

中华人民共和国国家生态环境标准

HJ □□□-202□

水质 7 种苯氧羧酸类除草剂的测定 高效液相色谱法

Water quality — Determination of 7 phenoxy acid herbicides

— High performance liquid chromatography

(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.....	2
7 样品.....	3
8 分析步骤.....	4
9 结果计算与表示.....	4
10 准确度.....	5
11 质量保证和质量控制.....	7
12 废物处置.....	7
13 注意事项.....	7
附录 A（规范性附录） 方法的检出限和测定下限.....	8
附录 B（资料性附录） 7 种苯氧羧酸类除草剂的多离子反应监测条件.....	9
附录 C（资料性附录） 方法的准确度.....	10

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》，防治水生态环境污染，改善生态环境质量，规范水中苯氧羧酸类除草剂的测定方法，制定本标准。

本标准规定了测定地表水、地下水、生活污水、工业废水和海水中 7 种苯氧羧酸类除草剂的高效液相色谱法。

本标准的附录 A 为规范性附录，附录 B、附录 C 为资料性附录。

本标准首次发布。

本标准由生态环境部生态环境监测司、法规与标准司组织制订。

本标准起草单位：山东省青岛生态环境监测中心和青岛理工大学。

本标准验证单位：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、青岛市华测检测技术有限公司、青岛谱尼测试有限公司。

本标准生态环境部 202□年□□月□□日批准。

本标准自 202□年□□月□□日起实施。

本标准由生态环境部解释。

水质 7 种苯氧羧酸类除草剂的测定 高效液相色谱法

警告：实验中使用的有机溶剂、标准溶液具有一定的毒性和挥发性，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，避免接触皮肤和衣物。

1 适用范围

本标准规定了测定水中苯氧羧酸类除草剂的高效液相色谱法。

本标准适用于地表水、地下水、生活污水、工业废水和海水中 3,6-二氯-2-甲氧基苯甲酸（麦草畏）、2,4-二氯苯氧乙酸（2,4-D）、2-甲基-4-氯苯氧乙酸（MCPA）、2-（2,4-二氯苯氧基）-丙酸（2,4-DP）、2,4,5-三氯苯氧乙酸（2,4,5-T）、4-（2,4-二氯苯氧基）-丁酸（2,4-DB）和 2-（2,4,5-三氯苯氧基）-丙酸（2,4,5-TP）等 7 种苯氧羧酸类除草剂的测定。

当取样量为 5.0 ml，定容体积为 1.0 ml 时，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 $\mu\text{g/L}$ 。当取样量为 250 ml，定容体积为 1.0 ml 时，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 $\mu\text{g/L}$ 。详见附录 A。

2 规范性引用文件

本标准内容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。

GB 17378.3 海洋监测规范 第 3 部分：样品采集、贮存与运输

GB/T 14581 水质 湖泊和水库采样技术指导

HJ/T 91 地表水和污水监测技术规范

HJ 91.1 污水监测技术规范

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

样品中苯氧羧酸类除草剂经液液萃取后净化或直接固相萃取，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。

4 干扰和消除

除草剂氯磺隆对 2,4-D 的测定有干扰，可将表 1 中 1 min 前流动相 A/B 的比例调整到 50/50，使氯磺隆与 2,4-D 的色谱峰达到基线分离，从而消除干扰。2-氯苯酚对麦草畏、2,4-二氯苯酚对 MCPA、4-氯-3-甲基苯酚对 2,4-D 的测定分别有干扰，可通过使用固相萃取柱（5.14）净化的方法消除干扰。

