

附件 3

《水质 烷基酚类的测定 固相萃取/液相色谱法  
(征求意见稿)》  
编制说明

《水质 烷基酚类的测定 固相萃取/液相色谱法》

标准编制组

二〇一八年十二月

项目名称：水质 烷基酚类的测定 固相萃取/液相色谱法

项目统一编号：2015-10

项目承担单位：北京市环境保护监测中心

编制组主要成员：赵红帅、刘保献、沈秀娥、张大伟、常淼、舒小平、  
郑海涛、赵起越、张琳、董瑞

标准所技术管理负责人：魏玉霞

环境监测司项目负责人：曹勤

# 目 录

1	项目背景.....	1
1.1	任务来源.....	1
1.2	工作过程.....	1
2	标准制修订的必要性分析.....	3
2.1	被测对象的环境危害.....	3
2.2	相关环保标准和环境工作的需要.....	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标准分析方法研究.....	9
3.2	国内外相关分析方法发展趋势.....	9
3.3	上述方法与本标准的关系.....	12
3.4	目标化合物的确定.....	12
4	标准制修订的基本原则和技术路线.....	15
4.1	标准制修订基本原则.....	15
4.2	标准制修订的技术路线.....	15
4.2.1	标准的技术方案.....	15
4.2.2	标准的应用前景.....	16
4.2.3	技术路线.....	16
5	方法研究报告.....	18
5.1	方法研究的目标.....	18
5.2	方法适用范围.....	18
5.2.1	方法拟达到的性能指标.....	18
5.3	方法原理.....	18
5.4	试剂和材料.....	18
5.5	仪器和设备.....	19
5.6	样品.....	19
5.7	分析步骤.....	32
5.8	结果计算.....	41
5.9	质量保证和质量控制.....	42
5.10	主要指标实验室分析结果.....	42
6	方法验证.....	54
6.1	方法验证方案.....	55
6.2	方法验证过程.....	56
6.3	方法验证结论.....	56
7	与开题报告的差异说明.....	57
8	标准实施建议.....	57
9	参考文献.....	57
附一	方法验证报告.....	61

# 《水质 烷基酚类的测定 固相萃取/液相色谱法》

## 编制说明

### 1 项目背景

#### 1.1 任务来源

根据中华人民共和国环境保护部《关于开展 2015 年度国家环境保护标准项目实施工作的通知》（环办函〔2015〕329 号），按照《国家环境保护标准制修订工作管理办法》（国环规科技[2017]1 号）的有关要求，原环境保护部下达了制订“水质烷基酚类的测定液相色谱法”的项目计划，项目统一编号为 2015-10，北京市环境保护监测中心承担了该标准的制订任务及相关技术性工作。

#### 1.2 工作过程

##### （1）成立标准编制组

北京市环境保护监测中心于 2015 年 1 月承担了《水质 烷基酚类的测定 液相色谱法》标准制订工作。接到《水质 烷基酚类的测定 液相色谱法》标准方法制订任务后，立即组织安排相对应的人员负责和参加该标准的制订工作，马上成立了标准编制组，召开了标准制订工作启动会。

##### （2）工作调研及资料查询

2015 年 1 月~6 月，根据国家环保标准制修订工作管理办法的相关规定，查阅了中国学术期刊网络出版总库、中国重要会议论文全文数据库，检索了国际标准化组织、我国排放标准及分析方法标准、美国 EPA 等国外标准分析方法，结合我国环境监测的实际情况，在此基础上初步确定了标准制订原则和技术路线。

##### （3）实验室内的方法研究，形成标准草案和开题报告，组织标准开题专家论证会

2015 年 6 月~2015 年 12 月，课题组进行部分实验，初步形成了标准分析方法草案和开题报告。

2016 年 1 月 13 日，由原环境保护部科技标准司组织在北京召开了《水质 烷基酚类的测定 液相色谱法》的开题论证会。论证委员会听取了标准主编单位所作的标准开题论证报告和标准草案内容介绍，经质询、讨论，形成以下论证意见：

- ①标准主编单位提供的材料齐全，内容较为详实完整，格式较规范；
- ②标准主编单位对国内外相关标准及文献进行了初步调研；
- ③本标准适用范围、主要内容及编制标准的技术路线较为合理可行；

论证委员会通过该标准的开题论证。提出如下修改意见和建议：

- ① 补充国内外相关标准和文献调研情况，根据文献调研情况进一步确定目标化合物，补充目标化合物的理化性质，污染来源和污染现状；
- ② 确定样品的条件试验，样品前处理方法，样品的保存，样品的干扰和消除，色谱条件，增加直接进样的条件试验的内容；



③根据实验的结果确定方法验证方案,实际样品的加标回收率根据各地的实际样品确定,精密度做空白样品的加标回收率试验;

(4) 完善实验方案, 补充开展条件实验

2016年1月-2018年3月,根据开题论证会上专家论证会的意见和建议,与山东东营环境监测站沟通,最终确定本标准的目标化合物为9种烷基酚类化合物,分别为双酚A、4-特丁基酚、4-正丁基酚、4-正戊基酚、4-正己基酚、4-正庚基酚、4-正辛基酚、4-特辛基酚和4-正壬基酚。标准编制组按照计划任务书的要求,结合开题论证意见以及其它制定标准的要求,进一步完善标准方法的实验方案,并开展方法前处理条件的选择、仪器条件的确定和方法精密度、准确度及检出限的测定等条件试验。

(5) 完善验证方案, 完成验证工作, 汇总验证结果

2018年4月~2018年5月,编制组根据确定的条件实验,完善验证方案,组织了6家单位开展了方法验证工作,编写完成了《水质 烷基酚类的测定 液相色谱法》验证汇总报告。

(6) 编写标准征求意见稿和编制说明

2018年5月,编写《水质 烷基酚类的测定 液相色谱法》的标准文本征求意见稿及编制说明征求意见稿。

(7) 征求意见稿标准研讨会

2018年7月11日,生态环境保护部环境监测司组织召开《水质 烷基酚类的测定 液相色谱法》标准征求意见稿专家研讨会,专家委员会听取了标准主编单位关于征求意见稿的主要技术内容、技术路线和征求意见稿编制说明的汇报,经质询、讨论,提出如下意见:

- 1) 鉴于液液萃取对于某些化合物的萃取效率低、萃取溶剂毒性较大又不易于后续操作等原因,建议仅保留固相萃取的前处理方式,标准名称改为《水质 烷基酚类的测定 固相萃取/液相色谱法》。
- 2) 补充烷基酚类目标化合物的种类、结构特点和理化性质及目标化合物的确定依据,完善样品采集、保存和前处理的条件实验,进一步确认定量方式。
- 3) 补充标准内容相关依据说明和直接进样可行性的说明。
- 4) 实验室内增加典型工业废水和地下水的实验数据和液相色谱谱图。
- 5) 按照《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》(HJ 168-2010)和《环境保护标准编制出版技术指南》(HJ 565-2010)对标准文本和编制说明进行编辑性修改。

(8) 完成标准征求意见稿和编制说明

2018年7月-10月,根据7月份的研讨会专家提出的修改意见,增加壬基酚化合物,补充了化合物的理化性质和实验室数据,增加了典型污水处理厂以及地下水的实验室数据,完成了壬基酚的实验室验证工作,并对数据及时整理,编写完成了《水质 烷基酚类的测定 固相萃取/液相色谱法》的征求意见稿和编制说明。

(9) 征求意见稿技术审查会

2018年11月8日,生态环境部生态环境监测司组织召开《水质 烷基酚类的测定 固相萃取/液相色谱法》征求意见稿技术审查会,专家委员会听取了标准主编单位关于征求意见稿的主要技术内容、技术路线和征求意见稿编制说明的汇报,经质询、讨论,提出如下意见:

- 1) 标准主编单位提供的材料齐全、内容较完整；
- 2) 标准主编单位对国内外方法标准及文献进行了充分调研；
- 3) 标准技术路线合理可行，方法验证内容完善。

审查委员会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：完善目标化合物确认依据；增加高浓度点固相萃取条件的实验数据，完善固相萃取柱的筛选结论；补充滤膜上颗粒物提取方法的实验数据；增加直接进样的实验数据；完善标准曲线线性范围确定的依据；测定结果浓度修改为样品浓度，并根据修改结果调整方法检出限、精密度、准确度及质量控制指标。

2) 标准文本：完善适用范围的文字表述；进一步确认样品瓶的清洁方法；增加避免穿透的注意事项；增加颗粒物中目标物提取的操作步骤。

3) 按照《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》(HJ 168-2010)和《环境保护标准编制出版技术指南》(HJ 565-2010)对标准文本和编制说明进行编辑性修改。

根据征求意见稿技术审查会的意见，编制组根据相关标准和文献调研结果以及与地方站标准制定单位沟通的结果，补充说明了标准制定中目标化合物确认的相关依据；补充了样品瓶清洗的相关数据，确认了样品瓶清洗的方式；增加了高浓度点固相萃取条件的实验数据，及穿透试验的相关数据，完善固相萃取柱的筛选结论；补充了滤膜的选择，滤膜上颗粒物的提取方法的实验数据；调整了测定结果的表示方式，修改了质控指标。

#### (10) 开展标准文本和编制说明征求意见稿专家函审工作

2018年11月底到12月初，编制组根据征求意见稿技术审查会的意见补充了相关技术数据后，组织专家对征求意见稿进行了函审，函审专家包括国家分析测试中心，北京市环境保护监测中心（退休）及沈阳市环境监测中心站等单位的环境监测标准资深专家。反馈的意见主要包括如下内容：

- 1) 对标准文本和编制说明进行编辑性修改。
- 2) 进一步完善壬基酚的定义表述。
- 3) 修改重复性限和再现性限小数点后位数，使之与方法检出限保持一致。
- 4) 补充标准文本为何采用2种混合物1:1配置的说明。

2018年12月，编制组根据专家反馈的函审意见，对标准文本和编制说明的文字做了编辑性修改，规范了文字的表达方式，修改了重现性限和再现性限的小数点保留位数，补充完善了壬基酚的定义及其配置说明。完成并提交了编制说明和标准文本的征求意见稿。

## 2 标准制修订的必要性分析

### 2.1 被测对象的环境危害

#### 2.1.1 环境危害

烷基酚(Alkylphenols, APs)是一类典型的内分泌干扰物，具有毒性，生物积累性，明显的环境雌激素活性和持久性。不存在天然来源，是工业合成的化合物，也是重要的精细化工原料，其中壬基酚和辛基酚，这两种物质在联合国环境规划署(UNEP)制订的持久性有

毒化学污染物清单和美国环保署列的 70 种激素干扰素化学物质中都是榜上有名。用虹鳟鱼活体外肝细胞生物评估和重组酵母系统生物评估的结果显示辛基酚在 APs 及其相关化合物中雌激素活性最强。烷基酚的酚残基和疏水残基均可与激素受体相结合。将大鼠的 ER- $\alpha$  受体基因表达质粒和相应的报道质粒转染 cos-1 细胞, 用不同的单酚化合物刺激细胞, 发现雌激素活性的强弱取决于烷基取代基团的构型。雌激素活性随烷基碳原子数增加而增加, 超过 8 个碳原子时, 随碳原子数增加而降低; 烷基链分枝程度越高, 雌激素活性越低。

双酚 A (BPA) 是一种具有雌激素活性的环境内分泌干扰物质(EDC), 它进入机体后与细胞内雌激素受体结合, 通过多种机制产生拟雌激素或抗雌激素作用, 从而干扰内分泌系统的正常功能, 对机体产生多方面的影响。它可以干扰鸟类、爬行类和哺乳类野生动物的正常内分泌功能, 造成动物雌雄性别改变、畸形等生殖系统障碍与病变。BPA 与人们日常生活关系非常密切, 应用于高分子材料生产领域, 是聚碳酸酯、环氧树脂、聚苯醚树脂等材料的生产原料, 从而导致通过各种途径流入环境水体中。

Hernann 等对德国境内的河水、湖泊、水渠、污水及其底泥中分布进行调查, 数据表明地表水中 BPA 的含量在 0.0005~0.41  $\mu\text{g/L}$ , 污水中含量在 0.018~0.702  $\mu\text{g/L}$ 。Klecka 等对北美和欧洲地区 1997~2007 十年间的地表水中 BPA 分布进行调查分析, 统计结果表明, 北美地区双酚 A 中位数浓度在 0.081 $\mu\text{g/L}$ , 而欧洲地区的中位数浓度在 0.01 $\mu\text{g/L}$ 。Benotti 等对美国的饮用水中药物和内分泌干扰物的含量进行测定分析, 采用固相萃取的前处理方式, 用气相色谱分析, 结果中 BPA 最高含量达 14  $\text{ng/L}$ 。隋倩等对国内城市污水处理厂中内分泌干扰物调查分析表明, 出水中双酚的含量较高, 最大浓度达 1180  $\text{ng/L}$ 。张奎文等对旅顺地区入海河流和重点排污口水体中 3 种酚类内分泌干扰物含量测定, 结果表明 BPA 含量在 23.14~714.70  $\text{ng/L}$ , 对比国内外水体中 BPA 含量, 发现中国境内水体的含量明显高于欧美发达国家和地区。

壬基酚(NPs)是环境内分泌干扰物中的一种, 具有雌激素活性, 能够模拟雌激素行为, 打乱激素系统的正常功能, 从而导致潜在的生殖问题。工业壬基酚的雌激素活性是 17 $\beta$ -雌二醇(17 $\beta$ -estradiol, E2)的 1/3168-1/54825 倍。作为环境激素, NPs 能够竞争雌二醇受体的结合位点, 通过一系列复杂的步骤与雄激素受体结合, 发挥内分泌干扰作用, 包括激素的合成、分泌、转运、结合、生物学效应及清除, 从而引起内分泌失调, 改变免疫、神经和生殖发育系统等正常调控功能, 导致动物性腺异常发育, 生殖能力下降, 免疫力降低, 同时还可对心血管、消化、神经等其他多个系统有影响, NPs 的雌激素效应是其引起生物体损伤的一个主要因素。目前, 欧洲、美国、日本等国家针对 NPs 的生产使用标准提出了相应法律法规, 以约束或禁止 NPs 在洗涤剂制造等领域的使用。我国是世界上 NPs 生产和消费大国, 而迄今为止, 却没有关于 NPs 在我国环境污染状况的较为系统的调查数据, 更缺乏对 NPs 在人群中暴露水平的评估研究以及对 NPs 使用的限制标准。因此 NPs 在各种环境介质中的浓度水平和分布规律的研究, 是评估野生生物及人类的暴露途径、暴露强度和频率的基础依据, 可以为 NPs 的生态风险评估和制定相关的法律法规提供数据支持和科学依据。

事实上, NPs 并不是单一的化合物, 而是带有一个苯环和九碳侧链化合物的总称, 因此 NPs 存在多种同分异构体, 其中九碳侧链位于羟基对位的壬基酚被称为对壬基酚或者是 4-壬基酚, 是最常见的 NPs 形式, 也是目前研究的重点对象。NPs 具有典型的环境雌激素效

应，所以备受各界关注，而 NPs 的每一种异构体的雌激素效应如何，对于人体的健康效应又如何，这个问题又成为科研工作者研究的一个方向，所以就需要将 NPs 进行提纯。NPs 中，九碳侧链为直链的 4-壬基酚称为正-壬基酚（简称为 4-n-NP），它的提纯工艺最为简单，所得到的纯品最多，也是目前研究最多的 NPs 的异构体。而其他 NPs 异构体尤其是工业 NPs 多是以混合物的形式存在，更加重要的是，不同的工业 NPs 各异构体的组成比例不同，使得各研究的测定结果也不尽相同。NPs 作为壬基酚聚氧乙烯醚（APEs）非离子表面活性剂的生产原料，随着非离子表面活性剂的广泛使用于洗涤、造纸、采油、建材、皮革、金属加工等行业，而残留在环境水体之中。

Stottmeister 等对德国的生活污水、饮用水水源以及底泥进行采样分析检测等内分泌干扰物的含量，通过分析评价得到，饮用水水源中壬基酚含量在 154~377 ng/L，生活废水中为 2.70~6.80  $\mu\text{g/L}$ ，赵建梁等检测国内河流中壬基酚、辛基酚等酚类内分泌干扰物的含量，测量结果表明河水中壬基酚含量高达 11.3 $\mu\text{g/L}$ 。郝瑞霞等对北京地区的污水中壬基酚调查分析，结果表明污水处理厂进水壬基酚浓度在 16.54~24.76 $\mu\text{g/L}$ ，出水在 2.41~7.94 $\mu\text{g/L}$ ，经过絮凝、消毒等工艺处理后平均浓度仍高达 3.62  $\mu\text{g/L}$ ，华永有等用固相萃取的方式对水样进行前处理，用超高效液相色谱仪荧光检测器同时分析双酚 A、辛基酚和壬基酚，在检测的 10 批居民饮用水和纯水中检测到壬基酚为 ND~88.8 ng/L，4-n-辛基酚为 ND~13.6 ng/L，4-t-辛基酚为 ND~7.9 ng/L。Yaqi Cai 等分析了河水和污水中的烷基酚类化合物，采用固相微萃取的前处理方式对水样进行处理，用液相色谱荧光检测器检测，测得水体中含有双酚 A、4-t-辛基酚和 4-n-壬基酚，并且分别对此三种物质做了高低两种浓度的加标回收实验，回收率均在 85%以上。Eileen Smith 等对英国福斯河河水中的烷基酚化合物做了分析，采用 C2 固相萃取柱（6ml，500mg）对水样进行浓缩富集，用液相色谱荧光检测器检测，同时分析了水样中的壬基酚、辛基酚和双酚 A，加标回收率实验得到各目标物的回收率在 75%~100%，福斯河河水样品中检测到壬基酚的浓度为 ND~1.9  $\mu\text{g/L}$ ，辛基酚浓度为 ND~1.28  $\mu\text{g/L}$ ，双酚 A 为未检出。

综合文献报道，能够看出烷基酚类化合物在环境中分布十分广泛，在不同的环境介质中含量也不同，通常为  $\mu\text{g/L}$  甚至 ng/L 的级别，不易检测。西方国家开始考虑或者已经限制 APEs 类表面活性剂的使用，控制和治理 APs 及其相关化合物造成的环境污染已加紧研究并逐步实施。而我国目前还没有对水体中 APs 的排放限制，关于 APs 及其相关化合物的资料十分有限，特别是对人类健康的潜在危害的认识还较少，水环境中雌激素效应的动态监测具有重要的现实意义，这有助于更全面、深入地认识以 APs 为代表的自然环境中内分泌干扰状况，加强环境管理，防患于未然。

### 2.1.2 生产和使用情况

双酚 A 是苯酚和丙酮的重要衍生物，它作为一种重要的有机化工原料已经广泛地应用于人类的日常生活中。截至 2015 年底，中国双酚 A 生产企业产能达到 121 万吨/年（见表 1），预计到 2017 年，国内双酚 A 产能将达到 130 万吨/年。中国大陆是目前世界上最大的双酚 A 消耗国家，2016 年我国双酚 A 的消费总量约为 130.6 万吨，主要用于生成环氧树脂和聚碳酸酯，与国外消费结构相反，我国最大的消费领域是用于生产环氧树脂，占总消费量的 66%，

而用于聚碳酸酯的消费量约占总消费量的 28%，其他 6%用于生产阻燃剂、聚砜树脂、不饱和和聚酯树脂等高分子材料的。其中树脂产品广泛用于金属材料的涂层（包括食品罐头、瓶盖的内衬材料）和供水管等，塑料产品用于食品和饮料的包装。

表 1 2016 年我国双酚 A 主要生产企业产能

省份	厂家	产能(万吨/年)	备注
上海	中石化三井化工有限公司	12	
	科思创聚合物(中国)有限公司	21	
广东	广东惠州忠信化工有限公司	4	
北京	中石化三菱化学聚碳酸酯(北京)有限公司	15	
江苏	长春化工(江苏)有限公司	27	
宁波	台湾南亚塑胶工业(宁波)有限公司	15	2015 年投产
江苏	蓝星南通星辰合成材料	15	2015 年新投产 6 万吨
东营	利华益维远化工	12	2015 年投产

辛基苯酚 (Octyphenol)，俗称辛基酚，是一种重要的有机合成原料，包括对叔丁基苯酚和邻叔丁基苯酚，其中以对叔丁基苯酚为主。对叔丁基酚在农药上用于杀螨剂炔螨特的合成，也是杀菌剂新品种螺环菌胺(spiroxamine)的原料。它具有抗氧化性质，可用于橡胶、肥皂、氯代烃和硝化纤维的稳定剂；它是医药(驱虫剂)、香料、合成树脂的原料；软化剂、溶剂、染料与涂料的添加剂；还可用作油田破乳剂成分及车用油添加剂。4-特辛基酚，广泛用于制造油溶性辛基酚醛树脂、表面活性剂、医药、农药、添加剂、粘合剂以及油墨固着剂等。曾有学者在 2010 年做过统计，当年辛基酚的总需求量为 1.53 万吨，预计 2015 年需求量将达到 2.50 万吨。

4-正丁基酚、4-戊基苯酚、4-正庚基苯酚，常被用作液晶原料及中间体。

壬基酚生产于 20 世纪 50 年代初，在国外实现工业化，世界上具有万吨级以上的生产能力的厂家近 10 家，主要分布在美国、意大利、德国、中国、印度以及中国台湾等国家和地区。2013 年我国壬基酚产能达到万吨以上的公司见表 2。中国、美国、日本、俄罗斯、印度等国家是壬基酚的主要消费国，在壬基酚的众多应用中，表面活性剂占 50%，橡胶抗氧化剂占 20%，油墨、酚醛树脂改性剂占 15%，润滑油添加剂占 10%、其他行业占 5%。我国壬基酚的需求量大约在 8 万吨每年，主要用于生产非离子表面活性剂，改性酚醛树脂和橡胶防老剂，少量用于生产阴离子表面活性剂、润滑油及石油添加剂及其他产品。

表 2 2013 年壬基酚产能

省份	公司	年产能(万吨)
江苏	凌飞科技股份有限公司	1.5
	嘉丰化学股份有限公司	2.0
吉林	吉化北方云雀工贸有限责任公司	1.0
常州	常州染料化工有限公司	1.0
黑龙江	大庆中蓝石化有限公司	2.2
北京	燕山石化	1.2

### 2.1.3 理化性质

本标准测定的烷基酚类化合物包含双酚 A、4-特丁基酚、4-正丁基酚、4-正戊基酚、4-正己基酚、4-正庚基酚、4-正辛基酚、壬基酚、4-特辛基酚和 4-正壬基酚。

双酚 A，即 2,2-二(4-羟基苯基)丙烷，英文全名 2,4-Di(4-hydroxyphenyl) propane 或 BisphenolA，简称 BPA，结晶或白色鳞片，微有酚的气味，溶于碱溶液、乙醇、丙酮、乙酸、乙醚和苯，微溶于四氯化碳，几乎不溶于水，熔点 150~155℃，沸点 220℃ (0.53kPa)。约 260℃分解，有刺激性，分子式为 C<sub>15</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>，分子量为 228。

4-特丁基酚，英文名 4-tert-Butylphenol，简称 PTBP，白色结晶，具有轻微的苯酚臭味。溶于丙酮、苯、甲苯，微溶于水。熔点 96~100℃，沸点 237~238℃，分子式 C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>O，分子量为 150。

4-正丁基苯酚，英文名 4-n-Butylphenol，熔点 22℃，沸点 138-139℃，分子式 C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>O，分子量 150。

4-正戊基苯酚，英文名 4-n-Pentylphenol，较易燃液体，熔点 23-25℃，沸点 342℃，分子式 C<sub>11</sub>H<sub>16</sub>O，分子量 164。

4-正己基苯酚，英文名 4-n-Hexylphenol，熔点 32℃，沸点 281℃，分子式 C<sub>12</sub>H<sub>18</sub>O，分子量 178。

4-特辛基苯酚，英文名 4-tert-Octylphenol，白色片状晶体，熔点 79-82℃，沸点 175℃，不溶于水，性质稳定，与强氧化剂、强碱不相溶，分子式 C<sub>14</sub>H<sub>22</sub>O，分子量 206。

4-正庚基苯酚，英文名 4-n-Heptylphenol，无色透明液体，熔点 26-28℃，沸点 156℃，分子式 C<sub>13</sub>H<sub>20</sub>O，分子量 192。

4-正辛基苯酚，英文名 4-n-Octylphenol，熔点 44-45℃，沸点 150℃，不溶于水，难溶于稀碱，易溶于乙醇、甲苯、丙酮等有机溶剂，性质稳定，与强氧化剂、强碱不相溶，分子式 C<sub>14</sub>H<sub>22</sub>O，分子量 206。

4-正壬基苯酚，英文名 4-n-Nonylphenol，分子式 C<sub>15</sub>H<sub>24</sub>O，分子量 220，无色至浅黄色粘稠液体，略有苯酚气味，熔点 43-44℃，沸点 293-297℃，闪点为 141-155℃，20℃时的相对密度为 0.95，粘度为 2500 mPas，25℃时的蒸汽压约为 0.3 Pa。壬基酚溶于苯、苯胺、庚烷、脂肪醇、乙二醇等，在水中的溶解度与 pH 有关，20℃为 5.43 mg/L，其正辛醇-水分配系数 LogKow 为 4.28。

壬基酚，英文名 Nonylphenol，NP，分子式为 C<sub>15</sub>H<sub>24</sub>O，分子量为 220.24。在常温下，壬基酚的外观为无色透明或浅黄色粘稠状液体，略带苯酚气味。壬基酚易溶于甲醇、正己烷、四氯化碳、二氯甲烷等有机溶剂。壬基酚的化学性质稳定，不易降解。是不同壬基链结构的异构体的混合物，对位取代 (p-NP) 为主含有少量邻位取代的壬基酚 (o-NP)。目前为止，已经确认了 22 种 tNP 的异构体。避免与氧化物接触，具有腐蚀性和刺激性，能引起烧伤。烷基酚类化合物的理化性质见表 3。

表 3 烷基酚类化合物理化性质

中文名	英文名	外观	密度	沸点	熔点	溶解度	闪点	分子量
双酚 A	Bisphenol A	结晶或白色鳞片	1.195	220℃	150-155℃	<0.1g/100mL (21.5℃)	227℃	228.29

4-特丁基酚	4-tert-Butylphenol	白色晶体	0.908	236-238℃	96-100℃	8.7 g/L (20℃)	113℃	150.22
4-正丁基酚	4-n-Butylphenol	微黄色透明液体	0.98	138-139℃	22℃	不溶于水	245℃	150.22
4-正戊基酚	4-n-Pentylphenol	液体	0.960	342℃	23-25℃	/	133℃	164.24
4-正己基酚	4-n-Hexylphenol	/	/	281℃	32℃	/	31℃	178.27
4-特辛基酚	4-tert-Octylphenol	白色片状晶体	0.89	175℃	79-82℃	不溶于水	145℃	206.32
4-正庚基酚	4-n-Heptylphenol	无色透明液体	/	156℃	26-28℃	/	156℃	192.3
壬基酚	Nonylphenol	无色至淡黄色黏稠液体	0.953	283-302	-8	5.43	/	220.24
4-正辛基酚	4-n-Octylphenol	白色固体	0.961	150℃	44-45℃	不溶于水	> 230℃	206.32
4-正壬基酚	4-n-Nonylphenol	无色至淡黄色黏稠液体	0.937	293-297℃	43-44℃	不溶于水	≥140℃	220.24

## 2.2 相关环保标准和环境工作的需要

国外在很多领域都有对烷基酚APs尤其是壬基酚的限值规定，国内只有上海市在2018年11月出台的地方标准《污水综合排放标准 DB31/199-2018》中对壬基酚有明确的排放限值的规定，具体见表4。

表 4 国内外烷基酚类化合物的排放限值

来源	名称	目标物	限值
欧盟 2000/60/EC 号指令	《为共同体在水领域的行事政策建立一个框架》	NP	被归为“优先危害物质”，应停止或逐步停止这些危害物质的排放、辐射和流失
76/769/EEC 指令	《关于统一各成员国有关限制销售和使用某些危害物质及制品的法律法规和管理条例》的第 26 次修订	NP、NPAO	为物质、制品的成份其最高浓度不得≥质量的 0.1%
美国服装鞋类产品协会	含 APEO 的受限物质清单	NP	在制剂中的含量必须小于 1000 mg/kg
欧盟 2003/53/EC 指令		NP	纺织品和皮革等产品加工过程中壬基酚的含量不得高于 0.1%
欧盟水框架指令	化学品名录中	NP	年平均质量标准为 0.33 μg/L，最大容许浓度 2.1 μg/L
国际环保纺织协会	“Oeko-Tex Standard 1000”	NP	禁止在纺织品生产过程中使用
美国环保署 EPA-822-R-05-005	水生生物环境水质基准	NP	淡水中 NP<6.6 μg/L，咸水中 NP<1.7μg/L
中国	《中国严格限制进出口的有毒化学品目录》	NP	
上海	污水综合排放标准 DB31/199-2018	NP	单位污水总排放口，二级和三级排放标准 0.06 mg/L

目前，我国对于 APs 的分析标准还是一个空白，本次标准制订的目的是增加此类化合

物的分析方法,包括采样方法,前处理方法,仪器分析方法和各项质控措施等,也为 GB3838 修订后建立配套的分析方法。以弥补目前烷基酚类化合物在分析方法上的空缺,完善烷基酚类物质的方法标准体系,提升环境监测的能力。

### 3 国内外相关分析方法研究

#### 3.1 主要国家、地区及国际组织相关标准分析方法研究

烷基酚类化合物每年在全球的使用量很大,是常见的环境污染物,但是目前国内外对于测定此类化合物相关的监测标准和方法却很有限,表 5 列出了我们查到的目前为止国内外对于水中烷基酚类化合物测定的相关标准方法。可以看到美国国家环保署 (EPA)、国际标准化组织 (ISO) 和美国材料与试验协会 (ASTM) 对于不同水体中壬基酚和辛基酚及其聚氧乙烯醚等化合物的测定标准比较多,前处理方法多倾向于固相萃取法,而国内只有纺织行业对壬基酚和辛基酚的测定有相应的分析标准。

表 5 国内外测定烷基酚类化合物的标准方法

环境介质	文献来源	前处理方法	分析方法	目标化合物
纺织品	SN/T1850.2-2006	索氏提取	液相色谱质谱	NP、OP
纺织品	SN/T1850.1-2006	索氏提取	液相色谱	NP、OP
水质	EPA8041	液液萃取、连续液液萃取	气相色谱	酚类
水质	EPA8270	液液萃取、连续液液萃取	气相色谱质谱	酚类
市政和工业工业废水	EPA604	液液萃取	气相色谱	酚类
饮用水、地下水及被污染的地表水	ISO 8165-2-1999	固相萃取	气相色谱法	酚类
地表水,地下水,污水,工业废水	ISO 24293-2009	固相萃取	气相色谱质谱	NP 的 13 种同分异构体
地表水,地下水,污水,工业废水	ASTM D7574-2009	固相萃取	LC-MS	双酚 A
地表水,地下水,污水,工业废水	ISO 18857-2: 2009	固相萃取	GC-MS	OP、OP1EO、OP2EO、NP、NP1EO、NP2EO、BPA
地表水,地下水,污水,工业废水	ISO 18857-1: 2006	液液萃取	GC-MS	NP 及其异构体
地表水,地下水,污水,工业废水	ASTM D7065-2006	固相萃取	GC-MS	OP、NP、NP1EO、NP2EO、BPA
地表水,地下水,污水,工业废水,海水	ASTM D7485-2009	固相萃取	LC-MS-MS	OP、NP、NP1EO、NP2EO

#### 3.2 国内外相关分析方法发展趋势

表 6 列出了国内外对于烷基酚类化合物的测定方法,可以看出对于水质中烷基酚类化合物所采用的前处理方法大多集中在液液萃取和固相萃取,分析方法有很多,从大量的文献可



以看出,目前应用于烷基酚类化合物的分析的方法主要是高效液相色谱法(HPLC)、气相色谱-质谱法(GC-MS)以及液相色谱-质谱/质谱法(LC-MS/MS)。

### (1) 前处理方法

液液萃取法(Liquid-Liquid Extraction, LLE)是一种通用的样品预处理方法,主要是根据液态样品中各组分在萃取试剂中溶解度的差异实现目标物质与基质的分离,其萃取效率取决于目标物在两相间的化学势差异。

张奎文等采用此萃取方式提取了大连旅顺地区主要河流和排污口水体中的双酚A,辛基酚和壬基酚,回收率均高于69.4%。王世玉等选用1L地下水样品,用20ml二氯甲烷作为萃取溶剂,萃取3次,同时萃取12种壬基酚及其同分异构体,采用气相色谱质谱分析,得到各目标物的检出限为9.01ng/L~41.4ng/L,回收率为69.4%~129%。张钰等也选用液液萃取的前处理方式,分析了饮用水中的壬基酚和辛基酚,量取200ml水样,用30ml二氯甲烷重复萃取2次,浓缩定容后用UPLC分析,对某季度70份管网水、155件二次供水进行检测,壬基酚检出率43%,其浓度范围在0~0.20 μg/L。辛基酚均未检出。

固相萃取技术(Solid Phase Extraction, SPE)是一种液-固分离萃取的试样预处理技术。该方法因具有低污染、低成本、高效、高选择性、不易乳化等优点,已被广泛用于液体样品中痕量有机物的前处理。在此提取方法中,样品的均一化、分离和提纯一步完成,比较适于生物组织样品。

王静等采用OASIS HLB固相萃取柱浓缩、富集和净化地表水中4-t-OP、NP和4-n-OP,选用500ml地表水水样,用乙腈和水进行活化,4ml/min的速度上样,用10ml溶剂洗脱,得到三种目标物的回收率分别为87.1%~103.5%、87.7%~93.5%、64.9%~88.6%,定量下限分别为0.1、0.05、0.05 μg/L。王金成等对海水中的烷基酚及烷基酚聚氧乙烯醚等化合物做了分析测定,将500ml海水样品用C18固相萃取柱进行富集净化,并且对固相萃取柱的条件做了优化实验,确定了优化条件,由此条件得到NP、OP以及二者的聚氧乙烯醚化合物的回收率均在89.6%以上。

### (2) 分析方法

气相色谱-质谱联用技术,具有准确的定性鉴定能力,灵敏度高,检测限低,所得数据更加可靠,被广泛用于环境样品中痕量有机物检测。但由于酚类化合物的挥发性较差,用气相色谱质谱测定一般需要事先衍生化。常用的衍生方法主要包括硅烷化反应(BSTFA或MSTFA衍生),即目标化合物全部转化为三甲基硅取代物;苯基化反应(五氟苯基溴或五氟苯基氯);在碳酸盐或碳氢化合物的存在下用乙酐进行乙酰化;使用含氟酰化试剂(三氟乙酸酐、五氟丙酸酐、七氟丁酸酐)进行的酰化反应等。

徐恒振等建立了气相色谱-质谱-选择离子监测模式(GC-MS-SIM)测定环境水样中双酚A、辛基酚和壬基酚的分析方法,用90mL二氯甲烷等分3次萃取2.0L水样,将萃取液浓缩净化后转换成丙酮相,加入100 μL BSTFA硅烷化衍生试剂,衍生30min,用气相色谱质谱分析,可以准确测定水样中0.75 ng/L浓度水平的BPA、OP和NP。杨佰娟等分析了海水中的壬基酚和辛基酚,采用C18固相萃取柱,浓缩净化500ml海水样品,在样品富集到固相萃取柱之后,将BSTFA硅烷化衍生试剂加到固相萃取柱上,衍生15min后洗脱,并且将柱上衍生与传统衍生的方法做了相应的比较,最后以柱上衍生的方式分别对石老人海水和石老人

排污口海水样品进行分析, 得到 4-t-OP 的含量分别为 0.13 $\mu\text{g/L}$  和 0.16  $\mu\text{g/L}$ , 4-n-NP 的含量分别为 0.13  $\mu\text{g/L}$  和 0.12  $\mu\text{g/L}$ 。

液质联用是近年来新兴发展起来的分析方法, 具有灵敏度高、准确度高等众多优点, 但是仪器价格昂贵, 对硬件条件要求高, 维护保养费用也相对较高, 仪器的普及率相对较差。

液相色谱法来测定酚类不需要衍生化, 可以保持酚类化合物的组成不变, 对各种不同的取代基及不同结构的酚类均可同时进行测定。液相色谱法具有重现性好, 选择性高的优点, 其缺点是灵敏度较低。壬基酚的各种同分异构体在液相色谱中常常呈现 1 个单一的峰, 不利于进行定量的检测。

张丽等采用固相萃取-高效液相色谱法测定饮用水中酚类化合物, 方法在 0~40.0 mg/L 范围内线性良好, 加标回收率为 96.3%~99.9%。Watabe 等利用高效液相色谱法检测水样中的双酚 A, 检测限为 0.36 ng/L。华永有等用固相萃取的方式对水样进行前处理, 用超高效液相色谱仪荧光检测器同时分析 BPA、OP 和 NP, 在检测的 10 批居民饮用水和纯水中检测到 NP 为 ND~88.8 ng/L, 4-n-OP 为 ND~13.6 ng/L, 4-t-OP 为 ND~7.9 ng/L。Yaqi Cai 等分析了河水和污水中的烷基酚类化合物, 采用固相微萃取的前处理方式对水样进行处理, 用液相色谱荧光检测器检测, 测得水体中含有 BPA、4-t-OP 和 4-n-NP, 并且分别对此三种物质做了高低两种浓度的加标回收实验, 回收率均在 85%以上。Eileen Smith 等对英国福斯河河水中的烷基酚化合物做了分析, 采用 C2 固相萃取柱 (6ml, 500mg) 对水样进行浓缩富集, 用液相色谱荧光检测器检测, 同时分析了水样中的 NP、OP 和 BP, 加标回收率实验得到各目标物的回收率在 75%~100%, 福斯河河水样品中检测到 NP 的浓度为 ND~1.9  $\mu\text{g/L}$ , OP 浓度为 ND~1.28  $\mu\text{g/L}$ , BP 为未检出。Yoshiyuki Watabe 等建立了在线衍生液相色谱-电化学检测的方法测定环境水体中超低含量的 BPA。Yaqi Cai 等分析了河水和污水中的烷基酚类化合物, 采用固相微萃取的前处理方式对水样进行处理, 用液相色谱荧光检测器检测, 测得水体中含有 BPA、4-t-OP 和 4-n-NP, 并且分别对此三种物质做了高低两种浓度的加标回收实验, 回收率均在 85%以上。朱杰民等建立了自来水及供水塑料管材浸泡液中壬基酚、辛基酚和双酚 A 等类雌激素的测定方法, 方法利用 HLB 固相萃取柱富集和净化 1L 样品, 采用高效液相色谱法二极管阵列检测器分析, 用保留时间和色谱图来共同判断, 提高了样品分析的准确性。结果显示该方法壬基酚、辛基酚和双酚 A 回收率范围为 84.2%~100.2%, 相对标准偏差为 2.74%~3.40%。

表 6 国内外有关的监测方法研究

环境介质	文献来源	前处理方法	分析方法	目标化合物	浓度范围
河流水体	罗树生等 2009 年	分散液液微萃取	柱前衍生-气相色谱-质谱	OP、NP	OP: 低于检出限 NP: 1.25 $\pm$ 0.48 $\mu\text{g/L}$
再生水	曹仲宏等 2005 年	自动固相萃取	柱前衍生-气象色谱-质谱	OP、NP、BPA	OP: 0.18~0.72 ng/L NP: 0.34~0.87 ng/L BPA: 1.02~2.33ng/L
自来水	汤先伟等 2005 年	固相萃取	气相色谱-质谱	OP、NP、BPA	OP: 29.5~690.5 ng/L NP: 212.1~2791.6 ng/L

					BPA:14.7~161.0ng/L
污水	丁洁等 2014 年	液液萃取、固相萃取	液相色谱-串联质谱	BPA、NP、OP、4-叔丁基苯酚、4-丁基苯酚、4-己基苯酚、2,4-二叔戊基苯酚	11.9~3015.3ng/L
海水、污水	林福华等 2010 年	搅拌棒固相萃取	液相色谱	NP、OP、BPA	OP:未检出 NP:低于检出限 BPA:1.33~1.41μg/L
湖水	Watabe 等 2004 年	固相萃取	HPLC	BPA	0.36ng/L
地表水	王静等 2008 年	液液萃取、固相萃取	超高效液相色谱-串联质谱	NP、OP	只给出回收率
河水	Miki Kojima 等 2005	固相萃取	GC-MS	4-特丁基酚、4-特戊基酚、4-特己基酚、4-特庚基酚、4-特辛基酚、4-特壬基酚	辛基酚为 20-1000ng, 壬基酚为 200-10000ng
污水和污泥	胡晓芳等 2010 年	固相萃取	GC-MS	叔辛基酚、辛基酚、壬基酚、双酚 A	1.6-177.9ng/L
饮用水	张丽等 2010 年	固相萃取	HPLC	15 种酚类	0-40.0mg/L

### 3.3 上述方法与本标准的关系

综合国内外标准和分析方法，对于烷基酚类化合物的分析使用，前处理方式使用较多的是液液萃取和固相萃取，还有少量提及分散液液萃取和连续液液萃取的，后两种前处理方式所需成本高，而且普及率低。仪器分析方式，不论是国际标准还是国内文献，均涉及到四种分析方法，气相色谱法、气相色谱/质谱法、液相色谱法和液相色谱/质谱法，这些方法原理均是科学可行的，但在仪器类型、操作难易、经济性等方面存在一定差异。烷基酚类化合物具有一定的极性，挥发性弱，用气相色谱或者气相色谱质谱分析时需要提前对化合物进行衍生化，过程复杂耗时，操作不当极易造成目标物的损失；液相色谱质谱仪器昂贵，操作复杂，维护保养成本高。此次标准制定要求用液相色谱分析，而且液相色谱法是目前为止最简单、仪器要求最低、最易于实施和推广的方法。综合上述研究，本次标准制度采用液液萃取或固相萃取的前处理方式，液相色谱分析的方法，测定水中烷基酚类化合物。

### 3.4 目标化合物的确定

从开题论证会到征求意见稿技术审查会，专家意见中均涉及到化合物确认的相关问题，编制组将化合物确认的过程及依据做详细说明。

①国外在水环境方面对于壬基酚的排放限值有标准规定，其中美国 EPA《水生生物环境水质基准》(EPA-822-R-05-005)中提到，壬基酚是由石油和煤焦油原油的精炼过程产生的

环状中间体。在酸催化作用下，通过苯酚与壬烷同分异构混合物的烷基化反应制得。最终得到多种壬基酚同分异构体的混合物，以对位取代的壬基酚（4-壬基酚）为主要成分，少量邻位取代壬基酚和痕量的 2, 4-二壬基酚。壬基基团的多种支链结构同分异构体增加了该化合物的复杂性。商品化的壬基酚大部分被准确描述成 CAS 为 84852-15-3（混合物），但是 CAS 为 104-40-5（单体）和 CAS 为 25154-52-3（混合物）也常用于描述这些商品化混合物。EPA-822-R-05-005 中使用 CAS 为 84852-15-3 和 CAS 为 25154-52-3 来评估淡水水环境基准。其他的排放限值中均未规定排放限值包含壬基酚异构体的情况。

②国内外对于烷基酚的标准分析方法以及文献描述中，所测定的化合物包含了《水生生物环境水质基准》中提到的三类壬基酚异构体化合物，还包含双酚 A、4-特丁基酚、4-正丁基酚、4-正戊基酚、4-正己基酚、4-特辛基酚、4-正庚基酚和 4-正辛基酚。

③本着与现行标准和正在制定的标准相匹配的原则，编制组在知晓有环境监测站正在制定气相色谱法测定水中烷基酚类的标准，通过沟通编制组了解到了他们制定标准的化合物种类为双酚 A、4-特丁基酚、4-正丁基酚、4-正戊基酚、4-正己基酚、4-特辛基酚、4-正庚基酚、4-正辛基酚和 4-正壬基酚，不包括 EPA 排放限值中规定的两类壬基酚的异构体混合物。

编制组经过讨论初步确认本标准的目标化合物种类为双酚 A、4-特丁基酚、4-正丁基酚、4-正戊基酚、4-正己基酚、4-特辛基酚、4-正庚基酚、4-正辛基酚、4-正壬基酚、phenol, nonyl-和 phenol, 4-nonyl-branched（后面两种化合物的中文翻译名多种多样，英文名出自 EPA-822-R-05-005，本标准暂以英文名表示）

④编制组在做条件实验的过程中发现 phenol, nonyl-和 phenol, 4-nonyl-branched 在液相色谱上达不到基线分离（见图 1），为了确认二者的结构，编制组又进行液相色谱质谱质谱的结构分析，结果显示二者为结构相似的同分异构体（见图 2，图 3），在所购买到的标准样品中，标样证书对两者的命名均为 nonylphenol，加之中文命名多种多样，编制组将二者以壬基酚来表示，以二者的含量来定量。

综合以上，本标准的化合物种类确定为双酚 A、4-特丁基酚、4-正丁基酚、4-正戊基酚、4-正己基酚、4-特辛基酚、4-正庚基酚、4-正辛基酚、4-正壬基酚和壬基酚（包括 phenol, nonyl-和 phenol, 4-nonyl-branched），见表 7。

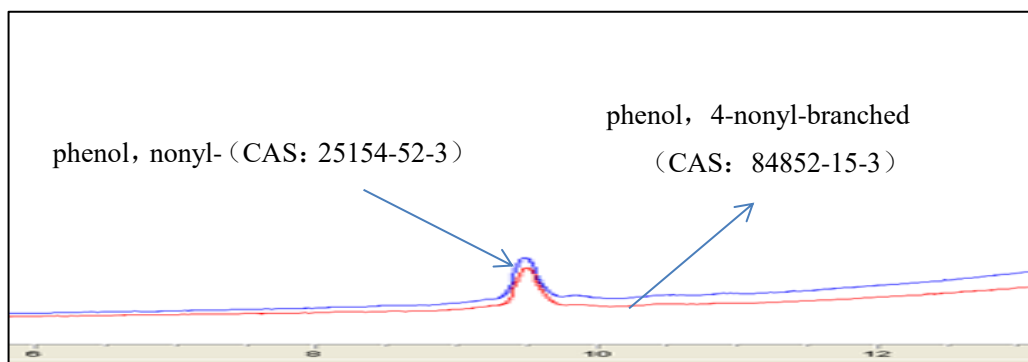


图 1 phenol, nonyl-和 phenol, 4-nonyl-branched 在液相色谱上的分离情况

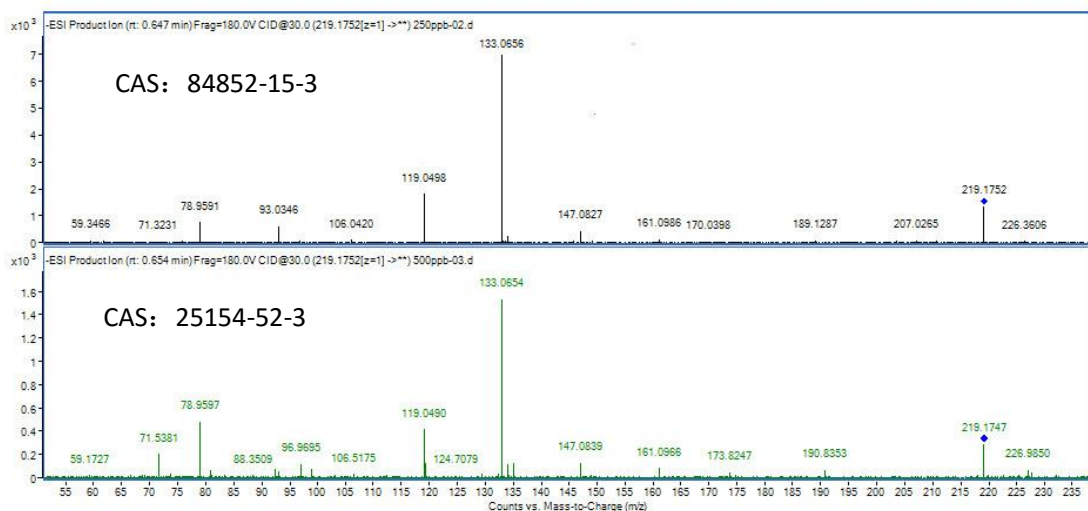


图2 phenol, nonyl-和 phenol, 4-nonyl-branched 的MRM 结构图

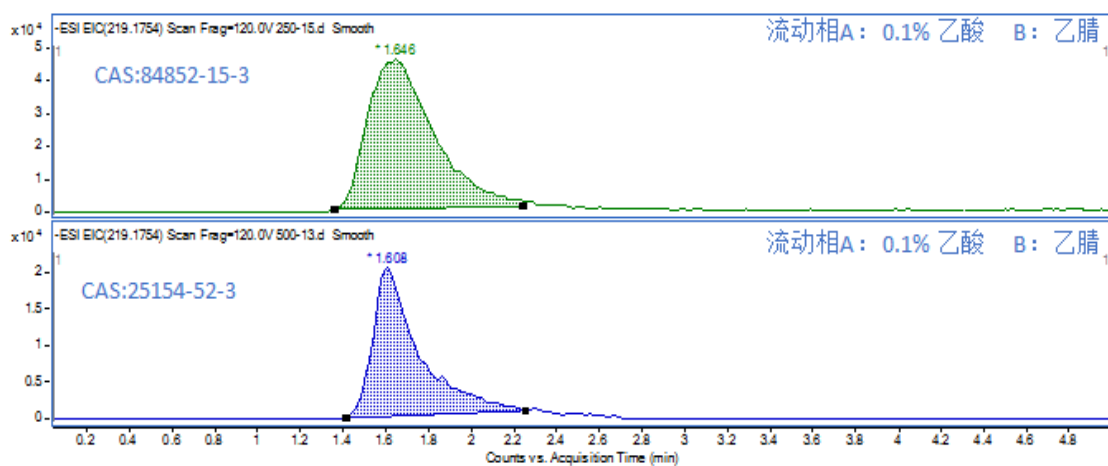
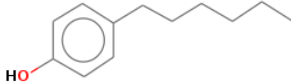

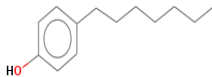
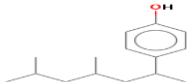
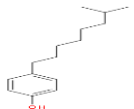
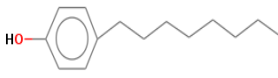
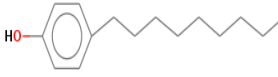


图3 phenol, nonyl-和 phenol, 4-nonyl-branched 在液相色谱串联质谱上的分离情况

表7 目标化合物对照表

序号	中文名	英文名	结构式	CAS
1	双酚 A	Bisphenol A	<chem>CC(C)(C)C1=CC=C(O)C=C1C2=CC=C(O)C=C2</chem>	80-05-7
2	4-特丁基酚	4-tert-Butylphenol	<chem>CC(C)(C)C1=CC=C(O)C=C1</chem>	98-54-4
3	4-正丁基酚	4-n-Butylphenol	<chem>CCCC1=CC=C(O)C=C1</chem>	1638-22-8
4	4-正戊基酚	4-n-Pentylphenol	<chem>CCCCC1=CC=C(O)C=C1</chem>	14938-35-3

5	4-正己基酚	4-n-Hexylphenol		2446-69-7
6	4-特辛基酚	4-tert-Octylphenol		140-66-9
7	4-正庚基酚	4-n-Heptylphenol		1987-50-4
8	壬基酚	phenol, nonyl-		25154-52-3
		phenol, 4-nonyl-branched		84852-15-3
9	4-正辛基酚	4-n-Octylphenol		1806-26-4
10	4-正壬基酚	4-n-Nonylphenol		104-40-5

注：CAS NO.84852-15-3 的结构式出自 <http://www.chemspider.com/>网站，其他化合物结构式出自 <https://webbook.nist.gov/>网站

## 4 标准制修订的基本原则和技术路线

### 4.1 标准制修订基本原则

- (1) 环境监测分析方法标准的制订符合《国家环境保护标准制修订工作管理办法》和《环境监测分析方法标准制修订技术导则》(HJ 168) 的要求。
- (2) 方法的检出限和测定范围必须满足相关环保标准和环保工作的要求。
- (3) 制订的方法必须准确可靠，能够满足各项方法特性指标的要求。
- (4) 制订的方法具有普遍适用性、可操作性，易于推广使用。

### 4.2 标准制修订的技术路线

#### 4.2.1 标准的技术方案

通过查阅中国学术期刊网络出版总库、中国重要会议论文全文数据库，检索了国际标准化组织、美国等标准分析方法，确定我国水样中烷基酚类化合物标准分析方法的总体思路。

- (1) 查阅国外分析方法标准——ISO18857-1: 2006、ISO18857-2: 2009。
- (2) 查阅国内外文献方法。
- (3) 参考国内水环境质量标准——GB3838 《地表水环境质量标准》，修订中。

(4) 参考国外相关标准 ISO18857-1: 2006、ISO18857-2: 2009、ISO5667-1: 2006 方法确定方法框架:

① 采样方式——主动采样;

② 样品前处理——液液萃取: 包括萃取溶剂、萃取体积、pH 值影响等等

固相萃取: 包括固相萃取柱、洗脱剂、上样量、上样速度的选择;

③ 仪器分析——色谱柱、检测器及流动相的选择。

(5) 编写开题报告, 形成标准草案, 组织专家论证。

(6) 按方法框架要求进行条件试验, 修改完善标准文本草案, 进行方法验证, 形成标准征求意见稿, 召开征求意见稿技术审议会, 通过后公开征求意见。

(7) 汇总意见, 对有关技术问题确认, 在此基础上完善文本及编制说明, 送交专家审核, 针对专家意见进行改进, 形成文本和编制说明送审稿。

(8) 申请标准送审稿技术审议会, 对审议会意见进行处理, 完善文本和编制说明, 形成报批稿。

#### 4.2.2 标准的应用前景

烷基酚在全球的应用很广范, 中国是应用大国, 尤其是壬基酚, 每年的需求量以 8% 的速度递增, 烷基酚不管是在生产过程还是在应用过程, 还是在后期的使用过程, 均会产生对环境有影响的物质, 因此测定水样中的烷基酚对保护人体健康和研究污染物的迁移、转化规律具有重要的意义。另外, 随着近年来国家对环境保护工作的重视, 多数市级以上监测机构都配备液相色谱仪和固相萃取仪, 具有较强的监测能力, 因此, 本标准方法将会在环境监测工作中有较好的发展前景。

#### 4.2.3 技术路线

技术路线图详见图 4。

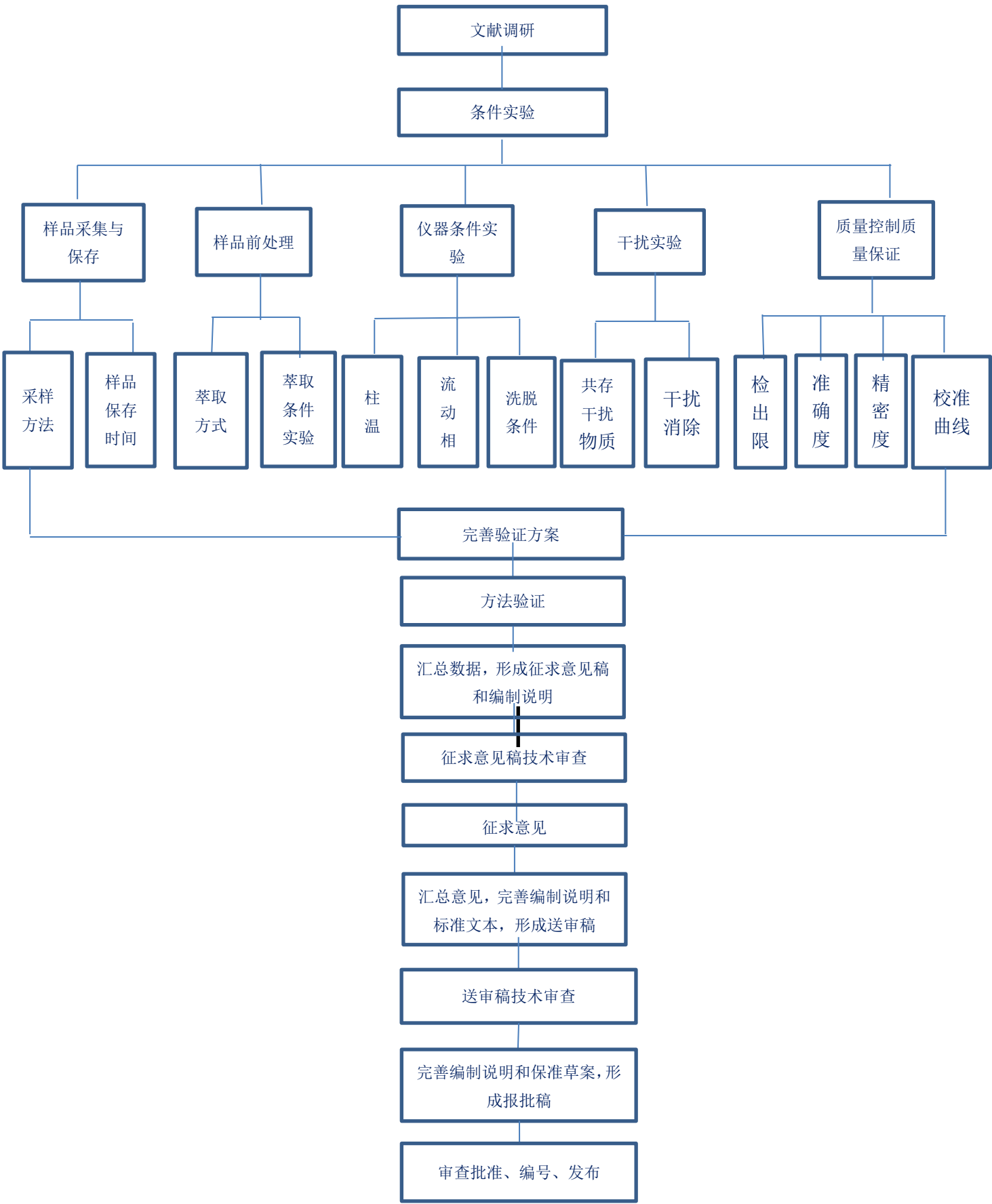


图 4 技术路线图



## 5 方法研究报告

### 5.1 方法研究的目标

确定方法的适用范围为测定地表水、地下水、生活污水和工业废水中烷基酚类化合物的含量，确定方法的检出限、测定下限、精密度、准确度等参数。依据《环境监测分析方法标准制修订技术导则》（HJ 168-2010）要求编写标准文本。通过实验和验证确定方法的可行性和适用性。

