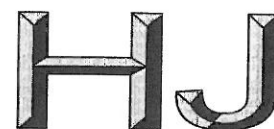


附件 10



中华人民共和国国家环境保护标准

HJ □□□—201□

水质 氯代除草剂的测定 气相色谱法

Water quality—Determination of chlorinated herbicides
—Gas chromatography

(征求意见稿)

201□-□□-□□发布

201□-□□-□□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 试剂与材料.....	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.....	4
9 精密度和准确度.....	5
10 质量保证和质量控制.....	6
11 废物处理.....	6
附录 A （规范性附录） 方法检出限与测定下限.....	7
附录 B （资料性附录） 方法精密度和准确度.....	8

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，规范水中氯代除草剂的测定方法，制定本标准。

本标准规定了测定水中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环境监测司、科技标准司组织制定。

本标准负责主要起草单位：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、南京市环境监测中心站、常州市环境监测中心站、江阴市环境监测站和张家港市环境监测站。

本标准生态环境部201□年□□月□□日批准。

本标准自201□年□□月□□日起实施。

本标准由生态环境部解释。

水质 氯代除草剂的测定 气相色谱法

警告：试验中所使用的试剂和标准溶液为易挥发的有毒化合物，配制过程应在通风柜中进行操作；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氯代除草剂的气相色谱法。

本标准适用于茅草枯、3,5-二氯苯甲酸、2-(3-氯-2-甲基苯氧基)丙酸、麦草畏、2-甲基-4-氯苯氧乙酸、2,4-滴丙酸、2,4-D、2,4,5-三氯苯氧乙酸、五氯苯酚、2,4,5-涕丙酸、草灭平、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、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方法和固相萃取方法。液液萃取方法适用于地表水、地下水、生活污水、工业废水和海水，固相萃取方法适用于地表水。

本标准取样体积为 1000 ml、定容体积为 10 ml 时，液液萃取方法检出限为 0.02~0.05 $\mu\text{g/L}$ ，测定下限为 0.08~0.20 $\mu\text{g/L}$ ；固相萃取方法检出限为 0.03~0.07 $\mu\text{g/L}$ ，测定下限为 0.12~0.28 $\mu\text{g/L}$ 。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。凡是不注明日期的引用文件，其有效版本适用于本标准。

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

HJ/T 164 地下水环境监测技术规范

3 方法原理

水样在 $\text{pH} \leq 2$ 条件下，用二氯甲烷或固相萃取柱萃取样品中氯代除草剂，萃取液经五氟苄基溴衍生化及硅胶柱净化后，经气相色谱分离、检测。根据保留时间定性，外标法定量。

4 试剂与材料

除非另有说明，分析时均使用符合国家标准的分析纯试剂和蒸馏水。

4.1 正己烷 (C_6H_{14}): 农残级。

4.2 二氯甲烷 (CH_2Cl_2): 农残级。

4.3 丙酮 ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$): 农残级。

4.4 甲醇 (CH_4O): 农残级。

4.5 浓硫酸 (H_2SO_4): 优级纯, $\rho=1.84 \text{ g/ml}$ 。

4.6 甲苯 (C_7H_8): 农残级。

4.7 甲苯正己烷溶液: 1+6。

4.8 甲苯正己烷溶液：9+1。

4.9 盐酸： ρ (HCl) =1.19 g/L。

4.10 盐酸溶液：1+1。

4.11 碳酸钾溶液： ρ (K₂CO₃) =100.0 g/L。

称取 10.0 g 碳酸钾溶于蒸馏水中并稀释至 100 ml。

4.12 五氟苄基溴 (C₇H₂BrF₅)：标准品。

4.13 五氟苄基溴溶液： ρ (C₇H₂BrF₅) =30.0 g/L。

称取 3.0 g 五氟苄基溴 (4.12) 溶于丙酮中并稀释至 100 ml。

4.14 氢氧化钠溶液： c (NaOH) =6 mol/L。

称取 24.0 g 氢氧化钠溶于蒸馏水中并稀释至 100 ml。

4.15 无水硫酸钠 (Na₂SO₄)

使用前在箱式电炉中 400℃ ±20℃ 灼烧 2 h，冷却后装入磨口玻璃瓶中，置于干燥器中保存。

4.16 氯代除草剂标准贮备液： ρ =100 mg/L

取适量色谱纯的氯代除草剂配制于一定体积的丙酮 (4.3) 中；也可使用市售有证标准溶液。开启后的标准溶液在冷冻、避光条件下密封保存。

4.17 氯代除草剂标准使用液： ρ =1000 µg/L

取 1.00 ml 氯代除草剂标准贮备液 (4.16) 到 100 ml 容量瓶，并用丙酮 (4.3) 定容。

4.18 氮气：纯度 ≥99.999%。

5 仪器和设备

5.1 气相色谱仪：具电子捕获检测器。

5.2 色谱柱：石英毛细管柱，长 30 m，内径 0.25 mm，膜厚 0.25µm，固定相为 (5%-苯基)-甲基聚硅氧烷，或其它等效色谱柱。

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 C₁₈ 固相萃取小柱：填料为 C₁₈ (聚苯乙烯)，填装量 1 g，体积为 6 ml。

