

中华人民共和国国家环境保护标准

HJ 1070-2019

水质 15 种氯代除草剂的测定 气相色谱法

**Water quality—Determination of 15 chlorinated herbicides
—Gas chromatography**

(发布稿)

本电子版为发布稿。请以中国环境出版集团出版的正式标准文本为准。

2019-12-31 发布

2020-06-30 实施

生态环境部 发布

目 次

前 言.....	ii
1 适用范围.....	1
2 规范性引用文件.....	1
3 方法原理.....	1
4 试剂和材料.....	1
5 仪器和设备.....	2
6 样品.....	3
7 分析步骤.....	4
8 结果计算与表示.....	5
9 精密度和准确度.....	6
10 质量保证和质量控制.....	7
11 废物处理.....	7
附录 A（规范性附录） 方法检出限与测定下限.....	8
附录 B（资料性附录） 方法精密度和准确度.....	9

前 言

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》，保护生态环境，保障人体健康，规范水中15种氯代除草剂的测定方法，制定本标准。

本标准规定了测定地表水、地下水、海水、生活污水和工业废水中15种氯代除草剂的气相色谱法。

本标准的附录A为规范性附录，附录B为资料性附录。

本标准首次发布。

本标准由生态环境部生态环境监测司、法规与标准司组织制订。

本标准起草单位：生态环境部南京环境科学研究所。

本标准验证单位：江苏省环境监测中心、上海市环境监测中心、江苏省南京环境监测中心、江苏省常州环境监测中心、江苏省江阴环境监测中心和江苏省张家港环境监测中心。

本标准生态环境部2019年12月31日批准。

本标准自2020年6月30日起实施。

本标准由生态环境部解释。

水质 15种氯代除草剂的测定 气相色谱法

警告：实验中使用的试剂和标准溶液等具有腐蚀性、刺激性和毒性，试剂配制和样品前处理过程应在通风橱内进行；操作时应按要求佩戴防护器具，避免吸入呼吸道或接触皮肤和衣物。

1 适用范围

本标准规定了测定水中 15 种氯代除草剂的气相色谱法。

本标准适用于 2,2-二氯丙酸、3,5-二氯苯甲酸、2-(4-氯-2-甲基苯氧基)丙酸、3,6-二氯-2-甲氧基苯甲酸、2-甲基-4-氯苯氧乙酸、2,4-滴丙酸、2,4-二氯苯氧乙酸、2,4,5-三氯苯氧乙酸、五氯苯酚、2,4,5-涕丙酸、3-氨基-2,5-二氯苯甲酸、2,4-二氯苯氧丁酸、4-氨基-3,5,6-三氯吡啶羧酸、三氟羧草醚和四氯对苯二甲酸共 15 种氯代除草剂的测定。

本标准前处理方法分为液液萃取法和固相萃取法。液液萃取法适用于地表水、地下水、生活污水、工业废水和海水；固相萃取法适用于较清洁的地表水和地下水。

当取样体积为 500 ml、定容体积为 10 ml，进样体积为 1.0 μl 时，方法检出限为 0.1~0.2 $\mu\text{g/L}$ ，测定下限为 0.4~0.8 $\mu\text{g/L}$ ，详见附录 A。

2 规范性引用文件

本标准引用了下列文件或其中的条款。凡是不注日期的引用文件，其有效版本适用于本标准。

GB17378.3 海洋监测规范第 3 部分：样品采集、贮存与运输

HJ 91.1 污水监测技术规范

HJ 442 近岸海域环境监测规范

HJ/T 91 地表水和污水监测技术规范

3 HJ/T 164 地下水环境监测技术规范方法原理

样品在碱性条件下 ($\text{pH} \geq 12$) 水解，然后在 $\text{pH} \leq 2$ 条件下，用二氯甲烷或固相萃取柱提取样品中氯代除草剂，提取液经浓缩、溶剂转换后，用五氟苄基溴衍生化，衍生物经净化后用气相色谱分离，电子捕获检测器检测。根据保留时间定性，外标法定量。

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，实验用水为不含目标化合物的纯水。

4.1 磷酸： $\rho(\text{H}_3\text{PO}_4) = 1.69 \text{ g/ml}$ ，优级纯。

4.2 盐酸： $\rho(\text{HCl}) = 1.19 \text{ g/ml}$ 。

- 4.3 无水硫酸钠 (Na_2SO_4)。
使用前在 400°C 灼烧 2 h, 冷却后装入磨口玻璃瓶中, 置于干燥器中保存。
- 4.4 氯化钠 (NaCl)。
使用前在 400°C 灼烧 2 h, 冷却后装入磨口玻璃瓶中, 置于干燥器中保存。
- 4.5 正己烷 (C_6H_{14}): 农残级。
- 4.6 二氯甲烷 (CH_2Cl_2): 农残级。
- 4.7 丙酮 ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$): 农残级。
- 4.8 甲醇 (CH_4O): 农残级。
- 4.9 甲苯 (C_7H_8): 农残级。
- 4.10 甲苯-正己烷混合溶剂: 1+6。
- 4.11 正己烷-甲苯混合溶剂: 1+9。
- 4.12 氢氧化钠溶液: $c(\text{NaOH}) = 6 \text{ mol/L}$ 。
称取 24.0 g 氢氧化钠溶于水中并稀释至 100 ml。
- 4.13 盐酸溶液: 1+1。
- 4.14 碳酸钾溶液: $\rho(\text{K}_2\text{CO}_3) = 100 \text{ g/L}$ 。
称取 10.0 g 碳酸钾溶于水中并定容至 100 ml。
- 4.15 五氟苜基溴 ($\text{C}_7\text{H}_2\text{BrF}_5$)。
- 4.16 五氟苜基溴溶液: $\rho(\text{C}_7\text{H}_2\text{BrF}_5) = 30 \text{ g/L}$ 。
称取 3.0 g 五氟苜基溴 (4.15) 溶于丙酮中并定容至 100 ml。
- 4.17 氯代除草剂标准贮备液: $\rho = 100 \text{ mg/L}$
可直接购买市售有证标准溶液。开启后的标准溶液在冷冻、避光条件下密封保存, 有效期 1 年。也可将氯代除草剂标准品置于盛有硅胶的干燥器中 48 h 后, 称量, 以丙酮 (4.7) 为溶剂配制。
- 4.18 氯代除草剂混合标准使用液: $\rho = 10.0 \text{ mg/L}$
移取 10.00 ml 氯代除草剂标准贮备液 (4.17) 于 100 ml 容量瓶中, 用丙酮 (4.7) 稀释并定容至标线。标准使用液于 4°C 冷藏、避光保存, 保质期两个月。使用时应恢复至室温, 并摇均。
- 4.19 固相萃取柱: 500 mg/6 ml, 填料为二乙烯苯和 N-乙烯基吡咯烷酮共聚物或同等柱效的萃取柱。
- 4.20 硅胶柱: 500 mg/6 ml, 填料为 $40 \mu\text{m} \sim 75 \mu\text{m}$ 层析硅胶。
- 4.21 氮气: 纯度 $\geq 99.999\%$ 。

5 仪器和设备

- 5.1 气相色谱仪: 具电子捕获检测器 (ECD)。
- 5.2 色谱柱: 石英毛细管柱, 长 30 m, 内径 0.25 mm, 膜厚 $0.25 \mu\text{m}$, 固定相为 5% 苯基-95% 甲基聚硅氧烷, 或其他等效色谱柱。
- 5.3 浓缩装置: 氮吹浓缩仪, 旋转蒸发仪或 K-D 浓缩器等性能相当的浓缩装置。

