

《水质 2,4-二氯酚、2,4,6-三氯酚、五氯酚
和双酚 A 的测定 高效液相色谱-三重四极杆质
谱法（征求意见稿）》
编制说明

《水质 2,4-二氯酚、2,4,6-三氯酚、五氯酚和双酚 A 的测定 高
效液相色谱-三重四极杆质谱法》标准编制组
二〇二五年四月

项目名称：水质 2,4-二氯酚、2,4,6-三氯酚、五氯酚和双酚A的测定 高效液相色谱-三重四极杆质谱法

项目统一编号：2020-L-54

主要起草单位：浙江省生态环境监测中心

编制组主要成员：王 静、周菁清、余 磊、刘铮铮、王 昆、陆佳锋、陈书鑫、孙琴琴

生态环境部华南环境科学研究所技术管理负责人：张素坤

环境标准研究所技术管理负责人：裴淑玮、余若祯

生态环境监测司项目负责人：仇鹏

目 录

1	项目背景.....	3
1.1	任务来源.....	3
1.2	工作过程.....	3
2	标准制订的必要性分析.....	7
2.1	被测对象的环境危害.....	7
2.2	相关生态环境标准和生态环境管理工作的需要.....	6
3	国内外相关分析方法研究.....	14
3.1	主要国家、地区及国际组织相关分析方法研究.....	14
3.2	国内相关分析方法研究.....	16
3.3	文献资料研究.....	18
3.4	小结.....	19
4	标准制订的技术路线.....	20
4.1	标准制订基本原则.....	20
4.2	标准制订的技术路线.....	20
5	方法研究报告.....	22
5.1	方法研究的目标.....	22
5.2	方法原理.....	24
5.3	试剂和材料.....	24
5.4	仪器和设备.....	25
5.5	样品.....	25
5.6	分析步骤.....	31
5.7	结果计算与表示.....	44
5.8	质量保证和质量控制.....	46
5.9	主要指标实验室分析结果.....	46
6	方法比对.....	51
7	方法验证.....	53
7.1	方法验证方案.....	53
7.2	方法验证过程.....	54
7.3	方法验证结论.....	55
8	与开题报告的差异说明.....	55
9	参考文献.....	56
	附件一 方法验证报告.....	59

《水质 2,4-二氯酚、2,4,6-三氯酚、五氯酚和双酚 A 的测定 高效液相色谱-三重四极杆质谱法（征求意见稿）》编制说明

1 项目背景

1.1 任务来源

2020 年 10 月 10 日，生态环境部生态环境监测司发布了《关于开展〈海洋微塑料监测技术规范〉等 35 项标准规范制修订工作的通知》（监测函〔2020〕73 号文），下达绿色通道项目《水质 2,4-二氯酚、2,4,6-三氯酚、五氯酚和双酚 A 的测定 高效液相色谱-三重四极杆质谱法》（项目统一编号：2020-L-54）标准的制定工作任务，项目承担单位为浙江省生态环境监测中心。

1.2 工作过程

1.2.1 成立标准编制组

2019 年 8 月，浙江省生态环境监测中心成立标准编制组，成员中包括多名有机分析工作经验丰富的技术人员。在标准项目立项前，标准编制组成员开展较系统的实验室内方法研究及 6 家实验室验证工作，形成了标准文本草案及编制说明。由于本标准是绿色通道项目，前期工作基础较好，按规定不需要进行开题论证，所以标准编制小组在收到立项通知后，直接开展下一步的工作。

1.2.2 工作调研及资料查询

2019 年 8 月～9 月，根据《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》（HJ 168-2010）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、国外 elsevier 等期刊数据库，检索了国际标准化组织、美国 EPA 等国外标准分析方法及我国排放标准和分析方法标准，在此基础上初步确定了标准制订原则和技术路线。

1.2.3 实验室内的方法研究，编制标准文本和编制说明

2019 年 9 月，标准编制组总结已有的研究成果和实践经验，进一步开展分析方法优化，完成实验室内分析方法性能数据，初步形成了标准文本和编制说明。2021 年，标准编制组根据要求增加废水样品分析，开展海水、生活污水及工业废水样品的方法研究。

1.2.4 方法验证工作

2019 年 9 月～2019 年 10 月，组织 6 家有资质且具备所需硬件设备的实验室进行方法验证，由编制单位统一派发验证用标准溶液和样品。标准编制组在对各实验室验证数据汇总分析的基础上，编写方法验证报告。2021 年 4 月～9 月，标准编制组根据要求增加海水、生活污水及工业废水样品 6 家实验室验证工作。但是后来根据六家实验室验证情况及函审意

见，去除海水验证数据。

1.2.5 编写标准征求意见稿和编制说明

2019 年 10 月，完成标准文本和编制说明编写，并提交申请立项。2021 年 10 月~2023 年 6 月，对标准征求意见稿和编制说明进行完善。

2024年4月，标准所组织会前专家函审，征求专家意见，2024年7月针对专家意见修改，返回修改稿。专家意见答复情况如下：

1. 试剂和材料中增加 20%乙醇/水的配制，后面标准曲线 8.1.4 引用加括号，重新确定（参考浓度）的配制，应明确的是标准点的选取为参考，而不是配制后的参考，按照要求配制后的是准确的了。

答复：已修改。

2. 根据原理中标注加入法定量的要求，补充相关的文本条款

答复：删除标准加入法定量方式。

3. 确认结果计算公式

答复：已确认。

4. 方法原理：过滤后的样品，--建议修改：样品经过滤后直接进样；

答复：已修改，见 3。

5. 质谱仪的校正按照仪器说明书校正质谱仪质量数和分辨率，仪器性能正常后开始测试是否符合仪器要求。

答复：符合仪器要求。

6. 编制说明条件实验表 6、7 等无量纲的说明

答复：已说明，见 5.5.1.1。

7. 标准目标物的选择方面尚需进一步探讨。针对五氯酚，目前 2023 年版重点管控新污染物清单中列出的是五氯苯酚及其盐类和酯类，本方法是否能覆盖该管理需求？双酚类目前也有不少种类，作为一类新污染物，应探讨拓展的需求和可能性。氯酚类化合物的种类较多，为何只选择其中 3 种，除满足目前环境管理需求外，建议可进一步拓展液质方法监测的范围。

答复：1) 本标准中五氯酚为五氯苯酚及其盐类和酯类的统称，具体见 5.1.1。

2) 液相色谱-三重四极杆质谱可能会适用比较多的酚类化合物测定，当时选择双酚 A 和 3 种氯酚，主要是对标目前质量标准和排放标准，见编制说明 2.2 和 5.1.1。本标准绿色通道标准，在答辩时已确定目标化合物和技术路线，且已经过 6 家实验室验证。

8. 编制说明中应补充二氯酚、三氯酚等各同分异构体色谱分离的情况，以防干扰存在。

答复：已补充，见 5.6.2.4。

9. 本方法采用过滤后直接进样方式，该方式是否适用于海水样品，需进一步探讨。液质离子源不耐盐，一般流动相中都不允许添加不挥发性盐，海水样品盐度较高，少量样品进样无碍，但能否满足大量样品长时间进样？从仪器维护的常识性认知来看，不推荐海水样品直接进样。编制说明 P27 页针对海水样品开展的净化，未考察如何去除钠、镁、钙等不挥发性盐中的阳离子，本页中“但是为仪器保养考虑，不建议用该标准分析海水样品。”说明编制

单位对此也有较大顾虑。海水样品还是需要经过一定的除盐前处理步骤后再上仪器分析。

答复：采纳，适用范围去除海水，见 1。

10.编制说明 P27“除城市内河样品外，大部分地表水样品基质对目标物有一定的增强作用。地下水样品呈现不同程度的抑制效应。编制组研究了已发布的生态环境监测标准，对于直接进样方法的基质效应，目前的生态环境监测标准一般仅规定用内标法来进行校正。编制组认为即使高效的前处理也不能完全消除基质效应的影响，特别是强抑制效应时，基质效应不仅影响定量结果，还会出现假阴性结果，因此有必要对基质效应进行适当的规定。”基质效应对于质谱而言不可避免，遇到不同的样品可能会存在不同的基质效应。同位素内标是很有效的校正手段。但本方法只用了 1 个双酚 A 的同位素内标，该内标用来校正氯酚类化合物可能会存在很大偏差，因为这两类化合物的化学性质有差异，在样本中呈现出的基质效应也可能有差异，因此所有目标物均用该内标来校正非常不合理，氯酚类至少应增加 1 个同位素内标。另外，由于本方法采用直接进样方式，同时又适用于生活污水和工业废水，建议补充增加有效的净化手段供选用，能一定程度去除基质，减弱基质的影响。作为一个行业标准，应充分考虑到该标准在实际工作应用中会遇到的样本情况。

答复：4 个目标物各使用对应内标定量，见 5.6.4.4。

11.本标准编制说明内容基本齐全，但缺少富集和净化处理复杂样品的前处理过程的关键预处理方式，无法消除基质干扰的问题。

答复：4 个目标物各使用对应内标定量，见 5.6.4.4。

12.对于含油类大分子的复杂样品，不能直接进样，需采用固相萃取净化或酸碱分配净化等方式进行预处理，去除大分子干扰物以及离子型物质对目标物产生的基质干扰。对于海水样品，由于盐度很大，多次进样进入质谱后，高盐会在质谱离子源入口析出，对质谱的灵敏度和使用有影响，不建议采用直接进样的方式，可采用固相萃取方式去除高盐的基质影响。同时，采用固相萃取富集和净化（酸性条件下吸附，再用有机溶剂洗脱）的方式，可以增加浓缩倍数，降低方法检出限，使其满足《地下水质量标准》（GB14848-2017）中 2，4，6-三氯酚和五氯酚的 I 类水质标准限值要求。

答复：本标准采用 4 个目标物各使用对应内标定量，见 5.6.4.4，最大程度消除基质影响。

适用范围去除海水，见 1。

本标准绿色通道标准，在答辩时已确定目标化合物和技术路线，且已经过 6 家实验室验证。

13.编制说明中 5.6.2 色谱条件优化中未优化流动相 pH 值的影响，在流动相的 pH 值在 3-4 范围时，酚类化合物在反相色谱柱上都会有保留，包括苯酚和间甲酚，可参考《水和废水监测分析方法》（第四版）中酚类化合物的液相色谱法。

答复：pH 值在 3-4 范围时，酚类化合物在反相色谱柱上都会有保留，有助于目标物的分离，包括苯酚和间甲酚。但是本方法用质谱检测器，目标物在电离过程中失去氢离子带负电，因此酸性流动性抑制目标物电离。本方法便于目标物电离，提高灵敏度，选择 5mM 的醋酸铵水溶液（pH 值约 8）作为流动相。

14.编制说明中 5.5.1 样品的采集和保存，样品的保存 pH 和保存时间与已发布的 HJ676-

2013 和 HJ744-2015 标准方法不一致，因样品保存时间的优化试验仅进行了两种样品和两个浓度水平的试验条件，存在局限性，建议参考国际标准和已发布标准综合考虑。

答复：水样酸性条件有利于抑制微生物生长，延长目标物保存时间，但是酚类化合物在酸性时呈分子状态，水溶液中溶解度下降，容易挥发，从实验数据也可以看出部分目标物在酸性条件下 10 天后（13 天）浓度下降。综合考虑，规定样品 pH 值调节至 3~11。4℃ 以下冷藏、避光保存，10 d 内完成分析

15.编制说明 5.6.3 中详细说明了基质效应的影响，特别是地下水和海水中无机阴离子和阳离子的影响，但未给出消除或降低该基质干扰的方法，建议采用固相萃取富集和净化（酸性条件下吸附，再用有机溶剂洗脱）以及优化色谱条件、减少进样量或稀释样品等方式降低或消除。标准文本中 4 干扰和消除一节中未提及基质效应的影响和消除方式。

答复：本标准 4 个目标物各使用对应内标定量，见 5.6.4.4，最大程度消除基质影响。且质控 11.4 “样品与标准溶液中内标物的响应值比值应在 0.3~1.8 范围内，否则应稀释样品后重新测定。”规范标准的使用，确保数据质量。

16.标准文本中完善图 1 的总离子色谱图。

答复：已完善，见图 1。

2024年8月召开专家研讨会，形成意见如下：

1.文本补充海水适用性说明、五氯酚定义、部分同分异构体的干扰说明及双酚A 的空白质控要求，完善样品保存条件和前处理样品制备表述；

答复：目前删除海水，五氯酚定义见文本3，增加双酚A的延迟柱。

2、编制说明完善验证方案中废水类型、双酚A 与现有标准的方法比对，完善五氯酚相关化合物水解数据；

答复：废水类型见7.1.2，双酚A 与现有标准的方法比对见6，水解数据见5.1.1

3、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。

答复：2024年11月根据研讨会专家意见，返回修改稿。

2025年2月召开华南所组织专家进行上会前函审，具体如下：

1、文本 5 干扰与消除：建议删除“本标准目标物 2,4-二氯酚与其同分异构体 3,4-二氯酚有部分重叠，但可根据保留时间进行区分，因此在分析时应关注校准曲线点与样品之间的保留时间偏差。”整段修改为“具有相近保留时间及质荷比的物质（如目标物同分异构体等）对测定产生干扰，可通过改变流动相或特征离子对消除干扰，也可通过不同色谱柱辅助定性，或利用高分辨质谱确认。”

答复：已修改

2、文本 6.10 内标标准使用液，五氯酚- $^{13}\text{C}_6$ 浓度与其他内标物浓度一致。但在 6.8 标准使用液中，五氯酚浓度与其他目标物相差了 100 倍。按理论目标物和对内标物的响应是大致相同的，内标使用液中五氯酚- $^{13}\text{C}_6$ 浓度是否有误？请核实确认。

答复：五氯酚- $^{13}\text{C}_6$ 浓度和其他不一样，已修改。

3、文本 6.12 氮气的纯度需要这么高吗？

答复：常规的液氮罐提供的氮气纯度即为 99.999%，氮气发生器提供的氮气纯度即为

99.99%。本文修改为 99.99%。

4、标准文本中：术语和定义格式有误

答复：格式已调整。

5、方法原理 是否增加 pH 的要求

答复：已在文本方法原理中增加。

6、修改图 1 的坐标表示

答复：已修改

7、试样测定中增加有关稀释步骤的描述，与后面结果计算的 D 相呼应

答复：已在 8.2 增加。

8、编制说明中补充附录 A 与术语中五氯酚可能涉及的 CAS 不同的其他物质的差异性说明。

答复：已在编制说明中补充。

9、标准文本中完善 8.3 空白试样制备的文字描述。

答复：已修改

10、编制说明中补充完善五氯酚的酯类的碱解条件（pH9 还是 pH 范围）

答复：已补充在编制说明 5.1.1 中。

2025 年 3 月 20 日召开征求意见稿技术审查会，通过技术审查，专家组形成如下意见：

1、编制说明中完善水样保存 pH、相关数据表的表述，完善同分异构体和高盐水样的干扰说明；

答复：pH 保存修改见 5.5.1.1，同分异构体和高盐水样的干扰表述见文本 5 和 14。

2、文本中完善方法原理表述、试样制备的 pH 和延迟柱的说明；

答复：完善方法原理表述、试样制备的 pH 和延迟柱的说明见文本 4、8.2、5。

3、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。

2 标准制订的必要性分析

2.1 被测对象的环境危害

2.1.1 理化性质

酚类是指芳香烃中苯环上的氢原子被羟基取代所生成的化合物，根据其分子所含的羟基数目可分为一元酚和多元酚。由于苯酚的羟基在苯环上产生定位效应，不同羟基位置的酚类性质差别较大。酚类化合物具有特殊的芳香气味，呈弱酸性，在环境中易被氧化。常见酚类化合物的结构式见图 1，理化性质及毒性数据见表 1。

五氯苯酚（Pentachlorophenol, PCP）是一种毒性强、可离子化的氯代有机污染物，在碱性条件下可转化为易溶于水的五氯酚盐类。其性状为白色结晶性粉末，具有刺激性酚臭味。溶于稀碱溶液、乙醇、丙酮、乙醚和苯等，微溶于烃类，几乎不溶于水。自 1930 年首次合成以来，五氯苯酚作为木材防腐剂和杀虫剂在全球范围内得到广泛应用。

五氯酚钠（sodium pentachlorophenoxide, PCP-Na）：又称五氯苯酚钠，是五氯苯酚的钠盐形式。其性状为白色或浅黄色针状结晶，具有特殊气味。加热至 110℃时可失去结晶水。在阳光下易分解，在干燥状态下稳定。易溶于水，水溶液呈碱性，微溶于四氯化碳和二硫化碳。五氯酚钠可通过呼吸道和皮肤接触进入人体或动物体内，经过生物代谢转化为五氯苯酚。它是血吸虫病流行地区常用的灭螺药物，并常用于稻田除草剂和木材防腐剂中。

五氯甲氧基苯（pentachloroanisole, PCA）：又称五氯苯甲醚，是五氯苯酚在环境中发生甲基化形成的化合物。其性状为白色至类白色固体，具有特殊气味。可溶于氯仿和甲醇，不溶于水。五氯甲氧基苯具有肝毒性、致癌性、免疫毒性、神经毒性和生殖毒性，易沿食物链富集，并在脂肪等生物组织中积累。

月桂酸五氯苯酯（pentachlorophenol dodecanoate）是由月桂酸和五氯苯酚在有机溶剂中反应合成的，其性状为褐色粘稠油状物，具有特殊气味。不溶于水，溶于丙酮、酯和乙醚。作为一种高效防腐剂，它适用于塑料、化纤、木材以及海底电缆等领域。用于合成纤维油剂和切削油剂，可以有效防腐，提高油剂的利用率，降低成本，使生产过程更具连续性。此外，还用于木材防腐剂，通过矿油和沥青浸渍木材，延长其使用寿命。

水合五氯酚钠（sodium pentachlorophenol）为五氯酚与氢氧化钠形成的钠盐。略有氯臭味，不易挥发，易溶于水和醇等。日光下即分解失效，在水环境中以五氯酚钠的形式存在。工业用品状粉剂含有效成分 80%以上，湿剂含 65%~70%。职业性急性五氯酚或五氯酚钠（统称五氯酚）中毒，主要因皮肤污染吸收所致，以基础代谢异常亢进的全身表现为特征。重者可因高热、昏迷、循环衰竭而死亡，临床较少见。

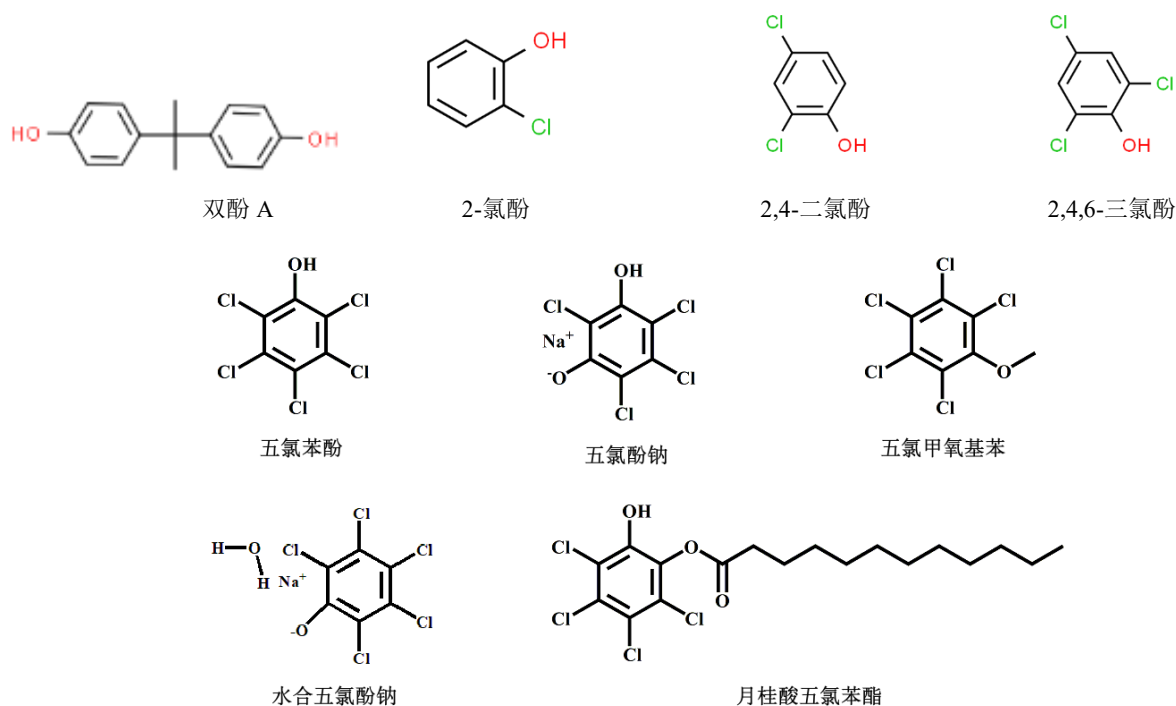


图 1 目标物结构式

表 1 目标物理化性质及毒性数据

编号	化合物	英文名称	CAS No.	分子式	溶解度 (g/L)	熔点 (℃)	饱和蒸汽压 (mm Hg, 25 ℃)	毒性数据 (LD ₅₀)	pK _a
1	苯酚	Phenol	108-95-2	C ₆ H ₆ O	46.6	40.9	0.35	400 mg/kg/天 (大鼠经口) 669 mg/cm ² /天 (大鼠经皮) 1400 mg/cm ² /天 (兔经皮)	10.02
2	2,4-二氯酚	2,4-Dichlorophenol	120-83-2	C ₆ H ₄ Cl ₂ O	4.5	45	0.09	580 mg/kg (大鼠经口) 430 mg/kg (大鼠腹腔)	7.44
3	2,4,6-三氯酚	2,4,6-Trichlorophenol	88-06-2	C ₆ H ₃ Cl ₃ O	0.55	69	/	820 mg/kg (大鼠经口) 270 mg/kg (大鼠腹腔)	5.99
4	五氯酚	Pentachlorophenol	87-86-5	C ₆ HCl ₅ O	0.013	174	1.1×10 ⁻⁴	27 mg/kg (大鼠经口) 96 mg/kg (大鼠经皮) 56 mg/kg (大鼠腹腔) 58 mg/kg (大鼠注射)	4.98
5	间甲酚	<i>m</i> -Cresol	108-39-4	C ₇ H ₈ O	25.1	11.8	0.975 (52 ℃)	242 mg/kg (大鼠经口) 2050 mg/kg (兔经皮)	10.13
6	双酚 A	Bisphenol A	80-05-7	C ₁₅ H ₁₆ O ₂	0.12	156~157	4.6×10 ⁻⁶	2230 mg/kg (兔经口)	9.78
7	2-氯酚	2-Chlorophenol	95-57-8	C ₆ H ₅ ClO	11.3	9.8	2.53	1000~1580 mg/kg (兔经皮)	7.97
8	五氯苯甲醚	pentachloroanisole	1825-21-4	C ₇ H ₃ Cl ₅ O	<1	108-110	0.000592	小鼠 LD50: 318 毫克/ 公斤	5.45
9	月桂酸五氯苯酯	pentachlorophenol dodecanoate	3772-94-9	C ₁₈ H ₂₃ Cl ₅ O ₂	/	46.5	/	/	/

2.1.2 生产使用情况

酚类化合物是重要的有机化工原料，广泛用于制造酚醛树脂、高分子材料、离子交换树脂、合成纤维、合成染料、药物、炸药、纸浆漂白、木材防腐等。

2,4 - 二氯酚是一种重要的有机化工中间体，通常以苯酚为原料，经氯化反应制得。将熔融的苯酚置于氯化器中，在一定温度下通氯，当反应物料达到一定相对密度时氯化反应结束，然后经分离、提纯等工艺得到 2,4 - 二氯酚。20 世纪 50 年代末，为配套生产 2,4-二氯苯氧乙酸及 2,4-滴丁酯而开始对 2,4-二氯酚进行合成工艺研究，并陆续在山东农药厂、沈阳农药厂、上海东风农药厂等建成生产装置。20 世纪 90 年代，随着苯氧羧酸农药品种的增多，2,4-二氯酚进一步扩大，年产量达 4100 t。2002 年我国，2,4-二氯酚产量达到 11000 t。目前 2,4-二氯苯氧乙酸及 2,4-滴丁酯生产企业主要分布在黑龙江省、辽宁省、江苏省、山东省等。

2,4,6 - 三氯酚通常先将苯酚放入反应器中，通入 3 倍氯气，反应后粗品经亚硫酸钠处理后再蒸馏得成品。在中国，沁阳市四联化工有限公司从事 2,4,6-三氯苯酚的生产，该公司 2020 年新建年产 8000 吨氯代苯酚项目。2,4,6-三氯苯酚可用于合成某些特定颜色的染料，通过进一步的化学反应，能将其结构引入到染料分子中，从而赋予染料良好的染色性能和稳定性。还可用于制备杀菌剂、防腐剂，能抑制微生物的生长和繁殖，防止物品受到微生物的侵蚀，常用于木材、纸张、皮革等材料的保护，也可用于一些需要防腐的工业产品中。**还用作聚酯纤维生产中的溶剂**，在聚酯纤维的制造过程中，它能帮助溶解聚酯原料，使其更好地进行纺丝等加工工艺，有助于提高聚酯纤维的质量和性能。

五氯酚有苯酚氯化法和六氯苯水解两种生产工艺。本身是一种非选择性接触型除草剂、防腐剂、防霉剂。能去除以种子繁殖的杂草，防治棉花立枯病、猝倒病，小麦、高粱腥黑穗病，马铃薯痂疮病等，喷洒可防治水稻纹枯病。能阻止真菌生长、抑制细菌腐蚀作用，长期以来被用作木材和皮革品的防霉剂，对防治霉菌与一般虫类（如白蚁）均有效。其钠盐曾用于消灭血吸虫中间宿主钉螺，还可作为纺织品、纸张的防霉剂，以及落叶树休眠期喷射剂以防治褐腐病等。随着公众对五氯酚环境危害认识的加深，我国于 1997 年严格限制了五氯酚及其钠盐的生产及使用。然而，随着血吸虫病在流行区域的再次爆发，全国五氯酚的消费量迅速提升。仅 2003 年，全国五氯酚年产量就高达 3000 吨。

五氯苯甲醚通常由五氯苯酚与硫酸二甲酯在碱性条件下发生甲基化反应制得。首先将五氯苯酚溶解在氢氧化钠溶液中，形成五氯苯酚钠，然后加入硫酸二甲酯作为甲基化试剂，在适当的温度和搅拌条件下进行反应，反应结束后经过分离、提纯等步骤得到五氯酚苯甲醚。可作为合成某些染料的原料，通过一系列化学反应，将其结构引入到染料分子中，赋予染料特定的颜色和性能，如提高染料的耐光性、耐水性等。还可用于生产阻燃剂、防腐剂等，能够提高材料的防火性能和耐腐蚀性，延长材料的使用寿命。在一些特殊的高分子材料中，它也可作为添加剂使用，改善材料的加工性能和物理性能。

月桂酸五氯苯酯由月桂酸与五氯苯酚在适当溶剂中反应生产。主要用作高效的杀虫剂和杀菌剂，广泛应用于农业、园艺和农田灌溉系统，用于控制各种害虫和病菌的生长和繁殖。添加在皮革加脂剂中处理皮革，可增加皮革的耐霉性能；添加于矿油或沥青中浸涂木材，可增强木材防腐性能；添加在合成纤维油剂、切削油中可提高油剂防腐性能。

双酚 A 是一种重要的有机化学原料，主要有硫酸法、盐酸法和离子交换树脂催化剂法。过去几年，中国双酚 A 产能快速增长。预计 2025 年中国双酚 A 产能将达到 750.5 万吨 / 年，鲁西化工的 120 万吨双酚 A 项目一期已投产，沧州大化的年产 20 万吨双酚 A 项目也已开车成功。众多企业纷纷投入双酚 A 项目建设，使得国内产能不断增加。双酚 A 主要用于生产环氧树脂和聚碳酸酯等聚合物材料，还可用于涂料、阻燃剂、抗氧剂、热稳定剂、农药等精细化工产品。环氧树脂可用于电器、电子、运输等领域；聚碳酸酯广泛应用于建材、汽车零部件、医疗器械、电子元器件等领域。

2.1.3 环境危害

酚类化合物是一种细胞原浆毒物，有亚急性和慢性毒性、致畸性、致突变性和致癌性，可通过与皮肤、黏膜的接触不经肝脏解毒直接进入血液循环，也可通过呼吸进入人体，造成细胞损伤。低浓度的酚类化合物能使蛋白质变性，损伤细胞，进而引起深部组织损伤、坏死乃至全身中毒。苯酚的口服致死量为 530 mg/kg（体重）左右，属于高毒物，甲酚、氯酚、硝基酚和双酚 A 等毒性也较大。酚类化合物通过各种途径进入空气、水体、土壤和沉积物后，通过呼吸、饮用等直接接触或者食物链富集进入人体，可引起头昏、出疹、瘙痒、贫血等各种神经系统症状，严重的会引起死亡。当水中含有低浓度（0.1 mg/L~0.2 mg/L）酚类化合物时，水体中活鱼的鱼肉有异味，高浓度（>5 mg/L）时则造成中毒死亡。水源水中含有微量酚类化合物，在加氯消毒时，可产生特异的氯酚臭。水环境中酚类化合物主要来源于废水的排放，也会通过大气沉降、运输进入水体。这些化合物易于被水生生物摄取，酚类化合物存在于水生生物食物链中，最终对人类的健康造成危害。另一方面，受污染的水体也会通过复杂的水系扩散，直接影响人类的饮用水质量，对人类健康构成威胁。土壤及沉积物中的酚类化合物很难降解，残留时间相比于水体、大气中更长。水体在渗入土壤的过程中，会对酚类化合物进行洗脱，使污染范围进一步扩大。

据报道，氯酚污染物（CPs）在中国一些水域的浓度相对较高。为了绘制中国地表水中氯酚的分布图，中国科学院生态中心从 7 个主要流域 600 多个站点采集水样，分析样品中的代表性 2,4-二氯苯酚、2,4,6-三氯苯酚和五氯苯酚。总体而言，与华南河流相比，华北河流中 2,4-二氯苯酚和 2,4,6-三氯苯酚在较高浓度下的检出频率更高。2,4-二氯苯酚和 2,4,6-三氯苯酚的高浓度位点主要出现在黄河、淮河和海河流域，而五氯苯酚污染主要发生在长江流域。五氯苯酚是 85.4% 的样品中检测到的最普遍的氯酚（中位数 = 50.0ng/L；范围 <1.1-594.0ng/L），51.3% 的样品中检测到 2,4-二氯苯酚（中位数=5.0ng/L；范围 <1.1-19960.0ng/L）和 54.4% 的水样中检测到 2,4,6-三氯苯酚（中位数 = 2.0ng/L），范围 <1.4-28650.0ng/L）。调查结果表明，黄河、淮河和海河流域的 2,4-二氯苯酚和 2,4,6-三氯苯酚污染特别值得关注，而五氯苯酚污染主要发生在长江流域。这些结果表明，中国地表水中的 CPs 污染与世界其他地方相似^[1]。

污染场地附近的食品样品和粮食作物中普遍检出五氯苯酚及其盐类和酯类化合物，甚至海洋环境（非污染区）中的生物样本（如鱼类及贝类）中也有五氯苯酚及其盐类和酯类化合物的累积。尽管我国早已限制五氯苯酚的使用，但由于早期的过度使用，五氯酚类污染物在环境中的累积仍然较高。据报道，我国水环境中五氯酚的平均最大浓度存在于养鱼池塘介质中（7.36 μg/L），而最大暴露浓度则出现在洞庭湖（103.7 μg/L）^[2-3]。这可能与部分地区血

吸虫病的重新出现有关，导致大量使用五氯苯酚作为杀螺剂。Gao 等人^[4]对中国主要河流中的五氯酚浓度进行了调查，发现大部分浓度低于 $\mu\text{g/L}$ ，调查区域内的最大浓度分别为 $20 \mu\text{g/L}$ 、 $29 \mu\text{g/L}$ 及 $0.59 \mu\text{g/L}$ ，主要分布在黄河和长江。此外，太湖和洞庭湖也存在不同浓度水平的五氯苯酚^[5-6]。五氯苯酚及其盐类和酯类化合物会在环境中迁移，虽然其在我国已被禁用，但由于其半衰期长且难降解，土壤和大气中的五氯苯酚及其盐类和酯类化合物仍会迁移至水环境中。珠江三角洲河流沉积物中的五氯苯酚浓度范围为 $1.44\text{--}34.44 \text{ mg/kg}$ ，中山市鱼塘沉积物中的平均浓度为 37.5 mg/kg ^[7]。郑星泉等^[8]分析了江苏和福建两省的五氯酚污染状况，结果表明用药区土壤及大米中的五氯苯酚含量分别为对照区的 $1.93\text{--}42.7$ 倍和 $13.5\text{--}57.0$ 倍。方亚群^[9]等的研究表明，四川彭州区域（污染区）人体尿样中的五氯酚含量显著高于对照组，最高可达 2.50 mg/L 。由此可见，五氯苯酚及其盐类和酯类化合物仍通过水-土-气的方式在我国环境中迁移，并且在人体中存在浓度累积。

