

中华人民共和国国家环境保护标准

HJ 1070-2019

水质 15 种氯代除草剂的测定 气相色谱法

Water quality—Determination of 15 chlorinated herbicides

—Gas chromatography

(发布稿)

本电子版为发布稿。请以中国环境出版集团出版的正式标准文本为准。

2019-12-31 发布

2020-06-30 实施

生态环境部 发布

目 次

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

前 言

为贯彻《中华人民共和国环境保护法》和《中华人民共和国水污染防治法》，保护生态环境，保障人体健康，规范水中15种氯代除草剂的测定方法，制定本标准。

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

本标准的附录A为规范性附录，附录B为资料性附录。

本标准为首次发布。

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。

本标准起草单位：生态环境部南京环境科学研究所。

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

本标准生态环境部2019年12月31日批准。

本标准自2020年6月30日起实施。

本标准由生态环境部解释。

水质 15种氯代除草剂的测定 气相色谱法

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

1 适用范围

本标准规定了测定水中 15 种氯代除草剂的气相色谱法。

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

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

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

2 规范性引用文件

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

GB17378.3 海洋监测规范第 3 部分：样品采集、贮存与运输

HJ 91.1 污水监测技术规范

HJ 442 近岸海域环境监测规范

HJ/T 91 地表水和污水监测技术规范

3 HJ/T 164 地下水环境监测技术规范方法原理

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

4 试剂和材料

除非另有说明，分析时均使用符合国家标准和分析纯试剂，实验用水为不含目标化合物的纯水。

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

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

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

5 仪器和设备

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

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

6 样品

6.1 样品采集和保存

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

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

6.2 试样的制备

6.2.1 水解

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

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

6.2.2 提取

6.2.2.1 液液萃取法

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

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

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

6.2.2.2 固相萃取法

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

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

浓缩至近干，用 5 ml 丙酮（4.7）溶解，待衍生化。

6.2.3 衍生化

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

6.2.4 衍生后净化

在硅胶柱（4.20）上方装填 0.5 g 无水硫酸钠（4.3）。用 5 ml 正己烷（4.5）润洗硅胶柱。将样品加入硅胶柱，用 10 ml 甲苯-正己烷混合溶剂（4.10）淋洗，弃去淋洗液。用 8 ml 正己烷-甲苯混合溶剂（4.11）洗脱，接收全部洗脱液于 10 ml 具塞比色管中，并用正己烷定容至标线，待测。

6.3 空白试样的制备

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

7 分析步骤

7.1 色谱分析参考条件

进样口温度： 250°C ，不分流进样。

检测器：ECD。

检测器温度： 300°C 。

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

载气：氮气（4.2.1）；流量：1.0 ml/min。

尾吹气流量：30 ml/min。

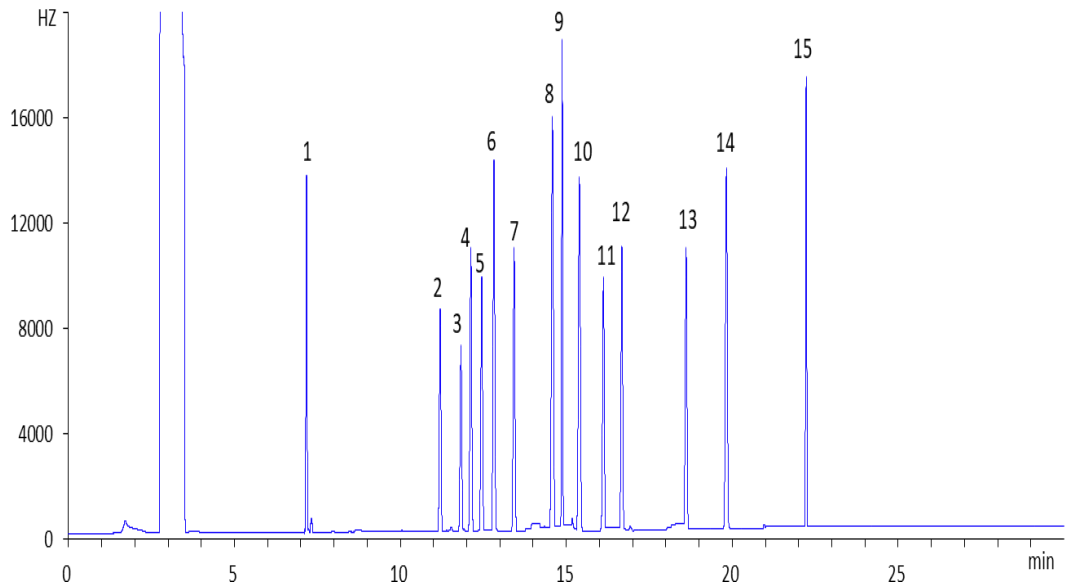
进样体积：1.0 μ l。

7.2 工作曲线的建立

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

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

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



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

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

7.3 试样测定

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

7.4 空白试验

按照与试样测定(7.3)相同的条件进行空白试样(6.3)的测定。

8 结果计算与表示

8.1 定性分析

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

8.2 结果计算

样品中目标化合物的质量浓度按照公式(1)算:

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

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

m_i ——从工作曲线上得到的目标化合物 i 的含量, μg ;

V ——样品体积, L;

D ——稀释倍数。

8.3 结果表示

测定结果小数点后位数的保留与方法检出限保持一致, 最多保留三位有效数字。

9 精密度和准确度

9.1 精密度

9.1.1 液液萃取法

六家实验室对氯代除草剂浓度为 0.500 $\mu\text{g/L}$ 和 10.0 $\mu\text{g/L}$ 的空白加标样品进行了 6 次重复测定: 实验室内相对标准偏差分别为 1.6%~9.5% 和 0.9%~7.8%; 实验室间相对标准偏差分别为 2.1%~5.8% 和 1.6%~4.5%; 重复性限分别为 0.02~0.08 $\mu\text{g/L}$ 和 0.14~0.74 $\mu\text{g/L}$; 再现性限分别为 0.04~0.14 $\mu\text{g/L}$ 和 0.54~1.3 $\mu\text{g/L}$ 。

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

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

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

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

9.1.2 固相萃取法

六家实验室对含氯代除草剂浓度为 0.500 $\mu\text{g/L}$ 和 10.0 $\mu\text{g/L}$ 的空白加标样品进行了 6 次重复测定: 实验室内相对标准偏差分别为 2.5%~9.2% 和 0.8%~2.3%; 实验室间相对标准偏差分别为 14%~27% 和 1.8%~4.1%; 重复性限分别为 0.02~0.04 $\mu\text{g/L}$ 和 0.04~0.16 $\mu\text{g/L}$; 再现性限分别为 0.20~0.36 $\mu\text{g/L}$ 和 0.52~1.2 $\mu\text{g/L}$ 。

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

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

9.2 准确度

9.2.1 液液萃取法

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

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

9.2.2 固相萃取法

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

精密度和准确度结果详见附录 B。

10 质量保证和质量控制

10.1 空白试验

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

10.2 校准

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

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

10.3 平行样

每批样品应进行 10%的平行样品测定，平行样品相对偏差在 30%以内。

10.4 基体加标

每批样品应至少做一个基体加标样品，回收率应在 60%~120%之间。

11 废物处理

实验中产生的废物应集中收集，并做好相应标识，委托有资质的单位进行处理。

附录 A
(规范性附录)
方法检出限与测定下限

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

表 A.1 方法检出限与测定下限

单位：μg/L

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

附录 B
(资料性附录)
方法精密度和准确度

表 B.1~表 B.9 分别给出了目标化合物的方法精密度和准确度。

表 B.1 空白加标样品的精密度 (液液萃取法)

| 序号 | 名称 | 样品浓度 (µg/L) | 加标浓度 (µg/L) | 实测平均浓度 (µg/L) | 实验室内相对标准偏差 (%) | 实验室间相对标准偏差 (%) | 重复性限 (µg/L) | 再现性限 (µg/L) |
|----|-------------------|-------------|-------------|---------------|----------------|----------------|-------------|-------------|
| 1 | 2,2-二氯丙酸 | N.D. | 0.500 | 0.5 | 1.6~7.7 | 4.1 | 0.1 | 0.1 |
| | | | 10.0 | 10.4 | 1.7~4.5 | 3.9 | 0.3 | 1.1 |
| 2 | 3,5-二氯苯甲酸 | N.D. | 0.500 | 0.5 | 2.2~8.9 | 3.3 | 0.1 | 0.1 |
| | | | 10.0 | 9.8 | 2.0~5.1 | 2.3 | 0.3 | 0.7 |
| 3 | 2-(4-氯-2-甲基苯氧基)丙酸 | N.D. | 0.500 | 0.5 | 1.6~4.2 | 3.9 | 0.1 | 0.1 |
| | | | 10.0 | 10.2 | 3.1~4.6 | 4.5 | 0.2 | 1.3 |
| 4 | 3,6-二氯-2-甲氧基苯甲酸 | N.D. | 0.500 | 0.4 | 2.2~7.2 | 4.1 | 0.1 | 0.1 |
| | | | 10.0 | 9.6 | 1.4~6.8 | 2.2 | 0.5 | 0.8 |
| 5 | 2-甲基-4-氯苯氧乙酸 | N.D. | 0.500 | 0.4 | 2.0~5.0 | 2.1 | 0.1 | 0.2 |
| | | | 10.0 | 9.7 | 0.9~6.9 | 1.6 | 0.6 | 0.7 |
| 6 | 2,4-滴丙酸 | N.D. | 0.500 | 0.4 | 2.1~5.6 | 4.1 | 0.1 | 0.1 |
| | | | 10.0 | 9.5 | 2.7~5.5 | 4.3 | 0.3 | 1.2 |
| 7 | 2,4-二氯苯氧乙酸 | N.D. | 0.500 | 0.5 | 2.1~5.9 | 4.2 | 0.1 | 0.1 |
| | | | 10.0 | 10.1 | 2.3~5.4 | 3.1 | 0.3 | 1.0 |
| 8 | 2,4,5-三氯苯氧乙酸 | N.D. | 0.500 | 0.5 | 2.1~12 | 3.4 | 0.1 | 0.1 |
| | | | 10.0 | 9.8 | 1.0~4.4 | 1.8 | 0.4 | 0.6 |
| 9 | 五氯苯酚 | N.D. | 0.500 | 0.5 | 2.3~7.5 | 2.1 | 0.1 | 0.1 |
| | | | 10.0 | 10.8 | 0.9~7.8 | 1.8 | 0.8 | 0.9 |
| 10 | 2,4,5-涕丙酸 | N.D. | 0.500 | 0.4 | 3.0~9.5 | 4.8 | 0.1 | 0.1 |
| | | | 10.0 | 10.1 | 1.0~6.9 | 2.4 | 0.6 | 0.9 |
| 11 | 3-氨基-2,5-二氯苯甲酸 | N.D. | 0.500 | 0.4 | 1.8~6.9 | 4.6 | 0.1 | 0.1 |
| | | | 10.0 | 9.6 | 1.7~3.1 | 3.3 | 0.2 | 0.9 |
| 12 | 2,4-二氯苯氧丁酸 | N.D. | 0.500 | 0.4 | 1.7~5.0 | 5.8 | 0.1 | 0.1 |
| | | | 10.0 | 9.8 | 0.9~2.8 | 1.9 | 0.2 | 0.6 |
| 13 | 4-氨基-3,5,6-三氯吡啶羧酸 | N.D. | 0.500 | 0.5 | 3.0~4.1 | 4.7 | 0.1 | 0.1 |
| | | | 10.0 | 10.3 | 1.8~3.1 | 2.9 | 0.2 | 0.9 |
| 14 | 三氟羧草醚 | N.D. | 0.500 | 0.6 | 2.5~4.4 | 3.2 | 0.1 | 0.1 |
| | | | 10.0 | 12.1 | 1.0~3.7 | 2.1 | 0.3 | 0.8 |
| 15 | 四氯对苯二甲酸 | N.D. | 0.500 | 0.6 | 1.7~3.1 | 2.4 | 0.1 | 0.1 |
| | | | 10.0 | 12.4 | 1.3~3.9 | 2.5 | 0.4 | 0.9 |