5.7 硅胶柱：填料为 40~75µm 硅胶，填装量 500 mg，体积为 6 ml。上方装填 0.5g 无水硫酸钠 (4.15)。

5.8 一般实验室常用仪器和设备。

6 样品

6.1 样品的采集和保存

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

样品采集后立即用盐酸溶液 (4.10) 调节 pH 至 5~7.5，4℃ 下保存，7 d 内完成萃取。

6.2 试样的制备

6.2.1 液液萃取法

净化:量取 1000 ml 水样至 2000 ml 分液漏斗中,用 240 g/L 的氢氧化钠溶液(4.14)调节溶液 pH \geq 12,静置 1 h。加入 60 ml 二氯甲烷 (4.2),手动振荡放气,置于振荡器上剧烈振荡 15 min,静置 15 min 分层,弃去下层有机相。再加入 60 ml 二氯甲烷重复萃取一次,弃去下层有机相。

萃取:水相滴加硫酸(4.5)调节 pH \leq 2,添加 60 ml 二氯甲烷(4.2),手动振荡放气,充分振荡 15 min,静置 15 min 分层,收集下层有机相。再用 60 ml 二氯甲烷重复萃取两次。合并有机相并经无水硫酸钠(4.15)干燥,浓缩至 5 ml 以内。转移至 10 ml 具塞比色管,氮吹浓缩至近干,用 4 ml 丙酮(4.3)溶解,待衍生化。

注:当乳化现象严重时,可适当增加无水硫酸钠用量,或增加二氯甲烷用量,或采用机械手段完成两相分离,包括搅动、离心、用玻璃棉过滤等方法破乳,也可采用冷冻的方法破乳。

6.2.2 固相萃取法

量取 1000 mL 水样,滴加浓硫酸(4.5)调节 pH \leq 2,加入 100 mL 甲醇(4.4),混匀。

活化:依次用 10 mL 甲醇(4.4)和 20 mL 水,活化固相萃取小柱(5.6),流速为 5 mL/min。

注:活化过程中,应避免固相萃取小柱填料上方的液面被抽干,否则需要重新活化。

浓缩:使水样以 10 mL/min 的流速通过固相萃取小柱,上样完毕后,用 10 mL 甲醇(4.4)淋洗固相萃取小柱,然后用氮气(4.18)(流速为 40 mL/min)干燥固相萃取小柱,持续 10 min。

洗脱:用 20 mL 二氯甲烷(4.2)洗脱固相萃取小柱,流速为 5 mL/min,收集洗脱液至 20 ml 具塞比色管。浓缩至近干,用 4 mL 丙酮(4.3)溶解。

6.2.3 衍生化

在上述浓缩液中加入 30 μ l 碳酸钾溶液(4.11),混匀后加入 200 μ l 五氟苄基溴溶液(4.13),加塞密闭后在 60 $^{\circ}$ C 水浴条件下衍生化反应 3h。

6.2.4 衍生化后净化

衍生后,用氮吹浓缩反应液至 0.5 ml,用甲苯正己烷溶液(4.7)溶解至 2 ml。

用 5 ml 正己烷(4.1)润洗硅胶柱(5.7)。将样品加入硅胶柱,用 10 ml 甲苯正己烷溶液(4.7)洗涤,弃去含有反应溶剂的洗涤液。用 8 ml 甲苯正己烷溶液(4.8)洗脱,并用正己烷定容至 10 ml,待测。

6.3 空白试样的制备

用蒸馏水代替水样按 6.2 进行空白试样的制备。

7 分析步骤

7.1 色谱分析参考条件

进样口温度: 250 $^{\circ}$ C,不分流进样。

检测器温度: 310 $^{\circ}$ C。

升温程序: 80 $^{\circ}$ C (2 min) $\xrightarrow{30^{\circ}/\text{min}}$ 170 $^{\circ}$ C (5 min) $\xrightarrow{10^{\circ}/\text{min}}$ 200 $^{\circ}$ C (2 min) $\xrightarrow{10^{\circ}/\text{min}}$ 230 $^{\circ}$ C (3 min) $\xrightarrow{10^{\circ}/\text{min}}$ 250 $^{\circ}$ C (3 min) $\xrightarrow{10^{\circ}/\text{min}}$ 280 $^{\circ}$ C (3 min) $\xrightarrow{10^{\circ}/\text{min}}$ 300 $^{\circ}$ C (2 min)。

载气流量: 1.0 ml/min。

尾吹气流量：30 ml/min。

进样体积：1.0 μ L。

7.2 建立工作曲线

分别取100 μ l、500 μ l、1.00 ml、2.00 ml、5.0 ml浓度为1000 μ g/L的标准使用溶液（4.17）到10 ml容量瓶，用丙酮定容。取4.00 ml上述溶液，得到质量浓度为0.04 μ g、0.20 μ g、0.40 μ g、0.80 μ g、2.00 μ g的标准溶液。

