

附件 3

《水质 酚类化合物的测定 气相色谱/质谱法》

（征求意见稿）

编制说明

《水质 酚类化合物的测定 气相色谱-质谱法》编制组

二〇一三年三月

项目名称：水质 酚类化合物的测定 气相色谱-质谱法

项目统一编号：897

承担单位：江苏省环境监测中心、环境保护部环境标准研究所

编制组主要成员：李娟、王荟、穆肃、章勇

标准所技术管理负责人：宫玥、周羽化

标准处项目负责人：雷晶

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 酚类化合物相关环境危害行业在我国的发展概况.....	2
2.2 相关环保标准和环保工作的需要.....	2
3 国内外相关分析方法研究.....	3
3.1 主要国家、地区及国际组织酚类化合物相关分析方法研究.....	3
3.2 国内相关分析方法研究.....	8
4 标准制修订的基本原则和技术路线.....	9
4.1 标准制修订的基本原则.....	9
4.2 标准制修订的技术路线.....	9
5 方法研究报告.....	11
5.1 方法研究的目的.....	11
5.2 方法原理.....	11
5.3 试剂和材料.....	12
5.4 仪器和设备.....	16
5.5 样品.....	16
5.6 分析步骤.....	16
5.7 方法的适应性.....	24
6 方法验证.....	28
6.1 方法验证方案.....	28
6.2 方法验证过程.....	30
6.3 方法验证数据的取舍.....	30
7 与开题报告的差异说明.....	30
8 参考文献.....	30

《水质 酚类化合物的测定 气相色谱-质谱法》

编制说明

1 项目背景

1.1 任务来源

(1) “水质 酚类化合物的测定 气相色谱-质谱法” 标准制订项目已列入国家环境保护部 2009 年度 标准制(修)订项目计划,项目统一编号 897。

(2) “水质 酚类化合物的测定 气相色谱-质谱法”标准制(修)订项目承担单位为江苏省环境监测中心。

1.2 工作过程

(1) 任务下达后标准编制组所开展的相关调查、研究工作。

2009 年 6 月江苏省环境监测中心承接了“水质 酚类化合物的测定 气相色谱-质谱法”标准制修订任务后,成立了专门的项目研究小组。

2009 年 6 月至 12 月,查阅收集了国内外有关水质酚类化合物测定的标准方法及文献资料。水质中酚类化合物的测定方面,目前国内尚无针对多种酚类化合物较系统的气相色谱/质谱分析方法标准;国外有相对较完善的酚类化合物方法标准,如美国 EPA(包括 EPA8270c、EPA8014a、EPA528、EPA604 等)和 ISO (ISO8165-1992、ISO17495-2001)。课题组在文献资料调研的基础上,确定了本标准制定拟采用的原则、方法和技术依据,同时也确定了本标准应该成为适应我国大部分环境监测及相关实验室仪器设备、技术能力的水质中酚类化合物气相色谱-质谱法测定的监测方法标准的目标。

2010 年 3 月,完成了“水质 酚类化合物的测定 气相色谱-质谱法”标准制(修)订项目开题论证报告及标准草案的编制工作。2010 年 3 月至 2010 年 10 月,对编制的课题论证报告进行修改和完善。同时对部分标准方法的具体技术细节进行研究,包括水中酚类化合物的提取方法(如在不同溶剂体系的提取效率)、比较文献报道不同的酚类化合物衍生方法在实际分析测定中使用的可行性等。

2010 年 11 月至 2011 年 5 月,本课题研究小组对水中酚类化合物的液液提取及固相萃取提取效率、碱性条件反萃取净化、衍生化等过程进行反复细致的摸索和条件优化,并编制“水质 酚类化合物的测定 气相色谱-质谱法”标准制订项目编制说明及标准文本征求意见稿。同时,本课题于 2011 年 11 月 16 日顺利通过了此标准的开题论证会。

2011 年 6 月至 2011 年 12 月,本课题研究小组对研究建立的“水质 酚类化合物的测定气相色谱-质谱法”进行 6 家实验室的方法验证工作,并编制“水质 酚类化合物的测定 气相色谱-质谱法”方法验证报告,同时对本标准制订项目的编制说明及标准方法文本征求意见稿进行修改和完善。

(2) 标准开题论证会情况

2010 年 11 月 16 日,“水质 酚类化合物的测定 气相色谱-质谱法”承担单位江苏省环境监测中心在北京举行了此标准的开题论证会,标准项目研究小组向论证会提交了本课题的开题论证报告及标准文本草案并在会议上做了相关技术方案及目标的陈述。开题论证会专家组经论证委员经相关质询、讨论,认为主编单位提供的标准开题报告和标准方法文本(草案)材料齐全,内容完整;对目前国内外水中酚类化合物分析进行了较详细完整的调查研究,真实反映了标准涉及的测试方法体系的技术现状;标准定位准确、适用范围能满足标准应用的要求、主要内容能覆盖标准研究的技术方法,编制标准的技术路线合理、可行。因此论证会专家组一致同

意通过该标准的开题论证。并建议目标化合物中增加 4-氯苯酚、2,3,4,6-四氯苯酚；增加固相萃取方法；方法验证使用有证标样和实际水样进行；补充和完善开题论证报告。

开题论证后，根据专家的建议和既定的技术路线，课题组进一步开展和优化包括前处理条件参数和样品分析仪器条件等，于 2011 年 5 月优化完毕后完善编制说明和标准文本，并组织 6 家实验室进行方法验证，于 2011 年 10 月底开始统计和编写验证报告，并进一步完善编制说明和标准文本。

2 标准制修订的必要性

2.1 酚类化合物相关环境危害行业在我国的发展概况

(1) 酚类化合物的基本理化性质

酚类化合物是指芳香烃中苯环上的氢原子被羟基取代所生成的化合物，根据其分子所含的羟基数目可分为一元酚和多元酚。由于苯酚的羟基在苯环上产生定位效应，使苯酚可以产生多种性质不同的酚类化合物。酚类化合物是一类重要的工业污染物，主要来自炼油、煤气洗涤、炼焦、造纸、合成氨、木材防腐和化工等废水。自来水中只要含有 $\mu\text{g/L}$ 级的氯酚就会导致明显的异臭味。

(2) 酚类化合物的环境危害

酚类化合物为原生质毒，属高毒物质。人体摄入一定量时，可出现急性中毒症状；长期饮用被酚污染的水，可引起头晕、出疹、瘙痒、贫血及各种神经系统症状。水中含低浓度（0.1~0.2mg/L）酚类时，可使生长鱼的鱼肉有异味，高浓度（>5mg/L）时则造成中毒死亡。含酚浓度高的废水不宜用于农田灌溉，否则，会使农作物枯死或减产。水中含微量酚类，在加氯消毒时，可产生特异的氯酚臭。

2.2 相关环保标准和环保工作的需要

(1) 环境质量标准与污染物排放（控制）标准的酚类化合物监测要求

目前国家及行业环境质量和污染物排放（控制）标准涉及的酚类化合物见表一及续表一。由表一及续表一可见，主要纳入控制范围的为挥发酚（以苯酚计）、苯酚、五氯酚及五氯酚钠、间-二甲酚、2,4-二氯苯酚、2,4,6-三氯苯酚六类指标。

表一 关于酚类化合物的国家及行业控制标准

标准号	标准名称	标准目标化合物	标准控制类别	标准控制浓度
GB3838-2002	地表水环境质量标准	挥发酚	I类	$\leq 0.002\text{mg/L}$
			II类	$\leq 0.002\text{mg/L}$
			III类	$\leq 0.005\text{mg/L}$
			IV类	$\leq 0.01\text{mg/L}$
			V类	$\leq 0.1\text{mg/L}$
		2,4-二氯苯酚	0.093 mg/L	
		2,4,6-三氯苯酚	0.2 mg/L	
		五氯酚	0.009 mg/L	
GB/T14848-93	地下水质量标准	挥发酚(以苯酚计)	I类	$\leq 0.001\text{mg/L}$
			II类	$\leq 0.001\text{mg/L}$
			III类	$\leq 0.002\text{mg/L}$
			IV类	$\leq 0.01\text{mg/L}$
			V类	$> 0.01\text{mg/L}$
		挥发酚(以苯酚计)	0.002mg/L	
GJ/T206-2005	城市供水水质标准	氯酚(总量)	0.010 mg/L(包括 2-氯酚、2,4-二氯酚、2,4,6-三氯酚)	
		2,4,6-三氯酚	0.010 mg/L	
		五氯酚	0.009 mg/L	

标准号	标准名称	标准目标化合物	标准控制类别	标准控制浓度
GB5749-2006	生活饮用水卫生标准	挥发酚(以苯酚计)		0.002mg/L
		五氯酚	第一类-第二类	0.009 mg/L
GB3097-1997	海水水质标准	挥发性酚	第三类	≤0.010mg/L
			第四类	≤0.050mg/L
GB5084-92	农田灌溉水质标准	挥发酚		≤1.0mg/L
GB11607-89	渔业水质标准	挥发性酚		0.005 mg/L
		挥发酚	一级	0.5 mg/L
		挥发酚	二级	0.5 mg/L
		挥发酚	三级	2.0mg/L
GB8978-1996	污水综合排放标准	五氯酚及五氯酚钠	一级	5.0mg/L
			二级	8.0 mg/L
			三级	10mg/L
		苯酚	一级	0.3mg/L
			二级	0.4mg/L
			三级	1.0mg/L
		间-甲酚	一级	0.1mg/L
			二级	0.2mg/L
			三级	0.5mg/L
		2,4-二氯苯酚	一级	0.6mg/L
			二级	0.8mg/L
			三级	1.0mg/L
		2,4,6-三氯苯酚	一级	0.6mg/L
			二级	0.8mg/L
			三级	1.0mg/L
CJ/T 95-2000	再生水回用于景观水体的水质标准	挥发酚	人体非直接接触	0.1 mg/L
			人体直接接触	0.1 mg/L
GB13458-2001	合成氨工业水污染物排放标准	挥发酚		0.2 mg/L(2000年13月31日前建设)
				0.1 mg/L(2001年1月1日后建设)
				其他排污单位 0.5mg/L
GB18466-2005	医疗机构水污染物排放标准	挥发酚		0.5mg/L
CJ3082-1999	污水排入城市下水道水质标准	挥发酚		1.0mg/L
		挥发酚		0.5mg/L
		五氯酚		0.5 mg/L
GB18918-2002	城镇污水处理厂污染物排放标准	2,4-二氯苯酚		0.6 mg/L
		2,4,6-三氯苯酚		0.6 mg/L
		苯酚		0.3 mg/L
		间-甲酚		0.1 mg/L
GB18486-2001	污水海洋处理工程污染控制标准	挥发酚		≤1.0 mg/L

(2) 环境保护重点工作涉及酚类化合物的监测要求

2005-2006年国家“饮用水源地污染状况调查”专项对全国特定区域饮用水源地中的酚类化合物污染状况进行监测和调查。2006年-2008年江苏省“饮用水环境污染状况专项”调查中，要求对全省特定区域饮用水源地中的酚类化合物污染状况进行监测和调查。

3 国内外相关分析方法研究

3.1 主要国家、地区及国际组织酚类化合物相关分析方法研究

(1) 国外标准分析方法的特点、应用情况

在涉及水中酚类化合物的测定方面，美国有EPA8270C方法（GC/MS法测定半挥发性有机

物)、EPA8041 A、EPA136、EPA528等方法；国际标准化组织有ISO 8165-1-1992和ISO 8165-2-1992法水质.选择性一元酚类的测定等方法。

(a) ISO方法（国际标准化组织）

ISO 8165-1-1992 方法

ISO 8165-1-1992 是用气相色谱法测定饮用水、地下水及地表水中的一元酚类化合物，涉及 35 种酚类化合物（见表二）。该方法采用固相萃取法提取水中的酚类化合物、重氮甲烷衍生化、气相色谱法测定。

表二 ISO 8165-1-1992方法中涉及的酚类化合物

化合物	CAS 号
4-氯-3-甲酚	59-50-7
2,4-二氯苯酚	120-83-2
2,6-二氯苯酚	87-65-0
2,4-二甲基苯酚	105-67-9
2-甲酚	95-48-7
3-甲酚	108-39-4
4-甲酚	106-44-5
五氯酚	87-86-5
苯酚	108-95-2
2,3,4,6-四氯苯酚	58-90-2
2,4,5-三氯苯酚	95-95-4
2,4,6-三氯苯酚	88-06-2
4-乙酚	123-07-9
2,6-二-特丁基-4-甲酚	128-37-0
(2,6-双(1,1-二异丙基)-4-甲基酚	34869-49-3
2-苯基酚	90-43-7
2-苄基酚	28994-41-4
2-苄基-4-甲基酚	716-96-1
3-氯酚	108-43-0
4-氯酚	106-48-9
4-氯-2-甲基酚	1570-64-5
2,4-二氯-3,5-二甲基酚	133-53-9
2-环戊基-4-氯酚	13347-42-7
4-氯-2-异丙基-5-甲基酚	89-68-9
2,3-二氯苯酚	576-24-9
2,5-二氯苯酚	583-78-8
2,3,5-三氯苯酚	933-78-8
2,3,6-三氯苯酚	933-75-5
2,3,5,6-三氯苯酚	935-95-5
2,3,4,5-四氯苯酚	4901-51-3
1-萘酚	90-15-3
2-萘酚	135-19-3
2-氯-5-甲酚	615-74-7
4-氯-2-苯基酚	120-32-1

ISO 8165-2-1999 方法

ISO 8165-2-1992 是用气相色谱法测定饮用水、地下水及被污染的地表水中的酚类化合物，涉及 35 种酚类化合物（见表二）。该方法采用固相萃取法提取水中的酚类化合物、五氟苄基溴衍生化、气相色谱法测定。

ISO 17495-2001 方法

ISO 17495-2001 方法是用气相色谱质谱法测定测定饮用水、地下水及地表水中的硝基酚

类化合物，涉及 14 类硝基酚类化合物（见表三）。该方法采用固相萃取法提取水中的酚类化合物、重氮甲烷衍生化、气相色谱质谱法测定。

表三 17495-2001方法中涉及的酚类化合物

化合物	CAS 号
2-硝基酚	88-75-5
3-硝基酚	554-84-7
4-硝基酚	100-02-7
4-甲基-2-硝基酚	119-33-5
3-甲基-4-硝基酚	2581-34-2
5-甲基-2-硝基酚	700-38-9
3-甲基-2-硝基酚	4920-77-8
2,4-二硝基酚	51-28-5
2,5-二硝基酚	329-71-5
2,6-二硝基酚	573-56-8
2,4-二硝基-6-甲酚	534-52-1
2,6-二甲基-4-硝基酚	2324-71-4
2,4-二氯-6-硝基酚	609-89-2
2,6-二氯-4-硝基酚	618-80-4

(b) EPA方法（美国环境保护局）

EPA8270C方法：

EPA8270C涉及的酚类化合物主要有20种（见表四）。该方法采用液-液萃取（EPA3510）或者连续液-液萃取（EPA3520）提取水中的酚类化合物，不作衍生化处理直接进行气相色谱/质谱法测定，特别提醒了酚类化合物在受污染仪器上的不稳定色谱行为。因此，本标准推荐衍生化处理，大大提高稳定色谱行为。萃取溶剂上也略有不同：EPA8270C方法中是二氯甲烷，本标准中是二氯甲烷和乙酸乙酯（1:1）的混合溶剂，更好的保障了苯酚和2-氯酚的萃取效率；在前处理上，本标准除了液液萃取外，增加了固相萃取方法。

表四 EPA8270C方法中涉及的酚类化合物

化合物	CAS 号	最低定量限 ($\mu\text{g/L}$)
4-氯-3-甲酚	59-50-7	20
2-氯苯酚	95-57-8	10
2-环己基-4,6-二硝基苯酚	131-89-5	100
2,4-二氯苯酚	120-83-2	10
2,6-二氯苯酚	87-65-0	10
2,4-二甲基苯酚	105-67-9	10
4,6-二硝基-2-甲基苯酚	534-52-1	50
2,4-硝基苯酚	51-28-5	50
2-甲酚	95-48-7	10
3-甲酚	108-39-4	10
4-甲酚	106-44-5	10
2-硝基苯酚	88-75-5	10
4-硝基苯酚	100-02-7	50
五氯酚	87-86-5	50
苯酚	108-95-2	10
2,3,4,6-四氯苯酚	58-90-2	10
硫酚	108-98-5	20

2, 4, 5-三氯苯酚	95-95-4	10
2, 4, 6-三氯苯酚	88-06-2	10

EPA8041A 方法:

EPA8041A 方法采用气相色谱法(GC-FID 或 GC-ECD)进行测定, 采用液-液萃取 (EPA3510c) 或者连续液-液萃取 (EPA3520c) 提取水中的酚类化合物。未衍生的酚类化合物采用气相色谱法(GC-FID)进行测定; 重氮甲烷或五氟苄基溴衍生化后的酚类化合物采用气相色谱法(GC-FID 或 GC-ECD)进行测定。涉及的酚类化合物主要有 16 种 (见表五)。

表五 EPA8041A方法中涉及的酚类化合物

化合物	CAS 号
4-氯-3-甲酚	59-50-7
2-氯苯酚	95-57-8
2, 4-二氯苯酚	120-83-2
2, 6-二氯苯酚	87-65-0
2, 4-二甲基苯酚	105-67-9
2, 4-硝基苯酚	51-28-5
2-甲酚	95-48-7
3-甲酚	108-39-4
4-甲酚	106-44-5
4-硝基苯酚	100-02-7
五氯酚	87-86-5
苯酚	108-95-2
2, 3, 4, 6-四氯苯酚	58-90-2
2, 4, 5-三氯苯酚	95-95-4
2, 4, 6-三氯苯酚	88-06-2
2-异丁基-4, 6-二硝基苯酚	88-85-7

其中, 五氟苄基溴衍生化过程对2,4-二硝基酚、2-甲基-4,6-二硝基酚、地乐酚三种酚类的衍生化效果不好, 如果要分析上述三种化合物, 需用重氮甲烷衍生化或者非衍生化直接分析。但在EPA8041方法中, 未给出所涉及分析的13种酚类化合物的具体方法检出限。

EPA8041中酚类化合物用五氟苄基溴衍生化的方法为:

浓缩仪设置温度 30℃, 小流量氮气将提取液浓缩到近干, 用约 4mL 丙酮洗涤浓缩器管壁, 再用小流量氮气浓缩至 1.5-2.0mL。重复上述步骤三次, 更换溶剂体系至丙酮, 最后定容至 4.0 mL。

在 10ml 具塞浓缩管中将 100μL 样品提取溶液加入 8ml 丙酮, 再加入 100μL5%五氟苄基溴溶液和 100μLK₂CO₃ 溶液。

盖好瓶塞轻轻振摇, 水浴 60℃加热 1 小时。反应完成后, 冷却至室温后, 浓缩至 0.5mL。再加入 3mL 正己烷, 再次浓缩至 0.5mL。

本标准采用了与此相同的衍生方法。

EPA604方法:

EPA604方法是对市政和工业废水中苯酚和某些取代酚类、酚类化合物主要有10种 (见表六)。该方法采用液-液萃取法 (EPA3510c) 提取水中的酚类化合物, 允许直接非衍生化气相色谱法(GCFID)进行测定, 或五氟苄基溴衍生化后用气相色谱法测定(GCECD)。定量方式上分为外标法和内标法两种, 与本标准相同。

表六 EPA604方法中涉及的酚类化合物

化合物	CAS 号 Noa	方法检出限 ($\mu\text{g/L}$)
4-氯-3-甲酚	59-50-7	0.36
2-氯苯酚	95-57-8	0.31
2,4-二氯苯酚	120-83-2	0.39
2,4-二甲基苯酚	105-67-9	0.32
4,6-二硝基-2-甲基苯酚	534-52-1	16.0
2-硝基苯酚	88-75-5	0.45
4-硝基苯酚	100-02-7	2.8
五氯酚	87-86-5	7.4
苯酚	108-95-2	0.14
2,4-二硝基苯酚	51-28-5	13.0
2,4,6-三氯苯酚	88-06-2	0.64

EPA604的酚类化合物衍生化方法为：

- (1) 吸取1.0mL标准溶液或样品萃取溶液，加入1.0mL五氟苄基溴衍生化溶液。
- (2) 在上述溶液中加入3mg碳酸钾，轻轻摇匀。
- (3) 加盖，在80℃热水浴中反应4小时。
- (4) 冷却至室温，加入10mL正己烷，剧烈振荡1分钟，再加入3mL去离子水，振荡2分钟。
- (5) 收集有机相，待净化或分析。

EPA528 方法：

EPA528 为对饮用水酚类化合物的固相萃取-毛细管柱气相色谱/质谱法测定方法，涉及的酚类化合物主要有 12 种（见表七）。采用聚（苯乙烯-二乙烯苯）固相萃取柱提取 1L 水中的酚类化合物、气相色谱/质谱法测定。

表七 EPA528方法中涉及的酚类化合物

化合物	CAS 号 Noa	方法检出限 ($\mu\text{g/L}$)
苯酚	108-95-2	0.58
2-氯苯酚	95-57-8	0.020
2-甲基苯酚	95-48-7	0.026
2-硝基苯酚	88-75-5	0.026
2,4-二甲基苯酚	105-67-9	0.026
2,4-二氯苯酚	120-83-2	0.027
4-氯-3-甲酚	59-50-7	0.036
2,4,6-三氯苯酚	88-06-2	0.046
2,4-二硝基苯酚	51-28-5	0.31
4-硝基苯酚	100-02-7	0.42
4,6-二硝基-2-甲基苯酚	534-52-1	0.26
五氯酚	87-86-5	0.25

EPA625方法：

EPA625方法是用碱（中性）/酸性萃取-GC/MS法测定工业废水水中的部分有机化合物，其中酸性萃取包含了酚类化合物主要有11种（见表八），提取后非衍生化直接进行GC/MS定性定量分析。

表八 EPA625方法中涉及的酚类化合物

化合物	CAS 号 Noa	方法检出限 ($\mu\text{g/L}$)
4-氯-3-甲酚	59-50-7	---
2-氯苯酚	95-57-8	3.3
2,4-二氯苯酚	120-83-2	2.7
2,4-二甲基苯酚	105-67-9	2.7
2,4-二硝基苯酚	51-28-5	24

化合物	CAS 号 Noa	方法检出限 (μg/L)
4,6-二硝基-2-甲基苯酚	534-52-1	---
2-硝基苯酚	88-75-5	3.6
4-硝基苯酚	100-02-7	2.4
五氯酚	87-86-5	3.6
苯酚	108-95-2	1.5
2,4,6-三氯苯酚	88-06-2	2.7

(c) JIS 方法 (日本标准化组织)

JIS K0400-28-20-1999 方法

JIS K0400-28-20-1999 方法即是日本标准化组织命名的 ISO 8165-1-1992 方法。具体方法见 (a) 部分 ISO 8165-1-1992 方法。

(2) 国外酚类化合物相关分析方法的发展趋势

国外水中酚类化合物测定方面,在提取技术上,一般包括液-液萃取和固相萃取;净化方面有硅胶柱净化法等;分析方法上,一般采用直接气相色谱法(GCFID)、气相色谱/质谱联用仪,也采用衍生化后用气相色谱法(GCECD)。

(3) 与本方法标准的关系

本标准方法主要参照 EPA8041a、EPA604、EPA8270、EPA528 等分析方法或质控措施,例如衍生条件和更换溶剂等。建立了一套适应我国大部分环境监测及相关实验室仪器设备、技术能力的水中酚类化合物的液-液萃取和固相萃取/衍生化气相色谱-质谱法监测方法标准。不同的是本标准中的萃取溶剂不是单纯二氯甲烷,而是二氯甲烷和乙酸乙酯(1:1)的混合溶剂;为了更好的保障萃取效率,水样 pH 值要 ≤ 1.5 ,要求更严格,并加入 NaCl 提高萃取效率。

3.2 国内相关分析方法研究

(1) 国内酚类化合物相关分析方法的特点、应用情况

国内水中酚类化合物的分析方法,可以分为以下两类。

第一类是对水中的挥发酚进行定量分析包括“水质 挥发酚的测定 蒸馏后 4-氨基安替比林分光光度法”(HJ503-2009)和“水质 挥发酚的测定 溴化容量法”(HJ502-2009)。

“水质 挥发酚的测定 蒸馏后 4-氨基安替比林分光光度法”(HJ503-2009),采用分光光度法测定水中的挥发酚。其中萃取分光光度法的检出限 0.0003mg/L,测定下限 0.001mg/L,测定上限 0.04mg/L;直接分光光度法的检出限 0.01mg/L,测定下限 0.04mg/L,测定上限 2.50mg/L。

“水质 挥发酚的测定 溴化容量法”(HJ502-2009),采用溴化滴定法测定废水中的高浓度挥发酚,方法检出限为 0.1mg/L,测定下限 0.1mg/L,测定上限 45.0mg/L。

第二类是对单组分酚类化合物进行分析的方法。包括“水质 五氯酚的测定 藏红 T 分光光度法”(GB9803-88)和“水质 五氯酚的测定 气相色谱法”(GB8972-88)。

在应用气相色谱法测定五氯酚的标准方法中,因为酚类所特有的在气相色谱仪响应值较低,多采用衍生化法来提高方法的灵敏度。衍生化法虽然大大提高了酚类化合物的检测灵敏度,但步骤较复杂,且不宜对未知种类的酚类化合物进行定性和定量分析。

随着气相色谱/质谱技术的发展,建立简洁易行的、高灵敏度的针对酚类化合物的气相色谱/质谱分析方法势在必行。

a 国家标准方法

GB8972-88 水质 五氯酚的测定 气相色谱法

该方法是用气相色谱法测定水中的五氯酚及其钠盐。在酸性条件下,用正己烷萃取水中的五氯酚,再用 0.1mol/L 的碳酸钾溶液反萃取,加入乙酸酐衍生化,最后用正己烷萃取五氯

苯乙酸酐，用气相色谱（GC-ECD）进行分析测定。最小检出浓度 0.04 μ g/L。

b 文献方法

《水和废水监测分析方法》（第四版）二氯酚和五氯酚 气相色谱-质谱法

在酸性条件下（用 6mol/LHCl 调节 PH 至 2-3）用二氯甲烷萃取水中的二氯酚和五氯酚，浓缩至 0.5mL，加入 100 μ L N₂O-双（三甲基硅）三氟乙酰胺（简称 BSTFA）衍生化 1 小时，用二氯甲烷定容，内标法气相色谱-质谱法分析。1 升水中检出限 0.7-1.9ng/L。

《水和废水监测分析方法》（第四版）酚类化合物 高效液相色谱法（HPLC）

水样用 6mol/LHCl 调节 PH 至 2-3，过 GDX502 层析柱，然后用 10mL 碳酸氢钠溶液淋洗净化层析柱，再用 5mL 乙腈洗脱酚类化合物，液相色谱法进行分析测定。

(2) 与本方法标准的关系

本方法标准在制定的过程中将部分参照“水质 五氯酚的测定 气相色谱法”（GB8972-88）的方法，力争采用更为有效和先进的提取技术和分析技术，建立水样中酚类化合物的气相色谱/质谱法分析测定的标准方法。

4 标准制修订的基本原则和技术路线

4.1 标准制修订的基本原则

(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

目前国家及行业环境质量标准涉及的酚类化合物的控制标准中，控制浓度要求最高的是《地表水环境质量标准》（GB3838-2002）、《城市供水水质标准和卫法监》（GJ/T206-2005）、《生活饮用水水质卫生》（[2001]161）中，对五氯酚的控制浓度标准为 0.009mg/L。

本标准方法的检出限和测定范围预计对于较清洁水样，应至少满足 0.5 μ g/L 灵敏度以上样品分析的要求，以满足相关环保标准的要求。

(2) 方法准确可靠，满足各项方法特性指标的要求

首先采用本标准方法，对加标空白水样和实际水样进行分析测定，以验证方法对实际样品的适用性；再组织 6 家实验室开展方法验证，对本标准方法进行可行性验证，以确保本标准方法采用的分析技术和规定的各项技术指标准确可靠。

(3) 方法具有普遍适用性，易于推广使用

本方法标准拟采用液-液萃取法和固相萃取法对水样中的酚类化合物进行提取；拟采用衍生化法对酚类化合物进行衍生，以提高气相色谱/质谱法对酚类化合物分析的灵敏度和抗污染能力；拟采用气相色谱-质谱法中定性、定量准确性强、灵敏度高的选择离子扫描和外标法或内标法定量的方式，对酚类化合物进行定性、定量分析；制定出适应我国大部分环境监测及相关实验室仪器设备、技术能力的水中酚类化合物的相色谱-质谱法监测方法标准。

4.2 标准制修订的技术路线

(1) 标准拟采用的技术方案

本标准拟采用的样品提取方法是液液萃取法和固相萃取法。目前国外相关监测标准中，对酚类化合物的提取一般有两种方式：液液萃取和固相萃取。液液萃取一般是在酸性条件（PH < 2）使用适当的溶液（如二氯甲烷）将水中的酚类化合物有效地提取出来，其优点是提取效率高、对不同性质酚类化合物普适性好、仪器设备简单、提取条件不需进行特殊优化、可操作性强；缺点是溶剂耗量较大、如果采用手工振荡萃取则可能存在必须保证振荡强度和萃取时间的一致性。固相萃取一般是使用聚（苯乙烯-二乙烯苯）固相萃取柱提取水中的酚类化合物，优点是溶剂耗量小、如果采用自动固相萃取装置则方法自动化程度高，缺点是由于酚类化合物种类繁多需要优化好萃取条件以保证良好的萃取效率、固相萃取柱耗材价格较高、自动固相萃

取装置价格昂贵等。上述两种提取方法目前在国内环境监测及相关实验室均被广泛采用，因此本标准拟对液液萃取法和固相萃取法对水中酚类化合物的提取进行详细研究和优化，以建立可选择的、操作性强、萃取效率高的提取方法。

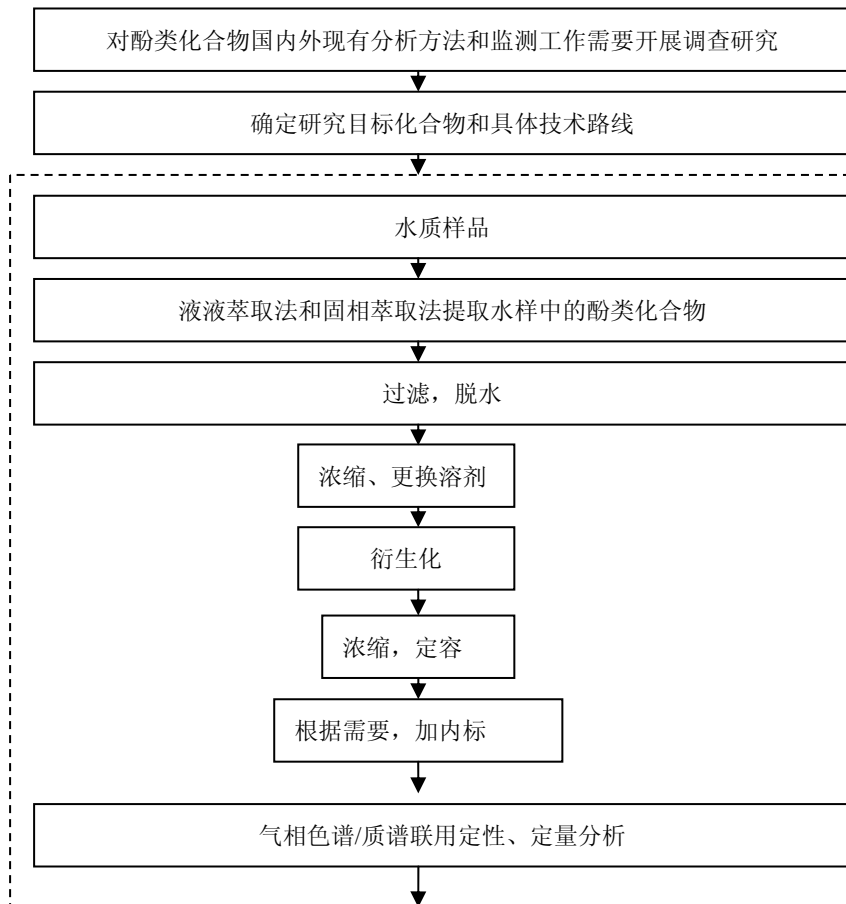
本标准拟采用的分析方法为衍生化气相色谱/质谱法。目前国内外对水中酚类化合物的分析方法，有衍生化气相色谱质谱法和非衍生化气相色谱质谱法两种，这两个方法基本涵盖了国内外相关检测标准分析水中酚类化合物的常用方法。非衍生化法方法步骤简单、实验耗时少，适合需要快速检测时选择；但未经衍生的酚稳定性较差，同时在样品存在杂质干扰时分析灵敏度可能受到严重影响。而衍生化法虽然方法步骤相对比较复杂，但衍生化后酚类衍生化合物较稳定，分析时抗干扰能力较强，且能做较长时间保存以进行样品复测，以保证分析测定的准确性。因此本标准选择采用衍生化法对水中酚类化合物进行分析。

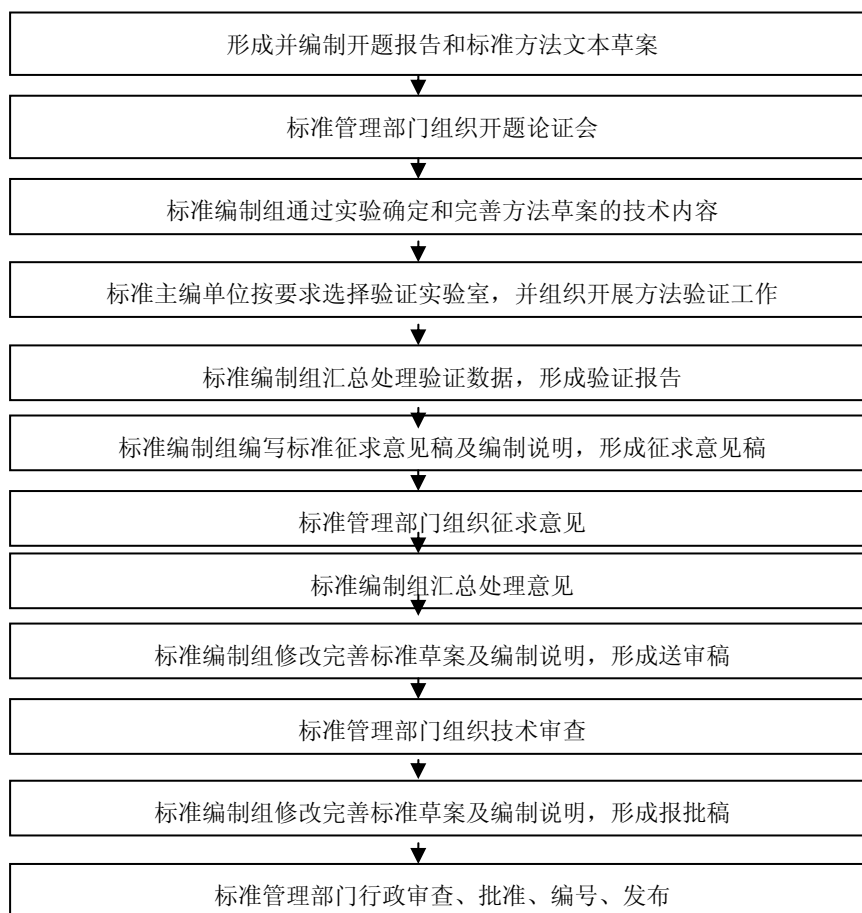
酚类化合物提取分析采用的净化方法，有碱性条件下有机溶剂萃取净化或硅胶柱净化。硅胶柱净化法对于不同的酚类化合物，需调整优化净化及洗脱条件，以保证良好的净化效果和足够的回收效率；而碱性条件下溶剂萃取净化具有普适性好、净化效率高、操作条件简单易行等优势，因为本标准拟采用碱性条件下有机溶剂萃取净化法。

(2) 技术方案前景分析

由于酚类所特有的在气相色谱仪上响应值较低，多采用衍生化法来提高方法的灵敏度。衍生化法虽然大大提高了酚类化合物的检测灵敏度，但仅依靠气相色谱法保留时间定性定量，不宜对未知多种类酚类化合物进行分析。随着气相色谱/质谱技术在国内的迅速发展和应用，建立简洁易行的、高灵敏度、更准确定量针对酚类化合物的气相色谱/质谱分析方法势在必行。

(3) 技术路线图





5 方法研究报告

5.1 方法研究的目的

(1) 方法标准适用的环境要素、被测对象

本标准适用于地表水、地下水、工业废水和生活污水中苯酚、2-氯苯酚、4-氯苯酚、五氯酚、2,4-二氯苯酚、2,6-二氯苯酚、2,4,6-三氯苯酚、2,4,5-三氯苯酚、2,3,4,6-四氯苯酚、4-硝基酚、2-甲基酚、3-甲基酚、4-甲基酚、2,4-二甲基酚 14 种酚类化合物的测定。本方法的目标化合物的检出限为 $0.1 \mu\text{g/L} \sim 0.2 \mu\text{g/L}$ 。

(2) 方法标准拟达到的特性指标要求

本标准的检出限、定量测定范围、精密性、准确度等特性指标见方法验证报告表 2-1 和表 2-2。

本方法经泰州市环境监测中心站、南京市环境监测中心站、重庆市环境监测中心站、大连市环境监测中心站、国家环境保护部南京环境科学研究所和河南省环境监测中心站六家实验室进行了方法验证，对酚类化合物 $0.4\mu\text{g/L}$ 、 $1.0\mu\text{g/L}$ 、 $4.0\mu\text{g/L}$ 三个浓度水平的标准样品的测定，液液萃取-衍生气相色谱质谱法的室内相对标准偏差在 $0.5\% \sim 7.6\%$ 之间，室内相对标准偏差在 $2.6\% \sim 13.5\%$ 之间；固相萃取-衍生气相色谱质谱法的室内相对标准偏差在 $0.4\% \sim 7.2\%$ 之间，室内相对标准偏差在 $1.9\% \sim 10.5\%$ 之间；

经六家实验室对地表水、地下水和废水三种水体进行加标量为 $1.0\mu\text{g/L}$ 的加标回收实验，液液萃取-衍生气相色谱质谱法平均加标回收率为 $65.7\% \sim 105\%$ 之间，固相萃取-衍生气相色谱质谱法平均加标回收率为 $76.0\% \sim 105\%$ 之间。

5.2 方法原理

水中的酚类化合物采用液液萃取或固相萃取法进行提取，采用五氟卞基溴衍生化，用气相色谱/质谱（GC/MS）法进行检测。净化方法可选择采用碱性溶液萃取法进行净化。根据保留时间和特征离子定性，外标标准曲线法或内标平均响应因子法定量。

5.3 试剂和材料

5.3.1 萃取溶剂的选择

EPA8270 和 EPA8041 方法中均是采用二氯甲烷作为萃取溶剂，在实际应用中发现，加入一定比例的乙酸乙酯可以提高萃取效率。本课题采用正己烷、二氯甲烷和 3 种二氯甲烷-乙酸乙酯混合溶液共 5 种作为萃取溶剂，对水样中酚类化合物的提取。其中正己烷的萃取效率最差，除了五氯酚，其余物质的萃取效率均低于 30%，其余四种萃取溶剂的萃取效率对比见表 8 和表 9。

由表 8 可见，液液萃取中用二氯甲烷作提取溶剂时，酚类化合物的回收率在 11.4%~108%，特别是低沸点的苯酚、2-氯苯酚等的提取效率很低；而当二氯甲烷中加入乙酸乙酯时，可以明显提高酚类化合物的萃取效率，并且随着混合溶液中的乙酸乙酯百分比的加大，酚类化合物的提取效率提高。但是随着提取溶剂中乙酸乙酯百分比的加大，样品萃取液中带出的杂质也随着增多。因此综合考虑，将二氯甲烷与乙酸乙酯体积比为 4:1 的混合溶液定为最佳液液萃取溶剂。

