确定好选用的色谱柱后，本标准编制组对仪器参数进行优化。参考《水质 15 种氯代除草剂的测定 气相色谱法》（HJ 1070-2019）方法推荐的色谱条件（详见表 9）进行试验，得到目标化合物的总离子流图见图 5。由图 5 可以看出，在标准 HJ 1070-2019 方法推荐的色谱条件下，所有目标化合物-五氟苄基溴衍生物及原内标化合物都能实现很好的分离；但目标峰出峰时间较晚，分析时间较长，约为 30 min。



1——DBOB（原内标）；2——麦草畏-PFB；3——MCPA-PFB；4——2,4-DP-PFB；5——2,4-D-PFB；6——2,4,5-TP-PFB；7——2,4,5-T-PFB；8——2,4-DB-PFB。

图 5 HJ 1070 方法推荐色谱条件下化合物总离子流图（Scan 模式， $\rho=10.0 \mu\text{g/mL}$ ）

因此，在此基础上进行条件优化，开题论证会前最终推荐仪器的气相色谱参数设置详见表 9，6 种氯代苯氧羧酸类除草剂和麦草畏衍生物与原内标 DBOB 的总离子流色谱图（Scan 模式）分别见图 5。可以看出，在初步优化后，所有化合物均能完全分离，且分析时间缩短至 18 min。

开题论证会后，经试验验证更换内标化合物为对三联苯- d_{14} ，仪器条件在原有的试验基础上进行优化。本标准最终推荐的仪器参数设置详见表 9，内标化合物、氯代苯氧羧酸类除草剂衍生物和麦草畏衍生物（如麦草畏五氟苄基溴衍生物简称为麦草畏-PFB）的主要特征离子参见表 10，6 种氯代苯氧羧酸类除草剂衍生物和麦草畏衍生物的总离子流色谱图（Scan 模式和 SIM 模式）分别见图 8 和图 6。

由于各家实验室条件都不尽相同，不同品牌仪器、色谱柱等的性能或规格也存在差异。因此，本标准中的气相色谱参数为推荐条件，实验室可根据自身条件对气相色谱条件适当

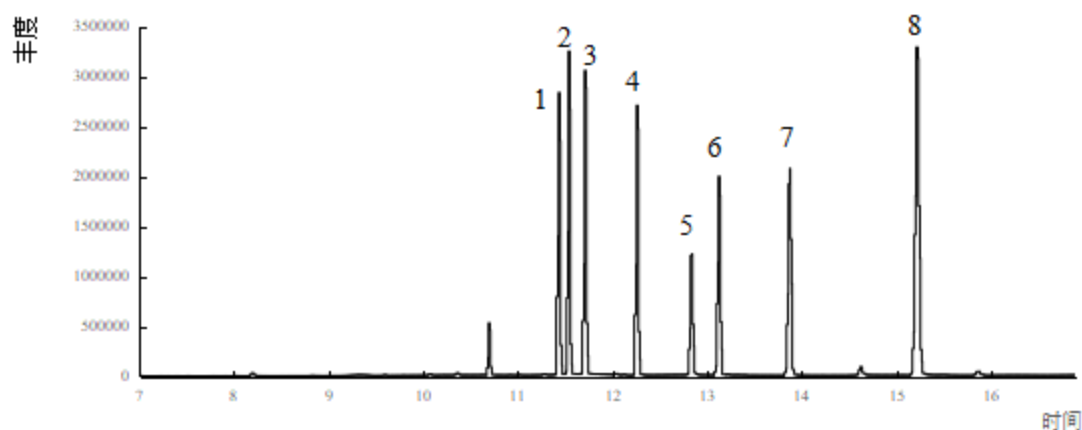
修改，只要能满足本标准的各项方法特性指标要求，应可被接受。

表 9 HJ 1070 方法与本标准方法仪器参数对比

仪器参数	HJ 1070-2019	本实验室更换内标化合物前	本标准现推荐参数
进样口温度 (°C)	250	250	250
进样方式	不分流进样	不分流进样	不分流进样
载气	氮气	氮气	氮气
柱流量 (mL/min)	1.0	1.0	1.0
进样量 (μL)	1.0	1.0	1.0
柱箱升温程序	80 °C 保持 2 min，以 30 °C /min 升温至 170 °C，保持 5 min，再以 10 °C /min 升温至 200 °C，保持 2 min，再以 10 °C /min 升温至 300 °C，保持 5 min	120 °C，以 10 °C /min 升温至 270 °C 并保持 3 min	120 °C，以 10 °C /min 升温至 240 °C 并保持 5 min
其他参数	检测器：ECD，温度 300 °C； 尾吹气流量：300 mL/min	质谱参考条件为：电子轰击 (EI) 源；离子化能量：70 eV；离子源温度：200 °C；传输线温度：280 °C；溶剂延迟：6 min；扫描模式：选择离子扫描 (SIM)	质谱参考条件为：电子轰击 (EI) 源；离子化能量：70 eV；离子源温度：230 °C；传输线温度：280 °C；溶剂延迟：7 min；扫描模式：选择离子扫描 (SIM)

表 10 内标化合物、氯代苯氧羧酸类除草剂衍生物和麦草畏衍生物主要特征离子

序号	化合物名称	定量离子 (m/z)	辅助定性离子 (m/z)
1	麦草畏-PFB	400	189, 203, 181
2	MCPA-PFB	380	141, 125, 181
3	2,4-DP-PFB	414	162, 189, 181
4	2,4-D-PFB	400	175, 145, 181
5	对三联苯- d_{14} (内标化合物)	244	122, 245, 243
6	2,4,5-TP-PFB	448	196, 223, 181
7	2,4,5-T-PFB	209	211, 434, 181
8	2,4-DB-PFB	267	162, 182, 181



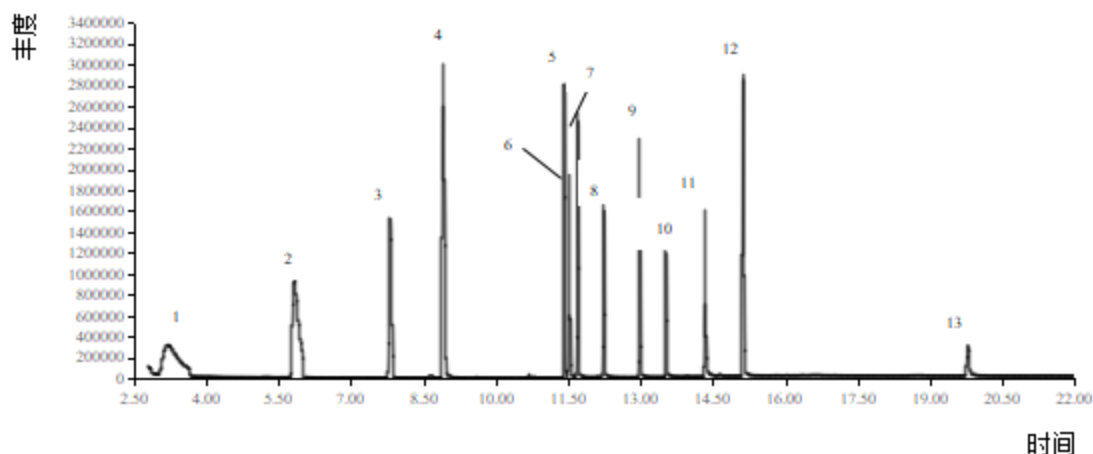
1——麦草畏-PFB；2——MCPA-PFB；3——2,4-DP-PFB；4——2,4-D-PFB；5——对三联苯- d_{14} （内标）；6——2,4,5-TP-PFB；7——2,4,5-T-PFB；8——2,4-DB-PFB。

图6 氯代苯氧羧酸类除草剂和麦草畏衍生物的总离子流色谱图（SIM 模式， $\rho=5.0 \mu \text{g/mL}$ ）

5.7.2 内标化合物的选择

关于内标化合物，需在样品中不含有，且不与待测组分发生化学作用；峰位尽可能与待测组分的峰位靠近，但能与待测组分完全分开。根据文献^[4,36~37]，多选择八氟联苯或4,4'-二溴八氟联苯（DBOB）作为内标化合物。从结构分析，八氟联苯在非极性色谱柱上的出峰时间比 DBOB 更早，DBOB 的出峰时间相对更接近目标化合物。分析半挥发性有机物和有机氯农药等化合物时，常用多环芳烃同位素作为内标化合物。因此，本标准编制组开题论证前选择了 DBOB、萘- d_8 、苊- d_{10} 、菲- d_{10} 、蒽- d_{12} 和芘- d_{12} 等 6 种常用的内标化合物进行比较，目标化合物和内标化合物的总离子流图见图 7。

试验结果表明，从保留时间和分离效果来看，DBOB、菲- d_{10} 和蒽- d_{12} 保留时间均接近目标化合物，并可以与目标化合物完全分离。因此，开题论证前本实验室选择 DBOB 作为内标化合物，也可选择菲- d_{10} 、蒽- d_{12} 等其他化合物作为内标化合物。

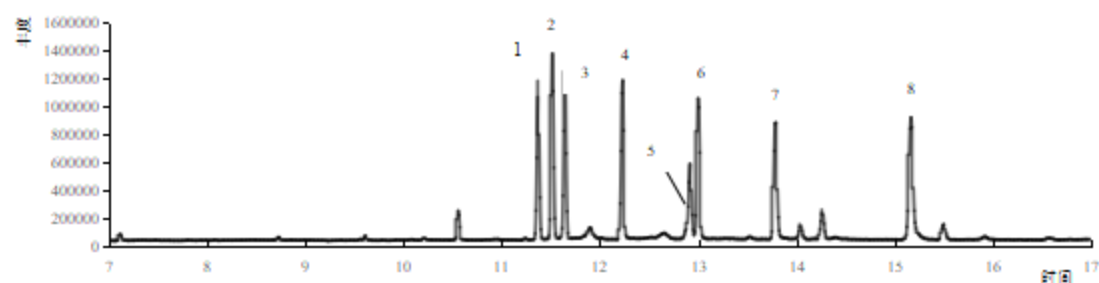


1——莠- d_8 ；2——苄- d_{10} ；3——4,4'-二溴八氟联苯；4——菲- d_{10} ；5——麦草畏衍生物；6——MCPA衍生物；7——2,4-DP衍生物；8——2,4-D衍生物；9——2,4,5-TP衍生物；10——2,4,5-T衍生物；11——2,4-DB衍生物；12——苊- d_{12} ；13——苊- d_{12} 。

图 7 氯代苯氧羧酸类除草剂和麦草畏衍生物与不同内标化合物总离子流色谱图

但通过图 7 不难看出，所尝试的 6 种内标化合物中，有 4 种出峰时间早于所有目标化合物的出峰时间，2 种晚于所有目标化合物的出峰时间。开题论证会时，专家推荐对三联苯- d_{14} 作为内标化合物。本标准编制组在开题论证会后选择对三联苯- d_{14} 作为内标化合物进行试验，目标化合物和对三联苯- d_{14} 内标化合物的总离子流图见图 8。

试验结果表明，对三联苯- d_{14} 出峰时间位于目标化合物中间位置，并可以与目标化合物完全分离。因此，本实验室选择对三联苯- d_{14} 作为内标化合物。



1——麦草畏-PFB；2——MCPA-PFB；3——2,4-DP-PFB；4——2,4-D-PFB；5——对三联苯- d_{14} （内标）；6——2,4,5-TP-PFB；7——2,4,5-T-PFB；8——2,4-DB-PFB。

图 8 氯代苯氧羧酸类除草剂和麦草畏衍生物与对三联苯- d_{14} 的总离子流色谱图（Scan 模式， $\rho=5.0 \mu\text{g/mL}$ ）

5.7.3 衍生化条件的优化

文献资料显示，由于氯代苯氧羧酸类除草剂分子量大、沸点较高、极性较强，使用气相色谱-质谱法检测时，均需经过衍生化来提高检测的灵敏度。文献中使用的衍生化试剂多种多样。

ISO 和 EPA 方法中大多使用重氮甲烷或者三甲基硅烷化重氮甲烷进行衍生反应；虽然重氮烷烃衍生反应速度快、效率高，但重氮甲烷毒性大、致癌、易爆，安全性差，不易掌握。EPA 8151A 和《水质 15 种氯代除草剂的测定 气相色谱法》(HJ 1070-2019) 规定使用五氟苄基溴进行衍生反应；五氟苄基溴衍生效率也较高，反应时间较前者长，反应条件易于控制。基于稳定性和安全性考虑，本标准选用五氟苄基溴对目标化合物进行衍生，衍生原理见图 9。

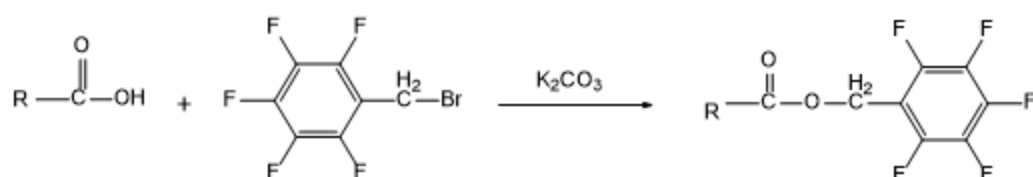


图 9 五氟苄基溴衍生反应原理

本标准参考《水质 15 种氯代除草剂的测定 气相色谱法》(HJ 1070-2019) 中衍生化条件，并在其基础上采用正交试验法对衍生化反应条件进行优化，正交试验设计的因素水平表见表 11，试验设计和结果见表 12。

表 11 正交试验因素水平表

水平	因素			
	衍生剂用量 (μL)	催化剂用量 (μL)	反应温度 (°C)	反应时间 (h)
1	100	10	室温	2
2	200	20	40	3
3	300	30	60	4

表 12 正交试验结果

试验号	衍生剂用量 (μL)	催化剂用量 (μL)	反应温度 (°C)	反应时间 (h)	试验结果 (各目标化合物与内标化合物响应比之和)
1	100	10	室温	2	16.0
2	100	20	40	3	60.5
3	100	30	60	4	66.0
4	200	10	40	4	79.8
5	200	20	60	2	33.0
6	200	30	室温	3	42.1
7	300	10	60	3	77.4
8	300	20	室温	4	55.5
9	300	30	40	2	95.8
T_1	142.5	173.2	113.6	144.8	/
T_2	154.9	149.0	236.1	180.0	
T_3	228.7	203.9	176.4	201.3	
$\bar{x}_1$	47.5	57.7	37.9	48.3	

续表

试验号	衍生剂用量 (μL)	催化剂用量 (μL)	反应温度 ($^{\circ}\text{C}$)	反应时间 (h)	试验结果 (各目标化合物与内标化合物响 应比之和)
$\bar{x}_2$	51.6	49.7	78.7	60.0	/
$\bar{x}_3$	76.2	68.0	58.8	67.1	
R	28.7	18.3	40.8	18.8	
注: T : 各因素同一水平实验指标之和; $\bar{x}$: 各因素同一水平实验指标的平均数; R : 极差。					

正交试验结果表明, 衍生化反应的最优条件为: 五氟苄基溴溶液 ($\rho=30 \text{ mg/mL}$) 的加入量为 $300 \mu\text{L}$, 催化剂碳酸钾溶液 ($\rho=100 \text{ mg/mL}$) 的加入量为 $30 \mu\text{L}$, 衍生化反应的温度为 40°C , 反应时间为 4 h 。由正交试验结果还可以看出, 对于该衍生反应, 反应温度是重要因素, 反应过程中要注意保持反应温度恒定, 反应时间为次要因素。因此, 为节省分析时间, 又比较了衍生时间分别为 1 h 、 2 h 、 3 h 和 4 h 时目标化合物与内标化合物的响应比值, 结果见表 13 和图 10。试验结果表明, 衍生时间少于 2 h 时, 衍生化反应还未达到相对平衡; 衍生时间 3 h 以上时, 衍生化反应到相对平衡, 3 h 和 4 h 时目标化合物与内标化合物的响应比值差别不大。

综上所述, 本标准采用的衍生化反应的条件为: 五氟苄基溴溶液 ($\rho=30 \text{ mg/mL}$) 的加入量为 $300 \mu\text{L}$, 催化剂碳酸钾溶液 ($\rho=100 \text{ mg/mL}$) 的加入量为 $30 \mu\text{L}$, 衍生化反应的温度为 40°C , 反应时间为 3 h , 反应过程中要注意保持反应温度恒定。

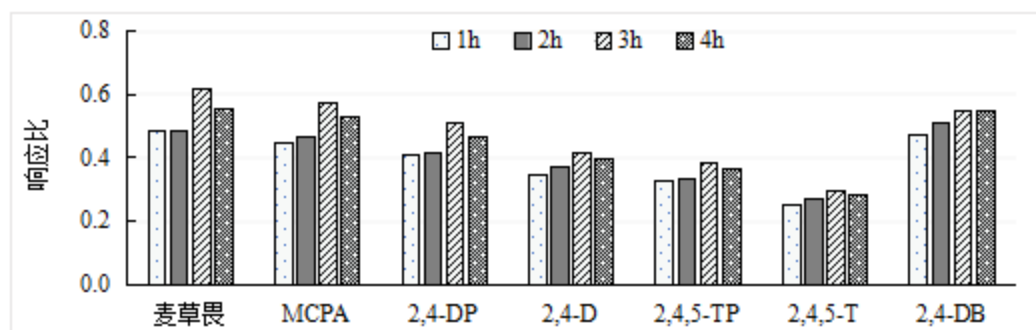


图 10 衍生时间对反应的影响

表 13 衍生时间影响

序号	目标化合物	响应比			
		衍生 1 h	衍生 2 h	衍生 3 h	衍生 4 h
1	麦草畏	0.488	0.485	0.619	0.557
2	MCPA	0.447	0.465	0.574	0.526
3	2,4-DP	0.407	0.413	0.513	0.469
4	2,4-D	0.348	0.369	0.419	0.398
5	2,4,5-TP	0.326	0.336	0.381	0.364
6	2,4,5-T	0.253	0.269	0.293	0.286
7	2,4-DB	0.475	0.510	0.546	0.548

5.7.4 样品制备

样品制备分为两种情况,如果需要测定样品中目标除草剂不同型剂的总量时,样品应先水解,将不同型剂的除草剂转化为相应的盐类化合物,然后进行萃取。如果只测定以酸类和盐类形式存在的目标除草剂,样品可直接萃取。

5.7.4.1 样品水解

氯代苯氧羧酸类除草剂在实际应用时一般是将苯氧羧酸的原药生成酯类或盐类,但其酯类化合物不稳定,易水解成相应的盐类化合物,如要测定水中氯代苯氧羧酸类除草剂的总量,需加碱将苯氧羧酸的酯类化合物水解成相应的盐类化合物。ISO 15913-2000、EPA 515 和 EPA 555 均描述样品的水解过程为:用 NaOH 溶液调节水样 pH=12 水解 1 h; EPA 8151A 水解时间调整为 1 h~2 h。《水质 15 种氯代除草剂的测定 气相色谱法》(HJ 1070-2019)水解过程为:用 NaOH 溶液调节水样 pH $\geq$ 12,静置水解 1 h。《水质 6 种苯氧羧酸类除草剂和麦草畏的测定 高效液相色谱法》(HJ 1267-2022)编制说明中,考察了在碱性条件 (pH $\geq$ 12),2,4-滴丁酯和 MCPA-2-乙基己基酯放置不同时间的水解效率;试验结果表明:水解时间对 2 种苯氧羧酸类酯农药的转化率影响不大,在碱性条件 (pH $\geq$ 12) 下水解 1 h,水样中 2,4-滴丁酯的转化率在 90% 以上, MCPA-2-乙基己基酯的转化率在 80% 左右。因此,《水质 6 种苯氧羧酸类除草剂和麦草畏的测定 高效液相色谱法》(HJ 1267-2022)水解过程为:用 NaOH 溶液调节水样 pH $\geq$ 12,静置水解 1 h。

综上所述,本标准编制组参考《水质 15 种氯代除草剂的测定 气相色谱法》(HJ 1070-2019)和《水质 6 种苯氧羧酸类除草剂和麦草畏的测定 高效液相色谱法》(HJ 1267-2022),样品的水解过程为:取 500 mL 样品于玻璃分液漏斗中,用氢氧化钠溶液调节样品 pH 值 $\geq$ 12,摇匀后静置 1 h,进行水解。

水解是可选步骤,如果需要测定样品中目标除草剂不同型剂的总量时,样品应先水解,将不同型剂的除草剂转化为相应的盐类化合物,然后进行萃取。如果只测定以酸类和盐类形式存在的目标除草剂,样品可直接萃取。

5.7.4.2 净化

较为清洁地表水、地下水、海水等样品可不净化直接取 500 mL 进行液液萃取或固相萃取。对于基体复杂的样品,应采用碱性水溶液反萃取法净化后进行液液萃取。工业废水或其他目标物浓度较高的样品,应将样品进行稀释后萃取。

(1) 碱性水溶液反萃取法净化

EPA 8151A 采用酸碱净化法对样品进行净化处理。取 1 L 样品于分液漏斗中,用 NaOH 溶液调节 pH=12,室温下静置 1 h,期间进行周期性振摇,进行水解;然后加入 60 mL 二氯甲烷萃取 1 次,重复萃取 1 次,弃去二氯甲烷相,进行净化。

《水质 15 种氯代除草剂的测定 气相色谱法》(HJ 1070-2019)采用酸碱净化法对样品进行净化处理。取 500 mL 样品于分液漏斗中,用 NaOH 溶液调节 pH $\geq$ 12,室温下静置 1 h,进行水解;然后加入 30 mL 二氯甲烷萃取 10 min,静置 15 min,待两相分层后,弃去二氯甲烷相;重复萃取 1 次,弃去二氯甲烷相,进行净化。

《水质 6 种苯氧羧酸类除草剂和麦草畏的测定 高效液相色谱法》(HJ 1267-2022) 编制说明中指出, 由于苯氧羧酸类除草剂属于酸性化合物, 在 $\text{pH} \geq 12$ 的情况下不能被萃取, 而一些碱中性的化合物如多环芳烃和酞酸酯类化合物在此条件下可以被萃取, 从而消除干扰。对于较清洁的水, 则不需要进行此步操作。

因此, 本标准参考《水质 15 种氯代除草剂的测定 气相色谱法》(HJ 1070-2019) 的净化方法, 对基体复杂的样品进行净化处理。取城市中水为主的地表水加标样品 ($\rho=10.0 \mu\text{g/L}$) 500 mL 于分液漏斗中, 用 6 mol/L NaOH 溶液调节 $\text{pH} \geq 12$, 立即加入 30 mL 二氯甲烷, 振荡萃取 10 min (萃取时注意释放压力), 静置 15 min, 待两相分层后, 弃去二氯甲烷相; 重复萃取 1 次, 弃去二氯甲烷相, 进行净化。净化后的水样用液液萃取的前处理方式萃取, 浓缩, 衍生化后浓缩测定。样品经酸碱净化和未净化的加标回收率结果见表 14 和图 11。样品未净化, 7 种目标化合物回收率范围为 81.9%~85.5%; 样品经过净化后, 7 种目标化合物回收率范围为 78.6%~87.2%; 净化后麦草畏、MCPA、2,4-DP 和 2,4-D 回收率略有降低, 分别下降 6.8%、2.6%、1.0%和 3.2%; 2,4,5-TP、2,4,5-T 和 2,4-DB 回收率略有上升, 分别上升 1.0%、1.2%和 2.0%。

样品经酸碱净化和未净化的总离子流图见图 12, 样品实物图见图 13。由图 13 可以看出, 净化后样品颜色变浅; 图 12 全扫描总离子流图显示净化后基线较低, 且保留时间 9.70 min (邻苯二甲酸异丁酯) 和 10.65 min (邻苯二甲酸正丁酯) 左右两处杂质峰的响应显著降低。

综上所述, 水样净化步骤能够降低杂质峰的干扰, 又不会使目标化合物损失很多, 能满足方法要求。因此, 采用液液萃取方法处理基体复杂的样品时, 应采用酸碱净化法对样品进行净化, 详细步骤见 5.7.5.2。

表 14 样品净化前后回收率对比 ($\rho=10.0 \mu\text{g/L}$)

序号	化合物名称	净化后回收率 (%)			未净化回收率 (%)		
		结果 1	结果 2	均值	结果 1	结果 2	均值
1	麦草畏	77.5	79.7	78.6	82.9	85.7	84.3
2	MCPA	80.7	82.2	81.5	81.8	85.5	83.7
3	2,4-DP	80.3	81.9	81.1	79.7	84.0	81.9
4	2,4-D	81.6	83.8	82.7	83.3	87.5	85.4
5	2,4,5-TP	83.6	85.7	84.7	81.5	86.3	83.9
6	2,4,5-T	84.5	88.5	86.5	83.9	87.1	85.5
7	2,4-DB	86.5	87.9	87.2	82.7	88.2	85.5

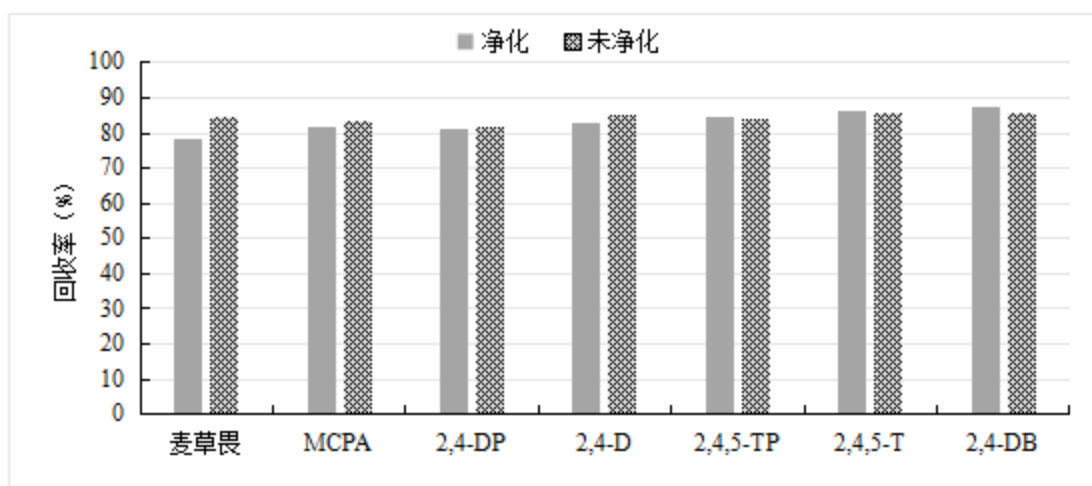
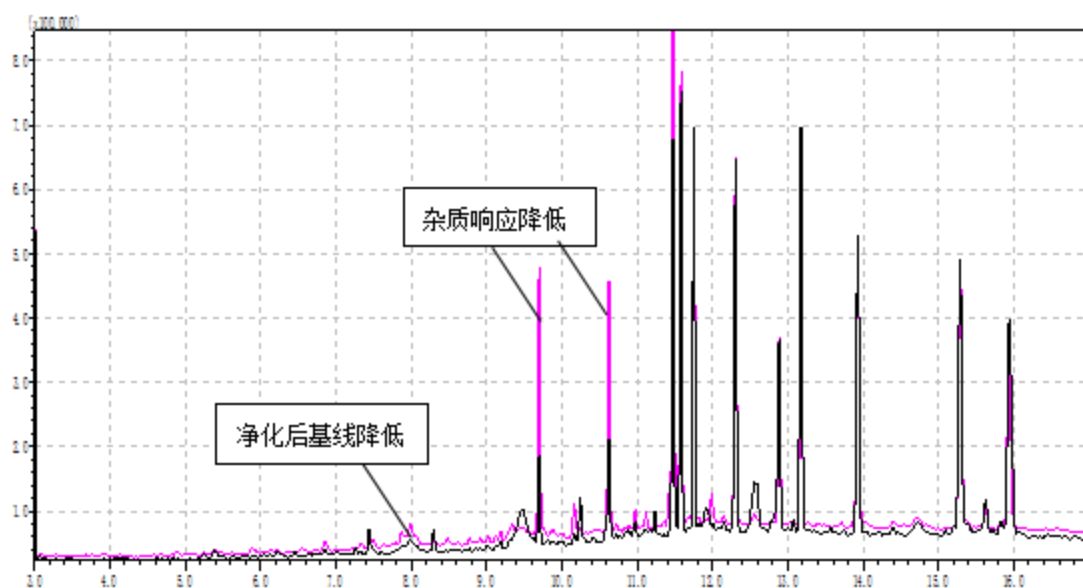


图 11 净化前后回收率对比



红色——未净化总离子流图；黑色——净化后总离子流图。

图 12 净化前后总离子流图 (Scan, $\rho=10.0 \mu\text{g/L}$)

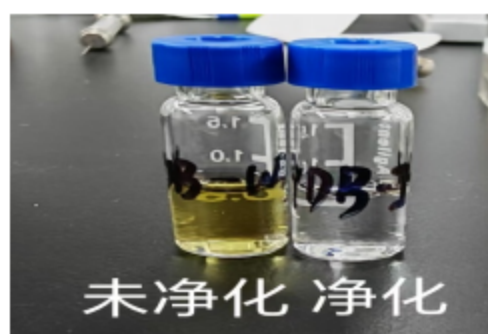


图 13 净化前后样品实物图对比

(2) 衍生后净化

EPA 8151A 中规定可选用五氟苯基溴衍生，衍生后需进行净化，具体步骤为：将衍生液氮吹浓缩至 0.5 mL，用甲苯:正己烷（1:6）溶解至 2 mL；硅胶柱上加入 0.5 cm 高的无水硫酸钠，用 5 mL 正己烷润洗，将样品加入过柱，用甲苯:正己烷（1:6）清洗杂质，弃去溶剂；用 8 mL 甲苯:正己烷（9:1）洗脱，用正己烷定容至 10 mL，待测。

《水质 15 种氯代除草剂的测定 气相色谱法》(HJ 1070-2019) 也选用五氟苯基溴衍生，衍生后净化步骤为：在硅胶柱上方装填 0.5 g 无水硫酸钠。用 5 mL 正己烷润洗硅胶柱；将衍生液加入硅胶柱，用 10 mL 甲苯-正己烷混合溶剂（1+6）淋洗，弃去淋洗液；用 8 mL 正己烷-甲苯混合溶剂（1+9）洗脱，接收全部洗脱液于 10 mL 具塞比色管中，并用正己烷定容至标线，待测。查阅其编制说明发现，衍生后净化可降低多余的衍生剂（五氟苯基溴）响应值，且不会影响目标化合物的回收率。但在本标准条件下未发现多余的衍生试剂峰，且质谱的定性能力更优，因此，参考《水质 酚类化合物的测定 气相色谱-质谱法》(HJ 744-2015)，本标准未进行衍生后净化。

5.7.4.3 液液萃取

(1) 溶剂的选择

通过查阅文献，常用于提取氯代苯氧羧酸类除草剂的溶剂有：甲基叔丁基醚、乙醚、乙酸乙酯和二氯甲烷等。然而，甲基叔丁基醚毒性大、使用不安全，乙醚毒性大、沸点低，乙酸乙酯沸点较高、不易浓缩。《水质 15 种氯代除草剂的测定 气相色谱法》(HJ 1070-2019) 标准编制组比较了甲基叔丁基醚和二氯甲烷作为提取溶剂时目标化合物的回收率，试验结果显示：两者作为提取溶剂目标化合物的回收率都能达到 80% 以上；但由于甲基叔丁基醚毒性大，使用不安全，故选择二氯甲烷为提取溶剂。《水质 6 种苯氧羧酸类除草剂和麦草畏的测定 液相色谱法》(HJ 1267-2022) 标准编制组比较了乙酸乙酯、乙醚和二氯甲烷作为提取溶剂时目标化合物的回收率，试验结果显示：使用二氯甲烷作为萃取溶剂时，麦草畏的回收率稍低，其他 6 种苯氧羧酸类除草剂回收率与乙酸乙酯和乙醚相近；乙醚作为萃取溶剂时，麦草畏的回收率较高，但是乙醚毒性较大；乙酸乙酯作为萃取溶剂，分子量较大，浓缩时耗时长，并且有难闻的气味；故选择二氯甲烷作为液液萃取的溶剂。

因此，本标准在选取萃取溶剂时，参考《水质 15 种氯代除草剂的测定 气相色谱法》(HJ 1070-2019)、《水质 6 种苯氧羧酸类除草剂和麦草畏的测定 液相色谱法》(HJ 1267-2022) 和文献《预衍生化-气相色谱-质谱法测定水中酸性除草剂》，使用二氯甲烷为萃取溶剂。二氯甲烷作为实验室常用的溶剂，密度大于水，对非极性到极性较宽范围化合物都有较好的萃取效率；沸点较低，易于萃取后浓缩和溶剂转换。

综上所述，本标准选择二氯甲烷作为液液萃取的萃取溶剂。

(2) pH 值的选择

氯代苯氧羧酸类除草剂在水中有一定的溶解度，加入一定量的酸，增加水中 H^+ 的浓度，使除草剂以分子状态存在，降低其在水中的溶解度。对于液液萃取水样 pH 值的确定，国内外现行的监测方法规定 pH 值 ≤ 2 。因此，本标准编制组验证水样 pH 值对目标化合物回收率的影响，参数设定为 pH < 2、pH = 4、pH = 6。

具体操作步骤：取 500 mL 空白水样加标 ($\rho=10 \mu\text{g/L}$)，分别用磷酸或氢氧化钠溶液调节 $\text{pH}<2$ ($\text{pH}=1.53$)、 $\text{pH}=4$ ($\text{pH}=4.08$)、 $\text{pH}=6$ ($\text{pH}=6.02$)，用二氯甲烷萃取，五氟苄基溴衍生，考察水样 pH 值对回收率的影响，结果见表 15 和图 14。

试验结果表明，当 pH 值 <2 时，6 种氯代苯氧羧酸类除草剂和麦草畏的回收率明显高于 $\text{pH}=4$ 和 $\text{pH}=6$ 时的回收率。当 pH 值 <2 时，6 种氯代苯氧羧酸类除草剂和麦草畏的回收率范围在 40.9%~98.0%之间，其中 2,4-DB 回收率最高，麦草畏、2,4-D 和 2,4,5-T 回收率较低，需要进一步优化条件提高回收率。

因此，液液萃取前用磷酸调节水样的 pH 值 <2 。

表 15 液液萃取水样 pH 选择试验结果

序号	化合物名称	回收率 (%)		
		$\text{pH}=1.53$	$\text{pH}=4.08$	$\text{pH}=6.02$
1	麦草畏	40.9	2.0	0.9
2	MCPA	82.7	39.1	2.7
3	2,4-DP	85.5	48.7	1.5
4	2,4-D	63.1	20.4	2.5
5	2,4,5-TP	90.0	59.8	5.1
6	2,4,5-T	47.9	25.2	4.1
7	2,4-DB	98.0	72.0	45.8

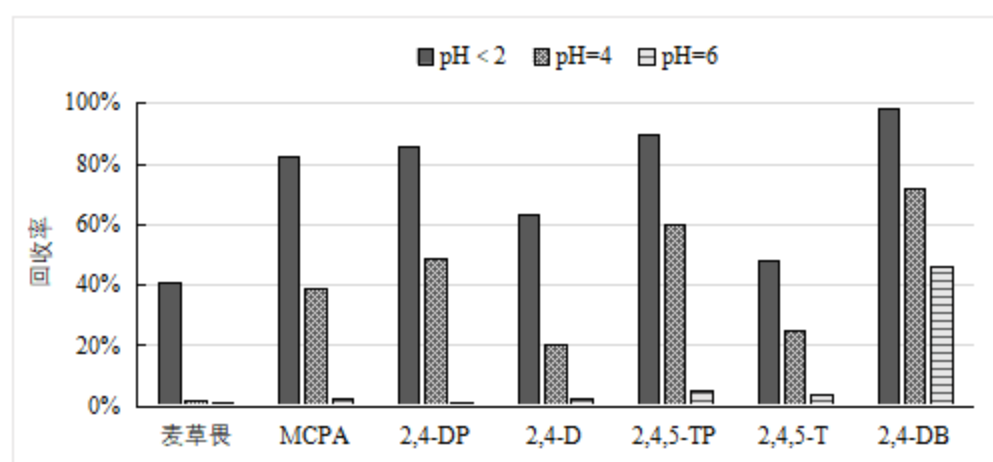


图 14 水样 pH 对液液萃取回收率的影响

(3) NaCl 加入量的优化

加入 NaCl 所产生的盐析效应，能在一定程度上降低氯代苯氧羧酸类除草剂在水中的溶解度。《水质 15 种氯代除草剂的测定 气相色谱法》(HJ 1070-2019) 在液液萃取时加入 10 g NaCl 以进一步降低目标化合物在水中的溶解度。因此，本标准编制组研究了 NaCl 加入量对目标化合物加标回收率产生的影响。

具体操作步骤：取 500 mL 空白水样加标 ($\rho=10 \mu\text{g/L}$)，用磷酸调节 pH 值 <2 ，分别加入 0 g、10 g、30 g、50 g 和 80 g NaCl，用二氯甲烷萃取，五氟苄基溴衍生，考察 NaCl 的

加入量对回收率的影响,结果如表 16 和图 15 所示。

试验结果表明,NaCl 加入量对麦草畏、2,4-D 和 2,4,5-T 的回收率影响较大。当加入 10 g NaCl 时,麦草畏回收率较低为 61.0%,其余目标化合物的回收率均达到 80%以上;当加入 30 g NaCl 时,麦草畏回收率为 79.1%,其余目标化合物的回收率在 94.9%~110%之间;当加入 50 g NaCl 时,所有目标化合物的回收率均能达到 80%以上,在 80.2%~110%之间,其中麦草畏回收率达到 80.2%;加入量为 80 g 时,7 种目标化合物的回收率在 81.1%~107%之间,回收率增大的幅度变缓。

因此,本标准最终确定:若不检测麦草畏,加入 30 g 氯化钠即可;若需要检测麦草畏,氯化钠的加入量应为 50 g。

表 16 氯化钠加入量试验结果

序号	目标化合物	回收率 (%)				
		0 g	10 g	30 g	50 g	80 g
1	麦草畏	54.1	61.0	79.1	80.2	81.1
2	MCPA	78.4	84.0	94.9	90.3	88.5
3	2,4-DP	93.9	91.2	99.0	94.7	92.1
4	2,4-D	56.1	83.8	97.0	93.1	89.9
5	2,4,5-TP	105	105	107	105	101
6	2,4,5-T	51.9	95.2	107	104	98.5
7	2,4-DB	110	109	110	110	107

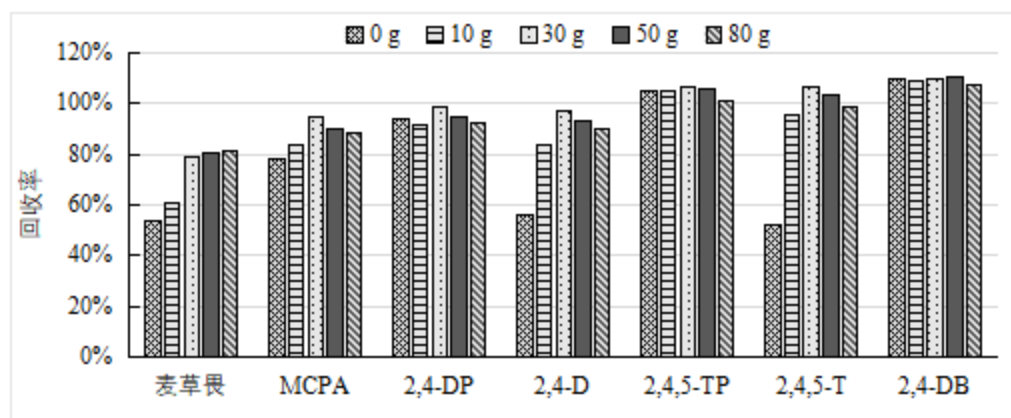


图 15 NaCl 加入量对回收率的影响

(4) 液液萃取液保存时间

关于液液萃取液的保存时间,国内外现有方法标准中,美国 EPA 515.1 规定乙醚萃取液 4℃可保存 28 d。EPA 615 规定萃取液 4℃可保存 40 d。《水质 15 种氯代除草剂的测定 气相色谱法》(HJ 1070-2019) 规定二氯甲烷萃取液在 30 d 内分析完毕。《水质 6 种苯氧羧酸类除草剂和麦草畏的测定 液相色谱法》(HJ 1267-2022) 规定二氯甲烷萃取液在 15 d 内完成分析。

本标准选取同一个地表水样品 (pH=8.52), 同天萃取 60 多个平行样, 用磷酸调节 pH

<2, 加入 50 g 氯化钠, 分别进行液液萃取, 萃取液置于锥形瓶中, 加入 7 种目标化合物标准溶液, 加标量为 5 μg , 4 $^{\circ}\text{C}$ 冷藏、避光密封贮存, 分析前浓缩衍生后上机测定, 按不同保存时间分别分析目标化合物随保存时间的变化, 从而确定适合的液液萃取液保存时间, 观察液液萃取液回收率随保存时间的变化, 从而确定适合的液液萃取液保存时间, 结果见表 17 和图 16。

试验结果表明: 液液萃取液 24 h 内测定, 7 种目标化合物的回收率在 105%~113% 之间。第 7 d 时, 7 种目标化合物总体回收率在 103%~115% 之间, 较第 0 天的变化率为 -0.88%~3.6%。第 15 d 时, 7 种目标化合物总体回收率在 110%~126% 之间, 较第 0 天的变化率为 1.85%~13.5%。第 23 d 时, 7 种目标化合物总体回收率在 105%~128% 之间, 较第 0 天的变化率为 -2.78%~15.3%, 下降最大的为麦草畏。第 25 d 时, 7 种目标化合物总体回收率在 82.9%~97.4% 之间, 较第 0 天的变化率为 -12.2%~23.2%, 下降最大的为麦草畏。第 27 d 时, 7 种目标化合物总体回收率在 77.2%~87.4% 之间, 较第 0 天的变化率为 -19.5%~28.5%, 下降最大的为麦草畏。

因此, 本标准实验结果为 4 $^{\circ}\text{C}$ 冷藏、避光密封贮存保存条件下, 二氯甲烷液液萃取液 23 d 内变化率较低, 比较稳定。

结合监测实际情况, 与标准《水质 6 种苯氧羧酸类除草剂和麦草畏的测定 液相色谱法》(HJ 1267-2022) 保持一致, 本标准最终确定的二氯甲烷液液萃取液保存条件为: 4 $^{\circ}\text{C}$ 下冷藏、避光密封保存 15 d。

表 17 液液萃取液保存时间 ($\rho=10.0 \mu\text{g/L}$)

保存时间	回收率 (%)													
	麦草畏		MCPA		2,4-DP		2,4-D		2,4,5-TP		2,4,5-T		2,4-DB	
第 0 天	107	108	111	112	110	111	110	111	110	113	110	111	98.1	105
	109		113		112		111		115		111		112	
第 3 天	103	104	110	111	110	111	112	113	113	114	112	113	108	105
	104		111		112		113		114		113		102	
第 5 天	109	108	113	112	114	113	116	115	115	114	118	117	93.1	102
	106		110		112		113		113		116		110	
第 7 天	103	104	109	109	108	108	113	113	112	112	115	115	108	103
	104		109		108		113		111		114		98.0	
第 9 天	110	116	117	122	116	122	118	123	119	124	118	123	108	103
	121		126		127		128		129		127		97.0	
第 11 天	101	103	109	111	108	110	113	115	114	115	116	117	109	107
	104		112		111		116		115		117		104	
第 13 天	110	107	117	117	116	115	120	120	118	118	124	123	107	109
	104		116		114		119		117		122		110	
第 15 天	114	110	119	116	118	115	126	123	121	118	129	126	119	115
	106		113		112		119		115		123		111	
第 17 天	108	108	115	114	112	112	116	116	113	113	117	117	110	111
	107		113		111		115		112		117		112	

续表

保存时间	回收率 (%)													
	麦草畏		MCPA		2,4-DP		2,4-D		2,4,5-TP		2,4,5-T		2,4-DB	
第 19 天	112	110	118	117	117	116	123	122	119	118	127	127	124	123
	108		115		114		120		117		126		121	
第 21 天	105	103	112	110	111	109	117	114	115	112	122	120	127	121
	101		107		107		111		109		117		114	
第 23 天	105	105	117	115	111	111	122	122	115	115	128	128	115	113
	105		113		111		121		115		128		111	
第 25 天	81.2	82.9	88.3	89.8	85.5	87.4	91.8	93.7	88.6	89.9	94.7	97.4	87.7	88.4
	84.5		91.3		89.3		95.6		91.2		100		89.0	
第 27 天	78.1	77.2	81.4	80.7	81.5	80.9	83.8	83.5	84.3	84.0	87.5	87.4	83.8	84.5
	76.2		80.0		80.3		83.1		83.6		87.3		85.1	

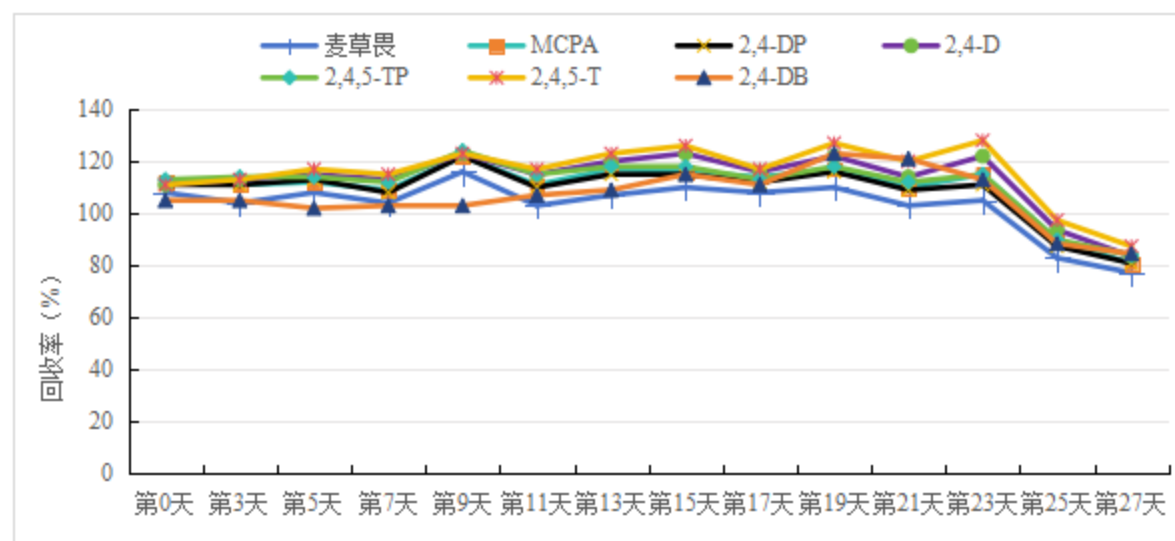


图 16 液液萃取液-保存时间图

5.7.4.4 固相萃取

(1) 固相萃取柱的选择

关于固相萃取柱的选择，ISO 15913-2000 方法采用的填料为 RP-C₁₈；《水质 15 种氯代除草剂的测定 气相色谱法》(HJ 1070-2019) 和《水质 苯氧羧酸类除草剂的测定 液相色谱/串联质谱法》(HJ 770-2015) 2 个方法中，选用的固相萃取柱填料为二乙烯苯和 N-乙炔基吡咯烷酮共聚物 (HLB 柱)。本标准编制组参考上述标准，并查阅其他文献资料，选取不同品牌的 10 种 C₁₈ (规格 500 mg/6mL) 和 8 种 HLB 柱 (规格 500 mg/6mL) 进行研究，确定不同萃取柱对目标化合物萃取效率的影响。

具体操作步骤：取 500 mL 空白水样加标 ($\rho=10.0\mu\text{g/L}$)，用磷酸调节 pH 值 <2 ，分别用 18 种固相萃取柱进行萃取，用二氯甲烷-乙酸混合溶液 (10+1) 洗脱，五氟苄基溴衍生，考察不同萃取柱对目标化合物回收率的影响，结果如表 18 和图 17 所示。

试验结果表明，10 种 C₁₈ 固相萃取柱麦草畏的加标回收率在 16.9%~80.8%之间，其余

6 种目标化合物的加标回收率为 26.6%~108%；其中，品牌 4~品牌 9 的 C₁₈固相萃取柱对麦草畏回收率为 68.3%~80.8%，其它 6 种目标化合物为 70.2%~108%；品牌 1~3 和品牌 10 对 7 种氯代苯氧羧酸类化合物不稳定，对麦草畏的回收率低于 51.8%。

8 种 HLB 固相萃取柱对 7 种目标化合物的富集效果相对 C₁₈稳定，麦草畏的加标回收率为 69.3%~90.1%，其它 6 种目标化合物的加标回收率在 73.0%~108%之间；HLB 固相萃取柱市场价格高，且同等规格的 HLB 柱氮吹干燥时间较 C₁₈柱长，干燥程度对回收率影响大。

因此，本标准最终推荐使用固相萃取柱为：填料为十八烷基硅氧烷（C₁₈柱，500 mg/6 mL）、二乙烯苯和 N-乙烯基吡咯烷酮共聚物（HLB 柱，500 mg/6 mL），或其他等效固相萃取柱，并增加了使用的注意事项。

表 18 固相萃取柱萃取效率表（ $\rho=10.0 \mu\text{g/L}$ ）

萃取柱	麦草畏	MCPA	2,4-DP	2,4-D	2,4,5-TP	2,4,5-T	2,4-DB
品牌 1-C ₁₈	38.3	69.3	90.8	54.8	95.7	80.8	102
品牌 2-C ₁₈	16.9	39.7	67.0	26.6	85.4	52.7	94.0
品牌 3-C ₁₈	51.8	86.8	91.1	80.1	94.4	87.4	96.9
品牌 4-C ₁₈	68.3	91.2	92.2	89.1	94.3	89.4	86.4
品牌 5-C ₁₈	75.1	79.4	75.6	82.4	80.2	70.2	99.5
品牌 6-C ₁₈	75.2	82.7	78.3	85.2	81.7	77.0	106
品牌 7-C ₁₈	79.1	81.1	79.9	83.5	85.0	82.5	108
品牌 8-C ₁₈	80.8	90.6	90.0	91.7	91.7	83.2	104
品牌 9-C ₁₈	75.3	86.7	82.2	87.0	86.0	80.4	106
品牌 10-C ₁₈	50.3	85.8	77.3	89.5	89.2	89.9	108
品牌 1-HLB	79.8	84.8	80.9	87.4	82.3	76.8	103
品牌 2-HLB	81.8	88.9	86.7	90.6	86.8	77.0	107
品牌 3-HLB	90.1	92.5	95.9	90.4	97.7	92.0	99.9
品牌 4-HLB	78.0	83.6	80.0	88.4	83.9	80.8	104
品牌 5-HLB	86.7	89.6	86.9	87.2	84.8	73.7	104
品牌 6-HLB	69.3	77.1	73.0	81.3	78.8	73.5	108
品牌 7-HLB	84.4	88.2	83.7	87.9	85.0	76.3	108
品牌 8-HLB	79.1	87.4	83.7	88.2	85.3	74.6	108

