

中华人民共和国国家生态环境标准

HJ □□□—202□

水质 6 种氯代苯氧羧酸类除草剂和麦 草畏的测定 气相色谱-质谱法

Water quality—Determination of 6 chlorinated phenoxy acid herbicides
and dicamba—Gas chromatography mass spectrometry
(征求意见稿)

202□-□□-□□发布

202□-□□-□□实施

生态环 境 部 发布

目 次

前 言	ii
1 适用范围	1
2 规范性引用文件	1
3 方法原理	1
4 干扰和消除	1
5 试剂和材料	2
6 仪器和设备	3
7 样品	3
8 分析步骤	5
9 结果计算与表示	8
10 准确度	9
11 质量保证和质量控制	10
12 注意事项	11
附录 A (规范性附录) 方法检出限和测定下限	12
附录 B (资料性附录) 方法准确度	13
附录 C (资料性附录) 试样制备流程图	19

前　　言

为贯彻《中华人民共和国环境保护法》、《中华人民共和国水污染防治法》和《中华人民共和国海洋环境保护法》，防治水生态环境污染，改善生态环境质量，规范水中 6 种氯代苯氧羧酸类除草剂和麦草畏的测定方法，制定本标准。

本标准规定了测定地表水、地下水、生活污水、工业废水和海水中 6 种氯代苯氧羧酸类除草剂和麦草畏的气相色谱-质谱法。

本标准的附录 A 为规范性附录，附录 B 为资料性附录。

本标准为首次发布。

本标准由生态环境部生态环境监测司、法规与标准司组织制订。

本标准主要起草单位：河南省生态环境监测和安全中心、河南省郑州生态环境监测中心。

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

本标准生态环境部 2020 年 00 月 00 日批准。

本标准自 2020 年 00 月 00 日起实施。

本标准由生态环境部解释。

水质 6种氯代苯氧羧酸类除草剂和麦草畏的测定

气相色谱-质谱法

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

1 适用范围

本标准规定了测定水中6种氯代苯氧羧酸类除草剂和麦草畏的气相色谱-质谱法。

本标准适用于地表水、地下水、生活污水、工业废水和海水中2-甲基-4-氯苯氧乙酸(MCPA)、2-(2,4-二氯苯氧基)-丙酸(2,4-DP)、2,4-二氯苯氧乙酸(2,4-D)、2-(2,4,5-三氯苯氧基)-丙酸(2,4,5-TP)、2,4,5-三氯苯氧乙酸(2,4,5-T)、4-(2,4-二氯苯氧基)-丁酸(2,4-DB)等6种氯代苯氧羧酸类除草剂和麦草畏(3,6-二氯-2-甲氧基苯甲酸)的测定。

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

2 规范性引用文件

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

GB 17378.3 海洋监测规范 第3部分：样品采集、贮存与运输

HJ 91.1 污水监测技术规范

HJ 91.2 地表水环境质量监测技术规范

HJ 164 地下水环境监测技术规范

HJ 442.3 近岸海域环境监测技术规范 第三部分 近岸海域水质监测

3 方法原理

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

4 干扰和消除

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

措施减弱。

5 试剂和材料

除非另有说明，分析时均使用符合国家标准的分析纯试剂，实验用水为新制备的不含目标化合物的蒸馏水或纯水。

5.1 二氯甲烷 (CH_2Cl_2)：色谱纯。

5.2 丙酮 (CH_3COCH_3)：色谱纯。

5.3 正己烷 (C_6H_{14})：色谱纯。

5.4 甲醇 (CH_3OH)：色谱纯。

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

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

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

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

5.9 氯化钠 (NaCl)，分析纯。

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

5.10 无水硫酸钠 (Na_2SO_4)，分析纯。

使用前置于马弗炉中于 400°C 灼烧 4 h，冷却后用丙酮（5.2）覆盖住固体，调成糊状，每 500 g 无水硫酸钠加入 0.5 mL 硫酸（5.6），搅拌均匀， $50^\circ\text{C} \sim 60^\circ\text{C}$ 烘干除去有机溶剂。冷却后取 1 g 酸化的无水硫酸钠溶于 5 mL 水中，测其 pH 值 < 4 即符合条件。将酸化好的无水硫酸钠装入具塞磨口玻璃瓶中密封，于干燥器中贮存。