表 B.2 地表水样品的精密度（液液萃取法）

| 序号 | 名称 | 样品浓度 ($\mu\text{g/L}$) | 加标浓度 ($\mu\text{g/L}$) | 实测平均 浓度 ($\mu\text{g/L}$) | 实验室内 相对标准 偏差 (%) | 实验室间 相对标准 偏差 (%) | 重复性限 ($\mu\text{g/L}$) | 再现性 限 ($\mu\text{g/L}$) |
|----|------------------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------------|------------------------|------------------------|-----------------------------|---------------------------------|
| 1 | 2,2-二氯丙酸 | N.D. | 0.500 | 0.4 | 4.5~12 | 1.6 | 0.1 | 0.1 |
| | | | 10.0 | 9.7 | 5.1~6.5 | 3.5 | 0.2 | 1.0 |
| 2 | 3,5-二氯苯甲酸 | N.D. | 0.500 | 0.5 | 2.1~11 | 5.4 | 0.1 | 0.1 |
| | | | 10.0 | 10.1 | 2.0~6.7 | 3.5 | 0.5 | 1.1 |
| 3 | 2-(4-氯-2-甲基 苯氧基) 丙酸 | N.D. | 0.500 | 0.4 | 4.9~11 | 2.1 | 0.1 | 0.1 |
| | | | 10.0 | 10.1 | 3.7~8.8 | 2.0 | 0.6 | 0.8 |
| 4 | 3,6-二氯-2-甲 氧基苯甲酸 | N.D. | 0.500 | 0.4 | 8.5~11 | 2.1 | 0.1 | 0.1 |
| | | | 10.0 | 9.8 | 3.8~7.1 | 2.1 | 0.4 | 0.7 |
| 5 | 2-甲基-4-氯苯 氧乙酸 | N.D.~ 0.2 | 0.500 | 0.4 | 7.5~13 | 3.0 | 0.1 | 0.1 |
| | | | 10.0 | 10.1 | 3.6~7.9 | 2.8 | 0.4 | 0.9 |
| 6 | 2,4-滴丙酸 | N.D.~ 0.5 | 0.500 | 0.4 | 7.4~12 | 3.4 | 0.1 | 0.1 |
| | | | 10.0 | 10.1 | 4.9~6.6 | 1.2 | 0.2 | 0.4 |
| 7 | 2,4-二氯苯氧 乙酸 | N.D. | 0.500 | 0.4 | 3.1~12 | 3.9 | 0.1 | 0.1 |
| | | | 10.0 | 9.8 | 4.4~8.3 | 2.4 | 0.4 | 0.8 |
| 8 | 2,4,5-三氯苯氧 乙酸 | N.D. | 0.500 | 0.4 | 4.9~13 | 4.1 | 0.1 | 0.1 |
| | | | 10.0 | 9.9 | 3.8~6.3 | 2.8 | 0.3 | 0.8 |
| 9 | 五氯苯酚 | N.D.~ 0.6 | 0.500 | 0.4 | 7.2~9.9 | 3.1 | 0.1 | 0.1 |
| | | | 10.0 | 9.9 | 3.7~7.8 | 3.2 | 0.4 | 1.0 |
| 10 | 2,4,5-涕丙酸 | N.D. | 0.500 | 0.4 | 5.3~12 | 5.1 | 0.1 | 0.1 |
| | | | 10.0 | 9.8 | 5.3~7.5 | 2.6 | 0.3 | 0.8 |
| 11 | 3-氨基-2,5-二 氯苯甲酸 | N.D. | 0.500 | 0.5 | 2.0~12 | 3.2 | 0.1 | 0.1 |
| | | | 10.0 | 10.1 | 3.9~8.5 | 1.8 | 0.5 | 0.7 |
| 12 | 2,4-二氯苯氧 丁酸 | N.D. | 0.500 | 0.5 | 4.0~9.6 | 4.0 | 0.1 | 0.1 |
| | | | 10.0 | 9.8 | 5.9~8.2 | 2.6 | 0.3 | 0.8 |
| 13 | 4-氨基-3,5,6- 三氯吡啶羧酸 | N.D. | 0.500 | 0.4 | 6.0~11 | 3.3 | 0.1 | 0.1 |
| | | | 10.0 | 10.1 | 3.8~6.6 | 1.9 | 0.3 | 0.6 |
| 14 | 三氟羧草醚 | N.D. | 0.500 | 0.4 | 6.0~13 | 3.4 | 0.1 | 0.1 |
| | | | 10.0 | 9.9 | 5.1~7.8 | 2.7 | 0.4 | 0.8 |
| 15 | 四氯对苯二甲 酸 | N.D. | 0.500 | 0.5 | 4.7~11 | 3.2 | 0.1 | 0.1 |
| | | | 10.0 | 10.2 | 3.2~7.9 | 2.1 | 0.5 | 0.8 |

