

附件3

《水质 9种烷基酚类化合物和双酚A的测定 气相色谱-质谱法（征求意见稿）》

编制说明

《水质 9种烷基酚类化合物和双酚A的测定 气相色谱-质谱法》

标准编制组

二〇二五年八月

项目名称：水质 9种烷基酚类化合物和双酚A的测定 气相色谱-质谱法

项目统一编号：2014-31

项目承担单位：山东省东营生态环境监测中心、中国石油大学(华东)、  
中国环境科学研究院

编制组主要成员：周同娜、尹海亮、李月英、孙涛、任君焘、  
裴淑玮、李旭华、陈金鹏、刘传秋、刘新亮

环境标准研究所技术管理负责人：曹宇、余若祯

华南环境科学研究所技术管理负责人：李彦希、韩静磊

生态环境监测司项目负责人：仇鹏

# 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分析 .....	4
2.1	烷基酚类化合物的理化性质和环境危害 .....	4
2.2	相关生态环境标准和生态环境管理工作的需要 .....	10
3	国内外相关分析方法研究 .....	13
3.1	主要国家、地区及国际组织相关标准分析方法研究 .....	13
3.2	国内标准方法 .....	17
3.3	文献资料研究 .....	18
3.4	上述方法与本标准的关系 .....	21
4	标准制修订的基本原则和技术路线 .....	21
4.1	标准制修订基本原则 .....	21
4.2	标准制修订的技术路线 .....	22
5	方法研究报告 .....	23
5.1	方法研究的目标 .....	23
5.2	方法适用范围 .....	27
5.3	方法原理 .....	28
5.4	干扰与消除 .....	28
5.5	试剂和材料 .....	31
5.6	仪器和设备 .....	32
5.7	样品 .....	33
5.8	分析步骤 .....	70
5.9	结果计算 .....	78
5.10	质量保证和质量控制 .....	80
5.11	主要指标实验室分析结果 .....	83
6	方法比对 .....	93
6.1	方法比对方案 .....	93
6.2	方法比对过程及结论 .....	93
7	方法验证 .....	105
7.1	方法验证方案 .....	105
7.2	方法验证过程及结论 .....	111
8	与开题报告的差异说明 .....	112
9	标准实施建议 .....	113
10	参考文献 .....	114
	附件一 方法验证报告 .....	119

# 《水质 9 种烷基酚类化合物和双酚 A 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

根据原环境保护部《关于开展 2014 年度国家环境保护标准项目实施工作的通知》（环办科技函〔2014〕411 号），按照《国家环境保护标准制修订工作管理办法》（国环规科技〔2017〕1 号）的有关要求，原环境保护部下发了制订“水质 双酚 A 的测定 气相色谱/质谱法”的项目计划，项目统一编号为 2014-31，山东省东营生态环境监测中心承担了该标准的制订任务及相关技术性工作，合作单位为中国石油大学（华东）和中国环境科学研究院。

### 1.2 工作过程

#### 1.2.1 成立标准编制组

山东省东营生态环境监测中心于 2014 年 4 月承担了《水质 双酚 A 的测定 气相色谱/质谱法》标准制订工作。接到标准方法制订任务后，立即组织安排相对应的人员负责和参加该标准的制订工作，马上成立了标准编制组，召开了标准制订工作启动会。

#### 1.2.2 查询整理国内外相关标准及文献资料

2014 年 5 月~8 月，编制组根据国家环保标准制修订工作管理办法的相关规定，查阅了中国学术期刊网络出版总库、中国重要会议论文全文数据库，检索了国际标准化组织、我国排放标准及分析方法标准、美国 EPA 等国外标准分析方法，主要集中在双酚 A 的理化性质、来源、行业分布以及水质中双酚 A 的采样方法、实验室分析仪器、分析方法比较和标准限值等方面，结合我国环境监测的实际情况，在此基础上初步确定了标准制订原则和技术路线。

#### 1.2.3 召开开题论证会

2014 年 9 月~2015 年 2 月，编制组进行部分实验，初步形成了标准草案和开题报告。

2015 年 3 月 15 日，原环境保护部科技标准司在北京组织召开了本标准的开题论证会。论证委员会听取了编制组关于开题论证报告和标准草案的内容介绍，经质询、讨论，形成如下论证意见：（1）标准主编单位提供的材料齐全、内容较为翔实完整，格式较规范；（2）标准主编单位对国内外方法标准及文献进行了充分调研；（3）本标准适用范围、主要内容及编制标准的技术路线较为合理可行。论证委员会通过了该标准的开题论证，提出了如下修改意见：（1）基于方法的适应性，将方法标准修改为《水质 双酚 A 和烷基酚的测定 气相色谱/质谱法》，根据其他相关标准方法确定目标化合物；（2）细化技术路线、补充详细试验方案；（3）完善验证方案，注意样品的代表性（需覆盖地表水、工业废水和生活污水等）和样品浓度；（4）通过实验室方法研究确定分析条件。

#### 1.2.4 完善实验方案，补充开展条件实验

2015年4月~2016年12月，根据开题论证会专家的意见和建议，参考国家环境分析测试中心开展的测定分析项目中烷基酚类化合物的类型和种类，并查阅国内外相关标准方法和文献方法，修改本标准的目标化合物为9种烷基酚类化合物，分别为双酚A、4-叔丁基苯酚、4-正丁基苯酚、4-正戊基苯酚、4-正己基苯酚、4-正庚基苯酚、4-正辛基苯酚、4-叔辛基苯酚和4-壬基酚，重新制定试验方案，并开展相应的条件试验。

2017年1月~2019年9月，开展相应的条件试验，完成实验室内相关技术工作。

2019年11月，标准编制组与承担“水质 烷基酚类测定 液相色谱法”的北京市生态环境监测中心编制组沟通，专家组建议其在目标化合物中增加4-壬基酚。编制组通过进一步文献、标准调研发现，水中存在的烷基酚中4-壬基酚比重很大，且在国外相关生态环境监测标准中4-壬基酚，辛基酚和双酚A均是主要监测目标化合物，编制组最终修改本标准的目标化合物为10种烷基酚类化合物，分别为双酚A、4-叔丁基苯酚、4-正丁基苯酚、4-正戊基苯酚、4-正己基苯酚、4-正庚基苯酚、4-正辛基苯酚、4-叔辛基苯酚、4-正壬基酚和4-壬基酚。

2019年11月~2020年12月，标准编制组进一步完善文献调研，补充4-壬基酚的相关内容。同时结合开题论证会意见以及标准制订的其他要求，进一步完善标准方法的实验方案，并开展方法前处理条件的选择、仪器条件的确定和方法精密度、准确度及检出限的测定等条件试验。

#### 1.2.5 召开方法验证技术研讨会

2020年12月18日，在东营组织召开了本标准验证前的技术研讨会。专家组听取了编制组标准编制说明、标准草案和验证方案的内容介绍，经质询、讨论，形成如下论证意见：

(1) 适用范围增加海水；进一步完善术语和定义，注意与其他相关标准相衔接；(2) 条件实验补充实际样品数据；(3) 补充固相萃取圆盘的实验数据；(4) 补充空白试验数据，进一步明确空白的控制指标；(5) 完善4-壬基酚的定量方法；(6) 明确标准样品使用液的保存方法和保存时间；(7) 采用地表水、海水、生活污水、工业废水做验证实验；(8) 按照《环境监测分析方法标准制订技术导则》(HJ 168-2020)，《环境保护标准出版技术指南》(HJ 565-2010)的相关要求进行标准文本和编制说明的编写。

#### 1.2.6 完善验证方案，完成验证工作，汇总验证结果

2021年1月~6月，编制组根据技术研讨会提出的意见及建议，进一步完善术语和定义，目标化合物中双酚A和9种烷基酚类化合物名称修改并确认为双酚A、4-叔丁基苯酚、4-正丁基苯酚、4-正戊基苯酚、4-正己基苯酚、4-正庚基苯酚、4-正辛基苯酚、4-叔辛基苯酚、4-壬基酚和4-支链壬基酚，完善了4-支链壬基酚的定量方法，补充了条件试验实际样品数据，增加了海水数据，增加了固相萃取圆盘的实验数据，补充空白试验数据，进一步明确空白的控制指标，明确了标准使用液的保存方法和保存时间，修订完善了验证方案，组织6家单位开展了地表水、海水、生活污水、工业废水等不同水质中的方法验证工作，编写完成了《水质 双酚A和烷基酚的测定 气相色谱-质谱法》方法验证报告。

### 1.2.7 编写标准征求意见稿和编制说明

2021年7月~9月，编写完成《水质 双酚A和烷基酚的测定 气相色谱-质谱法》的标准文本及编制说明征求意见稿。

### 1.2.8 召开技术审查会

2022年7月19日，生态环境监测司组织召开了本标准征求意见稿技术审查会。专家组听取了标准主编单位所作的标准文本和编制说明的内容介绍，经质询、讨论，形成如下审查意见：（1）标准主编单位提供的材料齐全内容完整；（2）标准主编单位对国内外方法及文献进行了调研；（3）标准定位准确，技术路线合理可行，方法验证内容较完善。专家组不通过该标准征求意见稿的技术审查。建议按照以下意见修改完善后，再次提请征求意见稿技术审查：（1）标准文本补充4-支链壬基酚的定量方式、干扰和消除，完善关于空白和方法原理中衍生化的表述；（2）编制说明进一步对样品净化、保存、固相萃取条件的数据分析和结论进行梳理；（3）进一步优化仪器分析条件对衍生化的影响，选择离子对定性量的影响及空白干扰等实验数据，补充实验室内烷基酚替代物的实验内容；（4）按照《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ 168-2020）和《环境保护标准编制出版技术指南》（HJ 565-2010）对标准文本和编制说明进行编辑性修改。

### 1.2.9 补充修改标准文本和编制说明

2022年8月~2024年12月，编制组根据技术审查会提出的意见及建议，标准文本补充4-支链壬基酚的定量方式、干扰和消除，完善关于空白和方法原理中衍生化的表述，编制说明进一步修改了样品净化方式，调整了固相萃取与净化的顺序关系，进一步优化仪器分析条件对衍生化的影响和选择离子对定性定量的影响，补充了空白干扰实验数据和实验室内烷基酚替代物的实验内容，编写完成《水质 双酚A和烷基酚的测定 气相色谱-质谱法》的标准文本及编制说明征求意见稿，并上传至生态环境监测标准管理平台。

### 1.2.10 开展征求意见稿函审

2025年1月至6月，主管单位对标准文本及编制说明征求意见稿进行审查并完成函审工作。编制组根据专家的函审意见对标准文本和编制说明进行修改完善。

（1）在编制说明中补充了生态环境管理需求（见2.2）、内标物选择依据（见3.1）以及参考标准中关于衍生过程的详细描述（见表7）。

（2）在编制说明中对衍生试剂用量（见5.7.3）、洗脱剂的脱水效果（见5.7.4.2）及悬浮物的影响（见5.7.4.4）进行了梳理说明。

（3）在编制说明中明确了4-支链壬基酚的定性和定量方法（见5.8.2.5），梳理了不同定量离子对结果的影响（见5.11.5）。

（4）在文本和编制说明中明确了背景干扰高的样品才需要净化（见编制说明5.7.4.3及文本7.2.2）。

（5）根据HJ 168-2020和HJ 565-2010对标准文本和编制说明进行了编辑性修改。

### 1.2.11 召开征求意见稿技术审查会

2025年8月2日，生态环境监测司组织召开了本标准征求意见稿技术审查会。专家组听取了标准主编单位所作的标准文本和编制说明的内容介绍，经质询、讨论，形成以下审查意见：（1）标准主编单位提供的材料齐全、内容完整；（2）标准主编单位对国内外标准及文献进行了充分调研；（3）标准定位准确，技术路线合理可行，方法验证内容完善。专家组通过该标准征求意见稿的技术审查。建议按照以下意见修改完善后，提请公开征求意见：（1）修改标准名称为“水质 9种烷基酚类化合物和双酚A的测定 气相色谱-质谱法”；（2）标准文本中删除“3 术语和定义”、完善方法原理、干扰和消除、质量保证和质量控制、注意事项等内容；（3）编制说明中修改完善净化柱选择，补充代表性样品净化前后的谱图和空白样品测试数据的分析等内容；（4）根据HJ 168-2020和HJ 565-2010对标准文本和编制说明进行编辑性修改。

编制组根据技术审查会的专家意见将标准名称修改为“水质 9种烷基酚类化合物和双酚A的测定 气相色谱-质谱法”，标准文本中删除了“术语和定义”，完善了“方法原理”和“质量保证和质量控制”，修改了“干扰和消除”和“注意事项”，编制说明中修改完善了净化柱选择（见5.7.4.3），补充了代表性样品净化前后的谱图（见5.7.4.3）和空白样品测试数据的分析（见5.10.1）等内容；并根据HJ 168-2020和HJ 565-2010对标准文本和编制说明进行编辑性修改。重新完善了《水质 9种烷基酚类化合物和双酚A的测定 气相色谱-质谱法》的标准文本及编制说明征求意见稿，并上传至生态环境监测标准管理平台。

## 2 标准制修订的必要性分析

### 2.1 烷基酚类化合物的理化性质和环境危害

#### 2.1.1 理化性质

本标准测定的对象包含双酚A、4-叔丁基苯酚、4-丁基苯酚、4-戊基苯酚、4-己基苯酚、4-庚基苯酚、4-辛基苯酚、4-叔辛基苯酚、4-支链壬基酚和4-壬基酚。

双酚A和9种烷基酚类化合物的理化性质见表1。

表 1 双酚 A 和 9 种烷基酚类化合物的理化性质

中文名	英文名	分子式	外观	密度	沸点(°C)	熔点(°C)	溶解度	闪点(°C)	分子量	其他	常见缩写
双酚 A	Bisphenol A	C <sub>15</sub> H <sub>16</sub> O <sub>2</sub>	结晶或白色鳞片	1.195	250 (13 托)	150~155	溶于碱溶液、乙醇、丙酮、乙酸、乙醚和苯，微溶于四氯化碳，几乎不溶于水，<0.1 g/100 mL (21.5 °C)	227	228.29	微有酚的气味	BPA
4-叔丁基苯酚	4- <i>t</i> -Butylphenol	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> O	白色晶体	0.908	237	98	溶于丙酮、苯、甲苯，微溶于水，8.7 g/L (20 °C)	113	150.22	轻微的苯酚臭味	4- <i>t</i> -BP
4-丁基苯酚	4- <i>n</i> -Butylphenol	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> O	微黄色透明液体	0.98	248	22	不溶于水	245	150.22	—	4- <i>n</i> -BP
4-戊基苯酚	4- <i>n</i> -Pentylphenol	C <sub>11</sub> H <sub>16</sub> O	液体	0.960	251	23	—	133	164.24	较易燃液体	4- <i>n</i> -PP
4-己基苯酚	4- <i>n</i> -Hexylphenol	C <sub>12</sub> H <sub>18</sub> O	—	—	155	29	—	31	178.27	—	4- <i>n</i> -HxP
4-庚基苯酚	4- <i>n</i> -Heptylphenol	C <sub>13</sub> H <sub>20</sub> O	无色透明液体	—	165	24	—	156	192.3	—	4- <i>n</i> -HpP
4-辛基苯酚	4- <i>n</i> -Octylphenol	C <sub>14</sub> H <sub>22</sub> O	白色固体	0.961	113~114 (3 托)	42~43	不溶于水，难溶于稀碱，易溶于乙醇、甲苯、丙酮等有机溶剂	>230	206.32	性质稳定，与强氧化剂、强碱不相溶	4- <i>n</i> -OP
4-叔辛基苯酚	4- <i>t</i> -Octylphenol	C <sub>14</sub> H <sub>22</sub> O	白色片状晶体	0.89	158 (20 托)	84~85	不溶于水	145	206.32	—	4- <i>t</i> -OP
4-支链壬基酚	4-nonyl-branched phenol	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> O	无色至淡黄色黏稠液体	0.953	295	/	易溶于甲醇、正己烷、四氯化碳、二氯甲烷	—	220.24	具有腐蚀性和刺激性，能引起烧伤	4-NP
4-壬基酚	4- <i>n</i> -Nonylphenol	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> O	无色至淡黄色黏稠液体	0.937	180~181	42	溶于苯、苯胺、庚烷、脂肪醇、乙二醇，在水中的溶解度与 pH 有关，20 °C 为 5.43 mg/L	≥140	220.24	略有苯酚气味	4- <i>n</i> -NP

## 2.1.2 环境危害及存在情况

烷基苯酚（Alkylphenols, APs）是一类典型的内分泌干扰物（Endocrine Disrupting Chemicals, EDCs），具有毒性，生物蓄积性，环境雌激素活性和持久性<sup>[1-8]</sup>。APs 对生物的毒性主要表现在生殖毒性上，并具有致突变性和致癌性。APs 不存在天然来源，是工业合成的化合物，其中壬基酚（NP）和辛基苯酚（OP）使用量最大，NP 有“精子杀手”之称。多个国际组织的持久性有毒化学污染物清单和激素干扰素化学物质清单中都包含 APs。日本环境省的《关于环境内分泌干扰物的战略计划》（SPEED 98）包含 APs（C<sub>5</sub>-C<sub>9</sub>）、4-OP 和 NP<sup>[9]</sup>。世界野生动物基金会列出有内分泌紊乱作用的 68 种物质，其中含有双酚 A（Bisphenol A, BPA）<sup>[10]</sup>。联合国环境规划署（UNEP）制订的持久性有毒化学污染物清单包括 OP 和 NP。美国环保署给出的 70 种激素干扰素化学物质中同样含有 OP 和 NP。用虹鳟鱼活体外肝细胞生物评估和重组酵母系统生物评估的结果显示 OP 是 APs 及其相关化合物中雌激素活性最强的化合物。用大鼠的 ER- $\alpha$  受体基因表达质粒和相应的报道质粒转染 cos-1 细胞，用不同的单酚化合物刺激细胞，发现雌激素活性的强弱取决于烷基取代基团的构型。雌激素活性随烷基碳原子数增加而增加，超过 8 个碳原子时，随碳原子数增加而降低；烷基链分支程度越高，雌激素活性越低。

NP 能够模拟雌激素行为，扰乱激素系统的正常功能，并能竞争雌二醇受体的结合位点，与雄激素受体结合，发挥内分泌干扰作用，导致动物性腺异常发育，生殖能力下降，免疫力降低，同时还可影响心血管、消化、神经等其他多个系统。目前，欧洲、美国、日本等国家和地区针对 NP 的生产使用颁布了相应法律法规，以约束或禁止 NP 在洗涤剂制造等领域的使用。我国是世界上 NP 生产和消费大国，迄今为止，尚无 NP 在我国环境污染中较为系统的调查数据，更缺乏对 NP 在人群中暴露水平的评估研究以及 NP 使用的限制标准。NP 是带有一个苯环和九碳侧链化合物的总称，存在多种同分异构体，其中九碳侧链位于羟基对位的壬基酚被称为对-NP 或者是 4-NP，是最常见的 NP 形式，也是目前研究的重点对象。相关文献和标准中涉及 NP 的研究，如无特殊说明，均指 4-NP。4-NP 中九碳侧链为直链的称为正-NP（简称为 4-n-NP），它的提纯工艺最为简单，所得到的纯品最多，也是目前研究最多的 NP 异构体。而其他 NP 异构体尤其是工业 NP 多以混合物的形式存在。更为重要的是，不同的工业 NP 中各异构体的组成比例不同，使得各研究的结果也不尽相同。NP 是壬基酚聚氧乙烯醚（APEs）非离子表面活性剂的生产原料，随非离子表面活性剂广泛应用于洗涤、造纸、采油、建材、皮革、金属加工等行业，并残留在环境水体中。

BPA 是世界上使用最广泛的工业化合物之一，主要用于生产聚碳酸酯、环氧树脂、聚砜树脂、聚苯醚树脂、不饱和聚酯树脂等多种高分子材料，也可用于生产增塑剂、阻燃剂、抗氧化剂、热稳定剂、橡胶防老剂、农药、涂料等精细化工产品。BPA 是一种具有雌激素活性的环境内分泌干扰物质，它进入机体后与细胞内雌激素受体结合，从而干扰内分泌系统的正常功能，对机体产生多方面的影响<sup>[11-15]</sup>。动物试验发现 BPA 有模拟雌激素的效果，即使剂量很低也能使动物产生雌性早熟、精子数下降、前列腺增生等作用。此外，有资料显示 BPA 具有一定的胚胎毒性和致畸性，可显著增加动物卵巢癌、前列腺癌、白血病等癌症的发生。

Klecka 等<sup>[16]</sup>对北美和欧洲地区 1997 年~2007 年间的地表水中 BPA 的分布进行调查分析。统计结果表明, 北美地区 BPA 中位数浓度在 0.081  $\mu\text{g/L}$ , 而欧洲地区的中位数浓度在 0.01  $\mu\text{g/L}$ 。Fromme 等<sup>[17]</sup>对德国境内的河水、湖泊、水渠、污水及其底泥中 BPA 的分布进行调查, 数据表明地表水中 BPA 的含量在 N.D.~0.41  $\mu\text{g/L}$ , 污水中 BPA 含量在 0.018  $\mu\text{g/L}$ ~0.702  $\mu\text{g/L}$ 。邵晓玲等<sup>[3-10,18-22]</sup>研究了我国各地不同水体中 BPA 的浓度, 数据见表 2。对比国内外水体中 BPA 含量, 发现我国境内水体的含量明显高于欧美发达国家和地区。

表 2 我国各地区环境水体中 BPA 浓度

水样	BPA 含量 (ng/L)	研究者	研究时间
松花江	13~206	邵晓玲	2008 <sup>[18]</sup>
辽河	5.9~141	Tan R J	2018 <sup>[3]</sup>
浑河	44~107	Jin X L	2004 <sup>[4]</sup>
海河 (天津)	N.D.~106	Jin H B	2016 <sup>[5]</sup>
长江 (上海)	7.1~190	Xu U G	2016 <sup>[6]</sup>
长江 (重庆-宜昌)	N.D.~50.1	Wang W F	2016 <sup>[7]</sup>
长江 (南京)	N.D.~563	Liu Y H	2017 <sup>[8]</sup>
流溪河 (广州)	76~7480	Huang C	2018 <sup>[9]</sup>
太湖	28~560	Yan Z Y	2017 <sup>[10]</sup>
胶州湾海水	3.8~162	李正炎	2004 <sup>[19]</sup>
渤海南部海水	1.5~275	邓旭修	2014 <sup>[20]</sup>
苏州地下水	12.7~346	张玉富	2012 <sup>[21]</sup>
北京高碑店污水处理厂	含量都在 21 $\mu\text{g/L}$ 以下, 出水均未检出 BPA	任仁	2004 <sup>[22]</sup>
北京方庄污水处理厂水	含量都在 21 $\mu\text{g/L}$ 以下, 出水均未检出 BPA	任仁	2004 <sup>[22]</sup>

Stottmeister 等<sup>[23]</sup>研究发现德国饮用水水源中 4-NP 含量在 154 ng/L~377 ng/L, 生活废水中为 2.70  $\mu\text{g/L}$ ~6.80  $\mu\text{g/L}$ 。表 3 为国内众多河流与湖泊中烷基酚类物质浓度列表。张照韩等<sup>[24-32]</sup>研究了我国各地不同水体中 BPA 的浓度, 国内众多河流与湖泊中烷基酚类物质浓度数据见表 3。

表 3 我国不同地区环境水体中 APs 浓度

水样	APs 含量 (ng/L)	研究者	研究时间
松花江	4-NP 为 236~1068, OP 为 3~265	张照韩	2011 <sup>[24]</sup>
沱江	4-NP 为 5~150	熊杰	2014 <sup>[25]</sup>
长江 (南京)	4-NP 为 420~860	张家玮	2020 <sup>[26]</sup>
长江 (上海)	4-NP 为 41~370		
淮河	4-NP 为 220~630		
骆马湖	4-NP 为 320~1760	张芹	2017 <sup>[27]</sup>
黄河 (兰州)	4-NP 为 240~2100	侯绍刚	2005 <sup>[28]</sup>
大辽河	4-NP 为 26~777	刘长	2012 <sup>[29]</sup>
渭河关中段	4-NP 为 4~2227	赵静	2012 <sup>[30]</sup>
胶州湾海水	丁基苯酚为 2~28, OP 为 2~16	李正炎	2004 <sup>[19]</sup>

水样	APs 含量 (ng/L)	研究者	研究时间
北京某污水处理厂	进水中 4-NP 为 16.54 $\mu\text{g/L}$ ~24.76 $\mu\text{g/L}$ , 出水中为 2.41 $\mu\text{g/L}$ ~7.94 $\mu\text{g/L}$	郝瑞霞	2008 <sup>[31]</sup>
饮用水和纯水	4-NP 为 N.D.~88.8, 4-n-OP 为 N.D.~13.6, 4-t-OP 为 N.D.~7.9。	华永有	2018 <sup>[32]</sup>

综合文献报道,能够看出 APs 和 BPA 在环境中分布十分广泛,在不同的环境介质和不同类型的水质中含量也不同,通常为 $\mu\text{g/L}$ 甚至  $\text{ng/L}$  的级别。西方国家开始考虑或者已经限制 APEO 类表面活性剂的使用,并已加紧研究并逐步实施控制和治理 APs 及其相关化合物造成环境污染的措施。我国目前还没有设置水体中 APs 的排放限值,关于 APs 及其相关化合物的资料不多,特别是对人类健康潜在危害的认识还较浅。因此,加强对水环境中 APs 质量浓度及环境雌激素效应的动态监测,有助于更全面、深入地认识以 APs 为代表的内分泌干扰物的存在情况,为加强环境管理,制定管理决策提供重要的数据支持。

### 2.1.3 生产和使用情况

BPA 是苯酚和丙酮的重要衍生物,它作为一种重要的有机化工原料已经广泛地应用于人类的日常生活中。截至 2016 年底,中国双酚 A 生产企业产能达到 121 万吨/年(见表 4),中国大陆是目前世界上最大的 BPA 消耗国家,2016 年我国 BPA 的消费总量约为 130.6 万吨,主要用于生成环氧树脂和聚碳酸酯。与国外消费结构相反,我国最大的消费领域是用于生产环氧树脂,占总消费量的 66%,而用于聚碳酸酯的消费量约占总消费量的 28%,其他 6%用于生产阻燃剂、聚砜树脂、不饱和聚酯树脂等高分子材料。树脂产品广泛用于金属材料的涂层(包括食品罐头、瓶盖的内衬材料)和供水管等,塑料产品用于食品和饮料的包装。有研究显示,塑料奶瓶等塑料制品中的 BPA 可能会影响婴幼儿的成长发育,并对儿童大脑和性器官造成损伤,因此很多国家已经对 BPA 的生产和使用进行了规定。加拿大是第一个将 BPA 视为有毒物质的国家,加拿大联邦政府于 2008 年 10 月 18 日正式将其列入有毒物质列表,禁止进口和销售含 BPA 成分的聚碳酸酯塑料婴儿奶瓶。美国纽约州于 2010 年 8 月率先禁止在幼儿护理产品中使用 BPA,同时于 2019 年提议扩大 BPA 禁令,旨在将儿童护理产品中禁止使用 BPA 的现象立法,此项法规于 2019 年 12 月 31 日生效。欧盟委员会在 2010 年 11 月 25 日投票通过了关于禁止在塑胶婴儿奶瓶中使用 BPA 的禁令,根据该禁令要求,欧盟成员国要求制造商从 2011 年 3 月开始停止生产含有 BPA 的聚碳酸酯婴儿奶瓶,并且从 2011 年 6 月开始停止进口和销售此类产品。法国国民议会于 2010 年 10 月通过禁止使用含 BPA 的食品容器的法规,并于 2014 年 7 月 1 日起实施,而针对 3 岁以下婴幼儿的食品容器,则提早在 2013 年起禁用。中国卫生部等 6 部门联合发布公告,2011 年 6 月 1 日起,禁止生产聚碳酸酯婴幼儿奶瓶和其他含 BPA 的婴幼儿奶瓶,自 2011 年 9 月 1 日起,禁止进口和销售聚碳酸酯婴幼儿奶瓶和其他含 BPA 的婴幼儿奶瓶,由生产企业或进口商负责召回。

表 4 我国 BPA 主要生产企业产能

省份	企业名称	产能 (万吨/年)
上海	中石化三井化工有限公司	12

省份	企业名称	产能（万吨/年）
	科思创聚合物（中国）有限公司	21
广东	广东惠州忠信化工有限公司	4
北京	中石化三菱化学聚碳酸酯（北京）有限公司	15
江苏	长春化工（江苏）有限公司	27
宁波	台湾南亚塑胶工业（宁波）有限公司	15
江苏	蓝星南通星辰合成材料	15
东营	利华益维远化工	12

OP 俗称辛基苯酚，是一种重要的有机合成原料，包括 4-特辛基苯酚和 2-特辛基苯酚，以 4-特辛基苯酚（4-t-OP）为主。OP 主要用于合成轮胎用超级增黏树脂和非离子表面活性剂，据统计 2010 年的消费结构为：合成橡胶用助剂占总消费量的 52.3%，非离子表面活性剂约占总消费量的 31.4%，其他方面的消费量约占总消费量的 16.3%。2010 年 OP 的总需求量为 1.53 万吨，2015 年 OP 的需求量达到 2.50 万吨。OP 在其他领域还用于生产涂料、印刷油墨、酚醛树脂改性剂、配制绝缘油漆、抗氧化剂原料，OP 的金属盐、亚磷酸酯等，其还可作为聚合物、燃料油和润滑油的抗氧化剂，用于防止材料的热氧化分解等。

NP 于 20 世纪 50 年代初在国外实现工业化生产，世界上具备万吨级以上生产能力的厂家近 10 家，主要分布在美国、意大利、德国、中国、印度等国家以及中国台湾地区。受原料供应短缺和产品质量相对不稳定等因素的影响，中国 NP 产能达到万吨以上的公司开工率不足。中国产业调研网发布的《2020 年中国壬基酚市场现状调查与未来发展趋势报告》中报道了 NP 的主要产能情况，见表 5。中国、美国、日本、俄罗斯、印度等国家是 NP 的主要消费国，在众多应用中，表面活性剂占 50%，橡胶抗氧化剂占 20%，油墨、酚醛树脂改性剂占 15%，润滑油添加剂占 10%、其他行业占 5%。我国国内约 87% 的 NP 用于表面活性剂，其中用于合成壬基酚聚氧乙烯醚是壬基酚产品的最大用途，约占国内壬基酚总消费量的 80% 左右，7% 用于改性酚醛树脂，3% 用于润滑油添加剂，3% 用于其他方面。

表 5 壬基酚主要生产企业产能

省份	企业名称	产能（万吨/年）
江苏	凌飞科技股份有限公司	1.2
	嘉丰化学股份有限公司	2.0
吉林	吉化北方云雀工贸有限责任公司	1.0
常州	常州染料化工有限公司	3.0

4-叔丁基苯酚是生产对叔丁基苯酚甲醛树脂的重要原料，也用于合成油溶性酚甲醛树脂、合成橡胶的增塑剂、油漆的添加剂，医药上用于生产驱虫剂等。4-叔丁基苯酚可用于聚碳酸酯生产，作为光气法聚碳酸酯的反应终止剂，添加量为树脂的 1%~3%。4-叔丁基苯酚也用于环氧树脂、二甲苯树脂改性，作为聚氯乙烯稳定剂、表面活性剂、紫外线吸收剂。微量 4-叔丁基苯酚可用于日化香精生产中，虽用量很少，却应用已有 70 多年的历史。该产品在

日化产品中的浓度一般为香皂中 0.01%~0.1%，香水类 0.08%~0.1%，膏霜和水液类 0.003%~0.03%，洗涤用品中 0.001%~0.01%。

4-戊基苯酚是部分消毒剂、食品防腐剂 and 除臭剂的有效成分，被广泛用于农业、食品加工、工业及医药等各个领域。

4-丁基苯酚、4-己基苯酚、4-庚基苯酚，常被用作液晶原料及中间体。

### 2.1.3.1 NP 生产工艺和技术要求

NP 的合成路线主要有两条，苯酚与取代壬烷反应法和苯酚与烯烃直接缩合反应法，工业上主要采用后者。苯酚与烯烃直接缩合反应法的反应中，壬基主要进入邻、对位，但在酸性催化剂作用下，邻位转换成对位。因此，产物中主要为对位壬基酚（占比 90%以上），主要副产物为二壬基酚，二壬基酚与苯酚会发生烷基化转移反应生成壬基酚。工业上以壬烯和苯酚为原料，在酸性催化剂作用下进行烷基化反应，所需壬烯由丙烯三聚得到，壬烯不含直链烯烃，为支链烯烃异构体混合物。美国标准《水质 对-辛基苯酚、BPA、壬基酚及其单氧乙基醚、双氧乙基醚的测定 气相色谱质谱法》(ASTM 7065-2011)中同样指出 4-NP(CAS: 84852-15-3)是由苯酚与壬烯反应制备得到，而壬烯是由丙烯三聚反应得到的一组不含线性正壬烯的异构体混合物，4-NP(CAS: 84852-15-3)是一组不含 4-正壬基酚的异构体混合物。

从国家产品质量标准查询网站 (<http://www.sac.gov.cn/>) 未检索到 NP 的产品质量标准及相关技术要求，但是标准编制组从相关文献查询并经咨询国内 NP 生产商获得 NP 的相关技术要求中显示工业上主要以壬烯和苯酚为原料生产 NP，产品中对位（即 4-NP）占比高于 90%。

## 2.2 相关生态环境标准和生态环境管理工作的需要

由于 APs 和 BPA 对生物体的内分泌系统产生严重干扰，是典型 EDCs，同时具有持久性特征，在环境介质中广泛存在，全世界多国的生产和使用量较大，对环境和生物造成严重的安全隐患。因此，国内外对于 APs 中的 NP、OP 和 BPA 的生产使用以及在环境质量和排放标准中均有明确的限制规定。

对于 BPA，欧盟 (European Union, EU) 官方公报发布 (EU) 2016/2235 法规修订案，REACH 法规修订附件 XVII 增加了 BPA 限制条款，规定热敏纸中的 BPA 含量不得超过 0.02%<sup>[32]</sup>。(EU) 2018/213 法规对食品接触用清漆和涂料中 BPA 的使用进行限制，同时修订了 (EU) No 10/2011，进一步加严 BPA 迁移限量，要求食品接触用清漆或涂料中 BPA 迁移限量不得超过 0.05 mg/kg，并且婴幼儿食品用接触清漆或涂料中不得检出 BPA。食品接触塑料中 BPA 的迁移限量由 0.6 mg/kg 降低到 0.05 mg/kg，并且不得用于制造婴儿用聚碳酸酯奶瓶、婴幼儿用聚碳酸酯饮水杯或饮水瓶<sup>[33]</sup>。美国食品和药品管理局要求不能在婴儿用瓶、饮水杯和婴儿配方食品包装中使用 BPA。加拿大规定涉及 BPA 生产、加工企业的外排污水中 BPA 限值为 1.75 μg/L。我国《合成树脂工业污染物排放标准》(GB 31572-2015)规定企业废水总排放口中 BPA 的排放限值为 0.1 mg/L<sup>[34]</sup>，《石油化学工业污染物排放标准》(GB 31571-2015)规定废水中 BPA 的排放限值 0.1 mg/L<sup>[35]</sup>。卫生部颁布的《生活饮用水卫生标准》(GB 5749-2022)附录 A 生活饮用水水质参考指标及限值中规定了 BPA 的限值为 0.01 mg/L<sup>[36]</sup>。

对于 4-NP，欧洲议会和欧盟理事会发布的第 2000/60/EC 号指令《为共同体在水领域的行政政策建立的一个框架》中，将 NP 归为“优先危害物质”一类，提出应停止或逐步停止这些危害物质的排放、辐射和流失<sup>[37]</sup>。欧洲议会和欧盟理事会第 2003/53/EC 号指令进一步提出当用作特定目的时（如纺织品和皮革等加工过程），4-NP 作为制品的成分最高浓度不得超过质量的 0.1%<sup>[38]</sup>。欧洲议会和欧盟理事会 2013/39/EU 指令《水环境质量标准优先物质名录》中包含 4-NP，且对 4-NP（CAS: 84852-15-3）提出了浓度限值要求，地表水水体和其他水体，年均浓度限值为 0.3 μg/L，最大容许浓度 2.0 μg/L<sup>[39]</sup>。《水生生物环境水质基准》（EPA-822-R-05-005）中要求淡水中 4-NP（CAS: 84852-15-3）的年均浓度为 6.6 μg/L，最大容许浓度为 28 μg/L，咸水中 4-NP（CAS: 84852-15-3）年均浓度为 1.7 μg/L，最大容许浓度为 7.0 μg/L<sup>[40]</sup>。我国上海市出台的《污水综合排放标准》（DB 31/199-2018）中规定了单位污水总排放口中 NP 的排放限值，其中一级排放限值为不得检出，二级和三级排放限值为 0.06 mg/L<sup>[41]</sup>。上述各目标化合物的排放限值及质量标准要求具体见表 6。同时 4-NP（84852-15-3、25154-52-3）被列入我国《重点环境管理危险化学品目录》（2014 年）、《优先控制化学品名录（第一批）》（2017 年）和《重点管控新污染物清单（2023 年版）》<sup>[42]</sup>。BPA 和 4-NP 列入化学品环境风险防控“十二五”规划（2013 年）。《新污染物治理行动方案》（2022 年）要求完善新污染物环境监测技术体系，加强新污染物环境监测技术支撑保障能力。

表 6 国内外 BPA 和烷基酚的排放限值

来源	名称	目标化合物	限值
欧盟	(EU) 2016/2235 修订案法规，修订 Reach 法规附件 XVII 增加双酚 A 限制条款	BPA	规定热敏纸中的双酚 A 含量不得大于或等于 0.02%。
欧盟	(EU) 2018/213 法规规定了食品接触用清漆、涂料中双酚 A 的要求，修订了 (EU) No 10/2011 中双酚 A 的限值	BPA	食品接触用清漆或涂料中双酚 A 迁移限量不得超过 0.05 mg/kg，并且婴幼儿食品用接触清漆或涂料中不得检出双酚 A 迁移。食品接触塑料中双酚 A 的迁移限量由 0.6 mg/kg 降低为 0.05 mg/kg，并且不得用于制造婴儿用聚碳酸酯奶瓶、婴幼儿用聚碳酸酯饮水杯或瓶。
美国食品和药物管理局	双酚 A 在食物接触中的应用（更新至 2014 年 11 月）	BPA	不能在婴儿用瓶、饮水杯和婴儿配方食品包装中使用 BPA。
欧盟	2000/60/EC 指令《为共同体在水领域的行政政策建立一个框架》	4-NP	被归为“优先危害物质”，应停止或逐步停止这些危害物质的排放、辐射和流失。
欧盟	2003/53/EC 指令即对 76/769/EEC 指令《关于统一各成员国有关限制销售和使用某些危害物质及制品的法律法规和管理条例》第 26 次修订	4-NP	当用作特定目的时（如纺织品和皮革等产品加工过程），作为物质、制品的成分其最高浓度不得 ≥ 质量的 0.1%。

来源	名称	目标化合物	限值
欧盟	2013/39/EU 水环境质量标准优先物质名录	4-NP (CAS: 84852-15-3) OP (CAS: 140-66-9)	NP 年均浓度限值 0.3 µg/L, 最大容许浓度 2.0 µg/L。
国际环保纺织协会	“Oeko-Tex Standard 1000”	4-NP	禁止在纺织品生产过程中使用。
美国环保署	水生生物环境水质标准 EPA-822-R-05-005	4-NP (CAS: 84852-15-3)	淡水中最大容许浓度为 28 µg/L, 年均浓度为 6.6 µg/L。咸水中最大容许浓度为 7.0 µg/L, 年均浓度为 1.7 µg/L。
美国服装鞋类产品协会	含 APEO 的受限物质清单	4-NP	在制剂中的含量必须小于 1000 mg/kg。
加拿大	Consultation Document Phenol, 4,4'-(1-Methylethylidene)bis-(Bisphenol A)	BPA	涉及 BPA 生产、加工企业的外排污水中 1.75 µg/L。
上海	污水综合排放标准 (DB31/199-2018)	4-NP	污水总排放口, 一级、二级和三级排放标准分别为 N.D.、0.06 和 0.06 mg/L。
中国	合成树脂工业污染物排放标准 (GB 31572-2015)	BPA	废水总排放口排放限值为 0.1 mg/L。
中国	石油化学工业污染物排放标准 GB 31571-2015	BPA	废水总排放口排放限值为 0.1 mg/L
中国	生活饮用水卫生标准 GB 5749-2022	BPA	0.01 mg/L
中国	化学品环境风险防控“十二五”规划	4-NP	“十二五”重点防控化学品名单, 累积风险类
中国	重点环境管理危险化学品目录	4-NP (84852-15-3、25154-52-3)	—
中国	优先控制化学品名录 (第一批)	4-NP (84852-15-3、25154-52-3)	—
中国	重点管控新污染物清单(2023 年版)	4-NP (84852-15-3、25154-52-3)	—

由于 APs 和 BPA 在环境介质中广泛存在, 对生态环境的影响很大, 亟需对 APs 和 BPA 的排放加以限制。目前为止, 国内现行质量标准、部分排放标准中暂无地表水、地下水以及生活污水中 APs 和 BPA 排放限值的要求。目前, 我国对水中 APs 和 BPA 的分析标准仅有《水质 9 种烷基酚类化合物和双酚 A 的测定 固相萃取/高效液相色谱法》(HJ 1192-2021), 本次标准制订的目的是建立水中 APs 和 BPA 的气相色谱/质谱法分析方法, 包括采样方法,

前处理方法, 仪器分析方法和各项质控措施等, 也为 GB 3838 修订后建立配套的分析方法。本标准的制定丰富了水中 APs 和 BPA 的分析方法, 完善了方法标准体系, 降低了方法检出限, 提高了环境监测管理中的适用性。

### 3 国内外相关分析方法研究

#### 3.1 主要国家、地区及国际组织相关标准分析方法研究

编制组对水环境中 APs 和 BPA 分析方法进行了归纳总结。目前国内外测定 APs 和 BPA 的监测标准方法有限, 表 7 列出了国内外对于水中 APs 和 BPA 测定的相关标准方法。主要有美国材料与试验协会 (American Society for Testing and Materials, ASTM) 发布的 ASTM D7065、ASTM D7574, 日本环境省发布的 K0450-10-10-2006, 国际标准化组织 (International Organization for Standardization, ISO) 发布的 ISO 18857、ISO 24293 方法<sup>[43-51]</sup>以及我国发布的 HJ 1192 和 GB/T 5750.8 等方法。

##### (a) ISO 方法 (国际标准化组织)

ISO 18857-1: 2005 方法<sup>[43]</sup>: 该方法为 GC/MS 法, 适用于饮用水、地下水、地表水及废水, 分析 4-t-OP 和 4-NP, 采用液液萃取法提取分析物 (萃取溶剂采用甲苯), 该方法未采用衍生措施。饮用水、地下水、地表水中 4-t-OP 和 4-NP 的检测范围分别为 0.005  $\mu\text{g/L}$ ~0.2  $\mu\text{g/L}$  和 0.02  $\mu\text{g/L}$ ~0.2  $\mu\text{g/L}$ , 废水中检测范围为 0.1  $\mu\text{g/L}$ ~50  $\mu\text{g/L}$ , 加标回收率分别为 87.3%~100.1%和 92%~125%。

ISO 18857-2: 2009 方法<sup>[44]</sup>: 该方法为 GC/MS 法, 适用于饮用水、地下水、地表水及废水, 分析 BPA 和 6 种烷基酚类化合物 OP、4-NP、OP<sub>1</sub>EO、OP<sub>2</sub>EO、NP<sub>1</sub>EO、NP<sub>2</sub>EO, 采用固相萃取法提取分析物 (洗脱溶剂采用丙酮)、2,2,2-三氟-N-甲基-N-(三甲基硅)乙酰胺 (MSTFA) 衍生化处理等前处理操作。本方法固相萃取小柱采用聚苯乙烯-二乙烯基苯萃取小柱 (例如 SDB-1)。衍生化处理在室温下进行 30 秒。气相色谱中毛细管柱可采用弱极性的固定相为 (14%-氰丙基-苯基)-甲基聚硅氧烷的 DB-1701 柱, 非极性的固定相为 (5%-苯基)-甲基聚硅氧烷的 DB-5 柱或固定相为 100%-二甲基聚硅氧烷的 HP-Ultra1 柱。饮用水、地下水、地表水中 4-NP、OP 和 BPA 的检测范围分别为 0.005  $\mu\text{g/L}$ ~0.2  $\mu\text{g/L}$ 、0.03  $\mu\text{g/L}$ ~0.2  $\mu\text{g/L}$  和 0.05  $\mu\text{g/L}$ ~0.2  $\mu\text{g/L}$ , 废水中检测范围分别为 0.5  $\mu\text{g/L}$ ~50  $\mu\text{g/L}$ 、0.1  $\mu\text{g/L}$ ~50  $\mu\text{g/L}$  和 0.1  $\mu\text{g/L}$ ~50  $\mu\text{g/L}$ 。该方法未采用净化措施。

ISO 24293:2009 方法<sup>[45]</sup>: 该方法为 GC/MS 法, 适用于饮用水、废水、地下水和地表水, 分析 4-NP, 采用固相萃取的提取方法, 该方法适用于浓度在 0.001  $\mu\text{g/L}$ ~0.1  $\mu\text{g/L}$  的单个异构体, 对于 4-壬基酚 (异构体混合物) 的总和, 浓度在 0.01  $\mu\text{g/L}$ ~0.2  $\mu\text{g/L}$ 。根据基质的不同, 该方法还适用于浓度介于 0.1  $\mu\text{g/L}$ ~50  $\mu\text{g/L}$  的废水。

##### (b) 欧洲标准方法

EN ISO 18857-2:2011 方法是欧洲标准委员会采用的方法, 内容与 ISO 18857-2 方法相同, 欧洲标准委员会成员国须采用此标准作为本国标准; 欧洲标准委员会成员国共 31 个, 包括 27 个欧盟国家: 英国、法国、德国、意大利、荷兰、比利时、卢森堡、丹麦、爱尔兰、希

表 7 国内外测定烷基酚类化合物的标准方法

环境介质	标准编号	前处理方法	萃取溶剂/固相萃取柱	是否衍生	分析方法	目标化合物	水样保存条件	试样保存条件	检出限	加标回收率
地表水, 地下水, 污水, 废水	ISO 18857-1:2005	液液萃取	甲苯	否	GC/MS	4-t-OP、4-NP (CAS: 84852-13-5)	pH<2, 14 d	—	4-t-OP: 0.005 µg/L 4-NP: 0.02µg/L	地表水平均回收率: 4-t-OP: 89% 4-NP: 92%; 废水平均回收率: 4-t-OP: 100% , 4-NP: 112%
地表水, 地下水, 污水, 废水	ISO 18857-2:2009	固相萃取	SDB 1 柱, 苯乙烯-二乙烯苯填料, 丙酮洗脱	MSTFA 衍生, 丙酮浓缩液中室温衍生至少 30s	GC/MS	4-t-OP、4-NP (CAS: 84852-13-5)、BPA	pH<2, 14 d	衍生后试样 7 d	OP: 0.005µg/L 4-NP: 0.03µg/L BPA: 0.05 µg/L	地表水平均回收率: 4-NP: 144%, OP: 107%, BPA: 103%; 废水平均回收率: 4-NP: 109% , OP: 103%, BPA: 98%
饮用水、废水、地下水和地表水	ISO 24293:2009	固相萃取	SDB 1 柱, SDB RPS 膜, 苯乙烯-二乙烯苯填料, 丙酮洗脱	否	GC/MS	4-NP (CAS: 25154-52-3)	pH=3.5, 14 d	—	4-NP 混合物 0.01 µg/L	—
污泥、土壤、处置后生物质废物	ISO/TS 13907:2012	液液萃取	—	MSTFA 衍生, 异辛烷浓缩液中室温衍生 15 min	GC/MS	4-NP (CAS: 84852-13-5)	—	—	—	—
地表水及废水体系	ASTM D 7065-2017	液液萃取	二氯甲烷	否	GC/MS	4-t-OP、4-NP (CAS: 84852-13-5)、BPA	pH 约 2, 28 d	萃取液 40d	4-NP: 0.9 µg/L 4-t-OP: 0.2 µg/L BPA: 0.3 µg/L	4-NP: 56%~112% 4-t-OP: 55%~108% BPA: 52%~120%
地表水, 地下水, 污水, 废水	ASTM D7574-2016	固相萃取	HLB 柱, 苯乙烯-二乙烯苯填料, 10% 甲醇/MTBE 洗脱	否	LC/MS	BPA	pH 约 2, 7 d	萃取液 14d	5 ng/L	40%~120%
地表水, 地下水, 污水, 废水、海水	ASTM D7485-2016	固相萃取	C <sub>18</sub> 柱, 乙腈洗脱	否	LC/MS/MS	4-t-OP、4-NP (CAS: 84852-13-5)	pH 约 2, 14 d	萃取液 14d	4-NP: 33 ng/L 4-t-OP: 24 ng/L	4-NP: 29%~100% 4-t-OP: 29%~126%

环境介质	标准编号	前处理方法	萃取溶剂/固相萃取柱	是否衍生	分析方法	目标化合物	水样保存条件	试样保存条件	检出限	加标回收率
工业用水和废水	JISK 0450-10-10:2006	液液萃取/固相萃取	二氯甲烷/苯乙烯-二乙烯苯填料, 二氯甲烷洗脱	BSTFA 衍生, 二氯甲烷浓缩液中室温衍生 1h	GC/MS	BPA	—	—	—	—
地表水, 地下水, 污水, 废水	HJ 1192-2021	固相萃取	HLB 柱, 苯乙烯-二乙烯苯填料, 甲醇/二氯甲烷洗脱	否	HPLC	10 种	pH1-2, 7 d	—	0.04-0.06 µg/L	60%~15%
生活饮用水	GB/T 5750-2023	固相萃取	N-乙烯吡啶咯烷酮-二乙烯苯共聚物填料/甲醇洗脱	否	HPLC/MS	4-t-OP、4-NP、BPA	7 d	—	4-t-OP 0.001 µg/L、4-NP 0.005 µg/L、BPA 0.005 µg/L	70.0%~119%
		直接进样	无	否	LC	BPA			0.002 mg/L	93.7%~107%

腊、葡萄牙、西班牙、奥地利、瑞典、芬兰、马耳他、塞浦路斯、波兰、匈牙利、捷克、斯洛伐克、斯洛文尼亚、爱沙尼亚、拉脱维亚、立陶宛、罗马尼亚、保加利亚以及克罗地亚、冰岛、挪威、瑞士。DIN EN ISO 18857-2-2012 方法、BS EN ISO 18857-2-2011、NF T90-184-2-2012 等方法分别是德、英、法标准化协会发布的标准方法，内容均与 ISO 18857-2 方法相同。

(c) ASTM 方法（美国材料与试验协会）

ASTM D7065-2017 方法<sup>[46]</sup>：该方法为 GC/MS 法，适用于地表水及废水，分析 BPA 和 4 种烷基酚类化合物 OP、4-NP、NP<sub>1</sub>EO、NP<sub>2</sub>EO，采用液液萃取法提取分析物（萃取溶剂采用二氯甲烷）、未采用衍生化处理操作。二氯甲烷萃取液经浓缩后，加内标物菲-*d*<sub>10</sub>（针对 BPA、NP<sub>1</sub>EO、NP<sub>2</sub>EO）和萘-*d*<sub>10</sub>（针对 NP）后直接 GC/MS 测定。色谱柱采用固定相为（5%-苯基）-甲基聚硅氧烷的 DB-5MS 柱（30 m×0.25 mm×0.25 μm）或等效柱。该方法中 4-NP、OP 和 BPA 的线性范围分别为 10 μg/L~160 μg/L、2 μg/L~32 μg/L 和 2 μg/L~32 μg/L，检出限分别为 0.9 μg/L、0.2 μg/L 和 0.3 μg/L，加标回收率分别为 56%~112%、55%~108% 和 52%~120%。该方法未采用净化措施，但对质量控制措施做了详细的描述。

ASTM D7574-2016 方法<sup>[47]</sup>：该方法为 LC/MS 法，适用于地表水、地下水、污水和工业废水中 BPA 的测定，采用固相萃取提取方法，选用的色谱柱为 C<sub>18</sub> 色谱柱，5 mmol NH<sub>4</sub>OH 水溶液和 5 mmol NH<sub>4</sub>OH 甲醇溶液梯度洗脱，曲线范围为 5 ng/L~150 ng/L，线性相关系数为 0.9997，回收率为 40%~120%，BPA 的检出限为 5 ng/L。

ASTM D7485-2016 方法<sup>[48]</sup>：该方法为 LC/MS 法，适用于地表水、地下水、污水、工业废水和海水中 OP、4-NP、NP<sub>1</sub>EO、NP<sub>2</sub>EO 的测定，采用固相萃取提取方法，选用的色谱柱为 C<sub>18</sub> 色谱柱，用 2 mmol NH<sub>4</sub>OAc 乙腈溶液和 2 mmol NH<sub>4</sub>OAc 水溶液梯度洗脱，该方法中 4-NP、OP 检出限分别为 33 ng/L 和 24 ng/L，加标回收率分别为 29%~100%和 29%~126%。

(d) EPA（美国环保署）

EPA 8270D（SW-846）方法<sup>[49]</sup>：该方法为 GC/MS 法，用于测定多种类型的固体废弃物基体、土壤、空气取样媒介及水样制备的萃取物中半挥发性有机化合物的浓度。该方法分析物目录中并无 BPA，但 EPA 在 40 CFR Part 799 中“testing of bisphenol A”中将此方法列为 BPA 测定的使用方法之一。且该方法规定对于能溶解于二氯甲烷中且能够被洗脱的中性、酸性和碱性有机化合物，无需衍生化便可从气相色谱熔融二氧化硅毛细管柱（柱上涂有少量的极性硅酮）显现尖锐的峰，大多数这样的有机化合物可用方法 8270 来定量测试。该方法采用色谱柱为熔融二氧化硅毛细管柱（J&W Scientific DB-5 型或同级品），涂有 1 μm 厚的薄膜硅酮。样品前置处理可采用 3500 系列方法，可采用 3600 系列方法提纯萃取物。

EPA 528 方法<sup>[50]</sup>：该方法为 GC/MS 法，适用于饮用水及其水源水，分析对象是不含 BPA 的 12 种一元酚类化合物。该方法采用固相萃取法提取 1 L 水中的酚类化合物，提取处理前加入替代物，洗脱溶剂选用二氯甲烷，萃取液经浓缩、添加内标物后直接 LC-MS 测定，内标法定量。本方法未经衍生化处理，方法检测限为 0.02 μg/L~0.58 μg/L。固相萃取小柱采用 500 mg/6 mL 的苯乙烯-二乙烯苯聚合物材料，色谱柱采用 DB-5MS 柱。

(e) JIS 方法（日本工业标准委员会）

JIS K 0450-10-10-2006 方法<sup>[51]</sup>: 该方法为 GC/MS 法, 适用于工业用水和工业废水, 分析对象是 BPA。该方法分别采用液液萃取法和固相萃取法提取水中的 BPA、经色谱柱净化(可省略)、*N,O*-双(三甲基硅烷基)三氟乙酰胺(BSTFA)衍生化前处理。液液萃取过程中萃取剂为二氯甲烷。固相萃取过程中洗脱液采用二氯甲烷或丙酮-二氯甲烷混合液。两种萃取方式均在萃取前向水样中加入替代物质 BPA-*d*<sub>16</sub>。GC/MS 仪器分析溶液为二氯甲烷溶液。衍生化处理在室温下进行 1 小时。与 ISO 方法不同的是, 在衍生化之前, 另加入内标物苾-*d*<sub>10</sub>, 目标是用此种内标物确定 BPA-*d*<sub>16</sub>的回收率。与 ISO 方法不同的另一点是, 该方法增加了色谱柱净化步骤, 如水样中不存在干扰物时, 此步骤可省略。固相萃取柱可采用聚苯乙烯-二乙烯基苯萃取小柱(例如 SDB-RPS 等), 色谱柱可采用固定相为(5%-苯基)-95%甲基聚硅氧烷柱或固定相为 100%-甲基聚硅氧烷柱(例如 DB-1)或其他等效柱。

### 3.2 国内标准方法

目前, 我国对水中 APs 和 BPA 的分析标准仅有《水质 9 种烷基酚类化合物和双酚 A 的测定 固相萃取/高效液相色谱法》(HJ 1192-2021)和《生活饮用水标准检验方法 第 8 部分:有机物指标》(GB/T 5750.8-2023)。此外, 纺织品、食品和玩具等行业有相关分析方法标准, 目标化合物主要有 BPA、4-NP、4-t-OP 和 APEO, 前处理方式主要有索氏提取、超声提取和振荡提取, 仪器分析方法集中在 GC/MS、高效液相色谱法(High performance liquid chromatography, HPLC)、HPLC-MS 和 HPLC-MS-MS。

《纺织品中烷基苯酚类及烷基苯酚聚氧乙烯醚类的测定 第 1 部分: 高效液相色谱法》(SN/T 1850.1-2006)分析纺织品中的 4-NP、4-t-OP 和 APEO, 采用索氏提取的方式提取目标化合物, 甲醇为提取溶剂, HPLC 分析, C<sub>18</sub>反相柱, 甲醇:水:乙腈=81:13:6 比例等度洗脱, 荧光检测器检测, 激发波长为 230 nm, 发射波长为 296 nm, 4-NP 和 4-t-OP 的检测低限为 0.5 mg/kg 和 0.25 mg/kg, 方法回收率为 90%~110%<sup>[52]</sup>。

《纺织品中烷基苯酚类及烷基苯酚聚氧乙烯醚类的测定 第 2 部分: 高效液相色谱-质谱法》(SN/T 1850.2-2006)中, 分析纺织品中的 4-NP、4-t-OP 和 APEO, 采用索氏提取的方式提取目标化合物, 甲醇为提取溶剂, HPLC-MS 分析, 选用 C<sub>18</sub>反相色谱柱, 流动相为甲醇:水:乙腈=19:75:6, 负离子扫描, 选择离子监测, 外标法定量。方法对样品中 4-NP 和 4-t-OP 的检测低限为 0.5 mg/kg 和 0.25 mg/kg, 方法回收率为 90%~110%<sup>[53]</sup>。

《进出口纺织品 双酚 A 的测定 液相色谱法》(SN/T 4424-2016)中规定, 甲醇为提取溶剂, 采用超声提取的前处理方式, 提取纺织品中的 BPA, HPLC 分析, 用 C<sub>18</sub>反相色谱柱, 甲醇:水=65:35 等度洗脱, 荧光检测器检测, 激发波长为 275 nm, 发射波长为 313 nm, 方法检出限为 1.0 mg/kg<sup>[54]</sup>。

《食品接触材料 高分子材料食品模拟物中 2,2-二(4-羟基苯基)丙烷(双酚 A)的测定 高效液相色谱法》(GB/T 23296.16-2009), 分析了水、3%(质量浓度)乙酸溶液、10%(体积浓度)乙醇溶液和橄榄油 4 种食品模拟物中 BPA 含量, 水基食品模拟物直接进样, 橄榄油模拟物通过采用甲醇水溶液振荡提取的方式进行前处理, 用 C<sub>18</sub>反相色谱柱, 甲醇:水=70:30 为流动相, HPLC 分离, 荧光检测器分析, 激发波长为 227 nm, 发射波长为 313 nm<sup>[55]</sup>。

《食品安全国家标准 食品接触材料及制品 2,2-二(4-羟基苯基)丙烷(双酚 A)迁移量的测定》(GB 31604.10-2016), 样品用甲醇-水(1+1)混合溶液振荡提取的方式提取, HPLC-MS-MS 分析, C<sub>18</sub>反相色谱柱, 流动相为甲醇:水:氨水=70:30:0.1<sup>[56]</sup>。

《玩具聚碳酸酯和聚砜材料中双酚 A 迁移量的测定 高效液相色谱-串联质谱法》(GB/T 38420-2019)中也采用振荡提取的前处理方式, 萃取溶剂为水, 选用 C<sub>18</sub>反相色谱柱, 水和乙醇为流动相梯度洗脱, HPLC-MS-MS 分析检测<sup>[57]</sup>。

《食品安全地方标准 食品中壬基酚的测定 高效液相色谱串联质谱法(征求意见稿)》(食标秘发(2020)16号), 编制说明中规定食品中 4-NP 的测定, 提及了 2 种萃取和净化的方法, 当用 GPC 净化时, 用乙酸乙酯:环己烷(1:1, V/V)提取, 用在线固相萃取法净化时, 用乙腈提取, 甲醇和水为流动相, HPLC-MS-MS 分析<sup>[58]</sup>。

山东省地方标准《水质 环境激素类化合物的测定 固相萃取-液相色谱-串联质谱法》(DB37/T 4158-2020)规定了生活饮用水及其水源水中包括 4-NP、OP 和 BPA 在内的 11 种环境激素类化合物的分析, 采用固相萃取的方法, 用二氯甲烷和丙酮为洗脱液, HPLC-MS-MS 分析, 流动相为乙腈和水梯度洗脱, 多反应离子监测的扫描方式, 得到各目标化合物的实验室内的相对标准偏差为 1.2%~26%, 加标回收率为 73.1%~96.2%<sup>[59]</sup>。

广东省地方标准《水中 6 种环境雌激素类化合物的测定 固相萃取-高效液相色谱-串联质谱法》(DB44/T 2016-2017)规定了地表水、地下水和污水中包含 NP 和 OP 在内的 6 种环境雌激素类化合物的分析, 采用固相萃取的提取方式, 以乙酸乙酯和甲醇为提取液, 提取液经浓缩后用甲醇和水(V/V=1/1)定容。用 HPLC-MS-MS 分析, 流动相为氨水(0.05%)与乙腈为流动相, 梯度洗脱, 多反应离子监测的扫描方式, 得到 OP 和 NP 的检出限均为 0.8 ng/L<sup>[60]</sup>。

《水质 9 种烷基酚类化合物和双酚 A 的测定 固相萃取/高效液相色谱法》(HJ 1192-2021)中目标化合物与本标准完全一致。该标准采用固相萃取法提取目标化合物, 利用 HPLC 测定其浓度。

《生活饮用水标准检验方法 第 8 部分:有机物指标》(GB/T 5750.8-2023)中规定了生活饮用水中到 BPA、4-NP、4-t-OP 的两种测定方法, HPLC/MS 法采用固相萃取的提取方式, 三种目标物的检出限分别为 0.005 μg/L、0.005 μg/L、0.001 μg/L, LC 法采用直接进样的方式, 分析对象仅有 BPA, 检出限为 0.002 mg/L。

### 3.3 文献资料研究

水质中 APs 和 BPA 所采用的提取方法大多集中在液液萃取和固相萃取, 分析方法有很多, 从大量的文献可以看出, 目前应用于 APs 的分析的方法主要是高效液相色谱法(HPLC)和气相色谱/质谱法(GC/MS)。

#### (1) 提取方法

环境水中 BPA 和烷基酚的测定, 在提取技术上, 一般包括液-液萃取、固相萃取和固相微萃取。液液萃取消耗大量的有机溶剂, 污染环境; 固相萃取需要浓缩大体积的水样, 消耗时间较长; 固相微萃取是一种新兴的萃取技术, 简单、快速、无溶剂样品预处理步骤, 但回

收率和精密度有待提高,装置价格昂贵,纤维涂层种类有限,选择性较差。目前国内外分析方法标准均采用前两种萃取技术。

Jongman Park 等<sup>[61]</sup> (Anal. Chem. 2001) 系统研究了烷基酚、BPA 的液液萃取方法,烷基酚、BPA 主要包括 4-叔丁基苯酚、4-丁基苯酚、4-戊基苯酚、4-己基苯酚、4-叔辛基苯酚、4-庚基苯酚、4-辛基苯酚和壬基酚,替代物使用双酚 A-*d*<sub>16</sub>,内标物使用萘-*d*<sub>8</sub>、菲-*d*<sub>10</sub> 和芘-*d*<sub>10</sub>。萃取溶剂使用二氯甲烷,衍生试剂是 BSTFA,分析方法为 GC/MS 法。

Li 等<sup>[62]</sup>采用液液萃取前处理方式测定了胶州湾海水及邻近河水中 BPA 等 10 种酚类化合物浓度,发现海水中 BPA 浓度很小,在 N.D.~92.5 ng/L;邻近河水中 BPA 浓度在 24 ng/L~252 ng/L,方法检测限为 1 ng/L,加标及替代物回收率分别在 87.6%~99.7%和 82.6%~104%。Shin 等用二氯甲烷水萃取样品中的 BPA,氰甲基化衍生后 2,2-双酚内标法气相色谱氮磷检测器测定,BPA 峰形较好,线性范围为 0.1 ng/mL~100 ng/mL,水样的检出限为 0.1 ng/mL。张奎文等<sup>[63]</sup>采用此萃取方式提取了大连旅顺地区主要河流和排污口水体中的双酚 A,辛基苯酚和壬基酚,回收率均高于 69.4%。王世玉等<sup>[64]</sup>采集 1 L 地下水样品,用 20 mL 二氯甲烷作为萃取溶剂,萃取 3 次,同时萃取 12 种壬基酚及其同分异构体,采用气相色谱质谱分析,得到各目标化合物的检出限在 9.01 ng/L~41.4 ng/L,回收率为 69.4%~129%。

黄卫国等<sup>[65]</sup>利用固相萃取-GC/MS 法同样测定了胶州湾海水及邻近河水中的 BPA 等 5 种酚类化合物浓度,研究发现该样品中 BPA 浓度下降较大,该方法在萃取前加 4-*n*-NP 替代物,GC/MS 分析前加入内标物菲-*d*<sub>10</sub>,方法检测限 1 ng/L。颜流水等<sup>[66]</sup>建立了饮用水中痕量 BPA 测定的 LC/MS-MS 快速分析方法。水样中 BPA 经 HLB 固相萃取柱富集,该方法水样体积为 250 mL 时 BPA 的线性范围为 0.4 ng/L~40 ng/L,检出限 0.16 ng/L,应用于 5 种不同来源的饮用水及原水中 BPA 的测定,结果满意。郁蕾等<sup>[67]</sup>采用超高效液相色谱-串联质谱法测定水中痕量双酚,水样经预处理后,以 BEH C<sub>18</sub>超高效液相色谱柱分离,在质谱电喷雾离子源负离子多反应监测模式下测定。方法在 0.200 μg/L~10.0 μg/L 范围内线性良好,相关系数 *r* 为 0.9992,方法检出限为 0.06 μg/L,空白及实际样品加标回收率为 87.4%~114%,RSD 为 3.6%~7.4%。

## (2) 分析方法

在分析方法上,水中 BPA 测定一般采用气相色谱/质谱法、液相色谱/质谱法,相比而言前者消耗有机试剂量少,仪器设备成本低。

同 GC 法相比,GC/MS 法具有快速定性、灵敏度高及检测限低等优点。GC/MS 法一般采用 HP-5MS 或类似的毛细管柱。李向丽等<sup>[68]</sup>建立了固相微萃取-顶空衍生化与色谱/质谱联用技术测定广州大田山垃圾填埋场的垃圾渗沥液中 BPA 的定量分析方法。选用聚丙烯酸酯 (PA) 萃取纤维萃取水样中的 BPA,双(三甲基硅烷基)三氟乙酰胺 (BSTFA) 顶空衍生化 5 min,方法的线性范围是 0.09 μg/L~200 μg/L;检出限 0.03 μg/L;相对标准偏差为 3.88%。徐恒振等<sup>[69]</sup>建立了 GC/MS-SIM (选择离子监测模式) 测定环境水样中的 BPA 的分析方法,在 pH 值为 2~3 时,用 30 mL 二氯甲烷重复三次萃取 2.0 L 水样,BPA 的回收率达到 90% 以上,检测限为 0.75 ng/L。梁志强等<sup>[70]</sup>建立饮用水中微量 BPA 的 GC/MS 检测方法,饮用水中微量 BPA 经过 C 纳米管柱浓缩富集后,用甲醇洗脱,吹干后用乙酸酐进行衍生,然后用 GC/MS 测定。测定线性范围为 0.025 mg/L~0.5 mg/L,饮用水中 BPA 加标浓度 2.5 μg/L~

10  $\mu\text{g/L}$ , 回收率为 94.3%~95.9%, 相对标准偏差为 1.1%~9.9%, 当饮用水取样量为 10 mL 时, 本法定量检出限为 2.5  $\mu\text{g/L}$ 。李英等<sup>[71]</sup>采用顶空衍生化固相微萃取-GC/MS 法测定水中 BPA。BPA 浓度范围在 0.01 $\mu\text{g/L}$ ~100  $\mu\text{g/L}$ , 线性良好, 相关系数 >0.999, 检出限为 2.5  $\mu\text{g/L}$  (S/N=3)。用质量浓度为 10  $\mu\text{g/L}$  的标准溶液进行精密度实验, 测得的相对标准偏差 (RSD) 为 3.13%。陈雪峰等<sup>[72]</sup>建立了生理盐水注射液中 BPA 残留量的测定方法。采用气相色谱-三重四极杆 (GC-TQ-MS/MS) 联用技术, BPA 在 10  $\mu\text{g/L}$ ~200  $\mu\text{g/L}$  内呈良好的线性关系, 检测限为 1.25  $\mu\text{g/kg}$ 。该法简便快速、灵敏性高, 可用于生理盐水注射液中 BPA 残留量的测定。Li 等<sup>[62]</sup>利用液液萃取-GC/MS 法测定了胶州湾海水及邻近河水中的 BPA 等 10 种酚类化合物浓度, 发现海水中 BPA 浓度很小, 在 0.7 ng/L~92.5 ng/L, 邻近河水中 BPA 浓度在 24 ng/L~252 ng/L, 该方法在萃取前加 BPA- $d_{14}$  替代物, GC/MS 分析前加入内标物, 方法检测限在 1 ng/L, 加标及替代物回收率分别在 87.6%~99.7%和 82.6%~104%。黄卫国等<sup>[65]</sup>利用固相萃取-GC/MS 法同样测定了胶州湾海水及邻近河水中的 BPA 等 5 种酚类化合物浓度, 该方法在萃取前加 4-*n*-NP 替代物, GC/MS 分析前加入内标物菲- $d_{10}$ , 方法检测限 1 ng/L。此外, 奶瓶等包装材料中 BPA 的含量测定也均是首先经过提取步骤将 BPA 溶于水或有机溶剂中, 然后再经过萃取、富集、衍生化等步骤处理, 在 GC/MS 上进行分析测定。蒋小良、李少霞、高永刚等在此类研究中均做了大量工作<sup>[73-75]</sup>。

HLPC 法测定 BPA 和烷基酚常用的检测器有紫外检测器和荧光检测器。刘济宁等<sup>[76]</sup>研究了 HLPC 测定废水中 BPA 的方法, 按本方法进行加标回收实验, BPA 回收率 96%~101%, 对生产排放的废水中 BPA 进行了实测, 结果令人满意。张学俊等<sup>[77]</sup>测定了矿泉水中的 BPA, 水样经液-固萃取浓缩后进行分析, 检测限可达 0.1  $\mu\text{g/L}$ ~0.2  $\mu\text{g/L}$ 。重复测定的标准偏差为 1.12%, 水样测定回收率为 81%~105%。龚清杰等<sup>[78]</sup>利用固相萃取-HLPC 建立了检测水中痕量 BPA 的方法, 该方法线性范围 50  $\mu\text{g/L}$ ~1000  $\mu\text{g/L}$ , 检出限为 0.5  $\mu\text{g/L}$ , 不同加标水平的 BPA 回收率 95%~98%。谭小旺等<sup>[79]</sup>设计三相中空纤维膜液相微萃取系统萃取富集水中痕量 BPA, 研究膜材料等因素对萃取富集效率的影响, 不需要衍生化, 萃取后直接进行高效液相色谱分析。萃取剂选用正辛醇, 纤维中空内腔中选用氢氧化钠溶液为接受相。

### (3) 其他方面

在提高分辨率技术上有衍生化方法和非衍生化方法。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 BPA 和烷基酚极性较强, 沸点较高, 稳定性较差, 分析过程中会造成峰形严重拖尾并严重降低柱效, 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 BPA 和烷基酚的极性和沸点降低, 挥发性和稳定性增强, 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。衍生化试剂多采用 *N,O*-双(三甲基硅烷基)三氟乙酰胺 (BSTFA)、*N*-甲基-*N*-三甲基硅烷基三氟乙酰胺 (MSTFA)、乙酸酐, 其中前两者多见于国内外分析方法标准, 后者在文献方法中出现。

在净化方法上, 一般采用柱净化法、碱液提纯法等; 对于不同的酚类化合物, 柱净化法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。但考虑到水(地表水、地

下水、海水等)的实际操作需要及 GC/MS 分析方法中选择离子扫描分析模式可对环境水中的干扰有机物作出定性判断,环境水中 BPA 和烷基酚测定过程中净化并非必要步骤。

### 3.4 上述方法与本标准的关系

综合国内外分析方法标准和文献调研的结果,根据 APs 和 BPA 的性质,本标准拟采用液液萃取和固相萃取两种萃取方式提取水中的 APs 和 BPA,经衍生化处理后利用 GC/MS 分析。在标准制订过程中,关键技术主要参考了下述标准。

液液萃取方法的选择:ISO 18857-1:2005、ASTM D 7065-2017 和 JISK 0450-10-10:2006。

固相萃取方法的选择:ISO 18857-2:2009、ISO 24293:2009、ASTM D7574-2016 和 HJ 1192-2021、HJ 1192-2021、GB/T 5750-2023。

萃取剂的选择:ASTM D 7065-2017 和 JISK 0450-10-10:2006。

衍生试剂的选择:JISK 0450-10-10:2006。

固相萃取柱的选择:ISO 18857-2:2009、ISO 24293:2009、ASTM D7574-2016 和 HJ 1192-2021、HJ 1192-2021。

洗脱剂的选择:ISO 18857-2:2009、ISO 24293:2009 和 JISK 0450-10-10:2006。

## 4 标准制修订的基本原则和技术路线

### 4.1 标准制修订基本原则

(1) 环境监测分析方法标准的制订符合《国家生态环境标准制修订工作规则》(国环法规〔2020〕4号)和《环境监测分析方法标准制订技术导则》(HJ 168-2020)的要求。

(2) 方法的检出限和测定范围必须满足相关生态环境标准和生态环境管理工作的要求。

《合成树脂工业污染物排放标准》(GB 31572-2015)中规定企业废水总排放口 BPA 排放限值为 0.1 mg/L;《石油化学工业污染物排放标准》(GB 31571-2015)中要求废水中 BPA 的排放限值为 0.1 mg/L;上海《污水综合排放标准》(DB 31/199-2018)中规定壬基酚的排放限制为单位污水总排放口,一级排放标准为不得检出,二级和三级排放标准为 0.06 mg/L;卫生部颁布的《生活饮用水卫生标准》(GB 5749-2022)附录 A 中规定了生活饮用水中水质参考指标 BPA 限值为 0.01 mg/L;欧盟《水环境质量标准优先物质名录 2013/39/EU》规定壬基酚年均浓度限值 0.3 µg/L,最大容许浓度 2.0 µg/L,辛基苯酚地表水年均浓度限制为 0.1 µg/L。《水生生物环境水质标准》(EPA-822-R-05-005)中要求,淡水的最大容许浓度为 28 µg/L,年均浓度为 6.6 µg/L。从目前国内外对水中 BPA 和烷基酚限值要求来看,国内要求最低的是卫生部 GB 5749-2022 中 BPA 的限值为 0.01 mg/L,国外最低的是欧盟限值壬基酚 0.3 µg/L。考虑到分析方法具有超前性,该方法的使用范围将包括地表水、地下水、生活污水、工业废水和海水的监测。目标化合物的选择在满足分离条件的情况下,尽可能涵盖较多的化合物。

(3) 制订的方法必须准确可靠,能够满足各项方法特性指标的要求。

通过对样品的采集和保存方法、前处理方式、色谱分离条件、方法检出限、精密度和正确度的系统研究,以及对不同类型水质进行方法的验证,确保方法准确、可靠。

(4) 制订的方法具有普遍适用性、可操作性，易于推广使用。

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

## 4.2 标准制修订的技术路线

### 4.2.1 标准的技术方案

通过查阅中国学术期刊网络出版总库、中国重要会议论文全文数据库，检索了国际标准化组织、美国、日本等标准分析方法，确定我国水样中 APs 和 BPA 标准分析方法的总体思路。

(1) 查阅国外分析方法标准

ISO18857-1：2006、ISO18857-2：2009、ASTMD7065-2006、ASTMD7574-2009、ASTMD7485-2009、JISK0450-10-10：2006。

(2) 查阅国内外文献方法。

(3) 参考国内外水环境质量标准。

欧洲议会和欧盟理事会 2013/39/EU 指令《水环境质量标准优先物质名录》、《水生生物环境水质基准》(EPA-822-R-05-005)、《合成树脂工业污染物排放标准》(GB31572-2015)、《石油化学工业污染物排放标准》(GB31571-2015)、《污水综合排放标准》(DB31/199-2018) 等。

(4) 参考国外相关标准 ISO18857-1：2006、ISO18857-2：2009、ASTMD7065-2006、ASTMD7574-2009、ASTMD7485-2009、JISK0450-10-10：2006 方法确定方法框架：

① 采样方式——主动采样；

② 样品前处理——液液萃取：包括萃取溶剂、萃取体积、pH 值影响等等；固相萃取：包括固相萃取柱/盘、洗脱剂、上样量、上样速度的选择；

③ 仪器分析——色谱柱、升温程序的选择。

(5) 编写开题报告，形成标准草案，组织专家论证。

(6) 按方法框架要求进行条件试验，修改完善标准文本草案，进行方法验证，形成标准征求意见稿，召开征求意见稿技术审议会，通过后公开征求意见。

(7) 汇总意见，对有关技术问题确认，在此基础上完善文本及编制说明，送交专家审核，针对专家意见进行改进，形成文本和编制说明送审稿。

(8) 申请标准送审稿技术审议会，对审议会意见进行处理，完善文本和编制说明，形成报批稿。

### 4.2.2 标准的应用前景

APs 和 BPA 在全球的应用很广泛，中国是应用大国，尤其是 NP，每年的需求量以 8% 的速度递增，APs 和 BPA 在生产、应用和使用过程中均会影响环境和人体健康，我国相关环境质量和排放标准提出了烷基酚和双酚 A 的限值要求。因此测定水样中的烷基酚对保护人体健康和研究污染物的迁移、转化规律具有重要的意义。另外，随着近年来国家对环境保护工作的重视，多数市级以上监测机构及第三方检测机构都配备气相色谱/质谱仪，易于推广使用，因此，本标准方法将在环境质量监测工作中发挥重要作用。

### 4.2.3 技术路线

技术路线图详见下图 1。

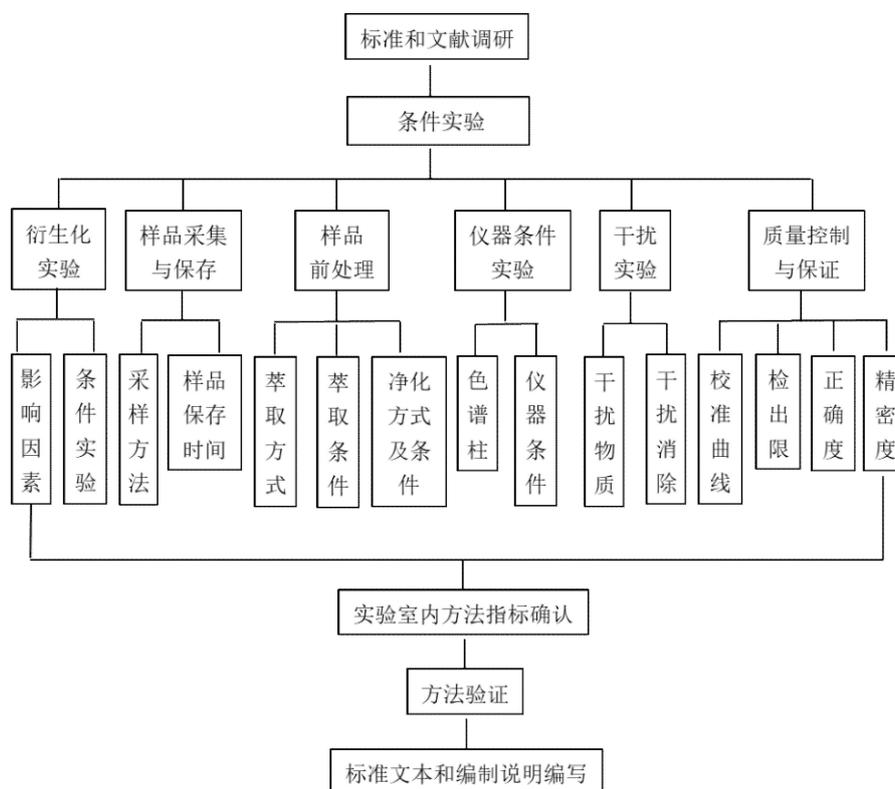


图 1 技术路线图

## 5 方法研究报告

### 5.1 方法研究的目标

#### 5.1.1 目标化合物的确定

国内外分析方法标准和文献调研结果显示，水质中分析比较多的目标化合物包含 BPA 和 APs，APs 包含 4-叔丁基苯酚、4-丁基苯酚、4-戊基苯酚、4-己基苯酚、4-叔辛基苯酚、4-庚基苯酚、4-辛基苯酚、4-壬基酚（CAS：104-40-5）、4-支链壬基酚（CAS：84852-15-3）和直链壬基酚（CAS：25154-52-3）。BPA 和前 8 种烷基酚类化合物均为单一化合物，在环境中较为常见，所以暂定此 9 种化合物为目标化合物。其中，4-壬基酚（CAS：104-40-5）是目前提纯工艺最简单，也是得到最多的壬基酚单体，是国内水环境方面研究较多的一种壬基酚。

4-支链壬基酚（CAS：84852-15-3）和直链壬基酚（CAS：25154-52-3）均为工业混合物，因此重点对这两种壬基酚进行调研确认。

(1) 4-支链壬基酚（CAS：84852-15-3）和直链壬基酚（CAS：25154-52-3）的结构与组成。

CAS SciFinder<sup>®</sup> 是美国化学文摘社 (CAS) 开发的权威科学研究工具 CAS SciFinder 系列中全新的化学及相关学科智能研究平台, 提供全球最全面、最可靠的化学及相关学科研究信息合集。由 CAS SciFinder 数据库查询获知, 4-支链壬基酚 (CAS: 84852-15-3) 的英文名称是 “Phenol, 4-nonyl-, branched”, 从英文名称可知, 该化合物是 4-支链壬基酚异构体混合物, 不含 4-正壬基酚。

而直链壬基酚 (CAS: 25154-52-3) 的英文名称是 “Phenol, nonyl-”, 或者 “Nonylphenol”、“Monononylphenol” 和 “*n*-Nonylphenol”, 其化学结构式见图 2。无论从英文名称还是从化学结构式均可知, 该化合物是由 2-、3-和 4-正壬基苯酚组成的混合物。

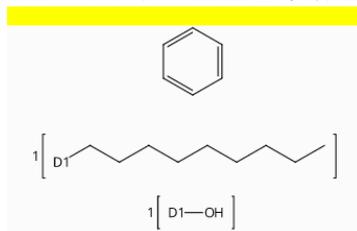


图 2 直链壬基酚 (CAS: 25154-52-3) 的化学结构式

(2) 国内外关于两种 NP (CAS: 84852-15-3 和 CAS: 25154-52-3) 区别的阐述。

EPA 在 2010 年发布的《壬基酚和壬基酚聚氧乙烯醚的行动计划》(RIN 2070-ZA09) 中指出 “NP (CAS 84852-15-3) 表示的是最广泛生产和使用的 4-壬基酚支链异构体混合物, NP (CAS 25154-52-3) 表示的是直链壬基酚, 直链壬基酚中有特殊的异构体, 即 NP (CAS 104-40-5, 4-壬基酚, 4-*n*-NP)。然而仍有一部分文献不准确的混淆了上述不同 CAS 号的 NP, 这可能是由错误的材料来源导致的, 很多供货商提供的 4-*n*-NP (CAS 104-40-5), 实际上提供的是 NP (CAS 84852-15-3)”。RIN 2070-ZA09 进一步指出 “污染预防和毒物办公室 (The Office of Pollution Prevention and Toxics, OPPT) 评估了 18 种 APs 对人体健康和环境危害效应, NP (CAS 84852-15-3) 是其中之一。在此行动计划中包含 2 种 NP, 另外 1 种是 NP (CAS 25154-52-3), OPPT 考虑到 NP (CAS 25154-52-3) 的生产量非常少, 因此在此次评估中 OPPT 只评估了 NP (CAS 84852-15-3)”。

美国 ASTM 7065-2011 中明确指出商品化 NP 的 CAS 号是 84852-15-3, 该混合物是由苯酚与壬烯反应制备得到, 而壬烯是由丙烯三聚反应得到的一组不含线性正壬烯的异构体混合物, NP (CAS: 84852-15-3) 是一组不含 4-正壬基酚的异构体混合物, C9 烷基链仅包含支链结构。

ISO 18857-2:2009 中同样明确指出 “商业化生产的 NP 是以 4 位取代的 4-壬基酚为主的异构体混合物, 而 4 位取代基是包含多种不确定支链的烷基, 这些异构体混合物的 CAS 号为 84852-15-3, 而 NP (CAS 25154-52-3) 是直链壬基酚, 曾被错误地用来代表此类支链异构体混合物”。

综上, 商业化生产的 NP 是以 4 位取代的 4-壬基酚为主的支链异构体混合物, CAS 号是 84852-15-3。

(3) 国内外水质质量标准和污水排放标准中关于两种 NP (CAS: 84852-15-3 和 CAS: 25154-52-3) 的规定。

欧洲议会和欧盟理事会 2013/39/EU 指令《水环境质量标准优先物质名录》中规定 NP (CAS 84852-15-3) 在地表水体和其他水体中, 年均浓度限值为 0.3  $\mu\text{g/L}$ , 最大容许浓度 2.0  $\mu\text{g/L}$ ; 美国环境保护署的《水生生物环境水质基准》(EPA-822-R-05-005) 中规定 NP (CAS 84852-15-3) 在淡水中年均浓度为 6.6  $\mu\text{g/L}$ , 最大容许浓度为 28  $\mu\text{g/L}$ , 咸水中最大容许浓度为 7.0  $\mu\text{g/L}$ , 年均浓度为 1.7  $\mu\text{g/L}$ ; 国内现行地表水质量标准中未对 NP 的排放限值做相关规定, 上海《污水综合排放标准》(DB 31/199-2018) 中规定了单位污水总排放口中 NP 的排放限值, 但是标准中未对 NP 做明确界定, 经过标准制订单位反馈, 该标准中 NP 类型是根据国家后续出台的监测标准方法而定。

综上所述, 欧美等国对水环境中 NP 的限值规定是针对 NP (CAS: 84852-15-3), 我国水环境中设定排放限值的 NP 类型是根据监测标准方法而定。

(4) 环境监测方法标准中关于两种 NP (CAS: 84852-15-3 和 CAS: 25154-52-3) 的规定。

目前, 国外环境监测标准方法中涉及 NP 的主要标准方法列于表 7 中, 国内环境监测标准方法为 HJ 1192-2021。从表 7 中可以看出除欧盟方法 ISO 24293:2009 中目标化合物 NP 的 CAS 号为 25154-52-3 外, 其余标准监测方法的目标化合物 NP 的 CAS 号均为 84852-15-3。而 ISO 24293:2009 中目标化合物 NP 的 CAS 号虽为 25154-52-3, 但其给出的标准谱图(见图 3)实际是 NP (CAS: 84852-15-3) 的谱图, 共给出 13 个异构体的谱峰, 这些异构体均为 NP 的 4-支链异构体, 而非由直链异构体组成的 NP (CAS: 25154-52-3)。编制组判定其为 CAS 号混乱使用导致。

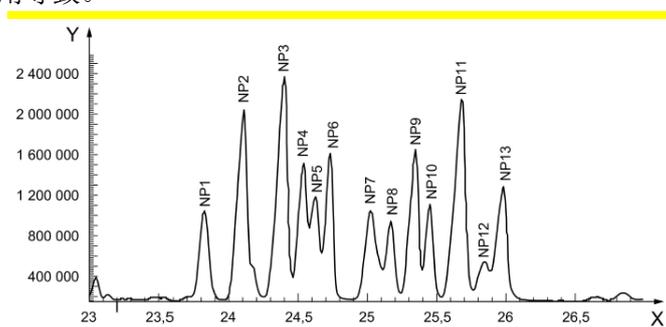


图 3 欧盟方法 ISO 24293:2009 中 NP 标准谱图

(5) 编制组同时调研了主要的标样供货厂商的标物生产情况, 从国药集团、盖德网、阿拉丁、百灵威、安谱、坛墨、Sigma、TCI、Merck、Accstand、DR 等化学试剂网站的供货情况来看, 目前市场上销售的壬基酚为 4-壬基酚 (104-40-5) 和 4-支链壬基酚 (CAS: 84852-15-3), 上述试剂网站均不能提供 NP (CAS: 25154-52-3)。

综上所述, 对于不同 CAS 号的壬基酚的调研、国内外控制标准的情况和标准物质的供货情况, 编制组最终选择 4-支链壬基酚 (CAS: 84852-15-3) 作为目标化合物。

(6) 目标化合物的中文名称。

双酚 A 的命名国内比较统一, 均以“双酚 A”命名。

烷基酚类化合物因其结构复杂, 文献中的名称较多, 没有统一的标准。而且到目前为止, 国内污染物排放标准中, 涉及的到烷基酚类化合物只有壬基酚。针对烷基酚类化合物的命名

问题，标准编制组参考了科学出版社出版的《有机化合物命名原则》（2017）、污染物排放标准和分析方法标准等。

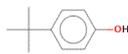
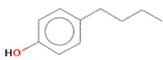
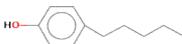
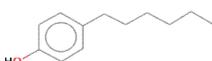
《有机化合物命名原则》（2017）<sup>[80]</sup>“6.3.1.1 醇和酚 中文命名中将羟基连在芳环上的化合物称作‘酚（phenols）’，且在命名时用作这类化合物名称的后缀”，标准编制组据此确定了4-叔丁基苯酚、4-丁基苯酚、4-戊基苯酚、4-己基苯酚、4-庚基苯酚、4-辛基苯酚、4-叔辛基苯酚7种化合物名称。

国内现行的污染物排放标准以及相关的文件中，有对壬基酚的相关规定。对壬基酚的命名，标准编制组参考了现行标准及文件中对壬基酚的命名方式。本标准的目标化合物中含有两种壬基酚，分别为CAS号为104-40-5和84852-15-3。在《污水综合排放标准》（DB 31/199-2018）、原环境保护部关于印发《化学品环境风险防控“十二五”规划》的通知（环发〔2013〕20号）、《绿色产品评价纺织产品》（GB/T 35611-2017）<sup>[81]</sup>、《企业突发环境事件风险分级方法》（HJ 941-2018）<sup>[82]</sup>中均提及壬基酚，虽然具体名称略有不同，但大部分名为“壬基酚”。标准编制组还查阅了近年来相关的分析方法标准，《饲料中壬基酚的测定 液相色谱-质谱/质谱法》（DB 22/T 2964-2019）<sup>[83]</sup>、《水质 环境激素类化合物的测定 固相萃取-液相色谱-串联质谱法》（DB37/T 4158-2020）等，大部分分析方法标准中涉及的壬基酚名称也均为“壬基酚”。为与大部分排放标准及分析方法标准中壬基酚的名称相统一，本标准沿用壬基酚的写法，同时根据壬基酚的结构将两种壬基酚分别命名为4-壬基酚（CAS：104-40-5）和4-支链壬基酚（84852-15-3）。

《水质 9种烷基酚类化合物和双酚A的测定 固相萃取/高效液相色谱法》（HJ 1192-2021）的研究对象与本标准完全一致，其目标化合物即是按照上述原则命名。该标准的目标化合物包含双酚A、4-叔丁基苯酚、4-丁基苯酚、4-戊基苯酚、4-己基苯酚、4-叔辛基苯酚、4-庚基苯酚、4-辛基苯酚、4-支链壬基酚和4-壬基酚。

因此，为与《水质 9种烷基酚类化合物和双酚A的测定 固相萃取/高效液相色谱法》（HJ 1192-2021）一致，本标准的目标化合物同样命名为双酚A、4-叔丁基苯酚、4-丁基苯酚、4-戊基苯酚、4-己基苯酚、4-叔辛基苯酚、4-庚基苯酚、4-辛基苯酚、4-支链壬基酚和4-壬基酚，见表8。

表8 目标化合物对照表

序号	中文名	英文名	结构式	CAS
1	双酚A	Bisphenol A		80-05-7
2	4-叔丁基苯酚	4- <i>t</i> -Butylphenol		98-54-4
3	4-丁基苯酚	4- <i>n</i> -Butylphenol		1638-22-8
4	4-戊基苯酚	4- <i>n</i> -Pentylphenol		14938-35-3
5	4-己基苯酚	4- <i>n</i> -Hexylphenol		2446-69-7

序号	中文名	英文名	结构式	CAS
6	4-叔辛基苯酚	4- <i>t</i> -Octylphenol		140-66-9
7	4-庚基苯酚	4- <i>n</i> -Heptylphenol		1987-50-4
8	4-支链壬基酚	phenol, 4-nonyl-branched		84852-15-3
9	4-辛基苯酚	4- <i>n</i> -Octylphenol		1806-26-4
10	4-壬基酚	4- <i>n</i> -Nonylphenol		104-40-5

注：CAS No.84852-15-3 的结构式出自 <http://www.chemspider.com/>网站，其他化合物结构式出自 <https://webbook.nist.gov/>网站。

### 5.1.2 方法拟达到的性能指标

《合成树脂工业污染物排放标准》（GB 31572-2015）和《石油化学工业污染物排放标准》（GB 31571-2015）中均要求废水中 BPA 的排放限值为 0.1 mg/L；《生活饮用水卫生标准》（GB 5749-2022）中要求水中 BPA 的限值为 0.01 mg/L；上海《污水综合排放标准》（DB 31/199-2018）中规定 4-支链壬基酚的排放限制为单位污水总排出口，一级排放标准为不得检出，二级和三级排放标准为 0.06 mg/L；欧洲议会和欧盟理事会 2013/39/EU 指令《水环境质量标准优先物质名录》规定 4-支链壬基酚年均浓度限值 0.3 μg/L，最大容许浓度 2.0 μg/L。《水生生物环境水质标准》（EPA-822-R-05-005）中规定 4-支链壬基酚最大容许浓度为 28 μg/L，年均浓度为 6.6 μg/L。

因此本标准应适用于地表水、地下水、生活污水、工业废水和海水中烷基酚类化合物和双酚 A 的测定，拟达到的检出限不高于 0.3 μg/L，回收率应达到 50%~130%之间。