对地处珠三角的中山市鱼塘表层水及底泥中双酚 A 污染水平进行了测定分析，结果表明，鱼塘表层水样品中双酚 A 检出率为 100% ，底泥样品中双酚 A 检出率为 44.4% 。鱼塘表层水中双酚 A 残留量为 $0.96\text{--}4.51 \mu\text{g/L}$ ，平均浓度为 $3.29 \mu\text{g/L}$ ，底泥中双酚 A 含量较低，浓度范围为 $0.19\text{--}1.31 \text{ ng/g}$ （干重），平均浓度为 0.23 ng/g （干重）^[10]。对梁子湖不同时期（枯水期、平水期和丰水期）表层沉积物中的双酚 A（BPA）和双酚 S（BPS）污染水平及分布特征研究，结果表明，仅在平水期梁子湖出湖口沉积物中有 BPS 检出，含量为 0.02 ng/g 。BPA 的检出情况与 BPS 明显不同。枯水期、平水期和丰水期沉积物中 BPA 的检出率均为 100% ，其含量为 $0.08\text{--}2.11 \text{ ng/g}$ ，最大值出现在东梁子湖湖心，且丰水期沉积物中 BPA 的含量与有机质含量呈显著的正相关^[11]。

2.2 相关生态环境标准和生态环境管理工作的需要

水样中酚类化合物的标准限值见表 2，主要有《地表水环境质量标准》（GB 3838-2002）、《地下水质量标准》（GB 14848-2017）、《海水水质标准》（GB 3097-1997）、《污水综合排放标准》（GB 8978-1996）、石油化学工业污染物排放标准（GB 31571-2015）、城镇污水处理厂污染物排放标准（GB 18918-2002）、《城市供水水质标准》（CJ/T 206-2005）、《生活饮用水卫生标准》（GB 5749-2022）、《地表水资源质量标准》（SL 63-94）。其中，《地表水环境质量标准》（GB 3838-2002）涉及挥发酚、2,4-二氯酚、2,4,6-三氯酚、五氯酚；《地下水质量标准》（GB 14848-2017）涉及挥发酚类（以苯酚计）、2,4,6-三氯酚、五氯酚；《海水水质标准》（GB 3097-1997）涉及挥发性酚；《污水综合排放标准》（GB 8978-1996）涉及挥发酚、苯酚、间-甲酚、2,4-二氯酚、2,4,6-三氯酚、五氯酚及五氯酚钠（以五氯酚计）；《城市供水水质标准》（CJ/T 206-2005）涉及氯酚（总量，包括 2-氯酚、2,4-二氯酚、2,4,6-三氯酚）、2,4,6-三氯酚、五氯酚；《生活饮用水卫生标准》（GB 5749-2022）涉及挥发酚（以苯酚计）、2,4,6-三氯酚、五氯酚、双酚 A；《地表水资源质量标准》（SL 63-94）涉及挥发酚。综上所述，现行标准中包括挥发酚、苯酚、间甲酚、2,4-二氯酚、2,4,6-三氯酚、五氯酚、双酚 A，其中挥发酚、2,4-二氯酚、2,4,6-三氯酚、五氯酚在不同标准中较多涉及。

表 2 酚类化合物的标准限值

编号	化合物名称	标准名称及标准号	介质	标准限值
1	挥发酚	《地表水环境质量标准》 (GB 3838-2002)	地表水	0.002 mg/L (Ⅰ类、Ⅱ类) 0.005 mg/L (Ⅲ类) 0.01 mg/L (Ⅳ类) 0.1 mg/L (Ⅴ类)
		《地下水质量标准》 (GB 14848-2017)	地下水	0.001 mg/L (Ⅰ类、Ⅱ类) 0.002 mg/L (Ⅲ类) 0.01 mg/L (Ⅳ类)
		《海水水质标准》 (GB 3097-1997)	海水	0.005 mg/L (Ⅰ类、Ⅱ类) 0.01 mg/L (Ⅲ类) 0.05 mg/L (Ⅳ类)
		《污水综合排放标准》 (GB 8978-1996)	污水	0.5 mg/L (一级、二级) 2.0 mg/L (三级)
		《生活饮用水卫生标准》 (GB 5749-2022)	饮用水及其水源水	0.002 mg/L
2	2,4-二氯酚	《地表水环境质量标准》 (GB 3838-2002)	地表水	0.093 mg/L
		《污水综合排放标准》 (GB 8978-1996)	污水	0.6 mg/L (一级) 0.8 mg/L (二级) 1.0 mg/L (三级)
		《石油化学工业污染物排放标准》 (GB 31571-2015)	污水	0.6 mg/L
		《城镇污水处理厂污染物排放标准》 (GB 18918-2002)	污水	0.6 mg/L
3	2,4,6-三氯酚	《地表水环境质量标准》 (GB 3838-2002)	地表水	0.2 mg/L
		《地下水质量标准》 (GB 14848-2017)	地下水	0.05 µg/L (Ⅰ类) 20.0 µg/L (Ⅱ类) 200 µg/L (Ⅲ类) 300 µg/L (Ⅳ类)
		《污水综合排放标准》 (GB 8978-1996)	污水	0.6 mg/L (一级) 0.8 mg/L (二级) 1.0 mg/L (三级)
		《城市供水水质标准》 (CJ/T 206-2005)	城市供水及其水源水	0.01 mg/L
		《生活饮用水卫生标准》 (GB 5749-2022)	饮用水及其水源水	0.2 mg/L
		《石油化学工业污染物排放标准》 (GB 31571-2015)	污水	0.6 mg/L
		《城镇污水处理厂污染物排放标准》 (GB 18918-2002)	污水	0.6 mg/L
4	五氯酚	《地表水环境质量标准》 (GB 3838-2002)	地表水	0.009 mg/L
		《地下水质量标准》 (GB 14848-2017)	地下水	0.05 µg/L (Ⅰ类) 0.90 µg/L (Ⅱ类) 9.0 µg/L (Ⅲ类) 18.0 µg/L (Ⅳ类)
		《污水综合排放标准》 (GB 8978-1996)	污水	5.0 mg/L (一级) 8.0 mg/L (二级) 10 mg/L (三级)
		《城镇污水处理厂污染物排放标准》 (GB 18918-2002)	污水	0.5 mg/L
		《城市供水水质标准》 (CJ/T 206-2005)	城市供水及其水源水	0.009 mg/L

编号	化合物名称	标准名称及标准号	介质	标准限值
		《生活饮用水卫生标准》 (GB 5749-2022)	饮用水及其水源水	0.009 mg/L
5	氯酚 (总量, 包括 2-氯酚、2,4-二氯酚、2,4,6-三氯酚)	《城市供水水质标准》 (CJ/T 206-2005)	城市供水及其水源水	0.01 mg/L
6	双酚 A	《生活饮用水卫生标准》 (GB 5749-2022)	饮用水及其水源水	0.01 mg/L
		《石油化学工业污染物排放标准》 (GB 31571-2015)	污水	0.1 mg/L
		《合成树脂工业污染物排放标准》 (GB 31572-2015)	污水	0.1 mg/L
7	苯酚	《污水综合排放标准》 (GB 8978-1996)	污水	0.3 mg/L (一级) 0.4 mg/L (二级) 1.0 mg/L (三级)
		《城镇污水处理厂污染物排放标准》 (GB 18918-2002)	污水	0.3 mg/L
8	间-甲酚	《污水综合排放标准》 (GB 8978-1996)	污水	0.1 mg/L (一级) 0.2 mg/L (二级) 0.5 mg/L (三级)
		《城镇污水处理厂污染物排放标准》 (GB 18918-2002)	污水	0.1 mg/L

3 国内外相关分析方法研究

3.1 主要国家、地区及国际组织相关分析方法研究

3.1.1 国外相关分析方法特点及应用

发达国家针对水中酚类化合物制定了较为完善的环境质量标准和排放标准, 配套相应的分析方法标准, 具体见表 3。所有分析方法的操作中, 均需要对水样萃取富集后测定。

表 3 主要国家、地区及国际组织的相关分析方法标准

编号	标准号	标准名称	适用范围	测定项目	检出限
1	EPA 8041A-2007	气相色谱法测定酚类化合物	水和废水	苯酚、甲酚类、氯酚类、硝基酚类等多种一元酚类化合物	0.14 µg/L~16.0 µg/L
2	EPA 528-2000	固相萃取-气相色谱质谱法测定饮用水中酚类化合物	饮用水及其水源水	苯酚、甲酚类、氯酚类、硝基酚类等多种一元酚类化合物	0.026 µg/L~0.58 µg/L
3	EPA 604	市政及工业废水中有机化学分析	生活污水及工业废水	苯酚、甲酚类、氯酚类、硝基酚类等 11 种	FID: 0.14 µg/L~16.0

编号	标准号	标准名称	适用范围	测定项目	检出限
		方法-酚类化合物		一元酚类化合物	$\mu\text{g/L}$ ECD: 0.58 $\mu\text{g/L} \sim 2.2$ $\mu\text{g/L}$
4	EPA 525.2-1995	液固萃取-气相色谱质谱法测定饮用水中有机物	饮用水及其水源水	各类半挥发性有机物, 含五氯酚	0.89 $\mu\text{g/L}$
5	EPA 625	市政及工业废水中有机化学分析方法-半挥发性有机物	生活污水及工业废水	各类半挥发性有机物, 含甲酚类、氯酚类、硝基酚类化合物	1.5 $\mu\text{g/L} \sim 42$ $\mu\text{g/L}$
6	EPA 8270D-2007	气相色谱质谱法测定半挥发性有机物	水和废水	各类半挥发性有机物, 含甲酚类、氯酚类、硝基酚类化合物	10 $\mu\text{g/L} \sim 50$ $\mu\text{g/L}$ (定量限)
7	ISO 8165-1-1992	水质一元酚类的测定-富集萃取气相色谱法	水和废水	苯酚、甲酚类、硝基酚类等多种一元酚类化合物	0.1 $\mu\text{g/L}$
8	ISO 8165-2-1992	水质一元酚类的测定-衍生化气相色谱法	饮用水、地下水及中度污染的地表水	苯酚、甲酚类、硝基酚类等多种一元酚类化合物	0.1 $\mu\text{g/L}$
9	ISO 17495-2001	固相萃取-气相色谱质谱法测定水中硝基酚类化合物	饮用水、地下水及地表水	硝基酚、硝基甲酚类、硝基氯酚类、二硝基酚类等硝基酚类化合物	0.5 $\mu\text{g/L}$
10	EN 12673-1999	气相色谱法测定水中氯酚类化合物	饮用水、地下水、地表水、雨水、海水及废水	19 种氯酚类化合物, 含一氯酚、二氯酚、三氯酚、四氯酚和五氯酚	0.1 $\mu\text{g/L}$
11	EN ISO 17495-2003	与 ISO 17495-2001 等效			
12	JIS K0400-28-20-1999	与 ISO 8165-1-1992 等效			

ISO 8165-1-1992 方法采用固相萃取法提取水中的酚类化合物、重氮甲烷衍生化、气相色谱法测定, 检出限为 0.1 $\mu\text{g/L}$ 。

ISO 8165-2-1992 方法采用固相萃取法提取水中的酚类化合物、五氟苄基溴衍生化、气相色谱法测定, 检出限为 0.1 $\mu\text{g/L}$ 。

ISO 17495-2001 方法采用固相萃取法提取水中的酚类化合物、重氮甲烷衍生化、气相色谱质谱法测定, 检出限为 0.5 $\mu\text{g/L}$ 。

EPA 8270D 方法采用液-液萃取 (EPA 3510) 或者连续液-液萃取 (EPA 3520) 提取水中酚类化合物, 不做衍生化处理直接进行气相色谱/质谱法测定, 定量限为 10 $\mu\text{g/L} \sim 50$ $\mu\text{g/L}$ 。

EPA 8041A 方法采用液-液萃取 (EPA 3510) 或者连续液-液萃取 (EPA 3520) 提取水中酚类化合物, 未衍生的酚类化合物采用气相色谱法 (GC-FID) 测定, 重氮甲烷或五氟苄基溴衍生化后的酚类化合物采用气相色谱法 (GC-FID 或 GC-ECD) 测定, 检出限为 0.14 $\mu\text{g/L} \sim 16.0$ $\mu\text{g/L}$ 。

EPA 604 方法采用液-液萃取 (EPA 3510c) 提取水中的酚类化合物, 允许直接非衍生化进行气相色谱法 (GC-FID) 测定, 或五氟苄基溴衍生化后用气相色谱法 (GC-ECD) 测定。FID 检出限为 0.14 $\mu\text{g/L} \sim 16.0$ $\mu\text{g/L}$; ECD 检出限为 0.58 $\mu\text{g/L} \sim 2.2$ $\mu\text{g/L}$ 。

EPA 528 方法采用聚（苯乙烯-二乙烯苯）固相萃取柱提取 1 L 水中的酚类化合物，气相色谱质谱法测定，检出限为 0.028 µg/L~0.56 µg/L。

EPA 625 方法采用碱（中性）/酸性萃取测定工业废水中部分有机化合物，其中酸性萃取包含了 11 种酚类化合物，提取后非衍生化直接进行气相色谱/质谱定性定量分析，检出限为 1.5 µg/L~42 µg/L。

3.1.2 上述方法与本标准的关系

本标准采用直接进样-液相色谱-三重四极杆质谱对目标物进行定性、定量分析。只需对样品进行简单过滤，前处理和分析方法和现有国外标准均不同。样品采集与保存方法和方法体系拟参考 EPA 方法，并进行实验室内部优化。

3.2 国内相关分析方法研究

表 4 列出了国内酚类化合物的分析方法标准。现有国内分析方法分为总量测定和单独测定，总量测定采用分光光度法，测定含有酚羟基官能团的酚类总量。气相色谱法、气相色谱质谱法和液相色谱法等色谱法可对不同酚类化合物单独测定。现有色谱法分析标准均需要进行萃取富集后测定，为了提高灵敏度，部分分析方法对水样富集后仍需衍生。

HJ 591-2010：在酸性条件下，将样品中的五氯酚盐转化为五氯酚，用正己烷萃取，再用碳酸钾溶液反萃取，使有机相中五氯酚转化为五氯酚盐进入碱性水溶液中。在碱性水溶液中加入乙酸酐与五氯酚盐进行衍生化反应，生成五氯苯乙酸酯。经正己烷萃取后用具有电子捕获检测器的气相色谱仪进行测定。五氯酚检出限为 0.01 µg/L。

HJ 676-2013：在酸性条件下（pH<2），用二氯甲烷/乙酸乙酯混合溶剂萃取水样中的甲酚、氯酚、硝基酚等 13 种酚类化合物，浓缩后的萃取液采用气相色谱毛细管色谱柱分离，氢火焰检测器检测，以色谱保留时间定性，外标法定量。检出限为 0.5 µg/L~3.4 µg/L。

HJ 744-2015：在酸性条件下（pH<1），用液液萃取或固相萃取水样中的甲酚、氯酚、硝基酚等 14 种酚类化合物，五氟苄基溴衍生、气相色谱-质谱测定，以色谱保留时间定性，外标法或内标法定量。检出限为 0.1 µg/L~0.2 µg/L。

HJ 1192-2021：水中的烷基酚类化合物和双酚 A 在酸性条件下，经固相萃取富集、净化，用甲醇和二氯甲烷洗脱，浓缩后使用具有荧光检测器的高效液相色谱仪测定，根据保留时间定性，外标法定量。双酚 A 检出限为 0.04 µg/L。

GB 5750.10-2023 采用液液萃取、乙酸酐衍生、气相色谱测定，检出限为 0.024 µg/L~3.2 µg/L。GB 5750.8-2023 采用固相萃取、液相色谱-三重四极杆质谱测定，双酚 A 检出限为 0.005 µg/L。

表 4 国内相关监测分析方法标准

编号	标准号	标准名称	适用范围	测定项目	检出限
1	HJ 502-2009	水质 挥发酚的溴化容量法	高浓度工业废水	挥发酚	0.1 mg/L
2	HJ 503-2009	水质 挥发酚的 4-氨基安	地表水、地下水、饮用	挥发酚	萃取法：0.3 µg/L 直接法：10 µg/L

编号	标准号	标准名称	适用范围	测定项目	检出限
		替比林分光光度法	水、工业废水及生活污水		
3	HJ 591-2010	水质 五氯酚的测定 气相色谱法	地表水、地下水、海水、工业废水及生活污水	五氯酚	毛细管柱：0.01 µg/L 填充柱：0.02 µg/L
4	HJ 676-2013	水质 酚类化合物的测定 液液萃取/气相色谱法	地表水、地下水、生活污水及工业废水	苯酚、3-甲酚、2,4-二甲酚、2-氯酚、4-氯酚、4-氯-3-甲酚、2,4-二氯酚、2,4,6-三氯酚、五氯酚、2-硝基酚、4-硝基酚、2,4-二硝基酚、2-甲基-4, 6-二硝基酚	2,4-二氯酚 1.1 µg/L、 2,4,6-三氯酚 1.2 µg/L、 五氯酚 1.1 µg/L
5	HJ 744-2015	水质 酚类化合物的测定 气相色谱-质谱法	地表水、地下水、生活污水及工业废水	苯酚、2-氯酚、4-氯酚、五氯酚、2,4-二氯酚、2,6-二氯酚、2,4,6-三氯酚、2,4,5-三氯酚、2,3,4,6-四氯酚、4-硝基酚、2-甲酚、3-甲酚、4-甲酚、2,4-二甲酚	2,4-二氯酚 0.1 µg/L、 2,4,6-三氯酚 0.1 µg/L、 五氯酚 0.1 µg/L
6	GB 9803-88	水质 五氯酚的测定 藏红 T 分光光度法	工业废水及受污染水体	五氯酚	0.01 mg/L
7	GB 5750.10-2023	生活饮用水标准检验方法 第 10 部分：消毒副产物指标-衍生化气相色谱法	饮用水及其水源水	2-氯酚、2,4-二氯酚、2,4,6-三氯酚、五氯酚	2,4-二氯酚 0.4 µg/L、 2,4,6-三氯酚 0.04 µg/L、 五氯酚 0.024 µg/L
8	GB 5750.10-2023	生活饮用水标准检验方法 第 10 部分：消毒副产物指标-顶空固相微萃取气相色谱法	饮用水及其水源水	2,4,6-三氯酚、五氯酚	2,4,6-三氯酚 0.05 µg/L、 五氯酚 0.2 µg/L
9	GB 5750.8-2023	生活饮用水标准检验方法 第 8 部分：有机物指标	饮用水及其水源水	双酚 A	0.005 µg/L
10	《水和废水监测分析方法》（第四版增补版）	液液萃取-衍生化气相色谱-质谱法测定水中的二氯酚和五氯酚	地表水、地下水及海水	2,4-二氯酚、五氯酚	0.7 ng/L~1.9 ng/L
11	《水和废水监测分析方法》（第四版增补版）	GDX-502 树脂吸附-高效液相色谱法测定水中 11 种酚类化合物	水和废水	苯酚、甲酚类、氯酚类、硝基酚类等 11 种一元酚类化合物	2,4-二氯酚 1.1 µg/L、 2,4,6-三氯酚 0.8 µg/L、 五氯酚 2.4 µg/L
12	HJ 1192-2021	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	地表水、地下水、生活污水和工业废水	9 种烷基酚和双酚 A	双酚 A：0.04 µg/L、

3.3 文献资料研究

3.3.1 氯酚类

氯酚类化合物主要来源于炼油、造纸、化工等行业中工业废水的不合理排放^[12-13]，水样中氯酚类化合物分析方法主要有分光光度法、气相色谱法及质谱法、液相色谱及质谱法。

3.3.1.1 分光光度法

分光光度法应用于氯酚的检测已有三十多年^[14-15]，该方法快速、简便、易行，仪器设备要求不高，适用范围广，可适用于多种水体基质的测定，但由于没有经过色谱分离，一般仅用于测定酚类总量，不用来测定不同氯酚化合物。同时也存在显色剂纯度不高、保存时易氧化变质、样品测定不迅速导致结果偏低等问题。

3.3.1.2 气相色谱法

氯酚大部分为极性物质，需通过衍生化处理，步骤繁琐、易造成二次污染等问题。气相色谱法中常用的衍生化方法有硅烷化^[16]、酰化^[17]、酯化、烷基化等。崔君等^[18]采用体积比为8:1的二氯甲烷-乙酸乙酯混合液萃取水样，五氟苄基溴衍生，优化色谱参数后有较好的测定效果。Szewski等^[19]以碳酸二乙酯分散液液微萃取二氯酚、三氯酚，乙酸酐衍生化，采用电子捕获检测器-气相色谱法检测，结果显示，方法满足水体中目标物的检测需求。随着绿色分析化学理念的倡导，研究无毒、可再生、可回收降解的绿色萃取溶剂将是液液萃取的发展方向。张权等^[20]采用顶空固相微萃取-气相色谱法测定生活饮用水中的氯酚类物质，整个试验过程不使用有机溶剂，步骤简单易于操作。

3.3.1.3 气相色谱-质谱法

质谱仪弥补了通用型检测器定性不准确的缺点，Pokryshkin等^[21]采用十八烷基吸附剂固相萃取、乙酰化衍生和气相色谱-质谱，测定海水中8种氯酚，回收率为85.0%~107.0%，检出限为0.06 ng/L~0.26 ng/L。Li等^[22]利用氨基功能化有序介孔聚合物制备的纤维涂层进行顶空固相微萃取和气相色谱-质谱检测水样中目标物，方法检出限低、线性范围宽、富集因子高。自制的微萃取材料萃取效率大大高于商品化涂层，且纤维稳定性高，可延长使用寿命。Tafazoli^[23]将实验室自制的碳纳米管/磁铁矿/聚苯胺纳米复合材料涂层用于顶空固相微萃取，经气相色谱-质谱联用法检测，目标物的检出限为0.008 μg/L~0.07 μg/L，线性范围为0.01 μg/L~50 μg/L。

3.3.1.4 液相色谱法

液相色谱法适用于测定沸点高、热稳定性差、极性高的污染物，是目前检测水体中氯酚的常见方法^[24-26]，无需对水样进行衍生。液相色谱法通过改善色谱条件等能够达到目标物的同时分离测定，结合不同检测器可提供多种选择。黄喜寿^[27]采用高效液相色谱-紫外检测器测定水样中的氯酚类化合物，各组分能在18 min内完全分离且色谱峰峰形良好。该方法不需要前处理，各组分损失小，操作较简单快速。冷俊等^[28]通过固相萃取将1 L水样富集至1 ml，并用二极管阵列检测器-高效液相色谱法测定水中7种氯酚的含量。

3.3.1.5 液相色谱-三重四极杆质谱法

与常规液相色谱相比,液相色谱-三重四极杆质谱法具有更高的灵敏度、更高的准确度,特别在分析基质复杂样品时,抗干扰能力强于普通液相色谱。罗碧容等^[29]用高效液相色谱-串联质谱测定了水中氯酚类化合物,该方法对水样过滤后直接进行仪器测定,2,4-二氯酚、2,4,6-三氯酚、五氯酚检出限分别为 0.41 $\mu\text{g/L}$ 、0.49 $\mu\text{g/L}$ 、0.25 $\mu\text{g/L}$ 。杨颖等^[30]建立了超高效液相色谱质谱法直接进样测定水中 2,4-二氯酚、2,4,6-三氯酚和五氯酚等氯酚化合物的分析方法,样品经过滤后直接进样,采用电喷雾电离、多离子反应监测方式(MRM),根据保留时间和特征离子峰定性,外标法定量。目标物检出限为 0.21 $\mu\text{g/L}$ ~0.91 $\mu\text{g/L}$,测定下限为 0.84 $\mu\text{g/L}$ ~3.64 $\mu\text{g/L}$ 。

3.3.2 双酚 A

双酚 A 是生产食品容器、包装材料聚碳酸酯的原料,我国《生活饮用水卫生标准》GB 5749-2022 规定生活饮用水中双酚 A 的限值为 0.01 mg/L 。文献报道水中双酚 A 的检测方法有液相色谱法、气相色谱-质谱法、液相色谱-串联质谱法。刘华良等^[31]用液相色谱-荧光法测定水中双酚 A,水样过滤或离心后直接进样,采用 C_{18} 色谱柱分离,荧光检测器检测,检出限为 2 $\mu\text{g/L}$ 。李鱼^[32]、王晓东^[33]、俞晔等^[34]采用分散液液萃取、磁固相萃取、固相萃取等多种富集方法对双酚 A 进行富集后用液相色谱分析。俞晔等^[34]建立了饮用水中双酚 A 的固相萃取-液相色谱-电喷雾电离串联质谱测定法。李英等^[35]基于固相微萃取,建立了水中双酚 A 的顶空衍生固相微萃取-气相色谱-质谱分析方法,检出限为 0.01 $\mu\text{g/L}$ 。

3.4 小结

早期的酚类化合物检测主要针对挥发酚,采用 4-氨基安替比林分光光度法,但该方法测定的是挥发酚的总量,不能分别测定单个酚类化合物,不能全面反映水质受污染状况,无法为进一步治理提供精确的数据支持。自 20 世纪 90 年代起,发达国家、地区及国际组织陆续制定出台了基于气相色谱及气相色谱质谱技术的水中酚类化合物的检测分析方法标准。这些分析方法的操作中,酚类化合物的检测大多需要进行萃取富集、衍生后测定。

根据文献报告,近年来科研领域针对水中酚类的分析有三种研究趋势,一是前处理方法的研究,主要是基于气相色谱质谱法,多集中于富集及净化材料的研究;二是仪器分析方法的研究,液相色谱-三重四极杆质谱法开始引入水中酚类化合物的分析,已发布饮用水及水源水中双酚 A 的分析方法标准(GB5750-2023);三是目标物的研究,从传统的氯酚扩大至双酚 A 等内分泌干扰物。

本标准参照国内相关标准,采用液相色谱-三重四极杆质谱对目标物进行定性、定量分析。对于水样,液相色谱-三重四极杆质谱不需对水样进行富集或溶剂转换,简单过滤后可以直接进样分析,且酚类化合物的仪器灵敏度可满足相应标准(GB 3838-2002、GB 14848-2017 等)限值要求。样品采集和保存及方法体系参考 EPA、《水质 酚类化合物的测定 液液萃取/气相色谱法》(HJ 676-2013)、《水质 酚类化合物的测定 气相色谱-质谱法》(HJ 744-2015),并在实验室进行确认。

本标准涉及的目标物均已有液相色谱、气相色谱或气相色谱-质谱分析方法标准,本标准规定的直接进样-液相色谱-三重四极杆质谱作为上述方法标准的有效补充,主要体现快速、

便捷的特点，在满足本标准规定的质控要求下，高效开展水样中目标物的测定。

4 标准制订的技术路线

4.1 标准制订基本原则

（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）方法的检出限满足《地表水环境质量标准》（GB 3838-2002）、《地下水质量标准》（GB 14848-2017）III类（集中式生活饮用水及工农业用水）标准要求。

（3）制订的方法必须准确可靠，精密度、准确度、检出限等方法性能与现有的同类型方法相当。

（4）制订的方法具有普遍适用性、可操作性，易于推广使用。

4.2 标准制订的技术路线

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、美国等标准分析方法，确定标准分析方法的总体思路。

（1）查阅国外分析方法标准，包括 EPA 8041A-2007、EPA 528-2000 等；

（2）查阅国内分析方法标准，包括 HJ 591-2010、HJ 676-2013、HJ 744-2015 等；

（3）查阅文献方法；

（4）查阅国内相关控制标准；

（5）参考 HJ 168-2020 确定方法框架：

①过滤——过滤膜材质的选择；

②仪器分析——色谱柱、流动相、质谱参数的选择。

（6）按方法框架要求进行条件试验，修改完善标准文本草案，开展方法验证，形成标准征求意见稿，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，形成送审稿；

（8）申请技术审查会，对审查会意见进行处理，完善文本和编制说明，形成报批稿。

4.2.2 标准的应用前景

酚类化合物广泛用于人类生产生活，多个排放标准、控制标准和质量标准中包括酚类化合物，测定水体中酚类化合物对加强环境管理、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。因此，本标准方法将会在环境监测工作中有较好的发展前景。

4.2.3 技术路线

技术路线图详见图 2。

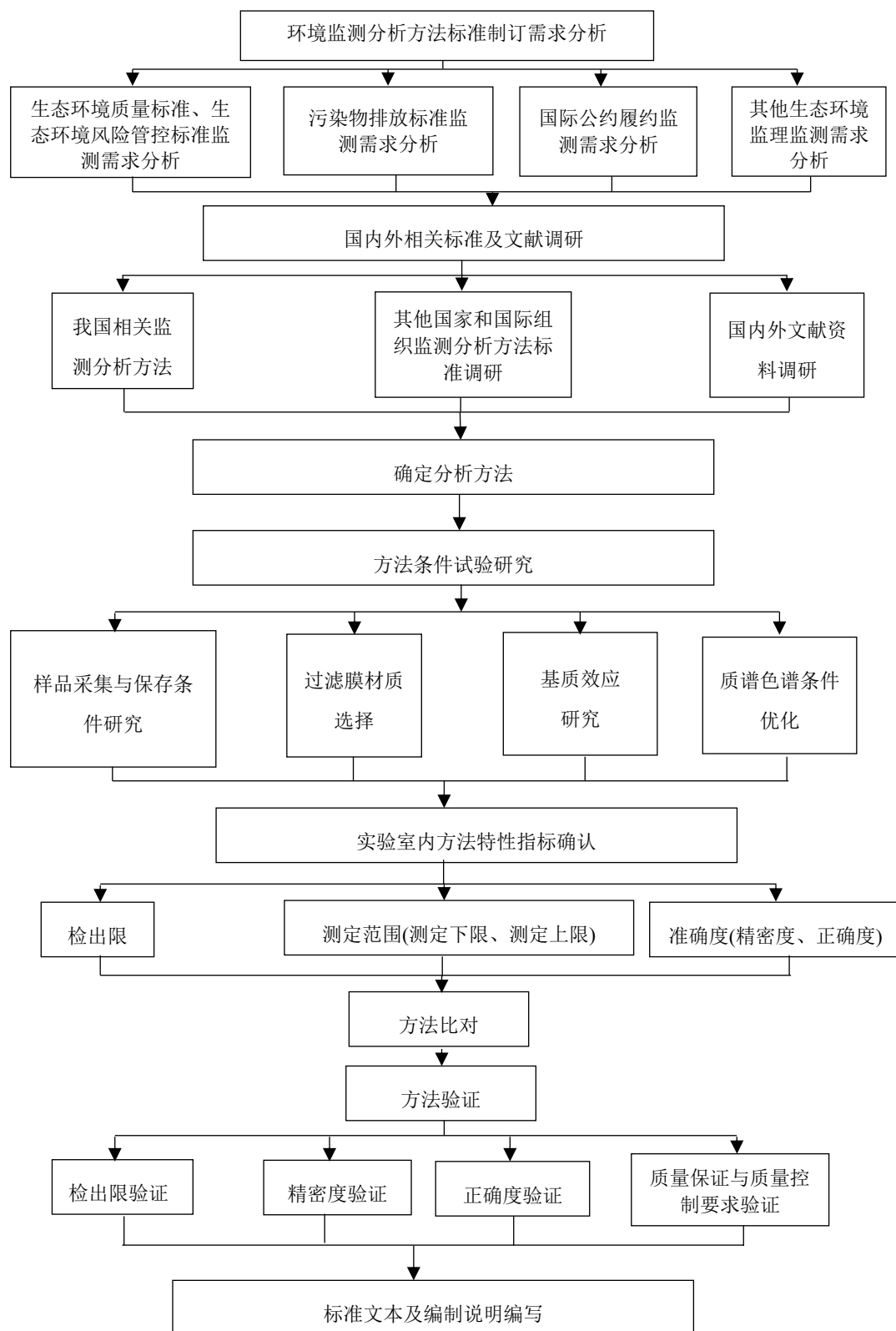


图 2 方法编制的技术路线图

5 方法研究报告

5.1 方法研究的目标

5.1.1 目标物的选择

本标准规定了水中 2,4-二氯酚、2,4,6-三氯酚、五氯酚和双酚 A 的高效液相色谱-三重四极杆质谱法测定方法。

当进样量为 10 μl 时，2,4-二氯酚、2,4,6-三氯酚和双酚 A 检出限为 2.0 $\mu\text{g/L}$ ，测定下限为 8.0 $\mu\text{g/L}$ ，五氯酚检出限为 0.01 $\mu\text{g/L}$ ，测定下限为 0.04 $\mu\text{g/L}$ 。

涉及酚类化合物限值的标准主要有《地表水环境质量标准》（GB 3838-2002）、《地下水质量标准》（GB 14848-2017）、《海水水质标准》（GB 3097-1997）、《渔业水质标准》（GB 11607-89）、《污水综合排放标准》（GB 8978-1996）、《石油化学工业污染物排放标准》（GB 31571-2015）、《城镇污水处理厂污染物排放标准》（GB 18918-2002）等。上述控制标准涉及的具体酚类化合物有挥发酚、苯酚、间甲酚、2,4-二氯酚、2,4,6-三氯酚、五氯酚、双酚 A。挥发酚为总量指标，无法用该方法测定，苯酚、间甲酚水溶性太强，在反相液相色谱柱上几乎无保留，不适合该方法，结合管理需求和本方法特点，确定目标化合物为 2,4-二氯酚、2,4,6-三氯酚、五氯酚、双酚 A。针对五氯酚，为覆盖重点管控新污染物清单（2023 年版）（下称“清单”）中列出的五氯苯酚及其盐类和酯类（其中包括五氯酚（CAS 号：87-86-5）、五氯酚钠（CAS 号：131-52-2）、一水合五氯酚钠（CAS 号：27735-64-4）、月桂酸五氯苯酯（CAS 号：3772-94-9）、五氯苯甲醚（CAS 号：1825-21-4））的管理需求，编制组考察了在碱性条件下清单中所列的五氯苯酚及其盐类和酯类的水解及质谱参数。五氯酚和五氯酚钠在碱性条件下均为五氯酚盐类，以离子形式存在；五氯苯甲醚在液相色谱-三重四极杆质谱上没有本体母离子存在，其在离子源会发生源内裂解脱甲基化形成五氯酚，因此五氯苯甲醚在液质上会形成与五氯酚相同的离子对，并且五氯苯甲醚与五氯酚在液相色谱上共流出，具有相同的保留时间；月桂酸五氯苯酯在液相色谱-三重四极杆质谱上同样没有本体母离子存在，但水样在碱性条件下，会水解形成五氯酚，为考察月桂酸五氯苯酯在碱性条件下水解的保存条件，编制组将水样 pH 调至 9（用氨水调节），采用气相色谱-质谱仪分别记录不同时间下月桂酸五氯苯酯和五氯酚的峰面积响应，见表 5，结果表明月桂酸五氯苯酯在碱性条件下水解形成五氯酚在 1 天内达到稳定，因此液相色谱-三重四极杆质谱上仍会产生五氯酚的离子对。综上，本标准中五氯酚为五氯苯酚及其盐类和酯类的统称。

