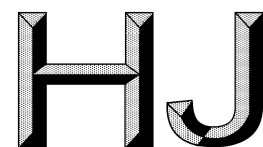


附件 4



中华人民共和国国家环境保护标准

HJ□□□-20□□

水质 苯氧羧酸类除草剂的测定
液相色谱/串联质谱法

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

(征求意见稿)

20□□-□□-□□发布

20□□-□□-□□实施

环 境 保 护 部 发 布

目 录

前 言.....	II
1 适用范围.....	1
2 规范性引用文件.....	1
3 方法原理.....	1
4 试剂和材料.....	1
5 仪器和设备.....	2
6 样品.....	2
7 分析步骤.....	2
8 结果计算及表示.....	6
9 精密度和准确度.....	7
10 质量保证和控制.....	8
11 废弃物的处理.....	9
12 注意事项.....	9
附录 A（规范性附录） 方法的检出限和测定下限.....	10
附录 B（资料性附录） 方法的精密度和准确度.....	11

前 言

为贯彻《中华人民共和国环境保护法》和《中华人民共和国水污染防治法》，保护环境，保障人体健康，规范水和废水中苯氧羧酸类除草剂的监测方法，制定本标准。

本标准规定了水和废水中苯氧羧酸类除草剂的液相色谱/串联质谱测定方法。

本标准首次发布。

附录 A 为规范性附录，附录 B 为资料性附录。

本标准由环境保护部科技标准司组织制订。

本标准主要起草单位：江苏省环境监测中心

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

本标准环境保护部 20□□年□□月□□日批准。

本标准自 20□□年□□月□□日起实施。

本标准由环境保护部解释。

水质 苯氧羧酸类除草剂的测定

液相色谱/串联质谱法

1 适用范围

本标准规定了测定水中苯氧羧酸类除草剂的直接进样或固相萃取-液相色谱/串联质谱法。

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

直接进样法适用于地下水、地表水中苯氧羧酸类除草剂的测定，方法的检出限为 0.30 $\mu\text{g/L}$ ~0.45 $\mu\text{g/L}$ ，测定下限为 1.18~1.80 $\mu\text{g/L}$ ，详见附录 A。

固相萃取法适用于地表水、地下水和废水中苯氧羧酸类除草剂的测定。当富集样品体积为 0.1L 时，方法的检出限为 5.6ng/L~9.4ng/L，测定下限为 22.2-37.4ng/L，详见附录 A。

2 规范性引用文件

本标准内容引用了下列文件中的条款。凡是不注日期的引用文件，其有效版本适用于本标准。

HJ/T 91 地表水和污水监测技术规范

HJ/T 164 地下水环境监测技术规范

3 方法原理

水中的苯氧羧酸类除草剂经膜过滤后直接进样或采用固相萃取法富集，用液相色谱法/三重四极杆串联质谱（LC/MS/MS）法进行检测。根据保留时间和特征离子峰定性，内标法定量。

4 试剂和材料

除非另有说明，分析时均使用符合国家标准和分析纯试剂和蒸馏水。

4.1 标准溶液

4.1.1 苯氧羧酸类化合物标准贮备液： $\rho=100\mu\text{g/ml}$

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

4.1.2 苯氧羧酸类化合物标准使用液： $\rho=10.0\mu\text{g/ml}$ （参考浓度）

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

4.1.3 内标贮备液： $\rho=100\mu\text{g/ml}$

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

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

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

4.2 乙腈（ CH_3CN ）：农残级。

4.3 甲醇（ CH_3OH ）：农残级。

4.4 淋洗液：甲醇/水（1+4）溶液（V/V）

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

称取 0.077g 乙酸铵溶于 500mL 超纯水中， $0.22\mu\text{m}$ 滤膜过滤。

4.6 固相萃取柱，填料为二乙烯苯和 N-乙基吡咯烷酮共聚物或同等柱效的萃取柱。

4.7 氮气：纯度 $\geq 99.99\%$

5 仪器和设备

5.1 固相萃取装置或自动固相萃取仪

5.2 浓缩装置：旋转蒸发装置或 K-D 浓缩器、浓缩仪等性能相当的设备。

5.3 液相色谱/串联质谱仪：ESI 源，质量范围 $20\text{-}1000\text{amu}$ ，质量稳定性 $0.1\text{amu}/24\text{h}$ ，扫描速率 5000amu/s （此为参考参数）。