同样，由表 14 可见，用二氯甲烷作洗脱溶剂，酚类化合物的回收率最低只有 16.2%，提取效率较低；用二氯甲烷-乙酸乙酯混合溶液作为洗脱溶剂，酚类化合物的回收率明显提高，其中 1:1 混合溶剂洗脱效果更佳，洗脱回收率范围在 69.7%~110%之间。因此选用二氯甲烷-乙酸乙酯 1:1 混合溶剂作为固相萃取的洗脱溶剂。

表 8 液液萃取不同萃取溶剂提取酚类化合物的回收率

序号	组分名称	提取回收率 (%)							
		二氯甲烷		二氯甲烷- 乙酸乙酯(1:1)		二氯甲烷- 乙酸乙酯(4:1)		二氯甲烷- 乙酸乙酯(8:1)	
1	苯酚	18.6	11.4	104.4	86.8	109	97.7	75.2	76.1
2	2-氯苯酚	14.0	19.0	95.6	87.8	97.8	90.8	84.4	76.7
3	4-氯苯酚	14.7	14.7	92.7	83.9	94.6	91.3	82.6	75.6
4	五氯酚	110	113	102	106	103	107	102	102
5	2,4-二氯苯酚	54.4	52.6	104	108	95.8	85.7	95.8	88.0
6	2,6-二氯苯酚	41.1	41.2	101	103	95.2	92.7	91.8	84.7
7	2,4,6-三氯苯酚	76.3	75.7	103	105	96.0	91.2	90.5	84.2
8	2,4,5-三氯苯酚	48.9	53.3	101	106	86.3	84.1	92.9	89.0
9	2,3,4,6-四氯苯酚	108	107	98.7	103	90.6	86.9	86.0	88.1
10	4-硝基苯酚	3.4	3.1	106	110	99.9	86.3	90.1	88.3
11	2-甲基酚	0.2	0.2	91.5	87.6	88.9	86.4	68.9	65.5
12	3-甲基酚								
13	4-甲基酚	3.4	3.1	89.1	85.0	85.9	82.6	57.1	53.6

14	2,4-二甲基酚	29	24.9	86.7	90.4	82.1	86.1	73.0	70.5
----	----------	----	------	------	------	------	------	------	------

注：单个条件试验均未经过衍生直接浓缩测定的，3-甲基酚和4-甲基酚不能分离。

表 9 固相萃取不同萃取溶剂洗脱酚类化合物的回收率

序号	组分名称	洗脱回收率 (%)					
		二氯甲烷		二氯甲烷- 乙酸乙酯(1:1)		二氯甲烷- 乙酸乙酯(4:1)	
1	苯酚	30.1	16.2	90.1	98.3	80.2	85.1
2	2-氯苯酚	85.7	73.7	86.6	92.2	71.3	79.6
3	4-氯苯酚	92.7	83.9	94.6	91.3	82.6	75.6
4	五氯酚	47.0	34.0	82.3	94.0	76.0	75.9
5	2,4-二氯苯酚	32.5	12.8	102	106	91.6	90.4
6	2,6-二氯苯酚	80.0	86.1	93.7	99.7	88.3	85.8
7	2,4,6-三氯苯酚	78.1	86.4	84.7	89.7	68.9	77.6
8	2,4,5-三氯苯酚	54.1	57.0	72.1	69.7	64.3	69.2
9	2,3,4,6-四氯苯酚	69.0	67.7	86.9	97.7	86.6	82.9
10	4-硝基苯酚	87.0	80.4	110	108	85.9	85.0
11	2-甲基酚	70.8	66.4	82.9	92.3	74.8	78.6
12	3-甲基酚	71.4	51.5	92.5	94.6	84.7	91.5
13	4-甲基酚	71.4	51.5	92.5	94.6	84.7	91.5
14	2,4-二甲基酚	77.2	81.8	96.6	102	86.3	84.8

5.3.2 盐析溶液及加盐量的选择

酚类化合物具有一定的水溶性，需要盐析作用提高萃取效率。盐析作用中阴离子的能力大小顺序为： $1/2SO_4^{2-} > OAc^- > Cl^- > NO_2^- > Br^- > I^- > CNS^-$ ；阳离子为： $Li^+ > Na^+ > K^+ > NH_4^+ > 1/2Mg^{2+}$ 。本课题选用盐析作用比较强的 NaCl 进行盐析影响试验，分别对 250mL 水样中氯化钠用量 0 克~30 克作酚类化合物回收率检测。

由表 10 可见，氯化钠用量 0 克~10 克时水样中酚类化合物的提取回收率在 46.1%~85.4%；当氯化钠用量增加到 15 克时，酚类化合物的提取效率明显提高，回收率在 71.1%~98.5%；继续增加氯化钠用量至 30 克，回收率在 71.5%~99.3%，提取效率变化不大。因此，确定溶剂液萃取时 250mL 水样中添加氯化钠的最佳用量为 15 克。

而固相萃取中氯化钠的添加与否对萃取效率基本没有影响，因此固相萃取不需要添加氯化钠。

表 10 液液萃取不同氯化钠添加量提取酚类化合物的回收率

序号	组分名称	不同氯化钠添加量的提取回收率 (%)						
		0 克	2 克	5 克	10 克	15 克	20 克	30 克
1	苯酚	54.8	68.4	77.7	77.6	89.2	82.6	84.4
2	2-氯苯酚	49.8	64.5	74.2	76.3	87.3	90.9	88.1
3	4-氯苯酚	46.1	63.9	73.5	76.1	82.6	81.9	84.3
4	五氯酚	55.6	73.2	75.1	85.4	91.6	91.7	98.4
5	2,4-二氯苯酚	57.1	76.8	76.9	78.4	95.4	93.7	87.9
6	2,6-二氯苯酚	54.5	76.1	76.3	77.4	93.9	92.5	96.9
7	2,4,6-三氯苯酚	56.3	69.3	79.1	75.4	98.5	99.3	94.7
8	2,4,5-三氯苯酚	54.3	67.6	76.8	76.6	88.7	87.4	85.7
9	2,3,4,6-四氯苯酚	63.3	69.1	76.7	79.4	96.0	98.5	96.8
10	4-硝基苯酚	59.9	61.3	63.7	62.5	73.6	72.5	74.1

11	2-甲基酚	58.6	61.8	62.4	62.5	71.1	78.9	71.5
12	3-甲基酚	62.3	63.5	61.4	65.2	77.2	75.3	78.4
13	4-甲基酚	47.1	57.0	70.3	78.3	73.0	76.7	72.1
14	2,4-二甲基酚							

5.3.3 硫酸溶液添加量的确定

(1+1) 硫酸溶液 (5.3.9) 添加量对中性水样 pH 的影响见表 11。在同一浓度下, 液液萃取中添加不同量的硫酸溶液所得回收率见表 12。由表 11 可见, 硫酸溶液的用量对萃取效率影响很大。用量低于 1.0mL, 萃取效率随硫酸溶液添加量的增加而增加; 硫酸用量大于 1.0mL 后变化不大。因此, 250mL 中性水样中硫酸溶液的最佳添加量为 1.0mL。

在固相萃取上样前, 向 250mL 中性水样中添加 1.0mL 硫酸溶液 (5.3.9), 使其 PH 约为 1.40, 与中性水样直接进行固相萃取比较回收效果, 实验结果见表 13。由表 13 可见, 中性条件下酚类化合物提取回收率相对较低, 特别是五氯酚和 2,3,4,6-四氯苯酚, 提取效率几乎为 0; 而酸化水样的固相萃取对所有酚类化合物目标组分均有满意的提取效率, 回收在 79.5%~109%

表 11 水样 pH 值随硫酸溶液添加量的变化

1:1 硫酸加入量 (mL)	0.25	0.5	1.0	2.0	3.0
添加后 pH 值	2.03	1.66	1.39	1.18	1.05

表 12 液液萃取中不同硫酸溶液添加量的酚类化合物回收率

序 号	化合物	提取回收率, %				
		0.25mL	0.5mL	1.0 mL	2.0 mL	3.0 mL
1	苯酚	46.8	58.6	84.2	93.1	91.2
2	2-氯苯酚	61.2	72.7	88.7	88.4	86.5
3	4-氯苯酚	55.3	79.7	89.1	89.5	97.2
4	五氯酚	89.6	90.8	103	93.5	91.1
5	2,4-二氯苯酚	72.8	89.2	110	107	122
6	2,6-二氯苯酚	55.9	73.8	97.3	96.1	94.6
7	2,4,6-三氯苯酚	64.1	72.6	87.3	85.7	85.0
8	2,4,5-三氯苯酚	46.2	81.9	93.3	95.8	95.1
9	2,3,4,6-四氯苯酚	89.3	91.2	97.4	90.9	90.2
10	4-硝基苯酚	44.6	53.7	74.8	77.9	74.9
11	2-甲基酚	43.8	66.5	76.0	77.5	72.4
12	3-甲基酚	43.6	64.3	75.2	75.0	77.4
13	4-甲基酚					
14	2,4-二甲基酚	46.7	58.6	75.2	74.6	75.9

表 13 固相萃取硫酸溶液添加与否酚类化合物的回收率

序号	组分名称	提取回收率	
		0	1.0mL

1	苯酚	98.1	98.4	108	109
2	2-氯苯酚	67.0	68.6	89.1	98.9
3	4-氯苯酚	68.1	58.9	90.2	93.7
4	五氯酚	0.1	0.3	93.1	91.5
5	2,4-二氯苯酚	71.9	63.8	102	106
6	2,6-二氯苯酚	0.3	0.2	87.7	91.1
7	2,4,6-三氯苯酚	31.8	21.0	99.3	97.6
8	2,4,5-三氯苯酚	21.7	18.0	86.2	84.1
9	2,3,4,6-四氯苯酚	0.3	0.2	97.7	91.1
10	4-硝基苯酚	3.8	4.7	83.9	87.4
11	2-甲基酚	84.2	86.0	86.1	79.5
12	3-甲基酚	88.9	87.3	99.8	107
13	4-甲基酚				
14	2,4-二甲基酚	88.2	87.9	88.5	98.1

5.3.4 固相萃取柱的选择

选择常用的对有机化合物富集提取的固相萃取柱，对水中酚类化合物进行萃取。本实验选择了四种不同性质的固相萃取柱： C_{18} 柱（硅胶键合十八烷基填料、反相萃取、适用于非极性到中等极性的化合物）、HLB柱（填料为亲脂性二乙烯苯和亲水性N-乙烯基吡咯烷酮两种单体按一定比例聚合而成的大孔共聚物，反相萃取，适用于非极性到极性化合物）、Florisil柱（硅酸镁填料、适用于极性化合物）和Strata-X柱（反相萃取，适用于非极性到极性化合物），测试结果见表13。由实验结果可见， C_{18} 萃取柱和Florisil柱仅对三氯苯酚、四氯苯酚和五氯酚有一定的富集效果，萃取效率分别为58.3%~87.0%和37.9%~66.1%；HLB萃取柱和Strata-X柱是同一类型的柱子，对14种酚类化合物均有良好的富集效果，HLB萃取柱的回收率在72.9~114%，Strata-X柱的回收率在83.8~121%；其中Strata-X柱在硝基酚的回收率上相对比较有优势。由于HLB小柱价格相对便宜，且普及率更高，故本实验选用HLB作为水中酚类化合物固相萃取柱。

表14 液液萃取不同次数溶剂提取酚类化合物的回收率

序号	组分名称	提取回收率 (%)							
		C_{18} 萃取柱		HLB萃取柱		氟罗里硅土柱		Strata-X柱	
1	苯酚	4.6	4.2	84.3	93.7	1.0	1.1	97.5	106
2	2-氯苯酚	5.8	6.2	103	90.2	1.3	1.5	101	92.7
3	4-氯苯酚	5.2	6.4	91.6	87.6	1.1	1.6	98.6	91.8
4	五氯酚	58.3	62.0	107	96.6	56.4	65.1	106	98.8
5	2,4-二氯苯酚	50.1	55.9	106	96.0	15.8	19.7	111	109
6	2,6-二氯苯酚	30.4	33.1	109	97.6	17.2	22.1	112	101
7	2,4,6-三氯苯酚	72.0	87	114	97.5	43.1	57.3	107	102
8	2,4,5-三氯苯酚	71.6	86.3	82.9	77.4	37.9	47.4	111	104
9	2,3,4,6-四氯苯酚	63.3	79.0	107	94.1	52.0	66.1	103	97.5
10	4-硝基苯酚	46.9	53.9	91.8	81.1	6.2	6.2	104	113
11	2-甲基酚	5.7	6.1	81.6	84.3	1.2	1.2	104	95.7

序号	组分名称	提取回收率 (%)							
		C ₁₈ 萃取柱		HLB 萃取柱		氟罗里硅土柱		Strata-X 柱	
12	3-甲基酚	4.9	5.2	100	89.7	1.3	1.7	107	97.7
13	4-甲基酚								
14	2,4-二甲基酚	22.6	25.2	103	84.6	2.9	4.5	93.1	83.8

5.4 仪器和设备

5.4.1 采样装置

5.4.1.1 采样工具：使用对酚类化合物无吸附作用的不锈钢或铝合金材质器具。

5.4.1.2 样品容器：棕色玻璃容器。

5.4.2 前处理装置：固相萃取设备

5.4.3 分析仪器：气相色谱/质谱仪

5.4.4 一般实验室常用仪器和设备

5.5 样品

5.5.1 样品的采集

用预先洗涤干净并烘干的磨口棕色玻璃瓶采集水样。采集样品时不能用水样预洗采样瓶，水样满瓶采集，每 100mL 水样加入 1mL10%硫酸溶液（5.3.10）。

5.5.2 样品的保存

样品保存条件参照 EPA604 方法中的相关章节。水样 4℃冷藏，避光保存，不超过 7 天。如需保存超过 7 天，可将水样进行溶剂萃取，萃取溶液经衍生后置于暗处，4℃冷藏保存，并在 30 天内完成分析。

5.6 分析步骤

5.6.1 液液萃取溶剂提取次数的选择

取 250mL 水样于玻璃分液漏斗中，用 (1+1) 硫酸（5.3.9）调节 PH 小于 1.5，再加入 25mL（4：1）二氯甲烷-乙酸乙酯混合溶液，分别提取一次、两次、三次和四次，酚类化合物的回收率见表 9。由表 9 可见，溶剂一次液液萃取酚类化合物的回收率为 27.3%~48.6%，两次液液萃取的回收率为 51.4%~90.7%，三次液液萃取的回收率为 66.2%~97.4%，四次液液萃取回收率为 68.1%~98.5%，与三次萃取相比没有显著变化。因此本标准规定三次萃取为最佳的萃取次数。

表 15 液液萃取不同提取次数酚类化合物的回收率

序号	组分名称	提取回收率 (%)							
		1 次萃取		2 次萃取		3 次萃取		4 次萃取	
1	苯酚	42.8	39.7	83.2	80.9	88.9	94.1	90.1	88.3
2	2-氯苯酚	48.0	42.8	75.8	74.1	87.9	83.7	84.2	81.6
3	4-氯苯酚	46.8	43.1	74.3	73.9	87.6	82.6	87.6	82.6
4	五氯酚	30.1	27.3	59.9	67.1	94.0	96.0	98.1	95.7
5	2,4-二氯苯酚	48.6	45.1	78.5	79.2	90.8	86.5	93.4	88.7

6	2,6-二氯苯酚	47.9	44.1	77.1	76.3	87.7	94.2	92.6	90.5
7	2,4,6-三氯苯酚	47.9	44.8	82.9	82.9	97.4	91.6	98.5	95.8
8	2,4,5-三氯苯酚	42.4	44.9	87.9	90.7	93.7	95.6	95.7	96.8
9	2,3,4,6-四氯苯酚	38.7	42.4	74.5	74.5	89.1	86.2	90.5	88.3
10	4-硝基苯酚	34.8	40.6	68.9	65.7	79.4	82.6	81.7	79.8
11	2-甲基酚	34.5	30.4	53.2	51.4	66.2	73.2	68.1	72.5
12	3-甲基酚	32.3	38.3	51.4	59.3	77.1	81.9	80.4	82.6
13	4-甲基酚	32.3	38.3	51.4	59.3	77.1	81.9	80.4	82.6
14	2,4-二甲基酚	38.4	34.6	54.8	54.3	68.7	71.7	69.8	70.9

5.6.2 固相萃取上样速度和淋洗速度的选择

本实验对上样速度进行三个流速的对比试验，即：5 mL/min、10 mL/min、20mL/min。实验现象为：对上样速度 5 mL/min 时，经萃取后的水样呈液滴流下，对上样速度 10 mL/min 时，水样呈液滴虚线状流下，对上样速度 20mL/min 时，水样呈直线状流下，速度较快。同时对淋洗速度进行了 1mL/min 和 3mL/min 两个流速的对比试验。综合实验方式及结果见表 16。

由表 16 可见，上述上样速度和淋洗速度范围内，不同的流速对样品中 14 种酚类化合物的回收率基本没有影响。因此，将 20 mL/min 确定为上样速度，3 mL/min 确定为淋洗速度，14 种目标化合物的回收率在 63.0%~118%之间，满足分析要求。

表 16 固相萃取不同上样速度和不同淋洗速度提取回收率

序号	组分名称	提取回收率 (%)					
		上样速度：20ml/min 淋洗速度：1ml/min	上样速度：10ml/min 淋洗速度：1ml/min	上样速度：10ml/min 淋洗速度：3ml/min	上样速度：10ml/min 淋洗速度：3ml/min	上样速度：10ml/min 淋洗速度：3ml/min	上样速度：10ml/min 淋洗速度：3ml/min
1	苯酚	100	118	113	113	107	112
2	2-氯苯酚	101	117	104	106	100	103
3	4-氯苯酚	99.1	104	102	101	96.4	95.9
4	五氯酚	90.8	109	91.5	96.0	97.4	105
5	2,4-二氯苯酚	101	113	98.6	110	106	107
6	2,6-二氯苯酚	98.6	120	108	109	105	111
7	2,4,6-三氯苯酚	84.4	107	86.6	95.0	98.0	107
8	2,4,5-三氯苯酚	74.2	68.6	69.8	73.1	72.3	74.7
9	2,3,4,6-四氯苯酚	95.0	109	91.6	101	98.5	105
10	4-硝基苯酚	90.3	102	98.2	95.3	94.7	95.9
11	2-甲基酚	85.5	86.1	103	106	98.0	106
12	3-甲基酚	87.3	104	96.8	100	87.4	95.2
13	4-甲基酚	87.3	104	96.8	100	87.4	95.2
14	2,4-二甲基酚	85.2	93.0	89.5	82.0	85.6	97.6

5.6.3 标准曲线系列

将 14 种酚类化合物混合标准使用液进一步稀释，配制浓度系列标准溶液，根据需要加入内标使用液(如内标参考浓度为 1000 μ g/L)，以此来考察 14 种酚类化合物在气相色谱/质谱仪器上的响应线性范围，结果见表 17。由表 17 可见，14 种酚类化合物在此数量级浓度范围内，

相对响应因子的标准偏差在 5.9%~14.5%，即具有良好的线性，可以满足监测分析的要求。

表 17 14 种酚类化合物的响应因子

化合物	不同浓度 14 种酚类化合物的响应因子 (浓度单位: $\mu\text{g/L}$)						变异系数 CV (%)
	100	200	500	1000	2000	平均值	
苯酚	1.61	1.45	1.74	1.62	1.68	1.61	1.45
2-氯苯酚	0.71	0.66	0.85	0.79	0.86	0.71	0.66
4-氯苯酚	0.79	0.74	0.95	0.89	0.99	0.79	0.74
五氯酚	0.09	0.09	0.1	0.1	0.12	0.09	0.09
2,4-二氯苯酚	0.38	0.36	0.45	0.43	0.47	0.38	0.36
2,6-二氯苯酚	0.29	0.27	0.34	0.32	0.35	0.29	0.27
2,4,6-三氯苯酚	0.14	0.14	0.17	0.17	0.19	0.14	0.14
2,4,5-三氯苯酚	0.22	0.21	0.25	0.24	0.28	0.22	0.21
2,3,4,6-四氯苯酚	0.09	0.08	0.10	0.09	0.11	0.09	0.08
4-硝基苯酚	0.007	0.009	0.014	0.021	0.038	0.007	0.009
2-甲基酚	1.38	1.23	1.46	1.42	1.46	1.38	1.23
3-甲基酚	1.48	1.35	1.69	1.67	1.48	1.48	1.35
4-甲基酚	1.48	1.39	1.63	1.65	1.61	1.48	1.39
2,4-二甲基酚	2.35	2.21	2.41	2.66	2.43	2.35	2.21

5.6.4 气相色谱/质谱联用分析

5.6.4.1 气相色谱/质谱联用分析条件

进样口温度:270°C, 不分流进样 (0.75min 后分流比 60mL/min)

柱流量:1.0mL/min (恒流);

柱温: 40°C (保持 1min) $\xrightarrow{8^\circ\text{C}/\text{min}}$ 250°C (5min) $\xrightarrow{15^\circ\text{C}/\text{min}}$ 300°C (1min)

四极杆温度: 150°C 离子源温度: 230°C 接口温度: 280°C

溶剂延迟时间: 5min。

进样量: 1 μL 。

选择离子扫描 (SIM) 模式

酚类化合物及其内标和替代物的主要选择离子见表 18。

表 18 目标化合物的主要选择离子

出峰顺序	保留时间	化合物	选择离子 (M/Z)
1	14.86	2,5-二溴甲苯 (内标物)	250/169
2	17.06	2-氟酚-PFB (替代物)	292/293
3	17.40	苯酚-PFB	274/275
4	18.38	3-甲基酚-PFB	288/289
5	18.73	2-甲基酚-PFB	288/289
6	18.87	4-甲基酚-PFB	288/289
7	19.70	2-氯苯酚-PFB	308/310
8	19.72	2,4-二甲基酚-PFB	302/121
9	20.33	4-氯苯酚-PFB	308/310

10	21.20	2,6-二氯苯酚-PFB	342/133
11	21.98	2,4-二氯苯酚-PFB	342/133
12	22.86	2,4,6-三氯苯酚-PFB	376/378
13	23.89	2,4,5-三氯苯酚-PFB	376/378
14	24.30	4-硝基酚-PFB	319/182
15	25.19	2,3,4,6-四氯苯酚-PFB	412/203
16	26.41	2,4,6-三溴酚-PFB (替代物)	301/512
17	27.27	五氯酚-PFB	446/444
18	28.58	2,2,5,5-四溴联苯(内标物)	150/470

注：定量离子均为上表选择离子中的第一个离子；2,4-二硝基酚的衍生化效果不佳，不能用此方法分析。

5.6.4.2 气相色谱/质谱图

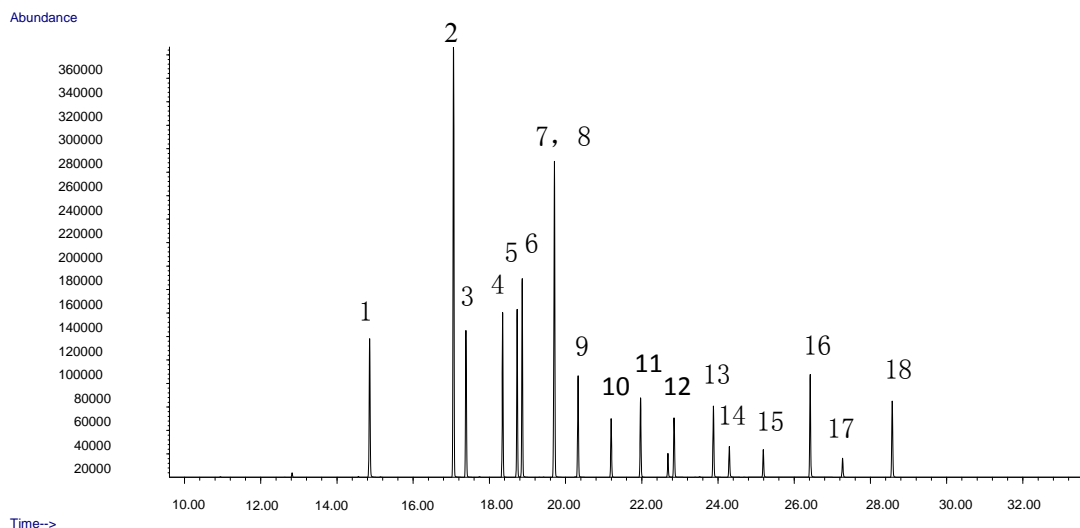


图 12 50 $\mu\text{g/L}$ 酚类化合物五氟苯基溴衍生物的气相色谱/质谱图

5.6.5 最小检测限

连续分析 7 个接近于检出限浓度的实验室空白加标样品，计算其标准偏差 S 。 $t_{(n-1, 0.99)}$ (如果连续分析 7 个样品，在 99% 的置信区间，七个值均是一样的，此时 $t_{6,0.99}=3.143$)，其中： $t_{(n-1,0.99)}$ 为置信度为 99%、自由度为 $n-1$ 时的 t 值， n 为重复分析的样品数，相当于是 3.143 倍低浓度样品 7 次测定的标准偏差，即 $\text{MDL}=3.143S$ 。

本实验以 $0.4\mu\text{g/L}$ 作为检测限测定的浓度。实验及计算结果见表 19 和表 20。由表 20 可以看出，14 种酚类化合物的检出限为 $0.1\sim 0.2\mu\text{g/L}$ 。其中液液萃取方法的 78.5% 酚类化合物加标浓度满足在 3~5 倍计算出的方法检出限范围内，固相萃取方法的 71.4% 酚类化合物加标浓度满足在 3~5 倍计算出的方法检出限范围内，两种前处理方法 100% 的酚类化合物加标浓度满足在 1~10 倍计算出的方法检出限范围内，符合 HJ168 对确定方法最小检测限的规定。

表 19-1-1 添加浓度 ($0.4\mu\text{g/L}$)—液液萃取空白基体测定精密度

化合物名称	1	2	3	4	5	6	7	标准偏差 ($\mu\text{g/L}$)	变异系数 CV (%)
-------	---	---	---	---	---	---	---	-----------------------------	----------------

苯酚	0.31	0.30	0.34	0.35	0.31	0.36	0.37	0.026	7.9
2-氯苯酚	0.38	0.40	0.35	0.41	0.38	0.35	0.38	0.023	6.1
4-氯苯酚	0.39	0.37	0.36	0.37	0.38	0.33	0.38	0.019	5.1
五氯酚	0.41	0.41	0.41	0.42	0.46	0.37	0.40	0.027	6.7
2,4-二氯苯酚	0.42	0.47	0.44	0.37	0.43	0.38	0.41	0.034	8.2
2,6-二氯苯酚	0.33	0.36	0.39	0.36	0.33	0.38	0.38	0.024	6.6
2,4,6-三氯苯酚	0.40	0.44	0.35	0.42	0.40	0.39	0.39	0.030	7.4
2,4,5-三氯苯酚	0.42	0.41	0.37	0.43	0.44	0.35	0.36	0.036	8.9
2,3,4,6-四氯苯酚	0.41	0.46	0.39	0.41	0.44	0.38	0.40	0.026	6.4
4-硝基苯酚	0.25	0.30	0.30	0.24	0.32	0.28	0.30	0.029	10.4
2-甲基酚	0.28	0.25	0.30	0.32	0.29	0.28	0.29	0.022	7.6
3-甲基酚	0.31	0.26	0.30	0.30	0.30	0.31	0.28	0.017	5.8
4-甲基酚	0.29	0.25	0.32	0.27	0.28	0.33	0.27	0.029	9.9
2,4-二甲基酚	0.27	0.31	0.30	0.34	0.31	0.25	0.26	0.030	10.2

表 19-1-2 添加浓度 (0.4 $\mu\text{g/L}$)—固相萃取空白基体测定精密度

化合物名称	1	2	3	4	5	6	7	标准偏差 ($\mu\text{g/L}$)	变异系数 CV (%)
苯酚	0.37	0.37	0.34	0.38	0.38	0.40	0.37	0.017	4.6
2-氯苯酚	0.39	0.37	0.38	0.39	0.38	0.39	0.38	0.009	2.4
4-氯苯酚	0.42	0.37	0.37	0.41	0.39	0.39	0.39	0.019	4.7
五氯酚	0.40	0.38	0.37	0.43	0.41	0.40	0.40	0.021	5.3
2,4-二氯苯酚	0.39	0.36	0.37	0.37	0.39	0.39	0.38	0.011	2.9
2,6-二氯苯酚	0.35	0.39	0.37	0.36	0.38	0.37	0.37	0.013	3.4
2,4,6-三氯苯酚	0.39	0.36	0.37	0.39	0.39	0.38	0.38	0.012	3.2
2,4,5-三氯苯酚	0.38	0.33	0.34	0.36	0.35	0.37	0.35	0.017	4.9
2,3,4,6-四氯苯酚	0.40	0.38	0.36	0.39	0.39	0.41	0.39	0.015	3.9
4-硝基苯酚	0.37	0.32	0.34	0.34	0.38	0.35	0.35	0.019	5.5
2-甲基酚	0.38	0.30	0.32	0.38	0.38	0.34	0.34	0.035	10.1
3-甲基酚	0.38	0.31	0.33	0.37	0.39	0.31	0.35	0.034	9.7
4-甲基酚	0.39	0.29	0.33	0.35	0.38	0.30	0.34	0.040	11.6
2,4-二甲基酚	0.33	0.31	0.30	0.36	0.37	0.28	0.34	0.035	10.7

表 19-2-1 添加浓度 (1.0 $\mu\text{g/L}$)—液液萃取空白基体测定精密度

化合物名称	1	2	3	4	5	6	7	标准偏差 ($\mu\text{g/L}$)	变异系数 CV (%)
苯酚	1.09	0.98	0.89	0.94	0.89	0.84	0.93	0.080	8.5
2-氯苯酚	0.98	0.91	0.88	0.84	0.87	0.89	0.91	0.044	4.9
4-氯苯酚	0.95	0.91	0.88	0.83	0.83	0.89	0.91	0.045	5.1
五氯酚	1.03	1.07	0.94	0.96	0.92	1.03	0.98	0.056	5.6
2,4-二氯苯酚	0.96	0.86	0.91	0.87	0.95	1.10	0.94	0.081	8.6
2,6-二氯苯酚	0.95	0.93	0.88	0.94	0.94	0.97	0.95	0.030	3.2
2,4,6-三氯苯酚	0.96	0.91	0.97	0.92	0.99	0.87	1.00	0.045	4.8
2,4,5-三氯苯酚	0.86	0.84	0.94	0.96	0.89	0.93	0.90	0.042	4.7
2,3,4,6-四氯苯酚	0.91	0.87	0.89	0.86	0.96	0.97	0.96	0.047	5.1
4-硝基苯酚	1.00	0.86	0.79	0.83	0.75	0.75	0.71	0.096	11.8
2-甲基酚	0.89	0.86	0.66	0.73	0.71	0.76	0.76	0.081	10.6
3-甲基酚	0.86	0.83	0.77	0.82	0.77	0.75	0.74	0.045	5.6
4-甲基酚	0.86	0.82	0.84	0.80	0.76	0.79	0.72	0.047	5.9
2,4-二甲基酚	0.82	0.86	0.69	0.72	0.73	0.75	0.72	0.062	8.2

表 19-2-2 添加浓度 (1.0 $\mu\text{g/L}$)—固相萃取空白基体测定精密度

化合物名称	1	2	3	4	5	6	7	标准偏差 ($\mu\text{g/L}$)	变异系数 CV (%)
苯酚	0.84	0.94	0.90	0.98	1.08	1.09	0.95	0.090	9.3

2-氯苯酚	1.03	0.90	0.87	0.92	0.89	0.99	0.99	0.062	6.6
4-氯苯酚	0.92	0.88	0.95	0.91	0.90	0.94	0.90	0.023	2.5
五氯酚	1.07	0.97	0.92	0.94	0.93	0.92	0.88	0.058	6.1
2,4-二氯苯酚	1.06	0.96	1.02	1.06	1.02	1.06	0.99	0.039	3.8
2,6-二氯苯酚	1.09	0.98	0.94	1.00	0.88	0.91	1.03	0.073	7.5
2,4,6-三氯苯酚	1.00	0.90	0.93	0.95	1.00	1.07	0.94	0.059	6.1
2,4,5-三氯苯酚	0.94	0.91	0.95	0.91	0.96	0.91	0.92	0.020	2.1
2,3,4,6-四氯苯酚	1.07	0.94	0.87	0.98	0.98	0.91	0.99	0.064	6.7
4-硝基苯酚	0.86	0.83	0.95	0.85	0.82	0.88	0.80	0.067	7.9
2-甲基酚	0.82	0.84	0.83	0.92	0.86	0.80	0.89	0.044	5.2
3-甲基酚	0.81	0.90	0.83	0.95	0.79	0.87	0.94	0.060	6.9
4-甲基酚	0.84	0.91	0.85	0.91	0.96	0.91	0.92	0.045	5.0
2,4-二甲基酚	0.83	0.77	0.72	0.70	0.86	0.84	0.99	0.067	8.2

表 19-3-1 添加浓度 (4.0 $\mu\text{g/L}$)—液液萃取空白基体测定精密度

化合物名称	1	2	3	4	5	6	标准偏差 ($\mu\text{g/L}$)	变异系数 CV(%)
苯酚	3.49	3.62	3.32	3.18	3.64	3.82	0.23	6.6
2-氯苯酚	3.90	3.67	3.28	3.29	3.74	3.79	0.26	7.3
4-氯苯酚	3.79	3.97	3.34	3.62	4.30	4.19	0.36	9.3
五氯酚	3.88	4.65	4.09	4.46	4.08	4.20	0.28	6.6
2,4-二氯苯酚	3.91	3.75	3.48	3.38	4.14	4.05	0.31	8.1
2,6-二氯苯酚	3.79	3.45	3.39	3.87	4.03	4.01	0.28	7.3
2,4,6-三氯苯酚	3.92	3.69	3.48	3.35	4.10	3.89	0.29	7.7
2,4,5-三氯苯酚	3.81	4.14	3.48	3.87	4.17	3.97	0.25	6.5
2,3,4,6-四氯苯酚	3.60	4.37	3.73	3.93	3.97	3.90	0.26	6.7
4-硝基苯酚	2.43	2.96	2.77	3.22	2.75	2.96	0.26	9.3
2-甲基酚	2.64	2.66	2.86	3.07	3.24	3.20	0.26	9.0
3-甲基酚	2.70	2.54	2.95	3.21	3.13	3.22	0.29	9.7
4-甲基酚	2.62	2.65	2.97	3.03	3.40	3.12	0.29	9.9
2,4-二甲基酚	2.54	2.96	2.76	2.86	3.44	3.22	0.33	11.0

表 19-3-2 添加浓度 (4.0 $\mu\text{g/L}$)—固相萃取空白基体测定精密度

化合物名称	1	2	3	4	5	6	标准偏差 ($\mu\text{g/L}$)	变异系数 CV(%)
苯酚	4.00	4.08	4.12	3.68	3.97	3.78	0.17	4.4
2-氯苯酚	4.04	3.90	4.16	4.24	4.00	4.12	0.12	3.0
4-氯苯酚	3.96	4.16	4.08	4.04	3.86	3.84	0.13	3.2
五氯酚	3.63	4.36	3.66	3.84	3.90	4.20	0.29	7.5
2,4-二氯苯酚	4.04	4.24	3.94	4.40	4.24	4.28	0.17	4.0
2,6-二氯苯酚	3.94	4.08	4.32	4.36	4.20	4.24	0.16	3.7
2,4,6-三氯苯酚	3.76	3.92	3.46	3.80	3.92	4.28	0.27	6.9
2,4,5-三氯苯酚	2.97	2.74	2.79	2.92	3.29	2.99	0.19	6.6
2,3,4,6-四氯苯酚	3.80	4.36	3.66	4.04	3.94	4.20	0.26	6.4
4-硝基苯酚	4.36	4.48	4.08	4.20	4.64	4.72	0.25	5.6
2-甲基酚	3.42	3.44	4.12	4.24	3.92	4.24	0.38	9.8
3-甲基酚	3.49	4.16	3.87	3.68	3.50	3.81	0.25	6.8
4-甲基酚	3.32	3.84	3.76	3.58	3.26	3.86	0.26	7.3
2,4-二甲基酚	3.41	3.25	3.58	3.28	3.42	3.90	0.24	6.9

表 20 方法检测限 (水样体积 250mL)

序号	化合物名称	液液萃取法		固相萃取法	
		最小检测浓	规定最低定量	最小检测浓度	规定最低定量

		度($\mu\text{g/L}$)	浓度($\mu\text{g/L}$)	($\mu\text{g/L}$)	浓度($\mu\text{g/L}$)
1	苯酚	0.1	0.4	0.1	0.4
2	2-氯苯酚	0.1	0.4	0.1	0.4
3	4-氯苯酚	0.1	0.4	0.1	0.4
4	五氯酚	0.1	0.4	0.1	0.4
5	2,4-二氯苯酚	0.2	0.8	0.1	0.4
6	2,6-二氯苯酚	0.1	0.4	0.1	0.4
7	2,4,6-三氯苯酚	0.1	0.4	0.1	0.4
8	2,4,5-三氯苯酚	0.2	0.8	0.1	0.4
9	2,3,4,6-四氯苯酚	0.1	0.4	0.1	0.4
10	4-硝基苯酚	0.2	0.8	0.1	0.4
11	2-甲基酚	0.1	0.4	0.2	0.8
12	3-甲基酚	0.1	0.4	0.2	0.8
13	4-甲基酚	0.1	0.4	0.2	0.8
14	2,4-二甲基酚	0.1	0.4	0.2	0.8

5.6.6 方法的精密度

本实验采用空白三蒸水 0.4 $\mu\text{g/L}$ 、1.0 $\mu\text{g/L}$ 、4.0 $\mu\text{g/L}$ 三个加标浓度进行精密度测试（见表 19-1-1、表 19-1-2、表 19-2-1、表 19-2-2 表 19-3-1 和表 19-3-2），从表中可以看出，不同浓度的酚类化合物，溶剂液液萃取测试的相对标准偏差为 3.2%~11.8%，固相萃取测试的相对标准偏差为 2.1%~11.6%，说明方法的精密度良好。

5.6.7 方法的准确度

采用空白三蒸水 0.4 $\mu\text{g/L}$ 、1.0 $\mu\text{g/L}$ 、4.0 $\mu\text{g/L}$ 三个加标浓度进行准确度测定，重复测定 6 次，其加标回收率及准确度分析结果见表 21-1-1、表 21-1-2、表 21-2-1、21-2-2、表 21-3-1 和表 21-3-2。从表中看出，液液萃取平均加标回收率在 65.0%~106%之间，固相萃取平均加标回收率在 73.8%~105%之间，从 0.4 $\mu\text{g/L}$ ~4.0 $\mu\text{g/L}$ 浓度范围内的准确度差异不大。相对而言，固相萃取的回收率较高一些。

表 21-1-1 液液萃取法加标回收率（添加浓度为 0.4 $\mu\text{g/L}$ ）

化合物名称	单位: %						平均值
	1	2	3	4	5	6	
苯酚	77.5	75.0	85.0	87.5	77.5	90.0	82.1
2-氯苯酚	95.0	100	87.5	103	95.0	87.5	94.6
4-氯苯酚	97.5	92.5	90.0	92.5	95.0	82.5	91.7
五氯酚	103	103	103	105	115	93	103
2,4-二氯苯酚	105	118	110	93	108	95	105
2,6-二氯苯酚	82.5	90.0	97.5	90.0	82.5	95.0	89.6
2,4,6-三氯苯酚	100	110	87.5	105	100	97.5	100
2,4,5-三氯苯酚	105	103	92.5	108	110	87.5	101
2,3,4,6-四氯苯酚	103	115	97.5	103	110	95.0	104
4-硝基苯酚	62.5	75.0	75.0	60.0	80.0	70.0	70.4
2-甲基酚	70.0	62.5	75.0	80.0	72.5	70.0	71.7
3-甲基酚	77.5	65.0	75.0	75.0	75.0	77.5	74.2
4-甲基酚	72.5	62.5	80.0	67.5	70.0	82.5	67.5
2,4-二甲基酚	67.5	77.5	75.0	85.0	77.5	62.5	65.0