表 5 月桂酸五氯苯酯不同保存时间测定碱性条件下的水解情况

水解时间	月桂酸五氯苯酯峰面积（A）	五氯酚（由月桂酸五氯苯酯水解而来）峰面积（A）
0h	733221	24005
8h后	449524	39026
16h后	429701	60898
24h后	264740	58457
48h后	356525	56582

72h后	205921	60306
------	--------	-------

5.1.2 方法适用范围

本标准绿色通道项目，项目起初设计是配套地表水质量标准使用。2021 年标准编制组根据要求增加废水、地下水等样品分析，随之开展实验室内部地下水、海水、生活污水及工业废水样品的方法研究及实验室内部性能测试，所有类型样品在本实验测试性能稳定，可以满足大规模样品分析要求。2021 年 4 月～9 月，标准编制组根据要求增加海水、生活污水及工业废水样品 6 家实验室验证工作，结果表明，海水样品基质效应不属于强抑制类型，但是较多型号仪器在验证海水样品时，仪器灵敏度会迅速下降，甚至每分析 20 个样品就需要清洗离子源。为仪器保养考虑，结合多次函审意见，本标准适用范围不包括海水样品分析。

5.1.3 方法拟达到的性能指标

2,4-二氯酚、2,4,6-三氯酚和双酚 A 检出限低至 2.0 µg/L，五氯酚检出限低至 0.01 µg/L，本标准检出限和现有方法检出限及控制标准限值的比较见表 6。方法相对标准偏差小于 20%，加标回收率为 50%～140%。2,4-二氯酚检出限满足现行所有控制标准要求，2,4,6-三氯酚检出限不满足地下水质量标准（GB 14848-2017）I 类标准，满足其余所有标准限值要求，五氯酚检出限满足现行所有标准限值要求，双酚 A 检出限满足现行所有标准限值要求。

表 6 本标准检出限和现有方法及控制标准限值的比较

编号	化合物名称	标准名称及标准号	标准限值	已有方法检出限	本标准
2	2,4-二氯酚	《地表水环境质量标准》（GB 3838-2002）	0.093 mg/L	HJ 676-2013: 1.1 µg/L; HJ 744-2015: 0.1 µg/L; GB 5750.10-2023: 0.4 µg/L;	2.0 µg/L
		《污水综合排放标准》（GB 8978-1996）	0.6 mg/L（一级） 0.8 mg/L（二级） 1.0 mg/L（三级）		
		《石油化学工业污染物排放标准》（GB 31571-2015）	0.6 mg/L		
		《城镇污水处理厂污染物排放标准》（GB 18918-2002）	0.6 mg/L		
3	2,4,6-三氯酚	《地表水环境质量标准》（GB 3838-2002）	0.2 mg/L	HJ 676-2013: 1.2 µg/L; HJ 744-2015: 0.1 µg/L; GB 5750.10-2023: 0.04 µg/L;	2.0 µg/L
		《地下水质量标准》（GB 14848-2017）	0.05 µg/L（I 类） 20.0 µg/L（II 类） 200 µg/L（III 类） 300 µg/L（IV 类）		
		《污水综合排放标准》（GB 8978-1996）	0.6 mg/L（一级） 0.8 mg/L（二级） 1.0 mg/L（三级）		
		《城市供水水质标准》（CJ/T 206-2005）	0.01 mg/L		
		《生活饮用水卫生标准》（GB 5749-2022）	0.2 mg/L		
		《石油化学工业污染物排放标准》（GB 31571-2015）	0.6 mg/L		
		《城镇污水处理厂污染物排放标准》（GB 18918-	0.6 mg/L		

编号	化合物名称	标准名称及标准号	标准限值	已有方法检出限	本标准
		2002)			
4	五氯酚	《地表水环境质量标准》 (GB 3838-2002)	0.009 mg/L	HJ591-2010: 毛细管柱.01 μg/L, 填充柱: 0.02 μg/L; HJ 676-2013: 1.1 μg/L; HJ 744-2015: 0.1 μg/L; GB 5750.10-2023: 0.024 μg/L;	0.01 μg/L
		《地下水质量标准》 (GB 14848-2017)	0.05 μg/L (I类) 0.90 μg/L (II类) 9.0 μg/L (III类) 18.0 μg/L (IV类)		
		《污水综合排放标准》 (GB 8978-1996)	5.0 mg/L (一级) 8.0 mg/L (二级) 10 mg/L (三级)		
		《城镇污水处理厂污染物排放标准》 (GB 18918-2002)	0.5 mg/L		
		《城市供水水质标准》 (CJ/T 206-2005)	0.009 mg/L		
		《生活饮用水卫生标准》 (GB 5749-2022)	0.009 mg/L		
6	双酚 A	《生活饮用水卫生标准》 (GB 5749-2022)	0.01 mg/L	GB 5750.8-2023: 0.005 μg/L; HJ 1192-2021:0.04 μg/L	2.0 μg/L
		《石油化学工业污染物排放标准》 (GB 31571-2015)	0.1 mg/L		
		《合成树脂工业污染物排放标准》 (GB 31572-2015)	0.1 mg/L		

5.2 方法原理

采用高效液相色谱-三重四极杆质谱法对目标物进行分析, 选用 2 个特征离子对分别作为定性定量离子对, 内标法定量, 根据保留时间、定性定量离子丰度比定性分析。

5.3 试剂和材料

5.3.1 甲酸 (HCOOH): 质谱级或纯度 ≥98%。

用于水样调节 pH 值。

5.3.2 氨水 (NH₃·H₂O): ρ=0.90 g/ml, 优级纯。

用于调节水样 pH 值。

5.3.3 乙酸铵 (CH₃COONH₄)。

流动相添加少量缓冲盐, 可以增强目标物在质谱中的电离, 提高分析方法灵敏度。

5.3.4 甲醇 (CH₃OH): 高效液相色谱级。

普通的分析纯试剂无法满足分析需求, 必须使用高效液相色谱级或更高级别的试剂。

5.3.5 标准贮备液。

市售标准, 双酚 A、2,4-二氯酚、2,4,6-三氯酚浓度为 1000 mg/L, 五氯酚为 100 mg/L。

5.3.6 标准使用液。

取 100 μl 双酚 A、2,4-二氯酚、2,4,6-三氯酚标准贮备液, 10 μl 五氯酚标准贮备液于 10 ml 容量瓶中, 用甲醇定容、混匀, 浓度为 10.0 mg/L (五氯酚为 0.10 mg/L)。HJ 744-2015 和 HJ 676-2013 均没有涉及标准使用液的保存时间。HJ 810-2016 规定挥发性有机物的标准使用液保存时间为 30 d。本标准研究了酚类化合物标准使用液的保存时间, 将标准使用液置

于 0~4 ℃冷藏避光保存，不同保存时间测定的使用液中目标物浓度与初始浓度的比值结果见表 7，40 d 内目标物的浓度测定结果相对标准偏差为 4.1%~7.2%，本标准规定标准使用液保存时间为 40 d。

5.3.7 滤膜：0.22 μm，亲水性聚四氟乙烯材质。

5.3.8 氮气：纯度≥99.99%，用于高效液相色谱-三重四极杆质谱仪脱溶剂。

5.3.9 氩气：纯度≥99.999%，有些厂家高效液相色谱-三重四极杆质谱仪用氩气作碰撞气。

表 7 标准使用液不同保存时间测定浓度与初始浓度的比值（无量纲）

目标物	1 d	10 d	20 d	40 d	相对标准偏差 RSD (%)
双酚A	1.00	1.08	1.03	0.98	4.3
2,4-二氯酚	1.00	0.99	1.07	0.93	5.8
2,4,6-三氯酚	1.00	0.99	1.03	0.87	7.2
五氯酚	1.00	1.08	0.99	1.05	4.1

5.4 仪器和设备

5.4.1 采样瓶：100 ml 磨口具塞棕色玻璃瓶。

5.4.2 超高效液相色谱-三重四极杆质谱仪。

标准制定中使用超高效液相色谱，提供的色谱条件也是基于超高效液相色谱，无法用于普通的高效液相色谱仪。如使用普通高效液相色谱仪，色谱条件需要优化。

使用的检测器必须用三重四极杆质谱检测器。环境样品基质特别复杂，目标物浓度一般较低，基质干扰目标物的测定。三重四极杆质谱可以提供目标物分子离子峰和二级碎片，而单极质谱只能提供目标物分子离子峰，因此，三重四极杆质谱能有效降低分析的假阳性概率，更适合环境样品中痕量化合物的分析。

5.4.3 色谱柱。

本标准提供了填料粒径为 1.7 μm，柱长为 100 mm，内径为 2.1 mm 的 C₁₈ 色谱柱，供参考使用。对于其他性能相近的色谱柱，通过优化后亦可使用。

5.4.4 一般实验室常用仪器和设备。

5.5 样品

5.5.1 采集与保存

5.5.1.1 采集的样品存放时间

按照 GB 17378.3、GB/T 14581、HJ 91.1、HJ 91.2、HJ 164、和 HJ 442.3 相关规定采集代表性物质。采集的样品保存在洁净、不存在干扰物的具塞棕色玻璃瓶内。

EPA8041A-2007、EPA625：样品保存不需要调节 pH，EPA528-2000：用盐酸将采集后样品调节至 pH≤2.0，HJ744-2015：用甲酸将采集后样品调节至 pH≤2.0。为考察 pH 值对水样中酚类化合物稳定性的影响，编制组采用基质比较复杂的地表水加标样品（100 μg/L，五氯酚为 1.00 μg/L）及两种石化废水加标样品（500 μg/L，五氯酚为 5.00 μg/L），分别调整其 pH 值范围为 3~11，测定不同保存时间各目标化合物的加标回收率，具体结果见表 8。在

pH 值范围为 3~11 时, 所有目标物 10 天内稳定, 加标回收率范围在 50%~140%之间, 目标物没有显著降解迹象, 2,4-二氯酚 13 天开始酸性条件下浓度下降。本方法规定水样保存条件 pH 为 3~11, 保存期为 10 天。

表 8 不同 pH 条件下样品加标回收率随保存时间变化情况 (%)

目标化合物	样品类型	pH 值	样品保存时间											
			1 d	2 d	3 d	5 d	7 d	9 d	11 d	13 d	15 d	18 d	20 d	RSD
双酚 A	地表水	11.01	97.5	96.4	102	104	110	107	102	102	104	101	107	3.9
		9.77	98.8	100	102	107	110	106	102	104	104	102	107	3.2
		9.30	98.0	98.3	101	104	108	104	99.0	102	103	99.5	108	3.5
		8.41	101	99.9	104	108	109	109	103	105	106	104	108	3.0
		7.60	89.0	85.9	90.1	92.4	94.3	90.5	85.7	87.4	88.0	86.8	87.7	3.0
		6.40	90.9	87.5	90.0	93.1	92.3	92.8	88.3	90.1	92.3	88.5	94.5	2.5
		4.65	91.9	91.6	93.8	96.8	97.7	95.7	91.4	94.7	95.3	92.1	100	3.0
		4.00	93.1	90.8	93.5	96.2	102	95.9	93.4	93.0	94.8	91.9	97.7	3.2
		3.08	93.2	94.3	97.1	101	104	100	96.1	97.7	98.8	96.1	101	3.3
		2.78	90.2	85.1	88.6	90.4	93.4	90.6	86.8	89.2	90.1	85.4	91.3	2.9
	废水-1	11.82	89.6	96.6	93.4	95.5	93.2	86.5	88.5	88.5	88.4	88.5	86.6	3.9
		10.79	89.5	97.4	93.7	99.8	93.7	87.2	86.8	88.0	89.4	95.7	84.0	5.5
		9.98	92.1	97.3	94.1	98.3	97.1	89.4	90.2	91.6	90.9	93.8	88.4	3.6
		9.12	91.4	99.1	95.4	100	96.5	87.9	89.7	91.6	100	102	87.0	5.6
		8.75	87.0	91.3	87.8	90.9	89.3	81.3	82.6	85.3	84.8	90.5	84.4	4.0
		7.07	86.3	93.2	89.5	92.2	88.8	80.1	83.2	84.3	84.3	93.3	80.9	5.5
		6.11	93.3	99.3	95.9	102	97.1	90.5	92.4	91.3	92.1	90.8	89.9	4.3
		5.18	88.5	92.9	89.0	93.2	89.4	83.3	84.5	86.2	86.0	86.0	85.0	3.7
		3.97	82.1	85.6	83.1	84.5	79.9	74.3	76.3	80.2	78.8	76.6	76.8	4.6
		3.06	95.9	106	103	110	104	95.3	100	98.0	96.8	95.8	95.7	4.8
	废水-2	10.15	92.5	101	98.5	105	101	92.4	93.2	94.6	93.2	97.8	92.8	4.6
		9.04	93.1	101	101	105	102	90.0	93.3	95.0	97.9	103.4	92.4	5.1
		7.80	93.2	100	99.3	105	101	93.0	93.2	93.8	95.7	92.6	91.5	4.6
		7.02	92.9	104	99.7	107	100	90.7	94.3	94.5	94.4	103	93.1	5.5
		6.11	90.8	97.5	94.5	99.5	94.8	88.6	90.1	92.2	91.5	102	88.7	4.7
		5.00	94.3	102	99.7	106	101	93.3	95.6	98.2	94.9	103	93.5	4.5
		3.78	91.3	100	97.4	102	96.6	90.3	91.0	92.5	91.9	99.2	86.3	5.3
		3.00	99.6	111	109	115	109	101	104	104	105	109	98.9	4.8
		2.78	100	109	107	117	109	103	103	104	102	112	101	4.9

目标化合物	样品类型	pH 值	样品保存时间											
			1 d	2 d	3 d	5 d	7 d	9 d	11 d	13 d	15 d	18 d	20 d	RSD
2,4-二氯酚	地表水	11.01	90.7	123	111	125	111	110.3	104	113	115	122	95.5	9.7
		9.77	91.5	123	116	119	108	97.6	102	105	106	107	85.2	11
		9.30	85.8	114	110	115	106	103	102	107	109	105	102	7.4
		8.41	91.0	118	116	126	106	105	104	108	102	112	80.7	12
		7.60	83.4	104	105	109	99.8	92.2	90.6	94.3	95.5	98.7	74.4	10
		6.40	84.8	94.1	90.4	98.8	82.8	79.6	78.0	75.8	81.2	79.1	59.5	13
		4.65	84.8	100	100	98.1	85.6	79.7	73.0	72.5	74.1	73.8	54.4	17
		4.00	84.6	95.1	98.5	97.4	91.7	82.1	76.6	77.2	73.3	82.9	52.7	16
		3.08	87.9	98.9	104	98.5	87.1	87.2	77.0	75.2	78.5	76.0	53.3	17
		2.78	82.1	101	100	100	82.9	83.3	77.5	77.6	74.7	74.6	51.5	18
	废水-1	11.82	82.1	87.3	92.2	97.6	90.1	89.6	101	92.1	93.1	88.8	51.5	15
		10.79	78.7	86.6	89.4	100	90.1	99.2	96.3	90.9	91.4	86.0	67.0	11
		9.98	84.7	91.0	93.8	99.0	91.1	88.2	97.8	98.7	98.8	99.1	80.7	6.9
		9.12	82.5	89.1	90.1	103	91.4	98.3	97.6	95.9	94.0	99.5	105	6.9
		8.75	83.1	84.6	85.4	86.9	79.3	76.9	84.9	79.0	84.6	82.7	67.4	6.9
		7.07	80.8	77.2	78.0	86.9	79.6	82.1	84.8	81.1	84.8	82.6	84.5	3.7
		6.11	87.2	89.4	90.4	91.2	82.4	80.9	84.5	74.5	77.0	78.7	55.4	12
		5.18	85.4	85.5	82.2	83.7	73.8	71.0	74.9	64.7	65.2	63.2	45.4	17
		3.97	77.2	80.1	78.6	82.5	66.5	66.7	69.6	59.5	62.5	61.1	41.8	17
		3.06	90.2	98.0	101	112	92.1	89.8	97.8	78.5	78.2	74.6	52.5	18
	废水-2	10.15	89.4	102	97.4	105	96.9	95.4	104	87.6	86.8	84.6	60.9	14
		9.04	87.4	91.6	94.2	106	98.4	103.3	105	89.3	85.6	87.1	60.2	14
		7.80	88.3	95.8	90.2	103	91.9	93.2	96.8	89.8	91.0	92.9	88.1	4.6
		7.02	86.0	92.6	95.0	102	94.4	97.7	102	86.9	86.7	90.2	68.3	10
		6.11	90.1	91.1	83.7	89.4	83.8	84.1	88.3	73.5	70.6	74.7	71.1	9.7
		5.00	91.8	93.1	92.2	97.7	84.1	90.5	89.5	79.5	75.4	77.3	74.9	9.4
		3.78	93.7	94.2	89.1	98.2	83.7	90.4	90.3	75.8	74.5	73.4	70.9	11
		3.00	99.0	103	98.3	110	94.7	102	104	82.7	75.5	80.3	80.0	13
		2.78	99.5	96.4	98.6	107.9	91.9	97.7	99.9	82.1	78.6	82.4	55.9	16
2,4,6-三氯酚	地表水	11.01	83.3	98.4	102	107	109	104	95.1	96.7	101	98.8	101	7.0
		9.77	82.9	106	106	105	112	105	99.1	100	98.9	103	93.3	7.7
		9.30	85.4	94.1	99.3	108	104	104	95.5	98.3	96.0	98.1	122	9.2
		8.41	90.5	104	101	116	107	117	114	109	112	112	106	7.1
		7.60	76.6	84.8	96.4	102	102	103	102	103	101	103	92.8	9.1

目标化合物	样品类型	pH 值	样品保存时间											
			1 d	2 d	3 d	5 d	7 d	9 d	11 d	13 d	15 d	18 d	20 d	RSD
		6.40	75.9	82.7	89.5	88.3	87.1	90.3	82.0	85.0	85.3	86.4	80.1	5.1
		4.65	77.6	88.5	81.5	85.5	85.4	88.3	75.4	74.9	73.7	72.9	70.4	8.3
		4.00	75.8	84.2	87.1	86.9	95.1	88.0	84.4	69.9	68.4	69.9	54.7	15
		3.08	83.2	87.1	93.4	99.0	90.6	88.6	80.4	68.6	68.3	64.8	52.9	18
		2.78	85.7	81.6	90.0	90.1	90.2	84.6	80.0	71.0	64.9	62.0	53.9	16
	废水-1	11.82	76.5	78.6	84.5	87.2	91.8	88.6	95.1	85.7	88.5	87.5	85.1	6.1
		10.79	76.1	76.5	79.2	89.4	94.3	96.8	92.9	84.8	89.1	82.6	117	13.2
		9.98	80.3	80.9	86.5	88.4	91.7	88.1	93.6	85.6	85.4	83.5	79.5	5.3
		9.12	78.9	75.9	83.6	89.0	94.5	97.5	96.3	85.0	82.3	82.6	98.7	9.1
		8.75	78.8	71.5	77.4	80.1	81.7	81.7	84.6	77.3	80.9	74.1	90.0	6.3
		7.07	77.5	73.0	80.5	81.7	84.9	80.1	86.4	76.3	80.5	75.3	76.1	5.2
		6.11	86.4	78.2	84.9	89.7	94.2	88.8	96.5	81.3	85.8	82.5	77.0	7.1
		5.18	82.9	74.5	75.8	74.5	79.2	73.6	77.9	60.1	60.7	54.1	48.5	16
		3.97	77.6	68.2	73.1	74.5	71.8	69.6	74.9	57.5	57.1	53.3	43.9	17
		3.06	90.4	86.9	96.0	101	94.5	92.7	105	71.7	72.2	67.5	55.8	18
	废水-2	10.15	88.2	84.1	89.3	95.1	100	95.7	104	86.4	89.8	85.6	83.0	7.5
		9.04	83.7	81.4	86.4	96.2	98.2	106	103	89.3	89.9	86.7	83.2	9.2
		7.80	88.4	84.7	90.4	92.6	94.4	95.5	104	88.1	91.2	87.5	106	7.3
		7.02	85.3	82.2	89.5	93.1	98.5	102	106	87.3	90.2	86.6	87.6	8.1
		6.11	87.0	79.5	83.4	84.6	88.6	90.1	93.0	81.3	80.8	77.7	108	9.7
		5.00	91.3	79.5	84.5	88.6	86.9	90.5	93.4	71.8	70.8	66.0	78.1	11
		3.78	94.1	80.4	80.9	86.9	87.8	90.5	92.9	68.1	68.8	64.5	74.6	13
		3.00	104	89.3	91.3	99.0	99.7	99.7	102	77.1	70.5	69.6	83.4	14
		2.78	100	84.1	91.4	102.0	98.2	97.2	102	75.2	74.8	68.2	75.7	14
五氯酚	地表水	11.01	99.4	109	100	118	121	108	98.5	104	106	104	109	6.8
		9.77	93.5	99.9	110	113	111	112	103	106	101	99.2	107	5.9
		9.30	93.8	105	108	117	108	112	100	107	106	96.8	99.6	6.5
		8.41	102	109	107	123	116	116	106	112	108	109	114	5.4
		7.60	85.8	91.4	98.7	110	102	101	91.8	98.1	104	98.9	105	7.1
		6.40	87.3	87.3	98.6	105	95.4	93.2	92.5	93.0	96.9	89.0	97.3	5.6
		4.65	81.1	96.9	87.2	104	97.8	101	92.3	92.0	92.0	94.8	90.6	6.7
		4.00	82.5	93.6	96.7	95.4	103	103	90.0	84.9	89.5	84.6	82.2	8.3
		3.08	81.1	90.1	91.8	94.0	96.1	95.4	85.3	82.0	82.3	82.6	82.1	6.9
		2.78	81.8	85.6	99.5	97.6	91.6	96.1	85.7	86.5	82.1	78.1	76.2	9.0

目标化合物	样品类型	pH 值	样品保存时间											
			1 d	2 d	3 d	5 d	7 d	9 d	11 d	13 d	15 d	18 d	20 d	RSD
		废水-1	11.82	99.8	83.6	84.3	91.6	97.7	96.5	95.4	86.4	90.1	87.0	76.6
10.79	94.5		80.3	84.4	93.6	97.7	108	94.7	85.0	90.1	81.0	81.4	9.6	
9.98	95.8		83.9	86.2	94.2	95.8	96.1	96.1	89.8	90.9	86.6	78.9	6.5	
9.12	92.7		82.7	83.5	96.6	101	109	94.3	89.5	88.4	86.6	82.4	9.1	
8.75	84.9		83.7	80.5	87.0	89.3	87.8	87.6	80.6	82.7	79.0	74.1	5.5	
7.07	85.2		75.1	78.3	87.9	89.0	98.4	87.7	78.9	82.6	76.2	65.5	11	
6.11	85.5		87.3	87.1	99.7	98.2	98.0	97.8	84.9	88.6	87.8	85.0	6.7	
5.18	82.5		80.1	76.6	82.6	85.3	81.5	82.0	70.1	70.9	67.2	66.3	9.0	
3.97	72.0		74.6	70.4	75.5	75.0	74.3	77.9	64.6	64.2	63.1	62.4	8.2	
3.06	84.8		96.3	92.2	102	97.2	96.6	104	83.1	82.5	80.0	75.6	11	
废水-2	10.15	92.4	85.7	88.3	102	107	113	106	89.2	90.2	86.6	80.2	11	
	9.04	92.7	92.7	93.8	100	101	103	101	86.4	88.8	87.0	85.9	6.9	
	7.80	94.6	93.6	92.9	99.1	101	110	102	88.7	91.4	88.4	76.5	9.4	
	7.02	88.3	86.6	88.8	102	102	112	104	89.7	91.6	86.0	84.2	9.8	
	6.11	86.5	86.9	84.0	92.6	101	109	99.0	85.8	87.2	84.1	82.9	9.4	
	5.00	86.4	85.6	80.4	93.6	96.1	109	96.0	79.0	79.4	75.2	68.6	13	
	3.78	86.0	86.9	79.1	95.9	93.4	104	97.2	78.6	80.6	76.3	65.2	13	
	3.00	91.4	93.6	89.8	107	107	118	110	87.5	82.9	83.9	74.3	14	
	2.78	93.0	88.3	87.2	106	103	103	108	83.5	87.0	83.6	77.5	12	

5.5.2 样品的制备

5.5.2.1 滤膜的选择

本标准拟采用对样品进行简单过滤后进行仪器分析,因此过滤膜材质及溶剂的选择至关重要。疏水性聚四氟乙烯滤膜过滤纯水相时阻力过大,编制组没有选用。样品(浓度为 20.0 μg/L, 五氯酚为 0.20 μg/L)经过不同材质滤膜过滤后的回收率见表 10。尼龙膜对所有物质回收率均较差,亲水改性聚四氟乙烯对双酚 A、2,4-二氯酚和 2,4,6-三氯酚有很好的回收率,玻璃纤维滤膜对 2,4-二氯酚、2,4,6-三氯酚和五氯酚回收率较好。因此本标准初步规定双酚 A 使用亲水改性聚四氟乙烯材质。2,4-二氯酚和 2,4,6-三氯酚亲水改性聚四氟乙烯材质和玻璃纤维滤膜均可选用。五氯酚只能用玻璃纤维材质,这样造成该方法不能同时测定 4 种目标物。编制组尝试用甲醇/水=20/80 (V/V) 溶液配制模拟水样样品(浓度为 20.0 μg/L, 其中五氯酚为 0.20 μg/L),用亲水改性聚四氟乙烯材质过滤,回收率见表 9,所有目标物回收率均很好。因此本标准规定将样品与甲醇按照 80/20 (V/V) 混合后,用亲水改性聚四氟乙烯材质滤膜过滤。

表 9 不同材质滤膜过滤样品回收率(%)

目标化合物	水基质			甲醇/水=20/80 (V/V) 基质
	亲水改性聚四氟乙烯	尼龙	玻璃纤维	亲水改性聚四氟乙烯
双酚 A	101	1.2	55.6	99.7
2,4-二氯酚	100	30.6	101	98.3
2,4,6-三氯酚	101	59.1	102	96.1
五氯酚	79.2	0.2	99.9	102

5.5.2.2 悬浮物的影响

为考察样品中的酚类化合物在颗粒相和水相中的分布,编制组选择了不同悬浮物浓度的地表水、地下水及废水的实际样品进行加标回收率测定,其中地表水和地下水加入 100 µg/L (五氯酚为 1.00 µg/L) 的目标物,废水样品加入 200 µg/L (五氯酚为 2.00 µg/L) 的目标物,加标样品静置 24 h 后,过滤后上机测定。结果如表 10 所示,不同悬浮物浓度的实际样品平均回收率为 77.6%~120%,满足本标准规定的分析要求(50%~140%)。废水-1 悬浮物浓度大于 3000 mg/L,地下水-2 小于 10 mg/L,两组回收率数据 T 检验 $P=0.06>0.05$,无显著性差异。此外,编制组采用 SPSS 软件分析样品的悬浮物浓度与样品加标回收率的相关性,结果表明悬浮物浓度与酚类化合物的回收率无相关性,详见表 11,说明悬浮物对酚类化合物的影响不明显,本标准规定只测定水溶液中目标化合物。

表 10 不同悬浮物浓度样品加标回收率 (%)

样品类型	悬浮物浓度 (mg/L)	双酚A	2,4-二氯酚	2,4,6-三氯酚	五氯酚
地表水-1	49	96.6	105	104	106
地表水-2	35	89.2	96.9	96.8	96.8
地表水-3	76	94.8	105	104	103
地下水-1	128	85.9	96.5	89.1	92.2
地下水-2	<4	77.6	106	100	105
地下水-3	9	90.6	99.0	104	97.6
地下水-4	38	94.3	106	100	97.2
废水-1	3780	99.4	120	109	114
废水-2	34	85.4	96.6	95.6	96.4
废水-3	3530	88.0	98.9	97.1	98.4
废水-4	218	91.0	103	93.3	99.1
废水-5	158	92.9	113	103	104
废水-6	79	90.9	104	98.5	103

表 11 悬浮物浓度与加标回收率相关性检验

Pearson 相关性	悬浮物浓度	双酚A	2,4-二氯酚	2,4,6-三氯酚	五氯酚
悬浮物浓度	1.000	0.279	0.396	0.292	0.431
注: *显著相关, **极显著相关。					

5.6 分析步骤

5.6.1 质谱条件优化

5.6.1.1 质谱仪的调谐和优化

质谱仪的日常维护极为重要，直接关系到质谱的性能好坏及稳定性。应按照仪器使用说明书在规定时间和频次（定期、开关机或维修后）内对质谱仪质量数和分辨率校正，保证仪器处于正常状态。

5.6.1.2 质谱仪的参数优化

高效液相色谱-三重四极杆质谱法采用多反应监测模式测定目标化合物，依据 2 个离子对对目标物进行定性分析，1 个特征离子对对目标物进行定量分析。而普通单极质谱仪使用 1 个特征离子对目标物进行定性定量分析，所以采用多反应监测模式可最大限度降低了分析假阳性概率。

现代高效液相色谱-三重四极杆质谱主要使用的电离源有电喷雾源和大气压化学源，前者适合分析有一定极性的目标物，后者适合分析极性较弱的目标物。根据目标物的分子结构，确定酚类化合物均有一定的极性，结合文献调研，选用电喷雾负离子源方式对目标物进行定性定量分析。

对质谱仪进行多种参数优化的目的是提高分析方法的灵敏度。在建立质谱分析方法前，需研究目标物的质谱行为。配制不同酚类化合物标准溶液，用蠕动泵直接进样，改变质谱的锥孔电压，观察目标物分子离子峰的响应。一级质谱各分子离子峰中，目标物产生的是[M-H]。通过变化毛细管电压、锥孔电压、脱溶剂气温度和流量、锥孔气流量使目标物分子离子峰信号最强。然后打开碰撞气，对[M-H]分子离子进行裂解，改变碰撞气能量，观察特征碎片的强度，确定定性和定量用的碎片离子，以及碎片强度最大时的碰撞气能量。目标物特征分子离子峰见表 12。在方法验证过程中发现五氯酚由于结构很稳定，在部分品牌质谱中无法产生二级碎片，只能使用分子离子峰定量分析。

离子源：电喷雾，负离子模式；

检测方式：多反应监测。

表 12 高效液相色谱-三重四极杆质谱法测定目标物列表

编号	化合物	监测离子对 (m/z)	去簇电压 (V)	碰撞电压 (V)	内标
1	2,4-二氯酚	160.9>125*	-40	-24	2,4-二氯酚- d_4
		160.9>88.9	-40	-31	
2	2,4,6-三氯酚	194.9>35*	-100	-50	2,4,6-三氯酚- $^{13}C_6$
		194.9>159	-100	-30	
3	五氯酚	264.7>35*	-70	-61	五氯酚- $^{13}C_6$
		264.7>36.9	-70	-56	
4	双酚 A	227>133*	-60	-30	双酚 A- d_{16}
		227>212	-60	-36	
5	2,4-二氯酚- d_3	164>127	-40	-22	——

编号	化合物	监测离子对 (m/z)	去簇电压 (V)	碰撞电压 (V)	内标
6	2,4,6-三氯酚- $I3C_6$	200.9>35	-50	-52	——
7	五氯酚- $I3C_6$	270.9>35	-70	-60	——
8	双酚A- d_{16}	241.4>223	-50	-25	——
*为定量离子对。					
注：五氯酚如无法裂解，则使用分子离子峰定量。					

5.6.2 色谱条件优化

5.6.2.1 流动相的选择

高效液相色谱常见的流动相为甲醇/水，为提高目标物在质谱中离子化效率，提高分析灵敏度，一般在水相中加入适量的有机酸（甲酸）或有机铵盐（乙酸铵）。目标物在负离子模式下测定，甲酸会抑制目标物电离，因此只能选择有机铵盐。本标准选择常用的 5 mmol/L 乙酸铵。

5.6.2.2 溶剂效应

在反相色谱体系中，样品的溶剂极性小于初始流动相极性时，过大的进样体积会影响目标物特别是保留时间较短的物质的总离子流图峰形，产生分叉峰，影响目标物定性定量分析。由于本标准试样溶剂极性大于初始流动相，因此不存在溶剂效应，可以进行大体积进样，不影响峰形。

编制组通过优化，确定的色谱条件如下：

优化梯度条件的目的是对样品进行又快又好的分离，经过优化后的梯度条件见表 13。由于质谱采用特征离子对进行定性分析，因此不需要色谱部分完全分开目标物，质谱可以通过选择不同的特征离子对对目标物进行检测。在标准研制过程中，表 13 所列梯度条件即可满足分析要求。

