

中华人民共和国国家环境保护标准

HJ 770-2015

水质 苯氧羧酸类除草剂的测定 液相色谱/串联质谱法

Water quality-Determination of Phenoxy carboxylic acids herbicide by
High Performance Liquid Chromatography-Tandem Mass
Spectrometry

(发布稿)

本电子版为发布稿。请以中国环境科学出版社出版的正式标准文本为准。

2015-11-20 发布

2015-12-15 实施

环 境 保 护 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	2
7 分析步骤	3
8 结果计算与表示	6
9 精密度和准确度	8
10 质量保证和质量控制	8
11 废物处理	9
附录 A（规范性附录） 方法的检出限和测定下限	10
附录 B（资料性附录） 方法的精密度和准确度	11

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》，保护环境，保障人体健康，规范水中苯氧羧酸类除草剂的监测方法，制定本标准。

本标准规定了测定水中苯氧羧酸类除草剂的液相色谱/串联质谱法。

本标准首次发布。

附录 A 为规范性附录，附录 B 为资料性附录。

本标准由环境保护部科技标准司组织制订。

本标准主要起草单位：江苏省环境监测中心。

本标准方法验证单位：苏州市环境监测中心站、大连市环境监测中心站、江苏出入境检验检疫局食品实验室、常州市环境监测中心、济南市环境监测中心、岛津企业管理（中国）有限公司上海分析中心。

本标准环境保护部 2015 年 11 月 20 日批准。

本标准自 2015 年 12 月 15 日起实施。

本标准由环境保护部解释。

水质 苯氧羧酸类除草剂的测定

液相色谱/串联质谱法

警告：苯氧羧酸类除草剂属于有毒有机物，实验操作过程使用的有机溶剂具有较强的挥发性。分析人员在实验操作时，应在通风橱内进行操作；应按规定要求佩戴防护器具，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液相色谱/串联质谱法。

本标准适用于地表水、地下水和废水中 2-甲基-4-氯苯氧乙酸、2,4-二氯苯氧乙酸、2-(2-甲基-4-氯苯氧基)丙酸、2-(2,4-二氯苯氧基)-丙酸(或 2,4-滴丙酸)、2,4,5-三氯苯氧乙酸、2-(2,4,5-三氯苯氧基)-丙酸(或 2,4,5-涕丙酸)、4-(2,4-二氯苯氧)-丁酸和 4-(2-甲基-4-氯苯氧基)丁酸共 8 种苯氧羧酸类除草剂的测定。

当进样体积为 10 μl 时，直接进样的方法检出限为 0.3 $\mu\text{g/L}$ ~0.5 $\mu\text{g/L}$ ，测定下限为 1.2 $\mu\text{g/L}$ ~2.0 $\mu\text{g/L}$ ，详见附录 A。

当富集样品体积为 100 ml，浓缩后定容体积为 1.0 ml，进样体积为 10 μl 时，固相萃取的方法检出限为 0.006 $\mu\text{g/L}$ ~0.009 $\mu\text{g/L}$ ，测定下限为 0.024 $\mu\text{g/L}$ ~0.036 $\mu\text{g/L}$ ，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中的条款。凡是未注明日期的引用文件，其有效版本适用于本标准。

HJ/T 91 地表水和污水监测技术规范

HJ/T 164 地下水环境监测技术规范

3 方法原理

水中的苯氧羧酸类除草剂经直接进样或固相萃取柱富集，用液相色谱/串联质谱法分离检测。根据保留时间和特征离子峰定性，内标法定量。

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和实验用水。

4.1 标准溶液

4.1.1 苯氧羧酸类除草剂标准贮备液： $\rho=100 \mu\text{g/ml}$ 。

可直接购买有证标准溶液，也可用标准物质制备。贮备液在 0 $^{\circ}\text{C}$ ~4 $^{\circ}\text{C}$ 避光保存或参照制造商的产品说明。使用时应恢复至室温，并摇匀。

4.1.2 苯氧羧酸类除草剂标准使用液： $\rho=10.0 \mu\text{g/ml}$ (参考浓度)。

将苯氧羧酸类化合物标准贮备液(4.1.1)按需要用乙腈(4.2)稀释。标准使用液于 4 $^{\circ}\text{C}$ 冷藏、避光保存，保质期为两个月。使用时应恢复至室温，并摇匀。

4.1.3 内标贮备液： $\rho=100 \mu\text{g/ml}$ 。

内标物为 2,4-二氯苯氧乙酸- $^{13}\text{C}_6$ ，可直接购买有证标准溶液，也可用标准物质制备。贮备液在 0 °C~4 °C 避光保存或参照制造商的产品说明。使用时应恢复至室温，并摇匀。