5.11 五氟苄基溴 ($\text{C}_7\text{H}_2\text{BrF}_5$)： $w=99.0\%$ 。

5.12 无水碳酸钾 (K_2CO_3)，分析纯。

5.13 二氯甲烷-乙酸混合溶液：100+1。

用二氯甲烷（5.1）和乙酸（5.7）按 100:1 体积比混合。

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

称取 24.0 g 氢氧化钠（5.8）溶于水中并定容至 100 mL。

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

称取 3.0 g 五氟苄基溴（5.11）溶于丙酮（5.2）中并定容至 100 mL。

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

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

称取 10.0 g 无水碳酸钾（5.12）溶于水中并定容至 100 mL。

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

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

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

用丙酮（5.2）稀释氯代苯氧羧酸类除草剂和麦草畏标准贮备液（5.17），于 4°C 以下冷藏、避光、密封保存，保存期为 60 d。

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

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

室温并摇匀。

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

用正己烷（5.3）稀释内标标准贮备液（5.19），于4℃以下冷藏、避光、密封保存。

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

市售有证标准溶液，按照标准溶液证书要求保存，使用时应恢复至室温并摇匀。

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

用二氯甲烷（5.1）稀释十氟三苯基膦标准贮备液（5.21）。

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

5.24 氦气: 纯度 $\geq 99.999\%$ 。

5.25 氮气: 纯度 $\geq 99.9\%$ 。

6 仪器和设备

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

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

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

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

6.5 固相萃取装置: 手动或自动，流速可调节。

6.6 玻璃分液漏斗: 1000 mL，具聚四氟乙烯旋塞。

6.7 水浴锅。

6.8 一般实验室常用仪器和设备。

7 样品

7.1 样品采集和保存

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

样品采集后，于4℃下冷藏、避光运输、保存，7 d 内完成萃取。

7.2 试样的制备

如果需要测定样品中目标除草剂不同型剂的总量时，样品应先水解（7.2.1），将不同型剂的除草剂转化为相应的盐类化合物，然后进行萃取。如果只测定以酸类和盐类形式存在的目标除草剂，样品可直接萃取。

试样制备流程图详见附录 C。

7.2.1 样品水解

取 500 mL 样品（7.1）于玻璃分液漏斗（6.6）中，用氢氧化钠溶液（5.14）调节样品 pH 值 ≥ 12 ，

摇匀后静置 1 h，进行水解。

7.2.2 试样萃取

较为清洁的地表水、地下水、海水等样品可不净化，直接取 500 mL 进行液液萃取或固相萃取。对于基体复杂的样品，应采用碱性水溶液反萃取法净化（7.2.2.1）后进行液液萃取。工业废水或其他目标物浓度较高的样品，应将样品进行稀释后萃取。

固相萃取适用于较为清洁的地表水、地下水和海水样品的前处理。

7.2.2.1 净化

取 500 mL 样品（7.1）于分液漏斗中，用氢氧化钠溶液（5.14）调节样品（7.1）pH 值 ≥ 12 ，立即加入 30 mL 二氯甲烷（5.1），振荡萃取 10 min（萃取时注意释放压力），静置 15 min，待两相分层后，弃去下层有机相，保留上层水相。再加入 30 mL 二氯甲烷（5.1），重复萃取 1 次，弃去下层有机相，水相进行液液萃取（7.2.2.2）。

水解后的样品（7.2.1）净化：水解后的样品无需调节 pH，直接进行上述反萃取操作，水相进行液液萃取（7.2.2.2）。

7.2.2.2 液液萃取

用磷酸（5.5）调节样品（7.1）、水解后的样品（7.2.1）或净化后的样品（7.2.2.1）至 pH 值 < 2 ，加入 30 g~50 g 氯化钠（5.9），振摇使其溶解。加入 30 mL 二氯甲烷（5.1），振荡萃取 10 min（萃取时注意释放压力），静置 15 min，待两相分层后，将下层有机相通过装有无水硫酸钠（5.10）的漏斗脱水后，收集于浓缩装置（6.4）的浓缩管中。再重复 2 次上述萃取步骤，合并萃取液于浓缩管中，于 40 °C 下浓缩至近干，用 5 mL 丙酮（5.2）分次冲洗浓缩管，转移至玻璃比色管（或其他等效器皿）中，待衍生化。

注 1：若不检测麦草畏，加入 30 g 氯化钠（5.9）即可；若需要检测麦草畏，氯化钠（5.9）的加入量应为 50 g。

注 2：工业废水或其他目标物浓度较高的样品可取适量萃取液，转化为 5 mL 丙酮体系，待衍生化。并将稀释倍数记为 D 。

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

7.2.2.3 固相萃取

依次用 10 mL 甲醇（5.4）和 10 mL 实验用水，以 2 mL/min 的流速活化固相萃取柱（5.23），始终保持柱头浸润。用磷酸（5.5）调节样品（7.1）或水解后的样品（7.2.1）至 pH 值 < 2 ，500 mL 水样以 5 mL/min 的流速通过活化后的固相萃取柱进行富集，上样完成后用氮气干燥萃取柱 25 min。

用 5 mL 二氯甲烷-乙酸混合溶液（5.13）浸泡萃取柱，停留 3 min~5 min 后以 2 mL/min 速度洗脱，再用 5 mL 二氯甲烷-乙酸混合溶液（5.13）以同等速度洗脱萃取柱，收集所有洗脱液于浓缩装置（6.4）的浓缩管中。洗脱液于 40 °C 下氮吹浓缩至近干，用 5 mL 丙酮（5.2）分次冲洗浓缩管，转移至玻璃比色管（或其他等效器皿）中，待衍生化。

注 1：使用自动固相萃取装置洗脱时，设置参考条件为：洗脱体积 10 mL，洗脱速度 2 mL/min；浸泡洗脱，浸泡体积 5 mL，浸泡时间 3 min~5 min。

注2：使用HLB柱应延长氮气干燥时间至50min左右，至干燥为止。

7.2.3 衍生化反应

在上述液液萃取得到的5mL丙酮萃取浓缩液（7.2.2.2）中依次加入30μL碳酸钾溶液（5.16）和300μL五氟苄基溴溶液（5.15）。塞好瓶塞，轻轻振摇、混匀，放气后密封，置于40℃水浴条件下衍生化反应3h。