### 5.2 方法适用范围

本标准适用于地表水、地下水、生活污水、工业废水和海水中双酚 A 和 9 种烷基酚类化合物的测定。

根据本标准的制订任务为双酚 A 和 9 种烷基酚类化合物，确定本方法目标化合物见表 9。

表 9 目标化合物一览表

序号	化合物名称	英文简称	CAS 号
1	双酚 A	Bisphenol A	80-05-7
2	4-叔丁基苯酚	4- <i>t</i> -Butylphenol	98-54-4
3	4-丁基苯酚	4- <i>n</i> -Butylphenol	1638-22-8
4	4-戊基苯酚	4- <i>n</i> -Pentylphenol	14938-35-3
5	4-己基苯酚	4- <i>n</i> -Hexylphenol	2446-69-7

序号	化合物名称	英文简称	CAS 号
6	4-叔辛基苯酚	4- <i>t</i> -Octylphenol	140-66-9
7	4-庚基苯酚	4- <i>n</i> -Heptylphenol	1987-50-4
8	4-支链壬基酚	4-Nonylphenol	84852-15-3
9	4-辛基苯酚	4- <i>n</i> -Octylphenol	1806-26-4
10	4-壬基酚	4- <i>n</i> -Nonylphenol	104-40-5

### 5.3 方法原理

在酸性条件下 (pH 值为 1~2)，用液液萃取法或固相萃取法提取水样中的 9 种烷基酚类化合物和双酚 A，浓缩后经 *N,O*-双(三甲基硅烷基)三氟乙酰胺 (BSTFA) 衍生，衍生产物用气相色谱-质谱法分离检测，以色谱保留时间和质谱特征离子定性，内标法定量。

### 5.4 干扰与消除

#### 5.4.1 国内外主要标准中关于干扰与消除的规定

编制组认为在本标准中，影响或干扰样品中烷基酚类化合物和双酚 A 准确定量的因素主要包括两个方面：外源性介入待测物干扰和其他化合物对待测物定性定量干扰。外源性介入待测物干扰主要指试剂与材料、仪器与设备等在接触样品过程中引入的待测物，烷基酚类化合物和双酚 A 在环境中广泛存在，试剂与材料、仪器与设备等本体中含有的少量或微量待测物被引入样品，此外，样品中的待测物可能由于物理吸附、化学吸附等不可控因素从样品中析出。其他化合物对待测物定性定量干扰主要指利用 GC/MS 分析样品中待测物含量过程中，由于图谱分析过程中错误地将某些化合物归类为待测物导致的定量误差，这些干扰因素可以通过定性分析排除。

国内外主要标准的“干扰与消除”部分均是围绕上述一个方面或两个方面做出相关规定（见表 65）。ISO 18857-1: 2005 的“干扰与消除”部分规定采样容器不得使用塑料；ISO 18857-2: 2009 的“干扰与消除”部分规定（1）取样、样品储存或提取过程中，避免接触塑料和其他有机材料；（2）GC/MS 图谱分析时其他化合物对待测物的干扰可以通过全扫描模式来鉴别干扰物，并在待测物定量中扣除该类干扰化合物；ISO/TS 13907: 2012 的“干扰与消除”部分规定（1）采样容器优先选择玻璃或不锈钢，当确认塑料容器不能明显影响样品时才可以选用；（2）GC/MS 图谱分析时其他化合物对待测物的干扰可以通过与标准系列对比，利用保留时间和定性离子与定量离子的比值两种方法鉴别干扰化合物，通常可以通过与标准系列的图谱对比，利用色谱峰的精细化对比鉴别干扰化合物。ASTM D7065-2017、ASTM D7574-2016 和 ASTM D7485-2016 三个标准的“干扰与消除”部分规定一致，都是要求重视清洗玻璃器皿和提高试剂纯度。ISO 24293: 2009 和 HJ 1192-2021 两个标准中均不含“干扰与消除”部分。

#### 5.4.2 干扰因素与消除

##### （1）采样容器

5.4.1 部分涉及到的所有标准都对采样容器的材质做了规定，要求使用玻璃或不锈钢采样瓶。只有当被证明不能污染样品时，才可以使用塑料采样瓶。编制组采用实验室内的塑料采样瓶和玻璃采样瓶进行对照实验，用 500 mL 实验用水加酸调节样品 pH 值为 1~2，4 °C 以下冷藏、避光保存 14 d，玻璃采样瓶中双酚 A 和 4-支链壬基酚的检出值分别为 0.008 µg/L 和 0.017 µg/L，塑料采样瓶中双酚 A 和 4-支链壬基酚的检出值分别为 0.014 µg/L 和 0.022 µg/L，后者相对前者的双酚 A 和 4-支链壬基酚的检出值分别提高 75.1%和 29.4%。从检测结果可以看出，样品采集和保存过程中优先使用玻璃采样瓶。只有当被证明不能污染样品时，才可以使用塑料采样瓶。

## (2) 试剂和溶剂

由于 GC/MS 方法测试精度高，检出限低，故要求实验所用的试剂、溶剂和材料中双酚 A 和烷基酚本底值低，但该类化合物在工业中广泛应用，尤其是广泛存在于各类塑料材料中。造成试剂、溶剂和材料在生产、存储、运输过程中不可避免的接触到各类塑料类材料，导致上述材料中或多或少地含有双酚 A 或烷基酚等目标物质，该现象对于低浓度水样的测定会产生一定的干扰。编制组通过实验发现，氯化钠、硫酸钠、玻璃棉、有机溶剂等试剂或溶剂中均含有一定浓度的双酚 A 或烷基酚，但通过一定的处理方式可以降低或消除上述材料中的目标物质，降低其对样品测定结果的干扰。

### ① 氯化钠引入的干扰及排除

编制组考察了 2 种市售优级纯氯化钠（品牌 A 和品牌 B），取 500 mL 实验用水，在水中分别加入 10 g 氯化钠，待溶解后，加入 30 mL 二氯甲烷，萃取 2 次，萃取液经过脱水、过滤、浓缩，添加内标物、衍生试剂后，用二氯甲烷定容至 1 mL，上机分析。分析发现，对于未经焙烧的样品，前者的处理液中检测出 4-支链壬基酚和双酚 A 的浓度分别为 762 µg/L 和 2.63 µg/L，后者中分别为 3.32 µg/L 和 2.11 µg/L。对于焙烧后样品，前者中 4-支链壬基酚和双酚 A 的浓度分别为 12.2 µg/L 和 2.32 µg/L，后者中 4-支链壬基酚和双酚 A 的浓度分别为 2.97 µg/L 和 2.26 µg/L。通过实验发现，焙烧处理可以减少氯化钠试剂中 4-支链壬基酚和双酚 A 的含量，若经过焙烧处理后氯化钠中 4-支链壬基酚和双酚 A 仍然较高，可以考虑更换试剂品牌来进一步减少或消除此种干扰。

### ② 硫酸钠引入的干扰及排除

编制组考察了 2 种市售优级纯硫酸钠（品牌 A 和品牌 B），取 10 克未经焙烧的无水硫酸钠，经 60 mL 二氯甲烷浸泡 10 min，浓缩，添加内标物、衍生试剂后，用二氯甲烷定容至 1 mL，上机分析。前者的处理液中检测出 4-支链壬基酚和双酚 A 的浓度分别为 32.65 µg/L 和 4.25 µg/L，后者中分别为 6.65 µg/L 和 3.89 µg/L。对于焙烧后样品，前者中 4-支链壬基酚和双酚 A 的浓度分别为 4.22 µg/L 和 3.84 µg/L，后者中 4-支链壬基酚和双酚 A 的浓度分别为 2.38 µg/L 和 3.41 µg/L。通过实验发现，焙烧处理可以减少无水硫酸钠试剂中 4-支链壬基酚和双酚 A 的含量，若经过焙烧处理后氯化钠中 4-支链壬基酚和双酚 A 仍然较高，可以考虑更换试剂品牌来进一步减少或消除此种干扰。

### ③ 过滤材料引入的干扰及排除

结合实验需求量，分别取定性滤纸、脱脂棉、玻璃棉，经 60 mL 二氯甲烷浸泡 3 min，浓缩，添加内标物、衍生试剂后，用二氯甲烷定容至 1 mL，上机分析。经过分析，滤纸、

脱脂棉、玻璃棉中均检出 4-支链壬基酚和双酚 A，在三种材料浸泡液中 4-支链壬基酚的检出浓度分别为 8.77  $\mu\text{g/L}$ 、4.43  $\mu\text{g/L}$ 、12.57  $\mu\text{g/L}$ ，双酚 A 的浓度分别为 9.96  $\mu\text{g/L}$ 、4.64  $\mu\text{g/L}$ 、14.82  $\mu\text{g/L}$ 。经过焙烧玻璃棉的浸泡液中 4-支链壬基酚检出浓度为 2.17  $\mu\text{g/L}$ ，双酚 A 浓度为 2.92  $\mu\text{g/L}$ 。编制组选取经焙烧玻璃棉作为过滤材料。焙烧处理可以减少玻璃棉中 4-支链壬基酚和双酚 A 的含量，减少或消除过滤材料引入的干扰。

#### ④ 二氯甲烷的选择

编制组考察了 5 种商业购置的二氯甲烷（品牌 A、B、C、D 和 E）。分别取 60 mL 二氯甲烷浓缩，添加内标物、衍生试剂后，用二氯甲烷定容至 1 mL，上机分析。经过分析，5 种品牌的二氯甲烷中均只检出 4-支链壬基酚和双酚 A，4-支链壬基酚的浓度分别为 2.22  $\mu\text{g/L}$ 、2.16  $\mu\text{g/L}$ 、1.39  $\mu\text{g/L}$ 、2.58  $\mu\text{g/L}$  和 2.71  $\mu\text{g/L}$ ，双酚 A 的浓度分别为 2.42  $\mu\text{g/L}$ 、2.41  $\mu\text{g/L}$ 、1.83  $\mu\text{g/L}$ 、2.05  $\mu\text{g/L}$  和 2.73  $\mu\text{g/L}$ 。该两种物质在 5 种品牌中含量接近，编制组考察的 5 种品牌对分析结果无明显影响。编制组实验中使用的是品牌 A 的试剂。若经过分析发现溶剂空白较高，可以考虑更换溶剂品牌。

编制组同时考察了溶剂重蒸的效果。分别取 60 mL 未经重蒸/重蒸的二氯甲烷（品牌 A）浓缩，添加内标物、衍生试剂后，用二氯甲烷定容至 1 mL，上机分析。经过分析，前者中测出 4-支链壬基酚和双酚 A 的浓度分别为 2.22  $\mu\text{g/L}$  和 2.42  $\mu\text{g/L}$ ，后者中测出 4-支链壬基酚和双酚 A 的浓度分别为 2.64  $\mu\text{g/L}$  和 2.23  $\mu\text{g/L}$ ，由于商业购置的二氯甲烷质量优异，4-支链壬基酚和双酚 A 浓度极低，溶剂重蒸对于降低 4-支链壬基酚和双酚 A 浓度基本没有促进作用。

#### ⑤ 实验用水的蒸馏

利用碱性高锰酸钾蒸馏法对实验用水进行蒸馏处理，利用蒸馏前后的水分别开展实验室空白实验，取 500 mL 实验用水，用盐酸调 pH 为 1-2，在水中加入 10 g 氯化钠，待溶解后，加入 30 mL 二氯甲烷，萃取 2 次，萃取液经过脱水、过滤、浓缩，添加内标物、衍生试剂后，用二氯甲烷定容至 1 mL，上机分析。蒸馏前水中 4-支链壬基酚和双酚 A 的浓度分别为 3.68  $\mu\text{g/L}$  和 2.49  $\mu\text{g/L}$ ，蒸馏后水中 4-支链壬基酚和双酚 A 的浓度分别为 3.53  $\mu\text{g/L}$  和 2.62  $\mu\text{g/L}$ ，蒸馏对实验用水中 4-支链壬基酚和双酚 A 降低没有明显效果。

#### ⑥ 固相萃取柱的优化

编制组考察了 4 种商业购置的固相萃取小柱（品牌 A、B、C、D），分别用 10 mL 丙酮、二氯甲烷、甲醇和水活化，用 5 mL 丙酮和 10 mL 二氯甲烷洗脱，经脱水、浓缩，添加内标物、衍生试剂后，用二氯甲烷定容至 1 mL，上机分析。4 种固相萃取小柱中 4-支链壬基酚的浓度分别为 3.42  $\mu\text{g/L}$ 、4.51  $\mu\text{g/L}$ 、2.36 和 4.28  $\mu\text{g/L}$ ，双酚 A 的浓度分别为 1.94  $\mu\text{g/L}$ 、1.46  $\mu\text{g/L}$ 、2.08 和 2.61  $\mu\text{g/L}$ ，经分析固相萃取柱品牌对测量结果略有影响，编制组实验中使用的是品牌 C。若经过分析发现固相萃取柱空白较高，可以考虑更换溶剂品牌。

综上所述，由于使用溶剂、试剂、材料和器材所限，编制组实验室内空白实验过程中无法避免某种或某几种待测物的检出。溶剂、试剂、玻璃器皿、其他材料和仪器设备配件污染引起的干扰可以通过空白实验确定。

综合国内外标准中“干扰与消除”部分的规定，编制组规定本标准中“干扰与消除”如下：

(1) 氯化钠、无水硫酸钠、玻璃棉等可引入干扰，可通过灼烧消除。必要时更换品牌。

(2) 采样瓶及实验过程中玻璃器皿可引入干扰，可通过清洗消除。放置时间较长，使用前需重新清洗。

## 5.5 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，实验用水为新制备的蒸馏水或纯水。

5.5.1 盐酸 (HCl)： $\rho=1.19\text{ g/mL}$ ， $w\in[36\%, 38\%]$ ，优级纯。

5.5.2 二氯甲烷 ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )：农残级。

5.5.3 甲醇 ( $\text{CH}_3\text{OH}$ )：农残级。

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

5.5.5 正己烷 ( $\text{C}_6\text{H}_{14}$ )：农残级。

5.5.6 丙酮-正己烷混合溶剂。

用丙酮 (5.5.4) 和正己烷 (5.5.5) 按 1:1 体积比混合。

5.5.7 衍生试剂：*N,O*-双(三甲基硅烷基)三氟乙酰胺 (BSTFA)，含 1% 的三甲基氯硅烷 (TMCS)。

5.5.8 硫代硫酸钠 ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ )：优级纯。

5.5.9 氯化钠 (NaCl)：优级纯。

于 450 °C 下灼烧 4 h，冷却后装入磨口玻璃瓶中，置于干燥器中保存。

5.5.10 无水硫酸钠 ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ )：优级纯。

于 450 °C 下灼烧 4 h，冷却后装入磨口玻璃瓶中，置于干燥器中保存。

5.5.11 盐酸水溶液。

用盐酸 (5.5.1) 和水按 1:1 体积比混合。

5.5.12 标准贮备液： $\rho=1000\text{ }\mu\text{g/mL}$ ，溶剂为甲醇，市售。

组分包括双酚 A、4-叔丁基苯酚、4-丁基苯酚、4-戊基苯酚、4-己基苯酚、4-庚基苯酚、4-辛基苯酚、4-叔辛基苯酚、4-支链壬基酚和 4-壬基酚，按标准溶液证书要求保存。也可用标准物质进行配制，于 4 °C 以下冷藏、避光保存，保存期为 6 个月。

5.5.13 双酚 A- $d_{16}$  贮备液： $\rho=1000\text{ }\mu\text{g/mL}$ ，溶剂为甲醇，市售。

5.5.14 4-壬基酚- $^{13}\text{C}_6$  贮备液： $\rho=100\text{ }\mu\text{g/mL}$ ，溶剂为甲醇，市售。

5.5.15 萘- $d_8$  贮备液： $\rho=200\text{ }\mu\text{g/mL}$ ，溶剂为二氯甲烷，市售。

5.5.16 菲- $d_{10}$  贮备液： $\rho=200\text{ }\mu\text{g/mL}$ ，溶剂为二氯甲烷，市售。

5.5.17 芘- $d_{10}$  贮备液： $\rho=500\text{ }\mu\text{g/mL}$ ，溶剂为丙酮，市售。

内标法在上机前加入内标物，曲线和样品中加入等量的内标，在绘制校正曲线时采用内标法绘制校正曲线，优点是可以消除进样误差，更为准确地定量。多环芳烃气代物广泛应用于环境监测领域的气相色谱-质谱分析中作为内标物质。本方法的目标化合物酚类化合物含有羟基，极性较强，衍生化处理后极性降低，多环芳烃气代物作为非极性物质，在色谱分离时的行为相似，保留时间相近。

在选择内标时，课题组参考了现有国内外相关标准文献。日本标准 JISK 0450-10-10 以萘- $d_{10}$  作为双酚 A 的内标物。美国标准 ASTM 7065 以萘- $d_{10}$  作为 4-叔辛基苯酚和 4-支链壬基酚的内标物，以菲- $d_{10}$  作为 4-壬基酚、4-壬基酚单氧乙基醚、4-支链壬基酚单氧乙基醚、4-支链壬基酚双氧乙基醚、双酚 A 的内标物。期刊 *Anal. Chem* [61] 中同样使用了萘- $d_8$ 、菲- $d_{10}$ 、萘- $d_{10}$  作为烷基酚和双酚 A 的内标物。同时，多环芳烃氘代物不会参与衍生反应，色谱行为更稳定。综合考虑，本标准选取上述多环芳烃氘代物作为内标物。

#### 5.5.18 标准中间液： $\rho=10\ \mu\text{g/mL}$ 。

准确移取 1.00 mL 标准贮备液（5.5.12）于 100 mL 容量瓶中，用丙酮（5.5.4）定容至刻度。4 °C 以下冷藏、密封、避光保存，保存期为 6 个月。

#### 5.5.19 标准使用液： $\rho=1\ \mu\text{g/mL}$ 。

准确移取 1.00 mL 标准中间液（5.5.18）于 10 mL 容量瓶中，用丙酮（5.5.4）定容至刻度。4 °C 以下冷藏、密封、避光保存，保存期为 6 个月。

#### 5.5.20 替代物中间液： $\rho=10\ \mu\text{g/mL}$ 。

准确移取 0.10 mL 双酚 A- $d_{16}$  贮备液（5.5.13）和 1.00 mL 4-壬基酚- $^{13}\text{C}_6$  贮备液（5.5.14）于 10 mL 容量瓶中，用丙酮（5.5.4）定容至刻度。4 °C 以下冷藏、密封、避光保存，保存期为 6 个月。

#### 5.5.21 替代物使用液： $\rho=1\ \mu\text{g/mL}$ 。

准确移取 1.00 mL 替代物中间液（5.5.20）于 10 mL 容量瓶中，用丙酮（5.5.4）定容至刻度。4 °C 以下冷藏、密封、避光保存，保存期为 6 个月。

#### 5.5.22 内标物中间液： $\rho=10\ \mu\text{g/mL}$ 。

分别准确移取 0.50 mL 萘- $d_8$  贮备液（5.5.15）、0.50 mL 菲- $d_{10}$  贮备液（5.5.16）和 0.20 mL 萘- $d_{10}$  贮备液（5.5.17）于 10 mL 容量瓶中，用丙酮（5.5.4）定容至刻度。4 °C 以下冷藏、密封、避光保存，保存期为 6 个月。

#### 5.5.23 内标物使用液： $\rho=1\ \mu\text{g/mL}$ 。

分别准确移取 1.00 mL 内标物中间液（5.5.22）于 10 mL 容量瓶中，用丙酮（5.5.4）定容至刻度。4 °C 以下冷藏、密封、避光保存，保存期为 6 个月。

5.5.24 固相萃取柱：500 mg/6 mL，聚丙烯或者玻璃材质，填料为苯乙烯/二乙烯苯聚合物，或等效类型填料。

5.5.25 固相萃取盘：直径 47 mm，介质层为苯乙烯/二乙烯苯聚合物，或等效固相萃取盘。

5.5.26 硅胶柱：500 mg/6 mL，填料为 40~75  $\mu\text{m}$  层析硅胶。

5.5.27 石英滤膜：孔径为 0.45  $\mu\text{m}$ ，使用前在 450 °C 的马弗炉中灼烧 4 h。

5.5.28 氦气：纯度  $\geq 99.999\%$ 。

5.5.29 氮气：纯度  $\geq 99.999\%$ 。

## 5.6 仪器和设备

5.6.1 采样瓶：1 L 等具塞磨口棕色玻璃瓶。使用前可用实验用水、丙酮依次清洗，避免使用表面活性剂类洗涤剂。选择依据详见 5.7.1.2。

5.6.2 气相色谱/质谱仪：气相色谱具有分流/不分流进样口，柱温箱可程序升温。质谱具有 70 eV 的电子轰击 (EI) 源。

5.6.3 色谱柱：石英毛细管柱，30 m (柱长) × 0.25 mm (内径) × 0.25 μm (膜厚)，固定相为 5% 苯基甲基聚硅氧烷，或其他性能相近的色谱柱。

5.6.4 固相萃取装置：柱固相萃取装置、圆盘固相萃取装置。

5.6.5 浓缩装置：旋转蒸发器、氮吹浓缩仪或其他同等性能的设备。

5.6.6 分液漏斗：具聚四氟乙烯活塞。

5.6.7 进样瓶：2 mL 棕色玻璃瓶，具聚四氟乙烯-硅胶衬垫和实心螺旋盖。

5.6.8 玻璃棉：于 450 °C 下灼烧 4 h，冷却后装入磨口玻璃瓶中，置于干燥器中保存。

5.6.9 一般实验室常用仪器和设备。

## 5.7 样品

### 5.7.1 样品的采集

#### 5.7.1.1 样品采集方法

HJ 91.1、HJ 91.2、HJ 164、HJ 442.3 和 GB 17378.3 规定了地表水、地下水、污水和海水布点及采样的具体要求，本标准按照相关规定进行样品的采集<sup>[84-87]</sup>。参照 ISO 5667-1<sup>[88]</sup> 和 ISO 18857-2，如样品中含余氯（可用余氯测定仪或余氯测试试纸现场监测），每 1000 mL 样品中应加入 80 mg 硫代硫酸钠。样品应充满采样瓶并加盖密封，采样后，调节样品 pH 值为 1~2。

#### 5.7.1.2 采样瓶的选择和清洗

由于双酚 A 存在于塑料制品中，所以整个试验过程中，尽量避免使用塑料制品。ISO 24293-2009 中要求，样品瓶最好选用棕色细口玻璃瓶，配玻璃塞。ISO 18857-2:2009 要求“样品瓶在采样前需清洗干净，避免使用表面活性剂类洗涤剂，也可用丙酮清洗样品瓶和瓶盖”。标准编制组考察了丙酮的清洗效果，向 500 ml 实验用水中加入一定量标样，使得样品浓度为 40 μg/L，在 4 °C 冰箱中放置 24 h 后将样品倒出，先用实验用水清洗样品瓶，每次使用 50 ml，清洗 3 次，再用丙酮清洗样品瓶，每次使用 20 ml，清洗 4 次，丙酮清洗液经过无水硫酸钠脱水，浓缩至 1 ml，加入内标物和衍生试剂衍生 1 h，分别测定目标化合物浓度。清洗效果如图 4，从图可以看出，丙酮清洗 3 次后，目标化合物浓度与溶剂中目标化合物浓度相当，说明采样瓶已经清洗干净。故采样前或采集了高浓度的样品后，可用实验用水和丙酮依次清洗，可将高浓度残留样品清洗干净。

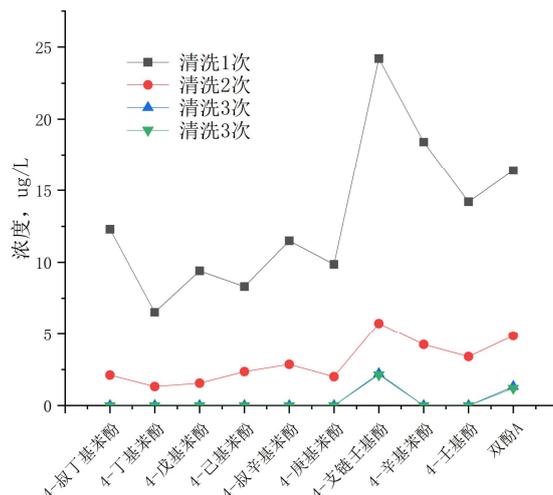


图4 丙酮清洗效果图

## 5.7.2 样品的保存

### 5.7.2.1 水样的保存

ISO18857-1:2005 和 ISO 18857-2:2009 规定水样在调节 pH 值 1~2 后, 冷藏保存不超过 14 d。编制组研究了在加酸的情况下, 目标化合物在实验室用水、地表、污水和海水中的稳定性, 以确定样品的保存时间。在体积为 500 ml、pH 值 1~2、氯化钠添加量为 10 g 的同批次的一组实验用水、一组地表水、一组污水和一组海水 (不加盐) 中分别加入适量标准使用液和替代物使用液, 空白水样、地表水、污水和海水中目标化合物的加标浓度分别为 0.200  $\mu\text{g/L}$ 、0.500  $\mu\text{g/L}$ 、2.00  $\mu\text{g/L}$  和 0.200  $\mu\text{g/L}$ , 在 4  $^{\circ}\text{C}$  冷藏避光保存, 经过不同放置时间后, 加入 30 mL 二氯甲烷, 振荡萃取 10 min, 待静置分层后, 收集有机相, 重复萃取 2~3 次, 合并有机相并经无水硫酸钠脱水, 将有机相用浓缩装置浓缩到体积  $\leq 0.2$  mL。依次加入 100  $\mu\text{L}$  内标物使用液和 200  $\mu\text{L}$  衍生试剂, 用二氯甲烷定容至 1.0 mL, 室温衍生 1 h, 转移至进样瓶中, 测定不同放置时间后目标化合物的浓度, 以刚配制完成的水样中目标化合物的回收率为基准, 计算各类型水样在不同放置时间后的相对回收率, 测定结果见图 5 至图 8, 可知, 7 d 时所有水样中目标化合物的相对回收率均在 90% 以上。

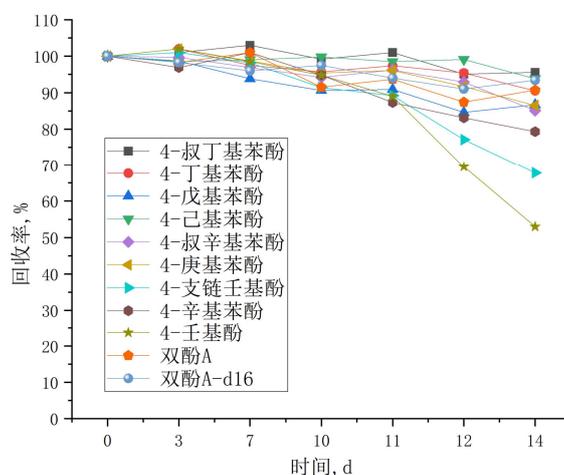


图5 实验用水加标水样中目标化合物相对回收率随保存时间浓度变化图

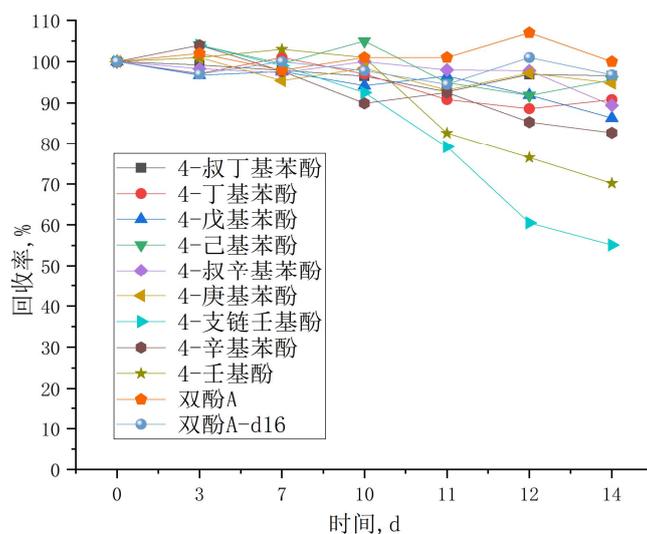


图 6 地表水加标水样中目标化合物相对回收率随保存时间浓度变化图

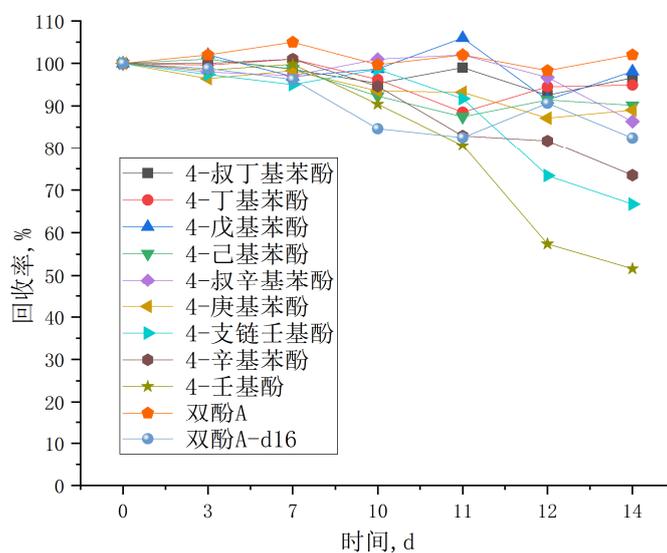


图 7 污水加标水样中目标化合物相对回收率随保存时间浓度变化图

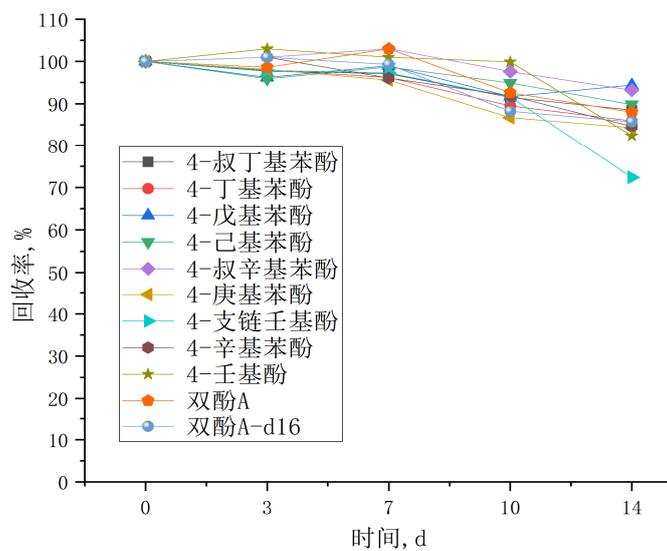


图 8 海水加标水样中目标化合物相对回收率随保存时间浓度变化图

同时，多数监测规范中对一般半挥发性有机化合物的保存期为7 d。综合上述结果，本标准规定：样品采集完成后，调节样品pH值为1~2，4℃以下冷藏、避光保存，7 d内完成萃取工作。

水样萃取液可在4℃避光保存，编制组考察了萃取液的稳定性。在6个500 mL空白水样中分别加入标样，使水样中目标化合物的加标浓度均为2.00 μg/L，水样萃取后萃取液经脱水浓缩至1 mL，间隔一段时间测定6个浓缩液中目标化合物的浓度，以初次测得的目标化合物回收率为基准，计算萃取液在不同放置时间后的回收率下降率，结果见图9。由图可知，14 d内萃取液回收率的下降率均小于10%。综合上述结果，水样萃取液于4℃避光保存，14 d内完成衍生工作。

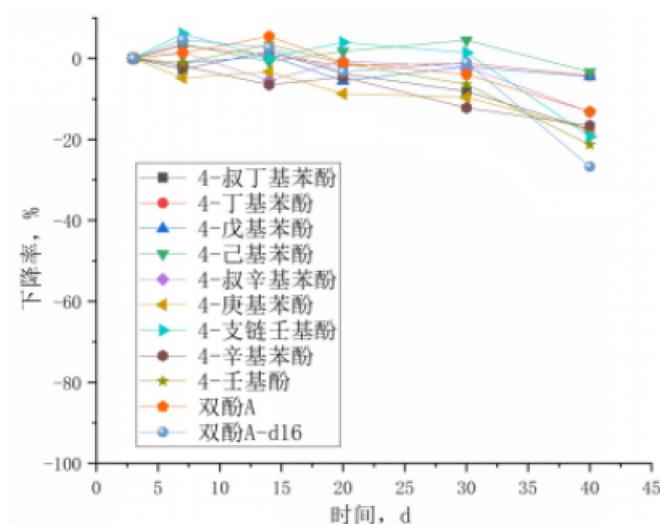


图9 目标化合物检测浓度随萃取液保存时间的变化图

水样萃取液需要经过衍生才能成为试样，编制组考察了衍生后试样的稳定性。将6个浓度100 μg/L的衍生后试样在4℃避光保存，间隔一段时间测定该浓缩液中目标化合物的浓度，以初次测得的浓度为基准，计算在不同放置时间后的测定浓度下降率，结果见图10。由图可知，3 d内测定浓度的下降率均小于10%。综合上述结果，试样于4℃避光保存，衍生完成后3 d内完成分析工作。

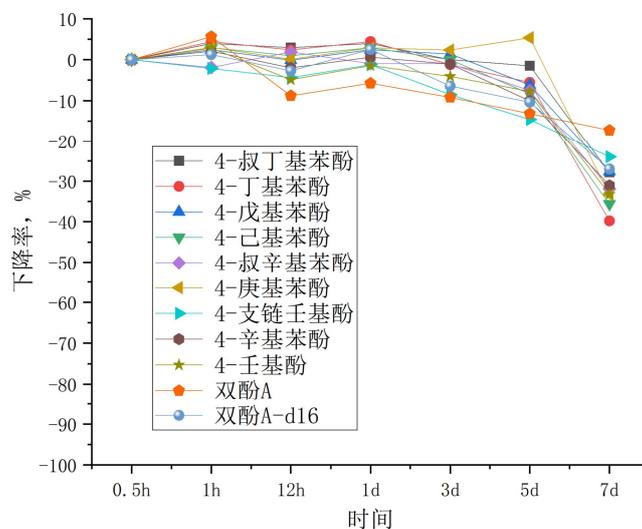


图10 目标化合物检测浓度随衍生时间的变化图

### 5.7.2.2 标准使用液的保存

标准使用液、替代物使用液和内标物使用液于 4 °C 冰箱中避光保存不同时间后,测定保存时间对上述物质稳定性的影响。首先,使用标准贮备液配制校准系列溶液,绘制标准曲线(100 µg/L~2000 µg/L),获得线性相关系数  $r$ 。其次,移取 200 µL 标准使用液(10 µg/mL)和 200 µL 替代物使用液(10 µg/mL)置于 2 mL 色谱瓶中,添加 100 µL 内标物使用液和 100 µL 衍生试剂,用二氯甲烷定容至 1 mL,室温衍生 1 h 后,上机分析,利用标准曲线计算目标化合物和替代物浓度,与理论浓度(2000 µg/L)相比较。实验结果如表 10 所示。从表中可知,在 6 个月内,目标化合物和替代物使用液浓度变化均未超过 5%,且内标物使用液的峰面积响应值变化幅度在 50%~200%之间,各使用液均保持相对稳定,保存时间至 10 个月后,标准使用液的响应略有降低,变化幅度接近 10%。可以认为标准使用液和替代物使用液及内标物使用液在 6 个月内均未发生明显变化,标准编制组将标准使用液、替代物使用液和内标物使用液的保存时间定为 6 个月。

表 10 保存时间对几种标准使用液稳定性的影响

保存时间	13 d		1 月		3 月		6 月		10 月	
	相关系数 $r$	测定值 ( $\mu\text{g/L}$ )								
4-叔丁基苯酚	0.998	1973	0.999	2107	0.999	2013	0.997	1925	0.998	1865
4-丁基苯酚	0.999	1986	0.999	2053	0.998	2059	0.996	1965	0.999	1902
4-戊基苯酚	0.999	1979	0.999	2024	0.997	2031	0.997	1932	0.996	1832
4-己基苯酚	0.999	1987	0.999	2078	0.999	2111	0.998	1996	0.995	1926
4-叔辛基苯酚	0.999	2017	0.999	2104	0.999	2007	0.998	2015	0.997	1829
4-庚基苯酚	0.999	1980	0.999	2013	0.999	1999	0.997	1924	0.996	1835
4-支链壬基酚	0.998	1949	0.998	2035	0.998	2017	0.995	1993	0.999	1802
4-辛基苯酚	0.999	1988	0.999	2119	0.999	2110	0.996	1952	0.999	1786
4-壬基酚	0.998	1984	0.998	2029	0.998	2021	0.998	1916	0.996	1852
双酚 A	0.999	2005	0.997	2120	0.997	2064	0.997	1932	0.999	1893
双酚 A- $d_{16}$	0.999	1992	0.997	2141	0.996	2034	0.997	1967	0.997	1824
萘- $d_8$ /面积	—	86328	—	71394	—	102754	—	82356	—	68524
菲- $d_{10}$ /面积	—	63346	—	41061	—	48293	—	54263	—	46352
芘- $d_{10}$ /面积	—	33034	—	23394	—	28374	—	26581	—	30527

### 5.7.3 衍生化反应条件优化

双酚 A 和烷基酚类化合物中含有极性羟基，热稳定性差、挥发性弱，需对其进行衍生化反应处理，将待测目标化合物转化为热稳定性好和挥发性强的衍生物，才可采用气相色谱/质谱联用仪分析。硅烷化是测定双酚 A 和烷基酚的一种衍生方式，主要应用 *N,O*-双三甲基硅基三氟乙酰胺 (BSTFA) -三甲基氯硅烷 (TMCS) (体积比为 99:1)、*N*-甲基-*N*-(三甲基硅烷基)三氟乙酰胺 (MSTFA) 等作为衍生化试剂，衍生反应速度快，条件简单，产物极性低、热稳定性好、挥发性强，色谱行为良好。编制组通过详尽考察影响目标化合物衍生反应的相关因素，包括衍生试剂种类、衍生试剂用量、衍生时间、衍生温度、衍生介质等，获得了目标化合物衍生反应充分的条件。具体考察步骤及数据如下。

#### (1) 衍生试剂和衍生时间的影响

取 100  $\mu\text{L}$  标准使用液 (1  $\mu\text{g}/\text{mL}$ )，100  $\mu\text{L}$  内标物使用液 (1  $\mu\text{g}/\text{mL}$ )，100  $\mu\text{L}$  衍生试剂，用二氯甲烷定容至 1 mL，室温衍生 1 h。分别考察了衍生试剂为 BSTFA (99:1) 和 MSTFA 对目标化合物的衍生效果的影响，两种条件下衍生产物的选择离子 (SIM) 流图见图 11。从图可以看出，目标化合物在两种衍生试剂中的衍生产物出峰时间相同，4-叔丁基苯酚、4-丁基苯酚、4-戊基苯酚、4-己基苯酚、4-叔辛基苯酚、4-庚基苯酚、4-支链壬基苯酚、4-辛基苯酚和 4-壬基苯酚、双酚 A-*d*<sub>16</sub> 和双酚 A 的衍生产物分别出现在 10.95 min、11.84 min、13.04 min、14.23 min、14.52 min、15.33 min、15.53 min~16.00 min、16.23 min、17.03 min、18.85 min 和 18.91 min 处，内标物萘-*d*<sub>8</sub>、菲-*d*<sub>10</sub>、芘-*d*<sub>10</sub> 分别出现在 8.81 min、16.04 min 和 18.53 min 处，且峰形好，无拖尾现象。相比较而言，BSTFA 衍生产物出峰更干净，杂峰更少。

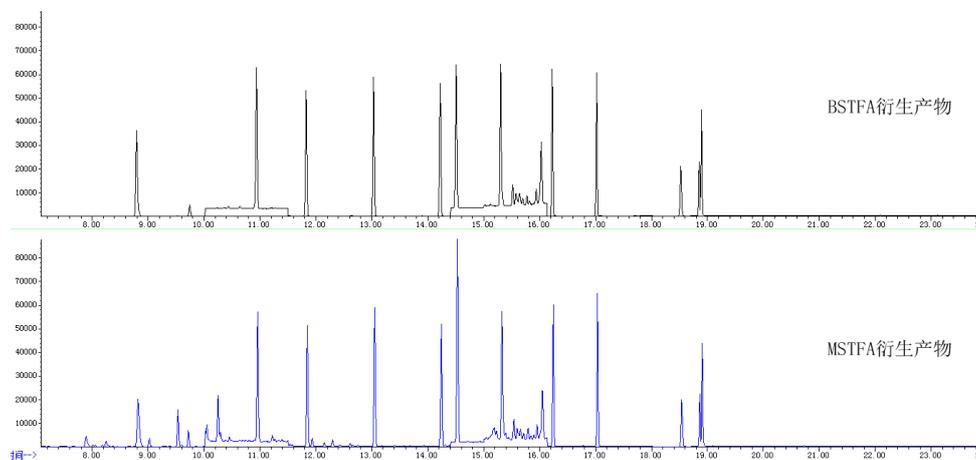


图 11 目标化合物在 BSTFA 和 MSTFA 中的衍生产物的 SIM 色谱图

编制组分别考察了两种衍生试剂在不同时间下的衍生效果，实验结果见表 11 和表 12。从表 11 中可以看出，MSTFA 衍生速度很快，5 min 即反应完全，但是随着时间延长，目标化合物的测定值越来越小，衍生时间增加到 30 min 以后，目标化合物的衍生率趋于稳定，但整体仍然存在一个降低趋势。从表 12 可以看出，BSTFA 衍生试剂在 5 min 时未衍生完全，衍生 30 min 时，目标化合物的衍生已经稳定，且测定值与理论值相符，推测此时目标化合物均衍生完全。本方法选择 BSTFA 作为衍生试剂，且衍生时间不少于 30 min。

表 11 MSTFA 对目标化合物的衍生效果的影响 (ng/mL)

衍生时间 (min)	5	30	60	90	120
4-叔丁基苯酚	99.4	93.7	92.6	92.9	92.6
4-丁基苯酚	101	93.8	91.9	92.1	91.5
4-戊基苯酚	100	92.7	90.6	90.4	89.7
4-己基苯酚	112	103	101	101	99.3
4-叔辛基苯酚	113	99.3	103	104	97.9
4-庚基苯酚	112	102.5	101	101	99.0
4-支链壬基苯酚	102	101.6	99.6	96.5	93.7
4-辛基苯酚	110	98.0	96.0	95.9	94.1
4-壬基苯酚	109	98.5	96.3	95.8	93.8
双酚 A	90.7	82.9	79.9	78.9	76.8
双酚 A- <i>d</i> <sub>16</sub>	91.8	86.5	84.1	83.6	80.2

表 12 BSTFA 对目标化合物的衍生效果的影响 (ng/mL)

衍生时间 (min)	5	30	60	90	120
4-叔丁基苯酚	75.1	110	110	113	113
4-丁基苯酚	84.5	111	111	112	112
4-戊基苯酚	86.6	110	110	113	112
4-己基苯酚	99.2	108	110	112	111
4-叔辛基苯酚	101	112	115	118	113
4-庚基苯酚	102	108	109	111	110
4-支链壬基苯酚	107	109	100	105	104
4-辛基苯酚	93.3	108	104	108	108
4-壬基苯酚	97.7	106	105	107	106
双酚 A	104	109	114	118	114
双酚 A- <i>d</i> <sub>16</sub>	95.7	109	110	114	110

## (2) 衍生温度的影响

取 100  $\mu$ L 标准使用液 (1  $\mu$ g/mL), 100  $\mu$ L 内标物使用液 (1  $\mu$ g/mL), 100  $\mu$ L BSTFA 衍生试剂, 用二氯甲烷定容至 1 mL, 衍生时间为 60 min, 考察不同衍生温度对目标化合物测定值的影响, 结果见表 13。由于二氯甲烷沸点低 (39.8  $^{\circ}$ C), 测试温度不高于 35  $^{\circ}$ C, 从表中可知, 在 5  $^{\circ}$ C、25  $^{\circ}$ C、35  $^{\circ}$ C 三种衍生温度下, 目标化合物的测定值相当。在 5  $^{\circ}$ C~35  $^{\circ}$ C 条件下, 温度对衍生反应基本无影响, 编制组最终选择衍生温度为 5  $^{\circ}$ C~35  $^{\circ}$ C。

表 13 衍生温度对目标化合物的衍生效果的影响 (ng/mL)

衍生温度 ( $^{\circ}$ C)	5	25	35
4-叔丁基苯酚	108	110	111
4-丁基苯酚	109	111	111
4-戊基苯酚	108	110	110
4-己基苯酚	108	110	109

衍生温度 (°C)	5	25	35
4-叔辛基苯酚	108	115	110
4-庚基苯酚	107	109	108
4-支链壬基酚	102	100	103
4-辛基苯酚	103	104	105
4-壬基酚	103	105	105
双酚 A	112	114	115
双酚 A- <i>d</i> <sub>16</sub>	109	110	111

### (3) 衍生介质的影响

取 100  $\mu$ L 标准使用液 (1  $\mu$ g/mL), 100  $\mu$ L 内标物使用液 (1  $\mu$ g/mL), 100  $\mu$ L BSTFA 衍生试剂, 分别用二氯甲烷、正己烷和丙酮定容至 1 mL, 衍生时间为 60 min, 考察二氯甲烷、正己烷和丙酮等不同衍生介质对目标化合物测定值的影响, 不同衍生介质在不同衍生时间时测得的目标化合物浓度分别见表 12、14 和 15。由表 14 可知, 目标化合物在正己烷中约 60 min 才可以衍生完全。由表 15 可知, 目标化合物在丙酮中 5 min 即可衍生完全, 而表 12 中二氯甲烷做衍生介质的数据同样稳定。由于萃取溶剂为二氯甲烷, 本方法最终选择加入内标和衍生试剂后用二氯甲烷定容衍生。

表 14 衍生介质 (正己烷) 对目标化合物的衍生效果的影响 (ng/mL)

衍生时间 (min)	5	30	60	90	120
4-叔丁基苯酚	89.2	98	103	105	103
4-丁基苯酚	94.7	102	105	106	94.7
4-戊基苯酚	96.6	103	106	107	109
4-己基苯酚	99.2	106	107	108	108
4-叔辛基苯酚	99.1	109	112	114	123
4-庚基苯酚	101	107	108	108	110
4-支链壬基酚	88.4	97.3	104	105	104
4-辛基苯酚	95.8	103	104	106	96.7
4-壬基酚	97.7	103	105	105	94.6
双酚 A	100	110	111	113	99
双酚 A- <i>d</i> <sub>16</sub>	96.6	105	108	109	95.7

表 15 衍生介质 (丙酮) 对目标化合物的衍生效果的影响 (ng/mL)

衍生时间 (min)	5	30	60	90	120
4-叔丁基苯酚	115	117	113	115	116
4-丁基苯酚	119	121	116	113	117
4-戊基苯酚	120	124	120	116	115
4-己基苯酚	126	125	118	121	110
4-叔辛基苯酚	121	127	122	126	111
4-庚基苯酚	121	124	119	119	105
4-支链壬基酚	112	118	127	109	108

衍生时间 (min)	5	30	60	90	120
4-辛基苯酚	109	118	113	112	108
4-壬基酚	118	120	122	112	126
双酚 A	116	125	103	119	118
双酚 A- <i>d</i> <sub>16</sub>	118	124	99	117	117

#### (4) 衍生试剂用量的影响

取 200  $\mu\text{L}$  标准使用液 (10  $\mu\text{g}/\text{mL}$ )，100  $\mu\text{L}$  内标物使用液 (1  $\mu\text{g}/\text{mL}$ )，用二氯甲烷定容至 1 mL，考察不同衍生试剂用量对目标化合物测定值的影响，结果见表 16。由表可知，衍生试剂 BSTFA 用量为 75  $\mu\text{L}$  时，目标化合物已经衍生完全。考虑到衍生反应的充分性，本方法最初选择衍生试剂用量为 100  $\mu\text{L}$ 。

表 16 衍生试剂用量对目标化合物的衍生效果的影响 (ng/mL)

衍生试剂用量 ( $\mu\text{L}$ )	25	50	75	100	200
4-叔丁基苯酚	236	867	2283	2348	2357
4-丁基苯酚	242	865	2364	2322	2389
4-戊基苯酚	295	917	2406	2351	2397
4-己基苯酚	243	721	1796	1833	1844
4-叔辛基苯酚	203	669	1818	1797	1894
4-庚基苯酚	290	792	1920	1976	1942
4-支链壬基酚	296	733	1830	1834	1824
4-辛基苯酚	340	868	2064	2150	2058
4-壬基酚	416	973	2112	2091	2075
双酚 A	184	667	2123	2178	2150
双酚 A- <i>d</i> <sub>16</sub>	154	553	1711	1717	1744

经查我国各类水质标准中对酚类化合物的控制浓度都在 mg/L 级别，较为严格的地下水质量标准对挥发酚要求 I 类水不超过 0.001 mg/L，较为宽泛的污水综合排放标准对五氯酚要求三级水不超过 10 mg/L。这些要求说明水中的酚类化合物存在高容量的可能性。考虑到基质中其它酚类污染物的竞争效应，本方法的衍生试剂用量确定为 200  $\mu\text{L}$ ，同时通过替代物的加标回收率可以对此形成质量控制。

#### (5) 小结

本标准推荐衍生条件如下：

衍生试剂为 BSTFA (99:1)，衍生试剂用量为 200  $\mu\text{L}$ ，衍生时间为不少于 30 min，衍生温度为 5  $^{\circ}\text{C}$ ~35  $^{\circ}\text{C}$ 。

#### 5.7.4 样品的制备

水样中目标化合物的提取选用液液萃取和固相萃取两种方法，在液液萃取方面，重点考察了萃取溶剂、萃取液体积和萃取次数、水样 pH 的影响及盐析作用对萃取效果的影响等试

验，在固相萃取方式方面，重点考察了固相萃取柱/盘、活化方法、上样速度、淋洗溶液、洗脱溶液及体积、洗脱速度及盐度的影响等条件实验。

#### 5.7.4.1 液液萃取

以下条件实验的结果均采用空白水样加标（500 mL 实验用水，加入 100 ng 目标化合物和 100 ng 替代物）的方式考察各实验结果。

##### (1) 萃取溶剂的选择

根据目标化合物的理化性质，以及国内外标准分析方法的情况，编制组初步拟定使用二氯甲烷、正己烷、乙酸乙酯和甲苯作为萃取溶剂。取 500 mL 水样，加入 100 ng 目标化合物和 100 ng 替代物，使水样中目标化合物和替代物浓度均为 0.20  $\mu\text{g/L}$ ，在水样中加入 10 g 氯化钠，待溶解后，加入盐酸溶液，调节水样 pH 值为 1~2，加入 30 mL 萃取剂，萃取 3 次，每次震荡 10 min，将萃取液合并，经过脱水、过滤、浓缩至体积不超过 0.2 mL，添加内标物、衍生试剂后，使用二氯甲烷定容至 1 mL，考察不同萃取溶剂对目标化合物回收率的影响，结果见表 17。当二氯甲烷作为萃取溶剂时，目标化合物的提取效率最高，均超过 95%，本方法最终选择二氯甲烷为萃取溶剂。

表 17 不同萃取溶剂对于双酚 A 和烷基酚回收率的影响 (%)

萃取溶剂	二氯甲烷	正己烷	乙酸乙酯	甲苯
双酚 A	98.8	13.5	76.2	55.1
4-叔丁基苯酚	104	83.7	91.2	65.3
4-丁基苯酚	101	94.1	84.2	88.9
4-戊基苯酚	95.6	108	83.7	65.0
4-己基苯酚	101	97.6	65.8	78.5
4-叔辛基苯酚	98.7	96.5	72.1	72.0
4-庚基苯酚	110	107	80.6	83.6
4-支链壬基酚	95.4	87.5	65.4	79.4
4-辛基苯酚	109	106	82.9	88.1
4-壬基酚	120	118	66.5	75.4

##### (2) 浓缩过程吹干的影响

现行的水中有机物测定标准，研究对象提取过程选用液液萃取的标准中，均涉及萃取液浓缩过程是否吹干的环节。这个问题需要针对目标化合物确定，对于本标准中的各种烷基酚类化合物，部分目标化合物是液体，存在蒸汽压，在真空度合适的情况下存在挥发现象，部分固体目标化合物为粉末状或丝绒状，密度较小，在真空度合适的情况下同样存在飘逸损失。编制组考察了萃取液浓缩过程中吹干对测定结果的影响。

取 10 mL 二氯甲烷，加入 100 ng 目标化合物和 100 ng 替代物，浓缩至体积不超过 0.2 mL 或者浓缩至干并继续负压旋蒸 1 min、5 min 和 10 min，添加内标物、衍生试剂后，使用二氯甲烷定容至 1 mL，结果见表 18。通过实验结果发现，吹干会使检测结果显著降低，尤其是常温下为液态的部分烷基酚类化合物（4-叔丁基苯酚等）测定值降低幅度更大，实验结果与上述分析一致。而当溶液体积浓缩至不超过 0.2 mL 时，目标化合物的测定值均在理论值

左右,说明当溶液浓缩该程度时,目标化合物基本没有损失,最终编制组选择萃取液体积浓缩至不超过 0.2 mL。

表 18 浓缩过程吹干与否对于双酚 A 和烷基酚回收率 (%) 的影响

吹干时间 (min)	浓缩至 0.2 mL	浓缩至干并继续负压 旋蒸 1 min	浓缩至干并继续负压 旋蒸 5 min	浓缩至干并继续负压旋 蒸 10 min
4-叔丁基苯酚	102	40.1	21.5	20.9
4-丁基苯酚	95.6	54.0	22.3	18.8
4-戊基苯酚	104	73.2	32.3	23.2
4-己基苯酚	97.3	84.6	56.1	44.4
4-叔辛基苯酚	94.6	88.1	60.7	53.7
4-庚基苯酚	104	90.9	79.4	74.4
4-支链壬基酚	100	92.3	82.5	74.9
4-辛基苯酚	99.6	90.5	87.8	84.7
4-壬基酚	104	95.4	94.1	92.6
双酚 A	98.5	93.6	94.6	92.1
双酚 A- <i>d</i> <sub>16</sub>	101	95.1	96.0	92.9

### (3) 萃取次数的选择

取 500 mL 水样,加入 100 ng 目标化合物和 100 ng 替代物,使水样中目标化合物和替代物浓度均为 0.20 μg/L,在水样中加入 10 g 氯化钠,待溶解后,加入盐酸溶液,调节水样 pH 值为 1~2,加入 30 mL 二氯甲烷,萃取 1~4 次,每次震荡 10 min,将每次的萃取液分别处理,均经过脱水、过滤、浓缩至不超过 0.2 mL,添加内标物、衍生试剂后,使用二氯甲烷定容至 1 mL,考察不同萃取次数对目标化合物回收率的影响,结果见表 19。从表中可知,双酚 A 经过 3 次萃取可以萃取完全,但 2 次萃取也可以将接近 95% 的双酚 A 萃取出来,其他目标化合物的经过 1 次萃取即可萃取完全,故编制组最终选择将水样萃取 2~3 次。

表 19 每次萃取时间为 10 min 时萃取次数对目标化合物回收率的影响 (%)

萃取次数	1	2	3	4
4-叔丁基苯酚	97.8	1.9	N.D.	N.D.
4-丁基苯酚	102	2.0	N.D.	N.D.
4-戊基苯酚	113	N.D.	N.D.	N.D.
4-己基苯酚	109	N.D.	N.D.	N.D.
4-叔辛基苯酚	119	N.D.	N.D.	N.D.
4-庚基苯酚	117	N.D.	N.D.	N.D.
4-支链壬基酚	96.9	N.D.	N.D.	N.D.
4-辛基苯酚	117	N.D.	N.D.	N.D.
4-壬基酚	103	1.0	N.D.	N.D.
双酚 A	76.3	24.9	4.6	N.D.
双酚 A- <i>d</i> <sub>16</sub>	62.6	27.4	5.2	N.D.

#### (4) 萃取时间的选择

取 500 mL 水样，加入 100 ng 目标化合物和 100 ng 替代物，使水样中目标化合物和替代物浓度均为 0.20  $\mu\text{g/L}$ ，在水样中加入 10 g 氯化钠，待溶解后，加入盐酸溶液，调节水样 pH 值为 1~2，加入 30 mL 二氯甲烷，萃取 4 次，每次震荡 5 min~15 min，将每次的萃取液分别处理，均经过脱水、过滤、浓缩至不超过 0.2 mL，添加内标物、衍生试剂后，使用二氯甲烷定容至 1 mL，考察不同萃取时间对目标化合物回收率的影响，结果见表 19~21。从表中可知，萃取时间对萃取效率略有影响，但影响较小，最终选择将水样每次萃取 10 分钟。

表 20 每次萃取时间为 5 min 时萃取次数对目标化合物回收率的影响 (%)

萃取次数	1	2	3	4
4-叔丁基苯酚	96.2	2.7	N.D.	N.D.
4-丁基苯酚	98.2	2.9	N.D.	N.D.
4-戊基苯酚	107	1.6	N.D.	N.D.
4-己基苯酚	100	1.4	N.D.	N.D.
4-叔辛基苯酚	118	N.D.	N.D.	N.D.
4-庚基苯酚	110	1.9	N.D.	N.D.
4-支链壬基酚	95.6	N.D.	N.D.	N.D.
4-辛基苯酚	114	1.3	N.D.	N.D.
4-壬基酚	104	1.9	N.D.	N.D.
双酚 A	75.0	23.7	5.8	N.D.
双酚 A- <i>d</i> <sub>16</sub>	66.2	24.8	5.5	N.D.

表 21 每次萃取时间为 15 min 时萃取次数对目标化合物回收率的影响 (%)

萃取次数	1	2	3	4
4-叔丁基苯酚	104	N.D.	N.D.	N.D.
4-丁基苯酚	107	1.5	N.D.	N.D.
4-戊基苯酚	118	N.D.	N.D.	N.D.
4-己基苯酚	117	N.D.	N.D.	N.D.
4-叔辛基苯酚	122	N.D.	N.D.	N.D.
4-庚基苯酚	127	N.D.	N.D.	N.D.
4-支链壬基酚	98.1	N.D.	N.D.	N.D.
4-辛基苯酚	123	N.D.	N.D.	N.D.
4-壬基酚	106	N.D.	N.D.	N.D.
双酚 A	76.3	24.2	3.6	N.D.
双酚 A- <i>d</i> <sub>16</sub>	67.6	24.7	4.6	N.D.

#### (5) pH 的选择

在 500 mL 实验用水、地表水和污水中分别加入适量标准使用液和替代物使用液，使三种水样中目标化合物和替代物的加标浓度分别为 0.200  $\mu\text{g/L}$ 、0.500  $\mu\text{g/L}$  和 2.00  $\mu\text{g/L}$ ，在水样中加入 10 g 氯化钠，待溶解后，加入盐酸溶液，调节水样 pH 值为 1~7，加入 30 mL 二

氯甲烷，萃取 2~3 次，每次震荡 10 min，合并萃取液，脱水、过滤、浓缩至不超过 0.2 mL，添加内标物、衍生试剂后，使用二氯甲烷定容至 1 mL，考察不同 pH 值对目标化合物回收率的影响，结果见表 22。从表中可知，实验室空白水样中目标化合物在 pH 值小于 4 时回收率基本保持稳定，pH 值大于 4 时，4-叔丁基苯酚、4-丁基苯酚、4-支链壬基酚和 4-辛基苯酚的回收率略有下降。地表水中在 pH 值大于 3 时除 4-己基苯酚、4-叔辛基苯酚、4-辛基苯酚、4-壬基酚和双酚 A 外，其余目标化合物的回收率均有所下降。污水中在 pH 值大于 3 时除 4-己基苯酚、4-庚基苯酚、4-辛基苯酚、和双酚 A 外，其余目标化合物的回收率均有所下降。整体而言，实验用水、地表水和污水中 pH 值为 1~2 时，目标化合物的回收率处于相对最高水平，考虑到水样保存时需调节 pH 值为 1~2，同时与相关标准对接，故本方法将水样 pH 值调节到 1~2。

表 22 pH 对于双酚 A 和烷基酚回收率的影响 (%)

水样类型	pH 值	回收率 (%)										
		4-叔丁基苯酚	4-丁基苯酚	4-戊基苯酚	4-己基苯酚	4-叔辛基苯酚	4-庚基苯酚	4-支链壬基酚	4-辛基苯酚	4-壬基酚	双酚 A	双酚 A-d <sub>16</sub>
实验室空白水样	<1	94.7	97.3	104	104	108	111	92.9	103	107	97.3	103
	1~2	97.3	97.6	98.2	96.5	93.8	102	86.1	93.8	97.3	102	97.3
	2~3	94.7	92.0	100	99.1	102	106	92.9	99.1	107	102	107
	3~4	90.3	89.4	97.3	95.6	97.3	101	89.4	94.7	101	95.6	101
	4~5	87.6	82.0	96.5	93.8	96.5	94.3	86.2	84.7	106	101	100
	6~7	84.5	85.7	93.8	90.3	97.3	92.9	80.8	86.5	95.6	95.4	100
地表水样	<1	107	110	107	117	96.5	105	105	91.6	85.2	90.6	85.8
	1~2	98.6	99	111	109	106	115	97.3	86.5	83.8	91.5	90.1
	2~3	94.1	92.4	103	92.2	94.6	102	105	86.8	82.1	90.6	88.5
	3~4	82.2	81.3	86.8	90.6	95.3	91.4	91.3	83.1	81.3	88	85.2
	4~5	79	84.4	89	86	89	83	87.4	80.7	80	83.2	84
	6~7	76.3	79.8	86	82.6	79.5	85	81.3	80.3	78.5	84.3	82.5
污水水样	<1	95.2	93.5	98.4	101	92.4	102	95.3	91.0	94.2	86.4	92.1
	1~2	96.4	96.4	101	99.1	93.5	100	90.2	95.4	92.5	90.6	96.5
	2~3	92.5	92.1	103	93.5	94.2	101	91.8	86.5	96.8	83.9	95.1
	3~4	76.3	80.3	92.6	96.1	87.2	96.5	86.4	92.1	88.2	87.4	90.7
	4~5	81.8	76.5	88.6	82.8	88.3	94.3	82.5	80.3	81.2	90.5	84.8
	6~7	78.6	81.3	92.8	88.4	84.9	95.4	82.3	75.6	72.4	81.2	79.5

#### (6) 萃取溶剂体积的选择

取 500 mL 水样，加入 2000 ng 目标化合物和 2000 ng 替代物，使水样中目标化合物和替代物浓度均为 4.0 μg/L，在水样中加入 10 g 氯化钠，待溶解后，加入盐酸溶液，使水样 pH 值为 1~2，加入 20~50 mL 二氯甲烷，萃取 2~3 次，每次震荡 10 min，合并萃取液，脱水、过滤、浓缩不超过 0.2 mL，添加内标物、衍生试剂后，使用二氯甲烷定容至 1 mL，考察不同二氯甲烷体积对目标化合物回收率的影响，结果见表 23。从表中可知，20 mL 二

氯甲烷即可以提取 85% 以上的目标化合物，当萃取溶剂体积增加至 30 mL 时，目标化合物回收率基本达到 100%，故本方法确定萃取溶剂二氯甲烷的体积为 30 mL。

表 23 不同萃取体积对于双酚 A 和烷基酚回收率的影响 (%)

二氯甲烷体积 (mL)	20	30	40	50
4-叔丁基苯酚	95.2	104	107	108
4-丁基苯酚	89.7	109	111	113
4-戊基苯酚	111	116	118	121
4-己基苯酚	97.0	100	101	104
4-叔辛基苯酚	104	104	103	106
4-庚基苯酚	116	118	117	102
4-支链壬基酚	95.2	95.2	98.3	100
4-辛基苯酚	86.7	96.3	97.9	101
4-壬基酚	99.0	97.6	97.1	93.5
双酚 A	88.4	101	103	104
双酚 A-d <sub>16</sub>	100	103	104	104

#### (7) 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： $\text{SO}_4^{2-} > \text{OAc}^- > \text{Cl}^- > \text{NO}_2^- > \text{Br}^- > \text{I}^- > \text{CN}^-$ ；阳离子为： $\text{Li}^+ > \text{Na}^+ > \text{K}^+ > \text{NH}_4^+ > \text{Mg}^{2+}$ 。本标准选用盐析作用比较强、经济易得的 NaCl 进行盐析影响试验，在 500 mL 实验用水、地表水和污水中分别加入适量标准使用液和替代物使用液，使三种水样中目标化合物和替代物的加标浓度分别为 0.200  $\mu\text{g/L}$ 、0.500  $\mu\text{g/L}$  和 2.00  $\mu\text{g/L}$ ，在水样中加入 0~30 g 氯化钠，待溶解后，加入盐酸溶液调节水样 pH 值为 1~2，加入 30 mL 二氯甲烷，萃取 2~3 次，每次震荡 10 min，合并萃取液，脱水、过滤、浓缩至萃取液体积不超过 0.2 mL，添加内标物、衍生试剂后，使用二氯甲烷定容至 1 mL，考察不同加盐量对目标化合物回收率的影响，结果见表 24。从表中可知，添加氯化钠使三种水样中目标化合物的回收率均有较大提高。当加入 10 g 氯化钠时，目标化合物的回收率达到一个最大值，进一步增大氯化钠含量，对目标化合物的回收率不再有提高作用，故编制组选择在 500 mL 水样中添加氯化钠的质量为 10 g。

表 24 添加不同质量氯化钠对于双酚 A 和烷基酚回收率的影响 (%)

水样类型	氯化钠量 (g)	目标化合物回收率 (%)										
		4-叔丁基苯酚	4-丁基苯酚	4-戊基苯酚	4-己基苯酚	4-叔辛基苯酚	4-庚基苯酚	4-支链壬基酚	4-辛基苯酚	4-壬基酚	双酚 A	双酚 A-d <sub>16</sub>
实验室空白水样	0	87.5	87.3	97	90.2	87.4	92	93.9	85.6	99.1	87.4	97.8
	5	96.5	95.4	101	106	110	96.8	104	93.5	107	98.1	101
	10	103	103	112	108	110	112	103	109	113	115	106
	20	103	106	115	111	114	115	105	107	112	110	109
	30	102	107	114	112	110	115	105	108	111	114	108

水样类型	氯化钠量 (g)	目标化合物回收率 (%)										
		4-叔丁基苯酚	4-丁基苯酚	4-戊基苯酚	4-己基苯酚	4-叔辛基苯酚	4-庚基苯酚	4-支链壬基苯酚	4-辛基苯酚	4-壬基苯酚	双酚 A	双酚 A-d <sub>16</sub>
地表水样	0	81.2	79.5	73.5	68.8	85.2	88.1	75.4	72.6	88.5	72.3	66.4
	5	92.3	82.4	88.5	81.4	96.3	101	95.3	93.5	81.3	82.5	79.4
	10	98.2	96.5	95.4	98.5	101	103	92.3	85.6	98.3	85.5	97.7
	20	101	92.3	96.6	91.4	97.5	93.5	95.2	84.2	101	82.1	102
	30	95.3	102	105	94.5	93.2	98.7	84.5	90.1	86.3	82.5	91.3
污水水样	0	65.5	82.3	68.8	75.6	72.5	85.2	86.2	78.2	70.3	65.2	70.3
	5	84.3	92.5	89.1	78.5	84.5	94.5	93.0	95.4	86.4	80.2	86.4
	10	101	91.5	98.4	92.3	101	92.1	97.5	117	105	102	88.4
	20	98.2	93.1	94.6	94.3	96.5	96.4	114	92.5	93.7	93.8	89.2
	30	95.4	96.5	101	88.6	92.5	86.6	98.5	101	112	86.4	94.2

#### (8) 小结

通过上述条件试验, 确定液液萃取的条件为: 量取 500 mL 水样, 加入盐酸调节水样 pH 值为 1~2, 加入 10 g 氯化钠, 用 30 mL 二氯甲烷萃取水样中的目标化合物, 重复萃取 2~3 次, 每次震荡萃取 10 min, 合并所有萃取液, 浓缩至不超过 0.2 mL。

#### (9) 实际水样的回收效率

编制组利用上述液液萃取条件考察了实验用水、地下水、地表水、污水、废水和海水的加标回收效率 (表 25)。从表中数据分析, 方法规定的液液萃取的前处理方法, 能够达到标准拟达到的回收率。

表 25 各种水中液液萃取法的加标回收效率 (%)

目标化合物	水类型											
	实验用水			地下水	地表水 1	地表水 2	污水 1	污水 2	废水 1	废水 2	海水 1	海水 2
	低浓度加标	中浓度加标	高浓度加标									
4-叔丁基苯酚	75.0	93.3	85.5	94.2	97.4	103	93	83.4	78.2	83.9	71.9	106
4-丁基苯酚	93.3	92.5	86.9	102	99.7	126	97.6	84.5	84.2	91.3	96.7	96
4-戊基苯酚	90.0	96.0	92.6	117	107	101	103	88.6	88	95.3	102	111
4-己基苯酚	86.6	96.0	95.6	114	108	87.8	108	91.5	86.4	102	103	104
4-叔辛基苯酚	86.3	96.4	96.4	114	106	69.7	104	89.2	82.4	94.4	98.4	102
4-庚基苯酚	93.3	98.0	99.7	121	103	95.9	111	96	83.6	109	113	101
4-支链壬基苯酚	113	80.0	87.7	76.8	85.8	101	96.9	82.1	105	80.2	82.4	90.7
4-辛基苯酚	100	83.0	90.2	94.1	86.3	115	97.6	85.6	85.5	101	95.5	112
4-壬基苯酚	103	85.5	92.7	107	100	102	100	93.4	86.4	108	105	99.1
双酚 A	83.3	69.5	73.6	86.7	87.9	100	73.4	63.4	63.1	69	78.8	107

目标化合物	水类型											
	实验用水			地下水	地表水1	地表水2	污水1	污水2	废水1	废水2	海水1	海水2
	低浓度加标	中浓度加标	高浓度加标									
双酚 A-d <sub>16</sub>	92.3	70.0	72.7	124	90.5	71.7	82.8	69.2	60.2	68.4	86.3	95.3

#### 5.7.4.2 固相萃取

依据文献调研的主要结果，固相萃取实验主要对萃取小柱（盘）类型、盐度、酸度、上样速度、洗脱溶剂和洗脱速度等关键萃取条件进行了选择和优化，主要通过空白水样加标的方式考察，具体加标方式为：在 500 mL 实验用水中加入盐酸水溶液，调节水样 pH 值后，加入 100 ng 目标化合物和 100 ng 替代物，使水中目标化合物和替代物浓度均为 0.20 μg/L。考察穿透效应时使用高浓度加标溶液，具体加标方式为：在 500 mL 实验用水中加入盐酸水溶液，调节水样 pH 值后，加入 20000 ng 目标化合物和 20000 ng 替代物，使水中目标化合物和替代物浓度均为 40 μg/L。

##### (1) 固相萃取柱

##### ① 固相萃取柱类型的影响

通过参考国内外文献和标准，编制组确定了三种固相萃取柱（苯乙烯/二乙烯苯共聚物、混合型阴离子交换反相吸附剂型柱、C<sub>18</sub>柱）作为筛选对象。取 500 mL 水样，加入 100 ng 目标化合物和 100 ng 替代物，使水样浓度为 0.2 μg/L，上样速度 5 mL/min，上样结束后吹至近干，用 15 mL 二氯甲烷以 1 mL/min 速度洗脱，洗脱液经脱水后浓缩至体积不超过 0.2 mL，添加内标物、衍生试剂后，使用二氯甲烷定容至 1 mL，室温衍生 1 h，考察不同固相萃取柱对目标化合物回收率的影响，结果见表 26。由表可见，苯乙烯/二乙烯苯共聚物为填料的固相萃取小柱目标化合物回收率最好，考虑目标化合物的理化性质，本方法选择固相萃取柱为苯乙烯/二乙烯苯共聚物为填料的固相萃取小柱，同时考虑到塑料制品容易引入空白，方法规定固相萃取小柱的材质为聚丙烯或玻璃材质。

表 26 不同固相萃取柱对目标化合物回收率的影响 (%)

固相萃取柱	苯乙烯/二乙烯苯共聚物	混合型阴离子交换反相吸附剂型柱	C <sub>18</sub> 柱
4-叔丁基苯酚	81.6	11.3	16.4
4-丁基苯酚	72.9	11.5	12.4
4-戊基苯酚	87.6	9.8	48.6
4-己基苯酚	92.2	12.3	64.5
4-叔辛基苯酚	63.7	10.3	75.4
4-庚基苯酚	74.8	38.7	68.9
4-支链壬基酚	76.6	25.4	83.1
4-辛基苯酚	78.9	63.3	72.6
4-壬基酚	76.5	74.2	86.7

固相萃取柱	苯乙烯/二乙烯苯共聚物	混合型阴离子交换反相吸附剂型柱	C <sub>18</sub> 柱
双酚 A	25.6	34.8	36.7
双酚 A- <i>d</i> <sub>16</sub>	43.8	12.1	32.4

### ②上样速度的影响

取 500 mL 水样，添加盐酸调节 pH 值为 1~2，加入 100 ng 目标化合物和 100 ng 替代物，使水样浓度为 0.2 μg/L，上样速度 1 mL/min~10 mL/min，上样结束后吹至近干，用 15 mL 二氯甲烷以 1 mL/min 速度洗脱，洗脱液经脱水后浓缩至体积不超过 0.2 mL，添加内标物、衍生试剂后，使用二氯甲烷定容至 1 mL，室温衍生 1 h，考察不同上样速度对目标化合物回收率的影响，结果见表 27。在当前实验条件下，当上样速率在 5 mL/min 时目标化合物回收率最好。故本方法选择上样速度为 5 mL/min。

表 27 不同上样速度对目标化合物回收率的影响 (%)

上样速度 (mL/min)	1	3	5	7	10
4-叔丁基苯酚	128	76.8	81.6	49.2	58.8
4-丁基苯酚	57.9	77.2	72.9	51.2	59.6
4-戊基苯酚	90	95.4	87.6	60.7	66.9
4-己基苯酚	94.3	75	92.2	70.9	75
4-叔辛基苯酚	90.2	71.2	73.7	73.4	77.8
4-庚基苯酚	98.1	139	74.8	66.5	65.4
4-支链壬基酚	94.2	84.9	76.6	77.1	80.6
4-辛基苯酚	63.1	77.3	78.9	77	78.4
4-壬基酚	47.8	68.9	76.5	71.4	70.1
双酚 A	43.2	25.4	35.6	39.2	37.4
双酚 A- <i>d</i> <sub>16</sub>	33.3	11.7	23.8	38.8	24.8

### ③洗脱溶剂的影响

取 500 mL 水样，添加盐酸调节 pH 值为 1~2，加入 100 ng 目标化合物和 100 ng 替代物，使水样浓度为 0.2 μg/L，上样速度 5 mL/min，上样结束后吹至近干，用 15 mL 有机溶剂（丙酮、二氯甲烷、乙酸乙酯、正己烷）以 1 mL/min 速度洗脱，洗脱液中添加 1 mL~2 mL 正己烷，经脱水后浓缩至体积不超过 0.2 mL，添加内标物、衍生试剂后，使用二氯甲烷定容至 1 mL，室温衍生 1 h，考察不同洗脱溶剂对目标化合物回收率的影响，结果见表 28。由表可以看出二氯甲烷的洗脱效率明显优于乙酸乙酯和正己烷。由于二氯甲烷与水不互溶，固相萃取柱中残存的水分降低了二氯甲烷洗脱效率，尤其是对极性较强的双酚 A 的洗脱效率影响较大。为提高双酚 A 的洗脱效率，在二氯甲烷洗脱前，选择使用 5 mL 丙酮预先浸洗固相萃取柱，然后二氯甲烷洗脱，能够显著提高双酚 A 的洗脱效率。故本方法选择洗脱溶剂为 5 mL 丙酮+15 mL 二氯甲烷。

表 28 不同洗脱溶剂对目标化合物回收率的影响 (%)

洗脱溶剂	5 mL 丙酮+15 mL 二氯甲烷	二氯甲烷	乙酸乙酯	正己烷
4-叔丁基苯酚	72.9	73.2	32.4	1.8
4-丁基苯酚	73.6	69.5	35.5	0.6
4-戊基苯酚	88.7	92.7	44.9	1.7
4-己基苯酚	87.9	91.4	50.1	4.1
4-叔辛基苯酚	71	90.7	52.2	11.5
4-庚基苯酚	91.1	88.4	87.8	19.6
4-支链壬基苯酚	76.7	83.1	55.9	9.6
4-辛基苯酚	91.9	86.5	46.3	15.1
4-壬基酚	89.6	95.7	34.1	21.7
双酚 A	78.6	37.4	49.4	32.7
双酚 A- <i>d</i> <sub>16</sub>	77.9	21.4	55.8	0.1

④洗脱溶剂体积的影响

取 500 mL 水样，加入 100 ng 目标化合物和 100 ng 替代物，使水样浓度为 0.2 μg/L，添加盐酸调节 pH 值为 1~2，上样速度 5 mL/min，上样结束后氮吹至近干，依次用 5 mL 丙酮、5 mL 二氯甲烷、5 mL 二氯甲烷、5 mL 二氯甲烷以 1 mL/min 速度洗脱，将各段洗脱液分别收集，经脱水后浓缩至体积不超过 0.2 mL，添加内标物、衍生试剂后，使用二氯甲烷定容至 1 mL，室温衍生 1 h，考察不同洗脱溶剂体积对目标化合物回收率的影响，结果见表 29。从表中可知，5 mL 丙酮和 10 mL 二氯甲烷可以将目标化合物充分洗脱下来，故编制组选择洗脱溶剂使用量为 5 mL 丙酮+10 mL 二氯甲烷。

表 29 不同洗脱溶剂用量对目标化合物回收率的影响 (%)

洗脱溶剂用量	5 mL 丙酮	5 mL 二氯甲烷	5 mL 二氯甲烷	5 mL 二氯甲烷
4-叔丁基苯酚	58.0	11.3	3.7	N.D.
4-丁基苯酚	66.6	9.8	3.3	N.D.
4-戊基苯酚	54.3	10.2	3.5	N.D.
4-己基苯酚	67.2	10.5	3.5	N.D.
4-叔辛基苯酚	60.5	13.8	5.1	N.D.
4-庚基苯酚	58.6	11.3	4.1	N.D.
4-支链壬基苯酚	66.6	19.7	7.8	N.D.
4-辛基苯酚	62.5	10.5	3.5	N.D.
4-壬基酚	61.2	10.5	3.4	N.D.
双酚 A	56.2	13.3	N.D.	N.D.
双酚 A- <i>d</i> <sub>16</sub>	47.5	16.2	3.1	1.7

⑤酸度的影响

取 500 mL 水样，加入 100 ng 目标化合物和 100 ng 替代物，使水样浓度为 0.2 μg/L，添加盐酸调节 pH 值为 1~7，上样速度 5 mL/min，上样结束后吹至近干，用 5 mL 丙酮和 10 mL 二氯甲烷以 1 mL/min 速度洗脱，洗脱液添加 1 mL~2 mL 正己烷，经脱水后浓缩至体积不超过 0.2 mL，添加内标物、衍生试剂后，使用二氯甲烷定容至 1 mL，室温衍生 1 h，考察不同 pH 值对目标化合物回收率的影响，结果见表 30。从表中可知，当水样的 pH 值低于 3 时，目标化合物的回收率最高。结合水样保存时 pH 值为 1~2，简化实验过程，方法规定调节水样的 pH 值为 1~2。

表 30 不同 pH 值对目标化合物回收率的影响 (%)

pH	<1	1~2	2~3	3~4	4~5	6~7
4-叔丁基苯酚	67.7	72.9	74.0	69.4	70.2	53.8
4-丁基苯酚	77.4	73.6	76.8	72.6	72.3	71.8
4-戊基苯酚	86.4	88.7	81.0	83.5	66.4	67.1
4-己基苯酚	85.3	87.9	89.6	86.5	69.2	72.6
4-叔辛基苯酚	79.2	71.0	74.3	69.3	65.6	64.9
4-庚基苯酚	83.2	91.1	87.2	84.6	71.2	73.9
4-支链壬基酚	79.1	76.7	73.1	73.2	70.6	52.1
4-辛基苯酚	98.5	91.9	87.5	82.8	69.5	64.0
4-壬基酚	85.9	89.6	85.0	83.7	62.9	70.2
双酚 A	82.2	78.6	79.8	80.3	75.1	66.0
双酚 A-d <sub>16</sub>	77.2	77.9	73.5	75.7	61.5	71.4

#### ⑥盐量的影响

取 500 mL 水样，添加盐酸调节 pH 值为 1~2，添加氯化钠 0~30 g，加入 100 ng 目标化合物和 100 ng 替代物，使水样浓度为 0.2 μg/L，上样速度 5 mL/min，上样结束后氮吹至近干，依次用 5 mL 丙酮、10 mL 二氯甲烷以 1 mL/min 速度洗脱，洗脱液中添加 1 mL~2 mL 正己烷，经脱水后浓缩至体积不超过 0.2 mL，添加内标物、衍生试剂后，使用二氯甲烷定容至 1 mL，室温衍生 1 h，考察不同氯化钠含量对目标化合物回收率的影响，结果见表 31。从实验结果可知，不添加氯化钠水样目标化合物的回收率最好，随着氯化钠添加量的增加，双酚 A 和烷基酚类化合物的回收率均有所下降，因此，固相萃取法富集水样中的目标化合物时，不需要加入氯化钠。海水中平均含盐量在 3.5%，所以固相萃取法不适用于海水样品。

表 31 不同氯化钠含量对目标化合物回收率的影响 (%)

氯化钠含量/g	0	1	5	10	20	30
4-叔丁基苯酚	88.3	71.7	77.3	66.6	76.3	61.2
4-丁基苯酚	79.2	66.3	75.6	79.5	68.5	71.3
4-戊基苯酚	87.3	70.9	78.8	76.1	85.5	77.2
4-己基苯酚	95.2	81.6	85.5	89.2	74.6	76.3
4-叔辛基苯酚	67.6	60.5	57.6	65.4	64.8	66.3

氯化钠含量/g	0	1	5	10	20	30
4-庚基苯酚	70.8	59.3	53.6	57.7	56.3	59.5
4-支链壬基酚	74.2	55.7	54.3	47.3	46.3	40.5
4-辛基苯酚	63.0	54.6	46.7	45.8	39.0	47.2
4-壬基酚	68.6	50.0	40.2	35.5	27.0	34.8
双酚 A	113	89.1	68.5	81.3	97.4	95.6
双酚 A-d <sub>16</sub>	127	89.0	92.8	112	129	112

### ⑦ 洗脱液中添加正己烷的影响

取 500 mL 水样，添加盐酸调节 pH 值为 1~2，加入 250 ng 目标化合物和 250 ng 替代物，使水样浓度为 0.5 µg/L，上样速度 5 mL/min，上样结束后，用 5 mL 丙酮和 10 mL 二氯甲烷以 1 mL/min 速度洗脱，洗脱液添加 0 mL~5 mL 正己烷，经脱水后浓缩至体积不超过 0.2 mL，添加内标物、衍生试剂后，使用二氯甲烷定容至 1 mL，生 1 h，考察不同正己烷添加量对目标化合物回收率的影响，结果见表 32。从表中可知，添加正己烷使得回收率有所提高，当正己烷添加量超过 2 mL 时回收率不再增加。故本标准选择在洗脱液中添加正己烷 1 mL~2 mL。

表 32 不同正己烷添加量对目标化合物回收率的影响 (%)

氮吹时间	0 mL	1 mL	2 mL	5 mL
4-叔丁基苯酚	92.4	95.4	93.1	92.8
4-丁基苯酚	91.2	95.7	94.2	93.2
4-戊基苯酚	93.2	96.1	94.8	93.6
4-己基苯酚	87.2	89.1	90.6	91.2
4-叔辛基苯酚	83.6	86.2	87.4	85.2
4-庚基苯酚	82.0	84.9	83.6	85.8
4-支链壬基酚	76.4	80.5	81.6	78.8
4-辛基苯酚	70.0	72.4	71.4	72.2
4-壬基酚	60.4	64.8	62.6	63.0
双酚 A	90.0	89.5	91.0	91.2
双酚 A-d <sub>16</sub>	93.6	96.4	97.2	95.6

### ⑧ 氮吹时间的影响

取 500 mL 水样，添加盐酸调节 pH 值为 1~2，加入 100 ng 目标化合物和 100 ng 替代物，使水样浓度为 0.2 µg/L，上样速度 5 mL/min，上样结束后氮气吹至不同时间，用 5 mL 丙酮和 10 mL 二氯甲烷以 1 mL/min 速度洗脱，洗脱液添加 1 mL~2 mL 正己烷，经脱水后浓缩至体积不超过 0.2 mL，添加内标物、衍生试剂后，使用二氯甲烷定容至 1 mL，室温衍生 1 h，考察不同氮吹时间对目标化合物回收率的影响，结果见表 33。从表中可知，氮吹时间 5 min 前对目标化合物的回收率基本无影响。但当氮吹 15 min 时，目标化合物回收率出

现明显的降低。编制组所用的固相萃取仪在氮吹时间为 1 min 时，固相萃取小柱已近干，考虑到每个实验室所用固相萃取装置不同，规定具体时间可能达到的效果不同。故本标准规定上样后氮吹至近干。

表 33 不同氮吹时间对目标化合物回收率的影响 (%)

氮吹时间	10 s	1 min	5 min	15 min
4-叔丁基苯酚	86.2	88.4	83.0	53.1
4-丁基苯酚	83.5	88.5	86.7	55.6
4-戊基苯酚	76.5	85.3	78.0	67.5
4-己基苯酚	87.4	78.6	75.7	66.6
4-叔辛基苯酚	81.9	84.8	77.9	64.3
4-庚基苯酚	76.9	88.2	76.1	73.4
4-支链壬基苯酚	70.8	86.6	65.3	69.3
4-辛基苯酚	77.5	89.5	74.0	57.3
4-壬基酚	86.7	90.6	74.2	62.3
双酚 A	82.6	88.9	86.9	82.4
双酚 A- <i>d</i> <sub>16</sub>	78.3	83.1	82.1	81.9

#### ⑨洗脱速度的影响

取 500 mL 水样，添加盐酸调节 pH 值为 1~2，加入 100 ng 目标化合物和 100 ng 替代物，使水样浓度为 0.2 μg/L，上样速度 5 mL/min，上样结束后氮气吹至不同时间，依次用 5 mL 丙酮和 10 mL 二氯甲烷以 1 mL/min~5 mL/min 速度洗脱，洗脱液添加 1 mL~2 mL 正己烷，经脱水后浓缩至体积不超过 0.2 mL，添加内标物、衍生试剂后，使用二氯甲烷定容至 1 mL，室温衍生 1 h，考察不同洗脱速度对目标化合物回收率的影响，结果见表 34。从表中可知，当洗脱速度为 1 mL/min 时，目标化合物的回收率最好，随着洗脱速度的提高，部分目标化合物的回收率出现明显下降。本方法选择洗脱液的洗脱速度为 1 mL/min。

表 34 不同洗脱速度对目标化合物回收率的影响 (%)

洗脱速度 (mL/min)	1	2	3	5
4-叔丁基苯酚	80.2	86.5	81.2	78.4
4-丁基苯酚	82.6	84.7	79.4	68.4
4-戊基苯酚	86.3	91.2	81.6	83.5
4-己基苯酚	75.4	70.3	64.8	68.4
4-叔辛基苯酚	81.3	74.6	66.7	63.1
4-庚基苯酚	86.4	88.4	75.1	71.5
4-支链壬基苯酚	76.8	68.5	65.4	57.8
4-辛基苯酚	73.2	82.4	65.4	52.5
4-壬基酚	61.5	70.9	55.4	51.2
双酚 A	82.5	75.6	70.8	61.5

洗脱速度 (mL/min)	1	2	3	5
双酚 A-d <sub>16</sub>	90.3	78.4	75.4	63.8

#### ⑩穿透实验

取 500 mL 水样，添加盐酸调节 pH 值为 1~2，加入目标化合物和替代物，使水样浓度为 4、10、20、30 µg/L，上样速度 5 mL/min，上样结束后氮气吹至近干，依次用 5 mL 丙酮和 10 mL 二氯甲烷以 1 mL/min 速度洗脱，洗脱液添加 1 mL~2 mL 正己烷，经脱水后浓缩至体积不超过 0.2 mL，添加内标物、衍生试剂后，使用二氯甲烷定容至 1 mL，室温衍生 1 h，考察固相萃取柱的最大承载量，结果见表 35。表 35 显示，水样浓度大于 20.0 µg/L 时，各目标化合物的回收率均有下降的趋势，说明固相萃取柱有穿透的可能，所以当水样中任一目标化合物浓度大于 20.0 µg/L 时，需注意是否出现穿透。可减少取样量重新测定。

表 35 水样浓度对目标化合物回收率的影响 (%)

水样浓度 (µg/L)	4	10	20	30
4-叔丁基苯酚	83.9	81.7	76.4	67.3
4-丁基苯酚	80.3	84.2	79.9	61.5
4-戊基苯酚	81.8	77.4	76.5	56.5
4-己基苯酚	73.6	78.1	65.2	61.3
4-叔辛基苯酚	81.4	81.5	63.9	53.8
4-庚基苯酚	74.0	86.8	79.6	55.2
4-支链壬基苯酚	81.7	90.3	79.6	63.3
4-辛基苯酚	79.5	88.3	78.4	68.2
4-壬基酚	76.6	74.2	70.5	66.9
双酚 A	88.2	90.7	83.5	65.1
双酚 A-d <sub>16</sub>	86.0	94.3	80.1	66.2

#### ⑪小结

固相萃取柱萃取条件为：量取 500 mL 水样，加入盐酸调节水样 pH 值为 1~2，上样速度 5 mL/min，上样结束后氮气吹至近干，依次用 5 mL 丙酮和 10 mL 二氯甲烷以 1 mL/min 速度洗脱，洗脱液添加 1 mL~2 mL 正己烷，经脱水后浓缩至体积不超过 0.2 mL。

#### ⑫实际水样的回收效率

编制组利用上述固相柱萃取条件考察了实验用水、地下水、地表水、污水、废水的加标回收效率（表 36）。从表中数据分析，方法规定的固相萃取的前处理方法，能够达到标准拟达到的回收率。

表 36 各种水利用固相柱萃取法的加标回收效率 (%)

水类型	实验用水			地下水	地表水 1	地表水 2	污水 1	污水 2	废水
	低浓度加标	中浓度加标	高浓度加标						

水类型	实验用水			地下水	地表水 1	地表水 2	污水 1	污水 2	废水
	低浓度加标	中浓度加标	高浓度加标						
4-叔丁基苯酚	98.7	106.4	85.6	78.0	90.0	75	91.2	65	78.9
4-丁基苯酚	88.7	102.0	85.4	88.2	97.4	85	97.2	82.5	84.5
4-戊基苯酚	71.0	10.4	84.9	98.0	95.0	80	96.4	75.6	86.6
4-己基苯酚	68.7	96.8	80.6	94.5	93.2	85.2	93.5	84.4	88.5
4-叔辛基苯酚	70.3	94.0	78.6	138	85.6	85.6	84.4	74.4	79.8
4-庚基苯酚	76.0	92.8	75.9	92.2	86.4	100	84.3	83.8	96.5
4-支链壬基酚	65.7	79.6	65.1	86.5	80.4	85.2	79.6	65.6	70.3
4-辛基苯酚	82.0	72.4	62.8	78.5	77.8	90	74.6	76.9	92.8
4-壬基酚	79.0	60.4	59.7	80.5	63.2	80	68.8	58.6	71.8
双酚 A	88.3	96.4	82.3	96.8	81.6	70	68.5	90	90
双酚 A- <i>d</i> <sub>16</sub>	92.0	94.0	82.5	92.1	91.6	90	72.0	89.4	95.4

## (2) 固相萃取盘

固相萃取柱实验说明苯乙烯/二乙烯苯共聚物填料可以满足本标准中 BPA 和烷基酚的回收效率要求，编制组选取苯乙烯/二乙烯苯共聚物材料的固相萃取膜开展实验，萃取膜规格为 47 mm。鉴于固相萃取柱实验结果，编制组对活化试剂、洗脱试剂、酸度、含盐量均不再考察，只分析水样上样速度对水中目标化合物回收效率的影响。

### ① 上样速度的影响

取 500 mL 水样，加入 100 ng 目标化合物和 100 ng 替代物，使水样浓度为 0.2 μg/L，添加盐酸调节 pH 值至 1~2，上样速度 10 mL/min~100 mL/min，上样结束后氮气吹至近干，依次用 5 mL 丙酮和 10 mL 二氯甲烷浸泡洗脱，洗脱液添加 1 mL~2 mL 正己烷，经脱水后浓缩至体积不超过 0.2 mL，添加内标物、衍生试剂后，使用二氯甲烷定容至 1 mL，衍生 1 h，考察上样速度对目标化合物回收率的影响，结果见表 37。从表中数据可以看出当上样速度超过 50 mL/min 后，目标化合物回收率下降较为明显，编制组选择水样的上样速度为 30 mL/min~50 mL/min。

表 37 上样速度对目标化合物回收率的影响 (%)

上样速率 (mL/min)	10	30	50	70	100
4-叔丁基苯酚	63.4	62.2	69.5	50.4	25.7
4-丁基苯酚	61.0	68.7	63.4	53.5	34.5
4-戊基苯酚	70.8	76.4	72.5	71.1	54.3
4-己基苯酚	77.9	84.4	78.3	76.2	73.0
4-叔辛基苯酚	67.6	82.9	77.6	79.2	63.7
4-庚基苯酚	73.4	90.1	79.2	86.5	80.7
4-支链壬基酚	68.9	77.8	78.2	79.5	72.8
4-辛基苯酚	75.6	69.2	84	83.6	67.2

上样速率 (mL/min)	10	30	50	70	100
4-壬基酚	76.2	63.2	89.2	89.4	37.1
双酚 A	84.4	75.7	73.5	72.7	51.8
双酚 A- <i>d</i> <sub>16</sub>	81.2	91.7	80.9	81.4	59.8

## ②小结

通过上述条件试验, 确定固相萃取盘萃取的条件为: 量取 500 mL 水样, 添加盐酸调节 pH 值至 1~2, 上样速度 30 mL/min~50 mL/min, 上样结束后氮气吹至近干, 依次用 5 mL 丙酮和 10 mL 二氯甲烷浸泡洗脱, 洗脱液添加 1 mL~2 mL 正己烷, 经脱水后浓缩至体积不超过 0.2 mL。

## ③实际水样的回收效率

编制组利用上述固相盘萃取条件考察了实验用水、地表水、污水、废水的加标回收效率 (表 38)。从表 38 中数据分析, 方法规定的固相萃取的前处理方法, 用固相萃取盘同样能够达到标准拟达到的回收率。

表 38 利用固相盘萃取法的加标回收效率 (%)

水类型	实验用水			地表水	污水	废水
	低浓度加标	中浓度加标	高浓度加标			
4-叔丁基苯酚	83.3	93.5	88.3	90.2	86.9	92.4
4-丁基苯酚	86.7	94.0	90.3	85.1	90.6	92
4-戊基苯酚	90.0	97.5	95.3	95.3	106	110
4-己基苯酚	86.7	97.5	96.9	95	109	114
4-叔辛基苯酚	86.7	99.0	99.7	90	90.6	92.6
4-庚基苯酚	93.3	99.0	97.2	90.5	101	111
4-支链壬基酚	116.7	81.0	88.6	85.1	83.8	121
4-辛基苯酚	100.0	85.0	90.8	90	105	111
4-壬基酚	76.7	87.0	92.5	75.6	63.1	75.6
双酚 A	86.7	71.0	73.9	105	98.8	89.4
双酚 A- <i>d</i> <sub>16</sub>	96.7	71.0	73.9	90.2	91.3	78.2