4.1.4 内标使用液： $\rho=10.0\ \mu\text{g/ml}$ （参考浓度）。

将内标贮备液（4.1.3）按需要用乙腈（4.2）稀释。内标使用液于 0 °C~4 °C 避光保存，保质期为两个月。使用时应恢复至室温，并摇匀。

4.2 乙腈（ CH_3CN ）：农残级。

4.3 甲醇（ CH_3OH ）：农残级。

4.4 甲醇/水混合溶液：1+4。

4.5 乙腈/水混合溶液：1+4。

4.6 乙酸铵溶液： $C(\text{CH}_3\text{COONH}_4) = 0.002\ \text{mol/L}$ 。

称取 0.077 g 乙酸铵溶于 500 ml 实验用水中，0.22 μm 滤膜（4.13）过滤。

4.7 硫酸（ H_2SO_4 ）： $\rho(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1.84\ \text{g/ml}$ 。

4.8 氢氧化钠（ NaOH ）。

4.9 硫酸溶液：1+1。

量取 50 ml 浓硫酸（4.7），缓慢加入到 50 ml 水中。

4.10 氢氧化钠溶液： $\rho(\text{NaOH}) = 0.4\ \text{g/ml}$ 。

称取 40 g 氢氧化钠（4.8）溶于水中，定容至 100 ml。

4.11 固相萃取柱：填料为二乙烯苯和 N-乙烯基吡咯烷酮共聚物(HLB)或同等柱效的萃取柱，规格为 6 ml/500 mg。

4.12 氮气：纯度 $\geq 99.99\%$ 。

4.13 滤膜：0.22 μm 聚四氟乙烯或其它材质等效滤膜。

5 仪器和设备

5.1 固相萃取装置：自动或手动，流速可调节。

5.2 浓缩装置：K-D 浓缩器或氮吹浓缩仪等性能相当的设备。

5.3 液相色谱/串联质谱仪：配有电喷雾离子化源（ESI）。

5.4 色谱柱： C_{18} 或等效反相高效液相色谱柱，参考规格为 100 mm \times 2.1 mm，1.7 μm 。

5.5 微量注射器：10 μl 、50 μl 、100 μl 、250 μl 。

5.6 一般实验室常用仪器和设备。

6 样品

6.1 样品采集

参照 HJ/T 91 和 HJ/T 164 的相关规定采集样品。

用预先洗涤干净并干燥的磨口棕色玻璃瓶（250 ml）采集水样，水样满瓶采集。

6.2 样品保存

采集的水样 0°C~4°C 避光保存，3 天内分析完毕。

6.3 试样制备

6.3.1 直接进样法

取混匀水样 1.0 ml，加入内标使用液 5.0 μ l (4.1.4)，混匀后经 0.22 μ m 滤膜 (4.13) 过滤，置于样品瓶中，待测。

6.3.2 固相萃取法

分别用 10 ml 甲醇 (4.3) 和 10 ml 实验用水活化固相萃取柱 (4.11)，保证小柱柱头浸润。量取 100 ml 水样，采用硫酸溶液 (4.9) 或氢氧化钠溶液 (4.10) 调节水样 pH 至中性，水样以低于 10 ml/min (约 3~4 滴/秒) 的流速通过小柱。废水样品体积可根据实际情况适当减少。用 10 ml 甲醇/水混合溶液 (4.4) 淋洗小柱，去除小柱上保留较弱的杂质。之后用氮气 (4.12) 吹扫、干燥小柱。再用 10 ml 甲醇 (4.3) 以约 3 ml/min (约 1 滴/秒) 的流速洗脱小柱，洗脱液接收于收集管中。洗脱液经氮吹 (4.12，注意保持液面微波波动) 浓缩至尽干，用乙腈/水混合溶液 (4.5) 定容到 1.0 ml，最后加入内标使用液 5.0 μ l (4.1.4)，混匀后过 0.22 μ m 滤膜 (4.13)，置于进样瓶中，待测。

6.4 空白试样制备

6.4.1 实验室空白

以实验用水代替样品，按照水样处理 (6.3.1) 相同操作步骤，制备直接进样法空白试样。

以实验用水代替样品，按照水样处理 (6.3.2) 相同操作步骤，制备固相萃取法空白试样。

6.4.2 全程序空白

采样前按照样品采集 (6.1) 与样品保存 (6.2) 方法，用实验用水配制全程序空白样品，并将其随采样过程带至采样现场。全程序空白样品与实际样品同时到达实验室。

