

附件4

《水质 7种苯氧羧酸类除草剂的测定
高效液相色谱法（征求意见稿）》
编制说明

《水质 7种苯氧羧酸类除草剂的测定 高效液相色谱法》

标准编制组

二〇二一年三月

项目名称：水质 7 种苯氧羧酸类除草剂的测定 高效液相色谱法

项目统一编号： 2011-15

项目承担单位：山东省青岛生态环境监测中心和青岛理工大学

编制组主要成员：谭丕功、张丽丽、鞠 青、石仁德、孙英杰

环境标准研究所技术管理负责人：裴淑玮

生态环境监测司项目管理负责人：楚宝临

目 录

1	项目背景.....	1
1.1	任务来源.....	1
1.2	工作过程.....	1
2	标准制修订的必要性.....	2
2.1	苯氧羧酸类除草剂的基本情况及其理化性质.....	2
2.2	苯氧羧酸类除草剂的环境危害.....	3
2.3	相关环保标准和环保工作的需要.....	5
3	国内外相关分析方法研究.....	6
3.1	主要国家、地区及国际组织相关分析方法研究.....	6
3.2	国内相关分析方法标准.....	6
3.3	苯氧羧酸类化合物分析方法的最新进展.....	11
3.4	国内外标准与本标准的关系.....	12
4	标准制修订的基本原则和技术路线.....	13
4.1	标准制修订的基本原则.....	13
4.2	标准的适用范围和主要技术内容.....	13
4.3	标准制订的技术路线.....	13
5	方法研究报告.....	14
5.1	研究目标.....	14
5.2	方法原理.....	15
5.3	试剂和材料.....	15
5.4	主要的仪器和设备.....	17
5.5	样品.....	17
5.6	分析步骤.....	19
5.7	结果计算与表示.....	48
5.8	质量保证与质量控制.....	48
6	方法比对.....	49
6.1	方法比对方案.....	49
6.2	方法比对过程.....	50
7	方法验证.....	53
7.1	验证单位及参加验证人员情况.....	53
7.2	方法的验证方案.....	53
7.3	方法验证过程.....	54
7.4	方法验证结论.....	54
8	与开题报告的差异说明.....	55
9	参考文献.....	56

附件 方法验证报告.....	60
----------------	----

《水质 7 种苯氧羧酸类除草剂的测定 高效液相色谱法 (征求意见稿)》编制说明

1 项目背景

1.1 任务来源

2011 年 3 月,原环境保护部办公厅发布了《关于开展 2011 年度国家环境保护标准制修订项目工作的通知》(环办函〔2011〕312 号),《水质 2,4-滴的测定 固相萃取-液相色谱法》由原青岛市环境监测中心站承担,项目统一编号:2011-15。

1.2 工作过程

1.2.1 成立标准编制组,进行文献调研和初步研究

原青岛市环境监测中心站接到标准制订任务后,立即成立标准编制组。编制组成员主要由多年从事有机污染物分析、熟悉液相色谱仪并熟悉标准制修订工作的人员及研究生组成。标准编制组查询和收集国内外相关标准和资料,确定了标准编制的技术路线,建立了初步工作方案,在相关实验研究的基础上,编写了开题论证报告和标准草案。

1.2.2 开题论证会

2012 年 7 月 17 日,由原环保部科技标准司组织在北京召开了标准开题论证会,专家组通过了本标准的开题论证审查。同时提出具体修改意见和建议如下:

- ① 进一步进行文献调研;
- ② 进一步研究确定标准名称;
- ③ 根据条件实验确定前处理方法的适用范围,研究水样直接固相萃取净化法方法的可行性;
- ④ 进一步优化色谱条件;
- ⑤ 按照《环境监测分析方法标准制修订技术导则》(HJ 168)的要求开展实验和标准的编制工作。

编制组根据专家的意见,进一步调查了我国苯氧羧酸类除草剂的使用和生产情况,并优化了色谱条件。

1.2.3 第一次标准研讨会

2013 年 10 月 16 日,在北京召开了标准研讨会。专家组听取了标准编制单位对苯氧羧酸类除草剂相关情况以及国内外有关苯氧羧酸类除草剂的相关环境标准及监测分析方法的汇报。

专家组经质询、讨论,形成如下意见:

① 为了满足相关环境保护标准的要求,鉴于本方法能够满足水质苯氧羧酸类测定的要求及编制单位的工作基础,建议将“水质 2,4-D 的测定 固相萃取—液相色谱法”改为“水质 苯氧羧酸类农药的测定 液相色谱法”。

② 将目标化合物确定为麦草畏、2,4-滴、二甲四氯苯氧羧酸(MCPA)、2,4-滴丙酸、2,4,5-

涕、2,4-滴丁酸、2,4,5-涕丙酸 7 种化合物。

1.2.4 第二次标准研讨会

2018 年 9 月 20 日，在北京召开了标准研讨会。专家组提出如下意见：

① 标准方法技术路线采用 HLB 净化水样直接固相萃取净化法和液液萃取 HLB 净化。

② 精密度和正确度验证：水样直接固相萃取净化法方法采用空白水低、中、高浓度加标和工业废水加标测定；液液萃取方法采用空白水低、中、高浓度加标，生活污水中等浓度加标，地表水低浓度加标测定。

编制组根据专家的意见对净化方法和验证方案的内容进行了进一步的实验研究，并制定了方法验证方案。

1.2.5 方法验证工作

2019 年 2 月~2019 年 6 月，根据《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ 168-2010）的要求，选择了山东省生态环境监测中心、山东省淄博生态环境监测中心、农业农村部农产品质量安全监督检验测试中心（青岛）、国家城市供水水质监测网青岛监测站、青岛华测检测技术有限公司、青岛谱尼测试有限公司共 6 家有资质的实验室进行了方法的实验室间验证。

1.2.6 编写征求意见稿和编制说明

2019 年 7 月开始，根据实验研究结果、方法验证结果，在总结分析国内外相关标准的基础上，完成了《水质 苯氧羧酸类农药的测定 液相色谱法》的征求意见稿及编制说明的编写。

1.2.7 编写征求意见稿技术审查会

2019 年 12 月 13 日，在北京召开了国家环境保护标准征求意见稿技术审查会，会议通过了技术审查，提出如下意见：

① 标准的名称改为“水质 7 种苯氧羧酸类除草剂的测定 高效液相色谱法”。

② 编制说明当中补充标准中间液和萃取液的保存时间、实际样品净化前后对比谱图、与现行标准方法比对的数据。

③ 标准文本中完善方法原理的表述、调整试样制备部分的文本结构、在注意事项中说明苯氧羧酸酯与苯氧羧酸的关系、水解步骤的选择依据、把 7.2.2 的注放置于注意事项里。

④ 按照《环境监测 分析方法标准制订技术导则》（HJ 168-2010）和《环境保护标准编制出版技术指南》（HJ 565-2010）的要求，进行编辑性修改。

编制组根据专家的意见对标准中间液和萃取液的保存时间、实际样品净化前后对比谱图和与现行标准方法比对的数据等内容做了补充，进一步对文本进行了修改。

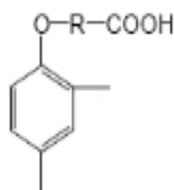
2 标准制修订的必要性

2.1 苯氧羧酸类除草剂的基本情况及其理化性质

苯氧羧酸类除草剂是投入商业生产的第一类选择性除草剂。1942 年美国 Amchem 公司发现 2,4-滴除草剂具有良好的除草活性，1945 年以后多家公司开始生产 2,4-滴。我国苯氧羧酸类除草

剂的研究开始于 20 世纪 50 年代中期，1958 年沈阳化工厂生产出 2,4-D，开始了我国生产化学除草剂的历史。目前我国生产苯氧羧酸类除草剂的企业有近 20 家，年产量近 2 万吨。苯氧羧酸类除草剂共有 20 余个品种，主要包括 2,4-二氯苯氧羧酸 (2,4-D)、2-甲基-4-氯苯氧羧酸 (MCPA)、2,4,5-三氯苯氧羧酸 (2,4,5-T)、2,4-滴丙酸 (DP)、4-(2,4-二氯苯氧基)-丁酸 (2,4-DB)、2-(2,4,5-三氯苯氧基)-丙酸 (2,4,5-TP) 2-甲基-4-氯苯氧丙酸 (MCPA)、2-甲基-4-氯苯氧丁酸 (MCPB)，其中最常用的 3 种除草剂是 2,4-D、MCPA 和 2,4,5-T，它们的毒性也相对较高。

苯氧羧酸类除草剂基本的化学结构是：



由于在苯环上取代基和取代位置不同，以及羧酸的碳原子数目不同，形成了不同苯氧羧酸类除草剂品种。在我国广泛使用的苯氧羧酸类除草剂有 2,4-滴系列和 2-甲基-4-氯两个系列，国内企业生产的主要品种也是这两个系列，两个系列的产量占苯氧羧酸类除草剂产量的 80% 以上。2,4-滴系列除草剂的生产品种主要有 2,4-滴酸、2,4-滴丁酯 (异辛酯)、2,4-滴二甲胺盐、2,4-滴钠盐等。2-甲基-4-氯系列除草剂的生产品种主要有 2-甲基-4-氯酸、2-甲基-4-氯钠盐、2-甲基-4-氯胺盐和 2-甲基-4-氯酯等。其中，2,4-滴酸和 2-甲基-4-氯酸的年产量各约为 8000 吨。常用苯氧羧酸类除草剂的基本物理化学性质见表 1。

大多数苯氧羧酸类除草剂能溶于水，易溶于乙醇和丙酮等有机溶剂，通常以盐或者酯的形式使用。苯氧羧酸类除草剂常被加工成酯、酸、盐等不同剂型。不同剂型的除草剂活性大小为：酯 > 酸 > 盐，在盐类中，胺盐 > 铵盐 > 钠盐 (钾盐)。剂型为低链酯时，具有较强的挥发性。酯和酸制剂在土壤中的迁移性很小，盐制剂在沙土中易产生迁移，而在粘土中迁移性较低。

2.2 苯氧羧酸类除草剂的环境危害

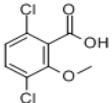
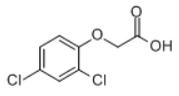
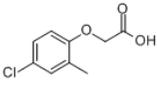
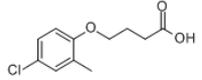
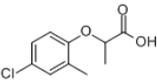
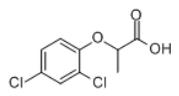
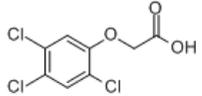
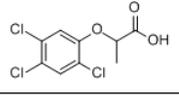
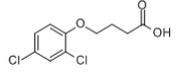
苯氧羧酸类除草剂在环境中具有迁移性、难降解性和生物毒性。

(1) 迁移性。苯氧羧酸类除草剂中盐类易溶于水，酯类一般难溶于水，使用的除草剂中铵盐、钠盐、钾盐类量比较大，在施用后，随雨水和灌溉等因素进入地下水与地表水中。

(2) 难降解性。苯氧羧酸类除草剂化学性质稳定，在土壤中降解时间很长。土壤中的麦草很稳定，可抗氧化和水解，在强酸和强碱下也具有很强的稳定性，在土壤中主要受土壤类型、温度及水分的影响，有研究表明其半衰期为 17 d~45 d，在厌氧条件下为 31 d。苏允兰等在室内模拟条件下研究发现，在 21 °C±1 °C 和 35% 的含水率的条件下，2-甲基-4-氯在不同土壤中半衰期均超过 27 d，在土壤中完全降解需要 1~3 年。

(3) 生物毒性。苯氧羧酸类除草剂对皮肤、眼睛、呼吸道和胃肠道粘膜有一定的刺激作用，与其它种类的酸不同，苯氧羧酸类除草剂很难在人体内进行生物转化，主要的代谢途径为排尿。2,4-D 在人体中的半衰期是 13 h~39 h，而 2,4,5-T 的半衰期大约是 24 h。接触大剂量的 2,4-D 会导致呕吐、厌食，还会对肾脏、肝脏和中枢神经系统造成损害。苯氧羧酸类除草剂具有沸点高，不易挥发，溶于水、乙醇等特性，对人、畜有一定的内分泌扰乱作用，且能在土壤、水环境、作物秸秆及果实中残留。因此，加强水中苯氧羧酸类除草剂的监测对保证水环境安全具有重要的意义。

表1 苯氧羧酸类除草剂物理化学性质

序号	化合物名称	化合物简称	CAS登录号	分子式	分子量	结构式	理化性质
1	3,6-二氯-2-甲氧基苯甲酸	麦草畏	1918-00-9	C ₈ H ₆ Cl ₂ O ₃	221.04		原药为淡黄色结晶固体。纯品是无色结晶固体。在25℃下溶解度：6.5克/升，溶于乙醇、丙酮、氯仿等大多数有机溶剂。
2	2,4-二氯苯氧乙酸	2,4-D	94-75-7	C ₈ H ₆ Cl ₂ O ₃	221.04		白色棱型结晶，熔点138℃，沸点160℃，溶于乙醇、乙醚、丙酮等有机溶剂，不溶于水。
3	2-甲基-4-氯苯氧乙酸	MCPA	94-74-6	C ₉ H ₉ ClO ₃	200.62		白色片状结晶，熔点120℃，溶于有机溶剂，在水中的溶解度为825mg/L。
4	2-甲基-4-氯丁酸	MCPB	94-81-5	C ₁₁ H ₁₃ ClO ₃	228.67		熔点 99℃，室温时在水中的溶解度为44mg/L，易溶于乙醇、丙酮等有机溶剂。
5	2-甲基-4-氯-苯氧丙酸	MCPB	93-65-2	C ₁₀ H ₁₁ ClO ₃	214.65		无色结晶，熔点 95℃，在水中的溶解度为 620mg/L。溶于乙醇、丙酮、氯仿等大多数有机溶剂。
6	2-(2,4-二氯苯氧基)-丙酸	2,4-DP	120-36-5	C ₉ H ₈ Cl ₂ O ₃	235.07		纯品为无色无臭结晶固体，熔点 17.5℃~118.1℃，在室温下无挥发，易溶于大多数有机溶剂。
7	2,4,5-三氯苯氧乙酸	2,4,5-T	93-76-5	C ₈ H ₅ Cl ₃ O ₃	255.48		纯品为无色结晶固体，熔点 158℃，难溶于水，溶于乙醇、丙酮、乙醚等有机溶剂。
8	2-(2,4,5-三氯苯氧基)-丙酸	2,4,5-TP	93-72-1	C ₉ H ₇ Cl ₃ O ₃	269.51		无色结晶粉末，熔点 179℃~181℃，难溶于水，溶于甲醇、丙酮等有机溶剂。
9	4-(2,4-二氯苯氧基)-丁酸	2,4-DB	94-82-6	C ₁₀ H ₁₀ Cl ₂ O ₃	249.09		纯品为无色油状液体，熔点 169℃，难溶于水，易溶于多种有机溶剂。

2.3 相关环保标准和环保工作的需要

我国制定的水中苯氧羧酸类除草剂的标准限值主要有：2017年2月发布的《农药工业水污染物排放标准》（征求意见稿）表2中，列出的苯氧羧酸类除草剂有2,4-D和MCPA两种农药的排放限值，均为0.3 mg/L。《生活饮用水卫生标准》（GB 5749-2006）中规定2,4-D的限量值为<30 μg/L。《城市供水水质标准》（CJ/T 206-2005）把2,4-D作为非常规检测项目，规定限值为<30 μg/L。《中国苯氧羧酸类农药工业水污染物排放标准》中规定车间内2,4-D浓度限值现源为0.5 mg/L，新源为0.3 mg/L。

国外制定的水中苯氧羧酸类除草剂的标准主要有《美国饮用水水质标准》《美国地表水水质标准》和《WHO 饮用水水质标准》（第四版）。《美国饮用水水质标准》列出的苯氧羧酸类除草剂有2,4-D和2,4,5-TP，一级水和二级水的最高容许浓度分别为70 μg/L和50 μg/L，《美国地表水水质标准》列出的苯氧羧酸类除草剂2,4-D和2,4,5-TP最高容许浓度分别为1300 μg/L和100 μg/L。《WHO 饮用水水质标准》（第四版）分别制定了饮用水中2,4-D、MCPA、2,4-DB、2,4-DP、2,4,5-T和2,4,5-TP 6种苯氧羧酸类除草剂的标准限值，其浓度限值分别为30 μg/L、2 μg/L、90 μg/L、100 μg/L、9 μg/L和9 μg/L。原苏联规定地表水中麦草畏最高允许浓度15.0 mg/L。我国及世界各国对苯氧羧酸类农药部分组分的浓度限值和排放标准，见表2。

表2 我国及世界各国对苯氧羧酸类农药部分组分的浓度限值和排放标准

标准出处	化合物名称	浓度限值 (mg/L)
《生活饮用水水质标准》	2,4-D	0.03
世界卫生组织（WHO）饮用水标准	MCPA	0.002
	2,4-D	0.03
	2,4-DB	0.09
	2,4,5-TP	0.009
	2,4-DP	0.1
	2,4,5-T	0.009
美国联邦饮用水标准	2,4-D	0.07
美国缅因州联邦饮用水标准	2,4-D	0.07
美国明尼苏达州饮用水标准	2,4-D	0.07
美国纽约州饮用水标准	2,4-D	0.05
美国亚利桑那州饮用水标准	2,4-D	0.07
美国伊利诺斯州饮用水标准	2,4-D	0.01
中国苯氧羧酸类农药工业水污染物排放标准 (车间)	2,4-D	0.5 (现源), 0.3 (新源)
《农药工业水污染物排放标准》（征求意见稿）	2,4-D	0.3
	MCPA	0.3

3 国内外相关分析方法研究

3.1 主要国家、地区及国际组织相关分析方法研究

美国环保局 (EPA) 先后发布了 EPA 515.1、515.2、515.3、555、8151a、8321b 6 个标准方法。EPA 515.1 和 EPA 8151a 方法均采用乙醚萃取, GC/ECD 测定, 主要区别在于 EPA 515.1 方法采用重氮甲烷或 TMSD (三甲基硅烷化重氮甲烷) 衍生, EPA 8151a 方法则是用重氮甲烷或 PFBBr (2,3,4,5,6-五氟苄基溴) 衍生。EPA 515.3 方法采用 MTBE (甲基叔丁基醚) 萃取, 重氮甲烷衍生, GC/ECD 测定。由于重氮甲烷易爆炸且实验室制备困难, EPA 其他方法对前处理措施进行了改进。EPA 555 方法是将样品在 pH=12 的条件下, 先将样品中苯氧羧酸酯类化合物水解, 然后用磷酸调节溶液 pH≤2, 用 C₁₈ 固相萃取柱吸附, 最后使用 10 ml 0.025 mol/L H₃PO₄ 洗脱, HPLC/UV 测定; EPA 8321b 用于测定固体废物中的苯氧羧酸类除草剂, 样品用乙醚萃取, 然后将溶剂转换为乙腈, 使用 HPLC/电喷雾 MS 进行测定。美国材料与试验协会 (ASTM) 颁布的标准方法 ASTM D5659-95 (2006) 用于测定水中的 2,4-D、2,4,5-T、2,4,5-TP, 取 50 ml 样品到 100 ml 锥形瓶中, 加 10 ml 37% KOH 溶液调 pH≥10, 70 °C~90 °C 水解 2h, 然后用盐酸调 pH≤2, HPLC/UV 测定。ISO 颁布《水质 选择性苯氧羧酸类包括苯达松和羟基苯腈的测定 固相萃取衍生后气相色谱质谱法》(ISO 15913-2000), 该方法主要用于地下水和饮用水中苯氧羧酸类除草剂的测定, 样品通过 C₁₈ 柱富集, 重氮甲烷衍生, GC/MS 测定。

国际标准化组织及欧洲标准学会、英国标准学会、德国标准化学会和法国标准化协会规定含氯苯氧乙酸类化合物的测定方法均为 ISO 15913-2003, 将水样用盐酸调 pH=2 以后, 通过固相萃取柱富集, 用丙酮或甲醇洗脱, 吹至近干后用重氮甲烷衍生, GC/MS 测定。

3.2 国内相关分析方法标准

我国卫生部 2006 年颁布《生活饮用水标准检验方法农药指标》(GB/T 5750.9-2006) 用于水中 2,4-D 的测定, 在酸性条件下用乙酸乙酯萃取, 然后在碱性条件下用碘甲烷酯化, GC/ECD 测定。国内相关专家对水中 2,4-D 的测定也进行了大量研究, 分析方法主要包括液液萃取-衍生, GC-ECD 或 GC-MS 测定和固相萃取, HPLC/UV 测定。

原环保部于 2015 年颁布了《水质 苯氧羧酸类除草剂的测定 液相色谱-串联质谱法》(HJ 770-2015), 该方法测定的目标化合物包括 2,4-D、MCPA、2,4-DB、2,4-DP、2,4,5-T、2,4,5-TP, 2-甲基-4-氯苯氧丁酸 (MCPB) 和 2-甲基-4-氯-苯氧丙酸 (MCPB), 方法使用水样直接测定和 HLB 固相萃取柱富集, 液相色谱-三重四极串联质谱法测定。2019 年颁布的《土壤和沉积物 苯氧羧酸类除草剂的测定 高效液相色谱法》(HJ 1022-2019) 对 7 种苯氧羧酸类除草剂进行测定, 该方法使用 C₈ 柱分离, 液相色谱紫外检测器测定。2019 年颁布了《水质 15 种氯代除草剂的测定 气相色谱法》(HJ 1070-2019), 该方法主要测定包括 2-甲基-4-氯苯氧乙酸 (MCPA)、2,4-滴丙酸 (2,4-DP)、2,4-二氯苯氧乙酸 (2,4-D)、2,4,5-三氯苯氧乙酸 (2,4,5-T)、2,4,5-涕丙酸 (2,4,5-TP)、2,4-二氯苯氧丁酸 (2,4-DB) 在内的 15 种氯代除草剂, 方法中样品在碱性条件下 (pH≥12) 水解, 然后调 pH≤2, 用二氯甲烷或固相萃取柱萃取, 通过五氟苄基溴衍生化后用气相色谱电子捕获检测器检测。另外, 环保部正在制定的相关标准还有《水质 氯代苯氧羧酸类除草剂的测定 气相色谱-质谱法》, 该方法也采用二氯甲烷萃取或 HLB 固相萃取, 通过五氟苄基溴衍生化后用气相色谱质谱

法测定。有关国内外主要标准的对比见表 3。

表 3 国内外苯氧羧酸类除草剂标准方法概况

序号	标准代号	标准制定的国家	样品用量	前处理方式	测定化合物种类	使用的仪器	使用的色谱柱	检出限 (µg/L)
1	EPA 555	美国	100 ml	用 NaOH 调 pH=12, 水解 1 h; 用磷酸酸化, 取 20 ml 用 C18 柱富集	17 种 (2,4-D、2,4-DB、MCPA、2,4,5-T、2,4,5-TP、MCP、麦草畏、2,4-DP 等)	HPLC-PDA-UV (0.025M 磷酸水; 乙腈, 梯度洗脱)	ODS-AQ, 250 mm×4.6 mm I.D., 5 µm; 确认柱: Nova-Pak C18 300 mm×3.9 mm I.D., 4 µm。 样品浓缩器柱: ODS-AQ, 30 mm×10 mm I.D., 5 µm。	0.21~ 0.37
2	EPA 515.1	美国	1.0 L	用 NaOH 调 pH=12, 水解衍生 1 h; 二氯甲烷萃取; 用 H ₂ SO ₄ 调 pH=2; 120 ml 乙醚萃取一次, 60 ml 萃取两次。	17 种 (2,4-D、2,4-DB、2,4,5-T、2,4,5-TP、麦草畏、2,4-DP 等)	GC-ECD	DB-5, 30 m×0.25 mm; 0.25 µm。 确认柱: DB-1701, 30 m×0.25 mm; 0.25 µm。	0.075~ 0.8
3	EPA 515.2	美国	250 ml	用 NaOH 调 pH=12, 水解衍生 1 h; 47 mm 萃取盘萃取; 重氮甲烷转换成甲基酯	14 种 (2,4-D、2,4-DB、2,4,5-T、2,4,5-TP、麦草畏、2,4-DP 等)	GC-ECD	DB-5, 30 m×0.32 mm; 0.25 µm。 确认柱: DB-1701, 30 m×0.32 mm; 0.25 µm。	0.06~ 0.72
4	EPA 615	美国	1.0 L	用 150 ml 乙醚萃取 1 次, 50 ml 萃取两次。KOH 水解酸化后用重氮甲烷萃取酸并转化成它们的甲酯	10 种 (2,4-D、2,4-DB、MCPA、2,4,5-TP、2,4,5-TTP、MCP、麦草畏、2,4-DP 等)	GC-ECD	SP-2250/SP-2401, 180 cm×4 mm。 柱 2: OV-210, 180 cm×4 mm。 柱 3: SP-1000, 180 cm×2 mm。	0.17~ 249

序号	标准代号	标准制定的国家	样品用量	前处理方式	测定化合物种类	使用的仪器	使用的色谱柱	检出限 (µg/L)
5	EPA 1658	美国	1.0 L	调 pH=12, 二氯甲烷液液萃取去杂质; 调 pH=2 二氯甲烷萃取	11 种 (2,4-D、2,4-DB、MCPA、2,4,5-TP、2,4,5-TPP、MCP P、麦草畏、2,4-DP 等)	GC-ECD	DB-608, 30 m×0.5 mm。 确认柱: DB-1701	0.04~ 0.11
6	EPA 8581A	美国	1.0 L	用 60 ml 二氯甲烷萃取两次除杂; 120 ml 乙醚萃取一次, 60 ml 萃取两次。重氮甲烷衍生化	12 种 (2,4-D、2,4-DB、MCPA、2,4,5-TP、2,4,5-TPP、MCP P、麦草畏、2,4-DP 等)	GC-ECD	DB-608: 30 m×0.25 mm; 0.25 µm; 30 m×0.53 mm; 0.83 µm。 确认柱: DB-1701: 窄柱, 30 m×0.25 mm; 0.25 µm; 宽柱 30 m×0.53 mm; 1.0 µm。	0.056~ 0.8
7	ASTM D5659-2014	美国	50 ml	用 35% KOH 调到 pH>10, 70~90 °C 加热水解 2 h 成盐; 加 HCl 调 pH<2 转换成酸	3 种 2,4-D、2,4,5-TP、2,4,5-TPP	HPLC/UV (甲醇: 0.5% 磷酸水 =75:25)	C18, 100 mm×8 mm; 4 µm。	—
8	ISO 11264-2005	ISO	50 g	用 150 ml 二氯甲烷萃取	土壤中 27 种除草剂	HPLC/UV (乙腈: 水, 梯度洗脱)	C18, 250 mm×4 mm。	—
9	ISO 15913-2000	ISO	1.0 L	调 pH 约=2, RP-C18 柱富集; 重氮甲烷衍生化	10 种 (2,4-D、2,4-DP、MCPA、2,4,5-TPP、MCP P 等)	GC/MS	Rtx-5, 60 m×0.25 mm×0.1 µm Rtx-1701, 30 m×0.25 mm×0.1 µm	—
10	NF ISO 11264(X31-408)-2008	法国	50 g	用 150 ml 二氯甲烷萃取	土壤中 27 种除草剂	HPLC/UV (乙腈: 水, 梯度洗脱)	C18, 250 mm×4 mm。	—

序号	标准代号	标准制定的国家	样品用量	前处理方式	测定化合物种类	使用的仪器	使用的色谱柱	检出限 (µg/L)
11	GB/T 5750.9-2006	中国	200 mL	用硝酸调 pH<1, 用 50 mL 乙酸乙酯萃取 3 次, 在碱性条件下用碘甲烷溶液酯化	生活饮用水及水源水中 2,4-滴和灭草松	GC-ECD	HP-1701, 30 m×0.25 mm×0.25 µm	0.05
12	HJ 770-2015	中国	100 mL	水样调至中性, HLB 固相萃取柱萃取	地表水、地下水和废水中 2,4-D、2,4-DB、MCPA、2,4,5-TP、2,4,5-T、MCPD、MCPB、2,4-DP 等 8 种苯氧羧酸类除草剂	HPLC-MS (乙酸铵水溶液: 乙腈, 梯度洗脱)	C18, 100 mm×2.1 mm×1.7 µm	直接进样: 0.3~0.5; 固相萃取: 0.006~0.009
13	HJ 1022-2019	中国	20 g	样品经 40 mL 乙腈提取后, 用 HLB 固相萃取柱净化浓缩	土壤和沉积物中麦草畏、2,4-D、2,4-DB、MCPA、2,4,5-TP、2,4,5-T、2,4-DP 等 7 种苯氧羧酸类除草剂	HPLC/UV (甲醇: 磷酸水溶液, 梯度洗脱)	C8, 150 mm×4.6 mm×2.7 µm	0.005 mg/kg~0.009 mg/kg
14	HJ 1070-2019	中国	500 mL	样品在碱性条件下水解, 在 pH≤2 条件下, 用二氯甲烷或固相萃取柱萃取后, 经五氟苯基溴衍生化	地表水、地下水、生活污水、废水和海水中的麦草畏、2,4-D、2,4-DB、MCPA、2,4,5-TP、2,4,5-T、2,4-DP 等 15 种苯氧羧酸类除草剂	GC-ECD	石英毛细管柱, 30 m×0.25 mm×0.25 µm	0.1~0.2

3.3 苯氧羧酸类除草剂分析方法的最新进展

水中苯氧羧酸类除草剂的分析方法包括气相色谱法 (GC)、气相色谱-质谱法 (GC/MS)、液相色谱法 (HPLC) 和液相色谱-质谱法 (HPLC/MS) 等。

(1) 气相色谱法

气相色谱法是最早用来检测苯氧羧酸类除草剂的方法,它具有分离能力强、高选择性、高灵敏度、速度快和应用范围广等特点。周林军等采用甲基叔丁基醚液液微萃取法提取水中的苯氧羧酸类除草剂,水样经重氮甲烷衍生,用 GC/ECD 检测,2,4-D 的浓度在 5.0 $\mu\text{g/L}$ ~500 $\mu\text{g/L}$ 范围内呈良好的线性关系 ($r=0.9980$),检出限为 1.0 $\mu\text{g/L}$,2,4-D 在 10 $\mu\text{g/L}$ 、50 $\mu\text{g/L}$ 和 200 $\mu\text{g/L}$ 3 个添加浓度水平下的平均回收率分别为 87%、107%和 103%。周珊等采用 GC/ECD 同时分离检测水中灭草松和 2,4-D,并对衍生试剂和衍生方式进行优化,用乙酸乙酯萃取,碘甲烷衍生,2,4-D 的检出限为 0.05 $\mu\text{g/L}$,在 2.5 $\mu\text{g/L}$ ~25 $\mu\text{g/L}$ 范围内线性相关系数良好 ($r=0.9990$),在 2.5 $\mu\text{g/L}$ 和 5.0 $\mu\text{g/L}$ 浓度下的回收率分别为 81.6%~97.6%和 85.4%~99.2%。气相色谱法作为测定苯氧羧酸类除草剂的方法已经得到广泛应用,但缺点是样品需要衍生后进行测定,分析时间较长。

(2) 气相色谱-质谱法

与 GC 法相比,GC-MS 法具有高效分离能力和准确的定性能力,且其灵敏度更高,数据更可靠。张莉等将样品用二氯甲烷萃取后用五氟苯基溴 (PFBBr) 进行衍生,将衍生产物溶于正己烷后用硅胶柱进行净化以除去衍生过程中的副产物,使用气相色谱-负化学源质谱-选择离子扫描 (SIM)测定,此方法对测定的 12 种苯氧羧酸类除草剂的检出限均小于 10 ng/L,回收率在 66.0%~117.0%之间,测定 7 次的相对标准偏差均小于 9%。左海英等采用乙醚萃取-甲醇衍生-气相色谱-质谱分段选择离子扫描测定水体中 8 种苯氧羧酸类除草剂,结果表明,甲醇用量为 1 ml,衍生时间为 60 min 时衍生效率最高,在 0.10 $\mu\text{g/L}$ 、0.50 $\mu\text{g/L}$ 、1.00 $\mu\text{g/L}$ 、1.50 $\mu\text{g/L}$ 添加浓度水平下,8 种农药的回收率在 82.1%~117%之间,相对标准偏差 $RSD\leq 7.68\%$ 。

固相萃取相对液液萃取可以节省大量有机溶剂,避免有机溶剂的污染,并且可以自动化操作。匡科等建立了气相色谱-负化学源质谱法 (GC-NCI MS) 测定水中 2-甲基-4-氯 (MCPA) 和 2,4-滴 (2,4-D) 的方法,水样用 Qasis HLB 柱萃取后,进行 PFBBr 衍生化后测定,MCPA 和 2,4-D 的检出限分别为 0.60 ng/L、0.45 ng/L,在 5 ng/L、100 ng/L、200 ng/L 3 个浓度水平下的回收率在 82%~135%范围内, RSD 在 1.3%~9.3%范围内。桂建业等采用固相萃取衍生气相色谱-负化学源质谱法检测水中酸性除草剂,并对 5 种不同规格的固相萃取柱进行了对比,结果表明 Merk LiChrolut EN (200 mg, 3 ml) 大容量小柱使 12 种苯氧羧酸类除草剂的回收率在 88.4%~127.4%之间。Erik Maloschik 等使用新型衍生方式,采用固相萃取-硅烷化氨基甲酸酯衍生-气相色谱质谱法测定苯氧羧酸类除草剂,质谱条件为全扫描模式,方法的检出限为 5 pg~100 pg。

固相微萃取作为新兴的前处理技术,具有不使用有机溶剂、节省时间等优点,Anne Scheyer 等使用固相微萃取 (SPME),PFBBr 衍生后 GC-MS/MS 测定雨水中痕量农药,比较了 4 种纤维的萃取效率,实验表明,PDMS/DVB (聚二甲基硅氧烷/二乙烯基苯) 萃取效率最高。

GC/MS 法相对 GC 法具有更低的检出限,但仍需要较复杂的前处理过程,分析时间较长。

(3) 液相色谱法

HPLC 是一种高效、高速、高自动化和高灵敏度的分离分析技术。与 GC 相比,HPLC 对试样

的测定不受其挥发性的限制。另外,大多数酸性除草剂在 210 nm~310 nm 区域内有较强的紫外吸收,适用于氯代苯氧羧酸类除草剂的测定。李晋国等采用高效液相色谱法检测水源中 2,4-D 的含量,水样用 C₈ 萃取小柱富集后,用甲醇洗脱,在不含 2,4-D 的水样中加入 2.0 μg/L 的 2,4-D 标准,其回收率在 96.4%~104%之间。Anh T.K. Tran 等采用 HPLC 测定农业用水中经常使用的极性除草剂,并比较了液液萃取和固相萃取的萃取效率,实验表明,使用 SDB-XC Empore™ 固相萃取盘的萃取效率最好并且萃取时间最短,2,4-D 和 MCPA 的检测限为 0.3 μg/L,0.1 μg/L~2.4 μg/L 加标浓度下回收率为 85%~115%。

近年来,一些新型萃取技术也得到了广泛研究,如液相微萃取技术、分子印迹技术等。Khalil Farhadi 等采用分散液液微萃取/HPLC 测定水中痕量苯氧羧酸类除草剂,将水样 pH 调至 1.5,加入 1 ml 丙酮和 25 μl 氯苯分别作为分散剂和萃取剂,离心分离后测定,2,4-D 和 MCPA 的检测限均为 0.16 μg/L,水样中加入 2.0 μg/L 标准溶液的回收率分别为 94.0%~96.3%和 102%~103%。Wan-Chun Tsai 等研究分散液液微萃取/UPLC(超高效液相色谱)测定水中 4 种苯氧羧酸类除草剂的方法,萃取剂为 25 μl 四氯乙烷,萃取时间 90 s。实验表明,4 种除草剂在自来水和河水中的加标回收率在 80%~116.9%之间。S.A.Popov 等采用分子印迹技术对水样中 2,4-D 预浓缩后,使用 HPLC 测定,取样量为 100 ml 时 2,4-D 的检测限为 0.01 μg/ml。

与气相色谱法相比,HPLC法的前处理较为简单,分析时间更短,虽然检测限相对较高,但能够满足水质相关标准。

(4) 液相色谱-质谱法

与液相色谱的常规检测器(紫外检测器、二极管阵列检测器)相比较,质谱检测器具有选择性好、灵敏度高、定性能力强,并且简化了实验步骤,减少了样品预处理过程。郑和辉等建立直接进样测定饮用水和水源水中的草甘膦、吡喃丹、灭草松和 2,4-D 的液相色谱质谱的分析方法,将水样过滤膜后直接上机测定,2,4-D 的方法检测限为 0.4 μg/L,在 1 μg/L 和 5 μg/L 两个加标水平下回收率分别为 103%和 104%。Achille Cappiello 等采用固相萃取-液相色谱-电喷雾电离质谱法测定河水中苯氧羧酸类除草剂,大多数被测化合物的回收率在 83%~113%,相对标准偏差<20%。液相色谱-质谱法虽然可以节省实验时间,提高灵敏度,但方法所需设备成本较高,实验室推广比较困难。

(5) 其他方法在检测水中 2,4-D 的应用。近年来国内外学者对其他检测方法也进行了研究。崔勇等采用离子色谱法对饮用水中 2,4-滴和灭草松酸性除草剂进行同时检测,方法以 30 mmol/L KOH 为淋洗液、流速为 1.2 ml/min,实验表明,2,4-D 的检测限为 10 μg/L,在生活饮用水空白样品中添加 30 μg/L、100 μg/L 和 500 μg/L 3 个水平 2,4-D 标准溶液,加标回收率为 95.4%~102.5%。苏宇亮等采用离子色谱法同时检测饮用水中 2,4-D、草甘膦和灭草松,经实验确定以 20 mmol/L 氢氧化钠作为淋洗液,流速为 1.00 ml/min,进样量为 1 ml。余若祯等以 2,4-D-BSA 为包被抗原,采用自行制备的 2,4-D 单克隆特异性抗体 6D11 建立了水中 2,4-D 的间接竞争 ELISA(酶联免疫吸附试验)检测方法,并对间接竞争 ELISA 竞争时间做了优化实验,从 60 min 降低到 15 min,测定 2,4-D 浓度为 0.5 mg/L、0.125 mg/L 和 0.03 mg/L 的加标样品,回收率在 62%~133%之间,但平行样品数据之间的变异系数较大。

3.4 国内外标准与本标准的关系

本标准参照 EPA 555、ASTM D5659-14、HJ 1022-2019 等标准，使用高效液相色谱法测定苯氧羧酸类除草剂，结合编制组在二氯甲烷液液萃取和 HLB、C18 等固相萃取方法的研究成果，确定了 7 种苯氧羧酸类除草剂的测定方法。本标准使用 HPLC/UV 方法，方法不需要衍生、具有方法简单、重现性好、仪器普及率高等优点，非常适合污染源的监督检测，缺点是使用紫外检测器进行分析，选择性较差。

4 标准制修订的基本原则和技术路线

4.1 标准制修订的基本原则

(1) 方法的检出限和测定范围满足相关环保标准和环保工作的要求。

2017 年发布的《农药工业水污染物排放标准》（征求意见稿）中 2,4-D 和 MCPA 农药单体的排放限值分别为 0.1 mg/L 和 0.5 mg/L。《生活饮用水卫生标准》（GB 5749-2006）中规定了 2,4-D 的限量值为 <30 μg/L。WHO 饮用水标准中 MCPA 的限值为 2 μg/L。因此拟定采用水样直接固相萃取进样进行工业废水的测定，检出限应达到 0.01mg/L，液液萃取法检出限应达到 0.1 μg/L，满足地表水和饮用水源地水质评价标准的要求。考虑分析方法应具有一定的超前性，该方法的适用范围也将扩大到海水、地表水、地下水、生活污水和工业废水的监测。另外，目标化合物的选择在不影响分离定性的条件下尽可能涵盖较多的品种。

(2) 方法准确可靠，满足各项方法特性指标的要求。

通过对样品的保存方法、色谱分离条件、方法精密度和正确度的系统研究，以及对典型类型的水样进行方法的验证，确保方法准确、可靠。

(3) 广泛征求、采纳使用者的意见，使方法具有普遍适用性，适合我国国情，可操作性强，易于推广使用。

本标准通过向全国范围内广泛征求意见，科学合理采纳使用者的意见，确保方法的科学性和适用性。

4.2 标准的适用范围和主要技术内容

本标准适用于海水、地表水、地下水、生活污水和工业废水中苯氧羧酸类除草剂的测定。标准的主要技术内容包括：液液萃取的条件（萃取溶剂的选择、萃取次数、水样 pH 等）、固相萃取条件（不同固定相的比较、酸度的影响）、干扰及消除的方法、液相色谱条件（色谱柱、梯度洗脱、检测条件等）、校准曲线范围、方法检出限、精密度、正确度等。

