

附件 5

《土壤和沉积物 苯氧羧酸类农药的测定
高效液相色谱法（征求意见稿）》
编制说明

《土壤和沉积物 苯氧羧酸类农药的测定 高效液相色谱法》

标准编制组

二〇一八年五月

项目名称：土壤和沉积物 苯氧羧酸类农药的测定 高效液相色谱法

项目统一编号：2015-19

项目承担单位：青岛市环境监测中心站和农业部农产品质量安全监督检验测试中心（青岛）

编制组主要成员：谭丕功、于彦彬、王孝钢、苗再京、张嵘、宋志法、丁宗博

标准所技术管理负责人：朱静

环境监测司项目负责人：张宗祥

目 录

1 项目背景.....	1
1.1 任务来源.....	1
1.2 工作过程.....	1
2 标准制修订的必要性.....	2
2.1 苯氧羧酸类农药的结构和理化性质.....	2
2.2 苯氧羧酸类农药的环境危害.....	3
2.3 相关环保标准和环保工作的需要.....	5
3 国内外相关分析方法研究.....	5
3.1 主要国家、地区及国际组织相关分析方法研究.....	5
3.2 国内相关分析方法标准.....	5
3.3 苯氧羧酸类农药分析方法的最新进展.....	6
3.4 国内外标准与本标准的关系.....	7
4 标准制订的基本原则和技术路线.....	7
4.1 标准制订的基本原则.....	7
4.2 标准的适用范围和主要技术内容.....	8
4.3 标准制订的技术路线.....	8
5 方法研究报告.....	9
5.1 方法研究的目标.....	9
5.2 方法原理.....	9
5.3 试剂和材料.....	9
5.4 仪器与设备.....	11
5.5 样品.....	12
5.6 分析步骤.....	13
5.7 结果计算与表示.....	40
5.8 质量保证和质量控制.....	43
6 方法验证.....	44
6.1 方法验证方案.....	44
6.2 方法验证过程.....	46
6.3 方法验证结论.....	46
7 与开题报告的差异说明.....	47
8 参考文献.....	47
附一 方法验证报告.....	51

《土壤和沉积物 苯氧羧酸类农药的测定 高效液相色谱法》

1 项目背景

1.1 任务来源

2015年3月，国家环境保护部办公厅公布了《关于开展2015年度国家环境保护标准制修订项目工作的通知》（环办函〔2015〕329号），下达了《土壤和沉积物 苯氧羧酸类农药的测定 高效液相色谱法》标准制订任务，该项目为2015年度国家环境保护标准制修订项目之一，项目承担单位为：青岛市环境监测中心站和农业部农产品质量安全监督检验测试中心（青岛），项目统一编号为：2015-19。

1.2 工作过程

1.2.1 成立标准编制组以及所开展的相关工作

青岛市环境监测中心站和农业部农产品质量安全监督检验测试中心（青岛）接到任务后，成立了标准编制组。标准编制组查阅大量国内外相关文献，根据资料确定了初步实验工作方案，购买了相关标准溶液并开展实验条件研究。2015年6月~11月，进行了土壤样品提取条件的优化，对提取体系、提取溶剂及其体积、酸的种类及用量、加水量等主要影响因素进行了优化，同时对液相色谱仪器条件（流动相的组成、色谱柱的比较、pH值、进样体积等）进行了优化。2015年12月，在前期实验结果的基础上，编写开题论证报告和标准草案。

1.2.2 召开标准开题论证会

2015年12月，由环境保护部科技标准司在北京召开了标准开题论证会，论证委员会通过了标准开题并提出了以下的修改意见和建议：

- （1）调研国内主要苯氧羧酸类农药生产和使用情况，进一步确定目标物；
- （2）细化补充技术路线；
- （3）进一步补充、细化和优化土壤和沉积物样品制备、提取、净化和仪器分析条件等内容；
- （4）方法精密度和准确度实验室间验证所选择实际样品包括3种类型土壤和2种类型沉积物；
- （5）方法验证的多家实验室选择应涵盖主流液相色谱仪；
- （6）方法质量保证和质量控制指标由多家实验室验证结果确定。

编制组根据专家的意见，进一步调研了苯氧羧酸类农药生产和使用情况，补充了相关的实验数据。

1.2.3 召开第一次标准研讨会

2016年6月，在北京召开了第一次标准研讨会，会议确定目标化合物为7种苯氧羧酸类农药，包括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）、2-(2,4,5-三氯苯氧基)-丙酸（2,4,5-TP）。提出通过土壤标准物质或实际样

品检测进一步确认提取液的有效性。研究内容增加土壤标准样品的测定及土壤加标样品稳定性的测定。

编制组根据专家的意见，购买了含有苯氧羧酸类农药的国外土壤标准样品，进一步验证了方法的准确度，并对土壤中 7 种苯氧羧酸类农药的稳定性进行了实验。

1.2.4 方法验证及数据处理

2017 年 4 月~6 月邀请了天津市环境监测中心、淄博市环境监测站、山东省环境监测中心站、青岛华测检测技术有限公司、泰安市环境保护监测站和青岛市农业科学研究院农产品质量标准与检测技术研究所 6 个实验室对方法进行了验证，2017 年 8 月~9 月对 6 个实验室的数据进行了汇总和统计分析。

1.2.5 编制征求意见稿及征求意见稿编制说明

2017 年 8 月~11 月根据标准的研究结果和 6 个实验室的验证结果，编制了标准文本征求意见稿和编制说明，环境保护部环境标准研究所对编制组提交的征求意见稿进行了认真的审查并提出了修改意见，编制组根据修改意见进一步对标准进行了修改完善。

1.2.6 征求意见稿技术审查会

2018 年 1 月 25 日，由环境保护部环境监测司组织在北京召开了征求意见稿技术审查会，专家组通过了本标准的技术审查。同时提出具体修改意见和建议如下：

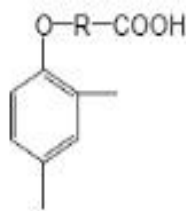
- (1) 编制说明中补充柱温确定的依据；
- (2) 在标准文本中完善检出限和精密度的有效位数；规范目标化合物的命名；补充完善仪器和设备的表述，修改计算公式；增加干扰和消除内容；
- (3) 根据《环境监测 分析方法标准制订技术导则》(HJ168) 和《环境保护标准编制技术指南》(HJ565) 的要求，进一步进行编辑性修改。

编制组根据专家的意见，对文本进一步进行了修改。

2 标准制修订的必要性

2.1 苯氧羧酸类农药的结构和理化性质

苯氧羧酸类农药是投入商业生产的第一类选择性除草剂，其基本的化学结构是：



由于在苯环上取代基和取代位置不同，以及羧酸的碳原子数目不同，形成了不同苯氧羧酸类农药品种。该类除草剂主要包括 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）、2,4-二氯苯氧丙酸(2,4-DP)、2,4,5-三氯苯氧丙酸(2,4,5-T)等。依据其活性成分母体化合物的不同，可分为两个不同的基本系列。一种是以 2,4-二氯酚为母体的，如

2,4-二氯苯氧乙酸（2,4-滴）；另一种是以邻甲酚为母体的，如 2-甲基-4-氯苯氧乙酸（MCPA）。

大多数苯氧羧酸类农药能溶于水，易溶于乙醇和丙酮等有机溶剂，通常以盐或者酯的形式使用。常用苯氧羧酸类农药的基本物理化学性质见表 1。苯氧羧酸类农药常被加工成酯、酸、盐等不同剂型。不同剂型的除草剂活性大小为：酯>酸>盐，在盐类中，胺盐>铵盐>钠盐（钾盐）。剂型为低链酯时，具有较强的挥发性。酯和酸制剂在土壤中的迁移性很小，而盐制剂在沙土中则易产生迁移，但在粘土中迁移性也很小。

目前，在我国广泛使用的苯氧羧酸类农药有 2,4-滴系列和 2 甲 4 氯两个系列，国内企业生产的主要品种也是这两个系列。2,4-滴系列除草剂的生产品种主要有 2,4-滴酸、2,4-滴丁酯（异辛酯）、2,4-滴二甲胺盐、2,4-滴钠盐等。2 甲 4 氯系列除草剂的生产品种主要有 2 甲 4 氯酸、2 甲 4 氯钠盐、2 甲 4 氯胺盐和 2 甲 4 氯酯等。其中，2,4-滴酸和 2 甲 4 氯酸的年产量各约为 8000 吨。

2.2 苯氧羧酸类农药的环境危害

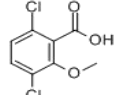
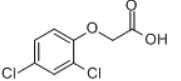
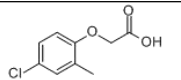
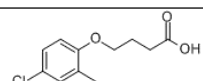
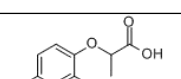
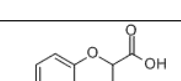
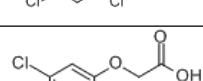
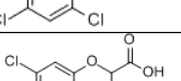
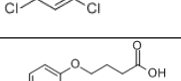
苯氧羧酸类农药是使用历史悠久的一类除草剂。1942 年美国 Amchem 公司发现 2,4-滴除草剂具有良好的除草活性，1945 年以后多家公司开始生产 2,4-滴。苯氧羧酸类农药是在 2,4-滴结构基础上研制的，共有 20 余个品种，主要包括 2,4-滴（2,4-D）、2 甲 4 氯（MCPA）、2,4,5-涕（2,4,5-T）、2,4-滴丙酸（DP）、2,4-二氯苯氧丁酸（2,4-DB）、2,4,5-三氯苯氧丙酸（2,4,5-TP）2-甲基-4-氯苯氧丙酸（MCPPE）、2-甲基-4-氯苯氧丁酸（MCPBD），其中最常用的三种除草剂是 2,4-D、MCPA 和 2,4,5-T，它们的毒性也相对较高。由于其化学特性在进入环境后发生一系列反应，苯氧羧酸类农药具有迁移性、难降解性、生物毒性。

（1）迁移性。苯氧羧酸类农药中盐类易溶于水，脂类一般难溶于水，使用的除草剂中铵盐、钠盐、钾盐类量比较大，在施用后，随雨水和灌溉等因素进入地下水与地表水中。苯氧羧酸类农药及其代谢产物在很多国家的地下水或地表水中被检测出^[9]。

（2）难降解性。苯氧羧酸类农药化学性质稳定，在土壤中降解时间很长。土壤中的麦草畏很稳定，可抗氧化和水解^[10]，在强酸和强碱下也具有很强的稳定性，在土壤中主要受土壤类型、温度及湿度的影响，有研究表明其半衰期为 17~45 d，在厌氧条件下为 31 d。苏允兰等^[11]在室内模拟条件下研究发现，在 21±1℃ 和 35% 的含水率的条件下，2 甲 4 氯在不同土壤中半衰期均超过 27 d，在土壤中完全降解需要 1~3 年。

（3）生物毒性。苯氧羧酸类农药对皮肤、眼睛、呼吸道和胃肠道粘膜有一定的刺激作用，与其它种类的酸不同，苯氧羧酸类农药很难在人体内进行生物转化，主要的代谢途径为排尿。2,4-D 在人体中的半衰期是 13~39 h，而 2,4,5-T 的半衰期大约是 24 h。接触大剂量的 2,4-D 会导致呕吐、厌食，还会对肾脏、肝脏和中枢神经系统造成损害。苯氧羧酸类农药具有沸点高，不易挥发，溶于水、乙醇等特性，对人、畜有一定的内分泌扰乱作用，且能在土壤、环境水、作物桔杆及果实中残留。因此，加强土壤中苯氧羧酸类农药的监测对保护环境安全具有重要的意义。

表 1 苯氧羧酸类农药物理化学性质

序号	化合物名称	化合物简称	CAS登录号	分子式	分子量	结构式	理化性质
1	3,6-二氯-2-甲氧基苯甲酸	麦草畏	1918-00-9	C ₈ H ₆ Cl ₂ O ₃	221.04		原药为淡黄色结晶固体。纯品是无色结晶固体。在25℃下溶解度：6.5克/升，溶于乙醇、丙酮、氯仿等大多数有机溶剂。
2	2,4-二氯苯氧乙酸	2,4-D	94-75-7	C ₈ H ₆ Cl ₂ O ₃	221.04		白色棱型结晶，熔点138℃，沸点160℃，溶于乙醇、乙醚、丙酮等有机溶剂，不溶于水。
3	2-甲-4-氯苯氧乙酸	MCPA	94-74-6	C ₉ H ₉ ClO ₃	200.62		白色片状结晶，熔点120℃，溶于有机溶剂，在水中的溶解度为825mg/L。
4	2-甲-4-氯丁酸	MCPB	94-81-5	C ₁₁ H ₁₃ ClO ₃	228.67		熔点 99℃，室温时在水中的溶解度为 44mg/L，易溶于乙醇、丙酮等有机溶剂。
5	2-甲-4-氯-苯氧丙酸	MCPB	93-65-2	C ₁₀ H ₁₁ ClO ₃	214.65		无色结晶，熔点 95℃，在水中的溶解度为 620mg/L。溶于乙醇、丙酮、氯仿等大多数有机溶剂。
6	2-(2,4-二氯苯氧基)-丙酸	2,4-DP	120-36-5	C ₉ H ₈ Cl ₂ O ₃	235.07		纯品为无色无臭结晶固体，熔点 17.5-118.1℃，在室温下无挥发，易溶于大多数有机溶剂。
7	2,4,5-三氯苯氧乙酸	2,4,5-T	93-76-5	C ₈ H ₅ Cl ₃ O ₃	255.48		纯品为无色结晶固体，熔点 158℃，难溶于水，溶于乙醇、丙酮、乙醚等有机溶剂。
8	2-(2,4,5-三氯苯氧基)-丙酸	2,4,5-TP	93-72-1	C ₉ H ₇ Cl ₃ O ₃	269.51		无色结晶粉末，熔点 179~181℃，难溶于水，溶于甲醇、丙酮等有机溶剂。
9	4-(2,4-二氯苯氧基)-丁酸	2,4-DB	94-82-6	C ₁₀ H ₁₀ Cl ₂ O ₃	249.09		纯品为无色油状液体，熔点 169℃，难溶于水，易溶于多种有机溶剂，挥发性强。

2.3 相关环保标准和环保工作的需要

我国在发布的《建设用地土壤污染风险筛选指导值》（二次征求意见稿）中只列出2,4-D，其中农业用地的限量标准为0.10 mg/kg，居住用地为50 mg/kg，商业用地和工业用地为500 mg/kg。但在2016年发布的《建设用地土壤污染风险筛选指导值》（三次征求意见稿）、2017年8月发布的《土壤污染风险管控标准 建设用地土壤污染风险筛选值（试行）（征求意见稿）》和2018年1月发布的《土壤环境质量 建设用地土壤污染风险管控标准（试行）（征求意见稿）》中均删掉了2,4-D的限值。

欧盟规定土壤中的2甲4氯（MCPA）的限量标准为0.05 mg/kg，日本和美国的限量标准为0.1 mg/kg。美国EPA发布的通用土壤筛选值中2,4-D为690 mg/kg（居住）和7700 mg/kg（工业），2,4-DB为490 mg/kg（居住）和4900 mg/kg（工业），MCPA值为31 mg/kg（居住）和310 mg/kg（工业），MCPP为62 mg/kg（居住）和620 mg/kg（工业）。

3 国内外相关分析方法研究

3.1 主要国家、地区及国际组织相关分析方法研究

国外已发布的有关苯氧羧酸类农药的监测方法标准主要是水质的监测方法标准。美国环保局（EPA）发布的方法标准有 EPA 515.1、EPA 515.2、EPA 515.3、EPA 555、EPA 8151a、EPA 8321b 标准方法。EPA515.1 和 EPA8151a 方法均采用乙醚萃取，EPA 515.2 采用固相萃取，EPA515.3 方法采用 MTBE（甲基叔丁基醚）萃取，然后用重氮甲烷或 TMSD（三甲基硅烷化重氮甲烷）衍生，GC/ECD 测定。美国 EPA 8151a 标准方法用于测定水、土壤和固废中的苯氧羧酸类农药，方法采用丙酮-二氯甲烷（1:1）超声提取，用 15 ml 碱性水（30 ml 蒸馏水+15 ml 37%KOH）碱解，然后水相再用硫酸（1:3）调 pH 值小于 2，以乙醚萃取浓缩后，用 N-甲基-N-亚硝基对甲苯磺酰胺或 PFBBR（2,3,4,5,6-五氟苄基溴）衍生，GC/ECD 测定。由于重氮甲烷易爆炸且实验室制备困难，EPA 的其他方法对前处理措施进行了改进。EPA 555 方法是将样品通过 ODS-AQ 固相萃取柱吸附，然后用 10 ml 0.025 mol/L H₃PO₄ 洗脱，使用 HPLC/UV 测定；EPA 8321b 方法是利用乙醚萃取，经过浓缩和溶剂置换后使用 HPLC/MS 测定。美国 EPA 也制定了弗罗里硅土净化方法 EPA3620C，该方法可用于净化苯氧羧酸类农药。

美国 ASTM D5659-14 是利用液相色谱法测定固废中苯氧羧酸类农药，该方法是用碱对苯氧羧酸类农药及酯类水解成苯氧羧酸盐，然后用盐酸调 pH=2，将苯氧羧酸盐转化为苯氧羧酸，用液相色谱进行分析测定。

ISO 制定了《水质-固相萃取衍生气相色谱质谱法测定选择性苯氧羧酸类除草剂》（BS EN ISO 15913-2003），该方法将酸化后的水样，用 C18 柱富集，然后用溶剂洗脱后，用重氮甲烷进行衍生，用气相色谱质谱进行测定。

3.2 国内相关分析方法标准

国内尚未颁布土壤和沉积物中苯氧羧酸类农药的测定方法标准。卫生部 2006 年颁布的《生

活饮用水标准检验方法 农药指标》(GB/T 5750.9-2006)中 2,4-D 的分析方法是在酸性条件下用乙酸乙酯萃取,然后在碱性条件下用碘甲烷酯化,GC/ECD 测定。环境保护部颁布了《水质 苯氧羧酸类农药的测定 液相色谱串联质谱法》(HJ 770-2015),方法采用直接进样和 SPE 富集测定水质中 8 种苯氧羧酸类农药。

3.3 苯氧羧酸类农药分析方法的最新进展

苯氧羧酸类农药的分析方法主要有气相色谱法 (GC)、气相色谱-质谱法 (GC/MS)、液相色谱法 (HPLC) 和液相色谱-质谱法 (HPLC/MS) 等。

3.3.1 气相色谱法

气相色谱法是最早用来检测苯氧羧酸类农药的方法,它具有分离能力强、高选择性、高灵敏度和应用范围广等特点。S.M. Waliszewski 建立了土壤和水中 MCPA 与 2,4-D 的分析方法,土壤样品采取振荡提取和酯化,用 Florisil 柱净化,2,4-D 的回收率为 $86.7 \pm 7.3\%$, MCPA 的回收率为 $86.1 \pm 11.7\%$ 。Kai Cai 等人以二氯甲烷提取土壤中的 MCPA,用 1,3-二氯-2-丙醇和对甲苯磺酸进行衍生, MCPA 回收率为 $87\% \sim 91\%$,检测下限为 0.0026 mg/kg 。E. Kremer 等^[26]建立了加速溶剂萃取 (ASE) GC-FID 测定土壤中的 4 种苯氧羧酸类农药,添加水平为 5 mg/kg 时回收率在 $91\% \sim 113\%$ 之间。气相色谱法作为测定苯氧羧酸类农药的方法已经得到广泛应用,但缺点是分析时间较长,样品需复杂的前处理衍生过程。

3.3.2 气相色谱-质谱法

与 GC 法相比, GC-MS 法具有高效分离能力和准确的定性能力,且其灵敏度更高,数据更可靠。张莉等将样品用二氯甲烷萃取后用 PFBB_r 进行衍生,用硅胶柱进行净化气相色谱-负化学源质谱选择离子扫描 (SIM) 测定,12 种苯氧羧酸类农药的检出限均小于 10 ng/L ,回收率在 $66.0\% \sim 117\%$ 之间, RSD 小于 9% 。左海英等采用乙醚萃取-甲醇衍生-气相色谱/质谱分段选择离子扫描测定水中 8 种苯氧羧酸类农药,用甲醇衍生在 0.10 、 0.50 、 1.00 、 $1.50 \text{ } \mu\text{g/L}$ 添加浓度下 8 种除草剂的回收率均在 $82.1\% \sim 117\%$ 之间, RSD $\leq 7.68\%$ 。桂建业等采用加速溶剂萃取-在线衍生-气相色谱-负化学源质谱法检测土壤中酸性除草剂,用五氟苄基溴形成酯化产物,弗罗里硅土柱净化后检测,7 种除草剂的回收率为 $68\% \sim 120\%$,检出限小于 $10 \text{ } \mu\text{g/kg}$ 。GC/MS 法相对 GC 法具有更低的检出限,但仍需要较复杂的前处理过程,分析时间较长。

3.3.3 液相色谱法

由于苯氧羧酸类农药在 $210 \sim 310 \text{ nm}$ 区域内有较强的紫外吸收,适合于 HPLC 测定。Jiye Hu 等用 1+1 的甲醇-水溶液振荡提取, C₁₈ 柱净化,测定了土壤和小麦中的 MCPA。土壤检出限为 0.01 mg/kg ,平均回收率在 $87.1\% \sim 98.2\%$ 之间。Caballo-Lopez 等使用 EDTA 超声萃取土壤中 5 种除草剂, C₁₈ 柱净化,回收率最高 92% ,检出限为 $10 \sim 30 \text{ ng/g}$, RSD 在 $2.8\% \sim 5.3\%$ 之间。Anh T.K. Tran 等采用 HPLC 测定水中常用的极性除草剂,并比较了液液萃取和固相萃取的萃取效率。实验表明,使用 SDB-XC EmporeTM 固相萃取膜片的萃取效率最好并且萃取时间最短, 2,4-D 和 MCPA 的检出限分别为 $0.3 \text{ } \mu\text{g/L}$, $0.1 \text{ } \mu\text{g/L}$,加标回收率为 $85\% \sim 115\%$ 。

近年来,一些新型萃取技术也得到了广泛研究,如液相微萃取技术、分散液液微萃取、分子印记技术等。与需衍生的气相色谱法相比,HPLC法的前处理较为简单,分析时间更短,虽然检出限相对较高,但能够满足水质相关标准要求。

3.3.4 液相色谱-质谱法

与液相色谱的常规检测器(紫外检测器、二极管阵列检测器)相比较,质谱检测器选择性好、灵敏度高、定性能力强,并且简化了实验步骤,减少了样品预处理过程。郑和辉等建立直接进样液相色谱质谱法测定饮用水和水源水中的草甘膦、呋喃丹、灭草松和 2,4-D, 2,4-D的检出限为0.4 ng/ml,在1 ng/ml和5 ng/ml两个添加水平下回收率分别为103%和104%。牛增元等利用高效液相色谱-电喷雾串联质谱(LC-ESI-MS/MS)测定了纺织品中7种苯氧羧酸类农药。方法是以甲酸酸化的丙酮溶液超声提取2次,样品无需净化,以多级反应离子检测(SRM),采用两个离子对进行定性和定量分析。方法的定量限为0.9~2.4 µg/kg;回收率为85%~106%,RSD在2%~11%。于彦彬等建立了基质校正液相色谱-串联质谱(HPLC-MS/MS)同时测定土壤中九种苯氧羧酸类农药的分析方法。该方法采用乙腈做提取剂,NH₂-SPE柱净化,在2~250 µg/L浓度范围内9种苯氧羧酸类农药的相关系数在0.9929~0.9972之间,检出限在1.7~3.8 µg/kg之间。3个浓度下平均回收率在85.3%~110%之间,RSD为3.2%~12.0%。液相色谱-质谱法虽然可以节省实验时间,提高灵敏度,但仪器价格高。

3.4 国内外标准与本标准的关系

本标准参照 EPA555 和 ASTM D D5659-14 的方法,结合编制组已有的研究成果,确定了7种苯氧羧酸类农药的测定方法。相比于 EPA8151a,调节体系的酸碱性和液液分配萃取方式净化,本标准采用固相萃取净化方式,净化效果好,操作方便快捷,也是土壤中有机物净化的发展方向。仪器分析采用常用的 HPLC/UV 方法,方法不需要衍生,简化了操作步骤,更具有可操作性、实用性。

4 标准制订的基本原则和技术路线

4.1 标准制订的基本原则

(1) 方法的检出限和测定范围满足相关环保标准和环保工作的要求。

尽管我国尚未有土壤中苯氧羧酸类农药的限值标准,但通过参考国外的限值标准以及我国的环保工作需要,超前确定方法的目标化合物和方法检出限。

(2) 方法准确可靠,满足各项方法特性指标的要求。

通过对样品的保存方法、色谱分离条件、方法精密度和准确度的系统的研究,以及对典型类型的土壤和沉积物进行方法的验证,确保方法准确、可靠。

(3) 广泛征求、采纳使用者的意见,使方法具有普遍适用性,适合我国国情,可操作性强,易于推广使用。

本标准通过向全国范围内广泛征求意见,科学合理采纳使用者的意见,确保方法的科学性和

适用性。

4.2 标准的适用范围和主要技术内容

本标准适用于土壤和沉积物中 7 种苯氧羧酸类农药测定。标准的主要技术内容包括：提取体系的选择（提取溶剂的种类及用量、提取条件的优化（包括超声时间、次数、酸的种类及酸度、加水量等）、净化条件的优化（固相萃取柱、洗脱溶剂及体积等）和液相色谱条件的优化（色谱柱、梯度洗脱、检测条件等）、校准曲线范围、方法检出限、精密度、准确度等。

4.3 标准制订的技术路线

本标准拟采用超声提取，固相萃取方法净化，液相色谱仪/二极管阵列检测器或紫外检测器检测，通用性强，操作简单，容易普及。标准制定的技术路线图见图 1。

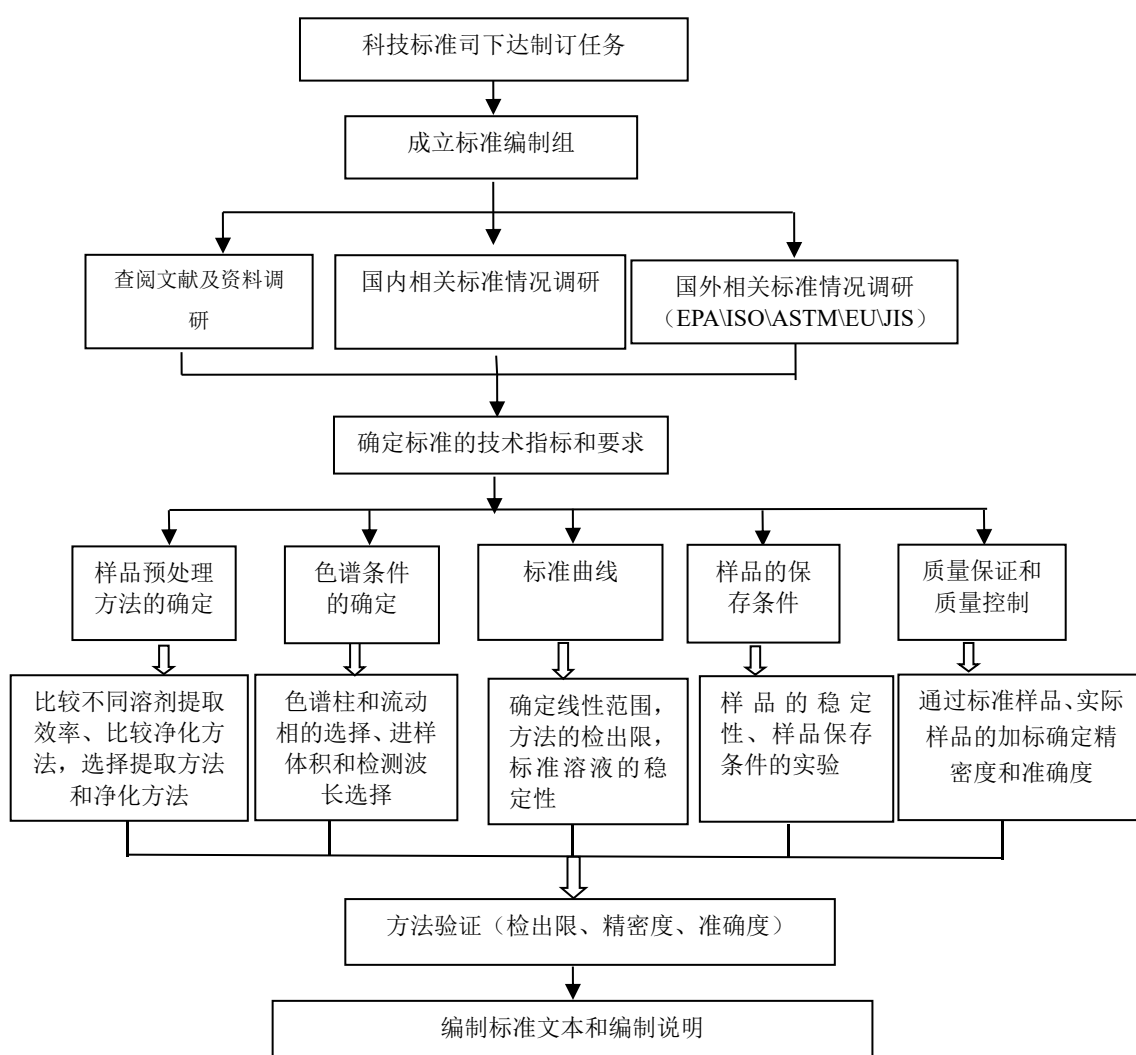


图 1 标准制定的技术路线图

5 方法研究报告

5.1 方法研究的目标

5.1.1 目标化合物的确定

我国生产的苯氧羧酸类农药主要包括两个系列，分别是 2 甲 4 氯系列和 2,4-D 系列，2,4-D 系列品种有 2,4-滴酸、2,4-滴丁酯、2,4-滴异辛酯、2,4-滴二甲铵盐、2,4-滴钠盐等。其中 2,4-滴酸是该系列中最基本的品种，其他品种（如 2,4-滴酯和盐）是以 2,4-滴酸为原料合成的，并且酯类化合物在土壤中降解的主要产物 2,4-滴酸。在 2 甲 4 氯系列品种主要有 2 甲 4 氯酸、2 甲 4 氯钠盐、2 甲 4 氯胺盐和 2 甲 4 氯酯。

国家农药登记名录中苯氧羧酸类农药只有 2,4-D 和 MCPA，在 2017 年 3 月发布的《农药工业水污染物排放标准》（征求意见稿）中列出的污染物为 2 甲 4 氯酸和 2,4-滴酸两种农药。在《建设用地土壤污染风险筛选指导值》（二次征求意见稿）中，只设定了 2,4-D 的标准，但在 2016 年发布的《建设用地土壤污染风险筛选指导值》（三次征求意见稿）、2017 年 8 月发布的《土壤污染风险管控标准 建设用地土壤污染风险筛选值（试行）（征求意见稿）》和 2018 年 1 月发布的《土壤环境质量 建设用地土壤污染风险管控标准（试行）（征求意见稿）》中均删掉了 2,4-D 的限值。国内已发布的《水质 苯氧羧酸类农药的测定 液相色谱串联质谱法》（HJ 770-2015）列出的目标化合物有 8 种，分别是 MCPA、2,4-D、2,4-DP、2,4,5-T、2,4-DB、2,4,5-TP、MCPB、MCPB。本编制组承担的《水质 苯氧羧酸类农药的测定 液相色谱法》确定的化合物为 7 种，2016 年 6 月在标准研讨会上专家确定本标准的目标化合物与《水质 苯氧羧酸类农药的测定 液相色谱法》相同，分别是 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）、2-(2,4,5-三氯苯氧基)-丙酸（2,4,5-TP）7 种化合物，这 7 种化合物完全能够满足我国的需要。

5.1.2 方法标准拟达到的特性指标要求

目前能得到的土壤苯氧羧酸类农药的限值主要有 2016 年发布的《建设用地土壤污染风险筛选指导值》（二次征求意见稿）中 2,4-D 在农业用地的限量标准为 0.10 mg/kg，欧盟土壤 MCPA 的限量标准为 0.05 mg/kg，日本和美国土壤 MCPA 的限量标准为 0.1 mg/kg。根据方法检出限与环境质量标准的关系，本标准拟定建立的方法 2,4-D 和 MCPA 的方法检出限应低于 0.01 mg/kg。

5.2 方法原理

样品中苯氧羧酸类农药用乙腈超声提取，提取液过滤浓缩后，采用固相萃取柱净化，净化后的提取液经浓缩后，以甲醇/水溶液为流动相，用具有紫外检测器的液相色谱进行分析测定。根据保留时间定性，外标法定量。

5.3 试剂和材料

5.3.1 标准溶液

5.3.1.1 标准溶液的配制

苯氧羧酸类农药贮备液的配制：2,4-DP、2,4-DB、2,4,5-T 为固体标准物质，纯度大于 98%，分别准确称取上述 3 种固体标准物质溶解于丙酮中，配成浓度为（1.00 mg/ml）的标准贮备溶液；上述标准配制后均贮存在-20℃冰箱中。目前也有商品的标准溶液，因此还是建议购买有证标准溶液，并按照证书的要求进行保存。

苯氧羧酸类农药中间液的配制：使用时，用丙酮稀释标准贮备液，浓度为 100 µg/ml。

苯氧羧酸类农药工作溶液：用甲醇水溶液（2+3）稀释成一定浓度的工作溶液。

实验表明，如果用甲醇配制高浓度的苯氧羧酸类农药，易生成苯氧羧酸酯。为此，配制高浓度标准溶液应该使用丙酮作溶剂。但工作溶液应该使用甲醇水溶液配制，以便与流动相一致。

5.3.1.2 7 种苯氧羧酸类农药在工作溶液中的稳定性

以甲醇+水（2+3）配制了 0.200 mg/L、0.400 mg/L、0.800 mg/L 和 2.00 mg/L 四种浓度的 7 种苯氧羧酸类农药的工作溶液，在 4℃冷藏下，连续 72 d 测定 7 种化合物的峰面积，实验结果见图 2~图 5。结果表明，7 种苯氧羧酸类农药的工作溶液很稳定，72 d 峰面积变化不大，至少能稳定 40 d 以上。

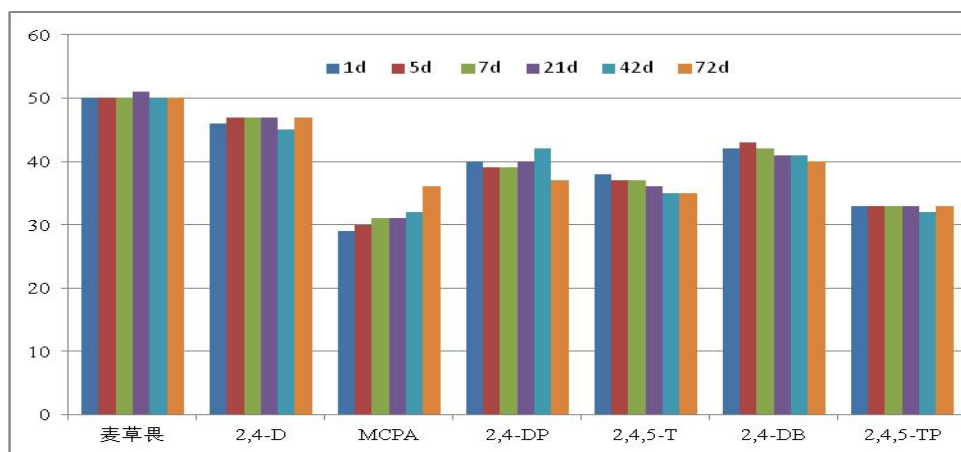


图 2 0.200 mg/L 的 7 种苯氧羧酸类农药的工作溶液的稳定性

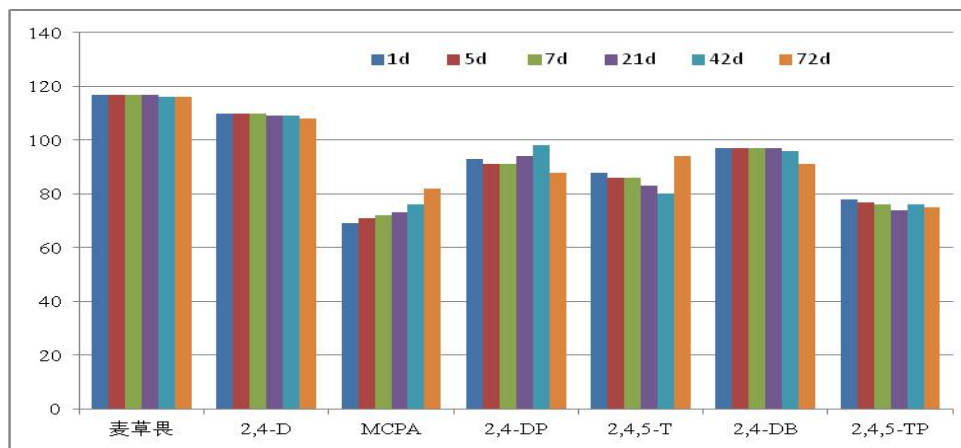


图 3 0.400 mg/L 的 7 种苯氧羧酸类农药的工作溶液的稳定性

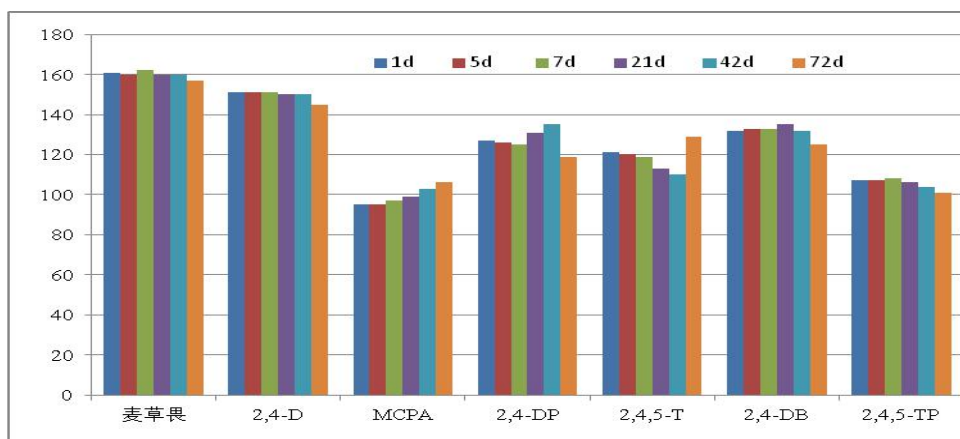


图 4 0.800 mg/L 的 7 种苯氧羧酸类农药的工作溶液的稳定性

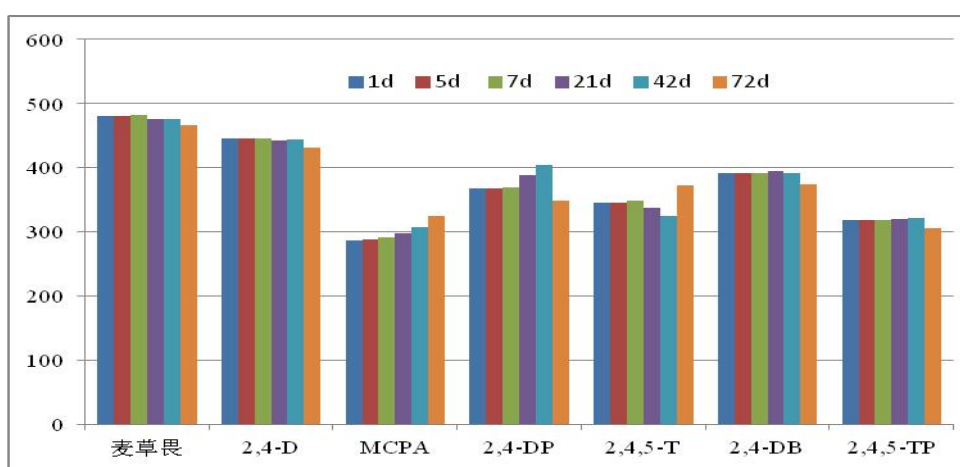


图 5 2.00 mg/L 的 7 种苯氧羧酸类农药的工作溶液的稳定性

5.3.2 其他试剂和材料

为保证测定结果的准确性，本标准使用的有机试剂甲酸为色谱纯，二氯甲烷、乙腈、甲醇、均为农残级。氯化钠（分析纯）应在 140℃ 烘烤 4 h。磷酸（优级纯）；盐酸（优级纯）；石英砂（分析纯）20 目，400℃ 马弗炉中烧 3 h，冷却后，放置于广口瓶中。方法研究过程中使用的固相萃取柱为 Cleanert Florisil-SPE 柱（1000 mg/6 ml）、Cleanert C₁₈-SPE 柱（1000 mg/6 ml）、Cleanert PC/NH₂-SPE 500 mg/500 mg/6 ml 和 Cleanert NH₂-SPE（500 mg/6 ml）（天津博纳艾杰尔科技有限公司）。Carbon 500 mg/6 ml（安捷伦公司）。Hydrophilic PTFE(Prifilter)针式过滤头 0.22 μm，13 mm(天津博纳艾杰尔科技有限公司)。