表 B.3 生活污水样品的精密度（液液萃取法）

| 序号 | 名称 | 样品浓度 ($\mu\text{g/L}$) | 加标浓度 ($\mu\text{g/L}$) | 实测平均 浓度 ($\mu\text{g/L}$) | 实验室内 相对标准 偏差 (%) | 实验室间 相对标准 偏差 (%) | 重复性限 ($\mu\text{g/L}$) | 再现性 限($\mu\text{g/L}$) |
|----|------------------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------------|------------------------|------------------------|-----------------------------|-----------------------------|
| 1 | 2,2-二氯丙酸 | N.D. | 1.00 | 1.0 | 6.1~15 | 7.7 | 0.1 | 0.3 |
| | | | 18.0 | 17.8 | 5.4~9.6 | 2.7 | 0.8 | 1.5 |
| 2 | 3,5-二氯苯甲酸 | N.D. | 1.00 | 0.9 | 8.8~14 | 3.9 | 0.1 | 0.2 |
| | | | 18.0 | 18.0 | 4.0~7.8 | 2.7 | 0.6 | 1.4 |
| 3 | 2-(4-氯-2-甲基 苯氧基) 丙酸 | N.D. | 1.00 | 0.9 | 9.6~14 | 5.8 | 0.1 | 0.2 |
| | | | 18.0 | 17.8 | 4.2~8.3 | 2.1 | 0.9 | 1.3 |
| 4 | 3,6-二氯-2-甲 氧基苯甲酸 | N.D. | 1.00 | 0.9 | 6.6~15 | 6.6 | 0.1 | 0.2 |
| | | | 18.0 | 18.2 | 6.4~8.1 | 1.6 | 0.3 | 0.9 |
| 5 | 2-甲基-4-氯苯 氧乙酸 | N.D. | 1.00 | 1.0 | 9.2~15 | 4.9 | 0.1 | 0.2 |
| | | | 18.0 | 17.9 | 3.7~8.5 | 4.3 | 0.8 | 2.2 |
| 6 | 2,4-滴丙酸 | N.D. | 1.00 | 0.9 | 11~15 | 4.0 | 0.1 | 0.2 |
| | | | 18.0 | 18.2 | 6.8~10 | 1.3 | 0.6 | 0.9 |
| 7 | 2,4-二氯苯氧 乙酸 | N.D. | 1.00 | 0.9 | 10~17 | 4.4 | 0.1 | 0.2 |
| | | | 18.0 | 17.8 | 3.3~8.2 | 5.3 | 0.8 | 2.8 |
| 8 | 2,4,5-三氯苯氧 乙酸 | N.D. | 1.00 | 0.9 | 4.4~14 | 3.1 | 0.1 | 0.2 |
| | | | 18.0 | 18.2 | 5.4~9.5 | 2.5 | 0.9 | 1.5 |
| 9 | 五氯苯酚 | N.D.~ 0.4 | 1.00 | 0.9 | 7.7~15 | 4.3 | 0.1 | 0.2 |
| | | | 18.0 | 17.6 | 4.9~9.1 | 4.2 | 0.7 | 2.2 |
| 10 | 2,4,5-涕丙酸 | N.D. | 1.00 | 0.9 | 9.1~18 | 4.6 | 0.1 | 0.2 |
| | | | 18.0 | 17.7 | 5.4~9.3 | 2.6 | 0.8 | 1.5 |
| 11 | 3-氨基-2,5-二 氯苯甲酸 | N.D. | 1.00 | 1.0 | 6.5~14 | 4.6 | 0.1 | 0.2 |
| | | | 18.0 | 17.9 | 5.0~8.5 | 3.3 | 0.6 | 1.7 |
| 12 | 2,4-二氯苯氧 丁酸 | N.D. | 1.00 | 1.0 | 5.5~15 | 5.2 | 0.1 | 0.2 |
| | | | 18.0 | 17.9 | 4.3~8.2 | 2.7 | 0.7 | 1.5 |
| 13 | 4-氨基-3,5,6- 三氯吡啶羧酸 | N.D. | 1.00 | 0.9 | 8.0~14 | 3.8 | 0.1 | 0.2 |
| | | | 18.0 | 17.7 | 2.6~7.4 | 2.4 | 0.9 | 1.4 |
| 14 | 三氟羧草醚 | N.D. | 1.00 | 0.9 | 4.5~15 | 4.1 | 0.1 | 0.2 |
| | | | 18.0 | 18.3 | 3.5~9.4 | 2.4 | 0.9 | 1.5 |
| 15 | 四氯对苯二甲 酸 | N.D. | 1.00 | 1.0 | 6.2~15 | 5.0 | 0.1 | 0.2 |
| | | | 18.0 | 18.2 | 2.9~8.7 | 2.9 | 1.0 | 1.8 |