表 21-1-2 固相萃取法加标回收率（添加浓度为 0.4 μg/L）

单位：%

化合物名称	1	2	3	4	5	6	平均值
苯酚	92.5	92.5	85.0	95.0	95.0	100	93.3
2-氯苯酚	97.5	92.5	95.0	97.5	95.0	97.5	95.8
4-氯苯酚	105	92.5	92.5	103	97.5	97.5	97.9
五氯酚	100	95.0	92.5	108	103	100	99.6
2,4-二氯苯酚	97.5	90.0	92.5	92.5	97.5	97.5	94.6
2,6-二氯苯酚	87.5	97.5	92.5	90.0	95.0	92.5	92.5
2,4,6-三氯苯酚	97.5	90.0	92.5	97.5	97.5	95.0	95.0
2,4,5-三氯苯酚	95.0	82.5	85.0	90.0	87.5	92.5	88.8
2,3,4,6-四氯苯酚	100	95.0	90.0	97.5	97.5	103	97.1
4-硝基苯酚	92.5	80.0	85.0	85.0	95.0	87.5	87.5
2-甲基酚	95.0	75.0	80.0	95.0	95.0	85.0	87.5
3-甲基酚	95.0	77.5	82.5	92.5	97.5	77.5	87.1
4-甲基酚	97.5	72.5	82.5	87.5	95.0	75.0	85.0
2,4-二甲基酚	82.5	77.5	75.0	90.0	92.5	70.0	81.3

表 21-2-1 液液萃取法加标回收率（添加浓度为 1.0 μg/L）

单位：%

化合物名称	1	2	3	4	5	6	平均值
苯酚	109	98.0	89.0	94.0	89.0	84.0	93.8
2-氯苯酚	98.0	91.0	88.0	84.0	87.0	89.0	89.5
4-氯苯酚	95.0	91.0	88.0	83.0	83.0	89.0	88.2
五氯酚	103	107	94.0	96.0	92.0	103	99.2
2,4-二氯苯酚	96.0	86.0	91.0	87.0	95.0	110	94.2
2,6-二氯苯酚	95.0	93.0	88.0	94.0	94.0	97.0	93.5
2,4,6-三氯苯酚	96.0	91.0	97.0	92.0	99.0	87.0	93.7
2,4,5-三氯苯酚	86.0	84.0	94.0	96.0	89.0	93.0	90.3
2,3,4,6-四氯苯酚	91.0	87.0	89.0	86.0	96.0	97.0	91.0
4-硝基苯酚	100	86.0	79.0	83.0	75.0	75.0	83.0
2-甲基酚	89.0	86.0	66.0	73.0	71.0	76.0	76.8
3-甲基酚	86.0	83.0	77.0	82.0	77.0	75.0	80.0
4-甲基酚	86.0	82.0	84.0	80.0	76.0	79.0	81.2
2,4-二甲基酚	82.0	86.0	69.0	72.0	73.0	75.0	76.2

表 21-2-2 固相萃取法加标回收率（添加浓度为 1.0 μg/L）

单位：%

化合物名称	1	2	3	4	5	6	平均值
苯酚	84.0	94.0	90.0	98.0	108.0	109	97.2
2-氯苯酚	103	90.0	87.0	92.0	89.0	99.0	93.3
4-氯苯酚	92.0	88.0	95.0	91.0	90.0	94.0	91.7
五氯酚	107	97.0	92.0	94.0	93.0	92.0	95.8
2,4-二氯苯酚	106	96.0	102	106	102.0	106	103
2,6-二氯苯酚	109	98.0	94.0	100	88.0	91.0	96.7

化合物名称	1	2	3	4	5	6	平均值
2,4,6-三氯苯酚	100	90.0	93.0	95.0	100	107	97.5
2,4,5-三氯苯酚	94.0	91.0	95.0	91.0	96.0	91.0	93.0
2,3,4,6-四氯苯酚	107	94.0	87.0	98.0	98.0	91.0	95.8
4-硝基苯酚	86.0	83.0	95.0	85.0	82.0	88.0	86.5
2-甲基酚	82.0	84.0	83.0	92.0	86.0	80.0	84.5
3-甲基酚	81.0	90.0	83.0	95.0	79.0	87.0	85.8
4-甲基酚	84.0	91.0	85.0	91.0	96.0	91.0	89.7
2,4-二甲基酚	83.0	77.0	72.0	70.0	86.0	84.0	78.7

表 21-3-1 液液萃取法加标回收率（添加浓度为 4.0 μg/L）

单位：%

化合物名称	1	2	3	4	5	6	平均值
苯酚	87.3	90.5	83.0	79.5	91.0	95.5	87.8
2-氯苯酚	97.5	91.8	82.0	82.3	93.5	94.8	90.3
4-氯苯酚	94.8	99.3	83.5	90.5	108	105	96.7
五氯酚	97.0	116	102	112	102	105	106
2,4-二氯苯酚	97.8	93.8	87.0	84.5	104	101	94.6
2,6-二氯苯酚	94.8	86.3	84.8	96.8	101	100	93.9
2,4,6-三氯苯酚	98.0	92.3	87.0	83.8	103	97.3	93.5
2,4,5-三氯苯酚	95.3	104	87.0	96.8	104	99.3	97.7
2,3,4,6-四氯苯酚	90.0	109	93.3	98.3	99.3	97.5	97.9
4-硝基苯酚	60.8	74.0	69.3	80.5	68.8	74.0	71.2
2-甲基酚	66.0	66.5	71.5	76.8	81.0	80.0	73.6
3-甲基酚	67.5	63.5	73.8	80.3	78.3	80.5	74.0
4-甲基酚	65.5	66.3	74.3	75.8	85.0	78.0	74.1
2,4-二甲基酚	63.5	74.0	69.0	71.5	86.0	80.5	74.1

表 21-3-2 固相萃取法加标回收率（添加浓度为 4.0 μg/L）

单位：%

化合物名称	1	2	3	4	5	6	平均值
苯酚	100	102	103	92.0	99.3	94.5	98.5
2-氯苯酚	101	97.5	104	106	100	103	102
4-氯苯酚	99.0	104	102	101	96.5	96.0	99.8
五氯酚	90.8	109	91.5	96.0	97.5	105	98.3
2,4-二氯苯酚	101	106	98.5	110	106	107	105
2,6-二氯苯酚	98.5	102	108	109	105	106	105
2,4,6-三氯苯酚	94.0	98.0	86.5	95.0	98.0	107	96.4
2,4,5-三氯苯酚	84.3	98.5	79.8	83.0	82.3	94.8	93.8
2,3,4,6-四氯苯酚	95.0	109	91.5	101	98.5	105	100
4-硝基苯酚	109	112	102	105	116	118	110
2-甲基酚	85.5	86.0	103	106	98.0	106	97.4
3-甲基酚	87.3	104	96.8	92.0	87.5	95.3	93.8
4-甲基酚	83.0	96.0	94.0	89.5	81.5	96.5	90.1
2,4-二甲基酚	85.3	81.3	89.5	82.0	85.5	97.5	86.8

5.7 方法的适应性

5.7.1 地表水方法适用性检验

对不同性质的三种实际水样地表水、地下水和工业废水，应用本标准方法加标后进行适用性检验。结果见表 22-1~表 24-2。由实验结果可见，地表水加标 1.0 $\mu\text{g/L}$ ，液液萃取平均加标回收率在 70.8%~103%，精密度在 2.0%~13.2%之间，固相萃取平均加标回收率在 78.9%~102%，精密度在 2.1%~8.5%之间；地下水加标 1.0 $\mu\text{g/L}$ ，液液萃取平均加标回收率在 72.9%~103%，精密度在 1.9%~11.9%之间，固相萃取平均加标回收率在 81.2%~105%，精密度在 1.9%~7.8%之间；工业废水加标 1.0 $\mu\text{g/L}$ ，液液萃取平均加标回收率在 63.0%~96.7%，精密度在 2.5%~16.2%之间，固相萃取平均加标回收率在 70.5%~101%，精密度在 2.0%~9.2%之间。

从分析结果可见，三种不同实际水样基体加标 1.0 $\mu\text{g/L}$ ，液液萃取的平均加标回收率在 70.8%~103%，变异系数在 2.0%~16.2%之间；固相萃取的平均加标回收率在 63.0%~105%，变异系数在 1.9%~9.2%之间。由此可见，本标准建立的水中酚类化合物测定方法，对不同性质样品适用性均良好。

表 22-1 地表水基体加标液液萃取回收率、标准偏差及变异系数

化合物名称	加标浓度 1.0 $\mu\text{g/L}$		
	回收率	标准偏差	变异系数 (%)
苯酚	81.5	0.090	11.0
2-氯苯酚	86.3	0.052	6.0
4-氯苯酚	85.7	0.045	5.3
五氯酚	103	0.021	2.0
2,4-二氯苯酚	96.7	0.048	5.0
2,6-二氯苯酚	94.1	0.030	3.2
2,4,6-三氯苯酚	90.2	0.047	5.2
2,4,5-三氯苯酚	84.4	0.042	5.0
2,3,4,6-四氯苯酚	96.4	0.025	2.6
4-硝基苯酚	72.8	0.096	13.2
2-甲基酚	73.7	0.061	8.3
3-甲基酚	72.8	0.071	9.8
4-甲基酚	76.6	0.076	9.9
2,4-二甲基酚	70.8	0.062	8.8

表 22-2 地表水基体加标固相萃取回收率、标准偏差及变异系数

化合物名称	加标浓度 1.0 $\mu\text{g/L}$		
	回收率	标准偏差	变异系数 (%)
苯酚	89.3	0.061	6.8
2-氯苯酚	85.5	0.042	4.9
4-氯苯酚	83.6	0.038	4.5
五氯酚	97.2	0.019	2.1
2,4-二氯苯酚	91.2	0.051	5.6
2,6-二氯苯酚	93.1	0.037	4.0
2,4,6-三氯苯酚	85.5	0.038	4.4

化合物名称	加标浓度 1.0μg/L		
	回收率	标准偏差	变异系数 (%)
2,4,5-三氯苯酚	86.5	0.045	5.2
2,3,4,6-四氯苯酚	102	0.056	6.3
4-硝基苯酚	78.9	0.067	8.5
2-甲基酚	79.8	0.045	5.6
3-甲基酚	85.5	0.035	4.1
4-甲基酚	86.5	0.044	5.1
2,4-二甲基酚	82.9	0.056	6.8

5.7.2 地下水方法适用性检验

表 23-1 地下水基体加标液液萃取回收率、标准偏差及变异系数

化合物名称	加标浓度 1.0μg/L		
	回收率	标准偏差	变异系数 (%)
苯酚	83.9	0.084	10.0
2-氯苯酚	88.9	0.048	5.4
4-氯苯酚	88.3	0.042	4.7
五氯酚	103	0.020	1.9
2,4-二氯苯酚	99.6	0.045	4.5
2,6-二氯苯酚	96.9	0.028	2.9
2,4,6-三氯苯酚	92.9	0.044	4.7
2,4,5-三氯苯酚	86.9	0.039	4.5
2,3,4,6-四氯苯酚	99.3	0.023	2.3
4-硝基苯酚	74.9	0.089	11.9
2-甲基酚	75.9	0.057	7.5
3-甲基酚	74.9	0.066	8.8
4-甲基酚	78.9	0.071	9.0
2,4-二甲基酚	72.9	0.058	7.9

表 23-2 地下水基体加标固相萃取回收率、标准偏差及变异系数

化合物名称	加标浓度 1.0μg/L		
	回收率	标准偏差	变异系数 (%)
苯酚	92.0	0.057	6.2
2-氯苯酚	88.1	0.039	4.5
4-氯苯酚	86.1	0.036	4.1
五氯酚	99.4	0.018	1.9
2,4-二氯苯酚	93.9	0.048	5.1
2,6-二氯苯酚	101	0.035	3.6
2,4,6-三氯苯酚	88.1	0.036	4.1
2,4,5-三氯苯酚	89.0	0.042	4.8
2,3,4,6-四氯苯酚	105	0.053	5.7

化合物名称	加标浓度 1.0μg/L		
	回收率	标准偏差	变异系数 (%)
4-硝基苯酚	81.2	0.063	7.8
2-甲基酚	82.2	0.035	4.3
3-甲基酚	88.1	0.042	4.8
4-甲基酚	89.0	0.041	4.6
2,4-二甲基酚	85.4	0.053	6.2

5.7.3 废水方法适用性检验

表 24-1 工业废水基体加标液液萃取回收率、标准偏差及变异系数

化合物名称	加标浓度 1.0μg/L		
	回收率	标准偏差	变异系数 (%)
苯酚	70.5	0.098	13.9
2-氯苯酚	76.8	0.057	7.4
4-氯苯酚	76.3	0.049	6.4
五氯酚	96.7	0.023	2.5
2,4-二氯苯酚	86.1	0.052	6.1
2,6-二氯苯酚	83.7	0.033	3.9
2,4,6-三氯苯酚	80.3	0.051	6.4
2,4,5-三氯苯酚	75.1	0.046	6.1
2,3,4,6-四氯苯酚	95.8	0.027	3.2
4-硝基苯酚	64.7	0.105	16.2
2-甲基酚	65.6	0.066	10.1
3-甲基酚	64.7	0.077	12.0
4-甲基酚	68.2	0.083	12.1
2,4-二甲基酚	63.0	0.068	10.7

表 24-2 工业废水基体加标固相萃取回收率、标准偏差及变异系数

化合物名称	加标浓度 1.0μg/L		
	回收率	标准偏差	变异系数 (%)
苯酚	70.5	0.065	9.2
2-氯苯酚	86.1	0.045	5.2
4-氯苯酚	84.2	0.040	4.8
五氯酚	101	0.020	2.0
2,4-二氯苯酚	94.2	0.054	5.7
2,6-二氯苯酚	89.5	0.039	4.4
2,4,6-三氯苯酚	82.3	0.040	4.9
2,4,5-三氯苯酚	78.2	0.048	6.1
2,3,4,6-四氯苯酚	99.2	0.059	6.0
4-硝基苯酚	78.3	0.071	9.1

化合物名称	加标浓度 1.0 μ g/L		
	回收率	标准偏差	变异系数 (%)
2-甲基酚	71.0	0.048	6.7
3-甲基酚	76.1	0.037	4.9
4-甲基酚	76.9	0.047	6.1
2,4-二甲基酚	70.8	0.059	8.4

5.7.4 结果计算

本标准按照HJ168的规定，规定了结果的计算公式和结果表示内容。化合物的定性定量引用EPA8270C方法的部分内容。

6 方法验证

6.1 方法验证方案

6.1.1 参与方法验证的实验室、验证人员的基本情况

按照《环境监测分析方法标准制订技术导则》(HJ/T168)和《国家环境污染物监测方法标准制修订工作暂行要求》(环科函[2009]10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、标准物质准确度、以及实际样品加标回收率等。

参加了本标准方法验证工作的6家单位，具体参加人员名单、仪器、试剂见表25~表27。

表 25 参加验证的人员情况登记表

姓名	性别	年龄	职务或职称	所学专业	参加分析工作年份	验证单位
王美飞	女	31	工程师	分析化学	2008年	南京市环境监测中心站
刘晶	女	29	工程师	分析化学	2010年	南京市环境监测中心站
吴丽娟	女	26	助理工程师	分析化学	2010年	南京市环境监测中心站
卢益	女	44	室主任/高工	化学	1988年	重庆市环境监测中心
邓力	女	32	工程师	环境工程	2002年	重庆市环境监测中心
孙静	女	31	工程师	水资源与环境工程	2001年	重庆市环境监测中心
谢志广	男	28	助理工程师	环境工程	2009年	河南省环境监测中心站
王玲玲	女	43	高级工程师	环境科学	1990年	河南省环境监测中心站
李振国	男	37	工程师	化学工程	2002年	大连市环境监测中心站
孔德洋	男	34	副研究员	环境科学	2001年	环保部南京环境科学研究所
宋宁慧	女	31	助理研究员	环境科学	2009年	环保部南京环境科学研究所
吴文铸	男	28	助理研究员	环境科学	2007年	环保部南京环境科学研究所
许静	女	29	助理研究员	环境科学	2001年	环保部南京环境科学研究所
陈军	男	45	站长/高工	水资源	1989年	泰州市环境监测中心站
李江	男	29	工程师	环境工程	2003年	泰州市环境监测中心站
何娟	女	29	工程师	环境工程	2009年	泰州市环境监测中心站

表 26 参加验证单位仪器情况登记表

仪器名称	规格型号	仪器编号	性能状况	验证单位
气相色谱-质谱联用仪	Agilent 7890-5975C	J805	良好	南京市环境监测中心站

气相色谱/质谱	5975B	US10642089	良好	河南省环境监测中心
气相色谱质谱仪	安捷伦 6890N/5973I	CN10402031/US40620475	良好	大连市环境监测中心站
气相色谱质谱联用仪	Agilent 7890/5975C	A0-122	正常	环保部南京环境科学研究所
气相色谱质谱仪	Quattro micro gc/ms	RAB239	正常	重庆市环境监测中心
气相色谱质谱仪	Agilent7890A5975C	CN10729032/US73236893	良好	泰州市环境监测中心站

表 27 参加验证单位试剂及溶剂情况登记表

名称	厂家、规格	纯化处理方法	验证单位
二氯甲烷	CNW 公司, 农残级	/	南京市环境监测中心站
正己烷	CNW 公司, 色谱纯	/	南京市环境监测中心站
丙酮	Merk 公司, 色谱纯	/	南京市环境监测中心站
乙酸乙酯	Sigma-Aldrich 公司, 色谱纯	/	南京市环境监测中心站
无水硫酸钠	国药集团化学试剂有限公司, 分析纯	500℃烘 4h	南京市环境监测中心站
氢氧化钠	国药集团化学试剂有限公司, 分析纯	/	南京市环境监测中心站
硫酸	南京化学实际有限公司, 分析纯	/	南京市环境监测中心站
二氯甲烷	TEDIA、农残级		河南省环境监测中心
丙酮	TEDIA、农残级		河南省环境监测中心
正己烷	TEDIA、农残级		河南省环境监测中心
二氯甲烷	TEDIA、农残级		大连市环境监测中心
丙酮	TEDIA、农残级		大连市环境监测中心
正己烷	TEDIA、农残级		大连市环境监测中心
丙酮	TEDIA、农残级		环保部南京环境科学研究所
无水硫酸钠	南京化学试剂有限公司	500℃烘 4h	环保部南京环境科学研究所
浓硫酸	南京化学试剂有限公司		环保部南京环境科学研究所
五氟苯基溴	南京化学试剂有限公司		环保部南京环境科学研究所
氢氧化钠	南京化学试剂有限公司		环保部南京环境科学研究所
二氯甲烷	TEDIA、农残级		环保部南京环境科学研究所
正己烷	TEDIA、农残级		环保部南京环境科学研究所
乙酸乙酯	TEDIA、农残级		环保部南京环境科学研究所
二氯甲烷	TEDIA、农残级		重庆市环境监测中心
正己烷	TEDIA、农残级		重庆市环境监测中心
丙酮	DIMA、农残级		重庆市环境监测中心
正己烷	农残级		泰州市环境监测中心站
二氯甲烷	农残级		泰州市环境监测中心站
乙酸乙酯	农残级		泰州市环境监测中心站
氢氧化钠	分析纯		泰州市环境监测中心站
盐酸	分析纯		泰州市环境监测中心站

名称	厂家、规格	纯化处理方法	验证单位
无水硫酸钠	分析纯	500℃烘 4h	泰州市环境监测中心站

6.1.2 方法验证的方案

(1) 方法检出限：测定酚类化合物的浓度为0.4μg/L的实验室空白加标样品，剔除离群值后将各自的7次测定结果计算其标准偏差S，此时检出限MDL=S×3.143。

(2) 方法的测定下限：参照HJ168，以4倍方法检出限确定为本方法目标物的测定下限。

(3) 方法精密度准确度：配制浓度为0.4μg/L、1.0μg/L、4.0μg/L的标准溶液，对测定结果剔除离群值后将各平行测定6次的结果计算平均值，标准偏差，相对标准偏差等。

(4) 加标回收率：选取1个实际地表水、1个地下水和1个废水样品，每一个样品平行测定6次取其平均值，再将实际样品加入标准溶液，平行测定剔除离群值后将6次测定结果，分别计算平均值、标准偏差、相对标准偏差、加标回收率等。

6.2 方法验证过程

(1) 通过筛选确定有资质方法验证单位。按照方法验证方案准备实验用品，与验证单位确定验证时间。在方法验证前，确保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) 《方法验证报告》见附件一。

6.3 方法验证数据的取舍

(1) 检出限：考虑到实验室间差异，检出限选取6家实验室测定的结果中的最大值。

(2) 以本方法确定的4倍检出限为目标物的测定下限。

(3) 本课题组在进行方法验证报告数据统计时，所有数据全部采用，未进行取舍。

(3) 方法精密度和准确度统计结果能满足方法特性指标要求。

7 与开题报告的差异说明

本标准方法文献调研及实验研究中发现2,4-二硝基酚基本无法衍生，且该化合物已纳入环保部“水质 硝基酚类化合物的测定 气相色谱-质谱法”的标准研究中，因此不采用本方法对2,4-二硝基酚测定。其余均按照开题报告的要求进行方法研究及论证，满足开题报告的要求。

8 参考文献

- (1) EPA8041a. Phenols by gas chromatography/mass spectrometry(GC/MS)
- (2) EPA528. Determination of phenols in drinking water by solid phase extraction and capillary column gas chromatography/mass spectrometry(GC/MS)
- (3) EPA604 Phenols
- (4) EPA3510c Separatory funnel liquid-liquid
- (5) EPA3630C. Silica gel cleanup
- (6) GB/T14848-93 地下水质量标准
- (7) GJ/T206-2005 城市供水水质标准
- (8) GB5749-85 生活饮用水卫生标准
- (9) 卫法监[2001] 161号 生活饮用水水质卫生

- (10) GB3097-1997 海水水质标准
- (11) GB5084-92 农田灌溉水质标准
- (12) GB11607-89 渔业水质标准
- (13) GB8978-1996 污水综合排放标准
- (14) CJ/T 95-2000 再生水回用于景观水体的水质标准
- (15) GB13458-2001 合成氨工业水污染物排放标准
- (16) DB32/939-2006 化学工业主要水污染排放标准
- (17) GB18466-2005 医疗机构水污染物排放标准
- (18) CJ3082-1999 污水排入城市下水道水质标准
- (19) GB18918-2002 城镇污水处理厂污染物排放标准
- (20) GB18486-2001 污水海洋处理工程污染控制标准
- (21) GB3838-2002 地表水环境质量标准
- (22) ISO 14402-1999 水质--流量分析法(FIA,CFA)测定苯酚指数
- (23) ISO 17495-2001 水质 对选取的硝基苯酚进行测量 固态提取法与气体层析法以及总体光谱测定探测法
- (24) ISO 18857-1-2005 水质 选定烷基苯酚的测定 第 1 部分：用质量选择性检测的液-液萃取和气体色谱对非过滤试样的试验方法
- (25) ISO 6439-1990 水质 酚指数的测定。蒸馏后的 4-氨基安替比林光度法
- (26) ISO 8165-1-1992 水质.选择性一元酚类的测定.第 1 部分:萃取气相色谱法
- (27) ISO 8165-2-1999 水质--选择性一元酚类的测定 第 2 部分:衍生化气相色谱法
- (28) EPA8270C. Semivolatile organic compounds by gas chromatography/mass spectrometry (GC/MS)

附件一

方法验证报告

方法名称：水质酚类化合物的测定气相色谱/质谱法

项目主编单位：江苏省环境监测中心

验证单位：泰州市环境监测中心站、河南省环境监测中心站、
环保部南京环境科学研究所、大连市环境监测中
心站、南京市环境监测中心站、重庆市环境监测
中心

项目负责人及职称：李娟（高工）、王荟（工程师）

通讯地址：南京市凤凰西街 241 号

电话：025-86575235

报告编写人及职称：王荟（工程师）

报告日期 2011 年 6 月 20 日

目 录

1 原始测试数据	34
1.1 实验室基本情况	34
1.2 目标化合物的检出限原始测试数据.....	35
1.3 目标化合物的精密度原始测试数据.....	41
1.4 目标化合物的准确度原始测试数据.....	52
1.5 目标化合物的实际样品加标率原始测试数据.....	63
2 方法验证数据汇总	77
2.1 方法检出限、测定下限、精密度数据汇总	77
2.2 方法准确度数据汇总	79
2.3 方法特性指标汇总表	84
3 方法验证结论	86

1 原始测试数据

1.1 实验室基本情况

本方法的 6 家验证实验室依次为：1—泰州市环境监测中心站、2—南京市环境监测中心站、3—重庆市环境监测中心站、4—大连市环境监测中心、5—国家环境保护部南京环境科学研究所、6—河南省环境监测中心站。6 家单位参加方法验证工作的具体参加人员名单、仪器、试剂如下表 1-1~表 1-3。

表 1-1 参加验证的人员情况登记表

姓名	性别	年龄	职务或职称	所学专业	参加分析工作年份	验证单位
王美飞	女	31	工程师	分析化学	2008 年	南京市环境监测中心站
刘晶	女	29	工程师	分析化学	2010 年	南京市环境监测中心站
吴丽娟	女	26	助理工程师	分析化学	2010 年	南京市环境监测中心站
卢益	女	44	室主任/高工	化学	1988 年	重庆市环境监测中心
邓力	女	32	工程师	环境工程	2002 年	重庆市环境监测中心
孙静	女	31	工程师	水资源与环境工程	2001 年	重庆市环境监测中心
谢志广	男	28	助理工程师	环境工程	2009 年	河南省环境监测中心站
王玲玲	女	43	高级工程师	环境科学	1990 年	河南省环境监测中心站
李振国	男	37	工程师	化学工程	2002 年	大连市环境监测中心站
孔德洋	男	34	副研究员	环境科学	2001 年	环保部南京环境科学研究所
宋宁慧	女	31	助理研究员	环境科学	2009 年	环保部南京环境科学研究所
吴文铸	男	28	助理研究员	环境科学	2007 年	环保部南京环境科学研究所
许静	女	29	助理研究员	环境科学	2001 年	环保部南京环境科学研究所
陈军	男	45	站长/高工	水资源	1989 年	泰州市环境监测中心站
李江	男	29	工程师	环境工程	2003 年	泰州市环境监测中心站
何娟	女	29	工程师	环境工程	2009 年	泰州市环境监测中心站

表 1-2 参加验证单位仪器情况登记表

仪器名称	规格型号	仪器编号	性能状况	验证单位
气相色谱-质谱联用仪	Agilent 7890-5975C	J805	良好	南京市环境监测中心站
气相色谱/质谱	5975B	US10642089	良好	河南省环境监测中心
气相色谱质谱仪	安捷伦 6890N/5973I	CN10402031/US40620475	良好	大连市环境监测中心站
气相色谱质谱联用仪	Agilent 7890/5975C	A0-122	正常	环保部南京环境科学研究所
气相色谱质谱仪	Quattro micro gc/ms	RAB239	正常	重庆市环境监测中心
气相色谱质谱仪	Agilent7890A5975C	CN10729032/US73236893	良好	泰州市环境监测中心站

表 1-3 参加验证单位试剂及溶剂情况登记表

名称	厂家、规格	纯化处理方法	验证单位
----	-------	--------	------

名称	厂家、规格	纯化处理方法	验证单位
二氯甲烷	CNW 公司, 农残级	/	南京市环境监测中心站
正己烷	CNW 公司, 色谱纯	/	南京市环境监测中心站
丙酮	Merk 公司, 色谱纯	/	南京市环境监测中心站
乙酸乙酯	Sigma-Aldrich 公司, 色谱纯	/	南京市环境监测中心站
无水硫酸钠	国药集团化学试剂有限公司, 分析纯	500°C 烘 4h	南京市环境监测中心站
氢氧化钠	国药集团化学试剂有限公司, 分析纯	/	南京市环境监测中心站
硫酸	南京化学实际有限公司, 分析纯	/	南京市环境监测中心站
二氯甲烷	TEDIA、农残级		河南省环境监测中心
丙酮	TEDIA、农残级		河南省环境监测中心
正己烷	TEDIA、农残级		河南省环境监测中心
二氯甲烷	TEDIA、农残级		大连市环境监测中心
丙酮	TEDIA、农残级		大连市环境监测中心
正己烷	TEDIA、农残级		大连市环境监测中心
丙酮	TEDIA、农残级		环保部南京环境科学研究所
无水硫酸钠	南京化学试剂有限公司, 分析纯	500°C 烘 4h	环保部南京环境科学研究所
浓硫酸	南京化学试剂有限公司, 分析纯		环保部南京环境科学研究所
五氟苯基溴	南京化学试剂有限公司, 分析纯		环保部南京环境科学研究所
氢氧化钠	南京化学试剂有限公司, 分析纯		环保部南京环境科学研究所
二氯甲烷	TEDIA、农残级		环保部南京环境科学研究所
正己烷	TEDIA、农残级		环保部南京环境科学研究所
乙酸乙酯	TEDIA、农残级		环保部南京环境科学研究所
二氯甲烷	TEDIA、农残级		重庆市环境监测中心
正己烷	TEDIA、农残级		重庆市环境监测中心
丙酮	DIMA、农残级		重庆市环境监测中心
正己烷	农残级		泰州市环境监测中心站
二氯甲烷	农残级		泰州市环境监测中心站
乙酸乙酯	农残级		泰州市环境监测中心站
氢氧化钠	分析纯		泰州市环境监测中心站
盐酸	分析纯		泰州市环境监测中心站
无水硫酸钠	分析纯	500°C 烘 4h	泰州市环境监测中心站

1.2 目标化合物的检出限原始测试数据

6 家实验室对水中酚类化合物液液萃取-衍生气相色谱质谱法和固相萃取-衍生气相色谱质谱法进行检出限测试, 各酚类目标化合物的检出限原始测试数据见附表 1-4、表 1-5。

附表 1-4 液液萃取方法检出限的测试数据表

化合物名称	实验室号	测定值 (µg/L)							平均值 (µg/L)	标准偏差 (µg/L)	t 值	检出限 (µg/L)	测定下限 (µg/L)
		第一次	第二次	第三次	第四次	第五次	第六次	第七次					
苯酚	1	0.32	0.33	0.34	0.35	0.36	0.37	0.38	0.33	0.027	3.143	0.08	0.32

	2	0.3 1	0.3 0	0.3 3	0.3 5	0.3 2	0.3 5	0.2 8	0.32	0.026	3.143	0.08	0.32
	3	0.3 6	0.3 7	0.3 2	0.3 5	0.3 8	0.3 4	0.3 3	0.35	0.022	3.143	0.07	0.28
	4	0.3 3	0.3 6	0.3 2	0.3 3	0.3 5	0.3 9	0.3 4	0.35	0.024	3.143	0.07	0.28
	5	0.3 5	0.3 6	0.3 2	0.2 8	0.3 7	0.3 4	0.3 4	0.34	0.030	3.143	0.09	0.36
	6	0.3 2	0.2 8	0.3 5	0.3 4	0.3 5	0.3 7	0.3 2	0.33	0.029	3.140	0.09	0.36
2-氯 苯酚	1	0.3 8	0.3 6	0.3 7	0.3 8	0.4 0	0.3 9	0.3 7	0.38	0.013	3.143	0.04	0.16
	2	0.3 8	0.4 0	0.3 8	0.3 9	0.3 7	0.3 6	0.3 7	0.38	0.013	3.143	0.04	0.16
	3	0.4 0	0.3 8	0.3 9	0.3 7	0.3 8	0.3 6	0.3 8	0.38	0.013	3.143	0.04	0.16
	4	0.3 8	0.3 7	0.3 5	0.3 6	0.3 8	0.3 9	0.3 8	0.37	0.014	3.143	0.04	0.16
	5	0.3 8	0.3 7	0.3 7	0.3 6	0.3 9	0.3 8	0.3 7	0.37	0.010	3.143	0.03	0.12
	6	0.3 5	0.3 6	0.3 7	0.3 9	0.3 5	0.3 5	0.3 4	0.36	0.017	3.140	0.05	0.20
4-氯 苯酚	1	0.3 8	0.3 7	0.3 8	0.3 9	0.3 9	0.3 8	0.3 6	0.38	0.011	3.143	0.03	0.12
	2	0.3 7	0.3 9	0.3 9	0.4 0	0.3 8	0.3 6	0.3 5	0.38	0.018	3.143	0.06	0.24
	3	0.3 9	0.3 8	0.4 0	0.3 7	0.3 8	0.3 5	0.3 7	0.38	0.016	3.143	0.05	0.20
	4	0.3 8	0.3 7	0.3 6	0.3 5	0.3 7	0.3 9	0.3 8	0.37	0.013	3.143	0.04	0.16
	5	0.3 7	0.3 6	0.3 7	0.3 7	0.3 8	0.4 0	0.3 7	0.37	0.013	3.143	0.04	0.16
	6	0.3 5	0.3 8	0.3 7	0.3 8	0.3 4	0.3 5	0.3 4	0.36	0.018	3.140	0.06	0.24
五氯 酚	1	0.4 1	0.4 0	0.4 2	0.4 1	0.4 5	0.3 8	0.3 9	0.41	0.023	3.143	0.07	0.28
	2	0.3 8	0.3 9	0.4 0	0.4 1	0.3 8	0.4 3	0.3 7	0.39	0.021	3.143	0.07	0.28
	3	0.4 3	0.4 8	0.4 2	0.3 9	0.4 3	0.4 1	0.3 9	0.42	0.031	3.143	0.10	0.40
	4	0.4 1	0.4 0	0.4 3	0.3 9	0.4 4	0.4 1	0.4 0	0.41	0.018	3.143	0.06	0.24
	5	0.3 8	0.3 7	0.4 2	0.3 9	0.4 5	0.4 2	0.3 9	0.40	0.028	3.143	0.09	0.36
	6	0.3 9	0.3 8	0.3 7	0.4 3	0.4 1	0.3 9	0.4 5	0.40	0.029	3.140	0.09	0.36
2,4-二 氯苯 酚	1	0.4 2	0.4 1	0.4 4	0.3 7	0.4 3	0.3 8	0.4 1	0.41	0.025	3.143	0.08	0.32
	2	0.4 3	0.3 8	0.4 5	0.3 6	0.4 1	0.4 3	0.3 9	0.41	0.032	3.143	0.10	0.40
	3	0.3 9	0.4 3	0.3 8	0.4 0	0.4 3	0.4 1	0.3 7	0.40	0.023	3.143	0.07	0.28
	4	0.3 9	0.3 7	0.4 2	0.4 5	0.4 1	0.3 9	0.4 0	0.40	0.026	3.143	0.08	0.32
	5	0.4 1	0.4 0	0.4 3	0.3 9	0.3 7	0.3 6	0.3 7	0.39	0.025	3.143	0.08	0.32
	6	0.3 8	0.4 1	0.3 9	0.3 7	0.3 6	0.3 1	0.4 3	0.39	0.025	3.140	0.08	0.32
2,6-二 氯苯 酚	1	0.3 3	0.3 6	0.3 9	0.3 6	0.3 3	0.3 8	0.3 8	0.36	0.024	3.143	0.08	0.32
	2	0.3 5	0.4 1	0.4 2	0.3 6	0.3 9	0.4 1	0.3 6	0.39	0.029	3.143	0.09	0.36
	3	0.3 5	0.4 2	0.3 6	0.3 9	0.4 5	0.4 2	0.3 8	0.40	0.036	3.143	0.11	0.44
	4	0.3 9	0.3 6	0.4 3	0.4 1	0.4 3	0.3 6	0.4 2	0.40	0.031	3.143	0.10	0.40

	5	0.38	0.43	0.41	0.44	0.38	0.35	0.39	0.40	0.031	3.143	0.10	0.40
	6	0.41	0.39	0.37	0.38	0.35	0.40	0.42	0.39	0.024	3.140	0.08	0.32
2,4,6 三氯 苯酚	1	0.40	0.44	0.35	0.42	0.40	0.39	0.39	0.40	0.028	3.143	0.09	0.36
	2	0.39	0.37	0.41	0.43	0.39	0.38	0.39	0.39	0.020	3.143	0.06	0.24
	3	0.40	0.44	0.41	0.40	0.39	0.37	0.43	0.40	0.020	3.143	0.06	0.24
	4	0.40	0.41	0.39	0.42	0.38	0.39	0.39	0.40	0.025	3.143	0.08	0.32
	5	0.40	0.41	0.40	0.42	0.39	0.37	0.38	0.40	0.024	3.143	0.08	0.32
	6	0.41	0.39	0.44	0.40	0.43	0.38	0.42	0.41	0.022	3.140	0.07	0.28
2,4,5 三氯 苯酚	1	0.40	0.44	0.38	0.42	0.40	0.39	0.39	0.40	0.035	3.143	0.11	0.44
	2	0.41	0.37	0.38	0.42	0.40	0.41	0.41	0.41	0.024	3.143	0.07	0.28
	3	0.41	0.37	0.41	0.42	0.40	0.41	0.38	0.41	0.024	3.143	0.08	0.32
	4	0.39	0.41	0.42	0.41	0.38	0.37	0.37	0.39	0.021	3.143	0.07	0.28
	5	0.40	0.41	0.42	0.39	0.38	0.39	0.41	0.40	0.026	3.143	0.08	0.32
	6	0.41	0.40	0.38	0.42	0.40	0.41	0.39	0.41	0.020	3.140	0.06	0.24
2,3,4,6 -四氯 苯酚	1	0.41	0.44	0.39	0.42	0.40	0.39	0.39	0.41	0.021	3.143	0.07	0.28
	2	0.41	0.37	0.41	0.42	0.39	0.38	0.38	0.41	0.037	3.143	0.12	0.48
	3	0.40	0.44	0.38	0.42	0.39	0.38	0.42	0.40	0.031	3.143	0.10	0.40
	4	0.42	0.41	0.40	0.42	0.40	0.41	0.40	0.42	0.020	3.143	0.06	0.24
	5	0.41	0.37	0.42	0.42	0.40	0.41	0.38	0.41	0.035	3.143	0.11	0.44
	6	0.40	0.40	0.38	0.42	0.40	0.41	0.39	0.40	0.025	3.140	0.08	0.32
4-硝 基苯 酚	1	0.29	0.37	0.35	0.42	0.30	0.28	0.30	0.29	0.037	3.143	0.12	0.48
	2	0.32	0.42	0.38	0.42	0.30	0.35	0.36	0.32	0.042	3.143	0.13	0.52
	3	0.29	0.35	0.42	0.42	0.30	0.28	0.30	0.29	0.035	3.143	0.11	0.44
	4	0.28	0.32	0.42	0.42	0.30	0.28	0.30	0.28	0.032	3.143	0.10	0.40
	5	0.28	0.30	0.42	0.42	0.30	0.28	0.30	0.28	0.030	3.143	0.09	0.36
	6	0.32	0.33	0.38	0.42	0.30	0.35	0.36	0.32	0.033	3.140	0.10	0.40
2-甲 酚	1	0.30	0.33	0.38	0.42	0.30	0.28	0.30	0.30	0.033	3.143	0.10	0.40
	2	0.32	0.37	0.42	0.42	0.30	0.35	0.36	0.32	0.037	3.143	0.12	0.48
	3	0.29	0.29	0.42	0.42	0.30	0.28	0.30	0.29	0.029	3.143	0.09	0.36
	4	0.31	0.27	0.42	0.42	0.30	0.35	0.36	0.31	0.027	3.143	0.08	0.32
	5	0.28	0.40	0.42	0.42	0.30	0.35	0.36	0.28	0.040	3.143	0.13	0.52
	6	0.31	0.20	0.42	0.42	0.30	0.35	0.36	0.31	0.020	3.140	0.06	0.24
3-甲 酚	1	0.30	0.16	0.38	0.42	0.30	0.28	0.30	0.30	0.016	3.143	0.05	0.20