5.4 仪器与设备

（1）液相色谱仪：配有二极管阵列检测器或紫外检测器。由于本标准使用的色谱柱粒径为 2.7 μm，因此要求液相色谱泵耐压 600 bar。

（2）液相色谱柱：填料粒径为 2.7 μm，柱长 15 cm，内径 4.6 mm 的 C₈ 反相色谱柱，或其它适用于酸性条件的等效色谱柱。

- (3) 旋转蒸发仪。
- (4) 超声波清洗器。一般超声波清洗器，功率大于 500 W。

5.5 样品

5.5.1 样品的采集

土壤样品采集时的布点、采样的要求依据《土壤环境监测技术规范》(HJ/T 166)，地表水沉积物的采样依据 HJ/T 91 和 HJ 494 的相关规定，海洋沉积物的采样主要依据《海洋监测规范 第 3 部分：样品采集、贮存与运输》(GB 17378.3)。土壤样品水分的测定引用《土壤 干物质和水分的测定 重量法》(HJ 613)，沉积物样品水分的测定引用《海洋监测规范 第 5 部分：沉积物分析》(GB 17378.5)。

5.5.2 样品的保存

5.5.2.1 7 种苯氧羧酸类农药在 3 种不同基质的提取净化液中的稳定性

在三种不同土壤和沉积物中加入不同浓度的 7 种苯氧羧酸类农药，放置 30 min，按照实验方法提取和净化，连续 65 到 70 d 测定提取净化液中 7 种苯氧羧酸类农药的峰面积，测定结果见图 6~图 8，结果表明，在青岛市农科院实验田潮棕土低浓度 (0.200 mg/L) 的提取净化液中，7 种苯氧羧酸类农药能够稳定 14 d，当放置到 14 d~35 d 时，2,4,5-三氯苯氧乙酸 (2,4,5-T) 降低了 25%，2,4-二氯苯氧丁酸 (2,4-DB) 降低了 15%，其它 5 种化合物比较稳定；在黄河入海口沉积物提取液 (加标 0.400 mg/L) 和哈尔滨黑土提取净化液 (加标 0.800 mg/L) 中，7 种苯氧羧酸类农药浓度在 42 d 之前几乎没有变化。因此，本标准规定净化后的提取液在 4℃ 以下冷藏、避光可保存 14 d。

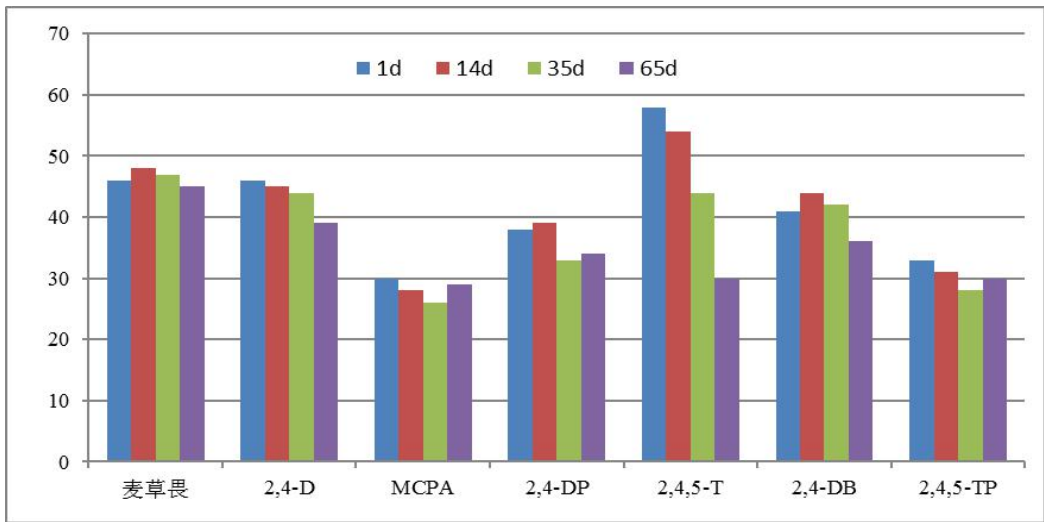


图 6 青岛潮棕土中 0.200 mg/L 7 种苯氧羧酸类农药提取净化液的稳定性

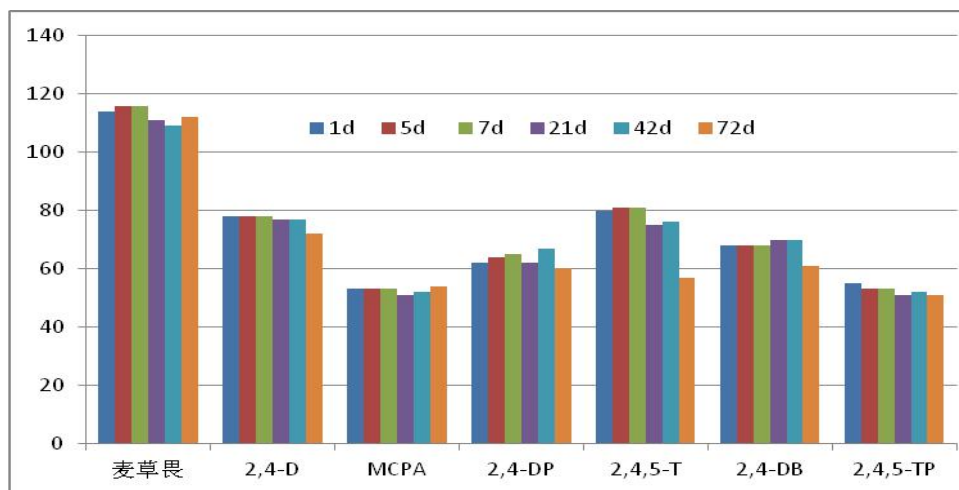


图 7 黄河入海口沉积物中 0.400 mg/L 7 种苯氧羧酸类农药提取净化液的稳定性

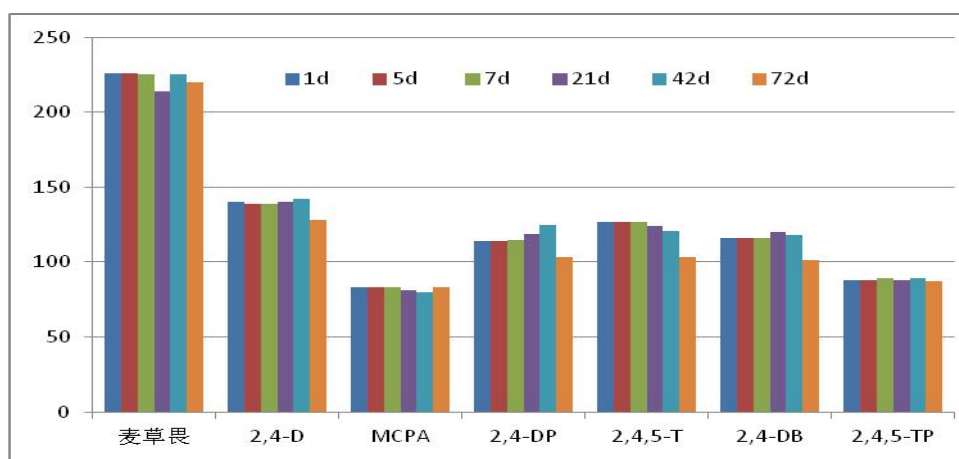


图 8 黑龙江黑土中浓度为 0.800 mg/L 7 种苯氧羧酸类农药提取净化液的稳定性

5.5.2.2 7 种苯氧羧酸类农药在土壤中的稳定性

选择青岛市农科院实验田(青岛城阳区)小麦种植土的空白对照点的土壤为实验样品,于 2016 年 7 月 13 日,准确称取 20 g 土壤样品置于 250 ml 锥形瓶中,加入适量的 7 种苯氧羧酸类农药标准溶液混匀,样品浓度为 0.2 mg/kg,盖上塞子,放在冰箱中,冷藏放置 49 d。按照实验方法进行样品处理,测定结果见表 2、表 3。实验结果表明,土壤样品在放置过程中逐渐变质,产生恶臭现象,用液相色谱法测定,麦草畏色谱峰附近产生干扰峰,无法准确测定;其它 6 种苯氧羧酸类农药的平均加标回收率在 99.5%~124%之间,相对标准偏差在 0.74%~5.6%之间。以液相色谱-串联质谱法测定,7 种苯氧羧酸类农药的平均加标回收率在 89.5%~108%之间,相对标准偏差在 6.9%~9.3%之间,这也表明 7 种苯氧羧酸类农药在土壤中至少稳定 49 d 以上,但土壤放置过程中,可能会产生一些干扰物干扰某些化合物的测定。因此,本标准规定如样品暂不能分析,应在 4℃ 以下冷藏、避光保存,保存时间为 40 d。

5.6 分析步骤

5.6.1 色谱条件的优化

表 2 液相色谱法测定土壤中 7 种苯氧羧酸类农药稳定性的结果

序号	化合物	测定值(mg/kg)				平均测定值(mg/kg)	平均回收率(%)	相对标准偏差(%)
1	麦草畏	有干扰	有干扰	有干扰	有干扰	有干扰	---	---
2	2,4-D	0.204	0.202	0.202	0.205	0.203	102	0.74
3	MCPA	0.199	0.204	0.196	0.195	0.199	99.5	2.0
4	2,4-DP	0.223	0.198	0.213	0.224	0.215	108	5.6
5	2,4,5-T	0.246	0.248	0.257	0.244	0.249	124	2.3
6	2,4-DB	0.193	0.217	0.202	0.196	0.202	101	5.3
7	2,4,5-TP	0.213	0.209	0.221	0.208	0.213	106	2.8

表 3 液相色谱-串联质谱法测定土壤中 7 种苯氧羧酸类农药稳定性的结果

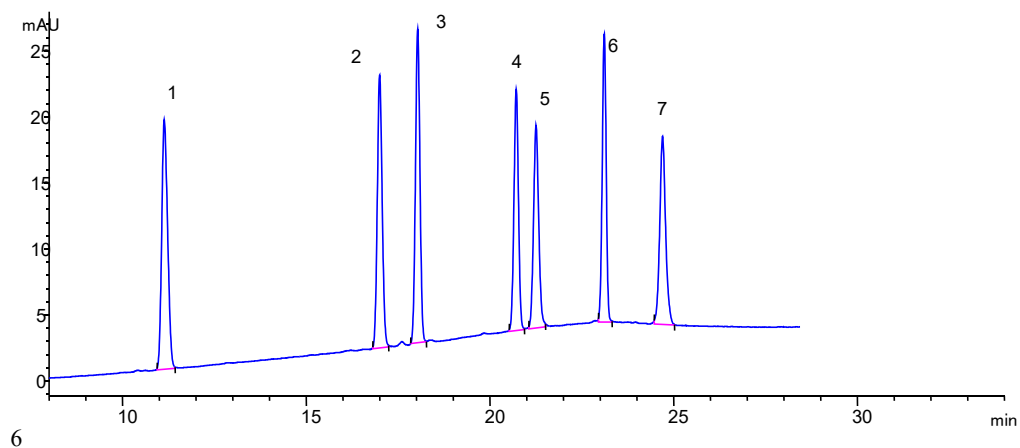
序号	化合物	测定值(mg/kg)				平均测定值(mg/kg)	平均回收率(%)	相对标准偏差(%)
1	麦草畏	0.183	0.190	0.220	0.216	0.202	101	9.1
2	2,4-D	0.189	0.188	0.217	0.211	0.201	100	7.4
3	MCPA	0.173	0.171	0.203	0.201	0.187	93.5	9.3
4	2,4-DP	0.185	0.184	0.217	0.217	0.200	100	9.3
5	2,4,5-T	0.215	0.206	0.238	0.235	0.223	112	6.9
6	2,4-DB	0.163	0.169	0.193	0.190	0.179	89.5	8.4
7	2,4,5-TP	0.211	0.196	0.234	0.228	0.217	108	7.9

5.6.1.1 色谱柱的选择

由于苯氧羧酸类农药为酸性有机化合物，因此在液相色谱分离时，流动相应为酸性，参照 ASTM D5659-14 等标准，建立了液相色谱条件，优化后分别比较了 Agilent Poroshell 120 SB C₈ 液相色谱柱（150 mm×4.6 mm，2.7 μm）和 Agilent Poroshell 120 SB C₁₈ 液相色谱柱（150 mm×4.6 mm，2.7 μm）、Agilent C₁₈ 液相色谱柱（250 mm×4.6 mm，5 μm）和 C₈ 液相色谱柱（250 mm×4.6 mm，5 μm）对 7 种苯氧羧酸类农药的分离情况，这两种色谱柱耐受 pH 值的范围为 1~8，在酸性条件下均可稳定测定。色谱图见图 9~图 12。通过比较 4 个色谱图可见，C₈ 柱色谱柱分离效果优于 C₁₈ 色谱柱，色谱柱（150 mm×4.6 mm，2.7 μm）优于色谱柱（250 mm×4.6 mm，5 μm），因此最后选用 C₈ 柱（150 mm×4.6 mm，2.7 μm）作为分析柱。

5.6.1.2 流动相组成及 pH 值对分离结果的影响

甲醇和乙腈是液相色谱常用的两种有机流动相，本标准优化了甲醇/水（磷酸），乙腈/水（磷酸）两种分离体系对 7 种苯氧羧酸类农药的分离，分离效果见图 13、图 14。通过色谱图的比较，乙腈/水（磷酸）体系基线比较平稳，但 2,4-D 与 MCPA 的分离效果不如甲醇/水（磷酸）体系，所以选甲醇/水（磷酸）体系作为流动相。



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9 C₈柱 (150 mm×4.6 mm, 2.7 μm) 分离 7 种苯氧羧酸类农药的色谱图

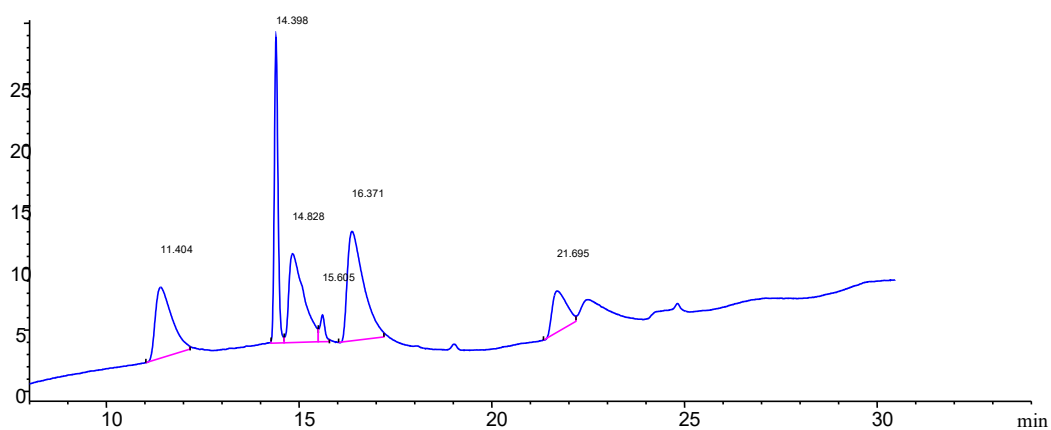
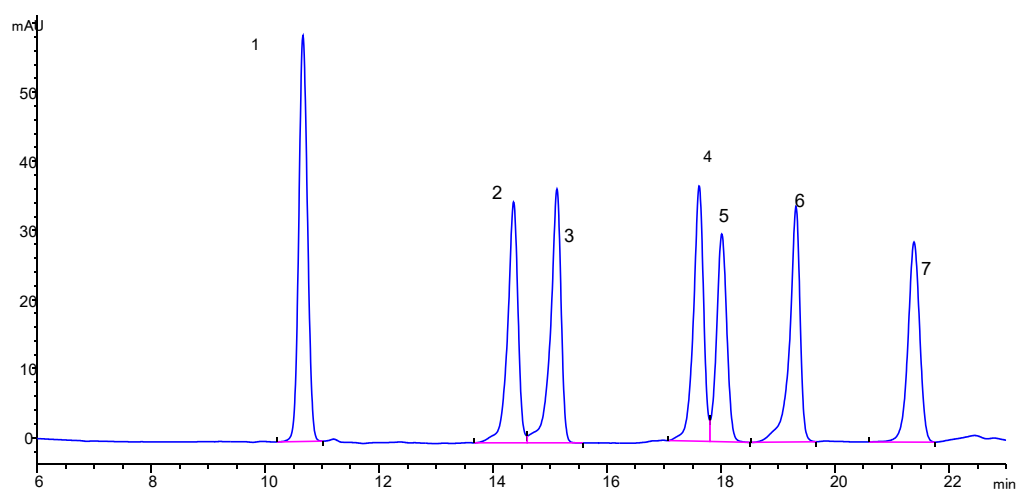
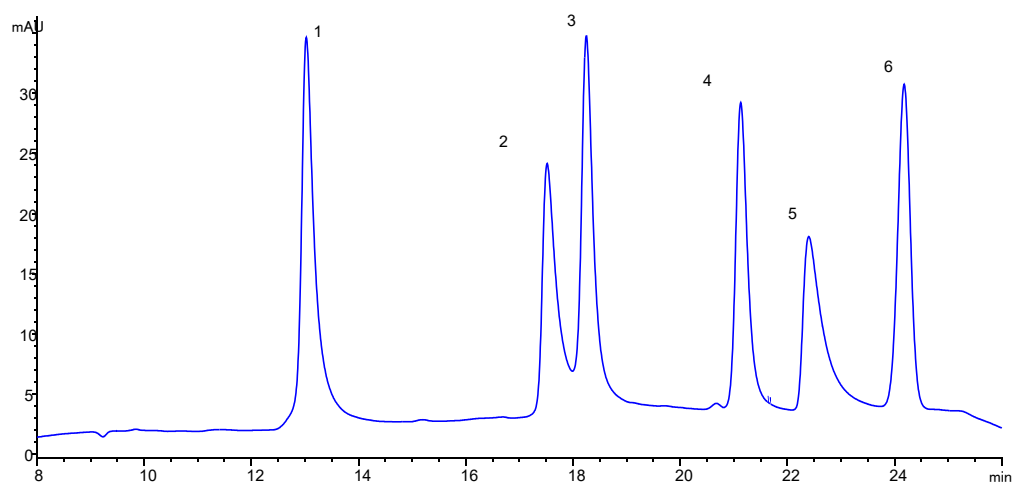


图10 C₁₈柱 (150 mm×4.6 mm, 2.7 μm) 分离 7 种苯氧羧酸类农药的色谱图



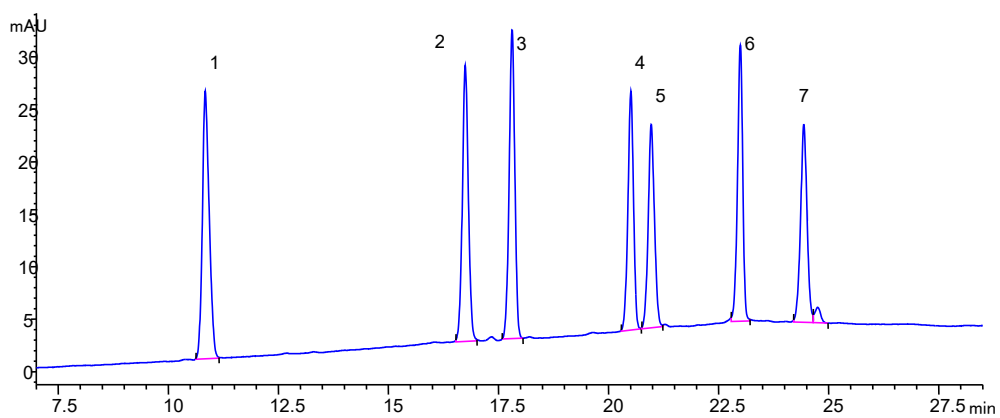
1—麦草畏, 2—2,4-D, 3—MCPA, 4—2,4-DP, 5—2,4,5-T, 6—2,4-DB, 7—2,4,5-TP

图11 C₈柱 (250 mm×4.6 mm, 5 μm) 分离 7 种苯氧羧酸类农药的色谱图



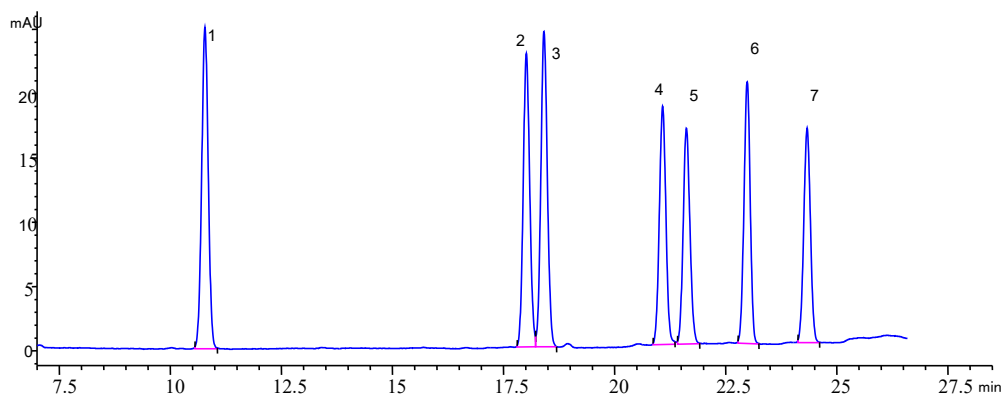
1—麦草畏, 2—2,4-D, 3—MCPA, 4—2,4-DP, 5—2,4,5-T, 6—2,4-DB, 7—2,4,5-TP

图 12 C₁₈ (250 mm×4.6 mm, 5 μm) 液相色谱柱色谱图



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

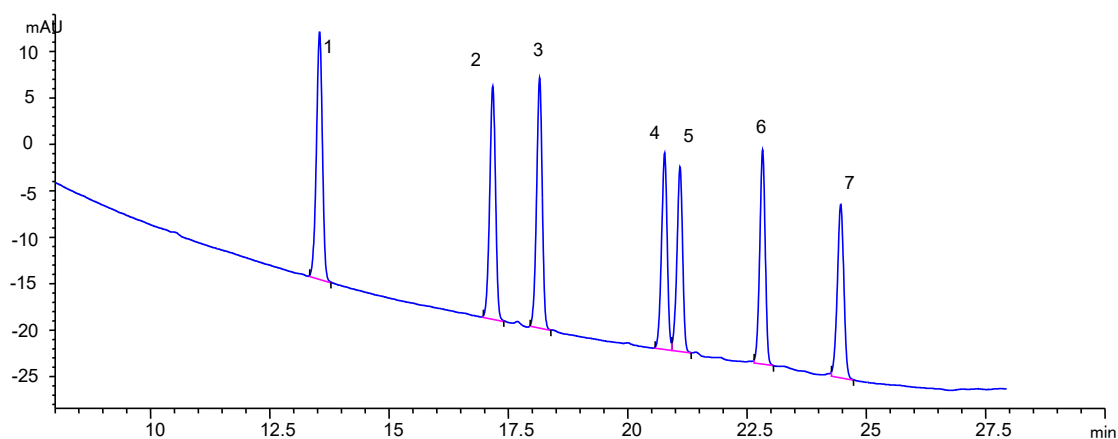
图 13 甲醇/磷酸水体系的色谱图



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

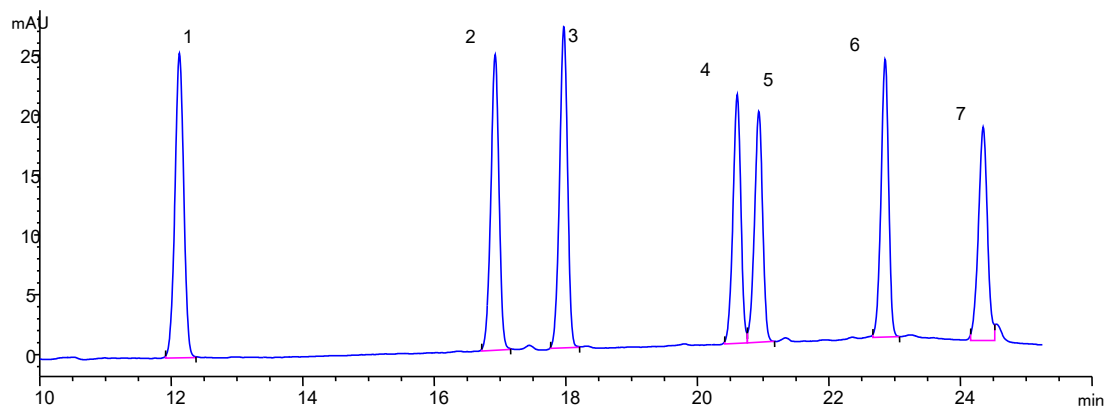
图 14 乙腈/磷酸水体系的色谱图

苯氧羧酸类农药为酸性除草剂, 在酸性条件下稳定, 为此考察流动相 pH 值对分离结果的影响。用磷酸调节流动相的 pH 分别为 2.28、2.57、2.94、3.02、3.10、3.24、3.75 和 4.95 的磷酸水溶液, 实验结果见图 15~图 22。实验结果表明, pH 在 2.28~3.24 之间, 7 种苯氧羧酸类农药能够实现基线分离; 当 pH=3.75 时, 2,4,5-T 和 2,4-DB 未达到基线分离, 峰形较差; pH 为 4.95 时, 7 种化合物分离效果很差, 无法进行分析。综合考虑, 选择流动相中水相的 pH 为 3.0 左右。



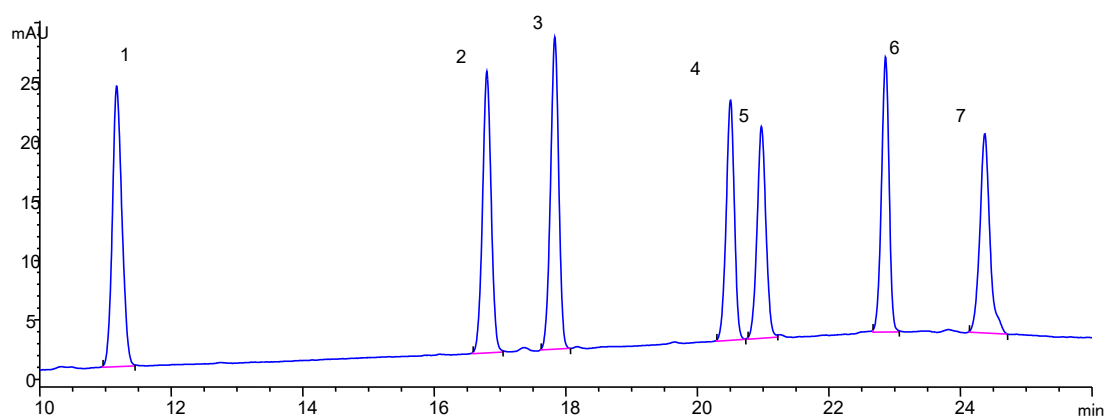
1—麦草畏, 2—2,4-D, 3—MCPA, 4—2,4-DP, 5—2,4,5-T, 6—2,4-DB, 7—2,4,5-TP

图 15 pH=2.28 的色谱图



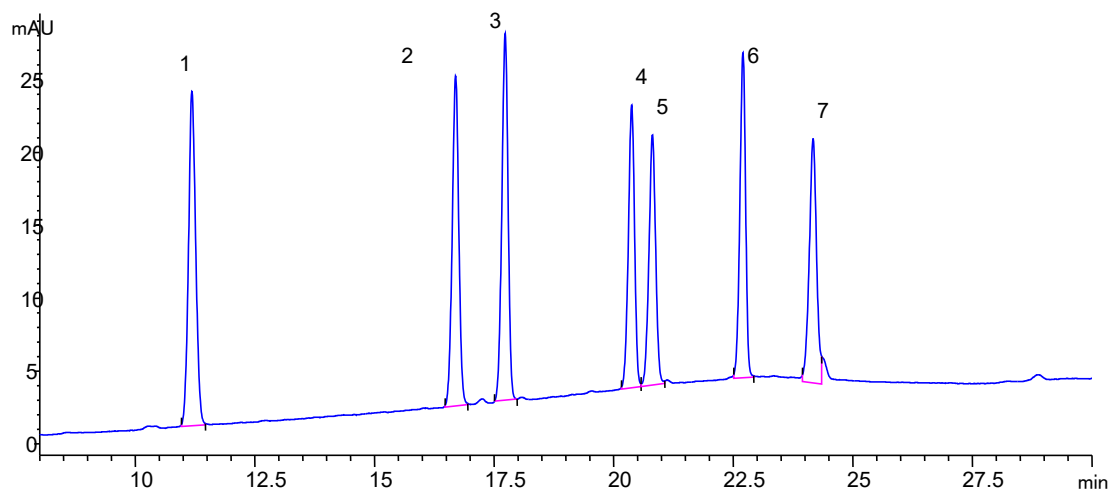
1—麦草畏, 2—2,4-D, 3—MCPA, 4—2,4-DP, 5—2,4,5-T, 6—2,4-DB, 7—2,4,5-TP

图 16 pH=2.57 的色谱图



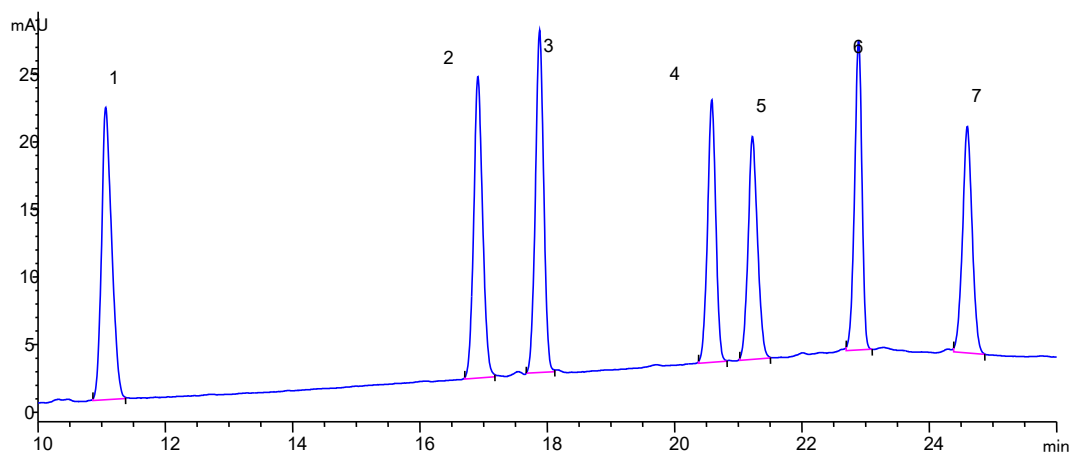
1—麦草畏, 2—2,4-D, 3—MCPA, 4—2,4-DP, 5—2,4,5-T, 6—2,4-DB, 7—2,4,5-TP

图 17 pH=2.94 的色谱图



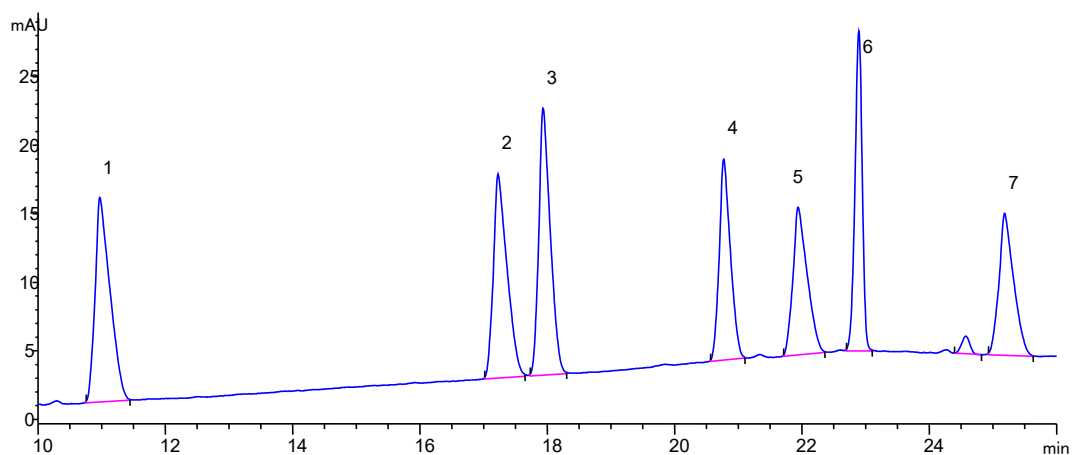
1—麦草畏, 2—2,4-D, 3—MCPA, 4—2,4-DP, 5—2,4,5-T, 6—2,4-DB, 7—2,4,5-TP

图 18 pH=3.02 的色谱图



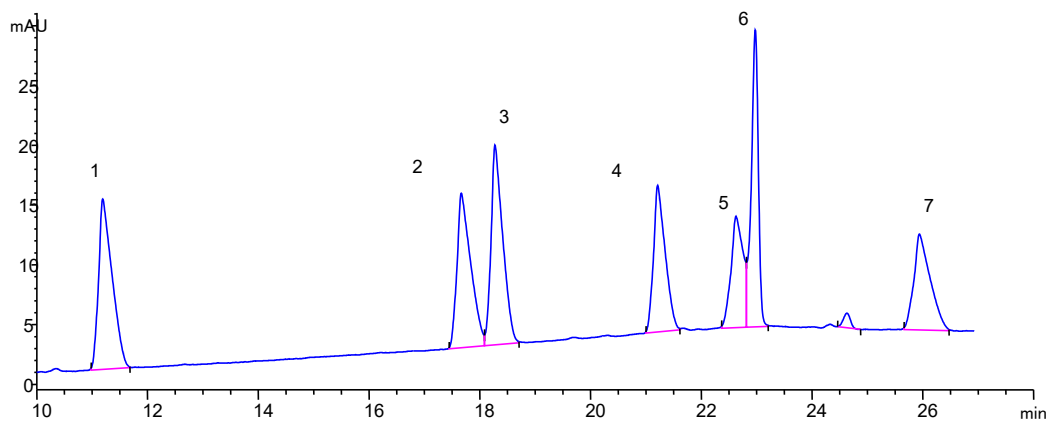
1—麦草畏, 2—2,4-D, 3—MCPA, 4—2,4-DP, 5—2,4,5-T, 6—2,4-DB, 7—2,4,5-TP

图 19 pH=3.10 的色谱图



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 20 pH=3.24 的色谱图



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 21 pH=3.75 的色谱图

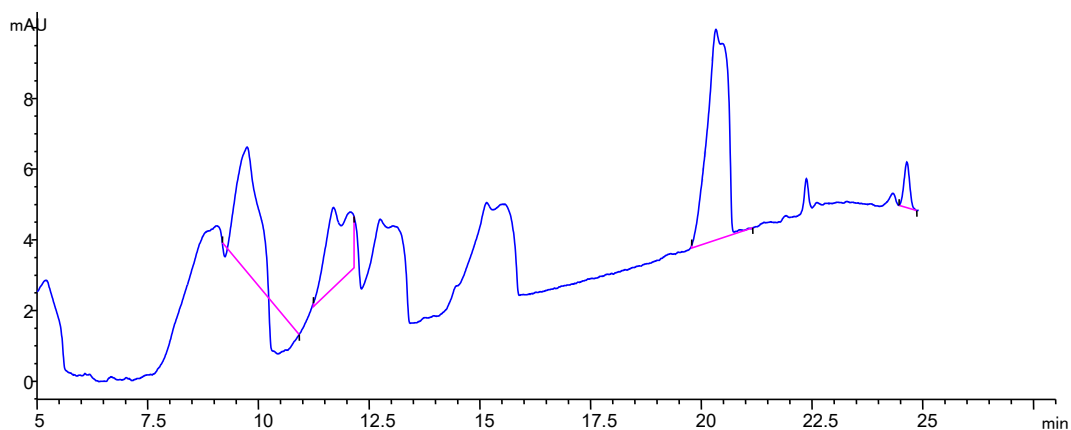
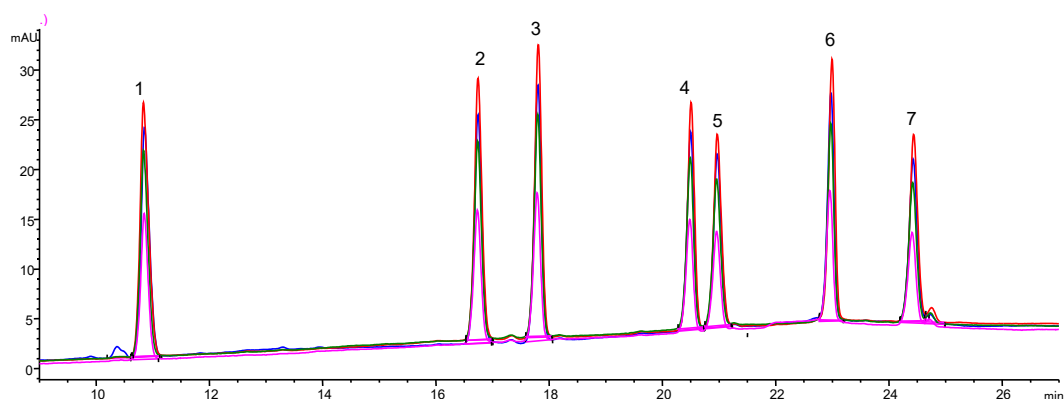


图 22 pH=4.95 的色谱图

5.6.1.3 进样体积的选择

考察进样体积对色谱峰及灵敏度的影响，分别进样 10 μ l、20 μ l、30 μ l 和 40 μ l，实验结果见图 23，结果表明，增大进样量，峰面积成比例增加，峰形没有发生任何变化，为了提高方法的灵敏度，选择进样体积为 40 μ l。