5.4 色谱柱：等效 C_{18} 反相高效液相色谱柱。

5.5 微量注射器： $10\mu\text{L}$ 、 $50\mu\text{L}$ 、 $100\mu\text{L}$ 、 $250\mu\text{L}$

5.6 一般实验室常用仪器和设备

6 样品

6.1 采集

参照 HJ/T 91 和 HJ/T 164 的相关规定采集样品。

用预先洗涤干净并烘干的磨口棕色玻璃瓶采集水样。水样满瓶采集，采集后尽快分析。

6.2 保存

水样 4°C 冷藏、避光保存，3 天内分析完毕。

7 分析步骤

7.1 水样处理

7.1.1 直接进样法

取水样 1.0ml ，加入内标使用液 $5.0\mu\text{L}$ （4.1.4），混匀后过 $0.22\mu\text{m}$ 滤膜，置于进样瓶中，等待进样。

7.1.2 固相萃取法

活化：用 10ml 甲醇（4.3）活化固相萃取柱（4.6），保证小柱柱头浸润。再用 10ml 蒸馏水活化小柱，保证小柱柱头浸润。

上样：量取 100ml 水样，调节水样 pH 值至中性，水样以约 $10\text{ml}/\text{min}$ 的流速通过小柱，以富集水样中的苯氧羧酸类化合物。废水样品体积可根据实际情况进行适当减少。

淋洗：用淋洗液（4.4）10ml 淋洗小柱，将在小柱上保留较弱的杂质淋洗下来。

吹干：用氮气（4.7）吹扫小柱 10 分钟，将小柱中的残留水分完全去除。

洗脱：用 10ml 甲醇（4.3）洗脱富集后的小柱，并用接收管接收。

浓缩：将上述提取溶液浓缩（5.2）至尽干，用蒸馏水定容到 1.0 ml，最后加入内标使用液 5.0 μ l（4.1.4），混匀后过 0.22 μ m 滤膜，置于进样瓶中，等待进样。