## 5.7.4.3 净化

国内外涉及双酚 A、辛基酚和壬基酚等酚类化合物的标准监测方法中净化步骤不是必要步骤, 标准方法根据实际情况自主确定, 具体情况见表 39, 此外, 国内涉及苯酚、甲酚、氯酚、硝基酚等其他酚类化合物的标准监测方法中的净化方法也列入表 39。

从表中可知, 涉及双酚 A、辛基酚和壬基酚等酚类化合物的 8 个标准监测方法中, 未采用净化步骤的有 5 个标准 (ISO 18857-2:2009、ASTM D 7065-2017、ASTM D 7574-2016、ASTM D 7485-2016 和 HJ 1192-2022), 采用净化步骤的有 3 个标准 (ISO 18857-1:2005、ISO 24293:2009、JISK 0450-10-10:2006)。除此之外, 表中净化方法主要包含两类: 酸碱净化和柱净化。虽然涉及苯酚、甲酚、氯酚、硝基酚等其他酚类化合物的标准监测方法多采用了酸

碱净化法，但涉及双酚 A、辛基酚和壬基酚等酚类化合物的标准监测方法中均未采用酸碱净化法，而是采用了柱净化方法。

上述标准涉及的柱净化方法中采用了 3 种固相萃取柱作为净化柱使用，分别是正相硅胶柱、反相硅胶柱（C<sub>18</sub>柱）、苯乙烯/二乙烯苯共聚物柱（HLB 柱）。

ISO 18857-1:2005 标准采用正相硅胶柱，净化柱经正己烷活化、正己烷溶液上柱后，使用正己烷淋洗、甲苯洗脱。

JISK 0450-10-10:2006 标准采用正相硅胶柱，净化柱经正己烷活化、二氯甲烷溶液上柱后，使用正己烷淋洗、正己烷-丙酮混合液洗脱。

ISO 24293:2009 标准采用反相硅胶柱，净化柱经乙酸乙酯和正己烷活化、正己烷溶液上柱后，无淋洗步骤，使用正己烷和正己烷-乙醚混合液洗脱。

SN/T 1850.3-2010 标准采用 HLB 柱，净化柱经甲醇和水活化、甲醇-水混合溶液上柱后，无淋洗步骤，使用甲醇-二氯甲烷混合液洗脱。

结合国内外标准监测方法，编制组在本标准中分别考察了酸碱净化法和柱净化法两类净化方法。

表 39 国内外标准方法中关于净化的要求

标准编号	环境介质	前处理方法	是否衍生	分析方法	目标化合物	是否净化	净化方法
ISO 18857-1:2005	地表水,地下水,污水,工业废水	液液萃取	否	GC/MS	4-t-OP、4-NP	是	净化柱是硅胶柱,正己烷溶液样品上柱后,用10 mL正己烷淋洗,20 mL甲苯洗脱。
ISO 18857-2:2009	地表水,地下水,污水,工业废水	固相萃取	MSTFA 衍生	GC/MS	4-t-OP、4-NP、BPA	否	—
ISO 24293:2009	饮用水、废水、地下水和地表水	固相萃取	否	GC/MS	4-NP	是	净化柱是硅胶柱(反相),正己烷溶液样品上柱后,无淋洗步骤,用15 mL正己烷和10 mL正己烷(含30%乙醚)洗脱。
ASTM D 7065-2017	地表水、废水	液液萃取	否	GC/MS	4-t-OP、4-NP、BPA	否	—
ASTM D7574-2016	地表水,地下水,污水,工业废水	固相萃取	否	LC/MS	BPA	否	—
ASTM D7485-2016	地表水,地下水,污水,工业废水、海水	固相萃取	否	LC/MS/MS	4-t-OP、4-NP	否	—
JISK 0450-10-10:2006	工业用水和废水	液液萃取/固相萃取	BSTFA 衍生	GC/MS	BPA	是	净化柱是硅胶柱,二氯甲烷溶液样品上柱后,用100 mL正己烷淋洗,100 mL丙酮-正己烷(1+4)洗脱。
HJ 1192-2022	地表水,地下水,污水,工业废水、	固相萃取	否	HPLC	与本标准相同,烷基酚和BPA共10种	否	—
HJ 1150-2020	地表水,地下水,污水,工业废水、海水	液液萃取/固相萃取	否	GC/MS	硝基酚共12种	是	萃取前酸碱净化
HJ 676-2013	地表水,地下水,污水,工业废水	液液萃取	否	GC/MS	苯酚、甲酚、氯酚、硝基酚共13种	是	萃取后酸碱净化
HJ 591-2010	地表水,地下水,污水,工业废水、海水	液液萃取	乙酸酐衍生	GC	五氯酚	否	—
HJ 744-2015	地表水,地下水,污水,工业废水	液液萃取/固相萃取	五氟苯基溴衍生	GC/MS	苯酚、甲酚、氯酚、硝基酚共14种	是	萃取前酸碱净化
SN/T 1850.3-2010	纺织品	索氏提取	否	HPLC	NP/OP	是	净化柱是苯乙烯-二乙烯苯填料柱,10 mL甲醇-水(3:2)样品溶液上样抽干,用5 mL甲醇-二氯甲烷(1:4)洗脱
HJ 711-2014	固废和固废浸出液	液液萃取	否	GC	苯酚、甲酚、氯酚、硝基酚共21种	是	提取液经酸碱净化后,再液液萃取

### (1) 酸碱净化法

编制组首先考察了酸碱净化法对双酚 A 和烷基酚的回收率的影响。在酸碱净化过程中, 取 500 mL 水样, 加入标准使用液 (1  $\mu\text{g/mL}$ ), 使水样中目标化合物的浓度为 0.20  $\mu\text{g/L}$ , 在水样中加入 10 g 氯化钠, 待溶解后, 加入氢氧化钠水溶液, 使水样的  $\text{pH}>12$ , 加入 30 mL 二氯甲烷, 萃取 1 次, 震荡 10 min, 弃去有机相, 水相中加入盐酸水溶液, 使水样的  $\text{pH}$  为 1~2, 加入 30 mL 二氯甲烷, 萃取 3 次, 每次震荡 10 min, 合并萃取液, 脱水、过滤、浓缩至体积不超过 0.2 mL, 添加内标物和衍生试剂后, 使用二氯甲烷定容至 1 mL, 考察酸碱净化法对目标化合物回收率的影响, 结果见表 40。从表中可以看出, 在有机相弃液中, 除双酚 A、4-叔丁基苯酚和 4-丁基苯酚外, 其余目标化合物的含量均有超过 60% 保留在有机相弃液, 而酸碱净化后水相中目标化合物的测定值远低于未经酸碱净化处理水相的测定值, 除双酚 A、4-叔丁基苯酚和 4-丁基苯酚外, 其余目标化合物的回收率均低于 45%, 其中 4-支链壬基酚 (11.7%) 和 4-辛基酚 (3.64%) 的回收率更是极低, 故编制组认为酸碱净化法不适用于本标准中目标化合物的测定。该结论与国内外涉及双酚 A、辛基酚和壬基酚等酚类化合物的标准监测方法中均未采用酸碱净化法现象一致。

表 40 酸碱净化对于双酚 A 和烷基酚的回收率的影响 (%)

目标化合物	酸碱净化后	有机相弃液	经酸化后直接萃取
4-叔丁基苯酚	135	13.0	106
4-丁基苯酚	77.6	27.4	108
4-戊基苯酚	42.3	64.8	117
4-己基苯酚	14.7	85.7	115
4-叔辛基苯酚	6.91	85.7	107
4-庚基苯酚	6.56	96.3	121
4-支链壬基酚	11.7	116	98.0
4-辛基苯酚	3.64	91.6	103
4-壬基酚	3.09	83.8	102
双酚 A	103	N.D.	102
双酚 A- $d_{16}$	105	8.70	99.8

关于壬基酚、辛基酚和双酚 A 的标准监测方法中, 国外方法 (见表 27) 均未采用酸碱净化法, 国内方法 (HJ 1192-2022) 则无净化步骤。国内关于其他酚类化合物监测的多数标准方法 (见表 27) 采用了酸碱净化法, 该法对苯酚类等酚类化合物有效。编制组推测酸碱净化法对本标准方法效果不好的主要原因在于本标准方法中的酚类化合物为烷基酚化合物, 从表 28 中可以看出, 随着烷基链变长, 目标化合物的回收率逐渐减小, 说明随着烷基链的变长, 酚类化合物的酸性逐渐降低, 导致其与碱性化合物生成盐的能力减弱, 在酸碱净化步骤中, 随着烷基链变长, 越来越多的酚类化合物保留在有机相中被弃去, 所以水相中被检出的酚类化合物浓度逐渐降低。

该推测可以从烷基链的电子效应方面得到证明。苯环是吸电子基团, 使 O—H 键削弱, 易电离出 H, 使得苯环连接的羟基表现出酸性。而烷基是供电子基团, 烷基链越长供电子效

应越大,使羟基相连的烷基苯基的极性越小,羟基的酸性越弱,与碱性化合物反应的能力越差,在碱性溶液中流失进入有机相的含量越多,水相进一步酸化后再次萃取出来的目标化合物数量越少,导致回收率越低。

## (2) 净化柱的选择

本标准检测的 9 种烷基酚类化合物和双酚 A 等共 10 种酚类化合物最终需要经过衍生化处理,衍生化处理本身可以使其与基质成分的理化性质差异增大,减少相互作用,再辅以气相色谱质谱法的 SIM 扫描模式,已经可以起到很大程度的净化作用。样品浓缩后通过净化柱的使用,可以去除色素、脂肪等大分子或者极性差异较大的某些化合物,进一步达到净化效果。

净化柱的选择需要根据检测目标物类型、样品基质特性及净化需求综合判断。本标准检测的 10 种酚类化合物,通过查阅文献及标准可知,含极性化合物(如酚类)的样品最常用的净化柱为硅胶柱,并通过正己烷淋洗去除杂质,硅胶表面含有大量硅羟基(Si-OH),这些基团在特定溶剂条件下能与酚类化合物形成静电吸附,从而实现酚类物质的分离和纯化。

双酚 A 含有两个羟基(酚羟基),属于强极性结构;而烷基酚(如壬基酚、辛基酚等)通过苯酚与醇类催化合成,其极性取决于烷基链长度和取代位置,通常表现为中等至弱极性。例如,壬基酚的油水分配系数随碳链增长而增大,但整体极性仍弱于双酚 A。本标准检测目标化合物为 9 种烷基酚类化合物和双酚 A 等共 10 种酚类化合物,既包括强极性双酚 A,又包括中等至弱极性的 9 种烷基酚类化合物。从物质结构和极性分析来看,9 种烷基酚类化合物和双酚 A 等共 10 种酚类化合物适用于硅胶柱净化。

从表 39 可以看出,JISK 0450-10-10:2006 标准和 ISO 18857-1:2005 标准均使用硅胶柱净化,净化目标物为双酚 A、4-t-OP、4-NP,既包括强极性双酚 A,又包括弱极性的 2 种烷基酚类化合物。而 ISO 24293:2009 标准使用反相硅胶柱(C<sub>18</sub>柱),针对目标化合物仅仅涉及弱极性 4-NP。在本标准中,编制组考察了硅胶柱净化 9 种烷基酚类化合物和双酚 A 等共 10 种酚类化合物的效果,硅胶柱规格为 500 mg/6 mL。

参考 JISK 0450-10-10:2006 标准使用正相硅胶柱时,详细步骤如下。硅胶柱用 10 mL 正己烷活化,1 mL 待测物的正己烷溶液上柱后,使用 10 mL 正己烷淋洗,10mL 丙酮-正己烷混合溶剂(1:4)洗脱。目标化合物回收率结果见表 41。

从表中可以看出,使用硅胶柱作为净化柱,10 种酚类化合物的回收率是能够满足要求的。编制组将硅胶柱作为净化柱,进一步优化措施改善目标化合物的回收率。

表 41 柱净化对于双酚 A 和烷基酚的回收率的影响 (%)

目标化合物	4-叔丁基苯酚	4-丁基苯酚	4-戊基苯酚	4-己基苯酚	4-叔辛基苯酚	4-庚基苯酚	4-支链壬基酚	4-辛基苯酚	4-壬基酚	双酚 A	双酚 A-d <sub>16</sub>
回收率	75.1	76.6	81.8	82.4	91.7	85.8	91.2	87.0	91.6	82.9	84.1

### (3) 洗脱液的选择

JISK 0450-10-10:2006 标准和 ISO 18857-1:2005 标准使用正相硅胶柱时，洗脱液分别为丙酮-正己烷（1:4）混合溶液和甲苯。编制组在考察这两种洗脱液时，同时考察了丙酮和正己烷作为洗脱液对双酚 A 和烷基酚的回收率的影响，4 种洗脱液的体积均为 10 mL，数据见表 42。从表中可知，正己烷作为洗脱剂导致目标化合物不能回收，甲苯作为洗脱剂导致双酚 A 不能回收，丙酮和丙酮-正己烷（1:4）混合溶剂作为洗脱剂，目标化合物的回收率相近，但是后者回收率更高。编制组考虑将丙酮-正己烷混合溶液作为洗脱剂，进一步优化丙酮和正己烷配比提高目标化合物的回收率。

表 42 不同洗脱剂对于双酚 A 和烷基酚的回收率的影响 (%)

目标化合物	丙酮	正己烷	甲苯	丙酮-正己烷 (1:4)
4-叔丁基苯酚	63.4	N.D.	85.3	75.1
4-丁基苯酚	65.6	N.D.	89.1	76.6
4-戊基苯酚	74.0	N.D.	94.2	81.8
4-己基苯酚	82.3	N.D.	95.3	82.4
4-叔辛基苯酚	85.4	N.D.	90.2	91.7
4-庚基苯酚	90.5	N.D.	95.7	85.8
4-支链壬基酚	90.8	N.D.	91.2	91.2
4-辛基苯酚	91.1	N.D.	93.4	87.0
4-壬基酚	99.0	N.D.	104	91.6
双酚 A	83.0	N.D.	N.D.	82.9
双酚 A- <i>d</i> <sub>16</sub>	79.6	N.D.	N.D.	84.1

### (4) 洗脱液的优化

表 43 丙酮-正己烷混合溶剂中两者配比对于双酚 A 和烷基酚的回收率的影响 (%)

目标化合物	1:4	1:2	1:1	2:1
4-叔丁基苯酚	75.1	76.6	88.6	81.1
4-丁基苯酚	76.6	79.1	89.7	83.2
4-戊基苯酚	81.8	83.7	93.5	88.4
4-己基苯酚	82.4	85.4	95.4	91.0
4-叔辛基苯酚	91.7	91.3	101	92.5
4-庚基苯酚	85.8	90.2	101	86.5
4-支链壬基酚	91.2	87.1	94.1	83.4
4-辛基苯酚	87.0	86.0	98.2	91.2
4-壬基酚	91.6	92.0	107	99.0
双酚 A	82.9	82.7	88.1	86.2
双酚 A- <i>d</i> <sub>16</sub>	84.1	80.3	90.6	84.5

编制组考察了丙酮-正己烷混合溶剂中两者配比的洗脱效果，不同配比的溶剂组合对双酚 A 和烷基酚的回收率的影响见表 43。从表中可知，当混合溶剂中丙酮和正己烷配比为 1:1 时目标化合物回收效率均得到了较大的提高，回收率范围为 88.1%-107%。编制组最终选择丙酮-正己烷（1:1）混合溶剂作为洗脱液。

#### （5）实际水样净化处置回收率对比

编制组对比了海水、污水和废水净化前后目标化合物的回收率变化情况。每种水样加标浓度均为 1000 ng/L，水样采用液液萃取前处理方法获得萃取液，萃取液均分两份，一份经过净化处理后衍生，另一份直接衍生，净化处理/未净化处理后的回收率结果见表 44。从表中可以看出，经过净化处理后回收率变动幅度较小，变动率为-12.2%~3.39%。

表 44 净化处理/未净化处理后的回收率结果（%）

目标物	海水			污水			废水		
	未净化	净化	变化率	未净化	净化	变化率	未净化	净化	变化率
4-叔丁基苯酚	90.0	82.4	-8.44	91.6	82.6	-9.83	91.0	80.4	-11.65
4-丁基苯酚	87.8	82.4	-6.15	91.0	83.2	-8.57	91.2	91.8	0.66
4-戊基苯酚	89.4	85.6	-4.25	93.0	87.0	-6.45	94.2	86.0	-8.70
4-己基苯酚	89.6	86.8	-3.13	94.2	88.8	-5.73	95.4	87.8	-7.97
4-叔辛基苯酚	90.2	87.2	-3.33	93.4	89.4	-4.28	95.6	89.0	-6.90
4-庚基苯酚	91.2	89.2	-2.19	95.0	91.0	-4.21	97.6	91.0	-6.76
4-支链壬基酚	90.6	91.8	1.32	93.0	89.8	-3.44	92.2	88.4	-4.12
4-辛基苯酚	90.6	89.8	-0.88	94.0	89.2	-5.11	91.2	88.0	-3.51
4-壬基酚	91.6	92.8	1.31	95.6	93.0	-2.72	92.4	89.4	-3.25
双酚 A	80.0	78.0	-2.50	78.8	70.2	-10.91	72.0	63.2	-12.22
4-壬基酚- <sup>13</sup> C <sub>6</sub>	90.6	93.2	2.87	95.8	92.6	-3.34	93.2	92.4	-0.86
双酚 A-d <sub>16</sub>	76.6	79.2	3.39	79.0	71.0	-9.83	77.2	66.4	-11.65

综上所述，采用液液萃取或固相萃取方法提取样品中的双酚 A 和 9 种烷基酚类化合物后的萃取液均可以采用柱净化的方式进行净化处理。结合 5.7.4.1 和 5.7.4.2 部分，一般地表水、地下水、海水、污水、废水的加标试验结果证明没有净化也可以满足准确度要求，标准规定一般样品不需要净化，背景干扰高的样品，可采取净化步骤。净化会降低 10%左右的回收效率。

#### （6）实际水样净化效果

图 12、图 13 分别为某废水经净化前后的图片，水中加标浓度 0.4 μg/L，从图中可以看出，样品净化前为褐黄色，颜色较深，经过硅胶柱净化后为浅黄色，颜色变浅，说明硅胶柱可以有效的净化去除某些色素等大分子化合物。



图 12 某废水水样净化前浓缩液的照片



图 13 某废水水样净化后浓缩液的照片

图 14、图 15 为上述废水净化前后两样品的 SCAN 谱图，从图中可以看出，经过净化的样品，18.05~19.70 min 的杂质峰的峰强度明显减弱或消失，15 min 之后的基线明显改善。

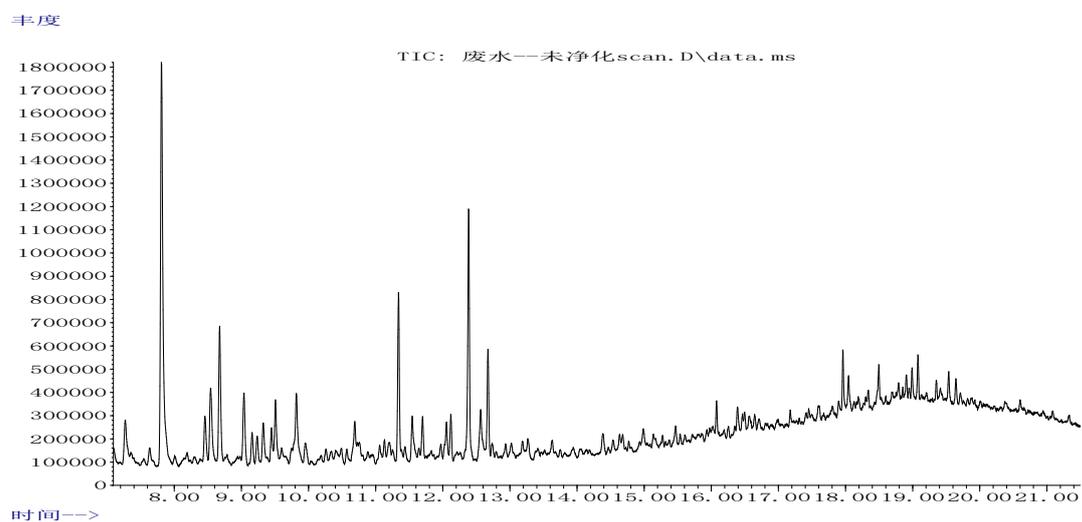


图 14 某废水水样净化前的 SCAN 谱图

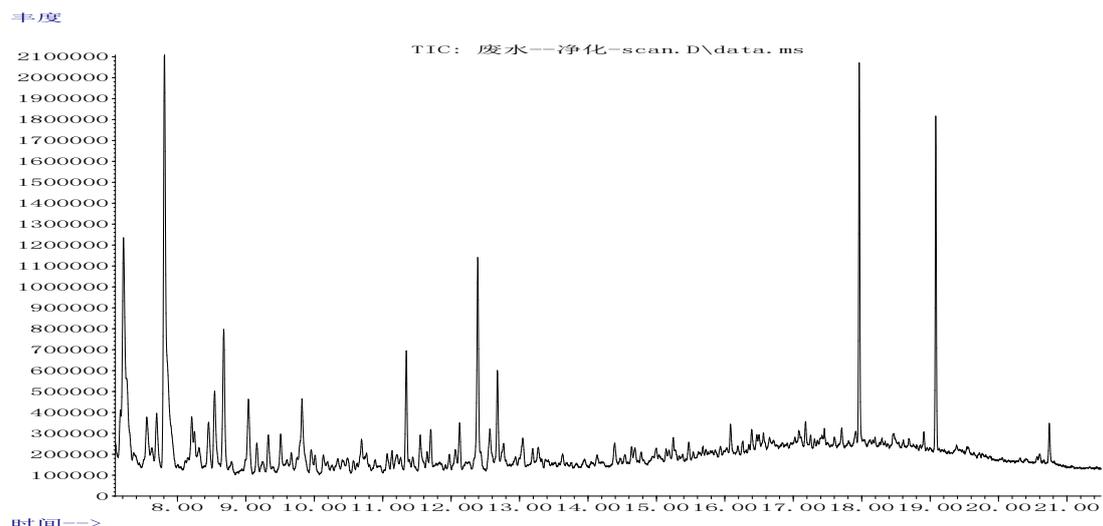


图 15 某废水水样净化后的 SCAN 谱图

图 16 为废水净化后 SCAN 图谱和 SIM 图谱，从图中可以清楚看出，通过 SIM 扫描模式，目标化合物可以非常容易地从基质中区分开来，起到很好的净化效果。废水净化前加标化合物回收率为 68.4%~108%，净化后回收率为 64.7%~113%，回收率略有损失，但在允许范围之内。从图 15 中可以看出，除非背景干扰高的样品需要采取净化处理，大部分样品不需净化处理，衍生+SIM 扫描模式基本可以满足测试分析要求，净化主要去除色素等大分子物质和极性差距较大的化合物分子。

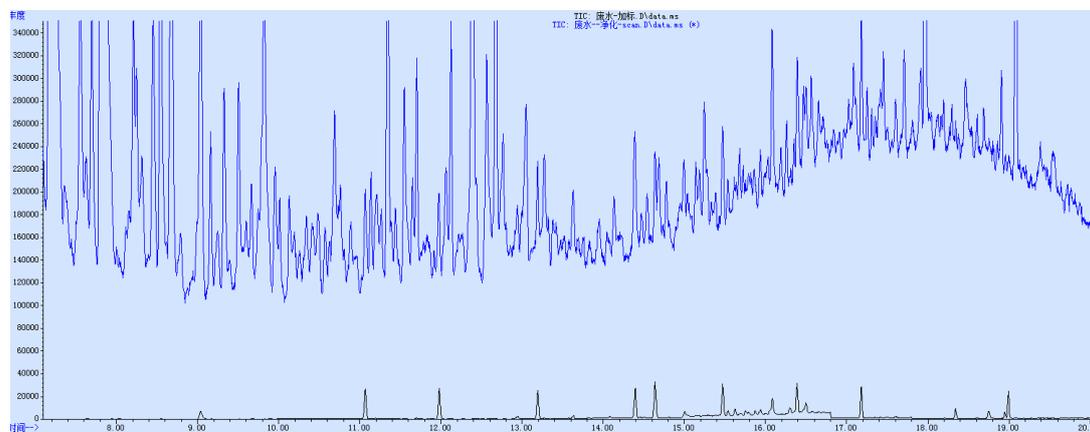


图 16 废水净化后 SCAN 图谱和 SIM 图谱

#### (7) 小结

通过上述条件试验，净化条件拟定为：水样萃取液浓缩至不超过 0.2 mL，添加正己烷至体积为约 1 mL，转移至净化柱，用 10 mL 正己烷淋洗，10 mL 丙酮-正己烷 (1:1) 洗脱，收集洗脱液，浓缩至不超过 0.2 mL，待衍生处理。其他净化方法经验证效果优于或等效时也可使用。

#### 5.7.4.4 水样中悬浮颗粒物的影响

我国的水质测定指标除部分地表水项目需要现场沉降、水溶性金属要过滤外，都是包括悬浮物在内的分析结果，尤其是悬浮物会吸附脂溶性强的有机物，悬浮物对测定结果的影响不容忽视。水中悬浮物对固相萃取法样品富集影响较大，尤其是悬浮物会造成固相萃取柱柱

头堵塞，柱压增加，样品无法通过固相萃取柱；固相萃取膜（盘）相对影响小一些，因其与样品接触面积较大，悬浮物可以截留在膜、盘表面，样品能顺利通过。国外的固相萃取法一般是用于地下水、地表水等较清洁的样品富集，国内方法标准基本也是利用固相萃取法测定较清洁样品。查阅历年来发布的水质有机物分析方法标准，方法标准《水质 9 种烷基酚类化合物和双酚 A 的测定 固相萃取/高效液相色谱法》（HJ 1192-2021）在固相萃取部分中提及先将水样过滤后滤膜用超声萃取，然后萃取液合并后进行后续处理分析。参照此方法标准，本方法需在样品上样前对样品进行过滤。本部分重点研究了滤膜、悬浮物对烷基酚类化合物的吸附以及悬浮物的前处理方法。

#### （1）滤膜的选择

市售滤膜主要包括石英、尼龙、聚四氟乙烯、混合纤维素等 4 种不同材质的滤膜，尼龙和混合纤维素两种材质的滤膜溶于有机溶剂，无法在过滤颗粒物样品后进行有机溶剂的提取，本标准目标化合物在塑料类材料中难以完全去除，结合日本双酚 A 检测标准方法（JIS-K-0450-10-10-2006）选用石英滤膜，编制组重点对石英滤膜（孔径为 0.45 μm）做考察。取 500 mL 水样，加入标准使用液，使水样中目标化合物浓度为 2.0 μg/L，将水样通过石英滤膜后，对加标样品进行分析，结果发现，石英滤膜对于本研究的 10 种目标化合物的回收率影响不大，回收率在均超过 80%，因此选择 0.45 μm 石英滤膜过滤水样。

#### （2）悬浮物对目标化合物的吸附作用

为考察样品中的悬浮物浓度对目标化合物的吸附作用，编制组选择了悬浮物浓度分别为 7 mg/L 的污水和悬浮物浓度为 56 mg/L 的地表水实际样品进行加标，水中目标化合物的加标浓度均为 2.0 μg/L，加标样品放置 48 h 后，经石英滤膜过滤后，测定加标水样中目标化合物的浓度（不含颗粒物中的目标化合物），计算回收率结果见表 45。结果表明，对于污水来说（悬浮物浓度为 7 mg/L），各目标化合物的回收率在 70.8%~90.3%之间，说明悬浮物浓度较低时，对于目标化合物的吸附影响不大；对于地表水来说（悬浮物浓度为 56 mg/L），对 4-支链壬基酚、4-壬基酚的回收率均在 60%~70%，其余化合物的回收率范围在 73.1%~84%之间，说明高浓度悬浮物对水样中目标化合物的回收率产生一定影响，对 4-支链壬基酚、4-壬基酚的吸附作用更大。

表 45 不同悬浮物含量对目标化合物回收率的影响（%）

悬浮物含量	7 mg/L	56 mg/L	56 mg/L（加滤膜）
4-叔丁基苯酚	89.4	82.8	93.1
4-丁基苯酚	88.5	83.2	81.5
4-戊基苯酚	83.6	75.6	80.5
4-己基苯酚	90.3	84.0	86.2
4-叔辛基苯酚	79.5	75.4	81.6
4-庚基苯酚	74.5	73.1	78.4
4-支链壬基酚	79.3	65.5	76.4
4-辛基苯酚	85.2	76.4	83.1
4-壬基酚	70.8	61.2	74.6
双酚 A	87.6	79.6	85.1

悬浮物含量	7 mg/L	56 mg/L	56 mg/L (加滤膜)
双酚 A- <i>d</i> <sub>16</sub>	86.5	83.2	82.4

### (3) 悬浮物中目标化合物的前处理

编制组将上述地表水加标样品过滤后的石英滤膜，放入玻璃容器中，加入 5 mL 丙酮超声提取 10 min，将丙酮提取液与萃取液合并后浓缩、衍生、定容上机分析，计算加标回收率，结果见表 46，由结果可以看出，提取液合并后，4-支链壬基酚、4-壬基酚的回收率提高到 70%以上，其他化合物的回收率变化不大。

综上所述，本方法于文本“8.2.1.2 固相萃取”部分进行要求：“样品中存在肉眼可见的悬浮物时，建议使用液液萃取法进行样品的提取，当采用固相萃取时，萃取前应经石英滤膜（6.28）过滤，滤液进行固相萃取，过滤后的滤膜放入 10 mL 玻璃管中，加入 5 mL 丙酮（6.9）超声提取 10 min，提取液与固相萃取洗脱液合并或单独脱水处理，根据监测目的进行计算。”

#### 5.7.4.5 实验室内烷基酚替代物实验内容

2022 年征求意见稿技术审查会专家组要求补充实验室内烷基酚替代物的实验内容。标准编制组查阅了国内外关于烷基酚测定的相关标准，从查阅到的 7 个标准中可以看出（见表 46），除标准 HJ 1192-2021 未采用烷基酚替代物外，其余 6 个标准中有 5 个标准采用 4-正壬基酚或其同位素异构体作为烷基酚化合物的替代物，占比 83.3%，且其中有三个标准采用 4-正壬基酚的同位素异构体作为异构体，占比 60%。由于本标准中待测物包含 4-正壬基酚，故借鉴上述标准，除替代物氘代双酚 A（BPA-*d*<sub>16</sub>）外，编制组增加 4-正壬基酚的同位素异构体 4-壬基酚-<sup>13</sup>C<sub>6</sub> 作为标准中烷基酚化合物的替代物，开展了各种水型（实验用水、地下水、地表水、海水、污水、废水等水样）的替代物实验，并同时开展了上述水样加标回收实验。详细数值见下表 47 和表 48。

表 46 国际主要标准中关于烷基酚替代物的规定

序号	标准编号	替代物	被替代的烷基酚化合物
1	ISO 18857-1:2005	4-壬基酚- <sup>13</sup> C <sub>6</sub>	4-支链壬基酚、4-叔辛基苯酚
2	ISO 18857-2:2009	4-支链壬基酚的一种异构体（ <sup>13</sup> C <sub>6</sub> ）、 4-叔辛基苯酚（ <sup>13</sup> C <sub>6</sub> ）	4-支链壬基酚、4-叔辛基苯酚
3	ISO/TS 13907:2012	4-壬基酚- <sup>13</sup> C <sub>6</sub>	4-支链壬基酚
4	ISO 24293:2009	4-壬基酚- <sup>13</sup> C <sub>6</sub>	4-支链壬基酚（13 种特定异构体）
5	ASTM D 7065-2017	4-正壬基酚	4-支链壬基酚、4-叔辛基苯酚
6	ASTM D7485-2016	4-正壬基酚	4-支链壬基酚、4-叔辛基苯酚
7	HJ 1192-2021	无烷基酚替代物	与本标准相同

从表 47 可知，各种水型测试过程中 4-壬基酚-<sup>13</sup>C<sub>6</sub> 的回收率范围为 62.3%~112%。从表 48 可知 4-壬基酚-<sup>13</sup>C<sub>6</sub> 的回收率范围为 61.1%~102%，与烷基酚回收率范围（58.3%~119%）相当。综上，4-壬基酚-<sup>13</sup>C<sub>6</sub> 可以作为第二种替代物，替代验证烷基酚化合物的回收率。

表 47 各类型水中待测物测定值及替代物回收率

水型	萃取方法	4-叔丁基 苯酚, ( $\mu\text{g/L}$ )	4-丁基苯 酚, ( $\mu\text{g/L}$ )	4-戊基苯 酚, ( $\mu\text{g/L}$ )	4-己基苯 酚, ( $\mu\text{g/L}$ )	4-叔辛基 苯酚, ( $\mu\text{g/L}$ )	4-庚基苯 酚, ( $\mu\text{g/L}$ )	4-支链壬 基酚, ( $\mu\text{g/L}$ )	4-辛基苯 酚, ( $\mu\text{g/L}$ )	4-壬基 酚, ( $\mu\text{g/L}$ )	双酚 A, ( $\mu\text{g/L}$ )	4-壬基酚 - $^{13}\text{C}_6$ , %	双酚 A- $d_{16}$ , %
实验用水	液液萃取	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	0.009	N.D	N.D	0.007	108	95.6
地下水		N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	0.011	N.D	N.D	0.014	94.8	98.3
地表水		N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	0.014	N.D	N.D	0.022	112	105
海水		N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	0.007	N.D	N.D	0.005	108	103
污水		N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	0.074	N.D	N.D	0.009	112	102
废水		N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	0.144	N.D	N.D	0.374	88.8	74.6
实验用水	固相柱萃 取	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	0.012	N.D	N.D	0.008	71.5	83.3
地下水		N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	0.008	N.D	N.D	0.008	62.3	86.8
地表水		N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	0.010	N.D	N.D	0.021	65.3	81.7
污水		N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	0.054	N.D	N.D	0.009	68.7	76.4
废水		N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	0.115	N.D	N.D	0.326	73.4	73.8
实验用水	固相盘萃 取	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	0.008	N.D	N.D	0.008	82.1	86.3
地下水		N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	0.008	N.D	N.D	0.008	68.3	81.5
地表水		N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	0.015	N.D	N.D	0.022	73.5	75.6
污水		N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	0.065	N.D	N.D	0.011	63.2	73.1
废水		N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	0.134	N.D	N.D	0.305	71.2	69.5

表 48 各类型水加标实验中待测物及替代物回收率

水型	加标浓度 ( $\mu\text{g/L}$ )	萃取方法	4-叔丁基苯酚, %	4-丁基苯酚, %	4-戊基苯酚, %	4-己基苯酚, %	4-叔辛基苯酚, %	4-庚基苯酚, %	4-支链壬基酚, %	4-辛基苯酚, %	4-壬基酚, %	双酚 A, %	4-正壬基酚 (C <sub>13</sub> ), %	双酚 A-d <sub>16</sub> , %	
实验用水	0.03	液液萃取	101	101	93.9	91.1	91.7	93.3	93.9	107	97.8	87.8	85.6	92.8	
	2.00		101	100	102	102	102	103	104	97.8	99.2	83.0	93.8	81.2	
	3.60		99.2	97.1	98.9	100	99.4	102	96.2	102	103	88.4	102	88.6	
地下水	0.03		96.7	88.3	87.8	92.8	93.3	91.7	90.0	101	102	94.4	94.4	96.1	
地表水	0.03		100	91.1	93.9	94.4	102	97.8	81.1	87.2	82.8	76.1	87.8	78.3	
海水	0.04		97.8	97.2	102	106	104	112	73.0	93.8	92.4	78.5	91.7	82.2	
污水	0.16		86.5	88.4	93.8	94.9	91.9	97.5	73.6	83.5	81.7	81.1	94.5	75.3	
废水	1.00		97.9	87.5	90.8	90.8	96.3	91.7	76.7	84.6	82.5	88.8	84.2	77.5	
实验用水	0.03		固相柱萃取	95.6	90.0	90.6	87.8	90.0	90.6	77.8	89.4	83.9	88.9	81.7	82.2
	2.00			89.0	91.5	93.8	91.3	85.7	90.1	80.0	77.1	66.3	79.0	65.8	81.8
	3.60			88.4	87.5	90.5	87.6	82.5	85.0	74.8	73.5	69.8	75.0	71.8	75.6
地下水	0.03			96.1	85.6	83.3	92.8	85.6	90.0	77.2	85.6	58.3	81.1	61.1	82.2
地表水	0.03			91.7	84.4	88.3	87.2	95.6	89.4	78.9	78.9	75.0	66.7	78.9	70.0
污水	0.16			88.1	86.5	91.3	93.3	92.2	99.7	66.1	84.0	69.0	72.6	82.9	79.5
废水	1.00			89.5	85.0	84.5	77.8	86.6	88.8	72.4	72.1	67.3	73.5	62.0	74.2
实验用水	0.03	固相盘萃取		95.0	91.7	90.6	91.1	91.1	92.2	86.7	80.6	69.4	68.3	77.8	75.0
	2.00			81.0	84.3	80.3	88.8	87.2	91.2	85.7	77.2	71.7	81.4	78.0	80.3
	3.60			85.3	88.4	81.9	84.3	85.5	86.6	79.1	76.4	72.5	81.3	78.3	84.8
地下水	0.03			85.0	78.3	82.2	88.9	84.4	97.2	83.3	81.1	67.2	90.0	71.7	84.4
地表水	0.03			98.3	89.4	94.4	91.7	101	96.7	71.1	84.4	71.7	71.1	84.4	78.9
污水	0.16			94.4	96.9	104	112	101	119	75.1	95.5	71.9	64.9	82.0	77.6
废水	1.00			79.2	82.3	83.6	89.1	80.4	90.7	68.1	71.3	67.4	65.3	69.8	80.7

## 5.8 分析步骤

### 5.8.1 仪器条件

#### 5.8.1.1 气相色谱/质谱仪的选择

气相色谱/质谱仪要求气相色谱仪具有分流/不分流进样口，柱温箱可程序升温，质谱仪具有 70 eV 的电子轰击 (EI) 源。

#### 5.8.1.2 色谱柱的选择

色谱柱的选择包括色谱柱的极性、固定液、柱长、内径、膜厚等。对固定液选择，即选择适合于被测组分的分配系数，也即不同极性的选择。一般要想被测组分不受干扰，又能获得没有拖尾的良好峰形应尽量使用极性低的色谱柱；对于柱内径，在环境分析中，一般使用标准孔径（内径为 0.2 mm~0.35 mm）的柱子；对于膜厚，应尽量选择柱流失少的柱子。基于上述因素，对于中等挥发性物质，考虑的色谱柱应该是：固定相为甲基硅烷或 5%苯基-95%甲基硅烷；长度为 25 m~30 m；内径为 0.2 mm~0.32 mm；膜厚为 0.1 μm~0.5 μm。

酚类化合物衍生化后利用 GC/MS 分析已经是成熟方法，编制组汇总了国内外相关标准，具体如下：

(1) 水质 酚类化合物的测定 气相色谱-质谱法 (HJ 744-2015) [89]，该标准方法利用五氟苯基溴衍生，GC/MS 测定，使用的色谱柱为 HP-5MS 或 DB-5MS 柱，尺寸为 30 m×0.25 mm×0.25 μm。

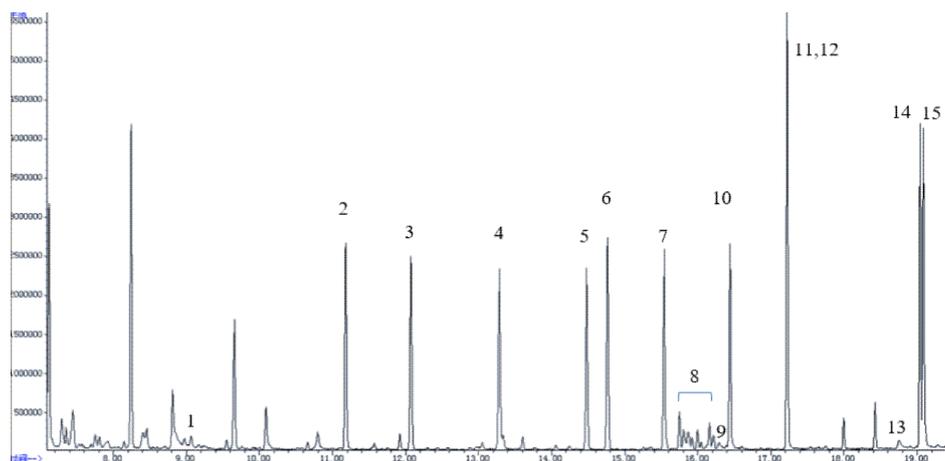
(2) 水质 五氯酚的测定 气相色谱法 (HJ 591-2010) [90]，该标准方法利用乙酸酐衍生，GC 测定，使用的色谱柱为 HP-5MS 或 DB-5MS 柱，尺寸为 30 m×0.32 mm×0.25 μm。

(3) ISO 18857-2:2009 方法，该标准方法利用 MSTFA 衍生，GC/MS 测定，使用的色谱柱为 HP-5MS 或 DB-5MS 柱。

(4) ASTM 7065-2007 方法，该标准方法利用 GC/MS 测定，使用的色谱柱为 HP-5MS 或 DB-5MS 柱，尺寸为 30 m×0.25 mm×0.25 μm。

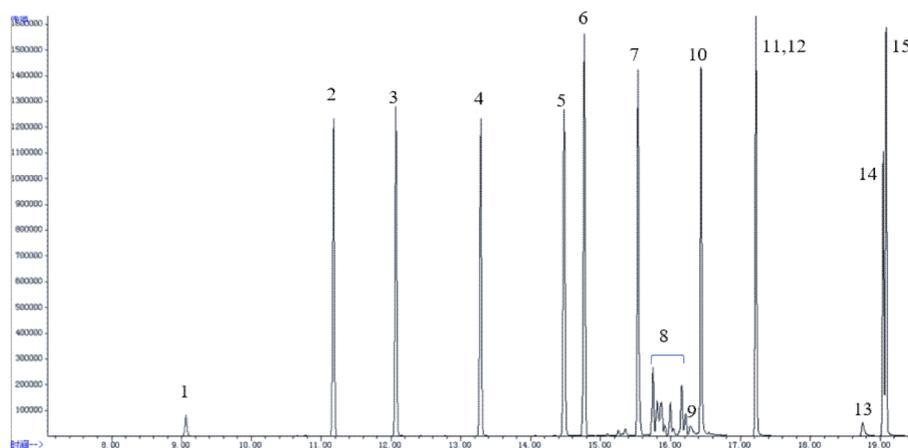
(5) JIS K 0450-10-10: 2006 方法，该标准方法利用 BSTFA 衍生，利用 GC/MS 测定，使用的色谱柱为 HP-5MS 或 DB-1MS 柱或等效柱。

综上所述，可以看出，酚类化合物经衍生化反应后极性下降，适用于弱极性或非极性色谱柱测定，HP-5MS 色谱柱或 DB-1MS 色谱柱均可以选用，整体来看，标准方法中选用 HP-5MS 色谱柱较多。因此，编制组选用了 HP-5MS 毛细管色谱柱。HP-5MS 毛细管色谱柱的固定相是 5%苯基-95%甲基聚硅氧烷，为弱极性色谱柱，具有极低的柱流失特性，是 GC/MS 分析未知样品时的首选色谱柱。同时，这种色谱柱也是 GC/MS 配置的通用柱。图 17 和图 18 分别为目标化合物在 HP-5MS 柱上的 SCAN 和 SIM 谱图。烷基酚类化合物和双酚 A 经 BSTFA 衍生后的衍生产物以烷基酚类化合物-TMS (TMS 为三甲基硅烷基 (-Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) 的缩写) 和双酚 A-TMS 标识，例如 4-叔丁基苯酚-TMS、4-丁基苯酚-TMS 和双酚 A-TMS 等。



1—萘- $d_8$  (内标物)；2—4-叔丁基苯酚-TMS；3—4-丁基苯酚-TMS；4—4-戊基苯酚-TMS；5—4-己基苯酚-TMS；6—4-叔辛基苯酚-TMS；7—4-庚基苯酚-TMS；8—4-支链壬基苯酚-TMS；9—菲- $d_{10}$  (内标物)；10—4-辛基苯酚-TMS；11—4-壬基苯酚-TMS；12—4-壬基酚- $^{13}C_6$ -TMS；13—芘- $d_{10}$  (内标物)；14—双酚 A- $d_{16}$ -TMS (替代物)；15—双酚 A-TMS。

图 17 目标化合物在 HP-5MS 柱上的 SCAN 谱图



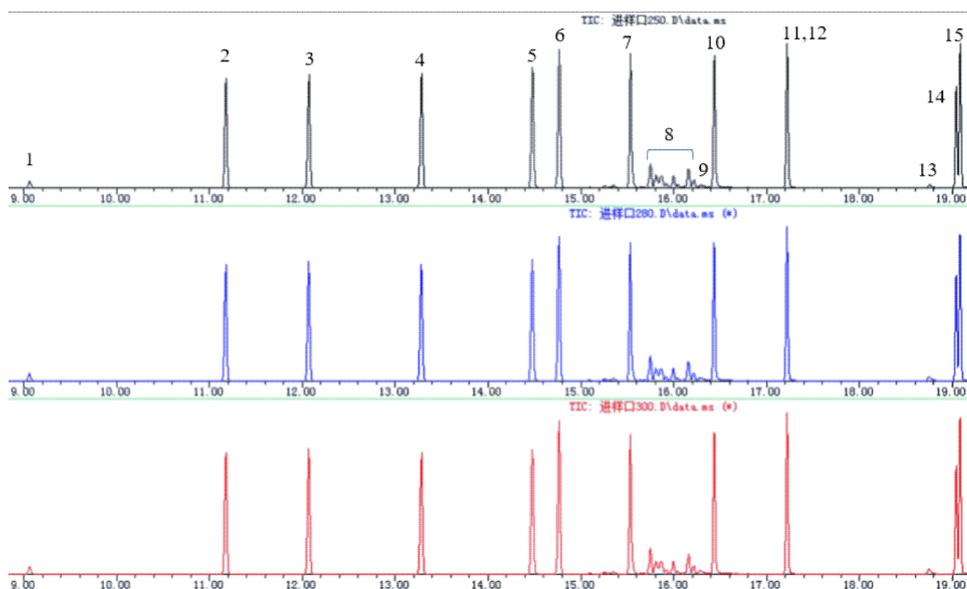
1—萘- $d_8$  (内标物)；2—4-叔丁基苯酚-TMS；3—4-丁基苯酚-TMS；4—4-戊基苯酚-TMS；5—4-己基苯酚-TMS；6—4-叔辛基苯酚-TMS；7—4-庚基苯酚-TMS；8—4-支链壬基苯酚-TMS；9—菲- $d_{10}$  (内标物)；10—4-辛基苯酚-TMS；11—4-壬基苯酚-TMS；12—4-壬基酚- $^{13}C_6$ -TMS；13—芘- $d_{10}$  (内标物)；14—双酚 A- $d_{16}$ -TMS (替代物)；15—双酚 A-TMS。

图 18 目标化合物在 HP-5MS 柱上的 SIM 谱图

通过实验，可以发现，目标化合物在 HP-5MS 柱上峰型都很尖锐对称，能达到基线的完全分离。编制组最终选择 HP-5MS 柱，30 m (柱长) × 0.25 mm (内径) × 0.25 μm (膜厚)。其优点是优化分离条件，可以达到预期效果。

### 5.8.1.3 进样口温度的选择

通过标准文献调研可知，在利用 GC/MS 分析烷基酚和双酚 A 等化合物的衍生物时，进样口温度设定从 250℃ 至 300℃ 不等，本标准考察了不同进样口温度 (250℃、280℃ 和 300℃) 对色谱分离效果的影响，结果见色谱图 19。由图可知，10 种待测物标样在不同进样口温度下均能达到基线分离，进样口温度的变化对于保留时间和峰型基本无影响，只对峰响应值 (峰面积) 有很小影响，随着进样口温度升高，峰响应值 (峰面积) 略有增加。考虑到较高的进样口温度有利于目标物更为充分的气化，提高峰响应值 (峰面积) 有利于提高方法灵敏度，确定进样口温度设定为 300℃。



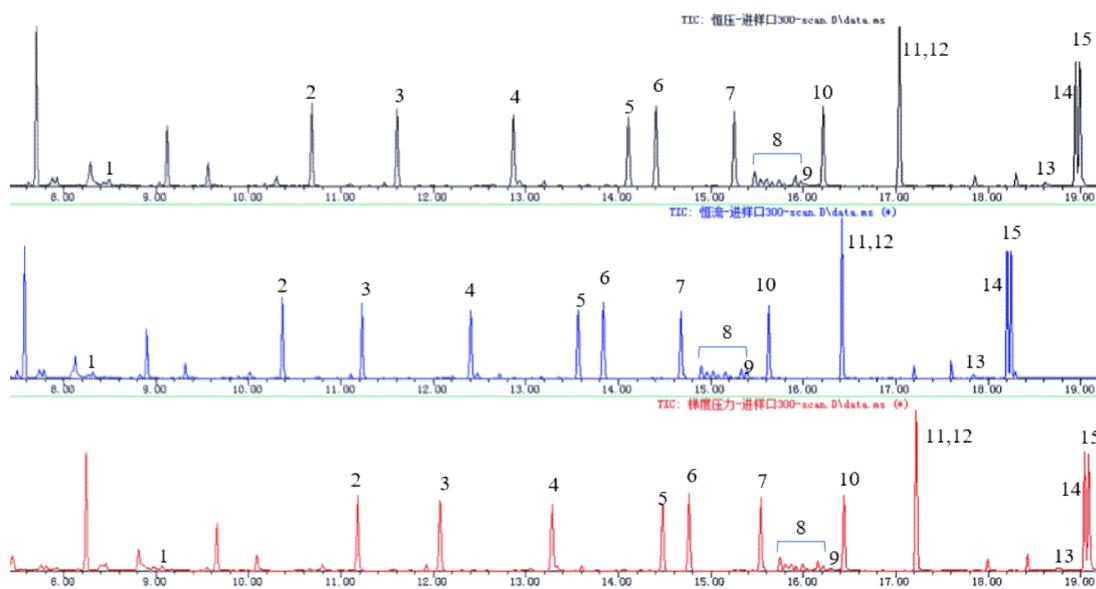
1—萘- $d_8$  (内标物)；2—4-叔丁基苯酚-TMS；3—4-丁基苯酚-TMS；4—4-戊基苯酚-TMS；5—4-己基苯酚-TMS；6—4-叔辛基苯酚-TMS；7—4-庚基苯酚-TMS；8—4-支链壬基酚-TMS；9—菲- $d_{10}$  (内标物)；10—4-辛基苯酚-TMS；11—4-壬基酚-TMS；12—4-壬基酚- $^{13}C_6$ -TMS；13—萘- $d_{10}$  (内标物)；14—双酚 A- $d_{16}$ -TMS (替代物)；15—双酚 A-TMS。

图 19 不同进样口温度对目标化合物的影响

#### 5.8.1.4 载气模式的选择

在利用 GC/MS 分析烷基酚和双酚 A 等化合物的衍生物的三种国际标准中，ISO 18857-2:2009 和 ISO/TS 13907:2012 两个标准规定载气为恒流模式，流量分别为 1.0 mL/min 和 0.9 mL/min，JISK 0450-10-10:2006 标准采用梯度压力模式。本标准考察了 3 种载气流动方式 (恒定流量、梯度压力和恒定压力) 对色谱分离效果的影响，结果见色谱图 20。由图可知，3 种载气流动方式对待测物的峰形和峰响应值基本无影响，但改变了其保留时间。当采用恒流模式时，10 种烷基酚类化合物出峰最早，但是内标化合物 (菲- $d_{10}$ ) 的色谱峰完全嵌入 4-支链壬基酚的最后一个异构体的峰中，两者在色谱图中完全无法分离。当采用恒压模式时，内标化合物 (菲- $d_{10}$ ) 与 4-支链壬基酚的最后一个异构体基线分离度提高，但是依然存在谱峰叠加现象，无法彻底分离。但是梯度压力模式可以使得两者完全分离，基线分离度很高。虽然 GC/MS 方法在定量时采用特征离子，可以克服不同待测物色谱峰叠加导致的

干扰。但是，从色谱峰基线分离角度考虑，编制组采用梯度压力模式可以提高待测物色谱峰的辨识度。

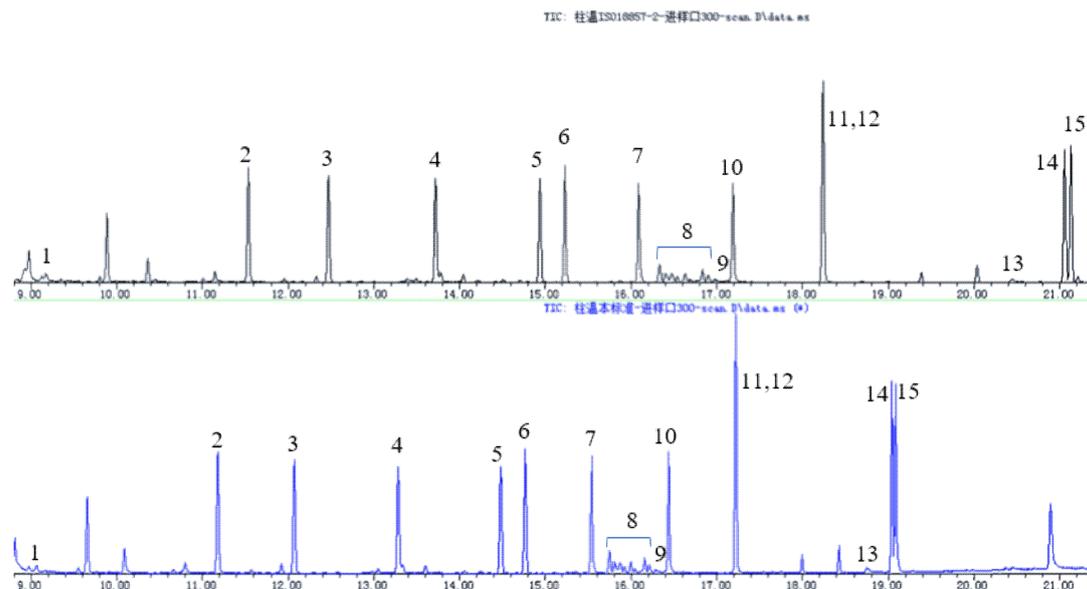


1—萘- $d_8$  (内标物)；2—4-叔丁基苯酚-TMS；3—4-丁基苯酚-TMS；4—4-戊基苯酚-TMS；5—4-己基苯酚-TMS；6—4-叔辛基苯酚-TMS；7—4-庚基苯酚-TMS；8—4-支链壬基酚-TMS；9—菲- $d_{10}$  (内标物)；10—4-辛基苯酚-TMS；11—4-壬基酚-TMS；12—4-壬基酚- $^{13}C_6$ -TMS；13—芘- $d_{10}$  (内标物)；14—双酚 A- $d_{16}$ -TMS (替代物)；15—双酚 A-TMS。

图 20 载气模式对目标化合物的影响

#### 5.8.1.5 柱箱升温程序的选择

柱箱升温程序可以有很多选择，只要能达到色谱峰基线分离好，不影响待测物定性定量即可。ISO/TS 13907 标准与编制组采用的升温程序基本相当，由于其只测定 4-支链壬基酚的特定异构体，不测定更易挥发的其他轻质烷基酚待测物，起始温度较高（100℃恒温 1 min，以 10℃/min 升温至 200℃，以 10℃/min 升温至 300℃，恒温 7 min），编制组借鉴了文献[61]中升温程序，将起始温度设定为 50℃（50℃恒温 2 min，以 20℃/min 升温至 100℃，以 10℃/min 升温至 200℃，以 20℃/min 升温至 300℃，恒温 5 min）。编制组同时考察了 ISO 18857-2:2009 标准的升温程序（60℃恒温 1 min，以 10℃/min 升温至 280℃），两种升温程序的结果见图 21。从图中可知，2 种升温程序对待测物的峰形无影响，但改变了其保留时间和峰响应值。本标准采用的升温程序出峰时间较短，峰响应值较高，故编制组采用的升温程序为 50℃恒温 2 min，以 20℃/min 升温至 100℃，以 10℃/min 升温至 200℃，以 20℃/min 升温至 300℃，恒温 5 min。



1—萘- $d_8$  (内标物)；2—4-叔丁基苯酚-TMS；3—4-丁基苯酚-TMS；4—4-戊基苯酚-TMS；5—4-己基苯酚-TMS；6—4-叔辛基苯酚-TMS；7—4-庚基苯酚-TMS；8—4-支链壬基苯酚-TMS；9—菲- $d_{10}$  (内标物)；10—4-辛基苯酚-TMS；11—4-壬基苯酚-TMS；12—4-壬基酚- $^{13}C_6$ -TMS；13—萘- $d_{10}$  (内标物)；14—双酚 A- $d_{16}$ -TMS (替代物)；15—双酚 A-TMS。

图 21 柱箱升温程序对目标化合物的影响

## 5.8.2 校准

### 5.8.2.1 校准系列的配制

本标准的校准曲线最低点的参考浓度设定在测定下限附近，最高点的参考浓度定为 2000  $\mu\text{g/L}$ ，换算到水（按照 500 mL 水样计算）中浓度为 4  $\mu\text{g/L}$ ，根据前面文献调研结果，大部分水体中烷基酚类化合物浓度均低于 4  $\mu\text{g/L}$ ，曲线范围可满足实际工作的需要。

分别移取一定量的标准使用液以及替代物使用液，置于系列 1 mL 容量瓶中。再分别加入 100  $\mu\text{L}$  内标物使用液和 200  $\mu\text{L}$  衍生试剂，使用二氯甲烷定容至 1 mL。配制低浓度校准系列为 5.0  $\mu\text{g/L}$ 、10.0  $\mu\text{g/L}$ 、20.0  $\mu\text{g/L}$ 、40.0  $\mu\text{g/L}$ 、60.0  $\mu\text{g/L}$ 、100.0  $\mu\text{g/L}$ ，高浓度校准系列为 100  $\mu\text{g/L}$ 、200  $\mu\text{g/L}$ 、500  $\mu\text{g/L}$ 、1000  $\mu\text{g/L}$ 、2000  $\mu\text{g/L}$ （此为参考浓度），室温衍生 1 h，按照色谱参考条件，由低浓度到高浓度依次测定，记录校准系列目标化合物衍生产物和相对内标的保留时间和定量离子质谱峰的峰面积。

### 5.8.2.2 平均相对响应因子的计算

校准系列中第  $i$  点目标化合物（或替代物）衍生产物的相对响应因子（ $\text{RRF}_i$ ），按照公式（1）进行计算。

$$\text{RRF}_i = \frac{A_i \times \rho_{\text{IS}}}{A_{\text{IS}i} \times \rho_i} \quad (1)$$

式中： $\text{RRF}_i$ ——校准系列中第  $i$  点目标化合物（或替代物）衍生产物的相对响应因子；

$A_i$ ——校准系列中第  $i$  点目标化合物（或替代物）衍生产物定量离子的峰面积；

$A_{ISi}$ ——校准系列中第  $i$  点内标定量离子的峰面积；

$\rho_{IS}$ ——校准系列中内标物的质量浓度， $\mu\text{g/L}$ ；

$\rho_i$ ——校准系列中第  $i$  点目标化合物（或替代物）的质量浓度， $\mu\text{g/L}$ 。

目标化合物（或替代物）衍生产物的平均相对响应因子，按照公式（2）进行计算。

$$\overline{\text{RRF}} = \frac{\sum_{i=1}^n \text{RRF}_i}{n} \quad (2)$$

式中： $\overline{\text{RRF}}$ ——目标化合物（或替代物）衍生产物的平均相对响应因子；

$n$ ——校准系列点数；

RRF 的标准偏差（SD），按照公式（3）进行计算。

$$\text{SD} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (\text{RRF}_i - \overline{\text{RRF}})^2}{n-1}} \quad (3)$$

RRF 的相对标准偏差（RSD），按照公式（4）进行计算。

$$\text{RSD} = \frac{\text{SD}}{\overline{\text{RRF}}} \times 100\% \quad (4)$$

### 5.8.2.3 校准曲线

用平均相对响应因子绘制校准曲线，相对响应因子的相对标准偏差和线性方程式详细结果见表 49。或以目标化合物（或替代物）衍生产物和相对内标的响应值比为纵坐标，浓度比为横坐标，用最小二乘法绘制校准曲线，线性相关系数和线性方程式详细结果也见表 47。

表 49 双酚 A 和烷基酚校准曲线

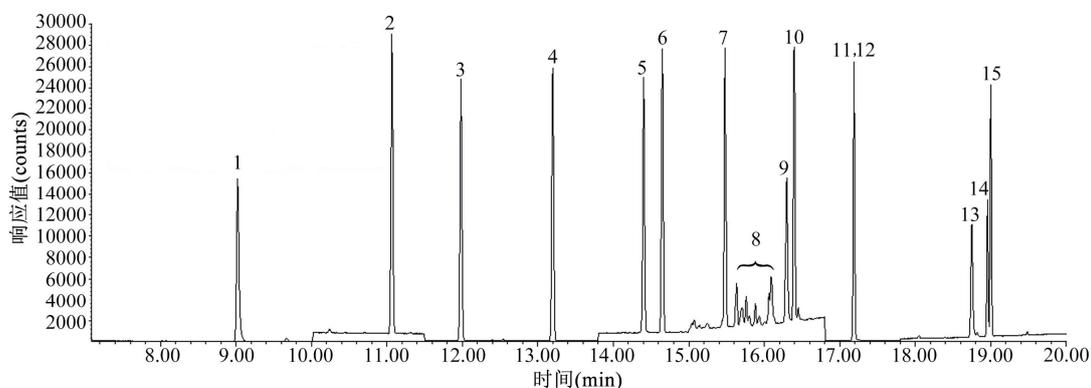
组分名称	用最小二乘法绘制校准曲线		用平均相对响应因子绘制校准曲线	
	线性相关系数 $r$	线性方程式	相对响应因子的 RSD, %	线性方程式
低浓度水平				
4-叔丁基苯酚	0.9995	$y = 1.072x + 0.021$	12.2	$y = 2.077x$
4-丁基苯酚	0.9995	$y = 0.796x$	6.0	$y = 1.507x$
4-戊基苯酚	0.9995	$y = 0.779x + 0.001$	6.2	$y = 1.601x$
4-己基苯酚	0.9995	$y = 1.345x + 0.006$	6.3	$y = 1.488x$
4-叔辛基苯酚	0.9990	$y = 1.994x + 0.006$	5.8	$y = 1.939x$
4-庚基苯酚	0.9985	$y = 1.163x + 0.002$	6.7	$y = 1.436x$
4-支链壬基酚	0.9995	$y = 0.640x + 0.059$	12.3	$y = 1.651x$
4-辛基苯酚	0.9990	$y = 1.031x + 0.003$	4.0	$y = 1.412x$
4-壬基酚	0.9975	$y = 0.881x + 0.001$	4.3	$y = 1.382x$
双酚 A	0.9980	$y = 1.096x + 0.005$	3.0	$y = 0.952x$
双酚 A- $d_{16}$	0.9980	$y = 0.5183x + 0.006$	1.9	$y = 1.932x$
高浓度水平				
4-叔丁基苯酚	0.9990	$y = 1.204x + 0.057$	1.7	$y = 1.993x$

组分名称	用最小二乘法绘制校准曲线		用平均相对响应因子绘制校准曲线	
	线性相关系数 $r$	线性方程式	相对响应因子的 RSD, %	线性方程式
4-丁基苯酚	0.9990	$y = 1.115x$	3.4	$y = 1.665x$
4-戊基苯酚	0.9990	$y = 1.244x - 0.306$	4.9	$y = 1.819x$
4-己基苯酚	0.9995	$y = 1.643x - 0.025$	7.0	$y = 1.773x$
4-叔辛基苯酚	0.9995	$y = 2.036x + 0.272$	5.4	$y = 2.205x$
4-庚基苯酚	0.9995	$y = 1.705x - 0.163$	10.8	$y = 1.817x$
4-支链壬基酚	0.9990	$y = 0.761x - 0.019$	3.2	$y = 0.759x$
4-辛基苯酚	0.9995	$y = 1.650x - 0.289$	9.6	$y = 1.714x$
4-壬基酚	0.9990	$y = 1.644x - 0.430$	9.6	$y = 1.716x$
双酚 A	0.9995	$y = 0.938x - 0.138$	6.5	$y = 1.085x$
双酚 A- $d_{16}$	0.9995	$y = 1.651x - 0.015$	3.8	$y = 1.984x$

#### 5.8.2.4 参考标准气相色谱/质谱图

分别移取 100  $\mu\text{L}$  标准使用液 (1  $\mu\text{g/L}$ )、100  $\mu\text{L}$  内标物使用液和 200  $\mu\text{L}$  衍生试剂置于 1 mL 容量瓶中, 使用二氯甲烷定容至 1.0 mL, 转移至进样瓶中, 室温衍生 1 h。在仪器参考分析条件下, 酚类化合物衍生物 (100  $\mu\text{g/L}$ ) 的选择离子色谱图见图 22, 4-支链壬基酚衍生物 (100  $\mu\text{g/L}$ ) 的选择离子色谱图放大后见图 23。

以目标化合物衍生产物和相对应内标的峰面积比为纵坐标, 浓度比为横坐标, 建立校准曲线。



1——萘- $d_8$  (内标物); 2——4-叔丁基苯酚-TMS; 3——4-丁基苯酚-TMS; 4——4-戊基苯酚-TMS; 5——4-己基苯酚-TMS; 6——4-叔辛基苯酚-TMS; 7——4-庚基苯酚-TMS; 8——4-支链壬基酚-TMS; 9——菲- $d_{10}$  (内标物); 10——4-辛基苯酚-TMS; 11——4-壬基酚-TMS; 12——4-壬基酚- $^{13}\text{C}_6$ -TMS (替代物); 13——萘- $d_{10}$  (内标物); 14——双酚 A- $d_{16}$ -TMS (替代物); 15——双酚 A-TMS。

图 22 酚类化合物衍生物的选择离子色谱图 (100  $\mu\text{g/L}$ )

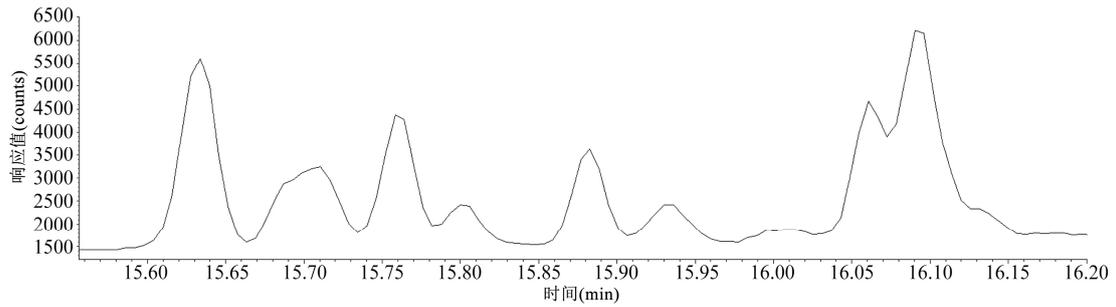


图 23 4-支链壬基酚衍生物的选择离子色谱图 (100 µg/L)

#### 5.8.2.5 4-支链壬基酚保留时间窗的确定

按照仪器参考分析条件进行保留时间窗的确定。如图 22，4-支链壬基酚衍生产物由一组同分异构体构成，根据第一个同分异构体的峰开始时间（保留时间 15.58 min，221、193 与 207 的丰度比分别为 29.52%、12.98%，此为参考值）确定 4-支链壬基酚衍生产物的出峰开始时间，最后一个同分异构体的峰结束时间（保留时间 16.16 min，207、193 与 221 的丰度比分别为 28.32%、43.91%，此为参考值）确定 4-支链壬基酚衍生产物的出峰结束时间。在这段时间窗口内的色谱峰归属为 4-支链壬基酚衍生产物的色谱峰，可以通过样品中目标化合物的衍生产物与校准系列中目标化合物的衍生产物的保留时间、离子丰度比等信息比较排除干扰峰。

#### 5.8.2.6 4-支链壬基酚定量方式的确定

编制组检索到的 5 个涉及 4-支链壬基酚定量的国际标准（表 50）中，定量方法主要分为三类。第一种方法采用定总量的方法，即将这组色谱峰的集合体视为一种单一组分，该组分的峰面积按照这组色谱峰的总面积计算，通过这组色谱峰总面积计算得到 4-支链壬基酚的总浓度。第二种方法是异构体单独定量，通过异构体浓度加和确定 4-支链壬基酚的总浓度。第三种方法是仅仅异构体单独定量，没有认定异构体浓度加和为 4-支链壬基酚的总浓度。在需求 4-支链壬基酚准确定量的 4 个标准中，有 3 个（ISO 18857-1:2005、ISO 18857-2:2009 和 ISO/TS 13907:2012）采用第一种方法，占比 75%；有 1 个标准（ASTM D 7065-2017）采用第二种方法，占比 25%；另外 1 个标准（ISO 24293:2009）明确测定对象是 4-支链壬基酚的特定异构体浓度，而非 4-支链壬基酚的浓度。综上所述，国际标准中 4-支链壬基酚定量方法绝大多数采用定总量的方式。

表 50 国际主要标准中关于 4-支链壬基酚定量分析的规定

序号	标准编号	是否衍生	定量方式	定量离子	定性离子	如何排除杂峰干扰
1	ISO 18857-1:2005	否	定总量	135	107	未采取措施
2	ISO 18857-2:2009	是	定总量	207	221, 193, 179	采取措施 SCAN
3	ISO/TS 13907:2012	是	定总量	207	221, 193	通过峰保留时间和定性离子与定量离子的

序号	标准编号	是否衍生	定量方式	定量离子	定性离子	如何排除杂峰干扰
						相对丰度比排除
4	ISO 24293:2009	否	未定量 4-NP 总量，仅定量 13 种特定异构体	1 个/异构体	1 个/异构体	/
5	ASTM D 7065-2017	否	12 种异构体单独定量后加和定量	1 个/异构体	2-3 个/异构体	通过质谱定性有无异构体

基于以上考虑，编制组选择了国际标准中的主流方法，即第一种方法来确定 4-支链壬基酚的浓度。编制组在标准文本中规定：4-支链壬基酚衍生产物采用定总量的方式，即 4-支链壬基酚衍生产物积分从第一个异构体出峰开始时开始，至最后一个异构体出峰结束，计算 4-支链壬基酚衍生产物的总峰面积。在总峰面积的确定过程中应排除干扰峰的峰面积。参考图谱见图 24。

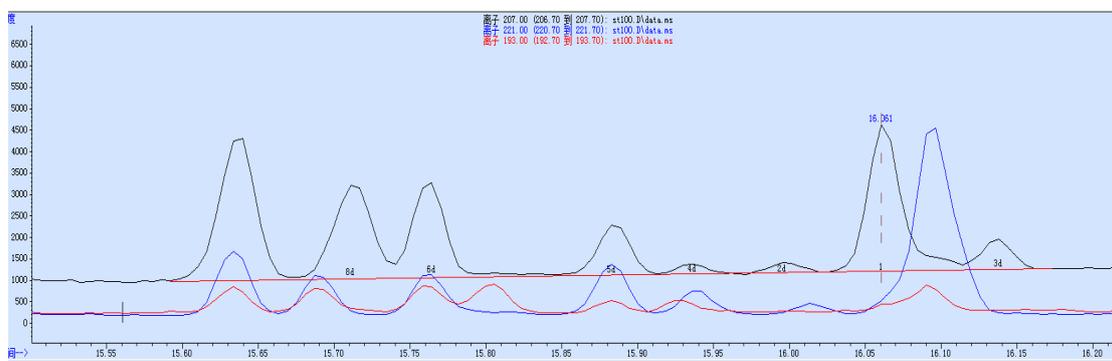


图 24 4-支链壬基酚衍生产物定量离子、定性离子的选择离子色谱图 (100  $\mu\text{g/L}$ )

### 5.8.3 试样的测定

按照与校准系列的测定相同的仪器分析条件进行试样的测定。

### 5.8.4 空白试验

按照与试样测定相同的仪器分析条件进行实验室空白试样和全程序空白试样的测定。

## 5.9 结果计算

### 5.9.1 定性分析

通过样品中目标化合物衍生产物与标准系列中目标化合物衍生产物的保留时间、碎片离子质荷比及其丰度比等信息比较，对目标化合物衍生产物进行定性。目标化合物衍生产物的保留时间和特征离子见表 51。从表中可见，4-支链壬基酚衍生产物的保留时间为一段时间，在选择离子流图中是一组连续峰，代表 4-支链壬基酚衍生产物的不同同分异构体，保留时间为 15.60 min 的起始峰代表 4-支链壬基酚衍生产物的第一个同分异构体，保留时间为 16.15 min 的终止峰代表 4-支链壬基酚衍生产物的最后一个同分异构体。除 4-支链壬基酚衍生产物外，其他目标化合物衍生产物在选择离子流图中均为单一峰。

表 51 目标化合物衍生物的保留时间、定量离子和定性离子

序号	化合物名称	保留时间 (min)	定量离子	定性离子	定量内标
1	萘- <i>d</i> <sub>8</sub> (内标 1)	9.03	136	—	—
2	4-叔丁基苯酚-TMS	11.07	207	222	内标 1
3	4-丁基苯酚-TMS	12.00	179	222	内标 1
4	4-戊基苯酚-TMS	13.21	179	236	内标 1
5	4-己基苯酚-TMS	14.41	179	250	内标 1
6	4-叔辛基苯酚-TMS	14.66	207	278	内标 1
7	4-庚基苯酚-TMS	15.49	179	264	内标 2
8	4-支链壬基酚-TMS	15.60~16.15	207	221、193	内标 2
9	菲- <i>d</i> <sub>10</sub> (内标 2)	16.30	188	—	—
10	4-辛基苯酚-TMS	16.40	179	278	内标 2
11	4-壬基酚-TMS	17.19	179	292	内标 2
12	4-壬基酚- <sup>13</sup> C <sub>6</sub> -TMS	17.19	185	—	内标 2
13	芘- <i>d</i> <sub>10</sub> (内标 3)	18.75	212	—	—
14	双酚 A- <i>d</i> <sub>16</sub> -TMS	18.96	368	386	内标 3
15	双酚 A-TMS	19.01	357	372	内标 3

注 1: TMS 为三甲基硅烷基 (-Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) 的缩写。

样品定性分析参考 ISO 18857-2-2009、ISO 13907-2012、ISO 24293-2009、HJ 744-2015、HJ 1150-2020 等标准方法。样品中目标化合物衍生物的保留时间与校准系列中间点该目标化合物衍生物的保留时间的偏差应在±0.2% (或最大 6 s) 以内。当校准系列中间点该目标化合物衍生物定性离子与定量离子的相对丰度高于 30%时, 样品中该相对丰度与标准系列中间点的相对丰度的偏差应在±30%以内, 否则, 应在±50%以内。当浓度满足时可以使用全扫描方式进行定性判断。

## 5.9.2 定量分析

### 5.9.2.1 本标准规定

根据平均相对响应因子或校准曲线, 以内标法定量。

除 4-支链壬基酚衍生物外, 其余目标化合物衍生物在色谱图中均为单一峰, 峰面积定量均按照单一峰处理。4-支链壬基酚衍生物为一组同分异构体混合物, ISO 18857-1-2005、ISO 18857-2-2009、ISO/TS 13907:2012 等主要国际标准均规定 4-支链壬基酚定量分析时, 该物质的峰面积按照其多个同分异构体峰的总面积计算, 该物质在色谱图中大致包含 8~10 的峰。参考上述国际主要标准, 4-支链壬基酚衍生物的异构体峰面积之和作为 4-支链壬基酚衍生物的总峰面积, 即从 4-支链壬基酚的第一个异构体出峰时起, 至最后一个异构体出峰结束止, 连接一条水平基线进行积分确定总峰面积。在总峰面积的确定过程中应排除干扰峰的峰面积。

### (1) 用平均相对响应因子计算

样品中目标化合物（或替代物）的质量浓度 $\rho$ 按照式（5）进行计算。

$$\rho = \frac{A_1 \times \rho_{IS} \times V_2}{A_{IS} \times V_1 \times RRF} \quad (5)$$

式中： $\rho$ ——样品中目标化合物（或替代物）的质量浓度， $\mu\text{g/L}$ ；

$A_1$ ——目标化合物（或替代物）衍生产物定量离子的峰面积；

$A_{IS}$ ——与目标化合物（或替代物）衍生产物相对应内标定量离子的峰面积；

$\rho_{IS}$ ——内标物的质量浓度， $\mu\text{g/L}$ ；

$V_2$ ——试样定容体积， $\text{mL}$ ；

$V_1$ ——取样体积， $\text{mL}$ ；

$RRF$ ——目标化合物（或替代物）衍生产物的平均相对响应因子，无量纲；

### (2) 用校准曲线计算

样品中目标化合物（或替代物）的质量浓度 $\rho$ 按照式（6）进行计算。

$$\rho = \frac{\rho_1 \times V_2}{V_1} \quad (6)$$

式中： $\rho$ ——样品中目标化合物的质量浓度， $\mu\text{g/L}$ ；

$\rho_1$ ——由校准曲线得到的试样中目标化合物（或替代物）的质量浓度， $\mu\text{g/L}$ ；

$V_2$ ——试样定容体积， $\text{mL}$ ；

$V_1$ ——取样体积， $\text{mL}$ ；

## 5.9.3 结果表示

测定结果小数点后的保留位数与检出限一致，最多保留三位有效数字。

## 5.10 质量保证和质量控制

### 5.10.1 空白

6家验证实验室与编制组的实验室空白测定值汇总数据见表52，从表中可知除验证实验室4外，其余验证实验室均检出实验室空白值，检出化合物涵盖双酚A、4-叔丁基苯酚、4-辛基苯酚、4-支链壬基酚和4-壬基酚，且检出值存在接近或略高于方法检出限的情况。

表52 验证实验室与编制组实验室空白测定值汇总表

组分名称	测定结果 $\mu\text{g/L}$							方法检出限
	1	2	3	4	5	6	编制组	
液液萃取法								
4-叔丁基苯酚	N.D.	N.D.	0.009	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.003
4-丁基苯酚	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.003
4-戊基苯酚	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.003

组分名称	测定结果 $\mu\text{g/L}$							方法检出限
	1	2	3	4	5	6	编制组	
4-己基苯酚	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.003
4-叔辛基苯酚	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.003
4-庚基苯酚	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.003
4-支链壬基酚	0.008	0.012	0.004	N.D.	0.009	N.D.	0.009	0.009
4-辛基苯酚	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.003
4-壬基酚	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.004
双酚 A	0.006	N.D.	0.003	N.D.	0.006	0.004	0.005	0.005
固相萃取法								
4-叔丁基苯酚	N.D.	N.D.	0.007	N.D.	N.D.	0.007	N.D.	0.006
4-丁基苯酚	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.003
4-戊基苯酚	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.004
4-己基苯酚	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.003
4-叔辛基苯酚	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.005
4-庚基苯酚	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.009
4-支链壬基酚	0.008	N.D.	0.021	N.D.	0.015	N.D.	0.010	0.02
4-辛基苯酚	N.D.	N.D.	0.005	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.003
4-壬基酚	N.D.	N.D.	0.010	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.005
双酚 A	0.012	N.D.	0.015	N.D.	0.011	0.007	0.011	0.02

液液萃取法中，验证实验室在实验室空白中检出了 4-叔丁基苯酚、4-支链壬基酚、双酚 A，其中 4-叔丁基苯酚的检出值为  $0.009 \mu\text{g/L}$ （检出限为  $0.003 \mu\text{g/L}$ ），4-支链壬基酚的检出值为  $0.004 \mu\text{g/L} \sim 0.012 \mu\text{g/L}$ （检出限为  $0.009 \mu\text{g/L}$ ），双酚 A 的检出值为  $0.003 \mu\text{g/L} \sim 0.006 \mu\text{g/L}$ （检出限为  $0.005 \mu\text{g/L}$ ）。

固相萃取法中，验证实验室在实验室空白中检出 4-叔丁基苯酚、4-支链壬基酚、4-辛基苯酚、4-壬基酚和双酚 A，4-叔丁基苯酚的检出值为  $0.007 \mu\text{g/L} \sim 0.008 \mu\text{g/L}$ （检出限为  $0.006 \mu\text{g/L}$ ），4-支链壬基酚的检出值为  $0.008 \mu\text{g/L} \sim 0.021 \mu\text{g/L}$ （检出限为  $0.02 \mu\text{g/L}$ ），双酚 A 的检出值为  $0.007 \mu\text{g/L} \sim 0.015 \mu\text{g/L}$ （检出限为  $0.02 \mu\text{g/L}$ ），4-辛基苯酚和 4-壬基酚的检出值分别为  $0.005 \mu\text{g/L}$ （检出限  $0.003 \mu\text{g/L}$ ）和  $0.010 \mu\text{g/L}$ （检出限  $0.005 \mu\text{g/L}$ ）。

除了固相萃取法中实验室空白的双酚 A 检出值低于其检出限外，其余几种待测物的检出值均存在略高于方法检出限的情况。

编制组详细统计了编制单位在不同时期测定的系列空白实验数据，检出情况见表 53。从表中可以看出，液液萃取法中双酚 A 的检出值存在略高于检出限（ $0.005 \mu\text{g/L}$ ）的情况，4-支链壬基酚的检出最高值（ $0.016 \mu\text{g/L}$ ）接近检出限（ $0.009 \mu\text{g/L}$ ）的 2 倍。固相萃取法中 4-支链壬基酚的检出最高值（ $0.026 \mu\text{g/L}$ ）略高于检出限（ $0.02 \mu\text{g/L}$ ），4-壬基酚的检出最高值（ $0.003 \mu\text{g/L}$ ）低于检出限（ $0.005 \mu\text{g/L}$ ）。

从验证单位和编制单位的实验室空白数据统计结果可以看出，实验室空白实验中双酚 A、4-叔丁基苯酚、4-辛基苯酚、4-支链壬基酚和 4-壬基酚的存在检出值，且检出值存在略高于方法检出限的情况。

表 53 编制组实验室空白测定值汇总表

液液萃取											
组分名称	测定结果 $\mu\text{g/L}$										
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
4-叔丁基苯酚	N.D.	0.003	0.002	N.D.	0.001	N.D.	0.003	N.D.	0.002	N.D.	0.002
4-支链壬基酚	0.008	0.006	0.015	0.016	0.014	0.009	0.009	0.016	0.015	0.009	0.013
双酚 A	0.005	0.006	0.005	0.004	0.004	0.005	0.005	0.009	0.005	0.005	0.007
固相萃取											
组分名称	测定结果 $\mu\text{g/L}$										
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
4-叔丁基苯酚	0.003	N.D.	N.D.	0.002	0.005	N.D.	N.D.	N.D.	0.004	N.D.	-
4-支链壬基酚	0.026	0.021	0.020	0.027	0.018	0.009	0.016	0.008	0.012	0.018	-
4-壬基酚	N.D.	N.D.	0.003	N.D.	0.003	N.D.	N.D.	0.002	N.D.	N.D.	-
双酚 A	0.013	0.006	0.007	0.010	0.005	0.004	0.006	0.012	0.009	0.011	-

国内外对水中双酚 A 和烷基酚的标准限值规定见 2.2 部分。对于 BPA，加拿大规定涉及 BPA 生产、加工企业的外排污水中 BPA 限值为  $1.75 \mu\text{g/L}$ ，我国《合成树脂工业污染物排放标准》（GB 31572-2015）和《石油化学工业污染物排放标准》（GB 31571-2015）均规定废水中 BPA 的排放限值为  $100 \mu\text{g/L}$ ，《生活饮用水卫生标准》（GB 5749-2022）规定 BPA 的限值为  $10 \mu\text{g/L}$ 。对于 NP，欧洲议会和欧盟理事会 2013/39/EU 指令《水环境质量标准优先物质名录》中规定地表水水体和其他水体中的排放限值为  $2.0 \mu\text{g/L}$ 。《水生生物环境水质基准》（EPA-822-R-05-005）中规定淡水中的排放限值为  $28 \mu\text{g/L}$ ，咸水中的排放限值为  $7.0 \mu\text{g/L}$ 。上海市《污水综合排放标准》（DB 31/199-2018）中规定污水总排放口中 NP 的排放限值为  $60 \mu\text{g/L}$ 。国内最低的标准限值为《生活饮用水卫生标准》（GB 5749-2022）规定 BPA 的限值为  $10 \mu\text{g/L}$ ，该限值远远高于本标准的检出限，为液液萃取法中检出限（ $0.005 \mu\text{g/L}$ ）的 2000 倍，为固相萃取法中检出限（ $0.02 \mu\text{g/L}$ ）的 500 倍。本标准的检出精度完全可以满足国内相关水质中双酚 A 和烷基酚的分析需要。

同时，六家验证实验室和编制组的实验室空白检出最高值不超过  $0.03 \mu\text{g/L}$ ，也远低于国内最低的标准限值（ $10 \mu\text{g/L}$ ），前者相当于后者的 0.3%。

双酚 A 和烷基酚类化合物在环境中广泛存在，水和溶剂、空气、试剂、器皿中或多或少都存在该类物质，故在实验室空白测定中几乎难以避免。为此，本标准借鉴 HJ 1214-2021、HJ 1133-2020 和 HJ 777-2015 等的空白质量保证和质量控制方法。具体质量保证和质量控制方法如下：

每 20 个或每批次样品（少于 20 个）应至少测定 1 个实验室空白和一个全程序空白，其中双酚 A、4-叔丁基苯酚、4-辛基苯酚、4-支链壬基酚和 4-壬基酚的浓度应低于方法测定下限，其他目标化合物应低于方法检出限。否则应采取措施去除污染并重新分析同批样品。

### 5.10.2 校准

分析样品之前，应建立能够覆盖样品浓度范围的至少 5 个浓度点（不包含零点）的校准曲线，目标化合物相对响应因子的  $RSD \leq 20\%$ ，或校准曲线相关系数  $\geq 0.995$ 。每 20 个或每批次样品（少于 20 个）应测定 1 个校准曲线中间浓度点，其测定结果与校准曲线该点浓度的相对误差应在  $\pm 20\%$  以内，否则应重新建立校准曲线。

### 5.10.3 内标

样品内标、连续校准的内标与校准曲线中间点内标的保留时间变化不超过 10 s，定量离子峰面积变化在 50%~200% 范围。

### 5.10.4 平行样测定

每 20 个或每批次样品（少于 20 个）应至少测定 1 个平行样，当测定结果小于测定下限时，平行双样测定结果的相对偏差在  $\pm 50\%$  以内；当测定结果大于等于测定下限时，平行双样测定结果的相对偏差应在  $\pm 30\%$  以内。

### 5.10.5 替代物的回收率

替代物的回收率应控制在 50%~130% 范围。

### 5.10.6 基体加标

每 20 个或每批次样品（少于 20 个）应至少测定 1 个基体加标样品，加标回收率范围应在 50%~130% 之间。

## 5.11 主要指标实验室分析结果

### 5.11.1 方法检出限

检出限确定方法参照《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ 168-2020）的相关规定，连续分析 7 个实验室空白样品或空白加标样品。

在液液萃取方法中，由于实验室空白中检出 4-叔丁基苯酚、4-叔辛基苯酚、4-支链壬基酚和双酚 A，故该几种目标化合物采用实验室空白的方法测定方法检出限，具体做法为：连续分析 7 个 500 mL 空白样品，经液液萃取富集、氮吹仪浓缩、衍生反应和上机分析，7 次测定结果的标准偏差与 99% 置信水平的  $t_f$  值之积为方法检出限，本标准的测定下限规定为 4 倍检出限。其余目标化合物采用空白加标的方法测定方法检出限，具体做法为：连续分析 7 个 500 mL 空白加标样品（加标浓度为  $0.010 \mu\text{g/L}$ ），经液液萃取富集、脱水、浓缩、衍生反应和上机分析，具体结果见表 54。

在固相萃取方法中，由于实验室空白中检出 4-支链壬基酚和双酚 A，故这两种目标化合物采用实验室空白的方法测定方法检出限，具体做法为：连续分析 7 个 500 mL 空白样品，经固相萃取富集、脱水、浓缩、衍生反应和上机分析，7 次测定结果的标准偏差与 99% 置信水平的  $t_f$  值之积为方法检出限，本标准的测定下限规定为 4 倍检出限。其余目标化合物

采用空白加标的方法测定方法检出限,具体做法为:连续分析7个500 mL空白加标样品(加标浓度为0.010 μg/L),经固相萃取富集、浓缩、衍生反应和上机分析,具体结果见表55。

表54 检出限和测定下限

组分名称	测定结果 (μg/L)							平均值 (μg/L)	标准偏差(μg/L)	t 值	方法检出限 (μg/L)	测定下限(μg/L)
	1	2	3	4	5	6	7					
液液萃取法												
4-叔丁基苯酚(空白)	0.003	0.004	0.004	0.003	0.003	0.004	0.003	0.003	0.001	3.14	0.002	0.008
4-丁基苯酚	0.010	0.010	0.009	0.010	0.011	0.011	0.011	0.010	0.001	3.14	0.002	0.008
4-戊基苯酚	0.015	0.015	0.013	0.015	0.015	0.015	0.015	0.015	0.001	3.14	0.002	0.008
4-己基苯酚	0.013	0.013	0.013	0.013	0.012	0.014	0.014	0.013	0.001	3.14	0.002	0.008
4-叔辛基苯酚(空白)	0.006	0.006	0.006	0.006	0.005	0.006	0.005	0.005	0.001	3.14	0.002	0.008
4-庚基苯酚	0.015	0.015	0.014	0.015	0.015	0.015	0.015	0.015	0.001	3.14	0.002	0.008
4-支链壬基苯酚(空白)	0.013	0.009	0.014	0.013	0.012	0.012	0.014	0.012	0.002	3.14	0.006	0.024
4-辛基苯酚	0.013	0.013	0.012	0.013	0.013	0.013	0.011	0.013	0.001	3.14	0.002	0.008
4-壬基苯酚	0.014	0.014	0.013	0.013	0.013	0.012	0.014	0.012	0.001	3.14	0.003	0.012
双酚 A(空白)	0.010	0.010	0.012	0.010	0.010	0.010	0.012	0.011	0.001	3.14	0.003	0.012
固相萃取法												
4-叔丁基苯酚	0.010	0.014	0.011	0.013	0.011	0.010	0.014	0.012	0.002	3.14	0.006	0.024
4-丁基苯酚	0.010	0.010	0.009	0.011	0.008	0.009	0.010	0.010	0.001	3.14	0.003	0.012
4-戊基苯酚	0.009	0.010	0.009	0.008	0.008	0.008	0.009	0.009	0.001	3.14	0.002	0.008
4-己基苯酚	0.010	0.011	0.011	0.010	0.010	0.009	0.010	0.010	0.001	3.14	0.002	0.008
4-叔辛基苯酚	0.012	0.013	0.012	0.013	0.012	0.013	0.013	0.013	0.001	3.14	0.002	0.008
4-庚基苯酚	0.012	0.012	0.013	0.011	0.012	0.012	0.012	0.012	0.001	3.14	0.002	0.008
4-支链壬基苯酚(空白)	0.014	0.016	0.010	0.016	0.012	0.010	0.015	0.013	0.003	3.14	0.008	0.032
4-辛基苯酚	0.011	0.011	0.011	0.010	0.012	0.010	0.012	0.011	0.001	3.14	0.003	0.012
4-壬基苯酚	0.012	0.010	0.012	0.009	0.013	0.011	0.011	0.011	0.001	3.14	0.004	0.016
双酚 A(空白)	0.017	0.014	0.016	0.015	0.015	0.013	0.017	0.015	0.001	3.14	0.004	0.016

综上所述,液液萃取法中目标化合物的检出限为0.002 μg/L~0.006 μg/L,测定下限为0.008 μg/L~0.024 μg/L,固相萃取法中目标化合物的检出限为0.002 μg/L~0.008 μg/L,测定下限为0.008 μg/L~0.032 μg/L。

### 5.11.2 精密度

液液萃取法连续分析6个500 mL空白加标样品,加标浓度为0.030 μg/L、0.500 μg/L和2.00 μg/L,各目标化合物的相对标准偏差的范围分别为:2.68%~12.3%,1.79%~3.20%和0.67%~13.7%,详见表55。固相萃取法连续分析6个500 mL空白加标样品,加标浓度为0.030 μg/L、0.500 μg/L和2.00 μg/L,各目标化合物的相对标准偏差的范围分别为:2.99%~9.62%,1.57%~12.2%和0.25%~11.9%,详见表56。

表 55 实验室空白加标汇总表（液液萃取法）

目标化合物	加标浓度 (µg/L)	测定结果 (µg/L)						平均值 (µg/L)	标准偏差(µg/L)	相对标准偏差 (%)	
		空白值	1	2	3	4	5				6
4-叔丁基苯酚	0.030	0.002	0.021	0.024	0.023	0.029	0.027	0.025	0.025	0.002	9.52
	0.500	0.002	0.508	0.470	0.509	0.506	0.503	0.501	0.498	0.016	3.20
	2.00	0.002	1.70	1.78	1.81	1.78	1.77	1.80	1.77	0.036	2.05
4-丁基苯酚	0.030	N.D.	0.019	0.021	0.020	0.021	0.020	0.019	0.020	0.001	4.62
	0.500	N.D.	0.461	0.454	0.479	0.473	0.461	0.472	0.468	0.010	2.15
	2.00	N.D.	1.76	1.85	1.89	1.88	1.86	1.89	1.85	0.045	2.42
4-戊基苯酚	0.030	N.D.	0.024	0.027	0.026	0.027	0.025	0.024	0.025	0.001	3.93
	0.500	N.D.	0.541	0.531	0.553	0.546	0.530	0.546	0.541	0.010	1.88
	2.00	N.D.	1.85	1.93	1.95	1.96	1.94	1.98	1.93	0.041	2.12
4-己基苯酚	0.030	N.D.	0.022	0.024	0.023	0.024	0.023	0.023	0.023	0.001	2.90
	0.500	N.D.	0.502	0.493	0.512	0.499	0.490	0.509	0.501	0.010	1.92
	2.00	N.D.	1.88	1.96	1.97	2.00	1.98	2.02	1.97	0.043	2.19
4-叔辛基苯酚	0.030	N.D.	0.024	0.025	0.024	0.024	0.023	0.023	0.024	0.001	2.68
	0.500	N.D.	0.486	0.479	0.499	0.482	0.474	0.488	0.484	0.009	1.96
	2.00	N.D.	1.89	1.94	1.94	1.95	1.91	1.98	1.93	0.029	1.51
4-庚基苯酚	0.030	N.D.	0.025	0.028	0.026	0.026	0.025	0.024	0.026	0.001	4.69
	0.500	N.D.	0.508	0.507	0.529	0.519	0.508	0.517	0.516	0.009	1.79
	2.00	N.D.	1.98	2.05	2.07	2.04	1.99	2.07	2.03	0.035	1.74
4-支链壬基酚	0.030	0.010	0.039	0.034	0.033	0.040	0.031	0.033	0.034	0.003	10.1
	0.500	0.010	0.498	0.520	0.551	0.542	0.528	0.524	0.533	0.013	2.49
	2.00	0.010	1.97	2.07	2.14	1.90	1.82	1.99	1.98	0.106	5.32
4-辛基苯酚	0.030	N.D.	0.032	0.035	0.029	0.030	0.028	0.028	0.030	0.003	10.2
	0.500	N.D.	0.492	0.512	0.544	0.535	0.528	0.524	0.528	0.012	2.29
	2.00	N.D.	2.05	2.16	2.25	1.90	1.82	2.00	2.03	0.146	7.20
4-壬基酚	0.030	N.D.	0.033	0.038	0.030	0.031	0.029	0.028	0.032	0.004	12.3
	0.500	N.D.	0.514	0.547	0.590	0.589	0.579	0.566	0.574	0.018	3.12
	2.00	N.D.	2.04	2.24	2.42	1.76	1.61	1.92	2.00	0.274	13.7
双酚 A	0.030	0.006	0.033	0.036	0.035	0.035	0.033	0.032	0.032	0.002	7.08
	0.500	0.006	0.438	0.421	0.436	0.429	0.421	0.446	0.431	0.011	2.44
	2.00	0.006	1.89	1.89	1.86	1.88	1.89	1.87	1.88	0.012	0.67
双酚 A-d <sub>16</sub>	0.030	N.D.	0.037	0.038	0.034	0.034	0.033	0.032	0.034	0.003	7.29
	0.500	N.D.	0.503	0.494	0.511	0.506	0.491	0.512	0.503	0.010	1.94
	2.00	N.D.	1.99	1.96	1.94	1.96	1.97	1.97	1.96	0.015	0.78