	2	0.2 6	0.2 7	0.2 9	0.2 5	0.3 1	0.3 4	0.3 3	0.29	0.035	3.143	0.11	0.44
	3	0.3 3	0.3 0	0.3 1	0.2 9	0.2 6	0.3 0	0.2 9	0.30	0.021	3.143	0.07	0.28
	4	0.2 6	0.2 9	0.2 7	0.3 1	0.3 0	0.3 2	0.3 0	0.29	0.021	3.143	0.07	0.28
	5	0.3 3	0.2 9	0.3 0	0.2 8	0.2 8	0.3 1	0.3 3	0.30	0.021	3.143	0.07	0.28
	6	0.2 9	0.3 1	0.3 3	0.3 1	0.3 0	0.2 9	0.2 5	0.30	0.025	3.140	0.08	0.32
4-甲 酚	1	0.2 5	0.2 8	0.3 2	0.2 6	0.2 4	0.3 3	0.2 3	0.27	0.039	3.143	0.12	0.48
	2	0.2 4	0.2 9	0.3 1	0.2 6	0.2 9	0.3 1	0.3 5	0.29	0.036	3.143	0.11	0.44
	3	0.3 2	0.2 6	0.3 5	0.3 2	0.3 1	0.3 0	0.2 9	0.31	0.028	3.143	0.09	0.36
	4	0.2 8	0.2 6	0.3 3	0.2 9	0.2 9	0.3 2	0.3 5	0.30	0.031	3.143	0.10	0.40
	5	0.2 6	0.2 3	0.2 8	0.2 9	0.3 3	0.3 4	0.2 5	0.28	0.041	3.143	0.13	0.52
	6	0.2 4	0.2 9	0.2 8	0.3 3	0.3 1	0.2 9	0.3 0	0.29	0.028	3.140	0.09	0.36
2, 4- 二甲 酚	1	0.2 8	0.3 2	0.2 9	0.3 3	0.2 6	0.3 1	0.2 5	0.29	0.030	3.143	0.10	0.40
	2	0.2 6	0.2 4	0.2 9	0.3 1	0.2 9	0.3 4	0.2 6	0.28	0.034	3.143	0.11	0.44
	3	0.2 8	0.2 6	0.3 5	0.2 9	0.2 5	0.3 0	0.3 2	0.29	0.035	3.143	0.11	0.44
	4	0.2 9	0.2 3	0.2 6	0.3 2	0.3 1	0.2 9	0.2 6	0.28	0.032	3.143	0.10	0.40
	5	0.2 6	0.2 9	0.2 7	0.2 4	0.3 1	0.3 2	0.2 6	0.28	0.029	3.143	0.09	0.36
	6	0.2 5	0.2 6	0.2 9	0.2 3	0.2 3	0.3 0	0.2 9	0.26	0.029	3.140	0.09	0.36

附表 1-5 固相萃取方法检出限的测试数据表

化合物名称	实验室号	测定值 (µg/L)							平均值 (µg/L)	标准偏差 (µg/L)	t 值	检出限 (µg/L)	测定下限 (µg/L)
		第一次	第二次	第三次	第四次	第五次	第六次	第七次					
苯酚	1	0.3 8	0.3 5	0.3 7	0.3 3	0.3 7	0.37	0.35	0.36	0.017	3.143	0.05	0.20
	2	0.3 7	0.3 6	0.3 3	0.3 6	0.3 8	0.39	0.34	0.36	0.021	3.143	0.07	0.28
	3	0.3 2	0.3 7	0.3 8	0.3 5	0.3 7	0.35	0.40	0.36	0.026	3.143	0.08	0.32
	4	0.3 5	0.3 7	0.3 8	0.3 6	0.3 4	0.37	0.39	0.37	0.017	3.143	0.05	0.20
	5	0.3 5	0.3 6	0.3 8	0.3 4	0.3 6	0.41	0.38	0.37	0.023	3.143	0.07	0.28
	6	0.3 8	0.3 4	0.3 2	0.3 7	0.3 4	0.34	0.37	0.35	0.022	3.140	0.07	0.28
2-氯 苯酚	1	0.3 9	0.3 6	0.3 7	0.3 7	0.3 9	0.35	0.36	0.37	0.015	3.143	0.05	0.20
	2	0.3 5	0.3 8	0.3 9	0.3 5	0.3 7	0.35	0.37	0.37	0.016	3.143	0.05	0.20
	3	0.3 8	0.3 8	0.3 6	0.3 5	0.3 6	0.40	0.42	0.38	0.025	3.143	0.08	0.32
	4	0.3 8	0.3 4	0.3 9	0.4 0	0.3 6	0.37	0.42	0.38	0.026	3.143	0.08	0.32

	5	0.3 8	0.3 3	0.4 0	0.3 7	0.3 6	0.36	0.41	0.37	0.027	3.143	0.08	0.32
	6	0.3 5	0.3 8	0.3 4	0.3 7	0.3 6	0.39	0.37	0.37	0.017	3.140	0.05	0.20
4-氯 苯酚	1	0.3 6	0.3 7	0.3 8	0.3 9	0.3 9	0.38	0.36	0.38	0.013	3.143	0.04	0.16
	2	0.3 9	0.3 9	0.3 9	0.4 0	0.3 8	0.36	0.35	0.38	0.018	3.143	0.06	0.24
	3	0.3 5	0.3 8	0.4 0	0.3 7	0.3 5	0.35	0.37	0.37	0.019	3.143	0.06	0.24
	4	0.3 7	0.3 7	0.3 6	0.3 5	0.3 7	0.39	0.38	0.37	0.013	3.143	0.04	0.16
	5	0.3 7	0.3 6	0.3 7	0.3 7	0.3 8	0.40	0.37	0.37	0.013	3.143	0.04	0.16
	6	0.3 9	0.3 8	0.3 7	0.3 8	0.3 6	0.38	0.34	0.37	0.017	3.140	0.05	0.20
五氯 酚	1	0.4 1	0.3 8	0.4 2	0.4 1	0.4 3	0.38	0.39	0.40	0.020	3.143	0.06	0.24
	2	0.3 8	0.3 9	0.4 0	0.4 1	0.3 8	0.37	0.37	0.39	0.015	3.143	0.05	0.20
	3	0.4 3	0.4 4	0.4 2	0.3 7	0.4 3	0.41	0.39	0.41	0.025	3.143	0.08	0.32
	4	0.3 6	0.4 0	0.4 3	0.3 9	0.3 7	0.41	0.40	0.39	0.024	3.143	0.07	0.28
	5	0.3 8	0.3 7	0.4 4	0.3 9	0.3 7	0.42	0.39	0.39	0.026	3.143	0.08	0.32
	6	0.3 9	0.3 7	0.3 7	0.4 3	0.4 1	0.39	0.45	0.40	0.030	3.140	0.09	0.36
2,4-二 氯苯 酚	1	0.4 1	0.4 0	0.4 3	0.3 6	0.4 2	0.37	0.40	0.40	0.025	3.143	0.08	0.32
	2	0.4 2	0.3 7	0.4 4	0.3 5	0.4 0	0.42	0.38	0.40	0.032	3.143	0.10	0.40
	3	0.3 8	0.4 2	0.3 7	0.3 9	0.4 2	0.40	0.36	0.39	0.023	3.143	0.07	0.28
	4	0.3 8	0.3 6	0.4 1	0.4 4	0.4 0	0.38	0.39	0.39	0.026	3.143	0.08	0.32
	5	0.4 0	0.3 9	0.4 2	0.3 8	0.3 6	0.35	0.36	0.38	0.025	3.143	0.08	0.32
	6	0.3 7	0.4 0	0.3 8	0.3 6	0.3 5	0.40	0.42	0.38	0.025	3.140	0.08	0.32
2,6-二 氯苯 酚	1	0.3 2	0.3 5	0.3 8	0.3 5	0.3 2	0.37	0.37	0.35	0.024	3.143	0.08	0.32
	2	0.3 4	0.4 0	0.4 1	0.3 5	0.3 8	0.40	0.35	0.38	0.029	3.143	0.09	0.36
	3	0.3 4	0.4 1	0.3 5	0.3 8	0.3 8	0.41	0.37	0.38	0.027	3.143	0.08	0.32
	4	0.3 8	0.3 5	0.4 2	0.4 0	0.4 2	0.35	0.41	0.39	0.031	3.143	0.09	0.36
	5	0.3 7	0.4 2	0.4 0	0.4 3	0.3 7	0.34	0.38	0.39	0.031	3.143	0.09	0.36
	6	0.4 0	0.3 8	0.3 6	0.3 7	0.3 4	0.39	0.41	0.38	0.024	3.140	0.08	0.32
2,4,6 三氯 苯酚	1	0.3 9	0.4 3	0.3 4	0.4 1	0.3 9	0.38	0.38	0.39	0.028	3.143	0.09	0.36
	2	0.3 8	0.3 6	0.4 0	0.4 2	0.3 8	0.37	0.38	0.38	0.020	3.143	0.06	0.24
	3	0.4 0	0.4 1	0.4 0	0.3 9	0.3 8	0.36	0.42	0.39	0.020	3.143	0.06	0.24
	4	0.4 4	0.4 0	0.3 8	0.4 0	0.3 7	0.37	0.38	0.39	0.025	3.143	0.08	0.32
	5	0.4 3	0.4 0	0.3 9	0.4 1	0.3 8	0.36	0.37	0.39	0.024	3.143	0.08	0.32
	6	0.4 0	0.3 8	0.4 3	0.3 9	0.4 2	0.37	0.41	0.40	0.022	3.140	0.07	0.28

2,4,5 三氯 苯酚	1	0.4 0	0.4 0	0.3 7	0.4 2	0.4 3	0.34	0.35	0.39	0.035	3.143	0.11	0.44
	2	0.3 9	0.3 8	0.3 7	0.4 2	0.4 4	0.40	0.40	0.40	0.024	3.143	0.07	0.28
	3	0.3 9	0.3 7	0.4 4	0.4 0	0.4 1	0.40	0.37	0.40	0.024	3.143	0.08	0.32
	4	0.3 7	0.4 0	0.4 1	0.4 0	0.3 7	0.36	0.36	0.38	0.021	3.143	0.07	0.28
	5	0.4 3	0.4 0	0.4 2	0.3 8	0.3 6	0.37	0.40	0.39	0.026	3.143	0.08	0.32
	6	0.4 1	0.3 9	0.3 7	0.4 0	0.4 3	0.40	0.38	0.40	0.020	3.140	0.06	0.24
2,3,4,6 -四氯 苯酚	1	0.4 3	0.4 0	0.3 9	0.4 1	0.4 4	0.38	0.40	0.41	0.021	3.143	0.07	0.28
	2	0.4 5	0.3 7	0.4 1	0.4 2	0.3 9	0.37	0.38	0.40	0.030	3.143	0.09	0.36
	3	0.4 1	0.4 5	0.3 8	0.3 6	0.3 7	0.39	0.42	0.40	0.031	3.143	0.10	0.40
	4	0.4 1	0.4 5	0.4 0	0.4 4	0.4 1	0.41	0.40	0.42	0.020	3.143	0.06	0.24
	5	0.3 8	0.3 7	0.4 2	0.4 3	0.4 5	0.44	0.38	0.41	0.033	3.143	0.10	0.40
	6	0.3 9	0.3 8	0.4 1	0.3 9	0.4 1	0.45	0.38	0.40	0.025	3.140	0.08	0.32
4-硝 基苯 酚	1	0.3 4	0.3 9	0.3 6	0.3 1	0.3 3	0.36	0.39	0.35	0.030	3.143	0.09	0.36
	2	0.3 4	0.3 8	0.3 5	0.3 9	0.3 7	0.36	0.34	0.36	0.020	3.143	0.06	0.24
	3	0.3 0	0.4 1	0.3 1	0.3 2	0.3 8	0.33	0.36	0.34	0.040	3.143	0.13	0.52
	4	0.3 8	0.3 4	0.3 1	0.4 2	0.3 3	0.36	0.42	0.37	0.043	3.143	0.14	0.56
	5	0.3 7	0.3 4	0.3 1	0.3 6	0.3 6	0.39	0.34	0.35	0.026	3.143	0.08	0.32
	6	0.3 1	0.3 7	0.3 6	0.3 3	0.3 8	0.41	0.40	0.37	0.036	3.140	0.11	0.44
2-甲 酚	1	0.3 6	0.3 6	0.4 2	0.3 4	0.3 8	0.31	0.38	0.36	0.035	3.143	0.11	0.44
	2	0.3 4	0.3 5	0.3 5	0.3 9	0.3 7	0.33	0.39	0.36	0.024	3.143	0.07	0.28
	3	0.3 5	0.3 8	0.3 8	0.4 0	0.3 8	0.34	0.38	0.37	0.021	3.143	0.06	0.24
	4	0.3 4	0.3 3	0.3 8	0.3 4	0.3 6	0.32	0.40	0.35	0.029	3.143	0.09	0.36
	5	0.3 3	0.3 8	0.3 5	0.2 9	0.4 0	0.34	0.39	0.35	0.039	3.143	0.12	0.48
	6	0.3 6	0.3 7	0.3 9	0.3 8	0.3 8	0.34	0.39	0.37	0.018	3.140	0.06	0.24
3-甲 酚	1	0.3 3	0.3 6	0.3 9	0.3 9	0.3 9	0.33	0.38	0.37	0.028	3.143	0.09	0.36
	2	0.3 4	0.3 5	0.3 8	0.3 3	0.3 6	0.36	0.43	0.36	0.033	3.143	0.10	0.40
	3	0.3 5	0.3 9	0.4 0	0.3 8	0.3 4	0.39	0.38	0.38	0.022	3.143	0.07	0.28
	4	0.3 4	0.3 8	0.3 5	0.4 0	0.3 9	0.36	0.39	0.37	0.023	3.143	0.07	0.28
	5	0.4 3	0.3 8	0.3 9	0.3 6	0.3 6	0.40	0.43	0.39	0.029	3.143	0.09	0.36
	6	0.3 8	0.4 0	0.4 3	0.4 0	0.3 9	0.38	0.33	0.39	0.030	3.140	0.10	0.40
4-甲 酚	1	0.3 3	0.3 6	0.4 2	0.3 4	0.3 1	0.43	0.30	0.36	0.051	3.143	0.16	0.64
	2	0.3 1	0.3 8	0.3 6	0.3 4	0.3 8	0.40	0.33	0.36	0.032	3.143	0.10	0.40

	3	0.34	0.34	0.36	0.36	0.34	0.31	0.38	0.34	0.023	3.143	0.07	0.28
	4	0.36	0.34	0.34	0.38	0.38	0.35	0.34	0.36	0.018	3.143	0.06	0.24
	5	0.34	0.30	0.36	0.38	0.43	0.34	0.33	0.35	0.042	3.143	0.13	0.52
	6	0.31	0.38	0.38	0.43	0.40	0.38	0.39	0.38	0.037	3.140	0.12	0.48
2, 4-二甲酚	1	0.36	0.34	0.38	0.38	0.34	0.40	0.33	0.35	0.027	3.143	0.08	0.32
	2	0.34	0.31	0.38	0.40	0.38	0.38	0.34	0.36	0.032	3.143	0.10	0.40
	3	0.36	0.34	0.38	0.38	0.33	0.39	0.38	0.36	0.022	3.143	0.07	0.28
	4	0.38	0.30	0.34	0.38	0.37	0.38	0.34	0.35	0.029	3.143	0.09	0.36
	5	0.34	0.32	0.35	0.38	0.37	0.32	0.34	0.34	0.021	3.143	0.07	0.28
	6	0.33	0.38	0.38	0.38	0.30	0.32	0.38	0.34	0.030	3.140	0.09	0.36

1.3 目标化合物的精密度原始测试数据

6家实验室对0.4 $\mu\text{g/L}$ 、1.0 $\mu\text{g/L}$ 、4.0 $\mu\text{g/L}$ 三个不同浓度的水中酚类化合物液液萃取-衍生气相色谱质谱法和固相萃取-衍生气相色谱质谱法进行测试，各酚类目标化合物的精密度原始测试数据见附表1-6~附表1-11。

附表 1-6 液液萃取低浓度精密度的测试数据表

化合物名称	实验室号	测定值($\mu\text{g/L}$)						平均值($\mu\text{g/L}$)	标准偏差($\mu\text{g/L}$)	相对标准偏差(%)
		第一次	第二次	第三次	第四次	第五次	第六次			
苯酚	1	0.36	0.31	0.32	0.32	0.37	0.32	0.33	0.025	7.51
	2	0.33	0.34	0.39	0.40	0.32	0.33	0.35	0.034	9.75
	3	0.29	0.30	0.30	0.32	0.34	0.33	0.31	0.020	6.28
	4	0.31	0.32	0.36	0.38	0.33	0.35	0.34	0.026	7.73
	5	0.36	0.32	0.34	0.31	0.35	0.32	0.33	0.020	5.90
	6	0.35	0.29	0.32	0.31	0.33	0.36	0.33	0.026	7.90
2-氯苯酚	1	0.33	0.35	0.34	0.36	0.34	0.34	0.34	0.010	3.01
	2	0.38	0.40	0.41	0.37	0.39	0.40	0.39	0.015	3.76
	3	0.42	0.38	0.39	0.40	0.40	0.40	0.40	0.013	3.34
	4	0.39	0.40	0.39	0.42	0.40	0.39	0.40	0.012	2.93
	5	0.35	0.32	0.34	0.37	0.39	0.37	0.36	0.025	7.02
	6	0.34	0.37	0.35	0.39	0.36	0.38	0.37	0.019	5.13
4-氯苯酚	1	0.34	0.36	0.34	0.34	0.33	0.33	0.34	0.011	3.22
	2	0.37	0.40	0.42	0.38	0.40	0.39	0.39	0.018	4.45
	3	0.42	0.39	0.40	0.42	0.40	0.38	0.40	0.016	3.99
	4	0.40	0.41	0.38	0.40	0.38	0.38	0.39	0.013	3.39
	5	0.36	0.32	0.35	0.35	0.38	0.36	0.35	0.020	5.57
	6	0.34	0.36	0.36	0.35	0.36	0.39	0.36	0.017	4.65
五氯酚	1	0.38	0.40	0.36	0.35	0.34	0.40	0.37	0.026	6.89
	2	0.43	0.42	0.42	0.41	0.47	0.42	0.43	0.021	4.99
	3	0.44	0.39	0.46	0.38	0.40	0.41	0.41	0.031	7.44
	4	0.46	0.42	0.45	0.43	0.43	0.40	0.43	0.021	4.95

	5	0.36	0.37	0.42	0.43	0.37	0.38	0.39	0.029	7.54
	6	0.42	0.38	0.40	0.39	0.37	0.44	0.40	0.026	6.52
2,4-二氯 苯酚	1	0.35	0.32	0.36	0.34	0.34	0.35	0.34	0.014	3.98
	2	0.40	0.40	0.42	0.40	0.39	0.42	0.41	0.012	3.02
	3	0.38	0.40	0.38	0.40	0.40	0.42	0.40	0.015	3.80
	4	0.42	0.39	0.37	0.41	0.42	0.40	0.40	0.019	4.83
	5	0.34	0.32	0.34	0.39	0.37	0.36	0.35	0.025	7.08
	6	0.35	0.35	0.38	0.41	0.37	0.38	0.37	0.023	6.03
2,6-二氯 苯酚	1	0.34	0.35	0.34	0.36	0.32	0.32	0.34	0.016	4.74
	2	0.42	0.40	0.40	0.41	0.40	0.38	0.40	0.013	3.31
	3	0.38	0.39	0.40	0.41	0.42	0.37	0.40	0.019	4.74
	4	0.36	0.40	0.38	0.38	0.38	0.40	0.38	0.015	3.93
	5	0.34	0.32	0.34	0.36	0.34	0.34	0.34	0.013	3.72
	6	0.39	0.38	0.37	0.41	0.38	0.38	0.39	0.014	3.58
2,4,6 三 氯苯酚	1	0.36	0.38	0.35	0.34	0.34	0.36	0.36	0.015	4.27
	2	0.43	0.38	0.39	0.40	0.38	0.38	0.39	0.020	5.00
	3	0.38	0.40	0.39	0.43	0.40	0.39	0.40	0.017	4.32
	4	0.39	0.38	0.40	0.40	0.41	0.42	0.40	0.014	3.54
	5	0.38	0.32	0.35	0.37	0.38	0.34	0.36	0.024	6.79
	6	0.37	0.37	0.38	0.37	0.40	0.37	0.38	0.012	3.22
2,4,5 三 氯苯酚	1	0.34	0.36	0.38	0.35	0.36	0.34	0.36	0.015	4.27
	2	0.46	0.39	0.38	0.42	0.43	0.39	0.41	0.031	7.43
	3	0.46	0.40	0.45	0.42	0.44	0.40	0.43	0.026	5.98
	4	0.40	0.44	0.39	0.43	0.38	0.39	0.41	0.024	6.00
	5	0.38	0.32	0.36	0.37	0.40	0.37	0.37	0.027	7.25
	6	0.36	0.44	0.38	0.42	0.40	0.38	0.40	0.029	7.42
2,3,4,6-四 氯苯酚	1	0.35	0.36	0.40	0.36	0.41	0.36	0.37	0.025	6.71
	2	0.47	0.42	0.40	0.38	0.45	0.43	0.43	0.033	7.70
	3	0.42	0.44	0.38	0.40	0.44	0.40	0.41	0.024	5.86
	4	0.41	0.38	0.39	0.40	0.43	0.40	0.40	0.017	4.29
	5	0.37	0.32	0.40	0.37	0.39	0.42	0.38	0.034	9.07
	6	0.36	0.37	0.40	0.40	0.38	0.43	0.39	0.025	6.49
4-硝基苯 酚	1	0.28	0.30	0.25	0.27	0.24	0.30	0.27	0.025	9.16
	2	0.27	0.32	0.30	0.35	0.39	0.37	0.33	0.045	13.5
	3	0.37	0.32	0.32	0.36	0.34	0.31	0.34	0.024	7.19
	4	0.37	0.32	0.30	0.29	0.28	0.36	0.32	0.037	11.7
	5	0.28	0.32	0.31	0.34	0.26	0.32	0.31	0.029	9.67
	6	0.25	0.31	0.28	0.33	0.32	0.32	0.30	0.031	10.1
2-甲酚	1	0.28	0.30	0.28	0.28	0.29	0.25	0.28	0.017	5.98
	2	0.28	0.32	0.32	0.36	0.33	0.30	0.32	0.027	8.53
	3	0.34	0.31	0.35	0.32	0.32	0.30	0.32	0.019	5.76
	4	0.29	0.28	0.31	0.34	0.30	0.29	0.30	0.021	7.08
	5	0.30	0.32	0.33	0.31	0.34	0.32	0.32	0.014	4.42
	6	0.30	0.27	0.28	0.33	0.31	0.32	0.30	0.023	7.68
3-甲酚	1	0.28	0.30	0.28	0.34	0.29	0.25	0.29	0.030	10.2
	2	0.28	0.32	0.32	0.35	0.33	0.31	0.32	0.023	7.28
	3	0.34	0.31	0.33	0.32	0.26	0.30	0.31	0.028	9.12
	4	0.29	0.30	0.34	0.31	0.30	0.28	0.30	0.021	6.81
	5	0.30	0.32	0.32	0.28	0.32	0.33	0.31	0.018	5.89

	6	0.32	0.27	0.28	0.33	0.31	0.27	0.30	0.027	8.96
4-甲酚	1	0.28	0.27	0.32	0.28	0.30	0.26	0.29	0.022	7.61
	2	0.29	0.33	0.35	0.36	0.35	0.33	0.34	0.025	7.49
	3	0.33	0.30	0.34	0.36	0.32	0.30	0.33	0.023	7.22
	4	0.28	0.29	0.32	0.31	0.29	0.28	0.30	0.016	5.57
	5	0.30	0.32	0.33	0.31	0.34	0.26	0.31	0.028	9.12
	6	0.30	0.27	0.35	0.35	0.31	0.30	0.31	0.031	10.0
2, 4-二甲酚	1	0.25	0.26	0.32	0.28	0.29	0.27	0.28	0.025	8.92
	2	0.30	0.35	0.32	0.33	0.35	0.32	0.33	0.019	5.91
	3	0.32	0.35	0.31	0.28	0.31	0.33	0.32	0.023	7.38
	4	0.33	0.28	0.26	0.31	0.29	0.32	0.30	0.026	8.85
	5	0.30	0.32	0.32	0.31	0.32	0.30	0.31	0.010	3.15
	6	0.25	0.28	0.28	0.34	0.32	0.31	0.30	0.033	11.0

附表 1-7 固相萃取低浓度精密度的测试数据表

化合物名称	实验室号	测定值(μg/L)						平均值(μg/L)	标准偏差(μg/L)	相对标准偏差(%)
		第一次	第二次	第三次	第四次	第五次	第六次			
苯酚	1	0.37	0.36	0.33	0.33	0.38	0.33	0.35	0.023	6.52
	2	0.34	0.35	0.40	0.36	0.33	0.34	0.35	0.025	7.08
	3	0.30	0.31	0.31	0.33	0.35	0.34	0.32	0.020	6.08
	4	0.32	0.33	0.37	0.39	0.34	0.36	0.35	0.026	7.51
	5	0.37	0.33	0.35	0.32	0.36	0.33	0.34	0.020	5.73
	6	0.36	0.30	0.33	0.36	0.34	0.37	0.34	0.026	7.52
2-氯苯酚	1	0.34	0.36	0.35	0.37	0.35	0.35	0.35	0.010	2.92
	2	0.39	0.41	0.42	0.38	0.40	0.41	0.40	0.015	3.66
	3	0.43	0.39	0.40	0.41	0.41	0.41	0.41	0.013	3.26
	4	0.40	0.41	0.40	0.43	0.41	0.40	0.41	0.012	2.86
	5	0.36	0.33	0.35	0.38	0.40	0.38	0.37	0.025	6.83
	6	0.35	0.38	0.36	0.40	0.37	0.39	0.38	0.019	4.99
4-氯苯酚	1	0.35	0.37	0.35	0.35	0.34	0.34	0.35	0.011	3.13
	2	0.38	0.41	0.36	0.39	0.41	0.40	0.39	0.019	4.96
	3	0.43	0.40	0.41	0.37	0.41	0.39	0.40	0.020	5.08
	4	0.41	0.37	0.39	0.41	0.39	0.36	0.39	0.020	5.26
	5	0.37	0.38	0.36	0.36	0.39	0.35	0.37	0.015	4.00
	6	0.35	0.37	0.37	0.36	0.37	0.40	0.37	0.017	4.52
五氯酚	1	0.39	0.41	0.37	0.36	0.35	0.41	0.38	0.026	6.71
	2	0.39	0.38	0.43	0.42	0.39	0.43	0.41	0.023	5.54
	3	0.42	0.40	0.43	0.39	0.41	0.37	0.40	0.022	5.36
	4	0.47	0.43	0.41	0.44	0.44	0.41	0.43	0.023	5.19
	5	0.37	0.38	0.43	0.38	0.38	0.39	0.39	0.021	5.50
	6	0.43	0.39	0.41	0.40	0.38	0.38	0.40	0.019	4.87
2,4-二氯苯酚	1	0.36	0.33	0.37	0.35	0.35	0.36	0.35	0.014	3.87
	2	0.41	0.41	0.43	0.41	0.40	0.43	0.42	0.012	2.95
	3	0.39	0.41	0.39	0.41	0.41	0.43	0.41	0.015	3.70
	4	0.43	0.40	0.38	0.42	0.43	0.41	0.41	0.019	4.71
	5	0.35	0.33	0.35	0.40	0.38	0.37	0.36	0.025	6.89

	6	0.36	0.36	0.39	0.42	0.38	0.39	0.38	0.023	5.87
2,6-二 氯苯酚	1	0.35	0.36	0.35	0.37	0.33	0.33	0.35	0.016	4.60
	2	0.43	0.41	0.41	0.42	0.41	0.39	0.41	0.013	3.23
	3	0.39	0.40	0.41	0.42	0.43	0.38	0.41	0.019	4.62
	4	0.37	0.41	0.39	0.39	0.39	0.41	0.39	0.015	3.83
	5	0.35	0.33	0.35	0.37	0.35	0.35	0.35	0.013	3.61
	6	0.40	0.39	0.38	0.42	0.39	0.39	0.40	0.014	3.49
2,4,6 三氯苯 酚	1	0.37	0.39	0.36	0.35	0.35	0.37	0.37	0.015	4.16
	2	0.44	0.39	0.40	0.41	0.39	0.39	0.40	0.020	4.88
	3	0.39	0.41	0.40	0.44	0.41	0.40	0.41	0.017	4.22
	4	0.40	0.39	0.41	0.41	0.42	0.43	0.41	0.014	3.45
	5	0.39	0.33	0.36	0.38	0.39	0.35	0.37	0.024	6.61
	6	0.38	0.38	0.39	0.38	0.41	0.38	0.39	0.012	3.13
2,4,5 三氯苯 酚	1	0.35	0.37	0.39	0.36	0.37	0.35	0.37	0.015	4.16
	2	0.38	0.40	0.39	0.35	0.36	0.40	0.38	0.021	5.52
	3	0.37	0.41	0.36	0.43	0.35	0.41	0.39	0.033	8.37
	4	0.41	0.35	0.40	0.36	0.39	0.34	0.38	0.029	7.68
	5	0.39	0.33	0.37	0.38	0.41	0.38	0.38	0.027	7.06
	6	0.37	0.35	0.39	0.36	0.36	0.39	0.37	0.017	4.52
2,3,4,6- 四氯苯 酚	1	0.36	0.37	0.41	0.37	0.42	0.37	0.38	0.025	6.53
	2	0.38	0.36	0.41	0.39	0.36	0.39	0.38	0.019	5.09
	3	0.43	0.45	0.39	0.41	0.45	0.41	0.42	0.024	5.72
	4	0.42	0.39	0.40	0.41	0.44	0.41	0.41	0.017	4.18
	5	0.38	0.33	0.41	0.38	0.40	0.43	0.39	0.034	8.83
	6	0.37	0.38	0.41	0.41	0.39	0.44	0.40	0.025	6.32
4-硝基 苯酚	1	0.34	0.36	0.30	0.32	0.35	0.36	0.34	0.024	7.10
	2	0.32	0.38	0.36	0.34	0.35	0.38	0.36	0.023	6.61
	3	0.34	0.38	0.38	0.36	0.39	0.37	0.37	0.018	4.83
	4	0.36	0.38	0.36	0.35	0.34	0.37	0.36	0.014	3.93
	5	0.34	0.38	0.37	0.41	0.31	0.38	0.37	0.035	9.61
	6	0.30	0.37	0.34	0.40	0.38	0.38	0.36	0.036	10.0
2-甲酚	1	0.34	0.36	0.34	0.34	0.35	0.30	0.34	0.020	6.03
	2	0.34	0.38	0.38	0.35	0.40	0.36	0.37	0.022	6.05
	3	0.41	0.37	0.42	0.38	0.38	0.36	0.39	0.023	6.05
	4	0.35	0.34	0.37	0.41	0.36	0.35	0.36	0.025	6.89
	5	0.36	0.38	0.40	0.37	0.41	0.38	0.38	0.019	4.86
	6	0.36	0.32	0.34	0.40	0.37	0.38	0.36	0.029	7.90
3-甲酚	1	0.34	0.36	0.34	0.41	0.35	0.30	0.35	0.036	10.2
	2	0.34	0.38	0.38	0.42	0.40	0.37	0.38	0.027	7.11
	3	0.41	0.37	0.40	0.38	0.31	0.36	0.37	0.035	9.54
	4	0.35	0.36	0.41	0.37	0.36	0.34	0.37	0.024	6.65
	5	0.36	0.38	0.38	0.34	0.38	0.40	0.37	0.021	5.53
	6	0.38	0.32	0.34	0.40	0.37	0.32	0.36	0.033	9.38
4-甲酚	1	0.34	0.32	0.38	0.34	0.36	0.31	0.34	0.026	7.50
	2	0.35	0.40	0.42	0.43	0.42	0.40	0.40	0.029	7.13
	3	0.40	0.36	0.41	0.37	0.38	0.36	0.38	0.021	5.52
	4	0.34	0.35	0.38	0.37	0.35	0.34	0.36	0.016	4.63
	5	0.36	0.38	0.40	0.37	0.35	0.32	0.36	0.027	7.52
	6	0.36	0.32	0.37	0.36	0.37	0.36	0.36	0.019	5.22

	1	0.30	0.31	0.38	0.34	0.35	0.32	0.33	0.029	8.83
	2	0.36	0.42	0.38	0.40	0.35	0.38	0.38	0.026	6.71
2, 4-二甲酚	3	0.38	0.42	0.37	0.34	0.37	0.40	0.38	0.028	7.25
	4	0.40	0.34	0.31	0.37	0.35	0.38	0.36	0.032	8.90
	5	0.36	0.38	0.38	0.37	0.38	0.36	0.37	0.010	2.65
	6	0.30	0.34	0.34	0.34	0.38	0.37	0.35	0.028	8.1

附表 1-8 液液萃取中浓度精密度的测试数据表

化合物名称	实验室号	测定值(μg/L)						平均值(μg/L)	标准偏差(μg/L)	相对标准偏差(%)
		第一次	第二次	第三次	第四次	第五次	第六次			
苯酚	1	0.90	0.80	0.85	0.87	1.00	0.85	0.88	0.069	7.92
	2	0.81	0.83	0.94	0.98	0.78	0.81	0.86	0.081	9.48
	3	0.70	0.74	0.74	0.79	0.83	0.81	0.77	0.050	6.45
	4	0.75	0.79	0.86	0.91	0.80	0.85	0.83	0.058	6.96
	5	0.96	0.79	0.91	0.81	0.92	0.85	0.87	0.067	7.69
	6	0.90	0.81	0.82	0.80	0.86	0.93	0.85	0.053	6.19
2-氯苯酚	1	0.89	0.95	0.91	0.96	0.92	0.91	0.92	0.027	2.88
	2	0.92	0.97	1.00	0.90	0.94	0.98	0.95	0.038	4.01
	3	1.02	0.92	0.94	0.98	0.97	0.96	0.97	0.034	3.57
	4	0.95	0.97	0.94	1.03	0.97	0.94	0.97	0.034	3.50
	5	0.93	1.00	0.91	0.98	1.02	0.97	0.97	0.042	4.30
	6	0.87	0.95	0.91	1.00	0.93	0.98	0.94	0.047	5.03
4-氯苯酚	1	0.91	0.96	0.92	0.92	0.89	0.88	0.91	0.028	3.07
	2	0.90	0.98	1.02	0.91	0.96	0.95	0.95	0.045	4.68
	3	1.03	0.94	0.97	1.03	0.98	0.93	0.98	0.043	4.38
	4	0.96	1.00	0.91	0.97	0.93	0.91	0.95	0.036	3.82
	5	0.94	0.98	0.93	0.93	1.00	0.95	0.96	0.029	3.02
	6	0.89	0.94	0.92	0.91	0.92	1.00	0.93	0.038	4.08
五氯酚	1	1.02	1.09	0.98	0.95	0.93	1.09	1.01	0.069	6.83
	2	1.05	1.02	1.02	0.99	1.15	1.02	1.04	0.056	5.41
	3	1.08	0.95	1.12	0.92	0.97	1.00	1.01	0.078	7.74
	4	1.13	1.01	1.10	1.05	1.05	0.98	1.05	0.055	5.26
	5	0.95	0.99	1.11	1.13	0.97	1.01	1.03	0.075	7.33
	6	1.08	0.99	1.02	1.00	0.95	1.12	1.03	0.063	6.09
2,4-二氯苯酚	1	0.95	0.87	0.96	0.91	0.91	0.95	0.93	0.034	3.73
	2	0.98	0.96	1.03	0.97	0.94	1.01	0.98	0.033	3.37
	3	0.91	0.97	0.93	0.98	0.96	1.03	0.96	0.042	4.34
	4	1.01	0.95	0.90	1.00	1.03	0.96	0.98	0.048	4.89
	5	0.89	0.97	0.91	1.03	0.98	0.95	0.96	0.050	5.29
	6	0.90	0.91	0.97	1.05	0.96	0.99	0.96	0.055	5.71
2,6-二氯苯酚	1	0.91	0.95	0.93	0.97	0.86	0.87	0.92	0.044	4.78
	2	1.03	0.97	0.98	1.00	0.96	0.91	0.98	0.040	4.14
	3	0.91	0.94	0.97	0.99	1.01	0.90	0.95	0.044	4.63
	4	0.86	0.96	0.91	0.91	0.93	0.96	0.92	0.038	4.08
	5	0.88	1.01	0.89	0.94	0.91	0.89	0.92	0.049	5.32
	6	1.00	0.97	0.96	1.06	0.98	0.97	0.99	0.037	3.73
2,4,6	1	0.98	1.02	0.95	0.93	0.91	0.97	0.96	0.039	4.06

三氯苯 酚	2	1.05	0.93	0.94	0.98	0.91	0.92	0.96	0.052	5.49
	3	0.92	0.96	0.94	1.04	0.96	0.94	0.96	0.042	4.37
	4	0.95	0.91	0.96	0.96	0.99	1.01	0.96	0.034	3.58
	5	1.00	0.95	0.93	0.97	0.99	0.91	0.96	0.035	3.64
	6	0.95	0.96	0.99	0.95	1.02	0.95	0.97	0.029	2.99
	2,4,5 三氯苯 酚	1	0.92	0.98	1.03	0.95	0.98	0.93	0.97	0.040
2		1.13	0.95	0.93	1.02	1.05	0.95	1.01	0.077	7.65
3		1.12	0.96	1.10	1.02	1.08	0.98	1.04	0.066	6.35
4		0.98	1.08	0.95	1.05	0.93	0.94	0.99	0.062	6.32
5		1.01	0.93	0.96	0.98	1.06	0.97	0.99	0.045	4.57
6		0.94	1.12	0.98	1.07	1.04	0.97	1.02	0.068	6.71
2,3,4,6- 四氯苯 酚	1	0.94	0.98	1.06	0.98	1.10	0.96	1.00	0.063	6.23
	2	1.15	1.02	0.97	0.91	1.09	1.05	1.03	0.085	8.28
	3	1.02	1.06	0.92	0.98	1.06	0.97	1.00	0.055	5.52
	4	0.99	0.92	0.94	0.98	1.05	0.97	0.98	0.045	4.62
	5	0.97	0.92	1.05	0.97	1.02	1.12	1.01	0.071	7.02
	6	0.94	0.96	1.03	1.03	0.98	1.10	1.01	0.059	5.82
4-硝基 苯酚	1	0.75	0.82	0.67	0.72	0.66	0.82	0.74	0.070	9.48
	2	0.66	0.78	0.74	0.85	0.94	0.89	0.81	0.103	12.7
	3	0.90	0.78	0.78	0.86	0.83	0.76	0.82	0.055	6.67
	4	0.89	0.77	0.74	0.71	0.68	0.86	0.78	0.084	10.8
	5	0.74	0.72	0.81	0.91	0.69	0.83	0.78	0.082	10.5
	6	0.65	0.79	0.73	0.85	0.81	0.83	0.78	0.074	9.59
2-甲酚	1	0.76	0.82	0.74	0.74	0.79	0.68	0.76	0.048	6.37
	2	0.68	0.79	0.78	0.86	0.80	0.74	0.78	0.061	7.82
	3	0.82	0.75	0.85	0.78	0.78	0.73	0.79	0.044	5.63
	4	0.70	0.69	0.75	0.82	0.72	0.70	0.73	0.049	6.71
	5	0.79	0.74	0.86	0.81	0.89	0.83	0.82	0.053	6.45
	6	0.77	0.70	0.72	0.85	0.79	0.82	0.78	0.058	7.42
3-甲酚	1	0.76	0.82	0.74	0.74	0.79	0.68	0.76	0.048	6.37
	2	0.68	0.79	0.78	0.84	0.80	0.74	0.77	0.055	7.09
	3	0.82	0.75	0.81	0.78	0.71	0.73	0.77	0.044	5.75
	4	0.70	0.74	0.75	0.76	0.72	0.68	0.73	0.031	4.25
	5	0.79	0.74	0.85	0.75	0.83	0.87	0.81	0.054	6.65
	6	0.84	0.69	0.72	0.85	0.79	0.81	0.78	0.065	8.30
4-甲酚	1	0.75	0.72	0.85	0.76	0.81	0.69	0.76	0.059	7.67
	2	0.70	0.81	0.85	0.87	0.85	0.80	0.81	0.062	7.57
	3	0.81	0.74	0.83	0.87	0.78	0.74	0.80	0.052	6.50
	4	0.69	0.71	0.79	0.75	0.70	0.68	0.72	0.042	5.83
	5	0.78	0.77	0.86	0.82	0.89	0.68	0.80	0.075	9.32
	6	0.78	0.70	0.91	0.90	0.80	0.76	0.81	0.082	10.2
2, 4- 二甲酚	1	0.68	0.71	0.69	0.76	0.79	0.72	0.73	0.042	5.84
	2	0.74	0.84	0.77	0.80	0.85	0.79	0.80	0.042	5.22
	3	0.79	0.85	0.75	0.68	0.75	0.80	0.77	0.058	7.48
	4	0.69	0.67	0.74	0.75	0.71	0.77	0.72	0.038	5.29
	5	0.78	0.72	0.84	0.82	0.85	0.80	0.80	0.048	5.93
	6	0.79	0.71	0.71	0.87	0.82	0.79	0.78	0.063	8.03