7 分析步骤

7.1 仪器参考条件

7.1.1 液相色谱参考条件

流动相：0.002 mol/L 乙酸铵水溶液 (A 相)，乙腈 (B 相)，梯度洗脱程序见表 1。

流速：0.3 ml/min。

柱温：40 $^{\circ}$ C。

进样体积：10 μ l。

表 1 液相色谱流动相梯度洗脱程序

时间 (min)	A%	B%
0	80	20
1	80	20
3	60	40
5	20	80
6	20	80
6.5	80	20
10	80	20

7.1.2 质谱参考条件

负离子模式

毛细管电压：2.8 kV

离子源温度：120 °C

雾化温度：350 °C

雾化气流速：800 L/h

反吹气流速：10 L/h

碰撞气流速：0.10 ml/min

多离子反应监测方式（MRM），具体条件见表2。

表2 目标化合物的多离子反应监测条件

化合物	母离子(m/z)	子离子(m/z)	驻留时间/s	锥孔电压/V	碰撞电压/V
2-甲基-4-氯苯氧乙酸	199*	141	0.02	20	15
	201	143		20	15
2,4-二氯苯氧乙酸	219*	161	0.02	16	12
	221	163		16	12
2-(2-甲基-4-氯苯氧基)丙酸	213*	141	0.02	20	15
	215	143		20	15
2-(2,4-二氯苯氧基)-丙酸	233*	161	0.02	16	12
	235	163		16	12
2,4,5-三氯苯氧乙酸	253*	195	0.02	16	12
	255	197		16	12
2-(2,4,5-三氯苯氧基)-丙酸	267*	195	0.02	16	10
	269	197		16	10
4-(2,4-二氯苯氧基)-丁酸	247*	161	0.02	10	10
	249	163		10	25
4-(2-甲基-4-氯苯氧基)丁酸	227*	141	0.02	15	12
	229	143		12	10
2,4-二氯苯氧乙酸- ¹³ C ₆	225*	167	0.02	15	12
	227	169		12	10

注：带*的为定量离子对，对于不同质谱仪器，参数可能存在差异，测定前应将质谱参数优化到最佳。

7.1.3 仪器调谐

按照仪器使用说明书在规定时间和频次内对液相色谱/串联质谱仪进行仪器质量数和灵敏度校正,以确保仪器处于最佳测试状态。

在仪器使用过程中,如发现仪器质量数出现明显偏差或灵敏度大幅度下降时,应立即对仪器重新进行质量数和灵敏度校正。

7.2 校准

7.2.1 校准曲线的绘制

取一定量苯氧羧酸类标准使用液(4.1.2)于乙腈/水混合溶液(4.5)中,制备至少5个浓度点的标准系列,苯氧羧酸类的质量浓度分别为1.0 µg/L、2.0 µg/L、5.0 µg/L、10.0 µg/L、50.0 µg/L和100 µg/L(此为参考浓度),于每毫升标准系列溶液中加入5.0 µl内标标准使用液(4.1.4),使内标的质量浓度为50.0 µg/L,贮存在棕色进样小瓶中,待测。

由低浓度到高浓度依次对标准系列溶液进样,以标准系列溶液中目标组分的浓度为横坐标,以其对应的峰面积(或峰高)与内标物峰面积(或峰高)的比值和内标物浓度的乘积为纵坐标,建立校准曲线。校准曲线的相关系数 ≥ 0.995 ,否则重新绘制校准曲线。

$$y=ax+b \quad (1)$$

式中: x ——目标组分浓度, µg/L

y ——目标组分和内标物的峰面积(或峰高)比值与内标物浓度的乘积

a ——校准曲线斜率

b ——校准曲线截距

7.2.2 液相色谱/质谱图

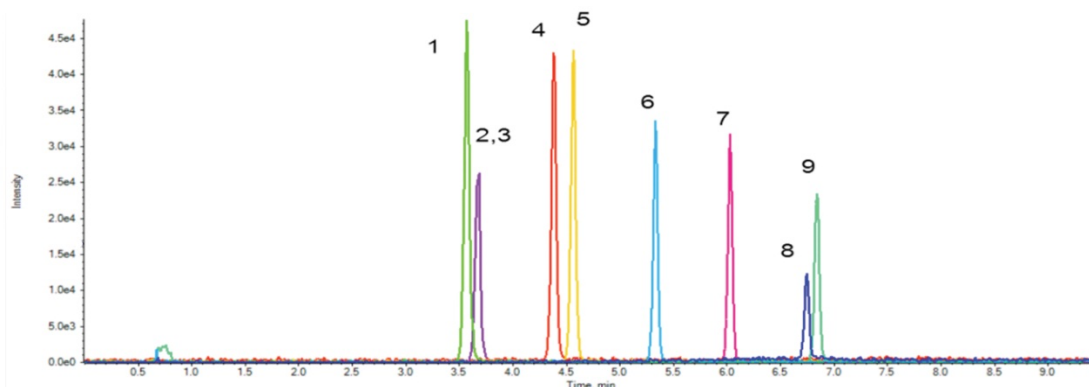


图1 8种苯氧羧酸类除草剂和内标物的液相色谱/质谱总离子流图(浓度:50 µg/L)