表 56 实验室空白加标汇总表（固相萃取法）

目标化合物	加标浓度 (µg/L)	测定结果 (µg/L)						平均值 (µg/L)	标准偏差 (µg/L)	相对标准偏差 (%)	
		空白值	1	2	3	4	5				6
4-叔丁基苯酚	0.030	0.003	0.028	0.027	0.030	0.028	0.028	0.031	0.029	0.002	5.25
	0.500	0.003	0.598	0.532	0.462	0.484	0.482	0.540	0.516	0.050	9.77
	2.00	0.003	1.88	1.86	1.86	1.84	1.84	1.88	1.86	0.018	0.97
4-丁基苯酚	0.030	N.D.	0.026	0.025	0.028	0.027	0.026	0.03	0.027	0.002	6.63
	0.500	N.D.	0.578	0.510	0.456	0.486	0.476	0.520	0.504	0.043	8.46
	2.00	N.D.	1.94	1.92	1.93	1.90	1.90	1.95	1.92	0.018	0.94
4-戊基苯酚	0.030	N.D.	0.027	0.025	0.028	0.027	0.026	0.030	0.027	0.002	6.34
	0.500	N.D.	0.592	0.520	0.466	0.502	0.494	0.534	0.518	0.043	8.26
	2.00	N.D.	1.95	1.93	1.93	1.93	1.92	1.95	1.94	0.012	0.61
4-己基苯酚	0.030	N.D.	0.026	0.025	0.028	0.023	0.026	0.03	0.026	0.002	9.62
	0.500	N.D.	0.550	0.484	0.436	0.476	0.468	0.504	0.486	0.038	7.83
	2.00	N.D.	1.89	1.86	1.88	1.89	1.87	1.91	1.88	0.018	0.76
4-叔辛基苯酚	0.030	N.D.	0.026	0.025	0.028	0.027	0.026	0.03	0.027	0.002	6.63
	0.500	N.D.	0.540	0.470	0.418	0.456	0.452	0.500	0.474	0.043	9.00
	2.00	N.D.	1.79	1.75	1.81	1.80	1.79	1.80	1.79	0.018	1.02
4-庚基苯酚	0.030	N.D.	0.026	0.025	0.028	0.028	0.026	0.030	0.027	0.002	6.75
	0.500	N.D.	0.520	0.464	0.410	0.454	0.448	0.482	0.462	0.037	8.00
	2.00	N.D.	1.80	1.74	1.83	1.84	1.81	1.81	1.80	0.032	1.80
4-支链壬基酚	0.030	0.011	0.031	0.033	0.036	0.035	0.032	0.036	0.034	0.002	6.32
	0.500	0.011	0.374	0.398	0.374	0.404	0.424	0.366	0.390	0.022	5.74
	2.00	0.011	1.68	1.60	1.81	1.81	1.80	1.69	1.73	0.080	4.61
4-辛基苯酚	0.030	N.D.	0.026	0.026	0.028	0.027	0.026	0.028	0.026	0.001	3.66
	0.500	N.D.	0.338	0.362	0.350	0.386	0.398	0.340	0.362	0.025	6.79
	2.00	N.D.	1.49	1.43	1.63	1.69	1.66	1.49	1.57	0.100	6.41
4-壬基酚	0.030	N.D.	0.025	0.025	0.026	0.026	0.025	0.024	0.025	0.001	2.99
	0.500	N.D.	0.254	0.276	0.302	0.338	0.338	0.268	0.296	0.036	12.2
	2.00	N.D.	1.05	1.03	1.20	1.34	1.37	1.05	1.17	0.140	11.9
双酚 A	0.030	0.009	0.035	0.035	0.037	0.036	0.034	0.038	0.036	0.002	4.11
	0.500	0.009	0.452	0.470	0.450	0.456	0.460	0.438	0.454	0.011	2.36
	2.00	0.009	1.93	1.94	1.95	1.95	1.94	1.95	1.94	0.005	0.25
双酚 A-d <sub>16</sub>	0.030	N.D.	0.023	0.024	0.026	0.026	0.024	0.025	0.025	0.001	4.19
	0.500	N.D.	0.478	0.482	0.468	0.478	0.486	0.466	0.476	0.007	1.57
	2.00	N.D.	2.02	2.03	2.05	2.05	2.04	2.05	2.04	0.011	0.57

### 5.11.3 正确度

实际样品加标回收实验，考察了1个地下水样（东营市某地下水水源井厂）、1个海水水样（渤海海水）、1个地表水水样（东营市某河流地表水水样）、1个废水水样（东营市某石油化工企业外排口废水）做加标实验。连续分析6个500 mL地下水、6个500 mL海水、6个500 mL地表水和6个500 mL废水的加标样品，加标浓度为0.05 μg/L、0.05 μg/L、0.50 μg/L和2.00 μg/L，经过液液萃取，上机分析。连续分析6个500 mL地下水、6个500 mL地表水和6个500 mL废水的加标样品，加标浓度为0.05 μg/L、0.50 μg/L和2.00 μg/L，经过固相萃取，上机分析。

针对地下水实际样品，液液萃取法处理的各目标化合物回收率和相对标准偏差范围，分别为76.8%~121%和3.44%~9.17%，固相萃取法处理的各目标化合物回收率和相对标准偏差范围，分别为75.3%~120%和8.60%~13.3%，详细结果见表57和表58。

表57 地下水中各目标化合物回收率和相对标准偏差（液液萃取法）

组分名称	测定结果 (μg/L)							平均值 (μg/L)	回收率 (%)	相对标准 偏差 (%)
	水样	1	2	3	4	5	6			
4-叔丁基苯酚	N.D.	0.043	0.046	0.046	0.047	0.048	0.053	0.047	94.2	6.33
4-丁基苯酚	N.D.	0.042	0.052	0.052	0.053	0.054	0.052	0.051	102	8.36
4-戊基苯酚	N.D.	0.047	0.059	0.058	0.059	0.060	0.065	0.058	117	8.99
4-己基苯酚	N.D.	0.044	0.057	0.056	0.057	0.058	0.052	0.054	114	9.17
4-叔辛基苯酚	N.D.	0.047	0.060	0.060	0.060	0.060	0.054	0.057	114	8.40
4-庚基苯酚	N.D.	0.051	0.063	0.063	0.064	0.064	0.057	0.060	121	7.85
4-支链壬基酚	N.D.	0.038	0.039	0.041	0.038	0.038	0.035	0.038	76.8	8.10
4-辛基苯酚	N.D.	0.042	0.047	0.051	0.048	0.048	0.046	0.047	94.1	6.27
4-壬基酚	N.D.	0.050	0.053	0.064	0.053	0.053	0.049	0.054	107	8.95
双酚 A	0.016	0.058	0.060	0.056	0.058	0.060	0.063	0.059	86.7	3.44
双酚 A- <i>d</i> <sub>16</sub>	N.D.	0.058	0.060	0.061	0.064	0.064	0.067	0.062	124	4.69

表58 地下水中各目标化合物回收率和相对标准偏差（固相萃取法）

组分名称	测定结果 (μg/L)							平均值 (μg/L)	回收率 (%)	相对标准 偏差 (%)
	水样	1	2	3	4	5	6			
4-叔丁基苯酚	N.D.	0.050	0.053	0.054	0.049	0.049	0.039	0.049	98.2	9.40
4-丁基苯酚	N.D.	0.053	0.056	0.057	0.058	0.057	0.044	0.054	107	8.60
4-戊基苯酚	N.D.	0.058	0.061	0.062	0.066	0.065	0.049	0.060	120	9.19
4-己基苯酚	0.007	0.057	0.061	0.061	0.072	0.080	0.054	0.062	111	10.6
4-叔辛基苯酚	0.015	0.063	0.068	0.067	0.072	0.072	0.084	0.066	102	9.37
4-庚基苯酚	0.010	0.059	0.063	0.063	0.075	0.075	0.056	0.065	110	11.3
4-支链壬基酚	0.013	0.062	0.078	0.066	0.050	0.054	0.063	0.062	98.1	8.71
4-辛基苯酚	0.007	0.045	0.050	0.048	0.066	0.050	0.057	0.052	90.7	13.3
4-壬基酚	0.008	0.037	0.045	0.044	0.051	0.050	0.048	0.046	75.3	10.2
双酚 A	0.012	0.064	0.068	0.065	0.051	0.053	0.060	0.060	95.9	10.4

组分名称	测定结果 (µg/L)							平均值 (µg/L)	回收率 (%)	相对标准 偏差 (%)
	水样	1	2	3	4	5	6			
双酚 A- <i>d</i> <sub>16</sub>	N.D.	0.054	0.055	0.055	0.054	0.054	0.046	0.053	106	6.10

针对海水实际样品,液液萃取法处理的各目标化合物回收率和相对标准偏差范围,分别为 90.7%~112%和 0.82%~6.43%,详细结果见表 59。

表 59 海水中各目标化合物回收率和相对标准偏差 (液液萃取法)

组分名称	测定结果 (µg/L)							平均值 (µg/L)	回收率 (%)	相对标准 偏差 (%)
	水样	1	2	3	4	5	6			
4-叔丁基苯酚	N.D.	0.052	0.054	0.053	0.053	0.052	0.052	0.053	106	0.92
4-丁基苯酚	0.003	0.050	0.052	0.051	0.052	0.050	0.053	0.050	96.0	1.08
4-戊基苯酚	0.002	0.057	0.058	0.057	0.058	0.056	0.057	0.057	111	0.82
4-己基苯酚	N.D.	0.052	0.052	0.051	0.053	0.051	0.053	0.052	104	0.91
4-叔辛基苯酚	N.D.	0.052	0.052	0.050	0.051	0.049	0.051	0.051	102	1.02
4-庚基苯酚	0.003	0.054	0.053	0.053	0.054	0.051	0.052	0.053	101	1.18
4-支链壬基酚	0.077	0.124	0.122	0.122	0.128	0.119	0.121	0.123	90.7	3.25
4-辛基苯酚	0.018	0.071	0.072	0.074	0.079	0.077	0.071	0.074	112	4.52
4-壬基酚	N.D.	0.051	0.050	0.053	0.048	0.045	0.049	0.050	99.1	5.54
双酚 A	0.011	0.066	0.060	0.056	0.056	0.057	0.059	0.059	107	6.43
双酚 A- <i>d</i> <sub>16</sub>	N.D.	0.057	0.052	0.053	0.053	0.052	0.053	0.053	95.3	3.49

针对地表水实际样品,液液萃取法处理的各目标化合物回收率和相对标准偏差范围,分别为 68.0%~122%和 4.01%~8.31%,固相萃取法处理的各目标化合物回收率和相对标准偏差范围,分别为 57.6%~96.2%和 0.75%~5.77%,详细结果见表 60 和表 61。

表 60 地表水中各目标化合物回收率和相对标准偏差 (液液萃取法)

组分名称	测定结果 (µg/L)							平均值 (µg/L)	回收率 (%)	相对标准 偏差 (%)
	水样	1	2	3	4	5	6			
4-叔丁基苯酚	N.D.	0.566	0.446	0.460	0.504	0.486	0.524	0.498	99.5	8.05
4-丁基苯酚	N.D.	0.564	0.462	0.472	0.518	0.502	0.538	0.509	102	6.98
4-戊基苯酚	N.D.	0.606	0.502	0.514	0.562	0.544	0.586	0.552	110	6.68
4-己基苯酚	N.D.	0.622	0.526	0.542	0.594	0.576	0.622	0.580	116	6.33
4-叔辛基苯酚	N.D.	0.636	0.552	0.564	0.618	0.600	0.646	0.603	121	5.79
4-庚基苯酚	N.D.	0.622	0.554	0.578	0.630	0.612	0.662	0.610	122	5.76
4-支链壬基酚	0.228	0.626	0.590	0.550	0.592	0.576	0.606	0.590	72.4	4.01
4-辛基苯酚	N.D.	0.364	0.412	0.380	0.404	0.396	0.416	0.395	79.1	4.62
4-壬基酚	N.D.	0.396	0.502	0.420	0.438	0.440	0.450	0.441	88.2	7.33
双酚 A	0.226	0.498	0.514	0.564	0.608	0.584	0.628	0.566	68.0	8.31
双酚 A- <i>d</i> <sub>16</sub>	N.D.	0.334	0.344	0.388	0.418	0.402	0.436	0.387	77.4	9.58

表 61 地表水中各目标化合物回收率和相对标准偏差（固相萃取法）

组分名称	测定结果 (µg/L)							平均值 (µg/L)	回收率 (%)	相对标准 偏差 (%)
	水样	1	2	3	4	5	6			
4-叔丁基苯酚	0.016	0.456	0.466	0.454	0.470	0.466	0.452	0.461	88.9	1.50
4-丁基苯酚	0.007	0.482	0.492	0.480	0.492	0.494	0.484	0.487	96.2	1.13
4-戊基苯酚	0.003	0.470	0.480	0.470	0.478	0.478	0.472	0.475	94.3	0.87
4-己基苯酚	0.006	0.466	0.478	0.472	0.472	0.472	0.470	0.472	93.2	0.75
4-叔辛基苯酚	0.034	0.452	0.468	0.464	0.464	0.462	0.464	0.462	85.6	1.07
4-庚基苯酚	0.012	0.438	0.454	0.456	0.450	0.444	0.452	0.449	87.3	1.38
4-支链壬基酚	0.266	0.620	0.584	0.616	0.604	0.668	0.648	0.623	71.5	3.36
4-辛基苯酚	0.015	0.386	0.376	0.388	0.394	0.404	0.404	0.392	75.2	2.55
4-壬基酚	0.008	0.280	0.280	0.280	0.306	0.324	0.306	0.296	57.6	5.77
双酚 A	0.234	0.628	0.646	0.626	0.644	0.642	0.618	0.634	80.0	1.66
双酚 A-d <sub>16</sub>	0	0.442	0.458	0.440	0.462	0.458	0.446	0.451	90.2	1.91

针对废水实际样品，液液萃取法处理的各目标化合物回收率和相对标准偏差范围，分别为 91.4%~111%和 1.50%~3.58%，固相萃取法处理的各目标化合物回收率和相对标准偏差范围，分别为 72.6%~98.4%和 1.11%~9.97%，详细结果见表 62 和表 63。

表 62 废水中各目标化合物回收率和相对标准偏差（液液萃取法）

组分名称	测定结果 (µg/L)							平均值 (µg/L)	回收率 (%)	相对标准 偏差 (%)
	水样	1	2	3	4	5	6			
4-叔丁基苯酚	0.006	1.90	1.86	1.94	1.93	1.96	1.95	1.92	95.9	1.79
4-丁基苯酚	0.004	2.01	1.99	2.05	2.04	2.06	2.07	2.04	102	1.50
4-戊基苯酚	0.005	2.06	2.02	2.11	2.10	2.12	2.13	2.09	104	1.86
4-己基苯酚	0.007	2.11	2.06	2.17	2.16	2.19	2.20	2.15	107	2.23
4-叔辛基苯酚	0.016	2.05	2.02	2.09	2.09	2.17	2.15	2.09	104	2.44
4-庚基苯酚	0.017	2.18	2.11	2.24	2.24	2.30	2.29	2.23	111	2.98
4-支链壬基酚	0.218	2.13	2.07	2.18	2.16	2.26	2.25	2.18	97.9	3.10
4-辛基苯酚	0.064	2.04	2.01	2.05	2.10	2.21	2.19	2.10	102	3.58
4-壬基酚	0.094	2.04	2.02	2.03	2.04	2.13	2.16	2.07	98.6	2.72
双酚 A	0.870	2.66	2.63	2.72	2.76	2.65	2.78	2.70	91.4	2.17
双酚 A-d <sub>16</sub>	0	1.92	1.90	1.97	2.01	1.93	2.01	1.96	97.9	2.15

表 63 废水中各目标化合物回收率和相对标准偏差（固相萃取法）

组分名称	测定结果 (µg/L)							平均值 (µg/L)	回收率 (%)	相对标准 偏差 (%)
	水样	1	2	3	4	5	6			
4-叔丁基苯酚	0.007	1.83	1.84	1.85	1.84	1.88	1.89	1.86	92.4	1.11
4-丁基苯酚	0.006	1.95	1.95	1.97	1.96	2.00	2.01	1.97	98.4	1.25
4-戊基苯酚	0.023	1.95	1.95	1.99	1.98	2.03	2.04	1.99	98.3	1.72

组分名称	测定结果 (µg/L)							平均值 (µg/L)	回收率 (%)	相对标准 偏差 (%)
	水样	1	2	3	4	5	6			
4-己基苯酚	0.031	1.90	1.87	1.94	1.96	2.02	2.03	1.96	96.2	2.83
4-叔辛基苯酚	0.022	1.71	1.67	1.82	1.85	1.97	2.02	1.84	89.3	6.92
4-庚基苯酚	0.024	1.71	1.65	1.80	1.82	1.96	2.03	1.83	88.2	7.08
4-支链壬基酚	0.268	1.86	1.70	1.89	2.07	2.34	2.05	1.99	85.9	8.02
4-辛基苯酚	0.109	1.60	1.57	1.82	1.82	2.13	1.80	1.79	84.1	9.97
4-壬基酚	0.124	1.50	1.48	1.64	1.49	1.85	1.51	1.58	72.6	7.21
双酚 A	0.610	1.98	2.01	2.11	2.27	2.55	2.44	2.23	80.9	9.59
双酚 A-d <sub>16</sub>	0	1.44	1.49	1.60	1.72	1.92	1.85	1.67	83.5	10.6

#### 5.11.4 其他水样测定值

标准编制组还测定了其他水样中双酚 A 和烷基酚的浓度。同时为了考查本方法对于典型污染源的适应性，标准编制组对某双酚 A 生产厂家车间排水和企业外排水进行了测定。结果见表 64 和表 65，样品色谱图见图 25。

表 64 实际水样中目标化合物测定值（液液萃取法）

水样类型	浓度 (µg/L)										
	4-叔 丁基 苯酚	4-丁 基苯 酚	4-戊 基苯 酚	4-己 基苯 酚	4-叔 辛基 苯酚	4-庚 基苯 酚	4-支 链壬 基酚	4-辛 基苯 酚	4-壬 基酚	双酚 A	双酚 A-d <sub>16</sub>
地下水	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.016	124%
自来水	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.002	N.D.	0.024	N.D.	N.D.	0.067	88.3%
地表水 1	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.003	N.D.	0.049	N.D.	N.D.	0.023	125%
地表水 2	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.026	N.D.	N.D.	0.032	78.6%
地表水 3	0.031	0.007	N.D.	N.D.	0.008	0.002	0.139	0.002	0.003	0.068	92.3%
地表水 4	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.228	N.D.	N.D.	0.226	77.4%
生活污水 1	0.004	0.008	N.D.	N.D.	0.019	0.003	0.965	0.003	N.D.	0.024	110%
生活污水 2	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.344	N.D.	N.D.	0.156	88.5%
工业废水 1	0.002	N.D.	N.D.	N.D.	0.007	N.D.	1.37	N.D.	0.001	0.200	115%
工业废水 2	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.207	N.D.	N.D.	0.029	81.9%
工业废水 3	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	1.81	N.D.	N.D.	2.30	70.5%
工业废水 4	0.006	0.004	0.005	0.007	0.016	0.017	0.218	0.064	0.094	0.870	97.9%
工业废水 5	0.004	N.D.	N.D.	N.D.	0.009	N.D.	0.114	0.026	0.035	32.8	87.3%

注：地表水 1 为水源地饮用水，地表水 2 为黄河水，地表水 3 为广利河水，地表水 4 为小清河水，生活污水 1 为东营市某污水处理厂出水，生活污水 2 为东营市某污水处理厂出水，工业废水 1 为东营市某工业废水处理厂出水，工业废水 2 为东营市某石油加工企业外排水，工业废水 3 为东营市某石油加工企业车间排水，工业废水 4 为东营市某双酚 A 生产企业外排水，工业废水 5 为东营市某双酚 A 生产企业车间排水。

表 65 实际水样中目标化合物测定值（固相萃取法）

水样类型	浓度 (µg/L)										
	4-叔丁基苯酚	4-丁基苯酚	4-戊基苯酚	4-己基苯酚	4-叔辛基苯酚	4-庚基苯酚	4-支链壬基酚	4-辛基苯酚	4-壬基酚	双酚 A	双酚 A-d <sub>16</sub>
地下水	N.D.	N.D.	N.D.	0.007	0.015	0.010	0.013	0.007	0.008	0.012	106%
自来水	0.005	N.D.	N.D.	N.D.	0.012	0.007	0.036	N.D.	N.D.	0.081	83.4%
地表水 1	0.012	0.005	0.010	N.D.	0.015	N.D.	0.062	N.D.	N.D.	0.041	95.1%
地表水 2	N.D.	N.D.	N.D.	0.008	0.014	0.009	0.038	0.006	0.006	0.030	76.0%
地表水 3	0.023	N.D.	0.014	N.D.	0.022	N.D.	0.163	N.D.	N.D.	0.096	86.4%
地表水 4	0.016	0.007	0.003	0.006	0.034	0.012	0.266	0.015	0.008	0.234	90.2%
生活污水 1	0.021	0.006	0.015	N.D.	0.024	N.D.	0.788	N.D.	N.D.	0.038	86.5%
生活污水 2	0.018	N.D.	N.D.	N.D.	0.066	N.D.	0.472	N.D.	N.D.	0.224	88.9%
工业废水 1	0.017	0.005	0.008	N.D.	0.021	0.009	1.54	N.D.	N.D.	0.172	89.1%
工业废水 2	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.266	N.D.	N.D.	0.037	95.0%
工业废水 3	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	1.44	N.D.	N.D.	2.76	85.3%
工业废水 4	0.007	0.006	0.023	0.031	0.022	0.024	0.268	0.109	0.124	0.610	117%
工业废水 5	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.014	N.D.	0.182	0.041	0.101	30.5	79.6%

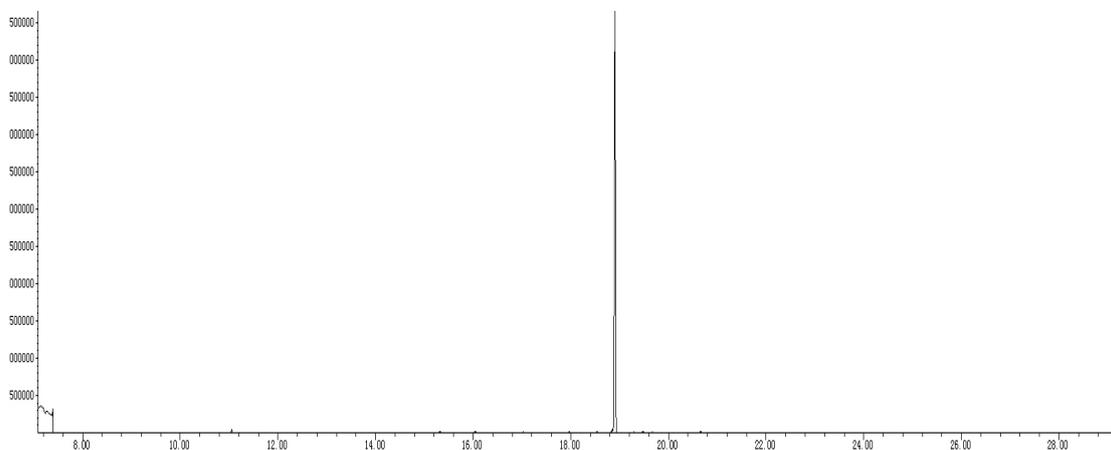


图 25 工业废水 5 的 (SIM) 总离子色谱图

### 5.11.5 选择离子对定性定量的影响

本标准待测物包括双酚 A、4-叔丁基苯酚、4-丁基苯酚、4-戊基苯酚、4-己基苯酚、4-庚基苯酚、4-辛基苯酚、4-叔辛基苯酚、4-支链壬基酚和 4-壬基酚等 10 种化合物，目前国际标准中的目标物仅涉及双酚 A、4-叔辛基苯酚、4-支链壬基酚等 3 种化合物。国际权威期刊 ANALYTICAL CHEMISTRY 中文文献[61]报道了上述 10 种化合物的 GC/MS 检测方法，其中涉及上述物质的定性、定量离子的选择和应用。本标准待测物除 4-支链壬基酚外，其余 9

种化合物衍生物在色谱图中均以单一峰形式存在, 这些物质的定性、定量离子根据现有标准和文献较好确定。

双酚 A 衍生物的定量、定性离子根据 JISK 0450-10-10:2006、ISO 18857-2:2009、文献[61]采用 357、372。4-叔辛基苯酚衍生物的定量、定性离子根据 ISO 18857-2:2009、文献[61]采用 207、278。4-叔丁基苯酚、4-丁基苯酚、4-戊基苯酚、4-己基苯酚、4-庚基苯酚、4-辛基苯酚和 4-壬基酚等化合物的衍生物根据文献[61]采用相应离子。

4-支链壬基酚衍生物在谱图上表现为一组色谱峰的集合体, 为多个异构体的集合。4-支链壬基酚衍生物的定量、定性离子选择依据两种定量方式而定, 当选用“定总量”方式确定其含量时, 其定量、定性离子根据 ISO/TS 13907:2012、ISO 18857-2:2009、文献[61]结合 SCAN 总离子流色谱图选用 207、221、193。当选用“异构体单独定量”方式确定其总含量时, 各个异构体的定量、定性离子分别确定, 由于涉及 4-支链壬基酚异构体定量 ASTM D 7065-2017 和 ISO 24293:2009 两个标准均不采用衍生前处理步骤, 现有标准均没有涉及 4-支链壬基酚异构体衍生物的定量、定性离子的选择与应用, 编制组根据实验室内 4-支链壬基酚标准品衍生产物的 SCAN 总离子流色谱图图谱分析确定各异构体衍生物的定量、定性离子, 将其应用于 4-支链壬基酚含量的确定, 并与“定总量”方式获得的结果相对比, 分析两者差异性。

根据实验室内图谱分析, 4-支链壬基酚标准品衍生产物主要存在 8 种异构体, 各异构体的定量、定性离子确定见表 66。

表 66 4-支链壬基酚标准品衍生产物异构体的选择特征离子

序号	目标物	缩写	定量离子	定性离子
1	4-支链壬基酚异构体 1-TMS	4-NP1	207	221, 193
2	4-支链壬基酚异构体 2-TMS	4-NP2	207	221, 193
3	4-支链壬基酚异构体 3-TMS	4-NP3	207	221, 193
4	4-支链壬基酚异构体 4-TMS	4-NP4	235	193, 179, 207
5	4-支链壬基酚异构体 5-TMS	4-NP5	221	207, 249
6	4-支链壬基酚异构体 6-TMS	4-NP6	235	193, 179, 207
7	4-支链壬基酚异构体 7-TMS	4-NP7	207	221, 179
8	4-支链壬基酚异构体 8-TMS	4-NP8	221	207, 179

利用“定总量”方式和“异构体单独定量”方式分别计算 2 种标准溶液和 5 种实际水样加标溶液中 4-支链壬基酚含量, 并比较两种方式获得结果的差异性, 表 67 列出了相应结果。从表中可以看出, 两种定量方式获得结果的差异性较小, 相对偏差小于 10%。

表 67 两种方式对水样中 4-支链壬基酚含量的影响 ( $\mu\text{g/L}$ )

序号	“定总量”方式	“异构体单独定量”方式	相对偏差 (%)
标准溶液 (100 $\mu\text{g/L}$ )	113	119	-4.83
标准溶液 (700 $\mu\text{g/L}$ )	732	705	3.69

序号	“定总量”方式	“异构体单独定量”方式	相对偏差 (%)
实验用水 (加标浓度 2.00 $\mu\text{g/L}$ )	2.04	1.89	7.52
地表水 (加标浓度 0.020 $\mu\text{g/L}$ )	0.0326	0.0316	3.10
海水 (加标浓度 0.040 $\mu\text{g/L}$ )	0.0384	0.0394	-2.66
污水 (加标浓度 0.160 $\mu\text{g/L}$ )	0.198	0.197	0.77
废水 (加标浓度 1.000 $\mu\text{g/L}$ )	0.756	0.691	8.54

## 6 方法比对

### 6.1 方法比对方案

按照《环境监测分析方法标准制订技术导则》(HJ 168-2020)要求,新方法标准的目标物已有现行环境监测分析方法标准的,应将新方法标准与现行标准进行比对。目前现行有效的方法仅有《水质 9种烷基酚类化合物和双酚A的测定 固相萃取/高效液相色谱法》(HJ 1192-2021),该标准方法的目标化合物与本标准完全一致。编制组选择了与《水质 9种烷基酚类化合物和双酚A的测定 固相萃取/高效液相色谱法》(HJ 1192-2021)进行方法比对,进行t检验或F检验。

选取1个地下水样品、1个地表水样品、1个生活污水样品和1个石油化工业废水样品,水样中10种目标化合物加标浓度均为0.40  $\mu\text{g/L}$ 和4.0  $\mu\text{g/L}$ ,进行7次全过程分析。

### 6.2 方法比对过程及结论

#### 6.2.1 比对过程

分别采用液液萃取/气相色谱质谱法(A)、固相萃取/气相色谱质谱法(B)和比对方法对4类样品进行加标测定,每种类型的样品均获得7组比对数据,结果见表68。

#### 6.2.2 验证结论

##### (1) 地下水

对于加标浓度为0.40  $\mu\text{g/L}$ 的样品,三种方法获得的数据样本方差存在偏离较大的情况,适用F检验法,A方法和比对方法比较,10种目标化合物F值均小于 $F_{0.05(6,6)}$ 对应值4.28,两种方法之间不存在显著性差异。B方法和比对方法比较,4-叔辛基苯酚的F值为7.95大于4.28,两种方法之间存在显著性差异,两种方法的测定均值间相对偏差为0.28%,B方法的样本方差较比对方法低一个数量级,其余9种目标化合物F值均小于4.28,两种方法之间不存在显著性差异。A方法和B方法比较,4-叔辛基苯酚的F值为5.57大于4.28,两种方法之间存在显著性差异,两种方法的测定均值间相对偏差为2.89%,B方法的样本方差较A方法低一个数量级,其余9种目标化合物F值均小于4.28,两种方法之间不存在显著性差异。

对于加标浓度为4.0  $\mu\text{g/L}$ 的样品,三种方法获得的数据样本方差相当,适用t检验法,三种方法获得的观测值经计算可得t值均小于2.447,经t值检验法验证,三种方法间不存在显著性差异。

## (2) 地表水

对于加标浓度为 0.40  $\mu\text{g/L}$  的样品, A 方法和比方法比较, 双酚 A 的  $F$  值为 7.26 大于 4.28, 两种方法之间存在显著性差异, 两种方法的测定均值间相对偏差为 7.38%, A 方法的样本方差较比方法低一个数量级, 其余 9 种目标化合物两种方法之间不存在显著性差异。B 方法和比方法比较, 4-叔丁基酚、4-丁基酚、4-戊基酚、4-己基酚、4-叔辛基苯酚的  $F$  值大于 4.28, 两种方法之间存在显著性差异, 这五种物质用两种方法的测定均值间相对偏差分别为 2.28%、5.36%、3.70%、5.81%、2.38%, B 方法的样本方差较比方法低得多, 其余 5 种目标化合物两种方法之间不存在显著性差异。A 方法和 B 方法比较, 4-叔丁基酚、4-丁基酚、4-己基酚、4-叔辛基苯酚、4-辛基酚的  $F$  值大于 4.28, 两种方法之间存在显著性差异, 这五种物质用两种方法的测定均值间相对偏差分别为 1.17%、3.66%、2.31%、1.22%、9.71%, B 方法的样本方差较比方法低得多, 其余 5 种目标化合物两种方法之间不存在显著性差异。

对于加标浓度为 4.0  $\mu\text{g/L}$  的样品, 三种方法获得的观测值经计算可得  $t$  值均小于 2.447, 经  $t$  值检验法验证, 三种方法间不存在显著性差异。

## (3) 污水

对于加标浓度为 0.40  $\mu\text{g/L}$  的样品, A 方法和比方法比较, 4-辛基酚的  $F$  值大于 4.28, 两种方法之间存在显著性差异, 两种方法的测定均值间相对偏差为 16.2%, 比方法的样本方差较 A 方法低得多, 其余 9 种目标化合物两种方法之间不存在显著性差异。B 方法和比方法比较, 4-庚基酚的  $F$  值大于 4.28, 两种方法之间存在显著性差异, 两种方法的测定均值间相对偏差为 3.72%, 比方法的样本方差较 A 方法低得多, 其余 9 种目标化合物两种方法之间不存在显著性差异。A 方法和 B 方法比较, 双酚 A、4-壬基酚的  $F$  值大于 4.28, 两种方法之间存在显著性差异, 这两种物质用两种方法的测定均值间相对偏差分别为 5.14%、10.3%, B 方法的样本方差较 A 方法低得多, 其余 8 种目标化合物两种方法之间不存在显著性差异。

对于加标浓度为 4.0  $\mu\text{g/L}$  的样品, 三种方法获得的观测值经计算可得  $t$  值均小于 2.447, 经  $t$  值检验法验证, 三种方法间不存在显著性差异。

## (4) 废水

对于加标浓度为 0.40  $\mu\text{g/L}$  的样品, A 方法和比方法比较, 双酚 A 的  $F$  值大于 4.28, 两种方法之间存在显著性差异, 两种方法的测定均值间相对偏差为 13.2%, A 方法的样本方差较比方法低一个数量级, 其余 9 种目标化合物两种方法之间不存在显著性差异。B 方法和比方法比较, 4-辛基酚、4-壬基酚的  $F$  值大于 4.28, 两种方法之间存在显著性差异, 这两种物质用两种方法的测定均值间相对偏差分别为 0.46%、7.21%, B 方法的样本方差较比方法低得多, 其余 8 种目标化合物两种方法之间不存在显著性差异。A 方法和 B 方法比较, 双酚 A、4-辛基酚、4-壬基酚的  $F$  值大于 4.28, 两种方法之间存在显著性差异, 这三种物质用两种方法的测定均值间相对标准偏差分别为 8.92%、12.9%、19.2%, B 方法中 4-辛基酚、4-壬基酚的样本方差较 A 方法低得多, A 方法中双酚 A 的样本方差更低, 其余 7 种目标化合物两种方法之间不存在显著性差异。

对于加标浓度为 4.0  $\mu\text{g/L}$  的样品，三种方法获得的观测值经计算可得  $t$  值均小于 2.447，经  $t$  值检验法验证，三种方法间不存在显著性差异。

#### (5) 小结

当浓度较低时，每种水质中均存在不同数量的目标化合物存在方法间的显著性差异。整体来说，较为洁净的地下水存在方法显著性差异的目标化合物数量要少于基质复杂的生活污水和工业废水。当浓度较高时，三种方法间不存在显著性差异。

低浓度时的显著性差异原因可能在于两方面。

第一，加标浓度较低时，低浓度接近液相色谱法测定下限，较低的加标浓度对比方法中目标化合物的准确定量存在不利影响。

第二，利用 F 检验法做差异性分析时，如果一种方法的数据精密度高，数值波动小，其样本方差就会明显小于其它方法获得的数据的样本方差，极有可能导致出现两种方法存在显著差异性的结论。在本方法中共有 120 组数据对比分析，其中有 24 组数据显示出存在显著差异性，在这些 24 组数据中，18 组数据是由于 B 方法精密度好导致样本方差偏小所致，4 组数据是由于 A 方法精密度好导致样本方差偏小所致，只有 2 组数据是由于对比方法精密度好导致样本方差偏小所致，说明在低浓度时 A、B 两种方法重复性优于对比方法。仪器自动化程度越高，人为参与实验过程越少，得到数据的精密度越高。

综合考虑水中污染物浓度、仪器设备精度、方法检出限、前处理步骤、耗材以及实验人员对几种方法熟练程度不同等因素，编制组认为在低浓度条件下，不同水质中目标化合物的测试结果在 3 种方法间存在显著性差异是合理的。

高浓度条件下三种方法间不存在显著性差异。

表 68 配对测定记录表

目标物	样品加标浓度	实验序号	地下水			地表水			生活污水			石化行业废水		
			A 方法	B 方法	比对方法	A 方法	B 方法	比对方法	A 方法	B 方法	比对方法	A 方法	B 方法	比对方法
双酚 A	0.40 µg/L	1	0.291	0.304	0.319	0.370	0.312	0.331	0.284	0.346	0.307	0.353	0.406	0.433
		2	0.318	0.298	0.349	0.358	0.325	0.316	0.298	0.345	0.287	0.359	0.401	0.443
		3	0.304	0.268	0.246	0.371	0.315	0.311	0.329	0.340	0.332	0.347	0.425	0.505
		4	0.314	0.306	0.315	0.357	0.292	0.333	0.339	0.341	0.305	0.357	0.400	0.432
		5	0.317	0.314	0.342	0.356	0.303	0.319	0.284	0.324	0.325	0.351	0.449	0.484
		6	0.325	0.325	0.315	0.360	0.318	0.298	0.289	0.348	0.322	0.357	0.453	0.478
		7	0.349	0.326	0.272	0.345	0.297	0.263	0.329	0.341	0.323	0.369	0.442	0.478
		<i>F</i> (A-比对)	4.22			7.26			2.39			16.6		
		<i>F</i> (B-比对)	3.51			4.04			3.82			1.52		
		<i>F</i> (A-B)	1.20			1.80			9.10			10.9		
4-叔丁基苯酚	0.40 µg/L	1	0.334	0.337	0.393	0.383	0.360	0.380	0.398	0.407	0.323	0.374	0.343	0.332
		2	0.367	0.334	0.391	0.322	0.388	0.314	0.377	0.420	0.284	0.366	0.337	0.343
		3	0.359	0.357	0.359	0.345	0.371	0.326	0.403	0.357	0.285	0.365	0.360	0.351
		4	0.359	0.355	0.326	0.365	0.366	0.355	0.426	0.400	0.288	0.330	0.345	0.330
		5	0.345	0.360	0.375	0.372	0.369	0.350	0.370	0.383	0.288	0.335	0.397	0.350
		6	0.334	0.368	0.385	0.383	0.371	0.370	0.373	0.415	0.341	0.334	0.391	0.306
		7	0.371	0.376	0.389	0.354	0.359	0.374	0.393	0.395	0.344	0.383	0.382	0.364
		<i>F</i> (A-比对)	2.56			1.27			1.90			1.33		
		<i>F</i> (B-比对)	2.51			6.66			1.63			1.73		
		<i>F</i> (A-B)	1.02			5.24			1.16			1.30		
4-丁基苯酚	0.40 µg/L	1	0.329	0.351	0.357	0.390	0.380	0.340	0.396	0.372	0.332	0.414	0.361	0.293

目标物	样品加标浓度	实验序号	地下水			地表水			生活污水			石化行业废水		
			A方法	B方法	比对方法	A方法	B方法	比对方法	A方法	B方法	比对方法	A方法	B方法	比对方法
		2	0.384	0.350	0.371	0.326	0.404	0.314	0.377	0.384	0.309	0.401	0.354	0.287
		3	0.371	0.361	0.336	0.336	0.393	0.326	0.417	0.331	0.306	0.397	0.379	0.310
		4	0.357	0.367	0.346	0.355	0.379	0.355	0.446	0.374	0.301	0.351	0.357	0.298
		5	0.351	0.364	0.399	0.368	0.385	0.350	0.386	0.303	0.318	0.368	0.403	0.335
		6	0.338	0.325	0.376	0.383	0.389	0.370	0.393	0.386	0.346	0.351	0.407	0.286
		7	0.377	0.330	0.369	0.355	0.374	0.374	0.406	0.351	0.368	0.399	0.392	0.296
		<i>F</i> (A-比对)	1.04			1.12			1.13			2.28		
		<i>F</i> (B-比对)	1.59			4.76			1.60			1.69		
		<i>F</i> (A-B)	1.53			5.34			1.80			1.35		
4-戊基苯酚	0.40 µg/L	1	0.373	0.317	0.341	0.396	0.398	0.354	0.404	0.380	0.351	0.430	0.383	0.278
		2	0.421	0.311	0.369	0.332	0.414	0.323	0.399	0.411	0.330	0.418	0.369	0.265
		3	0.400	0.387	0.338	0.337	0.402	0.349	0.448	0.330	0.355	0.408	0.406	0.267
		4	0.369	0.339	0.343	0.357	0.389	0.347	0.462	0.374	0.336	0.355	0.383	0.302
		5	0.361	0.331	0.403	0.381	0.376	0.392	0.411	0.342	0.327	0.354	0.433	0.314
		6	0.352	0.346	0.385	0.392	0.395	0.407	0.421	0.417	0.362	0.359	0.440	0.268
		7	0.401	0.355	0.380	0.365	0.385	0.390	0.434	0.373	0.366	0.387	0.424	0.299
		<i>F</i> (A-比对)	1.02			1.44			2.24			2.57		
		<i>F</i> (B-比对)	1.01			6.12			4.20			1.94		
<i>F</i> (A-B)	1.03			4.26			1.88			1.33				
4-己基苯酚	0.40 µg/L	1	0.369	0.360	0.308	0.396	0.384	0.335	0.308	0.352	0.318	0.447	0.382	0.309
		2	0.416	0.347	0.335	0.330	0.397	0.310	0.354	0.332	0.289	0.435	0.377	0.301
		3	0.406	0.383	0.286	0.332	0.388	0.323	0.342	0.292	0.311	0.423	0.405	0.334
		4	0.367	0.330	0.284	0.349	0.372	0.316	0.370	0.350	0.309	0.366	0.383	0.314

目标物	样品加标浓度	实验序号	地下水			地表水			生活污水			石化行业废水		
			A方法	B方法	比对方法	A方法	B方法	比对方法	A方法	B方法	比对方法	A方法	B方法	比对方法
		5	0.373	0.354	0.329	0.380	0.379	0.359	0.334	0.329	0.310	0.397	0.438	0.354
		6	0.354	0.351	0.324	0.397	0.384	0.374	0.344	0.337	0.321	0.369	0.447	0.315
		7	0.401	0.349	0.344	0.371	0.372	0.365	0.338	0.346	0.349	0.417	0.432	0.357
		<i>F</i> (A-比对)	1.01			1.23			1.11			2.00		
		<i>F</i> (B-比对)	2.19			8.23			1.29			1.76		
		<i>F</i> (A-B)	2.17			10.1			1.17			1.13		
4-叔辛基苯酚	0.40 μg/L	1	0.320	0.330	0.304	0.366	0.346	0.343	0.387	0.415	0.285	0.425	0.351	0.325
		2	0.379	0.324	0.325	0.304	0.360	0.338	0.419	0.435	0.277	0.419	0.346	0.307
		3	0.364	0.345	0.320	0.308	0.342	0.361	0.443	0.341	0.297	0.412	0.370	0.319
		4	0.345	0.322	0.315	0.323	0.334	0.352	0.453	0.409	0.295	0.361	0.355	0.336
		5	0.349	0.342	0.361	0.347	0.342	0.359	0.402	0.378	0.290	0.391	0.401	0.342
		6	0.332	0.327	0.368	0.366	0.346	0.389	0.415	0.437	0.302	0.365	0.417	0.321
		7	0.368	0.329	0.313	0.332	0.334	0.379	0.432	0.405	0.331	0.413	0.401	0.368
		<i>F</i> (A-比对)	1.43			1.92			1.79			1.73		
		<i>F</i> (B-比对)	7.95			4.34			3.84			2.08		
		<i>F</i> (A-B)	5.57			8.32			2.15			1.20		
4-庚基苯酚	0.40 μg/L	1	0.347	0.295	0.322	0.387	0.370	0.368	0.342	0.399	0.350	0.444	0.356	0.368
		2	0.387	0.300	0.334	0.339	0.373	0.353	0.380	0.412	0.329	0.440	0.355	0.341
		3	0.373	0.350	0.305	0.326	0.358	0.377	0.385	0.312	0.327	0.402	0.381	0.396
		4	0.328	0.314	0.303	0.343	0.340	0.362	0.372	0.387	0.362	0.376	0.363	0.346
		5	0.343	0.309	0.350	0.376	0.348	0.395	0.354	0.338	0.364	0.402	0.410	0.396
		6	0.326	0.331	0.363	0.385	0.356	0.402	0.395	0.406	0.349	0.373	0.412	0.375
		7	0.371	0.338	0.345	0.366	0.346	0.385	0.370	0.364	0.349	0.413	0.418	0.406

目标物	样品加标浓度	实验序号	地下水			地表水			生活污水			石化行业废水		
			A方法	B方法	比对方法	A方法	B方法	比对方法	A方法	B方法	比对方法	A方法	B方法	比对方法
		<i>F</i> (A-比对)	1.08			1.86			1.58			1.20		
		<i>F</i> (B-比对)	1.24			2.08			6.78			1.20		
		<i>F</i> (A-B)	1.33			3.89			4.26			1.00		
4-支链壬基酚	0.40 µg/L	1	0.324	0.284	0.321	0.380	0.365	0.354	0.507	0.572	0.467	0.639	0.634	0.567
		2	0.367	0.300	0.325	0.322	0.368	0.310	0.520	0.606	0.450	0.634	0.625	0.633
		3	0.345	0.287	0.310	0.331	0.325	0.327	0.527	0.576	0.434	0.610	0.671	0.565
		4	0.344	0.256	0.304	0.355	0.307	0.353	0.556	0.626	0.433	0.594	0.636	0.573
		5	0.359	0.289	0.297	0.377	0.338	0.314	0.521	0.572	0.474	0.602	0.674	0.630
		6	0.345	0.297	0.282	0.382	0.344	0.370	0.526	0.634	0.457	0.589	0.692	0.630
		7	0.370	0.323	0.327	0.346	0.361	0.373	0.533	0.631	0.452	0.638	0.636	0.613
		<i>F</i> (A-比对)	1.06			1.13			1.04			2.56		
		<i>F</i> (B-比对)	1.50			1.31			3.47			1.78		
		<i>F</i> (A-B)	1.59			1.16			3.62			1.44		
4-辛基苯酚	0.40 µg/L	1	0.316	0.272	0.282	0.400	0.309	0.361	0.384	0.331	0.274	0.408	0.292	0.285
		2	0.371	0.301	0.262	0.338	0.313	0.343	0.378	0.337	0.268	0.399	0.289	0.287
		3	0.352	0.280	0.268	0.332	0.297	0.334	0.392	0.350	0.265	0.389	0.297	0.326
		4	0.343	0.295	0.270	0.355	0.290	0.339	0.393	0.361	0.264	0.364	0.283	0.281
		5	0.362	0.275	0.290	0.369	0.290	0.344	0.341	0.316	0.270	0.360	0.293	0.279
		6	0.349	0.320	0.288	0.396	0.296	0.391	0.349	0.339	0.263	0.372	0.304	0.305
		7	0.376	0.321	0.301	0.346	0.292	0.382	0.392	0.359	0.293	0.384	0.307	0.321
		<i>F</i> (A-比对)	2.06			1.47			4.33			1.20		
		<i>F</i> (B-比对)	2.12			5.85			2.37			5.45		
		<i>F</i> (A-B)	1.03			8.60			1.83			4.56		

目标物	样品加标浓度	实验序号	地下水			地表水			生活污水			石化行业废水		
			A 方法	B 方法	比对方法	A 方法	B 方法	比对方法	A 方法	B 方法	比对方法	A 方法	B 方法	比对方法
4-壬基酚	0.40 µg/L	1	0.361	0.267	0.261	0.403	0.299	0.297	0.389	0.303	0.268	0.423	0.253	0.285
		2	0.376	0.303	0.264	0.360	0.306	0.292	0.377	0.296	0.258	0.408	0.249	0.289
		3	0.395	0.282	0.263	0.359	0.291	0.283	0.389	0.344	0.242	0.390	0.256	0.275
		4	0.351	0.261	0.258	0.380	0.262	0.285	0.394	0.351	0.229	0.358	0.254	0.302
		5	0.343	0.268	0.307	0.408	0.269	0.346	0.359	0.282	0.245	0.352	0.260	0.273
		6	0.351	0.304	0.309	0.399	0.262	0.337	0.376	0.272	0.230	0.361	0.269	0.331
		7	0.385	0.302	0.302	0.345	0.277	0.320	0.398	0.330	0.270	0.368	0.262	0.328
		<i>F</i> (A-比对)	1.49			1.06			1.58			1.32		
		<i>F</i> (B-比对)	1.59			2.05			3.34			12.8		
		<i>F</i> (A-B)	1.07			1.93			5.28			16.9		
双酚 A	4.0 µg/L	1	3.425	3.210	3.398	3.281	3.625	3.365	3.647	3.607	3.593	3.579	3.554	3.313
		2	3.621	3.302	3.652	3.259	3.414	3.233	3.480	3.231	3.775	3.222	3.590	3.515
		3	3.310	3.172	3.220	3.083	3.225	3.073	3.511	3.620	3.652	3.354	3.301	3.368
		4	3.025	3.510	3.128	3.439	3.067	3.130	3.585	3.493	3.488	3.459	3.656	3.248
		5	3.343	3.318	3.210	3.485	3.262	3.448	3.509	3.306	3.520	3.396	3.296	3.398
		6	3.261	2.929	3.080	3.108	3.115	3.205	3.212	3.420	3.793	3.552	3.596	3.465
		7	3.155	3.320	3.213	3.426	3.242	3.330	3.376	3.589	3.295	3.638	3.329	3.805
		<i>t</i> (A-比对)	0.869			0.936			-1.207			0.223		
		<i>t</i> (B-比对)	-0.217			0.439			-1.135			0.938		
		<i>t</i> (A-B)	0.487			0.197			0.077			-0.918		
4-叔丁基苯酚	4.0 µg/L	1	3.357	3.272	3.148	3.409	3.450	3.563	3.758	3.395	3.692	3.283	3.289	3.493
		2	3.156	3.654	3.403	3.107	3.079	3.425	3.463	3.617	3.275	3.123	3.293	3.423
		3	3.379	3.274	3.193	3.025	3.478	3.203	3.611	3.649	3.273	3.379	3.159	3.198

目标物	样品加标浓度	实验序号	地下水			地表水			生活污水			石化行业废水		
			A方法	B方法	比对方法	A方法	B方法	比对方法	A方法	B方法	比对方法	A方法	B方法	比对方法
		4	3.458	3.744	3.305	3.550	3.358	3.503	3.602	3.587	3.630	3.340	3.338	3.433
		5	3.290	3.412	3.428	3.460	3.210	3.178	3.562	3.599	3.265	3.339	3.393	3.293
		6	3.028	3.234	2.978	3.284	3.550	3.623	3.432	3.456	3.423	3.588	3.309	3.308
		7	3.475	3.098	3.260	3.323	3.450	3.348	3.266	3.611	3.295	3.277	3.349	3.255
		t(A-比对)	0.883			-1.182			2.152			0.246		
		t(B-比对)	1.868			-0.508			0.853			-1.478		
		t(A-B)	-0.711			-0.636			0.427			1.474		
4-丁基苯酚	4.0 µg/L	1	3.289	3.325	3.298	3.409	3.279	3.563	3.393	3.593	3.715	3.324	3.489	3.703
		2	3.530	3.048	3.223	3.288	3.597	3.228	3.566	3.115	3.688	3.270	3.567	3.670
		3	3.398	3.329	3.270	3.158	3.430	3.420	3.476	3.229	3.323	3.447	3.449	3.358
		4	3.357	3.654	3.463	3.357	3.344	3.345	3.625	3.515	3.490	3.338	3.523	3.425
		5	3.143	3.221	3.715	3.243	3.180	3.123	3.248	3.403	3.160	3.364	3.330	3.150
		6	3.488	3.045	3.518	3.488	3.089	3.243	3.384	3.399	3.503	3.604	3.408	3.410
		7	3.225	3.363	3.350	3.225	3.420	3.393	3.341	3.569	3.188	3.412	3.439	3.265
		t(A-比对)	-0.565			-0.237			0.283			-0.317		
		t(B-比对)	-1.941			0.048			-0.294			0.569		
t(A-B)	1.572			-0.201			0.664			-0.973				
4-戊基苯酚	4.0 µg/L	1	3.278	3.445	3.175	3.392	3.447	3.228	3.703	3.604	3.778	3.263	3.541	3.280
		2	3.028	3.187	3.693	3.646	3.159	3.423	3.459	3.310	3.488	3.273	3.372	3.358
		3	3.340	3.359	3.400	3.417	3.342	3.053	3.507	3.580	3.853	3.390	3.399	3.593
		4	3.246	3.573	3.740	3.349	3.065	3.273	3.349	3.467	3.693	3.313	3.536	3.263
		5	3.553	3.396	3.390	3.080	3.226	3.490	3.467	3.251	3.770	3.321	3.275	3.153
		6	3.591	3.001	3.605	3.230	3.385	3.363	3.230	3.419	3.530	3.535	3.345	3.208

目标物	样品加标浓度	实验序号	地下水			地表水			生活污水			石化行业废水		
			A方法	B方法	比对方法	A方法	B方法	比对方法	A方法	B方法	比对方法	A方法	B方法	比对方法
		7	3.225	3.290	3.385	3.340	3.476	3.195	3.554	3.671	3.325	3.658	3.578	3.365
		<i>t</i> (A-比对)	-1.186			0.636			-2.033			0.507		
		<i>t</i> (B-比对)	-1.424			0.114			-1.658			2.075		
		<i>t</i> (A-B)	-0.196			0.538			-0.080			-1.629		
4-己基苯酚	4.0 µg/L	1	3.048	3.180	3.143	3.237	3.210	3.245	3.684	3.674	3.643	3.320	3.299	3.602
		2	3.349	3.157	3.388	3.329	3.378	3.365	3.451	3.715	3.635	3.359	3.501	3.693
		3	3.056	3.377	3.300	3.186	3.107	3.558	3.434	3.458	3.273	3.369	3.469	3.353
		4	3.289	3.455	3.263	3.420	3.447	3.350	3.355	3.588	3.505	3.376	3.421	3.295
		5	2.943	3.414	3.475	3.555	3.567	3.145	3.393	3.549	3.495	3.120	3.378	3.283
		6	3.359	3.161	3.388	3.281	3.467	3.318	3.357	3.310	3.358	3.512	3.401	3.165
		7	3.406	3.300	3.515	3.383	3.430	3.420	3.416	3.643	3.590	3.289	3.489	3.343
		<i>t</i> (A-比对)	-2.029			-0.016			-0.929			-0.263		
		<i>t</i> (B-比对)	-0.950			0.299			2.328			0.422		
<i>t</i> (A-B)	-0.865			-1.108			-2.353			-1.857				
4-叔辛基苯酚	4.0 µg/L	1	3.240	3.485	3.053	3.207	3.510	3.428	3.724	3.585	3.738	3.354	3.540	3.278
		2	3.418	3.398	3.338	3.367	3.607	3.275	3.419	3.591	3.528	3.449	3.507	3.601
		3	3.350	3.069	3.213	3.430	3.369	3.443	3.477	3.506	3.850	3.271	3.326	3.710
		4	3.231	3.426	2.868	3.250	3.238	3.240	3.310	3.249	3.670	3.327	3.260	3.722
		5	3.158	3.112	3.512	3.448	3.357	3.214	3.404	3.503	3.453	3.310	3.540	3.500
		6	3.398	3.161	3.180	3.091	3.411	3.298	3.727	3.319	3.643	3.598	3.410	3.275
		7	3.609	3.426	3.152	3.249	3.397	3.540	3.401	3.630	3.295	3.286	3.387	3.601
		<i>t</i> (A-比对)	1.694			-0.890			-1.351			-1.528		
		<i>t</i> (B-比对)	0.918			1.029			-1.348			-0.429		

目标物	样品加标浓度	实验序号	地下水			地表水			生活污水			石化行业废水		
			A方法	B方法	比对方法									
		<i>t</i> (A-B)	0.528			-1.834			0.571			-2.239		
4-庚基苯酚	4.0 µg/L	1	3.442	3.326	3.370	3.388	3.490	3.343	3.704	3.724	3.628	3.270	3.529	3.396
		2	3.269	3.287	3.423	3.437	3.140	3.280	3.504	3.629	3.165	3.357	3.459	3.212
		3	3.187	3.111	3.078	3.533	3.282	3.363	3.475	3.374	3.305	3.417	3.279	3.585
		4	3.110	3.309	3.365	3.506	3.584	3.540	3.607	3.579	3.635	3.518	3.421	3.428
		5	3.320	2.960	3.145	3.211	3.404	3.378	3.589	3.416	3.720	3.358	3.283	3.170
		6	3.520	3.246	3.628	3.332	3.381	3.483	3.592	3.216	3.443	3.591	3.177	3.630
		7	3.492	3.407	3.345	3.175	3.350	3.728	3.678	3.498	3.502	3.495	3.468	3.541
		<i>t</i> (A-比对)	0.181			-0.265			0.688			0.114		
		<i>t</i> (B-比对)	-2.225			-0.622			0.451			-0.521		
		<i>t</i> (A-B)	1.816			0.366			-0.026			0.701		
4-支链壬基酚	4.0 µg/L	1	3.115	2.952	3.340	3.246	3.278	3.198	3.571	3.510	3.498	3.253	3.090	3.100
		2	3.409	3.136	3.250	3.376	3.193	3.434	3.483	3.337	3.420	3.292	3.109	3.120
		3	3.253	3.208	3.263	3.110	3.182	3.438	3.470	3.426	3.270	3.167	3.075	3.463
		4	3.263	3.359	3.178	3.473	3.491	3.308	3.339	3.456	3.473	3.147	3.140	3.065
		5	3.122	3.398	3.400	3.395	3.033	3.248	3.315	3.398	3.265	3.068	3.239	3.105
		6	3.025	3.488	3.143	3.485	3.381	3.265	3.355	3.376	3.148	3.190	3.146	3.030
		7	3.467	3.329	3.263	3.239	3.273	3.088	3.386	3.681	3.215	3.303	3.387	3.015
		<i>t</i> (A-比对)	-0.377			-0.895			1.429			1.023		
		<i>t</i> (B-比对)	0.049			0.092			2.265			0.460		
		<i>t</i> (A-B)	-0.311			-1.161			0.269			0.690		
4-辛基苯酚	4.0 µg/L	1	3.085	2.952	2.863	3.027	3.213	3.195	3.228	3.121	3.013	3.066	3.110	3.218
		2	3.107	2.927	3.038	3.191	3.123	2.990	3.137	3.065	3.320	3.109	3.053	3.333

目标物	样品加标浓度	实验序号	地下水			地表水			生活污水			石化行业废水		
			A 方法	B 方法	比对方法	A 方法	B 方法	比对方法	A 方法	B 方法	比对方法	A 方法	B 方法	比对方法
		3	2.995	3.106	2.973	3.348	3.057	3.295	3.434	3.463	3.240	3.087	3.156	3.143
		4	3.209	3.222	3.215	3.197	3.051	3.180	3.295	2.922	3.098	3.166	2.959	3.095
		5	3.107	3.201	3.148	3.205	3.149	3.330	3.098	3.227	3.125	3.314	2.976	3.192
		6	3.358	2.946	3.215	3.199	2.995	2.920	3.262	3.152	3.265	3.252	3.050	2.925
		7	3.091	3.047	3.165	3.113	2.954	3.148	3.195	3.098	3.268	3.106	2.895	3.163
		<i>t</i> (A-比对)	0.211			0.603			0.780			0.056		
		<i>t</i> (B-比对)	-1.761			-1.102			-1.556			-2.216		
		<i>t</i> (A-B)	1.952			1.622			2.133			2.243		
4-壬基酚	4.0 µg/L	1	3.131	2.928	3.278	2.977	3.160	3.033	3.318	3.106	3.190	3.025	3.033	3.043
		2	3.253	2.770	3.038	3.168	3.058	2.998	3.134	3.158	3.393	3.110	3.059	3.223
		3	3.140	3.149	2.999	3.227	2.940	2.875	3.252	3.092	3.323	3.218	2.998	3.038
		4	2.893	2.828	3.148	3.022	3.009	3.068	3.204	3.148	3.113	3.324	3.140	3.163
		5	3.055	3.135	3.068	3.107	3.114	3.090	3.196	3.167	3.370	3.071	3.332	3.235
		6	2.857	2.911	3.305	3.145	3.028	2.918	3.070	3.229	3.117	3.152	3.148	2.904
		7	2.840	3.06969	3.290	3.092	3.220	3.158	3.251	2.992	3.234	3.256	3.199	3.308
		<i>t</i> (A-比对)	-1.337			1.728			-0.804			-0.589		
		<i>t</i> (B-比对)	-2.167			2.358			2.156			0.003		
		<i>t</i> (A-B)	0.400			0.497			1.504			-0.603		

## 7 方法验证

### 7.1 方法验证方案

参与方法验证的实验室及验证人员的基本情况见表 69。

表 69 验证单位及验证人员概况

实验室编号	单位	姓名	性别	年龄	职称或职称	所学专业	参加分析工作年限
1	山东省生态环境监测中心	张凤菊	女	36	高级工程师	分析化学	10
		由希华	女	43	高级工程师	海洋化学	15
		曹方方	女	34	工程师	分析化学	8
2	山东省淄博生态环境监测中心	姜雪松	男	51	高级工程师	生态学与环境生物学	29
		刁振凤	女	33	工程师	有机化学	7
3	天津市生态环境监测中心	张 静	女	32	中级工程师	环境工程	3
		王效国	男	31	中级工程师	环境工程	5
		刘殿甲	男	34	中级工程师	有机化学	4
4	北京市科学技术研究院资源环境研究所	王 兴	男	37	助理研究员	环境工程	5
		史 丽	女	37	高级工程师	环境工程	12
		张 泽	男	31	助理研究员	农业资源与环境	10
		施守磊	男	27	助理工程师	环境监测与评价	6
		施登极	男	26	助理工程师	应用化学	4
5	青岛京诚检测科技有限公司(现改名为中国国检测试控股集团青岛京诚有限公司)	陈韦韦	女	34	高级工程师	环境工程	10
		彭倩倩	女	31	工程师	环境工程	9
		徐林林	女	26	工程师	生物制药技术	3
		姜晓月	女	22	助理工程师	商检技术	1
6	齐鲁师范学院分析检测中心	袁 东	男	42	副教授	环境科学	16
		蒋秋涵	女	39	中级工程师	无机化学	12
		马 文	女	30	实验师	分析化学	4
		于 晓	男	31	实验员	化学制药	10
		毕英娜	女	27	实验员	分析化学	1

按照《环境监测分析方法标准制订技术导则》(HJ 168—2020)<sup>[93]</sup>的规定,组织 6 家实验室进行方法验证。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,完善方法验证方案,确定样品类型、含量水平、分析人员、分析设备、分析时间及重复测试次数等,验证单位按要求完成方法验证报告。验证内容包括:

### 7.1.1 检出限

标准编制组根据《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ 168-2020）附录 A.1.1 方法开展方法检出限的确定工作。

各验证实验室按照本标准操作步骤和流程首先判断空白试验中能否检出相关目标化合物。若空白试验中检出某种或某几种目标化合物，则这些目标化合物的检出限参照 8.1.1.1 部分利用实验室空白试验开展检出限确认工作。按照样品分析的全部步骤，重复 7 次空白试验，将各测定结果换算为样品中的浓度或含量，计算 7 次平行测定的标准偏差和方法检出限。在空白试验中未检出的其余目标化合物的检出限则参照 8.1.1.2 部分利用实验室空白加标的方法开展检出限确认工作。

除去双酚 A、4-支链壬基酚和 4-叔丁基苯酚等可能在空白试验中检出的目标化合物外，其余目标化合物按照 8.1.1.2 部分利用实验室空白加标的方法开展检出限确认工作，液液萃取法和固相萃取法的建议加标浓度均为 0.010  $\mu\text{g/L}$ ，按照样品前处理所述方法进行富集、浓缩、衍生和上机分析。7 次测定结果的标准偏差与 99%置信水平的  $t_f$  值之积为方法检出限。本方法以 4 倍检出限为目标化合物的测定下限。

#### 7.1.1.1 利用实验室空白计算方法检出限

##### （1）液液萃取法

量取 500 mL 实验用水至分液漏斗中，加入 10 g 氯化钠溶解，调节 pH 值为 1~2，加入替代物使用液，使替代物浓度为 0.20  $\mu\text{g/L}$ ，混匀。加入 30 mL 二氯甲烷，剧烈振荡 10 min，静置分层，收集有机相，重复萃取 2~3 次，合并有机相，脱水、浓缩、衍生、上机分析。上述实验重复 7 次，计算方法检出限。

##### （2）固相萃取法

在实验用水中加盐酸调节 pH 值为 1~2，再加替代物使用液，使替代物浓度为 0.20  $\mu\text{g/L}$ ，待固相萃取柱或盘活化后，上样，上样量为 500 mL，上样结束后，继续真空抽吸直至小柱近干。依次用 5 mL 丙酮和 10 mL 二氯甲烷洗脱，收集洗脱液，在洗脱液中加入 1 mL~2 mL 正己烷，脱水、浓缩、衍生、上机分析。上述实验重复 7 次，计算方法检出限。

通过上述实验可以获得实验室空白检出的部分目标化合物的方法检出限，称为计算的方法检出限。实验室空白溶液测定值与计算的方法检出限之间需要满足《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ 168-2020）附录 A.1.1 方法的数值要求，否则，需要重新开展上述实验。

#### 7.1.1.2 利用实验室空白加标计算方法检出限

##### （1）液液萃取法

量取 500 mL 实验用水至分液漏斗中，加入 10 g 氯化钠溶解，调节 pH 值为 1~2，依次加入标准使用液和替代物使用液，配制含目标化合物浓度和替代物浓度均为 0.010  $\mu\text{g/L}$  的空白加标溶液，混匀。加入 30 mL 二氯甲烷，剧烈振荡 10 min，静置 5 min~10 min 分层，收集有机相，重复萃取 2~3 次，合并有机相，脱水、浓缩、衍生、上机分析。上述实验重复 7 次，计算方法检出限。

## (2) 固相萃取法

在实验用水中加入盐酸调节 pH 值为 1~2, 依次加入标准使用液和替代物使用液, 使目标化合物浓度和替代物浓度均为 0.010  $\mu\text{g/L}$ , 待固相萃取柱或盘活化后, 上样, 上样量为 500 mL, 上样结束后, 继续真空抽吸直至小柱近干。依次用 5 mL 丙酮和 10 mL 二氯甲烷洗脱, 收集洗脱液, 在洗脱液中加入 1 mL~2 mL 正己烷, 脱水、浓缩、衍生、上机分析。上述实验重复 7 次, 计算方法检出限。

通过上述实验可以获得实验室空白未检出的其余目标化合物的方法检出限, 称为计算的方法检出限。实验室空白加标溶液测定值与计算的方法检出限之间需要满足《环境监测分析方法标准制订技术导则》(HJ 168-2020) 附录 A.1.1 方法的数值要求, 否则, 需要调整加标浓度重新开展上述实验。

### 7.1.1.3 仪器检出限

按照《质谱仪通用规范》(GB/T 33864-2017)<sup>[94]</sup>规定开展仪器检出限的确认。配制低浓度双酚 A 和烷基酚使用液, 在仪器参考条件下获得各目标检测物信噪比为 3:1, 该浓度值为目标检测物的仪器检出限。

### 7.1.1.4 方法检出限的确定

将按照 HJ 168-2020 附录 A1.1 方法计算得到的检出限数值, 与仪器检出限比较, 取较大者作为方法检出限。

测定下限: 按照 HJ 168-2020 的规定, 以 4 倍方法检出限为方法的测定下限。

## 7.1.2 精密度

### 7.1.2.1 空白加标样品的测定

(1) 配制低(测定下限附近的浓度)、中(标准曲线中间点附近浓度)、高(标准曲线线性范围上限 90%附近的浓度)三种浓度的空白加标样品, 该样品适用于液液萃取法, 具体操作如下。

低浓度样品(0.030  $\mu\text{g/L}$ ): 取 500 mL 实验用水至分液漏斗中, 加入 10 g 氯化钠溶解, 调节 pH 值为 1~2, 依次加入标准使用液和替代物使用液, 配制含目标化合物浓度和替代物浓度均为 0.030  $\mu\text{g/L}$  的低浓度空白加标溶液, 混匀。加入 30 mL 二氯甲烷, 剧烈振荡 10 min, 静置 5~10 min 分层, 收集有机相, 重复萃取 2~3 次, 合并有机相, 脱水、浓缩、衍生、上机分析。

中浓度样品(2.00  $\mu\text{g/L}$ ): 方法基本同上。配制含目标化合物浓度和替代物浓度均为 2.00  $\mu\text{g/L}$  的中浓度空白加标溶液。

高浓度样品(3.60  $\mu\text{g/L}$ ): 方法基本同上。配制含目标化合物浓度和替代物浓度均为 3.60  $\mu\text{g/L}$  的高浓度空白加标溶液。

上述各浓度实验均重复 6 次, 分别计算不同浓度样品的平均值、标准偏差、相对标准偏差等参数。

(2) 配制低、中、高三种浓度的空白加标样品, 该样品适用于固相萃取法, 具体操作如下。

低浓度样品（0.030  $\mu\text{g/L}$ ）：在实验用水中加盐酸调节 pH 值为 1~2，依次加入标准使用液和替代物使用液，使目标化合物浓度和替代物浓度均为 0.030  $\mu\text{g/L}$ ，待固相萃取柱或盘活化后，上样，上样量为 500 mL，上样结束后，继续真空抽吸直至小柱近干。依次用 5 mL 丙酮和 10 mL 二氯甲烷洗脱，收集洗脱液，在洗脱液中加入 1 mL~2 mL 正己烷，脱水、浓缩、衍生、上机分析。

中浓度样品（2.00  $\mu\text{g/L}$ ）：方法基本同上。配制含目标化合物浓度和替代物浓度均为 2.00  $\mu\text{g/L}$  的中浓度空白加标溶液。

高浓度样品（3.60  $\mu\text{g/L}$ ）：方法基本同上。配制含目标化合物浓度和替代物浓度均为 3.60  $\mu\text{g/L}$  的高浓度空白加标溶液。

上述各浓度实验均重复 6 次，分别计算不同浓度样品的平均值、标准偏差、相对标准偏差等参数。

### 7.1.2.2 实际样品的测定

（1）采用地表水、生活污水、工业废水、海水开展液液萃取法的精密度实验，具体操作如下。

地表水加标样品：取 500 mL 地表水至分液漏斗中，加入 10 g 氯化钠溶解，调节 pH 值为 1~2，加入标准使用液和替代物使用液，配制地表水加标样品，混匀。加入 30 mL 二氯甲烷，剧烈振荡 10 min，静置分层，收集有机相，重复萃取 2~3 次，合并有机相，脱水、浓缩、衍生、上机分析。目标化合物和替代物的加标浓度均为 0.020  $\mu\text{g/L}$ （加标浓度为样品浓度的 0.5~3 倍）。

污水样品的配制：与地表水处理步骤相同。目标化合物和替代物的加标浓度均为 0.160  $\mu\text{g/L}$ 。

废水样品的配制：与地表水处理步骤相同。目标化合物和替代物的加标浓度均为 1.00  $\mu\text{g/L}$ 。

海水样品的配制：与地表水处理步骤相同，但不加盐。目标化合物和替代物的加标浓度均为 0.040  $\mu\text{g/L}$ 。

上述各水样均实验重复 6 次，分别计算不同浓度样品的标准偏差和相对标准偏差。

（2）采用地表水、生活污水、工业废水开展固相萃取法的精密度实验，具体操作如下。

地表水加标样品：在地表水中加盐酸调节 pH 值为 1~2，依次加入一定体积的标准使用液和替代物使用液，混匀，待固相萃取柱或盘活化后，上样，上样量为 500 mL，上样结束后，继续真空抽吸直至小柱近干。依次用 5 mL 丙酮和 10 mL 二氯甲烷洗脱，收集洗脱液，在洗脱液中加入 1 mL~2 mL 正己烷，脱水、浓缩、衍生、上机分析。目标化合物和替代物的加标浓度均为 0.020  $\mu\text{g/L}$ （加标浓度为样品浓度的 0.5~3 倍）。

污水样品的配制：与地表水处理步骤相同。目标化合物和替代物的加标浓度均为 0.160  $\mu\text{g/L}$ 。

废水样品的配制：与地表水处理步骤相同。目标化合物和替代物的加标浓度均为 1.00  $\mu\text{g/L}$ 。

上述各水样均实验重复 6 次，分别计算不同浓度样品的标准偏差和相对标准偏差。

### 7.1.3 正确度

#### 7.1.3.1 空白加标样品的测定

配制低（测定下限附近的浓度）、中（标准曲线中间点附近浓度）、高（标准曲线线性范围上限 90%附近的浓度）三种浓度的空白加标样品，该样品适用于液液萃取法和固相萃取法，具体操作与 8.1.2.1 部分相同，上述各浓度实验均重复 6 次，分别计算不同浓度样品的加标回收率。

（1）配制低（测定下限附近的浓度）、中（标准曲线中间点附近浓度）、高（标准曲线线性范围上限 90%附近的浓度）三种浓度的空白加标样品，该样品适用于液液萃取法，具体操作如下。

低浓度样品（0.030  $\mu\text{g/L}$ ）：取 500 mL 实验用水至分液漏斗中，加入 10 g 氯化钠溶解，调节 pH 值为 1~2，依次加入标准使用液和替代物使用液，配制含目标化合物浓度和替代物浓度均为 0.030  $\mu\text{g/L}$  的低浓度空白加标溶液，混匀。加入 30 mL 二氯甲烷，剧烈振荡 10 min，静置 5~10 min 分层，收集有机相，重复萃取 2~3 次，合并有机相，脱水、浓缩、衍生、上机分析。

中浓度样品（2.00  $\mu\text{g/L}$ ）：方法基本同上。配制含目标化合物浓度和替代物浓度均为 2.00  $\mu\text{g/L}$  的中浓度空白加标溶液。

高浓度样品（3.60  $\mu\text{g/L}$ ）：方法基本同上。配制含目标化合物浓度和替代物浓度均为 3.60  $\mu\text{g/L}$  的高浓度空白加标溶液。

上述各浓度实验均重复 6 次，分别计算不同浓度样品的平均值和加标回收率。

（2）配制低、中、高三种浓度的空白加标样品，该样品适用于固相萃取法，具体操作如下。

低浓度样品（0.030  $\mu\text{g/L}$ ）：在实验用水中加盐酸调节 pH 值为 1~2，依次加入标准使用液和替代物使用液，使目标化合物浓度和替代物浓度均为 0.030  $\mu\text{g/L}$ ，待固相萃取柱或盘活化后，上样，上样量为 500 mL，上样结束后，继续真空抽吸直至小柱近干。依次用 5 mL 丙酮和 10 mL 二氯甲烷洗脱，收集洗脱液，在洗脱液中加入 1 mL~2 mL 正己烷，脱水、浓缩、衍生、上机分析。

中浓度样品（2.00  $\mu\text{g/L}$ ）：方法基本同上。配制含目标化合物浓度和替代物浓度均为 2.00  $\mu\text{g/L}$  的中浓度空白加标溶液。

高浓度样品（3.60  $\mu\text{g/L}$ ）：方法基本同上。配制含目标化合物浓度和替代物浓度均为 3.60  $\mu\text{g/L}$  的高浓度空白加标溶液。

上述各浓度实验均重复 6 次，分别计算不同浓度样品的平均值和加标回收率。

#### 7.1.3.2 实际样品的测定

（1）采用地表水、生活污水、工业废水、海水开展液液萃取法的正确度实验，具体操作如下。

##### （A）实际样品的准备

地表水样品：取 500 mL 地表水至分液漏斗中，加入 10 g 氯化钠溶解，调节 pH 值为 1~2，混匀，加入 30 mL 二氯甲烷，剧烈振荡 10 min，静置分层，收集有机相，重复萃取 2~3 次，合并有机相，脱水、浓缩、衍生、上机分析。

污水样品：与地表水处理步骤相同。

废水样品：与地表水处理步骤相同。

海水样品：与地表水处理步骤相同，但不加盐。

#### (B) 实际加标样品的准备

地表水加标样品：取 500 mL 地表水至分液漏斗中，加入 10 g 氯化钠溶解，调节 pH 值为 1~2，加入标准使用液和替代物使用液，配制地表水加标样品，混匀。加入 30 mL 二氯甲烷，剧烈振荡 10 min，静置分层，收集有机相，重复萃取 2~3 次，合并有机相，脱水、浓缩、衍生、上机分析。目标化合物和替代物的加标浓度均为 0.020  $\mu\text{g/L}$ （加标浓度为样品浓度的 0.5~3 倍）。

污水样品的配制：与地表水处理步骤相同。目标化合物和替代物的加标浓度均为 0.160  $\mu\text{g/L}$ 。

废水样品的配制：与地表水处理步骤相同。目标化合物和替代物的加标浓度均为 1.00  $\mu\text{g/L}$ 。

海水样品的配制：与地表水处理步骤相同，但不加盐。目标化合物和替代物的加标浓度均为 0.040  $\mu\text{g/L}$ 。

上述各水样均实验重复 6 次，分别计算不同浓度样品的加标回收率。

(2) 采用地表水、生活污水、工业废水开展固相萃取法的正确度实验，具体操作如下。

#### (A) 实际样品

地表水样品：在地表水中加盐酸调节 pH 值为 1~2，待固相萃取柱或盘活化后，上样，上样量为 500 mL，上样结束后，继续真空抽吸直至小柱近干。依次用 5 mL 丙酮和 10 mL 二氯甲烷洗脱，收集洗脱液，在洗脱液中加入 1 mL~2 mL 正己烷，脱水、浓缩、衍生、上机分析。

生活污水样品：与地表水处理步骤相同。

工业废水样品：与地表水处理步骤相同。

#### (B) 实际加标样品

地表水加标样品：在地表水中加盐酸调节 pH 值为 1~2，依次加入一定体积的标准使用液和替代物使用液，混匀，待固相萃取柱或盘活化后，上样，上样量为 500 mL，上样结束后，继续真空抽吸直至小柱近干。依次用 5 mL 丙酮和 10 mL 二氯甲烷洗脱，收集洗脱液，在洗脱液中加入 1 mL~2 mL 正己烷，脱水、浓缩、衍生、上机分析。目标化合物和替代物的加标浓度均为 0.020  $\mu\text{g/L}$ （加标浓度为样品浓度的 0.5~3 倍）。

污水样品的配制：与地表水处理步骤相同。目标化合物和替代物的加标浓度均为 0.160  $\mu\text{g/L}$ 。

废水样品的配制：与地表水处理步骤相同。目标化合物和替代物的加标浓度均为 1.00  $\mu\text{g/L}$ 。

上述各水样均实验重复 6 次，分别计算不同浓度样品的加标回收率。

## 7.2 方法验证过程及结论

### 7.2.1 方法验证过程

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

《方法验证报告》见附件。

### 7.2.2 方法验证结论

标准编制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；数据归纳总结时，对部分数据有效位数进行了修约。《方法验证报告》详见附件。方法检出限、精密度、正确度、质控指标统计分析结论及评估结论如下：

#### 7.2.2.1 方法检出限验证结论

按 HJ 168-2020 中检出限的计算公式得出方法检出限和测定下限。该标准的检出限为各实验室所得检出限数据的最高值。所有加标样品测定平均值与 MDL 比值均满足 HJ 168-2020 的要求。

当取样体积为 500 mL，浓缩定容体积为 1.0 mL，进样量为 1.0  $\mu\text{L}$  时，液液萃取法中目标化合物的检出限为 0.003  $\mu\text{g/L}$ ~0.009  $\mu\text{g/L}$ ，测定下限为 0.012  $\mu\text{g/L}$ ~0.036  $\mu\text{g/L}$ ；固相萃取法中目标化合物的检出限为 0.003  $\mu\text{g/L}$ ~0.02  $\mu\text{g/L}$ ，测定下限为 0.009  $\mu\text{g/L}$ ~0.08  $\mu\text{g/L}$ 。

#### 7.2.2.2 精密度验证结论

##### (1) 液液萃取法

6 家实验室分别对双酚 A 和烷基酚加标浓度为 0.030  $\mu\text{g/L}$ 、2.00  $\mu\text{g/L}$  和 3.60  $\mu\text{g/L}$  的空白加标样品进行了 6 次重复测定：实验室内相对标准偏差分别为 0%~12%、1.7%~15%、0.87%~16%；实验室间相对标准偏差分别为 8.7%~22%、6.2%~21%、11%~18%；重复性限范围分别为 0.003  $\mu\text{g/L}$ ~0.008  $\mu\text{g/L}$ 、0.25  $\mu\text{g/L}$ ~0.41  $\mu\text{g/L}$ 、0.45  $\mu\text{g/L}$ ~0.82  $\mu\text{g/L}$ ；再现性限范围分别为 0.009  $\mu\text{g/L}$ ~0.021  $\mu\text{g/L}$ 、0.45  $\mu\text{g/L}$ ~1.2  $\mu\text{g/L}$ 、1.3  $\mu\text{g/L}$ ~1.8  $\mu\text{g/L}$ 。

6 家实验室分别对双酚 A 和烷基酚加标浓度为 0.020  $\mu\text{g/L}$ 、0.160  $\mu\text{g/L}$ 、1.00  $\mu\text{g/L}$  和 0.040  $\mu\text{g/L}$  的地表水、生活污水、工业废水和海水加标样品进行了 6 次重复测定：实验室内相对标准偏差分别为 0%~21%、0.52%~16%、0.70%~14%、1.5%~24%；实验室间相对标准偏差分别为 9.9%~32%、6.6%~18%、8.0%~26%、11%~29%；重复性限范围分别为 0.004  $\mu\text{g/L}$ ~0.010  $\mu\text{g/L}$ 、0.024  $\mu\text{g/L}$ ~0.056  $\mu\text{g/L}$ 、0.12  $\mu\text{g/L}$ ~0.32  $\mu\text{g/L}$ 、0.006  $\mu\text{g/L}$ ~0.016  $\mu\text{g/L}$ ；再现性限范围分别为 0.007  $\mu\text{g/L}$ ~0.025  $\mu\text{g/L}$ 、0.040  $\mu\text{g/L}$ ~0.11  $\mu\text{g/L}$ 、0.25  $\mu\text{g/L}$ ~0.91  $\mu\text{g/L}$ 、0.014  $\mu\text{g/L}$ ~0.033  $\mu\text{g/L}$ 。

##### (2) 固相萃取法

6家实验室分别对双酚A和烷基酚加标浓度为0.030 μg/L、2.00 μg/L和3.60 μg/L的空白加标样品进行了6次重复测定：实验室内相对标准偏差分别为0%~23%、0.82%~20%、0.57%~17%；实验室间相对标准偏差分别为7.7%~25%、12%~19%、4.3%~18%；重复性限范围分别为0.005 μg/L~0.010 μg/L、0.24 μg/L~0.42 μg/L、0.26 μg/L~0.74 μg/L；再现性限范围分别为0.008 μg/L~0.026 μg/L、0.60 μg/L~0.95 μg/L、0.44 μg/L~1.7 μg/L。

6家实验室分别对双酚A和烷基酚加标浓度为0.020 μg/L、0.160 μg/L和1.00 μg/L的地表水、生活污水和工业废水加标样品进行了6次重复测定：实验室内相对标准偏差分别为0%~26%、1.3%~22%、2.0%~17%；实验室间相对标准偏差分别为9.0%~36%、11%~30%、7.8%~22%；重复性限范围分别为0.004 μg/L~0.012 μg/L、0.028 μg/L~0.059 μg/L、0.12 μg/L~0.41 μg/L；再现性限范围分别为0.007 μg/L~0.027 μg/L、0.050 μg/L~0.16 μg/L、0.24 μg/L~0.90 μg/L。

### 7.2.2.3 正确度验证结论

#### (1) 液液萃取法

6家实验室分别对双酚A和烷基酚加标浓度为0.030 μg/L、2.00 μg/L和3.60 μg/L的空白加标样品进行了6次重复测定：加标回收率范围分别为71.7%~124%、70.7%~129%和70.5%~123%；加标回收率最终值分别为87.2%±19.8%~99.4%±22.0%、85.7%±12.6%~99.2%±32.6%、85.0%±24.6%~105%±23.2%。

6家实验室分别对双酚A和烷基酚加标浓度为0.020 μg/L、0.160 μg/L、1.00 μg/L和0.040 μg/L的地表水、生活污水、工业废水和海水进行了6次重复测定：加标回收率范围分别为64.2%~108%、64.8%~111%、51.3%~117%、53.8%~127%；加标回收率最终值分别为81.6%±30.8%~95.7%±10.8%、83.2%±25.4%~100%±13.4%、69.4%±35.6%~93.2%±20.2%、81.6%±48.2%~102%±27.6%。

#### (2) 固相萃取法

6家实验室分别对双酚A和烷基酚加标浓度为0.030 μg/L、2.00 μg/L和3.60 μg/L的空白加标样品进行了6次重复测定：加标回收率范围分别为58.9%~130%、62.8%~111%和56.5%~115%；加标回收率最终值分别为79.6%±21.0%~94.0%±43.2%、72.0%±18.4%~95.5%±31.2%、71.3%±10.4%~95.9%±23.8%。

6家实验室分别对双酚A和烷基酚加标浓度为0.020 μg/L、0.160 μg/L和1.00 μg/L的地表水、生活污水和工业废水进行了6次重复测定：加标回收率范围分别为52.5%~123%、50.4%~114%、51.0%~119%；加标回收率最终值分别为74.6%±28.2%~93.1%±30.6%、74.3%±18.8%~87.6%±33.2%、79.5%±27.4%~95.9%±26.8%。

### 7.2.2.4 评估结论

从方法验证结果可以看出，本方法检出限满足当前相关生态环境标准的要求，具有较好的重复性和再现性，方法的各项特性指标能达到预期要求。

## 8 与开题报告的差异说明

标准制订计划下达时，本标准名称为《水质 双酚 A 的测定 气相色谱/质谱法》，2015 年 3 月经开题论证会专家讨论，标准名称变更为《水质 双酚 A 和烷基酚的测定 气相色谱-质谱法》，2025 年 8 月经技术审查会专家讨论，标准名称变更为《水质 9 种烷基酚类化合物和双酚 A 的测定 气相色谱-质谱法》。目标待测物由双酚 A 一种组分变更为 4-叔丁基苯酚、4-丁基苯酚、4-戊基苯酚、4-己基苯酚、4-庚基苯酚、4-辛基苯酚、4-叔辛基苯酚、4-壬基苯酚、4-支链壬基酚和双酚 A 十种组分。

## 9 标准实施建议

- (1) 使用本标准时，需要注意严格按照标准的要求开展工作。
- (2) 随着污染治理技术的不断进步和环境监管的需求，建议及时对本标准进行修订。

## 10 参考文献

- [1] Wen H J, Chang T C, Ding W H, Tsai S F, Hsiung C A, Wang S L. Exposure to endocrine disruptor alkylphenols and the occurrence of endometrial cancer[J]. *Environ Pollut.*, 2020, 267: 115475.
- [2] Abu-Alsoud G F, Bottaro C S. Porous thin-film molecularly imprinted polymer device for simultaneous determination of phenol, alkylphenol and chlorophenol compounds in water[J]. *Talanta*, 2021, 223: 121727.
- [3] Liu L Y, Zhao Q. A simple fluorescence anisotropy assay for detection of bisphenol A using fluorescently labeled aptamer[J]. *J Environ Sci.*, 2020, 97: 19-24.
- [4] Murray A, Örmeci B, Lai E P C. Use of sub-micron sized resin particles for removal of endocrine disrupting compounds and pharmaceuticals from water and wastewater[J]. *J Environ Sci.*, 2017, 51: 256-264.
- [5] Tan R J, Liu R X, Li B, et al. Typical endocrine disrupting compounds in rivers of Northeast China: Occurrence, partitioning, and Risk Assessment[J]. *Arch Environ Con Tox.*, 2018, 75: 213-223.
- [6] Xu G, Ma S H, Tang L, et al. Occurrence, fate, and risk assessment of selected endocrine disrupting chemicals in wastewater treatment plants and receiving river of Shanghai, China[J]. *Environ Sci Pollut R.*, 2016, 23: 25442-25450.
- [7] Huang C, Ww L H, Liu G Q, et al. Occurrence and ecological risk assessment of eight endocrine-disrupting chemicals in urban river water and sediments of South China[J]. *Arch Environ Con Tox.*, 2018, 75: 224-235.
- [8] 时均浩, 刘文静, 刘叶, 等. 烷基酚类化合物的危害及其降解研究[J]. *山东化工*, 2019, 48(11): 174-177.
- [9] Ministry of the Environment of Japan, Environment Agency's Basic Policy on Environmental Endocrine Disruptors, Strategic Programs on Environmental Endocrine Disruptors SPEED'98. 1998, Tokyo.
- [10] 隋苗苗. 邻苯二甲酸酯类物质在北运河及潮白河中污染水平的研究. 大连理工大学, 硕士论文, 2008.
- [11] Huang Y Q, Wong C K C, Zheng J S. Bisphenol A (BPA) in China: A review of sources, environmental levels, and potential human health impacts[J]. *Environ Int.*, 2012, 42: 91-99.
- [12] Jin H B, Zhu L Y. Occurrence and partitioning of bisphenol analogues in water and sediment from Liaohe River Basin and Taihu Lake, China[J]. *Water Res.*, 2016, 103: 343-351.
- [13] Yan Z Y, Liu Y H, Yan K, et al. Bisphenol analogues in surface water and sediment from the shallow Chinese freshwater lakes: Occurrence, distribution, source apportionment, and ecological and human risk[J]. *Chemosphere*, 2017, 184: 318-328.
- [14] Jin X L, Jiang G B, Huang GL, et al. Determination of 4-tert-octylphenol, 4-nonylphenol and bisphenol A in surface waters from the Haihe River in Tianjin by gas chromatography-mass spectrometry with selected ion monitoring[J]. *Chemosphere*, 2004, 56: 1113-1119.
- [15] Liu Y H, Zhang S H, Ji G X, et al. Occurrence, distribution and risk assessment of suspected endocrine-disrupting chemicals in surface water and suspended particulate matter of Yangtze River (Nanjing section)[J]. *Ecotox Environ Safe.*, 2017, 135: 90-97.
- [16] Staples C A, Dorn P B, Kleck G M. Bisphenol A concentrations in receiving waters near US manufacturing and processing facilities[J]. *Chemosphere*, 2000, 40: 521-525.