在上述固相萃取得到的5mL丙酮萃取浓缩液（7.2.2.3）中依次加入100μL碳酸钾溶液（5.16）和300μL五氟苄基溴溶液（5.15）。按上述操作进行衍生化反应3h。

7.2.4 浓缩定容

衍生结束后，将衍生液转移至浓缩瓶中，并用3mL丙酮（5.2）分3次冲洗玻璃比色管（或其他等效器皿），合并冲洗液于浓缩瓶中，氮吹浓缩至0.5mL~1.0mL，加入2mL正己烷（5.3）洗涤浓缩瓶，氮吹浓缩至0.5mL，再重复2次上述操作，进行溶剂置换，最终浓缩至0.5mL以下，用正己烷（5.3）定容至1.0mL，加入10μL内标使用液（5.20），试样中内标化合物的浓度为2.0μg/mL，混匀待测。

7.3 空白试样的制备

用实验用水代替样品，按照与试样的制备（7.2）相同的步骤进行空白试样的制备。

8 分析步骤

8.1 仪器参考条件

8.1.1 气相色谱参考条件

进样口温度：250℃；进样模式：不分流进样；载气：氦气（5.24）；柱流量1.0mL/min（恒流模式）；柱箱温度：120℃，以10℃/min升温至240℃并保持5min；进样体积：1.0μL。

8.1.2 质谱参考条件

电子轰击（EI）源；离子化能量：70eV；离子源温度：230℃；传输线温度：280℃；四极杆温度：150℃（或按照仪器要求设置）；溶剂延迟时间：7min；扫描模式：选择离子扫描（SIM）；其余参数参照仪器使用说明书设定。

内标化合物和目标化合物衍生物的主要特征离子参见表1。

表1 内标化合物、氯代苯氧羧酸类除草剂衍生物和麦草畏衍生物主要特征离子

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

续表

序号	化合物名称	CAS No.	定量离子 (m/z)	辅助定性离子 (m/z)
6	2,4,5-TP-PFB	/	448	196, 223, 181
7	2,4,5-T-PFB	/	209	211, 434, 181
8	2,4-DB-PFB	/	267	162, 182, 181

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

8.1.3 质谱性能检查

每次分析前, 应进行质谱自动调谐, 再将气相色谱和质谱仪设定至分析方法要求的仪器条件, 并处于待机状态, 通过气相色谱进样口直接注入 1.0 μL 十氟三苯基膦 (DFTPP) 标准使用液 (5.22), 对整个系统进行检查, 得到十氟三苯基膦 (DFTPP) 质谱图, 其质量碎片的离子丰度应全部符合表 2 中的要求, 否则需对质谱仪的一些参数进行调整或清洗质谱仪离子源。

表 2 十氟三苯基膦 (DFTPP) 关键离子及离子丰度评价表

质荷比 (m/z)	相对丰度规范	质荷比 (m/z)	相对丰度规范
51	198 峰 (基峰) 的 30%~60%	199	198 峰的 5%~9%
68	小于 69 峰的 2%	275	基峰的 10%~30%
70	小于 69 峰的 2%	365	大于基峰的 1%
127	基峰的 40%~60%	441	存在且小于 443 峰
197	小于 198 峰的 1%	442	基峰或大于 198 峰的 40%
198	基峰, 丰度 100%	443	442 峰的 17%~23%

8.2 校准

8.2.1 工作曲线的建立

分别取适量氯代苯氧羧酸类除草剂和麦草畏标准贮备液 (5.17) 或氯代苯氧羧酸类除草剂和麦草畏标准使用液 (5.18) 加入盛有 5 mL 丙酮 (5.2) 的玻璃比色管 (或其他等效器皿) 中, 制备目标化合物的质量分别为 0.5 μg 、1.0 μg 、2.0 μg 、5.0 μg 、10.0 μg 、20.0 μg (此为参考含量) 的校准系列。

按照 7.2.3 相同的条件进行衍生化反应, 此时所得 1.0 mL 浓缩液中目标化合物的质量浓度为 0.5 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 、1.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 、2.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 、5.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 、10.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 、20.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$, 内标化合物的浓度为 2.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 。

按照仪器参考条件 (8.1), 由低浓度到高浓度依次进样分析, 记录标准系列中目标化合物和相对应内标的保留时间和定量离子峰的峰面积。

注: 使用液液萃取制备试样时, 工作曲线衍生时加入碳酸钾溶液 (5.16) 的量为 30 μL ; 使用固相萃取制备试样时, 工作曲线衍生时加入碳酸钾溶液 (5.16) 的量为 100 μL 。

8.2.2 平均相对响应因子的计算

校准系列第 i 点目标化合物的相对响应因子 (RRF_i), 按照公式 (1) 进行计算:

$$\text{RRF}_i = \frac{A_i}{A_{\text{IS}i}} \times \frac{\rho_{\text{IS}i}}{\rho_i} \quad (1)$$