### 5.2 方法适用范围

本标准适用于地表水、地下水、生活污水和工业废水中烷基酚类化合物的测定。

根据本标准的制定任务为烷基酚类化合物，确定本方法目标化合物见表 8。确定依据详见 3.4 章节。

表 8 目标化合物一览表

序号	化合物名称	英文简称	CAS 号	紫外检测器		荧光检测器	
				检出限 ( $\mu\text{g/L}$ )	测定下限 ( $\mu\text{g/L}$ )	检出限 ( $\mu\text{g/L}$ )	测定下限 ( $\mu\text{g/L}$ )
1	双酚 A	Bisphenol A	80-05-7	0.2	0.8	0.03	0.12
2	4-特丁基酚	4-tert-Butylphenol	98-54-4	0.2	0.8	0.03	0.12
3	4-正丁基酚	4-n-Butylphenol	1638-22-8	0.2	0.8	0.03	0.12
4	4-正戊基酚	4-n-Pentylphenol	14938-35-3	0.2	0.8	0.03	0.12
5	4-正己基酚	4-n-Hexylphenol	2446-69-7	0.2	0.8	0.05	0.20
6	4-特辛基酚	4-tert-Octylphenol	140-66-9	0.2	0.8	0.03	0.12
7	4-正庚基酚	4-n-Heptylphenol	1987-50-4	0.2	0.8	0.06	0.24
8	壬基酚	Nonylphenol	25154-52-3	0.3	1.2	0.09	0.36
			84852-15-3				
9	4-正辛基酚	4-n-Octylphenol	1806-26-4	0.2	0.8	0.05	0.20
10	4-正壬基酚	4-n-Nonylphenol	104-40-5	0.2	0.8	0.06	0.24

#### 5.2.1 方法拟达到的性能指标

我国目前还未制定水中目标物的环境质量标准，但是参照国外部分水环境质量标准的要求，本标准建立的方法实验室间和实验室内相对标准偏差小于 20.0%，加标回收率为 60.0%~120%。

### 5.3 方法原理

水中的烷基酚类化合物在酸性条件下，用固相萃取方式富集、净化，二氯甲烷洗脱，浓缩后，用带有荧光检测器或紫外检测器的高效液相色谱仪测定，根据保留时间定性，外标法定量。

### 5.4 试剂和材料

本标准所用有机溶剂均为液相色谱纯，固体试剂均为优级纯，除特殊说明，实验用水均为新制备的不含目标物的去离子水。

5.4.1 有机试剂：乙腈（ $C_2H_3N$ ）、二氯甲烷（ $CH_2Cl_2$ ）、正己烷（ $C_6H_{12}$ ）、甲醇（ $CH_3OH$ ）、丙酮（ $C_3H_6O$ ）。

5.4.2 硫代硫酸钠（ $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ ）。

5.4.3 甲醇溶液：3+7，用于去除杂质。

5.4.4 硫代硫酸钠溶液： $\rho=160mg/L$ ，去除余氯。

5.4.5 烷基酚化合物标准贮备液： $\rho=1000 \mu g/mL$ ，直接购买市售有证标准溶液，组分包括双酚 A、4-特丁基酚、4-正丁基酚、4-正戊基酚、4-正己基酚、4-正庚基酚、4-正辛基酚、4-特辛基酚和 4-正壬基酚，溶剂为二氯甲烷，也可用纯标准物质制备。标准贮备液于 4 °C 以下冷藏密封避光保存或参照制造商的产品说明。

5.4.6 壬基酚标准储备液：（CSA：25154-52-3 和 CSA：84852-15-3 为 1：1）

CAS：25154-52-3，99.96%，常温避光保存或者按照标准物质证书要求保存。

CAS：84852-15-3，99.95%。常温避光保存或者按照标准物质证书要求保存。

为了使二者在单独配置过程中的浓度与其他化合物的浓度保持一致，所以在配置壬基酚标准储备液的时候，使二者比例为 1：1。

5.4.7 烷基酚类化合物标准使用液： $\rho=100 \mu g/mL$

于 4 °C 以下冷藏密封避光保存，保存期为 3 个月。

5.4.8 盐酸： $\rho(HCl)=1.19 g/ml$

5.4.9 盐酸水溶液：1+1，用于调节水样 pH 值

5.4.10 氮气：纯度 $\geq 99.99\%$ ，用于固相萃取柱的干燥和样品浓缩。

5.4.11 石英滤膜：0.45 $\mu m$ 。过滤用，使用前在 400°C 马弗炉中烘烤 2h。

## 5.5 仪器和设备

5.5.1 液相色谱仪：配备紫外检测器或荧光检测器。

5.5.2 色谱柱： $C_{18}$ 反相色谱柱，250mm $\times$ 4.6mm $\times$ 5 $\mu m$ 或其他性能相近的色谱柱。

5.5.3 浓缩装置：浓缩装置的作用是去除溶剂，浓缩样品，可以使用氮吹仪或者其他浓缩装置。

5.5.4 固相萃取装置：全自动和全手动的固相萃取均可以，只要能完成活化、萃取、淋洗、吹干、洗脱功能即可。全自动可以准确控制上样速度，全手动需要手工调节压力进而间接控制上样速度。必须保证仪器任何部件不吸附目标物。

5.5.5 固相萃取柱：250mg，推荐填料为苯乙烯和二乙烯苯共聚物，或等效萃取柱。

5.5.6 采样瓶：细口棕色玻璃瓶，配玻璃塞或聚四氟乙烯盖，使用前用 20ml 丙酮清洗 4 次。或者用洗瓶机清洗，避免使用表面活性剂类洗涤剂，也可以在 400°C 高温下烘烤 2h。

5.5.7 微量注射器及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 HJ/T 91、HJ/T 164 和 HJ/T 493 的相关规定进行水样的采集和保存。如采用自动采样设备，必须保证该设备任何部件不吸附目标物。参照 ISO 5667-1，如样品中含余氯，需加入硫代硫酸钠（加入量控制为 80 mg/L）。采样后，调节水样的 pH 值至 2 左右。

编制组在试验室中比较了水样采集后加酸与不加酸对于目标物出峰的影响（图 5），实验发现水样不加酸时，水样中的干扰对于目标物双酚 A 的出峰有影响，加酸后影响变小。因此，水样采集后，需调节水样的 pH 值至 2 左右。

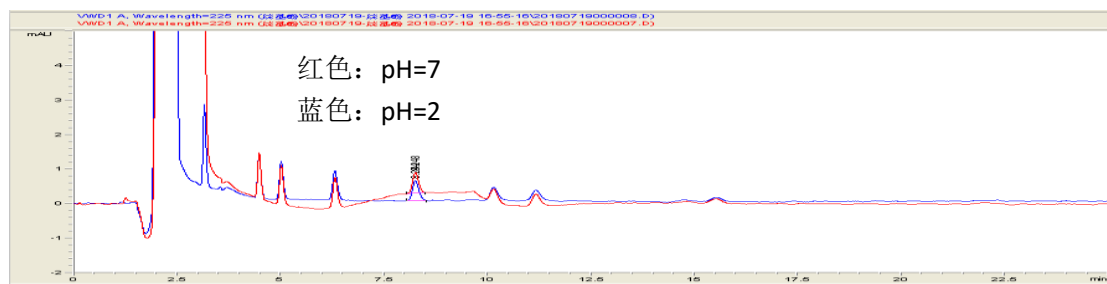


图 5 加酸和不加酸对于目标物出峰的影响

### 5.6.2 样品的保存

ISO18857-1: 2006 规定，水样在采样完成后应尽快分析，如果不能尽快分析要在 2 周内完成前处理。编制组研究了地表水水样和污水水样在 4℃ 冰箱里避光保存的稳定性。以实际水样（密云水库水样和发电厂污水进口）为例，加入一定量标样，不同时间测定其中目标物的浓度，结果见图 6 和图 7。由结果可见，在 14 天内，各目标物含量相对稳定，下降趋势很小，结果可以接受。因此，水样采集完成后，加酸调节水样 pH 值至 2 左右，于 4℃ 冰箱中避光保存，14d 内完成前处理工作。

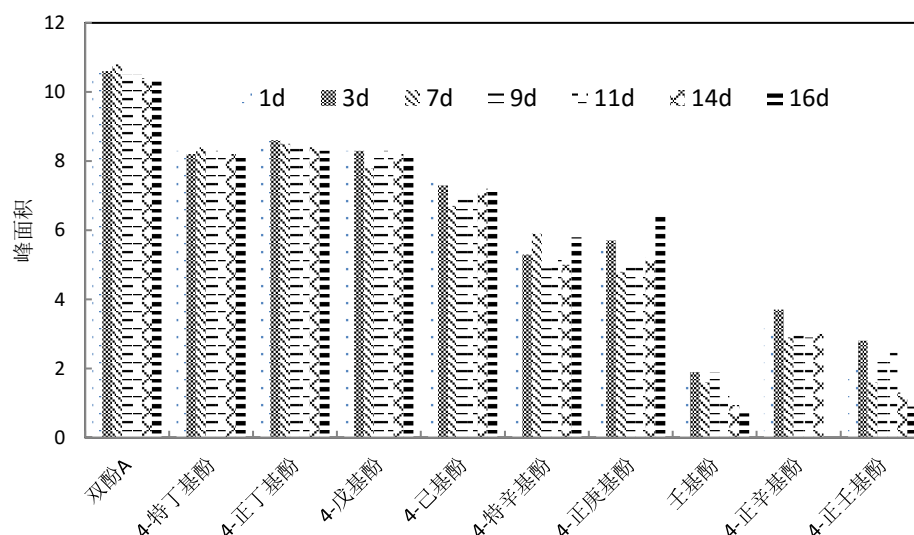


图 6 地表水水样稳定性（峰面积）

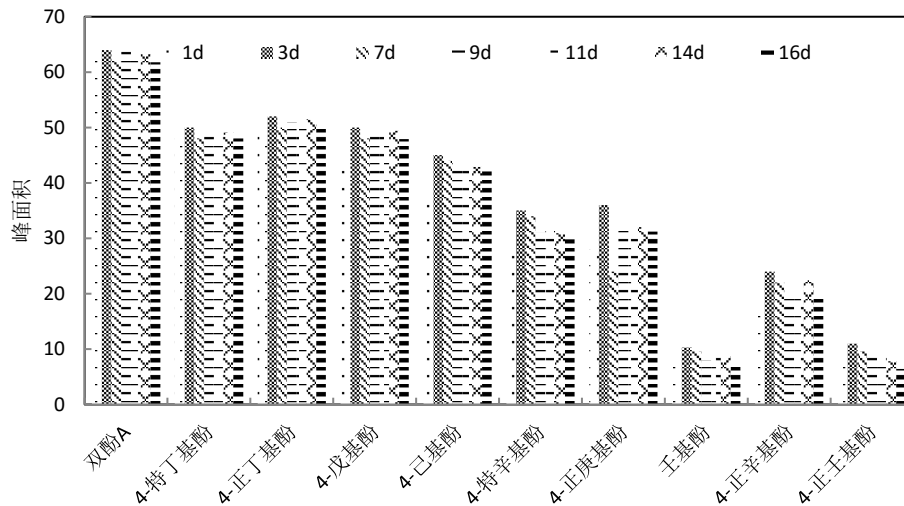


图 7 污水水样稳定性（峰面积）

### 5.6.3 试样的制备

根据开题论证专家要求，样品的前处理方式选用液液萃取和固相萃取两种方式，通过一系列实验过程，最终选用固相萃取方式，对样品进行制备，具体实验过程见 5.6.3.3。

#### 5.6.3.1 样品瓶的选择

由于双酚 A 存在于塑料制品中，所以整个试验过程，尽量避免使用塑料制品。ISO 24293-2009 中要求，样品瓶最好选用细口棕色玻璃瓶，配玻璃塞或者聚四氟乙烯盖子，采样前用丙酮清洗样品瓶和瓶盖，如果用洗瓶机清洗，要避免使用表面活性剂类洗涤剂，或者在不低于 400℃ 的温度下烘烤至少 2h。

高温烘烤和洗瓶机清洗的方法普及性不高，丙酮清洗的方式较简单易行，编制组在实验过程中对丙酮的清洗效果做了考察，往自来水水样中加入一定量标样，使得水样浓度为 100 mg/L，在 4℃ 冰箱中放置 24h 后，将水样倒出，用丙酮清洗样品瓶，每次用 20 ml，清洗 4 次，分别测定清洗结果，丙酮对于目标物的清洗效果如图 8，从图 8 可以看出，丙酮清洗 4 次后，目标化合物均未检出。为了验证清洗效果，本次加标浓度较高，通过文献调研的结果得知，实际样品中目标物的含量基本在  $\mu\text{g}$  和  $\text{ng}$  级别，偶尔会有  $\text{mg}$  级别，推荐采样前，用 20 ml 丙酮清洗 4 次样品瓶。

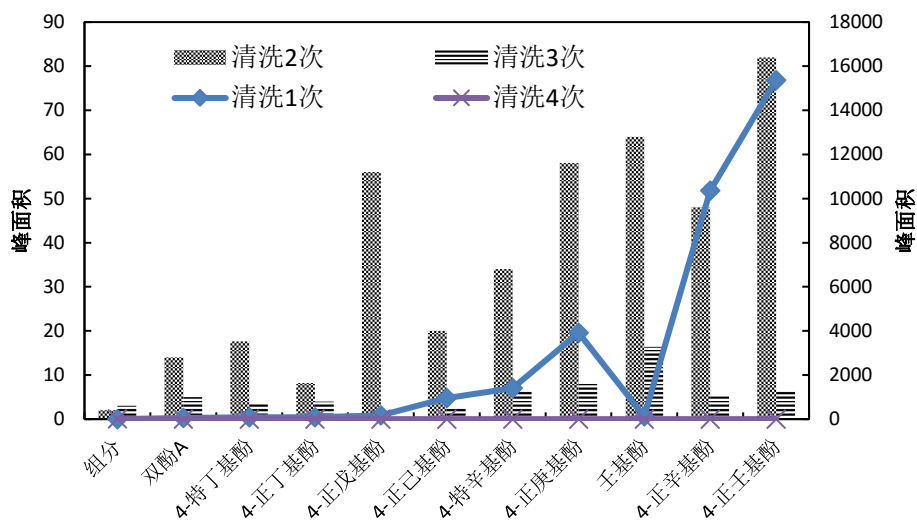


图 8 丙酮清洗效果图

### 5.6.3.2 液液萃取

以下条件实验的结果均采用空白水样加标（200 ml 去离子水，加入 100 ng 烷基酚类化合物混标）的方式考察各实验结果。

#### (1) 萃取溶剂的选择

根据烷基酚类化合物的理化性质，以及参考文献的报道情况，编制组确定了二氯甲烷、正己烷、乙酸乙酯和甲苯作为萃取溶剂，通过实验结果发现，单独使用二氯甲烷、正己烷以及二氯甲烷与乙酸乙酯的混合溶液对烷基酚类化合物的萃取效率均低于 10%，编制组尝试在二氯甲烷中加入甲苯后，萃取效率有所改善，分别用不同比例的萃取溶剂萃取，结果见表 9，从表中可以看出，甲苯对于烷基酚类化合物的萃取效率最高。

表 9 不同比例萃取溶剂对于烷基酚类化合物的平均萃取效率 (%)

萃取溶剂	二氯甲烷:甲苯=1:1	二氯甲烷:甲苯=1:2	二氯甲烷:甲苯=1:4	甲苯
双酚 A	74.0	101	125	153
4-特丁基酚	18.0	22.0	26.0	54.0
4-正丁基酚	21.0	30.00	29.0	59.0
4-戊基酚	31.0	38.0	57.0	65.0
4-己基酚	38.0	53.0	68.0	81.0
4-特辛基酚	36.0	49.0	58.0	72.0
4-正庚基酚	50.0	70.0	87.0	94.0
4-正辛基酚	50.0	65.0	80.0	84.0
4-正壬基酚	50.0	62.0	77.0	79.0

#### (2) 萃取溶剂体积的选择

分别选用 20mL~50mL 不同体积的萃取溶剂，做烷基酚类化合物回收率实验，结果见表 10。表 10 能够看出，40mL 在考察的不同体积中，萃取效率最好。

表 10 不同体积的萃取溶液对目标物的平均萃取效率 (%)

溶剂体积 (mL)	20	30	40	50
双酚 A	52.0	58.0	80.0	81.0
4-特丁基酚	13.0	17.0	32.0	21.0
4-正丁基酚	19.0	22.0	35.0	27.0
4-戊基酚	27.0	28.0	45.0	35.0
4-己基酚	38.0	35.0	55.0	47.0
4-特辛基酚	31.0	31.0	40.0	37.0
4-正庚基酚	48.0	41.0	71.0	56.0
4-正辛基酚	52.0	40.0	57.0	50.0
4-正壬基酚	48.0	36.0	51.0	43.0

(3) 盐析及加盐量的选择

酚类化合物具有一定的水溶性，需要盐析作用提高萃取效率。盐析作用中阴离子的能力大小顺序为： $\text{SO}_4^{2-} > \text{OAc}^- > \text{Cl}^- > \text{NO}_2^- > \text{Br}^- > \text{I}^- > \text{CN}^-$ ；阳离子为： $\text{Li}^+ > \text{Na}^+ > \text{K}^+ > \text{NH}_4^+ > \text{Mg}^{2+}$ 。本课题选用盐析作用比较强的 NaCl 进行盐析影响试验，分别对 200mL 水样中氯化钠用量 0 克~15 克作烷基酚类化合物回收率实验，结果如表 11 所示，最终选择 10g 作为盐析的量。

表 11 不同质量氯化钠回收率实验 (%)

氯化钠质量 (g)	0	5	10	15
双酚 A	80.0	80.6	75.0	91.7
4-特丁基酚	32.0	57.5	70.4	67.2
4-正丁基酚	35.0	62.7	81.2	64.9
4-戊基酚	45.0	80.0	88.2	90.3
4-己基酚	55.0	76.3	83.8	82.2
4-特辛基酚	40.0	83.6	80.7	77.1
4-正庚基酚	71.0	101.3	91.0	103
4-正辛基酚	57.0	89.3	92.9	98.9
4-正壬基酚	51.0	74.2	86.5	80.4

(4) 盐酸溶液添加量的确定

本标准分别选用了盐酸和硫酸作为水样 pH 值的调节剂，通过实验发现硫酸溶液的杂质多，干扰目标物的出峰，而盐酸溶液虽然也有干扰物，但是不影响目标物的出峰。所以编制组最后选用盐酸作为标准的酸化试剂，分别考察了 pH 从 1-5 不同 pH 值对目标物回收率的影响，结果见表 12。最终选择 pH 为 3。

表 12 不同 pH 值对于目标物萃取效率的影响 (%)

pH	1	2	3	5
双酚 A	169	93.1	187.5	115

4-特丁基酚	37.5	25.0	54.7	21.9
4-正丁基酚	72.7	60.6	60.6	50.0
4-戊基酚	60.6	112	103	139
4-己基酚	71.9	105	102	147
4-特辛基酚	53.6	62.5	66.1	55.4
4-正庚基酚	60.0	66.7	80.0	56.7
4-正辛基酚	82.1	83.9	96.4	60.7
4-正壬基酚	57.7	61.5	80.8	51.9

#### (5) 萃取时间的选择

水样加入萃取溶剂之后，震荡摇匀，对于萃取时间，编制组选择了萃取 5min~15min 三组实验，分别对水样萃取后得到如下（表 13）结果，最终选择 5min 作为萃取时间。

表 13 不同萃取时间对目标物的萃取效率（%）

萃取时间（min）	5	10	15
双酚 A	191	136	113
4-特丁基酚	52.9	38.2	36.8
4-正丁基酚	48.6	47.1	38.6
4-戊基酚	54.3	45.7	47.1
4-己基酚	113	79.4	66.2
4-特辛基酚	69.0	67.2	65.5
4-正庚基酚	80.7	71.0	64.5
4-正辛基酚	148	130	115
4-正壬基酚	64.3	62.5	62.5

#### (6) 萃取次数的选择

水样加入萃取溶剂之后，震荡摇匀，考察不同萃取次数对于目标物萃取效率的影响，结果见表 14。根据结果，萃取 2 次的效果最好。

表 14 不同萃取次数对目标化合物萃取效率的影响（%）

萃取次数（次）	1	2	3
双酚 A	100	154	136
4-特丁基酚	13.2	70.0	38.2
4-正丁基酚	14.3	58.6	47.1
4-戊基酚	30.0	60.0	45.7
4-己基酚	39.7	88.2	79.4
4-特辛基酚	36.2	75.5	67.2

4-正庚基酚	46.8	88.7	71.0
4-正辛基酚	65.0	120	130
4-正壬基酚	53.6	75.0	62.5

通过以上条件实验，液液萃取的条件为，准确量取 200mL 水样，加入盐酸调节水样 pH 值到 3，加入 10g 氯化钠固体，用 40mL 甲苯萃取水样中的烷基酚类化合物，震荡萃取 5min，收集萃取液，重复萃取 2 次，合并所有萃取液，待浓缩。

但在实际样品的加标回收实验中，我们发现中间组分的化合物的回收率异常偏低（表 15），尝试了调整萃取条件，回收率也没有改善，通过实验数据的汇总，编制组认为液液萃取的前处理方法，不适应于本标准。

表 15 实际样品烷基酚类化合物的回收率结果（%）

实际样品	地表水 1	地表水 2	污水 1	污水 2
双酚 A	68.8	63.4	58.8	68.8
4-特丁基酚	9.6	18.8	6.0	9.6
4-正丁基酚	21.6	31.4	14.2	21.6
4-戊基酚	41.8	48.2	26.8	41.8
4-己基酚	57.4	61.8	36.6	57.4
4-特辛基酚	57.0	59.6	38.8	57.0
4-正庚基酚	63.2	63.2	42.4	63.2
4-正辛基酚	74.2	77.0	48.6	74.2
4-正壬基酚	73.2	86.2	55.0	73.2

### 5.6.3.3 固相萃取

7 月 11 号研讨会之前，条件实验均采用空白水样加标（200 ml 去离子水，加入 100 ng 烷基酚类化合物混标，水样浓度为 0.50  $\mu\text{g/L}$ ）的方式考察各实验结果。11 月 8 号的研讨会后，根据专家意见加入了高浓度（200 ml 去离子水，加入 1000 ng 烷基酚类化合物混标，水样浓度为 5.0  $\mu\text{g/L}$ ）目标物的前处理条件实验结果。

#### （1）滤膜的选择

选择了 0.45  $\mu\text{m}$  的四种不同材质的滤膜：石英、尼龙、聚四氟乙烯、混合纤维素，通过实验发现，尼龙和混合纤维素两种材质的滤膜溶于有机溶剂，仅对石英和聚四氟乙烯滤膜做考察。分别对空白加标样品进行分析，烷基酚类化合物的回收率见图 9，结果发现聚四氟乙烯滤膜对其他化合物的回收率影响不大，均在 78%~96%之间，对于壬基酚、4-正辛基酚和 4-正壬基酚这三种化合物的回收率影响较大，在 57%~64%之间。石英滤膜对于各目标物的回收率影响不大，回收率在 75%~107%之间，因此选择 0.45  $\mu\text{m}$  石英滤膜过滤水样。



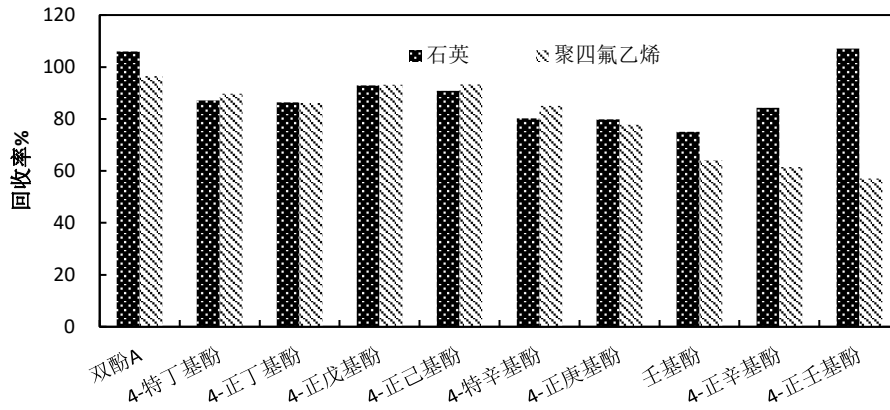


图 9 不同滤膜对于目标化合物的影响

(2) 悬浮物的影响

为考察样品中的悬浮物浓度对烷基酚类化合物的吸附作用，编制组选择了悬浮物浓度分别为 14.76 mg/L 的生活污水和悬浮物浓度为 35.33 mg/L 的地表水实际样品进行加标回收测定，水中烷基酚类化合物的加标浓度均为 2.0 μg/L，加标样品放置 48 h 后，经石英滤膜过滤测定的回收率结果见图 10，结果表明，低浓度悬浮物对于烷基酚类化合物的影响不大，回收率在 82.1%~110%之间，高浓度悬浮物对于壬基酚和 4-正壬基酚的影响较明显，但回收率在 67.6%左右，对其他化合物的回收率影响不大，在 73.0%~96.9%之间。

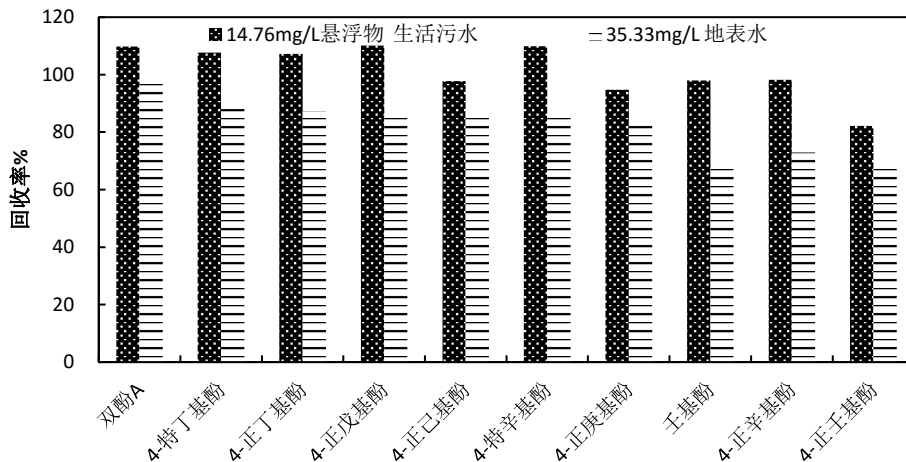


图 10 不同浓度的悬浮物对于目标物的影响

为考察悬浮物对不同浓度烷基酚类化合物的影响，向悬浮物浓度为 35.55mg/L 的地表水样品中分别加入不同浓度的烷基酚类化合物，使得水样浓度分别为 0.1 μg/L、2.0 μg/L 和 5.0 μg/L，计算样品的加标回收率，结果见图 11，结果表明，悬浮物对中高浓度的壬基酚和 4-正壬基酚的有影响，但是回收率为 67.6%~81%，对于其他化合物的回收率影响差异不显著，回收率在 73.0%~98.1%之间。

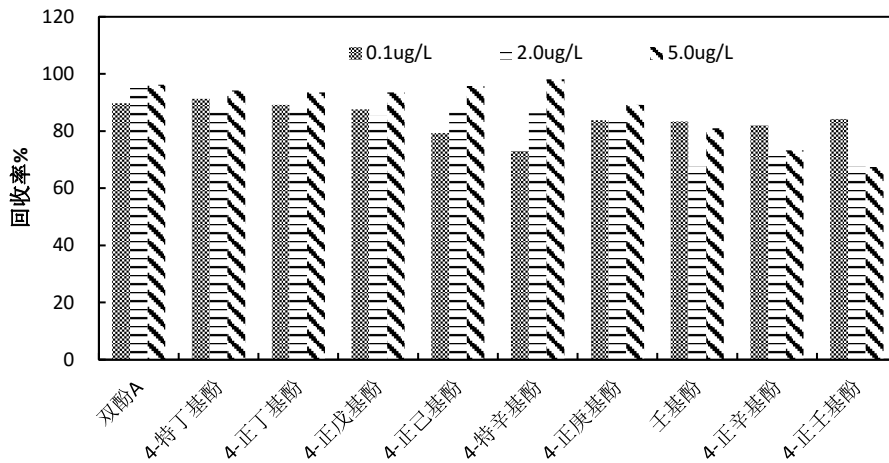


图 11 悬浮物对于不同浓度的目标物的影响

考虑到悬浮物对壬基酚和 4-正壬基酚有影响，编制组将上述加标水样过滤后的石英滤膜，放入玻璃容器中，加入 5.0 ml 乙腈超声提取 10 min，将乙腈提取液与上述提取液合并，计算加标回收率，结果见图 12，由结果可以看出，合并后的提取液对于壬基酚和 4-正壬基酚的回收率提高到 85.0%~87.6%，其他化合物的回收率变化不大在 75.9%~98.9%之间。

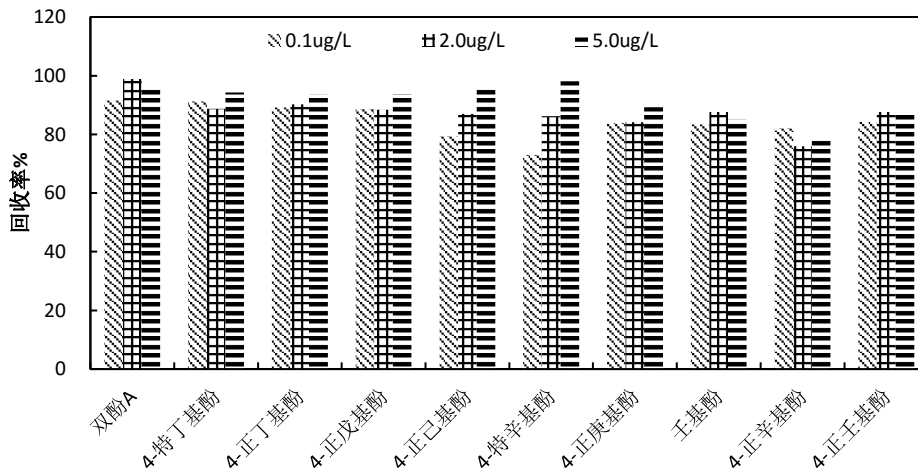


图 12 超声提取后各目标物的回收率结果

### (3) 固相萃取柱的选择

通过参考国内外文献，结合实验室条件，编制组确定了四种固相萃取柱作为筛选对象，结果见表 16，由表 16 可见，苯乙烯 / 二乙烯苯共聚物色谱柱对于 4-正壬基酚的提取效率高于混合型阴离子交换反相吸附剂型色谱柱和改性苯乙烯 / 二乙烯苯共聚物型色谱柱，但是对于其他化合物，三者的提取效率没有显著性差异，本标准所做实验室结果出自苯乙烯 / 二乙烯苯共聚物色谱柱。

表 16 固相萃取柱种类对目标物回收率的影响 (%)

SPE 柱	苯乙烯 / 二乙烯苯共聚物 (ENVI, 250mg)	混合型阴离子交换反相吸附剂 (oasis, 500mg)	Bond Elut PPL(改性苯乙烯 / 二乙烯苯共聚物, 500mg)	C18 柱 (500mg)
双酚 A	125	94.5	117	88.8
4-特丁基酚	92.9	81.4	84.1	82.0
4-正丁基酚	106	84.1	78.3	86.2
4-戊基酚	82.5	80.4	73.1	85.0
4-己基酚	88.5	118	101	79
4-特辛基酚	87.6	85.0	70.1	60.5
4-正庚基酚	77.7	101.9	87.1	67.2
4-正辛基酚	92.7	87.9	91.4	64.1
4-正壬基酚	79.6	63.7	65.9	53.7

(2) 固相萃取洗脱溶剂种类的选择

参考文献介绍, 编制组选择甲醇、乙腈、二氯甲烷作为洗脱溶剂, 考察各洗脱溶剂对目标物的萃取效率, 结果见图 13, 由图 13 可以看出二氯甲烷的洗脱效率优于甲醇和乙腈, 编制组选择二氯甲烷作为洗脱溶液。由于二氯甲烷与水不互溶, 为避免固相萃取柱抽干后残存的水分影响, 保证洗脱效率, 在二氯甲烷洗脱前, 选择使用 2 ml 甲醇预先浸润固相萃取柱, 然后二氯甲烷洗脱, 合并洗脱液。

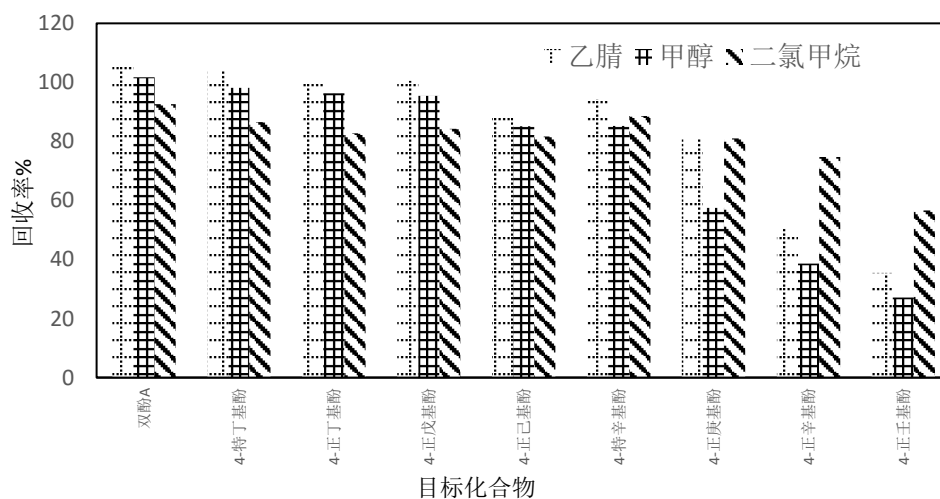


图 13 洗脱溶剂的选择

(3) 洗脱溶剂洗脱体积的选择

选用二氯甲烷为洗脱溶剂, 编制组分别考察了洗脱体积为 0~5.0 mL 的二氯甲烷对目标物的洗脱效果的影响, 结果见图 14, 结果显示随着二氯甲烷加入体积的增大, 目标物的回收率逐渐升高, 二氯甲烷体积增大到 3.0 mL 以后, 目标物的回收率趋于稳定, 考虑到溶剂在回收的过程中会有损失, 编制组最终选择洗脱体积为 5 mL。

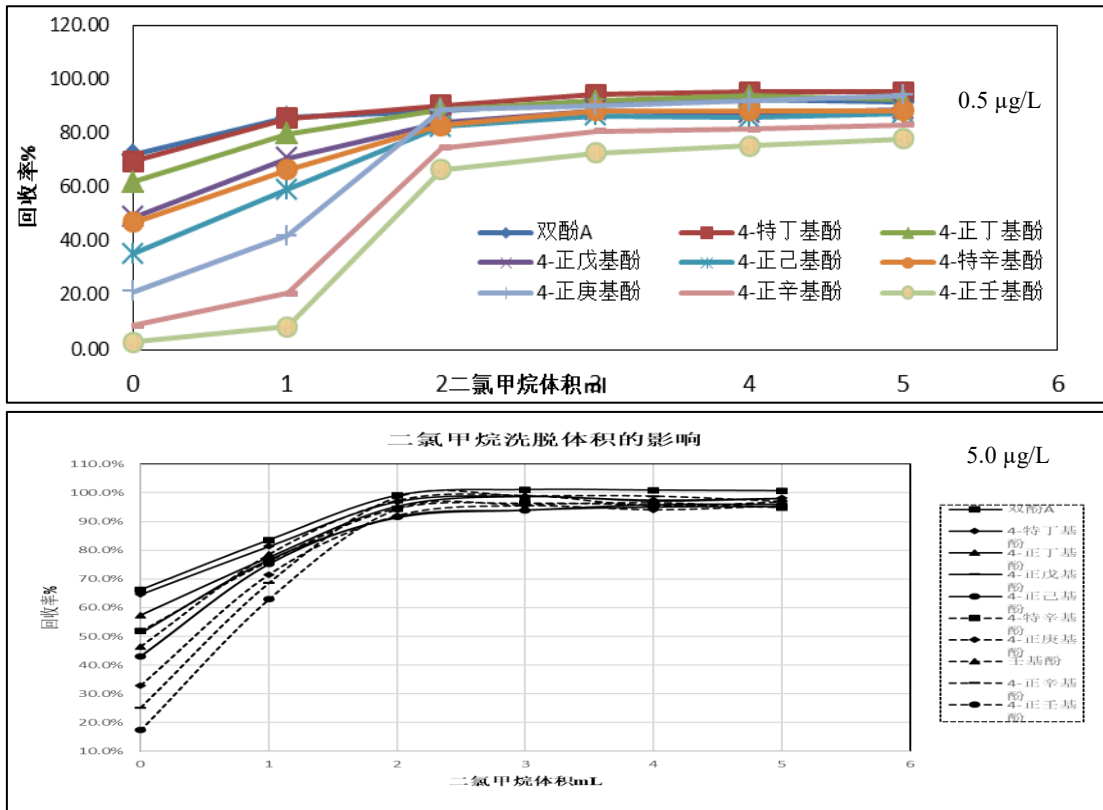


图 14 洗脱体积的选择

#### (4) 清洗溶剂的选择

分别选用 5%、10%、15%、20%、30%、40%、50%、60%、70%、80% 甲醇水溶液 10 ml 清洗固相萃取柱，考察洗脱溶剂对于目标物的回收率的影响，结果见图 15，当甲醇水溶液比例在 30% 及以下时，清洗溶液对烷基酚的回收率基本没有影响，编制组最终选择 10 ml 30% 甲醇水溶液作为清洗溶剂。

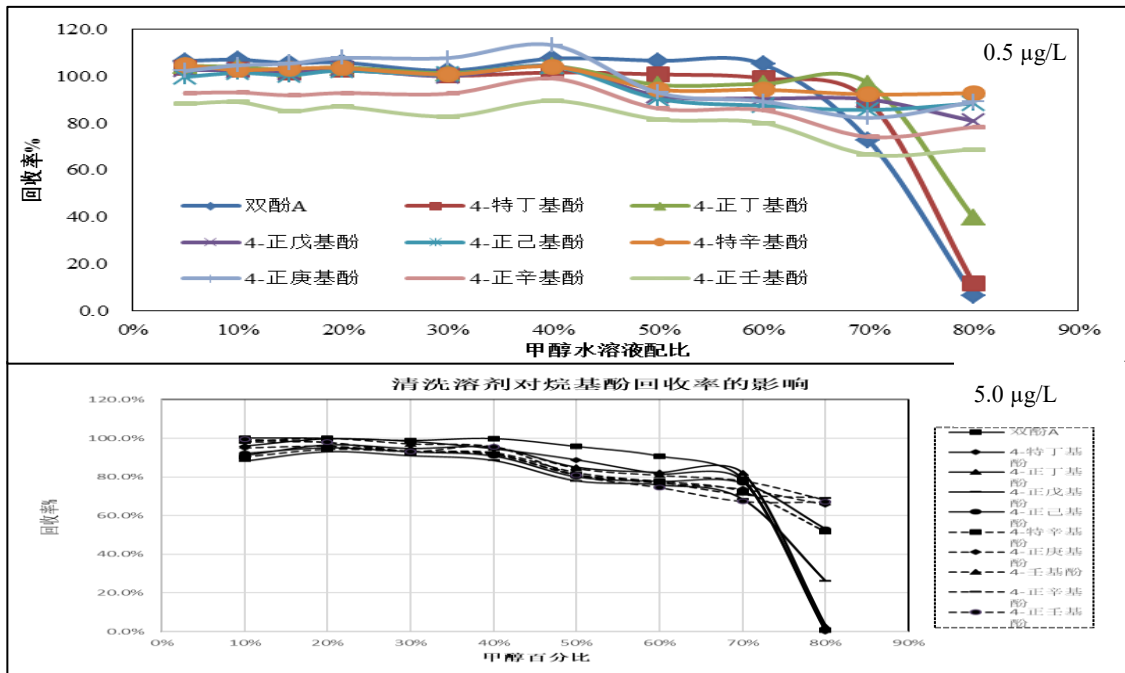


图 15 清洗溶剂的影响

(5) pH 的选择

编制组考察了 pH 分别为 1、2、3、4、5、7 不同 pH 值时，对于目标物回收率的影响，结果见图 16，图 16 能看出 pH 在固相萃取方法中，对烷基酚类化合物的回收率无影响。

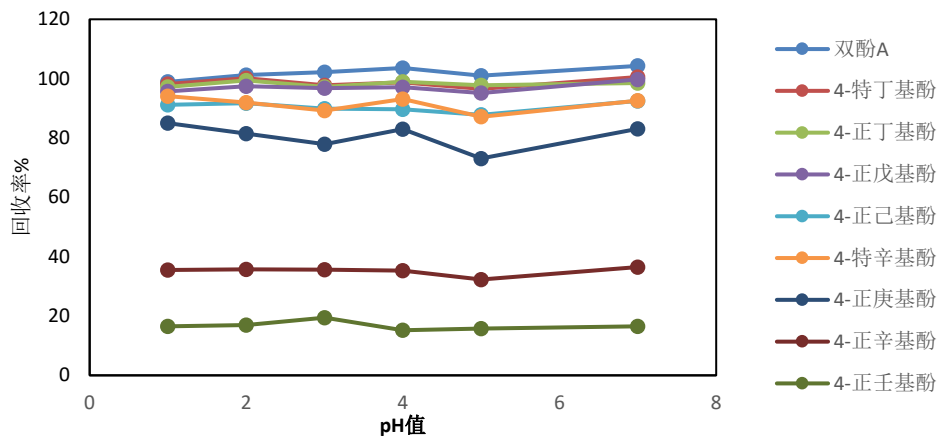


图 16 pH 值对烷基酚类化合物萃取效率的影响

(6) 上样速度的影响

编制组分别考察了 1 ml/min、2 ml/min、3 ml/min、4 ml/min、5 ml/min、6 ml/min 的流速过固相萃取柱，不同流速对于烷基酚类化合物的萃取效率见图 17。随着上样速度的增加，大部分烷基酚的回收率影响不明显，4-正辛基酚和 4-正壬基酚的回收影响明显，二者的回收随着上样速度的增加降低。综合考虑，将上样速度定为 1 ml/min。

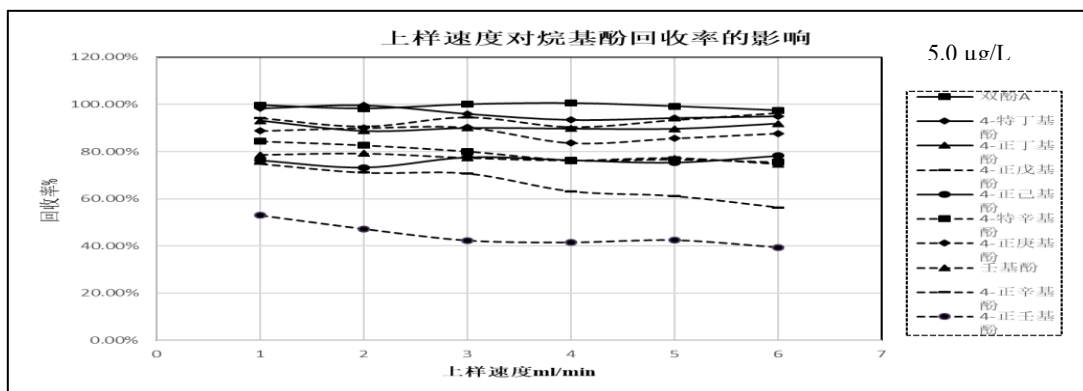
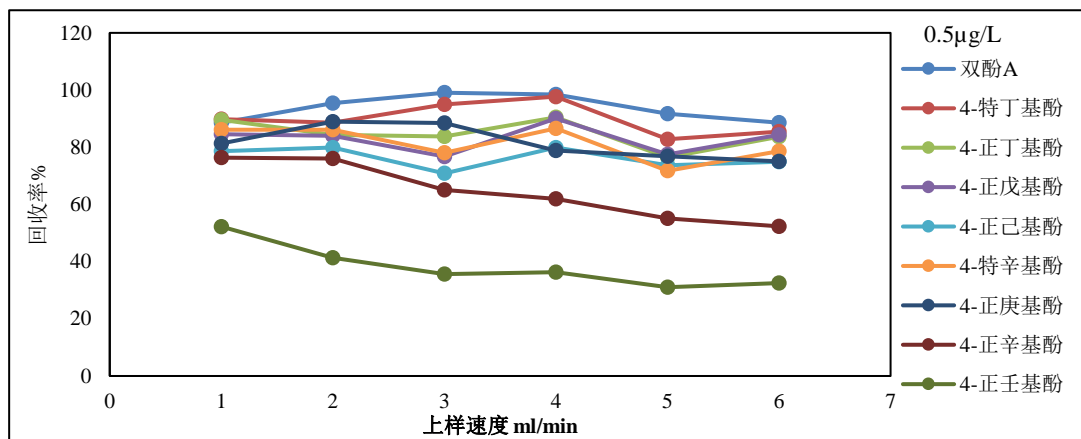


图 17 上样速度对烷基酚类化合物萃取效率的影响

(7) NaCl 盐析效果的影响

分别加入 NaCl 0 g、5 g、10 g、15 g、20 g、25 g，考察不同的盐都对于目标物的萃取效率的影响，结果见图 18，由图可以看出，随氯化钠加入量的增加，烷基酚类化合物的回收率下降明显，固相萃取法的水样中可不加入氯化钠。

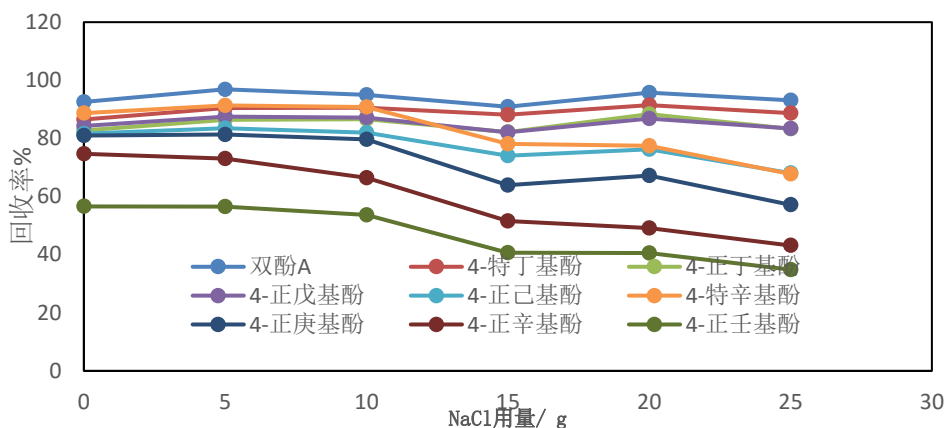


图 18 盐析效果的影响

(8) 穿透试验的影响

根据实际样品中烷基酚类化合物的浓度水平，编制组选取了四组不同浓度的空白加标样品，水样浓度分别为 0.5 μg/L、5.0 μg/L、20.0 μg/L 和 25.0 μg/L，以各目标化合物的回收率来考察固相萃取柱的最大承载量。结果见图 19，图 19 显示，水样浓度大于 20.0 μg/L 时，各目标化合物的回收率均有下降的趋势，4-正壬基酚的下降趋势尤其明显，说明固相萃取柱有穿透的可能，所以当水样中目标化合物浓度大于 20.0 μg/L 时，需减少取样量，避免穿透固相萃取柱。

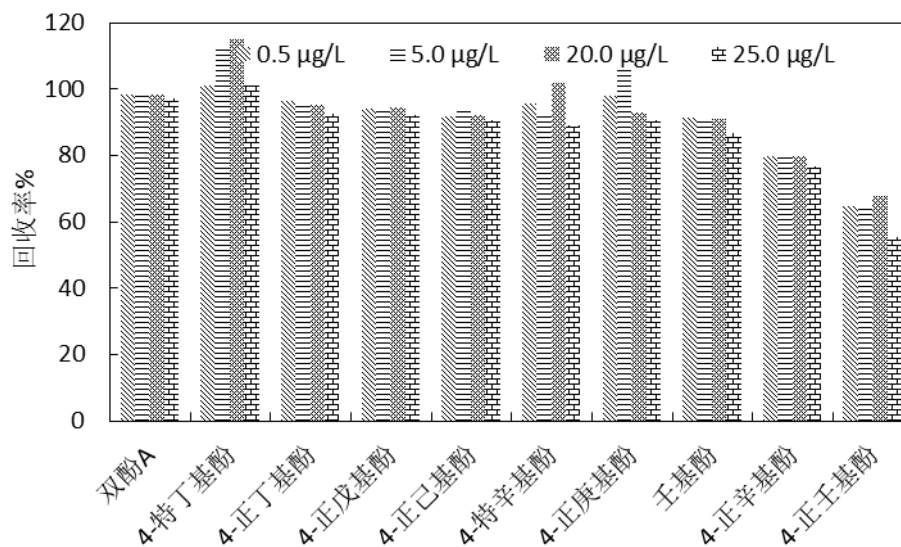


图 19 穿透试验的影响结果

综合以上，固相萃取的前处理方式为：量取 200 mL 水样，分别用 10 mL 正己烷、二氯甲烷、甲醇和水活化固相萃取柱，以 1.0 mL/min 的上样速度上样，上样结束后，用 10 mL

30%甲醇水溶液清洗固相萃取柱，抽干 15 min，分别用 2.0 ml 甲醇和 5.0 ml 二氯甲烷洗脱，合并洗脱液。如果样品中有悬浮物，水样需经石英滤膜过滤，石英滤膜用 5.0 ml 乙腈，超声提取 10 min，提取液与上述洗脱液合并。

## 5.7 分析步骤

### 5.7.1 仪器条件

#### 5.7.1.1 流动相及洗脱方式的选择

影响液相色谱分离的主要因素有柱温、流动相、流动相的洗脱方式和流动相的比例，通过文献调研和实验室现有条件，我们首先确定流动相种类为甲醇、乙腈、水和水（0.02%氨水），并通过实验对洗脱方式以及流动相的比例做了条件实验结果见图 20，结果显示当流动相为甲醇与水（绿色实线）时，壬基酚的峰型不规则；调整流动相为乙腈与水（蓝色实线）时，壬基酚峰型出现分叉现象；调整流动相为乙腈与水（0.02%氨水）（红色实线）时，辛基酚和壬基酚的峰型都很尖锐对称，用此条件做实际样品，结果显示此条件下样品中有物质对目标化合物产生干扰，而且干扰一直存在；改变流动相为乙腈与水 70:30 等度洗脱，实际样品中干扰消除，标准样品也能达到基线分离（图 21），但是增加了壬基酚之后，编制组在后期的实际样品分析中发现，壬基酚杂质多，在用等度洗脱的时候，双酚 A 出峰会受到干扰，而通过改变流动性比例，由等度洗脱变成梯度洗脱之后，干扰现象就消除了，最终确定了流动相为乙腈与水梯度洗脱（图 22）。

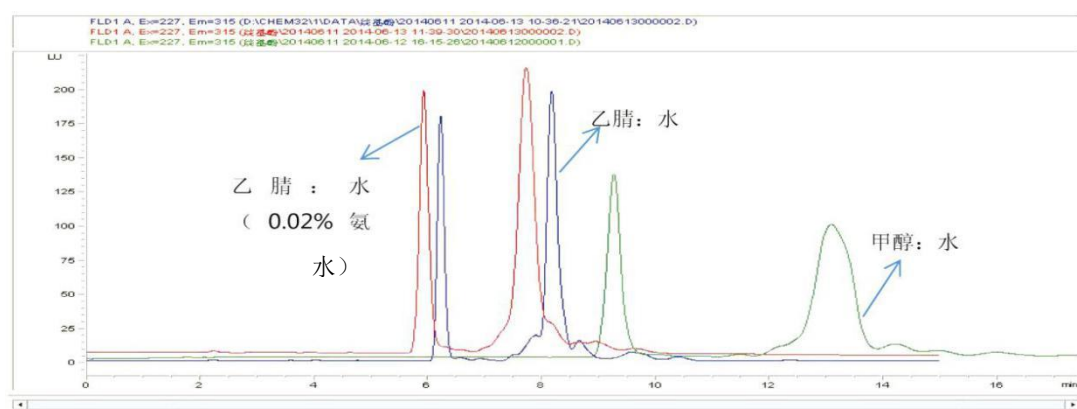
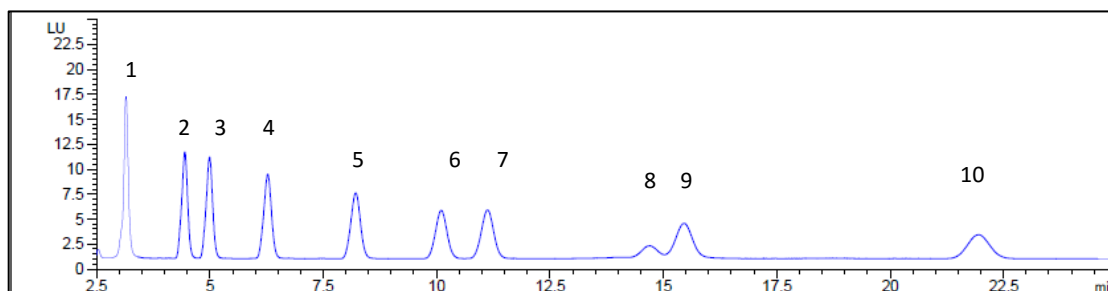
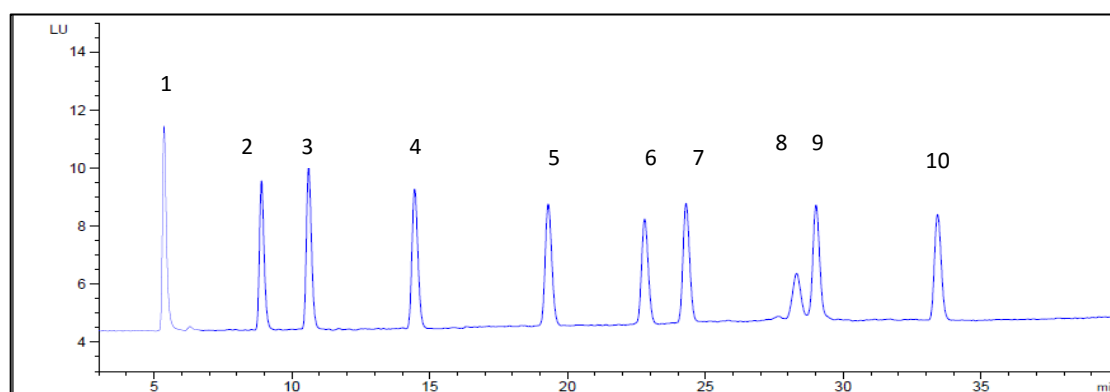


图 20 不同流动相对目标化合物的峰型的影响



1: 双酚 A; 2: 4-特丁基酚; 3: 4-正丁基酚; 4: 4-正戊基酚; 5: 4-正己基酚; 6: 4-正辛基酚; 7: 4-正庚基酚; 8: 壬基酚; 9: 4-特辛基酚; 10: 4-正壬基酚

图 21 等度洗脱对保留时间的影响



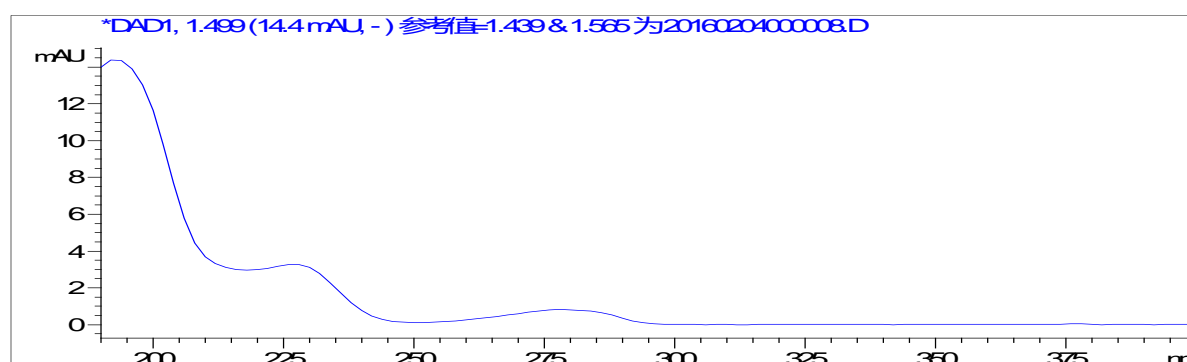
1: 双酚 A; 2: 4-特丁基酚; 3: 4-正丁基酚; 4: 4-正戊基酚; 5: 4-正己基酚; 6: 4-正辛基酚; 7: 4-正庚基酚; 8: 壬基酚; 9: 4-特辛基酚; 10: 4-正壬基酚

图 22 梯度洗脱对保留时间和峰形的影响

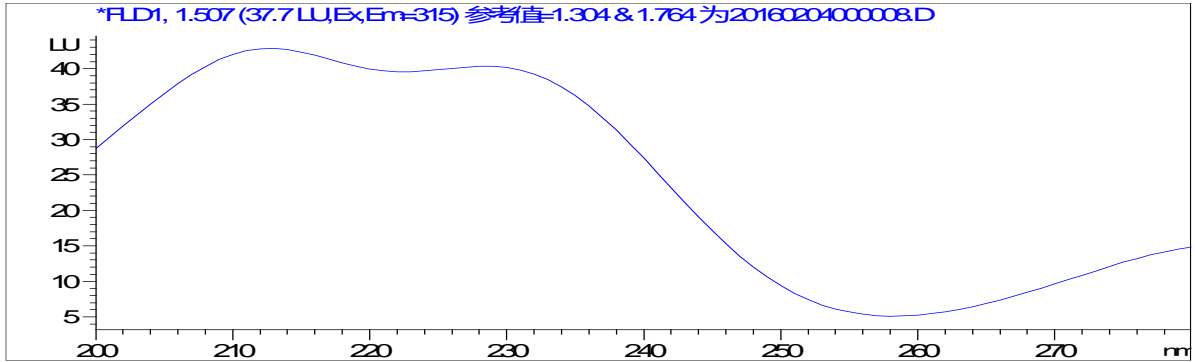
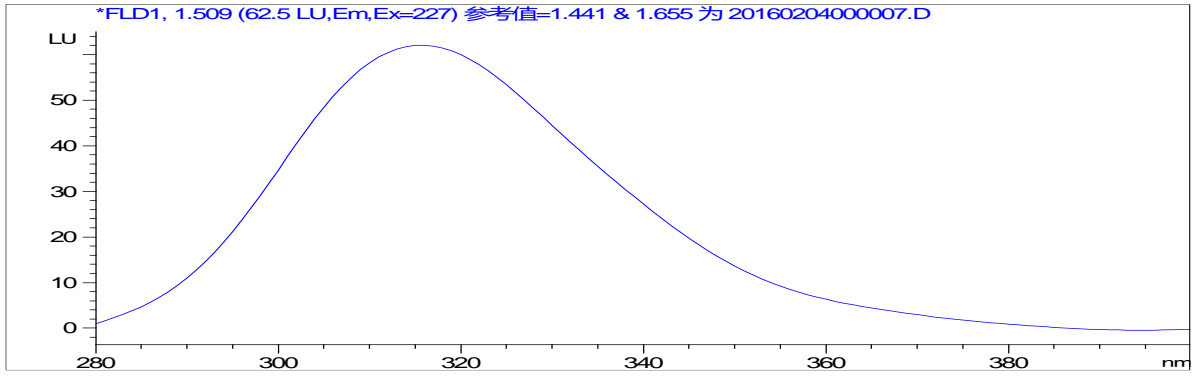
### 5.7.1.2 特征波长的选择