4.3 标准制订的技术路线

本标准采用液相色谱紫外检测法测定水中的苯氧羧酸类除草剂，标准制定的技术路线见图 1。

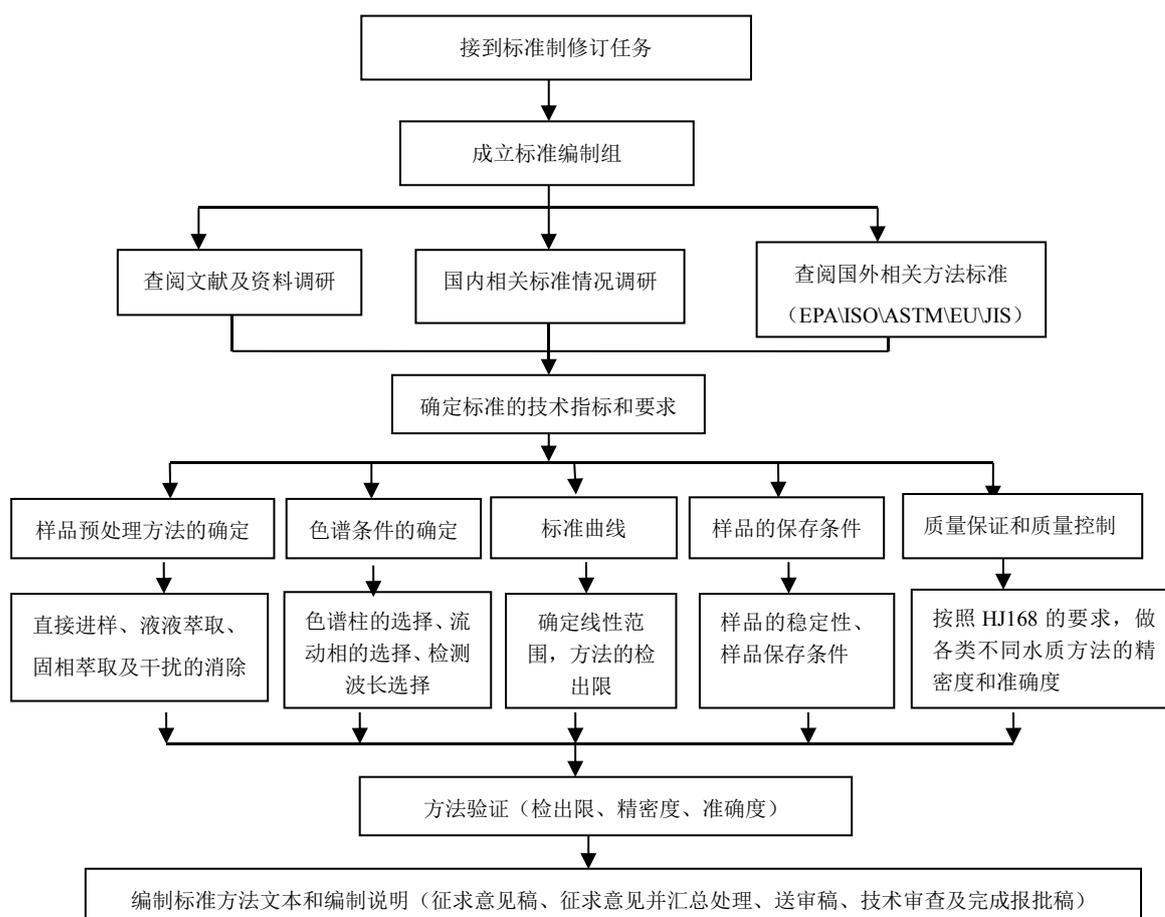


图 1 标准制定的技术路线图

本标准将重点比较水样直接固相萃取和液液萃取的优缺点，确定适合海水、地表水、地下水、生活污水和工业废水的前处理方法；使方法具有简单，实用性强，干扰少的特点。在优化萃取条件、净化方法及色谱分离条件的基础上，考察其他除草剂的干扰情况、方法检出限、线性范围、方法的精密度和正确度。

5 方法研究报告

5.1 研究目标

5.1.1 目标化合物的确定

我国目前生产的苯氧羧酸类除草剂只有两个系列，分别是 2-甲基-4-氯系列和 2,4-滴系列。2,4-滴系列品种有 2,4-滴酸、2,4-滴丁酯、2,4-滴异辛酯、2,4-滴二甲铵盐、2,4-滴钠盐等，2-甲基-4-氯系列品种主要有 2-甲基-4-氯酸、2-甲基-4-氯钠盐、2-甲基-4-氯胺盐和 2-甲基-4-氯酯等，这两个系列原药及酯类降解产物均是 MCPA 和 2,4-D 两种酸性物质。

国家农药登记名录中苯氧羧酸类除草剂只有 2,4-D 和 MCPA，在 2017 年 3 月发布的《农药工业水污染物排放标准》（征求意见稿）中也只列出 2,4-D 和 MCPA 两种农药的污染限值。国内已

发布的《水质 苯氧羧酸类除草剂的测定 液相色谱串联质谱法》（HJ 770-2015）列出的目标化合物有 8 种，分别是 MCPA、2,4-D、2,4-DP、2,4,5-T、2,4-DB、2,4,5-TP、MCPPE、MCPB。《土壤和沉积物 苯氧羧酸类除草剂的测定 高效液相色谱法》（HJ 1022-2019）列出的目标化合物有 7 种，分别是麦草畏、MCPA、2,4-D、2,4-DP、2,4,5-T、2,4-DB、2,4,5-TP。

另外，麦草畏为苯甲酸类化合物，不属于苯氧羧酸类除草剂，但我国生产该农药，国外一些标准把它与苯氧羧酸类除草剂统称为酸性除草剂。MCPPE 和 MCPA 这两种农药在现有仪器条件下色谱峰难以分离，通过优化仪器条件等方式也无法将色谱峰分开，而且我国目前既不生产也不使用这两种除草剂，所以 2016 年 6 月在标准研讨会上专家确定本标准的目标化合物是 3,6-二氯-2-甲氧基苯甲酸（麦草畏）、2,4-二氯苯氧羧酸（2,4-D）、2-甲基-4-氯苯氧羧酸（MCPA）、2-(2,4-二氯苯氧基)-丙酸（2,4-DP）、2,4,5-三氯苯氧羧酸（2,4,5-T）、4-(2,4-二氯苯氧基)-丁酸（2,4-DB）、2-(2,4,5-三氯苯氧基)-丙酸（2,4,5-TP）7 种化合物，这 7 种化合物完全能够满足我国苯氧羧酸类除草剂的监测需要。

5.1.2 拟达到的方法特性指标

为使方法的检出限和测定范围满足相关环保标准和环保工作的要求。参照 2017 年发布的《农药工业水污染物排放标准》中 2,4-D 和 MCPA 农药单体的排放限值分别为 0.1 mg/L 和 0.5 mg/L。

《生活饮用水卫生标准》（GB 5749-2006）中规定了 2,4-D 的限量值为 <30 μg/L，WHO 饮用水标准中 MCPA 的限值为 2 μg/L，并通过实际样品的验证实验证明适用性。本方法采用水样直接固相萃取进行工业废水的测定其检出限应低于 0.01 mg/L；采用液液萃取法方法检出限应低于 0.2 μg/L 以下，以满足地表水和饮用水源地水质评价标准的要求。考虑分析方法应具有一定的超前性，该方法的适用范围也将扩大到海水、地表水、地下水、生活污水和工业废水的监测。另外，目标化合物的选择在不影响分离定性的条件下尽可能涵盖较多的品种。

5.2 方法原理

水样直接固相萃取或用二氯甲烷液液萃取后经固相萃取柱净化，用具有紫外检测器的高效液相色谱仪进行分离测定。根据保留时间定性，外标法定量。

5.3 试剂和材料

5.3.1 苯氧羧酸类除草剂标准溶液

苯氧羧酸类除草剂贮备液的配制：2,4-DP、2,4-DB、2,4,5-T 为固体标准物质，纯度大于 98%，分别准确称取上述 3 种固体标准物质溶解于丙酮中，配成浓度为 1.00 mg/ml 的标准贮备溶液；上述标准配制后均贮存在 -20 °C 冰箱中避光、冷冻保存，参照《水质 15 种氯代除草剂的测定 气相色谱法》（HJ 1070-2019）、ISO 15913-2000 和 ASTM D5659-2014 的要求，保存期为 1 年。目前也有商品的标准溶液，因此标准建议购买有证标准溶液，并按照证书的要求进行保存。

苯氧羧酸类除草剂中间液的配制：使用时，用丙酮稀释标准贮备液，浓度为 100 μg/ml。

苯氧羧酸类除草剂工作溶液：用甲醇水溶液（2+3）稀释成一定浓度的工作溶液。

实验表明，如果用甲醇配制高浓度的苯氧羧酸类除草剂，易生成苯氧羧酸酯。为此，配制高浓度标准溶液应该使用丙酮作溶剂。但标准使用液应该使用甲醇水溶液配制，以便与流动相一致。

5.3.2 7种苯氧羧酸类除草剂标准中间液的稳定性

有机物溶液的稳定性取决于两个因素，一是化合物本身的稳定性，另一个是溶剂的挥发。由图5可见，2.00 mg/L标准使用液放置72 d后峰面积稍有下降，但下降不足5%。《水质 15种氯代除草剂的测定 气相色谱法》(HJ 1070-2019)和《水质 苯氧羧酸类除草剂的测定 液相色谱-串联质谱法》(HJ 770-2015)两个标准均将浓度为10.0 mg/L的标准溶液稳定性规定为4℃冷藏、避光保存，保质期两个月，与本标准的实验数据一致，因此本标准也将中间液的稳定性确定为4℃冷藏、避光保存，保质期两个月。

5.3.3 7种苯氧羧酸类除草剂标准使用液的稳定性

以甲醇+水(2+3)配制了0.200 mg/L、0.400 mg/L、0.800 mg/L和2.00 mg/L四种浓度水平的7种苯氧羧酸类除草剂的工作溶液，于4℃冷藏下，连续72 d测定7种化合物的峰面积，实验结果见图2~图5。结果表明，7种苯氧羧酸类除草剂的工作溶液稳定性好，只有MCPA在0.200 mg/L时，峰面积增加20%，其他浓度72 d峰面积变化不大，在考虑溶剂等挥发引起的误差情况下，确定为4℃冷藏、避光保存，保质期40 d。

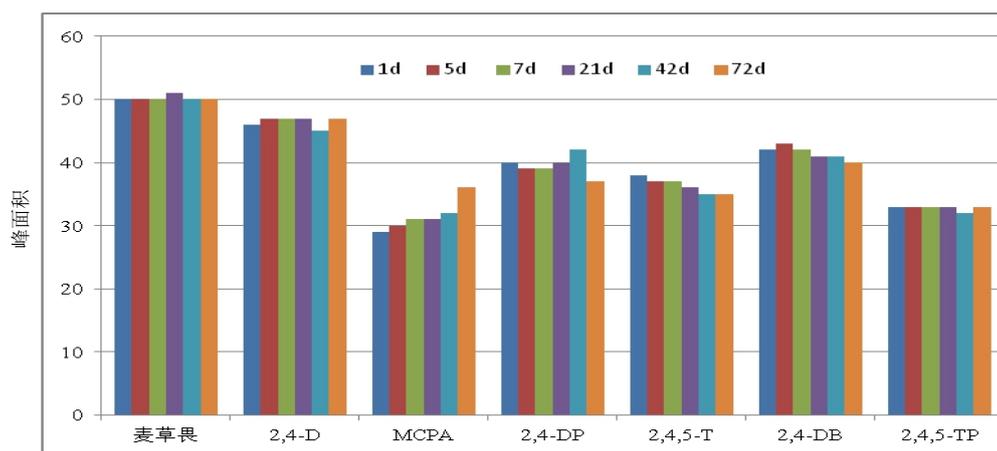


图2 0.200 mg/L的7种苯氧羧酸类除草剂的稳定性

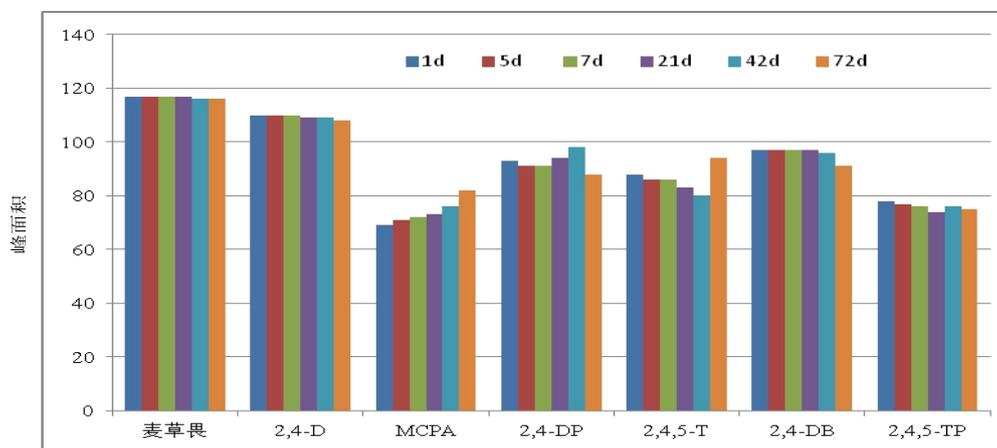


图3 0.400 mg/L的7种苯氧羧酸类除草剂的稳定性

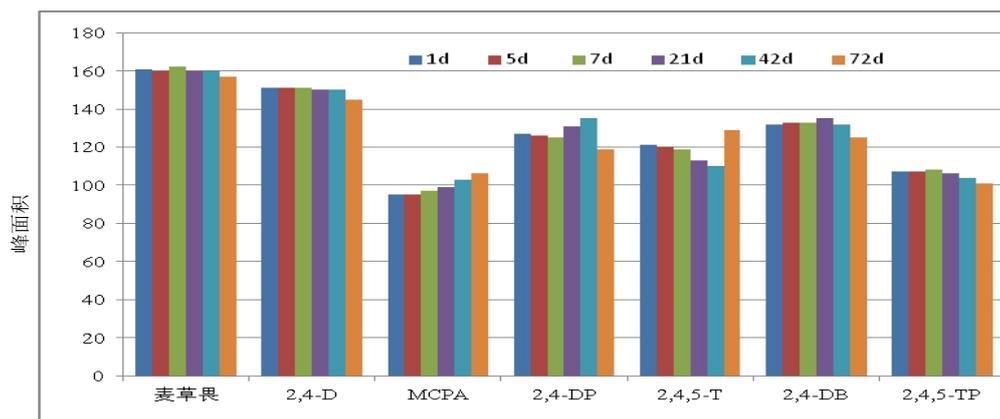


图4 0.800 mg/L 的7种苯氧羧酸类除草剂的稳定性

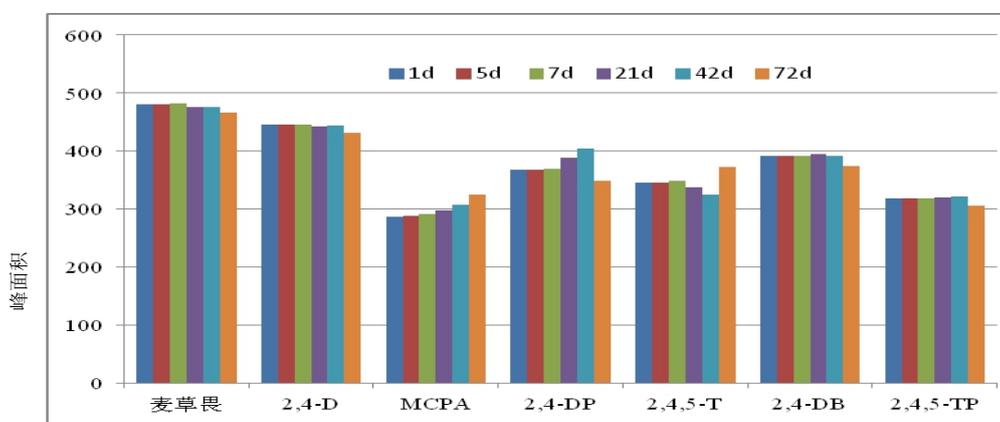


图5 2.00 mg/L 的7种苯氧羧酸类除草剂的稳定性

5.3.4 其他试剂和材料

为保证测定结果的准确性，本标准使用的有机试剂二氯甲烷、甲醇均为农残级。氯化钠、无水硫酸钠（分析纯）应在 400 °C 烘烤 4 h，冷却后，放置于广口瓶中。磷酸（优级纯）、盐酸（优级纯）。方法研究过程中使用的固相萃取柱为 PC/NH₄-SPE 柱（500 mg/6 ml 和 150 mg/3 ml）、HLB 柱（500 mg/6 ml 和 60 mg/3 ml）。针式过滤头 0.22 μm（聚四氟乙烯亲水性滤膜）。

5.4 主要的仪器和设备

(1) 液相色谱仪：配有二极管阵列检测器或紫外检测器。由于本标准使用的色谱柱粒径为 2.7 μm，因此要求液相色谱泵耐压 600 bar。

(2) 液相色谱柱：填料粒径为 2.7 μm，柱长 15 cm，内径 4.6 mm 的 C₈ 反相色谱柱，或其它适用于酸性条件的等效色谱柱。

5.5 样品

5.5.1 样品的采集

水样采集：水样的采集应按照《海洋监测规范 第3部分：样品采集、贮存与运输》（GB 17378.3）、《水质 湖泊和水库采样技术指导》（GB/T 14581）、《地表水和污水监测技术规范》（HJ/T 91）、《污水监测技术规范》（HJ 91.1）和《地下水环境监测技术规范》（HJ 164）的要求进行，以上标准详细规定了海水、地表水、地下水和污水布点、采样等具体要求。

5.5.2 样品保存

《水质 苯氧羧酸类除草剂的测定 液相色谱/串联质谱法》（HJ 770-2015）规定采集的水样在0~4℃避光保存，3d内分析完毕，此要求是直接引用ISO 15913-2000中样品的保存条件。《水质 15种氯代除草剂的测定 气相色谱法》（HJ 1070-2019）对水样的保存时限及方式进行了相关实验，蒸馏水中加标浓度为0.50 μg/L，4℃冷藏、避光保存，水样放置7d，在pH=7.5时，回收率为87.6%~101%；在pH=5时，回收率为87.6%~92.5%；在pH=9时，回收率均小于50%。生活污水加标1 μg/L，在pH=7时，回收率为68%~91%；pH=5时，回收率87%~91%；pH=2时，回收率87%~93%。所以确定水样pH≤5时，4℃冷藏、避光保存7d。EPA 515和EPA 555规定水样pH≤2时，4℃冷藏、避光保存14d。EPA 615规定水样4℃冷藏、避光保存7d。本标准选取地表水和生活污水，使水样中7种苯氧羧酸类除草剂的浓度为5 μg/L并调至中性，分别常温避光和4℃冷藏避光贮存，定期对试样中7种苯氧羧酸类除草剂的浓度进行测定，根据回收率确定适合的保存时间。结果见表4和表5。

表4 苯氧羧酸类除草剂在地表水中的稳定性（ $\rho=5.00 \mu\text{g/L}$ ）

保存方式	保存时间	麦草畏	2,4-D	MCPA	2,4-DP	2,4,5-T	2,4-DB	2,4,5-TP
冷藏	初始时间	100	96	100	99	98	99	96
常温		100	96	99	98	100	97	98
冷藏	5 d	97	92	94	93	93	97	92
常温		96	95	94	94	94	95	93
冷藏	10 d	93	91	92	93	92	91	92
常温		92	92	90	93	90	92	90
冷藏	15 d	91	92	90	90	88	89	90
常温		90	93	86	91	87	87	88
冷藏	20 d	91	90	86	90	86	86	88
常温		88	86	85	86	82	84	83

表5 苯氧羧酸类除草剂在生活污水中的稳定性（ $\rho=5.00 \mu\text{g/L}$ ）

保存方式	保存时间	麦草畏	2,4-D	MCPA	2,4-DP	2,4,5-T	2,4-DB	2,4,5-TP
冷藏	初始时间	98	94	100	100	96	96	98
常温		98	96	100	98	98	98	100
冷藏	5 d	96	95	96	88	88	92	96
常温		99	96	98	92	92	92	94
冷藏	10 d	93	92	88	86	86	91	91
常温		95	94	85	88	86	90	88

保存方式	保存时间	麦草畏	2,4-D	MCPA	2,4-DP	2,4,5-T	2,4-DB	2,4,5-TP
冷藏	15 d	90	90	86	85	85	88	86
常温		88	92	85	86	86	86	85
冷藏	20 d	88	86	84	83	82	84	84
常温		82	85	82	82	84	82	81

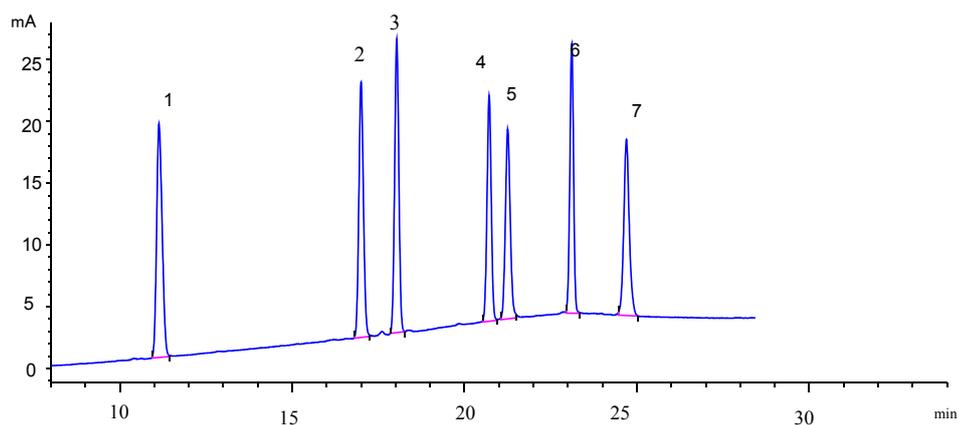
表 4 和表 5 的数据表明，苯氧羧酸类除草剂在地表水和生活污水中的稳定性差别不大，10 d 内回收率为 85%~95%。因此本标准规定的样品保存时间与 EPA 615 相同，水样 4 °C 冷藏、避光保存 7 d。

5.6 分析步骤

5.6.1 色谱条件的优化

5.6.1.1 色谱柱的选择

由于苯氧羧酸类除草剂为酸性化合物，因此在液相色谱分离时，流动相应为酸性，参照 ASTM D5659-14 等标准，分别比较了 Agilent Poroshell 120 SB C8 液相色谱柱（150 mm×4.6 mm，2.7 μm）和 Agilent Poroshell 120 SB C18 液相色谱柱（150 mm×4.6 mm，2.7 μm）、Agilent C18 液相色谱柱（250 mm×4.6 mm，5 μm）和 C8 液相色谱柱（250 mm×4.6 mm，5 μm）对 7 种苯氧羧酸类除草剂的分离情况，这四种色谱柱耐受 pH 值的范围为 1~8。色谱图见图 6~图 9。通过比较 4 个色谱图可见，7 种化合物在 C18 色谱柱上并不能完全分离，且峰型较差；C8 色谱柱 7 种苯氧羧酸类除草剂基本能达到基线分离，且峰型较好，因此分离效果优于 C18 色谱柱，且色谱柱（150 mm×4.6 mm，2.7 μm）优于色谱柱（250 mm×4.6 mm，5 μm），因此最后选用 C8 柱（150 mm×4.6 mm，2.7 μm）作为分析柱。



1—麦草畏；2—2,4-D；3—MCPA；4—2,4-DP；5—2,4,5-T；6—2,4-DB；7—2,4,5-TP

图 6 C₈ 柱（150 mm×4.6 mm，2.7 μm）分离 7 种苯氧羧酸类除草剂的色谱图

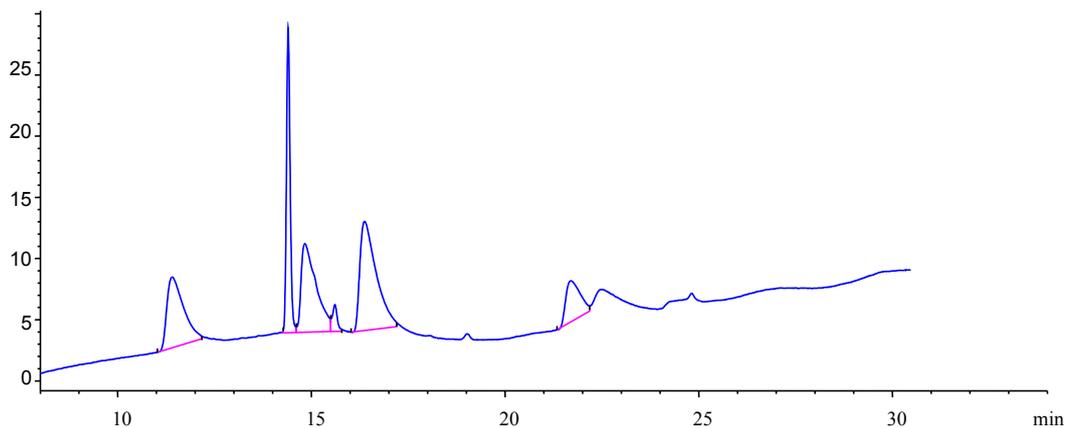
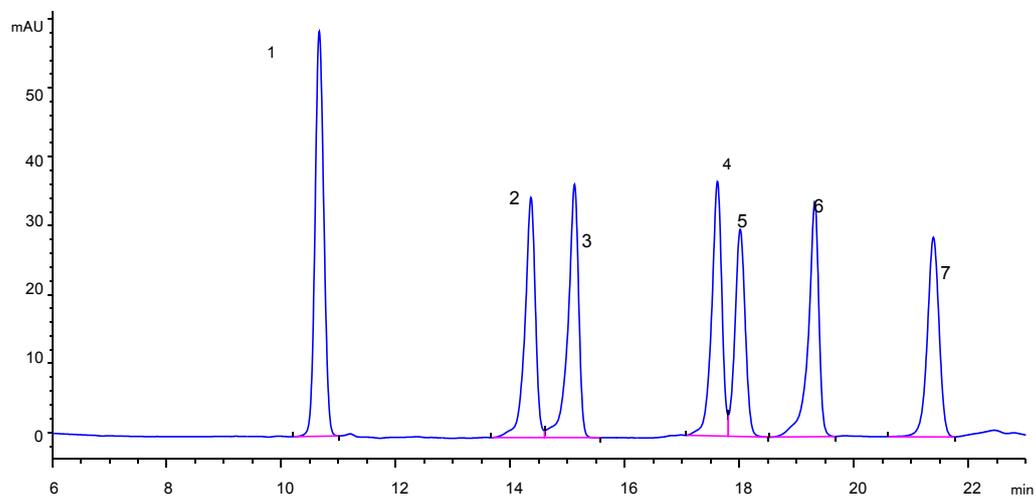


图7 C₁₈柱 (150 mm × 4.6 mm, 2.7 μm) 分离7种苯氧羧酸类除草剂的色谱图



1—麦草畏; 2—2,4-D; 3—MCPA; 4—2,4-DP; 5—2,4,5-T; 6—2,4-DB; 7—2,4,5-TP

图8 C₈柱 (250 mm × 4.6 mm, 5 μm) 分离7种苯氧羧酸类除草剂的色谱

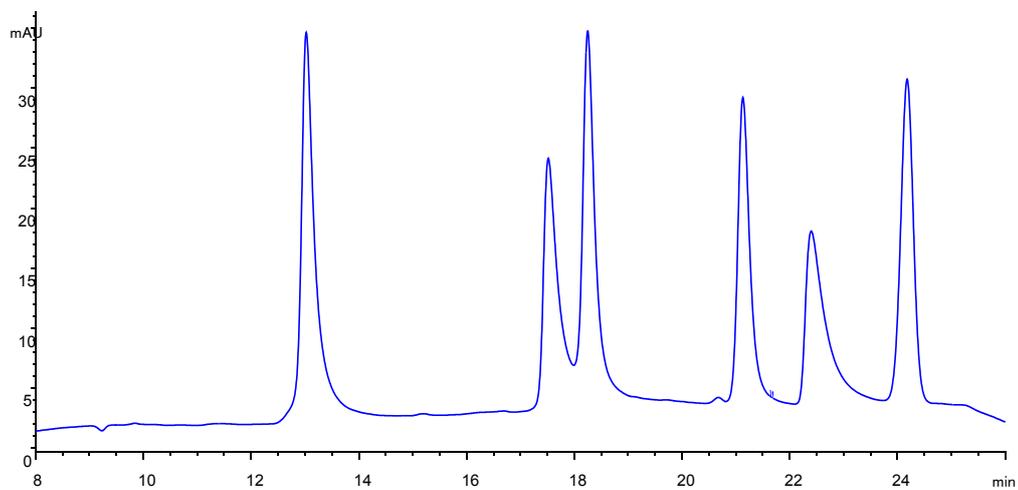


图9 C₁₈ (250 mm × 4.6 mm, 5 μm) 液相色谱柱色谱图

5.6.1.2 流动相组成及 pH 值对分离效果的影响

甲醇和乙腈是液相色谱常用的两种流动相，编制组优化了甲醇/水（磷酸），乙腈/水（磷酸）两种分离体系对 7 种苯氧羧酸类除草剂的分离，分离效果见图 10、图 11。通过色谱图的比较，乙腈/水（磷酸）体系基线比较平稳，但 2,4-D 与 MCPA 的分离效果不如甲醇/水（磷酸）体系，所以选甲醇/水（磷酸）体系作为流动相。

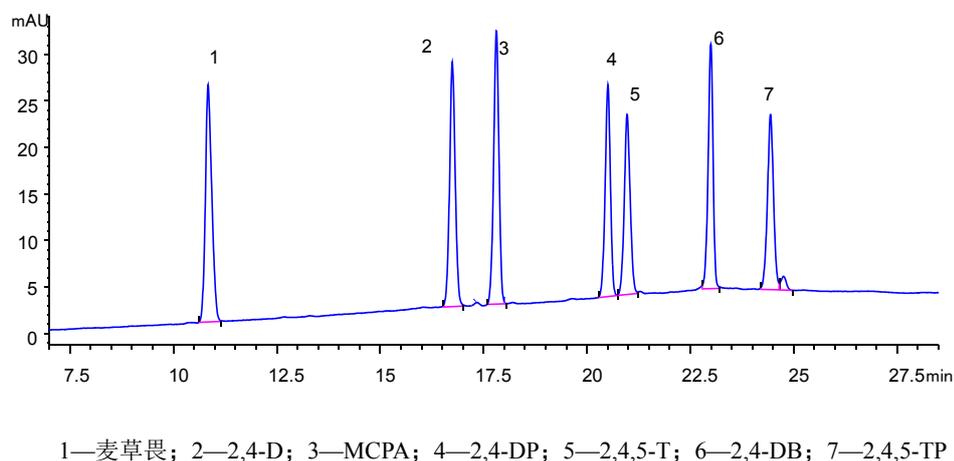


图 10 甲醇/磷酸水体系的色谱图

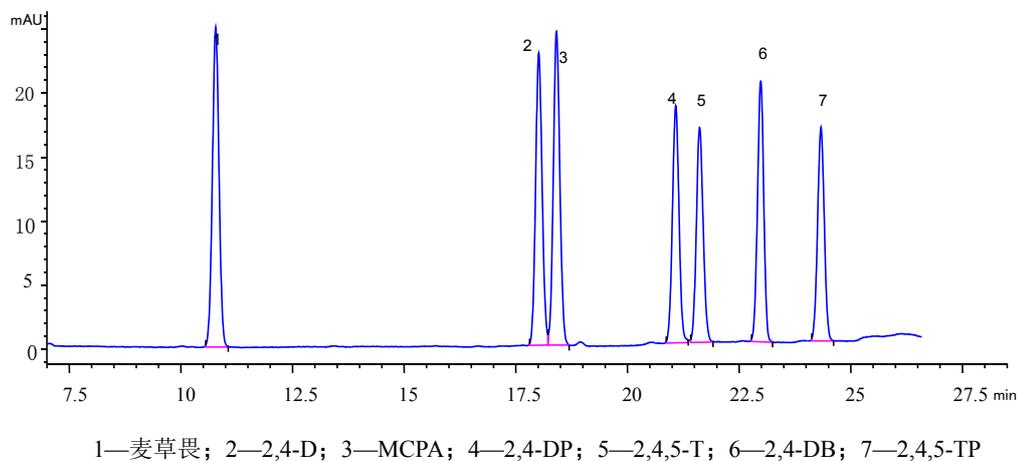
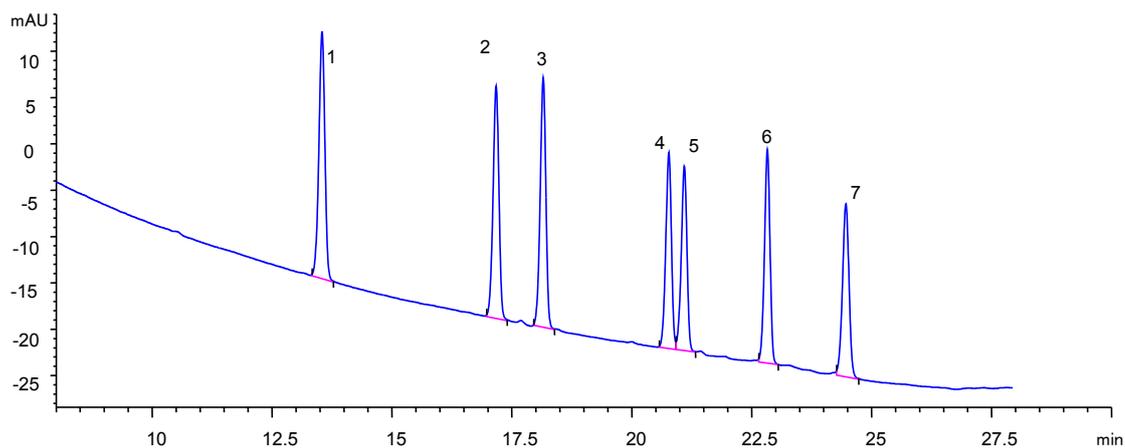


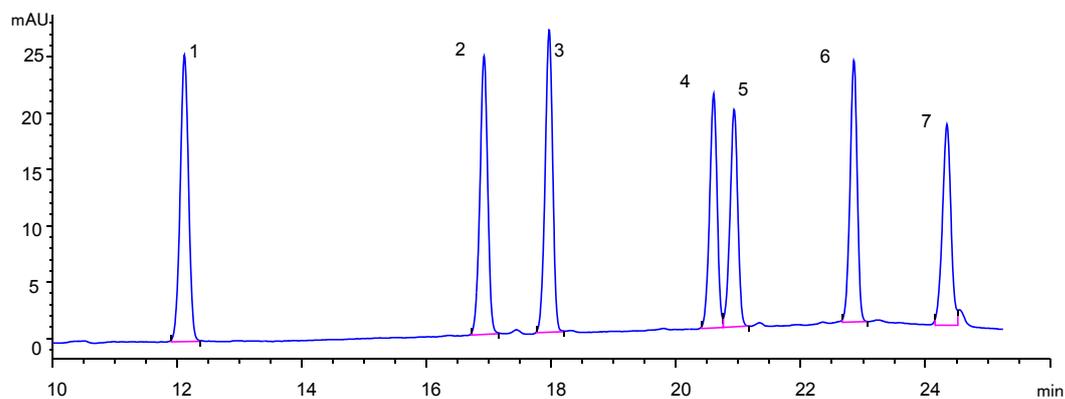
图 11 乙腈/磷酸水体系的色谱图

苯氧羧酸类除草剂为酸性除草剂，为此考察了流动相 pH 值对分离效果的影响。用磷酸调节流动相的 pH 分别为 2.28、2.57、2.94、3.02、3.10、3.24、3.75 和 4.95，实验结果见图 12~图 19。实验结果表明，当 pH 为 2.28 时，7 种物质的色谱峰能够达到基线分离，但基线波动较大；流动相 pH 在 2.28~3.24 之间，7 种苯氧羧酸类除草剂能够实现基线分离；当 pH=3.75 时，2,4,5-T 和 2,4-DB 未达到基线分离，峰形较差；pH 为 4.95 时，7 种除草剂无法完全分离且峰型较差，无法进行数据分析。综合考虑，选择流动相中水相的 pH 为 3.0 左右。



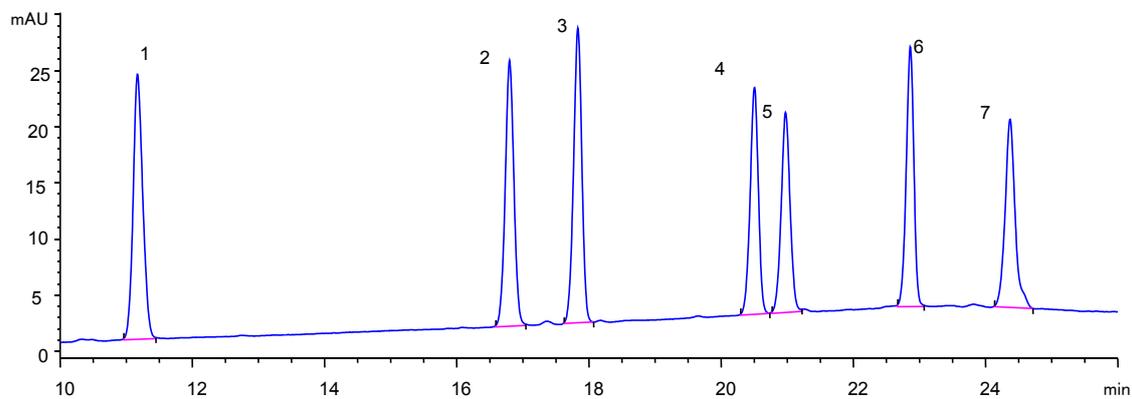
1—麦草畏; 2—2,4-D; 3—MCPA; 4—2,4-DP; 5—2,4,5-T; 6—2,4-DB; 7—2,4,5-TP

图 12 pH=2.28 的色谱图



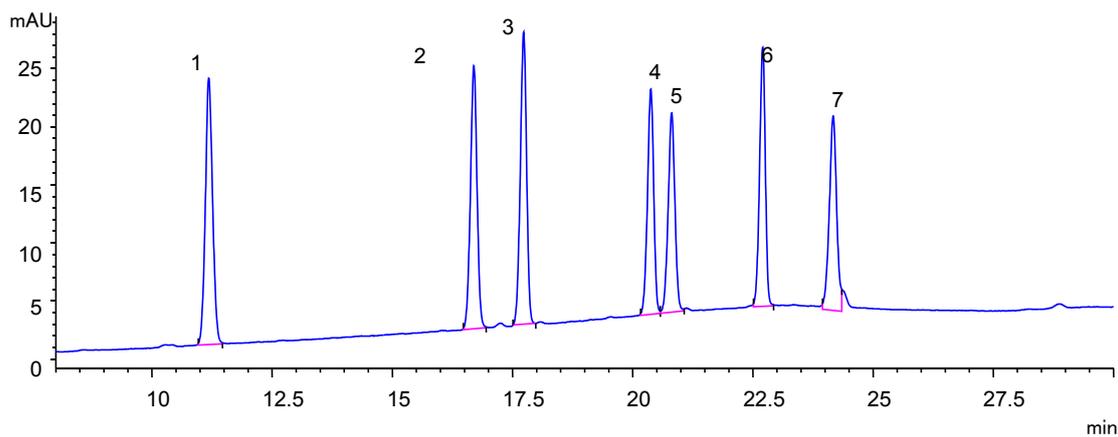
1—麦草畏; 2—2,4-D; 3—MCPA; 4—2,4-DP; 5—2,4,5-T; 6—2,4-DB; 7—2,4,5-TP

图 13 pH=2.57 的色谱图



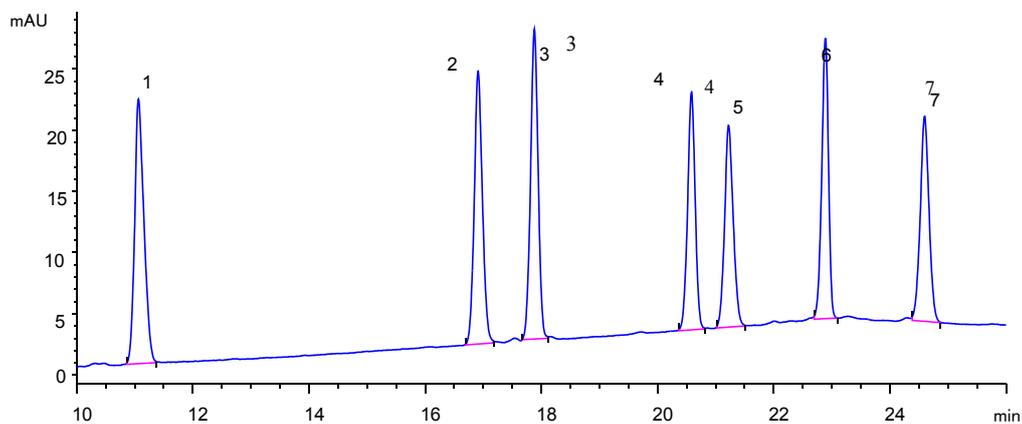
1—麦草畏; 2—2,4-D; 3—MCPA; 4—2,4-DP; 5—2,4,5-T; 6—2,4-DB; 7—2,4,5-TP