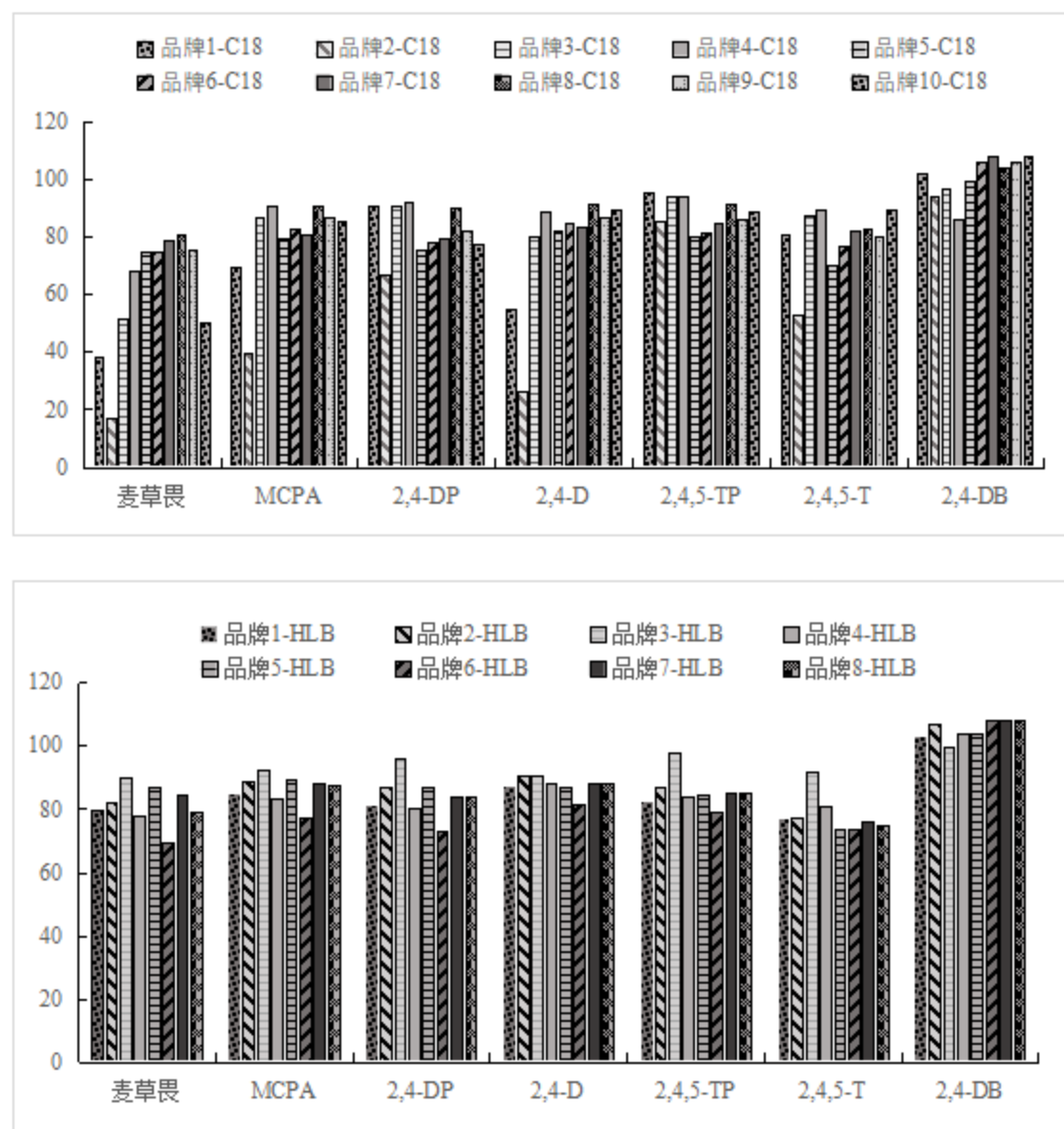


图 17 不同萃取柱的萃取效率

(2) pH 值的选择

对于固相萃取水样 pH 值的确定,《水质 15 种氯代除草剂的测定 气相色谱法》(HJ 1070-2019) 水样调节 pH 值 ≤ 2 ;而《水质 苯氧羧酸类除草剂的测定 液相色谱/串联质谱法》(HJ 770-2015) pH 值调至中性。所以,本标准参考上述标准方法,验证实验确定设置 pH 值 < 2 、pH 值=4 和 pH 值=7。

具体操作步骤:取 500 mL 空白水样加标 ($\rho=10 \mu\text{g/L}$),分别调节 pH 值 < 2 (pH=1.60)、pH 值=4 (pH=4.01) 和 pH 值=7 (pH=6.97),用 C_{18} (500 mg/6mL) 固相萃取柱进行萃取,用二氯甲烷-乙酸混合溶液 (100+1) 洗脱,五氟苄基溴衍生,考察水样 pH 值对目标化合物回收率的影响,结果见表 19 和图 18 所示。

试验结果表明,当 pH 值 < 2 (pH=1.60) 时,7 种目标化合物的回收率在 91.2%~96.3%之间;当 pH 值=4 (pH=4.01) 时,7 种目标化合物的回收率在 2.6%~91.8%之间;当 pH 值=7 (pH=6.97) 时,7 种目标化合物的回收率在 0.4%~38.1%之间;

因此,在本标准条件下,固相萃取前用磷酸调节水样 pH 值 <2 。

表 19 固相萃取水样 pH 选择试验结果

序号	化合物名称	回收率		
		pH=1.60	pH=4.01	pH=6.97
1	麦草畏	91.7%	2.6%	0.4%
2	MCPA	92.4%	45.3%	2.2%
3	2,4-DP	91.7%	81.0%	5.3%
4	2,4-D	92.1%	25.8%	2.1%
5	2,4,5-TP	94.4%	91.8%	16.6%
6	2,4,5-T	96.3%	79.6%	6.8%
7	2,4-DB	91.2%	90.8%	38.1%

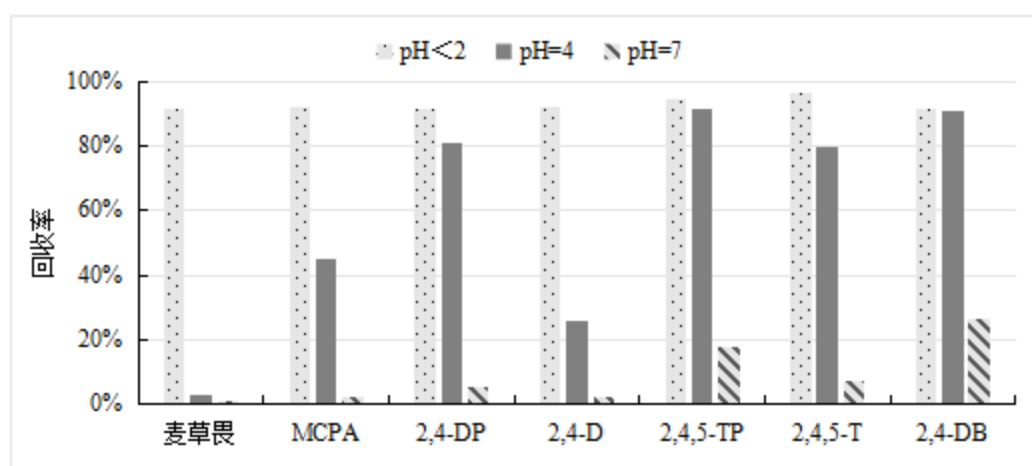


图 18 水样 pH 对固相萃取回收率的影响

(3) 洗脱溶剂的选择

C₁₈固相萃取柱和 HLB 固相萃取柱常用的洗脱溶剂有甲醇、二氯甲烷等。现有方法中,ISO 15913-2000 方法规定的洗脱溶剂为甲醇或丙酮,而《水质 15 种氯代除草剂的测定 气相色谱法》(HJ 1070-2019)和《水质 苯氧羧酸类除草剂的测定 液相色谱/串联质谱法》(HJ 770-2015)选择的洗脱溶剂均为甲醇。因此,本标准参考现有方法内容,洗脱溶剂的验证实验确定为:二氯甲烷、甲醇-乙酸混合溶液(100+1)、甲醇-乙酸混合溶液(100+5)、甲醇-甲酸混合溶液(100+1)、甲醇-甲酸混合溶液(100+5)、二氯甲烷-甲酸混合溶液(100+1)、二氯甲烷-乙酸混合溶液(100+1)、二氯甲烷-乙酸混合溶液(100+5)和二氯甲烷-乙酸混合溶液(10+1)。

具体操作步骤:取 500 mL 空白水样加标($\rho=10 \mu\text{g/L}$),用磷酸调节 pH 值 <2 ,用 C₁₈(500 mg/6 mL)固相萃取柱进行萃取,分别用二氯甲烷、甲醇-乙酸混合溶液(100+1)、甲醇-乙酸混合溶液(100+5)、甲醇-甲酸混合溶液(100+1)、甲醇-甲酸混合溶液(100+5)、二氯甲烷-甲酸混合溶液(100+1)、二氯甲烷-乙酸混合溶液(100+1)、二氯甲烷-乙酸混合溶液(100+5)和二氯甲烷-乙酸混合溶液(10+1)等 9 种洗脱溶剂进行洗脱,五氟苄基溴衍生,考察不同洗脱溶剂对目标化合物回收率的影响,结果见表 20 和图 19。

试验结果表明, (a) 二氯甲烷作为洗脱溶剂时, 7 种目标化合物的回收率范围为 60.6%~101%; (b) 甲醇-乙酸混合溶液 (100+1) 作为洗脱溶剂时, 7 种目标化合物的回收率范围为 47.4%~87.1%; (c) 甲醇-乙酸混合溶液 (100+5) 作为洗脱溶剂时, 7 种目标化合物的回收率范围为 61.5%~77.5%; (d) 甲醇-甲酸混合溶液 (100+1) 作为洗脱溶剂时, 7 种目标化合物的回收率范围为 18.6%~79.2%; (e) 甲醇-甲酸混合溶液 (100+5) 作为洗脱溶剂时, 7 种目标化合物的回收率范围为 0.6%~21.0%; (f) 二氯甲烷-甲酸混合溶液 (100+1) 作为洗脱溶剂时, 7 种目标化合物的回收率范围为 92.4%~99.4%; (g) 二氯甲烷-乙酸混合溶液 (100+1) 作为洗脱溶剂时, 7 种目标化合物的回收率范围为 91.2%~96.3%; (h) 二氯甲烷-乙酸混合溶液 (100+5) 作为洗脱溶剂时, 7 种目标化合物的回收率范围为 79.6%~98.5%; (i) 二氯甲烷-乙酸混合溶液 (10+1) 作为洗脱溶剂时, 7 种目标化合物的回收率范围为 80.3%~93.1%。

由试验结果可以看出, 以甲醇-酸混合溶液作为洗脱溶剂, 目标化合物的回收率低于二氯甲烷-酸混合溶液作为洗脱溶剂时目标化合物的回收率。以不同比例二氯甲烷-酸混合溶液作为洗脱溶剂时, 7 种目标化合物的回收率均可达到 79% 以上。

因此, 从经济角度考虑, 本标准最终选择二氯甲烷-乙酸混合溶液 (100+1) 作为洗脱溶剂。

表 20 固相萃取洗脱溶剂选择试验结果

序号	化合物名称	回收率								
		二氯甲烷	甲醇-乙酸混合溶液 (100+1)	甲醇-乙酸混合溶液 (100+5)	甲醇-甲酸混合溶液 (100+1)	甲醇-甲酸混合溶液 (100+5)	二氯甲烷-甲酸混合溶液 (100+1)	二氯甲烷-乙酸混合溶液 (100+1)	二氯甲烷-乙酸混合溶液 (100+5)	二氯甲烷-乙酸混合溶液 (10+1)
1	麦草畏	60.6%	87.1%	73.3%	69.5%	12.7%	93.9%	91.7%	95.9%	89.7%
2	MCPA	73.6%	72.7%	65.4%	60.9%	7.1%	94.2%	92.4%	94.3%	91.8%
3	2,4-DP	72.5%	81.6%	70.4%	69.0%	12.8%	93.2%	91.7%	95.3%	93.1%
4	2,4-D	75.6%	73.4%	68.7%	66.1%	9.3%	94.1%	92.1%	94.0%	89.2%
5	2,4,5-TP	81.6%	84.7%	77.5%	79.2%	21.0%	96.6%	94.4%	97.4%	92.6%
6	2,4,5-T	85.4%	76.8%	75.9%	73.5%	9.8%	99.4%	96.3%	98.5%	91.6%
7	2,4-DB	101%	47.4%	61.5%	18.6%	0.6%	92.4%	91.2%	79.6%	80.3%

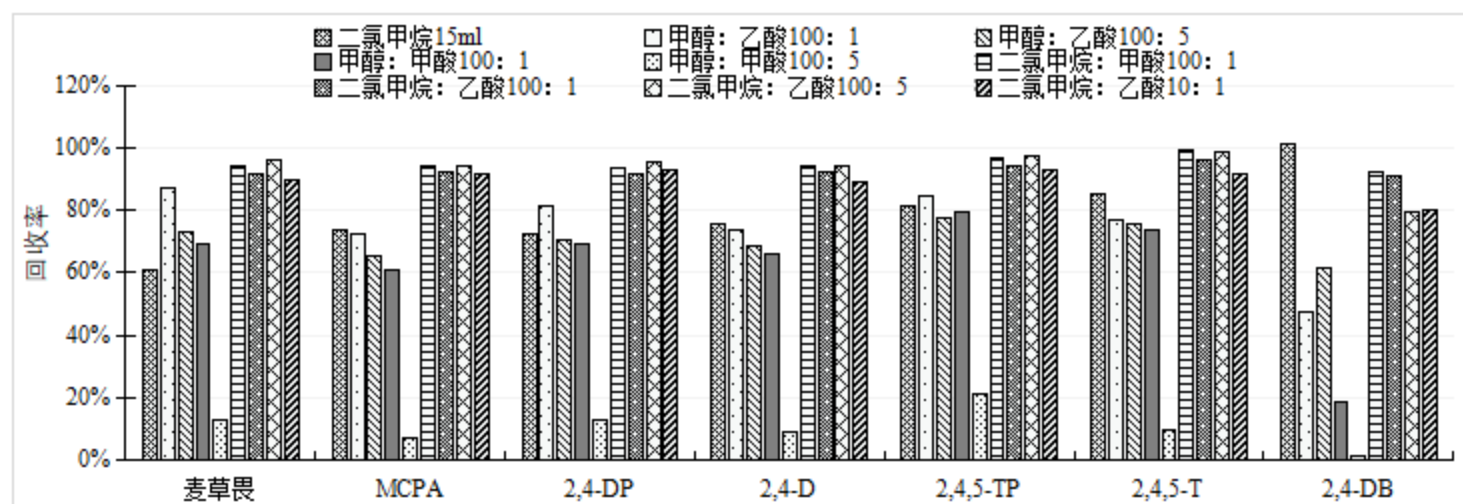


图 19 洗脱溶剂的选择

(4) 洗脱溶剂用量的优化

本标准对洗脱溶剂二氯甲烷-乙酸混合溶液（100+1）的用量进行了优化，通过流出曲线实验确定洗脱液的用量。

具体步骤为：取 500 mL 空白加标水样（ $\rho=10.0 \mu\text{g/L}$ ），用磷酸调节 pH 值 <2 ，用 C_{18} （500 mg/6mL）固相萃取柱进行萃取，以二氯甲烷-乙酸混合溶液（100+1）进行洗脱，每流出 2 mL 收集一次洗脱液，至总体积 16 mL 后，进行一次 4 mL 洗脱。采用 GC-MS 分析，绘制洗脱曲线，如表 21 和图 20 所示。随着二氯甲烷-乙酸混合溶液（100+1）加入体积的增大，目标化合物的回收率逐渐升高，体积增大到 6 mL 以后，目标化合物的回收率趋于稳定，为保证回收率，建议洗脱液体积为 10 mL。

因此，本标准最终选择用 10 mL 二氯甲烷-乙酸混合溶液（100+1）洗脱固相萃取柱。

表 21 固相萃取洗脱曲线试验结果

序号	化合物名称	回收率 (%)								
		2 mL	4 mL	6 mL	8 mL	10 mL	12 mL	14 mL	16 mL	20 mL
1	麦草畏	77.5	3.54	0.321	0.292	0.0976	0.0956	0.0770	0.0606	0.0914
2	MCPA	95.9	4.29	0.343	0.318	0.116	0.129	0.0928	0.0794	0.115
3	2,4-DP	96.0	3.75	0.294	0.297	0.100	0.116	0.109	0.0936	0.114
4	2,4-D	92.8	4.76	0.370	0.357	0.145	0.138	0.0978	0.0960	0.152
5	2,4,5-TP	95.8	3.70	0.303	0.411	0.141	0.169	0.243	0.211	0.313
6	2,4,5-T	94.3	4.70	0.386	0.441	0.201	0.390	0.163	0.196	0.310
7	2,4-DB	93.5	4.45	0.405	0.448	0.306	0.300	0.238	0.363	0.525

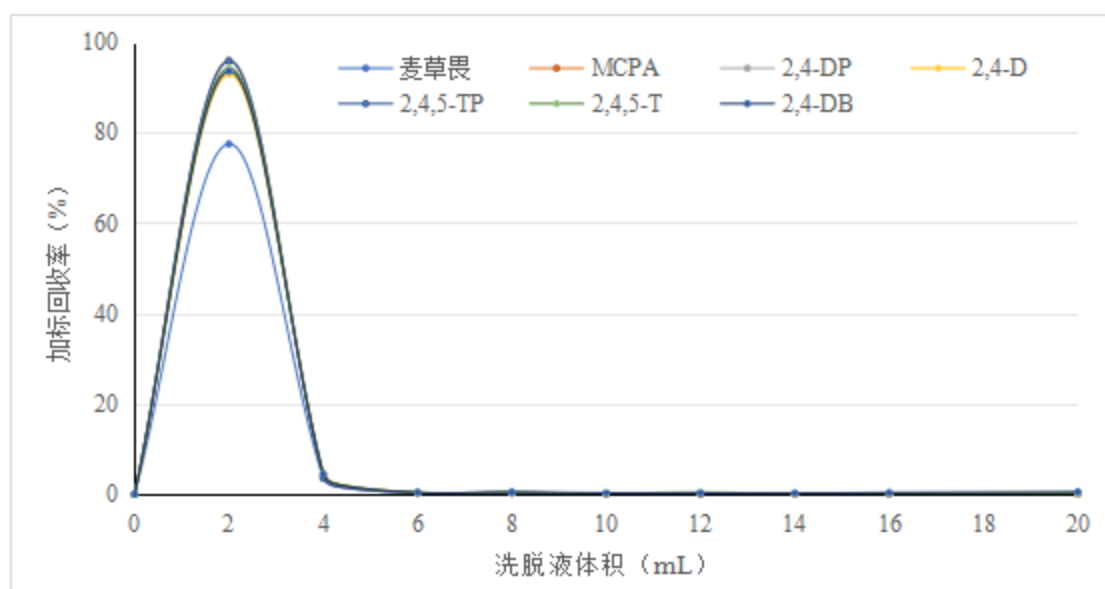


图 20 固相萃取洗脱曲线

(5) 固相萃取穿透实验

本标准选用空白加标样品，加标浓度分别为 20 $\mu\text{g/L}$ 、40 $\mu\text{g/L}$ 、50 $\mu\text{g/L}$ 、60 $\mu\text{g/L}$ 和 80 $\mu\text{g/L}$ ，水样用磷酸调节 $\text{pH} < 2$ ，500 mL 水样用 C_{18} (500 mg/6mL) 固相萃取柱进行萃取，用二氯甲烷-乙酸混合溶液 (100+1) 进行洗脱，浓缩衍生定容，考察固相萃取柱的最大承载量，结果见表 22 和图 21。

试验结果表明：水样浓度大于 60.0 $\mu\text{g/L}$ 时，各目标化合物的回收率均有下降的趋势，说明固相萃取柱有穿透的可能，回收率下降率为 0.7%~14.1%。

因此，当水样中任一目标化合物浓度大于 60.0 $\mu\text{g/L}$ 时，需减少取样量，避免穿透固相萃取柱。

表 22 穿透实验数据表

水样 浓度 ($\mu\text{g/L}$)	回收率(%)													
	麦草畏		MCPA		2,4-DP		2,4-D		2,4,5-TP		2,4,5-T		2,4-DB	
20	87.6	86.6	105	105	103	102	106	105	107	104	103	100	111	102
	85.5		105		101		103		101		96.2		92.8	
40	91.0	85.7	103	104	104	105	102	102	107	107	103	103	87.2	95.6
	80.4		104		105		102		106		103		104	
50	81.7	84.1	100	103	100	104	99.7	102	104	106	99.2	102	97.4	101
	86.5		105		107		105		108		105		104	
60	85.8	82.5	100	99.1	101	100	99.8	99.2	104	102	101	99.3	90.1	87.6
	79.1		98.2		99.1		98.5		99.7		97.5		85.1	
80	69.8	73.6	86.0	88.3	86.1	88.7	85.6	89.2	88.7	91.3	85.1	89.1	78.9	80.9
	77.3		90.6		91.2		92.8		93.9		93.1		82.8	

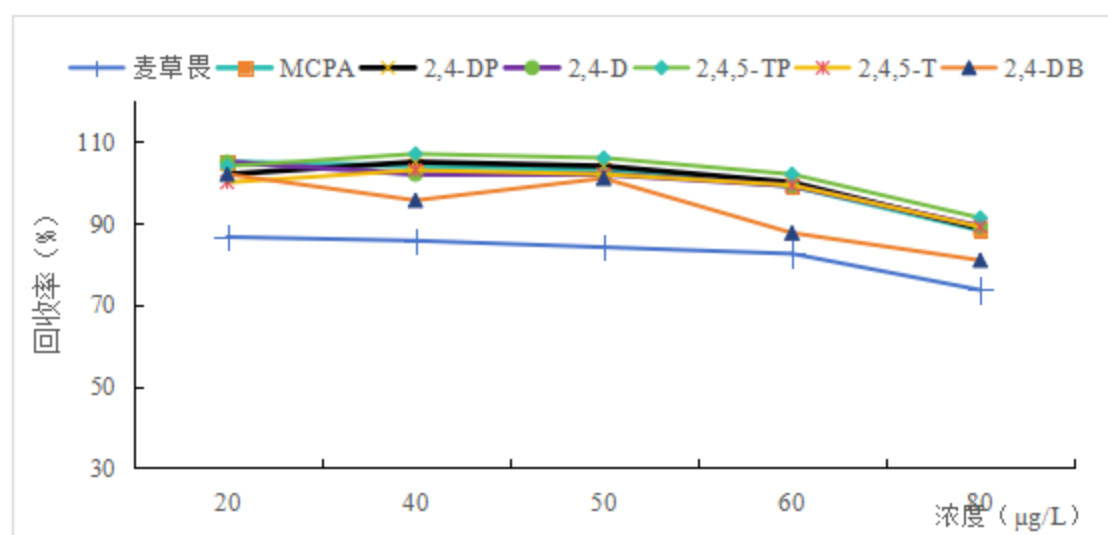


图 21 穿透实验结果图

(6) 实际水样实验

本标准编制组在使用上述优化好的固相萃取条件进行地下水和海水加标样品回收率试验时，7 种目标化合物的回收率范围分别为 95.0%~105%、80.0%~87.5%。

本标准编制组在使用上述优化好的固相萃取条件进行地表水加标样品回收率试验时，发现 7 种目标化合物的回收率较低，仅为 5.7%~81.1%（见表 23 和图 22），其中，2,4-DB 回收率最低仅为 5.7%。进一步寻找原因发现是衍生反应的催化剂 K_2CO_3 用量不足，导致反应不完全，可能由于固相萃取洗脱液基质复杂，消耗了部分 K_2CO_3 。因此，为提高固相萃取地表水样品的回收率，应增加衍生化反应催化剂 K_2CO_3 的用量。但 K_2CO_3 加入量过多，可能会引入过多的水分，导致催化效果下降^[33]。因此，参考《水质 酚类化合物的测定 气相色谱-质谱法》(HJ 744-2015)^[43]，将 K_2CO_3 的加入量增加到 100 µL，结果见表 23 和图 22。试验结果表明，地表水加标浓度为 4.0 µg/L， K_2CO_3 ($\rho=100$ mg/mL) 加入量为 100 µL 时，7 种目标化合物的回收率在 79.2%~99.6%。

为进一步验证 K_2CO_3 用量增加对地表水样品加标回收率的影响，本标准编制组采集了淮河流域和黄河流域地表水样品进行加标回收测定，结果见表 24 和表 25。固相萃取淮河流域地表水加标样品（加标浓度 4.0 µg/L），实验室内目标化合物的相对标准偏差分别为：4.3%~9.7%，加标回收率范围分别为：77.5%~90%。固相萃取黄河流域地表水加标样品（加标浓度 4.0 µg/L），实验室内目标化合物的相对标准偏差分别为：6.9%~8.8%，加标回收率范围分别为：77.5%~105%。

经固相萃取得到的待衍生试样进行衍生时，增加碳酸钾溶液的用量至 100 µL。工作曲线衍生时加入碳酸钾溶液的量应与样品保持一致。

本标准同时研究了固相萃取和液液萃取两种前处理方法，分析生活污水和工业废水样品，结果见表 26。试验结果发现使用上述优化后的固相萃取法（ K_2CO_3 溶液用量 100 µL）分析生活污水 1 时，麦草畏的回收率仅有 39.1%，其余 6 种氯代苯氧羧酸类化合物的回收率范围为 74.0%~88.5%；使用固相萃取法（ K_2CO_3 溶液用量 30 µL）分析生活污水 2 时，7 种目标化合物的回收率范围为 5.0%~33.0%；而使用液液萃取法分析生活污水 2 时，7 种目

标化合物的回收率范围为 80.0%~85.0%。使用上述优化后的固相萃取法 (K_2CO_3 溶液用量 100 μL) 工业废水时, 麦草畏的回收率仅有 53.4%, 其余 6 种氯代苯氧羧酸类化合物的回收率范围为 82.5%~100%; 而使用液液萃取法分析工业废水时, 7 种目标化合物的回收率范围为 82.0%~97.0%。由于生活污水和工业废水基质更为复杂, 使用固相萃取进行前处理时, 麦草畏回收率变化较大, 对于不同的生活污水, 其余 6 种氯代苯氧羧酸类化合物的回收率也不稳定。而使用液液萃取进行前处理则不受水样类型的影响。

因此, 处理复杂基质的生活污水和工业废水时, 本标准优先推荐使用液液萃取, 固相萃取更适用于较清洁的地表水、地下水和海水的前处理。在注意事项中说明了固相萃取存在的问题, 建议使用者慎重使用固相萃取法前处理。

表 23 固相萃取液衍生化反应 K_2CO_3 用量 (地表水, $\rho=4.0 \mu g/L$)

催化剂 用量	回收率 (%)													
	麦草畏		MCPA		2,4-DP		2,4-D		2,4,5-TP		2,4,5-T		2,4-DB	
30 μL	74.8	81.1	52.5	49.5	65.5	66.4	65.6	66.9	72.3	76.5	71.7	75.6	6.6	5.7
	87.4		46.5		67.3		68.1		80.6		79.5		4.8	
100 μL	76.2	79.2	89.1	92.4	83.2	86.7	93.7	97.4	80.6	84.6	95.1	99.6	78.0	81.4
	82.2		95.6		90.2		101		88.6		104		84.8	

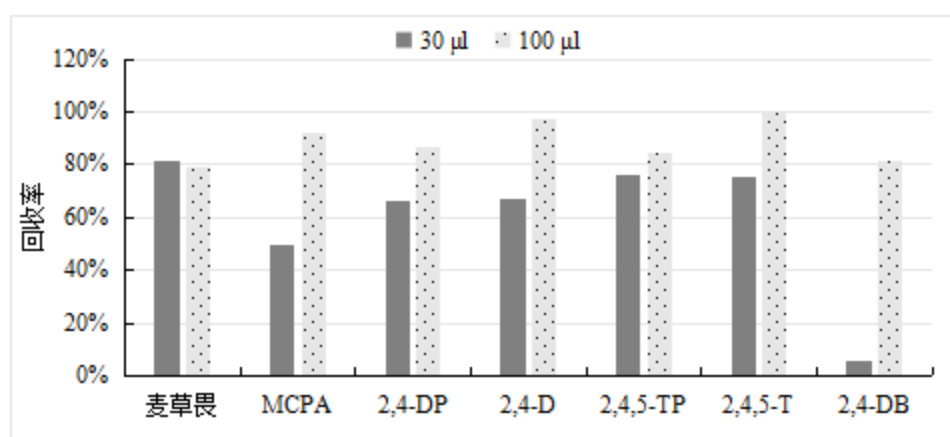


图 22 K_2CO_3 用量

表 24 固相萃取方法实际水样加标精密度、正确度测试数据表（淮河流域地表水， $\rho=4.0 \mu\text{g/L}$ ）

序号	化合物名称	实际样品浓度 ($\mu\text{g/L}$)	加标浓度 ($\mu\text{g/L}$)	测定结果 ($\mu\text{g/L}$)						平均值 ($\mu\text{g/L}$)	标准偏差 ($\mu\text{g/L}$)	相对标准偏差 (%)	加标回收 率 (%)
				1	2	3	4	5	6				
1	麦草畏	N.D.	4.0	3.3	2.8	2.8	3.3	2.9	3.5	3.1	0.30	9.7	77.5
2	MCPA	N.D.	4.0	3.7	3.4	3.4	3.7	3.4	3.7	3.6	0.16	4.4	90.0
3	2,4-DP	N.D.	4.0	3.6	3.3	3.3	3.6	3.3	3.6	3.5	0.16	4.6	87.5
4	2,4-D	N.D.	4.0	3.6	3.4	3.4	3.7	3.3	3.5	3.5	0.15	4.3	87.5
5	2,4,5-TP	N.D.	4.0	3.5	3.2	3.2	3.6	3.2	3.4	3.4	0.18	5.3	85.0
6	2,4,5-T	N.D.	4.0	3.6	3.4	3.4	3.7	3.3	3.4	3.5	0.15	4.3	87.5
7	2,4-DB	N.D.	4.0	3.7	3.3	3.3	3.6	3.3	3.6	3.5	0.19	5.4	87.5

表 25 固相萃取方法实际水样加标精密度、正确度测试数据表（黄河流域地表水， $\rho=4.0 \mu\text{g/L}$ ）

序号	化合物名称	实际样品浓度 ($\mu\text{g/L}$)	加标浓度 ($\mu\text{g/L}$)	测定结果 ($\mu\text{g/L}$)						平均值 ($\mu\text{g/L}$)	标准偏差 ($\mu\text{g/L}$)	相对标准偏差 (%)	加标回收 率 (%)
				1	2	3	4	5	6				
1	麦草畏	N.D.	4.0	3.2	3.4	2.9	2.9	3.4	2.9	3.1	0.25	8.1	77.5
2	MCPA	N.D.	4.0	4.4	4.5	4.2	3.8	4.3	3.8	4.2	0.30	7.1	105
3	2,4-DP	N.D.	4.0	3.7	3.9	3.5	3.3	3.7	3.2	3.6	0.27	7.5	90.0
4	2,4-D	N.D.	4.0	3.8	3.9	3.6	3.3	3.7	3.3	3.6	0.25	6.9	90.0
5	2,4,5-TP	N.D.	4.0	3.7	3.8	3.4	3.2	3.5	3.0	3.4	0.30	8.8	85.0
6	2,4,5-T	N.D.	4.0	3.8	3.9	3.5	3.3	3.7	3.2	3.6	0.28	7.8	90.0
7	2,4-DB	N.D.	4.0	3.8	3.7	3.5	3.3	3.7	3.2	3.5	0.24	6.9	87.5

表 26 生活污水和工业废水前处理选择

目标 化合物	生活污水 1 固相萃取		生活污水 2 固相萃取		生活污水 2 液液萃取		工业废水固相萃取		工业废水液液萃取	
	回收率范围 (%)	平均值 (%)	回收率范围 (%)	平均值 (%)	回收率范围 (%)	平均值 (%)	回收率范围 (%)	平均值 (%)	回收率范围 (%)	平均值 (%)
麦草畏	32.0~44.0	39.0	21.0~25.0	23.0	79.0~81.0	80.0	50.0~56.0	53.0	81.0~85.0	82.0
MCPA	70.0~82.0	76.0	16.0~23.0	21.0	83.0~87.0	85.0	90.0~92.0	91.5	93.0~100	97.0
2,4-DP	68.0~80.0	74.0	10.0~15.0	13.0	84.0~86.0	85.0	82.0~84.0	82.5	86.0~91.0	88.0
2,4-D	72.0~84.0	77.5	19.0~27.0	24.0	82.0~84.0	84.0	100~102	100	90.0~95.0	91.0
2,4,5-TP	78.0~90.0	84.0	15.0~23.0	20.0	83.0~85.0	84.0	90.0~92.0	91.5	88.0~93.0	89.0
2,4,5-T	78.0~94.0	85.5	27.0~37.0	33.0	82.0~84.0	83.0	86.0~90.0	88.0	91.0~97.0	93.0
2,4-DB	82.0~94.0	88.5	4.0~6.0	5.0	82.0~85.0	84.0	96.0~100	98.0	90.0~95.0	91.0

(7) 固相萃取液保存时间

本标准选取同一个地表水样品 (pH=8.52)，同一天萃取 60 多个平行样，用磷酸调节 pH<2，500 mL 水样经固相萃取柱富集，用二氯甲烷-乙酸混合溶液 (100+1) 洗脱，收集洗脱液，加入 7 种目标化合物标准溶液，加标量为 5 µg，4℃ 冷藏、避光密封贮存，分析前浓缩衍生后上机测定，按不同保存时间分别分析目标物随保存时间的变化，从而确定适合的固相萃取液保存时间，结果见表 27 和图 23。

试验结果表明：固相萃取液 24 h 内浓缩衍生后测定，7 种目标化合物的回收率在 98.0%~104% 之间。第 15 d 时，7 种目标化合物总体回收率在 106%~110% 之间，较第 0 天变化率为 4.81%~9.76%。第 40 d 时，7 种目标化合物总体回收率在 102%~104% 之间，较第 0 天变化率为 -1.92%~1.98%。

因此，本标准实验结果为 4℃ 下冷藏、避光密封保存条件下，二氯甲烷-乙酸混合溶液 (100+1) 洗脱液 40 d 内变化率较低，比较稳定。

结合监测实际情况，与本标准液液萃取液保存时间保持一致，本标准最终确定的二氯甲烷-乙酸混合溶液 (100+1) 固相萃取液保存条件为：4℃ 下冷藏、避光密封保存 15 d。

表 27 固相萃取液保存时间 (ρ=10.0 µg/L)

保存时间	回收率(%)													
	麦草畏		MCPA		2,4-DP		2,4-D		2,4,5-TP		2,4,5-T		2,4-DB	
第 0 天	95.0	98.0	101	104	96.9	99.5	98.0	101	94.8	98.4	96.9	101	98.9	101
	101		107		102		104		102		105		104	
第 5 天	119	115	119	118	118	116	115	115	117	116	113	113	116	116
	111		116		114		114		114		112		115	
第 10 天	116	113	118	115	116	114	119	115	117	114	120	116	93.2	102
	110		112		111		111		111		111		111	
第 15 天	105	106	110	109	108	108	109	108	107	108	108	108	110	110
	106		108		108		107		109		108		110	
第 20 天	110	111	108	110	110	111	111	112	112	112	110	112	110	111
	111		111		112		113		112		113		111	
第 25 天	104	102	105	104	105	103	104	103	105	103	105	104	104	103
	99.5		102		101		101		101		103		101	
第 30 天	98.6	96.8	101	102	100	101	99.8	100	98.3	99.7	101	103	101	103
	95.0		102		101		101		101		105		105	
第 40 天	95.0	98.0	101	104	96.9	99.5	98.0	101	94.8	98.4	96.9	101	98.9	101
	101		107		102		104		102		105		104	

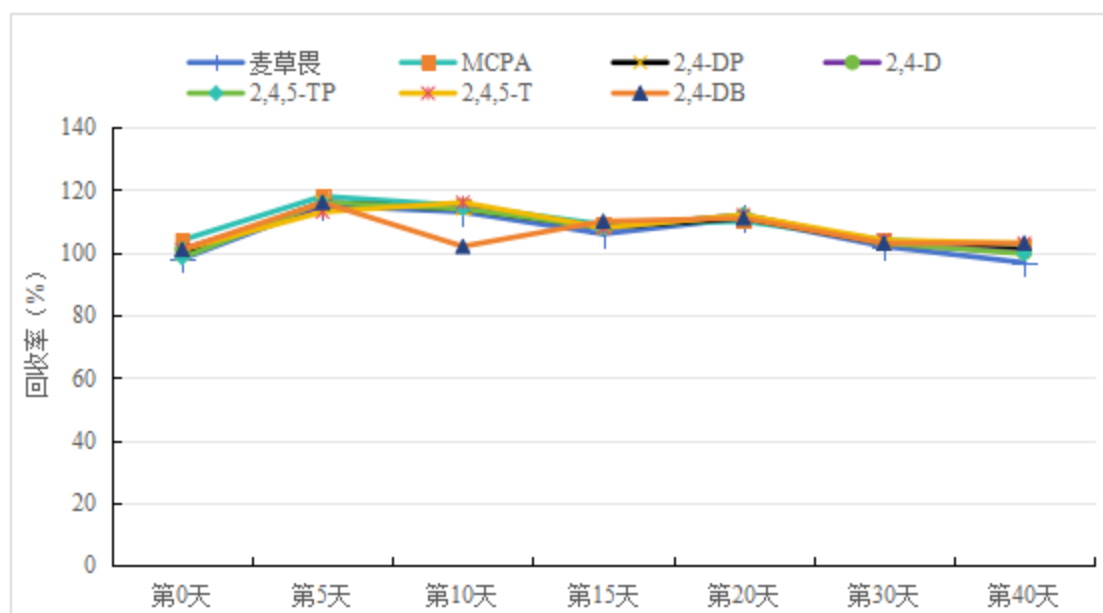


图 23 固相萃取液-保存时间图

5.7.4.5 浓缩过程

浓缩过程通常会对目标化合物的回收率造成影响，本标准编制组分别考察 2 次浓缩过程对目标化合物回收率的影响。

(1) 液液萃取液浓缩程度对回收率影响

于 6 组浓缩瓶中分别加入 100 mL 二氯甲烷，加入适量标准溶液 ($\rho=5.0 \mu\text{g/mL}$)，使用定量浓缩仪将其中 3 组浓缩至干，另外 3 组浓缩至近干（剩余量约 0.1 mL，如图 24），用 5 mL 丙酮溶解，分次冲洗浓缩管，转移至玻璃比色管（或其他等效器皿）中，衍生化后，浓缩至干，用正己烷定容至 1.0 mL，加入内标后测定，测定结果见表 28 和图 25。由测定结果可以看出，浓缩吹干时 7 种目标化合物的回收率范围为 89.3%~109%；浓缩近干时 7 种目标化合物的回收率范围为 91.2%~106%；回收率的变化率在 -4.2%~6.4% 之间，变化程度不大。

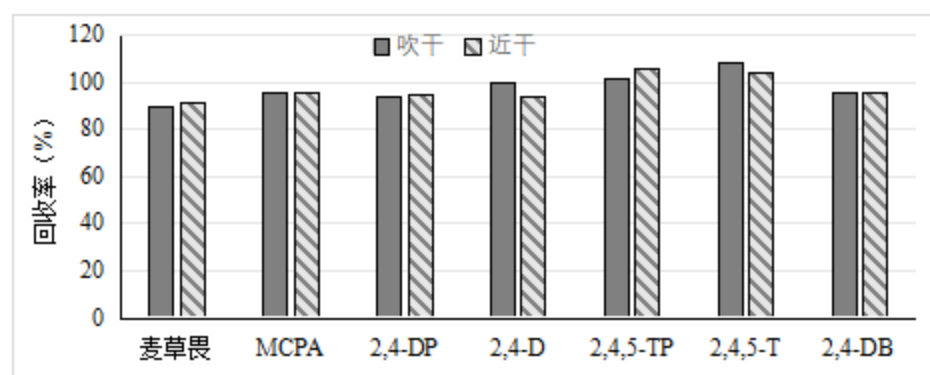
因此，液液萃取液浓缩近干或完全干，对目标化合物回收率影响不大。



图 24 液液萃取液浓缩至近干 ($\rho=5.0 \mu\text{g/mL}$)

表 28 液液萃取液浓缩程度回收率对比 ($\rho=5.0 \mu\text{g/mL}$)

序号	化合物名称	液液萃取液浓缩吹干回收率 (%)				液液萃取液浓缩近干回收率 (%)			
		结果 1	结果 2	结果 3	均值	结果 1	结果 2	结果 3	均值
1	麦草畏	88.6	85.1	94.2	89.3	92.7	86.4	94.4	91.2
2	MCPA	97.3	91.5	98.2	95.7	97.5	91.1	97.0	95.2
3	2,4-DP	92.2	91.7	98.1	94.0	96.9	90.7	97.4	95.0
4	2,4-D	117	89.1	93.7	99.9	97.8	90.9	93.0	93.9
5	2,4,5-TP	96.7	101	106	101	109	102	106	106
6	2,4,5-T	130	95.5	100	109	109	100	102	104
7	2,4-DB	102	90.5	93.9	95.5	99.5	93.1	93.8	95.5

图 25 液液萃取液浓缩程度对回收率影响 ($\rho=5.0 \mu\text{g/mL}$)

(2) 衍生液浓缩程度对回收率影响

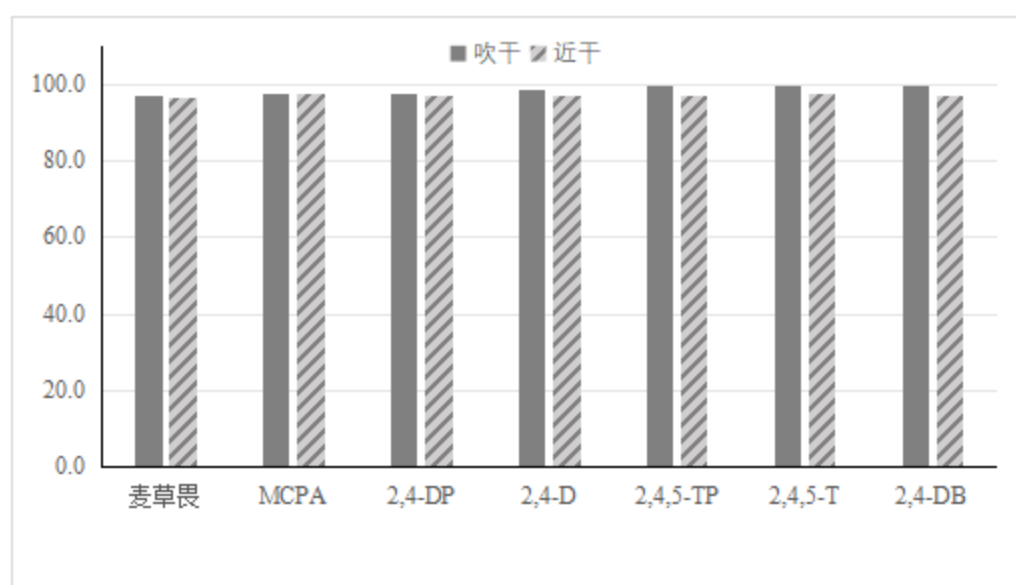
于 4 组比色管中分别加入 5.0 mL 丙酮，加入适量标准溶液 ($\rho=5.0 \mu\text{g/mL}$)，衍生化后，使用氮吹浓缩仪将其中 2 组浓缩至干，另外 2 组浓缩至近干（剩余量约 0.1 mL，如图 26），用正己烷定容至 1.0 mL，加入内标后测定，测定结果见表 29 和图 27。由测定结果可以看出，衍生液浓缩吹干时 7 种目标化合物的回收率范围为 96.9%~99.6%；浓缩近干时 7 种目标化合物的回收率范围为 96.3%~97.2%；回收率的变化率在 0.3%~3.1%之间，变化程度不大。

因此，衍生液浓缩近干或完全干，对目标化合物回收率影响不大。

图 26 衍生液浓缩至近干 ($\rho=5.0 \mu\text{g/mL}$)

表 29 衍生液浓缩程度回收率对比 ($\rho=5.0 \mu\text{g/mL}$)

序号	化合物名称	衍生液浓缩吹干回收率 (%)			衍生液浓缩至近干回收率 (%)		
		结果 1	结果 2	均值	结果 1	结果 2	均值
1	麦草畏	93.7	100	96.9	97.2	95.4	96.3
2	MCPA	95.0	100	97.5	97.6	96.8	97.2
3	2,4-DP	94.9	100	97.5	97.3	96.7	97.0
4	2,4-D	97.1	100	98.6	96.9	97.3	97.1
5	2,4,5-TP	98.7	100	99.4	96.4	97.0	96.7
6	2,4,5-T	98.5	100	99.3	96.4	97.9	97.2
7	2,4-DB	99.2	100	99.6	94.8	98.5	96.7

图 27 衍生液浓缩程度对回收率影响 ($\rho=5.0 \mu\text{g/mL}$)

5.7.4.6 衍生后溶液的保存时间

本标准选取地表水样品经萃取衍生后的衍生溶液，4℃冷藏、避光密封贮存，观察衍生后溶液回收率随保存时间的变化，从而确定适合的衍生后溶液的保存时间，结果见表 30 和图 28。

试验结果表明：衍生后溶液当天测定时，7 种目标化合物的回收率在 105%~113%之间。第 20 d 时，7 种目标化合物总体回收率在 104%~110%之间，回收率的下降率为 1.0%~4.5%。第 23 d 时，7 种目标化合物总体回收率在 100%~108%之间，回收率的下降率为 1.8%~9.9%。第 31 d 时，7 种目标化合物总体回收率在 100%~110%之间，回收率的下降率为 9.5%~15.3%，下降率最大的为 2,4,5-T。

综上所述，本标准保存条件下，衍生后溶液在 20 天内变化率较低，比较稳定。

因此，本标准最终确定衍生后溶液 4℃下冷藏、避光密封保存 20 d。

表 30 衍生液保存时间 ($\rho=10.0 \mu\text{g/L}$)

保存时间	回收率(%)													
	麦草畏		MCPA		2,4-DP		2,4-D		2,4,5-TP		2,4,5-T		2,4-DB	
第 0 天	107	108	111	112	110	111	110	111	110	113	110	111	98.1	105
	109		113		112		111		115		111		112	
第 3 天	107	107	113	114	111	112	110	110	111	112	106	106	97.2	104
	107		114		112		110		113		106		111	
第 5 天	106	106	112	113	110	111	109	109	110	111	103	104	96.4	103
	106		113		112		109		112		104		109	
第 10 天	106	106	112	113	110	111	108	108	111	112	103	103	96.1	103
	106		113		112		108		112		103		109	
第 13 天	106	106	110	111	109	110	107	108	109	110	105	106	96.6	103
	106		111		111		108		111		106		110	
第 20 天	105	105	110	110	109	109	107	107	108	109	106	106	97.8	104
	104		110		109		107		110		106		110	
第 23 天	103	103	109	110	108	108	105	105	107	108	100	100	95.9	102
	103		110		108		105		109		100		109	
第 31 天	91.5	91.9	98.6	99.8	97.7	98.3	95.5	96.3	98.9	99.5	93.4	94.1	98.2	95.0
	92.3		101		98.8		97.0		100		94.7		91.8	

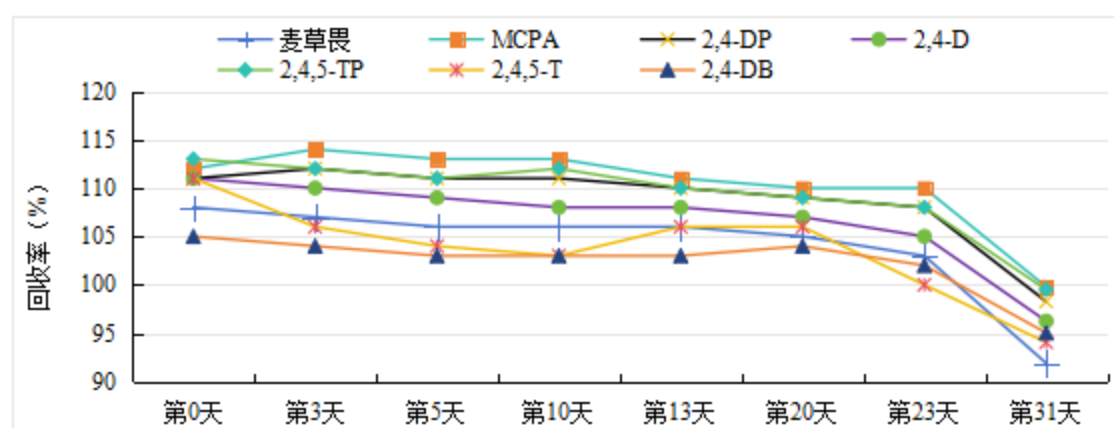
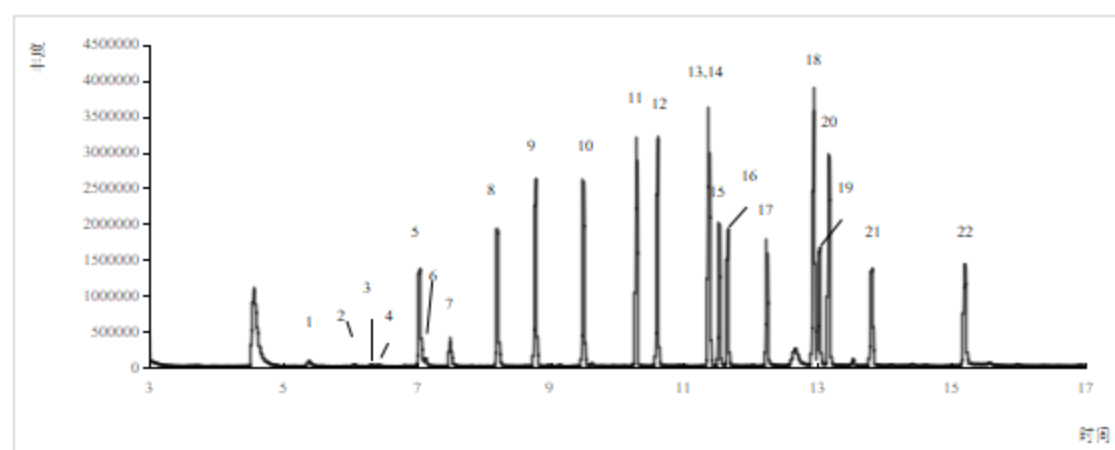


图 28 衍生液保存时间

5.7.4.7 干扰物的确定

(1) 酚类化合物的干扰

酚类化合物呈弱酸性，在酸性条件下能被二氯甲烷萃取；也能在酸性条件下，被本标准选取的固相萃取柱富集；酚类化合物与苯氧羧酸类化合物分子结构上都含有羟基，能与五氟苄基溴发生衍生化反应，从而对苯氧羧酸类化合物的测定造成干扰。因此，本标准编制组选取《水质 酚类化合物的测定 气相色谱-质谱法》(HJ 744-2015)中涉及 14 种酚类化合物作为干扰物，与 6 种苯氧羧酸类化合物和麦草畏同时进行衍生化反应，浓缩后，使用本标准推荐的仪器条件进行全扫描测定，得到总离子流图见图 29，部分化合物的质谱图见图 30，各衍生产物的保留时间见表 31。可以看出，22 种化合物在长 30 m，内径 0.25 mm，膜厚 0.25 μm ，固定相为 5%苯基-95%二甲基聚硅氧烷的石英毛细管色谱柱上分离度较好，只有 2,3,4,6-四氯苯酚衍生物与麦草畏衍生物无法完全分离，但分别提取各自的定量离子后，可以明显分辨出来（见图 30）。根据《水质 酚类化合物的测定 气相色谱-质谱法》(HJ 744-2015)，2,3,4,6-四氯苯酚衍生物选取的定量离子为 412，本标准麦草畏衍生物选取的定量离子为 400，所以不影响二者的定量分析。两者的特征离子不完全相同，可通过全扫描质谱图与 NIST 谱库比对，分别进行定性。