7.2 空白试样的制备

移取 1.0ml 蒸馏水代替样品，按照水样处理（7.1.1）相同操作步骤，制备直接进样法空白试样。

量取 100ml 蒸馏水代替样品，按照水样处理（7.1.2）相同操作步骤，制备固相萃取法空白试样。

7.3 仪器调试

7.3.1 液相色谱/串联质谱联用分析条件（参考条件）

7.3.1.1 液相色谱

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

流速：0.3ml/min

柱温：40 $^{\circ}$ C

进样体积：10 μ l

表 1 液相色谱流动相梯度洗脱程序

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

7.3.1.2 质谱条件

电喷雾离子源（ESI），负离子模式

毛细管电压：2.8kV

离子源温度：120 $^{\circ}$ C

雾化温度：350 $^{\circ}$ C

雾化气流速：800L/hr

反吹气流速：10 L/hr

碰撞气流速：0.10mL/min

多离子反应监测方式（MRM），具体条件见表 2。

表 2 目标化合物的多离子反应监测条件

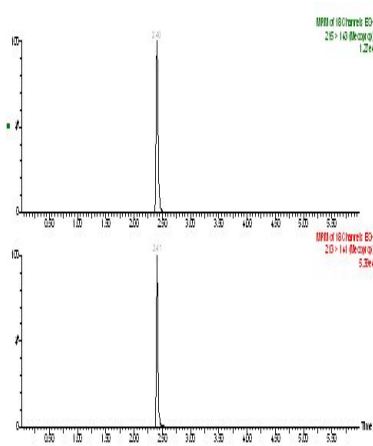
化合物	母离子(m/z)	子离子(m/z)	驻留时间/s	锥孔电压/V	碰撞电压/V
2-甲基-4-氯苯氧乙酸	199*	141	0.02	20	15
	201	143		20	15
2-甲-4-氯丙酸	213*	141	0.02	20	15
	215	143		20	15
2,4-二氯苯氧乙酸	219*	161	0.02	16	12
	221	163		16	12
2,4,5-涕丙酸	267*	195	0.02	16	10
	269	197		16	10
2-甲-4-氯丁酸	227*	141	0.02	15	12
	229	143		12	10
2,4-滴丙酸	233*	161	0.02	16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