表 B.4 工业废水样品的精密度（液液萃取法）

| 序号 | 名称 | 样品浓度 ($\mu\text{g/L}$) | 加标浓度 ($\mu\text{g/L}$) | 实测平均 浓度 ($\mu\text{g/L}$) | 实验室内 相对标准 偏差 (%) | 实验室间 相对标准 偏差 (%) | 重复性限 ($\mu\text{g/L}$) | 再现性 限 ($\mu\text{g/L}$) |
|----|------------------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------------|------------------------|------------------------|-----------------------------|---------------------------------|
| 1 | 2,2-二氯丙酸 | N.D. | 1.00 | 0.9 | 8.0~14 | 5.4 | 0.1 | 0.2 |
| | | | 18.0 | 17.7 | 6.3~8.9 | 2.2 | 0.5 | 1.2 |
| 2 | 3,5-二氯苯甲酸 | N.D. | 1.00 | 0.9 | 5.4~17 | 6.2 | 0.2 | 0.2 |
| | | | 18.0 | 18.4 | 2.7~8.2 | 4.0 | 1.0 | 2.2 |
| 3 | 2-(4-氯-2-甲基 苯氧基) 丙酸 | N.D. | 1.00 | 0.9 | 4.3~14 | 4.3 | 0.1 | 0.2 |
| | | | 18.0 | 17.6 | 5.1~8.4 | 2.6 | 0.6 | 1.4 |
| 4 | 3,6-二氯-2-甲 氧基苯甲酸 | N.D. | 1.00 | 1.0 | 10~16 | 3.9 | 0.1 | 0.2 |
| | | | 18.0 | 18.1 | 4.4~8.6 | 1.9 | 0.7 | 1.2 |
| 5 | 2-甲基-4-氯苯 氧乙酸 | N.D. | 1.00 | 1.0 | 5.6~19 | 7.4 | 0.2 | 0.3 |
| | | | 18.0 | 18.3 | 4.9~11 | 2.7 | 0.9 | 1.6 |
| 6 | 2,4-滴丙酸 | N.D. | 1.00 | 1.0 | 9.4~15 | 7.3 | 0.1 | 0.3 |
| | | | 18.0 | 17.9 | 3.9~7.8 | 2.1 | 0.7 | 1.2 |
| 7 | 2,4-二氯苯氧 乙酸 | N.D. | 1.00 | 0.9 | 9.2~15 | 5.6 | 0.1 | 0.2 |
| | | | 18.0 | 17.8 | 6.1~8.9 | 2.3 | 0.5 | 1.2 |
| 8 | 2,4,5-三氯苯氧 乙酸 | N.D. | 1.00 | 1.0 | 8.4~13 | 6.1 | 0.1 | 0.2 |
| | | | 18.0 | 17.7 | 5.7~8.9 | 2.5 | 0.7 | 1.4 |
| 9 | 五氯苯酚 | N.D. | 1.00 | 1.0 | 6.1~13 | 4.4 | 0.1 | 0.2 |
| | | | 18.0 | 17.9 | 7.6~9.5 | 2.2 | 0.3 | 1.2 |
| 10 | 2,4,5-涕丙酸 | N.D. | 1.00 | 1.0 | 3.8~16 | 6.0 | 0.1 | 0.2 |
| | | | 18.0 | 17.9 | 5.4~9.8 | 3.9 | 0.8 | 2.0 |
| 11 | 3-氨基-2,5-二 氯苯甲酸 | N.D. | 1.00 | 0.9 | 8.4~16 | 3.5 | 0.1 | 0.2 |
| | | | 18.0 | 18.3 | 5.5~9.4 | 4.5 | 0.8 | 2.4 |
| 12 | 2,4-二氯苯氧 丁酸 | N.D. | 1.00 | 1.0 | 6.7~14 | 5.6 | 0.1 | 0.2 |
| | | | 18.0 | 18.0 | 5.3~9.9 | 1.4 | 0.7 | 1.0 |
| 13 | 4-氨基-3,5,6- 三氯吡啶羧酸 | N.D. | 1.00 | 0.9 | 6.8~17 | 4.0 | 0.1 | 0.2 |
| | | | 18.0 | 17.9 | 5.8~10 | 1.2 | 0.8 | 1.0 |
| 14 | 三氟羧草醚 | N.D. | 1.00 | 0.9 | 6.8~14 | 3.9 | 0.1 | 0.2 |
| | | | 18.0 | 18.3 | 6.1~9.8 | 2.9 | 0.8 | 1.6 |
| 15 | 四氯对苯二甲 酸 | N.D. | 1.00 | 1.0 | 6.4~14 | 3.8 | 0.1 | 0.2 |
| | | | 18.0 | 18.1 | 3.2~8.9 | 3.0 | 1.0 | 1.8 |