- 5.4 水浴锅。
- 5.5 固相萃取装置。
- 5.6 刻度浓缩瓶。
- 5.7 一般实验室常用仪器和设备。

6 样品

6.1 样品采集和保存

按照 HJ 91.1、HJ/T 91、HJ/T 164、HJ 442 和 GB 17378.3 要求进行样品采集。

样品采集后立即用盐酸溶液 (4.13) 调节 $\text{pH} \leq 2$, 4℃ 冷藏、避光保存, 7 d 内完成萃取, 萃取液在 30 d 内分析完毕。

6.2 试样的制备

6.2.1 水解

量取 500 ml 样品至分液漏斗中, 用氢氧化钠溶液 (4.12) 调节溶液 $\text{pH} \geq 12$, 静置 1 h。样品体积记作 V 。

注: 如果高浓度样品, 则减少取样量。对于只含有苯氧羧酸类除草剂的样品, 可不进行水解。

6.2.2 提取

6.2.2.1 液液萃取法

地表水、地下水等清洁样品可不净化直接萃取。对于基体复杂的样品, 应先对水解后的样品 (6.2.1) 进行净化。

净化: 向水解后的样品 (6.2.1) 中加入 30 ml 二氯甲烷 (4.6), 振荡放气后, 振荡萃取 15 min, 静置 15 min, 待两相分层后, 弃去下层有机相。再加入 30 ml 二氯甲烷重复萃取一次, 弃去下层有机相。

萃取: 用磷酸 (4.1) 调节水解后的样品 (6.2.1) 或净化后样品 $\text{pH} \leq 2$, 加入 10g 氯化钠 (4.4), 振摇使其溶解。加 30 ml 二氯甲烷 (4.6), 振荡放气后, 振荡萃取 15 min, 静置 15 min, 待两相分层后, 收集经无水硫酸钠脱水后的有机相于刻度浓缩瓶 (5.6) 中。再用 30 ml 二氯甲烷重复萃取两次。合并经无水硫酸钠脱水后的有机相, 用浓缩装置 (5.3) 浓缩至近干。用 5 ml 丙酮 (4.7) 溶解, 待衍生化。

6.2.2.2 固相萃取法

柱活化: 将固相萃取柱 (4.19) 放到固相萃取装置上 (5.5)。依次用 10 ml 二氯甲烷 (4.6)、10 ml 甲醇 (4.8) 以约 5 ml/min 速度通过固相萃取柱, 待填料将要暴露到空气之前, 向柱上加 20 ml 水, 待水剩约 2 ml 时, 关闭阀门。

富集: 用磷酸 (4.1) 调节水解后的样品 (6.2.1) $\text{pH} \leq 2$ 。使样品以 10 ml/min 的流速通过活化后的固相萃取柱, 样品完全富集后, 继续抽吸 10 min 或用氮气 (4.21) 吹扫, 使萃取柱干燥。然后加入 20 ml 甲醇 (4.8) 洗脱, 收集洗脱液至刻度浓缩瓶 (5.6)。用浓缩装置 (5.3)

浓缩至近干，用 5 ml 丙酮（4.7）溶解，待衍生化。

6.2.3 衍生化

在待衍生化的提取液（6.2.2.1 或 6.2.2.2）中加入 30 μ l 碳酸钾溶液（4.14），混匀后加入 200 μ l 五氟苯基溴溶液（4.16），加塞密闭后在 $60^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ 水浴条件下衍生化反应 3 h 以上。衍生后，用浓缩装置（5.3）将反应液浓缩至 0.5 ml，用甲苯-正己烷混合溶剂（4.10）定容至 2 ml。

6.2.4 衍生后净化

在硅胶柱（4.20）上方装填 0.5 g 无水硫酸钠（4.3）。用 5 ml 正己烷（4.5）润洗硅胶柱。将样品加入硅胶柱，用 10 ml 甲苯-正己烷混合溶剂（4.10）淋洗，弃去淋洗液。用 8 ml 正己烷-甲苯混合溶剂（4.11）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。

6.3 空白试样的制备

用实验用水代替样品，按照与试样的制备（6.2）相同的步骤进行实验室空白试样的制备。

7 分析步骤

7.1 色谱分析参考条件

进样口温度：250 $^{\circ}\text{C}$ ，不分流进样。

检测器：ECD。

检测器温度：300 $^{\circ}\text{C}$ 。

升温程序：初始温度 80 $^{\circ}\text{C}$ 保持 2 min，以 30 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升到 170 $^{\circ}\text{C}$ ，保持 5 min，再以 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升到 200 $^{\circ}\text{C}$ ，保持 2 min，再以 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升到 300 $^{\circ}\text{C}$ ，保持 5 min。

载气：氮气（4.2.1）；流量：1.0 ml/min。

尾吹气流量：30 ml/min。

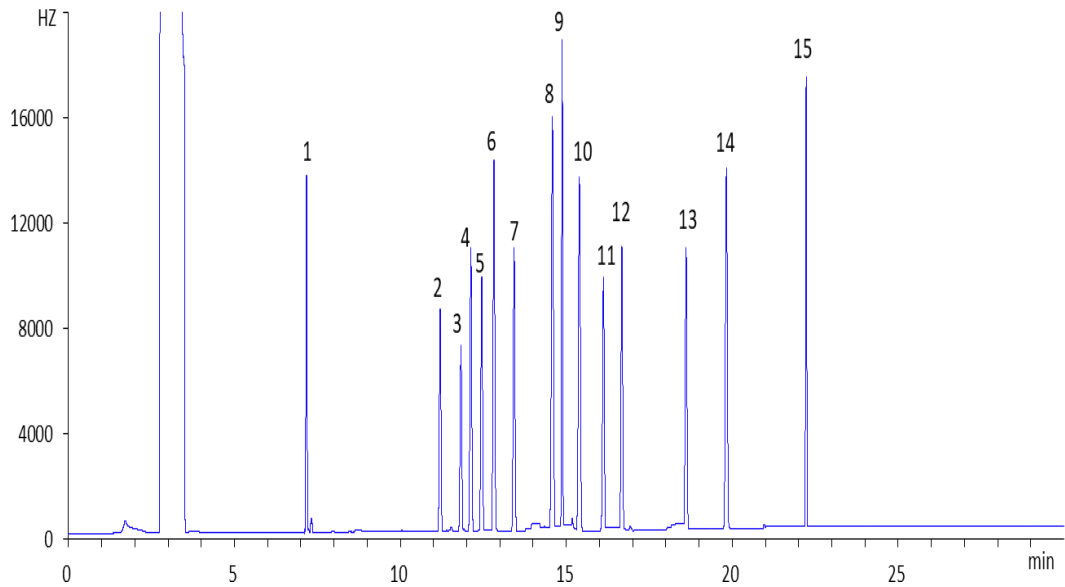
进样体积：1.0 μ l。

7.2 工作曲线的建立

分别取 20.0 μ l、50.0 μ l、100 μ l、500 μ l 和 1000 μ l 标准使用溶液（4.18）于刻度浓缩瓶（5.6）中，用丙酮稀释至 5 ml，配制各目标化合物含量为 0.50 μ g、1.00 μ g、2.50 μ g、5.00 μ g 和 10.0 μ g（此为参考含量）的标准系列。