图 14 pH=2.94 的色谱图



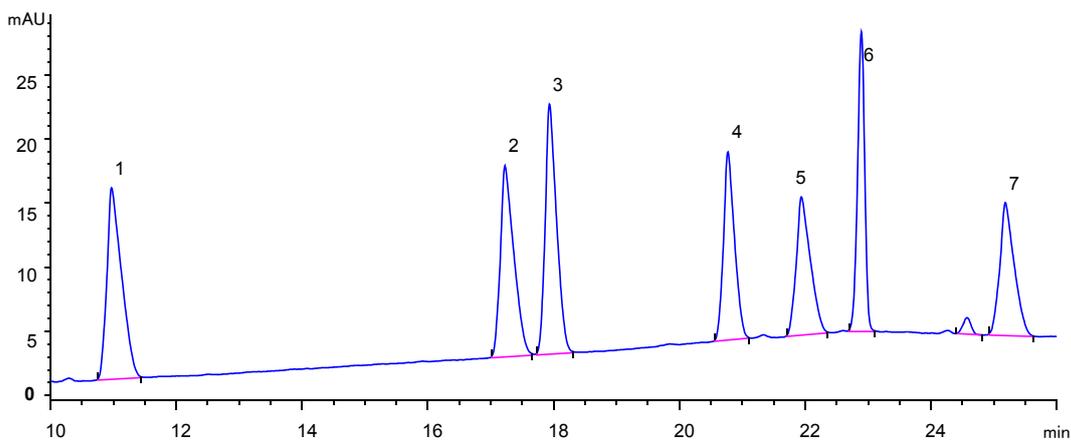
1—麦草畏; 2—2,4-D; 3—MCPA; 4—2,4-DP; 5—2,4,5-T; 6—2,4-DB; 7—2,4,5-TP

图 15 pH=3.02 的色谱图



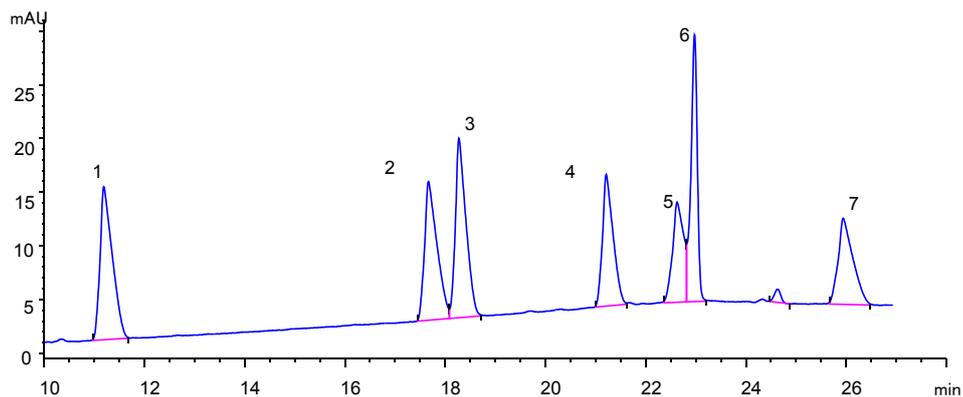
1—麦草畏; 2—2,4-D; 3—MCPA; 4—2,4-DP; 5—2,4,5-T; 6—2,4-DB; 7—2,4,5-TP

图 16 pH=3.10 的色谱图



1—麦草畏; 2—2,4-D; 3—MCPA; 4—2,4-DP; 5—2,4,5-T; 6—2,4-DB; 7—2,4,5-TP

图 17 pH=3.24 的色谱图



1—麦草畏; 2—2,4-D; 3—MCPA; 4—2,4-DP; 5—2,4,5-T; 6—2,4-DB; 7—2,4,5-TP

图 18 pH=3.75 的色谱图

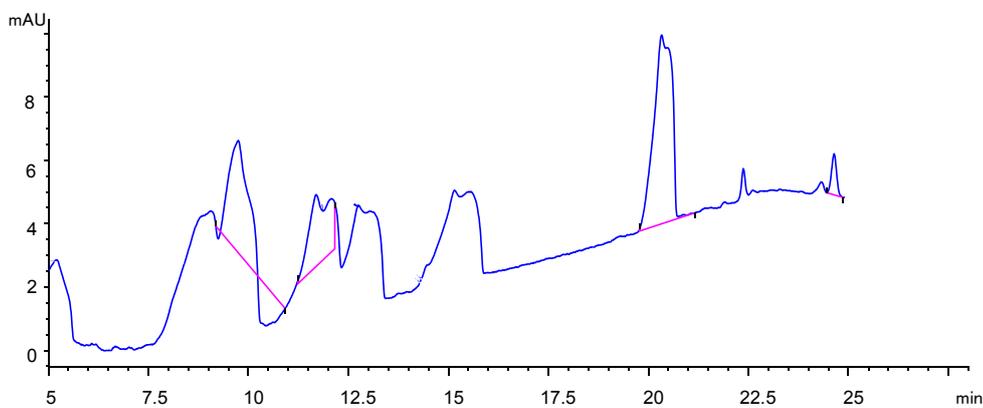
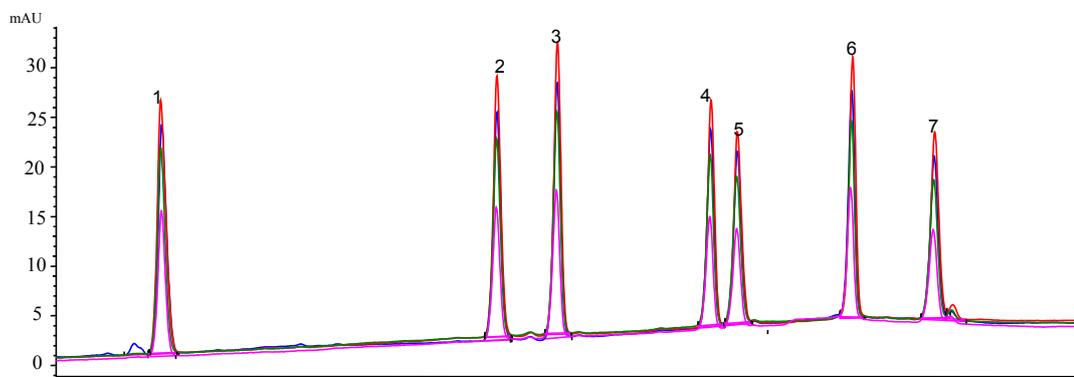


图 19 pH=4.95 的色谱图

5.6.1.3 进样体积的选择

考察进样体积对色谱峰及灵敏度的影响，分别进样 10 μ l、20 μ l、30 μ l 和 40 μ l，实验结果见图 20，结果表明，增大进样量，峰面积成比例增加，峰形没有发生任何变化，考虑到检出限与灵敏度，选择进样体积为 20 μ l。



1—麦草畏; 2—2,4-D; 3—MCPA; 4—2,4-DP; 5—2,4,5-T; 6—2,4-DB; 7—2,4,5-TP

图 20 进样体积的选择

5.6.1.4 最佳测定波长的确定

为了确定 7 种苯氧羧酸类除草剂测定的最佳吸收波长，使用二极管阵列检测器（DAD），在 200 nm~400 nm 范围内采集光谱，步长为 2 nm，采集到的吸收光谱见图 21~图 27。7 种苯氧羧酸类除草剂大部分均有两个吸收峰，吸收波长基本上都在 230 nm 和 286 nm 左右，但 230 nm 处的灵敏度高。所以选择 230 nm 为测定波长，EPA 555 中的测定波长也选用 230 nm。具体最佳吸收波长值见表 6。

表 6 7 种苯氧羧酸类除草剂的最佳吸收波长值

序号	农药	波长 (nm)	序号	化合物	波长 (nm)
1	麦草畏	228	5	2,4,5-T	236
2	2,4-D	228	6	2,4-DB	230
3	MCPA	230	7	2,4,5-TP	230
4	2,4-DP	232			

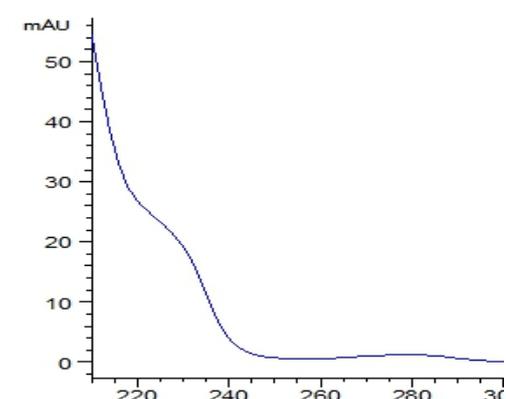


图 21 麦草畏的吸收光谱图

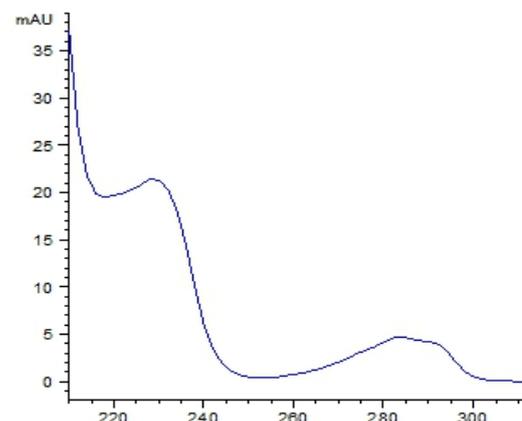


图 22 2,4-D 的吸收光谱图

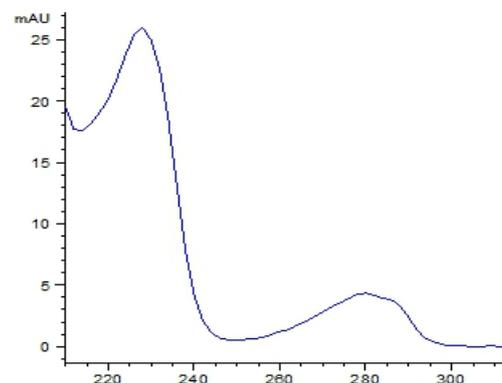


图 23 MCPA 吸收光谱图

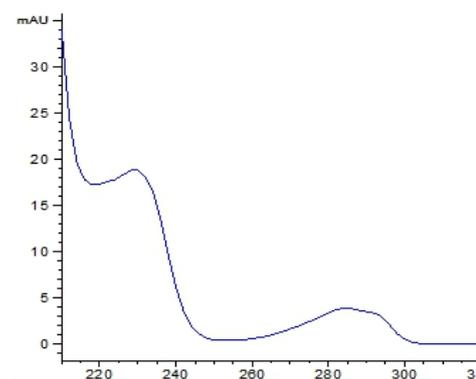


图 24 2,4-DP 的吸收光谱图

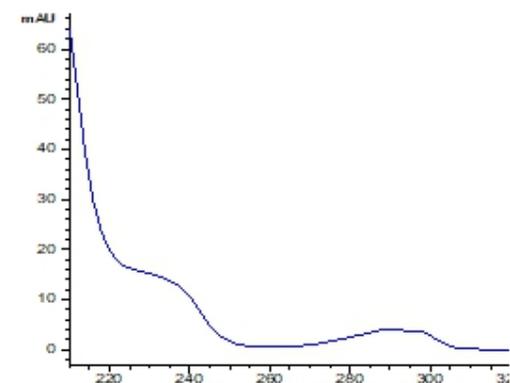


图 25 2,4,5-T 的吸收光谱图

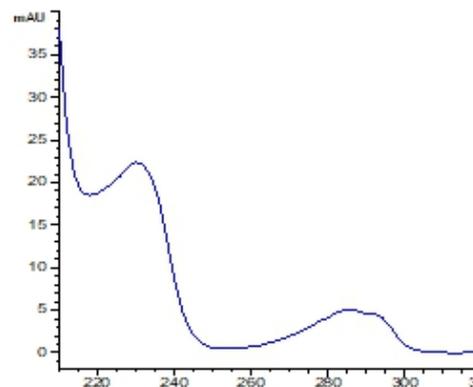


图 26 2,4-DB 的吸收光谱图

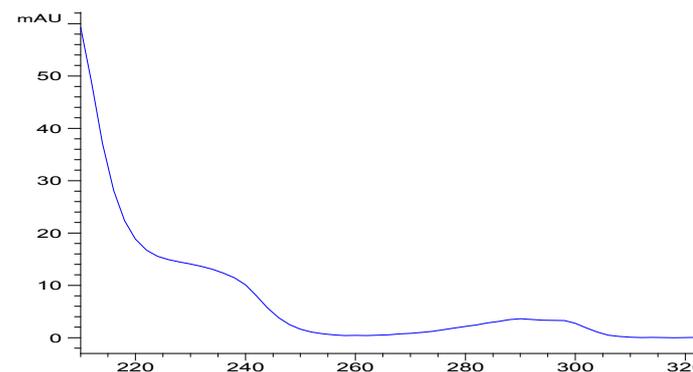


图 27 2,4,5-TP 的吸收光谱图

5.6.1.5 柱温影响

在上述条件下，考察了柱温为 25 °C、30 °C、35 °C 和 40 °C 对色谱峰面积和分离度的影响，见图 28。不同柱温的色谱图见图 29~图 32。由图 28 可知，柱温对峰面积的影响很小。但是随着柱温的升高，2,4-DP 和 2,4,5-T 的分离度越来越差，综合考虑柱温和分离度的关系，最后确定柱温为 30 °C。

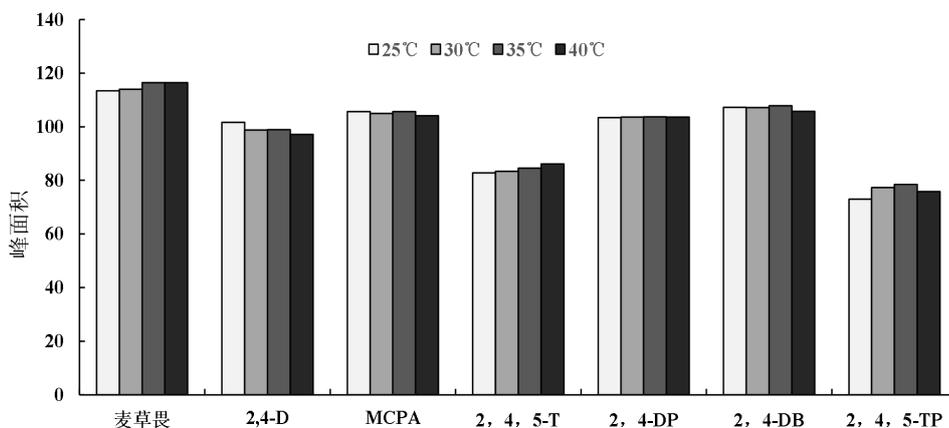
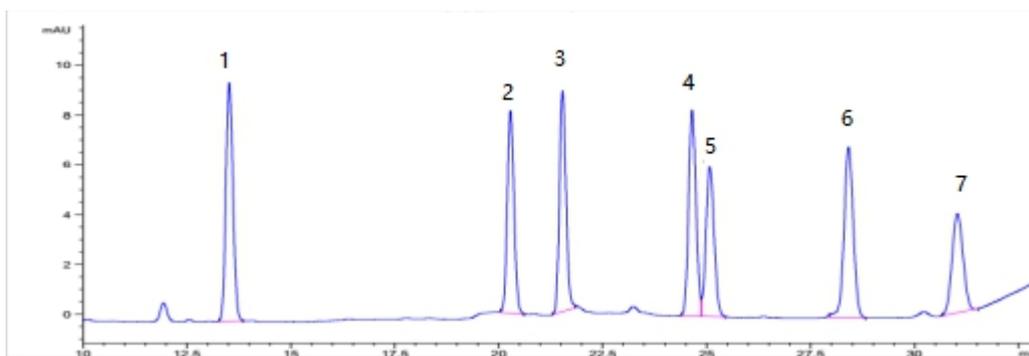
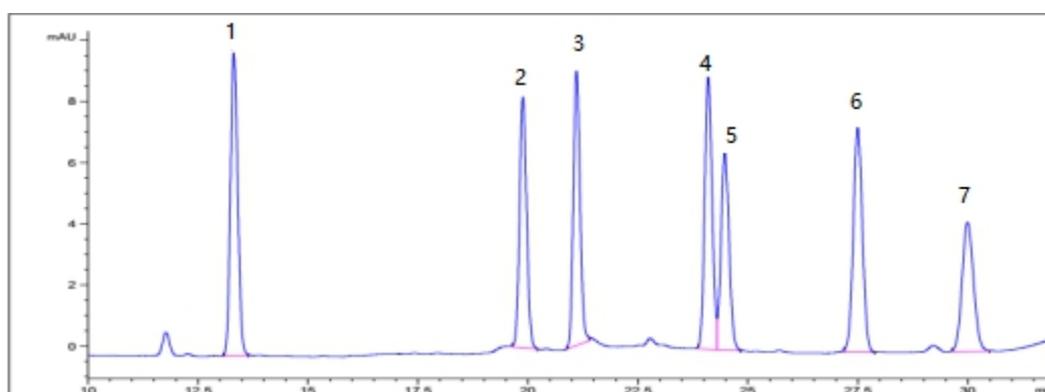


图 28 柱温对峰面积的影响



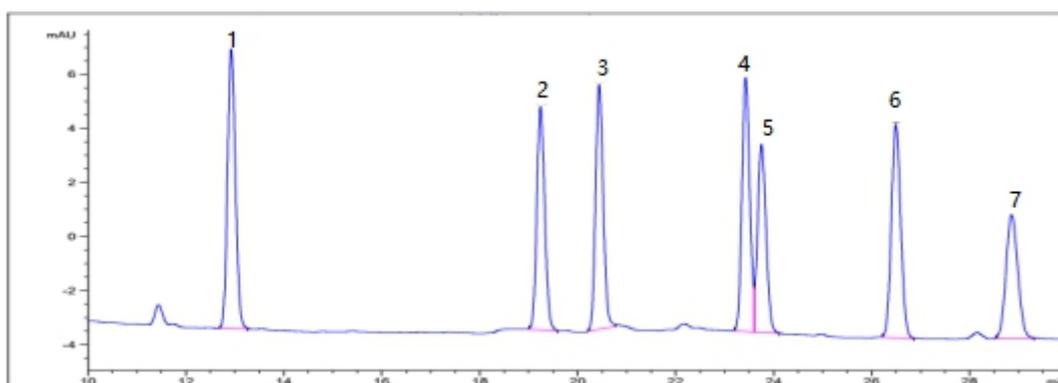
1—麦草畏, 2—2,4-D, 3—MCPA, 4—2,4-DP, 5—2,4,5-T, 6—2,4-DB, 7—2,4,5-TP

图 29 25 °C 的色谱图



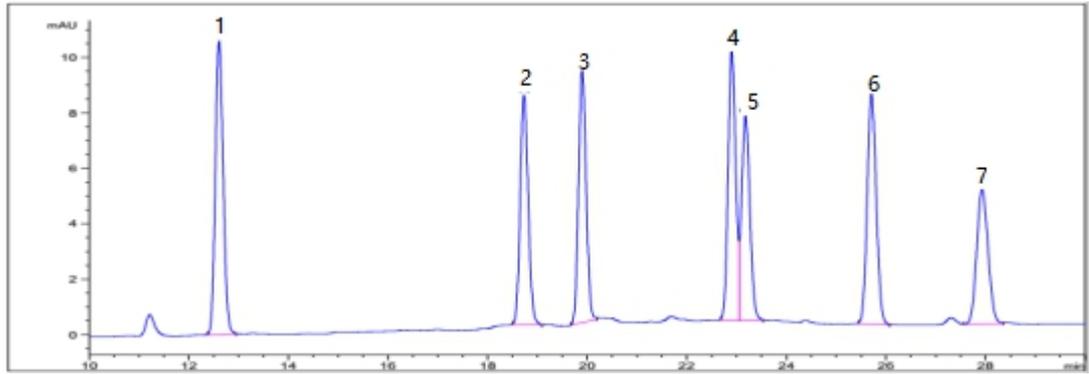
1—麦草畏, 2—2,4-D, 3—MCPA, 4—2,4-DP, 5—2,4,5-T, 6—2,4-DB, 7—2,4,5-TP

图 30 30 °C 的色谱图



1—麦草畏, 2—2,4-D, 3—MCPA, 4—2,4-DP, 5—2,4,5-T, 6—2,4-DB, 7—2,4,5-TP

图 31 35 °C 的色谱图

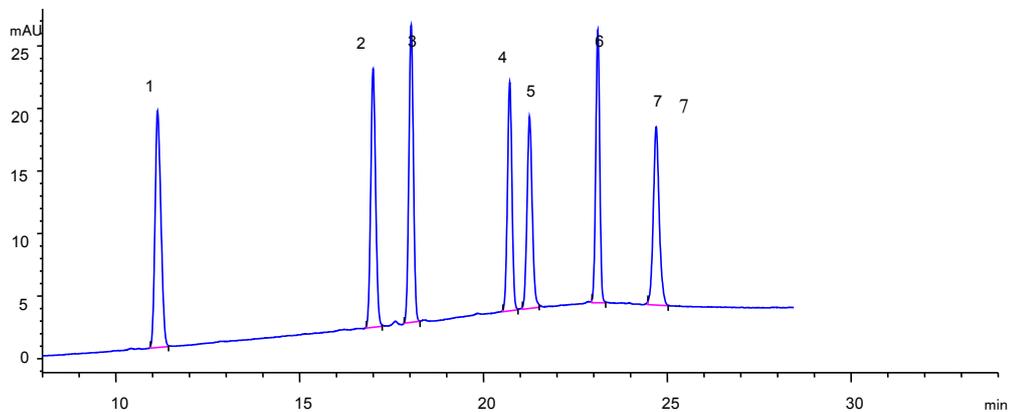


1—麦草畏, 2—2,4-D, 3—MCPA, 4—2,4-DP, 5—2,4,5-T, 6—2,4-DB, 7—2,4,5-TP

图 32 40 °C 的色谱图

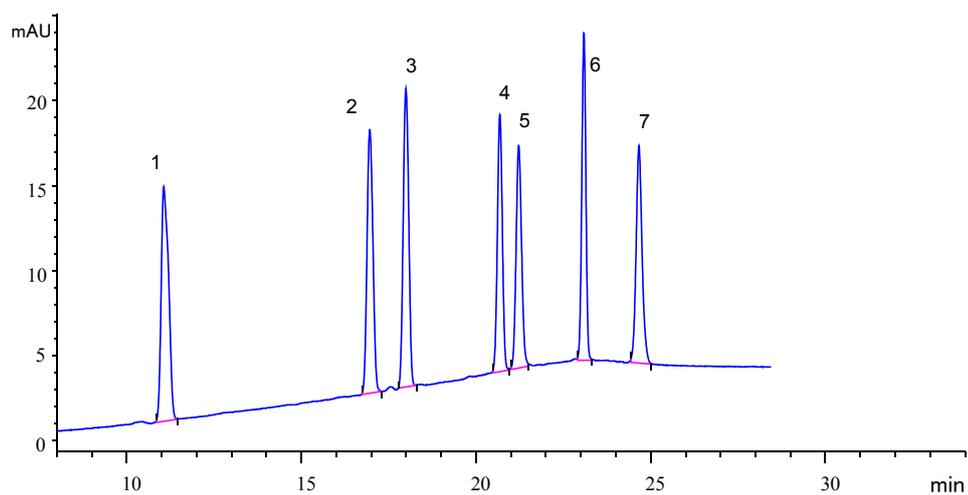
5.6.1.6 定容溶剂的选择

用液相色谱分析时，有时配制标准溶液的溶剂对色谱峰的峰形有较大影响。因此，本标准从样品前处理及仪器分析两方面考虑，用不同比例的甲醇+水和乙腈+水配制标准溶液进行实验，实验结果表明，甲醇+水（2+3）和甲醇+水（3+2）的峰型几乎差不多。相比之下，甲醇+水（2+3）中的 7 种苯氧羧酸类除草剂的色谱峰峰形优于甲醇+水（3+2）；以乙腈+水（2+3）配制的标准溶液，麦草畏的色谱峰出现双峰，色谱图见图 33、图 34、图 35，所以选择甲醇+水（2+3）溶液做溶剂配制标准使用液和溶解样品。



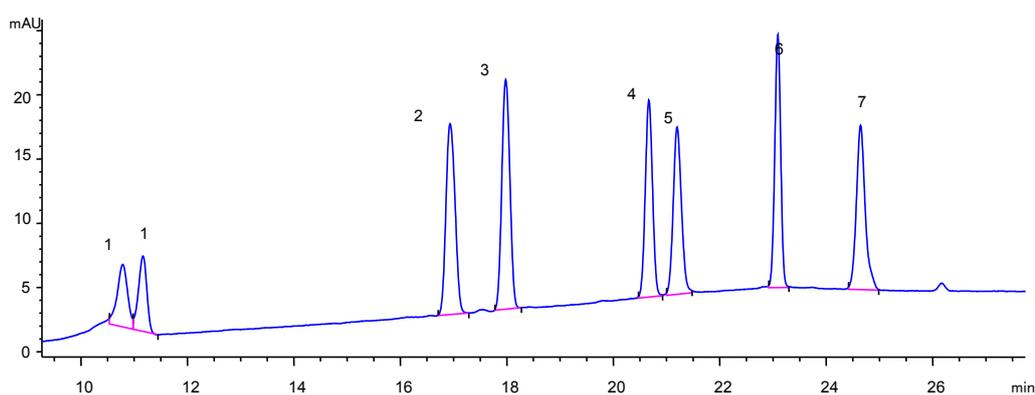
1—麦草畏, 2—2,4-D, 3—MCPA, 4—2,4-DP, 5—2,4,5-T, 6—2,4-DB, 7—2,4,5-TP

图 33 甲醇+水（2+3）配制 1.00 mg/L 标准溶液的色谱图



1—麦草畏, 2—2,4-D, 3—MCPA, 4—2,4-DP, 5—2,4,5-T, 6—2,4-DB, 7—2,4,5-TP

图 34 甲醇+水 (3+2) 配制 1.00 mg/L 标准溶液的色谱图



1—麦草畏, 2—2,4-D, 3—MCPA, 4—2,4-DP, 5—2,4,5-T, 6—2,4-DB, 7—2,4,5-TP

图 35 乙腈+水 (2+3) 配制 1.00 mg/L 的标准溶液色谱图

5.6.1.7 最终确定的色谱条件

色谱柱: C₈ 液相色谱柱 (150 mm×4.6 mm, 2.7 μm), 流动相 A: 甲醇, 流动相 B: 水溶液 (用磷酸调 pH=3.0), 流速: 0.5 ml/min, 柱温: 30℃, 二极管阵列检测器检测波长: 230 nm, 进样量: 20 μl。梯度洗脱程序见表 7, 后运行 9 min。

表 7 梯度洗脱条件

时间 (min)	流动相 A (%)	流动相 B (%)
0	40	60
1	40	60
18	65	35
26	65	35
30~32	95	5
33~42	40	60

注：30 min~32 min 用于清洗色谱柱，清洗时间可根据实际样品的复杂程度进行调整；33 min 后为色谱柱平衡时间。

5.6.2 标准曲线的线性范围

分别配制 0.020、0.040、0.400、1.00、2.00、4.00 mg/L 的标准系列，溶剂为甲醇+水（2+3），进样体积为 20 μ l，在仪器最佳条件下进行测定，以浓度为横坐标，峰面积为纵坐标建立标准曲线，曲线的回归方程与相关系数见表 8，结果表明在 0.020 mg/L~4.00 mg/L 范围内，7 种苯氧羧酸类除草剂的浓度与峰面积成良好的线性关系，相关系数在 0.9998~0.9999 之间。

表 8 7 种苯氧羧酸类除草剂的回归方程和相关系数

序号	农药名称	回归方程	相关系数	保留时间 (min)
1	麦草畏	$y=96.39x-1.65$	0.9999	14.087
2	2,4-D	$y=54.44x-2.45$	0.9998	20.485
3	MCPA	$y=80.40x-0.25$	0.9999	21.661
4	2,4-DP	$y=120.3x-1.98$	0.9999	24.830
5	2,4,5-T	$y=85.51x-3.91$	0.9998	25.249
6	2,4-DB	$y=79.04x-1.27$	0.9999	28.319
7	2,4,5-TP	$y=77.68x+3.60$	0.9999	31.254

5.6.3 液液萃取条件的优化

5.6.3.1 萃取溶剂的选择

由于苯氧羧酸类除草剂的极性较大，萃取水中的苯氧羧酸类除草剂使用的萃取溶剂主要有乙醚、乙酸乙酯和二氯甲烷。本文选择乙醚，乙酸乙酯和二氯甲烷作为萃取溶剂，萃取效率如表 9 所示。结果表明，使用二氯甲烷作为萃取溶剂时，麦草畏的回收率稍低，达到 75.4%，其他 6 种苯氧羧酸类除草剂回收率与乙酸乙酯和乙醚相近。乙醚作为萃取溶剂时，麦草畏的回收率较高，但是乙醚毒性较大。乙酸乙酯作为萃取溶剂，分子量较大，浓缩时耗时长，并且有难闻的气味。

因此本文选择二氯甲烷作为液液萃取的溶剂。

表 9 3 种溶剂萃取苯氧羧酸类除草剂的回收率 (%)

萃取溶剂	麦草畏	2,4-D	MCPA	2,4-DP	2,4,5-T	2,4-DB	2,4,5-TP
乙酸乙酯	79.7	104	99.6	88.0	105	112	98.2
乙醚	88.2	96.5	95.4	96.1	103	109	95.2
二氯甲烷	75.4	90.6	93.5	100	110	119	93.1

5.6.3.2 萃取体积的确定

配制 250 ml 模拟水样，分别用 20 ml、40 ml、60 ml 二氯甲烷萃取 3 次，不同体积萃取剂对萃取回收率的影响见图 36。当萃取剂体积大于 40 ml 时，对大多数化合物萃取回收率并未发生显著变化，最终确定萃取溶剂为 60 ml 二氯甲烷，分 3 次萃取。

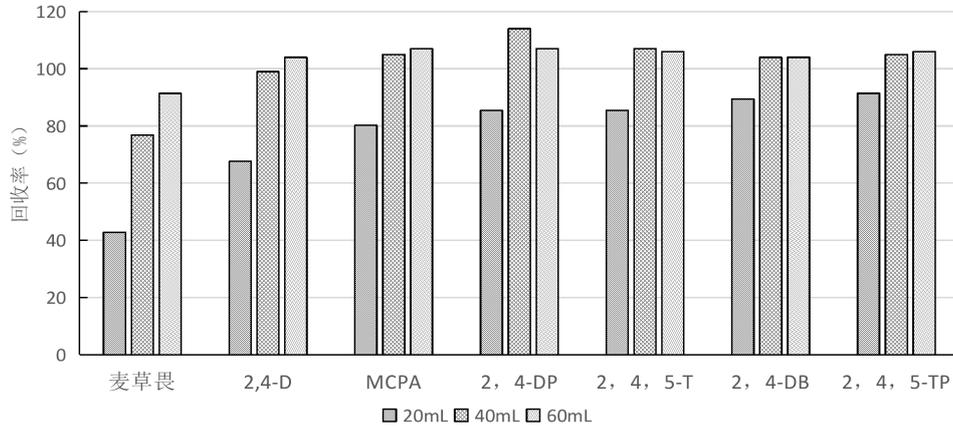


图 36 不同体积二氯甲烷萃取剂的影响

5.6.3.3 萃取次数对萃取效率的影响

取 250 ml 水样置于 500 ml 分液漏斗中，向水样中加入 15 g NaCl、用 20%的磷酸调 pH 为 2，用 60 ml 二氯甲烷分别萃取 1 次 (60 ml×1)、2 次 (30 ml×2)、3 次 (20 ml×3)。萃取次数对液液萃取效率的影响见表 10。实验结果表明萃取次数对麦草畏的影响比较大，且萃取 3 次的萃取效率最好，因此对水质样品的液液萃取选择萃取 3 次。

表 10 萃取次数对萃取效率的影响 (%)

萃取次数	麦草畏	2,4-D	MCPA	2,4-DP	2,4,5-T	2,4-DB	2,4,5-TP
1 次	67.6	82.2	87.6	90.6	89.0	89.2	90.2
2 次	76.4	91.2	95.6	95.4	95.2	93.0	97.2
3 次	91.4	104	107	107	106	104	105

5.6.3.4 水样 pH 对萃取效率的影响

苯氧羧酸类除草剂易溶于水，在 pH 高的情况下，易形成盐，当加入一定量的酸后，苯氧羧酸类除草剂以分子状态存在，通过比较不同 pH 对萃取效率的影响(表 11)可以看出，当水样 pH≤2 时，液液萃取回收率最好，pH=3 时，7 种苯氧羧酸类除草剂的回收率明显降低，因此选择在液液萃取前调水样 pH≤2。

表 11 水样的 pH 值对苯氧羧酸类除草剂萃取效率的影响

pH	麦草畏	2,4-D	MCPA	2,4-DP	2,4,5-T	2,4-DB	2,4,5-TP
pH<2	72	91.5	78.5	79.6	76	89.6	83.6
pH=2	90	84.5	83.6	83.8	83	82.3	90.3
pH=3	60.3	58.3	69.6	73.2	51	80.1	77.4
pH=4	0	21.4	36	49.8	33	75	64.2

5.6.3.5 二氯甲烷萃取液的保存时间

《水质 15 种氯代除草剂的测定 气相色谱法》(HJ 1070-2019) 萃取方法完全与本标准相同，要求萃取液在 30 d 内分析完毕，EPA 515.1 是使用乙醚萃取，萃取液在 4 °C 可保存 28 d，但 EPA 515.1 所分析的化合物比本标准多。EPA 615 规定萃取液 4 °C 可保存 40 d，该标准所涉及到的化合物与本标准类似。本标准所包含的化合物均是比较稳定的化合物，萃取液的保存时间主要与样品瓶的密封性有关，编制组研究了二氯甲烷萃取液中浓度为 0.400 mg/L 的 7 种苯氧羧酸除草剂标准溶液在 4 °C 冷藏条件下的保存时间，结果见图 37。由图可见 7 种除草剂在 19 d 时变化均小于 10%，27 d 有 3 种除草剂变化大于 15%，为提高方法的正确度和可操作性，本标准规定二氯甲烷萃取后，在 4 °C 冷藏条件下 15 d 内分析完毕，这样可保证在萃取液中的变化小于 10%。

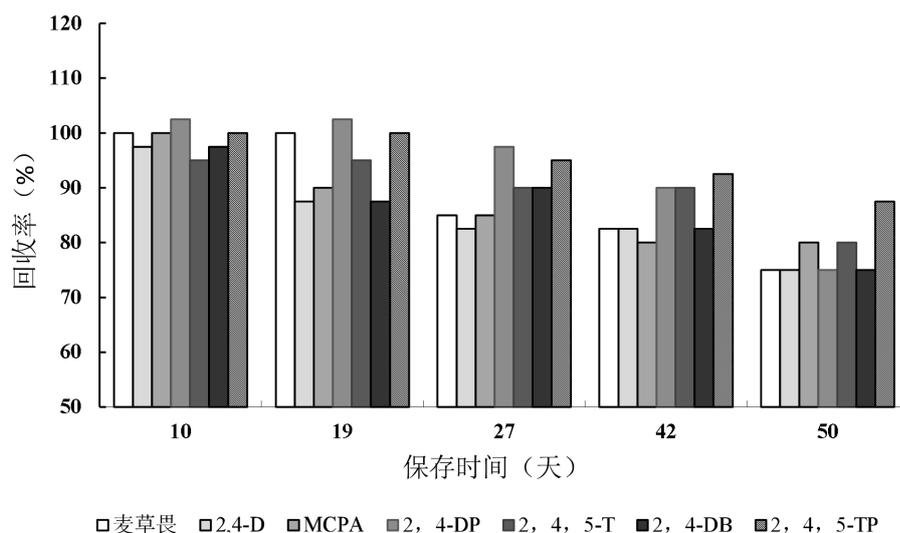


图 37 冷藏条件下二氯甲烷萃取液中 7 种苯氧羧酸类除草剂的稳定性

5.6.3.6 水解时间的选择

苯氧羧酸类除草剂在实际应用时一般是将苯氧羧酸的原药生成酯类或盐类，但其酯类化合物不稳定，进入水体后易水解成相应的酸类化合物，如果要测定水中苯氧羧酸类除草剂的总量，就需要在萃取前加碱将苯氧羧酸的酯类化合物水解成相应的酸类化合物。为了测定样品中苯氧羧酸类除草剂的总量，EPA 515 和 EPA 555 采用将水样调 $\text{pH} \geq 12$ ，在室温下水解 1~2 h。《水质 15 种氯代除草剂的测定 气相色谱法》编制说明（征求意见稿）做了水样在 $\text{pH} \geq 12$ ，在室温下水解 10 min~3 h 时，7 种农药的回收率实验。水解 1 h 后回收率在 81.4%~107%，水解 3 h 回收率在 80.9%~107%，说明苯氧羧酸类原药在碱性条件下是比较稳定的。

本标准编制组在碱性条件（ $\text{pH} \geq 12$ ）下考察了 2,4-二氯苯氧乙酸丁酯（2,4-滴丁酯）和 2-甲基-4 氯异辛酯（MCPA-2-乙基己基酯）放置不同时间（1 h、2 h、3 h、4 h、5 h、6 h），然后调节至酸性（ $\text{pH} \leq 2$ ），进行萃取和浓缩，比较了不同水解时间对 2 种苯氧羧酸类酯转化率的影响，结果见表 12。

表 12 不同水解时间对 2 种苯氧羧酸类酯农药转化率的影响

酯类名称	转化产物	转化率（%）					
		1 h	2 h	3 h	4 h	5 h	6 h
2,4-滴丁酯	2,4-D	97	98	100	93	98	100
2-甲基-4-氯苯氧乙酸-2-乙基己基酯	MCPA	81	79	77	79	76	82

由表 9 可见，水解时间对 2 种苯氧羧酸类酯农药的转化率影响不大，在碱性条件（ $\text{pH} \geq 12$ ）下水解 1 h，水样中 2,4-滴丁酯几乎可以完全水解为 2,4-D，转化率在 90%以上；MCPA-2-乙基己基酯可以转化为 MCPA，转化率在 80%左右。

所以本标准确定酯类的水解条件为量取 250 ml 水样至 500 ml 分液漏斗中，用氢氧化钠溶液调节溶液 $\text{pH} \geq 12$ ，静置 1 h。但如果只做酸类农药或者做生产原药的工业废水可以不进行此步的水解。《水质 苯氧羧酸类除草剂的测定 液相色谱/串联质谱法》（HJ 770-2015）没有水解的步骤，因此只能测定酸类的原药。

5.6.3.7 水解后水样的净化

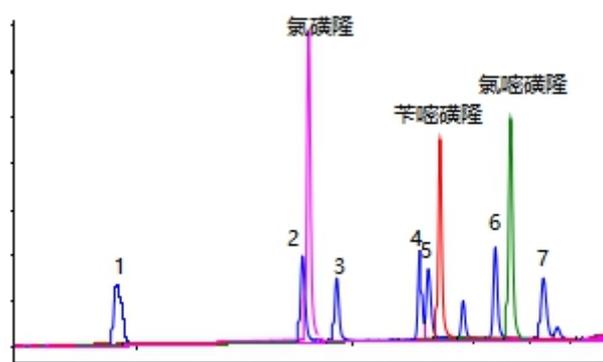
由于本标准使用紫外检测器进行检测，选择性较差。对于复杂的废水，一些化合物可能干扰目标化合物的测定，为此 EPA 8151A 增加了先通过碱性萃取的方法消除可能的干扰。由于苯氧羧酸类除草剂属于酸性化合物，在 $\text{pH} \geq 12$ 的情况下不能被萃取，而一些碱中性的化合物如多环芳烃和酞酸酯类化合物在此条件下可以被萃取，从而消除了干扰。对于较清洁的水，则不需要进行此步的操作。因此本标准也是将消除碱中性化合物的步骤作为备注写出，注明是可选步骤，不是必须的步骤。

5.6.4 干扰物的确定及净化条件的优化

5.6.4.1 其他类型除草剂对苯氧羧酸类除草剂的干扰情况

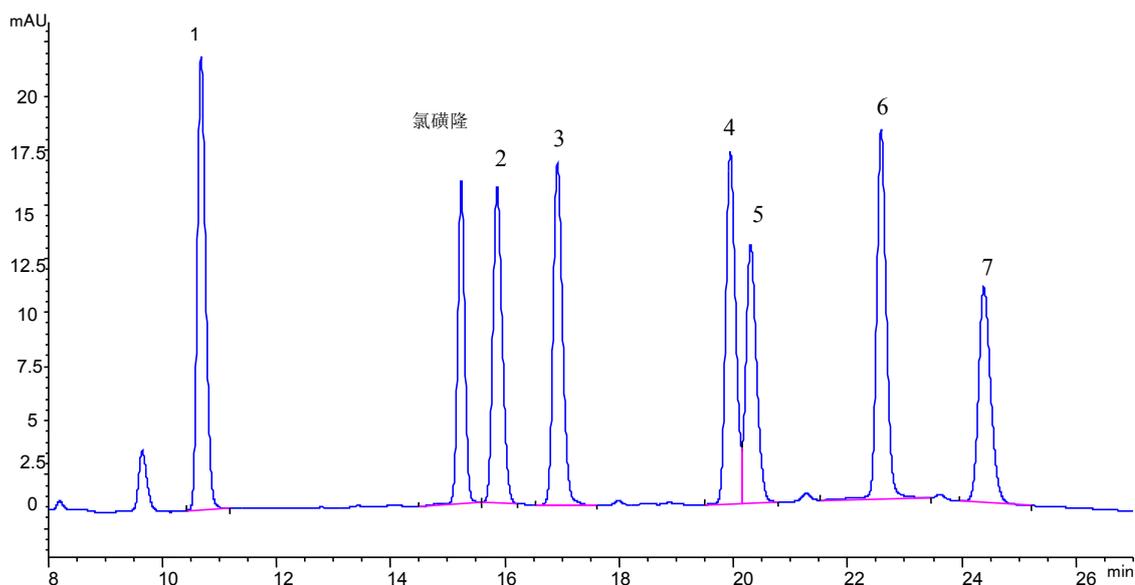
目前我国使用的除草剂除苯氧羧酸类除草剂外，主要有磺酰胺类除草剂、三嗪类除草剂（主