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

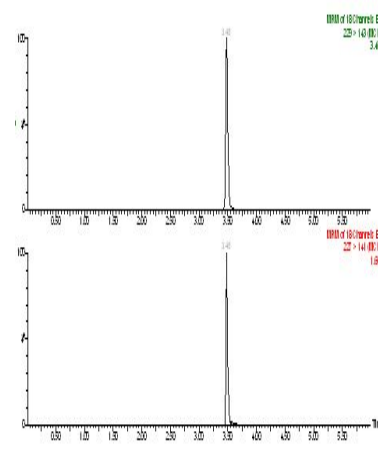
7.3.2 液相色谱/质谱图



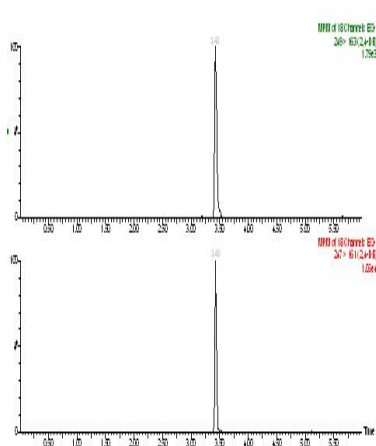
(a) 2-甲基-4-氯苯氧乙酸



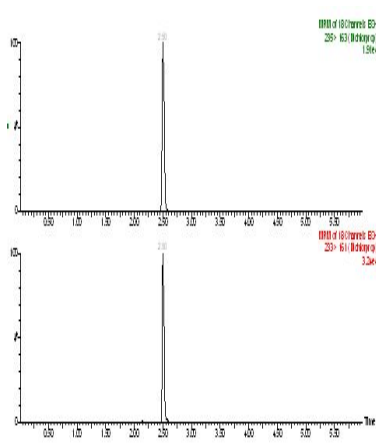
(b) 2-甲-4-氯丙酸



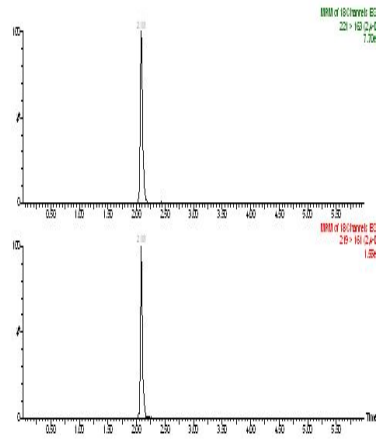
(c) 2-甲-4-氯丁酸



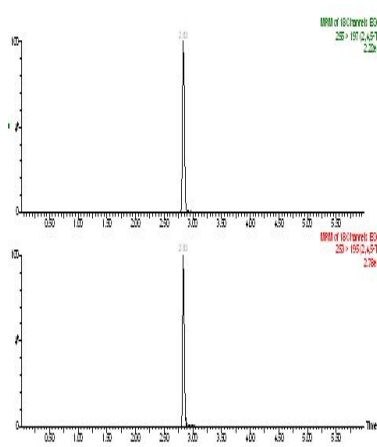
(d) 4—(2,4—二氯苯氧)—丁酸



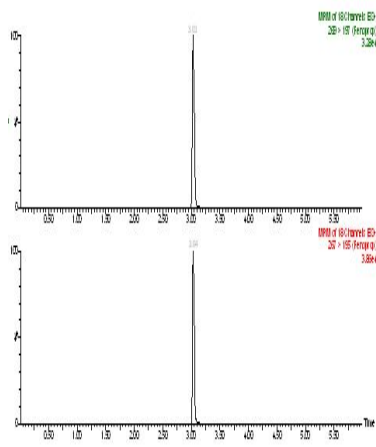
(e) 2,4-滴丙酸



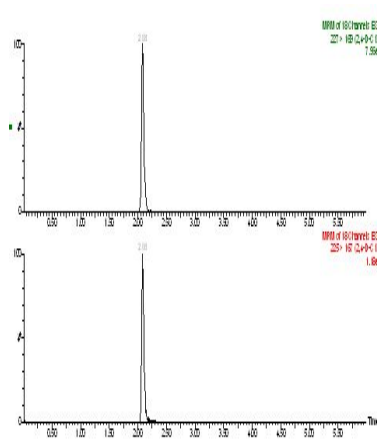
(f) 2,4—二氯苯氧乙酸



(g) 2,4,5—三氯苯氧乙酸



(h) 2,4,5-涕丙酸



(i) 2,4—二氯苯氧乙酸-¹³C₆

图 1 8 种苯氧羧酸类除草剂和内标物的多离子反应监测质谱图（标准样品浓度：50 $\mu\text{g/L}$ ）

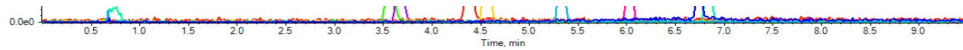


图 2 8 种苯氧羧酸类除草剂和内标物的总离子流质谱图（标准样品浓度：50 $\mu\text{g/L}$ ）

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

7.3.3 校准曲线的绘制

取一定量苯氧羧酸类标准使用液（4.1.2）和内标标准使用液（4.1.4）于蒸馏水中，制备至少 5 个浓度点的标准系列，苯氧羧酸类的质量浓度分别为 0.8 $\mu\text{g/L}$ 、1.0 $\mu\text{g/L}$ 、2.0 $\mu\text{g/L}$ 、5.0 $\mu\text{g/L}$ 、10.0 $\mu\text{g/L}$ 、20.0 $\mu\text{g/L}$ 、50.0 $\mu\text{g/L}$ 和 100 $\mu\text{g/L}$ （此为参考浓度），内标的质量浓度为 50.0 $\mu\text{g/L}$ ，贮存在棕色进样小瓶中，校准曲线需当天配制当天使用。

在仪器最佳工作条件下，对标准系列溶液进样，以待测组分和内标物的峰面积比值为纵坐标，标准系列溶液的浓度为横坐标绘制标准曲线。校准曲线的相关系数 >0.995 ，否则重新绘制校准曲线。

7.4 样品测定

取待测试样（7.1），按照与绘制校准曲线相同的仪器分析条件进行测定。

7.5 空白试验

在分析样品的同时，取空白试样（7.2），按照与绘制校准曲线相同的仪器分析条件进行测定。

8 结果计算及表示

8.1 目标化合物的定性分析

每种被测组分选择 2 个母离子和各自对应的子离子进行监测。在相同的实验条件下，标准样品中色谱峰的保留时间和待分析样品中响应峰的保留时间，应满足两者的相对保留时间（RRT）在 $\pm 2.5\%$ 的误差范围内；且待测样品谱图中各组分定性离子的相对丰度与浓度接近的标准溶液谱图中对应的定性离子的相对丰度进行比较，偏差不超过表 3 规定的范围，则可判定为样品中存在对应的待测物。