按照与 6.2.3 和 6.2.4 相同的步骤进行衍生及净化处理，由低浓度到高浓度依次进样测定。以目标化合物含量为横坐标，对应的峰面积为纵坐标，建立工作曲线。

在本标准规定的色谱参考条件（7.1）下，15 种氯代除草剂标准气相色谱图见图 1。



1—2,2-二氯丙酸；2—3,5-二氯苯甲酸；3—2-(4-氯-2-甲基苯氧基)丙酸；4—3,6-二氯-2-甲氧基苯甲酸；5—2-甲基-4-氯苯氧乙酸；6—2,4-滴丙酸；7—2,4-二氯苯氧乙酸；8—2,4,5-三氯苯氧乙酸；9—五氯苯酚；10—2,4,5-涕丙酸；11—3-氨基-2,5-二氯苯甲酸；12—2,4-二氯苯氧丁酸；13—4-氨基-3,5,6-三氯吡啶羧酸；14—三氟羧草醚；15—四氯对苯二甲酸。

图1 15种氯代除草剂衍生物参考气相色谱图 ($\rho=1000 \mu\text{g/L}$)

7.3 试样测定

按照与工作曲线的建立(7.2)相同的条件进行试样(6.2.4)的测定。如果试验浓度超出工作曲线浓度范围,则将试样稀释至工作曲线浓度范围,并将稀释倍数记为 D 。

7.4 空白试验

按照与试样测定(7.3)相同的条件进行空白试样(6.3)的测定。

8 结果计算与表示

8.1 定性分析

根据标准色谱图各目标化合物的保留时间定性。必要时用气相色谱-质谱(GC-MS)进行定性确认。

8.2 结果计算

样品中目标化合物的质量浓度按照公式(1)算:

$$\rho_i = \frac{m_i}{V} \times D \quad (1)$$

式中: ρ_i ——样品中目标化合物 i 的质量浓度, $\mu\text{g/L}$;

m_i ——从工作曲线上得到的目标化合物 i 的含量, μg ;

V ——样品体积, L;

D ——稀释倍数。

8.3 结果表示

测定结果小数点后位数的保留与方法检出限保持一致, 最多保留三位有效数字。

9 精密度和准确度

9.1 精密度

9.1.1 液液萃取法

六家实验室对氯代除草剂浓度为 0.500 $\mu\text{g/L}$ 和 10.0 $\mu\text{g/L}$ 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 1.6%~9.5% 和 0.9%~7.8%; 实验室间相对标准偏差分别为 2.1%~5.8% 和 1.6%~4.5%; 重复性限分别为 0.02~0.08 $\mu\text{g/L}$ 和 0.14~0.74 $\mu\text{g/L}$; 再现性限分别为 0.04~0.14 $\mu\text{g/L}$ 和 0.54~1.3 $\mu\text{g/L}$ 。

六家实验室对氯代除草剂浓度为 0.500 $\mu\text{g/L}$ 和 10.0 $\mu\text{g/L}$ 的地表水加标样品进行了 6 次重复测定: 实验室内相对标准偏差分别为 2.0%~13% 和 2.0%~8.8%; 实验室间相对标准偏差分别为 1.6%~5.4% 和 1.2%~3.5%; 重复性限分别为 0.02~0.06 $\mu\text{g/L}$ 和 0.50~0.54 $\mu\text{g/L}$; 再现性限分别为 0.04~0.10 $\mu\text{g/L}$ 和 0.38~1.1 $\mu\text{g/L}$ 。

六家实验室对含氯代除草剂浓度为 1.00 $\mu\text{g/L}$ 和 18.0 $\mu\text{g/L}$ 的生活污水样品进行了 6 次重复测定: 实验室内相对标准偏差分别为 4.4%~18% 和 2.6%~10%; 实验室间相对标准偏差分别为 3.1%~7.7% 和 1.3%~5.3%; 重复性限分别为 0.02~0.10 $\mu\text{g/L}$ 和 0.28~1.0 $\mu\text{g/L}$; 再现性限分别为 0.12~0.24 $\mu\text{g/L}$ 和 0.82~2.8 $\mu\text{g/L}$ 。

六家实验室对含氯代除草剂浓度为 1.00 $\mu\text{g/L}$ 和 18.0 $\mu\text{g/L}$ 的统一工业废水加标样品进行了 6 次重复测定: 实验室内相对标准偏差分别为 3.8%~19% 和 2.7%~11%; 实验室间相对标准偏差分别为 3.5%~7.4% 和 1.2%~4.5%; 重复性限分别为 0.04~0.12 $\mu\text{g/L}$ 和 0.28~1.0 $\mu\text{g/L}$; 再现性限分别为 0.12~0.24 $\mu\text{g/L}$ 和 0.96~2.4 $\mu\text{g/L}$ 。

六家实验室对含氯代除草剂浓度为 1.00 $\mu\text{g/L}$ 和 18.0 $\mu\text{g/L}$ 的海水加标样品进行了 6 次重复测定: 实验室内相对标准偏差分别为 3.9%~15% 和 2.6%~11%; 实验室间相对标准偏差分别为 0.8%~5.6% 和 1.5%~4.0%; 重复性限分别为 0.04~0.10 $\mu\text{g/L}$ 和 0.32~1.1 $\mu\text{g/L}$; 再现性限分别为 0.08~0.16 $\mu\text{g/L}$ 和 1.0~2.2 $\mu\text{g/L}$ 。

9.1.2 固相萃取法

六家实验室对含氯代除草剂浓度为 0.500 $\mu\text{g/L}$ 和 10.0 $\mu\text{g/L}$ 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 2.5%~9.2% 和 0.8%~2.3%; 实验室间相对标准偏差分别为 14%~27% 和 1.8%~4.1%; 重复性限分别为 0.02~0.04 $\mu\text{g/L}$ 和 0.04~0.16 $\mu\text{g/L}$; 再现性限分别为 0.20~0.36 $\mu\text{g/L}$ 和 0.52~1.2 $\mu\text{g/L}$ 。

六家实验室对含氯代除草剂浓度为 0.500 $\mu\text{g/L}$ 和 10.0 $\mu\text{g/L}$ 的地表水加标样品进行了 6

次重复测定：实验室内相对标准偏差分别为 4.7%~19%和 2.4%~11%；实验室间相对标准偏差分别为 7.5%~16%和 2.9%~11%；重复性限分别为 0.02~0.06 $\mu\text{g/L}$ 和 0.20~0.70 $\mu\text{g/L}$ ；再现性限分别为 0.12~0.24 $\mu\text{g/L}$ 和 0.92~3.0 $\mu\text{g/L}$ 。

9.2 准确度

9.2.1 液液萃取法

六家实验室对含氯代除草剂的地表水样品进行了加标回收率测定，加标浓度分别为 0.500 $\mu\text{g/L}$ 和 10.0 $\mu\text{g/L}$ 。加标回收率分别为 72%~102%和 79%~102%，加标回收率最终值分别为 81% \pm 10%~89% \pm 10%和 86% \pm 9%~92% \pm 9%。

六家实验室对含氯代除草剂的生活污水、工业废水和海水样品进行了加标分析测定，加标浓度分别为 1.00 $\mu\text{g/L}$ 和 18.0 $\mu\text{g/L}$ 。加标回收率分别为 63%~92%和 78%~94%；加标回收率最终值分别为 67% \pm 18%~88% \pm 15%和 60% \pm 15%~94% \pm 10%。

9.2.2 固相萃取法

六家实验室对含氯代除草剂的地表水样品进行了加标分析测定，加标浓度分别为 0.500 $\mu\text{g/L}$ 和 10.0 $\mu\text{g/L}$ 。加标回收率分别为 79%~102%和 81%~102%，加标回收率最终值分别为 87% \pm 6%~93% \pm 9%和 87% \pm 4%~94% \pm 9%。