表 B.5 海水样品的精密度 (液液萃取法)

| 序号 | 名称 | 样品浓度 ($\mu\text{g/L}$) | 加标浓度 ($\mu\text{g/L}$) | 实测平均 浓度 ($\mu\text{g/L}$) | 实验室内 相对标准 偏差 (%) | 实验室间 相对标准 偏差 (%) | 重复性限 ($\mu\text{g/L}$) | 再现性 限($\mu\text{g/L}$) |
|----|------------------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------------|------------------------|------------------------|-----------------------------|-----------------------------|
| 1 | 2,2-二氯丙酸 | N.D. | 1.00 | 1.0 | 6.3~11 | 3.7 | 0.1 | 0.2 |
| | | | 18.0 | 18.3 | 5.6~8.4 | 2.4 | 0.6 | 1.3 |
| 2 | 3,5-二氯苯甲酸 | N.D. | 1.00 | 0.9 | 5.8~15 | 3.5 | 0.1 | 0.2 |
| | | | 18.0 | 17.6 | 5.7~9.9 | 2.7 | 0.8 | 1.5 |
| 3 | 2-(4-氯-2-甲基 苯氧基) 丙酸 | N.D. | 1.00 | 0.9 | 9.4~12 | 5.6 | 0.1 | 0.2 |
| | | | 18.0 | 18.0 | 6.3~7.7 | 3.1 | 0.4 | 1.6 |
| 4 | 3,6-二氯-2-甲 氧基苯甲酸 | N.D. | 1.00 | 1.0 | 8.0~13 | 4.8 | 0.1 | 0.2 |
| | | | 18.0 | 17.9 | 3.4~10 | 1.7 | 1.1 | 1.3 |
| 5 | 2-甲基-4-氯苯 氧乙酸 | N.D. | 1.00 | 0.9 | 6.5~15 | 0.8 | 0.1 | 0.2 |
| | | | 18.0 | 18.0 | 5.0~10 | 4.0 | 0.8 | 2.2 |
| 6 | 2,4-滴丙酸 | N.D. | 1.00 | 1.0 | 5.9~13 | 3.8 | 0.1 | 0.2 |
| | | | 18.0 | 17.6 | 5.9~8.4 | 2.8 | 0.5 | 1.4 |
| 7 | 2,4-二氯苯氧 乙酸 | N.D. | 1.00 | 0.9 | 6.3~12 | 4.5 | 0.1 | 0.2 |
| | | | 18.0 | 17.5 | 2.7~8.7 | 3.3 | 1.0 | 1.8 |
| 8 | 2,4,5-三氯苯氧 乙酸 | N.D. | 1.00 | 0.9 | 5.2~11 | 5.2 | 0.1 | 0.2 |
| | | | 18.0 | 18.1 | 3.6~7.9 | 2.7 | 0.7 | 1.5 |
| 9 | 五氯苯酚 | N.D. | 1.00 | 0.9 | 5.3~12 | 2.1 | 0.1 | 0.1 |
| | | | 18.0 | 18.3 | 5.1~9.9 | 3.5 | 0.8 | 1.9 |
| 10 | 2,4,5-涕丙酸 | N.D. | 1.00 | 0.9 | 6.9~15 | 2.2 | 0.1 | 0.1 |
| | | | 18.0 | 17.8 | 5.4~11 | 2.1 | 0.9 | 1.3 |
| 11 | 3-氨基-2,5-二 氯苯甲酸 | N.D. | 1.00 | 0.9 | 3.9~14 | 4.1 | 0.1 | 0.2 |
| | | | 18.0 | 17.9 | 5.2~9.8 | 1.5 | 0.9 | 1.0 |
| 12 | 2,4-二氯苯氧 丁酸 | N.D. | 1.00 | 1.0 | 8.0~15 | 3.9 | 0.1 | 0.2 |
| | | | 18.0 | 17.9 | 7.1~10 | 2.7 | 0.7 | 1.5 |
| 13 | 4-氨基-3,5,6- 三氯吡啶羧酸 | N.D. | 1.00 | 0.9 | 6.1~11 | 4.2 | 0.1 | 0.2 |
| | | | 18.0 | 18.3 | 4.1~9.0 | 4.0 | 0.8 | 2.2 |
| 14 | 三氟羧草醚 | N.D. | 1.00 | 0.9 | 7.5~13 | 3.7 | 0.1 | 0.2 |
| | | | 18.0 | 17.9 | 5.6~10 | 3.5 | 0.8 | 1.9 |
| 15 | 四氯对苯二甲 酸 | N.D. | 1.00 | 0.9 | 4.1~11 | 5.4 | 0.1 | 0.2 |
| | | | 18.0 | 17.7 | 4.8~10 | 2.8 | 1.0 | 1.6 |