注: 1: 2-甲基-4-氯苯氧乙酸; 2,3: 2,4-二氯苯氧乙酸, 2,4-二氯苯氧乙酸- $^{13}\text{C}_6$; 4: 2-(2-甲基-4-氯苯氧基)丙酸; 5: 2-(2,4-二氯苯氧基)-丙酸; 6: 2,4,5-三氯苯氧乙酸; 7: 2-(2,4,5-三氯苯氧基)-丙酸; 8: 4-(2,4-二氯苯氧)-丁酸; 9: 4-(2-甲基-4-氯苯氧基)丁酸

7.3 测定

7.3.1 试样测定

按照与绘制校准曲线相同的仪器分析条件进行测定。

7.3.2 空白试验

按与试样测定相同的仪器分析条件（7.1）进行空白试样（6.4）的测定。

8 结果计算与表示

8.1 目标化合物的定性分析

每种被测组分选择 1 个母离子和 2 个子离子进行监测。在相同的实验条件下，试样中待测组分的保留时间与标准样品中目标组分的保留时间比较，相对标准偏差的绝对值应小于 2.5%；且待测样品谱图中，各组分定性离子的相对丰度（ K_{sam} ）与浓度接近的标准溶液谱图中对应的定性离子相对丰度（ K_{std} ）进行比较，偏差不超过表 3 规定的范围，则可判定为样品中存在对应的待测物。

$$K_{sam} = \frac{A_2}{A_1} \quad (2)$$

式中： K_{sam} ——样品中某组分定性离子的相对丰度，%

A_2 ——样品中某组分定性离子对的峰面积（或峰高）

A_1 ——样品中某组分定量离子对的峰面积（或峰高）

$$K_{std} = \frac{A_{std2}}{A_{std1}} \quad (3)$$

式中： K_{std} ——标准样品中某组分定性离子的相对丰度，%

A_{std2} ——标准样品中某组分定性离子对的峰面积（或峰高）

A_{std1} ——标准样品中某组分定量离子对的峰面积（或峰高）

表 3 定性确证时相对离子丰度的最大允许偏差

单位：%

标准样品中某组分的定性离子的 相对离子丰度（ K_{std} ）	$K_{std} > 50$	$20 < K_{std} \leq 50$	$10 < K_{std} \leq 20$	$K_{std} \leq 10$
样品中某组分的定性离子的相对 离子丰度（ K_{sam} ）的最大允许偏 差	± 20	± 25	± 30	± 50

8.2 目标化合物的定量分析

目标化合物经定性鉴别后，根据定量离子的峰面积，用标准曲线法或平均响应因子法定量。

8.3 结果计算

8.3.1 标准曲线法

根据样品中苯氧羧酸类除草剂的峰面积、对应的内标物峰面积和内标物浓度，按公式（4）计算样品中苯氧羧酸类除草剂的质量浓度：

$$\rho_i = \frac{\left(\frac{A_i \times \rho_{is}}{A_{is}} - b\right) \times V_1}{a \times V} \quad (4)$$

式中： ρ_i ——样品中目标组分 i 的质量浓度， $\mu\text{g/L}$ ；
 A_i ——样品中目标组分 i 的峰面积（或峰高）；
 A_{is} ——样品中内标物的峰面积（或峰高）；
 ρ_{is} ——样品中内标物的浓度， $\mu\text{g/L}$ ；
 a ——标准曲线的斜率；
 b ——标准曲线的截距；
 V_1 ——定容后体积，ml；
 V ——水样体积，ml。

8.3.2 平均响应因子法

采用平均响应因子法，按公式（5）~（7）计算。

$$\rho_i = \frac{V_1 \times A_i \times \rho_{is}}{V \times A_{is} \times \overline{RRF}} \quad (5)$$

$$RRF = \frac{V_1}{A_{is}} \times \frac{\rho_{is}}{\rho_i} \quad (6)$$

$$\overline{RRF} = \frac{\sum RRF_i}{n} \quad (7)$$

式中： ρ_i ——样品中目标组分 i 的质量浓度， $\mu\text{g/L}$ ；
 A_i ——样品中目标组分 i 的峰面积（或峰高）；
 A_{is} ——样品中内标物的峰面积（或峰高）；
 ρ_{is} ——样品中内标物的浓度， $\mu\text{g/L}$ ；
 V_1 ——定容后体积，mL；
 V ——水样体积，mL；
 RRF ——标准系列中目标物的相对响应因子，无量纲；
 \overline{RRF} ——目标物的平均响应因子，无量纲；
 n ——标准系列点数。