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，实验用水为不含目标物的纯水。

5.1 磷酸： $\rho(\text{H}_3\text{PO}_4) = 1.87 \text{ g/ml}$ 。

5.2 氯化钠（NaCl）。

使用前在 400 °C 灼烧 4 h，冷却后密封保存在磨口玻璃瓶中。

5.3 无水硫酸钠（ Na_2SO_4 ）：

使用前在 400 °C 灼烧 4 h，冷却后密封保存在磨口玻璃瓶中。

5.4 氢氧化钠（NaOH）。

5.5 甲醇（ CH_3OH ）：农残级。

5.6 二氯甲烷（ CH_2Cl_2 ）：农残级。

5.7 丙酮（ CH_3COCH_3 ）：农残级。

5.8 甲醇水溶液：2+3。

用甲醇（5.5）和水按 2:3 体积比混合。

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

称取 24.0 g 氢氧化钠（5.4）溶于水中，稀释至 100 ml。

5.10 苯氧羧酸类除草剂标准物质： $w \geq 96\%$ 。

5.11 苯氧羧酸类除草剂标准贮备液： $\rho = 1.00 \text{ mg/ml}$ 。

分别称取苯氧羧酸类除草剂标准物质（5.10）0.100 g（精确到 0.1 mg），用丙酮（5.7）溶解后，转移到 100 ml 容量瓶中，用丙酮（5.7）定容至标线。标准贮备液在 -20 °C 下避光、冷冻保存，保存期为 1 年。也可直接购买有证标准溶液，并按照制造商的产品说明书保存。

5.12 苯氧羧酸类除草剂标准中间液： $\rho = 100 \text{ }\mu\text{g/ml}$ 。

取 1.00 ml 苯氧羧酸类除草剂标准贮备液（5.11）于 10 ml 容量瓶中，用丙酮（5.7）定容至标线，于 4 °C 下避光、冷藏保存，保存期为 60 d。

5.13 苯氧羧酸类除草剂标准使用液： $\rho = 2.00 \text{ }\mu\text{g/ml}$ 。

取 200 μl 苯氧羧酸类除草剂标准中间液（5.12）于 10 ml 容量瓶中，用甲醇水溶液（5.8）定容至标线，于 4 °C 下避光、冷藏保存，保存期为 40 d。

5.14 固相萃取柱：填料为苯乙烯/二乙烯苯-N-乙烯基吡咯烷酮聚合物或其他等效萃取柱，60 mg/3 ml。

5.15 滤膜：0.22 μm 聚四氟乙烯膜。

5.16 氮气：纯度 $\geq 99.99\%$ 。

6 仪器和设备

6.1 高效液相色谱仪：耐压 6 MPa（600 bar），具紫外检测器或二极管阵列检测器。

6.2 色谱柱：填料粒径为 2.7 μm ，柱长 15 cm，内径 4.6 mm 的 C_8 反相色谱柱，或其它适用于酸性条件的等效色谱柱。

6.3 浓缩装置：氮吹仪、旋转蒸发仪等。

6.4 自动固相萃取仪或固相萃取装置。

6.5 样品瓶：1000 ml 具磨口塞的棕色玻璃瓶或带聚四氟乙烯衬垫螺口棕色玻璃瓶。

6.6 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、GB/T 14581、HJ/T 91、HJ 91.1、HJ 164、HJ 442.3 要求进行样品采集。样品采集后，4 °C 冷藏、避光保存，7 d 内完成萃取，萃取液在 15 d 内分析完毕。

7.2 试样的制备

7.2.1 样品水解

量取 250 ml 水样至 500 ml 分液漏斗中，用氢氧化钠溶液（5.9）调节溶液 $\text{pH} \geq 12$ ，摇匀后静置 1 h。

注：如果不需要测定苯氧羧酸酯类化合物，可以不进行样品的水解。

7.2.2 液液萃取

用磷酸（5.1）调节水解后的试样（7.2.1）至 $\text{pH} \leq 2$ ，加入 15 g 氯化钠（5.2），振摇使其溶解。加 20 ml 二氯甲烷（5.6），振荡放气后，振荡萃取 5 min，静置 15 min，待两相分层后，收集有机相于三角瓶中。再用 20 ml 二氯甲烷重复萃取两次。合并有机相，有机相经无水硫酸钠（5.3）脱水后于 40 °C 水浴氮吹浓缩至近干，用 5 ml 实验用水溶解，待净化。

将固相萃取柱（5.14）放到固相萃取装置（6.4）上。用 5 ml 甲醇（5.5）以 2 ml/min 左右速度通过固相萃取柱，在填料将要暴露于空气之前，向柱上加 5 ml 实验用水，待实验用水剩约 1 ml 左右时，停止活化。向活化后的萃取柱上加入待净化的萃取液，并以 1 ml/min 速度全部通过柱子后，继续抽吸 10 min 或用氮气（5.16）吹扫，使萃取柱干燥。然后用 10 ml 甲醇（5.5）洗脱，收集洗脱液，于 50 °C 水浴氮吹浓缩至近干，用甲醇水溶液（5.8）定容至 1.0 ml，混匀后经 0.22 μm 滤膜（5.15）过滤，待测。