附表 1-9 固相萃取中浓度精密度的测试数据表

化合物名称	实验室号	测定值($\mu\text{g/L}$)						平均值($\mu\text{g/L}$)	标准偏差($\mu\text{g/L}$)	相对标准偏差(%)
		第一次	第二次	第三次	第四次	第五次	第六次			
苯酚	1	0.92	0.81	0.86	0.88	1.02	0.86	0.89	0.072	8.10
	2	0.83	0.85	0.96	0.89	0.80	0.83	0.86	0.057	6.66
	3	0.71	0.75	0.75	0.81	0.85	0.83	0.78	0.055	6.98
	4	0.77	0.81	0.88	0.93	0.82	0.87	0.85	0.058	6.79
	5	0.98	0.81	0.93	0.83	0.94	0.87	0.89	0.067	7.51
	6	0.92	0.83	0.84	0.82	0.88	0.95	0.87	0.053	6.04
2-氯苯酚	1	0.86	0.97	0.93	0.98	0.94	0.93	0.94	0.042	4.52
	2	0.94	0.99	0.91	0.92	0.96	1.00	0.95	0.037	3.85
	3	1.04	0.89	0.96	1.00	0.92	0.98	0.97	0.054	5.63
	4	0.97	0.99	0.96	1.05	0.99	0.96	0.99	0.034	3.43
	5	0.95	1.02	0.93	1.00	0.94	0.99	0.97	0.037	3.76
	6	0.89	0.97	0.91	1.02	0.95	1.00	0.96	0.050	5.28
4-氯苯酚	1	0.93	0.98	0.94	0.94	0.91	0.90	0.93	0.028	3.01
	2	0.92	1.00	0.86	0.93	0.98	0.97	0.94	0.051	5.39
	3	0.85	0.96	0.99	1.05	0.92	0.95	0.95	0.067	7.04
	4	0.98	1.02	0.93	0.99	0.95	0.93	0.97	0.036	3.74
	5	0.96	1.00	0.86	0.95	1.02	0.87	0.94	0.066	6.99
	6	0.91	0.96	0.94	0.93	0.94	1.02	0.95	0.038	3.99
五氯酚	1	0.94	0.92	1.00	0.97	0.95	1.03	0.97	0.041	4.20
	2	1.07	1.04	1.04	1.01	1.17	1.04	1.06	0.056	5.31
	3	1.10	0.97	1.14	0.94	0.99	1.02	1.03	0.078	7.59
	4	1.15	1.03	1.12	1.07	1.07	1.00	1.07	0.055	5.16
	5	0.97	0.91	1.13	0.95	0.99	0.93	0.98	0.079	8.03
	6	1.10	1.01	1.04	1.02	0.97	1.14	1.05	0.063	5.97
2,4-二氯苯酚	1	0.97	0.89	0.98	0.93	0.93	0.97	0.95	0.034	3.65
	2	1.00	0.98	1.05	0.99	0.96	1.03	1.00	0.033	3.31
	3	0.93	0.99	0.95	1.00	0.98	1.05	0.98	0.042	4.25
	4	1.03	0.97	0.92	1.02	1.05	0.98	1.00	0.048	4.79
	5	0.91	0.99	0.93	1.05	1.00	0.97	0.98	0.050	5.18
	6	0.92	0.93	0.99	1.07	0.98	1.01	0.98	0.055	5.59
2,6-二氯苯酚	1	0.93	0.97	0.95	0.99	0.88	0.89	0.94	0.044	4.67
	2	1.05	0.99	1.00	1.02	0.98	0.93	1.00	0.040	4.06
	3	0.93	0.96	0.99	1.01	1.03	0.92	0.97	0.044	4.53
	4	0.88	0.98	0.93	0.93	0.95	0.98	0.94	0.038	4.00
	5	0.90	1.03	0.91	0.96	0.93	0.91	0.94	0.049	5.21
	6	1.02	0.93	0.98	1.09	1.00	0.99	1.00	0.053	5.26
2,4,6-三氯苯酚	1	0.90	0.94	0.87	0.86	0.84	0.89	0.88	0.035	3.96
	2	0.97	0.86	0.86	0.90	0.84	0.85	0.88	0.049	5.52
	3	0.85	0.88	0.86	0.96	0.88	0.86	0.88	0.040	4.56
	4	0.87	0.84	0.88	0.88	0.91	0.93	0.89	0.031	3.56
	5	0.92	0.87	0.86	0.89	0.91	0.84	0.88	0.031	3.47
	6	0.87	0.88	0.91	0.87	0.94	0.87	0.89	0.029	3.26
2,4,5-三氯苯	1	0.85	0.90	0.95	0.87	0.90	0.86	0.89	0.037	4.12
	2	0.84	0.87	0.86	0.94	0.97	1.03	0.92	0.074	8.07

酚	3	0.83	0.88	0.91	0.94	0.89	0.90	0.89	0.037	4.10
	4	0.90	0.99	0.87	0.97	0.86	0.86	0.91	0.058	6.36
	5	0.93	0.86	0.88	0.90	0.98	0.89	0.91	0.043	4.71
	6	0.96	1.03	0.95	0.98	0.96	1.09	1.00	0.055	5.50
2,3,4,6-四氯苯酚	1	0.96	1.00	1.08	1.00	0.93	0.98	0.99	0.051	5.12
	2	0.92	1.04	0.99	0.93	1.11	1.07	1.01	0.077	7.59
	3	1.02	1.08	0.94	1.00	1.03	0.99	1.01	0.046	4.60
	4	1.01	0.94	0.96	1.00	1.07	0.93	0.99	0.052	5.32
	5	0.99	0.94	0.91	0.99	1.04	0.94	0.97	0.047	4.86
	6	0.96	0.98	1.05	1.05	1.00	1.12	1.03	0.059	5.70
4-硝基苯酚	1	0.90	0.98	0.80	0.86	0.79	0.98	0.89	0.084	9.47
	2	0.79	0.94	0.89	1.02	0.83	1.07	0.92	0.108	11.7
	3	0.91	0.94	0.94	1.03	0.85	0.91	0.93	0.059	6.34
	4	0.86	0.92	0.89	0.85	0.82	0.93	0.88	0.043	4.9
	5	0.89	0.86	0.97	1.09	0.83	1.00	0.94	0.098	10.4
	6	0.88	0.95	0.88	1.02	0.97	0.95	0.94	0.054	5.75
2-甲酚	1	0.91	0.98	0.89	0.89	0.95	0.82	0.91	0.055	6.11
	2	0.82	0.95	0.94	1.03	0.96	0.89	0.93	0.071	7.60
	3	0.98	1.03	0.92	0.94	0.94	0.88	0.95	0.052	5.44
	4	0.84	0.83	0.90	0.98	0.86	0.84	0.88	0.057	6.54
	5	0.95	0.89	1.03	0.97	1.07	1.00	0.99	0.063	6.41
	6	0.92	0.84	0.86	1.02	0.95	0.98	0.93	0.069	7.48
3-甲酚	1	0.91	0.98	0.89	0.89	0.95	0.82	0.91	0.055	6.11
	2	0.82	0.95	0.94	1.01	0.96	0.89	0.93	0.066	7.06
	3	0.98	0.90	0.97	0.94	0.85	0.88	0.92	0.052	5.63
	4	0.84	0.89	0.90	0.91	0.86	0.82	0.87	0.036	4.11
	5	0.95	0.89	1.02	0.90	1.00	1.04	0.97	0.063	6.53
	6	0.91	0.83	0.86	0.82	0.95	0.97	0.89	0.063	7.07
4-甲酚	1	0.90	0.86	1.02	0.91	0.97	0.83	0.92	0.070	7.66
	2	0.84	0.97	1.02	1.04	1.02	0.96	0.98	0.073	7.50
	3	0.97	0.89	1.00	1.04	0.94	0.89	0.96	0.060	6.31
	4	0.83	0.85	0.95	0.90	0.84	0.82	0.87	0.050	5.79
	5	0.94	0.92	1.03	0.98	1.07	0.82	0.96	0.088	9.20
	6	0.94	0.84	0.92	0.88	0.96	0.91	0.91	0.043	4.74
2, 4-二甲酚	1	0.82	0.85	0.83	0.91	0.95	0.86	0.87	0.050	5.77
	2	0.89	1.01	0.92	0.96	1.02	0.95	0.96	0.050	5.26
	3	0.95	1.02	0.90	0.82	0.90	0.96	0.93	0.068	7.36
	4	0.83	0.80	0.89	0.90	0.85	0.92	0.87	0.046	5.31
	5	0.94	0.86	1.01	0.98	0.92	0.91	0.94	0.053	5.68
	6	0.95	0.85	0.85	1.04	0.98	0.95	0.94	0.075	7.98

附表 1-10 液液萃取高浓度精密度的测试数据表

化合物名称	实验室号	测定值(μg/L)						平均值(μg/L)	标准偏差(μg/L)	相对标准偏差(%)
		第一次	第二次	第三次	第四次	第五次	第六次			
苯酚	1	3.56	3.12	3.16	3.24	3.72	3.16	3.33	0.251	7.54
	2	3.32	3.40	3.88	4.04	3.20	3.32	3.53	0.345	9.79

	3	2.88	3.04	3.04	3.24	3.40	3.32	3.15	0.198	6.29
	4	3.08	3.24	3.56	3.76	3.28	3.52	3.41	0.250	7.33
	5	3.64	3.24	3.44	3.08	3.48	3.24	3.35	0.203	6.05
	6	3.48	3.16	3.20	3.12	3.32	3.60	3.31	0.192	5.79
2-氯苯酚	1	3.32	3.52	3.40	3.56	3.44	3.40	3.44	0.088	2.55
	2	3.80	4.00	4.12	3.72	3.88	4.04	3.93	0.153	3.89
	3	4.20	3.80	3.88	4.04	4.00	3.96	3.98	0.138	3.47
	4	3.92	4.00	3.88	4.24	4.00	3.88	3.99	0.135	3.40
	5	3.52	3.24	3.44	3.72	3.88	3.68	3.58	0.227	6.35
	6	3.36	3.68	3.52	3.88	3.60	3.80	3.64	0.189	5.20
4-氯苯酚	1	3.40	3.56	3.44	3.44	3.32	3.28	3.41	0.099	2.92
	2	3.72	4.04	4.20	3.76	3.96	3.92	3.93	0.178	4.53
	3	4.24	3.88	4.00	4.24	4.04	3.84	4.04	0.172	4.25
	4	3.96	4.12	3.76	4.00	3.84	3.76	3.91	0.145	3.70
	5	3.56	3.24	3.52	3.52	3.80	3.60	3.54	0.180	5.09
	6	3.44	3.64	3.56	3.52	3.56	3.88	3.60	0.152	4.22
五氯酚	1	3.80	4.04	3.64	3.52	3.44	4.04	3.75	0.258	6.87
	2	4.32	4.20	4.20	4.08	4.72	4.20	4.29	0.225	5.26
	3	4.44	3.92	4.60	3.80	4.00	4.12	4.15	0.312	7.51
	4	4.64	4.16	4.52	4.32	4.32	4.04	4.33	0.222	5.11
	5	3.60	3.24	4.20	4.08	3.68	3.84	3.77	0.347	9.21
	6	4.20	3.84	3.96	3.88	3.68	4.36	3.99	0.250	6.27
2,4-二氯苯酚	1	3.52	3.24	3.56	3.40	3.40	3.52	3.44	0.119	3.45
	2	4.04	3.96	4.24	4.00	3.88	4.16	4.05	0.132	3.27
	3	3.76	4.00	3.84	4.04	3.96	4.24	3.97	0.167	4.21
	4	4.16	3.92	3.72	4.12	4.24	3.96	4.02	0.191	4.74
	5	3.40	3.24	3.44	3.92	3.72	3.60	3.55	0.245	6.88
	6	3.48	3.52	3.76	4.08	3.72	3.84	3.73	0.220	5.89
2,6-二氯苯酚	1	3.40	3.52	3.44	3.60	3.20	3.24	3.40	0.156	4.59
	2	4.24	4.00	4.04	4.12	3.96	3.76	4.02	0.161	4.02
	3	3.76	3.88	4.00	4.08	4.16	3.72	3.93	0.176	4.49
	4	3.56	3.96	3.76	3.76	3.84	3.96	3.81	0.151	3.96
	5	3.36	3.24	3.40	3.56	3.44	3.40	3.40	0.104	3.07
	6	3.88	3.76	3.72	4.12	3.80	3.76	3.84	0.148	3.84
2,4,6-三氯苯酚	1	3.64	3.80	3.52	3.44	3.40	3.60	3.57	0.146	4.10
	2	4.32	3.84	3.88	4.04	3.76	3.80	3.94	0.210	5.32
	3	3.80	3.96	3.88	4.28	3.96	3.88	3.96	0.168	4.24
	4	3.92	3.76	3.96	3.96	4.08	4.16	3.97	0.138	3.47
	5	3.80	3.24	3.52	3.68	3.76	3.44	3.57	0.214	5.99
	6	3.68	3.72	3.84	3.68	3.96	3.68	3.76	0.116	3.08
2,4,5-三氯苯酚	1	3.44	3.64	3.84	3.52	3.64	3.44	3.59	0.153	4.27
	2	4.64	3.92	3.84	4.20	4.32	3.92	4.14	0.308	7.43
	3	4.60	3.96	4.52	4.20	4.44	4.04	4.29	0.265	6.17
	4	4.04	4.44	3.92	4.32	3.84	3.88	4.07	0.250	6.13
	5	3.84	3.24	3.64	3.72	4.04	3.68	3.69	0.265	7.17
	6	3.64	4.36	3.80	4.16	4.04	3.76	3.96	0.274	6.91
2,3,4,6-四氯苯酚	1	3.48	3.64	3.96	3.64	4.08	3.56	3.73	0.238	6.38
	2	4.72	4.20	4.00	3.76	4.48	4.32	4.25	0.342	8.05
	3	4.20	4.36	3.80	4.04	4.36	4.00	4.13	0.221	5.36

	4	4.08	3.80	3.88	4.04	4.32	4.00	4.02	0.180	4.48
	5	3.68	3.24	4.00	3.68	3.88	4.24	3.79	0.341	9.00
	6	3.64	3.72	4.00	4.00	3.80	4.28	3.91	0.234	5.99
4-硝基 苯酚	1	2.80	3.04	2.48	2.68	2.44	3.04	2.75	0.263	9.56
	2	2.72	3.20	3.04	3.52	3.88	3.68	3.34	0.432	12.9
	3	3.72	3.20	3.20	3.56	3.40	3.12	3.37	0.237	7.03
	4	3.68	3.16	3.04	2.92	2.80	3.56	3.19	0.354	11.1
	5	2.80	3.24	3.08	3.44	2.64	3.16	3.06	0.294	9.60
	6	2.52	3.08	2.84	3.28	3.16	3.24	3.02	0.290	9.62
2-甲酚	1	2.84	3.04	2.76	2.76	2.92	2.52	2.81	0.176	6.27
	2	2.80	3.24	3.20	3.56	3.28	3.04	3.19	0.254	7.97
	3	3.36	3.08	3.52	3.20	3.20	3.00	3.23	0.189	5.85
	4	2.88	2.84	3.08	3.36	2.96	2.88	3.00	0.196	6.53
	5	3.00	3.24	3.28	3.08	3.40	3.16	3.19	0.144	4.51
	6	3.00	2.72	2.80	3.28	3.08	3.20	3.01	0.220	7.30
3-甲酚	1	2.84	3.04	2.76	2.76	2.92	2.52	2.81	0.176	6.27
	2	2.80	3.24	3.20	3.48	3.28	3.08	3.18	0.227	7.15
	3	3.36	3.08	3.32	3.20	2.92	3.00	3.15	0.176	5.61
	4	2.88	3.04	3.08	3.12	2.96	2.80	2.98	0.123	4.14
	5	3.00	3.24	3.24	2.84	3.16	3.32	3.13	0.180	5.75
	6	3.24	2.68	2.80	3.28	3.08	3.16	3.04	0.245	8.07
4-甲酚	1	2.80	2.68	3.16	2.84	3.00	2.56	2.84	0.216	7.61
	2	2.88	3.32	3.52	3.60	3.52	3.28	3.35	0.263	7.86
	3	3.32	3.04	3.40	3.60	3.20	3.04	3.27	0.219	6.69
	4	2.84	2.92	3.24	3.08	2.88	2.80	2.96	0.168	5.67
	5	2.96	3.24	3.28	3.12	3.40	2.60	3.10	0.287	9.26
	6	3.04	2.72	3.52	3.48	3.12	2.96	3.14	0.310	9.86
2, 4- 二甲酚	1	2.52	2.64	2.56	2.84	2.92	2.68	2.69	0.157	5.84
	2	3.04	3.48	3.16	3.28	3.52	3.24	3.29	0.185	5.63
	3	3.24	3.52	3.08	2.80	3.08	3.28	3.17	0.242	7.64
	4	2.84	2.76	3.04	3.08	2.92	3.16	2.97	0.153	5.15
	5	2.96	3.24	3.20	3.12	3.24	3.04	3.13	0.115	3.67
	6	3.08	2.76	2.76	3.36	3.20	3.08	3.04	0.240	7.89

附表 1-11 固相萃取高浓度精密度的测试数据表

化合物 名称	实 验 室 号	测定值(μg/L)						平均 值 (μg/L)	标准 偏差 (μg/L)	相对 标准 偏差 (%)
		第一次	第二次	第三次	第四次	第五次	第六次			
苯酚	1	3.23	3.18	3.22	3.30	3.79	3.22	3.32	0.232	6.98
	2	3.39	3.47	3.96	3.79	3.26	3.39	3.54	0.271	7.65
	3	3.45	3.10	3.10	3.30	3.47	3.39	3.30	0.167	5.06
	4	3.14	3.30	3.63	3.84	3.35	3.59	3.48	0.256	7.38
	5	3.71	3.30	3.51	3.14	3.55	3.30	3.42	0.208	6.08
	6	3.55	3.22	3.26	3.18	3.39	3.67	3.38	0.197	5.82
2-氯苯 酚	1	3.39	3.59	3.47	3.63	3.51	3.47	3.51	0.088	2.50
	2	3.88	4.08	3.53	3.79	3.96	4.02	3.88	0.198	5.11
	3	3.95	3.88	3.96	4.08	4.05	4.04	3.99	0.076	1.90
	4	4.00	4.08	3.96	4.32	4.08	3.96	4.07	0.135	3.33

	5	3.59	3.30	3.51	3.79	3.96	3.75	3.65	0.233	6.38
	6	3.43	3.75	3.59	3.96	3.67	3.88	3.71	0.194	5.21
4-氯苯 酚	1	3.47	3.63	3.51	3.51	3.39	3.35	3.48	0.099	2.86
	2	3.79	4.12	4.02	3.84	4.04	4.00	3.97	0.127	3.19
	3	4.32	3.96	4.08	4.32	4.12	3.92	4.12	0.172	4.16
	4	4.04	3.85	3.84	4.08	3.92	3.84	3.93	0.107	2.72
	5	3.63	3.30	3.59	3.59	3.88	3.67	3.61	0.186	5.16
	6	3.51	3.71	3.63	3.59	3.63	3.96	3.67	0.155	4.23
五氯酚	1	3.88	4.12	3.71	3.59	3.51	4.12	3.82	0.263	6.87
	2	4.01	4.28	4.13	4.16	4.21	4.08	4.15	0.095	2.30
	3	4.23	4.00	4.19	3.88	4.08	4.20	4.10	0.137	3.34
	4	3.79	4.24	4.11	3.94	3.81	4.12	4.00	0.183	4.58
	5	3.67	3.30	4.28	3.86	3.75	3.92	3.80	0.322	8.48
	6	4.18	3.92	4.04	3.96	3.75	4.15	4.00	0.159	3.98
2,4-二 氯苯酚	1	3.59	3.30	3.63	3.47	3.47	3.59	3.51	0.122	3.48
	2	3.84	3.76	4.03	3.80	3.69	3.95	3.85	0.125	3.26
	3	3.84	4.08	3.92	4.12	4.04	4.32	4.05	0.167	4.12
	4	3.95	3.72	3.53	3.91	4.03	3.76	3.82	0.183	4.78
	5	3.47	3.30	3.51	4.00	3.79	3.67	3.62	0.250	6.90
	6	3.55	3.59	3.84	4.16	3.79	3.92	3.81	0.224	5.89
2,6-二 氯苯酚	1	3.47	3.59	3.51	3.67	3.26	3.30	3.47	0.161	4.63
	2	4.03	3.80	3.84	3.91	3.76	3.57	3.82	0.154	4.04
	3	3.84	3.96	4.08	4.16	4.24	3.79	4.01	0.179	4.46
	4	3.63	4.04	3.84	3.84	3.92	4.04	3.89	0.154	3.96
	5	3.43	3.30	3.47	3.63	3.51	3.47	3.47	0.107	3.10
	6	3.69	3.57	3.53	3.91	3.61	3.57	3.65	0.140	3.84
2,4,6 三氯苯 酚	1	3.28	3.42	3.17	3.10	3.06	3.24	3.21	0.131	4.09
	2	3.89	3.46	3.49	3.64	3.38	3.42	3.55	0.190	5.37
	3	3.42	3.56	3.49	3.85	3.56	3.49	3.56	0.151	4.23
	4	3.53	3.38	3.56	3.56	3.67	3.74	3.57	0.124	3.47
	5	3.42	3.01	3.17	3.31	3.38	3.10	3.23	0.164	5.06
	6	3.31	3.35	3.46	3.31	3.56	3.31	3.38	0.104	3.08
2,4,5 三氯苯 酚	1	3.10	3.28	3.46	3.17	3.28	3.10	3.23	0.138	4.27
	2	4.18	3.53	3.46	3.78	3.89	3.53	3.73	0.277	7.43
	3	4.14	3.56	4.07	3.78	4.00	3.64	3.87	0.239	6.20
	4	3.64	4.00	3.53	3.89	3.46	3.49	3.67	0.226	6.15
	5	3.46	2.92	3.28	3.35	3.64	3.31	3.33	0.238	7.17
	6	3.28	3.92	3.42	3.74	3.64	3.38	3.56	0.244	6.86
2,3,4,6- 四氯苯 酚	1	3.55	3.71	4.04	3.71	4.16	3.63	3.80	0.243	6.39
	2	4.13	4.21	4.08	3.84	4.16	4.21	4.11	0.139	3.39
	3	3.86	4.09	3.88	4.12	4.03	4.08	4.01	0.112	2.80
	4	4.16	3.88	3.96	3.82	3.92	4.08	3.97	0.128	3.21
	5	3.75	3.30	4.08	3.75	3.96	4.12	3.83	0.302	7.90
	6	3.71	3.79	4.08	4.08	3.88	4.27	3.97	0.211	5.31
4-硝基 苯酚	1	3.36	3.65	3.11	3.22	3.23	3.65	3.37	0.231	6.85
	2	3.26	3.84	3.65	4.02	4.16	4.42	3.89	0.407	10.5
	3	4.01	3.84	3.84	4.07	3.91	3.74	3.90	0.122	3.12
	4	4.12	3.79	3.65	3.50	3.36	4.27	3.78	0.354	9.4

	5	3.36	3.89	3.70	4.13	3.17	3.79	3.67	0.353	9.60
	6	3.02	3.70	3.41	3.94	3.79	3.89	3.63	0.351	9.67
2-甲酚	1	3.41	3.65	3.31	3.31	3.50	3.02	3.37	0.213	6.32
	2	3.36	3.89	3.84	3.67	3.94	3.65	3.73	0.214	5.74
	3	4.03	3.70	4.22	3.84	3.84	3.60	3.87	0.224	5.79
	4	3.46	3.41	3.70	4.03	3.55	3.46	3.60	0.234	6.48
	5	3.60	3.89	3.94	3.70	4.08	3.79	3.83	0.173	4.51
	6	3.60	3.26	3.36	3.94	3.70	3.84	3.62	0.266	7.36
3-甲酚	1	3.41	3.65	3.31	3.31	3.50	3.02	3.37	0.213	6.32
	2	3.36	3.89	3.84	4.08	3.94	3.70	3.80	0.250	6.56
	3	4.03	3.70	3.98	3.84	3.50	3.60	3.78	0.211	5.60
	4	3.46	3.65	3.70	3.74	3.55	3.36	3.58	0.147	4.12
	5	3.60	3.89	3.89	3.41	3.79	3.98	3.76	0.215	5.72
	6	3.89	3.22	3.36	3.94	3.70	3.79	3.65	0.294	8.06
4-甲酚	1	3.36	3.22	3.79	3.41	3.60	3.07	3.41	0.259	7.59
	2	3.46	3.98	3.94	4.02	4.22	3.94	3.93	0.251	6.40
	3	3.98	3.65	3.85	4.03	3.84	3.65	3.83	0.160	4.17
	4	3.41	3.50	3.89	3.70	3.46	3.36	3.55	0.202	5.69
	5	3.55	3.89	3.94	3.74	4.08	3.12	3.72	0.345	9.28
	6	3.65	3.26	4.11	3.88	3.74	3.55	3.70	0.290	7.84
2, 4-二甲酚	1	3.02	3.17	3.07	3.41	3.50	3.22	3.23	0.189	5.85
	2	3.65	3.89	3.79	3.94	3.67	3.89	3.81	0.123	3.22
	3	3.89	3.82	3.70	3.36	3.70	3.94	3.74	0.208	5.57
	4	3.41	3.31	3.65	3.70	3.50	3.79	3.56	0.184	5.17
	5	3.55	3.89	3.84	3.74	3.89	3.65	3.76	0.139	3.70
	6	3.70	3.31	3.31	4.03	3.84	3.70	3.65	0.289	7.91

1.4 目标化合物的准确度原始测试数据

6家实验室对 0.4 $\mu\text{g/L}$ 、1.0 $\mu\text{g/L}$ 、4.0 $\mu\text{g/L}$ 三个不同浓度的水中酚类化合物液液萃取-衍生气相色谱质谱法和固相萃取-衍生气相色谱质谱法进行准确度测试，各酚类目标化合物的准确度原始测试数据见附表 1-12~1-17。

附表 1-12 液液萃取低浓度准确度的测试数据表

化合物名称	实验室号	测定值($\mu\text{g/L}$)						平均值($\mu\text{g/L}$)	标准物质浓度(含量)($\mu\text{g/L}$)	相对误差(%)
		第一次	第二次	第三次	第四次	第五次	第六次			
苯酚	1	0.36	0.31	0.32	0.32	0.37	0.32	0.33	0.4	-16.7
	2	0.33	0.34	0.39	0.40	0.32	0.33	0.35	0.4	-12.1
	3	0.29	0.30	0.30	0.32	0.34	0.33	0.31	0.4	-21.7
	4	0.31	0.32	0.36	0.38	0.33	0.35	0.34	0.4	-14.6
	5	0.36	0.32	0.34	0.31	0.35	0.32	0.33	0.4	-16.7
	6	0.35	0.29	0.32	0.31	0.33	0.36	0.33	0.4	-18.3
2-氯苯酚	1	0.33	0.35	0.34	0.36	0.34	0.34	0.34	0.4	-14.2
	2	0.38	0.40	0.41	0.37	0.39	0.40	0.39	0.4	-2.1
	3	0.42	0.38	0.39	0.40	0.40	0.40	0.40	0.4	-0.4

	4	0.39	0.40	0.39	0.42	0.40	0.39	0.40	0.4	-0.4
	5	0.35	0.32	0.34	0.37	0.39	0.37	0.36	0.4	-10.8
	6	0.34	0.37	0.35	0.39	0.36	0.38	0.37	0.4	-8.8
4-氯苯酚	1	0.34	0.36	0.34	0.34	0.33	0.33	0.34	0.4	-15.0
	2	0.37	0.40	0.42	0.38	0.40	0.39	0.39	0.4	-1.7
	3	0.42	0.39	0.40	0.42	0.40	0.38	0.40	0.4	0.4
	4	0.40	0.41	0.38	0.40	0.38	0.38	0.39	0.4	-2.1
	5	0.36	0.32	0.35	0.35	0.38	0.36	0.35	0.4	-11.7
	6	0.34	0.36	0.36	0.35	0.36	0.39	0.36	0.4	-10.0
五氯酚	1	0.38	0.40	0.36	0.35	0.34	0.40	0.37	0.4	-7.1
	2	0.43	0.42	0.42	0.41	0.47	0.42	0.43	0.4	7.1
	3	0.44	0.39	0.46	0.38	0.40	0.41	0.41	0.4	3.3
	4	0.46	0.42	0.45	0.43	0.43	0.40	0.43	0.4	7.9
	5	0.36	0.37	0.42	0.43	0.37	0.38	0.39	0.4	-2.9
	6	0.42	0.38	0.40	0.39	0.37	0.44	0.40	0.4	0.0
2,4-二氯苯酚	1	0.35	0.32	0.36	0.34	0.34	0.35	0.34	0.4	-14.2
	2	0.40	0.40	0.42	0.40	0.39	0.42	0.41	0.4	1.3
	3	0.38	0.40	0.38	0.40	0.40	0.42	0.40	0.4	-0.8
	4	0.42	0.39	0.37	0.41	0.42	0.40	0.40	0.4	0.4
	5	0.34	0.32	0.34	0.39	0.37	0.36	0.35	0.4	-11.7
	6	0.35	0.35	0.38	0.41	0.37	0.38	0.37	0.4	-6.7
2,6-二氯苯酚	1	0.34	0.35	0.34	0.36	0.32	0.32	0.34	0.4	-15.4
	2	0.42	0.40	0.40	0.41	0.40	0.38	0.40	0.4	0.4
	3	0.38	0.39	0.40	0.41	0.42	0.37	0.40	0.4	-1.3
	4	0.36	0.40	0.38	0.38	0.38	0.40	0.38	0.4	-4.2
	5	0.34	0.32	0.34	0.36	0.34	0.34	0.34	0.4	-15.0
	6	0.39	0.38	0.37	0.41	0.38	0.38	0.39	0.4	-3.8
2,4,6三氯苯酚	1	0.36	0.38	0.35	0.34	0.34	0.36	0.36	0.4	-11.3
	2	0.43	0.38	0.39	0.40	0.38	0.38	0.39	0.4	-1.7
	3	0.38	0.40	0.39	0.43	0.40	0.39	0.40	0.4	-0.4
	4	0.39	0.38	0.40	0.40	0.41	0.42	0.40	0.4	0.0
	5	0.38	0.32	0.35	0.37	0.38	0.34	0.36	0.4	-10.8
	6	0.37	0.37	0.38	0.37	0.40	0.37	0.38	0.4	-5.8
2,4,5三氯苯酚	1	0.34	0.36	0.38	0.35	0.36	0.34	0.36	0.4	-11.3
	2	0.46	0.39	0.38	0.42	0.43	0.39	0.41	0.4	2.9
	3	0.46	0.40	0.45	0.42	0.44	0.40	0.43	0.4	7.1
	4	0.40	0.44	0.39	0.43	0.38	0.39	0.41	0.4	1.3
	5	0.38	0.32	0.36	0.37	0.40	0.37	0.37	0.4	-8.3
	6	0.36	0.44	0.38	0.42	0.40	0.38	0.40	0.4	-0.8
2,3,4,6-四氯苯酚	1	0.35	0.36	0.40	0.36	0.41	0.36	0.37	0.4	-6.7
	2	0.47	0.42	0.40	0.38	0.45	0.43	0.43	0.4	6.3
	3	0.42	0.44	0.38	0.40	0.44	0.40	0.41	0.4	3.3
	4	0.41	0.38	0.39	0.40	0.43	0.40	0.40	0.4	0.4
	5	0.37	0.32	0.40	0.37	0.39	0.42	0.38	0.4	-5.4
	6	0.36	0.37	0.40	0.40	0.38	0.43	0.39	0.4	-2.5
4-硝基苯酚	1	0.28	0.30	0.25	0.27	0.24	0.30	0.27	0.4	-31.7
	2	0.27	0.32	0.30	0.35	0.39	0.37	0.33	0.4	-16.7
	3	0.37	0.32	0.32	0.36	0.34	0.31	0.34	0.4	-15.8
	4	0.37	0.32	0.30	0.29	0.28	0.36	0.32	0.4	-20.0

	5	0.28	0.32	0.31	0.34	0.26	0.32	0.31	0.4	-23.8
	6	0.25	0.31	0.28	0.33	0.32	0.32	0.30	0.4	-24.6
2-甲酚	1	0.28	0.30	0.28	0.28	0.29	0.25	0.28	0.4	-30.0
	2	0.28	0.32	0.32	0.36	0.33	0.30	0.32	0.4	-20.4
	3	0.34	0.31	0.35	0.32	0.32	0.30	0.32	0.4	-19.2
	4	0.29	0.28	0.31	0.34	0.30	0.29	0.30	0.4	-24.6
	5	0.30	0.32	0.33	0.31	0.34	0.32	0.32	0.4	-20.0
	6	0.30	0.27	0.28	0.33	0.31	0.32	0.30	0.4	-24.6
3-甲酚	1	0.28	0.30	0.28	0.34	0.29	0.25	0.29	0.4	-27.5
	2	0.28	0.32	0.32	0.35	0.33	0.31	0.32	0.4	-20.4
	3	0.34	0.31	0.33	0.32	0.26	0.30	0.31	0.4	-22.5
	4	0.29	0.30	0.34	0.31	0.30	0.28	0.30	0.4	-24.2
	5	0.30	0.32	0.32	0.28	0.32	0.33	0.31	0.4	-22.1
	6	0.32	0.27	0.28	0.33	0.31	0.27	0.30	0.4	-25.8
4-甲酚	1	0.28	0.27	0.32	0.28	0.30	0.26	0.29	0.4	-28.8
	2	0.29	0.33	0.35	0.36	0.35	0.33	0.34	0.4	-16.3
	3	0.33	0.30	0.34	0.36	0.32	0.30	0.33	0.4	-18.8
	4	0.28	0.29	0.32	0.31	0.29	0.28	0.30	0.4	-26.3
	5	0.30	0.32	0.33	0.31	0.34	0.26	0.31	0.4	-22.5
	6	0.30	0.27	0.35	0.35	0.31	0.30	0.31	0.4	-21.7
2, 4-二甲酚	1	0.25	0.26	0.32	0.28	0.29	0.27	0.28	0.4	-30.4
	2	0.30	0.35	0.32	0.33	0.35	0.32	0.33	0.4	-17.9
	3	0.32	0.35	0.31	0.28	0.31	0.33	0.32	0.4	-20.8
	4	0.33	0.28	0.26	0.31	0.29	0.32	0.30	0.4	-25.4
	5	0.30	0.32	0.32	0.31	0.32	0.30	0.31	0.4	-22.1
	6	0.25	0.28	0.28	0.34	0.32	0.31	0.30	0.4	-25.8

附表 1-13 固相萃取低浓度准确度的测试数据表

化合物名称	实验室号	测定值(μg/L)						平均值(μg/L)	标准物质浓度(含量)(μg/L)	相对误差(%)
		第一次	第二次	第三次	第四次	第五次	第六次			
苯酚	1	0.37	0.36	0.33	0.33	0.38	0.33	0.35	0.4	-12.5
	2	0.34	0.35	0.40	0.36	0.33	0.34	0.35	0.4	-11.7
	3	0.30	0.31	0.31	0.33	0.35	0.34	0.32	0.4	-19.2
	4	0.32	0.33	0.37	0.39	0.34	0.36	0.35	0.4	-12.1
	5	0.37	0.33	0.35	0.32	0.36	0.33	0.34	0.4	-14.2
	6	0.36	0.30	0.33	0.36	0.34	0.37	0.34	0.4	-14.2
2-氯苯酚	1	0.34	0.36	0.35	0.37	0.35	0.35	0.35	0.4	-11.7
	2	0.39	0.41	0.42	0.38	0.40	0.41	0.40	0.4	0.4
	3	0.43	0.39	0.40	0.41	0.41	0.41	0.41	0.4	2.1
	4	0.40	0.41	0.40	0.43	0.41	0.40	0.41	0.4	2.1
	5	0.36	0.33	0.35	0.38	0.40	0.38	0.37	0.4	-8.3
	6	0.35	0.38	0.36	0.40	0.37	0.39	0.38	0.4	-6.3
4-氯苯酚	1	0.35	0.37	0.35	0.35	0.34	0.34	0.35	0.4	-12.5
	2	0.38	0.41	0.36	0.39	0.41	0.40	0.39	0.4	-2.1
	3	0.43	0.40	0.41	0.37	0.41	0.39	0.40	0.4	0.4
	4	0.41	0.37	0.39	0.41	0.39	0.36	0.39	0.4	-2.9