要是阿特拉津)、酰胺类除草剂。为此,在本标准的色谱条件下,分别对常用的胺苯磺隆、甲磺隆、苄嘧磺隆、吡嘧磺隆、氯嘧磺隆、甲磺隆、烟嘧磺隆、噻吩磺隆、醚苯磺隆和氯磺隆 10 种磺酰胺类除草剂,甲草胺、乙草胺和丁草胺 3 种主要的酰胺类除草剂,三嗪类除草剂阿特拉津进行了测定。在 10 种磺酰胺类除草剂中,只有氯磺隆、苄嘧磺隆和氯嘧磺隆在苯氧羧酸类除草剂出峰范围内出峰,见图 38,氯磺隆与 2,4-D 的色谱峰有部分重叠,当将流动相比比例在前 18 min 由流动相 A/流动相 B 变为 50/50 (表 4),则氯磺隆与 2,4-D 可以达到完全分离,但此时 2,4-DP 与 2,4,5-T 则不能达到完全分离,见图 39。因此在干扰和消除部分,标准文本写到氯磺隆与 2,4-D 的色谱峰有部分重叠,可以将流动相 A/B 变为 50/50 达到完全分离。阿特拉津与 MCPA 的保留时间相差不大,见图 40,但不干扰测定。3 种主要的酰胺类除草剂甲草胺、乙草胺和丁草胺在本标准的色谱条件下不出峰,不干扰测定。



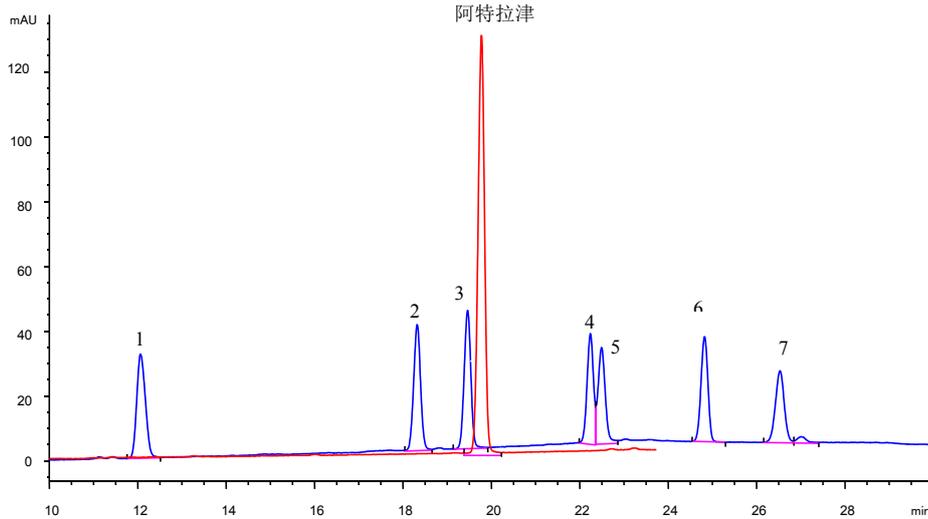
1-麦草畏; 2-2,4-D; 3-MCPA; 4—2,4-DP; 5—2,4,5-T; 6—2,4-DB; 7—2,4,5-TP

图 38 氯磺隆、苄嘧磺隆和氯嘧磺隆对测定 7 种苯氧羧酸类除草剂的影响



1-麦草畏, 2-2,4-D, 3-MCPA, 4-2,4-DP, 5-2,4,5-T, 6-2,4-DB, 7-2,4,5-TP

图 39 改变梯度洗脱条件下氯磺隆对测定 7 种苯氧羧酸类除草剂的影响

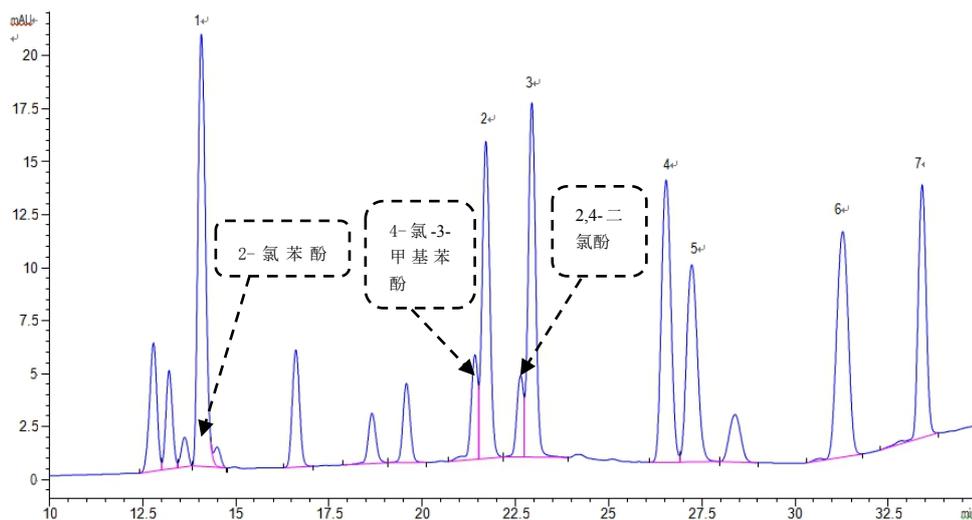


1-麦草畏; 2-2,4-D; 3—MCPA; 4—2,4-DP; 5—2,4,5-T; 6—2,4-DB; 7—2,4,5-TP。

图 40 阿特拉津对 7 种苯氧羧酸类除草剂测定的影响

5. 6. 4. 2 酚类化合物对苯氧羧酸类除草剂的干扰情况

苯氧羧酸类除草剂的生产主要以酚类化合物为原料进行一系列的化学反应获得。MCPA 主要的原料是邻甲酚、氯乙酸、液氯、盐酸和氢氧化钠，MCPA 废水经处理后主要的污染物有 COD、挥发酚和邻甲酚，最终处理后的废水 pH=7，COD_{Cr} 100 mg/L，挥发酚 0.3 mg/L，邻甲酚 0.3 mg/L。2,4-D 有两种生产工艺，一种先氯化后缩合，即先将苯酚用氯气氯化，再与氯乙酸缩合，本标准采集的企业 1 的废水就属于此类工艺。另一种工艺是苯酚先与氯乙酸缩合，再进行氯化，本标准采集的企业 2 的废水就属于此类工艺。2,4-D 废水主要含有挥发酚（苯酚）、2,4-二氯酚、一氯苯酚和三氯苯酚。本研究考察了常用的 13 种酚类化合物对苯氧羧酸类化合物的影响。研究发现 13 种酚类化合物中有 12 种酚类化合物在苯氧羧酸类除草剂出峰范围内出峰，其中 2-氯苯酚色谱峰与麦草畏重叠，影响麦草畏的定量，4-氯-3-甲基苯酚和 2,4-二氯酚与 MCPA 和 2,4-D 的色谱峰部分重叠，而且通过改变色谱条件也不能将其分离，见图 41，因此在测定之前需要将这两种酚类化合物先分离。13 种酚类化合物在本标准的色谱条件下的谱图见图 42。



1—麦草畏；2—2,4-D；3—MCPA；4—2,4-DP；5—2,4,5-T；6—2,4-DB；7—2,4,5-TP。

图 41 13 种酚类化合物对 7 种苯氧羧酸类除草剂测定的影响 (0.500 mg/L)

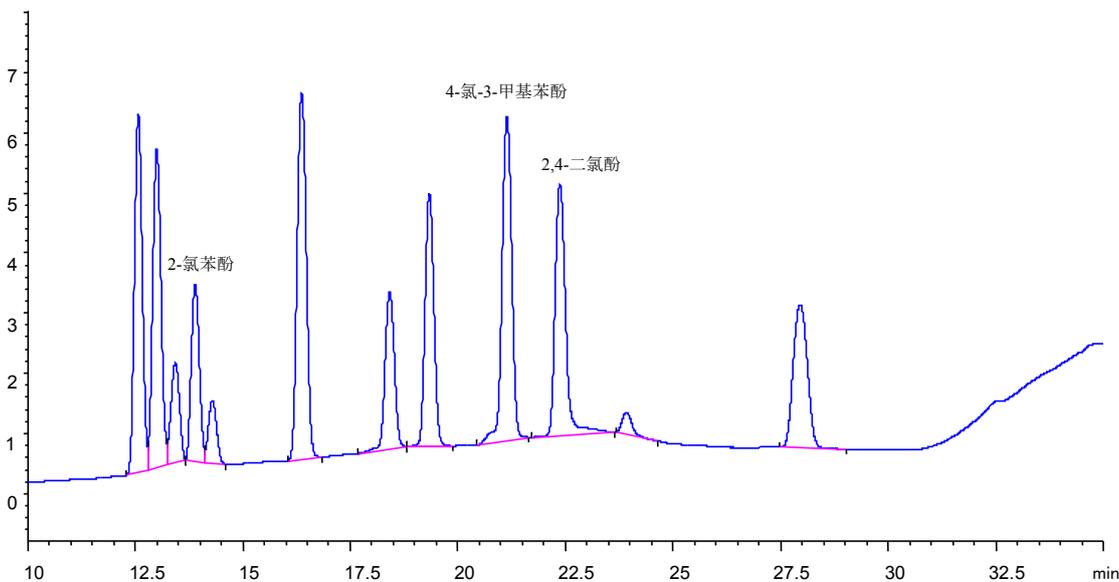
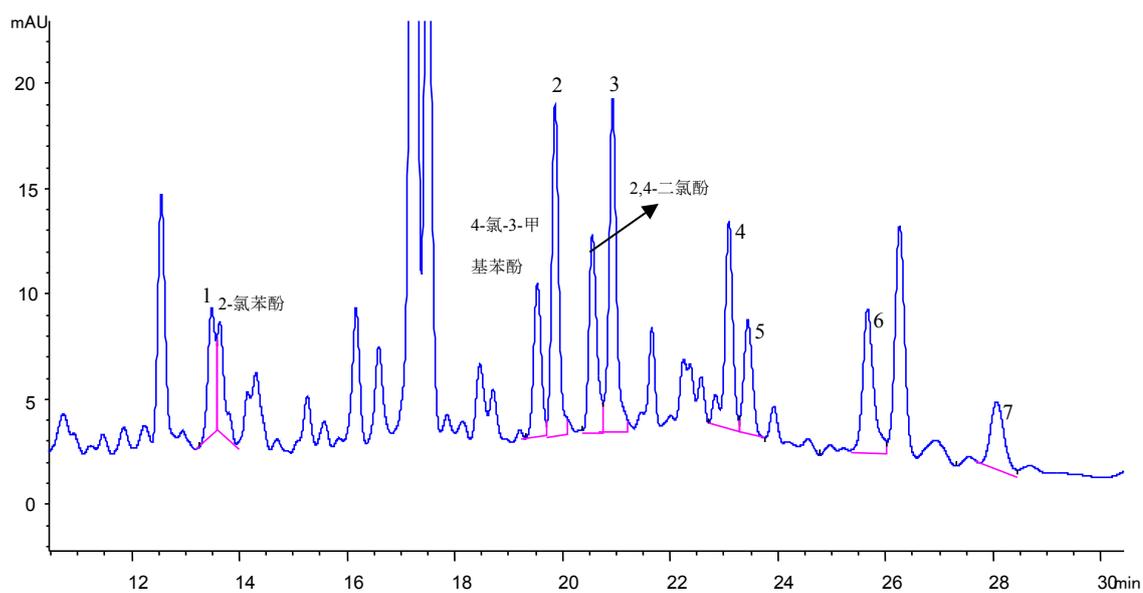


图 42 13 种酚类杀虫剂在本标准的色谱条件下的谱图 ($\rho=0.500 \text{ mg/L}$)

5.6.4.3 固相萃取净化柱的选择

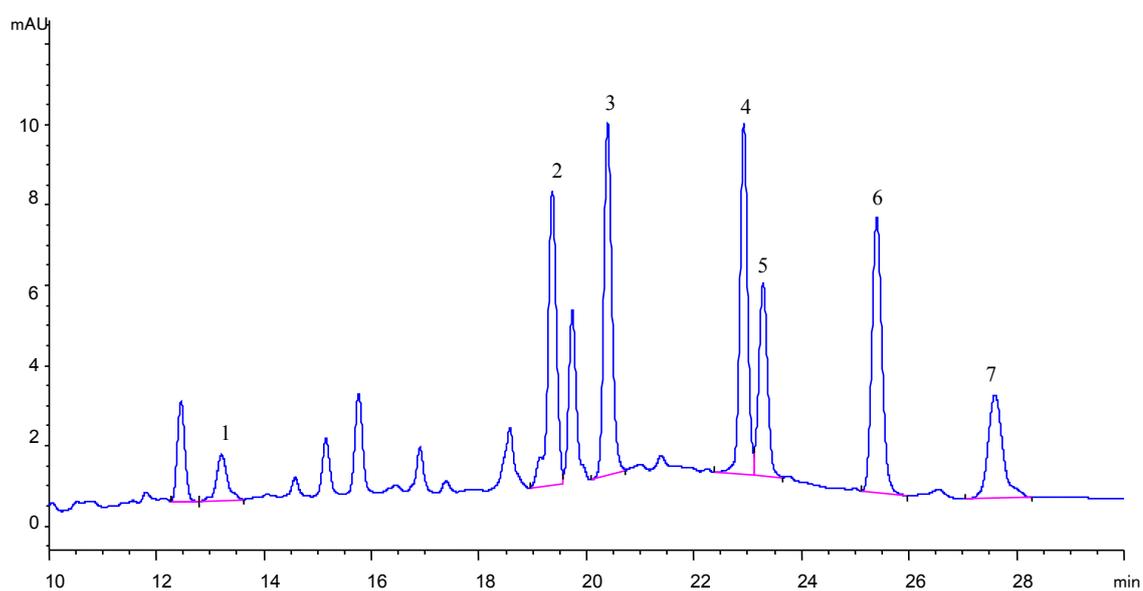
为消除酚类化合物对麦草畏、MCPA 和 2,4-D 测定的干扰，在液液萃取后增加固相萃取净化的步骤来消除干扰。编制组分别考察了 PC/NH₂ 柱 (500 mg/6 ml)、HLB 柱 (500 mg/6 ml)、HLB 柱 (60 mg/3 ml) 3 种固相萃取柱的净化效果，见图 43~45。研究表明，用 PC/NH₂-SPE 柱对萃取液进行净化后，不能消除酚类化合物对苯氧羧酸类除草剂测定的干扰。用 500 mg/6 ml 的 HLB 固相萃取柱萃取可以消除酚类杀虫剂的干扰，但是麦草畏的回收率很低，仅为 32.6%，并且出现一些杂质峰。用 60 mg/3 ml 的 HLB 固相萃取柱萃取可以消除酚类的干扰，而且 7 种苯氧羧酸类除

草剂的回收率均在 90%以上。故本实验选择用 60 mg/3 ml 的 HLB 固相萃取柱作为净化柱。



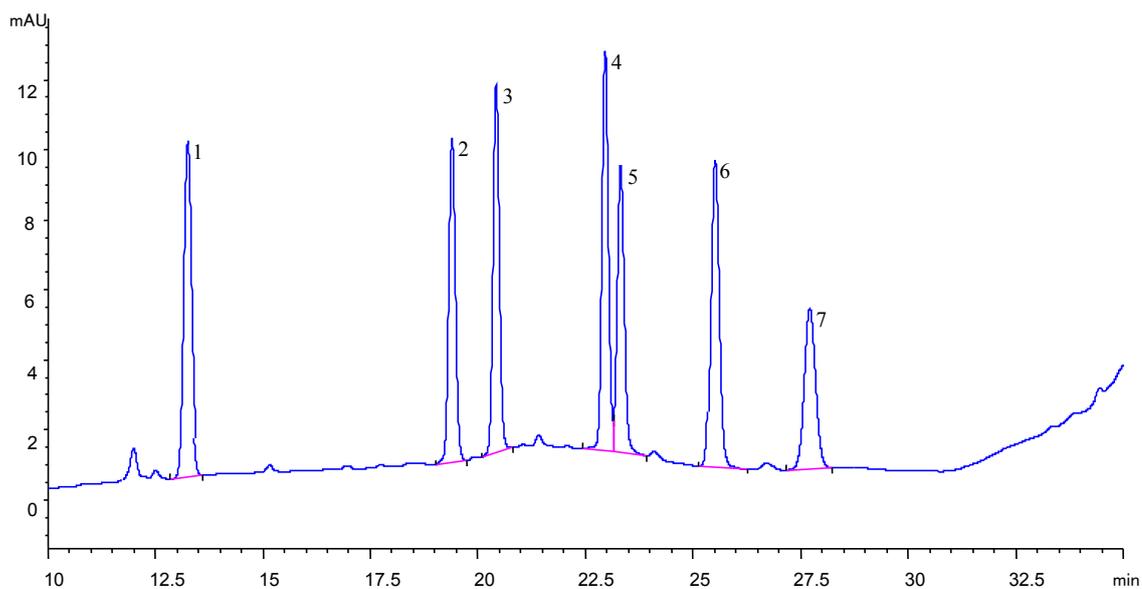
1-麦草畏；2-2,4-D；3—MCPA；4—2,4-DP；5—2,4,5-T；6—2,4-DB；7—2,4,5-TP。

图 43 PC/NH₂-SPE 柱净化酚类化合物和苯氧羧酸类除草剂的色谱图



1-麦草畏；2-2,4-D；3—MCPA；4—2,4-DP；5—2,4,5-T；6—2,4-DB；7—2,4,5-TP。

图 44 500 mg/6 ml HLB 柱净化酚类化合物和苯氧羧酸类除草剂的色谱图



1-麦草畏; 2-2,4-D; 3-MCPA; 4-2,4-DP; 5-2,4,5-T; 6-2,4-DB; 7-2,4,5-TP。

图 45 60 mg/3 ml HLB 柱净化 13 种酚类化合物和苯氧羧酸类除草剂混合物后的色谱图

为进一步考察用 60 mg/3 ml HLB 净化柱对实际样品的净化效果, 分别对净化前后的企业 2 污水处理厂入口废水进行测定, 色谱图见图 46~图 47; 对企业 1 和企业 2 出口废水水样加标净化后进行测定, 色谱图见图 48~图 49。实验结果表明, 用 60 mg/3 ml HLB 固相萃取柱净化农药厂含有高含量酚类化合物的入口废水效果非常理想, 表 13 的数据表明净化企业 1 和企业 2 出口水样加标回收率在 70.5%~98.0%之间。

表 13 60 mg/3 ml HLB 固相萃取柱萃取实际水样加标的回收率结果 (%)

序号	农药名称	企业 1	企业 2
1	麦草畏	70.5	80.6
2	2,4-D	81.7	89.1
3	MCPA	84.7	91.6
4	2,4-DP	80.5	87.3
5	2,4,5-T	80.3	82.8
6	2,4-DB	79.4	83.6
7	2,4,5-TP	80.7	98.0

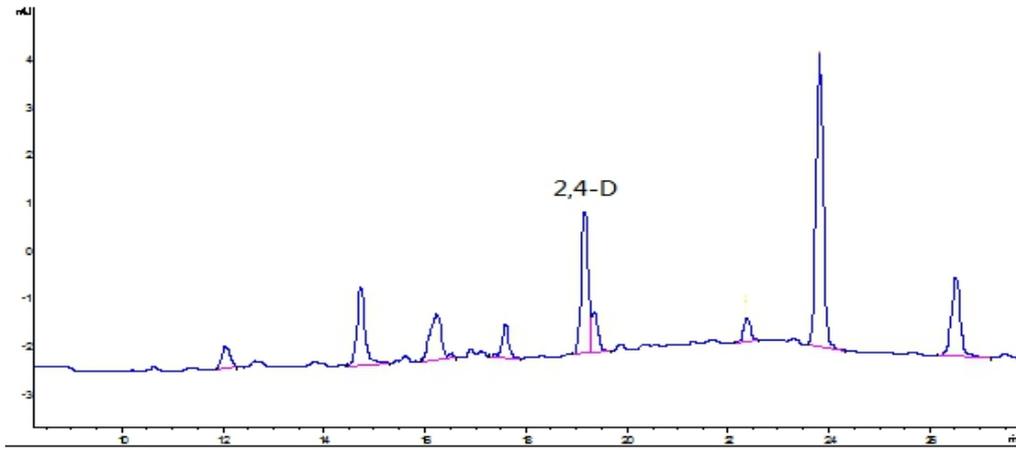


图 46 某农药企业（企业 2）入口废水样品未净化的色谱图

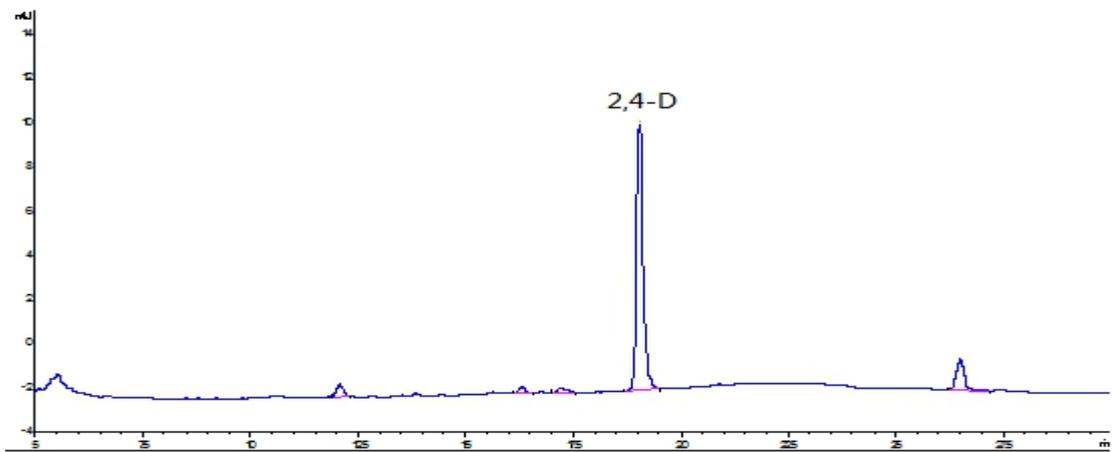
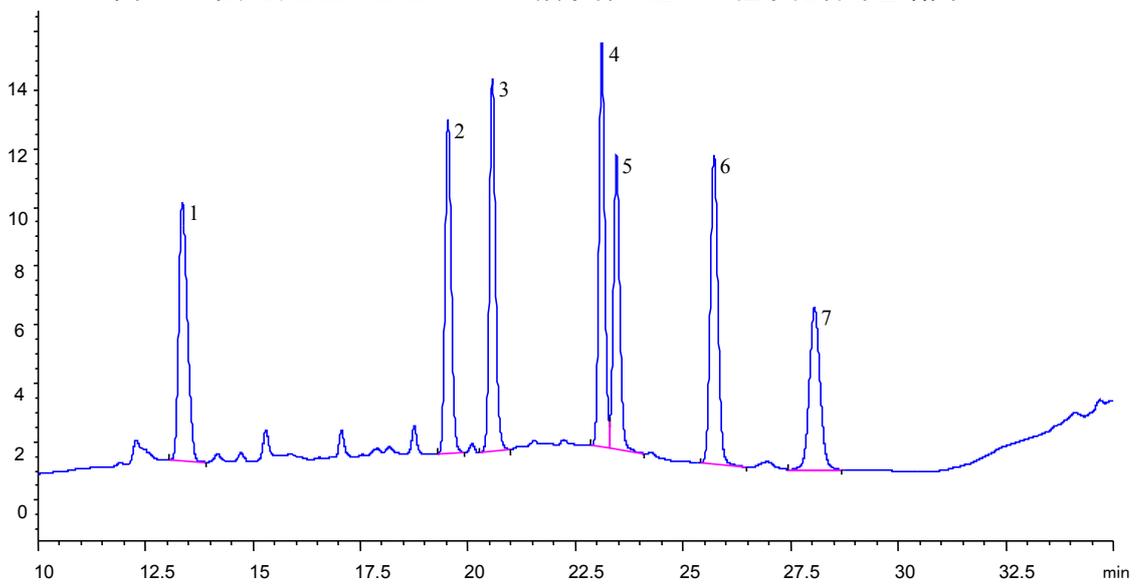
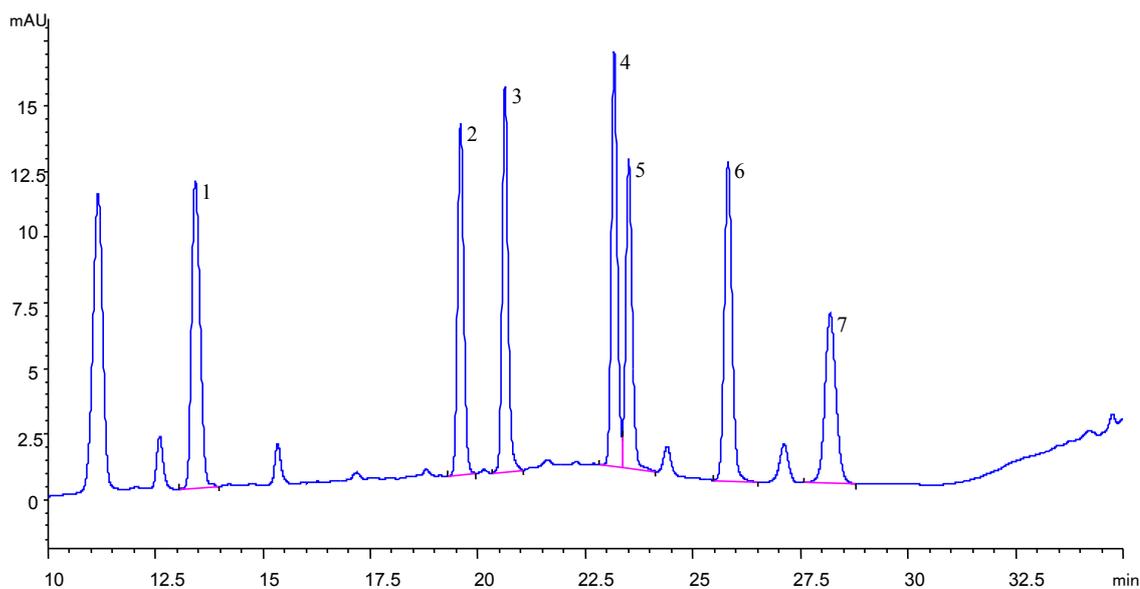


图 47 某农药企业（企业 2）入口废水样品经 HLB 柱净化后的色谱图



1-麦草畏；2-2,4-D；3-MCPA；4-2,4-DP；5-2,4,5-T；6-2,4-DB；7-2,4,5-TP。

图 48 企业 1 出口废水中加标 7 种苯氧羧酸类除草剂净化后的色谱图



1-麦草畏; 2-2,4-D; 3—MCPA; 4—2,4-DP; 5—2,4,5-T; 6—2,4-DB; 7—2,4,5-TP。

图 49 企业 2 出口废水中加标 7 种苯氧羧酸类除草剂净化后的色谱图

5.6.4.4 HLB 柱上样体积的确定

采用 60 mg/3 ml HLB 固相萃取柱对萃取液进行净化, 分别用 5 ml 甲醇和 5 ml 水活化 HLB 柱, 准确量取 5 ml、10 ml、20 ml、30 ml、40 ml、50 ml 纯水, 加入苯氧羧酸类标准 (加入的量为浓缩到 1 ml 时, 浓度为 1.0mg/L), 考察不同上样体积对苯氧羧酸类除草剂回收率的影响, 用 15 ml 甲醇洗脱, 洗脱液 50 °C 水浴氮吹浓缩至近干, 用甲醇水 (1+3) 定容至 1.0 ml, 上机, 结果见表 14。结果表明, 随着上样体积的增加, 麦草畏的回收率逐渐降低, 当上样体积为 40 ml 以上时, 麦草畏完全损失, 原因可能是麦草畏的水溶性强, 当增大上样体积, 麦草畏不能被保留; 其他化合物随着水样体积的增加, 回收率无明显变化, 均在 90% 以上。所以液液萃取后的溶液应用小于 5 ml 的水溶解后再净化。

表 14 HLB 固相萃取柱上样体积对苯氧羧酸类化合物回收率的影响

上样体积 (ml)	回收率 (%)						
	麦草畏	2,4-D	MCPA	2,4,5-T	2,4-DP	2,4-DB	2,4,5-TP
5	78	96	98	97	96	97	98
10	55	94	95	95	95	95	92
20	20	96	97	98	97	96	98
30	10	91	92	94	93	94	97
40	0	93	100	97	98	94	99
50	0	87	96	98	96	95	99

5.6.4.5 HLB 柱洗脱体积的确定

研究了分别用 5 ml、10 ml、12 ml、14 ml、16 ml 甲醇洗脱，结果见图 50。从图中可以看出，苯氧羧酸类除草剂的回收率随着洗脱体积的增加而逐渐增大，当洗脱剂用量大于 10 ml 时，洗脱效果改变不明显，考虑到节省溶剂和减少氮吹时间，故本方法选择 10 ml 甲醇洗脱 HLB 净化柱。

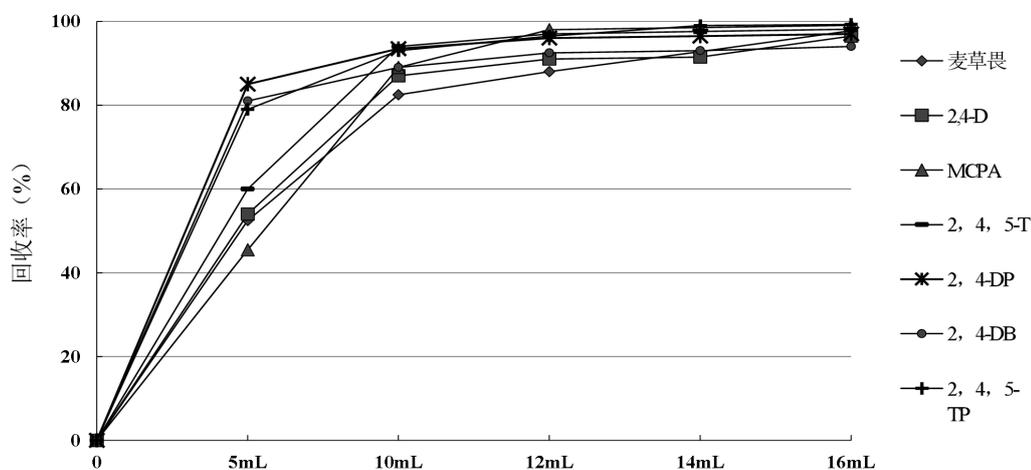


图 50 HLB 固相萃取柱上样体积对苯氧羧酸类化合物回收率的影响

5.6.4.6 苯氧羧酸类除草剂在甲醇洗脱液中的保存时间

编制组研究了在甲醇中 7 种苯氧羧酸类除草剂浓度为 0.400 mg/L 的标准溶液在 4 °C 冷藏、避光保存下的稳定性，由图 51 可以看出，在甲醇溶液中保存 40 d 时 7 种除草剂的变化除 2,4,5-T 外均小于 10%，2,4,5-T 的回收率在 88% 左右，在色谱图上出现了不同的杂质峰，说明一些除草剂已转化为其他化合物，为提高方法的准确度，确定在甲醇洗脱液保存 15 d，这样可保证目标化合物在萃取液中的变化小于 10%，并且与二氯甲烷萃取液的保存时间一致。

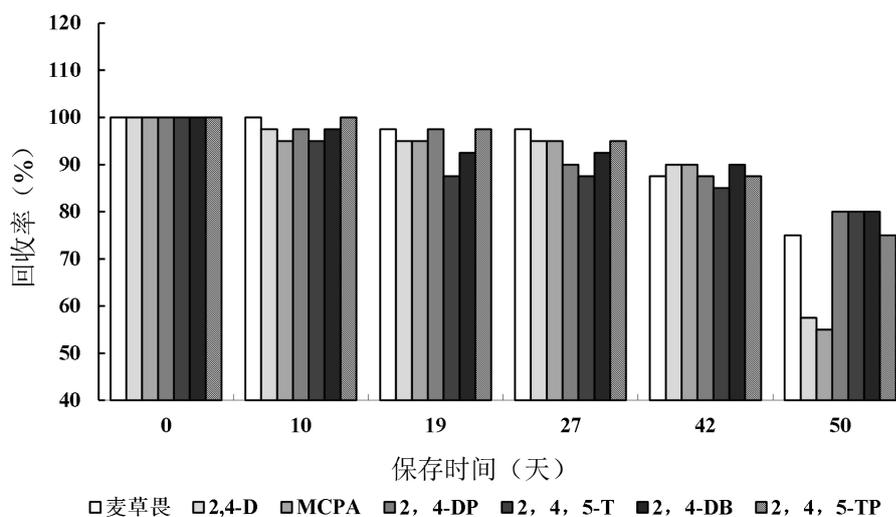


图 51 冷藏条件下甲醇洗脱液中 7 种苯氧羧酸类除草剂的稳定性

5.6.5 最后确定的样品前处理步骤

5.6.5.1 液液萃取固相萃取净化

(1) 液液萃取：取 250 ml 水样置于 500 ml 分液漏斗中，向水样中加入 15 g NaCl 用磷酸调 pH≤2 左右，用 60 ml 二氯甲烷分 3 次萃取（20 ml×3），每次振摇 5 min，静置 15 min 后，将萃取后的有机相经无水硫酸钠脱水后合并于浓缩瓶中于 40 °C 水浴氮吹至近干，加入 5 ml 纯水溶解待测物质，待净化。

(2) 固相萃取净化：用 5 ml 甲醇和 5 ml 水活化 HLB 固相萃取柱，加入待净化液（上样速度为 1.0 ml/min），用 10 ml 甲醇洗脱，收集洗脱液，于 50 °C 水浴氮吹浓缩至近干，用甲醇水（2+3）定容至 1.0 ml，混匀后经 0.22 μm 针头过滤器过滤，供液相色谱仪测定。

5.6.5.2 水样直接固相萃取净化

对于工业废水，先用 5 ml 甲醇和 5 ml 水活化 HLB 固相萃取柱，然后将 5.0 ml 废水水样以 1.0 ml/min 的上样速度经过 HLB 固相萃取柱，用 10 ml 甲醇洗脱，收集洗脱液，于 50 °C 水浴氮吹浓缩至近干，用甲醇水（2+3）定容至 1.0 ml，混匀后经 0.22 μm 针头过滤器过滤，供液相色谱仪测定。

5.6.6 方法检出限及测定下限

根据《环境监测分析方法标准制修订技术导则》（HJ 168-2010），方法检出限及测定下限的测定步骤为：按照样品的全部分析步骤，对浓度值或含量估计为方法检出限值 2~5 倍的样品进行 7 次测定。计算 7 次平行测定的标准偏差（*S*），按公式 $MDL=3.143\times S$ ，方法检出限的 4 倍为测定下限。

5.6.6.1 水样直接固相萃取净化的方法检出限

在 7 份 5.0 ml 空白水中加入苯氧羧酸类标准溶液，加标后各化合物的浓度为 2.0 μg/L，经固相萃取净化全过程后分析，分析结果见表 15。方法检出限为 0.3 μg/L~0.8 μg/L，测定下限在 1.2 μg/L~3.2 μg/L 范围内。

表 15 直接进样方法检出限及测定下限

化合物名称	麦草畏	2,4-D	MCPA	2,4-DP	2,4,5-T	2,4-DB	2,4,5-TP	
测定结果 (μg/L)	1	1.7	1.7	1.9	1.9	1.9	1.6	1.6
	2	1.9	2.0	1.9	2.1	2.1	1.8	1.6
	3	1.9	2.0	1.8	2.3	2.4	1.9	1.9
	4	1.8	1.9	1.7	1.8	2.2	1.8	1.9
	5	1.9	1.7	1.8	2.2	2.3	1.8	1.7
	6	2.4	2.0	2.2	2.5	2.4	1.8	1.8
	7	1.9	1.8	1.8	2.0	2.4	1.9	2.2
平均值 (μg/L)	1.9	1.9	1.9	2.1	2.2	1.8	1.8	
标准偏差 <i>S</i> (μg/L)	0.22	0.14	0.16	0.24	0.19	0.10	0.21	

化合物名称	麦草畏	2,4-D	MCPA	2,4-DP	2,4,5-T	2,4-DB	2,4,5-TP
方法检出限 (µg/L)	0.7	0.4	0.5	0.8	0.6	0.3	0.7
测定下限 (µg/L)	2.8	1.6	2.0	3.2	2.4	1.2	2.8
平均值/MDL	2.7	4.8	3.8	2.6	3.7	6.0	2.6

5.6.6.2 液液萃取固相萃取净化的方法检出限

在 7 份 250 ml 水样中加标苯氧羧酸类标准溶液, 水样加标浓度均为 0.10 µg/L, 经全过程分析, 数据结果见表 16。液液萃取方法检出限为 0.03 µg/L~0.04 µg/L 之间, 测定下限在 0.12 µg/L~0.16 µg/L。

满足世界卫生组织规定的饮用水中 2,4-D、MCPA、2,4-DB、2,4-DP、2,4,5-T 和 2,4,5-TP 分别为 30 µg/L、2 µg/L、90 µg/L、100 µg/L、9 µg/L 和 9 µg/L 的限值要求。

表 16 液液萃取方法检出限及测定下限

化合物名称	麦草畏	2,4-D	MCPA	2,4-DP	2,4,5-TP	2,4-DB	2,4,5-TPP	
测定结果 (µg/L)	1	0.096	0.107	0.086	0.083	0.094	0.110	0.094
	2	0.114	0.104	0.103	0.078	0.096	0.106	0.095
	3	0.110	0.082	0.082	0.092	0.084	0.114	0.088
	4	0.080	0.100	0.086	0.089	0.085	0.111	0.078
	5	0.100	0.105	0.100	0.087	0.088	0.104	0.097
	6	0.096	0.111	0.089	0.096	0.074	0.093	0.095
	7	0.096	0.115	0.095	0.073	0.099	0.096	0.087
平均值 (µg/L)	0.099	0.103	0.092	0.086	0.089	0.105	0.091	
标准偏差 S (µg/L)	0.011	0.011	0.008	0.008	0.009	0.008	0.007	
方法检出限 (µg/L)	0.04	0.04	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	
测定下限 (µg/L)	0.16	0.16	0.12	0.12	0.12	0.12	0.12	
平均值/MDL	2.5	2.6	3.1	2.9	3.0	3.5	3.0	

5.6.7 方法的精密度和正确度

5.6.7.1 液液萃取固相萃取净化

向空白纯水中加入苯氧羧酸类除草剂标准使用液, 配制成低 (0.200 µg/L)、中 (2.00 µg/L)、高 (6.00 µg/L) 3 个质量浓度的水样, 按全程序每个浓度测定 6 个样品, 分别计算不同浓度样品的平均值、标准偏差、相对标准偏差及加标回收率。实验结果见表 17~表 19。空白水样加标相对标准偏差在 1.2%~6.8%之间, 平均回收率在 71.7%~108%之间。

表 17 空白水加标 0.20 µg/L 时的方法精密度和正确度

化合物名称	麦草畏	2,4-D	MCPA	2,4-DP	2,4,5-T	2,4-DB	2,4,5-TP
测定结果 (µg/L)	1	0.14	0.21	0.18	0.19	0.18	0.22
	2	0.15	0.21	0.19	0.20	0.16	0.21

	3	0.15	0.19	0.19	0.19	0.18	0.17	0.21
	4	0.14	0.20	0.19	0.20	0.18	0.20	0.21
	5	0.15	0.19	0.19	0.18	0.19	0.20	0.22
	6	0.15	0.18	0.20	0.19	0.17	0.18	0.21
平均值 ($\mu\text{g/L}$)		0.15	0.20	0.19	0.19	0.18	0.19	0.21
平均回收率 (%)		73.2	98.3	94.4	95.8	88.1	92.9	107
标准偏差 SD ($\mu\text{g/L}$)		0.0054	0.0116	0.0057	0.0076	0.0083	0.0084	0.0061
相对标准偏差 RSD (%)		3.7	5.9	3.0	4.0	4.7	4.5	2.9