进样量：10 μ l（在满足工作需求的前提下，可以适当调整进样量）。

柱温：40 $^{\circ}$ C。

流量：0.3 ml/min

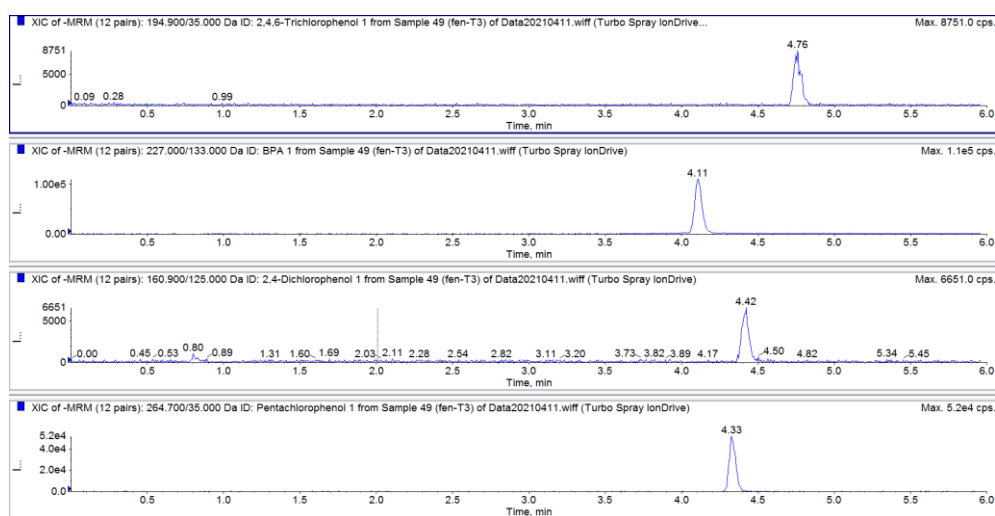
表 13 梯度条件

时间 (min)	流动相 A (%)	流动相 B (%)
0	50	50
3.0	65	35
5.0	65	35
5.5	95	5
6.0	95	5
6.5	50	50

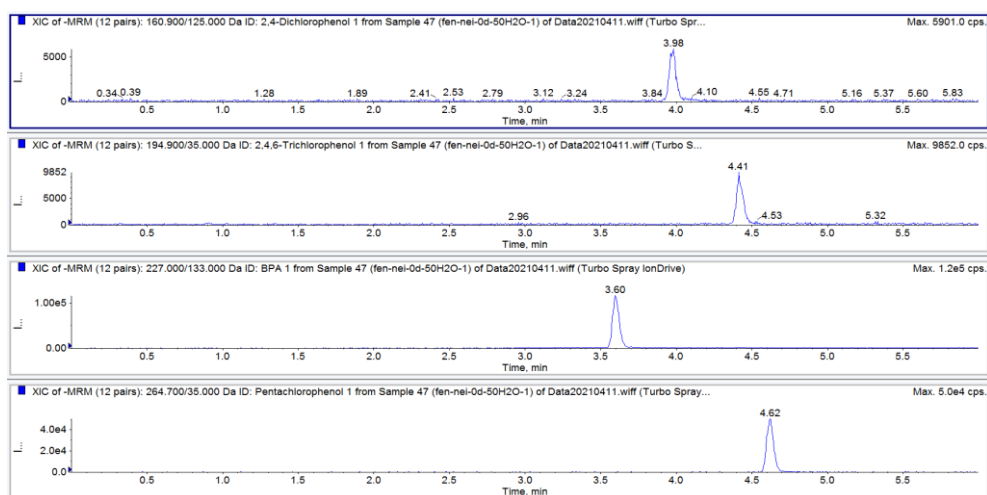
8.0	50	50
-----	----	----

5.6.2.3 色谱柱的选择

酚类化合物有一定的极性，目前对于此类化合物的分离一般采用普通 C₁₈ 色谱柱和低键合 C₁₈ 色谱柱。编制组对比了这 2 种色谱柱对目标物的分离情况，结果见图 3。4 种目标物在 2 种色谱柱上响应差别不大，出峰顺序有所区别。在普通 C₁₈ 色谱柱上，2,4-二氯酚、2,4,6-三氯酚、五氯酚保留时间随着 *K*_{OW} 的增大而增大，但是在低键合 C₁₈ 色谱柱上五氯酚保留时间最短。4 种目标物在低键合 C₁₈ 色谱柱上的保留时间集中在 4.11 min~4.76 min，在普通 C₁₈ 色谱柱上的保留时间集中在 3.60 min~4.62 min，在普通 C₁₈ 色谱柱上分离较好。因此本标准用普通 C₁₈ 色谱柱。



a.低键合 C₁₈ 色谱柱



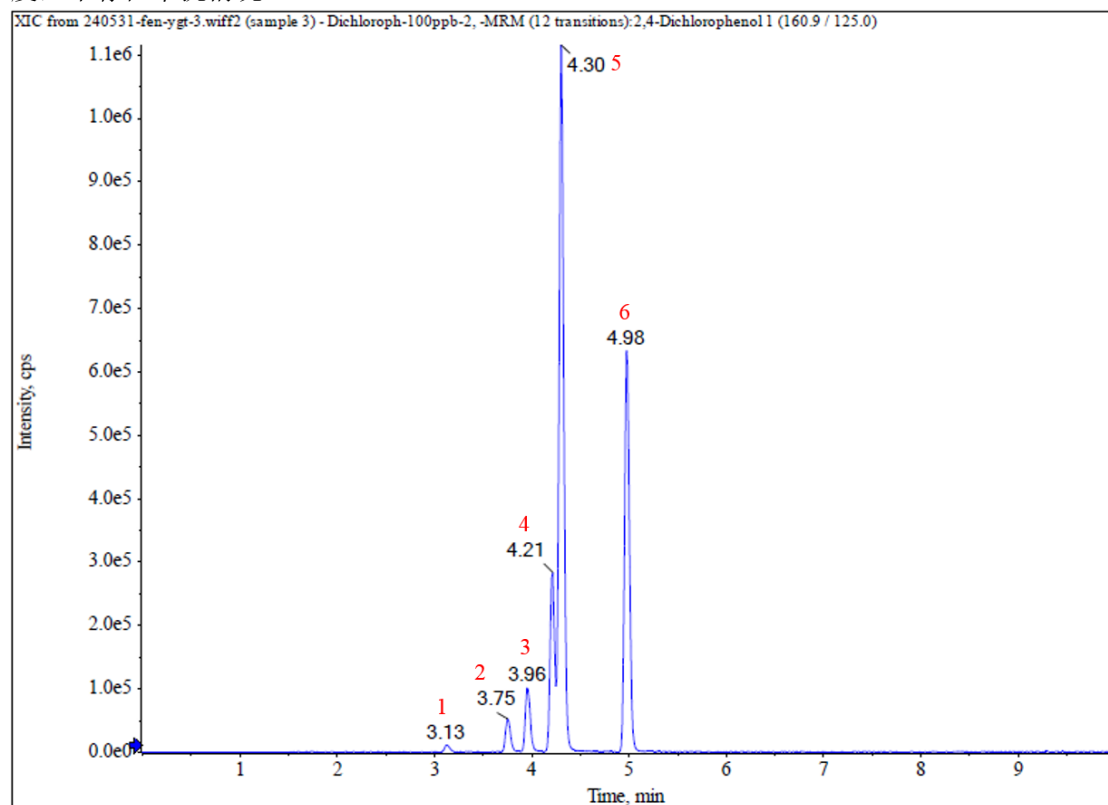
b.普通 C₁₈ 色谱柱

图 3 不同色谱柱的分离情况

5.6.2.4 同分异构体的干扰

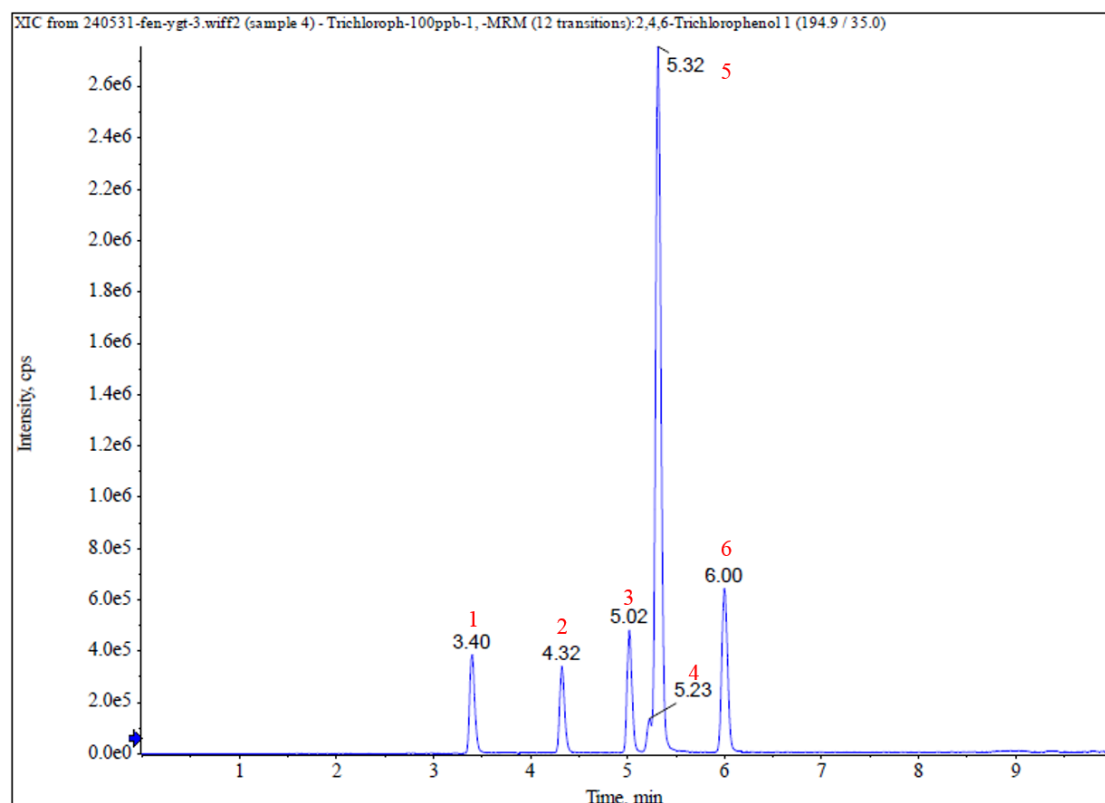
为防止同分异构体的干扰，编制组考察了二氯酚、三氯酚同分异构体在选用的色谱条件

下的分离情况。二氯酚的 6 种同分异构体的色谱分离情况见图 4.a，三氯酚的 6 种同分异构体的色谱分离情况见图 4.b。其中图 4.a 可以看出本标准目标物 2,4-二氯酚与 3,4-二氯酚有部分重叠，但可根据保留时间进行区分，因此在分析时应关注校准曲线点与样品之间的保留时间偏差。图 4.b 可以看出本标准目标物 2,4,6-三氯酚与其他 5 种同分异构体均有较高的分离度，不存在干扰情况。



a. 二氯酚色谱分离情况

1——2,6-二氯酚；2——2,3-二氯酚；3——2,5-二氯酚；4——2,4-二氯酚；5——3,4-二氯酚；6——3,5-二氯酚



b. 三氯酚色谱分离情况

1——2,3,6-三氯酚；2——2,4,6-三氯酚；3——2,3,4-三氯酚；4——2,3,5-三氯酚；5——2,4,5-三氯酚；6——3,4,5-三氯酚

图 4 同分异构体的色谱分离情况

5.6.3 样品基质效应

本标准对水样进行简单过滤后直接进样仪器分析，基质效应尤为重要。编制组选取了不同来源地表水样品和地下水样品，加入浓度为 20.0 $\mu\text{g/L}$ （其中五氯酚为 0.20 $\mu\text{g/L}$ ）的目标物。选取不同来源的废水样品，加入 200 $\mu\text{g/L}$ （其中五氯酚为 2.00 $\mu\text{g/L}$ ）的目标物，过滤后直接进样分析，不进行同位素校正，考察不同样品的基质效应，具体结果见表 15。本实验采用样品中目标物的响应与标准溶液中目标物响应的比值（ME）来衡量样品的基质效应，计算公式（1）如下：

$$\text{ME} = A_1/A_0 \times 100\% \quad (1)$$

式中：ME——基质效应，%；

A_0 ——标准溶液中目标物的峰面积；

A_1 ——样品中目标物的峰面积。

当 ME 等于 100% 时，不存在基质效应；ME 大于 100% 时，基质效应表现为基质增强效应；而 ME 小于 100% 时，基质效应表现为基质抑制效应。不同样品基质效应结果见表 15，除城市内河样品外，大部分地表水样品基质对目标物有一定的增强作用。地下水样品呈现不同程度的抑制效应。编制组研究了已发布的生态环境监测标准，对于直接进样方法的基质效应，目前的生态环境监测标准一般仅规定用内标法来进行校正。编制组认为即使高效的前处

理也不能完全消除基质效应的影响，特别是强抑制效应时，基质效应不仅影响定量结果，还会出现假阴性结果，因此有必要对基质效应进行适当的规定。由于没有先例参考，本标准规定 $ME < 30\%$ 或 $ME > 180\%$ 的样品属于强基质抑制样品，表 14 中个别地下水样品的基质效应超过该范围。为了定量结果的准确性，本标准规定对于强基质抑制效应的样品（ $ME < 30\%$ 或 $ME > 180\%$ ）不宜采用本标准分析。在实际样品分析时，内标的 $ME < 30\%$ 或 $ME > 180\%$ 时，必须对样品进行稀释，直到内标的 $180\% \geq ME \geq 30\%$ 。

海水样品基质效应不属于强抑制类型，但是每批次海水样品分析完毕后，仪器灵敏度会迅速下降。编制组对海水进行了 6 家实验室验证，但是为仪器保养考虑，不建议用该标准分析海水样品。

表 14 地表水和地下水样品基质效应%

样品类型	流域	点位	双酚A	2,4-二氯酚	2,4,6-三氯酚	五氯酚
地表水	黄河 山西段	迎泽大桥	113	111	121	116
		上兰	115	105	116	113
		杨兴河	114	109	119	115
		寨上	115	112	119	114
		水库	112	112	117	114
		难上	115	112	119	113
		清徐	74.8	108	108	102
		温南	89.6	110	114	107
		小店桥	102	110	119	109
		韩桥	94.4	107	115	108
	长江三峡-武 汉段	汉南区	104	104	109	103
		军山大桥	113	106	114	111
		三屯口	114	112	115	111
		白沙洲	112	103	115	110
		汉江口上游	109	107	114	110
		天兴洲上游	111	113	111	110
		武钢	113	108	112	110
		新洲区	111	103	114	109
		三峡大坝上	114	110	117	115
		三峡大坝下	111	112	115	114
	青海湖	湖心	113	114	126	118
	钱塘江	钱塘江-1	116	116	116	115
		钱塘江-2	113	111	120	116
		钱塘江-3	116	110	119	113
		钱塘江-4	115	109	121	116
		钱塘江-5	116	110	118	115
		钱塘江-6	115	110	117	115
		钱塘江-7	116	109	121	113
		钱塘江-8	114	107	120	114
		钱塘江-9	115	109	121	113
	城市内河	城市内河-1	80.9	86.9	86.0	89.0
		城市内河-2	81.2	89.8	87.5	90.3

样品类型	流域	点位	双酚A	2,4-二氯酚	2,4,6-三氯酚	五氯酚
		城市内河-3	87.2	94.1	92.2	94.7
		城市内河-4	87.2	90.3	91.8	94.3
地下水	企业用地	企业用地-1	94.9	87.5	80.6	73.0
		企业用地-2	83.3	84.2	82.3	76.0
		企业用地-3	9.0	85.1	88.5	83.9
		企业用地-4	87.7	91.4	92.3	84.6
		企业用地-5	74.1	88.7	87.7	83.8
		企业用地-6	87.7	91.4	92.3	84.6
	公共用地	公共用地-1	53.6	86.8	90.0	87.8
		公共用地-2	85.0	92.7	93.2	91.4
		公共用地-3	85.2	90.9	92.8	91.2
		公共用地-4	81.6	86.6	88.9	88.3
		公共用地-5	80.6	91.4	89.5	90.1
	国控点	国控点-1	82.8	84.3	86.4	87.4
		国控点-2	83.6	88.2	85.9	89.2
	工业园区	工业园区-1	88.7	102.6	95.0	95.7
		工业园区-2	85.0	93.8	92.7	94.0
		工业园区-3	84.4	98.0	97.0	98.6
		工业园区-4	38.7	95.5	93.1	93.2
		工业园区-5	88.0	91.5	92.5	94.0
		工业园区-6	80.7	95.7	89.1	90.6
		工业园区-7	81.4	88.0	87.9	90.8
		工业园区-8	88.2	107.5	92.4	94.3
		工业园区-9	84.0	194.1	88.0	90.2
		工业园区-10	84.9	459.1	89.8	92.1
海水	舟山海域	舟山海域-1	106	100	100	102
		舟山海域-2	97.3	116	116	124
废水		工业污水处理厂废水-1	103	100	98.6	102
		工业污水处理厂废水-2	100	70.3	110	101
		生活污水处理厂废水-1	101	89.9	111	99.8
		生活污水处理厂废水-2	111	130	110	109
		石化废水-1	111	104	80.8	99.9
		石化废水-2	103	80.4	121	105
		石化废水-3	113	90.4	90.1	112
		有机化工废水-1	99.9	91.2	106	103
		有机化工废水-2	109	90.8	134	107
		有机化工废水-3	109	90.8	134	107

样品中的各类可溶性离子是基质效应的重要来源。为深入研究样品共存组分对目标物的影响，本实验选择了 75 个地下水样品，计算样品基质效应，同时测试了样品的 pH、高锰酸盐指数、氨氮、硫酸盐、氯化物、亚硝酸盐（以 N 计）、硝酸盐（以 N 计）、氟化物、Na⁺、NH₄⁺、K⁺、Mg²⁺、Ca²⁺浓度，采用 SPSS 软件进行相关性分析。75 个地下水样品双酚 A 的

基质效应在 7.8%~97.2%之间, 4 个样品基质效应小于 40%; 2,4-二氯酚的基质效应在 82.1%~119%之间; 2,4,6-三氯酚的基质效应在 78.4%~103%之间; 五氯酚的基质效应在 73.0%~106%之间。SPSS 相关性分析结果见表 15。

关于液相色谱-三重四极杆质谱基质效应影响因素及机制的研究不是很多, 已有的文献认为主要由于共存物影响离子化效率, 进而影响目标物在质谱中的响应, 研究多集中于基质抑制, 很少关注基质增敏^[36]。Tang 和 Kebarle^[37]首次描述了电喷雾源如何被溶液中其他离子抑制。电喷雾质谱离子化过程包括: 1) 液态目标物带电荷; 2) 产生带电液滴; 3) 液滴裂变; 4) 形成气态带电离子。共存物可以在液态和气态 2 个阶段影响目标物电离^[38-39], King 认为, 影响主要在液态^[40], 共存物影响目标物电离的机制主要有: 1) 共存物与目标物的竞争电离以及液滴表面位置的竞争是产生基质抑制的主要原因^[41], 表面活性和极性等物理化学性质是决定竞争胜负; 2) 高浓度的共存物可提高液体粘度和表面张力, 进而影响液滴的产生^[29], 同时添加的不挥发的盐和离子对试剂也会抑制电离。

目标物物理化学性质不同, 在相同样品基质时, 受影响的程度不同, 极性强的或水溶性强的目标物更容易被抑制^[42]。由于液滴表面点位有限, 极性强的物质很容易被液滴表面带电粒子排斥, 极性弱的或非极性物质则容易存在于液滴表面, 所以受其他离子干扰小^[42]。在反相色谱柱中, 保留时间短的目标物出峰越快, 保留时间越短。本标准共涉及 4 种目标物, 双酚 A 保留时间最短, 极性最强, 响应受影响的物质种类最多, 与 Na^+ 、 K^+ 、氯化物、 Mg^{2+} 极显著的强负相关, 相关系数分别为-0.434、-0.453、-0.403、-0.452, 说明这些共存物对目标物有抑制效应, 正离子共存物抑制双酚 A 失去 H^+ , 负离子共存物在液滴表面, 与目标竞争点位。2,4-二氯酚基质效应与高锰酸盐指数极显著的强正相关, 说明高锰酸盐指数对目标物有增敏效应, 相关系数分别为 0.339。2,4,6-三氯酚基质效应与所有因素无显著相关性。五氯酚基质效应与 pH 极显著负相关, 说明氢氧根离子对五氯酚有抑制效应, 相关系数为-0.304, 与硝酸盐成极显著的强正相关, 说明硝酸盐对五氯酚有增敏效应, 相关系数 0.373。电喷雾质谱的电离机理研究尚不成熟, 本标准只是通过有限实验发现一些现象, 作用机制还需要进一步探索。

表 15 样品基质效应的 Spearman 相关性分析

目标化合物	基质效应影响因素							
	相关性分析	pH	高锰酸盐指数	氨氮	硫酸盐	氯化物	亚硝酸盐	硝酸盐
双酚 A	相关系数	0.244*	0.279*	- 0.153	-0.235*	- 0.403**	-0.187	-0.061
	Sig. (双侧)	0.035	0.015	0.19	0.042	0	0.108	0.602
	相关性分析	氟化物	Na^+	NH_4^+	K^+	Mg^{2+}	Ca^{2+}	
	相关系数	0.107	-0.434**	- 0.126	- 0.453**	- 0.452**	-0.202	

目标化合物	基质效应影响因素							
	相关性分析	pH	高锰酸盐指数	氨氮	硫酸盐	氯化物	亚硝酸盐	硝酸盐
	Sig. (双侧)	0.362	0	0.282	0	0	0.083	
2,4-二氯酚	相关系数	-0.14	0.339**	0.058	0.091	0.011	-0.081	0.212
	Sig. (双侧)	0.231	0.003	0.619	0.437	0.923	0.489	0.068
	相关性分析	氟化物	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	
	相关系数	0.21	-0.043	0.057	0.038	0.046	-0.011	
	Sig. (双侧)	0.071	0.711	0.627	0.743	0.693	0.924	
2,4,6-三氯酚	相关系数	-0.175	-0.012	-0.019	0.168	0.165	-0.167	0.143
	Sig. (双侧)	0.134	0.921	0.873	0.151	0.156	0.153	0.22
	相关性分析	氟化物	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	
	相关系数	0.051	0.168	0.104	0.132	0.213	0.063	
	Sig. (双侧)	0.663	0.15	0.377	0.259	0.066	0.593	
五氯酚	相关系数	-0.304**	0.131	0.088	0.243*	0.19	-0.047	0.373**
	Sig. (双侧)	0.008	0.263	0.453	0.035	0.103	0.69	0.001
	相关性分析	氟化物	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	
	相关系数	0.016	0.18	0.157	0.123	0.299**	0.044	
	Sig. (双侧)	0.891	0.122	0.18	0.295	0.009	0.709	
注：*显著相关，**极显著相关。								

5.6.4 校准

5.6.4.1 校准曲线的建立

不同仪器品牌和型号检出限差别较大，2,4-二氯酚、2,4,6-三氯酚、双酚 A 检出限为 0.1 µg/L~2.0 µg/L，测定下限为 0.4 µg/L~8.0 µg/L。五氯酚检出限为 0.001 µg/L~0.01 µg/L，定量下限为 0.004 µg/L~0.04 µg/L。在满足质量标准限值的前提下，为了标准有更广泛的适用性，本标准取验证最高检出限为方法检出限，因此校准曲线系列 2,4-二氯酚、2,4,6-三氯酚、双酚 A 最低点为 10.0 µg/L（五氯酚为 0.10 µg/L）。结合仪器的线性范围和控制标准的标准限值，校准曲线 2,4-二氯酚、2,4, 6-三氯酚、双酚 A 的最高点为 1000 µg/L（五氯酚为 10.0 µg/L）。实验室可以根据自身仪器的状况及目标物可能的浓度来设置曲线范围。本标准推荐的校准溶液系列：分别为 10.0 µg/L（五氯酚为 0.10 µg/L）、100 µg/L（五氯酚为 1.00 µg/L）、500 µg/L（五氯酚为 5.00 µg/L）、750 µg/L（五氯酚为 7.50 µg/L）、1000 µg/L（五氯酚为 10.0 µg/L）。

选取了校准曲线低浓度点溶液 10.0 µg/L（五氯酚为 0.10 µg/L），置于 0~4 °C 冷藏保存，于不同时间分析其目标物浓度。不同保存日期浓度与初始浓度的比值结果见表 16，33 d 内标准溶液是稳定的，相对标准偏差为 4.5%~6.7%。因此本标准规定，校准曲线系列溶液 0~4°C 冷藏避光保存，保存期为 30 d。

表 16 校准溶液不同保存期目标物测定浓度与配制值比值（无量纲）

	1 d	2 d	4 d	6 d	7 d	12 d	13 d	15 d	21 d	30 d	33 d	RSD (%)
双酚A	1.04	1.02	1.04	1.00	0.98	1.07	0.96	0.91	1.05	1.04	1.10	5.3
2,4-二氯酚	0.99	1.03	1.01	0.98	1.00	1.06	0.99	0.97	1.08	0.98	1.11	4.5
2,4,6-三氯酚	1.04	1.09	1.06	1.03	1.03	1.14	0.99	0.98	1.05	0.97	1.02	4.8
五氯酚	1.06	1.10	1.07	1.00	1.04	1.12	1.02	1.07	1.04	0.91	0.91	6.7

5.6.4.2 平均相对响应因子计算

标准系列第 i 点中目标物的相对响应因子 RRF_i ，按照公式（2）计算：

$$RRF_i = \frac{A_i}{A_{ISi}} \times \frac{\rho_{ISi}}{\rho_i} \quad (2)$$

式中： RRF_i ——标准系列中第 i 点目标物的相对响应因子；

A_i ——标准系列中第 i 点目标物的峰面积；

A_{ISi} ——标准系列中第 i 点内标物的峰面积；

ρ_{ISi} ——标准系列中第 i 点内标物的浓度，µg/L；

ρ_i ——标准系列中第 i 点目标物的浓度，µg/L。

目标物的平均相对响应因子 $\overline{RRF}$ ，按照公式（3）计算：

$$\overline{RRF} = \frac{\sum_{i=1}^n RRF_i}{n} \quad (3)$$

式中： $\overline{RRF}$ ——目标物的平均相对响应因子；

RRF_i ——标准系列中第 i 点目标物的相对响应因子；

n ——标准系列点数， $n \geq 5$ 。

5.6.4.2 定量方式

本标准采取直接进样。对于液相色谱-三重四极杆质谱法，基质效应对结果的影响尤为重要。内标法是去除基质效应的有效方法。

为较大程度上去除基质效应的影响，编制组设置 4 种内标，采用目标物一一对应的同位素内标进行定量，对加标浓度分别为 10.0 $\mu\text{g/L}$ 、100 $\mu\text{g/L}$ 、800 $\mu\text{g/L}$ （五氯酚分别为 0.10 $\mu\text{g/L}$ 、1.00 $\mu\text{g/L}$ 、8.00 $\mu\text{g/L}$ ）的地下水、地表水和废水样品进行了回收率测试，结果见表 17，回收率 87.4%~118%。美国 EPA 直接进样-液相色谱三重四极杆质谱分析方法标准 USEPA 536-2007 用于饮用水中阿特拉津的测定，回收率控制范围为 70%~130%。而本标准回收率范围满足 USEPA 536-2007 要求。

表 17 地表水、地下水和废水加标样品测定回收率（%）

水样类型	序号	双酚A	2,4-二氯酚	2,4,6-三氯酚	五氯酚
地下水	地下水-1	114	103	118	104
	地下水-2	114	97	106	109
	地下水-3	109	101	117	90
地表水	地表水-1	113	87.4	115	88.6
	地表水-2	115	95.5	118	97.5
	地表水-3	114	91.8	109	90.0
废水	废水-1	110	92.1	113	90.2
	废水-2	113	95.4	115	98.3
	废水-3	112	98.2	113	92.8

5.6.4.3 总离子色谱图

目标物标准溶液总离子色谱图见图 5。

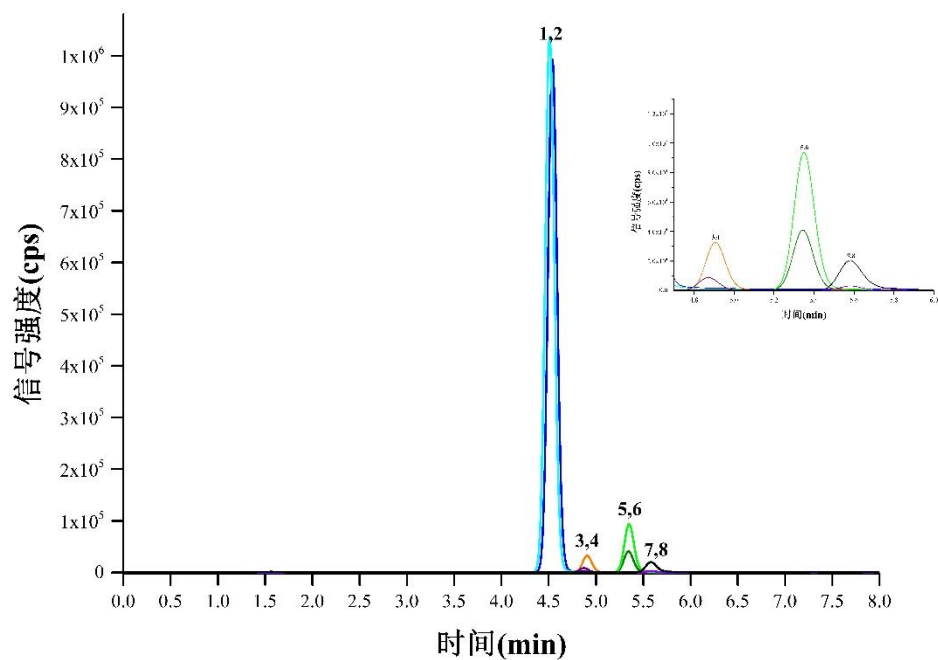


图 5 20%甲醇/水溶液配制标准溶液中 4 种酚类化合物和 4 种内标物总离子色谱图

5.6.5 试样的测定

用超高效液相色谱-三重四极杆质谱分析试样中目标物，记录色谱峰的保留时间和峰面积。编制组采集我国典型大型河流的地表水样品、地下水样品、废水样品，分析了水样中目标物的含量（表 18）。

表 18 样品中目标物的浓度（ $\mu\text{g/L}$ ）

流域	点位	双酚A	2,4-二氯酚	2,4,6-三氯酚	五氯酚
海河	永金引河	<2.0	<2.0	<2.0	<0.01
	东堤头	<2.0	<2.0	<2.0	<0.01
	华北闸	<2.0	<2.0	<2.0	<0.01
	潘庄	<2.0	<2.0	<2.0	<0.01
	老安甸	<2.0	<2.0	<2.0	<0.01
	李家牌	<2.0	<2.0	<2.0	<0.01
	韩村闸	<2.0	<2.0	<2.0	<0.01
河 山西段	迎泽大桥	<2.0	<2.0	<2.0	<0.01
	上兰	<2.0	<2.0	<2.0	<0.01
	杨兴河	<2.0	<2.0	<2.0	<0.01
	寨上	<2.0	<2.0	<2.0	<0.01
	水库	<2.0	<2.0	<2.0	<0.01

流域	点位	双酚A	2,4-二氯酚	2,4,6-三氯酚	五氯酚
	难上	<2.0	<2.0	<2.0	<0.01
	清徐	<2.0	<2.0	<2.0	<0.01
	温南	<2.0	<2.0	<2.0	<0.01
	小店桥	<2.0	<2.0	<2.0	<0.01
	韩桥	<2.0	<2.0	<2.0	<0.01
长江三峡-武汉段	汉南区	<2.0	<2.0	<2.0	<0.01
	军山大桥	<2.0	<2.0	<2.0	<0.01
	三屯口	<2.0	<2.0	<2.0	<0.01
	白沙洲	<2.0	<2.0	<2.0	<0.01
	汉江口上游	<2.0	<2.0	<2.0	<0.01
	天兴洲上游	<2.0	<2.0	<2.0	<0.01
	武钢	<2.0	<2.0	<2.0	<0.01
	新洲区	<2.0	<2.0	<2.0	<0.01
	三峡大坝上	<2.0	<2.0	<2.0	<0.01
	三峡大坝下	<2.0	<2.0	<2.0	<0.01
青海湖	湖心	<2.0	<2.0	<2.0	<0.01
塘江	钱塘江-1	<2.0	<2.0	<2.0	<0.01
	钱塘江-2	<2.0	<2.0	<2.0	<0.01
	钱塘江-3	<2.0	<2.0	<2.0	<0.01
	钱塘江-4	<2.0	<2.0	<2.0	<0.01
	钱塘江-5	<2.0	<2.0	<2.0	<0.01
	钱塘江-6	<2.0	<2.0	<2.0	<0.01
	钱塘江-7	<2.0	<2.0	<2.0	<0.01
	钱塘江-8	<2.0	<2.0	<2.0	<0.01
	钱塘江-9	<2.0	<2.0	<2.0	<0.01
	钱塘江-10	<2.0	<2.0	<2.0	<0.01
	钱塘江-11	<2.0	<2.0	<2.0	<0.01
地下水	嘉兴-1	<2.0	<2.0	<2.0	<0.01
	嘉兴-2	<2.0	<2.0	<2.0	<0.01
	嘉兴-3	<2.0	<2.0	<2.0	<0.01
	嘉兴-4	<2.0	<2.0	<2.0	<0.01
废水样品	工业污水处理厂废水-1	<2.0	<2.0	<2.0	<0.01
	工业污水处理厂废水-2	<2.0	<2.0	<2.0	<0.01
	生活污水处理厂废水-1	<2.0	<2.0	<2.0	<0.01
	生活污水处理厂废水-1	<2.0	<2.0	<2.0	<0.01
	农药废水-1	<2.0	<2.0	<2.0	<0.01