按照6.2.3进行衍生化处理，并按照7.1步骤进行分析，得到不同浓度各目标化合物的色谱峰的峰面积。以目标化合物浓度为横坐标，对应的峰面积为纵坐标，建立工作曲线。

氯代除草剂参考气相色谱图，见图1。

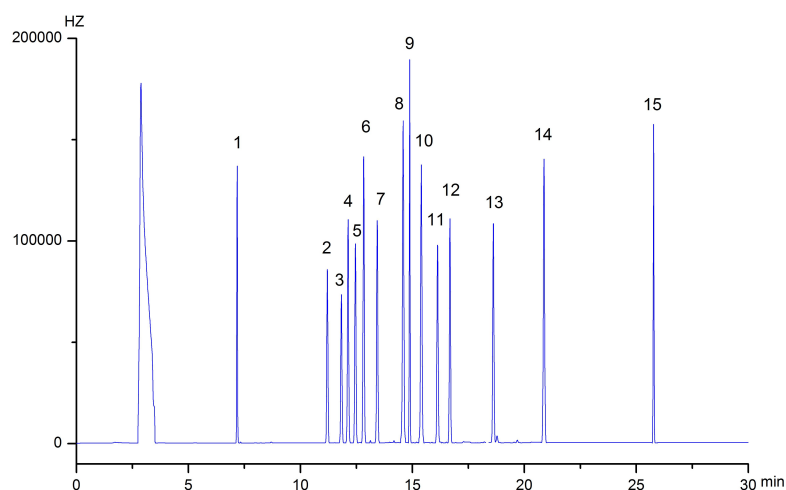


图1 氯代除草剂参考气相色谱图

1：茅草枯；2：3,5-二氯苯甲酸；3：2-(3-氯-2-甲基苯氧基)丙酸；4：麦草畏；5：2-甲基-4-氯苯氧乙酸；6：2,4-滴丙酸；7：2,4-D；8：2,4,5-三氯苯氧乙酸；9：五氯苯酚；10：2,4,5-涕丙酸；11：草灭平；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。

7.3 样品测定

取待测试样（6.2.4），按照与工作曲线相同的条件进行测定。

7.4 空白试验

取待测空白试样（6.3）按7.3样品分析相同的条件测定。

8 结果计算与表示

8.1 定性分析

根据标准色谱图各组分的保留时间定性。

样品分析前，应建立保留时间窗口 $t \pm 3s$ 。t 为曲线各浓度级别标准物质的保留时间平均值，s 为曲线各浓度级别标准物质的保留时间的相对标准偏差。当样品分析时，待测物的保留时间应在保留时间窗口内。

8.2 结果计算

水样中氯代除草剂的浓度 ρ_i ($\mu\text{g/L}$) 按照公式 (1) 进行计算：

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

式中： ρ_i ——水样中组分 i 的质量浓度， $\mu\text{g/L}$ ；

m_i ——从工作曲线上得到的组分 i 的质量浓度， μg ；

V ——水样体积，1000 ml。

8.3 结果表示

当测定结果小于 $1\mu\text{g/L}$ 时，保留至小数点后两位；当测定结果大于等于 $1\mu\text{g/L}$ 时，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

6 家实验室对含浓度为 $0.10\mu\text{g/L}$ 、 $0.25\mu\text{g/L}$ 和 $5.00\mu\text{g/L}$ 的统一加标样品进行了测定，实验室内相对标准偏差(RSD_i)为 $0\sim 16\%$ ，实验室间相对标准偏差(RSD')为 $1.6\%\sim 10\%$ ，重复性限 (r) 为 $0\sim 0.37\mu\text{g/L}$ ，再现性限 (R) 为 $0.01\sim 0.65\mu\text{g/L}$ 。

9.1.2 固相萃取法

6 家实验室对含浓度为 $0.10\mu\text{g/L}$ 、 $0.25\mu\text{g/L}$ 和 $5.00\mu\text{g/L}$ 的统一加标样品进行了测定，实验室内相对标准偏差(RSD_i)为 $0.8\%\sim 9.9\%$ ，实验室间相对标准偏差(RSD')为 $1.8\%\sim 30\%$ ，重复性限 (r) 为 $0\sim 0.08\mu\text{g/L}$ ，再现性限 (R) 为 $0.02\sim 0.60\mu\text{g/L}$ 。

9.2 准确度

6 家实验室对实际样品（包括地表水、生活污水和两种工业废水）加标分别进行 6 次平行测定。

地表水加标浓度为 $0.10\mu\text{g/L}$ 、 $0.25\mu\text{g/L}$ 和 $5.00\mu\text{g/L}$ 时，液液萃取方法和固相萃取方法加标回收率 (\bar{P}) 分别为 $63.1\%\sim 91.9\%$ 和 $77.8\%\sim 94.2\%$ ，加标回收率最终值 ($\bar{P} \pm 2S_{\bar{P}}$) 分别为 $45.0\%\sim 104\%$ 和 $65.6\%\sim 107\%$ 。