7.2.3 水样直接固相萃取

对于除草剂工业废水，将水样或水解后的试样（7.2.1）用磷酸（5.1）调 pH 为中性，取 5.0 ml 样品以 1 ml/min 速度全部通过活化后的固相萃取柱（7.2.2），继续抽吸 10 min 或用氮气（5.16）吹扫，使萃取柱干燥。然后用 10 ml 甲醇（5.5）洗脱，收集洗脱液，于 50 °C 水浴氮吹浓缩至近干，用甲醇水溶液（5.8）定容至 1.0 ml，混匀后经 0.22 μm 滤膜（5.15）过滤，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

流动相 A: 甲醇; 流动相 B: 磷酸水溶液 (用磷酸调 pH=3.0±0.1); 流速: 0.5 ml/min; 柱温: 30 °C; 检测波长: 230 nm; 进样量: 20.0 µl。梯度洗脱程序见表 1。

表 1 梯度洗脱程序

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	90	10
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~42 min 为色谱柱的平衡时间。

8.2 标准曲线的建立

分别取适量苯氧羧酸类除草剂标准使用液 (5.13), 用甲醇水溶液 (5.8) 稀释, 制备至少 5 个浓度点的标准系列, 目标化合物的质量浓度分别为 0.020 mg/L、0.040 mg/L、0.400 mg/L、1.00 mg/L、2.00 mg/L、4.00 mg/L (此质量浓度为参考浓度)。按照仪器的参考条件 (8.1), 由低浓度到高浓度依次进样, 以标准系列溶液中目标化合物的质量浓度为横坐标, 对应的峰面积或峰高为纵坐标, 建立标准曲线。

8.3 测定

按照与标准曲线的建立 (8.2) 相同的条件对净化后的试样 (7.2.2 或 7.2.3) 进行测定。当水样的浓度超出标准曲线的线性范围时, 应减少取样量或稀释洗脱液后, 再进行测定。

8.4 空白试验

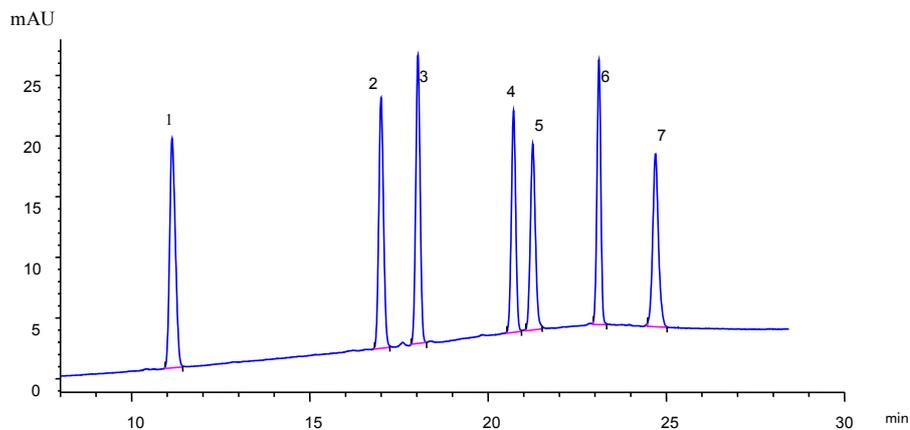
按照与试样测定 (8.3) 相同的条件对空白试样 (7.3) 进行测定。

9 结果计算与表示

9.1 定性分析

根据样品中目标化合物与标准系列中目标化合物的保留时间进行定性, 可采用标准加入法、不同波长下的吸收比或扫描紫外吸收光谱等方法辅助定性。必要时, 可采用高效液相色谱-三重四极杆质谱法对目标化合物进行确认。7 种除草剂的离子对和多离子监测条件参见附录 B。

在本标准规定的仪器参考条件（8.1）下，苯氧羧酸类除草剂的标准色谱图见图 1。



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 1 苯氧羧酸类除草剂的标准色谱图 ($\rho=1.00$ mg/L)