表 18 空白水加标 2.00 $\mu\text{g/L}$ 时的方法精密度和正确度

化合物名称		麦草畏	2,4-D	MCPA	2,4-DP	2,4,5-T	2,4-DB	2,4,5-TP
测定结果 ($\mu\text{g/L}$)	1	1.42	1.94	1.99	1.98	1.89	1.76	1.74
	2	1.39	2.07	2.20	2.11	1.82	1.73	1.71
	3	1.48	1.82	2.22	2.14	1.87	1.93	1.90
	4	1.36	1.94	1.98	1.98	1.70	1.78	1.72
	5	1.45	1.85	2.27	2.08	1.90	1.75	1.69
	6	1.49	2.02	2.27	2.17	1.91	1.71	1.83
平均值 ($\mu\text{g/L}$)		1.43	1.94	2.16	2.08	1.85	1.78	1.77
平均回收率 (%)		71.7	96.9	108	104	92.4	88.8	88.3
标准偏差 SD ($\mu\text{g/L}$)		0.051	0.096	0.13	0.083	0.080	0.078	0.082
相对标准偏差 RSD (%)		3.5	5.0	6.2	4.0	4.3	4.4	4.6

表 19 空白水加标 6.00 $\mu\text{g/L}$ 时的方法精密度和正确度

化合物名称		麦草畏	2,4-D	MCPA	2,4-DP	2,4,5-T	2,4-DB	2,4,5-TP
测定结果 ($\mu\text{g/L}$)	1	4.54	5.23	5.92	5.78	5.68	5.67	6.01
	2	4.62	5.75	5.42	4.97	5.35	4.90	5.66
	3	4.68	5.42	6.27	5.99	5.50	6.02	5.87
	4	4.55	5.01	5.70	5.50	5.81	5.59	5.86
	5	4.56	5.25	5.74	5.20	5.60	5.36	5.78
	6	4.58	5.22	5.88	5.66	5.64	5.38	5.67
平均值 ($\mu\text{g/L}$)		4.59	5.31	5.82	5.52	5.60	5.49	5.81
平均回收率 (%)		76.5	88.5	97.0	91.9	93.3	91.4	96.8
标准偏差 SD ($\mu\text{g/L}$)		0.050	0.25	0.28	0.38	0.16	0.37	0.13
相对标准偏差 RSD (%)		1.2	4.7	4.8	6.8	2.8	6.8	2.3

向青岛某水库水样中加入苯氧羧酸类除草剂标准，使水样浓度分别为 0.200 $\mu\text{g/L}$ 、2.00 $\mu\text{g/L}$ 、6.00 $\mu\text{g/L}$ ，向青岛某污水处理厂出口污水（生活污水）中加标 2.00 $\mu\text{g/L}$ ，按全程序每个样品浓度平行测定 6 次，分别计算不同浓度样品的平均值、标准偏差、相对标准偏差及加标回收率。实验结果见表 20~表 23。7 种苯氧羧酸类除草剂地表水样品加标回收率在 81.8%~103% 范围内，相对标准偏差在 0.2%~6.4% 之间；生活污水样品加标回收率在 85.0%~121% 范围内，相对标准偏差

在 2.8%~6.5%之间。

表 20 地表水加标 0.200 $\mu\text{g/L}$ 时的方法精密度和正确度测定结果

化合物名称	麦草畏	2,4-D	MCPA	2,4-DP	2,4,5-TP	2,4-DB	2,4,5-TPP
测定结果 ($\mu\text{g/L}$)	1	0.21	0.18	0.21	0.17	0.18	0.18
	2	0.20	0.19	0.20	0.19	0.20	0.18
	3	0.18	0.20	0.22	0.17	0.20	0.19
	4	0.20	0.20	0.22	0.18	0.19	0.18
	5	0.20	0.20	0.21	0.20	0.19	0.17
	6	0.19	0.21	0.20	0.19	0.20	0.18
平均值 ($\mu\text{g/L}$)	0.20	0.20	0.21	0.18	0.19	0.18	0.19
平均回收率 (%)	98.7	98.7	104	91.7	96.0	90.0	97.0
标准偏差 SD ($\mu\text{g/L}$)	0.0094	0.010	0.0084	0.012	0.0095	0.0067	0.0083
相对标准偏差 RSD (%)	4.7	5.1	4.0	6.4	4.9	3.7	4.3

表 21 地表水加标 2.00 $\mu\text{g/L}$ 时的方法精密度和正确度测定结果

化合物名称	麦草畏	2,4-D	MCPA	2,4-DP	2,4,5-TP	2,4-DB	2,4,5-TPP
测定结果 ($\mu\text{g/L}$)	1	1.90	1.98	2.10	1.94	1.84	1.94
	2	1.97	2.14	2.23	2.05	1.87	1.88
	3	1.85	1.93	2.05	1.73	2.03	1.93
	4	2.01	2.02	2.02	1.84	1.87	1.80
	5	2.02	2.01	2.01	1.99	1.93	1.74
	6	1.90	2.01	1.97	1.87	1.98	1.78
平均值 ($\mu\text{g/L}$)	1.94	2.01	2.06	1.90	1.92	1.84	1.96
平均回收率 (%)	97.2	101	103	95.2	95.9	92.1	98.0
标准偏差 SD ($\mu\text{g/L}$)	0.068	0.070	0.094	0.12	0.075	0.086	0.084
相对标准偏差 RSD (%)	3.5	3.5	4.5	6.0	3.9	4.7	4.3

表 22 地表水加标 6.00 $\mu\text{g/L}$ 时的方法精密度和正确度测定结果

化合物名称	麦草畏	2,4-D	MCPA	2,4-DP	2,4,5-TP	2,4-DB	2,4,5-TPP
测定结果 ($\mu\text{g/L}$)	1	6.13	5.46	5.70	5.78	6.18	6.02
	2	6.12	5.30	5.94	5.50	6.16	6.01
	3	6.12	5.50	6.02	5.78	6.10	6.04
	4	5.98	5.37	6.03	5.64	5.94	6.03
	5	6.05	5.28	6.02	5.71	6.03	6.05
	6	5.98	5.20	6.01	5.61	5.96	6.01
平均值 ($\mu\text{g/L}$)	6.06	5.35	5.95	5.67	6.06	6.03	6.20
平均回收率 (%)	101	89.2	99.2	94.5	101	100	103
标准偏差 SD ($\mu\text{g/L}$)	0.072	0.11	0.13	0.11	0.10	0.015	0.16
相对标准偏差 RSD (%)	1.2	2.1	2.1	1.9	1.7	0.2	2.6

表 23 生活污水加标 2.00 $\mu\text{g/L}$ 的方法精密度和正确度测定结果

化合物名称		麦草畏	2,4-D	MCPA	2,4-DP	2,4,5-TP	2,4-DB	2,4,5-TPP
测定结果 ($\mu\text{g/L}$)	1	1.56	2.07	1.97	2.41	1.54	2.06	1.96
	2	1.66	2.08	2.08	2.35	1.66	1.95	2.11
	3	1.78	1.93	2.02	2.50	1.66	2.02	1.94
	4	1.74	2.08	2.06	2.40	1.85	2.04	2.09
	5	1.73	2.02	2.16	2.34	1.68	1.94	2.00
	6	1.83	2.12	2.09	2.56	1.81	1.94	1.99
平均值 ($\mu\text{g/L}$)		1.72	2.05	2.06	2.43	1.70	1.99	2.02
平均回收率 (%)		85.8	103	103	121	85.0	99.6	101
标准偏差 SD ($\mu\text{g/L}$)		0.094	0.066	0.066	0.087	0.11	0.057	0.069
相对标准偏差 RSD (%)		5.5	3.2	3.2	3.6	6.5	2.8	3.4

由于本标准取 250 ml 水样加入 15 g 的氯化钠，水中盐的含量在 6%，一般海水中盐度为 3%，本标准萃取时溶液的盐度高于海水，所以从理论上讲本标准完全适合海水中苯氧羧酸类除草剂的测定。为验证本方法测定海水的适用性，向海水中加入苯氧羧酸类除草剂标准，使水样加标浓度为 0.800 $\mu\text{g/L}$ ，按全程序每个样品浓度平行测定 6 次，分别计算不同浓度样品的平均值、标准偏差、相对标准偏差及加标回收率，实验结果见表 24。海水样品加标回收率在 83.8%~98.6% 范围内，相对标准偏差在 3.5%~7.4% 之间。

表 24 海水加标 0.800 $\mu\text{g/L}$ 的方法精密度和正确度测定结果

化合物名称		麦草畏	2,4-D	MCPA	2,4-DP	2,4,5-TP	2,4-DB	2,4,5-TPP
海水样品本底值		ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
测定结果 ($\mu\text{g/L}$)	1	0.65	0.69	0.76	0.75	0.66	0.74	0.64
	2	0.72	0.76	0.72	0.74	0.70	0.75	0.73
	3	0.60	0.73	0.77	0.76	0.74	0.72	0.72
	4	0.66	0.75	0.70	0.86	0.64	0.80	0.66
	5	0.67	0.81	0.73	0.79	0.76	0.77	0.66
	6	0.72	0.79	0.72	0.83	0.76	0.74	0.66
平均值 ($\mu\text{g/L}$)		0.67	0.76	0.73	0.79	0.71	0.76	0.68
平均回收率 (%)		83.8	94.4	91.6	98.6	88.5	94.4	84.8
标准偏差 SD ($\mu\text{g/L}$)		0.045	0.042	0.025	0.048	0.052	0.027	0.037
相对标准偏差 RSD (%)		6.7	5.5	3.5	6.1	7.4	3.5	5.5

5.6.7.2 水样直接固相萃取净化

工业废水水样分别来自于企业 1 污水处理厂出口、企业 2 两次采集的出口废水。先分别各取两份 5.0 ml 农药厂废水水样，然后按照水样直接固相萃取净化实验步骤进行水样的净化，测定水

样中苯氧羧酸类除草剂的浓度。各取 5.0 ml 三农药厂出口废水 6 份，分别加入苯氧羧酸类除草剂标准，使企业 1 和企业 2 第一次水样浓度为 100 $\mu\text{g/L}$ ，企业 2 第二次水样浓度为 200 $\mu\text{g/L}$ ，然后按照水样直接实验步骤进行水样的净化。测定结果见表 25~表 27。水样相对标准偏差在 2.7%~5.1%之间，平均回收率在 70.8%~101%之间。

表 25 企业 1 出口废水加标 100 $\mu\text{g/L}$ 时的方法精密度和正确度测定结果

化合物名称		麦草畏	2,4-D	MCPA	2,4-DP	2,4,5-T	2,4-DB	2,4,5-TP
测定结果 ($\mu\text{g/L}$)	1	72.6	94.0	98.4	100	95.0	97.8	101
	2	75.2	94.2	102	102	94.8	94.4	102
	3	70.4	95.2	95.6	94.0	88.0	93.0	93.8
	4	72.0	98.0	93.0	106	88.0	97.4	101
	5	76.2	88.2	97.6	95.2	88.4	88.8	94.4
	6	72	95.2	103	105	97.4	94.8	94.4
平均值 ($\mu\text{g/L}$)		73.1	94.1	98.3	100	91.9	94.4	97.7
平均回收率 (%)		73.1	94.1	98.3	100	91.9	94.4	97.7
标准偏差 SD ($\mu\text{g/L}$)		2.19	3.24	3.85	4.83	4.26	3.29	3.86
相对标准偏差 RSD (%)		3.0	3.4	3.9	4.8	4.6	3.5	3.9
注：企业 1 出口废水中未检出 7 种苯氧羧酸类除草剂								

表 26 企业 2 出口废水加标 100 $\mu\text{g/L}$ 时的方法精密度和正确度测定结果

化合物名称		麦草畏	2,4-D	MCPA	2,4-DP	2,4,5-T	2,4-DB	2,4,5-TP
本底值 1		未检出	10.0	19.0	未检出	未检出	未检出	21.0
本底值 2		未检出	7.00	15.0	未检出	未检出	未检出	21.0
平均值		未检出	9.00	17.0	未检出	未检出	未检出	21.0
测定结果 ($\mu\text{g/L}$)	1	72.6	93.2	97.4	104	99.0	98.0	101
	2	71.6	92.0	92.2	96.2	91.6	92.2	99.7
	3	68.4	89.2	90.2	98.6	88.2	90.8	98.1
	4	71.2	94.8	95.0	102	96.6	95.0	97.7
	5	68.8	94.2	102	104	97.2	90.0	94.1
	6	72.0	94.6	85.2	102	91.8	88.0	99.1
平均值 ($\mu\text{g/L}$)		70.8	93.0	93.6	101	94.1	92.3	98.3
平均回收率 (%)		70.8	93.0	93.6	101	94.1	92.3	98.3
标准偏差 SD ($\mu\text{g/L}$)		1.75	2.13	5.79	3.02	4.15	3.63	2.34
相对标准偏差 RSD (%)		2.5	2.3	6.2	3.0	4.4	3.9	2.4

表 27 企业 2 出口废水加标 200 μg/L 时的方法精密度和正确度测定结果

化合物名称	麦草畏	2,4-D	MCPA	2,4-DP	2,4,5-T	2,4-DB	2,4,5-TP
本底值 1	未检出	未检出	99.1	未检出	未检出	未检出	未检出
本底值 2	未检出	未检出	98.6	未检出	未检出	未检出	未检出
平均值 (μg/L)	未检出	未检出	98.8	未检出	未检出	未检出	未检出
测定结果 (mg/L)	1	150	184	202	190	196	172
	2	148	190	206	186	184	174
	3	156	196	192	178	203	182
	4	160	186	204	190	202	204
	5	154	206	202	180	188	186
	6	150	206	198	186	202	205
平均值 (μg/L)	153	195	201	185	196	194	184
平均回收率 (%)	76.5	97.3	100	92.5	97.9	96.9	91.8
标准偏差 <i>SD</i> (μg/L)	4.5	9.7	5.0	5.0	8.1	9.5	9.4
相对标准偏差 <i>RSD</i> (%)	3.0	5.0	2.5	2.7	4.1	4.9	5.1

注：废水中 MCPA 检出的浓度为 1.0 mg/L，将水样稀释 10 倍后进行加标测定。

5.7 结果计算与表示

5.7.1 结果的计算

水样中目标化合物的质量浓度 ρ (μg/L) 按公式 (2) 计算。

$$\rho_i = \frac{\rho_{is} \times V_1 \times f \times 10^3}{V}$$

式中： ρ_i ——水样中目标化合物的浓度，μg/L；

ρ_{is} ——从校准曲线得到试样中目标化合物的质量浓度，mg/L；

V_1 ——净化浓缩后试样的定容体积，ml；

V ——取样体积，ml；

D ——稀释因子。

5.7.2 结果的表示

测定结果小数点后位数的保留与方法检出限一致，最多保留 3 位有效数字。

5.8 质量保证与质量控制

5.8.1 空白试验

实验证明，一般情况下，在空白试验中苯氧羧酸类化合物是检不出的，参照我国目前颁布的同类监测方法标准对空白的要求，每 20 个样品或每批次（少于 20 个样品）应至少做一个实验室空白，空白中苯氧羧酸类化合物的测定结果应低于方法检出限。

5.8.2 初始校准

用 HPLC 测定苯氧羧酸类化合物时，6 个实验室曲线的相关系数在 0.9991~0.9999 之间，我国没有对色谱法测定有机物的线性回归方程的相关系数做过规定，EPA 8000 系列规定用于定量分析时 $R \geq 0.99$ 。因此本标准结合 EPA 的要求和实验数据，规定曲线的相关系数 ≥ 0.999 。

5.8.3 中间浓度检验

EPA 8000 系列标准规定，作为一般规则，每 12 h 应该对曲线进行中间浓度检验，中间浓度的测定值与曲线的值相对偏差低于 15% 时，曲线才有效。本标准由于每个样品测定的时间在 50 分钟以内，考虑到科学性和效率，规定每 20 个样品或每批次（少于 20 个）应进行一次校准曲线中间浓度的检验，中间浓度的测定值与曲线的值相对偏差应 $\leq 15\%$ ，否则应建立新的校准曲线。

5.8.4 平行样

根据《地表水和污水监测技术规范》（HJ/T 91-2002）要求，每批样品均须分析 10% 的平行双样，因此要求每 20 个样品或每批次（少于 20 个样品）应带 1 个平行样。EPA 要求平行样的相对偏差在 20% 以内，本标准验证的结果表明，6 个实验室对 3 种水样测定的最大偏差在 1.5%~24.8% 之间，参照验证结果和 EPA 的要求，规定平行样的相对偏差 $\leq 25\%$ 。

5.8.5 基体加标

本标准对空白水、地表水、生活污水、工业废水和海水 5 种类型水质样品进行了加标测定，结果表明，水样直接固相萃取时，麦草畏的加标回收率为 51.0%~105%，其余 6 种农药的加标回收率为 78.0%~108%。液液萃取后固相萃取净化时，麦草畏的加标回收率为 51.0%~90.8%，其余 6 种农药的加标回收率为 67.5%~118%。从检测结果看，麦草畏的回收率明显比其他化合物低，根据测定结果及 EPA 的相关标准，确定每 20 个样品或每批次（少于 20 个）应进行一个空白加标样和基体加标样的分析，麦草畏的回收率应该 50%~110% 之间，其余 6 种农药的加标回收率应在 65%~120% 之间。

6 方法比对

6.1 方法比对方案

6.1.1 比对方法的选择

目前国内有关水中苯氧羧酸类除草剂的测定标准主要有《水质 苯氧羧酸类除草剂的测定 液相色谱/串联质谱法》（HJ 770-2015）和《水质 15 种氯代除草剂的测定 气相色谱法》（HJ 1070-2019）。《水质 苯氧羧酸类除草剂的测定 液相色谱/串联质谱法》测定的目标化合物包括 2,4-D、MCPA、2,4-DB、2,4-DP、2,4,5-T、2,4,5-TP、MCPB 和 MCPB，方法使用水样直接测定和 HLB 固相萃取柱富集，液相色谱-三重四极串联质谱法测定。《水质 氯代除草剂的测定 气相色谱法》测定的目标化合物包括茅草枯、3,5-二氯苯甲酸、MCPB、麦草畏、MCPA、2,4-DP、2,4-D、2,4,5-T、五氯苯酚、2,4,5-TP、草灭畏、2,4-DB、毒莠定、三氟羧草醚和氯酞酸共 15 种氯代除草剂的测定，方法用二氯甲烷萃取或 HLB 固相萃取，通过五氟苄基溴衍生后用气相色谱电子捕获检

测器或气相色谱质谱法测定。两种方法均适用于地表水、地下水和工业废水中目标化合物的测定与本方法的适用范围相同。为了与本标准使用的液相色谱紫外检测器测定方法相匹配，根据征求意见稿审议会专家建议，选择与标准《水质 苯氧羧酸类除草剂的测定 液相色谱/串联质谱法》（HJ 770-2015）进行方法比对，将两种方法的方法检出限进行比较，结果见表 28。从表 28 中可以看出，采用直接进样或固相萃取时，两种方法的检出限差别不大；采用液液萃取或固相萃取时，本方法的检出限是《水质 苯氧羧酸类除草剂的测定 液相色谱/串联质谱法》方法的 10 倍，主要原因是液相色谱-三重四极杆质谱法灵敏度高。

表 28 本标准与 HJ 770-2015 标准方法检出限的比较

目标化合物	方法检出限 (μg/L)			
	HJ 770-2015		本标准	
	直接进样	固相萃取	固相萃取	液液萃取
麦草畏	/	/	0.7	0.04
2,4-D	0.3	0.006	0.5	0.04
MCPA	0.5	0.009	0.7	0.04
2,4-DP	0.5	0.007	0.8	0.05
2,4,5-T	0.5	0.006	0.6	0.06
2,4-DB	0.4	0.006	0.5	0.05
2,4,5-TP	0.4	0.006	0.7	0.05

6.1.2 方法比对方案

实验室选取地表水、生活污水和工业废水 3 种类型的实际样品进行方法比对，对 7 种苯氧羧酸类除草剂加标浓度分别为 0.21 μg/L、0.22 μg/L、0.23 μg/L、0.24 μg/L、0.25 μg/L、0.26 μg/L、0.27 μg/L 的 7 组地表水样品和加标浓度分别为 1.55 μg/L、1.56 μg/L、1.58 μg/L、1.60 μg/L、1.62 μg/L、1.64 μg/L、1.65 μg/L 的 7 组生活污水样品分别按照两种方法进行前处理分析。采集工业废水测定 7 种苯氧羧酸类除草剂的浓度，根据测定的样品浓度及本方法的要求，分 7 组进行适量加标，然后按照两种方法进行前处理分析，采用 HJ 770-2015 方法和本标准方法进行测定，记录两种方法的测定结果，对测定结果进行 t 检验来验证两种方法的测定结果是否具有显著性差异。

6.2 方法比对过程

6.2.1 标准曲线的配制

按照《水质 苯氧羧酸类除草剂的测定 液相色谱-串联质谱法》（HJ 770-2015）标准方法配制浓度为 2.0 μg/L、5.0 μg/L、10.0 μg/L、50.0 μg/L、100 μg/L、200 μg/L 的标准系列，溶剂为乙腈/水（1+4）；根据 HJ 770-2015 标准方法的液相色谱条件和质谱条件进行测定，以浓度为横坐标，峰面积为纵坐标建立标准曲线，曲线的回归方程与相关系数见表 29。结果表明在 2.0 μg/L~200 μg/L 范围内，7 种苯氧羧酸类除草剂的浓度与峰面积成良好的线性关系，相关系数在 0.9996~0.9999 之间。

表 29 7 种苯氧羧酸类除草剂的液相色谱-串联质谱法回归方程和相关系数

序号	农药名称	回归方程	相关系数	保留时间 (min)
1	麦草畏	Y=1815X-2274	0.9996	7.206
2	2,4-D	Y=986X-206	0.9999	10.113
3	MCPA	Y=1820X+1213	0.9996	10.743
4	2,4-DP	Y=1661X-1315	0.9999	12.700
5	2,4,5-T	Y=1202X+238	0.9998	12.934
6	2,4-DB	Y=547X-536	0.9998	14.271
7	2,4,5-TP	Y=882X-298	0.9999	15.418

6.2.2 方法比对结果

实验室选取地表水、生活污水和工业废水 3 种类型的实际样品进行方法比对，地表水和生活污水中均未检出 7 种化合物，工业废水处理前的水样中检出 2,4-D，浓度约为 150 $\mu\text{g/L}$ ，其他 6 种化合物未检出；工业废水处理后的水样中未检出 7 种化合物。对地表水样品，7 种苯氧羧酸类除草剂加标浓度分别为 0.21 $\mu\text{g/L}$ 、0.22 $\mu\text{g/L}$ 、0.23 $\mu\text{g/L}$ 、0.24 $\mu\text{g/L}$ 、0.25 $\mu\text{g/L}$ 、0.26 $\mu\text{g/L}$ 、0.27 $\mu\text{g/L}$ 的 7 组；对生活污水样品，加标浓度分别为 1.55 $\mu\text{g/L}$ 、1.56 $\mu\text{g/L}$ 、1.58 $\mu\text{g/L}$ 、1.60 $\mu\text{g/L}$ 、1.62 $\mu\text{g/L}$ 、1.64 $\mu\text{g/L}$ 、1.65 $\mu\text{g/L}$ ；对处理后的工业废水样品，加标浓度分别为 197 $\mu\text{g/L}$ 、198 $\mu\text{g/L}$ 、199 $\mu\text{g/L}$ 、200 $\mu\text{g/L}$ 、201 $\mu\text{g/L}$ 、202 $\mu\text{g/L}$ 、203 $\mu\text{g/L}$ ；对工业废水处理前的水样稀释至 2,4-D 浓度分别为 97.0 $\mu\text{g/L}$ 、98 $\mu\text{g/L}$ 、99 $\mu\text{g/L}$ 、100 $\mu\text{g/L}$ 、101 $\mu\text{g/L}$ 、102 $\mu\text{g/L}$ 、103 $\mu\text{g/L}$ 。比对方法为 HJ 770-2015，地表水水样的富集体积为 50 mL，生活污水的富集体积为 10 mL，工业废水采用直接进样。两种方法的测定结果进行 t 检验，结果见表 30~表 32。

表 30 HJ 770-2015 与本标准测定地表水加标的结果比对

目标化合物	方法名称	测定结果							t 值
		1	2	3	4	5	6	7	
2,4-D	本方法	0.24	0.21	0.21	0.21	0.22	0.22	0.23	2.056
	比对方法	0.22	0.24	0.24	0.25	0.24	0.23	0.25	
MCPA	本方法	0.23	0.24	0.25	0.24	0.23	0.22	0.24	1.77
	比对方法	0.22	0.23	0.29	0.28	0.38	0.28	0.24	
2,4,5-T	本方法	0.22	0.22	0.23	0.22	0.24	0.24	0.26	2.339
	比对方法	0.21	0.21	0.27	0.27	0.29	0.26	0.27	
2,4-TP	本方法	0.18	0.23	0.2	0.29	0.23	0.21	0.22	2.057
	比对方法	0.23	0.22	0.27	0.27	0.31	0.24	0.23	
2,4-DB	本方法	0.23	0.24	0.23	0.22	0.22	0.21	0.24	1.908
	比对方法	0.25	0.23	0.28	0.28	0.21	0.27	0.25	
2,4,5-TP	本方法	0.27	0.27	0.27	0.27	0.27	0.27	0.28	0.410
	比对方法	0.26	0.28	0.26	0.27	0.28	0.28	0.29	

表 31 HJ 770-2015 与本标准测定生活污水加标的结果比对

目标化合物	方法名称	测定结果							t 值
		1	2	3	4	5	6	7	
2,4-D	本方法	1.61	1.62	1.6	1.7	1.56	1.72	1.68	2.067
	比对方法	1.76	1.7	1.72	1.7	1.64	1.68	1.7	
MCPA	本方法	1.61	1.74	1.68	1.67	1.64	1.72	0.24	2.175
	比对方法	1.69	1.72	2.27	2.37	2.27	2.27	2.63	
2,4,5-T	本方法	1.64	1.51	1.54	1.53	1.52	1.66	1.64	1.634
	比对方法	1.62	1.61	1.59	1.67	1.72	1.6	1.65	
2,4-TP	本方法	2.22	1.92	1.98	1.83	1.96	1.92	1.86	0.095
	比对方法	1.61	1.66	2.01	2.13	2.03	2.05	2.31	
2,4-DB	本方法	1.66	1.53	1.64	1.65	1.52	1.53	1.52	2.213
	比对方法	1.65	1.61	1.63	1.66	1.6	1.68	1.62	
2,4,5-TP	本方法	1.78	1.8	1.7	1.73	1.64	1.76	1.72	1.595
	比对方法	1.67	1.77	1.85	1.7	1.92	1.93	1.96	

表 32 HJ 770-2015 与本标准测定工业废水加标的结果比对

废水种类	目标化合物	方法名称	测定结果							t 值	
			1	2	3	4	5	6	7		
工业废水处理 后水样	2,4-D	本方法	195	197	197	197	197	199	200	1.536	
		比对方法	195	199	198	199	199	197	200		
	MCPA	本方法	201	200	199	200	199	200	202	1.164	
		比对方法	199	200	200	201	200	202	203		
	2,4,5-T	本方法	200	196	196	199	199	201	201	0.04	
		比对方法	199	198	199	198	197	202	199		
	2,4-TP	本方法	201	196	199	197	197	201	200	0.62	
		比对方法	197	197	198	200	199	201	203		
	2,4-DB	本方法	197	197	197	197	198	199	199	1.233	
		比对方法	198	198	199	197	199	198	198		
	2,4,5-TP	本方法	199	199	201	198	201	201	201	0.263	
		比对方法	200	200	200	200	200	200	200		
	工业废水处理 前水样	2,4-D	本方法	97.2	97.2	99	100	100	101	103	0.766
			比对方法	98	98	101	100	102	100	101	

由表可知，经计算，在实验室平行测定 7 次的情况下，本标准与现行方法测定结果的 t 值在都小于 $t_{0.05}(6) = 2.447$ ，计算结果表明本标准方法与《水质 苯氧羧酸类除草剂的测定 液相色谱-串联质谱法》（HJ 770-2015）的测定结果之间无显著性差异。

7 方法验证

按照《环境监测分析方法标准制修订技术导则》（HJ 168）和《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）的要求，组织6家有资质的实验室进行验证。以下为参加验证实验室的基本情况及其验证方案。

7.1 验证单位及参加验证人员情况

表33列出了参与方法验证的实验室、验证人员的基本情况。

表33 参与方法验证的实验室、验证人员的基本情况

编号	验证单位	验证人员	验证人员 职称	参加分析 工作年限
1	山东省生态环境监测中心站	郭文建	工程师	7年
		张慧	工程师	7年
2	农业农村部农产品质量安全监督检验检疫测试中心（青岛）	于彦彬	研究员	30年
3	山东省淄博生态环境监测中心	宋艳艳	工程师	4年
4	青岛市华测检测有限公司	阎蕾	工程师	12年
		邢燕燕	工程师	9年
		孙欢	助理工程师	4年
5	青岛谱尼检测有限公司	陈彤	实验室副经理	9年
		齐前程	实验室技术主管	7年
6	国家城市供水水质监测网青岛监测站	梁玉	助理工程师	4年

7.2 方法的验证方案

7.2.1 方法检出限验证

(a) 水样直接固相萃取净化

在7份5.0 ml空白水中加入苯氧羧酸类标准溶液，加标后各化合物的浓度为2.00 µg/L，然后按照水样直接固相萃取净化的步骤进行全过程分析。最后用校准曲线计算测定值，计算水样直接的标准偏差和方法检出限 $MDL=S \times 3.143$ 。

(b) 液液萃取固相萃取净化

在7份250 ml空白水中加入苯氧羧酸类标准溶液，加标后各化合物的浓度均为0.100 µg/L，经液液萃取固相萃取净化的步骤进行全过程分析。最后用校准曲线计算测定值，计算7次测定值的标准偏差S，方法检出限 $MDL=S \times 3.143$ 。

7.2.2 精密度和正确度的验证

(a) 液液萃取固相萃取净化

各取 3 组每组 6 份 250 mL 空白水样，分别加入苯氧羧酸类除草剂标准使用液，加标后水样低浓度为 0.24 $\mu\text{g/L}$ 、中浓度为 1.60 $\mu\text{g/L}$ 、高浓度为 12.0 $\mu\text{g/L}$ 3 个质量浓度的水样；取地表水水样（各验证单位可以取当地地表水水样）加入苯氧羧酸类除草剂标准使用液使水样中加标浓度为 0.24 $\mu\text{g/L}$ ；取生活污水处理厂出口废水，加入苯氧羧酸类除草剂标准使用液使水样中加标浓度为 1.60 $\mu\text{g/L}$ ，按液液萃取实验步骤每个样品浓度平行测定 6 次，分别计算各水样不同浓度样品的相对标准偏差及加标回收率。

(b) 水样直接固相萃取净化

各取 3 组每组 6 份 5.0 mL 空白水样，分别加入苯氧羧酸类除草剂标准使用液，加标后水样低浓度为 12.0 $\mu\text{g/L}$ 、中浓度为 80.0 $\mu\text{g/L}$ 、高浓度为 600 $\mu\text{g/L}$ 3 个质量浓度的水样；取 6 份 5.0 mL 工业废水水样（所有验证单位使用的工业废水均来自于某农药厂出口的废水）然后按照水样直接实验步骤进行水样的净化，测定水样中苯氧羧酸类除草剂的浓度。再取 5.0 mL 农药厂出口废水 6 份，分别加入苯氧羧酸类除草剂标准，使水样浓度为农药企业浓度的 2 倍，然后按照水样直接固相萃取净化法实验步骤进行水样的净化。分别计算各水样加标样品的相对标准偏差及加标回收率。

7.3 方法验证过程

a) 筛选有资质的 6 家验证单位，向验证单位提供方法草案、验证方案、标准溶液和验证报告格式。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，编制组对参加验证的操作人员进行了培训。提供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。

b) 验证数据的收集、确认、汇总和统计。

7.4 方法验证结论

7.4.1 方法检出限

水样直接固相萃取净化法目标化合物的方法检出限为 0.5 $\mu\text{g/L}$ ~0.8 $\mu\text{g/L}$ ，测定下限为 2.0 $\mu\text{g/L}$ ~3.2 $\mu\text{g/L}$ ；液液萃取目标化合物的方法检出限为 0.04 $\mu\text{g/L}$ ~0.06 $\mu\text{g/L}$ ，测定下限为 0.16 $\mu\text{g/L}$ ~0.24 $\mu\text{g/L}$ 。

7.4.2 方法精密度和正确度

(1) 水样直接固相萃取净化法的精密度

6 家实验室对苯氧羧酸类除草剂浓度为 12.0 $\mu\text{g/L}$ 、80.0 $\mu\text{g/L}$ 和 600 $\mu\text{g/L}$ 的统一空白加标样品进行了 6 次重复测定：实验室内相对标准偏差分别为 1.5%~8.7%、1.7%~7.9%和 1.1%~8.1%；实验室间相对标准偏差分别为 3.7%~7.8%、3.2%~14.3%和 3.3%~25%；重复性限分别为 1.4 $\mu\text{g/L}$ ~1.9 $\mu\text{g/L}$ 、5.2 $\mu\text{g/L}$ ~12.0 $\mu\text{g/L}$ 和 59 $\mu\text{g/L}$ ~92 $\mu\text{g/L}$ ；再现性限分别为 1.7 $\mu\text{g/L}$ ~3.1 $\mu\text{g/L}$ 、12.9 $\mu\text{g/L}$ ~26.5 $\mu\text{g/L}$ 和 111 $\mu\text{g/L}$ ~357 $\mu\text{g/L}$ 。

6 家实验室对苯氧羧酸类除草剂浓度为 200 $\mu\text{g/L}$ 的统一工业废水加标样品进行了 6 次重复测

定：实验室内相对标准偏差为 1.6%~8.8%；实验室间相对标准偏差为 3.8%~22%；重复性限为 24 $\mu\text{g/L}$ ~40 $\mu\text{g/L}$ ；再现性限为 31 $\mu\text{g/L}$ ~95 $\mu\text{g/L}$ 。

(2) 液液萃取固相萃取净化法的精密度

6 家实验室对苯氧羧酸类除草剂浓度为 0.240 $\mu\text{g/L}$ 、1.60 $\mu\text{g/L}$ 和 12.0 $\mu\text{g/L}$ 的统一空白加标样品进行了 6 次重复测定：实验室内相对标准偏差分别为 2.1%~17%、1.4%~11%和 2.0%~9.7%；实验室间相对标准偏差分别为 2.8%~10%、6.3%~24%和 4.8%~19%；重复性限分别为 0.02 $\mu\text{g/L}$ ~0.04 $\mu\text{g/L}$ 、0.16 $\mu\text{g/L}$ ~0.26 $\mu\text{g/L}$ 和 1.5 $\mu\text{g/L}$ ~2.5 $\mu\text{g/L}$ ；再现性限分别为 0.04 $\mu\text{g/L}$ ~0.07 $\mu\text{g/L}$ 、0.33 $\mu\text{g/L}$ ~0.83 $\mu\text{g/L}$ 和 2.2 $\mu\text{g/L}$ ~5.9 $\mu\text{g/L}$ 。

6 家实验室对苯氧羧酸类除草剂浓度为 0.240 $\mu\text{g/L}$ 的统一地表水加标样品进行了 6 次重复测定：实验室内相对标准偏差为 2.1%~16%；实验室间相对标准偏差为 4.3%~14%；重复性限为 0.04 $\mu\text{g/L}$ ~0.05 $\mu\text{g/L}$ ；再现性限为 0.05 $\mu\text{g/L}$ ~0.10 $\mu\text{g/L}$ 。

6 家实验室对苯氧羧酸类除草剂浓度为 1.60 $\mu\text{g/L}$ 的统一生活污水加标样品进行了 6 次重复测定：实验室内相对标准偏差为 1.8%~15%；实验室间相对标准偏差为 8.1%~16%；重复性限为 0.2 $\mu\text{g/L}$ ~0.4 $\mu\text{g/L}$ ；再现性限为 0.4 $\mu\text{g/L}$ ~0.8 $\mu\text{g/L}$ 。

(3) 水样直接固相萃取净化法的正确度

6 家实验室对苯氧羧酸类除草剂浓度为 12.0 $\mu\text{g/L}$ 、80.0 $\mu\text{g/L}$ 和 600 $\mu\text{g/L}$ 的空白水样加标样品进行了加标回收率测定。麦草畏的加标回收率分别为 85.8%~105%、65.0%~94.5%和 57.6%~100%，其余农药的加标回收率分别为 85.7%~108%、81.3%~103%和 78.0%~105%。加标回收率最终值分别为 93.8% \pm 6.8%~97.9% \pm 14.8%、79.6% \pm 22.8%~101% \pm 19.0%和 84.7% \pm 42.0%~99.1% \pm 13.8%。

6 家实验室对含苯氧羧酸类除草剂的工业废水进行了加标回收率测定，加标浓度为 200 $\mu\text{g/L}$ ，麦草畏的加标回收率为 51.0%~96.0%，其余 6 种农药加标回收率为 83.3%~115%，加标回收率最终值为 72.8% \pm 15.2%~102% \pm 9.4%。

(4) 液液萃取固相萃取净化法的正确度

6 家实验室对苯氧羧酸类除草剂浓度为 0.240 $\mu\text{g/L}$ 、1.60 $\mu\text{g/L}$ 和 12.0 $\mu\text{g/L}$ 的空白水样加标样品进行了加标回收率测定。麦草畏的加标回收率分别为 70.8%~90.8%、52.1%~93.8%和 51.5%~87.8%。其余 6 种农药的加标回收率分别为 82.1%~105%、85.6%~118%和 70.3%~118%。

加标回收率最终值分别为 81.8% \pm 16.6%~98.6% \pm 13.0%、75.5% \pm 22.8%~105% \pm 15.8%和 69.5% \pm 26.2%~100% \pm 25.4%。

6 家实验室对含苯氧羧酸类除草剂的地表水和生活污水进行了加标回收率测定，加标浓度分别为 0.240 $\mu\text{g/L}$ 和 1.60 $\mu\text{g/L}$ 。麦草畏的加标回收率分别为 58.6%~90.2%和 64.2%~91.9%；其余 6 种农药的加标回收率分别为 67.5%~116%和 68.7%~113%，加标回收率最终值分别为 78.2% \pm 11.7%~99.4% \pm 12.6%和 76.0% \pm 11.7%~96.8% \pm 15%。

8 与开题报告的差异说明

本标准与开题报告的差别有以下几方面：

(1) 标准的题目有差异，开题报告的题目为“水质 2,4-滴的测定 固相萃取-液相色谱法”。在

第一次研讨会上,将题目修改为“水质 苯氧羧酸类除草剂的测定 液相色谱法”,目前为了与《农药工业水污染物排放标准》(征求意见稿)相对应,现在建议将题目改为“水质 苯氧羧酸类除草剂的测定 高效液相色谱法”。

(2) 目标化合物由2,4-滴扩展到麦草畏、2,4-滴、二甲四氯苯氧羧酸(MCPA)、2,4-滴丙酸、2,4,5-涕、2,4-滴丁酸、2,4,5-滴丁酸7种化合物。

(3) 前处理方法的改变,开题报告中将固相萃取和液液萃取作为两种前处理方法,现在改为液液萃取后经固相萃取进行净化。

(4) 方法的适用范围增加了海水。

9 参考文献

- [1] 潘月菊, 宋敬魁. 苯氧羧酸类除草剂的药害与安全应用[J]. 农药, 2003, 42(1): 41-43.
- [2] 王铭琦, 叶非. 苯氧羧酸类除草剂的研究与应用进展[J]. 新农药, 2005(1): 32-34.
- [3] 唐洪元, 石鑫, 冯文煦. 除草剂[M]. 北京: 科学出版社, 1993, 84-125.
- [4] WHO, Revision of the WHO guidelines for drinking water quality. WHO, Geneva, 1991.
- [5] USEPA, Method 515.1: Determination of chlorinated acids in water by gas chromatography with an electron capture detector[S]. National Exposure Research Laboratory, Cincinnati, Ohio.1995.
- [6] USEPA, Method 515.2: Determination of chlorinated acids in water using liquid - solid extraction and gas chromatography with an electron capture detector [S]. National Exposure Research Laboratory, Cincinnati, Ohio.1995.
- [7] USEPA, Method 515.3: Determination of chlorinated acids in drinking water by liquid - liquid extraction, derivatization, and gas chromatography with electron capture detection [S]. National Exposure Research Laboratory, Cincinnati, Ohio.1996.
- [8] USEPA, Method 555: Determination of chlorinated acids in water by high performance liquid chromatography with a photodiode array ultraviolet detector [S]. Environmental Monitoring Systems Laboratory, Cincinnati, Ohio.1992.
- [9] USEPA, Method 8151a: Chlorinated herbicides by GC using methylation or pentafluorobenzoylation derivatization[S].1996.
- [10] USEPA, Method 8321b: Solvent-extractable nonvolatile compounds by high - performance liquid chromatography/thermospray/mass spectrometry (HPLC/TS/MS) or ultraviolet (UV) detection[S].2007.
- [11] BS EN ISO 15913-2003, Water quality - Determination of selected phenoxyalkanoic herbicides, including bentazones and hydroxybenzotrioles by gas chromatography and mass spectrometry after solid phase extraction and derivatization[S], 2003.
- [12] ASTM D5659-1995(2006), Standard Test Method for Chlorophenoxy Acid Herbicides in Waste Using HPLC[S], 2006.