1——苯酚-PFB；2——3-甲酚-PFB；3——2-甲酚-PFB；4——4-甲酚-PFB；5——2-氯苯酚-PFB；6——2,4-二甲酚-PFB；7——4-氯苯酚-PFB；8——2,6-二氯苯酚-PFB；9——2,4-二氯苯酚-PFB；10——2,4,6-三氯苯酚-PFB；11——2,4,5-三氯苯酚-PFB；12——4-硝基酚-PFB；13——2,3,4,6-四氯苯酚-PFB；14——麦草畏-PFB；15——MCPA-PFB；16——2,4-DP-PFB；17——2,4-D-PFB；18——对三联苯-*d*14（内标）；19——2,4,5-TP-PFB；20——五氯酚-PFB；21——2,4,5-T-PFB；22——2,4-DB-PFB。

图 29 酚类化合物干扰图（Scan 模式）

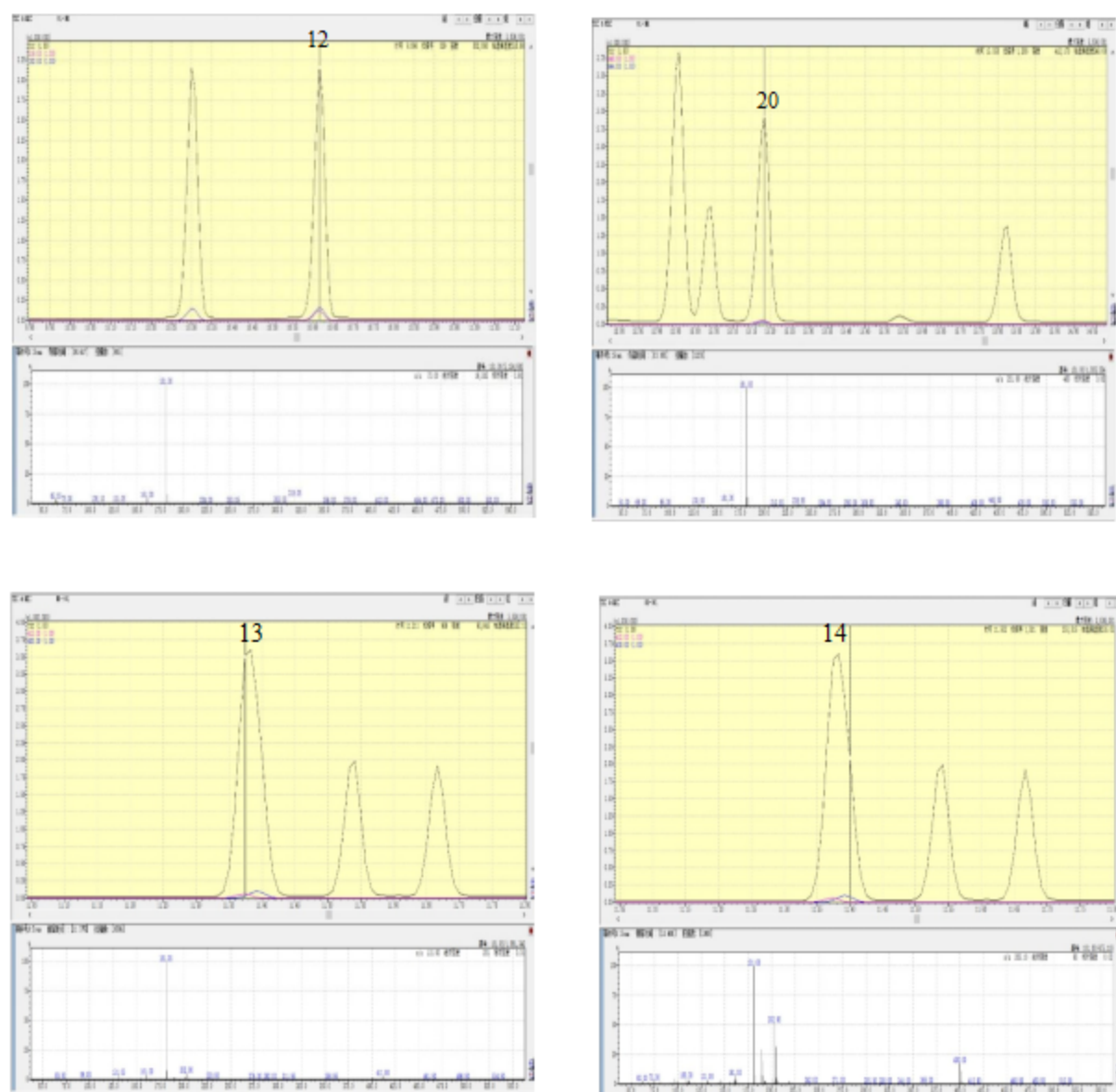


图 30 部分化合物质谱图

表 31 酚类化合物与目标化合物衍生物保留时间

序号	化合物名称	保留时间 (min)	定量离子 (m/z)	辅助定性离子 (m/z)
1	苯酚-PFB	5.400	274	275, 181
2	3-甲酚-PFB	6.058	288	289, 181
3	2-甲酚-PFB	6.325	288	289, 181
4	4-甲酚-PFB	6.433	288	289, 181
5	2-氯苯酚-PFB	7.050	308	310, 181
6	2,4-二甲酚-PFB	7.150	302	121, 181
7	4-氯苯酚-PFB	7.508	308	310, 181
8	2,6-二氯苯酚-PFB	8.225	342	133, 181

续表

序号	化合物名称	保留时间 (min)	定量离子 (m/z)	辅助定性离子 (m/z)
9	2,4-二氯苯酚-PFB	8.792	342	133, 181
10	2,4,6-三氯苯酚-PFB	9.508	376	378, 181
11	2,4,5-三氯苯酚-PFB	10.308	376	378, 181
12	4-硝基酚-PFB	10.617	319	182, 181
13	2,3,4,6-四氯苯酚-PFB	11.375	412	203, 181
14	麦草畏-PFB	11.400	400	189, 203, 181
15	MCPA-PFB	11.542	380	141, 125, 181
16	2,4-DP-PFB	11.667	414	162, 189, 181
17	2,4-D-PFB	12.250	400	175, 145, 181
18	对三联苯- d_{14} (内标化合物)	12.958	244	122, 245, 243
19	2,4,5-TP-PFB	13.042	448	196, 223, 181
20	五氯酚-PFB	13.183	446	444, 181
21	2,4,5-T-PFB	13.825	209	211, 434, 181
22	2,4-DB-PFB	15.208	267	162, 182, 181

(2) 样品基体的干扰

本标准编制组采集地表水、地下水、生活污水、工业废水和海水等五类实际水样进行实验室的方法性能实验，其中地表水和工业废水的萃取液为黄色，海水的萃取液为浅黄色，衍生液的全扫描总离子流图见图 31~图 35。由图可以看出水中杂质能与目标化合物分离，不影响目标化合物的定性和定量。

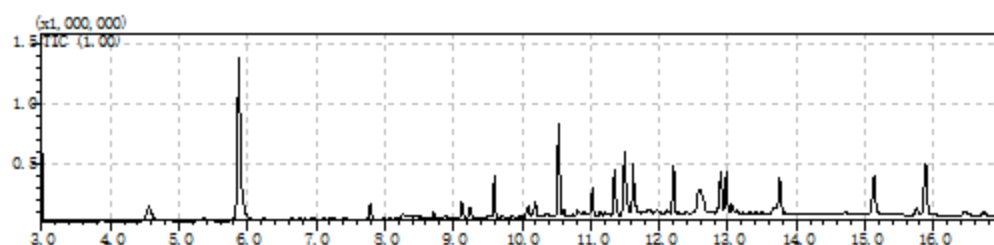


图 31 地表水加标样品全扫描总离子流图

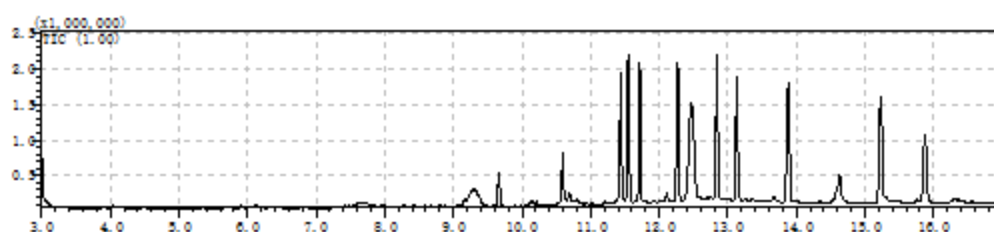


图 32 地下水加标样品全扫描总离子流图

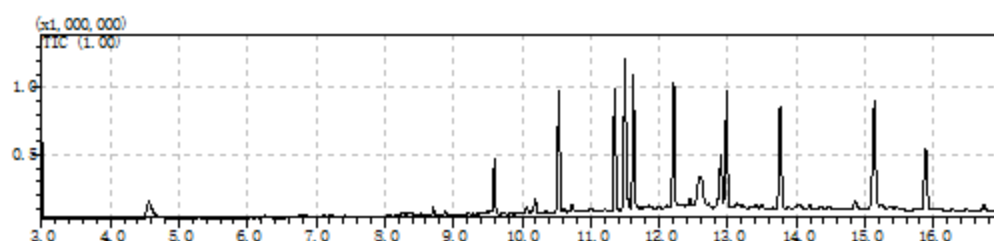


图 33 生活污水加标样品全扫描总离子流图

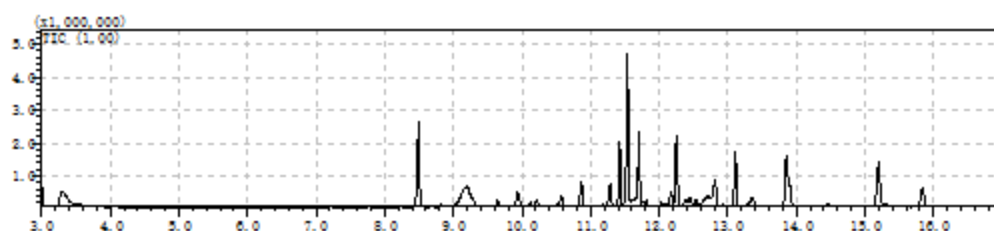


图 34 工业废水加标样品全扫描总离子流图

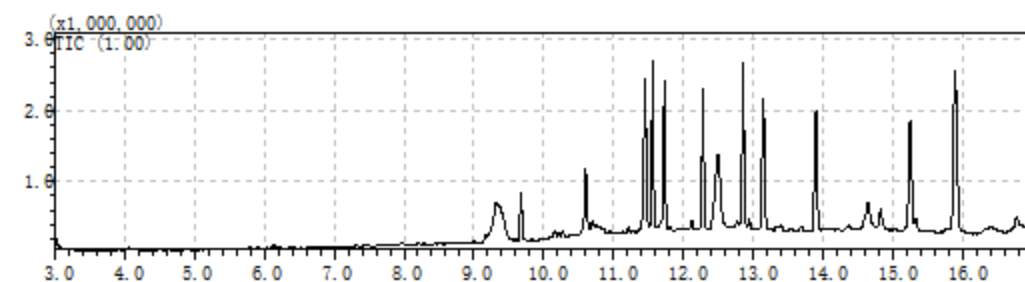


图 35 海水加标样品全扫描总离子流图

5.7.5 最终确定的样品前处理步骤

如果需要测定样品中目标除草剂不同型剂的总量时，样品应先水解（5.7.5.1），将不同类型剂的除草剂转化为相应的盐类化合物，然后进行萃取。如果只测定以酸类和盐类形式存在的目标除草剂，样品可直接萃取。

试样制备流程图详见图 36。

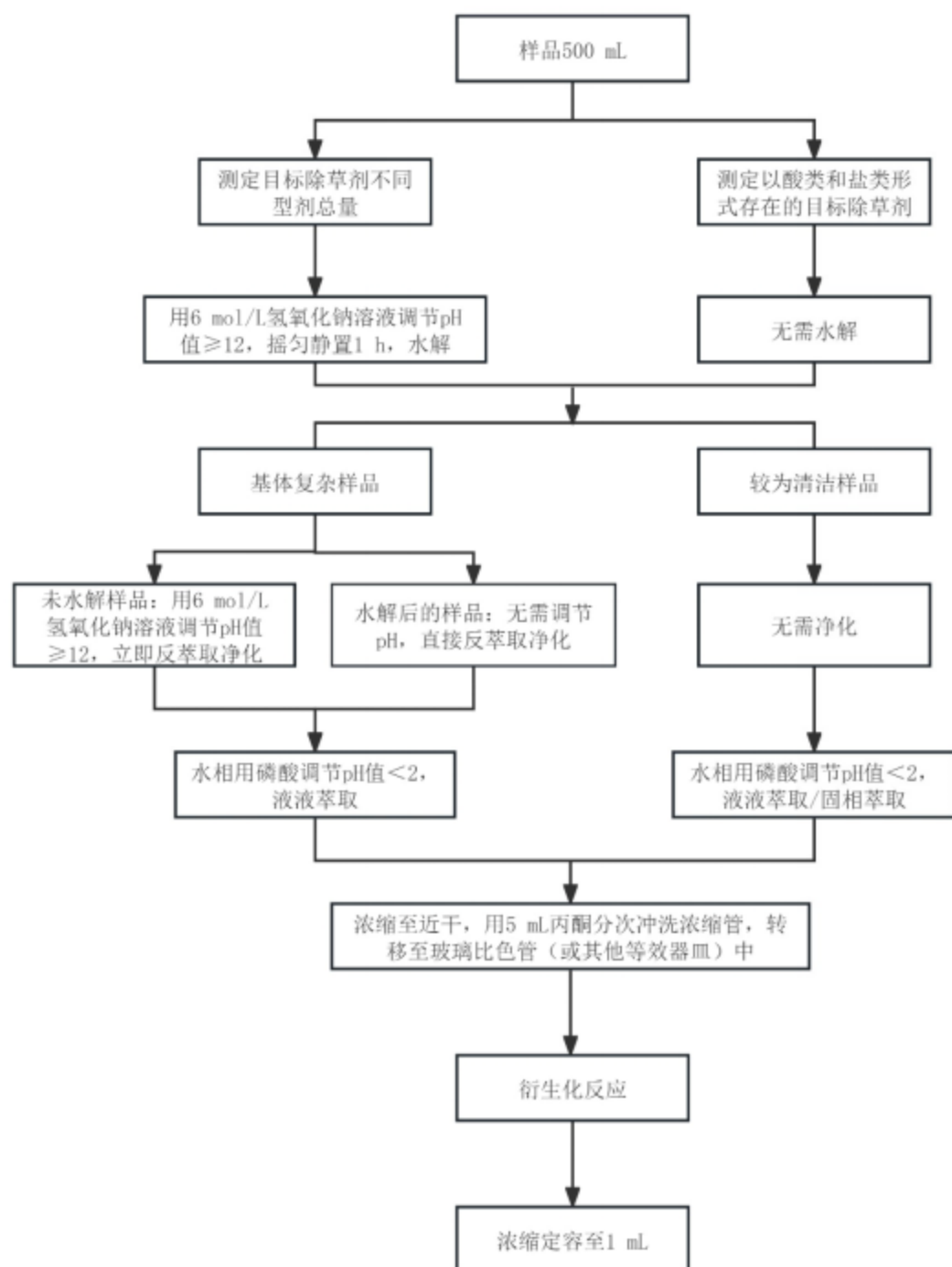


图 36 试样制备流程图

5.7.5.1 样品水解

取 500 mL 样品于玻璃分液漏斗中，用氢氧化钠溶液调节样品 pH 值 ≥ 12 ，摇匀后静置 1 h，进行水解。

5.7.5.2 试样萃取

较为清洁的地表水、地下水、海水等样品可不净化，直接取 500 mL 进行液液萃取或固相萃取。对于基体复杂的样品，应采用碱性水溶液反萃取法净化后进行液液萃取。工业废水或其他目标物浓度较高的样品，应将样品进行稀释后萃取。

固相萃取适用于较为清洁的地表水、地下水和海水样品的前处理。

(1) 净化

取 500 mL 样品于分液漏斗中，用氢氧化钠溶液调节样品 pH 值 ≥ 12 ，立即加入 30 mL 二氯甲烷，振荡萃取 10 min（萃取时注意释放压力），静置 15 min，待两相分层后，弃去下层有机相，保留上层水相。再加入 30 mL 二氯甲烷，重复萃取 1 次，弃去下层有机相，水相进行液液萃取。

水解后的样品净化：水解后的样品 pH 值已经 ≥ 12 ，所以无需调节 pH，直接进行上述反萃取操作，水相进行液液萃取。

pH 值调节常规操作步骤：取 500 mL 样品于分液漏斗中，用滴管加入 2~3 mL 6 mol/L 氢氧化钠溶液，摇匀后，用玻璃棒蘸取少量样品于 pH 试纸，测定样品的 pH 值。氢氧化钠溶液用量供参考。

(2) 液液萃取

用磷酸调节样品、水解后的样品或净化后的样品至 pH 值 < 2 ，加入 30 g~50 g 氯化钠，振荡使其溶解。加入 30 mL 二氯甲烷，振荡萃取 10 min（萃取时注意释放压力），静置 15 min，待两相分层后，将下层有机相通过装有无水硫酸钠的漏斗脱水后，收集于浓缩装置的浓缩管中。再重复 2 次上述萃取步骤，合并萃取液于浓缩管中，于 40℃ 下浓缩至近干，用 5 mL 丙酮分次冲洗浓缩管，转移至玻璃比色管（或其他等效器皿）中，待衍生化。

若不检测麦草畏，加入 30 g 氯化钠即可；若需要检测麦草畏，氯化钠的加入量应为 50 g。

工业废水或其他目标物浓度较高的样品可取适量萃取液，转化为 5 mL 丙酮体系，待衍生化。并将稀释倍数记为 D 。

使用定量浓缩仪浓缩参考条件：合并 3 次二氯甲烷萃取液（约 100 mL）于浓缩管中，在 40℃ 水浴中，2~3 psi 压力下，浓缩至近干。

(3) 固相萃取

依次用 10 mL 甲醇和 10 mL 实验用水，以 2 mL/min 的流速活化固相萃取柱，始终保持柱头浸润。用磷酸调节样品或水解后的样品至 pH 值 < 2 ，500 mL 水样以 5 mL/min 的流速通过活化后的固相萃取柱进行富集，上样完成后用氮气干燥萃取柱 25 min。

用 5 mL 二氯甲烷-乙酸混合溶液浸泡萃取柱，停留 3 min~5 min 后以 2 mL/min 速度洗脱，再用 5 mL 二氯甲烷-乙酸混合溶液以同等速度洗脱萃取柱，收集所有洗脱液于浓缩装置的浓缩管中。洗脱液于 40℃ 下氮吹浓缩至近干，用 5 mL 丙酮分次冲洗浓缩管，转移至玻璃比色管（或其他等效器皿）中，待衍生化。

使用自动固相萃取装置洗脱时，设置参考条件为：洗脱体积 10 mL，洗脱速度 2 mL/min；浸泡洗脱，浸泡体积 5 mL，浸泡时间 3 min~5 min。

使用 HLB 柱应延长氮气干燥时间至 50 min 左右，至干燥为止。

5.7.5.3 衍生化反应最终步骤

在上述液液萃取得到的 5 mL 上述丙酮萃取浓缩液（液液萃取所得）中依次加入 30 μL 碳酸钾溶液和 300 μL 五氟苄基溴溶液。塞好瓶塞，轻轻振摇、混匀，放气后密封，置于 40 $^{\circ}\text{C}$ 水浴条件下衍生化反应 3 h。

在上述固相萃取得到的 5 mL 上述丙酮萃取浓缩液（固相萃取所得）中依次加入 100 μL 碳酸钾溶液和 300 μL 五氟苄基溴溶液。按上述操作进行衍生化反应 3 h。

5.7.5.4 浓缩定容

衍生结束后，将衍生液转移至浓缩瓶中，并用 3 mL 丙酮分 3 次冲洗玻璃比色管（或其他等效器皿），合并冲洗液于浓缩瓶中，氮吹浓缩至 0.5 mL~1.0 mL，加入 2 mL 正己烷洗涤浓缩瓶，氮吹浓缩至 0.5 mL，再重复 2 次上述操作，进行溶剂置换，最终浓缩至 0.5 mL 以下，用正己烷定容至 1.0 mL，加入 10 μL 内标使用液，试样中内标化合物的浓度为 2.0 $\mu\text{g/mL}$ ，混匀待测。

5.7.6 空白试样的制备

用实验用水代替样品，按照与试样的制备相同的步骤进行空白试样的制备。

5.7.7 仪器参考条件

5.7.7.1 气相色谱参考条件

进样口温度：250 $^{\circ}\text{C}$ ；进样模式：不分流进样；载气：氮气；柱流量 1.0 mL/min（恒流模式）；柱箱温度：120 $^{\circ}\text{C}$ ，以 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温至 240 $^{\circ}\text{C}$ 并保持 5 min；进样体积：1.0 μL 。

5.7.7.2 质谱参考条件

电子轰击（EI）源；离子化能力：70 eV；离子源温度：230 $^{\circ}\text{C}$ ；传输线温度：280 $^{\circ}\text{C}$ ；溶剂延迟：7 min；扫描模式：选择离子扫描（SIM）；其余参数参照仪器使用说明书设定。

内标化合物和目标化合物衍生物的主要特征离子参见表 32。

表 32 内标化合物、氯代苯氧羧酸类除草剂衍生物和麦草畏衍生物主要特征离子

序号	化合物名称	CAS No.	定量离子 (m/z)	辅助定性离子 (m/z)
1	麦草畏-PFB	84949-26-8	400	189, 203, 181
2	MCPA-PFB	61443-55-8	380	141, 125, 181
3	2,4-DP-PFB	/	414	162, 189, 181
4	2,4-D-PFB	68704-50-7	400	175, 145, 181
5	对三联苯- d_{14} （内标化合物）	1718-51-0	244	122, 245, 243
6	2,4,5-TP-PFB	/	448	196, 223, 181
7	2,4,5-T-PFB	/	209	211, 434, 181
8	2,4-DB-PFB	/	267	162, 182, 181

注：PFB 为五氟苄基的缩写，如麦草畏五氟苄基溴衍生物简写为麦草畏-PFB。

5.7.8 校准

本方法采用的是衍生化工作曲线。曲线的配置从衍生化步骤开始，衍生后浓缩定容。经过反复实验验证，按照本标准给出的操作方法，得到的响应因子和曲线的相关性均能满足要求。

分别取适量氯代苯氧羧酸类除草剂和麦草畏标准贮备液或氯代苯氧羧酸类除草剂和麦草畏标准使用液加入盛有 5 mL 丙酮的玻璃比色管（或其他等效器皿）中，制备目标化合物的质量分别为 0.5 µg、1.0 µg、2.0 µg、5.0 µg、10.0 µg、20.0 µg（此为参考含量）的校准系列。

按照 5.7.5.3 和 5.7.5.4 相同的条件进行衍生化反应，此时所得 1.0 mL 浓缩液中目标化合物的质量浓度为 0.5 µg/mL、1.0 µg/mL、2.0 µg/mL、5.0 µg/mL、10.0 µg/mL、20.0 µg/mL，内标化合物的浓度为 2.0 µg/mL。

按照仪器参考条件，由低浓度到高浓度依次进样分析，记录标准系列中目标化合物和相对应内标的保留时间和定量离子峰的峰面积，建立校准曲线见表 33。试验结果表明，在 0.5 µg/mL~20.0 µg/mL 范围内，6 种氯代苯氧羧酸类除草剂和麦草畏的线性关系良好，相关系数在 0.9992~0.9994 之间。

表 33 6 种氯代苯氧羧酸类除草剂和麦草畏的校准曲线方程和平均相对响应因子

序号	化合物名称	CAS No.	曲线方程	相关系数	平均相对响应因子	平均相对响应因子 RSD (%)
1	麦草畏	1918-00-9	$y=0.153x-0.00281$	0.9993	0.144	16.4
2	MCPA	94-74-6	$y=0.334x-0.00957$	0.9992	0.314	14.5
3	2,4-DP	120-36-5	$y=0.188x-0.00337$	0.9992	0.178	15.0
4	2,4-D	94-75-7	$y=0.250x-0.00279$	0.9993	0.239	15.0
5	2,4,5-TP	93-72-1	$y=0.133x+0.00252$	0.9993	0.131	13.0
6	2,4,5-T	93-76-5	$y=0.251x-0.00251$	0.9992	0.236	20.0
7	2,4-DB	94-82-6	$y=0.434x+0.0206$	0.9994	0.433	14.3

5.8 结果计算与表示

5.8.1 定性分析

通过样品目标化合物与校准系列中的目标化合物的保留时间、碎片离子质荷比及其相对丰度等信息比较，对目标化合物进行定性分析。目标化合物的定量离子和辅助定性离子参见表 32。

对于 SIM 模式，目标化合物的定量离子和辅助定性离子应在样品质谱图中存在，且样品质谱图中应至少有 1 个辅助定性离子（除 181 外）相对丰度与标准质谱图或标准溶液中该目标化合物的质谱图中相对丰度的相对偏差在 ±30% 以内。

5.8.2 结果计算

5.8.2.1 平均相对响应因子法

采用平均相对响应因子法校准时，样品中目标化合物的质量浓度按照公式（1）计算。

$$\rho = \frac{A_x}{A_{IS}} \times \frac{\rho_E}{RRF} \times \frac{V_x}{V} \times D \quad (1)$$

式中： ρ ——样品中目标化合物的质量浓度， $\mu\text{g/L}$ ；
 A_x ——试样中目标化合物定量离子的响应值；
 A_{IS} ——试样中内标化合物定量离子的响应值；
 ρ_{IS} ——试样中内标化合物的质量浓度， $\mu\text{g/mL}$ ；
 RRF ——校准系列中目标化合物的平均相对响应因子；
 V_x ——衍生后试样的定容体积，1.0 mL；
 V ——取样体积，L；
 D ——稀释倍数。

5.8.2.2 曲线方程法

采用曲线方程法校准时，样品中目标化合物的质量浓度按照公式（2）计算。

$$\rho_x = \rho_{cal} \times \frac{V_x}{V} \times D \quad (2)$$

式中： ρ_x ——样品中目标化合物的质量浓度， $\mu\text{g/L}$ ；
 ρ_{cal} ——由校准曲线方程计算得到的试样中目标化合物的质量浓度， $\mu\text{g/mL}$ ；
 V_x ——衍生后试样的定容体积，1.0 mL；
 V ——取样体积，L；
 D ——稀释倍数。

5.8.3 结果表示

测定结果小数点后位数与检出限一致，最多保留 3 位有效数字。

5.9 实验室内主要性能指标

5.9.1 方法检出限及测定下限

由于实验室空白水样中未检测出目标化合物，故采用空白加标方法确定实验室方法检出限。实验室内分别按照液液萃取和固相萃取分析的全步骤，对含有氯代苯氧羧酸类除草剂和麦草畏浓度为 1.0 $\mu\text{g/L}$ 的空白加标样品进行 7 次平行测定，计算 7 次平行测定的标准偏差 (S)，按照公式 $\text{MDL}=3.143 \times S$ ，计算方法检出限，并以 4 倍检出限作为测定下限，结果见表 34 和表 35。试验结果表明，对含有氯代苯氧羧酸类除草剂和麦草畏浓度为 1.0 $\mu\text{g/L}$ 的空白加标样品进行 7 次平行测定，计算所得的方法检出限为 0.2 $\mu\text{g/L}$ ~0.3 $\mu\text{g/L}$ ，目标化合物的样品浓度在 3~5 倍计算出的方法检出限范围内，说明用于测定检出限的加标浓度合适。

因此，当取样体积为 500 mL，定容体积为 1.0 mL，采用液液萃取方式前处理，质谱采用选择离子扫描模式时，本实验室内 6 种氯代苯氧羧酸类除草剂和麦草畏的方法检出限为 0.2 $\mu\text{g/L}$ ，测定下限为 0.8 $\mu\text{g/L}$ ；采用固相萃取方式前处理，本实验室内 6 种氯代苯氧羧酸类除草剂和麦草畏的方法检出限为 0.3 $\mu\text{g/L}$ ，测定下限为 1.2 $\mu\text{g/L}$ 。

表 34 液液萃取方法检出限、测定下限测试数据表(加标浓度 $\rho=1.0 \mu\text{g/L}$)

序号	化合物名称	空白 ($\mu\text{g/L}$)	测定结果 ($\mu\text{g/L}$)							平均值 ($\mu\text{g/L}$)	标准偏差 ($\mu\text{g/L}$)	t值	计算检出限 ($\mu\text{g/L}$)	方法检出限 ($\mu\text{g/L}$)	测定下限 ($\mu\text{g/L}$)
			1	2	3	4	5	6	7						
1	麦草畏	N.D.	0.75	0.72	0.69	0.67	0.69	0.60	0.60	0.67	0.057	3.143	0.2	0.2	0.8
2	MCPA	N.D.	0.80	0.78	0.76	0.75	0.76	0.68	0.67	0.74	0.049	3.143	0.2	0.2	0.8
3	2,4-DP	N.D.	0.80	0.78	0.76	0.75	0.76	0.66	0.67	0.74	0.054	3.143	0.2	0.2	0.8
4	2,4-D	N.D.	0.82	0.80	0.79	0.80	0.80	0.72	0.71	0.78	0.043	3.143	0.2	0.2	0.8
5	2,4,5-TP	N.D.	0.80	0.81	0.77	0.76	0.75	0.67	0.65	0.74	0.062	3.143	0.2	0.2	0.8
6	2,4,5-T	N.D.	0.75	0.74	0.69	0.76	0.77	0.68	0.65	0.72	0.046	3.143	0.2	0.2	0.8
7	2,4-DB	N.D.	0.79	0.76	0.74	0.77	0.78	0.72	0.70	0.75	0.033	3.143	0.2	0.2	0.8

表 35 固相萃取方法检出限、测定下限测试数据表(加标浓度 $\rho=1.0 \mu\text{g/L}$)

序号	化合物名称	空白 ($\mu\text{g/L}$)	测定结果 ($\mu\text{g/L}$)							平均值 ($\mu\text{g/L}$)	标准偏差 ($\mu\text{g/L}$)	t值	计算检出限 ($\mu\text{g/L}$)	方法检出限 ($\mu\text{g/L}$)	测定下限 ($\mu\text{g/L}$)
			1	2	3	4	5	6	7						
1	麦草畏	N.D.	0.94	0.79	0.76	0.93	0.82	0.85	0.86	0.85	0.067	3.143	0.3	0.3	1.2
2	MCPA	N.D.	0.97	0.81	0.86	0.96	0.84	0.87	0.96	0.90	0.066	3.143	0.3	0.3	1.2
3	2,4-DP	N.D.	1.00	0.83	0.89	0.98	0.86	0.88	0.99	0.92	0.070	3.143	0.3	0.3	1.2
4	2,4-D	N.D.	0.98	0.83	0.88	0.99	0.85	0.87	0.99	0.91	0.071	3.143	0.3	0.3	1.2
5	2,4,5-TP	N.D.	1.01	0.85	0.91	1.00	0.87	0.89	1.02	0.94	0.072	3.143	0.3	0.3	1.2
6	2,4,5-T	N.D.	0.99	0.84	0.90	1.01	0.86	0.87	1.02	0.93	0.077	3.143	0.3	0.3	1.2
7	2,4-DB	N.D.	0.85	0.82	0.77	0.84	0.79	0.85	0.99	0.84	0.071	3.143	0.3	0.3	1.2

5.9.2 准确度

实验室内分别按照液液萃取和固相萃取分析的全步骤,对含有氯代苯氧羧酸类除草剂和麦草畏浓度为 $1.0\ \mu\text{g/L}$ (测定下限附近的浓度)、 $10.0\ \mu\text{g/L}$ (校准曲线中间点附近的浓度)和 $36.0\ \mu\text{g/L}$ (校准曲线线性范围上限 90%附近的浓度)的空白加标样品进行测定,每个浓度水平配制 6 份平行样品,测定结果见表 36 和表 37。结果表明,液液萃取时,实验室内低、中、高浓度空白加标样品中目标化合物的相对标准偏差分别为: $5.1\%\sim 9.0\%$ 、 $1.8\%\sim 8.7\%$ 、 $4.4\%\sim 6.9\%$,加标回收率范围分别为: $70.0\%\sim 80.0\%$ 、 $86.0\%\sim 97.0\%$ 、 $89.2\%\sim 97.8\%$ 。固相萃取时,实验室内低、中、高浓度空白加标样品中目标化合物的相对标准偏差分别为: $5.5\%\sim 9.1\%$ 、 $7.5\%\sim 9.2\%$ 、 $1.5\%\sim 4.9\%$,加标回收率范围分别为: $90.0\%\sim 100.0\%$ 、 $79.0\%\sim 101\%$ 、 $84.4\%\sim 101\%$ 。

实验室内分别按照液液萃取和固相萃取分析的全步骤,对含有氯代苯氧羧酸类除草剂和麦草畏浓度为 $4.0\ \mu\text{g/L}$ (生态环境质量标准限值)的地表水(河南省郑州市某河流地表水样)加标样品进行测定,每个浓度水平配制 6 份平行样品,测定结果见表 38 和表 49。结果表明,液液萃取时,实验室内的相对标准偏差范围为: $2.4\%\sim 4.0\%$,加标回收率范围分别为: $100\%\sim 108\%$ 。固相萃取时,实验室内的相对标准偏差分别为: $3.8\%\sim 6.3\%$,加标回收率范围分别为: $97.5\%\sim 108\%$ 。

实验室内分别按照液液萃取和固相萃取分析的全步骤,对含有氯代苯氧羧酸类除草剂和麦草畏浓度为 $4.0\ \mu\text{g/L}$ 的地下水(河南省郑州市某地下水井水样)加标样品进行测定,配制 6 份平行样品,测定结果见表 40 和表 41。结果表明,液液萃取时,实验室内的相对标准偏差范围为: $3.1\%\sim 7.8\%$,加标回收率范围为: $80.0\%\sim 105\%$ 。固相萃取时,实验室内的相对标准偏差为: $1.8\%\sim 3.7\%$,加标回收率范围为: $95.0\%\sim 105\%$ 。

实验室内分别按照液液萃取分析的全步骤,对含有氯代苯氧羧酸类除草剂和麦草畏浓度为 $10.0\ \mu\text{g/L}$ 的生活污水(河南省郑州市某污水处理厂出口水样)加标样品进行测定,配制 6 份平行样品,测定结果见表 42。结果表明,液液萃取时,实验室内的相对标准偏差范围为: $0.9\%\sim 1.5\%$,加标回收率范围为: $80.0\%\sim 85.0\%$ 。

实验室内分别按照液液萃取分析的全步骤,对含有氯代苯氧羧酸类除草剂和麦草畏浓度为 $10.0\ \mu\text{g/L}$ 的工业废水(河南省商丘市某农药企业调节池水样)加标样品进行测定,配制 6 份平行样品,测定结果见表 43。结果表明,液液萃取时,实验室内的相对标准偏差范围为: $1.2\%\sim 2.3\%$,加标回收率范围为: $82.0\%\sim 97.0\%$ 。

实验室内分别按照液液萃取和固相萃取分析的全步骤,对含有氯代苯氧羧酸类除草剂和麦草畏浓度为 $4.0\ \mu\text{g/L}$ 的海水(渤海海域水样)加标样品进行测定,配制 6 份平行样品,测定结果见表 44 和表 45。结果表明,液液萃取时,实验室内的相对标准偏差范围为: $3.6\%\sim 14\%$,加标回收率范围为: $87.5\%\sim 105\%$ 。固相萃取时,实验室内的相对标准偏差为: $5.9\%\sim 8.2\%$,加标回收率范围为: $80.0\%\sim 87.5\%$ 。

本实验室内地表水、地下水、生活污水、工业废水和海水萃取液照片见图 37。

表 36 液液萃取方法空白水样加标精密度、正确度测试数据表

序号	化合物名称	加标浓度 ($\mu\text{g/L}$)	测定结果 ($\mu\text{g/L}$)						平均值 ($\mu\text{g/L}$)	标准偏差 ($\mu\text{g/L}$)	相对标准偏差 (%)	加标回收率 (%)
			1	2	3	4	5	6				
1	麦草畏	1.0	0.8	0.7	0.7	0.7	0.7	0.6	0.7	0.063	9.0	70.0
		10.0	9.6	8.6	8.6	7.9	8.7	8.0	8.6	0.61	7.1	86.0
		36.0	34.4	32.5	30.8	30.1	35.0	29.9	32.1	2.2	6.9	89.2
2	MCPA	1.0	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.7	0.8	0.041	5.1	80.0
		10.0	10.2	9.3	9.3	8.3	9.3	8.2	9.1	0.75	8.2	91.0
		36.0	36.6	34.1	33.1	32.1	35.7	32.3	34.0	1.8	5.3	94.4
3	2,4-DP	1.0	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.7	0.8	0.041	5.1	80.0
		10.0	10.2	9.6	9.5	8.3	9.6	8.2	9.2	0.80	8.7	92.0
		36.0	37.3	34.2	34.1	32.7	36.3	33.3	34.7	1.8	5.2	96.4
4	2,4-D	1.0	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.7	0.8	0.041	5.1	80.0
		10.0	9.8	9.1	9.1	9.1	9.1	8.8	9.2	0.33	3.6	92.0
		36.0	37.0	34.5	33.2	32.0	35.3	32.0	34.0	2.0	5.9	94.4
5	2,4,5-TP	1.0	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.7	0.8	0.041	5.1	80.0
		10.0	10.1	9.7	9.4	8.7	9.4	8.1	9.2	0.72	7.8	92.0
		36.0	36.1	33.7	34.3	32.7	35.7	32.7	34.2	1.5	4.4	95.0
6	2,4,5-T	1.0	0.8	0.7	0.7	0.8	0.8	0.7	0.8	0.055	6.9	80.0
		10.0	9.9	9.1	8.9	9.5	8.8	8.0	9.0	0.65	7.2	90.0
		36.0	33.3	31.1	33.6	32.8	35.8	32.2	33.1	1.6	4.8	91.9
7	2,4-DB	1.0	0.8	0.8	0.7	0.8	0.8	0.7	0.8	0.052	6.5	80.0
		10.0	9.7	9.5	9.7	9.8	10.0	9.6	9.7	0.17	1.8	97.0
		36.0	37.8	35.1	34.6	33.7	36.5	33.2	35.2	1.7	4.8	97.8

表 37 固相萃取方法空白水样加标精密度、正确度测试数据表

序号	化合物名称	加标浓度 ($\mu\text{g/L}$)	测定结果 ($\mu\text{g/L}$)						平均值 ($\mu\text{g/L}$)	标准偏差 ($\mu\text{g/L}$)	相对标准偏差 (%)	加标回收率 (%)
			1	2	3	4	5	6				
1	麦草畏	1.0	0.9	0.8	0.8	0.9	0.9	0.9	0.9	0.052	5.8	90.0
		10.0	7.3	7.4	7.9	7.6	7.8	9.3	7.9	0.73	9.2	79.0
		36.0	31.6	31.7	31.5	35.3	34.0	31.6	32.6	1.6	4.9	90.6
2	MCPA	1.0	1.0	0.8	0.9	1.0	0.9	1.0	0.9	0.082	9.1	90.0
		10.0	9.8	9.5	10.2	10.1	9.6	11.6	10.1	0.77	7.6	101
		36.0	35.6	35.9	35.4	37.8	37.3	35.7	36.3	1.0	2.8	101
3	2,4-DP	1.0	1.0	0.8	0.9	1.0	0.9	1.0	0.9	0.082	9.1	90.0
		10.0	9.5	9.4	9.9	9.9	9.3	11.3	9.9	0.74	7.5	99.0
		36.0	34.9	35.4	35.0	37.3	36.6	35.3	35.8	0.97	2.7	99.4
4	2,4-D	1.0	1.0	0.8	0.9	1.0	0.9	1.0	0.9	0.082	9.1	90.0
		10.0	9.7	9.7	9.9	9.8	9.4	11.6	10.0	0.79	7.9	100
		36.0	34.7	35.6	34.8	36.4	36.1	35.3	35.5	0.69	1.9	98.6
5	2,4,5-TP	1.0	1.0	0.9	0.9	1.0	0.9	1.0	1.0	0.055	5.5	100
		10.0	9.2	9.1	9.3	9.3	8.9	10.9	9.5	0.73	7.7	95.0
		36.0	32.7	33.3	32.8	34.1	33.9	33.7	33.4	0.58	1.7	92.8
6	2,4,5-T	1.0	1.0	0.8	0.9	1.0	0.9	1.0	0.9	0.082	9.1	90.0
		10.0	9.4	9.3	9.2	9.2	8.8	10.9	9.5	0.73	7.7	95.0
		36.0	33.9	34.9	34.0	35.2	34.8	34.6	34.6	0.52	1.5	96.1
7	2,4-DB	1.0	0.9	0.8	0.8	0.8	0.9	1.0	0.9	0.082	9.1	90.0
		10.0	8.7	8.6	9.1	8.4	9.0	10.3	9.0	0.68	7.6	90.0
		36.0	29.7	29.9	29.5	29.3	33.1	31.0	30.4	1.4	4.6	84.4

表 38 液液萃取方法实际水样加标精密度、正确度测试数据表（地表水）

序号	化合物名称	实际样品浓度 ($\mu\text{g/L}$)	加标浓度 ($\mu\text{g/L}$)	测定结果 ($\mu\text{g/L}$)						平均值 ($\mu\text{g/L}$)	标准偏差 ($\mu\text{g/L}$)	相对标准偏差 (%)	加标回收率 (%)
				1	2	3	4	5	6				
1	麦草畏	N.D.	4.0	3.9	3.8	4.0	4.1	4.1	3.9	4.0	0.12	3.0	100
2	MCPA	N.D.	4.0	4.2	4.0	4.3	4.3	4.3	4.2	4.2	0.12	2.9	105
3	2,4-DP	N.D.	4.0	4.0	3.9	4.2	4.2	4.2	4.1	4.1	0.13	3.2	103
4	2,4-D	N.D.	4.0	4.1	4.0	4.2	4.2	4.4	4.2	4.2	0.13	3.1	105
5	2,4,5-TP	N.D.	4.0	4.0	3.9	4.1	4.1	4.2	4.0	4.1	0.10	2.4	103
6	2,4,5-T	N.D.	4.0	4.1	4.2	4.3	4.3	4.6	4.3	4.3	0.17	4.0	108
7	2,4-DB	N.D.	4.0	4.1	4.2	4.4	4.4	4.5	4.3	4.3	0.15	3.5	108

表 39 固相萃取方法实际水样加标精密度、正确度测试数据表（地表水）

序号	化合物名称	实际样品浓度 ($\mu\text{g/L}$)	加标浓度 ($\mu\text{g/L}$)	测定结果 ($\mu\text{g/L}$)						平均值 ($\mu\text{g/L}$)	标准偏差 ($\mu\text{g/L}$)	相对标准偏差 (%)	加标回收率 (%)
				1	2	3	4	5	6				
1	麦草畏	N.D.	4.0	3.9	3.5	4.1	4.0	3.9	3.9	3.9	0.20	5.1	97.5
2	MCPA	N.D.	4.0	4.2	3.9	4.4	4.1	4.2	4.2	4.2	0.16	3.8	105
3	2,4-DP	N.D.	4.0	4.1	3.7	4.3	4.1	4.1	4.1	4.1	0.20	4.9	103
4	2,4-D	N.D.	4.0	4.2	3.9	4.5	4.2	4.2	4.2	4.2	0.19	4.5	105
5	2,4,5-TP	N.D.	4.0	4.1	3.6	4.4	4.0	4.1	4.1	4.1	0.26	6.3	103
6	2,4,5-T	N.D.	4.0	4.3	3.9	4.6	4.2	4.3	4.3	4.3	0.23	5.3	108
7	2,4-DB	N.D.	4.0	4.1	3.8	4.3	4.0	4.1	4.1	4.1	0.16	3.9	103

表 40 液液萃取方法实际水样加标精密度、正确度测试数据表（地下水）

序号	化合物名称	实际样品浓度 ($\mu\text{g/L}$)	加标浓度 ($\mu\text{g/L}$)	测定结果 ($\mu\text{g/L}$)						平均值 ($\mu\text{g/L}$)	标准偏差 ($\mu\text{g/L}$)	相对标准偏差 (%)	加标回收率 (%)
				1	2	3	4	5	6				
1	麦草畏	N.D.	4.0	3.2	2.9	2.9	3.4	3.2	3.5	3.2	0.25	7.8	80.0
2	MCPA	N.D.	4.0	3.5	3.2	3.3	3.7	3.6	3.8	3.5	0.23	6.6	87.5
3	2,4-DP	N.D.	4.0	3.5	3.3	3.4	3.8	3.7	3.8	3.6	0.21	5.8	90.0
4	2,4-D	N.D.	4.0	3.7	3.7	3.8	4.0	4.0	4.1	3.9	0.17	4.4	97.5
5	2,4,5-TP	N.D.	4.0	3.8	3.7	3.9	4.0	3.9	4.0	3.9	0.12	3.1	97.5
6	2,4,5-T	N.D.	4.0	3.7	3.9	4.0	4.0	4.0	4.2	4.0	0.16	4.0	100
7	2,4-DB	N.D.	4.0	4.0	4.0	4.2	4.3	4.3	4.5	4.2	0.19	4.5	105

表 41 固相萃取方法实际水样加标精密度、正确度测试数据表（地下水）

序号	化合物名称	实际样品浓度 ($\mu\text{g/L}$)	加标浓度 ($\mu\text{g/L}$)	测定结果 ($\mu\text{g/L}$)						平均值 ($\mu\text{g/L}$)	标准偏差 ($\mu\text{g/L}$)	相对标准偏差 (%)	加标回收率 (%)
				1	2	3	4	5	6				
1	麦草畏	N.D.	4.0	3.8	3.6	3.9	4.0	3.7	3.8	3.8	0.14	3.7	95.0
2	MCPA	N.D.	4.0	4.3	4.1	4.2	4.4	4.1	4.2	4.2	0.12	2.9	105
3	2,4-DP	N.D.	4.0	4.2	4.0	4.2	4.3	4.1	4.1	4.2	0.10	2.4	105
4	2,4-D	N.D.	4.0	4.3	4.2	4.3	4.3	4.1	4.2	4.2	0.082	2.0	105
5	2,4,5-TP	N.D.	4.0	4.2	4.0	4.1	4.2	4.1	4.1	4.1	0.075	1.8	103
6	2,4,5-T	N.D.	4.0	4.3	4.2	4.2	4.2	4.1	4.1	4.2	0.075	1.8	105
7	2,4-DB	N.D.	4.0	4.0	3.8	3.8	3.9	3.6	3.9	3.8	0.14	3.7	95.0

表 42 液液萃取方法实际水样加标精密度、正确度测试数据表（生活污水）

序号	化合物名称	实际样品浓度 ($\mu\text{g/L}$)	加标浓度 ($\mu\text{g/L}$)	测定结果 ($\mu\text{g/L}$)						平均值 ($\mu\text{g/L}$)	标准偏差 ($\mu\text{g/L}$)	相对标准偏差 (%)	加标回收率 (%)
				1	2	3	4	5	6				
1	麦草畏	N.D.	10.0	8.1	7.9	7.9	8.0	8.1	8.1	8.0	0.10	1.3	80.0
2	MCPA	N.D.	10.0	8.7	8.3	8.5	8.5	8.5	8.6	8.5	0.13	1.5	85.0
3	2,4-DP	N.D.	10.0	8.6	8.4	8.5	8.4	8.4	8.5	8.5	0.082	0.9	85.0
4	2,4-D	N.D.	10.0	8.4	8.2	8.3	8.4	8.4	8.4	8.4	0.084	1.0	84.0
5	2,4,5-TP	N.D.	10.0	8.5	8.3	8.3	8.3	8.4	8.3	8.4	0.084	1.0	84.0
6	2,4,5-T	N.D.	10.0	8.4	8.4	8.3	8.3	8.4	8.2	8.3	0.082	1.0	83.0
7	2,4-DB	N.D.	10.0	8.5	8.2	8.4	8.3	8.4	8.3	8.4	0.10	1.2	84.0

表 43 液液萃取方法实际水样加标精密度、正确度测试数据表（工业废水）

序号	化合物名称	实际样品浓度 ($\mu\text{g/L}$)	加标浓度 ($\mu\text{g/L}$)	测定结果 ($\mu\text{g/L}$)						平均值 ($\mu\text{g/L}$)	标准偏差 ($\mu\text{g/L}$)	相对标准偏差 (%)	加标回收率 (%)
				1	2	3	4	5	6				
1	麦草畏	N.D.	10.0	8.1	8.5	8.2	8.2	8.2	8.1	8.2	0.15	1.8	82.0
2	MCPA	9.2	10.0	18.9	19.2	18.9	18.8	18.8	18.5	18.9	0.23	1.2	97.0
3	2,4-DP	N.D.	10.0	8.6	9.1	8.7	8.7	8.8	8.7	8.8	0.18	2.0	88.0
4	2,4-D	0.6	10.0	9.6	10.1	9.7	9.6	9.7	9.6	9.7	0.19	2.0	91.0
5	2,4,5-TP	N.D.	10.0	8.8	9.3	8.8	8.8	9.0	8.8	8.9	0.20	2.2	89.0
6	2,4,5-T	N.D.	10.0	9.3	9.7	9.3	9.1	9.4	9.2	9.3	0.21	2.3	93.0
7	2,4-DB	N.D.	10.0	9.0	9.5	9.0	9.0	9.1	9.0	9.1	0.20	2.2	91.0

表 44 液液萃取方法实际水样加标精密、正确度测试数据表（海水）

序号	化合物名称	实际样品浓度 ($\mu\text{g/L}$)	加标浓度 ($\mu\text{g/L}$)	测定结果 ($\mu\text{g/L}$)						平均值 ($\mu\text{g/L}$)	标准偏差 ($\mu\text{g/L}$)	相对标准偏差 (%)	加标回收率 (%)
				1	2	3	4	5	6				
1	麦草畏	N.D.	4.0	3.5	3.3	3.4	3.4	3.9	3.7	3.5	0.23	6.6	87.5
2	MCPA	N.D.	4.0	4.0	3.9	4.1	3.6	3.9	3.8	3.9	0.17	4.4	97.5
3	2,4-DP	N.D.	4.0	4.0	3.9	4.1	3.7	4.0	3.9	3.9	0.14	3.6	97.5
4	2,4-D	N.D.	4.0	4.2	4.2	4.4	3.5	3.7	3.8	4.0	0.35	8.8	100
5	2,4,5-TP	N.D.	4.0	4.3	4.3	4.5	3.7	4.0	3.9	4.1	0.30	7.3	103
6	2,4,5-T	N.D.	4.0	4.5	4.5	4.8	3.5	3.7	3.6	4.1	0.56	14	103
7	2,4-DB	N.D.	4.0	4.2	4.3	4.4	4.2	4.0	4.0	4.2	0.16	3.8	105

表 45 固相萃取方法实际水样加标精密、正确度测试数据表（海水）

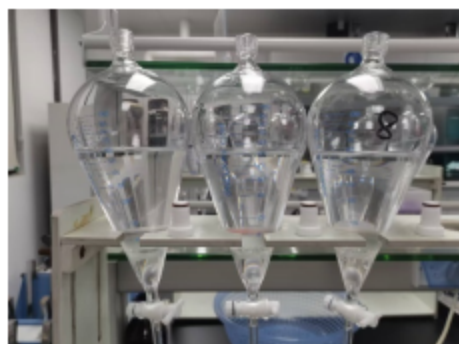
序号	化合物名称	实际样品浓度 ($\mu\text{g/L}$)	加标浓度 ($\mu\text{g/L}$)	测定结果 ($\mu\text{g/L}$)						平均值 ($\mu\text{g/L}$)	标准偏差 ($\mu\text{g/L}$)	相对标准偏差 (%)	加标回收率 (%)
				1	2	3	4	5	6				
1	麦草畏	N.D.	4.0	3.0	3.2	3.1	3.1	3.0	3.5	3.2	0.19	5.9	80.0
2	MCPA	N.D.	4.0	3.1	3.4	3.1	3.2	3.2	3.8	3.3	0.27	8.2	82.5
3	2,4-DP	N.D.	4.0	3.1	3.3	3.1	3.1	3.1	3.7	3.2	0.24	7.5	80.0
4	2,4-D	N.D.	4.0	3.2	3.5	3.2	3.3	3.2	3.9	3.4	0.28	8.2	85.0
5	2,4,5-TP	N.D.	4.0	3.0	3.3	3.1	3.1	3.1	3.7	3.2	0.26	8.1	80.0
6	2,4,5-T	N.D.	4.0	3.3	3.6	3.3	3.4	3.4	4.0	3.5	0.27	7.7	87.5
7	2,4-DB	N.D.	4.0	3.1	3.4	3.2	3.2	3.2	3.7	3.3	0.22	6.7	82.5