- [17] Fromme H, Kuchler T, Otto T. Occurrence of phthalates and bisphenol A and F in the environment[J]. *Water Res.*, 2002, 36(3): 1429-1438.
- [18] 邵晓玲, 马军. 松花江水中13种内分泌干扰物的初步调查[J]. *环境科学学报*, 2008, 28(9): 1910-1915.
- [19] 李正炎. 西瓦湖及其临近河流中双酚A的浓度分布[J]. *海洋湖泊通报*, 2004, 2: 30-35.
- [20] 邓旭修, 黄会, 徐英江, 等. 渤海南部辛基苯酚和双酚A污染状况研究[J]. *海洋通报*, 2014, 2: 222-2.
- [21] 张玉富. 苏州市主要水体、饮用水及餐饮用具双酚A污染状况调查及其去除方法研究[D]. 苏州大学, 2012.
- [22] 任仁, 黄俊. 哪些物质属于内分泌干扰物(EDCs)[J]. *安全与环境工程*, 2004, 11(3): 7-10.
- [23] Stottmeister E, Heemken O P, Hendel P. Interlaboratory Trial on the Analysis of Alkylphenols, Alkylphenol Ethoxylates, and Bisphenol A in Water Samples According to ISO/CD 18857-2[J]. *Anal Chem.*, 2009, 81(16): 6765-6773.
- [24] 张照韩, 冯玉杰, 高鹏. 松花江水内分泌干扰物及雌激素活性调查[J]. *哈尔滨工业大学学报*, 2011, 43(12): 58-62.
- [25] 熊杰, 钱蜀, 谢永洪, 等. 丰水期沱江水系环境内分泌干扰物分布特征[J]. *中国环境监测*, 2014, 30(2): 53-57.
- [26] 张家玮, 齐观景. 基于物种敏感性分布评价长三角地区地表水壬基酚生态风险[J]. *生态毒理学报*, 2020, 15(03): 133-147.
- [27] 张芹, 张圣虎, 汪贞. 骆马湖表层水体中32种PPCPs类物质的污染水平、分布特征及风险评估[J]. *环境科学*, 2017, 38(1): 162-169.
- [28] 侯绍刚, 徐建, 汪磊. 黄河(兰州段)水环境中壬基酚及壬基酚聚氧乙烯醚污染的初步研究[J]. *环境化学*, 2005, 24(3): 250-254.
- [29] 刘长. 大辽河口典型酚类内分泌干扰物的分布特征和生态风险评估硕士[D]. 中国海洋大学, 2012.
- [28] 赵静. 酚醇类物质在渭河关中段地表水中的存赋规律及超滤/纳滤分离效能研究[D]. 西安建筑科技大学, 2012.
- [30] 郝瑞霞. 城市污水处理厂泥区废液水质特性分析[J]. *中国给水排水*, 2008, 24(23): 75-80.
- [31] 华永有, 林麒, 林溢. 超高效液相色谱-荧光检测法测定水中七种双酚类和烷基苯酚类化合物[J]. *现代预防医学*, 2018, 7(45): 1264-1267.
- [32] Official Journal of the European Union[C]. Directive 2016/2235/EU of the European Parliament and of the Council. 2016.12.13
- [33] Official Journal of the European Union[C]. Directive 2018/213/EU of the European Parliament and of the Council. 2018.2.14.
- [34] 国家标准化管理委员会. GB 31572-2015, 合成树脂工业污染物排放标准[S]. 北京, 2015.
- [35] 国家标准化管理委员会. GB 31571-2015, 石油化学工业污染物排放标准[S]. 北京, 2015.
- [36] 国家标准化管理委员会. GB5749-2006, 生活饮用水卫生标准[S]. 北京, 2006.
- [37] Official Journal of the European Union[C]. Directive 2000/60/EC of the European Parliament and of the Council, Establishing a Framework for Community Action in the Field of Water Policy. 2000.12.20.
- [38] Official Journal of the European Union[C]. Directive 2003/53/EC of the European Parliament and of the Council, Amending for the 26th time Council Directive 76/769/EEC relating to

- restrictions on the marketing and use of certain dangerous substances and preparations (nonylphenol, nonylphenol ethoxylate and cement). 2003.6.18.
- [39] Official Journal of the European Union[C].Directive 2013/39/EU of the European Parliament and of the Council, amending Directives 2000/60/EC and 2008/105/EC as regards priority substances in the field of water policy. 2013.8.12
- [40] Environmental Protection Agency. Aquatic Life Ambient Water Quality Criteria Nonylphenol FINAL, Environmental Protection Agency, Office of Water, Washington DC. EPA-822-R-05-005. 2005.
- [41] 上海市环境保护局. DB 31/199-2018, 污水综合排放标准[S]. 上海, 2018.
- [42] 环境保护部. 化学品环境风险防控“十二五”规划. 2013.1.
- [43] International Organization for Standardization. ISO 18857-1-2005, Water quality-Determination of selected alkylphenols-Part 1: Method for non-filtered samples using liquid-liquid extraction and gas chromatography with mass selective detection[S]. Switzerland, 2005.
- [44] International Organization for Standardization. ISO 18857-2-2009, Water quality-Determination of selected alkylphenols-Part 2: Gas chromatographic-mass spectrometric determination of alkylphenols, their ethoxylates and bisphenol A in non-filtered samples following solid-phase extraction and derivatisation[S]. Switzerland, 2009.
- [45] International Organization for Standardization. ISO 24293-2009, Water quality - Determination of individual isomers of nonylphenol - Method using solid phase extraction (SPE) and gas chromatography/mass spectrometry (GC/MS) [S]. Switzerland, 2009.
- [46] American Society of Testing Materials. ASTM D7065-2017, Standard Test Method for Determination of Nonylphenol, Bisphenol A, p-tert- Octylphenol, Nonylphenol Monoethoxylate and. Nonylphenol Diethoxylate in Environmental Waters by Gas Chromatography Mass Spectrometry[S]. West Conshohocken, 2017.
- [47] American Society of Testing Materials. ASTM D7574-2016, Standard Test Method for Determination of Bisphenol A in Environmental Waters by Liquid Chromatography/Tandem Mass Spectrometry[S]. West Conshohocken, 2016.
- [48] American Society of Testing Materials. ASTM D7485-2016, Standard Test Method for Determination of Nonylphenol, p-tert-Octylphenol, Nonylphenol Monoethoxylate and Nonylphenol Diethoxylate in Environmental Waters by Liquid Chromatography/Tandem Mass Spectrometry[S]. West Conshohocken, 2016.
- [49] Environmental Protection Agency. EPA method 8270D, SEMIVOLATILE ORGANIC COMPOUNDS BY GAS CHROMATOGRAPHY/MASS SPECTROMETRY (GC/MS) [S]. OHIO, 2007.
- [50] Environmental Protection Agency. EPA method 528, Determination of Phenols in Drinking Water by Solid Phase Extraction and Capillary Column Gas Chromatography/Mass Spectrometry (GC/MS) [S]. OHIO, 2000.
- [51] Japanese standards association. JIS K 0450-10-10-2006, Testing method for bisphenol A in industrial water and waste water[S]. Tokyo, 2006.
- [52] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局. SN/T 1850.1-2006, 纺织品中烷基苯酚类及烷基苯酚聚氧乙烯醚类的测定 第1部分: 高效液相色谱法[S]. 北京, 2006 .

- [53] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局. SN/T 1850.2-2006, 纺织品中烷基苯酚类及烷基苯酚聚氧乙烯醚类的测定第 2 部分: 高效液相色谱-质谱法[S]. 北京, 2006.
- [54] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局. SN/T 4424-2016, 进出口纺织品 双酚 A 的测定 液相色谱法[S]. 北京, 2016.
- [55] 国家标准化管理委员会. GB 23296.16-2009, 食品接触材料 高分子材料食品模拟物中 2,2-二(4-羟基苯基)丙烷(双酚 A)的测定 高效液相色谱法[S]. 北京, 2009.
- [56] 国家标准化管理委员会. GB 31604.10-2016, 食品安全国家标准 食品接触材料及制品 2,2-二(4-羟基苯基)丙烷(双酚 A)迁移量的测定[S]. 北京, 2016.
- [57] 国家标准化管理委员会. GB 38420-2019, 玩具聚碳酸酯和聚砜材料中双酚 A 迁移量的测定 高效液相色谱-串联质谱法[S]. 北京, 2019.
- [58] 食标秘发(2020)16 号, 食品安全地方标准 食品中壬基酚的测定 高效液相色谱串联质谱法(征求意见稿). 北京, 2020.
- [59] 山东省市场监督管理局. DB37/T 4158-2020, 水质 环境激素类化合物的测定 固相萃取-液相色谱-串联质谱法[S]. 2020.
- [60] 广东省质量技术监督局. DB44/T 2016-2017, 水中 6 种环境雌激素类化合物的测定 固相萃取-高效液相色谱-串联质谱法[S]. 2017.
- [61] Li D H, Park J. Silyl Derivatization of Alkylphenols, Chlorophenols, and Bisphenol A for Simultaneous GC/MS Determination[J]. Anal. Chem., 2001, 73: 3089-3095.
- [62] 李正炎, 傅明珠, 王馨平, 等. 冬季胶州湾及其周边河流中酚类环境激素的分布特征[J]. 中国海洋大学学报(自然科学版), 2006, (03): 451-455.
- [63] 张奎文, 叶赛, 那广水, 等. 高效液相色谱-串联质谱法测定环境水体中双酚 A、辛基酚、壬基酚[J]. 分析试验室, 2008, (8): 62-66.
- [64] 王世玉, 刘菲, 刘玉龙, 等. 气相色谱-质谱法检测地下水中 12 种对壬基酚同分异构体[J]. 分析化学, 2013, 41(11): 1699-1703.
- [65] 黄卫国, 唐建辉, 陈颖军, 等. 山东半岛典型海湾中烷基酚及双酚 A 的分布特征[J]. 海洋环境科学, 2012, 31(3): 358-363.
- [66] 颜流水, 郑鄂湘. 固相萃取-液质联用法同时测定饮用水中双酚 A 和邻苯二甲酸二丁酯[J]. 分析实验室, 2007, 6: 10-14.
- [67] 郁蕾, 尹燕敏, 顾海东. 超高效液相色谱-串联质谱法测定水中痕量双酚 A[J]. 环境监测管理与技术, 2014, 26(2): 37-38.
- [68] 李向丽, 林里. 衍生化固相微萃取与气相色谱-质谱联用测定生活垃圾渗沥液中双酚 A[J]. 分析化学, 2006, 34(3): 325-328.
- [69] 徐恒振, 张奎文, CG-MS-SIM 测定海水中双酚 A、辛基苯酚和壬基酚[J]. 国家海洋监测中心, 2006, 9: 1-10.
- [70] 梁志强. 碳纳米管固相萃取- CG-MS 法测定饮水中双酚 A[J]. 中国卫生检验杂志, 2010, 8: 1904-1905.
- [71] 李英, 王楼明, 张琛. 固相微萃取-气相色谱-质谱法测定水中双酚 A[J]. 质谱学报, 2005, 26(1): 18-21.
- [72] 陈雪峰, 蒋俊, 丁敏. GC-TQ-MS/MS 测定生理盐水注射液中双酚 A[J]. 药物评价研究, 2013, 36(6): 460-462.
- [73] 蒋小良, 陈梅, 陈凯. 微波萃取/GC/MS 测定纸质食品包装材料中双酚 A[J]. 中华纸业, 2014, 35(6): 26-29.
- [74] 李少霞, 黄伟雄, 余胜兵. 气相色谱-质谱法测定奶瓶中双酚 A 含量[J]. 理化检验-化学分册, 2013, 49: 679-682.

- [75] 高永刚, 张艳艳, 高建国. 衍生化气相色谱-质谱法测定玩具和食品接触材料中双酚A[J]. 色谱, 2012, 30(10): 1017-1020.
- [76] 丁洁, 张圣虎, 刘济宁, 等. 液相色谱-串联质谱法测定污水处理厂水样中双酚A、四溴双酚A及烷基苯酚类化合物[J]. 色谱, 2014, 32(5): 529-534.
- [77] 张学俊, 吴仁安. 高效液相色谱法分析矿泉水中酚类化合物[J]. 色谱, 1998, 11(6): 530-531.
- [78] 龚清杰. 固相萃取-高效液相色谱法测定水源水中痕量双酚A[J]. 环保科技, 2010, 2: 27-30.
- [79] 谭小旺, 魏瑞萍, 宋燕西. 三相中空纤维膜液相微萃取-高效液相色谱法测定水中痕量双酚A[J]. 分析化学, 2012, 40(9): 1409-1414.
- [80] 中国化学会有机化合物命名审定委员会. 有机化合物命名原则. 2017.
- [81] 国家标准化管理委员会. GB/T 35611-2017, 绿色产品评价纺织产品[S]. 北京, 2017.
- [82] 环境保护部. HJ 941-2018, 企业突发环境事件风险分级方法[S]. 北京, 2018.
- [83] 山东省市场监督管理局. DB 22/T 2964-2019, 饲料中壬基酚的测定 液相色谱-质谱/质谱法[S]. 2019.
- [84] 环境保护部. HJ/T 91-2002, 地表水和污水监测技术规范[S]. 北京, 2002.
- [85] 生态环境部. HJ 91.1-2019. 污水监测技术规范[S]. 北京, 2019.
- [86] 生态环境部. HJ/T 164-2020, 地下水环境监测技术规范[S]. 北京, 2020.
- [87] 国家标准化管理委员会. GB 17378.3-2007, 海洋监测规范 第3部分: 样品采集、贮存和运输[S]. 北京, 2007.
- [88] International Organization for Standardization. ISO 5667-1-2020. Water quality — Sampling — Part 1: Guidance on the design of sampling programmes and sampling techniques[S]. Switzerland, 2020.
- [89] 环境保护部. HJ 744-2015, 水质 酚类化合物的测定 气相色谱-质谱法[S]. 北京, 2015.
- [90] 环境保护部. HJ 591-2010, 水质 五氯酚的测定 气相色谱法[S]. 北京, 2015.
- [91] Environmental Protection Agency. EPA method 8270 E. Semivolatile Organic Compounds by Gas Chromatography/Mass Spectrometry[S]. OHIO, 2017.
- [92] 环境保护部. HJ 639-2012, 水质 挥发性有机物的测定 吹扫捕集气相色谱-质谱法[S]. 北京, 2012.
- [93] 生态环境部. HJ 168-2020, 环境监测分析方法标准制订技术导则[S]. 北京, 2020.
- [94] 国家标准化管理委员会. GB/T 33864-2017, 质谱仪通用规范[S]. 北京, 2017.

附件一

## 方法验证报告

方法名称：水质 9 种烷基酚类化合物和双酚 A 的测定 气相色谱-质谱法

项目承担单位：山东省东营生态环境监测中心

验证单位：山东省生态环境监测中心、山东省淄博生态环境监测中心、天津市生态环境监测中心、北京市科学技术研究院资源环境研究所、青岛京诚检测科技有限公司、齐鲁师范学院分析检测中心

项目负责人及职称：周同娜 高级工程师

通讯地址：山东省东营市府前大街 100 号 电话：0546-8332961

报告编写人及职称：周同娜 高级工程师

报告日期：2021 年 6 月 15 日

## 1 原始测试数据

### 1.1 实验室基本情况

按照《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ 168-2020）的规定，组织 6 家有资质的实验室对《水质 9 种烷基酚类化合物和双酚 A 的测定 气相色谱-质谱法》进行方法验证，其中实验室 1 为山东省生态环境监测中心、2 为山东省淄博生态环境监测中心、3 天津市生态环境监测中心、4 为北京市科学技术研究院资源环境研究所、5 为青岛京诚检测科技有限公司、6 为齐鲁师范学院分析检测中心。

表 1-1 参加验证的人员情况登记表

实验室编号	单位	姓名	性别	年龄	职称或职称	所学专业	参加分析工作年限
1	山东省生态环境监测中心	张凤菊	女	36	高级工程师	分析化学	10
		由希华	女	43	高级工程师	海洋化学	15
		曹方方	女	34	工程师	分析化学	8
2	山东省淄博生态环境监测中心	姜雪松	男	51	高级工程师	生态学与环境生物学	29
		刁振凤	女	33	工程师	有机化学	7
3	天津市生态环境监测中心	张 静	女	32	中级工程师	环境工程	3
		王效国	男	31	中级工程师	环境工程	5
		刘殿甲	男	34	中级工程师	有机化学	4
4	北京市科学技术研究院资源环境研究所	王 兴	男	37	助理研究员	环境工程	5
		史 丽	女	37	高级工程师	环境工程	12
		张 泽	男	31	助理研究员	农业资源与环境	10
		施守磊	男	27	助理工程师	环境监测与评价	6
		施登极	男	26	助理工程师	应用化学	4
5	青岛京诚检测科技有限公司	陈韦韦	女	34	高级工程师	环境工程	10
		彭倩倩	女	31	工程师	环境工程	9
		徐林林	女	26	工程师	生物制药技术	3
		姜晓月	女	22	助理工程师	商检技术	1
6	齐鲁师范学院分析检测中心	袁 东	男	42	副教授	环境科学	16
		蒋秋涵	女	39	中级工程师	无机化学	12
		马 文	女	30	实验师	分析化学	4
		于 晓	男	31	实验员	化学制药	10
		毕英娜	女	27	实验员	分析化学	1

表 1-2 使用仪器情况登记表

实验室编号	单位	仪器名称	规格型号	仪器出厂编号	性能状况
1	山东省生态环境监测中心	气相色谱-质谱仪	安捷伦 7000B-5977B	CN11251048	正常
		色谱柱	HP-5MS	—	正常
		固相萃取盘	3M Empore SDB-XC 47 mm	—	正常
		固相萃取仪	Labtech Sepaths Up-4	17-0589	正常
		液液萃取装置	MMV-1000W	—	正常
		旋转蒸发器	Heidolph Evaporator vv-2000	—	正常
2	山东省淄博生态环境监测中心	气相色谱-质谱仪	岛津 QP2010 Ultra	020525074321US	正常
		色谱柱	DB-5MS	USP188715h	正常
		固相萃取柱	安捷伦 HLB 500 mg/6 mL	—	
		氮吹浓缩仪	Horizon XcelVap	15-5249	正常
3	天津市生态环境监测中心	气相色谱-质谱仪	赛默飞 TSQ 8000 Evo	TSQ81603533	正常
		色谱柱	DB-5MS	—	正常
		固相萃取柱	SHIMSEN Styra HLB 500 mg/6 mL	—	正常
		固相萃取仪	岛津ASPE799	799-0264	正常
		液液萃取装置	MMV-1000W	001880	
4	北京市科学技术研究院资源环境研究所	气相色谱-质谱仪	安捷伦 7890B-5977B	CN18103023/ US1803R007	正常
		色谱柱	HP-5MS	—	正常
		固相萃取盘	Atlantic® DVB Disks, 47 mm	—	正常
		固相萃取仪	Horizon,SPE-DEX4790	1719901237	
		液液萃取装置	EYELA, MMV-1000W	—	正常
5	青岛京诚检测科技有限公司	气相色谱-质谱仪	安捷伦 8890B-5977B	—	正常
		色谱柱	HP-5MS	—	正常
		固相萃取柱	LabTech PLS 500 mg/6 mL	—	正常
		固相萃取仪	Reeko fotector plus 固相萃取仪	—	正常
		液液萃取装置	MMV-1000W	61308020	正常
6	齐鲁师范学院分析检测中心	气相色谱-质谱仪	岛津 QP2010SE	20534879069	正常
		色谱柱	DB-5MS	USN743234H	正常
		固相萃取柱	SHIMSEN Styra HLB 500 mg/6 mL	L1671298S	正常
		固相萃取仪	富耐立 SPE-16I	—	正常

表 1-3 使用试剂及溶剂登记表

实验室 编号	单位	名称	厂家、规格	纯化处理 方法
1	山东省生态环境监测 中心	二氯甲烷	默克/4 L, 农残级	无
		甲醇	默克/4 L, 农残级	无
		丙酮	默克/4 L, 农残级	无
		正己烷	默克/4 L, 农残级	无
		盐酸	科密欧, 优级纯	无
		氯化钠	国药, 优级纯	450 °C/4h
		无水硫酸钠	国药, 优级纯	450 °C/4h
2	山东省淄博生态环境 监测中心	二氯甲烷	Macron, 农残级	无
		丙酮	科密欧, 农残级	无
		正己烷	百灵威, 农残级	无
		甲醇	科密欧, 农残级	无
		盐酸	国药, 优级纯	无
		无水硫酸钠	北方天医化学, 分析纯	450 °C/4h
		氯化钠	西陇化学, 分析纯	450 °C/4h
3	天津市生态环境监测 中心	丙酮	CNW/4 L, 农残级	无
		二氯甲烷	CNW/4 L, 农残级	无
		正己烷	CNW/4 L, 农残级	无
		甲醇	CNW/4 L, 农残级	无
4	北京市科学技术研究 院资源环境研究所	二氯甲烷	Fisher, 农残级	无
		甲醇	Fisher, 农残级	无
		丙酮	Fisher, 农残级	无
		正己烷	Fisher, 农残级	无
		氯化钠	沪试, 优级纯	450 °C/4h
		无水硫酸钠	沪试, 优级纯	450 °C/4h
		盐酸	西陇科学, 优级纯	无
5	青岛京诚检测科技有 限公司	丙酮	诺尔施/4 L, 农残级	无
		二氯甲烷	CNW/4 L, 农残级	无
		甲醇	CNW/4 L, 农残级	无
		正己烷	CNW/4 L, 农残级	无
		盐酸	科隆化学, 优级纯	无
		无水硫酸钠	西陇化学, 分析纯	450 °C/4h
		氯化钠	西陇化学, 分析纯	450 °C/4h
6	齐鲁师范学院分析检 测中心	二氯甲烷	默克/4 L, 农残级	无
		甲醇	默克/4 L, 农残级	无
		丙酮	赛默飞/4 L, 农残级	无

实验室 编号	单位	名称	厂家、规格	纯化处理 方法
		正己烷	默克/4 L, 农残级	无
		盐酸	科密欧, 优级纯	无
		氯化钠	国药, 优级纯	450 °C/4h
		无水硫酸钠	国药, 优级纯	450 °C/4h

## 1.2 检出限和测定下限测试数据

按照 HJ 168 的检出限确定方法, 对 6 家实验室测定《水质 9 种烷基酚类化合物和双酚 A 的测定 气相色谱-质谱法》中目标化合物的检出限和测定下限数据进行汇总, 见表 1-4 至表 1-15。

表 1-4 方法检出限、测定下限测试数据表（液液萃取法）

验证单位：山东省生态环境监测中心

测试日期：2021-02-3 至 2021-02-5

组分名称	测定结果 (ng/L)							平均值 (ng/L)	加标浓 度 (ng/L)	标准偏 差 (ng/L)	t 值	计算的方法 检出限 (μg/L)	仪器检出 限 (μg/L)	方法检出 限 (μg/L)	测定下限 (μg/L)
	1	2	3	4	5	6	7								
4-叔丁基苯酚	4.66	4.76	5.10	5.08	5.20	4.22	5.20	4.89	6.0	0.36	3.14	0.002	0.0004	0.002	0.008
4-丁基苯酚	4.68	4.74	5.14	5.08	5.28	4.40	5.22	4.93	6.0	0.33		0.002	0.0002	0.002	0.008
4-戊基苯酚	5.44	5.26	6.08	5.96	6.28	5.60	6.28	5.84	6.0	0.41		0.002	0.0002	0.002	0.008
4-己基苯酚	5.30	5.12	5.34	5.60	5.84	4.78	5.60	5.37	6.0	0.35		0.002	0.0002	0.002	0.008
4-叔辛基苯酚	4.88	4.30	5.18	5.16	5.36	4.72	5.12	4.96	6.0	0.36		0.002	0.0003	0.002	0.008
4-庚基苯酚	7.26	7.04	7.70	7.42	7.72	6.82	7.68	7.38	6.0	0.35		0.002	0.0002	0.002	0.008
4-支链壬基酚（空 白）	9.10	7.96	11.3	10.2	6.54	8.10	13.2	9.49	—	2.26		0.008	0.004	0.008	0.032
4-辛基苯酚	8.80	8.96	10.1	10.5	11.0	8.78	10.6	9.82	6.0	0.95		0.003	0.0003	0.003	0.012
4-壬基酚	6.18	7.48	8.08	7.88	8.30	7.70	8.02	7.66	6.0	0.71		0.003	0.0002	0.003	0.012
双酚 A（空白）	8.98	6.34	6.14	6.02	5.28	5.72	6.46	6.42	—	1.20		0.004	0.0002	0.004	0.016

采用空白试验确定方法检出限，需对测定值的差异范围进行检查：经检查，任意测定值之间可允许的差异范围为“空白试验测定值的均值±估计检出限的 1/2”以内。

采用空白加标确定方法检出限，需要对 MDL 进行合理性判定：经检查，100%的目标物样品浓度在 3~5 倍计算出的方法检出限的范围内。

表 1-5 方法检出限、测定下限测试数据表（固相萃取法）

验证单位：山东省生态环境监测中心

测试日期：2021-02-3 至 2021-02-5

组分名称	测定结果 (ng/L)							平均值 (ng/L)	加标浓 度 (ng/L)	标准偏 差 (ng/L)	t 值	计算的方法 检出限 (μg/L)	仪器检出 限 (μg/L)	方法检出 限 (μg/L)	测定下限 (μg/L)
	1	2	3	4	5	6	7								
4-叔丁基苯酚	7.40	7.00	8.00	8.60	8.20	8.40	8.00	7.94	10.0	0.56	3.14	0.002	0.0004	0.002	0.008
4-丁基苯酚	9.80	7.40	9.40	8.60	9.20	10.0	9.40	9.11	10.0	0.88		0.003	0.0002	0.003	0.012
4-戊基苯酚	7.20	8.20	8.20	8.60	9.20	10.0	9.40	8.69	10.0	0.93		0.003	0.0002	0.003	0.012
4-己基苯酚	7.20	7.20	7.00	7.60	7.40	8.60	7.80	7.54	10.0	0.54		0.002	0.0002	0.002	0.008
4-叔辛基苯酚	9.20	10.0	9.40	9.80	8.80	9.20	10.2	9.51	10.0	0.50		0.002	0.0003	0.002	0.008
4-庚基苯酚	9.20	9.20	8.20	9.00	9.80	8.60	9.60	9.09	10.0	0.55		0.002	0.0002	0.002	0.008
4-支链壬基酚（空 白）	8.80	9.20	6.80	6.20	7.00	6.20	6.20	7.20	—	1.28		0.005	0.004	0.005	0.020
4-辛基苯酚	7.80	9.00	8.00	8.60	9.00	8.40	8.80	8.51	10.0	0.47		0.002	0.0003	0.002	0.008
4-壬基酚	7.00	8.40	7.60	7.60	8.40	7.40	7.60	7.71	10.0	0.51		0.002	0.0002	0.002	0.008
双酚 A（空白）	13.2	14.2	12.6	9.10	14.0	10.0	11.4	12.1	—	1.97		0.007	0.0002	0.007	0.028

采用空白试验确定方法检出限，需对测定值的差异范围进行检查：经检查，任意测定值之间可允许的差异范围为“空白试验测定值的均值±估计检出限的 1/2”以内。

采用空白加标确定方法检出限，需要对 MDL 进行合理性判定：经检查，100%的目标物样品浓度在 3~5 倍计算出的方法检出限的范围内。

表 1-6 方法检出限、测定下限测试数据表（液液萃取法）

验证单位：山东省淄博生态环境监测中心

测试日期：2021-02-01 至 2021-02-02

组分名称	测定结果 (ng/L)							平均值 (ng/L)	加标浓 度 (ng/L)	标准偏 差 (ng/L)	t 值	计算的方法 检出限 (μg/L)	仪器检出 限 (μg/L)	方法检出 限 (μg/L)	测定下限 (μg/L)
	1	2	3	4	5	6	7								
4-叔丁基苯酚	9.89	8.61	7.56	8.62	8.62	8.05	8.03	8.48	10.0	0.74	3.14	0.003	0.0006	0.003	0.012
4-丁基苯酚	8.08	8.04	7.09	7.32	7.32	7.42	7.20	7.49	10.0	0.40		0.002	0.0002	0.002	0.008
4-戊基苯酚	8.06	7.59	7.51	7.17	7.17	7.29	6.99	7.40	10.0	0.36		0.002	0.0002	0.002	0.008
4-己基苯酚	5.46	6.57	6.78	7.22	7.22	6.71	6.46	6.63	10.0	0.60		0.002	0.0003	0.002	0.008
4-叔辛基苯酚	6.49	7.34	7.40	6.95	6.95	6.01	6.42	6.79	10.0	0.51		0.002	0.002	0.002	0.008
4-庚基苯酚	8.50	8.97	7.73	7.48	7.48	7.36	7.51	7.86	10.0	0.62		0.002	0.0004	0.002	0.008
4-支链壬基酚（空 白）	11.2	10.4	13.3	11.8	14.0	12.3	13.3	12.3	—	1.30		0.005	0.002	0.005	0.020
4-辛基苯酚	7.90	8.29	7.95	7.96	7.96	7.18	7.69	7.85	10.0	0.34		0.002	0.0006	0.002	0.008
4-壬基酚	7.83	8.02	7.92	7.54	7.54	7.21	7.00	7.58	10.0	0.37		0.002	0.0006	0.002	0.008
双酚 A	7.21	7.86	7.69	10.65	10.65	7.84	7.62	8.50	10.0	1.48		0.005	0.004	0.005	0.020

采用空白试验确定方法检出限，需对测定值的差异范围进行检查：经检查，任意测定值之间可允许的差异范围为“空白试验测定值的均值±估计检出限的 1/2”以内。

采用空白加标确定方法检出限，需要对 MDL 进行合理性判定：经检查，89%的目标物样品浓度在 3~5 倍计算出的方法检出限的范围内，其余目标物样品浓度在 10 倍计算出的方法检出限的范围内。

表 1-7 方法检出限、测定下限测试数据表（固相萃取法）

验证单位：山东省淄博生态环境监测中心

测试日期：2021-02-01 至 2021-02-02

组分名称	测定结果 (ng/L)							平均值 (ng/L)	加标浓 度 (ng/L)	标准偏 差 (ng/L)	t 值	计算的方法 检出限 (μg/L)	仪器检出 限 (μg/L)	方法检出 限 (μg/L)	测定下限 (μg/L)
	1	2	3	4	5	6	7								
4-叔丁基苯酚	13.1	13.3	10.4	9.8	10.9	10.8	10.7	11.3	10.0	1.38	3.14	0.005	0.0006	0.005	0.020
4-丁基苯酚	7.22	7.30	7.54	7.18	7.25	7.50	7.88	7.41	10.0	0.25		0.001	0.0002	0.001	0.004
4-戊基苯酚	7.01	6.80	6.89	6.38	6.78	6.39	6.98	6.75	10.0	0.26		0.001	0.0002	0.001	0.004
4-己基苯酚	6.23	4.73	6.19	6.23	6.13	6.29	6.42	6.03	10.0	0.58		0.002	0.0003	0.002	0.008
4-叔辛基苯酚	6.64	5.85	6.14	5.22	7.31	5.26	5.77	6.03	10.0	0.75		0.003	0.002	0.003	0.012
4-庚基苯酚	6.93	7.38	7.84	7.89	7.41	7.59	7.67	7.17	10.0	0.93		0.003	0.0004	0.003	0.012
4-支链壬基酚	7.96	8.15	8.09	9.89	7.23	8.45	7.43	8.17	10.0	0.87		0.003	0.002	0.003	0.012
4-辛基苯酚	7.92	7.60	7.90	6.83	7.47	7.35	7.34	7.49	10.0	0.37		0.002	0.0006	0.002	0.008
4-壬基酚	7.17	6.45	7.49	7.47	7.31	7.85	6.78	7.36	10.0	0.53		0.002	0.0006	0.002	0.008
双酚 A	16.4	15.8	14.2	14.9	13.9	12.6	12.7	14.4	10.0	1.46		0.005	0.004	0.005	0.020

采用空白试验确定方法检出限，需对测定值的差异范围进行检查：经检查，任意测定值之间可允许的差异范围为“空白试验测定值的均值±估计检出限的 1/2”以内。

采用空白加标确定方法检出限，需要对 MDL 进行合理性判定：经检查，60%的目标物样品浓度在 3~5 倍计算出的方法检出限的范围内，其余目标物样品浓度在 10 倍计算出的方法检出限的范围内。

表 1-8 方法检出限、测定下限测试数据表（液液萃取法）

验证单位：天津市生态环境监测中心

测试日期：2021-01-30 至 2021-02-02

组分名称	测定结果 (ng/L)							平均值 (ng/L)	加标浓度 (ng/L)	标准偏差 (ng/L)	t 值	计算的方法 检出限 (μg/L)	仪器检出 限 (μg/L)	方法检出限 (μg/L)	测定下限 (μg/L)
	1	2	3	4	5	6	7								
4-叔丁基苯酚 (空白)	8.94	9.04	8.12	9.62	9.10	8.34	9.36	8.94	—	0.53	3.14	0.002	0.002	0.002	0.008
4-丁基苯酚	7.00	7.50	8.22	5.42	6.96	8.00	7.56	7.24	10.0	0.93		0.003	0.001	0.003	0.012
4-戊基苯酚	7.50	7.74	8.72	5.64	7.48	8.00	7.92	7.58	10.0	0.95		0.003	0.001	0.003	0.012
4-己基苯酚	7.46	7.68	8.54	5.68	7.28	7.74	7.78	7.46	10.0	0.88		0.003	0.001	0.003	0.012
4-叔辛基苯酚	8.08	8.10	8.92	6.14	8.08	8.46	8.74	8.08	10.0	0.92		0.003	0.002	0.003	0.012
4-庚基苯酚	8.26	8.66	9.26	6.80	7.96	8.38	8.42	8.24	10.0	0.76		0.003	0.001	0.003	0.012
4-支链壬基苯酚 (空白)	3.96	3.42	2.46	3.86	4.76	2.76	4.96	3.74	—	0.94		0.003	0.002	0.003	0.012
4-辛基苯酚	7.26	6.84	7.72	5.48	6.22	6.96	6.94	6.78	10.0	0.73		0.003	0.0008	0.003	0.0012
4-壬基苯酚	7.92	8.26	8.14	6.72	7.16	7.72	7.52	7.64	10.0	0.55		0.002	0.0008	0.002	0.008
双酚 A (空白)	3.32	4.48	4.88	2.36	2.90	2.84	3.36	3.44	—	0.91		0.003	0.0005	0.003	0.012

采用空白试验确定方法检出限，需对测定值的差异范围进行检查：经检查，任意测定值之间可允许的差异范围为“空白试验测定值的均值±估计检出限的 1/2”以内。

采用空白加标确定方法检出限，需要对 MDL 进行合理性判定：经检查，100%的目标物样品浓度在 3~5 倍计算出的方法检出限的范围内，其余目标物样品浓度在 10 倍计算出的方法检出限的范围内。

表 1-9 方法检出限、测定下限测试数据表（固相萃取法）

验证单位：天津市生态环境监测中心

测试日期：2021-01-30 至 2021-02-02

组分名称	测定结果 (ng/L)							平均值 (ng/L)	加标浓度 (ng/L)	标准偏差 (ng/L)	t 值	计算的方法 检出限 (μg/L)	仪器检出 限 (μg/L)	方法检出限 (μg/L)	测定下限 (μg/L)
	1	2	3	4	5	6	7								
4-叔丁基苯酚（空白）	4.47	6.81	5.30	9.30	8.10	4.79	7.78	6.65	—	1.85	3.14	0.006	0.002	0.006	0.024
4-丁基苯酚	8.10	8.61	8.52	8.84	9.43	9.30	9.39	8.89	10.0	0.508		0.002	0.001	0.002	0.008
4-戊基苯酚	9.49	11.0	8.08	10.1	10.7	9.91	9.97	9.90	10.0	0.946		0.003	0.001	0.003	0.012
4-己基苯酚	8.33	9.11	7.94	8.91	9.53	8.94	8.68	8.78	10.0	0.522		0.002	0.001	0.002	0.008
4-叔辛基苯酚	15.3	17.1	12.9	14.5	17.2	16.5	15.4	15.6	10.0	1.54		0.005	0.002	0.005	0.020
4-庚基苯酚	16.3	18.9	12.1	18.5	20.2	18.8	17.5	17.5	10.0	2.66		0.009	0.001	0.009	0.032
4-支链壬基酚（空白）	20.5	22.6	20.6	21.3	22	22.6	17.2	21.0	—	1.87		0.006	0.002	0.006	0.024
4-辛基苯酚（空白）	4.64	5.19	4.85	3.58	5.62	4.88	5.51	4.90	—	0.682		0.003	0.0008	0.003	0.012
4-壬基酚（空白）	9.39	9.69	8.51	8.50	11.8	8.51	11.0	9.62	—	1.31		0.005	0.0008	0.005	0.020
双酚 A（空白）	19.3	14.1	14.8	10.8	12.6	23.8	11.9	15.3	—	4.66		0.02	0.0005	0.02	0.08

采用空白试验确定方法检出限，需对测定值的差异范围进行检查：经检查，任意测定值之间可允许的差异范围为“空白试验测定值的均值±估计检出限的 1/2”以内。

采用空白加标确定方法检出限，需要对 MDL 进行合理性判定：经检查，60%的目标物样品浓度在 3~5 倍计算出的方法检出限的范围内，其余目标物样品浓度在 10 倍计算出的方法检出限的范围内。

表 1-10 方法检出限、测定下限测试数据表（液液萃取法）

验证单位：北京市科学技术研究院资源环境研究所

测试日期：2021-02-05 至 2021-02-10

组分名称	测定结果 (ng/L)							平均值 (ng/L)	加标浓 度 (ng/L)	标准偏 差 (μg/L)	t 值	计算的方法 检出限 (μg/L)	仪器检出 限 (μg/L)	方法检出 限 (μg/L)	测定下限 (μg/L)
	1	2	3	4	5	6	7								
4-叔丁基苯酚	8.06	7.54	8.24	7.91	7.75	7.84	8.72	8.01	10.0	0.384	3.14	0.002	0.001	0.002	0.008
4-丁基苯酚	8.32	8.17	8.76	8.56	7.87	8.82	8.83	8.48	10.0	0.369		0.002	0.001	0.002	0.008
4-戊基苯酚	8.12	7.63	7.94	8.08	7.68	8.43	8.87	8.11	10.0	0.433		0.002	0.001	0.002	0.008
4-己基苯酚	9.04	8.32	8.04	8.87	8.12	9.14	8.59	8.59	10.0	0.443		0.002	0.001	0.002	0.008
4-叔辛基苯酚	8.64	9.12	8.36	8.65	7.95	7.21	8.26	8.31	10.0	0.609		0.002	0.001	0.002	0.008
4-庚基苯酚	7.21	7.74	7.08	7.28	8.07	7.24	7.85	7.50	10.0	0.383		0.002	0.001	0.002	0.008
4-支链壬基酚	7.58	7.26	8.12	7.06	8.46	7.16	8.74	7.77	10.0	0.672		0.003	0.001	0.003	0.012
4-辛基苯酚	8.95	8.16	8.35	8.46	7.56	7.68	8.32	8.21	10.0	0.474		0.002	0.001	0.002	0.008
4-壬基酚	8.62	8.15	8.87	8.65	8.76	7.87	9.06	8.57	10.0	0.417		0.002	0.001	0.002	0.008
双酚 A	8.85	8.21	9.15	8.46	9.07	7.95	8.64	8.62	10.0	0.443		0.002	0.001	0.002	0.008

采用空白试验确定方法检出限，需对测定值的差异范围进行检查：经检查，任意测定值之间可允许的差异范围为“空白试验测定值的均值±估计检出限的 1/2”以内。

采用空白加标确定方法检出限，需要对 MDL 进行合理性判定：经检查，100%的目标物样品浓度在 3~5 倍计算出的方法检出限的范围内，其余目标物样品浓度在 10 倍计算出的方法检出限的范围内。

表 1-11 方法检出限、测定下限测试数据表（固相萃取法）

验证单位：北京市科学技术研究院资源环境研究所

测试日期：2021-02-05 至 2021-02-10

组分名称	测定结果 (ug/L)							平均值 (μg/L)	加标浓 度 (ng/L)	标准偏 差 (μg/L)	t 值	计算的方法 检出限 (μg/L)	仪器检出 限 (μg/L)	方法检出 限 (μg/L)	测定下限 (μg/L)
	1	2	3	4	5	6	7								
4-叔丁基苯酚	8.18	7.86	8.05	8.16	8.56	8.87	8.75	8.35	10.0	0.381	3.14	0.002	0.001	0.002	0.008
4-丁基苯酚	8.96	8.45	7.86	7.25	7.06	7.65	7.76	7.86	10.0	0.614		0.003	0.001	0.003	0.012
4-戊基苯酚	8.57	9.75	8.65	9.07	9.87	8.56	8.35	8.97	10.0	0.611		0.002	0.001	0.002	0.008
4-己基苯酚	7.21	8.25	7.16	8.25	7.58	7.45	8.94	7.82	10.0	0.639		0.003	0.001	0.003	0.012
4-叔辛基苯酚	9.15	7.66	8.75	8.36	9.26	8.24	8.16	8.51	10.0	0.573		0.002	0.001	0.002	0.008
4-庚基苯酚	8.12	7.84	8.68	7.65	8.56	7.87	7.36	8.01	10.0	0.477		0.002	0.001	0.002	0.008
4-支链壬基酚	7.86	8.42	7.86	8.05	7.81	7.56	7.25	7.83	10.0	0.367		0.002	0.001	0.002	0.008
4-辛基苯酚	8.25	8.76	8.96	8.95	7.56	8.35	8.37	8.46	10.0	0.492		0.002	0.001	0.002	0.008
4-壬基酚	9.55	8.85	8.34	8.24	8.02	8.26	8.84	8.59	10.0	0.528		0.002	0.001	0.002	0.008
双酚 A	9.23	9.45	8.68	8.95	9.36	8.71	8.65	9.00	10.0	0.341		0.002	0.001	0.002	0.008

采用空白试验确定方法检出限，需对测定值的差异范围进行检查：经检查，任意测定值之间可允许的差异范围为“空白试验测定值的均值±估计检出限的 1/2”以内。

采用空白加标确定方法检出限，需要对 MDL 进行合理性判定：经检查，100%的目标物样品浓度在 3~5 倍计算出的方法检出限的范围内，其余目标物样品浓度在 10 倍计算出的方法检出限的范围内。

表 1-12 方法检出限、测定下限测试数据表（液液萃取法）

验证单位：青岛京诚检测科技有限公司

测试日期：2021-02-05 至 2021-02-09

组分名称	测定结果 (ng/L)							平均值 (ng/L)	加标浓 度 (ng/L)	标准偏 差 (ng/L)	t 值	计算的方法 检出限 (μg/L)	仪器检出 限 (μg/L)	方法检出 限 (μg/L)	测定下限 (μg/L)
	1	2	3	4	5	6	7								
4-叔丁基苯酚	8.96	9.23	7.96	10.2	9.53	8.91	10.6	9.34	10.0	0.88	3.14	0.003	0.002	0.003	0.012
4-丁基苯酚	6.22	6.36	5.45	6.87	5.66	7.42	6.58	6.37	10.0	0.68		0.003	0.001	0.003	0.012
4-戊基苯酚	6.23	5.84	6.45	5.46	6.56	6.62	7.78	6.42	10.0	0.73		0.003	0.001	0.003	0.012
4-己基苯酚	4.41	4.83	4.24	4.61	4.45	5.26	6.24	4.83	10.0	0.69		0.003	0.001	0.003	0.012
4-叔辛基苯酚	4.82	5.63	7.25	6.22	7.27	6.88	6.12	6.22	10.0	0.85		0.003	0.001	0.003	0.012
4-庚基苯酚	10.2	8.23	10.2	10.6	9.65	8.82	10.6	9.76	10.0	0.92		0.003	0.001	0.003	0.012
4-支链壬基酚（空 白）	6.35	9.41	10.8	13.2	7.65	10.3	5.41	9.02	—	2.72		0.009	0.004	0.009	0.036
4-辛基苯酚	6.33	5.23	4.63	5.32	5.41	6.35	5.62	5.56	10.0	0.62		0.002	0.001	0.002	0.008
4-壬基酚	6.82	7.36	7.25	6.12	8.25	9.23	7.82	7.55	10.0	1.01		0.004	0.001	0.004	0.016
双酚 A（空白）	4.60	3.80	4.60	5.00	7.80	6.80	6.60	5.60	—	1.50		0.005	0.001	0.005	0.020

采用空白试验确定方法检出限，需对测定值的差异范围进行检查：经检查，任意测定值之间可允许的差异范围为“空白试验测定值的均值±估计检出限的 1/2”以内。

采用空白加标确定方法检出限，需要对 MDL 进行合理性判定：经检查，88%的目标物样品浓度在 3~5 倍计算出的方法检出限的范围内，其余目标物样品浓度在 10 倍计算出的方法检出限的范围内。

表 1-13 方法检出限、测定下限测试数据表（固相萃取法）

验证单位：青岛京诚检测科技有限公司

测试日期：2021-02-05 至 2021-02-09

组分名称	测定结果 (ng/L)							平均值 (ng/L)	加标浓 度 (ng/L)	标准偏 差 (ng/L)	t 值	计算的方法 检出限 (μg/L)	仪器检出 限 (μg/L)	方法检出 限 (μg/L)	测定下限 (μg/L)
	1	2	3	4	5	6	7								
4-叔丁基苯酚	9.36	9.12	8.52	9.65	8.36	9.24	10.2	9.20	10.0	0.63	3.14	0.002	0.002	0.002	0.008
4-丁基苯酚	5.17	5.12	4.39	5.01	5.25	5.4	5.28	5.09	10.0	0.33		0.002	0.001	0.002	0.008
4-戊基苯酚	12.3	13.5	11.6	13.8	12.5	11.4	10.2	12.2	10.0	1.25		0.004	0.001	0.004	0.028
4-己基苯酚	6.69	6.71	6.29	6.63	6.86	5.86	6.77	6.68	10.0	0.19		0.001	0.001	0.001	0.004
4-叔辛基苯酚	15.2	12.5	13.2	11.6	11.8	13.4	13.2	13.0	10.0	1.21		0.004	0.001	0.004	0.016
4-庚基苯酚	17.3	18.6	16.9	15.8	19.5	20.3	17.6	18.0	10.0	1.56		0.005	0.001	0.005	0.020
4-支链壬基酚（空 白）	16.2	18.3	11.5	19.6	11.2	10.6	17.5	15.0	—	3.78		0.02	0.004	0.02	0.08
4-辛基苯酚	8.87	8.76	8.39	8.65	9.38	8.9	9.82	8.97	10.0	0.48		0.002	0.001	0.002	0.008
4-壬基酚	16.3	15.9	17.5	16.7	17.3	17.8	20.5	17.4	10.0	1.51		0.005	0.001	0.005	0.020
双酚 A（空白）	10.3	9.87	13.8	8.46	11.2	15.3	7.53	10.9	—	2.79		0.009	0.001	0.009	0.036

采用空白试验确定方法检出限，需对测定值的差异范围进行检查：经检查，任意测定值之间可允许的差异范围为“空白试验测定值的均值±估计检出限的 1/2”以内。

采用空白加标确定方法检出限，需要对 MDL 进行合理性判定：经检查，38%的目标物样品浓度在 3~5 倍计算出的方法检出限的范围内，其余目标物样品浓度在 10 倍计算出的方法检出限的范围内。

表 1-14 方法检出限、测定下限测试数据表（液液萃取法）

验证单位：齐鲁师范学院分析检测中心

测试日期：2021-02-01 至 2021-02-06

组分名称	测定结果 (ng/L)							平均值 (ng/L)	加标浓 度 (ng/L)	标准偏 差 (ng/L)	t 值	计算的方法 检出限 (μg/L)	仪器检出 限 (μg/L)	方法检出 限 (μg/L)	测定下限 (μg/L)
	1	2	3	4	5	6	7								
4-叔丁基苯酚	7.86	8.53	6.74	7.41	7.23	6.69	8.18	7.46	10.0	0.75	3.14	0.003	0.002	0.003	0.012
4-丁基苯酚	6.59	7.51	6.21	6.59	6.59	6.53	7.42	6.81	10.0	0.53		0.002	0.002	0.002	0.008
4-戊基苯酚	6.34	7.56	7.32	6.58	6.36	6.21	7.69	6.95	10.0	0.65		0.002	0.002	0.002	0.008
4-己基苯酚	8.18	7.5	6.58	6.97	7.12	6.25	7.25	6.95	10.0	0.46		0.002	0.001	0.002	0.008
4-叔辛基苯酚	7.62	7.07	6.92	5.83	6.12	5.92	6.3	6.36	10.0	0.52		0.003	0.001	0.003	0.012
4-庚基苯酚	8.28	8.56	8.61	7.37	7.56	6.88	8.74	7.95	10.0	0.78		0.003	0.002	0.003	0.012
4-支链壬基酚	7.41	7.11	6.61	5.54	6.67	7.56	7.47	6.83	10.0	0.74		0.003	0.002	0.003	0.012
4-辛基苯酚	8.45	9.06	8.85	7.57	7.49	7.97	9.03	8.33	10.0	0.74		0.003	0.001	0.003	0.012
4-壬基酚	7.76	8.34	9.48	7.41	8.04	7.58	8.19	8.17	10.0	0.73		0.003	0.001	0.003	0.012
双酚 A (空白)	4.99	4.97	4.39	3.89	3.79	4.23	4.25	4.25	—	0.42		0.002	0.002	0.002	0.008

采用空白试验确定方法检出限，需对测定值的差异范围进行检查：经检查，任意测定值之间可允许的差异范围为“空白试验测定值的均值±估计检出限的 1/2”以内。

采用空白加标确定方法检出限，需要对 MDL 进行合理性判定：经检查，100%的目标物样品浓度在 3~5 倍计算出的方法检出限的范围内，其余目标物样品浓度在 10 倍计算出的方法检出限的范围内。

表 1-15 方法检出限、测定下限测试数据表（固相萃取法）

验证单位：齐鲁师范学院分析检测中心

测试日期：2021-02-01 至 2021-02-06

组分名称	测定结果 (ng/L)							平均值 (ng/L)	加标浓 度 (ng/L)	标准偏 差 (ng/L)	t 值	计算的方法 检出限 (μg/L)	仪器检出 限 (μg/L)	方法检出 限 (μg/L)	测定下限 (μg/L)
	1	2	3	4	5	6	7								
4-叔丁基苯酚（空 白）	7.63	7.48	6.94	7.57	7.50	9.06	7.79	7.72	—	0.71	3.14	0.003	0.002	0.003	0.012
4-丁基苯酚	7.52	7.22	6.61	7.45	7.07	8.05	7.40	7.30	10.0	0.48		0.002	0.002	0.002	0.008
4-戊基苯酚	7.49	7.77	7.22	6.54	8.13	7.27	7.61	7.42	10.0	0.55		0.002	0.002	0.002	0.008
4-己基苯酚	7.58	7.57	7.32	8.09	7.64	7.43	8.76	7.80	10.0	0.54		0.002	0.001	0.002	0.008
4-叔辛基苯酚	7.51	6.92	7.32	6.95	7.28	7.45	7.87	7.30	10.0	0.35		0.002	0.001	0.002	0.008
4-庚基苯酚	8.16	7.92	7.81	6.94	6.81	8.68	7.84	7.67	10.0	0.69		0.003	0.002	0.003	0.012
4-支链壬基酚	5.97	8.57	8.37	7.18	6.97	8.58	8.82	8.08	10.0	0.80		0.004	0.002	0.004	0.016
4-辛基苯酚	8.31	7.76	7.73	7.63	7.52	9.01	8.62	8.05	10.0	0.61		0.002	0.001	0.002	0.008
4-壬基酚	8.74	7.38	7.66	7.71	7.44	8.13	8.25	7.76	10.0	0.36		0.002	0.001	0.002	0.008
双酚 A（空白）	7.37	7.84	6.32	6.64	6.93	7.04	8.20	7.16	—	0.72		0.003	0.002	0.003	0.012

采用空白试验确定方法检出限，需对测定值的差异范围进行检查：经检查，任意测定值之间可允许的差异范围为“空白试验测定值的均值±估计检出限的 1/2”以内。

采用空白加标确定方法检出限，需要对 MDL 进行合理性判定：经检查，89%的目标物样品浓度在 3~5 倍计算出的方法检出限的范围内，其余目标物样品浓度在 10 倍计算出的方法检出限的范围内。

### 1.3 精密度测试数据

各验证实验室分别选用统一的空白加标样品进行精密度验证实验，加标浓度为 0.030 µg/L、2.00 µg/L 和 3.60 µg/L，按照样品前处理所述方法进行富集、浓缩和上机分析，平行测定 6 组计算结果的相对标准偏差。6 家实验室测试原始数据分别见附表 1-16 至表 1-27。

表 1-16 精密度测试数据（液液萃取法，空白加标样品）

验证单位：山东省生态环境监测中心

测试日期：2021-02-07 至 2021-02-09

目标化合物	加标浓度 (µg/L)	测定结果 (µg/L)						平均值 (µg/L)	标准偏差 (µg/L)	相对标准偏差 (%)
		1	2	3	4	5	6			
4-叔丁基苯酚	0.030	0.025	0.027	0.024	0.028	0.025	0.025	0.025	0.0015	5.9
	2.00	1.84	1.64	1.96	1.85	1.99	1.94	1.87	0.13	6.8
	3.60	3.08	3.44	3.25	2.98	2.94	3.40	3.18	0.21	6.7
4-丁基苯酚	0.030	0.028	0.026	0.025	0.028	0.025	0.025	0.026	0.0015	5.6
	2.00	1.85	1.69	1.95	1.86	1.98	1.93	1.88	0.10	5.6
	3.60	3.13	3.49	3.30	3.09	3.06	3.44	3.25	0.19	5.7
4-戊基苯酚	0.030	0.027	0.027	0.030	0.026	0.028	0.025	0.027	0.0017	6.3
	2.00	1.92	1.81	2.00	1.94	2.04	1.99	1.95	0.081	4.2
	3.60	3.33	3.63	3.45	3.32	3.29	3.57	3.43	0.14	4.2
4-己基苯酚	0.030	0.026	0.027	0.026	0.027	0.025	0.025	0.026	0.0009	3.4
	2.00	1.92	1.83	1.99	1.94	2.03	1.98	1.95	0.070	3.6
	3.60	3.44	3.63	3.48	3.40	3.38	3.59	3.49	0.10	2.9
4-叔辛基苯酚	0.030	0.026	0.026	0.026	0.027	0.025	0.025	0.026	0.0008	2.9
	2.00	1.94	1.83	1.99	1.94	2.03	1.98	1.95	0.069	3.5
	3.60	3.47	3.64	3.48	3.40	3.40	3.59	3.50	0.099	2.8

目标化合物	加标浓度 ( $\mu\text{g/L}$ )	测定结果 ( $\mu\text{g/L}$ )						平均值 ( $\mu\text{g/L}$ )	标准偏差 ( $\mu\text{g/L}$ )	相对标准偏差 (%)
		1	2	3	4	5	6			
4-庚基苯酚	0.030	0.028	0.029	0.028	0.029	0.026	0.027	0.028	0.0012	4.2
	2.00	1.96	1.87	2.02	1.98	2.07	2.01	1.98	0.068	3.4
	3.60	3.59	3.70	3.53	3.49	3.51	3.67	3.58	0.087	2.4
4-支链壬基酚	0.030	0.043	0.045	0.045	0.046	0.041	0.046	0.044	0.0020	4.4
	2.00	1.60	1.53	1.66	1.63	1.69	1.66	1.62	0.057	3.5
	3.60	3.16	3.34	3.15	3.11	3.26	3.11	3.19	0.092	2.9
4-辛基苯酚	0.030	0.030	0.031	0.032	0.030	0.028	0.029	0.030	0.0014	4.7
	2.00	1.66	1.59	1.73	1.70	1.77	1.74	1.70	0.065	3.8
	3.60	3.25	3.37	3.15	3.11	3.11	3.26	3.27	0.10	3.2
4-壬基酚	0.030	0.031	0.034	0.034	0.036	0.031	0.032	0.033	0.0020	6.1
	2.00	1.71	1.62	1.76	1.74	1.71	1.78	1.74	0.056	3.3
	3.60	3.34	3.43	3.30	3.24	3.26	3.42	3.33	0.080	2.4
双酚 A	0.030	0.031	0.034	0.035	0.034	0.029	0.030	0.032	0.0025	7.7
	2.00	1.39	1.34	1.44	1.42	1.47	1.42	1.42	0.045	3.2
	3.60	2.65	2.71	2.64	2.58	2.64	2.72	2.66	0.052	1.9
双酚 A- $d_{16}$	0.030	0.030	0.029	0.030	0.030	0.026	0.028	0.029	0.0016	5.6
	2.00	1.40	1.35	1.45	1.44	1.48	1.45	1.42	0.046	3.2
	3.60	2.62	2.68	2.62	2.63	2.66	2.78	2.66	0.061	2.3

表 1-17 精密度测试数据（固相萃取法，空白加标样品）

验证单位：山东省生态环境监测中心

测试日期：2021-02-07 至 2021-02-09

目标化合物	加标浓度 ( $\mu\text{g/L}$ )	测定结果 ( $\mu\text{g/L}$ )						平均值 ( $\mu\text{g/L}$ )	标准偏差 ( $\mu\text{g/L}$ )	相对标准偏差 (%)
		1	2	3	4	5	6			
4-叔丁基苯酚	0.030	0.022	0.021	0.024	0.022	0.021	0.024	0.022	0.0014	6.1
	2.00	1.55	1.67	1.57	1.74	1.51	1.49	1.89	0.097	6.1
	3.60	2.53	2.57	2.67	2.70	2.71	2.72	2.65	0.080	3.0
4-丁基苯酚	0.030	0.031	0.028	0.031	0.028	0.023	0.024	0.027	0.0034	12
	2.00	1.65	1.75	1.63	1.77	1.64	1.62	1.68	0.066	3.9
	3.60	2.68	2.71	2.70	2.74	2.78	2.75	2.73	0.037	1.3
4-戊基苯酚	0.030	0.028	0.027	0.028	0.028	0.024	0.026	0.027	0.0016	6.0
	2.00	1.82	1.96	1.79	1.95	1.87	1.88	1.88	0.068	3.6
	3.60	2.87	2.89	2.85	2.88	2.86	2.89	2.89	0.016	0.57
4-己基苯酚	0.030	0.029	0.028	0.027	0.027	0.024	0.026	0.027	0.0017	6.4
	2.00	1.87	2.02	1.81	1.99	1.97	1.98	1.94	0.082	4.2
	3.60	2.95	2.99	2.88	2.80	3.01	2.94	2.95	0.077	2.6
4-叔辛基苯酚	0.030	0.027	0.029	0.029	0.028	0.027	0.028	0.028	0.0009	3.2
	2.00	1.96	1.88	1.86	1.89	1.89	1.83	1.88	0.043	2.3
	3.60	2.82	2.74	2.91	2.86	3.00	2.88	2.87	0.087	3.0
4-庚基苯酚	0.030	0.028	0.025	0.027	0.026	0.025	0.025	0.026	0.0013	4.9
	2.00	2.09	2.00	1.97	2.04	1.94	1.97	2.00	0.055	2.7
	3.60	3.03	2.91	3.07	3.01	3.15	3.03	3.03	0.078	2.6
4-支链壬基酚	0.030	0.028	0.027	0.029	0.025	0.029	0.030	0.028	0	6.0

目标化合物	加标浓度 ( $\mu\text{g/L}$ )	测定结果 ( $\mu\text{g/L}$ )						平均值 ( $\mu\text{g/L}$ )	标准偏差 ( $\mu\text{g/L}$ )	相对标准偏差 (%)
		1	2	3	4	5	6			
	2.00	2.09	2.02	1.99	2.00	2.09	1.99	2.03	0.048	2.4
	3.60	3.03	3.34	3.12	3.08	3.27	3.12	3.16	0.12	3.8
4-辛基苯酚	0.030	0.030	0.027	0.025	0.024	0.028	0.027	0.027	0.0021	8.0
	2.00	2.10	2.04	1.99	2.01	2.10	2.00	2.04	0.049	2.4
	3.60	2.98	2.86	3.05	3.00	3.17	3.03	3.01	0.10	3.3
4-壬基酚	0.030	0.028	0.026	0.026	0.025	0.027	0.028	0.027	0.0012	4.5
	2.00	2.11	2.04	1.99	2.03	2.11	1.99	2.05	0.054	2.7
	3.60	3.09	2.94	3.18	3.18	3.30	3.15	3.14	0.12	3.8
双酚 A	0.030	0.031	0.033	0.03	0.035	0.029	0.034	0.032	0	7.0
	2.00	1.99	2.14	2.02	2.07	2.23	2.20	2.11	0.097	4.6
	3.60	2.92	2.96	3.30	3.35	3.47	3.39	3.23	0.23	7.2
双酚 A- <i>d</i> <sub>16</sub>	0.030	0.025	0.024	0.025	0.024	0.025	0.025	0.025	0.0005	2.1
	2.00	1.96	2.14	1.94	1.97	2.01	1.99	2.00	0.072	3.6
	3.60	2.93	2.97	3.30	3.35	3.44	3.36	3.22	0.22	6.8

表 1-18 精密度测试数据（液液萃取法，空白加标样品）

验证单位：山东省淄博生态环境监测中心

测试日期：2021-02-05 至 2021-02-09

目标化合物	加标浓度 ( $\mu\text{g/L}$ )	测定结果 ( $\mu\text{g/L}$ )						平均值 ( $\mu\text{g/L}$ )	标准偏差 ( $\mu\text{g/L}$ )	相对标准偏差 (%)
		1	2	3	4	5	6			
4-叔丁基苯酚	0.030	0.022	0.023	0.023	0.024	0.023	0.024	0.023	0.0008	3.2
	2.00	1.79	1.76	1.76	1.70	1.68	1.67	1.73	0.050	2.9
	3.60	2.82	2.82	2.81	2.54	2.54	2.55	2.68	0.15	5.6
4-丁基苯酚	0.030	0.022	0.022	0.022	0.022	0.022	0.022	0.022	0	0
	2.00	1.75	1.73	1.73	1.66	1.65	1.65	1.70	0.046	2.7
	3.60	2.79	2.81	2.80	2.53	2.51	2.54	2.66	0.15	5.6
4-戊基苯酚	0.030	0.022	0.022	0.022	0.022	0.023	0.023	0.022	0.0005	2.3
	2.00	1.75	1.75	1.73	1.65	1.65	1.63	1.69	0.056	3.3
	3.60	2.82	2.85	2.84	2.54	2.53	2.57	2.69	0.16	5.9
4-己基苯酚	0.030	0.022	0.022	0.019	0.021	0.022	0.023	0.022	0.0014	6.4
	2.00	1.75	1.75	1.74	1.67	1.67	1.62	1.70	0.054	3.2
	3.60	2.85	2.92	2.91	2.62	2.59	2.63	2.75	0.16	5.7
4-叔辛基苯酚	0.030	0.023	0.023	0.021	0.021	0.021	0.023	0.022	0.0011	5.0
	2.00	1.80	1.81	1.80	1.73	1.70	1.67	1.75	0.060	3.4
	3.60	2.91	2.96	2.95	2.68	2.65	2.68	2.80	0.15	5.3
4-庚基苯酚	0.030	0.033	0.031	0.030	0.030	0.032	0.032	0.031	0.0012	3.9
	2.00	2.34	2.17	2.20	2.13	2.10	2.13	2.18	0.087	4.0
	3.60	3.67	3.59	3.72	3.29	3.23	3.26	3.46	0.22	6.5
4-支链壬基酚	0.030	0.038	0.039	0.037	0.033	0.037	0.035	0.037	0.0022	5.9

目标化合物	加标浓度 ( $\mu\text{g/L}$ )	测定结果 ( $\mu\text{g/L}$ )						平均值 ( $\mu\text{g/L}$ )	标准偏差 ( $\mu\text{g/L}$ )	相对标准偏差 (%)
		1	2	3	4	5	6			
	2.00	2.19	2.16	2.30	2.09	2.15	2.15	2.17	0.070	3.2
	3.60	3.76	3.69	3.84	3.34	3.35	3.38	3.56	0.23	6.4
4-辛基苯酚	0.030	0.033	0.030	0.030	0.029	0.031	0.028	0.030	0.0017	5.7
	2.00	2.32	2.17	2.19	2.15	2.11	2.14	2.18	0.074	3.4
	3.60	3.78	3.71	3.83	3.44	3.39	3.42	3.59	0.20	5.6
4-壬基酚	0.030	0.032	0.027	0.030	0.028	0.029	0.030	0.029	0.0018	6.0
	2.00	2.25	2.13	2.16	2.13	2.11	2.11	2.15	0.053	2.5
	3.60	3.81	3.74	3.86	3.53	3.49	3.52	3.66	0.16	4.5
双酚 A	0.030	0.032	0.029	0.029	0.029	0.027	0.024	0.028	0.0027	9.4
	2.00	2.26	2.19	2.20	1.93	2.00	1.94	2.09	0.15	7.0
	3.60	3.48	3.54	3.59	3.50	3.46	3.42	3.50	0.060	1.7
双酚 A- $d_{16}$	0.030	0.033	0.031	0.031	0.029	0.026	0.025	0.029	0.0031	11
	2.00	2.20	2.13	2.16	1.86	1.96	1.87	2.03	0.15	7.5
	3.60	3.39	3.49	3.52	3.43	3.41	3.37	3.43	0.059	1.7

表 1-19 精密度测试数据（固相萃取法，空白加标样品）

验证单位：山东省淄博生态环境监测中心

测试日期：2021-02-05 至 2021-02-09

目标化合物	加标浓度 ( $\mu\text{g/L}$ )	测定结果 ( $\mu\text{g/L}$ )						平均值 ( $\mu\text{g/L}$ )	标准偏差 ( $\mu\text{g/L}$ )	相对标准偏差 (%)
		1	2	3	4	5	6			
4-叔丁基苯酚	0.030	0.024	0.023	0.024	0.021	0.027	0.027	0.024	0.0023	9.6
	2.00	1.76	1.76	1.77	1.77	1.53	1.54	1.69	0.12	7.0
	3.60	3.14	3.14	3.07	3.10	3.08	3.11	3.11	0.029	0.95
4-丁基苯酚	0.030	0.024	0.022	0.023	0.024	0.027	0.026	0.024	0.0019	7.7
	2.00	1.76	1.76	1.77	1.77	1.51	1.52	1.68	0.13	7.7
	3.60	3.10	3.12	3.06	3.09	3.05	3.10	3.09	0.027	0.86
4-戊基苯酚	0.030	0.024	0.024	0.024	0.023	0.025	0.025	0.024	0.0008	3.1
	2.00	1.79	1.78	1.78	1.79	1.50	1.51	1.69	0.14	8.6
	3.60	3.11	3.13	3.07	3.09	3.07	3.10	3.10	0.023	0.76
4-己基苯酚	0.030	0.025	0.024	0.025	0.024	0.025	0.025	0.025	0.0005	2.1
	2.00	1.81	1.80	1.81	1.82	1.50	1.51	1.71	0.16	9.2
	3.60	3.11	3.12	3.08	3.10	3.08	3.13	3.10	0.021	0.67
4-叔辛基苯酚	0.030	0.021	0.023	0.023	0.022	0.023	0.023	0.022	0.0008	3.7
	2.00	1.83	1.81	1.82	1.83	1.52	1.52	1.72	0.16	9.1
	3.60	3.14	3.16	3.10	3.11	3.11	3.13	3.12	0.023	0.72
4-庚基苯酚	0.030	0.027	0.027	0.026	0.028	0.025	0.029	0.027	0.0014	5.2
	2.00	1.94	1.98	1.99	1.97	1.72	1.73	1.89	0.13	6.8
	3.60	3.49	3.51	3.54	3.48	3.47	3.49	3.50	0.025	0.72
4-支链壬基酚	0.030	0.027	0.026	0.023	0.028	0.029	0.030	0.027	0.0025	9.0

目标化合物	加标浓度 ( $\mu\text{g/L}$ )	测定结果 ( $\mu\text{g/L}$ )						平均值 ( $\mu\text{g/L}$ )	标准偏差 ( $\mu\text{g/L}$ )	相对标准偏差 (%)
		1	2	3	4	5	6			
	2.00	1.96	2.04	2.07	2.11	1.76	1.76	1.95	0.16	8.0
	3.60	3.55	3.61	3.60	3.58	3.60	3.65	3.60	0.033	0.92
4-辛基苯酚	0.030	0.030	0.028	0.027	0.029	0.029	0.029	0.029	0.0010	3.6
	2.00	1.98	2.02	2.03	2.01	1.76	1.77	1.93	0.13	6.6
	3.60	3.57	3.58	3.62	3.56	3.56	3.57	3.58	0.023	0.63
4-壬基酚	0.030	0.028	0.027	0.029	0.027	0.027	0.029	0.028	0.0010	3.5
	2.00	1.97	2.00	2.01	2.00	1.80	1.80	1.93	0.10	5.3
	3.60	3.61	3.62	3.61	3.57	3.55	3.59	3.59	0.027	0.76
双酚 A	0.030	0.025	0.028	0.029	0.030	0.029	0.028	0.028	0	6.1
	2.00	2.17	2.17	2.24	2.23	2.26	2.22	2.21	0.037	1.7
	3.60	4.09	4.26	4.08	4.12	4.11	4.09	4.13	0.068	1.6
双酚 A- <i>d</i> <sub>16</sub>	0.030	0.033	0.032	0.030	0.031	0.032	0.033	0.032	0.0012	3.7
	2.00	2.18	2.17	2.25	2.24	2.31	2.23	2.23	0.051	2.3
	3.60	4.08	4.21	4.17	4.19	4.18	4.17	4.17	0.045	1.1

表 1-20 精密度测试数据（液液萃取法，空白加标样品）

验证单位：天津市生态环境监测中心

测试日期：2021-01-30 至 2021-02-03

目标化合物	加标浓度 ( $\mu\text{g/L}$ )	测定结果 ( $\mu\text{g/L}$ )						平均值 ( $\mu\text{g/L}$ )	标准偏差 ( $\mu\text{g/L}$ )	相对标准偏差 (%)
		1	2	3	4	5	6			
4-叔丁基苯酚	0.030	0.034	0.038	0.035	0.035	0.041	0.034	0.036	0.0028	7.7
	2.00	1.45	1.43	1.83	1.51	1.48	1.84	1.59	0.19	12
	3.60	3.60	3.16	3.64	3.90	3.31	3.48	3.52	0.26	7.4
4-丁基苯酚	0.030	0.025	0.027	0.026	0.026	0.028	0.029	0.027	0.0015	5.5
	2.00	1.58	1.62	2.06	1.56	1.54	2.09	1.74	0.26	15
	3.60	4.75	3.56	4.51	3.97	3.52	4.52	4.14	0.53	13
4-戊基苯酚	0.030	0.027	0.029	0.029	0.029	0.030	0.030	0.029	0.0011	3.8
	2.00	1.69	1.86	2.21	1.77	1.92	2.22	1.95	0.22	12
	3.60	4.25	3.72	4.22	4.36	3.70	4.18	4.07	0.29	7.0
4-己基苯酚	0.030	0.025	0.028	0.027	0.030	0.031	0.028	0.028	0.0021	7.6
	2.00	2.01	1.97	2.08	1.96	2.08	2.19	2.05	0.087	4.2
	3.60	4.40	3.86	4.22	5.16	3.74	4.32	4.28	0.50	12
4-叔辛基苯酚	0.030	0.027	0.032	0.030	0.031	0.034	0.029	0.031	0.0024	8.0
	2.00	2.02	2.00	2.15	1.99	2.10	2.20	2.08	0.087	4.2
	3.60	4.34	3.99	4.24	5.03	3.79	4.32	4.29	0.42	9.9
4-庚基苯酚	0.030	0.029	0.032	0.031	0.031	0.032	0.034	0.032	0.0016	5.2
	2.00	2.04	2.25	2.40	2.13	2.20	2.37	2.23	0.14	6.2
	3.60	4.30	3.87	4.50	4.49	3.56	4.55	4.21	0.41	9.6
4-支链壬基酚	0.030	0.028	0.033	0.032	0.032	0.033	0.032	0.032	0.0019	5.9
	2.00	2.13	2.33	2.47	2.22	2.29	2.47	2.32	0.14	5.9

目标化合物	加标浓度 ( $\mu\text{g/L}$ )	测定结果 ( $\mu\text{g/L}$ )						平均值 ( $\mu\text{g/L}$ )	标准偏差 ( $\mu\text{g/L}$ )	相对标准偏差 (%)
		1	2	3	4	5	6			
	3.60	4.40	4.37	4.66	4.61	3.95	4.63	4.44	0.27	6.0
4-辛基苯酚	0.030	0.027	0.028	0.028	0.028	0.028	0.028	0.028	0.0004	1.5
	2.00	1.92	1.99	2.07	1.95	1.98	2.08	2.00	0.064	3.2
	3.60	3.90	3.84	3.96	3.94	3.79	3.88	3.89	0.063	1.6
4-壬基酚	0.030	0.030	0.031	0.030	0.031	0.032	0.029	0.031	0.0010	3.4
	2.00	2.02	2.00	2.08	1.98	2.10	2.07	2.04	0.048	2.4
	3.60	4.05	3.96	3.86	3.88	4.01	3.80	3.93	0.096	2.4
双酚 A	0.030	0.024	0.024	0.025	0.024	0.025	0.026	0.025	0.0008	3.3
	2.00	1.64	1.68	1.74	1.67	1.70	1.79	1.70	0.054	3.2
	3.60	3.32	3.03	3.34	3.37	3.17	3.38	3.27	0.14	4.3
双酚 A- $d_{16}$	0.030	0.024	0.025	0.024	0.024	0.025	0.024	0.024	0.0005	2.1
	2.00	1.63	1.69	1.71	1.65	1.70	1.76	1.69	0.046	2.7
	3.60	3.29	2.99	3.30	3.30	3.10	3.30	3.21	0.14	4.2

表 1-21 精密度测试数据（固相萃取法，空白加标样品）

验证单位：天津市生态环境监测中心

测试日期：2021-01-30 至 2021-02-03

目标化合物	加标浓度 ( $\mu\text{g/L}$ )	测定结果 ( $\mu\text{g/L}$ )						平均值 ( $\mu\text{g/L}$ )	标准偏差 ( $\mu\text{g/L}$ )	相对标准偏差 (%)
		1	2	3	4	5	6			
4-叔丁基苯酚	0.030	0.035	0.036	0.03	0.029	0.034	0.027	0.032	0.0037	11
	2.00	1.15	1.40	1.26	1.09	1.46	1.20	1.260	0.14	12
	3.60	2.64	2.57	2.57	2.60	2.58	2.58	2.590	0.027	1.04
4-丁基苯酚	0.030	0.022	0.016	0.021	0.019	0.017	0.016	0.019	0.0026	14
	2.00	1.19	1.53	1.16	1.26	1.59	1.13	1.310	0.20	15
	3.60	2.81	2.97	2.74	2.97	2.94	3.04	2.912	0.11	3.9
4-戊基苯酚	0.030	0.022	0.021	0.019	0.022	0.021	0.019	0.021	0.0014	6.6
	2.00	1.34	1.54	1.09	1.37	1.59	1.07	1.333	0.22	16
	3.60	2.59	2.41	2.77	2.84	2.56	2.36	2.588	0.19	7.4
4-己基苯酚	0.030	0.021	0.021	0.019	0.022	0.022	0.020	0.021	0.0012	5.6
	2.00	1.43	1.56	1.21	1.46	1.60	1.23	1.415	0.16	12
	3.60	2.71	2.94	2.98	2.61	2.94	3.03	2.868	0.17	5.9
4-叔辛基苯酚	0.030	0.024	0.025	0.023	0.025	0.026	0.023	0.024	0.0012	5.0
	2.00	1.32	1.43	1.10	1.33	1.43	1.08	1.282	0.16	12
	3.60	2.60	2.73	2.76	2.47	2.71	2.80	2.678	0.12	4.6
4-庚基苯酚	0.030	0.027	0.026	0.025	0.027	0.028	0.026	0.027	0.0010	4.0
	2.00	1.39	1.47	1.27	1.43	1.52	1.27	1.392	0.10	7.4
	3.60	2.64	2.85	2.71	2.91	2.86	2.77	2.790	0.10	3.7
4-支链壬基酚	0.030	0.041	0.040	0.042	0.039	0.040	0.038	0.040	0	4.0
	2.00	1.14	1.23	1.38	1.20	1.28	1.39	1.270	0.10	7.9

目标化合物	加标浓度 ( $\mu\text{g/L}$ )	测定结果 ( $\mu\text{g/L}$ )						平均值 ( $\mu\text{g/L}$ )	标准偏差 ( $\mu\text{g/L}$ )	相对标准偏差 (%)
		1	2	3	4	5	6			
	3.60	2.80	2.65	2.76	2.68	2.66	2.78	2.722	0.066	2.4
4-辛基苯酚	0.030	0.023	0.024	0.025	0.022	0.024	0.025	0.024	0.0012	4.9
	2.00	1.62	1.44	1.51	1.61	1.35	1.43	1.493	0.11	7.2
	3.60	2.43	2.39	2.44	2.34	2.53	2.45	2.430	0.064	2.6
4-壬基酚	0.030	0.027	0.028	0.025	0.027	0.026	0.027	0.027	0.0010	3.9
	2.00	1.27	1.30	1.32	1.27	1.32	1.35	1.305	0.032	2.4
	3.60	2.02	2.19	2.02	1.91	1.94	2.12	2.033	0.11	5.2
双酚 A	0.030	0.053	0.052	0.054	0.053	0.056	0.052	0.053	0	3.0
	2.00	1.88	1.84	1.91	1.90	1.86	1.96	1.892	0.042	2.2
	3.60	3.12	3.13	3.16	3.25	3.22	3.21	3.182	0.053	1.7
双酚 A- $d_{16}$	0.030	0.025	0.024	0.025	0.026	0.025	0.026	0.025	0.0008	3.0
	2.00	1.90	1.90	1.93	1.93	1.91	1.98	1.925	0.030	1.6
	3.60	3.09	3.17	3.21	3.28	3.27	3.26	3.213	0.073	2.3

表 1-22 精密度测试数据（液液萃取法，空白加标样品）

验证单位：北京市科学技术研究院资源环境研究所

测试日期：2021-02-20 至 2021-02-25

目标化合物	加标浓度 ( $\mu\text{g/L}$ )	测定结果 ( $\mu\text{g/L}$ )						平均值 ( $\mu\text{g/L}$ )	标准偏差 ( $\mu\text{g/L}$ )	相对标准偏差 (%)
		1	2	3	4	5	6			
4-叔丁基苯酚	0.030	0.022	0.023	0.026	0.023	0.023	0.024	0.024	0.0014	5.9
	2.00	1.63	1.64	1.64	1.69	1.69	1.69	1.66	0.030	1.8
	3.60	2.90	2.85	2.82	2.80	2.88	2.88	2.85	0.038	1.3
4-丁基苯酚	0.030	0.025	0.026	0.026	0.026	0.025	0.025	0.026	0.0005	2.1
	2.00	1.65	1.65	1.65	1.72	1.68	1.70	1.67	0.029	1.7
	3.60	3.18	3.11	3.08	3.02	3.13	3.04	3.09	0.060	1.9
4-戊基苯酚	0.030	0.026	0.024	0.024	0.024	0.024	0.024	0.024	0.0008	3.4
	2.00	1.56	1.63	1.66	1.63	1.71	1.64	1.64	0.050	3.0
	3.60	3.13	3.09	3.10	3.14	3.14	3.15	3.13	0.027	0.9
4-己基苯酚	0.030	0.026	0.026	0.026	0.025	0.026	0.028	0.026	0.0010	3.8
	2.00	1.64	1.68	1.64	1.73	1.63	1.72	1.67	0.045	2.7
	3.60	3.22	3.31	3.28	3.32	3.37	3.25	3.29	0.053	1.6
4-叔辛基苯酚	0.030	0.025	0.027	0.026	0.026	0.026	0.027	0.026	0.0008	2.9
	2.00	1.78	1.80	1.78	1.86	1.80	1.85	1.81	0.037	2.0
	3.60	3.48	3.33	3.40	3.32	3.39	3.44	3.39	0.061	1.8
4-庚基苯酚	0.030	0.023	0.024	0.023	0.024	0.024	0.023	0.024	0.0005	2.3
	2.00	1.58	1.52	1.54	1.57	1.64	1.64	1.58	0.050	3.1
	3.60	3.18	3.02	3.12	3.05	3.15	3.26	3.13	0.085	2.7
4-支链壬基酚	0.030	0.025	0.025	0.026	0.024	0.025	0.025	0.025	0.0006	2.5

目标化合物	加标浓度 ( $\mu\text{g/L}$ )	测定结果 ( $\mu\text{g/L}$ )						平均值 ( $\mu\text{g/L}$ )	标准偏差 ( $\mu\text{g/L}$ )	相对标准偏差 (%)
		1	2	3	4	5	6			
	2.00	1.44	1.65	1.42	1.83	1.64	1.46	1.57	0.16	10
	3.60	3.05	2.94	2.82	2.82	3.19	2.68	2.92	0.18	6.3
4-辛基苯酚	0.030	0.027	0.026	0.030	0.029	0.026	0.024	0.027	0.0022	8.1
	2.00	1.73	1.80	1.77	1.95	1.94	1.88	1.85	0.092	5.0
	3.60	3.41	3.32	3.36	3.59	3.35	3.52	3.43	0.11	3.1
4-壬基酚	0.030	0.027	0.027	0.029	0.029	0.028	0.029	0.028	0.0010	3.5
	2.00	1.80	1.88	1.86	1.93	1.74	1.87	1.85	0.068	3.7
	3.60	3.32	3.56	3.39	3.26	3.23	3.47	3.37	0.13	3.8
双酚 A	0.030	0.029	0.028	0.028	0.028	0.028	0.030	0.029	0.0008	2.9
	2.00	1.67	1.80	1.62	1.81	1.76	2.01	1.78	0.14	7.6
	3.60	3.29	3.32	3.31	3.10	3.21	3.42	3.27	0.11	3.3
双酚 A- $d_{16}$	0.030	0.026	0.027	0.026	0.025	0.026	0.025	0.026	0.0008	2.9
	2.00	1.90	1.74	1.82	1.89	1.93	1.92	1.87	0.074	3.9
	3.60	3.23	3.62	3.32	3.28	3.40	3.48	3.39	0.14	4.2

表 1-23 精密度测试数据（固相萃取法，空白加标样品）

验证单位：北京市科学技术研究院资源环境研究所

测试日期：2021-02-20 至 2021-02-25

目标化合物	加标浓度 ( $\mu\text{g/L}$ )	测定结果 ( $\mu\text{g/L}$ )						平均值 ( $\mu\text{g/L}$ )	标准偏差 ( $\mu\text{g/L}$ )	相对标准偏差 (%)
		1	2	3	4	5	6			
4-叔丁基苯酚	0.030	0.022	0.023	0.022	0.022	0.026	0.026	0.024	0.0020	8.4
	2.00	1.53	1.49	1.53	1.55	1.53	1.51	1.52	0.020	1.3
	3.60	2.83	2.84	2.87	2.86	2.80	2.82	2.84	0.027	1.0
4-丁基苯酚	0.030	0.024	0.024	0.024	0.025	0.025	0.024	0.024	0.0005	2.1
	2.00	1.61	1.58	1.61	1.52	1.57	1.53	1.57	0.036	2.3
	3.60	2.99	3.06	3.11	3.01	3.08	3.04	3.05	0.043	1.4
4-戊基苯酚	0.030	0.024	0.025	0.025	0.025	0.024	0.025	0.025	0.0005	2.1
	2.00	1.55	1.60	1.56	1.61	1.59	1.57	1.58	0.023	1.5
	3.60	3.21	3.13	3.10	3.05	3.14	3.06	3.11	0.060	1.9
4-己基苯酚	0.030	0.026	0.026	0.026	0.026	0.026	0.027	0.026	0.0004	1.6
	2.00	1.63	1.60	1.63	1.59	1.65	1.63	1.62	0.021	1.3
	3.60	3.34	3.28	3.29	3.32	3.26	3.21	3.28	0.047	1.4
4-叔辛基苯酚	0.030	0.026	0.026	0.027	0.027	0.026	0.027	0.027	0.0005	2.1
	2.00	1.71	1.69	1.69	1.69	1.67	1.68	1.69	0.014	0.8
	3.60	3.47	3.46	3.53	3.44	3.38	3.33	3.44	0.068	2.0
4-庚基苯酚	0.030	0.024	0.024	0.024	0.024	0.023	0.024	0.024	0.0004	1.7
	2.00	1.54	1.56	1.50	1.54	1.57	1.55	1.54	0.023	1.5
	3.60	3.23	3.14	3.23	3.24	3.10	3.16	3.18	0.058	1.8
4-支链壬基酚	0.030	0.02	0.02	0.03	0.03	0.03	0.02	0.02	0.0018	7.2

目标化合物	加标浓度 ( $\mu\text{g/L}$ )	测定结果 ( $\mu\text{g/L}$ )						平均值 ( $\mu\text{g/L}$ )	标准偏差 ( $\mu\text{g/L}$ )	相对标准偏差 (%)
		1	2	3	4	5	6			
	2.00	1.66	1.49	1.78	1.52	1.81	1.66	1.65	0.13	8.0
	3.60	2.78	2.78	2.92	2.96	2.90	2.94	2.88	0.081	2.8
4-辛基苯酚	0.030	0.025	0.027	0.024	0.029	0.028	0.028	0.027	0.0019	7.2
	2.00	1.67	1.95	1.81	1.95	1.85	1.78	1.84	0.11	5.7
	3.60	3.54	3.23	3.30	3.39	3.16	3.23	3.31	0.14	4.1
4-壬基酚	0.030	0.030	0.029	0.027	0.028	0.029	0.029	0.029	0.0010	3.6
	2.00	2.01	1.74	1.87	1.98	1.90	1.84	1.89	0.098	5.2
	3.60	3.30	3.44	3.30	3.38	3.48	3.21	3.35	0.10	3.0
双酚 A	0.030	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0	0
	2.00	1.68	1.72	1.74	1.73	1.77	1.86	1.75	0.061	3.5
	3.60	3.51	3.54	3.17	3.36	3.14	3.11	3.30	0.19	5.8
双酚 A- $d_{16}$	0.030	0.026	0.026	0.026	0.026	0.026	0.026	0.026	0	0
	2.00	1.89	1.83	1.76	1.72	1.99	1.87	1.84	0.097	5.3
	3.60	3.20	3.39	3.13	3.14	3.12	3.13	3.18	0.11	3.3

表 1-24 精密度测试数据（液液萃取法，空白加标样品）

验证单位：青岛京诚检测科技有限公司

测试日期：2021.02.05 至 2021.02.09

目标化合物	加标浓度 ( $\mu\text{g/L}$ )	测定结果 ( $\mu\text{g/L}$ )						平均值 ( $\mu\text{g/L}$ )	标准偏差 ( $\mu\text{g/L}$ )	相对标准偏差 (%)
		1	2	3	4	5	6			
4-叔丁基苯酚	0.030	0.033	0.032	0.035	0.034	0.033	0.036	0.034	0.0015	4.4
	2.00	1.82	1.77	1.95	1.85	1.77	1.96	1.85	0.085	4.6
	3.60	3.55	3.59	3.50	3.59	3.70	3.71	3.61	0.083	2.3
4-丁基苯酚	0.030	0.029	0.029	0.034	0.031	0.030	0.035	0.031	0.0026	8.2
	2.00	1.87	1.78	1.98	1.92	1.80	1.99	1.89	0.089	4.7
	3.60	3.81	3.67	3.83	3.68	3.80	3.79	3.76	0.070	1.9
4-戊基苯酚	0.030	0.030	0.029	0.035	0.031	0.030	0.036	0.032	0.0029	9.2
	2.00	1.89	1.77	1.97	1.95	1.79	1.99	1.89	0.094	5.0
	3.60	3.82	3.69	3.84	3.7	3.81	3.81	3.78	0.066	1.7
4-己基苯酚	0.030	0.030	0.029	0.036	0.032	0.031	0.037	0.033	0.0033	10
	2.00	1.90	1.77	1.97	1.97	1.80	2.00	1.90	0.097	5.1
	3.60	3.85	3.72	3.87	3.73	3.85	3.84	3.81	0.067	1.7
4-叔辛基苯酚	0.030	0.036	0.033	0.040	0.034	0.033	0.041	0.036	0.0035	9.8
	2.00	1.96	1.83	2.01	2.00	1.84	2.03	1.95	0.088	4.5
	3.60	3.83	3.69	3.85	3.69	3.82	3.82	3.78	0.073	1.9
4-庚基苯酚	0.030	0.034	0.032	0.040	0.037	0.033	0.041	0.036	0.0038	10
	2.00	2.61	2.20	2.38	2.33	2.11	2.30	2.32	0.17	7.4
	3.60	4.46	4.17	4.45	4.14	4.41	4.62	4.38	0.19	4.2
4-支链壬基酚	0.030	0.041	0.041	0.038	0.037	0.040	0.039	0.039	0.0016	4.2

目标化合物	加标浓度 ( $\mu\text{g/L}$ )	测定结果 ( $\mu\text{g/L}$ )						平均值 ( $\mu\text{g/L}$ )	标准偏差 ( $\mu\text{g/L}$ )	相对标准偏差 (%)
		1	2	3	4	5	6			
	2.00	2.59	2.10	2.28	2.20	1.96	2.17	2.22	0.21	9.6
	3.60	4.30	4.01	4.29	3.97	4.21	4.44	4.20	0.18	4.3
4-辛基苯酚	0.030	0.031	0.029	0.037	0.032	0.031	0.038	0.033	0.0036	11
	2.00	2.60	2.24	2.43	2.39	2.15	2.35	2.36	0.16	6.6
	3.60	4.47	4.18	4.48	4.15	4.44	4.66	4.40	0.20	4.4
4-壬基酚	0.030	0.031	0.030	0.037	0.033	0.031	0.037	0.033	0.0031	9.4
	2.00	2.61	2.29	2.47	2.41	2.20	2.39	2.40	0.14	5.9
	3.60	4.51	4.26	4.52	4.23	4.54	4.74	4.47	0.19	4.3
双酚 A	0.039	0.044	0.044	0.039	0.037	0.044	0.045	0.042	0.0033	7.9
	2.00	2.81	2.61	2.75	2.59	2.23	2.46	2.58	0.21	8.1
	3.60	4.27	3.93	4.12	3.86	4.22	4.57	4.16	0.26	6.2
双酚 A- <i>d</i> <sub>16</sub>	0.030	0.031	0.031	0.036	0.033	0.033	0.037	0.034	0.0025	7.5
	2.00	2.77	2.50	2.63	2.45	2.14	2.35	2.47	0.22	8.9
	3.60	4.08	3.79	3.95	3.70	4.09	4.41	4.00	0.25	6.3

表 1-25 精密度测试数据（固相萃取法，空白加标样品）

验证单位：青岛京诚检测科技有限公司

测试日期：2021.02.05 至 2021.02.09

目标化合物	加标浓度 ( $\mu\text{g/L}$ )	测定结果 ( $\mu\text{g/L}$ )						平均值( $\mu\text{g/L}$ )	标准偏差 ( $\mu\text{g/L}$ )	相对标准偏差 (%)
		1	2	3	4	5	6			
4-叔丁基苯酚	0.030	0.023	0.023	0.023	0.022	0.022	0.022	0.023	0.0005	2.4
	2.00	1.30	1.23	1.30	1.22	1.29	1.20	1.26	0.045	3.6
	3.60	2.91	2.89	2.88	2.61	2.83	2.89	2.84	0.11	4.0
4-丁基苯酚	0.030	0.022	0.023	0.023	0.023	0.022	0.022	0.023	0.0005	2.4
	2.00	1.35	1.27	1.35	1.27	1.35	1.31	1.32	0.039	3.0
	3.60	3.01	3.02	3.01	2.82	3.06	3.09	3.00	0.095	3.1
4-戊基苯酚	0.030	0.023	0.024	0.024	0.024	0.022	0.023	0.023	0.0008	3.5
	2.00	1.43	1.33	1.43	1.34	1.43	1.40	1.39	0.047	3.4
	3.60	3.13	3.14	3.14	2.99	3.08	3.11	3.10	0.058	1.9
4-己基苯酚	0.030	0.023	0.023	0.023	0.025	0.022	0.023	0.023	0.0010	4.2
	2.00	1.53	1.42	1.54	1.42	1.53	1.51	1.49	0.056	3.8
	3.60	3.25	3.26	3.25	3.13	3.09	3.13	3.19	0.076	2.4
4-叔辛基苯酚	0.030	0.027	0.027	0.028	0.028	0.026	0.026	0.027	0.0009	3.3
	2.00	1.53	1.42	1.52	1.42	1.52	1.42	1.47	0.057	3.9
	3.60	3.18	3.18	3.16	2.89	2.86	2.92	3.03	0.16	5.2
4-庚基苯酚	0.030	0.025	0.026	0.026	0.028	0.023	0.024	0.025	0.0018	6.9
	2.00	1.83	1.68	1.73	1.64	1.74	1.96	1.76	0.12	6.6
	3.60	3.74	3.65	3.65	4.42	4.10	3.89	3.91	0.30	7.8
4-支链壬基酚	0.030	0.040	0.039	0.041	0.040	0.039	0.042	0.040	0.0027	3.0

目标化合物	加标浓度 ( $\mu\text{g/L}$ )	测定结果 ( $\mu\text{g/L}$ )						平均值( $\mu\text{g/L}$ )	标准偏差 ( $\mu\text{g/L}$ )	相对标准偏差 (%)
		1	2	3	4	5	6			
	2.00	1.63	1.52	1.54	1.48	1.55	1.65	1.56	0.066	4.2
	3.60	3.43	3.35	3.36	3.81	3.48	3.35	3.46	0.18	5.1
4-辛基苯酚	0.030	0.029	0.026	0.026	0.033	0.026	0.027	0.028	0.0028	10
	2.00	1.76	1.64	1.67	1.60	1.68	1.86	1.70	0.094	5.5
	3.60	3.50	3.42	3.46	4.18	3.8	3.63	3.67	0.29	7.9
4-壬基酚	0.030	0.024	0.022	0.022	0.026	0.021	0.023	0.023	0.0018	7.8
	2.00	1.44	1.37	1.37	1.33	1.38	1.47	1.39	0.052	3.7
	3.60	2.84	2.78	2.81	3.28	3.02	2.91	2.94	0.19	6.4
双酚 A	0.030	0.035	0.032	0.033	0.032	0.033	0.030	0.033	0.0016	5.0
	2.00	2.29	2.18	2.15	2.07	2.13	1.93	2.13	0.12	5.6
	3.60	4.34	4.04	3.96	4.02	3.32	3.11	3.80	0.48	13
双酚 A- <i>d</i> <sub>16</sub>	0.030	0.036	0.036	0.034	0.034	0.030	0.029	0.033	0.0030	9.0
	2.00	2.24	2.19	2.06	1.99	2.04	1.80	2.05	0.16	7.6
	3.60	3.49	3.86	3.76	3.88	3.12	3.24	3.56	0.33	9.2

表 1-26 精密度测试数据（液液萃取法，空白加标样品）

验证单位：齐鲁师范学院分析检测中心

测试日期：2021-02-15 至 2021-02-20

目标化合物	加标浓度 ( $\mu\text{g/L}$ )	测定结果 ( $\mu\text{g/L}$ )						平均值 ( $\mu\text{g/L}$ )	标准偏差 ( $\mu\text{g/L}$ )	相对标准偏差 (%)
		1	2	3	4	5	6			
4-叔丁基苯酚	0.030	0.027	0.027	0.023	0.026	0.027	0.026	0.026	0.0015	6.0
	2.00	1.67	1.65	1.54	1.57	1.41	1.65	1.58	0.098	6.2
	3.60	2.48	2.69	2.48	2.66	2.51	2.40	2.54	0.11	4.5
4-丁基苯酚	0.030	0.026	0.026	0.024	0.024	0.027	0.025	0.025	0.0012	4.8
	2.00	1.69	1.66	1.58	1.70	1.42	1.72	1.63	0.11	7.0
	3.60	2.69	2.92	2.68	2.91	2.72	2.66	2.76	0.12	4.3
4-戊基苯酚	0.030	0.028	0.028	0.026	0.026	0.027	0.027	0.027	0.0009	3.3
	2.00	1.74	1.64	1.71	1.85	1.45	1.85	1.71	0.15	8.8
	3.60	3.03	3.31	3.00	3.33	3.08	3.04	3.13	0.15	4.7
4-己基苯酚	0.030	0.028	0.029	0.027	0.027	0.027	0.029	0.028	0.0010	3.5
	2.00	1.79	1.64	1.85	1.96	1.49	1.92	1.78	0.18	10
	3.60	3.67	4.02	3.60	4.09	3.75	3.73	3.81	0.20	5.2
4-叔辛基苯酚	0.030	0.035	0.034	0.031	0.032	0.026	0.028	0.031	0.0035	11
	2.00	1.77	1.62	1.83	1.92	1.47	1.91	1.75	0.18	10
	3.60	3.61	4.00	3.57	4.07	3.74	3.68	3.78	0.21	5.5
4-庚基苯酚	0.030	0.022	0.023	0.026	0.024	0.025	0.028	0.025	0.0022	8.8
	2.00	1.61	1.84	1.65	1.47	1.55	1.46	1.60	0.14	8.8
	3.60	2.60	3.73	3.76	2.77	2.95	3.43	3.21	0.50	16
4-支链壬基酚	0.030	0.027	0.027	0.026	0.027	0.024	0.026	0.026	0.0012	4.5