生活污水、工业废水和海水加标浓度为 $0.05\mu\text{g/L}$ 、 $0.50\mu\text{g/L}$ 和 $9.00\mu\text{g/L}$ ，使用液液萃取方法测定。生活污水、工业废水和海水加标回收率分别为 $64.1\%\sim 92.2\%$ 、 $67.2\%\sim 88.1\%$ 和 $59.7\%\sim 94.4\%$ ，加标回收率最终值分别为 $(64.1 \pm 11.0)\%\sim (92.2 \pm 6.6)\%$ 、 $(67.2 \pm 17.6)\%\sim (88.1 \pm 15.4)\%$ 和 $(59.7 \pm 14.5)\%\sim (94.4 \pm 10.0)\%$ 。

精密度和准确度结果参见附录 B。

10 质量保证和质量控制

10.1 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 每批样品测试须使用初始校准曲线时，须先用一定浓度的标准样品（推荐用初始校准曲线的中间浓度点或次高浓度点）按样品测定完全相同的仪器分析条件进行定量测定，如果测定结果与样品浓度相对偏差 $\leq 20\%$ ，则初始校准曲线可沿用；如果任何一个化合物的相对偏差 $>20\%$ ，应查找原因并采取措施，如采取措施后仍不能使测定相对偏差达到要求，应重新绘制新的工作曲线。每批样品应进行一次连续校准分析，以检验初始校准曲线是否继续适用。工作曲线的相关系数应大于 0.995。

10.3 每批样品应进行 10%的平行样品测定，平行样品相对偏差应 $\leq 20\%$ 。

10.4 每批样品应至少做一个加标样品，加标量应与样品中待测物含量相当，回收率应在 60%~130% 之间。

11 废物处理

实验过程中产生的废液，应放置于适当的密闭容器中保存，实验结束后，妥善处理。

附录 A
(规范性附录)
方法检出限与测定下限

附表 A.1 为目标物的方法检出限 (MDL) 和测定下限 (RQL)。

附表 A.1 方法检出限与测定下限

单位: $\mu\text{g/L}$

序号	目标化合物	取样量为 1000 ml			
		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	茅草枯	0.05	0.20	0.04	0.16
2	3,5-二氯苯甲酸	0.03	0.12	0.06	0.24
3	2-(3-氯-2 甲基苯氧基) 丙酸	0.02	0.08	0.07	0.28
4	麦草畏	0.02	0.08	0.05	0.20
5	2-甲基-4-氯苯氧乙酸	0.03	0.12	0.06	0.24
6	2,4-滴丙酸	0.04	0.16	0.05	0.20
7	2,4-D	0.03	0.12	0.06	0.24
8	2,4,5-三氯苯氧乙酸	0.04	0.16	0.04	0.16
9	五氯苯酚	0.03	0.12	0.05	0.20
10	2,4,5-涕丙酸	0.03	0.12	0.05	0.20
11	草灭平	0.03	0.12	0.06	0.24
12	2,4-二氯苯氧丁酸	0.04	0.16	0.03	0.12
13	4-氨基-3,5,6-三氯吡啶羧酸	0.03	0.12	0.05	0.20
14	三氟羧草醚	0.03	0.12	0.06	0.24
15	四氯对苯二甲酸	0.04	0.16	0.03	0.12

附录 B
(资料性附录)
方法精密度和准确度

附表 B.1 和附表 B.2 为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), 再现性限(R)。

附表 B.3 和附表 B.4 为实验室内部平均回收率(\bar{P}_i)、实验室之间的平均回收率(\bar{P})及其标准偏差($S_{\bar{P}}$)。

附表 B.1 精密度汇总表 (液液萃取方法)

序号	试样名称	加标浓度($\mu\text{g/L}$)	$RSD_i(\%)$	$RSD(\%)$	$r(\mu\text{g/L})$	$R(\mu\text{g/L})$
1	茅草枯	0.10	0~13	4.0	0.01	0.01
		0.25	1.6~7.7	4.1	0.02	0.03
		5.00	1.7~4.5	3.9	0.12	0.57
2	3,5-二氯苯甲酸	0.10	4.2~13	6.3	0.01	0.02
		0.25	2.2~8.9	3.3	0.01	0.02
		5.00	2.0~5.1	2.3	0.15	0.34
3	2-(3-氯-2-甲基苯氧基)丙酸	0.10	4.0~14	4.0	0.01	0.02
		0.25	1.6~4.2	3.9	0.01	0.03
		5.00	3.1~4.6	4.5	0.09	0.65
4	麦草畏	0.10	3.8~8.8	4.0	0.01	0.02
		0.25	2.2~7.2	4.1	0.01	0.03
		5.00	1.4~6.8	2.2	0.24	0.38
5	2-甲基-4-氯苯氧乙酸	0.10	4.2~8.4	10.0	0.01	0.03
		0.25	2.0~5.0	2.1	0.00	0.01
		5.00	0.9~6.9	1.6	0.27	0.33
6	2,4-滴丙酸	0.10	5.3~11	8.4	0.00	0.02
		0.25	2.1~5.6	4.1	0.00	0.03
		5.00	2.7~5.5	4.3	0.13	0.58
7	2,4-D	0.10	4.0~9.1	9.7	0.01	0.03
		0.25	2.1~5.9	4.2	0.01	0.03
		5.00	2.3~5.4	3.1	0.15	0.46
8	2,4,5-三氯苯氧乙酸	0.10	0~14	4.2	0.01	0.02
		0.25	2.1~12	3.4	0.02	0.03
		5.00	1.0~4.4	1.8	0.16	0.29