地表水液液萃取



地下水液液萃取



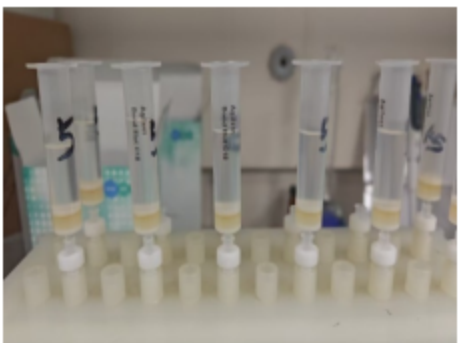
海水液液萃取



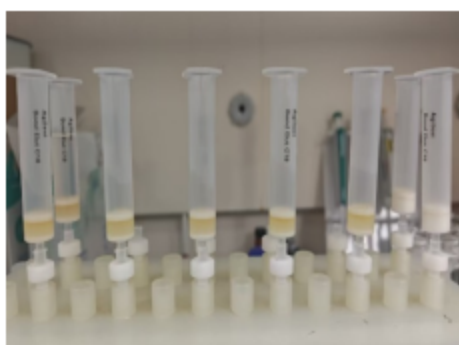
生活污水液液萃取



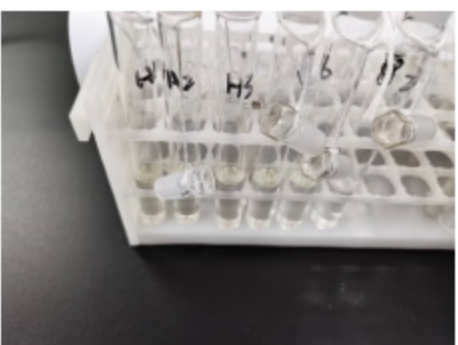
废水液液萃取（未稀释前）



地表水固相萃取



地下水固相萃取



海水固相萃取

图 37 实际样品萃取过程图

6 方法比对

6.1 方法比对方案

目前,国内现行的、涉及水中氯代苯氧羧酸类和麦草畏的监测标准主要有:《生活饮用水标准检验方法 农药指标》(GB/T 5750.9-2006)、《水质 苯氧羧酸类除草剂的测定 液相色谱/串联质谱法》(HJ 770-2015)、《水质 15种氯代除草剂的测定 气相色谱法》(HJ 1070-2019)和《水质 6种苯氧羧酸类除草剂和麦草畏的测定 高效液相色谱法》(HJ 1267-2022)。

《生活饮用水标准检验方法 农药指标》(GB/T 5750.9-2006)仅适用于生活饮用水和水源水中 2,4-D 的测定,采用液液萃取,碘甲烷甲基化衍生,GC-ECD 进行检测。

《水质 苯氧羧酸类除草剂的测定 液相色谱/串联质谱法》(HJ 770-2015)适用于地表水、地下水和工业废水中 8 种苯氧羧酸类除草剂的测定,目标化合物为 MCPA、2,4-D、MCPP、2,4-DP、2,4,5-T、2,4,5-TP、2,4-DB 和 MCPB。方法采用水样直接测定或固相萃取,HPLC-MS 法测定。

《水质 氯代除草剂的测定 气相色谱法》(HJ 1070-2019)适用于地表水、地下水、生活污水、工业废水和海水中 15 种氯代除草剂的测定,目标化合物为 2,2-二氯丙酸、3,5-二氯苯甲酸、MCPP、麦草畏、MCPA、2,4-DP、2,4-D、2,4,5-T、五氯苯酚(PCP)、2,4,5-TP、草灭畏、2,4-DB、毒莠定、三氟羧草醚和氯酚酸。方法用二氯甲烷液液萃取或固相萃取,经五氟苄基溴衍生,GC-ECD 进行检测。

《水质 6种苯氧羧酸类除草剂和麦草畏的测定 高效液相色谱法》(HJ 1267-2022)适用于地表水、地下水、生活污水、工业废水和海水中 6 种苯氧羧酸类除草剂和麦草畏的测定,目标化合物为麦草畏、2,4-D、MCPA、2,4-DP、2,4,5-T、2,4,5-TP、2,4-DB。方法用二氯甲烷液液萃取或净化后直接进样,用具有紫外检测器或二极管阵列检测器的高效液相色谱仪分离测定。

开题论证会时,专家建议采用《水质 6种苯氧羧酸类除草剂和麦草畏的测定 高效液相色谱法》(HJ 1267-2022)进行方法比对。

根据《环境监测分析方法标准制订技术导则》(HJ 168-2020)的规定,采集地表水、地下水、生活污水、工业废水和海水 5 种类型的水质样品,每类实际样品采集至少 7 个浓度水平接近的样品,分别采用本标准方法与 HJ 1267-2022 方法进行测定。若实际样品未检出目标化合物的,或无法获得足够的实际样品量时,可通过实际样品基体加标的方式获得样品。

本标准编制组采集的地表水、地下水、生活污水和海水样品未检出目标化合物,故采用基体加标的方式进行方法比对,地表水、地下水和海水样品的加标浓度分别为 3.6 $\mu\text{g/L}$ 、3.8 $\mu\text{g/L}$ 、4.0 $\mu\text{g/L}$ 、4.2 $\mu\text{g/L}$ 、4.4 $\mu\text{g/L}$ 、4.6 $\mu\text{g/L}$ 和 4.8 $\mu\text{g/L}$,生活污水和工业废水样品的加标浓度为 8.8 $\mu\text{g/L}$ 、9.2 $\mu\text{g/L}$ 、9.6 $\mu\text{g/L}$ 、10.0 $\mu\text{g/L}$ 、10.4 $\mu\text{g/L}$ 、10.8 $\mu\text{g/L}$ 、11.2 $\mu\text{g/L}$ 。

2 种方法均使用液液萃取方式进行前处理,分别用高效液相色谱仪和气相色谱-质谱仪进行测定。对每个浓度样品新方法与比对方法均分别进行平行双样测定,平行双样测定的平均值分别记做新方法的测定值(A)和比对方法测定值(B),获得该浓度样品测定结果

配对差值 (d)。获得配对差值的算术平均值 $\bar{d}$ ，及配对差值的标准差 S_d 。

按照公式 $t = \frac{\bar{d}}{S_d/\sqrt{n}}$ 计算统计量值 t ，采用 t 检验法判定 2 种方法的测定结果是否具有显著差异。

6.2 方法比对过程及结论

6.2.1 方法比对过程

首先，本标准编制组按照《水质 6 种苯氧羧酸类除草剂和麦草畏的测定 高效液相色谱法》(HJ 1267-2022) 方法要求，绘制工作曲线，线性回归方程见表 46。结果表明，使用液相色谱法测定 6 种氯代苯氧羧酸类除草剂和麦草畏在 0.020 mg/L~4.00 mg/L 范围内线性关系良好，相关系数在 0.9991~0.9998 之间，符合 HJ 1267-2022 方法要求。

表 46 液相色谱法测定 6 种氯代苯氧羧酸类除草剂和麦草畏的工作曲线方程

序号	化合物名称	保留时间 (min)	曲线方程	相关系数
1	麦草畏	15.087	$y=1.4310x-0.0048$	0.9994
2	MCPA	16.955	$y=1.2697x+0.0030$	0.9996
3	2,4-DP	17.172	$y=1.4511x+0.0697$	0.9993
4	2,4-D	17.743	$y=1.1571x+0.0640$	0.9991
5	2,4,5-TP	17.881	$y=1.3853x+0.0129$	0.9998
6	2,4,5-T	18.106	$y=1.1744x+0.0390$	0.9991
7	2,4-DB	18.501	$y=1.1090x+0.0168$	0.9996

其次，本标准编制组采集的地表水、地下水、海水、生活污水和工业废水 5 种类型的水质样品，采用实际样品基体加标的方式，与 HJ 1267-2022 方法进行方法比对。

6.2.2 方法比对结论

本标准编制组采集的地表水（河南省郑州市水库地表水样）、地下水（河南省郑州市某地下水井水样）、海水（渤海海域水样）和生活污水（河南省郑州市某污水处理厂出口水样）样品未检出目标化合物，工业废水样品（河南省商丘市某农药企业调节池水样）仅 MCPA 和 2,4-D 有检出，因此采用基体加标的方式进行方法比对，地表水、地下水和海水样品的加标浓度分别为 3.6 μg/L、3.8 μg/L、4.0 μg/L、4.2 μg/L、4.4 μg/L、4.6 μg/L 和 4.8 μg/L，生活污水和工业废水样品的加标浓度为 8.8 μg/L、9.2 μg/L、9.6 μg/L、10.0 μg/L、10.4 μg/L、10.8 μg/L、11.2 μg/L，与 HJ 1267-2022 方法进行方法比对，2 种方法的测定结果进行 t 检验，结果见表 47~表 51。

表 47 2 种方法测定结果比对 (地表水加标)

化合物名称	标本数量 (n)	新方法测定值 (A) (μg/L)		比对方法测定值 (B) (μg/L)		配对差值 (d=A-B) (μg/L)	配对差值的算术 平均值和标准差 (μg/L)	t
麦草畏	1	2.8	2.8	2.65	3.06	-0.3	$\bar{d}=-0.1$ $S_d=0.18$	-1.47
		2.7		3.46				
	2	2.8	2.8	2.99	2.95	-0.2		
		2.7		2.91				
	3	2.8	3.3	3.23	3.33	0		
		3.7		3.43				
	4	3.1	3.2	3.42	3.41	-0.2		
		3.2		3.40				
	5	3.3	3.3	3.22	3.08	0.2		
		3.3		2.94				
	6	3.5	3.5	3.58	3.65	-0.2		
		3.4		3.71				
	7	3.4	3.5	3.34	3.75	-0.3		
		3.5		4.16				
MCPA	1	3.2	3.1	2.99	3.22	-0.1	$\bar{d}=0.1$ $S_d=0.25$	1.058
		3.0		3.45				
	2	3.2	3.2	3.27	3.26	-0.1		
		3.1		3.25				
	3	3.4	3.7	3.37	3.41	0.3		
		4.0		3.45				
	4	3.5	3.6	3.68	3.63	0		
		3.7		3.58				
	5	3.8	3.8	3.33	3.22	0.6		
		3.8		3.11				
	6	4.0	4.0	3.74	3.86	0.1		
		3.9		3.98				
	7	4.0	4.1	3.56	3.88	0.2		
		4.1		4.20				
2,4-DP	1	3.2	3.1	3.20	3.32	-0.2	$\bar{d}=0$ $S_d=0.21$	0
		3.0		3.44				
	2	3.2	3.2	3.40	3.36	-0.2		
		3.1		3.31				
	3	3.3	3.6	3.43	3.53	0.1		
		3.8		3.62				
	4	3.5	3.6	3.93	3.85	-0.3		
		3.6		3.76				
	5	3.7	3.7	3.42	3.36	0.3		
		3.7		3.29				
	6	4.0	4.0	3.84	3.97	0		
		3.9		4.09				
	7	4.0	4.0	3.61	4.02	0		
		4.0		4.43				
2,4-D	1	3.3	3.3	3.41	3.68	-0.4	$\bar{d}=-0.2$ $S_d=0.26$	-2.035
		3.2		3.94				
	2	3.3	3.3	3.64	3.64	-0.3		
		3.3		3.64				
	3	3.5	3.7	3.89	4.02	-0.3		
		3.9		4.14				
	4	3.6	3.7	4.22	4.15	-0.5		
		3.8		4.08				
	5	3.9	4.0	3.78	3.67	0.3		
		4.0		3.56				
	6	4.1	4.1	4.21	4.32	-0.2		
		4.0		4.42				
	7	4.2	4.2	3.92	4.30	-0.1		
		4.2		4.68				

续表

化合物名称	标本数量 (<i>n</i>)	新方法测定值 (<i>A</i>) (μg/L)		旧方法测定值 (<i>B</i>) (μg/L)		配对差值 (<i>d=A-B</i>) (μg/L)	配对差值的算术 平均值和标准差 (μg/L)	<i>t</i>
2,4,5-TP	1	3.1	3.0	3.02	3.23	-0.2	$\bar{d}=0.3$ $S_d=0.34$	2.334
		2.9		3.44				
	2	3.1	3.1	3.11	3.13	0		
		3.1		3.15				
	3	3.4	3.6	3.31	3.51	0.1		
		3.8		3.70				
	4	3.7	3.8	3.66	3.52	0.3		
		3.8		3.38				
	5	3.9	3.9	3.13	3.08	0.8		
		3.9		3.03				
	6	4.1	4.1	3.48	3.63	0.5		
		4.0		3.78				
	7	4.1	4.2	3.35	3.78	0.4		
		4.2		4.20				
2,4,5-T	1	3.4	3.4	3.26	3.40	0	$\bar{d}=0.2$ $S_d=0.25$	2.117
		3.3		3.54				
	2	3.4	3.5	3.44	3.46	0		
		3.5		3.47				
	3	3.7	3.8	3.45	3.62	0.2		
		3.9		3.79				
	4	3.9	4.0	3.97	3.86	0.1		
		4.0		3.75				
	5	4.1	4.1	3.51	3.45	0.7		
		4.1		3.39				
	6	4.3	4.3	3.86	3.99	0.3		
		4.2		4.11				
	7	4.3	4.4	3.68	4.04	0.4		
		4.5		4.40				
2,4-DB	1	3.3	3.3	3.56	3.76	-0.5	$\bar{d}=-0.2$ $S_d=0.25$	-2.117
		3.2		3.96				
	2	3.4	3.4	3.64	3.70	-0.3		
		3.4		3.75				
	3	3.6	3.8	3.88	4.06	-0.3		
		4.0		4.23				
	4	3.8	3.9	4.42	4.20	-0.3		
		3.9		3.97				
	5	4.0	4.0	3.65	3.72	0.3		
		4.0		3.79				
	6	4.2	4.2	4.30	4.48	-0.3		
		4.1		4.66				
	7	4.3	4.4	4.13	4.59	-0.2		
		4.4		5.04				

表 48 2 种方法测定结果比对 (地下水加标)

化合物名称	标本数量 (n)	新方法测定值 (A) (μg/L)		比对方法测定值 (B) (μg/L)		配对差值 (d=A-B) (μg/L)	配对差值的算术 平均值和标准差 (μg/L)	t
麦草畏	1	2.2	2.3	1.90	2.02	0.3	$\bar{d}=0.2$ $S_d=0.22$	2.405
		2.3		2.14				
	2	2.5	2.5	2.28	2.33	0.2		
		2.5		2.38				
	3	2.8	2.8	2.35	2.37	0.4		
		2.8		2.38				
	4	2.8	2.8	2.85	2.92	-0.1		
		2.7		2.98				
	5	2.7	2.9	2.94	2.87	0		
		3.0		2.80				
	6	3.5	3.5	2.96	3.14	0.4		
		3.4		3.31				
	7	3.7	3.8	3.32	3.34	0.5		
		3.9		3.35				
MCPA	1	2.6	2.6	2.17	2.34	0.3	$\bar{d}=0.2$ $S_d=0.26$	2.035
		2.6		2.50				
	2	2.8	2.9	2.44	2.61	0.3		
		2.9		2.78				
	3	3.0	3.1	2.82	2.77	0.3		
		3.2		2.71				
	4	3.1	3.1	3.33	3.31	-0.2		
		3.1		3.29				
	5	3.1	3.2	3.31	3.25	0		
		3.3		3.18				
	6	3.9	3.9	3.33	3.43	0.5		
		3.9		3.53				
	7	4.2	4.3	3.79	3.84	0.5		
		4.3		3.88				
2,4-DP	1	2.7	2.7	2.18	2.31	0.4	$\bar{d}=0.2$ $S_d=0.28$	1.890
		2.7		2.43				
	2	2.8	2.9	2.43	2.57	0.3		
		3.0		2.70				
	3	2.9	2.9	2.72	2.68	0.2		
		2.9		2.64				
	4	3.1	3.1	3.16	3.16	-0.1		
		3.1		3.15				
	5	3.0	3.1	3.34	3.27	-0.2		
		3.2		3.19				
	6	3.9	3.9	3.30	3.38	0.5		
		3.9		3.46				
	7	4.1	4.2	3.64	3.69	0.5		
		4.3		3.74				
2,4-D	1	3.0	3.0	2.50	2.66	0.3	$\bar{d}=0.1$ $S_d=0.24$	1.102
		3.0		2.81				
	2	3.2	3.3	2.87	3.00	0.3		
		3.3		3.12				
	3	3.3	3.5	3.37	3.20	0.3		
		3.7		3.03				
	4	3.4	3.5	3.79	3.81	-0.3		
		3.6		3.83				
	5	3.6	3.7	3.84	3.76	-0.1		
		3.7		3.68				
	6	4.1	4.1	3.59	3.82	0.3		
		4.1		4.04				
	7	4.4	4.4	4.13	4.18	0.2		
		4.3		4.23				

续表

化合物名称	标本数量 (<i>n</i>)	新方法测定值 (<i>A</i>) (μg/L)		旧方法测定值 (<i>B</i>) (μg/L)		配对差值 (<i>d=A-B</i>) (μg/L)	配对差值的算术 平均值和标准差 (μg/L)	<i>t</i>
2,4,5-TP	1	3.1	3.1	2.72	2.86	0.2	$\bar{d}=0$ $S_d=0.14$	0
		3.1		2.99				
	2	3.2	3.3	3.14	3.21	0.1		
		3.3		3.28				
	3	3.2	3.5	3.54	3.38	0.1		
		3.8		3.22				
	4	3.6	3.7	3.68	3.81	-0.1		
		3.7		3.93				
	5	3.6	3.7	3.74	3.67	0		
		3.7		3.60				
	6	4.0	4.0	3.80	3.92	0.1		
		4.0		4.04				
	7	4.2	4.2	4.28	4.36	-0.2		
		4.2		4.44				
2,4,5-T	1	3.4	3.4	3.17	3.24	0.2	$\bar{d}=0$ $S_d=0.15$	0
		3.3		3.31				
	2	3.5	3.6	3.42	3.50	0.1		
		3.6		3.57				
	3	3.6	3.7	4.05	3.82	-0.1		
		3.7		3.59				
	4	3.9	4.0	4.03	4.03	0		
		4.0		4.02				
	5	4.0	4.1	3.96	3.88	0.2		
		4.1		3.80				
	6	4.3	4.3	4.09	4.23	0.1		
		4.3		4.36				
	7	4.5	4.5	4.65	4.71	-0.2		
		4.4		4.77				
2,4-DB	1	3.2	3.2	3.03	3.15	0.1	$\bar{d}=-0.1$ $S_d=0.23$	-1.150
		3.1		3.27				
	2	3.3	3.3	3.29	3.43	-0.1		
		3.3		3.56				
	3	3.5	3.8	3.82	3.69	0.1		
		4.0		3.55				
	4	3.7	3.7	4.02	4.06	-0.4		
		3.7		4.09				
	5	3.8	3.9	4.00	3.90	0.0		
		3.9		3.79				
	6	4.2	4.2	3.92	4.09	0.1		
		4.2		4.25				
	7	4.4	4.4	4.75	4.78	-0.4		
		4.3		4.81				

表 49 2 种方法测定结果比对 (海水加标)

化合物名称	标本数量 (<i>n</i>)	新方法测定值 (<i>A</i>) (μg/L)		比对方法测定值 (<i>B</i>) (μg/L)		配对差值 (<i>d=A-B</i>) (μg/L)	配对差值的算术 平均值和标准差 (μg/L)	<i>t</i>
麦草畏	1	3.1	3.0	3.69	3.61	-0.6	$\bar{d}=-0.3$ $S_d=0.54$	-1.47
		2.9		3.52				
	2	3.3	3.2	3.44	3.66	-0.5		
		3.1		3.87				
	3	2.5	2.9	3.53	3.54	-0.6		
		3.2		3.55				
	4	3.3	3.4	3.68	4.16	-0.8		
		3.4		4.64				
	5	3.5	3.5	3.36	3.07	0.4		
		3.5		2.78				
	6	3.7	3.7	2.65	3.24	0.5		
		3.6		3.83				
	7	3.9	3.7	4.74	4.40	-0.7		
		3.4		4.06				
MCPA	1	3.5	3.4	3.42	3.44	0	$\bar{d}=0.3$ $S_d=0.48$	1.654
		3.3		3.45				
	2	3.8	3.7	3.35	3.53	0.2		
		3.5		3.70				
	3	3.1	3.2	3.34	3.40	-0.2		
		3.3		3.46				
	4	3.9	3.9	3.60	3.97	-0.1		
		3.9		4.33				
	5	4.1	4.1	3.32	3.19	0.9		
		4.1		3.06				
	6	4.3	4.3	2.96	3.33	1.0		
		4.3		3.70				
	7	4.6	4.3	4.53	4.22	0.1		
		3.9		3.91				
2,4-DP	1	3.4	3.3	3.26	3.26	0	$\bar{d}=0.3$ $S_d=0.48$	1.654
		3.2		3.26				
	2	3.6	3.5	3.19	3.36	0.1		
		3.4		3.53				
	3	2.9	3.1	3.11	3.18	-0.1		
		3.3		3.25				
	4	3.7	3.7	3.44	3.77	-0.1		
		3.7		4.10				
	5	3.9	3.9	3.16	2.89	1.0		
		3.9		2.61				
	6	4.0	4.0	2.63	3.08	0.9		
		4.0		3.52				
	7	4.3	4.0	4.29	4.00	0		
		3.7		3.71				
2,4-D	1	3.5	3.4	3.50	3.56	-0.2	$\bar{d}=0$ $S_d=0.26$	0
		3.3		3.61				
	2	3.7	3.6	3.38	3.50	0.1		
		3.5		3.61				
	3	3.0	3.1	3.31	3.35	-0.3		
		3.2		3.38				
	4	3.9	3.9	3.61	3.91	0		
		3.8		4.20				
	5	4.0	4.0	4.33	3.87	0.1		
		4.0		3.40				
	6	4.1	4.1	3.49	3.72	0.4		
		4.1		3.94				
	7	4.5	4.2	4.87	4.48	-0.3		
		3.8		4.09				

续表

化合物名称	标本数量 (<i>n</i>)	新方法测定值 (<i>A</i>) (μg/L)		旧方法测定值 (<i>B</i>) (μg/L)		配对差值 (<i>d=A-B</i>) (μg/L)	配对差值的算术 平均值和标准差 (μg/L)	<i>t</i>
2,4,5-TP	1	3.4	3.3	3.62	3.69	-0.4	$\bar{d}=-0.1$ $S_d=0.44$	-0.601
		3.2		3.75				
	2	3.6	3.5	3.60	3.79	-0.3		
		3.4		3.97				
	3	2.9	3.1	3.51	3.63	-0.5		
		3.3		3.74				
	4	3.8	3.8	3.98	4.20	-0.4		
		3.8		4.42				
	5	3.9	3.9	3.67	3.35	0.6		
		3.9		3.02				
	6	4.0	4.0	3.12	3.56	0.4		
		4.0		3.99				
	7	4.4	4.1	4.72	4.41	-0.3		
		3.7		4.10				
2,4,5-T	1	3.7	3.6	3.90	3.95	-0.4	$\bar{d}=-0.2$ $S_d=0.44$	-1.203
		3.4		3.99				
	2	3.8	3.8	3.83	4.01	-0.2		
		3.7		4.18				
	3	3.2	3.2	3.76	3.88	-0.7		
		3.1		4.00				
	4	4.1	4.1	4.25	4.42	-0.3		
		4.0		4.59				
	5	4.2	4.2	3.98	3.66	0.5		
		4.2		3.33				
	6	4.3	4.3	3.43	3.88	0.4		
		4.3		4.33				
	7	4.7	4.4	5.15	4.82	-0.4		
		4.0		4.48				
2,4-DB	1	3.7	3.6	3.68	3.79	-0.2	$\bar{d}=0$ $S_d=0.52$	0
		3.4		3.90				
	2	3.8	3.7	3.75	3.97	-0.3		
		3.6		4.18				
	3	3.2	3.3	3.64	3.78	-0.5		
		3.4		3.91				
	4	4.1	4.1	4.14	4.43	-0.3		
		4.1		4.72				
	5	4.2	4.3	3.84	3.47	0.8		
		4.3		3.09				
	6	4.4	4.4	3.21	3.66	0.7		
		4.4		4.11				
	7	4.7	4.4	4.88	4.61	-0.2		
		4.1		4.33				

表 50 2 种方法测定结果比对 (生活污水加标)

化合物名称	标本数量 (n)	新方法测定值 (A) (μg/L)		旧方法测定值 (B) (μg/L)		配对差值 (d=A-B) (μg/L)	配对差值的算术平均值和标准差 (μg/L)	t
麦草畏	1	7.8	7.7	8.33	8.47	-0.8	$\bar{d}=-0.5$ $S_d=0.90$	-1.470
		7.5		8.61				
	2	8.0	8.1	8.03	7.53	0.6		
		8.2		7.02				
	3	8.1	8.1	8.29	7.85	0.3		
		8.1		7.41				
	4	8.3	8.5	7.15	8.47	0		
		8.7		9.79				
	5	8.5	8.5	9.89	9.10	-0.6		
		8.5		8.30				
	6	8.8	8.8	9.78	10.3	-1.5		
		8.7		10.9				
	7	8.8	8.8	10.9	10.6	-1.8		
		8.7		10.3				
MCPA	1	8.5	8.5	8.74	9.09	-0.6	$\bar{d}=0.3$ $S_d=0.84$	0.945
		8.4		9.43				
	2	8.8	9.0	8.87	8.62	0.4		
		9.1		8.37				
	3	9.0	9.0	7.33	8.72	0.3		
		8.9		10.1				
	4	9.3	9.4	7.52	8.31	1.1		
		9.5		9.10				
	5	9.3	9.3	8.39	7.79	1.5		
		9.3		7.18				
	6	9.6	9.6	9.03	9.67	-0.1		
		9.5		10.3				
	7	9.8	9.8	9.88	10.6	-0.8		
		9.7		11.3				
2,4-DP	1	8.6	8.6	7.53	7.51	1.1	$\bar{d}=0.6$ $S_d=0.80$	1.984
		8.5		7.49				
	2	8.8	9.0	8.01	7.72	1.3		
		9.2		7.43				
	3	9.1	9.1	8.38	8.38	0.7		
		9.0		8.37				
	4	9.4	9.5	7.49	8.38	1.1		
		9.5		9.27				
	5	9.4	9.5	9.01	8.46	1.0		
		9.5		7.91				
	6	9.7	9.7	10.4	10.3	-0.6		
		9.6		10.2				
	7	9.9	9.9	10.5	10.4	-0.5		
		9.8		10.3				
2,4-D	1	8.6	8.6	8.74	9.06	-0.5	$\bar{d}=-0.5$ $S_d=0.73$	-1.812
		8.6		9.37				
	2	8.9	9.1	9.12	9.11	0		
		9.2		9.09				
	3	9.2	9.2	8.88	9.40	-0.2		
		9.1		9.91				
	4	9.6	9.6	9.45	9.60	0		
		9.6		9.75				
	5	9.5	9.6	9.62	9.50	0.1		
		9.6		9.38				
	6	9.8	9.8	11.1	11.3	-1.5		
		9.7		11.5				
	7	9.9	9.9	11.4	11.5	-1.6		
		9.9		11.3				

续表

化合物名称	标本数 (<i>n</i>)	新方法测定值 (<i>A</i>) (μg/L)		旧方法测定值 (<i>B</i>) (μg/L)		配对差值 (<i>d=A-B</i>) (μg/L)	配对差值的算 术平均值和标 准差 (μg/L)	<i>t</i>
2,4,5-TP	1	8.8	8.8	8.50	8.67	0.1	$\bar{d}=-0.4$ $S_d=0.64$	-1.654
		8.7		8.84				
	2	8.9	9.1	8.76	9.08	0		
		9.3		9.40				
	3	9.2	9.2	9.49	9.57	-0.4		
		9.1		9.64				
	4	9.8	9.7	10.2	10.2	-0.5		
		9.6		10.1				
	5	9.6	9.7	9.45	9.39	0.3		
		9.7		9.33				
	6	9.7	9.7	11.2	11.2	-1.5		
		9.6		11.2				
	7	9.9	9.9	11.4	10.9	-1.0		
		9.8		10.4				
2,4,5-T	1	8.9	8.9	8.69	9.11	-0.2	$\bar{d}=-0.5$ $S_d=0.77$	-1.718
		8.9		9.53				
	2	9.0	9.3	8.76	9.06	0.2		
		9.5		9.35				
	3	9.3	9.3	9.96	9.83	-0.5		
		9.3		9.69				
	4	10.0	10.0	9.96	10.1	-0.1		
		9.9		10.3				
	5	9.8	9.9	9.98	9.80	0.1		
		10.0		9.62				
	6	10.1	10.0	12.2	11.2	-1.2		
		9.9		11.4				
	7	10.2	10.2	12.3	12.1	-1.9		
		10.2		12.0				
2,4-DB	1	8.8	8.8	8.85	8.71	0.1	$\bar{d}=0.5$ $S_d=0.65$	2.035
		8.8		8.57				
	2	9.1	9.2	8.02	8.07	1.1		
		9.3		8.12				
	3	9.4	9.3	9.54	8.89	0.4		
		9.2		8.23				
	4	9.9	9.8	8.98	8.84	1.0		
		9.7		8.69				
	5	9.7	9.8	9.29	8.47	1.3		
		9.8		7.64				
	6	9.9	9.9	10.3	10.2	-0.3		
		9.9		10.1				
	7	10.1	10.2	10.8	10.4	-0.2		
		10.2		9.90				

表 51 2 种方法测定结果比对 (工业废水加标)

化合物名称	标本数量 (n)	新方法测定值 (A) (μg/L)		比对方法测定值 (B) (μg/L)		配对差值 (d=A-B) (μg/L)	配对差值的算术 平均值和标准差 (μg/L)	t
麦草畏	1	7.4	7.4	8.35	8.05	-0.7	$\bar{d}=0.7$ $S_d=1.1$	1.684
		7.4		7.74				
	2	7.9	8.0	7.06	7.61	0.4		
		8.0		8.15				
	3	8.2	8.1	7.79	7.57	0.5		
		8.0		7.34				
	4	8.5	8.7	6.89	6.78	1.9		
		8.9		6.67				
	5	9.2	9.1	6.96	6.71	2.4		
		8.9		6.45				
	6	10.2	9.9	9.17	9.28	0.6		
		9.6		9.38				
	7	10.4	9.9	10.8	10.07	-0.2		
		9.4		9.33				
MCPA	1	7.6	7.6	8.23	8.17	-0.6	$\bar{d}=0.5$ $S_d=0.69$	1.917
		7.5		8.10				
	2	8.1	8.3	6.30	7.52	0.8		
		8.4		8.73				
	3	8.4	8.3	8.07	7.64	0.7		
		8.1		7.20				
	4	8.7	9.0	9.09	8.90	0.1		
		9.3		8.71				
	5	9.6	9.6	8.27	7.98	1.6		
		9.6		7.69				
	6	10.9	10.6	9.65	9.72	0.9		
		10.2		9.78				
	7	11.0	10.5	11.2	10.2	0.3		
		10.0		9.27				
2,4-DP	1	8.5	8.3	8.95	8.75	-0.4	$\bar{d}=0.6$ $S_d=0.65$	2.442
		8.1		8.54				
	2	8.3	8.3	7.19	8.06	0.2		
		8.3		8.92				
	3	9.0	9.1	8.55	8.29	0.8		
		9.2		8.03				
	4	9.6	9.8	9.29	9.18	0.6		
		10.0		9.07				
	5	10.3	10.3	8.85	8.61	1.7		
		10.2		8.37				
	6	11.4	11.2	10.1	10.2	1.0		
		11.0		10.2				
	7	11.6	11.3	11.6	10.7	0.6		
		10.9		9.80				
2,4-D	1	9.0	9.1	10.1	10.4	-1.3	$\bar{d}=-0.2$ $S_d=0.93$	-0.569
		9.2		10.6				
	2	9.6	9.9	8.17	9.84	0.1		
		10.1		11.5				
	3	10.0	9.9	10.4	9.55	0.4		
		9.8		8.70				
	4	10.0	10.3	11.9	11.5	-1.2		
		10.5		11.1				
	5	10.8	10.8	9.70	9.52	1.3		
		10.7		9.33				
	6	11.7	11.6	12.3	12.3	-0.7		
		11.5		12.2				
	7	12.0	11.8	13.6	12.0	-0.2		
		11.5		10.4				

续表

化合物名称	标本数量 (<i>n</i>)	新方法测定值 (<i>A</i>) (μg/L)		比旧方法测定值 (<i>B</i>) (μg/L)		配对差值 (<i>d=A-B</i>) (μg/L)	配对差值的算术 平均值和标准差 (μg/L)	<i>t</i>
2,4,5-TP	1	9.0	9.1	9.69	9.67	-0.6	$\bar{d}=0.5$ $S_d=0.66$	2.004
		9.2		9.64				
	2	9.6	9.9	7.70	8.95	1.0		
		10.1		10.2				
	3	10.2	10.1	9.54	9.31	0.8		
		9.9		9.07				
	4	10.2	10.5	10.4	10.3	0.2		
		10.7		10.1				
	5	10.9	10.9	9.52	9.37	1.5		
		10.9		9.22				
	6	12.0	11.9	11.3	11.4	0.5		
		11.7		11.4				
	7	12.1	11.9	12.4	11.5	0.4		
		11.7		10.5				
2,4,5-T	1	7.9	8.0	8.77	8.42	-0.4	$\bar{d}=0.4$ $S_d=0.54$	1.960
		8.0		8.07				
	2	8.3	8.7	6.73	7.77	0.9		
		9.0		8.80				
	3	8.9	8.8	8.34	8.04	0.8		
		8.7		7.74				
	4	8.9	9.1	9.17	8.96	0.1		
		9.2		8.74				
	5	9.3	9.4	8.52	8.35	1.1		
		9.4		8.17				
	6	10.2	10.2	9.83	9.90	0.3		
		10.1		9.97				
	7	10.5	10.3	11.1	10.2	0.1		
		10.1		9.19				
2,4-DB	1	8.6	8.7	8.88	9.15	-0.5	$\bar{d}=0.9$ $S_d=0.98$	2.430
		8.8		9.42				
	2	9.2	9.5	6.07	8.09	1.4		
		9.7		10.1				
	3	9.7	9.7	8.60	8.44	1.3		
		9.6		8.27				
	4	9.8	10.0	9.81	9.72	0.3		
		10.2		9.63				
	5	10.6	10.6	8.21	8.09	2.5		
		10.6		7.97				
	6	11.5	11.4	11.1	11.2	0.2		
		11.2		11.2				
	7	11.6	11.4	11.5	10.3	1.1		
		11.2		9.13				

当置信度 $P=95\%$ 时, 自由度 $f=6$ 时, $t_{0.05}=2.447$ 。结果表明, 分别用本方法和 HJ 1267-2022 方法测定地表水、地下水、海水、生活污水和工业废水 5 种类型实际水样加标样品, 得到的结果均能满足各自方法的质量保证与质量控制要求, 比对结果 $t_{0.05}$ 值均小于 2.447, 2 种方法的测定结果不存在显著性差异。本方法使用质谱检测器, 定性能力和抗干扰能力更好些。

本标准与国内现行的 4 种分析方法标准的比较见表 52。

表 52 本标准与国内现行的 4 种分析方法标准的比较

序号	方法名称及编号	适用范围	目标化合物	干扰和消除	保存条件	前处理方法	衍生化方法	检测方法	检出限
1	《生活饮用水标准检验方法 农药指标》 (GB/T 5750.9-2006)	生活饮用水及水源水	灭草松、2,4-D	/	pH<1, 4℃ 避光冷藏保存	调节水样 pH 值<1, 乙酸乙酯液液萃取。	碘甲烷	GC-ECD	0.05 µg/L~0.2 µg/L
2	《水质 苯氧羧酸类除草剂的测定 液相色谱/串联质谱法》 (HJ 770-2015)	地表水、地下水、废水	2,4-D、MCPA、2,4-DB、2,4-DP、2,4,5-T、MCPB、MCPB、2,4,5-TP	/	pH≤2, 0℃~4℃避光冷藏保存 3 d	直接进样；或调节水样 pH 至中性，二乙烯苯和 N-乙烯基吡咯烷酮共聚物填料固相萃取。	/	HPLC-MS	直接进样： 0.3 µg/L~0.5 µg/L； 固相萃取： 0.006 µg/L~0.009 µg/L
3	《水质 15 种氯代除草剂的测定 气相色谱法》 (HJ 1070-2019)	地表水、地下水、生活污水、工业废水、海水	麦草畏、2,4-D、MCPA、2,4-DB、2,4-DP、2,4,5-T、MCPB、2,4,5-TP	/	pH≤2, 4℃ 避光冷藏保存 7 d；萃取液在 30 d 内分析	用 NaOH 调 pH=12，水解 1h；再调节水样 pH 值≤2，二氯甲烷液液萃取；或调节水样 pH 值≤2，二乙烯苯和 N-乙烯基吡咯烷酮共聚物填料固相萃取。	五氟苄基溴衍生	GC-ECD	0.1 µg/L~0.2 µg/L

续表

序号	方法名称及编号	适用范围	目标化合物	干扰和消除	保存条件	前处理方法	衍生化方法	检测方法	检出限
4	《水质 6种苯氧羧酸类除草剂和麦草畏的测定 液相色谱法》(HJ 1267-2022)	地表水、地下水、生活污水、工业废水、海水	麦草畏、2,4-D、MCPA、2,4-DB、2,4-DP、2,4,5-T、MCPP、2,4,5-TP	除草剂氯磺隆对 2,4-滴的测定有干扰, 可通过降低流动相 B 的初始比例, 使氯磺隆与 2,4-滴的色谱峰达到基线分离。2-氯苯酚对麦草畏的测定有干扰, 2,4-二氯苯酚对 2,4-滴的测定有干扰, 2-甲基-4-氯苯酚对 2-甲-4-氯的测定有干扰, 可使用固相萃取柱按照净化步骤消除干扰。 如果样品中有碱、中性化合物干扰测定, 可向水解后的试样中加入 20 mL 二氯甲烷, 振荡放气后, 继续振荡萃取 5 min, 静置 15 min, 待两相分层后, 弃去下层有机相。再加入 20 mL 二氯甲烷重复萃取一次, 弃去下层有机相。	4 °C 避光冷藏, 7 d 内完成萃取; 萃取液 15 d 内分析	直接净化进样; 用 NaOH 调 pH=12, 水解 1h, 再调节水样 pH 值 ≤2, 二氯甲烷液液萃取。	/	HPLC	直接进样: 0.5 µg/L~0.8 µg/L; 液液萃取: 0.004 µg/L~0.006 µg/L
5	本标准	地表水、地下水、生活污水、工业废水、海水	麦草畏、2,4-D、MCPA、2,4-DB、2,4-DP、2,4,5-T、MCPP、2,4,5-TP	在推荐的仪器条件下, 如衍生物具有相同保留时间, 可通过质谱检测辅助定性离子或全扫描质谱图与 NIST 谱库比对来加以区别定性, 其它共流出峰, 通常可以经质谱对离子丰度分析, 排除干扰峰, 通过选取不同定量离子来准确定量。基质中其它在质谱上产生杂质峰的有机物, 可通过净化措施减弱。	4 °C 避光冷藏, 7 d 内完成萃取; 萃取液 4 °C 避光冷藏, 15 d 内完成衍生化; 衍生液 20 d 内分析	用 NaOH 调 pH ≥12, 水解 1h; 再调节水样 pH 值 <2, 二氯甲烷液液萃取; 或调节水样 pH 值 <2, 十八烷基硅氧烷或其他等效固相萃取柱萃取。	五氟苯基溴衍生	GC-MS	0.3 µg/L

7 方法验证

7.1 方法验证方案

7.1.1 方法验证单位及人员情况

参加验证的实验室、验证人员情况见表 53。

表 53 验证实验室及验证人员基本情况

验证单位	姓名	性别	年龄	职务或职称	所学专业	从事分析工作年限
湖南省生态环境监测中心	陈燕	女	40	高级工程师	环境工程	15
	周灵	女	32	工程师	化学	2.5
	秦迪岚	女	44	正高级工程师	分析化学	17
生态环境部南京环境科学研究所	宋宁慧	女	45	研究员	农药学	15
	曹莉	女	31	助理研究员	环境科学	5
河南省安阳生态环境监测中心	马建茹	女	46	高级工程师	分析化学	18
	袁文娟	女	33	助理工程师	环境工程	4
河南省新乡生态环境监测中心	程远	女	38	工程师	分析化学	13
	吴青松	女	36	工程师	无机化学	9
	马琳	女	30	助理工程师	环境工程	4
河南广电计量检测有限公司	钟顺发	男	30	工程师	食品科学与工程	8
	张北	男	39	工程师	环境工程	16
	王琴琴	女	39	工程师	微生物学	13
	张静	女	40	工程师	分析化学	13
河南豫环咨检科技有限公司	周志恒	男	29	实验员	化学	7.5
	朱向前	男	41	主管	药物制剂	16
	徐立	男	39	技术负责人	再生资源科学与技术	14

7.1.2 方法验证方案

根据《环境监测分析方法标准制订技术导则》(HJ 168-2020)的规定,组织 6 家通过检验检测机构资质认定的实验室进行验证。

7.1.2.1 方法检出限及测定下限的验证

由于 6 家实验室空白水样中未检测出目标化合物,故采用空白加标方法确定实验室方法检出限。

6 家实验室分别按照本标准规定液液萃取和固相萃取分析的全步骤,对含有氯代苯氧羧酸类除草剂和麦草畏浓度为 1.0 $\mu\text{g/L}$ 的空白加标样品进行 7 次平行测定,计算 7 次平行测定的标准偏差 (S),按照公式 $\text{MDL}=3.143\times S$,计算方法检出限。

MDL 值计算出来后,应判断其合理性:要求至少有 50%的目标化合物样品浓度在 3~5 倍计算出的方法检出限的范围内,同时,至少 90%的目标化合物样品浓度在 1~10 倍计算出的方法检出限的范围内,其余不多于 10%的目标化合物样品浓度应不超过 20 倍计算出的方法检出限。若满足上述条件,说明初次用于测定 MDL 的样品浓度比较合适。对于初次加标样品测定平均值与 MDL 比值不在 3~5 之间的目标化合物,应调整样品浓度,重新

进行平行分析，直至比值在 3~5 之间。选择比值在 3~5 之间的 MDL 作为该化合物的 MDL。

将计算所得的检出限与仪器检出限进行比较，较大值即为实验室方法检出限。

最终的方法检出限为：各验证实验室确定的方法检出限的最高值。

7.1.2.2 方法精密度和正确度的验证

(1) 6 家实验室分别按照液液萃取和固相萃取分析的全步骤，对含有氯代苯氧酸类除草剂和麦草畏浓度为 1.0 µg/L、10.0 µg/L 和 36.0 µg/L 的空白加标样品进行测定，每个浓度水平配制 6 份平行样品，计算各浓度水平样品的平均值、标准偏差、相对标准偏差和相对误差。

(2) 6 家实验室分别按照液液萃取和固相萃取分析的全步骤，对含有氯代苯氧酸类除草剂和麦草畏浓度为 4.0 µg/L 的地表水、地下水和海水加标样品进行测定；对含有氯代苯氧酸类除草剂浓度为 10.0 µg/L 的生活污水样品和工业废水加标样品（统一发放）进行测定，每个类型每个浓度测定 6 份平行样品，计算各类型各浓度水平样品的平均值、标准偏差、相对标准偏差和加标回收率。

(3) 对 6 家验证实验室的数据进行汇总统计分析，计算实验室间相对标准偏差、重复性限和再现性限；对 6 家实验室回收率结果进行统计，给出各类样品的相对标准偏差和加标回收率范围。

7.2 方法验证过程及结论

7.2.1 方法验证过程

本标准编制组向各个验证实验室介绍方法过程，操作要点，以及方法验证方案的主要内容。

本标准编制组向各个验证实验室统一发放标准样品，方法验证使用的地表水、地下水、生活污水和海水样品由各家验证实验室自行准备。工业废水样品（河南省商丘市某农药企业调节池水样）由标准编制组统一发放。

7.2.2 验证结论

7.2.2.1 检出限和测定下限

当取样体积为 500 mL，采用液液萃取或固相萃取，定容体积为 1.0 mL，采用选择离子扫描模式时，6 种氯代苯氧羧酸类除草剂和麦草畏的方法检出限为 0.3 µg/L，测定下限为 1.2 µg/L，见表 54。

本标准检出限能满足《地下水质量标准》（GB/T 14848-2017）中Ⅱ类水~Ⅴ类水对 2,4-D 的限值要求（Ⅱ类地下水 2,4-D 限值≤6.0 µg/L）；能满足《生活饮用水卫生标准》（GB 5749-2022）中对 2,4-D 的限值要求（《生活饮用水卫生标准》2,4-D 限值≤30 µg/L）；能满足《城市供水水质标准》（CJ/T 206-2005）中对 2,4-D 的限值要求（《城市供水水质标准》2,4-D 限值≤30 µg/L）。

本标准检出限虽然不能满足《地下水质量标准》（GB/T 14848-2017）中规定Ⅰ类水中

对 2,4-D 的限值要求 (I 类地下水 2,4-D 限值 $\leq 0.1 \mu\text{g/L}$)，但可以满足地下水其他级别的限值要求。

其他目标化合物目前国内没有限值要求。

表 54 方法的检出限和测定下限

序号	中文名称	简称	液液萃取 ($\mu\text{g/L}$)			固相萃取 ($\mu\text{g/L}$)		
			6 家实验室检出限范围	检出限	测定下限	6 家实验室检出限范围	检出限	测定下限
1	3,6-二氯-2-甲氧基苯甲酸	麦草畏	0.2~0.3	0.3	1.2	0.2~0.3	0.3	1.2
2	2-甲基-4-氯苯氧乙酸	MCPA	0.2~0.3	0.3	1.2	0.2~0.3	0.3	1.2
3	2-(2,4-二氯苯氧基)-丙酸	2,4-DP	0.2~0.3	0.3	1.2	0.2~0.3	0.3	1.2
4	2,4-二氯苯氧乙酸	2,4-D	0.2~0.3	0.3	1.2	0.2~0.3	0.3	1.2
5	2-(2,4,5-三氯苯氧基)-丙酸	2,4,5-TP	0.2~0.3	0.3	1.2	0.2~0.3	0.3	1.2
6	2,4,5-三氯苯氧乙酸	2,4,5-T	0.2~0.3	0.3	1.2	0.2~0.3	0.3	1.2
7	4-(2,4-二氯苯氧基)-丁酸	2,4-DB	0.2~0.3	0.3	1.2	0.2~0.3	0.3	1.2

7.2.2.2 方法精密度和正确度

(1) 液液萃取精密度

6 家实验室分别对目标化合物加标浓度为 $1.0 \mu\text{g/L}$ 、 $10.0 \mu\text{g/L}$ 和 $36.0 \mu\text{g/L}$ 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%~16%、2.1%~18%、0.9%~11%；实验室间相对标准偏差分别为 10%~18%、7.0%~11%、3.8%~13%；重复性限范围分别为 $0.2 \mu\text{g/L}$ 、 $1.4 \mu\text{g/L}$ ~ $2.3 \mu\text{g/L}$ 、 $3.1 \mu\text{g/L}$ ~ $5.5 \mu\text{g/L}$ ；再现性限范围分别为 $0.3 \mu\text{g/L}$ ~ $0.5 \mu\text{g/L}$ 、 $2.4 \mu\text{g/L}$ ~ $3.3 \mu\text{g/L}$ 、 $5.6 \mu\text{g/L}$ ~ $12 \mu\text{g/L}$ 。

6 家实验室分别对目标化合物加标浓度为 $4.0 \mu\text{g/L}$ 的地表水、地下水和海水进行了 6 次重复测定：实验室内相对标准偏差分别为 1.1%~7.3%、2.1%~17%、1.0%~7.8%；实验室间相对标准偏差分别为 5.1%~12%、5.2%~14%、12%~16%；重复性限范围分别为 $0.3 \mu\text{g/L}$ ~ $0.5 \mu\text{g/L}$ 、 $0.8 \mu\text{g/L}$ ~ $1.0 \mu\text{g/L}$ 、 $0.4 \mu\text{g/L}$ ~ $0.6 \mu\text{g/L}$ ；再现性限范围分别为 $0.7 \mu\text{g/L}$ ~ $1.4 \mu\text{g/L}$ 、 $0.9 \mu\text{g/L}$ ~ $1.7 \mu\text{g/L}$ 、 $1.3 \mu\text{g/L}$ ~ $1.7 \mu\text{g/L}$ 。

6 家实验室分别对目标化合物加标浓度为 $10.0 \mu\text{g/L}$ 生活污水和工业废水进行了 6 次重复测定：实验室内相对标准偏差分别为 1.1%~9.2%、1.1%~8.1%；实验室间相对标准偏差分别为 6.2%~8.2%、2.6%~14%；重复性限范围分别为 $1.0 \mu\text{g/L}$ ~ $1.1 \mu\text{g/L}$ 、 $1.0 \mu\text{g/L}$ ~ $2.5 \mu\text{g/L}$ ；再现性限范围分别为 $1.8 \mu\text{g/L}$ ~ $2.4 \mu\text{g/L}$ 、 $1.4 \mu\text{g/L}$ ~ $4.6 \mu\text{g/L}$ 。

液液萃取精密度结果参见表 55。

(2) 固相萃取精密度

6 家实验室分别对目标化合物加标浓度为 $1.0 \mu\text{g/L}$ 、 $10.0 \mu\text{g/L}$ 和 $36.0 \mu\text{g/L}$ 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%~11%、2.3%~12%、

0.89%~11%；实验室间相对标准偏差分别为 8.4%~16%、7.7%~12%、9.0%~14%；重复性限范围分别为 0.1 µg/L~0.2 µg/L、1.2 µg/L~1.9 µg/L、3.4 µg/L~5.3 µg/L；再现性限范围分别为 0.3 µg/L~0.4 µg/L、2.5 µg/L~3.0 µg/L、9.3 µg/L~12 µg/L。

6 家实验室分别对目标化合物加标浓度为 4.0 µg/L 的地表水、地下水和海水进行了 6 次重复测定：实验室内相对标准偏差分别为 1.3%~9.8%、1.4%~16%和 1.1%~7.7%；实验室间相对标准偏差分别为 8.4%~13%、7.2%~15%、12%~16%；重复性限范围分别为 0.6 µg/L~0.8 µg/L、0.4 µg/L~0.8 µg/L、0.4 µg/L~0.5 µg/L；再现性限范围分别为 1.1 µg/L~1.8 µg/L、0.9 µg/L~1.8 µg/L、1.3 µg/L~1.7 µg/L。

固相萃取精密度结果参见表 56。

(3) 液液萃取正确度

6 家实验室分别对目标化合物加标浓度为 1.0 µg/L、10.0 µg/L 和 36.0 µg/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 70.0%~120%、71.0%~115%、77.2%~107%；加标回收率最终值分别为 81.7% ± 23.4%~95.0% ± 30.4%、81.0% ± 11.4%~99.0% ± 16.8%、88.0% ± 22.8%~101% ± 7.6%。