式中： RRF_i ——校准系列第 i 点目标化合物的相对响应因子；

A_i ——校准系列第 i 点目标化合物定量离子的响应值；

$A_{\text{IS}i}$ ——校准系列第 i 点内标化合物定量离子的响应值；

$\rho_{\text{IS}i}$ ——校准系列第 i 点内标化合物的质量浓度， $\mu\text{g/mL}$ ；

ρ_i ——校准系列第 i 点目标化合物的质量浓度， $\mu\text{g/mL}$ 。

目标化合物的平均相对响应因子（ $\overline{\text{RRF}}$ ），按照公式（2）进行计算：

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

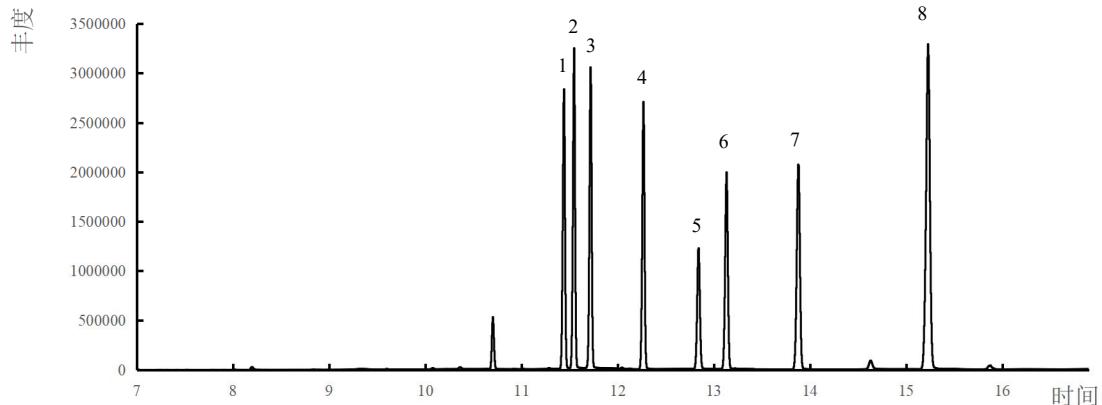
式中： $\overline{\text{RRF}}$ ——目标化合物的平均相对响应因子；

RRF_i ——校准系列第 i 点目标化合物的相对响应因子；

n ——校准系列点数。

8.2.3 总离子流色谱图

在本标准规定的条件下，6种氯代苯氧羧酸类除草剂衍生物和麦草畏衍生物的总离子流色谱图（SIM模式）见图1。



1——麦草畏-PFB；2——MCPA-PFB；3——2,4-DP-PFB；4——2,4-D-PFB；5——对三联苯- d_{14} （内标）；

6——2,4,5-TP-PFB；7——2,4,5-T-PFB；8——2,4-DB-PFB。

图1 氯代苯氧羧酸类除草剂和麦草畏衍生物的总离子流色谱图（SIM模式， $\rho=5.0 \mu\text{g/mL}$ ）

8.3 试样测定

按照与工作曲线建立（8.2）相同的条件进行试样（7.2）测定。当水样中目标化合物的浓度超出工作曲线的线性范围时，应减少取样量重新萃取分析。

8.4 空白试验

按照与试样测定（8.3）相同的条件对空白试样（7.3）进行测定。

9 结果计算与表示

9.1 定性分析

通过样品目标化合物与校准系列中的目标化合物的保留时间、碎片离子质荷比及其相对丰度等信息比较，对目标化合物进行定性分析。目标化合物的定量离子和辅助定性离子参见表 1。

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

9.2 结果计算

9.2.1 平均相对响应因子法

采用平均相对响应因子法校准时，样品中目标化合物的质量浓度按照公式（3）计算。

$$\rho = \frac{A_x}{A_{IS}} \times \frac{\rho_{IS}}{RRF} \times \frac{V_x}{V} \times D \quad (3)$$

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

A_x ——试样中目标化合物定量离子的响应值；

A_{IS} ——试样中内标化合物定量离子的响应值；

ρ_{IS} ——试样中内标化合物的质量浓度， $\mu\text{g}/\text{mL}$ ；

RRF ——校准系列中目标化合物的平均相对响应因子；

V_x ——衍生后试样的定容体积，1.0 mL；

V ——取样体积，L；

D ——稀释倍数。

9.2.2 曲线方程法

采用曲线方程法校准时，样品中目标化合物的质量浓度按照公式（4）计算。

$$\rho_x = \rho_{cal} \times \frac{V_x}{V} \times D \quad (4)$$

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

ρ_{cal} ——由校准曲线方程计算得到的试样中目标化合物的质量浓度， $\mu\text{g}/\text{mL}$ ；

V_x ——衍生后试样的定容体积，1.0 mL；

V ——取样体积，L；

D ——稀释倍数。

9.3 结果表示

测定结果小数点后位数与检出限一致，最多保留 3 位有效数字。

10 准确度

10.1 精密度

10.1.1 液液萃取

6 家实验室分别对目标化合物加标浓度为 1.0 $\mu\text{g}/\text{L}$ 、10.0 $\mu\text{g}/\text{L}$ 和 36.0 $\mu\text{g}/\text{L}$ 的空白加标样品进行了 6 次重复测定：实验室内相对标准偏差分别为 0%~16%、2.1%~18%、0.9%~11%；实验室间相对标准偏差分别为 10%~18%、7.0%~11%、3.8%~13%；重复性限范围分别为 0.2 $\mu\text{g}/\text{L}$ 、1.4 $\mu\text{g}/\text{L}$ ~2.3 $\mu\text{g}/\text{L}$ 、3.1 $\mu\text{g}/\text{L}$ ~5.5 $\mu\text{g}/\text{L}$ ；再现性限范围分别为 0.3 $\mu\text{g}/\text{L}$ ~0.5 $\mu\text{g}/\text{L}$ 、2.4 $\mu\text{g}/\text{L}$ ~3.3 $\mu\text{g}/\text{L}$ 、5.6 $\mu\text{g}/\text{L}$ ~12 $\mu\text{g}/\text{L}$ 。