流域	点位	双酚A	2,4-二氯酚	2,4,6-三氯酚	五氯酚
	农药废水-2	<2.0	<2.0	<2.0	<0.01
	农药废水-3	<2.0	<2.0	<2.0	<0.01
	石化废水-1	<2.0	<2.0	<2.0	<0.01
	石化废水-2	<2.0	<2.0	<2.0	<0.01
	石化废水-3	<2.0	<2.0	<2.0	<0.01
	有机化工废水-1	<2.0	<2.0	<2.0	<0.01
	有机化工废水-2	<2.0	<2.0	<2.0	<0.01

5.6.6 空白试验

在分析样品的同时应做空白试验，按照与试样测定相同的仪器条件进行空白试样的测定。本方法的前处理过程中使用的玻璃器皿材质和有机溶剂均不含有目标物。仪器进样系统、色谱柱系统及连接管路也不含有目标物，因此正常情况下，本方法的实验室内空白是小于检出限的。唯一可能就是玻璃器皿被高浓度样品污染，一旦存在交叉污染，必须对所有可能引起污染的器皿进行有效清洗。

5.7 结果计算与表示

5.7.1 定性分析

根据试样中目标物和标准溶液中目标物的保留时间、定性离子对、定量离子对进行定性分析。目标物的保留时间会随着流动相 pH 和样品基质效应发生变化。由于本方法每种目标物都有对应的内标，因此本标准为克服流动相 pH 和样品基质效应导致的保留时间变化局限性，采用内标与目标物保留时间偏差来进行定性分析。根据验证结果，目标物的保留时间与内标保留时间偏差在 $\pm 0.1 \text{ min}$ 之内。相对丰度经常用于质谱的定性分析，样品中各组分定性离子的相对丰度 K_{sam} 与浓度接近的标准溶液中定性离子相对丰度 K_{std} 进行比较，参照《水质 氨基甲酸酯类农药的测定 超高效液相色谱-三重四极杆质谱法》HJ 827，偏差如符合表 19 规定，即可判定为样品中存在目标物。

样品中目标物定性离子的相对丰度 K_{sam} 按照公式（4）计算：

$$K_{\text{sam}} = \frac{A_2}{A_1} \times 100\% \quad (4)$$

式中： K_{sam} ——样品中目标物定性离子的相对丰度，%；

A_2 ——样品中目标物定性离子对的峰面积；

A_1 ——样品中目标物定量离子对的峰面积。

标准溶液中目标物定性离子的相对丰度 K_{std} 按照公式（5）计算：

$$K_{\text{std}} = \frac{A_{\text{std}2}}{A_{\text{std}1}} \times 100\% \quad (5)$$

式中： K_{std} ——标准溶液中目标物定性离子的相对丰度，%；

$A_{\text{std}2}$ ——标准溶液中目标物定性离子对的峰面积；

$A_{\text{std}1}$ ——标准溶液中目标物定量离子对的峰面积。

表 19 定性确认时相对离子丰度的最大允许偏差/%

指标	评价标准			
标准样品中某组分的定性离子的 相对离子丰度 K_{std}	$K_{\text{std}} > 50$	$20 < K_{\text{std}} \leq 50$	$10 < K_{\text{std}} \leq 20$	$K_{\text{std}} \leq 10$
样品中某组分的定性离子的相对 离子丰度 K_{sam} 的最大允许偏差	± 20	± 25	± 30	± 50

5.7.2 定量分析

根据平均响应因子计算试样中目标物的含量，也可使用校准曲线定量，如质控不满足要求，则应稀释后测定。

采用平均响应因子定量，试样中目标物的质量浓度按照公式（6）进行计算：

$$\rho = \frac{A \times \rho_{\text{IS}}}{A_{\text{IS}} \times \text{RRF}} \quad (6)$$

式中： ρ ——试样中目标物的质量浓度， $\mu\text{g/L}$ ；

A ——目标物的峰面积；

A_{IS} ——内标物的峰面积；

ρ_{IS} ——内标物的质量浓度， $50 \mu\text{g/L}$ ；

RRF ——目标物的平均相对响应因子。

采用校准曲线法定量，目标化合物质量浓度 ρ 通过相应的校准曲线方程进行计算。

5.7.3 结果计算

样品中目标物按照公式（7）进行计算：

$$\rho_{\text{sam}} = \rho \times \frac{V_2}{V_1} \times D \quad (7)$$

式中： ρ_{sam} ——样品中目标物的质量浓度， $\mu\text{g/L}$ ；

ρ ——由平均相对响应因子或校准曲线得到的试样中目标物的浓度， $\mu\text{g/L}$ ；

V_1 ——样品取样量， 4.0 ml ；

V_2 ——样品定容体积， 5.0 ml ；

D ——稀释倍数。

5.7.4 结果表示

测定结果小数点后位数与方法检出限保持一致，最多保留 3 位有效数字。

5.8 质量保证和质量控制

5.8.1 空白

每 20 个样品或每批次（少于 20 个样品/批）至少分析 1 个实验室空白和全程序空白，空白测试结果应低于方法检出限。

在分析样品的同时应做空白试验，即用超纯水作为实际样品，按相同步骤分析，检查分析过程中是否有污染。本方法的前处理过程中使用的器皿材质和有机溶剂均有可能含有痕量目标物。仪器进样系统、色谱柱系统及连接管路也有可能含有痕量目标物，但正常情况下，本方法的实验室内空白是小于方法检出限的。如空白高于方法检出限，则需确定来源采取针对性措施。

5.8.2 校准

由于质谱稳定性较普通检测器差，因此规定每次样品分析前先绘制校准曲线。EPA 8000 规定相关系数 ≥ 0.995 。本标准也规定校准曲线的线性回归系数 ≥ 0.995 ，或目标化合物相对响应因子的 RSD 应 $\leq 20\%$ 。

参照 EPA 536-2007，选择校准曲线的中间浓度点进行连续校准，每分析 20 个样品或每批次（少于 20 个样品/批）和样品分析结束进行 1 次连续校准，目标物测定结果相对误差在 $\pm 30\%$ 之内，校准曲线仍可使用。如果超过这个范围，重新绘制校准曲线。

5.8.3 实际样品加标

6 家实验室验证回收率为 78.8%~133%，统计结果为 65.1%~140%范围内，因此适当放宽，加标回收率为 50.0%~140%，如基体加标不能满足质控要求，则应稀释样品，如仍无法满足质控要求，则本方法不适用于该类样品。

5.8.4 平行样

6 家实验室内相对标准偏差为 0.2%~14%，因此适当放宽，平行样相对偏差小于 20%。

5.9 主要指标实验室分析结果

5.9.1 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，由于空白试验未检出目标物，因此采用空白加标的方法确定检出限。连续分析 7 个 10.0 ml 纯水，（双酚 A、2,4-二氯酚、2,4,6-三氯酚、五氯酚加标量分别为 0.05 $\mu\text{g/L}$ 、0.50 $\mu\text{g/L}$ 、0.50 $\mu\text{g/L}$ 、0.005 $\mu\text{g/L}$ ），7 次测定结果的标准偏差与 99%置信水平的 t_f 值之积为检出限，本标准的测定下限规定为 4 倍检出限。为考虑不同型号仪器灵敏度的差别，本标准确定检出限时对计算得到的检出限适当放大。当计算检出限 <1.0 时，报出检出限以第一个不为零的数字的前一位，如计算检出限为 0.0052，则报出检出限为 0.01。当计算检出限 ≥ 1.0 时，报出检出限以第一个不为零的数字进一，如计算检出限为 1.35，则报出检出限为 2.0。双酚 A 检出限为 0.01 $\mu\text{g/L}$ ，2,4-二氯酚检出限为 0.1 $\mu\text{g/L}$ ，2,4,6-三氯酚检出限为 0.1 $\mu\text{g/L}$ ，五氯酚检出限为 0.001 $\mu\text{g/L}$ ，双酚 A 测定下限为 0.04 $\mu\text{g/L}$ ，2,4-二氯酚测定下限为 0.4 $\mu\text{g/L}$ 、2,4,6-三

氯酚测定下限为 0.4 µg/L，五氯酚测定下限为 0.004 µg/L，具体见表 21。双酚 A 平均浓度为 0.051 µg/L，检出限为 0.01 µg/L；2,4-二氯酚平均浓度为 0.46 µg/L，检出限为 0.1 µg/L；2,4,6-三氯酚平均浓度为 0.48 µg/L，检出限为 0.1 µg/L；五氯酚平均浓度为 0.00503 µg/L，检出限为 0.001 µg/L。所有物质的测定浓度与检出限的比值符合 3~5 倍。仪器检出限按照 3 倍信噪比对应浓度计，实验室计算的方法检出限等于仪器检出限，所以最终确定方法检出限为计算的方法检出限（表 20）。

表 20 检出限和测定下限

平行号		双酚A	2,4-二氯酚	2,4,6-三氯酚	五氯酚
测定 结果 (μg/L)	1	0.049	0.43	0.48	0.00501
	2	0.050	0.46	0.51	0.00502
	3	0.051	0.46	0.49	0.00495
	4	0.051	0.48	0.49	0.00504
	5	0.051	0.42	0.49	0.00505
	6	0.052	0.48	0.46	0.00508
	7	0.052	0.47	0.45	0.00507
平均值 $\bar{x}_i$ (μg/L)		0.051	0.46	0.48	0.00503
标准偏差 S_i (μg/L)		0.001	0.02	0.02	0.00004
t值		3.143	3.143	3.143	3.143
计算的方法检出 限 (μg/L)		0.01	0.1	0.1	0.001
仪器检出限 (μg/L)		0.01	0.1	0.1	0.001
方法检出限 (μg/L)		0.01	0.1	0.1	0.001
测定下限 (μg/L)		0.04	0.4	0.4	0.004

5.9.2 空白加标

取 10.0 ml 纯水，分别加入不同量目标物，上机测定，目标物实验室内相对标准偏差为 0.7%~2.8%（表 21），回收率为 101%~113%（表 22）。

表 21 空白加标实验室内精密度

化合物	原样 (µg/L)	加标量 (µg/L)	测定结果 (µg/L)						平均值 (µg/L)	相对标准偏差 (%)
			1	2	3	4	5	6		
双酚 A	ND	10.0	10.4	10.6	10.4	10.6	10.7	10.6	10.6	1.1
2,4-二氯酚	ND	10.0	10.1	10.0	10.1	10.1	10.1	10.7	10.2	2.5
2,4,6-三氯酚	ND	10.0	10.3	10.2	9.8	10.3	10.3	9.8	10.1	2.4
五氯酚	ND	0.10	0.10	0.10	0.10	0.11	0.10	0.11	0.10	2.8
双酚 A	ND	500	556	563	572	564	570	579	567	1.4

化合物	原样 ($\mu\text{g/L}$)	加标量 ($\mu\text{g/L}$)	测定结果 ($\mu\text{g/L}$)						平均值 ($\mu\text{g/L}$)	相对标准偏差 (%)
			1	2	3	4	5	6		
2,4-二氯酚	ND	500	521	512	514	502	511	511	512	1.2
2,4,6-三氯酚	ND	500	519	521	522	520	530	528	523	0.9
五氯酚	ND	5.00	5.37	5.45	5.49	5.43	5.44	5.47	5.44	0.7
双酚 A	ND	800	875	878	876	888	895	906	886	1.4
2,4-二氯酚	ND	800	813	795	811	802	794	811	804	1.1
2,4,6-三氯酚	ND	800	834	833	839	839	821	838	834	0.8
五氯酚	ND	8.00	8.54	8.58	8.65	8.68	8.62	8.72	8.63	0.8

表 22 空白加标实验室内正确度

化合物	原样 ($\mu\text{g/L}$)	加标量 ($\mu\text{g/L}$)	测定结果 ($\mu\text{g/L}$)						加标回收 平均值 $\mu\text{g/L}$	$S_{\bar{P}}$ (%)	$\bar{P}$ (%)
			1	2	3	4	5	6			
双酚 A	ND	10.0	10.4	10.6	10.4	10.6	10.7	10.6	10.6	1.1	106
2,4-二氯酚	ND	10.0	10.1	10.0	10.1	10.1	10.1	10.7	10.2	2.5	102
2,4,6-三氯酚	ND	10.0	10.3	10.2	9.8	10.3	10.3	9.8	10.1	2.4	101
五氯酚	ND	0.10	0.10	0.10	0.10	0.11	0.10	0.11	0.10	2.9	104
双酚 A	ND	500	556	563	572	564	570	579	567	1.6	113
2,4-二氯酚	ND	500	521	512	514	502	511	511	512	1.2	102
2,4,6-三氯酚	ND	500	519	521	522	520	530	528	523	0.9	105
五氯酚	ND	5.00	5.37	5.45	5.49	5.43	5.44	5.47	5.44	0.8	109
双酚 A	ND	800	875	878	876	888	895	906	886	1.5	111
2,4-二氯酚	ND	800	813	795	811	802	794	811	804	1.1	101
2,4,6-三氯酚	ND	800	834	833	839	839	821	838	834	0.9	104
五氯酚	ND	8.00	8.54	8.58	8.65	8.68	8.62	8.72	8.63	0.8	108

5.9.3 精密度

水质加标样品：取 10.0 ml 地下水、海水、地表水、石化废水、生活污水，分别加入不同量目标物，上机测定。目标物实验室内相对标准偏差为 0.6%~5.4%（表 23）。

表 23 实际样品加标实验室内精密度

样品类型	化合物	原样 ($\mu\text{g/L}$)	加标量 ($\mu\text{g/L}$)	测定结果 ($\mu\text{g/L}$)						平均值 ($\mu\text{g/L}$)	相对标准偏差 (%)
				1	2	3	4	5	6		
地下水	双酚 A	ND	10.0	12.0	11.9	12.0	12.0	12.2	12.4	12.1	1.5
	2,4-二氯酚	ND	10.0	10.6	11.3	11.3	10.3	11.1	10.2	10.8	4.6
	2,4,6-三氯酚	ND	10.0	10.6	10.8	10.5	10.7	10.6	10.8	10.7	1.0
	五氯酚	ND	0.10	0.12	0.12	0.12	0.12	0.13	0.12	0.12	2.3
海水	双酚 A	ND	50.0	48.8	48.5	49.6	50.0	49.9	49.5	49.4	1.2
	2,4-二氯酚	ND	50.0	52.5	50.7	51.7	51.9	51.0	49.0	51.1	2.5
	2,4,6-三氯酚	ND	50.0	56.6	56.5	56.5	58.1	56.7	55.2	56.6	1.6
	五氯酚	ND	0.50	0.57	0.56	0.58	0.59	0.58	0.60	0.58	2.4
地表水	双酚 A	ND	100	118	121	122	123	122	125	122	2.0
	2,4-二氯酚	ND	100	94.9	95.1	98.4	97.5	99.2	95.1	96.7	2.0
	2,4,6-三氯酚	ND	100	103	104	105	106	106	106	105	1.3
	五氯酚	ND	1.00	1.18	1.19	1.20	1.21	1.23	1.20	1.20	1.2
石化废水	双酚 A	ND	400	538	545	546	551	543	552	546	1.0
	2,4-二氯酚	ND	400	609	615	614	617	617	603	612	0.9
	2,4,6-三氯酚	ND	400	460	469	463	468	468	463	465	0.8
	五氯酚	ND	4.00	5.35	5.40	5.38	5.48	5.49	5.44	5.42	5.4
生活污水	双酚 A	ND	800	1.04×10^3	1.05×10^3	1.04×10^3	1.05×10^3	1.05×10^3	1.05×10^3	1.05×10^3	0.6
	2,4-二氯酚	ND	800	785	793	789	800	791	798	793	0.7
	2,4,6-三氯酚	ND	800	894	910	899	913	906	919	907	1.0
	五氯酚	ND	8.00	10.0	10.0	10.1	10.1	9.9	10.1	10.0	0.8

5.9.4 正确度

加标样品：取 10.0 ml 地下水、地表水，分别加入不同量目标物，上机测定。目标物的

回收率为 96.7%~136%（表 24）。

表 24 实际样品实验室内正确度

样品类型	化合物	原样 ($\mu\text{g/L}$)	加标量 ($\mu\text{g/L}$)	测定结果 ($\mu\text{g/L}$)						平均值 ($\mu\text{g/L}$)	$S_{\bar{P}}$ (%)	$\bar{P}$ (%)
				1	2	3	4	5	6			
地下水	双酚 A	ND	10.0	12.0	11.9	12.0	12.0	12.2	12.4	12.1	1.8	121
	2,4-二氯酚	ND	10.0	10.6	11.3	11.3	10.3	11.1	10.2	10.8	4.9	108
	2,4,6-三氯酚	ND	10.0	10.6	10.8	10.5	10.7	10.6	10.8	10.7	1.1	107
	五氯酚	ND	0.10	0.12	0.12	0.12	0.12	0.13	0.12	0.12	2.8	121
海水	双酚 A	ND	50.0	48.8	48.5	49.6	50.0	49.9	49.5	49.4	1.2	98.7
	2,4-二氯酚	ND	50.0	52.5	50.7	51.7	51.9	51.0	49.0	51.1	2.5	102
	2,4,6-三氯酚	ND	50.0	56.6	56.5	56.5	58.1	56.7	55.2	56.6	1.9	113
	五氯酚	ND	0.50	0.57	0.56	0.58	0.59	0.58	0.60	0.58	2.8	116
地表水	双酚 A	ND	100	118	121	122	123	122	125	122	2.5	122
	2,4-二氯酚	ND	100	94.9	95.1	98.4	97.5	99.2	95.1	96.7	1.9	96.7
	2,4,6-三氯酚	ND	100	103	104	105	106	106	106	105	1.4	105
	五氯酚	ND	1.00	1.18	1.19	1.20	1.21	1.23	1.20	1.20	1.8	120
石化废水	双酚 A	ND	400	538	545	546	551	543	552	546	1.3	136
	2,4-二氯酚	219	400	609	615	614	617	617	603	612	1.4	98.3
	2,4,6-三氯酚	ND	400	460	469	463	468	468	463	465	0.9	116
	五氯酚	ND	4.00	5.35	5.40	5.38	5.48	5.49	5.44	5.42	1.3	136
生活污水	双酚 A	ND	800	1.04×10^3	1.05×10^3	1.04×10^3	1.05×10^3	1.05×10^3	1.05×10^3	1.05×10^3	0.8	131
	2,4-二氯酚	ND	800	785	793	789	800	791	798	793	0.7	99.1
	2,4,6-三氯酚	ND	800	894	910	899	913	906	919	907	1.2	113
	五氯酚	ND	8.00	10.0	10.0	10.1	10.1	9.90	10.1	10.0	1.0	126

6 方法比对

我国目前已发布水质样品中氯酚类的分析方法标准为《水质 酚类化合物的测定 液液萃取/气相色谱法》(HJ 676-2013)和《水质 酚类化合物的测定 气相色谱-质谱法》(HJ 744-2015)。《石油化学工业污染物排放标准》(GB 31571-2015)和《合成树脂工业污染物排放标准》(GB 31572-2015)均规定水质样品中酚类采用《水质 酚类化合物的测定 液液萃取/气相色谱法》(HJ 676-2013)分析,《水质 酚类化合物的测定 气相色谱-质谱法》(HJ 744-2015)没有被任何水生态环境质量标准、水生态环境风险管控标准、水污染物排放标准引用,因此本标准拟选用 HJ 676-2013 开展方法比对。已发布水质样品中双酚 A 的分析方法标准为《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),本标准拟与该标准开展方法比对,具体结果见表 25。

HJ 676-2013: 取一定量样品,用二氯甲烷/乙酸乙酯混合溶剂萃取,重复 1~2 次,合并萃取液,浓缩至约 1.0 ml,用二氯甲烷/乙酸乙酯稀释至 20 ml,倒入 250 ml 分液漏斗,加入 50 ml 事先用氢氧化钠溶液调节至 pH>12 的碱性溶液。振荡后将水相转移至另一个 250 ml 分液漏斗中,用盐酸溶液调节 pH<2,用 20 ml 二氯甲烷/乙酸乙酯萃取,重复萃取 1 次,合并萃取液,浓缩定容至 1.0 ml。

HJ 1192-2021: 依次用 10ml 正己烷、10ml 二氯甲烷、10ml 甲醇和 10ml 实验用水活化固相萃取柱,将过滤后的样品以 3ml/min~5ml/min 的流速通过固相萃取柱,上样结束后,用 10ml 甲醇溶液淋洗固相萃取柱,以去除固相萃取柱上的杂质,然后用氮气吹干固相萃取柱,再以 2ml/min~4ml/min 的流速,分别用 2ml 甲醇和 5ml 二氯甲烷洗脱,收集洗脱液至浓缩瓶中,氮吹浓缩将溶剂置换成 1.0ml 乙腈。

对于氯酚类,标准编制组选择地表水、地下水、生活污水、石化废水样品,加入不同浓度的标准溶液,同时用《水质 酚类化合物的测定 液液萃取气相色谱法》(HJ 676-2013)和本方法进行分析,具体样品情况如下:(1) 7 份地表水样品,浓度为 200 µg/L;(2) 7 份地下水样品,浓度为 100 µg/L;(3) 7 份生活污水样品,浓度为 500 µg/L;(4) 7 份石化废水样品,浓度为 600 µg/L。对于双酚 A,标准编制组选择地表水、地下水、生活污水、石化废水样品,加入不同浓度的标准溶液,同时用《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)和本方法进行分析,具体样品情况如下:

(1) 7 份地表水样品,浓度为 10 µg/L;(2) 7 份地下水样品,浓度为 20 µg/L;(3) 7 份生活污水样品,浓度为 50 µg/L;(4) 7 份石化废水样品,浓度为 100 µg/L。自由度为 6,95%置信度水平时 t 临界值为 2.447。本方法与 HJ 676-2013 相比,前处理不同,仪器也不同,t 值均大于 2.447,分析结果有显著性差异。本方法与 HJ 1192-2021 相比,前处理不同,仪器的检测器也不同,除了生活污水中双酚 A 的 t 值为 1.8,小于 2.447 外,其余分析结果有显著性差异。

表 25 不同方法比对 (µg/L)

样品类型	目标物	方法	重复测定结果							T 检验结果
			1	2	3	4	5	6	7	
地表水	2,4-二氯酚	本方法	211	212	203	214	210	207	207	5.8

样品类型	目标物	方法	重复测定结果							T 检验结果
			1	2	3	4	5	6	7	
		HJ 676	152	159	179	185	188	159	188	
		配对差值	59	53	24	29	22	48	19	
	2,4,6-三氯酚	本方法	221	218	217	222	215	218	219	15.2
		HJ 676	151	154	159	172	168	158	176	
		配对差值	70	64	58	50	47	60	43	
	五氯酚	本方法	254	253	254	260	254	254	253	24.3
		HJ 676	163	165	160	172	184	176	178	
		配对差值	91	88	94	88	70	78	75	
	双酚 A	本方法	9.84	10.2	9.98	10.4	9.84	10.0	10.4	2.8
		HJ 1192	10.4	9.01	8.77	9.01	9.88	8.40	9.01	
		配对差值	-0.56	1.19	1.21	1.39	-0.04	1.6	1.39	
地下水	2,4-二氯酚	本方法	108	105	106	105	106	105	104	15.4
		HJ 676	79.4	83.3	79.9	84.2	89.3	83.2	79.1	
		配对差值	28.6	21.7	26.1	20.8	16.7	21.8	24.9	
	2,4,6-三氯酚	本方法	109	109	109	107	109	106	109	20.2
		HJ 676	70.9	77.5	68.9	71.8	81.8	73.8	71.4	
		配对差值	38.1	31.5	40.1	35.2	27.2	32.2	37.6	
	五氯酚	本方法	115	114	116	113	114	112	114	15.7
		HJ 676	73.8	80.4	71	77.2	87.8	78.7	75.8	
		配对差值	41.2	33.6	45	35.8	26.2	33.3	38.2	
	双酚 A	本方法	21.0	21.2	20.9	20.3	19.9	19.8	20.7	6.6
		HJ 1192	17.4	18.3	19.0	19.1	18.5	17.2	19.0	
		配对差值	3.6	2.9	1.9	1.2	1.4	2.6	1.7	
生活污水	2,4-二氯酚	本方法	453	445	473	473	471	463	464	16.8
		HJ 676	650	610	617	602	598	615	612	
		配对差值	197	165	144	129	127	152	148	
	2,4,6-三氯酚	本方法	452	463	468	469	468	462	457	9.8
		HJ 676	387	357	399	418	409	365	370	
		配对差值	65	106	69	51	59	97	87	
	五氯酚	本方法	477	478	490	482	486	481	473	4.6

样品类型	目标物	方法	重复测定结果							T 检验结果
			1	2	3	4	5	6	7	
		HJ 676	462	392	385	404	431	441	448	
		配对差值	15	86	105	78	55	40	25	
	双酚 A	本方法	52.3	51.0	51.5	51.9	50.5	51.5	51.3	1.8
		HJ 1192	52.9	51.5	51.6	51.4	52.7	52.8	51.4	
		配对差值	0.6	0.5	0.1	-0.5	2.2	1.3	0.1	
石化废水	2,4-二氯酚	本方法	547	550	539	532	562	530	549	23.7
		HJ 676	645	667	621	620	620	674	628	
		配对差值	98	95	106	113	83	115	96	
	2,4,6-三氯酚	本方法	551	549	540	547	557	539	541	20.9
		HJ 676	420	452	420	430	443	446	441	
		配对差值	131	97	120	117	114	93	100	
	五氯酚	本方法	548	540	534	550	560	534	546	7.1
		HJ 676	448	506	443	428	436	477	450	
		配对差值	100	34	91	122	124	57	96	
	双酚 A	本方法	111	111	112	112	113	110	109	31.9
		HJ 1192	97.2	97.2	99.8	97.2	97.2	95.9	95.9	
		配对差值	13.8	13.8	12.2	14.8	15.8	14.1	13.1	

7 方法验证

按照《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ 168-2020）和《国家生态环境标准制修订工作规则》（国环法规（2020）4 号）的要求，组织 6 家有资质的实验室进行验证。根据影响方法的精密度和正确度的主要因素和数理统计学的要求，编制方法验证报告，验证数据主要包括检出限、测定下限、精密度以及正确度等。

7.1 方法验证方案

7.1.1 参与方法验证的实验室、验证人员的基本情况

参与方法验证的实验室、验证人员的基本情况见表 26。

表 26 验证单位及验证人员概况

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
湖北省生态环境监测中心站	郭 丽	女	38	高工	环境科学	10

	贺晓敏	女	36	高工	食品科学	10
江苏省环境监测中心	张蓓蓓	女	36	高工	药物分析	10
浙江省杭州生态环境监测中心	陈 峰	男	40	高工	环境工程	10
	何 平	女	37	高工	环境工程	10
浙江省宁波生态环境监测中心	冯加永	男	33	工程师	分析化学	8
	胡凌霄	女	27	助理工程师	环境工程	1
浙江省温州生态环境监测中心	赵晓敏	男	37	高级工程师	环境学	16
	冯孙林	男	37	工程师	环境学	16
浙江环境监测工程有限公司	朱国华	男	34	高级工程师	工业分析	9

7.1.2 验证方案

7.1.2.1 检出限及测定下限的确定

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，由于空白试验未检出目标物，因此采用空白加标的方法确定检出限。连续分析 7 个 10.0 ml 纯水，实验室 1、实验室 3 和实验室 5 加标量为 5.0 µg/L（五氯酚为 0.05 µg/L），实验室 2、实验室 4 和实验室 6 加标量为 0.5 µg/L（双酚 A 为 0.05 µg/L，五氯酚为 0.005 µg/L）。为考虑不同型号仪器灵敏度的差别，本标准确定检出限时对计算得到的检出限适当放大。当计算检出限 < 1.0 时，报出检出限以第一个不为零的数字的前一位，如计算检出限为 0.0052，则报出检出限为 0.01。当计算检出限 ≥ 1.0 时，报出检出限以第一个不为零的数字进一，如计算检出限为 1.35，则报出检出限为 2.0。

7.1.2.2 精密度验证

分别对加标量分别为 10.0 µg/L（五氯酚为 0.10 µg/L）、500.0 µg/L（五氯酚为 5.00 µg/L）、800 µg/L（五氯酚为 8.00 µg/L）的统一纯水样品，10.0 µg/L（五氯酚为 0.10 µg/L）统一地下水样品，100 µg/L（五氯酚为 1.00 µg/L）统一地表水样品和石化废水样品、800 µg/L（五氯酚为 8.00 µg/L）统一生活污水样品上机测定进行 6 次测定，计算平均值、标准偏差、相对标准偏差。

7.1.2.3 正确度验证

分别对加标量分别为 10.0 µg/L（五氯酚为 0.10 µg/L）、500.0 µg/L（五氯酚为 5.00 µg/L）、800 µg/L（五氯酚为 8.00 µg/L）的统一纯水样品，10.0 µg/L（五氯酚为 0.10 µg/L）统一地下水样品，100 µg/L（五氯酚为 1.00 µg/L）统一地表水样品和石化废水样品、800 µg/L（五氯酚为 8.00 µg/L）统一生活污水样品上机测定进行 6 次测定，计算加标回收率、相对标准偏差。

7.2 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。

7.3 方法验证结论

六家实验室分别对含目标物加标浓度为 10.0 µg/L (五氯酚为 0.10 µg/L)、500 µg/L (五氯酚为 5.00 µg/L)、800 µg/L (五氯酚为 8.00 µg/L) 的统一空白样品进行了 6 次重复测定,实验室内相对标准偏差分别为: 0.5%~12%, 0.4%~10%, 0.5%~6.3%; 实验室间相对标准偏差分别为: 0.8%~3.2%, 6.5%~13%, 2.6%~8.8%; 重复性限分别为: 0.005 µg/L~2.08 µg/L, 0.24 µg/L~59.6 µg/L, 0.52 µg/L~78.4 µg/L; 再现性限分别为: 0.01 µg/L~2.14 µg/L, 1.38 µg/L~194 µg/L, 2.17 µg/L~234 µg/L。

6 家实验室分别对含目标化合物加标浓度为 10.0 µg/L (五氯酚为 0.10 µg/L) 地下水、100 µg/L (五氯酚为 1.00 µg/L) 地表水、400 µg/L (五氯酚为 4.00 µg/L) 石化废水、800 µg/L (五氯酚为 8.00 µg/L) 生活污水统一样品重复测定 6 次,实验室内相对标准偏差分别为: 1.3%~9.5%, 0.7%~8.5%, 0.2%~11%, 0.2%~14%; 实验室间相对标准偏差分别为: 2.7%~14%, 2.6%~6.9%, 3.5%~6.1%, 2.3%~6.5%; 重复性限分别为: 0.02 µg/L~1.36 µg/L, 0.10 µg/L~8.94 µg/L, 0.54 µg/L~53.8 µg/L, 0.63 µg/L~129 µg/L; 再现性限分别为: 0.02 µg/L~4.14 µg/L, 0.12 µg/L~20.6 µg/L, 0.66 µg/L~112 µg/L, 1.54 µg/L~153 µg/L。

六家实验室对空白样品进行了加标分析测定,加标量分别为 10.0 µg/L (五氯酚为 0.10 µg/L)、500 µg/L (五氯酚为 5.00 µg/L)、800 µg/L (五氯酚为 8.00 µg/L), 加标回收率范围分别为: 94.1%~103%, 78.8%~119%, 92.4%~126%; 加标回收率最终值分别为: (98.3±4.6)%~(100±7.0)%, (96.1±26)%~(104±14)%, (101±5.8)%~(107±20)%。

6 家实验室对加标量分别为 10.0 µg/L (五氯酚为 0.10 µg/L) 地下水、100 µg/L (五氯酚为 1.00 µg/L) 地表水、400 µg/L (五氯酚为 4.00 µg/L) 石化废水、800 µg/L (五氯酚为 8.00 µg/L) 生活污水统一样品重复测定 6 次,加标回收率范围分别为: 90.7%~133%, 90.5%~109%, 90.5%~113%, 90.8%~109%; 加标回收率最终值分别为: 98.2%±18%~106%±28%, 96.0%±5.0%~98.7%±5.2%, 98.2%±13%~104%±11%, 97.7%±13%~98.7%±4.4%。

8 与开题报告的差异说明

无。

9 参考文献

- [1] L Liu, X Liu, H Zhou, S Huang, Z Wang. Levels and spatial distribution of chlorophenols - 2,4-dichlorophenol, 2,4,6-trichlorophenol, and pentachlorophenol in surface water of China. *Chemosphere*, 2008, 71(6): 1181-118
- [2] Zhang B, Zheng M, Liu P, et al. Distribution of pentachlorophenol in Dongting Lake environmental medium[J]. *China Environmental Science*, 2001, 21(2): 165-167.
- [3] Zheng W, Yu H, Wang X, et al. Systematic review of pentachlorophenol occurrence in the environment and in humans in China: not a negligible health risk due to the re-emergence of schistosomiasis[J]. *Environment international*, 2012, 42: 105-116.
- [4] 尹大强, 朱含开, 吴兆毅. 典型五氯苯酚及其盐类和酯类化合物分子生态毒性研究[J] 中国化学会第 26 届学术年会环境化学分会会场论文集, 200
- [5] Gao J, Liu L, Liu X, et al. Levels and spatial distribution of chlorophenols-2, 4-dichlorophenol, 2, 4, 6-trichlorophenol, and pentachlorophenol in surface water of China[J]. *Chemosphere*, 2008, 71(6): 1181-1187.
- [6] Qu L, Xian Q, Zou H. Determination of chlorophenols in drinking water and water resource by solid phase microextraction and gas chromatography[J]. *Environmental Pollution and Control*, 2004, 26(2): 154-155.
- [7] Hong HC, Zhou HY, Luan TG, Lan CY. Residue of pentachlorophenol in freshwater sediments and human breast milk collected from the Pearl River Delta China [J]. *Environment International*. 2005, 31(5) 643-649.
- [8] 方亚群, 冯亚平, 陈澍, 气相色谱法测定尿中五氯酚[J]. *四川环境*. 1995, 14 (04), 20-22.
- [9] 郑星泉, 冯亚萍, 江夕夫, 吕华东, 万勇, 方亚群, 李延平, 黄心宜, 李志龙, 符文昭, 王晓红, 林玉珍, 张智, 血吸虫病流行地区五氯酚的环境污染、人体接触量及健康影响的研究 [J]. *卫生研究*. 1997, 26 (01), 24-29.
- [10] 董军. 珠三角地区鱼塘水体中双酚 A 污染及其生态风险评价. *中国生态农业学报*, 2009, 17 (6) : 1240-1244
- [11] 贺小敏, 施敏芳, 陈浩, 刘彬, 吴昊. *华中农业大学学报*, 2020, 39 (3) : 60-67
- [12] Singh A K, Chandra R. Pollutants released from the pulp paper industry: Aquatic toxicity and their health hazards[J]. *Aquatic Toxicology*, 2019, 211: 202-216.
- [13] Martinez M, Baeza J, Freer J. Chlorophenol tolerant and degradative bacteria isolated from a river receiving pulp mill discharges[J]. *Toxicological & Environmental Chemistry*, 2000, 77 (3/4) : 159-170.
- [14] 马幼骥. 一种简易的分光光度法测定水中的五氯酚[J]. *广东卫生防疫资料*, 1985, 11(1): 137-139.
- [15] 李永波, 陈敏芳. 分光光度法测定皮革手套中微量五氯酚[J]. *中国皮革*, 1991, 20(2): 46-46.