- [13] 生活饮用水水质卫生规范[S].2001.
- [14] 生活饮用水检验规范[S].2001.
- [15] CJ/T 206-2005 城市供水水质标准[S].
- [16] GB/T5749-2006 生活饮用水卫生标准[S].
- [17] GB/T5750.9-2006 生活饮用水标准检验方法, 农药指标[S].
- [18] 周林军, 刘济宁, 石利利, 单正军, 陈国松, 吕凤兰.液液微萃取-甲基衍生化/气相色谱法对水中氯代酸除草剂的测定[J]. 分析测试学报, 2009, 28(7): 829-833.
- [19] 周珊, 雒丽娜, 马腾蛟, 赵立文.气相色谱法测定饮用水及其源水中灭草松和 2,4-滴[J].分析实验室, 2007,26(3): 84-87.
- [20] 张莉, 桂建业, 张永涛, 左海英, 李小亚, 张桂芹.预衍生化-气相色谱-质谱法测定水中酸性除草剂[J].理化检验-化学分册, 2011, 47(1): 8-11.
- [21] 左海英, 张莉, 张永涛, 桂建业, 李晓亚.甲醇衍生法测定环境水体中八种酸性除草剂[J].环境科学与技术, 2011, 34(1): 105-108.
- [22] 张永涛, 张莉, 左海英, 桂建业, 李晓亚, 李桂香.重氮甲烷衍生气相色谱-质谱法检测地下水中 17 种酸性除草剂[J].岩矿测试, 2010, 29(4): 345-349.
- [23] 张莉, 张永涛, 桂建业, 左海英, 李桂香.衍生气相色谱-质谱法测定水中氯代酸性除草剂[J].分析实验室, 2010, 29(3): 19-22.
- [24] 匡科, 赵建亮, 应光国, 袁永钦, 杨小兵, 李忠军.气相色谱-负化学源质谱法对水中 2-甲-4-氯和 2,4-滴的测定[J].分析测试学报, 2008, 27(8): 816-819.
- [25] Cé'cile Boucharat a, Vale'rie Desauziers a, Pierre Le Cloirec.Experimental design for the study of two derivatization procedures for simultaneous GC analysis of acidic herbicides and water chlorination by-products[J].Talanta, 1998, 41: 311-323.
- [26] 桂建业, 张莉, 刘继华, 张永涛, 左海英, 李小亚, 张琳, 李桂香.固相萃取衍生气相色谱-负化学源质谱法检测水中酸性除草剂[J].分析化学研究简报, 2010, 38(8): 1177-1181.
- [27] T.S. Thompson, B.D. Miller.Use of solid phase extraction disks for the GC-MS analysis of acidic and neutral herbicide in drinking water[J].Chemosphere, 1998, 36(14): 2867-2878.
- [28] Erik Maloschik, Mária Mörtl, András Székács. Novel derivatisation technique for the determination of chlorophenoxy acid type herbicides by gas chromatography-mass spectrometry[J]. Anal Bioanal Chem, 2010, 397: 537-548.
- [29] Anne Scheyer, Olivier Briand, Stéphane Morville, Philippe Mirabel, Maurice Millet. Analysis of trace levels of pesticides in rainwater by SPME and GC-tandem mass spectrometry after derivatisation with PFFBr[J]. Anal Bioanal Chem, 2007, 387: 359-368.
- [30] 李金昶, 王璐, 韩明友, 包明, 王广, 王元鸿.固相萃取富集高效液相色谱法测定苯氧羧酸和 2,4-二氯苯氧羧酸[J].分析化学研究简报, 2001, 29(5): 580-582.

- [31] 李晋国, 余万青. 高效液相色谱法监测水源中 2,4-二氯苯氧羧酸的含量[J]. 光谱实验室, 2011, 28(1): 348-351.
- [32] 赵伟, 马玉坤. 高效液相色谱测定环境水中 2,4-二氯苯氧羧酸的方法研究[J]. 化学工程师, 2009, 3: 27-28.
- [33] Anh T.K. Tran, Ross V. Hyne, Philip Doble. Determination of commonly used polar herbicides in agricultural drainage waters in Australia by HPLC[J]. Chemosphere, 2007, 67: 944-953.
- [34] G. M. F. Pinto, I. C. S. F. Jardim, Use of solid phase extraction and HPLC for determination of herbicide multiresidue recoveries in water [J] .Journal of Liquid Chromatography & Related Technologies, 2002, 25(7):1093-1101.
- [35] Gul Ozhan, Sibel Ozden, and Buket Alpertunga. Determination of Commonly Used Herbicides in Surface Water Using Solid-Phase Extraction and Dual-Column HPLC-DAD [J] .Journal of Environmental Science and Health Part B, 2005, 40: 827-840.
- [36] Khalil Farhadi, Amir Abbas Matin, Paria Hashemi. LC Determination of Trace Amounts of Phenoxyacetic Acid Herbicides in Water after Dispersive Liquid-Liquid Microextraction[J]. Chromatographia, 2009, 69: 45-49.
- [37] Wan-Chun Tsai, Shang-Da Huang. Dispersive liquid-liquid-liquid microextraction combined with liquid chromatography for the determination of chlorophenoxy acid herbicides in aqueous samples[J]. Journal of Chromatography A, 2009, 1206: 7846-7850.
- [38] S.A.Popov, Yu.A.Chumichkina, E.N.Shapovalova, S.G.Dmitrienko, Yu.A.Zolotov. Preconcentration of 2,4-Dichlorophenoxyacetic Acid on Molecularly Imprinted Polymers and Its Subsequent Determination by High Performance Liquid Chromatography[J]. Journal of Analytical Chemistry, 2011, 66(1): 6-10.
- [39] 郑和辉, 李洁, 魏建荣, 吴大南, 王萍. 液相色谱串联质谱法直接进样测定水中呋喃丹、草甘膦、灭草松和 2,4-滴[J]. 卫生研究, 2009, 38(3): 302-303.
- [40] Achille Cappiello, Elisabetta Pierini, Pierangela Palma. An SPE Method for the Concurrent Extraction of Organ °Chlorine and Phenoxy Acidic Pesticides in River Water[J]. Chromatographia, 2011, 73: 691-699.
- [41] Robert Loos, Giovanni L °Coro, Serafino Contini. °Currence of polar organic contaminants in the dissolved water phase of the Danube River and its major tributaries using SPE-LC-MS² analysis[J]. Water Research, 2010(44): 2325-2335.
- [42] 崔勇, 张冠英, 李青. 离子色谱法同时分析水中酸性除草剂灭草松和 2,4-滴[J]. 中国卫生检验杂志, 2010, 20(2): 295-296.
- [43] 苏宇亮, 吴杰, 方黎. 离子色谱法同时分析水中 2,4-滴、草甘膦和灭草松[J]. 净水技术, 2008, 27(3): 51-52, 64.

- [44] 余若祯, 何苗, 施汉昌, 钱易. 间接竞争 ELISA 方法测定水中 2,4-D 的研究[J]. 生态毒理学报, 2006, 1(1): 88-92.
- [45] 于彦彬, 张嵘, 李莉等. 固相萃取液相色谱-串联质谱法测定土壤中 9 种苯氧羧酸类除草剂残留量. 分析化学, 2014, 42(09), 1354-1358.
- [46] S.M. Waliszewski and G. A. Szymczyfiski, Modified Method for the GC Determination of Chlorophenoxy Acetic Herbicides (MCPA and 2,4-D) in Soil and Water, *Fresenius Z Anal Chem* (1985) 322:510-511.
- [47] Kai Cai, Yu-Ping Zhang, Pinaki S. Bhadury, et al. Derivatization and Determination of MCPA in Soil by GC, *Chromatographia* 2010, 72, 933-939.
- [48] Jiye Hu, Tao Yang, Shaoyin Yin, et al. Dissipation and residue of MCPA (4-chloro-2-ethylphenoxyacetate) in wheat and soil, *Environ Monit Assess* (2012) 184:5017-5024.
- [49] 杨素萍, 郭振福, 刘敏等. 功能化离子液体/离子液体分散液-液微萃取测定水中苯氧羧酸类除草剂, 分析化学, 2015, 43(6): 904-908.
- [50] 牛增元, 罗忻, 汤志旭. 高效液相色谱-电喷雾串联质谱法快速测定纺织品中苯氧羧酸类除草剂残留量[J]. 分析化学, 2009(04): 505-510.
- [51] Sergi Morais, Patricia Casino, M. Luisa Marín Rosa Puchades, et al. Assessment of enzyme-linked immunosorbent assay for the determination of 2,4,5-TP in water and soil *Anal Bioanal Chem* (2002) 374 :262-268.

附件

方法验证报告

方法名称： 水质 7 种苯氧羧酸类除草剂的测定 高效液相色谱法

项目承担单位： 山东省青岛生态环境监测中心

验证单位： 山东省生态环境监测中心、农业部农产品质量安全监督检验测试中心（青岛）、山东省淄博生态环境监测中心、青岛华测检测技术有限公司、青岛谱尼测试有限公司、国家城市供水水质监测网青岛监测站

项目负责人及职称： 谭丕功（研究员）

通讯地址及电话： 青岛市延安一路 39 号 电话： 0532-82869261

报告编写人及职称： 谭丕功（研究员），张丽丽（助理工程师）

报告日期： 2019 年 12 月 30 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/T 168-2010）的规定，组织 6 家有资质的实验室进行对《水质 7 种苯氧羧酸类除草剂的测定 高效液相色谱法》进行方法验证，其中实验室 1 为山东省生态环境监测中心，实验室 2 为农业农村部农产品质量安全监督检验测试中心（青岛），实验室 3 为山东省淄博生态环境监测中心，实验室 4 为青岛华测检测技术有限公司，实验室 5 青岛谱尼测试有限公司，实验室 6 为国家城市供水水质监测网青岛监测站。

表 1-1 参加验证的人员情况登记表

编号	单位	姓名	性别	年龄	职务或职称	所学专业	工作年限
1	山东省生态环境监测中心	郭文建	男	34	工程师	分析化学	8
		张慧	女	31	工程师	分析化学	8
2	农业农村部农产品质量安全监督检验测试中心（青岛）	于彦彬	女	55	研究员	分析化学	29
3	山东省淄博生态环境监测中心	宋艳艳	女	33	工程师	物理化学	5
4	青岛华测检测技术有限公司	阎蕾	女	36	中级工程师	环境监测	13
		邢燕燕	女	32	中级工程师	化学	10
		孙欢	女	27	助理工程师	高分子化学	5
		李久江	男	27	助理工程师	材料化学	5
5	青岛谱尼测试有限公司	陈彤	女	35	实验室副经理	发酵工程	10
		齐前程	男	31	实验室技术主管	食品质量与安全	8
6	国家城市供水水质监测网青岛监测站	梁玉	男	29	助理工程师	物理化学	5

表 1-2 使用仪器情况登记表

验证实验室	仪器名称	规格型号	仪器出厂编号	性能状况
山东省生态环境监测中心	液相色谱仪	Agilent 1260	y00089	良好
	氮吹浓缩仪	Biotage	s00033	良好
	固相萃取仪	Auto Trace 280 SPE	s00025	良好
	分液漏斗（垂直）振荡器	EYELA MMV-1000W	s00023	良好
	纯水制备装置	MILLIPORE	s00052	良好

验证实验室	仪器名称	规格型号	仪器出厂编号	性能状况
农业农村部农产品质量安全 监督检验测试中心（青岛）	液相色谱仪	Agilent 1200	DE63060888	良好
山东省淄博生态环境监测中 心	高效液相色谱	岛津 LC-20AT	A0227	良好
	精密 pH 计	pH3210	A0350	良好
	氮吹仪	普立泰 EVA32	A1115	良好
	超声波清洗器	HS20500D	A1117	良好
青岛华测检测技术有限公司	高效液相色谱仪	Agilent 1260	TTE20163791	良好
	纯水机	Molatom 1860D	TTE20171183	良好
	pH 计	PHSJ-3F	TTE20190127	良好
青岛谱尼测试有限公司	高效液相色谱仪	Agilent 1260	IE-749	良好
	纯水机	Milli-Q	IE-135	良好
	pH 计	雷磁	IE-537	良好
国家城市供水水质监测网青 岛监测站	液相色谱仪	赛默飞 U3000	8099790	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
磷酸	国药，优级纯	/	山东省生态环境监测 中心
甲醇	Fisher，色谱纯	/	
纯水	MILLIPORE 纯水机制备	/	
无水硫酸钠	科密欧，分析纯	400 °C 烘干	
二氯甲烷	Kanglin，色谱纯	/	
氯化钠	沪试，分析纯	400 °C 烘干	
甲醇	迪马公司、4 L	农残级	农业部农产品质量安全 监督检验测试中心 （青岛）
二氯甲烷	天津市科密欧化学试剂有限公司，农残级	/	山东省淄博生态环境 监测中心
甲醇	天津市科密欧化学试剂有限公司，农残级	/	
磷酸	烟台市双双化工有限公司，分析纯	/	
无水硫酸钠	烟台市双双化工有限公司，分析纯	400 °C 烘焙 2 h	
氯化钠	西陇科学股份有限公司，分析纯	400 °C 烘焙 2 h	
甲醇	上海星可，4 L	色谱纯	青岛华测检测技术有 限公司
磷酸	国药，500 mL	优级纯	

名称	厂家、规格	纯化处理方法	备注
甲醇	百灵威化学, 4 L	色谱纯	青岛谱尼测试有限公司
磷酸	西陇, 500 mL	优级纯	
甲醇	TEDIA, 4 L, 色谱纯	过滤	国家城市供水水质监测网青岛监测站
磷酸	国药集团, 500 mL, 优级纯	溶于纯水, 过滤	
二氯甲烷	TEDIA, 4 L, 色谱纯	/	
超纯水	Milli-Q 纯水机生产	过滤	

1.2 方法检出限、测定下限测试数据

1.2.1 水样直接固相萃取净化法的方法检出限、测定下限测试原始数据

各验证实验室按照本标准中直接固相萃取净化法样品分析的全部步骤,对 7 个空白水加标 2.0 $\mu\text{g/L}$ 进行测定,计算 7 种苯氧羧酸类除草剂方法检出限和测定下限,结果见表 1-4 至 1-9。

表 1-4 方法检出限、测定下限测试原始数据表

验证单位: 山东省生态环境监测中心

测试日期: 2019-05-05

平行样品编号	麦草畏	2,4-D	MCPA	2,4-DP	2,4,5-T	2,4-DB	2,4,5-TP	
测定结果 ($\mu\text{g/L}$)	1	1.3	1.3	1.4	1.4	1.2	1.6	1.6
	2	1.4	1.3	1.3	1.7	1.3	1.7	1.5
	3	1.2	1.2	1.5	1.6	1.5	1.6	1.4
	4	1.3	1.4	1.3	1.7	1.4	1.4	1.4
	5	1.3	1.6	1.2	1.6	1.5	1.6	1.4
	6	1.3	1.2	1.2	1.4	1.5	1.2	1.5
	7	1.4	1.2	1.6	1.4	1.4	1.4	1.3
— 平均值 \bar{x}_1 ($\mu\text{g/L}$)	1.3	1.3	1.4	1.5	1.4	1.5	1.5	
标准偏差 S_1 ($\mu\text{g/L}$)	0.08	0.16	0.13	0.13	0.11	0.16	0.11	
方法检出限 ($\mu\text{g/L}$)	0.2	0.5	0.4	0.4	0.4	0.5	0.3	
测定下限 ($\mu\text{g/L}$)	0.8	2.0	1.6	1.6	1.6	2.0	1.2	

表 1-5 方法检出限、测定下限测试原始数据表

验证单位：农业农村部农产品质量安全监督检验测试中心（青岛）

测试日期：2019-04-09

平行样品编号	麦草畏	2,4-D	MCPA	2,4-DP	2,4,5-T	2,4-DB	2,4,5-TP	
测定结果 ($\mu\text{g/L}$)	1	1.2	1.7	1.7	1.8	1.6	1.6	1.4
	2	1.2	1.8	1.8	1.4	1.5	1.9	1.6
	3	1.4	1.7	1.6	1.4	1.5	1.6	1.4
	4	1.4	1.7	1.6	1.5	1.5	1.6	1.7
	5	1.3	1.7	1.7	1.7	1.8	1.7	1.6
	6	1.6	1.7	1.7	1.5	1.4	1.6	1.6
	7	1.5	1.6	1.7	1.2	1.4	1.6	1.5
平均值 \bar{x}_2 ($\mu\text{g/L}$)	1.4	1.7	1.7	1.5	1.5	1.7	1.5	
标准偏差 S_2 ($\mu\text{g/L}$)	0.14	0.07	0.08	0.20	0.14	0.12	0.13	
方法检出限 ($\mu\text{g/L}$)	0.4	0.2	0.3	0.6	0.5	0.4	0.4	
测定下限 ($\mu\text{g/L}$)	1.6	0.8	1.2	2.4	2.0	1.6	1.6	

表 1-6 方法检出限、测定下限测试原始数据表

验证单位：山东省淄博生态环境监测中心

测试日期：2019-04-18

平行样品编号	麦草畏	2,4-D	MCPA	2,4-DP	2,4,5-T	2,4-DB	2,4,5-TP	
测定结果 ($\mu\text{g/L}$)	1	1.7	2.4	1.8	1.9	2.1	2.0	2.3
	2	1.8	2.1	1.4	1.8	2.1	2.1	2.1
	3	1.7	2.1	1.6	1.8	1.9	2.0	2.2
	4	1.9	2.3	1.5	1.9	2.0	2.2	2.3
	5	1.9	2.3	2.0	1.9	1.9	1.9	2.2
	6	1.7	2.2	1.8	1.8	2.0	2.1	2.2
	7	1.9	2.0	1.5	1.8	1.9	2.2	2.3
平均值 \bar{x}_3 ($\mu\text{g/L}$)	1.8	2.2	1.7	1.8	2.0	2.1	2.2	
标准偏差 S_3 ($\mu\text{g/L}$)	0.10	0.14	0.21	0.05	0.09	0.11	0.08	
方法检出限 ($\mu\text{g/L}$)	0.3	0.4	0.7	0.2	0.3	0.3	0.2	
测定下限 ($\mu\text{g/L}$)	1.2	1.6	2.8	0.8	1.2	1.2	0.8	

表 1-7 方法检出限、测定下限测试原始数据表

验证单位：青岛华测检测技术有限公司

测试日期：2019-03~05

平行样品编号	麦草畏	2,4-D	MCPA	2,4-DP	2,4,5-T	2,4-DB	2,4,5-TP	
测定结果 ($\mu\text{g/L}$)	1	2.0	1.7	1.8	1.7	1.9	1.7	1.9
	2	1.9	1.5	2.1	1.9	2.0	1.9	2.1
	3	1.9	1.7	1.8	1.8	1.7	1.5	1.6
	4	1.6	2.0	1.6	2.0	1.7	1.6	1.9
	5	1.9	1.8	1.6	1.7	1.8	1.4	2.1
	6	1.8	1.7	2.1	1.9	2.0	1.7	1.9
	7	1.7	1.7	1.7	1.9	2.0	1.5	1.9
平均值 \bar{x}_4 ($\mu\text{g/L}$)	1.8	1.7	1.8	1.8	1.9	1.6	1.9	
标准偏差 S_4 ($\mu\text{g/L}$)	0.13	0.16	0.19	0.12	0.12	0.14	0.16	
方法检出限 ($\mu\text{g/L}$)	0.4	0.5	0.6	0.4	0.4	0.4	0.5	
测定下限 ($\mu\text{g/L}$)	1.6	2.0	2.4	1.6	1.6	1.6	2.0	

表 1-8 方法检出限、测定下限测试原始数据表

验证单位：青岛谱尼测试有限公司

测试日期：2019-03

平行样品编号	麦草畏	2,4-D	MCPA	2,4-DP	2,4,5-T	2,4-DB	2,4,5-TP	
测定结果 ($\mu\text{g/L}$)	1	1.6	2.0	1.7	1.7	1.7	1.9	1.8
	2	1.6	1.9	1.5	1.9	1.9	1.8	1.6
	3	1.7	1.9	1.9	1.8	1.8	1.9	1.8
	4	1.9	1.8	1.8	1.9	1.7	1.5	1.8
	5	1.9	1.8	1.7	1.7	1.5	1.7	1.8
	6	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8
	7	1.7	1.6	1.8	1.5	1.8	1.7	1.5
平均值 \bar{x}_5 ($\mu\text{g/L}$)	1.7	1.8	1.7	1.7	1.7	1.8	1.7	
标准偏差 S_5 ($\mu\text{g/L}$)	0.13	0.12	0.12	0.13	0.11	0.11	0.11	
方法检出限 ($\mu\text{g/L}$)	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	
测定下限 ($\mu\text{g/L}$)	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	

表 1-9 方法检出限、测定下限测试原始数据表

验证单位：国家城市供水水质检测网青岛监测站

测试日期：2019-05

平行样品编号	麦草畏	2,4-D	MCPA	2,4-DP	2,4,5-T	2,4-DB	2,4,5-TP	
测定结果 ($\mu\text{g/L}$)	1	1.2	1.5	1.1	2.0	0.5	1.2	1.3
	2	1.1	1.5	1.1	2.1	0.4	1.2	1.6
	3	1.2	1.4	1.1	1.9	0.3	1.2	1.4
	4	1.2	1.5	1.1	1.9	0.3	1.2	1.4
	5	1.2	1.5	1.2	1.9	0.5	1.3	1.3
	6	1.2	1.5	1.1	2.0	0.4	1.3	1.4
	7	1.1	1.5	1.2	2.0	0.4	1.3	1.3
平均值 \bar{x}_6 ($\mu\text{g/L}$)	1.2	1.5	1.1	2.0	0.4	1.2	1.4	
标准偏差 S_6 ($\mu\text{g/L}$)	0.03	0.03	0.04	0.09	0.06	0.04	0.09	
方法检出限 ($\mu\text{g/L}$)	0.1	0.1	0.1	0.3	0.2	0.1	0.3	
测定下限 ($\mu\text{g/L}$)	0.4	0.4	0.4	1.2	0.8	0.4	1.2	

1.2.2 液液萃取法的方法检出限、测定下限测试原始数据

各验证实验室按照本标准中液液萃取法样品分析的全部步骤，对 7 个空白水加标 0.10 $\mu\text{g/L}$ 进行测定，计算 7 种苯氧羧酸类除草剂方法检出限和测定下限，结果见表 1-10 至 1-15。

表 1-10 方法检出限、测定下限测试原始数据表

验证单位：山东省生态环境监测中心

测试日期：2019-05-05

平行样品编号	麦草畏	2,4-D	MCPA	2,4-DP	2,4,5-T	2,4-DB	2,4,5-TP	
测定结果 ($\mu\text{g/L}$)	1	0.14	0.15	0.15	0.14	0.14	0.15	0.16
	2	0.14	0.14	0.16	0.16	0.13	0.12	0.17
	3	0.14	0.12	0.16	0.12	0.14	0.12	0.18
	4	0.14	0.16	0.16	0.15	0.15	0.12	0.17
	5	0.15	0.16	0.14	0.12	0.14	0.14	0.16
	6	0.16	0.16	0.16	0.16	0.16	0.16	0.16
	7	0.14	0.16	0.12	0.13	0.12	0.13	0.14
平均值 \bar{x}_1 ($\mu\text{g/L}$)	0.15	0.15	0.15	0.14	0.14	0.14	0.16	
标准偏差 S_1 ($\mu\text{g/L}$)	0.01	0.01	0.01	0.02	0.01	0.01	0.01	
方法检出限 ($\mu\text{g/L}$)	0.03	0.04	0.04	0.05	0.04	0.05	0.04	
测定下限 ($\mu\text{g/L}$)	0.12	0.16	0.16	0.20	0.16	0.20	0.16	

表 1-11 方法检出限、测定下限测试原始数据表

验证单位：农业农村部农产品质量安全监督检验测试中心（青岛）

测试日期：2019-04-09

平行样品编号	麦草畏	2,4-D	MCPA	2,4-DP	2,4,5-T	2,4-DB	2,4,5-TP	
测定结果 ($\mu\text{g/L}$)	1	0.14	0.15	0.16	0.14	0.15	0.17	0.15
	2	0.14	0.18	0.18	0.15	0.15	0.16	0.14
	3	0.14	0.18	0.17	0.15	0.13	0.18	0.14
	4	0.14	0.16	0.16	0.14	0.13	0.16	0.14
	5	0.14	0.16	0.18	0.14	0.13	0.16	0.16
	6	0.14	0.17	0.17	0.14	0.12	0.16	0.17
	7	0.17	0.18	0.18	0.15	0.18	0.19	0.18
平均值 \bar{x}_2 ($\mu\text{g/L}$)	0.14	0.17	0.17	0.14	0.14	0.17	0.15	
标准偏差 S_2 ($\mu\text{g/L}$)	0.01	0.01	0.01	0.01	0.02	0.01	0.02	
方法检出限 ($\mu\text{g/L}$)	0.04	0.04	0.03	0.02	0.06	0.04	0.05	
测定下限 ($\mu\text{g/L}$)	0.16	0.16	0.12	0.08	0.24	0.16	0.20	

表 1-12 方法检出限、测定下限测试原始数据表

验证单位：山东省淄博生态环境监测中心

测试日期：2019-04-18

平行样品编号	麦草畏	2,4-D	MCPA	2,4-DP	2,4,5-T	2,4-DB	2,4,5-TP	
测定结果 ($\mu\text{g/L}$)	1	0.10	0.11	0.11	0.08	0.10	0.11	0.11
	2	0.10	0.12	0.12	0.10	0.11	0.10	0.11
	3	0.11	0.12	0.09	0.08	0.12	0.11	0.10
	4	0.12	0.11	0.12	0.08	0.11	0.11	0.11
	5	0.11	0.11	0.10	0.08	0.11	0.09	0.10
	6	0.12	0.12	0.11	0.09	0.12	0.11	0.10
	7	0.12	0.10	0.12	0.08	0.11	0.11	0.09
平均值 \bar{x}_3 ($\mu\text{g/L}$)	0.11	0.11	0.11	0.08	0.11	0.11	0.10	
标准偏差 S_3 ($\mu\text{g/L}$)	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	
方法检出限 ($\mu\text{g/L}$)	0.04	0.03	0.04	0.03	0.02	0.03	0.03	
测定下限 ($\mu\text{g/L}$)	0.16	0.12	0.16	0.12	0.08	0.12	0.12	

表 1-13 方法检出限、测定下限测试原始数据表

验证单位：青岛华测检测技术有限公司

测试日期：2019-03~05

平行样品编号	麦草畏	2,4-D	MCPA	2,4-DP	2,4,5-T	2,4-DB	2,4,5-TP	
测定结果 ($\mu\text{g/L}$)	1	0.10	0.08	0.09	0.10	0.09	0.08	0.09
	2	0.09	0.09	0.09	0.10	0.10	0.09	0.10
	3	0.08	0.10	0.10	0.10	0.08	0.10	0.09
	4	0.09	0.09	0.10	0.09	0.09	0.09	0.10
	5	0.10	0.09	0.08	0.09	0.09	0.10	0.10
	6	0.10	0.10	0.09	0.09	0.10	0.09	0.09
	7	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10
平均值 \bar{x}_4 ($\mu\text{g/L}$)	0.09	0.09	0.09	0.10	0.09	0.09	0.09	
标准偏差 S_4 ($\mu\text{g/L}$)	0.009	0.007	0.007	0.007	0.007	0.008	0.006	
方法检出限 ($\mu\text{g/L}$)	0.03	0.02	0.02	0.02	0.02	0.03	0.02	
测定下限 ($\mu\text{g/L}$)	0.12	0.08	0.08	0.08	0.08	0.12	0.08	

表 1-14 方法检出限、测定下限测试原始数据表

验证单位：青岛谱尼测试有限公司

测试日期：2019-03

平行样品编号	麦草畏	2,4-D	MCPA	2,4-DP	2,4,5-T	2,4-DB	2,4,5-TP
测定结果 ($\mu\text{g/L}$)	1	0.09	0.10	0.10	0.10	0.09	0.09
	2	0.08	0.09	0.09	0.09	0.09	0.09
	3	0.08	0.10	0.09	0.09	0.09	0.08
	4	0.08	0.09	0.08	0.09	0.08	0.08
	5	0.08	0.08	0.08	0.09	0.09	0.08
	6	0.08	0.08	0.09	0.08	0.08	0.08
	7	0.07	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08
平均值 \bar{x}_5 ($\mu\text{g/L}$)	0.08	0.09	0.09	0.09	0.09	0.08	0.08
标准偏差 S_5 ($\mu\text{g/L}$)	0.007	0.008	0.006	0.006	0.007	0.006	0.005
方法检出限 ($\mu\text{g/L}$)	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02
测定下限 ($\mu\text{g/L}$)	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08

表 1-15 方法检出限、测定下限测试原始数据表

验证单位：国家城市供水水质检测网青岛监测站

测试日期：2019-05

平行样品编号	麦草畏	2,4-D	MCPA	2,4-DP	2,4,5-T	2,4-DB	2,4,5-TP	
测定结果 ($\mu\text{g/L}$)	1	0.14	0.16	0.12	0.23	0.06	0.18	0.15
	2	0.12	0.18	0.11	0.23	0.05	0.20	0.15
	3	0.14	0.16	0.11	0.22	0.05	0.21	0.13
	4	0.13	0.18	0.11	0.23	0.07	0.20	0.16
	5	0.14	0.16	0.11	0.22	0.05	0.20	0.14
	6	0.15	0.17	0.12	0.24	0.06	0.20	0.15
	7	0.14	0.17	0.13	0.23	0.06	0.20	0.15
平均值 \bar{x}_6 ($\mu\text{g/L}$)	0.14	0.17	0.11	0.23	0.06	0.20	0.15	
标准偏差 S_6 ($\mu\text{g/L}$)	0.010	0.010	0.010	0.082	0.006	0.007	0.010	
方法检出限 ($\mu\text{g/L}$)	0.03	0.03	0.03	0.03	0.02	0.02	0.03	
测定下限 ($\mu\text{g/L}$)	0.12	0.12	0.12	0.12	0.08	0.08	0.12	

1.3 方法精密度和正确度测试数据

1.3.1 水样直接固相萃取净化法的方法精密度和正确度测试原始数据

6家实验室对空白水和工业废水水样加标进行了精密度和正确度测试,空白水样分别加标 12.0 $\mu\text{g/L}$ 、80.0 $\mu\text{g/L}$ 、600 $\mu\text{g/L}$ 3 个浓度水平,工业废水加标浓度为 200 $\mu\text{g/L}$,6 次重复测定的平均值、标准偏差、相对标准偏差、加标回收率结果见表 1-16 至 1-39。

表 1-16 空白低浓度加标样品精密度和正确度测试数据表

验证单位：山东省生态环境监测中心

测试日期：2019-05-05

平行样品编号	麦草畏	2,4-D	MCPA	2,4-DP	2,4,5-T	2,4-DB	2,4,5-TP	
加标 12.0 $\mu\text{g/L}$	1	11.0	12.0	11.0	11.0	11.0	13.0	13.0
	2	11.0	11.0	12.0	10.0	11.0	12.0	12.0
	3	13.0	11.0	12.0	11.0	12.0	12.0	11.0
	4	12.0	11.0	12.0	11.0	11.0	10.0	13.0
	5	12.0	12.0	13.0	12.0	11.0	11.0	12.0
	6	13.0	10.0	12.0	11.0	11.0	11.0	11.0
平均值 \bar{x}_1 ($\mu\text{g/L}$)	12.0	11.2	12.0	11.0	11.2	11.5	12.0	
加标回收率 (%)	100	93.1	100	91.7	93.1	95.8	100	
S_1 ($\mu\text{g/L}$)	0.89	0.75	0.63	0.63	0.41	1.05	0.89	
RSD (%)	7.5	6.7	5.3	5.7	3.7	9.1	7.5	

表 1-17 空白中浓度加标样品精密度和正确度测试数据表

验证单位：山东省生态环境监测中心

测试日期：2019-05-05

平行样品编号	麦草畏	2,4-D	MCPA	2,4-DP	2,4,5-T	2,4-DB	2,4,5-TP	
加标 80.0 μg/L	1	60.0	86.0	88.0	72.0	86.0	90.0	80.0
	2	58.0	88.0	84.0	68.0	82.0	90.0	80.0
	3	62.0	82.0	90.0	68.0	84.0	84.0	76.0
	4	60.0	74.0	88.0	66.0	86.0	80.0	84.0
	5	66.0	80.0	84.0	72.0	90.0	78.0	80.0
	6	66.0	84.0	86.0	70.0	96.0	84.0	84.0
平均值 \bar{x}_1 (μg/L)	62.0	82.3	86.7	69.3	87.3	84.3	80.7	
加标回收率 (%)	77.5	103	108	86.7	109	105	101	
S_1 (μg/L)	3.3	5.0	2.4	2.4	5.0	5.0	3.0	
RSD (%)	5.4	6.0	2.8	3.5	5.7	5.9	3.7	

表 1-18 空白高浓度加标样品精密度和正确度测试数据表

验证单位：山东省生态环境监测中心

测试日期：2019-05-05

平行样品编号	麦草畏	2,4-D	MCPA	2,4-DP	2,4,5-T	2,4-DB	2,4,5-TP	
加标 600 μg/L	1	584	584	584	532	638	564	584
	2	590	580	580	520	670	548	594
	3	590	586	586	606	572	556	592
	4	616	636	654	566	700	582	620
	5	588	584	582	612	582	556	590
	6	638	614	626	592	630	610	644
平均值 \bar{x}_1 (μg/L)	601	597	602	571	632	569	604	
加标回收率 (%)	100	99.6	100	95.2	105	94.9	101	
S_1 (μg/L)	21	23	31	39	49	23	23	
RSD (%)	3.6	3.8	5.1	6.8	7.8	4.0	3.8	

表 1-19 空白低浓度加标样品精密度和正确度测试数据表

验证单位：农业农村部农产品质量安全监督检验测试中心（青岛）

测试日期：2019-04-09

平行样品编号	麦草畏	2,4-D	MCPA	2,4-DP	2,4,5-T	2,4-DB	2,4,5-TP	
加标 12.0 μg/L	1	12.0	13.0	11.0	12.0	11.0	12.0	11.0
	2	12.0	12.0	12.0	10.0	13.0	12.0	11.0
	3	11.0	12.0	13.0	10.0	12.0	12.0	12.0
	4	12.0	13.0	12.0	11.0	12.0	12.0	13.0
	5	11.0	12.0	12.0	11.0	12.0	11.0	11.0
	6	11.0	12.0	12.0	10.0	11.0	12.0	12.0
平均值 \bar{x}_2 (μg/L)	11.5	12.3	12.0	10.7	11.8	11.8	11.7	
加标回收率 (%)	95.8	103	100	88.9	98.6	98.6	97.2	
S_2 (μg/L)	0.55	0.52	0.63	0.82	0.75	0.41	0.82	
RSD (%)	4.8	4.2	5.3	7.7	6.4	3.4	7.0	

表 1-20 空白中浓度加标样品精密度和正确度测试数据表

验证单位：农业农村部农产品质量安全监督检验测试中心（青岛）

测试日期：2019-04-09

平行样品编号	麦草畏	2,4-D	MCPA	2,4-DP	2,4,5-T	2,4-DB	2,4,5-TP	
加标 80.0 μg/L	1	54.0	80.0	93.0	77.0	93.0	80.0	80.0
	2	52.0	73.0	95.0	70.0	88.0	73.0	76.0
	3	52.0	73.0	90.0	70.0	86.0	73.0	77.0
	4	56.0	80.0	86.0	74.0	84.0	78.0	80.0
	5	49.0	71.0	85.0	68.0	83.0	72.0	75.0
	6	51.0	85.0	92.0	81.0	94.0	85.0	85.0
平均值 \bar{x}_2 (μg/L)	52.3	77.0	90.2	73.3	88.0	76.8	78.8	
加标回收率 (%)	65.4	96.3	113	91.7	110	96.0	98.5	
S_2 (μg/L)	2.4	5.5	4.0	5.0	4.6	5.1	3.7	
RSD (%)	4.6	7.1	4.4	6.8	5.2	6.7	4.6	

表 1-21 空白高浓度加标样品精密度和正确度测试数据表

验证单位：农业农村部农产品质量安全监督检验测试中心（青岛）

测试日期：2019-04-09

平行样品编号	麦草畏	2,4-D	MCPA	2,4-DP	2,4,5-T	2,4-DB	2,4,5-TP	
加标 600 $\mu\text{g/L}$	1	350	549	676	554	658	549	553
	2	366	492	529	481	562	471	488
	3	379	513	595	513	625	508	546
	4	332	524	579	535	620	521	561
	5	313	483	587	500	573	491	511
	6	334	545	619	545	657	547	585
平均值 \bar{x}_2 ($\mu\text{g/L}$)	346	518	598	521	616	515	541	
加标回收率 (%)	57.6	86.3	99.6	86.9	103	85.8	90.1	
S_2 ($\mu\text{g/L}$)	24	27	49	28	41	31	35	
RSD (%)	7.0	5.2	8.1	5.4	6.6	6.0	6.5	

表 1-22 空白低浓度加标样品精密度和正确度测试数据表

验证单位：山东省淄博生态环境监测中心

测试日期：2019-04-18

平行样品编号	麦草畏	2,4-D	MCPA	2,4-DP	2,4,5-T	2,4-DB	2,4,5-TP	
加标 12.0 $\mu\text{g/L}$	1	13.0	13.0	14.0	11.0	12.0	13.0	11.0
	2	13.0	13.0	13.0	13.0	13.0	14.0	12.0
	3	13.0	14.0	14.0	12.0	12.0	14.0	11.0
	4	12.0	13.0	14.0	12.0	11.0	12.0	11.0
	5	12.0	13.0	13.0	11.0	11.0	12.0	12.0
	6	12.0	13.0	13.0	12.0	11.0	12.0	13.0
平均值 \bar{x}_3 ($\mu\text{g/L}$)	12.5	13.2	13.5	11.8	11.7	12.8	11.7	
加标回收率 (%)	104	110	113	98.6	97.2	107	97.2	
S_3 ($\mu\text{g/L}$)	0.55	0.41	0.55	0.75	0.82	0.98	0.82	
RSD (%)	4.4	3.1	4.1	6.4	7.0	7.7	7.0	

表 1-23 空白中浓度加标样品精密度和正确度测试数据表

验证单位：山东省淄博生态环境监测中心

测试日期：2019-04-18

平行样品编号		麦草畏	2,4-D	MCPA	2,4-DP	2,4,5-T	2,4-DB	2,4,5-TP
加标 80.0 μg/L	1	50.0	81.0	86.0	77.0	76.0	77.0	75.0
	2	54.0	74.0	80.0	70.0	63.0	71.0	70.0
	3	60.0	77.0	83.0	73.0	62.0	73.0	69.0
	4	54.0	76.0	82.0	73.0	63.0	77.0	61.0
	5	61.0	74.0	76.0	69.0	64.0	73.0	64.0
	6	53.0	74.0	83.0	68.0	65.0	70.0	64.0
平均值 \bar{x}_3 (μg/L)		55.3	76.0	81.7	71.7	65.5	73.5	67.2
加标回收率 (%)		69.2	95.0	102.1	89.6	81.9	91.9	84.0
S_3 (μg/L)		4.3	2.8	3.4	3.3	5.2	2.9	5.1
RSD (%)		7.7	3.6	4.1	4.6	8.0	4.0	7.6

表 1-24 空白高浓度加标样品精密度和正确度测试数据表

验证单位：山东省淄博生态环境监测中心

测试日期：2019-04-18

平行样品编号		麦草畏	2,4-D	MCPA	2,4-DP	2,4,5-T	2,4-DB	2,4,5-TP
加标 600 μg/L	1	641	601	684	648	590	624	559
	2	663	579	656	640	582	622	557
	3	623	500	599	580	579	611	564
	4	629	608	703	634	537	607	544
	5	673	586	664	649	600	646	587
	6	596	603	616	622	603	608	597
平均值 \bar{x}_3 (μg/L)		638	580	654	629	582	620	568
加标回收率 (%)		106	96.6	109	105	97.0	103	94.7
S_3 (μg/L)		28	40	40	26	24	15	20
RSD (%)		4.4	7.0	6.1	4.1	4.1	2.4	3.5

表 1-25 空白低浓度加标样品精密度和正确度测试数据表

验证单位：青岛华测检测技术有限公司

测试日期：2019-03~05

平行样品编号		麦草畏	2,4-D	MCPA	2,4-DP	2,4,5-T	2,4-DB	2,4,5-TP
加标 12.0 $\mu\text{g/L}$	1	10.6	10.8	10.7	11.1	12.0	11.4	12.2
	2	10.0	10.7	11.2	11.4	11.4	11.5	11.6
	3	9.8	10.4	9.9	10.3	11.5	11.5	11.4
	4	11.6	11.6	10.9	10.5	11.4	10.6	11.4
	5	11.5	10.1	11.0	11.3	11.9	10.1	11.6
	6	10.4	10.5	10.7	10.8	11.7	10.9	11.5
平均值 \bar{x}_4 ($\mu\text{g/L}$)		10.7	10.7	10.7	10.9	11.7	11.0	11.6
加标回收率 (%)		88.8	89.0	89.4	90.8	97.1	91.7	96.8
S_4 ($\mu\text{g/L}$)		0.75	0.51	0.45	0.44	0.26	0.57	0.30
RSD (%)		7.1	4.8	4.2	4.1	2.2	5.2	2.6