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

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

10.1.2 固相萃取

6 家实验室分别对目标化合物加标浓度为 1.0 $\mu\text{g}/\text{L}$ 、10.0 $\mu\text{g}/\text{L}$ 和 36.0 $\mu\text{g}/\text{L}$ 的空白加标样品进行了 6 次重复测定：实验室内相对标准偏差分别为 0%~11%、2.3%~12%、0.89%~11%；实验室间相对标准偏差分别为 8.4%~16%、7.7%~12%、9.0%~14%；重复性限范围分别为 0.1 $\mu\text{g}/\text{L}$ ~0.2 $\mu\text{g}/\text{L}$ 、1.2 $\mu\text{g}/\text{L}$ ~1.9 $\mu\text{g}/\text{L}$ 、3.4 $\mu\text{g}/\text{L}$ ~5.3 $\mu\text{g}/\text{L}$ ；再现性限范围分别为 0.3 $\mu\text{g}/\text{L}$ ~0.4 $\mu\text{g}/\text{L}$ 、2.5 $\mu\text{g}/\text{L}$ ~3.0 $\mu\text{g}/\text{L}$ 、9.3 $\mu\text{g}/\text{L}$ ~12 $\mu\text{g}/\text{L}$ 。

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

精密度结果参见附录 B。

10.2 正确度

10.2.1 液液萃取

6 家实验室分别对目标化合物加标浓度为 1.0 $\mu\text{g}/\text{L}$ 、10.0 $\mu\text{g}/\text{L}$ 和 36.0 $\mu\text{g}/\text{L}$ 的空白加标样品进行了 6 次重复测定：加标回收率范围分别为 70.0%~120%、71.0%~115%、77.2%~107%；加标回收率最终值分别为 81.7% \pm 23.4%~95.0% \pm 30.4%、81.0% \pm 11.4%~99.0% \pm 16.8%、88.0% \pm 22.8%~101% \pm

7.6%。

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

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

10.2.2 固相萃取

6家实验室分别对目标化合物加标浓度为1.0 μg/L、10.0 μg/L和36.0 μg/L的空白加标样品进行了6次重复测定：加标回收率范围分别为70.0%~110%、71.0%~101%、73.0%~112%；加标回收率最终值分别为85.0%±24.4%~95.0%±16.8%、80.8%±18.8%~93.8%±14.6%、84.5%±18.8%~95.4%±18.4%。

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

正确度结果参见附录B。

11 质量保证和质量控制

11.1 空白试验

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

11.2 校准

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

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

11.3 平行样

每20个样品或每批次（少于20个）应至少应分析1个平行样，当测定结果大于等于方法测定期下限时，平行样测定结果的相对偏差应在±20%以内。

11.4 基体加标

每20个样品或每批次（少于20个）应至少应分析1个基体加标样品，加标浓度为原样品浓度的1~5倍或曲线中间浓度点。基体加标样品中目标化合物的回收率在60.0%~140%之间。

11.5 内标

样品中内标化合物的保留时间与当天中间浓度点校准或者最近绘制的校准曲线中内标化合物保留时间偏差应不超过 30 s，定量离子峰面积变化应在-50%~100%之间。

12 注意事项

12.1 五氟苄基溴属于催泪物质，试验操作时分析人员应做好自我保护，避免直接接触，对健康造成伤害。

12.2 进行衍生化反应时，反应体系应避免引入水，注意密封玻璃比色管；注意保持反应温度恒定。

12.3 试样的制备应连续完成，如无法及时完成，液液萃取液和固相萃取液应于 4 ℃下冷藏、避光密封，可保存 15 d。衍生液应于 4 ℃下冷藏、避光密封，可保存 20 d。

12.4 采用固相萃取法分析生活污水和工业废水样品时，目标化合物回收率不稳定，因此，处理复杂基质的生活污水和工业废水时，优先推荐液液萃取，慎重使用固相萃取。

12.5 固相萃取柱十八烷基硅氧烷（C₁₈柱）对麦草畏回收率相对不稳定，不同品牌对 7 种目标化合物萃取效果差别较大，使用前应进行测试。

附录 A
(规范性附录)
方法检出限和测定下限

当取样体积为 500 mL, 定容体积为 1.0 mL 时, 6 种苯氧羧酸类除草剂和麦草畏的方法检出限和测定下限见表 A.1。

表 A.1 方法检出限和测定下限

序号	中文名称	简称	CAS No.	液液萃取 (μg/L)		固相萃取 (μg/L)	
				检出限	测定下限	检出限	测定下限
1	3,6-二氯-2-甲氧基苯甲酸	麦草畏	1918-00-9	0.3	1.2	0.3	1.2
2	2-甲基-4-氯苯氧乙酸	MCPA	94-74-6	0.3	1.2	0.3	1.2
3	2-(2,4-二氯苯氧基)-丙酸	2,4-DP	120-36-5	0.3	1.2	0.3	1.2
4	2,4-二氯苯氧乙酸	2,4-D	94-75-7	0.3	1.2	0.3	1.2
5	2-(2,4,5-三氯苯氧基)-丙酸	2,4,5-TP	93-72-1	0.3	1.2	0.3	1.2
6	2,4,5-三氯苯氧乙酸	2,4,5-T	93-76-5	0.3	1.2	0.3	1.2
7	4-(2,4-二氯苯氧基)-丁酸	2,4-DB	94-82-6	0.3	1.2	0.3	1.2