续表

序号	试样名称	浓度($\mu\text{g/L}$)	$RSD_i(\%)$	$RSD^*(\%)$	$r(\mu\text{g/L})$	$R(\mu\text{g/L})$
9	五氯苯酚	0.10	0~8.9	4.6	0.01	0.02
		0.25	2.3~7.5	2.1	0.01	0.02
		5.00	0.9~7.8	1.8	0.37	0.44
10	2,4,5-涕丙酸	0.10	00~16	4.2	0.02	0.02
		0.25	3.0~9.5	4.8	0.01	0.03
		5.00	1.0~6.9	2.4	0.30	0.43
11	草灭平	0.10	0~9.8	5.8	0.01	0.02
		0.25	1.8~6.9	4.6	0.02	0.03
		5.00	1.7~3.1	3.3	0.07	0.44
12	2,4-二氯苯氧丁酸	0.10	0~8.9	4.0	0.01	0.02
		0.25	1.7~5.0	5.8	0.01	0.04
		5.00	0.9~2.8	1.9	0.07	0.27
13	4-氨基-3,5,6-三氯吡啶 羧酸	0.10	0~8.8	5.0	0.01	0.02
		0.25	3.0~4.1	4.7	0.00	0.03
		5.00	1.8~3.1	2.9	0.08	0.43
14	三氟羧草醚	0.10	3.4~8.1	6.2	0.01	0.02
		0.25	2.5~4.4	3.2	0.00	0.03
		5.00	1.0~3.7	2.1	0.13	0.37
15	四氯对苯二甲酸	0.10	0~5.3	3.4	0.01	0.02
		0.25	1.7~3.1	2.4	0.00	0.02
		5.00	1.3~3.9	2.5	0.16	0.45

附表 B.2 精密度汇总表（固相萃取方法）

序号	试样名称	加标浓度($\mu\text{g/L}$)	$RSD_i(\%)$	$RSD'(\%)$	$r(\mu\text{g/L})$	$R(\mu\text{g/L})$
1	茅草枯	0.10	5.5~6.8	17	0.01	0.06
		0.25	5.7~9.2	17	0.01	0.11
		5.00	1.2~1.7	3.8	0.02	0.56
2	3,5-二氯苯甲酸	0.10	3.6~7.1	26	0.01	0.06
		0.25	5.9~7.4	17	0.01	0.12
		5.00	0.8~2.3	2.4	0.08	0.35
3	2-(3-氯-2 甲基苯氧基) 丙酸	0.10	5.1~7.8	27	0.01	0.08
		0.25	4.5~7.1	20	0.01	0.13
		5.00	1.0~2.1	2.0	0.04	0.29
4	麦草畏	0.10	4.1~7.7	27	0.01	0.08
		0.25	3.1~8.4	18	0.01	0.12
		5.00	1.1~1.9	2.3	0.04	0.34
5	2-甲基-4-氯苯氧乙酸	0.10	4.2~9.3	19	0.01	0.05
		0.25	2.5~8.7	16	0.01	0.10
		5.00	1.2~2.3	3.6	0.06	0.53
6	2,4-滴丙酸	0.10	2.7~8.5	23	0.01	0.06
		0.25	3.0~7.6	19	0.01	0.13
		5.00	0.9~2.1	2.2	0.05	0.33
7	2,4-D	0.10	4.5~7.1	22	0.01	0.06
		0.25	3.5~6.7	19	0.01	0.15
		5.00	1.1~1.9	4.1	0.03	0.60
8	2,4,5-三氯苯氧乙酸	0.10	5.4~9.1	22	0.01	0.06
		0.25	3.9~7.0	19	0.01	0.13
		5.00	1.1~1.9	2.0	0.04	0.29
9	五氯苯酚	0.10	4.3~6.5	19	0.01	0.05
		0.25	3.5~9.0	17	0.01	0.13
		5.00	1.3~2.3	2.0	0.05	0.29
10	2,4,5-涕丙酸	0.10	6.0~7.9	19	0.00	0.05
		0.25	4.3~7.5	14	0.01	0.10
		5.00	1.1~1.9	3.4	0.05	0.51
11	草灭平	0.10	3.5~8.5	6.7	0.01	0.02
		0.25	5.4~7.8	14	0.00	0.11
		5.00	1.0~1.5	1.8	0.03	0.26