精密度和准确度结果详见附录 B。

10 质量保证和质量控制

10.1 空白试验

每批样品至少在与样品相同分析条件下测定 1 个空白样，空白测定值应低于检出限。

10.2 校准

使用至少 5 个浓度点制作工作曲线（不包括零浓度点）。工作曲线的线性回归系数应大于 0.995。否则应查找原因或重新绘制工作曲线。

每 20 个样品或每批次（少于 20 个样品/批），应进行中间浓度检验，中间浓度的测定值与该点的浓度值相对误差应在 \pm 20%以内，否则应建立新的工作曲线。

10.3 平行样

每批样品应进行 10%的平行样品测定，平行样品相对偏差在 30%以内。

10.4 基体加标

每批样品应至少做一个基体加标样品，回收率应在 60%~120%之间。

11 废物处理

实验中产生的废物应集中收集，并做好相应标识，委托有资质的单位进行处理。

附录 A
(规范性附录)
方法检出限与测定下限

表 A.1 给出了目标化合物的方法检出限和测定下限，取样量为 500 ml。

表 A.1 方法检出限与测定下限

单位：μg/L

序号	名称	CAS 号	简称	分子式	液液萃取		固相萃取	
					方法 检出限	测定 下限	方法 检出限	测定 下限
1	2,2-二氯丙酸	75-99-0	2,2-二氯丙酸	C ₃ H ₄ Cl ₂ O ₂	0.1	0.4	0.1	0.4
2	3,5-二氯苯甲酸	51-36-5	3,5-二氯苯甲酸	C ₇ H ₄ Cl ₂ O ₂	0.2	0.8	0.2	0.8
3	2-(4-氯-2-甲基苯氧基)丙酸	93-65-2	MCPPE	C ₁₀ H ₁₁ ClO ₃	0.2	0.8	0.2	0.8
4	3,6-二氯-2-甲氧基苯甲酸	1918-00-9	麦草畏	C ₈ H ₆ Cl ₂ O ₃	0.2	0.8	0.1	0.4
5	2-甲基-4-氯苯氧乙酸	94-74-6	MCPA	C ₉ H ₉ ClO ₃	0.1	0.4	0.1	0.4
6	2,4-滴丙酸	120-36-5	2,4-DP	C ₉ H ₈ Cl ₂ O	0.1	0.4	0.1	0.4
7	2,4-二氯苯氧乙酸	94-75-7	2,4-D	C ₈ H ₆ Cl ₂ O ₃	0.2	0.8	0.1	0.4
8	2,4,5-三氯苯氧乙酸	93-76-5	2,4,5,-T	C ₈ H ₅ Cl ₃ O ₃	0.1	0.4	0.2	0.8
9	五氯苯酚	87-86-5	PCP	C ₆ HCl ₅ O	0.2	0.8	0.2	0.8
10	2,4,5-涕丙酸	93-72-1	2,4,5,-TP	C ₉ H ₇ Cl ₃ O ₃	0.1	0.4	0.1	0.4
11	3-氨基-2,5-二氯苯甲酸	133-90-4	草灭畏	C ₇ H ₅ Cl ₂ NO ₂	0.1	0.4	0.2	0.8
12	2,4-二氯苯氧丁酸	94-82-6	2,4-DB	C ₁₀ H ₁₀ Cl ₂ O ₃	0.1	0.4	0.2	0.8
13	4-氨基-3,5,6-三氯吡啶羧酸	1918-02-1	毒莠定	C ₆ H ₃ Cl ₃ N ₂ O ₂	0.2	0.8	0.1	0.4
14	三氟羧草醚	50594-66-6	三氟羧草醚	C ₁₄ H ₇ ClF ₃ NO ₅	0.2	0.8	0.1	0.4
15	四氯对苯二甲酸	2136-79-0	氯酞酸	C ₈ H ₂ Cl ₄ O ₄	0.2	0.8	0.1	0.4

附录 B
(资料性附录)
方法精密度和准确度

表 B.1~表 B.9 分别给出了目标化合物的方法精密度和准确度。

表 B.1 空白加标样品的精密度 (液液萃取法)

序号	名称	样品浓度 ($\mu\text{g/L}$)	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	2,2-二氯丙酸	N.D.	0.500	0.5	1.6~7.7	4.1	0.1	0.1
			10.0	10.4	1.7~4.5	3.9	0.3	1.1
2	3,5-二氯苯甲酸	N.D.	0.500	0.5	2.2~8.9	3.3	0.1	0.1
			10.0	9.8	2.0~5.1	2.3	0.3	0.7
3	2-(4-氯-2-甲基苯氧基)丙酸	N.D.	0.500	0.5	1.6~4.2	3.9	0.1	0.1
			10.0	10.2	3.1~4.6	4.5	0.2	1.3
4	3,6-二氯-2-甲氧基苯甲酸	N.D.	0.500	0.4	2.2~7.2	4.1	0.1	0.1
			10.0	9.6	1.4~6.8	2.2	0.5	0.8
5	2-甲基-4-氯苯氧乙酸	N.D.	0.500	0.4	2.0~5.0	2.1	0.1	0.2
			10.0	9.7	0.9~6.9	1.6	0.6	0.7
6	2,4-滴丙酸	N.D.	0.500	0.4	2.1~5.6	4.1	0.1	0.1
			10.0	9.5	2.7~5.5	4.3	0.3	1.2
7	2,4-二氯苯氧乙酸	N.D.	0.500	0.5	2.1~5.9	4.2	0.1	0.1
			10.0	10.1	2.3~5.4	3.1	0.3	1.0
8	2,4,5-三氯苯氧乙酸	N.D.	0.500	0.5	2.1~12	3.4	0.1	0.1
			10.0	9.8	1.0~4.4	1.8	0.4	0.6
9	五氯苯酚	N.D.	0.500	0.5	2.3~7.5	2.1	0.1	0.1
			10.0	10.8	0.9~7.8	1.8	0.8	0.9
10	2,4,5-涕丙酸	N.D.	0.500	0.4	3.0~9.5	4.8	0.1	0.1
			10.0	10.1	1.0~6.9	2.4	0.6	0.9
11	3-氨基-2,5-二氯苯甲酸	N.D.	0.500	0.4	1.8~6.9	4.6	0.1	0.1
			10.0	9.6	1.7~3.1	3.3	0.2	0.9
12	2,4-二氯苯氧丁酸	N.D.	0.500	0.4	1.7~5.0	5.8	0.1	0.1
			10.0	9.8	0.9~2.8	1.9	0.2	0.6
13	4-氨基-3,5,6-三氯吡啶羧酸	N.D.	0.500	0.5	3.0~4.1	4.7	0.1	0.1
			10.0	10.3	1.8~3.1	2.9	0.2	0.9
14	三氟羧草醚	N.D.	0.500	0.6	2.5~4.4	3.2	0.1	0.1
			10.0	12.1	1.0~3.7	2.1	0.3	0.8
15	四氯对苯二甲酸	N.D.	0.500	0.6	1.7~3.1	2.4	0.1	0.1
			10.0	12.4	1.3~3.9	2.5	0.4	0.9