目标化合物	加标浓度 ( $\mu\text{g/L}$ )	测定结果 ( $\mu\text{g/L}$ )						平均值 ( $\mu\text{g/L}$ )	标准偏差 ( $\mu\text{g/L}$ )	相对标准偏差 (%)
		1	2	3	4	5	6			
	2.00	1.79	1.82	1.74	1.50	1.45	1.48	1.63	0.17	10
	3.60	3.59	3.17	2.99	3.24	3.46	3.42	3.31	0.22	6.6
4-辛基苯酚	0.030	0.023	0.023	0.026	0.026	0.027	0.028	0.026	0.0021	8.1
	2.00	1.70	1.86	1.76	1.56	1.63	1.52	1.67	0.13	7.6
	3.60	2.93	4.19	4.16	3.14	3.35	3.93	3.62	0.55	15
4-壬基酚	0.030	0.024	0.024	0.021	0.022	0.026	0.030	0.025	0.0032	13
	2.00	1.76	1.85	1.81	1.63	1.66	1.52	1.71	0.12	7.3
	3.60	3.11	4.46	4.37	3.42	3.58	4.17	3.85	0.56	14
双酚 A	0.030	0.040	0.039	0.042	0.043	0.036	0.03	0.038	0.0048	12
	2.00	1.81	1.82	1.97	1.50	1.73	1.52	1.73	0.18	11
	3.60	2.82	3.59	3.78	2.93	3.21	3.70	3.34	0.41	12
双酚 A- <i>d</i> <sub>16</sub>	0.030	0.028	0.028	0.025	0.025	0.021	0.022	0.025	0.0029	12
	2.00	1.69	1.67	1.92	1.45	1.69	1.43	1.64	0.18	11
	3.60	2.65	3.37	3.54	2.75	2.95	3.61	3.15	0.42	13

表 1-27 精密度测试数据（固相萃取法，空白加标样品）

验证单位：齐鲁师范学院分析检测中心

测试日期：2021-02-15 至 2021-02-20

目标化合物	加标浓度 ( $\mu\text{g/L}$ )	测定结果 ( $\mu\text{g/L}$ )						平均值 ( $\mu\text{g/L}$ )	标准偏差 ( $\mu\text{g/L}$ )	相对标准偏差 (%)
		1	2	3	4	5	6			
4-叔丁基苯酚	0.030	0.035	0.036	0.032	0.036	0.037	0.037	0.036	0.0019	5.3
	2.00	1.59	1.2	1.29	1.16	1.55	1.19	1.33	0.19	14
	3.60	2.57	2.51	2.93	2.64	2.54	2.85	2.67	0.18	6.6
4-丁基苯酚	0.030	0.026	0.027	0.024	0.026	0.027	0.027	0.026	0.0012	4.5
	2.00	1.77	1.19	1.33	1.25	1.62	1.23	1.40	0.24	17
	3.60	2.81	2.82	3.25	2.92	2.83	3.15	2.96	0.19	6.4
4-戊基苯酚	0.030	0.027	0.027	0.024	0.029	0.037	0.037	0.030	0.0055	18
	2.00	1.87	1.29	1.40	1.35	1.74	1.31	1.49	0.25	17
	3.60	3.15	3.18	3.71	3.42	3.35	3.61	3.40	0.23	6.6
4-己基苯酚	0.030	0.030	0.036	0.021	0.034	0.035	0.035	0.032	0.0057	18
	2.00	1.37	1.40	1.49	1.42	1.81	1.40	1.48	0.17	11
	3.60	3.42	3.48	4.26	4.10	4.13	4.21	3.93	0.38	9.6
4-叔辛基苯酚	0.030	0.028	0.030	0.033	0.043	0.043	0.043	0.037	0.0071	19
	2.00	1.95	1.43	1.49	1.41	1.80	1.38	1.58	0.24	15
	3.60	3.42	3.45	4.20	4.12	4.09	4.15	3.91	0.37	9.4
4-庚基苯酚	0.030	0.028	0.027	0.024	0.016	0.019	0.018	0.022	0.0050	23
	2.00	1.7	1.57	1.37	1.37	1.23	1.23	1.40	0.19	13
	3.60	3.8	2.96	3.31	4.09	3.79	4	3.66	0.44	12
4-支链壬基酚	0.030	0.031	0.033	0.031	0.030	0.031	0.037	0.033	0.0026	8.0

目标化合物	加标浓度 ( $\mu\text{g/L}$ )	测定结果 ( $\mu\text{g/L}$ )						平均值 ( $\mu\text{g/L}$ )	标准偏差 ( $\mu\text{g/L}$ )	相对标准偏差 (%)
		1	2	3	4	5	6			
	2.00	1.61	1.68	1.44	1.39	1.25	1.35	1.45	0.16	11
	3.60	2.21	2.28	1.89	2.29	2.05	2.21	2.16	0.16	7.2
4-辛基苯酚	0.030	0.032	0.029	0.027	0.027	0.021	0.023	0.023	0.0040	15
	2.00	1.54	1.53	1.41	1.43	1.5	1.39	1.47	0.065	4.4
	3.60	2.67	2.00	2.46	3.21	2.80	3.08	2.70	0.44	16
4-壬基酚	0.030	0.029	0.027	0.024	0.019	0.024	0.022	0.021	0.0035	15
	2.00	1.89	1.81	1.43	1.43	1.23	1.14	1.49	0.30	20
	3.60	2.71	2.06	2.59	3.33	2.97	3.35	2.84	0.49	17
双酚 A	0.030	0.034	0.033	0.033	0.037	0.036	0.038	0.035	0.0021	6.0
	2.00	1.52	1.41	1.42	1.16	1.42	1.34	1.38	0.12	8.8
	3.60	3.09	2.57	3.03	3.13	3.39	2.79	3.04	0.30	9.8
双酚 A- <i>d</i> <sub>16</sub>	0.030	0.022	0.020	0.019	0.019	0.019	0.018	0.020	0.0014	7.1
	2.00	1.37	1.27	1.30	1.07	1.34	1.29	1.27	0.11	8.3
	3.60	3.09	2.38	2.76	3.49	3.08	3.02	2.97	0.37	13

各验证实验室分别选用统一的实际水样加标样品进行精密度验证实验，地表水、生活污水、工业废水和海水加标浓度分别为 0.020 µg/L、0.160 µg/L、1.00 µg/L 和 0.040 µg/L，按照样品前处理所述方法进行富集、浓缩和上机分析，平行测定 6 组计算结果的相对标准偏差。6 家实验室测试原始数据分别见附表 1-28 至表 1-39。

表 1-28 精密度测试数据（液液萃取法，实际水样加标样品）

验证单位：山东省生态环境监测中心

测试日期：2021-02-22 至 2021-02-26

目标化合物	水样	加标浓度 (µg/L)	测定结果 (µg/L)						平均值(µg/L)	标准偏差 (µg/L)	相对标准偏差 (%)
			1	2	3	4	5	6			
4-叔丁基苯酚	地表水	0.020	0.020	0.020	0.018	0.021	0.018	0.020	0.020	0.0012	6.3
	生活污水	0.160	0.153	0.138	0.144	0.160	0.160	0.150	0.151	0.0088	5.8
	工业废水	1.00	0.816	0.778	0.766	0.744	0.848	0.810	0.794	0.038	4.8
	海水	0.040	0.056	0.046	0.052	0.054	0.048	0.058	0.052	0.0046	8.9
4-丁基苯酚	地表水	0.020	0.020	0.020	0.019	0.021	0.019	0.020	0.020	0.0008	3.8
	生活污水	0.160	0.161	0.149	0.154	0.166	0.166	0.156	0.159	0.0069	4.3
	工业废水	1.00	0.882	0.856	0.782	0.888	0.908	0.820	0.856	0.047	5.5
	海水	0.040	0.042	0.032	0.039	0.040	0.036	0.042	0.039	0.0039	10
4-戊基苯酚	地表水	0.020	0.022	0.022	0.020	0.022	0.021	0.022	0.022	0.0008	3.9
	生活污水	0.160	0.169	0.158	0.165	0.173	0.172	0.162	0.167	0.0059	3.5
	工业废水	1.00	0.930	0.800	0.872	0.766	0.996	0.898	0.877	0.084	9.6
	海水	0.040	0.043	0.036	0.041	0.042	0.039	0.043	0.041	0.0027	6.7
4-己基苯酚	地表水	0.020	0.023	0.022	0.02	0.022	0.021	0.021	0.022	0.0010	4.9
	生活污水	0.160	0.174	0.165	0.172	0.179	0.178	0.167	0.173	0.0057	3.3
	工业废水	1.00	0.858	0.824	0.918	0.790	0.898	0.850	0.856	0.047	5.5
	海水	0.040	0.044	0.037	0.042	0.042	0.039	0.043	0.041	0.0026	6.4

目标化合物	水样	加标浓度 ( $\mu\text{g/L}$ )	测定结果 ( $\mu\text{g/L}$ )						平均值( $\mu\text{g/L}$ )	标准偏差 ( $\mu\text{g/L}$ )	相对标准偏差 (%)
			1	2	3	4	5	6			
4-叔辛基苯酚	地表水	0.020	0.023	0.021	0.020	0.022	0.020	0.021	0.021	0.0012	5.5
	生活污水	0.160	0.191	0.177	0.185	0.194	0.187	0.187	0.187	0.0058	3.1
	工业废水	1.00	0.844	0.808	0.818	0.776	0.884	0.834	0.827	0.036	4.4
	海水	0.040	0.045	0.039	0.044	0.044	0.041	0.044	0.043	0.0023	5.4
4-庚基苯酚	地表水	0.020	0.025	0.025	0.023	0.025	0.024	0.024	0.024	0.0008	3.4
	生活污水	0.160	0.184	0.175	0.181	0.187	0.187	0.175	0.182	0.0055	3.0
	工业废水	1.00	0.894	0.858	0.866	0.82	0.93	0.884	0.875	0.037	4.2
	海水	0.040	0.048	0.041	0.046	0.046	0.044	0.047	0.045	0.0025	5.5
4-支链壬基酚	地表水	0.020	0.036	0.035	0.035	0.044	0.035	0.039	0.037	0.0036	9.7
	生活污水	0.160	0.230	0.218	0.214	0.228	0.252	0.230	0.229	0.013	5.8
	工业废水	1.00	1.31	1.32	1.29	1.25	1.29	1.27	1.29	0.026	2.0
	海水	0.040	0.057	0.049	0.058	0.064	0.052	0.060	0.057	0.0054	9.6
4-辛基苯酚	地表水	0.020	0.025	0.024	0.023	0.024	0.025	0.026	0.025	0.0010	4.3
	生活污水	0.160	0.179	0.165	0.165	0.178	0.176	0.178	0.174	0.0067	3.8
	工业废水	1.00	0.902	0.916	0.876	0.874	0.896	0.850	0.886	0.024	2.7
	海水	0.040	0.048	0.04	0.046	0.044	0.043	0.046	0.045	0.0028	6.3
4-壬基酚	地表水	0.020	0.027	0.024	0.022	0.023	0.023	0.024	0.024	0.0017	7.2
	生活污水	0.160	0.171	0.161	0.159	0.170	0.166	0.165	0.165	0.0048	2.9
	工业废水	1.00	0.906	0.916	0.876	0.872	0.896	0.85	0.886	0.024	2.8
	海水	0.040	0.045	0.039	0.043	0.041	0.04	0.043	0.042	0.0022	5.3
双酚 A	地表水	0.020	0.026	0.027	0.024	0.025	0.023	0.025	0.025	0.0014	5.7
	生活污水	0.160	0.135	0.125	0.128	0.135	0.139	0.131	0.132	0.0052	3.9
	工业废水	1.00	1.21	1.44	1.12	1.07	1.10	1.08	1.17	0.14	12

目标化合物	水样	加标浓度 ( $\mu\text{g/L}$ )	测定结果 ( $\mu\text{g/L}$ )						平均值( $\mu\text{g/L}$ )	标准偏差 ( $\mu\text{g/L}$ )	相对标准偏差 (%)
			1	2	3	4	5	6			
	海水	0.040	0.045	0.037	0.044	0.042	0.04	0.043	0.042	0.0029	7.0
双酚 A- $d_{16}$	地表水	0.020	0.018	0.019	0.018	0.017	0.019	0.017	0.018	0.0009	5.0
	生活污水	0.160	0.135	0.127	0.131	0.136	0.135	0.130	0.132	0.0036	2.7
	工业废水	1.00	0.598	0.580	0.580	0.621	0.620	0.612	0.602	0.019	3.1
	海水	0.040	0.036	0.032	0.035	0.034	0.034	0.036	0.035	0.0015	4.4

表 1-29 精密度测试数据（固相萃取法，实际水样加标样品）

验证单位：山东省生态环境监测中心

测试日期：2021-02-22 至 2021-02-26

目标化合物	水样	加标浓度 ( $\mu\text{g/L}$ )	测定结果 ( $\mu\text{g/L}$ )						平均值 ( $\mu\text{g/L}$ )	标准偏差 ( $\mu\text{g/L}$ )	相对标准偏差 (%)
			1	2	3	4	5	6			
4-叔丁基苯酚	地表水	0.020	0.022	0.023	0.021	0.022	0.022	0.023	0.022	0.0008	3.4
	生活污水	0.160	0.139	0.144	0.132	0.128	0.147	0.152	0.140	0.0091	6.5
	工业废水	1.00	0.924	0.988	0.978	0.954	1.04	1.02	0.984	0.042	4.3
4-丁基苯酚	地表水	0.020	0.021	0.023	0.022	0.020	0.021	0.024	0.022	0.0015	6.7
	生活污水	0.160	0.145	0.150	0.148	0.145	0.157	0.163	0.151	0.0072	4.8
	工业废水	1.00	1.02	1.08	1.07	1.01	1.10	1.07	1.06	0.035	3.3
4-戊基苯酚	地表水	0.020	0.023	0.026	0.025	0.022	0.023	0.025	0.024	0.0015	6.5
	生活污水	0.160	0.169	0.170	0.176	0.173	0.175	0.178	0.174	0.0035	2.0
	工业废水	1.00	1.10	1.16	1.17	1.09	1.20	1.16	1.15	0.054	3.7
4-己基苯酚	地表水	0.020	0.023	0.026	0.023	0.023	0.024	0.028	0.025	0.0012	8.5
	生活污水	0.160	0.174	0.180	0.188	0.188	0.183	0.186	0.183	0.0055	3.0
	工业废水	1.00	1.14	1.22	1.21	1.14	1.24	1.21	1.19	0.027	3.6
4-叔辛基苯酚	地表水	0.020	0.025	0.025	0.026	0.022	0.023	0.025	0.024	0.0015	6.2
	生活污水	0.160	0.166	0.159	0.154	0.149	0.147	0.144	0.153	0.0082	5.4
	工业废水	1.00	0.926	0.902	0.924	0.924	0.964	0.960	0.933	0.024	2.6
4-庚基苯酚	地表水	0.020	0.022	0.022	0.022	0.020	0.020	0.022	0.021	0.0010	4.8
	生活污水	0.160	0.162	0.155	0.153	0.150	0.146	0.141	0.151	0.0073	4.8
	工业废水	1.00	1.11	1.08	1.10	1.08	1.12	1.10	1.09	0.032	4.1
4-支链壬基酚	地表水	0.020	0.040	0.040	0.047	0.041	0.045	0.041	0.042	0	7.0

目标化合物	水样	加标浓度 ( $\mu\text{g/L}$ )	测定结果 ( $\mu\text{g/L}$ )						平均值 ( $\mu\text{g/L}$ )	标准偏差 ( $\mu\text{g/L}$ )	相对标准偏差 (%)
			1	2	3	4	5	6			
	生活污水	0.160	0.210	0.208	0.202	0.197	0.202	0.198	0.203	0.0052	2.6
	工业废水	1.00	1.46	1.39	1.55	1.46	1.41	1.51	1.46	0.060	4.1
4-辛基苯酚	地表水	0.020	0.022	0.022	0.023	0.020	0.021	0.022	0.022	0.0010	4.8
	生活污水	0.160	0.168	0.161	0.159	0.157	0.147	0.152	0.157	0.0073	4.6
	工业废水	1.00	1.13	1.08	1.09	1.09	1.13	1.13	1.11	0.024	2.2
4-壬基酚	地表水	0.020	0.017	0.019	0.019	0.020	0.017	0.017	0.018	0.0013	7.3
	生活污水	0.160	0.133	0.140	0.132	0.147	0.143	0.140	0.139	0.0058	4.2
	工业废水	1.00	0.756	0.738	0.706	0.728	0.786	0.714	0.738	0.029	4.0
双酚 A	地表水	0.020	0.043	0.045	0.045	0.039	0.044	0.040	0.043	0.0026	6.1
	生活污水	0.160	0.186	0.216	0.192	0.190	0.184	0.204	0.195	0.012	6.3
	工业废水	1.00	1.57	1.53	1.73	1.67	1.82	1.80	1.69	0.119	7.1
双酚 A- $d_{16}$	地表水	0.020	0.022	0.023	0.023	0.025	0.023	0.024	0.023	0.0010	4.4
	生活污水	0.160	0.146	0.149	0.138	0.152	0.145	0.147	0.146	0.0047	3.2
	工业废水	1.00	0.782	0.758	0.796	0.806	0.846	0.832	0.803	0.032	4.0

表 1-30 精密度测试数据（液液萃取法，实际水样加标样品）

验证单位：山东省淄博生态环境监测中心

测试日期：2021-02-02 至 2021-02-10

目标化合物	水样	加标浓度 ( $\mu\text{g/L}$ )	测定结果 ( $\mu\text{g/L}$ )						平均值( $\mu\text{g/L}$ )	标准偏差 ( $\mu\text{g/L}$ )	相对标准偏差 (%)
			1	2	3	4	5	6			
4-叔丁基苯酚	地表水	0.020	0.021	0.022	0.021	0.017	0.018	0.019	0.020	0.0020	10
	生活污水	0.160	0.157	0.153	0.165	0.176	0.185	0.165	0.167	0.012	7.1
	工业废水	1.00	0.852	0.863	0.960	0.917	0.932	0.897	0.904	0.041	4.6
	海水	0.040	0.051	0.048	0.049	0.050	0.052	0.050	0.050	0.0014	2.8
4-丁基苯酚	地表水	0.020	0.016	0.016	0.016	0.016	0.016	0.016	0.016	0	0
	生活污水	0.160	0.132	0.135	0.147	0.142	0.156	0.152	0.144	0.0094	6.6
	工业废水	1.00	0.904	0.915	0.955	0.943	0.918	0.935	0.928	0.019	2.1
	海水	0.040	0.046	0.045	0.044	0.046	0.047	0.045	0.046	0.0010	2.3
4-戊基苯酚	地表水	0.020	0.016	0.018	0.016	0.016	0.016	0.015	0.016	0.0010	6.1
	生活污水	0.160	0.139	0.139	0.121	0.169	0.149	0.137	0.142	0.016	11
	工业废水	1.00	0.778	0.861	0.800	0.770	0.707	0.857	0.796	0.058	7.3
	海水	0.040	0.038	0.039	0.039	0.039	0.038	0.037	0.038	0.0008	2.1
4-己基苯酚	地表水	0.020	0.014	0.015	0.015	0.014	0.014	0.012	0.014	0.0011	7.8
	生活污水	0.160	0.110	0.114	0.118	0.120	0.118	0.117	0.116	0.0036	3.1
	工业废水	1.00	0.774	0.841	0.928	0.903	0.822	0.887	0.859	0.057	6.7
	海水	0.040	0.028	0.029	0.030	0.031	0.028	0.030	0.029	0.0012	4.1
4-叔辛基苯酚	地表水	0.020	0.013	0.013	0.013	0.013	0.013	0.012	0.013	0.0004	3.2
	生活污水	0.160	0.155	0.138	0.123	0.162	0.147	0.145	0.145	0.014	9.4
	工业废水	1.00	0.815	0.734	0.792	0.814	0.730	0.816	0.784	0.041	5.2

目标化合物	水样	加标浓度 ( $\mu\text{g/L}$ )	测定结果 ( $\mu\text{g/L}$ )						平均值( $\mu\text{g/L}$ )	标准偏差 ( $\mu\text{g/L}$ )	相对标准偏差 (%)
			1	2	3	4	5	6			
4-庚基苯酚	海水	0.040	0.032	0.036	0.029	0.031	0.030	0.029	0.031	0.0026	8.5
	地表水	0.020	0.019	0.019	0.019	0.018	0.017	0.018	0.018	0.0008	4.5
	生活污水	0.160	0.148	0.151	0.170	0.167	0.160	0.166	0.160	0.0090	5.6
	工业废水	1.00	0.963	1.06	0.901	1.07	1.10	1.10	1.03	0.082	7.9
	海水	0.040	0.041	0.039	0.037	0.039	0.038	0.037	0.039	0.0015	3.9
4-支链壬基酚	地表水	0.020	0.027	0.035	0.037	0.026	0.028	0.021	0.029	0.0060	21
	生活污水	0.160	0.190	0.203	0.247	0.194	0.159	0.203	0.199	0.028	14
	工业废水	1.00	1.17	1.21	0.908	0.96	1.06	1.25	1.09	0.14	13
	海水	0.040	0.028	0.029	0.04	0.035	0.039	0.039	0.035	0.0053	15
4-辛基苯酚	地表水	0.020	0.023	0.019	0.021	0.018	0.019	0.018	0.020	0.0020	10
	生活污水	0.160	0.146	0.142	0.155	0.158	0.154	0.158	0.152	0.0066	4.4
	工业废水	1.00	0.906	0.876	0.931	0.898	0.880	0.994	0.914	0.044	4.8
	海水	0.040	0.043	0.044	0.042	0.044	0.045	0.044	0.044	0.0010	2.4
4-壬基酚	地表水	0.020	0.021	0.020	0.021	0.018	0.017	0.019	0.019	0.0016	8.4
	生活污水	0.160	0.154	0.156	0.151	0.156	0.161	0.151	0.155	0.0038	2.4
	工业废水	1.00	0.960	0.747	0.887	0.997	0.729	0.779	0.850	0.11	13
	海水	0.040	0.040	0.038	0.038	0.036	0.038	0.037	0.038	0.0013	3.5
双酚 A	地表水	0.020	0.023	0.021	0.025	0.020	0.022	0.019	0.022	0.0022	10
	生活污水	0.160	0.172	0.206	0.150	0.145	0.155	0.167	0.166	0.022	13
	工业废水	1.00	1.58	1.70	1.76	1.96	1.76	1.39	1.69	0.19	11
	海水	0.040	0.057	0.053	0.054	0.052	0.048	0.047	0.052	0.0038	7.3
双酚 A- $d_{16}$	地表水	0.020	0.019	0.019	0.019	0.018	0.017	0.017	0.018	0.0010	5.4
	生活污水	0.160	0.162	0.171	0.174	0.169	0.168	0.166	0.168	0.0041	2.5

目标化合物	水样	加标浓度 ( $\mu\text{g/L}$ )	测定结果 ( $\mu\text{g/L}$ )						平均值( $\mu\text{g/L}$ )	标准偏差 ( $\mu\text{g/L}$ )	相对标准偏差 (%)
			1	2	3	4	5	6			
	工业废水	1.00	1.08	1.10	1.07	1.23	1.09	0.970	1.09	0.083	7.6
	海水	0.040	0.044	0.042	0.042	0.042	0.045	0.044	0.043	0.0013	3.1

表 1-31 精密度测试数据（固相萃取法，实际水样加标样品）

验证单位：山东省淄博生态环境监测中心

测试日期：2021-02-02 至 2021-02-10

目标化合物	水样	加标浓度 ( $\mu\text{g/L}$ )	测定结果 ( $\mu\text{g/L}$ )						平均值( $\mu\text{g/L}$ )	标准偏差 ( $\mu\text{g/L}$ )	相对标准偏差 (%)
			1	2	3	4	5	6			
4-叔丁基苯酚	地表水	0.020	0.021	0.021	0.017	0.017	0.016	0.018	0.018	0.0022	12
	生活污水	0.160	0.142	0.136	0.096	0.103	0.101	0.104	0.114	0.020	18
	工业废水	1.00	0.812	0.763	0.764	0.881	0.733	0.840	0.799	0.056	7.0
4-丁基苯酚	地表水	0.020	0.024	0.023	0.023	0.022	0.022	0.020	0.022	0.0014	6.1
	生活污水	0.160	0.154	0.153	0.156	0.151	0.156	0.159	0.155	0.0028	1.8
	工业废水	1.00	0.899	0.947	0.811	0.815	1.02	1.01	0.917	0.092	10
4-戊基苯酚	地表水	0.020	0.023	0.021	0.019	0.017	0.017	0.018	0.019	0.0024	13
	生活污水	0.160	0.154	0.177	0.154	0.155	0.142	0.156	0.156	0.011	7.3
	工业废水	1.00	0.666	0.670	0.768	0.786	0.747	0.986	0.771	0.12	15
4-己基苯酚	地表水	0.020	0.022	0.022	0.017	0.016	0.016	0.018	0.019	0.0028	15
	生活污水	0.160	0.148	0.157	0.145	0.137	0.130	0.169	0.148	0.014	9.5
	工业废水	1.00	0.947	1.16	1.053	1.05	0.973	1.04	1.04	0.075	7.2
4-叔辛基苯酚	地表水	0.020	0.019	0.020	0.013	0.013	0.011	0.012	0.015	0.0038	26
	生活污水	0.160	0.160	0.154	0.159	0.150	0.155	0.152	0.155	0.0039	2.5
	工业废水	1.00	0.857	0.878	0.902	0.865	0.824	0.800	0.854	0.037	4.3
4-庚基苯酚	地表水	0.020	0.025	0.024	0.019	0.018	0.019	0.020	0.021	0.0029	14
	生活污水	0.160	0.188	0.154	0.150	0.149	0.152	0.154	0.158	0.015	9.5
	工业废水	1.00	0.824	0.829	0.679	0.760	0.774	0.806	0.779	0.056	7.2
4-支链壬基酚	地表水	0.020	0.025	0.029	0.026	0.026	0.025	0.020	0.025	0	12

目标化合物	水样	加标浓度 ( $\mu\text{g/L}$ )	测定结果 ( $\mu\text{g/L}$ )						平均值( $\mu\text{g/L}$ )	标准偏差 ( $\mu\text{g/L}$ )	相对标准偏差 (%)
			1	2	3	4	5	6			
	生活污水	0.160	0.217	0.143	0.226	0.233	0.145	0.229	0.199	0.043	22
	工业废水	1.00	1.27	0.90	1.04	1.21	0.88	1.25	1.09	0.17	16
4-辛基苯酚	地表水	0.020	0.023	0.025	0.019	0.017	0.016	0.020	0.020	0.0035	17
	生活污水	0.160	0.161	0.188	0.147	0.144	0.147	0.150	0.156	0.017	11
	工业废水	1.00	1.02	0.943	0.806	0.924	1.052	0.915	0.943	0.087	9.2
4-壬基酚	地表水	0.020	0.025	0.026	0.018	0.018	0.017	0.018	0.020	0.0040	20
	生活污水	0.160	0.162	0.160	0.138	0.166	0.161	0.187	0.162	0.016	9.6
	工业废水	1.00	0.803	0.854	0.775	0.754	0.786	0.781	0.792	0.034	4.3
双酚 A	地表水	0.020	0.026	0.021	0.0222	0.031	0.023	0.027	0.025	0.0055	22
	生活污水	0.160	0.162	0.189	0.164	0.176	0.154	0.153	0.166	0.016	10
	工业废水	1.00	1.41	1.50	1.20	1.67	1.11	1.13	1.34	0.23	17
双酚 A- <i>d</i> <sub>16</sub>	地表水	0.020	0.025	0.025	0.020	0.019	0.020	0.019	0.021	0.0029	13
	生活污水	0.160	0.164	0.164	0.160	0.158	0.171	0.145	0.160	0.0087	5.4
	工业废水	1.00	1.272	0.893	0.925	1.005	0.896	0.974	0.994	0.14	14

表 1-32 精密度测试数据（液液萃取法，实际水样加标样品）

验证单位：天津市生态环境监测中心

测试日期：2021-03-07 至 2021-03-10

目标化合物	水样	加标浓度 ( $\mu\text{g/L}$ )	测定结果 ( $\mu\text{g/L}$ )						平均值( $\mu\text{g/L}$ )	标准偏差 ( $\mu\text{g/L}$ )	相对标准偏差 (%)
			1	2	3	4	5	6			
4-叔丁基苯酚	地表水	0.020	0.016	0.017	0.014	0.017	0.018	0.014	0.016	0.0017	10
	生活污水	0.160	0.136	0.153	0.145	0.145	0.156	0.143	0.146	0.0072	4.9
	工业废水	1.00	1.08	0.94	0.926	0.931	0.932	0.916	0.954	0.062	6.5
	海水	0.040	0.032	0.032	0.027	0.032	0.032	0.028	0.031	0.0023	7.7
4-丁基苯酚	地表水	0.020	0.017	0.017	0.013	0.017	0.017	0.013	0.016	0.0021	13
	生活污水	0.160	0.144	0.158	0.151	0.173	0.182	0.164	0.162	0.014	8.7
	工业废水	1.00	1.08	0.936	0.928	0.933	0.94	0.931	0.958	0.060	6.3
	海水	0.040	0.035	0.033	0.034	0.037	0.032	0.035	0.034	0.0018	5.1
4-戊基苯酚	地表水	0.020	0.018	0.017	0.014	0.018	0.017	0.014	0.016	0.0019	11
	生活污水	0.160	0.136	0.158	0.154	0.149	0.182	0.152	0.155	0.015	9.8
	工业废水	1.00	1.10	0.941	0.928	0.944	0.945	0.949	0.968	0.065	6.7
	海水	0.040	0.037	0.034	0.032	0.035	0.034	0.034	0.034	0.0016	4.8
4-己基苯酚	地表水	0.020	0.017	0.017	0.014	0.017	0.017	0.014	0.016	0.0015	9.7
	生活污水	0.160	0.126	0.153	0.154	0.148	0.181	0.152	0.152	0.018	12
	工业废水	1.00	1.13	0.937	0.951	0.952	0.944	0.949	0.977	0.075	7.7
	海水	0.040	0.034	0.032	0.030	0.033	0.031	0.033	0.032	0.0015	4.6
4-叔辛基苯酚	地表水	0.020	0.017	0.018	0.015	0.017	0.018	0.015	0.017	0.0014	8.2
	生活污水	0.160	0.127	0.155	0.154	0.150	0.184	0.152	0.154	0.018	12
	工业废水	1.00	1.16	0.967	0.964	0.970	0.968	0.965	0.999	0.079	7.9
	海水	0.040	0.035	0.034	0.032	0.035	0.033	0.035	0.034	0.0013	3.7

目标化合物	水样	加标浓度 ( $\mu\text{g/L}$ )	测定结果 ( $\mu\text{g/L}$ )						平均值( $\mu\text{g/L}$ )	标准偏差 ( $\mu\text{g/L}$ )	相对标准偏差 (%)
			1	2	3	4	5	6			
4-庚基苯酚	地表水	0.020	0.018	0.019	0.016	0.018	0.018	0.017	0.018	0.0010	5.8
	生活污水	0.160	0.140	0.163	0.161	0.162	0.169	0.159	0.159	0.0099	6.2
	工业废水	1.00	1.21	1.02	1.01	1.01	1.01	0.996	1.04	0.082	7.9
	海水	0.040	0.036	0.034	0.034	0.035	0.033	0.033	0.034	0.0012	3.4
4-支链壬基酚	地表水	0.020	0.027	0.032	0.034	0.033	0.039	0.033	0.033	0.0038	12
	生活污水	0.160	0.156	0.197	0.195	0.203	0.212	0.191	0.192	0.019	10
	工业废水	1.00	1.42	1.18	1.09	1.11	1.16	1.06	1.17	0.13	11
	海水	0.040	0.035	0.031	0.032	0.033	0.030	0.032	0.032	0.0017	5.4
4-辛基苯酚	地表水	0.020	0.019	0.020	0.017	0.020	0.019	0.017	0.019	0.0014	7.3
	生活污水	0.160	0.148	0.156	0.149	0.151	0.157	0.150	0.152	0.0038	2.5
	工业废水	1.00	1.08	1.08	1.07	1.09	1.08	1.07	1.08	0.0075	0.70
	海水	0.040	0.039	0.036	0.037	0.038	0.037	0.036	0.037	0.0012	3.1
4-壬基酚	地表水	0.020	0.022	0.021	0.019	0.022	0.021	0.019	0.021	0.0014	6.6
	生活污水	0.160	0.147	0.150	0.146	0.149	0.151	0.144	0.148	0.0026	1.8
	工业废水	1.00	1.04	1.03	1.02	1.05	1.03	1.03	1.03	0.010	1.0
	海水	0.040	0.043	0.040	0.039	0.043	0.039	0.039	0.041	0.0020	4.9
双酚 A	地表水	0.020	0.016	0.015	0.015	0.017	0.015	0.014	0.015	0.0010	6.7
	生活污水	0.160	0.099	0.108	0.106	0.115	0.125	0.116	0.112	0.0091	8.2
	工业废水	1.00	0.885	1.01	0.962	0.906	1.05	0.998	0.969	0.063	6.6
	海水	0.040	0.031	0.028	0.025	0.030	0.029	0.026	0.028	0.0023	8.2
双酚 A- $d_{16}$	地表水	0.020	0.016	0.015	0.014	0.015	0.015	0.014	0.015	0.0008	5.1
	生活污水	0.160	0.109	0.129	0.123	0.123	0.142	0.134	0.127	0.011	8.9
	工业废水	1.00	0.852	0.903	0.929	0.863	0.921	0.949	0.903	0.038	4.2

目标化合物	水样	加标浓度 ( $\mu\text{g/L}$ )	测定结果 ( $\mu\text{g/L}$ )						平均值( $\mu\text{g/L}$ )	标准偏差 ( $\mu\text{g/L}$ )	相对标准偏差 (%)
			1	2	3	4	5	6			
	海水	0.040	0.032	0.031	0.028	0.032	0.031	0.028	0.030	0.0019	6.1

表 1-33 精密度测试数据（固相萃取法，实际水样加标样品）

验证单位：天津市生态环境监测中心

测试日期：2021-03-07 至 2021-03-10

目标化合物	水样	加标浓度 ( $\mu\text{g/L}$ )	测定结果 ( $\mu\text{g/L}$ )						平均值( $\mu\text{g/L}$ )	标准偏差 ( $\mu\text{g/L}$ )	相对标准偏差 (%)
			1	2	3	4	5	6			
4-叔丁基苯酚	地表水	0.020	0.036	0.034	0.034	0.032	0.034	0.032	0.034	0.0015	4.5
	生活污水	0.160	0.110	0.102	0.104	0.107	0.104	0.102	0.105	0.0031	3.0
	工业废水	1.00	0.919	0.871	0.882	0.915	0.872	0.884	0.891	0.021	2.4
4-丁基苯酚	地表水	0.020	0.019	0.017	0.018	0.017	0.019	0.018	0.018	0.0009	5.0
	生活污水	0.160	0.116	0.108	0.110	0.111	0.112	0.114	0.112	0.0029	2.6
	工业废水	1.00	0.957	0.895	0.884	0.947	0.897	0.909	0.915	0.030	3.3
4-戊基苯酚	地表水	0.020	0.020	0.020	0.019	0.019	0.019	0.021	0.020	0.0008	4.2
	生活污水	0.160	0.115	0.106	0.110	0.110	0.107	0.111	0.110	0.0032	2.9
	工业废水	1.00	0.956	0.904	0.887	0.945	0.908	0.891	0.915	0.029	3.1
4-己基苯酚	地表水	0.020	0.018	0.020	0.019	0.021	0.018	0.021	0.020	0.0014	7.1
	生活污水	0.160	0.110	0.102	0.107	0.105	0.103	0.106	0.106	0.0029	2.7
	工业废水	1.00	0.893	0.866	0.843	0.890	0.854	0.857	0.867	0.020	2.3
4-叔辛基苯酚	地表水	0.020	0.019	0.019	0.019	0.019	0.019	0.020	0.019	0.0004	2.1
	生活污水	0.160	0.114	0.125	0.111	0.109	0.121	0.109	0.115	0.0067	5.8
	工业废水	1.00	0.795	0.790	0.753	0.792	0.781	0.765	0.779	0.017	2.2
4-庚基苯酚	地表水	0.020	0.018	0.022	0.017	0.022	0.015	0.023	0.020	0.0033	17
	生活污水	0.160	0.092	0.082	0.087	0.087	0.083	0.087	0.087	0.0036	4.1
	工业废水	1.00	0.769	0.734	0.724	0.749	0.732	0.722	0.738	0.018	2.4
4-支链壬基酚	地表水	0.020	0.034	0.029	0.033	0.031	0.032	0.041	0.033	0.0041	12
	生活污水	0.160	0.266	0.248	0.259	0.274	0.267	0.260	0.262	0.0089	3.4

目标化合物	水样	加标浓度 ( $\mu\text{g/L}$ )	测定结果 ( $\mu\text{g/L}$ )						平均值( $\mu\text{g/L}$ )	标准偏差 ( $\mu\text{g/L}$ )	相对标准偏差 (%)
			1	2	3	4	5	6			
	工业废水	1.00	1.14	1.05	1.08	1.24	1.15	1.05	1.12	0.074	6.6
4-辛基苯酚	地表水	0.020	0.025	0.025	0.021	0.025	0.022	0.025	0.024	0.0018	7.7
	生活污水	0.160	0.092	0.078	0.085	0.088	0.080	0.085	0.085	0.0051	6.1
	工业废水	1.00	0.943	0.749	0.889	0.967	0.760	0.892	0.867	0.092	11
4-壬基酚	地表水	0.020	0.034	0.034	0.036	0.034	0.034	0.035	0.035	0.0008	2.4
	生活污水	0.160	0.091	0.086	0.093	0.098	0.087	0.092	0.091	0.0044	4.8
	工业废水	1.00	0.694	0.507	0.618	0.719	0.516	0.622	0.613	0.088	14
双酚 A	地表水	0.020	0.038	0.038	0.040	0.037	0.039	0.037	0.038	0	3.0
	生活污水	0.160	0.154	0.159	0.151	0.156	0.156	0.171	0.158	0.0075	4.8
	工业废水	1.00	1.37	1.32	1.37	1.41	1.33	1.43	1.37	0.043	3.1
双酚 A- $d_{16}$	地表水	0.020	0.020	0.021	0.020	0.020	0.019	0.020	0.020	0.0006	3.2
	生活污水	0.160	0.094	0.075	0.089	0.090	0.075	0.087	0.085	0.0081	9.5
	工业废水	1.00	0.848	0.822	0.827	0.870	0.819	0.880	0.844	0.026	3.1

表 1-34 精密度测试数据（液液萃取法，实际水样加标样品）

验证单位：北京市科学技术研究院资源环境研究所

测试日期：\_\_\_\_\_ 2021-02-20 至 2021-02-25

目标化合物	水样	加标浓度 ( $\mu\text{g/L}$ )	测定结果 ( $\mu\text{g/L}$ )						平均值( $\mu\text{g/L}$ )	标准偏差 ( $\mu\text{g/L}$ )	相对标准偏差 (%)
			1	2	3	4	5	6			
4-叔丁基苯酚	地表水	0.020	0.016	0.018	0.018	0.018	0.018	0.019	0.018	0.0010	5.5
	生活污水	0.160	0.129	0.127	0.123	0.122	0.135	0.133	0.128	0.0052	4.1
	工业废水	1.00	0.908	0.893	0.842	0.873	0.863	0.822	0.867	0.032	3.7
	海水	0.040	0.031	0.031	0.032	0.032	0.029	0.029	0.031	0.0014	4.5
4-丁基苯酚	地表水	0.020	0.019	0.019	0.019	0.017	0.017	0.017	0.018	0.0011	6.1
	生活污水	0.160	0.114	0.119	0.118	0.120	0.120	0.120	0.119	0.0023	2.0
	工业废水	1.00	0.750	0.739	0.696	0.714	0.676	0.701	0.713	0.028	3.9
	海水	0.040	0.033	0.034	0.034	0.038	0.038	0.037	0.036	0.0023	6.3
4-戊基苯酚	地表水	0.020	0.018	0.018	0.018	0.016	0.016	0.017	0.017	0.0010	5.7
	生活污水	0.160	0.117	0.123	0.123	0.126	0.145	0.155	0.132	0.015	11
	工业废水	1.00	0.729	0.796	0.783	0.751	0.760	0.795	0.769	0.027	3.5
	海水	0.040	0.026	0.027	0.028	0.029	0.029	0.029	0.028	0.0013	4.5
4-己基苯酚	地表水	0.020	0.017	0.018	0.018	0.017	0.017	0.017	0.017	0.0005	3.0
	生活污水	0.160	0.137	0.141	0.140	0.131	0.132	0.129	0.135	0.0050	3.7
	工业废水	1.00	0.820	0.848	0.827	0.802	0.840	0.825	0.827	0.016	1.9
	海水	0.040	0.026	0.027	0.030	0.031	0.034	0.024	0.029	0.0037	13
4-叔辛基苯酚	地表水	0.020	0.015	0.015	0.015	0.014	0.014	0.014	0.015	0.0005	3.8
	生活污水	0.160	0.145	0.145	0.144	0.137	0.135	0.132	0.140	0.0057	4.1
	工业废水	1.00	0.803	0.835	0.839	0.793	0.782	0.803	0.809	0.023	2.8

目标化合物	水样	加标浓度 ( $\mu\text{g/L}$ )	测定结果 ( $\mu\text{g/L}$ )						平均值( $\mu\text{g/L}$ )	标准偏差 ( $\mu\text{g/L}$ )	相对标准偏差 (%)
			1	2	3	4	5	6			
4-庚基苯酚	海水	0.040	0.032	0.033	0.036	0.037	0.039	0.039	0.036	0.0030	8.2
	地表水	0.020	0.018	0.018	0.018	0.017	0.017	0.018	0.018	0.0005	2.9
	生活污水	0.160	0.153	0.154	0.152	0.151	0.142	0.142	0.149	0.0055	3.7
	工业废水	1.00	0.858	0.813	0.866	0.854	0.832	0.842	0.844	0.019	2.3
	海水	0.040	0.037	0.038	0.038	0.035	0.035	0.035	0.036	0.0015	4.1
4-支链壬基酚	地表水	0.020	0.019	0.018	0.020	0.016	0.018	0.020	0.019	0.0015	8.2
	生活污水	0.160	0.130	0.137	0.125	0.117	0.146	0.147	0.134	0.012	8.9
	工业废水	1.00	1.095	0.998	0.971	0.915	0.990	1.027	0.999	0.060	6.0
	海水	0.040	0.028	0.025	0.028	0.025	0.029	0.024	0.027	0.0021	7.8
4-辛基苯酚	地表水	0.020	0.018	0.021	0.015	0.017	0.018	0.016	0.018	0.0021	12
	生活污水	0.160	0.158	0.148	0.139	0.132	0.142	0.142	0.144	0.0088	6.1
	工业废水	1.00	0.839	0.856	0.896	0.894	0.907	0.833	0.871	0.032	3.7
	海水	0.040	0.031	0.034	0.037	0.035	0.036	0.040	0.036	0.0030	8.5
4-壬基酚	地表水	0.020	0.016	0.019	0.018	0.017	0.016	0.018	0.017	0.0012	7.0
	生活污水	0.160	0.157	0.161	0.140	0.151	0.151	0.155	0.153	0.0072	4.7
	工业废水	1.00	1.07	0.983	1.04	1.01	1.06	0.944	1.02	0.048	4.8
	海水	0.040	0.039	0.032	0.034	0.027	0.028	0.027	0.031	0.0048	15
双酚 A	地表水	0.020	0.018	0.018	0.018	0.019	0.017	0.018	0.018	0.0006	3.5
	生活污水	0.160	0.138	0.144	0.141	0.125	0.121	0.126	0.133	0.0096	7.3
	工业废水	1.00	1.30	1.15	1.09	1.11	1.09	1.11	1.14	0.081	7.1
	海水	0.040	0.035	0.035	0.036	0.035	0.036	0.035	0.035	0.0005	1.5
双酚 A- $d_{16}$	地表水	0.020	0.017	0.018	0.017	0.019	0.017	0.018	0.018	0.0008	4.6
	生活污水	0.160	0.148	0.142	0.141	0.143	0.136	0.134	0.141	0.0050	3.6

目标化合物	水样	加标浓度 ( $\mu\text{g/L}$ )	测定结果 ( $\mu\text{g/L}$ )						平均值( $\mu\text{g/L}$ )	标准偏差 ( $\mu\text{g/L}$ )	相对标准偏差 (%)
			1	2	3	4	5	6			
	工业废水	1.00	0.937	0.883	0.875	0.889	0.887	0.865	0.889	0.025	2.8
	海水	0.040	0.033	0.034	0.035	0.034	0.036	0.037	0.035	0.0015	4.2

表 1-35 精密度测试数据（固相萃取法，实际水样加标样品）

验证单位：北京市科学技术研究院资源环境研究所

测试日期：2021-02-20 至 2021-02-25

目标化合物	水样	加标浓度 ( $\mu\text{g/L}$ )	测定结果 ( $\mu\text{g/L}$ )						平均值( $\mu\text{g/L}$ )	标准偏差 ( $\mu\text{g/L}$ )	相对标准偏差 (%)
			1	2	3	4	5	6			
4-叔丁基苯酚	地表水	0.020	0.015	0.015	0.012	0.013	0.013	0.014	0.014	0.0012	8.9
	生活污水	0.160	0.135	0.132	0.134	0.129	0.124	0.122	0.129	0.0054	4.1
	工业废水	1.00	0.799	0.789	0.798	0.838	0.789	0.812	0.804	0.019	2.3
4-丁基苯酚	地表水	0.020	0.017	0.016	0.017	0.017	0.017	0.017	0.017	0.0004	2.4
	生活污水	0.160	0.139	0.138	0.138	0.129	0.128	0.125	0.133	0.0062	4.7
	工业废水	1.00	0.746	0.756	0.754	0.738	0.728	0.702	0.737	0.020	2.7
4-戊基苯酚	地表水	0.020	0.016	0.016	0.016	0.017	0.017	0.017	0.016	0.0005	3.2
	生活污水	0.160	0.156	0.146	0.145	0.144	0.132	0.130	0.142	0.010	6.8
	工业废水	1.00	0.755	0.787	0.774	0.738	0.769	0.752	0.763	0.018	2.3
4-己基苯酚	地表水	0.020	0.016	0.016	0.016	0.017	0.017	0.017	0.017	0.0005	3.3
	生活污水	0.160	0.120	0.121	0.120	0.125	0.125	0.126	0.123	0.0028	2.3
	工业废水	1.00	0.796	0.844	0.831	0.820	0.833	0.826	0.825	0.016	2.0
4-叔辛基苯酚	地表水	0.020	0.014	0.014	0.014	0.014	0.014	0.014	0.014	0	0
	生活污水	0.160	0.130	0.129	0.126	0.128	0.127	0.126	0.128	0.0016	1.3
	工业废水	1.00	0.792	0.777	0.782	0.819	0.781	0.797	0.791	0.015	2.0
4-庚基苯酚	地表水	0.020	0.017	0.017	0.017	0.017	0.017	0.018	0.017	0.0004	2.4
	生活污水	0.160	0.133	0.130	0.137	0.136	0.136	0.140	0.135	0.0034	2.5
	工业废水	1.00	0.841	0.866	0.835	0.823	0.850	0.823	0.840	0.017	2.0
4-支链壬基酚	地表水	0.020	0.018	0.021	0.018	0.017	0.016	0.018	0.018	0.0019	11

目标化合物	水样	加标浓度 ( $\mu\text{g/L}$ )	测定结果 ( $\mu\text{g/L}$ )						平均值( $\mu\text{g/L}$ )	标准偏差 ( $\mu\text{g/L}$ )	相对标准偏差 (%)
			1	2	3	4	5	6			
	生活污水	0.160	0.117	0.138	0.129	0.132	0.121	0.143	0.130	0.0099	7.6
	工业废水	1.00	0.988	0.936	0.969	0.920	0.951	0.969	0.956	0.025	2.6
4-辛基苯酚	地表水	0.020	0.014	0.019	0.014	0.017	0.015	0.015	0.016	0.0020	13
	生活污水	0.160	0.166	0.167	0.168	0.159	0.156	0.144	0.160	0.0092	5.7
	工业废水	1.00	0.989	0.900	0.963	0.950	0.980	0.868	0.942	0.048	5.1
4-壬基酚	地表水	0.020	0.016	0.013	0.014	0.016	0.015	0.014	0.015	0.0012	8.3
	生活污水	0.160	0.150	0.151	0.144	0.154	0.140	0.129	0.145	0.0092	6.4
	工业废水	1.00	0.920	0.921	0.971	0.956	0.982	0.915	0.944	0.029	3.1
双酚 A	地表水	0.020	0.017	0.018	0.018	0.018	0.018	0.018	0.018	0.0004	2.3
	生活污水	0.160	0.136	0.127	0.121	0.135	0.134	0.131	0.131	0.0058	4.4
	工业废水	1.00	1.16	1.17	1.13	1.15	0.97	1.00	1.10	0.088	8.0
双酚 A- <i>d</i> <sub>16</sub>	地表水	0.020	0.017	0.018	0.017	0.017	0.017	0.017	0.017	0.0004	2.4
	生活污水	0.160	0.140	0.149	0.142	0.136	0.138	0.158	0.144	0.0083	5.7
	工业废水	1.00	0.880	0.890	0.903	0.824	0.847	0.864	0.868	0.029	3.4

表 1-36 精密度测试数据（液液萃取法，实际水样加标样品）

验证单位：青岛京诚检测科技有限公司

测试日期：2021-02-15 至 2021-02-18

目标化合物	水样	加标浓度 ( $\mu\text{g/L}$ )	测定结果 ( $\mu\text{g/L}$ )						平均值( $\mu\text{g/L}$ )	标准偏差 ( $\mu\text{g/L}$ )	相对标准偏差 (%)
			1	2	3	4	5	6			
4-叔丁基苯酚	地表水	0.020	0.020	0.015	0.020	0.015	0.020	0.015	0.018	0.0027	16
	生活污水	0.160	0.150	0.151	0.149	0.148	0.150	0.147	0.149	0.0015	1.0
	工业废水	1.00	0.820	0.830	0.820	0.800	0.820	0.810	0.817	0.010	1.3
	海水	0.040	0.053	0.049	0.050	0.053	0.049	0.050	0.051	0.0019	3.7
4-丁基苯酚	地表水	0.020	0.020	0.015	0.021	0.015	0.022	0.015	0.018	0.0033	19
	生活污水	0.160	0.163	0.164	0.167	0.161	0.165	0.164	0.164	0.0020	1.2
	工业废水	1.00	0.842	0.855	0.839	0.830	0.848	0.838	0.842	0.009	1.0
	海水	0.040	0.047	0.045	0.048	0.055	0.051	0.054	0.050	0.0040	8.0
4-戊基苯酚	地表水	0.020	0.020	0.015	0.020	0.015	0.021	0.015	0.018	0.0029	17
	生活污水	0.160	0.168	0.166	0.167	0.164	0.165	0.165	0.166	0.0015	0.89
	工业废水	1.00	0.862	0.874	0.860	0.853	0.870	0.862	0.864	0.007	0.87
	海水	0.040	0.04	0.036	0.037	0.040	0.037	0.037	0.038	0.0017	4.6
4-己基苯酚	地表水	0.020	0.021	0.015	0.021	0.015	0.022	0.016	0.018	0.0033	18
	生活污水	0.160	0.177	0.175	0.179	0.175	0.174	0.174	0.176	0.0020	1.1
	工业废水	1.00	0.866	0.878	0.872	0.855	0.877	0.873	0.870	0.009	1.0
	海水	0.040	0.041	0.037	0.039	0.041	0.037	0.038	0.039	0.0018	4.7
4-叔辛基苯酚	地表水	0.020	0.022	0.017	0.022	0.017	0.022	0.016	0.019	0.0029	15
	生活污水	0.160	0.189	0.189	0.189	0.188	0.187	0.187	0.188	0.0010	0.52
	工业废水	1.00	0.811	0.832	0.817	0.796	0.822	0.810	0.815	0.012	1.5

目标化合物	水样	加标浓度 ( $\mu\text{g/L}$ )	测定结果 ( $\mu\text{g/L}$ )						平均值( $\mu\text{g/L}$ )	标准偏差 ( $\mu\text{g/L}$ )	相对标准偏差 (%)
			1	2	3	4	5	6			
	海水	0.040	0.044	0.040	0.042	0.045	0.041	0.041	0.042	0.0019	4.6
4-庚基苯酚	地表水	0.020	0.024	0.017	0.024	0.017	0.026	0.018	0.021	0.0041	20
	生活污水	0.160	0.187	0.185	0.164	0.190	0.165	0.136	0.171	0.021	12
	工业废水	1.00	0.812	0.868	0.857	0.817	0.859	0.871	0.847	0.026	3.1
	海水	0.040	0.044	0.042	0.043	0.044	0.042	0.043	0.043	0.0009	2.1
4-支链壬基酚	地表水	0.020	0.020	0.020	0.020	0.018	0.012	0.022	0.019	0.0035	19
	生活污水	0.160	0.193	0.217	0.178	0.178	0.178	0.152	0.183	0.021	12
	工业废水	1.00	1.19	1.43	1.37	1.18	1.00	1.28	1.24	0.15	12
	海水	0.040	0.035	0.034	0.022	0.037	0.038	0.022	0.031	0.0074	24
4-辛基苯酚	地表水	0.020	0.021	0.015	0.022	0.016	0.023	0.017	0.019	0.0034	18
	生活污水	0.160	0.169	0.157	0.169	0.157	0.158	0.162	0.162	0.0057	3.5
	工业废水	1.00	0.738	0.820	0.766	0.760	0.817	0.775	0.779	0.033	4.2
	海水	0.040	0.041	0.037	0.038	0.043	0.038	0.039	0.039	0.0023	5.7
4-壬基酚	地表水	0.020	0.021	0.016	0.021	0.016	0.023	0.016	0.019	0.0032	17
	生活污水	0.160	0.193	0.176	0.19	0.177	0.178	0.179	0.182	0.0074	4.0
	工业废水	1.00	0.687	0.773	0.683	0.711	0.777	0.702	0.722	0.042	5.8
	海水	0.040	0.043	0.039	0.04	0.044	0.039	0.04	0.041	0.0021	5.2
双酚 A	地表水	0.020	0.026	0.021	0.026	0.019	0.025	0.031	0.025	0.0042	17
	生活污水	0.160	0.191	0.173	0.184	0.177	0.169	0.175	0.178	0.0080	4.5
	工业废水	1.00	1.29	1.33	1.3	1.33	1.38	1.33	1.33	0.031	2.4
	海水	0.040	0.043	0.035	0.039	0.041	0.035	0.039	0.039	0.0032	8.3
双酚 A- $d_{16}$	地表水	0.020	0.009	0.015	0.014	0.017	0.015	0.009	0.013	0.0034	26
	生活污水	0.160	0.151	0.152	0.126	0.127	0.140	0.132	0.138	0.012	8.4

目标化合物	水样	加标浓度 ( $\mu\text{g/L}$ )	测定结果 ( $\mu\text{g/L}$ )						平均值( $\mu\text{g/L}$ )	标准偏差 ( $\mu\text{g/L}$ )	相对标准偏差 (%)
			1	2	3	4	5	6			
	工业废水	1.00	0.733	0.749	0.724	0.739	0.760	0.736	0.740	0.013	1.7
	海水	0.040	0.036	0.035	0.038	0.037	0.034	0.038	0.036	0.0016	4.5

表 1-37 精密度测试数据（固相萃取法，实际水样加标样品）

验证单位：青岛京诚检测科技有限公司

测试日期：2021-02-15 至 2021-02-18

目标化合物	水样	加标浓度 ( $\mu\text{g/L}$ )	测定结果 ( $\mu\text{g/L}$ )						平均值( $\mu\text{g/L}$ )	标准偏差 ( $\mu\text{g/L}$ )	相对标准偏差 (%)
			1	2	3	4	5	6			
4-叔丁基苯酚	地表水	0.020	0.018	0.017	0.017	0.020	0.019	0.020	0.019	0.0014	7.5
	生活污水	0.160	0.117	0.102	0.113	0.101	0.115	0.099	0.108	0.0080	7.4
	工业废水	1.00	0.767	0.858	0.744	0.834	0.749	0.841	0.799	0.051	6.4
4-丁基苯酚	地表水	0.020	0.019	0.018	0.018	0.023	0.021	0.021	0.020	0.0020	10
	生活污水	0.160	0.251	0.263	0.233	0.246	0.246	0.232	0.245	0.012	5.0
	工业废水	1.00	0.793	0.917	0.776	0.901	0.782	0.898	0.845	0.067	8.0
4-戊基苯酚	地表水	0.020	0.016	0.017	0.016	0.019	0.018	0.018	0.017	0.0012	7.0
	生活污水	0.160	0.145	0.121	0.140	0.121	0.140	0.114	0.130	0.013	10
	工业废水	1.00	0.830	0.954	0.821	0.945	0.827	0.944	0.887	0.067	7.5
4-己基苯酚	地表水	0.020	0.018	0.018	0.017	0.019	0.019	0.021	0.019	0.0014	7.3
	生活污水	0.160	0.149	0.122	0.148	0.128	0.149	0.123	0.137	0.013	9.9
	工业废水	1.00	0.842	0.966	0.844	0.972	0.837	0.947	0.901	0.067	7.4
4-叔辛基苯酚	地表水	0.020	0.022	0.022	0.020	0.024	0.025	0.024	0.023	0.0018	8.0
	生活污水	0.160	0.169	0.140	0.163	0.133	0.163	0.133	0.150	0.017	11
	工业废水	1.00	0.766	0.877	0.766	0.875	0.766	0.842	0.815	0.055	6.8
4-庚基苯酚	地表水	0.020	0.021	0.021	0.020	0.022	0.024	0.022	0.022	0.0014	6.3
	生活污水	0.160	0.155	0.131	0.158	0.127	0.153	0.128	0.142	0.015	10
	工业废水	1.00	1.05	1.21	0.881	1.14	0.976	1.12	1.06	0.12	11
4-支链壬基酚	地表水	0.020	0.023	0.022	0.021	0.021	0.020	0.022	0.022	0.0010	4.9

目标化合物	水样	加标浓度 ( $\mu\text{g/L}$ )	测定结果 ( $\mu\text{g/L}$ )						平均值( $\mu\text{g/L}$ )	标准偏差 ( $\mu\text{g/L}$ )	相对标准偏差 (%)
			1	2	3	4	5	6			
	生活污水	0.160	0.296	0.245	0.256	0.307	0.267	0.301	0.279	0.026	9.3
	工业废水	1.00	1.33	1.25	1.26	1.14	1.36	1.41	1.29	0.096	7.4
4-辛基苯酚	地表水	0.020	0.016	0.017	0.017	0.019	0.027	0.021	0.020	0.0041	21
	生活污水	0.160	0.138	0.126	0.139	0.135	0.148	0.128	0.136	0.0080	5.9
	工业废水	1.00	0.931	1.05	0.801	1.03	0.864	0.996	0.945	0.098	10
4-壬基酚	地表水	0.020	0.019	0.015	0.019	0.016	0.021	0.018	0.018	0.0022	12
	生活污水	0.160	0.108	0.106	0.101	0.112	0.104	0.104	0.106	0.0038	3.6
	工业废水	1.00	0.776	0.886	0.683	0.783	0.692	0.782	0.767	0.074	9.7
双酚 A	地表水	0.020	0.024	0.025	0.024	0.029	0.033	0.031	0.028	0.0052	19
	生活污水	0.160	0.183	0.147	0.171	0.154	0.167	0.150	0.162	0.014	8.6
	工业废水	1.00	1.80	1.39	1.90	1.51	1.39	1.51	1.58	0.22	14
双酚 A- <i>d</i> <sub>16</sub>	地表水	0.020	0.019	0.018	0.018	0.018	0.018	0.019	0.018	0.0005	2.8
	生活污水	0.160	0.153	0.132	0.153	0.131	0.153	0.133	0.143	0.012	8.1
	工业废水	1.00	1.22	0.856	0.950	0.868	0.893	0.934	0.954	0.14	14

表 1-38 精密度测试数据（液液萃取法，实际水样加标样品）

验证单位：齐鲁师范学院分析检测中心

测试日期：2021-02-28 至 2021-03-06

目标化合物	水样	加标浓度 ( $\mu\text{g/L}$ )	测定结果 ( $\mu\text{g/L}$ )						平均值 ( $\mu\text{g/L}$ )	标准偏差 ( $\mu\text{g/L}$ )	相对标准偏差 (%)
			1	2	3	4	5	6			
4-叔丁基苯酚	地表水	0.020	0.014	0.015	0.015	0.015	0.018	0.019	0.016	0.0020	13
	生活污水	0.160	0.134	0.123	0.150	0.179	0.176	0.134	0.149	0.024	16
	工业废水	1.00	0.607	0.748	0.704	0.693	0.787	0.733	0.712	0.061	8.6
	海水	0.040	0.047	0.047	0.060	0.049	0.047	0.050	0.050	0.0051	10
4-丁基苯酚	地表水	0.020	0.014	0.014	0.013	0.014	0.018	0.018	0.015	0.0022	15
	生活污水	0.160	0.145	0.130	0.166	0.186	0.191	0.144	0.160	0.025	15
	工业废水	1.00	0.621	0.860	0.789	0.775	0.900	0.841	0.798	0.098	12
	海水	0.040	0.028	0.035	0.035	0.028	0.036	0.037	0.033	0.0041	12
4-戊基苯酚	地表水	0.020	0.014	0.014	0.017	0.015	0.015	0.017	0.015	0.0014	8.9
	生活污水	0.160	0.156	0.134	0.190	0.177	0.186	0.140	0.164	0.024	15
	工业废水	1.00	0.654	0.974	0.917	0.896	1.04	0.970	0.909	0.134	15
	海水	0.040	0.029	0.036	0.035	0.029	0.038	0.036	0.034	0.0039	11
4-己基苯酚	地表水	0.020	0.014	0.013	0.013	0.014	0.014	0.016	0.014	0.0011	7.8
	生活污水	0.160	0.165	0.148	0.207	0.177	0.144	0.139	0.163	0.026	16
	工业废水	1.00	0.693	1.04	1.02	0.988	1.16	1.09	0.999	0.16	16
	海水	0.040	0.033	0.039	0.035	0.032	0.040	0.036	0.036	0.0032	8.9
4-叔辛基苯酚	地表水	0.020	0.014	0.013	0.012	0.017	0.015	0.015	0.014	0.0018	12
	生活污水	0.160	0.164	0.128	0.144	0.177	0.190	0.137	0.157	0.024	15
	工业废水	1.00	0.694	1.015	0.966	0.938	1.135	1.06	0.968	0.151	16

目标化合物	水样	加标浓度 ( $\mu\text{g/L}$ )	测定结果 ( $\mu\text{g/L}$ )						平均值 ( $\mu\text{g/L}$ )	标准偏差 ( $\mu\text{g/L}$ )	相对标准偏差 (%)
			1	2	3	4	5	6			
	海水	0.040	0.031	0.037	0.037	0.032	0.039	0.037	0.036	0.0032	9.0
4-庚基苯酚	地表水	0.020	0.021	0.020	0.019	0.021	0.021	0.021	0.021	0.0008	4.1
	生活污水	0.160	0.149	0.130	0.182	0.143	0.163	0.138	0.151	0.019	13
	工业废水	1.00	0.934	1.04	0.910	0.900	1.11	1.13	1.00	0.10	10
	海水	0.040	0.051	0.058	0.040	0.048	0.054	0.040	0.049	0.0074	15
4-支链壬基酚	地表水	0.020	0.021	0.018	0.015	0.018	0.016	0.018	0.018	0.0021	12
	生活污水	0.160	0.152	0.135	0.196	0.153	0.172	0.143	0.159	0.022	14
	工业废水	1.00	1.12	1.06	1.21	1.35	1.15	1.14	1.17	0.10	8.5
	海水	0.040	0.043	0.049	0.048	0.037	0.040	0.042	0.043	0.0046	11
4-辛基苯酚	地表水	0.020	0.020	0.019	0.019	0.021	0.021	0.021	0.020	0.0010	4.9
	生活污水	0.160	0.153	0.135	0.186	0.190	0.171	0.150	0.164	0.022	13
	工业废水	1.00	0.977	1.08	0.868	0.852	1.17	1.19	1.02	0.15	14
	海水	0.040	0.065	0.039	0.038	0.061	0.061	0.041	0.05	0.013	25
4-壬基酚	地表水	0.020	0.019	0.018	0.021	0.021	0.020	0.019	0.020	0.0012	6.2
	生活污水	0.160	0.157	0.136	0.151	0.183	0.173	0.155	0.159	0.017	10
	工业废水	1.00	0.972	1.14	0.918	0.910	1.02	1.04	1.00	0.086	8.6
	海水	0.040	0.044	0.040	0.039	0.041	0.041	0.046	0.042	0.0026	6.3
双酚 A	地表水	0.020	0.021	0.021	0.019	0.020	0.027	0.021	0.022	0.0028	13
	生活污水	0.160	0.147	0.152	0.162	0.169	0.171	0.151	0.159	0.010	6.4
	工业废水	1.00	0.943	0.723	0.707	0.704	0.868	0.838	0.797	0.100	13
	海水	0.040	0.052	0.063	0.029	0.043	0.051	0.055	0.049	0.012	24
双酚 A- $d_{16}$	地表水	0.020	0.014	0.013	0.016	0.017	0.015	0.021	0.016	0.0028	18
	生活污水	0.160	0.152	0.148	0.162	0.156	0.161	0.145	0.154	0.0069	4.5

目标化合物	水样	加标浓度 ( $\mu\text{g/L}$ )	测定结果 ( $\mu\text{g/L}$ )						平均值 ( $\mu\text{g/L}$ )	标准偏差 ( $\mu\text{g/L}$ )	相对标准偏差 (%)
			1	2	3	4	5	6			
	工业废水	1.00	1.08	1.03	1.14	1.14	1.35	1.20	1.16	0.11	9.6
	海水	0.040	0.054	0.053	0.030	0.031	0.054	0.048	0.045	0.012	25

表 1-39 精密度测试数据（固相萃取法，实际水样加标样品）

验证单位：齐鲁师范学院分析检测中心

测试日期：2021-02-28 至 2021-03-06

目标化合物	水样	加标浓度 ( $\mu\text{g/L}$ )	测定结果 ( $\mu\text{g/L}$ )						平均值 ( $\mu\text{g/L}$ )	标准偏差 ( $\mu\text{g/L}$ )	相对标准偏差 (%)
			1	2	3	4	5	6			
4-叔丁基苯酚	地表水	0.020	0.014	0.014	0.016	0.014	0.015	0.015	0.015	0.0008	5.6
	生活污水	0.160	0.113	0.150	0.148	0.127	0.105	0.112	0.126	0.019	15
	工业废水	1.00	0.723	0.617	0.733	0.787	0.693	0.704	0.710	0.056	7.9
4-丁基苯酚	地表水	0.020	0.014	0.013	0.014	0.014	0.014	0.013	0.014	0.0005	3.8
	生活污水	0.160	0.116	0.154	0.151	0.140	0.108	0.120	0.132	0.019	15
	工业废水	1.00	0.987	0.633	0.841	0.900	0.775	0.789	0.821	0.121	15
4-戊基苯酚	地表水	0.020	0.014	0.013	0.015	0.014	0.014	0.013	0.014	0.0008	5.4
	生活污水	0.160	0.114	0.152	0.144	0.155	0.110	0.125	0.133	0.020	15
	工业废水	1.00	1.09	0.985	0.970	1.04	0.896	0.917	0.983	0.073	7.4
4-己基苯酚	地表水	0.020	0.013	0.013	0.014	0.014	0.013	0.013	0.013	0.0005	3.9
	生活污水	0.160	0.113	0.151	0.139	0.154	0.119	0.129	0.134	0.017	12
	工业废水	1.00	0.746	0.842	1.09	1.06	0.988	1.02	0.958	0.13	14
4-叔辛基苯酚	地表水	0.020	0.014	0.012	0.016	0.013	0.014	0.013	0.014	0.0014	10
	生活污水	0.160	0.11	0.147	0.134	0.159	0.098	0.124	0.129	0.023	18
	工业废水	1.00	0.698	0.733	1.064	1.135	0.938	0.966	0.923	0.18	19
4-庚基苯酚	地表水	0.020	0.019	0.021	0.020	0.023	0.020	0.021	0.021	0.0014	6.6
	生活污水	0.160	0.141	0.166	0.184	0.181	0.142	0.140	0.159	0.021	13
	工业废水	1.00	0.856	0.861	0.925	1.11	0.900	0.910	0.927	0.094	10
4-支链壬基酚	地表水	0.020	0.020	0.024	0.017	0.016	0.020	0.025	0.020	0.0036	18

目标化合物	水样	加标浓度 ( $\mu\text{g/L}$ )	测定结果 ( $\mu\text{g/L}$ )						平均值 ( $\mu\text{g/L}$ )	标准偏差 ( $\mu\text{g/L}$ )	相对标准偏差 (%)
			1	2	3	4	5	6			
	生活污水	0.160	0.150	0.192	0.209	0.186	0.152	0.169	0.176	0.023	13
	工业废水	1.00	0.987	0.894	1.14	1.15	1.05	1.21	1.07	0.118	11
4-辛基苯酚	地表水	0.020	0.019	0.020	0.020	0.023	0.020	0.021	0.021	0.0014	6.7
	生活污水	0.160	0.123	0.158	0.163	0.162	0.137	0.129	0.145	0.018	12
	工业废水	1.00	1.01	0.704	1.194	1.17	0.852	0.868	0.966	0.19	20
4-壬基酚	地表水	0.020	0.018	0.020	0.020	0.021	0.019	0.020	0.020	0.0010	5.3
	生活污水	0.160	0.110	0.151	0.134	0.137	0.124	0.125	0.130	0.014	11
	工业废水	1.00	1.18	0.724	1.244	1.22	0.710	0.718	0.966	0.27	28
双酚 A	地表水	0.020	0.018	0.018	0.025	0.025	0.027	0.031	0.024	0.0052	19
	生活污水	0.160	0.224	0.257	0.259	0.231	0.178	0.226	0.229	0.030	13
	工业废水	1.00	0.993	0.889	0.838	0.868	0.904	0.907	0.900	0.051	5.6
双酚 A- $d_{16}$	地表水	0.020	0.013	0.013	0.014	0.016	0.012	0.012	0.013	0.0015	11
	生活污水	0.160	0.121	0.146	0.142	0.136	0.178	0.136	0.143	0.019	13
	工业废水	1.00	1.23	0.77	1.50	1.55	1.34	1.34	1.29	0.28	22

#### 1.4 正确度测试数据

各验证实验室分别使用空白加标样品进行正确度实验，加标浓度分别为 0.03 µg/L、2.00 µg/L 和 3.60 µg/L，按照样品前处理所述方法进行富集、浓缩和上机分析，平行测定 6 组计算加标回收率。正确度结果见表 1-40 至表 1-51。

表 1-40 正确度测试数据（液液萃取法，空白加标样品）

验证单位：山东省生态环境监测中心

测试日期：2021-02-07 至 2021-02-09

目标化合物	市售标样配制样品浓度 (µg/L)	测定结果 (µg/L)						平均值 (µg/L)	加标回收率 (%)	
		原样	1	2	3	4	5			6
4-叔丁基苯酚	0.030	N.D.	0.025	0.027	0.024	0.028	0.025	0.025	0.025	85.6
	2.00		1.84	1.64	1.96	1.85	1.99	1.94	1.87	93.5
	3.60		3.08	3.44	3.25	2.98	2.94	3.40	3.18	88.4
4-丁基苯酚	0.030	N.D.	0.028	0.026	0.025	0.028	0.025	0.025	0.026	87.2
	2.00		1.85	1.69	1.95	1.86	1.98	1.93	1.88	93.8
	3.60		3.13	3.49	3.30	3.09	3.06	3.44	3.25	90.3
4-戊基苯酚	0.030	N.D.	0.027	0.027	0.030	0.026	0.028	0.025	0.027	90.6
	2.00		1.92	1.81	2.00	1.94	2.04	1.99	1.95	97.5
	3.60		3.33	3.63	3.45	3.32	3.29	3.57	3.43	95.3
4-己基苯酚	0.030	N.D.	0.026	0.027	0.026	0.027	0.025	0.025	0.026	86.7
	2.00		1.92	1.83	1.99	1.94	2.03	1.98	1.95	97.4
	3.60		3.44	3.63	3.48	3.40	3.38	3.59	3.49	96.9
4-叔辛基苯酚	0.030	N.D.	0.026	0.026	0.026	0.027	0.025	0.025	0.026	86.1
	2.00		1.94	1.83	1.99	1.94	2.03	1.98	1.95	97.6
	3.60		3.47	3.64	3.48	3.40	3.40	3.59	3.50	97.1

目标化合物	市售标样配制样品浓度 ( $\mu\text{g/L}$ )	测定结果 ( $\mu\text{g/L}$ )						平均值 ( $\mu\text{g/L}$ )	加标回收率 (%)	
		原样	1	2	3	4	5			6
4-庚基苯酚	0.030	N.D.	0.028	0.029	0.028	0.029	0.026	0.027	0.028	92.8
	2.00		1.96	1.87	2.02	1.98	2.07	2.01	1.98	99.3
	3.60		3.59	3.70	3.53	3.49	3.51	3.67	3.58	99.5
4-支链壬基酚	0.030	0.009	0.043	0.045	0.045	0.046	0.041	0.046	0.044	118
	2.00		1.60	1.53	1.66	1.63	1.69	1.66	1.62	81.4
	3.60		3.16	3.34	3.15	3.11	3.26	3.11	3.19	88.6
4-辛基苯酚	0.030	N.D.	0.030	0.031	0.032	0.030	0.028	0.029	0.030	100
	2.00		1.66	1.59	1.73	1.70	1.77	1.74	1.70	84.9
	3.60		3.25	3.37	3.15	3.11	3.11	3.26	3.27	89.1
4-壬基酚	0.030	N.D.	0.031	0.034	0.034	0.036	0.031	0.032	0.033	110
	2.00		1.71	1.62	1.76	1.74	1.71	1.78	1.74	86.0
	3.60		3.34	3.43	3.30	3.24	3.26	3.42	3.33	92.5
双酚 A	0.030	0.006	0.031	0.034	0.035	0.034	0.029	0.030	0.032	87.2
	2.00		1.39	1.34	1.44	1.42	1.47	1.42	1.42	70.7
	3.60		2.65	2.71	2.64	2.58	2.64	2.72	2.66	73.8
双酚 A- $d_{16}$	0.030	N.D.	0.030	0.029	0.030	0.030	0.026	0.028	0.029	96.1
	2.00		1.40	1.35	1.45	1.44	1.48	1.45	1.42	71.4
	3.60		2.62	2.68	2.62	2.63	2.66	2.78	2.66	74.0

表 1-41 正确度测试数据（固相萃取法，空白加标样品）

验证单位：山东省生态环境监测中心

测试日期：2021-02-07 至 2021-02-09

目标化合物	市售标样配制样品浓度 ( $\mu\text{g/L}$ )	测定结果 ( $\mu\text{g/L}$ )						平均值 ( $\mu\text{g/L}$ )	加标回收率 (%)	
		原样	1	2	3	4	5			6
4-叔丁基苯酚	0.030	N.D.	0.022	0.021	0.024	0.022	0.021	0.024	0.022	74.4
	2.00		1.55	1.67	1.57	1.74	1.51	1.49	1.89	79.4
	3.60		2.53	2.57	2.67	2.70	2.71	2.72	2.65	73.6
4-丁基苯酚	0.030	N.D.	0.031	0.028	0.031	0.028	0.023	0.024	0.027	91.7
	2.00		1.65	1.75	1.63	1.77	1.64	1.62	1.68	83.8
	3.60		2.68	2.71	2.70	2.74	2.78	2.75	2.73	75.7
4-戊基苯酚	0.030	N.D.	0.028	0.027	0.028	0.028	0.024	0.026	0.027	89.4
	2.00		1.82	1.96	1.79	1.95	1.87	1.88	1.88	93.9
	3.60		0.87	2.89	2.85	2.88	2.86	2.89	2.89	79.8
4-己基苯酚	0.030	N.D.	0.029	0.028	0.027	0.027	0.024	0.026	0.027	89.4
	2.00		1.87	2.02	1.81	1.99	1.97	1.98	1.94	97.0
	3.60		2.95	2.99	2.88	2.80	3.01	2.94	2.95	81.3
4-叔辛基苯酚	0.030	N.D.	0.027	0.029	0.029	0.28	0.027	0.028	0.028	93.3
	2.00		1.96	1.88	1.86	1.89	1.89	1.83	1.88	94.3
	3.60		2.82	2.74	2.91	2.86	3.00	2.88	2.87	79.7
4-庚基苯酚	0.030	N.D.	0.028	0.025	0.027	0.026	0.025	0.025	0.026	86.7
	2.00		2.09	2.00	1.97	2.04	1.94	1.97	2.00	100
	3.60		3.03	2.91	3.07	3.01	3.15	3.03	3.03	84.3
4-支链壬基酚	0.030	0.007	0.028	0.027	0.029	0.025	0.029	0.030	0.028	70.0

目标化合物	市售标样配制样品浓度 ( $\mu\text{g/L}$ )	测定结果 ( $\mu\text{g/L}$ )						平均值 ( $\mu\text{g/L}$ )	加标回收率 (%)	
		原样	1	2	3	4	5			6
	2.00		2.09	2.02	1.99	2.00	2.09	1.99	2.03	102
	3.60		3.03	3.34	3.12	3.08	3.27	3.12	3.16	87.8
4-辛基苯酚	0.030		0.030	0.027	0.025	0.024	0.028	0.027	0.027	89.4
	2.00	N.D.	2.10	2.04	1.99	2.01	2.10	2.00	2.04	102
	3.60		2.98	2.86	3.05	3.00	3.17	3.03	3.01	83.8
4-壬基酚	0.030		0.028	0.026	0.026	0.025	0.027	0.028	0.027	88.9
	2.00	N.D.	2.11	2.04	1.99	2.03	2.11	1.99	2.05	102
	3.60		3.09	2.94	3.18	3.18	3.30	3.15	3.14	87.2
双酚 A	0.030		0.031	0.033	0.030	0.035	0.029	0.034	0.032	70.0
	2.00	0.011	1.99	2.14	2.02	2.07	2.23	2.20	2.11	105
	3.60		2.92	2.96	3.30	3.35	3.47	3.39	3.23	89.8
双酚 A- $d_{16}$	0.030		0.025	0.024	0.025	0.024	0.025	0.025	0.025	82.2
	2.00	N.D.	1.96	2.14	1.94	1.97	2.01	1.99	2.00	100
	3.60		2.93	2.97	3.30	3.35	3.44	3.36	3.22	89.6

表 1-42 正确度测试数据（液液萃取法，空白加标样品）

验证单位：山东省淄博生态环境监测中心

测试日期：2021-02-05 至 2021-02-09

目标化合物	市售标样配制样品浓度 ( $\mu\text{g/L}$ )	测定结果 ( $\mu\text{g/L}$ )						平均值 ( $\mu\text{g/L}$ )	加标回收率 (%)	
		原样	1	2	3	4	5			6
4-叔丁基苯酚	0.030	N.D.	0.022	0.023	0.023	0.024	0.023	0.024	0.023	77.2
	2.00		1.79	1.76	1.76	1.70	1.68	1.67	1.73	86.3
	3.60		2.82	2.82	2.81	2.54	2.54	2.55	2.68	74.4
4-丁基苯酚	0.030	N.D.	0.022	0.022	0.022	0.022	0.022	0.022	0.022	73.3
	2.00		1.75	1.73	1.73	1.66	1.65	1.65	1.70	84.8
	3.60		2.79	2.81	2.80	2.53	2.51	2.54	2.66	74.0
4-戊基苯酚	0.030	N.D.	0.022	0.022	0.022	0.022	0.023	0.023	0.022	74.4
	2.00		1.75	1.75	1.73	1.65	1.65	1.63	1.69	84.7
	3.60		2.82	2.85	2.84	2.54	2.53	2.57	2.69	74.8
4-己基苯酚	0.030	N.D.	0.022	0.022	0.019	0.021	0.022	0.023	0.022	71.7
	2.00		1.75	1.75	1.74	1.67	1.67	1.62	1.70	85.0
	3.60		2.85	2.92	2.91	2.62	2.59	2.63	2.75	76.5
4-叔辛基苯酚	0.030	N.D.	0.023	0.023	0.021	0.021	0.021	0.023	0.022	73.3
	2.00		1.80	1.81	1.80	1.73	1.70	1.67	1.75	87.6
	3.60		2.91	2.96	2.95	2.68	2.65	2.68	2.80	77.9
4-庚基苯酚	0.030	N.D.	0.033	0.031	0.030	0.030	0.032	0.032	0.031	104
	2.00		2.34	2.17	2.20	2.13	2.10	2.13	2.18	109
	3.60		3.67	3.59	3.72	3.29	3.23	3.26	3.46	96.1
4-支链壬基酚	0.030	0.012	0.038	0.039	0.037	0.033	0.037	0.035	0.037	81.7

目标化合物	市售标样配制样品浓度 ( $\mu\text{g/L}$ )	测定结果 ( $\mu\text{g/L}$ )						平均值 ( $\mu\text{g/L}$ )	加标回收率 (%)	
		原样	1	2	3	4	5			6
	2.00		2.19	2.16	2.30	2.09	2.15	2.15	2.17	109
	3.60		3.76	3.69	3.84	3.34	3.35	3.38	3.56	98.9
4-辛基苯酚	0.030		0.033	0.030	0.030	0.029	0.031	0.028	0.030	101
	2.00	N.D.	2.32	2.17	2.19	2.15	2.11	2.14	2.18	109
	3.60		3.78	3.71	3.83	3.44	3.39	3.42	3.59	99.9
4-壬基酚	0.030		0.032	0.027	0.030	0.028	0.029	0.030	0.029	97.8
	2.00	N.D.	2.25	2.13	2.16	2.13	2.11	2.11	2.15	107
	3.60		3.81	3.74	3.86	3.53	3.49	3.52	3.66	102
双酚 A	0.030		0.032	0.029	0.029	0.029	0.027	0.024	0.028	94.4
	2.00	N.D.	2.26	2.19	2.20	1.93	2.00	1.94	2.09	104
	3.60		3.48	3.54	3.59	3.50	3.46	3.42	3.50	97.2
双酚 A- <i>d</i> <sub>16</sub>	0.030		0.033	0.031	0.031	0.029	0.026	0.025	0.029	97.2
	2.00	N.D.	2.20	2.13	2.16	1.86	1.96	1.87	2.03	102
	3.60		3.39	3.49	3.52	3.43	3.41	3.37	3.43	95.4

表 1-43 正确度测试数据（固相萃取法，空白加标样品）

验证单位：山东省淄博生态环境监测中心

测试日期：2021-02-05 至 2021-02-09

目标化合物	市售标样配制样品浓度 (µg/L)	测定结果 (µg/L)							平均值 (µg/L)	加标回收率 (%)
		原样	1	2	3	4	5	6		
4-叔丁基苯酚	0.030	N.D.	0.024	0.023	0.024	0.021	0.027	0.027	0.024	81.1
	2.00		1.76	1.76	1.77	1.77	1.53	1.54	1.69	84.4
	3.60		3.14	3.14	3.07	3.10	3.08	3.11	3.11	86.3
4-丁基苯酚	0.030	N.D.	0.024	0.022	0.023	0.024	0.027	0.026	0.024	81.1
	2.00		1.76	1.76	1.77	1.77	1.51	1.52	1.68	84.1
	3.60		3.10	3.12	3.06	3.09	3.05	3.10	3.09	85.7
4-戊基苯酚	0.030	N.D.	0.024	0.024	0.024	0.023	0.025	0.025	0.024	80.6
	2.00		1.79	1.78	1.78	1.79	1.50	1.51	1.69	84.6
	3.60		3.11	3.13	3.07	3.09	3.07	3.10	3.10	86.0
4-己基苯酚	0.030	N.D.	0.025	0.024	0.025	0.024	0.025	0.025	0.025	82.2
	2.00		1.81	1.80	1.81	1.82	1.50	1.51	1.71	85.4
	3.60		3.11	3.12	3.08	3.10	3.08	3.13	3.10	86.2
4-叔辛基苯酚	0.030	N.D.	0.021	0.023	0.023	0.022	0.023	0.023	0.022	75.0
	2.00		1.83	1.81	1.82	1.83	1.52	1.52	1.72	86.1
	3.60		3.14	3.16	3.10	3.11	3.11	3.13	3.12	86.8
4-庚基苯酚	0.030	N.D.	0.027	0.027	0.026	0.028	0.025	0.029	0.027	90.0
	2.00		1.94	1.98	1.99	1.97	1.72	1.73	1.89	94.4
	3.60		3.49	3.51	3.54	3.48	3.47	3.49	3.50	97.1
4-支链壬基酚	0.030	N.D.	0.027	0.026	0.023	0.028	0.029	0.03	0.027	90.6

目标化合物	市售标样配制样品浓度 (µg/L)	测定结果 (µg/L)							平均值 (µg/L)	加标回收率 (%)
		原样	1	2	3	4	5	6		
	2.00		1.96	2.04	2.07	2.11	1.76	1.76	1.95	97.5
	3.60		3.55	3.61	3.60	3.58	3.60	3.65	3.60	100
4-辛基苯酚	0.030		0.030	0.028	0.027	0.029	0.029	0.029	0.029	95.6
	2.00	N.D.	1.98	2.02	2.03	2.01	1.76	1.77	1.93	96.4
	3.60		3.57	3.58	3.62	3.56	3.56	3.57	3.58	99.4
4-壬基酚	0.030		0.028	0.027	0.029	0.027	0.027	0.029	0.028	92.8
	2.00	N.D.	1.97	2.00	2.01	2.00	1.80	1.80	1.93	96.5
	3.60		3.61	3.62	3.61	3.57	3.55	3.59	3.59	99.8
双酚 A	0.030		0.025	0.028	0.029	0.030	0.029	0.028	0.028	93.8
	2.00	N.D.	2.17	2.17	2.24	2.23	2.26	2.22	2.21	111
	3.60		4.09	4.26	4.08	4.12	4.11	4.09	4.13	115
双酚 A- <i>d</i> <sub>16</sub>	0.030		0.033	0.032	0.030	0.031	0.032	0.033	0.032	106
	2.00	N.D.	2.18	2.17	2.25	2.24	2.31	2.23	2.23	112
	3.60		4.08	4.21	4.17	4.19	4.18	4.17	4.17	116

表 1-44 正确度测试数据（液液萃取法，空白加标样品）

验证单位：天津市生态环境监测中心

测试日期：2021-01-30 至 2021-02-03

目标化合物	市售标样配制样品浓度 ( $\mu\text{g/L}$ )	测定结果 ( $\mu\text{g/L}$ )						平均值 ( $\mu\text{g/L}$ )	加标回收率 (%)	
		原样	1	2	3	4	5			6
4-叔丁基苯酚	0.030	0.008	0.034	0.038	0.035	0.035	0.041	0.034	0.036	93.9
	2.00		1.45	1.43	1.83	1.51	1.48	1.84	1.59	79.5
	3.60		3.60	3.16	3.64	3.90	3.31	3.48	3.52	97.6
4-丁基苯酚	0.030	N.D.	0.025	0.027	0.026	0.026	0.028	0.029	0.027	89.4
	2.00		1.58	1.62	2.06	1.56	1.54	2.09	1.74	87.1
	3.60		4.75	3.56	4.51	3.97	3.52	4.52	4.14	115
4-戊基苯酚	0.030	N.D.	0.027	0.029	0.029	0.029	0.030	0.030	0.029	96.7
	2.00		1.69	1.86	2.21	1.77	1.92	2.22	1.95	97.3
	3.60		4.25	3.72	4.22	4.36	3.70	4.18	4.07	113
4-己基苯酚	0.030	N.D.	0.025	0.028	0.027	0.030	0.031	0.028	0.028	93.9
	2.00		2.01	1.97	2.08	1.96	2.08	2.19	2.05	102
	3.60		4.40	3.86	4.22	5.16	3.74	4.32	4.28	119
4-叔辛基苯酚	0.030	N.D.	0.027	0.032	0.030	0.031	0.034	0.029	0.031	102
	2.00		2.02	2.00	2.15	1.99	2.10	2.20	2.08	104
	3.60		4.34	3.99	4.24	5.03	3.79	4.32	4.29	119
4-庚基苯酚	0.030	N.D.	0.029	0.032	0.031	0.031	0.032	0.034	0.032	105
	2.00		2.04	2.25	2.40	2.13	2.20	2.37	2.23	112
	3.60		4.30	3.87	4.50	4.49	3.56	4.55	4.21	117
4-支链壬基酚	0.030	0.003	0.028	0.033	0.032	0.032	0.033	0.032	0.032	95.6

目标化合物	市售标样配制样品浓度 ( $\mu\text{g/L}$ )	测定结果 ( $\mu\text{g/L}$ )						平均值 ( $\mu\text{g/L}$ )	加标回收率 (%)	
		原样	1	2	3	4	5			6
	2.00		2.13	2.33	2.47	2.22	2.29	2.47	2.32	116
	3.60		4.40	4.37	4.66	4.61	3.95	4.63	4.44	123
4-辛基苯酚	0.030		0.027	0.028	0.028	0.028	0.028	0.028	0.028	92.8
	2.00	N.D.	1.92	1.99	2.07	1.95	1.98	2.08	2.00	99.9
	3.60		3.90	3.84	3.96	3.94	3.79	3.88	3.89	108
4-壬基酚	0.030		0.030	0.031	0.030	0.031	0.032	0.029	0.031	102
	2.00	N.D.	2.02	2.00	2.08	1.98	2.10	2.07	2.04	102
	3.60		4.05	3.96	3.86	3.88	4.01	3.80	3.93	109
双酚 A	0.030		0.024	0.024	0.025	0.024	0.025	0.026	0.025	72.2
	2.00	0.003	1.64	1.68	1.74	1.67	1.70	1.79	1.70	85.2
	3.60		3.32	3.03	3.34	3.37	3.17	3.38	3.27	90.8
双酚 A- $d_{16}$	0.030		0.024	0.025	0.024	0.024	0.025	0.024	0.024	81.1
	2.00	N.D.	1.63	1.69	1.71	1.65	1.70	1.76	1.69	84.5
	3.60		3.29	2.99	3.30	3.30	3.10	3.30	3.21	89.3

表 1-45 正确度测试数据（固相萃取法，空白加标样品）

验证单位：天津市生态环境监测中心

测试日期：2021-01-30 至 2021-02-03

目标化合物	市售标样配制样品浓度 ( $\mu\text{g/L}$ )	测定结果 ( $\mu\text{g/L}$ )						平均值 ( $\mu\text{g/L}$ )	加标回收率 (%)	
		原样	1	2	3	4	5			6
4-叔丁基苯酚	0.030	0.006	0.035	0.036	0.030	0.029	0.034	0.027	0.032	86.1
	2.00		1.15	1.40	1.26	1.09	1.46	1.20	1.260	63.0
	3.60		2.64	2.57	2.57	2.60	2.58	2.58	2.590	71.9
4-丁基苯酚	0.030	N.D.	0.022	0.016	0.021	0.019	0.017	0.016	0.019	61.7
	2.00		1.19	1.53	1.16	1.26	1.59	1.13	1.310	65.5
	3.60		2.81	2.97	2.74	2.97	2.94	3.04	2.912	80.9
4-戊基苯酚	0.030	N.D.	0.022	0.021	0.019	0.022	0.021	0.019	0.021	68.9
	2.00		1.34	1.54	1.09	1.37	1.59	1.07	1.333	66.7
	3.60		2.59	2.41	2.77	2.84	2.56	2.36	2.588	71.9
4-己基苯酚	0.030	N.D.	0.021	0.021	0.019	0.022	0.022	0.020	0.021	69.4
	2.00		1.43	1.56	1.21	1.46	1.60	1.23	1.415	70.8
	3.60		2.71	2.94	2.98	2.61	2.94	3.03	2.868	79.7
4-叔辛基苯酚	0.030	N.D.	0.024	0.025	0.023	0.025	0.026	0.023	0.024	81.1
	2.00		1.32	1.43	1.10	1.33	1.43	1.08	1.282	64.1
	3.60		2.60	2.73	2.76	2.47	2.71	2.80	2.678	74.4
4-庚基苯酚	0.030	N.D.	0.027	0.026	0.025	0.027	0.028	0.026	0.027	88.3
	2.00		1.39	1.47	1.27	1.43	1.52	1.27	1.392	69.6
	3.60		2.64	2.85	2.71	2.91	2.86	2.77	2.790	77.5
4-支链壬基酚	0.030	0.020	0.041	0.040	0.042	0.039	0.040	0.038	0.040	66.7

目标化合物	市售标样配制样品浓度 ( $\mu\text{g/L}$ )	测定结果 ( $\mu\text{g/L}$ )						平均值 ( $\mu\text{g/L}$ )	加标回收率 (%)	
		原样	1	2	3	4	5			6
	2.00		1.14	1.23	1.38	1.20	1.28	1.39	1.27	63.5
	3.60		2.8	2.65	2.76	2.68	2.66	2.78	2.722	75.6
4-辛基苯酚	0.030	0.005	0.023	0.024	0.025	0.022	0.024	0.025	0.024	62.8
	2.00		1.62	1.44	1.51	1.61	1.35	1.43	1.493	74.7
	3.60		2.43	2.39	2.44	2.34	2.53	2.45	2.430	67.5
4-壬基酚	0.030	0.009	0.027	0.028	0.025	0.027	0.026	0.027	0.027	58.9
	2.00		1.27	1.30	1.32	1.27	1.32	1.35	1.305	65.3
	3.60		2.02	2.19	2.02	1.91	1.94	2.12	2.033	56.5
双酚 A	0.030	0.014	0.053	0.052	0.054	0.053	0.056	0.052	0.053	130
	2.00		1.88	1.84	1.91	1.90	1.86	1.96	1.892	94.6
	3.60		3.12	3.13	3.16	3.25	3.22	3.21	3.182	88.4
双酚 A- $d_{16}$	0.030	N.D.	0.025	0.024	0.025	0.026	0.025	0.026	0.025	83.9
	2.00		1.90	1.90	1.93	1.93	1.91	1.98	1.925	96.3
	3.60		3.09	3.17	3.21	3.28	3.27	3.26	3.213	89.3

表 1-46 正确度测试数据（液液萃取法，空白加标样品）

验证单位：北京市科学技术研究院资源环境研究所

测试日期：\_\_\_\_\_ 2021-02-18 至 2021-02-22

目标化合物	市售标样配制样品浓度 ( $\mu\text{g/L}$ )	测定结果 ( $\mu\text{g/L}$ )						平均值 ( $\mu\text{g/L}$ )	加标回收率 (%)	
		原样	1	2	3	4	5			6
4-叔丁基苯酚	0.030	N.D.	0.022	0.023	0.026	0.023	0.023	0.024	0.024	78.3
	2.00		1.63	1.64	1.64	1.69	1.69	1.69	1.66	83.0
	3.60		2.90	2.85	2.82	2.80	2.88	2.88	2.85	79.3
4-丁基苯酚	0.030	N.D.	0.025	0.026	0.026	0.026	0.025	0.025	0.026	85.0
	2.00		1.65	1.65	1.65	1.72	1.68	1.70	1.67	83.7
	3.60		3.18	3.11	3.08	3.02	3.13	3.04	3.09	85.9
4-戊基苯酚	0.030	N.D.	0.026	0.024	0.024	0.024	0.024	0.024	0.024	81.1
	2.00		1.56	1.63	1.66	1.63	1.71	1.64	1.64	81.8
	3.60		3.13	3.09	3.10	3.14	3.14	3.15	3.13	86.8
4-己基苯酚	0.030	N.D.	0.026	0.026	0.026	0.025	0.026	0.028	0.026	87.2
	2.00		1.64	1.68	1.64	1.73	1.63	1.72	1.67	83.6
	3.60		3.22	3.31	3.28	3.32	3.37	3.25	3.29	91.4
4-叔辛基苯酚	0.030	N.D.	0.025	0.027	0.026	0.026	0.026	0.027	0.026	87.2
	2.00		1.78	1.80	1.78	1.86	1.80	1.85	1.81	90.7
	3.60		3.48	3.33	3.40	3.32	3.39	3.44	3.39	94.3
4-庚基苯酚	0.030	N.D.	0.023	0.024	0.023	0.024	0.024	0.023	0.024	78.3
	2.00		1.58	1.52	1.54	1.57	1.64	1.64	1.58	79.1
	3.60		3.18	3.02	3.12	3.05	3.15	3.26	3.13	86.9
4-支链壬基酚	0.030	N.D.	0.025	0.025	0.026	0.024	0.025	0.025	0.025	83.3