由于烷基酚类化合物带有苯环，具有很强的荧光效应，所以本标准在研究过程中，对目标化合物在 190~400 nm 作了紫外的全波长扫描、在 280~400 nm 范围内做了发射波长扫描、200~280 nm 范围内做了激发波长扫描得到结果见图 23。

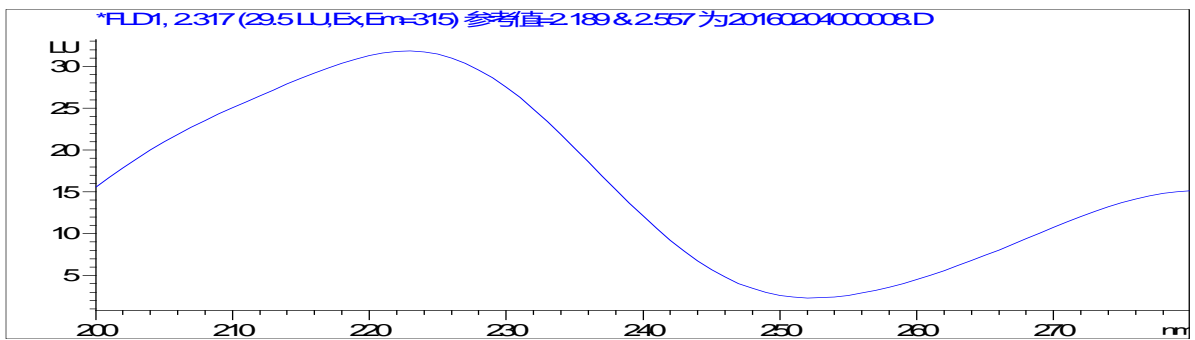
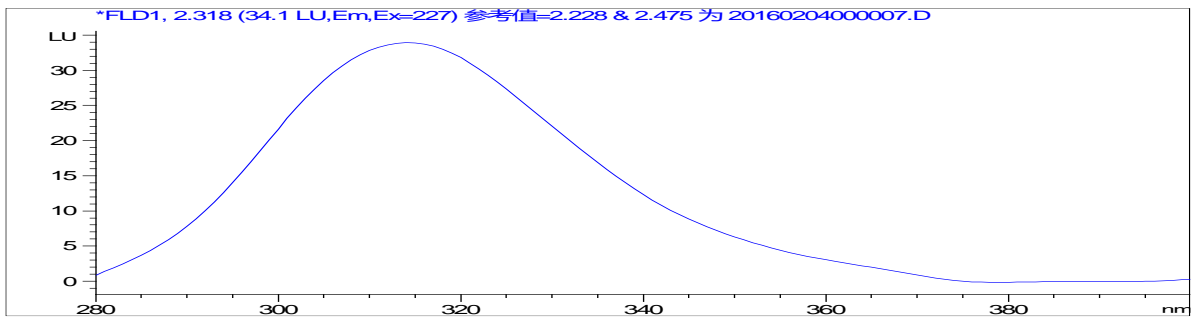
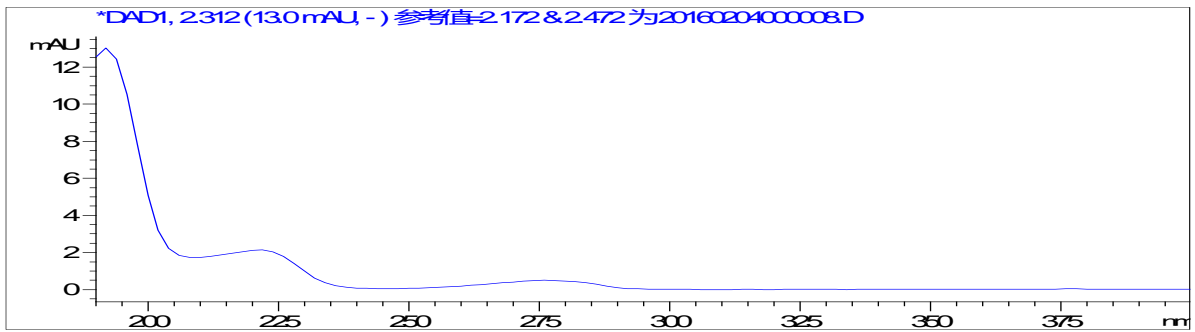
全波长扫描的结果显示，烷基酚类化合物均有三个明显的紫外吸收波长，分别为 220 nm、225 nm 和 275 nm，由于很多溶剂在 220 nm 处都有吸收，会对目标物产生干扰，编制组分别在 225 nm 和 275 nm 两个波长下对实际样品加标中的目标物做了分析（图 24），由图 24 能够看出，各目标物在 225 nm 处的响应高于 275nm 处，在实际样品的分析中各目标物也没有干扰现象，最终编制组选择 225 nm 作为紫外吸收波长。发射光谱图和激发光谱图中，大部分化合物的最佳激发波长为 227 nm，发射波长为 315 nm。



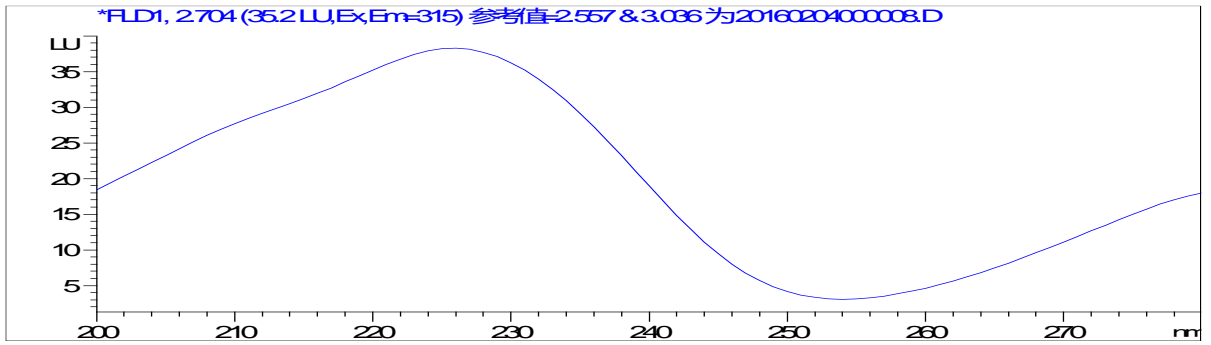
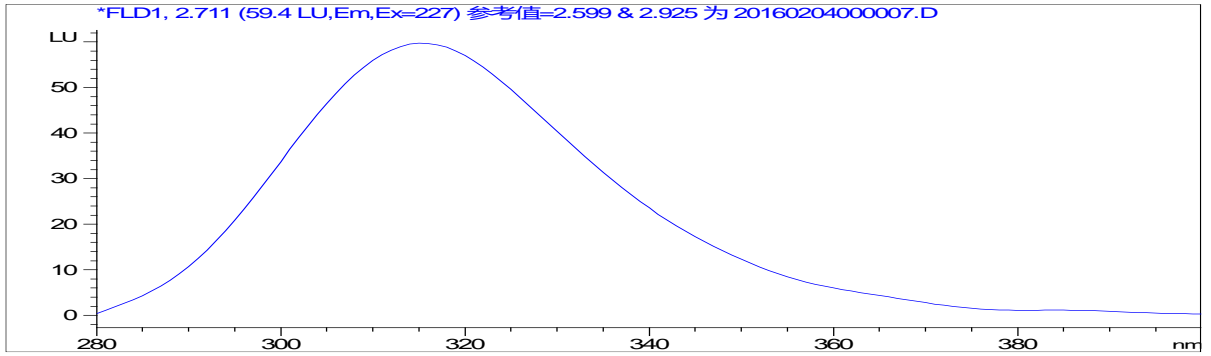
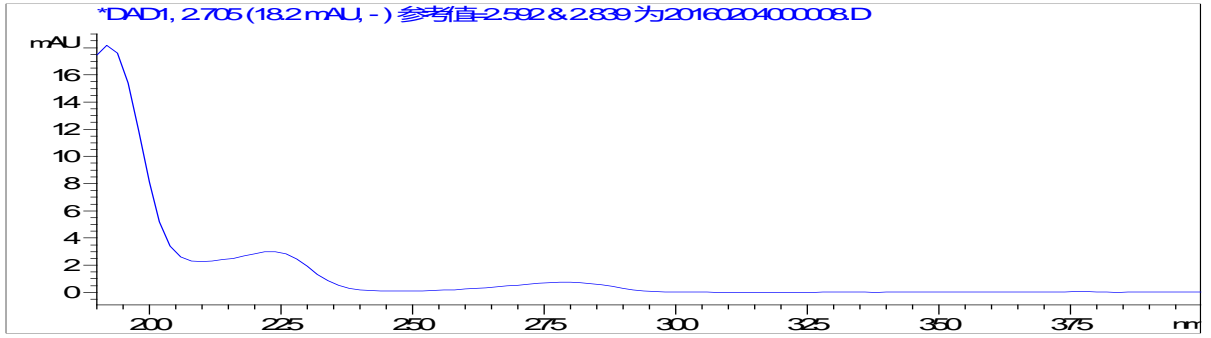




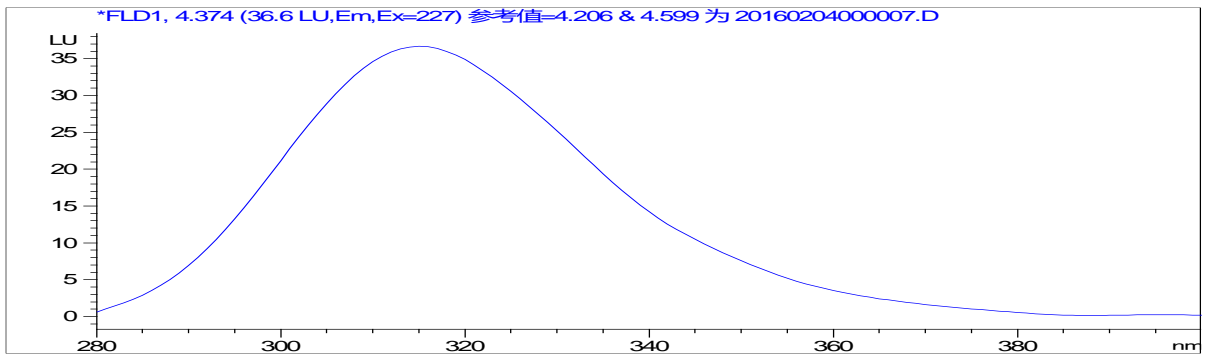
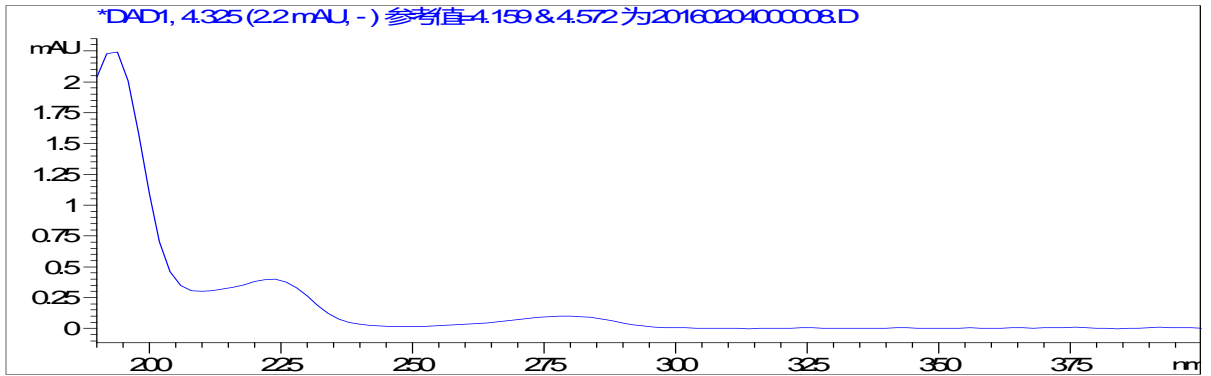
双酚 A

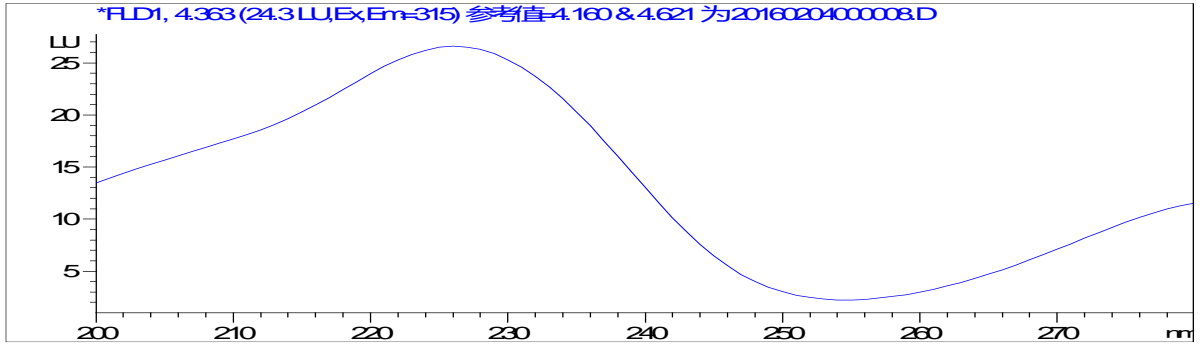


4-特丁基酚

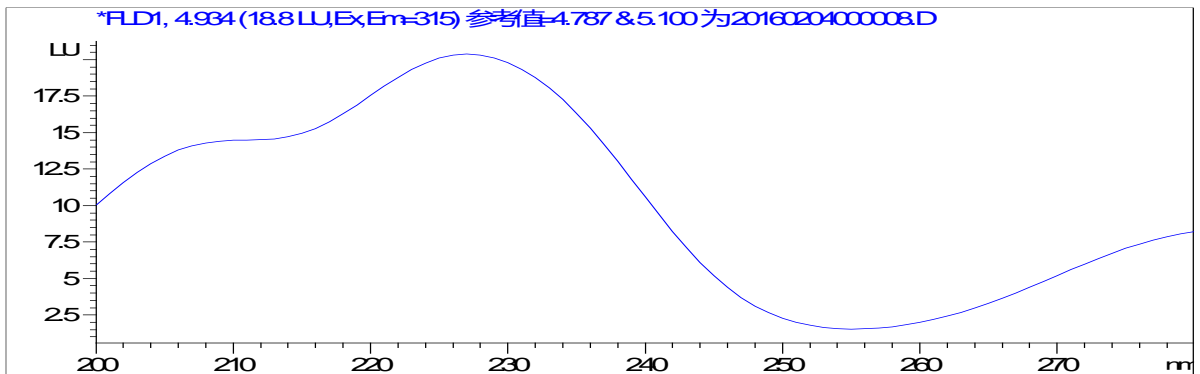
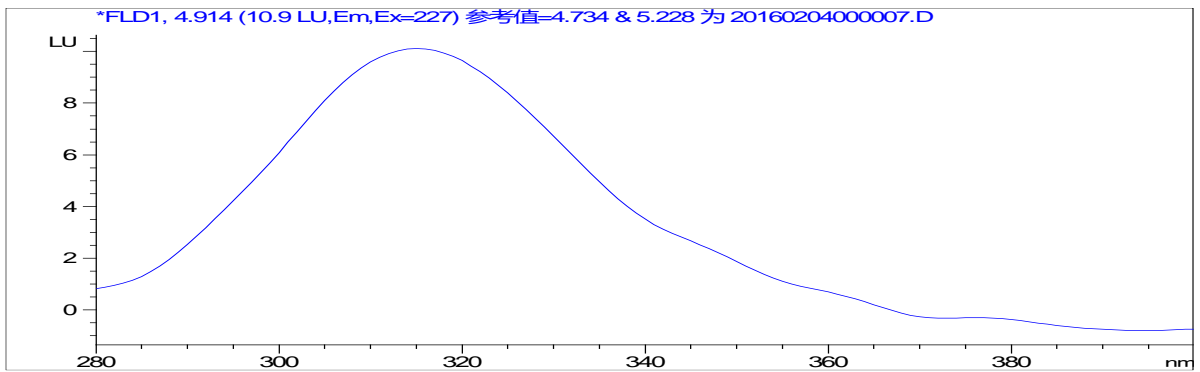
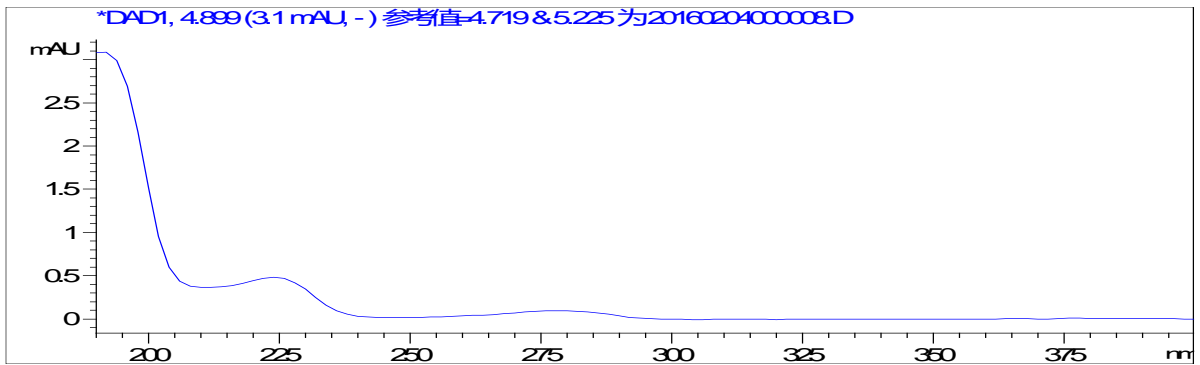


4-正丁基酚

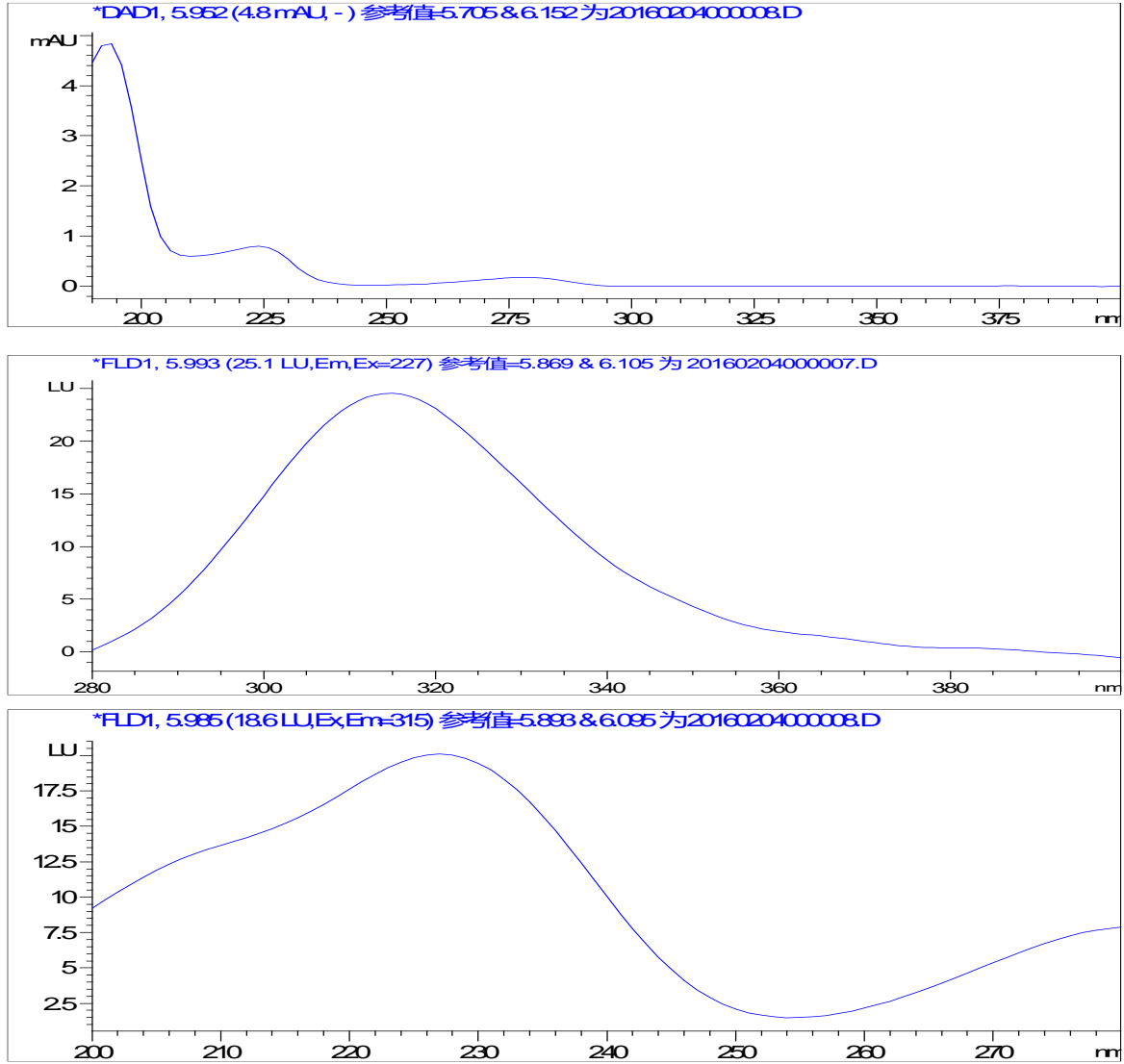




4-己基苯酚



4-特辛基酚



4-正壬基酚

(上: DAD 光谱扫描, 中: FLD 发射波长扫描, 下: FLD 激发波长扫描)

图 23 目标物的扫描光谱图

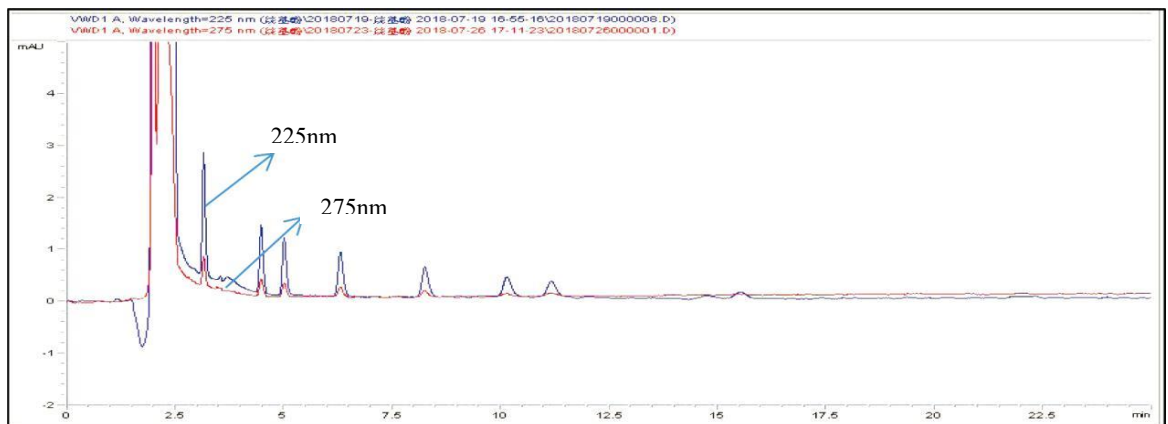


图 24 225nm 和 275nm 波长下, 各目标物的响应情况 ( $\rho=100 \mu\text{g/L}$ )

### 5.7.1.3 柱温的选择

流动相选定之后，就要看柱温对于出峰时间和峰型的影响，我们对 35 °C、40 °C、45 °C 三个温度对于目标化合物的影响做了比对实验，发现温度的变化对于峰型的影响不大，只对保留时间有很细微的变化，考虑到实际水样的基体复杂，容易对目标化合物产生干扰，又参考了文献中推荐的温度，确定了 40 °C 作为使用温度。不同温度对于峰型和出峰时间的影响见图 25。

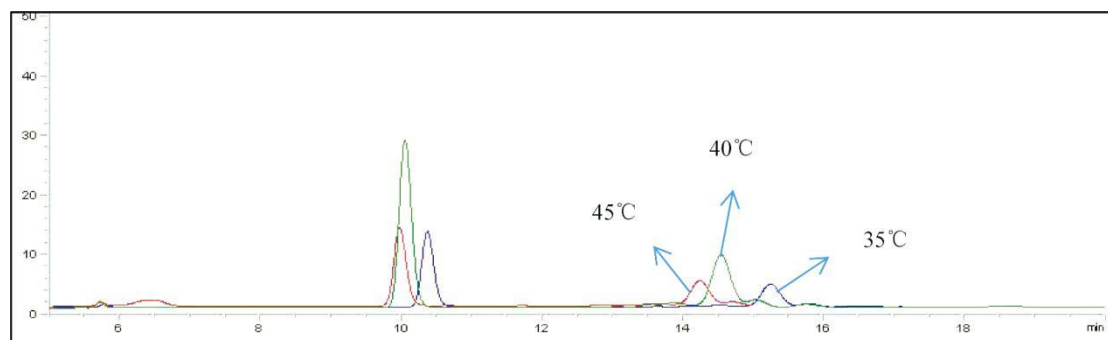


图 25 不同温度对于目标化合物的影响

综合以上所述，液相色谱的测定条件为流动相：乙腈和水梯度洗脱；柱温：40 °C；进样量：30.0 μL；流速：1.0 mL/min；检测器：荧光检测器；激发波长 227 nm，发射波长 315 nm；紫外检测器：紫外吸收波长 225 nm；梯度洗脱程序见表 17。

表 17 梯度洗脱程序

时间 (min)	乙腈 (%)	水 (%)
0	50	50
15	60	40
40	90	10
45	50	50
50	50	50

### 5.7.1.4 直接进样

直接进样方式操作简单，为考察直接进样方式的可行性，编制组参照《环境监测分析方法标准制修订技术导则》(HJ 168-2010) 的相关规定，采用直接进样的方式用荧光检测器连续分析 7 个空白加标水样（水样浓度为 15.0 μg/L），7 次测定结果的标准偏差与 99% 置信水平的  $t_f$  值之积为检出限，测定下限规定为 4 倍检出限，所得结果见表 18。

表 18 直接进样检出限结果

组分名称	测定结果 (μg/L)							平均值 $\bar{x}_i$ (μg/L)	标准偏差 $S_i$ (μg/L)	$t$ 值	方法检出 限 (μg/L)	测定下限 (μg/L)
	1	2	3	4	5	6	7					
双酚 A	16.6	15.7	15.6	15.2	15.2	15.5	15.2	15.6	0.5	3.143	1.6	6.5

4-特丁基酚	16.2	15.9	15.3	15.6	15.5	15.4	15.2	15.6	0.3	3.143	1.1	4.3
4-正丁基酚	16.7	16.1	15.4	15.4	15.0	15.0	15.0	15.5	0.6	3.143	2.0	8.1
4-正戊基酚	15.9	15.3	15.3	15.7	15.2	15.3	15.0	15.4	0.3	3.143	1.0	3.8
4-正己基酚	16.2	15.5	15.0	15.5	14.9	15.2	14.7	15.3	0.5	3.143	1.6	6.4
4-特辛基酚	15.9	15.2	15.5	15.5	14.9	14.8	15.0	15.3	0.4	3.143	1.3	5.0
4-正庚基酚	15.9	15.4	15.6	15.7	15.8	15.7	15.1	15.6	0.3	3.143	0.8	3.2
壬基酚	12.7	13.7	13.5	14.0	14.1	12.6	12.7	13.3	0.7	3.143	2.1	8.3
4-正辛基酚	13.1	12.9	12.7	12.9	13.0	12.7	11.9	12.7	0.4	3.143	1.2	4.9
4-正壬基酚	13.1	13.1	12.8	12.1	12.0	11.9	11.3	12.3	0.7	3.143	2.2	8.7

由表 18 能够看出,壬基酚和 4-正壬基酚的测定下限高于美国 EPA-822-R-05-005 中淡水水环境中壬基酚的排放浓度值 6.6  $\mu\text{g/L}$ , 编制组经过讨论认为直接进样的方式不适合本标准。

## 5.7.2 校准

### 5.7.2.1 标准系列的配制

本标准的标准曲线最低点的参考浓度设在检出下限附近,最高点的参考浓度定为 2000  $\mu\text{g/L}$ , 换算到水中浓度为 10  $\mu\text{g/L}$ , 根据前面文献调研结果,大部分水体中烷基酚类化合物浓度均低于 10  $\mu\text{g/L}$ , 曲线范围可满足实际工作的需要。

各取一定量的烷基酚类化合物标准溶液于乙腈溶液中,制备 20.0 $\mu\text{g/L}$ 、50.0  $\mu\text{g/L}$ 、100  $\mu\text{g/L}$ 、250  $\mu\text{g/L}$ 、500  $\mu\text{g/L}$ 、1000  $\mu\text{g/L}$ 、2000  $\mu\text{g/L}$  等至少 5 个浓度点的标准系列(此为参考浓度),其中荧光检测器的标准曲线范围是 20.0  $\mu\text{g/L}$ ~500  $\mu\text{g/L}$ ,紫外检测器的标准曲线范围是 100  $\mu\text{g/L}$ ~2000  $\mu\text{g/L}$ 。

### 5.7.2.3 标准曲线

由低浓度到高浓度依次对标准系列溶液进样分析,以标准系列溶液中目标物浓度为横坐标,对应的峰高或峰面积为纵坐标,绘制标准曲线,结果见表 19。

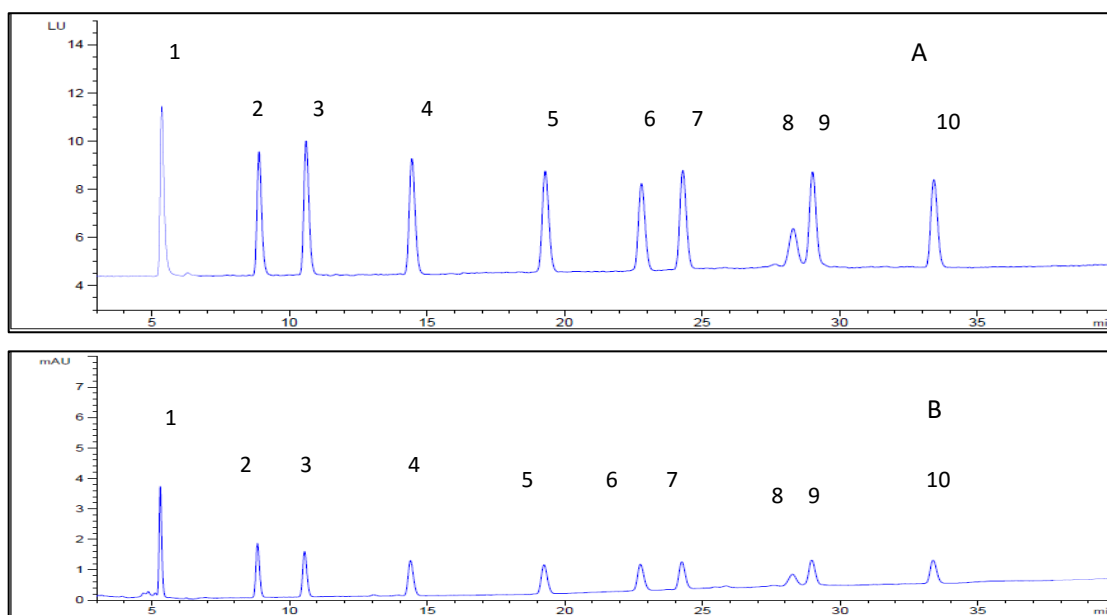
表 19 烷基酚类化合物校准曲线

组分名称	荧光检测器			紫外检测器		
	线性相关系数 $R^2$	斜率	截距	线性相关系数 $R^2$	斜率	截距
双酚 A	1.0000	6050140	15615	1.0000	1.33	0.0041
4-特丁基酚	1.0000	4097044	28236	0.9999	0.93	0.019
4-正丁基酚	1.0000	4892037	16086	1.0000	0.89	0.0049
4-正戊基酚	1.0000	4852119	14846	1.0000	0.87	0.0028
4-正己基酚	1.0000	4662314	12189	0.9999	0.83	0.0043
4-特辛基酚	1.0000	3900815	9375	1.0000	0.76	0.0024

4-正庚基酚	1.0000	4403721	41151	0.9999	0.77	0.0092
壬基酚	0.9988	4586490	2598	0.9988	0.75	0.0025
4-正辛基酚	1.0000	4205150	11582	1.0000	0.73	0.0029
4-正壬基酚	1.0000	3961611	10893	0.9999	0.68	0.0064

### 5.7.2.4 色谱图

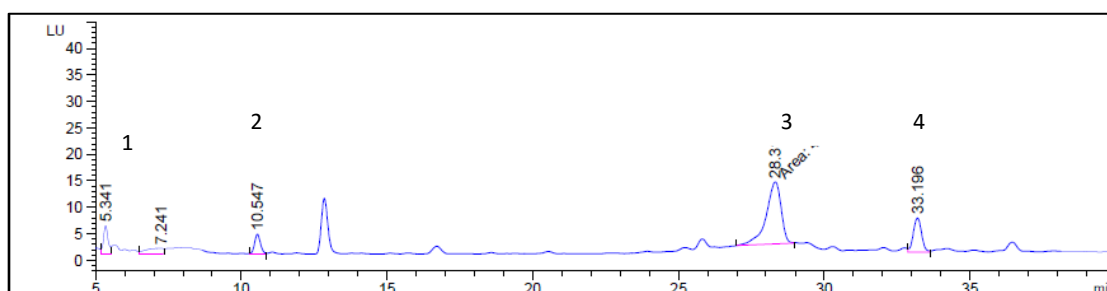
由上述色谱条件得到的烷基酚类化合物在不同检测器上的标准样品色谱图见图 26。北京市某水务公司的污水处理系统进水口实际样品色谱图见图 27。

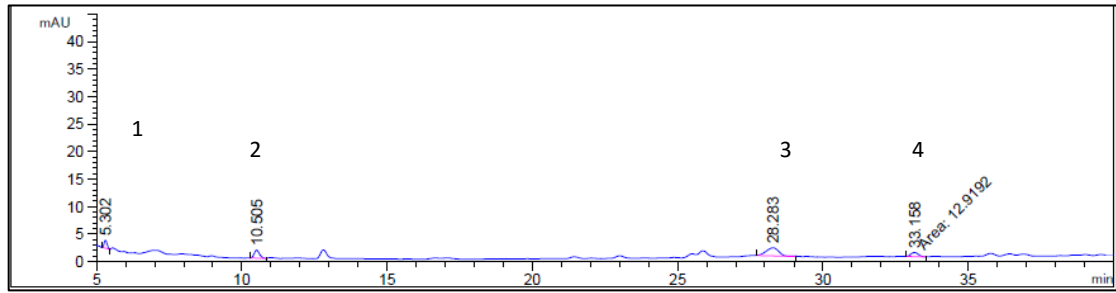


(A: 荧光检测器, B: 紫外检测器)

1: 双酚 A; 2: 4-特丁基酚; 3: 4-正丁基酚; 4: 4-正戊基酚; 5: 4-正己基酚; 6: 4-正辛基酚; 7: 4-正庚基酚; 8: 壬基酚; 9: 4-特辛基酚; 10: 4-正壬基酚

图 26 烷基酚类化合物标准样品色谱图 (250  $\mu\text{g/L}$ )





1: 双酚 A; 2: 4-正丁基酚; 3: 壬基酚; 4: 4-正壬基酚  
(上: 荧光检测器, 下: 紫外检测器)

图 27 污水处理厂进水口实际样品色谱图

### 5.7.3 试样的测定

校准曲线绘制完毕或曲线核查完成后, 将处理完毕的样品注入仪器, 进行测定。当试样浓度超出标准曲线的线性范围时, 用流动相适当稀释, 或者重新取样, 减少固相萃取体积, 重新制备样品后, 再进行测定。

### 5.7.4 空白试验

按照与试样测定相同的仪器条件进行空白试样的测定。空白试样测定结果应低于检出限。

## 5.8 结果计算

### 5.8.1 定性分析

样品分析前, 应建立保留时间窗口  $t \pm 3S$ 。t 为初次校准时各浓度级别标准物质的保留时间的平均值, S 为初次校准时各浓度级别标准物质的保留时间的标准偏差。当样品分析时, 待测物质保留时间应在保留时间窗口内。根据组分的保留时间对目标化合物进行定性, 必要时可用标准溶液加入法或质谱法作进一步确认。

### 5.8.2 定量分析

目标物经定性鉴别后, 根据其峰高或峰面积, 用外标法定量。

样品中目标物浓度按式 (1) 进行计算

$$\rho_i = \frac{\rho_{\text{标}} \times V_1}{V_2} \times D \quad (1)$$

式中:  $\rho_i$ ——水样中目标化合物的浓度,  $\mu\text{g/L}$ ;

$\rho_{\text{标}}$ ——由校准曲线计算所得的目标化合物浓度,  $\mu\text{g/L}$ ;

$V_1$ ——试样定容体积, mL;

$V_2$ ——取样体积, mL;

$D$ ——试样稀释倍数。

### 5.8.3 结果表示



测定结果小数点后位数与检出限一致，最多保留三位有效数字。

## 5.9 质量保证和质量控制

### 5.9.1 空白实验

每 20 个样品或每批次样品（少于 20 个样品）应至少做一个实验室空白样品和一个全程序空白样品，空白实验的测试结果应低于方法检出限。

在分析样品的同时应做空白试验，即用实验用水代替实际样品，按与实际样品提取、浓缩、分析过程相同的步骤测定，检查分析过程中是否有污染。本方法的前处理过程中使用的器皿材质和有机溶剂均不含有目标物。仪器进样系统、色谱柱系统及连接管路也不含有目标物，因此正常情况下，本方法的实验室空白是小于检出限的。唯一有可能就是器皿被高浓度样品污染，一旦存在交叉污染，必须对所有可能引起污染的器皿进行有效清洗。

### 5.9.2 校准

EPA 8000 规定相关系数 $\geq 0.995$ 。本标准也规定标准曲线的线性回归系数 $\geq 0.995$ 。

每分析 20 个样品或每批次（少于 20 个样品），选择标准曲线的中间浓度点对仪器进行检测，测定结果的相对误差应 $\pm 20\%$ ，否则需要重新绘制标准曲线。

### 5.9.3 空白加标

6 家实验室空白样品加标方法验证结果显示，空白样品中烷基酚类化合物在紫外检测器的加标回收率为 $(89.1\pm 28.8)\%$ ~ $(87.7\pm 26.6)\%$ ，荧光检测器的加标回收率为 $(86.5\pm 25.6)\%$ ~ $(93.0\pm 17.0)\%$ ，因此本标准规定空白样品加标回收率为 60%~120%。

### 5.9.4 实际样品加标

6 家实验室实际样品加标方法验证结果显示，实际样品中烷基酚类化合物在紫外检测器的加标回收率为 $(81.4\pm 21.3)\%$ ~ $(86.6\pm 20.5)\%$ ，荧光检测器的加标回收率为 $(85.4\pm 17.8)\%$ ~ $(91.5\pm 17.2)\%$ ，因此本标准规定实际样品加标回收率为 60%~120%。

### 5.9.5 平行样测定

6 家实验室精密度方法验证结果显示，紫外检测器实验室内相对标准偏差范围在 0.3%~19%，荧光检测器实验室内相对标准偏差范围在 1.0%~19%。对验证结果适当放大，本标准规定平行样相对标准偏差小于 20%。

## 5.10 主要指标实验室分析结果

### 5.10.1 方法检出限

检出限确定方法参照《环境监测分析方法标准制修订技术导则》（HJ 168-2010）的相关规定，连续分析 7 个 200 ml 实验用水加标样品。紫外检测器的加标浓度为 0.4  $\mu\text{g/L}$ ，荧光检测器的加标浓度为 0.06  $\mu\text{g/L}$ （壬基酚为 0.2  $\mu\text{g/L}$ ），经固相萃取富集、氮吹仪浓缩和上机分析，7 次测定结果的标准偏差与 99%置信水平的  $t_f$  值之积为检出限，本标准的测定下限规定为

4 倍检出限。本实验室测定各目标物的检出限为紫外检测器为 0.2 μg/L~0.3 μg/L、测定下限为 0.8 μg/L~1.2 μg/L, 荧光检测器为 0.02μg/L~0.03 μg/L、测定下限为 0.08 μg/L~0.20 μg/L, 具体结果见表 20。

表 20 检出限及测定下限

紫外检测器												
组分名称	测定结果 μg/L							平均值 $\bar{x}_i$ (μg/L)	标准偏差 $S_i$ (μg/L)	$t$ 值	方法检出 限 (μg/L)	测定下限 (μg/L)
	1	2	3	4	5	6	7					
双酚 A	0.26	0.20	0.20	0.20	0.28	0.18	0.16	0.21	0.041	3.143	0.2	0.8
4-特丁基酚	0.18	0.28	0.18	0.18	0.20	0.19	0.23	0.21	0.036	3.143	0.2	0.8
4-正丁基酚	0.24	0.19	0.16	0.23	0.17	0.20	0.28	0.21	0.042	3.143	0.2	0.8
4-正戊基酚	0.19	0.16	0.29	0.23	0.19	0.17	0.16	0.20	0.046	3.143	0.2	0.8
4-正己基酚	0.20	0.15	0.19	0.23	0.25	0.17	0.17	0.19	0.036	3.143	0.2	0.8
4-特辛基酚	0.30	0.18	0.16	0.16	0.19	0.18	0.18	0.19	0.050	3.143	0.2	0.8
4-正庚基酚	0.19	0.15	0.21	0.21	0.25	0.12	0.20	0.19	0.040	3.143	0.2	0.8
壬基酚	0.35	0.39	0.56	0.51	0.33	0.35	0.40	0.41	0.088	3.143	0.3	1.2
4-正辛基酚	0.28	0.15	0.23	0.19	0.15	0.18	0.17	0.19	0.048	3.143	0.2	0.8
4-正壬基酚	0.10	0.17	0.18	0.27	0.16	0.10	0.17	0.16	0.057	3.143	0.2	0.8
荧光检测器												
组分名称	测定结果 μg/L							平均值 $\bar{x}_i$ (μg/L)	标准偏差 $S_i$ (μg/L)	$t$ 值	方法检出 限 (μg/L)	测定下限 (μg/L)
	1	2	3	4	5	6	7					
双酚 A	0.018	0.010	0.009	0.010	0.008	0.008	0.009	0.010	0.003	3.143	0.02	0.08
4-特丁基酚	0.029	0.013	0.007	0.008	0.007	0.007	0.010	0.011	0.008	3.143	0.03	0.12
4-正丁基酚	0.017	0.010	0.010	0.013	0.020	0.023	0.013	0.015	0.005	3.143	0.02	0.08
4-正戊基酚	0.025	0.008	0.009	0.030	0.020	0.014	0.014	0.017	0.008	3.143	0.03	0.12
4-正己基酚	0.029	0.010	0.017	0.024	0.025	0.016	0.021	0.020	0.007	3.143	0.03	0.12
4-特辛基酚	0.023	0.020	0.020	0.009	0.010	0.034	0.023	0.020	0.009	3.143	0.03	0.12
4-正庚基酚	0.026	0.010	0.016	0.015	0.020	0.018	0.018	0.018	0.005	3.143	0.02	0.08
壬基酚	0.165	0.170	0.179	0.164	0.155	0.159	0.131	0.160	0.015	3.143	0.05	0.20
4-正辛基酚	0.034	0.028	0.035	0.034	0.020	0.016	0.026	0.028	0.007	3.143	0.03	0.12

4-正壬基酚	0.011	0.018	0.020	0.018	0.030	0.014	0.022	0.019	0.006	3.143	0.02	0.08
--------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	------	------

### 5.10.2 空白加标

连续分析 6 个 200 ml 实验用水加标样品，紫外检测器的加标浓度为 0.5  $\mu\text{g/L}$ 、2.5  $\mu\text{g/L}$  和 5.0  $\mu\text{g/L}$ ，荧光检测器的加标浓度为 0.1  $\mu\text{g/L}$ （壬基酚 0.25  $\mu\text{g/L}$ ）、0.5  $\mu\text{g/L}$  和 1.25  $\mu\text{g/L}$ ，各目标物的回收率和相对标准偏差的范围分别为：紫外检测器为 76.5%~107%、64.8%~79.8%、65.5%~94.6%和 3.4%~14%、1.4%~10%、1.4%~5.0%；荧光检测器为 75.1%~110%、75.6%~110%、71.5%~107%和 1.3%~9.6%、1.4%~10%、0.2%~9.1%，详见表 21~表 22。

表 21 实验室空白加标汇总表（紫外检测器）

组分名称	加标浓度 ( $\mu\text{g/L}$ )	测定结果 ( $\mu\text{g/L}$ )						平均值 $\bar{x}_i$ ( $\mu\text{g/L}$ )	回收率 (%)	相对标准 偏差 (%)
		1	2	3	4	5	6			
双酚 A	0.50	0.55	0.54	0.55	0.51	0.52	0.55	0.54	107	3.6
	2.5	1.73	1.80	1.77	1.60	1.98	1.96	1.81	72.2	7.9
	5.0	4.78	4.76	4.79	4.59	4.59	4.57	4.68	93.5	2.3
4-特丁基酚	0.50	0.43	0.46	0.44	0.52	0.50	0.52	0.48	95.7	8.1
	2.5	1.67	1.65	1.68	1.75	1.71	1.77	1.70	68.0	2.8
	5.0	4.85	4.77	4.77	4.71	4.61	4.67	4.73	94.6	1.8
4-正丁基酚	0.50	0.39	0.42	0.54	0.51	0.55	0.54	0.49	97.9	14
	2.5	1.68	1.67	1.73	1.72	1.72	1.68	1.70	67.8	1.4
	5.0	4.40	4.35	4.32	4.26	4.19	4.21	4.29	85.7	1.9
4-正戊基酚	0.50	0.48	0.50	0.50	0.54	0.56	0.49	0.51	102	6.3
	2.5	1.92	1.90	1.89	2.00	1.96	1.90	1.93	77.0	2.2
	5.0	4.46	4.48	4.59	4.60	4.53	4.60	4.54	90.8	1.4
4-正己基酚	0.50	0.45	0.47	0.47	0.47	0.49	0.50	0.47	94.8	3.4
	2.5	1.93	1.97	1.86	2.17	2.06	1.95	2.00	79.8	5.5
	5.0	4.17	4.12	4.26	4.36	4.36	4.52	4.29	85.7	3.4
4-特辛基酚	0.50	0.45	0.44	0.44	0.38	0.43	0.44	0.43	85.8	5.8
	2.5	1.93	1.96	1.65	1.98	2.01	2.02	1.92	76.8	7.1
	5.0	4.60	4.17	4.21	4.25	4.50	4.39	4.35	87.0	3.9
4-正庚基酚	0.50	0.41	0.45	0.43	0.44	0.43	0.47	0.44	87.6	4.5
	2.5	1.57	1.61	1.56	1.63	1.61	1.70	1.61	64.4	3.1

	5.0	4.36	4.44	4.00	4.07	4.08	3.94	4.15	82.9	4.9
壬基酚	0.50	0.31	0.44	0.37	0.40	0.40	0.37	0.38	76.5	11
	2.5	1.84	1.93	2.00	1.52	1.75	1.62	1.78	71.0	10
	5.0	3.14	3.23	3.48	3.17	3.49	3.47	3.33	66.5	5.0
4-正辛基酚	0.50	0.41	0.44	0.45	0.38	0.44	0.39	0.42	83.8	6.5
	2.5	1.88	1.83	1.78	2.12	2.08	2.00	1.95	77.8	7.1
	5.0	3.36	3.37	3.40	3.58	3.57	3.65	3.49	69.7	3.7
4-正壬基酚	0.50	0.42	0.40	0.40	0.40	0.43	0.39	0.41	81.4	3.7
	2.5	1.87	1.76	1.62	1.56	1.56	1.56	1.65	66.0	7.9
	5.0	3.18	3.22	3.11	3.41	3.43	3.32	3.28	65.5	3.9

表 22 实验室空白加标汇总表（荧光检测器）

组分名称	加标浓度 ( $\mu\text{g/L}$ )	测定结果 ( $\mu\text{g/L}$ )						平均值 $\bar{x}_i$ ( $\mu\text{g/L}$ )	回收率 (%)	相对标准 偏差 (%)
		1	2	3	4	5	6			
双酚 A	0.10	0.114	0.101	0.116	0.118	0.108	0.102	0.110	110	6.7
	0.50	0.463	0.555	0.461	0.545	0.525	0.530	0.513	103	8.0
	1.25	1.235	1.225	1.450	1.430	1.235	1.480	1.343	107	9.1
4-特丁基酚	0.10	0.109	0.108	0.108	0.100	0.099	0.100	0.104	104	4.8
	0.50	0.457	0.483	0.494	0.605	0.630	0.635	0.551	110	15
	1.25	0.915	0.910	0.870	0.875	0.915	0.880	0.894	71.5	2.4
4-正丁基酚	0.10	0.102	0.102	0.106	0.104	0.106	0.107	0.104	104	2.1
	0.50	0.495	0.491	0.450	0.515	0.489	0.488	0.488	97.6	4.3
	1.25	0.980	0.975	0.890	0.900	0.975	0.905	0.938	75.0	4.6
4-正戊基酚	0.10	0.095	0.110	0.107	0.100	0.106	0.099	0.103	103	5.5
	0.50	0.525	0.510	0.490	0.505	0.515	0.500	0.508	102	2.4
	1.25	1.060	1.055	1.060	1.060	1.060	1.060	1.059	84.7	0.2
4-正己基酚	0.10	0.109	0.105	0.103	0.098	0.096	0.097	0.101	101	5.1
	0.50	0.491	0.469	0.490	0.576	0.570	0.573	0.528	106	9.4
	1.25	0.970	0.965	0.975	0.980	0.965	0.980	0.973	77.8	0.7
4-特辛基酚	0.10	0.076	0.074	0.075	0.076	0.076	0.076	0.075	75.2	1.3
	0.50	0.453	0.462	0.489	0.445	0.444	0.445	0.456	91.3	3.8

	1.25	0.940	0.935	0.940	0.950	0.935	0.945	0.941	75.3	0.6
4-正庚基酚	0.10	0.074	0.072	0.072	0.076	0.079	0.080	0.075	75.1	4.5
	0.50	0.488	0.454	0.497	0.460	0.456	0.456	0.468	93.6	4.1
	1.25	0.960	0.955	1.055	1.055	0.955	1.055	1.006	80.5	5.4
壬基酚	0.25	0.264	0.251	0.273	0.290	0.258	0.270	0.267	107	5.0
	0.50	0.450	0.460	0.585	0.412	0.448	0.457	0.469	93.7	13
	1.25	1.025	1.150	1.130	1.085	1.205	0.990	1.098	87.8	7.3
4-正辛基酚	0.10	0.097	0.098	0.096	0.093	0.095	0.092	0.095	95.0	2.4
	0.50	0.423	0.446	0.411	0.453	0.416	0.419	0.428	85.5	4.0
	1.25	0.920	0.915	0.880	0.875	0.910	0.880	0.897	71.7	2.3
4-正壬基酚	0.10	0.077	0.078	0.077	0.089	0.095	0.090	0.084	83.9	9.6
	0.50	0.359	0.365	0.378	0.378	0.398	0.392	0.378	75.6	4.0
	1.25	0.930	0.930	0.910	0.910	0.935	0.905	0.920	73.6	1.4

### 5.10.3 实际样品加标

实际样品加标回收实验，考察了 1 个污水水样（北京市某污水处理厂出口污水）、1 个地表水水样（北京某水库地表水水样）、1 个地下水水样（北京市某地下水水源井厂）做加标实验。连续分析 6 个 200 ml 污水、6 个 200 ml 地表水和 6 个 200 ml 地下水的加标样品，紫外检测器的加标浓度为 0.5  $\mu\text{g/L}$ 、2.5  $\mu\text{g/L}$  和 5.0  $\mu\text{g/L}$ ，荧光检测器的加标浓度为 0.1  $\mu\text{g/L}$ （壬基酚 0.25  $\mu\text{g/L}$ ）、0.5  $\mu\text{g/L}$  和 1.25  $\mu\text{g/L}$ ，经过固相萃取，上机分析。

典型污染源样品（北京市某污水处理系统进水口水样），将实际样品稀释 10 倍后，取样体积为 200 ml，加标浓度为 1.25  $\mu\text{g/L}$ ，经固相萃取后上机测定。

地表水中各目标物回收率和相对标准偏差范围，紫外检测器为 63.6%~95.3%、71.0%~115%、66.6%~92.4%和 0.8%~12%、1.2%~11%、0.6%~5.0%；荧光检测器为 83.8%~110%、89.2%~102%、83.7%~98.4%和 1.6%~13%、1.4%~8.6%、0.7%~12%。

污水中各目标物的回收率和相对标准偏差的范围分别为，紫外检测器为 79.3%~110%、70.8%~93.7%、74.2%~104%和 4.0%~12%、4.4%~13%、2.2%~9.7%；荧光检测器为 66.4%~104%、69.9%~116%、71.3%~98.0%和 2.8%~7.3%、3.6%~5.9%、1.8%~5.5%。

地下水各目标物的回收率和相对标准偏差范围分别为，紫外检测器为 90.8%~107%、75.9%~103%、75.1%~104%和 4.3%~18%、12.3%~18.3%、12%~18%；荧光检测器为 67.3%~102%、83.3%~106%、81.5%~101%和 6.1%~18%、10%~18%、6.4%~19%。

典型污染源各目标物的回收率和相对标准偏差范围分别为，紫外检测器为 66.1%~103%和 2.3%~19%；荧光检测器为 69.9%~105%和 7.1%~12%。结果详见表 23~表 30。

表 23 地表水水样回收率结果（紫外检出限）

组分名称	加标浓度 ( $\mu\text{g/L}$ )	测定结果 ( $\mu\text{g/L}$ )						平均值 $\bar{x}_i$ ( $\mu\text{g/L}$ )	回收率 (%)	相对标准 偏差 (%)
		1	2	3	4	5	6			
双酚 A	0.50	0.46	0.48	0.46	0.48	0.49	0.49	0.48	95.3	2.9
	2.5	2.35	2.30	2.35	2.39	2.37	2.37	2.35	94.1	1.3
	5.0	4.59	4.55	4.52	4.73	4.72	4.64	4.62	92.4	1.9
4-特丁基酚	0.50	0.44	0.44	0.45	0.44	0.44	0.44	0.44	88.2	0.8
	2.5	2.91	2.93	2.90	2.85	2.86	2.84	2.88	115	1.2
	5.0	4.23	4.20	4.20	4.27	4.24	4.23	4.23	84.6	0.6
4-正丁基酚	0.50	0.41	0.44	0.41	0.45	0.44	0.44	0.43	86.0	4.1
	2.5	2.02	2.10	2.07	2.36	2.46	2.36	2.23	89.0	8.4
	5.0	4.33	4.36	4.36	4.49	4.24	4.45	4.37	87.4	2.0
4-正戊基酚	0.50	0.36	0.36	0.37	0.38	0.39	0.36	0.37	73.8	2.6
	2.5	2.28	2.36	2.29	2.42	2.45	2.40	2.37	94.6	3.0
	5.0	4.44	4.42	4.41	4.33	4.30	4.31	4.37	87.3	1.4
4-正己基酚	0.50	0.36	0.36	0.37	0.39	0.37	0.36	0.37	73.2	3.2
	2.5	2.21	2.16	2.25	2.24	2.24	2.23	2.22	88.8	1.5
	5.0	4.44	4.40	4.24	4.43	4.43	4.36	4.38	87.7	1.7
4-特辛基酚	0.50	0.39	0.38	0.36	0.38	0.35	0.42	0.38	75.8	6.3
	2.5	2.21	2.41	2.56	2.38	2.18	2.39	2.35	94.1	6.0
	5.0	4.44	4.14	4.44	4.45	4.24	4.29	4.33	86.6	3.0
4-正庚基酚	0.50	0.38	0.39	0.37	0.37	0.36	0.36	0.37	74.2	3.1
	2.5	2.25	2.27	2.30	1.84	2.32	2.05	2.17	86.7	8.7
	5.0	4.39	4.29	4.16	4.02	4.02	4.01	4.15	82.9	3.9
壬基酚	0.50	0.33	0.37	0.44	0.37	0.35	0.43	0.38	76.6	12
	2.5	1.84	1.93	2.00	1.52	1.75	1.62	1.77	71.0	10
	5.0	3.14	3.23	3.48	3.17	3.49	3.47	3.33	66.6	5.0
4-正辛基酚	0.50	0.31	0.31	0.32	0.31	0.35	0.31	0.32	63.6	4.7
	2.5	2.04	2.03	1.55	2.02	1.82	1.74	1.86	74.6	11
	5.0	3.54	3.82	3.81	3.71	3.63	3.59	3.68	73.6	3.2
4-正壬基酚	0.50	0.35	0.33	0.31	0.35	0.34	0.31	0.33	65.7	5.6

	2.5	2.14	2.07	2.12	1.56	2.06	2.11	2.01	80.2	11
	5.0	3.64	3.91	3.83	3.75	3.73	3.75	3.77	75.3	2.5