表 B.2 地表水样品的精密度（液液萃取法）

序号	名称	样品浓度 ($\mu\text{g/L}$)	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	2,2-二氯丙酸	N.D.	0.500	0.4	4.5~12	1.6	0.1	0.1
			10.0	9.7	5.1~6.5	3.5	0.2	1.0
2	3,5-二氯苯甲酸	N.D.	0.500	0.5	2.1~11	5.4	0.1	0.1
			10.0	10.1	2.0~6.7	3.5	0.5	1.1
3	2-(4-氯-2-甲基 苯氧基) 丙酸	N.D.	0.500	0.4	4.9~11	2.1	0.1	0.1
			10.0	10.1	3.7~8.8	2.0	0.6	0.8
4	3,6-二氯-2-甲 氧基苯甲酸	N.D.	0.500	0.4	8.5~11	2.1	0.1	0.1
			10.0	9.8	3.8~7.1	2.1	0.4	0.7
5	2-甲基-4-氯苯 氧乙酸	N.D.~ 0.2	0.500	0.4	7.5~13	3.0	0.1	0.1
			10.0	10.1	3.6~7.9	2.8	0.4	0.9
6	2,4-滴丙酸	N.D.~ 0.5	0.500	0.4	7.4~12	3.4	0.1	0.1
			10.0	10.1	4.9~6.6	1.2	0.2	0.4
7	2,4-二氯苯氧 乙酸	N.D.	0.500	0.4	3.1~12	3.9	0.1	0.1
			10.0	9.8	4.4~8.3	2.4	0.4	0.8
8	2,4,5-三氯苯氧 乙酸	N.D.	0.500	0.4	4.9~13	4.1	0.1	0.1
			10.0	9.9	3.8~6.3	2.8	0.3	0.8
9	五氯苯酚	N.D.~ 0.6	0.500	0.4	7.2~9.9	3.1	0.1	0.1
			10.0	9.9	3.7~7.8	3.2	0.4	1.0
10	2,4,5-涕丙酸	N.D.	0.500	0.4	5.3~12	5.1	0.1	0.1
			10.0	9.8	5.3~7.5	2.6	0.3	0.8
11	3-氨基-2,5-二 氯苯甲酸	N.D.	0.500	0.5	2.0~12	3.2	0.1	0.1
			10.0	10.1	3.9~8.5	1.8	0.5	0.7
12	2,4-二氯苯氧 丁酸	N.D.	0.500	0.5	4.0~9.6	4.0	0.1	0.1
			10.0	9.8	5.9~8.2	2.6	0.3	0.8
13	4-氨基-3,5,6- 三氯吡啶羧酸	N.D.	0.500	0.4	6.0~11	3.3	0.1	0.1
			10.0	10.1	3.8~6.6	1.9	0.3	0.6
14	三氟羧草醚	N.D.	0.500	0.4	6.0~13	3.4	0.1	0.1
			10.0	9.9	5.1~7.8	2.7	0.4	0.8
15	四氯对苯二甲 酸	N.D.	0.500	0.5	4.7~11	3.2	0.1	0.1
			10.0	10.2	3.2~7.9	2.1	0.5	0.8

表 B.3 生活污水样品的精密度（液液萃取法）

序号	名称	样品浓度 ($\mu\text{g/L}$)	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	2,2-二氯丙酸	N.D.	1.00	1.0	6.1~15	7.7	0.1	0.3
			18.0	17.8	5.4~9.6	2.7	0.8	1.5
2	3,5-二氯苯甲酸	N.D.	1.00	0.9	8.8~14	3.9	0.1	0.2
			18.0	18.0	4.0~7.8	2.7	0.6	1.4
3	2-(4-氯-2-甲基 苯氧基) 丙酸	N.D.	1.00	0.9	9.6~14	5.8	0.1	0.2
			18.0	17.8	4.2~8.3	2.1	0.9	1.3
4	3,6-二氯-2-甲 氧基苯甲酸	N.D.	1.00	0.9	6.6~15	6.6	0.1	0.2
			18.0	18.2	6.4~8.1	1.6	0.3	0.9
5	2-甲基-4-氯苯 氧乙酸	N.D.	1.00	1.0	9.2~15	4.9	0.1	0.2
			18.0	17.9	3.7~8.5	4.3	0.8	2.2
6	2,4-滴丙酸	N.D.	1.00	0.9	11~15	4.0	0.1	0.2
			18.0	18.2	6.8~10	1.3	0.6	0.9
7	2,4-二氯苯氧 乙酸	N.D.	1.00	0.9	10~17	4.4	0.1	0.2
			18.0	17.8	3.3~8.2	5.3	0.8	2.8
8	2,4,5-三氯苯氧 乙酸	N.D.	1.00	0.9	4.4~14	3.1	0.1	0.2
			18.0	18.2	5.4~9.5	2.5	0.9	1.5
9	五氯苯酚	N.D.~ 0.4	1.00	0.9	7.7~15	4.3	0.1	0.2
			18.0	17.6	4.9~9.1	4.2	0.7	2.2
10	2,4,5-涕丙酸	N.D.	1.00	0.9	9.1~18	4.6	0.1	0.2
			18.0	17.7	5.4~9.3	2.6	0.8	1.5
11	3-氨基-2,5-二 氯苯甲酸	N.D.	1.00	1.0	6.5~14	4.6	0.1	0.2
			18.0	17.9	5.0~8.5	3.3	0.6	1.7
12	2,4-二氯苯氧 丁酸	N.D.	1.00	1.0	5.5~15	5.2	0.1	0.2
			18.0	17.9	4.3~8.2	2.7	0.7	1.5
13	4-氨基-3,5,6- 三氯吡啶羧酸	N.D.	1.00	0.9	8.0~14	3.8	0.1	0.2
			18.0	17.7	2.6~7.4	2.4	0.9	1.4
14	三氟羧草醚	N.D.	1.00	0.9	4.5~15	4.1	0.1	0.2
			18.0	18.3	3.5~9.4	2.4	0.9	1.5
15	四氯对苯二甲 酸	N.D.	1.00	1.0	6.2~15	5.0	0.1	0.2
			18.0	18.2	2.9~8.7	2.9	1.0	1.8

表 B.4 工业废水样品的精密度（液液萃取法）

序号	名称	样品浓度 ($\mu\text{g/L}$)	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	2,2-二氯丙酸	N.D.	1.00	0.9	8.0~14	5.4	0.1	0.2
			18.0	17.7	6.3~8.9	2.2	0.5	1.2
2	3,5-二氯苯甲酸	N.D.	1.00	0.9	5.4~17	6.2	0.2	0.2
			18.0	18.4	2.7~8.2	4.0	1.0	2.2
3	2-(4-氯-2-甲基 苯氧基) 丙酸	N.D.	1.00	0.9	4.3~14	4.3	0.1	0.2
			18.0	17.6	5.1~8.4	2.6	0.6	1.4
4	3,6-二氯-2-甲 氧基苯甲酸	N.D.	1.00	1.0	10~16	3.9	0.1	0.2
			18.0	18.1	4.4~8.6	1.9	0.7	1.2
5	2-甲基-4-氯苯 氧乙酸	N.D.	1.00	1.0	5.6~19	7.4	0.2	0.3
			18.0	18.3	4.9~11	2.7	0.9	1.6
6	2,4-滴丙酸	N.D.	1.00	1.0	9.4~15	7.3	0.1	0.3
			18.0	17.9	3.9~7.8	2.1	0.7	1.2
7	2,4-二氯苯氧 乙酸	N.D.	1.00	0.9	9.2~15	5.6	0.1	0.2
			18.0	17.8	6.1~8.9	2.3	0.5	1.2
8	2,4,5-三氯苯氧 乙酸	N.D.	1.00	1.0	8.4~13	6.1	0.1	0.2
			18.0	17.7	5.7~8.9	2.5	0.7	1.4
9	五氯苯酚	N.D.	1.00	1.0	6.1~13	4.4	0.1	0.2
			18.0	17.9	7.6~9.5	2.2	0.3	1.2
10	2,4,5-涕丙酸	N.D.	1.00	1.0	3.8~16	6.0	0.1	0.2
			18.0	17.9	5.4~9.8	3.9	0.8	2.0
11	3-氨基-2,5-二 氯苯甲酸	N.D.	1.00	0.9	8.4~16	3.5	0.1	0.2
			18.0	18.3	5.5~9.4	4.5	0.8	2.4
12	2,4-二氯苯氧 丁酸	N.D.	1.00	1.0	6.7~14	5.6	0.1	0.2
			18.0	18.0	5.3~9.9	1.4	0.7	1.0
13	4-氨基-3,5,6- 三氯吡啶羧酸	N.D.	1.00	0.9	6.8~17	4.0	0.1	0.2
			18.0	17.9	5.8~10	1.2	0.8	1.0
14	三氟羧草醚	N.D.	1.00	0.9	6.8~14	3.9	0.1	0.2
			18.0	18.3	6.1~9.8	2.9	0.8	1.6
15	四氯对苯二甲 酸	N.D.	1.00	1.0	6.4~14	3.8	0.1	0.2
			18.0	18.1	3.2~8.9	3.0	1.0	1.8