8.3 结果表示

直接进样法：当测定结果大于等于 $10.0\mu\text{g/L}$ 时，数据保留三位有效数字；当结果小于 $10.0\mu\text{g/L}$ ，

保留至小数点后一位；

固相萃取法：当测定结果大于等于 $1\mu\text{g/L}$ 时，保留三位有效数字。当测定结果小于 $1\mu\text{g/L}$ 时，数据保留至小数点后三位。

9 精密度和准确度

9.1 精密度

9.1.1 直接进样法

6 家实验室对含苯氧羧酸类除草剂浓度为 $1.0\mu\text{g/L}$ 、 $10.0\mu\text{g/L}$ 和 $50.0\mu\text{g/L}$ 的统一空白加标样进行了 6 次重复测定：

实验室内相对标准偏差分别为： $2.4\%\sim 13.9\%$ 、 $1.1\%\sim 7.3\%$ 、 $2.0\%\sim 6.6\%$ ；

实验室间相对标准偏差分别为： $1.5\%\sim 6.8\%$ 、 $0.6\%\sim 4.8\%$ 、 $0.7\sim 4.2\%$ ；

重复性限范围为： $0.2\mu\text{g/L}\sim 0.3\mu\text{g/L}$ 、 $0.9\mu\text{g/L}\sim 1.4\mu\text{g/L}$ 、 $5.1\mu\text{g/L}\sim 6.3\mu\text{g/L}$ 。

再现性限范围为： $0.2\mu\text{g/L}\sim 0.3\mu\text{g/L}$ 、 $1.1\mu\text{g/L}\sim 1.5\mu\text{g/L}$ 、 $5.3\mu\text{g/L}\sim 7.4\mu\text{g/L}$ 。

9.1.2 固相萃取法

6 家实验室对含苯氧羧酸类除草剂浓度为 $0.050\mu\text{g/L}$ 、 $0.500\mu\text{g/L}$ 和 $1.00\mu\text{g/L}$ 的统一空白加标样进行了 6 次重复测定：

实验室内相对标准偏差分别为： $1.4\%\sim 8.9\%$ 、 $0.6\%\sim 3.3\%$ 、 $0.4\%\sim 1.8\%$ ；

实验室间相对标准偏差分别为： $1.2\%\sim 2.1\%$ 、 $0.2\%\sim 0.8\%$ 、 $0.2\%\sim 0.6\%$ ；

重复性限范围为： $0.005\mu\text{g/L}\sim 0.007\mu\text{g/L}$ 、 $0.018\mu\text{g/L}\sim 0.031\mu\text{g/L}$ 、 $0.019\mu\text{g/L}\sim 0.032\mu\text{g/L}$ 。

再现性限范围为： $0.005\mu\text{g/L}\sim 0.007\mu\text{g/L}$ 、 $0.019\mu\text{g/L}\sim 0.033\mu\text{g/L}$ 、 $0.02\mu\text{g/L}\sim 0.033\mu\text{g/L}$ 。

9.2 准确度

9.2.1 直接进样法

6 家实验室对地表水、废水进行加标回收实验，加标浓度分别为 $10.0\mu\text{g/L}$ 、 $50.0\mu\text{g/L}$ 。加标回收率范围分别为： $88.0\%\sim 102\%$ ， $87.5\%\sim 102\%$ ，加标回收率最终值为 $90.8\%\pm 5.2\%\sim 99.8\%\pm 3.6\%$ ， $93.3\%\pm 4.2\%\sim 97.5\%\pm 8.0\%$ 。

9.2.2 固相萃取法

6 家实验室对地表水进行了加标回收实验，加标浓度分别为 $0.100\mu\text{g/L}$ 、 $1.00\mu\text{g/L}$ ，废水进行了加标回收实验，加标浓度分别为 $2.00\mu\text{g/L}$ 、 $20.0\mu\text{g/L}$ 的加标回收实验。加标回收率范围分别为： $74.2\%\sim 89.2\%$ ， $75.2\%\sim 89.9\%$ ，加标回收率最终值为： $75.9\%\pm 1.4\%\sim 87.5\%\pm 3.0\%$ ， $76.4\pm 1.4\%\sim 89.3\%\pm 1.0\%$ 。