续表

序号	试样名称	浓度($\mu\text{g/L}$)	$RSD_i(\%)$	$RSD'(\%)$	$r(\mu\text{g/L})$	$R(\mu\text{g/L})$
12	2,4-二氯苯氧丁酸	0.10	4.6~8.1	30	0.01	0.08
		0.25	3.7~7.3	21	0.01	0.14
		5.00	1.1~2.0	2.9	0.04	0.43
13	4-氨基-3,5,6-三氯吡啶羧酸	0.10	4.0~9.9	24	0.01	0.07
		0.25	3.8~8.0	20	0.01	0.13
		5.00	1~2.2.0	2.3	0.05	0.35
14	三氟羧草醚	0.10	3.6~8.3	18	0.01	0.05
		0.25	5.3~8.5	27	0.01	0.18
		5.00	1.0~2.0	2.0	0.04	0.29
15	四氯对苯二甲酸	0.10	2.9~7.7	15	0.01	0.05
		0.25	3.8~8.9	14	0.02	0.10
		5.00	0.9~2.3	2.6	0.07	0.39

附表 B.3 准确度汇总表（地表水）

序号	试样名称	加标浓度 ($\mu\text{g/L}$)	液液萃取		固相萃取	
			\bar{P} (%)	$\bar{P} \pm 2S_{\bar{P}}$ (%)	\bar{P} (%)	$\bar{P} \pm 2S_{\bar{P}}$ (%)
1	茅草枯	0.10	63.8~86.3	77.4 \pm 17.1	73.2~83.2	79.2 \pm 8.9
		0.25	78.3~97.6	84.8 \pm 14.1	84.1~98.2	89.3 \pm 10
		5.00	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	0.10	65.2~85.6	75.7 \pm 17.4	70.1~85.8	79.5 \pm 10.6
		0.25	81.1~94.3	88.9 \pm 9.9	86.5~97.9	91.0 \pm 8.3
		5.00	79.2~95.0	86.8 \pm 11.3	86.1~93.8	89.4 \pm 6.1
3	2-(3-氯-2-甲基苯氧基)丙酸	0.10	71.4~78.6	74.3 \pm 5.5	74.5~84.7	79.7 \pm 7.3
		0.25	77.5~86.1	81.8 \pm 7.3	87.3~93	90.5 \pm 4.4
		5.00	78.7~90.4	85.8 \pm 9.4	80.6~92.7	88.7 \pm 9.1
4	麦草畏	0.10	61.6~72.4	68.0 \pm 8.5	72.8~84.2	78.2 \pm 7.3
		0.25	77.0~88.1	82.4 \pm 8.8	86.8~96.6	92.5 \pm 8.5
		5.00	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	0.10	58.8~70.2	63.1 \pm 8.2	71.5~87.4	80.9 \pm 10.6
		0.25	76.2~91.8	85.3 \pm 12.1	78.6~97.7	89 \pm 14.1
		5.00	82.8~94.7	89.1 \pm 10.3	84~92.8	89.1 \pm 7.3
6	2,4-滴丙酸	0.10	59.8~86.8	71.6 \pm 19.4	74.5~83.9	79.6 \pm 7.3
		0.25	74.5~89.8	81.7 \pm 11.0	84.7~94.6	90.0 \pm 6.6
		5.00	83.4~90.1	86.6 \pm 4.9	86.3~92.1	89.7 \pm 4.1
7	2,4-D	0.10	64.3~84.3	73.4 \pm 14.2	70.8~85.4	77.8 \pm 12.2
		0.25	76.0~91.8	84.7 \pm 13.3	81.9~90.9	87.2 \pm 6.6
		5.00	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	0.10	52.1~80.5	67.0 \pm 21.8	73.1~85.0	77.8 \pm 9.0
		0.25	72.3~93.6	86.6 \pm 16.9	84.5~95.6	89.6 \pm 9.5
		5.00	82.7~102	89.1 \pm 14.3	82.9~99.8	89.1 \pm 12.8
9	五氯苯酚	0.10	60.5~81.4	69.9 \pm 17.6	76.9~91.8	82.4 \pm 10.2
		0.25	78.8~102	87.3 \pm 16.6	86.5~94.3	91.2 \pm 6.4
		5.00	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	0.10	54.7~78.3	68.3 \pm 16.7	77.1~90.5	83.1 \pm 9.7
		0.25	75.6~99.9	86.3 \pm 17.2	81.0~102	90.5 \pm 15.9
		5.00	85.8~93.5	88.5 \pm 6.3	83.2~99.2	92.5 \pm 14.4
11	草灭平	0.10	60.4~75.7	69.4 \pm 13.1	73.2~84.9	79.9 \pm 8.8
		0.25	75.4~86.3	81.9 \pm 9.1	85.4~95.1	90.1 \pm 7.9
		5.00	85.1~94.7	89.4 \pm 6.7	85.9~102	92.5 \pm 10.6