表 B.5 海水样品的精密度 (液液萃取法)

序号	名称	样品浓度 ($\mu\text{g/L}$)	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	2,2-二氯丙酸	N.D.	1.00	1.0	6.3~11	3.7	0.1	0.2
			18.0	18.3	5.6~8.4	2.4	0.6	1.3
2	3,5-二氯苯甲酸	N.D.	1.00	0.9	5.8~15	3.5	0.1	0.2
			18.0	17.6	5.7~9.9	2.7	0.8	1.5
3	2-(4-氯-2-甲基 苯氧基) 丙酸	N.D.	1.00	0.9	9.4~12	5.6	0.1	0.2
			18.0	18.0	6.3~7.7	3.1	0.4	1.6
4	3,6-二氯-2-甲 氧基苯甲酸	N.D.	1.00	1.0	8.0~13	4.8	0.1	0.2
			18.0	17.9	3.4~10	1.7	1.1	1.3
5	2-甲基-4-氯苯 氧乙酸	N.D.	1.00	0.9	6.5~15	0.8	0.1	0.2
			18.0	18.0	5.0~10	4.0	0.8	2.2
6	2,4-滴丙酸	N.D.	1.00	1.0	5.9~13	3.8	0.1	0.2
			18.0	17.6	5.9~8.4	2.8	0.5	1.4
7	2,4-二氯苯氧 乙酸	N.D.	1.00	0.9	6.3~12	4.5	0.1	0.2
			18.0	17.5	2.7~8.7	3.3	1.0	1.8
8	2,4,5-三氯苯氧 乙酸	N.D.	1.00	0.9	5.2~11	5.2	0.1	0.2
			18.0	18.1	3.6~7.9	2.7	0.7	1.5
9	五氯苯酚	N.D.	1.00	0.9	5.3~12	2.1	0.1	0.1
			18.0	18.3	5.1~9.9	3.5	0.8	1.9
10	2,4,5-涕丙酸	N.D.	1.00	0.9	6.9~15	2.2	0.1	0.1
			18.0	17.8	5.4~11	2.1	0.9	1.3
11	3-氨基-2,5-二 氯苯甲酸	N.D.	1.00	0.9	3.9~14	4.1	0.1	0.2
			18.0	17.9	5.2~9.8	1.5	0.9	1.0
12	2,4-二氯苯氧 丁酸	N.D.	1.00	1.0	8.0~15	3.9	0.1	0.2
			18.0	17.9	7.1~10	2.7	0.7	1.5
13	4-氨基-3,5,6- 三氯吡啶羧酸	N.D.	1.00	0.9	6.1~11	4.2	0.1	0.2
			18.0	18.3	4.1~9.0	4.0	0.8	2.2
14	三氟羧草醚	N.D.	1.00	0.9	7.5~13	3.7	0.1	0.2
			18.0	17.9	5.6~10	3.5	0.8	1.9
15	四氯对苯二甲 酸	N.D.	1.00	0.9	4.1~11	5.4	0.1	0.2
			18.0	17.7	4.8~10	2.8	1.0	1.6

表 B. 6 空白加标样品的精密度（固相萃取法）

序号	名称	样品浓度 ($\mu\text{g/L}$)	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	2,2-二氯丙酸	N.D.	0.500	0.4	5.7~9.2	17	0.1	0.3
			10.0	10.6	1.2~1.7	3.8	0.1	1.1
2	3,5-二氯苯甲酸	N.D.	0.500	0.5	5.9~7.4	17	0.1	0.3
			10.0	10.4	0.8~2.3	2.4	0.2	0.7
3	2-(4-氯-2-甲基 苯氧基) 丙酸	N.D.	0.500	0.4	4.5~7.1	20	0.1	0.3
			10.0	10.5	1.0~2.1	2.0	0.1	0.6
4	3,6-二氯-2-甲 氧基苯甲酸	N.D.	0.500	0.5	3.1~8.4	18	0.1	0.3
			10.0	10.7	1.1~1.9	2.3	0.1	0.7
5	2-甲基-4-氯苯 氧乙酸	N.D.	0.500	0.4	2.5~8.7	16	0.1	0.2
			10.0	10.4	1.2~2.3	3.6	0.2	1.1
6	2,4-滴丙酸	N.D.	0.500	0.4	3.0~7.6	19	0.1	0.3
			10.0	10.4	0.9~2.1	2.2	0.1	0.7
7	2,4-二氯苯氧 乙酸	N.D.	0.500	0.5	3.5~6.7	19	0.1	0.3
			10.0	10.4	1.1~1.9	4.1	0.1	1.2
8	2,4,5-三氯苯氧 乙酸	N.D.	0.500	0.5	3.9~7.0	19	0.1	0.3
			10.0	10.6	1.1~1.9	2.0	0.1	0.6
9	五氯苯酚	N.D.	0.500	0.5	3.5~9.0	17	0.1	0.3
			10.0	10.3	1.3~2.3	2.0	0.1	0.6
10	2,4,5-涕丙酸	N.D.	0.500	0.4	4.3~7.5	14	0.1	0.2
			10.0	10.6	1.1~1.9	3.4	0.1	1.0
11	3-氨基-2,5-二 氯苯甲酸	N.D.	0.500	0.5	5.4~7.8	14	0.1	0.3
			10.0	10.4	1.0~1.5	1.8	0.1	0.6
12	2,4-二氯苯氧 丁酸	N.D.	0.500	0.4	3.7~7.3	21	0.1	0.3
			10.0	10.5	1.1~2.0	2.9	0.1	0.9
13	4-氨基-3,5,6- 三氯吡啶羧酸	N.D.	0.500	0.4	3.8~8.0	20	0.1	0.3
			10.0	10.4	1.0~2.0	2.3	0.1	0.7
14	三氟羧草醚	N.D.	0.500	0.4	5.3~8.5	27	0.1	0.4
			10.0	10.3	1.0~2.0	2.0	0.1	0.6
15	四氯对苯二甲 酸	N.D.	0.500	0.5	3.8~8.9	14	0.1	0.2
			10.0	10.7	0.9~2.3	2.6	0.2	0.8