表 24 地表水水样回收率结果（荧光检测器）

组分名称	加标浓度 ( $\mu\text{g/L}$ )	测定结果 ( $\mu\text{g/L}$ )						平均值 $\bar{x}_i$ ( $\mu\text{g/L}$ )	回收率 (%)	相对标准 偏差 (%)
		1	2	3	4	5	6			
双酚 A	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.09	0.09	0.10	95.9	6.3
	0.50	0.54	0.47	0.49	0.53	0.52	0.52	0.51	102	4.8
	1.25	1.08	1.07	1.06	1.08	1.07	1.07	1.07	85.7	0.7
4-特丁基酚	0.10	0.08	0.11	0.09	0.10	0.10	0.10	0.10	96.8	9.6
	0.50	0.49	0.49	0.48	0.53	0.53	0.54	0.51	102	4.5
	1.25	1.12	1.13	1.14	1.14	1.10	1.10	1.12	89.7	1.6
4-正丁基酚	0.10	0.08	0.08	0.08	0.10	0.10	0.11	0.09	93.7	13
	0.50	0.48	0.47	0.47	0.49	0.47	0.50	0.48	96.1	2.3
	1.25	1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	1.10	1.13	90.6	1.4
4-正戊基酚	0.10	0.09	0.09	0.09	0.09	0.11	0.11	0.10	98.6	10
	0.50	0.48	0.49	0.49	0.49	0.49	0.50	0.49	98.1	1.4
	1.25	1.07	1.07	1.07	1.14	1.15	1.16	1.11	88.6	4.1
4-正己基酚	0.10	0.09	0.09	0.08	0.09	0.08	0.09	0.09	87.9	5.7
	0.50	0.45	0.50	0.45	0.42	0.43	0.42	0.45	89.2	6.6
	1.25	1.12	1.12	1.12	1.44	1.17	1.17	1.19	94.9	11
4-特辛基酚	0.10	0.10	0.11	0.12	0.12	0.10	0.10	0.11	108	6.1
	0.50	0.49	0.48	0.48	0.47	0.46	0.47	0.48	95.3	1.9
	1.25	1.11	1.11	1.11	0.98	1.02	0.98	1.05	83.9	6.5
4-正庚基酚	0.10	0.09	0.08	0.08	0.08	0.09	0.08	0.08	83.8	4.6
	0.50	0.50	0.49	0.50	0.46	0.49	0.47	0.48	97.0	2.7
	1.25	1.17	1.16	1.16	1.12	1.11	1.05	1.13	90.1	4.1
壬基酚	0.25	0.25	0.27	0.28	0.29	0.30	0.25	0.27	110	6.7
	0.50	0.46	0.52	0.43	0.43	0.42	0.43	0.45	89.4	8.6
	1.25	0.97	1.08	1.04	1.14	1.05	1.00	1.05	83.7	5.7
4-正辛基酚	0.10	0.09	0.09	0.09	0.09	0.09	0.09	0.09	91.1	2.7

	0.50	0.47	0.47	0.46	0.50	0.47	0.47	0.47	94.6	2.5
	1.25	1.21	1.22	1.21	1.03	1.29	1.44	1.23	98.4	11
4-正壬基酚	0.10	0.09	0.09	0.09	0.09	0.09	0.09	0.09	87.1	1.6
	0.50	0.47	0.46	0.46	0.50	0.48	0.49	0.47	95.0	3.5
	1.25	1.23	1.22	1.22	0.99	0.99	0.98	1.10	88.1	12

表 25 污水水样回收率结果（紫外检测器）

组分名称	加标浓度 ( $\mu\text{g/L}$ )	测定结果 $\mu\text{g/L}$						平均值 ( $\mu\text{g/L}$ )	回收率 (%)	相对标准 偏差 (%)	
		污水	1	2	3	4	5				6
双酚 A	0.50	0.00	0.40	0.36	0.37	0.43	0.43	0.39	0.40	79.4	7.4
	2.50		2.30	2.22	2.06	1.99	2.11	2.13	2.13	85.3	5.3
	5.00		4.46	4.45	4.32	4.61	4.38	4.43	4.44	88.8	2.2
4-特丁基酚	0.50	0.00	0.52	0.48	0.41	0.43	0.40	0.46	0.45	89.8	10
	2.50		2.18	2.14	2.20	2.10	2.63	2.49	2.29	91.6	9.4
	5.00		4.82	4.94	4.55	5.23	4.78	5.04	4.89	97.8	4.8
4-正丁基酚	0.50	0.00	0.49	0.48	0.49	0.42	0.50	0.48	0.48	95.0	6.0
	2.50		2.28	2.26	2.06	1.93	2.26	2.17	2.16	86.3	6.5
	5.00		4.43	4.39	4.10	4.48	4.35	4.26	4.33	86.7	3.1
4-正戊基酚	0.50	0.00	0.45	0.48	0.41	0.46	0.46	0.46	0.45	90.3	5.0
	2.50		2.19	2.17	2.02	1.86	2.09	2.01	2.06	82.2	5.9
	5.00		4.31	4.27	4.08	4.33	4.26	4.16	4.23	84.6	2.2
4-正己基酚	0.50	0.00	0.43	0.48	0.49	0.48	0.53	0.51	0.48	97.0	6.3
	2.50		2.41	2.36	1.65	2.02	2.28	2.22	2.15	86.1	13
	5.00		3.83	4.54	3.60	3.90	3.79	3.66	3.89	77.7	8.7
4-特辛基酚	0.50	0.00	0.50	0.41	0.42	0.46	0.47	0.46	0.45	90.7	7.1
	2.50		2.07	2.01	1.90	1.77	1.97	1.89	1.93	77.3	5.5
	5.00		4.01	4.02	3.87	4.11	3.98	3.86	3.97	79.4	2.4
4-正庚基酚	0.50	0.00	0.48	0.50	0.46	0.47	0.45	0.50	0.48	95.3	4.0
	2.50		2.16	2.51	2.22	2.82	2.20	2.15	2.34	93.7	11
	5.00		5.14	5.50	5.10	5.28	5.22	5.07	5.22	104	3.0
壬基酚	0.50	0.00	0.46	0.51	0.56	0.60	0.59	0.60	0.55	110	11
	2.50		1.65	1.78	1.87	1.79	1.72	1.82	1.77	70.8	4.4



	5.00		4.31	3.58	3.21	3.78	3.77	3.61	3.71	74.2	9.7
4-正辛基酚	0.50	0.00	0.40	0.39	0.36	0.39	0.43	0.41	0.40	79.3	6.0
	2.50		2.37	2.35	2.38	2.04	2.29	2.20	2.27	90.8	5.9
	5.00		4.39	4.35	4.50	4.56	4.33	4.33	4.41	88.1	2.2
4-正壬基酚	0.50	0.00	0.42	0.40	0.47	0.46	0.43	0.55	0.46	91.3	12
	2.50		2.39	2.07	2.18	1.86	1.88	2.05	2.07	82.7	9.7
	5.00		3.61	3.57	3.66	4.04	3.70	3.89	3.74	74.9	4.8

表 26 污水水样加标回收率结果（荧光检测器）

组分名称	加标浓度 ( $\mu\text{g/L}$ )	测定结果 $\mu\text{g/L}$						平均值 ( $\mu\text{g/L}$ )	回收率 (%)	相对标准 偏差 (%)	
		污水	1	2	3	4	5				6
双酚 A	0.10	0.005	0.10	0.09	0.10	0.09	0.10	0.10	0.10	90.3	2.8
	0.50		0.46	0.49	0.47	0.46	0.52	0.45	0.47	93.6	5.3
	1.25		1.28	1.23	1.21	1.22	1.26	1.19	1.23	98.1	2.7
4-特丁基 酚	0.10	0.03	0.12	0.11	0.14	0.12	0.12	0.13	0.12	92.8	7.3
	0.50		0.48	0.50	0.49	0.46	0.52	0.51	0.49	92.3	4.1
	1.25		1.24	1.19	1.19	1.20	1.24	1.17	1.21	94.0	2.4
4-正丁基 酚	0.10	0.05	0.14	0.13	0.14	0.15	0.14	0.15	0.14	94.3	4.7
	0.50		0.52	0.53	0.52	0.50	0.55	0.54	0.52	94.7	3.6
	1.25		1.24	1.18	1.19	1.16	1.18	1.13	1.18	90.2	2.9
4-正戊基 酚	0.10	0.00	0.09	0.08	0.09	0.09	0.08	0.09	0.09	86.3	5.2
	0.50		0.46	0.48	0.46	0.44	0.50	0.49	0.47	94.4	4.7
	1.25		1.18	1.14	1.13	1.16	1.18	1.13	1.15	92.1	2.0
4-正己基 酚	0.10	0.00	0.08	0.07	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	78.8	6.2
	0.50		0.44	0.45	0.43	0.41	0.47	0.47	0.45	89.1	4.7
	1.25		1.14	1.10	1.08	1.15	1.17	1.12	1.13	90.0	2.9
4-特辛基 酚	0.10	0.06	0.14	0.14	0.15	0.15	0.13	0.16	0.15	86.3	6.7
	0.50		0.44	0.45	0.44	0.44	0.50	0.48	0.46	79.6	5.9
	1.25		1.17	1.12	1.10	1.11	1.15	1.13	1.13	85.4	2.2
4-正庚基 酚	0.10	0.02	0.11	0.10	0.12	0.11	0.11	0.12	0.11	87.1	4.5
	0.50		0.45	0.46	0.43	0.42	0.47	0.47	0.45	86.2	4.4
	1.25		1.05	1.03	1.04	1.09	1.15	1.09	1.07	84.2	4.1

壬基酚	0.25	0.00	0.29	0.25	0.26	0.27	0.25	0.24	0.26	104	6.1
	0.50		0.60	0.59	0.60	0.56	0.55	0.57	0.58	116	3.6
	1.25		1.14	1.29	1.12	1.18	1.23	1.16	1.18	94.7	5.5
4-正辛基酚	0.10	0.00	0.10	0.09	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	97.0	4.9
	0.50		0.42	0.42	0.41	0.40	0.46	0.44	0.43	85.2	5.1
	1.25		1.02	1.03	1.01	1.02	1.06	1.01	1.02	81.8	1.8
4-正壬基酚	0.10	0.00	0.07	0.06	0.06	0.07	0.07	0.07	0.07	66.4	5.7
	0.50		0.36	0.35	0.34	0.32	0.37	0.37	0.35	69.9	5.3
	1.25		0.87	0.91	0.93	0.86	0.91	0.87	0.89	71.3	3.1

表 27 地下水水样加标回收率结果（紫外检测器）

组分名称	加标浓度 ( $\mu\text{g/L}$ )	测定结果 ( $\mu\text{g/L}$ )						平均值 $\bar{x}_i$ ( $\mu\text{g/L}$ )	回收率 (%)	相对标准 偏差 (%)
		1	2	3	4	5	6			
双酚 A	0.50	0.54	0.58	0.54	0.55	0.53	0.48	0.54	107	6.4
	2.50	2.39	2.47	1.59	2.43	2.58	2.68	2.35	94.2	17
	5.00	4.59	5.31	5.57	5.07	5.49	5.13	5.19	104	6.8
4-特丁基酚	0.50	0.54	0.42	0.40	0.45	0.37	0.56	0.45	90.8	17
	2.50	1.81	1.77	2.27	2.10	1.81	1.64	1.90	75.9	12
	5.00	5.12	5.49	4.39	4.73	4.92	5.21	4.97	99.5	7.7
4-正丁基酚	0.50	0.56	0.59	0.38	0.56	0.50	0.40	0.50	99.2	18
	2.50	1.91	2.55	1.72	2.31	2.79	2.10	2.23	89.1	18
	5.00	4.31	3.82	3.25	3.25	4.14	3.77	3.75	75.1	12
4-正戊基酚	0.50	0.48	0.51	0.46	0.49	0.43	0.42	0.46	92.5	7.5
	2.50	1.58	2.48	1.64	2.11	2.20	1.97	2.00	79.8	17
	5.00	5.65	6.00	4.02	4.02	5.77	5.65	5.18	104	18
4-正己基酚	0.50	0.51	0.52	0.53	0.54	0.56	0.50	0.53	105	4.3
	2.50	2.29	2.83	2.84	2.91	2.18	1.90	2.49	99.6	17
	5.00	4.35	4.61	4.66	4.66	5.19	5.47	4.82	96.4	8.7
4-特辛基酚	0.50	0.50	0.42	0.47	0.51	0.57	0.37	0.47	94.2	15
	2.50	2.42	2.43	2.28	1.72	2.65	2.31	2.30	92.0	14
	5.00	5.00	3.94	5.09	5.09	4.57	4.92	4.76	95.3	9.4

4-正庚基酚	0.50	0.40	0.56	0.51	0.52	0.46	0.55	0.50	99.8	12
	2.50	1.61	2.30	1.75	1.76	1.76	2.48	1.94	77.7	18
	5.00	5.82	4.98	4.65	4.65	5.40	5.53	5.17	103	9.4
壬基酚	0.50	0.37	0.50	0.51	0.58	0.52	0.53	0.50	100	14
	2.50	1.74	2.41	1.61	2.42	2.42	2.31	2.15	86.0	17
	5.00	5.71	4.51	4.49	4.49	5.00	3.92	4.68	93.7	13
4-正辛基酚	0.50	0.57	0.55	0.51	0.58	0.48	0.48	0.53	105	8.2
	2.50	1.61	2.43	2.25	1.81	2.48	2.36	2.16	86.2	17
	5.00	4.51	4.24	4.49	4.49	4.22	4.97	4.49	89.7	6.0
4-正壬基酚	0.50	0.60	0.45	0.56	0.60	0.45	0.42	0.51	103	16
	2.50	2.06	2.16	2.22	1.79	2.56	2.86	2.27	90.9	17
	5.00	5.44	5.68	3.87	3.87	5.57	5.44	4.98	99.5	17

表 28 地下水水样加标回收率结果（荧光检测器）

组分名称	加标浓度 ( $\mu\text{g/L}$ )	测定结果 ( $\mu\text{g/L}$ )						平均值 $\bar{x}_i$ ( $\mu\text{g/L}$ )	回收率 (%)	相对标准 偏差 (%)
		1	2	3	4	5	6			
双酚 A	0.10	0.09	0.09	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	83.3	6.2
	0.50	0.59	0.45	0.55	0.50	0.51	0.47	0.51	102	10
	1.25	1.11	1.11	1.07	0.97	1.06	1.19	1.08	86.7	6.5
4-特丁基酚	0.10	0.08	0.06	0.08	0.07	0.10	0.07	0.08	75.7	17
	0.50	0.45	0.47	0.40	0.32	0.39	0.46	0.42	83.3	14
	1.25	0.93	1.00	1.19	1.21	0.86	1.16	1.06	84.5	14
4-正丁基酚	0.10	0.07	0.08	0.08	0.11	0.08	0.08	0.08	83.6	15
	0.50	0.52	0.42	0.36	0.58	0.51	0.45	0.47	94.6	17
	1.25	1.13	0.96	0.96	1.35	1.27	0.99	1.11	88.5	15
4-正戊基酚	0.10	0.08	0.06	0.07	0.07	0.08	0.08	0.07	74.4	8.8
	0.50	0.52	0.44	0.48	0.52	0.40	0.34	0.45	89.7	15
	1.25	1.49	1.40	1.05	1.04	1.16	1.42	1.26	101	16
4-正己基酚	0.10	0.06	0.07	0.09	0.08	0.06	0.07	0.07	73.4	16
	0.50	0.50	0.46	0.42	0.55	0.58	0.44	0.49	98.0	13
	1.25	0.97	1.23	1.13	1.20	1.20	1.23	1.16	92.5	8.7

4-特辛基酚	0.10	0.06	0.09	0.06	0.08	0.08	0.09	0.08	76.8	16
	0.50	0.46	0.38	0.45	0.54	0.53	0.38	0.46	91.5	15
	1.25	1.16	1.11	1.31	1.13	1.13	1.12	1.16	92.6	6.4
4-正庚基酚	0.10	0.07	0.07	0.10	0.06	0.08	0.09	0.08	78.9	18
	0.50	0.39	0.56	0.48	0.58	0.47	0.48	0.49	98.7	14
	1.25	0.99	1.24	0.98	0.88	0.90	1.14	1.02	81.5	14
壬基酚	0.20	0.14	0.13	0.12	0.14	0.13	0.14	0.13	67.3	6
	0.50	0.35	0.49	0.56	0.57	0.53	0.42	0.48	96.8	18
	1.25	0.96	0.94	1.26	1.27	0.90	1.39	1.12	89.3	19
4-正辛基酚	0.10	0.09	0.10	0.09	0.11	0.10	0.11	0.10	98.9	8.4
	0.50	0.55	0.53	0.47	0.58	0.60	0.44	0.53	106	12
	1.25	1.32	1.08	1.09	1.14	0.98	1.35	1.16	92.7	13
4-正壬基酚	0.10	0.11	0.12	0.09	0.09	0.10	0.12	0.10	102	15
	0.50	0.51	0.49	0.60	0.52	0.54	0.36	0.50	101	16
	1.25	1.38	1.38	0.94	1.01	0.99	0.94	1.10	88.3	19

表 29 典型污染源水样回收率结果（紫外检测器）

组分名称	加标浓度 ( $\mu\text{g/L}$ )	测定结果 $\mu\text{g/L}$						平均值 ( $\mu\text{g/L}$ )	回收率 (%)	相对标准 偏差 (%)	
		污水	1	2	3	4	5				6
双酚 A	1.25	0.41	1.22	1.22	1.42	1.47	1.10	1.15	1.3	68.6	12
4-特丁基酚		0.00	0.81	0.79	0.77	0.79	0.89	0.93	0.8	66.1	5.5
4-正丁基酚		0.31	1.13	1.15	1.21	1.18	1.20	1.26	1.2	70.1	2.8
4-正戊基酚		0.00	1.34	1.34	1.00	1.02	0.88	1.10	1.1	88.8	19
4-正己基酚		0.00	1.41	1.43	1.13	1.19	1.46	1.13	1.3	103	12
4-特辛基酚		0.00	1.40	1.41	1.10	1.04	1.13	1.19	1.2	96.6	15
4-正庚基酚		0.00	1.47	1.43	1.15	1.21	1.20	1.31	1.3	103	11
壬基酚		0.59	1.46	1.40	1.41	1.46	1.38	1.53	1.4	68.3	2.3
4-正辛基酚		0.00	1.26	1.06	1.16	1.22	1.25	1.30	1.2	96.5	6.8
4-正壬基酚		0.16	1.33	1.36	1.27	1.35	1.20	1.23	1.3	90.6	5.1

表 30 典型污染源水样回收率结果（荧光检测器）

组分名称	加标浓度 ( $\mu\text{g/L}$ )	测定结果 $\mu\text{g/L}$						平均值 ( $\mu\text{g/L}$ )	回收率 (%)	相对标准 偏差 (%)	
		污水	1	2	3	4	5				6
双酚 A	1.25	0.21	1.35	1.34	1.25	1.24	1.09	1.14	1.2	81.9	8
4-特丁基酚		0.00	0.80	0.80	0.88	0.94	0.90	0.93	0.9	69.9	7.1
4-正丁基酚		0.14	1.21	1.21	0.94	0.96	1.16	1.20	1.1	77.9	12
4-正戊基酚		0.00	1.27	1.27	1.03	1.05	1.38	1.42	1.2	98.7	12
4-正己基酚		0.00	1.42	1.42	1.17	1.20	1.31	1.37	1.3	105	9
4-特辛基酚		0.00	1.45	1.44	1.16	1.18	1.22	1.28	1.3	103	11
4-正庚基酚		0.00	1.06	1.30	1.25	1.28	1.30	1.42	1.3	101	8
壬基酚		0.74	1.52	1.78	1.52	1.88	1.85	1.50	1.7	74.4	11
4-正辛基酚		0.00	1.12	1.12	1.12	1.31	1.27	1.33	1.2	96.9	7.8
4-正壬基酚		0.14	1.37	1.06	1.26	1.27	1.12	1.15	1.2	84.6	11

## 5.10.4 精密度实验

选择低、中、高三种不同浓度的统一空白加标样品开展精密度实验，紫外检测器的加标浓度为 0.5  $\mu\text{g/L}$ 、2.5  $\mu\text{g/L}$  和 5.0  $\mu\text{g/L}$ ，荧光检测器的加标浓度为 0.1  $\mu\text{g/L}$ （壬基酚为 0.25  $\mu\text{g/L}$ ）、0.5  $\mu\text{g/L}$ 、1.25  $\mu\text{g/L}$ ，每个浓度的加标样品平行测定 6 组，分别计算紫外检测器和荧光检测器的相对标准偏差。实验室内相对标准偏差，紫外检测器为 3.4%~14%、1.4%~10% 和 1.4%~5.1%，荧光检测器为 1.3%~9.6%、2.3%~15% 和 0.2%~9.1%，结果见表 31。

表 31 实验室内精密度实验结果

加标浓度 测定 浓度 化合物	紫外						荧光					
	0.5 ( $\mu\text{g/L}$ )	RSD %	2.5 ( $\mu\text{g/L}$ )	RSD %	5.0 ( $\mu\text{g/L}$ )	RSD %	0.1 ( $\mu\text{g/L}$ )	RSD %	0.5 ( $\mu\text{g/L}$ )	RSD %	1.25 ( $\mu\text{g/L}$ )	RSD %
双酚 A	0.54	3.4	1.81	8.0	4.68	2.3	0.11	6.6	0.52	8.1	1.34	9.1
4-特丁基酚	0.48	8.3	1.70	2.8	4.73	1.8	0.10	4.8	0.55	15	0.90	2.4
4-正丁基酚	0.49	14	1.70	1.4	4.29	1.9	0.10	2.1	0.49	4.3	0.94	4.6
4-正戊基酚	0.51	6.2	1.93	2.2	4.54	1.4	0.10	5.5	0.51	2.3	1.06	0.2
4-正己基酚	0.47	3.4	1.99	5.5	4.29	3.4	0.10	5.1	0.53	9.4	0.98	0.8
4-特辛基酚	0.43	5.8	1.92	7.2	4.35	4.0	0.08	1.3	0.46	3.8	0.94	0.6
4-正庚基酚	0.44	4.5	1.61	3.1	4.15	4.9	0.08	4.5	0.47	4.1	1.01	5.5
壬基酚	0.38	11	1.78	10	3.33	5.1	0.27	6.7	0.47	13	1.10	7.2
4-正辛基酚	0.42	6.5	1.95	7.1	3.49	3.7	0.10	2.4	0.43	4.0	0.90	2.2
4-正壬基酚	0.41	3.7	1.65	7.9	3.28	3.9	0.08	9.6	0.38	4.0	0.92	1.3

## 6 方法验证

## 6.1 方法验证方案

参与方法验证的实验室及验证人员的基本情况见表 32。

表 32 验证单位及验证人员概况

实验室编号	单位	姓名	性别	年龄	职称或职称	所学专业	参加分析工作年限
1	华测检测认证集团北京有限公司	范志杰	男	23	助理工程师	工业分析与检验	2
		陈寅宝	男	30	助理工程师	工业分析与检验	8
2	新疆维吾尔自治区环境监测总站	李媛	女	37	高级工程师	分析化学	8
		吴丽	女	32	工程师	化学	6
		马莹	女	29	工程师	化学工程	5
		王昭申	男	35	工程师	化学	7
		施玉格	女	31	工程师	化学	6
3	乌鲁木齐市环境监测中心站	常淼	男	36	高级工程师	应用化学	13
		张建中	男	31	工程师	化学	8
		张克谭	男	43	高级工程师	环境科学	20
		刘梦潇	女	42	高级工程师	化学	11
		师浩凌	男	39	工程师	环境工程	15
4	天津市生态环境监测中心	王艳丽	女	37	副高	环境科学	11
		崔连喜	男	31	工程师	环境科学	5
5	中科谱研(北京)科技有限公司	潘媛媛	女	33	技术负责人	环境科学	7
6	北京市中海京诚检测有限公司	吴倩	女	27	分析员	环境科学	2

按照《环境监测分析方法标准制修订技术导则》(HJ 168—2010)的规定,组织 6 家实验室进行方法验证。根据影响方法的精密度和准确度的主要因素和数理统计学的要求,完善方法验证方案,确定样品类型、含量水平、分析人员、分析设备、分析时间及重复测试次数等,验证单位按要求完成方法验证报告。验证内容包括:

**检出限:**各验证实验室分别选用空白加标样品做检出限实验,紫外检测器的加标浓度为 0.40  $\mu\text{g/L}$ , 荧光检测器的加标浓度为 0.06  $\mu\text{g/L}$  (壬基酚为 0.2  $\mu\text{g/L}$ ),按照样品前处理所述方法进行富集、浓缩和上机分析。7 次测定结果的标准偏差与 99%置信水平的  $t_f$  值之积为方法检出限。本方法以 4 倍检出限为目标物的测定下限。

**精密度:**各验证实验室分别选用统一的空白加标样品进行精密度验证实验,紫外检测器的加标浓度为 0.5  $\mu\text{g/L}$ 、2.5  $\mu\text{g/L}$  和 5.0  $\mu\text{g/L}$ , 荧光检测器的加标浓度为 0.1  $\mu\text{g/L}$  (壬基酚为 0.25  $\mu\text{g/L}$ )、0.5  $\mu\text{g/L}$ 、1.25  $\mu\text{g/L}$ ,按照样品前处理所述方法进行富集、浓缩和上机分析,平行测定 6 组计算结果的相对标准偏差。

**准确度:**各验证实验室分别选用空白水、地表水和污水水样(各验证实验室自己采集所需样品),做空白水样、地表水水样和污水水样的加标回收实验,紫外检测器的加标浓度为

0.5 µg/L、2.5 µg/L 和 5.0 µg/L，荧光检测器的加标浓度为 0.1 µg/L（壬基酚为 0.25 µg/L）、0.5 µg/L 和 1.25 µg/L，按照样品前处理所述方法进行富集、浓缩和上机分析，平行测定 6 组计算回收率及相对标准偏差。

## 6.2 方法验证过程

筛选有资质的验证单位，向验证单位提供方法草案、验证方案和验证报告格式。对参加验证的操作人员进行培训，详细介绍方法过程，以及方法验证内容。验证单位按照方法草案准备实验用品，在规定时间内完成验证实验并反馈验证结果报告。在方法验证前，参加验证的操作人员应熟悉和掌握方法原理、操作步骤及流程。方法验证过程中所用的试剂和材料、仪器和设备及分析步骤应符合方法相关要求。

## 6.3 方法验证结论

经6家实验室验证，《水质 烷基酚类的测定 液相色谱法》方法的检出限、精密度和准确度验证结果如下：

(1) 共6家实验室参加了方法验证工作，所得数据均能满足方法要求。

(2) 方法检出限和测定下限：当取样体积为200 mL，浓缩定容体积为1.0 mL，进样量为30.0 µL时，固相萃取法紫外检测器目标物的检出限为0.07 µg/L~0.2µg/L，测定下限为0.28 µg/L~0.8 µg/L；荧光检测器的检出限为0.02 µg/L~0.09 µg/L，测定下限为 0.08 µg/L~0.36 µg/L。

(3) 方法精密度：各验证实验室分别选用统一的空白加标样品进行精密度验证实验，紫外检测器的加标浓度为0.5 µg/L、2.5 µg/L和5.0 µg/L，荧光检测器的加标浓度为0.1 µg/L（壬基酚为0.25 µg/L）、0.5 µg/L、1.25 µg/L，按照样品前处理所述方法进行富集、浓缩和上机分析，平行测定6组计算结果的相对标准偏差。

紫外检测器的实验室内相对标准偏差分别为：0.5%~19%、0.7%~11%、0.3%~5.9%；实验室间相对标准偏差分别为6.7%~17%、7.3%~18%、6.9%~15%；重复性限 $r$ 范围分别为：0.05 µg/L~0.2 µg/L、0.1 µg/L~0.3 µg/L、0.3 µg/L~0.5 µg/L；再现性限 $R$ 范围分别为：0.1 µg/L~0.3 µg/L、0.5 µg/L~1.1 µg/L、0.9 µg/L~1.9 µg/L。

荧光检测器的实验室内相对标准偏差分别为：3.2%~19%、1.0%~17%、1.0%~12%；实验室间相对标准偏差分别为：6.7%~18%、7.7%~19%、6.6%~15%；重复性限 $r$ 范围分别为：0.02 µg/L~0.06 µg/L、0.05 µg/L~0.1 µg/L、0.1 µg/L~0.2 µg/L；再现性限 $R$ 范围分别为：0.03 µg/L~0.06 µg/L、0.1 µg/L~0.2 µg/L、0.3 µg/L~0.4 µg/L。

(4) 方法准确度：各验证实验室分别选用空白水、地表水和污水水样（各验证实验室自己采集所需样品），做空白水样、地表水水样和污水水样的加标回收实验，紫外检测器的加标浓度为 0.5 µg/L、2.5 µg/L 和 5.0 µg/L，荧光检测器的加标浓度为 0.1 µg/L（壬基酚为 0.25 µg/L）、0.5 µg/L 和 1.25 µg/L，按照样品前处理所述方法进行富集、浓缩和上机分析，平行测定 6 组计算回收率及相对标准偏差。

紫外检测器空白水样加标回收率范围分别为 64.3%~106%、63.7%~110%、62.5%~103%；加标回收最终值为 89.1%±28.8 %、84.2%±22.0%、87.7%±26.6%；地表水的加标回收率范围

分别为：70.1%~108%、70.2%~107%、64.4%~115%；加标回收率最终值分别为：89.8%±21.3%、86.0%±16.7%、90.9%±22.8%；污水的加标回收率范围分别为 61.1%~111%、60.8%~117%、65.8%~111%；加标回收率最终值分别为：86.6%±20.5%、81.4%±21.3%、84.3%±19.2%。

荧光检测器空白水样加标回收率范围分别为：68.6%~110%、62.1%~110%、64.8%~97.7%；加标回收率最终值为 93.0%±17.0%、86.5%±25.6%、82.6%±13.2%。地表水的加标回收率范围分别为：61.3%~102%、65.1%~103%、65.3%~103%；加标回收率最终值分别为：88.3%±15.1%、87.2%±22.9%、82.3%±18.0%。污水的加标回收率范围分别为：60.0%~115%、62.0%~107%、60.7%~99.4%；加标回收率最终值分别为：91.5%±17.2%、85.4%±17.8%、80.1%±11.9%。

方法各项特性指标达到预期要求。具体的《方法验证报告》，见附一。

## 7 与开题报告的差异说明

①按照开题报告要求开展工作，前处理方法采用液液萃取和固相萃取方法，在实际样品的测试过程中，发现液液萃取的前处理方式不适合本标准的制定工作，在本标准的制定过程中仅保留固相萃取的前处理方式。

②开题报告论证会中，有专家建议增加直接进样的方式，我们在实际工作的过程中发现，不论是荧光检测器还是紫外检测器，直接进样的检出限达不到测定实际水样的要求，所以标准制定过程中，没有采用此项建议。

## 8 标准实施建议

本标准适用于地表水、地下水、生活污水和工业废水中烷基酚类化合物的测定，在前处理过程中，上样速度要严格控制，不能超过 1.0 ml/min。速度太快容易造成目标物的流失，影响测定结果。当用于基质复杂的水样时，建议减少取样量或者将水样稀释后再用固相萃取的方式进行富集。

## 9 参考文献

[1] Eileen Smith, Ian Ridgway and Michael Coffey. The determination of alkylphenols in aqueous samples from the Forth Estuary by SPE-HPLC-fluorescence, *J. Environ. Monit.*, 2001, 3, 616–620.

[2] Yaqi Cai, Guibin Jiang, Jingfu Liu, et al. Solid-Phase Microextraction Coupled with High Performance Liquid Chromatography-Fluorimetric Detection for the Determination of Bisphenol A, 4-n-Nonylphenol, and 4-tert-Octylphenol in Environmental Water Samples. *ANALYTICAL LETTERS*, 2004, 37(4):739-753.

[3] Shane A. Snyder, Timothy L. Keith, Davida. Verbrugge, et al. Analytical Methods for Detection of Selected Estrogenic Compounds in Aqueous Mixtures. *Environ. Sci. Technol.* 1999, 33, 2814-2820.



- [4] Determination of individual isomers of nonylphenol-Method using solid phase extraction (SPE) and gas chromatography/mass spectrometry(GC/MS), ISO 24293:2009.
- [5] Aquatic Life Ambient Water Quality Criteria-Nonylphenol,EPA-822-R-05-005,2005.
- [6] Water quality—Determination of selected alkylphenols—Part 1: Method for non-filtered samples using liquid-liquid extraction and gas chromatography with mass selective detection, ISO 18857-1:2006.
- [7] Marta Pedrouzo, Francesc Borrull, Rosa Maria Marcé et al, Ultra-high-performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry for determining the presence of eleven personal care products in surface and wastewaters. *Journal of Chromatography A*, 2009: 6994-7000.
- [8] Yoshiyuki Watabe, Takuya Kondo, Masatoshi Morita et al, Determination of bisphenol A in environmental water at ultra-low level by high-performance liquid chromatography with an effective on-line pretreatment device. *Journal of Chromatography A*, 2004: 45-49
- [9] 徐恒振, 张奎文, 周传光等, GC-MS-SIM测定海水中双酚A、辛基酚和壬基酚。中国科技论文在线。
- [10] Patrick D. DeArmond<sup>1\*</sup> and Amanda L. DiGoregorio, Rapid liquid chromatography-tandem mass spectrometry based method for the analysis of alcohol ethoxylates and alkylphenol ethoxylates in environmental samples, *Journal of Chromatography A*, 2013,1305(8):154-163.
- [11] 张珏, 奚晔, 詹铭, 超高效液相色谱法测定饮用水中壬基酚、辛基酚, *实用预防医学*, 2016, 23(3):289-291.
- [12] 王静, 潘荷芳, 文莹等, 地表水中烷基酚类化合物的超高效液相色谱-串联质谱分析方法, *中国环境监测*, 2008, 25 (5): 8-11
- [13] 王金成, 熊力, 张海军, 等. 固相萃取-高效液相色谱-质谱法测定海水中的烷基酚和烷基酚聚氧乙烯醚, *色谱*, 2011, 12 (29): 1160-1164.
- [14] 丁洁, 张圣虎, 刘济宁等, 液相色谱-串联质谱法测定污水处理厂水样中双酚A、四溴双酚A及烷基酚类化合物, *色谱*, 2014, 32 (5): 529-534
- [15] PHENOLS BY GAS CHROMATOGRAPHY, EPA 8041A, 2000,9
- [16] J. W. Munch, Determination of Phenols in Drinking Water by Solid-Phase Extraction (SPE) and Capillary Column Gas Chromatography (GC/MS), 2000, 8, National Exposure Research Laboratory, Office of Research and Development, U.S. Environmental Protection Agency, Cincinnati, OH 45268, [www.unitedchem.com](http://www.unitedchem.com).
- [17] amending for the 26th time Council Directive 76/769/EEC relating to restrictions on the marketing and use of certain dangerous substances and preparations (nonylphenol, nonylphenol ethoxylate and cement) (Text with EEA relevance), *Official Journal of the European Union*, 2003.6.18
- [18] Tomasz Grzes'kowiak, Beata Czarczyn' ska-Gos'lin' ska, Agnieszka Zgoła-Grzes'kowiak, Current approaches in sample preparation for trace analysis of selected endocrine-disrupting compounds: Focus on polychlorinated biphenyls, alkylphenols, and parabens. *Trends in Analytical Chemistry* 75 (2016) 209-226.

- [19] Rainer Schuster, Analysis of ionic tenside surfactants in wastewater by HPLC, Environmental, 2017.6
- [20] Victoria Elsner, Separation of Homologous Series of Technical Detergents with the Agilent 1290 Infinity 2D-LC Solution Coupled to an Evaporative Light Scattering Detector, Food Testing & Agriculture, 2013.9.
- [21] Miki Kojima, Norie Matsui, Shinji Tsunoi, Minoru Tanaka, Ion-pair solid-phase extractive derivatization of 4-alkylphenols with pentafluoropyridine for gas chromatography-mass spectrometry, Journal of Chromatography A, 1078 (2005) 1-6.
- [22] 社会芳, 闫慧芳, 李晔, 谢晓霜, 王娟, 蔬菜中内分泌干扰物4-壬基酚和双酚A 的GC-MS检测方法研究, 卫生研究, 2007, 3 (36): 369-371
- [23] 胡晓芳, 王欣泽, 鲁佳铭, 赵铖铖, 孔海南, 活性污泥中典型内分泌干扰物的分析方法, 环境科学与技术, 2010, 2 (33): 126-130
- [24] GB/T 23322-2009, 纺织品 表面活性剂的测定 烷基酚聚氧乙烯醚, 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局, 中国国家标准化管理委员会
- [25] SN/T 1850.1-2006, 纺织品中烷基苯酚类及烷基苯酚聚氧乙烯醚类的测定 第1部分: 高效液相色谱法, 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局
- [26] SN/T 1850.2-2006, 纺织品中烷基苯酚类及烷基苯酚聚氧乙烯醚类的测定 第2部分: 高效液相色谱-质谱法, 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局
- [27] 郝永梅, 麦碧娴, 李春雷, 盛国英, 傅家谟, 王志石, 邓宇华, 澳门南湾湖钻孔沉积物中烷基酚的初步研究, 环境科学, 2004, 4 (25): 129-133
- [28] 王静, 潘荷芳, 刘铮铮, 刘劲松, 超高效液相色谱-串联质谱法测定土壤中烷基酚, 分析测试学报, 2007, 9 (26): 210-212
- [29] 赵美萍, 李元宗, 常文保, 酚类环境雌激素的分析研究进展, 分析化学评述与进展, 2003, 1 (31): 103-109
- [30] 张圣虎, 张易曦, 吉贵祥, 徐怀洲, 刘济宁, 石利利, 高效液相色谱-串联质谱法测定儿童和成人尿液中双酚A、四溴双酚A 和辛基酚, 分析化学研究报告, 2016, 1 (44): 19-24
- [31] 朱杰民, 吴西梅, 罗振奎, 陈明, 朱炳辉, 高效液相色谱法测定自来水及供水塑料管材浸泡液中的烷基酚类化合物, 中国卫生检验杂志, 2008, 18 (12): 2457-2458
- [32] 马强, 白桦, 王超等, 高效液相色谱法对纺织品和食品包装材料中的壬基酚、辛基酚和双酚A的同时测定, 分析测试学报, 2009, 10 (28): 1160-1164
- [33] 葛璇, 李海滨, 张厚勇, 固相萃取-高效液相色谱法测地表水中11种酚类化合物, 中国环境监测, 2016, 2 (32): 100-103
- [34] 张丽, 李楠, 万延延, 固相萃取-高效液相色谱法测定饮用水中酚类化合物, 环境监测管理和技术, 2010, 1 (22): 49-51
- [35] 杨佰娟, 蒋凤华, 徐晓琴, 陈军辉, 黎先春, 固相萃取柱上衍生气相色谱-质谱法测定水中烷基酚, 分析化学研究报告, 2007, 5 (35): 633-637
- [36] 段菁春, 陈兵, 麦碧娴, 杨清书, 盛国英, 傅家谟, 洪季珠江三角洲水系烷基酚污染状况研究, 环境科学, 2004, 3 (25): 48-52
- [37] 林福华, 邱宁宁, 黄晓佳, 袁东星, 搅拌棒固相萃取与液相色谱联用测定水样品中烷基酚类污染物, 分析化学研究报告, 2010, 1 (38): 67-71

- [38] 施俭, 景澍闽, 向华, 膜盘固相萃取- LC - MS/ MS同时检测水中内分泌干扰物双酚A 和雌激素, 净水技术2016, 35 (3): 45-50
- [39]刘苗, 朱惠扬, 甘平胜, 彭荣飞, 杨荣, 气相色谱— 三重四级杆串联质谱法检测广州市饮用水中3 种酚类污染物含量, 中国卫生检验杂志2017 年1 月第27 卷第2 期, 163-165
- [40] 沈钢,张祖麟,余刚,李发生,李雪, 夏季海河与渤海湾中壬基酚和辛基酚污染的状况, 中国环境科学 2005,25(6): 733~736
- [41]余楠, 舒为群, 烷基酚类化合物雌激素效应的研究进展, 环境与健康杂志, 2004, 4(21): 267-269
- [42]许雷, 冉勇, 龚剑, 陈迪云, 珠江广州河段及其邻近河流表层沉积物中烷基酚的污染状况, 生态环境 2007, 16(6): 1615-1619
- [43] 华永有, 林麒, 林溢, 林文庭, 超高效液相色谱— 荧光检测法测定水中七种双酚类和烷基酚类化合物, 现代预防医学, 2018, 7 (45): 1264-1267

附一

## 方法验证报告

方法名称： 水质 烷基酚类的测定 固相萃取/液相色谱法

项目承担单位： 北京市环境保护监测中心

验证单位： 天津市生态环境监测中心、新疆维吾尔自治区环境监测总站、乌鲁木齐市环境监测中心站、华测检测认证集团北京有限公司、中科谱研（北京）科技有限公司、北京市中海京诚检测有限公司

项目负责人及职称： 赵红帅 高级工程师

通讯地址： 北京市海淀区车公庄西路 14 号 电话： 010-68459232

报告编写人及职称： 赵红帅 高级工程师

报告日期： 2018 年 5 月 15 日

## 1 原始测试数据

### 1.1 实验室基本情况

按照《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》(HJ 168-2010)的规定,组织 6 家有资质的实验室进行对《水质 烷基酚的测定 液相色谱法》进行方法验证,其中实验室 1 为华测检测认证集团北京有限公司、2 为新疆维吾尔自治区环境监测总站、3 乌鲁木齐市环境监测中心站、4 天津市生态环境监测中心、5 为中科谱研(北京)科技有限公司、6 为北京市中海京城检测有限公司。

表 1-1 参加验证的人员情况登记表

实验室编号	单位	姓名	性别	年龄	职称或职称	所学专业	参加分析工作年限
1	华测检测认证集团北京有限公司	范志杰	男	23	助理工程师	工业分析与检验	2
		陈寅宝	男	30	助理工程师	工业分析与检验	8
2	新疆维吾尔自治区环境监测总站	李媛	女	37	高级工程师	分析化学	8
		吴丽	女	32	工程师	化学	6
		马莹	女	29	工程师	化学工程	5
		王昭申	男	35	工程师	化学	7
		施玉格	女	31	工程师	化学	6
3	乌鲁木齐市环境监测中心站	常淼	男	36	高级工程师	应用化学	13
		张建中	男	31	工程师	化学	8
		张克谭	男	43	高级工程师	环境科学	20
		刘梦潇	女	42	高级工程师	化学	11
		师浩凌	男	39	工程师	环境工程	15
4	天津市生态环境监测中心	王艳丽	女	37	副高	环境科学	11
		崔连喜	男	31	工程师	环境科学	5
5	中科谱研(北京)科技有限公司	潘媛媛	女	33	技术负责人	环境科学	7
6	北京市中海京城检测有限公司	吴倩	女	27	分析员	环境科学	2

表 1-2 使用仪器情况登记表

仪器名称	规格型号	性能状况	方法验证单位名称
高效液相色谱仪	LC-20A	正常	华测检测认证集团北京有限公司
C18 反相色谱柱	4.6*250mm *5 $\mu$ m	正常	
固相萃取仪	1552	正常	

固相萃取小柱	固相萃取小柱 250mg, 6ml	正常	新疆维吾尔自治区环境监测总站
高效液相色谱仪	1200	正常	
C18 反相色谱柱	Zorbax Eclipse Plus C18 5 μm×4.6×250mm	正常	
固相萃取仪	J2	正常	
固相萃取小柱	固相萃取小柱 250mg, 6ml	正常	
高效液相色谱仪	ACQUITY UPLC	正常	乌鲁木齐市环境监测中心站
C18 反相色谱柱	Eclipse Plus C18 5 μm×4.6×250mm	正常	
固相萃取仪	J2	正常	
固相萃取小柱	固相萃取小柱 250mg, 6ml	正常	
高效液相色谱仪	1260	正常	天津市生态环境监测中心
C18 反相色谱柱	Extend-C18 5 μm×4.6×250mm	正常	
固相萃取仪	ASPE799	正常	
固相萃取小柱	固相萃取小柱 250mg, 6ml	正常	
高效液相色谱仪	U3000 双三元液相色谱	正常	中科谱研(北京)科技有限公司
C18 反相色谱柱	Acclaim 120 C18 5μm×4.6×250mm	正常	
固相萃取仪	VISIPREP DL	正常	
固相萃取小柱	固相萃取小柱 250mg, 6ml	正常	
高效液相色谱仪	1200	正常	北京市中海京诚检测有限公司
C18 反相色谱柱	Eclipse Plus C18 5μm×4.6×250mm	正常	
固相萃取仪	visiprep24 <sup>™</sup> DL	正常	
固相萃取小柱	固相萃取小柱 250mg, 6ml	正常	

表 1-3 使用试剂及溶剂登记表

名称	厂家、规格	纯化处理方法	备注
甲醇	上海安普 LC、CNW LC、迪马 LC、Honeywell LC	/	/
乙腈	上海安普 LC、CNW LC、迪马 LC	/	/
二氯甲烷	上海安普 LC、J.T.Baker LC、迪马 LC、Honeywell LC	/	/
正己烷	上海安普 LC、J.T.Baker LC、迪马 LC	/	/
标样	百灵威、accustander、LGC	/	/

## 1.2 检出限和测定下限测试数据

按照 HJ168 的检出限确定方法,对 6 家实验室测定《水质 烷基酚类的测定 固相萃取/液相色谱法》中目标化合物的检出限和测定下限数据进行汇总,见表 1-4~表 1-9。

表 1-4 方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位：华测检测认证集团北京有限公司

测试日期：2018.04.12-05.02

紫外检测器												
组分名称	测定结果 ng/L							— 平均值 $\bar{x}_i$ (ng/L)	标准偏差 $S_i$ (ng/L)	$t$ 值	检出限 ( $\mu\text{g/L}$ )	测定下限 ( $\mu\text{g/L}$ )
	1	2	3	4	5	6	7					
双酚 A	166	171	184	184	166	185	187	177	9.3	3.143	0.03	0.12
4-特丁基酚	198	184	156	156	162	145	145	163	20.3	3.143	0.07	0.28
4-正丁基酚	168	161	161	161	164	148	164	161	6.4	3.143	0.02	0.08
4-正戊基酚	181	179	219	219	154	183	172	186	24.2	3.143	0.08	0.32
4-正己基酚	176	207	199	199	174	179	194	190	13.3	3.143	0.05	0.20
4-特辛基酚	171	189	188	188	188	175	198	185	9.1	3.143	0.03	0.12
4-正庚基酚	162	198	194	194	199	188	202	191	13.7	3.143	0.05	0.20
4-壬基酚	345	425	340	326	355	364	423	368	39.8	3.143	0.2	0.80
4-正辛基酚	160	193	207	207	181	196	188	190	16.6	3.143	0.06	0.24
4-正壬基酚	173	198	218	218	170	198	195	196	19.2	3.143	0.06	0.24
荧光检测器												
组分名称	测定结果 ng/L							— 平均值 $\bar{x}_i$ (ng/L)	标准偏差 $S_i$ (ng/L)	$t$ 值	检出限 ( $\mu\text{g/L}$ )	测定下限 ( $\mu\text{g/L}$ )
	1	2	3	4	5	6	7					
双酚 A	12.0	8.0	11.0	9.5	11.5	9.5	9.0	10.1	1.5	3.143	0.005	0.02
4-特丁基酚	11.5	9.0	9.0	10.5	11.0	8.0	8.0	9.6	1.4	3.143	0.005	0.02
4-正丁基酚	11.5	9.5	9.5	11.5	12.0	10.0	9.5	10.5	1.1	3.143	0.004	0.016
4-正戊基酚	9.5	7.0	9.5	10.0	9.5	7.5	7.0	8.6	1.3	3.143	0.005	0.02
4-正己基酚	10.5	8.5	8.5	10.0	10.0	7.5	8.0	9.0	1.2	3.143	0.004	0.016
4-特辛基酚	10.5	11.0	9.0	11.0	8.5	5.5	6.5	8.9	2.2	3.143	0.007	0.028
4-正庚基酚	9.5	10.5	9.5	10.5	10.5	6.5	7.5	9.2	1.6	3.143	0.005	0.02
4-壬基酚	178	183	194	183	179	194	197	187	7.8	3.413	0.03	0.12
4-正辛基酚	10.0	10.5	12.5	11.0	9.5	9.5	8.0	10.1	1.4	3.143	0.005	0.02
4-正壬基酚	9.0	10.0	8.5	11.0	8.5	9.0	8.5	9.2	1.0	3.143	0.003	0.012

表 1-5 方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位：新疆维吾尔自治区环境监测总站

测试日期：2018.4.27-2018.5.8

紫外检测器												
组分名称	测定结果 ng/L							平均值 $\bar{x}_i$ (ng/L)	标准偏差 $S_i$ (ng/L)	$t$ 值	检出限 ( $\mu\text{g/L}$ )	测定下限 ( $\mu\text{g/L}$ )
	1	2	3	4	5	6	7					
双酚 A	297	309	310	299	328	300	300	306	10.8	3.143	0.04	0.16
4-特丁基酚	230	242	241	231	261	222	239	238	12.4	3.143	0.04	0.16
4-正丁基酚	212	223	221	215	238	209	224	220	9.6	3.143	0.03	0.12
4-正戊基酚	212	224	217	214	238	207	220	219	10.1	3.143	0.04	0.16
4-正己基酚	212	228	224	216	237	212	219	221	9.3	3.143	0.03	0.12
4-特辛基酚	235	258	241	239	260	240	262	248	11.5	3.143	0.04	0.16
4-正庚基酚	202	213	213	206	228	201	207	210	9.4	3.143	0.03	0.12
4-壬基酚	344	445	390	419	425	344	380	392	39.7	3.143	0.2	0.8
4-正辛基酚	221	232	212	212	252	219	242	227	15.2	3.143	0.05	0.20
4-正壬基酚	220	236	231	225	242	223	221	228	8.3	3.143	0.03	0.12
荧光检测器												
组分名称	测定结果 ng/L							平均值 $\bar{x}_i$ (ng/L)	标准偏差 $S_i$ (ng/L)	$t$ 值	检出限 ( $\mu\text{g/L}$ )	测定下限 ( $\mu\text{g/L}$ )
	1	2	3	4	5	6	7					
双酚 A	9.0	3.0	2.5	4.0	4.0	4.0	3.0	4.2	2.2	3.143	0.007	0.028
4-特丁基酚	0.5	4.0	10.0	14.0	18.5	13.5	17.0	11.1	6.7	3.143	0.03	0.12
4-正丁基酚	8.0	3.0	1.0	9.5	4.5	5.5	24.0	7.9	7.6	3.143	0.03	0.12
4-正戊基酚	3.5	1.0	1.5	1.0	2.0	7.0	4.5	2.9	2.2	3.143	0.007	0.028
4-正己基酚	9.5	3.5	7.5	4.5	9.5	2.5	0.5	5.4	3.5	3.143	0.02	0.08
4-特辛基酚	4.0	9.0	6.0	2.5	1.0	2.5	4.5	4.2	2.7	3.143	0.009	0.036
4-正庚基酚	2.5	1.5	8.0	8.5	8.5	4.5	1.0	4.9	3.4	3.143	0.01	0.04
4-壬基酚	295	261	269	299	283	268	277	279	14.1	3.143	0.05	0.2
4-正辛基酚	1.0	1.5	2.0	2.0	2.0	1.5	6.0	2.3	1.7	3.143	0.006	0.024
4-正壬基酚	1.5	0.5	2.0	4.5	2.0	0.5	2.0	1.9	1.3	3.143	0.005	0.02



表 1-6 方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位：乌鲁木齐市环境监测中心站

测试日期：2018.4.12-2018.5.2

紫外检测器												
组分名称	测定结果 ng/L							平均值 $\bar{x}_i$ (ng/L)	标准偏差 $S_i$ (ng/L)	$t$ 值	检出限 ( $\mu\text{g/L}$ )	测定下限 ( $\mu\text{g/L}$ )
	1	2	3	4	5	6	7					
双酚 A	295	308	308	297	326	299	299	304	10.8	3.143	0.04	0.16
4-特丁基酚	230	242	241	231	260	221	238	237	12.4	3.143	0.04	0.16
4-正丁基酚	212	223	220	215	237	208	223	220	9.6	3.143	0.03	0.12
4-正戊基酚	213	225	217	215	239	208	221	219	10.1	3.143	0.04	0.16
4-正己基酚	212	228	224	216	237	212	219	221	9.3	3.143	0.03	0.12
4-特辛基酚	233	256	240	238	258	238	260	246	11.2	3.143	0.04	0.16
4-正庚基酚	200	211	211	204	226	199	205	208	9.4	3.143	0.03	0.12
4-壬基酚	397	373	380	339	413	407	344	379	29.3	3.143	0.1	0.4
4-正辛基酚	217	228	209	209	247	215	237	223	14.8	3.143	0.05	0.2
4-正壬基酚	219	235	231	225	241	222	220	227	8.2	3.143	0.03	0.12
荧光检测器												
组分名称	测定结果 ng/L							平均值 $\bar{x}_i$ (ng/L)	标准偏差 $S_i$ (ng/L)	$t$ 值	检出限 ( $\mu\text{g/L}$ )	测定下限 ( $\mu\text{g/L}$ )
	1	2	3	4	5	6	7					
双酚 A	9.0	5.5	25.0	4.0	16.5	2.0	3.0	9.3	8.5	3.143	0.03	0.12
4-特丁基酚	22.0	4.5	10.0	14.0	18.5	13.5	17.0	14.2	5.8	3.143	0.02	0.08
4-正丁基酚	15.5	13.0	16.5	9.5	21.5	9.0	24.0	15.6	5.7	3.143	0.02	0.08
4-正戊基酚	3.5	20.5	17.0	16.0	4.0	7.0	19.5	12.5	7.4	3.143	0.03	0.12
4-正己基酚	18.5	13.5	29.0	43.0	9.5	42.5	21.5	25.4	13.4	3.143	0.05	0.2
4-特辛基酚	14.0	22.5	11.5	25.0	21.0	18.0	30.0	20.3	6.4	3.143	0.02	0.08
4-正庚基酚	7.5	37.5	8.0	52.5	23.5	24.5	16.0	24.2	16.3	3.143	0.06	0.24
4-壬基酚	264	272	268	277	266	295	214	265	24.7	3.143	0.08	0.32
4-正辛基酚	44.0	34.5	17.0	10.0	50.5	26.0	13.5	27.9	15.6	3.143	0.05	0.2
4-正壬基酚	5.5	9.0	52.5	37.0	17.5	11.0	16.5	21.3	17.1	3.143	0.06	0.24

表 1-7 方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位：天津市生态环境监测中心

测试日期：2018.5.2

紫外检测器												
组分名称	测定结果 ng/L							平均值 $\bar{x}_i$ (ng/L)	标准偏差 $S_i$ (ng/L)	$t$ 值	检出限 ( $\mu\text{g/L}$ )	测定下限 ( $\mu\text{g/L}$ )
	1	2	3	4	5	6	7					
双酚 A	214	193	240	208	230	200	220	215	16.6	3.143	0.06	0.24
4-特丁基酚	204	175	210	199	239	210	235	210	21.8	3.143	0.07	0.28
4-正丁基酚	230	202	210	240	197	186	215	211	18.6	3.143	0.06	0.24
4-正戊基酚	185	241	223	201	237	196	231	216	22.1	3.143	0.07	0.28
4-正己基酚	215	236	191	185	233	226	200	212	20.5	3.143	0.07	0.28
4-特辛基酚	214	174	201	225	226	188	207	205	19.1	3.143	0.06	0.24
4-正庚基酚	245	186	214	237	180	192	232	212	26.5	3.143	0.09	0.36
4-壬基酚	433	431	409	375	418	401	358	403	28.3	3.143	0.09	0.36
4-正辛基酚	170	241	199	201	220	196	213	206	22.3	3.143	0.07	0.28
4-正壬基酚	211	224	193	237	208	189	156	202	26.3	3.143	0.09	0.36
荧光检测器												
组分名称	测定结果 ng/L							平均值 $\bar{x}_i$ (ng/L)	标准偏差 $S_i$ (ng/L)	$t$ 值	检出限 ( $\mu\text{g/L}$ )	测定下限 ( $\mu\text{g/L}$ )
	1	2	3	4	5	6	7					
双酚 A	39.9	32.2	47.1	31.7	30.0	40.6	35.5	36.7	6.1	3.143	0.02	0.08
4-特丁基酚	33.9	46.0	41.1	44.5	31.0	39.6	30.1	38.0	6.4	3.143	0.02	0.08
4-正丁基酚	36.4	40.2	47.7	30.1	39.4	45.1	41.7	40.1	5.8	3.143	0.02	0.08
4-正戊基酚	40.6	45.1	32.0	35.6	48.4	31.0	36.9	38.5	6.5	3.143	0.02	0.08
4-正己基酚	27.4	36.9	46.1	33.9	40.2	45.1	30.1	37.1	7.2	3.143	0.03	0.12
4-特辛基酚	39.9	41.9	45.9	44.0	33.6	38.0	36.0	39.9	4.4	3.143	0.02	0.08
4-正庚基酚	28.9	36.4	48.8	30.6	40.1	29.5	33.8	35.4	7.2	3.143	0.03	0.12
4-壬基酚	284	268	262	254	300	280	228	268	23.3	3.143	0.08	0.32
4-正辛基酚	42.8	30.1	29.4	47.7	31.4	28.3	31.5	34.4	7.6	3.143	0.03	0.12
4-正壬基酚	45.5	34.9	36.0	37.7	41.9	33.9	27.9	36.8	5.7	3.143	0.02	0.08

表 1-8 方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位：中光谱研（北京）科技有限公司

测试日期：2018.4.19-20

紫外检测器												
组分名称	测定结果 ng/L							平均值 $\bar{x}_i$ (ng/L)	标准偏差 $S_i$ (ng/L)	$t$ 值	检出限 ( $\mu\text{g/L}$ )	测定下限 ( $\mu\text{g/L}$ )
	1	2	3	4	5	6	7					
双酚 A	172	237	145	203	196	166	183	186	29.5	3.143	0.1	0.4
4-特丁基酚	136	175	240	136	102	140	149	154	43.6	3.143	0.2	0.8
4-正丁基酚	177	189	105	175	188	171	179	169	29.0	3.143	0.1	0.4
4-正戊基酚	200	118	179	180	171	205	167	174	28.4	3.143	0.09	0.36
4-正己基酚	297	283	276	307	317	290	255	289	20.5	3.143	0.07	0.28
4-特辛基酚	219	242	180	180	237	181	297	219	43.7	3.143	0.2	0.8
4-正庚基酚	228	187	283	288	199	235	251	239	38.6	3.143	0.2	0.8
4-壬基酚	414	408	426	416	334	418	401	402	31.1	3.143	0.1	0.4
4-正辛基酚	232	206	193	219	273	206	245	225	27.5	3.143	0.09	0.36
4-正壬基酚	268	255	251	230	253	258	266	254	12.6	3.143	0.04	0.16
荧光检测器												
组分名称	测定结果 ng/L							平均值 $\bar{x}_i$ (ng/L)	标准偏差 $S_i$ (ng/L)	$t$ 值	检出限 ( $\mu\text{g/L}$ )	测定下限 ( $\mu\text{g/L}$ )
	1	2	3	4	5	6	7					
双酚 A	8.5	11.5	10.0	7.0	9.5	10.5	8.0	9.3	0.3	3.143	0.005	0.02
4-特丁基酚	11.5	9.0	9.5	9.5	7.0	8.5	12.0	9.6	0.3	3.143	0.006	0.024
4-正丁基酚	10.5	10.0	8.5	11.5	9.0	8.5	10.0	9.7	0.2	3.143	0.004	0.016
4-正戊基酚	10.0	8.5	8.5	9.0	8.5	8.5	10.5	9.1	0.2	3.143	0.003	0.012
4-正己基酚	10.0	9.5	9.5	11.0	8.0	9.5	11.5	9.9	0.2	3.143	0.004	0.016
4-特辛基酚	8.5	9.5	9.5	9.5	11.5	10.0	11.5	10.0	0.2	3.143	0.004	0.016
4-正庚基酚	7.0	8.0	10.5	11.5	8.5	8.5	9.5	9.1	0.3	3.143	0.005	0.02
4-壬基酚	218	268	300	292	273	263	254	267	5.4	3.143	0.09	0.36
4-正辛基酚	8.5	9.5	8.0	9.5	8.5	7.5	7.0	8.4	0.2	3.143	0.003	0.012
4-正壬基酚	10.5	10.0	11.0	9.0	11.5	11.0	8.5	10.2	0.2	3.143	0.004	0.016