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 23 进样体积的选择

5.6.1.4 最佳测定波长的确定

为确定 7 种苯氧羧酸类农药测定的最佳吸收波长，使用二极管阵列检测器 (DAD)，在 200~400 nm 范围内采集光谱，步长为 2 nm，采集到的吸收光谱见图 24~图 30。7 种苯氧羧酸类农药大部分均有二个吸收峰，吸收波长基本上都在 230 nm 和 286 nm 左右，但 230 nm 处的灵敏度高。所以选择 230 nm 为测定波长，EPA555 测定的波长也选用 230 nm。具体最佳吸收波长值见表 4。

表 4 7 种苯氧羧酸类农药的最佳吸收波长值

序号	化合物	波长 (nm)	序号	化合物	波长 (nm)
1	麦草畏	228	5	2,4,5-T	236
2	2,4-D	228	6	2,4-DB	230
3	MCPA	230	7	2,4,5-TP	230
4	2,4-DP	232			

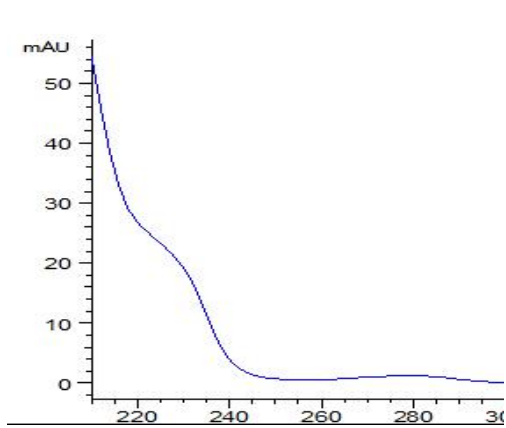


图 24 麦草畏的吸收光谱图

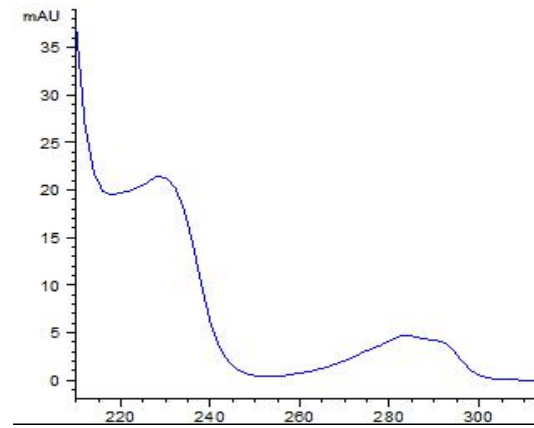


图 25 2,4-D 的吸收光谱图

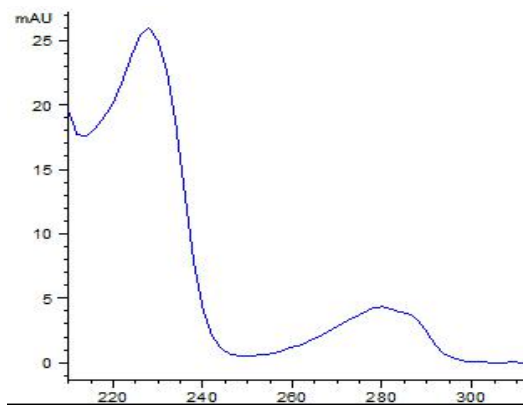


图 26 MCPA 吸收光谱图

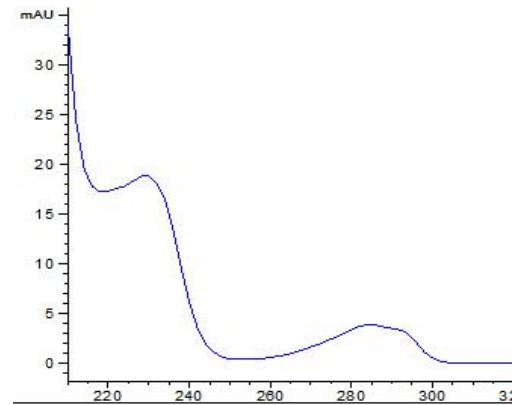


图 27 2,4-DP 的吸收光谱图

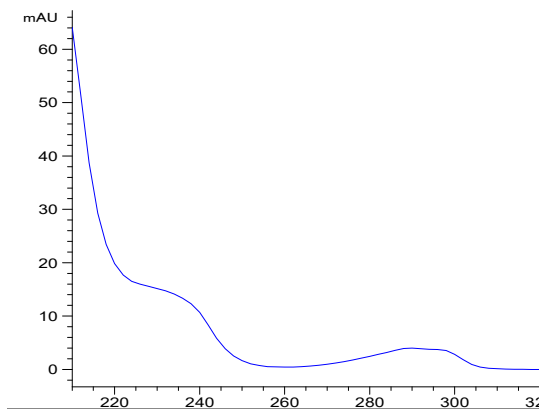


图 28 2,4,5-T 的吸收光谱图

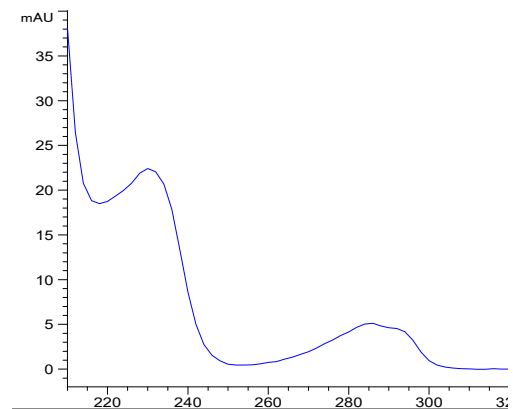


图 29 2,4-DB 的吸收光谱图

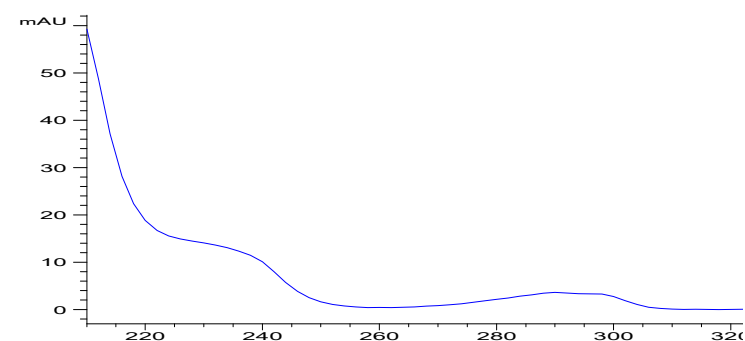


图 30 2,4,5-TP 的吸收光谱图

5.6.1.5 柱温影响

在上述建立的条件下，考察了柱温为 25℃、30℃、35℃和 40℃对色谱峰面积和分离度的影响，见图 31。不同柱温的色谱图见图 32～图 35。由图 30 可知，柱温对峰面积的影响很少。但是随着柱温的升高，2,4-DP 和 2,4,5-T 的分离度越来越差，综合考虑柱温和分离度的关系，最后确定柱温为 30℃。

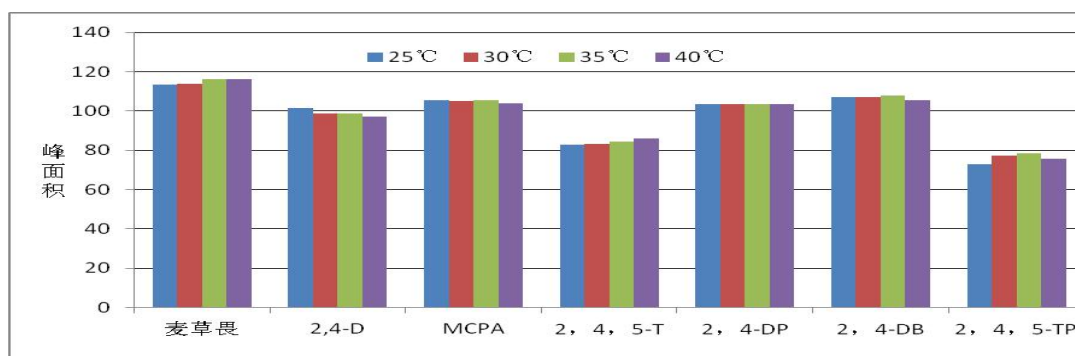
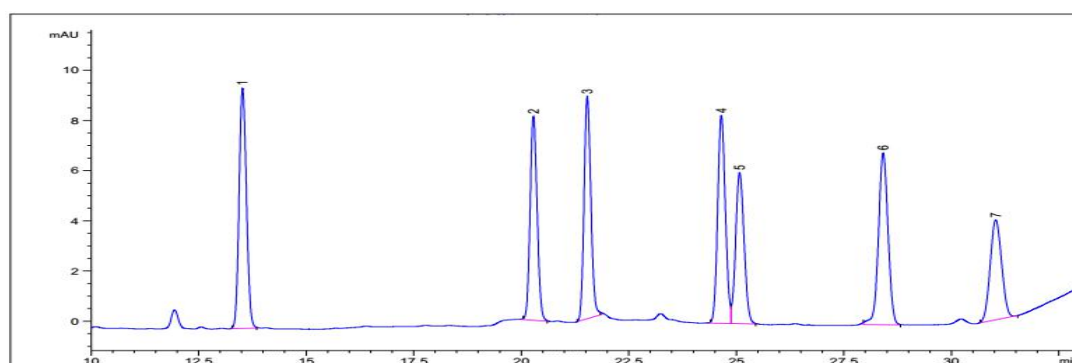
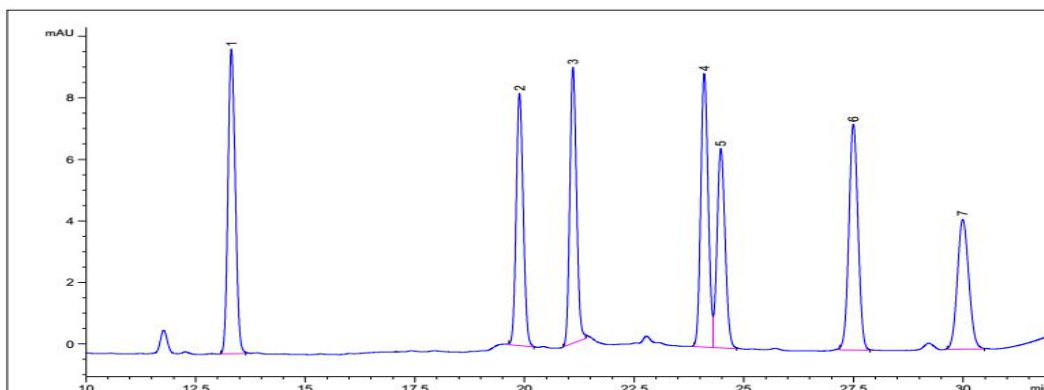


图 31 柱温对峰面积的影响



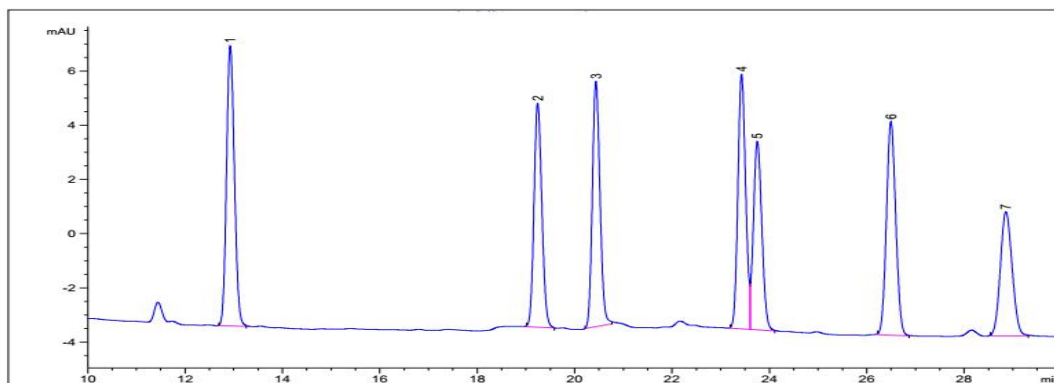
1—麦草畏, 2—2,4-D, 3—MCPA, 4—2,4-DP, 5—2,4,5-T, 6—2,4-DB, 7—2,4,5-TP

图 32 25℃的色谱图



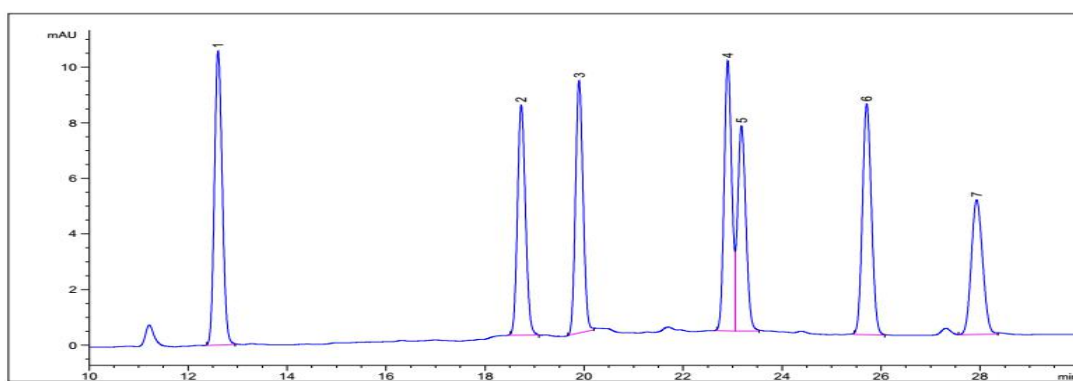
1—麦草畏, 2—2,4-D, 3—MCPA, 4—2,4-DP, 5—2,4,5-T, 6—2,4-DB, 7—2,4,5-TP

图 33 30°C的色谱图



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 34 35°C的色谱图



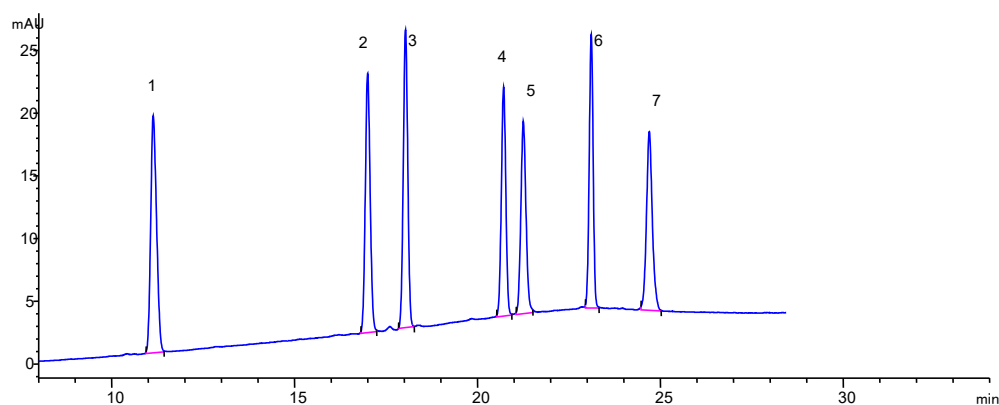
1—麦草畏, 2—2,4-D, 3—MCPA, 4—2,4-DP, 5—2,4,5-T, 6—2,4-DB, 7—2,4,5-TP

图 35 40°C的色谱图

5.6.2 定容溶剂的选择

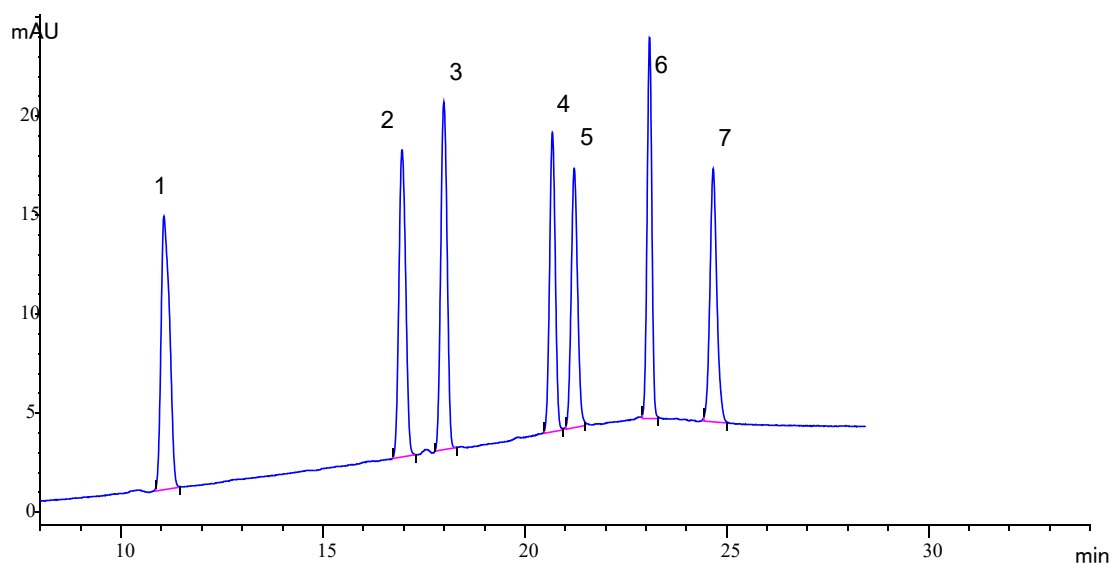
在用液相色谱分析时, 有时配制标准溶液的溶剂对色谱峰的峰形变化影响较大。因此, 本标

准从样品前处理及仪器分析两方面考虑，用不同比例的甲醇+水和乙腈+水配制标准溶液进行实验，实验结果表明，甲醇+水（2+3）和甲醇+水（3+2）的峰型几乎差不多。相比之下，甲醇+水（2+3）中的 7 种苯氧羧酸类农药的色谱峰峰形优于甲醇+水（3+2）；以乙腈+水（2+3）配制的标准溶液，麦草畏的色谱峰出现双峰，色谱图见图 36、图 37、图 38，所以选择甲醇+水（2+3）溶液做溶剂配制标准使用液和溶解样品。



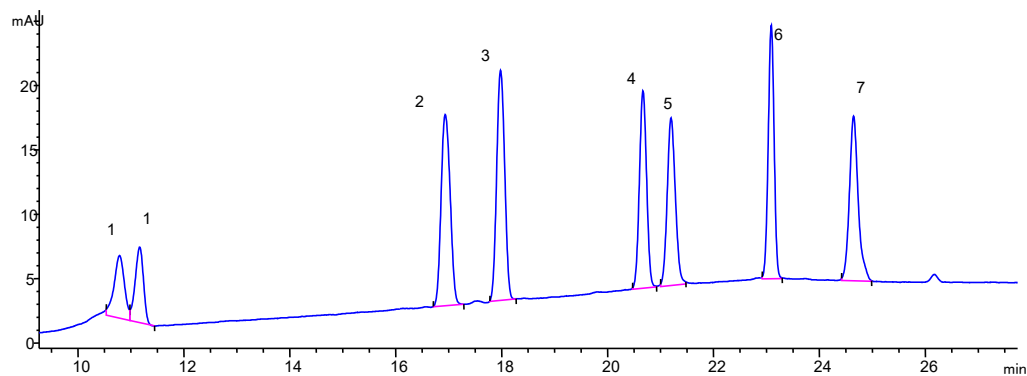
1—麦草畏，2—2,4-D，3—MCPA，4—2,4-DP，5—2,4,5-T，6—2,4-DB，7—2,4,5-TP

图 36 甲醇+水（2+3）配制 1.00 mg/L 标准溶液的色谱图



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 37 甲醇+水（3+2）配制 1.00 mg/L 标准溶液的色谱图



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 38 乙腈+水 (2+3) 配制 1.00 mg/L 的标准溶液色谱图

5.6.3 最终确定的色谱条件

色谱柱: C₈液相色谱柱 (150 mm×4.6 mm, 2.7 μm), 流动相 A: 甲醇, 流动相 B: 水溶液 (用磷酸调 pH=3.0), 流速: 0.5 ml/min, 柱温: 30℃, 二极管阵列检测器检测波长: 230 nm, 进样量: 40 μl。梯度洗脱程序见表 5, 后运行 9 min。

表 5 梯度洗脱条件

时间 (min)	流动相 A (%)	流动相 B (%)
0	40	60
1.0	40	60
18	65	35
26	65	35
30~32	95	5
33~42	40	60

注: 30~32 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 后为色谱柱平衡时间。

5.6.4 标准曲线的确定

分别配制 0.02、0.05、0.10、0.20、0.50、1.00、2.00 mg/L 的标准系列, 溶剂为甲醇+水 (2+3), 在仪器最佳条件下进行测定, 以浓度为横坐标, 峰面积为纵坐标建立标准曲线, 线性方程与相关系数见表 6, 结果表明在 0.020~2.00 mg/L 范围内, 7 种苯氧羧酸类农药的浓度与峰面积成良好的线性关系, 相关系数在 0.9998~0.9999 之间。

表 6 7 种苯氧羧酸类农药的回归方程和相关系数

序号	化合物	回归方程	相关系数	保留时间 (min)
1	麦草畏	$Y=217.54X-0.8825$	0.9998	10.589
2	2,4-D	$Y=209.04X-0.8712$	0.9998	16.257

3	MCPA	$Y=214.54X-1.253$	0.9998	17.180
4	2,4-DP	$Y=165.35X-0.4074$	0.9999	19.793
5	2,4,5-T	$Y=159.76X+0.2654$	0.9999	20.357
6	2,4-DB	$Y=174.69X-0.056$	0.9998	22.084
7	2,4,5-TP	$Y=163.56X+0.1476$	0.9998	23.595

5.6.5 土壤中苯氧羧酸类农药提取条件优化

5.6.5.1 提取溶剂的选择

目前提取土壤中有机物的溶剂大部分用丙酮+正己烷（1+1）、丙酮+二氯甲烷（1+1），由于丙酮具有穿透能力强的特点，提取有机物的能力强。丙酮做提取剂的缺点是在提取目标化合物的同时，也将土壤中的腐殖质等物质提取出来，增加了后续净化的难度。苯氧羧酸类农药的极性较强，土壤对该类物质的吸附能力弱于多环芳烃等非极性物质。通过文献调研，提取土壤中的苯氧羧酸类农药的提取剂主要有乙腈、丙酮+正己烷（1+1）、丙酮+二氯甲烷（1+1）和水。为此，本标准比较了二氯甲烷、丙酮、正己烷、乙腈、丙酮+正己烷（1+1）、丙酮+二氯甲烷（1+1）和水提取效果。比较的方法是在 20 g 土壤样品中加入一定量的 7 种苯氧羧酸类农药，放置 30 min，分别以 45 ml 乙腈和 30 ml 二氯甲烷、丙酮、正己烷，丙酮+正己烷（1+1）、丙酮+二氯甲烷（1+1）、水超声提取土壤样品二次，每次 20 min，合并二次提取液，除乙腈和水提取溶剂以外，其它体系均加入 10 g 无水硫酸钠。EPA 方法采用 EPA 8151a 方法：称取土壤样品 15 g，先用 50 ml 丙酮+二氯甲烷（1+1）提取 1 次，然后用 50 ml 二氯甲烷提取两次，提取过程中加入等量已酸化的无水硫酸钠，超声提取三次合并提取液）、提取液浓缩后用 NH_2 柱净化，9 种提取体系的提取效率见表 7。

表 7 9 种提取体系的提取效率（%）

序号	化合物	乙腈	二氯甲烷*	丙酮*	正己烷*	丙酮+正己烷* (1+1)	水*	丙酮+二氯甲烷*(1+1)	EPA 方法
1	麦草畏	99.6	84.0	102	24.4	68.7	59.8	42.6	103
2	2,4-D	101	30.6	69.4	6.5	48.1	40.2	37.8	86.9
3	MCPA	125	23.9	88.1	8.9	64.4	48.9	49.9	103
4	2,4-DP	98.9	18.1	74.4	12.4	45.3	53.8	42.1	73.1
5	2,4,5-T	106	25.7	83.8	8.1	51.1	34.4	47.6	116
6	2,4-DB	85.8	14.8	66.9	7.9	37.4	20.8	38.5	76.9
7	2,4,5-TP	71.3	14.3	54.0	4.8	20.2	21.2	17.4	59.3
*注 土壤称样量为 5g									

实验结果表明，在 9 种提取体系中，乙腈体系对于各种苯氧羧酸类农药的提取效率最好，故选择乙腈为提取溶剂。

5.6.5.2 加水量的选择

加入一定体积的纯水，使土壤样品湿润，有利于有机溶剂穿透土壤样品体系，提高目标化合物的提取效率。为此研究了加入不同体积的纯水，测定水的体积对 7 种苯氧羧酸类农药结果的影响。

响，测定结果见表 8。测定结果表明：加水量为 10~30 ml 时 7 种苯氧羧酸类农药的回收率最佳，故选择加水量为 20 ml。

表 8 加水量对分析结果的影响

序号	化合物	加水量 (ml)					
		0	10	20	30	40	50
1	麦草畏	117	101	103	112	114	115
2	2,4-D	108	113	111	117	118	113
3	MCPA	95.8	107	105	109	112	96.5
4	2,4-DP	103.	101	101	101	116	113
5	2,4,5-T	101	103	101	103	114	108
6	2,4-DB	86.6	107	102	112	116	110
7	2,4,5-TP	122	98.9	100	108	117	109

5.6.5.3 酸的选择

苯氧羧酸类农药易溶于水，在 pH 高的情况下，易形成盐，降低提取效率，当加入一定量的酸后，可抑制苯氧羧酸类农药的电离。为此比较了用盐酸、磷酸、甲酸、乙酸和硫酸调节 pH 值的效果，分别加入 3 ml，按照实验方法测定，测定结果见图 39。

由图 39 可知，用硫酸调节酸度，MCPA 和 2,4-DB 两种物质的回收率低于 60%，其它四种酸，7 种苯氧羧酸类农药的回收率均在 80%~120%之间，均可以使用，但在实际应用中，甲酸、乙酸因在紫外区有吸收，易引起基线漂移，用磷酸，麦草畏有时出现分叉峰，综合比较，盐酸的效果最佳，故选用盐酸调节 pH 值。

5.6.5.4 盐酸用量对提取效率的影响

取 20 g 石英砂样品，分别加入 0 ml、0.25 ml、0.5 ml、0.75 ml、1.0 ml、1.5 ml、2.0 ml 盐酸（1+1），按照实验方法，测定 7 种苯氧羧酸类农药的回收率，测定结果见图 40。由图 40 可知，盐酸体积为 1.5 ml 时，7 种苯氧羧酸类农药的回收率均在 100%左右，故选择加入盐酸（1+1）的量为 1.5 ml。

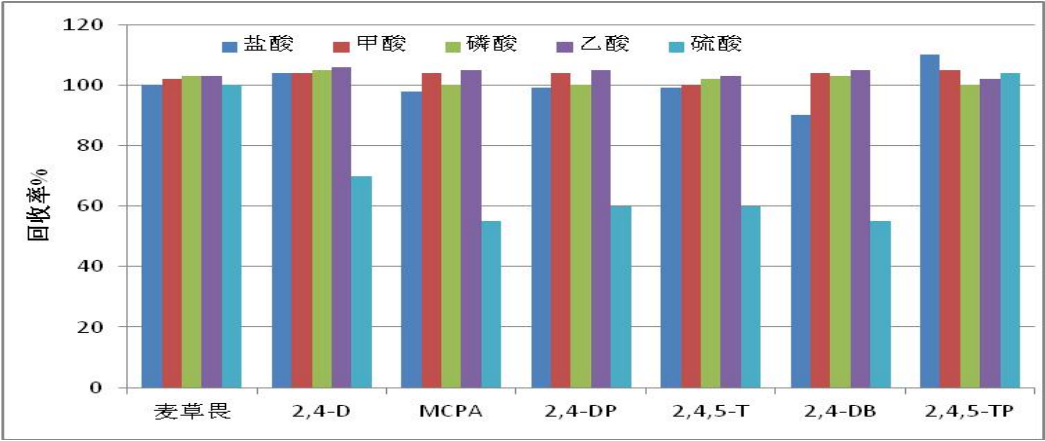


图 39 不同种类酸对 7 种苯氧羧酸类农药测定结果的影响

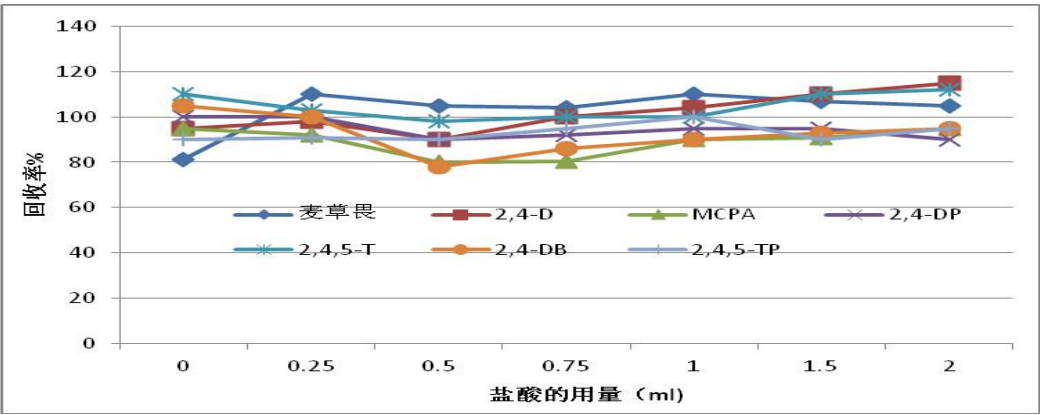


图 40 不同体积的盐酸对测定 7 种苯氧羧酸类农药回收率的影响

5.6.5.5 乙腈用量对提取效率的影响

称取 20 g 石英砂样品，分别加入 20 ml、25 ml、30 ml、35 ml、40 ml、45 ml、50 ml 的乙腈提取目标化合物，重复一次。不同体积的乙腈对七种苯氧羧酸类农药提取效率的影响见表 9。

表 9 乙腈用量对测定 7 种苯氧羧酸类农药回收率的影响

序号	化合物	乙腈用量 (ml)						
		40.0	50.0	60.0	70.0	80.0	90.0	100
1	麦草畏	118	106	97.1	94.6	103	93.8	93.8
2	2,4-D	115	100	87.8	92.2	95.7	88.7	91.0
3	MCPA	83.9	72.9	68.4	76.4	80.6	74.4	72.0
4	2,4-DP	114	102	91.8	89.0	98.3	95.0	94.6
5	2,4,5-T	101	95.7	79.6	78.7	85.0	86.2	80.7
6	2,4-DB	109	95.4	89.0	86.5	98.1	87.6	91.8
7	2,4,5-TP	109	94.9	84.1	86.3	93.3	86.5	93.2

由表 9 可知，随着乙腈用量的不断增加，7 种苯氧羧酸类农药的回收率趋于稳定。40.0 ml 时，回收率略偏高，最高为 118%。乙腈用量在 50.0 ml~100 ml 范围内，7 种苯氧羧酸类农药的回收率均在 68.4%~106%之间，从降低实际样品的本底和灵敏度等方面考虑，选择乙腈体积为 80.0 ml。

5.6.6 土壤中苯氧羧酸类农药净化方法的研究

5.6.6.1 固相萃取净化柱的选择

研究了两种土壤样品，在两种土壤提取浓缩液中，分别加入浓度相同的 7 种苯氧羧酸类农药的标准混合溶液，混匀，以含 5%甲醇和 2%甲酸的二氯甲烷混合溶液为洗脱溶剂，分别研究了 C₁₈ 柱、Carbon 柱、NH₂ 柱、Florisil 柱和 PC/NH₂ 柱对 7 种苯氧羧酸类农药的吸附情况，结果见图 41~图 44。实验结果表明，C₁₈ 柱洗脱速度很慢，并且净化液中含有很多油脂类化合物，浓缩后很稠，无法过针头式滤膜；用 Carbon 柱净化，净化液也含有粘稠类物质，回收率较低，数据重现性差；在其它三种吸附柱中，7 种苯氧羧酸类农药的回收率在 85.8%~115%之间，均能满足分析要求。PC/NH₂ 柱净化的效果优于 NH₂ 柱和 Florisil 柱，综合考虑，选择 PC/NH₂ 柱，作为固相萃取净化柱。

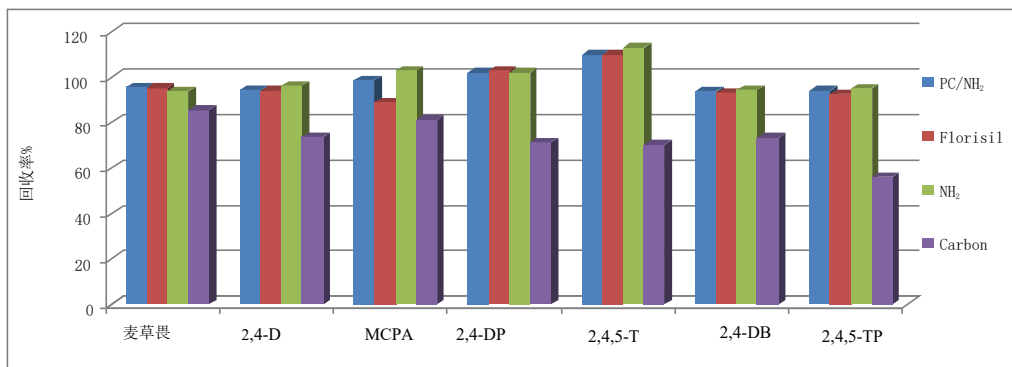


图41 4种固相萃取净化柱对崂山水库底泥提取液中7种苯氧羧酸类农药的吸附

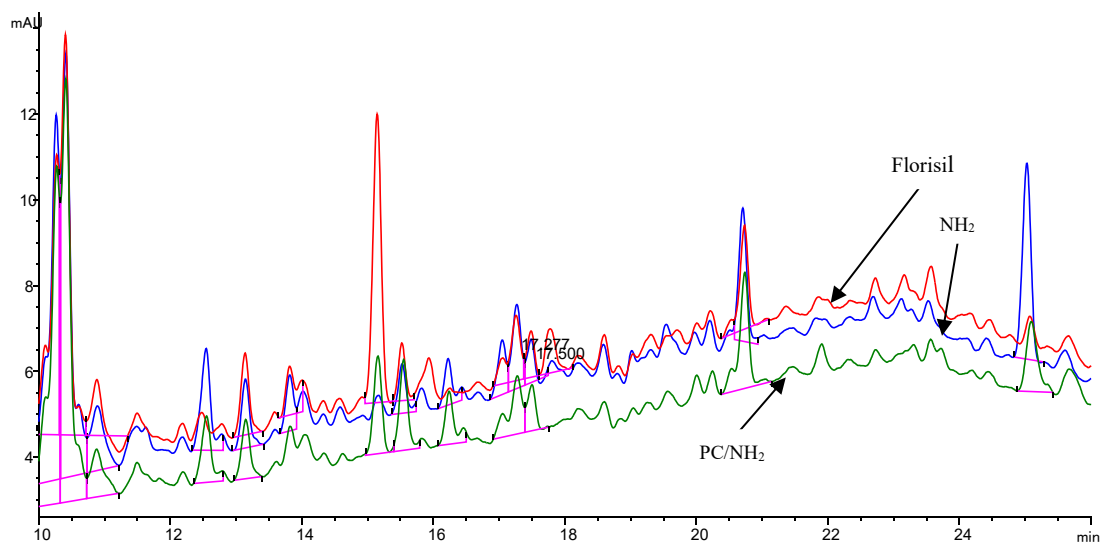


图 42 NH₂ 柱 、Florisil 柱、PC/NH₂ 柱净化崂山水库底泥本底的色谱图

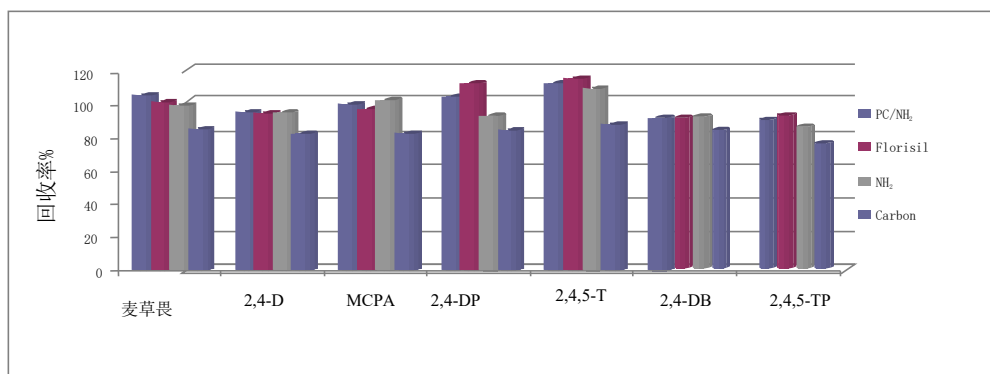


图43 4种固相萃取净化柱对农科院花园土壤提取液中7种苯氧羧酸类农药的吸附

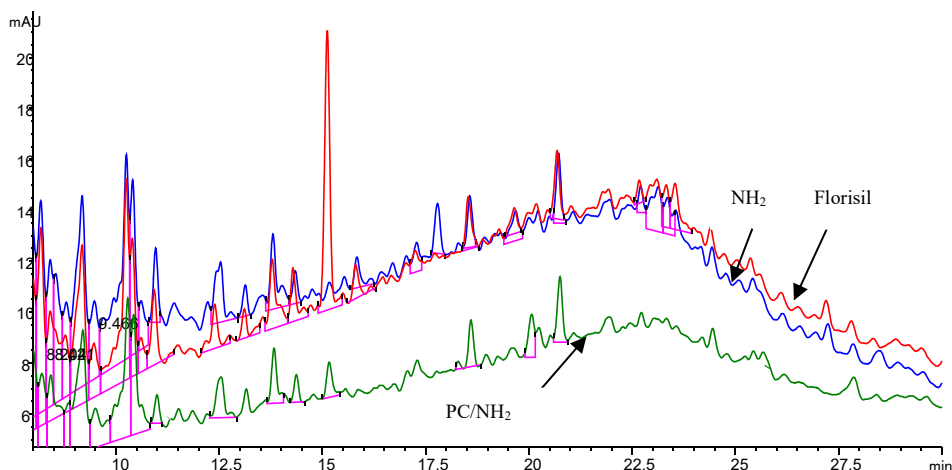


图 44 NH₂ 柱、Florisil 柱、PC/NH₂ 柱净化农科院花园土壤本底的色谱图

5.6.6.2 洗脱溶剂的选择

以 PC/NH₂ 为固相萃取净化柱，分别对含 1.5%、2.0%、2.5% 甲酸的乙腈混合溶液、含 2.0% 甲酸的甲醇混合溶液、含 5% 甲醇和 2% 甲酸的二氯甲烷混合溶液、含 25% 甲苯和 2% 甲酸的乙腈混合溶液和含 2.0% 甲酸的乙酸乙酯混合溶液等共 7 组溶剂进行了洗脱实验，洗脱效果见图 45。结果表明，这 7 组溶剂的洗脱效率均能够达到 80% 以上。含 5% 甲醇和 2% 甲酸的二氯甲烷混合溶液和含 2.0% 甲酸的乙酸乙酯混合溶液二种洗脱溶剂对 7 种苯氧羧酸类农药的洗脱效率达 90% 以上，且含 5% 甲醇和 2% 甲酸的二氯甲烷混合溶液洗脱结果最好。

使用 PC/NH₂ 为固相萃取净化柱净化的主要原理可以解释为土壤提取液中有很多色素类物质，这些物质通常具有共轭苯环的结构，可以通过 π - π 作用吸附在具有共轭苯环的结构 PC 填料上。被乙腈提取出来的还有一些极性较强的物质，它们被氨基柱以氢键作用吸附。洗脱液中甲酸的存在，可以使得目标物不会被氨基填料以离子交换的作用而吸附。