9.2 结果计算

样品中目标化合物的质量浓度 ρ_i 按照公式（1）计算。

$$\rho_i = \frac{\rho_{is} \times V_1 \times D \times 10^3}{V} \quad (1)$$

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

ρ_{is} ——从标准曲线计算得到试样中目标化合物 i 的质量浓度， mg/L ；

V_1 ——净化后试样的定容体积， ml ；

V ——取样体积， ml ；

D ——稀释倍数。

9.3 结果表示

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。

10 准确度

10.1 精密度

10.1.1 直接固相萃取的精密度

6 家实验室对 7 种苯氧羧酸类除草剂浓度分别为 $12.0 \mu\text{g/L}$ 、 $80.0 \mu\text{g/L}$ 和 $600 \mu\text{g/L}$ 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 1.5%~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 µg/L 和 111 µg/L~357 µg/L。

6 家实验室对 7 种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。

10.1.2 液液萃取的精密度

6 家实验室对 7 种苯氧羧酸类除草剂浓度分别为 0.240 µg/L、1.60 µg/L 和 12.0 µg/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 2.1%~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~2.5µg/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 7 种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 7 种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。精密度结果参见附录 C。

10.2 正确度

10.2.1 直接固相萃取的正确度

6 家实验室对 7 种苯氧羧酸类除草剂浓度分别为 12.0 µg/L、80.0 µg/L 和 600 µg/L 的空白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%，其他除草剂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%，其他除草剂加标回收率为 83.3%~115%，加标回收率最终值为 72.8%±15.2%~102%±9.4%。

10.2.2 液液萃取的正确度

6 家实验室对 7 种苯氧羧酸类除草剂浓度分别为 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%~90.8%、52.1%~93.8%和 51.5%~87.8%。其他除草剂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 7 种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%；其他除草剂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%。

正确度结果参见附录 C。

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 个样品/批）至少分析 1 个实验室空白，空白中目标化合物的浓度应低于方法检出限。

11.2 校准

标准曲线的相关系数 ≥ 0.999 。每 20 个样品或每批次（少于 20 个样品/批）应分析测定 1 个曲线中间浓度点标准溶液，测定结果与曲线该点浓度的相对误差应在 $\pm 15\%$ 以内。否则，应建立新的标准曲线。

11.3 平行样

每 20 个样品或每批次（少于 20 个样品/批）应分析测定 1 个平行样，平行样测定结果的相对偏差 $\leq 25\%$ 。

11.4 空白加标和基体加标

每 20 个样品或每批次（少于 20 个样品/批）应分析测定 1 个基体加标样品，麦草畏的回收率应在 50%~110%之间，其他除草剂的加标回收率应在 65%~120%之间。

12 废物处置

实验中产生的有机废液应集中收集和保管，并做好相应的标识，依法委托有资质的单位进行处理。

13 注意事项

13.1 苯氧羧酸类除草剂常以酯类化合物形式使用，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，需要在萃取前加碱将苯氧羧酸的酯类化合物先水解成相应的苯氧羧酸盐类化合物。

13.2 对于样品中有碱、中性化合物干扰测定，可向水解后的试样（7.2.1）中加入 20 ml 二氯甲烷（5.6），振荡放气后，振荡萃取 5 min，静置 15 min，待两相分层后，弃去下层有机相。再加入 20 ml 二氯甲烷重复萃取一次，弃去下层有机相，水相按萃取步骤（7.2.2）进行萃取。

附录 A
(规范性附录)
方法的检出限和测定下限

表 A.1 给出 7 种苯氧羧酸类除草剂的名称、简称、CAS 号及方法的检出限和测定下限。

表 A.1 方法的检出限和测定下限

序号	除草剂名称	简称	CAS 号	直接固相萃取 (µg/L)		液液萃取 (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	0.7	2.8	0.04	0.16
2	2,4-二氯苯氧乙酸	2,4-D	94-75-7	0.5	2.0	0.04	0.16
3	2-甲基-4-氯苯氧乙酸	MCPA	94-74-6	0.7	2.8	0.04	0.16
4	2-(2,4-二氯苯氧基)-丙酸	2,4-DP	120-36-5	0.8	3.2	0.05	0.20
5	2,4,5-三氯苯氧乙酸	2,4,5-T	93-76-5	0.6	2.4	0.06	0.24
6	4-(2,4-二氯苯氧基)-丁酸	2,4-DB	94-82-6	0.5	2.0	0.05	0.20
7	2-(2,4,5-三氯苯氧基)-丙酸	2,4,5-TP	93-72-1	0.7	2.8	0.05	0.20