- [16] Yuan S F, Liu Z H, Lian H X. Simultaneous determination of eleven estrogenic and odorous chloro- and bromo-phenolic compounds in surface water through an automated online headspace SPME followed by on-fiber derivatization coupled with GC-MS[J]. *Analytical Methods*, 2017, 9 (33) : 4819-4827.
- [17] 谭晓燕, 黎国兰, 李松. 水中痕量苯酚的微波萃取气相色谱分析[J]. *化学研究与应用*, 2009, 21 (7) : 1067-1069.
- [18] 崔君, 顾华, 张强. 改进的五氟苄基溴衍生化反应测定水中酚类化合物[J]. *分析试验室*, 2021, 40 (1) : 54-58.
- [19] Tobiszewski M, Zabrocka W, Bystrzanowska M. Diethyl carbonate as green extraction solvent for chlorophenol determination with dispersive liquid-liquid microextraction[J]. *Analytical Methods*, 2019, 11 (6) : 844-850.
- [20] 张权, 殷忠. 顶空固相微萃取-气相色谱法测定生活饮用水中的氯酚化合物[J]. *微量元素与健康研究*, 2020, 37 (2) : 64-66.
- [21] Pokryshkin S A, Kosyakov D S, Kozhevnikoav A Y. Highly sensitive determination of chlorophenols in sea water by gas chromatography-tandem mass spectrometry[J]. *Journal of Analytical Chemistry*, 2018, 73 (10) : 991-998.
- [22] Li L, Huang L J, Sun S T. An amino-functionalized ordered mesoporous polymer as a fiber coating for solid phase microextraction of phenols prior to GC-MS analysis[J]. *Microchimica Acta*, 2019, 186 (9) : 1-8.
- [23] Tafazoli Z, Azar P A, Tehrani M S. Facile preparation of multifunctional carbon nanotube/magnetite/polyaniline nanocomposite offering a strong option for efficient solid-phase microextraction coupled with GC-MS for the analysis of phenolic compounds[J]. *Journal of Separation Science*, 2018, 41 (13) : 2736-2742.
- [24] 欧天成, 郭艳芬, 陈少芳. 高效液相色谱法同时测定水中挥发性有机物(以苯酚计)、2,4,6-三氯酚、五氯酚[J]. *中国卫生工程学*, 2018, 17 (1) : 55-57.
- [25] 郑晓峰, 李鹏鹏, 张晓霞. 液液萃取-液相色谱法测定饮用水中的 2,4,6-三氯酚和五氯酚[J]. *城镇供水*, 2019, (2) : 27-29.
- [26] 陈建华, 彭刚华, 乔支卫. 固相萃取-超高效液相色谱法检测地表水中 7 种氯酚类化合物[J]. *中国环境监测*, 2015, 31 (3) : 144-149.
- [27] 黄喜寿, 叶凡, 唐丽. 高效液相色谱法检测废水中酚类化合物研究[J]. *环境科学与管理*, 2018, 43 (11) : 98-101.
- [28] 冷俊, 夏青, 汤洁. 固相萃取-高效液相色谱法测定水中氯酚类化合物[J]. *环境监控与预警*, 2016, 8 (2) : 20-22.
- [29] 罗碧容, 钱蜀, 潘乐丹, 熊杰, 赵云芝. 高效液相色谱-串联质谱法同时测定水中 18 种酚类污染物[J]. *分析测试学报*, 2016, 35 (8) : 974-980.
- [30] 杨颖, 彭鹭, 杨创涛. 高效液相色谱-串联质谱法直接进样测定水中三种氯酚[J]. *供水技术*, 2021, 15 (2) : 53-55.
- [31] 刘华良, 王湘如, 王联红, 朱鹏飞等. 液相色谱法测定生活饮用水中双酚 A[J]. *江苏预*

防医学, 2019, 30 (6) : 595-597.

[32] 李鱼, 刘建林, 王晓丽等. 分散液-液微萃取/高效液相色谱法测定水样中的痕量双酚 A[J]. 高等学校化学学报, 2008, 29 (11) : 2142-2148.

[33] 王晓东, 赵新华, 张新波等. 磁固相萃取-高效液相色谱法测定环境水样中双酚 A[J]. 理化检验, 2015, 51 (9) : 153-156.

[34] 俞晔, 袁大炜, 邹建新. 饮用水中双酚 A 的固相萃取-液相色谱-电喷雾电离串联质谱测定法[J]. 环境与健康杂志, 2010, 27 (2) : 143-144.

[35] 李英, 王楼明, 张琛等. 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

[36] Trufelli H, Palma P, Famiglini G, Cappiello A. An overview of matrix effects in liquid chromatography-mass spectrometry[J]. Mass Spectrometry Reviews, 2011, 30: 491-509.

[37] Tang L, Kebarle P. Dependence of ion intensity in electrospray mass spectrometry on the concentration of the analytes in the electrosprayed solution. Anal Chem., 1993, 65(24):3654-3668.

[38] Cole RB. Some tenets pertaining to electrospray ionization mass spectrometry[J]. J Mass Spectrom., 2000, 35:763-772.

[39] Cech NB, Enke CG. Practical implications of some recent studies in electrospray ionization fundamentals[J]. Mass Spectrom Rev., 2001, 20(6): 362-387.

[40] King R, Bonfiglio R, Fernandez-Metzler C, Miller-Stein C, Olah T. Mechanistic investigation of ionization suppression in electrospray ionization[J]. J Am Soc Mass Spectrom., 2000, 11(11): 942-950.

[41] Ikonomu MG, Blades AT, Kebarle P. Investigations of the electrospray interface for liquid chromatography/mass spectrometry[J]. Anal Chem., 1990, 62(9): 957-967.

[31] Bonfiglio R, King RC, Olah TV, Merkle K. The effect sample preparation methods on the variability of the electrospray ionization response for model drug compounds[J]. Rapid Commun Mass Spectrom., 1999, 13(12): 1175-1185.

[42] Cech NB, Enke CG. Relating electrospray ionization response to nonpolar character of small peptides[J]. Anal Chem., 2000, 72(13): 2717-2723.

附件一

方法验证报告

方法名称： 水质 2,4-二氯酚、2,4,6-三氯酚、五氯酚和双酚 A 的测定 高效液相色谱-三重四极杆质谱法

项目承担单位： 浙江省生态环境监测中心

验证单位： 湖北省生态环境监测中心站、江苏省环境监测中心、浙江省杭州生态环境监测中心、浙江省宁波生态环境监测中心、浙江省温州生态环境监测中心、浙江环境监测工程有限公司

项目负责人及职称： 王静 正高工

通讯地址： 杭州市学院路 117# 电话： 0571-89975339

报告编写人及职称： 王静 正高工

报告日期： 2021 年 9 月 30 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 家有资质的实验室进行对《水质 2,4-二氯酚、2,4,6-三氯酚、五氯酚和双酚 A 的测定 高效液相色谱-三重四极杆质谱法》进行方法验证，其中实验室 1 为湖北省生态环境监测中心站、2 为江苏省环境监测中心、3 为浙江省杭州生态环境监测中心、4 为浙江省宁波生态环境监测中心、5 为浙江省温州生态环境监测中心、6 为浙江环境监测工程有限公司。

附表 1-1.1 参加验证的人员情况登记表

方法验证单位名称	姓名	性别	年龄	职称或职称	所学专业	参加分析 工作年限
湖北省生态环境监测中心站	郭 丽	女	38	高工	环境科学	10
	贺晓敏	女	36	高工	食品科学	10
江苏省环境监测中心	张蓓蓓	女	36	高工	药物分析	10
浙江省杭州生态环境监测中心	陈 峰	男	40	高工	环境工程	10
	何 平	女	37	高工	环境工程	10
浙江省宁波生态环境监测中心	冯加永	男	33	工程师	分析化学	8
	胡凌霄	女	27	助理工程师	环境工程	1
浙江省温州生态环境监测中心	赵晓敏	男	37	高级工程师	环境学	16
	冯孙林	男	37	高级工程师	环境学	16
浙江环境监测工程有限公司	朱国华	男	34	高级工程师	工业分析	9

附表 1-1.2 使用仪器情况登记表

仪器名称	规格型号	性能状况	方法验证单位名称
超高效液相色谱-三重四极杆质谱仪	Agilent UPLC- MS6460	正常	湖北省生态环境监测中心站
超高效液相色谱-三重四极杆质谱仪	AB Qtrap 6500	正常	江苏省环境监测中心
超高效液相色谱-三重四极杆质谱仪	Agilent UPLC- MS6490	正常	浙江省杭州生态环境监测中心
超高效液相色谱-三重四极杆质谱仪	AB Qtrap 6500	正常	浙江省宁波生态环境监测中心
超高效液相色谱-三重四极杆质谱仪	Waters UPLC-Premier TQ- XS	正常	浙江省温州生态环境监测中心
超高效液相色谱-三重四极杆质谱仪	AB Qtrap 6500	正常	浙江环境监测工程有限公司

附表 1-1.3 使用试剂及溶剂登记表

方法验证单位名称	名称	厂家、规格	纯化处理方法	备注
湖北省生态环境监测中心站	甲醇	默克 LC	/	/
	乙酸铵	默克优级纯	/	/
江苏省环境监测中心	甲醇	默克 LC	/	/
	乙酸铵	默克优级纯	/	/
浙江省杭州生态环境监测中心	甲醇	默克 LC	/	/
	乙酸铵	默克优级纯	/	/
浙江省宁波生态环境监测中心	甲醇	FISHER 公司 LC	/	/
	乙酸铵	默克优级纯	/	/
浙江省温州生态环境监测中心	甲醇	默克 LC	/	/
	乙酸铵	默克优级纯	/	/
浙江环境监测工程有限公司	甲醇	FISHER 公司 LC	/	/
	乙酸铵	默克优级纯	/	/

1.2 方法检出限、测定下限测试数据

按照 HJ 168-2020 的检出限确定方法,对 6 家实验室测定中目标化合物的检出限和测定下限测试数据进行汇总,见附表 1-2.1~1-2.6。实验室 1 双酚 A 平均浓度为 4.80 $\mu\text{g/L}$,检出限为 1.0 $\mu\text{g/L}$; 2,4-二氯酚平均浓度为 4.69 $\mu\text{g/L}$,检出限为 2.0 $\mu\text{g/L}$; 2,4,6-三氯酚平均浓度为 4.87 $\mu\text{g/L}$,检出限为 1.0 $\mu\text{g/L}$; 五氯酚平均浓度为 0.048 $\mu\text{g/L}$,检出限为 0.01 $\mu\text{g/L}$ 。所有物质的测定浓度与检出限的比值符合 3~5 倍。实验室 2 双酚 A 平均浓度为 0.0462 $\mu\text{g/L}$,检出限为 0.01 $\mu\text{g/L}$; 2,4-二氯酚平均浓度为 0.448 $\mu\text{g/L}$,检出限为 0.10 $\mu\text{g/L}$; 2,4,6-三氯酚平均浓度为 0.435 $\mu\text{g/L}$,检出限为 0.10 $\mu\text{g/L}$; 五氯酚平均浓度为 0.0047 $\mu\text{g/L}$,检出限为 0.001 $\mu\text{g/L}$ 。所有物质的测定浓度与检出限的比值符合 3~5 倍。实验室 3 双酚 A 平均浓度为 5.20 $\mu\text{g/L}$,检出限为 2.0 $\mu\text{g/L}$; 2,4-二氯酚平均浓度为 4.46 $\mu\text{g/L}$,检出限为 1.0 $\mu\text{g/L}$; 2,4,6-三氯酚平均浓度为 4.73 $\mu\text{g/L}$,检出限为 1.0 $\mu\text{g/L}$; 五氯酚平均浓度为 0.050 $\mu\text{g/L}$,检出限为 0.01 $\mu\text{g/L}$ 。所有物质的测定浓度与检出限的比值符合 3~5 倍。实验室 4 双酚 A 平均浓度为 0.0467 $\mu\text{g/L}$,检出限为 0.01 $\mu\text{g/L}$; 2,4-二氯酚平均浓度为 0.475 $\mu\text{g/L}$,检出限为 0.1 $\mu\text{g/L}$; 2,4,6-三氯酚平均浓度为 0.446 $\mu\text{g/L}$,检出限为 0.1 $\mu\text{g/L}$; 五氯酚平均浓度为 0.0047 $\mu\text{g/L}$,检出限为 0.001 $\mu\text{g/L}$ 。所有物质的测定浓度与检出限的比值符合 3~5 倍。实验室 5 双酚 A 平均浓度为 5.11 $\mu\text{g/L}$,检出限为 1.0 $\mu\text{g/L}$; 2,4-二氯酚平均浓度为 5.22 $\mu\text{g/L}$,检出限为 1.0 $\mu\text{g/L}$; 2,4,6-三氯酚平均浓度为 7.81 $\mu\text{g/L}$,检出限为 2.0 $\mu\text{g/L}$; 五氯酚平均浓度为 0.051 $\mu\text{g/L}$,检出限为 0.01 $\mu\text{g/L}$ 。所有物质的测定浓度与检出限的比值符合 3~5 倍。实验室 6 双酚 A 平均浓度为 0.0477 $\mu\text{g/L}$,检出限为 0.01 $\mu\text{g/L}$; 2,4-二氯酚平均浓度为 0.441 $\mu\text{g/L}$,检出限为 0.1 $\mu\text{g/L}$; 2,4,6-三氯酚平均浓度为 0.448 $\mu\text{g/L}$,检出限为 0.1 $\mu\text{g/L}$; 五氯酚平均浓度为 0.0046 $\mu\text{g/L}$,检出限为 0.001 $\mu\text{g/L}$ 。所有物质的测定浓度与检出限的比值符合 3~5 倍。仪器检出限按照 3 倍

信噪比对应浓度计，所有实验室的的计算的方法检出限均大于等于仪器检出限，所以最终确定方法检出限为计算的方法检出限。

附表 1-2.1 方法检出限、测定下限测试数据表 (µg/L)

验证单位: 湖北省生态环境监测中心站

验证时间: 2019 年 9 月

平行样品编号		试样			
		双酚 A	2,4-二氯酚	2,4,6-三氯酚	五氯酚
测定 结果 (µg/L)	1	4.87	4.99	4.90	0.049
	2	4.91	4.86	4.77	0.049
	3	4.83	4.01	4.78	0.048
	4	4.50	4.62	5.15	0.049
	5	4.64	4.46	4.98	0.048
	6	5.17	4.63	4.67	0.048
	7	4.69	5.24	4.86	0.048
平均值 $\bar{x}_i$ (µg/L)		4.80	4.69	4.87	0.048
标准偏差 S_i (µg/L)		0.22	0.40	0.16	0.0005
t 值		3.143	3.143	3.143	3.143
计算的方法检出限 (µg/L)		1.0	2.0	1.0	0.01
仪器检出限 (µg/L)		1.0	1.0	1.0	0.01
检出限 (µg/L)		1.0	2.0	1.0	0.01
测定下限 (µg/L)		4.0	8.0	4.0	0.04

附表 1-2.2 方法检出限、测定下限测试数据表 (µg/L)

验证单位: 江苏省环境监测中心

验证时间: 2019 年 9 月

平行样品编号		试样			
		双酚 A	2,4-二氯酚	2,4,6-三氯酚	五氯酚
测定 结果 (µg/L)	1	0.0479	0.486	0.445	0.0048
	2	0.0468	0.461	0.443	0.0047
	3	0.0461	0.491	0.423	0.0047
	4	0.0454	0.429	0.453	0.0047
	5	0.0456	0.436	0.442	0.0047
	6	0.0459	0.409	0.423	0.0046
	7	0.0459	0.431	0.419	0.0046
平均值 $\bar{x}_i$ (µg/L)		0.0462	0.448	0.435	0.0047
标准偏差 S_i (µg/L)		0.0009	0.031	0.013	0.00007

平行样品编号	试样			
	双酚 A	2,4-二氯酚	2,4,6-三氯酚	五氯酚
t 值	3.143	3.143	3.143	3.143
计算的方法检出限 ($\mu\text{g/L}$)	0.01	0.1	0.1	0.001
仪器检出限 ($\mu\text{g/L}$)	0.01	0.1	0.1	0.001
检出限 ($\mu\text{g/L}$)	0.01	0.1	0.1	0.001
测定下限 ($\mu\text{g/L}$)	0.04	0.4	0.4	0.004

附表 1-2.3 方法检出限、测定下限测试数据表 ($\mu\text{g/L}$)

验证单位: 浙江省杭州生态环境监测中心

验证时间: 2019 年 9 月

平行样品编号		试样			
		双酚 A	2,4-二氯酚	2,4,6-三氯酚	五氯酚
测定 结果 ($\mu\text{g/L}$)	1	4.58	4.92	4.61	0.049
	2	5.40	4.51	4.75	0.049
	3	5.22	4.08	5.04	0.050
	4	5.20	4.15	4.61	0.050
	5	5.84	4.46	4.72	0.051
	6	4.82	4.74	4.82	0.051
	7	5.37	4.40	4.58	0.051
平均值 $\bar{x}_i$ ($\mu\text{g/L}$)		5.20	4.46	4.73	0.050
标准偏差 S_i ($\mu\text{g/L}$)		0.41	0.30	0.16	0.0009
t 值		3.143	3.143	3.143	3.143
计算的方法检出限 ($\mu\text{g/L}$)		2.0	1.0	1.0	0.01
仪器检出限 ($\mu\text{g/L}$)		1.0	1.0	1.0	0.01
检出限 ($\mu\text{g/L}$)		2.0	1.0	1.0	0.01
测定下限 ($\mu\text{g/L}$)		8.0	4.0	4.0	0.04

附表 1-2.4 方法检出限、测定下限测试数据表 ($\mu\text{g/L}$)

验证单位: 浙江省宁波生态环境监测中心

验证时间: 2019 年 9 月

平行样品编号		试样			
		双酚 A	2,4-二氯酚	2,4,6-三氯酚	五氯酚
测定 结果 ($\mu\text{g/L}$)	1	0.048	0.48	0.45	0.0048
	2	0.047	0.49	0.46	0.0047

平行样品编号		试样			
		双酚 A	2,4-二氯酚	2,4,6-三氯酚	五氯酚
	3	0.047	0.47	0.42	0.0047
	4	0.046	0.47	0.45	0.0046
	5	0.046	0.46	0.44	0.0046
	6	0.046	0.47	0.44	0.0046
	7	0.046	0.50	0.46	0.0047
平均值 $\bar{x}_i$ (μg/L)		0.047	0.48	0.45	0.0047
标准偏差 S_i (μg/L)		0.0005	0.014	0.013	0.00008
t 值		3.143	3.143	3.143	3.143
计算的方法检出限 (μg/L)		0.01	0.1	0.1	0.001
仪器检出限 (μg/L)		0.01	0.1	0.1	0.001
检出限 (μg/L)		0.01	0.1	0.1	0.001
测定下限 (μg/L)		0.04	0.4	0.4	0.004

附表 1-2.5 方法检出限、测定下限测试数据表 (μg/L)

验证单位: 浙江省温州生态环境监测中心

验证时间: 2019 年 9 月

平行样品编号		试样			
		双酚 A	2,4-二氯酚	2,4,6-三氯酚	五氯酚
测定 结果 (μg/L)	1	5.10	5.16	7.25	0.051
	2	4.76	5.72	7.69	0.050
	3	5.27	4.80	7.42	0.050
	4	5.09	5.44	8.67	0.050
	5	5.23	4.98	7.69	0.052
	6	5.14	5.10	8.41	0.051
	7	5.21	5.36	7.51	0.050
平均值 $\bar{x}_i$ (μg/L)		5.11	5.22	7.81	0.051
标准偏差 S_i (μg/L)		0.17	0.31	0.53	0.0008
t 值		3.143	3.143	3.143	3.143
计算的方法检出限 (μg/L)		1.0	1.0	2.0	0.01
仪器检出限 (μg/L)		1.0	1.0	1.0	0.01
检出限 (μg/L)		1.0	1.0	2.0	0.01
测定下限 (μg/L)		4.0	4.0	8.0	0.04

附表 1-2.6 方法检出限、测定下限测试数据表 (μg/L)

验证单位: 浙江环境监测工程有限公司

验证时间: 2019 年 9 月

平行样品编号		试样			
		双酚 A	2,4-二氯酚	2,4,6-三氯酚	五氯酚
测定 结果 (μg/L)	1	0.053	0.45	0.45	0.0048
	2	0.047	0.47	0.48	0.0047
	3	0.047	0.41	0.45	0.0046
	4	0.047	0.42	0.45	0.0046
	5	0.046	0.44	0.43	0.0046
	6	0.047	0.44	0.44	0.0046
	7	0.047	0.46	0.44	0.0046
平均值 $\bar{x}_i$ (μg/L)		0.048	0.44	0.45	0.0046
标准偏差 S_i (μg/L)		0.0024	0.023	0.016	0.00008
t 值		3.143	3.143	3.143	3.143
计算的方法检出限 (μg/L)		0.01	0.1	0.1	0.001
仪器检出限 (μg/L)		0.01	0.1	0.1	0.001
检出限 (μg/L)		0.01	0.1	0.1	0.001
测定下限 (μg/L)		0.04	0.4	0.4	0.004

1.3 方法精密度测试数据

分别对加标量分别为 10.0 μg/L (五氯酚为 0.10 μg/L) 纯水样品、500.0 μg/L (五氯酚为 5.00 μg/L) 纯水样品、800 μg/L (五氯酚为 8.00 μg/L) 纯水样品、10.0 μg/L (五氯酚为 0.10 μg/L) 地下水样品、100 μg/L (五氯酚为 1.00 μg/L) 地表水样品、石化废水样品、800 μg/L (五氯酚为 8.0 μg/L) 生活污水样品上机测定进行 6 次测定, 计算平均值、标准偏差、相对标准偏差。6 家实验室测试原始数据分别见附表 1-3.1-1~1-3.1-6 和表 1-3.2-1~1-3.2-6。

附表 1-3.1-1 空白样品精密度测试数据 (μg/L)

验证单位: 湖北省生态环境监测中心站

验证时间: 2019 年 9 月

目标化合物	平行号		纯水		
			浓度 1 (10.0 μg/L)	浓度 2 (500 μg/L)	浓度 3 (800 μg/L)
双酚 A	测定结果	1	10.2	420	794
		2	9.4	473	820
		3	10.2	364	860
		4	10.2	372	782

		5	9.8	402	889
		6	10.7	374	810
	平均值 (µg/L)		10.1	401	826
	标准偏差 (µg/L)		0.45	41.2	40.9
	相对标准偏差 RSD _i (%)		4.5	10	5.0
2,4-二氯酚	测定结果	1	10.5	456	784
		2	10.4	445	787
		3	10.1	460	783
		4	8.7	451	780
		5	9.7	455	734
		6	8.8	448	771
	平均值 (µg/L)		9.7	453	773
	标准偏差 (µg/L)		0.78	5.54	20.0
	相对标准偏差 RSD _i (%)		8.0	1.2	2.6
2,4,6-三氯酚	测定结果	1	9.7	595	1013
		2	9.8	588	1026
		3	10.0	583	1010
		4	9.6	592	1004
		5	9.7	590	992
		6	9.4	594	1010
	平均值 (µg/L)		9.7	590	1009
	标准偏差 (µg/L)		0.18	4.41	11.1
	相对标准偏差 RSD _i (%)		1.9	0.7	1.1
五氯酚	测定结果	1	0.100	5.91	9.18
		2	0.101	6.01	9.26
		3	0.099	5.97	9.24
		4	0.102	5.90	9.14
		5	0.100	5.97	9.35
		6	0.101	5.90	9.27
	平均值 (µg/L)		0.101	5.94	9.24
	标准偏差 (µg/L)		0.0010	0.05	0.07
	相对标准偏差 RSD _i (%)		1.0	0.8	0.8

附表 1-3. 1-2 空白样品精密度测试数据 (μg/L)

验证单位: 江苏省环境监测中心

验证时间: 2019 年 9 月

目标化合物	平行号		纯水		
			浓度 1 (10.0 μg/L)	浓度 2 (500 μg/L)	浓度 3 (800 μg/L)
双酚 A	测定结果	1	10.0	545	822
		2	10.1	544	817
		3	10.0	537	822
		4	10.0	547	828
		5	10.0	545	814
		6	10.1	544	825
	平均值 (μg/L)		10.0	544	821
	标准偏差 (μg/L)		0.05	3.44	5.13
	相对标准偏差 RSD _i (%)		0.5	0.6	0.6
2,4-二氯酚	测定结果	1	9.5	524	817
		2	10.3	518	820
		3	9.4	520	812
		4	9.3	518	814
		5	9.0	527	811
		6	8.9	522	819
	平均值 (μg/L)		9.4	522	816
	标准偏差 (μg/L)		0.49	3.56	3.73
	相对标准偏差 RSD _i (%)		5.2	0.7	0.5
2,4,6-三氯酚	测定结果	1	10.3	513	824
		2	10.6	521	816
		3	10.0	517	809
		4	10.2	515	808
		5	10.2	518	821
		6	9.9	521	823
	平均值 (μg/L)		10.2	518	817
	标准偏差 (μg/L)		0.24	3.21	7.03
	相对标准偏差 RSD _i (%)		2.4	0.6	0.9
五氯酚	测定结果	1	0.101	4.87	7.38
		2	0.100	4.82	7.48
		3	0.100	4.85	7.44
		4	0.100	4.82	7.46
		5	0.099	4.75	7.47

	6	0.098	4.82	7.47
	平均值 (µg/L)	0.100	4.82	7.45
	标准偏差 (µg/L)	0.0010	0.04	0.04
	相对标准偏差 RSD _i (%)	1.0	0.8	0.5

附表 1-3. 1-3 空白样品精密度测试数据 (µg/L)

验证单位: 浙江省杭州生态环境监测中心

验证时间: 2019 年 9 月

目标化合物	平行号		纯水		
			浓度 1 (10.0 µg/L)	浓度 2 (500 µg/L)	浓度 3 (800 µg/L)
双酚 A	测定结果	1	9.9	365	846
		2	9.7	442	838
		3	10.2	403	892
		4	9.8	408	847
		5	9.2	379	743
		6	10.5	368	882
	平均值 (µg/L)		9.9	394	841
	标准偏差 (µg/L)		0.44	29.4	52.8
	相对标准偏差 RSD _i (%)		4.4	7.5	6.3
2,4-二氯酚	测定结果	1	9.2	499	807
		2	9.3	485	807
		3	11.8	474	787
		4	10.1	504	800
		5	9.9	495	844
		6	9.5	463	812
	平均值 (µg/L)		10.0	487	810
	标准偏差 (µg/L)		0.96	15.8	19.0
	相对标准偏差 RSD _i (%)		9.6	3.2	2.3
2,4,6-三氯酚	测定结果	1	9.8	504	889
		2	9.5	516	870
		3	10.3	520	890
		4	9.8	517	870
		5	10.3	526	865
		6	9.8	515	863
	平均值 (µg/L)		9.9	516	875
	标准偏差 (µg/L)		0.33	7.23	11.9
	相对标准偏差 RSD _i		3.3	1.4	1.4

	(%)				
五氯酚	测定结果	1	0.101	5.68	8.83
		2	0.100	5.50	8.62
		3	0.101	5.49	8.70
		4	0.100	5.62	8.60
		5	0.101	5.69	8.83
		6	0.100	5.50	8.85
	平均值 (μg/L)		0.101	5.58	8.74
	标准偏差 (μg/L)		0.0005	0.09	0.11
	相对标准偏差 RSD _i (%)		0.5	1.6	1.3

附表 1-3. 1-4 空白样品精密度测试数据 (μg/L)

验证单位: 浙江省宁波生态环境监测中心

验证时间: 2019 年 9 月

目标化合物	平行号		纯水		
			浓度 1 (10.0 μg/L)	浓度 2 (500 μg/L)	浓度 3 (800 μg/L)
双酚 A	测定结果	1	10.0	522	793
		2	10.0	514	790
		3	9.9	523	784
		4	9.9	526	775
		5	9.9	513	780
		6	9.9	517	784
	平均值 (μg/L)		9.9	519	784
	标准偏差 (μg/L)		0.06	5.27	6.53
	相对标准偏差 RSD _i (%)		0.6	1.0	0.8
2,4-二氯酚	测定结果	1	10.6	512	805
		2	10.0	519	797
		3	9.8	517	796
		4	10.4	515	799
		5	10.8	515	804
		6	10.4	506	805
	平均值 (μg/L)		10.3	514	801
	标准偏差 (μg/L)		0.36	4.56	4.15
	相对标准偏差 RSD _i (%)		3.5	0.9	0.5
2,4,6-三氯酚	测定结果	1	10.0	511	790
		2	9.8	512	809

		3	9.9	516	797
		4	9.4	512	801
		5	9.4	521	785
		6	10.3	508	803
	平均值 (μg/L)		9.8	513	798
	标准偏差 (μg/L)		0.34	4.55	8.80
	相对标准偏差 RSD _i (%)		3.5	0.9	1.1
	五氯酚	测定结果	1	0.099	4.84
			2	0.099	4.83
			3	0.098	4.87
			4	0.096	4.86
			5	0.098	4.84
			6	0.100	4.84
		平均值 (μg/L)		0.098	4.85
		标准偏差 (μg/L)		0.0014	0.02
		相对标准偏差 RSD _i (%)		1.4	0.4

附表 1-3. 1-5 空白样品精密度测试数据 (μg/L)

验证单位: 浙江省温州生态环境监测中心

验证时间: 2019 年 9 月

目标化合物	平行号		纯水		
			浓度 1 (10.0 μg/L)	浓度 2 (500 μg/L)	浓度 3 (800μg/L)
双酚 A	测定结果	1	10.1	498	777
		2	10.6	485	795
		3	9.9	489	799
		4	10.2	492	786
		5	9.7	511	781
		6	10.1	484	766
	平均值 (μg/L)		10.1	493	784
	标准偏差 (μg/L)		0.30	10.1	12.1
	相对标准偏差 RSD _i (%)		3.0	2.0	1.5
2,4-二氯酚	测定结果	1	11.3	573	959
		2	11.2	544	913
		3	8.6	520	899
		4	10.0	522	855
		5	9.6	524	815
		6	11.3	545	936

	平均值 (µg/L)		10.3	538	896
	标准偏差 (µg/L)		1.13	20.4	53.1
	相对标准偏差 RSD _i (%)		11	3.8	5.9
2,4,6-三氯酚	测定结果	1	8.7	521	858
		2	8.1	491	876
		3	9.1	469	825
		4	10.9	457	815
		5	10.9	484	847
		6	9.3	492	766
	平均值 (µg/L)		9.5	486	831
	标准偏差 (µg/L)		1.16	22.0	38.8
	相对标准偏差 RSD _i (%)		12	4.5	4.7
五氯酚	测定结果	1	0.102	5.07	8.52
		2	0.099	4.84	8.67
		3	0.095	4.69	8.01
		4	0.100	4.57	7.67
		5	0.103	4.67	8.60
		6	0.095	4.70	7.86
	平均值 (µg/L)		0.099	4.76	8.22
	标准偏差 (µg/L)		0.0034	0.18	0.43
	相对标准偏差 RSD _i (%)		3.4	3.8	5.2

附表 1-3. 1-6 空白样品精密度测试数据 (µg/L)

验证单位: 浙江环境监测工程有限公司

司

验证时间: 2019 年 9 月

目标化合物	平行号		纯水		
			浓度 1 (10.0 µg/L)	浓度 2 (500 µg/L)	浓度 3 (800 µg/L)
双酚 A	测定结果	1	9.9	530	805
		2	10.1	535	809
		3	10.0	534	805
		4	10.0	531	806
		5	9.9	527	793
		6	10.0	535	801
	平均值 (µg/L)		10.0	532	803
	标准偏差 (µg/L)		0.07	3.22	5.6