$$RRT = \frac{RT_x}{RT_{is}} \quad (1)$$

式中：RT_x——目标化合物的保留时间；

RT_{is}——内标物的保留时间。

表 3 定性确证时相对离子丰度的最大允许偏差

单位：%

相对离子丰度 K	K > 50	20 < K < 50	10 < K < 20	K ≤ 10
允许最大偏差	±20	±25	±30	±50

8.2 目标化合物的定量分析

目标化合物经定性鉴别后，根据定量离子的峰面积，用内标法计算。按公式（2）计算样品中苯氧羧酸类化合物的质量浓度：

$$\rho_i = \frac{\rho_{xi} \times V_1}{V} \quad (2)$$

式中：ρ_i——样品中组分 i 的质量浓度，μg/L；

ρ_{xi}——从标准曲线中查得组分 i 的质量浓度，μg/L；

V₁——萃取液浓缩后的体积，mL；

V——水样体积，mL。

8.3 结果表示

当测定结果大于 1.00μg/L 时，数据保留三位有效数字；当结果小于 1.00μg/L，保留至小数点后三位。

9 精密度和准确度

9.1 精密度

9.1.1 直接进样法

6 个实验室对含苯氧羧酸类除草剂浓度为 1.0μg/L、10.0μg/L 和 50.0μg/L 的统一空白加标样进行了直接测定：

实验室内相对标准偏差分别为：2.41%~13.9%、1.10%~7.28%、1.97%~6.56%；

实验室间相对标准偏差分别为：1.46%~6.82%、0.57%~4.79%、0.68~4.16%；

重复性限范围为：0.21μg/L~0.31μg/L、0.89μg/L~1.41μg/L、5.11μg/L~6.32μg/L。

再现性限范围为：0.22μg/L~0.31μg/L、1.07μg/L~1.50μg/L、5.29μg/L~7.43μg/L。

9.1.2 固相萃取法

6 个实验室对含苯氧羧酸类除草剂浓度为 0.05μg/L、0.50μg/L 和 1.00μg/L 的统一空白加标样进行了全过程分析测定：

实验室内相对标准偏差分别为：1.41~8.86%、0.57~3.33%、0.37~1.76%；

实验室间相对标准偏差分别为：1.15%~2.12%、0.21%~0.76%、0.17~0.64%；

重复性限范围为：0.005μg/L~0.007μg/L、0.018μg/L~0.031μg/L、0.019μg/L~0.032μg/L。

再现性限范围为：0.005μg/L~0.007μg/L、0.019μg/L~0.033μg/L、0.02μg/L~0.033μg/L。

9.2 准确度

9.2.1 直接进样法

6家实验室对地表水、废水两种水体进行加标量为10.0μg/L、50.0μg/L的加标回收实验，加标回收率范围分别为：88.0%~102.0%，87.5%~102.0%，加标回收率最终值为90.8%±5.2%~99.8%±3.6%，93.3%±4.2%~97.5%±8.0%。

9.2.2 固相萃取法

6家实验室对地表水进行了加标量为0.10μg/L、1.00μg/L，废水进行了加标量为2.00μg/L、20.0μg/L的加标回收实验，加标回收率范围分别为：74.2%~89.2%，75.2%~89.9%，加标回收率最终值为：75.9%±1.4%~87.5%±3.0%，76.4±1.4%~89.3%±1.0%。

精密度和准确度结果统计见附录B。

10 质量保证和控制

10.1 空白分析

每次分析至少做一个试剂空白和全程序空白。以检查可能存在的干扰。

用实验用水作为空白样品，按照与样品分析相同的操作步骤进行样品制备、前处理及仪器分析，全程序空白应每批样品做一个，前处理条件或试剂变化时均要重新做全程序空白，全程序空白中检出每个目标化合物的浓度不得超过方法的检出限。