表 1-9 方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位：北京市中海京诚检测有限公司

测试日期：2018.5.2

紫外检测器												
组分名称	测定结果 ng/L							平均值 $\bar{x}_i$ (ng/L)	标准偏差 $S_i$ (ng/L)	t 值	检出限 ( $\mu\text{g/L}$ )	测定下限 ( $\mu\text{g/L}$ )
	1	2	3	4	5	6	7					
双酚 A	197	152	154	190	152	175	177	171	18.6	3.143	0.06	0.24
4-特丁基酚	194	180	192	177	193	191	192	188	6.8	3.143	0.03	0.12
4-正丁基酚	196	191	157	193	189	199	175	186	14.8	3.143	0.05	0.2
4-正戊基酚	175	150	211	155	152	197	170	173	23.6	3.143	0.08	0.32
4-正己基酚	153	150	165	197	176	117	192	164	27.6	3.143	0.09	0.36
4-特辛基酚	164	176	165	180	166	187	179	174	9.1	3.143	0.03	0.12
4-正庚基酚	154	150	178	116	167	113	196	153	30.9	3.143	0.1	0.4
4-壬基酚	304	394	381	306	381	410	359	362	42.1	3.143	0.2	0.8
4-正辛基酚	112	176	143	162	194	181	207	168	32.3	3.143	0.1	0.4
4-正壬基酚	187	161	158	185	179	177	140	169	17.0	3.143	0.06	0.24
荧光检测器												
组分名称	测定结果 ng/L							平均值 $\bar{x}_i$ (ng/L)	标准偏差 $S_i$ (ng/L)	t 值	检出限 ( $\mu\text{g/L}$ )	测定下限 ( $\mu\text{g/L}$ )
	1	2	3	4	5	6	7					
双酚 A	25.5	28.5	7.5	30.5	20.5	14.0	15.5	20.3	8.4	3.143	0.03	0.12
4-特丁基酚	24.5	6.0	13.5	16.0	20.0	14.5	14.0	15.5	5.8	3.143	0.02	0.08
4-正丁基酚	25.5	16.5	23.0	21.5	34.0	29.5	27.0	25.3	5.7	3.143	0.02	0.08
4-正戊基酚	34.0	30.0	28.0	37.0	28.0	35.5	35.5	32.6	3.8	3.143	0.02	0.08
4-正己基酚	38.5	37.0	38.5	35.5	44.0	44.5	42.5	40.1	3.6	3.143	0.02	0.08
4-特辛基酚	35.0	24.5	35.0	30.5	21.0	43.0	38.0	32.4	7.7	3.143	0.03	0.12
4-正庚基酚	30.5	27.0	37.5	30.0	31.0	12.0	42.5	30.1	9.5	3.143	0.03	0.12
4-壬基酚	121	164	116	135	103	104	106	121	22.1	3.143	0.07	0.28
4-正辛基酚	26.0	44.5	12.5	20.0	21.0	24.0	13.0	23.0	10.8	3.143	0.04	0.16
4-正壬基酚	13.5	20.5	8.5	7.0	6.0	8.5	5.0	9.9	5.4	3.143	0.02	0.08

### 1.3 精密度测试数据

各验证实验室分别选用统一的空白加标样品进行精密度验证实验，紫外检测器的加标浓度为 0.5  $\mu\text{g/L}$ 、2.5  $\mu\text{g/L}$  和 5.0  $\mu\text{g/L}$ ，荧光检测器的加标浓度为 0.1  $\mu\text{g/L}$ （壬基酚为 0.25  $\mu\text{g/L}$ ）、0.5  $\mu\text{g/L}$ 、

1.25 µg/L, 按照样品前处理所述方法进行富集、浓缩和上机分析, 平行测定 6 组计算结果的相对标准偏差。6 家实验室测试原始数据分别见附表 1-10 至表 1-15。

表 1-10 精密度测试数据

验证单位: 华测检测认证集团北京有限公司

测试日期: 2018.04.12-05.02

紫外检测器									
0.5 µg/L									
组分名称	测定结果 µg/L						平均值 $\bar{x}_i$ (µg/L)	标准偏差 $S_i$ (µg/L)	相对标准偏差 RSD <sub>i</sub> (%)
	1	2	3	4	5	6			
双酚 A	0.35	0.36	0.37	0.44	0.46	0.37	0.39	0.05	12
4-特丁基酚	0.39	0.36	0.36	0.44	0.48	0.36	0.40	0.05	13
4-正丁基酚	0.46	0.37	0.46	0.36	0.47	0.44	0.43	0.05	11
4-正戊基酚	0.38	0.38	0.37	0.37	0.36	0.39	0.37	0.01	2.7
4-正己基酚	0.41	0.35	0.36	0.44	0.32	0.39	0.38	0.04	12
4-特辛基酚	0.42	0.35	0.38	0.35	0.41	0.41	0.39	0.03	7.8
4-正庚基酚	0.34	0.41	0.33	0.37	0.30	0.37	0.35	0.04	10
4-壬基酚	0.43	0.40	0.41	0.46	0.42	0.47	0.43	0.03	6.0
4-正辛基酚	0.48	0.41	0.33	0.42	0.49	0.50	0.44	0.06	15
4-正壬基酚	0.51	0.45	0.46	0.41	0.46	0.44	0.45	0.03	7.0
2.5 µg/L									
组分名称	测定结果 µg/L						平均值 $\bar{x}_i$ (µg/L)	标准偏差 $S_i$ (µg/L)	相对标准偏差 RSD <sub>i</sub> (%)
	1	2	3	4	5	6			
双酚 A	1.79	1.81	1.60	1.51	1.87	1.48	1.68	0.16	9.8
4-特丁基酚	1.76	1.63	1.64	1.53	1.85	1.56	1.66	0.12	7.5
4-正丁基酚	1.77	1.70	1.76	1.82	1.88	1.85	1.80	0.07	3.7
4-正戊基酚	1.69	1.70	1.52	1.59	1.70	1.36	1.59	0.13	8.5
4-正己基酚	1.68	1.94	1.91	1.58	1.76	1.66	1.76	0.14	8.2
4-特辛基酚	1.61	1.55	1.72	1.75	1.62	1.64	1.65	0.08	4.6
4-正庚基酚	1.63	1.86	1.69	1.73	1.73	1.63	1.71	0.09	5.0
4-壬基酚	1.84	2.01	1.93	1.94	1.93	1.91	1.93	0.05	2.7
4-正辛基酚	1.65	1.66	1.67	1.68	1.67	1.58	1.65	0.04	2.3

4-正壬基酚	1.54	1.62	1.60	1.53	2.00	1.67	1.66	0.17	11
5 µg/L									
组分名称	测定结果 µg/L						平均值 $\bar{x}_i$ (µg/L)	标准偏差 $S_i$ (µg/L)	相对标准偏差 $RSD_i$ (%)
	1	2	3	4	5	6			
双酚 A	3.35	3.33	3.18	3.04	3.20	3.50	3.27	0.16	5.0
4-特丁基酚	3.16	3.06	3.05	3.00	3.22	3.27	3.13	0.11	3.4
4-正丁基酚	3.46	3.19	3.35	3.10	3.10	3.19	3.23	0.14	4.5
4-正戊基酚	3.47	3.15	3.59	3.21	3.43	3.51	3.39	0.17	5.1
4-正己基酚	3.27	3.41	3.08	3.38	3.20	3.41	3.29	0.13	4.1
4-特辛基酚	3.73	3.81	3.77	3.63	3.85	3.71	3.75	0.08	2.1
4-正庚基酚	3.80	3.83	3.82	3.98	3.72	3.93	3.85	0.09	2.4
4-壬基酚	3.34	3.25	3.41	3.40	3.53	3.46	3.40	0.10	2.9
4-正辛基酚	3.72	4.01	3.78	3.96	4.02	3.97	3.91	0.13	3.3
4-正壬基酚	3.32	3.24	3.19	3.16	3.50	3.06	3.24	0.15	4.7
荧光检测器									
0.1 µg/L									
组分名称	测定结果 µg/L						平均值 $\bar{x}_i$ (µg/L)	标准偏差 $S_i$ (µg/L)	相对标准偏差 $RSD_i$ (%)
	1	2	3	4	5	6			
双酚 A	0.069	0.069	0.066	0.087	0.068	0.079	0.073	0.008	11
4-特丁基酚	0.063	0.070	0.068	0.091	0.085	0.068	0.074	0.011	15
4-正丁基酚	0.072	0.079	0.065	0.067	0.091	0.071	0.074	0.009	13
4-正戊基酚	0.092	0.084	0.078	0.078	0.097	0.071	0.084	0.010	12
4-正己基酚	0.077	0.094	0.086	0.067	0.092	0.084	0.083	0.010	12
4-特辛基酚	0.085	0.090	0.082	0.091	0.085	0.081	0.086	0.004	4.9
4-正庚基酚	0.094	0.084	0.070	0.091	0.099	0.068	0.084	0.013	15
4-壬基酚	0.200	0.218	0.180	0.228	0.175	0.210	0.202	0.021	11
4-正辛基酚	0.102	0.096	0.091	0.085	0.090	0.081	0.091	0.008	8.4
4-正壬基酚	0.095	0.086	0.087	0.095	0.083	0.099	0.091	0.006	7.1
0.5 µg/L									
组分名称	测定结果 µg/L						平均值 $\bar{x}_i$	标准偏差 $S_i$	相对标准偏差

	1	2	3	4	5	6	( $\mu\text{g/L}$ )	( $\mu\text{g/L}$ )	$RSD_i$ (%)
双酚 A	0.30	0.31	0.31	0.31	0.34	0.29	0.31	0.02	5.3
4-特丁基酚	0.32	0.40	0.37	0.34	0.31	0.32	0.34	0.03	10
4-正丁基酚	0.29	0.35	0.33	0.33	0.31	0.29	0.32	0.02	7.7
4-正戊基酚	0.31	0.35	0.34	0.38	0.31	0.31	0.33	0.03	8.2
4-正己基酚	0.32	0.33	0.35	0.31	0.33	0.35	0.33	0.02	4.9
4-特辛基酚	0.37	0.36	0.41	0.33	0.40	0.35	0.37	0.03	7.9
4-正庚基酚	0.34	0.36	0.35	0.31	0.31	0.34	0.34	0.02	5.9
4-壬基酚	0.39	0.45	0.40	0.44	0.38	0.36	0.40	0.03	8.3
4-正辛基酚	0.31	0.29	0.38	0.36	0.44	0.44	0.37	0.06	17
4-正壬基酚	0.31	0.31	0.36	0.33	0.30	0.29	0.32	0.03	8.0
1.25 $\mu\text{g/L}$									
组分名称	测定结果 $\mu\text{g/L}$						平均值 $\bar{x}_i$ ( $\mu\text{g/L}$ )	标准偏差 $S_i$ ( $\mu\text{g/L}$ )	相对标准偏差 $RSD_i$ (%)
	1	2	3	4	5	6			
双酚 A	0.80	0.84	0.81	0.85	0.82	0.81	0.82	0.02	2.2
4-特丁基酚	0.87	0.96	0.90	0.92	0.83	1.04	0.92	0.07	8.0
4-正丁基酚	0.78	0.86	0.79	0.82	0.77	1.02	0.84	0.09	11
4-正戊基酚	0.82	0.86	0.90	0.88	0.81	0.90	0.86	0.04	4.6
4-正己基酚	0.83	0.77	0.93	0.84	0.83	0.91	0.85	0.06	7.0
4-特辛基酚	0.84	0.85	0.92	0.93	0.89	0.92	0.89	0.04	4.2
4-正庚基酚	0.80	0.76	0.83	0.81	0.81	0.86	0.81	0.03	4.0
4-壬基酚	0.89	0.92	0.96	0.81	0.90	0.76	0.87	0.08	8.8
4-正辛基酚	0.84	0.84	0.92	0.98	1.07	0.78	0.91	0.11	12
4-正壬基酚	0.82	0.92	1.02	0.84	0.80	0.84	0.87	0.08	9.6

表 1-11 精密度测试数据

验证单位：新疆维吾尔自治区环境监测总站

测试日期：2018.4.27~2018.5.8

荧光检测器									
0.10 µg/L									
组分名称	测定结果 µg/L						平均值 $\bar{x}_i$ (µg/L)	标准偏差 $S_i$ (µg/L)	相对标准偏差 RSD <sub>i</sub> (%)
	1	2	3	4	5	6			
双酚 A	0.061	0.072	0.060	0.068	0.077	0.075	0.069	0.007	11
4-特丁基酚	0.095	0.096	0.090	0.105	0.079	0.089	0.092	0.009	9.3
4-正丁基酚	0.082	0.087	0.080	0.082	0.088	0.073	0.082	0.005	6.4
4-正戊基酚	0.084	0.084	0.080	0.090	0.074	0.081	0.082	0.005	6.3
4-正己基酚	0.104	0.093	0.096	0.082	0.100	0.103	0.096	0.008	8.3
4-特辛基酚	0.065	0.071	0.066	0.062	0.083	0.086	0.072	0.010	14
4-正庚基酚	0.074	0.074	0.091	0.062	0.080	0.061	0.074	0.011	15
4-壬基酚	0.153	0.184	0.175	0.198	0.203	0.198	0.185	0.019	10
4-正辛基酚	0.105	0.097	0.096	0.083	0.095	0.106	0.097	0.008	8.8
4-正壬基酚	0.101	0.101	0.077	0.084	0.071	0.110	0.091	0.016	17
0.50 µg/L									
组分名称	测定结果 µg/L						平均值 $\bar{x}_i$ (µg/L)	标准偏差 $S_i$ (µg/L)	相对标准偏差 RSD <sub>i</sub> (%)
	1	2	3	4	5	6			
双酚 A	0.39	0.37	0.42	0.42	0.43	0.46	0.41	0.031	7.5
4-特丁基酚	0.43	0.39	0.42	0.45	0.41	0.42	0.42	0.017	4.1
4-正丁基酚	0.45	0.41	0.41	0.42	0.41	0.40	0.42	0.015	3.6
4-正戊基酚	0.39	0.38	0.40	0.41	0.42	0.39	0.40	0.018	4.4
4-正己基酚	0.43	0.42	0.47	0.43	0.42	0.42	0.43	0.019	4.4
4-特辛基酚	0.43	0.38	0.41	0.44	0.43	0.41	0.42	0.024	5.7
4-正庚基酚	0.40	0.35	0.37	0.40	0.37	0.38	0.38	0.021	5.5
4-壬基酚	0.38	0.36	0.40	0.41	0.38	0.40	0.39	0.019	4.9
4-正辛基酚	0.41	0.43	0.52	0.46	0.47	0.44	0.46	0.036	7.9
4-正壬基酚	0.43	0.44	0.43	0.43	0.40	0.39	0.42	0.017	4.1
1.25 µg/L									



组分名称	测定结果 $\mu\text{g/L}$						平均值 $\bar{x}_i$ ( $\mu\text{g/L}$ )	标准偏差 $S_i$ ( $\mu\text{g/L}$ )	相对标准偏差 $RSD_i$ (%)
	1	2	3	4	5	6			
双酚 A	1.00	0.93	1.00	0.93	0.94	0.95	0.96	0.03	3.4
4-特丁基酚	1.02	0.97	1.01	0.96	0.95	0.96	0.98	0.03	2.9
4-正丁基酚	1.02	0.99	1.00	0.94	0.97	0.97	0.98	0.03	2.8
4-正戊基酚	1.01	0.93	0.95	1.00	0.98	0.96	0.97	0.03	3.0
4-正己基酚	1.03	0.95	1.01	1.01	0.93	0.94	0.98	0.04	4.5
4-特辛基酚	1.03	0.97	1.02	0.95	0.94	0.97	0.98	0.04	3.7
4-正庚基酚	1.00	0.94	0.99	0.89	0.92	0.90	0.94	0.05	5.0
4-壬基酚	1.05	1.10	1.03	0.99	1.10	1.03	1.05	0.04	4.1
4-正辛基酚	1.05	0.99	0.99	1.02	0.97	0.97	1.00	0.03	3.0
4-正壬基酚	1.04	0.95	1.03	0.99	0.97	0.98	0.99	0.04	3.6
紫外检测器									
0.50 $\mu\text{g/L}$									
组分名称	测定结果 $\mu\text{g/L}$						平均值 $\bar{x}_i$ ( $\mu\text{g/L}$ )	标准偏差 $S_i$ ( $\mu\text{g/L}$ )	相对标准偏差 $RSD_i$ (%)
	1	2	3	4	5	6			
双酚 A	0.41	0.37	0.40	0.41	0.40	0.39	0.40	0.01	3.7
4-特丁基酚	0.50	0.41	0.44	0.45	0.45	0.43	0.45	0.03	6.8
4-正丁基酚	0.41	0.38	0.41	0.43	0.41	0.41	0.41	0.02	3.8
4-正戊基酚	0.42	0.39	0.40	0.44	0.41	0.38	0.41	0.02	5.4
4-正己基酚	0.39	0.36	0.45	0.40	0.44	0.43	0.41	0.03	8.0
4-特辛基酚	0.46	0.46	0.49	0.46	0.46	0.45	0.46	0.01	2.7
4-正庚基酚	0.36	0.29	0.29	0.37	0.30	0.34	0.32	0.04	12
4-壬基酚	0.35	0.34	0.38	0.36	0.38	0.39	0.36	0.02	5.2
4-正辛基酚	0.58	0.46	0.71	0.56	0.40	0.45	0.53	0.11	21
4-正壬基酚	0.44	0.41	0.46	0.44	0.43	0.43	0.43	0.02	3.6
2.50 $\mu\text{g/L}$									
组分名称	测定结果 $\mu\text{g/L}$						平均值 $\bar{x}_i$ ( $\mu\text{g/L}$ )	标准偏差 $S_i$ ( $\mu\text{g/L}$ )	相对标准偏差 $RSD_i$ (%)
	1	2	3	4	5	6			
双酚 A	2.07	2.03	2.04	2.11	1.98	1.94	2.03	0.06	3.0

4-特丁基酚	2.05	2.11	2.05	2.11	1.98	1.94	2.04	0.07	3.5
4-正丁基酚	2.05	2.02	2.04	2.09	1.96	1.93	2.01	0.06	2.9
4-正戊基酚	1.98	1.96	1.97	2.03	1.86	1.86	1.94	0.07	3.6
4-正己基酚	2.08	2.02	2.06	2.11	2.00	1.97	2.04	0.05	2.6
4-特辛基酚	2.10	2.09	2.09	2.15	2.03	1.98	2.07	0.06	2.9
4-正庚基酚	1.96	1.96	1.97	2.02	1.83	1.84	1.93	0.08	3.9
4-壬基酚	1.95	1.68	1.75	1.83	1.92	1.60	1.79	0.14	7.7
4-正辛基酚	2.11	2.06	2.07	2.13	2.12	1.98	2.08	0.06	2.7
4-正壬基酚	2.06	2.03	2.05	2.10	1.97	1.93	2.02	0.06	3.1
5.00 µg/L									
组分名称	测定结果 µg/L						平均值 $\bar{x}_i$ (µg/L)	标准偏差 $S_i$ (µg/L)	相对标准偏差 $RSD_i$ (%)
	1	2	3	4	5	6			
双酚 A	4.27	3.95	4.43	4.27	4.07	4.26	4.21	0.17	4.0
4-特丁基酚	4.38	4.05	4.54	4.41	4.17	4.37	4.32	0.18	4.1
4-正丁基酚	4.37	4.03	4.52	4.38	4.15	4.36	4.30	0.18	4.1
4-正戊基酚	4.25	3.83	4.31	4.17	3.96	4.16	4.11	0.18	4.5
4-正己基酚	4.35	4.11	4.52	4.37	4.13	4.35	4.30	0.16	3.7
4-特辛基酚	4.43	4.11	4.57	4.45	4.22	4.42	4.36	0.17	3.9
4-正庚基酚	4.28	3.76	4.43	4.18	3.92	4.17	4.13	0.24	5.9
4-壬基酚	3.99	3.93	4.15	4.08	4.26	4.18	4.10	0.12	3.0
4-正辛基酚	4.38	4.19	4.55	4.44	4.36	4.47	4.40	0.12	2.8
4-正壬基酚	4.37	4.07	4.53	4.40	4.05	4.37	4.30	0.19	4.5

表 1-12 精密度测试数据

验证单位：乌鲁木齐市环境监测中心站

测试日期：2018.4.12-2018.5.2

荧光检测器									
0.1 µg/L									
组分名称	测定结果 µg/L						平均值 $\bar{x}_i$ (µg/L)	标准偏差 $S_i$ (µg/L)	相对标准偏差 RSD <sub>i</sub> (%)
	1	2	3	4	5	6			
双酚 A	0.10	0.07	0.11	0.10	0.11	0.10	0.10	0.015	15
4-特丁基酚	0.10	0.10	0.09	0.11	0.08	0.09	0.09	0.011	11
4-正丁基酚	0.08	0.09	0.09	0.10	0.09	0.08	0.09	0.007	8.4
4-正戊基酚	0.09	0.08	0.10	0.09	0.07	0.08	0.09	0.010	11
4-正己基酚	0.10	0.10	0.11	0.11	0.11	0.11	0.11	0.003	3.2
4-特辛基酚	0.07	0.07	0.08	0.07	0.08	0.08	0.07	0.006	8.1
4-正庚基酚	0.06	0.07	0.09	0.08	0.08	0.06	0.07	0.012	16
壬基酚	0.19	0.19	0.16	0.20	0.18	0.15	0.18	0.020	11
4-正辛基酚	0.10	0.09	0.09	0.09	0.09	0.12	0.10	0.010	10
4-正壬基酚	0.10	0.09	0.08	0.08	0.09	0.08	0.09	0.009	11
0.5 µg/L									
组分名称	测定结果 µg/L						平均值 $\bar{x}_i$ (µg/L)	标准偏差 $S_i$ (µg/L)	相对标准偏差 RSD <sub>i</sub> (%)
	1	2	3	4	5	6			
双酚 A	0.39	0.41	0.40	0.44	0.44	0.42	0.42	0.023	5.6
4-特丁基酚	0.43	0.40	0.42	0.45	0.42	0.42	0.42	0.016	3.8
4-正丁基酚	0.45	0.42	0.42	0.43	0.42	0.40	0.42	0.015	3.6
4-正戊基酚	0.45	0.41	0.41	0.43	0.44	0.39	0.42	0.022	5.1
4-正己基酚	0.44	0.42	0.47	0.44	0.42	0.43	0.43	0.019	4.3
4-特辛基酚	0.43	0.38	0.41	0.44	0.43	0.41	0.42	0.024	5.7
4-正庚基酚	0.40	0.35	0.37	0.40	0.37	0.38	0.38	0.021	5.5
壬基酚	0.40	0.36	0.36	0.40	0.41	0.41	0.39	0.023	5.9
4-正辛基酚	0.51	0.43	0.55	0.45	0.50	0.43	0.48	0.048	10
4-正壬基酚	0.43	0.44	0.47	0.43	0.45	0.41	0.44	0.019	4.4
1.25 µg/L									

组分名称	测定结果 $\mu\text{g/L}$						平均值 $\bar{x}_i$ ( $\mu\text{g/L}$ )	标准偏差 $S_i$ ( $\mu\text{g/L}$ )	相对标准偏差 $RSD_i$ (%)
	1	2	3	4	5	6			
双酚 A	0.99	0.95	0.99	0.92	0.95	0.97	0.96	0.027	2.8
4-特丁基酚	1.03	0.98	1.01	0.99	0.96	0.97	0.99	0.028	2.8
4-正丁基酚	1.02	0.99	1.01	0.96	0.97	0.97	0.99	0.023	2.4
4-正戊基酚	1.03	0.97	0.99	1.00	1.00	0.97	0.99	0.023	2.4
4-正己基酚	1.04	0.95	1.01	1.01	0.93	0.97	0.98	0.042	4.3
4-特辛基酚	1.03	0.97	1.01	0.95	0.94	0.96	0.97	0.036	3.7
4-正庚基酚	1.00	0.93	0.98	0.88	0.94	0.94	0.94	0.042	4.4
壬基酚	1.04	1.10	1.08	1.06	1.02	1.14	1.07	0.044	4.1
4-正辛基酚	1.06	0.97	1.00	1.03	0.94	0.95	0.99	0.045	4.6
4-正壬基酚	1.04	0.95	1.04	0.99	0.97	0.98	0.99	0.039	3.9
紫外检测器									
0.5 $\mu\text{g/L}$									
组分名称	测定结果 $\mu\text{g/L}$						平均值 $\bar{x}_i$ ( $\mu\text{g/L}$ )	标准偏差 $S_i$ ( $\mu\text{g/L}$ )	相对标准偏差 $RSD_i$ (%)
	1	2	3	4	5	6			
双酚 A	0.41	0.37	0.39	0.41	0.39	0.39	0.39	0.015	3.7
4-特丁基酚	0.50	0.41	0.44	0.45	0.45	0.43	0.45	0.031	6.8
4-正丁基酚	0.41	0.38	0.41	0.42	0.41	0.41	0.41	0.015	3.7
4-正戊基酚	0.42	0.39	0.40	0.44	0.41	0.38	0.41	0.022	5.5
4-正己基酚	0.39	0.36	0.45	0.40	0.44	0.43	0.41	0.033	7.9
4-特辛基酚	0.45	0.46	0.48	0.45	0.46	0.45	0.46	0.011	2.5
4-正庚基酚	0.36	0.29	0.29	0.37	0.29	0.34	0.32	0.038	12
壬基酚	0.35	0.36	0.39	0.38	0.35	0.40	0.37	0.023	6.1
4-正辛基酚	0.57	0.45	0.69	0.55	0.39	0.45	0.52	0.108	21
4-正壬基酚	0.44	0.41	0.46	0.44	0.43	0.42	0.43	0.015	3.6
2.5 $\mu\text{g/L}$									
组分名称	测定结果 $\mu\text{g/L}$						平均值 $\bar{x}_i$ ( $\mu\text{g/L}$ )	标准偏差 $S_i$ ( $\mu\text{g/L}$ )	相对标准偏差 $RSD_i$ (%)
	1	2	3	4	5	6			
双酚 A	2.06	2.02	2.03	2.09	1.97	1.93	2.01	0.060	3.0

4-特丁基酚	2.05	2.11	2.05	2.11	1.97	1.94	2.04	0.070	3.4
4-正丁基酚	2.04	2.02	2.03	2.08	1.96	1.92	2.01	0.059	2.9
4-正戊基酚	1.98	1.97	1.98	2.04	1.86	1.87	1.95	0.070	3.6
4-正己基酚	2.08	2.02	2.06	2.11	2.00	1.97	2.04	0.053	2.6
4-特辛基酚	2.09	2.07	2.08	2.14	2.01	1.97	2.06	0.060	2.9
4-正庚基酚	1.94	1.94	1.95	2.00	1.81	1.82	1.91	0.077	4.0
壬基酚	2.10	2.04	1.99	2.14	1.98	2.08	2.05	0.062	3.0
4-正辛基酚	2.07	2.02	2.04	2.09	2.08	1.94	2.04	0.055	2.7
4-正壬基酚	2.05	2.03	2.04	2.09	1.97	1.92	2.01	0.062	3.1
5 µg/L									
组分名称	测定结果 µg/L						平均值 $\bar{x}_i$ (µg/L)	标准偏差 $S_i$ (µg/L)	相对标准偏差 $RSD_i$ (%)
	1	2	3	4	5	6			
双酚 A	4.25	3.93	4.41	4.25	4.05	4.23	4.19	0.17	4.0
4-特丁基酚	4.37	4.04	4.53	4.41	4.17	4.49	4.33	0.19	4.4
4-正丁基酚	4.36	4.02	4.51	4.37	4.14	4.35	4.29	0.18	4.1
4-正戊基酚	4.26	3.84	4.32	4.18	3.97	4.17	4.12	0.18	4.4
4-正己基酚	4.35	4.10	4.52	4.37	4.13	4.34	4.30	0.16	3.7
4-特辛基酚	4.40	4.08	4.54	4.42	4.19	4.39	4.33	0.17	3.9
4-正庚基酚	4.25	3.73	4.39	4.15	3.89	4.13	4.09	0.24	5.9
壬基酚	4.30	4.40	4.31	4.15	4.23	4.35	4.29	0.09	2.1
4-正辛基酚	4.30	4.13	4.47	4.37	4.28	4.39	4.32	0.12	2.7
4-正壬基酚	4.36	4.05	4.51	4.38	4.03	4.35	4.28	0.19	4.5

表 1-13 精密度测试数据

验证单位：天津市生态环境监测中心

测试日期：2018.4.16-17

荧光检测器									
0.1 µg/L									
组分名称	测定结果 µg/L						平均值 $\bar{x}_i$ (µg/L)	标准偏差 $S_i$ (µg/L)	相对标准偏差 RSDi (%)
	1	2	3	4	5	6			
双酚 A	0.075	0.088	0.078	0.091	0.075	0.091	0.083	0.008	9.7
4-特丁基酚	0.076	0.072	0.073	0.060	0.075	0.060	0.069	0.007	10
4-正丁基酚	0.088	0.081	0.085	0.071	0.086	0.071	0.080	0.008	9.5
4-正戊基酚	0.077	0.075	0.066	0.064	0.091	0.075	0.074	0.010	13
4-正己基酚	0.068	0.075	0.080	0.076	0.093	0.070	0.077	0.009	12
4-特辛基酚	0.063	0.058	0.073	0.091	0.078	0.089	0.075	0.013	18
4-正庚基酚	0.068	0.075	0.082	0.089	0.071	0.066	0.075	0.009	12
壬基酚	0.203	0.226	0.245	0.197	0.208	0.192	0.212	0.020	9.4
4-正辛基酚	0.092	0.086	0.072	0.071	0.066	0.076	0.077	0.010	13
4-正壬基酚	0.071	0.066	0.081	0.091	0.065	0.072	0.074	0.010	14
0.5 µg/L									
组分名称	测定结果 µg/L						平均值 $\bar{x}_i$ (µg/L)	标准偏差 $S_i$ (µg/L)	相对标准偏差 RSDi (%)
	1	2	3	4	5	6			
双酚 A	0.47	0.47	0.43	0.48	0.49	0.46	0.47	0.022	4.8
4-特丁基酚	0.34	0.34	0.34	0.34	0.34	0.36	0.34	0.006	1.9
4-正丁基酚	0.37	0.37	0.37	0.37	0.37	0.40	0.37	0.013	3.5
4-正戊基酚	0.42	0.42	0.42	0.42	0.42	0.43	0.42	0.004	1.0
4-正己基酚	0.40	0.40	0.40	0.41	0.41	0.43	0.41	0.011	2.8
4-特辛基酚	0.37	0.37	0.37	0.37	0.37	0.38	0.37	0.006	1.5
4-正庚基酚	0.38	0.37	0.40	0.41	0.43	0.40	0.40	0.020	5.1
壬基酚	0.35	0.35	0.35	0.38	0.40	0.37	0.37	0.022	5.9
4-正辛基酚	0.32	0.35	0.36	0.36	0.33	0.33	0.34	0.016	4.7
4-正壬基酚	0.38	0.37	0.37	0.37	0.37	0.41	0.38	0.016	4.3
1.25 µg/L									

组分名称	测定结果 $\mu\text{g/L}$						平均值 $\bar{x}_i$ ( $\mu\text{g/L}$ )	标准偏差 $S_i$ ( $\mu\text{g/L}$ )	相对标准偏差 RSDi (%)
	1	2	3	4	5	6			
双酚 A	1.08	1.13	1.18	1.18	1.03	1.08	1.11	0.061	5.5
4-特丁基酚	1.03	1.03	0.98	1.00	1.08	0.99	1.02	0.037	3.7
4-正丁基酚	0.96	1.01	0.93	0.87	0.87	1.08	0.95	0.082	8.6
4-正戊基酚	0.80	1.08	0.93	0.96	1.01	1.08	0.97	0.104	11
4-正己基酚	0.95	1.05	1.08	0.98	1.01	1.16	1.03	0.075	7.3
4-特辛基酚	0.93	0.88	0.99	1.01	0.77	0.88	0.91	0.086	9.5
4-正庚基酚	0.83	0.93	0.98	1.01	1.07	1.07	0.98	0.094	9.6
壬基酚	0.76	0.77	0.84	0.88	0.80	0.85	0.81	0.048	5.9
4-正辛基酚	0.77	0.93	0.83	1.07	0.98	0.87	0.91	0.109	12
4-正壬基酚	0.77	0.89	0.93	0.92	0.84	0.99	0.89	0.078	8.8
紫外检测器									
0.5 $\mu\text{g/L}$									
组分名称	测定结果 $\mu\text{g/L}$						平均值 $\bar{x}_i$ ( $\mu\text{g/L}$ )	标准偏差 $S_i$ ( $\mu\text{g/L}$ )	相对标准偏差 RSDi (%)
	1	2	3	4	5	6			
双酚 A	0.48	0.48	0.45	0.48	0.48	0.49	0.48	0.013	2.7
4-特丁基酚	0.50	0.49	0.48	0.47	0.47	0.47	0.48	0.012	2.6
4-正丁基酚	0.43	0.42	0.43	0.43	0.43	0.45	0.43	0.008	1.9
4-正戊基酚	0.41	0.45	0.40	0.37	0.40	0.42	0.41	0.025	6.2
4-正己基酚	0.50	0.50	0.47	0.49	0.47	0.46	0.48	0.018	3.8
4-特辛基酚	0.49	0.48	0.45	0.47	0.46	0.47	0.47	0.014	2.9
4-正庚基酚	0.42	0.44	0.43	0.41	0.41	0.42	0.42	0.011	2.6
壬基酚	0.35	0.34	0.39	0.38	0.35	0.36	0.36	0.021	5.7
4-正辛基酚	0.43	0.42	0.43	0.45	0.41	0.41	0.42	0.016	3.8
4-正壬基酚	0.33	0.34	0.33	0.33	0.34	0.36	0.34	0.013	3.8
2.5 $\mu\text{g/L}$									
组分名称	测定结果 $\mu\text{g/L}$						平均值 $\bar{x}_i$	标准偏差 $S_i$	相对标准偏差

	1	2	3	4	5	6	( $\mu\text{g/L}$ )	( $\mu\text{g/L}$ )	RSDi (%)
双酚 A	1.89	2.18	2.01	2.20	2.20	2.22	2.11	0.13	6.3
4-特丁基酚	1.88	1.92	1.82	1.89	1.92	1.90	1.88	0.04	2.0
4-正丁基酚	2.01	2.00	2.08	2.01	2.01	2.01	2.02	0.03	1.5
4-正戊基酚	1.87	1.85	2.07	1.85	1.83	1.86	1.89	0.09	4.7
4-正己基酚	1.82	1.73	1.87	1.92	1.72	1.99	1.84	0.11	5.7
4-特辛基酚	2.22	1.93	2.33	2.18	1.94	2.19	2.13	0.16	7.7
4-正庚基酚	1.97	1.75	1.66	1.76	1.76	1.76	1.77	0.10	5.7
壬基酚	1.53	1.60	1.65	1.93	1.97	1.88	1.76	0.19	11
4-正辛基酚	1.91	1.87	1.82	1.89	1.89	1.89	1.88	0.03	1.7
4-正壬基酚	1.95	1.99	1.91	1.98	1.96	1.80	1.93	0.07	3.6
5 $\mu\text{g/L}$									
组分名称	测定结果 $\mu\text{g/L}$						平均值 $\bar{x}_i$ ( $\mu\text{g/L}$ )	标准偏差 $S_i$ ( $\mu\text{g/L}$ )	相对标准偏差 RSDi (%)
	1	2	3	4	5	6			
双酚 A	4.82	4.52	4.83	4.55	4.50	4.55	4.63	0.15	3.3
4-特丁基酚	4.82	4.77	4.77	4.66	4.68	4.68	4.73	0.07	1.4
4-正丁基酚	4.59	4.57	4.38	4.63	4.56	4.36	4.51	0.11	2.5
4-正戊基酚	4.28	4.57	4.39	4.56	4.57	4.28	4.44	0.14	3.3
4-正己基酚	4.36	4.28	4.32	4.37	4.31	4.33	4.33	0.03	0.8
4-特辛基酚	4.58	4.52	4.81	4.33	4.38	4.51	4.52	0.17	3.8
4-正庚基酚	4.38	4.27	4.66	4.21	4.16	4.31	4.33	0.18	4.1
壬基酚	4.03	4.35	4.08	4.37	4.15	4.18	4.19	0.14	3.4
4-正辛基酚	4.39	4.80	4.57	4.56	4.51	4.30	4.52	0.17	3.8
4-正壬基酚	4.61	4.38	4.12	4.11	4.24	4.38	4.30	0.19	4.4



表 1-14 精密度测试数据

验证单位：中光谱研（北京）科技有限公司

测试日期：2018.4.13

紫外检测器									
0.5 µg/L									
组分名称	测定结果 µg/L						平均值 $\bar{x}_i$ (µg/L)	标准偏差 $S_i$ (µg/L)	相对标准偏差 RSD <sub>i</sub> (%)
	1	2	3	4	5	6			
双酚 A	0.41	0.43	0.44	0.49	0.41	0.40	0.43	0.034	7.9
4-特丁基酚	0.44	0.36	0.39	0.43	0.40	0.37	0.40	0.032	8.1
4-正丁基酚	0.49	0.51	0.49	0.53	0.47	0.45	0.49	0.028	5.5
4-正戊基酚	0.47	0.47	0.53	0.54	0.47	0.54	0.50	0.036	7.1
4-正己基酚	0.46	0.49	0.45	0.52	0.48	0.44	0.47	0.028	5.9
4-特辛基酚	0.44	0.46	0.42	0.44	0.46	0.41	0.44	0.021	4.9
4-正庚基酚	0.45	0.42	0.52	0.53	0.52	0.47	0.49	0.044	9.1
壬基酚	0.32	0.34	0.35	0.36	0.36	0.38	0.35	0.019	5.3
4-正辛基酚	0.44	0.44	0.42	0.45	0.46	0.43	0.44	0.012	2.7
4-正壬基酚	0.47	0.46	0.42	0.40	0.43	0.53	0.45	0.047	10
2.5 µg/L									
组分名称	测定结果 µg/L						平均值 $\bar{x}_i$ (µg/L)	标准偏差 $S_i$ (µg/L)	相对标准偏差 RSD <sub>i</sub> (%)
	1	2	3	4	5	6			
双酚 A	2.32	2.45	2.35	2.47	2.43	2.34	2.39	0.066	2.8
4-特丁基酚	2.53	2.38	2.28	2.50	2.71	2.70	2.51	0.170	6.8
4-正丁基酚	2.42	2.38	2.13	2.36	2.25	2.16	2.28	0.120	5.3
4-正戊基酚	2.34	2.26	2.11	2.38	2.41	2.47	2.33	0.129	5.5
4-正己基酚	2.30	2.25	2.09	2.33	2.34	2.25	2.26	0.093	4.1
4-特辛基酚	2.29	2.23	2.09	2.31	2.31	2.24	2.24	0.084	3.7
4-正庚基酚	2.35	2.40	2.18	2.38	2.43	2.29	2.34	0.092	3.9
壬基酚	2.00	2.29	2.10	2.04	2.19	2.06	2.11	0.108	5.1
4-正辛基酚	2.21	2.16	2.10	2.16	2.19	2.20	2.17	0.042	1.9
4-正壬基酚	2.98	2.92	2.53	2.60	2.54	2.97	2.75	0.219	7.9
5 µg/L									

组分名称	测定结果 $\mu\text{g/L}$						平均值 $\bar{x}_i$ ( $\mu\text{g/L}$ )	标准偏差 $S_i$ ( $\mu\text{g/L}$ )	相对标准偏差 $RSD_i$ (%)
	1	2	3	4	5	6			
双酚 A	4.81	4.97	4.72	4.79	4.92	5.10	4.88	0.14	2.8
4-特丁基酚	4.93	5.07	4.75	4.82	4.89	4.91	4.89	0.11	2.3
4-正丁基酚	4.93	4.98	4.70	4.53	4.77	4.98	4.81	0.18	3.8
4-正戊基酚	4.72	4.78	4.58	4.45	4.72	4.75	4.66	0.13	2.7
4-正己基酚	4.90	4.95	4.69	4.57	4.80	4.91	4.80	0.15	3.1
4-特辛基酚	4.53	4.60	4.37	4.24	4.49	4.52	4.46	0.13	2.9
4-正庚基酚	5.11	5.00	4.66	4.93	4.92	4.97	4.93	0.15	3.0
壬基酚	4.03	3.80	3.96	3.60	4.01	3.81	3.86	0.16	4.3
4-正辛基酚	4.35	4.39	4.17	4.09	4.33	4.24	4.26	0.12	2.7
4-正壬基酚	4.90	4.42	4.93	4.66	5.08	4.48	4.74	0.27	5.6
荧光检测器									
0.1 $\mu\text{g/L}$									
组分名称	测定结果 $\mu\text{g/L}$						平均值 $\bar{x}_i$ ( $\mu\text{g/L}$ )	标准偏差 $S_i$ ( $\mu\text{g/L}$ )	相对标准偏差 $RSD_i$ (%)
	1	2	3	4	5	6			
双酚 A	0.10	0.09	0.10	0.10	0.09	0.10	0.10	0.006	6.3
4-特丁基酚	0.12	0.11	0.10	0.12	0.11	0.11	0.11	0.005	4.9
4-正丁基酚	0.09	0.08	0.09	0.08	0.08	0.09	0.09	0.005	6.1
4-正戊基酚	0.09	0.09	0.09	0.09	0.08	0.09	0.09	0.004	4.6
4-正己基酚	0.07	0.07	0.07	0.08	0.07	0.07	0.07	0.004	5.4
4-特辛基酚	0.13	0.13	0.09	0.08	0.09	0.11	0.10	0.020	19
4-正庚基酚	0.11	0.11	0.08	0.08	0.07	0.10	0.09	0.014	16
壬基酚	0.15	0.16	0.20	0.22	0.22	0.17	0.19	0.027	15
4-正辛基酚	0.10	0.10	0.09	0.09	0.09	0.10	0.10	0.005	5.4
4-正壬基酚	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07	0.003	4.4
0.5 $\mu\text{g/L}$									
组分名称	测定结果 $\mu\text{g/L}$						平均值 $\bar{x}_i$ ( $\mu\text{g/L}$ )	标准偏差 $S_i$ ( $\mu\text{g/L}$ )	相对标准偏差 $RSD_i$ (%)
	1	2	3	4	5	6			
双酚 A	0.51	0.51	0.50	0.55	0.53	0.51	0.52	0.020	3.8

4-特丁基酚	0.53	0.52	0.51	0.55	0.52	0.49	0.52	0.021	4.0
4-正丁基酚	0.51	0.51	0.50	0.55	0.50	0.48	0.51	0.022	4.3
4-正戊基酚	0.50	0.50	0.49	0.54	0.49	0.48	0.50	0.019	3.9
4-正己基酚	0.47	0.47	0.47	0.51	0.47	0.45	0.47	0.019	4.1
4-特辛基酚	0.53	0.53	0.53	0.56	0.53	0.51	0.53	0.017	3.1
4-正庚基酚	0.55	0.58	0.52	0.61	0.54	0.51	0.55	0.039	7.1
壬基酚	0.34	0.39	0.41	0.38	0.39	0.35	0.38	0.026	7.0
4-正辛基酚	0.46	0.47	0.46	0.48	0.47	0.45	0.47	0.010	2.2
4-正壬基酚	0.39	0.39	0.39	0.43	0.41	0.38	0.40	0.016	4.1
1.25 µg/L									
组分名称	测定结果 µg/L						平均值 $\bar{x}_i$ (µg/L)	标准偏差 $S_i$ (µg/L)	相对标准偏差 $RSD_i$ (%)
	1	2	3	4	5	6			
双酚 A	1.29	1.22	1.19	1.19	1.28	1.07	1.20	0.081	6.8
4-特丁基酚	1.31	1.21	1.17	1.21	1.27	1.08	1.21	0.078	6.5
4-正丁基酚	1.30	1.21	1.17	1.22	1.27	1.09	1.21	0.076	6.3
4-正戊基酚	1.27	1.16	1.15	1.17	1.24	1.06	1.17	0.076	6.5
4-正己基酚	1.26	1.15	1.14	1.15	1.23	1.03	1.16	0.080	7.0
4-特辛基酚	1.23	1.13	1.14	1.16	1.21	1.04	1.15	0.068	5.9
4-正庚基酚	1.25	1.20	1.14	1.15	1.23	1.04	1.17	0.078	6.6
壬基酚	1.01	1.04	1.10	1.13	1.10	1.11	1.08	0.046	4.3
4-正辛基酚	1.13	1.05	1.04	1.05	1.12	0.92	1.05	0.075	7.2
4-正壬基酚	0.97	0.97	0.94	0.97	1.02	0.82	0.95	0.066	7.0

表 1-15 精密度测试数据

验证单位：北京市中海京诚检测有限公司

测试日期：2018.5.2

荧光检测器									
0.1 µg/L									
组分名称	测定结果 µg/L						— 平均值 $\bar{x}_i$ (µg/L)	标准偏差 $S_i$ (µg/L)	相对标准偏差 RSD <sub>i</sub> (%)
	1	2	3	4	5	6			
双酚 A	0.11	0.10	0.11	0.11	0.10	0.10	0.11	0.004	3.5
4-特丁基酚	0.10	0.11	0.11	0.11	0.10	0.10	0.11	0.004	4.1
4-正丁基酚	0.10	0.09	0.09	0.09	0.09	0.09	0.09	0.003	3.2
4-正戊基酚	0.10	0.09	0.09	0.09	0.09	0.09	0.09	0.006	6.2
4-正己基酚	0.10	0.11	0.10	0.09	0.09	0.09	0.10	0.007	6.9
4-特辛基酚	0.09	0.08	0.09	0.09	0.08	0.07	0.08	0.006	7.1
4-正庚基酚	0.09	0.09	0.11	0.09	0.10	0.09	0.09	0.006	6.2
壬基酚	0.19	0.18	0.16	0.17	0.20	0.19	0.18	0.015	8.2
4-正辛基酚	0.11	0.10	0.10	0.09	0.10	0.10	0.10	0.004	4.4
4-正壬基酚	0.08	0.08	0.08	0.07	0.07	0.08	0.08	0.004	5.7
0.5 µg/L									
组分名称	测定结果 µg/L						— 平均值 $\bar{x}_i$ (µg/L)	标准偏差 $S_i$ (µg/L)	相对标准偏差 RSD <sub>i</sub> (%)
	1	2	3	4	5	6			
双酚 A	0.48	0.47	0.47	0.46	0.49	0.46	0.47	0.011	2.4
4-特丁基酚	0.36	0.39	0.37	0.40	0.42	0.36	0.38	0.024	6.3
4-正丁基酚	0.48	0.48	0.47	0.49	0.49	0.45	0.48	0.015	3.2
4-正戊基酚	0.42	0.42	0.45	0.51	0.51	0.44	0.46	0.040	8.8
4-正己基酚	0.48	0.54	0.51	0.53	0.53	0.54	0.52	0.021	4.0
4-特辛基酚	0.41	0.40	0.43	0.45	0.44	0.44	0.43	0.019	4.4
4-正庚基酚	0.48	0.47	0.48	0.47	0.46	0.45	0.47	0.010	2.1
壬基酚	0.49	0.42	0.46	0.45	0.45	0.45	0.45	0.022	4.9
4-正辛基酚	0.40	0.36	0.40	0.40	0.37	0.36	0.38	0.019	5.0
4-正壬基酚	0.38	0.42	0.43	0.42	0.40	0.37	0.40	0.025	6.2
1.25 µg/L									

组分名称	测定结果 $\mu\text{g/L}$						— 平均值 $\bar{x}_i$ ( $\mu\text{g/L}$ )	标准偏差 $S_i$ ( $\mu\text{g/L}$ )	相对标准偏差 $RSD_i$ (%)
	1	2	3	4	5	6			
双酚 A	1.23	1.22	1.22	1.21	1.10	1.11	1.18	0.06	5.0
4-特丁基酚	1.11	1.14	1.29	1.16	1.32	1.32	1.22	0.10	8.1
4-正丁基酚	1.23	1.24	1.22	1.21	1.22	1.21	1.22	0.01	1.0
4-正戊基酚	1.01	1.04	1.05	1.01	1.04	1.05	1.03	0.02	1.8
4-正己基酚	1.12	1.13	1.10	1.28	1.11	1.11	1.14	0.07	6.1
4-特辛基酚	1.11	1.11	1.11	1.20	1.13	1.14	1.13	0.03	3.0
4-正庚基酚	1.02	1.01	1.08	1.08	1.01	1.08	1.05	0.04	3.5
壬基酚	1.19	1.22	1.06	1.11	1.10	1.26	1.16	0.08	6.7
4-正辛基酚	1.01	1.03	1.10	1.15	1.01	1.03	1.05	0.06	5.3
4-正壬基酚	1.13	1.17	1.18	1.17	1.06	1.06	1.13	0.06	5.1
紫外检测器									
0.5 $\mu\text{g/L}$									
组分名称	测定结果 $\mu\text{g/L}$						— 平均值 $\bar{x}_i$ ( $\mu\text{g/L}$ )	标准偏差 $S_i$ ( $\mu\text{g/L}$ )	相对标准偏差 $RSD_i$ (%)
	1	2	3	4	5	6			
双酚 A	0.52	0.46	0.53	0.48	0.46	0.46	0.48	0.033	6.9
4-特丁基酚	0.46	0.46	0.46	0.48	0.47	0.49	0.47	0.015	3.2
4-正丁基酚	0.51	0.52	0.52	0.52	0.51	0.52	0.51	0.003	0.5
4-正戊基酚	0.51	0.52	0.54	0.52	0.52	0.51	0.52	0.010	2.0
4-正己基酚	0.53	0.55	0.53	0.54	0.51	0.53	0.53	0.012	2.2
4-特辛基酚	0.45	0.43	0.44	0.46	0.48	0.45	0.45	0.017	3.8
4-正庚基酚	0.36	0.36	0.38	0.40	0.36	0.41	0.38	0.024	6.5
壬基酚	0.44	0.44	0.40	0.38	0.41	0.41	0.41	0.022	5.4
4-正辛基酚	0.35	0.30	0.30	0.34	0.33	0.34	0.33	0.021	6.5
4-正壬基酚	0.36	0.40	0.37	0.38	0.38	0.36	0.38	0.014	3.6
2.5 $\mu\text{g/L}$									
组分名称	测定结果 $\mu\text{g/L}$						— 平均值 $\bar{x}_i$ ( $\mu\text{g/L}$ )	标准偏差 $S_i$ ( $\mu\text{g/L}$ )	相对标准偏差 $RSD_i$ (%)
	1	2	3	4	5	6			
双酚 A	2.42	2.43	2.41	2.45	2.42	2.40	2.42	0.018	0.7

4-特丁基酚	2.32	2.32	2.33	2.44	2.43	2.44	2.38	0.063	2.7
4-正丁基酚	2.39	2.38	2.39	2.44	2.44	2.43	2.41	0.027	1.1
4-正戊基酚	1.91	1.91	1.91	1.83	1.83	1.85	1.87	0.040	2.1
4-正己基酚	1.95	1.95	1.91	1.85	1.83	1.83	1.88	0.056	3.0
4-特辛基酚	1.91	1.95	1.92	1.85	1.92	1.90	1.91	0.034	1.8
4-正庚基酚	1.92	1.93	1.95	1.89	1.90	1.91	1.92	0.020	1.0
壬基酚	2.00	1.75	1.95	1.93	1.90	1.94	1.91	0.085	4.4
4-正辛基酚	1.90	1.93	1.91	1.96	1.95	1.96	1.93	0.026	1.3
4-正壬基酚	1.94	1.92	1.91	1.91	1.99	1.93	1.93	0.031	1.6
5 µg/L									
组分名称	测定结果 µg/L						平均值 $\bar{x}_i$ (µg/L)	标准偏差 $S_i$ (µg/L)	相对标准偏差 $RSD_i$ (%)
	1	2	3	4	5	6			
双酚 A	5.23	5.15	5.11	5.15	5.14	5.12	5.15	0.042	0.8
4-特丁基酚	4.64	4.61	4.61	4.64	4.72	4.62	4.64	0.041	0.9
4-正丁基酚	4.44	4.43	4.42	4.41	4.40	4.45	4.42	0.018	0.4
4-正戊基酚	4.31	4.32	4.33	4.26	4.27	4.28	4.29	0.029	0.7
4-正己基酚	4.12	4.09	4.14	4.06	4.14	4.16	4.12	0.039	0.9
4-特辛基酚	4.03	4.05	4.06	4.04	4.05	4.02	4.04	0.014	0.3
4-正庚基酚	3.85	3.83	3.93	3.82	3.93	3.92	3.88	0.052	1.3
壬基酚	3.38	3.36	3.56	3.38	3.36	3.38	3.40	0.076	2.2
4-正辛基酚	3.41	3.26	3.24	3.34	3.34	3.35	3.32	0.064	1.9
4-正壬基酚	3.28	3.27	3.28	3.40	3.42	3.41	3.34	0.072	2.2

#### 1.4 准确度测试数据

各验证实验室分别选用空白水、地表水和污水水样（各验证实验室自己采集所需样品），做空白水样、地表水水样和污水水样的加标回收实验，紫外检测器的加标浓度为 0.5 µg/L、2.5 µg/L 和 5.0 µg/L，荧光检测器的加标浓度为 0.1 µg/L（壬基酚为 0.25 µg/L）、0.5 µg/L 和 1.25 µg/L，按照样品前处理所述方法进行富集、浓缩和上机分析，平行测定 6 组计算回收率及相对标准偏差。准确度结果见表 1-16 至表 1-21。

表 1-16 准确度测试数据

验证单位：华测检测认证集团北京有限公司

测试日期：2018.04.12-05.08

空白水样										
荧光检测器										
加标量 0.1 µg/L										
组分名称	测定结果 µg/L							平均值 $\bar{x}_i$ (µg/L)	平均回收率 (%)	相对标准偏差 RSDi (%)
	水样	1	2	3	4	5	6			
双酚 A	0.00	0.069	0.069	0.066	0.087	0.068	0.079	0.073	72.7	11
4-特丁基酚	0.00	0.063	0.070	0.068	0.091	0.085	0.068	0.074	74.1	15
4-正丁基酚	0.00	0.072	0.079	0.065	0.067	0.091	0.071	0.074	73.9	13
4-正戊基酚	0.00	0.092	0.084	0.078	0.078	0.097	0.071	0.083	83.3	12
4-正己基酚	0.00	0.077	0.094	0.086	0.067	0.092	0.084	0.083	82.9	12
4-特辛基酚	0.00	0.085	0.090	0.082	0.091	0.085	0.081	0.085	85.3	4.9
4-正庚基酚	0.00	0.094	0.084	0.070	0.091	0.099	0.068	0.084	84.3	15
壬基酚	0.00	0.200	0.218	0.180	0.228	0.175	0.210	0.202	80.6	11
4-正辛基酚	0.00	0.102	0.096	0.091	0.085	0.090	0.081	0.090	90.4	8.4
4-正壬基酚	0.00	0.095	0.086	0.087	0.095	0.083	0.099	0.091	90.6	7.1
加标量 0.5 µg/L										
组分名称	测定结果 µg/L							平均值 $\bar{x}_i$ (µg/L)	平均回收率 (%)	相对标准偏差 RSDi (%)
	水样	1	2	3	4	5	6			
双酚 A	0.00	0.30	0.31	0.31	0.31	0.34	0.29	0.31	62.1	5.3
4-特丁基酚	0.00	0.32	0.40	0.37	0.34	0.31	0.32	0.34	68.6	10
4-正丁基酚	0.00	0.29	0.35	0.33	0.33	0.31	0.29	0.32	63.4	7.7
4-正戊基酚	0.00	0.31	0.35	0.34	0.38	0.31	0.31	0.33	66.5	8.2
4-正己基酚	0.00	0.32	0.33	0.35	0.31	0.33	0.35	0.33	66.0	4.9
4-特辛基酚	0.00	0.37	0.36	0.41	0.33	0.40	0.35	0.37	74.3	7.9
4-正庚基酚	0.00	0.34	0.36	0.35	0.31	0.31	0.34	0.34	67.1	5.9
壬基酚	0.00	0.39	0.45	0.40	0.44	0.38	0.36	0.40	80.8	8.3
4-正辛基酚	0.00	0.31	0.29	0.38	0.36	0.44	0.44	0.37	73.7	17
4-正壬基酚	0.00	0.31	0.31	0.36	0.33	0.30	0.29	0.32	63.3	8.0