	相对标准偏差 RSD_i (%)		0.7	0.6	0.7
2,4-二氯 酚	测定结 果	1	9.9	514	802
		2	9.6	507	794
		3	10.2	514	795
		4	10.6	514	802
		5	10.5	509	807
		6	10.0	512	793
	平均值 ($\mu\text{g/L}$)		10.1	512	799
	标准偏差 ($\mu\text{g/L}$)		0.38	3.01	5.64
	相对标准偏差 RSD_i (%)		3.8	0.6	0.7
2,4,6-三 氯酚	测定结 果	1	9.7	504	787
		2	10.1	506	790
		3	9.6	512	784
		4	9.9	514	785
		5	9.9	500	797
		6	9.8	500	797
	平均值 ($\mu\text{g/L}$)		9.8	506	790
	标准偏差 ($\mu\text{g/L}$)		0.17	5.93	5.80
	相对标准偏差 RSD_i (%)		1.7	1.2	0.7
五氯酚	测定结 果	1	0.099	4.97	7.63
		2	0.101	4.94	7.62
		3	0.101	4.98	7.69
		4	0.102	5.01	7.60
		5	0.101	5.02	7.68
		6	0.101	4.97	7.64
	平均值 ($\mu\text{g/L}$)		0.101	4.98	7.64
	标准偏差 ($\mu\text{g/L}$)		0.0010	0.03	0.04
	相对标准偏差 RSD_i (%)		1.0	0.6	0.5

附表 1-3.2-1 实际样品加标精密度测试数据 (μg/L)

验证单位: 湖北省生态环境监测中心站

验证时间: 2019 年 9 月、2021 年 6 月~11 月

目标化合物	平行号		试样			
			地下水加标（10.0 μg/L）	地表水加标（100 μg/L）	石化废水加标（400 μg/L）	生活污水加标（800 μg/L）
双酚 A	测定结果	1	9.5	99.5	405	796
		2	10.2	96.5	414	779
		3	9.8	97.3	409	782
		4	10.2	97.7	409	779
		5	10.0	97.9	416	792
		6	9.7	101	411	799
	平均值（μg/L）		9.9	98.3	411	788
	标准偏差（μg/L）		0.29	1.64	3.93	8.93
	相对标准偏差 rsd（%）		2.9	1.7	1.0	1.1
	2,4-二氯酚	测定结果	1	10.7	100	599
2			10.6	103	601	800
3			10.7	103	590	813
4			10.0	102	602	806
5			10.9	101	596	792
6			11.0	102	607	804
平均值（μg/L）		10.7	102	599	802	

	标准偏差（μg/L）		0.35	1.17	5.78	7.22
	相对标准偏差 rsd（%）		3.3	1.1	1.0	0.9
2,4,6-三氯酚	测定结果	1	10.8	103	413	801
		2	10.4	104	419	798
		3	10.5	102	415	800
		4	10.0	103	426	802
		5	10.7	104	421	800
		6	10.6	103	418	799
	平均值（μg/L）		10.5	103	419	800
	标准偏差（μg/L）		0.28	0.75	4.59	1.41
	相对标准偏差 rsd（%）		2.7	0.7	1.1	0.2
五氯酚	测定结果	1	0.097	0.97	3.89	8.34
		2	0.103	0.98	4.10	8.19
		3	0.098	0.96	4.08	8.18
		4	0.110	1.03	4.07	7.99
		5	0.103	0.98	4.13	8.03
		6	0.106	1.04	4.08	8.36
	平均值（μg/L）		0.103	0.99	4.06	8.18
	标准偏差（μg/L）		0.005	0.03	0.09	0.15
	相对标准偏差 rsd（%）		4.9	3.0	2.2	1.8

附表 1-3.2-2 实际样品加标精密度测试数据 (μg/L)

验证单位: 江苏省环境监测中心验证时间: 2019 年 9 月、2021 年 6 月~11 月

目标化合物	平行号		试样			
			地下水加标（10.0 μg/L）	地表水加标（100 μg/L）	石化废水加标（400 μg/L）	生活污水加标（800 μg/L）
双酚 A	测定结果	1	9.6	99.9	431	827
		2	9.7	103	432	828
		3	9.6	104	434	827
		4	9.8	104	432	815
		5	9.6	104	433	836
		6	9.4	104	438	822
	平均值（μg/L）		9.6	103	433	826
	标准偏差（μg/L）		0.13	1.64	2.50	6.97
	相对标准偏差 rsd（%）		1.3	1.6	0.6	0.8
	2,4-二氯酚	测定结果	1	10.2	94.3	592
2			9.8	93.6	587	781
3			9.4	93.0	588	766
4			9.3	95.6	585	770
5			9.2	94.9	593	765
6			9.1	97.3	610	774
平均值（μg/L）		9.5	94.8	593	770	

	标准偏差（μg/L）		0.42	1.54	9.09	6.22
	相对标准偏差 rsd（%）		4.4	1.6	1.5	0.8
2,4,6-三氯酚	测定结果	1	9.9	96.0	409	805
		2	9.7	96.7	407	823
		3	9.9	95.8	408	793
		4	9.6	97.2	408	811
		5	9.7	97.8	414	806
		6	9.8	98.4	416	812
	平均值（μg/L）		9.8	97.0	410	808
	标准偏差（μg/L）		0.14	1.02	3.72	9.87
	相对标准偏差 rsd（%）		1.4	1.1	0.9	1.2
	五氯酚	测定结果	1	0.110	0.94	4.07
2			0.109	0.96	4.07	7.57
3			0.112	0.95	4.08	7.55
4			0.109	0.97	4.05	7.54
5			0.109	0.96	4.06	7.5
6			0.113	0.96	4.09	7.51
平均值（μg/L）		0.110	0.96	4.07	7.54	
标准偏差（μg/L）		0.002	0.01	0.01	0.03	
相对标准偏差 rsd（%）		1.8	1.0	0.2	0.4	

附表 1-3.2-3 实际样品加标精密度测试数据 (μg/L)

验证单位: 浙江省杭州环境监测中心

验证时间: 2019 年 9 月、2021 年 6 月~11 月

目标化合物	平行号		试样			
			地下水加标（10.0 μg/L）	地表水加标（100 μg/L）	石化废水加标（400 μg/L）	生活污水加标（800 μg/L）
双酚 A	测定结果	1	10.2	96.1	418	793
		2	9.9	96.4	415	793
		3	9.4	99.5	417	782
		4	9.5	101	408	790
		5	10.0	98.6	419	790
		6	9.4	99.9	414	804
	平均值（μg/L）		9.7	792	98.6	415
	标准偏差（μg/L）		0.34	7.13	1.97	3.97
	相对标准偏差 rsd（%）		3.5	0.9	2.0	1.0
	2,4-二氯酚	测定结果	1	10.6	99.0	603
2			10.7	99.5	609	802
3			10.5	99.1	609	803
4			11.0	98.9	606	795
5			10.2	104	606	798
6			10.2	101	609	794
平均值（μg/L）		10.5	100	607	801	

	标准偏差（μg/L）		0.31	1.99	2.45	6.97
	相对标准偏差 rsd（%）		3.0	2.0	0.4	0.9
2,4,6-三氯酚	测定结果	1	10.5	101	410	801
		2	10.7	104	410	797
		3	10.3	101	415	795
		4	9.8	103	408	790
		5	10.3	102	409	793
		6	0.39	102	411	784
	平均值（μg/L）		10.3	102	411	793
	标准偏差（μg/L）		0.39	1.17	2.43	5.89
	相对标准偏差 rsd（%）		3.8	1.1	0.6	0.7
五氯酚	测定结果	1	0.115	1.01	4.05	8.11
		2	0.104	1.00	4.14	8.02
		3	0.100	0.99	3.99	7.99
		4	0.097	1.01	4.11	8.01
		5	0.104	0.97	4.02	7.82
		6	0.006	0.96	4.09	7.84
	平均值（μg/L）		0.104	0.99	4.07	7.97
	标准偏差（μg/L）		0.006	0.02	0.06	0.11
	相对标准偏差 rsd（%）		5.8	2.0	1.5	1.4

附表 1-3.2-4 实际样品加标精密度测试数据 (μg/L)

验证单位：浙江省宁波环境监测中心

验证时间：2019 年 9 月、2021 年 6 月~11 月

目标化合物	平行号		试样			
			地下水加标（10.0 μg/L）	地表水加标（100 μg/L）	石化废水加标（400 μg/L）	生活污水加标（800 μg/L）
双酚 A	测定结果	1	9.0	93.9	401	762
		2	9.1	95.6	403	766
		3	9.2	96.7	405	774
		4	9.1	96.5	399	760
		5	9.1	98.2	397	761
		6	8.9	96.5	402	748
	平均值（μg/L）		9.1	96.2	401	762
	标准偏差（μg/L）		0.12	1.42	2.86	8.5
	相对标准偏差 rsd（%）		1.3	1.5	0.7	1.1
	2,4-二氯酚	测定结果	1	9.5	91.2	594
2			9.9	92.2	586	737
3			9.6	95.2	575	754
4			9.9	93.6	574	752
5			10.0	94.1	569	758
6			9.1	93.3	573	751
平均值（μg/L）		9.7	93.3	579	748	

	标准偏差 (μg/L)		0.32	1.41	9.48	8.73
	相对标准偏差 rsd (%)		3.3	1.5	1.6	1.2
2,4,6-三氯酚	测定结果	1	9.6	92.9	406	764
		2	9.7	93.0	401	781
		3	10.0	95.1	396	774
		4	9.6	94.7	402	775
		5	9.4	95.8	395	777
		6	9.5	94.9	399	773
	平均值 (μg/L)		9.6	94.4	400	774
	标准偏差 (μg/L)		0.21	1.18	4.07	5.66
	相对标准偏差 rsd (%)		2.2	1.3	1.0	0.7
五氯酚	测定结果	1	0.099	0.93	3.93	7.19
		2	0.104	0.92	3.93	7.23
		3	0.104	0.92	3.96	7.33
		4	0.099	0.94	3.93	7.25
		5	0.102	0.93	3.91	7.24
		6	0.102	0.94	3.87	7.30
	平均值 (μg/L)		0.102	0.93	3.92	7.26
	标准偏差 (μg/L)		0.002	0.01	0.03	0.05
	相对标准偏差 rsd (%)		2.0	1.1	0.8	0.7

附表 1-3.2-5 实际样品加标精密度测试数据 (μg/L)

验证单位：浙江省温州环境监测中心

验证时间：2019 年 9 月、2021 年 6 月~11 月

目标化合物	平行号		试样			
			地下水加标（10.0 μg/L）	地表水加标（100 μg/L）	石化废水加标（400 μg/L）	生活污水加标（800 μg/L）
双酚 A	测定结果	1	10.3	109	441	727
		2	11.7	92.7	371	781
		3	12.3	98.1	362	774
		4	11.4	93.6	440	838
		5	11.2	102	376	748
		6	12.3	105	370	724
	平均值（μg/L）		11.5	100	393	765
	标准偏差（μg/L）		0.76	6.45	36.8	42.6
	相对标准偏差 rsd（%）		6.6	6.5	9.4	5.6
	2,4-二氯酚	测定结果	1	12.7	120	633
2			12.9	114	624	838
3			14.8	110	708	966
4			13.5	105	688	811
5			12.1	101	650	882
6			13.5	105	710	863
平均值（μg/L）		13.3	109	669	874	

	标准偏差 (μg/L)		0.92	6.97	38.1	52.9
	相对标准偏差 rsd (%)		6.9	6.4	5.7	6.1
2,4,6-三氯酚	测定结果	1	11.6	102	524	845
		2	14.1	99.7	409	799
		3	13.2	94.5	402	934
		4	13.7	91.3	478	597
		5	13.6	96.7	462	794
		6	12.7	92.7	432	834
	平均值 (μg/L)		13.2	96.2	451	801
	标准偏差 (μg/L)		0.90	4.13	46.3	112
	相对标准偏差 rsd (%)		6.8	4.3	10	14
五氯酚	测定结果	1	0.10	1.08	5.11	8.74
		2	0.11	0.94	3.91	7.98
		3	0.11	0.96	3.94	8.90
		4	0.10	0.86	4.64	9.32
		5	0.09	0.88	4.24	8.12
		6	0.12	0.89	4.32	8.38
	平均值 (μg/L)		0.105	0.94	4.36	8.57
	标准偏差 (μg/L)		0.010	0.08	0.46	0.51
	相对标准偏差 rsd (%)		9.5	8.5	11	6.0

附表 1-3.2-6 实际样品加标精密度测试数据 (μg/L)

验证单位：浙江环境监测工程有限公司

验证时间：2019 年 9 月、2021 年 6 月~11 月

目标化合物	平行号		试样			
			地下水加标（10.0 μg/L）	地表水加标（100 μg/L）	石化废水加标（400 μg/L）	生活污水加标（800 μg/L）
双酚 A	测定结果	1	9.3	91.9	397	767
		2	9.0	95.3	400	773
		3	9.0	95.1	398	774
		4	9.2	97.1	402	786
		5	9.1	96.7	406	784
		6	9.0	98.4	396	771
	平均值（μg/L）		9.1	95.8	400	776
	标准偏差（μg/L）		0.14	2.24	3.71	7.52
	相对标准偏差 rsd（%）		1.5	2.3	0.9	1.0
	2,4-二氯酚	测定结果	1	9.9	88.0	563
2			9.5	88.9	560	735
3			10.1	91.3	556	730
4			10.2	92.6	562	730
5			9.6	90.9	570	746
6			9.9	91.1	553	734
平均值（μg/L）		9.9	90.5	561	732	

	标准偏差 (μg/L)		0.26	1.70	5.92	9.40
	相对标准偏差 rsd (%)		2.6	1.9	1.1	1.3
2,4,6-三氯酚	测定结果	1	10.1	90.8	387	755
		3	10.3	91.6	391	752
		4	9.9	92.4	395	766
		5	9.7	90.9	388	767
		6	9.5	93.2	392	768
	平均值 (μg/L)		9.9	91.9	390	762
	标准偏差 (μg/L)		0.30	0.94	3.22	6.74
	相对标准偏差 rsd (%)		3.0	1.0	0.8	0.9
五氯酚	测定结果	1	0.105	0.91	3.96	7.24
		2	0.104	0.94	3.97	7.32
		3	0.110	0.97	3.92	7.37
		4	0.102	0.95	3.94	7.47
		5	0.099	0.95	3.94	7.46
		6	0.107	0.95	3.96	7.41
	平均值 (μg/L)		0.105	0.95	3.95	7.38
	标准偏差 (μg/L)		0.004	0.02	0.02	0.09
	相对标准偏差 rsd (%)		3.8	2.1	0.5	1.2

1.4 方法正确度测试数据

分别对加标量分别为 10.0 μg/L（五氯酚为 0.10 μg/L）纯水样品、500.0 μg/L（五氯酚为 5.00 μg/L）纯水样品、800 μg/L（五氯酚为 8.00 μg/L）纯水样

品、10.0 µg/L（五氯酚为 0.10 µg/L）地下水样品、100 µg/L（五氯酚为 1.00 µg/L）地表水样品、石化废水样品、800 µg/L（五氯酚为 8.00 µg/L）生活污水样品上机测定进行 6 次测定，6 家实验室测试原始数据分别见附表 1-4.1-1～1-4.1-6 和表 1-4.2-1～1-4.2-6。

附表 1-4. 1-1 空白加标正确度测试数据 (μg/L)

验证单位: 湖北省生态环境监测中心站

验证时间: 2019 年 9 月

目标化合物	平行号		实际样品						备注
			纯水		纯水		纯水		
			样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	
双酚 A	测定结果	1	ND	10.2	ND	420	ND	794	
		2	ND	9.4	ND	473	ND	820	
		3	ND	10.2	ND	364	ND	860	
		4	ND	10.2	ND	372	ND	782	
		5	ND	9.8	ND	402	ND	889	
		6	ND	10.7	ND	374	ND	810	
	平均值（μg/L）		ND	10.1	ND	401	ND	826	
	加标量（μg/L）		10.0		500		800		
	加标回收率（%）		101		80.2		103		
2,4-二氯酚	测定结果	1	ND	10.5	ND	456	ND	784	
		2	ND	10.4	ND	445	ND	787	
		3	ND	10.1	ND	460	ND	783	
		4	ND	8.7	ND	451	ND	780	
		5	ND	9.7	ND	455	ND	734	
		6	ND	8.8	ND	448	ND	771	
	平均值（μg/L）		ND	9.7	ND	453	ND	773	
	加标量（μg/L）		10.0		500		800		
	加标回收率（%）		97.1		90.6		96.6		
2,4,6-三氯酚	测定结果	1	ND	9.7	ND	595	ND	1013	
		2	ND	9.8	ND	588	ND	1026	
		3	ND	10.0	ND	583	ND	1010	
		4	ND	9.6	ND	592	ND	1004	
		5	ND	9.7	ND	590	ND	992	

		6	ND	9.4	ND	594	ND	1010	
	平均值 (µg/L)		ND	9.7	ND	590	ND	1009	
	加标量 (µg/L)	10.0			500		800		
	加标回收率 (%)	97.1			118		126		
五氯酚	测定结果	1	ND	0.100	ND	5.91	ND	9.18	
		2	ND	0.101	ND	6.01	ND	9.26	
		3	ND	0.099	ND	5.97	ND	9.24	
		4	ND	0.102	ND	5.90	ND	9.14	
		5	ND	0.100	ND	5.97	ND	9.35	
		6	ND	0.101	ND	5.90	ND	9.27	
	平均值 (µg/L)		ND	0.101	ND	5.94	ND	9.24	
	加标量 (µg/L)	0.10			5.00		8.00		
	加标回收率 (%)	101			119		116		

附表 1-4. 1-2 空白加标正确度测试数据 (μg/L)

验证单位: 江苏省环境监测中心

验证时间: 2019 年 9 月

目标化合物	平行号		实际样品						备注
			纯水		纯水		纯水		
			样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	
双酚 A	测定结果	1	ND	10.0	ND	545	ND	822	
		2	ND	10.1	ND	544	ND	817	
		3	ND	10.0	ND	537	ND	822	
		4	ND	10.0	ND	547	ND	828	
		5	ND	10.0	ND	545	ND	814	
		6	ND	10.1	ND	544	ND	825	
	平均值（μg/L）		ND	10.0	ND	544	ND	821	
	加标量（μg/L）		10.0		500		800		
	加标回收率（%）		100		109		103		
2,4-二氯酚	测定结果	1	ND	9.5	ND	524	ND	817	
		2	ND	10.3	ND	518	ND	820	
		3	ND	9.4	ND	520	ND	812	
		4	ND	9.3	ND	518	ND	814	
		5	ND	9.0	ND	527	ND	811	
		6	ND	8.9	ND	522	ND	819	
	平均值（μg/L）		ND	9.4	ND	522	ND	816	
	加标量（μg/L）		10.0		500		800		
	加标回收率（%）		94.1		104		102		
2,4,6-三氯酚	测定结果	1	ND	10.3	ND	513	ND	824	
		2	ND	10.6	ND	521	ND	816	
		3	ND	10.0	ND	517	ND	809	
		4	ND	10.2	ND	515	ND	808	
		5	ND	10.2	ND	518	ND	821	

		6	ND	9.9	ND	521	ND	823	
	平均值 (µg/L)		ND	10.2	ND	518	ND	817	
	加标量 (µg/L)	10.0			500		800		
	加标回收率 (%)	102			104		102		
五氯酚	测定结果	1	ND	0.101	ND	4.87	ND	7.38	
		2	ND	0.100	ND	4.82	ND	7.48	
		3	ND	0.100	ND	4.85	ND	7.44	
		4	ND	0.100	ND	4.82	ND	7.46	
		5	ND	0.099	ND	4.75	ND	7.47	
		6	ND	0.098	ND	4.82	ND	7.47	
	平均值 (µg/L)		ND	0.100	ND	4.82	ND	7.45	
	加标量 (µg/L)	0.10			5.00		8.00		
	加标回收率 (%)	100			96.4		93.1		

附表 1-4. 1-3 空白加标正确度测试数据 (μg/L)

验证单位: 浙江省杭州生态环境监测中心

验证时间: 2019 年 9 月

目标化合物	平行号		实际样品						备注
			纯水		纯水		纯水		
			样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	
双酚 A	测定结果	1	ND	9.9	ND	365	ND	846	
		2	ND	9.7	ND	442	ND	838	
		3	ND	10.2	ND	403	ND	892	
		4	ND	9.8	ND	408	ND	847	
		5	ND	9.2	ND	379	ND	743	
		6	ND	10.5	ND	368	ND	882	
	平均值（μg/L）		ND	9.9	ND	394	ND	841	
	加标量（μg/L）		10.0		500		800		
	加标回收率（%）		99.0		78.8		105		
2,4-二氯酚	测定结果	1	ND	9.2	ND	499	ND	807	
		2	ND	9.3	ND	485	ND	807	
		3	ND	11.8	ND	474	ND	787	
		4	ND	10.1	ND	504	ND	800	
		5	ND	9.9	ND	495	ND	844	
		6	ND	9.5	ND	463	ND	812	
	平均值（μg/L）		ND	10.0	ND	487	ND	810	
	加标量（μg/L）		10.0		500		800		
	加标回收率（%）		100		97.4		101		
2,4,6-三氯酚	测定结果	1	ND	9.8	ND	504	ND	889	
		2	ND	9.5	ND	516	ND	870	
		3	ND	10.3	ND	520	ND	890	
		4	ND	9.8	ND	517	ND	870	
		5	ND	10.3	ND	526	ND	865	

		6	ND	9.8	ND	515	ND	863	
	平均值 (µg/L)		ND	9.9	ND	516	ND	875	
	加标量 (µg/L)		10.0		500		800		
	加标回收率 (%)		99.1		103		109		
五氯酚	测定结果	1	ND	0.101	ND	5.68	ND	8.83	
		2	ND	0.100	ND	5.50	ND	8.62	
		3	ND	0.101	ND	5.49	ND	8.70	
		4	ND	0.100	ND	5.62	ND	8.60	
		5	ND	0.101	ND	5.69	ND	8.83	
		6	ND	0.100	ND	5.50	ND	8.85	
	平均值 (µg/L)		ND	0.101	ND	5.58	ND	8.74	
	加标量 (µg/L)		0.10		5.00		8.00		
	加标回收率 (%)		101		112		109		

附表 1-4. 1-4 空白加标正确度测试数据 (μg/L)

验证单位: 浙江省宁波生态环境监测中心

验证时间: 2019 年 9 月

目标化合物	平行号		实际样品						备注
			纯水		纯水		纯水		
			样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	
双酚 A	测定结果	1	ND	10.0	ND	522	ND	793	
		2	ND	10.0	ND	514	ND	790	
		3	ND	9.9	ND	523	ND	784	
		4	ND	9.9	ND	526	ND	775	
		5	ND	9.9	ND	513	ND	780	
		6	ND	9.9	ND	517	ND	784	
	平均值（μg/L）		ND	9.9	ND	519	ND	784	
	加标量（μg/L）		10.0		500		800		
	加标回收率（%）		99.3		104		98.0		
2,4-二氯酚	测定结果	1	ND	10.6	ND	512	ND	805	
		2	ND	10.0	ND	519	ND	797	
		3	ND	9.8	ND	517	ND	796	
		4	ND	10.4	ND	515	ND	799	
		5	ND	10.8	ND	515	ND	804	
		6	ND	10.4	ND	506	ND	805	
	平均值（μg/L）		ND	10.3	ND	514	ND	801	
	加标量（μg/L）		10.0		500		800		
	加标回收率（%）		103		103		100		
2,4,6-三氯酚	测定结果	1	ND	10.0	ND	511	ND	790	
		2	ND	9.8	ND	512	ND	809	
		3	ND	9.9	ND	516	ND	797	
		4	ND	9.4	ND	512	ND	801	
		5	ND	9.4	ND	521	ND	785	

		6	ND	10.3	ND	508	ND	803	
	平均值 (µg/L)		ND	9.8	ND	513	ND	798	
	加标量 (µg/L)		10.0		500		800		
	加标回收率 (%)		98.0		103		100		
五氯酚	测定结果	1	ND	0.099	ND	4.84	ND	7.40	
		2	ND	0.099	ND	4.83	ND	7.43	
		3	ND	0.098	ND	4.87	ND	7.38	
		4	ND	0.096	ND	4.86	ND	7.43	
		5	ND	0.098	ND	4.84	ND	7.35	
		6	ND	0.100	ND	4.84	ND	7.32	
	平均值 (µg/L)		ND	0.098	ND	4.85	ND	7.39	
	加标量 (µg/L)		0.10		5.00		8.00		
	加标回收率 (%)		98.0		97.0		92.4		

附表 1-4. 1-5 空白加标正确度测试数据 (μg/L)

验证单位: 浙江省温州生态环境监测中心

验证时间: 2019 年 9 月

目标化合物	平行号		实际样品						备注
			纯水		纯水		纯水		
			样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	
双酚 A	测定结果	1	ND	10.1	ND	498	ND	777	
		2	ND	10.6	ND	485	ND	795	
		3	ND	9.9	ND	489	ND	799	
		4	ND	10.2	ND	492	ND	786	
		5	ND	9.7	ND	511	ND	781	
		6	ND	10.1	ND	484	ND	766	
	平均值（μg/L）		ND	10.1	ND	493	ND	784	
	加标量（μg/L）		10.0		500		800		
	加标回收率（%）		101		98.6		98.0		
2,4-二氯酚	测定结果	1	ND	11.3	ND	573	ND	959	
		2	ND	11.2	ND	544	ND	913	
		3	ND	8.6	ND	520	ND	899	
		4	ND	10.0	ND	522	ND	855	
		5	ND	9.6	ND	524	ND	815	
		6	ND	11.3	ND	545	ND	936	
	平均值（μg/L）		ND	10.3	ND	538	ND	896	
	加标量（μg/L）		10.0		500		800		
	加标回收率（%）		103		108		112		
2,4,6-三氯酚	测定结果	1	ND	8.7	ND	521	ND	858	
		2	ND	8.1	ND	491	ND	876	
		3	ND	9.1	ND	469	ND	825	
		4	ND	10.9	ND	457	ND	815	
		5	ND	10.9	ND	484	ND	847	

		6	ND	9.3	ND	492	ND	766	
	平均值 (µg/L)		ND	9.5	ND	486	ND	831	
	加标量 (µg/L)	10.0			500		800		
	加标回收率 (%)	95.0			97.2		104		
五氯酚	测定结果	1	ND	0.102	ND	5.07	ND	8.52	
		2	ND	0.099	ND	4.84	ND	8.67	
		3	ND	0.095	ND	4.69	ND	8.01	
		4	ND	0.100	ND	4.57	ND	7.67	
		5	ND	0.103	ND	4.67	ND	8.6	
		6	ND	0.095	ND	4.70	ND	7.86	
	平均值 (µg/L)		ND	0.099	ND	4.76	ND	8.22	
	加标量 (µg/L)	0.10			5.00		8.00		
	加标回收率 (%)	99.0			95.2		103		

附表 1-4. 1-6 空白加标正确度测试数据 (μg/L)

验证单位: 浙江环境监测工程有限公司

验证时间: 2019 年 9 月

目标化合物	平行号		实际样品						备注
			纯水		纯水		纯水		
			样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	
双酚 A	测定结果	1	ND	9.9	ND	530	ND	805	
		2	ND	10.1	ND	535	ND	809	
		3	ND	10.0	ND	534	ND	805	
		4	ND	10.0	ND	531	ND	806	
		5	ND	9.9	ND	527	ND	793	
		6	ND	10.0	ND	535	ND	801	
	平均值（μg/L）		ND	10.0	ND	532	ND	803	
	加标量（μg/L）		10.0		500		800		
	加标回收率（%）		100		106		100		
2,4-二氯酚	测定结果	1	ND	9.9	ND	514	ND	802	
		2	ND	9.6	ND	507	ND	794	
		3	ND	10.2	ND	514	ND	795	
		4	ND	10.6	ND	514	ND	802	
		5	ND	10.5	ND	509	ND	807	
		6	ND	10.0	ND	512	ND	793	
	平均值（μg/L）		ND	10.1	ND	512	ND	799	
	加标量（μg/L）		10.0		500		800		
	加标回收率（%）		101		102		100		
2,4,6-三氯酚	测定结果	1	ND	9.7	ND	504	ND	787	
		2	ND	10.1	ND	506	ND	790	
		3	ND	9.6	ND	512	ND	784	
		4	ND	9.9	ND	514	ND	785	
		5	ND	9.9	ND	500	ND	797	

		6	ND	9.8	ND	500	ND	797	
	平均值 (µg/L)		ND	9.8	ND	506	ND	790	
	加标量 (µg/L)		10.0		500		800		
	加标回收率 (%)		98.4		101		98.8		
五氯酚	测定结果	1	ND	0.099	ND	4.97	ND	7.63	
		2	ND	0.101	ND	4.94	ND	7.62	
		3	ND	0.101	ND	4.98	ND	7.69	
		4	ND	0.102	ND	5.01	ND	7.60	
		5	ND	0.101	ND	5.02	ND	7.68	
		6	ND	0.101	ND	4.97	ND	7.64	
	平均值 (µg/L)		ND	0.101	ND	4.98	ND	7.64	
	加标量 (µg/L)		0.10		5.00		8.00		
	加标回收率 (%)		101		99.6		95.5		

附表 1-4.2-1 实际样品加标正确度测试数据 (μg/L)

验证单位：湖北省生态环境监测中心站

验证时间：2019 年 9 月、2021 年 6 月~11 月

目标化合物	实际样品										备注
	平行号		地下水		地表水		石化废水		生活污水		
			样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	
双酚 A	测定结果	1	ND	9.5	ND	99.5	ND	405	ND	796	
		2	ND	10.2	ND	96.5	ND	414	ND	779	
		3	ND	9.8	ND	97.3	ND	409	ND	782	
		4	ND	10.2	ND	97.7	ND	409	ND	779	
		5	ND	10.0	ND	97.9	ND	416	ND	792	
		6	ND	9.7	ND	101	ND	411	ND	799	
	平均值（μg/L）		ND	9.9	ND	98.3	ND	411	ND	788	
	加标量（μg/L）		10.0		100		400		800		
	加标回收率（%）		98.9		98.3		103		98.5		
2,4-二氯酚	测定结果	1	ND	10.7	ND	100	200	599	ND	798	
		2	ND	10.6	ND	103	200	601	ND	800	
		3	ND	10.7	ND	103	200	590	ND	813	
		4	ND	10.0	ND	102	200	602	ND	806	
		5	ND	10.9	ND	101	200	596	ND	792	
		6	ND	11.0	ND	102	200	607	ND	804	

	平均值 (µg/L)		ND	10.7	ND	102	200	200	ND	802	
	加标量 (µg/L)		10.0		100		400		800		
	加标回收率 (%)		107		102		100		100		
2,4,6-三氯酚	测定结果	1	ND	10.8	ND	103	ND	413	ND	801	
		2	ND	10.4	ND	104	ND	419	ND	798	
		3	ND	10.5	ND	102	ND	415	ND	800	
		4	ND	10.0	ND	103	ND	426	ND	802	
		5	ND	10.7	ND	104	ND	421	ND	800	
		6	ND	10.6	ND	103	ND	418	ND	799	
	平均值 (µg/L)		ND	10.5	ND	103	ND	419	ND	800	
	加标量 (µg/L)		10.0		100		400		800		
	加标回收率 (%)		105		103		105		100		
五氯酚	测定结果	1	ND	0.097	ND	0.97	ND	3.89	ND	8.34	
		2	ND	0.103	ND	0.98	ND	4.10	ND	8.19	
		3	ND	0.098	ND	0.96	ND	4.08	ND	8.18	
		4	ND	0.110	ND	1.03	ND	4.07	ND	7.99	
		5	ND	0.103	ND	0.98	ND	4.13	ND	8.03	
		6	ND	0.106	ND	1.04	ND	4.08	ND	8.36	
	平均值 (µg/L)		ND	0.103	ND	0.99	ND	4.06	ND	8.18	
	加标量 (µg/L)		0.10		1.00		4.00		8.00		

	加标回收率 (%)	103	99.0	102	102	
--	--------------	-----	------	-----	-----	--

附表 1-4.2-2 实际样品加标正确度测试数据 (μg/L)

验证单位: 江苏省环境监测中心

验证时间: 2019 年 9 月、2021 年 6 月~11 月

目标化合物	实际样品										备注
	平行号		地下水		地表水		石化废水		生活污水		
			样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	
双酚 A	测定结果	1	ND	9.6	ND	99.9	ND	431	ND	827	
		2	ND	9.7	ND	103	ND	432	ND	828	
		3	ND	9.6	ND	104	ND	434	ND	827	
		4	ND	9.8	ND	104	ND	432	ND	815	
		5	ND	9.6	ND	104	ND	433	ND	836	
		6	ND	9.4	ND	104	ND	438	ND	822	
	平均值（μg/L）		ND	9.6	ND	103	ND	433	ND	826	
	加标量（μg/L）		10.0		100		400		800		
	加标回收率（%）		96.3		103		108		103		
2,4-二氯酚	测定结	1	ND	10.2	ND	94.3	211	592	ND	766	

	果	2	ND	9.8	ND	93.6	211	587	ND	781	
		3	ND	9.4	ND	93.0	211	588	ND	766	
		4	ND	9.3	ND	95.6	211	585	ND	770	
		5	ND	9.2	ND	94.9	211	593	ND	765	
		6	ND	9.1	ND	97.3	211	610	ND	774	
	平均值 (µg/L)		ND	9.5	ND	94.8	211	593	ND	770	
	加标量 (µg/L)		10.0		100		400		800		
	加标回收率 (%)		94.8		94.8		95.5		96.3		
2,4,6-三氯酚	测定结果	1	ND	9.9	ND	96.0	ND	409	ND	805	
		2	ND	9.7	ND	96.7	ND	407	ND	823	
		3	ND	9.9	ND	95.8	ND	408	ND	793	
		4	ND	9.6	ND	97.2	ND	408	ND	811	
		5	ND	9.7	ND	97.8	ND	414	ND	806	
		6	ND	9.8	ND	98.4	ND	416	ND	812	
	平均值 (µg/L)		ND	9.8	ND	97.0	ND	410	ND	808	
	加标量 (µg/L)		10.0		100		400		800		
	加标回收率 (%)		97.7		97.0		103		101		
五氯酚	测定结果	1	ND	0.110	ND	0.94	ND	4.07	ND	7.57	
		2	ND	0.109	ND	0.96	ND	4.07	ND	7.57	
		3	ND	0.112	ND	0.95	ND	4.08	ND	7.55	