目标化合物	市售标样配制样品浓度 ( $\mu\text{g/L}$ )	测定结果 ( $\mu\text{g/L}$ )						平均值 ( $\mu\text{g/L}$ )	加标回收率 (%)	
		原样	1	2	3	4	5			6
	2.00		1.44	1.65	1.42	1.83	1.64	1.46	1.57	78.7
	3.60		3.05	2.94	2.82	2.82	3.19	2.68	2.92	81.0
4-辛基苯酚	0.030		0.027	0.026	0.03	0.029	0.026	0.024	0.027	90.0
	2.00	N.D.	1.73	1.80	1.77	1.95	1.94	1.88	1.85	92.3
	3.60		3.41	3.32	3.36	3.59	3.35	3.52	3.43	95.1
4-壬基酚	0.030		0.027	0.027	0.029	0.029	0.028	0.029	0.028	93.9
	2.00	N.D.	1.80	1.88	1.86	1.93	1.74	1.87	1.85	92.3
	3.60		3.32	3.56	3.39	3.26	3.23	3.47	3.37	93.7
双酚 A	0.030		0.029	0.028	0.028	0.028	0.028	0.03	0.029	95.0
	2.00	N.D.	1.67	1.80	1.62	1.81	1.76	2.01	1.78	88.9
	3.60		3.29	3.32	3.31	3.10	3.21	3.42	3.27	91.0
双酚 A- <i>d</i> <sub>16</sub>	0.030		0.026	0.027	0.026	0.025	0.026	0.025	0.026	86.1
	2.00	N.D.	1.90	1.74	1.82	1.89	1.93	1.92	1.87	93.3
	3.60		3.23	3.62	3.32	3.28	3.40	3.48	3.39	94.0

表 1-47 正确度测试数据（固相萃取法，空白加标样品）

验证单位：北京市科学技术研究院资源环境研究所

测试日期：2021-02-18 至 2021-02-22

目标化合物	市售标样配制样品浓度 ( $\mu\text{g/L}$ )	测定结果 ( $\mu\text{g/L}$ )						平均值 ( $\mu\text{g/L}$ )	加标回收率 (%)	
		原样	1	2	3	4	5			6
4-叔丁基苯酚	0.030	N.D.	0.022	0.023	0.022	0.022	0.026	0.026	0.024	78.3
	2.00		1.53	1.49	1.53	1.55	1.53	1.51	1.52	76.1
	3.60		2.83	2.84	2.87	2.86	2.80	2.82	2.84	78.8
4-丁基苯酚	0.030	N.D.	0.024	0.024	0.024	0.025	0.025	0.024	0.024	81.1
	2.00		1.61	1.58	1.61	1.52	1.57	1.53	1.57	78.5
	3.60		2.99	3.06	3.11	3.01	3.08	3.04	3.05	84.6
4-戊基苯酚	0.030	N.D.	0.024	0.025	0.025	0.025	0.024	0.025	0.025	82.2
	2.00		1.55	1.60	1.56	1.61	1.59	1.57	1.58	78.9
	3.60		3.21	3.13	3.10	3.05	3.14	3.06	3.11	86.5
4-己基苯酚	0.030	N.D.	0.026	0.026	0.026	0.026	0.026	0.027	0.026	87.2
	2.00		1.63	1.60	1.63	1.59	1.65	1.63	1.62	81.0
	3.60		3.34	3.28	3.29	3.32	3.26	3.21	3.28	91.2
4-叔辛基苯酚	0.030	N.D.	0.026	0.026	0.027	0.027	0.026	0.027	0.027	88.3
	2.00		1.71	1.69	1.69	1.69	1.67	1.68	1.69	84.4
	3.60		3.47	3.46	3.53	3.44	3.38	3.33	3.44	95.4
4-庚基苯酚	0.030	N.D.	0.024	0.024	0.024	0.024	0.023	0.024	0.024	79.4
	2.00		1.54	1.56	1.50	1.54	1.57	1.55	1.54	77.1
	3.60		3.23	3.14	3.23	3.24	3.10	3.16	3.18	88.4
4-支链壬基酚	0.030	N.D.	0.02	0.02	0.03	0.03	0.03	0.02	0.02	81.1

目标化合物	市售标样配制样品浓度 ( $\mu\text{g/L}$ )	测定结果 ( $\mu\text{g/L}$ )						平均值 ( $\mu\text{g/L}$ )	加标回收率 (%)	
		原样	1	2	3	4	5			6
	2.00		1.66	1.49	1.78	1.52	1.81	1.66	1.65	82.6
	3.60		2.78	2.78	2.92	2.96	2.90	2.94	2.88	80.0
4-辛基苯酚	0.030		0.025	0.027	0.024	0.029	0.028	0.028	0.027	89.4
	2.00	N.D.	1.67	1.95	1.81	1.95	1.85	1.78	1.84	91.8
	3.60		3.54	3.23	3.30	3.39	3.16	3.23	3.31	91.9
4-壬基酚	0.030		0.03	0.029	0.027	0.028	0.029	0.029	0.029	95.6
	2.00	N.D.	2.01	1.74	1.87	1.98	1.90	1.84	1.89	94.5
	3.60		3.30	3.44	3.30	3.38	3.48	3.21	3.35	93.1
双酚 A	0.030		0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	100
	2.00	N.D.	1.68	1.72	1.74	1.73	1.77	1.86	1.75	87.5
	3.60		3.51	3.54	3.17	3.36	3.14	3.11	3.30	91.8
双酚 A- $d_{16}$	0.030		0.026	0.026	0.026	0.026	0.026	0.026	0.026	86.7
	2.00	N.D.	1.89	1.83	1.76	1.72	1.99	1.87	1.84	92.2
	3.60		3.20	3.39	3.13	3.14	3.12	3.13	3.18	88.4

表 1-48 正确度测试数据（液液萃取法，空白加标样品）

验证单位：青岛京诚检测科技有限公司

测试日期：2021.02.05 至 2021.02.09

目标化合物	市售标样配制样品浓度 ( $\mu\text{g/L}$ )	测定结果 ( $\mu\text{g/L}$ )						平均值 ( $\mu\text{g/L}$ )	加标回收率 (%)	
		原样	1	2	3	4	5			6
4-叔丁基苯酚	0.030	N.D.	0.033	0.032	0.035	0.034	0.033	0.036	0.034	113
	2.00	N.D.	1.82	1.77	1.95	1.85	1.77	1.96	1.85	92.7
	3.60	N.D.	3.55	3.59	3.50	3.59	3.70	3.71	3.61	100
4-丁基苯酚	0.030	N.D.	0.029	0.029	0.034	0.031	0.030	0.035	0.031	104
	2.00	N.D.	1.87	1.78	1.98	1.92	1.80	1.99	1.89	94.5
	3.60	N.D.	3.81	3.67	3.83	3.68	3.80	3.79	3.76	105
4-戊基苯酚	0.030	N.D.	0.030	0.029	0.035	0.031	0.030	0.036	0.032	106
	2.00	N.D.	1.89	1.77	1.97	1.95	1.79	1.99	1.89	94.7
	3.60	N.D.	3.82	3.69	3.84	3.70	3.81	3.81	3.78	105
4-己基苯酚	0.030	N.D.	0.030	0.029	0.036	0.032	0.031	0.037	0.033	108
	2.00	N.D.	1.90	1.77	1.97	1.97	1.80	2.00	1.90	95.1
	3.60	N.D.	3.85	3.72	3.87	3.73	3.85	3.84	3.81	106
4-叔辛基苯酚	0.030	N.D.	0.036	0.033	0.040	0.034	0.033	0.041	0.036	121
	2.00	N.D.	1.96	1.83	2.01	2.00	1.84	2.03	1.95	97.3
	3.60	N.D.	3.83	3.69	3.85	3.69	3.82	3.82	3.78	105
4-庚基苯酚	0.030	N.D.	0.034	0.032	0.040	0.037	0.033	0.041	0.036	121
	2.00	N.D.	2.61	2.20	2.38	2.33	2.11	2.30	2.32	116
	3.60	N.D.	4.46	4.17	4.45	4.14	4.41	4.62	4.38	122
4-支链壬基酚	0.030	0.009	0.041	0.041	0.038	0.037	0.040	0.039	0.039	101

目标化合物	市售标样配制样品浓度 ( $\mu\text{g/L}$ )	测定结果 ( $\mu\text{g/L}$ )						平均值 ( $\mu\text{g/L}$ )	加标回收率 (%)	
		原样	1	2	3	4	5			6
	2.00		2.59	2.10	2.28	2.20	1.96	2.17	2.22	111
	3.60		4.30	4.01	4.29	3.97	4.21	4.44	4.20	117
4-辛基苯酚	0.030		0.031	0.029	0.037	0.032	0.031	0.038	0.033	110
	2.00	N.D.	2.60	2.24	2.43	2.39	2.15	2.35	2.36	118
	3.60		4.47	4.18	4.48	4.15	4.44	4.66	4.40	122
4-壬基酚	0.030		0.031	0.030	0.037	0.033	0.031	0.037	0.033	111
	2.00	N.D.	2.61	2.29	2.47	2.41	2.20	2.39	2.40	120
	3.60		4.51	4.26	4.52	4.23	4.54	4.74	4.47	124
双酚 A	0.030		0.044	0.044	0.039	0.037	0.044	0.045	0.042	124
	2.00	0.005	2.81	2.61	2.75	2.59	2.23	2.46	2.58	129
	3.60		4.27	3.93	4.12	3.86	4.22	4.57	4.16	116
双酚 A- $d_{16}$	0.030		0.031	0.031	0.036	0.033	0.033	0.037	0.034	112
	2.00	N.D.	2.77	2.50	2.63	2.45	2.14	2.35	2.47	124
	3.60		4.08	3.79	3.95	3.70	4.09	4.41	4.00	111

表 1-49 正确度测试数据（固相萃取法，空白加标样品）

验证单位：青岛京诚检测科技有限公司

测试日期：2021.02.05 至 2021.02.09

目标化合物	市售标样配制样品浓度 ( $\mu\text{g/L}$ )	测定结果 ( $\mu\text{g/L}$ )						平均值 ( $\mu\text{g/L}$ )	加标回收率 (%)	
		原样	1	2	3	4	5			6
4-叔丁基苯酚	0.030	N.D.	0.023	0.023	0.023	0.022	0.022	0.022	0.023	75.0
	2.00		1.30	1.23	1.30	1.22	1.29	1.20	1.26	62.8
	3.60		2.91	2.89	2.88	2.61	2.83	2.89	2.84	78.8
4-丁基苯酚	0.030	N.D.	0.022	0.023	0.023	0.023	0.022	0.022	0.023	75.0
	2.00		1.35	1.27	1.35	1.27	1.35	1.31	1.32	65.8
	3.60		3.01	3.02	3.01	2.82	3.06	3.09	3.00	83.4
4-戊基苯酚	0.030	N.D.	0.023	0.024	0.024	0.024	0.022	0.023	0.023	77.8
	2.00		1.43	1.33	1.43	1.34	1.43	1.40	1.39	69.7
	3.60		3.13	3.14	3.14	2.99	3.08	3.11	3.10	86.1
4-己基苯酚	0.030	N.D.	0.023	0.023	0.023	0.025	0.022	0.023	0.023	77.2
	2.00		1.53	1.42	1.54	1.42	1.53	1.51	1.49	74.6
	3.60		3.25	3.26	3.25	3.13	3.09	3.13	3.19	88.5
4-叔辛基苯酚	0.030	N.D.	0.027	0.027	0.028	0.028	0.026	0.026	0.027	90.0
	2.00		1.53	1.42	1.52	1.42	1.52	1.42	1.47	73.6
	3.60		3.18	3.18	3.16	2.89	2.86	2.92	3.03	84.2
4-庚基苯酚	0.030	N.D.	0.025	0.026	0.026	0.028	0.023	0.024	0.025	84.4
	2.00		1.83	1.68	1.73	1.64	1.74	1.96	1.76	88.2
	3.60		3.74	3.65	3.65	4.42	4.10	3.89	3.91	109
4-支链壬基酚	0.030	0.014	0.040	0.039	0.041	0.040	0.039	0.042	0.040	86.7

目标化合物	市售标样配制样品浓度 ( $\mu\text{g/L}$ )	测定结果 ( $\mu\text{g/L}$ )						平均值 ( $\mu\text{g/L}$ )	加标回收率 (%)	
		原样	1	2	3	4	5			6
	2.00		1.63	1.52	1.54	1.48	1.55	1.65	1.56	78.1
	3.60		3.43	3.35	3.36	3.81	3.48	3.35	3.46	96.2
4-辛基苯酚	0.030		0.029	0.026	0.026	0.033	0.026	0.027	0.028	92.8
	2.00	N.D.	1.76	1.64	1.67	1.60	1.68	1.86	1.70	85.1
	3.60		3.50	3.42	3.46	4.18	3.80	3.63	3.67	102
4-壬基酚	0.030		0.024	0.022	0.022	0.026	0.021	0.023	0.023	76.7
	2.00	N.D.	1.44	1.37	1.37	1.33	1.38	1.47	1.39	69.7
	3.60		2.84	2.78	2.81	3.28	3.02	2.91	2.94	81.7
双酚 A	0.030		0.035	0.032	0.033	0.032	0.033	0.030	0.033	76.7
	2.00	0.010	2.29	2.18	2.15	2.07	2.13	1.93	2.13	106
	3.60		4.34	4.04	3.96	4.02	3.32	3.11	3.80	106
双酚 A- $d_{16}$	0.030		0.036	0.036	0.034	0.034	0.030	0.029	0.033	111
	2.00	N.D.	2.24	2.19	2.06	1.99	2.04	1.80	2.05	103
	3.60		3.49	3.86	3.76	3.88	3.12	3.24	3.56	98.8

表 1-50 正确度测试数据（液液萃取法，空白加标样品）

验证单位：齐鲁师范学院分析检测中心

测试日期：2021-02-15 至 2021-02-20

目标化合物	市售标样配制样品浓度 ( $\mu\text{g/L}$ )	测定结果 ( $\mu\text{g/L}$ )						平均值 ( $\mu\text{g/L}$ )	加标回收率 (%)	
		原样	1	2	3	4	5			6
4-叔丁基苯酚	0.030	N.D.	0.027	0.027	0.023	0.026	0.027	0.026	0.026	86.7
	2.00	N.D.	1.67	1.65	1.54	1.57	1.41	1.65	1.58	79.1
	3.60	N.D.	2.48	2.69	2.48	2.66	2.51	2.40	2.54	70.5
4-丁基苯酚	0.030	N.D.	0.026	0.026	0.024	0.024	0.027	0.025	0.025	84.4
	2.00	N.D.	1.69	1.66	1.58	1.70	1.42	1.72	1.63	81.4
	3.60	N.D.	2.69	2.92	2.68	2.91	2.72	2.66	2.76	76.8
4-戊基苯酚	0.030	N.D.	0.028	0.028	0.026	0.026	0.027	0.027	0.027	90.0
	2.00	N.D.	1.74	1.64	1.71	1.85	1.45	1.85	1.71	85.3
	3.60	N.D.	3.03	3.31	3.00	3.33	3.08	3.04	3.13	87.0
4-己基苯酚	0.030	N.D.	0.028	0.029	0.027	0.027	0.027	0.029	0.028	92.8
	2.00	N.D.	1.79	1.64	1.85	1.96	1.49	1.92	1.78	88.8
	3.60	N.D.	3.67	4.02	3.60	4.09	3.75	3.73	3.81	106
4-叔辛基苯酚	0.030	N.D.	0.035	0.034	0.031	0.032	0.026	0.028	0.030	103
	2.00	N.D.	1.77	1.62	1.83	1.92	1.47	1.91	1.75	87.7
	3.60	N.D.	3.61	4.00	3.57	4.07	3.74	3.68	3.78	105
4-庚基苯酚	0.030	N.D.	0.022	0.023	0.026	0.024	0.025	0.028	0.025	82.2
	2.00	N.D.	1.61	1.84	1.65	1.47	1.55	1.46	1.60	79.8
	3.60	N.D.	2.60	3.73	3.76	2.77	2.95	3.43	3.21	89.1
4-支链壬基酚	0.030	N.D.	0.027	0.027	0.026	0.027	0.024	0.026	0.026	87.2

目标化合物	市售标样配制样品浓度 ( $\mu\text{g/L}$ )	测定结果 ( $\mu\text{g/L}$ )						平均值 ( $\mu\text{g/L}$ )	加标回收率 (%)	
		原样	1	2	3	4	5			6
	2.00		1.79	1.82	1.74	1.50	1.45	1.48	1.63	81.5
	3.60		3.59	3.17	2.99	3.24	3.46	3.42	3.31	92.0
4-辛基苯酚	0.030		0.023	0.023	0.026	0.026	0.027	0.028	0.026	85.0
	2.00	N.D.	1.70	1.86	1.76	1.56	1.63	1.52	1.67	83.6
	3.60		2.93	4.19	4.16	3.14	3.35	3.93	3.62	100
4-壬基酚	0.030		0.024	0.024	0.021	0.022	0.026	0.030	0.025	81.7
	2.00	N.D.	1.76	1.85	1.81	1.63	1.66	1.52	1.71	85.3
	3.60		3.11	4.46	4.37	3.42	3.58	4.17	3.85	107
双酚 A	0.030		0.040	0.039	0.042	0.043	0.036	0.030	0.038	114
	2.00	0.004	1.81	1.82	1.97	1.50	1.73	1.52	1.73	86.3
	3.60		2.82	3.59	3.78	2.93	3.21	3.70	3.34	92.7
双酚 A- $d_{16}$	0.030		0.028	0.028	0.025	0.025	0.021	0.022	0.025	82.8
	2.00	N.D.	1.69	1.67	1.92	1.45	1.69	1.43	1.64	82.1
	3.60		2.65	3.37	3.54	2.75	2.95	3.61	3.15	87.4

表 1-51 正确度测试数据（固相萃取法，空白加标样品）

验证单位：齐鲁师范学院分析检测中心

测试日期：2021-02-15 至 2021-02-20

目标化合物	市售标样配制样品浓度 ( $\mu\text{g/L}$ )	测定结果 ( $\mu\text{g/L}$ )						平均值 ( $\mu\text{g/L}$ )	加标回收率 (%)	
		原样	1	2	3	4	5			6
4-叔丁基苯酚	0.030	0.008	0.035	0.036	0.032	0.036	0.037	0.037	0.036	91.7
	2.00		1.59	1.20	1.29	1.16	1.55	1.19	1.33	66.5
	3.60		2.57	2.51	2.93	2.64	2.54	2.85	2.67	74.3
4-丁基苯酚	0.030	N.D.	0.026	0.027	0.024	0.026	0.027	0.027	0.026	87.2
	2.00		1.77	1.19	1.33	1.25	1.62	1.23	1.4	69.9
	3.60		2.81	2.82	3.25	2.92	2.83	3.15	2.96	82.3
4-戊基苯酚	0.030	N.D.	0.027	0.027	0.024	0.029	0.037	0.037	0.030	101
	2.00		1.87	1.29	1.40	1.35	1.74	1.31	1.49	74.7
	3.60		3.15	3.18	3.71	3.42	3.35	3.61	3.4	94.5
4-己基苯酚	0.030	N.D.	0.030	0.036	0.021	0.034	0.035	0.035	0.032	106
	2.00		1.37	1.40	1.49	1.42	1.81	1.40	1.48	74.1
	3.60		3.42	3.48	4.26	4.10	4.13	4.21	3.93	109
4-叔辛基苯酚	0.030	N.D.	0.028	0.030	0.033	0.043	0.043	0.043	0.037	122
	2.00		1.95	1.43	1.49	1.41	1.80	1.38	1.58	78.8
	3.60		3.42	3.45	4.20	4.12	4.09	4.15	3.91	108
4-庚基苯酚	0.030	N.D.	0.024	0.024	0.024	0.019	0.019	0.022	0.022	73.3
	2.00		1.50	1.57	1.37	1.37	1.33	1.33	1.41	70.6
	3.60		3.80	2.96	3.31	4.09	3.79	4.00	3.66	102
4-支链壬基酚	0.030	N.D.	0.031	0.033	0.031	0.030	0.031	0.037	0.032	106

目标化合物	市售标样配制样品浓度 ( $\mu\text{g/L}$ )	测定结果 ( $\mu\text{g/L}$ )						平均值 ( $\mu\text{g/L}$ )	加标回收率 (%)	
		原样	1	2	3	4	5			6
	2.00		1.61	1.58	1.44	1.39	1.35	1.35	1.45	72.7
	3.60		2.21	2.28	1.89	2.29	2.05	2.21	2.16	59.9
4-辛基苯酚	0.030		0.032	0.029	0.027	0.027	0.021	0.023	0.027	88.3
	2.00	N.D.	1.54	1.53	1.41	1.43	1.50	1.39	1.47	73.3
	3.60		2.67	2.00	2.46	3.21	2.80	3.08	2.7	75.1
4-壬基酚	0.030		0.029	0.027	0.024	0.019	0.024	0.022	0.024	80.6
	2.00	N.D.	1.69	1.61	1.43	1.43	1.33	1.44	1.49	74.4
	3.60		2.71	2.06	2.59	3.33	2.97	3.35	2.84	78.8
双酚 A	0.030		0.034	0.033	0.033	0.037	0.036	0.038	0.035	93.3
	2.00	0.007	1.52	1.41	1.42	1.26	1.32	1.34	1.38	68.9
	3.60		3.09	2.57	3.03	3.13	3.39	2.79	3.04	84.5
双酚 A- <i>d</i> <sub>16</sub>	0.030		0.022	0.020	0.019	0.019	0.019	0.018	0.020	65.0
	2.00	N.D.	1.37	1.27	1.30	1.07	1.34	1.29	1.27	63.7
	3.60		3.09	2.38	2.76	3.49	3.08	3.02	2.97	82.5

各验证实验室分别选用地表水、污水、废水和海水水样（由标准编制单位统一采集样品），做地表水水样、污水水样、废水水样和海水水样的加标回收实验，加标浓度为 0.020 µg/L、0.160 µg/L、1.00 µg/L 和 0.040 µg/L，按照样品前处理所述方法进行富集、浓缩和上机分析，平行测定 6 组计算加标回收率。正确度结果见表 1-52 至表 1-63。

表 1-52 正确度测试数据（液液萃取法，实际水样加标样品）

验证单位：山东省生态环境监测中心

测试日期：2021-02-22 至 2021-02-26

目标化合物	水样	样品测定结果 (µg/L)							加标样品测定结果 (µg/L)							加标浓度 (µg/L)	加标回收率 (%)	
		1	2	3	4	5	6	平均值	1	2	3	4	5	6	平均值			
4-叔丁基苯酚	地表水	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.020	0.020	0.018	0.021	0.018	0.020	0.020	0.020	0.020	97.5
	生活污水	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.153	0.138	0.144	0.160	0.160	0.150	0.151	0.160	0.160	94.3
	工业废水	0.011	0.010	0.008	0.010	0.010	0.010	0.010	0.816	0.778	0.766	0.744	0.848	0.810	0.794	1.00	1.00	78.4
	海水	0.024	0.024	0.023	0.024	0.024	0.022	0.024	0.056	0.046	0.052	0.054	0.048	0.058	0.052	0.040	0.040	72.1
4-丁基苯酚	地表水	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.020	0.020	0.019	0.021	0.019	0.020	0.020	0.020	0.020	99.2
	生活污水	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.161	0.149	0.154	0.166	0.166	0.156	0.159	0.160	0.160	99.2
	工业废水	0.008	0.007	0.008	0.008	0.007	0.007	0.008	0.882	0.856	0.782	0.888	0.908	0.820	0.856	1.00	1.00	84.9
	海水	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.042	0.032	0.039	0.040	0.036	0.042	0.039	0.040	0.040	96.3
4-戊基苯酚	地表水	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.022	0.022	0.020	0.022	0.021	0.022	0.022	0.020	0.020	108
	生活污水	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.169	0.158	0.165	0.173	0.172	0.162	0.167	0.160	0.160	104
	工业废水	0.003	0.003	0.003	0.003	0.003	0.003	0.003	0.930	0.800	0.872	0.766	0.996	0.898	0.877	1.00	1.00	87.4
	海水	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.043	0.036	0.041	0.042	0.039	0.043	0.041	0.040	0.040	102
4-己基苯酚	地表水	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.023	0.022	0.020	0.022	0.021	0.021	0.022	0.020	0.020	108
	生活污水	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.174	0.165	0.172	0.179	0.178	0.167	0.173	0.160	0.160	108
	工业废水	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.858	0.824	0.918	0.790	0.898	0.850	0.856	1.00	1.00	85.6

目标化合物	水样	样品测定结果 (µg/L)							加标样品测定结果 (µg/L)							加标浓度 (µg/L)	加标回收率 (%)
		1	2	3	4	5	6	平均值	1	2	3	4	5	6	平均值		
	海水	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.044	0.037	0.042	0.042	0.039	0.043	0.041	0.040	103
4-叔辛基苯酚	地表水	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.023	0.021	0.020	0.022	0.020	0.021	0.021	0.020	106
	生活污水	0.019	0.021	0.020	0.020	0.022	0.020	0.020	0.191	0.177	0.185	0.194	0.187	0.187	0.187	0.160	104
	工业废水	0.004	0.004	0.004	0.004	0.004	0.005	0.004	0.844	0.808	0.818	0.776	0.884	0.834	0.827	1.00	82.3
	海水	0.003	0.004	0.003	0.003	0.004	0.003	0.003	0.045	0.039	0.044	0.044	0.041	0.044	0.043	0.040	98.8
4-庚基苯酚	地表水	0.004	0.004	0.003	0.003	0.004	0.004	0.004	0.025	0.025	0.023	0.025	0.024	0.024	0.024	0.020	103
	生活污水	0.004	0.004	0.004	0.004	0.005	0.004	0.004	0.184	0.175	0.181	0.187	0.187	0.175	0.182	0.160	111
	工业废水	0.041	0.035	0.033	0.040	0.045	0.038	0.039	0.894	0.858	0.866	0.820	0.930	0.884	0.875	1.00	83.7
	海水	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.048	0.041	0.046	0.046	0.044	0.047	0.045	0.040	113
4-支链壬基酚	地表水	0.025	0.020	0.018	0.019	0.020	0.021	0.020	0.036	0.035	0.035	0.044	0.035	0.039	0.037	0.020	84.2
	生活污水	0.067	0.072	0.075	0.076	0.077	0.074	0.074	0.230	0.218	0.214	0.228	0.252	0.230	0.229	0.160	97.0
	工业废水	0.246	0.204	0.226	0.222	0.226	0.206	0.222	1.31	1.32	1.29	1.25	1.29	1.27	1.29	1.00	107
	海水	0.025	0.023	0.024	0.020	0.022	0.028	0.024	0.057	0.049	0.058	0.064	0.052	0.060	0.057	0.040	82.5
4-辛基苯酚	地表水	0.006	0.007	0.007	0.008	0.007	0.008	0.007	0.025	0.024	0.023	0.024	0.025	0.026	0.025	0.020	86.7
	生活污水	0.012	0.017	0.019	0.018	0.019	0.019	0.017	0.179	0.165	0.165	0.178	0.176	0.178	0.174	0.160	97.6
	工业废水	0.019	0.017	0.020	0.018	0.018	0.018	0.018	0.902	0.916	0.876	0.874	0.896	0.850	0.886	1.00	86.7
	海水	0.005	0.006	0.006	0.006	0.007	0.006	0.006	0.048	0.040	0.046	0.044	0.043	0.046	0.045	0.040	96.3
4-壬基酚	地表水	0.004	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005	0.027	0.024	0.022	0.023	0.023	0.024	0.024	0.020	95.0
	生活污水	0.004	0.005	0.006	0.005	0.005	0.005	0.005	0.171	0.161	0.159	0.170	0.166	0.165	0.166	0.160	100
	工业废水	0.019	0.017	0.018	0.019	0.018	0.019	0.018	0.906	0.916	0.876	0.872	0.896	0.850	0.886	1.00	86.8
	海水	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.045	0.039	0.043	0.041	0.040	0.043	0.042	0.040	105
双酚 A	地表水	0.008	0.008	0.008	0.008	0.006	0.007	0.008	0.026	0.027	0.024	0.025	0.023	0.025	0.025	0.020	87.5

目标化合物	水样	样品测定结果 (µg/L)							加标样品测定结果 (µg/L)							加标浓度 (µg/L)	加标回收率 (%)
		1	2	3	4	5	6	平均值	1	2	3	4	5	6	平均值		
	生活污水	0.010	0.016	0.013	0.021	0.016	0.013	0.015	0.135	0.125	0.128	0.135	0.139	0.131	0.132	0.160	73.3
	工业废水	0.460	0.420	0.450	0.464	0.440	0.544	0.463	1.21	1.44	1.12	1.07	1.10	1.08	1.17	1.00	70.7
	海水	0.009	0.010	0.012	0.012	0.011	0.008	0.010	0.045	0.037	0.044	0.042	0.040	0.043	0.042	0.040	78.8
双酚 A-d <sub>16</sub>	地表水	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.018	0.019	0.018	0.017	0.019	0.017	0.018	0.020	90.0
	生活污水	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.135	0.127	0.131	0.136	0.135	0.130	0.132	0.160	82.7
	工业废水	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.598	0.580	0.580	0.550	0.562	0.554	0.571	1.00	57.1
	海水	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.036	0.032	0.035	0.034	0.034	0.036	0.035	0.040	86.3

表 1-53 正确度测试数据（固相萃取法，实际水样加标样品）

验证单位：山东省生态环境监测中心

测试日期：2021-02-22 至 2021-02-26

目标化合物	水样	样品测定结果 (µg/L)							加标样品测定结果 (µg/L)							加标浓度 (µg/L)	加标回收率 (%)
		1	2	3	4	5	6	平均值	1	2	3	4	5	6	平均值		
4-叔丁基苯酚	地表水	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.022	0.023	0.021	0.022	0.022	0.023	0.022	0.020	111
	生活污水	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.139	0.144	0.132	0.128	0.147	0.152	0.140	0.160	87.7
	工业废水	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.924	0.988	0.978	0.954	1.04	1.02	0.984	1.00	98.4
4-丁基苯酚	地表水	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.021	0.023	0.022	0.020	0.021	0.024	0.022	0.020	109
	生活污水	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.145	0.150	0.148	0.145	0.157	0.163	0.151	0.160	94.6
	工业废水	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	1.02	1.08	1.07	1.01	1.10	1.07	1.06	1.00	106
4-戊基苯酚	地表水	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.023	0.026	0.025	0.022	0.023	0.025	0.024	0.020	120
	生活污水	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.169	0.170	0.176	0.173	0.175	0.178	0.174	0.160	108
	工业废水	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	1.1	1.16	1.17	1.09	1.2	1.16	1.15	1.00	115
4-己基苯酚	地表水	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.023	0.026	0.023	0.023	0.024	0.028	0.025	0.020	123
	生活污水	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.174	0.180	0.188	0.188	0.183	0.186	0.183	0.160	114
	工业废水	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	1.14	1.22	1.21	1.14	1.24	1.21	1.19	1.00	119
4-叔辛基苯酚	地表水	0.005	0.005	0.005	0.005	0.004	0.005	0.005	0.025	0.025	0.026	0.022	0.023	0.025	0.024	0.020	97.5
	生活污水	0.021	0.029	0.028	0.025	0.023	0.021	0.025	0.166	0.159	0.154	0.149	0.147	0.144	0.153	0.160	80.4
	工业废水	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.926	0.902	0.924	0.924	0.964	0.960	0.933	1.00	93.3
4-庚基苯酚	地表水	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.022	0.022	0.022	0.020	0.020	0.022	0.021	0.020	107
	生活污水	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.162	0.155	0.153	0.150	0.146	0.141	0.151	0.160	94.5
	工业废水	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	1.11	1.08	1.1	1.08	1.12	1.1	1.10	1.00	110

目标化合物	水样	样品测定结果 (µg/L)							加标样品测定结果 (µg/L)							加标浓度 (µg/L)	加标回收率 (%)
		1	2	3	4	5	6	平均值	1	2	3	4	5	6	平均值		
4-支链壬基酚	地表水	0.019	0.018	0.021	0.019	0.017	0.019	0.019	0.040	0.040	0.047	0.041	0.045	0.041	0.042	0.020	118
	生活污水	0.076	0.090	0.074	0.082	0.081	0.081	0.081	0.210	0.208	0.202	0.197	0.202	0.198	0.203	0.160	76.4
	工业废水	0.244	0.336	0.296	0.316	0.272	0.270	0.289	1.46	1.39	1.55	1.46	1.41	1.51	1.46	1.00	117
4-辛基苯酚	地表水	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.022	0.022	0.023	0.020	0.021	0.022	0.022	0.020	108
	生活污水	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.168	0.161	0.159	0.157	0.147	0.152	0.157	0.160	98.3
	工业废水	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	1.13	1.08	1.09	1.09	1.13	1.13	1.11	1.00	111
4-壬基酚	地表水	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.017	0.019	0.019	0.020	0.017	0.017	0.018	0.020	90.8
	生活污水	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.133	0.140	0.132	0.147	0.143	0.140	0.139	0.160	87.0
	工业废水	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.756	0.738	0.706	0.728	0.786	0.714	0.738	1.00	73.8
双酚 A	地表水	0.022	0.025	0.022	0.021	0.022	0.022	0.022	0.043	0.045	0.045	0.039	0.044	0.040	0.043	0.020	108
	生活污水	0.028	0.035	0.027	0.033	0.031	0.034	0.031	0.186	0.216	0.192	0.190	0.184	0.204	0.195	0.160	102
	工业废水	0.676	0.692	0.608	0.648	0.632	0.686	0.657	1.57	1.53	1.73	1.67	1.82	1.80	1.69	1.00	103
双酚 A-d <sub>16</sub>	地表水	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.022	0.023	0.023	0.025	0.023	0.024	0.023	0.020	117
	生活污水	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.146	0.149	0.138	0.152	0.145	0.147	0.146	0.160	91.4
	工业废水	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.782	0.758	0.796	0.806	0.846	0.832	0.803	1.00	80.3

表 1-54 正确度测试数据（液液萃取法，实际水样加标样品）

验证单位：山东省淄博生态环境监测中心

测试日期：2021-02-02 至 2021-02-10

目标化合物	水样	样品测定结果 (µg/L)							加标样品测定结果 (µg/L)							加标浓度 (µg/L)	加标回收率 (%)
		1	2	3	4	5	6	平均值	1	2	3	4	5	6	平均值		
4-叔丁基苯酚	地表水	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.021	0.022	0.021	0.017	0.018	0.019	0.020	0.020	98.3
	生活污水	0.002	0.001	0.002	0.002	0.003	0.003	0.002	0.157	0.153	0.165	0.176	0.185	0.165	0.167	0.160	103
	工业废水	0.012	0.011	0.011	0.011	0.011	0.011	0.011	0.852	0.863	0.960	0.917	0.932	0.897	0.904	1.00	89.2
	海水	0.021	0.020	0.021	0.021	0.022	0.022	0.021	0.051	0.048	0.049	0.050	0.052	0.050	0.050	0.040	72.1
4-丁基苯酚	地表水	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.016	0.016	0.016	0.016	0.016	0.016	0.016	0.020	80.0
	生活污水	0.009	0.008	0.008	0.008	0.008	0.008	0.008	0.132	0.135	0.147	0.142	0.156	0.152	0.144	0.160	84.9
	工业废水	0.012	0.011	0.011	0.011	0.010	0.010	0.011	0.904	0.915	0.955	0.943	0.918	0.935	0.928	1.00	91.8
	海水	0.007	0.008	0.009	0.009	0.010	0.010	0.009	0.046	0.045	0.044	0.046	0.047	0.045	0.046	0.040	91.7
4-戊基苯酚	地表水	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.016	0.018	0.016	0.016	0.016	0.015	0.016	0.020	80.8
	生活污水	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.139	0.139	0.121	0.169	0.149	0.137	0.142	0.160	89.0
	工业废水	0.035	0.034	0.034	0.033	0.033	0.032	0.034	0.778	0.861	0.800	0.770	0.707	0.857	0.796	1.00	76.2
	海水	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.038	0.039	0.039	0.039	0.038	0.037	0.038	0.040	95.8
4-己基苯酚	地表水	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.014	0.015	0.015	0.014	0.014	0.012	0.014	0.020	70.0
	生活污水	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.110	0.114	0.118	0.120	0.118	0.117	0.116	0.160	72.6
	工业废水	0.011	0.013	0.012	0.012	0.012	0.013	0.012	0.774	0.841	0.928	0.903	0.822	0.887	0.859	1.00	84.7
	海水	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.028	0.029	0.030	0.031	0.028	0.030	0.029	0.040	73.3
4-叔辛基苯酚	地表水	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.013	0.013	0.013	0.013	0.013	0.012	0.013	0.020	64.2
	生活污水	0.014	0.015	0.015	0.016	0.016	0.015	0.015	0.155	0.138	0.123	0.162	0.147	0.145	0.145	0.160	81.1

目标化合物	水样	样品测定结果 (µg/L)							加标样品测定结果 (µg/L)							加标浓度 (µg/L)	加标回收率 (%)
		1	2	3	4	5	6	平均值	1	2	3	4	5	6	平均值		
	工业废水	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.815	0.734	0.792	0.814	0.730	0.816	0.784	1.00	78.4
	海水	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.032	0.036	0.029	0.031	0.030	0.029	0.031	0.040	77.9
4-庚基苯酚	地表水	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.019	0.019	0.019	0.018	0.017	0.018	0.018	0.020	91.7
	生活污水	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.148	0.151	0.170	0.167	0.160	0.166	0.160	0.160	100
	工业废水	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.963	1.06	0.901	1.07	1.10	1.10	1.03	1.00	103
	海水	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.041	0.039	0.037	0.039	0.038	0.037	0.039	0.040	96.3
4-支链壬基酚	地表水	0.011	0.017	0.013	0.013	0.015	0.015	0.014	0.027	0.035	0.037	0.026	0.028	0.021	0.029	0.020	75.0
	生活污水	0.034	0.033	0.031	0.034	0.035	0.034	0.034	0.190	0.203	0.247	0.194	0.159	0.203	0.199	0.160	104
	工业废水	0.058	0.065	0.058	0.056	0.067	0.064	0.061	1.17	1.21	0.908	0.960	1.06	1.25	1.09	1.00	103
	海水	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.028	0.029	0.040	0.035	0.039	0.039	0.035	0.040	87.5
4-辛基苯酚	地表水	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.023	0.019	0.021	0.018	0.019	0.018	0.020	0.020	98.3
	生活污水	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.146	0.142	0.155	0.158	0.154	0.158	0.152	0.160	95.1
	工业废水	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.906	0.876	0.931	0.898	0.880	0.994	0.914	1.00	91.4
	海水	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.043	0.044	0.042	0.044	0.045	0.044	0.044	0.040	107
4-壬基酚	地表水	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.021	0.020	0.021	0.018	0.017	0.019	0.019	0.020	96.7
	生活污水	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.154	0.156	0.151	0.156	0.161	0.151	0.155	0.160	96.8
	工业废水	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.960	0.747	0.887	0.997	0.729	0.779	0.850	1.00	85.0
	海水	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.040	0.038	0.038	0.036	0.038	0.037	0.038	0.040	94.6
双酚 A	地表水	0.003	0.002	0.001	0.001	0.002	0.003	0.002	0.023	0.021	0.025	0.020	0.022	0.019	0.022	0.020	98.3
	生活污水	0.009	0.011	0.010	0.011	0.012	0.009	0.010	0.172	0.206	0.150	0.145	0.155	0.167	0.166	0.160	97.2
	工业废水	0.696	0.683	0.700	0.694	0.684	0.702	0.693	1.58	1.70	1.76	1.96	1.76	1.39	1.69	1.00	99.9
	海水	0.005	0.012	0.007	0.008	0.008	0.008	0.008	0.057	0.053	0.054	0.052	0.048	0.047	0.052	0.040	110

目标化合物	水样	样品测定结果 (µg/L)							加标样品测定结果 (µg/L)							加标浓度 (µg/L)	加标回收率 (%)
		1	2	3	4	5	6	平均值	1	2	3	4	5	6	平均值		
双酚 A- <i>d</i> <sub>16</sub>	地表水	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.019	0.019	0.019	0.018	0.017	0.017	0.018	0.020	90.8
	生活污水	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.162	0.171	0.174	0.169	0.168	0.166	0.168	0.160	105
	工业废水	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	1.08	1.10	1.07	1.23	1.09	0.970	1.09	1.00	109
	海水	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.044	0.042	0.042	0.042	0.045	0.044	0.043	0.040	108

表 1-55 正确度测试数据（固相萃取法，实际水样加标样品）

验证单位：山东省淄博生态环境监测中心

测试日期：2021-02-02 至 2021-02-10

目标化合物	水样	样品测定结果 (µg/L)							加标样品测定结果 (µg/L)							加标浓度 (µg/L)	加标回收率 (%)
		1	2	3	4	5	6	平均值	1	2	3	4	5	6	平均值		
4-叔丁基苯酚	地表水	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.021	0.021	0.017	0.017	0.016	0.018	0.018	0.020	91.7
	生活污水	0.004	0.004	0.004	0.004	0.004	0.005	0.004	0.142	0.136	0.096	0.103	0.101	0.104	0.114	0.160	68.4
	工业废水	0.006	0.008	0.006	0.007	0.008	0.008	0.007	0.812	0.763	0.764	0.881	0.733	0.840	0.799	1.00	79.2
4-丁基苯酚	地表水	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.024	0.023	0.023	0.022	0.022	0.020	0.022	0.020	112
	生活污水	0.008	0.012	0.008	0.009	0.010	0.009	0.009	0.154	0.153	0.156	0.151	0.156	0.159	0.155	0.160	90.9
	工业废水	0.012	0.009	0.012	0.012	0.012	0.012	0.011	0.899	0.947	0.811	0.815	1.02	1.010	0.917	1.00	90.6
4-戊基苯酚	地表水	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.023	0.021	0.019	0.017	0.017	0.018	0.019	0.020	95.8
	生活污水	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.154	0.177	0.154	0.155	0.142	0.156	0.156	0.160	97.7
	工业废水	0.030	0.029	0.028	0.025	0.025	0.023	0.027	0.666	0.670	0.768	0.786	0.747	0.986	0.771	1.00	74.4
4-己基苯酚	地表水	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.022	0.022	0.017	0.016	0.016	0.018	0.019	0.020	92.5
	生活污水	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.148	0.157	0.145	0.137	0.130	0.169	0.148	0.160	92.3
	工业废水	0.012	0.011	0.013	0.009	0.009	0.014	0.011	0.947	1.16	1.053	1.05	0.973	1.04	1.04	1.00	103
4-叔辛基苯酚	地表水	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.019	0.020	0.013	0.013	0.011	0.012	0.015	0.020	73.3
	生活污水	0.003	0.003	0.001	0.001	0.003	0.002	0.002	0.160	0.154	0.159	0.150	0.155	0.152	0.155	0.160	95.5
	工业废水	0.007	0.006	0.010	0.006	0.004	0.004	0.006	0.857	0.878	0.902	0.865	0.824	0.800	0.854	1.00	84.8
4-庚基苯酚	地表水	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.025	0.024	0.019	0.018	0.019	0.020	0.021	0.020	104
	生活污水	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.188	0.154	0.150	0.149	0.152	0.154	0.158	0.160	98.6
	工业废水	0.019	0.019	0.015	0.022	0.024	0.018	0.019	0.824	0.829	0.679	0.760	0.774	0.806	0.779	1.00	75.9

目标化合物	水样	样品测定结果 (µg/L)							加标样品测定结果 (µg/L)							加标浓度 (µg/L)	加标回收率 (%)
		1	2	3	4	5	6	平均值	1	2	3	4	5	6	平均值		
4-支链壬基酚	地表水	0.009	0.008	0.008	0.011	0.010	0.009	0.009	0.025	0.029	0.026	0.026	0.025	0.020	0.025	0.020	80.0
	生活污水	0.037	0.030	0.035	0.033	0.038	0.034	0.035	0.217	0.143	0.226	0.233	0.125	0.229	0.199	0.160	103
	工业废水	0.128	0.131	0.130	0.121	0.122	0.143	0.129	1.27	0.906	1.04	1.21	0.887	1.25	1.09	1.00	96.5
4-辛基苯酚	地表水	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.023	0.025	0.019	0.017	0.016	0.020	0.020	0.020	100
	生活污水	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.161	0.188	0.147	0.144	0.147	0.150	0.156	0.160	97.6
	工业废水	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	1.02	0.943	0.806	0.924	1.052	0.915	0.943	1.00	94.3
4-壬基酚	地表水	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.025	0.026	0.018	0.018	0.017	0.018	0.020	0.020	102
	生活污水	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.162	0.160	0.138	0.166	0.161	0.187	0.162	0.160	101
	工业废水	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.803	0.854	0.775	0.754	0.786	0.781	0.792	1.00	79.2
双酚 A	地表水	0.007	0.006	0.006	0.005	0.011	0.009	0.007	0.026	0.021	0.022	0.031	0.023	0.027	0.025	0.020	88.3
	生活污水	0.028	0.030	0.039	0.041	0.040	0.036	0.036	0.162	0.189	0.164	0.176	0.154	0.153	0.166	0.160	81.7
	工业废水	0.349	0.348	0.342	0.351	0.347	0.336	0.346	1.41	1.50	1.20	1.67	1.11	1.13	1.34	1.00	99.0
双酚 A-d <sub>16</sub>	地表水	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.025	0.025	0.020	0.019	0.020	0.019	0.021	0.020	107
	生活污水	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.164	0.164	0.160	0.158	0.171	0.145	0.160	0.160	100
	工业废水	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	1.272	0.893	0.925	1.005	0.896	0.974	0.994	1.00	99.4

表 1-56 正确度测试数据（液液萃取法，实际水样加标样品）

验证单位：天津市生态环境监测中心

测试日期：2021-03-07 至 2021-03-10

目标化合物	水样	样品测定结果 (µg/L)							加标样品测定结果 (µg/L)							加标浓度 (µg/L)	加标回收率 (%)
		1	2	3	4	5	6	平均值	1	2	3	4	5	6	平均值		
4-叔丁基苯酚	地表水	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.016	0.017	0.014	0.017	0.018	0.014	0.016	0.020	80.0
	生活污水	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.136	0.153	0.145	0.145	0.156	0.143	0.146	0.160	91.5
	工业废水	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	1.08	0.940	0.926	0.931	0.932	0.916	0.954	1.00	95.4
	海水	0.009	0.010	0.009	0.009	0.008	0.009	0.009	0.032	0.032	0.027	0.032	0.032	0.028	0.031	0.040	53.8
4-丁基苯酚	地表水	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.017	0.017	0.013	0.017	0.017	0.013	0.016	0.020	78.3
	生活污水	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.144	0.158	0.151	0.173	0.182	0.164	0.162	0.160	101
	工业废水	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	1.08	0.936	0.928	0.933	0.940	0.931	0.958	1.00	95.8
	海水	0.006	0.006	0.006	0.007	0.007	0.007	0.007	0.035	0.033	0.034	0.037	0.032	0.035	0.034	0.040	69.6
4-戊基苯酚	地表水	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.018	0.017	0.014	0.018	0.017	0.014	0.016	0.020	81.7
	生活污水	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.136	0.158	0.154	0.149	0.182	0.152	0.155	0.160	97.0
	工业废水	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	1.10	0.941	0.928	0.944	0.945	0.949	0.968	1.00	96.8
	海水	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.037	0.034	0.032	0.035	0.034	0.034	0.034	0.040	85.8
4-己基苯酚	地表水	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.017	0.017	0.014	0.017	0.017	0.014	0.016	0.020	80.0
	生活污水	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.126	0.153	0.154	0.148	0.181	0.152	0.152	0.160	95.2
	工业废水	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	1.13	0.937	0.951	0.952	0.944	0.949	0.977	1.00	97.7
	海水	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.034	0.032	0.030	0.033	0.031	0.033	0.032	0.040	80.4
4-叔辛基苯酚	地表水	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.017	0.018	0.015	0.017	0.018	0.015	0.017	0.020	83.3
	生活污水	0.012	0.013	0.013	0.013	0.015	0.014	0.013	0.127	0.155	0.154	0.150	0.184	0.152	0.154	0.160	87.7
	工业废水	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	1.16	0.967	0.964	0.970	0.968	0.965	0.999	1.00	99.9

目标化合物	水样	样品测定结果 (µg/L)							加标样品测定结果 (µg/L)							加标浓度 (µg/L)	加标回收率 (%)
		1	2	3	4	5	6	平均值	1	2	3	4	5	6	平均值		
	海水	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.035	0.034	0.032	0.035	0.033	0.035	0.034	0.040	85.0
4-庚基苯酚	地表水	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.018	0.019	0.016	0.018	0.018	0.017	0.018	0.020	88.3
	生活污水	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.140	0.163	0.161	0.162	0.169	0.159	0.159	0.160	99.4
	工业废水	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	1.21	1.02	1.01	1.01	1.01	0.996	1.04	1.00	104
	海水	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.036	0.034	0.034	0.035	0.033	0.033	0.034	0.040	85.4
4-支链壬基酚	地表水	0.015	0.020	0.010	0.017	0.016	0.012	0.015	0.027	0.032	0.034	0.033	0.039	0.033	0.033	0.020	90.0
	生活污水	0.058	0.063	0.066	0.068	0.070	0.070	0.066	0.156	0.197	0.195	0.203	0.212	0.191	0.192	0.160	79.1
	工业废水	0.473	0.551	0.478	0.506	0.485	0.517	0.502	1.42	1.18	1.09	1.11	1.16	1.06	1.17	1.00	66.8
	海水	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.035	0.031	0.032	0.033	0.030	0.032	0.032	0.040	80.4
4-辛基苯酚	地表水	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.019	0.020	0.017	0.020	0.019	0.017	0.019	0.020	93.3
	生活污水	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.148	0.156	0.149	0.151	0.157	0.150	0.152	0.160	94.9
	工业废水	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	1.08	1.08	1.07	1.09	1.08	1.07	1.08	1.00	108
	海水	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.039	0.036	0.037	0.038	0.037	0.036	0.037	0.040	92.9
4-壬基酚	地表水	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.022	0.021	0.019	0.022	0.021	0.019	0.021	0.020	103
	生活污水	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.147	0.150	0.146	0.149	0.151	0.144	0.148	0.160	92.4
	工业废水	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	1.04	1.03	1.02	1.05	1.03	1.03	1.03	1.00	103
	海水	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.043	0.040	0.039	0.043	0.039	0.039	0.041	0.040	101
双酚 A	地表水	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.016	0.015	0.015	0.017	0.015	0.014	0.015	0.020	76.7
	生活污水	0.007	0.008	0.007	0.008	0.008	0.009	0.008	0.099	0.108	0.106	0.115	0.125	0.116	0.112	0.160	64.8
	工业废水	0.441	0.456	0.434	0.470	0.440	0.457	0.450	0.885	1.01	0.962	0.906	1.05	0.998	0.969	1.00	51.9
	海水	0.003	0.004	0.003	0.004	0.004	0.004	0.003	0.031	0.028	0.025	0.03	0.029	0.026	0.028	0.040	61.3
双酚 A-d16	地表水	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.016	0.015	0.014	0.015	0.015	0.014	0.015	0.020	74.2
	生活污水	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.109	0.129	0.123	0.123	0.142	0.134	0.127	0.160	79.2

目标化合物	水样	样品测定结果 (µg/L)							加标样品测定结果 (µg/L)							加标浓度 (µg/L)	加标回收率 (%)
		1	2	3	4	5	6	平均值	1	2	3	4	5	6	平均值		
	工业废水	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.852	0.903	0.929	0.863	0.921	0.949	0.903	1.00	90.3
	海水	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.032	0.031	0.028	0.032	0.031	0.028	0.030	0.040	75.8

表 1-57 正确度测试数据（固相萃取法，实际水样加标样品）

验证单位：天津市生态环境监测中心

测试日期：2021-03-07 至 2021-03-10

目标化合物	水样	样品测定结果 (µg/L)							加标样品测定结果 (µg/L)							加标浓度 (µg/L)	加标回收率 (%)
		1	2	3	4	5	6	平均值	1	2	3	4	5	6	平均值		
4-叔丁基苯酚	地表水	0.020	0.018	0.018	0.016	0.018	0.016	0.018	0.036	0.034	0.034	0.032	0.034	0.032	0.034	0.020	80.0
	生活污水	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.110	0.102	0.104	0.107	0.104	0.102	0.105	0.160	65.5
	工业废水	0.012	0.013	0.016	0.013	0.013	0.014	0.014	0.919	0.871	0.882	0.915	0.872	0.884	0.891	1.00	87.7
4-丁基苯酚	地表水	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.019	0.017	0.018	0.017	0.019	0.018	0.018	0.020	90.0
	生活污水	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.116	0.108	0.110	0.111	0.112	0.114	0.112	0.160	69.9
	工业废水	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.957	0.895	0.884	0.947	0.897	0.909	0.915	1.00	91.5
4-戊基苯酚	地表水	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.020	0.020	0.019	0.019	0.019	0.021	0.020	0.020	98.3
	生活污水	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.115	0.106	0.110	0.110	0.107	0.111	0.110	0.160	68.6
	工业废水	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.956	0.904	0.887	0.945	0.908	0.891	0.915	1.00	91.5
4-己基苯酚	地表水	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.018	0.020	0.019	0.021	0.018	0.021	0.020	0.020	97.5
	生活污水	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.110	0.102	0.107	0.105	0.103	0.106	0.106	0.160	65.9
	工业废水	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.893	0.866	0.843	0.890	0.854	0.857	0.867	1.00	86.7
4-叔辛基苯酚	地表水	0.007	0.009	0.007	0.009	0.007	0.009	0.008	0.019	0.019	0.019	0.019	0.019	0.020	0.019	0.020	55.8
	生活污水	0.018	0.016	0.018	0.017	0.018	0.017	0.017	0.114	0.125	0.111	0.109	0.121	0.109	0.115	0.160	60.9
	工业废水	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.795	0.790	0.753	0.792	0.781	0.765	0.779	1.00	77.9
4-庚基苯酚	地表水	0.007	0.008	0.007	0.008	0.007	0.008	0.008	0.018	0.022	0.017	0.022	0.015	0.023	0.020	0.020	60.0
	生活污水	0.007	0.006	0.007	0.005	0.007	0.006	0.006	0.092	0.082	0.087	0.087	0.083	0.087	0.087	0.160	50.4
	工业废水	0.017	0.018	0.017	0.018	0.017	0.018	0.018	0.769	0.734	0.724	0.749	0.732	0.722	0.738	1.00	72.1
4-支链	地表水	0.013	0.018	0.014	0.014	0.012	0.016	0.015	0.034	0.029	0.033	0.031	0.032	0.041	0.033	0.020	93.7

目标化合物	水样	样品测定结果 (µg/L)							加标样品测定结果 (µg/L)							加标浓度 (µg/L)	加标回收率 (%)
		1	2	3	4	5	6	平均值	1	2	3	4	5	6	平均值		
壬基酚	生活污水	0.128	0.115	0.106	0.124	0.107	0.119	0.117	0.266	0.248	0.259	0.274	0.267	0.260	0.262	0.160	91.1
	工业废水	0.334	0.364	0.378	0.351	0.362	0.335	0.354	1.14	1.05	1.08	1.24	1.15	1.05	1.12	1.00	76.4
4-辛基苯酚	地表水	0.012	0.015	0.011	0.015	0.012	0.015	0.013	0.025	0.025	0.021	0.025	0.022	0.025	0.025	0.020	60.0
	生活污水	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.092	0.078	0.085	0.088	0.080	0.085	0.085	0.160	52.9
	工业废水	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.943	0.749	0.889	0.967	0.760	0.892	0.867	1.00	86.7
4-壬基酚	地表水	0.017	0.019	0.016	0.018	0.018	0.019	0.018	0.034	0.034	0.036	0.034	0.034	0.035	0.035	0.020	83.3
	生活污水	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.091	0.086	0.093	0.098	0.087	0.092	0.091	0.160	57.0
	工业废水	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.694	0.507	0.618	0.719	0.516	0.622	0.613	1.00	61.3
双酚 A	地表水	0.019	0.018	0.013	0.017	0.022	0.020	0.018	0.038	0.038	0.040	0.037	0.039	0.037	0.038	0.020	100
	生活污水	0.064	0.056	0.062	0.056	0.063	0.058	0.060	0.154	0.159	0.151	0.156	0.156	0.171	0.158	0.160	61.3
	工业废水	0.480	0.401	0.483	0.407	0.494	0.412	0.45	1.37	1.32	1.37	1.41	1.33	1.43	1.37	1.00	92.6
双酚 A-d <sub>16</sub>	地表水	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.020	0.021	0.020	0.020	0.019	0.020	0.020	0.020	100
	生活污水	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.094	0.075	0.089	0.090	0.075	0.087	0.085	0.160	53.1
	工业废水	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.848	0.822	0.827	0.870	0.819	0.880	0.844	1.00	84.4

表 1-58 正确度测试数据（液液萃取法，实际水样加标样品）

验证单位：北京市科学技术研究院资源环境研究所

测试日期：2021-02-20 至 2021-02-25

目标化合物	水样	样品测定结果 (µg/L)							加标样品测定结果 (µg/L)							加标浓度 (µg/L)	加标回收率 (%)
		1	2	3	4	5	6	平均值	1	2	3	4	5	6	平均值		
4-叔丁基苯酚	地表水	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.016	0.018	0.018	0.018	0.018	0.019	0.018	0.020	89.2
	生活污水	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.129	0.127	0.123	0.122	0.135	0.133	0.128	0.160	80.1
	工业废水	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.908	0.893	0.842	0.873	0.863	0.822	0.867	1.00	86.7
	海水	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.031	0.031	0.032	0.032	0.029	0.029	0.031	0.040	76.7
4-丁基苯酚	地表水	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.019	0.019	0.019	0.017	0.017	0.017	0.018	0.020	90.0
	生活污水	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.114	0.119	0.118	0.120	0.120	0.120	0.119	0.160	74.1
	工业废水	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.750	0.739	0.696	0.714	0.676	0.701	0.713	1.00	71.3
	海水	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.033	0.034	0.034	0.038	0.038	0.037	0.036	0.040	89.2
4-戊基苯酚	地表水	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.018	0.018	0.018	0.016	0.016	0.017	0.017	0.020	85.8
	生活污水	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.117	0.123	0.123	0.126	0.145	0.155	0.132	0.160	82.2
	工业废水	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.729	0.796	0.783	0.751	0.760	0.795	0.769	1.00	76.9
	海水	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.026	0.027	0.028	0.029	0.029	0.029	0.028	0.040	70.0
4-己基苯酚	地表水	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.017	0.018	0.018	0.017	0.017	0.017	0.017	0.020	86.7
	生活污水	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.137	0.141	0.140	0.131	0.132	0.129	0.135	0.160	84.4
	工业废水	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.820	0.848	0.827	0.802	0.840	0.825	0.827	1.00	82.7
	海水	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.026	0.027	0.030	0.031	0.034	0.024	0.029	0.040	71.7
4-叔辛基苯酚	地表水	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.015	0.015	0.015	0.014	0.014	0.014	0.015	0.020	72.5
	生活污水	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.145	0.145	0.144	0.137	0.135	0.132	0.140	0.160	87.3
	工业废水	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.803	0.835	0.839	0.793	0.782	0.803	0.809	1.00	80.9

目标化合物	水样	样品测定结果 (µg/L)							加标样品测定结果 (µg/L)							加标浓度 (µg/L)	加标回收率 (%)
		1	2	3	4	5	6	平均值	1	2	3	4	5	6	平均值		
	海水	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.032	0.033	0.036	0.037	0.039	0.039	0.036	0.040	90.0
4-庚基苯酚	地表水	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.018	0.018	0.018	0.017	0.017	0.018	0.018	0.020	88.3
	生活污水	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.153	0.154	0.152	0.151	0.142	0.142	0.149	0.160	93.1
	工业废水	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.858	0.813	0.866	0.854	0.832	0.842	0.844	1.00	84.4
	海水	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.037	0.038	0.038	0.035	0.035	0.035	0.036	0.040	90.8
4-支链壬基酚	地表水	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.019	0.018	0.020	0.016	0.018	0.020	0.019	0.020	92.5
	生活污水	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.130	0.137	0.125	0.117	0.146	0.147	0.134	0.160	83.5
	工业废水	0.247	0.153	0.180	0.222	0.226	0.155	0.197	1.095	0.998	0.971	0.915	0.990	1.027	0.999	1.00	80.2
	海水	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.028	0.025	0.028	0.025	0.029	0.024	0.027	0.040	66.3
4-辛基苯酚	地表水	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.018	0.021	0.015	0.017	0.018	0.016	0.018	0.020	87.5
	生活污水	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.158	0.148	0.139	0.132	0.142	0.142	0.144	0.160	89.7
	工业废水	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.839	0.856	0.896	0.894	0.907	0.833	0.871	1.00	87.1
	海水	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.031	0.034	0.037	0.035	0.036	0.040	0.036	0.040	88.8
4-壬基酚	地表水	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.016	0.019	0.018	0.017	0.016	0.018	0.017	0.020	86.7
	生活污水	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.157	0.161	0.140	0.151	0.151	0.155	0.153	0.160	95.3
	工业废水	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	1.07	0.983	1.04	1.01	1.06	0.944	1.02	1.00	102
	海水	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.039	0.032	0.034	0.027	0.028	0.027	0.031	0.040	77.9
双酚 A	地表水	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.018	0.018	0.018	0.019	0.017	0.018	0.018	0.020	90.0
	生活污水	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.138	0.144	0.141	0.125	0.121	0.126	0.133	0.160	82.8
	工业废水	0.370	0.402	0.399	0.473	0.369	0.429	0.407	1.30	1.15	1.09	1.11	1.09	1.11	1.14	1.00	73.5
	海水	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.035	0.035	0.036	0.035	0.036	0.035	0.035	0.040	88.3
双酚 A-d16	地表水	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.017	0.018	0.017	0.019	0.017	0.018	0.018	0.020	88.3
	生活污水	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.148	0.142	0.141	0.143	0.136	0.134	0.141	0.160	87.9

目标化合物	水样	样品测定结果 (µg/L)							加标样品测定结果 (µg/L)							加标浓度 (µg/L)	加标回收率 (%)
		1	2	3	4	5	6	平均值	1	2	3	4	5	6	平均值		
	工业废水	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.937	0.883	0.875	0.889	0.887	0.865	0.889	1.00	88.9
	海水	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.033	0.034	0.035	0.034	0.036	0.037	0.035	0.040	87.1

表 1-59 正确度测试数据（固相萃取法，实际水样加标样品）

验证单位：北京市科学技术研究院资源环境研究所

测试日期：2021-02-20 至 2021-02-25

目标化合物	水样	样品测定结果 (µg/L)							加标样品测定结果 (µg/L)							加标浓度 (µg/L)	加标回收率 (%)
		1	2	3	4	5	6	平均值	1	2	3	4	5	6	平均值		
4-叔丁基苯酚	地表水	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.015	0.015	0.012	0.013	0.013	0.014	0.014	0.020	68.3
	生活污水	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.135	0.132	0.134	0.129	0.124	0.122	0.129	0.160	80.8
	工业废水	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.799	0.789	0.798	0.838	0.789	0.812	0.804	1.00	80.4
4-丁基苯酚	地表水	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.017	0.016	0.017	0.017	0.017	0.017	0.017	0.020	84.2
	生活污水	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.139	0.138	0.138	0.129	0.128	0.125	0.133	0.160	83.0
	工业废水	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.746	0.756	0.754	0.738	0.728	0.702	0.737	1.00	73.7
4-戊基苯酚	地表水	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.016	0.016	0.016	0.016	0.017	0.017	0.016	0.020	81.7
	生活污水	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.156	0.146	0.145	0.144	0.132	0.130	0.142	0.160	88.9
	工业废水	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.755	0.787	0.774	0.738	0.769	0.752	0.763	1.00	76.3
4-己基苯酚	地表水	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.016	0.016	0.016	0.017	0.017	0.017	0.017	0.020	82.5
	生活污水	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.120	0.121	0.120	0.125	0.125	0.126	0.123	0.160	76.8
	工业废水	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.796	0.844	0.831	0.820	0.833	0.826	0.825	1.00	82.5
4-叔辛基苯酚	地表水	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.014	0.014	0.014	0.014	0.014	0.014	0.014	0.020	70.0
	生活污水	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.130	0.129	0.126	0.128	0.127	0.126	0.128	0.160	79.8
	工业废水	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.792	0.777	0.782	0.819	0.781	0.797	0.791	1.00	79.1
4-庚基苯酚	地表水	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.017	0.017	0.017	0.017	0.017	0.018	0.017	0.020	85.8
	生活污水	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.133	0.130	0.137	0.136	0.136	0.140	0.135	0.160	84.6
	工业废水	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.841	0.866	0.835	0.823	0.850	0.823	0.840	1.00	84.0
4-支链	地表水	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.018	0.021	0.018	0.017	0.016	0.016	0.018	0.020	88.3

目标化合物	水样	样品测定结果 (µg/L)							加标样品测定结果 (µg/L)							加标浓度 (µg/L)	加标回收率 (%)
		1	2	3	4	5	6	平均值	1	2	3	4	5	6	平均值		
壬基酚	生活污水	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.117	0.138	0.129	0.132	0.121	0.143	0.130	0.160	81.3
	工业废水	0.224	0.151	0.201	0.151	0.156	0.166	0.175	0.988	0.936	0.969	0.920	0.951	0.969	0.956	1.00	78.1
4-辛基苯酚	地表水	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.014	0.019	0.014	0.017	0.015	0.015	0.016	0.020	78.3
	生活污水	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.166	0.167	0.168	0.159	0.156	0.144	0.160	0.160	100
	工业废水	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.989	0.900	0.963	0.950	0.980	0.868	0.942	1.00	94.2
4-壬基酚	地表水	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.016	0.013	0.014	0.016	0.015	0.014	0.015	0.020	73.3
	生活污水	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.150	0.151	0.144	0.154	0.140	0.129	0.145	0.160	90.4
	工业废水	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.920	0.921	0.971	0.956	0.982	0.915	0.944	1.00	94.4
双酚 A	地表水	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.017	0.018	0.018	0.018	0.018	0.018	0.018	0.020	89.2
	生活污水	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.136	0.127	0.121	0.135	0.134	0.131	0.131	0.160	81.7
	工业废水	0.399	0.422	0.411	0.380	0.376	0.383	0.395	1.16	1.17	1.13	1.15	0.968	1.00	1.10	1.00	70.1
双酚 A-d <sub>16</sub>	地表水	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.017	0.018	0.017	0.017	0.017	0.017	0.017	0.020	85.8
	生活污水	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.140	0.149	0.142	0.136	0.138	0.158	0.144	0.160	89.9
	工业废水	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.880	0.890	0.903	0.824	0.847	0.864	0.868	1.00	86.8

表 1-60 正确度测试数据（液液萃取法，实际水样加标样品）

验证单位：青岛京诚检测科技有限公司

测试日期：2021.02.15—2021-02.18

目标化合物	水样	样品测定结果 (µg/L)							加标样品测定结果 (µg/L)							加标浓度 (µg/L)	加标回收率 (%)
		1	2	3	4	5	6	平均值	1	2	3	4	5	6	平均值		
4-叔丁基苯酚	地表水	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.020	0.015	0.020	0.015	0.020	0.015	0.018	0.020	82.5
	生活污水	0.001	0.002	0.002	0.001	0.002	0.002	0.002	0.150	0.151	0.149	0.148	0.150	0.147	0.149	0.160	92.2
	工业废水	0.01	0.01	0.01	0.009	0.01	0.009	0.010	0.820	0.830	0.820	0.800	0.820	0.810	0.817	1.00	80.7
	海水	0.015	0.015	0.014	0.016	0.014	0.014	0.015	0.053	0.049	0.050	0.053	0.049	0.050	0.051	0.040	90.0
4-丁基苯酚	地表水	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.020	0.015	0.021	0.015	0.022	0.015	0.018	0.020	85.0
	生活污水	0.014	0.021	0.005	0.022	0.017	0.01	0.015	0.163	0.164	0.167	0.161	0.165	0.164	0.164	0.160	93.2
	工业废水	0.001	0.001	0.001	0.001	0.002	0.002	0.001	0.842	0.855	0.839	0.830	0.848	0.838	0.842	1.00	84.1
	海水	0.011	0.005	0.008	0.013	0.015	0.016	0.011	0.047	0.045	0.048	0.055	0.051	0.054	0.050	0.040	96.7
4-戊基苯酚	地表水	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.020	0.015	0.020	0.015	0.021	0.015	0.018	0.020	88.3
	生活污水	0.003	0.003	0.003	0.001	0.001	0.004	0.003	0.168	0.166	0.167	0.164	0.165	0.165	0.166	0.160	102
	工业废水	0.004	0.004	0.004	0.004	0.003	0.003	0.004	0.862	0.874	0.860	0.853	0.870	0.862	0.864	1.00	86.0
	海水	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.040	0.036	0.037	0.040	0.037	0.037	0.038	0.040	92.1
4-己基苯酚	地表水	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.021	0.015	0.021	0.015	0.022	0.016	0.018	0.020	91.7
	生活污水	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.177	0.175	0.179	0.175	0.174	0.174	0.176	0.160	109
	工业废水	0.009	0.01	0.01	0.011	0.011	0.011	0.010	0.866	0.878	0.872	0.855	0.877	0.873	0.870	1.00	86.0
	海水	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.041	0.037	0.039	0.041	0.037	0.038	0.039	0.040	94.6
4-叔辛基苯酚	地表水	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.022	0.017	0.022	0.017	0.022	0.016	0.019	0.020	91.7
	生活污水	0.018	0.018	0.02	0.019	0.019	0.02	0.019	0.189	0.189	0.189	0.188	0.187	0.187	0.188	0.160	106

目标化合物	水样	样品测定结果 (µg/L)							加标样品测定结果 (µg/L)							加标浓度 (µg/L)	加标回收率 (%)
		1	2	3	4	5	6	平均值	1	2	3	4	5	6	平均值		
	工业废水	0.002	0.001	0.002	0.002	0.001	0.002	0.002	0.811	0.832	0.817	0.796	0.822	0.810	0.815	1.00	81.3
	海水	0.003	0.003	0.003	0.003	0.003	0.004	0.003	0.044	0.040	0.042	0.045	0.041	0.041	0.042	0.040	97.5
4-庚基苯酚	地表水	0.004	0.004	0.005	0.004	0.004	0.005	0.004	0.024	0.017	0.024	0.017	0.026	0.018	0.021	0.020	83.3
	生活污水	0.004	0.003	0.002	0.002	0.002	0.004	0.003	0.187	0.185	0.164	0.19	0.165	0.136	0.171	0.160	105
	工业废水	0.006	0.007	0.006	0.006	0.007	0.007	0.007	0.812	0.868	0.857	0.817	0.859	0.871	0.847	1.00	84.1
	海水	0.002	0.004	0.003	0.004	0.003	0.003	0.003	0.044	0.042	0.043	0.044	0.042	0.043	0.043	0.040	99.6
4-支链壬基酚	地表水	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.020	0.020	0.020	0.018	0.012	0.022	0.019	0.020	93.3
	生活污水	0.022	0.032	0.029	0.033	0.035	0.031	0.030	0.193	0.217	0.178	0.178	0.178	0.152	0.183	0.160	95.2
	工业废水	0.387	0.473	0.503	0.396	0.519	0.439	0.453	1.19	1.43	1.37	1.18	1.00	1.28	1.24	1.00	78.9
	海水	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.035	0.034	0.022	0.037	0.038	0.022	0.031	0.040	78.3
4-辛基苯酚	地表水	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.021	0.015	0.022	0.016	0.023	0.017	0.019	0.020	95.0
	生活污水	0.002	0.002	0.001	0.002	0.002	0.002	0.002	0.169	0.157	0.169	0.157	0.158	0.162	0.162	0.160	100
	工业废水	0.014	0.017	0.015	0.016	0	0.015	0.013	0.738	0.820	0.766	0.760	0.817	0.775	0.779	1.00	76.7
	海水	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.041	0.037	0.038	0.043	0.038	0.039	0.039	0.040	98.3
4-壬基酚	地表水	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.021	0.016	0.021	0.016	0.023	0.016	0.019	0.020	94.2
	生活污水	0.01	0.01	0.01	0.008	0.007	0.009	0.009	0.193	0.176	0.190	0.177	0.178	0.179	0.182	0.160	108
	工业废水	0.022	0.047	0.05	0.054	0.056	0.026	0.043	0.687	0.773	0.683	0.711	0.777	0.702	0.722	1.00	68.0
	海水	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.043	0.039	0.040	0.044	0.039	0.040	0.041	0.040	102
双酚 A	地表水	0.005	0.005	0.003	0.008	0.012	0.009	0.008	0.026	0.021	0.026	0.019	0.025	0.031	0.025	0.020	88.3
	生活污水	0.021	0.019	0.021	0.023	0.037	0.022	0.024	0.191	0.173	0.184	0.177	0.169	0.175	0.178	0.160	96.5
	工业废水	0.668	0.681	0.666	0.684	0.511	0.695	0.651	1.29	1.33	1.30	1.33	1.38	1.33	1.33	1.00	67.6
	海水	0.008	0.011	0.01	0.014	0.012	0.009	0.011	0.043	0.035	0.039	0.041	0.035	0.039	0.039	0.040	70.0

目标化合物	水样	样品测定结果 (µg/L)							加标样品测定结果 (µg/L)							加标浓度 (µg/L)	加标回收率 (%)
		1	2	3	4	5	6	平均值	1	2	3	4	5	6	平均值		
双酚 A- <i>d</i> <sub>16</sub>	地表水	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.009	0.015	0.014	0.017	0.015	0.009	0.013	0.020	65.8
	生活污水	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.151	0.152	0.126	0.127	0.140	0.132	0.138	0.160	86.3
	工业废水	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.733	0.749	0.724	0.739	0.760	0.736	0.740	1.00	74.0
	海水	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.036	0.035	0.038	0.037	0.034	0.038	0.036	0.040	90.8

表 1-61 正确度测试数据（固相萃取法，实际水样加标样品）

验证单位：青岛京诚检测科技有限公司

测试日期：2021.02.15—2021-02.18

目标化合物	水样	样品测定结果 (µg/L)							加标样品测定结果 (µg/L)							加标浓度 (µg/L)	加标回收率 (%)
		1	2	3	4	5	6	平均值	1	2	3	4	5	6	平均值		
4-叔丁基苯酚	地表水	0.004	0.003	0.004	0.003	0.004	0.003	0.004	0.018	0.017	0.017	0.020	0.019	0.020	0.019	0.020	75.0
	生活污水	0.005	0.004	0.005	0.004	0.003	0.004	0.004	0.117	0.102	0.113	0.101	0.115	0.099	0.108	0.160	64.8
	工业废水	0.008	0.012	0.008	0.012	0.009	0.013	0.010	0.767	0.858	0.744	0.834	0.749	0.841	0.799	1.00	78.9
4-丁基苯酚	地表水	0.003	0.001	0.003	0.004	0.003	0.003	0.003	0.019	0.018	0.018	0.023	0.021	0.021	0.020	0.020	85.8
	生活污水	0.136	0.121	0.138	0.112	0.147	0.119	0.129	0.251	0.263	0.233	0.246	0.346	0.232	0.245	0.160	72.7
	工业废水	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.793	0.917	0.776	0.901	0.782	0.898	0.845	1.00	84.5
4-戊基苯酚	地表水	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.016	0.017	0.016	0.019	0.018	0.018	0.017	0.020	86.7
	生活污水	0.01	0.01	0.006	0.009	0.009	0.009	0.009	0.145	0.121	0.140	0.121	0.140	0.114	0.130	0.160	75.8
	工业废水	0.019	0.023	0.02	0.024	0.018	0.024	0.021	0.830	0.954	0.821	0.945	0.827	0.944	0.887	1.00	86.6
4-己基苯酚	地表水	0.002	0.001	0.003	0.001	0.002	0.001	0.002	0.018	0.018	0.017	0.019	0.019	0.021	0.019	0.020	85.0
	生活污水	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.149	0.122	0.148	0.128	0.149	0.123	0.137	0.160	84.1
	工业废水	0.012	0.016	0.016	0.018	0.016	0.019	0.016	0.842	0.966	0.844	0.972	0.837	0.947	0.901	1.00	88.5
4-叔辛基苯酚	地表水	0.007	0.005	0.008	0.005	0.008	0.005	0.006	0.022	0.022	0.020	0.024	0.025	0.024	0.023	0.020	82.5
	生活污水	0.033	0.031	0.03	0.029	0.032	0.029	0.031	0.169	0.140	0.163	0.133	0.163	0.133	0.150	0.160	74.7
	工业废水	0.014	0.02	0.019	0.019	0.015	0.017	0.017	0.766	0.877	0.766	0.875	0.766	0.842	0.815	1.00	79.8
4-庚基苯酚	地表水	0.004	0.001	0.004	0.001	0.004	0.001	0.003	0.021	0.021	0.020	0.022	0.024	0.022	0.022	0.020	95.8
	生活污水	0.007	0.006	0.01	0.006	0.008	0.011	0.008	0.155	0.131	0.158	0.127	0.153	0.128	0.142	0.160	83.8
	工业废水	0.139	0.123	0.139	0.122	0.115	0.111	0.095	1.05	1.21	0.881	1.14	0.976	1.12	1.06	1.00	93.8

目标化合物	水样	样品测定结果 (µg/L)							加标样品测定结果 (µg/L)							加标浓度 (µg/L)	加标回收率 (%)
		1	2	3	4	5	6	平均值	1	2	3	4	5	6	平均值		
4-支链壬基酚	地表水	0.005	0.007	0.006	0.006	0.007	0.007	0.006	0.023	0.022	0.021	0.021	0.020	0.022	0.022	0.020	75.8
	生活污水	0.141	0.143	0.134	0.131	0.132	0.156	0.140	0.296	0.245	0.256	0.307	0.267	0.301	0.279	0.160	87.0
	工业废水	0.314	0.406	0.286	0.401	0.292	0.331	0.338	1.33	1.25	1.26	1.14	1.36	1.41	1.29	1.00	95.3
4-辛基苯酚	地表水	0.003	0.001	0.003	0.002	0.004	0.002	0.003	0.016	0.017	0.017	0.019	0.027	0.021	0.020	0.020	85.0
	生活污水	0.015	0.01	0.017	0.009	0.014	0.012	0.013	0.138	0.126	0.139	0.135	0.148	0.128	0.136	0.160	76.8
	工业废水	0.017	0.015	0.017	0.018	0.019	0.017	0.017	0.931	1.05	0.801	1.03	0.864	0.996	0.945	1.00	92.8
4-壬基酚	地表水	0.003	0.001	0.003	0.001	0.003	0.002	0.002	0.019	0.015	0.019	0.016	0.021	0.018	0.018	0.020	79.2
	生活污水	0.02	0.015	0.022	0.013	0.021	0.015	0.018	0.108	0.106	0.101	0.112	0.104	0.104	0.106	0.160	55.1
	工业废水	0.051	0.045	0.045	0.066	0.044	0.043	0.049	0.776	0.886	0.683	0.783	0.692	0.782	0.767	1.00	71.8
双酚 A	地表水	0.016	0.017	0.012	0.012	0.012	0.015	0.014	0.024	0.025	0.024	0.029	0.033	0.031	0.028	0.020	68.3
	生活污水	0.016	0.012	0.017	0.020	0.020	0.021	0.018	0.183	0.147	0.171	0.154	0.167	0.150	0.162	0.160	90.2
	工业废水	0.484	0.701	0.515	0.993	0.653	0.735	0.680	1.80	1.39	1.9	1.51	1.39	1.51	1.58	1.00	90.3
双酚 A-d <sub>16</sub>	地表水	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.019	0.018	0.018	0.018	0.018	0.019	0.018	0.020	91.7
	生活污水	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.153	0.132	0.153	0.131	0.153	0.133	0.143	0.160	89.1
	工业废水	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	1.22	0.856	0.95	0.868	0.893	0.934	0.954	1.00	95.4

表 1-62 正确度测试数据（液液萃取法，实际水样加标样品）

验证单位：齐鲁师范学院分析检测中心

测试日期：2021.02.28—2021-03.06

目标化合物	水样	样品测定结果 (µg/L)							加标样品测定结果 (µg/L)							加标浓度 (µg/L)	加标回收率 (%)
		1	2	3	4	5	6	平均值	1	2	3	4	5	6	平均值		
4-叔丁基苯酚	地表水	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.014	0.015	0.015	0.015	0.018	0.019	0.016	0.020	80.0
	生活污水	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.134	0.123	0.15	0.179	0.176	0.134	0.149	0.160	93.3
	工业废水	0.007	0.006	0.003	0.006	0.005	0.006	0.006	0.607	0.748	0.704	0.693	0.787	0.733	0.712	1.00	70.7
	海水	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.047	0.047	0.06	0.049	0.047	0.05	0.050	0.040	125
4-丁基苯酚	地表水	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.014	0.014	0.013	0.014	0.018	0.018	0.015	0.020	75.8
	生活污水	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.145	0.13	0.166	0.186	0.191	0.144	0.160	0.160	100
	工业废水	0.010	0.009	0.005	0.009	0.011	0.009	0.009	0.621	0.860	0.789	0.775	0.900	0.841	0.798	1.00	78.9
	海水	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.028	0.035	0.035	0.028	0.036	0.037	0.033	0.040	82.9
4-戊基苯酚	地表水	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.014	0.014	0.017	0.015	0.015	0.017	0.015	0.020	76.7
	生活污水	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.156	0.134	0.19	0.177	0.186	0.14	0.164	0.160	102
	工业废水	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.654	0.974	0.917	0.896	1.04	0.97	0.909	1.00	90.9
	海水	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.029	0.036	0.035	0.029	0.038	0.036	0.034	0.040	84.6
4-己基苯酚	地表水	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.014	0.013	0.013	0.014	0.014	0.016	0.014	0.020	70.0
	生活污水	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.165	0.148	0.207	0.177	0.144	0.139	0.163	0.160	102
	工业废水	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.693	1.04	1.02	0.988	1.16	1.09	0.999	1.00	99.9
	海水	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.033	0.039	0.035	0.032	0.04	0.036	0.036	0.040	89.6
4-叔辛基苯酚	地表水	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.014	0.013	0.012	0.017	0.015	0.015	0.014	0.020	71.7
	生活污水	0.027	0.030	0.030	0.021	0.032	0.029	0.028	0.164	0.128	0.144	0.177	0.190	0.137	0.157	0.160	80.3

目标化合物	水样	样品测定结果 (µg/L)							加标样品测定结果 (µg/L)							加标浓度 (µg/L)	加标回收率 (%)
		1	2	3	4	5	6	平均值	1	2	3	4	5	6	平均值		
	工业废水	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.694	1.015	0.966	0.938	1.135	1.06	0.968	1.00	96.9
	海水	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.031	0.037	0.037	0.032	0.039	0.037	0.036	0.040	88.8
4-庚基苯酚	地表水	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.021	0.02	0.019	0.021	0.021	0.021	0.021	0.020	103
	生活污水	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.149	0.13	0.182	0.143	0.163	0.138	0.151	0.160	94.3
	工业废水	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.934	1.04	0.91	0.9	1.11	1.13	1.00	1.00	100
	海水	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.051	0.058	0.04	0.048	0.054	0.04	0.049	0.040	121
4-支链壬基酚	地表水	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.021	0.018	0.015	0.018	0.016	0.018	0.018	0.020	88.3
	生活污水	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.152	0.135	0.196	0.153	0.172	0.143	0.159	0.160	99.1
	工业废水	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	1.12	1.06	1.21	1.35	1.15	1.14	1.17	1.00	117
	海水	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.043	0.049	0.048	0.037	0.04	0.042	0.043	0.040	108
4-辛基苯酚	地表水	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.02	0.019	0.019	0.021	0.021	0.021	0.020	0.020	101
	生活污水	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.153	0.135	0.186	0.19	0.171	0.15	0.164	0.160	103
	工业废水	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.977	1.08	0.868	0.852	1.17	1.19	1.02	1.00	102
	海水	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.065	0.039	0.038	0.061	0.061	0.041	0.051	0.040	127
4-壬基酚	地表水	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.019	0.018	0.021	0.021	0.02	0.019	0.020	0.020	98.3
	生活污水	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.157	0.136	0.151	0.183	0.173	0.155	0.159	0.160	99.5
	工业废水	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.972	1.14	0.918	0.910	1.02	1.04	1.00	1.00	100
	海水	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.044	0.04	0.039	0.041	0.041	0.046	0.042	0.040	105
双酚 A	地表水	0.003	0.003	0.002	0.001	0.003	0.001	0.003	0.021	0.021	0.019	0.020	0.027	0.021	0.022	0.020	92.5
	生活污水	0.020	0.020	0.022	0.028	0.026	0.024	0.023	0.147	0.152	0.162	0.169	0.171	0.151	0.159	0.160	84.6
	工业废水	0.211	0.378	0.208	0.308	0.243	0.356	0.284	0.943	0.723	0.707	0.704	0.868	0.838	0.797	1.00	51.3
	海水	0.005	0.008	0.006	0.004	0.003	0.009	0.006	0.052	0.053	0.029	0.043	0.051	0.055	0.049	0.040	108

目标化合物	水样	样品测定结果 (µg/L)							加标样品测定结果 (µg/L)							加标浓度 (µg/L)	加标回收率 (%)
		1	2	3	4	5	6	平均值	1	2	3	4	5	6	平均值		
双酚 A- <i>d</i> <sub>16</sub>	地表水	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.014	0.013	0.016	0.017	0.015	0.021	0.016	0.020	80.0
	生活污水	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.152	0.148	0.162	0.156	0.161	0.145	0.154	0.160	96.3
	工业废水	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	1.08	1.03	1.14	1.14	1.35	1.20	1.16	1.00	116
	海水	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.054	0.053	0.03	0.031	0.054	0.048	0.045	0.040	113

表 1-63 正确度测试数据（固相萃取法，实际水样加标样品）

验证单位：齐鲁师范学院分析检测中心

测试日期：2021.02.28—2021-03.06

目标化合物	水样	样品测定结果 (µg/L)							加标样品测定结果 (µg/L)							加标浓度 (µg/L)	加标回收率 (%)
		1	2	3	4	5	6	平均值	1	2	3	4	5	6	平均值		
4-叔丁基苯酚	地表水	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.014	0.014	0.016	0.014	0.015	0.015	0.015	0.020	73.3
	生活污水	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.113	0.150	0.148	0.127	0.105	0.112	0.126	0.160	78.6
	工业废水	0.005	0.006	0.005	0.008	0.005	0.008	0.006	0.723	0.617	0.733	0.787	0.693	0.704	0.710	1.00	70.3
4-丁基苯酚	地表水	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.014	0.013	0.014	0.014	0.014	0.013	0.014	0.020	68.3
	生活污水	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.116	0.154	0.151	0.140	0.108	0.120	0.132	0.160	82.2
	工业废水	0.003	0.003	0.004	0.003	0.002	0.004	0.003	0.987	0.633	0.841	0.900	0.775	0.789	0.821	1.00	81.8
4-戊基苯酚	地表水	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.014	0.013	0.015	0.014	0.014	0.013	0.014	0.020	69.2
	生活污水	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.114	0.152	0.144	0.155	0.110	0.125	0.133	0.160	83.3
	工业废水	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	1.09	0.985	0.970	1.04	0.896	0.917	0.983	1.00	98.3
4-己基苯酚	地表水	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.013	0.013	0.014	0.014	0.013	0.013	0.013	0.020	66.7
	生活污水	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.113	0.151	0.139	0.154	0.119	0.129	0.134	0.160	83.9
	工业废水	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.746	0.842	1.09	1.06	0.988	1.02	0.958	1.00	95.8
4-叔辛基苯酚	地表水	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.014	0.012	0.016	0.013	0.014	0.013	0.014	0.020	68.3
	生活污水	0.032	0.033	0.030	0.028	0.035	0.039	0.035	0.110	0.147	0.134	0.159	0.098	0.124	0.129	0.160	59.9
	工业废水	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.698	0.733	1.06	1.14	0.938	0.966	0.923	1.00	92.3
4-庚基苯酚	地表水	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.019	0.021	0.020	0.023	0.020	0.021	0.021	0.020	103
	生活污水	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.141	0.166	0.184	0.181	0.142	0.140	0.159	0.160	99.4

目标化合物	水样	样品测定结果 (µg/L)							加标样品测定结果 (µg/L)							加标浓度 (µg/L)	加标回收率 (%)
		1	2	3	4	5	6	平均值	1	2	3	4	5	6	平均值		
	工业废水	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.856	0.861	0.925	1.11	0.900	0.910	0.927	1.00	92.7
4-支链壬基酚	地表水	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.020	0.024	0.017	0.016	0.020	0.025	0.020	0.020	102
	生活污水	0.073	0.065	0.085	0.072	0.091	0.081	0.078	0.150	0.192	0.209	0.186	0.152	0.169	0.176	0.160	61.6
	工业废水	0.192	0.175	0.183	0.167	0.201	0.193	0.185	0.987	0.894	1.14	1.15	1.05	1.21	1.07	1.00	88.7
4-辛基苯酚	地表水	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.019	0.020	0.020	0.023	0.02	0.021	0.021	0.020	103
	生活污水	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.123	0.158	0.163	0.162	0.137	0.129	0.145	0.160	90.8
	工业废水	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	1.01	0.704	1.19	1.17	0.852	0.868	0.966	1.00	96.6
4-壬基酚	地表水	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.018	0.020	0.020	0.021	0.019	0.020	0.020	0.020	98.3
	生活污水	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.110	0.151	0.134	0.137	0.124	0.125	0.130	0.160	81.4
	工业废水	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	1.18	0.724	1.24	1.22	0.710	0.718	0.966	1.00	96.6
双酚 A	地表水	0.009	0.009	0.008	0.013	0.007	0.007	0.009	0.018	0.018	0.025	0.025	0.027	0.031	0.024	0.020	75.8
	生活污水	0.051	0.058	0.043	0.062	0.067	0.056	0.056	0.224	0.257	0.259	0.231	0.178	0.226	0.229	0.160	108
	工业废水	0.398	0.399	0.366	0.416	0.321	0.450	0.392	0.993	0.889	0.838	0.868	0.904	0.907	0.900	1.00	50.7
双酚 A-d <sub>16</sub>	地表水	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.013	0.013	0.014	0.016	0.012	0.012	0.013	0.020	66.7
	生活污水	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.121	0.146	0.142	0.136	0.178	0.136	0.143	0.160	89.5
	工业废水	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	1.23	0.77	1.50	1.55	1.33	1.34	1.28	1.00	128

## 2 方法验证数据汇总

### 2.1 方法检出限、测定下限汇总

表 2-1 方法检出限、测定下限汇总表（液液萃取法）

化合物名称	浓度 (µg/L)							汇总结果
		1	2	3	4	5	6	
4-叔丁基苯酚	检出限	0.002	0.003	0.002	0.002	0.003	0.003	0.003
	测定下限	0.008	0.012	0.008	0.008	0.012	0.012	0.012
4-丁基苯酚	检出限	0.002	0.002	0.003	0.002	0.003	0.002	0.003
	测定下限	0.008	0.008	0.012	0.008	0.012	0.008	0.012
4-戊基苯酚	检出限	0.002	0.002	0.003	0.002	0.003	0.002	0.003
	测定下限	0.008	0.008	0.012	0.008	0.012	0.008	0.012
4-己基苯酚	检出限	0.002	0.002	0.003	0.002	0.003	0.002	0.003
	测定下限	0.008	0.008	0.012	0.008	0.012	0.008	0.012
4-叔辛基苯酚	检出限	0.002	0.002	0.003	0.002	0.003	0.003	0.003
	测定下限	0.008	0.008	0.012	0.008	0.012	0.012	0.012
4-庚基苯酚	检出限	0.002	0.002	0.003	0.002	0.003	0.003	0.003
	测定下限	0.008	0.008	0.012	0.008	0.012	0.012	0.012
4-支链壬基酚	检出限	0.008	0.005	0.003	0.003	0.009	0.003	0.009
	测定下限	0.032	0.020	0.012	0.012	0.036	0.012	0.036
4-辛基苯酚	检出限	0.003	0.002	0.003	0.002	0.002	0.003	0.003
	测定下限	0.012	0.008	0.012	0.008	0.008	0.012	0.012
4-壬基酚	检出限	0.003	0.002	0.002	0.002	0.004	0.003	0.004
	测定下限	0.012	0.008	0.008	0.008	0.016	0.012	0.016
双酚 A	检出限	0.004	0.005	0.003	0.002	0.005	0.002	0.005
	测定下限	0.016	0.020	0.012	0.008	0.020	0.008	0.020

表 2-2 方法检出限、测定下限汇总表（固相萃取法）

化合物名称	浓度 (µg/L)							汇总结果
		1	2	3	4	5	6	
4-叔丁基苯酚	检出限	0.002	0.005	0.006	0.002	0.002	0.003	0.006
	测定下限	0.008	0.020	0.024	0.008	0.008	0.012	0.024
4-丁基苯酚	检出限	0.003	0.001	0.002	0.003	0.002	0.002	0.003
	测定下限	0.012	0.004	0.008	0.012	0.008	0.008	0.012
4-戊基苯酚	检出限	0.003	0.001	0.003	0.002	0.004	0.002	0.004
	测定下限	0.012	0.004	0.012	0.008	0.016	0.008	0.016
4-己基苯酚	检出限	0.002	0.002	0.002	0.003	0.001	0.002	0.003
	测定下限	0.008	0.008	0.008	0.012	0.004	0.008	0.012
4-叔辛基苯酚	检出限	0.002	0.003	0.005	0.002	0.004	0.002	0.005
	测定下限	0.008	0.012	0.020	0.008	0.016	0.008	0.020