附录 B
(资料性附录)

7 种苯氧羧酸类除草剂的多离子反应监测条件

表 B.1 和表 B.2 分别给出了 7 种苯氧羧酸类除草剂液相色谱-三重四极杆质谱法的多离子反应监测条件和色谱条件。

表 B.1 目标化合物的多离子反应监测条件

除草剂名称	监测离子对 (<i>m/z</i>)	碰撞电压 (V)	裂解电压 (V)	喷嘴电压 (V)
麦草畏	219.0→174.9*	1	55	0
	219.0→144.8	1	55	
2,4-D	218.9→160.9*	5	70	300
	218.9→124.8	22	70	
MCPA	199.0→141.0*	10	80	300
	199.0→104.6	25	80	
2,4-DP	233.0→160.8*	5	72	600
	233.0→124.8	25	72	
2,4,5-T	252.9→194.8*	5	70	600
	252.9→158.8	25	70	
2,4-DB	247.0→160.9*	1	66	600
	247.0→124.9	22	66	
2,4,5-TP	266.9→194.8*	2	90	600
	266.9→158.9	22	90	

*为定量离子。

色谱条件：色谱柱：填料粒径为 2.6 μm，柱长 10 cm，内径 2.1 mm 的 C₁₈ 反相色谱柱。流动相 A：含 0.15% 甲酸的水；流动相 B：含 0.15% 甲酸的甲醇。流速为 0.30 ml/min，进样量为 5.0 μl，柱温 40 °C。

表 B.2 梯度洗脱程序

时间 (min)	流动相 A (%)	流动相 B (%)
0	90	10
2	70	30
3	55	45
8	20	80
24	90	10
33	90	10

附录 C
(资料性附录)
方法的准确度

表 C.1 和表 C.2 分别给出了水样直接固相萃取后测定的精密度和正确度。

表 C.1 直接固相萃取的精密度

除草剂名称	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 (%)	实验室间相对标准偏差 (%)	重复性限 (µg/L)	再现性限 (µg/L)
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	58.2	357
	工业废水	200	150	3.2~8.8	22	23.8	94.5
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	11.7	12.9
		600	573	1.3~7.0	5.6	71.3	111
	工业废水	200	198	4.1~6.9	7.2	28.2	47.7
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	90.6	141
	工业废水	200	208	4.1~8.0	10	40.1	72.1
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	13.8
		600	569	1.4~6.8	7.1	77.7	133
	工业废水	200	200	1.6~6.6	11	23.9	67.9
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	91.4	144
	工业废水	200	208	3.1~7.9	11	36.6	70.3
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
		600	561	2.4~6.0	8.2	61.2	140
	工业废水	200	202	2.4~5.7	3.8	23.9	30.7
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	62.9	143
	工业废水	200	193	2.6~6.4	11	22.8	61.4

表 C.2 直接固相萃取的正确度

除草剂名称	水样类型	加标浓度 (μg/L)	加标回收率范围 (%)	\bar{P} (%)	$S_{\bar{P}}$ (%)	$\bar{P} \pm 2S_{\bar{P}}$ (%)
麦草畏	空白水样	12.0	85.8~105	95.2	7.4	95.2±14.8
		80.0	65.0~94.5	79.6	11.4	79.6±22.8
		600	57.6~106	84.7	21.0	84.7±42.0
	工业废水	200	51.0~96.0	72.8	15.2	72.8±30.4
2,4-D	空白水样	12.0	89.2~108	95.7	7.3	95.7±14.6
		80.0	95.0~103	99.1	3.1	99.1±6.2
		600	86.3~101	95.4	5.4	95.4±10.8
	工业废水	200	85.9~106	96.9	9.0	96.9±18.0
MCPA	空白水样	12.0	89.2~108	97.8	6.6	97.8±13.2
		80.0	85.5~112	101	9.5	101±19.0
		600	89.2~109	98.0	6.8	98.0±13.6
	工业废水	200	90.3~113	102	9.4	102±18.8
2,4-DP	空白水样	12.0	90.8~100	93.8	3.4	93.8±6.8
		80.0	86.3~99.6	92.5	4.9	92.5±9.8
		600	86.9~105	94.8	6.7	94.8±13.4
	工业废水	200	83.3~117	98.1	13.5	98.1±27.0
2,4,5-T	空白水样	12.0	91.7~100	94.8	3.5	94.8±7.0
		80.0	81.3~110	95.5	11.7	95.5±23.4
		600	86.8~105	99.1	6.9	99.1±13.8
	工业废水	200	91.0~116	101	8.3	101±16.6
2,4-DB	空白水样	12.0	87.4~108	97.9	7.4	97.9±14.8
		80.0	84.1~105	95.7	7.5	95.7±15.0
		600	84.3~103	93.4	7.7	93.4±15.4
	工业废水	200	88.2~107	98.9	6.6	98.9±13.2
2,4,5-TP	空白水样	12.0	85.7~100	95.8	5.8	95.8±11.6
		80.0	83.8~101	95.4	6.4	95.4±12.8
		600	78.0~101	92.1	7.8	92.1±15.6
	工业废水	200	84.3~115	94.5	11.4	94.5±22.8