10.2 平行样的测定

每20个样品或每批次（少于20个样品/批）需分析一个平行样。

10.3 基体加标

每20个样品或每批次（少于20个样品/批）需做1个基体加标样，加标浓度为原样品浓度的1-5倍或曲线中间浓度点，加标样与原样品在完全相同的测试条件下进行分析。

10.4 校准

10.4.1 初始校准

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

10.4.2 连续校准验证标准

一般采用分析校准曲线的中间浓度点进行连续校准验证标准，评价仪器的灵敏度和线性的稳定度。

10.4.3 连续校准的频率

每20个样品或每批次（少于20个样品/批）分析1次连续校准验证标准。如果连续校准验证标准符合校准曲线的允许标准，方可继续分析样品。

10.4.4 连续校准验证标准的允许标准

连续校准的浓度为曲线中间点。按式（3）计算 C_c 与校准点 C_i 的相对偏差（D）：

$$D = \frac{C_c - C_i}{C_i} \times 100 \% \quad (3)$$

式中：D —— C_c 与校准点 C_i 的相对偏差，%；

C_i ——校准点的质量浓度；

C_c ——测定的该校准点的质量浓度。

如果 $D \leq 20\%$ ，则初始标准曲线仍能继续使用；如果任何一个化合物的 $D > 20\%$ ，要查找原因，采取措施。如果采取措施后仍不能找到问题根源，应重新绘制新的标准曲线。

11 废弃物的处理

11.1 苯氧羧酸类除草剂属于有毒、有害有机物，实验过程中所有使用过的标准物质不能随意倾倒，应专门留存，交由有处理资质的有机废物处理公司进行处理。

11.2 实验操作过程产生的有机溶剂废液，应交由有处理资质的有机废物处理公司进行处理。

12 注意事项

12.1 苯氧羧酸类除草剂属于有毒、有害有机物，实验操作时分析人员应注意避免直接接触而对健康造成的伤害。

12.2 实验操作过程使用的有机溶剂具有较强的挥发性，应在通风橱内进行操作。

附录 A
(规范性附录)
方法的检出限和测定下限

表A.1给出了本方法中目标化合物的检出限和测定下限，固相萃取法以100mL水样计。

表A.1 方法的检出限和测定下限

序号	化合物名称	英文简称	CAS号	直接进样法		固相萃取法	
				检出限 ($\mu\text{g/L}$)	测定下限 ($\mu\text{g/L}$)	检出限 (ng/L)	测定下限 (ng/L)
1	2-甲基-4-氯苯氧乙酸	MCPA	94-74-6	0.44	1.76	9.2	36.6
2	2,4—二氯苯氧乙酸	2,4-D	94-75-7	0.30	1.20	6.3	25.3
3	2-甲-4-氯丙酸	M CPP	93-65-2	0.36	1.44	7.6	30.6
4	2,4-滴丙酸	2,4-DP	120-36-5	0.45	1.80	6.8	27.3
5	2,4,5—三氯苯氧乙酸	2,4,5-T	93-76-5	0.41	1.64	5.8	23.4
6	2,4,5-涕丙酸	2,4,5-TP	93-72-1	0.40	1.60	5.8	23.1
7	4—(2,4—二氯苯氧)—丁酸	2,4-DB	94-82-6	0.36	1.45	5.6	22.2
8	2-甲-4-氯丁酸	MCPB	94-81-5	0.42	1.68	9.4	37.4

附录 B
(资料性附录)

方法的精密度和准确度

表 B.1 给出了直接进样法方法的重复性、再现性等精密度指标。

表 B.1 方法的精密度 (直接进样法)