6 家实验室分别对目标化合物加标浓度为 4.0 µg/L 的地表水、地下水和海水进行了 6 次重复测定：加标回收率范围分别为 77.5%~110%、70.0%~123%、72.5%~110%；加标回收率最终值分别为 90.0% ± 15.8%~101% ± 10.4%、80.4% ± 18.0%~100% ± 27.0%、86.3% ± 22.0%~93.8% ± 23.4%。

6 家实验室分别对目标化合物加标浓度为 10.0 µg/L 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 72.0%~102%、76.0%~127%；加标回收率最终值分别为 81.3% ± 11.2%~93.3% ± 15.4%、82.8% ± 12.6%~99.0% ± 28.6%。

液液萃取正确度结果参见表 57。

(4) 固相萃取正确度

6 家实验室分别对目标化合物加标浓度为 1.0 µg/L、10.0 µg/L 和 36.0 µg/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 70.0%~110%、71.0%~101%、73.0%~112%；加标回收率最终值分别为 85.0% ± 24.4%~95.0% ± 16.8%、80.8% ± 18.8%~93.8% ± 14.6%、84.5% ± 18.8%~95.4% ± 18.4%。

6 家实验室分别对目标化合物加标浓度均为 4.0 µg/L 的地表水、地下水和海水进行了 6 次重复测定：加标回收率范围分别为 82.5%~135%、75.0%~123%、72.5%~113%；加标回收率最终值分别为 92.9% ± 16.6%~110% ± 29.2%、91.3% ± 13.4%~103% ± 19.0%、88.3% ± 21.6%~94.6% ± 26.8%。

固相萃取正确度结果参见表 58。

表 55 液液萃取的精密度汇总表

序号	目标化合物	水样类型	加标浓度 (μg/L)	实测平均浓度 (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 (μg/L)	再现性限 (μg/L)
1	麦草畏	空白水样	1.0	0.8	4.4~16	15	0.2	0.4
			10.0	8.1	2.7~18	7.0	2.3	2.7
			36.0	31.8	3.4~11	13	5.5	12
		地表水	4.0	3.6	2.4~7.3	8.8	0.5	1.0
		地下水	4.0	3.2	2.5~17	11	1.0	1.4
		海水	4.0	3.5	2.0~7.8	13	0.6	1.4
		生活污水	10.0	8.1	1.3~9.2	6.9	1.1	1.9
		工业废水	10.0	8.3	1.7~7.8	7.6	1.2	2.1
2	MCPA	空白水样	1.0	0.9	1.5~11	18	0.2	0.5
			10.0	8.9	3.2~13	9.0	2.0	2.9
			36.0	33.9	2.9~9.2	6.1	4.9	7.3
		地表水	4.0	3.9	1.1~5.3	7.3	0.4	0.9
		地下水	4.0	3.5	3.9~17	11	0.9	1.4
		海水	4.0	3.7	2.0~7.4	13	0.5	1.4
		生活污水	10.0	8.9	1.2~6.5	6.7	1.0	1.9
		工业废水	10.0	9.9	1.7~7.6	14	2.5	4.6
3	2,4-DP	空白水样	1.0	0.9	1.0~11	16	0.2	0.4
			10.0	8.9	3.5~11	8.8	1.8	2.7
			36.0	33.9	2.9~9.6	8.1	5.2	9.0
		地表水	4.0	3.8	1.4~5.1	8.6	0.4	1.0
		地下水	4.0	3.4	3.4~15	7.4	0.9	1.1
		海水	4.0	3.7	1.8~7.3	12	0.5	1.3
		生活污水	10.0	8.9	1.1~6.7	6.2	1.0	1.8
		工业废水	10.0	9.1	1.1~7.7	5.5	1.1	1.7
4	2,4-D	空白水样	1.0	1.0	0~8.2	15	0.2	0.4
			10.0	9.2	2.7~9.9	9.1	1.7	2.8
			36.0	34.0	1.6~7.2	6.1	4.0	6.9
		地表水	4.0	3.8	1.4~5.5	9.6	0.4	1.1
		地下水	4.0	3.5	3.4~15	8.5	0.9	1.2
		海水	4.0	3.6	1.3~6.3	13	0.4	1.3
		生活污水	10.0	8.9	1.5~5.7	7.3	1.0	2.0
		工业废水	10.0	9.8	1.2~7.3	2.6	1.3	1.4
5	2,4,5-TP	空白水样	1.0	0.9	0~11	17	0.2	0.5
			10.0	9.3	2.5~7.4	7.7	1.4	2.4
			36.0	34.3	1.0~6.1	7.3	3.9	7.8
		地表水	4.0	3.8	1.4~5.0	12	0.4	1.4
		地下水	4.0	3.6	3.3~12	5.2	0.8	0.9
		海水	4.0	3.8	1.2~7.4	12	0.5	1.4
		生活污水	10.0	9.0	1.9~6.8	6.7	1.0	1.9
		工业废水	10.0	9.1	2.2~7.5	8.7	1.2	2.5

续表

序号	目标化合物	水样类型	加标浓度 ($\mu\text{g/L}$)	实测平均浓度 ($\mu\text{g/L}$)	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 ($\mu\text{g/L}$)
6	2,4,5-T	空白水样	1.0	0.9	0.41~9.3	11	0.2	0.3
			10.0	9.7	2.1~8.5	11	1.6	3.3
			36.0	34.6	0.9~4.1	5.0	3.1	5.6
		地表水	4.0	4.0	2.3~4.1	7.3	0.3	0.9
		地下水	4.0	3.8	2.3~12	8.0	0.8	1.1
		海水	4.0	3.6	1.3~7.2	16	0.4	1.7
		生活污水	10.0	9.2	2.4~6.4	7.5	1.1	2.2
		工业废水	10.0	9.7	1.2~7.7	5.3	1.0	1.7
7	2,4-DB	空白水样	1.0	1.0	0~9.3	10	0.2	0.3
			10.0	9.9	2.3~6.9	8.5	1.4	2.7
			36.0	36.4	2.3~6.1	3.8	4.5	5.6
		地表水	4.0	4.1	2.0~5.1	5.1	0.4	0.7
		地下水	4.0	4.0	2.1~12	14	0.8	1.7
		海水	4.0	3.7	1.0~6.9	15	0.4	1.6
		生活污水	10.0	9.3	1.4~6.2	8.2	1.1	2.4
		工业废水	10.0	9.8	1.1~8.1	7.2	1.1	2.2

表 56 固相萃取的精密度汇总表

序号	目标化合物	水样类型	加标浓度 ($\mu\text{g/L}$)	实测平均浓度 ($\mu\text{g/L}$)	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	麦草畏	空白水样	1.0	0.9	4.5~11	14	0.2	0.4
			10.0	8.1	2.6~7.9	12	1.2	2.9
			36.0	30.4	1.3~11	11	5.3	11
		地表水	4.0	3.7	2.3~7.5	9.0	0.6	1.1
		地下水	4.0	3.7	1.4~8.3	7.2	0.5	0.9
		海水	4.0	3.5	2.6~5.0	12	0.4	1.3
2	MCPA	空白水样	1.0	0.9	2.6~10	9.9	0.2	0.3
			10.0	9.0	2.8~9.4	9.3	1.5	2.7
			36.0	33.6	0.92~10	11	5.2	12
		地表水	4.0	4.3	2.1~7.2	10	0.6	1.4
		地下水	4.0	4.1	2.2~5.6	8.5	0.4	1.0
		海水	4.0	3.7	2.3~5.6	13	0.4	1.4
3	2,4-DP	空白水样	1.0	0.9	2.4~9.4	13	0.1	0.4
			10.0	9.0	3.0~9.4	10	1.5	2.8
			36.0	33.5	1.8~8.2	9.0	4.2	9.3
		地表水	4.0	4.1	2.1~7.6	8.4	0.6	1.1
		地下水	4.0	4.0	1.9~5.8	8.9	0.4	1.1
		海水	4.0	3.7	2.0~5.7	12	0.4	1.4

续表

序号	目标化合物	水样类型	加标浓度 ($\mu\text{g/L}$)	实测平均浓度 ($\mu\text{g/L}$)	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 ($\mu\text{g/L}$)
4	2,4-D	空白水样	1.0	0.9	0~9.4	9.9	0.1	0.3
			10.0	9.2	2.8~8.4	10	1.5	3.0
			36.0	33.5	1.8~7.3	9.2	3.8	9.3
		地表水	4.0	4.2	2.1~8.5	11	0.7	1.4
		地下水	4.0	4.1	1.4~5.5	9.3	0.4	1.1
		海水	4.0	3.7	1.4~6.5	12	0.5	1.3
5	2,4,5-TP	空白水样	1.0	0.9	2.8~7.0	11	0.1	0.3
			10.0	9.2	3.0~9.1	9.6	1.5	2.8
			36.0	34.3	1.8~7.0	9.5	4.1	9.9
		地表水	4.0	4.1	3.9~8.9	13	0.7	1.6
		地下水	4.0	4.1	1.4~5.5	15	0.4	1.8
		海水	4.0	3.7	1.1~6.4	13	0.5	1.4
6	2,4,5-T	空白水样	1.0	1.0	2.1~9.4	8.4	0.2	0.3
			10.0	9.4	2.3~8.3	7.7	1.6	2.5
			36.0	32.7	0.89~7.3	11	3.9	11
		地表水	4.0	4.4	2.0~9.8	13	0.8	1.8
		地下水	4.0	4.1	1.9~5.2	8.4	0.4	1.0
		海水	4.0	3.8	2.0~6.4	14	0.5	1.6
7	2,4-DB	空白水样	1.0	0.9	1.3~11	16	0.2	0.4
			10.0	8.6	6.2~12	8.9	1.9	2.7
			36.0	31.5	1.5~6.1	14	3.4	12
		地表水	4.0	4.3	1.3~8.6	13	0.7	1.7
		地下水	4.0	4.0	2.9~16	11	0.8	1.4
		海水	4.0	3.8	1.6~7.7	16	0.5	1.7

表 587 液液萃取的正确度汇总表

序号	目标化合物	水样类型	加标浓度 ($\mu\text{g/L}$)	加标回收率范围 (%)	$\bar{P}$ (%)	S_P (%)	$\bar{P} \pm 2S_P$ (%)
1	麦草畏	空白水样	1.0	70.0~100	81.7	11.7	81.7 $\pm$ 23.4
			10.0	71.0~87.0	81.0	5.7	81.0 $\pm$ 11.4
			36.0	77.2~107	88.0	11.4	88.0 $\pm$ 22.8
		地表水	4.0	80.0~100	90.0	7.9	90.0 $\pm$ 15.8
		地下水	4.0	70.0~92.5	80.4	9.0	80.4 $\pm$ 18.0
		海水	4.0	72.5~100	86.3	11.0	86.3 $\pm$ 22.0
		生活污水	10.0	72.0~87.0	81.3	5.6	81.3 $\pm$ 11.2
		工业废水	10.0	76.0~91.0	82.8	6.3	82.8 $\pm$ 12.6
2	MCPA	空白水样	1.0	70.0~110	87.0	16.3	87.0 $\pm$ 32.6
			10.0	77.0~100	89.0	8.0	89.0 $\pm$ 16.0
			36.0	86.1~103	94.2	5.8	94.2 $\pm$ 11.6
		地表水	4.0	90.0~110	97.5	7.1	97.5 $\pm$ 14.2
		地下水	4.0	80.0~105	87.5	9.5	87.5 $\pm$ 19.0

续表

序号	目标化合物	水样类型	加标浓度 ($\mu\text{g/L}$)	加标回收率范围 (%)	$\bar{P}$ (%)	S_P (%)	$\bar{P} \pm 2S_P$ (%)
2	MCPA	海水	4.0	77.5~105	93.3	11.6	93.3 $\pm$ 23.2
		生活污水	10.0	82.0~96.0	89.2	5.9	89.2 $\pm$ 11.8
		工业废水	10.0	88.0~127	99.0	14.3	99.0 $\pm$ 28.6
3	2,4-DP	空白水样	1.0	70.0~110	88.0	14.7	88.0 $\pm$ 29.4
			10.0	78.0~99.0	89.0	7.8	89.0 $\pm$ 15.6
			36.0	83.6~106	94.1	7.6	94.1 $\pm$ 15.2
		地表水	4.0	87.5~108	95.4	8.1	95.4 $\pm$ 16.2
		地下水	4.0	80.0~97.5	85.8	6.3	85.8 $\pm$ 12.6
		海水	4.0	80.0~105	92.1	10.8	92.1 $\pm$ 21.6
		生活污水	10.0	83.0~96.0	88.8	5.5	88.8 $\pm$ 11.0
		工业废水	10.0	85.0~99.0	91.3	5.0	91.3 $\pm$ 10.0
4	2,4-D	空白水样	1.0	80.0~120	95.0	15.2	95.0 $\pm$ 30.4
			10.0	81.0~103	91.7	8.3	91.7 $\pm$ 16.6
			36.0	87.2~101	94.5	5.8	94.5 $\pm$ 11.6
		地表水	4.0	85.0~110.0	95.0	9.1	95.0 $\pm$ 18.2
		地下水	4.0	80.0~97.5	87.5	7.4	87.5 $\pm$ 14.8
		海水	4.0	75.0~110	90.8	11.5	90.8 $\pm$ 23.0
		生活污水	10.0	82.0~99.0	89.3	6.5	89.3 $\pm$ 13.0
		工业废水	10.0	96.0~102	97.8	2.6	97.8 $\pm$ 5.2
5	2,4,5-TP	空白水样	1.0	80.0~120	93.0	15.1	93.0 $\pm$ 30.2
			10.0	84.0~104	93.2	7.1	93.2 $\pm$ 14.2
			36.0	86.0~104	95.3	6.9	95.3 $\pm$ 13.8
		地表水	4.0	77.5~110	95.0	11.7	95.0 $\pm$ 23.4
		地下水	4.0	82.5~95.0	88.8	4.7	88.8 $\pm$ 9.4
		海水	4.0	80.0~108	93.8	11.7	93.8 $\pm$ 23.4
		生活污水	10.0	84.0~98.0	90.0	6.1	90.0 $\pm$ 12.2
		工业废水	10.0	77.0~99.0	91.0	7.9	91.0 $\pm$ 15.8
6	2,4,5-T	空白水样	1.0	70.0~100	87.0	10.3	87.0 $\pm$ 20.6
			10.0	87.0~115	97.3	10.7	97.3 $\pm$ 21.4
			36.0	90.6~102	96.2	4.8	96.2 $\pm$ 9.6
		地表水	4.0	92.5~110	99.6	7.3	99.6 $\pm$ 14.6
		地下水	4.0	85.0~103	95.0	7.6	95.0 $\pm$ 15.2
		海水	4.0	72.5~110	90.8	14.5	90.8 $\pm$ 29.0
		生活污水	10.0	84.0~101	91.7	6.9	91.7 $\pm$ 13.8
		工业废水	10.0	91.0~104	97.0	5.1	97.0 $\pm$ 10.2
7	2,4-DB	空白水样	1.0	80.0~110	95.0	10.5	95.0 $\pm$ 21.0
			10.0	88.0~112	99.0	8.4	99.0 $\pm$ 16.8
			36.0	96.0~106	101	3.8	101 $\pm$ 7.6
		地表水	4.0	92.5~108	101	5.2	101 $\pm$ 10.4
		地下水	4.0	85.0~123	100	13.5	100 $\pm$ 27.0
		海水	4.0	75.0~110	92.5	13.9	92.5 $\pm$ 27.8
		生活污水	10.0	84.0~102	93.3	7.7	93.3 $\pm$ 15.4
		工业废水	10.0	89.0~107	98.0	7.0	98.0 $\pm$ 14.0

表 58 固相萃取正确度汇总表

序号	目标化合物	水样类型	加标浓度 ($\mu\text{g/L}$)	加标回收率范围 (%)	$\bar{P}$ (%)	S_p (%)	$\bar{P} \pm 2S_p$ (%)
1	麦草畏	空白水样	1.0	70.0~100	85.0	12.2	85.0 $\pm$ 24.4
			10.0	71.0~92.0	80.8	9.4	80.8 $\pm$ 18.8
			36.0	74.2~98.6	84.5	9.4	84.5 $\pm$ 18.8
		地表水	4.0	82.5~105	92.9	8.3	92.9 $\pm$ 16.6
		地下水	4.0	82.5~103	91.3	6.7	91.3 $\pm$ 13.4
		海水	4.0	75.0~103	88.3	10.8	88.3 $\pm$ 21.6
2	MCPA	空白水样	1.0	80.0~100	90.0	8.9	90.0 $\pm$ 17.8
			10.0	79.0~98.0	90.2	8.3	90.2 $\pm$ 16.6
			36.0	79.7~112	93.3	10.8	93.3 $\pm$ 21.6
		地表水	4.0	90.0~118	107	11.3	107 $\pm$ 22.6
		地下水	4.0	92.5~118	102	8.8	102 $\pm$ 17.6
		海水	4.0	77.5~113	92.9	12.2	92.9 $\pm$ 24.4
3	2,4-DP	空白水样	1.0	70.0~100	88.3	11.7	88.3 $\pm$ 23.4
			10.0	78.0~99.0	89.5	9.0	89.5 $\pm$ 18.0
			36.0	80.0~106	93.1	8.5	93.1 $\pm$ 17.0
		地表水	4.0	90.0~113	102	8.6	102 $\pm$ 17.2
		地下水	4.0	92.5~118	100	8.9	100 $\pm$ 17.8
		海水	4.0	77.5~110	92.1	11.6	92.1 $\pm$ 23.2
4	2,4-D	空白水样	1.0	80.0~100	90.0	8.9	90.0 $\pm$ 17.8
			10.0	78.0~101	91.5	9.4	91.5 $\pm$ 18.8
			36.0	81.4~106	93.1	8.4	93.1 $\pm$ 16.8
		地表水	4.0	92.5~123	105	11.4	105 $\pm$ 22.8
		地下水	4.0	95.0~120	103	9.5	103 $\pm$ 19.0
		海水	4.0	77.5~108	93.3	10.7	93.3 $\pm$ 21.4
5	2,4,5-TP	空白水样	1.0	80.0~110	93.3	10.3	93.3 $\pm$ 20.6
			10.0	80.0~101	91.8	8.8	91.8 $\pm$ 17.6
			36.0	81.7~107	95.4	9.2	95.4 $\pm$ 18.4
		地表水	4.0	87.5~120	101	13.4	101 $\pm$ 26.8
		地下水	4.0	75.0~123	101	15.6	101 $\pm$ 31.2
		海水	4.0	72.5~105	91.7	12.3	91.7 $\pm$ 24.6
6	2,4,5-T	空白水样	1.0	80.0~100	95.0	8.4	95.0 $\pm$ 16.8
			10.0	84.0~101	93.8	7.3	93.8 $\pm$ 14.6
			36.0	80.0~106	90.9	9.9	90.9 $\pm$ 19.8
		地表水	4.0	92.5~135	110	14.6	110 $\pm$ 29.2
		地下水	4.0	92.5~113	103	8.6	103 $\pm$ 17.2
		海水	4.0	77.5~113	94.6	13.4	94.6 $\pm$ 26.8
7	2,4-DB	空白水样	1.0	70.0~110	90.0	14.1	90.0 $\pm$ 28.2
			10.0	76.0~92.0	86.0	7.6	86.0 $\pm$ 15.2
			36.0	73.0~102	87.5	11.8	87.5 $\pm$ 23.6
		地表水	4.0	87.5~128	106	13.9	106 $\pm$ 27.8
		地下水	4.0	87.5~113	99.6	10.9	99.6 $\pm$ 21.8
		海水	4.0	75.0~110	93.8	14.8	93.8 $\pm$ 29.6

8 质量保证和质量控制

8.1 空白试验

实验证明,一般情况下在空白实验中 7 种目标化合物无检出。参照国内近期颁布的同类监测方法标准对空白的要求,本标准对于空白试验的质量控制要求为:

每 20 个样品或每批次(少于 20 个)至少分析 1 个实验室空白。空白检测结果应低于方法检出限。

8.2 校准

美国 EPA 标准和 ISO 标准中相对响应因子的相对标准偏差要求 $\leq 20\%$,同时参照国内近期颁布的同类监测方法标准,本标准对平均相应因子法校准时的质量控制要求为:采用平均相对相应因子法校准时,目标化合物相对响应因子(RRF)的相对标准偏差(RSD)应 $\leq 20\%$ 。

根据 6 家验证实验室工作曲线线性相关系数 r 统计结果表明, r 在 0.992~0.9999 之间。故本标准对曲线方程法校准时的质量控制要求为:采用曲线方程法校准时,校准曲线的相关系数应 ≥ 0.990 。

参照国内近期颁布的同类监测方法标准:每 20 个样品或每批次(少于 20 个)分析 1 次校准系列中间浓度点溶液,其测定值和标准值的相对误差应在 $\pm 20\%$ 以内,否则,应重新建立工作曲线。

综上所述,本标准对于校准的质量控制要求为:

采用平均相对响应因子法校准时,目标化合物相对响应因子(RRF)的相对标准偏差(RSD)应 $\leq 20\%$ 。采用曲线方程法校准时,校准曲线的相关系数应 ≥ 0.990 。

每 20 个样品或每批次(少于 20 个)分析 1 次校准系列中间浓度点溶液,其测定值和标准值的相对误差应在 $\pm 20\%$ 以内,否则,应重新建立工作曲线。

8.3 平行样

6 家实验室分别对目标化合物加标浓度为 1.0 $\mu\text{g/L}$ 、10.0 $\mu\text{g/L}$ 和 36.0 $\mu\text{g/L}$ 的空白加标样品进行重复测定,液液萃取法实验室内相对标准偏差分别为 0%~16%、2.1%~18%、0.9%~11%;固相萃取法实验室内相对标准偏差分别为 0%~11%、2.3%~12%、0.89%~11%。

6 家实验室分别对目标化合物加标浓度为 4.0 $\mu\text{g/L}$ 的地表水、地下水和海水进行重复测定,液液萃取法实验室内相对标准偏差分别为 1.1%~7.3%、2.1%~17%、1.0%~7.8%;固相萃取法实验室内相对标准偏差分别为 1.3%~9.8%、1.4%~16%和 1.1%~7.7%。

6 家实验室分别对目标化合物加标浓度为 10.0 $\mu\text{g/L}$ 生活污水和工业废水进行重复测定,液液萃取法实验室内相对标准偏差分别为 1.1%~9.2%、1.1%~8.1%。

试验结果表明,6 家验证实验室对加标样品的实验室内相对标准偏差的范围为 0%~18%,适当放宽。

因此本标准对平行样的质量控制要求为:每 20 个样品或每批次(少于 20 个)应至少分析 1 个平行样,当测定结果大于等于方法测定下限时,平行样测定结果的相对偏差应

在±20%以内。

8.4 基体加标

6家实验室分别对目标化合物加标浓度为 4.0 µg/L 的地表水、地下水和海水进行重复测定，液液萃取法加标回收率范围分别为 77.5%~110%、70.0%~123%、72.5%~110%；加标回收率最终值分别为 90.0%±15.8%~101%±10.4%、80.4%±18.0%~100%±27.0%、86.3%±22.0%~93.8%±23.4%。固相萃取法加标回收率范围分别为 82.5%~135%、75.0%~123%、72.5%~113%；加标回收率最终值分别为 92.9%±16.6%~110%±29.2%、91.3%±13.4%~103%±19.0%、88.3%±21.6%~94.6%±26.8%。

6家实验室分别对目标化合物加标浓度为 10.0 µg/L 生活污水和工业废水进行重复测定：液液萃取法加标回收率范围分别为 72.0%~102%、76.0%~127%；加标回收率最终值分别为 81.3%±11.2%~93.3%±15.4%、82.8%±12.6%~99.0%±28.6%。

试验结果表明，6家实验室对实际样品加标验证回收率范围为 70.0%~135%，统计结果范围为 62.4%~139%，适当放宽。

因此本标准对基体加标的质量控制要求为：每 20 个样品或每批次（少于 20 个）应至少分析 1 个基体加标样品，加标浓度为原样品浓度的 1~5 倍或曲线中间浓度点。基体加标样品中目标化合物的回收率在 60.0%~140%之间。

8.5 内标

参考美国 EPA 8270C 中 7.4.6 和 7.4.7 的相关要求：“连续校准的内标与标准系列中间点的内标比较，保留时间变化不超过 30 s，必须检查色谱系统是都存在故障并纠正；样品内标、连续校准的内标的定量离子峰面积分别与标准系列中间点的定量离子峰面积相比，变化超过 2 倍（-50%~100%），必须检查色谱系统是都存在故障并纠正”。

同时参照国内近期颁布的同类监测方法标准对内标的要求。

本标准对内标的质量控制要求为：样品中内标的保留时间与当天中间浓度点校准或者最近绘制的校准曲线中内标保留时间偏差应不超过 30 s，定量离子峰面积变化应在-50%~100%之间。

9 与开题报告的差异说明

（1）技术路线无变化，根据专家建议更换了内标化合物，新的内标化合物为对三联苯-*d*₁₄出峰时间位于目标化合物中间位置更适合。由于内标化合物的更换，仪器条件在原有基础上做了简单调整，所有实验室内方法性能指标都重新进行试验，实验室内性能稳定后开展方法验证。

（2）开题论证会专家建议选择国产仪器参与方法验证，因此在 6 家实验室参与方法验证工作外，本标准编制组使用本实验室内国产气相色谱-质谱仪（杭州谱育 GC 2000/EXPEC 3700）对方法也进行了验证，具体结果见附件一（1.4 国产仪器原始测试数据）。

10 标准征求意见稿技术审查情况

2025年7月23日，生态环境部生态环境监测司以腾讯会议的形式组织召开了本项目的征求意见稿技术审查会。会后汇总每位专家意见、工作组和监测司修改意见等并逐一回复，情况说明详见表59。

表 59 技术审查会专家意见回复情况说明

序号	问题	回复
1	编制说明中完善固相萃取柱的选择，补充穿透试验。	采纳，选取 10 种不同品牌的 C₁₈ 柱和 8 种 HLB 柱进行萃取柱的选择试验，4 个品牌 C₁₈ 柱对目标物的富集效果不佳，其余品牌 C₁₈ 柱对目标物的富集效果较好，使用前应进行测试。8 种 HLB 柱对目标物的富集效果均较好。 补充穿透试验相关实验，水样浓度大于 60.0 μg/L 时，各目标化合物的回收率均有下降的趋势，说明固相萃取柱有穿透的可能。 详见编制说明“5.7.4.4 (1) 固相萃取柱的选择”及“5.7.4.4 (5) 固相萃取穿透实验”。
2	文本中完善干扰和消除、工作曲线建立等内容。	采纳，根据专家的描述和意见，完善相关内容，详见标准文本“4 干扰和消除”及“8.2.1 工作曲线的建立”。
3	建议核实文本 10.1.1 中有关地下水、生活污水的 6 次测验结果，实验室内 RSD 大于实验室间统计结果；10.1.2 固相萃取地下水统计结果同步核实。	对数据进行核实，未发现异常。查阅多个标准编制说明的相关内容，结果基本一致。
4	按照 HJ 565 完善文本、编制说明中的表述。重点在试剂和材料等部分。	采纳，按照要求，调整试剂和材料部分的先后顺序及内容，详见标准文本和编制说明。
5	完善文本中质量保证和质量控制部分内容。	采纳，根据专家的描述和意见，完善质量保证和质量控制部分的表述，详见标准文本“11 质量保证和质量控制”。
6	按照 HJ 168 标准方法验证要求优化验证单位区域分布，增加国产仪器验证数据。	已按照 HJ168 要求选择国产仪器和实验室。现有 6 家验证实验室分别在河南省、湖南省和江苏省，包含省级、市级和第三方检测机构。 国产仪器验证数据详见编制说明附件一方法验证报告“1.4 国产仪器原始测试数据”。
7	如只测定酸类和盐类形式存在的化合物，样品无需水解，也就是样品不用 pH 值调到大于等于 12，从编制说明可以看出，液液萃取净化的前提是先调节 pH≥12，那如果要测定酸类和盐类样品无需水解，也就是不用 pH≥12，此时液液萃取净化 pH 如何控制？	编制说明中进行了细化，文本和编制说明中增加了制备流程，对 pH 调节更清楚。如果要测定酸类和盐类样品无需水解，但需要对水样进行净化，应调节水样 pH≥12 后无需等待 1 h，直接进行反萃取净化。具体流程参照标准文本“7.2 实验的制备”及试样制备流程图。 pH 调节步骤：取 500 mL 样品于分液漏斗中，用滴管加入 2~3 mL 6 mol/L 氢氧化钠溶液，摇匀后，用 pH 试纸测定样品的 pH 值。详见编制说明“5.7.5.2 (1) 净化”。

续表

序号	问题	回复
8	编制说明中未明确固相萃取为什么只适用于较清洁的地表、地下和海水。	采纳，固相萃取法萃取生活污水和工业废水目标化合物时，回收率不稳定，且对麦草畏的回收率较低。液液萃取法则不受水样类型的影响。因此，处理复杂基质的生活污水和工业废水时，本标准优先推荐使用液液萃取。 详见编制说明“5.7.4.4（6）实际水样实验”。
9	编制说明未明确方法验证所使用样品是统一分发还是由各验证单位自行采集。	地表水、地下水、海水和生活污水样品由验证单位自行采集，工业废水样品由标准编制组统一分发。 详见编制说明“7.2.1 方法验证过程”
10	修改标准中方法前处理部分语句表述。	采纳，根据专家的描述和意见，完善文本中相关内容的表述，详见标准文本“7.2 试样的制备”
11	内标响应变化控制在 50%-200% 的依据。	采纳，主要参考美国 EPA 8270C 的相关要求及近期颁布的标准文本，并对文本中的相关表述方式进行修改，修改为“定量离子峰面积变化应在-50%~100%之间”详见编制说明“8.5 内标”。
12	4 干扰和消除，“离子纯度分析”改为“离子丰度分析”。	采纳，已修改。
13	文本批注“表格跨页，参考已发布标准”。	采纳，已将跨页表格以续表格式修改。
14	文本批注将地表水、地下水、海水相关内容合并，生活污水和工业废水相关内容合并。	采纳，已修改。
15	文本批注“重复性限和再现性限都是 2 位有效数字，与检出限看齐”。	采纳，重复性限和再现性限与检出限看齐，最多保留 2 位有效数字。
16	编制说明批注“补充水体中赋存浓度水平”。	采纳，通过查阅文献，补充相关内容，详见编制说明“3.3 文献资料研究”。
17	请在编制说明中补充各家验证实验室标准曲线线性相关系数的统计情况。	采纳，已补充，详见编制说明附件一“1.5 校准控制指标数据”。
18	请在编制说明中补充方法检出限确定的过程，包括空白的检出情况，低浓度空白加标浓度是否合理等内容。	采纳，已补充，详见编制说明附件一“1.2 方法检出限、测定下限测试数据”。
19	请在编制说明中增加征求意见稿技术审查会内容及对专家意见的回复情况。	采纳，已补充，详见编制说明“1.2.6 召开征求意见稿技术审查会”和“10 标准征求意见稿技术审查情况”。
20	按照《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ 168-2020）和《环境保护标准编制出版技术指南》（HJ565-2010）对标准文本和编制说明进行编辑性修改。	采纳。

11 参考文献

[1] ISO 15913-2000, Water quality - Determination of selected phenoxyalkanoic herbicides, including bentazones and hydroxybenzonitriles by gas chromatography and mass spectrometry after solid phase extraction and derivatization[S], 2000.

[2] USEPA, Method 515.1: Determination of chlorinated acids in water by gas chromatography with an electron capture detector[S]. National Exposure Research Laboratory, Cincinnati, Ohio.

1995.

[3] USEPA, Method 515.2: Determination of chlorinated acids in water using liquid - solid extraction and gas chromatography with an electron capture detector[S]. National Exposure Research Laboratory, Cincinnati, Ohio. 1995.

[4] USEPA, Method 515.3: Determination of chlorinated acids in drinking water by liquid-liquid extraction, derivatization, and gas chromatography with electron capture detection[S]. National Exposure Research Laboratory, Cincinnati, Ohio. 1996.

[5] USEPA, Method 515.4: Determination of chlorinated acids in drinking water by liquid-liquid microextraction, derivatization, and fast gas chromatography with electron capture detection[S]. Technical Support Center, Cincinnati, Ohio. 2000.

[6] USEPA, Method 615: The determination of chlorinated herbicides in municipal and industrial waste water [S].

[7] USEPA, Method 555: Determination of chlorinated acids in water by high performance liquid chromatography with a photodiode array ultraviolet detector[S]. Environmental Monitoring Systems Laboratory, Cincinnati, Ohio. 1992.

[8] USEPA, Method 8151A: Chlorinated herbicides by GC using methylation or pentafluorobenzoylation derivatization[S]. 1996.

[9] USEPA, Method 8321B: Solvent-extractable nonvolatile compounds by high - performance liquid chromatography/thermospray/mass spectrometry (HPLC/TS/MS) or ultraviolet (UV) detection[S]. 2007.

[10] GB/T5750.9-2006, 生活饮用水标准检验方法 农药指标[S].中华人民共和国卫生部和中国国家标准化管理委员会, 2006.

[11] HJ 770-2015, 水质 苯氧羧酸类除草剂的测定 液相色谱/串联质谱法[S].环境保护部, 2015.

[12] HJ 1070-2019, 水质 15 种氯代除草剂的测定 气相色谱法[S].生态环境部, 2019.

[13] HJ 1022-2019, 土壤和沉积物 苯氧羧酸类农药的测定 高效液相色谱法[S].生态环境部, 2019.

[14] HJ 1267-2022, 水质 6 种苯氧羧酸类除草剂和麦草畏的测定 高效液相色谱法[S].生态环境部, 2022.

[15] GB/T 14848-2017, 地下水质量标准, 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局和中国国家标准化管理委员会, 2017.

[16] GB 5749-2022, 生活饮用水卫生标准[S].国家市场监督管理总局和国家标准化管理委员会, 2022.

[17] CJ/206-2005, 城市供水水质标准[S].中华人民共和国建设部, 2005.

[18] 李晋国, 余万青. 高效液相色谱法监测水源中 2,4-二氯苯氧乙酸的含量[J]. 光谱实验室, 2011, 28(1): 348-351.

[19] 郑磊, 胡小键, 张海婧, 付慧, 林少彬. 饮用水中痕量灭草松和 2,4-滴的固相萃取-高效液相色谱串联质谱测定法[J]. 环境与健康杂志, 2015, 32(03): 246-248.

- [20] 周林军,刘济宁,石利利,单正军,陈国松,吕凤兰. 液液微萃取-甲基衍生化/气相色谱法对水中氯代酸除草剂的测定[J]. 分析测试学报, 2009, 28(7): 829-833.
- [21] 匡科,赵建亮,应光国,袁永钦,杨小兵,李忠军. 气相色谱-负化学源质谱法对水中 2-甲-4-氯和 2,4-滴的测定[J]. 分析测试学报, 2008, 27(8): 816-819.
- [22] 邵娟. 盐城伍佑水源地地表水中除草剂检测方法建立及生态风险评估[J]. 山东化工, 2025, 54(6): 272-276.
- [23] 王丽,应光国,张丽娟,易皓,赵学敏,卓琼芳,许振成. 黄河、海河和辽河水体中 3 种常用除草剂的分布特征[J]. 环境监测管理与技术, 2014, 26(3): 16-20.
- [24] 赵伟,马玉坤. 高效液相色谱测定环境水中 2,4-二氯苯氧乙酸的方法研究[J]. 化学工程师, 2009, 3: 27-28.
- [25] Anh T.K. Tran, Ross V. Hyne, Philip Doble. Determination of commonly used polar herbicides in agricultural drainage waters in Australia by HPLC[J]. Chemosphere, 2007, 67: 944-953.
- [26] Khalil Farhadi, Amir Abbas Matin, Paria Hashemi. LC Determination of Trace Amounts of Phenoxyacetic Acid Herbicides in Water after Dispersive Liquid-Liquid Microextraction[J]. Chromatographia, 2009, 69(1-2): 45-49.
- [27] Wan-Chun Tsai, Shang-Da Huang. Dispersive liquid-liquid-liquid microextraction combined with liquid chromatography for the determination of chlorophenoxy acid herbicides in aqueous samples[J]. Journal of Chromatography A, 2009, 1206: 7846-7850.
- [28] S. A. Popov, Yu. A. Chumichkina, E. N. Shapovalova, S. G. Dmitrienko, Yu. A. Zolotov. Preconcentration of 2,4-Dichlorophenoxyacetic Acid on Molecularly Imprinted Polymers and Its Subsequent Determination by High Performance Liquid Chromatography[J]. Journal of Analytical Chemistry, 2011, 66(1): 6-10.
- [29] 王晓婧,李健平,张毅,廖雪,周金玲,赵岚. 淋洗液在线发生测定水中 2,4-D、草甘膦、灭草松含量影响因素探讨[J]. 中国公共卫生管理, 2020, 38(2): 217-220.
- [30] 段星春,刘永志,巫培山,周漪波. 离子色谱法测定饮用水及水源水中 2,4-D、灭草松的探讨[J]. 四川环境, 2020, 39(5): 15-18.
- [31] 郑和辉,李洁,魏建荣,吴大南,王萍. 液相色谱串联质谱法直接进样测定水中呋喃丹、草甘膦、灭草松和 2,4-滴[J]. 卫生研究, 2009, 38(3): 302-303.
- [32] Achille Cappiello, Elisabetta Pierini, Pierangela Palma. An SPE Method for the Concurrent Extraction of Orangochlorine and Phenoxy Acidic pesticides in River Water[J]. Chromatographia, 2011, 73: 691-699.
- [33] 蒋畅,胡培斌. 采用 Agilent 6470 三重四极杆液质联用系统直接进样测定水质中苯氧羧酸类除草剂[J]. 环境化学, 2017, 36(11): 2512-2514.
- [34] 严继东,胡浩军,侯逸众. 柱前衍生-气相色谱法测定饮用水中的 2,4-滴[J]. 中国卫生检测杂志, 2020, 30(14): 1689-1691.
- [35] 周珊,雒丽娜,马腾蛟,赵立文. 气相色谱法测定饮用水及其源水中灭草松和 2,4-滴[J]. 分析实验室, 2007, 26(3): 84-87.

- [36] 张莉, 桂建业, 张永涛, 左海英, 李小亚, 张桂芹. 预衍生化-气相色谱-质谱法测定水中酸性除草剂[J]. 理化检验-化学分册, 2011, 47(1): 8-11.
- [37] 张莉, 张永涛, 桂建业, 左海英, 李桂香. 衍生气相色谱-质谱法测定水中氯代酸性除草剂[J]. 分析实验室, 2010, 29(3): 19-22.
- [38] 左海英, 张莉, 张永涛, 桂建业, 李晓亚. 甲醇衍生法测定环境水体中八种酸性除草剂[J]. 环境科学与技术, 2011, 34(1): 105-108.
- [39] 桂建业, 张莉, 刘继华, 张永涛, 左海英, 李小亚, 张琳, 李桂香. 固相萃取衍生气相色谱-负化学源质谱法检测水中酸性除草剂[J]. 分析化学研究简报, 2010, 38(8): 1177-1181.
- [40] 张念华, 王军淋, 冯靓, 应英, 赵永信, 堵雅芳. 全自动固相萃取-气相色谱-质谱法测定水中 6 种苯氧羧酸类除草剂[J]. 中国卫生检验杂志, 2021, 31(1): 24-27.
- [41] Erik Maloschik, Maria Mortl, Andras Szekacs. Novel derivatisation technique for the determination of chlorophenoxy acid type herbicides by gas chromatography-mass spectrometry[J]. Anal Bioanal Chem, 2010, 397: 537-548.
- [42] Anne Scheyer, Olivier Briand, Stephane Morville, Philippe Mirabel, Maurice Millet. Analysis of trace levels of pesticides in rainwater by SPME and GC-tandem mass spectrometry after derivatisation with PFFBr[J]. Anal Bioanal Chem, 2007, 387: 359-386.
- [43] HJ 744-2015, 水质 酚类化合物的测定 气相色谱-质谱法[S]. 生态环境部, 2015.

方法验证报告

方法名称：水质 6 种氯代苯氧羧酸类除草剂和麦草畏的测
定 气相色谱-质谱法

项目主编单位：河南省生态环境监测和安全中心

验证单位：湖南省生态环境监测中心、生态环境部南京环境科学研
究所、河南省安阳生态环境监测中心、河南省新乡生态环境监测中
心、河南广电计量检测有限公司、河南豫环咨检科技有限公司

项目负责人及职称：王玲玲 教授级高级工程师

通讯地址：河南省郑州市金水区学理路 10 号 电话：0371-66309328

报告编写人及职称：梁晶 高级工程师

报告日期：2025 年 05 月 25 日

1 原始测试数据

1.1 实验室基本情况

本标准按照HJ 168—2020的规定，选择有资质的实验室进行方法验证。参与方法验证的6家实验室分别为：1-湖南省生态环境监测中心、2-生态环境部南京环境科学研究所、3-河南省安阳生态环境监测中心、4-河南省新乡生态环境监测中心、5-河南广电计量检测有限公司、6-河南豫环咨检科技有限公司。

表 1-1-1 参加验证的人员情况登记表

验证单位	姓名	性别	年龄	职务或职称	所学专业	从事分析工作年限
湖南省生态环境监测中心	陈燕	女	40	高级工程师	环境工程	15
	周灵	女	32	工程师	化学	2.5
	秦迪岚	女	44	正高级工程师	分析化学	17
生态环境部南京环境科学研究所	宋宁慧	女	45	研究员	农药学	15
	曹莉	女	31	助理研究员	环境科学	5
河南省安阳生态环境监测中心	马建茹	女	46	高级工程师	分析化学	18
	袁文娟	女	33	助理工程师	环境工程	4
河南省新乡生态环境监测中心	程远	女	38	工程师	分析化学	13
	吴青松	女	36	工程师	无机化学	9
	马琳	女	30	助理工程师	环境工程	4
河南广电计量检测有限公司	钟顺发	男	30	工程师	食品科学与工程	8
	张北	男	39	工程师	环境工程	16
	王琴琴	女	39	工程师	微生物学	13
	张静	女	40	工程师	分析化学	13
河南豫环咨检科技有限公司	周志恒	男	29	实验员	化学	7.5
	朱向前	男	41	主管	药物制剂	16
	徐立	男	39	技术负责人	再生资源科学与技术	14

表 1-1-2 使用仪器情况登记表

验证单位	仪器名称	规格型号	仪器出厂编号	性能状况 (计量/校准状态)	备注
湖南省生态环境监测中心	气相色谱-质谱联用仪	GCMS-QP2020NX	021745801606	检定合格	/
生态环境部南京环境科学研究所	气相色谱-质谱联用仪	Agilent 8890-5977B	CN2245A101	正常	/
河南省安阳生态环境监测中心	气相色谱-质谱联用仪	7890B-7000D	CN17353038/US1735U002	校准 (2026年6月4日)	/
河南省新乡生态环境监测中心	气相色谱-质谱联用仪	7890B/5977A	CN15103076	在仪器校准溯源有效期内	/
河南广电计量检测有限公司	气相色谱-质谱联用仪	GCMS-QP2020NX	021745801651SA	合格	/
河南豫环咨检科技有限公司	气相色谱-质谱联用仪	GCMS-QP2020NX	021745801740SA	$U_{rel}=6.3\%, k=2$	/

表 1-1-3 使用的标准品、试剂和溶剂登记表

验证单位	名称	生产厂家	浓度/纯度	规格	纯化处理方法
统一提供	氯代苯氧酸类除草剂标准储备液	上海安谱	1000 mg/L	丙酮, 1 mL	无
	五氟苯基溴	CHEM SERVICE	99.0%	1 g	无
	对三联苯- <i>d</i> ₁₄	坛墨质检	2000 mg/L	二氯甲烷, 1.2 mL	无
	C ₁₈ 固相萃取柱	安捷伦	/	500 mg, 6 mL	无
湖南省生态环境监测中心	磷酸	科密欧	优级纯	500 mL	无
	丙酮	CNW	色谱纯	4 L	无
	二氯甲烷	默克 MERCK	色谱纯	4 L	无
	甲醇	CNW	色谱纯	4 L	无
	正己烷	CNW	色谱纯	4 L	无
	乙酸	国药集团化学试剂有限公司	分析纯	500 mL	无
	氯化钠	国药集团化学试剂有限公司	分析纯	500 g	400°C灼烧 4 h
	无水硫酸钠	科密欧	优级纯	500 g	400°C灼烧 4 h 后酸化
	无水碳酸钾	科密欧	分析纯	500 g	无
生态环境部南京环境科学研究所	磷酸	科密欧	优级纯	500 mL	无
	丙酮	南京化学试剂股份有限公司	色谱纯	500 mL	无
	二氯甲烷	天地 TEDIA	色谱纯	4 L	无
	甲醇	默克 MERCK	色谱纯	4 L	无
	正己烷	默克 MERCK	色谱纯	4 L	无
	乙酸	科密欧	优级纯	500 mL	无
	氯化钠	南京化学试剂股份有限公司	分析纯	500 g	400°C灼烧 4 h
	无水硫酸钠	国药集团化学试剂有限公司	分析纯	500 g	400°C灼烧 4 h 后酸化
	无水碳酸钾	科密欧	分析纯	500 g	无
河南省安阳生态环境监测中心	磷酸	科密欧	优级纯	500 mL	无
	丙酮	CNW	色谱纯	4 L	无
	二氯甲烷	CNW	色谱纯	4 L	无
	甲醇	CNW	色谱纯	4 L	无
	正己烷	CNW	色谱纯	4 L	无
	乙酸	科密欧	优级纯	500 mL	无
	氯化钠	国药集团化学试剂有限公司	优级纯	500 g	400°C灼烧 4 h
	无水硫酸钠	科密欧	优级纯	500 g	400°C灼烧 4 h 后酸化
	无水碳酸钾	科密欧	分析纯	500 g	无

续表

验证单位	名称	生产厂家	浓度/纯度	规格	纯化处理方法
河南省新乡生态环境监测中心	磷酸	天津市光复科技发展有限公司	分析纯	500 mL	无
	丙酮	CNW	色谱纯	4 L	无
	二氯甲烷	CNW	色谱纯	4 L	无
	甲醇	CNW	色谱纯	4 L	无
	正己烷	CNW	色谱纯	4 L	无
	乙酸	科密欧	优级纯	500 mL	无
	氯化钠	天津市大茂化学试剂厂	优级纯	500 g	400℃灼烧 4 h
	无水硫酸钠	国药集团化学试剂有限公司	分析纯	500 g	400℃灼烧 4 h 后酸化
	无水碳酸钾	科密欧	分析纯	500 g	无
河南广电计量检测有限公司	磷酸	国药集团化学试剂有限公司	分析纯	500 mL	无
	丙酮	CNW	农残级	4 L	无
	二氯甲烷	CNW	色谱纯	4 L	无
	甲醇	CNW	色谱纯	4 L	无
	正己烷	CNW	色谱纯	4 L	无
	乙酸	国药集团化学试剂有限公司	分析纯	500 mL	无
	氯化钠	国药集团化学试剂有限公司	分析纯	500 g	400℃灼烧 4 h
	无水硫酸钠	天津大茂	分析纯	500 g	400℃灼烧 4 h 后酸化
	无水碳酸钾	科密欧	分析纯	500 g	无
河南豫环咨检科技有限公司	磷酸	国药集团化学试剂有限公司	分析纯	500 mL	无
	丙酮	CNW	色谱纯	4 L	无
	二氯甲烷	CNW	色谱纯	4 L	无
	甲醇	CNW	色谱纯	4 L	无
	正己烷	CNW	色谱纯	4 L	无
	乙酸	国药集团化学试剂有限公司	分析纯	500 mL	无
	氯化钠	科密欧	分析纯	500 g	400℃灼烧 4 h
	无水硫酸钠	科密欧	优级纯	500 g	400℃灼烧 4 h 后酸化
	无水碳酸钾	科密欧	分析纯	500 g	无

1.2 方法检出限、测定下限测试数据

由于 6 家实验室空白水样中未检测出目标化合物，故采用空白加标方法确定实验室方法检出限。

6 家实验室分别按照本标准规定液液萃取和固相萃取分析的全步骤，对含有氯代苯氧

羧酸类除草剂和麦草畏浓度为 1.0 $\mu\text{g/L}$ 的空白加标样品进行 7 次平行测定，计算 7 次平行测定的标准偏差 (S)，按照公式 $\text{MDL}=3.143\times S$ ，计算方法检出限。

MDL 值计算出来后，应判断其合理性：要求至少有 50% 的目标化合物样品浓度在 3~5 倍计算出的方法检出限的范围内，同时，至少 90% 的目标化合物样品浓度在 1~10 倍计算出的方法检出限的范围内，其余不多于 10% 的目标化合物样品浓度应不超过 20 倍计算出的方法检出限。若满足上述条件，说明初次用于测定 MDL 的样品浓度比较合适。对于初次加标样品测定平均值与 MDL 比值不在 3~5 之间的目标化合物，应调整样品浓度，重新进行平行分析，直至比值在 3~5 之间。选择比值在 3~5 之间的 MDL 作为该化合物的 MDL。

将计算所得的检出限与仪器检出限进行比较，较大值即为实验室方法检出限。

最终的方法检出限为：各验证实验室确定的方法检出限的最高值。

将 6 家实验室对目标化合物检出限、测定下限数据进行汇总，其结果见表 1-2-1~1-2-12。

表 1-2-1 液液萃取方法检出限、测定下限测试数据表(加标浓度 $\rho=1.0 \mu\text{g/L}$)

验证单位: 湖南省生态环境监测中心

测试日期: 2025.03.27

序号	化合物名称	空白 ($\mu\text{g/L}$)	测定结果 ($\mu\text{g/L}$)							平均值 ($\mu\text{g/L}$)	标准偏差 ($\mu\text{g/L}$)	t值	计算检出限 ($\mu\text{g/L}$)	方法检出限 ($\mu\text{g/L}$)	测定下限 ($\mu\text{g/L}$)
			1	2	3	4	5	6	7						
1	麦草畏	N.D.	0.71	0.77	0.66	0.66	0.86	0.80	0.66	0.73	0.080	3.143	0.3	0.3	1.2
2	MCPA	N.D.	0.76	0.83	0.72	0.72	0.91	0.84	0.74	0.79	0.073	3.143	0.3	0.3	1.2
3	2,4-DP	N.D.	0.78	0.84	0.72	0.74	0.93	0.85	0.74	0.80	0.076	3.143	0.3	0.3	1.2
4	2,4-D	N.D.	0.82	0.89	0.78	0.78	0.94	0.87	0.80	0.84	0.061	3.143	0.2	0.2	0.8
5	2,4,5-TP	N.D.	0.89	0.92	0.85	0.87	0.97	0.90	0.87	0.90	0.040	3.143	0.2	0.2	0.8
6	2,4,5-T	N.D.	0.93	0.95	0.88	0.90	1.01	0.94	0.91	0.93	0.042	3.143	0.2	0.2	0.8
7	2,4-DB	N.D.	0.87	0.90	0.84	0.84	0.96	0.89	0.85	0.88	0.043	3.143	0.2	0.2	0.8

结论: 液液萃取法实验结果显示, 实验室 1 的方法检出限为 $0.2 \mu\text{g/L} \sim 0.3 \mu\text{g/L}$, 测定下限为 $0.8 \mu\text{g/L} \sim 1.2 \mu\text{g/L}$ 。空白加标浓度为 $1.0 \mu\text{g/L}$, 7 种物质 (100%) 均满足目标化合物样品浓度在 3~5 倍计算出的方法检出限范围内, 说明用于测定检出限的样品浓度合适, 符合 HJ 168-2020 的要求。

表 1-2-2 液液萃取方法检出限、测定下限测试数据表(加标浓度 $\rho=1.0 \mu\text{g/L}$)