表 B.7 地表水样品的精密度（固相萃取法）

序号	名称	样品浓度(μg/L)	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	2,2-二氯丙酸	N.D.	0.500	0.5	8.6~18	16	0.1	0.3
			10.0	10.3	5.5~9.3	2.9	0.5	1.0
2	3,5-二氯苯甲酸	N.D.	0.500	0.5	4.7~13	12	0.1	0.2
			10.0	9.1	6.4~10	7.2	0.3	1.9
3	2-(4-氯-2-甲基苯氧基)丙酸	N.D.	0.500	0.4	8.9~15	8.6	0.1	0.2
			10.0	9.8	3.0~9.6	6.9	0.6	2.0
4	3,6-二氯-2-甲氧基苯甲酸	N.D.	0.500	0.5	8.1~19	12	0.1	0.2
			10.0	9.6	4.2~8.9	4.5	0.4	1.3
5	2-甲基-4-氯苯氧乙酸	N.D.~0.2	0.500	0.4	5.7~15	14	0.1	0.2
			10.0	9.9	4.4~8.0	6.2	0.3	1.8
6	2,4-滴丙酸	N.D.~0.5	0.500	0.4	11~17	9.6	0.1	0.2
			10.0	9.9	4.9~8.9	7.0	0.4	2.0
7	2,4-二氯苯氧乙酸	N.D.	0.500	0.4	5.4~15	13	0.1	0.2
			10.0	10.5	5.5~7.9	4.3	0.3	1.3
8	2,4,5-三氯苯氧乙酸	N.D.	0.500	0.5	9.1~17	7.5	0.1	0.2
			10.0	10.2	2.4~10	5.1	0.6	1.5
9	五氯苯酚	N.D.~0.6	0.500	0.5	6.8~15	15	0.1	0.3
			10.0	10.2	5.7~10	4.8	0.4	1.4
10	2,4,5-涕丙酸	N.D.	0.500	0.5	6.4~14	12	0.1	0.2
			10.0	10.1	4.4~10	5.7	0.5	1.7
11	3-氨基-2,5-二氯苯甲酸	N.D.	0.500	0.4	8.4~14	10	0.1	0.2
			10.0	9.9	6.5~8.3	6.4	0.3	1.8
12	2,4-二氯苯氧丁酸	N.D.	0.500	0.5	7.8~13	8.2	0.1	0.2
			10.0	10.3	2.6~8.4	9.1	0.6	2.6
13	4-氨基-3,5,6-三氯吡啶羧酸	N.D.	0.500	0.4	7.4~15	14	0.1	0.2
			10.0	9.9	2.8~8.7	5.7	0.7	1.7
14	三氟羧草醚	N.D.	0.500	0.4	7.3~17	12	0.1	0.2
			10.0	10.3	4.9~7.9	11	0.2	3.0
15	四氯对苯二甲酸	N.D.	0.500	0.4	7.1~17	16	0.1	0.3
			10.0	9.6	2.7~11	7.5	0.7	2.2

表 B.8 地表水样品的准确度

序号	试样名称	样品浓度 ($\mu\text{g/L}$)	加标浓度 ($\mu\text{g/L}$)	液液萃取		固相萃取	
				加标回收率 (%)	加标回收率 最终值 (%)	加标回收率 (%)	加标回收率 最终值 (%)
1	2,2-二氯丙酸	N.D.	0.500	78.3~97.6	84.8 \pm 14.1	84.1~98.2	89.3 \pm 10
			10.0	85.9~100	91.9 \pm 9.2	83.8~89.4	86.7 \pm 4.3
2	3,5-二氯苯甲酸	N.D.	0.500	81.1~94.3	88.9 \pm 9.9	86.5~97.9	91.0 \pm 8.3
			10.0	79.2~95.0	86.8 \pm 11.3	86.1~93.8	89.4 \pm 6.1
3	2-(4-氯-2-甲基苯氧基)丙酸	N.D.	0.500	77.5~86.1	81.8 \pm 7.3	87.3~93.0	90.5 \pm 4.4
			10.0	78.7~90.4	85.8 \pm 9.4	80.6~92.7	88.7 \pm 9.1
4	3,6-二氯-2-甲氧基苯甲酸	N.D.	0.500	77.0~88.1	82.4 \pm 8.8	86.8~96.6	92.5 \pm 8.5
			10.0	85.8~93.9	89.7 \pm 5.7	83.3~91.5	87.6 \pm 6.8
5	2-甲基-4-氯苯氧乙酸	N.D.~0.2	0.500	76.2~91.8	85.3 \pm 12.1	78.6~97.7	89 \pm 14.1
			10.0	82.8~94.7	89.1 \pm 10.3	84.0~92.8	89.1 \pm 7.3
6	2,4-滴丙酸	N.D.~0.5	0.500	74.5~89.8	81.7 \pm 11.0	84.7~94.6	90.0 \pm 6.6
			10.0	83.4~90.1	86.6 \pm 4.9	86.3~92.1	89.7 \pm 4.1
7	2,4-二氯苯氧乙酸	N.D.	0.500	76.0~91.8	84.7 \pm 13.3	81.9~90.9	87.2 \pm 6.6
			10.0	87.3~93.5	90.8 \pm 4.4	87.6~94.5	90.8 \pm 5.7
8	2,4,5-三氯苯氧乙酸	N.D.	0.500	72.3~93.6	86.6 \pm 16.9	84.5~95.6	89.6 \pm 9.5
			10.0	82.7~102	89.1 \pm 14.3	82.9~99.8	89.1 \pm 12.8
9	五氯苯酚	N.D.~0.6	0.500	78.8~102	87.3 \pm 16.6	86.5~94.3	91.2 \pm 6.4
			10.0	84.2~95.3	90.6 \pm 9.4	85.6~92.5	89.3 \pm 5.4
10	2,4,5-涕丙酸	N.D.	0.500	75.6~99.9	86.3 \pm 17.2	81.0~102	90.5 \pm 15.9
			10.0	85.8~93.5	88.5 \pm 6.3	83.2~99.2	92.5 \pm 14.4
11	3-氨基-2,5-二氯苯甲酸	N.D.	0.500	75.4~86.3	81.9 \pm 9.1	85.4~95.1	90.1 \pm 7.9
			10.0	85.1~94.7	89.4 \pm 6.7	85.9~102	92.5 \pm 10.6
12	2,4-二氯苯氧丁酸	N.D.	0.500	78.5~89.9	86.5 \pm 8.4	86.9~97.3	90.7 \pm 8.2
			10.0	81.8~91.4	87.8 \pm 6.5	85.0~95.7	91.4 \pm 7.8
13	4-氨基-3,5,6-三氯吡啶羧酸	N.D.	0.500	75.0~88.4	80.5 \pm 10	85.8~94.4	89.6 \pm 6.3
			10.0	85.8~98.0	91.0 \pm 9.7	84.5~96.5	89.2 \pm 8.1
14	三氟羧草醚	N.D.	0.500	75.2~94.6	85.5 \pm 13.4	86.4~102	90.4 \pm 11.7
			10.0	85.1~95.5	91.2 \pm 7.4	89.1~99.5	94.2 \pm 8.5
15	四氯对苯二甲酸	N.D.	0.500	77.8~89.0	83.8 \pm 8.1	85.9~92.4	89.6 \pm 4.9
			10.0	83.9~94.2	89.7 \pm 7.7	82.5~101	91.4 \pm 13.5