化合物名称	浓度 (μg/L)							汇总结果
		1	2	3	4	5	6	
4-庚基苯酚	检出限	0.002	0.003	0.009	0.002	0.005	0.003	0.009
	测定下限	0.008	0.012	0.036	0.008	0.020	0.012	0.036
4-支链壬基酚	检出限	0.005	0.003	0.006	0.002	0.02	0.004	0.02
	测定下限	0.020	0.009	0.024	0.008	0.08	0.016	0.08
4-辛基苯酚	检出限	0.002	0.002	0.003	0.002	0.002	0.002	0.003
	测定下限	0.008	0.008	0.012	0.008	0.008	0.008	0.012
4-壬基酚	检出限	0.002	0.002	0.005	0.002	0.005	0.002	0.005
	测定下限	0.008	0.008	0.020	0.008	0.020	0.008	0.020
双酚 A	检出限	0.007	0.005	0.02	0.002	0.009	0.003	0.02
	测定下限	0.028	0.020	0.08	0.008	0.036	0.012	0.08

结论：6家验证实验室的检出限结果为当取样体积为 500 mL，浓缩定容体积为 1.0 mL，进样量为 1.0 μL 时，液液萃取法中目标化合物的检出限为 0.003 μg/L~0.009 μg/L，测定下限为 0.012 μg/L~0.036 μg/L；固相萃取法中目标化合物的检出限为 0.003 μg/L~0.02 μg/L，测定下限为 0.012 μg/L~0.08 μg/L。

## 2.2 方法精密度测定数据汇总

表 2-3 精密度测试数据汇总表（液液萃取法，空白加标样品）

目标物	加标浓度 (µg/L)	项目	1	2	3	4	5	6	总均值 (µg/L)	实验室间标准偏差 (µg/L)	实验室间相对标准偏差 (%)	重复性限 (µg/L)	再现性限 (µg/L)
4-叔丁基苯酚	0.030	平均值 (µg/L)	0.025	0.023	0.036	0.024	0.034	0.026	0.028	0.0055	20	0.005	0.016
		标准偏差 (µg/L)	0.0015	0.0008	0.0028	0.0014	0.0015	0.0015					
		相对标准偏差 (%)	5.9	3.2	7.7	5.9	4.4	6.0					
	2.00	平均值 (µg/L)	1.87	1.73	1.59	1.66	1.85	1.58	1.71	0.13	7.4	0.31	0.45
		标准偏差 (µg/L)	0.13	0.050	0.19	0.030	0.085	0.098					
		相对标准偏差 (%)	6.8	2.9	12	1.8	4.6	6.2					
	3.60	平均值 (µg/L)	3.18	2.68	3.52	2.85	3.61	2.54	3.06	0.44	15	0.45	1.3
		标准偏差 (µg/L)	0.21	0.15	0.26	0.038	0.083	0.11					
		相对标准偏差 (%)	6.7	5.6	7.4	1.3	2.3	4.5					
4-丁基苯酚	0.030	平均值 (µg/L)	0.026	0.022	0.027	0.026	0.031	0.025	0.026	0.0029	11	0.004	0.009
		标准偏差 (µg/L)	0.0015	0	0.0015	0.0005	0.0026	0.0012					
		相对标准偏差 (%)	5.6	0	5.5	2.1	8.2	4.8					
	2.00	平均值 (µg/L)	1.88	1.70	1.74	1.67	1.89	1.63	1.75	0.11	6.2	0.36	0.45
		标准偏差 (µg/L)	0.10	0.046	0.26	0.029	0.089	0.11					
		相对标准偏差 (%)	5.6	2.7	15	1.7	4.7	7.0					
	3.60	平均值 (µg/L)	3.25	2.66	4.14	3.09	3.76	2.76	3.28	0.58	18	0.69	1.7
		标准偏差 (µg/L)	0.19	0.15	0.53	0.060	0.070	0.12					
		相对标准偏差 (%)	5.7	5.6	13	1.9	1.9	4.3					
4-戊	0.030	平均值 (µg/L)	0.027	0.022	0.029	0.024	0.032	0.027	0.027	0.0035	13	0.004	0.011

目标物	加标浓度 (µg/L)	项目	1	2	3	4	5	6	总均值 (µg/L)	实验室间标准偏差 (µg/L)	实验室间相对标准偏差 (%)	重复性限 (µg/L)	再现性限 (µg/L)
基苯酚		标准偏差 (µg/L)	0.0017	0.0005	0.0011	0.0008	0.0029	0.0009					
		相对标准偏差 (%)	6.3	2.3	3.8	3.4	9.2	3.3					
		平均值 (µg/L)	1.95	1.69	1.95	1.64	1.89	1.71					
	2.00	标准偏差 (µg/L)	0.081	0.056	0.22	0.050	0.094	0.15	1.81	0.14	7.8	0.35	0.50
		相对标准偏差 (%)	4.2	3.3	11	3.0	5.0	8.8					
		平均值 (µg/L)	3.43	2.69	4.07	3.13	3.78	3.13					
	3.60	标准偏差 (µg/L)	0.14	0.16	0.29	0.027	0.066	0.15	3.37	0.50	15	0.45	1.5
		相对标准偏差 (%)	4.2	5.9	7.0	0.87	1.7	4.7					
		平均值 (µg/L)	0.026	0.022	0.028	0.026	0.033	0.028					
4-己基苯酚	0.030	标准偏差 (µg/L)	0.0009	0.0014	0.0021	0.0010	0.0033	0.0010	0.027	0.0036	13	0.005	0.011
		相对标准偏差 (%)	3.4	6.4	7.6	3.8	10	3.5					
		平均值 (µg/L)	1.95	1.70	2.05	1.67	1.90	1.78					
	2.00	标准偏差 (µg/L)	0.070	0.054	0.087	0.045	0.097	0.18	1.84	0.15	8.1	0.28	0.49
		相对标准偏差 (%)	3.6	3.2	4.2	2.7	5.1	10					
		平均值 (µg/L)	3.49	2.75	4.28	3.29	3.81	3.81					
	3.60	标准偏差 (µg/L)	0.10	0.16	0.50	0.053	0.067	0.20	3.57	0.52	15	0.66	1.6
		相对标准偏差 (%)	2.9	5.7	12	1.6	1.7	5.2					
		平均值 (µg/L)	0.026	0.022	0.031	0.026	0.036	0.031					
4-叔辛基苯酚	0.030	标准偏差 (µg/L)	0.0008	0.0011	0.0024	0.0008	0.0035	0.0035	0.029	0.0050	17	0.007	0.015
		相对标准偏差 (%)	2.9	5.0	8.0	2.9	9.8	11					
		平均值 (µg/L)	1.95	1.75	2.08	1.81	1.95	1.75					
	2.00	标准偏差 (µg/L)	0.069	0.060	0.087	0.037	0.088	0.18	1.88	0.13	7.1	0.27	0.45
		相对标准偏差 (%)											

目标物	加标浓度 (µg/L)	项目	1	2	3	4	5	6	总均值 (µg/L)	实验室间标准偏差 (µg/L)	实验室间相对标准偏差 (%)	重复性限 (µg/L)	再现性限 (µg/L)
	3.60	相对标准偏差 (%)	3.5	3.4	4.2	2.0	4.5	10	3.59	0.50	14	0.58	1.5
		平均值 (µg/L)	3.50	2.81	4.29	3.39	3.78	3.78					
		标准偏差 (µg/L)	0.099	0.15	0.42	0.061	0.073	0.21					
		相对标准偏差 (%)	2.8	5.3	9.9	1.8	1.9	5.5					
4-庚基苯酚	0.030	平均值 (µg/L)	0.028	0.031	0.032	0.024	0.036	0.025	0.029	0.0045	15	0.006	0.014
		标准偏差 (µg/L)	0.0012	0.0012	0.0016	0.0005	0.0038	0.0022					
		相对标准偏差 (%)	4.2	3.9	5.2	2.3	10	8.8					
	2.00	平均值 (µg/L)	1.99	2.18	2.23	1.58	2.32	1.60	1.98	0.32	16	0.33	0.95
		标准偏差 (µg/L)	0.068	0.087	0.14	0.050	0.17	0.14					
		相对标准偏差 (%)	3.4	4.0	6.2	3.1	7.4	8.8					
	3.60	平均值 (µg/L)	3.58	3.46	4.21	3.13	4.38	3.21	3.66	0.52	14	0.82	1.6
		标准偏差 (µg/L)	0.087	0.22	0.41	0.085	0.19	0.50					
		相对标准偏差 (%)	2.4	6.5	9.6	2.7	4.2	16					
4-支链壬基酚	0.030	平均值 (µg/L)	0.044	0.037	0.032	0.025	0.039	0.026	0.034	0.0075	22	0.005	0.021
		标准偏差 (µg/L)	0.0020	0.0022	0.0019	0.0006	0.0016	0.0012					
		相对标准偏差 (%)	4.4	5.9	5.9	2.5	4.2	4.5					
	2.00	平均值 (µg/L)	1.63	2.17	2.32	1.57	2.22	1.63	1.92	0.35	18	0.41	1.0
		标准偏差 (µg/L)	0.057	0.070	0.14	0.16	0.21	0.17					
		相对标准偏差 (%)	3.5	3.2	5.9	10	9.6	10					
	3.60	平均值 (µg/L)	3.19	3.56	4.44	2.92	4.20	3.31	3.60	0.60	17	0.57	1.8
		标准偏差 (µg/L)	0.092	0.23	0.27	0.18	0.18	0.22					
		相对标准偏差 (%)	2.9	6.4	6.0	6.3	4.3	6.6					

目标物	加标浓度 (µg/L)	项目	1	2	3	4	5	6	总均值 (µg/L)	实验室间标准偏差 (µg/L)	实验室间相对标准偏差 (%)	重复性限 (µg/L)	再现性限 (µg/L)
4-辛基苯酚	0.030	平均值 (µg/L)	0.030	0.030	0.028	0.027	0.033	0.026	0.029	0.0025	8.7	0.006	0.009
		标准偏差 (µg/L)	0.0014	0.0017	0.0004	0.0022	0.0036	0.0021					
		相对标准偏差 (%)	4.7	5.7	1.5	8.1	11	8.1					
	2.00	平均值 (µg/L)	1.70	2.18	2.00	1.85	2.36	1.67	1.96	0.27	14	0.29	0.81
		标准偏差 (µg/L)	0.065	0.074	0.064	0.092	0.16	0.13					
		相对标准偏差 (%)	3.8	3.4	3.2	5.0	6.6	7.6					
	3.60	平均值 (µg/L)	3.21	3.60	3.89	3.43	4.40	3.62	3.70	0.40	11	0.73	1.3
		标准偏差 (µg/L)	0.10	0.20	0.063	0.11	0.20	0.55					
		相对标准偏差 (%)	3.2	5.6	1.6	3.1	4.3	15					
4-壬基酚	0.030	平均值 (µg/L)	0.033	0.029	0.031	0.028	0.033	0.025	0.029	0.0031	10	0.006	0.010
		标准偏差 (µg/L)	0.0020	0.0018	0.0010	0.0010	0.0031	0.0032					
		相对标准偏差 (%)	6.1	6.0	3.4	3.5	9.4	13					
	2.00	平均值 (µg/L)	1.72	2.15	2.04	1.85	2.40	1.71	1.98	0.27	13	0.25	0.78
		标准偏差 (µg/L)	0.056	0.053	0.048	0.068	0.14	0.12					
		相对标准偏差 (%)	3.3	2.5	2.4	3.7	5.9	7.3					
	3.60	平均值 (µg/L)	3.33	3.66	3.93	3.37	4.47	3.85	3.77	0.42	11	0.73	1.4
		标准偏差 (µg/L)	0.080	0.16	0.096	0.13	0.19	0.56					
		相对标准偏差 (%)	2.4	4.5	2.4	3.8	4.3	14					
双酚A	0.030	平均值 (µg/L)	0.032	0.028	0.025	0.029	0.042	0.038	0.032	0.0065	20	0.008	0.020
		标准偏差 (µg/L)	0.0025	0.0027	0.0008	0.0008	0.0033	0.0048					
		相对标准偏差 (%)	7.7	9.4	3.3	2.9	7.9	12					
	2.00	平均值 (µg/L)	1.41	2.09	1.70	1.78	2.58	1.73	1.88	0.40	21	0.40	1.2

目标物	加标浓度 (μg/L)	项目	1	2	3	4	5	6	总均值 (μg/L)	实验室间标准偏差 (μg/L)	实验室间相对标准偏差 (%)	重复性限 (μg/L)	再现性限 (μg/L)
		标准偏差 (μg/L)	0.045	0.15	0.054	0.14	0.21	0.18					
		相对标准偏差 (%)	3.2	7.0	3.2	7.6	8.1	11					
	3.60	平均值 (μg/L)	2.66	3.50	3.27	3.27	4.16	3.34	3.37	0.48	14	0.60	1.5
		标准偏差 (μg/L)	0.052	0.060	0.14	0.11	0.26	0.41					
		相对标准偏差 (%)	1.9	1.7	4.3	3.3	6.2	12					
	双酚 A-d16	0.030	平均值 (μg/L)	0.029	0.029	0.024	0.026	0.034	0.025	0.028	0.0037	13	0.006
标准偏差 (μg/L)			0.0016	0.0031	0.0005	0.0008	0.0025	0.0029					
相对标准偏差 (%)			5.6	11	4.2	2.9	7.5	12					
2.00		平均值 (μg/L)	1.43	2.03	1.69	1.87	2.47	1.64	0.85	0.37	20	0.39	1.1
		标准偏差 (μg/L)	0.046	0.15	0.052	0.074	0.22	0.18					
		相对标准偏差 (%)	3.2	7.5	2.7	3.9	8.9	11					
3.60		平均值 (μg/L)	2.67	3.44	3.21	3.39	4.00	3.15	3.31	0.44	13	0.58	1.3
		标准偏差 (μg/L)	0.061	0.059	0.065	0.14	0.23	0.42					
		相对标准偏差 (%)	2.3	1.7	4.2	4.2	6.3	13					

表 2-4 精密度测试数据汇总表（固相萃取法，空白加标样品）

目标物	加标浓度 (µg/L)	项目	1	2	3	4	5	6	总均值 (µg/L)	实验室间标准偏差 (µg/L)	实验室间相对标准偏差 (%)	重复性限 (µg/L)	再现性限 (µg/L)
4-叔丁基苯酚	0.030	平均值 (µg/L)	0.022	0.024	0.032	0.024	0.023	0.036	0.027	0.0057	21	0.006	0.017
		标准偏差 (µg/L)	0.0014	0.0023	0.0037	0.002	0.0005	0.0019					
		相对标准偏差 (%)	6.1	9.6	11	8.4	2.4	5.3					
	2.00	平均值 (µg/L)	1.89	1.69	1.26	1.52	1.26	1.33	1.49	0.26	17	0.33	0.78
		标准偏差 (µg/L)	0.097	0.12	0.14	0.020	0.045	0.19					
		相对标准偏差 (%)	6.1	7.0	11	1.3	3.6	14					
	3.60	平均值 (µg/L)	2.65	3.11	2.59	2.84	2.84	2.67	2.78	0.19	6.8	0.26	0.58
		标准偏差 (µg/L)	0.080	0.029	0.027	0.027	0.11	0.18					
		相对标准偏差 (%)	3.0	0.95	1.0	1.0	4.0	6.6					
4-丁基苯酚	0.030	平均值 (µg/L)	0.027	0.024	0.019	0.024	0.023	0.026	0.024	0.0028	12	0.006	0.009
		标准偏差 (µg/L)	0.0034	0.0019	0.0026	0.0005	0.0005	0.0012					
		相对标准偏差 (%)	12	7.7	14	2.1	2.4	4.5					
	2.00	平均值 (µg/L)	1.68	1.68	1.31	1.57	1.32	1.40	1.49	0.17	12	0.40	0.60
		标准偏差 (µg/L)	0.066	0.13	0.20	0.036	0.039	0.24					
		相对标准偏差 (%)	3.9	7.7	15	2.3	3.0	17					
	3.60	平均值 (µg/L)	2.73	3.09	2.91	3.05	3.00	2.96	2.96	0.13	4.3	0.28	0.44
		标准偏差 (µg/L)	0.037	0.027	0.11	0.043	0.095	0.19					
		相对标准偏差 (%)	1.3	0.86	3.9	1.4	3.1	6.4					
4-戊基苯酚	0.030	平均值 (µg/L)	0.027	0.024	0.021	0.025	0.023	0.030	0.025	0.0032	13	0.006	0.011
		标准偏差 (µg/L)	0.0016	0.0008	0.0014	0.0005	0.0008	0.0055					
		相对标准偏差 (%)	6.0	3.1	6.6	2.1	3.5	18					

目标物	加标浓度 (µg/L)	项目	1	2	3	4	5	6	总均值 (µg/L)	实验室间标准偏差 (µg/L)	实验室间相对标准偏差 (%)	重复性限 (µg/L)	再现性限 (µg/L)
	2.00	平均值 (µg/L)	1.88	1.69	1.33	1.58	1.39	1.49	1.56	0.20	13	0.42	0.69
		标准偏差 (µg/L)	0.068	0.14	0.22	0.023	0.047	0.25					
		相对标准偏差 (%)	3.6	8.6	16	1.5	3.4	17					
	3.60	平均值 (µg/L)	2.89	3.10	2.59	3.11	3.10	3.40	3.03	0.27	8.9	0.36	0.82
		标准偏差 (µg/L)	0.016	0.023	0.19	0.060	0.058	0.23					
		相对标准偏差 (%)	0.57	0.76	7.4	1.9	1.9	6.6					
4-己基苯酚	0.030	平均值 (µg/L)	0.027	0.025	0.021	0.026	0.023	0.032	0.026	0.0038	15	0.007	0.012
		标准偏差 (µg/L)	0.0017	0.0005	0.0012	0.0004	0.0010	0.0057					
		相对标准偏差 (%)	6.4	2.1	5.6	1.6	4.2	18					
	2.00	平均值 (µg/L)	1.94	1.71	1.42	1.62	1.49	1.48	1.61	0.19	12	0.34	0.62
		标准偏差 (µg/L)	0.081	0.16	0.16	0.021	0.056	0.17					
		相对标准偏差 (%)	4.2	9.2	12	1.3	3.8	11					
	3.60	平均值 (µg/L)	2.95	3.10	2.87	3.28	3.19	3.93	3.22	0.38	12	0.50	1.2
		标准偏差 (µg/L)	0.077	0.021	0.17	0.047	0.076	0.38					
		相对标准偏差 (%)	2.6	0.67	5.8	1.4	2.4	9.6					
4-叔辛基苯酚	0.030	平均值 (µg/L)	0.028	0.022	0.024	0.026	0.027	0.037	0.027	0.0052	19	0.008	0.016
		标准偏差 (µg/L)	0.0009	0.0008	0.0012	0.0005	0.0009	0.0071					
		相对标准偏差 (%)	3.2	3.7	5.0	2.1	3.3	19					
	2.00	平均值 (µg/L)	1.88	1.72	1.28	1.69	1.47	1.58	1.60	0.21	13	0.39	0.69
		标准偏差 (µg/L)	0.043	0.16	0.16	0.014	0.057	0.24					
		相对标准偏差 (%)	2.3	9.1	12	0.82	3.9	15					
	3.60	平均值 (µg/L)	2.87	3.12	2.68	3.44	3.03	3.91	3.18	0.44	14	0.50	1.3

目标物	加标浓度 (µg/L)	项目	1	2	3	4	5	6	总均值 (µg/L)	实验室间标准偏差 (µg/L)	实验室间相对标准偏差 (%)	重复性限 (µg/L)	再现性限 (µg/L)
		标准偏差 (µg/L)	0.087	0.023	0.12	0.068	0.16	0.37					
		相对标准偏差 (%)	3.0	0.72	4.6	2.0	5.2	9.4					
4-庚基苯酚	0.030	平均值 (µg/L)	0.026	0.027	0.027	0.024	0.025	0.022	0.025	0.0019	7.7	0.007	0.008
		标准偏差 (µg/L)	0.0013	0.0014	0.0010	0.0004	0.0018	0.0050					
		相对标准偏差 (%)	4.9	5.2	4.0	1.7	6.9	23					
	2.00	平均值 (µg/L)	2.00	1.89	1.39	1.54	1.76	1.41	1.66	0.26	16	0.33	0.78
		标准偏差 (µg/L)	0.055	0.13	0.10	0.023	0.12	0.19					
		相对标准偏差 (%)	2.7	6.8	7.4	1.5	6.0	13					
	3.60	平均值 (µg/L)	3.03	3.50	2.79	3.18	3.91	3.66	3.35	0.42	13	0.63	1.3
		标准偏差 (µg/L)	0.078	0.025	0.10	0.058	0.30	0.44					
		相对标准偏差 (%)	2.6	0.72	3.8	1.8	7.8	12					
4-支链壬基酚	0.030	平均值 (µg/L)	0.028	0.030	0.040	0.020	0.040	0.030	0.031	0.0077	24	0.007	0.022
		标准偏差 (µg/L)	0	0.0041	0	0.0018	0	0.0041					
		相对标准偏差 (%)	6.0	14	4.0	7.2	3.0	13					
	2.00	平均值 (µg/L)	2.03	1.95	1.27	1.65	1.56	1.45	1.65	0.29	18	0.33	0.87
		标准偏差 (µg/L)	0.048	0.16	0.10	0.13	0.066	0.16					
		相对标准偏差 (%)	2.4	8.0	7.9	8.0	4.2	11					
	3.60	平均值 (µg/L)	3.16	3.60	2.72	2.88	3.46	2.16	3.00	0.53	18	0.33	1.5
		标准偏差 (µg/L)	0.12	0.033	0.066	0.081	0.18	0.16					
		相对标准偏差 (%)	3.8	0.92	2.4	2.8	5.1	7.2					
4-辛基苯	0.030	平均值 (µg/L)	0.027	0.029	0.024	0.027	0.028	0.023	0.026	0.0023	9.0	0.007	0.009
		标准偏差 (µg/L)	0.0021	0.0010	0.0012	0.0019	0.0028	0.0040					

目标物	加标浓度 (µg/L)	项目	1	2	3	4	5	6	总均值 (µg/L)	实验室间标准偏差 (µg/L)	实验室间相对标准偏差 (%)	重复性限 (µg/L)	再现性限 (µg/L)	
酚	2.00	相对标准偏差 (%)	8.0	3.6	4.9	7.2	10	15	1.75	0.23	13	0.27	0.70	
		平均值 (µg/L)	2.04	1.93	1.49	1.84	1.70	1.47						
		标准偏差 (µg/L)	0.049	0.13	0.11	0.11	0.094	0.065						
	3.60	相对标准偏差 (%)	2.4	6.6	7.2	5.7	5.5	4.4	3.12	0.49	16	0.64	1.5	
		平均值 (µg/L)	3.01	3.58	2.43	3.31	3.67	2.70						
		标准偏差 (µg/L)	0.10	0.023	0.064	0.14	0.29	0.44						
	4-壬基酚	0.030	平均值 (µg/L)	0.027	0.028	0.027	0.029	0.023	0.021	0.026	0.0031	12	0.005	0.010
			标准偏差 (µg/L)	0.0012	0.0010	0.0010	0.0010	0.0018	0.0035					
			相对标准偏差 (%)	4.5	3.5	3.9	3.6	7.8	15					
2.00		平均值 (µg/L)	2.05	1.93	1.31	1.89	1.39	1.49	1.68	0.32	19	0.39	0.95	
		标准偏差 (µg/L)	0.054	0.10	0.031	0.098	0.052	0.30						
		相对标准偏差 (%)	2.7	5.3	2.4	5.2	3.7	20						
3.60		平均值 (µg/L)	3.14	3.59	2.03	3.35	2.94	2.84	2.98	0.54	18	0.64	1.6	
		标准偏差 (µg/L)	0.12	0.027	0.11	0.10	0.19	0.49						
		相对标准偏差 (%)	3.8	0.76	5.2	3.0	6.4	17						
双酚 A	0.030	平均值 (µg/L)	0.032	0.030	0.053	0.030	0.033	0.035	0.036	0.0088	25	0.010	0.026	
		标准偏差 (µg/L)	0	0	0	0	0.0041	0.0075						
		相对标准偏差 (%)	7.0	0	3.0	0	5.0	6.0						
	2.00	平均值 (µg/L)	2.11	2.21	1.89	1.75	2.13	1.38	1.91	0.31	16	0.24	0.90	
		标准偏差 (µg/L)	0.097	0.037	0.042	0.061	0.12	0.12						
		相对标准偏差 (%)	4.6	1.7	2.2	3.5	5.6	8.8						

目标物	加标浓度 (µg/L)	项目	1	2	3	4	5	6	总均值 (µg/L)	实验室间标准偏差 (µg/L)	实验室间相对标准偏差 (%)	重复性限 (µg/L)	再现性限 (µg/L)
	3.60	平均值 (µg/L)	3.23	4.13	3.18	3.31	3.80	3.04	3.37	0.55	16	0.74	1.7
		标准偏差 (µg/L)	0.23	0.068	0.053	0.19	0.48	0.30					
		相对标准偏差 (%)	7.2	1.6	1.7	5.8	13	9.8					
双酚 A-d <sub>16</sub>	0.030	平均值 (µg/L)	0.025	0.032	0.025	0.026	0.033	0.020	0.027	0.0049	18	0.004	0.014
		标准偏差 (µg/L)	0.0005	0.0012	0.0008	0	0.0030	0.0014					
		相对标准偏差 (%)	2.1	3.7	3.0	0	9.0	7.1					
	2.00	平均值 (µg/L)	2.00	2.23	1.93	1.84	2.05	1.27	1.89	0.33	17	0.27	0.95
		标准偏差 (µg/L)	0.072	0.051	0.030	0.097	0.16	0.11					
		相对标准偏差 (%)	3.6	2.3	1.6	5.3	7.6	8.3					
	3.60	平均值 (µg/L)	3.22	4.17	3.21	3.18	3.56	2.97	3.39	0.43	13	0.64	1.3
		标准偏差 (µg/L)	0.22	0.045	0.073	0.11	0.33	0.37					
		相对标准偏差 (%)	6.8	1.1	2.3	3.3	9.2	13					

表 2-5 精密度测试数据汇总表（液液萃取法，实际水样加标样品）

目标物	水样类型	加标浓度 (µg/L)	项目	1	2	3	4	5	6	总均值 (µg/L)	实验室间标准偏差 (µg/L)	实验室间相对标准偏差 (%)	重复性限 (µg/L)	再现性限 (µg/L)
4-叔丁基苯酚	地表水	0.020	平均值 (µg/L)	0.020	0.020	0.016	0.018	0.018	0.016	0.018	0.0018	9.9	0.005	0.007
			标准偏差 (µg/L)	0.0012	0.0020	0.0017	0.0010	0.0027	0.0020					
			相对标准偏差 (%)	6.3	10	10	5.5	16	13					
	生活污水	0.160	平均值 (µg/L)	0.151	0.167	0.146	0.128	0.149	0.149	0.148	0.012	8.4	0.034	0.047
			标准偏差 (µg/L)	0.0088	0.012	0.0072	0.0052	0.0015	0.024					
			相对标准偏差 (%)	5.8	7.1	4.9	4.1	1.0	16					
	工业废水	1.00	平均值 (µg/L)	0.794	0.904	0.954	0.867	0.817	0.712	0.841	0.086	10	0.12	0.27
			标准偏差 (µg/L)	0.038	0.041	0.062	0.032	0.010	0.061					
			相对标准偏差 (%)	4.8	4.6	6.5	3.7	1.3	8.6					
	海水	0.040	平均值 (µg/L)	0.052	0.05	0.031	0.031	0.051	0.05	0.044	0.010	23	0.009	0.030
			标准偏差 (µg/L)	0.0046	0.0014	0.0023	0.0014	0.0019	0.0051					
			相对标准偏差 (%)	8.9	2.8	7.7	4.5	3.7	10					
4-丁基苯酚	地表水	0.020	平均值 (µg/L)	0.020	0.016	0.016	0.018	0.018	0.015	0.017	0.0018	11	0.005	0.007
			标准偏差 (µg/L)	0.0008	0	0.0021	0.0011	0.0033	0.0022					
			相对标准偏差 (%)	3.8	0	13	6.1	19	15					
	生活污水	0.160	平均值 (µg/L)	0.159	0.144	0.162	0.119	0.164	0.160	0.151	0.017	11	0.036	0.058
			标准偏差 (µg/L)	0.0069	0.0094	0.014	0.0023	0.0020	0.025					
			相对标准偏差 (%)	4.3	6.6	8.7	2.0	1.2	15					
	工业废水	1.00	平均值 (µg/L)	0.856	0.928	0.958	0.713	0.842	0.798	0.849	0.089	10	0.15	0.28
标准偏差 (µg/L)			0.047	0.019	0.060	0.028	0.009	0.098						

目标物	水样类型	加标浓度 (µg/L)	项目	1	2	3	4	5	6	总均值 (µg/L)	实验室间标准偏差 (µg/L)	实验室间相对标准偏差 (%)	重复性限 (µg/L)	再现性限 (µg/L)
	海水	0.040	相对标准偏差 (%)	5.5	2.1	6.3	3.9	1.0	12	0.040	0.0069	17	0.009	0.021
			平均值 (µg/L)	0.039	0.046	0.034	0.036	0.05	0.033					
			标准偏差 (µg/L)	0.0039	0.0010	0.0018	0.0023	0.0040	0.0041					
			相对标准偏差 (%)	10	2.3	5.1	6.3	8.0	12					
4-戊基苯酚	地表水	0.020	平均值 (µg/L)	0.022	0.016	0.016	0.017	0.018	0.015	0.017	0.0025	14	0.005	0.008
			标准偏差 (µg/L)	0.0008	0.0010	0.0019	0.0010	0.0029	0.0014					
			相对标准偏差 (%)	3.9	6.1	11	5.7	17	8.9					
	生活污水	0.160	平均值 (µg/L)	0.167	0.142	0.155	0.132	0.166	0.164	0.154	0.014	9.4	0.042	0.055
			标准偏差 (µg/L)	0.0059	0.016	0.015	0.015	0.0015	0.024					
			相对标准偏差 (%)	3.5	11	9.8	11	0.89	15					
	工业废水	1.00	平均值 (µg/L)	0.877	0.796	0.968	0.769	0.864	0.909	0.864	0.073	8.5	0.16	0.25
			标准偏差 (µg/L)	0.084	0.058	0.065	0.027	0.0070	0.056					
			相对标准偏差 (%)	9.6	7.3	6.7	3.5	0.87	6.1					
	海水	0.040	平均值 (µg/L)	0.041	0.038	0.034	0.028	0.038	0.034	0.036	0.0045	13	0.006	0.014
			标准偏差 (µg/L)	0.0027	0.0008	0.0016	0.0013	0.0017	0.0039					
			相对标准偏差 (%)	6.7	2.1	4.8	4.5	4.6	11					
4-己基苯酚	地表水	0.020	平均值 (µg/L)	0.022	0.014	0.016	0.017	0.018	0.014	0.017	0.0030	18	0.005	0.009
			标准偏差 (µg/L)	0.0010	0.0011	0.0015	0.0005	0.0033	0.0011					
			相对标准偏差 (%)	4.9	7.8	9.7	3.0	18	7.8					
	生活污水	0.160	平均值 (µg/L)	0.173	0.116	0.152	0.135	0.176	0.163	0.153	0.023	15	0.037	0.074
			标准偏差 (µg/L)	0.0057	0.0036	0.018	0.0050	0.0020	0.026					

目标物	水样类型	加标浓度 (µg/L)	项目	1	2	3	4	5	6	总均值 (µg/L)	实验室间标准偏差 (µg/L)	实验室间相对标准偏差 (%)	重复性限 (µg/L)	再现性限 (µg/L)
	工业废水	1.00	相对标准偏差 (%)	3.3	3.1	12	3.7	1.1	16	0.898	0.071	8.0	0.18	0.26
			平均值 (µg/L)	0.856	0.859	0.977	0.827	0.87	0.999					
			标准偏差 (µg/L)	0.047	0.057	0.075	0.016	0.009	0.11					
			相对标准偏差 (%)	5.5	6.7	7.7	1.9	1.0	11					
	海水	0.040	平均值 (µg/L)	0.041	0.029	0.032	0.029	0.039	0.036	0.034	0.0051	15	0.007	0.016
			标准偏差 (µg/L)	0.0026	0.0012	0.0015	0.0037	0.0018	0.0032					
			相对标准偏差 (%)	6.4	4.1	4.6	13	4.7	8.9					
4-叔基苯酚	地表水	0.020	平均值 (µg/L)	0.021	0.013	0.017	0.015	0.019	0.014	0.017	0.0031	19	0.004	0.010
			标准偏差 (µg/L)	0.0012	0.0004	0.0014	0.0005	0.0029	0.0018					
			相对标准偏差 (%)	5.5	3.2	8.2	3.8	15	12					
	生活污水	0.160	平均值 (µg/L)	0.187	0.145	0.154	0.140	0.188	0.157	0.162	0.021	13	0.039	0.068
			标准偏差 (µg/L)	0.0058	0.014	0.018	0.0057	0.0010	0.024					
			相对标准偏差 (%)	3.1	9.4	12	4.1	0.52	15					
	工业废水	1.00	平均值 (µg/L)	0.827	0.784	0.999	0.809	0.815	0.968	0.867	0.092	11	0.13	0.28
			标准偏差 (µg/L)	0.036	0.041	0.079	0.023	0.012	0.060					
			相对标准偏差 (%)	4.4	5.2	7.9	2.8	1.5	6.2					
	海水	0.040	平均值 (µg/L)	0.043	0.031	0.034	0.036	0.042	0.036	0.037	0.0046	13	0.007	0.014
			标准偏差 (µg/L)	0.0023	0.0026	0.0013	0.003	0.0019	0.0032					
			相对标准偏差 (%)	5.4	8.5	3.7	8.2	4.6	9.0					
4-庚基	地表水	0.020	平均值 (µg/L)	0.024	0.018	0.018	0.018	0.021	0.021	0.020	0.0024	12	0.005	0.008
			标准偏差 (µg/L)	0.0008	0.0008	0.0010	0.0005	0.0041	0.0008					

目标物	水样类型	加标浓度 (µg/L)	项目	1	2	3	4	5	6	总均值 (µg/L)	实验室间标准偏差 (µg/L)	实验室间相对标准偏差 (%)	重复性限 (µg/L)	再现性限 (µg/L)	
苯酚	生活污水	0.160	相对标准偏差 (%)	3.4	4.5	5.8	2.9	20	4.1	0.162	0.013	7.7	0.037	0.049	
			平均值 (µg/L)	0.182	0.160	0.159	0.149	0.171	0.151						
			标准偏差 (µg/L)	0.0055	0.0090	0.0099	0.0055	0.021	0.019						
			相对标准偏差 (%)	3.0	5.6	6.2	3.7	12	13						
	工业废水	1.00	平均值 (µg/L)	0.875	1.03	1.04	0.844	0.847	1.00	0.939	0.094	10	0.18	0.31	
			标准偏差 (µg/L)	0.037	0.082	0.082	0.019	0.026	0.10						
			相对标准偏差 (%)	4.2	7.9	7.9	2.3	3.1	10						
	海水	0.040	平均值 (µg/L)	0.045	0.039	0.034	0.036	0.043	0.049	0.041	0.0057	14	0.009	0.018	
			标准偏差 (µg/L)	0.0025	0.0015	0.0012	0.0015	0.0009	0.0074						
			相对标准偏差 (%)	5.5	3.9	3.4	4.1	2.1	15						
	4-支链壬基酚	地表水	0.020	平均值 (µg/L)	0.037	0.029	0.033	0.019	0.019	0.018	0.026	0.0083	32	0.010	0.025
				标准偏差 (µg/L)	0.0036	0.0060	0.0038	0.0015	0.0035	0.0021					
相对标准偏差 (%)				9.7	21	12	8.2	19	12						
生活污水		0.160	平均值 (µg/L)	0.229	0.199	0.192	0.134	0.183	0.159	0.183	0.033	18	0.056	0.11	
			标准偏差 (µg/L)	0.013	0.028	0.019	0.012	0.021	0.022						
			相对标准偏差 (%)	5.8	14	10	8.9	12	14						
工业废水		1.00	平均值 (µg/L)	1.29	1.09	1.17	0.999	1.24	1.17	1.16	0.10	9.0	0.31	0.41	
			标准偏差 (µg/L)	0.026	0.14	0.13	0.06	0.15	0.10						
			相对标准偏差 (%)	2.0	13	11	6.0	12	8.5						
海水		0.040	平均值 (µg/L)	0.057	0.035	0.032	0.027	0.031	0.043	0.038	0.011	29	0.014	0.033	
			标准偏差 (µg/L)	0.0054	0.0053	0.0017	0.0021	0.0074	0.0046						

目标物	水样类型	加标浓度 (µg/L)	项目	1	2	3	4	5	6	总均值 (µg/L)	实验室间标准偏差 (µg/L)	实验室间相对标准偏差 (%)	重复性限 (µg/L)	再现性限 (µg/L)
			相对标准偏差 (%)	9.6	15	5.4	7.8	24	11					
4-辛基苯酚	地表水	0.020	平均值 (µg/L)	0.025	0.02	0.019	0.018	0.019	0.02	0.020	0.0025	12	0.006	0.009
			标准偏差 (µg/L)	0.0010	0.0020	0.0014	0.0021	0.0034	0.0010					
			相对标准偏差 (%)	4.3	10	7.3	12	18	4.9					
	生活污水	0.160	平均值 (µg/L)	0.174	0.152	0.152	0.144	0.162	0.159	0.157	0.010	6.6	0.030	0.040
			标准偏差 (µg/L)	0.0067	0.0066	0.0038	0.0088	0.0057	0.022					
			相对标准偏差 (%)	3.8	4.4	2.5	6.1	3.5	13					
	工业废水	1.00	平均值 (µg/L)	0.886	0.914	1.08	0.871	0.779	1.02	0.925	0.11	12	0.19	0.35
			标准偏差 (µg/L)	0.024	0.044	0.0075	0.032	0.033	0.15					
			相对标准偏差 (%)	2.7	4.8	0.70	3.7	4.2	14					
	海水	0.040	平均值 (µg/L)	0.045	0.044	0.037	0.036	0.039	0.051	0.042	0.0057	14	0.016	0.021
			标准偏差 (µg/L)	0.0028	0.0010	0.0012	0.0030	0.0023	0.0023					
			相对标准偏差 (%)	6.3	2.4	3.1	8.5	5.7	6.0					
4-壬基苯酚	地表水	0.020	平均值 (µg/L)	0.024	0.019	0.021	0.017	0.019	0.020	0.020	0.0024	12	0.005	0.008
			标准偏差 (µg/L)	0.0017	0.0016	0.0014	0.0012	0.0032	0.0012					
			相对标准偏差 (%)	7.2	8.4	6.6	7.0	17	6.2					
	生活污水	0.160	平均值 (µg/L)	0.166	0.155	0.148	0.153	0.182	0.159	0.161	0.012	7.6	0.024	0.040
			标准偏差 (µg/L)	0.0048	0.0038	0.0026	0.0072	0.0074	0.017					
			相对标准偏差 (%)	2.9	2.4	1.8	4.7	4.0	10					
	工业废水	1.00	平均值 (µg/L)	0.886	0.850	1.03	1.02	0.722	1.00	0.918	0.12	13	0.18	0.38
			标准偏差 (µg/L)	0.024	0.11	0.010	0.048	0.042	0.086					

目标物	水样类型	加标浓度 (µg/L)	项目	1	2	3	4	5	6	总均值 (µg/L)	实验室间标准偏差 (µg/L)	实验室间相对标准偏差 (%)	重复性限 (µg/L)	再现性限 (µg/L)
	海水	0.040	相对标准偏差 (%)	2.8	13	1.0	4.8	5.8	8.6	0.039	0.0043	11	0.008	0.014
			平均值 (µg/L)	0.042	0.038	0.041	0.031	0.041	0.042					
			标准偏差 (µg/L)	0.0022	0.0013	0.0020	0.0048	0.0021	0.0026					
			相对标准偏差 (%)	5.3	3.5	4.9	15	5.2	6.3					
双酚 A	地表水	0.020	平均值 (µg/L)	0.025	0.022	0.015	0.018	0.025	0.022	0.021	0.0040	19	0.007	0.013
			标准偏差 (µg/L)	0.0014	0.0022	0.0010	0.0006	0.0042	0.0028					
			相对标准偏差 (%)	5.7	10	6.7	3.5	17	13					
	生活污水	0.160	平均值 (µg/L)	0.132	0.166	0.112	0.133	0.178	0.159	0.147	0.025	17	0.033	0.076
			标准偏差 (µg/L)	0.0052	0.022	0.0091	0.0096	0.0080	0.010					
			相对标准偏差 (%)	3.9	13	8.2	7.3	4.5	6.4					
	工业废水	1.00	平均值 (µg/L)	1.17	1.69	0.969	1.14	1.33	0.797	1.18	0.31	26	0.32	0.91
			标准偏差 (µg/L)	0.14	0.19	0.063	0.081	0.031	0.024					
			相对标准偏差 (%)	12	11	6.6	7.1	2.4	2.4					
	海水	0.040	平均值 (µg/L)	0.042	0.052	0.028	0.035	0.039	0.049	0.041	0.0089	22	0.015	0.029
			标准偏差 (µg/L)	0.0029	0.0038	0.0023	0.0005	0.0032	0.012					
			相对标准偏差 (%)	7.0	7.3	8.2	1.5	8.3	24					
双酚 A-d <sub>1</sub> 6	地表水	0.020	平均值 (µg/L)	0.018	0.018	0.015	0.018	0.013	0.016	0.016	0.0021	13	0.005	0.008
			标准偏差 (µg/L)	0.0009	0.0010	0.0008	0.0008	0.0034	0.0028					
			相对标准偏差 (%)	5.0	5.4	5.1	4.6	26	18					
	生活污水	0.160	平均值 (µg/L)	0.132	0.168	0.127	0.141	0.138	0.154	0.143	0.015	11	0.022	0.047
			标准偏差 (µg/L)	0.0036	0.0041	0.011	0.005	0.012	0.0069					

目标物	水样类型	加标浓度 (µg/L)	项目	1	2	3	4	5	6	总均值 (µg/L)	实验室间标准偏差 (µg/L)	实验室间相对标准偏差 (%)	重复性限 (µg/L)	再现性限 (µg/L)
	工业废水	1.00	相对标准偏差 (%)	2.7	2.5	8.9	3.6	8.4	4.5	0.897	0.21	23	0.17	0.60
			平均值 (µg/L)	0.602	1.09	0.903	0.889	0.740	1.16					
			标准偏差 (µg/L)	0.019	0.083	0.038	0.025	0.013	0.11					
			相对标准偏差 (%)	3.1	7.6	4.2	2.8	1.7	9.6					
	海水	0.040	平均值 (µg/L)	0.035	0.043	0.030	0.035	0.036	0.045	0.037	0.0056	15	0.014	0.020
			标准偏差 (µg/L)	0.0015	0.0013	0.0019	0.0015	0.0016	0.012					
			相对标准偏差 (%)	4.4	3.1	6.1	4.2	4.5	25					

表 2-6 精密度测试数据汇总表（固相萃取法，实际水样加标样品）

目标物	水样类型	加标浓度 (µg/L)	项目	1	2	3	4	5	6	总均值 (µg/L)	实验室间标准偏差 (µg/L)	实验室间相对标准偏差 (%)	重复性限 (µg/L)	再现性限 (µg/L)
4-叔丁基苯酚	地表水	0.020	平均值 (µg/L)	0.022	0.018	0.034	0.014	0.019	0.015	0.020	0.0073	36	0.004	0.021
			标准偏差 (µg/L)	0.0008	0.0022	0.0015	0.0012	0.0014	0.0008					
			相对标准偏差 (%)	4.4	12	4.5	8.9	7.5	5.6					
	生活污水	0.160	平均值 (µg/L)	0.140	0.114	0.105	0.129	0.108	0.126	0.120	0.014	11	0.035	0.050
			标准偏差 (µg/L)	0.0091	0.020	0.0031	0.0054	0.0080	0.019					
			相对标准偏差 (%)	6.5	18	3.0	4.1	7.4	15					
	工业废水	1.00	平均值 (µg/L)	0.984	0.799	0.891	0.804	0.799	0.710	0.831	0.084	11	0.12	0.29
			标准偏差 (µg/L)	0.040	0.056	0.021	0.019	0.051	0.056					
			相对标准偏差 (%)	4.4	7.0	2.4	2.3	6.4	7.9					
4-丁基苯酚	地表水	0.020	平均值 (µg/L)	0.022	0.022	0.018	0.017	0.020	0.014	0.019	0.0031	17	0.004	0.009
			标准偏差 (µg/L)	0.0015	0.0014	0.0009	0.0004	0.0020	0.0005					
			相对标准偏差 (%)	6.7	6.1	5.0	2.4	10	3.8					
	生活污水	0.160	平均值 (µg/L)	0.151	0.155	0.112	0.133	0.245	0.132	0.155	0.047	30	0.059	0.14
			标准偏差 (µg/L)	0.0072	0.0028	0.0029	0.0062	0.012	0.019					
			相对标准偏差 (%)	4.8	1.8	2.6	4.7	5.0	15					
	工业废水	1.00	平均值 (µg/L)	1.06	0.917	0.915	0.737	0.845	0.821	0.883	0.11	12	0.16	0.34
			标准偏差 (µg/L)	0.035	0.092	0.030	0.020	0.067	0.066					
			相对标准偏差 (%)	3.3	10	3.3	2.7	8.0	8.1					
4-戊基	地表水	0.020	平均值 (µg/L)	0.024	0.019	0.02	0.016	0.017	0.014	0.018	0.0035	19	0.004	0.010
			标准偏差 (µg/L)	0.0009	0.0024	0.0008	0.0005	0.0012	0.0008					

目标物	水样类型	加标浓度 (µg/L)	项目	1	2	3	4	5	6	总均值 (µg/L)	实验室间标准偏差 (µg/L)	实验室间相对标准偏差 (%)	重复性限 (µg/L)	再现性限 (µg/L)
苯酚	生活污水	0.160	相对标准偏差 (%)	5.3	13	4.2	3.2	7.0	5.4	0.141	0.022	16	0.033	0.069
			平均值 (µg/L)	0.174	0.156	0.11	0.142	0.13	0.133					
			标准偏差 (µg/L)	0.0035	0.011	0.0032	0.010	0.013	0.020					
	工业废水	1.00	相对标准偏差 (%)	2.0	7.3	2.9	6.8	10	15	0.912	0.144	16	0.19	0.44
			平均值 (µg/L)	1.15	0.771	0.915	0.763	0.887	0.983					
			标准偏差 (µg/L)	0.054	0.12	0.029	0.018	0.067	0.073					
4-己基苯酚	地表水	0.020	平均值 (µg/L)	0.025	0.019	0.020	0.017	0.019	0.013	0.019	0.0039	21	0.005	0.012
			标准偏差 (µg/L)	0.0012	0.0028	0.0014	0.0005	0.0014	0.0005					
			相对标准偏差 (%)	6.2	15	7.1	3.3	7.3	3.9					
	生活污水	0.160	平均值 (µg/L)	0.183	0.148	0.106	0.123	0.137	0.134	0.139	0.026	19	0.030	0.078
			标准偏差 (µg/L)	0.0055	0.014	0.0029	0.0028	0.013	0.017					
			相对标准偏差 (%)	3.0	9.5	2.7	2.3	9.9	12					
	工业废水	1.00	平均值 (µg/L)	1.19	1.04	0.867	0.825	0.901	0.958	0.964	0.134	14	0.20	0.42
			标准偏差 (µg/L)	0.027	0.075	0.020	0.016	0.067	0.13					
			相对标准偏差 (%)	2.6	7.2	2.3	2.0	7.4	14					
4-叔基苯酚	地表水	0.020	平均值 (µg/L)	0.024	0.015	0.019	0.014	0.023	0.014	0.018	0.0045	25	0.005	0.014
			标准偏差 (µg/L)	0.0015	0.0038	0.0004	0	0.0018	0.0014					
			相对标准偏差 (%)	6.2	26	2.1	0	8.0	10					
	生活污水	0.160	平均值 (µg/L)	0.153	0.155	0.115	0.128	0.150	0.129	0.138	0.017	12	0.035	0.056
			标准偏差 (µg/L)	0.0082	0.0039	0.0067	0.0016	0.017	0.0070					

目标物	水样类型	加标浓度 (µg/L)	项目	1	2	3	4	5	6	总均值 (µg/L)	实验室间标准偏差 (µg/L)	实验室间相对标准偏差 (%)	重复性限 (µg/L)	再现性限 (µg/L)
4-庚基苯酚	工业废水	1.00	相对标准偏差 (%)	5.4	2.5	5.8	1.3	11	5.0	0.849	0.066	7.8	0.17	0.24
			平均值 (µg/L)	0.933	0.854	0.779	0.791	0.815	0.923					
			标准偏差 (µg/L)	0.024	0.037	0.017	0.015	0.055	0.13					
			相对标准偏差 (%)	2.6	4.3	2.2	2.0	6.8	14					
	地表水	0.020	平均值 (µg/L)	0.021	0.021	0.020	0.017	0.022	0.021	0.020	0.0018	9.0	0.006	0.007
			标准偏差 (µg/L)	0.0010	0.0029	0.0033	0.0004	0.0014	0.0014					
			相对标准偏差 (%)	4.8	14	12	2.4	6.3	6.6					
	生活污水	0.160	平均值 (µg/L)	0.151	0.158	0.087	0.135	0.142	0.159	0.137	0.027	19	0.036	0.072
			标准偏差 (µg/L)	0.0073	0.015	0.0036	0.0034	0.015	0.021					
			相对标准偏差 (%)	4.8	9.5	3.4	2.5	10	13					
	工业废水	1.00	平均值 (µg/L)	1.10	0.779	0.738	0.84	1.06	0.927	0.907	0.15	16	0.19	0.45
			标准偏差 (µg/L)	0.032	0.056	0.018	0.017	0.12	0.094					
相对标准偏差 (%)			3.3	7.2	2.4	2.0	11	10						
4-支链壬基酚	地表水	0.020	平均值 (µg/L)	0.042	0.025	0.033	0.018	0.022	0.020	0.027	0.009	34	0.010	0.027
			标准偏差 (µg/L)	0	0	0.0041	0.0019	0.0010	0.0036					
			相对标准偏差 (%)	7.0	12	12	11	4.9	18					
	生活污水	0.160	平均值 (µg/L)	0.203	0.199	0.262	0.130	0.279	0.176	0.208	0.06	26	0.052	0.16
			标准偏差 (µg/L)	0.0052	0.043	0.0089	0.0099	0.026	0.023					
			相对标准偏差 (%)	2.6	22	3.4	7.6	9.3	13					
	工业废水	1.00	平均值 (µg/L)	1.46	1.09	1.12	0.956	1.29	1.07	1.13	0.12	11	0.33	0.45
			标准偏差 (µg/L)	0.060	0.17	0.074	0.025	0.096	0.118					

目标物	水样类型	加标浓度 (µg/L)	项目	1	2	3	4	5	6	总均值 (µg/L)	实验室间标准偏差 (µg/L)	实验室间相对标准偏差 (%)	重复性限 (µg/L)	再现性限 (µg/L)
			相对标准偏差 (%)	4.1	16	6.6	2.6	7.4	11					
4-辛基苯酚	地表水	0.020	平均值 (µg/L)	0.022	0.020	0.024	0.016	0.020	0.021	0.021	0.0027	13	0.007	0.010
			标准偏差 (µg/L)	0.0010	0.0035	0.0018	0.0020	0.0041	0.0014					
			相对标准偏差 (%)	4.8	17	7.7	13	21	6.7					
	生活污水	0.160	平均值 (µg/L)	0.157	0.156	0.085	0.160	0.136	0.145	0.140	0.028	20	0.033	0.085
			标准偏差 (µg/L)	0.0073	0.017	0.0056	0.0092	0.008	0.018					
			相对标准偏差 (%)	4.6	11	5.8	5.7	5.9	12					
	工业废水	1.00	平均值 (µg/L)	1.11	0.943	0.867	0.942	0.945	0.966	0.962	0.080	8.3	0.29	0.35
			标准偏差 (µg/L)	0.031	0.087	0.092	0.048	0.098	0.15					
			相对标准偏差 (%)	3.0	9.2	11	5.1	10	15					
4-壬基苯酚	地表水	0.020	平均值 (µg/L)	0.018	0.02	0.034	0.015	0.018	0.02	0.021	0.0067	32	0.006	0.020
			标准偏差 (µg/L)	0.0013	0.0040	0.0008	0.0012	0.0022	0.0010					
			相对标准偏差 (%)	7.3	20	2.4	8.3	12	5.3					
	生活污水	0.160	平均值 (µg/L)	0.139	0.162	0.091	0.145	0.106	0.130	0.129	0.026	20	0.028	0.078
			标准偏差 (µg/L)	0.0058	0.016	0.0044	0.0092	0.0038	0.014					
			相对标准偏差 (%)	4.2	9.6	4.8	6.4	3.6	11					
	工业废水	1.00	平均值 (µg/L)	0.738	0.792	0.613	0.944	0.767	0.966	0.803	0.13	17	0.19	0.41
			标准偏差 (µg/L)	0.029	0.034	0.088	0.029	0.074	0.11					
			相对标准偏差 (%)	4.0	4.3	14	3.1	9.7	12					
双酚 A	地表水	0.020	平均值 (µg/L)	0.04	0.03	0.04	0.02	0.03	0.02	0.030	0.0089	30	0.012	0.027
			标准偏差 (µg/L)	0.0052	0.0055	0	0	0.0052	0.0052					

目标物	水样类型	加标浓度 (µg/L)	项目	1	2	3	4	5	6	总均值 (µg/L)	实验室间标准偏差 (µg/L)	实验室间相对标准偏差 (%)	重复性限 (µg/L)	再现性限 (µg/L)	
	生活污水	0.160	相对标准偏差 (%)	12	22	0	0	19	19	0.175	0.035	20	0.047	0.11	
			平均值 (µg/L)	0.20	0.17	0.16	0.13	0.16	0.23						
			标准偏差 (µg/L)	0.014	0.016	0.0075	0.0075	0.014	0.030						
			相对标准偏差 (%)	7.1	10	4.8	5.7	8.6	13						
	工业废水	1.00	平均值 (µg/L)	1.69	1.34	1.37	1.10	1.58	0.900	1.33	0.29	22	0.41	0.90	
			标准偏差 (µg/L)	0.028	0.23	0.043	0.088	0.22	0.051						
			相对标准偏差 (%)	2.0	17	3.1	8.0	14	5.6						
	双酚 A-d <sub>1</sub> 6	地表水	0.020	平均值 (µg/L)	0.023	0.021	0.02	0.017	0.018	0.013	0.019	0.0035	19	0.004	0.010
				标准偏差 (µg/L)	0.0010	0.0029	0.0006	0.0004	0.0005	0.0015					
相对标准偏差 (%)				4.4	13	3.2	2.4	2.8	11						
生活污水		0.160	平均值 (µg/L)	0.146	0.16	0.085	0.144	0.143	0.143	0.137	0.026	19	0.031	0.079	
			标准偏差 (µg/L)	0.0047	0.0087	0.0081	0.0083	0.012	0.019						
			相对标准偏差 (%)	3.2	5.4	9.5	5.7	8.1	13						
工业废水		1.00	平均值 (µg/L)	0.803	0.994	0.844	0.868	0.954	1.29	0.959	0.18	18	0.40	0.061	
			标准偏差 (µg/L)	0.032	0.14	0.026	0.029	0.14	0.097						
			相对标准偏差 (%)	4.0	14	3.1	3.4	14	15						

结论：6家实验室分别对目标化合物加标浓度为 0.030 µg/L、2.00 µg/L、3.60 µg/L 的空白加标样品进行了 6 次重复测定。

液液萃取法的实验室内相对标准偏差分别为 0%~12%、1.7%~15%、0.87%~16%；实验室间相对标准偏差分别为 8.7%~22%、6.2%~21%、11%~18%；重复性限范围分别为 0.003 µg/L~0.008 µg/L、0.25 µg/L~0.41 µg/L、0.45 µg/L~0.82 µg/L；再现性限范围分别为 0.009 µg/L~0.021 µg/L、0.45 µg/L~1.2 µg/L、1.3 µg/L~1.8 µg/L。

固相萃取法的实验室内相对标准偏差分别为 0%~23%、0.82%~20%、0.57%~17%；实验室间相对标准偏差分别为 7.7%~25%、12%~19%、4.3%~18%；重复性限范围分别为 0.005  $\mu\text{g/L}$ ~0.010  $\mu\text{g/L}$ 、0.24  $\mu\text{g/L}$ ~0.42  $\mu\text{g/L}$ 、0.26  $\mu\text{g/L}$ ~0.74  $\mu\text{g/L}$ ；再现性限范围分别为 0.008  $\mu\text{g/L}$ ~0.026  $\mu\text{g/L}$ 、0.60  $\mu\text{g/L}$ ~0.95  $\mu\text{g/L}$ 、0.44  $\mu\text{g/L}$ ~1.7  $\mu\text{g/L}$ 。

6 家实验室分别对目标化合物加标浓度为 0.020  $\mu\text{g/L}$ 、0.160  $\mu\text{g/L}$ 、1.00  $\mu\text{g/L}$  和 0.040  $\mu\text{g/L}$  的实际水样加标样品进行了 6 次重复测定。

液液萃取法的实验室内相对标准偏差分别为 0%~21%、0.52%~16%、0.70%~14%、1.5%~24%；实验室间相对标准偏差分别为 9.9%~32%、6.6%~18%、8.0%~26%、11%~29%；重复性限范围分别为 0.004  $\mu\text{g/L}$ ~0.010  $\mu\text{g/L}$ 、0.024  $\mu\text{g/L}$ ~0.056  $\mu\text{g/L}$ 、0.12  $\mu\text{g/L}$ ~0.32  $\mu\text{g/L}$ 、0.006  $\mu\text{g/L}$ ~0.016  $\mu\text{g/L}$ ；再现性限范围分别为 0.007  $\mu\text{g/L}$ ~0.025  $\mu\text{g/L}$ 、0.040  $\mu\text{g/L}$ ~0.11  $\mu\text{g/L}$ 、0.25  $\mu\text{g/L}$ ~0.91  $\mu\text{g/L}$ 、0.014  $\mu\text{g/L}$ ~0.033  $\mu\text{g/L}$ 。

固相萃取法的实验室内相对标准偏差分别为 0%~26%、1.3%~22%、2.0%~17%；实验室间相对标准偏差分别为 9.0%~36%、11%~30%、7.8%~22%；重复性限范围分别为 0.004  $\mu\text{g/L}$ ~0.012  $\mu\text{g/L}$ 、0.028  $\mu\text{g/L}$ ~0.059  $\mu\text{g/L}$ 、0.12  $\mu\text{g/L}$ ~0.41  $\mu\text{g/L}$ ；再现性限范围分别为 0.007  $\mu\text{g/L}$ ~0.027  $\mu\text{g/L}$ 、0.050  $\mu\text{g/L}$ ~0.16  $\mu\text{g/L}$ 、0.24  $\mu\text{g/L}$ ~0.90  $\mu\text{g/L}$ 。

## 2.3 方法正确度测定数据汇总

表 2-7 正确度测试数据汇总表（液液萃取法，空白加标样品）

目标化合物	加标浓度（ $\mu\text{g/L}$ ）	$P_i$ (%)						$\bar{P}$ (%)	$S_{\bar{P}}$ (%)	$\bar{P} \pm 2S_{\bar{P}}$ (%)
		1	2	3	4	5	6			
4-叔丁基苯酚	0.030	85.6	77.2	93.9	78.3	113	86.7	89.1	13.2	89.1 $\pm$ 26.4
	2.00	93.5	86.3	79.5	83	92.7	79.1	85.7	6.3	85.7 $\pm$ 12.6
	3.60	88.4	74.4	97.6	79.3	100	70.5	85.0	12.3	85.0 $\pm$ 24.6
4-丁基苯酚	0.030	87.2	73.3	89.4	85	104	84.4	87.2	9.9	87.2 $\pm$ 19.8
	2.00	93.8	84.8	87.1	83.7	94.5	81.4	87.6	5.4	87.6 $\pm$ 10.8
	3.60	90.3	74	115	85.9	105	76.8	91.2	16.1	91.2 $\pm$ 32.2
4-戊基苯酚	0.030	90.6	74.4	96.7	81.1	106	90	89.8	11.2	89.8 $\pm$ 22.4
	2.00	97.5	84.7	97.3	81.8	94.7	85.3	90.2	7.1	90.2 $\pm$ 14.2
	3.60	95.3	74.8	113	86.8	105	87	93.7	13.8	93.7 $\pm$ 27.6
4-己基苯酚	0.030	86.7	71.7	93.9	87.2	108	92.8	90.1	11.8	90.1 $\pm$ 23.6
	2.00	97.4	85	102	83.6	95.1	88.8	92.0	7.3	92.0 $\pm$ 14.6
	3.60	96.9	76.5	119	91.4	106	106	99.3	14.6	99.3 $\pm$ 29.2
4-叔辛基苯酚	0.030	86.1	73.3	102	87.2	121	103	95.4	16.7	95.4 $\pm$ 33.4
	2.00	97.6	87.6	104	90.7	97.3	87.7	94.2	6.6	94.2 $\pm$ 13.2
	3.60	97.1	77.9	119	94.3	105	105	99.7	13.7	99.7 $\pm$ 27.4
4-庚基苯酚	0.030	92.8	104	105	78.3	121	82.2	97.2	16.0	97.2 $\pm$ 32.0
	2.00	99.3	109	112	79.1	116	79.8	99.2	16.3	99.2 $\pm$ 32.6
	3.60	99.5	96.1	117	86.9	122	89.1	102	14.6	102 $\pm$ 29.2
4-支链壬基酚	0.030	118	81.7	95.6	83.3	101	87.2	94.5	13.7	94.5 $\pm$ 27.4
	2.00	81.4	109	116	78.7	111	81.5	96.3	17.4	96.3 $\pm$ 34.7

目标化合物	加标浓度 (μg/L)	$P_i$ (%)						$\bar{P}$ (%)	$S_{\bar{P}}$ (%)	$\bar{P} \pm 2S_{\bar{P}}$ (%)
		1	2	3	4	5	6			
	3.60	88.6	98.9	123	81	117	92	100	16.6	100±33.2
4-辛基苯酚	0.030	100	101	92.8	90	110	85	96.0	9.0	96.0±18.0
	2.00	84.9	109	99.9	92.3	118	83.6	98.0	13.7	98.0±27.4
	3.60	89.1	99.9	108	95.1	122	100	102	11.5	102±23.0
4-壬基酚	0.030	110	97.8	102	93.9	111	81.7	99.4	11.0	99.4±22.0
	2.00	86	107	102	92.3	120	85.3	98.8	13.5	98.8±27.0
	3.60	92.5	102	109	93.7	124	107	105	11.6	105±23.2
双酚 A	0.030	87.2	94.4	72.2	95	124	114	97.8	18.6	97.8±37.2
	2.00	70.7	104	85.2	88.9	129	86.3	94.0	20.2	94.0±40.4
	3.60	73.8	97.2	90.8	91	116	92.7	93.6	13.6	93.6±27.2
双酚 A- $d_{16}$	0.030	96.1	97.2	81.1	86.1	112	82.8	92.6	11.7	92.6±23.4
	2.00	71.4	102	84.5	93.3	124	82.1	92.9	18.4	92.9±36.8
	3.60	74	95.4	89.3	94	111	87.4	91.9	12.1	91.9±24.2

表 2-8 正确度测试数据汇总表（固相萃取法，空白加标样品）

目标化合物	加标浓度 (μg/L)	$P_i$ (%)						$\bar{P}$ (%)	$S_{\bar{P}}$ (%)	$\bar{P} \pm 2S_{\bar{P}}$ (%)
		1	2	3	4	5	6			
4-叔丁基苯酚	0.030	74.4	81.1	86.1	78.3	75	91.7	81.1	6.7	81.1±13.4
	2.00	79.4	84.4	63	76.1	62.8	66.5	72.0	9.2	72.0±18.4
	3.60	73.6	86.3	71.9	78.8	78.8	74.3	77.3	5.2	77.3±10.4
4-丁基苯酚	0.030	91.7	81.1	61.7	81.1	75	87.2	79.6	10.5	79.6±21.0
	2.00	83.8	84.1	65.5	78.5	65.8	69.9	74.6	8.6	74.6±19.2
	3.60	75.7	85.7	80.9	84.6	83.4	82.3	82.1	3.6	82.1±7.2
4-戊基苯酚	0.030	89.4	80.6	68.9	82.2	77.8	101	83.3	10.9	83.3±21.8
	2.00	93.9	84.6	66.7	78.9	69.7	74.7	78.1	10.0	78.1±20.0
	3.60	79.8	86	71.9	86.5	86.1	94.5	84.1	7.6	84.1±15.2
4-己基苯酚	0.030	89.4	82.2	69.4	87.2	77.2	106	85.2	12.5	85.2±25.0
	2.00	97	85.4	70.8	81	74.6	74.1	80.5	9.7	80.5±19.4
	3.60	81.3	86.2	79.7	91.2	88.5	109	89.3	10.6	89.3±21.2
4-叔辛基苯酚	0.030	93.3	75	81.1	88.3	90	122	91.6	16.3	91.6±32.6
	2.00	94.3	86.1	64.1	84.4	73.6	78.8	80.2	10.5	80.2±21.0
	3.60	79.7	86.8	74.4	95.4	84.2	108	88.1	12.0	88.1±24.0
4-庚基苯酚	0.030	86.7	90	88.3	79.4	84.4	73.3	83.7	6.3	83.7±12.6
	2.00	100	94.4	69.6	77.1	88.2	70.6	83.3	12.8	83.3±25.6
	3.60	84.3	97.1	77.5	88.4	109	102	93.1	11.8	93.1±23.6
4-支链壬基酚	0.030	66.7	94.4	66.7	81.1	87.0	106	83.7	16.9	83.7±30.1
	2.00	102	97.5	63.5	82.6	78.1	72.7	82.7	14.7	82.7±29.4
	3.60	87.8	100	75.6	80	96.2	59.9	83.3	14.7	83.3±29.4

目标化合物	加标浓度 (μg/L)	$P_i$ (%)						$\bar{P}$ (%)	$S_{\bar{P}}$ (%)	$\bar{P} \pm 2S_{\bar{P}}$ (%)
		1	2	3	4	5	6			
4-辛基苯酚	0.030	89.4	95.6	62.8	89.4	92.8	88.3	86.4	11.9	86.4±23.8
	2.00	102	96.4	74.7	91.8	85.1	73.3	87.2	11.7	87.2±23.4
	3.60	83.8	99.4	67.5	91.9	102	75.1	86.6	13.7	86.6±27.4
4-壬基酚	0.030	88.9	92.8	58.9	95.6	76.7	80.6	82.3	13.5	82.3±27.0
	2.00	102	96.5	65.3	94.5	69.7	74.4	83.7	15.7	83.7±31.4
	3.60	87.2	99.8	56.5	93.1	81.7	78.8	82.9	15.0	82.9±30.0
双酚 A	0.030	70.0	93.8	130	100	75.0	93.9	94.0	21.6	94.0±43.2
	2.00	105	111	94.6	87.5	106	68.9	95.5	15.6	95.5±31.2
	3.60	89.8	115	88.4	91.8	106	84.5	95.9	11.9	95.9±23.8
双酚 A- $d_{16}$	0.030	82.2	106	83.9	86.7	111	65	89.1	16.9	89.1±33.8
	2.00	100	112	96.3	92.2	103	63.7	94.5	16.5	94.5±33.0
	3.60	89.6	116	89.3	88.4	98.8	82.5	94.1	11.9	94.1±23.8

表 2-9 正确度测试数据汇总表（液液萃取法，实际水样加标样品）

目标化合物	水样	$P_i$ (%)						$\bar{P}$ (%)	$S_{\bar{P}}$ (%)	$\bar{P} \pm 2S_{\bar{P}}$ (%)
		1	2	3	4	5	6			
4-叔丁基苯酚	地表水	97.5	98.3	80.0	89.2	82.5	80.0	87.9	8.4	87.9±16.8
	生活污水	94.3	103	91.5	80.1	92.2	93.3	92.4	7.3	92.4±14.6
	工业废水	78.4	89.2	95.4	86.7	80.7	70.7	83.5	8.7	83.5±17.6
	海水	72.1	72.1	53.8	76.7	90.0	125	81.6	24.2	81.6±48.2
4-丁基苯酚	地表水	99.2	80.0	78.3	90.0	85.0	75.8	84.7	8.7	84.7±17.4
	生活污水	99.2	84.9	101	74.1	93.2	100	92.1	10.7	92.1±21.4
	工业废水	84.9	91.8	95.8	71.3	84.1	78.9	84.5	8.8	84.3±17.6
	海水	96.3	91.7	69.6	89.2	96.7	82.9	87.7	10.2	87.7±20.4
4-戊基苯酚	地表水	108	80.8	81.7	85.8	88.3	76.7	86.9	11.1	86.9±22.2
	生活污水	104	89.0	97.0	82.2	102	102	96.0	8.7	96.0±17.4
	工业废水	87.4	76.2	96.8	76.9	86.0	90.9	85.7	8.0	85.7±16.0
	海水	102	95.8	85.8	70.0	92.1	84.6	88.4	11.1	88.4±22.2
4-己基苯酚	地表水	108	70.0	80.0	86.7	91.7	70.0	84.4	14.5	84.4±29.0
	生活污水	108	72.6	95.2	84.4	109	102	95.2	14.3	95.2±28.6
	工业废水	85.6	84.7	97.7	82.7	86.0	99.9	89.4	7.4	89.4±14.8
	海水	103	73.3	80.4	71.7	94.6	89.6	85.4	12.4	85.4±24.8
4-叔辛基苯酚	地表水	106	64.2	83.3	72.5	91.7	71.7	81.6	15.4	81.6±30.8
	生活污水	104	81.1	87.7	87.3	106	80.3	91.1	11.2	91.1±22.4
	工业废水	82.3	78.4	99.9	80.9	81.3	96.8	86.6	9.2	86.6±18.4
	海水	98.8	77.9	85.0	90.0	97.5	88.8	89.7	7.8	89.7±15.6
4-庚基苯酚	地表水	103	91.7	88.3	88.3	83.3	103	92.9	8.2	92.9±16.4
	生活污水	111	100	99.4	93.1	105	94.3	100	6.7	100±13.4

目标化合物	水样	$P_i$ (%)						$\bar{P}$ (%)	$S_{\bar{P}}$ (%)	$\bar{P} \pm 2S_{\bar{P}}$ (%)
		1	2	3	4	5	6			
	工业废水	83.7	103	104	84.4	84.1	100	93.2	10.1	93.2±20.2
	海水	113	96.3	85.4	90.8	99.6	121	101	13.5	101±27.0
4-支链壬基酚	地表水	84.2	75.0	90.0	92.5	93.3	88.3	87.2	6.8	87.2±13.6
	生活污水	97.0	104	79.1	83.5	95.2	99.1	93.0	9.6	93.0±19.2
	工业废水	107	103	66.8	80.2	78.9	117	92.2	19.6	92.2±39.2
	海水	82.5	87.5	80.4	66.3	78.3	108	83.8	13.8	83.8±27.6
4-辛基苯酚	地表水	86.7	98.3	93.3	87.5	95.0	101	93.6	5.7	93.6±11.4
	生活污水	97.6	95.1	94.9	89.7	100	103	96.7	4.6	96.7±9.2
	工业废水	86.7	91.4	108	87.1	76.7	102	92.0	11.3	92.0±22.6
	海水	96.3	107	92.9	88.8	98.3	127	102	13.8	102±27.6
4-壬基酚	地表水	95.0	96.7	103	86.7	94.2	98.3	95.7	5.4	95.7±10.8
	生活污水	100	96.8	92.4	95.3	108	99.5	98.7	5.4	98.7±10.8
	工业废水	86.8	85.0	103	102	68.0	100	90.8	13.6	90.8±27.2
	海水	105	94.6	101	77.9	102	105	97.6	10.4	97.6±20.8
双酚 A	地表水	87.5	98.3	76.7	90.0	88.3	96.7	89.6	7.7	89.6±15.4
	生活污水	73.3	97.2	64.8	82.8	96.5	84.6	83.2	12.7	83.2±25.4
	工业废水	70.7	99.9	51.9	73.5	67.6	51.3	69.2	17.8	69.2±35.6
	海水	78.8	110	61.3	88.3	70.0	108	86.1	19.9	86.1±39.8
双酚 A- $d_{16}$	地表水	90.0	90.8	74.2	88.3	65.8	80.0	81.5	10.1	81.5±20.2
	生活污水	82.7	105	79.2	87.9	86.3	96.3	89.6	9.5	89.6±19.0
	工业废水	57.1	109	90.3	88.9	74.0	116	89.7	20.9	89.7±41.8
	海水	86.3	108	75.8	87.1	90.8	113	93.5	14.2	93.5±28.4

表 2-10 正确度测试数据汇总表（固相萃取法，实际水样加标样品）

目标化合物	水样	$P_i$ (%)						$\bar{P}$ (%)	$S_{\bar{P}}$ (%)	$\bar{P} \pm 2S_{\bar{P}}$ (%)
		1	2	3	4	5	6			
4-叔丁基苯酚	地表水	111	91.7	80.0	68.3	75.0	73.3	83.2	15.8	83.2±31.6
	生活污水	87.7	68.4	65.5	80.8	64.8	78.6	74.3	9.4	74.3±18.8
	工业废水	98.4	79.2	87.7	80.4	78.9	70.3	82.5	9.6	82.5±19.2
4-丁基苯酚	地表水	109	112	90.0	84.2	85.8	68.3	91.6	16.4	91.5±32.8
	生活污水	94.6	90.9	69.9	83.0	72.7	82.2	82.2	9.7	82.2±19.4
	工业废水	106	90.6	91.5	73.7	84.5	81.8	88.0	10.9	88.0±21.8
4-戊基苯酚	地表水	120	95.8	98.3	81.7	86.7	69.2	92.0	17.3	92.0±34.6
	生活污水	108	97.7	68.6	88.9	75.8	83.3	87.1	14.4	87.1±28.8
	工业废水	115	74.4	91.5	76.3	86.6	98.3	90.4	15.1	90.4±30.2
4-己基苯酚	地表水	123	92.5	97.5	82.5	85.0	66.7	91.2	18.8	91.2±37.6
	生活污水	114	92.3	65.9	76.8	84.1	83.9	86.2	16.2	86.2±32.4
	工业废水	119	103	86.7	82.5	88.5	95.8	95.9	13.4	95.9±26.8
4-叔辛基苯酚	地表水	97.5	73.3	55.8	70.0	82.5	68.3	74.6	14.2	74.6±28.2
	生活污水	80.4	95.5	60.9	79.8	74.7	59.9	75.2	13.4	75.2±26.8
	工业废水	93.3	84.8	77.9	79.1	79.8	92.3	84.5	6.8	84.5±13.6
4-庚基苯酚	地表水	107	104	60.0	85.8	95.8	103	92.6	17.7	92.6±35.4
	生活污水	94.5	98.6	50.4	84.6	83.8	99.4	85.2	18.3	85.2±36.6
	工业废水	110	75.9	73.8	84.0	93.8	92.7	88.1	13.8	88.1±27.6
4-支链壬基苯酚	地表水	118	80.8	93.7	88.3	75.8	102	93.1	15.3	93.1±30.6
	生活污水	76.4	103	91.1	81.3	87.0	61.6	83.4	14.0	83.4±28.0
	工业废水	117	96.5	76.4	78.1	95.3	88.7	92.0	14.9	92.0±29.8
4-辛基苯酚	地表水	108	100	52.5	78.3	85.0	103	87.8	20.6	87.8±41.2

目标化合物	水样	$P_i$ (%)						$\bar{P}$ (%)	$S_{\bar{P}}$ (%)	$\bar{P} \pm 2S_{\bar{P}}$ (%)
		1	2	3	4	5	6			
	生活污水	98.3	97.6	52.9	100	76.8	90.8	86.1	18.4	86.1±36.8
	工业废水	106	94.3	86.7	94.2	92.8	96.6	95.1	6.3	95.1±12.6
4-壬基酚	地表水	90.8	102	83.3	73.3	79.2	98.3	87.8	11.2	87.8±22.4
	生活污水	87.0	101	57.0	90.4	55.1	81.4	78.7	18.6	78.7±37.2
	工业废水	73.8	79.2	61.3	94.4	71.8	96.6	79.5	13.7	79.5±27.4
双酚 A	地表水	108	88.3	100	100	68.3	75.8	90.1	15.5	90.1±31.0
	生活污水	102	81.7	61.5	82.3	90.2	108	87.6	16.6	87.6±33.2
	工业废水	103	99.0	92.7	70.2	90.3	51.0	84.4	19.9	84.4±39.8
双酚 A- $d_{16}$	地表水	117	107	100	85.8	91.7	66.7	94.7	17.6	94.7±35.2
	生活污水	91.4	100	53.1	89.9	89.1	89.5	85.5	16.4	85.5±32.8
	工业废水	80.3	99.4	84.4	86.8	95.4	129	95.9	17.7	95.9±35.4

结论：6家实验室分别对空白样品做加标回收实验，液液萃取法和固相萃取法加标浓度均为 0.030  $\mu\text{g/L}$ 、2.00  $\mu\text{g/L}$ 、3.60  $\mu\text{g/L}$ ，平行测定 6 组计算回收率及相对标准偏差。

液液萃取法的加标回收率分别为 71.7%~124%、70.7%~129%和 70.5%~123%；加标回收率最终值分别为 87.2%±19.8%~99.4%±22.0%、85.7%±12.6%~99.2%±32.6%、85.0%±24.6%~105%±23.2%。

固相萃取法的加标回收率分别为 58.9%~130%、62.8%~111%、56.5%~115%。加标回收率最终值分别为 79.6%±21.0%~94.0%±43.2%、72.0%±18.4%~95.5%±31.2%、71.3%±10.4%~95.9%±23.8%。

6家实验室分别对地表水、污水、工业废水和海水水样做液液萃取法的加标回收实验，加标浓度为 0.020  $\mu\text{g/L}$ 、0.160  $\mu\text{g/L}$ 、1.00  $\mu\text{g/L}$  和 0.040  $\mu\text{g/L}$ ；对地表水、污水和工业废水水样做固相萃取法的加标回收实验，加标浓度为 0.020  $\mu\text{g/L}$ 、0.160  $\mu\text{g/L}$  和 1.00  $\mu\text{g/L}$ ，平行测定 6 组计算回收率及相对标准偏差。

液液萃取法的加标回收率分别为 64.2%~108%、64.8%~111%、51.3%~117%和 53.8%~127%；加标回收率最终值分别为 81.6%±30.8%~95.7%±10.8%、83.2%±25.4%~100%±13.4%、69.4%±35.6%~93.2%±20.2%、81.6%±48.2%~102%±27.6%。

固相萃取法的加标回收率分别为 52.5%~123%、50.4%~114%、51.0%~119%。加标回收率最终值分别为 74.6%±28.2%~93.1%±30.6%、74.3%±18.8%~87.6%±33.2%、79.5%±27.4%~95.9%±26.8%。

表 2-11 校准控制指标数据汇总表

化合物名称	实验室号	1	2	3	4	5	6
低浓度曲线 (0~80 µg/L)							
4-叔丁基苯酚	标准曲线相关系数 $r$	0.9993	0.9998	0.9980	0.9999	0.9999	0.9978
	相对响应因子的相对标准偏差 RSD, %	12	3.6	5.7	0.76	1.7	6.8
	中间点浓度测定相对误差, %	4.3	-6.7	2.8	3.3	10	7.2
4-丁基苯酚	标准曲线相关系数 $r$	0.9994	0.9998	0.9969	0.9999	0.9999	0.9971
	相对响应因子的相对标准偏差 RSD, %	6.0	5.8	5.1	2.4	2.6	5.3
	中间点浓度测定相对误差, %	2.1	3.5	6.1	-3.6	-5.6	5.5
4-戊基苯酚	标准曲线相关系数 $r$	0.9988	0.9998	0.9965	0.9998	0.9999	0.9964
	相对响应因子的相对标准偏差 RSD, %	6.2	2.6	5.4	2.9	3.8	5.3
	中间点浓度测定相对误差, %	-5.4	-10	7.2	-7.5	8.4	6.2
4-己基苯酚	标准曲线相关系数 $r$	0.9977	0.9998	0.9961	0.9995	0.9999	0.9950
	相对响应因子的相对标准偏差 RSD, %	6.3	6.4	5.6	5.3	6.1	6.1
	中间点浓度测定相对误差, %	3.6	3.5	8.5	-1.2	-11	2.7
4-叔辛基苯酚	标准曲线相关系数 $r$	0.9985	0.9986	0.9962	0.9998	0.9999	0.9951
	相对响应因子的相对标准偏差 RSD, %	5.8	3.6	4.8	3.5	5.7	10
	中间点浓度测定相对误差, %	9.4	-4.8	-2.1	-5.9	-12	-1.5
4-庚基苯酚	标准曲线相关系数 $r$	0.9974	0.9998	0.9994	0.9996	0.9998	0.9997
	相对响应因子的相对标准偏差 RSD, %	6.7	5.3	3.3	5.7	10	5.1
	中间点浓度测定相对误差, %	10	-2.5	-5.6	-1.4	-6.5	2.7
4-支链壬基酚	标准曲线相关系数 $r$	0.9982	0.9955	0.9985	0.9988	0.9993	0.9955
	相对响应因子的相对标准偏差 RSD, %	8.0	11	12	17	7.3	8.0
	中间点浓度测定相对误差, %	2.5	-9.5	-4.7	-4.4	3.2	-5.9
4-辛基苯酚	标准曲线相关系数 $r$	0.9991	0.9998	0.9998	0.9995	0.9997	0.9998
	相对响应因子的相对标准偏差 RSD, %	4.0	6.4	3.7	6.1	13	5.9
	中间点浓度测定相对误差, %	3.6	11	5.2	-2.1	4.8	3.8
4-壬基酚	标准曲线相关系数 $r$	0.9980	0.9995	0.9999	0.9993	0.9994	0.9996
	相对响应因子的相对标准偏差 RSD, %	4.3	3.5	0.9	4.5	15	2.5
	中间点浓度测定相对误差, %	-6.5	-6.5	6.7	-5.2	-3.2	3.0
双酚 A	标准曲线相关系数 $r$	0.9998	0.9997	0.9997	0.9981	0.9989	0.9955
	相对响应因子的相对标准偏差 RSD, %	3.0	9.4	7.7	8.0	12	15
	中间点浓度测定相对误差, %	-1.3	7.3	4.5	-6.7	14	-3.5
双酚 A- $d_{16}$	标准曲线相关系数 $r$	0.9999	0.9998	0.9995	0.9983	0.9998	0.9999
	相对响应因子的相对标准偏差 RSD, %	4.3	7.6	2.9	7.7	7.0	10
	中间点浓度测定相对误差, %	-6.8	8.5	6.8	-2.7	-6.8	-2.7
高浓度曲线 (60~2000 µg/L)							
4-叔丁基苯酚	标准曲线相关系数 $r$	0.9999	0.9999	0.9998	0.9999	0.9996	0.9995
	相对响应因子的相对标准偏差 RSD, %	1.7	3.6	11	8.1	2.1	9.1
	中间点浓度测定相对误差, %	-5.4	9.5	-4.8	4.5	6.5	-7.6

化合物名称	实验室号	1	2	3	4	5	6
4-丁基苯酚	标准曲线相关系数 $r$	0.9998	0.9999	0.9998	0.9995	0.9997	0.9990
	相对响应因子的相对标准偏差 RSD, %	3.4	2.9	9.3	5.3	2.3	8.6
	中间点浓度测定相对误差, %	3.2	-3.6	5.3	3.2	-5.8	-8.2
4-戊基苯酚	标准曲线相关系数 $r$	0.9997	0.9999	0.9996	0.9994	0.9998	0.9989
	相对响应因子的相对标准偏差 RSD, %	4.8	3.5	8.8	8.3	2.5	8.6
	中间点浓度测定相对误差, %	9.2	-5.8	-2.6	2.4	5.2	-9.9
4-己基苯酚	标准曲线相关系数 $r$	0.9995	0.9999	0.9998	0.9985	0.9998	0.9986
	相对响应因子的相对标准偏差 RSD, %	7.0	6.1	8.1	13	3.0	8.8
	中间点浓度测定相对误差, %	-2.1	5.1	-7.3	3.1	-3.9	-11
4-叔辛基苯酚	标准曲线相关系数 $r$	0.9998	0.9999	0.9999	0.9993	0.9994	0.9985
	相对响应因子的相对标准偏差 RSD, %	5.3	5.6	8.5	8.2	2.7	8.5
	中间点浓度测定相对误差, %	-1.3	-4.6	-10	2.9	-9.4	-11
4-庚基苯酚	标准曲线相关系数 $r$	0.9994	0.9999	0.9999	0.9978	0.9994	0.9993
	相对响应因子的相对标准偏差 RSD, %	11	2.6	3.2	16	2.4	12
	中间点浓度测定相对误差, %	8.1	6.8	1.8	3.8	-2.6	-2.4
4-支链壬基酚	标准曲线相关系数 $r$	0.9998	0.9997	0.9999	0.9991	0.9999	0.9983
	相对响应因子的相对标准偏差 RSD, %	3.1	2.6	4.1	18	4.5	15
	中间点浓度测定相对误差, %	-11	-14	-4.7	-7.7	-7.5	4.9
4-辛基苯酚	标准曲线相关系数 $r$	0.9996	0.9999	0.9999	0.9996	0.9990	0.9998
	相对响应因子的相对标准偏差 RSD, %	9.6	4.3	3.4	15	3.5	12
	中间点浓度测定相对误差, %	5.7	10	3.9	4.0	10	-3.8
4-壬基酚	标准曲线相关系数 $r$	0.9998	0.9999	0.9994	0.9998	0.9994	0.9998
	相对响应因子的相对标准偏差 RSD, %	9.6	3.6	5.9	11	2.5	11
	中间点浓度测定相对误差, %	6.4	-13	-3.5	7.6	5.6	-5.6
双酚 A	标准曲线相关系数 $r$	0.9992	0.9999	0.9997	0.9983	0.9999	0.9999
	相对响应因子的相对标准偏差 RSD, %	6.4	1.8	3.3	15	6.0	6.6
	中间点浓度测定相对误差, %	3.5	9.2	-7.2	-1.2	-8.5	2.2
双酚 A- $d_{16}$	标准曲线相关系数 $r$	0.9982	0.9999	0.9995	0.9982	0.9999	0.9999
	相对响应因子的相对标准偏差 RSD, %	7.1	2.5	6.5	15	3.1	6.2
	中间点浓度测定相对误差, %	11	-6.4	-5.6	-0.92	-4.3	2.6

### 3 方法验证结论

#### 3.1 验证过程中异常值的解释、更正或删除的情况及理由

无异常。

#### 3.2 各测试水平的检出限、测定下限、重复性限、再现性限、相对误差最终值、加标回收率最终值等指标的最终结果

##### (1) 方法检出限和测定下限

当取样体积为 500 mL，浓缩定容体积为 1.0 mL，进样量为 1.0  $\mu\text{L}$  时，液液萃取法中目标化合物的检出限为 0.003  $\mu\text{g/L}$ ~0.009  $\mu\text{g/L}$ ，测定下限为 0.012  $\mu\text{g/L}$ ~0.036  $\mu\text{g/L}$ ；固相萃取法中目标化合物的检出限为 0.003  $\mu\text{g/L}$ ~0.02  $\mu\text{g/L}$ ，测定下限为 0.009  $\mu\text{g/L}$ ~0.08  $\mu\text{g/L}$ 。

##### (2) 方法精密度

6 家实验室分别对双酚 A 和烷基酚加标浓度为 0.030  $\mu\text{g/L}$ 、2.00  $\mu\text{g/L}$  和 3.60  $\mu\text{g/L}$  的空白加标样品进行了 6 次重复测定，计算实验室内相对标准偏差、实验室间相对标准偏差、重复性限及再现性限。

液液萃取法的实验室内相对标准偏差分别为 0%~12%、1.7%~15%、0.87%~16%；实验室间相对标准偏差分别为 8.7%~22%、6.2%~21%、11%~18%；重复性限范围分别为 0.003  $\mu\text{g/L}$ ~0.008  $\mu\text{g/L}$ 、0.25  $\mu\text{g/L}$ ~0.41  $\mu\text{g/L}$ 、0.45  $\mu\text{g/L}$ ~0.82  $\mu\text{g/L}$ ；再现性限范围分别为 0.009  $\mu\text{g/L}$ ~0.021  $\mu\text{g/L}$ 、0.45  $\mu\text{g/L}$ ~1.2  $\mu\text{g/L}$ 、1.3  $\mu\text{g/L}$ ~1.8  $\mu\text{g/L}$ 。

固相萃取法的实验室内相对标准偏差分别为 0%~23%、0.82%~20%、0.57%~17%；实验室间相对标准偏差分别为 7.7%~25%、12%~19%、4.3%~18%；重复性限范围分别为 0.005  $\mu\text{g/L}$ ~0.010  $\mu\text{g/L}$ 、0.24  $\mu\text{g/L}$ ~0.42  $\mu\text{g/L}$ 、0.26  $\mu\text{g/L}$ ~0.74  $\mu\text{g/L}$ ；再现性限范围分别为 0.008  $\mu\text{g/L}$ ~0.026  $\mu\text{g/L}$ 、0.60  $\mu\text{g/L}$ ~0.95  $\mu\text{g/L}$ 、0.44  $\mu\text{g/L}$ ~1.7  $\mu\text{g/L}$ 。

6 家实验室分别对地表水、污水、工业废水和海水水样做液液萃取法的加标回收实验，加标浓度为 0.020  $\mu\text{g/L}$ 、0.160  $\mu\text{g/L}$ 、1.00  $\mu\text{g/L}$  和 0.040  $\mu\text{g/L}$ ；对地表水、污水和工业废水水样做固相萃取法的加标回收实验，加标浓度为 0.020  $\mu\text{g/L}$ 、0.160  $\mu\text{g/L}$  和 1.00  $\mu\text{g/L}$ ，平行测定 6 组计算实验室内相对标准偏差、实验室间相对标准偏差、重复性限及再现性限。

液液萃取法的实验室内相对标准偏差分别为 0%~21%、0.52%~16%、0.70%~14%、1.5%~24%；实验室间相对标准偏差分别为 9.9%~32%、6.6%~18%、8.0%~26%、11%~29%；重复性限范围分别为 0.004  $\mu\text{g/L}$ ~0.010  $\mu\text{g/L}$ 、0.024  $\mu\text{g/L}$ ~0.056  $\mu\text{g/L}$ 、0.12  $\mu\text{g/L}$ ~0.32  $\mu\text{g/L}$ 、0.006  $\mu\text{g/L}$ ~0.016  $\mu\text{g/L}$ ；再现性限范围分别为 0.007  $\mu\text{g/L}$ ~0.025  $\mu\text{g/L}$ 、0.040  $\mu\text{g/L}$ ~0.11  $\mu\text{g/L}$ 、0.25  $\mu\text{g/L}$ ~0.91  $\mu\text{g/L}$ 、0.014  $\mu\text{g/L}$ ~0.033  $\mu\text{g/L}$ 。

固相萃取法的实验室内相对标准偏差分别为 0%~26%、1.3%~22%、2.0%~17%；实验室间相对标准偏差分别为 9.0%~36%、11%~30%、7.8%~22%；重复性限范围分别为 0.004  $\mu\text{g/L}$ ~0.012  $\mu\text{g/L}$ 、0.028  $\mu\text{g/L}$ ~0.059  $\mu\text{g/L}$ 、0.12  $\mu\text{g/L}$ ~0.41  $\mu\text{g/L}$ ；再现性限范围分别为 0.007  $\mu\text{g/L}$ ~0.027  $\mu\text{g/L}$ 、0.050  $\mu\text{g/L}$ ~0.16  $\mu\text{g/L}$ 、0.24  $\mu\text{g/L}$ ~0.90  $\mu\text{g/L}$ 。

##### (3) 方法正确度

6家实验室分别对目标化合物加标浓度为0.030 μg/L、2.00 μg/L、3.60 μg/L的空白加标样品进行了6次重复测定，计算加标回收率及加标回收率最终值。

液液萃取法的加标回收率分别为71.7%~124%、70.7%~129%和70.5%~123%；加标回收率最终值分别为87.2%±19.8%~99.4%±22.0%、85.7%±12.6%~99.2%±32.6%、85.0%±24.6%~105%±23.2%。

固相萃取法的加标回收率分别为58.9%~130%、62.8%~111%和56.5%~115%；加标回收率最终值分别为79.6%±21.0%~94.0%±43.2%、72.0%±18.4%~95.5%±31.2%、71.3%±10.4%~95.9%±23.8%。

6家实验室分别对地表水、污水、工业废水和海水水样做液液萃取法的加标回收实验，加标浓度为0.020 μg/L、0.160 μg/L、1.00 μg/L和0.040 μg/L；对地表水、污水和工业废水水样做固相萃取法的加标回收实验，加标浓度为0.020 μg/L、0.160 μg/L和1.00 μg/L，平行测定6组计算加标回收率及加标回收率最终值。

液液萃取法的加标回收率分别为64.2%~108%、64.8%~111%、51.3%~117%和53.8%~127%；加标回收率最终值分别为81.6%±30.8%~95.7%±10.8%、83.2%±25.4%~100%±13.4%、69.4%±35.6%~93.2%±20.2%、81.6%±48.2%~102%±27.6%。

固相萃取法的加标回收率分别为52.5%~123%、50.4%~114%、51.0%~119%。加标回收率最终值分别为74.6%±28.2%~93.1%±30.6%、74.3%±18.8%~87.6%±33.2%、79.5%±27.4%~95.9%±26.8%。

### 3.3 方法各项特性指标是否达到预期要求

共6家单位参加了方法验证工作，所得数据均能满足预期方法要求。方法的检出限、重复性限、再现性限及正确度等均满足国家标准制订相关质量控制要求。

### 3.4 各验证实验室达到的方法质控指标范围

#### (1) 空白

每批样品（最多20个样品）应至少做一个空白试验，其中双酚A、4-叔丁基苯酚、4-辛基苯酚、4-支链壬基酚和4-壬基酚的浓度如果因为环境本底影响无法低于检出限，应低于方法测定下限。其他目标化合物不得高于方法检出限。若空白试验未满足以上要求，则应采取去除污染并重新分析同批样品。

#### (2) 校准

分析样品之前，应建立能够覆盖样品浓度范围的至少5个浓度点的标准曲线，目标化合物相对响应因子的RSD应≤20%，或标准曲线相关系数应≥0.995。每批样品（最多20个样品）应测定一个标准曲线中间浓度点，其测定结果与标准曲线该点浓度的相对误差应在±20%以内。

#### (3) 内标

样品内标、连续校准的内标与标准曲线中间点内标的保留时间变化不超过10 s，定量离子峰面积变化在50%~200%范围。

#### (4) 平行样测定

每 20 个样品或每批次（少于 20 个样品/批）至少测定 1 个平行样，当测定结果小于测定下限时，平行双样测定结果的相对偏差在±50%以内；当测定结果大于等于测定下限时，平行双样测定结果的相对偏差应在±30%以内。

（5）替代物的回收率

替代物的回收率范围应控制在 50%~130%。

（6）基体加标

每批样品（最多 20 个样品）至少测定一个基体加标样品，加标回收率范围应在 50%~130%。

3.5 根据各验证实验室提出的对方法的各种意见，考虑是否对方法进行改进及理由

共 6 家单位参加了方法验证工作，未提出改进意见。