精密度和准确度结果统计见附录 B。

10 质量保证和质量控制

10.1 空白分析

每次分析至少做一个实验室空白和全程序空白。以检查可能存在的干扰。

实验室空白和全程序空白中检出每个目标化合物的浓度不得超过方法的检出限，否则应重新采样。

10.2 平行样的测定

每 20 个样品或每批次（少于 20 个样品/批）需分析一个平行样。平行样的相对标准偏差应控制在

20%以内。

10.3 基体加标

每 20 个样品或每批次（少于 20 个样品/批）需做 1 个基体加标样。直接进样法加标回收率范围应在 85%~110%之间，固相萃取法加标回收率在 70%~120%之间。

10.4 校准

10.4.1 初始校准

在初次使用仪器，或在仪器维修、更换色谱柱或连续校准不合格时需要进行初始校准。即建立标准曲线。

10.4.2 连续校准

用分析校准曲线的中间浓度点进行连续校准，每 20 个样品或每批次（少于 20 个样品/批）进行 1 次连续校准。按式（8）计算 C_c 与校准点 C_i 的相对偏差（ D ）：

$$D = \frac{C_c - C_i}{C_i} \times 100 \% \quad (8)$$

式中： D —— C_c 与校准点 C_i 的相对偏差，%；

C_i ——校准点的质量浓度；

C_c ——测定的该校准点的质量浓度。

如果 $D \leq 20\%$ ，则初始标准曲线仍能继续使用；如果任何一个化合物的 $D > 20\%$ ，应重新绘制标准曲线。

11 废物处理

使用过的标准物质不能随意倾倒，应集中存放。实验操作过程产生的有机溶剂废液，应交有资质的单位处置。

附录 A
(规范性附录)
方法的检出限和测定下限

表A给出了本方法中目标化合物的检出限和测定下限，固相萃取法以100 ml水样计。

表A 方法的检出限和测定下限

序号	化合物名称	英文简称	CAS号	直接进样法		固相萃取法	
				检出限 ($\mu\text{g/L}$)	测定下限 ($\mu\text{g/L}$)	检出限 ($\mu\text{g/L}$)	测定下限 ($\mu\text{g/L}$)
1	2-甲基-4-氯苯氧乙酸	MCPA	94-74-6	0.5	2.0	0.009	0.036
2	2,4-二氯苯氧乙酸	2,4-D	94-75-7	0.3	1.2	0.006	0.024
3	2-(2-甲基-4-氯苯氧基)丙酸	MCPA	93-65-2	0.4	1.6	0.008	0.032
4	2-(2,4-二氯苯氧基)-丙酸 (2,4-滴丙酸)	2,4-DP	120-36-5	0.5	2.0	0.007	0.028
5	2,4,5-三氯苯氧乙酸	2,4,5-T	93-76-5	0.5	2.0	0.006	0.024
6	2-(2,4,5-三氯苯氧基)-丙酸 (2,4,5-涕丙酸)	2,4,5-TP	93-72-1	0.4	1.6	0.006	0.024
7	4-(2,4-二氯苯氧)-丁酸	2,4-DB	94-82-6	0.4	1.6	0.006	0.024
8	4-(2-甲基-4-氯苯氧基)丁酸	MCPB	94-81-5	0.5	2.0	0.009	0.036

附录 B

(资料性附录)

方法的精密度和准确度

表 B.1 给出了直接进样法方法的重复性、再现性等精密度指标。

表 B.1 方法的精密度 (直接进样法)

化合物名称	精密度统计结果					
	加标浓度 ($\mu\text{g/L}$)	总均值 ($\mu\text{g/L}$)	实验室内相对 标准偏差 (%)	实验室间相对 标准偏差 (%)	重复性限 r ($\mu\text{g/L}$)	再现性限 R ($\mu\text{g/L}$)
2-甲基-4-氯 苯氧乙酸	1.0	0.8	2.4-14	3.9	0.3	0.3
	10.0	9.4	2.9-4.9	2.5	1.1	1.2
	50.0	47.6	2.5-5.5	1.2	6.0	6.2
2,4-二氯苯氧 乙酸	1.0	0.9	4.6-11	4.3	0.2	0.2
	10.0	9.6	3.7-6.4	1.6	1.3	1.3
	50.0	48.4	4.3-5.2	0.7	6.3	6.8
2-(2-甲基-4- 氯苯氧基)丙 酸	1.0	0.9	6.0-13	4.2	0.3	0.3
	10.0	9.5	4.3-5.9	1.6	1.4	1.5
	50.0	48.6	2.6-5.4	2.4	5.5	6.0
2-(2,4-二氯苯 氧基)-丙酸	1.0	0.9	8.4-12	4.4	0.3	0.3
	10.0	9.8	3.2-7.3	1.1	1.4	1.4
	50.0	47.3	2.9-5.4	4.2	5.5	7.4
2,4,5-三氯苯 氧乙酸	1.0	1.0	6.5-10	6.8	0.2	0.3
	10.0	9.8	2.6-5.2	0.6	1.1	1.2
	50.0	48.1	1.2-5.3	1.2	5.1	5.3
2-(2,4,5-三氯 苯氧基)-丙酸	1.0	1.0	7.7-13	4.9	0.3	0.3
	10.0	9.4	1.1-5.4	4.8	0.9	1.5
	50.0	48.3	2.2-6.6	1.9	5.7	5.8
4-(2,4-二氯苯 氧)-丁酸	1.0	1.0	6.4-11	1.5	0.3	0.3
	10.0	9.5	3.5-6.0	2.2	1.3	1.3
	50.0	48.5	2.4-6.5	0.8	5.9	6.3
4-(2-甲基-4- 氯苯氧基)丁 酸	1.0	1.0	5.2-10	3.8	0.2	0.2
	10.0	9.4	3.6-4.3	1.4	1.1	1.1
	50.0	48.1	3.1-6.0	1.8	6.0	6.1