表 1-26 空白中浓度加标样品精密度和正确度测试数据表

验证单位：青岛华测检测技术有限公司

测试日期：2019-03~05

平行样品编号		麦草畏	2,4-D	MCPA	2,4-DP	2,4,5-T	2,4-DB	2,4,5-TP
加标 80.0 $\mu\text{g/L}$	1	72.0	80.4	66.5	75.9	73.5	69.8	76.9
	2	71.7	79.7	66.2	73.5	71.9	66.4	77.0
	3	63.0	72.2	66.8	67.2	60.7	65.6	68.0
	4	70.5	84.6	68.8	73.4	71.7	66.5	74.2
	5	72.0	84.1	71.6	71.6	69.8	68.5	71.8
	6	72.2	81.6	70.4	74.9	71.4	67.0	75.9
平均值 \bar{x}_4 ($\mu\text{g/L}$)		70.2	80.4	68.4	72.8	69.8	67.3	74.0
加标回收率 (%)		87.8	100	85.5	90.9	87.3	84.1	92.5
S_4 ($\mu\text{g/L}$)		3.6	4.5	2.3	3.1	4.6	1.6	3.5
RSD (%)		5.1	5.6	3.3	4.2	6.6	2.3	4.8

表 1-27 空白高浓度加标样品精密度和正确度测试数据表

验证单位：青岛华测检测技术有限公司

测试日期：2019-03~05

平行样品编号		麦草畏	2,4-D	MCPA	2,4-DP	2,4,5-T	2,4-DB	2,4,5-TP
加标 600 $\mu\text{g/L}$	1	542	553	532	526	518	510	461
	2	500	571	554	536	533	531	472
	3	519	567	528	528	528	511	475
	4	511	538	538	528	526	509	467
	5	506	544	524	514	502	483	463
	6	500	549	536	523	517	495	467
平均值 \bar{x}_4 ($\mu\text{g/L}$)		513	554	535	526	521	507	468
加标回收率 (%)		85.5	92.3	89.2	87.6	86.8	84.4	77.9
S_4 ($\mu\text{g/L}$)		15.9	13.0	10.5	7.2	11.0	16.3	5.3
RSD (%)		3.1	2.3	2.0	1.4	2.1	3.2	1.1

表 1-28 空白低浓度加标样品精密度和正确度测试数据表

验证单位：青岛谱尼测试有限公司

测试日期：2019-03

平行样品编号		麦草畏	2,4-D	MCPA	2,4-DP	2,4,5-T	2,4-DB	2,4,5-TP
加标 12.0 $\mu\text{g/L}$	1	10.2	11.6	11.8	10.9	12.5	12.0	11.5
	2	10.4	11.4	11.7	11.6	11.7	11.5	10.9
	3	10.0	11.8	11.0	11.8	11.1	12.2	10.9
	4	10.9	11.6	11.2	10.5	11.5	11.7	11.3
	5	10.3	10.6	11.5	11.6	11.5	12.8	10.5
	6	9.8	11.1	10.7	11.0	11.6	11.9	11.7
平均值 \bar{x}_5 ($\mu\text{g/L}$)		10.3	11.4	11.3	11.2	11.7	12.0	11.1
加标回收率 (%)		85.6	94.6	94.3	93.6	97.1	100	92.8
S_5 ($\mu\text{g/L}$)		0.38	0.44	0.43	0.51	0.46	0.45	0.45
RSD (%)		3.7	3.9	3.8	4.5	4.0	3.8	4.0

表 1-29 空白中浓度加标样品精密度和正确度测试数据表

验证单位：青岛谱尼测试有限公司

测试日期：2019-03

平行样品编号	麦草畏	2,4-D	MCPA	2,4-DP	2,4,5-T	2,4-DB	2,4,5-TP	
加标 80.0 $\mu\text{g/L}$	1	66.6	80.6	76.2	80.2	77.3	78.3	81.8
	2	67.5	77.0	80.7	79.6	77.7	73.8	78.5
	3	68.1	75.4	78.1	72.3	78.2	75.0	74.9
	4	68.3	81.6	73.5	77.3	71.6	76.4	82.5
	5	65.6	73.7	76.6	75.3	77.2	74.5	74.7
	6	68.8	81.8	82.0	81.3	75.5	80.8	81.9
平均值 \bar{x}_5 ($\mu\text{g/L}$)	67.5	78.4	77.9	77.7	76.3	76.5	79.1	
加标回收率 (%)	84.4	97.9	97.3	97.1	95.3	95.6	98.8	
S_5 ($\mu\text{g/L}$)	1.2	3.5	3.1	3.4	2.5	2.7	3.6	
RSD (%)	1.8	4.4	4.0	4.4	3.2	3.5	4.5	

表 1-30 空白高浓度加标样品精密度和正确度测试数据表

验证单位：青岛谱尼测试有限公司

测试日期：2019-03

平行样品编号	麦草畏	2,4-D	MCPA	2,4-DP	2,4,5-T	2,4-DB	2,4,5-TP	
加标 600 $\mu\text{g/L}$	1	600	602	608	610	601	551	578
	2	561	582	558	556	590	526	578
	3	601	600	610	602	611	543	556
	4	607	609	608	601	607	570	539
	5	577	556	566	558	564	549	518
	6	579	540	549	547	551	560	569
平均值 \bar{x}_5 ($\mu\text{g/L}$)	588	582	583	579	587	550	556	
加标回收率 (%)	97.9	96.9	97.2	96.5	97.9	91.6	92.7	
S_5 ($\mu\text{g/L}$)	18	28	28	28	25	15	24	
RSD (%)	3.0	4.8	4.9	4.9	4.2	2.7	4.3	

表 1-31 空白低浓度加标样品精密度和正确度测试数据表

验证单位：国家城市供水水质检测网青岛监测站

测试日期：2019-05

平行样品编号		麦草畏	2,4-D	MCPA	2,4-DP	2,4,5-T	2,4-DB	2,4,5-TP
加标 12.0 μg/L	1	12.5	10.8	11.4	11.2	11.3	10.8	10.2
	2	12.6	10.2	11.6	11.9	10.6	10.3	10.2
	3	12.4	10.9	11.2	11.6	10.6	10.7	10.2
	4	12.6	10.5	11.2	11.4	11.3	10.2	10.6
	5	12.4	11.0	11.7	11.4	11.0	10.5	10.2
	6	12.9	11.4	11.5	11.2	11.4	10.4	10.3
平均值 \bar{x}_6 (μg/L)		12.6	10.8	11.4	11.5	11.0	10.5	10.3
加标回收率 (%)		105	90.0	95.3	95.4	91.9	87.4	85.7
S_6 (μg/L)		0.19	0.41	0.21	0.27	0.36	0.23	0.16
RSD (%)		1.5	3.8	1.8	2.3	3.3	2.2	1.6

表 1-32 空白中浓度加标样品精密度和正确度测试数据表

验证单位：国家城市供水水质检测网青岛监测站

测试日期：2019-05

平行样品编号		麦草畏	2,4-D	MCPA	2,4-DP	2,4,5-T	2,4-DB	2,4,5-TP
加标 80.0 μg/L	1	80.0	81.0	80.0	81.0	71.0	81.0	77.0
	2	71.0	82.0	85.0	75.0	70.0	83.0	77.0
	3	69.0	79.0	80.0	80.0	72.0	81.0	76.0
	4	80.0	80.0	82.0	81.0	71.0	80.0	80.0
	5	77.0	80.0	80.0	81.0	71.0	80.0	77.0
	6	76.0	88.0	80.0	80.0	78.0	83.0	80.0
平均值 \bar{x}_6 (μg/L)		75.5	81.7	81.2	79.7	72.2	81.3	77.8
加标回收率 (%)		94.0	102	101	100	90	102	97.0
S_6 (μg/L)		4.6	3.3	2.0	2.3	2.9	1.4	1.7
RSD (%)		6.1	4.0	2.5	2.9	4.1	1.7	2.2

表 1-33 空白高浓度加标样品精密度和正确度测试数据表

验证单位：国家城市供水水质检测网青岛监测站

测试日期：2019-05

平行样品编号		麦草畏	2,4-D	MCPA	2,4-DP	2,4,5-T	2,4-DB	2,4,5-TP
加标 600 $\mu\text{g/L}$	1	368	610	589	589	580	592	565
	2	360	618	544	568	600	601	558
	3	357	595	568	584	645	576	588
	4	344	601	538	614	655	632	578
	5	385	602	570	540	641	582	601
	6	358	606	533	615	655	638	576
平均值 \bar{x}_6 ($\mu\text{g/L}$)		362	605	557	585	629	604	578
加标回收率 (%)		60.3	101	92.8	97.5	105	101	96.3
S_6 ($\mu\text{g/L}$)		13.7	8.0	22.0	28.5	31.6	25.9	15.5
RSD (%)		3.8	1.3	3.9	4.9	5.0	4.3	2.7

表 1-34 工业废水加标样品精密度和正确度测试数据表

验证单位：山东省生态环境监测中心

测试日期：2019-05-05

平行样品编号		麦草畏	2,4-D	MCPA	2,4-DP	2,4,5-T	2,4-DB	2,4,5-TP
样品测定值 ($\mu\text{g/L}$)	1	未检出	未检出	91.6	未检出	未检出	未检出	未检出
	2	未检出	未检出	92.2	未检出	未检出	未检出	未检出
平均值 \bar{x}_1 ($\mu\text{g/L}$)		未检出	未检出	91.9	未检出	未检出	未检出	未检出
加标 200 $\mu\text{g/L}$	1	134	194	212	190	216	186	162
	2	130	190	206	176	214	190	164
	3	120	216	232	178	230	212	174
	4	120	216	254	190	252	214	164
	5	118	206	212	170	238	206	184
	6	122	206	218	186	242	204	184
平均值 \bar{x}_1 ($\mu\text{g/L}$)		124	205	222	182	232	202	172
加标回收率 (%)		62.0	102	111	90.8	116	101	86.0
S_1 ($\mu\text{g/L}$)		6.4	10.9	17.9	8.2	15.0	11.5	10.2
RSD (%)		5.2	5.3	8.0	4.5	6.5	5.7	5.9

表 1-35 工业废水加标样品精密度和正确度测试数据表

验证单位：农业农村部农产品质量安全监督检验测试中心（青岛）

测试日期：2019-04-09

平行样品编号		麦草畏	2,4-D	MCPA	2,4-DP	2,4,5-T	2,4-DB	2,4,5-TP
样品测定值 ($\mu\text{g/L}$)	1	未检出	未检出	90.0	未检出	未检出	未检出	未检出
	2	未检出	未检出	91.5	未检出	未检出	未检出	未检出
平均值 \bar{x}_1 ($\mu\text{g/L}$)		未检出	未检出	90.2	未检出	未检出	未检出	未检出
加标 200 $\mu\text{g/L}$	1	188	210	235	204	256	213	200
	2	184	204	240	199	249	206	193
	3	175	199	252	195	249	201	200
	4	181	203	236	199	242	205	192
	5	175	195	235	182	229	205	188
	6	164	182	200	177	205	199	202
平均值 \bar{x}_2 ($\mu\text{g/L}$)		178	199	233	193	238	205	196
加标回收率 (%)		88.9	99	117	96.3	119	102	97.9
S_2 ($\mu\text{g/L}$)		8.5	9.7	17.4	10.7	18.7	4.8	5.6
RSD (%)		4.8	4.9	7.5	5.6	7.9	2.4	2.9

表 1-36 工业废水加标样品精密度和正确度测试数据表

验证单位：山东省淄博生态环境监测中心

测试日期：2019-04-18

平行样品编号		麦草畏	2,4-D	MCPA	2,4-DP	2,4,5-T	2,4-DB	2,4,5-TP
样品测定值 ($\mu\text{g/L}$)	1	未检出	3.0	98.6	未检出	未检出	未检出	未检出
	2	未检出	3.0	99.0	未检出	未检出	未检出	未检出
平均值 \bar{x}_3 ($\mu\text{g/L}$)		未检出	3.0	98.8	未检出	未检出	未检出	未检出
加标 200 $\mu\text{g/L}$	1	94	214	236	221	179	214	175
	2	105	192	212	220	186	195	173
	3	102	215	233	216	174	218	175
	4	106	215	234	220	183	213	182
	5	104	217	234	224	180	218	179
	6	102	220	203	226	190	221	185
平均值 \bar{x}_3 ($\mu\text{g/L}$)		102	212	225	221	182	213	178
加标回收率 (%)		51.1	106	113	111	91.0	107	89.1
S_3 ($\mu\text{g/L}$)		4.3	10.1	14.1	3.5	5.6	9.4	4.7
RSD (%)		4.2	4.8	6.3	1.6	3.1	4.4	2.6

表 1-37 工业废水加标样品精密度和正确度测试数据表

验证单位：青岛华测检测技术有限公司

测试日期：2019-03~05

平行样品编号		麦草畏	2,4-D	MCPA	2,4-DP	2,4,5-T	2,4-DB	2,4,5-TP
样品测定值 ($\mu\text{g/L}$)	1	未检出	3.0	99.2	未检出	未检出	未检出	未检出
	2	未检出	3.0	98.5	未检出	未检出	未检出	未检出
平均值 \bar{x}_4 ($\mu\text{g/L}$)		未检出	3.0	98.8	未检出	未检出	未检出	未检出
加标 200 $\mu\text{g/L}$	1	94	214	236	221	179	214	175
	2	105	192	212	220	186	195	173
	3	102	215	233	216	174	218	175
	4	106	215	234	220	183	213	182
	5	104	217	234	224	180	218	179
	6	102	220	203	226	190	221	185
平均值 \bar{x}_4 ($\mu\text{g/L}$)		102	212	225	221	182	213	178
加标回收率 (%)		51.1	106	113	111	91.0	107	89.1
S_4 ($\mu\text{g/L}$)		4.3	10.1	14.1	3.5	5.6	9.4	4.7
RSD (%)		4.2	4.8	6.3	1.6	3.1	4.4	2.6

表 1-38 工业废水加标样品精密度和正确度测试数据表

验证单位：青岛谱尼测试有限公司

测试日期：2019-03

平行样品编号		麦草畏	2,4-D	MCPA	2,4-DP	2,4,5-T	2,4-DB	2,4,5-TP
样品测定值 ($\mu\text{g/L}$)	1	未检出	未检出	96.7	未检出	未检出	未检出	未检出
	2	未检出	未检出	97.4	未检出	未检出	未检出	未检出
平均值 \bar{x}_5 ($\mu\text{g/L}$)		未检出	未检出	97.0	未检出	未检出	未检出	未检出
加标 200 $\mu\text{g/L}$	1	151	180	186	179	205	196	201
	2	157	182	173	182	197	199	186
	3	149	165	178	177	194	178	186
	4	146	186	177	173	196	189	190
	5	146	174	177	180	194	194	198
	6	157	181	193	165	213	182	218
平均值 \bar{x}_5 ($\mu\text{g/L}$)		151	178	181	176	200	190	197
加标回收率 (%)		75.5	89	90	88	99.9	95	98.3
S_5 ($\mu\text{g/L}$)		5.0	7.5	7.4	6.2	7.6	8.3	12.2
RSD (%)		3.3	4.2	4.1	3.5	3.8	4.4	6.2

表 1-39 工业废水加标样品精密度和正确度测试数据表

验证单位：国家城市供水水质检测网青岛监测站

测试日期：2019-05

平行样品编号		麦草畏	2,4-D	MCPA	2,4-DP	2,4,5-T	2,4-DB	2,4,5-TP
样品测定值 ($\mu\text{g/L}$)	1	未检出	未检出	94.2	未检出	未检出	未检出	未检出
	2	未检出	未检出	93.4	未检出	未检出	未检出	未检出
平均值 \bar{x}_6 ($\mu\text{g/L}$)		未检出	未检出	93.8	未检出	未检出	未检出	未检出
加标 200 $\mu\text{g/L}$	1	174	219	221	236	173	219	233
	2	148	222	201	232	206	203	219
	3	159	201	186	241	207	192	232
	4	136	208	202	240	206	205	238
	5	148	219	222	234	196	201	228
	6	144	204	202	224	209	211	234
平均值 \bar{x}_6 ($\mu\text{g/L}$)		152	212	206	235	200	205	231
加标回收率 (%)		75.8	106	103	117	99.8	103	115.3
S_6 ($\mu\text{g/L}$)		13.3	8.9	13.7	6.2	13.8	9.2	6.6
RSD (%)		8.8	4.2	6.7	2.6	6.9	4.5	2.8

1.3.2 液液萃取固相萃取净化法的方法精密度测试原始数据

6 家实验室对空白水、地表水和生活污水水样加标进行了精密度和正确度测试，空白水样分别加标 0.24 $\mu\text{g/L}$ 、1.60 $\mu\text{g/L}$ 、12.0 $\mu\text{g/L}$ 3 个浓度水平，地表水加标浓度为 0.24 $\mu\text{g/L}$ ，生活污水加标浓度为 1.60 $\mu\text{g/L}$ ，6 次重复测定的平均值、标准偏差、相对标准偏差、加标回收率结果见表 1-40 至 1-69。

表 1-40 空白低浓度加标样品精密度和正确度测试数据表

验证单位：山东省生态环境监测中心

测试日期：2019-05-05

平行样品编号		麦草畏	2,4-D	MCPA	2,4-DP	2,4,5-T	2,4-DB	2,4,5-TP
加标 0.24 $\mu\text{g/L}$	1	0.22	0.22	0.26	0.20	0.22	0.21	0.22
	2	0.21	0.22	0.24	0.22	0.23	0.23	0.21
	3	0.23	0.22	0.26	0.23	0.22	0.25	0.22
	4	0.21	0.21	0.24	0.23	0.22	0.26	0.24
	5	0.21	0.23	0.24	0.21	0.22	0.23	0.22
	6	0.20	0.20	0.24	0.20	0.21	0.23	0.21
平均值 \bar{x}_1 ($\mu\text{g/L}$)		0.21	0.22	0.25	0.22	0.22	0.24	0.22
加标回收率 (%)		89.2	90.8	103.3	89.7	91.4	97.8	91.7
S_1 ($\mu\text{g/L}$)		0.011	0.009	0.008	0.014	0.006	0.016	0.011
RSD (%)		5.1	4	3.2	6.7	2.7	6.6	5.1

表 1-41 空白中浓度加标样品精密度和正确度测试数据表

验证单位：山东省生态环境监测中心

测试日期：2019-05-05

平行样品编号	麦草畏	2,4-D	MCPA	2,4-DP	2,4,5-T	2,4-DB	2,4,5-TP	
加标 1.60 $\mu\text{g/L}$	1	1.40	1.68	1.80	1.68	1.72	1.68	1.48
	2	1.08	1.60	1.72	1.64	1.80	1.68	1.44
	3	1.32	1.60	1.72	1.64	1.72	1.72	1.60
	4	1.28	1.76	1.76	1.60	1.72	1.64	1.60
	5	1.24	1.76	1.72	1.64	1.88	1.80	1.60
	6	1.28	1.68	1.84	1.60	1.72	1.64	1.48
平均值 \bar{x}_1 ($\mu\text{g/L}$)	1.27	1.68	1.76	1.63	1.76	1.69	1.53	
加标回收率 (%)	79.2	105	110	102	110	106	95.8	
S_1 ($\mu\text{g/L}$)	0.11	0.07	0.05	0.03	0.07	0.06	0.07	
RSD (%)	8.4	4.3	2.9	1.8	3.8	3.6	4.9	

表 1-42 空白高浓度加标样品精密度和正确度测试数据表

验证单位：山东省生态环境监测中心

测试日期：2019-05-05

平行样品编号	麦草畏	2,4-D	MCPA	2,4-DP	2,4,5-T	2,4-DB	2,4,5-TP	
加标 12.0 $\mu\text{g/L}$	1	7.6	12.4	13.8	10.8	12.8	11.8	10.1
	2	7.7	11.4	11.4	10.8	12.6	11.4	12.0
	3	7.3	12.8	13.3	10.4	13.5	12.5	10.6
	4	7.3	13.5	13.7	11.9	14.0	12.8	11.6
	5	6.2	11.5	12.2	11.0	14.3	12.5	10.8
	6	6.8	13.7	15.0	12.3	15.1	12.9	11.0
平均值 \bar{x}_1 ($\mu\text{g/L}$)	7.1	12.5	13.2	11.2	13.7	12.3	11.1	
加标回收率 (%)	59.6	104	110	93.5	114	103	92.1	
S_1 ($\mu\text{g/L}$)	0.59	0.97	1.28	0.72	0.95	0.61	0.69	
RSD (%)	8.2	7.7	9.7	6.4	6.9	4.9	6.3	

表 1-43 空白低浓度加标样品精密度和正确度测试数据表

验证单位：农业农村部农产品质量安全监督检验测试中心（青岛）

测试日期： 2019-04-09

平行样品编号	麦草畏	2,4-D	MCPA	2,4-DP	2,4,5-T	2,4-DB	2,4,5-TP	
加标 0.24 μg/L	1	0.16	0.24	0.22	0.21	0.22	0.25	0.22
	2	0.15	0.23	0.22	0.19	0.21	0.23	0.21
	3	0.13	0.23	0.23	0.20	0.21	0.25	0.23
	4	0.17	0.23	0.22	0.19	0.23	0.24	0.23
	5	0.18	0.22	0.23	0.22	0.24	0.24	0.25
	6	0.20	0.23	0.25	0.21	0.24	0.25	0.23
平均值 \bar{x}_2 (μg/L)	0.17	0.23	0.23	0.20	0.22	0.24	0.23	
加标回收率 (%)	60.8	95.1	95.3	84.3	93.5	100	94.9	
S_2 (μg/L)	0.025	0.006	0.013	0.012	0.014	0.008	0.014	
RSD (%)	17	2.5	5.8	5.7	6.3	3.4	6.2	

表 1-44 空白中浓度加标样品精密度和正确度测试数据表

验证单位：农业农村部农产品质量安全监督检验测试中心（青岛）

测试日期： 2019-04-09

平行样品编号	麦草畏	2,4-D	MCPA	2,4-DP	2,4,5-T	2,4-DB	2,4,5-TP	
加标 1.60 μg/L	1	0.80	1.51	1.79	1.44	1.71	1.61	1.62
	2	0.80	1.65	1.70	1.58	1.80	1.77	1.70
	3	0.88	1.61	1.75	1.55	1.74	1.50	1.55
	4	0.90	1.67	1.73	1.58	1.83	1.80	1.69
	5	0.92	1.62	1.87	1.58	1.85	1.63	1.64
	6	0.70	1.53	1.64	1.44	1.70	1.67	1.70
平均值 \bar{x}_2 (μg/L)	0.83	1.60	1.75	1.53	1.77	1.66	1.65	
加标回收率 (%)	52.1	99.9	109	95.4	111	104	103	
S_2 (μg/L)	0.083	0.065	0.079	0.068	0.063	0.109	0.058	
RSD (%)	9.9	4.1	4.5	4.5	3.6	6.5	3.5	

表 1-45 空白高浓度加标样品精密度和正确度测试数据表

验证单位：农业农村部农产品质量安全监督检验测试中心（青岛）

测试日期：2019-04-09

平行样品编号	麦草畏	2,4-D	MCPA	2,4-DP	2,4,5-T	2,4-DB	2,4,5-TP	
加标 12.0 μg/L	1	5.8	10.3	10.6	10.9	13.3	9.4	11.4
	2	6.1	11.7	13.7	11.8	14.4	11.7	12.0
	3	6.4	10.1	12.0	11.4	13.8	11.4	11.2
	4	6.5	12.0	12.9	12.3	14.0	11.8	12.1
	5	6.5	11.3	12.5	11.5	13.8	11.7	11.6
	6	5.8	10.7	12.9	11.0	13.5	10.9	10.8
平均值 \bar{x}_2 (μg/L)	6.2	11.0	12.4	11.5	13.8	11.1	11.5	
加标回收率 (%)	51.5	91.9	104	95.7	115	92.8	95.9	
S_2 (μg/L)	0.36	0.76	1.06	0.51	0.39	0.91	0.49	
RSD (%)	5.8	6.8	8.6	4.4	2.8	8.2	4.3	

表 1-46 空白低浓度加标样品精密度和正确度测试数据表

验证单位：山东省淄博生态环境监测中心

测试日期：2019-04-18

平行样品编号	麦草畏	2,4-D	MCPA	2,4-DP	2,4,5-T	2,4-DB	2,4,5-TP	
加标 0.24 μg/L	1	0.22	0.25	0.24	0.18	0.20	0.23	0.21
	2	0.23	0.25	0.26	0.21	0.21	0.21	0.24
	3	0.21	0.24	0.27	0.20	0.23	0.26	0.23
	4	0.21	0.25	0.23	0.22	0.21	0.21	0.20
	5	0.23	0.25	0.24	0.21	0.24	0.23	0.23
	6	0.20	0.27	0.25	0.21	0.21	0.21	0.25
平均值 \bar{x}_3 (μg/L)	0.22	0.25	0.25	0.20	0.22	0.22	0.22	
加标回收率 (%)	91	104	103	85.2	89.9	93.2	93.5	
S_3 (μg/L)	0.014	0.009	0.015	0.014	0.013	0.020	0.017	
RSD (%)	6.5	3.5	6	6.9	5.8	8.7	7.8	

表 1-47 空白中浓度加标样品精密度和正确度测试数据表

验证单位：山东省淄博生态环境监测中心

测试日期：2019-04-18

平行样品编号		麦草畏	2,4-D	MCPA	2,4-DP	2,4,5-T	2,4-DB	2,4,5-TP
加标 1.60 $\mu\text{g/L}$	1	1.41	1.70	1.69	1.56	1.60	1.55	1.56
	2	1.38	1.74	1.76	1.71	1.71	1.65	1.50
	3	1.55	1.72	1.68	1.57	1.61	1.63	1.51
	4	1.51	1.64	1.68	1.58	1.62	1.65	1.58
	5	1.54	1.74	1.73	1.73	1.71	1.68	1.54
	6	1.60	1.70	1.71	1.69	1.69	1.71	1.54
平均值 \bar{x}_3 ($\mu\text{g/L}$)		1.50	1.71	1.71	1.64	1.65	1.65	1.54
加标回收率 (%)		93.6	107	107	102	103	103	96.1
S_3 ($\mu\text{g/L}$)		0.087	0.038	0.032	0.076	0.053	0.052	0.031
RSD (%)		5.8	2.3	1.8	4.7	3.2	3.1	2

表 1-48 空白高浓度加标样品精密度和正确度测试数据表

验证单位：山东省淄博生态环境监测中心

测试日期：2019-04-18

平行样品编号		麦草畏	2,4-D	MCPA	2,4-DP	2,4,5-T	2,4-DB	2,4,5-TP
加标 12.0 $\mu\text{g/L}$	1	9.3	11.7	11.0	11.3	8.2	9.8	8.5
	2	8.4	10.9	10.2	10.2	8.1	9.3	8.2
	3	9.7	12.2	11.8	11.4	8.9	10.2	8.9
	4	8.6	11.4	10.6	11.0	8.1	9.6	8.6
	5	10.1	12.6	12.0	12.0	8.9	10.0	9.2
	6	8.9	11.8	11.0	11.2	8.5	9.7	8.8
平均值 \bar{x}_3 ($\mu\text{g/L}$)		9.2	11.8	11.1	11.2	8.4	9.8	8.7
加标回收率 (%)		76.4	98.1	92.5	93.2	70.3	81.4	72.6
S_3 ($\mu\text{g/L}$)		0.65	0.59	0.68	0.60	0.37	0.33	0.33
RSD (%)		7.1	5	6.2	5.3	4.4	3.4	3.8

表 1-49 空白低浓度加标样品精密度和正确度测试数据表

验证单位：青岛华测检测技术有限公司

测试日期：2019-03~05

平行样品编号	麦草畏	2,4-D	MCPA	2,4-DP	2,4,5-T	2,4-DB	2,4,5-TP	
加标 0.24 $\mu\text{g/L}$	1	0.22	0.23	0.24	0.19	0.26	0.21	0.20
	2	0.21	0.21	0.22	0.21	0.22	0.22	0.21
	3	0.22	0.20	0.21	0.18	0.24	0.21	0.21
	4	0.21	0.21	0.20	0.19	0.24	0.24	0.21
	5	0.20	0.20	0.21	0.20	0.22	0.24	0.23
	6	0.20	0.22	0.20	0.21	0.23	0.23	0.21
平均值 \bar{x}_4 ($\mu\text{g/L}$)	0.21	0.21	0.21	0.20	0.24	0.22	0.21	
加标回收率 (%)	87.3	87.6	88.4	82.2	98.6	92.9	87.6	
S_4 ($\mu\text{g/L}$)	0.010	0.013	0.014	0.009	0.017	0.012	0.009	
RSD (%)	4.6	6.1	6.5	4.8	7.0	5.2	4.4	

表 1-50 空白中浓度加标样品精密度和正确度测试数据表

验证单位：青岛华测检测技术有限公司

测试日期：2019-03~05

平行样品编号	麦草畏	2,4-D	MCPA	2,4-DP	2,4,5-T	2,4-DB	2,4,5-TP	
加标 1.60 $\mu\text{g/L}$	1	1.35	1.28	1.49	1.45	1.32	1.42	1.56
	2	1.44	1.44	1.54	1.50	1.45	1.35	1.43
	3	1.45	1.42	1.62	1.55	1.35	1.29	1.45
	4	1.30	1.50	1.52	1.46	1.42	1.41	1.30
	5	1.34	1.47	1.50	1.48	1.47	1.46	1.47
	6	1.42	1.44	1.56	1.55	1.32	1.44	1.48
平均值 \bar{x}_4 ($\mu\text{g/L}$)	1.38	1.43	1.54	1.50	1.39	1.39	1.45	
加标回收率 (%)	86.4	89.1	96.3	93.7	86.7	87.1	90.5	
S_4 ($\mu\text{g/L}$)	0.059	0.077	0.047	0.042	0.067	0.061	0.083	
RSD (%)	4.3	5.4	3.0	2.8	4.9	4.4	5.7	

表 1-51 空白高浓度加标样品精密度和正确度测试数据表

验证单位：青岛华测检测技术有限公司

测试日期：2019-03~05

平行样品编号	麦草畏	2,4-D	MCPA	2,4-DP	2,4,5-T	2,4-DB	2,4,5-TP	
加标 12.0 $\mu\text{g/L}$	1	10.3	11.1	9.5	10.7	10.3	10.5	10.6
	2	10.7	11.1	9.5	10.8	10.9	10.7	10.7
	3	10.8	11.5	10.0	11.5	10.5	10.9	10.3
	4	10.7	10.3	9.9	10.6	10.2	10.0	10.1
	5	9.9	11.1	10.4	11.6	11.2	11.8	9.5
	6	10.7	10.5	10.6	11.4	10.5	11.5	10.6
平均值 \bar{x}_4 ($\mu\text{g/L}$)	10.5	10.9	10.0	11.1	10.6	10.9	10.3	
加标回收率 (%)	87.6	91.0	83.1	92.4	88.4	90.7	86.0	
S_4 ($\mu\text{g/L}$)	0.35	0.46	0.48	0.43	0.37	0.66	0.47	
RSD (%)	3.3	4.2	4.8	3.9	3.5	6.1	4.5	

表 1-52 空白低浓度加标样品精密度和正确度测试数据表

验证单位：青岛谱尼测试有限公司

测试日期：2019-03

平行样品编号	麦草畏	2,4-D	MCPA	2,4-DP	2,4,5-T	2,4-DB	2,4,5-TP
加标 0.24 $\mu\text{g/L}$	1	0.18	0.22	0.23	0.23	0.23	0.22
	2	0.19	0.22	0.22	0.22	0.23	0.22
	3	0.19	0.22	0.23	0.23	0.23	0.22
	4	0.17	0.22	0.23	0.22	0.22	0.22
	5	0.19	0.23	0.23	0.23	0.22	0.24
	6	0.19	0.24	0.23	0.22	0.23	0.23
平均值 \bar{x}_5 ($\mu\text{g/L}$)	0.18	0.23	0.23	0.23	0.23	0.23	0.23
加标回收率 (%)	76.7	93.9	95.3	93.6	95.1	95	94.2
S_5 ($\mu\text{g/L}$)	0.008	0.007	0.005	0.005	0.006	0.008	0.007
RSD (%)	4.6	3.0	2.2	2.4	2.8	3.4	3.2

表 1-53 空白中浓度加标样品精密度和正确度测试数据表

验证单位：青岛谱尼测试有限公司

测试日期：2019-03

平行样品编号	麦草畏	2,4-D	MCPA	2,4-DP	2,4,5-T	2,4-DB	2,4,5-TP	
加标 1.60 $\mu\text{g/L}$	1	1.37	1.50	1.48	1.52	1.48	1.55	1.43
	2	1.48	1.59	1.59	1.56	1.48	1.53	1.54
	3	1.35	1.54	1.53	1.45	1.48	1.50	1.53
	4	1.41	1.59	1.54	1.48	1.51	1.60	1.47
	5	1.41	1.57	1.45	1.47	1.52	1.49	1.47
	6	1.40	1.52	1.59	1.54	1.52	1.52	1.52
平均值 \bar{x}_5 ($\mu\text{g/L}$)	1.40	1.55	1.53	1.50	1.50	1.53	1.50	
加标回收率 (%)	87.7	97	95.5	93.8	93.8	93.8	93.8	
S_5 ($\mu\text{g/L}$)	0.045	0.035	0.057	0.041	0.021	0.040	0.043	
RSD (%)	3.2	2.3	3.7	2.7	1.4	2.6	2.9	

表 1-54 空白高浓度加标样品精密度和正确度测试数据表

验证单位：青岛谱尼测试有限公司

测试日期：2019-03

平行样品编号	麦草畏	2,4-D	MCPA	2,4-DP	2,4,5-T	2,4-DB	2,4,5-TP	
加标 12.0 $\mu\text{g/L}$	1	9.4	11.2	11.4	11.5	11.3	11.4	11.8
	2	9.3	12.4	12.2	11.4	12.0	11.2	10.2
	3	8.4	10.7	11.1	10.2	10.6	10.9	11.0
	4	9.0	11.0	10.8	10.8	10.7	11.0	11.1
	5	9.4	11.4	11.2	10.7	10.7	10.9	10.3
	6	9.6	12.3	12.3	11.6	11.6	10.8	9.7
平均值 \bar{x}_5 ($\mu\text{g/L}$)	9.2	11.5	11.5	11.0	11.2	11.0	10.7	
加标回收率 (%)	76.6	95.9	95.6	91.9	93.1	91.7	89.1	
S_5 ($\mu\text{g/L}$)	0.42	0.70	0.62	0.56	0.57	0.22	0.75	
RSD (%)	4.6	6.1	5.4	5.1	5.1	2.0	7.0	

表 1-55 空白低浓度加标样品精密度和正确度测试数据表

验证单位：国家城市供水水质检测网青岛监测站

测试日期：2019-05

平行样品编号		麦草畏	2,4-D	MCPA	2,4-DP	2,4,5-T	2,4-DB	2,4,5-TP
加标 0.24 μg/L	1	0.16	0.24	0.27	0.22	0.25	0.23	0.21
	2	0.20	0.24	0.26	0.26	0.23	0.23	0.23
	3	0.19	0.23	0.23	0.23	0.22	0.22	0.25
	4	0.16	0.25	0.27	0.25	0.21	0.23	0.26
	5	0.20	0.24	0.27	0.22	0.22	0.23	0.24
	6	0.18	0.24	0.22	0.20	0.22	0.24	0.24
平均值 \bar{x}_6 (μg/L)		0.18	0.24	0.25	0.23	0.22	0.23	0.24
加标回收率 (%)		76.0	100	105	95.2	93	96	99.2
S_6 (μg/L)		0.018	0.005	0.024	0.021	0.014	0.007	0.017
RSD (%)		10	2.1	9.3	9.3	6.0	2.8	7.2

表 1-56 空白中浓度加标样品精密度和正确度测试数据表

验证单位：国家城市供水水质检测网青岛监测站

测试日期：2019-05

平行样品编号		麦草畏	2,4-D	MCPA	2,4-DP	2,4,5-T	2,4-DB	2,4,5-TP
加标 1.60 μg/L	1	0.86	1.82	1.77	1.39	1.72	1.84	1.68
	2	0.99	1.93	1.91	1.51	1.61	1.92	1.56
	3	0.81	1.94	1.80	1.23	1.82	1.67	1.78
	4	0.87	1.85	1.73	1.30	1.73	1.95	1.90
	5	0.81	1.88	1.90	1.31	1.89	1.73	1.45
	6	0.87	1.87	1.93	1.48	1.67	2.15	1.91
平均值 \bar{x}_6 (μg/L)		0.87	1.88	1.84	1.37	1.74	1.88	1.71
加标回收率 (%)		54.2	118	115	85.6	109	117	107
S_6 (μg/L)		0.06	0.05	0.08	0.11	0.10	0.17	0.19
RSD (%)		7.3	2.5	4.6	8.0	5.8	9.2	11

表 1-57 空白高浓度加标样品精密度和正确度测试数据表

验证单位：国家城市供水水质检测网青岛监测站

测试日期：2019-05

平行样品编号		麦草畏	2,4-D	MCPA	2,4-DP	2,4,5-T	2,4-DB	2,4,5-TP
加标 12.0 $\mu\text{g/L}$	1	8.7	12.5	14.4	9.0	12.6	11.9	12.1
	2	8.0	12.8	13.9	9.8	12.1	12.7	12.6
	3	7.3	13.0	14.8	11.3	12.8	12.9	13.7
	4	7.4	11.2	12.8	9.7	12.9	12.4	12.6
	5	8.6	13.6	15.6	10.5	11.8	12.8	13.2
	6	7.2	11.8	13.8	9.4	12.2	11.4	12.9
— 平均值 \bar{x}_c ($\mu\text{g/L}$)		7.9	12.5	14.2	10.0	12.4	12.4	12.9
加标回收率 (%)		65.4	104	118	83.1	103	103	107
S_c ($\mu\text{g/L}$)		0.64	0.86	0.96	0.82	0.44	0.58	0.55
RSD (%)		8.2	6.9	6.7	8.2	3.5	4.7	4.3

表 1-58 地表水水加标样品精密度和正确度测试数据表

验证单位：山东省生态环境监测中心

测试日期：2019-05-05

平行样品编号		麦草畏	2,4-D	MCPA	2,4-DP	2,4,5-T	2,4-DB	2,4,5-TP
样品测定值 ($\mu\text{g/L}$)	1	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出
	2	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出
— 平均值 \bar{x}_1 ($\mu\text{g/L}$)		未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出
加标 0.24 $\mu\text{g/L}$	1	0.22	0.25	0.24	0.21	0.23	0.22	0.27
	2	0.20	0.22	0.22	0.25	0.23	0.23	0.23
	3	0.20	0.22	0.23	0.24	0.24	0.22	0.23
	4	0.20	0.24	0.23	0.26	0.25	0.24	0.23
	5	0.20	0.22	0.24	0.24	0.25	0.24	0.25
	6	0.22	0.21	0.24	0.23	0.23	0.24	0.23
— 平均值 \bar{x}_1 ($\mu\text{g/L}$)		0.21	0.23	0.23	0.24	0.24	0.23	0.24
加标回收率 (%)		86.7	94.7	96.7	99.7	99.7	96.4	99.2
S_1 ($\mu\text{g/L}$)		0.011	0.014	0.009	0.016	0.01	0.011	0.017
RSD (%)		5.3	6.0	4.1	6.9	4.2	4.6	7.0

表 1-59 地表水加标样品精密度和正确度测试数据表

验证单位：农业农村部农产品质量安全监督检验测试中心（青岛）

测试日期：2019-04-09

平行样品编号		麦草畏	2,4-D	MCPA	2,4-DP	2,4,5-T	2,4-DB	2,4,5-TP
样品测定值 ($\mu\text{g/L}$)	1	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出
	2	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出
平均值 \bar{x}_2 ($\mu\text{g/L}$)		未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出
加标 0.24 $\mu\text{g/L}$	1	0.15	0.26	0.24	0.23	0.23	0.20	0.23
	2	0.19	0.24	0.24	0.20	0.21	0.25	0.20
	3	0.19	0.25	0.24	0.19	0.26	0.27	0.22
	4	0.13	0.20	0.25	0.17	0.17	0.22	0.18
	5	0.20	0.23	0.27	0.20	0.24	0.26	0.19
	6	0.17	0.22	0.24	0.20	0.27	0.24	0.20
平均值 \bar{x}_2 ($\mu\text{g/L}$)		0.17	0.23	0.25	0.20	0.23	0.24	0.20
加标回收率 (%)		71.3	97.1	102	82.4	94.8	100	85.1
S_2 ($\mu\text{g/L}$)		0.027	0.023	0.013	0.019	0.034	0.027	0.020
RSD (%)		15.8	9.8	5.1	9.6	15	11	9.5