表 B. 6 空白加标样品的精密度（固相萃取法）

| 序号 | 名称 | 样品浓度 ($\mu\text{g/L}$) | 加标浓度 ($\mu\text{g/L}$) | 实测平均浓度 ($\mu\text{g/L}$) | 实验室内 相对标准 偏差 (%) | 实验室间 相对标准 偏差 (%) | 重复性限 ($\mu\text{g/L}$) | 再现性 限 ($\mu\text{g/L}$) |
|----|------------------------|-----------------------------|-----------------------------|-------------------------------|------------------------|------------------------|-----------------------------|---------------------------------|
| 1 | 2,2-二氯丙酸 | N.D. | 0.500 | 0.4 | 5.7~9.2 | 17 | 0.1 | 0.3 |
| | | | 10.0 | 10.6 | 1.2~1.7 | 3.8 | 0.1 | 1.1 |
| 2 | 3,5-二氯苯甲酸 | N.D. | 0.500 | 0.5 | 5.9~7.4 | 17 | 0.1 | 0.3 |
| | | | 10.0 | 10.4 | 0.8~2.3 | 2.4 | 0.2 | 0.7 |
| 3 | 2-(4-氯-2-甲基 苯氧基) 丙酸 | N.D. | 0.500 | 0.4 | 4.5~7.1 | 20 | 0.1 | 0.3 |
| | | | 10.0 | 10.5 | 1.0~2.1 | 2.0 | 0.1 | 0.6 |
| 4 | 3,6-二氯-2-甲 氧基苯甲酸 | N.D. | 0.500 | 0.5 | 3.1~8.4 | 18 | 0.1 | 0.3 |
| | | | 10.0 | 10.7 | 1.1~1.9 | 2.3 | 0.1 | 0.7 |
| 5 | 2-甲基-4-氯苯 氧乙酸 | N.D. | 0.500 | 0.4 | 2.5~8.7 | 16 | 0.1 | 0.2 |
| | | | 10.0 | 10.4 | 1.2~2.3 | 3.6 | 0.2 | 1.1 |
| 6 | 2,4-滴丙酸 | N.D. | 0.500 | 0.4 | 3.0~7.6 | 19 | 0.1 | 0.3 |
| | | | 10.0 | 10.4 | 0.9~2.1 | 2.2 | 0.1 | 0.7 |
| 7 | 2,4-二氯苯氧 乙酸 | N.D. | 0.500 | 0.5 | 3.5~6.7 | 19 | 0.1 | 0.3 |
| | | | 10.0 | 10.4 | 1.1~1.9 | 4.1 | 0.1 | 1.2 |
| 8 | 2,4,5-三氯苯氧 乙酸 | N.D. | 0.500 | 0.5 | 3.9~7.0 | 19 | 0.1 | 0.3 |
| | | | 10.0 | 10.6 | 1.1~1.9 | 2.0 | 0.1 | 0.6 |
| 9 | 五氯苯酚 | N.D. | 0.500 | 0.5 | 3.5~9.0 | 17 | 0.1 | 0.3 |
| | | | 10.0 | 10.3 | 1.3~2.3 | 2.0 | 0.1 | 0.6 |
| 10 | 2,4,5-涕丙酸 | N.D. | 0.500 | 0.4 | 4.3~7.5 | 14 | 0.1 | 0.2 |
| | | | 10.0 | 10.6 | 1.1~1.9 | 3.4 | 0.1 | 1.0 |
| 11 | 3-氨基-2,5-二 氯苯甲酸 | N.D. | 0.500 | 0.5 | 5.4~7.8 | 14 | 0.1 | 0.3 |
| | | | 10.0 | 10.4 | 1.0~1.5 | 1.8 | 0.1 | 0.6 |
| 12 | 2,4-二氯苯氧 丁酸 | N.D. | 0.500 | 0.4 | 3.7~7.3 | 21 | 0.1 | 0.3 |
| | | | 10.0 | 10.5 | 1.1~2.0 | 2.9 | 0.1 | 0.9 |
| 13 | 4-氨基-3,5,6- 三氯吡啶羧酸 | N.D. | 0.500 | 0.4 | 3.8~8.0 | 20 | 0.1 | 0.3 |
| | | | 10.0 | 10.4 | 1.0~2.0 | 2.3 | 0.1 | 0.7 |
| 14 | 三氟羧草醚 | N.D. | 0.500 | 0.4 | 5.3~8.5 | 27 | 0.1 | 0.4 |
| | | | 10.0 | 10.3 | 1.0~2.0 | 2.0 | 0.1 | 0.6 |
| 15 | 四氯对苯二甲 酸 | N.D. | 0.500 | 0.5 | 3.8~8.9 | 14 | 0.1 | 0.2 |
| | | | 10.0 | 10.7 | 0.9~2.3 | 2.6 | 0.2 | 0.8 |