表 B.2 给出了固相萃取法方法的重复性、再现性等精密度指标。

表 B.2 方法的精密度（固相萃取法）

化合物名称	精密度统计结果					
	加标浓度(μg/L)	总均值(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 r (μg/L)	再现性限 R (μg/L)
2-甲基-4-氯苯氧乙酸	0.050	0.041	3.3-7.3	1.2	0.006	0.007
	0.500	0.473	1.3-2.4	0.2	0.024	0.026
	1.00	0.844	0.4-1.1	0.2	0.019	0.020
2,4-二氯苯氧乙酸	0.050	0.0391	3.8-6.2	1.4	0.006	0.006
	0.500	0.480	1.0-2.8	0.5	0.024	0.025
	1.00	0.851	0.4-1.2	0.3	0.020	0.021
2-(2-甲基-4-氯苯氧基)丙酸	0.050	0.041	4.4-8.5	2.1	0.007	0.007
	0.500	0.481	0.6-2.1	0.5	0.021	0.022
	1.00	0.863	0.8-1.8	0.6	0.032	0.033
2-(2,4-二氯苯氧基)-丙酸	0.050	0.039	2.6-8.9	1.2	0.007	0.007
	0.500	0.462	1.2-3.3	0.5	0.031	0.033
	1.00	0.855	0.6-1.3	0.3	0.025	0.026
2,4,5-三氯苯氧乙酸	0.050	0.047	2.0-4.5	2.1	0.005	0.005
	0.500	0.486	1.1-2.2	0.6	0.021	0.022
	1.00	0.881	0.8-1.7	0.2	0.030	0.031
2-(2,4,5-三氯苯氧基)-丙酸	0.050	0.045	3.6-6.7	1.1	0.007	0.007
	0.500	0.489	0.9-2.5	0.3	0.023	0.025
	1.00	0.875	0.6-1.6	0.2	0.027	0.029
4-(2,4-二氯苯氧基)-丁酸	0.050	0.042	1.4-6.9	1.6	0.005	0.005
	0.500	0.477	0.9-1.7	0.8	0.018	0.019
	1.00	0.872	0.7-1.4	0.3	0.025	0.027
4-(2-甲基-4-氯苯氧基)丁酸	0.050	0.041	4.2-6.4	2.1	0.006	0.006
	0.500	0.466	0.8-2.3	0.3	0.021	0.023
	1.00	0.895	0.7-1.3	0.3	0.025	0.026