所以最后选择含 5% 甲醇和 2% 甲酸的二氯甲烷混合溶液作为洗脱溶剂。

5.6.6.3 洗脱溶剂量的选择

用含 5% 甲醇和 2% 甲酸的二氯甲烷混合溶液作洗脱剂，每 5.0 ml 收集一次，共收集 5 次，即洗脱液总体积在 5.0 ml、10.0 ml、15.0 ml、20.0 ml、25.0 ml 的洗脱曲线见图 46。当洗脱溶剂体积至 15 ml 时，7 种苯氧羧酸类农药的回收率均能达到 98% 以上，故选择洗脱溶剂用量为 20 ml。

5.6.6.4 NH₂-SPE 和 PC/NH₂-SPE 两种净化结果的比较

准确称取 20 g 土壤样品，加入适量的 7 种苯氧羧酸类农药标准溶液，混匀后放置 30 min，样品浓度为 0.200 mg/kg。按照实验方法进行样品处理，分别用 NH₂-SPE 和 PC/NH₂-SPE 两种固相萃取柱进行净化，测定结果见表 10。标准色谱图、土壤加标回收及实际样品色谱图见图 47~图 51。实验结果表明，两种净化方式的测定结果无明显差异，均可以用来净化样品。

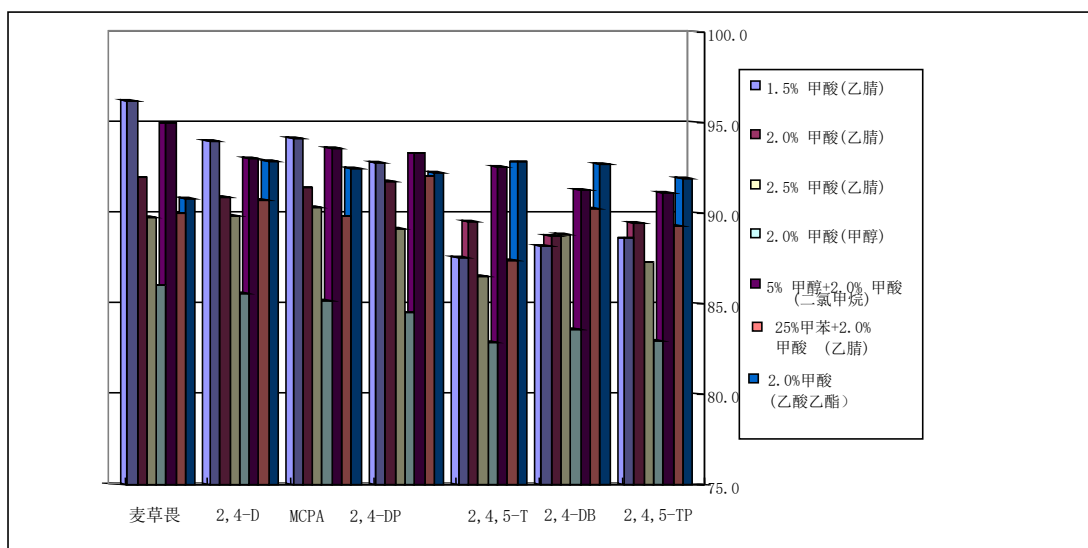


图 45 洗脱溶剂的选择

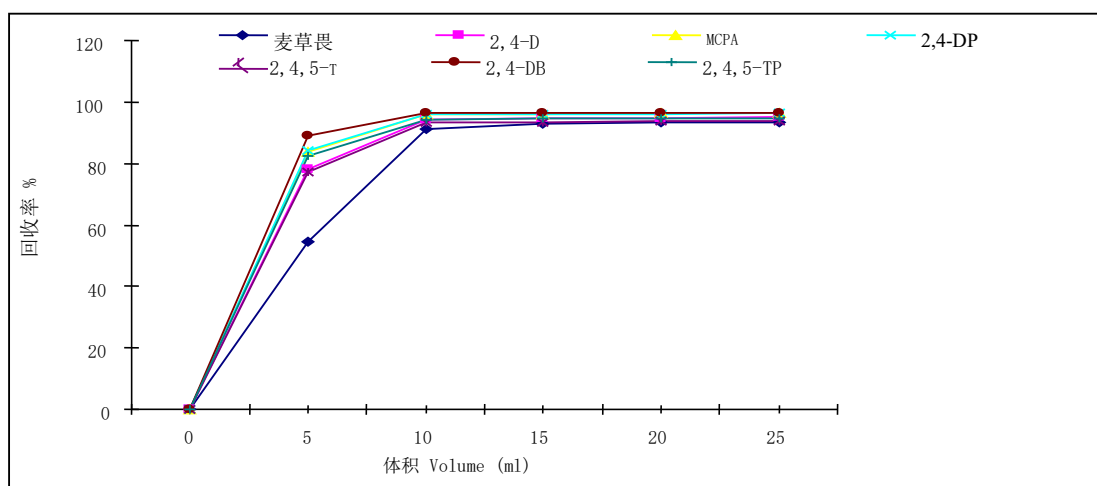
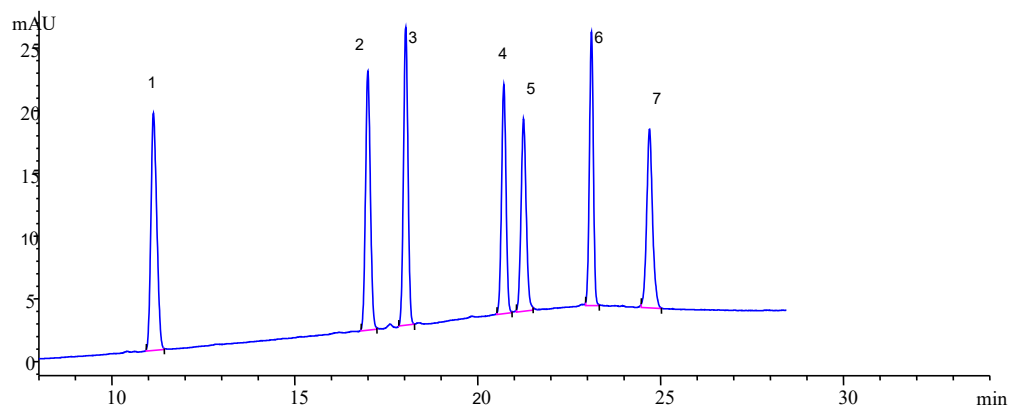
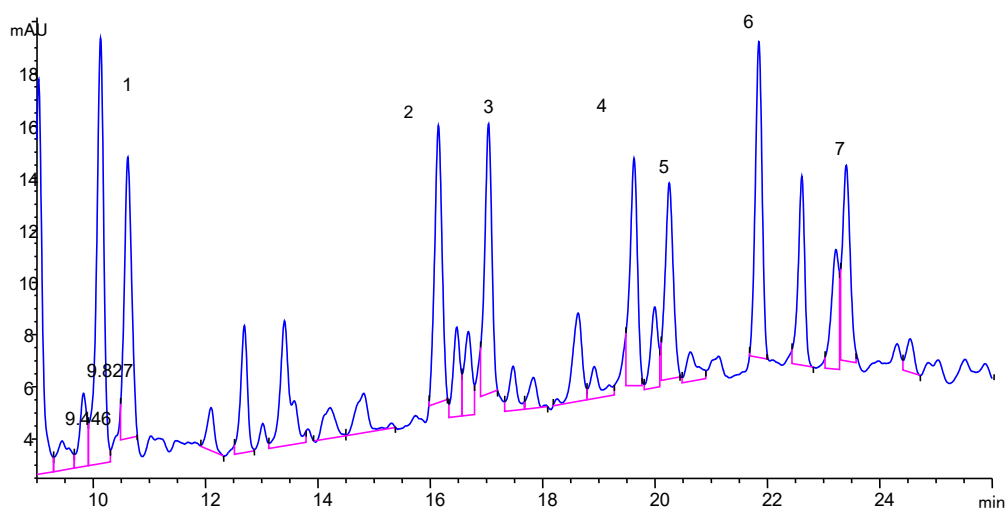


图 46 7 种苯氧羧酸类农药的洗脱曲线



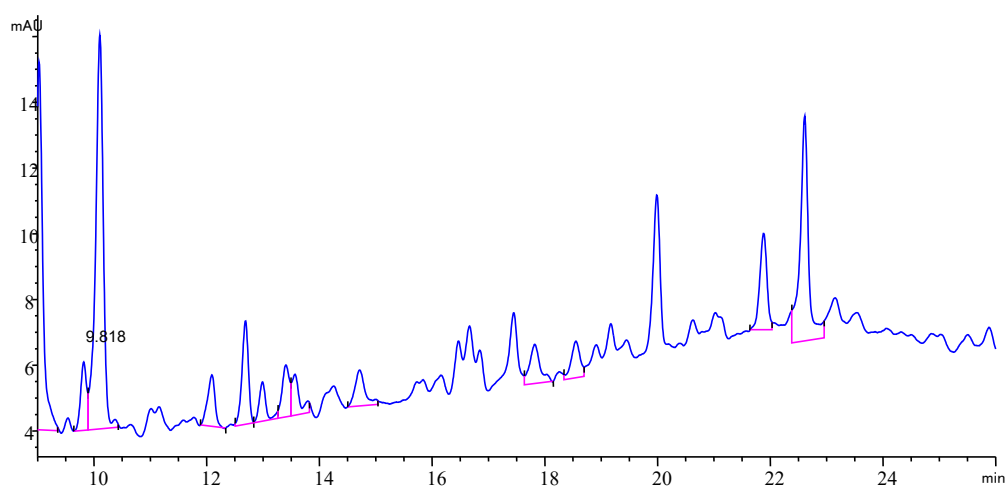
1—麦草畏；2—2,4-D；3—MCPA；4—2,4-DP；5—2,4,5-T；6—2,4-DB；7—2,4,5-TP。

图 47 7 种苯氧羧酸类农药标准溶液的色谱图



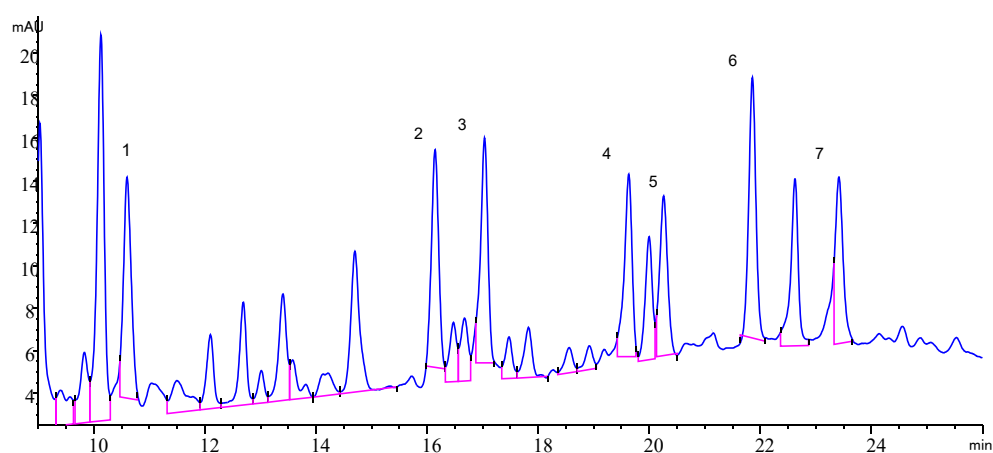
1—麦草畏；2—2,4-D；3—MCPA；4—2,4-DP；5—2,4,5-T；6—2,4-DB；7—2,4,5-TP。

图 48 NH₂-SPE 净化大沽河土壤样品中 7 种苯氧羧酸类农药加标的色谱图



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 49 NH₂-SPE 净化大沽河土壤样品的色谱图



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 50 PC/NH₂-SPE 净化大沽河土壤样品中 7 种苯氧羧酸类农药加标的色谱图

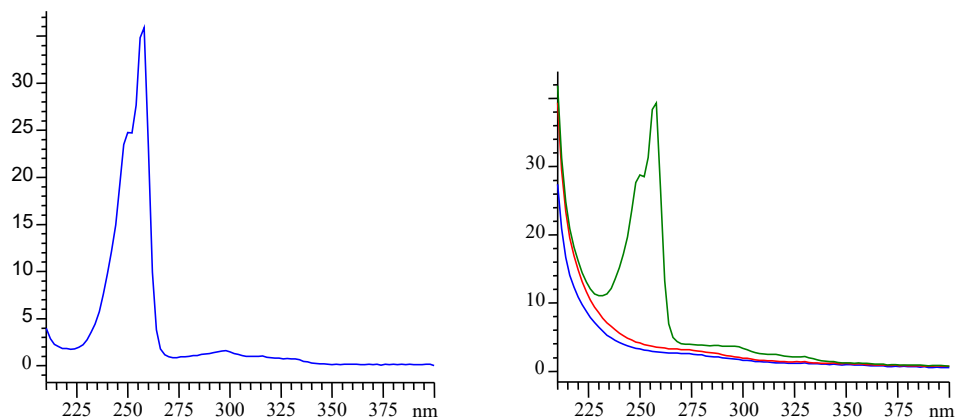


图 51 大沽河土壤样品中干扰物的光谱图

表 10 NH₂-SPE 和 PC/NH₂-SPE 两种净化结果的比较 (mg/kg)

序号	化合物	青岛 (棕壤土)		大沽河 (麻湾桥 沙土)		江西红土		青岛潮棕土	
		NH ₂ -SPE	PC/NH ₂ -SPE	NH ₂ -SPE	PC/NH ₂ -SPE	NH ₂ -SPE	PC/NH ₂ -SPE	NH ₂ -SPE	PC/NH ₂ -SPE
1	麦草畏	0.214	0.206	0.214	0.216	0.217	0.216	未检出	未检出
2	2,4-D	0.231	0.222	0.222	0.208	0.215	0.222	0.187	0.152
3	MCPA	0.210	0.214	0.204	0.213	0.203	0.195	未检出	未检出
4	2,4-DP	0.216	0.192	0.234	0.234	0.192	0.218	未检出	未检出
5	2,4,5-T	0.213	0.210	0.218	0.215	0.193	0.181	未检出	未检出
6	2,4-DB	0.203	0.204	0.279**	0.293**	0.202	0.218	未检出	未检出
7	2,4,5-TP	0.215	0.223	0.209	0.206	0.195	0.218	未检出	未检出

注: **: 该样品有本底值, 为干扰物, 其它化合物未检出, 光谱图见图 45。

5.6.7 最后确定的样品前处理步骤

准确称取 20 g 土壤样品于 250 ml 锥形瓶中, 加入 20 ml 纯水, 1.5 ml 盐酸 (1+1), 使其 pH 值小于等于 2, 加入乙腈 40 ml, 超声提取 20 min, 然后再重复提取一次。溶液过滤到含有 5 g NaCl 的 100 ml 具塞量筒中, 收集滤液约 70~80 ml 左右, 萃取 3 min, 放置 30 min, 待水相与乙腈相分层, 准确分取 20 ml 乙腈溶液于到 150 ml 旋转蒸发瓶中, 在 54℃ 水浴中减压浓缩至 1 ml 左右。待净化。

先用 5 ml 洗脱溶液 (5% 甲醇和 2% 甲酸的二氯甲烷混合溶液) 活化固相萃取柱。待洗脱溶液接近固相萃取柱柱床表面时, 将待净化的试样转移到固相萃取柱上, 用 5 ml 洗脱溶液洗涤浓缩瓶, 并转移到固相萃取柱中, 再重复操作 3 次, 合并收集所有洗脱液。将洗脱液用减压浓缩装置浓缩至 2 ml 左右, 然后用氮气流吹干, 加入 1.00 ml 甲醇溶解后, 再加入水 1.50 ml 混匀, 用滤膜过滤, 待测。

5.6.8 方法的检出限及测定下限

根据《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》(HJ168-2010)，方法检出限及测定下限的测定步骤为：按照样品的全部分析步骤，对浓度值或含量估计为方法检出限值 2~5 倍的样品进行 7 次测定。计算 7 次平行测定的标准偏差(S)，按公式 $MDL=3.143 \times S$ ，方法检出限的 4 倍为测定下限。7 种苯氧羧酸类农药测定方法检出限和测定下限结果见表 11。

表 11 方法检出限及定量限的结果

测定结果	麦草畏	2,4-D	MCPA	2,4-DP	2,4,5-T	2,4-DB	2,4,5-TP
1	0.0187	0.0184	0.0173	0.0204	0.0180	0.0209	0.0199
2	0.0205	0.0187	0.0198	0.0192	0.0230	0.0232	0.0191
3	0.0206	0.0201	0.0195	0.0203	0.0230	0.0225	0.0169
4	0.0194	0.0204	0.0205	0.0170	0.0175	0.0203	0.0215
5	0.0213	0.0203	0.0204	0.0188	0.0190	0.0221	0.0195
6	0.0195	0.0202	0.0194	0.0192	0.0205	0.0195	0.0188
7	0.0208	0.0172	0.0189	0.0211	0.0220	0.0232	0.0205
平均值 $\bar{x}$ (mg/kg)	0.0197	0.0193	0.0194	0.0196	0.0204	0.0216	0.0195
标准偏差 S	0.00124	0.00124	0.00108	0.00134	0.00232	0.00144	0.00144
t 值	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143
方法检出限 (mg/kg)	0.004	0.004	0.004	0.004	0.008	0.005	0.005
测定下限(mg/kg)	0.016	0.016	0.016	0.016	0.032	0.020	0.020

7 种苯氧羧酸类农药的方法检出限在 0.004 ~0.008 mg/kg 之间，测定下限在 0.016 mg/kg~0.032 mg/kg 范围内，达到了本标准设定的 2,4-D 和 MCPA 的方法检出限应低于 0.01 mg/kg 的要求。因此，本方法完全可以满足测定土壤中 7 种苯氧羧酸类农药的要求。

5.6.9 方法的精密度和准确度

根据相关的土壤质量标准标准及实际土壤样品情况，选择低、中、高三种浓度水平来考察方法的精密度。准确称取 20 g 石英砂，加入一定量的 7 种苯氧羧酸类农药混合标准溶液，使石英砂中苯氧羧酸类农药浓度分别为 0.050 mg/kg，0.200 mg/kg，0.800 mg/kg，按照实验方法，每个浓度平行测定 6 次，分别计算 7 种苯氧羧酸类农药的相对标准偏差，结果见表 12。7 种苯氧羧酸类农药相对标准偏差在 1.2%~5.6%之间，平均回收率在 92.4%~115%之间，符合分析要求。

表 12 方法的精密度和准确度

添加水平		0.050 mg/kg						
		麦草畏	2,4-D	MCPA	2,4-DP	2,4,5-T	2,4-DB	2,4,5-TP
测定 结果 (mg/kg)	1	0.050	0.051	0.047	0.048	0.050	0.056	0.050
	2	0.054	0.051	0.053	0.052	0.049	0.056	0.051
	3	0.053	0.052	0.054	0.050	0.051	0.056	0.048
	4	0.052	0.050	0.049	0.049	0.049	0.053	0.050
	5	0.052	0.053	0.049	0.047	0.054	0.051	0.051
	6	0.051	0.050	0.052	0.047	0.051	0.049	0.050
平均值 $\bar{x}$		0.052	0.051	0.051	0.049	0.051	0.054	0.050
平均回收率 (%)		104	102	102	98.0	102	108	100
RSD (%)		2.7	2.3	5.4	4.0	3.7	5.6	2.0
添加水平		0.200 mg/kg						
		麦草畏	2,4-D	MCPA	2,4-DP	2,4,5-T	2,4-DB	2,4,5-TP
测定 结果 (mg/kg)	1	0.224	0.215	0.214	0.212	0.231	0.234	0.202
	2	0.218	0.207	0.212	0.217	0.232	0.237	0.196
	3	0.221	0.211	0.211	0.201	0.227	0.222	0.188
	4	0.223	0.217	0.224	0.202	0.236	0.233	0.204
	5	0.223	0.205	0.208	0.208	0.227	0.228	0.188
	6	0.218	0.202	0.205	0.192	0.225	0.222	0.190
平均值 $\bar{x}$		0.221	0.210	0.212	0.205	0.230	0.229	0.195
平均回收率 (%)		110	105	106	102	115	114	97.0
RSD (%)		1.2	2.8	3.1	4.3	1.8	2.8	3.7
添加水平		0.800 mg/kg						
		麦草畏	2,4-D	MCPA	2,4-DP	2,4,5-T	2,4-DB	2,4,5-TP
测定 结果 (mg/kg)	1	1	0.747	0.747	0.765	0.755	0.796	0.706
	2	2	0.798	0.799	0.813	0.807	0.803	0.765
	3	3	0.796	0.803	0.820	0.799	0.825	0.761
	4	4	0.770	0.774	0.799	0.792	0.814	0.737
	5	5	0.779	0.784	0.806	0.823	0.797	0.744
	6	6	0.781	0.785	0.840	0.810	0.834	0.721
平均值 $\bar{x}$		0.811	0.778	0.782	0.807	0.798	0.812	0.739
平均回收率 (%)		101	97.2	97.8	101	99.8	102	92.4
RSD (%)		2.5	2.4	2.6	3.1	2.9	1.9	3.1

5.6.10 实际样品测定的准确度

5.6.10.1 含苯氧羧酸类农药的土壤标准样品测定结果

为考察本方法的准确度，2016 年 7 月份，从上海禾登实业有限公司购置了货号为 723 的含氯酸性除草剂的土壤标准样品，在标准样品中除含有本标准测定的 7 种苯氧羧酸类农药以外，还有三氟羧草醚、苯达松、草灭平、敌草索二酸（DCPA）、茅草枯、MCPP、3,5-二氯苯甲酸、4-硝基酚、五氯酚、地乐酚、毒莠定等共 18 种化合物，土壤样品密封在棕色的安瓿瓶中，土壤标准值见表 13。

根据样品中组分的含量，准确称取 2.55 g 土壤样品，按照实验方法进行样品提取和净化，同一份溶液分别用液相色谱法和液相色谱-串联质谱法测定，测定结果见表 14~15，测定结果表明，

本标准除 2,4,5-T 的测定值略高于能力验证允许值外，其他化合物测定值均在要求的允许值范围内；从液相色谱-串联质谱的测定结果来看，7 种组分的测定结果均在允许值的范围内，与真值相比，回收率在 96.1%~116%之内，4 次测定结果的相对标准偏差在 6.1%~9.3%之间，符合分析要求，这也表明了本方法的提取体系及净化条件是切实可行的。相比液相色谱-串联质谱法，液相色谱法的回收率除 2,4,5-T 的回收率在 172%外，其余在 92.0%~137%之间，其主要原因是液相色谱的抗干扰能力比液相色谱-串联质谱法差。

表 13 土壤中苯氧乙酸除草剂标准值

序号	Parameter	Certified Value µg/kg	Uncertainty %	QC Performance Acceptance Limits µg/kg	PT Performance Acceptance Limits µg/kg	Proficiency Testing Study		
						Mean µg/kg	Recovery y%	n
1	麦草畏	720	0.822	D.L.-929	72.0-940	432	60.0	16
2	2,4-D	464	0.828	D.L.-589	46.4-686	297	64.0	19
3	2,4-DB	612	0.790	D.L.-789	61.2-857	332	54.3	15
4	2,4-DP	434	0.824	D.L.-525	0.00-618	237	54.6	12
5	MCPA	<1000	-	-	-	-	-	-
6	2,4,5-T	191	0.824	D.L.-248	19.1-308	125	65.5	19
7	2,4,5-TP(Silvex)	770	0.624	D.L.-993	77.0-1180	419	54.4	21
注：标准样品货号:723 No.D092-723 定值时间: 2016-03-03 有效期: 2018-09-02								

表 14 液相色谱法测定苯氧羧酸类除草剂土壤样品的结果

序号	化合物	测定值 µg/kg				平均测定值 µg/kg	RSD %	标准值 µg/kg	回收率%
1	麦草畏	891	922	944	976	933	3.8	720	130
2	2,4-D	417	433	412	444	426	3.5	464	91.8
3	MCPA	ND	ND	ND	ND	ND	---	<1000	
4	2,4-DP	595	650	622	504	593	11	434	137
5	2,4,5-T	306	377	391	242	329	21	191	172
6	2,4-DB	629	683	617	689	655	5.6	612	107
7	2,4,5-TP	753	727	703	838	755	7.8	770	98.1
注：ND-未检出									

表 15 液相色谱-串联质谱法测定苯氧羧酸类除草剂土壤样品的结果

序号	化合物	测定值 μg/kg				平均测定值 μg/kg	RSD %	标准值 μg/kg	回收 率%
1	麦草畏	676	750	684	762	718	6.1	720	99.7
2	2,4-D	406	461	427	492	446	8.5	464	96.1
3	MCPA	ND	ND	ND	ND	ND	---	<1000	--
4	2,4-DP	442	487	447	513	472	7.1	434	109
5	2,4,5-T	186	195	192	228	200	9.3	191	105
6	2,4-DB	665	749	675	747	709	6.4	612	116
7	2,4,5-TP	811	894	881	1003	897	8.9	770	116
注：ND-未检出									

5.6.10.2 不同来源土壤样品加标回收的测定结果

为了检验本标准对实际样品测定的结果，分别进行了崂山水库底泥、东北黑土、青岛市农科院院内的花园土、来自青岛市农科院实验田（城阳）的青岛潮棕土加标实验。准确称取 20 g 土壤样品，加入适量的 7 种苯氧羧酸类农药标准溶液，混匀后放置 30min，样品浓度为 0.2 mg/kg。按照实验方法进行样品处理，测定结果见表 16。实验结果表明，实际样品中 7 种苯氧羧酸类农药的平均加标回收率在 77.3%~118%之间，相对标准偏差在 0.65%~8.6%之间，测定结果比较满意。

5.6.10.3 喷洒农药的农田土壤样品的测定结果

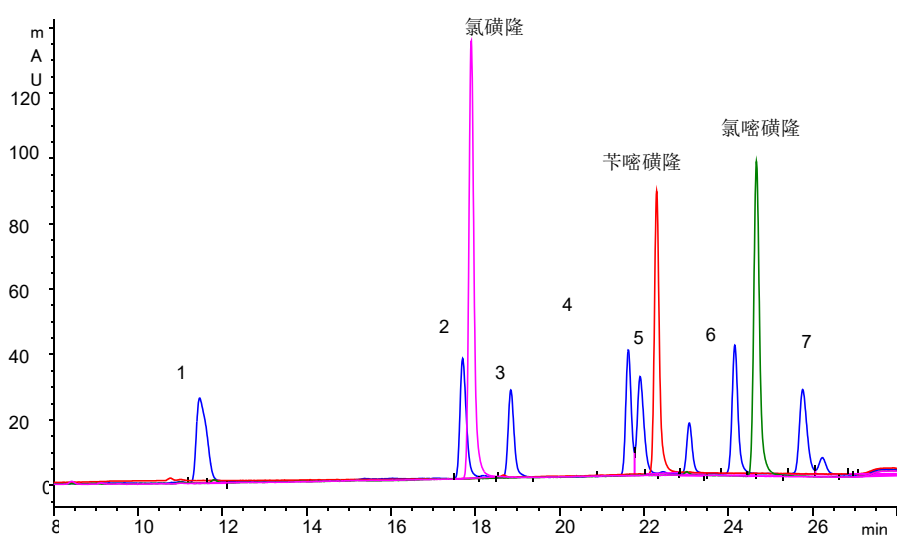
2016 年 2 月 25 日于青岛市农科院实验田（城阳）约 4.5m²（3m×1.5m）的小麦种植地里，喷洒 2 kg 浓度为 0.142%（2kg 水中加入 5ml 57%的 2,4-D 丁酯）的 2,4-D 丁酯水溶液，喷洒农药后第 7 d 采集土壤样品。采集的土壤样品放置在冰箱冷藏保存约 9 个月后过 20 目的土壤筛子，样品混合均匀后放入干净的广口玻璃瓶中。准确称取 20 g 土壤样品，按照实验方法进行样品处理，根据选择加标浓度为测定值的 1~2 倍原则，加标浓度选为 0.200 mg/kg，测定结果见表 17。测定结果表明，喷药后 270 d，只能检出 2,4-二氯苯氧乙酸（2,4-D）。7 种苯氧羧酸类农药的平均回收率在 91.0%~106%之间，测定结果比较满意。

表 17 喷洒过农药 9 个月的土壤加标回收率的测定结果

序号	化合物	加标后的测定值 mg/kg						平均测定值 mg/kg	平均回收率%	RSD %
1	麦草畏	0.212	0.212	0.220	0.203	0.222	0.198	0.211	106	4.4
2	2,4-D	0.303	0.307	0.311	0.288	0.284	0.276	0.295	91.0	4.8
		0.122*	0.125*	0.114*	0.113*	0.100*	0.102*	0.113*		9.0
3	MCPA	0.180	0.185	0.197	0.170	0.190	0.174	0.183	91.5	5.5
4	2,4-DP	0.181	0.192	0.192	0.178	0.190	0.168	0.184	92.0	5.2
5	2,4,5-T	0.219	0.227	0.220	0.212	0.222	0.212	0.219	110	2.7
6	2,4-DB	0.205	0.202	0.210	0.190	0.210	0.192	0.202	101	4.3
7	2,4,5-TP	0.175	0.188	0.204	0.187	0.187	0.167	0.185	92.5	6.9
注：*为土壤的本底值。其他农药的本底值为未检出。										

5.6.11 可能的干扰物质

目前我国使用的除草剂主要有磺酰脲类除草剂、三嗪类除草剂（主要是阿特拉津）以及酰胺类除草剂，为此，在本标准的色谱条件下，分别对常用的 10 种磺酰脲类除草剂胺苯磺隆、甲嘧磺隆、苄嘧磺隆、吡嘧磺隆、氯嘧磺隆、甲磺隆、烟嘧磺隆、噻吩磺隆、醚苯磺隆和氯磺隆、三种酰胺类除草剂和主要的三嗪类除草剂阿特拉津进行了测定。10 种磺酰脲类除草剂，只有氯磺隆、苄嘧磺隆和氯嘧磺隆在苯氧羧酸类农药出峰范围内出峰，见图 51，苄嘧磺隆和氯嘧磺隆对 2,4,5-T 和 2,4-DB 没有峰重叠，干扰很小。氯磺隆与 2,4-D 的色谱峰有部分重叠，可以通过改变色谱条件进行分离。阿特拉津与 MCPA 的保留时间相差不大，见图 52，但不干扰测定。三种主要的酰胺类除草剂甲草胺、乙草胺和丁草胺在本标准的色谱条件下不出峰，不干扰测定。

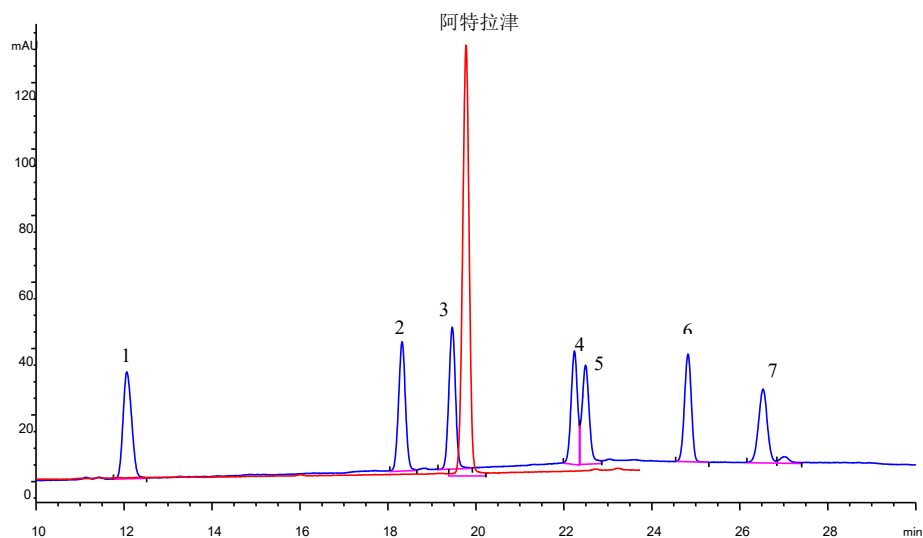


1—麦草畏；2—2,4-D；3—MCPA；4—2,4-DP；5—2,4,5-T；6—2,4-DB；7—2,4,5-TP。

图 51 氯磺隆、苄嘧磺隆和氯嘧磺隆对测定 7 种苯氧羧酸类农药的影响

表 16 实际土壤样品加标回收测定结果 (N=3)

序号	化合物	崂山水库底泥					青岛市农科院院内 花园土					东北黑土					青岛潮棕土				
		测定值* (mg/kg)			CV (%)	RSD (%)	测定值 (mg/kg)			CV (%)	RSD (%)	测定值 (mg/kg)			CV (%)	RSD (%)	测定值 (mg/kg)			CV (%)	RSD (%)
1	麦草畏	0.208	0.203	0.192	100	4.1	0.214	0.224	0.202	107	5.2	0.186	0.202	0.178	94.3	6.5	0.218	0.212	0.214	107	1.4
2	2,4-D	0.192	0.192	0.178	93.5	4.3	0.185	0.176	0.184	90.8	2.7	0.178	0.177	0.168	87.2	3.2	0.181	0.173	0.192	91.0	5.2
3	MCPA	0.190	0.194	0.182	94.5	3.2	0.184	0.187	0.188	93.2	1.1	0.174	0.182	0.166	87.0	4.6	0.17	0.178	0.186	89.0	4.5
4	2,4-DP	0.178	0.178	0.166	87.0	4.0	0.184	0.181	0.186	91.8	1.4	0.173	0.170	0.167	85.0	1.8	0.176	0.178	0.178	88.7	0.65
5	2,4,5-T	0.210	0.216	0.207	106	2.2	0.229	0.220	0.228	113	2.2	0.214	0.222	0.207	107	3.5	0.238	0.231	0.24	118	2.0
6	2,4-DB	0.185	0.180	0.185	91.5	1.6	0.192	0.172	0.174	89.7	6.1	0.175	0.174	0.166	85.8	2.9	0.167	0.158	0.172	82.8	4.3
7	2,4,5-TP	0.180	0.176	0.177	89.0	1.2	0.188	0.168	0.168	87.3	6.6	0.146	0.170	0.148	77.3	8.6	0.181	0.184	0.192	92.8	3.1
注：样品本底值均未检出；CV-平均回收率。																					



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 52 阿特拉津对 7 种苯氧羧酸类农药测定的影响

5.7 结果计算与表示

5.7.1 定性分析

液相色谱定性分析主要是通过保留时间，EPA555 方法提供了通过使用第二个波长来确认目标化合物的方法，即给出目标化合物在 230 nm 的峰面积和确认波长的峰面积的比值的数据，每个目标化合物的比值数据见表 18。

表 18 EPA555 给出的确认波长及峰面积比值

序号	目标化合物名称	确认波长 (nm)	峰面积比 (230nm 峰面积/确认波长峰面积)
1	麦草畏	220	0.66
2	2,4-D	285	4.02
3	MCPA	285	6.66
4	2,4-DP	285	4.07
5	2,4,5-T	290	4.00
6	2,4-DB	285	5.93
7	2,4,5-TP	293	3.84

本标准编制组为了验证表 18 数据的适用性，对标准曲线 5 个点的浓度，分别测定波长 (230 nm) 和确认波长峰面积的比值，结果见表 19。由表 19 可见，测定波长峰面积与确认波长峰面积的比值在不同浓度下有差别，尤其是低浓度点与其他浓度点的差别最大，不同化合物之间的差别是不一样的。对比表 18 和表 19 的数据，可以看出编制组的数据与 EPA555 给出的数据差别也比较大。因此，用第二个确认波长通过比值的方式进行定性准确度较差。

表 19 不同浓度点测定波长与确认波长的比值

序号	目标化合物名称	浓度 mg/L	确认波长 (nm)	确认波长的峰面积	测定波长峰面积	测定波长峰面积/确认波长峰面积
1	麦草畏	0.100	220	31.26	21.07	0.67
		0.200		63.69	43.88	0.69
		0.500		151.42	105.15	0.69
		1.00		318.88	221.62	0.69
		2.00		625.47	433.37	0.69
2	2,4-D	0.100	285	5.51	20.46	3.71
		0.200		9.18	42.08	4.58
		0.500		22.16	100.60	4.54
		1.00		46.40	211.84	4.57
		2.00		90.49	417.92	4.62
3	MCPA	0.100	285	4.49	21.82	4.86
		0.200		7.47	44.24	5.92
		0.500		16.86	106.68	6.33
		1.00		35.57	225.63	6.34
		2.00		68.81	441.76	6.42
4	2,4-DP	0.100	285	4.17	16.32	3.91
		0.200		7.41	34.40	4.64
		0.500		16.77	80.71	4.81
		1.00		35.12	171.20	4.87
		2.00		68.49	335.99	4.91
5	2,4,5-T	0.100	290	3.95	15.78	3.99
		0.200		8.36	33.81	4.04
		0.500		19.41	77.11	3.97
		1.00		40.99	161.19	3.93
		2.00		78.88	314.13	3.98
6	2,4-DB	0.100	285	4.71	16.89	3.59
		0.200		7.88	35.56	4.51
		0.500		18.56	85.71	4.62
		1.00		40.47	180.99	4.47
		2.00		78.96	352.77	4.47
7	2,4,5-TP	0.100	293	4.50	14.15	3.14

		0.200		8.07	30.01	3.72
		0.500		16.48	69.66	4.23
		1.00		34.54	154.44	4.47
		2.00		69.88	303.20	4.34

因此，本标准在定性分析部分规定为，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。必要时，可采用标准添加法、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或采用高效液相色谱-质谱法对目标化合物进行确认。

5.7.2 结果计算

5.7.2.1 土壤中苯氧羧酸类农药的含量 w_i (mg/kg)，按照公式 (1) 进行计算。

$$w_i = \frac{V_1 \times V_2 \times \rho_i}{V_3 \times m \times w_{dm}} \quad (1)$$

式中： w_i ——目标化合物 i 组份的含量，mg/kg；

V_1 ——提取液总体积，ml；

V_2 ——提取液净化后的定容体积，ml；

ρ_i ——由标准曲线计算得到的试样中目标化合物 i 组份的质量浓度，mg/L；

V_3 ——提取液的分取体积，ml；

m ——样品重量（湿重），g；

w_{dm} ——样品干物质含量，%。

5.7.2.2 沉积物中苯氧羧酸类农药的含量 w_i (mg/kg)，按照公式 (2) 进行计算。

$$w_i = \frac{V_1 \times V_2 \times \rho_i}{V_3 \times m \times (1 - w_{H_2O})} \quad (2)$$

式中： w_i ——目标化合物 i 组份的含量，mg/kg；

V_1 ——提取液总体积，ml；

V_2 ——提取液净化后的定容体积，ml；

ρ_i ——由标准曲线计算得到的试样中目标化合物 i 组份的质量浓度，mg/L；

V_3 ——提取液的分取体积，ml；

m ——样品重量（湿重），g；

w_{H_2O} ——样品含水率，%。

5.7.2.3 结果表示

当测定结果小于 1.00 mg/kg 时，保留至小数点后三位；当测定结果大于等于 1.00 mg/kg 时，保留三位有效数字。

5.8 质量保证和质量控制

规定了包括空白实验、平行样、校准、中间浓度检验、样品基体加标等方面的质量保证和质量控制内容，涵盖了全部分析过程。

5.8.1 空白实验

实验证明，一般情况下，在空白实验中，7种苯氧羧酸类农药是检不出的，参照我国目前颁布的同类监测方法标准对空白的要求，每20个样品或每批次（少于20个样品）应至少做二个实验室空白，空白中7种苯氧羧酸类农药测定结果应低于方法检出限。