验证单位: 生态环境部南京环境科学研究所

测试日期: 2025. 04. 28

序号	化合物名称	空白 ($\mu\text{g/L}$)	测定结果 ($\mu\text{g/L}$)							平均值 ($\mu\text{g/L}$)	标准偏差 ($\mu\text{g/L}$)	t值	计算检出限 ($\mu\text{g/L}$)	方法检出限 ($\mu\text{g/L}$)	测定下限 ($\mu\text{g/L}$)
			1	2	3	4	5	6	7						
1	麦草畏	N.D.	0.93	1.07	1.00	1.03	1.04	0.81	0.91	0.97	0.091	3.143	0.3	0.3	1.2
2	MCPA	N.D.	1.05	1.20	1.15	1.15	1.16	1.07	1.01	1.11	0.069	3.143	0.3	0.3	1.2
3	2,4-DP	N.D.	1.04	1.20	1.13	1.14	1.15	0.93	1.02	1.09	0.094	3.143	0.3	0.3	1.2
4	2,4-D	N.D.	1.17	1.33	1.22	1.23	1.21	1.04	1.11	1.19	0.093	3.143	0.3	0.3	1.2
5	2,4,5-TP	N.D.	1.23	1.39	1.26	1.26	1.22	1.08	1.19	1.23	0.093	3.143	0.3	0.3	1.2
6	2,4,5-T	N.D.	0.75	0.85	0.73	0.72	0.68	0.61	0.68	0.72	0.074	3.143	0.3	0.3	1.2
7	2,4-DB	N.D.	1.09	1.25	1.11	1.1	1.09	1.02	1.08	1.11	0.070	3.143	0.3	0.3	1.2

结论: 液液萃取法实验结果显示, 实验室 2 的方法检出限为 $0.3 \mu\text{g/L}$, 测定下限为 $1.2 \mu\text{g/L}$ 。空白加标浓度为 $1.0 \mu\text{g/L}$, 7 种物质 (100%) 均满足目标化合物样品浓度在 3~5 倍计算出的方法检出限范围内, 说明用于测定检出限的样品浓度合适, 符合 HJ 168-2020 的要求。

表 1-2-3 液液萃取方法检出限、测定下限测试数据表(加标浓度 $\rho=1.0 \mu\text{g/L}$)

验证单位: 河南省安阳生态环境监测中心

测试日期: 2025. 04. 29~2025. 05. 02

序号	化合物名称	空白 ($\mu\text{g/L}$)	测定结果 ($\mu\text{g/L}$)							平均值 ($\mu\text{g/L}$)	标准偏差 ($\mu\text{g/L}$)	t值	计算检出限 ($\mu\text{g/L}$)	方法检出限 ($\mu\text{g/L}$)	测定下限 ($\mu\text{g/L}$)
			1	2	3	4	5	6	7						
1	麦草畏	N.D.	0.83	0.85	0.77	0.76	0.82	0.82	0.76	0.80	0.037	3.143	0.2	0.2	0.8
2	MCPA	N.D.	0.97	0.97	0.96	0.96	0.97	1.00	0.89	0.96	0.034	3.143	0.2	0.2	0.8
3	2,4-DP	N.D.	0.98	0.97	0.96	0.95	0.97	0.97	0.88	0.95	0.034	3.143	0.2	0.2	0.8
4	2,4-D	N.D.	0.99	0.99	0.98	0.98	0.99	0.99	0.89	0.97	0.033	3.143	0.2	0.2	0.8
5	2,4,5-TP	N.D.	0.99	0.99	0.99	0.98	0.99	0.99	0.88	0.97	0.041	3.143	0.2	0.2	0.8
6	2,4,5-T	N.D.	1.00	0.99	0.99	0.99	0.99	0.99	0.89	0.98	0.039	3.143	0.2	0.2	0.8
7	2,4-DB	N.D.	1.00	0.99	0.99	0.99	1.00	0.99	0.89	0.98	0.039	3.143	0.2	0.2	0.8

结论: 液液萃取法实验结果显示, 实验室 3 的方法检出限为 $0.2 \mu\text{g/L}$, 测定下限为 $0.8 \mu\text{g/L}$ 。空白加标浓度为 $1.0 \mu\text{g/L}$, 7 种物质 (100%) 均满足目标化合物样品浓度在 3~5 倍计算出的方法检出限范围内, 说明用于测定检出限的样品浓度合适, 符合 HJ 168-2020 的要求。

表 1-2-4 液液萃取方法检出限、测定下限测试数据表(加标浓度 $\rho=1.0 \mu\text{g/L}$)

验证单位: 河南省新乡生态环境监测中心

测试日期: 2024.09.19~2024.09.22

序号	化合物名称	空白 ($\mu\text{g/L}$)	测定结果 ($\mu\text{g/L}$)							平均值 ($\mu\text{g/L}$)	标准偏差 ($\mu\text{g/L}$)	t值	计算检出限 ($\mu\text{g/L}$)	方法检出限 ($\mu\text{g/L}$)	测定下限 ($\mu\text{g/L}$)
			1	2	3	4	5	6	7						
1	麦草畏	N.D.	0.72	0.77	0.71	0.72	0.72	0.75	0.64	0.72	0.041	3.143	0.2	0.2	0.8
2	MCPA	N.D.	0.74	0.78	0.72	0.73	0.72	0.78	0.68	0.74	0.036	3.143	0.2	0.2	0.8
3	2,4-DP	N.D.	0.77	0.80	0.74	0.75	0.75	0.81	0.70	0.76	0.037	3.143	0.2	0.2	0.8
4	2,4-D	N.D.	0.80	0.77	0.75	0.76	0.76	0.85	0.75	0.78	0.036	3.143	0.2	0.2	0.8
5	2,4,5-TP	N.D.	0.82	0.77	0.76	0.77	0.78	0.87	0.77	0.79	0.040	3.143	0.2	0.2	0.8
6	2,4,5-T	N.D.	0.89	0.76	0.77	0.81	0.79	0.95	0.83	0.83	0.069	3.143	0.3	0.3	1.2
7	2,4-DB	N.D.	0.91	0.83	0.76	0.82	0.79	0.99	0.84	0.85	0.078	3.143	0.3	0.3	1.2

结论: 液液萃取法实验结果显示, 实验室 4 的方法检出限为 $0.2 \mu\text{g/L} \sim 0.3 \mu\text{g/L}$, 测定下限为 $0.8 \mu\text{g/L} \sim 1.2 \mu\text{g/L}$ 。空白加标浓度为 $1.0 \mu\text{g/L}$, 7 种物质 (100%) 均满足目标化合物样品浓度在 3~5 倍计算出的方法检出限范围内, 说明用于测定检出限的样品浓度合适, 符合 HJ 168-2020 的要求。

表 1-2-5 液液萃取方法检出限、测定下限测试数据表(加标浓度 $\rho=1.0 \mu\text{g/L}$)

验证单位: 河南广电计量检测有限公司

测试日期: 2024.09.09~2024.09.10

序号	化合物名称	空白 ($\mu\text{g/L}$)	测定结果 ($\mu\text{g/L}$)							平均值 ($\mu\text{g/L}$)	标准偏差 ($\mu\text{g/L}$)	t值	计算检出限 ($\mu\text{g/L}$)	方法检出限 ($\mu\text{g/L}$)	测定下限 ($\mu\text{g/L}$)
			1	2	3	4	5	6	7						
1	麦草畏	N.D.	0.74	0.72	0.71	0.70	0.68	0.73	0.64	0.70	0.034	3.143	0.2	0.2	0.8
2	MCPA	N.D.	0.90	0.85	0.83	0.83	0.80	0.85	0.80	0.84	0.035	3.143	0.2	0.2	0.8
3	2,4-DP	N.D.	0.82	0.76	0.75	0.74	0.76	0.75	0.67	0.75	0.044	3.143	0.2	0.2	0.8
4	2,4-D	N.D.	0.81	0.71	0.72	0.73	0.70	0.71	0.71	0.73	0.038	3.143	0.2	0.2	0.8
5	2,4,5-TP	N.D.	0.79	0.72	0.71	0.70	0.75	0.70	0.70	0.72	0.034	3.143	0.2	0.2	0.8
6	2,4,5-T	N.D.	0.81	0.70	0.75	0.72	0.71	0.71	0.72	0.73	0.038	3.143	0.2	0.2	0.8
7	2,4-DB	N.D.	0.98	0.90	0.93	0.88	0.93	0.89	0.90	0.92	0.034	3.143	0.2	0.2	0.8

结论: 液液萃取法实验结果显示, 实验室 5 的方法检出限为 $0.2 \mu\text{g/L}$, 测定下限为 $0.8 \mu\text{g/L}$ 。空白加标浓度为 $1.0 \mu\text{g/L}$, 7 种物质 (100%) 均满足目标化合物样品浓度在 3~5 倍计算出的方法检出限范围内, 说明用于测定检出限的样品浓度合适, 符合 HJ 168-2020 的要求。

表 1-2-6 液液萃取方法检出限、测定下限测试数据表(加标浓度 $\rho=1.0 \mu\text{g/L}$)

验证单位: 河南豫环咨检科技有限公司

测试日期: 2024. 11. 12

序号	化合物名称	空白 ($\mu\text{g/L}$)	测定结果 ($\mu\text{g/L}$)							平均值 ($\mu\text{g/L}$)	标准偏差 ($\mu\text{g/L}$)	t值	计算检出限 ($\mu\text{g/L}$)	方法检出限 ($\mu\text{g/L}$)	测定下限 ($\mu\text{g/L}$)
			1	2	3	4	5	6	7						
1	麦草畏	N.D.	0.85	0.90	0.83	0.97	0.72	0.74	0.84	0.84	0.087	3.143	0.3	0.3	1.2
2	MCPA	N.D.	0.92	0.95	0.87	1.01	0.77	0.79	0.88	0.88	0.085	3.143	0.3	0.3	1.2
3	2,4-DP	N.D.	0.94	0.94	0.88	0.99	0.82	0.82	0.93	0.90	0.065	3.143	0.2	0.2	0.8
4	2,4-D	N.D.	0.97	0.97	0.94	0.99	0.87	0.90	0.98	0.95	0.045	3.143	0.2	0.2	0.8
5	2,4,5-TP	N.D.	0.93	0.97	0.89	0.97	0.84	0.85	0.98	0.92	0.059	3.143	0.2	0.2	0.8
6	2,4,5-T	N.D.	0.91	0.91	0.89	0.93	0.83	0.85	0.94	0.89	0.041	3.143	0.2	0.2	0.8
7	2,4-DB	N.D.	0.98	0.98	0.97	0.97	0.93	0.94	0.88	0.95	0.033	3.143	0.2	0.2	0.8

结论: 液液萃取法实验结果显示, 实验室 6 的方法检出限为 $0.2 \mu\text{g/L} \sim 0.3 \mu\text{g/L}$, 测定下限为 $0.8 \mu\text{g/L} \sim 1.2 \mu\text{g/L}$ 。空白加标浓度为 $1.0 \mu\text{g/L}$, 7 种物质 (100%) 均满足目标化合物样品浓度在 3~5 倍计算出的方法检出限范围内, 说明用于测定检出限的样品浓度合适, 符合 HJ 168-2020 的要求。

表 1-2-7 固相萃取方法检出限、测定下限测试数据表(加标浓度 $\rho=1.0 \mu\text{g/L}$)

验证单位: 湖南省生态环境监测中心

测试日期: 2025.03.27

序号	化合物名称	空白 ($\mu\text{g/L}$)	测定结果 ($\mu\text{g/L}$)							平均值 ($\mu\text{g/L}$)	标准偏差 ($\mu\text{g/L}$)	t值	计算检出限 ($\mu\text{g/L}$)	方法检出限 ($\mu\text{g/L}$)	测定下限 ($\mu\text{g/L}$)
			1	2	3	4	5	6	7						
1	麦草畏	N.D.	0.67	0.69	0.65	0.68	0.75	0.70	0.65	0.68	0.032	3.143	0.2	0.2	0.8
2	MCPA	N.D.	0.77	0.75	0.72	0.77	0.85	0.76	0.70	0.76	0.048	3.143	0.2	0.2	0.8
3	2,4-DP	N.D.	0.76	0.73	0.70	0.74	0.83	0.71	0.67	0.73	0.051	3.143	0.2	0.2	0.8
4	2,4-D	N.D.	0.79	0.74	0.73	0.78	0.86	0.80	0.69	0.77	0.055	3.143	0.2	0.2	0.8
5	2,4,5-TP	N.D.	0.78	0.71	0.71	0.76	0.84	0.80	0.69	0.76	0.055	3.143	0.2	0.2	0.8
6	2,4,5-T	N.D.	1.08	1.00	0.98	0.99	1.07	1.03	0.97	1.02	0.044	3.143	0.2	0.2	0.8
7	2,4-DB	N.D.	0.80	0.88	0.85	0.87	0.96	1.00	0.82	0.88	0.073	3.143	0.3	0.3	1.2

结论: 固相萃取法实验结果显示, 实验室 1 的方法检出限为 $0.2 \mu\text{g/L} \sim 0.3 \mu\text{g/L}$, 测定下限为 $0.8 \mu\text{g/L} \sim 1.2 \mu\text{g/L}$ 。空白加标浓度为 $1.0 \mu\text{g/L}$, 7 种物质 (100%) 均满足目标化合物样品浓度在 3~5 倍计算出的方法检出限范围内, 说明用于测定检出限的样品浓度合适, 符合 HJ 168-2020 的要求。

表 1-2-8 固相萃取方法检出限、测定下限测试数据表(加标浓度 $\rho=1.0 \mu\text{g/L}$)

验证单位: 生态环境部南京环境科学研究所

测试日期: 2025. 04. 29

序号	化合物名称	空白 ($\mu\text{g/L}$)	测定结果 ($\mu\text{g/L}$)							平均值 ($\mu\text{g/L}$)	标准偏差 ($\mu\text{g/L}$)	t值	计算检出限 ($\mu\text{g/L}$)	方法检出限 ($\mu\text{g/L}$)	测定下限 ($\mu\text{g/L}$)
			1	2	3	4	5	6	7						
1	麦草畏	N.D.	0.90	0.91	0.79	0.88	0.87	0.87	0.88	0.87	0.039	3.143	0.2	0.2	0.8
2	MCPA	N.D.	0.93	0.98	0.89	0.98	0.97	0.97	0.88	0.94	0.073	3.143	0.2	0.2	0.8
3	2,4-DP	N.D.	0.96	1.02	0.92	1.00	0.99	0.98	0.91	0.97	0.041	3.143	0.2	0.2	0.8
4	2,4-D	N.D.	0.98	1.00	0.96	1.00	1.00	0.99	0.86	0.97	0.051	3.143	0.2	0.2	0.8
5	2,4,5-TP	N.D.	1.05	1.09	1.04	1.06	1.05	1.03	0.93	1.04	0.050	3.143	0.2	0.2	0.8
6	2,4,5-T	N.D.	1.03	1.05	1.08	1.05	1.05	1.01	0.91	1.03	0.055	3.143	0.2	0.2	0.8
7	2,4-DB	N.D.	1.07	1.11	1.01	1.07	1.1	1.03	0.95	1.05	0.056	3.143	0.2	0.2	0.8

结论: 固相萃取法实验结果显示, 实验室 2 的方法检出限为 $0.2 \mu\text{g/L}$, 测定下限为 $0.8 \mu\text{g/L}$ 。空白加标浓度为 $1.0 \mu\text{g/L}$, 7 种物质 (100%) 均满足目标化合物样品浓度在 3~5 倍计算出的方法检出限范围内, 说明用于测定检出限的样品浓度合适, 符合 HJ 168-2020 的要求。

表 1-2-9 固相萃取方法检出限、测定下限测试数据表(加标浓度 $\rho=1.0 \mu\text{g/L}$)

验证单位: 河南省安阳生态环境监测中心

测试日期: 2025. 04. 28~2025. 04. 30

序号	化合物名称	空白 ($\mu\text{g/L}$)	测定结果 ($\mu\text{g/L}$)							平均值 ($\mu\text{g/L}$)	标准偏差 ($\mu\text{g/L}$)	t值	计算检出限 ($\mu\text{g/L}$)	方法检出限 ($\mu\text{g/L}$)	测定下限 ($\mu\text{g/L}$)
			1	2	3	4	5	6	7						
1	麦草畏	N.D.	0.98	1.02	0.96	1.05	1.08	1.04	0.82	0.99	0.087	3.143	0.3	0.3	1.2
2	MCPA	N.D.	0.99	1.01	0.98	1.03	1.05	1.02	0.94	1.00	0.036	3.143	0.2	0.2	0.8
3	2,4-DP	N.D.	0.99	1.02	0.99	1.03	1.05	1.03	0.95	1.01	0.034	3.143	0.2	0.2	0.8
4	2,4-D	N.D.	0.99	1.01	0.98	1.02	1.04	1.02	0.88	0.99	0.053	3.143	0.2	0.2	0.8
5	2,4,5-TP	N.D.	0.99	1.02	0.99	1.03	1.06	1.04	0.87	1.00	0.063	3.143	0.2	0.2	0.8
6	2,4,5-T	N.D.	0.98	1.01	0.98	1.01	1.03	1.02	0.85	0.98	0.062	3.143	0.2	0.2	0.8
7	2,4-DB	N.D.	0.98	0.99	0.97	1.00	1.00	1.00	1.12	1.01	0.050	3.143	0.2	0.2	0.8

结论: 固相萃取法实验结果显示, 实验室 3 的方法检出限为 $0.2 \mu\text{g/L} \sim 0.3 \mu\text{g/L}$, 测定下限为 $0.8 \mu\text{g/L} \sim 1.2 \mu\text{g/L}$ 。空白加标浓度为 $1.0 \mu\text{g/L}$, 7 种物质 (100%) 均满足目标化合物样品浓度在 3~5 倍计算出的方法检出限范围内, 说明用于测定检出限的样品浓度合适, 符合 HJ 168-2020 的要求。

表 1-2-10 固相萃取方法检出限、测定下限测试数据表(加标浓度 $\rho=1.0 \mu\text{g/L}$)

验证单位: 河南省新乡生态环境监测中心

测试日期: 2025. 03. 04~2025. 03. 05

序号	化合物名称	空白 ($\mu\text{g/L}$)	测定结果 ($\mu\text{g/L}$)							平均值 ($\mu\text{g/L}$)	标准偏差 ($\mu\text{g/L}$)	t值	计算检出限 ($\mu\text{g/L}$)	方法检出限 ($\mu\text{g/L}$)	测定下限 ($\mu\text{g/L}$)
			1	2	3	4	5	6	7						
1	麦草畏	N.D.	0.86	0.82	0.83	0.82	0.79	0.92	0.94	0.85	0.056	3.143	0.2	0.2	0.8
2	MCPA	N.D.	0.90	0.89	0.89	0.86	0.81	0.97	1.01	0.90	0.067	3.143	0.3	0.3	1.2
3	2,4-DP	N.D.	0.91	0.90	0.90	0.89	0.85	1.00	1.04	0.93	0.067	3.143	0.3	0.3	1.2
4	2,4-D	N.D.	0.93	0.93	0.89	0.87	0.85	1.01	1.02	0.93	0.066	3.143	0.3	0.3	1.2
5	2,4,5-TP	N.D.	0.94	0.92	0.91	0.90	0.87	1.03	1.04	0.94	0.066	3.143	0.3	0.3	1.2
6	2,4,5-T	N.D.	0.95	0.96	0.89	0.88	0.86	1.03	1.03	0.94	0.070	3.143	0.3	0.3	1.2
7	2,4-DB	N.D.	0.72	0.88	0.89	0.83	0.85	0.88	0.90	0.85	0.062	3.143	0.2	0.2	0.8

结论: 固相萃取法实验结果显示, 实验室 4 的方法检出限为 $0.2 \mu\text{g/L} \sim 0.3 \mu\text{g/L}$, 测定下限为 $0.8 \mu\text{g/L} \sim 1.2 \mu\text{g/L}$ 。空白加标浓度为 $1.0 \mu\text{g/L}$, 7 种物质 (100%) 均满足目标化合物样品浓度在 3~5 倍计算出的方法检出限范围内, 说明用于测定检出限的样品浓度合适, 符合 HJ 168-2020 的要求。

表 1-2-11 固相萃取方法检出限、测定下限测试数据表(加标浓度 $\rho=1.0 \mu\text{g/L}$)

验证单位: 河南广电计量检测有限公司

测试日期: 2024. 11. 25~2024. 11. 26

序号	化合物名称	空白 ($\mu\text{g/L}$)	测定结果 ($\mu\text{g/L}$)							平均值 ($\mu\text{g/L}$)	标准偏差 ($\mu\text{g/L}$)	t值	计算检出限 ($\mu\text{g/L}$)	方法检出限 ($\mu\text{g/L}$)	测定下限 ($\mu\text{g/L}$)
			1	2	3	4	5	6	7						
1	麦草畏	N.D.	0.73	0.73	0.74	0.68	0.77	0.81	0.78	0.75	0.042	3.143	0.2	0.2	0.8
2	MCPA	N.D.	0.69	0.74	0.78	0.69	0.78	0.87	0.79	0.76	0.063	3.143	0.2	0.2	0.8
3	2,4-DP	N.D.	0.74	0.82	0.81	0.74	0.82	0.90	0.83	0.81	0.056	3.143	0.2	0.2	0.8
4	2,4-D	N.D.	0.71	0.83	0.80	0.76	0.80	0.95	0.81	0.81	0.074	3.143	0.3	0.3	1.2
5	2,4,5-TP	N.D.	0.76	0.88	0.86	0.82	0.84	0.91	0.85	0.85	0.048	3.143	0.2	0.2	0.8
6	2,4,5-T	N.D.	0.73	0.91	0.83	0.81	0.82	0.89	0.84	0.83	0.059	3.143	0.2	0.2	0.8
7	2,4-DB	N.D.	0.73	0.73	0.77	0.70	0.60	0.80	0.74	0.72	0.063	3.143	0.2	0.2	0.8

结论: 固相萃取法实验结果显示, 实验室 5 的方法检出限为 $0.2 \mu\text{g/L} \sim 0.3 \mu\text{g/L}$, 测定下限为 $0.8 \mu\text{g/L} \sim 1.2 \mu\text{g/L}$ 。空白加标浓度为 $1.0 \mu\text{g/L}$, 7 种物质 (100%) 均满足目标化合物样品浓度在 3~5 倍计算出的方法检出限范围内, 说明用于测定检出限的样品浓度合适, 符合 HJ 168-2020 的要求。

表 1-2-12 固相萃取方法检出限、测定下限测试数据表(加标浓度 $\rho=1.0 \mu\text{g/L}$)

验证单位: 河南豫环咨检科技有限公司

测试日期: 2025. 03. 20

序号	化合物名称	空白 ($\mu\text{g/L}$)	测定结果 ($\mu\text{g/L}$)							平均值 ($\mu\text{g/L}$)	标准偏差 ($\mu\text{g/L}$)	t值	计算检出限 ($\mu\text{g/L}$)	方法检出限 ($\mu\text{g/L}$)	测定下限 ($\mu\text{g/L}$)
			1	2	3	4	5	6	7						
1	麦草畏	N.D.	1.06	0.84	0.88	0.86	0.98	0.85	0.99	0.92	0.086	3.143	0.3	0.3	1.2
2	MCPA	N.D.	1.00	0.92	0.92	0.91	0.93	0.88	0.94	0.93	0.037	3.143	0.2	0.2	0.8
3	2,4-DP	N.D.	0.99	0.92	0.92	0.90	0.93	0.88	0.94	0.93	0.033	3.143	0.2	0.2	0.8
4	2,4-D	N.D.	0.96	0.93	0.93	0.91	0.90	0.85	0.93	0.92	0.035	3.143	0.2	0.2	0.8
5	2,4,5-TP	N.D.	1.02	0.89	0.90	0.86	0.85	0.82	0.90	0.89	0.064	3.143	0.2	0.2	0.8
6	2,4,5-T	N.D.	0.94	0.87	0.88	0.84	0.83	0.80	0.87	0.86	0.045	3.143	0.2	0.2	0.8
7	2,4-DB	N.D.	0.89	0.83	0.81	0.80	0.78	0.78	0.69	0.80	0.060	3.143	0.2	0.2	0.8

结论: 固相萃取法实验结果显示, 实验室 6 的方法检出限为 $0.2 \mu\text{g/L} \sim 0.3 \mu\text{g/L}$, 测定下限为 $0.8 \mu\text{g/L} \sim 1.2 \mu\text{g/L}$ 。空白加标浓度为 $1.0 \mu\text{g/L}$, 7 种物质 (100%) 均满足目标化合物样品浓度在 3~5 倍计算出的方法检出限范围内, 说明用于测定检出限的样品浓度合适, 符合 HJ 168-2020 的要求。

1.3 方法精密度和正确度测试数据

6家实验室分别按照液液萃取和固相萃取分析的全步骤，对含有氯代苯氧羧酸类除草剂和麦草畏浓度为 $1.0\ \mu\text{g/L}$ 、 $10.0\ \mu\text{g/L}$ 和 $36.0\ \mu\text{g/L}$ 的空白加标样品进行测定，每个浓度水平配制 6 份平行样品，计算各浓度水平样品的平均值、标准偏差、相对标准偏差和相对误差。测试数据结果见表 1-5-1~1-5-12。

6家实验室分别按照液液萃取和固相萃取分析的全步骤，对含有氯代苯氧羧酸类除草剂和麦草畏浓度为 $4.0\ \mu\text{g/L}$ 的地表水（自行准备）、地下水（自行准备）和海水（自行准备）加标样品进行测定；对含有氯代苯氧羧酸类除草剂和麦草畏浓度为 $10.0\ \mu\text{g/L}$ 的生活污水样品（自行准备）和工业废水加标样品（统一发放）进行测定；每个类型每个浓度测定 6 份平行样品，计算各类型各浓度水平样品的平均值、标准偏差、相对标准偏差和加标回收率。测试数据结果见表 1-3-13~1-3-60。

表 1-3-1 液液萃取方法空白水样加标精密度、正确度测试数据表

验证单位: 湖南省生态环境监测中心

测试日期: 2025.03.27

序号	化合物名称	加标浓度 ($\mu\text{g/L}$)	测定结果 ($\mu\text{g/L}$)						平均值 ($\mu\text{g/L}$)	标准偏差 ($\mu\text{g/L}$)	相对标准偏差 (%)	加标回收率 (%)
			1	2	3	4	5	6				
1	麦草畏	1.0	0.7	0.8	0.7	0.7	0.9	0.8	0.8	0.082	10	80.0
		10.0	8.3	8.0	7.7	8.0	8.2	8.2	8.1	0.22	2.7	81.0
		36.0	35.7	34.0	34.7	36.1	30.2	36.7	34.6	2.3	6.6	96.1
2	MCPA	1.0	0.8	0.8	0.7	0.7	0.9	0.8	0.8	0.075	9.4	80.0
		10.0	9.1	8.9	8.0	8.8	8.4	8.9	8.7	0.41	4.7	87.0
		36.0	35.3	33.8	34.6	35.7	31.7	36.1	34.5	1.6	4.6	95.8
3	2,4-DP	1.0	0.8	0.8	0.7	0.7	0.9	0.9	0.8	0.089	11	80.0
		10.0	9.2	9.2	8.0	9.0	8.5	9.1	8.8	0.48	5.5	88.0
		36.0	35.6	33.7	34.5	35.7	32.2	36.3	34.7	1.5	4.3	96.4
4	2,4-D	1.0	0.8	0.9	0.8	0.8	0.9	0.9	0.9	0.055	6.1	90.0
		10.0	9.3	8.9	8.4	8.9	8.4	8.9	8.8	0.35	3.9	88.0
		36.0	35.4	34	34.3	35.5	33.1	36.5	34.8	1.2	3.4	96.7
5	2,4,5-TP	1.0	0.9	0.9	0.8	0.9	1.0	0.9	0.9	0.063	7.0	90.0
		10.0	9.6	9.3	8.4	9.3	8.5	9.3	9.1	0.49	5.4	91.0
		36.0	35.5	33.8	34.6	35.6	33.7	36.3	34.9	1.1	3.2	96.9
6	2,4,5-T	1.0	0.9	0.9	0.9	0.9	1.0	0.9	0.9	0.041	4.6	90.0
		10.0	9.7	9.3	9.2	9.3	8.8	9.3	9.3	0.29	3.1	93.0
		36.0	36.1	33.9	34.7	35.6	34.3	36.8	35.2	1.1	3.1	97.8
7	2,4-DB	1.0	0.9	0.9	0.8	0.8	1.0	0.9	0.9	0.075	8.3	90.0
		10.0	9.7	9.2	9.9	9.2	9.2	9.3	9.4	0.31	3.3	94.0
		36.0	39.7	34.5	38.3	36.9	37.5	41.1	38.0	2.3	6.1	106

表 1-3-2 液液萃取方法空白水样加标精密性、正确度测试数据表

验证单位: 生态环境部南京环境科学研究所

测试日期: 2025. 04. 28

序号	化合物名称	加标浓度 ($\mu\text{g/L}$)	测定结果 ($\mu\text{g/L}$)						平均值 ($\mu\text{g/L}$)	标准偏差 ($\mu\text{g/L}$)	相对标准偏差 (%)	加标回收率 (%)
			1	2	3	4	5	6				
1	麦草畏	1.0	0.9	1.1	1.0	1.0	1.0	0.8	1.0	0.10	10	100
		10.0	7.7	8.8	8.5	8.1	9.5	9.7	8.7	0.78	9.0	87.0
		36.0	26.1	24.5	31.2	31.3	29.7	31.7	29.1	3.1	11	80.8
2	MCPA	1.0	1.0	1.2	1.1	1.1	1.2	0.9	1.1	0.12	11	110
		10.0	8.8	10.2	9.7	9.3	10.9	10.9	10.0	0.86	8.6	100
		36.0	30.4	29.3	35.3	35.8	35.2	36.8	33.8	3.1	9.2	93.9
3	2,4-DP	1.0	1.0	1.2	1.1	1.1	1.1	0.9	1.1	0.010	9.1	110
		10.0	8.8	10.0	9.6	9.2	10.9	10.8	9.9	0.85	8.6	99.0
		36.0	29.9	28.9	35.0	35.7	35.4	36.2	33.5	3.2	9.6	93.1
4	2,4-D	1.0	1.2	1.3	1.2	1.2	1.2	1.0	1.2	0.098	8.2	120
		10.0	9.2	10.7	9.9	9.7	11.2	11.0	10.3	0.80	7.8	103
		36.0	31.9	30.9	35.9	35.8	36.2	36.8	34.6	2.5	7.2	96.1
5	2,4,5-TP	1.0	1.2	1.4	1.3	1.3	1.2	1.1	1.2	0.10	8.3	120
		10.0	9.4	10.8	10.0	9.8	11.4	10.9	10.4	0.77	7.4	104
		36.0	32.1	31.5	35.7	35.2	36.0	36.3	34.5	2.1	6.1	95.8
6	2,4,5-T	1.0	0.7	0.8	0.7	0.7	0.7	0.6	0.7	0.063	9.0	70.0
		10.0	10.4	12.1	11.1	10.9	12.5	12.0	11.5	0.82	7.1	115
		36.0	34.4	34.1	37.6	36.4	37.6	36.8	36.2	1.5	4.1	101
7	2,4-DB	1.0	1.1	1.2	1.1	1.1	1.1	1.0	1.1	0.063	5.7	110
		10.0	10.1	11.7	10.9	10.5	12.1	11.6	11.2	0.77	6.9	112
		36.0	34.3	33.9	38.2	36.8	37.8	37.3	36.4	1.8	4.9	101

表 1-3-3 液液萃取方法空白水样加标精密、正确度测试数据表

验证单位: 河南省安阳生态环境监测中心

测试日期: 2025.04.29~2025.05.02

序号	化合物名称	加标浓度 ($\mu\text{g/L}$)	测定结果 ($\mu\text{g/L}$)						平均值 ($\mu\text{g/L}$)	标准偏差 ($\mu\text{g/L}$)	相对标准偏差 (%)	加标回收率 (%)
			1	2	3	4	5	6				
1	麦草畏	1.0	0.8	0.9	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.035	4.4	80.0
		10.0	7.7	8.6	8.6	7.6	10.3	8.3	8.5	0.97	11	85.0
		36.0	40.6	40.1	38.6	36.2	35.7	39.6	38.5	2.1	5.5	107
2	MCPA	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	0.015	1.5	100
		10.0	8.9	9.6	9.9	8.9	10.8	9.6	9.6	0.71	7.4	96.0
		36.0	39.1	37.2	36.4	34.8	35.2	38.4	36.9	1.7	4.7	103
3	2,4-DP	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	0.010	1.0	100
		10.0	9.2	9.4	9.8	9.3	10.7	9.7	9.7	0.55	5.7	97.0
		36.0	40.3	39.4	37.8	35.8	35.3	39.1	38.0	2.0	5.3	106
4	2,4-D	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	0.0052	0.52	100
		10.0	9.1	9.6	10.0	9.1	10.4	9.7	9.7	0.51	5.3	97.0
		36.0	38.5	36.4	35.5	34.3	34.9	37.7	36.2	1.6	4.5	101
5	2,4,5-TP	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	0.0041	0.41	100
		10.0	9.5	9.6	10.0	9.4	10.7	10.0	9.9	0.48	4.8	99.0
		36.0	40.1	38.6	37.3	35.5	35.3	38.7	37.6	1.9	5.1	104
6	2,4,5-T	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	0.0041	0.41	100
		10.0	9.7	9.9	10.2	10.0	10.2	10.2	10.0	0.21	2.1	100
		36.0	35.8	36.2	34.2	33.9	32.8	34.4	34.6	1.3	3.6	96.1
7	2,4-DB	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	0.0052	0.52	100
		10.0	9.6	9.5	10.2	9.9	9.9	10.7	10.0	0.44	4.4	100
		36.0	34.0	36.3	34.8	34.3	35.0	35.0	34.9	0.8	2.3	96.9

表 1-3-4 液液萃取方法空白水样加标精密性、正确度测试数据表

验证单位: 河南省新乡生态环境监测中心

测试日期: 2024.09.19~2024.09.22

序号	化合物名称	加标浓度 ($\mu\text{g/L}$)	测定结果 ($\mu\text{g/L}$)						平均值 ($\mu\text{g/L}$)	标准偏差 ($\mu\text{g/L}$)	相对标准偏差 (%)	加标回收率 (%)
			1	2	3	4	5	6				
1	麦草畏	1.0	0.7	0.8	0.7	0.7	0.7	0.8	0.7	0.052	7.4	70.0
		10.0	7.1	7.0	6.9	7.3	7.5	7.0	7.1	0.21	3.0	71.0
		36.0	27.1	27.3	27.1	28.7	29.5	27.1	27.8	1.0	3.6	77.2
2	MCPA	1.0	0.7	0.8	0.7	0.7	0.7	0.8	0.7	0.052	7.4	70.0
		10.0	7.7	7.5	7.4	7.9	8.1	7.6	7.7	0.25	3.2	77.0
		36.0	31.3	30.4	29.7	32.0	32.6	30.2	31.0	1.1	3.5	86.1
3	2,4-DP	1.0	0.8	0.8	0.7	0.8	0.8	0.8	0.8	0.041	5.1	80.0
		10.0	7.9	7.6	7.5	8.1	8.2	7.7	7.8	0.27	3.5	78.0
		36.0	30.2	29.4	29.1	31.1	31.4	29.4	30.1	1.0	3.3	83.6
4	2,4-D	1.0	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.9	0.8	0.041	5.1	80.0
		10.0	8.1	8.0	7.8	8.3	8.4	8.0	8.1	0.22	2.7	81.0
		36.0	31.3	31.0	30.6	31.9	32.5	31.2	31.4	0.68	2.2	87.2
5	2,4,5-TP	1.0	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.9	0.8	0.041	5.1	80.0
		10.0	8.4	8.2	8.2	8.6	8.6	8.4	8.4	0.21	2.5	84.0
		36.0	31.0	30.3	30.0	31.4	31.9	30.5	30.9	0.72	2.3	85.8
6	2,4,5-T	1.0	0.9	0.8	0.8	0.8	0.8	1.0	0.9	0.084	9.3	90.0
		10.0	8.7	8.6	8.5	8.9	9.0	8.6	8.7	0.18	2.1	87.0
		36.0	32.7	32.4	31.4	32.9	33.8	32.6	32.6	0.78	2.4	90.6
7	2,4-DB	1.0	0.9	0.8	0.8	0.8	0.8	1.0	0.9	0.084	9.3	90.0
		10.0	8.8	8.6	8.6	9.0	9.0	8.7	8.8	0.20	2.3	88.0
		36.0	34.6	34.9	33.0	34.7	35.5	34.2	34.5	0.84	2.4	95.8

表 1-3-5 液液萃取方法空白水样加标精密、正确度测试数据表

验证单位: 河南广电计量检测有限公司

测试日期: 2024.09.09~2024.09.10

序号	化合物名称	加标浓度 ($\mu\text{g/L}$)	测定结果 ($\mu\text{g/L}$)						平均值 ($\mu\text{g/L}$)	标准偏差 ($\mu\text{g/L}$)	相对标准偏差 (%)	加标回收率 (%)
			1	2	3	4	5	6				
1	麦草畏	1.0	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.6	0.7	0.041	5.9	70.0
		10.0	8.1	7.5	8.1	7.2	8.7	7.7	7.9	0.53	6.7	79.0
		36.0	29.3	29.9	27.2	28.6	29.2	30.0	29.0	1.0	3.4	80.6
2	MCPA	1.0	0.9	0.8	0.8	0.8	0.9	0.8	0.8	0.052	6.5	80.0
		10.0	8.9	8.5	8.8	8.2	9.7	8.5	8.8	0.52	5.9	88.0
		36.0	33.0	32.7	30.5	31.8	32.3	33.3	32.3	1.0	3.1	89.7
3	2,4-DP	1.0	0.8	0.8	0.7	0.8	0.8	0.7	0.8	0.052	6.5	80.0
		10.0	8.7	8.4	8.6	8.1	9.5	8.5	8.6	0.47	5.5	86.0
		36.0	34.0	32.3	29.6	30.9	31.6	32.9	31.9	1.5	4.7	88.6
4	2,4-D	1.0	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0	0	70.0
		10.0	8.4	8.4	8.4	8.2	9.4	8.2	8.5	0.45	5.3	85.0
		36.0	30.0	32.3	30.0	31.7	32.1	32.7	31.5	1.2	3.8	87.5
5	2,4,5-TP	1.0	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0	0	70.0
		10.0	9.0	9.0	9.0	8.6	9.8	8.7	9.0	0.42	4.7	90.0
		36.0	33.9	32.1	30.1	31.1	31.8	32.8	32.0	1.3	4.1	88.9
6	2,4,5-T	1.0	0.7	0.8	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.041	5.9	70.0
		10.0	8.1	8.4	8.6	8.7	9.8	8.5	8.7	0.58	6.7	87.0
		36.0	32.5	32.4	30.3	32.8	33.8	33.6	32.6	1.3	4.0	90.6
7	2,4-DB	1.0	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0	0	90.0
		10.0	10.2	10.4	10.2	10.2	11.5	10.1	10.4	0.53	5.1	104
		36.0	39.7	35.2	36.0	35.6	37.7	38.7	37.2	1.8	4.8	103

表 1-3-6 液液萃取方法空白水样加标精密、正确度测试数据表

验证单位: 河南豫环咨检科技有限公司

测试日期: 2024. 11. 12

序号	化合物名称	加标浓度 ($\mu\text{g/L}$)	测定结果 ($\mu\text{g/L}$)						平均值 ($\mu\text{g/L}$)	标准偏差 ($\mu\text{g/L}$)	相对标准偏差 (%)	加标回收率 (%)
			1	2	3	4	5	6				
1	麦草畏	1.0	0.9	0.9	1.0	1.0	0.7	0.7	0.9	0.14	16	90.0
		10.0	7.4	7.5	7.4	10.9	7.3	9.5	8.3	1.5	18	83.0
		36.0	33.8	30.6	33.3	29.9	31.5	31.7	31.8	1.5	4.7	88.3
2	MCPA	1.0	0.9	0.9	1.0	1.0	0.8	0.8	0.9	0.089	10	90.0
		10.0	7.7	8.0	8.1	10.1	8.1	10.0	8.7	1.1	13	87.0
		36.0	35.8	33.6	35.9	34.1	35.6	34.7	35.0	1.0	2.9	97.2
3	2,4-DP	1.0	0.9	0.9	1.0	1.0	0.8	0.8	0.9	0.089	10	90.0
		10.0	7.8	8.0	8.2	9.7	7.9	9.9	8.6	0.95	11	86.0
		36.0	36.3	33.6	35.8	34.1	35.0	35.0	35.0	1.0	2.9	97.2
4	2,4-D	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	0.9	0.9	1.0	0.05	5.0	100
		10.0	9.3	9.1	8.9	11.2	8.8	10.3	9.6	0.95	9.9	96.0
		36.0	36.3	34.9	36.3	35.4	35.2	35.4	35.6	0.58	1.6	98.9
5	2,4,5-TP	1.0	0.9	1.0	1.0	1.0	0.8	0.8	0.9	0.098	11	90.0
		10.0	8.7	8.6	9.1	9.5	8.8	9.9	9.1	0.51	5.6	91.0
		36.0	36.2	35.4	36.5	35.9	35.9	35.9	36.0	0.37	1.0	100
6	2,4,5-T	1.0	0.9	0.9	0.9	0.9	0.8	0.8	0.9	0.052	5.8	90.0
		10.0	10.1	10.0	9.3	11.8	9.6	10.4	10.2	0.87	8.5	102
		36.0	36.3	36.8	37.2	36.4	36.4	36.5	36.6	0.34	0.90	102
7	2,4-DB	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	0.9	0.9	1.0	0.052	5.2	100
		10.0	8.9	9.3	9.7	10.2	9.5	10.0	9.6	0.47	4.9	96.0
		36.0	37.8	37.3	38.1	34.3	38.5	36.6	37.1	1.5	4.0	103

表 1-3-7 固相萃取方法空白水样加标精密、正确度测试数据表

验证单位: 湖南省生态环境监测中心

测试日期: 2025.03.27

序号	化合物名称	加标浓度 ($\mu\text{g/L}$)	测定结果 ($\mu\text{g/L}$)						平均值 ($\mu\text{g/L}$)	标准偏差 ($\mu\text{g/L}$)	相对标准偏差 (%)	加标回收率 (%)
			1	2	3	4	5	6				
1	麦草畏	1.0	0.7	0.7	0.7	0.7	0.8	0.7	0.7	0.041	5.9	70.0
		10.0	8.9	9.2	8.9	9.0	9.4	9.5	9.2	0.26	2.8	92.0
		36.0	29.8	29.8	29.8	29.7	29.6	30.7	29.9	0.40	1.3	83.1
2	MCPA	1.0	0.8	0.8	0.7	0.8	0.9	0.8	0.8	0.063	7.9	80.0
		10.0	9.4	10.1	9.5	9.9	9.8	9.9	9.8	0.27	2.8	98.0
		36.0	31.2	31.2	31.0	31.3	31.7	31.7	31.4	0.29	0.92	87.2
3	2,4-DP	1.0	0.8	0.7	0.7	0.7	0.8	0.7	0.7	0.052	7.4	70.0
		10.0	9.3	10.2	9.6	10.0	9.9	10.1	9.9	0.34	3.4	99.0
		36.0	32.9	32.5	32.7	33.3	33.7	34.0	33.2	0.59	1.8	92.2
4	2,4-D	1.0	0.8	0.7	0.7	0.8	0.9	0.8	0.8	0.075	9.4	80.0
		10.0	9.7	10.4	9.9	10.3	10.0	10.3	10.1	0.28	2.8	101
		36.0	32.2	32.3	32.2	32.7	33.4	33.8	32.8	0.68	2.1	91.1
5	2,4,5-TP	1.0	0.8	0.7	0.7	0.8	0.8	0.8	0.8	0.052	6.5	80.0
		10.0	9.5	10.4	9.9	10.3	10.0	10.5	10.1	0.37	3.7	101
		36.0	34.3	34.6	35.7	36.9	37.8	38.5	36.3	1.7	4.7	101
6	2,4,5-T	1.0	1.1	1.0	1.0	1.0	1.1	1.0	1.0	0.052	5.2	100
		10.0	10.1	10.5	10.0	10.1	9.8	10.0	10.1	0.23	2.3	101
		36.0	30.6	29.5	28.1	27.8	28.4	28.2	28.8	1.1	3.8	80.0
7	2,4-DB	1.0	0.8	0.9	0.8	0.9	1.0	1.0	0.9	0.089	9.9	90.0
		10.0	8.4	9.9	9.3	9.7	8.7	9.3	9.2	0.57	6.2	92.0
		36.0	26.8	25.8	25.4	27.7	27.4	27.7	26.8	1.0	3.7	74.4

表 1-3-8 固相萃取方法空白水样加标精密、正确度测试数据表

验证单位: 生态环境部南京环境科学研究所

测试日期: 2025. 04. 29-2025. 4. 30

序号	化合物名称	加标浓度 ($\mu\text{g/L}$)	测定结果 ($\mu\text{g/L}$)						平均值 ($\mu\text{g/L}$)	标准偏差 ($\mu\text{g/L}$)	相对标准偏差 (%)	加标回收率 (%)
			1	2	3	4	5	6				
1	麦草畏	1.0	0.9	0.9	0.8	0.9	0.9	0.9	0.9	0.041	4.6	90.0
		10.0	7.6	7.0	6.9	6.9	7.1	7.2	7.1	0.26	3.7	71.0
		36.0	26.6	26.0	26.7	26.9	27.5	26.5	26.7	0.49	1.8	74.2
2	MCPA	1.0	0.9	1.0	0.9	1.0	1.0	1.0	1.0	0.052	5.2	100
		10.0	8.5	7.7	7.7	7.5	7.9	8.0	7.9	0.35	4.4	79.0
		36.0	31.8	32.3	32.6	33.7	33.1	32.4	32.7	0.67	2.0	90.8
3	2,4-DP	1.0	1.0	1.0	0.9	1.0	1.0	1.0	1.0	0.041	4.1	100
		10.0	8.3	7.6	7.5	7.4	7.8	7.9	7.8	0.33	4.2	78.0
		36.0	31.5	32.3	32.5	33.5	33.1	32.3	32.5	0.70	2.2	90.3
4	2,4-D	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	0	0	100
		10.0	8.4	7.6	7.6	7.5	7.8	7.9	7.8	0.33	4.2	78.0
		36.0	30.8	31.3	31.9	32.3	31.9	31.2	31.6	0.56	1.8	87.8
5	2,4,5-TP	1.0	1.0	1.1	1.0	1.1	1.1	1.0	1.1	0.055	5.0	110
		10.0	8.5	7.8	7.7	7.7	8.0	8.1	8.0	0.31	3.9	80.0
		36.0	30.8	31.3	31.8	32.4	32.0	31.4	31.6	0.57	1.8	87.8
6	2,4,5-T	1.0	1.0	1.1	1.1	1.0	1.0	1.0	1.0	0.052	5.2	100
		10.0	9.4	8.5	8.4	8.4	8.7	8.8	8.7	0.38	4.4	87.0
		36.0	30.3	30.3	30.7	30.7	30.4	30.0	30.4	0.27	0.89	84.4
7	2,4-DB	1.0	1.1	1.1	1.0	1.1	1.1	1.0	1.1	0.052	4.7	110
		10.0	8.5	6.5	6.6	7.8	8.4	8.3	7.7	0.91	12	77.0
		36.0	36.5	37.1	37.4	37.3	36.1	36.4	36.8	0.54	1.5	102

表 1-3-9 固相萃取方法空白水样加标精密、正确度测试数据表

验证单位: 河南省安阳生态环境监测中心

测试日期: 2025. 04. 28~2025. 04. 30

序号	化合物名称	加标浓度 ($\mu\text{g/L}$)	测定结果 ($\mu\text{g/L}$)						平均值 ($\mu\text{g/L}$)	标准偏差 ($\mu\text{g/L}$)	相对标准偏差 (%)	加标回收率 (%)
			1	2	3	4	5	6				
1	麦草畏	1.0	1.0	1.0	1.0	1.1	1.1	1.0	1.0	0.045	4.5	100
		10.0	8.3	7.4	8.3	8.5	8.6	7.9	8.2	0.45	5.5	82.0
		36.0	30.7	32.5	30.6	34.2	29.8	32.6	31.7	1.6	5.0	88.1
2	MCPA	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.1	1.0	1.0	0.026	2.6	100
		10.0	9.5	8.2	9.3	9.6	9.4	8.6	9.1	0.57	6.3	91.0
		36.0	33.4	34.0	32.6	35.6	32.1	35.1	33.8	1.4	4.1	93.9
3	2,4-DP	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.1	1.0	1.0	0.024	2.4	100
		10.0	9.3	8.0	8.9	9.2	8.9	8.2	8.8	0.53	6.0	88.0
		36.0	32.8	33.7	32.5	34.9	32.0	35.0	33.5	1.3	3.9	93.1
4	2,4-D	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	0.022	2.2	100
		10.0	9.8	8.2	9.5	10.0	9.4	8.6	9.3	0.70	7.5	93.0
		36.0	34.5	34.5	33.5	35.9	33.4	36.0	34.6	1.1	3.2	96.1
5	2,4,5-TP	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.1	1.0	1.0	0.028	2.8	100
		10.0	9.7	8.5	9.6	10.1	9.6	8.7	9.4	0.63	6.7	94.0
		36.0	34.7	35.1	34.1	36.1	34.0	36.7	35.1	1.1	3.1	97.5
6	2,4,5-T	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	0.021	2.1	100
		10.0	9.5	8.2	9.6	10.2	9.3	8.4	9.2	0.76	8.3	92.0
		36.0	34.3	33.4	32.5	34.2	32.4	34.2	33.5	0.88	2.6	93.1
7	2,4-DB	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	0.013	1.3	100
		10.0	9.0	7.7	9.1	9.5	8.8	8.1	8.7	0.67	7.7	87.0
		36.0	32.6	31.3	30.9	33.3	30.2	31.2	31.6	1.1	3.5	87.8

表 1-3-10 固相萃取方法空白水样加标精密度、正确度测试数据表

验证单位: 河南省新乡生态环境监测中心

测试日期: 2025. 03. 04~2025. 03. 05

序号	化合物名称	加标浓度 ($\mu\text{g/L}$)	测定结果 ($\mu\text{g/L}$)						平均值 ($\mu\text{g/L}$)	标准偏差 ($\mu\text{g/L}$)	相对标准偏差 (%)	加标回收率 (%)
			1	2	3	4	5	6				
1	麦草畏	1.0	0.9	0.8	0.8	0.8	0.9	0.9	0.9	0.055	6.1	90.0
		10.0	9.1	9.5	10.1	8.1	9.3	8.8	9.2	0.67	7.3	92.0
		36.0	33.9	30.7	38.3	39.4	31.9	38.7	35.5	3.8	11	98.6
2	MCPA	1.0	0.9	0.9	0.9	0.9	1.0	1.0	0.9	0.052	5.8	90.0
		10.0	9.6	10.0	10.8	9.3	9.9	9.3	9.8	0.56	5.7	98.0
		36.0	39.1	35.8	43.5	43.4	35.2	44.2	40.2	4.1	10	112
3	2,4-DP	1.0	0.9	0.9	0.9	0.9	1.0	1.0	0.9	0.052	5.8	90.0
		10.0	9.5	9.9	10.8	9.2	9.7	9.3	9.7	0.58	6.0	97.0
		36.0	36.8	34.9	40.4	40.6	34.2	41.2	38.0	3.1	8.2	106
4	2,4-D	1.0	0.9	0.9	0.9	0.9	1.0	1.0	0.9	0.052	5.8	90.0
		10.0	9.8	9.9	11.0	9.4	9.7	9.3	9.9	0.61	6.2	99.0
		36.0	37.2	35.5	40.6	40.3	34.9	41.3	38.3	2.8	7.3	106
5	2,4,5-TP	1.0	0.9	0.9	0.9	0.9	1.0	1.0	0.9	0.052	5.8	90.0
		10.0	9.8	10.0	11.0	9.4	9.9	9.4	9.9	0.59	6.0	99.0
		36.0	37.4	36.1	40.9	40.4	34.7	41.0	38.4	2.7	7.0	107
6	2,4,5-T	1.0	0.9	1.0	0.9	0.9	1.0	1.0	1.0	0.055	5.5	100
		10.0	9.9	10.1	11.1	9.5	9.8	9.5	10.0	0.59	5.9	100
		36.0	37.2	35.6	40.8	40.1	34.7	41.0	38.2	2.8	7.3	106
7	2,4-DB	1.0	0.7	0.9	0.9	0.8	0.9	0.9	0.9	0.084	9.3	90.0
		10.0	9.1	9.4	10.2	8.9	9.1	8.3	9.2	0.63	6.8	92.0
		36.0	32.8	33.9	36.2	37.0	31.7	35.4	34.5	2.1	6.1	95.8