表 B.3 给出了直接进样法方法的准确度指标。

表 B.3 方法的准确度（直接进样法）

化合物名称	样品类型	实际样品 浓度 ($\mu\text{g/L}$)	加标浓度 ($\mu\text{g/L}$)	回收率范围 (%)	$\overline{p}\% \pm 2S_p$
2-甲基-4-氯苯氧 乙酸	废水	3.52	10.0	88.0-93.8	90.8 \pm 5.2
			50.0	92.3-97.7	94.9 \pm 3.8
	地表水	0	10.0	94.0-98.5	95.9 \pm 3.6
			50.0	93.7-98.4	96.3 \pm 4.0
2,4-二氯苯氧乙 酸	废水	0	10.0	89.5-94.5	92.2 \pm 4.0
			50.0	89.9-95.9	93.4 \pm 4.0
	地表水	0	10.0	95.7-99.8	97.6 \pm 2.8
			50.0	90.1-102	96.6 \pm 8.2
2-(2-甲基-4-氯 苯氧基)丙酸	废水	1.29	10.0	90.7-94.2	92.7 \pm 2.8
			50.0	90.1-95.8	93.3 \pm 4.2
	地表水	0	10.0	96.7-101	97.9 \pm 3.0
			50.0	93.8-99.5	96.1 \pm 4.4
2-(2,4-二氯苯氧 基)-丙酸	废水	0	10.0	89.8-93.3	91.5 \pm 2.4
			50.0	87.8-98.2	93.6 \pm 7.6
	地表水	0	10.0	94.1-99.3	97.1 \pm 3.8
			50.0	95.1-101	97.5 \pm 3.8
2,4,5-三氯苯氧 乙酸	废水	0	10.0	89.8-92.3	91.1 \pm 1.8
			50.0	89.8-98.3	93.5 \pm 6.0
	地表水	0	10.0	95.9-101	98.5 \pm 3.4
			50.0	92.1-99.1	95.8 \pm 5.8
2-(2,4,5-三氯苯 氧基)-丙酸	废水	0	10.0	88.8-94.2	91.5 \pm 4.0
			50.0	90.1-97.4	94.2 \pm 6.2
	地表水	0	10.0	97.5-102	99.8 \pm 3.6
			50.0	91.7-102	97.5 \pm 8.0
4-(2,4-二氯苯 氧)-丁酸	废水	0	10.0	91.6-93.7	92.4 \pm 1.4
			50.0	87.5-99.9	95.8 \pm 9.0
	地表水	0	10.0	94.2-99.2	97.1 \pm 3.8
			50.0	94.9-100	96.6 \pm 3.6
4-(2-甲基-4-氯 苯氧基)丁酸	废水	1.79	10.0	90.7-93.5	92.2 \pm 2.0
			50.0	90.9-97.5	94.8 \pm 4.8
	地表水	0	10.0	93.0-99.7	97.4 \pm 5.0
			50.0	91.6-99.2	95.4 \pm 5.0

表 B.4 给出了固相萃取法方法的准确度指标。

表 B.4 方法的准确度（固相萃取法）

化合物名称	样品类型	实际样品 浓度 ($\mu\text{g/L}$)	加标浓度 ($\mu\text{g/L}$)	回收率范围 (%)	$\overline{p\%} \pm 2S_p$
2-甲基-4-氯苯 氧乙酸	地表水	0	0.100	81.4-85.8	83.8 \pm 3.4
			1.00	85.1-86.3	85.7 \pm 0.8
	废水	3.32	0.100	80.0-82.5	81.3 \pm 1.8
			1.00	75.2-77.3	76.4 \pm 1.4
2,4-二氯苯氧乙 酸	地表水	0	0.100	79.2-81.7	80.4 \pm 1.8
			1.00	86.8-88.3	87.3 \pm 1.0
	废水	0	0.100	78.3-83.3	81.1 \pm 3.6
			1.00	77.1-79.2	78.2 \pm 1.8
2- (2-甲基-4- 氯苯氧基) 丙酸	地表水	0	0.100	80.8-83.3	82.2 \pm 1.8
			1.00	84.5-86.0	85.4 \pm 1.0
	废水	1.24	0.100	78.3-81.7	80.0 \pm 2.4
			1.00	79.6-81.7	80.5 \pm 1.6
2- (2,4-二氯苯 氧基) -丙酸	地表水	0	0.100	82.5-87.5	85.4 \pm 3.8
			1.00	86.9-88.6	87.5 \pm 1.2
	废水	0	0.100	74.2-78.3	76.4 \pm 3.2
			1.00	75.7-77.4	76.6 \pm 1.2
2,4,5-三氯苯氧 乙酸	地表水	0	0.100	85-89.2	87.5 \pm 3.0
			1.00	86.8-87.8	87.3 \pm 0.8
	废水	0	0.100	74.7-76.7	75.9 \pm 1.4
			1.00	79.2-80.8	80.0 \pm 1.4
2- (2,4,5-三氯 苯氧基) -丙酸	地表水	0	0.100	82.5-85.8	84.5 \pm 3.0
			1.00	86.6-87.8	87.2 \pm 1.0
	废水	0	0.100	79.2-82.5	80.4 \pm 2.2
			1.00	79.6-80.8	80.2 \pm 0.8
4- (2,4-二氯苯 氧) -丁酸	地表水	0	0.100	81.9-84.2	82.8 \pm 1.6
			1.00	86.8-87.4	87.0 \pm 0.6
	废水	0	0.100	79.2-83.2	81.5 \pm 2.8
			1.00	81.5-82.3	81.8 \pm 0.6
4- (2-甲基-4- 氯苯氧基) 丁酸	地表水	0	0.100	82.5-85.0	83.8 \pm 1.8
			1.00	88.6-89.9	89.3 \pm 1.0
	废水	1.71	0.100	78.3-83.2	81.0 \pm 3.4
			1.00	79.6-81.7	80.6 \pm 1.4