5.8.2 初始校准

我国没有对色谱法测定有机物的线性回归方程的相关系数做过规定，EPA 8000系列规定用于定量分析时， $r \geq 0.99$ 。用HPLC测定7种苯氧羧酸类农药时，其相关系数均能达到0.9998以上，因此，本标准结合EPA的要求和实验数据，规定曲线的相关系数 ≥ 0.999 。

5.8.3 中间浓度检验

EPA 8000系列标准规定，作为一般规则，每12h应该对曲线进行中间浓度检验，中间浓度的测定值与曲线的值相对偏差低于15%时，曲线才有效。本标准由于每个样品测定的时间大约30分钟，考虑到科学性和效率，规定每20个样品或每批次（少于20个）应进行一次校准曲线中间浓度的检验，中间浓度的测定值与曲线的值相对偏差应 $\leq 15\%$ ，否则应建立新的校准曲线。

5.8.4 平行样

根据《土壤环境监测技术规范》(HJ/T 166)要求，每批样品每个项目分析时均须做20%平行样品；当5个样品以下时，平行样不少于1个。因此要求每5个样品或每批次（少于5个样品）应带1个平行样。HJ/T 166同时规定了土壤监测平行双样最大允许相对偏差，含量在0.1~1.0 mg/kg，最大允许相对偏差 $\leq \pm 25\%$ ，含量小于0.1 mg/kg，最大允许相对偏差 $\leq \pm 30\%$ 。本标准验证的结果表明，空白加标0.040 mg/kg，6个实验室中测定的最大偏差为14%~22%；空白加标0.200 mg/kg，6个实验室中测定的最大偏差为11%~19%；空白加标0.800 mg/kg，6个实验室中测定的最大偏差为5.3%~11%。实际样品河流底泥和土壤加标0.040 mg/kg，6个实验室中测定的最大偏差为17%~25%；实际样品土壤加标0.200 mg/kg和0.800 mg/kg，6个实验室中测定的最大偏差为17%~18%。因此，规定每10个样品或每批次（少于10个样品）应做一个平行样，样品含量小于0.1 mg/kg，平行样的相对偏差 $\leq 30\%$ ，样品含量大于0.1 mg/kg，平行样的相对偏差 $\leq 25\%$ 。

5.8.5 基体加标

5.8.5.1 空白基体加标

由于不同的土壤其特性不同，基体加标的回收率是有差别的，为了证实分析过程的正确性，要求每批样品应做一个空白加标，方法验证数据表明，本标准空白加标的回收率范围为80.1%~118%，考虑到土壤样品测定的复杂性，本标准要求空白加标的平均回收率应在75%~130%之间。

5.8.5.2 土壤样品基体加标

本标准对3种土壤和2种沉积物的加标实验结果表明，加标回收率在70.5%~117%之间，加标回收率低于80%的数据只有3%。EPA 8000系列标准要求基体加标的回收率应控制在70%~

130%，本标准完全能满足要求。HJ/T 166 要求批样品应随机抽取 10%~20%的样品进行加标分析。综合考虑土壤样品测定的复杂性，本标准规定每 10 个样品应进行一个基体加标分析，基体加标回收率应控制在 65%~130%之间。

6 方法验证

按照《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》(HJ 168-2010)和《国家环境保护标准制修订工作管理办法》(国环规科技〔2017〕1号)的要求，组织 6 家有资质的实验室进行验证。根据影响方法的精密度和准确度的主要因素和数理统计学的要求，编制方法验证报告，验证数据主要包括检出限、测定下限、精密度和准确度。

6.1 方法验证方案

6.1.1 方法验证的实验室、验证人员的基本情况

表 20 列出了参与方法验证的实验室、验证人员的基本情况。

表 20 参与方法验证的实验室、验证人员的基本情况

编号	验证单位	验证人员	验证人员 职称	参加分析 工作年限
1	天津市环境监测中心	李利荣	高级工程师	23
2	淄博市环境监测站	宋娟梅	工程师	12
3	山东省环境监测中心站	郭文建	工程师	5
4	青岛华测检测技术有限公司	杨杰	助理工程师	2
5	泰安市环境保护监测站	刘敏	高级工程师	14
6	青岛市农业科学研究院农产品质量标准与检测技术研究所	孙永红	助理研究员	9

6.1.2 方法的验证方案

6.1.2.1 方法检出限的验证方案

准确称取 20 g 石英砂置于 7 个 250 ml 锥形瓶中，然后向石英砂中加入 10 mg/L 的苯氧羧酸类农药混合标准溶液 40 μ l(苯氧羧酸类农药的最终浓度为 0.020 mg/kg)混匀，放置 120 min，然后按样品的处理步骤进行样品处理和净化。最后用标准曲线计算测定值，计算 7 次测定值的标准偏差 S，方法检出限 MDL=S $\times$ 3.143。

6.1.2.2 精密度和准确度

6.1.2.2.1 空白加标

(1) 低浓度加标：分别准确称取 20.0 g 石英砂样品置于 6 个 250 ml 锥形瓶中，然后向 6 个锥形瓶中加入 10.0 mg/L 的苯氧羧酸类农药混合标准溶液 80 μ l(苯氧羧酸类农药的最终浓度为 0.040 mg/kg)混匀，放置 120 min 以上，然后按样品的处理步骤进行样品处理和净化。最后用标准曲线计算测定值。

(2) 中浓度加标：分别准确称取 20.0 g 石英砂样品置于 6 个 250 ml 锥形瓶中，然后向石英砂中加入 10 mg/L 的苯氧羧酸类农药混合标准溶液 400 μ l(苯氧羧酸类农药的最终浓度为 0.200 mg/kg) 混匀，放置 120 min 以上，然后按样品的处理步骤进行样品处理和净化。最后用标准曲线计算测定值。

(3) 高浓度加标：分别准确称取 20.0 g 石英砂样品置于 6 个 250 ml 锥形瓶中，然后向石英砂中加入 10 mg/L 的苯氧羧酸类农药混合标准溶液 1.6 ml(苯氧羧酸类农药的最终浓度为 0.800 mg/kg) 混匀，放置 120 min 以上，然后按样品的处理步骤进行样品处理和净化。最后用标准曲线计算测定值。

6.1.2.2.2 水库底泥

分别准确称取 20.0 g 崂山水库底泥样品 6 份置于 6 个 250 ml 锥形瓶中，然后向 6 个锥形瓶中加入 10.0 mg/L 的苯氧羧酸类农药混合标准溶液 80 μ l(苯氧羧酸类农药的最终浓度为 0.040 mg/kg) 混匀，放置 120 min 以上，然后按样品的处理步骤进行样品处理和净化。最后用标准曲线计算测定值。

6.1.2.2.3 江西红土

分别准确称取 20.0 g 江西省环境监测中心站提供的景德镇红土土壤样品 6 份置于 6 个 250 ml 锥形瓶中，然后向 6 个锥形瓶中加入 10.0 mg/L 的苯氧羧酸类农药混合标准溶液 80 μ l(苯氧羧酸类农药的最终浓度为 0.040 mg/kg) 混匀，放置 120 min 以上，然后按样品的处理步骤进行样品处理和净化。最后用标准曲线计算测定值。

6.1.2.2.4 黑龙江黑土

分别准确称取 20.0 g 哈尔滨监测站提供的黑土土壤样品 6 份置于 6 个 250 ml 锥形瓶中，然后向 6 个锥形瓶中加入 10.0 mg/L 的苯氧羧酸类农药混合标准溶液 1.6 ml(苯氧羧酸类农药的最终浓度为 0.800 mg/kg) 混匀，放置 120 min 以上，然后按样品的处理步骤进行样品处理和净化。最后用标准曲线计算测定值。

6.1.2.2.5 青岛潮棕土

分别准确称取 20.0 g 来自青岛市农科院城阳试验田喷洒过农药的青岛潮棕土土壤样品 9 份置于 9 个 250 ml 锥形瓶中，然后向 6 个锥形瓶中加入 10.0 mg/L 的苯氧羧酸类农药混合标准溶液 0.4 ml(苯氧羧酸类农药的最终浓度为 0.200 mg/kg) 混匀，其它三份不加标，做为样品空白测定，放置 120 min 以上，然后按样品的处理步骤进行样品处理和净化。最后用标准曲线计算测定值。

6.1.2.2.6 黄河口底泥

分别准确称取 20.0 g 大沽河底泥样品 8 份置于 8 个 250 ml 锥形瓶中，然后向 6 个锥形瓶中加入 10.0 mg/L 的苯氧羧酸类农药混合标准溶液 0.4 ml(苯氧羧酸类农药的最终浓度为 0.200 mg/kg) 混匀，其它二份不加标，做为样品空白测定，放置 120 min 以上，然后按样品的处理步骤进行样品处理和净化。最后用标准曲线计算测定值。

6.2 方法验证过程

(1) 筛选有资质的 6 家验证单位。向验证单位提供方法草案、验证方案、标准溶液和验证报告格式。验证单位按照方法草案准备实验用品,在规定时间内完成验证实验并反馈验证结果报告。在方法验证前,参加验证的操作人员应熟悉和掌握方法原理、操作步骤及流程。方法验证过程中所用的试剂和材料、仪器和设备及分析步骤应符合方法相关要求。

(2) 验证数据收集、确认、汇总和统计。

6.3 方法验证结论

本标准的《方法验证报告》见附件一。

(1) 验证过程中 6 家验证实验室未报告异常值的情况。

(2) 6 家验证实验室和本实验室分别对 7 个空白加标样品进行测定,7 种苯氧羧酸类农药的方法检出限在 0.005~0.009 mg/kg,测定下限在 0.020~0.036 mg/kg。

(3) 6 家实验室分别对空白加标 7 种苯氧羧酸类农药浓度为 0.040 mg/kg、0.200 mg/kg、0.800 mg/kg 的样品进行了 6 次重复测定,7 种苯氧羧酸类农药的实验室内相对标准偏差分别为: 2.2%~15%, 2.6%~14%, 0.8%~8.6%; 实验室间相对标准偏差分别为: 5.6%~15%, 6.0%~9.1%, 1.8%~5.7%; 重复性限 r 分别为: 0.006 mg/kg~0.014 mg/kg, 0.025 mg/kg~0.049 mg/kg, 0.039 mg/kg~0.114 mg/kg; 再现性限 R 分别为: 0.009 mg/kg~0.019 mg/kg, 0.041 mg/kg~0.066 mg/kg, 0.066 mg/kg~0.160 mg/kg。

(4) 6 个实验室分别对含 7 种苯氧羧酸类农药浓度为 0.040 mg/kg、0.200 mg/kg 的沉积物样品进行了 6 次重复测定,7 种苯氧羧酸类农药的实验室内相对标准偏差为: 1.4%~19%, 1.7%~14%; 实验室间相对标准偏差为: 6.0%~11%, 3.5%~12%; 重复性限 r 为: 0.008 mg/kg~0.015 mg/kg, 0.022mg/kg~0.044 mg/kg; 再现性限 R 为: 0.011 mg/kg~0.015 mg/kg, 0.029 mg/kg~0.061 mg/kg。

(5) 6 个实验室分别对土壤加标 7 种苯氧羧酸类农药浓度为 0.040 mg/kg、0.200 mg/kg、0.800 mg/kg 的样品进行了 6 次重复测定: 7 种苯氧羧酸类农药的实验室内相对标准偏差分别为: 3.6%~23%, 3.4%~12%、3.1%~14%,; 实验室间相对标准偏差分别为: 3.8%~11%, 6.5%~12%, 3.4%~12%; 重复性限 r 分别为: 0.008 mg/kg~0.015 mg/kg, 0.041 mg/kg~0.050 mg/kg, 0.154 mg/kg~0.182 mg/kg; 再现性限 R 分别为: 0.010 mg/kg~0.015 mg/kg, 0.07 mg/kg~0.074 mg/kg, 0.171 mg/kg~0.287 mg/kg。

(6) 6 个实验室分别对含 7 种苯氧羧酸类农药浓度为 0.040 mg/kg、0.200 mg/kg、0.800 mg/kg 的石英砂样品进行了分析测定,7 种苯氧羧酸类农药的加标回收率分别为: 81.9%~118%, 82.4%~110%, 86.9%~106%; 加标回收率最终值为: 93.5%±27.6%~109%±13.2%, 90.9%±16.2%~100%±12.2%, 91.4%±8.2%~99.4%±4.8%。

(7) 6 个实验室分别对含 7 种苯氧羧酸类农药浓度为 0.040 mg/kg、0.200 mg/kg 的沉积物样品进行了分析测定,7 种苯氧羧酸类农药的加标回收率分别为: 84.7%~116%, 71.1%~103%; 加

标回收率最终值为：97.7%±21.6%~107%±15.8%，82.4%±19.2%~93.2%±6.2%。

(8) 6 个实验室分别对含 7 种苯氧羧酸类农药浓度为 0.040 mg/kg、0.200 mg/kg、0.800 mg/kg 的土壤样品进行了分析测定，7 种苯氧羧酸类农药的加标回收率分别为：78.1%~113%，84.5%~117%，70.5%~104%；加标回收率最终值为：93.8%±10.8%~103%±13.0%，96.2%±17.4%~102%±10.2%，87.5%±20.6%~98.9%±7.6%。

(9) 方法各项特性指标达到预期要求。

7 与开题报告的差异说明

本标准与开题报告相比，在技术路线上和目标化合物方面没有差异，但补充完善了方法研究的内容。

8 参考文献

- [1] 潘月菊，宋敬魁. 苯氧羧酸类农药的药害与安全应用[J]. 农药，2003，42(1): 41~43.
- [2] 王铭琦，叶非. 苯氧羧酸类农药的研究与应用进展[J]. 新农药，2005(1): 32~34.
- [3] 唐洪元，石鑫，冯文煦.除草剂[M].北京：科学出版社，1993.84~125.
- [4] WHO, Revision of the WHO guidelines for drinking water quality. WHO, Geneva, 1991.
- [5] USEPA, Method 515.1: Determination of chlorinated acids in water by gas chromatography with an electron capture detector[S]. National Exposure Research Laboratory, Cincinnati, Ohio.1995.
- [6] USEPA, Method 515.2: Determination of chlorinated acids in water using liquid - solid extraction and gas chromatography with an electron capture detector [S]. National Exposure Research Laboratory, Cincinnati, Ohio.1995.
- [7] USEPA, Method 515.3: Determination of chlorinated acids in drinking water by liquid - liquid extraction, derivatization, and gas chromatography with electron capture detection[S]. National Exposure Research Laboratory, Cincinnati, Ohio.1996.
- [8] USEPA, Method 555: Determination of chlorinated acids in water by high performance liquid chromatography with a photodiode array ultraviolet detector[S]. Environmental Monitoring Systems Laboratory, Cincinnati, Ohio.1992.
- [9] USEPA, Method 8151a: Chlorinated herbicides by GC using methylation or pentafluorobenzoylation derivatization[S].1996.
- [10] USEPA, Method 8321b: Solvent-extractable nonvolatile compounds by high - performance liquid chromatography/thermospray/mass spectrometry (HPLC/TS/MS) or ultraviolet (UV) detection[S].2007.
- [11] BS EN ISO 15913-2003, Water quality - Determination of selected phenoxyalkanoic herbicides, including bentazones and hydroxybenzonitriles by gas chromatography and mass spectrometry after solid phase extraction and derivatization[S], 2003.

- [12] ASTM D5659-1995(2006), Standard Test Method for Chlorophenoxy Acid Herbicides in Waste Using HPLC[S], 2006.
- [13] 生活饮用水水质卫生规范[S].2001.
- [14] 生活饮用水检验规范[S].2001.
- [15] CJ / T 206—2005 城市供水水质标准[S]
- [16] GB/T5749-2006 生活饮用水卫生标准[S].
- [17] GB/T5750.9-2006 生活饮用水标准检验方法, 农药指标[S].
- [18] 周林军, 刘济宁, 石利利, 单正军, 陈国松, 吕凤兰.液液微萃取-甲基衍生化/气相色谱法对水中氯代酸除草剂的测定[J]. 分析测试学报, 2009, 28 (7): 829~833.
- [19] 周珊, 雒丽娜, 马腾蛟, 赵立文.气相色谱法测定饮用水及其源水中灭草松和 2,4-滴[J].分析实验室, 2007,26 (3): 84~87.
- [20] 张莉, 桂建业, 张永涛, 左海英, 李小亚, 张桂芹.预衍生化-气相色谱-质谱法测定水中酸性除草剂[J].理化检验-化学分册, 2011, 47 (1): 8~11.
- [21] 左海英, 张莉, 张永涛, 桂建业, 李晓亚.甲醇衍生法测定环境水体中八种酸性除草剂[J].环境科学与技术, 2011, 34 (1): 105~108.
- [22] 张永涛, 张莉, 左海英, 桂建业, 李晓亚, 李桂香.重氮甲烷衍生气相色谱-质谱法检测地下水中 17 种酸性除草剂[J].岩矿测试, 2010, 29 (4): 345~349.
- [23] 张莉, 张永涛, 桂建业, 左海英, 李桂香.衍生气相色谱-质谱法测定水中氯代酸性除草剂[J].分析实验室, 2010, 29 (3): 19~22.
- [24] 匡科, 赵建亮, 应光国, 袁永钦, 杨小兵, 李忠军.气相色谱—负化学源质谱法对水中 2—甲—4—氯和 2,4-滴的测定[J].分析测试学报, 2008, 27 (8): 816~819.
- [25] Ce'cile Boucharat a, Vale'rie Desauziers a, Pierre Le Cloirec.Experimental design for the study of two derivatization procedures for simultaneous GC analysis of acidic herbicides and water chlorination by-products[J].Talanta, 1998, 41: 311~323.
- [26] 桂建业, 张莉, 刘继华, 张永涛, 左海英, 李小亚, 张琳, 李桂香.固相萃取衍生气相色谱-负化学源质谱法检测水中酸性除草剂[J].分析化学研究简报, 2010, 38 (8): 1177~1181.
- [27] T.S. Thompson, B.D. Miller.Use of solid phase extraction disks for the GC-MS analysis of acidic and neutral herbicide in drinking water[J].Chemosphere, 1998, 36 (14): 2867~2878.
- [28] Erik Maloschik, Mária Mörtl, András Székács. Novel derivatisation technique for the determination of chlorophenoxy acid type herbicides by gas chromatography-mass spectrometry[J]. Anal Bioanal Chem, 2010, 397: 537~548.
- [29] Anne Scheyer, Olivier Briand, Stéphane Morville, Philippe Mirabel, Maurice Millet. Analysis of trace levels of pesticides in rainwater by SPME and GC-tandem mass spectrometry after derivatisation with PFFBr[J]. Anal Bioanal Chem, 2007, 387: 359~368.

- [30] 李金昶, 王璐, 韩明友, 包明, 王广, 王元鸿.固相萃取富集高效液相色谱法测定苯氧乙酸和 2,4-二氯苯氧乙酸[J].分析化学研究简报, 2001, 29 (5): 580~582.
- [31] 李晋国, 余万青.高效液相色谱法监测水源中 2,4-二氯苯氧乙酸的含量[J].光谱实验室, 2011, 28 (1): 348~351.
- [32] 赵伟, 马玉坤.高效液相色谱测定环境水中 2,4-二氯苯氧乙酸的方法研究[J].化学工程师, 2009, 3: 27~28.
- [33] Anh T.K. Tran, Ross V. Hyne, Philip Doble. Determination of commonly used polar herbicides in agricultural drainage waters in Australia by HPLC[J]. Chemosphere, 2007, 67: 944~953.
- [34] G. M. F. Pinto, I. C. S. F. Jardim, Use of solid phase extrcation and HPLC for determination of herbicide multiresidue recoveries in water [J]. Journal of Liquid Chromatography & Related Technologies, 2002, 25(7): 1093~1101.
- [35] Gul Ozhan, Sibel Ozden, and Buket Alpertunga. Determination of Commonly Used Herbicides in Surface Water Using Solid-Phase Extraction and Dual-Column HPLC-DAD [J]. Journal of Environmental Science and Health Part B, 2005, 40: 827~840[J].
- [36] Khalil Farhadi, Amir Abbas Matin, Paria Hashemi. LC Determination of Trace Amounts of Phenoxyacetic Acid Herbicides in Water after Dispersive Liquid-Liquid Microextraction[J]. Chromatographia, 2009, 69: 45~49.
- [37] Wan-Chun Tsai, Shang-Da Huang. Dispersive liquid-liquid-liquid microextraction combined with liquid chromatography for the determination of chlorophenoxy acid herbicides in aqueous samples[J]. Journal of Chromatography A, 2009, 1206: 7846~7850.
- [38] S.A. Popov, Yu.A. Chumichkina, E.N. Shapovalova, S.G. Dmitrienko, Yu.A. Zolotov. Preconcentration of 2,4-Dichlorophenoxyacetic Acid on Molecularly Imprinted Polymers and Its Subsequent Determination by High Performance Liquid Chromatography[J]. Journal of Analytical Chemistry, 2011, 66 (1): 6~10.
- [39] 郑和辉, 李洁, 魏建荣, 吴大南, 王萍.液相色谱串联质谱法直接进样测定水中呋喃丹、草甘膦、灭草松和 2,4-滴[J].卫生研究, 2009, 38 (3): 302~303.
- [40] Achille Cappiello, Elisabetta Pierini, Pierangela Palma. An SPE Method for the Concurrent Extraction of Organochlorine and Phenoxy Acidic Pesticides in River Water[J]. Chromatographia, 2011, 73: 691~699.
- [41] Robert Loos, Giovanni Locoro, Serafino Contini. Occurrence of polar organic contaminants in the dissolved water phase of the Danube River and its major tributaries using SPE-LC-MS2 analysis[J]. Water Research, 2010 (44): 2325~2335.
- [42] 崔勇, 张冠英, 李青.离子色谱法同时分析水中酸性除草剂灭草松和 2,4-滴[J].中国卫生检验杂志, 2010, 20 (2): 295~296.

- [43] 苏宇亮, 吴杰, 方黎.离子色谱法同时分析水中 2,4-滴、草甘膦和灭草松[J].净水技术, 2008, 27 (3): 51~52, 64.
- [44] 余若祯, 何苗, 施汉昌, 钱易.间接竞争 ELISA 方法测定水中 2,4-D 的研究[J].生态毒理学报, 2006, 1 (1): 88~92.
- [45] 于彦彬,张嵘,李莉, 杨君, 谭丕功, 刘宗兴.固相萃取液相色谱-串联质谱法测定土壤中 9 种苯氧羧酸类农药残留量, 分析化学, 2014,42 (09), 1354~1358
- [46] S.M. Waliszewski and G. A. Szymczyfiski ,Modified Method for the GC Determination of Chlorophenoxy Acetic Herbicides (MCPA and 2,4-D) in Soil and Water,Fresenius Z Anal Chem (1985) 322:510-511
- [47] Kai Cai, Yu-Ping Zhang, Pinaki S. Bhadury, Bin Liu, De-Yu Hu, Weiming Xu, Derivatization and Determination of MCPA in Soil by GC, Chromatographia 2010, 72, 933–939
- [48] Jiye Hu. Tao Yang . Shaoyin Yin. Di Cao, Dissipation and residue of MCPA (4-chloro-2-ethylphenoxyacetate) in wheat and soil, Environ Monit Assess (2012) 184:5017–5024
- [49]杨素萍, 郭振福, 刘 敏, 王素利.功能化离子液体/离子液体分散液-液微萃取测定水中苯氧羧酸类农药, 分析化学, 2015,43 (6); 904~908
- [50] 牛增元,罗忻,汤志旭. 高效液相色谱-电喷雾串联质谱法快速测定纺织品中苯氧羧酸类农药残留量[J].分析化学,2009,(04):505~510.
- [51] Sergi Morais · Patricia Casino · M. Luisa Marín Rosa Puchades · Ángel Maquieira, Assessment of enzyme-linked immunosorbent assay for the determination of 2,4,5-TP in water and soil Anal Bioanal Chem (2002) 374 :262–268

附一：

方法验证报告

方法名称： 土壤和沉积物 苯氧羧酸类农药的测定 高效液相色谱法

项目承担单位 青岛市环境监测中心站和农业部农产品质量安全监督检验测试中心
（青岛）

验证单位：天津市环境监测中心、淄博市环境监测站、山东省环境监测中心站、青岛
华测检测技术有限公司、泰安市环境保护监测站和青岛市农业科学研究院农产品质量
标准与检测技术研究所

项目负责人及职称：谭丕功 研究员

通讯地址：青岛市延安一路 39 号

电话：0532-82869261

报告编写人及职称：于彦彬研究员和谭丕功研究员

报告日期：2017 年 08 月 31 日

按照《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》(HJ/T168-2010)的规定,组织6家有资质的实验室进行对《土壤和沉积物 苯氧羧酸类农药的测定 液相色谱法》进行方法验证,其中实验室1为天津市环境监测中心,实验室2为淄博市环境监测站,实验室3为山东省环境监测中心站,实验室4为青岛华测检测技术有限公司,实验室5为泰安市环境保护监测站,实验室6为青岛市农业科学研究院农产品质量标准与检测技术研究所。

验证单位使用的色谱柱与标准推荐的色谱柱完全相同即填料为2.7 μ m C₈,柱长15 cm,内径4.6 mm的反相色谱柱。

对验证数据进行汇总及统计分析,其结果如下:

1 原始测试数据

1.1 实验室基本情况

表 1-1 参加验证的人员情况登记表

编号	单位	姓名	性别	年龄	职务或职称	所学专业	从事相关工作年限
1	天津市环境监测中心	李利荣	女	44	高工	化学工程	23
2	淄博市环境监测站	宋娟梅	女	37	工程师	分析化学	12
		刁振凤	女	29	助理工程师	有机化学	3
3	山东省环境监测中心站	郭文建	男	32	工程师	分析化学	5
4	青岛华测检测技术有限公司	阎蕾	女	35	工程师	环境监测	11
		杨杰	男	29	助理工程师	农业资源利用	2
		李光言	男	31	助理工程师	应用电子	7
5	泰安市环境保护监测站	刘敏	女	29	助工	环境科学	14
		崔然	女	30	工程师	预防兽医学	4
		李凯	男	28	工程师	环境科学	3
6	青岛市农业科学研究院农产品质量标准与检测技术研究所	孙永红	女	37	助理研究员	植物营养学	9

表 1-2 使用仪器情况登记表

验证实验室	仪器名称	规格型号	仪器出厂编号	性能状况
天津市环境监测中心	液相色谱仪	Agilent 1260 Infinity	DEABM01005	良好
淄博市环境监测站	液相色谱仪	Waters2695	A0227	良好
山东省环境监测中心站	液相色谱仪	Agilent 1260	Y00089	良好
青岛华测检测技术有限公司	液相色谱仪	Agilent 1260	TTE20163791	良好
泰安市环境保护监测站	液相色谱仪	LC-20AT	L20155417464	正常

青岛市农业科学研究院农产品 质量标准与检测技术研究所_	液相色谱仪	Ultimate 3000	8092321	正常
--------------------------------	-------	---------------	---------	----

表 1-3 使用的主要试剂及溶剂登记表

名称	厂家、规格	纯化处理方法	备注
甲醇	迪马公司、4L	色谱纯	天津市环境监测中心
乙腈	美国 Fisher Chemical 4L	色谱纯	
甲醇	北京市百灵威科技有限公司	色谱纯	淄博市环境监测站
乙腈	美国 Fisher Chemical 4L	色谱纯	
甲醇	默克 4L/瓶	色谱纯	山东省环境监测中心站
乙腈	美国 Fisher Chemical 4L	色谱纯	
甲醇	安谱 4L/瓶	色谱纯	青岛华测检测技术有限公司
乙腈	美国 Fisher Chemical 4L	色谱纯	
甲醇	美国 Fisher Chemical 4L	色谱纯	泰安市环境保护监测站
乙腈	美国 Fisher Chemical 4L	色谱纯	
甲醇	美国 ACS 恩科化学 4L	色谱纯	青岛市农业科学研究院农产品 质量标准与检测技术研究所
乙腈	美国 Fisher Chemical 4L	色谱纯	

1.2 方法检出限、测定下限测试数据

各验证实验室按照本标准中样品分析的全部步骤，对 7 个石英砂加标 0.020 mg/kg 进行测定，计算 7 种苯氧羧酸类农药方法检出限和测定下限。青岛华测检测技术有限公司 7 种化合物有 2 种化合物所得结果的平均值/检出限超出 3~5 的范围，但在 10 以内；其它 5 家实验室所得结果的平均值/检出限均在 3~5 的范围内，结果见表 1-4 至 1-9。

表 1-4 检出限、测定下限测试数据表

验证单位：天津市环境监测中心

测试日期：2017-04-10

平行样品编号		麦草畏	2,4-D	MCPA	2,4-DP	2,4,5-T	2,4-DB	2,4,5-TP
测定结果 (mg/kg)	1	0.0196	0.0196	0.0177	0.0176	0.0131	0.0180	0.0172
	2	0.0213	0.0191	0.0176	0.0185	0.0128	0.0212	0.0212
	3	0.0222	0.0232	0.0192	0.0199	0.0143	0.0175	0.0213
	4	0.0197	0.0186	0.0164	0.0179	0.0145	0.0177	0.0203
	5	0.0215	0.0214	0.0174	0.0199	0.0171	0.0189	0.0192
	6	0.0220	0.0203	0.0169	0.0186	0.0147	0.0189	0.0218
	7	0.0192	0.0196	0.0161	0.0168	0.0134	0.0171	0.0203
平均值 $\bar{X}_1$ (mg/kg)		0.021	0.020	0.017	0.018	0.014	0.018	0.020
标准偏差 S_1 (mg/kg)		0.0013	0.0016	0.0010	0.0012	0.0015	0.0014	0.0016

t 值	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143
方法检出限 (mg/kg)	0.004	0.005	0.004	0.004	0.005	0.005	0.005
测定下限 (mg/kg)	0.016	0.020	0.016	0.016	0.020	0.020	0.020

表 1-5 检出限、测定下限测试数据表

验证单位：淄博市环境监测站

测试日期：2017-04-10

平行样品编号		麦草畏	2,4-D	MCPA	2,4-DP	2,4,5-T	2,4-DB	2,4,5-TP
测定结果 (mg/kg)	1	0.0160	0.0175	0.0125	0.0190	0.0225	0.0190	0.0220
	2	0.0175	0.0205	0.0140	0.0190	0.0195	0.0205	0.0240
	3	0.0195	0.0205	0.0165	0.0245	0.0205	0.0230	0.0290
	4	0.0195	0.0200	0.0140	0.0235	0.0225	0.0220	0.0280
	5	0.0200	0.0200	0.0135	0.0225	0.0210	0.0240	0.0225
	6	0.0180	0.0200	0.0160	0.0210	0.0225	0.0245	0.0265
	7	0.0190	0.0205	0.0170	0.0245	0.0260	0.0225	0.0240
平均值 $\bar{x}_2$ (mg/kg)		0.018	0.020	0.015	0.022	0.022	0.022	0.025
标准偏差 S_2 (mg/kg)		0.0014	0.0011	0.0017	0.0024	0.0021	0.0019	0.0027
t 值		3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143
方法检出限 (mg/kg)		0.005	0.004	0.006	0.008	0.007	0.007	0.009
测定下限 (mg/kg)		0.020	0.016	0.024	0.032	0.028	0.028	0.036

表 1-6 检出限、测定下限测试数据表

验证单位：山东省环境监测中心站

测试日期：2017-04-26

平行样品编号		麦草畏	2,4-D	MCPA	2,4-DP	2,4,5-T	2,4-DB	2,4,5-TP
测定结果 (mg/kg)	1	0.0233	0.0162	0.0138	0.0231	0.0175	0.0211	0.0210
	2	0.0264	0.0157	0.0127	0.0211	0.0189	0.0190	0.0167
	3	0.0274	0.0167	0.0117	0.0235	0.0188	0.0222	0.0204
	4	0.0211	0.0199	0.0114	0.0228	0.0163	0.0204	0.0186
	5	0.0274	0.0187	0.0123	0.0178	0.0156	0.0208	0.0198
	6	0.0238	0.0162	0.0120	0.0216	0.0164	0.0178	0.0208
	7	0.0268	0.0154	0.0136	0.0220	0.0188	0.0198	0.0182
平均值 $\bar{x}_3$ (mg/kg)		0.025	0.017	0.012	0.022	0.018	0.020	0.019
标准偏差 S_3 (mg/kg)		0.0025	0.0017	0.0009	0.0019	0.0014	0.0014	0.0016
t 值		3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143

方法检出限 (mg/kg)	0.008	0.005	0.003	0.006	0.005	0.005	0.005
测定下限 (mg/kg)	0.032	0.020	0.012	0.024	0.020	0.020	0.020

表 1-7 检出限、测定下限测试数据表

验证单位：青岛华测检测技术有限公司

测试日期：2017-04-26

平行样品编号		麦草畏	2,4-D	MCPA	2,4-DP	2,4,5-T	2,4-DB	2,4,5-TP
测定结果 (mg/kg)	1	0.0195	0.0199	0.0246	0.0178	0.0273	0.0209	0.0204
	2	0.0189	0.0212	0.0246	0.0168	0.0272	0.0193	0.0183
	3	0.0192	0.0194	0.0263	0.0180	0.0229	0.0183	0.0219
	4	0.0218	0.0190	0.0214	0.0178	0.0205	0.0214	0.0209
	5	0.0207	0.0185	0.0233	0.0191	0.0209	0.0225	0.0228
	6	0.0204	0.0184	0.0215	0.0187	0.0205	0.0219	0.0231
	7	0.0197	0.0218	0.0211	0.0172	0.0242	0.0211	0.0214
平均值 $\bar{X}_4$ (mg/kg)		0.020	0.020	0.023	0.018	0.023	0.021	0.021
标准偏差 S_4 (mg/kg)		0.0010	0.0013	0.0020	0.0008	0.0030	0.0015	0.0016
t 值		3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143
方法检出限 (mg/kg)		0.004	0.004	0.007	0.003	0.009	0.005	0.006
测定下限 (mg/kg)		0.016	0.016	0.028	0.012	0.040	0.020	0.024

表 1-8 检出限、测定下限测试数据表

验证单位：泰安市环境保护监测站

测试日期：2017-06-27

平行样品编号	麦草畏	2,4-D	MCPA	2,4-DP	2,4,5-T	2,4-DB	2,4,5-TP
测定结果 (mg/kg)	1	0.019	0.018	0.016	0.023	0.017	0.018
	2	0.018	0.020	0.017	0.019	0.018	0.020
	3	0.022	0.021	0.016	0.022	0.017	0.021
	4	0.021	0.016	0.018	0.021	0.019	0.019
	5	0.021	0.020	0.019	0.022	0.021	0.017
	6	0.023	0.019	0.020	0.023	0.018	0.016
	7	0.022	0.018	0.018	0.020	0.021	0.018
平均值 $\bar{X}_5$ (mg/kg)	0.021	0.019	0.018	0.021	0.019	0.019	0.018
标准偏差 S_5 (mg/kg)	0.0018	0.0016	0.0015	0.0016	0.0015	0.0020	0.0017
t 值	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143
方法检出限 (mg/kg)	0.006	0.005	0.005	0.006	0.005	0.006	0.006

测定下限 (mg/kg)	0.024	0.020	0.020	0.024	0.020	0.024	0.024
--------------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------

表 1-9 检出限、测定下限测试数据表

验证单位：青岛市农业科学研究院农产品质量标准与检测技术研究所

测试日期：2017-06-27

平行样品编号		麦草畏	2,4-D	MCPA	2,4-DP	2,4,5-T	2,4-DB	2,4,5-TP
测定结果 (mg/kg)	1	0.0205	0.0188	0.0172	0.0210	0.0234	0.0225	0.0188
	2	0.0234	0.0179	0.0174	0.0214	0.0198	0.0244	0.0206
	3	0.0217	0.0201	0.0165	0.0253	0.0194	0.0252	0.0225
	4	0.0246	0.0173	0.0183	0.0251	0.0201	0.0250	0.0190
	5	0.0236	0.0194	0.0188	0.0260	0.0173	0.0237	0.0191
	6	0.0248	0.0187	0.0214	0.0220	0.0218	0.0210	0.0180
	7	0.0253	0.0152	0.0179	0.0228	0.0197	0.0251	0.0198
— 平均值 $\bar{X}_6$ (mg/kg)		0.023	0.018	0.018	0.023	0.020	0.024	0.020
标准偏差 S_6 (mg/kg)		0.0018	0.0016	0.0016	0.0021	0.0019	0.0016	0.0015
t 值		3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143
方法检出限 (mg/kg)		0.006	0.005	0.005	0.007	0.006	0.005	0.005
测定下限 (mg/kg)		0.024	0.020	0.020	0.028	0.024	0.020	0.020

1.3 方法精密度测试数据

6 家实验室对石英砂空白、崂山水库底泥、黄河口沉积物、江西红土、黑龙江黑土和青岛潮棕土 3 种土壤和 2 种沉积物加标样品进行精密度测试。

空白石英砂，分别加标 0.040、0.200、0.800 mg/kg 3 个浓度。3 个浓度水平 6 次重复测定的平均值、标准偏差、相对标准偏差结果见表 1-10 至 1-27。

崂山水库底泥加标 0.040 mg/kg，6 次重复测定的平均值、标准偏差、相对标准偏差结果见表 1-28 至 1-33。

黄河口沉积物加标 0.200 mg/kg，6 次重复测定的平均值、标准偏差、相对标准偏差结果见表 1-34 至 1-39。

江西红土加标 0.040 mg/kg，6 次重复测定的平均值、标准偏差、相对标准偏差结果见表 1-40 至 1-45。

黑龙江黑土加标 0.800 mg/kg，6 次重复测定的平均值、标准偏差、相对标准偏差结果见表 1-46 至 1-51。

青岛潮棕土是人为喷洒 2,4 滴丁酯农药，喷药一周后采集的土壤样品，加标浓度为检出物质的 1~2 倍，加标 0.200 mg/kg，6 次重复测定的平均值、标准偏差、相对标准偏差结果见表 1-52

至 1-57。

表 1-10 空白低浓度加标样品精密度和准确度测试数据表

验证单位：天津市环境监测中心

测试日期：2017-04-10

平行样品编号		麦草畏	2,4-D	MCPA	2,4-DP	2,4,5-T	2,4-DB	2,4,5-TP
样品测定值 (mg/kg)	1	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出
	2	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出
平均值 $\bar{x}_1$ (mg/kg)		未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出
加标 0.040 mg/kg	1	0.0444	0.0447	0.0347	0.0334	0.0406	0.0360	0.0428
	2	0.0477	0.0441	0.0324	0.0356	0.0412	0.0395	0.0473
	3	0.0454	0.0423	0.0334	0.0337	0.0352	0.0395	0.0420
	4	0.0452	0.0462	0.0309	0.0413	0.0445	0.0368	0.0438
	5	0.0482	0.0398	0.0334	0.0416	0.0491	0.0410	0.0396
	6	0.0413	0.0415	0.0356	0.0435	0.0445	0.0412	0.0369
平均值 $\bar{x}_1$ (mg/kg)		0.045	0.043	0.033	0.038	0.042	0.039	0.042
S_1 (mg/kg)		0.0025	0.0023	0.0017	0.0045	0.0047	0.0022	0.0036
RSD (%)		5.5	5.4	5.1	12	11	5.6	8.5
加标回收率(%)		114	108	83.5	95.5	106	97.5	105