化合物名称	检出限 ($\mu\text{g/L}$)	精密度统计结果					
		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 ($\mu\text{g/L}$)
2-甲基-4-氯 苯氧乙酸	0.44	1	0.84	2.41-13.9	3.89	0.25	0.26
		2	9.41	2.92-4.89	2.54	1.06	1.18
		3	47.6	2.50-5.51	1.23	5.96	6.22
2,4-二氯苯 氧乙酸	0.30	1	0.86	4.61-11.0	4.30	0.21	0.22
		2	9.59	3.69-6.44	1.63	1.31	1.34
		3	48.4	4.30-5.23	0.68	6.32	6.76
2-甲-4-氯丙 酸	0.36	1	0.88	5.99-12.7	4.21	0.25	0.25
		2	9.48	4.30-5.90	1.55	1.41	1.47
		3	48.6	2.63-5.35	2.41	5.45	5.96
2,4-滴丙酸	0.45	1	0.87	8.40-12.1	4.42	0.25	0.26
		2	9.77	3.18-7.28	1.06	1.35	1.43
		3	47.3	2.86-5.42	4.16	5.46	7.43
2,4,5-三氯 苯氧乙酸	0.41	1	0.96	6.48-10.2	6.82	0.22	0.27
		2	9.80	2.60-5.20	0.57	1.11	1.19
		3	48.1	1.97-5.33	1.19	5.11	5.29
2,4,5-涕丙酸	0.40	1	1.02	7.72-13.4	4.94	0.31	0.31
		2	9.37	1.10-5.40	4.79	0.89	1.50
		3	48.3	2.19-6.56	1.90	5.67	5.78
4-(2,4-二 氯苯氧)-丁 酸	0.36	1	0.99	6.35-11.1	1.46	0.27	0.29
		2	9.52	3.48-5.96	2.19	1.30	1.32
		3	48.5	2.36-6.54	0.76	5.86	6.25
2-甲-4-氯丁 酸	0.42	1	0.99	5.15-10.1	3.76	0.24	0.24
		2	9.38	3.61-4.32	1.44	1.05	1.07
		3	48.1	3.06-5.99	1.79	6.03	6.05

表 B.2 给出了固相萃取法方法的重复性、再现性等精密度指标。

表 B.2 方法的精密度（固相萃取法）

化合物名称	检出限 (ng/L)	精密度统计结果					
		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 ($\mu\text{g/L}$)
2-甲基-4-氯 苯氧乙酸	9.2	1	0.041	3.32-7.31	1.237	0.006	0.007
		2	0.473	1.28-2.38	0.213	0.024	0.026
		3	0.844	0.44-1.09	0.181	0.019	0.020
2,4-二氯苯 氧乙酸	6.3	1	0.0391	3.75-6.16	1.379	0.006	0.006
		2	0.48	1.03-2.75	0.471	0.024	0.025
		3	0.851	0.37-1.15	0.263	0.020	0.021
2-甲-4-氯丙 酸	7.6	1	0.0412	4.41-8.45	2.120	0.007	0.007
		2	0.481	0.57-2.14	0.460	0.021	0.022
		3	0.863	0.79-1.76	0.639	0.032	0.033
2,4-滴丙酸	6.8	1	0.0386	2.58-8.86	1.244	0.007	0.007
		2	0.462	1.18-3.33	0.515	0.031	0.033
		3	0.855	0.62-1.31	0.276	0.025	0.026
2,4,5-三氯 苯氧乙酸	5.8	1	0.0465	1.98-4.54	2.083	0.005	0.005
		2	0.486	1.06-2.22	0.598	0.021	0.022
		3	0.881	0.78-1.69	0.235	0.030	0.031
2,4,5-涕丙酸	5.8	1	0.0454	3.61-6.74	1.145	0.007	0.007
		2	0.489	0.91-2.45	0.251	0.023	0.025
		3	0.875	0.56-1.63	0.167	0.027	0.029
4-(2,4-二 氯苯氧)-丁 酸	5.6	1	0.0422	1.41-6.91	1.645	0.005	0.005
		2	0.477	0.93-1.73	0.762	0.018	0.019
		3	0.872	0.67-1.43	0.260	0.025	0.027
2-甲-4-氯丁 酸	9.4	1	0.0412	4.19-6.37	2.088	0.006	0.006
		2	0.466	0.81-2.31	0.294	0.021	0.023
		3	0.895	0.74-1.27	0.330	0.025	0.026