表 C.3 和表 C.4 分别给出了水样液液萃取的精密度和正确度。

C. 3 液液萃取的精密度

除草剂名称	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 (%)	实验室间相对标准偏差 (%)	重复性限 (µg/L)	再现性限 (µg/L)
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
2,4-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
		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	12	0.24	0.55
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
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	12	0.26	0.53
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
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	2.3~13.3	16	0.28	0.76
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	13	0.04	0.09
	生活污水	1.60	1.39	2.6~9.5	12	0.28	0.53

表 C. 4 液液萃取的正确度

除草剂名称	水样类型	加标浓度 (μg/L)	加标回收率范围 (%)	\bar{P} (%)	S_P (%)	$\bar{P} \pm 2S_P$ (%)
麦草畏	空白水样	0.24	70.8~90.8	81.8	8.3	81.8±16.6
		1.60	52.1~93.8	75.5	17.9	75.5±35.8
		12.0	51.5~87.5	69.5	13.1	69.5±26.2
	地表水	0.24	58.6~90.2	78.2	11.7	78.2±23.4
	生活污水	1.60	64.2~91.9	76.3	11.7	76.3±23.4
2,4-D	空白水样	0.24	87.5~104	95.3	6.1	95.3±12.2
		1.60	89.4~118	103	9.6	103±19.2
		12.0	90.8~104	97.5	5.9	97.5±11.8
	地表水	0.24	88.1~114	97.6	9.1	97.6±18.2
	生活污水	1.60	74.5~109	90.5	11.1	90.5±22.2
MCPA	空白水样	0.24	88.3~105	98.6	6.5	98.6±13.0
		1.60	95.6~115	105	7.9	105±15.8
		12.0	83.3~118	101	12.7	101±25.4
	地表水	0.24	88.9~108	98.7	7.8	98.7±15.6
	生活污水	1.60	79.9~97.7	89.6	7.3	89.6±14.6
2,4-DP	空白水样	0.24	82.1~95.4	88.2	5.6	88.2±11.2
		1.60	85.6~102	95.6	6.3	95.6±12.6
		12.0	83.1~95.8	91.6	4.4	91.6±8.8
	地表水	0.24	82.4~116	99.4	12.6	99.4±25.2
	生活污水	1.60	71.7~95.3	84.9	10.6	84.9±21.2
2,4,5-T	空白水样	0.24	90.0~98.8	93.3	3.2	93.3±6.4
		1.60	86.9~110	102	9.8	102±18.6
		12.0	70.3~115	97.5	17.1	97.5±34.2
	地表水	0.24	88.8~99.7	94.7	4.0	94.7±8.0
	生活污水	1.60	76.4~108	91.8	10.3	91.8±20.6
2,4-DB	空白水样	0.24	92.9~100	95.9	2.7	95.9±5.4
		1.60	86.9~117	102	10.2	102±20.4
		12.0	81.3~103	93.6	8.1	93.6±16.2
	地表水	0.24	91.4~114	99.3	7.7	99.3±15.4
	生活污水	1.60	69.4~113	96.8	15.8	96.8±31.6
2,4,5-TP	空白水样	0.24	87.5~99.2	93.6	3.9	93.6±7.8
		1.60	90.6~107	97.8	6.1	97.8±12.2
		12.0	72.7~107	90.4	11.4	90.4±22.8
	地表水	0.24	67.5~99.2	89.7	12.0	89.7±24.0
	生活污水	1.60	68.7~98.8	86.8	10.6	86.8±21.2