续表

序号	试样名称	浓度 (μg/L)	液液萃取		固相萃取	
			\bar{P} (%)	$\bar{P} \pm 2S_{\bar{P}}$ (%)	\bar{P} (%)	$\bar{P} \pm 2S_{\bar{P}}$ (%)
12	2,4-二氯苯氧丁酸	0.10	57.7~79.9	70.6±14.4	75.1~83.7	78.1±6.3
		0.25	78.5~89.9	86.5±8.4	86.9~97.3	90.7±8.2
		5.00	81.8~91.4	87.8±6.5	85.0~95.7	91.4±7.8
13	4-氨基-3,5,6-三氯吡啶羧酸	0.10	60.9~88.3	73.4±21.9	74.5~83.9	79.2±6.3
		0.25	75.0~88.4	80.5±10	85.8~94.4	89.6±6.3
		5.00	85.8~98.0	91.0±9.7	84.5~96.5	89.2±8.1
14	三氟羧草醚	0.10	57.6~77.6	70.0±13.4	71.7~86.2	79.1±9.8
		0.25	75.2~94.6	85.5±13.4	86.4~102	90.4±11.7
		5.00	85.1~95.5	91.2±7.4	89.1~99.5	94.2±8.5
15	四氯对苯二甲酸	0.10	62.1~74.6	68.4±9.2	74.2~83.0	77.8±6.7
		0.25	77.8~89.0	83.8±8.1	85.9~92.4	89.6±4.9
		5.00	83.9~94.2	89.7±7.7	82.5~101	91.4±13.5

附表 B.4 准确度汇总表（生活污水、工业废水和海水样品，液液萃取方法）

序号	试样名称	浓度 ($\mu\text{g/L}$)	生活污水 (%)		工业废水 (%)		海水样品 (%)	
			\bar{P}	$\bar{P} \pm 2S_p$	\bar{P}	$\bar{P} \pm 2S_p$	\bar{P}	$\bar{P} \pm 2S_p$
1	茅草枯	0.05	69.8~80.0	73.3 \pm 7.3	70.0~93.3	82.2 \pm 20.1	54.0~75.2	68.7 \pm 15.6
		0.50	78.6~92.1	85.1 \pm 8.8	59.0~86.3	71.0 \pm 21.5	75.6~87.5	83.3 \pm 9.0
		9.00	82.2~95.4	89.8 \pm 9.4	64.1~76.1	70.4 \pm 10.0	80.9~91.6	87.6 \pm 8.3
2	3,5-二氯苯甲酸	0.05	63.6~85.1	69.4 \pm 16.6	60.0~96.7	78.9 \pm 30.3	65.3~84.1	72.1 \pm 13.4
		0.50	77.0~87.8	82.5 \pm 9.2	70.3~81.3	75.4 \pm 7.4	78.5~94.1	84.1 \pm 12.6
		9.00	87.6~95.6	91.8 \pm 6.1	67.6~83.6	74.1 \pm 13.4	82.8~98.3	88.4 \pm 12.7
3	2-(3-氯-2-甲基苯氧基)丙酸	0.05	56.9~72.2	64.1 \pm 11.0	60.0~86.7	76.7 \pm 21.9	64.9~85.7	74.1 \pm 14.8
		0.50	70.2~98.5	83.1 \pm 20.3	62.3~89.3	71.2 \pm 21.9	79.5~97.4	84.6 \pm 13.6
		9.00	79.2~90.1	85.3 \pm 9.1	63.6~93.6	78.3 \pm 22.4	84.2~103	91.1 \pm 14.6
4	麦草畏	0.05	60.7~87.6	76.8 \pm 18.5	63.3~86.7	77.2 \pm 16.0	70.7~84.0	76.0 \pm 11.8
		0.50	75.3~89.4	83.2 \pm 9.7	62.3~88.7	76.1 \pm 20.8	75.2~99.4	89.9 \pm 16.1
		9.00	81.2~99.0	89.9 \pm 13.8	64.7~92.9	77.8 \pm 21.7	86.7~96.9	91.8 \pm 8.0
5	2-甲基-4-氯苯氧乙酸	0.05	62.7~76.3	70.7 \pm 10.7	70.0~100	81.7 \pm 21.8	62.2~77.5	73.2 \pm 11.4
		0.50	81.1~88.9	85.0 \pm 7.9	57.3~82.0	71.1 \pm 16.7	79.0~93.0	85.2 \pm 9.4
		9.00	88.1~95.9	92.2 \pm 6.6	57.4~91.5	72.1 \pm 27.4	88.6~103	94.4 \pm 10.0
6	2,4-滴丙酸	0.05	61.1~74.0	67.3 \pm 10.9	60.0~80.0	67.2 \pm 17.6	46.9~68.3	59.7 \pm 14.5
		0.50	79.9~90.0	85.6 \pm 8.9	65.3~90.3	78.2 \pm 20.0	78.9~97.4	87.1 \pm 12.8
		9.00	82.9~94.7	89.8 \pm 8.0	67.9~96.0	80.0 \pm 22.4	85.1~97.1	90.6 \pm 9.9
7	2,4-D	0.05	65.4~73.8	69.5 \pm 6.7	60.0~90.0	75.6 \pm 23.0	57.5~79.3	69.0 \pm 15.2
		0.50	75.4~87.9	81.9 \pm 8.5	56.0~85.3	71.7 \pm 21.9	77.9~95.5	87.9 \pm 13.8
		9.00	83.0~96.7	90.4 \pm 10.0	62.0~87.3	77.1 \pm 21.8	86.3~90.1	88.0 \pm 3.5
8	2,4,5-三氯苯氧乙酸	0.05	63.5~79.7	69.3 \pm 11.3	63.3~86.7	78.3 \pm 15.7	57.2~76.0	65.8 \pm 13.9
		0.50	72.9~90.8	83.8 \pm 14.6	59.7~83.0	70.4 \pm 22.1	79.8~91.4	84.6 \pm 8.5
		9.00	85.5~93.1	89.2 \pm 6.4	64.5~90.3	72.2 \pm 19.5	78.2~96.9	87.7 \pm 13.1
9	五氯苯酚	0.05	57.1~73.3	66.7 \pm 14	56.7~83.3	72.8 \pm 18.1	64.6~81.3	72.2 \pm 13.4
		0.50	74.9~92.3	85.7 \pm 13.8	57.3~92.0	75.3 \pm 28.7	74.8~89.8	83.3 \pm 11.1
		9.00	84.8~97.5	91.3 \pm 9.6	80.7~93.7	86.4 \pm 9.0	80.1~92.8	86.9 \pm 10.2
10	2,4,5-涕丙酸	0.05	53.3~75.9	66.7 \pm 15.8	60.0~90.0	78.9 \pm 23.4	59.6~82.2	73.5 \pm 16.2
		0.50	86.4~93.4	90.8 \pm 4.8	65.0~95.3	77.3 \pm 21.1	68.4~85.2	78.9 \pm 12.5
		9.00	81.7~94.6	89.2 \pm 9.3	55.6~97.4	72.9 \pm 28.9	82.6~90.3	85.7 \pm 6.1
11	草灭平	0.05	51.0~76.2	66.5 \pm 18.0	56.7~86.7	73.9 \pm 24.7	60.3~90.1	71.8 \pm 21.1
		0.50	76.4~92.4	86.1 \pm 11.7	69.3~82.0	75.3 \pm 9.8	80.1~88.3	84.6 \pm 6.8
		9.00	84.9~99.0	90.3 \pm 11.0	58.8~79.6	70.4 \pm 15.7	84.1~96.2	89.9 \pm 10.4