附录 B
(资料性附录)
方法准确度

方法的精密度汇总数据见表 B.1 和表 B.2, 正确度汇总数据见表 B.3 和表 B.4。

表 B.1 液液萃取精密度汇总表

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

续表

序号	目标化合物	水样类型	加标浓度(µg/L)	实测平均浓度(µg/L)	实验室间相对标准偏差(%)	实验室间相对标准偏差(%)	重复性限(µg/L)	再现性限(µg/L)
5	2,4,5-TP	空白水样	1.0	0.9	0~11	17	0.2	0.5
			10.0	9.3	2.5~7.4	7.7	1.4	2.4
			36.0	34.3	1.0~6.1	7.3	3.9	7.8
		地表水	4.0	3.8	1.4~5.0	12	0.4	1.4
		地下水	4.0	3.6	3.3~12	5.2	0.8	0.9
		海水	4.0	3.8	1.2~7.4	12	0.5	1.4
		生活污水	10.0	9.0	1.9~6.8	6.7	1.0	1.9
		工业废水	10.0	9.1	2.2~7.5	8.7	1.2	2.5
6	2,4,5-T	空白水样	1.0	0.9	0.41~9.3	11	0.2	0.3
			10.0	9.7	2.1~8.5	11	1.6	3.3
			36.0	34.6	0.9~4.1	5.0	3.1	5.6
		地表水	4.0	4.0	2.3~4.1	7.3	0.3	0.9
		地下水	4.0	3.8	2.3~12	8.0	0.8	1.1
		海水	4.0	3.6	1.3~7.2	16	0.4	1.7
		生活污水	10.0	9.2	2.4~6.4	7.5	1.1	2.2
		工业废水	10.0	9.7	1.2~7.7	5.3	1.0	1.7
7	2,4-DB	空白水样	1.0	1.0	0~9.3	10	0.2	0.3
			10.0	9.9	2.3~6.9	8.5	1.4	2.7
			36.0	36.4	2.3~6.1	3.8	4.5	5.6
		地表水	4.0	4.1	2.0~5.1	5.1	0.4	0.7
		地下水	4.0	4.0	2.1~12	14	0.8	1.7
		海水	4.0	3.7	1.0~6.9	15	0.4	1.6
		生活污水	10.0	9.3	1.4~6.2	8.2	1.1	2.4
		工业废水	10.0	9.8	1.1~8.1	7.2	1.1	2.2

表 B.2 固相萃取精密度汇总表

序号	目标化合物	水样类型	加标浓度(µg/L)	实测平均浓度(µg/L)	实验室间相对标准偏差(%)	实验室间相对标准偏差(%)	重复性限(µg/L)	再现性限(µg/L)
1	麦草畏	空白水样	1.0	0.9	4.5~11	14	0.2	0.4
			10.0	8.1	2.6~7.9	12	1.2	2.9
			36.0	30.4	1.3~11	11	5.3	11
		地表水	4.0	3.7	2.3~7.5	9.0	0.6	1.1
		地下水	4.0	3.7	1.4~8.3	7.2	0.5	0.9
		海水	4.0	3.5	2.6~5.0	12	0.4	1.3
2	MCPA	空白水样	1.0	0.9	2.6~10	9.9	0.2	0.3
			10.0	9.0	2.8~9.4	9.3	1.5	2.7