	5	0.37	0.38	0.36	0.36	0.39	0.35	0.37	0.4	-7.9
	6	0.35	0.37	0.37	0.36	0.37	0.40	0.37	0.4	-7.5
五氯酚	1	0.39	0.41	0.37	0.36	0.35	0.41	0.38	0.4	-4.6
	2	0.39	0.38	0.43	0.42	0.39	0.43	0.41	0.4	1.7
	3	0.42	0.40	0.43	0.39	0.41	0.37	0.40	0.4	0.8
	4	0.47	0.43	0.41	0.44	0.44	0.41	0.43	0.4	8.3
	5	0.37	0.38	0.43	0.38	0.38	0.39	0.39	0.4	-2.9
	6	0.43	0.39	0.41	0.40	0.38	0.38	0.40	0.4	-0.4
2,4-二氯苯酚	1	0.36	0.33	0.37	0.35	0.35	0.36	0.35	0.4	-11.7
	2	0.41	0.41	0.43	0.41	0.40	0.43	0.42	0.4	3.8
	3	0.39	0.41	0.39	0.41	0.41	0.43	0.41	0.4	1.7
	4	0.43	0.40	0.38	0.42	0.43	0.41	0.41	0.4	2.9
	5	0.35	0.33	0.35	0.40	0.38	0.37	0.36	0.4	-9.2
	6	0.36	0.36	0.39	0.42	0.38	0.39	0.38	0.4	-4.2
2,6-二氯苯酚	1	0.35	0.36	0.35	0.37	0.33	0.33	0.35	0.4	-12.9
	2	0.43	0.41	0.41	0.42	0.41	0.39	0.41	0.4	2.9
	3	0.39	0.40	0.41	0.42	0.43	0.38	0.41	0.4	1.2
	4	0.37	0.41	0.39	0.39	0.39	0.41	0.39	0.4	-1.7
	5	0.35	0.33	0.35	0.37	0.35	0.35	0.35	0.4	-12.5
	6	0.40	0.39	0.38	0.42	0.39	0.39	0.40	0.4	-1.3
2,4,6 三氯苯酚	1	0.37	0.39	0.36	0.35	0.35	0.37	0.37	0.4	-8.7
	2	0.44	0.39	0.40	0.41	0.39	0.39	0.40	0.4	0.8
	3	0.39	0.41	0.40	0.44	0.41	0.40	0.41	0.4	2.1
	4	0.40	0.39	0.41	0.41	0.42	0.43	0.41	0.4	2.5
	5	0.39	0.33	0.36	0.38	0.39	0.35	0.37	0.4	-8.3
	6	0.38	0.38	0.39	0.38	0.41	0.38	0.39	0.4	-3.3
2,4,5 三氯苯酚	1	0.35	0.37	0.39	0.36	0.37	0.35	0.37	0.4	-8.8
	2	0.38	0.40	0.39	0.35	0.36	0.40	0.38	0.4	-5.0
	3	0.37	0.41	0.36	0.43	0.35	0.41	0.39	0.4	-2.9
	4	0.41	0.35	0.40	0.36	0.39	0.34	0.38	0.4	-6.3
	5	0.39	0.33	0.37	0.38	0.41	0.38	0.38	0.4	-5.8
	6	0.37	0.35	0.39	0.36	0.36	0.39	0.37	0.4	-7.5
2,3,4,6-四氯苯酚	1	0.36	0.37	0.41	0.37	0.42	0.37	0.38	0.4	-4.2
	2	0.38	0.36	0.41	0.39	0.36	0.39	0.38	0.4	-4.6
	3	0.43	0.45	0.39	0.41	0.45	0.41	0.42	0.4	5.8
	4	0.42	0.39	0.40	0.41	0.44	0.41	0.41	0.4	2.9
	5	0.38	0.33	0.41	0.38	0.40	0.43	0.39	0.4	-2.9
	6	0.37	0.38	0.41	0.41	0.39	0.44	0.40	0.4	0.0
4-硝基苯酚	1	0.34	0.36	0.30	0.32	0.35	0.36	0.34	0.4	-15.4
	2	0.32	0.38	0.36	0.34	0.35	0.38	0.36	0.4	-11.3
	3	0.34	0.38	0.38	0.36	0.39	0.37	0.37	0.4	-7.5
	4	0.36	0.38	0.36	0.35	0.34	0.37	0.36	0.4	-10.0
	5	0.34	0.38	0.37	0.41	0.31	0.38	0.37	0.4	-8.8
	6	0.30	0.37	0.34	0.40	0.38	0.38	0.36	0.4	-9.6
2-甲酚	1	0.34	0.36	0.34	0.34	0.35	0.30	0.34	0.4	-15.4
	2	0.34	0.38	0.38	0.35	0.40	0.36	0.37	0.4	-7.9
	3	0.41	0.37	0.42	0.38	0.38	0.36	0.39	0.4	-3.3
	4	0.35	0.34	0.37	0.41	0.36	0.35	0.36	0.4	-9.2
	5	0.36	0.38	0.40	0.37	0.41	0.38	0.38	0.4	-4.2

	6	0.36	0.32	0.34	0.40	0.37	0.38	0.36	0.4	-9.6
3-甲酚	1	0.34	0.36	0.34	0.41	0.35	0.30	0.35	0.4	-12.5
	2	0.34	0.38	0.38	0.42	0.40	0.37	0.38	0.4	-4.6
	3	0.41	0.37	0.40	0.38	0.31	0.36	0.37	0.4	-7.1
	4	0.35	0.36	0.41	0.37	0.36	0.34	0.37	0.4	-8.8
	5	0.36	0.38	0.38	0.34	0.38	0.40	0.37	0.4	-6.7
	6	0.38	0.32	0.34	0.40	0.37	0.32	0.36	0.4	-11.3
4-甲酚	1	0.34	0.32	0.38	0.34	0.36	0.31	0.34	0.4	-14.6
	2	0.35	0.40	0.42	0.43	0.42	0.40	0.40	0.4	0.8
	3	0.40	0.36	0.41	0.37	0.38	0.36	0.38	0.4	-5.0
	4	0.34	0.35	0.38	0.37	0.35	0.34	0.36	0.4	-11.3
	5	0.36	0.38	0.40	0.37	0.35	0.32	0.36	0.4	-9.2
	6	0.36	0.32	0.37	0.36	0.37	0.36	0.36	0.4	-10.8
2, 4-二甲酚	1	0.30	0.31	0.38	0.34	0.35	0.32	0.33	0.4	-16.7
	2	0.36	0.42	0.38	0.40	0.35	0.38	0.38	0.4	-4.6
	3	0.38	0.42	0.37	0.34	0.37	0.40	0.38	0.4	-5.0
	4	0.40	0.34	0.31	0.37	0.35	0.38	0.36	0.4	-10.4
	5	0.36	0.38	0.38	0.37	0.38	0.36	0.37	0.4	-7.1
	6	0.30	0.34	0.34	0.34	0.38	0.37	0.35	0.4	-13.8

附表 1-14 液液萃取中浓度准确度的测试数据表

化合物名称	实验室号	测定值(μg/L)						平均值(μg/L)	标准物质浓度(含量)(μg/L)	相对误差(%)
		第一次	第二次	第三次	第四次	第五次	第六次			
苯酚	1	0.90	0.80	0.85	0.87	1.00	0.85	0.88	1.0	-12.5
	2	0.81	0.83	0.94	0.98	0.78	0.81	0.86	1.0	-14.2
	3	0.70	0.74	0.74	0.79	0.83	0.81	0.77	1.0	-23.2
	4	0.75	0.79	0.86	0.91	0.80	0.85	0.83	1.0	-17.3
	5	0.96	0.79	0.91	0.81	0.92	0.85	0.87	1.0	-12.7
	6	0.90	0.81	0.82	0.80	0.86	0.93	0.85	1.0	-14.7
2-氯苯酚	1	0.89	0.95	0.91	0.96	0.92	0.91	0.92	1.0	-7.7
	2	0.92	0.97	1.00	0.90	0.94	0.98	0.95	1.0	-4.8
	3	1.02	0.92	0.94	0.98	0.97	0.96	0.97	1.0	-3.5
	4	0.95	0.97	0.94	1.03	0.97	0.94	0.97	1.0	-3.3
	5	0.93	1.00	0.91	0.98	1.02	0.97	0.97	1.0	-3.2
	6	0.87	0.95	0.91	1.00	0.93	0.98	0.94	1.0	-6.0
4-氯苯酚	1	0.91	0.96	0.92	0.92	0.89	0.88	0.91	1.0	-8.7
	2	0.90	0.98	1.02	0.91	0.96	0.95	0.95	1.0	-4.7
	3	1.03	0.94	0.97	1.03	0.98	0.93	0.98	1.0	-2.0
	4	0.96	1.00	0.91	0.97	0.93	0.91	0.95	1.0	-5.3
	5	0.94	0.98	0.93	0.93	1.00	0.95	0.96	1.0	-4.5
	6	0.89	0.94	0.92	0.91	0.92	1.00	0.93	1.0	-7.0
五氯酚	1	1.02	1.09	0.98	0.95	0.93	1.09	1.01	1.0	1.0
	2	1.05	1.02	1.02	0.99	1.15	1.02	1.04	1.0	4.2
	3	1.08	0.95	1.12	0.92	0.97	1.00	1.01	1.0	0.7
	4	1.13	1.01	1.10	1.05	1.05	0.98	1.05	1.0	5.3
	5	0.95	0.99	1.11	1.13	0.97	1.01	1.03	1.0	2.7

	6	1.08	0.99	1.02	1.00	0.95	1.12	1.03	1.0	2.7
2,4-二氯苯酚	1	0.95	0.87	0.96	0.91	0.91	0.95	0.93	1.0	-7.5
	2	0.98	0.96	1.03	0.97	0.94	1.01	0.98	1.0	-1.8
	3	0.91	0.97	0.93	0.98	0.96	1.03	0.96	1.0	-3.7
	4	1.01	0.95	0.90	1.00	1.03	0.96	0.98	1.0	-2.5
	5	0.89	0.97	0.91	1.03	0.98	0.95	0.96	1.0	-4.5
	6	0.90	0.91	0.97	1.05	0.96	0.99	0.96	1.0	-3.7
2,6-二氯苯酚	1	0.91	0.95	0.93	0.97	0.86	0.87	0.92	1.0	-8.5
	2	1.03	0.97	0.98	1.00	0.96	0.91	0.98	1.0	-2.5
	3	0.91	0.94	0.97	0.99	1.01	0.90	0.95	1.0	-4.7
	4	0.86	0.96	0.91	0.91	0.93	0.96	0.92	1.0	-7.8
	5	0.88	1.01	0.89	0.94	0.91	0.89	0.92	1.0	-8.0
	6	1.00	0.97	0.96	1.06	0.98	0.97	0.99	1.0	-1.0
2,4,6 三氯苯酚	1	0.98	1.02	0.95	0.93	0.91	0.97	0.96	1.0	-4.0
	2	1.05	0.93	0.94	0.98	0.91	0.92	0.96	1.0	-4.5
	3	0.92	0.96	0.94	1.04	0.96	0.94	0.96	1.0	-4.0
	4	0.95	0.91	0.96	0.96	0.99	1.01	0.96	1.0	-3.7
	5	1.00	0.95	0.93	0.97	0.99	0.91	0.96	1.0	-4.2
	6	0.95	0.96	0.99	0.95	1.02	0.95	0.97	1.0	-3.0
2,4,5 三氯苯酚	1	0.92	0.98	1.03	0.95	0.98	0.93	0.97	1.0	-3.5
	2	1.13	0.95	0.93	1.02	1.05	0.95	1.01	1.0	0.5
	3	1.12	0.96	1.10	1.02	1.08	0.98	1.04	1.0	4.3
	4	0.98	1.08	0.95	1.05	0.93	0.94	0.99	1.0	-1.2
	5	1.01	0.93	0.96	0.98	1.06	0.97	0.99	1.0	-1.5
	6	0.94	1.12	0.98	1.07	1.04	0.97	1.02	1.0	2.0
2,3,4,6-四氯苯酚	1	0.94	0.98	1.06	0.98	1.10	0.96	1.00	1.0	0.3
	2	1.15	1.02	0.97	0.91	1.09	1.05	1.03	1.0	3.2
	3	1.02	1.06	0.92	0.98	1.06	0.97	1.00	1.0	0.2
	4	0.99	0.92	0.94	0.98	1.05	0.97	0.98	1.0	-2.5
	5	0.97	0.92	1.05	0.97	1.02	1.12	1.01	1.0	0.8
	6	0.94	0.96	1.03	1.03	0.98	1.10	1.01	1.0	0.7
4-硝基苯酚	1	0.75	0.82	0.67	0.72	0.66	0.82	0.74	1.0	-26.0
	2	0.66	0.78	0.74	0.85	0.94	0.89	0.81	1.0	-19.0
	3	0.90	0.78	0.78	0.86	0.83	0.76	0.82	1.0	-18.2
	4	0.89	0.77	0.74	0.71	0.68	0.86	0.78	1.0	-22.5
	5	0.74	0.72	0.81	0.91	0.69	0.83	0.78	1.0	-21.7
	6	0.65	0.79	0.73	0.85	0.81	0.83	0.78	1.0	-22.3
2-甲酚	1	0.76	0.82	0.74	0.74	0.79	0.68	0.76	1.0	-24.5
	2	0.68	0.79	0.78	0.86	0.80	0.74	0.78	1.0	-22.5
	3	0.82	0.75	0.85	0.78	0.78	0.73	0.79	1.0	-21.5
	4	0.70	0.69	0.75	0.82	0.72	0.70	0.73	1.0	-27.0
	5	0.79	0.74	0.86	0.81	0.89	0.83	0.82	1.0	-18.0
	6	0.77	0.70	0.72	0.85	0.79	0.82	0.78	1.0	-22.5
3-甲酚	1	0.76	0.82	0.74	0.74	0.79	0.68	0.76	1.0	-24.5
	2	0.68	0.79	0.78	0.84	0.80	0.74	0.77	1.0	-22.8
	3	0.82	0.75	0.81	0.78	0.71	0.73	0.77	1.0	-23.3
	4	0.70	0.74	0.75	0.76	0.72	0.68	0.73	1.0	-27.5
	5	0.79	0.74	0.85	0.75	0.83	0.87	0.81	1.0	-19.5
	6	0.84	0.69	0.72	0.85	0.79	0.81	0.78	1.0	-21.7

4-甲酚	1	0.75	0.72	0.85	0.76	0.81	0.69	0.76	1.0	-23.7
	2	0.70	0.81	0.85	0.87	0.85	0.80	0.81	1.0	-18.7
	3	0.81	0.74	0.83	0.87	0.78	0.74	0.80	1.0	-20.5
	4	0.69	0.71	0.79	0.75	0.70	0.68	0.72	1.0	-28.0
	5	0.78	0.77	0.86	0.82	0.89	0.68	0.80	1.0	-20.0
	6	0.78	0.70	0.91	0.90	0.80	0.76	0.81	1.0	-19.2
2, 4-二甲酚	1	0.68	0.71	0.69	0.76	0.79	0.72	0.73	1.0	-27.5
	2	0.74	0.84	0.77	0.80	0.85	0.79	0.80	1.0	-20.2
	3	0.79	0.85	0.75	0.68	0.75	0.80	0.77	1.0	-23.0
	4	0.69	0.67	0.74	0.75	0.71	0.77	0.72	1.0	-27.8
	5	0.78	0.72	0.84	0.82	0.85	0.80	0.80	1.0	-19.8
	6	0.79	0.71	0.71	0.87	0.82	0.79	0.78	1.0	-21.8

附表 1-15 固相萃取中浓度准确度的测试数据表

化合物名称	实验 室号	测定值($\mu\text{g/L}$)						平均值 ($\mu\text{g/L}$)	标准物质浓 度(含量) ($\mu\text{g/L}$)	相对误 差(%)
		第一 次	第二 次	第三 次	第四 次	第五 次	第六 次			
苯酚	1	0.92	0.81	0.86	0.88	1.02	0.86	0.89	1.0	-10.8
	2	0.83	0.85	0.96	0.89	0.80	0.83	0.86	1.0	-14.0
	3	0.71	0.75	0.75	0.81	0.85	0.83	0.78	1.0	-21.7
	4	0.77	0.81	0.88	0.93	0.82	0.87	0.85	1.0	-15.3
	5	0.98	0.81	0.93	0.83	0.94	0.87	0.89	1.0	-10.7
	6	0.92	0.83	0.84	0.82	0.88	0.95	0.87	1.0	-12.7
2-氯苯酚	1	0.86	0.97	0.93	0.98	0.94	0.93	0.94	1.0	-6.5
	2	0.94	0.99	0.91	0.92	0.96	1.00	0.95	1.0	-4.7
	3	1.04	0.89	0.96	1.00	0.92	0.98	0.97	1.0	-3.5
	4	0.97	0.99	0.96	1.05	0.99	0.96	0.99	1.0	-1.3
	5	0.95	1.02	0.93	1.00	0.94	0.99	0.97	1.0	-2.8
	6	0.89	0.97	0.91	1.02	0.95	1.00	0.96	1.0	-4.3
4-氯苯酚	1	0.93	0.98	0.94	0.94	0.91	0.90	0.93	1.0	-6.7
	2	0.92	1.00	0.86	0.93	0.98	0.97	0.94	1.0	-5.7
	3	0.85	0.96	0.99	1.05	0.92	0.95	0.95	1.0	-4.7
	4	0.98	1.02	0.93	0.99	0.95	0.93	0.97	1.0	-3.3
	5	0.96	1.00	0.86	0.95	1.02	0.87	0.94	1.0	-5.7
	6	0.91	0.96	0.94	0.93	0.94	1.02	0.95	1.0	-5.0
五氯酚	1	0.94	0.92	1.00	0.97	0.95	1.03	0.97	1.0	-3.2
	2	1.07	1.04	1.04	1.01	1.17	1.04	1.06	1.0	6.2
	3	1.10	0.97	1.14	0.94	0.99	1.02	1.03	1.0	2.7
	4	1.15	1.03	1.12	1.07	1.07	1.00	1.07	1.0	7.3
	5	0.97	0.91	1.13	0.95	0.99	0.93	0.98	1.0	-2.0
	6	1.10	1.01	1.04	1.02	0.97	1.14	1.05	1.0	4.7
2,4-二氯苯 酚	1	0.97	0.89	0.98	0.93	0.93	0.97	0.95	1.0	-5.5
	2	1.00	0.98	1.05	0.99	0.96	1.03	1.00	1.0	0.2
	3	0.93	0.99	0.95	1.00	0.98	1.05	0.98	1.0	-1.7
	4	1.03	0.97	0.92	1.02	1.05	0.98	1.00	1.0	-0.5
	5	0.91	0.99	0.93	1.05	1.00	0.97	0.98	1.0	-2.5

	6	0.92	0.93	0.99	1.07	0.98	1.01	0.98	1.0	-1.7
2,6-二氯苯酚	1	0.93	0.97	0.95	0.99	0.88	0.89	0.94	1.0	-6.5
	2	1.05	0.99	1.00	1.02	0.98	0.93	1.00	1.0	-0.5
	3	0.93	0.96	0.99	1.01	1.03	0.92	0.97	1.0	-2.7
	4	0.88	0.98	0.93	0.93	0.95	0.98	0.94	1.0	-5.8
	5	0.90	1.03	0.91	0.96	0.93	0.91	0.94	1.0	-6.0
	6	1.02	0.93	0.98	1.09	1.00	0.99	1.00	1.0	0.2
2,4,6 三氯苯酚	1	0.90	0.94	0.87	0.86	0.84	0.89	0.88	1.0	-11.7
	2	0.97	0.86	0.86	0.90	0.84	0.85	0.88	1.0	-12.0
	3	0.85	0.88	0.86	0.96	0.88	0.86	0.88	1.0	-11.8
	4	0.87	0.84	0.88	0.88	0.91	0.93	0.89	1.0	-11.5
	5	0.92	0.87	0.86	0.89	0.91	0.84	0.88	1.0	-11.8
	6	0.87	0.88	0.91	0.87	0.94	0.87	0.89	1.0	-11.0
2,4,5 三氯苯酚	1	0.85	0.90	0.95	0.87	0.90	0.86	0.89	1.0	-11.2
	2	0.84	0.87	0.86	0.94	0.97	1.03	0.92	1.0	-8.2
	3	0.83	0.88	0.91	0.94	0.89	0.90	0.89	1.0	-10.8
	4	0.90	0.99	0.87	0.97	0.86	0.86	0.91	1.0	-9.2
	5	0.93	0.86	0.88	0.90	0.98	0.89	0.91	1.0	-9.3
	6	0.96	1.03	0.95	0.98	0.96	1.09	1.00	1.0	-0.5
2,3,4,6-四氯苯酚	1	0.96	1.00	1.08	1.00	0.93	0.98	0.99	1.0	-0.8
	2	0.92	1.04	0.99	0.93	1.11	1.07	1.01	1.0	1.0
	3	1.02	1.08	0.94	1.00	1.03	0.99	1.01	1.0	1.0
	4	1.01	0.94	0.96	1.00	1.07	0.93	0.99	1.0	-1.5
	5	0.99	0.94	0.91	0.99	1.04	0.94	0.97	1.0	-3.2
	6	0.96	0.98	1.05	1.05	1.00	1.12	1.03	1.0	2.7
4-硝基苯酚	1	0.90	0.98	0.80	0.86	0.79	0.98	0.89	1.0	-11.5
	2	0.79	0.94	0.89	1.02	0.83	1.07	0.92	1.0	-7.7
	3	0.91	0.94	0.94	1.03	0.85	0.91	0.93	1.0	-7.0
	4	0.86	0.92	0.89	0.85	0.82	0.93	0.88	1.0	-12.2
	5	0.89	0.86	0.97	1.09	0.83	1.00	0.94	1.0	-6.0
	6	0.88	0.95	0.88	1.02	0.97	0.95	0.94	1.0	-5.8
2-甲酚	1	0.91	0.98	0.89	0.89	0.95	0.82	0.91	1.0	-9.3
	2	0.82	0.95	0.94	1.03	0.96	0.89	0.93	1.0	-6.8
	3	0.98	1.03	0.92	0.94	0.94	0.88	0.95	1.0	-5.2
	4	0.84	0.83	0.90	0.98	0.86	0.84	0.88	1.0	-12.5
	5	0.95	0.89	1.03	0.97	1.07	1.00	0.99	1.0	-1.5
	6	0.92	0.84	0.86	1.02	0.95	0.98	0.93	1.0	-7.2
3-甲酚	1	0.91	0.98	0.89	0.89	0.95	0.82	0.91	1.0	-9.3
	2	0.82	0.95	0.94	1.01	0.96	0.89	0.93	1.0	-7.2
	3	0.98	0.90	0.97	0.94	0.85	0.88	0.92	1.0	-8.0
	4	0.84	0.89	0.90	0.91	0.86	0.82	0.87	1.0	-13.0
	5	0.95	0.89	1.02	0.90	1.00	1.04	0.97	1.0	-3.3
	6	0.91	0.83	0.86	0.82	0.95	0.97	0.89	1.0	-11.0
4-甲酚	1	0.90	0.86	1.02	0.91	0.97	0.83	0.92	1.0	-8.5
	2	0.84	0.97	1.02	1.04	1.02	0.96	0.98	1.0	-2.5
	3	0.97	0.89	1.00	1.04	0.94	0.89	0.96	1.0	-4.5
	4	0.83	0.85	0.95	0.90	0.84	0.82	0.87	1.0	-13.5
	5	0.94	0.92	1.03	0.98	1.07	0.82	0.96	1.0	-4.0

	6	0.94	0.84	0.92	0.88	0.96	0.91	0.91	1.0	-9.2
2, 4-二甲酚	1	0.82	0.85	0.83	0.91	0.95	0.86	0.87	1.0	-13.0
	2	0.89	1.01	0.92	0.96	1.02	0.95	0.96	1.0	-4.2
	3	0.95	1.02	0.90	0.82	0.90	0.96	0.93	1.0	-7.5
	4	0.83	0.80	0.89	0.90	0.85	0.92	0.87	1.0	-13.5
	5	0.94	0.86	1.01	0.98	0.92	0.91	0.94	1.0	-6.3
	6	0.95	0.85	0.85	1.04	0.98	0.95	0.94	1.0	-6.3

附表 1-16 液液萃取高浓度准确度的测试数据表

化合物名称	实验室号	测定值(μg/L)						平均值(μg/L)	标准物质浓度(含量)(μg/L)	相对误差(%)
		第一次	第二次	第三次	第四次	第五次	第六次			
苯酚	1	3.56	3.12	3.16	3.24	3.72	3.16	3.33	4.0	-16.8
	2	3.32	3.40	3.88	4.04	3.20	3.32	3.53	4.0	-11.8
	3	2.88	3.04	3.04	3.24	3.40	3.32	3.15	4.0	-21.2
	4	3.08	3.24	3.56	3.76	3.28	3.52	3.41	4.0	-14.8
	5	3.64	3.24	3.44	3.08	3.48	3.24	3.35	4.0	-16.2
	6	3.48	3.16	3.20	3.12	3.32	3.60	3.31	4.0	-17.2
2-氯苯酚	1	3.32	3.52	3.40	3.56	3.44	3.40	3.44	4.0	-14.0
	2	3.80	4.00	4.12	3.72	3.88	4.04	3.93	4.0	-1.8
	3	4.20	3.80	3.88	4.04	4.00	3.96	3.98	4.0	-0.5
	4	3.92	4.00	3.88	4.24	4.00	3.88	3.99	4.0	-0.3
	5	3.52	3.24	3.44	3.72	3.88	3.68	3.58	4.0	-10.5
	6	3.36	3.68	3.52	3.88	3.60	3.80	3.64	4.0	-9.0
4-氯苯酚	1	3.40	3.56	3.44	3.44	3.32	3.28	3.41	4.0	-14.8
	2	3.72	4.04	4.20	3.76	3.96	3.92	3.93	4.0	-1.7
	3	4.24	3.88	4.00	4.24	4.04	3.84	4.04	4.0	1.0
	4	3.96	4.12	3.76	4.00	3.84	3.76	3.91	4.0	-2.3
	5	3.56	3.24	3.52	3.52	3.80	3.60	3.54	4.0	-11.5
	6	3.44	3.64	3.56	3.52	3.56	3.88	3.60	4.0	-10.0
五氯酚	1	3.80	4.04	3.64	3.52	3.44	4.04	3.75	4.0	-6.3
	2	4.32	4.20	4.20	4.08	4.72	4.20	4.29	4.0	7.2
	3	4.44	3.92	4.60	3.80	4.00	4.12	4.15	4.0	3.7
	4	4.64	4.16	4.52	4.32	4.32	4.04	4.33	4.0	8.3
	5	3.60	3.24	4.20	4.28	3.68	3.84	3.81	4.0	-4.8
	6	4.20	3.84	3.96	3.88	3.68	4.36	3.99	4.0	-0.3
2,4-二氯苯酚	1	3.52	3.24	3.56	3.40	3.40	3.52	3.44	4.0	-14.0
	2	4.04	3.96	4.24	4.00	3.88	4.16	4.05	4.0	1.2
	3	3.76	4.00	3.84	4.04	3.96	4.24	3.97	4.0	-0.7
	4	4.16	3.92	3.72	4.12	4.24	3.96	4.02	4.0	0.5
	5	3.40	3.24	3.44	3.92	3.72	3.60	3.55	4.0	-11.2
	6	3.48	3.52	3.76	4.08	3.72	3.84	3.73	4.0	-6.7
2,6-二氯苯酚	1	3.40	3.52	3.44	3.60	3.20	3.24	3.40	4.0	-15.0
	2	4.24	4.00	4.04	4.12	3.96	3.76	4.02	4.0	0.5
	3	3.76	3.88	4.00	4.08	4.16	3.72	3.93	4.0	-1.7
	4	3.56	3.96	3.76	3.76	3.84	3.96	3.81	4.0	-4.8
	5	3.36	3.24	3.40	3.56	3.44	3.40	3.40	4.0	-15.0

	6	3.88	3.76	3.72	4.12	3.80	3.76	3.84	4.0	-4.0
2,4,6 三氯苯酚	1	3.64	3.80	3.52	3.44	3.40	3.60	3.57	4.0	-10.8
	2	4.32	3.84	3.88	4.04	3.76	3.80	3.94	4.0	-1.5
	3	3.80	3.96	3.88	4.28	3.96	3.88	3.96	4.0	-1.0
	4	3.92	3.76	3.96	3.96	4.08	4.16	3.97	4.0	-0.7
	5	3.80	3.24	3.52	3.68	3.76	3.44	3.57	4.0	-10.7
	6	3.68	3.72	3.84	3.68	3.96	3.68	3.76	4.0	-6.0
2,4,5 三氯苯酚	1	3.44	3.64	3.84	3.52	3.64	3.44	3.59	4.0	-10.3
	2	4.64	3.92	3.84	4.20	4.32	3.92	4.14	4.0	3.5
	3	4.60	3.96	4.52	4.20	4.44	4.04	4.29	4.0	7.3
	4	4.04	4.44	3.92	4.32	3.84	3.88	4.07	4.0	1.8
	5	3.84	3.24	3.64	3.72	4.04	3.68	3.69	4.0	-7.7
	6	3.64	4.36	3.80	4.16	4.04	3.76	3.96	4.0	-1.0
2,3,4,6-四氯苯酚	1	3.48	3.64	3.96	3.64	4.08	3.56	3.73	4.0	-6.8
	2	4.72	4.20	4.00	3.76	4.48	4.32	4.25	4.0	6.2
	3	4.20	4.36	3.80	4.04	4.36	4.00	4.13	4.0	3.2
	4	4.08	3.80	3.88	4.04	4.32	4.00	4.02	4.0	0.5
	5	3.68	3.24	4.00	3.68	3.88	4.24	3.79	4.0	-5.3
	6	3.64	3.72	4.00	4.00	3.80	4.28	3.91	4.0	-2.3
4-硝基苯酚	1	2.80	3.04	2.48	2.68	2.44	3.04	2.75	4.0	-31.3
	2	2.72	3.20	3.04	3.52	3.88	3.68	3.34	4.0	-16.5
	3	3.72	3.20	3.20	3.56	3.40	3.12	3.37	4.0	-15.8
	4	3.68	3.16	3.04	2.92	2.80	3.56	3.19	4.0	-20.2
	5	2.80	3.24	3.08	3.44	2.64	3.16	3.06	4.0	-23.5
	6	2.52	3.08	2.84	3.28	3.16	3.24	3.02	4.0	-24.5
2-甲酚	1	2.84	3.04	2.76	2.76	2.92	2.52	2.83	4.0	-29.6
	2	2.80	3.24	3.20	3.56	3.28	3.04	3.19	4.0	-20.3
	3	3.36	3.08	3.52	3.20	3.20	3.00	3.23	4.0	-19.3
	4	2.88	2.84	3.08	3.36	2.96	2.88	3.00	4.0	-25.0
	5	3.00	3.24	3.28	3.08	3.40	3.16	3.19	4.0	-20.2
	6	3.00	2.72	2.80	3.28	3.08	3.20	3.01	4.0	-24.7
3-甲酚	1	2.84	3.04	2.76	2.76	2.92	2.52	2.81	4.0	-29.8
	2	2.80	3.24	3.20	3.48	3.28	3.08	3.18	4.0	-20.5
	3	3.36	3.08	3.32	3.20	2.92	3.00	3.15	4.0	-21.3
	4	2.88	3.04	3.08	3.12	2.96	2.80	2.98	4.0	-25.5
	5	3.00	3.24	3.24	2.84	3.16	3.32	3.13	4.0	-21.7
	6	3.24	2.68	2.80	3.28	3.08	3.16	3.04	4.0	-24.0
4-甲酚	1	2.80	2.68	3.16	2.84	3.00	2.56	2.84	4.0	-29.0
	2	2.88	3.32	3.52	3.60	3.52	3.28	3.35	4.0	-16.2
	3	3.32	3.04	3.40	3.60	3.20	3.04	3.27	4.0	-18.3
	4	2.84	2.92	3.24	3.08	2.88	2.80	2.96	4.0	-26.0
	5	2.96	3.24	3.28	3.12	3.40	2.60	3.10	4.0	-22.5
	6	3.04	2.72	3.52	3.48	3.12	2.96	3.14	4.0	-21.5
2, 4-二甲酚	1	2.52	2.64	2.56	2.84	2.92	2.68	2.69	4.0	-32.7
	2	3.04	3.48	3.16	3.28	3.52	3.24	3.29	4.0	-17.8
	3	3.24	3.52	3.08	2.80	3.08	3.28	3.17	4.0	-20.8
	4	2.84	2.76	3.04	3.08	2.92	3.16	2.97	4.0	-25.8
	5	2.96	3.24	3.20	3.12	3.24	3.04	3.13	4.0	-21.7
	6	3.08	2.76	2.76	3.36	3.20	3.08	3.04	4.0	-24.0

附表 1-17 固相萃取高浓度准确度的测试数据表

化合物名称	实验室号	测定值($\mu\text{g/L}$)						平均值($\mu\text{g/L}$)	标准物质浓度(含量)($\mu\text{g/L}$)	相对误差(%)
		第一次	第二次	第三次	第四次	第五次	第六次			
苯酚	1	3.23	3.18	3.22	3.30	3.79	3.22	3.32	4.0	-16.9
	2	3.39	3.47	3.96	3.79	3.26	3.39	3.54	4.0	-11.4
	3	3.45	3.10	3.10	3.30	3.47	3.39	3.30	4.0	-17.5
	4	3.14	3.30	3.63	3.84	3.35	3.59	3.48	4.0	-13.1
	5	3.71	3.30	3.51	3.14	3.55	3.30	3.42	4.0	-14.5
	6	3.55	3.22	3.26	3.18	3.39	3.67	3.38	4.0	-15.5
2-氯苯酚	1	3.39	3.59	3.47	3.63	3.51	3.47	3.51	4.0	-12.3
	2	3.88	4.08	3.53	3.79	3.96	4.02	3.88	4.0	-3.1
	3	3.95	3.88	3.96	4.08	4.05	4.04	3.99	4.0	-0.2
	4	4.00	4.08	3.96	4.32	4.08	3.96	4.07	4.0	1.7
	5	3.59	3.30	3.51	3.79	3.96	3.75	3.65	4.0	-8.8
	6	3.43	3.75	3.59	3.96	3.67	3.88	3.71	4.0	-7.2
4-氯苯酚	1	3.47	3.63	3.51	3.51	3.39	3.35	3.48	4.0	-13.1
	2	3.79	4.12	4.02	3.84	4.04	4.00	3.97	4.0	-0.8
	3	4.32	3.96	4.08	4.32	4.12	3.92	4.12	4.0	3.0
	4	4.04	3.85	3.84	4.08	3.92	3.84	3.93	4.0	-1.8
	5	3.63	3.30	3.59	3.59	3.88	3.67	3.61	4.0	-9.8
	6	3.51	3.71	3.63	3.59	3.63	3.96	3.67	4.0	-8.2
五氯酚	1	3.88	4.12	3.71	3.59	3.51	4.12	3.82	4.0	-4.5
	2	4.01	4.13	4.28	4.16	4.21	4.08	4.15	4.0	3.6
	3	4.23	4.00	4.19	3.88	4.08	4.20	4.10	4.0	2.4
	4	3.79	4.24	4.11	3.94	3.81	4.12	4.00	4.0	0.0
	5	3.67	3.30	4.28	3.86	3.75	3.92	3.80	4.0	-5.1
	6	4.18	3.92	4.04	3.96	3.75	4.15	4.00	4.0	0.0
2,4-二氯苯酚	1	3.59	3.30	3.63	3.47	3.47	3.59	3.51	4.0	-12.3
	2	3.84	3.76	4.03	3.80	3.69	3.95	3.85	4.0	-3.9
	3	3.84	4.08	3.92	4.12	4.04	4.32	4.05	4.0	1.3
	4	3.95	3.72	3.53	3.91	4.03	3.76	3.82	4.0	-4.6
	5	3.47	3.30	3.51	4.00	3.79	3.67	3.62	4.0	-9.4
	6	3.55	3.59	3.84	4.16	3.79	3.92	3.81	4.0	-4.8
2,6-二氯苯酚	1	3.47	3.59	3.51	3.67	3.26	3.30	3.47	4.0	-13.3
	2	4.03	3.80	3.84	3.91	3.76	3.57	3.82	4.0	-4.5
	3	3.84	3.96	4.08	4.16	4.24	3.79	4.01	4.0	0.3
	4	3.63	4.04	3.84	3.84	3.92	4.04	3.89	4.0	-2.9
	5	3.43	3.30	3.47	3.63	3.51	3.47	3.47	4.0	-13.3
	6	3.69	3.57	3.53	3.91	3.61	3.57	3.65	4.0	-8.8
2,4,6-三氯苯酚	1	3.28	3.42	3.17	3.10	3.06	3.24	3.21	4.0	-19.7
	2	3.89	3.46	3.49	3.64	3.38	3.42	3.55	4.0	-11.3
	3	3.42	3.56	3.49	3.85	3.56	3.49	3.56	4.0	-11.0
	4	3.53	3.38	3.56	3.56	3.67	3.74	3.57	4.0	-10.7
	5	3.42	3.01	3.17	3.31	3.38	3.10	3.23	4.0	-19.2
	6	3.31	3.35	3.46	3.31	3.56	3.31	3.38	4.0	-15.4

2,4,5 三氯苯酚	1	3.10	3.28	3.46	3.17	3.28	3.10	3.23	4.0	-19.2
	2	4.18	3.53	3.46	3.78	3.89	3.53	3.73	4.0	-6.8
	3	4.14	3.56	4.07	3.78	4.00	3.64	3.87	4.0	-3.4
	4	3.64	4.00	3.53	3.89	3.46	3.49	3.67	4.0	-8.3
	5	3.46	2.92	3.28	3.35	3.64	3.31	3.33	4.0	-16.8
	6	3.28	3.92	3.42	3.74	3.64	3.38	3.56	4.0	-10.9
2,3,4,6-四氯苯酚	1	3.55	3.71	4.04	3.71	4.16	3.63	3.80	4.0	-5.0
	2	4.13	4.21	4.08	3.84	4.16	4.21	4.11	4.0	2.6
	3	3.86	4.09	3.88	4.12	4.03	4.08	4.01	4.0	0.3
	4	4.16	3.88	3.96	3.82	3.92	4.08	3.97	4.0	-0.7
	5	3.75	3.30	4.08	3.75	3.96	4.12	3.83	4.0	-4.3
	6	3.71	3.79	4.08	4.08	3.88	4.27	3.97	4.0	-0.8
4-硝基苯酚	1	3.36	3.65	3.11	3.22	3.23	3.65	3.37	4.0	-15.8
	2	3.26	3.84	3.65	4.02	4.16	4.42	3.89	4.0	-2.7
	3	4.01	3.84	3.84	4.07	3.91	3.74	3.90	4.0	-2.5
	4	4.12	3.79	3.65	3.50	3.36	4.27	3.78	4.0	-5.5
	5	3.36	3.89	3.70	4.13	3.17	3.79	3.67	4.0	-8.2
	6	3.02	3.70	3.41	3.94	3.79	3.89	3.63	4.0	-9.4
2-甲酚	1	3.41	3.65	3.31	3.31	3.50	3.02	3.37	4.0	-15.8
	2	3.36	3.89	3.84	3.67	3.94	3.65	3.73	4.0	-6.9
	3	4.03	3.70	4.22	3.84	3.84	3.60	3.87	4.0	-3.2
	4	3.46	3.41	3.70	4.03	3.55	3.46	3.60	4.0	-10.0
	5	3.60	3.89	3.94	3.70	4.08	3.79	3.83	4.0	-4.2
	6	3.60	3.26	3.36	3.94	3.70	3.84	3.62	4.0	-9.6
3-甲酚	1	3.41	3.65	3.31	3.31	3.50	3.02	3.37	4.0	-15.8
	2	3.36	3.89	3.84	4.08	3.94	3.70	3.80	4.0	-5.0
	3	4.03	3.70	3.98	3.84	3.50	3.60	3.78	4.0	-5.6
	4	3.46	3.65	3.70	3.74	3.55	3.36	3.58	4.0	-10.6
	5	3.60	3.89	3.89	3.41	3.79	3.98	3.76	4.0	-6.0
	6	3.89	3.22	3.36	3.94	3.70	3.79	3.65	4.0	-8.8
4-甲酚	1	3.36	3.22	3.79	3.41	3.60	3.07	3.41	4.0	-14.8
	2	3.46	3.98	3.94	4.02	4.22	3.94	3.93	4.0	-1.8
	3	3.98	3.65	3.85	4.03	3.84	3.65	3.83	4.0	-4.2
	4	3.41	3.50	3.89	3.70	3.46	3.36	3.55	4.0	-11.2
	5	3.55	3.89	3.94	3.74	4.08	3.12	3.72	4.0	-7.0
	6	3.65	3.26	4.11	3.88	3.74	3.55	3.70	4.0	-7.5
2, 4-二甲酚	1	3.02	3.17	3.07	3.41	3.50	3.22	3.23	4.0	-19.2
	2	3.65	3.89	3.79	3.94	3.67	3.89	3.81	4.0	-4.9
	3	3.89	3.82	3.70	3.36	3.70	3.94	3.74	4.0	-6.6
	4	3.41	3.31	3.65	3.70	3.50	3.79	3.56	4.0	-11.0
	5	3.55	3.89	3.84	3.74	3.89	3.65	3.76	4.0	-6.0
	6	3.70	3.31	3.31	4.03	3.84	3.70	3.65	4.0	-8.8

1.5 目标化合物的实际样品加标率原始测试数据

6家实验室对 1.0 $\mu\text{g/L}$ 浓度的地表水、地下水和废水中酚类化合物液液萃取-衍生气相色谱质谱法和固相萃取-衍生气相色谱质谱法进行实际样品方法适用性测试，各类酚类目标化合物