表 B.9 污水和海水样品的准确度（液液萃取法）

序号	试样名称	样品类型	样品浓度 ($\mu\text{g/L}$)	加标浓度 ($\mu\text{g/L}$)	加标回收率 (%)	加标回收率最 终值 (%)
1	2,2-二氯丙酸	生活污水	N.D.	1.00	78.6~92.1	85.1 \pm 8.8
				18.0	82.2~95.4	89.8 \pm 9.4
		工业废水	N.D.	1.00	59.0~86.3	71.0 \pm 21.5
				18.0	64.1~76.1	70.4 \pm 10.0
		海水	N.D.	1.00	75.6~87.5	83.3 \pm 9.0
				18.0	80.9~91.6	87.6 \pm 8.3
2	3,5-二氯苯甲酸	生活污水	N.D.	1.00	77.0~87.8	82.5 \pm 9.2
				18.0	87.6~95.6	91.8 \pm 6.1
		工业废水	N.D.	1.00	70.3~81.3	75.4 \pm 7.4
				18.0	67.6~83.6	74.1 \pm 13.4
		海水	N.D.	1.00	78.5~94.1	84.1 \pm 12.6
				18.0	82.8~98.3	88.4 \pm 12.7
3	2-(4-氯-2-甲基苯氧基)丙酸	生活污水	N.D.	1.00	70.2~98.5	83.1 \pm 20.3
				18.0	79.2~90.1	85.3 \pm 9.1
		工业废水	N.D.	1.00	62.3~89.3	71.2 \pm 21.9
				18.0	63.6~93.6	78.3 \pm 22.4
		海水	N.D.	1.00	79.5~97.4	84.6 \pm 13.6
				18.0	84.2~103	91.1 \pm 14.6
4	3,6-二氯-2-甲氧基苯甲酸	生活污水	N.D.	1.00	75.3~89.4	83.2 \pm 9.7
				18.0	81.2~99.0	89.9 \pm 13.8
		工业废水	N.D.	1.00	62.3~88.7	76.1 \pm 20.8
				18.0	64.7~92.9	77.8 \pm 21.7
		海水	N.D.	1.00	75.2~99.4	89.9 \pm 16.1
				18.0	86.7~96.9	91.8 \pm 8.0
5	2-甲基-4-氯苯氧乙酸	生活污水	N.D.	1.00	81.1~88.9	85.0 \pm 7.9
				18.0	88.1~95.9	92.2 \pm 6.6
		工业废水	N.D.	1.00	57.3~82.0	71.1 \pm 16.7
				18.0	57.4~91.5	72.1 \pm 27.4
		海水	N.D.	1.00	79.0~93.0	85.2 \pm 9.4
				18.0	88.6~103	94.4 \pm 10.0

续表

序号	试样名称	样品类型	样品浓度 ($\mu\text{g/L}$)	加标浓度 ($\mu\text{g/L}$)	加标回收率 (%)	加标回收率最 终值 (%)
6	2,4-滴丙酸	生活污水	N.D.	1.00	79.9~90.0	85.6 \pm 8.9
				18.0	82.9~94.7	89.8 \pm 8.0
		工业废水	N.D.	1.00	65.3~90.3	78.2 \pm 20.0
				18.0	67.9~96.0	80.0 \pm 22.4
		海水	N.D.	1.00	78.9~97.4	87.1 \pm 12.8
				18.0	85.1~97.1	90.6 \pm 9.9
7	2,4-二氯苯氧乙酸	生活污水	N.D.	1.00	75.4~87.9	81.9 \pm 8.5
				18.0	83.0~96.7	90.4 \pm 10.0
		工业废水	N.D.	1.00	56.0~85.3	71.7 \pm 21.9
				18.0	62.0~87.3	77.1 \pm 21.8
		海水	N.D.	1.00	77.9~95.5	87.9 \pm 13.8
				18.0	86.3~90.1	88.0 \pm 3.5
8	2,4,5-三氯苯氧乙酸	生活污水	N.D.	1.00	72.9~90.8	83.8 \pm 14.6
				18.0	85.5~93.1	89.2 \pm 6.4
		工业废水	N.D.	1.00	59.7~83.0	70.4 \pm 22.1
				18.0	64.5~90.3	72.2 \pm 19.5
		海水	N.D.	1.00	79.8~91.4	84.6 \pm 8.5
				18.0	78.2~96.9	87.7 \pm 13.1
9	五氯苯酚	生活污水	N.D.~0.4	1.00	74.9~92.3	85.7 \pm 13.8
				18.0	84.8~97.5	91.3 \pm 9.6
		工业废水	N.D.	1.00	57.3~92.0	75.3 \pm 28.7
				18.0	80.7~93.7	86.4 \pm 9.0
		海水	N.D.	1.00	74.8~89.8	83.3 \pm 11.1
				18.0	80.1~92.8	86.9 \pm 10.2
10	2,4,5-涕丙酸	生活污水	N.D.	1.00	86.4~93.4	90.8 \pm 4.8
				18.0	81.7~94.6	89.2 \pm 9.3
		工业废水	N.D.	1.00	65.0~95.3	77.3 \pm 21.1
				18.0	55.6~97.4	72.9 \pm 28.9
		海水	N.D.	1.00	68.4~85.2	78.9 \pm 12.5
				18.0	82.6~90.3	85.7 \pm 6.1

续表

序号	试样名称	样品类型	样品浓度 ($\mu\text{g/L}$)	加标浓度 ($\mu\text{g/L}$)	加标回收率 (%)	加标回收率最 终值 (%)
11	3-氨基-2,5-二氯苯 甲酸	生活污水	N.D.	1.00	76.4~92.4	86.1 \pm 11.7
				18.0	84.9~99.0	90.3 \pm 11.0
		工业废水	N.D.	1.00	69.3~82.0	75.3 \pm 9.8
				18.0	58.8~79.6	70.4 \pm 15.7
		海水	N.D.	1.00	80.1~88.3	84.6 \pm 6.8
				18.0	84.1~96.2	89.9 \pm 10.4
12	2,4-二氯苯氧丁酸	生活污水	N.D.	1.00	79.6~93.0	84.8 \pm 9.2
				18.0	83.1~97.5	88.6 \pm 11.1
		工业废水	N.D.	1.00	57.0~93.7	84.6 \pm 28.0
				18.0	71.1~104	82.6 \pm 25.0
		海水	N.D.	1.00	76.3~97.2	87.6 \pm 13.4
				18.0	87.4~97.2	89.9 \pm 7.7
13	4-氨基-3,5,6-三氯吡 啶羧酸	生活污水	N.D.	1.00	82.7~89.7	84.8 \pm 5.3
				18.0	81.9~97.0	86.7 \pm 10.9
		工业废水	N.D.	1.00	56.0~93.0	68.5 \pm 26.4
				18.0	61.2~92.1	72.9 \pm 24.3
		海水	N.D.	1.00	74.5~92.1	82.9 \pm 13.3
				18.0	81.6~95.5	89.7 \pm 12.6
14	三氟羧草醚	生活污水	N.D.	1.00	77.0~89.6	83.0 \pm 8.8
				18.0	82.1~90.3	87.6 \pm 6.1
		工业废水	N.D.	1.00	57.0~89.0	72.0 \pm 25.5
				18.0	79.8~100	88.1 \pm 15.4
		海水	N.D.	1.00	77.9~100	86.3 \pm 15.7
				18.0	84.1~91.4	89.4 \pm 5.3
15	四氯对苯二甲酸	生活污水	N.D.	1.00	77.0~95.5	86.8 \pm 14.3
				18.0	76.2~94.8	88.6 \pm 13.6
		工业废水	N.D.	1.00	57.3~98.0	76.3 \pm 31.0
				18.0	64.2~103	78.3 \pm 26.5
		海水	N.D.	1.00	76.0~94.9	84.0 \pm 13.0
				18.0	84.8~94.7	90.8 \pm 7.0