表 1-60 地表水加标样品精密度和正确度测试数据表

验证单位：山东省淄博生态环境监测中心

测试日期：2019-04-18

平行样品编号		麦草畏	2,4-D	MCPA	2,4-DP	2,4,5-T	2,4-DB	2,4,5-TP
样品测定值 ($\mu\text{g/L}$)	1	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出
	2	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出
平均值 \bar{x}_3 ($\mu\text{g/L}$)		未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出
加标 0.24 $\mu\text{g/L}$	1	0.17	0.28	0.25	0.27	0.21	0.28	0.15
	2	0.17	0.27	0.26	0.28	0.23	0.28	0.16
	3	0.17	0.27	0.26	0.26	0.21	0.27	0.16
	4	0.18	0.28	0.27	0.27	0.21	0.26	0.17
	5	0.16	0.27	0.25	0.26	0.23	0.28	0.16
	6	0.18	0.27	0.28	0.27	0.23	0.27	0.17
平均值 \bar{x}_3 ($\mu\text{g/L}$)		0.17	0.27	0.26	0.27	0.22	0.27	0.16
加标回收率 (%)		72	114	108	111	91.3	114	67.5
S_3 ($\mu\text{g/L}$)		0.006	0.006	0.012	0.010	0.011	0.007	0.006
RSD (%)		3.3	2.1	4.6	3.7	4.9	2.6	3.5

表 1-61 地表水加标样品精密度和正确度测试数据表

验证单位：青岛华测检测技术有限公司

测试日期：2019-03~05

平行样品编号		麦草畏	2,4-D	MCPA	2,4-DP	2,4,5-T	2,4-DB	2,4,5-TP
样品测定值 ($\mu\text{g/L}$)	1	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出
	2	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出
平均值 \bar{x}_4 ($\mu\text{g/L}$)		未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出
加标 0.24 $\mu\text{g/L}$	1	0.23	0.21	0.21	0.23	0.24	0.22	0.24
	2	0.19	0.22	0.21	0.22	0.24	0.22	0.24
	3	0.22	0.22	0.19	0.22	0.24	0.20	0.21
	4	0.23	0.21	0.25	0.22	0.23	0.23	0.26
	5	0.21	0.20	0.21	0.23	0.21	0.22	0.22
	6	0.22	0.21	0.21	0.18	0.23	0.23	0.24
平均值 \bar{x}_4 ($\mu\text{g/L}$)		0.22	0.21	0.21	0.22	0.23	0.22	0.24
加标回收率 (%)		90.2	88.1	88.9	90.5	96.9	91.4	97.9
S_4 ($\mu\text{g/L}$)		0.016	0.007	0.018	0.017	0.011	0.010	0.017
RSD (%)		7.5	3.1	8.5	7.9	4.9	4.4	7.0

表 1-62 地表水加标样品精密度和正确度测试数据表

验证单位：青岛谱尼测试有限公司

测试日期：2019-03

平行样品编号		麦草畏	2,4-D	MCPA	2,4-DP	2,4,5-T	2,4-DB	2,4,5-TP
样品测定值 ($\mu\text{g/L}$)	1	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出
	2	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出
平均值 \bar{x}_5 ($\mu\text{g/L}$)		未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出
加标 0.24 $\mu\text{g/L}$	1	0.19	0.22	0.20	0.22	0.23	0.24	0.23
	2	0.20	0.23	0.22	0.23	0.22	0.24	0.23
	3	0.21	0.26	0.23	0.23	0.22	0.25	0.23
	4	0.21	0.25	0.22	0.24	0.20	0.24	0.24
	5	0.21	0.25	0.21	0.23	0.20	0.21	0.22
	6	0.21	0.23	0.23	0.24	0.22	0.24	0.23
平均值 \bar{x}_5 ($\mu\text{g/L}$)		0.20	0.24	0.22	0.23	0.21	0.23	0.23
加标回收率 (%)		84.9	100.3	91.1	96.5	88.8	97.5	95.7
S_5 ($\mu\text{g/L}$)		0.007	0.013	0.010	0.008	0.011	0.011	0.008
RSD (%)		3.5	5.4	4.5	3.4	5.1	4.8	3.4

表 1-63 地表水加标样品精密度和正确度测试数据表

验证单位：国家城市供水水质检测网青岛监测站

测试日期：2019-05

平行样品编号		麦草畏	2,4-D	MCPA	2,4-DP	2,4,5-T	2,4-DB	2,4,5-TP
样品测定值 ($\mu\text{g/L}$)	1	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出
	2	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出
平均值 \bar{x}_6 ($\mu\text{g/L}$)		未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出
加标 0.24 $\mu\text{g/L}$	1	0.19	0.21	0.25	0.31	0.22	0.24	0.23
	2	0.19	0.26	0.26	0.30	0.22	0.23	0.21
	3	0.16	0.21	0.26	0.26	0.26	0.26	0.24
	4	0.20	0.22	0.19	0.25	0.23	0.21	0.22
	5	0.18	0.21	0.30	0.31	0.23	0.21	0.21
	6	0.18	0.21	0.27	0.25	0.24	0.23	0.22
平均值 \bar{x}_6 ($\mu\text{g/L}$)		0.18	0.22	0.25	0.28	0.23	0.23	0.22
加标回收率 (%)		76.6	91.1	105	116	96.9	96.7	92.9
S_6 ($\mu\text{g/L}$)		0.013	0.02	0.037	0.029	0.015	0.019	0.013
RSD (%)		6.9	9.0	14.8	10.4	6.5	8.1	5.8

表 1-64 生活污水加标样品精密度和正确度测试数据表

验证单位：山东省生态环境监测中心

测试日期：2019-05-05

平行样品编号		麦草畏	2,4-D	MCPA	2,4-DP	2,4,5-T	2,4-DB	2,4,5-TP
样品测定值 ($\mu\text{g/L}$)	1	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出
	2	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出
平均值 \bar{x}_1 ($\mu\text{g/L}$)		未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出
加标 1.60 $\mu\text{g/L}$	1	1.26	1.41	1.63	1.4	1.55	1.62	1.61
	2	1.25	1.4	1.6	1.4	1.58	1.66	1.55
	3	1.22	1.55	1.69	1.58	1.58	1.61	1.6
	4	1.21	1.41	1.52	1.58	1.44	1.7	1.52
	5	1.19	1.44	1.52	1.61	1.63	1.6	1.63
	6	1.25	1.5	1.42	1.58	1.44	1.63	1.56
平均值 \bar{x}_1 ($\mu\text{g/L}$)		1.23	1.45	1.56	1.52	1.54	1.64	1.58
加标回收率 (%)		76.8	90.7	97.7	95.3	96	102	98.8
S_1 ($\mu\text{g/L}$)		0.030	0.061	0.095	0.097	0.080	0.036	0.040
RSD (%)		2.4	4.2	6.1	6.4	5.2	2.2	2.5

表 1-65 生活污水加标样品精密度和正确度测试数据表

验证单位：农业农村部农产品质量安全监督检验测试中心（青岛）

测试日期：2019-04-09

平行样品编号		麦草畏	2,4-D	MCPA	2,4-DP	2,4,5-T	2,4-DB	2,4,5-TP
样品测定值 ($\mu\text{g/L}$)	1	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出
	2	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出
平均值 \bar{x}_2 ($\mu\text{g/L}$)		未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出
加标 1.60 $\mu\text{g/L}$	1	0.96	1.25	1.24	1.37	1.54	1.36	1.72
	2	1.07	1.11	1.18	1.06	1.18	1.02	1.42
	3	0.99	1.15	1.25	1.03	1.13	0.98	1.35
	4	0.99	1.15	1.35	1.02	1.03	0.99	1.38
	5	1.22	1.28	1.31	1.17	1.17	1.12	1.44
	6	1.11	1.21	1.34	1.24	1.28	1.19	1.47
平均值 \bar{x}_2 ($\mu\text{g/L}$)		1.06	1.19	1.28	1.15	1.22	1.11	1.46
加标回收率 (%)		66.0	74.5	79.9	71.7	76.4	69.4	91.4
S_2 ($\mu\text{g/L}$)		0.098	0.067	0.068	0.138	0.174	0.15	0.131
RSD (%)		9.3	5.6	5.3	12	14	14	9

表 1-66 生活污水加标样品精密度和正确度测试数据表

验证单位：山东省淄博生态环境监测中心

测试日期：2019-04-18

平行样品编号		麦草畏	2,4-D	MCPA	2,4-DP	2,4,5-T	2,4-DB	2,4,5-TP
样品测定值 ($\mu\text{g/L}$)	1	未检出	4.16	未检出	未检出	未检出	1.91	未检出
	2	未检出	4.23	未检出	未检出	未检出	1.77	未检出
平均值 \bar{x}_3 ($\mu\text{g/L}$)		未检出	4.19	未检出	未检出	未检出	1.84	未检出
加标 1.60 $\mu\text{g/L}$	1	1.09	1.88	1.35	1.16	1.49	1.89	1.15
	2	0.97	1.81	1.39	1.26	1.55	1.74	1.09
	3	0.98	1.61	1.37	1.14	1.34	1.76	0.96
	4	1.05	1.66	1.35	1.06	1.39	1.82	1.14
	5	1.07	1.82	1.39	1.24	1.50	1.81	1.25
	6	1.00	1.72	1.33	1.15	1.29	1.86	1.01
平均值 \bar{x}_3 ($\mu\text{g/L}$)		1.03	1.75	1.36	1.17	1.43	1.81	1.10
加标回收率 (%)		64.2	109	85.2	73.0	89.3	113	68.7
S_3 ($\mu\text{g/L}$)		0.050	0.104	0.023	0.070	0.102	0.058	0.105
RSD (%)		4.9	6.0	1.7	6.0	7.1	3.2	9.6

表 1-67 生活污水加标样品精密度和正确度测试数据表

验证单位：青岛华测检测技术有限公司

测试日期：2019-03~05

平行样品编号		麦草畏	2,4-D	MCPA	2,4-DP	2,4,5-T	2,4-DB	2,4,5-TP
样品测定值 ($\mu\text{g/L}$)	1	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出
	2	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出
平均值 \bar{x}_4 ($\mu\text{g/L}$)		未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出
加标 1.60 $\mu\text{g/L}$	1	1.41	1.48	1.55	1.34	1.43	1.51	1.44
	2	1.53	1.36	1.59	1.44	1.55	1.57	1.6
	3	1.56	1.48	1.63	1.56	1.41	1.46	1.46
	4	1.54	1.42	1.63	1.49	1.38	1.53	1.33
	5	1.43	1.54	1.57	1.63	1.43	1.34	1.52
	6	1.34	1.33	1.38	1.36	1.4	1.64	1.32
平均值 \bar{x}_4 ($\mu\text{g/L}$)		1.47	1.44	1.56	1.47	1.43	1.51	1.44
加标回收率 (%)		91.9	89.7	97.4	91.9	89.6	94.3	90.2
S_4 ($\mu\text{g/L}$)		0.089	0.079	0.095	0.112	0.06	0.102	0.108
RSD (%)		6.0	5.5	6.1	7.6	4.2	6.7	7.5

表 1-68 生活污水加标样品精密度和正确度测试数据表

验证单位：青岛谱尼测试有限公司

测试日期：2019-03

平行样品编号		麦草畏	2,4-D	MCPA	2,4-DP	2,4,5-T	2,4-DB	2,4,5-TP
样品测定值 ($\mu\text{g/L}$)	1	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出
	2	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出
平均值 \bar{x}_5 ($\mu\text{g/L}$)		未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出
加标 1.60 $\mu\text{g/L}$	1	1.31	1.48	1.53	1.54	1.49	1.53	1.44
	2	1.39	1.34	1.49	1.41	1.38	1.44	1.45
	3	1.47	1.37	1.34	1.54	1.37	1.54	1.46
	4	1.46	1.41	1.51	1.42	1.49	1.43	1.54
	5	1.45	1.33	1.5	1.55	1.52	1.49	1.35
	6	1.43	1.41	1.49	1.56	1.51	1.38	1.49
平均值 \bar{x}_5 ($\mu\text{g/L}$)		1.42	1.39	1.48	1.5	1.46	1.47	1.46
加标回收率 (%)		88.6	86.8	92.2	94.0	91.2	91.7	90.9
S_5 ($\mu\text{g/L}$)		0.062	0.056	0.068	0.070	0.065	0.061	0.061
RSD (%)		4.4	4.1	4.6	4.6	4.4	4.2	4.2

表 1-69 生活污水加标样品精密度和正确度测试数据表

验证单位：国家城市供水水质检测网青岛监测站

测试日期：2019-05

平行样品编号		麦草畏	2,4-D	MCPA	2,4-DP	2,4,5-T	2,4-DB	2,4,5-TP
样品测定值 ($\mu\text{g/L}$)	1	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出
	2	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出
平均值 \bar{x}_6 ($\mu\text{g/L}$)		未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出
加标 1.60 $\mu\text{g/L}$	1	1.28	1.45	1.48	1.37	1.51	1.70	1.19
	2	1.06	1.58	1.40	1.29	1.65	1.98	1.13
	3	1.10	1.38	1.09	1.30	1.98	1.77	1.29
	4	0.99	1.48	1.38	1.38	1.93	1.68	1.34
	5	1.21	1.64	1.42	1.36	1.52	1.85	1.39
	6	1.09	1.31	1.43	1.30	1.79	1.56	1.41
平均值 \bar{x}_6 ($\mu\text{g/L}$)		1.12	1.47	1.37	1.33	1.73	1.76	1.29
加标回收率 (%)		70.1	92.1	85.4	83.3	108	110	80.7
S_6 ($\mu\text{g/L}$)		0.104	0.123	0.140	0.042	0.202	0.146	0.112
RSD (%)		9.2	8.3	10	3.1	12	8.3	8.7

2 方法验证数据汇总

2.1 方法检出限和测定下限数据汇总

表 2-1 和表 2-2 为 6 家实验室对《水质 苯氧羧酸类除草剂的测定 高效液相色谱法》中水样直接固相萃取净化法和液液萃取固相萃取净化法方法验证结果中方法检出限和测定下限的统计分析，其结果如下：

表 2-1 水样直接固相萃取净化方法检出限和测定下限汇总表

实验室编号	麦草畏	2,4-D	MCPA	2,4-DP	2,4,5-T	2,4-DB	2,4,5-TP
1	0.2	0.5	0.4	0.4	0.4	0.5	0.3
2	0.4	0.2	0.3	0.6	0.5	0.4	0.4
3	0.3	0.4	0.7	0.2	0.3	0.3	0.2
4	0.4	0.5	0.6	0.4	0.4	0.4	0.5
5	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
6	0.1	0.1	0.1	0.3	0.2	0.1	0.3
编制组	0.7	0.4	0.5	0.8	0.6	0.3	0.7
方法检出限 ($\mu\text{g/L}$)	0.7	0.5	0.7	0.8	0.6	0.5	0.7
测定下限 ($\mu\text{g/L}$)	2.8	2.0	2.8	3.2	2.4	2.0	2.8

表 2-2 液液萃取固相萃取净化方法检出限和测定下限汇总表

实验室编号	麦草畏	2,4-D	MCPA	2,4-DP	2,4,5-T	2,4-DB	2,4,5-TP
1	0.03	0.04	0.04	0.05	0.04	0.05	0.04
2	0.04	0.04	0.03	0.02	0.06	0.04	0.05
3	0.04	0.03	0.04	0.03	0.02	0.03	0.03
4	0.03	0.02	0.02	0.02	0.02	0.03	0.02
5	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02
6	0.03	0.03	0.03	0.03	0.02	0.02	0.03
编制组	0.04	0.04	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03
方法检出限 (μg/L)	0.04	0.04	0.04	0.05	0.06	0.05	0.05
测定下限 (μg/L)	0.16	0.16	0.16	0.20	0.24	0.20	0.20

结论：水样直接固相萃取净化法测定目标化合物的方法检出限为 0.5 μg/L~0.8 μg/L，测定下限为 2.0 μg/L~3.2 μg/L；液液萃取目标化合物的方法检出限为 0.04 μg/L~0.06 μg/L，测定下限为 0.16 μg/L~0.24 μg/L。

2.2 方法精密度数据汇总

6 家实验室使用水样直接固相萃取净化法对苯氧羧酸类除草剂化合物加标浓度为 12.0 μg/L、80.0 μg/L 和 600 μg/L 的空白水样品和加标浓度为 200 μg/L 的工业废水水样进行了 6 次平行测定；使用液液萃取固相萃取净化方法对对苯氧羧酸类除草剂化合物加标浓度为 0.24 μg/L、1.60 μg/L 和 12.0 μg/L 的空白水样品和加标浓度为 0.24 μg/L 的地表水样品、1.60 μg/L 的生活污水水样进行了 6 次平行测定。方法验证中精密度的统计分析结果见表 2-3 和表 2-4。

表 2-3 精密度测试数据汇总表（水样直接固相萃取净化法）

序号	试样名称	水样类型	加标浓度 (μg/L)	实测平均浓度 (μg/L)	实验室内相对标准偏差 RSD_i (%)	实验室间相对标准偏差 RSD' (%)	重复性限 r (μg/L)	再现性限 R (μg/L)
1	麦草畏	空白水样	12.0	11.6	1.5~7.2	8.3	1.7	3.1
			80.0	63.8	1.8~7.9	14	9.6	26.5
			600	508	3.0~7.0	25	58	357
		工业废水	200	150	3.2~8.8	22	24	95
2	2,4-D	空白水样	12.0	11.6	1.8~5.1	8.4	1.5	3.0
			80.0	79.3	3.6~7.0	3.3	12.0	12.9
			600	573	1.3~7.0	5.6	71	111
		工业废水	200	198	4.1~6.9	7.2	28	48
3	MCPA	空白水样	12.0	11.8	1.8~4.5	8.0	1.4	2.9
			80.0	81.0	2.3~4.5	9.3	8.2	22.4
			600	588	1.9~8.1	7.0	91	141

序号	试样名称	水样类型	加标浓度 ($\mu\text{g/L}$)	实测平均浓度 ($\mu\text{g/L}$)	实验室内相对标准偏差 RSD_i (%)	实验室间相对标准偏差 RSD' (%)	重复性限 r ($\mu\text{g/L}$)	再现性限 R ($\mu\text{g/L}$)
		工业废水	200	208	4.1~8.0	10	40	72
4	2,4-DP	空白水样	12.0	11.2	2.3~6.8	3.7	1.7	1.9
			80.0	74.1	2.9~6.6	5.2	9.4	14
			600	569	1.4~6.8	7.1	78	133
		工业废水	200	200	1.6~6.6	11	24	68
5	2,4,5-T	空白水样	12.0	11.5	2.3~8.7	2.8	1.5	1.7
			80.0	76.5	3.2~7.9	12	12.0	28.3
			600	595	2.2~7.8	7.0	92	144
		工业废水	200	208	3.1~7.9	11	37	70
6	2,4-DB	空白水样	12.0	11.6	2.2~7.8	7.1	1.9	2.9
			80.0	76.7	1.7~6.6	7.8	9.6	19.0
			600	561	2.4~6.0	8.2	61	140
		工业废水	200	202	2.4~5.7	3.8	24	31
7	2,4,5-TP	空白水样	12.0	11.4	1.6~6.9	5.4	1.8	2.4
			80.0	76.2	2.2~7.6	6.5	10.0	16.7
			600	552	1.1~6.5	8.4	63	143
		工业废水	200	193	2.6~6.4	11	23	62

结论：6家实验室对苯氧羧酸类除草剂浓度为12.0 $\mu\text{g/L}$ 、80.0 $\mu\text{g/L}$ 和 600 $\mu\text{g/L}$ 的统一空白加标样品进行了6次重复测定；实验室内相对标准偏差分别为1.5%~8.7%、1.7%~7.9%和1.1%~8.1%；实验室间相对标准偏差分别为3.7%~7.8%、3.2%~14.3%和3.3%~25%；重复性限为1.4 $\mu\text{g/L}$ ~1.9 $\mu\text{g/L}$ 、5.2 $\mu\text{g/L}$ ~12.0 $\mu\text{g/L}$ 和 59 $\mu\text{g/L}$ ~92 $\mu\text{g/L}$ ；再现性限为1.7 $\mu\text{g/L}$ ~3.1 $\mu\text{g/L}$ 、12.9 $\mu\text{g/L}$ ~26.5 $\mu\text{g/L}$ 和 111 $\mu\text{g/L}$ ~357 $\mu\text{g/L}$ 。

6家实验室对苯氧羧酸类除草剂浓度为200 $\mu\text{g/L}$ 的统一工业废水加标样品进行了6次重复测定；实验室内相对标准偏差为1.6%~8.8%；实验室间相对标准偏差为3.8%~22%；重复性限为24 $\mu\text{g/L}$ ~40 $\mu\text{g/L}$ ；再现性限为31 $\mu\text{g/L}$ ~95 $\mu\text{g/L}$ 。

表 2-4 精密度测试数据汇总表（液液萃取）

序号	试样名称	水样类型	加标浓度 ($\mu\text{g/L}$)	实测平均浓度 ($\mu\text{g/L}$)	实验室内相对标准偏差 RSD_i (%)	实验室间相对标准偏差 RSD' (%)	重复性限 r ($\mu\text{g/L}$)	再现性限 R ($\mu\text{g/L}$)
1	麦草畏	空白水样	0.24	0.20	4.6~17	10	0.04	0.07
			1.60	1.21	3.2~9.9	24	0.21	0.83
			12.0	8.3	3.3~8.2	19	1.5	4.6
		地表水	0.24	0.19	3.5~16	10	0.04	0.07
		生活污水	1.60	1.22	2.2~9.3	15	0.21	0.56
2	2,4-D	空白水样	0.24	0.23	2.1~6.1	6.4	0.02	0.05
			1.60	1.64	2.3~5.4	9.4	0.16	0.46

序号	试样名称	水样类型	加标浓度 ($\mu\text{g/L}$)	实测平均浓度 ($\mu\text{g/L}$)	实验室内相对标准偏差 RSD_i (%)	实验室间相对标准偏差 RSD' (%)	重复性限 r ($\mu\text{g/L}$)	再现性限 R ($\mu\text{g/L}$)
			12.0	11.7	4.2~7.7	6.0	2.1	2.7
		地表水	0.24	0.23	2.1~9.8	9.5	0.04	0.07
		生活污水	1.60	1.45	4.0~8.3	13	0.24	0.55
3	MCPA	空白水样	0.24	0.24	2.2~9.3	6.6	0.04	0.06
			1.60	1.69	1.8~4.6	7.5	0.17	0.39
			12.0	12.1	4.8~9.7	13	2.5	4.8
		地表水	0.24	0.24	4.1~15	8.0	0.05	0.07
		生活污水	1.60	1.43	1.8~10	8.1	0.25	0.40
4	2,4-DP	空白水样	0.24	0.21	2.4~9.3	6.3	0.04	0.05
			1.60	1.53	1.8~8.0	6.5	0.19	0.33
			12.0	11.0	3.9~8.2	4.8	1.7	2.2
		地表水	0.24	0.24	3.4~10	13	0.05	0.10
		生活污水	1.60	1.36	3.1~12	13	0.26	0.53
5	2,4,5-T	空白水样	0.24	0.22	2.7~7.0	3.4	0.03	0.04
			1.60	1.64	1.4~5.8	9.6	0.19	0.47
			12.0	11.7	2.8~6.9	18	1.6	5.9
		地表水	0.24	0.23	4.2~15	4.3	0.05	0.05
		生活污水	1.60	1.47	4.2~15	11	0.36	0.57
6	2,4-DB	空白水样	0.24	0.23	2.8~8.7	2.8	0.04	0.04
			1.60	1.63	2.6~9.2	10	0.26	0.52
			12.0	11.2	2.0~8.2	8.7	1.7	3.1
		地表水	0.24	0.24	2.6~11	7.6	0.04	0.06
		生活污水	1.60	1.55	2.3~13	17	0.28	0.76
7	2,4,5-TP	空白水样	0.24	0.22	3.2~7.8	4.2	0.04	0.04
			1.60	1.56	2.0~11	6.3	0.26	0.37
			12.0	10.9	3.8~7.0	13	1.6	4.1
		地表水	0.24	0.22	3.4~9.6	14	0.04	0.09
		生活污水	1.60	1.39	2.6~9.5	12	0.28	0.53

结论：6家实验室对苯氧羧酸类除草剂浓度为0.24 $\mu\text{g/L}$ 、1.60 $\mu\text{g/L}$ 和 12.0 $\mu\text{g/L}$ 的统一空白加标样品进行了6次重复测定：实验室内相对标准偏差分别为2.1%~17%、1.4%~11%和2.0%~9.7%；实验室间相对标准偏差分别为2.8%~10%、6.3%~24%和4.8%~19%；重复性限为0.02 $\mu\text{g/L}$ ~0.04 $\mu\text{g/L}$ 、0.16 $\mu\text{g/L}$ ~0.26 $\mu\text{g/L}$ 和 1.5 $\mu\text{g/L}$ ~2.5 $\mu\text{g/L}$ ；再现性限为0.04 $\mu\text{g/L}$ ~0.07 $\mu\text{g/L}$ 、0.33 $\mu\text{g/L}$ ~0.83 $\mu\text{g/L}$ 和 2.2 $\mu\text{g/L}$ ~5.9 $\mu\text{g/L}$ 。

6家实验室对苯氧羧酸类除草剂浓度为0.24 $\mu\text{g/L}$ 的统一地表水加标样品进行了6次重复测定：实验室内相对标准偏差分别为2.1%~16%；实验室间相对标准偏差分别为4.3%~14%；重复性限为0.04 $\mu\text{g/L}$ ~0.05 $\mu\text{g/L}$ ；再现性限为0.05 $\mu\text{g/L}$ ~0.10 $\mu\text{g/L}$ 。

6家实验室对苯氧羧酸类除草剂浓度为1.60 $\mu\text{g/L}$ 的统一生活污水加标样品进行了6次重复测

定：实验室内相对标准偏差分别为 1.8%~15%；实验室间相对标准偏差分别为 8.1%~16%；重复性限为 0.2 μg/L~0.4 μg/L；再现性限为 0.4 μg/L~0.8 μg/L。

2.3 方法准确度数据汇总

2.3.1 水样直接固相萃取净化法的准确度汇总

6 家实验室使用水样直接固相萃取净化法对苯氧羧酸类除草剂化合物加标浓度为 12.0 μg/L、80.0 μg/L 和 600 μg/L 的空白水样品和加标浓度为 200 μg/L 的工业废水水样进行了 6 次平行测定，方法准确度的统计分析结果见表 2-5。

表 2-5 准确度测试数据汇总表（水样直接固相萃取净化法）

试样名称	水样类型	加标浓度 (μg/L)	6 个验证实验室所测加标回收率 P_i (%)						\bar{P} (%)	$S_{\bar{P}}$ (%)	$\bar{P} \pm 2S_{\bar{P}}$
麦草畏	空白水样	12.0	100	91.7	100	89.2	85.8	105	95.2	7.4	95.2±14.4
		80.0	77.5	65.0	68.8	87.8	84.4	94.5	79.6	11.4	95.2±14.4
		600	100	57.6	106	85.5	98.0	60.3	84.7	21.0	95.2±14.4
	工业废水	200	62.0	76.8	51.0	96.0	75.5	75.8	72.8	15.2	95.2±14.4
2,4-D	空白水样	12.0	91.7	100	108	89.2	95.0	90.0	95.7	7.3	95.2±14.4
		80.0	103	96.3	95.0	100	98.0	102	99.1	3.1	99.1±6.2
		600	99.5	86.3	96.5	92.3	97.0	101	95.4	5.4	95.4±10.8
	工业废水	200	102	85.9	106	92.0	88.9	106	96.9	9.0	96.9±18.0
MCPA	空白水样	12.0	100	100	108	89.2	94.2	95.3	97.8	6.6	97.8±13.2
		80.0	109	112	102	85.5	97.4	101	101	9.5	101±19.0
		600	100	99.6	109	89.2	97.2	92.8	98.0	6.8	98.0±13.6
	工业废水	200	111	101	113	92.0	90.3	103	102	9.4	102±18.8
2,4-DP	空白水样	12.0	91.7	91.7	100	90.8	93.3	95.4	93.8	3.4	93.8±6.8
		80.0	86.3	91.3	90.0	91.0	97.1	99.6	92.5	4.9	92.5±9.8
		600	95.2	86.9	105	87.7	96.5	97.5	94.8	6.7	94.8±13.4
	工业废水	200	90.8	83.3	111	98.0	88.0	117	98.1	13.5	98.1±27.0
2,4,5-T	空白水样	12.0	91.7	100	91.7	96.7	96.7	91.9	94.8	3.5	94.8±7.0
		80.0	109	110	81.3	87.3	95.3	90.3	95.5	11.7	95.5±23.4
		600	105	103	97.0	86.8	97.8	105	99.1	6.9	99.1±13.8
	工业废水	200	116	103	91.0	98.0	99.9	99.8	101	8.3	101±16.6
2,4-DB	空白水样	12.0	100	100	108	91.7	100	87.4	97.9	7.4	97.9±14.8
		80.0	105	96.3	91.3	84.1	95.6	102	95.7	7.5	95.7±15.0
		600	94.8	85.8	103	84.3	91.7	101	93.4	7.7	93.4±15.4
	工业废水	200	101	88.2	107	100	94.9	103	98.9	6.6	98.9±13.2
2,4,5-T P	空白水样	12.0	100	100	100	96.7	92.5	85.7	95.8	5.8	95.8±11.6
		80.0	101	98.8	83.8	92.5	98.8	97.1	95.4	6.4	95.4±12.8
		600	101	90.1	94.7	78.0	92.7	96.3	92.1	7.8	92.1±15.6
	工业废水	200	86.0	84.3	89.1	94.0	98.2	115	94.5	11.4	94.5±22.8

结论：6家实验室对苯氧羧酸类除草剂浓度为12.0 μg/L、80.0 μg/L和600 μg/L的空白水样加标样品进行了加标回收率测定。麦草畏的加标回收率为85.8%~105%、65.0%~94.5%和57.6%~100%，其余农药的加标回收率分别为85.7%~108%、81.3%~103%和78.0%~105%。加标回收率最终值为93.8%±6.8%~97.9%±14.8%、79.6%±22.8%~101%±19.0%和84.7%±42.0%~99.1%±13.8%。

6家实验室对含苯氧羧酸类除草剂的工业废水进行了加标回收率测定，加标浓度为200 μg/L，麦草畏的加标回收率分别为51.0%~96.0%，其余6种农药加标回收率分别为83.3%~115%，加标回收率最终值为72.8%±15.2%~102%±9.4%。

2.3.2 液液萃取固相萃取净化方法的准确度汇总

使用液液萃取固相萃取净化方法对对苯氧羧酸类除草剂化合物加标浓度为0.24 μg/L、1.60 μg/L和12.0 μg/L的空白水样品和加标浓度为0.24 μg/L的地表水样品、1.60 μg/L的生活污水水样进行了6次平行测定。方法的准确度统计分析结果见表2-6。

表2-6 准确度测试数据汇总表（液液萃取）

试样名称	水样类型	加标浓度 (μg/L)	6个验证实验室所测加标回收率 P_i (%)						\bar{P} (%)	$S_{\bar{P}}$ (%)	$\bar{P} \pm 2S_{\bar{P}}$
麦草畏	空白水样	0.24	89.2	70.8	90.8	87.1	76.7	76.3	81.8	8.3	81.8±16.6
		1.60	79.2	52.1	93.8	86.3	87.5	54.2	75.5	17.9	75.5±35.8
		12.0	59.6	51.5	76.4	87.5	76.6	65.4	69.5	13.1	69.5±26.2
	地表水	0.24	86.7	58.6	72.0	90.2	84.9	76.6	78.2	11.7	78.2±23.4
	生活污水	1.60	76.8	66.0	64.2	91.9	88.6	70.1	76.3	11.7	76.3±23.4
2,4-D	空白水样	0.24	90.8	95.8	104	87.5	93.8	100	95.3	6.1	95.3±12.2
		1.60	105	100	107	89.4	96.9	118	103	9.6	103±19.2
		12.0	104	91.7	98.1	90.8	95.8	104	97.5	5.9	97.5±11.8
	地表水	0.24	94.7	97.1	114	88.1	100	91.1	97.6	9.1	97.6±18.2
	生活污水	1.60	90.7	74.5	109	89.7	86.8	92.1	90.5	11.1	90.5±22.2
MCPA	空白水样	0.24	103	95.8	103	88.3	95.4	105	98.6	6.5	98.6±13.0
		1.60	110	109	107	96.3	95.6	115	105	7.9	105±15.8
		12.0	110	103	92.5	83.3	95.8	118	101	12.7	101±25.4
	地表水	0.24	96.7	102	108	88.9	91.1	105	98.7	7.8	98.7±15.6
	生活污水	1.60	97.7	79.9	85.2	97.4	92.2	85.4	89.6	7.3	89.6±14.6
2,4-DP	空白水样	0.24	89.6	83.3	85.0	82.1	93.8	95.4	88.2	5.6	88.2±11.2
		1.60	102	95.6	102	93.8	93.8	85.6	95.6	6.3	95.6±12.6
		12.0	93.5	95.8	93.3	92.5	91.7	83.1	91.6	4.4	91.6±8.8
	地表水	0.24	99.7	82.4	111	90.5	96.5	116	99.4	12.6	99.4±25.2
	生活污水	1.60	95.3	71.7	73.0	91.9	94.0	83.3	84.9	10.6	84.9±21.2
2,4,5-T	空白水样	0.24	91.3	91.7	90.0	98.8	95.0	92.9	93.3	3.2	93.3±6.4
		1.60	110	110	103	86.9	93.8	109	102	9.8	102±19.6

试样名称	水样类型	加标浓度 ($\mu\text{g/L}$)	6个验证实验室所测加标回收率 P_i (%)						\bar{P} (%)	$S_{\bar{P}}$ (%)	$\bar{P} \pm 2S_{\bar{P}}$
		12.0	114	115	70.3	88.3	93.3	103	97.5	17.1	103 \pm 28.2
	地表水	0.24	99.7	94.8	91.3	96.9	88.8	96.9	94.7	4.0	94.7 \pm 8.0
	生活污水	1.60	96.0	76.4	89.3	89.6	91.2	108	91.8	10.3	91.8 \pm 20.6
2,4-DB	空白水样	0.24	97.9	100	93.3	92.9	95.0	96.3	95.9	2.7	95.9 \pm 5.4
		1.60	106	104	103	86.9	95.6	117	102	10.2	102 \pm 20.4
		12.0	103	92.5	81.3	90.8	91.7	103	93.6	8.1	93.6 \pm 16.2
	地表水	0.24	96.4	100	114	91.4	97.5	96.7	99.3	7.7	99.3 \pm 15.4
	生活污水	1.60	102	69.4	113	94.3	91.7	109	96.8	15.8	96.8 \pm 31.6
2,4,5-T P	空白水样	0.24	91.7	95.8	93.3	87.5	94.2	99.2	93.6	3.9	93.6 \pm 7.8
		1.60	95.8	103	96.3	90.6	93.8	107	97.8	6.1	97.8 \pm 12.2
		12.0	92.1	95.8	72.7	85.8	89.2	107	90.4	11.4	90.4 \pm 22.8
	地表水	0.24	99.2	85.1	67.5	97.9	95.7	92.9	89.7	12.0	89.7 \pm 24.0
	生活污水	1.60	98.8	91.4	68.7	90.2	90.9	80.7	86.8	10.6	86.8 \pm 21.2

结论: 6家实验室对苯氧羧酸类除草剂浓度为 0.24 $\mu\text{g/L}$ 、1.60 $\mu\text{g/L}$ 和 12.0 $\mu\text{g/L}$ 的空白水样加标样品进行了加标回收率测定。麦草畏的加标回收率分别为 70.8%~90.8%、52.1%~93.8%和 51.5%~87.8%。其余 6 种农药的加标回收率分别为 82.1%~105%、85.6%~118%和 70.3%~118%。加标回收率最终值为 81.8% \pm 16.6%~98.6% \pm 13.0%、75.5% \pm 22.8%~105% \pm 15.8%和 69.5% \pm 26.2% ~100% \pm 25.4%。

6家实验室对含苯氧羧酸类除草剂的地表水和生活污水进行了加标回收率测定, 加标浓度分别为 0.24 $\mu\text{g/L}$ 和 1.60 $\mu\text{g/L}$ 。麦草畏的加标回收率分别为 58.6%~90.2%和 64.2%~91.9%; 其余 6 种农药的加标回收率分别为 67.5%~116%和 68.7%~113%, 加标回收率最终值为 78.2% \pm 11.7%~99.4% \pm 12.6%和 76.0% \pm 11.7%~96.8% \pm 15%。

3 方法验证结论

3.1 异常值情况

验证过程中 6 个验证实验室未报告异常值的情况。

3.2 方法检出限

水样直接固相萃取净化法目标化合物的方法检出限为 0.5 $\mu\text{g/L}$ ~0.8 $\mu\text{g/L}$, 测定下限为 2.0 $\mu\text{g/L}$ ~3.2 $\mu\text{g/L}$; 液液萃取目标化合物的方法检出限为 0.04 $\mu\text{g/L}$ ~0.06 $\mu\text{g/L}$, 测定下限为 0.16 $\mu\text{g/L}$ ~0.24 $\mu\text{g/L}$ 。

3.3 方法精密度和正确度

(1) 水样直接固相萃取净化法的精密度

6家实验室对苯氧羧酸类除草剂浓度为 12.0 $\mu\text{g/L}$ 、80.0 $\mu\text{g/L}$ 和 600 $\mu\text{g/L}$ 的统一空白加标样品

进行了6次重复测定：实验室内相对标准偏差分别为1.5%~8.7%、1.7%~7.9%和1.1%~8.1%；实验室间相对标准偏差分别为3.7%~7.8%、3.2%~14.3%和3.3%~25%；重复性限分别为1.4 μg/L~1.9 μg/L、5.2 μg/L~12.0 μg/L和59 μg/L~92 μg/L；再现性限分别为1.7 μg/L~3.1 μg/L、12.9 μg/L~26.5 μg/L和111 μg/L~357 μg/L。

6家实验室对苯氧羧酸类除草剂浓度为200 μg/L的统一工业废水加标样品进行了6次重复测定：实验室内相对标准偏差为1.6%~8.8%；实验室间相对标准偏差为3.8%~22%；重复性限为24 μg/L~40 μg/L；再现性限为31 μg/L~95 μg/L。

(2) 液液萃取固相萃取净化法的精密度

6家实验室对苯氧羧酸类除草剂浓度为0.240 μg/L、1.60 μg/L和12.0 μg/L的统一空白加标样品进行了6次重复测定：实验室内相对标准偏差分别为2.1%~17%、1.4%~11%和2.0%~9.7%；实验室间相对标准偏差分别为2.8%~10%、6.3%~24%和4.8%~19%；重复性限分别为0.02 μg/L~0.04 μg/L、0.16 μg/L~0.26 μg/L和1.5 μg/L~2.5 μg/L；再现性限分别为0.04 μg/L~0.07 μg/L、0.33 μg/L~0.83 μg/L和2.2 μg/L~5.9 μg/L。

6家实验室对苯氧羧酸类除草剂浓度为0.240 μg/L的统一地表水加标样品进行了6次重复测定：实验室内相对标准偏差为2.1%~16%；实验室间相对标准偏差为4.3%~14%；重复性限为0.04 μg/L~0.05 μg/L；再现性限为0.05 μg/L~0.10 μg/L。

6家实验室对苯氧羧酸类除草剂浓度为1.60 μg/L的统一生活污水加标样品进行了6次重复测定：实验室内相对标准偏差为1.8%~15%；实验室间相对标准偏差为8.1%~16%；重复性限为0.2 μg/L~0.4 μg/L；再现性限为0.4 μg/L~0.8 μg/L。

(3) 水样直接固相萃取净化法的正确度

6家实验室对苯氧羧酸类除草剂浓度为12.0 μg/L、80.0 μg/L和600 μg/L的空白水样加标样品进行了加标回收率测定。麦草畏的加标回收率分别为85.8%~105%、65.0%~94.5%和57.6%~100%，其余农药的加标回收率分别为85.7%~108%、81.3%~103%和78.0%~105%。加标回收率最终值分别为93.8%±6.8%~97.9%±14.8%、79.6%±22.8%~101%±19.0%和84.7%±42.0%~99.1%±13.8%。

6家实验室对含苯氧羧酸类除草剂的工业废水进行了加标回收率测定，加标浓度为200 μg/L，麦草畏的加标回收率为51.0%~96.0%，其余6种农药加标回收率为83.3%~115%，加标回收率最终值为72.8%±15.2%~102%±9.4%。

(4) 液液萃取固相萃取净化法的正确度

6家实验室对苯氧羧酸类除草剂浓度为0.240 μg/L、1.60 μg/L和12.0 μg/L的空白水样加标样品进行了加标回收率测定。麦草畏的加标回收率分别为70.8%~90%、52.1%~93.8%和51.5%~87.8%。其余6种农药的加标回收率分别为82.1%~105%、85.6%~118%和70.3%~118%。加标回收率最终值分别为81.8%±16.6%~98.6%±13.0%、75.5%±22.8%~105%±15.8%和69.5%±26.2%~100%±25.4%。

6家实验室对含苯氧羧酸类除草剂的地表水和生活污水进行了加标回收率测定，加标浓度分别为0.240 μg/L和1.60 μg/L。麦草畏的加标回收率分别为58.6%~90.2%和64.2%~91.9%；其余6种农药的加标回收率分别为67.5%~116%和68.7%~113%，加标回收率最终值分别为78.2%±11.7%~99.4%±12.6%和76.0%±11.7%~96.8%±15%。