基体加标的原始测试数据见附表 1-18~1-23。

附表 1-18 液液萃取地表水加标回收率的测试数据表

化合物名称	实验室号	测定值($\mu\text{g/L}$)						平均值 \bar{x}_i, \bar{y}_i ($\mu\text{g/L}$)	加标量 ($\mu\text{g/L}$)	加标回收率 P_i (%)
		第一次	第二次	第三次	第四次	第五次	第六次			
苯酚	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	—	—
	1	0.85	0.76	0.81	0.83	0.91	0.96	0.85	1.0	85.3
	2	0.77	0.75	0.89	0.93	0.73	0.75	0.80	1.0	80.3
	3	0.67	0.75	0.71	0.75	0.75	0.82	0.74	1.0	74.2
	4	0.72	0.71	0.82	0.85	0.76	0.81	0.78	1.0	77.8
	5	0.91	0.75	0.86	0.77	0.87	0.81	0.83	1.0	82.8
	6	0.85	0.76	0.93	0.76	0.82	0.88	0.83	1.0	83.3
2-氯苯酚	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	—	—
	1	0.89	0.95	0.91	0.96	0.92	0.91	0.92	1.0	92.3
	2	0.87	0.92	0.95	0.85	0.89	0.93	0.90	1.0	90.2
	3	0.99	0.92	0.89	0.93	0.93	0.91	0.93	1.0	92.8
	4	0.90	0.93	0.89	0.98	0.92	0.89	0.92	1.0	91.8
	5	0.88	0.92	0.86	0.93	0.97	0.92	0.91	1.0	91.3
	6	0.83	0.92	0.86	0.95	0.88	0.93	0.90	1.0	89.5
4-氯苯酚	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	—	—
	1	0.91	0.96	0.92	0.92	0.89	0.88	0.91	1.0	91.3
	2	0.85	0.93	0.97	0.86	0.91	0.90	0.90	1.0	90.3
	3	0.98	0.89	0.92	0.96	0.93	0.90	0.93	1.0	93.0
	4	0.91	0.95	0.86	0.96	0.88	0.91	0.91	1.0	91.2
	5	0.89	0.93	0.88	0.92	0.95	0.90	0.91	1.0	91.2
	6	0.84	0.93	0.87	0.86	0.87	0.93	0.88	1.0	88.3
五氯酚	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	—	—
	1	1.02	1.09	0.98	0.95	0.93	1.10	1.01	1.0	101
	2	1.12	1.02	1.02	0.99	1.15	1.02	1.05	1.0	105
	3	1.08	0.95	1.12	0.92	0.97	1.00	1.01	1.0	101
	4	1.13	1.01	1.12	1.05	1.05	0.98	1.06	1.0	106
	5	0.95	0.99	1.11	1.13	0.97	1.01	1.03	1.0	103
	6	1.08	0.99	1.02	1.00	0.95	1.12	1.03	1.0	103
2,4-二氯苯酚	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	—	—
	1	0.95	0.87	0.96	0.91	0.91	0.95	0.93	1.0	92.5
	2	0.93	0.91	0.98	0.92	0.89	0.96	0.93	1.0	93.2
	3	0.86	0.92	0.88	0.93	0.91	0.98	0.91	1.0	91.3
	4	0.96	0.87	0.85	0.93	0.98	0.91	0.92	1.0	91.7
	5	0.84	0.92	0.86	0.98	0.93	0.90	0.91	1.0	90.5
	6	0.85	0.83	0.92	0.98	0.91	0.94	0.91	1.0	90.5
2,6-二氯苯酚	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	—	—
	1	0.89	0.85	0.93	0.97	0.86	0.84	0.89	1.0	89.0
	2	0.98	0.92	0.93	0.95	0.91	0.86	0.93	1.0	92.5
	3	0.86	0.89	0.92	0.94	0.96	0.85	0.90	1.0	90.3

	4	0.82	0.91	0.86	0.86	0.89	0.91	0.88	1.0	87.5
	5	0.82	0.96	0.84	0.89	0.86	0.84	0.87	1.0	86.8
	6	0.95	0.92	0.91	0.97	0.93	0.92	0.93	1.0	93.3
	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	—	—
2,4,6 三氯苯 酚	1	0.98	1.02	0.95	0.93	0.91	0.97	0.96	1.0	96.0
	2	1.05	0.93	0.94	0.98	0.91	0.92	0.96	1.0	95.5
	3	0.92	0.96	0.94	1.04	0.96	0.94	0.96	1.0	96.0
	4	0.95	0.91	0.96	0.96	0.99	1.01	0.96	1.0	96.3
	5	1.00	0.95	0.93	0.97	0.99	0.91	0.96	1.0	95.8
	6	0.95	0.96	0.99	0.95	1.02	0.95	0.97	1.0	97.0
	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	—	—
2,4,5 三氯苯 酚	1	0.92	0.98	1.03	0.95	0.98	0.93	0.97	1.0	96.5
	2	1.13	0.95	0.93	1.02	1.05	0.95	1.01	1.0	101
	3	0.94	0.96	1.10	1.11	1.08	0.98	1.03	1.0	103
	4	0.98	1.08	0.95	1.05	0.93	0.94	0.99	1.0	98.8
	5	1.01	0.93	0.96	0.98	1.06	0.97	0.99	1.0	98.5
	6	0.94	1.12	0.98	1.07	1.04	0.97	1.02	1.0	102
	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	—	—
2,3,4,6- 四氯苯 酚	1	0.94	0.98	1.06	0.98	1.10	0.96	1.00	1.0	100
	2	1.15	1.02	0.97	0.91	1.09	1.05	1.03	1.0	103
	3	1.02	1.06	0.92	0.98	1.06	0.97	1.00	1.0	100
	4	0.99	0.92	0.94	0.98	1.05	0.97	0.98	1.0	97.5
	5	0.97	0.92	1.05	0.97	1.02	1.12	1.01	1.0	101
	6	0.94	0.96	1.03	1.03	0.98	1.10	1.01	1.0	101
	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	—	—
4-硝基 苯酚	1	0.75	0.82	0.67	0.72	0.66	0.82	0.74	1.0	74.0
	2	0.61	0.74	0.70	0.81	0.89	0.84	0.77	1.0	76.5
	3	0.73	0.85	0.74	0.82	0.86	0.76	0.79	1.0	79.3
	4	0.84	0.73	0.71	0.68	0.62	0.84	0.74	1.0	73.7
	5	0.71	0.68	0.75	0.86	0.66	0.79	0.74	1.0	74.2
	6	0.62	0.75	0.70	0.86	0.75	0.80	0.75	1.0	74.7
	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	—	—
2-甲酚	1	0.74	0.81	0.73	0.81	0.78	0.68	0.76	1.0	75.8
	2	0.66	0.75	0.74	0.81	0.76	0.71	0.74	1.0	73.8
	3	0.78	0.73	0.80	0.76	0.72	0.75	0.76	1.0	75.7
	4	0.66	0.66	0.73	0.79	0.68	0.69	0.70	1.0	70.2
	5	0.75	0.67	0.82	0.82	0.83	0.74	0.77	1.0	77.2
	6	0.71	0.67	0.72	0.82	0.72	0.79	0.74	1.0	73.8
	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	—	—
3-甲酚	1	0.76	0.82	0.74	0.74	0.79	0.68	0.76	1.0	75.5
	2	0.66	0.75	0.74	0.81	0.76	0.71	0.74	1.0	73.8
	3	0.78	0.72	0.81	0.74	0.74	0.70	0.75	1.0	74.8
	4	0.67	0.66	0.72	0.78	0.69	0.67	0.70	1.0	69.8
	5	0.75	0.71	0.86	0.82	0.84	0.79	0.80	1.0	79.5
	6	0.74	0.65	0.69	0.84	0.75	0.78	0.74	1.0	74.2

	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	—	—
4-甲酚	1	0.74	0.76	0.81	0.78	0.81	0.67	0.76	1.0	76.2
	2	0.67	0.77	0.81	0.83	0.84	0.82	0.79	1.0	79.0
	3	0.77	0.71	0.79	0.83	0.74	0.71	0.76	1.0	75.8
	4	0.66	0.68	0.75	0.81	0.67	0.68	0.71	1.0	70.8
	5	0.74	0.73	0.86	0.82	0.84	0.65	0.77	1.0	77.3
	6	0.74	0.67	0.91	0.85	0.76	0.71	0.77	1.0	77.3
	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	—	—
2, 4-二甲酚	1	0.65	0.75	0.69	0.73	0.76	0.79	0.73	1.0	72.8
	2	0.71	0.82	0.73	0.76	0.81	0.75	0.76	1.0	76.3
	3	0.75	0.81	0.72	0.65	0.72	0.76	0.74	1.0	73.5
	4	0.66	0.64	0.71	0.72	0.68	0.73	0.69	1.0	69.0
	5	0.74	0.69	0.83	0.78	0.81	0.76	0.77	1.0	76.8
	6	0.75	0.66	0.68	0.83	0.83	0.75	0.75	1.0	75.0

附表 1-19 液液萃取地下水加标回收率的测试数据表

化合物名称	实验室号	测定值($\mu\text{g/L}$)						平均值 $\bar{x}_i, \bar{y}_i(\mu\text{g/L})$	加标量 ($\mu\text{g/L}$)	加标回收率 $P_i(\%)$
		第一次	第二次	第三次	第四次	第五次	第六次			
	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	—	—
苯酚	1	0.91	0.85	0.79	0.82	0.86	0.95	0.86	1.0	86.3
	2	0.81	0.92	0.94	0.84	0.79	0.92	0.87	1.0	87.0
	3	0.97	0.85	0.81	0.85	0.79	0.89	0.86	1.0	86.0
	4	0.92	0.81	0.85	0.93	0.85	0.79	0.86	1.0	85.8
	5	0.91	0.75	0.86	0.77	0.87	0.81	0.83	1.0	82.8
	6	0.78	0.92	0.95	0.79	0.86	0.89	0.87	1.0	86.5
	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	—	—
2-氯苯酚	1	0.91	0.89	0.85	0.93	0.98	0.94	0.92	1.0	91.7
	2	0.96	0.92	0.94	0.83	0.88	0.92	0.91	1.0	90.8
	3	0.98	0.96	0.95	0.91	0.93	0.86	0.93	1.0	93.2
	4	0.84	0.92	0.81	0.79	0.86	0.94	0.86	1.0	86.0
	5	0.85	0.93	0.84	0.93	0.82	0.89	0.88	1.0	87.7
	6	0.86	0.92	0.91	0.80	0.93	0.82	0.87	1.0	87.3
	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	—	—
4-氯苯酚	1	0.93	0.85	0.86	0.91	0.96	0.84	0.88	1.0	87.8
	2	0.85	0.81	0.95	0.92	0.85	0.83	0.87	1.0	86.8
	3	0.88	0.82	0.94	0.96	0.92	0.87	0.90	1.0	89.8
	4	0.91	0.92	0.86	0.97	0.88	0.85	0.90	1.0	89.8
	5	0.83	0.91	0.86	0.96	0.92	0.88	0.89	1.0	89.3
	6	0.85	0.96	0.85	0.89	0.91	0.91	0.90	1.0	89.5
	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	—	—
五氯酚	1	1.00	1.02	0.95	0.98	1.06	1.10	1.02	1.0	102
	2	1.03	1.13	0.97	0.93	1.09	1.01	1.03	1.0	103
	3	0.98	1.08	0.95	1.06	1.08	0.97	1.02	1.0	102
	4	1.11	1.13	0.97	1.02	1.07	0.99	1.05	1.0	105
	5	0.96	1.08	1.02	1.07	0.99	1.04	1.03	1.0	103

	6	1.11	0.95	1.12	1.03	0.99	0.97	1.03	1.0	103
	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	—	—
2,4-二 氯苯酚	1	0.91	0.84	0.95	0.93	0.97	0.92	0.92	1.0	92.0
	2	0.96	0.89	0.92	0.93	0.97	0.88	0.93	1.0	92.5
	3	0.88	0.95	0.91	0.96	0.84	0.92	0.91	1.0	91.0
	4	0.92	0.99	1.02	0.91	0.95	0.99	0.96	1.0	96.3
	5	0.85	0.96	0.84	0.97	0.94	0.89	0.91	1.0	90.8
	6	0.92	0.85	0.85	0.97	0.90	0.93	0.90	1.0	90.3
	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	—	—
2,6-二 氯苯酚	1	0.85	0.88	0.91	0.96	0.83	0.89	0.89	1.0	88.7
	2	0.97	0.96	0.91	0.89	0.90	0.96	0.93	1.0	93.2
	3	0.86	0.89	0.92	0.94	0.96	0.85	0.90	1.0	90.3
	4	0.81	0.91	0.92	0.80	0.96	0.99	0.90	1.0	89.8
	5	0.82	0.96	0.84	0.89	0.86	0.84	0.87	1.0	86.8
	6	0.91	0.96	0.85	0.96	0.92	0.94	0.92	1.0	92.3
	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	—	—
2,4,6 三氯苯 酚	1	0.94	0.96	1.05	1.10	0.95	0.94	0.99	1.0	99.0
	2	0.99	0.92	0.94	1.06	0.97	1.02	0.98	1.0	98.3
	3	1.03	0.99	0.92	0.99	1.06	1.04	1.01	1.0	101
	4	0.97	0.93	0.95	0.99	0.97	1.04	0.98	1.0	97.5
	5	1.02	0.98	0.99	1.07	0.97	1.04	1.01	1.0	101
	6	0.98	1.06	0.99	0.92	0.97	1.05	1.00	1.0	99.5
	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	—	—
2,4,5 三氯苯 酚	1	0.98	0.96	1.04	0.97	1.08	0.97	1.00	1.0	100
	2	1.09	1.05	1.03	0.98	1.01	0.99	1.03	1.0	103
	3	0.95	1.02	1.08	1.11	0.94	0.91	1.00	1.0	100
	4	0.98	1.10	0.94	1.02	0.94	0.97	0.99	1.0	99.2
	5	1.01	0.93	0.96	0.98	1.06	0.97	0.99	1.0	98.5
	6	0.95	1.09	0.95	0.99	1.07	0.99	1.01	1.0	101
	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	—	—
2,3,4,6- 四氯苯 酚	1	0.98	0.95	1.08	0.99	1.02	1.06	1.01	1.0	101
	2	1.12	1.03	0.99	0.94	0.95	1.09	1.02	1.0	102
	3	1.02	1.06	0.92	0.98	1.06	0.97	1.00	1.0	100
	4	0.93	0.91	1.06	0.92	1.10	0.98	0.98	1.0	98.3
	5	0.98	0.95	1.08	1.07	0.99	1.11	1.03	1.0	103
	6	0.97	0.99	1.12	0.98	1.08	1.05	1.03	1.0	103
	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	—	—
4-硝基 苯酚	1	0.74	0.81	0.66	0.71	0.84	0.81	0.76	1.0	76.2
	2	0.71	0.74	0.65	0.81	0.89	0.84	0.77	1.0	77.3
	3	0.73	0.85	0.74	0.82	0.86	0.76	0.79	1.0	79.3
	4	0.84	0.63	0.71	0.68	0.65	0.84	0.73	1.0	72.5
	5	0.71	0.68	0.65	0.86	0.66	0.79	0.73	1.0	72.5
	6	0.71	0.75	0.80	0.86	0.75	0.63	0.75	1.0	75.0
	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	—	—
2-甲酚	1	0.75	0.83	0.72	0.75	0.79	0.66	0.75	1.0	75.0
	2	0.72	0.67	0.83	0.72	0.70	0.76	0.73	1.0	73.3
	3	0.74	0.73	0.81	0.76	0.74	0.70	0.75	1.0	74.7
	4	0.67	0.65	0.81	0.78	0.69	0.67	0.71	1.0	71.2
	5	0.72	0.66	0.85	0.80	0.82	0.79	0.77	1.0	77.3

	6	0.76	0.68	0.69	0.82	0.72	0.71	0.73	1.0	73.0
	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	—	—
3-甲酚	1	0.68	0.84	0.74	0.71	0.79	0.66	0.74	1.0	73.7
	2	0.75	0.66	0.81	0.74	0.70	0.76	0.74	1.0	73.7
	3	0.77	0.72	0.81	0.74	0.74	0.70	0.75	1.0	74.7
	4	0.67	0.66	0.72	0.78	0.69	0.67	0.70	1.0	69.8
	5	0.72	0.65	0.86	0.82	0.85	0.79	0.78	1.0	78.2
	6	0.76	0.65	0.68	0.82	0.75	0.72	0.73	1.0	73.0
	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	—	—
4-甲酚	1	0.72	0.77	0.82	0.76	0.83	0.64	0.76	1.0	75.7
	2	0.65	0.76	0.83	0.67	0.64	0.83	0.73	1.0	73.0
	3	0.77	0.71	0.79	0.83	0.74	0.71	0.76	1.0	75.8
	4	0.66	0.68	0.75	0.81	0.67	0.68	0.71	1.0	70.8
	5	0.71	0.76	0.84	0.81	0.80	0.66	0.76	1.0	76.3
	6	0.64	0.69	0.91	0.84	0.77	0.76	0.77	1.0	76.8
	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	—	—
2, 4-二甲酚	1	0.71	0.76	0.79	0.74	0.83	0.67	0.75	1.0	75.0
	2	0.66	0.74	0.84	0.64	0.66	0.84	0.73	1.0	73.0
	3	0.75	0.79	0.74	0.65	0.70	0.73	0.73	1.0	72.7
	4	0.66	0.64	0.71	0.72	0.68	0.73	0.69	1.0	69.0
	5	0.76	0.69	0.71	0.78	0.83	0.72	0.75	1.0	74.8
	6	0.72	0.64	0.69	0.84	0.81	0.72	0.74	1.0	73.7

附表 1-20 液液萃取废水加标回收率的测试数据表

化合物名称	实验室号	测定值($\mu\text{g/L}$)						平均值 $\bar{x}_i, \bar{y}_i(\mu\text{g/L})$	加标量 ($\mu\text{g/L}$)	加标回收率 $P_i(\%)$
		第一次	第二次	第三次	第四次	第五次	第六次			
	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	—	—
苯酚	1	0.66	0.71	0.66	0.64	0.82	0.79	0.71	1.0	71.3
	2	0.62	0.62	0.71	0.82	0.73	0.69	0.70	1.0	69.8
	3	0.67	0.71	0.76	0.73	0.79	0.72	0.73	1.0	73.0
	4	0.63	0.71	0.68	0.75	0.64	0.71	0.69	1.0	68.7
	5	0.73	0.74	0.81	0.64	0.68	0.73	0.72	1.0	72.2
	6	0.65	0.71	0.82	0.73	0.84	0.78	0.76	1.0	75.5
	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	—	—
2-氯苯酚	1	0.83	0.91	0.86	0.91	0.97	0.94	0.90	1.0	90.3
	2	0.94	0.82	0.93	0.85	0.89	0.96	0.90	1.0	89.8
	3	0.92	0.96	0.99	0.98	0.94	0.89	0.95	1.0	94.7
	4	0.90	0.83	0.82	0.94	0.86	0.78	0.86	1.0	85.5
	5	0.83	0.94	0.81	0.83	0.95	0.82	0.86	1.0	86.3
	6	0.76	0.88	0.94	0.91	0.93	0.89	0.89	1.0	88.5
	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	—	—
4-氯苯酚	1	0.84	0.92	0.85	0.90	0.96	0.91	0.90	1.0	89.7
	2	0.79	0.83	0.89	0.94	0.93	0.82	0.87	1.0	86.7
	3	0.88	0.92	0.86	0.78	0.83	0.84	0.85	1.0	85.2
	4	0.86	0.89	0.92	0.95	0.81	0.80	0.87	1.0	87.2
	5	0.81	0.92	0.83	0.92	0.83	0.92	0.87	1.0	87.2
	6	0.85	0.78	0.89	0.94	0.89	0.91	0.88	1.0	87.7

	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	—	—
五氯酚	1	0.92	1.23	1.15	0.98	0.93	1.12	1.06	1.0	106
	2	1.13	0.90	0.98	1.10	1.05	1.08	1.04	1.0	104
	3	1.02	0.95	1.09	1.12	1.22	0.92	1.05	1.0	105
	4	1.07	0.99	1.15	1.01	1.16	0.93	1.05	1.0	105
	5	1.09	1.16	0.92	0.97	1.12	1.02	1.05	1.0	105
	6	1.05	1.11	1.04	1.00	0.94	1.09	1.04	1.0	104
	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	—	—
2,4-二氯苯酚	1	0.92	0.98	0.91	0.93	0.96	1.01	0.95	1.0	95.2
	2	1.03	0.89	0.92	0.96	0.98	0.92	0.95	1.0	95.0
	3	0.90	0.95	0.86	0.83	0.92	1.08	0.92	1.0	92.3
	4	0.86	0.82	0.95	0.93	0.94	0.89	0.90	1.0	89.8
	5	0.82	1.03	0.89	0.97	0.94	0.92	0.93	1.0	92.8
	6	0.92	0.85	0.89	0.88	0.96	0.91	0.90	1.0	90.2
	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	—	—
2,6-二氯苯酚	1	0.91	0.95	0.88	0.95	0.91	0.99	0.93	1.0	93.2
	2	1.06	0.90	0.94	0.96	0.95	0.89	0.95	1.0	95.0
	3	0.89	0.92	0.91	0.96	0.85	0.87	0.90	1.0	90.0
	4	0.82	0.91	0.86	0.86	0.89	0.91	0.88	1.0	87.5
	5	0.92	0.86	0.94	0.88	0.96	0.82	0.90	1.0	89.7
	6	0.94	0.89	0.93	0.99	1.03	0.86	0.94	1.0	94.0
	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	—	—
2,4,6三氯苯酚	1	1.16	0.98	1.06	0.90	0.94	1.04	1.01	1.0	101
	2	1.03	1.08	0.99	1.09	0.89	0.95	1.01	1.0	101
	3	0.95	0.88	0.93	0.92	1.07	0.91	0.94	1.0	94.3
	4	0.98	1.10	0.96	1.03	0.89	0.86	0.97	1.0	97.0
	5	0.93	0.86	1.03	1.16	0.95	0.89	0.97	1.0	97.0
	6	1.08	1.03	0.94	1.12	0.93	0.97	1.01	1.0	101
	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	—	—
2,4,5三氯苯酚	1	1.03	1.10	1.15	1.06	1.10	1.04	1.08	1.0	108
	2	1.01	0.92	0.94	0.93	0.96	1.16	0.99	1.0	98.7
	3	1.03	1.03	1.18	1.19	1.16	1.05	1.11	1.0	111
	4	1.10	1.21	1.06	1.18	1.04	1.03	1.10	1.0	110
	5	1.13	1.04	1.08	0.96	1.19	1.09	1.08	1.0	108
	6	0.89	1.06	0.91	1.00	0.91	0.90	0.95	1.0	94.5
	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	—	—
2,3,4,6-四氯苯酚	1	1.02	1.06	1.14	1.06	1.19	1.04	1.09	1.0	109
	2	0.99	0.97	0.92	0.86	1.04	1.00	0.96	1.0	96.3
	3	1.10	1.14	0.99	1.06	1.14	1.05	1.08	1.0	108
	4	1.02	0.95	0.97	1.01	1.08	1.00	1.01	1.0	101
	5	1.05	0.99	1.13	1.05	1.10	1.21	1.09	1.0	109
	6	1.02	1.04	1.11	1.11	1.06	1.19	1.09	1.0	109
	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	—	—
4-硝基苯酚	1	0.70	0.76	0.62	0.67	0.73	0.76	0.71	1.0	70.7
	2	0.74	0.70	0.67	0.72	0.82	0.81	0.74	1.0	74.3
	3	0.77	0.86	0.78	0.79	0.75	0.80	0.79	1.0	79.2
	4	0.83	0.75	0.73	0.65	0.82	0.87	0.78	1.0	77.5
	5	0.73	0.70	0.77	0.82	0.74	0.81	0.76	1.0	76.2
	6	0.76	0.71	0.66	0.76	0.71	0.72	0.72	1.0	72.0

	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	—	—
2-甲酚	1	0.71	0.76	0.69	0.69	0.73	0.63	0.70	1.0	70.2
	2	0.63	0.71	0.70	0.77	0.72	0.67	0.70	1.0	70.1
	3	0.82	0.76	0.85	0.78	0.78	0.74	0.79	1.0	78.7
	4	0.69	0.68	0.74	0.80	0.71	0.69	0.72	1.0	71.9
	5	0.77	0.73	0.89	0.84	0.87	0.78	0.81	1.0	81.3
	6	0.70	0.61	0.65	0.79	0.71	0.73	0.70	1.0	69.7
	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	—	—
3-甲酚	1	0.71	0.76	0.69	0.69	0.73	0.63	0.70	1.0	70.2
	2	0.63	0.71	0.70	0.77	0.72	0.67	0.70	1.0	70.0
	3	0.82	0.76	0.85	0.78	0.78	0.74	0.79	1.0	78.8
	4	0.69	0.68	0.74	0.80	0.71	0.69	0.72	1.0	71.8
	5	0.77	0.73	0.86	0.84	0.87	0.81	0.81	1.0	81.3
	6	0.70	0.61	0.65	0.79	0.70	0.73	0.70	1.0	69.7
	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	—	—
4-甲酚	1	0.69	0.71	0.75	0.73	0.75	0.62	0.71	1.0	70.8
	2	0.64	0.73	0.77	0.76	0.80	0.78	0.75	1.0	74.7
	3	0.65	0.60	0.67	0.71	0.63	0.60	0.64	1.0	64.3
	4	0.56	0.59	0.62	0.64	0.55	0.61	0.60	1.0	59.5
	5	0.62	0.61	0.72	0.69	0.71	0.55	0.65	1.0	65.0
	6	0.70	0.63	0.86	0.79	0.68	0.67	0.72	1.0	72.2
	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	—	—
2, 4-二甲酚	1	0.60	0.70	0.63	0.68	0.71	0.73	0.68	1.0	67.5
	2	0.67	0.78	0.69	0.72	0.77	0.71	0.72	1.0	72.3
	3	0.64	0.69	0.61	0.55	0.61	0.65	0.63	1.0	62.5
	4	0.54	0.54	0.58	0.59	0.56	0.60	0.57	1.0	56.8
	5	0.62	0.58	0.70	0.66	0.68	0.64	0.65	1.0	64.7
	6	0.71	0.62	0.64	0.78	0.76	0.71	0.70	1.0	70.3

附表 1-21 固相萃取地表水加标回收率的测试数据表

化合物名称	实验室号	测定值(μg/L)						平均值 $\bar{x}_i, \bar{y}_i(\mu\text{g/L})$	加标量 (μg/L)	加标回收率 $P_i(\%)$
		第一次	第二次	第三次	第四次	第五次	第六次			
	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	—	—
苯酚	1	0.92	1.02	0.93	0.95	0.81	0.90	0.92	1.0	92.2
	2	0.79	0.86	0.95	0.77	0.84	0.86	0.85	1.0	84.5
	3	0.87	0.86	0.94	0.86	0.76	0.94	0.87	1.0	87.2
	4	0.93	0.82	0.84	0.98	0.87	0.93	0.90	1.0	89.5
	5	1.05	0.86	0.99	0.89	1.00	0.93	0.95	1.0	95.3
	6	0.98	0.87	0.92	0.87	0.94	1.01	0.93	1.0	93.2
	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	—	—
2-氯苯酚	1	0.93	0.99	0.95	1.00	0.91	0.95	0.96	1.0	95.5
	2	0.90	0.96	0.99	0.88	0.93	0.97	0.94	1.0	93.8
	3	1.03	0.96	0.93	0.97	0.91	0.95	0.96	1.0	95.8
	4	0.94	0.97	0.93	1.02	0.96	0.93	0.96	1.0	95.8
	5	0.92	0.92	0.89	0.97	1.01	0.96	0.95	1.0	94.5
	6	0.86	0.96	0.89	0.99	0.92	0.97	0.93	1.0	93.2
4-氯苯酚	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	—	—

	1	0.95	1.00	0.96	0.96	0.93	0.92	0.95	1.0	95.3
	2	0.88	0.97	1.01	0.89	0.95	0.94	0.94	1.0	94.0
	3	1.02	0.93	0.96	1.00	0.97	0.94	0.97	1.0	97.0
	4	0.95	0.99	0.89	0.85	0.92	0.95	0.93	1.0	92.5
	5	0.83	0.97	0.92	0.96	0.99	0.94	0.94	1.0	93.5
	6	0.87	0.97	0.90	0.89	0.90	0.97	0.92	1.0	91.7
	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	—	—
五氯酚	1	1.00	1.07	0.96	0.93	0.91	1.08	0.99	1.0	99.2
	2	1.10	1.00	1.00	0.97	1.13	1.00	1.03	1.0	103
	3	1.06	0.93	1.10	0.90	0.95	0.98	0.99	1.0	98.7
	4	1.11	0.99	1.10	1.03	1.03	0.96	1.04	1.0	104
	5	0.93	1.13	1.09	0.92	0.95	0.99	1.00	1.0	100
	6	1.06	0.97	1.04	0.98	0.93	1.10	1.01	1.0	101
	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	—	—
2,4-二氯苯酚	1	0.93	0.85	0.94	0.89	0.89	0.93	0.91	1.0	90.5
	2	0.91	0.89	0.96	0.90	0.87	0.94	0.91	1.0	91.2
	3	0.84	0.97	0.86	0.93	0.89	0.96	0.91	1.0	90.8
	4	0.94	0.85	0.83	0.91	0.96	1.02	0.92	1.0	91.8
	5	0.82	0.90	0.84	0.96	0.91	0.88	0.89	1.0	88.5
	6	0.83	0.81	0.90	0.96	0.89	0.92	0.89	1.0	88.5
	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	—	—
2,6-二氯苯酚	1	0.87	0.83	0.91	0.95	0.84	0.82	0.87	1.0	87.0
	2	0.96	0.90	0.91	0.93	0.82	0.84	0.89	1.0	89.3
	3	0.84	0.87	0.90	0.92	0.94	0.83	0.88	1.0	88.3
	4	0.80	0.89	0.84	0.97	0.87	1.01	0.90	1.0	89.7
	5	0.80	0.94	0.82	0.87	0.84	0.82	0.85	1.0	84.8
	6	0.93	0.90	0.89	0.95	0.97	0.90	0.92	1.0	92.3
	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	—	—
2,4,6-三氯苯酚	1	0.96	1.00	0.93	0.91	0.89	0.95	0.94	1.0	94.0
	2	1.03	0.91	0.92	0.96	0.89	0.90	0.94	1.0	93.5
	3	0.90	0.94	0.92	1.02	0.94	0.92	0.94	1.0	94.0
	4	0.93	0.89	0.94	0.94	0.97	0.99	0.94	1.0	94.3
	5	0.98	0.93	0.91	0.95	0.97	0.89	0.94	1.0	93.8
	6	0.93	1.04	0.97	0.93	1.00	0.93	0.97	1.0	96.7
	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	—	—
2,4,5-三氯苯酚	1	0.90	0.96	1.01	0.93	0.96	0.91	0.95	1.0	94.5
	2	1.11	0.93	0.91	1.00	1.03	0.93	0.99	1.0	98.5
	3	0.92	0.94	1.08	1.09	1.06	0.96	1.01	1.0	101
	4	0.96	1.06	0.93	1.03	0.91	0.92	0.97	1.0	96.8
	5	0.99	0.91	0.94	0.96	1.04	0.95	0.97	1.0	96.5
	6	0.92	1.10	0.96	1.05	1.02	0.95	1.00	1.0	100
	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	—	—
2,3,4,6-四氯苯酚	1	0.92	0.96	1.04	0.96	1.08	0.94	0.98	1.0	98.3
	2	1.13	1.00	0.95	0.89	1.07	1.03	1.01	1.0	101
	3	1.00	1.04	0.90	0.96	1.04	0.95	0.98	1.0	98.2
	4	0.97	0.90	0.92	0.96	1.03	0.95	0.96	1.0	95.5
	5	0.95	0.90	1.03	0.95	1.00	1.10	0.99	1.0	98.8
	6	0.92	0.94	1.01	1.01	0.96	1.08	0.99	1.0	98.7
4-硝基苯	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	—	—

酚	1	0.90	0.98	0.80	0.86	0.79	0.98	0.89	1.0	88.5
	2	0.81	0.89	0.74	0.97	0.91	0.86	0.86	1.0	86.3
	3	0.88	1.02	0.89	0.98	1.03	0.91	0.95	1.0	95.2
	4	0.76	0.88	0.85	0.82	0.74	0.81	0.81	1.0	81.0
	5	0.85	0.82	0.90	0.83	0.79	0.95	0.86	1.0	85.7
	6	0.74	0.90	0.84	0.93	0.90	0.96	0.88	1.0	87.8
2-甲酚	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	—	—
	1	0.89	0.97	0.88	0.97	0.94	0.82	0.91	1.0	91.2
	2	0.79	0.90	0.89	0.97	0.91	0.85	0.89	1.0	88.5
	3	0.94	0.88	0.96	0.91	0.86	0.90	0.91	1.0	90.8
	4	0.79	0.79	0.88	0.95	0.82	0.83	0.84	1.0	84.3
	5	0.90	0.80	0.98	0.98	0.82	0.89	0.90	1.0	89.5
3-甲酚	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	—	—
	1	0.91	0.98	0.89	0.89	0.95	0.82	0.91	1.0	90.7
	2	0.79	0.90	0.89	0.97	0.91	0.85	0.89	1.0	88.5
	3	0.94	0.86	0.97	0.89	0.89	0.84	0.90	1.0	89.8
	4	0.80	0.79	0.86	0.94	0.83	0.80	0.84	1.0	83.7
	5	0.90	0.75	0.93	0.98	0.81	0.95	0.89	1.0	88.7
4-甲酚	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	—	—
	1	0.89	0.91	0.97	0.94	0.97	0.80	0.91	1.0	91.3
	2	0.80	0.92	0.97	0.80	0.91	0.98	0.90	1.0	89.7
	3	0.92	0.85	0.95	1.00	0.89	0.85	0.91	1.0	91.0
	4	0.79	0.82	0.90	0.97	0.80	0.82	0.85	1.0	85.0
	5	0.89	0.88	0.93	0.98	0.91	0.78	0.90	1.0	89.5
2, 4-二甲酚	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	—	—
	1	0.78	0.90	0.83	0.88	0.91	0.95	0.88	1.0	87.5
	2	0.85	0.98	0.88	0.91	0.97	0.90	0.92	1.0	91.5
	3	0.90	0.97	0.86	0.78	0.86	0.91	0.88	1.0	88.0
	4	0.79	0.77	0.85	0.86	0.82	0.88	0.83	1.0	82.8
	5	0.89	0.83	0.90	0.94	0.97	0.91	0.91	1.0	90.7
6	0.90	0.79	0.82	0.80	0.92	0.90	0.86	1.0	85.5	

附表 1-22 固相萃取地下水加标回收率的测试数据表

化合物名称	实验 室号	测定值($\mu\text{g/L}$)						平均值 $x_i, y_i(\mu\text{g/L})$	加标量 ($\mu\text{g/L}$)	加标 回收 率 $P_i(\%)$
		第一次	第二次	第三次	第四次	第五次	第六次			
苯酚	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	—	—
	1	0.94	0.88	0.81	0.84	0.89	0.98	0.89	1.0	89.0
	2	0.83	0.95	0.97	0.87	0.91	0.95	0.91	1.0	91.3
	3	0.89	0.88	0.83	0.88	0.81	0.92	0.87	1.0	86.8
	4	0.95	0.83	0.88	0.96	0.88	0.81	0.89	1.0	88.5
	5	0.86	0.97	0.89	0.89	0.90	0.83	0.89	1.0	89.0
2-氯苯酚	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	—	—
	6	0.90	0.95	0.98	0.91	0.89	0.92	0.93	1.0	92.5

	1	0.94	0.92	0.88	0.96	1.01	0.97	0.95	1.0	94.7
	2	0.99	0.95	0.97	0.85	0.91	0.95	0.94	1.0	93.7
	3	1.01	0.99	0.98	0.94	0.96	0.89	0.96	1.0	96.2
	4	0.87	0.95	0.83	0.81	0.89	0.97	0.89	1.0	88.7
	5	0.88	0.96	0.87	0.96	0.84	0.92	0.91	1.0	90.5
	6	0.89	0.95	0.94	0.82	0.96	0.84	0.90	1.0	90.0
	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	—	—
4-氯苯酚	1	0.96	0.88	0.89	0.94	0.99	0.87	0.92	1.0	92.2
	2	0.88	0.83	0.98	0.95	0.88	0.85	0.90	1.0	89.5
	3	0.91	0.84	0.97	0.99	0.95	0.90	0.93	1.0	92.7
	4	0.94	0.95	0.89	1.00	0.91	0.88	0.93	1.0	92.8
	5	0.85	0.94	0.89	0.99	0.95	0.91	0.92	1.0	92.2
	6	0.88	0.99	0.88	0.92	0.94	0.94	0.93	1.0	92.5
	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	—	—
五氯酚	1	1.02	0.94	0.97	1.00	1.08	1.12	1.02	1.0	102
	2	1.05	1.15	0.99	1.11	0.93	1.03	1.04	1.0	104
	3	1.00	0.96	1.10	1.08	1.10	0.99	1.04	1.0	104
	4	1.13	1.15	0.99	1.04	1.09	1.01	1.07	1.0	107
	5	0.98	1.10	1.04	1.09	1.01	1.06	1.05	1.0	105
	6	1.13	0.97	0.94	1.05	1.01	0.99	1.02	1.0	102
	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	—	—
2,4-二氯苯酚	1	0.93	0.86	0.97	0.95	0.99	0.94	0.94	1.0	94.0
	2	0.98	0.91	0.94	0.95	0.99	0.90	0.95	1.0	94.5
	3	0.90	0.97	0.93	0.98	0.86	0.94	0.93	1.0	93.0
	4	0.94	1.01	1.04	0.93	0.97	1.01	0.98	1.0	98.3
	5	0.87	0.98	0.86	0.99	0.96	0.91	0.93	1.0	92.8
	6	0.94	0.87	0.87	0.99	0.92	0.95	0.92	1.0	92.3
	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	—	—
2,6-二氯苯酚	1	0.87	1.02	0.93	0.98	0.85	0.91	0.93	1.0	92.7
	2	0.99	0.98	0.93	0.91	0.92	0.98	0.95	1.0	95.2
	3	1.03	0.91	0.94	0.96	0.98	0.87	0.95	1.0	94.8
	4	0.83	0.93	0.94	1.05	0.98	1.01	0.96	1.0	95.7
	5	0.84	0.98	0.86	0.91	0.88	0.86	0.89	1.0	88.8
	6	1.05	0.98	0.87	0.98	0.94	0.96	0.96	1.0	96.3
	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	—	—
2,4,6-三氯苯酚	1	0.90	0.85	1.01	0.86	0.91	0.90	0.91	1.0	90.5
	2	0.95	0.88	0.90	1.02	0.93	0.88	0.93	1.0	92.7
	3	0.99	0.95	0.88	0.95	1.02	1.00	0.97	1.0	96.5
	4	0.93	0.89	0.91	0.95	0.93	1.00	0.94	1.0	93.5
	5	0.82	0.94	0.95	0.93	0.93	0.89	0.91	1.0	91.0
	6	0.94	1.02	0.95	0.88	0.93	1.01	0.96	1.0	95.5
	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	—	—
2,4,5-三氯苯酚	1	0.94	0.92	0.90	0.93	1.04	0.93	0.94	1.0	94.3
	2	0.83	1.01	0.99	0.94	0.97	0.95	0.95	1.0	94.8
	3	0.91	0.98	0.84	0.87	0.90	0.87	0.90	1.0	89.5
	4	0.94	0.86	0.90	0.98	0.90	0.93	0.92	1.0	91.8
	5	0.87	0.89	0.92	0.94	0.82	0.93	0.90	1.0	89.5
	6	0.81	0.85	0.91	0.95	0.93	0.95	0.90	1.0	90.0
2,3,4,6-四氯苯	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	—	—