续表

序号	目标化合物	水样类型	加标浓度(µg/L)	实测平均浓度(µg/L)	实验室间相对标准偏差(%)	实验室间相对标准偏差(%)	重复性限(µg/L)	再现性限(µg/L)
2	MCPA	空白水样	36.0	33.6	0.92~10	11	5.2	12
		地表水	4.0	4.3	2.1~7.2	10	0.6	1.4
		地下水	4.0	4.1	2.2~5.6	8.5	0.4	1.0
		海水	4.0	3.7	2.3~5.6	13	0.4	1.4
3	2,4-DP	空白水样	1.0	0.9	2.4~9.4	13	0.1	0.4
			10.0	9.0	3.0~9.4	10	1.5	2.8
			36.0	33.5	1.8~8.2	9.0	4.2	9.3
		地表水	4.0	4.1	2.1~7.6	8.4	0.6	1.1
		地下水	4.0	4.0	1.9~5.8	8.9	0.4	1.1
		海水	4.0	3.7	2.0~5.7	12	0.4	1.4
4	2,4-D	空白水样	1.0	0.9	0~9.4	9.9	0.1	0.3
			10.0	9.2	2.8~8.4	10	1.5	3.0
			36.0	33.5	1.8~7.3	9.2	3.8	9.3
		地表水	4.0	4.2	2.1~8.5	11	0.7	1.4
		地下水	4.0	4.1	1.4~5.5	9.3	0.4	1.1
		海水	4.0	3.7	1.4~6.5	12	0.5	1.3
5	2,4,5-TP	空白水样	1.0	0.9	2.8~7.0	11	0.1	0.3
			10.0	9.2	3.0~9.1	9.6	1.5	2.8
			36.0	34.3	1.8~7.0	9.5	4.1	9.9
		地表水	4.0	4.1	3.9~8.9	13	0.7	1.6
		地下水	4.0	4.1	1.4~5.5	15	0.4	1.8
		海水	4.0	3.7	1.1~6.4	13	0.5	1.4
6	2,4,5-T	空白水样	1.0	1.0	2.1~9.4	8.4	0.2	0.3
			10.0	9.4	2.3~8.3	7.7	1.6	2.5
			36.0	32.7	0.89~7.3	11	3.9	11
		地表水	4.0	4.4	2.0~9.8	13	0.8	1.8
		地下水	4.0	4.1	1.9~5.2	8.4	0.4	1.0
		海水	4.0	3.8	2.0~6.4	14	0.5	1.6
7	2,4-DB	空白水样	1.0	0.9	1.3~11	16	0.2	0.4
			10.0	8.6	6.2~12	8.9	1.9	2.7
			36.0	31.5	1.5~6.1	14	3.4	12
		地表水	4.0	4.3	1.3~8.6	13	0.7	1.7
		地下水	4.0	4.0	2.9~16	11	0.8	1.4
		海水	4.0	3.8	1.6~7.7	16	0.5	1.7

表 B.3 液液萃取正确度汇总表

序号	目标化合物	水样类型	加标浓度 ($\mu\text{g}/\text{L}$)	加标回收率范围 (%)	\bar{P} (%)	$S_{\bar{P}}$ (%)	$\bar{P} \pm 2S_{\bar{P}}$ (%)
1	麦草畏	空白水样	1.0	70.0~100	81.7	11.7	81.7±23.4
			10.0	71.0~87.0	81.0	5.7	81.0±11.4
			36.0	77.2~107	88.0	11.4	88.0±22.8
		地表水	4.0	80.0~100	90.0	7.9	90.0±15.8
		地下水	4.0	70.0~92.5	80.4	9.0	80.4±18.0
		海水	4.0	72.5~100	86.3	11.0	86.3±22.0
		生活污水	10.0	72.0~87.0	81.3	5.6	81.3±11.2
		工业废水	10.0	76.0~91.0	82.8	6.3	82.8±12.6
2	MCPA	空白水样	1.0	70.0~110	87.0	16.3	87.0±32.6
			10.0	77.0~100	89.0	8.0	89.0±16.0
			36.0	86.1~103	94.2	5.8	94.2±11.6
		地表水	4.0	90.0~110	97.5	7.1	97.5±14.2
		地下水	4.0	80.0~105	87.5	9.5	87.5±19.0
		海水	4.0	77.5~105	93.3	11.6	93.3±23.2
		生活污水	10.0	82.0~96.0	89.2	5.9	89.2±11.8
		工业废水	10.0	88.0~127	99.0	14.3	99.0±28.6
3	2,4-DP	空白水样	1.0	70.0~110	88.0	14.7	88.0±29.4
			10.0	78.0~99.0	89.0	7.8	89.0±15.6
			36.0	83.6~106	94.1	7.6	94.1±15.2
		地表水	4.0	87.5~108	95.4	8.1	95.4±16.2
		地下水	4.0	80.0~97.5	85.8	6.3	85.8±12.6
		海水	4.0	80.0~105	92.1	10.8	92.1±21.6
		生活污水	10.0	83.0~96.0	88.8	5.5	88.8±11.0
		工业废水	10.0	85.0~99.0	91.3	5.0	91.3±10.0
4	2,4-D	空白水样	1.0	80.0~120	95.0	15.2	95.0±30.4
			10.0	81.0~103	91.7	8.3	91.7±16.6
			36.0	87.2~101	94.5	5.8	94.5±11.6
		地表水	4.0	85.0~110.0	95.0	9.1	95.0±18.2
		地下水	4.0	80.0~97.5	87.5	7.4	87.5±14.8
		海水	4.0	75.0~110	90.8	11.5	90.8±23.0
		生活污水	10.0	82.0~99.0	89.3	6.5	89.3±13.0
		工业废水	10.0	96.0~102	97.8	2.6	97.8±5.2
5	2,4,5-TP	空白水样	1.0	80.0~120	93.0	15.1	93.0±30.2
			10.0	84.0~104	93.2	7.1	93.2±14.2
			36.0	86.0~104	95.3	6.9	95.3±13.8
		地表水	4.0	77.5~110	95.0	11.7	95.0±23.4
		地下水	4.0	82.5~95.0	88.8	4.7	88.8±9.4
		海水	4.0	80.0~108	93.8	11.7	93.8±23.4