表 1-3-11 固相萃取方法空白水样加标精密度、正确度测试数据表

验证单位: 河南广电计量检测有限公司

测试日期: 2024. 11. 25~2024. 11. 26

序号	化合物名称	加标浓度 ($\mu\text{g/L}$)	测定结果 ($\mu\text{g/L}$)						平均值 ($\mu\text{g/L}$)	标准偏差 ($\mu\text{g/L}$)	相对标准偏差 (%)	加标回收率 (%)
			1	2	3	4	5	6				
1	麦草畏	1.0	0.7	0.7	0.7	0.7	0.8	0.8	0.7	0.052	7.4	70.0
		10.0	7.2	7.4	7.4	7.3	7.3	6.9	7.3	0.19	2.6	73.0
		36.0	25.2	28.1	25.6	27.9	27.1	26.0	26.7	1.2	4.6	74.2
2	MCPA	1.0	0.7	0.7	0.8	0.7	0.8	0.9	0.8	0.082	10	80.0
		10.0	8.1	7.9	8.5	7.9	8.2	7.8	8.1	0.26	3.2	81.0
		36.0	28.0	30.1	27.9	29.7	28.3	28.3	28.7	0.94	3.3	79.7
3	2,4-DP	1.0	0.7	0.8	0.8	0.7	0.8	0.9	0.8	0.075	9.4	80.0
		10.0	8.2	7.9	8.3	7.8	8.3	7.8	8.1	0.24	3.0	81.0
		36.0	27.9	29.9	28.3	29.7	28.7	28.3	28.8	0.82	2.8	80.0
4	2,4-D	1.0	0.7	0.8	0.8	0.8	0.8	0.9	0.8	0.063	7.9	80.0
		10.0	8.3	8.1	8.7	8.0	8.4	7.9	8.2	0.29	3.5	82.0
		36.0	28.5	30.7	28.2	30.3	29.3	28.8	29.3	1.0	3.4	81.4
5	2,4,5-TP	1.0	0.8	0.9	0.9	0.8	0.8	0.9	0.9	0.055	6.1	90.0
		10.0	8.3	8.0	8.5	7.9	8.4	8.0	8.2	0.25	3.0	82.0
		36.0	28.7	30.5	28.7	30.2	29.3	29.1	29.4	0.77	2.6	81.7
6	2,4,5-T	1.0	0.7	0.9	0.8	0.8	0.8	0.9	0.8	0.075	9.4	80.0
		10.0	8.2	8.4	8.9	8.2	8.6	8.1	8.4	0.30	3.6	84.0
		36.0	29.8	31.5	29.1	31.2	30.2	29.5	30.2	0.95	3.1	83.9
7	2,4-DB	1.0	0.7	0.7	0.8	0.7	0.6	0.8	0.7	0.075	11	70.0
		10.0	7.7	7.0	8.5	7.6	7.6	7.3	7.6	0.50	6.6	76.0
		36.0	25.4	25.8	27.1	26.5	26.1	25.6	26.1	0.63	2.4	72.5

表 1-3-12 固相萃取方法空白水样加标精密度、正确度测试数据表

验证单位: 河南豫环咨检科技有限公司

测试日期: 2025. 03. 20

序号	化合物名称	加标浓度 ($\mu\text{g/L}$)	测定结果 ($\mu\text{g/L}$)						平均值 ($\mu\text{g/L}$)	标准偏差 ($\mu\text{g/L}$)	相对标准偏差 (%)	加标回收率 (%)
			1	2	3	4	5	6				
1	麦草畏	1.0	1.1	0.8	0.9	0.9	1.0	0.9	0.9	0.10	11	90.0
		10.0	7.7	8.1	7.4	7.1	6.5	7.9	7.5	0.59	7.9	75.0
		36.0	30.8	34.8	32.4	31.6	31.7	30.1	31.9	1.6	5.0	88.6
2	MCPA	1.0	1.0	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.041	4.6	90.0
		10.0	10.2	10.3	8.1	9.5	8.6	9.7	9.4	0.88	9.4	94.0
		36.0	34.1	36.4	34.8	34.0	34.7	34.3	34.7	0.88	2.5	96.4
3	2,4-DP	1.0	1.0	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.041	4.6	90.0
		10.0	10.3	10.3	8.1	9.5	8.7	9.7	9.4	0.88	9.4	94.0
		36.0	34.3	36.7	34.9	34.0	35.0	34.2	34.9	0.99	2.8	96.9
4	2,4-D	1.0	1.0	0.9	0.9	0.9	0.9	0.8	0.9	0.063	7.0	90.0
		10.0	10.3	10.4	8.4	9.6	8.8	9.9	9.6	0.81	8.4	96.0
		36.0	34.7	35.7	34.7	33.6	34.2	34.4	34.6	0.69	2.0	96.1
5	2,4,5-TP	1.0	1.0	0.9	0.9	0.9	0.9	0.8	0.9	0.063	7.0	90.0
		10.0	10.3	10.4	8.2	9.7	8.8	9.7	9.5	0.86	9.1	95.0
		36.0	35.6	36.4	35.0	33.9	34.8	35.0	35.1	0.84	2.4	97.5
6	2,4,5-T	1.0	0.9	0.9	0.9	0.8	0.8	0.8	0.9	0.055	6.1	90.0
		10.0	10.6	10.7	8.7	9.9	9.2	10.3	9.9	0.80	8.1	99.0
		36.0	35.9	36.4	35.2	34.0	34.6	35.1	35.2	0.86	2.4	97.8
7	2,4-DB	1.0	0.9	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.041	5.1	80.0
		10.0	9.2	9.9	8.1	9.6	8.8	9.8	9.2	0.69	7.5	92.0
		36.0	33.5	35.8	32.4	32.5	32.4	32.5	33.2	1.3	3.9	92.2

表 1-3-13 液液萃取方法实际水样加标精密度、正确度测试数据表（地表水）

验证单位：湖南省生态环境监测中心

测试日期：2025.03.27

序号	化合物名称	实际样品浓度 ($\mu\text{g/L}$)	加标浓度 ($\mu\text{g/L}$)	测定结果 ($\mu\text{g/L}$)						平均值 ($\mu\text{g/L}$)	标准偏差 ($\mu\text{g/L}$)	相对标准偏差 (%)	加标回收率 (%)
				1	2	3	4	5	6				
1	麦草畏	N.D.	4.0	4.1	3.8	3.3	3.9	3.9	3.7	3.8	0.27	7.1	95.0
2	MCPA	N.D.	4.0	4.3	3.9	3.7	4.1	4.1	4.1	4.0	0.21	5.3	100
3	2,4-DP	N.D.	4.0	4.3	4.0	3.7	4.1	4.2	4.1	4.1	0.21	5.1	103
4	2,4-D	N.D.	4.0	4.3	3.8	3.7	4.1	4.1	4.1	4.0	0.22	5.5	100
5	2,4,5-TP	N.D.	4.0	4.3	4.0	4.2	4.1	4.1	4.2	4.2	0.10	2.4	105
6	2,4,5-T	N.D.	4.0	4.4	4.3	4.2	4.6	4.2	4.2	4.3	0.16	3.7	108
7	2,4-DB	N.D.	4.0	4.2	4.2	3.9	4.3	4.1	4.3	4.2	0.15	3.6	105

表 1-3-14 液液萃取方法实际水样加标精密度、正确度测试数据表（地表水）

验证单位：生态环境部南京环境科学研究所

测试日期：2025.04.25

序号	化合物名称	实际样品浓度 ($\mu\text{g/L}$)	加标浓度 ($\mu\text{g/L}$)	测定结果 ($\mu\text{g/L}$)						平均值 ($\mu\text{g/L}$)	标准偏差 ($\mu\text{g/L}$)	相对标准偏差 (%)	加标回收率 (%)
				1	2	3	4	5	6				
1	麦草畏	N.D.	4.0	3.3	3.1	3.4	3.4	3.2	3.1	3.3	0.14	4.2	82.5
2	MCPA	N.D.	4.0	3.7	3.5	3.7	3.7	3.5	3.4	3.6	0.13	3.6	90.0
3	2,4-DP	N.D.	4.0	3.6	3.4	3.7	3.7	3.4	3.4	3.5	0.15	4.3	87.5
4	2,4-D	N.D.	4.0	3.5	3.4	3.5	3.6	3.4	3.3	3.5	0.10	2.9	87.5
5	2,4,5-TP	N.D.	4.0	3.6	3.4	3.6	3.6	3.4	3.3	3.5	0.13	3.7	87.5
6	2,4,5-T	N.D.	4.0	3.8	3.7	3.8	3.9	3.7	3.6	3.8	0.10	2.6	95.0
7	2,4-DB	N.D.	4.0	4.0	3.9	4.0	4.1	3.9	3.8	4.0	0.10	2.5	100

表 1-3-15 液液萃取方法实际水样加标精密、正确度测试数据表（地表水）

验证单位：河南省安阳生态环境监测中心

测试日期：2025. 04. 29~2025. 05. 02

序号	化合物名称	实际样品浓度 ($\mu\text{g/L}$)	加标浓度 ($\mu\text{g/L}$)	测定结果 ($\mu\text{g/L}$)						平均值 ($\mu\text{g/L}$)	标准偏差 ($\mu\text{g/L}$)	相对标准偏差 (%)	加标回收率 (%)
				1	2	3	4	5	6				
1	麦草畏	N.D.	4.0	4.1	4.4	4.0	3.6	3.8	4.2	4.0	0.29	7.3	100
2	MCPA	N.D.	4.0	4.3	4.5	4.4	4.2	4.5	4.7	4.4	0.18	4.1	110
3	2,4-DP	N.D.	4.0	4.2	4.5	4.3	4.1	4.3	4.6	4.3	0.19	4.4	108
4	2,4-D	N.D.	4.0	4.3	4.5	4.4	4.3	4.5	4.6	4.4	0.12	2.7	110
5	2,4,5-TP	N.D.	4.0	4.2	4.5	4.4	4.2	4.4	4.8	4.4	0.22	5.0	110
6	2,4,5-T	N.D.	4.0	4.3	4.4	4.4	4.2	4.4	4.6	4.4	0.13	3.0	110
7	2,4-DB	N.D.	4.0	4.1	4.3	4.3	4.2	4.4	4.6	4.3	0.17	4.0	108

表 1-3-16 液液萃取方法实际水样加标精密、正确度测试数据表（地表水）

验证单位：河南省新乡生态环境监测中心

测试日期：2024. 09. 19~2024. 09. 22

序号	化合物名称	实际样品浓度 ($\mu\text{g/L}$)	加标浓度 ($\mu\text{g/L}$)	测定结果 ($\mu\text{g/L}$)						平均值 ($\mu\text{g/L}$)	标准偏差 ($\mu\text{g/L}$)	相对标准偏差 (%)	加标回收率 (%)
				1	2	3	4	5	6				
1	麦草畏	N.D.	4.0	3.4	3.6	3.5	3.4	3.4	3.4	3.5	0.084	2.4	87.5
2	MCPA	N.D.	4.0	3.7	3.8	3.7	3.7	3.7	3.7	3.7	0.041	1.1	92.5
3	2,4-DP	N.D.	4.0	3.8	3.8	3.7	3.7	3.7	3.7	3.7	0.052	1.4	92.5
4	2,4-D	N.D.	4.0	3.6	3.7	3.7	3.6	3.7	3.7	3.7	0.052	1.4	92.5
5	2,4,5-TP	N.D.	4.0	3.7	3.8	3.7	3.7	3.8	3.8	3.8	0.055	1.4	95.0
6	2,4,5-T	N.D.	4.0	3.7	3.9	3.8	3.7	3.9	3.8	3.8	0.089	2.3	95.0
7	2,4-DB	N.D.	4.0	3.7	3.7	3.7	3.6	3.8	3.8	3.7	0.075	2.0	92.5

表 1-3-17 液液萃取方法实际水样加标精密、正确度测试数据表（地表水）

验证单位：河南广电计量检测有限公司

测试日期：2024.09.09~2024.09.10

序号	化合物名称	实际样品浓度 ($\mu\text{g/L}$)	加标浓度 ($\mu\text{g/L}$)	测定结果 ($\mu\text{g/L}$)						平均值 ($\mu\text{g/L}$)	标准偏差 ($\mu\text{g/L}$)	相对标准偏差 (%)	加标回收率 (%)
				1	2	3	4	5	6				
1	麦草畏	N.D.	4.0	3.2	3.3	3.3	3.2	3.3	3.0	3.2	0.12	3.8	80.0
2	MCPA	N.D.	4.0	3.8	3.9	3.9	3.8	3.8	3.5	3.8	0.15	3.9	95.0
3	2,4-DP	N.D.	4.0	3.5	3.6	3.5	3.5	3.6	3.2	3.5	0.15	4.3	87.5
4	2,4-D	N.D.	4.0	3.4	3.5	3.5	3.4	3.5	3.2	3.4	0.12	3.5	85.0
5	2,4,5-TP	N.D.	4.0	3.0	3.2	3.1	3.1	3.1	2.8	3.1	0.14	4.5	77.5
6	2,4,5-T	N.D.	4.0	3.6	3.8	3.8	3.7	3.7	3.4	3.7	0.15	4.1	92.5
7	2,4-DB	N.D.	4.0	4.1	4.3	4.2	4.1	4.2	3.7	4.1	0.21	5.1	102

表 1-3-18 液液萃取方法实际水样加标精密、正确度测试数据表（地表水）

验证单位：河南豫环咨检科技有限公司

测试日期：2024.11.12

序号	化合物名称	实际样品浓度 ($\mu\text{g/L}$)	加标浓度 ($\mu\text{g/L}$)	测定结果 ($\mu\text{g/L}$)						平均值 ($\mu\text{g/L}$)	标准偏差 ($\mu\text{g/L}$)	相对标准偏差 (%)	加标回收率 (%)
				1	2	3	4	5	6				
1	麦草畏	N.D.	4.0	3.9	3.7	3.6	3.8	3.9	3.6	3.8	0.14	3.7	95.0
2	MCPA	N.D.	4.0	4.1	3.9	3.8	4.0	3.9	3.8	3.9	0.12	3.1	97.5
3	2,4-DP	N.D.	4.0	4.0	3.8	3.7	3.9	3.9	3.7	3.8	0.12	3.2	95.0
4	2,4-D	N.D.	4.0	4.0	3.8	3.7	3.9	3.9	3.7	3.8	0.12	3.2	95.0
5	2,4,5-TP	N.D.	4.0	4.0	3.8	3.7	3.9	3.9	3.7	3.8	0.12	3.2	95.0
6	2,4,5-T	N.D.	4.0	4.1	3.9	3.9	4.0	3.9	3.8	3.9	0.10	2.6	97.5
7	2,4-DB	N.D.	4.0	4.1	3.9	3.9	4.0	4.0	3.9	4.0	0.082	2.1	100

表 1-3-19 液液萃取方法实际水样加标精密、正确度测试数据表（地下水）

验证单位：湖南省生态环境监测中心

测试日期：2025.03.27

序号	化合物名称	实际样品浓度 ($\mu\text{g/L}$)	加标浓度 ($\mu\text{g/L}$)	测定结果 ($\mu\text{g/L}$)						平均值 ($\mu\text{g/L}$)	标准偏差 ($\mu\text{g/L}$)	相对标准偏差 (%)	加标回收率 (%)
				1	2	3	4	5	6				
1	麦草畏	N.D.	4.0	3.2	3.5	3.8	3.7	3.6	3.7	3.6	0.21	5.8	90.0
2	MCPA	N.D.	4.0	2.9	3.2	3.6	3.4	3.3	3.4	3.3	0.24	7.3	82.5
3	2,4-DP	N.D.	4.0	2.8	3.1	3.4	3.2	3.2	3.4	3.2	0.22	6.9	80.0
4	2,4-D	N.D.	4.0	2.7	3.1	3.4	3.2	3.5	3.5	3.2	0.31	9.7	80.0
5	2,4,5-TP	N.D.	4.0	3.0	3.4	3.7	3.5	3.5	3.5	3.4	0.23	6.8	85.0
6	2,4,5-T	N.D.	4.0	3.1	3.5	3.8	3.7	3.6	3.6	3.6	0.24	6.7	90.0
7	2,4-DB	N.D.	4.0	3.2	3.5	3.8	3.6	3.5	3.6	3.5	0.20	5.7	87.5

表 1-3-20 液液萃取方法实际水样加标精密、正确度测试数据表（地下水）

验证单位：生态环境部南京环境科学研究所

测试日期：2025.04.27

序号	化合物名称	实际样品浓度 ($\mu\text{g/L}$)	加标浓度 ($\mu\text{g/L}$)	测定结果 ($\mu\text{g/L}$)						平均值 ($\mu\text{g/L}$)	标准偏差 ($\mu\text{g/L}$)	相对标准偏差 (%)	加标回收率 (%)
				1	2	3	4	5	6				
1	麦草畏	N.D.	4.0	3.4	3.0	3.3	2.9	3.5	2.9	3.2	0.27	8.4	80.0
2	MCPA	N.D.	4.0	3.7	3.2	3.7	3.1	3.9	3.2	3.5	0.34	9.7	87.5
3	2,4-DP	N.D.	4.0	3.6	3.2	3.6	3.1	3.8	3.2	3.4	0.29	8.5	85.0
4	2,4-D	N.D.	4.0	3.6	3.2	3.7	3.1	3.8	3.3	3.5	0.29	8.3	87.5
5	2,4,5-TP	N.D.	4.0	3.7	3.2	3.8	3.2	3.8	3.3	3.5	0.30	8.6	87.5
6	2,4,5-T	N.D.	4.0	4.2	3.7	4.4	3.7	4.5	4.0	4.1	0.34	8.3	103
7	2,4-DB	N.D.	4.0	4.4	3.7	4.6	3.7	4.7	4.1	4.2	0.44	11	105

表 1-3-21 液液萃取方法实际水样加标精密、正确度测试数据表（地下水）

验证单位：河南省安阳生态环境监测中心

测试日期：2025.04.29~2025.05.02

序号	化合物名称	实际样品浓度 ($\mu\text{g/L}$)	加标浓度 ($\mu\text{g/L}$)	测定结果 ($\mu\text{g/L}$)						平均值 ($\mu\text{g/L}$)	标准偏差 ($\mu\text{g/L}$)	相对标准偏差 (%)	加标回收率 (%)
				1	2	3	4	5	6				
1	麦草畏	N.D.	4.0	2.9	3.0	2.9	3.0	3.1	3.0	3.0	0.075	2.5	75.0
2	MCPA	N.D.	4.0	3.4	3.6	3.4	3.6	3.7	3.7	3.6	0.14	3.9	90.0
3	2,4-DP	N.D.	4.0	3.4	3.5	3.3	3.4	3.6	3.6	3.5	0.12	3.4	87.5
4	2,4-D	N.D.	4.0	3.6	3.8	3.7	3.9	3.9	3.9	3.8	0.13	3.4	95.0
5	2,4,5-TP	N.D.	4.0	3.5	3.8	3.7	3.8	3.9	3.9	3.8	0.15	3.9	95.0
6	2,4,5-T	N.D.	4.0	3.8	4.0	4.0	4.1	4.1	4.1	4.0	0.12	3.0	100
7	2,4-DB	N.D.	4.0	4.0	4.0	4.1	4.2	4.2	4.3	4.1	0.12	2.9	103

表 1-3-22 液液萃取方法实际水样加标精密、正确度测试数据表（地下水）

验证单位：河南省新乡生态环境监测中心

测试日期：2024.09.19~2024.09.22

序号	化合物名称	实际样品浓度 ($\mu\text{g/L}$)	加标浓度 ($\mu\text{g/L}$)	测定结果 ($\mu\text{g/L}$)						平均值 ($\mu\text{g/L}$)	标准偏差 ($\mu\text{g/L}$)	相对标准偏差 (%)	加标回收率 (%)
				1	2	3	4	5	6				
1	麦草畏	N.D.	4.0	3.4	2.7	3.8	2.7	2.7	2.6	3.0	0.50	17	75.0
2	MCPA	N.D.	4.0	3.7	2.9	4.1	2.9	2.9	2.9	3.2	0.53	17	80.0
3	2,4-DP	N.D.	4.0	3.7	3.0	4.1	3.0	3.0	2.9	3.3	0.50	15	82.5
4	2,4-D	N.D.	4.0	3.5	2.9	4.0	2.9	2.8	2.9	3.2	0.48	15	80.0
5	2,4,5-TP	N.D.	4.0	3.6	3.1	4.0	3.0	3.0	3.1	3.3	0.41	12	82.5
6	2,4,5-T	N.D.	4.0	3.5	3.3	4.1	3.0	3.0	3.2	3.4	0.41	12	85.0
7	2,4-DB	N.D.	4.0	3.6	3.5	4.0	2.9	3.0	3.3	3.4	0.41	12	85.0

表 1-3-23 液液萃取方法实际水样加标精密、正确度测试数据表（地下水）

验证单位：河南广电计量检测有限公司

测试日期：2024.09.09~2024.09.10

序号	化合物名称	实际样品浓度 ($\mu\text{g/L}$)	加标浓度 ($\mu\text{g/L}$)	测定结果 ($\mu\text{g/L}$)						平均值 ($\mu\text{g/L}$)	标准偏差 ($\mu\text{g/L}$)	相对标准偏差 (%)	加标回收率 (%)
				1	2	3	4	5	6				
1	麦草畏	N.D.	4.0	4.8	3.6	3.5	3.3	3.5	3.5	3.7	0.55	15	92.5
2	MCPA	N.D.	4.0	5.0	4.1	4.0	3.9	3.9	4.1	4.2	0.42	10	105
3	2,4-DP	N.D.	4.0	4.7	3.8	3.8	3.6	3.7	3.8	3.9	0.40	10	97.5
4	2,4-D	N.D.	4.0	4.6	3.7	3.8	3.7	3.6	3.8	3.9	0.37	9.5	97.5
5	2,4,5-TP	N.D.	4.0	4.3	3.7	3.7	3.5	3.4	3.5	3.7	0.33	8.9	92.5
6	2,4,5-T	N.D.	4.0	4.6	3.8	4.1	4.0	3.9	4.2	4.1	0.28	6.8	103
7	2,4-DB	N.D.	4.0	5.1	4.7	4.7	5.1	4.9	5.0	4.9	0.18	3.7	123

表 1-3-24 液液萃取方法实际水样加标精密、正确度测试数据表（地下水）

验证单位：河南豫环咨检科技有限公司

测试日期：2024.11.12

序号	化合物名称	实际样品浓度 ($\mu\text{g/L}$)	加标浓度 ($\mu\text{g/L}$)	测定结果 ($\mu\text{g/L}$)						平均值 ($\mu\text{g/L}$)	标准偏差 ($\mu\text{g/L}$)	相对标准偏差 (%)	加标回收率 (%)
				1	2	3	4	5	6				
1	麦草畏	N.D.	4.0	2.5	3.2	2.7	2.6	3.0	2.5	2.8	0.29	10	70.0
2	MCPA	N.D.	4.0	3.0	3.5	3.0	3.1	3.4	3.0	3.2	0.23	7.2	80.0
3	2,4-DP	N.D.	4.0	3.1	3.5	3.2	3.2	3.5	3.1	3.3	0.19	5.8	82.5
4	2,4-D	N.D.	4.0	3.4	3.6	3.4	3.4	3.6	3.2	3.4	0.15	4.4	85.0
5	2,4,5-TP	N.D.	4.0	3.5	3.7	3.5	3.6	3.7	3.4	3.6	0.12	3.3	90.0
6	2,4,5-T	N.D.	4.0	3.6	3.7	3.7	3.6	3.7	3.5	3.6	0.082	2.3	90.0
7	2,4-DB	N.D.	4.0	4.0	3.9	3.9	4.0	4.1	3.9	4.0	0.082	2.1	100

表 1-3-25 液液萃取方法实际水样加标精密度的测试数据表（生活污水）

验证单位：湖南省生态环境监测中心

测试日期：2025.03.27

序号	化合物名称	实际样品浓度 ($\mu\text{g/L}$)	加标浓度 ($\mu\text{g/L}$)	测定结果 ($\mu\text{g/L}$)						平均值 ($\mu\text{g/L}$)	标准偏差 ($\mu\text{g/L}$)	相对标准偏差 (%)	加标回收率 (%)
				1	2	3	4	5	6				
1	麦草畏	N.D.	10.0	8.8	8.5	8.5	8.7	9.1	8.8	8.7	0.23	2.6	87.0
2	MCPA	N.D.	10.0	9.5	9.3	9.3	9.5	9.8	9.6	9.5	0.19	2.0	95.0
3	2,4-DP	N.D.	10.0	9.5	9.3	9.3	9.6	9.9	9.7	9.6	0.23	2.4	96.0
4	2,4-D	N.D.	10.0	9.4	9.4	9.4	9.5	9.8	9.7	9.5	0.18	1.9	95.0
5	2,4,5-TP	N.D.	10.0	9.5	9.6	9.7	9.6	10.0	9.8	9.7	0.18	1.9	97.0
6	2,4,5-T	N.D.	10.0	9.4	9.7	9.7	9.5	10.0	9.9	9.7	0.23	2.4	97.0
7	2,4-DB	N.D.	10.0	9.3	9.5	9.5	9.5	9.7	9.6	9.5	0.13	1.4	95.0

表 1-3-26 液液萃取方法实际水样加标精密度的测试数据表（生活污水）

验证单位：生态环境部南京环境科学研究所

测试日期：2025.04.26

序号	化合物名称	实际样品浓度 ($\mu\text{g/L}$)	加标浓度 ($\mu\text{g/L}$)	测定结果 ($\mu\text{g/L}$)						平均值 ($\mu\text{g/L}$)	标准偏差 ($\mu\text{g/L}$)	相对标准偏差 (%)	加标回收率 (%)
				1	2	3	4	5	6				
1	麦草畏	N.D.	10.0	8.3	6.5	7.6	7.1	6.9	6.7	7.2	0.66	9.2	72.0
2	MCPA	N.D.	10.0	9.1	7.5	8.3	8.3	8.0	8.0	8.2	0.53	6.5	82.0
3	2,4-DP	N.D.	10.0	9.1	7.6	8.3	8.5	8.1	8.2	8.3	0.49	5.9	83.0
4	2,4-D	N.D.	10.0	9.5	8.1	8.6	9.1	8.5	8.9	8.8	0.49	5.6	88.0
5	2,4,5-TP	N.D.	10.0	9.5	8.2	8.7	9.3	8.7	9.1	8.9	0.48	5.4	89.0
6	2,4,5-T	N.D.	10.0	9.9	8.5	9.0	9.7	9.0	9.5	9.3	0.52	5.6	93.0
7	2,4-DB	N.D.	10.0	9.9	8.7	9.0	9.7	9.1	9.5	9.3	0.46	4.9	93.0

表 1-3-27 液液萃取方法实际水样加标精密度的测试数据表（生活污水）

验证单位：河南省安阳生态环境监测中心

测试日期：2025.04.29~2025.05.02

序号	化合物名称	实际样品浓度 ($\mu\text{g/L}$)	加标浓度 ($\mu\text{g/L}$)	测定结果 ($\mu\text{g/L}$)						平均值 ($\mu\text{g/L}$)	标准偏差 ($\mu\text{g/L}$)	相对标准偏差 (%)	加标回收率 (%)
				1	2	3	4	5	6				
1	麦草畏	N.D.	10.0	8.4	8.7	8.9	8.5	8.2	8.8	8.6	0.26	3.0	86.0
2	MCPA	N.D.	10.0	9.3	9.6	9.9	9.5	9.7	9.8	9.6	0.22	2.3	96.0
3	2,4-DP	N.D.	10.0	9.3	9.5	9.7	9.5	9.2	9.6	9.5	0.19	2.0	95.0
4	2,4-D	N.D.	10.0	9.8	10.1	9.9	10.0	9.7	10.0	9.9	0.15	1.5	99.0
5	2,4,5-TP	N.D.	10.0	9.8	10.1	9.6	9.9	9.6	10.0	9.8	0.21	2.1	98.0
6	2,4,5-T	N.D.	10.0	9.8	10.0	10.3	10.4	9.9	10.3	10.1	0.25	2.5	101
7	2,4-DB	N.D.	10.0	9.5	9.9	10.3	10.4	10.0	10.3	10.1	0.34	3.4	101

表 1-3-28 液液萃取方法实际水样加标精密度的测试数据表（生活污水）

验证单位：河南省新乡生态环境监测中心

测试日期：2024.09.19~2024.09.22

序号	化合物名称	实际样品浓度 ($\mu\text{g/L}$)	加标浓度 ($\mu\text{g/L}$)	测定结果 ($\mu\text{g/L}$)						平均值 ($\mu\text{g/L}$)	标准偏差 ($\mu\text{g/L}$)	相对标准偏差 (%)	加标回收率 (%)
				1	2	3	4	5	6				
1	麦草畏	N.D.	10.0	7.8	7.8	7.7	7.8	7.9	8.0	7.8	0.10	1.3	78.0
2	MCPA	N.D.	10.0	8.5	8.3	8.2	8.4	8.4	8.3	8.4	0.10	1.2	84.0
3	2,4-DP	N.D.	10.0	8.5	8.3	8.3	8.4	8.5	8.4	8.4	0.089	1.1	84.0
4	2,4-D	N.D.	10.0	8.5	7.9	8.2	8.4	8.1	8.0	8.2	0.23	2.8	82.0
5	2,4,5-TP	N.D.	10.0	8.7	8.3	8.3	8.4	8.2	8.3	8.4	0.18	2.1	84.0
6	2,4,5-T	N.D.	10.0	8.9	8.2	8.4	8.6	8.1	8.1	8.4	0.32	3.8	84.0
7	2,4-DB	N.D.	10.0	8.8	8.3	8.3	8.6	8.3	8.2	8.4	0.23	2.7	84.0

表 1-3-29 液液萃取方法实际水样加标精密、正确度测试数据表（生活污水）

验证单位：河南广电计量检测有限公司

测试日期：2024.09.09~2024.09.10

序号	化合物名称	实际样品浓度 ($\mu\text{g/L}$)	加标浓度 ($\mu\text{g/L}$)	测定结果 ($\mu\text{g/L}$)						平均值 ($\mu\text{g/L}$)	标准偏差 ($\mu\text{g/L}$)	相对标准偏差 (%)	加标回收率 (%)
				1	2	3	4	5	6				
1	麦草畏	N.D.	10.0	7.8	7.9	8.2	8.2	9.2	8.0	8.2	0.51	6.2	82.0
2	MCPA	N.D.	10.0	8.8	8.9	9.3	9.1	10.3	8.9	9.2	0.56	6.1	92.0
3	2,4-DP	N.D.	10.0	8.2	8.6	8.9	8.7	9.9	8.5	8.8	0.59	6.7	88.0
4	2,4-D	N.D.	10.0	8.6	8.6	8.9	8.7	9.8	8.4	8.8	0.50	5.7	88.0
5	2,4,5-TP	N.D.	10.0	8.4	8.2	8.7	8.6	9.8	8.3	8.7	0.59	6.8	87.0
6	2,4,5-T	N.D.	10.0	8.9	8.8	9.2	8.9	10.1	8.4	9.1	0.58	6.4	91.0
7	2,4-DB	N.D.	10.0	9.8	9.8	10.1	10.2	11.4	9.7	10.2	0.63	6.2	102

表 1-3-30 液液萃取方法实际水样加标精密、正确度测试数据表（生活污水）

验证单位：河南豫环咨检科技有限公司

测试日期：2024.11.12

序号	化合物名称	实际样品浓度 ($\mu\text{g/L}$)	加标浓度 ($\mu\text{g/L}$)	测定结果 ($\mu\text{g/L}$)						平均值 ($\mu\text{g/L}$)	标准偏差 ($\mu\text{g/L}$)	相对标准偏差 (%)	加标回收率 (%)
				1	2	3	4	5	6				
1	麦草畏	N.D.	10.0	7.9	8.2	8.4	8.1	8.3	9.0	8.3	0.38	4.6	83.0
2	MCPA	N.D.	10.0	8.2	8.6	8.5	8.4	8.5	9.2	8.6	0.34	4.0	86.0
3	2,4-DP	N.D.	10.0	8.3	8.6	8.8	8.6	8.6	9.2	8.7	0.30	3.4	87.0
4	2,4-D	N.D.	10.0	8.1	8.4	8.5	8.2	8.4	9.0	8.4	0.31	3.7	84.0
5	2,4,5-TP	N.D.	10.0	8.1	8.5	8.5	8.4	8.4	9.1	8.5	0.33	3.9	85.0
6	2,4,5-T	N.D.	10.0	8.0	8.4	8.5	8.3	8.3	8.9	8.4	0.30	3.6	84.0
7	2,4-DB	N.D.	10.0	8.2	8.4	8.5	8.2	8.6	9.1	8.5	0.33	3.9	85.0

表 1-3-31 液液萃取方法实际水样加标精密、正确度测试数据表（工业废水）

验证单位：湖南省生态环境监测中心

测试日期：2025.03.27

序号	化合物名称	实际样品浓度 ($\mu\text{g/L}$)	加标浓度 ($\mu\text{g/L}$)	测定结果 ($\mu\text{g/L}$)						平均值 ($\mu\text{g/L}$)	标准偏差 ($\mu\text{g/L}$)	相对标准偏差 (%)	加标回收率 (%)
				1	2	3	4	5	6				
1	麦草畏	N.D.	10.0	7.9	7.5	7.8	8.1	7.9	8.3	7.9	0.27	3.4	79.0
2	MCPA	9.5	10.0	19.1	18.4	19.1	19.5	19.0	19.7	19.1	0.45	2.4	96.0
3	2,4-DP	N.D.	10.0	8.8	8.5	8.9	9.1	8.9	9.3	8.9	0.27	3.0	89.0
4	2,4-D	0.7	10.0	10.1	9.7	10.1	10.5	10.1	10.5	10.2	0.30	2.9	95.0
5	2,4,5-TP	N.D.	10.0	9.7	9.3	9.6	10.4	9.9	10.0	9.8	0.38	3.9	98.0
6	2,4,5-T	N.D.	10.0	9.1	8.9	9.1	9.4	9.0	9.2	9.1	0.17	1.9	91.0
7	2,4-DB	N.D.	10.0	8.8	8.6	8.9	9.1	8.8	9.1	8.9	0.19	2.1	89.0

表 1-3-32 液液萃取方法实际水样加标精密、正确度测试数据表（工业废水）

验证单位：生态环境部南京环境科学研究所

测试日期：2025.04.26

序号	化合物名称	实际样品浓度 ($\mu\text{g/L}$)	加标浓度 ($\mu\text{g/L}$)	测定结果 ($\mu\text{g/L}$)						平均值 ($\mu\text{g/L}$)	标准偏差 ($\mu\text{g/L}$)	相对标准偏差 (%)	加标回收率 (%)
				1	2	3	4	5	6				
1	麦草畏	N.D.	10.0	7.8	9.3	7.9	8.9	9.0	9.3	8.7	0.68	7.8	87.0
2	MCPA	8.4	10.0	19.7	20.2	19.4	22.1	22.1	23.2	21.1	1.6	7.6	127
3	2,4-DP	N.D.	10.0	8.3	9.9	8.4	9.4	9.6	9.9	9.3	0.72	7.7	93.0
4	2,4-D	0.6	10.0	9.3	10.7	9.2	10.4	10.7	10.8	10.2	0.74	7.3	96.1
5	2,4,5-TP	N.D.	10.0	8.4	9.7	8.3	9.4	9.7	9.8	9.2	0.69	7.5	92.0
6	2,4,5-T	N.D.	10.0	8.7	9.9	8.5	9.7	10.2	10.1	9.5	0.73	7.7	95.0
7	2,4-DB	N.D.	10.0	8.6	9.9	8.5	9.6	10.2	10.2	9.5	0.77	8.1	95.0

表 1-3-33 液液萃取方法实际水样加标精密度的测试数据表（工业废水）

验证单位：河南省安阳生态环境监测中心

测试日期：2025.04.29~2025.05.02

序号	化合物名称	实际样品浓度 ($\mu\text{g/L}$)	加标浓度 ($\mu\text{g/L}$)	测定结果 ($\mu\text{g/L}$)						平均值 ($\mu\text{g/L}$)	标准偏差 ($\mu\text{g/L}$)	相对标准偏差 (%)	加标回收率 (%)
				1	2	3	4	5	6				
1	麦草畏	N.D.	10.0	8.8	8.0	9.4	9.5	9.5	9.6	9.1	0.63	6.9	91.0
2	MCPA	9.8	10.0	17.5	18.4	18.5	17.7	21.1	19.1	18.7	1.3	7.0	89.0
3	2,4-DP	N.D.	10.0	9.4	9.6	9.9	9.9	10.8	9.8	9.9	0.48	4.8	99.0
4	2,4-D	2.8	10.0	12.2	12.4	12.6	13.0	14.1	12.6	12.8	0.68	5.3	100
5	2,4,5-TP	N.D.	10.0	9.9	9.1	9.8	10.1	10.2	10.1	9.9	0.40	4.0	99.0
6	2,4,5-T	N.D.	10.0	9.8	9.7	9.9	10.2	10.7	9.7	10.0	0.39	3.9	100
7	2,4-DB	N.D.	10.0	10.2	9.8	10.1	10.7	10.9	9.9	10.3	0.44	4.3	103

表 1-3-34 液液萃取方法实际水样加标精密度的测试数据表（工业废水）

验证单位：河南省新乡生态环境监测中心

测试日期：2025.03.04

序号	化合物名称	实际样品浓度 ($\mu\text{g/L}$)	加标浓度 ($\mu\text{g/L}$)	测定结果 ($\mu\text{g/L}$)						平均值 ($\mu\text{g/L}$)	标准偏差 ($\mu\text{g/L}$)	相对标准偏差 (%)	加标回收率 (%)
				1	2	3	4	5	6				
1	麦草畏	N.D.	10.0	7.9	8.0	8.3	7.3	7.3	7.6	7.7	0.40	5.2	77.0
2	MCPA	11.0	10.0	20.4	19.8	20.2	19.1	19.7	19.8	19.8	0.45	2.3	88.0
3	2,4-DP	N.D.	10.0	8.9	9.1	9.1	8.3	8.5	8.6	8.8	0.33	3.8	88.0
4	2,4-D	N.D.	10.0	9.8	9.8	10.0	9.3	9.4	9.5	9.6	0.27	2.8	96.0
5	2,4,5-TP	N.D.	10.0	9.2	9.2	9.2	8.7	8.8	8.8	9.0	0.24	2.7	90.0
6	2,4,5-T	N.D.	10.0	9.2	9.3	9.5	9.0	9.0	9.0	9.2	0.21	2.3	92.0
7	2,4-DB	N.D.	10.0	9.3	9.3	9.4	8.9	9.0	9.0	9.2	0.21	2.3	92.0

表 1-3-35 液液萃取方法实际水样加标精密、正确度测试数据表（工业废水）

验证单位：河南广电计量检测有限公司

测试日期：2025.03.06~2024.03.07

序号	化合物名称	实际样品浓度 ($\mu\text{g/L}$)	加标浓度 ($\mu\text{g/L}$)	测定结果 ($\mu\text{g/L}$)						平均值 ($\mu\text{g/L}$)	标准偏差 ($\mu\text{g/L}$)	相对标准偏差 (%)	加标回收率 (%)
				1	2	3	4	5	6				
1	麦草畏	N.D.	10.0	8.6	8.9	8.5	8.6	8.7	8.8	8.7	0.15	1.7	87.0
2	MCPA	10.1	10.0	19.3	19.3	19.9	19.7	20.1	19.9	19.7	0.33	1.7	96.0
3	2,4-DP	N.D.	10.0	9.4	9.5	9.2	9.4	9.3	9.4	9.4	0.10	1.1	94.0
4	2,4-D	0.7	10.0	10.2	10.3	10.2	10.3	10.4	10.5	10.3	0.12	1.2	96.0
5	2,4,5-TP	N.D.	10.0	7.7	8.8	7.4	7.4	7.5	7.6	7.7	0.54	7.0	77.0
6	2,4,5-T	N.D.	10.0	10.4	10.5	10.3	10.2	10.4	10.5	10.4	0.12	1.2	104
7	2,4-DB	N.D.	10.0	10.8	10.6	10.6	10.7	10.7	10.9	10.7	0.12	1.1	107

表 1-3-36 液液萃取方法实际水样加标精密、正确度测试数据表（工业废水）

验证单位：河南豫环咨检科技有限公司

测试日期：2025.03.20

序号	化合物名称	实际样品浓度 ($\mu\text{g/L}$)	加标浓度 ($\mu\text{g/L}$)	测定结果 ($\mu\text{g/L}$)						平均值 ($\mu\text{g/L}$)	标准偏差 ($\mu\text{g/L}$)	相对标准偏差 (%)	加标回收率 (%)
				1	2	3	4	5	6				
1	麦草畏	N.D.	10.0	7.8	7.6	7.8	7.4	7.4	7.4	7.6	0.20	2.6	76.0
2	MCPA	9.6	10.0	20.0	19.4	19.6	19.1	18.9	19.1	19.4	0.40	2.1	98.0
3	2,4-DP	N.D.	10.0	8.9	8.5	8.6	8.4	8.4	8.4	8.5	0.20	2.4	85.0
4	2,4-D	N.D.	10.0	10.2	9.6	9.8	9.6	9.6	9.6	9.7	0.24	2.5	97.0
5	2,4,5-TP	N.D.	10.0	9.4	8.9	9.1	8.9	8.9	8.9	9.0	0.20	2.2	90.0
6	2,4,5-T	N.D.	10.0	10.3	9.8	10.0	9.8	9.8	10.0	10.0	0.20	2.0	100
7	2,4-DB	N.D.	10.0	10.6	10.2	10.3	10.0	10.1	10.2	10.2	0.21	2.1	102

表 1-3-37 液液萃取方法实际水样加标精密、正确度测试数据表（海水）

验证单位：湖南省生态环境监测中心

测试日期：2025.03.27

序号	化合物名称	实际样品浓度 ($\mu\text{g/L}$)	加标浓度 ($\mu\text{g/L}$)	测定结果 ($\mu\text{g/L}$)						平均值 ($\mu\text{g/L}$)	标准偏差 ($\mu\text{g/L}$)	相对标准偏差 (%)	加标回收率 (%)
				1	2	3	4	5	6				
1	麦草畏	N.D.	4.0	3.9	3.9	3.8	3.7	3.8	3.8	3.8	0.075	2.0	95.0
2	MCPA	N.D.	4.0	4.3	4.3	4.2	4.1	4.3	4.2	4.2	0.082	2.0	105
3	2,4-DP	N.D.	4.0	4.3	4.2	4.2	4.1	4.2	4.3	4.2	0.075	1.8	105
4	2,4-D	N.D.	4.0	4.4	4.4	4.3	4.3	4.3	4.4	4.4	0.055	1.3	110
5	2,4,5-TP	N.D.	4.0	4.3	4.4	4.3	4.3	4.3	4.4	4.3	0.052	1.2	108
6	2,4,5-T	N.D.	4.0	4.3	4.4	4.3	4.4	4.4	4.3	4.4	0.055	1.3	110
7	2,4-DB	N.D.	4.0	4.4	4.3	4.3	4.3	4.3	4.3	4.3	0.041	1.0	108

表 1-3-38 液液萃取方法实际水样加标精密、正确度测试数据表（海水）

验证单位：生态环境部南京环境科学研究所

测试日期：2025.04.25

序号	化合物名称	实际样品浓度 ($\mu\text{g/L}$)	加标浓度 ($\mu\text{g/L}$)	测定结果 ($\mu\text{g/L}$)						平均值 ($\mu\text{g/L}$)	标准偏差 ($\mu\text{g/L}$)	相对标准偏差 (%)	加标回收率 (%)
				1	2	3	4	5	6				
1	麦草畏	N.D.	4.0	3.7	3.7	3.4	3.5	3.8	3.9	3.7	0.19	5.1	92.5
2	MCPA	N.D.	4.0	4.0	4.1	3.8	3.9	4.1	4.2	4.0	0.15	3.8	100
3	2,4-DP	N.D.	4.0	3.9	4.1	3.8	3.8	4.0	4.1	4.0	0.14	3.5	100
4	2,4-D	N.D.	4.0	3.8	3.9	3.7	3.7	3.9	3.9	3.8	0.10	2.6	95.0
5	2,4,5-TP	N.D.	4.0	3.8	4.0	3.7	3.7	3.9	3.9	3.8	0.12	3.2	95.0
6	2,4,5-T	N.D.	4.0	4.1	4.3	4.1	4.1	4.3	4.2	4.2	0.10	2.4	105
7	2,4-DB	N.D.	4.0	4.4	4.6	4.3	4.3	4.5	4.6	4.4	0.14	3.2	110

表 1-3-39 液液萃取方法实际水样加标精密、正确度测试数据表（海水）

验证单位：河南省安阳生态环境监测中心

测试日期：2025. 04. 29~2025. 05. 02

序号	化合物名称	实际样品浓度 ($\mu\text{g/L}$)	加标浓度 ($\mu\text{g/L}$)	测定结果 ($\mu\text{g/L}$)						平均值 ($\mu\text{g/L}$)	标准偏差 ($\mu\text{g/L}$)	相对标准偏差 (%)	加标回收率 (%)
				1	2	3	4	5	6				
1	麦草畏	N.D.	4.0	3.2	2.8	3.3	3.3	3.5	3.3	3.2	0.23	7.2	80.0
2	MCPA	N.D.	4.0	3.4	3.1	3.5	3.5	3.7	3.5	3.5	0.20	5.7	87.5
3	2,4-DP	N.D.	4.0	3.4	3.0	3.5	3.5	3.6	3.5	3.4	0.21	6.2	85.0
4	2,4-D	N.D.	4.0	3.4	3.1	3.5	3.5	3.7	3.5	3.5	0.20	5.7	87.5
5	2,4,5-TP	N.D.	4.0	3.4	3.0	3.6	3.6	3.7	3.6	3.5	0.26	7.4	87.5
6	2,4,5-T	N.D.	4.0	3.4	3.1	3.5	3.5	3.6	3.5	3.4	0.18	5.3	85.0
7	2,4-DB	N.D.	4.0	3.4	3.1	3.7	3.6	3.7	3.7	3.5	0.24	6.9	87.5

表 1-3-40 液液萃取方法实际水样加标精密、正确度测试数据表（海水）

验证单位：河南省新乡生态环境监测中心

测试日期：2024. 09. 19~2024. 09. 22

序号	化合物名称	实际样品浓度 ($\mu\text{g/L}$)	加标浓度 ($\mu\text{g/L}$)	测定结果 ($\mu\text{g/L}$)						平均值 ($\mu\text{g/L}$)	标准偏差 ($\mu\text{g/L}$)	相对标准偏差 (%)	加标回收率 (%)
				1	2	3	4	5	6				
1	麦草畏	N.D.	4.0	3.0	3.2	2.7	3.2	3.4	3.1	3.1	0.24	7.7	77.5
2	MCPA	N.D.	4.0	3.1	3.2	2.7	3.2	3.4	3.2	3.1	0.23	7.4	77.5
3	2,4-DP	N.D.	4.0	3.2	3.3	2.8	3.3	3.5	3.3	3.2	0.23	7.2	80.0
4	2,4-D	N.D.	4.0	3.1	3.0	2.6	3.0	3.1	3.1	3.0	0.19	6.3	75.0
5	2,4,5-TP	N.D.	4.0	3.3	3.2	2.8	3.3	3.4	3.2	3.2	0.21	6.6	80.0
6	2,4,5-T	N.D.	4.0	3.1	3.0	2.5	2.9	2.9	3.0	2.9	0.21	7.2	72.5
7	2,4-DB	N.D.	4.0	3.3	3.3	2.9	3.4	3.5	3.2	3.3	0.21	6.4	82.5

表 1-3-41 液液萃取方法实际水样加标精密、正确度测试数据表（海水）

验证单位：河南广电计量检测有限公司

测试日期：2024. 11. 25~2024. 11. 26

序号	化合物名称	实际样品浓度 ($\mu\text{g/L}$)	加标浓度 ($\mu\text{g/L}$)	测定结果 ($\mu\text{g/L}$)						平均值 ($\mu\text{g/L}$)	标准偏差 ($\mu\text{g/L}$)	相对标准偏差 (%)	加标回收率 (%)
				1	2	3	4	5	6				
1	麦草畏	N.D.	4.0	4.1	3.6	3.6	4.4	4.0	4.1	4.0	0.31	7.8	100
2	MCPA	N.D.	4.0	4.3	4.2	4.1	4.6	4.3	3.9	4.2	0.23	5.5	105
3	2,4-DP	N.D.	4.0	3.5	3.8	4.0	4.2	4.3	4.0	4.0	0.29	7.3	100
4	2,4-D	N.D.	4.0	3.6	3.4	3.5	3.9	3.8	3.4	3.6	0.21	5.8	90.0
5	2,4,5-TP	N.D.	4.0	4.5	4.4	4.4	4.1	4.3	4.0	4.3	0.19	4.4	108
6	2,4,5-T	N.D.	4.0	3.4	3.1	2.9	3.5	3.3	3.2	3.2	0.22	6.9	80.0
7	2,4-DB	N.D.	4.0	2.9	3.1	2.9	3.1	3.0	3.2	3.0	0.12	4.0	75.0

表 1-3-42 液液萃取方法实际水样加标精密、正确度测试数据表（海水）

验证单位：河南豫环咨检科技有限公司

测试日期：2025. 03. 20

序号	化合物名称	实际样品浓度 ($\mu\text{g/L}$)	加标浓度 ($\mu\text{g/L}$)	测定结果 ($\mu\text{g/L}$)						平均值 ($\mu\text{g/L}$)	标准偏差 ($\mu\text{g/L}$)	相对标准偏差 (%)	加标回收率 (%)
				1	2	3	4	5	6				
1	麦草畏	N.D.	4.0	3.0	3.1	2.8	2.7	2.8	2.8	2.9	0.15	5.2	72.5
2	MCPA	N.D.	4.0	3.5	3.6	3.4	3.3	3.4	3.3	3.4	0.12	3.5	85.0
3	2,4-DP	N.D.	4.0	3.4	3.4	3.2	3.2	3.3	3.3	3.3	0.089	2.7	82.5
4	2,4-D	N.D.	4.0	3.6	3.6	3.4	3.4	3.4	3.4	3.5	0.10	2.9	87.5
5	2,4,5-TP	N.D.	4.0	3.5	3.5	3.4	3.3	3.4	3.4	3.4	0.075	2.2	85.0
6	2,4,5-T	N.D.	4.0	3.8	3.8	3.7	3.6	3.6	3.6	3.7	0.098	2.6	92.5
7	2,4-DB	N.D.	4.0	3.8	3.8	3.7	3.6	3.7	3.7	3.7	0.075	2.0	92.5