加标量 1.25 $\mu\text{g/L}$										
组分名称	测定结果 $\mu\text{g/L}$							平均值 $\bar{x}_i$ ( $\mu\text{g/L}$ )	平均回收率 (%)	相对标准偏差 RSDi (%)
	水样	1	2	3	4	5	6			
双酚 A	0.00	0.80	0.84	0.81	0.85	0.82	0.81	0.82	65.4	2.3
4-特丁基酚	0.00	0.87	0.96	0.90	0.92	0.83	1.04	0.92	73.3	7.9
4-正丁基酚	0.00	0.78	0.86	0.79	0.82	0.77	1.02	0.84	67.0	11
4-正戊基酚	0.00	0.82	0.86	0.90	0.88	0.81	0.90	0.86	68.9	4.7
4-正己基酚	0.00	0.83	0.77	0.93	0.84	0.83	0.91	0.85	67.9	7.0
4-特辛基酚	0.00	0.84	0.85	0.92	0.93	0.89	0.92	0.89	71.3	4.3
4-正庚基酚	0.00	0.80	0.76	0.83	0.81	0.81	0.86	0.81	64.8	4.1
壬基酚	0.00	0.89	0.92	0.96	0.81	0.90	0.76	0.87	69.7	8.8
4-正辛基酚	0.00	0.84	0.84	0.92	0.98	1.07	0.78	0.90	72.3	12
4-正壬基酚	0.00	0.82	0.92	1.02	0.84	0.80	0.84	0.87	69.5	9.5
紫外检测器										
加标 0.5 $\mu\text{g/L}$										
组分名称	测定结果 $\mu\text{g/L}$							平均值 $\bar{x}_i$ ( $\mu\text{g/L}$ )	平均回收率 (%)	相对标准偏差 RSDi (%)
	水样	1	2	3	4	5	6			
双酚 A	0.00	0.35	0.36	0.37	0.44	0.46	0.37	0.39	78.1	12
4-特丁基酚	0.00	0.39	0.36	0.36	0.44	0.48	0.36	0.40	79.7	13
4-正丁基酚	0.00	0.46	0.37	0.46	0.36	0.47	0.44	0.43	85.5	11
4-正戊基酚	0.00	0.38	0.38	0.37	0.37	0.36	0.39	0.37	74.8	2.7
4-正己基酚	0.00	0.41	0.35	0.36	0.44	0.32	0.39	0.38	75.7	12
4-特辛基酚	0.00	0.42	0.35	0.38	0.35	0.41	0.41	0.39	77.6	7.8
4-正庚基酚	0.00	0.34	0.41	0.33	0.37	0.30	0.37	0.35	70.3	10
壬基酚	0.00	0.43	0.40	0.41	0.46	0.42	0.47	0.43	86.6	6.0
4-正辛基酚	0.00	0.48	0.41	0.33	0.42	0.49	0.50	0.44	87.9	15
4-正壬基酚	0.00	0.51	0.45	0.46	0.41	0.46	0.44	0.45	90.9	7.0
加标 2.5 $\mu\text{g/L}$										
组分名称	测定结果 $\mu\text{g/L}$							平均值 $\bar{x}_i$ ( $\mu\text{g/L}$ )	平均回收率 (%)	相对标准偏差 RSDi (%)
	水样	1	2	3	4	5	6			



双酚 A	0.00	1.79	1.81	1.60	1.51	1.87	1.48	1.67	67.0	9.9
4-特丁基酚	0.00	1.76	1.63	1.64	1.53	1.85	1.56	1.66	66.3	7.4
4-正丁基酚	0.00	1.77	1.70	1.76	1.82	1.88	1.85	1.79	71.7	3.7
4-正戊基酚	0.00	1.69	1.70	1.52	1.59	1.70	1.36	1.59	63.7	8.5
4-正己基酚	0.00	1.68	1.94	1.91	1.58	1.76	1.66	1.75	70.1	8.2
4-特辛基酚	0.00	1.61	1.55	1.72	1.75	1.62	1.64	1.65	65.8	4.6
4-正庚基酚	0.00	1.63	1.86	1.69	1.73	1.73	1.63	1.71	68.3	5.0
壬基酚	0.00	1.84	2.01	1.93	1.94	1.93	1.91	1.92	77.0	2.7
4-正辛基酚	0.00	1.65	1.66	1.67	1.68	1.67	1.58	1.65	66.0	2.3
4-正壬基酚	0.00	1.54	1.62	1.60	1.53	2.00	1.67	1.66	66.3	11
加标 5 $\mu\text{g/L}$										
组分名称	测定结果 $\mu\text{g/L}$							平均值 $\bar{x}_i$ ( $\mu\text{g/L}$ )	平均回收率 (%)	相对标准偏差 RSDi (%)
	水样	1	2	3	4	5	6			
双酚 A	0.00	3.35	3.33	3.18	3.04	3.20	3.50	3.27	65.3	5.0
4-特丁基酚	0.00	3.16	3.06	3.05	3.00	3.22	3.27	3.13	62.5	3.4
4-正丁基酚	0.00	3.46	3.19	3.35	3.10	3.10	3.19	3.23	64.6	4.5
4-正戊基酚	0.00	3.47	3.15	3.59	3.21	3.43	3.51	3.39	67.8	5.1
4-正己基酚	0.00	3.27	3.41	3.08	3.38	3.20	3.41	3.29	65.8	4.1
4-特辛基酚	0.00	3.73	3.81	3.77	3.63	3.85	3.71	3.75	75.0	2.1
4-正庚基酚	0.00	3.80	3.83	3.82	3.98	3.72	3.93	3.85	76.9	2.4
壬基酚	0.00	3.34	3.25	3.41	3.40	3.53	3.46	3.40	67.9	2.9
4-正辛基酚	0.00	3.72	4.01	3.78	3.96	4.02	3.97	3.91	78.1	3.3
4-正壬基酚	0.00	3.32	3.24	3.19	3.16	3.50	3.06	3.24	64.8	4.7
地表水样										
荧光检测器										
加标量 0.1 $\mu\text{g/L}$										
组分名称	测定结果 $\mu\text{g/L}$							平均值 $\bar{x}_i$ ( $\mu\text{g/L}$ )	平均回收率 (%)	相对标准偏差 RSDi (%)
	水样	1	2	3	4	5	6			
双酚 A	0.00	0.088	0.081	0.098	0.065	0.097	0.093	0.087	86.7	14
4-特丁基酚	0.00	0.077	0.078	0.073	0.088	0.076	0.079	0.078	78.3	6.6
4-正丁基酚	0.00	0.091	0.070	0.087	0.074	0.078	0.079	0.080	79.5	10

4-正戊基酚	0.00	0.075	0.071	0.073	0.078	0.077	0.091	0.077	77.2	9.1
4-正己基酚	0.00	0.082	0.096	0.095	0.067	0.085	0.081	0.084	84.2	13
4-特辛基酚	0.00	0.067	0.074	0.078	0.088	0.081	0.089	0.079	79.2	11
4-正庚基酚	0.00	0.090	0.087	0.086	0.082	0.097	0.084	0.087	87.4	6.2
壬基酚	0.00	0.179	0.186	0.199	0.201	0.182	0.176	0.187	74.8	5.5
4-正辛基酚	0.00	0.081	0.079	0.089	0.075	0.097	0.089	0.085	84.7	9.3
4-正壬基酚	0.00	0.071	0.071	0.098	0.083	0.075	0.074	0.079	78.5	13
加标量 0.5 µg/L										
组分名称	测定结果 µg/L							平均值 $\bar{x}_i$ (µg/L)	平均回收率 (%)	相对标准偏差 RSDi (%)
	水样	1	2	3	4	5	6			
双酚 A	0.00	0.46	0.33	0.49	0.35	0.48	0.36	0.41	82.0	17
4-特丁基酚	0.00	0.48	0.38	0.34	0.39	0.33	0.36	0.38	75.8	15
4-正丁基酚	0.00	0.37	0.33	0.36	0.31	0.35	0.32	0.34	68.2	6.6
4-正戊基酚	0.00	0.35	0.33	0.47	0.36	0.35	0.39	0.38	75.0	14
4-正己基酚	0.00	0.37	0.36	0.43	0.42	0.44	0.42	0.41	81.4	8.2
4-特辛基酚	0.00	0.49	0.35	0.49	0.37	0.45	0.39	0.42	84.7	14
4-正庚基酚	0.00	0.48	0.40	0.50	0.33	0.50	0.34	0.42	84.5	19
壬基酚	0.00	0.38	0.40	0.36	0.38	0.37	0.35	0.37	73.1	4.1
4-正辛基酚	0.00	0.45	0.45	0.39	0.42	0.48	0.34	0.42	84.4	12
4-正壬基酚	0.00	0.44	0.35	0.39	0.37	0.42	0.38	0.39	78.3	7.7
加标量 1.25 µg/L										
组分名称	测定结果 µg/L							平均值 $\bar{x}_i$ (µg/L)	平均回收率 (%)	相对标准偏差 RSDi (%)
	水样	1	2	3	4	5	6			
双酚 A	0.00	1.16	1.20	0.95	1.19	1.21	0.97	1.11	88.9	11
4-特丁基酚	0.00	1.02	1.24	1.17	1.04	1.14	1.13	1.12	89.5	7.3
4-正丁基酚	0.00	0.98	0.94	0.92	1.04	0.91	0.89	0.94	75.5	5.8
4-正戊基酚	0.00	0.90	1.02	0.89	1.05	1.08	0.96	0.98	78.5	8.0
4-正己基酚	0.00	1.15	1.21	0.98	1.12	1.15	0.99	1.10	87.8	8.8
4-特辛基酚	0.00	0.91	1.05	0.98	1.15	1.08	0.98	1.02	81.8	8.2
4-正庚基酚	0.00	1.02	1.18	1.18	1.01	1.01	0.95	1.06	84.6	9.1

壬基酚	0.00	0.81	0.87	0.85	0.94	0.88	0.88	0.87	69.4	4.9
4-正辛基酚	0.00	1.06	1.16	0.96	1.15	1.08	0.96	1.06	84.7	8.2
4-正壬基酚	0.00	0.87	1.02	0.83	0.91	1.03	0.83	0.91	73.0	10
紫外检测器										
加标 0.5 $\mu\text{g/L}$										
组分名称	测定结果 $\mu\text{g/L}$							平均值 $\bar{x}_i$ ( $\mu\text{g/L}$ )	平均回收率 (%)	相对标准偏差 RSDi (%)
	水样	1	2	3	4	5	6			
双酚 A	0.00	0.41	0.36	0.48	0.44	0.44	0.43	0.43	85.5	9.2
4-特丁基酚	0.00	0.47	0.43	0.49	0.40	0.49	0.40	0.44	88.9	9.6
4-正丁基酚	0.00	0.47	0.44	0.39	0.46	0.48	0.46	0.45	89.6	7.3
4-正戊基酚	0.00	0.37	0.32	0.41	0.35	0.46	0.31	0.37	74.1	16
4-正己基酚	0.00	0.48	0.41	0.44	0.43	0.36	0.35	0.41	82.1	12
4-特辛基酚	0.00	0.37	0.39	0.47	0.44	0.34	0.46	0.41	82.4	13
4-正庚基酚	0.00	0.37	0.37	0.35	0.42	0.39	0.40	0.38	76.7	6.9
壬基酚	0.00	0.40	0.41	0.42	0.40	0.41	0.41	0.41	81.6	1.6
4-正辛基酚	0.00	0.42	0.39	0.46	0.39	0.37	0.38	0.40	80.3	8.2
4-正壬基酚	0.00	0.42	0.38	0.43	0.44	0.46	0.33	0.41	82.1	12
加标 2.5 $\mu\text{g/L}$										
组分名称	测定结果 $\mu\text{g/L}$							平均值 $\bar{x}_i$ ( $\mu\text{g/L}$ )	平均回收率 (%)	相对标准偏差 RSDi (%)
	水样	1	2	3	4	5	6			
双酚 A	0.00	2.18	2.23	1.63	2.13	1.89	1.84	1.98	79.3	12
4-特丁基酚	0.00	2.13	2.06	2.14	2.05	1.85	2.04	2.04	81.8	5.2
4-正丁基酚	0.00	2.47	2.19	2.48	1.71	1.78	2.29	2.15	86.1	16
4-正戊基酚	0.00	2.25	2.16	1.53	2.08	2.00	1.66	1.94	77.8	15
4-正己基酚	0.00	1.97	2.34	1.70	2.01	2.50	1.87	2.06	82.5	15
4-特辛基酚	0.00	2.27	2.05	1.51	1.59	1.86	1.53	1.80	71.9	18
4-正庚基酚	0.00	1.97	1.93	1.64	1.71	1.70	1.63	1.76	70.4	8.4
壬基酚	0.00	1.79	1.75	1.84	1.64	1.91	1.75	1.78	71.1	5.2
4-正辛基酚	0.00	2.33	1.87	2.31	1.83	2.76	2.18	2.21	88.4	15
4-正壬基酚	0.00	2.22	2.29	1.57	1.76	1.71	1.53	1.84	73.8	18

加标 5 µg/L										
组分名称	测定结果 µg/L							平均值 $\bar{x}_i$ (µg/L)	平均回收率 (%)	相对标准偏差 RSDi (%)
	水样	1	2	3	4	5	6			
双酚 A	0.00	4.05	4.28	4.30	4.15	4.04	4.12	4.15	83.1	2.7
4-特丁基酚	0.00	3.26	3.39	3.17	3.54	3.36	3.49	3.37	67.3	4.1
4-正丁基酚	0.00	4.15	4.11	4.19	4.36	4.12	4.19	4.19	83.7	2.1
4-正戊基酚	0.00	3.50	3.30	3.35	3.33	3.49	3.58	3.42	68.5	3.3
4-正己基酚	0.00	3.73	3.86	3.82	3.87	3.70	3.92	3.81	76.3	2.3
4-特辛基酚	0.00	3.23	3.33	3.29	3.14	3.10	3.35	3.24	64.7	3.2
4-正庚基酚	0.00	3.17	3.14	3.23	3.41	3.20	3.19	3.22	64.4	3.0
壬基酚	0.00	3.44	3.49	3.25	3.38	3.51	3.46	3.42	68.4	2.8
4-正辛基酚	0.00	4.81	4.84	4.85	4.75	4.83	4.70	4.80	95.9	1.3
4-正壬基酚	0.00	3.21	3.45	3.36	3.12	3.19	3.05	3.23	64.6	4.6
污水水样										
荧光检测器										
加标量 0.1 µg/L										
组分名称	测定结果 µg/L							平均值 $\bar{x}_i$ (µg/L)	平均回收率 (%)	相对标准偏差 RSDi (%)
	水样	1	2	3	4	5	6			
双酚 A	0.00	0.093	0.089	0.091	0.098	0.066	0.079	0.086	85.8	13
4-特丁基酚	0.00	0.098	0.085	0.067	0.066	0.076	0.080	0.079	78.6	15
4-正丁基酚	0.00	0.084	0.091	0.089	0.086	0.083	0.089	0.087	86.8	3.5
4-正戊基酚	0.00	0.078	0.086	0.085	0.090	0.099	0.083	0.087	86.5	8.2
4-正己基酚	0.00	0.080	0.057	0.081	0.086	0.062	0.071	0.073	72.6	16
4-特辛基酚	0.00	0.072	0.088	0.090	0.071	0.070	0.096	0.081	80.8	14
4-正庚基酚	0.00	0.079	0.087	0.065	0.082	0.067	0.083	0.077	77.0	12
壬基酚	0.00	0.199	0.203	0.193	0.214	0.188	0.210	0.201	80.4	4.9
4-正辛基酚	0.00	0.077	0.077	0.083	0.075	0.083	0.070	0.077	77.3	6.5
4-正壬基酚	0.00	0.077	0.081	0.090	0.089	0.088	0.081	0.084	84.1	6.2
加标量 0.5 µg/L										
组分名称	测定结果 µg/L							平均值 $\bar{x}_i$ (µg/L)	平均回收率 (%)	相对标准偏差 RSDi (%)
	水样	1	2	3	4	5	6			

双酚 A	0.00	0.43	0.37	0.44	0.46	0.45	0.49	0.44	87.7	8.5
4-特丁基酚	0.00	0.47	0.49	0.45	0.44	0.43	0.49	0.46	92.5	5.1
4-正丁基酚	0.00	0.48	0.42	0.44	0.46	0.43	0.48	0.45	90.6	5.8
4-正戊基酚	0.00	0.42	0.36	0.42	0.45	0.46	0.47	0.43	86.2	9.8
4-正己基酚	0.00	0.37	0.39	0.41	0.39	0.38	0.39	0.39	77.5	4.0
4-特辛基酚	0.00	0.34	0.31	0.41	0.37	0.41	0.31	0.36	71.7	13
4-正庚基酚	0.00	0.42	0.34	0.38	0.36	0.37	0.37	0.37	74.5	7.4
壬基酚	0.00	0.34	0.34	0.35	0.36	0.35	0.38	0.35	70.7	4.1
4-正辛基酚	0.00	0.34	0.42	0.42	0.34	0.41	0.35	0.38	76.0	11
4-正壬基酚	0.00	0.31	0.38	0.41	0.33	0.38	0.32	0.36	71.1	12

加标量 1.25  $\mu\text{g/L}$

组分名称	测定结果 $\mu\text{g/L}$							平均值 $\bar{x}_i$ ( $\mu\text{g/L}$ )	平均回收率 (%)	相对标准偏差 RSDi (%)
	水样	1	2	3	4	5	6			
双酚 A	0.00	1.21	1.01	1.16	1.01	1.05	1.24	1.11	88.9	9.1
4-特丁基酚	0.00	1.04	1.00	1.21	1.06	1.22	1.19	1.12	89.4	8.8
4-正丁基酚	0.00	1.18	0.97	1.09	1.06	1.05	1.25	1.10	87.7	9.1
4-正戊基酚	0.00	1.00	0.97	1.13	0.92	1.00	1.13	1.02	81.7	8.4
4-正己基酚	0.00	1.02	0.96	0.91	0.89	0.89	0.92	0.93	74.4	5.6
4-特辛基酚	0.00	1.01	0.89	0.93	0.90	0.99	0.92	0.94	74.9	5.3
4-正庚基酚	0.00	0.96	0.83	0.89	0.85	0.96	0.89	0.90	71.6	6.0
壬基酚	0.00	0.84	0.90	0.93	0.96	1.01	0.99	0.94	74.9	6.6
4-正辛基酚	0.00	0.96	0.82	0.81	0.81	0.76	0.83	0.83	66.3	8.3
4-正壬基酚	0.00	0.84	0.81	0.85	0.96	0.86	0.85	0.86	68.7	5.8

紫外检测器

加标 0.5  $\mu\text{g/L}$

组分名称	测定结果 $\mu\text{g/L}$							平均值 $\bar{x}_i$ ( $\mu\text{g/L}$ )	平均回收率 (%)	相对标准偏差 RSDi (%)
	水样	1	2	3	4	5	6			
双酚 A	0.00	0.46	0.44	0.43	0.35	0.38	0.38	0.40	81.0	10
4-特丁基酚	0.00	0.39	0.41	0.32	0.32	0.38	0.31	0.35	70.7	12
4-正丁基酚	0.00	0.36	0.33	0.32	0.35	0.43	0.32	0.35	69.8	12

4-正戊基酚	0.00	0.32	0.36	0.42	0.41	0.32	0.39	0.37	73.6	12
4-正己基酚	0.00	0.40	0.35	0.42	0.41	0.34	0.31	0.37	73.9	12
4-特辛基酚	0.00	0.37	0.36	0.45	0.34	0.42	0.38	0.39	77.3	11
4-正庚基酚	0.00	0.43	0.34	0.31	0.37	0.44	0.37	0.38	75.4	13
壬基酚	0.00	0.38	0.40	0.36	0.39	0.40	0.38	0.38	76.9	3.1
4-正辛基酚	0.00	0.41	0.35	0.49	0.43	0.40	0.43	0.42	83.6	11
4-正壬基酚	0.00	0.48	0.48	0.42	0.45	0.45	0.47	0.46	91.6	5.0

加标 2.5 μg/L

组分名称	测定结果 μg/L							平均值 $\bar{x}_i$ (μg/L)	平均回收率 (%)	相对标准偏差 RSDi (%)
	水样	1	2	3	4	5	6			
双酚 A	0.00	1.95	1.86	1.70	1.70	1.80	1.96	1.83	73.0	6.3
4-特丁基酚	0.00	1.72	1.74	1.63	1.87	2.05	1.80	1.80	71.9	8.1
4-正丁基酚	0.00	1.90	1.71	1.69	2.04	2.23	2.24	1.97	78.7	12
4-正戊基酚	0.00	2.02	1.98	1.95	1.99	2.11	1.87	1.98	79.4	4.1
4-正己基酚	0.00	1.81	1.83	1.91	1.79	1.72	1.97	1.84	73.4	4.8
4-特辛基酚	0.00	1.75	1.82	2.01	1.95	2.04	1.99	1.92	77.0	5.9
4-正庚基酚	0.00	1.93	1.81	1.82	1.89	1.73	1.81	1.83	73.2	3.8
壬基酚	0.00	1.94	1.75	1.98	2.01	1.92	1.84	1.90	76.1	5.1
4-正辛基酚	0.00	1.92	2.01	1.75	1.84	2.03	1.88	1.90	76.1	5.5
4-正壬基酚	0.00	1.95	1.96	1.99	1.92	1.72	1.99	1.92	76.8	5.3

加标 5 μg/L

组分名称	测定结果 μg/L							平均值 $\bar{x}_i$ (μg/L)	平均回收率 (%)	相对标准偏差 RSDi (%)
	水样	1	2	3	4	5	6			
双酚 A	0.00	3.85	3.83	4.03	3.94	3.70	4.00	3.89	77.8	3.2
4-特丁基酚	0.00	3.16	3.51	3.55	3.35	3.22	3.27	3.34	66.8	4.7
4-正丁基酚	0.00	3.46	3.19	3.35	3.60	3.10	3.19	3.31	66.3	5.7
4-正戊基酚	0.00	3.47	3.15	3.09	3.21	3.43	3.41	3.29	65.8	4.9
4-正己基酚	0.00	3.27	3.41	3.08	3.38	3.40	3.41	3.32	66.4	3.9
4-特辛基酚	0.00	3.73	3.81	3.77	3.63	3.85	3.71	3.75	75.0	2.1
4-正庚基酚	0.00	3.80	3.83	3.82	3.98	3.72	3.93	3.85	76.9	2.4

壬基酚	0.00	3.91	3.80	3.81	4.01	3.98	3.96	3.91	78.2	2.3
4-正辛基酚	0.00	3.97	4.01	3.78	3.96	4.02	3.97	3.95	79.0	2.2
4-正壬基酚	0.00	3.32	3.24	3.19	3.16	3.50	3.46	3.31	66.2	4.3

表 1-17 准确度测试数据

验证单位：新疆维吾尔自治区环境监测总站

测试日期：2018.4.27~2018.5.8

空白水样										
荧光检测器										
加标量 0.1 µg/L										
组分名称	测定结果 µg/L							平均值 $\bar{x}_i$ (µg/L)	平均回收率 (%)	相对标准偏差 RSDi (%)
	水样	1	2	3	4	5	6			
双酚 A	0.00	0.061	0.072	0.060	0.068	0.077	0.075	0.069	68.6	10
4-特丁基酚	0.00	0.095	0.096	0.090	0.105	0.079	0.089	0.092	92.0	9.3
4-正丁基酚	0.00	0.082	0.087	0.080	0.082	0.088	0.073	0.082	81.8	6.4
4-正戊基酚	0.00	0.084	0.084	0.080	0.090	0.074	0.081	0.082	82.0	6.3
4-正己基酚	0.00	0.104	0.093	0.096	0.082	0.100	0.103	0.096	96.0	8.3
4-特辛基酚	0.00	0.065	0.071	0.066	0.062	0.083	0.086	0.072	71.9	14
4-正庚基酚	0.00	0.074	0.074	0.091	0.062	0.080	0.061	0.073	73.4	15
壬基酚	0.00	0.153	0.184	0.175	0.198	0.203	0.198	0.185	73.9	10
4-正辛基酚	0.00	0.105	0.097	0.096	0.083	0.095	0.106	0.097	96.8	8.8
4-正壬基酚	0.00	0.101	0.101	0.077	0.084	0.071	0.110	0.091	90.5	17
加标量 0.5 µg/L										
组分名称	测定结果 µg/L							平均值 $\bar{x}_i$ (µg/L)	平均回收率 (%)	相对标准偏差 RSDi (%)
	水样	1	2	3	4	5	6			
双酚 A	0.00	0.39	0.37	0.42	0.42	0.43	0.46	0.41	82.8	7.5
4-特丁基酚	0.00	0.43	0.39	0.42	0.45	0.41	0.42	0.42	83.6	4.1
4-正丁基酚	0.00	0.45	0.41	0.41	0.42	0.41	0.40	0.42	83.4	3.6
4-正戊基酚	0.00	0.39	0.38	0.40	0.41	0.42	0.39	0.40	79.6	4.4
4-正己基酚	0.00	0.43	0.42	0.47	0.43	0.42	0.42	0.43	86.0	4.4
4-特辛基酚	0.00	0.43	0.38	0.41	0.44	0.43	0.41	0.42	83.7	5.7
4-正庚基酚	0.00	0.40	0.35	0.37	0.40	0.37	0.38	0.38	75.5	5.5
壬基酚	0.00	0.38	0.36	0.40	0.41	0.38	0.40	0.39	77.9	4.9
4-正辛基酚	0.00	0.41	0.43	0.52	0.46	0.47	0.44	0.45	91.0	7.9
4-正壬基酚	0.00	0.43	0.44	0.43	0.43	0.40	0.39	0.42	83.8	4.1



加标量 1.25 µg/L										
组分名称	测定结果 µg/L							平均值 $\bar{x}_i$ (µg/L)	平均回收率 (%)	相对标准偏差 RSDi (%)
	水样	1	2	3	4	5	6			
双酚 A	0.00	1.00	0.93	1.00	0.93	0.94	0.95	0.96	76.7	3.5
4-特丁基酚	0.00	1.02	0.97	1.01	0.96	0.95	0.96	0.98	78.0	2.9
4-正丁基酚	0.00	1.02	0.99	1.00	0.94	0.97	0.97	0.98	78.3	2.8
4-正戊基酚	0.00	1.01	0.93	0.95	1.00	0.98	0.96	0.97	77.5	3.0
4-正己基酚	0.00	1.03	0.95	1.01	1.01	0.93	0.94	0.98	78.2	4.5
4-特辛基酚	0.00	1.03	0.97	1.02	0.95	0.94	0.97	0.98	78.3	3.7
4-正庚基酚	0.00	1.00	0.94	0.99	0.89	0.92	0.90	0.94	74.9	5.0
壬基酚	0.00	1.05	1.10	1.03	0.99	1.10	1.03	1.05	83.9	4.1
4-正辛基酚	0.00	1.05	0.99	0.99	1.02	0.97	0.97	1.00	79.6	3.0
4-正壬基酚	0.00	1.04	0.95	1.03	0.99	0.97	0.98	0.99	79.1	3.7
紫外检测器										
加标 0.5 µg/L										
组分名称	测定结果 µg/L							平均值 $\bar{x}_i$ (µg/L)	平均回收率 (%)	相对标准偏差 RSDi (%)
	水样	1	2	3	4	5	6			
双酚 A	0.00	0.41	0.37	0.40	0.41	0.40	0.39	0.39	79.0	3.7
4-特丁基酚	0.00	0.50	0.41	0.44	0.45	0.45	0.43	0.45	89.4	6.8
4-正丁基酚	0.00	0.41	0.38	0.41	0.43	0.41	0.41	0.41	81.4	3.8
4-正戊基酚	0.00	0.42	0.39	0.40	0.44	0.41	0.38	0.41	81.0	5.4
4-正己基酚	0.00	0.39	0.36	0.45	0.40	0.44	0.43	0.41	82.2	8.0
4-特辛基酚	0.00	0.46	0.46	0.49	0.46	0.46	0.45	0.46	92.6	2.7
4-正庚基酚	0.00	0.36	0.29	0.29	0.37	0.30	0.34	0.32	64.9	12
壬基酚	0.00	0.35	0.34	0.38	0.36	0.38	0.39	0.36	72.9	5.2
4-正辛基酚	0.00	0.58	0.46	0.71	0.56	0.40	0.45	0.53	105	21
4-正壬基酚	0.00	0.44	0.41	0.46	0.44	0.43	0.43	0.43	86.7	3.6
加标 2.5 µg/L										
组分名称	测定结果 µg/L							平均值 $\bar{x}_i$ (µg/L)	平均回收率 (%)	相对标准偏差 RSDi (%)
	水样	1	2	3	4	5	6			

双酚 A	0.00	2.07	2.03	2.04	2.11	1.98	1.94	2.03	81.0	3.0
4-特丁基酚	0.00	2.05	2.11	2.05	2.11	1.98	1.94	2.04	81.5	3.5
4-正丁基酚	0.00	2.05	2.02	2.04	2.09	1.96	1.93	2.01	80.5	2.9
4-正戊基酚	0.00	1.98	1.96	1.97	2.03	1.86	1.86	1.94	77.7	3.6
4-正己基酚	0.00	2.08	2.02	2.06	2.11	2.00	1.97	2.04	81.6	2.6
4-特辛基酚	0.00	2.10	2.09	2.09	2.15	2.03	1.98	2.07	82.9	2.9
4-正庚基酚	0.00	1.96	1.96	1.97	2.02	1.83	1.84	1.93	77.0	3.9
壬基酚	0.00	1.95	1.68	1.75	1.83	1.92	1.60	1.78	71.4	7.7
4-正辛基酚	0.00	2.11	2.06	2.07	2.13	2.12	1.98	2.08	83.0	2.7
4-正壬基酚	0.00	2.06	2.03	2.05	2.10	1.97	1.93	2.02	80.8	3.1
加标 5 µg/L										
组分名称	测定结果 µg/L							平均值 $\bar{x}_i$ (µg/L)	平均回收率(%)	相对标准偏差 RSDi (%)
	水样	1	2	3	4	5	6			
双酚 A	0.00	4.27	3.95	4.43	4.27	4.07	4.26	4.21	84.1	4.0
4-特丁基酚	0.00	4.38	4.05	4.54	4.41	4.17	4.37	4.32	86.4	4.1
4-正丁基酚	0.00	4.37	4.03	4.52	4.38	4.15	4.36	4.30	86.0	4.1
4-正戊基酚	0.00	4.25	3.83	4.31	4.17	3.96	4.16	4.11	82.2	4.5
4-正己基酚	0.00	4.35	4.11	4.52	4.37	4.13	4.35	4.30	86.1	3.7
4-特辛基酚	0.00	4.43	4.11	4.57	4.45	4.22	4.42	4.36	87.3	3.9
4-正庚基酚	0.00	4.28	3.76	4.43	4.18	3.92	4.17	4.12	82.5	5.9
壬基酚	0.00	3.99	3.93	4.15	4.08	4.26	4.18	4.10	82.0	3.0
4-正辛基酚	0.00	4.38	4.19	4.55	4.44	4.36	4.47	4.40	87.9	2.8
4-正壬基酚	0.00	4.37	4.07	4.53	4.40	4.05	4.37	4.29	85.9	4.5
地表水样										
荧光检测器										
加标量 0.1 µg/L										
组分名称	测定结果 µg/L							平均值 $\bar{x}_i$ (µg/L)	平均回收率(%)	相对标准偏差 RSDi (%)
	水样	1	2	3	4	5	6			
双酚 A	0.00	0.054	0.069	0.058	0.059	0.055	0.074	0.061	61.3	13
4-特丁基酚	0.00	0.094	0.075	0.060	0.073	0.070	0.064	0.072	72.4	16

4-正丁基酚	0.00	0.068	0.065	0.072	0.064	0.071	0.068	0.068	67.7	4.5
4-正戊基酚	0.00	0.071	0.081	0.064	0.066	0.065	0.062	0.068	67.8	10
4-正己基酚	0.00	0.090	0.083	0.083	0.078	0.082	0.092	0.084	84.4	6.4
4-特辛基酚	0.00	0.062	0.084	0.081	0.063	0.068	0.053	0.068	68.3	17
4-正庚基酚	0.00	0.079	0.053	0.065	0.052	0.070	0.054	0.062	62.0	18
壬基酚	0.00	0.180	0.190	0.204	0.208	0.193	0.175	0.191	76.5	6.8
4-正辛基酚	0.00	0.078	0.076	0.080	0.059	0.065	0.080	0.073	72.9	12
4-正壬基酚	0.00	0.075	0.065	0.064	0.063	0.079	0.053	0.066	66.1	14
加标量 0.5 µg/L										
组分名称	测定结果 µg/L							平均值 $\bar{x}_i$ (µg/L)	平均回收率 (%)	相对标准偏差 RSDi (%)
	水样	1	2	3	4	5	6			
双酚 A	0.00	0.37	0.38	0.39	0.37	0.37	0.36	0.37	74.5	2.7
4-特丁基酚	0.00	0.39	0.37	0.41	0.38	0.39	0.37	0.39	77.2	4.0
4-正丁基酚	0.00	0.39	0.37	0.43	0.38	0.36	0.39	0.38	76.9	6.1
4-正戊基酚	0.00	0.37	0.39	0.40	0.40	0.38	0.38	0.39	77.2	3.2
4-正己基酚	0.00	0.40	0.42	0.40	0.39	0.40	0.40	0.40	80.4	2.3
4-特辛基酚	0.00	0.39	0.41	0.40	0.39	0.39	0.37	0.39	78.1	3.6
4-正庚基酚	0.00	0.36	0.39	0.40	0.39	0.36	0.38	0.38	75.8	4.6
壬基酚	0.00	0.40	0.38	0.36	0.38	0.41	0.40	0.39	77.8	5.0
4-正辛基酚	0.00	0.40	0.38	0.40	0.40	0.36	0.38	0.39	77.5	4.6
4-正壬基酚	0.00	0.41	0.40	0.40	0.39	0.39	0.39	0.40	79.3	2.4
加标量 1.25 µg/L										
组分名称	测定结果 µg/L							平均值 $\bar{x}_i$ (µg/L)	平均回收率 (%)	相对标准偏差 RSDi (%)
	水样	1	2	3	4	5	6			
双酚 A	0.00	0.96	0.96	1.00	0.93	0.93	0.92	0.95	75.7	3.0
4-特丁基酚	0.00	0.93	0.96	0.94	0.95	0.94	0.93	0.94	75.2	1.1
4-正丁基酚	0.00	0.93	0.96	0.93	0.96	0.95	0.93	0.94	75.4	1.5
4-正戊基酚	0.00	0.92	0.91	0.93	0.92	0.97	0.89	0.92	73.6	2.9
4-正己基酚	0.00	0.91	0.95	0.94	0.95	0.94	0.94	0.94	74.9	1.4
4-特辛基酚	0.00	0.92	0.99	0.92	0.94	0.93	0.91	0.93	74.6	2.9

4-正庚基酚	0.00	0.93	0.96	0.93	0.91	0.92	0.91	0.92	73.8	1.9
壬基酚	0.00	0.99	0.90	1.04	0.99	1.08	0.94	0.99	79.0	6.8
4-正辛基酚	0.00	0.94	0.98	0.95	0.92	0.97	0.91	0.94	75.4	2.8
4-正壬基酚	0.00	0.92	0.94	0.93	0.91	0.93	0.93	0.92	73.9	1.1
紫外检测器										
加标 0.5 µg/L										
组分名称	测定结果 µg/L							平均值 $\bar{x}_i$ (µg/L)	平均回收率 (%)	相对标准偏差 RSDi (%)
	水样	1	2	3	4	5	6			
双酚 A	0.00	0.37	0.44	0.45	0.37	0.43	0.43	0.42	83.1	8.0
4-特丁基酚	0.00	0.44	0.40	0.42	0.39	0.40	0.38	0.41	81.1	5.6
4-正丁基酚	0.00	0.38	0.38	0.39	0.38	0.38	0.37	0.38	76.1	2.1
4-正戊基酚	0.00	0.37	0.40	0.44	0.37	0.40	0.37	0.39	78.3	7.3
4-正己基酚	0.00	0.38	0.42	0.42	0.42	0.39	0.40	0.41	81.3	4.3
4-特辛基酚	0.00	0.42	0.41	0.42	0.40	0.43	0.42	0.42	83.2	1.9
4-正庚基酚	0.00	0.36	0.36	0.37	0.35	0.34	0.35	0.35	70.7	3.2
壬基酚	0.00	0.39	0.40	0.41	0.43	0.41	0.44	0.41	83.0	4.6
4-正辛基酚	0.00	0.39	0.42	0.42	0.39	0.39	0.39	0.40	80.1	4.0
4-正壬基酚	0.00	0.39	0.40	0.41	0.39	0.36	0.39	0.39	78.0	4.6
加标 2.5 µg/L										
组分名称	测定结果 µg/L							平均值 $\bar{x}_i$ (µg/L)	平均回收率 (%)	相对标准偏差 RSDi (%)
	水样	1	2	3	4	5	6			
双酚 A	0.00	1.91	2.01	1.97	1.98	2.02	1.98	1.98	79.0	1.9
4-特丁基酚	0.00	1.94	2.02	1.98	1.98	2.01	1.99	1.98	79.4	1.5
4-正丁基酚	0.00	1.92	2.00	1.97	1.97	2.00	1.97	1.97	78.8	1.5
4-正戊基酚	0.00	1.83	1.92	1.88	1.88	1.91	1.89	1.88	75.3	1.7
4-正己基酚	0.00	1.90	2.02	1.93	2.00	2.01	2.00	1.97	78.9	2.4
4-特辛基酚	0.00	1.98	2.06	2.02	2.02	2.05	2.04	2.03	81.1	1.5
4-正庚基酚	0.00	1.86	1.95	2.00	1.91	2.03	2.00	1.96	78.2	3.2
壬基酚	0.00	1.69	1.85	1.93	1.82	1.98	2.05	1.88	75.3	6.7
4-正辛基酚	0.00	1.95	2.03	1.98	1.98	2.03	2.01	1.99	79.8	1.6

4-正壬基酚	0.00	1.93	2.01	1.98	1.97	2.02	1.99	1.98	79.3	1.6
加标 5 µg/L										
组分名称	测定结果 µg/L							平均值 $\bar{x}_i$ (µg/L)	平均回收率 (%)	相对标准偏差 RSDi (%)
	水样	1	2	3	4	5	6			
双酚 A	0.00	4.07	4.14	4.08	4.04	4.01	3.99	4.05	81.1	1.3
4-特丁基酚	0.00	4.19	4.23	4.22	4.16	4.13	4.11	4.17	83.4	1.2
4-正丁基酚	0.00	4.18	4.22	4.21	4.16	4.13	4.11	4.17	83.4	1.0
4-正戊基酚	0.00	3.98	4.02	4.01	3.96	4.01	3.91	3.98	79.6	1.0
4-正己基酚	0.00	4.16	4.21	4.20	4.15	4.12	4.08	4.15	83.0	1.1
4-特辛基酚	0.00	4.23	4.27	4.27	4.20	4.19	4.15	4.22	84.4	1.1
4-正庚基酚	0.00	4.21	4.25	4.25	4.20	4.18	4.14	4.20	84.0	1.0
壬基酚	0.00	4.25	4.01	4.08	3.99	4.14	3.93	4.07	81.3	2.8
4-正辛基酚	0.00	4.24	4.24	4.24	4.15	4.14	4.11	4.18	83.7	1.4
4-正壬基酚	0.00	4.17	4.22	4.21	4.16	4.13	4.10	4.16	83.3	1.1
污水水样										
荧光检测器										
加标量 0.1 µg/L										
组分名称	测定结果 µg/L							平均值 $\bar{x}_i$ (µg/L)	平均回收率 (%)	相对标准偏差 RSDi (%)
	水样	1	2	3	4	5	6			
双酚 A	0.00	0.102	0.102	0.093	0.094	0.099	0.105	0.099	98.8	4.9
4-特丁基酚	0.00	0.057	0.062	0.062	0.064	0.064	0.061	0.061	61.4	4.4
4-正丁基酚	0.00	0.068	0.065	0.056	0.064	0.062	0.062	0.063	62.7	6.3
4-正戊基酚	0.00	0.093	0.096	0.100	0.069	0.066	0.093	0.086	85.9	17
4-正己基酚	0.00	0.082	0.069	0.073	0.069	0.072	0.057	0.070	70.0	12
4-特辛基酚	0.00	0.077	0.076	0.048	0.062	0.048	0.059	0.062	61.6	21
4-正庚基酚	0.00	0.096	0.100	0.062	0.096	0.095	0.082	0.088	88.2	16
壬基酚	0.00	0.178	0.174	0.164	0.219	0.198	0.178	0.185	74.0	11
4-正辛基酚	0.00	0.069	0.060	0.077	0.055	0.065	0.088	0.069	68.8	18
4-正壬基酚	0.00	0.063	0.058	0.086	0.094	0.090	0.094	0.081	80.6	20
加标量 0.5 µg/L										
组分名称	测定结果 µg/L							平均值 $\bar{x}_i$	平均回收率	相对标准偏差

	水样	1	2	3	4	5	6	( $\mu\text{g/L}$ )	(%)	RSDi (%)
双酚 A	0.00	0.38	0.32	0.36	0.32	0.31	0.33	0.34	67.5	8.8
4-特丁基酚	0.00	0.32	0.33	0.34	0.32	0.32	0.32	0.32	64.9	2.4
4-正丁基酚	0.00	0.33	0.33	0.33	0.34	0.32	0.33	0.33	66.2	1.7
4-正戊基酚	0.00	0.32	0.32	0.34	0.35	0.31	0.34	0.33	65.7	4.4
4-正己基酚	0.00	0.35	0.35	0.35	0.32	0.33	0.34	0.34	67.7	3.6
4-特辛基酚	0.00	0.34	0.33	0.35	0.35	0.33	0.36	0.34	68.3	3.8
4-正庚基酚	0.00	0.34	0.37	0.34	0.32	0.33	0.33	0.34	67.2	4.7
壬基酚	0.00	0.30	0.35	0.38	0.36	0.34	0.35	0.35	69.4	7.2
4-正辛基酚	0.00	0.33	0.32	0.32	0.35	0.31	0.36	0.33	65.8	5.4
4-正壬基酚	0.00	0.37	0.33	0.34	0.34	0.30	0.33	0.34	67.1	7.2
加标量 1.25 $\mu\text{g/L}$										
组分名称	测定结果 $\mu\text{g/L}$							平均值 $\bar{x}_i$ ( $\mu\text{g/L}$ )	平均回收率 (%)	相对标准偏差 RSDi (%)
	水样	1	2	3	4	5	6			
双酚 A	0.00	0.77	0.79	0.75	0.81	0.77	0.76	0.77	61.9	3.0
4-特丁基酚	0.00	0.82	0.77	0.79	0.80	0.77	0.79	0.79	62.9	2.5
4-正丁基酚	0.00	0.82	0.78	0.78	0.79	0.78	0.80	0.79	63.1	1.9
4-正戊基酚	0.00	0.77	0.74	0.75	0.79	0.76	0.76	0.76	60.7	2.2
4-正己基酚	0.00	0.82	0.78	0.79	0.82	0.80	0.81	0.80	63.9	2.2
4-特辛基酚	0.00	0.79	0.74	0.78	0.80	0.80	0.78	0.78	62.5	3.1
4-正庚基酚	0.00	0.83	0.77	0.76	0.85	0.80	0.78	0.79	63.5	4.7
壬基酚	0.00	0.95	0.83	0.92	1.04	0.98	0.86	0.93	74.1	8.4
4-正辛基酚	0.00	0.80	0.75	0.78	0.79	0.79	0.81	0.78	62.7	2.4
4-正壬基酚	0.00	0.80	0.77	0.80	0.81	0.79	0.79	0.79	63.3	1.5
紫外检测器										
加标 0.5 $\mu\text{g/L}$										
组分名称	测定结果 $\mu\text{g/L}$							平均值 $\bar{x}_i$ ( $\mu\text{g/L}$ )	平均回收率 (%)	相对标准偏差 RSDi (%)
	水样	1	2	3	4	5	6			
双酚 A	0.00	0.39	0.32	0.39	0.38	0.33	0.41	0.37	74.3	9.8
4-特丁基酚	0.00	0.35	0.34	0.36	0.34	0.34	0.34	0.34	68.8	2.1

4-正丁基酚	0.00	0.34	0.33	0.35	0.33	0.33	0.33	0.33	66.9	2.5
4-正戊基酚	0.00	0.34	0.33	0.35	0.34	0.33	0.36	0.34	68.6	3.5
4-正己基酚	0.00	0.33	0.33	0.35	0.36	0.33	0.35	0.34	68.2	3.4
4-特辛基酚	0.00	0.38	0.37	0.38	0.36	0.37	0.36	0.37	73.7	2.8
4-正庚基酚	0.00	0.31	0.31	0.31	0.30	0.30	0.31	0.31	61.6	1.3
壬基酚	0.00	0.35	0.36	0.36	0.43	0.38	0.36	0.37	74.5	7.4
4-正辛基酚	0.00	0.35	0.35	0.39	0.41	0.34	0.38	0.37	74.0	6.8
4-正壬基酚	0.00	0.35	0.34	0.35	0.34	0.34	0.33	0.34	68.4	2.3
加标 2.5 µg/L										
组分名称	测定结果 µg/L							平均值 $\bar{x}_i$ (µg/L)	平均回收率 (%)	相对标准偏差 RSDi (%)
	水样	1	2	3	4	5	6			
双酚 A	0.00	1.73	1.71	1.70	1.69	1.69	1.68	1.70	67.9	1.2
4-特丁基酚	0.00	1.70	1.67	1.66	1.67	1.67	1.65	1.67	66.7	0.9
4-正丁基酚	0.00	1.67	1.65	1.65	1.65	1.65	1.65	1.65	66.1	0.5
4-正戊基酚	0.00	1.65	1.62	1.61	1.61	1.61	1.60	1.61	64.6	1.0
4-正己基酚	0.00	1.69	1.64	1.64	1.63	1.63	1.67	1.65	65.9	1.5
4-特辛基酚	0.00	1.75	1.72	1.71	1.71	1.70	1.70	1.71	68.5	1.1
4-正庚基酚	0.00	1.65	1.62	1.61	1.61	1.61	1.61	1.62	64.7	1.0
壬基酚	0.00	1.69	1.75	1.85	2.05	2.00	1.80	1.85	74.1	7.6
4-正辛基酚	0.00	1.72	1.69	1.69	1.68	1.68	1.69	1.69	67.5	0.9
4-正壬基酚	0.00	1.70	1.67	1.66	1.66	1.67	1.66	1.67	66.7	1.0
加标 5 µg/L										
组分名称	测定结果 µg/L							平均值 $\bar{x}_i$ (µg/L)	平均回收率 (%)	相对标准偏差 RSDi (%)
	水样	1	2	3	4	5	6			
双酚 A	0.00	3.52	3.44	3.41	3.51	3.63	3.59	3.51	70.3	2.4
4-特丁基酚	0.00	3.56	3.48	3.44	3.56	3.63	3.57	3.54	70.7	1.9
4-正丁基酚	0.00	3.54	3.44	3.43	3.52	3.63	3.58	3.52	70.4	2.2
4-正戊基酚	0.00	3.43	3.34	3.33	3.43	3.52	3.46	3.42	68.3	2.1
4-正己基酚	0.00	3.49	3.50	3.47	3.46	3.59	3.54	3.51	70.1	1.4
4-特辛基酚	0.00	3.60	3.51	3.49	3.57	3.67	3.62	3.57	71.5	2.0

4-正庚基酚	0.00	3.58	3.49	3.36	3.46	3.56	3.50	3.49	69.8	2.2
壬基酚	0.00	3.70	3.84	3.63	3.58	3.62	3.98	3.72	74.5	4.1
4-正辛基酚	0.00	3.56	3.46	3.45	3.54	3.64	3.58	3.54	70.7	2.1
4-正壬基酚	0.00	3.54	3.44	3.43	3.52	3.63	3.56	3.52	70.4	2.2



表 1-18 准确度测试数据

验证单位：乌鲁木齐市环境监测中心站

测试日期：2018.4.12-2018.5.8

空白水样										
荧光检测器										
加标量 0.1 µg/L										
组分名称	测定结果 µg/L							平均值 $\bar{x}_i$ (µg/L)	平均回收率 (%)	相对标准偏差 RSDi (%)
	水样	1	2	3	4	5	6			
双酚 A	0.00	0.101	0.069	0.110	0.099	0.107	0.099	0.097	97.3	15
4-特丁基酚	0.00	0.096	0.097	0.090	0.112	0.080	0.090	0.094	93.8	11
4-正丁基酚	0.00	0.082	0.087	0.087	0.097	0.088	0.075	0.086	85.8	8.4
4-正戊基酚	0.00	0.091	0.080	0.102	0.090	0.074	0.082	0.086	86.2	11
4-正己基酚	0.00	0.103	0.105	0.112	0.111	0.108	0.107	0.107	107	3.2
4-特辛基酚	0.00	0.069	0.074	0.076	0.067	0.082	0.082	0.075	74.8	8.1
4-正庚基酚	0.00	0.063	0.073	0.093	0.079	0.080	0.060	0.074	74.4	16
壬基酚	0.00	0.195	0.188	0.161	0.205	0.179	0.155	0.180	72.1	11
4-正辛基酚	0.00	0.104	0.095	0.094	0.088	0.093	0.116	0.098	98.2	10
4-正壬基酚	0.00	0.101	0.092	0.077	0.084	0.095	0.081	0.088	88.0	11
加标量 0.5 µg/L										
组分名称	测定结果 µg/L							平均值 $\bar{x}_i$ (µg/L)	平均回收率 (%)	相对标准偏差 RSDi (%)
	水样	1	2	3	4	5	6			
双酚 A	0.00	0.39	0.41	0.40	0.44	0.44	0.42	0.42	83.4	5.6
4-特丁基酚	0.00	0.43	0.40	0.42	0.45	0.42	0.42	0.42	84.5	3.8
4-正丁基酚	0.00	0.45	0.42	0.42	0.43	0.42	0.40	0.42	84.5	3.6
4-正戊基酚	0.00	0.45	0.41	0.41	0.43	0.44	0.39	0.42	84.2	5.1
4-正己基酚	0.00	0.44	0.42	0.47	0.44	0.42	0.43	0.43	87.0	4.3
4-特辛基酚	0.00	0.43	0.38	0.41	0.44	0.43	0.41	0.42	83.3	5.7
4-正庚基酚	0.00	0.40	0.35	0.37	0.40	0.37	0.38	0.38	75.2	5.5
壬基酚	0.00	0.40	0.36	0.36	0.40	0.41	0.41	0.39	77.9	5.9
4-正辛基酚	0.00	0.51	0.43	0.55	0.45	0.50	0.43	0.48	95.2	10
4-正壬基酚	0.00	0.43	0.44	0.47	0.43	0.45	0.41	0.44	87.1	4.4

加标量 1.25 µg/L										
组分名称	测定结果 µg/L							平均值 $\bar{x}_i$ (µg/L)	平均回收率 (%)	相对标准偏差 RSDi (%)
	水样	1	2	3	4	5	6			
双酚 A	0.00	0.99	0.95	0.99	0.92	0.95	0.97	0.96	76.9	2.8
4-特丁基酚	0.00	1.03	0.98	1.01	0.99	0.96	0.97	0.99	79.1	2.8
4-正丁基酚	0.00	1.02	0.99	1.01	0.96	0.97	0.97	0.99	78.9	2.4
4-正戊基酚	0.00	1.03	0.97	0.99	1.00	1.00	0.97	0.99	79.3	2.4
4-正己基酚	0.00	1.04	0.95	1.01	1.01	0.93	0.97	0.98	78.7	4.3
4-特辛基酚	0.00	1.03	0.97	1.01	0.95	0.94	0.96	0.97	77.9	3.7
4-正庚基酚	0.00	1.00	0.93	0.98	0.88	0.94	0.94	0.94	75.5	4.4
壬基酚	0.00	1.04	1.10	1.08	1.06	1.02	1.14	1.07	85.6	4.1
4-正辛基酚	0.00	1.06	0.97	1.00	1.03	0.94	0.95	0.99	79.1	4.6
4-正壬基酚	0.00	1.04	0.95	1.04	0.99	0.97	0.98	0.99	79.3	3.9
紫外检测器										
加标 0.5 µg/L										
组分名称	测定结果 µg/L							平均值 $\bar{x}_i$ (µg/L)	平均回收率 (%)	相对标准偏差 RSDi (%)
	水样	1	2	3	4	5	6			
双酚 A	0.00	0.41	0.37	0.39	0.41	0.39	0.39	0.39	78.6	3.7
4-特丁基酚	0.00	0.50	0.41	0.44	0.45	0.45	0.43	0.45	89.3	6.8
4-正丁基酚	0.00	0.41	0.38	0.41	0.42	0.41	0.41	0.41	81.2	3.7
4-正戊基酚	0.00	0.42	0.39	0.40	0.44	0.41	0.38	0.41	81.2	5.5
4-正己基酚	0.00	0.39	0.36	0.45	0.40	0.44	0.43	0.41	82.2	7.9
4-特辛基酚	0.00	0.45	0.46	0.48	0.45	0.46	0.45	0.46	91.8	2.5
4-正庚基酚	0.00	0.36	0.29	0.29	0.37	0.29	0.34	0.32	64.3	12
壬基酚	0.00	0.35	0.36	0.39	0.38	0.35	0.40	0.37	74.1	6.1
4-正辛基酚	0.00	0.57	0.45	0.69	0.55	0.39	0.45	0.52	103	21
4-正壬基酚	0.00	0.44	0.41	0.46	0.44	0.43	0.42	0.43	86.4	3.6
加标 2.5 µg/L										
组分名称	测定结果 µg/L							平均值	平均回收率	相对标准偏差

	水样	1	2	3	4	5	6	$\bar{x}_i$ ( $\mu\text{g/L}$ )	(%)	RSDi (%)
双酚 A	0.00	2.06	2.02	2.03	2.09	1.97	1.93	2.01	80.6	3.0
4-特丁基酚	0.00	2.05	2.11	2.05	2.11	1.97	1.94	2.04	81.4	3.4
4-正丁基酚	0.00	2.04	2.02	2.03	2.08	1.96	1.92	2.01	80.3	2.9
4-正戊基酚	0.00	1.98	1.97	1.98	2.04	1.86	1.87	1.95	77.9	3.6
4-正己基酚	0.00	2.08	2.02	2.06	2.11	2.00	1.97	2.04	81.6	2.6
4-特辛基酚	0.00	2.09	2.07	2.08	2.14	2.01	1.97	2.06	82.3	2.9
4-正庚基酚	0.00	1.94	1.94	1.95	2.00	1.81	1.82	1.91	76.4	4.0
壬基酚	0.00	2.10	2.04	1.99	2.14	1.98	2.08	2.05	82.1	3.0
4-正辛基酚	0.00	2.07	2.02	2.04	2.09	2.08	1.94	2.04	81.5	2.7
4-正壬基酚	0.00	2.05	2.03	2.04	2.09	1.97	1.92	2.01	80.5	3.1
加标 5 $\mu\text{g/L}$										
组分名称	测定结果 $\mu\text{g/L}$							$\bar{x}_i$ ( $\mu\text{g/L}$ )	平均回收率 (%)	相对标准偏差 RSDi (%)
	水样	1	2	3	4	5	6			
双酚 A	0.00	4.25	3.93	4.41	4.25	4.05	4.23	4.19	83.7	4.0
4-特丁基酚	0.00	4.37	4.04	4.53	4.41	4.17	4.49	4.33	86.7	4.4
4-正丁基酚	0.00	4.36	4.02	4.51	4.37	4.14	4.35	4.29	85.8	4.1
4-正戊基酚	0.00	4.26	3.84	4.32	4.18	3.97	4.17	4.12	82.4	4.4
4-正己基酚	0.00	4.35	4.10	4.52	4.37	4.13	4.34	4.30	86.0	3.7
4-特辛基酚	0.00	4.40	4.08	4.54	4.42	4.19	4.39	4.33	86.7	3.9
4-正庚基酚	0.00	4.25	3.73	4.39	4.15	3.89	4.13	4.09	81.7	5.9
壬基酚	0.00	4.30	4.40	4.31	4.15	4.23	4.35	4.29	85.7	2.1
4-正辛基酚	0.00	4.30	4.13	4.47	4.37	4.28	4.39	4.32	86.4	2.7
4-正壬基酚	0.00	4.36	4.05	4.51	4.38	4.03	4.35	4.28	85.6	4.5
地表水样										
荧光检测器										
加标量 0.1 $\mu\text{g/L}$										
组分名称	测定结果 $\mu\text{g/L}$							平均值 $\bar{x}_i$ ( $\mu\text{g/L}$ )	平均回收率 (%)	相对标准偏差 RSDi (%)
	水样	1	2	3	4	5	6			

双酚 A	0.00	0.058	0.069	0.073	0.059	0.058	0.075	0.065	65.1	13
4-特丁基酚	0.00	0.090	0.075	0.072	0.073	0.070	0.079	0.076	76.3	9.3
4-正丁基酚	0.00	0.069	0.061	0.072	0.073	0.083	0.077	0.072	72.3	10
4-正戊基酚	0.00	0.079	0.080	0.070	0.068	0.084	0.063	0.074	73.7	11
4-正己基酚	0.00	0.090	0.094	0.084	0.077	0.102	0.092	0.090	89.8	9.6
4-特辛基酚	0.00	0.063	0.083	0.081	0.069	0.067	0.054	0.069	69.2	16
4-正庚基酚	0.00	0.063	0.062	0.077	0.067	0.075	0.066	0.068	68.0	9.6
壬基酚	0.00	0.169	0.160	0.213	0.159	0.184	0.186	0.178	71.3	12
4-正辛基酚	0.00	0.068	0.089	0.079	0.075	0.084	0.086	0.080	79.9	9.5
4-正壬基酚	0.00	0.075	0.063	0.076	0.077	0.083	0.082	0.076	75.8	9.4

加标量 0.5 µg/L

组分名称	测定结果 µg/L							平均值 $\bar{x}_i$ (µg/L)	平均回收率 (%)	相对标准偏差 RSDi (%)
	水样	1	2	3	4	5	6			
双酚 A	0.00	0.36	0.37	0.38	0.37	0.37	0.37	0.37	74.0	1.6
4-特丁基酚	0.00	0.39	0.39	0.41	0.39	0.39	0.38	0.39	78.6	3.1
4-正丁基酚	0.00	0.39	0.37	0.43	0.38	0.36	0.39	0.39	77.6	6.1
4-正戊基酚	0.00	0.40	0.41	0.40	0.41	0.41	0.39	0.40	80.9	1.7
4-正己基酚	0.00	0.40	0.42	0.41	0.40	0.40	0.40	0.41	81.1	1.8
4-特辛基酚	0.00	0.39	0.41	0.40	0.39	0.39	0.39	0.39	78.9	2.0
4-正庚基酚	0.00	0.36	0.39	0.41	0.39	0.39	0.37	0.39	77.1	4.1
壬基酚	0.00	0.40	0.36	0.40	0.38	0.36	0.39	0.38	76.0	5.0
4-正辛基酚	0.00	0.40	0.37	0.39	0.39	0.40	0.37	0.39	77.7	3.0
4-正壬基酚	0.00	0.41	0.41	0.40	0.39	0.39	0.39	0.40	79.7	2.9