续表

序号	目标化合物	水样类型	加标浓度(μg/L)	加标回收率范围(%)	\bar{P} (%)	$S_{\bar{P}}$ (%)	$\bar{P} \pm 2S_{\bar{P}}$ (%)
5	2,4,5-TP	生活污水	10.0	84.0~98.0	90.0	6.1	90.0±12.2
		工业废水	10.0	77.0~99.0	91.0	7.9	91.0±15.8
6	2,4,5-T	空白水样	1.0	70.0~100	87.0	10.3	87.0±20.6
			10.0	87.0~115	97.3	10.7	97.3±21.4
			36.0	90.6~102	96.2	4.8	96.2±9.6
		地表水	4.0	92.5~110	99.6	7.3	99.6±14.6
		地下水	4.0	85.0~103	95.0	7.6	95.0±15.2
		海水	4.0	72.5~110	90.8	14.5	90.8±29.0
		生活污水	10.0	84.0~101	91.7	6.9	91.7±13.8
7	2,4-DB	空白水样	1.0	80.0~110	95.0	10.5	95.0±21.0
			10.0	88.0~112	99.0	8.4	99.0±16.8
			36.0	96.0~106	101	3.8	101±7.6
		地表水	4.0	92.5~108	101	5.2	101±10.4
		地下水	4.0	85.0~123	100	13.5	100±27.0
		海水	4.0	75.0~110	92.5	13.9	92.5±27.8
		生活污水	10.0	84.0~102	93.3	7.7	93.3±15.4
		工业废水	10.0	89.0~107	98.0	7.0	98.0±14.0

表 B. 4 固相萃取正确度汇总表

序号	目标化合物	水样类型	加标浓度(μg/L)	加标回收率范围(%)	\bar{P} (%)	$S_{\bar{P}}$ (%)	$\bar{P} \pm 2S_{\bar{P}}$ (%)
1	麦草畏	空白水样	1.0	70.0~100	85.0	12.2	85.0±24.4
			10.0	71.0~92.0	80.8	9.4	80.8±18.8
			36.0	74.2~98.6	84.5	9.4	84.5±18.8
		地表水	4.0	82.5~105	92.9	8.3	92.9±16.6
		地下水	4.0	82.5~103	91.3	6.7	91.3±13.4
		海水	4.0	75.0~103	88.3	10.8	88.3±21.6
2	MCPA	空白水样	1.0	80.0~100	90.0	8.9	90.0±17.8
			10.0	79.0~98.0	90.2	8.3	90.2±16.6
			36.0	79.7~112	93.3	10.8	93.3±21.6
		地表水	4.0	90.0~118	107	11.3	107±22.6
		地下水	4.0	92.5~118	102	8.8	102±17.6
		海水	4.0	77.5~113	92.9	12.2	92.9±24.4
3	2,4-DP	空白水样	1.0	70.0~100	88.3	11.7	88.3±23.4
			10.0	78.0~99.0	89.5	9.0	89.5±18.0

续表

序号	目标化合物	水样类型	加标浓度 ($\mu\text{g/L}$)	加标回收率范围 (%)	\bar{P} (%)	$S_{\bar{P}}$ (%)	$\bar{P} \pm 2S_{\bar{P}}$ (%)
3	2,4-DP	空白水样	36.0	80.0~106	93.1	8.5	93.1±17.0
		地表水	4.0	90.0~113	102	8.6	102±17.2
		地下水	4.0	92.5~118	100	8.9	100±17.8
		海水	4.0	77.5~110	92.1	11.6	92.1±23.2
4	2,4-D	空白水样	1.0	80.0~100	90.0	8.9	90.0±17.8
			10.0	78.0~101	91.5	9.4	91.5±18.8
			36.0	81.4~106	93.1	8.4	93.1±16.8
		地表水	4.0	92.5~123	105	11.4	105±22.8
		地下水	4.0	95.0~120	103	9.5	103±19.0
		海水	4.0	77.5~108	93.3	10.7	93.3±21.4
5	2,4,5-TP	空白水样	1.0	80.0~110	93.3	10.3	93.3±20.6
			10.0	80.0~101	91.8	8.8	91.8±17.6
			36.0	81.7~107	95.4	9.2	95.4±18.4
		地表水	4.0	87.5~120	101	13.4	101±26.8
		地下水	4.0	75.0~123	101	15.6	101±31.2
		海水	4.0	72.5~105	91.7	12.3	91.7±24.6
6	2,4,5-T	空白水样	1.0	80.0~100	95.0	8.4	95.0±16.8
			10.0	84.0~101	93.8	7.3	93.8±14.6
			36.0	80.0~106	90.9	9.9	90.9±19.8
		地表水	4.0	92.5~135	110	14.6	110±29.2
		地下水	4.0	92.5~113	103	8.6	103±17.2
		海水	4.0	77.5~113	94.6	13.4	94.6±26.8
7	2,4-DB	空白水样	1.0	70.0~110	90.0	14.1	90.0±28.2
			10.0	76.0~92.0	86.0	7.6	86.0±15.2
			36.0	73.0~102	87.5	11.8	87.5±23.6
		地表水	4.0	87.5~128	106	13.9	106±27.8
		地下水	4.0	87.5~113	99.6	10.9	99.6±21.8
		海水	4.0	75.0~110	93.8	14.8	93.8±29.6

附录 C
(资料性附录)
试样制备流程图

试样制备流程图见图 C.1。

表 C.1 试样制备流程图