表 1-11 空白中浓度加标样品精密度和准确度测试数据表

验证单位：天津市环境监测中心

测试日期：2017-04-10

平行样品编号		麦草畏	2,4-D	MCPA	2,4-DP	2,4,5-T	2,4-DB	2,4,5-TP
样品测定值 (mg/kg)	1	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出
	2	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出
平均值 $\bar{x}_1$ (mg/kg)		未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出
加标 0.200 mg/kg	1	0.204	0.207	0.186	0.202	0.255	0.196	0.205
	2	0.202	0.197	0.176	0.201	0.208	0.189	0.195
	3	0.176	0.169	0.153	0.178	0.184	0.177	0.176
	4	0.206	0.201	0.175	0.206	0.219	0.209	0.229
	5	0.205	0.197	0.177	0.208	0.209	0.215	0.231
	6	0.196	0.191	0.169	0.200	0.176	0.208	0.240
平均值 $\bar{x}_1$ (mg/kg)		0.198	0.193	0.172	0.199	0.208	0.199	0.212

S_1 (mg/kg)	0.012	0.013	0.011	0.011	0.028	0.014	0.025
RSD (%)	5.8	6.9	6.4	5.4	14	7.2	12
加标回收率(%)	99.0	96.5	86.0	99.5	104	99.5	106

表 1-12 空白高浓度加标样品精密度和准确度测试数据表

验证单位：天津市环境监测中心

测试日期：2017-04-10

平行样品编号		麦草畏	2,4-D	MCPA	2,4-DP	2,4,5-T	2,4-DB	2,4,5-TP
样品测定值 (mg/kg)	1	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出
	2	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出
平均值 $\bar{x}_1$ (mg/kg)		未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出
加标 0.800 mg/kg	1	0.820	0.825	0.815	0.905	0.755	0.820	0.830
	2	0.830	0.825	0.810	0.915	0.755	0.825	0.835
	3	0.800	0.800	0.685	0.805	0.685	0.680	0.845
	4	0.775	0.765	0.745	0.745	0.690	0.730	0.745
	5	0.775	0.755	0.745	0.830	0.660	0.760	0.755
	6	0.780	0.740	0.705	0.760	0.675	0.755	0.745
平均值 $\bar{x}_1$ (mg/kg)		0.797	0.785	0.751	0.827	0.703	0.762	0.793
S_1 (mg/kg)		0.024	0.037	0.053	0.071	0.041	0.055	0.049
RSD (%)		3.0	4.7	7.1	8.6	5.9	7.2	6.2
加标回收率(%)		99.6	98.1	93.9	103	87.9	95.3	99.1

表 1-13 空白低浓度加标样品精密度和准确度测试数据表

验证单位：淄博市环境监测站

测试日期：2017-04-10

平行样品编号		麦草畏	2,4-D	MCPA	2,4-DP	2,4,5-T	2,4-DB	2,4,5-TP
样品测定值 (mg/kg)	1	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出
	2	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出
平均值 $\bar{x}_2$ (mg/kg)		未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出
加标 0.040 mg/kg	1	0.0405	0.0400	0.0440	0.0430	0.0390	0.0440	0.0450
	2	0.0415	0.0475	0.0370	0.0450	0.0385	0.0470	0.0465
	3	0.0395	0.0415	0.0460	0.0455	0.0320	0.0425	0.0440
	4	0.0415	0.0430	0.0355	0.0435	0.0315	0.0470	0.0445
	5	0.0405	0.0435	0.0465	0.0440	0.0420	0.0435	0.0430

	6	0.0395	0.0420	0.0445	0.0425	0.0345	0.0450	0.0430
平均值 $\bar{X}_2$ (mg/kg)		0.040	0.043	0.042	0.044	0.036	0.045	0.044
S_2 (mg/kg)		0.0009	0.0026	0.0048	0.0012	0.0042	0.0019	0.0013
RSD (%)		2.2	6.0	11	2.6	12	4.2	3.0
加标回收率(%)		101	107	106	110	90.6	112	111

表 1-14 空白中浓度加标样品精密度和准确度测试数据表

验证单位：淄博市环境监测站

测试日期：2017-04-10

平行样品编号		麦草畏	2,4-D	MCPA	2,4-DP	2,4,5-T	2,4-DB	2,4,5-TP
样品测定值 (mg/kg)	1	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出
	2	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出
平均值 $\bar{X}_2$ (mg/kg)		未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出
加标 0.200 mg/kg	1	0.195	0.207	0.187	0.195	0.197	0.198	0.195
	2	0.201	0.199	0.188	0.201	0.219	0.170	0.211
	3	0.172	0.179	0.162	0.173	0.184	0.194	0.177
	4	0.195	0.203	0.184	0.197	0.216	0.198	0.199
	5	0.192	0.196	0.183	0.192	0.200	0.190	0.202
	6	0.197	0.206	0.192	0.194	0.215	0.214	0.208
平均值 $\bar{X}_2$ (mg/kg)		0.192	0.198	0.182	0.192	0.205	0.194	0.198
S_2 (mg/kg)		0.010	0.010	0.011	0.0098	0.014	0.014	0.012
RSD (%)		5.4	5.2	5.8	5.1	6.7	7.5	6.2
加标回收率(%)		95.9	99.1	91.2	96.0	102	96.8	99.2

表 1-15 空白高浓度加标样品精密度和准确度测试数据表

验证单位：淄博市环境监测站

测试日期：2017-04-10

平行样品编号		麦草畏	2,4-D	MCPA	2,4-DP	2,4,5-T	2,4-DB	2,4,5-TP
样品测定值 (mg/kg)	1	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出
	2	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出
平均值 $\bar{X}_2$ (mg/kg)		未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出
加标 0.800 mg/kg	1	0.788	0.786	0.735	0.755	0.748	0.753	0.714
	2	0.800	0.813	0.747	0.784	0.775	0.780	0.746
	3	0.774	0.797	0.732	0.767	0.815	0.748	0.769

	4	0.778	0.796	0.755	0.781	0.794	0.734	0.775
	5	0.787	0.776	0.738	0.761	0.741	0.751	0.708
	6	0.811	0.716	0.676	0.721	0.670	0.748	0.637
平均值 $\bar{X}_2$ (mg/kg)		0.790	0.781	0.730	0.761	0.757	0.752	0.725
S_2 (mg/kg)		0.014	0.034	0.028	0.023	0.051	0.015	0.051
RSD (%)		1.7	4.4	3.8	3.0	6.7	2.0	7.0
加标回收率(%)		98.7	97.6	91.3	95.2	94.6	94.0	90.6

表 1-16 空白低浓度加标样品精密度和准确度测试数据表

验证单位：山东省环境监测中心站

测试日期：2017-04-26

平行样品编号		麦草畏	2,4-D	MCPA	2,4-DP	2,4,5-T	2,4-DB	2,4,5-TP
样品测定值 (mg/kg)	1	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出
	2	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出
平均值 $\bar{X}_3$ (mg/kg)		未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出
加标 0.040 mg/kg	1	0.0448	0.0449	0.0331	0.0425	0.0288	0.0496	0.0454
	2	0.0445	0.0421	0.0359	0.0520	0.0387	0.0467	0.0499
	3	0.0517	0.0446	0.0344	0.0408	0.0341	0.0485	0.0411
	4	0.0489	0.0416	0.0259	0.0415	0.0289	0.0486	0.0476
	5	0.0454	0.0439	0.0291	0.0398	0.0364	0.0451	0.0445
	6	0.0473	0.0436	0.0340	0.0416	0.0295	0.0452	0.0441
平均值 $\bar{X}_3$ (mg/kg)		0.047	0.043	0.032	0.043	0.033	0.047	0.045
S_3 (mg/kg)		0.0028	0.0013	0.0038	0.0045	0.0043	0.0019	0.0030
RSD (%)		6.0	3.1	12	10	13	4.0	6.7
加标回收率(%)		118	109	80.1	108	81.9	118	114

表 1-17 空白中浓度加标样品精密度和准确度测试数据表

验证单位：山东省环境监测中心站

测试日期：2017-04-26

平行样品编号		麦草畏	2,4-D	MCPA	2,4-DP	2,4,5-T	2,4-DB	2,4,5-TP
样品测定值 (mg/kg)	1	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出
	2	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出
平均值 $\bar{X}_3$ (mg/kg)		未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出
加标 0.200	1	0.218	0.207	0.171	0.197	0.180	0.212	0.158

mg/kg	2	0.228	0.226	0.194	0.216	0.219	0.220	0.183
	3	0.220	0.217	0.190	0.211	0.216	0.219	0.178
	4	0.213	0.205	0.182	0.1957	0.182	0.210	0.154
	5	0.228	0.221	0.197	0.214	0.210	0.227	0.168
	6	0.211	0.197	0.171	0.191	0.173	0.209	0.148
平均值 $\bar{X}_3$ (mg/kg)		0.220	0.212	0.184	0.204	0.197	0.216	0.165
S_3 (mg/kg)		0.0073	0.011	0.012	0.011	0.021	0.0072	0.014
RSD (%)		3.3	5.2	6.2	5.3	11	3.3	8.4
加标回收率(%)		110	106	92.1	102	98.4	108	82.4

表 1-18 空白高浓度加标样品精密度和准确度测试数据表

验证单位：山东省环境监测中心站

测试日期：2017-04-26

平行样品编号		麦草畏	2,4-D	MCPA	2,4-DP	2,4,5-T	2,4-DB	2,4,5-TP
样品测定值 (mg/kg)	1	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出
	2	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出
平均值 $\bar{X}_3$ (mg/kg)		未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出
加标 0.800 mg/kg	1	0.826	0.808	0.804	0.769	0.707	0.851	0.679
	2	0.848	0.837	0.819	0.795	0.761	0.853	0.735
	3	0.804	0.801	0.765	0.770	0.737	0.818	0.684
	4	0.829	0.833	0.822	0.823	0.801	0.854	0.730
	5	0.835	0.826	0.814	0.782	0.744	0.856	0.712
	6	0.817	0.792	0.791	0.763	0.678	0.850	0.634
平均值 $\bar{X}_3$ (mg/kg)		0.827	0.816	0.803	0.784	0.738	0.847	0.696
S_3 (mg/kg)		0.015	0.018	0.022	0.022	0.043	0.014	0.038
RSD (%)		1.8	2.3	2.7	2.9	5.8	1.7	5.5
加标回收率(%)		103	102	100	97.9	92.2	106	86.9

表 1-19 空白低浓度加标样品精密度和准确度测试数据表

验证单位：青岛华测检测技术有限公司

测试日期：2017-04-26

平行样品编号		麦草畏	2,4-D	MCPA	2,4-DP	2,4,5-T	2,4-DB	2,4,5-TP
样品测定值 (mg/kg)	1	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出
	2	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出

平均值 $\bar{X}_4$ (mg/kg)		未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出
加标 0.040 mg/kg	1	0.0434	0.0449	0.0499	0.0407	0.0470	0.0454	0.0383
	2	0.0444	0.0493	0.0486	0.0436	0.0370	0.0465	0.0450
	3	0.0395	0.0436	0.0346	0.0379	0.0387	0.0390	0.0415
	4	0.0436	0.0429	0.0455	0.0380	0.0507	0.0421	0.0427
	5	0.0406	0.0473	0.0448	0.0369	0.0472	0.0421	0.0416
	6	0.0434	0.0530	0.0520	0.0416	0.0514	0.0445	0.0437
平均值 $\bar{X}_4$ (mg/kg)		0.042	0.047	0.046	0.040	0.045	0.043	0.042
S_4 (mg/kg)		0.0020	0.0038	0.0062	0.0026	0.0061	0.0027	0.0023
RSD (%)		4.6	8.2	13	6.5	13	6.3	5.5
加标回收率(%)		106	117	115	100	113	108	105

表 1-20 空白中浓度加标样品精密度和准确度测试数据表

验证单位：青岛华测检测技术有限公司

测试日期：2017-04-26

平行样品编号		麦草畏	2,4-D	MCPA	2,4-DP	2,4,5-T	2,4-DB	2,4,5-TP
样品测定值 (mg/kg)	1	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出
	2	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出
平均值 $\bar{X}_4$ (mg/kg)		未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出
加标 0.200 mg/kg	1	0.208	0.206	0.201	0.192	0.213	0.194	0.174
	2	0.216	0.223	0.223	0.206	0.190	0.201	0.201
	3	0.202	0.207	0.207	0.189	0.212	0.208	0.179
	4	0.209	0.212	0.217	0.198	0.199	0.205	0.188
	5	0.218	0.220	0.226	0.206	0.186	0.203	0.196
	6	0.204	0.194	0.199	0.184	0.201	0.197	0.153
平均值 $\bar{X}_4$ (mg/kg)		0.210	0.210	0.212	0.196	0.200	0.201	0.182
S_4 (mg/kg)		0.006	0.011	0.011	0.009	0.011	0.005	0.017
RSD (%)		3.0	5.0	5.4	4.6	5.5	2.6	9.5
加标回收率(%)		105	105	106	98.0	100	101	90.9

表 1-21 空白高浓度加标样品精密度和准确度测试数据表

验证单位：青岛华测检测技术有限公司

测试日期：2017-04-26

平行样品编号	麦草畏	2,4-D	MCPA	2,4-DP	2,4,5-T	2,4-DB	2,4,5-TP
--------	-----	-------	------	--------	---------	--------	----------

样品测定值 (mg/kg)	1	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出
	2	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出
平均值 $\bar{X}_4$ (mg/kg)		未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出
加标 0.800 mg/kg	1	0.799	0.804	0.822	0.784	0.789	0.774	0.732
	2	0.797	0.784	0.801	0.761	0.876	0.764	0.700
	3	0.812	0.807	0.824	0.791	0.789	0.773	0.750
	4	0.818	0.803	0.823	0.779	0.878	0.793	0.718
	5	0.809	0.778	0.789	0.747	0.848	0.765	0.688
	6	0.817	0.794	0.806	0.768	0.829	0.774	0.707
平均值 $\bar{X}_4$ (mg/kg)		0.809	0.795	0.811	0.772	0.835	0.774	0.716
S_4 (mg/kg)		0.009	0.012	0.014	0.016	0.040	0.010	0.023
RSD (%)		1.1	1.5	1.8	2.1	4.8	1.3	3.1
加标回收率(%)		101	99.4	101	96.5	104	96.7	89.5

表 1-22 空白低浓度加标样品精密度和准确度测试数据表

验证单位： 泰安市环境保护监测站

测试日期： 2017-06-27

平行样品编号		麦草畏	2,4-D	MCPA	2,4-DP	2,4,5-T	2,4-DB	2,4,5-TP
样品测定值 (mg/kg)	1	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出
	2	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出
平均值 $\bar{X}_5$ (mg/kg)		未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出
加标 0.040 mg/kg	1	0.039	0.039	0.034	0.037	0.036	0.040	0.039
	2	0.045	0.039	0.039	0.038	0.043	0.041	0.042
	3	0.038	0.038	0.035	0.045	0.038	0.04	0.037
	4	0.043	0.037	0.037	0.038	0.037	0.038	0.034
	5	0.041	0.039	0.034	0.039	0.044	0.044	0.032
	6	0.040	0.041	0.033	0.038	0.033	0.038	0.037
平均值 $\bar{X}_5$ (mg/kg)		0.041	0.039	0.035	0.039	0.039	0.040	0.037
S_5 (mg/kg)		0.0026	0.0013	0.0023	0.0029	0.0041	0.0022	0.0035
RSD (%)		6.4	3.4	6.4	7.5	11	5.5	9.6
加标回收率(%)		103	97.1	88.3	97.9	96.3	100	92.1

表 1-23 空白中浓度加标样品精密度和准确度测试数据表

验证单位： 泰安市环境保护监测站

测试日期： 2017-06-27

平行样品编号		麦草畏	2,4-D	MCPA	2,4-DP	2,4,5-T	2,4-DB	2,4,5-TP
样品测定值 (mg/kg)	1	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出
	2	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出
平均值 $\bar{x}_5$ (mg/kg)		未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出
加标 0.200 mg/kg	1	0.184	0.181	0.159	0.149	0.161	0.173	0.157
	2	0.192	0.181	0.168	0.170	0.164	0.178	0.167
	3	0.189	0.177	0.162	0.181	0.172	0.178	0.182
	4	0.190	0.176	0.178	0.164	0.176	0.179	0.174
	5	0.192	0.198	0.174	0.169	0.167	0.191	0.188
	6	0.205	0.192	0.193	0.187	0.195	0.195	0.192
平均值 $\bar{x}_5$ (mg/kg)		0.192	0.184	0.172	0.170	0.173	0.182	0.177
S_5 (mg/kg)		0.0071	0.0088	0.012	0.013	0.012	0.0086	0.013
RSD (%)		3.7	4.8	7.2	7.8	7.1	4.7	7.5
加标回收率(%)		96.0	92.1	86.2	85.0	86.3	91.2	88.3

表 1-24 空白高浓度加标样品精密度和准确度测试数据表

验证单位： 泰安市环境保护监测站

测试日期： 2017-06-27

平行样品编号		麦草畏	2,4-D	MCPA	2,4-DP	2,4,5-T	2,4-DB	2,4,5-TP
样品测定值 (mg/kg)	1	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出
	2	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出
平均值 $\bar{x}_5$ (mg/kg L)		未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出
加标 0.800 mg/kg	1	0.773	0.768	0.776	0.748	0.767	0.762	0.745
	2	0.777	0.776	0.805	0.761	0.781	0.744	0.707
	3	0.761	0.784	0.798	0.756	0.728	0.742	0.719
	4	0.773	0.767	0.785	0.765	0.734	0.768	0.739
	5	0.785	0.781	0.755	0.804	0.711	0.772	0.761
	6	0.769	0.789	0.736	0.765	0.785	0.746	0.704
平均值 $\bar{x}_5$ (mg/kg)		0.773	0.777	0.776	0.766	0.751	0.755	0.729
S_5 (mg/kg)		0.008	0.009	0.026	0.020	0.031	0.013	0.023
RSD (%)		1.0	1.1	3.4	2.5	4.1	1.8	3.1
加标回收率(%)		96.6	97.2	96.9	95.8	93.9	94.4	91.1

表 1-25 空白低浓度加标样品精密度和准确度测试数据表

验证单位：青岛市农业科学研究院农产品质量标准与检测技术研究所

测试日期：2017-06-27

平行样品编号		麦草畏	2,4-D	MCPA	2,4-DP	2,4,5-T	2,4-DB	2,4,5-TP
样品测定值 (mg/kg)	1	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出
	2	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出
平均值 $\bar{x}_6$ (mg/kg)		未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出
加标 0.040 mg/kg	1	0.0417	0.0396	0.0343	0.0417	0.0352	0.0437	0.0354
	2	0.0496	0.0439	0.0420	0.0460	0.0476	0.0476	0.0407
	3	0.0412	0.0370	0.0338	0.0431	0.0370	0.0453	0.0449
	4	0.0451	0.0362	0.0369	0.0368	0.0377	0.0431	0.0363
	5	0.0436	0.0365	0.0324	0.0358	0.0410	0.0453	0.0340
	6	0.0461	0.0404	0.0320	0.0355	0.0306	0.0444	0.0331
平均值 $\bar{x}_6$ (mg/kg)		0.045	0.039	0.035	0.040	0.038	0.045	0.037
S_6 (mg/kg)		0.0031	0.0030	0.0037	0.0044	0.0057	0.0016	0.0045
RSD (%)		7.0	7.7	11	11	15	3.5	12
加标回收率(%)		111	97.3	88.1	99.5	95.5	112	93.5

表 1-26 空白中浓度加标样品精密度和准确度测试数据表

验证单位：青岛市农业科学研究院农产品质量标准与检测技术研究所

测试日期：2017-06-27

平行样品编号		麦草畏	2,4-D	MCPA	2,4-DP	2,4,5-T	2,4-DB	2,4,5-TP
样品测定值 (mg/kg)	1	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出
	2	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出
平均值 $\bar{x}_6$ (mg/kg)		未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出
加标 0.200 mg/kg	1	0.174	0.164	0.156	0.144	0.157	0.166	0.160
	2	0.191	0.186	0.163	0.167	0.157	0.175	0.168
	3	0.194	0.185	0.159	0.170	0.167	0.184	0.187
	4	0.193	0.191	0.172	0.159	0.166	0.185	0.178
	5	0.186	0.182	0.162	0.168	0.168	0.181	0.179
	6	0.199	0.203	0.194	0.185	0.191	0.197	0.188

平均值 $\bar{X}_6$ (mg/kg)	0.190	0.185	0.168	0.166	0.167	0.181	0.177
S_6 (mg/kg)	0.008989	0.013	0.014	0.013	0.012	0.010	0.011
RSD (%)	4.7	6.9	8.3	8.1	7.4	5.8	6.1
加标回收率(%)	94.8	92.5	83.9	82.8	83.7	90.5	88.3

表 1-27 空白高浓度加标样品精密度和准确度测试数据表

验证单位：青岛市农业科学研究院农产品质量标准与检测技术研究所

测试日期：2017-06-27

平行样品编号		麦草畏	2,4-D	MCPA	2,4-DP	2,4,5-T	2,4-DB	2,4,5-TP
样品测定值 (mg/kg)	1	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出
	2	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出
平均值 $\bar{X}_6$ (mg/kg L)		未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出
加标 0.800 mg/kg	1	0.776	0.774	0.776	0.753	0.764	0.741	0.695
	2	0.778	0.785	0.812	0.773	0.808	0.742	0.676
	3	0.775	0.800	0.796	0.763	0.786	0.763	0.741
	4	0.782	0.804	0.790	0.723	0.719	0.758	0.740
	5	0.789	0.816	0.824	0.727	0.718	0.768	0.758
	6	0.771	0.787	0.703	0.735	0.780	0.755	0.753
平均值 $\bar{X}_6$ (mg/kg)		0.779	0.794	0.783	0.746	0.763	0.754	0.727
S_6 (mg/kg)		0.0063	0.015	0.043	0.020	0.037	0.011	0.034
RSD (%)		0.8	1.9	5.5	2.7	4.8	1.5	4.6
加标回收率(%)		97.3	99.3	97.9	93.2	95.3	94.3	90.9

6 家实验室对 7 种苯氧羧酸类农药浓度为 0.040 mg/kg、0.200 mg/kg、0.800 mg/kg 的空白石英砂加标样品进行了精密度测试，麦草畏的实验室内相对标准偏差为：2.2%~7.0%、3.0%~5.8%、0.8%~3.0%；2,4-D 的实验室内相对标准偏差为：3.1%~8.2%、4.8%~6.9%、1.1%~4.7%；MCPA 的实验室内相对标准偏差为 5.1%~13%、5.4%~8.3%、1.8%~7.1%；2,4-DP 的实验室内相对标准偏差为 2.6%~12%、4.6%~8.1%、2.1%~8.6%；2,4,5-T 的实验室内相对标准偏差为 11%~15%、5.5%~14%、4.1%~6.7%；2,4-DB 的实验室内相对标准偏差为 3.5%~6.3%、2.6%~7.5%、1.3%~7.2%；2,4,5-TP 的实验室内相对标准偏差为 3.0%~12%、6.1%~12%、3.1%~7.0%。

表 1-28 崂山水库底泥加标样品精密度和准确度测试数据表

验证单位：天津市环境监测中心

测试日期：2017-04-10

平行样品编号		麦草畏	2,4-D	MCPA	2,4-DP	2,4,5-T	2,4-DB	2,4,5-TP
样品测定值	1	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出

(mg/kg)	2	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出
平均值 $\bar{x}_1$ (mg/kg)		未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出
加标 0.040 mg/kg	1	0.0505	0.0517	0.0415	0.0410	0.0347	0.0488	0.0515
	2	0.0412	0.0351	0.0362	0.0392	0.0338	0.0337	0.0362
	3	0.0457	0.0394	0.0463	0.0409	0.0337	0.0364	0.0381
	4	0.0417	0.0515	0.0520	0.0510	0.0505	0.0400	0.0395
	5	0.0436	0.0417	0.0369	0.0312	0.0480	0.0505	0.0515
	6	0.0506	0.0512	0.0515	0.0365	0.0368	0.0392	0.0358
平均值 $\bar{x}_1$ (mg/kg)		0.046	0.045	0.044	0.040	0.040	0.041	0.042
S_1 (mg/kg)		0.0042	0.0073	0.0070	0.0065	0.0076	0.0068	0.0074
RSD (%)		9.2	16	16	16	19	16	18
加标回收率(%)		114	113	110	100	99.0	104	105

表 1-29 崂山水库底泥加标样品精密度和准确度测试数据表

验证单位：淄博市环境监测站

测试日期：2017-04-10

平行样品编号		麦草畏	2,4-D	MCPA	2,4-DP	2,4,5-T	2,4-DB	2,4,5-TP
样品测定值	1	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出
(mg/kg)	2	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出
平均值 $\bar{x}_2$ (mg/kg)		未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出
加标 0.040 mg/kg	1	0.0400	0.0450	0.0490	0.0480	0.0441	0.0430	0.0425
	2	0.0375	0.0395	0.0440	0.0490	0.0415	0.0425	0.0389
	3	0.0390	0.0390	0.0405	0.0450	0.0433	0.0430	0.0434
	4	0.0355	0.0435	0.0380	0.0380	0.0439	0.0415	0.0435
	5	0.0390	0.0410	0.0380	0.0395	0.0320	0.036	0.0490
	6	0.0385	0.0375	0.0430	0.0455	0.0505	0.0435	0.0408
平均值 $\bar{x}_2$ (mg/kg)		0.038	0.041	0.042	0.044	0.043	0.043	0.043
S_2 (mg/kg)		0.0016	0.0029	0.0042	0.0045	0.0060	0.0028	0.0034
RSD (%)		4.1	7.0	10	10	14	6.8	7.9
加标回收率(%)		95.6	102	105	110	106	104	108

表 1-30 崂山水库底泥加标样品精密度和准确度测试数据表

验证单位：山东省环境监测中心站

测试日期：2017-04-26

平行样品编号		麦草畏	2,4-D	MCPA	2,4-DP	2,4,5-T	2,4-DB	2,4,5-TP
样品测定值 (mg/kg)	1	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出
	2	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出
平均值 $\bar{X}_3$ (mg/kg)		未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出
加标 0.040 mg/kg	1	0.0471	0.0396	0.0401	0.0470	0.0353	0.0476	0.0370
	2	0.0436	0.0429	0.0355	0.0461	0.0357	0.0437	0.0470
	3	0.0428	0.0429	0.0478	0.0481	0.0395	0.0478	0.0451
	4	0.0469	0.0407	0.0345	0.0453	0.0313	0.0447	0.0446
	5	0.0482	0.0416	0.0417	0.0469	0.0301	0.0455	0.0436
	6	0.0488	0.0414	0.0414	0.0440	0.0399	0.0409	0.0379
平均值 $\bar{X}_3$ (mg/kg)		0.046	0.042	0.040	0.046	0.035	0.045	0.043
S_3 (mg/kg)		0.0025	0.0013	0.0048	0.0014	0.0040	0.0026	0.0041
RSD (%)		5.3	3.1	12	3.1	12	5.7	9.6
加标回收率(%)		116	104	100	116	88.2	113	106

表 1-31 崂山水库底泥加标样品精密度和准确度测试数据表

验证单位：青岛华测检测技术有限公司

测试日期：2017-04-26

平行样品编号		麦草畏	2,4-D	MCPA	2,4-DP	2,4,5-T	2,4-DB	2,4,5-TP
样品测定值 (mg/kg)	1	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出
	2	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出
平均值 $\bar{X}_4$ (mg/kg)		未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出
加标 0.040 mg/kg	1	0.0443	0.0344	0.0421	0.0393	0.0393	0.0425	0.0388
	2	0.0386	0.0379	0.0361	0.0363	0.0388	0.0371	0.0378
	3	0.0427	0.0401	0.0390	0.0442	0.0371	0.0411	0.0321
	4	0.0424	0.0416	0.0404	0.0308	0.0400	0.0409	0.0346
	5	0.0353	0.0381	0.0355	0.0359	0.0370	0.0365	0.0380
	6	0.0377	0.0375	0.0357	0.0379	0.0383	0.0364	0.0369
平均值 $\bar{X}_4$ (mg/kg)		0.040	0.038	0.038	0.037	0.038	0.039	0.036
S_4 (mg/kg)		0.0035	0.0025	0.0028	0.0044	0.0012	0.0027	0.0025
RSD (%)		8.7	6.4	7.3	12	3.1	6.9	7.0
加标回收率(%)		100	95.7	95.3	93.6	96.0	97.7	90.9

表 1-32 崂山水库底泥加标样品精密度和准确度测试数据表

验证单位： 泰安市环境保护监测站

测试日期： 2017-06-27

平行样品编号		麦草畏	2,4-D	MCPA	2,4-DP	2,4,5-T	2,4-DB	2,4,5-TP
样品测定值 (mg/kg)	1	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出
	2	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出
平均值 $\bar{X}_5$ (mg/kg)		未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出
加标 0.040 mg/kg	1	0.046	0.035	0.037	0.044	0.044	0.042	0.043
	2	0.045	0.034	0.034	0.045	0.042	0.045	0.046
	3	0.041	0.033	0.038	0.038	0.046	0.041	0.038
	4	0.043	0.034	0.035	0.038	0.035	0.040	0.037
	5	0.042	0.035	0.036	0.039	0.035	0.038	0.042
	6	0.041	0.037	0.035	0.041	0.037	0.046	0.043
平均值 $\bar{X}_5$ (mg/kg)		0.043	0.035	0.036	0.041	0.040	0.042	0.042
S_5 (mg/kg)		0.0021	0.0014	0.0015	0.0031	0.0048	0.0030	0.0034
RSD (%)		4.9	3.9	4.1	7.5	12	7.2	8.2
加标回收率(%)		108	86.7	89.6	102	99.6	105	104

表 1-33 崂山水库底泥加标样品精密度和准确度测试数据表

验证单位： 青岛市农业科学研究院农产品质量标准与检测技术研究所

测试日期： 2017-06-27

平行样品编号		麦草畏	2,4-D	MCPA	2,4-DP	2,4,5-T	2,4-DB	2,4,5-TP
样品测定值 (mg/kg)	1	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出
	2	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出
平均值 $\bar{X}_6$ (mg/kg)		未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出
加标 0.040 mg/kg	1	0.0451	0.0346	0.0389	0.0427	0.0433	0.0476	0.0471
	2	0.0437	0.0332	0.0345	0.0443	0.0422	0.0465	0.0457
	3	0.0417	0.0313	0.0393	0.0378	0.0468	0.0458	0.0471
	4	0.0422	0.0329	0.0349	0.0372	0.0353	0.0471	0.0458
	5	0.0414	0.0349	0.0363	0.0391	0.0340	0.0439	0.0466
	6	0.0443	0.0366	0.0350	0.0390	0.0356	0.0462	0.0470
平均值 $\bar{X}_6$ (mg/kg)		0.043	0.034	0.036	0.040	0.040	0.046	0.047

S_6 (mg/kg)	0.0015	0.0018	0.0021	0.0028	0.0053	0.0013	0.0061
RSD (%)	3.5	5.4	5.8	7.1	13.3	2.8	1.4
加标回收率(%)	108	84.7	91.2	100	98.8	115	116

6家实验室对7种苯氧羧酸类农药浓度为0.040 mg/kg的崂山水库底泥加标样品进行了精密度测试, 麦草畏的实验室内相对标准偏差为: 3.5%~9.2%; 2,4-D的实验室内相对标准偏差为: 3.1%~16%; MCPA的实验室内相对标准偏差为 4.1%~16%; 2,4-DP的实验室内相对标准偏差为 3.1%~16%; 2,4,5-T的实验室内相对标准偏差为 3.1%~19%; 2,4-DB的实验室内相对标准偏差为 2.8%~16%; 2,4,5-TP的实验室内相对标准偏差为 1.4%~18%。

表 1-34 黄河口沉积物加标样品精密度和准确度测试数据表

验证单位: 天津市环境监测中心

测试日期: 2017-04-10

平行样品编号		麦草畏	2,4-D	MCPA	2,4-DP	2,4,5-T	2,4-DB	2,4,5-TP
样品测定值 (mg/kg)	1	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出
	2	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出
平均值 $\bar{x}_1$ (mg/kg)		未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出
加标 0.200 mg/kg	1	0.167	0.197	0.195	0.176	0.203	0.164	0.185
	2	0.177	0.201	0.206	0.182	0.187	0.167	0.171
	3	0.185	0.196	0.201	0.170	0.202	0.196	0.194
	4	0.181	0.186	0.189	0.175	0.172	0.198	0.167
	5	0.191	0.179	0.260	0.181	0.182	0.176	0.171
	6	0.166	0.176	0.187	0.176	0.191	0.186	0.183
平均值 $\bar{x}_1$ (mg/kg)		0.178	0.189	0.206	0.177	0.189	0.181	0.178
S_1 (mg/kg)		0.010	0.010	0.027	0.0044	0.012	0.014	0.011
RSD (%)		5.6	5.4	13	2.5	6.3	8.0	5.9
加标回收率(%)		89.0	94.5	103	88.0	94.5	90.5	89.0

表 1-35 黄河口沉积物加标样品精密度和准确度测试数据表

验证单位: 淄博市环境监测站

测试日期: 2017-04-10

平行样品编号		麦草畏	2,4-D	MCPA	2,4-DP	2,4,5-T	2,4-DB	2,4,5-TP
样品测定值 (mg/kg)	1	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出
	2	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出
平均值 $\bar{x}_2$ (mg/kg)		未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出

加标 0.200 mg/kg	1	0.188	0.198	0.187	0.198	0.155	0.192	0.214
	2	0.188	0.191	0.187	0.195	0.186	0.177	0.203
	3	0.184	0.192	0.177	0.190	0.174	0.180	0.203
	4	0.184	0.193	0.196	0.191	0.166	0.177	0.199
	5	0.215	0.192	0.185	0.197	0.200	0.179	0.207
	6	0.187	0.183	0.178	0.193	0.167	0.184	0.201
平均值 $\bar{X}_2$ (mg/kg)		0.191	0.192	0.185	0.194	0.175	0.182	0.205
S_2 (mg/kg)		0.012	0.0048	0.0070	0.0032	0.016	0.0058	0.0054
RSD (%)		6.2	2.5	3.8	1.7	9.2	3.2	2.6
加标回收率(%)		95.4	95.6	92.4	96.8	87.2	90.7	102

表 1-36 黄河口沉积物加标样品精密度和准确度测试数据表

验证单位：山东省环境监测中心站

测试日期：2017-04-26

平行样品编号		麦草畏	2,4-D	MCPA	2,4-DP	2,4,5-T	2,4-DB	2,4,5-TP
样品测定值 (mg/kg)	1	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出
	2	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出
平均值 $\bar{X}_3$ (mg/kg)		未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出
加标 0.200 mg/kg	1	0.135	0.159	0.148	0.184	0.160	0.211	0.172
	2	0.139	0.171	0.197	0.205	0.184	0.208	0.173
	3	0.182	0.182	0.185	0.184	0.173	0.188	0.156
	4	0.130	0.151	0.167	0.168	0.139	0.192	0.154
	5	0.132	0.153	0.177	0.163	0.140	0.185	0.154
	6	0.135	0.163	0.182	0.177	0.150	0.197	0.164
平均值 $\bar{X}_3$ (mg/kg)		0.142	0.163	0.176	0.180	0.158	0.197	0.162
S_3 (mg/kg)		0.020	0.012	0.017	0.015	0.018	0.011	0.009
RSD (%)		14	7.2	9.6	8.2	12	5.4	5.4
加标回收率(%)		71.1	81.5	88.0	90.0	78.8	98.4	81.1

表 1-37 黄河口沉积物加标样品精密度和准确度测试数据表

验证单位：青岛华测检测技术有限公司

测试日期：2017-04-26

平行样品编号		麦草畏	2,4-D	MCPA	2,4-DP	2,4,5-T	2,4-DB	2,4,5-TP
样品测定值	1	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出

(mg/kg)	2	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出
平均值 $\bar{X}_4$ (mg/kg)		未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出
加标 0.200 mg/kg	1	0.174	0.165	0.206	0.192	0.170	0.185	0.167
	2	0.162	0.159	0.186	0.177	0.162	0.173	0.166
	3	0.173	0.161	0.217	0.179	0.168	0.189	0.159
	4	0.178	0.171	0.201	0.180	0.165	0.168	0.176
	5	0.186	0.162	0.191	0.188	0.174	0.200	0.181
	6	0.178	0.160	0.170	0.166	0.177	0.183	0.160
平均值 $\bar{X}_4$ (mg/kg)		0.175	0.163	0.195	0.180	0.169	0.183	0.168
S_4 (mg/kg)		0.0080	0.0044	0.017	0.009	0.0056	0.011	0.009
RSD (%)		4.5	2.7	8.5	5.0	3.3	6.2	5.2
加标回收率(%)		87.5	81.5	97.5	90.2	84.7	91.5	84.1

表 1-38 黄河口沉积物加标样品精密度和准确度测试数据表

验证单位： 泰安市环境保护监测站

测试日期： 2017-06-27

平行样品编号	麦草畏	2,4-D	MCPA	2,4-DP	2,4,5-T	2,4-DB	2,4,5-TP
样品测定值 (mg/kg)	1	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出
	2	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出
平均值 $\bar{X}_5$ (mg/kg)		未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出
加标 0.200 mg/kg	1	0.153	0.165	0.168	0.187	0.172	0.194
	2	0.152	0.160	0.163	0.169	0.164	0.172
	3	0.146	0.164	0.162	0.170	0.172	0.179
	4	0.160	0.163	0.178	0.178	0.186	0.188
	5	0.149	0.175	0.174	0.174	0.167	0.182
	6	0.162	0.169	0.179	0.185	0.195	0.196
平均值 $\bar{X}_5$ (mg/kg)		0.154	0.166	0.171	0.177	0.176	0.185
S_5 (mg/kg)		0.0062	0.0053	0.0074	0.0077	0.012	0.0093
RSD (%)		4.0	3.2	4.3	4.3	6.8	5.0
加标回收率(%)		76.8	83.0	85.3	88.5	88.0	92.5

表 1-39 黄河口沉积物加标样品精密度和准确度测试数据表

验证单位： 青岛市农业科学研究院农产品质量标准与检测技术研究所

测试日期： 2017-06-27

平行样品编号		麦草畏	2,4-D	MCPA	2,4-DP	2,4,5-T	2,4-DB	2,4,5-TP
样品测定值 (mg/kg)	1	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出
	2	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出
平均值 $\bar{x}_6$ (mg/kg)		未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出
加标 0.200 mg/kg	1	0.146	0.169	0.184	0.190	0.175	0.197	0.191
	2	0.143	0.156	0.172	0.176	0.164	0.175	0.175
	3	0.148	0.158	0.165	0.167	0.170	0.190	0.170
	4	0.154	0.161	0.179	0.188	0.198	0.190	0.184
	5	0.148	0.154	0.174	0.177	0.173	0.190	0.175
	6	0.157	0.168	0.178	0.187	0.189	0.202	0.189
平均值 $\bar{x}_6$ (mg/kg)		0.149	0.161	0.175	0.181	0.178	0.191	0.181
S_6 (mg/kg)		0.0052	0.0065	0.0064	0.0089	0.013	0.0093	0.0087
RSD (%)		3.5	4.0	3.7	4.9	7.2	4.9	4.8
加标回收率(%)		74.7	80.6	87.6	90.4	89.1	95.3	90.3