续表

序号	试样名称	浓度 ($\mu\text{g/L}$)	生活污水 (%)		工业废水 (%)		海水样品 (%)	
			\bar{P}	$\bar{P} \pm 2S_p$	\bar{P}	$\bar{P} \pm 2S_p$	\bar{P}	$\bar{P} \pm 2S_p$
12	2,4-二氯苯 氧丁酸	0.05	67.6~76.9	72.1 \pm 7.3	60.0~100	80.6 \pm 26.8	59.2~84.6	69.1 \pm 21.5
		0.50	79.6~93.0	84.8 \pm 9.2	57.0~93.7	84.6 \pm 28.0	76.3~97.2	87.6 \pm 13.4
		9.00	83.1~97.5	88.6 \pm 11.1	71.1~104	82.6 \pm 25.0	87.4~97.2	89.9 \pm 7.7
13	4-氨基 -3,5,6-三氯 吡啶羧酸	0.05	53.3~74.0	64.7 \pm 17.9	60.0~90.0	76.1 \pm 23.3	69.1~77.8	72.2 \pm 7.2
		0.50	82.7~89.7	84.8 \pm 5.3	56.0~93.0	68.5 \pm 26.4	74.5~92.1	82.9 \pm 13.3
		9.00	81.9~97.0	86.7 \pm 10.9	61.2~92.1	72.9 \pm 24.3	81.6~95.5	89.7 \pm 12.6
14	三氟羧草 醚	0.05	61.3~79.1	71.2 \pm 12.3	60.0~76.7	70.0 \pm 14.0	63.5~85.7	72.8 \pm 17.1
		0.50	77.0~89.6	83.0 \pm 8.8	57.0~89.0	72.0 \pm 25.5	77.9~100	86.3 \pm 15.7
		9.00	82.1~90.3	87.6 \pm 6.1	79.8~100	88.1 \pm 15.4	84.1~91.4	89.4 \pm 5.3
15	四氯对苯 二甲酸	0.05	63.7~83.9	74.8 \pm 13.1	70.0~93.3	82.8 \pm 15.4	61.9~85.4	72.4 \pm 17.5
		0.50	77.0~95.5	86.8 \pm 14.3	57.3~98.0	76.3 \pm 31.0	76.0~94.9	84.0 \pm 13.0
		9.00	76.2~94.8	88.6 \pm 13.6	64.2~103	78.3 \pm 26.5	84.8~94.7	90.8 \pm 7.0