酚	1	1.12	0.97	1.10	1.01	1.04	1.08	1.05	1.0	105
	2	1.04	1.05	1.01	0.96	0.97	1.11	1.02	1.0	102
	3	1.01	1.08	0.94	1.00	1.08	0.99	1.02	1.0	102
	4	0.95	0.93	1.08	0.94	1.12	1.00	1.00	1.0	100
	5	1.00	0.97	1.10	1.09	1.01	1.13	1.05	1.0	105
	6	0.99	1.01	1.14	1.00	1.10	1.07	1.05	1.0	105
4-硝基 苯酚	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	—	—
	1	0.89	0.97	0.79	0.85	0.81	0.87	0.86	1.0	86.3
	2	0.85	0.89	0.78	0.97	0.83	0.91	0.87	1.0	87.2
	3	0.88	0.82	0.89	0.98	0.83	0.91	0.89	1.0	88.5
	4	0.81	0.76	0.85	0.82	0.78	0.81	0.81	1.0	80.5
	5	0.85	0.82	0.78	0.83	0.79	0.95	0.84	1.0	83.7
2-甲酚	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	—	—
	1	0.90	0.90	0.86	0.90	0.95	0.79	0.88	1.0	88.3
	2	0.86	0.80	0.83	0.86	0.84	0.91	0.85	1.0	85.0
	3	0.89	0.88	0.97	0.91	0.89	0.84	0.90	1.0	89.7
	4	0.80	0.78	0.97	0.94	0.83	0.80	0.85	1.0	85.3
	5	0.86	0.79	0.82	0.96	0.98	0.95	0.89	1.0	89.3
3-甲酚	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	—	—
	1	0.82	0.81	0.89	0.85	0.95	0.79	0.85	1.0	85.2
	2	0.90	0.79	0.97	0.89	0.84	0.91	0.88	1.0	88.3
	3	0.92	0.86	0.97	0.89	0.89	0.84	0.90	1.0	89.5
	4	0.80	0.79	0.86	0.94	0.83	0.80	0.84	1.0	83.7
	5	0.86	0.78	0.93	0.98	0.83	0.95	0.89	1.0	88.8
4-甲酚	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	—	—
	1	0.86	0.92	0.98	0.91	0.90	0.79	0.89	1.0	89.3
	2	0.78	0.91	0.80	0.80	0.77	0.90	0.83	1.0	82.7
	3	0.92	0.85	0.95	0.80	0.89	0.85	0.88	1.0	87.7
	4	0.79	0.82	0.90	0.97	0.80	0.82	0.85	1.0	85.0
	5	0.85	0.91	0.81	0.97	0.96	0.79	0.88	1.0	88.2
2, 4- 二甲酚	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	—	—
	1	0.85	0.91	0.95	0.89	0.80	0.86	0.88	1.0	87.7
	2	0.79	0.89	0.91	0.77	0.79	0.81	0.83	1.0	82.7
	3	0.90	0.95	0.89	0.78	0.84	0.88	0.87	1.0	87.3
	4	0.79	0.77	0.85	0.86	0.82	0.88	0.83	1.0	82.8
	5	0.91	0.83	0.85	0.94	0.90	0.86	0.88	1.0	88.2
6	0.86	0.77	0.83	0.92	0.97	0.86	0.87	1.0	86.8	

附表 1-23 固相萃取废水加标回收率的测试数据表

化合物 名称	实 验 室 号	测定值($\mu\text{g/L}$)						平均值 x_i, y_i ($\mu\text{g/L}$)	加标量 ($\mu\text{g/L}$)	加标 回收 率 P_i (%)
		第一次	第二次	第三次	第四次	第五次	第六次			
苯酚	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	—	—

	1	0.70	0.75	0.70	0.68	0.87	0.84	0.76	1.0	75.7
	2	0.66	0.66	0.75	0.87	0.77	0.73	0.74	1.0	74.0
	3	0.71	0.75	0.81	0.77	0.84	0.76	0.77	1.0	77.3
	4	0.67	0.75	0.72	0.80	0.68	0.75	0.73	1.0	72.8
	5	0.77	0.78	0.86	0.68	0.72	0.77	0.76	1.0	76.3
	6	0.69	0.75	0.87	0.77	0.89	0.83	0.80	1.0	80.0
	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	—	—
2-氯苯酚	1	0.85	0.94	0.89	0.94	0.82	0.97	0.90	1.0	90.2
	2	0.82	0.84	0.96	0.88	0.92	0.91	0.89	1.0	88.8
	3	0.81	0.76	0.83	0.87	0.81	0.92	0.83	1.0	83.3
	4	0.93	0.85	0.84	0.97	0.89	0.80	0.88	1.0	88.0
	5	0.85	0.97	0.83	0.85	0.98	0.84	0.89	1.0	88.7
	6	0.78	0.91	0.83	0.94	0.96	0.82	0.87	1.0	87.3
	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	—	—
4-氯苯酚	1	0.87	0.95	0.88	0.93	0.99	0.94	0.93	1.0	92.7
	2	0.81	0.85	0.92	0.97	0.96	0.84	0.89	1.0	89.2
	3	0.91	0.95	0.89	0.80	0.85	0.87	0.88	1.0	87.8
	4	0.89	0.92	0.95	0.98	0.83	0.82	0.90	1.0	89.8
	5	0.83	0.95	0.85	0.95	0.85	0.95	0.90	1.0	89.7
	6	0.88	0.80	0.92	0.97	0.92	0.94	0.91	1.0	90.5
	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	—	—
五氯酚	1	0.95	1.27	1.18	1.01	0.96	1.15	1.09	1.0	109
	2	1.05	0.93	1.01	1.13	1.08	1.11	1.05	1.0	105
	3	1.05	0.98	1.12	1.15	1.17	0.95	1.07	1.0	107
	4	1.10	1.02	1.18	1.04	1.19	0.96	1.08	1.0	108
	5	0.92	1.04	0.92	1.00	0.95	0.94	0.96	1.0	96.2
	6	1.08	1.10	1.07	1.03	0.97	1.12	1.06	1.0	106
	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	—	—
2,4-二氯苯酚	1	0.95	1.01	0.94	0.96	0.99	1.04	0.98	1.0	98.2
	2	1.06	0.92	0.95	0.99	1.01	0.95	0.98	1.0	98.0
	3	0.93	0.98	0.89	0.85	0.95	1.11	0.95	1.0	95.2
	4	0.89	0.84	0.98	0.96	0.97	0.92	0.93	1.0	92.7
	5	0.84	1.06	0.92	1.00	0.97	0.95	0.96	1.0	95.7
	6	0.95	0.88	0.92	0.91	0.99	0.94	0.93	1.0	93.2
	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	—	—
2,6-二氯苯酚	1	0.94	0.98	0.91	0.98	0.94	1.02	0.96	1.0	96.2
	2	1.09	0.93	0.97	0.99	0.98	0.92	0.98	1.0	98.0
	3	0.92	0.95	0.94	0.99	0.88	0.90	0.93	1.0	93.0
	4	0.84	0.94	0.89	0.89	0.92	0.94	0.90	1.0	90.3
	5	0.95	0.89	0.97	0.91	0.99	0.84	0.93	1.0	92.5
	6	0.97	0.92	0.96	1.02	1.06	0.89	0.97	1.0	97.0
	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	—	—
2,4,6-三氯苯酚	1	1.09	0.92	1.00	0.85	0.88	0.98	0.95	1.0	95.3
	2	0.97	1.02	0.93	1.02	0.84	0.89	0.95	1.0	94.5
	3	0.89	0.83	0.87	0.86	1.01	0.86	0.89	1.0	88.7

	4	0.92	1.03	0.90	0.97	0.84	0.81	0.91	1.0	91.2
	5	0.87	0.81	0.97	1.09	0.89	0.84	0.91	1.0	91.2
	6	1.02	0.97	0.88	1.05	0.87	0.91	0.95	1.0	95.0
	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	—	—
2,4,5 三氯苯 酚	1	0.93	0.99	1.04	0.95	0.99	0.94	0.97	1.0	97.3
	2	0.91	0.83	0.85	0.84	0.86	1.04	0.89	1.0	88.8
	3	0.93	0.93	1.06	1.07	1.04	0.95	1.00	1.0	100
	4	0.99	1.09	0.95	1.06	0.94	0.93	0.99	1.0	99.3
	5	1.02	0.94	0.97	0.91	1.07	0.98	0.98	1.0	98.2
	6	0.80	0.95	0.82	0.90	0.82	0.81	0.85	1.0	85.0
	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	—	—
2,3,4,6- 四氯苯 酚	1	0.98	1.02	1.09	1.02	1.14	1.00	1.04	1.0	104
	2	0.95	0.93	0.88	0.83	1.00	0.96	0.93	1.0	92.5
	3	1.06	1.09	0.95	1.02	1.09	1.01	1.04	1.0	104
	4	0.98	0.91	0.93	0.97	1.04	0.96	0.97	1.0	96.5
	5	1.01	0.95	1.08	1.01	1.06	1.16	1.05	1.0	105
	6	0.98	1.00	1.07	1.07	1.02	1.14	1.05	1.0	105
	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	—	—
4-硝基 苯酚	1	0.84	0.91	0.74	0.80	0.88	0.91	0.85	1.0	84.7
	2	0.89	0.84	0.80	0.86	0.98	0.97	0.89	1.0	89.0
	3	0.92	0.86	0.94	0.95	0.90	0.96	0.92	1.0	92.2
	4	0.82	0.90	0.88	0.78	0.98	1.04	0.90	1.0	90.0
	5	0.88	0.84	0.92	0.98	0.89	0.97	0.91	1.0	91.3
	6	0.91	0.85	0.79	0.91	0.85	0.86	0.86	1.0	86.2
	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	—	—
2-甲酚	1	0.85	0.92	0.83	0.83	0.88	0.76	0.85	1.0	84.5
	2	0.82	0.86	0.84	0.92	0.87	0.90	0.87	1.0	86.8
	3	0.98	0.91	0.85	0.93	0.93	0.89	0.92	1.0	91.5
	4	0.83	0.82	0.89	0.96	0.85	0.83	0.86	1.0	86.3
	5	0.93	0.88	0.82	0.91	0.84	0.94	0.89	1.0	88.7
	6	0.83	0.73	0.78	0.95	0.85	0.88	0.84	1.0	83.7
	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	—	—
3-甲酚	1	0.85	0.91	0.83	0.83	0.88	0.76	0.84	1.0	84.3
	2	0.82	0.85	0.84	0.92	0.86	0.90	0.87	1.0	86.5
	3	0.98	0.91	1.02	0.94	0.94	0.89	0.95	1.0	94.7
	4	0.83	0.82	0.89	0.96	0.85	0.83	0.86	1.0	86.3
	5	0.92	0.88	0.83	0.91	0.94	0.79	0.88	1.0	87.8
	6	0.84	0.73	0.78	0.95	0.84	0.88	0.84	1.0	83.7
	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	—	—
4-甲酚	1	0.83	0.85	0.90	0.88	0.90	0.74	0.85	1.0	85.0
	2	0.82	0.88	0.92	0.91	0.96	0.94	0.91	1.0	90.5
	3	0.78	0.72	0.80	0.85	0.76	0.72	0.77	1.0	77.2
	4	0.77	0.71	0.74	0.77	0.86	0.73	0.76	1.0	76.3
	5	0.74	0.73	0.86	0.83	0.85	0.66	0.78	1.0	77.8
	6	0.84	0.76	0.83	0.95	0.82	0.80	0.83	1.0	83.3

	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	—	—
2, 4-二甲酚	1	0.72	0.84	0.76	0.82	0.85	0.88	0.81	1.0	81.2
	2	0.80	0.94	0.83	0.86	0.92	0.85	0.87	1.0	86.7
	3	0.77	0.83	0.73	0.86	0.73	0.78	0.78	1.0	78.3
	4	0.65	0.65	0.70	0.71	0.67	0.72	0.68	1.0	68.3
	5	0.74	0.70	0.84	0.79	0.82	0.77	0.78	1.0	77.7
	6	0.85	0.74	0.77	0.94	0.91	0.85	0.84	1.0	84.3

2 方法验证数据汇总

2.1 方法检出限、测定下限、精密度数据汇总

表2-1、表2-2 为对6 家实验室方法验证结果中检出限、测定下限及精密度的统计分析，其结果如下：

表 2-1 液液萃取检出限和精密度测试数据汇总表

化合物名称	检出限 ($\mu\text{g/L}$)	测定下限 ($\mu\text{g/L}$)	加标水平	精密度统计结果					
				总均值 ($\mu\text{g/L}$)	实验室内 相对标准 偏差 (%)	实验室间 相对标准 偏差 (%)	重复性限 r ($\mu\text{g/L}$)	再现性限 R ($\mu\text{g/L}$)	
苯酚	0.09	0.36	1	0.33	5.9-9.8	3.9	0.07	0.07	
			2	0.84	6.2-9.5	4.8	0.18	0.20	
			3	3.35	5.8-9.8	3.7	0.69	0.72	
2-氯苯酚	0.05	0.20	1	0.38	2.9-7.0	6.3	0.05	0.08	
			2	0.95	2.9-5.0	1.9	0.11	0.11	
			3	3.76	2.6-6.4	6.3	0.45	0.78	
4-氯苯酚	0.06	0.24	1	0.37	3.2-5.6	6.8	0.04	0.08	
			2	0.95	3.0-4.7	2.4	0.10	0.11	
			3	3.74	2.9-5.1	6.8	0.44	0.82	
五氯酚	0.10	0.40	1	0.41	5.0-7.5	5.8	0.07	0.09	
			2	1.03	5.3-7.7	1.7	0.19	0.20	
			3	4.05	5.1-9.2	6.2	0.76	0.99	
2,4-二氯苯酚	0.10	0.40	1	0.38	3.0-7.1	6.9	0.05	0.09	
			2	0.96	3.4-5.7	2.1	0.12	0.13	
			3	3.79	3.3-6.9	6.8	0.52	0.86	
2,6-二氯苯酚	0.11	0.44	1	0.37	3.3-4.7	7.4	0.04	0.09	
			2	0.95	3.7-5.3	3.4	0.12	0.14	
			3	3.73	3.1-4.6	7.2	0.42	0.85	
2,4,6 三氯苯酚	0.09	0.36	1	0.38	3.2-6.8	5.4	0.05	0.07	
			2	0.96	3.0-5.5	0.5	0.11	0.12	
			3	3.80	3.1-6.0	5.0	0.47	0.69	
2,4,5 三氯苯酚	0.11	0.44	1	0.39	4.3-7.4	7.1	0.07	0.10	
			2	1.00	4.2-7.6	2.8	0.17	0.17	
			3	3.96	4.3-7.4	6.8	0.72	1.00	
2,3,4,6-四氯	0.12	0.48	1	0.40	4.3-9.1	5.1	0.08	0.09	

苯酚			2	1.00	4.6-8.3	1.8	0.18	0.19
			3	3.97	4.59.0	5.0	0.75	0.88
4-硝基苯酚	0.13	0.52	1	0.31	7.2-13.5	7.6	0.09	0.11
			2	0.78	6.8-12.7	3.6	0.22	0.23
			3	3.12	7.0-12.9	7.4	0.89	1.04
2-甲酚	0.13	0.52	1	0.31	4.4-8.5	5.3	0.06	0.07
			2	0.77	5.6-7.8	3.9	0.15	0.16
			3	3.07	4.5-8.0	5.3	0.56	0.68
3-甲酚	0.11	0.44	1	0.31	5.9-10.2	3.4	0.07	0.07
			2	0.77	4.2-8.3	3.5	0.14	0.15
			3	3.05	4.1-8.1	4.6	0.54	0.63
4-甲酚	0.13	0.52	1	0.31	5.6-10.0	6.0	0.07	0.08
			2	0.78	5.8-10.2	4.5	0.18	0.19
			3	3.11	5.7-9.9	6.1	0.70	0.83
2, 4-二甲酚	0.11	0.44	1	0.31	3.2-11.0	5.8	0.07	0.08
			2	0.78	5.2-8.0	4.6	0.14	0.16
			3	3.05	3.7-7.9	6.7	0.53	0.75

表 2-2 固相萃取检出限和精密度测试数据汇总表

精密度统计结果

化合物名称	检出限 ($\mu\text{g/L}$)	测定下 限($\mu\text{g/L}$)	加 标 水 平	总均值 ($\mu\text{g/L}$)	实验室内相 对标准偏差 (%)	实验室间 相对标准 偏差 (%)	重复性限 r ($\mu\text{g/L}$)	再现性限 R ($\mu\text{g/L}$)
苯酚	0.08	0.32	1	0.34	5.7-7.5	3.2	0.07	0.07
			2	0.86	6.0-8.1	4.8	0.17	0.19
			3	3.41	5.17.61	2.7	0.63	0.63
2-氯苯酚	0.08	0.32	1	0.39	2.9-6.8	6.1	0.05	0.08
			2	0.96	3.4-5.6	1.8	0.12	0.12
			3	3.80	1.9-6.4	5.6	0.46	0.73
4-氯苯酚	0.06	0.24	1	0.38	3.1-5.3	5.0	0.05	0.07
			2	0.95	3.0-7.0	1.2	0.14	0.15
			3	3.80	2.7-5.2	6.5	0.41	0.78
五氯酚	0.09	0.36	1	0.40	4.9-6.7	4.5	0.06	0.08
			2	1.03	4.2-8.0	4.2	0.18	0.20
			3	3.98	2.3-8.5	3.6	0.58	0.66
2,4-二氯苯 酚	0.10	0.40	1	0.39	3.0-6.9	6.8	0.05	0.09
			2	0.98	3.3-5.6	2.0	0.12	0.13
			3	3.78	3.3-6.9	5.0	0.52	0.71
2,6-二氯苯 酚	0.09	0.36	1	0.38	3.2-4.6	7.2	0.04	0.09
			2	0.96	4.0-5.3	3.1	0.13	0.14
			3	3.72	3.1-4.6	6.1	0.42	0.74

2,4,6 三氯苯酚	0.09	0.36	1	0.39	3.1-6.6	5.2	0.05	0.07
			2	0.88	3.3-5.5	0.4	0.10	0.11
			3	3.42	3.1-5.4	4.9	0.41	0.60
2,4,5 三氯苯酚	0.11	0.44	1	0.38	4.2-8.4	2.1	0.07	0.07
			2	0.92	4.7-7.4	4.3	0.15	0.17
			3	3.56	4.3-7.4	6.8	0.65	0.90
2,3,4,6-四氯苯酚	0.10	0.40	1	0.40	4.2-8.8	4.2	0.07	0.08
			2	1.00	4.6-7.6	2.1	0.16	0.16
			3	3.95	3.2-7.9	2.9	0.56	0.61
4-硝基苯酚	0.14	0.56	1	0.36	3.9-10.0	3.1	0.07	0.07
			2	0.92	4.9-10.4	3.0	0.22	0.22
			3	3.71	3.1-10.5	5.4	0.89	0.99
2-甲酚	0.12	0.48	1	0.37	4.9-7.9	4.7	0.07	0.08
			2	0.93	5.4-7.6	4.0	0.17	0.19
			3	3.67	4.5-7.4	5.0	0.62	0.77
3-甲酚	0.10	0.40	1	0.37	5.5-10.2	3.3	0.08	0.08
			2	0.91	5.6-7.1	3.7	0.16	0.17
			3	3.66	4.1-8.1	4.5	0.63	0.74
4-甲酚	0.16	0.64	1	0.37	4.6-7.5	6.0	0.07	0.09
			2	0.93	4.7-9.2	4.4	0.18	0.20
			3	3.69	4.2-9.3	5.1	0.72	0.84
2, 4-二甲酚	0.10	0.40	1	0.36	2.6-8.9	5.4	0.07	0.09
			2	0.92	5.3-8.0	4.2	0.16	0.18
			3	3.62	3.2-7.9	5.8	0.55	0.77

2.2 方法准确度数据汇总

表2-3、表2-4 为对6 家实验室方法验证结果中的标准样品准确度进行统计分析，其结果如下：

表 2-3 液液萃取标准样品准确度测试数据汇总表

化合物名称	标准物质浓度范围 (µg/L)	加标水平	$\overline{RE\%}$	S_{RE}	$\overline{RE\%} \pm 2S_{RE}$
苯酚	0.4-4.0	1	-16.7	3.3	-16.7±6.6
		2	-15.7	4.0	-15.7±8.0
		3	-16.3	3.1	-16.3±6.2
2-氯苯酚	0.4-4.0	1	-6.1	5.9	-6.1±11.8
		2	-4.8	1.8	-4.8±3.6
		3	-6.0	5.9	-6.0±11.8
4-氯苯酚	0.4-4.0	1	-6.7	6.4	-6.7±12.8
		2	-5.4	2.3	-5.4±4.6
		3	-6.6	6.4	-6.6±12.8

五氯酚	0.4-4.0	1	1.4	5.8	1.4±11.6
		2	2.8	1.8	2.8±3.6
		3	1.3	6.1	1.3±12.2
2,4-二氯苯酚	0.4-4.0	1	-5.3	6.6	-5.3±13.2
		2	-3.9	2.0	-3.9±4.0
		3	-5.1	6.5	-5.1±13.0
2,6-二氯苯酚	0.4-4.0	1	-6.5	6.9	-6.5±13.8
		2	-5.4	3.2	-5.4±6.4
		3	-6.7	6.7	-6.7±13.4
2,4,6 三氯苯酚	0.4-4.0	1	-5.0	5.1	-5.0±10.2
		2	-3.9	0.5	-3.9±1.0
		3	-5.1	4.8	-5.1±9.6
2,4,5 三氯苯酚	0.4-4.0	1	-1.5	7.0	-1.5±14.0
		2	0.1	2.8	0.1±5.6
		3	-1.1	6.8	-1.1±13.6
2,3,4,6-四氯苯酚	0.4-4.0	1	-0.8	5.0	-0.8±10.0
		2	0.4	1.8	0.4±3.6
		3	-0.8	5.0	-0.8±10.0
4-硝基苯酚	0.4-4.0	1	-22.1	5.9	-22.1±11.8
		2	-21.6	2.8	-22.6±4.6
		3	-22.0	5.8	-22.0±11.6
2-甲酚	0.4-4.0	1	-23.1	4.1	-23.1±8.2
		2	-22.7	3.0	-22.7±6.0
		3	-23.2	4.0	-23.2±8.0
3-甲酚	0.4-4.0	1	-23.8	2.6	-23.8±5.2
		2	-23.2	2.7	-23.2±5.4
		3	-23.8	3.5	-23.8±7.0
4-甲酚	0.4-4.0	1	-22.4	4.6	-22.4±9.2
		2	-21.7	3.6	-21.7±7.2
		3	-22.3	4.7	-22.3±9.4
2, 4-二甲酚	0.4-4.0	1	-23.8	4.4	-23.8±8.8
		2	-23.4	3.5	-23.4±7.0
		3	-23.8	5.1	-23.8±10.2

表 2-4 固相萃取标准样品准确度测试数据汇总表

化合物名称	标准物质浓度范围 ($\mu\text{g/L}$)	加标水平	$\overline{RE\%}$	S_{RE}	$\overline{RE\%} \pm 2S_{RE}$
苯酚	0.4-4.0	1	-14.0	2.8	-14.0±5.6
		2	-14.2	4.1	-14.2±8.2
		3	-14.8	2.3	-14.8±4.6
2-氯苯酚	0.4-4.0	1	-3.6	5.9	-3.6±11.8

			2	-3.9	1.8	-3.9±3.6
			3	-5.0	5.3	-5.0±10.6
4-氯苯酚	0.4-4.0		1	-5.4	4.7	-5.4±9.4
			2	-5.2	1.1	-5.2±2.2
			3	-5.1	6.2	-5.1±12.4
五氯酚	0.4-4.0		1	0.5	4.5	0.5±9.0
			2	2.6	4.3	2.6±8.6
			3	-0.6	3.5	-0.6±7.0
2,4-二氯苯酚	0.4-4.0		1	-2.8	6.6	-2.8±13.2
			2	-1.9	2.0	-1.9±4.0
			3	-5.6	4.7	-5.6±9.8
2,6-二氯苯酚	0.4-4.0		1	-4.0	6.9	-4.0±13.8
			2	-3.6	3.0	-3.6±6.0
			3	-7.1	5.6	-7.1±11.2
2,4,6 三氯苯酚	0.4-4.0		1	-2.5	5.1	-2.5±10.2
			2	-11.6	0.4	-11.6±0.8
			3	-14.5	4.2	-14.5±8.4
2,4,5 三氯苯酚	0.4-4.0		1	-6.0	2.0	-6.0±4.0
			2	-8.2	3.9	-8.2±7.8
			3	-10.9	6.1	-10.9±12.2
2,3,4,6-四氯苯酚	0.4-4.0		1	-0.5	4.2	-0.5±8.4
			2	-0.1	2.1	-0.1±4.2
			3	-1.3	2.9	-1.3±5.8
4-硝基苯酚	0.4-4.0		1	-10.4	2.8	-10.4±5.6
			2	-8.4	2.8	-8.4±5.6
			3	-7.3	5.0	-7.3±10.0
2-甲酚	0.4-4.0		1	-8.3	4.4	-8.3±8.8
			2	-7.1	3.7	-7.1±7.4
			3	-8.3	4.6	-8.3±9.2
3-甲酚	0.4-4.0		1	-8.5	3.0	-8.5±6.0
			2	-8.6	3.3	-8.6±6.6
			3	-8.6	4.1	-8.6±8.2
4-甲酚	0.4-4.0		1	-8.3	5.5	-8.3±11.0
			2	-7.0	4.1	-7.0±8.2
			3	-7.8	4.7	-7.8±9.4
2, 4-二甲酚	0.4-4.0		1	-9.6	4.9	-9.6±9.8
			2	-8.5	3.9	-8.5±7.8
			3	-9.4	5.3	-9.4±10.6

表2-5、表2-6 为对6 家实验室方法验证结果中的三种实际水样加标回收率进行统计分析，其结果如下：

表 2-5 液液萃取实际样品加标准确度测试数据汇总表

化合物名称	样品类型	加标浓度	$\overline{P\%}$	S_p^-	$\overline{p\%} \pm 2S_p^-$

苯酚	地表水	1.0	80.6	4.1	80.6±8.2
	地下水	1.0	85.8	1.5	85.8±3.0
	废水	1.0	71.8	2.4	71.8±4.8
2-氯苯酚	地表水	1.0	91.3	1.3	91.3±2.6
	地下水	1.0	89.4	2.8	89.4±5.6
	废水	1.0	89.2	3.3	89.2±6.6
4-氯苯酚	地表水	1.0	90.9	1.5	90.9±3.0
	地下水	1.0	88.9	1.2	88.9±2.4
	废水	1.0	87.3	1.5	87.3±3.0
五氯酚	地表水	1.0	103	2.1	103±4.2
	地下水	1.0	103	1.1	103±2.2
	废水	1.0	105	0.7	105±1.4
2,4-二氯苯酚	地表水	1.0	91.6	1.1	91.6±2.2
	地下水	1.0	92.2	2.2	92.2±4.4
	废水	1.0	92.6	2.3	92.6±4.6
2,6-二氯苯酚	地表水	1.0	89.9	2.6	89.9±5.2
	地下水	1.0	90.2	2.3	90.2±4.6
	废水	1.0	91.6	2.9	91.6±5.8
2,4,6-三氯苯酚	地表水	1.0	96.1	0.5	96.1±1.0
	地下水	1.0	99.3	1.4	99.3±2.8
	废水	1.0	98.6	2.9	98.6±5.8
2,4,5-三氯苯酚	地表水	1.0	99.9	2.4	99.9±4.8
	地下水	1.0	100	1.4	100±2.8
	废水	1.0	105	6.8	105±13.6
2,3,4,6-四氯苯酚	地表水	1.0	100	1.8	100±3.6
	地下水	1.0	101	1.8	101±3.6
	废水	1.0	105	5.4	105±10.8
4-硝基苯酚	地表水	1.0	75.4	2.2	75.4±4.4
	地下水	1.0	75.5	2.7	75.5±5.4
	废水	1.0	75.0	3.3	75.0±6.6
2-甲酚	地表水	1.0	74.4	2.4	74.4±4.8
	地下水	1.0	74.1	2.1	74.1±4.2
	废水	1.0	73.6	5.1	73.6±10.2
3-甲酚	地表水	1.0	74.6	3.1	74.6±6.2
	地下水	1.0	73.8	2.7	73.8±5.4
	废水	1.0	73.6	5.1	73.6±10.2
4-甲酚	地表水	1.0	76.1	2.8	76.1±5.6
	地下水	1.0	74.8	2.3	74.8±4.6
	废水	1.0	67.8	5.7	67.8±11.4
2, 4-二甲酚	地表水	1.0	73.9	2.9	73.9±5.8
	地下水	1.0	73.0	2.2	73.0±4.4
	废水	1.0	65.7	5.6	65.7±11.2

表 2-6 固相萃取实际样品加标准确度测试数据汇总表

化合物名称	样品类型	加标浓度	$\overline{P\%}$	S_p^-	$\overline{p\%} \pm 2S_p^-$
苯酚	地表水	1.0	90.3	4.0	90.3±8.0
	地下水	1.0	89.5	2.0	89.5±4.0
	废水	1.0	76.0	2.5	76.0±5.0
2-氯苯酚	地表水	1.0	94.8	1.1	94.8±2.2
	地下水	1.0	92.3	3.0	92.3±6.0
	废水	1.0	87.7	2.3	87.7±4.6
4-氯苯酚	地表水	1.0	94.0	1.9	94.0±3.8
	地下水	1.0	92.0	1.2	92.0±2.4
	废水	1.0	89.9	1.6	89.9±3.2
五氯酚	地表水	1.0	101	2.1	101±4.2
	地下水	1.0	104	1.9	104±3.8
	废水	1.0	105	4.6	105±9.2
2,4-二氯苯酚	地表水	1.0	90.2	1.4	90.2±2.8
	地下水	1.0	94.2	2.2	94.2±4.4
	废水	1.0	95.5	2.3	95.5±4.6
2,6-二氯苯酚	地表水	1.0	88.6	2.5	88.6±5.0
	地下水	1.0	93.9	2.8	93.9±5.6
	废水	1.0	94.5	3.0	94.5±6.0
2,4,6-三氯苯酚	地表水	1.0	94.4	1.1	94.4±2.2
	地下水	1.0	93.3	2.4	93.3±4.8
	废水	1.0	92.6	2.7	92.6±5.4
2,4,5-三氯苯酚	地表水	1.0	97.9	2.4	97.9±4.8
	地下水	1.0	91.7	2.4	91.7±4.8
	废水	1.0	94.7	6.2	94.7±12.4
2,3,4,6-四氯苯酚	地表水	1.0	98.4	1.8	98.4±3.6
	地下水	1.0	103	2.1	103±4.2
	废水	1.0	101	5.2	101±10.4
4-硝基苯酚	地表水	1.0	87.4	4.6	87.4±9.2
	地下水	1.0	85.1	2.9	85.1±5.8
	废水	1.0	88.9	2.9	88.9±5.8
2-甲酚	地表水	1.0	88.2	2.9	88.2±5.8
	地下水	1.0	87.5	2.0	87.5±4.0
	废水	1.0	86.9	2.9	86.9±5.8
3-甲酚	地表水	1.0	88.1	2.5	88.1±5.0
	地下水	1.0	86.8	2.4	86.8±4.8
	废水	1.0	87.2	4.0	87.2±8.0
4-甲酚	地表水	1.0	88.9	2.5	88.9±5.0
	地下水	1.0	86.4	2.5	86.4±5.0
	废水	1.0	81.7	5.6	81.7±11.2

2, 4-二甲酚	地表水	1.0	87.7	3.2	87.7±6.4
	地下水	1.0	85.9	2.5	85.9±5.0
	废水	1.0	79.4	6.4	79.4±12.8

2.3 方法特性指标汇总表

表 2-7、表 2-8 为对 6 家实验室方法验证结果的方法特性指标，其结果如下：

表 2-7 液液萃取方法特性指标汇总表

化合物名称	检出限 (µg/L)	加标水平	重复性限 r (µg/L)	再现性限 R (µg/L)	地表水加标回收率 $\% \overline{p} \pm 2S_p$	地下水加标回收率 $\% \overline{p} \pm 2S_p$	废水加标回收率 $\% \overline{p} \pm 2S_p$
苯酚	0.09	1	0.07	0.07	—	—	—
		2	0.18	0.20	—	—	—
		3	0.69	0.72	—	—	—
		4	—	—	80.6±8.2	85.8±3.0	71.8±4.8
2-氯苯酚	0.05	1	0.05	0.08	—	—	—
		2	0.11	0.11	—	—	—
		3	0.45	0.78	—	—	—
		4	—	—	91.3±2.6	89.4±5.6	89.2±6.6
4-氯苯酚	0.06	1	0.04	0.08	—	—	—
		2	0.10	0.11	—	—	—
		3	0.44	0.82	—	—	—
		4	—	—	90.9±3.0	88.9±2.4	87.3±3.0
五氯酚	0.10	1	0.07	0.09	—	—	—
		2	0.19	0.20	—	—	—
		3	0.76	0.99	—	—	—
		4	—	—	103±4.2	103±2.2	105±1.4
2,4-二氯苯酚	0.10	1	0.05	0.09	—	—	—
		2	0.12	0.13	—	—	—
		3	0.52	0.86	—	—	—
		4	—	—	91.6±2.2	92.2±4.4	92.6±4.6
2,6-二氯苯酚	0.11	1	0.04	0.09	—	—	—
		2	0.12	0.14	—	—	—
		3	0.42	0.85	—	—	—
		4	—	—	89.9±5.2	90.2±4.6	91.6±5.8
2,4,6-三氯苯酚	0.09	1	0.05	0.07	—	—	—
		2	0.11	0.12	—	—	—
		3	0.47	0.69	—	—	—
		4	—	—	96.1±1.0	99.3±2.8	98.6±5.8
2,4,5-三氯苯酚	0.11	1	0.07	0.10	—	—	—
		2	0.17	0.17	—	—	—
		3	0.72	1.00	—	—	—
		4	—	—	99.9±4.8	100±2.8	105±13.6
2,3,4,6-四氯苯酚	0.12	1	0.08	0.09	—	—	—
		2	0.18	0.19	—	—	—
		3	0.75	0.88	—	—	—
		4	—	—	100±3.6	101±3.6	105±10.8

4-硝基苯酚	0.13	1	0.09	0.11	—	—	—
		2	0.22	0.23	—	—	—
		3	0.89	1.04	—	—	—
		4	—	—	75.4±4.4	75.5±5.4	75.0±6.6
2-甲酚	0.13	1	0.06	0.07	—	—	—
		2	0.15	0.16	—	—	—
		3	0.56	0.68	—	—	—
		4	—	—	74.4±4.8	74.1±4.2	73.6±10.2
3-甲酚	0.11	1	0.07	0.07	—	—	—
		2	0.14	0.15	—	—	—
		3	0.54	0.63	—	—	—
		4	—	—	74.6±6.2	73.8±5.4	73.6±10.2
4-甲酚	0.13	1	0.07	0.08	—	—	—
		2	0.18	0.19	—	—	—
		3	0.70	0.83	—	—	—
		4	—	—	76.1±5.6	74.8±4.6	67.8±11.4
2, 4-二甲酚	0.11	1	0.07	0.08	—	—	—
		2	0.14	0.16	—	—	—
		3	0.53	0.75	—	—	—
		4	—	—	73.9±5.8	73.0±4.4	65.7±11.2

表 2-8 固相萃取方法特性指标汇总表

化合物名称	检出限 (μg/L)	加标水平	重复性限 r (μg/L)	再现性限 R (μg/L)	地表水加标回收率 % $\overline{p\%} \pm 2S_p$	地下水加标回收率 % $\overline{p\%} \pm 2S_p$	废水加标回收率 % $\overline{p\%} \pm 2S_p$
苯酚	0.08	1	0.07	0.07	-	-	-
		2	0.17	0.19	-	-	-
		3	0.63	0.63	-	-	-
		4	-	-	90.3±8.0	89.5±4.0	76.0±5.0
2-氯苯酚	0.08	1	0.05	0.08	-	-	-
		2	0.12	0.12	-	-	-
		3	0.46	0.73	-	-	-
		4	-	-	94.8±2.2	92.3±6.0	87.7±4.6
4-氯苯酚	0.06	1	0.05	0.07	-	-	-
		2	0.14	0.15	-	-	-
		3	0.41	0.78	-	-	-
		4	-	-	94.0±3.8	92.0±2.4	89.9±3.2
五氯酚	0.09	1	0.06	0.08	-	-	-
		2	0.18	0.20	-	-	-
		3	0.58	0.66	-	-	-
		4	-	-	101±4.2	104±3.8	105±9.2
2,4-二氯苯酚	0.10	1	0.05	0.09	-	-	-
		2	0.12	0.13	-	-	-
		3	0.52	0.71	-	-	-
		4	-	-	90.2±2.8	94.2±4.4	95.5±4.6

2,6-二 氯苯酚	0.09	1	0.04	0.09	-	-	-
		2	0.13	0.14	-	-	-
		3	0.42	0.74	-	-	-
		4	-	-	88.6±5.0	93.9±5.6	94.5±6.0
2,4,6 三氯苯 酚	0.09	1	0.05	0.07	-	-	-
		2	0.10	0.11	-	-	-
		3	0.41	0.60	-	-	-
		4	-	-	94.4±2.2	93.3±4.8	92.6±5.4
2,4,5 三氯苯 酚	0.11	1	0.07	0.07	-	-	-
		2	0.15	0.17	-	-	-
		3	0.65	0.90	-	-	-
		4	-	-	97.9±4.8	91.7±4.8	94.7±12.4
2,3,4,6- 四氯苯 酚	0.10	1	0.07	0.08	-	-	-
		2	0.16	0.16	-	-	-
		3	0.56	0.61	-	-	-
		4	-	-	98.4±3.6	103±4.2	101±10.4
4-硝基 苯酚	0.14	1	0.07	0.07	-	-	-
		2	0.22	0.22	-	-	-
		3	0.89	0.99	-	-	-
		4	-	-	87.4±9.2	85.1±5.8	88.9±5.8
2-甲酚	0.12	1	0.07	0.08	-	-	-
		2	0.17	0.19	-	-	-
		3	0.62	0.77	-	-	-
		4	-	-	88.2±5.8	87.5±4.0	86.9±5.8
3-甲酚	0.10	1	0.08	0.08	-	-	-
		2	0.16	0.17	-	-	-
		3	0.63	0.74	-	-	-
		4	-	-	88.1±5.0	86.8±4.8	87.2±8.0
4-甲酚	0.16	1	0.07	0.09	-	-	-
		2	0.18	0.20	-	-	-
		3	0.72	0.84	-	-	-
		4	-	-	88.9±5.0	86.4±5.0	81.7±11.2
2, 4- 二甲酚	0.10	1	0.07	0.09	-	-	-
		2	0.16	0.18	-	-	-
		3	0.55	0.77	-	-	-
		4	-	-	87.7±6.4	85.9±5.0	79.4±12.8

3 方法验证结论

(1) 在进行方法验证报告数据统计时，所有数据全部采用，未进行取舍。

(2) 6家实验室验证结果表明，目标化合物的方法检出限为0.1μg/L~0.2μg/L，测定下限为0.2-0.8μg/L。方法具有较好的重复性和再现性，实验室间重复性限为：0.04μg/L~0.89μg/L；再现性限为：0.07μg/L~1.04μg/L。对不同浓度试样进行测定，相对误差最终值-0.1±4.2~-23.8±10.2，其加标回收率最终值为65.7%±11.2~105%±13.2。

(3) 从方法验证结果可以看出，本方法所涉及的目标化合物中检出限最大值为 $0.2\mu\text{g/L}$ ，而我国水环境质量评价标准中涉及到的可用本方法测定的酚类化合物评价标准限值最小的化合物为五氯酚，其值为 $9.0\mu\text{g/L}$ 。所以本方法检出限满足其环保标准的要求。方法各项特性指标能达到预期要求。