6 家实验室对 7 种苯氧羧酸类农药浓度为 0.200 mg/kg 的黄河口沉积物加标样品进行了精密度测试，麦草畏的实验室内相对标准偏差为：3.5%~14%；2,4-D 的实验室内相对标准偏差为：2.5%~7.1%；MCPA 的实验室内相对标准偏差为 3.7%~13%；2,4-DP 的实验室内相对标准偏差为 1.7%~8.2%；2,4,5-T 的实验室内相对标准偏差为 3.3%~12%；2,4-DB 的实验室内相对标准偏差为 3.2%~8.0%；2,4,5-TP 的实验室内相对标准偏差为 2.6%~5.9%。

表 1-40 江西红土加标样品精密度和准确度测试数据表

验证单位：天津市环境监测中心

测试日期：2017-04-10

平行样品编号		麦草畏	2,4-D	MCPA	2,4-DP	2,4,5-T	2,4-DB	2,4,5-TP
样品测定值 (mg/kg)	1	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出
	2	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出
平均值 $\bar{x}_1$ (mg/kg)		未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出
加标 0.040 mg/kg	1	0.0382	0.0365	0.0386	0.0417	0.0410	0.0375	0.0383
	2	0.0427	0.0384	0.0405	0.0402	0.0352	0.0415	0.0353
	3	0.0434	0.0390	0.0414	0.0377	0.0387	0.0371	0.0391
	4	0.0378	0.0412	0.0405	0.0389	0.0415	0.0369	0.0375
	5	0.0402	0.0413	0.0369	0.0373	0.0365	0.0419	0.0391
	6	0.0474	0.0360	0.0382	0.0385	0.0366	0.0365	0.0353

平均值 $\bar{X}_1$ (mg/kg)	0.042	0.039	0.039	0.039	0.038	0.039	0.037
标准偏差 S_1 (mg/kg)	0.0036	0.0023	0.0017	0.0016	0.0026	0.0025	0.0018
相对标准偏差 RSD (%)	8.7	5.8	4.4	4.2	6.8	6.4	4.7
加标回收率(%)	104	96.8	98.5	97.8	95.8	96.5	93.5

表 1-41 江西红土加标样品精密度和准确度测试数据表

验证单位：淄博市环境监测站

测试日期：2017-04-10

平行样品编号		麦草畏	2,4-D	MCPA	2,4-DP	2,4,5-T	2,4-DB	2,4,5-TP
样品测定值 (mg/kg)	1	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出
	2	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出
平均值 $\bar{X}_2$ (mg/kg)		未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出
加标 0.040 mg/kg	1	0.0475	0.0460	0.0348	0.0415	0.0475	0.0411	0.0395
	2	0.0470	0.0405	0.0465	0.0425	0.0500	0.0450	0.0355
	3	0.0421	0.0440	0.0300	0.0475	0.0337	0.0420	0.0380
	4	0.0407	0.0450	0.0440	0.0408	0.0369	0.0415	0.0315
	5	0.0470	0.0460	0.0445	0.0480	0.0410	0.0465	0.0435
	6	0.0420	0.0425	0.0405	0.0495	0.0408	0.0460	0.0400
平均值 $\bar{X}_2$ (mg/kg)		0.044	0.044	0.040	0.045	0.042	0.044	0.038
标准偏差 S_2 (mg/kg)		0.0031	0.0022	0.0064	0.0038	0.0062	0.0024	0.0041
相对标准偏差 RSD (%)		7.0	4.9	16	8.4	15	5.5	11
加标回收率(%)		111	110	100	112	104	109	95.0

表 1-42 江西红土加标样品精密度和准确度测试数据表

验证单位：山东省环境监测中心站

测试日期：2017-04-26

平行样品编号		麦草畏	2,4-D	MCPA	2,4-DP	2,4,5-T	2,4-DB	2,4,5-TP
样品测定值 (mg/kg)	1	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出
	2	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出
平均值 $\bar{X}_3$ (mg/kg)		未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出
加标 0.040 mg/kg	1	0.0380	0.0384	0.0337	0.0388	0.0285	0.0380	0.0419
	2	0.0418	0.0333	0.0329	0.0362	0.0287	0.0418	0.0462
	3	0.0464	0.0265	0.0495	0.0333	0.0328	0.0403	0.0446
	4	0.0378	0.0254	0.0500	0.0362	0.0337	0.0399	0.0453

	5	0.0382	0.0294	0.0299	0.0424	0.0368	0.0359	0.0454
	6	0.0417	0.0345	0.0374	0.0429	0.0362	0.0445	0.0433
平均值 $\bar{X}_3$ (mg/kg)		0.041	0.031	0.039	0.038	0.033	0.040	0.044
标准偏差 S_3 (mg/kg)		0.0034	0.0050	0.007	0.008	0.006	0.0030	0.0016
相对标准偏差 RSD (%)		8.3	16	23	9.9	11	7.4	3.6
加标回收率(%)		102	78.1	97.2	95.7	82.0	100	111

表 1-43 江西红土加标样品精密度和准确度测试数据表

验证单位：青岛华测检测技术有限公司

测试日期：2017-04-26

平行样品编号		麦草畏	2,4-D	MCPA	2,4-DP	2,4,5-T	2,4-DB	2,4,5-TP
样品测定值 (mg/kg)	1	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出
	2	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出
平均值 $\bar{X}_4$ (mg/kg)		未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出
加标 0.040 mg/kg	1	0.0413	0.0403	0.0378	0.0419	0.0398	0.0420	0.0364
	2	0.0393	0.0386	0.0381	0.0390	0.0393	0.0375	0.0395
	3	0.0343	0.0380	0.0358	0.0356	0.0324	0.0366	0.0367
	4	0.0377	0.0354	0.0374	0.0328	0.0375	0.0359	0.0390
	5	0.0449	0.0405	0.0306	0.0397	0.0386	0.0396	0.0429
	6	0.0452	0.0371	0.0306	0.0286	0.0365	0.0435	0.0366
平均值 $\bar{X}_4$ (mg/kg)		0.040	0.038	0.035	0.036	0.037	0.039	0.039
标准偏差 S_4 (mg/kg)		0.0042	0.0019	0.0035	0.0049	0.0027	0.0031	0.0025
相对标准偏差 RSD (%)		11	5.1	10	14	7.2	7.8	6.6
加标回收率(%)		101	95.8	87.6	90.7	93.4	98.0	96.3

表 1-44 江西红土加标样品精密度和准确度测试数据表

验证单位：泰安市环境保护监测站

测试日期：2017-06-27

平行样品编号		麦草畏	2,4-D	MCPA	2,4-DP	2,4,5-T	2,4-DB	2,4,5-TP
样品测定值 (mg/kg)	1	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出
	2	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出
平均值 $\bar{X}_5$ (mg/kg)		未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出
加标 0.040 mg/kg	1	0.044	0.042	0.036	0.043	0.036	0.048	0.039
	2	0.044	0.035	0.034	0.044	0.041	0.038	0.040

	3	0.038	0.035	0.034	0.041	0.036	0.042	0.033
	4	0.036	0.036	0.043	0.030	0.035	0.039	0.039
	5	0.046	0.041	0.032	0.029	0.045	0.043	0.034
	6	0.041	0.041	0.035	0.046	0.039	0.041	0.036
平均值 $\bar{X}_5$ (mg/kg)		0.042	0.038	0.036	0.039	0.039	0.042	0.037
标准偏差 S_5 (mg/kg)		0.0039	0.0033	0.0038	0.0074	0.0039	0.0035	0.0029
相对标准偏差 RSD (%)		9.4	8.5	11	19	10	8.4	7.9
加标回收率(%)		104	95.6	89.0	96.3	96.5	104	91.7

表 1-45 江西红土加标样品精密度和准确度测试数据表

验证单位：青岛市农业科学研究院农产品质量标准与检测技术研究所

测试日期： 2017-06-27

平行样品编号		麦草畏	2,4-D	MCPA	2,4-DP	2,4,5-T	2,4-DB	2,4,5-TP
样品测定值 (mg/kg)	1	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出
	2	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出
平均值 $\bar{X}_6$ (mg/kg)		未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出
加标 0.040 mg/kg	1	0.0439	0.0446	0.0337	0.0417	0.0353	0.0484	0.0339
	2	0.0471	0.0354	0.0341	0.0426	0.0385	0.0414	0.0415
	3	0.0404	0.0363	0.0379	0.0448	0.0361	0.0487	0.0325
	4	0.0444	0.0372	0.0436	0.0407	0.0373	0.0410	0.0401
	5	0.0421	0.0404	0.0319	0.0413	0.0484	0.0431	0.0356
	6	0.0442	0.0402	0.0363	0.0441	0.0390	0.0494	0.0320
平均值 $\bar{X}_6$ (mg/kg)		0.044	0.039	0.036	0.043	0.039	0.045	0.036
标准偏差 S_6 (mg/kg)		0.0023	0.0034	0.0042	0.0016	0.0048	0.0039	0.0040
相对标准偏差 RSD (%)		5.2	8.7	12	3.8	13	8.6	11
加标回收率(%)		109	97.5	90.6	106	97.7	113	89.9

6 家实验室对 7 种苯氧羧酸类农药浓度为 0.040 mg/kg 的江西红土加标样品进行了精密度测试，麦草畏的实验室内相对标准偏差为：5.2%~11%；2,4-D 的实验室内相对标准偏差为：4.9%~16%；MCPA 的实验室内相对标准偏差为 4.4%~23%；2,4-DP 的实验室内相对标准偏差为 3.8%~19%；2,4,5-T 的实验室内相对标准偏差为 6.8%~15%；2,4-DB 的实验室内相对标准偏差为 5.5%~8.6%；2,4,5-TP 的实验室内相对标准偏差为 3.6%~11%。

表 1-46 黑龙江黑土加标样品精密度和准确度测试数据表

验证单位：天津市环境监测中心

测试日期：2017-04-10

平行样品编号		麦草畏	2,4-D	MCPA	2,4-DP	2,4,5-T	2,4-DB	2,4,5-TP
样品测定值 (mg/kg)	1	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出
	2	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出
平均值 $\bar{X}_1$ (mg/kg)		未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出
加标 0.800 mg/kg	1	0.810	0.785	0.755	0.672	0.661	0.639	0.760
	2	0.760	0.790	0.747	0.639	0.739	0.625	0.705
	3	0.750	0.845	0.610	0.883	0.711	0.705	0.805
	4	0.830	0.840	0.725	0.800	0.622	0.685	0.785
	5	0.620	0.686	0.720	0.622	0.606	0.780	0.663
	6	0.795	0.705	0.793	0.711	0.756	0.731	0.660
平均值 $\bar{X}_1$ (mg/kg)		0.761	0.775	0.725	0.721	0.682	0.694	0.730
标准偏差 S_1 (mg/kg)		0.075	0.067	0.062	0.101	0.062	0.058	0.063
相对标准偏差 RSD (%)		9.9	8.6	8.6	14	9.1	8.3	8.6
加标回收率(%)		95.1	96.9	90.6	90.1	85.3	86.8	91.3

表 1-47 黑龙江黑土加标样品精密度和准确度测试数据表

验证单位：淄博市环境监测站

测试日期：2017-04-10

平行样品编号		麦草畏	2,4-D	MCPA	2,4-DP	2,4,5-T	2,4-DB	2,4,5-TP
样品测定值 (mg/kg)	1	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出
	2	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出
平均值 $\bar{X}_2$ (mg/kg)		未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出
加标 0.800 mg/kg	1	0.931	0.885	0.833	0.905	0.963	0.901	0.889
	2	0.756	0.706	0.653	0.716	0.753	0.695	0.719
	3	0.738	0.698	0.626	0.703	0.751	0.699	0.697
	4	0.790	0.734	0.698	0.763	0.803	0.749	0.746
	5	0.816	0.753	0.744	0.796	0.854	0.806	0.792
	6	0.771	0.705	0.677	0.746	0.786	0.768	0.729
平均值 $\bar{X}_2$ (mg/kg)		0.800	0.747	0.705	0.771	0.818	0.769	0.762
标准偏差 S_2 (mg/kg)		0.069	0.071	0.074	0.073	0.080	0.077	0.070

相对标准偏差 RSD (%)	8.7	9.5	11	9.5	9.8	10	9.2
加标回收率(%)	100	93.3	88.1	96.4	102	96.2	95.2

表 1-48 黑龙江黑土加标样品精密度和准确度测试数据表

验证单位：山东省环境监测中心站

测试日期：2017-04-26

平行样品编号		麦草畏	2,4-D	MCPA	2,4-DP	2,4,5-T	2,4-DB	2,4,5-TP
样品测定值 (mg/kg)	1	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出
	2	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出
平均值 $\bar{x}_3$ (mg/kg)		未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出
加标 0.800 mg/kg	1	0.772	0.740	0.677	0.686	0.573	0.662	0.594
	2	0.717	0.692	0.639	0.638	0.537	0.627	0.547
	3	0.825	0.792	0.661	0.733	0.597	0.703	0.599
	4	0.697	0.653	0.606	0.615	0.516	0.643	0.529
	5	0.748	0.733	0.616	0.679	0.600	0.648	0.570
	6	0.767	0.734	0.676	0.680	0.560	0.676	0.570
平均值 $\bar{x}_3$ (mg/kg)		0.754	0.724	0.646	0.672	0.564	0.660	0.568
标准偏差 S_3 (mg/kg)		0.045	0.047	0.030	0.041	0.033	0.027	0.027
相对标准偏差 RSD (%)		6.0	6.5	4.7	6.1	5.9	4.1	4.7
加标回收率(%)		94.3	90.5	80.7	84.0	70.5	82.5	71.0

表 1-49 黑龙江黑土加标样品精密度和准确度测试数据表

验证单位：青岛华测检测技术有限公司

测试日期：2017-04-26

平行样品编号		麦草畏	2,4-D	MCPA	2,4-DP	2,4,5-T	2,4-DB	2,4,5-TP
样品测定值 (mg/kg)	1	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出
	2	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出
平均值 $\bar{x}_4$ (mg/kg)		未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出
加标 0.800 mg/kg	1	0.746	0.658	0.697	0.683	0.599	0.613	0.536
	2	0.718	0.681	0.674	0.657	0.618	0.588	0.533
	3	0.784	0.764	0.790	0.760	0.752	0.785	0.763
	4	0.838	0.781	0.889	0.769	0.775	0.661	0.633
	5	0.777	0.745	0.840	0.726	0.740	0.632	0.601
	6	0.844	0.787	0.899	0.774	0.765	0.672	0.635

平均值 $\bar{X}_4$ (mg/kg)	0.785	0.736	0.798	0.728	0.708	0.659	0.617
标准偏差 S_4 (mg/kg)	0.050	0.054	0.096	0.049	0.078	0.069	0.085
相对标准偏差 RSD (%)	6.3	7.3	12	6.7	11	11	14
加标回收率(%)	98.1	92.0	99.8	91.0	88.5	82.3	77.1

表 1-50 黑龙江黑土加标样品精密度和准确度测试数据表

验证单位： 泰安市环境保护监测站

测试日期： 2017-06-27

平行样品编号		麦草畏	2,4-D	MCPA	2,4-DP	2,4,5-T	2,4-DB	2,4,5-TP
样品测定值 (mg/kg)	1	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出
	2	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出
平均值 $\bar{X}_5$ (mg/kg)		未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出
加标 0.800 mg/kg	1	0.801	0.787	0.763	0.739	0.675	0.798	0.764
	2	0.857	0.846	0.787	0.809	0.725	0.781	0.787
	3	0.811	0.823	0.726	0.728	0.691	0.725	0.692
	4	0.853	0.737	0.744	0.772	0.648	0.742	0.746
	5	0.740	0.738	0.730	0.724	0.690	0.738	0.775
	6	0.833	0.834	0.738	0.796	0.703	0.743	0.726
平均值 $\bar{X}_5$ (mg/kg)		0.816	0.794	0.748	0.761	0.689	0.754	0.748
标准偏差 S_5 (mg/kg)		0.043	0.048	0.023	0.036	0.026	0.028	0.035
相对标准偏差 RSD (%)		5.3	6.1	3.1	4.8	3.8	3.7	4.7
加标回收率(%)		102	99.2	93.5	95.2	86.1	94.3	93.5

表 1-51 黑龙江黑土加标样品精密度和准确度测试数据表

验证单位： 青岛市农业科学研究院农产品质量标准与检测技术研究所

测试日期： 2017-06-27

平行样品编号		麦草畏	2,4-D	MCPA	2,4-DP	2,4,5-T	2,4-DB	2,4,5-TP
样品测定值 (mg/kg)	1	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出
	2	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出
平均值 $\bar{X}_6$ (mg/kg)		未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出
加标 0.800 mg/kg	1	0.847	0.761	0.823	0.855	0.709	0.838	0.806
	2	0.897	0.854	0.814	0.838	0.716	0.825	0.824
	3	0.841	0.731	0.767	0.706	0.757	0.757	0.760
	4	0.779	0.667	0.798	0.717	0.795	0.771	0.755

	5	0.829	0.732	0.839	0.766	0.806	0.761	0.789
	6	0.819	0.750	0.701	0.719	0.664	0.701	0.726
平均值 $\bar{X}_6$ (mg/kg)		0.835	0.749	0.790	0.767	0.741	0.776	0.777
标准偏差 S_6 (mg/kg)		0.039	0.061	0.050	0.065	0.055	0.050	0.036
相对标准偏差 RSD (%)		4.6	8.1	6.3	8.5	7.4	6.4	4.7
加标回收率(%)		104	93.6	98.8	95.9	92.6	96.9	97.1

6 家实验室对 7 种苯氧羧酸类农药浓度为 0.800 mg/kg 的黑龙江黑土加标样品进行了精密度测试, 麦草畏的实验室内相对标准偏差为: 4.6%~9.9%; 2,4-D 的实验室内相对标准偏差为: 6.1%~9.5%; MCPA 的实验室内相对标准偏差为 3.1%~12%; 2,4-DP 的实验室内相对标准偏差为 4.8%~14%; 2,4,5-T 的实验室内相对标准偏差为 3.8%~11%; 2,4-DB 的实验室内相对标准偏差为 3.7%~11%; 2,4,5-TP 的实验室内相对标准偏差为 4.7%~14%。

表 1-52 青岛潮棕土加标样品精密度和准确度测试数据表

验证单位: 天津市环境监测中心

测试日期: 2017-04-10

平行样品编号		麦草畏	2,4-D	MCPA	2,4-DP	2,4,5-T	2,4-DB	2,4,5-TP
样品测定值 (mg/kg)	1	未检出	0.164	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出
	2	未检出	0.172	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出
	3	未检出	0.163	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出
平均值 $\bar{X}_1$ (mg/kg)		未检出	0.166	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出
加标 0.200 mg/kg	1	0.212	0.215	0.202	0.172	0.211	0.189	0.218
	2	0.166	0.201	0.163	0.163	0.195	0.166	0.189
	3	0.187	0.214	0.194	0.164	0.208	0.184	0.203
	4	0.195	0.196	0.163	0.199	0.218	0.170	0.183
	5	0.153	0.195	0.175	0.169	0.161	0.164	0.177
	6	0.186	0.172	0.216	0.168	0.189	0.151	0.164
平均值 $\bar{X}_1$ (mg/kg)		0.183	0.199	0.186	0.173	0.197	0.171	0.189
S_1 (mg/kg)		0.021	0.016	0.022	0.013	0.021	0.014	0.019
RSD (%)		12	7.9	12	7.8	11	8.2	10
加标回收率(%)		91.5	99.5	93.0	86.5	98.5	85.5	94.5
注: 2,4-D 测定值为扣除本底的测定值								

表 1-53 青岛潮棕土加标样品精密度和准确度测试数据表

验证单位：淄博市环境监测站

测试日期：2017-04-10

平行样品编号		麦草畏	2,4-D	MCPA	2,4-DP	2,4,5-T	2,4-DB	2,4,5-TP
样品测定值 (mg/kg)	1	未检出	0.129	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出
	2	未检出	0.139	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出
	3	未检出	0.134	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出
平均值 $\bar{x}_2$ (mg/kg)		未检出	0.134	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出
加标 0.200 mg/kg	1	0.214	0.238	0.220	0.188	0.241	0.215	0.232
	2	0.184	0.215	0.233	0.185	0.239	0.202	0.214
	3	0.201	0.234	0.200	0.204	0.215	0.223	0.205
	4	0.217	0.197	0.192	0.157	0.198	0.211	0.190
	5	0.174	0.189	0.192	0.169	0.226	0.184	0.209
	6	0.191	0.192	0.221	0.181	0.200	0.196	0.184
平均值 $\bar{x}_2$ (mg/kg)		0.197	0.211	0.209	0.181	0.219	0.205	0.205
S_2 (mg/kg)		0.017	0.022	0.017	0.016	0.019	0.014	0.017
RSD (%)		8.7	10	8.3	9.0	8.5	6.9	8.4
加标回收率(%)		98.3	106	105	90.3	110	102	103
注：2,4-D 测定值为扣除本底的测定值								

表 1-54 青岛潮棕土加标样品精密度和准确度测试数据表

验证单位：山东省环境监测中心站

测试日期：2017-04-26

平行样品编号		麦草畏	2,4-D	MCPA	2,4-DP	2,4,5-T	2,4-DB	2,4,5-TP
样品测定值 (mg/kg)	1	未检出	0.0196	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出
	2	未检出	0.0216	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出
	3	未检出	0.0173	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出
平均值 $\bar{x}_3$ (mg/kg)		未检出	0.0195	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出
加标 0.200 mg/kg	1	0.220	0.216	0.237	0.240	0.195	0.248	0.263
	2	0.225	0.205	0.231	0.238	0.195	0.248	0.236
	3	0.266	0.219	0.199	0.221	0.173	0.235	0.216
	4	0.221	0.208	0.227	0.226	0.187	0.232	0.225
	5	0.209	0.228	0.213	0.210	0.170	0.212	0.208

	6	0.245	0.234	0.206	0.227	0.185	0.232	0.230
平均值 $\bar{X}_3$ (mg/kg)		0.231	0.218	0.219	0.227	0.184	0.235	0.230
S_3 (mg/kg)		0.021	0.011	0.015	0.011	0.011	0.013	0.019
RSD (%)		9.0	5.1	6.9	4.9	5.8	5.6	8.3
加标回收率(%)		116	109	109	114	92.0	117	115
注：2,4-D 测定值为扣除本底的测定值								

表 1-55 青岛潮棕土加标样品精密度和准确度测试数据表

验证单位：青岛华测检测技术有限公司

测试日期：2017-04-26

平行样品编号		麦草畏	2,4-D	MCPA	2,4-DP	2,4,5-T	2,4-DB	2,4,5-TP
样品测定 值 (mg/kg)	1	未检出	0.0202	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出
	2	未检出	0.0199	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出
	3	未检出	0.0176	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出
平均值 $\bar{X}_4$ (mg/kg)		未检出	0.0192	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出
加标 0.200 mg/kg	1	0.190	0.189	0.167	0.187	0.157	0.177	0.179
	2	0.172	0.199	0.189	0.192	0.179	0.183	0.181
	3	0.173	0.197	0.162	0.189	0.152	0.167	0.187
	4	0.196	0.191	0.193	0.197	0.171	0.158	0.183
	5	0.187	0.191	0.179	0.183	0.188	0.172	0.178
	6	0.162	0.180	0.192	0.201	0.167	0.199	0.196
平均值 $\bar{X}_4$ (mg/kg)		0.180	0.191	0.180	0.192	0.169	0.176	0.184
S_4 (mg/kg)		0.013	0.0067	0.014	0.0065	0.013	0.014	0.0068
RSD (%)		7.2	3.5	7.5	3.4	7.8	8.1	3.7
加标回收率(%)		90.0	95.6	90.2	95.8	84.5	88.1	91.9

表 1-56 青岛潮棕土加标样品精密度和准确度测试数据表

验证单位：泰安市环境保护监测站

测试日期：2017-06-27

平行样品编号		麦草畏	2,4-D	MCPA	2,4-DP	2,4,5-T	2,4-DB	2,4,5-TP
样品测定值 (mg/kg)	1	未检出	0.074	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出
	2	未检出	0.063	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出
	3	未检出	0.068	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出
平均值 $\bar{X}_5$ (mg/kg)		未检出	0.068	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出

加标 0.200 mg/kg	1	0.197	0.189	0.188	0.185	0.193	0.191	0.196
	2	0.219	0.213	0.214	0.228	0.201	0.193	0.208
	3	0.186	0.196	0.172	0.165	0.193	0.178	0.182
	4	0.195	0.193	0.190	0.198	0.188	0.191	0.189
	5	0.205	0.197	0.195	0.196	0.187	0.203	0.201
	6	0.198	0.181	0.186	0.189	0.144	0.204	0.193
平均值 $\bar{X}_5$ (mg/kg)		0.200	0.195	0.191	0.193	0.184	0.193	0.195
S_5 (mg/kg)		0.011	0.011	0.014	0.020	0.021	0.010	0.009
RSD (%)		5.6	5.5	7.3	11	11	4.9	4.7
加标回收率(%)		100	97.4	95.3	96.7	92.1	96.6	97.4

表 1-57 青岛潮棕土加标样品精密度和准确度测试数据表

验证单位：青岛市农业科学研究院农产品质量标准与检测技术研究所

测试日期：2017-06-27

平行样品编号		麦草畏	2,4-D	MCPA	2,4-DP	2,4,5-T	2,4-DB	2,4,5-TP
样品测定值 (mg/kg)	1	未检出	0.0591	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出
	2	未检出	0.0515	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出
	3	未检出	0.0570	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出
平均值 $\bar{X}_6$ (mg/kg)		未检出	0.0559	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出
加标 0.200 mg/kg	1	0.216	0.212	0.190	0.190	0.210	0.201	0.203
	2	0.242	0.234	0.222	0.237	0.237	0.230	0.234
	3	0.184	0.195	0.169	0.179	0.190	0.187	0.184
	4	0.210	0.193	0.183	0.201	0.194	0.184	0.194
	5	0.212	0.206	0.193	0.209	0.191	0.175	0.198
	6	0.207	0.189	0.188	0.197	0.181	0.186	0.191
平均值 $\bar{X}_6$ (mg/kg)		0.212	0.205	0.191	0.202	0.201	0.194	0.201
S_6 (mg/kg)		0.019	0.017	0.017	0.020	0.020	0.020	0.018
RSD (%)		8.8	8.1	9.1	9.8	10	10	8.7
加标回收率(%)		106	102	95.4	101	100	96.9	100

6 家实验室对 7 种苯氧羧酸类农药浓度为 0.200 mg/kg 的青岛潮棕土加标样品进行了精密度测试，麦草畏的实验室内相对标准偏差为：5.6%~12%；2,4-D 的实验室内相对标准偏差为：3.5%~10%；MCPA 的实验室内相对标准偏差为 6.9%~12%；2,4-DP 的实验室内相对标准偏差为 3.4%~

11%; 2,4,5-T 的实验室内相对标准偏差为 5.8%~11%; 2,4-DB 的实验室内相对标准偏差为 4.9%~10%; 2,4,5-TP 的实验室内相对标准偏差为 3.7%~10%。

1.4 方法准确度测试数据

6 家实验室对加标浓度为 0.040、0.200、0.800 mg/kg 的空白石英砂、0.040 mg/kg 的崂山水库底泥、0.200 mg/kg 的黄河口沉积物、0.040 mg/kg 的江西景德镇红土、0.800 mg/kg 的黑龙江黑土和 0.200 mg/kg 的青岛市农科院实验田潮棕土样品进行测定, 加标回收率结果见表 1-10 至 1-57。

结果表明, 空白石英砂样品加标浓度为 0.040、0.200、0.800 mg/kg 时, 6 家实验室的 7 种苯氧羧酸类农药中麦草畏的加标回收率范围为: 94.8%~118%; 2,4-D 的加标回收率范围为: 92.1%~117%; MCPA 的加标回收率范围为 80.1%~115%; 2,4-DP 的加标回收率范围为 82.8%~110%; 2,4,5-T 的加标回收率范围为 81.9%~113%; 2,4-DB 的加标回收率范围为 90.5%~118%; 2,4,5-TP 的加标回收率范围为 82.4%~114%。

崂山水库底泥加标浓度为 0.040 mg/kg 时, 6 家实验室的 7 种苯氧羧酸类农药中麦草畏的加标回收率范围为: 95.6%~116%; 2,4-D 的加标回收率范围为: 84.7%~113%; MCPA 的加标回收率范围为 89.6%~110%; 2,4-DP 的加标回收率范围为 93.6%~116%; 2,4,5-T 的加标回收率范围为 88.2%~106%; 2,4-DB 的加标回收率范围为 97.7%~115%; 2,4,5-TP 的加标回收率范围为 90.9%~116%。

黄河口沉积物加标浓度为 0.200 mg/kg 时, 6 家实验室的 7 种苯氧羧酸类农药中麦草畏的加标回收率范围为: 71.1%~95.4%; 2,4-D 的加标回收率范围为 80.6%~95.6%; MCPA 的加标回收率范围为 85.3%~103%; 2,4-DP 的加标回收率范围为 88.0%~96.8%; 2,4,5-T 的加标回收率范围为 78.8%~94.5%; 2,4-DB 的加标回收率范围为 90.5%~98.4%; 2,4,5-TP 的加标回收率范围为 81.1%~102%。

江西景德镇红土加标浓度为 0.040 mg/kg 时, 6 家实验室的 7 种苯氧羧酸类农药中麦草畏的加标回收率范围为: 101%~111%; 2,4-D 的加标回收率范围为: 78.1%~110%; MCPA 的加标回收率范围为 87.6%~100%; 2,4-DP 的加标回收率范围为 90.7%~112%; 2,4,5-T 的加标回收率范围为 82.0%~104%; 2,4-DB 的加标回收率范围为 96.5%~113%; 2,4,5-TP 的加标回收率范围为 89.9%~111%。

黑龙江黑土加标浓度为 0.800 mg/kg 时, 6 家实验室的 7 种苯氧羧酸类农药中麦草畏的加标回收率范围为: 94.3%~104%; 2,4-D 的加标回收率范围为: 90.5%~99.2%; MCPA 的加标回收率范围为 80.7%~99.8%; 2,4-DP 的加标回收率范围为 84.0%~96.4%; 2,4,5-T 的加标回收率范围为 70.5%~102%; 2,4-DB 的加标回收率范围为 82.3%~96.9%; 2,4,5-TP 的加标回收率范围为 71.0%~97.1%。

青岛潮棕土加标浓度为 0.200 mg/kg 时, 6 家实验室的 7 种苯氧羧酸类农药中麦草畏的加标回收率范围为: 90.0%~116%; 2,4-D 的加标回收率范围为: 95.6%~109%; MCPA 的加标回收率范围为 90.2%~109%; 2,4-DP 的加标回收率范围为 86.5%~114%; 2,4,5-T 的加标回收率范围为

84.5%~110%; 2,4-DB 的加标回收率范围为 85.5%~117%; 2,4,5-TP 的加标回收率范围为 91.9%~115%。

2 方法验证数据汇总

2.1 方法检测限、测定下限汇总

表 2-1 方法检出限、测定下限汇总表

单位: mg/kg

实验室编号	麦草畏	2,4-D	MCPA	2,4-DP	2,4,5-T	2,4-DB	2,4,5-TP
1	0.004	0.005	0.004	0.004	0.005	0.005	0.005
2	0.005	0.004	0.006	0.008	0.007	0.007	0.009
3	0.008	0.005	0.003	0.006	0.005	0.005	0.005
4	0.004	0.004	0.007	0.003	0.009	0.005	0.006
5	0.006	0.005	0.005	0.006	0.005	0.006	0.006
6	0.006	0.005	0.005	0.007	0.006	0.005	0.005
本实验室方法 检出限	0.004	0.004	0.004	0.004	0.008	0.005	0.005
方法检出限	0.008	0.005	0.007	0.008	0.009	0.007	0.009
测定下限	0.032	0.020	0.028	0.032	0.036	0.028	0.036

7 个实验室进行的检出限测定, 7 种苯氧羧酸类农药的方法检出限在 0.005~0.009mg/kg, 测定下限在 0.020~0.036 mg/kg。

2.2 方法精密度数据汇总

表 2-2 0.040 mg/kg 空白石英砂加标的方法精密度测试数据汇总表

单位: mg/kg

化合物	实验室号	$\bar{x}_i$	S_i	RSD_i	$\bar{x}$	S'	RSD'	重复性 限 r	再现性 限 R
麦草畏	1	0.045	0.0025	5.5	0.044	0.0025	5.8	0.007	0.009
	2	0.040	0.0009	2.2					
	3	0.047	0.0028	6.0					
	4	0.042	0.0020	4.6					
	5	0.041	0.0026	6.4					
	6	0.045	0.0031	7.0					
2,4-D	1	0.043	0.0023	5.4	0.042	0.0030	7.1	0.007	0.011
	2	0.043	0.0026	6.0					
	3	0.043	0.0013	3.1					
	4	0.047	0.0038	8.2					

	5	0.039	0.0013	3.4					
	6	0.039	0.0030	7.7					
MCPA	1	0.033	0.0017	5.1	0.037	0.0055	15	0.011	0.019
	2	0.042	0.0048	11					
	3	0.032	0.0038	12					
	4	0.046	0.0062	13					
	5	0.035	0.0023	6.4					
	6	0.035	0.0037	11					
2,4-DP	1	0.038	0.0045	12	0.041	0.0023	5.6	0.010	0.011
	2	0.044	0.0012	2.6					
	3	0.043	0.0045	10					
	4	0.040	0.0026	6.5					
	5	0.039	0.0029	7.5					
	6	0.040	0.0044	11					
2,4,5-T	1	0.042	0.0047	11	0.039	0.0044	11	0.014	0.018
	2	0.036	0.0042	12					
	3	0.033	0.0043	13					
	4	0.045	0.0061	14					
	5	0.039	0.0042	11					
	6	0.038	0.0057	15					
2,4-DB	1	0.039	0.0022	5.6	0.043	0.0032	7.3	0.006	0.010
	2	0.045	0.0019	4.2					
	3	0.047	0.0019	4.0					
	4	0.043	0.0027	6.3					
	5	0.040	0.0022	5.5					
	6	0.045	0.0016	3.5					
2,4,5-TP	1	0.042	0.0036	8.5	0.041	0.0034	8.2	0.009	0.013
	2	0.044	0.0013	3.0					
	3	0.045	0.0030	6.7					
	4	0.042	0.0023	5.5					
	5	0.037	0.0035	9.6					
	6	0.037	0.0045	12					

表 2-3 0.200 mg/kg 空白石英砂加标的方 法精密度测试数据汇总表

单位: mg/kg

化合物	实验室号	$\bar{x}_i$	S_i	RSD_i	$\bar{x}$	S'	RSD'	重复性限 r	再现性限 R
麦草畏	1	0.198	0.012	5.8	0.200	0.012	6.0	0.025	0.041
	2	0.192	0.010	5.4					
	3	0.220	0.007	3.3					
	4	0.210	0.006	3.0					
	5	0.192	0.007	3.7					
	6	0.190	0.009	4.7					
2,4-D	1	0.193	0.013	6.9	0.197	0.012	6.1	0.031	0.044
	2	0.198	0.010	5.2					
	3	0.212	0.011	5.2					
	4	0.210	0.011	5.0					
	5	0.184	0.009	4.8					
	6	0.185	0.013	6.9					
MCPA	1	0.172	0.011	6.4	0.182	0.016	8.9	0.033	0.054
	2	0.182	0.010	5.8					
	3	0.184	0.011	6.2					
	4	0.212	0.011	5.4					
	5	0.172	0.012	7.2					
	6	0.168	0.014	8.3					
2,4-DP	1	0.199	0.011	5.4	0.188	0.016	8.5	0.032	0.053
	2	0.192	0.010	5.1					
	3	0.204	0.011	5.3					
	4	0.196	0.009	4.6					
	5	0.170	0.013	7.8					
	6	0.166	0.013	8.1					
2,4,5-T	1	0.208	0.028	14	0.192	0.017	9.0	0.049	0.066
	2	0.205	0.014	6.7					
	3	0.197	0.021	11					
	4	0.200	0.011	5.5					
	5	0.173	0.012	7.1					
	6	0.167	0.012	7.4					
2,4-DB	1	0.199	0.014	7.2	0.196	0.013	6.7	0.029	0.045

	2	0.194	0.014	7.5					
	3	0.216	0.007	3.3					
	4	0.201	0.005	2.6					
	5	0.182	0.009	4.7					
	6	0.181	0.010	5.8					
2,4,5-TP	1	0.212	0.025	12	0.185	0.017	9.1	0.045	0.063
	2	0.198	0.012	6.2					
	3	0.165	0.014	8.4					
	4	0.182	0.017	9.5					
	5	0.177	0.013	7.5					
	6	0.177	0.011	6.1					

表 2-4 0.800 mg/kg 空白石英砂加标的方法精密度测试数据汇总表

单位: mg/kg

化合物	实验室号	$\bar{x}_i$	S_i	RSD_i	$\bar{x}$	S'	RSD'	重复性限 r	再现性限 R
麦草畏	1	0.797	0.024	3.0	0.796	0.020	2.5	0.039	0.066
	2	0.790	0.014	1.7					
	3	0.827	0.015	1.8					
	4	0.809	0.009	1.1					
	5	0.773	0.008	1.0					
	6	0.779	0.006	0.8					
2,4-D	1	0.785	0.037	4.7	0.791	0.014	1.8	0.066	0.072
	2	0.781	0.034	4.4					
	3	0.816	0.018	2.3					
	4	0.795	0.012	1.5					
	5	0.777	0.009	1.1					
	6	0.794	0.015	1.9					
MCPA	1	0.751	0.053	7.1	0.776	0.031	4.0	0.094	0.122
	2	0.730	0.028	3.8					
	3	0.803	0.022	2.7					
	4	0.811	0.014	1.8					
	5	0.776	0.026	3.4					
	6	0.783	0.043	5.5					
2,4-DP	1	0.827	0.071	8.6	0.776	0.028	3.6	0.096	0.118

	2	0.761	0.023	3.0					
	3	0.784	0.022	2.9					
	4	0.772	0.016	2.1					
	5	0.766	0.020	2.5					
	6	0.746	0.020	2.7					
2,4,5-T	1	0.703	0.041	5.9	0.758	0.043	5.7	0.114	0.160
	2	0.757	0.051	6.7					
	3	0.738	0.043	5.8					
	4	0.835	0.040	4.8					
	5	0.751	0.031	4.1					
	6	0.763	0.037	4.8					
2,4-DB	1	0.762	0.055	7.2	0.774	0.037	4.7	0.071	0.121
	2	0.752	0.015	2.0					
	3	0.847	0.014	1.7					
	4	0.774	0.010	1.3					
	5	0.755	0.013	1.8					
	6	0.754	0.011	1.5					
2,4,5-TP	1	0.793	0.049	6.2	0.731	0.033	4.5	0.106	0.133
	2	0.725	0.051	7.0					
	3	0.696	0.038	5.5					
	4	0.716	0.023	3.1					
	5	0.729	0.023	3.1					
	6	0.727	0.034	4.6					

6 家实验室分别对含 7 种苯氧羧酸类农药浓度为 0.040 mg/kg、0.200 mg/kg、0.800 mg/kg 的空白石英砂样品进行了精密度的测定，其中

麦草畏的实验室内相对标准偏差为：2.2%~7.0%，3.0%~5.8%，0.8%~3.0%，实验室间相对标准偏差分别为：5.8%，6.0%，2.5%，重复性限 r 分别为：0.007 mg/kg，0.025 mg/kg，0.039 mg/kg，再现性限 R 分别为：0.009 mg/kg，0.041 mg/kg，0.066 mg/kg；