表 B.7 地表水样品的精密度（固相萃取法）

| 序号 | 名称 | 样品浓度(μg/L) | 加标浓度(μg/L) | 实测平均浓度(μg/L) | 实验室内相对标准偏差(%) | 实验室间相对标准偏差(%) | 重复性限(μg/L) | 再现性限(μg/L) |
|----|-------------------|------------|------------|--------------|---------------|---------------|------------|------------|
| 1 | 2,2-二氯丙酸 | N.D. | 0.500 | 0.5 | 8.6~18 | 16 | 0.1 | 0.3 |
| | | | 10.0 | 10.3 | 5.5~9.3 | 2.9 | 0.5 | 1.0 |
| 2 | 3,5-二氯苯甲酸 | N.D. | 0.500 | 0.5 | 4.7~13 | 12 | 0.1 | 0.2 |
| | | | 10.0 | 9.1 | 6.4~10 | 7.2 | 0.3 | 1.9 |
| 3 | 2-(4-氯-2-甲基苯氧基)丙酸 | N.D. | 0.500 | 0.4 | 8.9~15 | 8.6 | 0.1 | 0.2 |
| | | | 10.0 | 9.8 | 3.0~9.6 | 6.9 | 0.6 | 2.0 |
| 4 | 3,6-二氯-2-甲氧基苯甲酸 | N.D. | 0.500 | 0.5 | 8.1~19 | 12 | 0.1 | 0.2 |
| | | | 10.0 | 9.6 | 4.2~8.9 | 4.5 | 0.4 | 1.3 |
| 5 | 2-甲基-4-氯苯氧乙酸 | N.D.~0.2 | 0.500 | 0.4 | 5.7~15 | 14 | 0.1 | 0.2 |
| | | | 10.0 | 9.9 | 4.4~8.0 | 6.2 | 0.3 | 1.8 |
| 6 | 2,4-滴丙酸 | N.D.~0.5 | 0.500 | 0.4 | 11~17 | 9.6 | 0.1 | 0.2 |
| | | | 10.0 | 9.9 | 4.9~8.9 | 7.0 | 0.4 | 2.0 |
| 7 | 2,4-二氯苯氧乙酸 | N.D. | 0.500 | 0.4 | 5.4~15 | 13 | 0.1 | 0.2 |
| | | | 10.0 | 10.5 | 5.5~7.9 | 4.3 | 0.3 | 1.3 |
| 8 | 2,4,5-三氯苯氧乙酸 | N.D. | 0.500 | 0.5 | 9.1~17 | 7.5 | 0.1 | 0.2 |
| | | | 10.0 | 10.2 | 2.4~10 | 5.1 | 0.6 | 1.5 |
| 9 | 五氯苯酚 | N.D.~0.6 | 0.500 | 0.5 | 6.8~15 | 15 | 0.1 | 0.3 |
| | | | 10.0 | 10.2 | 5.7~10 | 4.8 | 0.4 | 1.4 |
| 10 | 2,4,5-涕丙酸 | N.D. | 0.500 | 0.5 | 6.4~14 | 12 | 0.1 | 0.2 |
| | | | 10.0 | 10.1 | 4.4~10 | 5.7 | 0.5 | 1.7 |
| 11 | 3-氨基-2,5-二氯苯甲酸 | N.D. | 0.500 | 0.4 | 8.4~14 | 10 | 0.1 | 0.2 |
| | | | 10.0 | 9.9 | 6.5~8.3 | 6.4 | 0.3 | 1.8 |
| 12 | 2,4-二氯苯氧丁酸 | N.D. | 0.500 | 0.5 | 7.8~13 | 8.2 | 0.1 | 0.2 |
| | | | 10.0 | 10.3 | 2.6~8.4 | 9.1 | 0.6 | 2.6 |
| 13 | 4-氨基-3,5,6-三氯吡啶羧酸 | N.D. | 0.500 | 0.4 | 7.4~15 | 14 | 0.1 | 0.2 |
| | | | 10.0 | 9.9 | 2.8~8.7 | 5.7 | 0.7 | 1.7 |
| 14 | 三氟羧草醚 | N.D. | 0.500 | 0.4 | 7.3~17 | 12 | 0.1 | 0.2 |
| | | | 10.0 | 10.3 | 4.9~7.9 | 11 | 0.2 | 3.0 |
| 15 | 四氯对苯二甲酸 | N.D. | 0.500 | 0.4 | 7.1~17 | 16 | 0.1 | 0.3 |
| | | | 10.0 | 9.6 | 2.7~11 | 7.5 | 0.7 | 2.2 |

表 B.8 地表水样品的准确度

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

表 B.9 污水和海水样品的准确度（液液萃取法）

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

续表

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

续表

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