加标量 1.25 µg/L

组分名称	测定结果 µg/L							平均值 $\bar{x}_i$ (µg/L)	平均回收率 (%)	相对标准偏差 RSDi (%)
	水样	1	2	3	4	5	6			
双酚 A	0.00	0.95	0.97	0.96	0.93	0.92	0.94	0.94	75.5	2.0
4-特丁基酚	0.00	0.94	0.96	0.95	0.97	0.94	0.95	0.95	75.9	1.2
4-正丁基酚	0.00	0.94	0.96	0.94	0.97	0.96	0.94	0.95	75.8	1.5
4-正戊基酚	0.00	0.92	0.97	0.97	0.92	0.93	0.89	0.93	74.4	3.3

4-正己基酚	0.00	0.91	0.95	0.94	0.96	0.94	0.94	0.94	74.8	1.8
4-特辛基酚	0.00	0.91	0.98	0.92	0.93	0.93	0.92	0.93	74.3	2.8
4-正庚基酚	0.00	0.93	0.95	0.92	0.94	0.95	0.90	0.93	74.4	2.0
壬基酚	0.00	1.06	1.00	1.00	1.04	0.95	0.79	0.97	77.7	10
4-正辛基酚	0.00	0.92	0.97	0.94	0.94	0.96	0.94	0.94	75.3	1.7
4-正壬基酚	0.00	0.92	0.95	0.94	0.91	0.95	0.93	0.93	74.5	1.7

紫外检测器

加标 0.5 µg/L

组分名称	测定结果 µg/L							平均值 $\bar{x}_i$ (µg/L)	平均回收率 (%)	相对标准偏差 RSDi (%)
	水样	1	2	3	4	5	6			
双酚 A	0.00	0.37	0.44	0.44	0.37	0.43	0.43	0.41	82.7	8.0
4-特丁基酚	0.00	0.44	0.40	0.42	0.39	0.40	0.38	0.40	81.0	5.6
4-正丁基酚	0.00	0.38	0.38	0.39	0.38	0.38	0.37	0.38	75.9	2.1
4-正戊基酚	0.00	0.42	0.40	0.44	0.37	0.40	0.37	0.40	80.2	7.0
4-正己基酚	0.00	0.38	0.42	0.42	0.42	0.39	0.40	0.41	81.2	4.2
4-特辛基酚	0.00	0.41	0.41	0.42	0.40	0.42	0.41	0.41	82.6	1.9
4-正庚基酚	0.00	0.35	0.35	0.37	0.35	0.34	0.34	0.35	70.1	3.2
壬基酚	0.00	0.39	0.37	0.35	0.40	0.37	0.39	0.38	75.9	4.3
4-正辛基酚	0.00	0.39	0.42	0.41	0.38	0.39	0.38	0.39	78.7	4.0
4-正壬基酚	0.00	0.39	0.40	0.41	0.39	0.41	0.39	0.40	79.4	2.4

加标 2.5 µg/L

组分名称	测定结果 µg/L							平均值 $\bar{x}_i$ (µg/L)	平均回收率 (%)	相对标准偏差 RSDi (%)
	水样	1	2	3	4	5	6			
双酚 A	0.00	1.90	1.99	1.96	1.97	2.01	1.97	1.97	78.6	1.8
4-特丁基酚	0.00	1.93	2.02	1.97	1.98	2.01	1.99	1.98	79.2	1.5
4-正丁基酚	0.00	1.92	2.00	1.96	1.97	2.00	1.97	1.97	78.6	1.5
4-正戊基酚	0.00	1.83	1.93	1.89	1.93	1.92	1.89	1.90	75.8	2.0
4-正己基酚	0.00	1.90	2.01	1.93	2.00	2.00	2.00	1.97	78.9	2.3
4-特辛基酚	0.00	1.96	2.05	2.01	2.01	2.04	2.03	2.01	80.5	1.5
4-正庚基酚	0.00	1.84	1.93	1.98	1.95	2.01	1.99	1.95	77.9	3.1

壬基酚	0.00	1.80	1.90	1.96	1.91	2.13	2.10	1.96	78.5	6.5
4-正辛基酚	0.00	1.91	2.00	1.95	1.95	1.99	1.97	1.96	78.3	1.6
4-正壬基酚	0.00	1.92	2.00	1.97	1.97	2.02	1.99	1.98	79.0	1.7
加标 5 µg/L										
组分名称	测定结果 µg/L							平均值 $\bar{x}_i$ (µg/L)	平均回收率 (%)	相对标准偏差 RSDi (%)
	水样	1	2	3	4	5	6			
双酚 A	0.00	4.05	4.12	4.06	4.03	3.99	3.97	4.03	80.7	1.3
4-特丁基酚	0.00	4.19	4.23	4.22	4.15	4.12	4.10	4.17	83.3	1.2
4-正丁基酚	0.00	4.17	4.21	4.20	4.15	4.12	4.10	4.16	83.2	1.0
4-正戊基酚	0.00	3.99	4.03	4.02	3.97	4.02	3.39	3.90	78.0	6.4
4-正己基酚	0.00	4.15	4.20	4.20	4.15	4.12	4.08	4.15	83.0	1.1
4-特辛基酚	0.00	4.20	4.24	4.24	4.17	4.16	4.41	4.24	84.7	2.2
4-正庚基酚	0.00	4.17	4.21	4.21	4.16	4.14	4.10	4.16	83.3	1.0
壬基酚	0.00	4.30	4.09	4.16	4.25	4.34	4.14	4.21	84.2	2.3
4-正辛基酚	0.00	4.16	4.16	4.17	4.08	4.07	4.04	4.11	82.2	1.4
4-正壬基酚	0.00	4.16	4.20	4.20	4.14	4.12	4.08	4.15	83.0	1.1
污水水样										
荧光检测器										
加标量 0.1 µg/L										
组分名称	测定结果 µg/L							平均值 $\bar{x}_i$ (µg/L)	平均回收率 (%)	相对标准偏差 RSDi (%)
	水样	1	2	3	4	5	6			
双酚 A	0.00	0.099	0.093	0.089	0.052	0.088	0.098	0.086	86.2	20
4-特丁基酚	0.00	0.057	0.081	0.079	0.077	0.060	0.064	0.070	69.6	15
4-正丁基酚	0.00	0.068	0.072	0.060	0.055	0.063	0.066	0.064	63.7	9.8
4-正戊基酚	0.00	0.059	0.065	0.050	0.068	0.082	0.055	0.063	63.1	18
4-正己基酚	0.00	0.093	0.088	0.073	0.095	0.081	0.090	0.086	86.4	9.7
4-特辛基酚	0.00	0.078	0.075	0.058	0.062	0.048	0.060	0.063	63.3	18
4-正庚基酚	0.00	0.095	0.061	0.078	0.067	0.095	0.094	0.082	81.6	19
壬基酚	0.00	0.164	0.160	0.154	0.158	0.175	0.180	0.165	66.0	6.1
4-正辛基酚	0.00	0.092	0.075	0.102	0.079	0.067	0.077	0.082	81.9	16

4-正壬基酚	0.00	0.064	0.062	0.052	0.066	0.085	0.082	0.068	68.3	19
加标量 0.5 µg/L										
组分名称	测定结果 µg/L							平均值 $\bar{x}_i$ (µg/L)	平均回收率 (%)	相对标准偏差 RSDi (%)
	水样	1	2	3	4	5	6			
双酚 A	0.00	0.35	0.32	0.36	0.32	0.33	0.33	0.33	66.9	5.1
4-特丁基酚	0.00	0.33	0.33	0.34	0.34	0.32	0.32	0.33	66.2	2.3
4-正丁基酚	0.00	0.34	0.33	0.34	0.34	0.33	0.33	0.33	66.9	1.6
4-正戊基酚	0.00	0.33	0.33	0.19	0.35	0.32	0.34	0.31	62.0	20
4-正己基酚	0.00	0.35	0.35	0.35	0.33	0.36	0.34	0.34	68.8	2.8
4-特辛基酚	0.00	0.34	0.33	0.36	0.35	0.33	0.36	0.34	68.6	4.4
4-正庚基酚	0.00	0.33	0.36	0.34	0.32	0.35	0.33	0.34	67.8	4.9
壬基酚	0.00	0.34	0.35	0.37	0.39	0.38	0.39	0.37	74.1	4.7
4-正辛基酚	0.00	0.33	0.34	0.32	0.34	0.33	0.35	0.33	66.9	2.3
4-正壬基酚	0.00	0.38	0.33	0.35	0.34	0.33	0.33	0.34	68.3	5.5
加标量 1.25 µg/L										
组分名称	测定结果 µg/L							平均值 $\bar{x}_i$ (µg/L)	平均回收率 (%)	相对标准偏差 RSDi (%)
	水样	1	2	3	4	5	6			
双酚 A	0.00	0.80	0.77	0.74	0.78	0.76	0.78	0.77	61.7	2.6
4-特丁基酚	0.00	0.82	0.77	0.79	0.81	0.77	0.80	0.79	63.3	2.5
4-正丁基酚	0.00	0.82	0.78	0.79	0.79	0.78	0.80	0.79	63.3	1.7
4-正戊基酚	0.00	0.79	0.78	0.77	0.79	0.76	0.76	0.77	61.9	1.8
4-正己基酚	0.00	0.82	0.77	0.80	0.82	0.82	0.81	0.80	64.2	2.2
4-特辛基酚	0.00	0.79	0.73	0.78	0.80	0.80	0.78	0.78	62.1	3.1
4-正庚基酚	0.00	0.82	0.79	0.78	0.85	0.79	0.79	0.80	64.0	3.4
壬基酚	0.00	0.96	0.93	0.98	0.90	1.04	0.99	0.96	77.1	5.3
4-正辛基酚	0.00	0.79	0.75	0.77	0.79	0.77	0.82	0.78	62.3	3.0
4-正壬基酚	0.00	0.81	0.77	0.80	0.81	0.80	0.79	0.79	63.5	1.7
紫外检测器										
加标 0.5 µg/L										
组分名称	测定结果 µg/L							平均值 $\bar{x}_i$	平均回收率	相对标准偏差

	水样	1	2	3	4	5	6	( $\mu\text{g/L}$ )	(%)	RSDi (%)
双酚 A	0.00	0.38	0.32	0.39	0.38	0.33	0.41	0.37	73.9	9.8
4-特丁基酚	0.00	0.35	0.34	0.36	0.34	0.34	0.34	0.34	68.7	2.2
4-正丁基酚	0.00	0.33	0.33	0.35	0.33	0.33	0.33	0.33	66.8	2.5
4-正戊基酚	0.00	0.34	0.33	0.35	0.34	0.34	0.37	0.34	68.8	3.4
4-正己基酚	0.00	0.33	0.33	0.35	0.36	0.33	0.35	0.34	68.1	3.4
4-特辛基酚	0.00	0.38	0.36	0.37	0.35	0.36	0.36	0.37	73.2	2.7
4-正庚基酚	0.00	0.31	0.31	0.31	0.30	0.30	0.31	0.31	61.1	1.4
壬基酚	0.00	0.35	0.34	0.36	0.39	0.36	0.39	0.36	73.0	5.9
4-正辛基酚	0.00	0.35	0.35	0.38	0.40	0.34	0.37	0.36	72.7	6.7
4-正壬基酚	0.00	0.35	0.34	0.35	0.34	0.34	0.33	0.34	68.2	2.4
加标 2.5 $\mu\text{g/L}$										
组分名称	测定结果 $\mu\text{g/L}$							平均值 $\bar{x}_i$ ( $\mu\text{g/L}$ )	平均回收率 (%)	相对标准偏差 RSDi (%)
	水样	1	2	3	4	5	6			
双酚 A	0.00	1.72	1.70	1.69	1.69	1.68	1.67	1.69	67.6	1.1
4-特丁基酚	0.00	1.70	1.67	1.66	1.67	1.67	1.65	1.67	66.6	1.0
4-正丁基酚	0.00	1.67	1.65	1.65	1.65	1.65	1.65	1.65	66.0	0.6
4-正戊基酚	0.00	1.65	1.62	1.62	1.62	1.61	1.61	1.62	64.8	1.0
4-正己基酚	0.00	1.69	1.64	1.64	1.63	1.63	1.67	1.65	65.9	1.5
4-特辛基酚	0.00	1.74	1.71	1.70	1.70	1.69	1.69	1.70	68.1	1.2
4-正庚基酚	0.00	1.64	1.61	1.60	1.60	1.60	1.59	1.60	64.1	1.0
壬基酚	0.00	1.65	1.60	1.53	1.67	1.59	1.64	1.61	64.5	3.3
4-正辛基酚	0.00	1.69	1.66	1.66	1.65	1.65	1.66	1.66	66.3	0.8
4-正壬基酚	0.00	1.70	1.67	1.66	1.65	1.66	1.65	1.66	66.5	1.1
加标 5 $\mu\text{g/L}$										
组分名称	测定结果 $\mu\text{g/L}$							平均值 $\bar{x}_i$ ( $\mu\text{g/L}$ )	平均回收率 (%)	相对标准偏差 RSDi (%)
	水样	1	2	3	4	5	6			
双酚 A	0.00	3.50	3.43	3.39	3.49	3.61	3.57	3.50	70.0	2.4
4-特丁基酚	0.00	3.55	3.47	3.44	3.56	3.62	3.56	3.53	70.6	1.9
4-正丁基酚	0.00	3.53	3.43	3.42	3.51	3.62	3.57	3.51	70.2	2.2



4-正戊基酚	0.00	3.44	3.35	3.33	3.44	3.53	3.47	3.42	68.5	2.1
4-正己基酚	0.00	3.48	3.49	3.46	3.46	3.59	3.54	3.50	70.0	1.4
4-特辛基酚	0.00	3.57	3.48	3.46	3.55	3.65	3.60	3.55	71.0	2.0
4-正庚基酚	0.00	3.55	3.45	3.33	3.43	3.53	3.47	3.46	69.2	2.2
壬基酚	0.00	3.48	3.36	3.54	3.46	3.64	3.43	3.48	69.7	2.8
4-正辛基酚	0.00	3.50	3.40	3.39	3.47	3.58	3.52	3.47	69.5	2.1
4-正壬基酚	0.00	3.53	3.42	3.41	3.51	3.62	3.55	3.51	70.1	2.3

表 1-19 准确度测试数据

验证单位: 天津市生态环境监测中心

测试日期: 2018.4.16-2018.5.8

空白水样										
荧光检测器										
加标量 0.1 µg/L										
组分名称	测定结果 µg/L							平均值 $\bar{x}_i$ (µg/L)	平均回收率 (%)	相对标准偏差 RSDi (%)
	水样	1	2	3	4	5	6			
双酚 A	0.00	0.075	0.088	0.078	0.091	0.075	0.091	0.083	82.7	9.7
4-特丁基酚	0.00	0.076	0.072	0.073	0.060	0.075	0.060	0.069	69.1	10
4-正丁基酚	0.00	0.088	0.081	0.085	0.071	0.086	0.071	0.080	80.2	9.5
4-正戊基酚	0.00	0.077	0.075	0.066	0.064	0.091	0.075	0.074	74.4	13
4-正己基酚	0.00	0.068	0.075	0.080	0.076	0.093	0.070	0.077	76.8	12
4-特辛基酚	0.00	0.063	0.058	0.073	0.091	0.078	0.089	0.075	75.2	18
4-正庚基酚	0.00	0.068	0.075	0.082	0.089	0.071	0.066	0.075	74.8	12
壬基酚	0.00	0.203	0.226	0.245	0.197	0.208	0.192	0.212	84.6	9.4
4-正辛基酚	0.00	0.092	0.086	0.072	0.071	0.066	0.076	0.077	76.9	13
4-正壬基酚	0.00	0.071	0.066	0.081	0.091	0.065	0.072	0.074	74.3	14
加标量 0.5 µg/L										
组分名称	测定结果 µg/L							平均值 $\bar{x}_i$ (µg/L)	平均回收率 (%)	相对标准偏差 RSDi (%)
	水样	1	2	3	4	5	6			
双酚 A	0.00	0.47	0.47	0.43	0.48	0.49	0.46	0.47	93.6	4.8
4-特丁基酚	0.00	0.34	0.34	0.34	0.34	0.34	0.36	0.34	68.8	1.9
4-正丁基酚	0.00	0.37	0.37	0.37	0.37	0.37	0.40	0.37	74.8	3.5
4-正戊基酚	0.00	0.42	0.42	0.42	0.42	0.42	0.43	0.42	83.9	1.0
4-正己基酚	0.00	0.40	0.40	0.40	0.41	0.41	0.43	0.41	81.4	2.8
4-特辛基酚	0.00	0.37	0.37	0.37	0.37	0.37	0.38	0.37	74.3	1.5
4-正庚基酚	0.00	0.38	0.37	0.40	0.41	0.43	0.40	0.40	79.5	5.1
壬基酚	0.00	0.35	0.35	0.35	0.38	0.40	0.37	0.37	73.3	5.9
4-正辛基酚	0.00	0.32	0.35	0.36	0.36	0.33	0.33	0.34	68.4	4.7
4-正壬基酚	0.00	0.38	0.37	0.37	0.37	0.37	0.41	0.38	75.3	4.3

加标量 1.25 $\mu\text{g/L}$										
组分名称	测定结果 $\mu\text{g/L}$							平均值 $\bar{x}_i$ ( $\mu\text{g/L}$ )	平均回收率 (%)	相对标准偏差 RSDi (%)
	水样	1	2	3	4	5	6			
双酚 A	0.00	1.08	1.13	1.18	1.18	1.03	1.08	1.11	88.9	5.5
4-特丁基酚	0.00	1.03	1.03	0.98	1.00	1.08	0.99	1.02	81.3	3.7
4-正丁基酚	0.00	0.96	1.01	0.93	0.87	0.87	1.08	0.95	76.1	8.6
4-正戊基酚	0.00	0.80	1.08	0.93	0.96	1.01	1.08	0.97	77.8	11
4-正己基酚	0.00	0.95	1.05	1.08	0.98	1.01	1.16	1.03	82.7	7.3
4-特辛基酚	0.00	0.93	0.88	0.99	1.01	0.77	0.88	0.91	72.6	9.5
4-正庚基酚	0.00	0.83	0.93	0.98	1.01	1.07	1.07	0.98	78.3	9.6
壬基酚	0.00	0.76	0.77	0.84	0.88	0.80	0.85	0.81	65.0	5.9
4-正辛基酚	0.00	0.77	0.93	0.83	1.07	0.98	0.87	0.91	72.6	12
4-正壬基酚	0.00	0.77	0.89	0.93	0.92	0.84	0.99	0.89	71.0	8.8
紫外检测器										
加标 0.5 $\mu\text{g/L}$										
组分名称	测定结果 $\mu\text{g/L}$							平均值 $\bar{x}_i$ ( $\mu\text{g/L}$ )	平均回收率 (%)	相对标准偏差 RSDi (%)
	水样	1	2	3	4	5	6			
双酚 A	0.00	0.48	0.48	0.45	0.48	0.48	0.49	0.48	95.2	2.7
4-特丁基酚	0.00	0.50	0.49	0.48	0.47	0.47	0.47	0.48	95.9	2.6
4-正丁基酚	0.00	0.43	0.42	0.43	0.43	0.43	0.45	0.43	86.0	1.9
4-正戊基酚	0.00	0.41	0.45	0.40	0.37	0.40	0.42	0.41	81.6	6.2
4-正己基酚	0.00	0.50	0.50	0.47	0.49	0.47	0.46	0.48	96.1	3.8
4-特辛基酚	0.00	0.49	0.48	0.45	0.47	0.46	0.47	0.47	94.0	2.9
4-正庚基酚	0.00	0.42	0.44	0.43	0.41	0.41	0.42	0.42	84.7	2.6
壬基酚	0.00	0.35	0.34	0.39	0.38	0.35	0.36	0.36	72.5	5.7
4-正辛基酚	0.00	0.43	0.42	0.43	0.45	0.41	0.41	0.42	85.0	3.8
4-正壬基酚	0.00	0.33	0.34	0.33	0.33	0.34	0.36	0.34	67.8	3.8
加标 2.5 $\mu\text{g/L}$										

组分名称	测定结果 $\mu\text{g/L}$							平均值 $\bar{x}_i$ ( $\mu\text{g/L}$ )	平均回收率 (%)	相对标准偏差 RSDi (%)
	水样	1	2	3	4	5	6			
双酚 A	0.00	1.89	2.18	2.01	2.20	2.20	2.22	2.11	84.5	6.3
4-特丁基酚	0.00	1.88	1.92	1.82	1.89	1.92	1.90	1.88	75.4	2.0
4-正丁基酚	0.00	2.01	2.00	2.08	2.01	2.01	2.01	2.02	80.7	1.5
4-正戊基酚	0.00	1.87	1.85	2.07	1.85	1.83	1.86	1.89	75.4	4.7
4-正己基酚	0.00	1.82	1.73	1.87	1.92	1.72	1.99	1.84	73.5	5.7
4-特辛基酚	0.00	2.22	1.93	2.33	2.18	1.94	2.19	2.13	85.2	7.7
4-正庚基酚	0.00	1.97	1.75	1.66	1.76	1.76	1.76	1.77	70.9	5.7
壬基酚	0.00	1.53	1.60	1.65	1.93	1.97	1.88	1.76	70.3	11
4-正辛基酚	0.00	1.91	1.87	1.82	1.89	1.89	1.89	1.88	75.1	1.7
4-正壬基酚	0.00	1.95	1.99	1.91	1.98	1.96	1.80	1.93	77.2	3.6
加标 $5 \mu\text{g/L}$										
组分名称	测定结果 $\mu\text{g/L}$							平均值 $\bar{x}_i$ ( $\mu\text{g/L}$ )	平均回收率 (%)	相对标准偏差 RSDi (%)
	水样	1	2	3	4	5	6			
双酚 A	0.00	4.82	4.52	4.83	4.55	4.50	4.55	4.63	92.6	3.3
4-特丁基酚	0.00	4.82	4.77	4.77	4.66	4.68	4.68	4.73	94.6	1.4
4-正丁基酚	0.00	4.59	4.57	4.38	4.63	4.56	4.36	4.51	90.2	2.5
4-正戊基酚	0.00	4.28	4.57	4.39	4.56	4.57	4.28	4.44	88.8	3.3
4-正己基酚	0.00	4.36	4.28	4.32	4.37	4.31	4.33	4.33	86.5	0.8
4-特辛基酚	0.00	4.58	4.52	4.81	4.33	4.38	4.51	4.52	90.4	3.8
4-正庚基酚	0.00	4.38	4.27	4.66	4.21	4.16	4.31	4.33	86.6	4.1
壬基酚	0.00	4.03	4.35	4.08	4.37	4.15	4.18	4.19	83.8	3.4
4-正辛基酚	0.00	4.39	4.80	4.57	4.56	4.51	4.30	4.52	90.4	3.8
4-正壬基酚	0.00	4.61	4.38	4.12	4.11	4.24	4.38	4.30	86.0	4.4
地表水样										
荧光检测器										
加标量 $0.1 \mu\text{g/L}$										
组分名称	测定结果 $\mu\text{g/L}$							平均值 $\bar{x}_i$ ( $\mu\text{g/L}$ )	平均回收率 (%)	相对标准偏差 RSDi (%)
	水样	1	2	3	4	5	6			
双酚 A	0.00	0.067	0.084	0.067	0.086	0.067	0.084	0.076	75.5	13

4-特丁基酚	0.00	0.096	0.073	0.096	0.071	0.092	0.068	0.083	82.5	16
4-正丁基酚	0.00	0.057	0.089	0.094	0.088	0.078	0.088	0.082	82.1	17
4-正戊基酚	0.00	0.066	0.076	0.075	0.071	0.091	0.073	0.075	75.3	11
4-正己基酚	0.00	0.082	0.078	0.090	0.096	0.068	0.070	0.080	80.3	14
4-特辛基酚	0.00	0.077	0.070	0.093	0.069	0.087	0.080	0.079	79.0	12
4-正庚基酚	0.00	0.063	0.074	0.068	0.060	0.088	0.078	0.072	71.7	15
壬基酚	0.00	0.195	0.196	0.226	0.213	0.203	0.209	0.207	82.7	5.7
4-正辛基酚	0.00	0.079	0.072	0.063	0.086	0.085	0.078	0.077	77.1	11
4-正壬基酚	0.00	0.065	0.068	0.070	0.072	0.093	0.097	0.077	77.3	18
加标量 0.5 µg/L										
组分名称	测定结果 µg/L							平均值 $\bar{x}_i$ (µg/L)	平均回收率 (%)	相对标准偏差 RSDi (%)
	水样	1	2	3	4	5	6			
双酚 A	0.00	0.48	0.48	0.48	0.48	0.48	0.47	0.48	95.7	0.8
4-特丁基酚	0.00	0.47	0.47	0.47	0.48	0.48	0.46	0.47	94.3	1.1
4-正丁基酚	0.00	0.46	0.46	0.46	0.46	0.46	0.48	0.46	92.8	1.4
4-正戊基酚	0.00	0.39	0.39	0.36	0.36	0.38	0.41	0.38	76.3	5.1
4-正己基酚	0.00	0.35	0.35	0.35	0.36	0.36	0.38	0.36	71.5	3.3
4-特辛基酚	0.00	0.37	0.37	0.37	0.36	0.37	0.42	0.38	75.1	5.8
4-正庚基酚	0.00	0.40	0.41	0.40	0.43	0.40	0.38	0.40	80.3	3.9
壬基酚	0.00	0.40	0.38	0.39	0.41	0.41	0.42	0.40	80.2	3.5
4-正辛基酚	0.00	0.41	0.40	0.40	0.43	0.45	0.36	0.41	82.1	7.4
4-正壬基酚	0.00	0.39	0.38	0.39	0.36	0.36	0.35	0.37	74.4	4.4
加标量 1.25 µg/L										
组分名称	测定结果 µg/L							平均值 $\bar{x}_i$ (µg/L)	平均回收率 (%)	相对标准偏差 RSDi (%)
	水样	1	2	3	4	5	6			
双酚 A	0.00	1.09	1.04	0.94	0.89	0.99	0.92	0.98	78.0	7.6
4-特丁基酚	0.00	0.95	0.89	0.84	0.95	0.90	0.92	0.91	72.5	4.5
4-正丁基酚	0.00	1.02	0.87	0.82	0.87	0.92	0.88	0.90	71.6	7.8
4-正戊基酚	0.00	0.89	0.94	0.84	0.84	0.90	0.88	0.88	70.3	4.1
4-正己基酚	0.00	0.73	0.83	0.93	0.99	1.04	0.92	0.91	72.5	12

4-特辛基酚	0.00	0.87	0.92	0.97	1.02	0.87	0.83	0.91	72.9	7.7
4-正庚基酚	0.00	0.83	0.94	0.93	0.88	0.98	0.74	0.88	70.4	10
壬基酚	0.00	0.80	0.77	0.81	0.84	0.85	0.84	0.82	65.3	4.0
4-正辛基酚	0.00	0.78	0.89	0.98	1.04	0.77	0.98	0.91	72.5	12
4-正壬基酚	0.00	0.81	0.94	0.88	0.99	0.83	0.93	0.89	71.5	7.8
紫外检测器										
加标 0.5 $\mu\text{g/L}$										
组分名称	测定结果 $\mu\text{g/L}$							平均值 $\bar{x}_i$ ( $\mu\text{g/L}$ )	平均回收率 (%)	相对标准偏差 RSDi (%)
	水样	1	2	3	4	5	6			
双酚 A	0.00	0.42	0.43	0.45	0.45	0.44	0.41	0.43	86.4	3.7
4-特丁基酚	0.00	0.42	0.41	0.40	0.38	0.37	0.43	0.40	80.1	5.6
4-正丁基酚	0.00	0.45	0.45	0.43	0.41	0.42	0.45	0.44	87.3	4.2
4-正戊基酚	0.00	0.39	0.40	0.41	0.40	0.40	0.43	0.41	81.4	3.4
4-正己基酚	0.00	0.37	0.39	0.39	0.37	0.35	0.36	0.37	74.9	4.3
4-特辛基酚	0.00	0.38	0.36	0.36	0.36	0.38	0.37	0.37	73.8	3.0
4-正庚基酚	0.00	0.40	0.45	0.38	0.39	0.39	0.36	0.39	78.9	7.5
壬基酚	0.00	0.38	0.39	0.43	0.41	0.40	0.43	0.41	81.2	4.9
4-正辛基酚	0.00	0.36	0.37	0.37	0.40	0.43	0.40	0.39	77.7	6.6
4-正壬基酚	0.00	0.37	0.40	0.42	0.38	0.36	0.35	0.38	75.8	7.4
加标 2.5 $\mu\text{g/L}$										
组分名称	测定结果 $\mu\text{g/L}$							平均值 $\bar{x}_i$ ( $\mu\text{g/L}$ )	平均回收率 (%)	相对标准偏差 RSDi (%)
	水样	1	2	3	4	5	6			
双酚 A	0.00	2.32	2.09	2.14	2.20	2.20	2.20	2.19	87.5	3.5
4-特丁基酚	0.00	1.98	1.98	1.98	1.89	1.92	1.99	1.96	78.2	2.1
4-正丁基酚	0.00	2.01	2.01	2.01	2.01	2.01	2.01	2.01	80.2	0.1
4-正戊基酚	0.00	1.91	1.91	1.91	1.85	1.83	1.92	1.89	75.5	2.0
4-正己基酚	0.00	1.72	1.73	1.73	1.92	1.72	1.73	1.76	70.2	4.5
4-特辛基酚	0.00	1.83	1.83	1.82	2.18	1.94	1.84	1.90	76.1	7.5
4-正庚基酚	0.00	1.89	1.80	1.80	1.76	1.76	2.03	1.84	73.5	5.8

壬基酚	0.00	1.95	1.75	1.88	1.95	2.03	2.05	1.93	77.3	5.7
4-正辛基酚	0.00	1.60	1.87	1.89	1.89	1.89	1.65	1.80	71.9	7.6
4-正壬基酚	0.00	1.93	1.78	1.87	1.50	1.92	1.85	1.81	72.2	8.9
加标 5 µg/L										
组分名称	测定结果 µg/L							平均值 $\bar{x}_i$ (µg/L)	平均回收率 (%)	相对标准偏差 RSDi (%)
	水样	1	2	3	4	5	6			
双酚 A	0.00	4.81	5.12	4.64	4.61	4.68	4.57	4.74	94.7	4.3
4-特丁基酚	0.00	4.11	4.61	4.38	4.61	4.24	4.06	4.33	86.7	5.5
4-正丁基酚	0.00	4.29	4.57	4.31	4.02	4.74	4.51	4.40	88.1	5.8
4-正戊基酚	0.00	4.37	4.56	4.82	4.26	4.33	4.51	4.47	89.5	4.5
4-正己基酚	0.00	4.26	4.25	3.98	3.94	4.23	4.21	4.14	82.9	3.5
4-特辛基酚	0.00	3.98	4.11	3.99	4.09	4.41	3.98	4.09	81.8	4.1
4-正庚基酚	0.00	4.01	4.24	3.98	3.64	4.01	4.11	3.99	79.9	5.0
壬基酚	0.00	4.03	3.96	3.80	3.81	4.30	4.14	4.00	80.1	4.9
4-正辛基酚	0.00	3.70	4.04	3.92	4.06	4.19	3.79	3.95	79.0	4.7
4-正壬基酚	0.00	3.61	3.77	3.71	3.66	3.51	3.64	3.65	72.9	2.4
污水水样										
荧光检测器										
加标量 0.1 µg/L										
组分名称	测定结果 µg/L							平均值 $\bar{x}_i$ (µg/L)	平均回收率 (%)	相对标准偏差 RSDi (%)
	水样	1	2	3	4	5	6			
双酚 A	0.00	0.058	0.053	0.063	0.069	0.058	0.076	0.063	62.6	14
4-特丁基酚	0.00	0.060	0.068	0.059	0.055	0.057	0.051	0.058	58.2	10
4-正丁基酚	0.00	0.071	0.070	0.058	0.062	0.054	0.060	0.062	62.3	11
4-正戊基酚	0.00	0.067	0.063	0.084	0.055	0.063	0.060	0.065	65.1	15
4-正己基酚	0.00	0.072	0.071	0.082	0.055	0.058	0.063	0.066	66.3	15
4-特辛基酚	0.00	0.053	0.060	0.061	0.079	0.075	0.067	0.066	65.5	15
4-正庚基酚	0.00	0.055	0.053	0.059	0.061	0.074	0.087	0.065	64.6	20
壬基酚	0.00	0.158	0.164	0.194	0.153	0.180	0.199	0.174	69.7	11
4-正辛基酚	0.00	0.080	0.063	0.073	0.055	0.051	0.058	0.063	63.2	17
4-正壬基酚	0.00	0.078	0.062	0.060	0.088	0.078	0.059	0.071	70.6	17

加标量 0.5 µg/L										
组分名称	测定结果 µg/L							平均值 $\bar{x}_i$ (µg/L)	平均回收率 (%)	相对标准偏差 RSDi (%)
	水样	1	2	3	4	5	6			
双酚 A	0.00	0.36	0.38	0.37	0.37	0.40	0.37	0.37	74.6	3.6
4-特丁基酚	0.00	0.40	0.41	0.44	0.40	0.39	0.39	0.40	80.8	4.5
4-正丁基酚	0.00	0.35	0.34	0.33	0.34	0.31	0.32	0.33	66.1	4.3
4-正戊基酚	0.00	0.36	0.36	0.39	0.37	0.36	0.35	0.37	73.0	3.8
4-正己基酚	0.00	0.33	0.38	0.36	0.36	0.32	0.34	0.35	69.7	6.5
4-特辛基酚	0.00	0.31	0.35	0.36	0.38	0.37	0.36	0.36	71.2	6.9
4-正庚基酚	0.00	0.37	0.36	0.38	0.35	0.33	0.34	0.35	70.6	5.9
壬基酚	0.00	0.34	0.33	0.31	0.34	0.35	0.36	0.34	68.0	5.0
4-正辛基酚	0.00	0.34	0.33	0.38	0.36	0.36	0.35	0.35	70.9	4.6
4-正壬基酚	0.00	0.33	0.35	0.33	0.31	0.38	0.36	0.34	68.7	6.8
加标量 1.25 µg/L										
组分名称	测定结果 µg/L							平均值 $\bar{x}_i$ (µg/L)	平均回收率 (%)	相对标准偏差 RSDi (%)
	水样	1	2	3	4	5	6			
双酚 A	0.00	0.98	0.81	0.92	0.86	0.92	0.93	0.90	72.1	6.5
4-特丁基酚	0.00	0.93	0.89	0.84	0.79	0.98	0.87	0.88	70.6	7.7
4-正丁基酚	0.00	0.87	0.82	0.98	0.88	0.93	0.98	0.91	72.5	7.0
4-正戊基酚	0.00	0.83	0.93	0.81	0.73	0.98	0.83	0.85	67.8	11
4-正己基酚	0.00	0.83	0.93	0.88	0.84	0.98	0.79	0.87	69.7	7.8
4-特辛基酚	0.00	0.83	0.92	0.78	0.77	0.81	0.77	0.81	65.0	7.0
4-正庚基酚	0.00	0.84	0.99	0.77	0.83	0.87	0.83	0.85	68.3	8.7
壬基酚	0.00	0.80	0.81	0.84	0.93	0.84	0.95	0.86	68.7	7.2
4-正辛基酚	0.00	0.83	0.77	0.66	0.92	0.83	0.93	0.82	65.7	12
4-正壬基酚	0.00	0.83	0.93	0.87	0.83	0.73	0.83	0.83	66.6	7.9
紫外检测器										
加标 0.5 µg/L										
组分名称	测定结果 µg/L							平均值 $\bar{x}_i$ (µg/L)	平均回收率 (%)	相对标准偏差 RSDi (%)
	水样	1	2	3	4	5	6			



双酚 A	0.00	0.44	0.44	0.45	0.45	0.45	0.41	0.44	87.8	3.5
4-特丁基酚	0.00	0.39	0.33	0.38	0.34	0.43	0.41	0.38	75.8	11
4-正丁基酚	0.00	0.46	0.45	0.44	0.44	0.42	0.43	0.44	87.7	2.9
4-正戊基酚	0.00	0.41	0.44	0.40	0.42	0.44	0.43	0.42	84.8	4.3
4-正己基酚	0.00	0.33	0.31	0.34	0.33	0.33	0.31	0.33	65.1	4.2
4-特辛基酚	0.00	0.44	0.45	0.45	0.45	0.45	0.42	0.44	88.6	2.3
4-正庚基酚	0.00	0.33	0.34	0.34	0.43	0.42	0.41	0.38	75.4	12
壬基酚	0.00	0.38	0.40	0.43	0.42	0.40	0.44	0.41	82.2	5.7
4-正辛基酚	0.00	0.37	0.38	0.38	0.37	0.40	0.41	0.39	77.0	4.5
4-正壬基酚	0.00	0.49	0.46	0.50	0.49	0.50	0.46	0.48	96.4	4.1
加标 2.5 µg/L										
组分名称	测定结果 µg/L							平均值 $\bar{x}_i$ (µg/L)	平均回收率 (%)	相对标准偏差 RSDi (%)
	水样	1	2	3	4	5	6			
双酚 A	0.00	1.83	1.80	1.53	1.58	1.89	1.56	1.70	67.8	9.3
4-特丁基酚	0.00	1.66	1.51	1.58	1.50	1.45	1.49	1.53	61.2	5.0
4-正丁基酚	0.00	1.51	1.81	1.39	1.35	1.48	1.60	1.52	60.8	11
4-正戊基酚	0.00	1.56	1.85	1.63	1.51	1.56	1.43	1.59	63.5	8.9
4-正己基酚	0.00	1.67	1.48	1.44	1.53	1.80	1.57	1.58	63.1	8.4
4-特辛基酚	0.00	1.64	1.37	1.43	1.76	1.45	1.66	1.55	62.0	10
4-正庚基酚	0.00	1.44	1.61	1.73	1.43	1.63	1.53	1.56	62.4	7.4
壬基酚	0.00	1.55	1.80	1.90	1.58	1.64	1.69	1.69	67.6	7.9
4-正辛基酚	0.00	1.50	1.63	1.59	1.65	1.74	1.91	1.67	66.8	8.5
4-正壬基酚	0.00	1.48	1.53	1.71	1.64	1.61	1.84	1.63	65.3	8.0
加标 5 µg/L										
组分名称	测定结果 µg/L							平均值 $\bar{x}_i$ (µg/L)	平均回收率 (%)	相对标准偏差 RSDi (%)
	水样	1	2	3	4	5	6			
双酚 A	0.00	4.11	4.32	4.05	4.26	4.01	3.98	4.12	82.4	3.4
4-特丁基酚	0.00	3.78	3.58	3.81	3.51	3.66	3.63	3.66	73.2	3.2
4-正丁基酚	0.00	3.83	3.61	3.51	3.77	3.57	3.61	3.65	72.9	3.4

4-正戊基酚	0.00	3.56	3.66	3.57	3.58	3.62	3.50	3.58	71.6	1.5
4-正己基酚	0.00	3.62	3.76	3.51	3.66	3.57	3.63	3.62	72.5	2.3
4-特辛基酚	0.00	3.52	3.61	3.66	3.57	3.61	3.58	3.59	71.8	1.3
4-正庚基酚	0.00	3.48	3.61	3.51	3.76	3.82	3.51	3.61	72.2	4.0
壬基酚	0.00	3.30	3.51	3.60	3.49	3.60	3.81	3.55	71.0	4.7
4-正辛基酚	0.00	3.76	3.81	3.56	3.66	3.50	3.29	3.60	71.9	5.3
4-正壬基酚	0.00	3.61	3.51	3.41	3.42	3.26	3.51	3.45	69.0	3.5

表 1-20 准确度测试数据

验证单位: 中科谱研(北京)科技有限公司测试日期: 2018.4.13-5.4

空白水样										
荧光检测器										
加标量 0.1 µg/L										
组分名称	测定结果 µg/L							平均值 $\bar{x}_i$ (µg/L)	平均回收率 (%)	相对标准偏差 RSDi (%)
	水样	1	2	3	4	5	6			
双酚 A	0.00	0.101	0.087	0.100	0.102	0.091	0.096	0.096	95.9	6.3
4-特丁基酚	0.00	0.117	0.106	0.103	0.115	0.107	0.111	0.110	110	4.9
4-正丁基酚	0.00	0.094	0.084	0.090	0.084	0.080	0.090	0.087	86.9	6.1
4-正戊基酚	0.00	0.091	0.091	0.087	0.089	0.081	0.090	0.088	88.0	4.6
4-正己基酚	0.00	0.073	0.074	0.068	0.078	0.068	0.074	0.072	72.0	5.4
4-特辛基酚	0.00	0.126	0.130	0.088	0.083	0.093	0.107	0.104	104	19
4-正庚基酚	0.00	0.108	0.107	0.079	0.085	0.074	0.096	0.091	91.1	16
壬基酚	0.00	0.154	0.163	0.197	0.217	0.218	0.175	0.187	74.8	15
4-正辛基酚	0.00	0.099	0.099	0.094	0.093	0.088	0.102	0.096	95.6	5.4
4-正壬基酚	0.00	0.073	0.072	0.072	0.065	0.069	0.074	0.071	70.5	4.4
加标量 0.5 µg/L										
组分名称	测定结果 µg/L							平均值 $\bar{x}_i$ (µg/L)	平均回收率 (%)	相对标准偏差 RSDi (%)
	水样	1	2	3	4	5	6			
双酚 A	0.00	0.51	0.51	0.50	0.55	0.53	0.51	0.52	103	3.7
4-特丁基酚	0.00	0.53	0.52	0.51	0.55	0.52	0.49	0.52	104	4.0
4-正丁基酚	0.00	0.51	0.51	0.50	0.55	0.50	0.48	0.51	101	4.3
4-正戊基酚	0.00	0.50	0.50	0.49	0.54	0.49	0.48	0.50	99.8	3.9
4-正己基酚	0.00	0.47	0.47	0.47	0.51	0.47	0.45	0.47	94.6	4.1
4-特辛基酚	0.00	0.53	0.53	0.53	0.56	0.53	0.51	0.53	106	2.8
4-正庚基酚	0.00	0.55	0.58	0.52	0.61	0.54	0.51	0.55	110	7.1
壬基酚	0.00	0.34	0.39	0.41	0.38	0.39	0.35	0.38	75.6	7.0
4-正辛基酚	0.00	0.46	0.47	0.46	0.48	0.47	0.45	0.47	93.5	2.2
4-正壬基酚	0.00	0.39	0.39	0.39	0.43	0.41	0.38	0.40	79.9	4.1

加标量 1.25 µg/L										
组分名称	测定结果 µg/L							平均值 $\bar{x}_i$ (µg/L)	平均回收率 (%)	相对标准偏差 RSDi (%)
	水样	1	2	3	4	5	6			
双酚 A	0.00	1.29	1.22	1.19	1.19	1.28	1.07	1.20	96.3	6.8
4-特丁基酚	0.00	1.31	1.21	1.17	1.21	1.27	1.08	1.21	96.5	6.5
4-正丁基酚	0.00	1.30	1.21	1.17	1.22	1.27	1.09	1.21	96.5	6.3
4-正戊基酚	0.00	1.27	1.16	1.15	1.17	1.24	1.06	1.17	93.9	6.5
4-正己基酚	0.00	1.26	1.15	1.14	1.15	1.23	1.03	1.16	92.4	7.0
4-特辛基酚	0.00	1.23	1.13	1.14	1.16	1.21	1.04	1.15	91.9	5.9
4-正庚基酚	0.00	1.25	1.20	1.14	1.15	1.23	1.04	1.17	93.3	6.6
壬基酚	0.00	1.01	1.04	1.10	1.13	1.10	1.11	1.08	86.3	4.3
4-正辛基酚	0.00	1.13	1.05	1.04	1.05	1.12	0.92	1.05	83.9	7.2
4-正壬基酚	0.00	0.97	0.97	0.94	0.97	1.02	0.82	0.95	75.7	7.0
紫外检测器										
加标 0.5 µg/L										
组分名称	测定结果 µg/L							平均值 $\bar{x}_i$ (µg/L)	平均回收率 (%)	相对标准偏差 RSDi (%)
	水样	1	2	3	4	5	6			
双酚 A	0.00	0.41	0.43	0.44	0.49	0.41	0.40	0.43	86.0	7.9
4-特丁基酚	0.00	0.44	0.36	0.39	0.43	0.40	0.37	0.40	79.6	8.1
4-正丁基酚	0.00	0.49	0.51	0.49	0.53	0.47	0.45	0.49	97.8	5.5
4-正戊基酚	0.00	0.47	0.47	0.53	0.54	0.47	0.54	0.50	100	7.3
4-正己基酚	0.00	0.46	0.49	0.45	0.52	0.48	0.44	0.47	95.0	5.9
4-特辛基酚	0.00	0.44	0.46	0.42	0.44	0.46	0.41	0.44	87.8	4.9
4-正庚基酚	0.00	0.45	0.42	0.52	0.53	0.52	0.47	0.49	97.2	9.1
壬基酚	0.00	0.32	0.34	0.35	0.36	0.36	0.38	0.35	70.8	5.3
4-正辛基酚	0.00	0.44	0.44	0.42	0.45	0.46	0.43	0.44	87.8	2.7
4-正壬基酚	0.00	0.47	0.46	0.42	0.40	0.43	0.53	0.45	90.2	10
加标 2.5 µg/L										
组分名称	测定结果 µg/L							平均值 $\bar{x}_i$ (µg/L)	平均回收率 (%)	相对标准偏差 RSDi (%)
	水样	1	2	3	4	5	6			

双酚 A	0.00	2.32	2.45	2.35	2.47	2.43	2.34	2.39	95.6	2.8
4-特丁基酚	0.00	2.53	2.38	2.28	2.50	2.71	2.70	2.51	101	6.8
4-正丁基酚	0.00	2.42	2.38	2.13	2.36	2.25	2.16	2.28	91.2	5.3
4-正戊基酚	0.00	2.34	2.26	2.11	2.38	2.41	2.47	2.33	93.0	5.5
4-正己基酚	0.00	2.30	2.25	2.09	2.33	2.34	2.25	2.26	90.3	4.1
4-特辛基酚	0.00	2.29	2.23	2.09	2.31	2.31	2.24	2.24	89.7	3.7
4-正庚基酚	0.00	2.35	2.40	2.18	2.38	2.43	2.29	2.34	93.4	3.9
壬基酚	0.00	2.00	2.29	2.10	2.04	2.19	2.06	2.11	84.5	5.1
4-正辛基酚	0.00	2.21	2.16	2.10	2.16	2.19	2.20	2.17	86.7	1.9
4-正壬基酚	0.00	2.98	2.92	2.53	2.60	2.54	2.97	2.75	110	7.9
加标 5 µg/L										
组分名称	测定结果 µg/L							平均值 $\bar{x}_i$ (µg/L)	平均回收率 (%)	相对标准偏差 RSDi (%)
	水样	1	2	3	4	5	6			
双酚 A	0.00	4.81	4.97	4.72	4.79	4.92	5.10	4.88	97.7	2.8
4-特丁基酚	0.00	4.93	5.07	4.75	4.82	4.89	4.91	4.89	97.8	2.3
4-正丁基酚	0.00	4.93	4.98	4.70	4.53	4.77	4.98	4.81	96.3	3.8
4-正戊基酚	0.00	4.72	4.78	4.58	4.45	4.72	4.75	4.66	93.3	2.7
4-正己基酚	0.00	4.90	4.95	4.69	4.57	4.80	4.91	4.80	96.0	3.1
4-特辛基酚	0.00	4.53	4.60	4.37	4.24	4.49	4.52	4.46	89.1	2.9
4-正庚基酚	0.00	5.11	5.00	4.66	4.93	4.92	4.97	4.93	98.6	3.0
壬基酚	0.00	4.03	3.80	3.96	3.60	4.01	3.81	3.86	77.3	4.3
4-正辛基酚	0.00	4.35	4.39	4.17	4.09	4.33	4.24	4.26	85.2	2.7
4-正壬基酚	0.00	4.90	4.42	4.93	4.66	5.08	4.48	4.74	94.9	5.6
地表水样										
荧光检测器										
加标量 0.1 µg/L										
组分名称	测定结果 µg/L							平均值 $\bar{x}_i$ (µg/L)	平均回收率 (%)	相对标准偏差 RSDi (%)
	水样	1	2	3	4	5	6			
双酚 A	0.00	0.082	0.087	0.079	0.082	0.078	0.096	0.084	84.0	7.9
4-特丁基酚	0.00	0.069	0.074	0.074	0.099	0.071	0.079	0.077	77.3	14
4-正丁基酚	0.00	0.093	0.097	0.100	0.106	0.095	0.103	0.099	98.8	4.9

4-正戊基酚	0.00	0.087	0.091	0.094	0.094	0.090	0.088	0.091	90.6	3.1
4-正己基酚	0.00	0.084	0.089	0.094	0.092	0.087	0.091	0.089	89.1	4.1
4-特辛基酚	0.00	0.074	0.075	0.087	0.087	0.085	0.085	0.082	82.0	7.2
4-正庚基酚	0.00	0.073	0.084	0.073	0.086	0.068	0.079	0.077	76.9	9.0
壬基酚	0.00	0.164	0.184	0.173	0.169	0.165	0.177	0.172	68.7	4.4
4-正辛基酚	0.00	0.065	0.069	0.073	0.075	0.065	0.058	0.067	67.2	9.3
4-正壬基酚	0.00	0.059	0.061	0.065	0.069	0.058	0.064	0.062	62.3	6.7
加标量 0.5 µg/L										
组分名称	测定结果 µg/L							平均值 $\bar{x}_i$ (µg/L)	平均回收率 (%)	相对标准偏差 RSDi (%)
	水样	1	2	3	4	5	6			
双酚 A	0.00	0.50	0.50	0.51	0.53	0.49	0.48	0.50	100	2.8
4-特丁基酚	0.00	0.52	0.53	0.52	0.53	0.55	0.46	0.51	103	5.8
4-正丁基酚	0.00	0.51	0.52	0.51	0.53	0.55	0.46	0.51	102	5.9
4-正戊基酚	0.00	0.49	0.49	0.49	0.50	0.53	0.44	0.49	97.3	5.7
4-正己基酚	0.00	0.48	0.48	0.48	0.49	0.51	0.44	0.48	95.8	4.4
4-特辛基酚	0.00	0.48	0.50	0.51	0.51	0.53	0.44	0.50	99.1	5.9
4-正庚基酚	0.00	0.44	0.45	0.45	0.45	0.49	0.41	0.45	89.2	5.5
壬基酚	0.00	0.38	0.40	0.40	0.41	0.40	0.43	0.40	80.6	4.3
4-正辛基酚	0.00	0.39	0.41	0.41	0.42	0.44	0.39	0.41	81.9	4.7
4-正壬基酚	0.00	0.32	0.35	0.35	0.38	0.42	0.36	0.36	72.7	9.5
加标量 1.25 µg/L										
组分名称	测定结果 µg/L							平均值 $\bar{x}_i$ (µg/L)	平均回收率 (%)	相对标准偏差 RSDi (%)
	水样	1	2	3	4	5	6			
双酚 A	0.00	1.22	1.21	1.26	0.82	0.92	1.06	1.08	86.4	17
4-特丁基酚	0.00	1.23	1.20	1.24	0.78	0.94	1.05	1.07	85.7	17
4-正丁基酚	0.00	1.25	1.24	1.27	0.83	1.00	1.12	1.12	89.3	16
4-正戊基酚	0.00	1.17	1.19	1.22	0.86	1.00	1.08	1.09	86.8	13
4-正己基酚	0.00	1.17	1.19	1.22	0.91	1.02	1.07	1.09	87.5	11
4-特辛基酚	0.00	1.11	1.13	1.15	0.77	0.90	0.96	1.00	80.0	15
4-正庚基酚	0.00	1.19	1.13	1.17	0.94	1.02	1.04	1.08	86.3	9.1

壬基酚	0.00	1.16	1.07	1.05	1.16	1.04	1.15	1.10	88.1	5.1
4-正辛基酚	0.00	0.97	0.98	1.02	0.89	0.94	0.92	0.95	76.1	4.7
4-正壬基酚	0.00	0.78	0.82	0.90	0.84	0.85	0.83	0.83	66.7	4.9
紫外检测器										
加标 0.5 $\mu\text{g/L}$										
组分名称	测定结果 $\mu\text{g/L}$							平均值 $\bar{x}_i$ ( $\mu\text{g/L}$ )	平均回收率 (%)	相对标准偏差 RSDi (%)
	水样	1	2	3	4	5	6			
双酚 A	0.00	0.52	0.50	0.55	0.45	0.38	0.45	0.47	94.6	12
4-特丁基酚	0.00	0.53	0.53	0.57	0.56	0.54	0.51	0.54	108	4.3
4-正丁基酚	0.00	0.43	0.42	0.40	0.44	0.43	0.40	0.42	83.8	4.0
4-正戊基酚	0.00	0.49	0.47	0.47	0.50	0.47	0.44	0.47	94.6	4.4
4-正己基酚	0.00	0.57	0.50	0.52	0.53	0.54	0.52	0.53	105	4.4
4-特辛基酚	0.00	0.49	0.50	0.51	0.51	0.54	0.46	0.50	100	4.9
4-正庚基酚	0.00	0.43	0.46	0.50	0.42	0.41	0.41	0.44	87.4	7.9
壬基酚	0.00	0.34	0.35	0.35	0.38	0.39	0.40	0.37	73.7	6.4
4-正辛基酚	0.00	0.49	0.45	0.44	0.45	0.45	0.41	0.45	89.4	5.8
4-正壬基酚	0.00	0.59	0.58	0.45	0.57	0.36	0.45	0.50	99.5	19
加标 2.5 $\mu\text{g/L}$										
组分名称	测定结果 $\mu\text{g/L}$							平均值 $\bar{x}_i$ ( $\mu\text{g/L}$ )	平均回收率 (%)	相对标准偏差 RSDi (%)
	水样	1	2	3	4	5	6			
双酚 A	0.00	2.23	2.39	2.19	2.46	2.31	2.39	2.33	93.0	4.5
4-特丁基酚	0.00	2.40	2.32	2.59	2.45	2.44	2.20	2.40	95.9	5.5
4-正丁基酚	0.00	2.62	2.54	2.48	2.41	2.46	2.42	2.49	99.5	3.2
4-正戊基酚	0.00	1.98	2.03	2.00	2.06	2.12	1.86	2.01	80.2	4.3
4-正己基酚	0.00	2.74	2.49	2.46	2.53	2.63	2.40	2.54	102	4.9
4-特辛基酚	0.00	2.23	2.16	2.00	2.13	2.12	1.91	2.09	83.6	5.6
4-正庚基酚	0.00	2.88	2.83	2.51	2.82	2.54	2.54	2.69	107	6.4
壬基酚	0.00	2.14	2.01	2.00	2.05	2.07	1.95	2.03	81.3	3.3
4-正辛基酚	0.00	2.12	1.87	1.77	1.99	1.97	1.86	1.93	77.1	6.4
4-正壬基酚	0.00	2.19	2.23	2.03	2.15	2.19	2.11	2.15	85.9	3.3

加标 5 µg/L										
组分名称	测定结果 µg/L							平均值 $\bar{x}_i$ (µg/L)	平均回收率 (%)	相对标准偏差 RSDi (%)
	水样	1	2	3	4	5	6			
双酚 A	0.00	5.76	5.93	5.58	5.21	5.23	5.15	5.47	110	6.0
4-特丁基酚	0.00	4.20	3.97	3.95	3.95	4.26	4.56	4.15	82.9	5.8
4-正丁基酚	0.00	4.44	4.62	4.09	4.16	4.73	4.71	4.46	89.1	6.2
4-正戊基酚	0.00	4.04	3.84	3.45	3.90	4.21	4.32	3.96	79.1	7.8
4-正己基酚	0.00	4.54	4.94	4.57	4.38	4.87	4.79	4.68	93.6	4.6
4-特辛基酚	0.00	3.93	4.04	3.61	3.85	4.08	4.25	3.96	79.2	5.5
4-正庚基酚	0.00	4.71	5.41	6.35	6.44	5.84	5.79	5.75	115	11
壬基酚	0.00	3.50	3.58	3.61	3.98	3.84	3.96	3.74	74.9	5.5
4-正辛基酚	0.00	3.74	3.81	3.76	3.73	3.71	3.82	3.76	75.2	1.2
4-正壬基酚	0.00	5.06	4.79	5.64	5.07	5.45	5.61	5.27	105	6.6
污水水样										
荧光检测器										
加标量 0.1 µg/L										
组分名称	测定结果 µg/L							平均值 $\bar{x}_i$ (µg/L)	平均回收率 (%)	相对标准偏差 RSDi (%)
	水样	1	2	3	4	5	6			
双酚 A	0.00	0.110	0.110	0.108	0.119	0.104	0.107	0.109	109	4.6
4-特丁基酚	0.00	0.097	0.072	0.078	0.071	0.058	0.058	0.072	72.0	20
4-正丁基酚	0.00	0.100	0.100	0.101	0.100	0.100	0.097	0.099	99.4	1.5
4-正戊基酚	0.00	0.089	0.090	0.091	0.090	0.084	0.084	0.088	87.8	3.6
4-正己基酚	0.00	0.075	0.071	0.076	0.086	0.077	0.077	0.077	76.8	6.5
4-特辛基酚	0.00	0.079	0.075	0.075	0.056	0.060	0.066	0.068	68.3	14
4-正庚基酚	0.00	0.100	0.093	0.093	0.080	0.082	0.092	0.090	89.8	8.4
壬基酚	0.00	0.178	0.173	0.169	0.184	0.175	0.184	0.177	70.8	3.4
4-正辛基酚	0.00	0.099	0.090	0.095	0.082	0.088	0.086	0.090	89.5	6.9
4-正壬基酚	0.00	0.062	0.057	0.064	0.066	0.059	0.055	0.060	60.0	7.1
加标量 0.5 µg/L										
组分名称	测定结果 µg/L							平均值 $\bar{x}_i$ (µg/L)	平均回收率 (%)	相对标准偏差 RSDi (%)
	水样	1	2	3	4	5	6			



双酚 A	0.00	0.53	0.45	0.50	0.52	0.47	0.50	0.49	98.9	5.5
4-特丁基酚	0.00	0.57	0.52	0.51	0.56	0.54	0.53	0.54	107	4.4
4-正丁基酚	0.00	0.51	0.48	0.47	0.49	0.46	0.46	0.48	95.7	3.4
4-正戊基酚	0.00	0.47	0.44	0.43	0.45	0.43	0.43	0.44	88.7	3.4
4-正己基酚	0.00	0.45	0.42	0.43	0.44	0.42	0.41	0.43	85.7	3.3
4-特辛基酚	0.00	0.46	0.41	0.43	0.44	0.46	0.43	0.44	87.5	4.4
4-正庚基酚	0.00	0.45	0.33	0.47	0.48	0.42	0.41	0.42	84.9	13
壬基酚	0.00	0.46	0.51	0.56	0.55	0.54	0.55	0.53	105	7.3
4-正辛基酚	0.00	0.35	0.34	0.33	0.32	0.32	0.33	0.33	66.6	3.3
4-正壬基酚	0.00	0.30	0.34	0.33	0.34	0.34	0.30	0.33	65.2	6.1