表 B.3 给出了直接进样法方法的准确度指标。

表 B.3 方法的准确度（直接进样法）

化合物名称	样品类型	加标水平	$\overline{P\%}$	S_p^-	$\overline{p\%} \pm 2S_p^-$
2-甲基-4-氯苯氧乙酸	废水	4	90.8	2.6	90.8±5.2
		5	94.9	1.9	94.9±3.8
	地表水	4	95.9	1.8	95.9±3.6
		5	96.3	2.0	96.3±4.0
2,4-二氯苯氧乙酸	废水	4	92.2	2.0	92.2±4.0
		5	93.4	2.0	93.4±4.0
	地表水	4	97.6	1.4	97.6±2.8
		5	96.6	4.1	96.6±8.2
2-甲-4-氯丙酸	废水	4	92.7	1.4	92.7±2.8
		5	93.3	2.1	93.3±4.2
	地表水	4	97.9	1.5	97.9±3.0
		5	96.1	2.2	96.1±4.4
2,4-滴丙酸	废水	4	91.5	1.2	91.5±2.4
		5	93.6	3.8	93.6±7.6
	地表水	4	97.1	1.9	97.1±3.8
		5	97.5	1.9	97.5±3.8
2,4,5-三氯苯氧乙酸	废水	4	91.1	0.9	91.1±1.8
		5	93.5	3.0	93.5±6.0
	地表水	4	98.5	1.7	98.5±3.4
		5	95.8	2.9	95.8±5.8
2,4,5-涕丙酸	废水	4	91.5	2.0	91.5±4.0
		5	94.2	3.1	94.2±6.2
	地表水	4	99.8	1.8	99.8±3.6
		5	97.5	4.0	97.5±8.0
4-(2,4-二氯苯氧)-丁酸	废水	4	92.4	0.7	92.4±1.4
		5	95.8	4.5	95.8±9.0
	地表水	4	97.1	1.9	97.1±3.8
		5	96.6	1.8	96.6±3.6
2-甲-4-氯丁酸	废水	4	92.2	1.0	92.2±2.0
		5	94.8	2.4	94.8±4.8
	地表水	4	97.4	2.5	97.4±5.0
		5	95.4	2.5	95.4±5.0

表 B.4 给出了固相萃取法方法的准确度指标。

表 B.4 方法的准确度（固相萃取法）

化合物名称	样品类型	加标水平	$\overline{P\%}$	S_p^-	$\overline{p\%} \pm 2S_p^-$
2-甲基-4-氯苯氧乙酸	地表水	4	83.8	1.7	83.8±3.4
		5	85.7	0.4	85.7±0.8
	废水	4	81.3	0.9	81.3±1.8
		5	76.4	0.7	76.4±1.4
2,4-二氯苯氧乙酸	地表水	4	80.4	0.9	80.4±1.8
		5	87.3	0.5	87.3±1.0
	废水	4	81.1	1.8	81.1±3.6
		5	78.2	0.9	78.2±1.8
2-甲-4-氯丙酸	地表水	4	82.2	0.9	82.2±1.8
		5	85.4	0.5	85.4±1.0
	废水	4	80.0	1.2	80.0±2.4
		5	80.5	0.8	80.5±1.6
2,4-滴丙酸	地表水	4	85.4	1.9	85.4±3.8
		5	87.5	0.6	87.5±1.2
	废水	4	76.4	1.6	76.4±3.2
		5	76.6	0.6	76.6±1.2
2,4,5-三氯苯氧乙酸	地表水	4	87.5	1.5	87.5±3.0
		5	87.3	0.4	87.3±0.8
	废水	4	75.9	0.7	75.9±1.4
		5	80.0	0.7	80.0±1.4
2,4,5-涕丙酸	地表水	4	84.5	1.5	84.5±3.0
		5	87.2	0.5	87.2±1.0
	废水	4	80.4	1.1	80.4±2.2
		5	80.2	0.4	80.2±0.8
4-(2,4-二氯苯氧)-丁酸	地表水	4	82.8	0.8	82.8±1.6
		5	87.0	0.3	87.0±0.6
	废水	4	81.5	1.4	81.5±2.8
		5	81.8	0.3	81.8±0.6
2-甲-4-氯丁酸	地表水	4	83.8	0.9	83.8±1.8
		5	89.3	0.5	89.3±1.0
	废水	4	81.0	1.7	81.0±3.4
		5	80.6	0.7	80.6±1.4