表 1-3-43 固相萃取方法实际水样加标精密、正确度测试数据表（地表水）

验证单位：湖南省生态环境监测中心

测试日期：2025.03.27

序号	化合物名称	实际样品浓度 ($\mu\text{g/L}$)	加标浓度 ($\mu\text{g/L}$)	测定结果 ($\mu\text{g/L}$)						平均值 ($\mu\text{g/L}$)	标准偏差 ($\mu\text{g/L}$)	相对标准偏差 (%)	加标回收率 (%)
				1	2	3	4	5	6				
1	麦草畏	N.D.	4.0	4.0	4.5	4.1	4.2	4.3	3.9	4.2	0.22	5.2	105
2	MCPA	N.D.	4.0	4.4	4.7	4.4	4.6	4.5	4.3	4.5	0.15	3.3	113
3	2,4-DP	N.D.	4.0	4.3	4.8	4.4	4.6	4.6	4.3	4.5	0.20	4.4	113
4	2,4-D	N.D.	4.0	4.4	4.7	4.4	4.7	4.6	4.3	4.5	0.17	3.8	113
5	2,4,5-TP	N.D.	4.0	4.4	4.8	4.4	4.7	4.6	4.4	4.6	0.18	3.9	115
6	2,4,5-T	N.D.	4.0	4.2	4.4	4.2	4.4	4.3	4.2	4.3	0.098	2.3	108
7	2,4-DB	N.D.	4.0	4.2	4.4	4.1	4.4	4.3	4.1	4.3	0.14	3.3	108

表 1-3-44 固相萃取方法实际水样加标精密、正确度测试数据表（地表水）

验证单位：生态环境部南京环境科学研究所

测试日期：2025.05.08

序号	化合物名称	实际样品浓度 ($\mu\text{g/L}$)	加标浓度 ($\mu\text{g/L}$)	测定结果 ($\mu\text{g/L}$)						平均值 ($\mu\text{g/L}$)	标准偏差 ($\mu\text{g/L}$)	相对标准偏差 (%)	加标回收率 (%)
				1	2	3	4	5	6				
1	麦草畏	N.D.	4.0	3.6	4.0	3.8	3.2	3.6	3.6	3.6	0.27	7.5	90.0
2	MCPA	N.D.	4.0	4.5	5.0	5.1	4.2	4.9	4.6	4.7	0.34	7.2	118
3	2,4-DP	N.D.	4.0	3.9	4.4	4.4	3.6	4.2	4.0	4.1	0.31	7.6	103
4	2,4-D	N.D.	4.0	3.8	4.3	4.2	3.4	4.1	3.8	3.9	0.33	8.5	97.5
5	2,4,5-TP	N.D.	4.0	3.6	4.1	4.1	3.2	3.9	3.7	3.8	0.34	8.9	95.0
6	2,4,5-T	N.D.	4.0	4.1	4.7	4.7	3.6	4.4	4.2	4.3	0.42	9.8	108
7	2,4-DB	N.D.	4.0	4.2	4.8	4.8	3.8	4.5	4.3	4.4	0.38	8.6	110

表 1-3-45 固相萃取方法实际水样加标精密、正确度测试数据表（地表水）

验证单位：河南省安阳生态环境监测中心

测试日期：2025. 04. 28~2025. 04. 30

序号	化合物名称	实际样品浓度 ($\mu\text{g/L}$)	加标浓度 ($\mu\text{g/L}$)	测定结果 ($\mu\text{g/L}$)						平均值 ($\mu\text{g/L}$)	标准偏差 ($\mu\text{g/L}$)	相对标准偏差 (%)	加标回收率 (%)
				1	2	3	4	5	6				
1	麦草畏	N.D.	4.0	3.9	3.8	4.2	4.0	4.3	4.0	4.0	0.19	4.8	100
2	MCPA	N.D.	4.0	4.4	4.3	4.7	4.7	5.1	4.9	4.7	0.30	6.4	118
3	2,4-DP	N.D.	4.0	4.2	4.1	4.4	4.4	4.6	4.5	4.4	0.19	4.3	110
4	2,4-D	N.D.	4.0	4.6	4.5	4.9	5.1	5.3	5.2	4.9	0.33	6.7	123
5	2,4,5-TP	N.D.	4.0	4.6	4.5	4.8	4.9	5.1	5.1	4.8	0.25	5.2	120
6	2,4,5-T	N.D.	4.0	4.9	4.9	5.3	5.6	5.8	5.8	5.4	0.42	7.8	135
7	2,4-DB	N.D.	4.0	4.6	4.7	5.0	5.3	5.5	5.6	5.1	0.42	8.2	128

表 1-3-46 固相萃取方法实际水样加标精密、正确度测试数据表（地表水）

验证单位：河南省新乡生态环境监测中心

测试日期：2025. 03. 04~2025. 03. 05

序号	化合物名称	实际样品浓度 ($\mu\text{g/L}$)	加标浓度 ($\mu\text{g/L}$)	测定结果 ($\mu\text{g/L}$)						平均值 ($\mu\text{g/L}$)	标准偏差 ($\mu\text{g/L}$)	相对标准偏差 (%)	加标回收率 (%)
				1	2	3	4	5	6				
1	麦草畏	N.D.	4.0	3.7	3.3	3.2	3.1	3.3	3.4	3.3	0.21	6.4	82.5
2	MCPA	N.D.	4.0	3.8	3.6	3.4	3.5	3.8	3.7	3.6	0.16	4.4	90.0
3	2,4-DP	N.D.	4.0	3.8	3.6	3.4	3.5	3.8	3.7	3.6	0.16	4.4	90.0
4	2,4-D	N.D.	4.0	3.9	3.6	3.5	3.6	3.8	3.8	3.7	0.15	4.1	92.5
5	2,4,5-TP	N.D.	4.0	3.7	3.4	3.3	3.3	3.7	3.6	3.5	0.19	5.4	87.5
6	2,4,5-T	N.D.	4.0	3.9	3.5	3.4	3.5	3.9	3.8	3.7	0.23	6.2	92.5
7	2,4-DB	N.D.	4.0	3.7	3.4	3.3	3.5	3.6	3.6	3.5	0.15	4.3	87.5

表 1-3-47 固相萃取方法实际水样加标精密、正确度测试数据表（地表水）

验证单位：河南广电计量检测有限公司

测试日期：2025.03.06~2024.03.07

序号	化合物名称	实际样品浓度 ($\mu\text{g/L}$)	加标浓度 ($\mu\text{g/L}$)	测定结果 ($\mu\text{g/L}$)						平均值 ($\mu\text{g/L}$)	标准偏差 ($\mu\text{g/L}$)	相对标准偏差 (%)	加标回收率 (%)
				1	2	3	4	5	6				
1	麦草畏	N.D.	4.0	3.5	3.5	3.5	3.6	3.4	3.4	3.5	0.075	2.3	87.5
2	MCPA	N.D.	4.0	3.9	3.9	3.9	4.0	3.8	3.8	3.9	0.075	2.1	97.5
3	2,4-DP	N.D.	4.0	3.8	3.8	3.8	3.8	3.6	3.7	3.8	0.084	2.1	95.0
4	2,4-D	N.D.	4.0	3.9	4.0	3.9	3.9	3.8	3.8	3.9	0.075	2.1	97.5
5	2,4,5-TP	N.D.	4.0	3.7	3.7	3.6	3.6	3.4	3.4	3.6	0.14	3.9	90.0
6	2,4,5-T	N.D.	4.0	4.0	4.0	4.1	4.1	4.0	3.9	4.0	0.075	2.0	100
7	2,4-DB	N.D.	4.0	3.7	3.8	3.8	3.8	3.8	3.7	3.8	0.052	1.3	95.0

表 1-3-48 固相萃取方法实际水样加标精密、正确度测试数据表（地表水）

验证单位：河南豫环咨检科技有限公司

测试日期：2025.03.20

序号	化合物名称	实际样品浓度 ($\mu\text{g/L}$)	加标浓度 ($\mu\text{g/L}$)	测定结果 ($\mu\text{g/L}$)						平均值 ($\mu\text{g/L}$)	标准偏差 ($\mu\text{g/L}$)	相对标准偏差 (%)	加标回收率 (%)
				1	2	3	4	5	6				
1	麦草畏	N.D.	4.0	3.4	3.7	3.7	3.9	3.8	3.9	3.7	0.19	5.1	92.5
2	MCPA	N.D.	4.0	3.9	4.2	4.2	4.4	4.2	4.5	4.2	0.21	5.0	105
3	2,4-DP	N.D.	4.0	3.6	4.1	4.0	4.2	4.0	4.4	4.1	0.27	6.6	103
4	2,4-D	N.D.	4.0	4.0	4.4	4.4	4.6	4.3	4.7	4.4	0.24	5.5	110
5	2,4,5-TP	N.D.	4.0	3.5	4.0	4.0	4.2	4.0	4.4	4.0	0.30	7.5	100
6	2,4,5-T	N.D.	4.0	4.0	4.5	4.5	4.8	4.5	5.0	4.6	0.34	7.4	115
7	2,4-DB	N.D.	4.0	4.0	4.3	4.3	4.6	4.4	4.7	4.4	0.25	5.7	110

表 1-3-49 固相萃取方法实际水样加标精密、正确度测试数据表（地下水）

验证单位：湖南省生态环境监测中心

测试日期：2025.03.27

序号	化合物名称	实际样品浓度 ($\mu\text{g/L}$)	加标浓度 ($\mu\text{g/L}$)	测定结果 ($\mu\text{g/L}$)						平均值 ($\mu\text{g/L}$)	标准偏差 ($\mu\text{g/L}$)	相对标准偏差 (%)	加标回收率 (%)
				1	2	3	4	5	6				
1	麦草畏	N.D.	4.0	3.5	3.3	3.3	3.3	3.1	3.3	3.3	0.13	3.9	82.5
2	MCPA	N.D.	4.0	3.8	3.6	3.6	3.7	3.6	3.7	3.7	0.082	2.2	92.5
3	2,4-DP	N.D.	4.0	3.8	3.6	3.7	3.8	3.6	3.7	3.7	0.089	2.4	92.5
4	2,4-D	N.D.	4.0	3.9	3.8	3.8	3.9	3.8	3.8	3.8	0.052	1.4	95.0
5	2,4,5-TP	N.D.	4.0	4.0	3.9	3.9	4.0	4.0	3.9	4.0	0.055	1.4	100
6	2,4,5-T	N.D.	4.0	3.7	3.6	3.6	3.8	3.7	3.6	3.7	0.082	2.2	92.5
7	2,4-DB	N.D.	4.0	3.6	3.3	3.5	3.6	3.5	3.6	3.5	0.12	3.4	87.5

表 1-3-50 固相萃取方法实际水样加标精密、正确度测试数据表（地下水）

验证单位：生态环境部南京环境科学研究所

测试日期：2025.04.30

序号	化合物名称	实际样品浓度 ($\mu\text{g/L}$)	加标浓度 ($\mu\text{g/L}$)	测定结果 ($\mu\text{g/L}$)						平均值 ($\mu\text{g/L}$)	标准偏差 ($\mu\text{g/L}$)	相对标准偏差 (%)	加标回收率 (%)
				1	2	3	4	5	6				
1	麦草畏	N.D.	4.0	4.0	4.0	3.9	4.1	4.4	3.9	4.1	0.19	4.6	103
2	MCPA	N.D.	4.0	4.6	4.6	4.5	4.7	5.0	4.6	4.7	0.18	3.8	118
3	2,4-DP	N.D.	4.0	4.6	4.6	4.5	4.7	5.0	4.6	4.7	0.18	3.8	118
4	2,4-D	N.D.	4.0	4.8	4.7	4.6	4.8	5.0	4.6	4.8	0.15	3.1	120
5	2,4,5-TP	N.D.	4.0	4.9	4.8	4.7	4.9	5.1	4.8	4.9	0.14	2.9	123
6	2,4,5-T	N.D.	4.0	4.4	4.4	4.2	4.3	4.6	4.4	4.4	0.13	3.0	110
7	2,4-DB	N.D.	4.0	4.4	4.4	4.2	4.4	4.6	4.5	4.4	0.13	3.0	110

表 1-3-51 固相萃取方法实际水样加标精密、正确度测试数据表（地下水）

验证单位：河南省安阳生态环境监测中心

测试日期：2025. 04. 28~2025. 04. 30

序号	化合物名称	实际样品浓度 ($\mu\text{g/L}$)	加标浓度 ($\mu\text{g/L}$)	测定结果 ($\mu\text{g/L}$)						平均值 ($\mu\text{g/L}$)	标准偏差 ($\mu\text{g/L}$)	相对标准偏差 (%)	加标回收率 (%)
				1	2	3	4	5	6				
1	麦草畏	N.D.	4.0	3.7	3.6	3.7	3.6	3.7	3.7	3.7	0.052	1.4	92.5
2	MCPA	N.D.	4.0	3.9	4.1	4.1	4.1	4.2	4.1	4.1	0.10	2.4	103
3	2,4-DP	N.D.	4.0	3.9	4.0	4.0	3.9	4.1	4.0	4.0	0.075	1.9	100
4	2,4-D	N.D.	4.0	3.9	4.2	4.0	4.1	4.2	4.1	4.1	0.12	2.9	103
5	2,4,5-TP	N.D.	4.0	3.9	4.5	4.2	4.3	4.5	4.3	4.3	0.22	5.1	108
6	2,4,5-T	N.D.	4.0	3.9	4.4	4.1	4.3	4.5	4.2	4.2	0.22	5.2	105
7	2,4-DB	N.D.	4.0	2.5	4.0	3.8	4.0	4.0	3.9	3.7	0.59	16	92.5

表 1-3-52 固相萃取方法实际水样加标精密、正确度测试数据表（地下水）

验证单位：河南省新乡生态环境监测中心

测试日期：2025. 03. 04~2025. 03. 05

序号	化合物名称	实际样品浓度 ($\mu\text{g/L}$)	加标浓度 ($\mu\text{g/L}$)	测定结果 ($\mu\text{g/L}$)						平均值 ($\mu\text{g/L}$)	标准偏差 ($\mu\text{g/L}$)	相对标准偏差 (%)	加标回收率 (%)
				1	2	3	4	5	6				
1	麦草畏	N.D.	4.0	3.8	3.6	3.7	3.5	3.7	3.7	3.7	0.10	2.7	92.5
2	MCPA	N.D.	4.0	3.9	3.7	3.8	3.7	3.7	3.8	3.8	0.082	2.2	95.0
3	2,4-DP	N.D.	4.0	4.0	3.8	3.9	3.8	3.9	3.9	3.9	0.075	1.9	97.5
4	2,4-D	N.D.	4.0	3.9	3.7	3.8	3.8	3.8	4.0	3.8	0.10	2.6	95.0
5	2,4,5-TP	N.D.	4.0	4.0	3.7	3.8	3.9	3.8	3.9	3.9	0.10	2.6	97.5
6	2,4,5-T	N.D.	4.0	3.8	3.6	3.7	3.8	3.7	3.7	3.7	0.075	2.0	92.5
7	2,4-DB	N.D.	4.0	3.8	3.6	3.7	3.2	3.7	3.8	3.6	0.23	6.4	90.0

表 1-3-53 固相萃取方法实际水样加标精密、正确度测试数据表（地下水）

验证单位：河南广电计量检测有限公司

测试日期：2025.03.06~2024.03.07

序号	化合物名称	实际样品浓度 ($\mu\text{g/L}$)	加标浓度 ($\mu\text{g/L}$)	测定结果 ($\mu\text{g/L}$)						平均值 ($\mu\text{g/L}$)	标准偏差 ($\mu\text{g/L}$)	相对标准偏差 (%)	加标回收率 (%)
				1	2	3	4	5	6				
1	麦草畏	N.D.	4.0	3.4	3.7	3.4	3.8	3.6	3.6	3.6	0.16	4.4	90.0
2	MCPA	N.D.	4.0	3.9	4.2	3.9	4.1	4.0	4.1	4.0	0.12	3.0	100
3	2,4-DP	N.D.	4.0	3.7	3.9	3.7	3.8	3.7	3.7	3.8	0.084	2.1	95.0
4	2,4-D	N.D.	4.0	3.8	4.1	3.9	3.9	3.8	3.9	3.9	0.11	2.8	97.5
5	2,4,5-TP	N.D.	4.0	3.0	3.1	3.0	3.0	2.8	3.0	3.0	0.10	3.3	75.0
6	2,4,5-T	N.D.	4.0	4.1	4.3	4.2	4.2	4.1	4.1	4.2	0.082	1.9	105
7	2,4-DB	N.D.	4.0	4.0	4.2	4.3	4.3	4.2	4.1	4.2	0.12	2.9	105

表 1-3-54 固相萃取方法实际水样加标精密、正确度测试数据表（地下水）

验证单位：河南豫环咨检科技有限公司

测试日期：2025.03.20

序号	化合物名称	实际样品浓度 ($\mu\text{g/L}$)	加标浓度 ($\mu\text{g/L}$)	测定结果 ($\mu\text{g/L}$)						平均值 ($\mu\text{g/L}$)	标准偏差 ($\mu\text{g/L}$)	相对标准偏差 (%)	加标回收率 (%)
				1	2	3	4	5	6				
1	麦草畏	N.D.	4.0	3.6	3.5	3.9	3.0	3.5	3.5	3.5	0.29	8.3	87.5
2	MCPA	N.D.	4.0	4.1	3.9	4.4	3.7	4.1	4.1	4.1	0.23	5.6	103
3	2,4-DP	N.D.	4.0	4.1	3.9	4.3	3.6	4.0	4.0	4.0	0.23	5.8	100
4	2,4-D	N.D.	4.0	4.2	4.1	4.5	3.8	4.2	4.2	4.2	0.23	5.5	105
5	2,4,5-TP	N.D.	4.0	4.3	4.1	4.5	3.8	4.2	4.2	4.2	0.23	5.5	105
6	2,4,5-T	N.D.	4.0	4.5	4.4	4.8	4.1	4.5	4.5	4.5	0.23	5.1	113
7	2,4-DB	N.D.	4.0	4.4	4.2	5.0	4.2	4.7	4.4	4.5	0.31	6.9	113

表 1-3-55 固相萃取方法实际水样加标精密、正确度测试数据表（海水）

验证单位：湖南省生态环境监测中心

测试日期：2025.03.27

序号	化合物名称	实际样品浓度 ($\mu\text{g/L}$)	加标浓度 ($\mu\text{g/L}$)	测定结果 ($\mu\text{g/L}$)						平均值 ($\mu\text{g/L}$)	标准偏差 ($\mu\text{g/L}$)	相对标准偏差 (%)	加标回收率 (%)
				1	2	3	4	5	6				
1	麦草畏	N.D.	4.0	3.2	3.2	3.0	3.2	3.3	3.1	3.2	0.10	3.1	80.0
2	MCPA	N.D.	4.0	3.3	3.3	3.2	3.4	3.5	3.2	3.3	0.12	3.6	82.5
3	2,4-DP	N.D.	4.0	3.3	3.3	3.2	3.4	3.5	3.2	3.3	0.12	3.6	82.5
4	2,4-D	N.D.	4.0	3.4	3.4	3.3	3.5	3.6	3.3	3.4	0.12	3.5	85.0
5	2,4,5-TP	N.D.	4.0	3.2	3.3	3.2	3.4	3.5	3.2	3.3	0.13	3.9	82.5
6	2,4,5-T	N.D.	4.0	3.3	3.4	3.2	3.4	3.5	3.3	3.4	0.10	2.9	85.0
7	2,4-DB	N.D.	4.0	3.2	3.2	3.1	3.3	3.4	3.2	3.2	0.10	3.1	80.0

表 1-3-56 固相萃取方法实际水样加标精密、正确度测试数据表（海水）

验证单位：生态环境部南京环境科学研究所

测试日期：2025.04.30

序号	化合物名称	实际样品浓度 ($\mu\text{g/L}$)	加标浓度 ($\mu\text{g/L}$)	测定结果 ($\mu\text{g/L}$)						平均值 ($\mu\text{g/L}$)	标准偏差 ($\mu\text{g/L}$)	相对标准偏差 (%)	加标回收率 (%)
				1	2	3	4	5	6				
1	麦草畏	N.D.	4.0	4.1	3.9	4.2	4.4	4.0	4.2	4.1	0.18	4.4	103
2	MCPA	N.D.	4.0	4.4	4.2	4.6	4.9	4.3	4.5	4.5	0.25	5.6	113
3	2,4-DP	N.D.	4.0	4.3	4.1	4.5	4.8	4.2	4.4	4.4	0.25	5.7	110
4	2,4-D	N.D.	4.0	4.1	3.9	4.4	4.7	4.1	4.3	4.3	0.28	6.5	108
5	2,4,5-TP	N.D.	4.0	4.1	3.9	4.3	4.7	4.1	4.3	4.2	0.27	6.4	105
6	2,4,5-T	N.D.	4.0	4.3	4.1	4.7	4.9	4.4	4.6	4.5	0.29	6.4	113
7	2,4-DB	N.D.	4.0	4.6	4.4	4.3	4.6	4.0	4.2	4.4	0.23	5.2	110

表 1-3-57 固相萃取方法实际水样加标精密、正确度测试数据表（海水）

验证单位：河南省安阳生态环境监测中心

测试日期：2025. 04. 28~2025. 04. 30

序号	化合物名称	实际样品浓度 ($\mu\text{g/L}$)	加标浓度 ($\mu\text{g/L}$)	测定结果 ($\mu\text{g/L}$)						平均值 ($\mu\text{g/L}$)	标准偏差 ($\mu\text{g/L}$)	相对标准偏差 (%)	加标回收率 (%)
				1	2	3	4	5	6				
1	麦草畏	N.D.	4.0	3.3	3.3	3.3	3.5	3.4	3.2	3.3	0.10	3.0	82.5
2	MCPA	N.D.	4.0	3.7	3.7	3.7	4.0	3.9	3.9	3.8	0.13	3.4	95.0
3	2,4-DP	N.D.	4.0	3.5	3.5	3.5	3.8	3.6	3.7	3.6	0.13	3.6	90.0
4	2,4-D	N.D.	4.0	3.8	3.9	3.9	4.3	4.1	4.2	4.0	0.20	5.0	100
5	2,4,5-TP	N.D.	4.0	3.9	3.9	4.0	4.3	4.1	4.1	4.1	0.15	3.7	103
6	2,4,5-T	N.D.	4.0	4.0	4.0	4.2	4.6	4.4	4.4	4.3	0.24	5.6	108
7	2,4-DB	N.D.	4.0	4.0	4.0	4.3	4.8	4.6	4.6	4.4	0.34	7.7	110

表 1-3-58 固相萃取方法实际水样加标精密、正确度测试数据表（海水）

验证单位：河南省新乡生态环境监测中心

测试日期：2025. 03. 04~2025. 03. 05

序号	化合物名称	实际样品浓度 ($\mu\text{g/L}$)	加标浓度 ($\mu\text{g/L}$)	测定结果 ($\mu\text{g/L}$)						平均值 ($\mu\text{g/L}$)	标准偏差 ($\mu\text{g/L}$)	相对标准偏差 (%)	加标回收率 (%)
				1	2	3	4	5	6				
1	麦草畏	N.D.	4.0	3.8	3.8	3.9	3.6	3.5	3.5	3.7	0.17	4.6	92.5
2	MCPA	N.D.	4.0	4.0	3.9	3.9	3.7	3.6	3.6	3.8	0.17	4.5	95.0
3	2,4-DP	N.D.	4.0	4.1	4.0	4.1	3.8	3.7	3.7	3.9	0.19	4.9	97.5
4	2,4-D	N.D.	4.0	3.9	3.9	4.0	3.7	3.6	3.6	3.8	0.17	4.5	95.0
5	2,4,5-TP	N.D.	4.0	3.9	3.8	4.0	3.6	3.5	3.6	3.7	0.20	5.4	92.5
6	2,4,5-T	N.D.	4.0	3.8	3.7	3.8	3.5	3.4	3.4	3.6	0.19	5.3	90.0
7	2,4-DB	N.D.	4.0	3.6	3.7	3.8	3.5	3.4	3.4	3.6	0.16	4.4	90.0

表 1-3-59 固相萃取方法实际水样加标精密、正确度测试数据表（海水）

验证单位：河南广电计量检测有限公司

测试日期：2025.03.06~2024.03.07

序号	化合物名称	实际样品浓度 ($\mu\text{g/L}$)	加标浓度 ($\mu\text{g/L}$)	测定结果 ($\mu\text{g/L}$)						平均值 ($\mu\text{g/L}$)	标准偏差 ($\mu\text{g/L}$)	相对标准偏差 (%)	加标回收率 (%)
				1	2	3	4	5	6				
1	麦草畏	N.D.	4.0	3.0	3.0	3.3	2.9	2.9	3.0	3.0	0.15	5.0	75.0
2	MCPA	N.D.	4.0	3.1	3.1	3.3	3.0	3.1	3.2	3.1	0.10	3.2	77.5
3	2,4-DP	N.D.	4.0	3.1	3.1	3.3	2.9	3.0	3.1	3.1	0.13	4.2	77.5
4	2,4-D	N.D.	4.0	3.1	3.1	3.3	2.9	3.1	3.2	3.1	0.13	4.2	77.5
5	2,4,5-TP	N.D.	4.0	3.0	2.9	3.0	2.6	2.8	2.9	2.9	0.15	5.2	72.5
6	2,4,5-T	N.D.	4.0	3.1	3.1	3.2	2.9	3.1	3.2	3.1	0.11	3.5	77.5
7	2,4-DB	N.D.	4.0	3.0	3.0	3.1	2.8	3.0	3.0	3.0	0.10	3.3	75.0

表 1-3-60 固相萃取方法实际水样加标精密、正确度测试数据表（海水）

验证单位：河南豫环咨检科技有限公司

测试日期：2025.03.20

序号	化合物名称	实际样品浓度 ($\mu\text{g/L}$)	加标浓度 ($\mu\text{g/L}$)	测定结果 ($\mu\text{g/L}$)						平均值 ($\mu\text{g/L}$)	标准偏差 ($\mu\text{g/L}$)	相对标准偏差 (%)	加标回收率 (%)
				1	2	3	4	5	6				
1	麦草畏	N.D.	4.0	4.0	3.7	3.8	3.9	3.8	3.9	3.9	0.10	2.6	97.5
2	MCPA	N.D.	4.0	3.9	3.8	3.8	3.9	3.7	3.7	3.8	0.089	2.3	95.0
3	2,4-DP	N.D.	4.0	3.9	3.8	3.8	3.8	3.7	3.9	3.8	0.075	2.0	95.0
4	2,4-D	N.D.	4.0	3.8	3.7	3.7	3.8	3.8	3.7	3.8	0.055	1.4	95.0
5	2,4,5-TP	N.D.	4.0	3.9	3.8	3.8	3.8	3.8	3.8	3.8	0.041	1.1	95.0
6	2,4,5-T	N.D.	4.0	3.9	3.7	3.8	3.8	3.9	3.8	3.8	0.075	2.0	95.0
7	2,4-DB	N.D.	4.0	4.0	3.8	3.9	3.9	3.9	3.9	3.9	0.063	1.6	97.5

1.4 国产仪器原始测试数据

标准编制组使用实验室内国产气相色谱-质谱（谱育 GC 2000/EXPEC 3700）对方法进行验证。

1.4.1 校准曲线

6种氯代苯氧羧酸类除草剂和麦草畏的校准曲线见表 1-4-1。

表 1-4-1 6 种氯代苯氧羧酸类除草剂和麦草畏的校准曲线验证数据

序号	化合物名称	原点参与曲线方式	曲线方程	相关系数
1	麦草畏	不强制	$Y=0.0369x-0.0168$	0.9992
2	MCPA	不强制	$Y=0.0901x-0.0426$	0.9993
3	2,4-DP	不强制	$Y=0.0388x-0.0169$	0.998
4	2,4-D	不强制	$Y=0.0464x-0.0195$	0.9995
5	2,4,5-TP	不强制	$Y=0.0226x-0.0103$	0.9996
6	2,4,5-T	不强制	$Y=0.0595x-0.0158$	0.9996
7	2,4-DB	不强制	$Y=0.0784x-0.0214$	0.9996

1.4.2 方法检出限、测定下限测试数据

采用液液萃取和固相萃取方法，6种氯代苯氧羧酸类除草剂和麦草畏的方法检出限范围为 0.2~0.3 $\mu\text{g/L}$ ，测定下限为 0.8~1.2 $\mu\text{g/L}$ 。具体见表 1-4-2 和表 1-4-3。

表 1-4-2 液液萃取方法检出限、测定下限测试数据表(加标浓度 $\rho=1.0 \mu\text{g/L}$)

测试日期：2024. 11. 04															
序号	化合物名称	空白 ($\mu\text{g/L}$)	测定结果 ($\mu\text{g/L}$)							平均值 ($\mu\text{g/L}$)	标准偏差 ($\mu\text{g/L}$)	t值	计算检出限 ($\mu\text{g/L}$)	方法检出限 ($\mu\text{g/L}$)	测定下限 ($\mu\text{g/L}$)
			1	2	3	4	5	6	7						
1	麦草畏	N.D.	0.67	0.57	0.71	0.75	0.73	0.60	0.70	0.68	0.067	3.143	0.3	0.3	1.2
2	MCPA	N.D.	0.75	0.69	0.82	0.85	0.82	0.72	0.80	0.78	0.059	3.143	0.2	0.2	0.8
3	2,4-DP	N.D.	0.74	0.70	0.81	0.84	0.82	0.66	0.75	0.76	0.067	3.143	0.3	0.3	1.2
4	2,4-D	N.D.	0.76	0.72	0.81	0.83	0.80	0.67	0.73	0.76	0.057	3.143	0.2	0.2	0.8
5	2,4,5-TP	N.D.	0.84	0.82	0.86	0.90	0.89	0.72	0.82	0.84	0.060	3.143	0.2	0.2	0.8
6	2,4,5-T	N.D.	0.85	0.87	0.91	0.92	0.89	0.80	0.85	0.87	0.041	3.143	0.2	0.2	0.8
7	2,4-DB	N.D.	0.89	0.91	0.94	0.91	0.94	0.72	0.74	0.86	0.094	3.143	0.3	0.3	1.2

结论：液液萃取法实验结果显示，国产仪器的方法检出限为 $0.2 \mu\text{g/L} \sim 0.3 \mu\text{g/L}$ ，测定下限为 $0.8 \mu\text{g/L} \sim 1.2 \mu\text{g/L}$ 。空白加标浓度为 $1.0 \mu\text{g/L}$ ，7 种物质（100%）均满足目标化合物样品浓度在 3~5 倍计算出的方法检出限范围内，说明用于测定检出限的样品浓度合适，符合 HJ 168-2020 的要求。

表 1-4-3 固相萃取方法检出限、测定下限测试数据表(加标浓度 $\rho=1.0 \mu\text{g/L}$)

测试日期: 2024. 11. 04

序号	化合物名称	空白 ($\mu\text{g/L}$)	测定结果 ($\mu\text{g/L}$)							平均值 ($\mu\text{g/L}$)	标准偏差 ($\mu\text{g/L}$)	t值	计算检出限 ($\mu\text{g/L}$)	方法检出限 ($\mu\text{g/L}$)	测定下限 ($\mu\text{g/L}$)
			1	2	3	4	5	6	7						
1	麦草畏	N.D.	0.88	0.92	0.91	0.87	0.84	0.81	0.86	0.87	0.038	3.143	0.2	0.2	0.8
2	MCPA	N.D.	0.94	0.99	0.98	0.97	0.93	0.90	0.92	0.95	0.034	3.143	0.2	0.2	0.8
3	2,4-DP	N.D.	0.87	0.94	0.90	0.91	0.88	0.83	0.86	0.88	0.036	3.143	0.2	0.2	0.8
4	2,4-D	N.D.	0.88	0.93	0.90	0.92	0.89	0.83	0.86	0.89	0.032	3.143	0.2	0.2	0.8
5	2,4,5-TP	N.D.	0.84	0.90	0.90	0.92	0.88	0.84	0.83	0.87	0.036	3.143	0.2	0.2	0.8
6	2,4,5-T	N.D.	0.85	0.92	0.93	0.92	0.90	0.83	0.83	0.88	0.045	3.143	0.2	0.2	0.8
7	2,4-DB	N.D.	0.81	0.89	0.85	0.88	0.85	0.80	0.83	0.84	0.034	3.143	0.2	0.2	0.8

结论: 液液萃取法实验结果显示, 国产仪器的方法检出限为 $0.2 \mu\text{g/L}$, 测定下限为 $0.8 \mu\text{g/L}$ 。空白加标浓度为 $1.0 \mu\text{g/L}$, 7 种物质 (100%) 均满足目标化合物样品浓度在 3~5 倍计算出的方法检出限范围内, 说明用于测定检出限的样品浓度合适, 符合 HJ 168-2020 的要求。

1.4.3 方法精密度和正确度测试数据

对目标化合物加标浓度分别为 1.0 $\mu\text{g/L}$ 、10.0 $\mu\text{g/L}$ 和 36.0 $\mu\text{g/L}$ 的空白水进行了 6 次重复测定：液液萃取实验室内相对标准偏差分别为 4.6%~11%、2.5%~5.8%、1.4%~5%，加标回收率范围分别为 70.0%~90.0%、102%~108%、100%~105%；固相实验室内相对标准偏差分别为 4.6%~5.8%、3.8%~5.2%、2.2%~7.0%，加标回收率范围分别为 90.0%~100%、73.0%~87.0%、84.7%~95.8%；具体见表 1-4-4 和表 1-4-5。

对目标化合物加标浓度为 4.0 $\mu\text{g/L}$ 的地表水、地下水和海水进行了 6 次重复测定：液液萃取实验室内相对标准偏差分别为 5.4%~10%、2.1%~3.8%、1.9%~4.6%，加标回收率分别为 90.0%~110%、100%~120%、97.5%~103%；固相萃取实验室内相对标准偏差分别为 3.8%~10%、1.9%~5.9%、1.6%~3.8%，加标回收率分别为 95.0%~118%、90.0%~103%、78.0%~83.0%；具体见表 1-4-6~表 1-4-11。

对目标化合物加标浓度为 10.0 $\mu\text{g/L}$ 的生活污水和工业废水进行了 6 次重复测定：液液萃取实验室内相对标准偏差分别为 2.6%~4.9%、0.9%~3.1%，加标回收率分别为 82.0%~94.0%、80.0%~118%；具体见表 1-4-12、表 1-4-13。

表 1-4-4 液液萃取方法空白水样加标精密度、正确度测试数据表

测试日期: 2024. 11. 04

序号	化合物名称	加标浓度 ($\mu\text{g/L}$)	测定结果 ($\mu\text{g/L}$)						平均值 ($\mu\text{g/L}$)	标准偏差 ($\mu\text{g/L}$)	相对标准偏差 (%)	加标回收率 (%)
			1	2	3	4	5	6				
1	麦草畏	1.0	0.7	0.6	0.7	0.8	0.7	0.6	0.7	0.075	11	70.0
		10.0	10.0	10.2	11.7	11.2	11.0	10.9	10.8	0.63	5.8	108
		36.0	35.5	35.6	37.3	38.3	33.9	37.6	36.4	1.6	4.4	101
2	MCPA	1.0	0.8	0.7	0.8	0.9	0.8	0.7	0.8	0.075	9.4	80.0
		10.0	10.0	10.0	10.8	10.6	10.5	10.4	10.4	0.33	3.2	104
		36.0	37.7	36.4	38.0	39.0	34.7	37.3	37.2	1.5	4.0	103
3	2,4-DP	1.0	0.7	0.7	0.8	0.8	0.8	0.7	0.8	0.055	6.9	80.0
		10.0	10.0	10.2	11.3	11.1	10.9	11.1	10.8	0.54	5.0	108
		36.0	35.9	35.8	36.9	39.1	33.4	36.3	36.2	1.8	5.0	101
4	2,4-D	1.0	0.8	0.7	0.8	0.8	0.8	0.7	0.8	0.052	6.5	80.0
		10.0	10.0	10.1	10.5	10.7	11.0	10.3	10.4	0.38	3.7	104
		36.0	38.6	37.3	37.4	38.4	37.6	38.1	37.9	0.54	1.4	105
5	2,4,5-TP	1.0	0.8	0.8	0.9	0.9	0.9	0.7	0.8	0.082	10	80.0
		10.0	10.0	10.1	10.5	10.7	10.8	10.9	10.5	0.37	3.5	105
		36.0	37.7	36.1	36.2	37.2	33.9	35.0	36	1.4	3.9	100
6	2,4,5-T	1.0	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.8	0.9	0.041	4.6	90.0
		10.0	10.0	10.1	10.5	10.1	10.4	9.8	10.2	0.26	2.5	102
		36.0	37.0	37.0	37.3	38.5	35.4	36.1	36.9	1.1	3.0	103
7	2,4-DB	1.0	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.7	0.9	0.082	9.1	90.0
		10.0	10.0	9.8	10.5	10.7	10.8	10.3	10.4	0.39	3.8	104
		36.0	36.6	35.8	36.1	37.2	35.8	37.7	36.5	0.78	2.1	101

表 1-4-5 固相萃取方法空白水样加标精密、正确度测试数据表

测试日期: 2024. 11. 04

序号	化合物名称	加标浓度 ($\mu\text{g/L}$)	测定结果 ($\mu\text{g/L}$)						平均值 ($\mu\text{g/L}$)	标准偏差 ($\mu\text{g/L}$)	相对标准偏差 (%)	加标回收率 (%)
			1	2	3	4	5	6				
1	麦草畏	1.0	0.9	0.9	0.9	0.9	0.8	0.8	0.9	0.052	5.8	90.0
		10.0	7.8	7.3	7.1	7.2	7.2	7.0	7.3	0.28	3.8	73.0
		36.0	28.4	33.2	29.4	30.1	32.3	29.4	30.5	1.9	6.2	84.7
2	MCPA	1.0	0.9	1	1	1	0.9	0.9	1.0	0.055	5.5	100
		10.0	8.3	7.9	7.7	8.7	8	7.7	8.1	0.39	4.8	81.0
		36.0	33.7	35.2	34	33	34.2	32.4	33.8	0.98	2.9	93.9
3	2,4-DP	1.0	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.8	0.9	0.041	4.6	90.0
		10.0	8.3	7.9	7.6	8.4	8.1	7.5	8.0	0.37	4.6	80.0
		36.0	34.2	33.7	35.2	33	32.6	32	33.5	1.2	3.6	93.1
4	2,4-D	1.0	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.8	0.9	0.041	4.6	90.0
		10.0	8.7	8.5	8.3	9.0	8.2	8.0	8.5	0.36	4.2	85.0
		36.0	35.6	34.8	35.3	33.3	34.5	33.6	34.5	0.92	2.7	95.8
5	2,4,5-TP	1.0	0.8	0.9	0.9	0.9	0.9	0.8	0.9	0.052	5.8	90.0
		10.0	8.5	8.3	8.1	8.9	8.4	8.0	8.4	0.32	3.8	84.0
		36.0	34.7	33.9	35.3	33.2	33.4	33.4	34.0	0.84	2.5	94.4
6	2,4,5-T	1.0	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.8	0.9	0.041	4.6	90.0
		10.0	9.0	8.5	8.3	9.3	8.8	8.4	8.7	0.39	4.5	87.0
		36.0	34.5	34.5	35.4	33.3	34.4	33.6	34.3	0.75	2.2	95.3
7	2,4-DB	1.0	0.8	0.9	0.9	0.9	0.9	0.8	0.9	0.052	5.8	90.0
		10.0	8.4	8.2	7.7	8.7	9	8.3	8.4	0.44	5.2	84.0
		36.0	29.4	34.4	29.4	30.3	33.8	31.5	31.5	2.2	7	87.5

表 1-4-6 液液萃取方法实际水样加标精密度、正确度测试数据表（地表水）

测试日期: 2024. 11. 04													
序号	化合物名称	实际样品浓度 ($\mu\text{g/L}$)	加标浓度 ($\mu\text{g/L}$)	测定结果 ($\mu\text{g/L}$)						平均值 ($\mu\text{g/L}$)	标准偏差 ($\mu\text{g/L}$)	相对标准偏差 (%)	加标回收率 (%)
				1	2	3	4	5	6				
1	麦草畏	N.D.	4.0	3.7	4.3	3.4	3.3	3.5	3.5	3.6	0.36	10	90.0
2	MCPA	N.D.	4.0	4.3	4.8	4.0	4.1	4.1	4.1	4.2	0.29	6.9	105
3	2,4-DP	N.D.	4.0	4.1	4.8	3.8	3.9	3.9	3.9	4.1	0.37	9.0	103
4	2,4-D	N.D.	4.0	4.3	4.5	4.0	4.0	4.0	4.0	4.1	0.22	5.4	103
5	2,4,5-TP	N.D.	4.0	4.0	4.5	3.5	3.4	3.9	3.9	3.9	0.39	10	97.5
6	2,4,5-T	N.D.	4.0	4.7	4.9	4.3	4.1	4.2	4.2	4.4	0.32	7.3	110
7	2,4-DB	N.D.	4.0	4.3	4.7	3.9	4.0	4.1	4.1	4.2	0.29	6.9	105

表 1-4-7 固相萃取方法实际水样加标精密度、正确度测试数据表（地表水）

测试日期: 2024. 11. 04													
序号	化合物名称	实际样品浓度 ($\mu\text{g/L}$)	加标浓度 ($\mu\text{g/L}$)	测定结果 ($\mu\text{g/L}$)						平均值 ($\mu\text{g/L}$)	标准偏差 ($\mu\text{g/L}$)	相对标准偏差 (%)	加标回收率 (%)
				1	2	3	4	5	6				
1	麦草畏	N.D.	4.0	3.7	3.5	4.0	3.8	3.9	3.9	3.8	0.18	4.7	95.0
2	MCPA	N.D.	4.0	3.9	4.0	4.4	4.2	4.2	4.3	4.2	0.19	4.5	105
3	2,4-DP	N.D.	4.0	3.9	3.8	4.2	3.9	4.0	4.1	4.0	0.15	3.8	100
4	2,4-D	N.D.	4.0	4.1	4.0	4.8	4.2	4.3	4.5	4.3	0.29	6.7	108
5	2,4,5-TP	N.D.	4.0	3.7	3.6	4.6	4.2	4.3	4.4	4.1	0.40	9.8	103
6	2,4,5-T	N.D.	4.0	4.1	4.1	4.8	4.5	4.6	4.9	4.5	0.34	7.6	113
7	2,4-DB	N.D.	4.0	4.0	4.3	5.0	4.4	4.9	5.3	4.7	0.49	10	118

表 1-4-8 液液萃取方法实际水样加标精密度的测试数据表（地下水）

测试日期：2024. 11. 04

序号	化合物名称	实际样品浓度 ($\mu\text{g/L}$)	加标浓度 ($\mu\text{g/L}$)	测定结果 ($\mu\text{g/L}$)						平均值 ($\mu\text{g/L}$)	标准偏差 ($\mu\text{g/L}$)	相对标准偏差 (%)	加标回收率 (%)
				1	2	3	4	5	6				
1	麦草畏	N.D.	4.0	4.1	4.0	4.0	4.1	3.7	3.9	4.0	0.15	3.8	100
2	MCPA	N.D.	4.0	4.5	4.4	4.5	4.5	4.2	4.4	4.4	0.12	2.7	110
3	2,4-DP	N.D.	4.0	4.3	4.3	4.3	4.3	4.0	4.2	4.2	0.12	2.9	105
4	2,4-D	N.D.	4.0	4.5	4.3	4.4	4.5	4.2	4.4	4.4	0.12	2.7	110
5	2,4,5-TP	N.D.	4.0	4.6	4.5	4.5	4.6	4.3	4.4	4.5	0.12	2.7	113
6	2,4,5-T	N.D.	4.0	4.9	4.8	5.0	4.8	4.5	4.8	4.8	0.17	3.5	120
7	2,4-DB	N.D.	4.0	4.7	4.7	4.9	4.7	4.6	4.7	4.7	0.098	2.1	118

表 1-4-9 固相萃取方法实际水样加标精密度的测试数据表（地下水）

测试日期：2024. 11. 04

序号	化合物名称	实际样品浓度 ($\mu\text{g/L}$)	加标浓度 ($\mu\text{g/L}$)	测定结果 ($\mu\text{g/L}$)						平均值 ($\mu\text{g/L}$)	标准偏差 ($\mu\text{g/L}$)	相对标准偏差 (%)	加标回收率 (%)
				1	2	3	4	5	6				
1	麦草畏	N.D.	4.0	3.7	3.6	3.4	3.9	3.5	3.5	3.6	0.18	5.0	90.0
2	MCPA	N.D.	4.0	4.1	4.1	4.0	4.3	4.1	4.0	4.1	0.11	2.7	103
3	2,4-DP	N.D.	4.0	4.1	4.1	3.9	4.2	3.9	4.0	4.0	0.12	3.0	100
4	2,4-D	N.D.	4.0	4.1	4.0	3.9	4.1	4.0	3.9	4.0	0.089	2.2	100
5	2,4,5-TP	N.D.	4.0	3.9	4.0	4.0	4.1	3.9	3.9	4.0	0.082	2.1	100
6	2,4,5-T	N.D.	4.0	4.0	3.9	4.0	4.1	4.0	3.9	4.0	0.075	1.9	100
7	2,4-DB	N.D.	4.0	3.8	3.8	3.5	4.0	3.4	3.7	3.7	0.22	5.9	92.5

表 1-4-10 液液萃取方法实际水样加标精密、正确度测试数据表（海水）

测试日期：2024. 11. 04

序号	化合物名称	实际样品浓度 ($\mu\text{g/L}$)	加标浓度 ($\mu\text{g/L}$)	测定结果 ($\mu\text{g/L}$)						平均值 ($\mu\text{g/L}$)	标准偏差 ($\mu\text{g/L}$)	相对标准偏差 (%)	加标回收率 (%)
				1	2	3	4	5	6				
1	麦草畏	N.D.	4.0	3.9	4.0	3.9	3.8	3.9	4.0	3.9	0.075	1.9	97.5
2	MCPA	N.D.	4.0	4.0	4.1	3.9	3.8	4.1	4.2	4.0	0.15	3.8	100
3	2,4-DP	N.D.	4.0	4.1	4.1	3.9	3.9	4.1	4.2	4.1	0.12	2.9	103
4	2,4-D	N.D.	4.0	4.0	4.1	3.9	3.9	4.2	4.2	4.1	0.14	3.4	103
5	2,4,5-TP	N.D.	4.0	4.0	3.9	3.8	3.9	4.0	4.1	4.0	0.10	2.5	100
6	2,4,5-T	N.D.	4.0	4.1	4.0	3.8	3.9	4.2	4.3	4.1	0.19	4.6	103
7	2,4-DB	N.D.	4.0	4.0	4.0	3.9	4.0	4.2	4.3	4.1	0.15	3.7	103

表 1-4-11 固相萃取方法实际水样加标精密、正确度测试数据表（海水）

测试日期：2024. 11. 04

序号	化合物名称	实际样品浓度 ($\mu\text{g/L}$)	加标浓度 ($\mu\text{g/L}$)	测定结果 ($\mu\text{g/L}$)						平均值 ($\mu\text{g/L}$)	标准偏差 ($\mu\text{g/L}$)	相对标准偏差 (%)	加标回收率 (%)
				1	2	3	4	5	6				
1	麦草畏	N.D.	4.0	3.0	3.1	3.1	3.0	3.1	3.3	3.1	0.11	3.5	78.0
2	MCPA	N.D.	4.0	3.0	3.1	3.1	3.1	3.2	3.3	3.1	0.10	3.2	78.0
3	2,4-DP	N.D.	4.0	3.1	3.1	3.2	3.2	3.2	3.2	3.2	0.052	1.6	80.0
4	2,4-D	N.D.	4.0	3.1	3.1	3.1	3.2	3.3	3.3	3.2	0.098	3.1	80.0
5	2,4,5-TP	N.D.	4.0	3.0	3.0	3.1	3.1	3.2	3.2	3.1	0.089	2.9	78.0
6	2,4,5-T	N.D.	4.0	3.2	3.2	3.2	3.3	3.4	3.4	3.3	0.098	3.0	83.0
7	2,4-DB	N.D.	4.0	3.1	3.1	3.2	3.3	3.4	3.3	3.2	0.12	3.8	80.0

表 1-4-12 液液萃取方法实际水样加标精密度、正确度测试数据表（生活污水）

测试日期：2024. 11. 04

序号	化合物名称	实际样品浓度 ($\mu\text{g/L}$)	加标浓度 ($\mu\text{g/L}$)	测定结果 ($\mu\text{g/L}$)						平均值 ($\mu\text{g/L}$)	标准偏差 ($\mu\text{g/L}$)	相对标准偏差 (%)	加标回收率 (%)
				1	2	3	4	5	6				
1	麦草畏	N.D.	10.0	7.6	7.8	8.7	8.4	8.3	8.2	8.2	0.40	4.9	82.0
2	MCPA	N.D.	10.0	8.8	8.8	9.4	9.2	9.2	9.1	9.1	0.24	2.6	91.0
3	2,4-DP	N.D.	10.0	8.4	8.5	9.3	9.1	9.0	9.2	8.9	0.38	4.1	92.0
4	2,4-D	N.D.	10.0	8.7	8.7	9.0	9.2	9.4	8.9	9.0	0.28	3.1	89.0
5	2,4,5-TP	N.D.	10.0	8.7	8.9	9.2	9.3	9.4	9.4	9.2	0.29	3.1	94.0
6	2,4,5-T	N.D.	10.0	9.4	9.6	9.9	9.6	9.9	9.3	9.6	0.25	2.7	93.0
7	2,4-DB	N.D.	10.0	9.2	9.2	9.8	9.7	9.8	9.4	9.5	0.29	3.1	94.0

表 1-4-13 液液萃取方法实际水样加标精密度、正确度测试数据表（工业废水）

测试日期：2024. 11. 04

序号	化合物名称	实际样品浓度 ($\mu\text{g/L}$)	加标浓度 ($\mu\text{g/L}$)	测定结果 ($\mu\text{g/L}$)						平均值 ($\mu\text{g/L}$)	标准偏差 ($\mu\text{g/L}$)	相对标准偏差 (%)	加标回收率 (%)
				1	2	3	4	5	6				
1	麦草畏	N.D.	10.0	8.3	7.9	7.8	8	8.1	7.8	8.0	0.19	2.4	80.0
2	MCPA	9.0	10.0	20.9	20.4	20.9	20.8	20.8	20.7	20.8	0.19	0.9	118
3	2,4-DP	N.D.	10.0	8.9	8.7	8.8	8.6	8.7	8.5	8.7	0.14	1.6	87.0
4	2,4-D	0.5	10.0	9.9	9.6	9.9	9.8	9.5	9.5	9.7	0.19	2.0	92.0
5	2,4,5-TP	N.D.	10.0	9.5	8.8	9.1	9.3	9.0	8.8	9.1	0.28	3.1	91.0
6	2,4,5-T	N.D.	10.0	9.4	8.9	8.8	9.2	9.1	9.0	9.1	0.22	2.4	91.0
7	2,4-DB	N.D.	10.0	9.1	8.6	8.7	9.0	9.0	8.7	8.9	0.21	2.4	89.0

1.5 校准控制指标数据

6家验证实验室工作曲线的线性相关系数 r 统计结果见表1-5-1，线性相关系数 r 均大于0.990。

表 1-5-1 校准控制指标数据汇总表

序号	化合物名称	实验室号					
		1	2	3	4	5	6
1	麦草畏	0.9996	0.994	0.998	0.9999	0.9997	0.998
2	MCPA	0.9998	0.995	0.998	0.9996	0.9995	0.9991
3	2,4-DP	0.9998	0.994	0.9993	0.998	0.9994	0.9990
4	2,4-D	0.9998	0.997	0.995	0.998	0.9995	0.9993
5	2,4,5-TP	0.9998	0.998	0.998	0.9993	0.9991	0.9993
6	2,4,5-T	0.9999	0.9991	0.992	0.9992	0.9995	0.9994
7	2,4-DB	0.9995	0.998	0.993	0.9996	0.9997	0.9996