加标量 1.25 µg/L

组分名称	测定结果 µg/L							平均值 $\bar{x}_i$ (µg/L)	平均回收率 (%)	相对标准偏差 RSDi (%)
	水样	1	2	3	4	5	6			
双酚 A	0.00	1.26	1.20	1.19	1.16	1.15	1.19	1.19	95.0	3.3
4-特丁基酚	0.00	1.20	1.16	1.16	1.20	1.15	1.18	1.17	93.7	2.0
4-正丁基酚	0.00	1.21	1.15	1.16	1.18	1.14	1.18	1.17	93.5	2.1
4-正戊基酚	0.00	1.13	1.09	1.09	1.12	1.07	1.11	1.10	87.9	2.1
4-正己基酚	0.00	1.11	1.08	1.06	1.09	1.04	1.08	1.08	86.0	2.4
4-特辛基酚	0.00	1.09	1.14	1.17	1.20	1.10	1.23	1.15	92.3	4.9
4-正庚基酚	0.00	0.97	1.16	1.19	1.24	1.08	1.21	1.14	91.1	8.7
壬基酚	0.00	1.21	1.36	1.21	1.21	1.19	1.30	1.24	99.4	5.4
4-正辛基酚	0.00	0.86	0.87	0.85	0.86	0.82	0.85	0.85	67.9	1.8
4-正壬基酚	0.00	0.83	0.85	0.82	0.84	0.80	0.84	0.83	66.1	2.0

紫外检测器

加标 0.5 µg/L

组分名称	测定结果 µg/L							平均值 $\bar{x}_i$ (µg/L)	平均回收率 (%)	相对标准偏差 RSDi (%)
	水样	1	2	3	4	5	6			
双酚 A	0.00	0.33	0.29	0.29	0.34	0.30	0.32	0.31	62.2	6.4
4-特丁基酚	0.00	0.51	0.57	0.53	0.55	0.51	0.54	0.53	107	4.0
4-正丁基酚	0.00	0.49	0.47	0.47	0.51	0.56	0.52	0.50	100	6.9

4-正戊基酚	0.00	0.35	0.34	0.36	0.34	0.40	0.39	0.36	72.8	6.6
4-正己基酚	0.00	0.53	0.50	0.50	0.52	0.54	0.52	0.52	103.5	3.1
4-特辛基酚	0.00	0.50	0.41	0.42	0.46	0.47	0.46	0.45	90.7	7.1
4-正庚基酚	0.00	0.53	0.51	0.52	0.51	0.54	0.55	0.52	105	2.7
壬基酚	0.00	0.43	0.38	0.44	0.43	0.40	0.51	0.43	86.3	11
4-正辛基酚	0.00	0.40	0.39	0.36	0.39	0.43	0.41	0.40	79.3	6.0
4-正壬基酚	0.00	0.43	0.65	0.55	0.60	0.48	0.63	0.55	111	16
加标 2.5 $\mu\text{g/L}$										
组分名称	测定结果 $\mu\text{g/L}$							平均值 $\bar{x}_i$ ( $\mu\text{g/L}$ )	平均回收率 (%)	相对标准偏差 RSDi (%)
	水样	1	2	3	4	5	6			
双酚 A	0.00	2.62	2.41	2.57	2.45	2.50	2.48	2.50	100	3.0
4-特丁基酚	0.00	2.41	2.49	2.51	2.57	2.58	2.56	2.52	101	2.6
4-正丁基酚	0.00	2.39	2.46	2.44	2.40	2.56	2.51	2.46	98.3	2.7
4-正戊基酚	0.00	2.24	2.26	2.26	2.28	2.22	2.36	2.27	90.7	2.1
4-正己基酚	0.00	2.54	2.52	2.54	2.48	2.62	2.59	2.55	102	2.0
4-特辛基酚	0.00	2.17	2.11	2.16	2.15	2.14	2.20	2.15	86.1	1.3
4-正庚基酚	0.00	2.63	3.30	3.11	2.77	2.94	2.86	2.93	117	8.3
壬基酚	0.00	1.90	1.83	1.79	1.83	1.87	1.94	1.86	74.3	3.0
4-正辛基酚	0.00	1.88	1.82	1.89	1.92	1.99	1.94	1.90	76.2	2.9
4-正壬基酚	0.00	2.49	2.06	2.39	2.38	2.06	2.06	2.24	89.5	9.0
加标 5 $\mu\text{g/L}$										
组分名称	测定结果 $\mu\text{g/L}$							平均值 $\bar{x}_i$ ( $\mu\text{g/L}$ )	平均回收率 (%)	相对标准偏差 RSDi (%)
	水样	1	2	3	4	5	6			
双酚 A	0.00	5.01	5.08	5.35	4.77	5.30	5.13	5.10	102	4.1
4-特丁基酚	0.00	4.24	4.39	4.63	4.26	4.38	4.04	4.32	86.4	4.6
4-正丁基酚	0.00	4.39	4.41	4.77	4.25	4.58	4.27	4.44	88.8	4.4
4-正戊基酚	0.00	4.04	4.30	4.37	4.17	4.11	3.80	4.13	82.6	4.9
4-正己基酚	0.00	4.59	4.57	4.90	4.37	4.89	4.62	4.65	93.1	4.4
4-特辛基酚	0.00	3.99	4.00	4.24	3.94	4.13	3.82	4.02	80.4	3.7
4-正庚基酚	0.00	5.04	4.75	5.66	5.89	5.99	5.93	5.54	111	9.5

壬基酚	0.00	4.50	4.32	4.07	4.20	4.44	4.49	4.34	86.7	4.0
4-正辛基酚	0.00	3.52	3.54	3.65	3.43	3.55	3.55	3.54	70.8	2.0
4-正壬基酚	0.00	4.27	4.43	4.52	4.26	4.10	4.20	4.30	85.9	3.6

表 1-21 准确度测试数据

验证单位：北京市中海京诚检测有限公司

测试日期：2018.5.5

空白水样										
荧光检测器										
加标量 0.10 µg/L										
组分名称	测定结果 µg/L							平均值 $\bar{x}_i$ (µg/L)	平均回收率 (%)	相对标准偏差 RSDi (%)
	水样	1	2	3	4	5	6			
双酚 A	0.00	0.106	0.105	0.110	0.109	0.103	0.100	0.105	105	3.5
4-特丁基酚	0.00	0.101	0.109	0.111	0.110	0.101	0.105	0.106	106	4.1
4-正丁基酚	0.00	0.101	0.094	0.094	0.094	0.093	0.094	0.095	94.8	3.2
4-正戊基酚	0.00	0.102	0.090	0.086	0.095	0.089	0.090	0.092	91.8	6.2
4-正己基酚	0.00	0.095	0.107	0.101	0.093	0.092	0.090	0.096	96.2	6.9
4-特辛基酚	0.00	0.087	0.082	0.088	0.089	0.078	0.075	0.083	82.8	7.1
4-正庚基酚	0.00	0.094	0.090	0.105	0.092	0.096	0.090	0.094	94.1	6.2
壬基酚	0.00	0.137	0.128	0.159	0.170	0.147	0.145	0.147	73.7	10
4-正辛基酚	0.00	0.106	0.102	0.103	0.094	0.098	0.097	0.100	99.8	4.4
4-正壬基酚	0.00	0.079	0.079	0.084	0.072	0.074	0.077	0.077	77.1	5.7
加标量 0.5 µg/L										
组分名称	测定结果 µg/L							平均值 $\bar{x}_i$ (µg/L)	平均回收率 (%)	相对标准偏差 RSDi (%)
	水样	1	2	3	4	5	6			
双酚 A	0.00	0.48	0.47	0.47	0.46	0.49	0.46	0.47	94.1	2.4
4-特丁基酚	0.00	0.36	0.39	0.37	0.40	0.42	0.36	0.38	76.9	6.3
4-正丁基酚	0.00	0.48	0.48	0.47	0.49	0.49	0.45	0.48	95.5	3.2
4-正戊基酚	0.00	0.42	0.42	0.45	0.51	0.51	0.44	0.46	91.6	8.8
4-正己基酚	0.00	0.48	0.54	0.51	0.53	0.53	0.54	0.52	104	4.0
4-特辛基酚	0.00	0.41	0.40	0.43	0.45	0.44	0.44	0.43	85.4	4.4
4-正庚基酚	0.00	0.48	0.47	0.48	0.47	0.46	0.45	0.47	93.5	2.1
壬基酚	0.00	0.49	0.42	0.46	0.45	0.45	0.45	0.45	90.8	4.9
4-正辛基酚	0.00	0.40	0.36	0.40	0.40	0.37	0.36	0.38	76.0	5.0
4-正壬基酚	0.00	0.38	0.42	0.43	0.42	0.40	0.37	0.40	80.3	6.2

加标量 1.25 µg/L										
组分名称	测定结果 µg/L							平均值 $\bar{x}_i$ (µg/L)	平均回收率 (%)	相对标准偏差 RSDi (%)
	水样	1	2	3	4	5	6			
双酚 A	0.00	1.23	1.22	1.22	1.21	1.10	1.11	1.18	94.5	5.0
4-特丁基酚	0.00	1.11	1.14	1.29	1.16	1.32	1.32	1.22	97.7	8.1
4-正丁基酚	0.00	1.23	1.24	1.22	1.21	1.22	1.21	1.22	97.4	1.0
4-正戊基酚	0.00	1.01	1.04	1.05	1.01	1.04	1.05	1.03	82.5	1.8
4-正己基酚	0.00	1.12	1.13	1.10	1.28	1.11	1.11	1.14	91.3	6.1
4-特辛基酚	0.00	1.11	1.11	1.11	1.20	1.13	1.14	1.13	90.3	3.0
4-正庚基酚	0.00	1.02	1.01	1.08	1.08	1.01	1.08	1.05	83.7	3.5
壬基酚	0.00	1.19	1.22	1.06	1.11	1.10	1.26	1.16	92.4	6.7
4-正辛基酚	0.00	1.01	1.03	1.10	1.15	1.01	1.03	1.05	84.1	5.3
4-正壬基酚	0.00	1.13	1.17	1.18	1.17	1.06	1.06	1.13	90.0	5.1
紫外检测器										
加标 0.5 µg/L										
组分名称	测定结果 µg/L							平均值 $\bar{x}_i$ (µg/L)	平均回收率 (%)	相对标准偏差 RSDi (%)
	水样	1	2	3	4	5	6			
双酚 A	0.00	0.52	0.46	0.53	0.48	0.46	0.46	0.48	96.8	6.9
4-特丁基酚	0.00	0.46	0.46	0.46	0.48	0.47	0.49	0.47	93.9	3.2
4-正丁基酚	0.00	0.51	0.52	0.52	0.52	0.51	0.52	0.51	103	0.5
4-正戊基酚	0.00	0.51	0.52	0.54	0.52	0.52	0.51	0.52	103	2.0
4-正己基酚	0.00	0.53	0.55	0.53	0.54	0.51	0.53	0.53	106	2.2
4-特辛基酚	0.00	0.45	0.43	0.44	0.46	0.48	0.45	0.45	90.6	3.8
4-正庚基酚	0.00	0.36	0.36	0.38	0.40	0.36	0.41	0.38	75.3	6.5
壬基酚	0.00	0.44	0.44	0.40	0.38	0.41	0.41	0.41	82.9	5.4
4-正辛基酚	0.00	0.35	0.30	0.30	0.34	0.33	0.34	0.33	65.4	6.5
4-正壬基酚	0.00	0.36	0.40	0.37	0.38	0.38	0.36	0.38	75.2	3.6
加标 2.5 µg/L										
组分名称	测定结果 µg/L							平均值 $\bar{x}_i$ (µg/L)	平均回收率 (%)	相对标准偏差 RSDi (%)
	水样	1	2	3	4	5	6			

双酚 A	0.00	2.42	2.43	2.41	2.45	2.42	2.40	2.42	96.7	0.7
4-特丁基酚	0.00	2.32	2.32	2.33	2.44	2.43	2.44	2.38	95.1	2.7
4-正丁基酚	0.00	2.39	2.38	2.39	2.44	2.44	2.43	2.41	96.4	1.1
4-正戊基酚	0.00	1.91	1.91	1.91	1.83	1.83	1.85	1.87	74.8	2.1
4-正己基酚	0.00	1.95	1.95	1.91	1.85	1.83	1.83	1.88	75.3	3.0
4-特辛基酚	0.00	1.91	1.95	1.92	1.85	1.92	1.90	1.91	76.3	1.8
4-正庚基酚	0.00	1.92	1.93	1.95	1.89	1.90	1.91	1.92	76.6	1.0
壬基酚	0.00	2.00	1.75	1.95	1.93	1.90	1.94	1.91	76.4	4.4
4-正辛基酚	0.00	1.90	1.93	1.91	1.96	1.95	1.96	1.93	77.3	1.3
4-正壬基酚	0.00	1.94	1.92	1.91	1.91	1.99	1.93	1.93	77.3	1.6
加标 5 µg/L										
组分名称	测定结果 µg/L							平均值 - $\bar{x}_i$ (µg/L)	平均回收 率(%)	相对标准偏 差 RSDi (%)
	水样	1	2	3	4	5	6			
双酚 A	0.00	5.23	5.15	5.11	5.15	5.14	5.12	5.15	103	0.8
4-特丁基酚	0.00	4.64	4.61	4.61	4.64	4.72	4.62	4.64	92.7	0.9
4-正丁基酚	0.00	4.44	4.43	4.42	4.41	4.40	4.45	4.42	88.4	0.4
4-正戊基酚	0.00	4.31	4.32	4.33	4.26	4.27	4.28	4.29	85.9	0.7
4-正己基酚	0.00	4.12	4.09	4.14	4.06	4.14	4.16	4.12	82.3	0.9
4-特辛基酚	0.00	4.03	4.05	4.06	4.04	4.05	4.02	4.04	80.8	0.3
4-正庚基酚	0.00	3.85	3.83	3.93	3.82	3.93	3.92	3.88	77.6	1.3
壬基酚	0.00	3.38	3.36	3.56	3.38	3.36	3.38	3.40	68.0	2.2
4-正辛基酚	0.00	3.41	3.26	3.24	3.34	3.34	3.35	3.32	66.4	1.9
4-正壬基酚	0.00	3.28	3.27	3.28	3.40	3.42	3.41	3.34	66.8	2.2
地表水样										
荧光检测器										
加标量 0.1 µg/L										
组分名称	测定结果 µg/L							平均值 - $\bar{x}_i$ (µg/L)	平均回收 率(%)	相对标准偏 差 RSDi (%)
	水样	1	2	3	4	5	6			
双酚 A	0.00	0.108	0.097	0.092	0.109	0.097	0.111	0.102	102	7.7
4-特丁基酚	0.00	0.109	0.081	0.114	0.106	0.101	0.096	0.101	101	12

4-正丁基酚	0.00	0.105	0.094	0.099	0.063	0.082	0.095	0.090	89.7	17
4-正戊基酚	0.00	0.097	0.107	0.085	0.091	0.095	0.084	0.093	92.8	9.4
4-正己基酚	0.00	0.091	0.089	0.091	0.115	0.117	0.110	0.102	102	13
4-特辛基酚	0.00	0.106	0.070	0.091	0.119	0.123	0.103	0.102	102	19
4-正庚基酚	0.00	0.104	0.078	0.074	0.089	0.084	0.081	0.085	84.8	13
壬基酚	0.00	0.204	0.220	0.165	0.131	0.148	0.200	0.178	71.1	20
4-正辛基酚	0.00	0.104	0.119	0.104	0.098	0.084	0.095	0.100	100	12
4-正壬基酚	0.00	0.087	0.095	0.117	0.117	0.079	0.077	0.095	95.0	19
加标量 0.5 µg/L										
组分名称	测定结果 µg/L							平均值 $\bar{x}_i$ (µg/L)	平均回收率 (%)	相对标准偏差 RSDi (%)
	水样	1	2	3	4	5	6			
双酚 A	0.00	0.44	0.49	0.49	0.48	0.48	0.47	0.47	94.8	3.8
4-特丁基酚	0.00	0.45	0.50	0.50	0.46	0.46	0.46	0.47	94.5	4.3
4-正丁基酚	0.00	0.38	0.38	0.38	0.40	0.37	0.37	0.38	75.9	2.7
4-正戊基酚	0.00	0.36	0.35	0.35	0.39	0.39	0.38	0.37	74.1	4.8
4-正己基酚	0.00	0.44	0.35	0.44	0.40	0.40	0.45	0.41	82.8	8.5
4-特辛基酚	0.00	0.34	0.34	0.35	0.30	0.32	0.31	0.33	65.1	6.0
4-正庚基酚	0.00	0.38	0.39	0.36	0.38	0.38	0.35	0.37	75.0	3.6
壬基酚	0.00	0.44	0.43	0.45	0.47	0.42	0.40	0.43	86.8	5.1
4-正辛基酚	0.00	0.42	0.35	0.37	0.36	0.36	0.37	0.37	74.2	6.8
4-正壬基酚	0.00	0.39	0.37	0.40	0.35	0.36	0.36	0.37	74.4	4.5
加标量 1.25 µg/L										
组分名称	测定结果 µg/L							平均值 $\bar{x}_i$ (µg/L)	平均回收率 (%)	相对标准偏差 RSDi (%)
	水样	1	2	3	4	5	6			
双酚 A	0.00	1.20	1.24	1.23	1.15	1.09	1.07	1.16	92.9	6.1
4-特丁基酚	0.00	1.18	1.18	1.12	1.24	1.21	1.20	1.19	94.9	3.3
4-正丁基酚	0.00	1.35	1.35	1.15	1.16	1.37	1.32	1.28	103	7.8
4-正戊基酚	0.00	1.26	1.27	1.11	1.15	1.08	1.07	1.15	92.3	7.5
4-正己基酚	0.00	1.09	1.09	1.19	1.21	1.17	1.16	1.15	91.8	4.5
4-特辛基酚	0.00	1.25	1.29	1.15	1.25	1.25	0.99	1.19	95.5	9.2

4-正庚基酚	0.00	1.27	1.23	1.26	1.08	1.13	1.06	1.17	93.5	8.0
壬基酚	0.00	1.13	1.12	1.17	1.11	1.10	1.06	1.11	88.9	3.3
4-正辛基酚	0.00	1.23	1.21	1.28	1.34	1.31	1.33	1.28	103	4.2
4-正壬基酚	0.00	1.17	1.13	1.28	1.10	1.09	1.09	1.14	91.3	6.5
紫外检测器										
加标 0.5 $\mu\text{g/L}$										
组分名称	测定结果 $\mu\text{g/L}$							平均值 $\bar{x}_i$ ( $\mu\text{g/L}$ )	平均回收率 (%)	相对标准偏差 RSDi (%)
	水样	1	2	3	4	5	6			
双酚 A	0.00	0.48	0.46	0.45	0.39	0.56	0.45	0.46	92.9	12
4-特丁基酚	0.00	0.49	0.49	0.49	0.54	0.54	0.47	0.50	100	5.5
4-正丁基酚	0.00	0.49	0.49	0.47	0.44	0.42	0.44	0.46	91.7	6.1
4-正戊基酚	0.00	0.49	0.46	0.45	0.42	0.42	0.42	0.44	88.5	7.1
4-正己基酚	0.00	0.42	0.42	0.41	0.43	0.42	0.42	0.42	83.4	1.7
4-特辛基酚	0.00	0.44	0.43	0.44	0.44	0.44	0.43	0.44	87.6	1.5
4-正庚基酚	0.00	0.41	0.41	0.44	0.44	0.42	0.44	0.42	84.9	3.0
壬基酚	0.00	0.41	0.42	0.42	0.42	0.46	0.45	0.43	85.9	5.4
4-正辛基酚	0.00	0.41	0.42	0.50	0.51	0.45	0.40	0.45	89.7	10
4-正壬基酚	0.00	0.43	0.42	0.53	0.43	0.41	0.43	0.44	88.2	10
加标 2.5 $\mu\text{g/L}$										
组分名称	测定结果 $\mu\text{g/L}$							平均值 $\bar{x}_i$ ( $\mu\text{g/L}$ )	平均回收率 (%)	相对标准偏差 RSDi (%)
	水样	1	2	3	4	5	6			
双酚 A	0.00	2.59	2.59	2.58	2.34	2.32	2.33	2.46	98.3	5.7
4-特丁基酚	0.00	2.52	2.52	2.53	2.26	2.31	2.34	2.41	96.4	5.1
4-正丁基酚	0.00	2.31	2.32	2.31	2.45	2.45	2.46	2.38	95.2	3.2
4-正戊基酚	0.00	2.30	2.30	2.27	2.23	2.23	2.24	2.26	90.4	1.4
4-正己基酚	0.00	2.15	2.14	2.15	2.16	2.15	2.16	2.15	86.0	0.3
4-特辛基酚	0.00	2.50	2.00	2.16	2.45	2.49	2.03	2.27	90.8	10
4-正庚基酚	0.00	2.26	2.43	2.32	2.11	2.10	2.12	2.22	88.8	6.1
壬基酚	0.00	1.67	1.95	1.86	1.99	1.79	1.69	1.82	72.9	7.2
4-正辛基酚	0.00	2.05	2.05	2.05	2.40	2.41	2.40	2.22	89.0	8.7



4-正壬基酚	0.00	2.06	2.07	2.06	2.12	2.11	2.11	2.09	83.5	1.4
加标 5 µg/L										
组分名称	测定结果 µg/L							平均值 $\bar{x}_i$ (µg/L)	平均回收率 (%)	相对标准偏差 RSDi (%)
	水样	1	2	3	4	5	6			
双酚 A	0.00	4.90	4.98	4.57	4.74	4.84	4.83	4.81	96.2	3.0
4-特丁基酚	0.00	4.76	4.77	4.79	4.88	4.86	4.85	4.81	96.3	1.1
4-正丁基酚	0.00	4.55	4.54	4.57	4.74	4.72	4.72	4.64	92.8	2.0
4-正戊基酚	0.00	4.67	4.67	4.70	4.63	4.58	4.59	4.64	92.8	1.1
4-正己基酚	0.00	4.64	4.64	4.69	4.76	4.71	4.73	4.69	93.9	1.0
4-特辛基酚	0.00	4.66	4.61	4.65	4.51	4.64	4.60	4.61	92.2	1.2
4-正庚基酚	0.00	4.69	4.68	4.70	4.73	4.74	4.74	4.71	94.2	0.5
壬基酚	0.00	3.62	3.42	3.36	3.60	3.46	3.37	3.47	69.4	3.3
4-正辛基酚	0.00	4.02	4.05	4.04	4.01	4.04	4.04	4.03	80.6	0.4
4-正壬基酚	0.00	3.54	3.54	3.55	3.52	3.54	3.51	3.53	70.6	0.4
污水水样										
荧光检测器										
加标量 0.1 µg/L										
组分名称	测定结果 µg/L							平均值 $\bar{x}_i$ (µg/L)	平均回收率 (%)	相对标准偏差 RSDi (%)
	水样	1	2	3	4	5	6			
双酚 A	0.005	0.106	0.106	0.102	0.110	0.106	0.108	0.106	101	2.4
4-特丁基酚	0.029	0.120	0.118	0.127	0.117	0.122	0.121	0.121	92.1	3.0
4-正丁基酚	0.048	0.149	0.142	0.139	0.145	0.141	0.151	0.144	96.8	3.2
4-正戊基酚	0.000	0.099	0.091	0.081	0.100	0.092	0.086	0.091	91.3	8.0
4-正己基酚	0.000	0.093	0.075	0.071	0.076	0.083	0.087	0.081	80.5	10
4-特辛基酚	0.061	0.149	0.152	0.143	0.156	0.149	0.153	0.150	89.6	2.9
4-正庚基酚	0.024	0.117	0.112	0.101	0.121	0.104	0.120	0.112	88.8	7.3
壬基酚	0.000	0.200	0.218	0.230	0.228	0.225	0.210	0.218	87.3	5.2
4-正辛基酚	0.000	0.101	0.096	0.092	0.099	0.100	0.096	0.097	97.0	3.5
4-正壬基酚	0.000	0.077	0.067	0.073	0.063	0.072	0.083	0.072	72.3	9.7
加标量 0.5 µg/L										
组分名称	测定结果 µg/L							平均值 $\bar{x}_i$	平均回收率	相对标准偏差

	水样	1	2	3	4	5	6	( $\mu\text{g/L}$ )	(%)	RSDi (%)
双酚 A	0.005	0.51	0.54	0.52	0.51	0.52	0.50	0.51	102	2.8
4-特丁基酚	0.029	0.51	0.50	0.51	0.51	0.51	0.51	0.51	95.5	0.7
4-正丁基酚	0.048	0.51	0.52	0.51	0.50	0.50	0.52	0.51	92.5	1.8
4-正戊基酚	0.000	0.48	0.46	0.50	0.46	0.44	0.46	0.47	93.4	4.2
4-正己基酚	0.000	0.45	0.44	0.41	0.43	0.45	0.47	0.44	88.7	4.5
4-特辛基酚	0.061	0.45	0.44	0.50	0.48	0.44	0.43	0.46	79.3	5.9
4-正庚基酚	0.024	0.46	0.45	0.41	0.43	0.48	0.46	0.45	85.0	5.5
壬基酚	0.000	0.51	0.60	0.52	0.53	0.51	0.53	0.53	106	6.3
4-正辛基酚	0.000	0.40	0.41	0.42	0.45	0.46	0.46	0.43	86.4	6.1
4-正壬基酚	0.000	0.35	0.36	0.32	0.34	0.37	0.37	0.35	69.9	5.5
加标量 1.25 $\mu\text{g/L}$										
组分名称	测定结果 $\mu\text{g/L}$							平均值 $\bar{x}_i$ ( $\mu\text{g/L}$ )	平均回收率 (%)	相对标准偏差 RSDi (%)
	水样	1	2	3	4	5	6			
双酚 A	0.005	1.23	1.28	1.24	1.23	1.26	1.21	1.24	98.8	2.1
4-特丁基酚	0.029	1.24	1.19	1.19	1.20	1.24	1.17	1.21	94.1	2.4
4-正丁基酚	0.048	1.24	1.18	1.19	1.16	1.18	1.13	1.18	90.4	2.9
4-正戊基酚	0.000	1.18	1.14	1.13	1.16	1.18	1.13	1.15	92.1	2.0
4-正己基酚	0.000	1.05	1.03	1.04	1.09	1.15	1.09	1.07	85.8	4.1
4-特辛基酚	0.061	1.17	1.12	1.10	1.11	1.15	1.13	1.13	85.4	2.2
4-正庚基酚	0.000	1.14	1.10	1.08	1.15	1.17	1.12	1.13	88.1	2.9
壬基酚	0.000	1.06	1.25	1.14	1.18	1.11	1.16	1.15	91.7	5.6
4-正辛基酚	0.000	1.02	1.03	1.01	1.02	1.06	1.01	1.02	81.8	1.8
4-正壬基酚	0.000	0.87	0.91	0.93	0.86	0.91	0.87	0.89	71.3	3.1
紫外检测器										
加标 0.5 $\mu\text{g/L}$										
组分名称	测定结果 $\mu\text{g/L}$							平均值 $\bar{x}_i$ ( $\mu\text{g/L}$ )	平均回收率 (%)	相对标准偏差 RSDi (%)
	水样	1	2	3	4	5	6			
双酚 A	0.000	0.38	0.37	0.36	0.43	0.39	0.44	0.40	79.2	8.7
4-特丁基酚	0.307	0.81	0.78	0.74	0.72	0.77	0.70	0.75	88.5	5.3

4-正丁基酚	0.000	0.48	0.49	0.42	0.50	0.48	0.43	0.47	93.0	7.5
4-正戊基酚	0.000	0.48	0.44	0.46	0.45	0.46	0.45	0.46	91.7	3.0
4-正己基酚	0.189	0.67	0.62	0.67	0.69	0.62	0.68	0.66	93.6	4.8
4-特辛基酚	0.000	0.41	0.50	0.46	0.46	0.46	0.47	0.46	91.8	5.7
4-正庚基酚	0.000	0.48	0.50	0.46	0.47	0.45	0.50	0.48	95.3	4.0
壬基酚	0.000	0.43	0.45	0.42	0.41	0.43	0.47	0.43	86.7	5.2
4-正辛基酚	0.000	0.39	0.37	0.40	0.41	0.40	0.44	0.40	79.8	5.8
4-正壬基酚	0.270	0.80	0.72	0.79	0.74	0.75	0.62	0.73	92.5	8.9
加标 2.5 µg/L										
组分名称	测定结果 µg/L							平均值 $\bar{x}_i$ (µg/L)	平均回收率 (%)	相对标准偏差 RSDi (%)
	水样	1	2	3	4	5	6			
双酚 A	0.000	2.35	2.32	2.31	2.49	2.31	2.33	2.35	94.0	2.9
4-特丁基酚	0.307	2.44	2.50	2.56	2.46	2.59	2.65	2.53	88.9	3.2
4-正丁基酚	0.000	2.33	2.31	2.11	2.13	2.30	2.27	2.24	89.5	4.3
4-正戊基酚	0.000	2.34	2.27	2.05	1.91	2.08	2.06	2.12	84.6	7.5
4-正己基酚	0.189	2.55	2.60	2.34	2.31	2.37	2.45	2.43	89.8	4.9
4-特辛基酚	0.000	2.12	2.06	1.95	1.82	2.00	1.90	1.97	78.9	5.6
4-正庚基酚	0.000	2.66	2.51	2.72	2.82	2.70	2.65	2.68	107	3.9
壬基酚	0.000	1.85	1.96	1.69	1.94	1.59	1.64	1.78	71.0	9.0
4-正辛基酚	0.000	2.22	2.25	2.23	2.24	2.24	2.25	2.24	89.5	0.5
4-正壬基酚	0.270	2.76	2.49	2.75	2.73	2.75	2.77	2.71	97.4	4.0
加标 5 µg/L										
组分名称	测定结果 µg/L							平均值 $\bar{x}_i$ (µg/L)	平均回收率 (%)	相对标准偏差 RSDi (%)
	水样	1	2	3	4	5	6			
双酚 A	0.000	4.48	4.45	4.55	4.63	4.43	4.48	4.50	90.1	1.7
4-特丁基酚	0.307	5.28	5.34	5.36	5.29	5.28	5.25	5.30	99.8	0.8
4-正丁基酚	0.000	4.48	4.44	4.30	4.43	4.45	4.41	4.42	88.3	1.4
4-正戊基酚	0.000	4.21	4.32	4.38	4.13	4.16	4.18	4.23	84.5	2.4
4-正己基酚	0.189	4.27	4.23	3.94	4.43	3.93	3.95	4.12	78.7	5.2
4-特辛基酚	0.000	4.11	4.12	4.12	4.11	4.13	4.11	4.11	82.3	0.2

4-正庚基酚	0.000	5.79	5.25	5.10	5.28	5.22	5.42	5.34	107	4.5
壬基酚	0.000	3.65	3.53	3.17	3.55	3.48	3.39	3.46	69.2	4.8
4-正辛基酚	0.000	4.44	4.45	4.45	4.26	4.28	4.28	4.36	87.1	2.1
4-正壬基酚	0.270	3.83	3.99	4.08	4.11	4.12	4.31	4.07	76.0	3.9

## 2 方法验证数据汇总

### 2.1 方法检出限、测定下限汇总

表 2-1 方法检出限、测定下限汇总表 (µg/L)

紫外检测器								
化合物名称		1	2	3	4	5	6	汇总结果
双酚 A	检出限	0.03	0.04	0.04	0.04	0.06	0.10	0.1
	测定下限	0.12	0.16	0.16	0.16	0.24	0.40	0.4
4-特丁基酚	检出限	0.07	0.04	0.04	0.04	0.07	0.20	0.07
	测定下限	0.28	0.16	0.16	0.16	0.28	0.80	0.28
4-正丁基酚	检出限	0.02	0.03	0.03	0.03	0.06	0.10	0.1
	测定下限	0.08	0.12	0.12	0.12	0.24	0.40	0.4
4-正戊基酚	检出限	0.08	0.04	0.04	0.04	0.07	0.09	0.09
	测定下限	0.32	0.16	0.16	0.16	0.28	0.36	0.36
4-正己基酚	检出限	0.05	0.03	0.03	0.03	0.07	0.07	0.07
	测定下限	0.20	0.12	0.12	0.12	0.28	0.28	0.28
4-特辛基酚	检出限	0.03	0.04	0.04	0.04	0.06	0.20	0.06
	测定下限	0.12	0.16	0.16	0.16	0.24	0.80	0.24
4-正庚基酚	检出限	0.05	0.03	0.03	0.03	0.09	0.20	0.09
	测定下限	0.20	0.12	0.12	0.12	0.36	0.80	0.36
壬基酚	检出限	0.20	0.20	0.10	0.10	0.09	0.10	0.2
	测定下限	0.80	0.80	0.40	0.40	0.36	0.40	0.8
4-正辛基酚	检出限	0.06	0.05	0.05	0.05	0.07	0.09	0.09
	测定下限	0.24	0.20	0.20	0.20	0.28	0.36	0.36
4-正壬基酚	检出限	0.06	0.03	0.03	0.03	0.09	0.04	0.09
	测定下限	0.24	0.12	0.12	0.12	0.36	0.16	0.36
荧光检测器								
化合物名称	汇总结果	1	2	3	4	5	6	汇总结果
双酚 A	检出限	0.005	0.007	0.030	0.020	0.020	0.005	0.03
	测定下限	0.020	0.028	0.120	0.080	0.080	0.020	0.12
4-特丁基酚	检出限	0.005	0.030	0.020	0.020	0.020	0.006	0.03
	测定下限	0.020	0.120	0.080	0.080	0.080	0.024	0.12
4-正丁基酚	检出限	0.004	0.030	0.020	0.020	0.020	0.004	0.03
	测定下限	0.016	0.120	0.080	0.080	0.080	0.016	0.12

4-正戊基酚	检出限	0.005	0.007	0.030	0.020	0.020	0.003	0.03
	测定下限	0.020	0.028	0.120	0.080	0.080	0.012	0.12
4-正己基酚	检出限	0.004	0.020	0.050	0.030	0.030	0.004	0.03
	测定下限	0.016	0.080	0.200	0.120	0.120	0.016	0.12
4-特辛基酚	检出限	0.007	0.009	0.020	0.020	0.020	0.004	0.02
	测定下限	0.028	0.036	0.800	0.080	0.080	0.016	0.08
4-正庚基酚	检出限	0.005	0.010	0.060	0.030	0.030	0.005	0.06
	测定下限	0.020	0.040	0.240	0.120	0.120	0.020	0.24
壬基酚	检出限	0.030	0.050	0.080	0.080	0.080	0.090	0.09
	测定下限	0.120	0.200	0.320	0.320	0.320	0.360	0.36
4-正辛基酚	检出限	0.005	0.006	0.050	0.030	0.030	0.003	0.05
	测定下限	0.020	0.024	0.200	0.120	0.120	0.012	0.20
4-正壬基酚	检出限	0.003	0.005	0.060	0.020	0.020	0.004	0.06
	测定下限	0.012	0.020	0.240	0.080	0.080	0.016	0.24

结论：6家验证实验室的检出限结果为当取样体积为200 mL，浓缩定容体积为1.0 mL，进样量为30.0  $\mu\text{L}$ 时，固相萃取法紫外检测器目标物的检出限为0.07  $\mu\text{g/L}$ ~0.2 $\mu\text{g/L}$ ，测定下限为0.28  $\mu\text{g/L}$ ~0.8  $\mu\text{g/L}$ ；荧光检测器的检出限为0.02  $\mu\text{g/L}$ ~0.09  $\mu\text{g/L}$ ，测定下限为0.08  $\mu\text{g/L}$ ~0.36  $\mu\text{g/L}$ 。

## 2.2 方法精密度测定数据汇总

表 2-2 精密度测试数据汇总表（紫外检测器）

化合物名称	加标浓度 ( $\mu\text{g/L}$ )	总均值 ( $\mu\text{g/L}$ )	实验室内相对标准偏差 (%)	实验室间相对标准偏差 (%)	重复性限 r ( $\mu\text{g/L}$ )	再现性限 R ( $\mu\text{g/L}$ )
双酚 A	0.50	0.43	2.7-12	10	0.08	0.1
	2.50	2.11	0.7-10	13	0.2	0.8
	5.00	4.39	0.8-5.0	15	0.4	1.9
4-特丁基酚	0.50	0.44	2.6-13	7.9	0.09	0.1
	2.50	2.09	2.0-7.5	15	0.3	0.9
	5.00	4.34	0.9-4.4	15	0.4	1.8
4-正丁基酚	0.50	0.45	0.5-11	10	0.07	0.1
	2.50	2.09	1.1-5.3	11	0.2	0.6
	5.00	4.26	0.4-4.5	13	0.4	1.6
4-正戊基酚	0.50	0.43	2.0-7.3	14	0.06	0.2
	2.50	1.93	2.1-8.5	12	0.3	0.7
	5.00	4.17	0.7-5.1	10	0.4	1.3
4-正己基酚	0.50	0.45	2.2-12	13	0.08	0.2
	2.50	1.97	2.6-8.2	9.2	0.3	0.6
	5.00	4.19	0.8-4.1	12	0.3	1.4
4-特辛基酚	0.50	0.45	2.5-7.8	6.7	0.05	0.1
	2.50	2.01	1.8-7.7	10	0.3	0.6
	5.00	4.25	0.3-3.9	6.9	0.4	0.9

4-正庚基酚	0.50	0.38	2.6-11	17	0.1	0.2
	2.50	1.93	1.0-5.7	11	0.2	0.6
	5.00	4.20	1.3-5.9	9.5	0.5	1.2
壬基酚	0.50	0.39	5.2-6.1	8.4	0.06	0.1
	2.50	1.93	2.7-11	7.3	0.3	0.4
	5.00	3.87	2.1-4.3	10	0.3	1.1
4-正辛基酚	0.50	0.45	2.7-19	16	0.2	0.3
	2.50	1.96	1.3-2.7	9.3	0.1	0.5
	5.00	4.12	1.9-3.8	11	0.3	1.3
4-正壬基酚	0.50	0.41	3.6-10	11	0.07	0.1
	2.50	2.05	1.6-11	18	0.3	1.1
	5.00	4.04	2.2-5.6	15	0.5	1.8

表 2-3 精密度测试数据汇总表（荧光检测器）

化合物名称	加标浓度 ( $\mu\text{g/L}$ )	总均值 ( $\mu\text{g/L}$ )	实验室内相对标准 偏差 (%)	实验室间相对标准 偏差 (%)	重复性限 r ( $\mu\text{g/L}$ )	再现性限 R ( $\mu\text{g/L}$ )
双酚 A	0.10	0.087	3.5-15	17	0.02	0.05
	0.50	0.433	2.4-7.5	16	0.06	0.2
	1.25	1.04	2.3-6.8	14	0.1	0.4
4-特丁基酚	0.10	0.091	4.1-15	18	0.02	0.05
	0.50	0.406	1.9-10	16	0.06	0.2
	1.25	1.06	2.8-8.1	12	0.2	0.4
4-正丁基酚	0.10	0.084	3.2-13	8.4	0.02	0.03
	0.50	0.419	3.2-7.7	16	0.05	0.2
	1.25	1.03	1.0-11	15	0.2	0.4
4-正戊基酚	0.10	0.085	4.6-13	7.0	0.02	0.03
	0.50	0.422	1.0-8.8	13	0.07	0.2
	1.25	1.00	1.8-11	10	0.2	0.3
4-正己基酚	0.10	0.089	3.2-12	15	0.02	0.04
	0.50	0.433	2.8-4.9	15	0.05	0.2
	1.25	1.03	4.3-7.3	11	0.2	0.4
4-特辛基酚	0.10	0.083	4.9-19	14	0.03	0.04
	0.50	0.423	1.5-7.9	14	0.06	0.2
	1.25	1.01	3.0-10	11	0.2	0.3
4-正庚基酚	0.10	0.082	6.1-16	11	0.03	0.04
	0.50	0.417	2.1-7.1	19	0.07	0.2
	1.25	0.980	3.5-10	12	0.2	0.4
壬基酚	0.25	0.191	8.2-15	6.7	0.06	0.06
	0.50	0.397	4.9-8.3	7.7	0.07	0.1
	1.25	1.01	4.1-8.8	13	0.2	0.4
4-正辛基酚	0.10	0.093	4.4-13	9.1	0.02	0.03
	0.50	0.415	2.2-17	14	0.1	0.2

	1.25	0.985	3.0-12	6.6	0.2	0.3
4-正壬基酚	0.10	0.082	4.4-17	11	0.03	0.03
	0.50	0.392	4.1-8.0	11	0.06	0.1
	1.25	0.970	3.6-9.5	9.5	0.2	0.3

结论：6家实验室分别对统一空白加标样品进行了6次重复测定，紫外检测器加标浓度为0.50 μg/L、2.50 μg/L、5.00 μg/L，荧光检测器加标浓度为0.10 μg/L（壬基酚为0.25 μg/L）、0.50 μg/L、1.25 μg/L。

紫外检测器的实验室内相对标准偏差分别为：0.5%~19%、0.7%~11%、0.3%~5.9%；实验室间相对标准偏差分别为6.7%~17%、7.3%~18%、6.9%~15%；重复性限r范围分别为：0.05 μg/L~0.2 μg/L、0.1 μg/L~0.3 μg/L、0.3 μg/L~0.5 μg/L；再现性限R范围分别为：0.1 μg/L~0.3 μg/L、0.5 μg/L~1.1 μg/L、0.9 μg/L~1.9 μg/L。

荧光检测器的实验室内相对标准偏差分别为：3.2%~19%、1.0%~17%、1.0%~12%；实验室间相对标准偏差分别为：6.7%~18%、7.7%~19%、6.6%~15%；重复性限r范围分别为：0.02 μg/L~0.06 μg/L、0.05 μg/L~0.1 μg/L、0.1 μg/L~0.2 μg/L；再现性限R范围分别为：0.03 μg/L~0.06 μg/L、0.1 μg/L~0.2 μg/L、0.3 μg/L~0.4 μg/L。

### 2.3 方法准确度测定数据汇总

表 2-4 准确度测试数据汇总表（紫外检测器）

化合物名称	样品类型	加标浓度 (μg/L)	回收率范围 (%)	$\bar{P} \pm 2S_p$ (%)
双酚 A	实验用水	0.50	78.1-96.8	85.6±17.1
		2.50	67.0-96.7	84.2±22.0
		5.00	65.3-103	87.7±26.6
	地表水	0.50	82.7-94.6	87.5±10.1
		2.50	78.6-98.3	86.0±16.7
		5.00	80.7-110	90.9±22.8
	污水	0.50	62.2-87.8	76.4±8.6
		2.50	67.6-100	78.4±14.7
		5.00	70.0-102	81.1±12.4
4-特丁基酚	实验用水	0.50	79.6-95.9	88.0±13.9
		2.50	66.3-101	83.4±12.6
		5.00	62.5-97.8	86.8±12.7
	地表水	0.50	80.1-108	89.8±23.1
		2.50	78.2-96.4	85.1±17.2
		5.00	67.3-96.3	83.3±18.7
	污水	0.50	68.7-106	80.0±15.2
		2.50	61.2-101	78.0±18.1
		5.00	66.8-106	79.0±14.8
4-正丁基酚	实验用水	0.50	81.2-103	89.1±18.0
		2.50	71.7-96.4	83.5±17.7

	地表水	5.00	64.6-96.2	85.2±21.6
		0.50	75.9-91.7	84.1±13.6
		2.50	78.6-99.5	86.4±18.0
		5.00	83.2-92.8	86.7±7.9
	污水	0.50	66.8-100	80.8±14.7
		2.50	66.8-98.3	76.6±14.9
		5.00	66.3-88.8	76.2±9.9
4-正戊基酚	实验用水	0.50	78.4-103	87.0±23.6
		2.50	63.7-93.0	77.1±18.8
		5.00	67.8-93.3	83.4±17.4
	地表水	0.50	74.1-94.6	82.8±14.9
		2.50	75.3-90.4	79.2±11.6
		5.00	68.5-92.8	81.2±17.5
	污水	0.50	68.6-91.7	76.7±9.4
		2.50	63.5-90.7	74.6±11.9
		5.00	65.8-84.5	73.6±8.0
4-正己基酚	实验用水	0.50	75.5-106	89.5±22.6
		2.50	70.1-90.3	78.7±14.5
		5.00	65.8-96.0	83.8±19.9
	地表水	0.50	74.9-105	84.7±21.1
		2.50	70.2-102	83.0±21.0
		5.00	76.3-93.9	85.4±13.8
	污水	0.50	65.1-111	81.7±20.3
		2.50	63.1-102	77.9±17.2
		5.00	66.4-93.1	75.8±10.1
4-特辛基酚	实验用水	0.50	77.6-94.0	89.1±12.0
		2.50	65.8-89.7	80.3±16.7
		5.00	75.0-90.4	84.9±11.7
	地表水	0.50	73.8-100	85.0±17.3
		2.50	71.9-90.8	80.7±12.9
		5.00	64.7-92.2	81.2±18.3
	污水	0.50	73.2-91.8	82.6±17.5
		2.50	62.0-86.1	73.4±17.6
		5.00	71.0-82.3	75.3±9.8
4-正庚基酚	实验用水	0.50	64.3-97.2	76.1±12.8
		2.50	68.3-93.4	77.1±17.5
		5.00	76.9-98.6	84.0±16.0
	地表水	0.50	70.1-87.4	78.1±14.2
		2.50	70.4-107	82.7±27.2
		5.00	64.4-115	86.8±16.9
	污水	0.50	61.1-104	78.8±17.6
		2.50	62.4-117	81.4±21.3



		5.00	69.2-111	84.3±19.2
壬基酚	实验用水	0.50	70.8-86.6	76.6±13.0
		2.50	70.3-84.5	76.9±11.3
		5.00	67.9-85.7	77.5±15.7
	地表水	0.50	75.9-88.4	82.7±8.6
		2.50	71.1-81.3	76.1±7.5
		5.00	68.4-84.2	76.4±13.1
	污水	0.50	73.0-105	83.1±12.0
		2.50	64.5-76.1	71.3±9.0
		5.00	69.2-86.7	74.9±13.4
4-正辛基酚	实验用水	0.50	65.4-105	89.1±28.8
		2.50	65.9-86.7	78.3±14.6
		5.00	66.4-90.4	82.4±17.7
	地表水	0.50	77.7-89.7	82.6±10.8
		2.50	71.9-89.0	80.8±13.4
		5.00	75.2-95.9	82.8±14.2
	污水	0.50	72.7-83.6	77.7±8.1
		2.50	66.3-89.5	73.7±9.0
		5.00	69.5-87.1	74.8±13.8
4-正壬基酚	实验用水	0.50	67.8-90.9	82.9±18.6
		2.50	66.3-110	82.0±14.8
		5.00	64.8-94.9	80.7±12.0
	地表水	0.50	75.8-99.5	83.8±17.6
		2.50	72.2-85.9	79.0±10.6
		5.00	64.6-105	79.9±14.4
	污水	0.50	68.2-111	90.3±18.4
		2.50	65.3-108	78.8±17.1
		5.00	66.2-85.9	73.8±7.9

附表 2-5 准确度测试数据汇总表（荧光检测器）

化合物名称	样品类型	加标浓度 (μg/L)	回收率范围 (%)	$\bar{P} \pm 2S_p$ (%)
双酚 A	实验用水	0.10	68.6-105	87.0±14.7
		0.50	62.1-103	86.6±14.2
		1.25	65.4-96.3	83.1±24.2
	地表水	0.10	61.3-102	79.1±15.1
		0.50	74.0-100	86.8±11.5
		1.25	75.5-92.9	82.9±14.9
	污水	0.10	62.6-109	91.5±17.2
		0.50	66.9-103	83.0±15.7
		1.25	61.7-99.2	79.8±16.7
4-特丁基酚	实验用水	0.10	69.1-110	90.8±16.4

		0.50	68.6-104	81.0±13.1
		1.25	73.3-97.7	84.3±10.2
		0.10	72.4-101	81.3±20.2
	地表水	0.50	75.8-103	87.2±11.5
		1.25	72.5-94.9	82.3±18.0
	污水	0.10	61.4-112	76.7±22.7
		0.50	64.9-107	85.4±17.8
1.25		62.9-96.4	79.4±15.5	
4-正丁基酚	实验用水	0.10	73.9-94.8	83.9±14.1
		0.50	63.4-101	83.8±13.7
		1.25	67.0-97.4	82.4±12.1
	地表水	0.10	67.7-98.8	81.7±11.4
		0.50	68.2-102	82.3±12.6
		1.25	71.6-103	81.7±11.9
	污水	0.10	62.7-111	86.5±19.2
		0.50	66.0-102	81.3±16.7
		1.25	63.1-94.2	79.1±14.5
4-正戊基酚	实验用水	0.10	74.4-91.8	84.3±11.9
		0.50	66.5-99.8	84.3±11.2
		1.25	68.9-93.9	80.0±16.4
	地表水	0.10	67.8-92.8	79.5±19.9
		0.50	74.1-97.3	80.1±17.5
		1.25	70.3-92.3	73.9±17.1
	污水	0.10	63.1-91.3	79.9±12.4
		0.50	62.0-93.4	78.2±13.0
		1.25	60.7-92.1	75.3±13.7
4-正己基酚	实验用水	0.10	72.0-107	88.5±13.5
		0.50	66.0-104	86.5±25.6
		1.25	67.9-92.4	81.9±18.3
	地表水	0.10	80.3-102	88.3±15.1
		0.50	71.5-95.8	82.2±15.6
		1.25	72.5-91.8	81.5±16.8
	污水	0.10	66.3-86.4	75.4±14.7
		0.50	67.7-88.7	76.4±9.1
		1.25	63.9-86.0	74.0±10.0
4-特辛基酚	实验用水	0.10	71.9-104	82.4±23.7
		0.50	74.3-106	84.4±23.0
		1.25	71.3-91.9	80.4±17.6
	地表水	0.10	68.3-102	79.9±12.1
		0.50	65.1-99.1	80.2±11.3
		1.25	72.9-95.5	79.9±16.9
	污水	0.10	61.6-115	81.6±19.3

		0.50	68.3-91.4	76.4±10.2
		1.25	62.1-92.3	74.5±13.8
4-正庚基酚	实验用水	0.10	73.4-94.1	82.0±18.2
		0.50	67.1-110	83.4±15.5
		1.25	64.8-93.3	78.4±19.1
	地表水	0.10	62.0-87.4	75.1±9.8
		0.50	75.0-89.2	80.3±11.2
		1.25	70.4-93.5	80.5±18.0
	污水	0.10	64.6-112	85.6±15.9
		0.50	67.2-89.7	75.8±9.4
		1.25	63.5-91.1	74.8±12.6
壬基酚	实验用水	0.25	72.1-84.6	76.8±9.6
		0.50	73.3-90.8	79.4±12.3
		1.25	65.0-92.4	80.5±10.7
	地表水	0.25	68.7-82.7	74.2±10.1
		0.50	74.6-86.8	79.3±8.6
		1.25	65.3-88.9	78.1±19.1
	污水	0.25	66.0-87.3	74.7±15.7
		0.50	68.0-106	82.2±18.1
		1.25	68.7-99.4	81.0±11.9
4-正辛基酚	实验用水	0.10	76.9-99.8	93.0±17.0
		0.50	68.4-95.2	82.9±23.1
		1.25	72.3-84.1	78.6±10.4
	地表水	0.10	67.2-100	80.4±11.5
		0.50	74.2-84.4	79.6±7.6
		1.25	72.5-103	81.1±22.5
	污水	0.10	63.2-97.0	79.6±12.6
		0.50	65.8-86.4	72.1±15.9
		1.25	62.3-81.8	67.8±7.2
4-正壬基酚	实验用水	0.10	70.5-90.6	81.8±17.8
		0.50	63.3-87.1	78.3±16.7
		1.25	69.5-90.0	77.4±14.8
	地表水	0.10	62.3-95.0	75.8±11.5
		0.50	72.7-79.7	76.5±6.0
		1.25	66.7-91.3	75.1±16.8
	污水	0.10	60.0-84.1	72.6±8.7
		0.50	65.2-71.1	68.4±4.2
		1.25	63.2-71.3	66.6±6.1

结论：6家实验室分别对空白水、地表水和污水水样做加标回收实验，紫外检测器的加标浓度为0.5 μg/L、2.5 μg/L和5.0 μg/L，荧光检测器的加标浓度为0.1 μg/L（壬基酚为0.25 μg/L）、0.5 μg/L和1.25 μg/L，平行测定6组计算回收率及相对标准偏差。

紫外检测器空白水样加标回收率范围分别为 64.3%~106%、63.7%~110%、62.5%~103%；加标回收最终值为 89.1%±28.8 %、84.2%±22.0%、87.7%±26.6%；地表水的加标回收率范围分别为：70.1%~108%、70.2%~107%、64.4%~115%；加标回收率最终值分别为：89.8%±21.3%、86.0%±16.7%、90.9%±22.8%；污水的加标回收率范围分别为 61.1%~111%、60.8%~117%、65.8%~111%；加标回收率最终值分别为：86.6%±20.5%、81.4%±21.3%、84.3%±19.2%。

荧光检测器空白水样加标回收率范围分别为：68.6%~110%、62.1%~110%、64.8%~97.7%；加标回收率最终值为 93.0%±17.0%、86.5%±25.6%、82.6%±13.2%。地表水的加标回收率范围分别为：61.3%~102%、65.1%~103%、65.3%~103%；加标回收率最终值分别为：88.3%±15.1%、87.2%±22.9%、82.3%±18.0%。污水的加标回收率范围分别为：60.0%~115%、62.0%~107%、60.7%~99.4%；加标回收率最终值分别为：91.5%±17.2%、85.4%±17.8%、80.1%±11.9%。

### 3 方法验证结论

经6家实验室验证，《水质 烷基酚类的测定液相色谱法》方法的检出限、精密度和准确度验证结果如下：

(1) 共6家单位参加了方法验证工作，所得数据均能满足方法要求。

(2) 方法检出限和测定下限：当取样体积为 200 mL，浓缩定容体积为 1.0 mL，进样量为 30.0  $\mu\text{L}$  时，固相萃取法紫外检测器目标物的检出限为 0.2  $\mu\text{g/L}$ ~0.3 $\mu\text{g/L}$ ，测定下限为 0.8  $\mu\text{g/L}$ ~1.2  $\mu\text{g/L}$ ；荧光检测器的检出限为 0.03  $\mu\text{g/L}$ ~0.09  $\mu\text{g/L}$ ，测定下限为 0.12  $\mu\text{g/L}$ ~0.36  $\mu\text{g/L}$ 。

(3) 方法精密度：6家实验室分别对统一空白加标样品进行了6次重复测定，紫外检测器加标浓度为0.50  $\mu\text{g/L}$ 、2.50  $\mu\text{g/L}$ 、5.00  $\mu\text{g/L}$ ，荧光检测器加标浓度为0.10  $\mu\text{g/L}$ （壬基酚为0.25  $\mu\text{g/L}$ ）、0.50  $\mu\text{g/L}$ 、1.25  $\mu\text{g/L}$ 。

紫外检测器的实验室内相对标准偏差分别为：0.5%~19%、0.7%~11%、0.3%~5.9%；实验室间相对标准偏差分别为 6.7%~17%、7.3%~18%、6.9%~15%；重复性限  $r$  范围分别为：0.05  $\mu\text{g/L}$ ~0.2  $\mu\text{g/L}$ 、0.1  $\mu\text{g/L}$ ~0.3  $\mu\text{g/L}$ 、0.3  $\mu\text{g/L}$ ~0.5  $\mu\text{g/L}$ ；再现性限  $R$  范围分别为：0.1  $\mu\text{g/L}$ ~0.3  $\mu\text{g/L}$ 、0.5  $\mu\text{g/L}$ ~1.1  $\mu\text{g/L}$ 、0.9  $\mu\text{g/L}$ ~1.9  $\mu\text{g/L}$ 。

荧光检测器的实验室内相对标准偏差分别为：3.2%~19%、1.0%~17%、1.0%~12%；实验室间相对标准偏差分别为：6.7%~18%、7.7%~19%、6.6%~15%；重复性限  $r$  范围分别为：0.02  $\mu\text{g/L}$ ~0.06  $\mu\text{g/L}$ 、0.05  $\mu\text{g/L}$ ~0.1  $\mu\text{g/L}$ 、0.1  $\mu\text{g/L}$ ~0.2  $\mu\text{g/L}$ ；再现性限  $R$  范围分别为：0.03  $\mu\text{g/L}$ ~0.06  $\mu\text{g/L}$ 、0.1  $\mu\text{g/L}$ ~0.2  $\mu\text{g/L}$ 、0.3  $\mu\text{g/L}$ ~0.4  $\mu\text{g/L}$ 。

(4) 方法准确度：6家实验室分别对空白水、地表水和污水水样做加标回收实验，紫外检测器的加标浓度为 0.5  $\mu\text{g/L}$ 、2.5  $\mu\text{g/L}$  和 5.0  $\mu\text{g/L}$ ，荧光检测器的加标浓度为 0.1  $\mu\text{g/L}$ （壬基酚为 0.25  $\mu\text{g/L}$ ）、0.5  $\mu\text{g/L}$  和 1.25  $\mu\text{g/L}$ ，平行测定 6 组计算回收率及相对标准偏差。

紫外检测器空白水样加标回收率范围分别为 64.3%~106%、63.7%~110%、62.5%~103%；加标回收最终值为 89.1%±28.8 %、84.2%±22.0%、87.7%±26.6%；地表水的加标回收率范围分别为：70.1%~108%、70.2%~107%、64.4%~115%；加标回收率最终值分别为：89.8%±21.3%、86.0%±16.7%、90.9%±22.8%；污水的加标回收率范围分别为 61.1%~111%、60.8%~117%、65.8%~111%；加标回收

率最终值分别为：86.6%±20.5%、81.4%±21.3%、84.3%±19.2%。

荧光检测器空白水样加标回收率范围分别为：68.6%~110%、62.1%~110%、64.8%~97.7%；加标回收率最终值为93.0%±17.0%、86.5%±25.6%、82.6%±13.2%。地表水的加标回收率范围分别为：61.3%~102%、65.1%~103%、65.3%~103%；加标回收率最终值分别为：88.3%±15.1%、87.2%±22.9%、82.3%±18.0%。污水的加标回收率范围分别为：60.0%~115%、62.0%~107%、60.7%~99.4%；加标回收率最终值分别为：91.5%±17.2%、85.4%±17.8%、80.1%±11.9%。

方法的检出限、重复性限、再现性限及准确度等均满足国家标准制定相关质量控制要求。