2,4-D 的实验室内相对标准偏差为：3.1%~8.2%，4.8%~6.9%，1.1%~4.7%，实验室间相对标准偏差分别为：7.1%，6.1%，1.8%，重复性限 r 分别为：0.007 mg/kg，0.031 mg/kg，0.066 mg/kg；再现性限 R 分别为：0.011mg/kg，0.044 mg/kg，0.072 mg/kg。

MCPA 的实验室内相对标准偏差为：5.1%~13%，5.4%~8.3%，1.8%~7.1%，实验室间相对标准偏差分别为：15%，8.9%，4.0%，重复性限 r 分别为：0.011 mg/kg，0.033 mg/kg，0.094 mg/kg；再现性限 R 分别为：0.019 mg/kg，0.054 mg/kg，0.122 mg/kg。

2,4-DP 的实验室内相对标准偏差为：2.6%~12%，4.6%~8.1%，2.1%~8.6%，实验室间相对标准偏差分别为：5.6%，8.5%，3.6%，重复性限 r 分别为：0.010 mg/kg，0.032 mg/kg，0.096 mg/kg；再现性限 R 分别为：0.011 mg/kg，0.053 mg/kg，0.118 mg/kg。

2,4,5-T 的实验室内相对标准偏差为：11%~15%，5.5%~14%，4.1%~6.7%，实验室间相对标准偏差分别为：11%，9.0%，5.7%，重复性限 r 分别为：0.014 mg/kg，0.049 mg/kg，0.114 mg/kg；再现性限 R 分别为：0.018 mg/kg，0.066 mg/kg，0.160 mg/kg。

2,4-DB 实验室内相对标准偏差为：3.5%~6.3%，2.6%~7.5%，1.3%~7.2%，实验室间相对标准偏差分别为：7.3%，6.7%，4.7%，重复性限 r 分别为：0.006 mg/kg，0.029 mg/kg，0.071 mg/kg；再现性限 R 分别为：0.010 mg/kg，0.045 mg/kg，0.121 mg/kg。

2,4,5-TP 的实验室内相对标准偏差为：3.0%~12%，6.1%~12%，3.1%~7.0%，实验室间相对标准偏差分别为：8.2%，9.1%，4.5%，重复性限 r 分别为：0.009 mg/kg，0.045 mg/kg，0.106 mg/kg；再现性限 R 分别为：0.013 mg/kg，0.063 mg/kg，0.133 mg/kg。

表 2-5 崂山水库底泥加标 0.040 mg/kg 的方法精密度测试数据汇总表

单位：mg/kg

化合物	实验室号	$\bar{x}_i$	S_i	RSD_i	$\bar{x}$	S'	RSD'	重复性 限 r	再现 性限 R
麦草畏	1	0.046	0.0042	9.2	0.043	0.0030	7.1	0.008	0.011
	2	0.038	0.0016	4.1					
	3	0.046	0.0025	5.3					
	4	0.040	0.0035	8.7					
	5	0.043	0.0021	4.9					
	6	0.043	0.0015	3.5					
2,4-D	1	0.045	0.0073	16	0.039	0.0042	11	0.010	0.015
	2	0.041	0.0029	7.0					
	3	0.042	0.0013	3.1					
	4	0.038	0.0025	6.4					
	5	0.035	0.0014	3.9					
	6	0.034	0.0018	5.4					
MCPA	1	0.044	0.0070	16	0.039	0.0033	8.4	0.012	0.014
	2	0.042	0.0042	10					
	3	0.040	0.0048	12					
	4	0.038	0.0028	7.3					
	5	0.036	0.0015	4.1					
	6	0.036	0.0021	5.8					

2,4-DP	1	0.040	0.0065	16	0.041	0.0032	7.7	0.012	0.014
	2	0.044	0.0045	10					
	3	0.046	0.0014	3.1					
	4	0.037	0.0044	12					
	5	0.041	0.0031	7.5					
	6	0.040	0.0028	7.1					
2,4,5-T	1	0.040	0.0076	19	0.039	0.0024	6.1	0.015	0.015
	2	0.043	0.0060	14					
	3	0.035	0.0040	12					
	4	0.038	0.0012	3.1					
	5	0.040	0.0048	12					
	6	0.040	0.0053	13					
2,4-DB	1	0.041	0.0068	16	0.043	0.0026	6.0	0.010	0.012
	2	0.042	0.0028	6.8					
	3	0.045	0.0026	5.7					
	4	0.039	0.0027	6.9					
	5	0.042	0.0030	7.2					
	6	0.046	0.0013	2.8					
2,4,5-T P	1	0.042	0.0074	18	0.042	0.0033	7.7	0.012	0.014
	2	0.043	0.0034	7.9					
	3	0.043	0.0041	9.6					
	4	0.036	0.0025	7.0					
	5	0.042	0.0034	8.2					
	6	0.047	0.0006	1.4					

6家实验室分别对含7种苯氧羧酸类农药浓度为0.040 mg/kg的崂山水库底泥样品进行了精密度的测定,其中麦草畏的实验室内相对标准偏差为:3.5%~9.2%,实验室间相对标准偏差为:7.1%,重复性限r为:0.008 mg/kg,再现性限R为:0.011 mg/kg。2,4-D的实验室内相对标准偏差为:3.1%~16%,实验室间相对标准偏差为:11%,重复性限r为:0.010 mg/kg,再现性限R为:0.015 mg/kg。MCPA的实验室内相对标准偏差为:4.1%~16%,实验室间相对标准偏差为:8.4%,重复性限r为:0.012 mg/kg,再现性限R为:0.014 mg/kg。2,4-DP的实验室内相对标准偏差为:3.1%~16%,实验室间相对标准偏差为:7.7%,重复性限r为:0.012 mg/kg,再现性限R为:0.014 mg/kg。2,4,5-T的实验室内相对标准偏差为:3.1%~19%,实验室间相对标准偏差为:6.1%,重复性限r为:0.015mg/kg,再现性限R为:0.015 mg/kg。2,4-DB实验室内相对标准偏差为:2.8%~16%,实验室间相对标准偏差为:6.0%,重复性限r为:0.010 mg/kg,再现性限R为:0.012 mg/kg。2,4,5-TP

的实验室内相对标准偏差为：1.4%~18%，实验室间相对标准偏差为：7.7 %，重复性限 r 为：0.012 mg/kg，再现性限 R 为：0.014 mg/kg。

表 2-6 黄河口沉积物加标 0.200 mg/kg 的方法精密度测试数据汇总表

单位：mg/kg

化合物	实验室号	$\bar{x}_i$	S_i	RSD_i	$\bar{x}$	S'	RSD'	重复性 限 r	再现性 限 R
麦草畏	1	0.178	0.010	5.6	0.165	0.0192	12	0.032	0.061
	2	0.191	0.012	6.2					
	3	0.142	0.020	14					
	4	0.175	0.0080	4.5					
	5	0.154	0.0062	4.0					
	6	0.149	0.0052	3.5					
2,4-D	1	0.189	0.010	5.4	0.172	0.0142	8.2	0.022	0.044
	2	0.192	0.0048	2.5					
	3	0.163	0.012	7.2					
	4	0.163	0.0044	2.7					
	5	0.166	0.0053	3.2					
	6	0.161	0.0065	4.0					
MCPA	1	0.206	0.027	13	0.185	0.0135	7.3	0.044	0.055
	2	0.185	0.0070	3.8					
	3	0.176	0.017	9.6					
	4	0.195	0.017	8.5					
	5	0.171	0.0074	4.3					
	6	0.175	0.0064	3.7					
2,4-DP	1	0.177	0.0044	2.5	0.182	0.0063	3.5	0.025	0.029
	2	0.194	0.0032	1.7					
	3	0.180	0.015	8.2					
	4	0.180	0.009	5.0					
	5	0.177	0.0077	4.3					
	6	0.181	0.0089	4.9					
2,4,5-T	1	0.189	0.012	6.3	0.174	0.0103	5.9	0.037	0.045
	2	0.175	0.016	9.2					
	3	0.158	0.018	12					
	4	0.169	0.0056	3.3					

	5	0.176	0.012	6.8					
	6	0.178	0.013	7.2					
2,4-DB	1	0.181	0.014	8.0	0.187	0.0063	3.4	0.029	0.032
	2	0.182	0.0058	3.2					
	3	0.197	0.011	5.4					
	4	0.183	0.011	6.2					
	5	0.185	0.0093	5.0					
	6	0.191	0.0093	4.9					
2,4,5-TP	1	0.178	0.011	5.9	0.180	0.0149	8.3	0.024	0.047
	2	0.205	0.0054	2.6					
	3	0.162	0.009	5.4					
	4	0.168	0.009	5.2					
	5	0.184	0.0079	4.3					
	6	0.181	0.0087	4.8					

6家实验室分别对含7种苯氧羧酸类农药浓度为0.200 mg/kg的黄河口沉积物样品进行了精密度的测定,其中麦草畏的实验室内相对标准偏差为: 3.5%~14%, 实验室间相对标准偏差为: 12%, 重复性限 r 为: 0.032 mg/kg, 再现性限 R 为: 0.061 mg/kg。2,4-D 的实验室内相对标准偏差为: 2.5%~7.2%, 实验室间相对标准偏差为: 8.2%, 重复性限 r 为: 0.022 mg/kg, 再现性限 R 为: 0.044 mg/kg。MCPA 的实验室内相对标准偏差为: 3.7%~13%, 实验室间相对标准偏差为: 7.3%, 重复性限 r 为: 0.044mg/kg, 再现性限 R 为: 0.055mg/kg。2,4-DP 的实验室内相对标准偏差为: 1.7%~8.2%, 实验室间相对标准偏差 3.5%, 重复性限 r 为: 0.025 mg/kg, 再现性限 R 为: 0.029 mg/kg。2,4,5-T 的实验室内相对标准偏差为: 3.3%~12%, 实验室间相对标准偏差为: 5.9%, 重复性限 r 为: 0.037 mg/kg, 再现性限 R 为: 0.045 mg/kg。2,4-DB 实验室内相对标准偏差为: 3.2%~8.0%, 实验室间相对标准偏差为: 3.4 %, 重复性限 r 为: 0.029 mg/kg, 再现性限 R 为: 0.032 mg/kg。2,4,5-TP 的实验室内相对标准偏差为: 2.6%~5.9%, 实验室间相对标准偏差为: 8.3%, 重复性限 r 为: 0.024 mg/kg, 再现性限 R 为: 0.047 mg/kg。

表 2-7 江西红土加标 0.040 mg/kg 的方法精密度测试数据汇总表

单位: mg/kg

化合物	实验室号	$\bar{x}_i$	S_i	RSD_i	$\bar{x}$	S'	RSD'	重复性限 r	再现性限 R
麦草畏	1	0.042	0.0036	8.7	0.042	0.0016	3.8	0.010	0.010
	2	0.044	0.0031	7.0					
	3	0.041	0.0034	8.3					
	4	0.040	0.0042	11					

	5	0.042	0.0039	9.4					
	6	0.044	0.0023	5.2					
2,4-D	1	0.039	0.0023	5.8	0.038	0.0041	11	0.009	0.014
	2	0.044	0.0022	4.9					
	3	0.031	0.0050	16					
	4	0.038	0.0020	5.1					
	5	0.038	0.0033	8.5					
	6	0.039	0.0034	8.7					
MCPA	1	0.039	0.0017	4.4	0.038	0.0021	5.6	0.015	0.015
	2	0.040	0.0064	16					
	3	0.039	0.0087	23					
	4	0.035	0.0035	10					
	5	0.036	0.0038	11					
	6	0.036	0.0042	12					
2,4-DP	1	0.039	0.0016	4.2	0.040	0.0032	7.9	0.012	0.014
	2	0.045	0.0038	8.4					
	3	0.038	0.0038	10					
	4	0.036	0.0049	14					
	5	0.039	0.0074	19					
	6	0.043	0.0016	3.8					
2,4,5-T	1	0.038	0.0026	6.8	0.038	0.0029	7.7	0.012	0.013
	2	0.042	0.0062	15					
	3	0.033	0.0036	11					
	4	0.037	0.0027	7.2					
	5	0.039	0.0039	10					
	6	0.039	0.0048	13					
2,4-DB	1	0.039	0.0025	6.4	0.041	0.0027	6.4	0.009	0.011
	2	0.044	0.0024	5.5					
	3	0.040	0.0030	7.4					
	4	0.039	0.0031	7.8					
	5	0.042	0.0034	8.4					
	6	0.045	0.0039	8.6					
2,4,5-TP	1	0.037	0.0018	4.7	0.039	0.0030	7.8	0.008	0.011

	2	0.038	0.0041	11					
	3	0.044	0.0016	3.6					
	4	0.039	0.0025	6.6					
	5	0.037	0.0028	7.9					
	6	0.036	0.0040	11					

6家实验室分别对含7种苯氧羧酸类农药浓度为0.040 mg/kg的江西红土样品进行了精密度的测定，其中麦草畏的实验室内相对标准偏差为：5.2%~11%，实验室间相对标准偏差为：3.8%，重复性限 r 为：0.010 mg/kg，再现性限 R 为：0.010 mg/kg。2,4-D的实验室内相对标准偏差为：4.9%~16%，实验室间相对标准偏差为：11%，重复性限 r 为：0.009 mg/kg，再现性限 R 为：0.014 mg/kg。MCPA的实验室内相对标准偏差为：4.4%~23%，实验室间相对标准偏差为：5.6%，重复性限 r 为：0.015 mg/kg，再现性限 R 为：0.015 mg/kg。2,4-DP的实验室内相对标准偏差为：3.8%~19%，实验室间相对标准偏差为：7.9%，重复性限 r 为：0.012mg/kg，再现性限 R 为：0.014 mg/kg。2,4,5-T的实验室内相对标准偏差为：6.8%~15%，实验室间相对标准偏差为：7.7%，重复性限 r 为：0.012 mg/kg，再现性限 R 为：0.013 mg/kg。2,4-DB的实验室内相对标准偏差为：5.5%~8.6%，实验室间相对标准偏差为：6.4%，重复性限 r 为：0.009 mg/kg，再现性限 R 为：0.011 mg/kg。2,4,5-TP的实验室内相对标准偏差为：3.6%~11%，实验室间相对标准偏差为：7.8%，重复性限 r 为：0.008 mg/kg，再现性限 R 为：0.011 mg/kg。

表 2-8 黑龙江黑土加标 0.800 mg/kg 的方法精密度测试数据汇总表

单位：mg/kg

化合物	实验室号	$\bar{x}_i$	S_i	RSD_i	$\bar{x}$	S'	RSD'	重复性限 r	再现性限 R
麦草畏	1	0.761	0.075	9.9	0.792	0.031	4.3	0.155	0.171
	2	0.800	0.069	8.7					
	3	0.754	0.045	6.0					
	4	0.785	0.050	6.3					
	5	0.816	0.043	5.3					
	6	0.835	0.039	4.6					
2,4-D	1	0.775	0.067	8.6	0.754	0.026	3.9	0.164	0.172
	2	0.747	0.071	9.5					
	3	0.724	0.047	6.5					
	4	0.736	0.054	7.3					
	5	0.794	0.048	6.1					
	6	0.749	0.061	8.1					
MCPA	1	0.725	0.062	8.6	0.735	0.057	6.9	0.171	0.211

	2	0.705	0.074	11					
	3	0.646	0.030	4.7					
	4	0.798	0.096	12					
	5	0.748	0.023	3.1					
	6	0.790	0.050	6.3					
2,4-DP	1	0.721	0.102	14	0.737	0.038	4.9	0.182	0.195
	2	0.771	0.073	9.5					
	3	0.672	0.041	6.1					
	4	0.728	0.049	6.7					
	5	0.761	0.036	4.8					
	6	0.767	0.065	8.5					
2,4,5-T	1	0.682	0.062	9.1	0.700	0.083	13	0.166	0.287
	2	0.818	0.080	9.8					
	3	0.564	0.033	5.9					
	4	0.708	0.078	11					
	5	0.689	0.026	3.8					
	6	0.741	0.055	7.4					
2,4-DB	1	0.694	0.058	8.3	0.719	0.054	6.8	0.154	0.195
	2	0.769	0.077	10					
	3	0.660	0.027	4.1					
	4	0.659	0.069	11					
	5	0.754	0.028	3.7					
	6	0.776	0.050	6.4					
2,4,5-TP	1	0.730	0.063	8.6	0.700	0.086	12	0.159	0.271
	2	0.762	0.070	9.2					
	3	0.568	0.027	4.7					
	4	0.617	0.085	14					
	5	0.748	0.035	4.7					
	6	0.777	0.036	4.7					

6家实验室分别对含7种苯氧羧酸类农药浓度为0.800 mg/kg的黑龙江黑土样品进行了精密度的测定,其中麦草畏的实验室内相对标准偏差为:4.6%~9.9%,实验室间相对标准偏差为:4.0%,重复性限r为:0.155 mg/kg,再现性限R为:0.171 mg/kg。2,4-D的实验室内相对标准偏差为:6.1%~9.5%,实验室间相对标准偏差为:3.4%,重复性限r为:0.164 mg/kg,再现性限R为:0.172 mg/kg。MCPA的实验室内相对标准偏差为:3.1%~12%,实验室间相对标准偏差为:7.7%,重

复性限 r 为: 0.171 mg/kg, 再现性限 R 为: 0.211 mg/kg。2,4-DP 的实验室内相对标准偏差为: 4.8%~14%, 实验室间相对标准偏差为: 5.1%, 重复性限 r 为: 0.182 mg/kg, 再现性限 R 为: 0.195 mg/kg。2,4,5-T 的实验室内相对标准偏差为: 3.8%~11%, 实验室间相对标准偏差为: 12%, 重复性限 r 为: 0.166 mg/kg, 再现性限 R 为: 0.287 mg/kg。2,4-DB 的实验室内相对标准偏差为: 3.7%~11%, 实验室间相对标准偏差为: 7.5%, 重复性限 r 为: 0.154 mg/kg, 再现性限 R 为: 0.195 mg/kg。2,4,5-TP 的实验室内相对标准偏差为: 4.7%~14%, 实验室间相对标准偏差为: 12%, 重复性限 r 为: 0.159 mg/kg, 再现性限 R 为: 0.271 mg/kg。

表 2-9 青岛潮棕土加标 0.200 mg/kg 的方法精密度测试数据汇总表

单位: mg/kg

化合物	实验室号	$\bar{x}_i$	S_i	RSD_i	$\bar{x}$	S'	RSD'	重复性限 r	再现性限 R
麦草畏	1	0.183	0.021	12	0.201	0.019	9.5	0.049	0.069
	2	0.197	0.017	8.7					
	3	0.231	0.021	9.0					
	4	0.180	0.013	7.2					
	5	0.200	0.011	5.6					
	6	0.212	0.019	8.8					
2,4-D	1	0.199	0.016	7.9	0.203	0.010	5.0	0.041	0.047
	2	0.211	0.022	10					
	3	0.218	0.011	5.1					
	4	0.191	0.0067	3.5					
	5	0.195	0.011	5.5					
	6	0.205	0.017	9.1					
MCPA	1	0.186	0.022	12	0.196	0.015	7.6	0.047	0.060
	2	0.209	0.017	8.3					
	3	0.219	0.015	6.9					
	4	0.180	0.014	7.5					
	5	0.191	0.014	7.3					
	6	0.191	0.017	9.1					
2,4-DP	1	0.173	0.013	7.8	0.195	0.019	9.7	0.043	0.065
	2	0.181	0.016	9.0					
	3	0.227	0.011	4.9					
	4	0.192	0.0065	3.4					
	5	0.193	0.020	11					

	6	0.202	0.020	9.8					
2,4,5-T	1	0.197	0.021	11	0.192	0.017	9.0	0.050	0.067
	2	0.219	0.019	8.5					
	3	0.184	0.011	5.8					
	4	0.169	0.013	7.8					
	5	0.184	0.021	11					
	6	0.201	0.020	10					
2,4-DB	1	0.171	0.014	8.2	0.196	0.023	12	0.041	0.074
	2	0.205	0.014	6.9					
	3	0.235	0.013	5.6					
	4	0.176	0.014	8.1					
	5	0.193	0.010	4.9					
	6	0.194	0.020	10					
2,4,5-TP	1	0.189	0.019	10	0.201	0.016	8.1	0.044	0.061
	2	0.205	0.017	8.4					
	3	0.230	0.019	8.3					
	4	0.184	0.0068	3.7					
	5	0.195	0.009	4.7					
	6	0.201	0.018	8.7					

6家实验室分别对含7种苯氧羧酸类农药浓度为0.200 mg/kg的青岛潮棕土样品进行了精密度的测定,其中麦草畏的实验室内相对标准偏差为:5.6%~12%,实验室间相对标准偏差为:9.5%,重复性限r为:0.049mg/kg,再现性限R为:0.069 mg/kg。2,4-D的实验室内相对标准偏差为:3.5%~10%,实验室间相对标准偏差为:5.0%,重复性限r为:0.041 mg/kg,再现性限R为:0.047mg/kg。MCPA的实验室内相对标准偏差为:6.9%~12%,实验室间相对标准偏差为:7.6%,重复性限r为:0.047 mg/kg,再现性限R为:0.060 mg/kg。2,4-DP的实验室内相对标准偏差为:3.4%~11%,实验室间相对标准偏差为:9.7%,重复性限r为:0.043 mg/kg,再现性限R为:0.065mg/kg。2,4,5-T的实验室内相对标准偏差为:5.8%~11%,实验室间相对标准偏差为:9.0%,重复性限r为:0.050 mg/kg,再现性限R为:0.067 mg/kg。2,4-DB的实验室内相对标准偏差为:4.9%~10%,实验室间相对标准偏差为:12%,重复性限r为:0.041mg/kg,再现性限R为:0.074 mg/kg。2,4,5-TP的实验室内相对标准偏差为:3.7%~10%,实验室间相对标准偏差为:8.1%,重复性限r为:0.044 mg/kg,再现性限R为:0.061 mg/kg。

2.3 方法准确度数据汇总

表 2-10 空白石英砂样品加标测试数据汇总表

化合物	加 标 量 (mg/kg)	6 个验证实验室所测加标回收率 $P_i\%$						$\bar{P}$ (%)	$S_{\bar{P}}$ (%)	$\bar{P} \pm 2S_{\bar{P}}$ (%)
		1	2	3	4	5	6			
麦草畏	0.040	114	101	118	106	103	111	109	6.6	109±13.2
	0.200	99.0	95.9	110	105	96.0	94.8	100	6.1	100±12.2
	0.800	99.6	98.7	103	101	96.6	97.3	99.4	2.4	99.4±4.8
2,4-D	0.040	108	107	109	117	97.1	97.3	106	7.6	106±15.2
	0.200	96.5	99.1	106	105	92.1	92.5	98.5	6.0	98.5±12.0
	0.800	98.1	97.6	102	99.4	97.2	99.3	98.9	1.7	98.9±3.4
MCPA	0.040	83.5	106	80.1	115	88.3	88.1	93.5	13.8	93.5±27.6
	0.200	86.0	91.2	92.1	106	86.2	83.9	90.9	8.1	90.9±16.2
	0.800	93.9	91.3	100	101	96.9	97.9	96.8	3.7	96.8±7.4
2,4-DP	0.040	95.5	110	108	100	97.9	99.5	102	5.8	102±11.6
	0.200	99.5	96.0	102	98.0	85.0	82.8	93.9	8.0	93.9±16.0
	0.800	103	95.2	97.9	96.5	95.8	93.2	96.9	3.4	96.9±6.8
2,4,5-T	0.040	106	90.6	81.9	113	96.3	95.5	97.2	11.0	97.2±22.0
	0.200	104	102	98.4	100	86.3	83.7	95.7	8.6	95.7±17.2
	0.800	87.9	94.6	92.2	104	93.9	95.3	94.7	5.3	94.7±10.6
2,4-DB	0.040	97.5	112	118	108	100	112	108	7.8	108±15.6
	0.200	99.5	96.8	108	101	91.2	90.5	97.8	6.6	97.8±13.2
	0.800	95.3	94.0	106	96.7	94.4	94.3	96.8	4.6	96.8±9.2
2,4,5-TP	0.040	105	111	114	105	92.1	93.5	103	9.0	103±18.0
	0.200	106	99.2	82.4	90.9	88.3	88.3	92.5	8.6	92.5±17.2
	0.800	99.1	90.6	86.9	89.5	91.1	90.9	91.4	4.1	91.4±8.2

空白石英砂样品加标浓度为 0.040 mg/kg、0.200 mg/kg、0.800 mg/kg 时，6 家实验室麦草畏加标回收率范围分别为：101%~118%，94.8%~110%，96.6%~103%；2,4-D 加标回收率范围分别为：97.1%~117%，92.1%~106%，97.2%~102%；MCPA 加标回收率范围分别为 83.5%~115%，83.9%~106%，91.3%~101%；2,4-DP 加标回收率范围分别为 95.5%~110%，82.8%~102%，93.2%~103%；2,4,5-T 加标回收率范围分别为 81.9%~113%，83.7%~104%，87.9%~104%；2,4-DB 加标回收率范围分别为 97.5%~118%，90.5%~108%，94.0%~106%；2,4,5-TP 加标回收率范围分别为 92.1%~114%，82.4%~106%，86.9%~99.1%。

加标回收率最终值麦草畏为：99.4%±4.8%~109%±13.2%；2,4-D 为：98.5%±12.0%~106%±15.2%；MCPA 为：90.9%±16.2%~96.8%±7.4%；2,4-DP 为 93.9%±16.0%~102%±11.6%；2,4,5-T 为 94.7%±10.6%~97.2%±22.0%；2,4-DB 为 96.8%±9.2%~108%±15.6%；2,4,5-TP 为

91.4%±8.2%~103%±18.0%。

表 2-11 崂山水库底泥样品加标测试数据汇总表

化合物	加 标 量 (mg/kg)	6 个验证实验室所测加标回收率 $P_i\%$						$\bar{P}$ (%)	$S_{\bar{P}}$ (%)	加 标 回 收 率 最 终 值 (%)
		1	2	3	4	5	6			
麦草畏	0.040	114	95.6	116	100	108	108	107	7.9	107±15.8
2,4-D	0.040	113	102	104	95.7	86.7	84.7	97.7	10.8	97.7±21.6
MCPA	0.040	110	105	100	95.3	89.6	91.2	98.5	8.0	98.5±16.0
2,4-DP	0.040	100	110	116	93.6	102	100	104	8.0	104±16.0
2,4,5-T	0.040	99.0	106	88.2	96.0	99.6	98.8	97.9	5.8	97.9±11.6
2,4-DB	0.040	104	104	113	97.7	105	115	106	6.4	106±12.8
2,4,5-TP	0.040	105	108	106	90.9	104	116	105	8.1	105±16.2

崂山水库底泥样品加标浓度为 0.040 mg/kg 时，6 家实验室麦草畏加标回收率范围分别为：95.6%~116%；2,4-D 加标回收率范围分别为：84.7%~113%；MCPA 加标回收率范围分别为 89.6%~110%；2,4-DP 加标回收率范围分别为 93.6%~116%；2,4,5-T 加标回收率范围分别为 88.2%~106%；2,4-DB 加标回收率范围分别为 97.7%~115%；2,4,5-TP 加标回收率范围分别为 90.9%~116%。

加标回收率最终值麦草畏为：107%±15.8%；2,4-D 为：97.7%±21.6%；MCPA 为：98.5%±16.0%；2,4-DP 为 104%±16.0%；2,4,5-T 为 97.9%±11.6%；2,4-DB 为 106%±12.8%；2,4,5-TP 为 105%±16.2%。

表 2-12 黄河口沉积物样品加标测试数据汇总表

化合物	加 标 量 (mg/kg)	6 个验证实验室所测加标回收率 $P_i\%$						$\bar{P}$ (%)	$S_{\bar{P}}$ (%)	加 标 回 收 率 最 终 值 (%)
		1	2	3	4	5	6			
麦草畏	0.200	89.0	95.4	71.1	87.5	76.8	74.7	82.4	9.6	82.4±19.2
2,4-D	0.200	94.5	95.6	81.5	81.5	83.0	80.6	86.1	7.0	86.1±14.0
MCPA	0.200	103	92.4	88.0	97.5	85.3	87.6	92.3	6.8	92.3±13.6
2,4-DP	0.200	88.0	96.8	90.0	90.2	88.5	90.4	90.7	3.2	90.7±6.4
2,4,5-T	0.200	94.5	87.2	78.8	84.7	88.0	89.1	87.1	5.2	87.1±10.4
2,4-DB	0.200	90.5	90.7	98.4	91.5	92.5	95.3	93.2	3.1	93.2±6.2
2,4,5-TP	0.200	89.0	102	81.1	84.1	91.9	90.3	89.7	7.2	89.7±14.4

黄河口沉积物样品加标浓度为 0.200 mg/kg 时，6 家实验室麦草畏加标回收率范围分别为：71.1%~95.4%；2,4-D 加标回收率范围分别为：80.6%~95.6%；MCPA 加标回收率范围分别为 85.3%~103%；2,4-DP 加标回收率范围分别为 88.0%~96.8%；2,4,5-T 加标回收率范围分别为 78.8%~94.5%；2,4-DB 加标回收率范围分别为 90.5%~98.4%；2,4,5-TP 加标回收率范围分别为 100

81.1%~102%。

加标回收率最终值麦草畏为：82.4%±19.2%；2,4-D 为：86.1%±14.0%；MCPA 为：92.3%±13.6%；2,4-DP 为 90.7%±6.4%；2,4,5-T 为 87.1%±10.4%；2,4-DB 为 93.2%±6.2%；2,4,5-TP 为 89.7%±14.4%。

表 2-13 江西红土样品加标测试数据汇总表

化合物	加 标 量 (mg/kg)	6 个验证实验室所测加标回收率 $P_i\%$						$\bar{P}$ (%)	$S_{\bar{P}}$ (%)	加 标 回 收 率 最 终 值 (%)
		1	2	3	4	5	6			
麦草畏	0.040	104	111	102	101	104	109	105	4.0	105±8.0
2,4-D	0.040	96.8	110	78.1	95.8	95.6	97.5	95.6	10.2	95.6±20.4
MCPA	0.040	98.5	100	97.2	87.6	89.0	90.6	93.8	5.4	93.8±10.8
2,4-DP	0.040	97.8	112	95.7	90.7	96.3	106	99.8	7.8	99.8±15.6
2,4,5-T	0.040	95.8	104	82.0	93.4	96.5	97.7	94.9	7.2	94.9±14.4
2,4-DB	0.040	96.5	109	100	98.0	104	113	103	6.5	103±13.0
2,4,5-TP	0.040	93.5	95.0	111	96.3	91.7	89.9	96.2	7.6	96.2±15.2

江西红土样品加标浓度为 0.040 mg/kg 时，6 家实验室麦草畏加标回收率范围分别为：101%~111%；2,4-D 加标回收率范围分别为：78.1%~110%；MCPA 加标回收率范围分别为 87.6%~100%；2,4-DP 加标回收率范围分别为 90.7%~112%；2,4,5-T 加标回收率范围分别为 82.0%~104%；2,4-DB 加标回收率范围分别为 96.5%~113%；2,4,5-TP 加标回收率范围分别为 89.9%~111%。

加标回收率最终值麦草畏为：105%±8.0%；2,4-D 为：95.6%±20.4%；MCPA 为：93.8%±10.8%；2,4-DP 为 99.8%±15.6%；2,4,5-T 为 94.9%±14.4%；2,4-DB 为 103%±13.0%；2,4,5-TP 为 96.2%±15.2%。

表 2-14 黑龙江黑土样品加标测试数据汇总表

化合物	加 标 量 (mg/kg)	6 个验证实验室所测加标回收率 $P_i\%$						$\bar{P}$ (%)	$S_{\bar{P}}$ (%)	加 标 回 收 率 最 终 值 (%)
		1	2	3	4	5	6			
麦草畏	0.800	95.1	100	94.3	98.1	102	104	98.9	3.8	98.9±7.6
2,4-D	0.800	96.9	93.3	90.5	92.0	99.2	93.6	94.3	3.2	94.3±6.4
MCPA	0.800	90.6	88.1	80.7	99.8	93.5	98.8	91.9	7.1	91.9±14.2
2,4-DP	0.800	90.1	96.4	84.0	91.0	95.2	95.9	92.1	4.8	92.1±9.6
2,4,5-T	0.800	85.3	102	70.5	88.5	86.1	92.6	87.5	10.3	87.5±20.6
2,4-DB	0.800	86.8	96.2	82.5	82.3	94.3	96.9	89.8	6.8	89.8±13.6
2,4,5-TP	0.800	91.3	95.2	71.0	77.1	93.5	97.1	87.5	10.8	87.5±21.6

黑龙江黑土样品加标浓度为 0.800 mg/kg 时，6 家实验室麦草畏加标回收率范围分别为：94.3%~104%；2,4-D 加标回收率范围分别为：90.5%~99.2%；MCPA 加标回收率范围分别为 80.7%~99.8%；2,4-DP 加标回收率范围分别为 84.0%~96.4%；2,4,5-T 加标回收率范围分别为 70.5%~102%；2,4-DB 加标回收率范围分别为 82.3%~96.9%；2,4,5-TP 加标回收率范围分别为

71.0%~97.1%。

加标回收率最终值麦草畏为：98.9%±7.6%；2,4-D 为：94.3%±6.4%；MCPA 为：91.9%±14.2%；2,4-DP 为 92.1%±9.6%；2,4,5-T 为 87.5%±20.6%；2,4-DB 为 89.8%±13.6%；2,4,5-TP 为 87.5%±21.6%。

表 2-15 青岛市农科院实验田潮棕土样品加标测试数据汇总表

化合物	加 标 量 (mg/kg)	6 个验证实验室所测加标回收率 P_i %						$\bar{P}$ (%)	$S_{\bar{P}}$ (%)	加 标 回 收 率 最 终 值 (%)
		1	2	3	4	5	6			
麦草畏	0.200	91.5	98.3	116	90.0	100	106	100	9.7	100±19.4
2,4-D	0.200	99.5	106	109	95.6	97.4	102	102	5.1	102±10.2
MCPA	0.200	93.0	105	109	90.2	95.3	95.4	98.0	7.3	98.0±14.6
2,4-DP	0.200	86.5	90.3	114	95.8	96.7	101	97.4	9.6	97.4±19.2
2,4,5-T	0.200	98.5	110	92.0	84.5	92.1	100	96.2	8.7	96.2±17.4
2,4-DB	0.200	85.5	102	117	88.1	96.6	96.9	97.7	11.3	97.7±22.6
2,4,5-TP	0.200	94.5	103	115	91.9	97.4	100	100	8.2	100±16.4

青岛潮棕土样品加标浓度为 0.200 mg/kg 时，6 家实验室麦草畏加标回收率范围分别为：90.0%~116%；2,4-D 加标回收率范围分别为：95.6.0%~109%；MCPA 加标回收率范围分别为 90.2%~109%；2,4-DP 加标回收率范围分别为 86.5%~114%；2,4,5-T 加标回收率范围分别为 84.5%~110%；2,4-DB 加标回收率范围分别为 85.5%~117%；2,4,5-TP 加标回收率范围分别为 91.9%~115%。

加标回收率最终值麦草畏为：100%±19.4%；2,4-D 为：102%±10.2%；MCPA 为：98.0%±14.6%；2,4-DP 为 97.4%±19.2%；2,4,5-T 为 96.2%±17.4%；2,4-DB 为 97.7%±22.6%；2,4,5-TP 为 100%±16.4%。

2.4 方法验证结论

(1) 验证过程中 6 家验证实验室未报告异常值的情况。

(2) 6 家验证实验室和本实验室分别对 7 个空白加标样品进行测定，7 种苯氧羧酸类农药的方法检出限在 0.005~0.009 mg/kg，测定下限在 0.020~0.036 mg/kg。

(3) 6 家实验室分别对空白加标 7 种苯氧羧酸类农药浓度为 0.040 mg/kg、0.200 mg/kg、0.800 mg/kg 的样品进行了 6 次重复测定，7 种苯氧羧酸类农药的实验室内相对标准偏差分别为：2.2%~15%，2.6%~14%，0.8%~8.6%；实验室间相对标准偏差分别为：5.6%~15%，6.0%~9.1%，1.8%~5.7%；重复性限 r 分别为：0.006 mg/kg~0.014 mg/kg，0.025 mg/kg~0.049 mg/kg，0.039 mg/kg~0.114 mg/kg；再现性限 R 分别为：0.009 mg/kg~0.019 mg/kg，0.041 mg/kg~0.066 mg/kg，0.066 mg/kg~0.160 mg/kg。

(4) 6 个实验室分别对含 7 种苯氧羧酸类农药浓度为 0.040 mg/kg、0.200 mg/kg 的沉积物样品进行了 6 次重复测定，7 种苯氧羧酸类农药的实验室内相对标准偏差为：1.4%~19%，1.7%~14%；实验室间相对标准偏差为：6.0%~11%，3.5%~12%；重复性限 r 为：0.008 mg/kg~0.015

mg/kg, 0.022mg/kg~0.044 mg/kg; 再现性限 R 为: 0.011 mg/kg~0.015 mg/kg, 0.029 mg/kg~0.061 mg/kg。

(5) 6 个实验室分别对土壤加标 7 种苯氧羧酸类农药浓度为 0.040 mg/kg、0.200 mg/kg、0.800 mg/kg 的样品进行了 6 次重复测定: 7 种苯氧羧酸类农药的实验室内相对标准偏差分别为: 3.6%~23%, 3.4%~12%、3.1%~14%,; 实验室间相对标准偏差分别为: 3.8%~11%, 6.5%~12%, 3.4%~12%; 重复性限 r 分别为: 0.008 mg/kg~0.015 mg/kg, 0.041 mg/kg~0.050 mg/kg, 0.154 mg/kg~0.182 mg/kg; 再现性限 R 分别为: 0.010 mg/kg~0.015 mg/kg, 0.07 mg/kg~0.074 mg/kg, 0.171 mg/kg~0.287 mg/kg。

(6) 6 个实验室分别对含 7 种苯氧羧酸类农药浓度为 0.040 mg/kg、0.200 mg/kg、0.800 mg/kg 的石英砂样品进行了分析测定, 7 种苯氧羧酸类农药的加标回收率分别为: 81.9%~118%, 82.4%~110%, 86.9%~106%; 加标回收率最终值为: $93.5\%\pm 27.6\%$ ~ $109\%\pm 13.2\%$, $90.9\%\pm 16.2\%$ ~ $100\%\pm 12.2\%$, $91.4\%\pm 8.2\%$ ~ $99.4\%\pm 4.8\%$ 。

(7) 6 个实验室分别对含 7 种苯氧羧酸类农药浓度为 0.040 mg/kg、0.200 mg/kg 的沉积物样品进行了分析测定, 7 种苯氧羧酸类农药的加标回收率分别为: 84.7%~116%, 71.1%~103%; 加标回收率最终值为: $97.7\%\pm 21.6\%$ ~ $107\%\pm 15.8\%$, $82.4\%\pm 19.2\%$ ~ $93.2\%\pm 6.2\%$ 。

(8) 6 个实验室分别对含 7 种苯氧羧酸类农药浓度为 0.040 mg/kg、0.200 mg/kg、0.800 mg/kg 的土壤样品进行了分析测定, 7 种苯氧羧酸类农药的加标回收率分别为: 78.1%~113%, 84.5%~117%, 70.5%~104%; 加标回收率最终值为: $93.8\%\pm 10.8\%$ ~ $103\%\pm 13.0\%$, $96.2\%\pm 17.4\%$ ~ $102\%\pm 10.2\%$, $87.5\%\pm 20.6\%$ ~ $98.9\%\pm 7.6\%$ 。

(9) 方法各项特性指标达到预期要求。