		4	ND	0.109	ND	0.97	ND	4.05	ND	7.54	
		5	ND	0.109	ND	0.96	ND	4.06	ND	7.50	
		6	ND	0.113	ND	0.96	ND	4.09	ND	7.51	
	平均值 (µg/L)		ND	0.110	ND	0.96	ND	4.07	ND	7.54	
	加标量 (µg/L)		0.10		1.00		4.00		8.00		
	加标回收率 (%)		110		96.0		102		94.3		

附表 1-4.2-3 实际样品加标正确度测试数据 (µg/L)

验证单位: 浙江省杭州生态环境监测中心

验证时间: 2019 年 9 月、2021 年 6 月~11 月

目标化合物	实际样品										备注
	平行号	地下水		地表水		石化废水		生活污水			
		样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品		
双酚 A	测定结果	1	ND	10.2	ND	96.1	ND	418	ND	793	
		2	ND	9.9	ND	96.4	ND	415	ND	793	
		3	ND	9.4	ND	99.5	ND	417	ND	782	
		4	ND	9.5	ND	101	ND	408	ND	790	
		5	ND	10.0	ND	98.6	ND	419	ND	790	

		6	ND	9.4	ND	99.9	ND	414	ND	804	
	平均值 (µg/L)		ND	9.7	ND	98.6	ND	415	ND	792	
	加标量 (µg/L)		10.0		100		400		800		
	加标回收率 (%)		97.3		98.6		104		99.0		
2,4-二氯酚	测定结果	1	ND	10.6	ND	99.0	199	603	ND	813	
		2	ND	10.7	ND	99.5	199	609	ND	802	
		3	ND	10.5	ND	99.1	199	609	ND	803	
		4	ND	11.0	ND	98.9	199	606	ND	795	
		5	ND	10.2	ND	104	199	606	ND	798	
		6	ND	10.2	ND	101	199	609	ND	794	
	平均值 (µg/L)		ND	10.5	ND	100	199	607	ND	801	
	加标量 (µg/L)		10.0		100		400		800		
	加标回收率 (%)		105		100		102		100		
2,4,6-三氯酚	测定结果	1	ND	10.6	ND	101	ND	410	ND	801	
		2	ND	9.9	ND	104	ND	410	ND	797	
		3	ND	10.5	ND	101	ND	415	ND	795	
		4	ND	10.7	ND	103	ND	408	ND	790	
		5	ND	10.3	ND	102	ND	409	ND	793	
		6	ND	9.8	ND	102	ND	411	ND	784	
	平均值 (µg/L)		ND	10.3	ND	102	ND	411	ND	793	

	加标量 (µg/L)		10.0		100		400		800		
	加标回收率 (%)		103		102		103		99.1		
五氯酚	测定结果	1	ND	0.102	ND	1.01	ND	4.05	ND	8.11	
		2	ND	0.105	ND	1.00	ND	4.14	ND	8.02	
		3	ND	0.115	ND	0.99	ND	3.99	ND	7.99	
		4	ND	0.104	ND	1.01	ND	4.11	ND	8.01	
		5	ND	0.100	ND	0.97	ND	4.02	ND	7.82	
		6	ND	0.097	ND	0.96	ND	4.09	ND	7.84	
	平均值 (µg/L)		ND	0.104	ND	0.99	ND	4.07	ND	7.97	
	加标量 (µg/L)		0.10		1.00		4.00		8.00		
	加标回收率 (%)		104		99.0		102		99.6		

附表 1-4.2-4 实际样品加标正确度测试数据 (µg/L)

验证单位: 浙江省宁波生态环境监测中心

验证时间: 2019 年 9 月、2021 年 6 月~11 月

目标化合物	实际样品	备注
-------	------	----

	平行号		地下水		地表水		石化废水		生活污水		
			样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	
双酚 A	测定结果	1	ND	9.0	ND	93.9	ND	401	ND	762	
		2	ND	9.1	ND	95.6	ND	403	ND	766	
		3	ND	9.2	ND	96.7	ND	405	ND	774	
		4	ND	9.1	ND	96.5	ND	399	ND	760	
		5	ND	9.1	ND	98.2	ND	397	ND	761	
		6	ND	8.9	ND	96.5	ND	402	ND	748	
	平均值 (µg/L)		ND	9.1	ND	96.2	ND	401	ND	762	
	加标量 (µg/L)		10.0		100		400		800		
	加标回收率 (%)		90.7		96.2		100		95.3		
2,4-二氯酚	测定结果	1	ND	9.5	ND	91.2	206	594	ND	738	
		2	ND	9.9	ND	92.2	206	586	ND	737	
		3	ND	9.6	ND	95.2	206	575	ND	754	
		4	ND	9.9	ND	93.6	206	574	ND	752	
		5	ND	10.0	ND	94.1	206	569	ND	758	
		6	ND	9.1	ND	93.3	206	573	ND	751	
	平均值 (µg/L)		ND	9.7	ND	93.3	206	579	ND	748	
	加标量 (µg/L)		10.0		100		400		800		
	加标回收率 (%)		96.7		93.3		93.3		93.5		

2,4,6-三氯酚	测定结果	1	ND	9.6	ND	92.9	ND	406	ND	764	
		2	ND	9.7	ND	93.0	ND	401	ND	781	
		3	ND	10.0	ND	95.1	ND	396	ND	774	
		4	ND	9.6	ND	94.7	ND	402	ND	775	
		5	ND	9.4	ND	95.8	ND	395	ND	777	
		6	ND	9.5	ND	94.9	ND	399	ND	773	
	平均值（μg/L）		ND	9.6	ND	94.4	ND	400	ND	774	
	加标量（μg/L）		10.0		100		400		800		
	加标回收率（%）		96.3		94.4		100		96.8		

五氯酚	测定结果	1	ND	0.099	ND	0.93	ND	3.93	ND	7.19	
		2	ND	0.104	ND	0.92	ND	3.93	ND	7.23	
		3	ND	0.104	ND	0.92	ND	3.96	ND	7.33	
		4	ND	0.099	ND	0.94	ND	3.93	ND	7.25	
		5	ND	0.102	ND	0.93	ND	3.91	ND	7.24	
		6	ND	0.102	ND	0.94	ND	3.87	ND	7.30	
	平均值（μg/L）		ND	0.102	ND	0.93	ND	3.92	ND	7.26	
	加标量（μg/L）		0.10		1.00		4.00		8.00		
	加标回收率（%）		102		93.0		98		90.8		

附表 1-4.2-5 实际样品加标正确度测试数据 (µg/L)

验证单位: 浙江省温州生态环境监测中心

验证时间: 2019 年 9 月、2021 年 6 月~11 月

目标化合物	实际样品										备注
	平行号		地下水		地表水		石化废水		生活污水		
			样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	
双酚 A	测定结果	1	ND	10.3	ND	109	ND	441	ND	727	
		2	ND	11.7	ND	92.7	ND	371	ND	781	
		3	ND	12.3	ND	98.1	ND	362	ND	774	
		4	ND	11.4	ND	93.6	ND	440	ND	838	
		5	ND	11.2	ND	102	ND	376	ND	748	
		6	ND	12.3	ND	105	ND	370	ND	724	
	平均值（μg/L）		ND	11.5	ND	100	ND	393	ND	765	
	加标量（μg/L）		10.0		100		400		800		
	加标回收率（%）		115		100		98.3		95.6		
2,4-二氯酚	测定结果	1	ND	12.7	ND	120	236	633	ND	883	
		2	ND	12.9	ND	114	236	624	ND	838	
		3	ND	14.8	ND	110	236	708	ND	966	
		4	ND	13.5	ND	105	236	688	ND	811	

		5	ND	12.1	ND	101	236	650	ND	882	
		6	ND	13.5	ND	105	236	710	ND	863	
	平均值 (µg/L)		ND	13.3	ND	109	236	669	ND	874	
	加标量 (µg/L)		10.0		100		400		800		
	加标回收率 (%)		133		109		108		109		
2,4,6-三氯酚	测定结果	1	ND	11.6	ND	102	ND	524	ND	845	
		2	ND	14.1	ND	99.7	ND	409	ND	799	
		3	ND	13.2	ND	94.5	ND	402	ND	934	
		4	ND	13.7	ND	91.3	ND	478	ND	597	
		5	ND	13.6	ND	96.7	ND	462	ND	794	
		6	ND	12.7	ND	92.7	ND	432	ND	834	
	平均值 (µg/L)		ND	13.2	ND	96.2	ND	451	ND	801	
	加标量 (µg/L)		10.0		100		400		800		
	加标回收率 (%)		132		96.2		113		100		
五氯酚	测定结果	1	ND	0.100	ND	1.08	ND	5.11	ND	8.74	
		2	ND	0.110	ND	0.94	ND	3.91	ND	7.98	
		3	ND	0.110	ND	0.96	ND	3.94	ND	8.9	
		4	ND	0.100	ND	0.86	ND	4.64	ND	9.32	
		5	ND	0.090	ND	0.88	ND	4.24	ND	8.12	
		6	ND	0.120	ND	0.89	ND	4.32	ND	8.38	

	平均值 (µg/L)	ND	0.105	ND	0.94	ND	4.36	ND	8.57	
	加标量 (µg/L)	0.10		1.00		4.00		8.00		
	加标回收率 (%)	105		94.0		109		107		

附表 1-4.2-6 实际样品加标正确度测试数据 (µg/L)

验证单位: 浙江环境监测工程有限公司

验证时间: 2019 年 9 月、2021 年 6 月~11 月

目标化合物	实际样品										备注
	平行号		地下水		地表水		石化废水		生活污水		
			样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	
双酚 A	测定结果	1	ND	9.3	ND	91.9	ND	397	ND	767	
		2	ND	9.0	ND	95.3	ND	400	ND	773	
		3	ND	9.0	ND	95.1	ND	398	ND	774	
		4	ND	9.2	ND	97.1	ND	402	ND	786	
		5	ND	9.1	ND	96.7	ND	406	ND	784	
		6	ND	9.1	ND	98.4	ND	396	ND	771	
	平均值（μg/L）		ND	9.1	ND	95.8	ND	400	ND	776	
	加标量（μg/L）		10.0		100		400		800		
	加标回收率（%）		91.0		95.8		100		97		
2,4-二氯酚	测定结	1	ND	9.9	ND	88.0	199	563	ND	717	

	果	2	ND	9.5	ND	88.9	199	560	ND	735	
		3	ND	10.1	ND	91.3	199	556	ND	730	
		4	ND	10.2	ND	92.6	199	562	ND	730	
		5	ND	9.6	ND	90.9	199	570	ND	746	
		6	ND	9.9	ND	91.1	199	553	ND	734	
	平均值 (µg/L)		ND	9.9	ND	90.5	199	561	ND	732	
	加标量 (µg/L)		10.0		100		400		800		
	加标回收率 (%)		98.8		90.5		90.5		91.5		
2,4,6-三氯酚	测定结果	1	ND	10.1	ND	90.8	ND	387	ND	755	
		2	ND	9.8	ND	92.3	ND	387	ND	763	
		3	ND	10.3	ND	91.6	ND	391	ND	752	
		4	ND	9.9	ND	92.4	ND	395	ND	766	
		5	ND	9.7	ND	90.9	ND	388	ND	767	
		6	ND	9.5	ND	93.2	ND	392	ND	768	
	平均值 (µg/L)		ND	9.9	ND	91.9	ND	390	ND	762	
	加标量 (µg/L)		10.0		100		400		800		
五氯酚	测定结果	1	ND	0.105	ND	0.91	ND	3.96	ND	7.24	
		2	ND	0.104	ND	0.94	ND	3.97	ND	7.32	
		3	ND	0.110	ND	0.97	ND	3.92	ND	7.37	
		4	ND	0.102	ND	0.95	ND	3.94	ND	7.47	
		5	ND	0.099	ND	0.95	ND	3.94	ND	7.46	
		6	ND	0.107	ND	0.95	ND	3.96	ND	7.41	
	平均值 (µg/L)		ND	0.105	ND	0.95	ND	3.95	ND	7.38	
	加标量 (µg/L)		0.10		1.00		4.00		8.00		
	加标回收率 (%)		105		95.0		98.8		92.3		

2 数据汇总

2.1 方法检出限、测定下限汇总

不同实验室方法检出限、测定下限汇总见附表 2-1。6 家实验室的检出限为：双酚 A，0.01 $\mu\text{g/L}$ ~2.0 $\mu\text{g/L}$ ；2,4-二氯酚，0.1 $\mu\text{g/L}$ ~2.0 $\mu\text{g/L}$ ；2,4,6-三氯酚，0.1 $\mu\text{g/L}$ ~2.0 $\mu\text{g/L}$ ；五氯酚，0.001 $\mu\text{g/L}$ ~0.01 $\mu\text{g/L}$ 。6 家实验室的测定下限为：双酚 A，0.04 $\mu\text{g/L}$ ~8.0 $\mu\text{g/L}$ ；2,4-二氯酚，0.40 $\mu\text{g/L}$ ~8.0 $\mu\text{g/L}$ ；2,4,6-三氯酚，0.4 $\mu\text{g/L}$ ~8.0 $\mu\text{g/L}$ ；五氯酚，0.004 $\mu\text{g/L}$ ~0.04 $\mu\text{g/L}$ 。取验证实验室检出限最高为本标准的检出限，双酚 A、2,4-二氯酚、2,4,6-三氯酚检出限均为 2.0 $\mu\text{g/L}$ 、测定下限均为 8.0 $\mu\text{g/L}$ ，五氯酚检出限为 0.01 $\mu\text{g/L}$ ，测定下限为 0.04 $\mu\text{g/L}$ 。

附表 2-1.1 方法检出限和测定下限汇总表（ $\mu\text{g/L}$ ）

编号	试样		试样		试样		试样	
实验室号	双酚 A		2,4-二氯酚		2,4,6-三氯酚		五氯酚	
	检出限	测定下限	检出限	测定下限	检出限	测定下限	检出限	测定下限
1	1.0	4.0	2.0	8.0	1.0	4.0	0.01	0.04
2	0.01	0.04	0.10	0.40	0.1	0.4	0.001	0.004
3	2.0	8.0	1.0	4.0	1.0	4.0	0.01	0.04
4	0.01	0.04	0.1	0.4	0.1	0.4	0.001	0.004
5	1.0	4.0	1.0	4.0	2.0	8.0	0.01	0.04
6	0.01	0.04	0.1	0.4	0.1	0.4	0.001	0.004

2.2 方法精密度数据汇总

附表 2-2.1 精密度测试数据汇总表 (μg/L)

目标化合物	样品类型 及加标量		实验室号						$\bar{x}$	S'	RSD'	重复性限	再现性限
			1	2	3	4	5	6					
双酚 A	10.0 μg/L 纯水加标	$\bar{x}_i$	10.1	10.0	9.9	9.9	10.1	10.0	10.0	0.08	0.8	0.81	0.81
		S_i	0.45	0.05	0.44	0.06	0.30	0.07					
		RSD _i	4.5	0.5	4.4	0.6	3.0	0.7					
	500 μg/L 纯水加标	$\bar{x}_i$	401	544	394	519	493	532	481	66.5	13.8	59.5	194
		S_i	41.2	3.44	29.4	5.27	10.1	3.22					
		RSD _i	10	0.6	7.5	1.0	2.0	0.6					
	800 μg/L 纯水加标	$\bar{x}_i$	826	821	841	784	784	803	810	23.4	2.9	78.4	97.1
		S_i	40.9	5.13	52.8	6.53	12.1	5.60					
		RSD _i	5.0	0.6	6.3	0.8	1.5	0.7					
	10.0 μg/L 地下水加 标	$\bar{x}_i$	9.9	9.6	9.7	9.1	11.5	9.1	9.82	0.89	9.1	1.04	2.66
		S_i	0.29	0.13	0.34	0.12	0.76	0.14					
		RSD _i	2.9	1.3	3.5	1.3	6.6	1.5					
	100 μg/L 地表水水 加标	$\bar{x}_i$	98.3	103	98.6	96.2	100	95.8	98.6	2.65	2.7	8.70	10.9
		S_i	1.64	1.64	1.97	1.42	6.45	2.24					
		RSD _i	1.7	1.6	2.0	1.5	6.5	2.3					
	400 μg/L 石化废水 加标	$\bar{x}_i$	411	433	415	401	393	400	409	14.3	3.5	43.0	56.0
		S_i	3.93	2.50	3.97	2.86	36.8	3.71					
		RSD _i	1.0	0.6	1.0	0.7	9.4	0.9					
		$\bar{x}_i$	788	826	792	762	765	776	785	23.4	3.0	52.7	81.4

目标化合物	样品类型 及加标量		实验室号						$\bar{x}$	S'	RSD'	重复性限	再现性限
			1	2	3	4	5	6					
		S_i	8.93	6.97	7.13	8.50	42.6	7.52					
	800 µg/L 生活污水 加标	RSD _i	1.1	0.8	0.9	1.1	5.6	1.0					
2,4-二氯酚	10.0 µg/L 纯水加标	$\bar{x}_i$	9.7	9.4	10.0	10.3	10.3	10.1	10.0	0.35	3.5	2.08	2.14
		S_i	0.78	0.49	0.96	0.36	1.13	0.38					
		RSD _i	8.0	5.2	9.6	3.5	11	3.8					
	500 µg/L 纯水加标	$\bar{x}_i$	453	522	487	514	538	512	504	30.1	6.0	31.1	89.0
		S_i	5.54	3.56	15.8	4.56	20.4	3.01					
		RSD _i	1.2	0.7	3.2	0.9	3.8	0.6					
	800 µg/L 纯水加标	$\bar{x}_i$	773	816	810	801	896	799	816	41.9	5.1	69.0	133
		S_i	20.0	3.73	19.0	4.15	53.1	5.64					
		RSD _i	2.6	0.5	2.3	0.5	5.9	0.7					
	10.0 µg/L 地下水加 标	$\bar{x}_i$	10.7	9.5	10.5	9.7	13.3	9.9	10.6	1.41	13.3	1.36	4.14
		S_i	0.35	0.42	0.31	0.32	0.92	0.26					
		RSD _i	3.3	4.4	3.0	3.3	6.9	2.7					
	100 µg/L 地表水水 加标	$\bar{x}_i$	102	94.8	100	93.3	109	90.5	98.3	6.77	6.9	8.94	20.6
		S_i	1.17	1.54	1.99	1.41	6.97	1.70					
		RSD _i	1.1	1.6	2.0	1.5	6.4	1.9					
	400 µg/L 石化废水 加标	$\bar{x}_i$	599	593	607	579	669	561	601	36.9	6.1	47.1	112
		S_i	5.78	9.09	2.45	9.48	38.1	5.92					
		RSD _i	1.0	1.5	0.4	1.6	5.7	1.1					
	800 µg/L 生活污水 加标	$\bar{x}_i$	802	770	801	748	874	732	788	50.6	6.4	63.7	153
		S_i	7.22	6.22	6.97	8.73	52.9	9.40					

目标化合物	样品类型 及加标量		实验室号						$\bar{x}$	S'	RSD'	重复性限	再现性限
			1	2	3	4	5	6					
			RSD _i										
2,4,6-三氯酚	10.0 µg/L 纯水加标	$\bar{x}_i$	9.7	10.2	9.9	9.8	9.5	9.8	9.8	0.23	2.4	1.49	1.50
		S_i	0.18	0.24	0.33	0.34	1.16	0.17					
		RSD _i	1.9	2.4	3.3	3.5	12	1.7					
	500 µg/L 纯水加标	$\bar{x}_i$	590	518	516	513	486	506	522	35.5	6.8	28.5	103
		S_i	4.41	3.21	7.23	4.55	22.0	5.93					
		RSD _i	0.7	0.6	1.4	0.9	4.5	1.2					
	800 µg/L 纯水加标	$\bar{x}_i$	1009	817	875	798	831	790	853	82.0	9.6	50.2	234
		S_i	11.1	7.03	11.9	8.80	38.8	5.80					
		RSD _i	1.1	0.9	1.4	1.1	4.7	0.7					
	10.0 µg/L 地下水加 标	$\bar{x}_i$	10.5	9.8	10.3	9.6	13.2	9.9	10.6	1.34	12.7	1.25	3.92
		S_i	0.28	0.14	0.39	0.21	0.90	0.30					
		RSD _i	2.7	1.4	3.8	2.2	6.8	3.0					
	100 µg/L 地表水水 加标	$\bar{x}_i$	103	97.0	102	94.4	96.2	91.9	97.4	4.32	4.4	5.40	13.1
		S_i	0.75	1.02	1.17	1.18	4.13	0.94					
		RSD _i	0.7	1.1	1.1	1.3	4.3	1.0					
	400 µg/L 石化废水 加标	$\bar{x}_i$	419	410	410	400	451	390	413	21.0	5.1	53.8	76.4
		S_i	4.59	3.72	2.43	4.07	46.3	3.22					
		RSD _i	1.1	0.9	0.6	1.0	10	0.8					
	800 µg/L 生活污水 加标	$\bar{x}_i$	800	808	793	774	801	762	790	17.9	2.3	129	129
		S_i	1.41	9.87	5.89	5.66	112	6.74					
		RSD _i	0.2	1.2	0.7	0.7	14	0.9					

目标化合物	样品类型 及加标量		实验室号						$\bar{x}$	S'	RSD'	重复性限	再现性限
			1	2	3	4	5	6					
五氯酚	0.10 µg/L 纯水加标	$\bar{x}_i$	0.101	0.100	0.101	0.098	0.099	0.101	0.10	0.001	1.3	0.005	0.01
		S_i	0.001	0.001	0.0005	0.0014	0.0034	0.001					
		RSD _i	1.0	1.0	0.5	1.4	3.4	1.0					
	5.0 µg/L 纯水加标	$\bar{x}_i$	5.94	4.82	5.58	4.85	4.76	4.98	5.16	0.49	9.5	0.24	1.38
		S_i	0.05	0.04	0.09	0.02	0.18	0.03					
		RSD _i	0.8	0.8	1.6	0.4	3.8	0.6					
	8.0 µg/L 纯水加标	$\bar{x}_i$	9.24	7.45	8.74	7.39	8.22	7.64	8.11	0.76	9.3	0.52	2.17
		S_i	0.07	0.04	0.11	0.04	0.43	0.04					
		RSD _i	0.8	0.5	1.3	0.5	5.2	0.5					
	0.10 µg/L 地下水加 标	$\bar{x}_i$	0.103	0.110	0.104	0.102	0.105	0.105	0.10	0.003	2.7	0.02	0.02
		S_i	0.005	0.002	0.006	0.002	0.010	0.004					
		RSD _i	4.9	1.8	5.8	2.0	9.5	3.8					
	1.0 µg/L 地表水水 加标	$\bar{x}_i$	0.99	0.96	0.99	0.93	0.94	0.95	0.96	0.03	2.6	0.10	0.12
		S_i	0.03	0.01	0.02	0.01	0.08	0.02					
		RSD _i	3.0	1.0	2.0	1.1	8.5	2.1					
	4.0 µg/L 石化废水 加标	$\bar{x}_i$	4.06	4.07	4.07	3.92	4.36	3.95	4.07	0.16	3.8	0.54	0.66
		S_i	0.09	0.01	0.06	0.03	0.46	0.02					
		RSD _i	2.2	0.2	1.5	0.8	11	0.5					
	8.0 µg/L 生活污水 加标	$\bar{x}_i$	8.18	7.54	7.97	7.26	8.57	7.38	7.82	0.51	6.5	0.63	1.54
		S_i	0.15	0.03	0.11	0.05	0.51	0.09					
		RSD _i	1.8	0.4	1.4	0.7	6.0	1.2					

2.3 方法正确度数据汇总

附表 2-3.1 加标测定的正确度测试数据汇总

目标化合物	样品类型及加标量	P_i (%)						$\overline{P}$ (%)	$S_{\overline{P}}$
		1	2	3	4	5	6		
双酚 A	10.0 µg/L 纯水加标	101	100	99	99.3	101	100	100	0.8
	500 µg/L 纯水加标	80.2	109	78.8	104	98.6	106	96.1	13
	800 µg/L 纯水加标	103	103	105	98	98	100	101	2.9
	10.0 µg/L 地下水加标	98.9	96.3	97.3	90.7	115	91	98.2	8.9
	100 µg/L 地表水加标	98.3	103	98.6	96.2	100	95.8	98.7	2.6
	400 µg/L 石化废水加标	103	108	104	100	98.3	100	102	3.5
	800 µg/L 生活污水加标	98.5	103	99	95.3	95.6	97	98.1	2.8
2,4-二氯酚	10.0 µg/L 纯水加标	97.1	94.1	100	103	103	101	100	3.5
	500 µg/L 纯水加标	90.6	104	97.4	103	108	102	101	6.1
	800 µg/L 纯水加标	96.6	102	101	100	112	100	102	5.3
	10.0 µg/L 地下水加标	107	94.8	105	96.7	133	98.8	106	14
	100 µg/L 地表水加标	102	94.8	100	93.3	109	90.5	98.3	6.8
	400 µg/L 石化废水加标	100	95.5	102	93.3	108	90.5	98.2	6.4
	800 µg/L 生活污水加标	100	96.3	100	93.5	109	91.5	98.4	6.2
2,4,6-三氯酚	10.0 µg/L 纯水加标	97.1	102	99.1	98	95	98.4	98.3	2.3
	500 µg/L 纯水加标	118	104	103	103	97.2	101	104	7.1
	800 µg/L 纯水加标	126	102	109	100	104	98.8	107	10

目标化合物	样品类型及加标量	P_i (%)						$\overline{P}$ (%)	$S_{\overline{P}}$
		1	2	3	4	5	6		
	10.0 µg/L 地下水加标	105	97.7	103	96.3	132	98.8	105	13
	100 µg/L 地表水加标	103	97	102	94.4	96.2	91.9	97.4	4.3
	400 µg/L 石化废水加标	105	103	103	100	113	97.5	104	5.3
	800 µg/L 生活污水加标	100	101	99.1	96.8	100	95.3	98.7	2.2
五氯酚	0.10 µg/L 纯水加标	101	100	101	98	99	101	100	1.3
	5.00 µg/L 纯水加标	119	96.4	112	97	95.2	99.6	103	9.9
	8.00 µg/L 纯水加标	116	93.1	109	92.4	103	95.5	102	9.6
	0.10 µg/L 地下水加标	103	110	104	102	105	105	105	2.8
	1.00 µg/L 地表水加标	99	96	99	93	94	95	96	2.5
	4.00 µg/L 石化废水加标	102	102	102	98	109	98.8	102	3.9
	8.00 µg/L 生活污水加标	102	94.3	99.6	90.8	107	92.3	97.7	6.3

3 方法验证结论

6 家实验室分别对含目标化合物加标浓度为 10.0 µg/L（五氯酚为 0.10 µg/L）、500 µg/L（五氯酚为 5.00 µg/L）、800 µg/L（五氯酚为 8.00 µg/L）的统一空白样品重复测定 6 次，实验室内相对标准偏差分别为：0.5%~12%，0.4%~10%，0.5%~6.3%；实验室间相对标准偏差分别为：0.8%~3.5%，6.0%~14%，2.9%~9.6%；重复性限分别为：0.005 µg/L~2.08 µg/L，0.24 µg/L~59.5 µg/L，0.52 µg/L~78.4 µg/L；再现性限分别为：0.01 µg/L~2.14 µg/L，1.38 µg/L~194 µg/L，2.17 µg/L~234 µg/L。

6 家实验室分别对含目标化合物加标浓度为 10.0 µg/L（五氯酚为 0.10 µg/L）地下水、100 µg/L（五氯酚为 1.00 µg/L）地表水、400 µg/L（五氯酚为 4.00 µg/L）石化废水、800 µg/L（五氯酚为 8.00 µg/L）生活污水统一样品重复测定 6 次，实验室内相对标准偏差分别为：1.3%~9.5%，0.7%~8.5%，0.2%~11%，0.2%~14%；实验室间相对标准偏差分别为：2.7%~13.3%，2.6%~6.9%，3.5%~6.1%，2.3%~6.5%；重复性限分别为：0.02 µg/L~1.36 µg/L，0.10 µg/L~8.94 µg/L，0.54 µg/L~53.8 µg/L，0.63 µg/L~129 µg/L；再现性限分别为：0.02 µg/L~4.14 µg/L，0.12 µg/L~20.6 µg/L，0.66 µg/L~112 µg/L，1.54 µg/L~153 µg/L。

6 家实验室对加标量分别为 10.0 µg/L（五氯酚为 0.10 µg/L）、500 µg/L（五氯酚为 5.00 µg/L）、800 µg/L（五氯酚为 8.00 µg/L）的空白样品重复测定 6 次，加标回收率范围分别为：94.1%~103%，78.8%~119%，92.4%~126%；加标回收率最终值分别为：98.3%±4.6%~100%±7.0%，96.1%±26%~104%±14%，101%±5.8%~107%±20%。

6 家实验室对加标量分别为 10.0 µg/L（五氯酚为 0.10 µg/L）地下水、100 µg/L（五氯酚为 1.00 µg/L）地表水、400 µg/L（五氯酚为 4.00 µg/L）石化废水、800 µg/L（五氯酚为 8.00 µg/L）生活污水统一样品重复测定 6 次，加标回收率范围分别为：90.7%~133%，90.5%~109%，90.5%~113%，90.8%~109%；加标回收率最终值分别为：98.2%±18%~106%±28%，96.0%±5.0%~98.7%±5.2%，98.2%±13%~104%±11%，97.7%±13%~98.7%±4.4%。

附表 3.1 方法的精密度

化合物	样品类型	加标浓度 (µg/L)	实验室内相对标准偏差 (%)	实验室间相对标准偏差 (%)	重复性限 (µg/L)	再现性限 (µg/L)
双酚 A	空白	10.0	0.5~4.5	0.8	0.81	0.81
		500	0.6~10	14	59.5	194
		800	0.6~6.3	2.9	78.4	97.1
	地下水	10.0	1.3~6.6	9.1	1.04	2.66
	地表水	100	1.5~6.5	2.7	8.70	10.9
	石化废水	400	0.6~9.4	3.5	43.0	56.0
	生活污水	800	0.8~5.6	3.0	52.7	81.4
2,4-二氯	空白	10.0	3.5~11	3.5	2.08	2.14
		500	0.6~3.8	6.0	31.1	89.0

酚		800	0.5~5.9	5.1	69.0	133
	地下水	10.0	2.7~6.9	13.3	1.36	4.14
	地表水	100	1.1~6.4	6.9	8.94	20.6
	石化废水	400	0.4~5.7	6.1	47.1	112
	生活污水	800	0.8~6.1	6.4	63.7	153
2,4,6-三氯酚	空白	10.0	1.7~12	2.4	1.49	1.50
		500	0.6~4.5	6.8	28.5	103
		800	0.7~4.7	9.6	50.2	234
	地下水	10.0	1.4~6.8	12.7	1.25	3.92
	地表水	100	0.7~4.3	4.4	5.40	13.1
	石化废水	400	0.6~10	5.1	53.8	76.4
	生活污水	800	0.2~14	2.3	129	129
五氯酚	空白	0.10	0.5~3.4	1.3	0.005	0.01
		5.00	0.4~3.8	9.5	0.24	1.38
		8.00	0.5~5.2	9.3	0.52	2.17
	地下水	0.10	1.8~9.5	2.7	0.02	0.02
	地表水	1.00	1.0~8.5	2.6	0.10	0.12
	石化废水	4.00	0.2~11	3.8	0.54	0.66
	生活污水	8.00	0.4~6.0	6.5	0.63	1.54

附表 3.2 方法的正确度

化合物	样品类型	加标浓度 ($\mu\text{g/L}$)	原样浓度均值 ($\mu\text{g/L}$)	加标后浓度 均值 ($\mu\text{g/L}$)	加标回收率 范围 (%)	加标回收率 最终值 (%)
双酚 A	空白	10.0	ND	10.0	99.0~101	100 $\pm$ 1.6
		500	ND	481	78.8~109	96.1 $\pm$ 26
		800	ND	810	98.0~105	101 $\pm$ 5.8
	地下水	10.0	ND	9.8	90.7~115	98.2 $\pm$ 18
	地表水	100	ND	98.6	95.8~103	98.7 $\pm$ 5.2
	石化废水	400	ND	409	98.3~108	102 $\pm$ 7.0
	生活污水	800	ND	785	95.3~103	98.1 $\pm$ 5.6
2,4-二氯酚	空白	10.0	ND	10.0	94.1~103	100 $\pm$ 7.0
		500	ND	504	90.6~108	101 $\pm$ 12
		800	ND	816	96.6~112	102 $\pm$ 11
	地下水	10.0	ND	10.6	94.8~133	106 $\pm$ 28

	地表水	100	ND	98.3	90.5~109	98.3±14
	石化废水	400	208	601	90.5~108	98.2±13
	生活污水	800	ND	788	91.5~109	98.4±12
2,4,6- 三氯 酚	空白	10.0	ND	9.8	95.0~102	98.3±4.6
		500	ND	522	97.2~118	104±14
		800	ND	853	98.8~126	107±20
	地下水	10.0	ND	10.6	96.3~132	105±26
	地表水	100	ND	97.4	91.9~103	97.4±8.6
	石化废水	400	ND	413	97.5~113	104±11
	生活污水	800	ND	790	95.3~101	98.7±4.4
五氯 酚	空白	0.10	ND	0.10	98.0~101	100±2.6
		5.00	ND	5.16	95.2~119	103±20
		8.00	ND	8.11	92.4~116	101±19
	地下水	0.10	ND	0.10	102~110	105±5.6
	地表水	1.00	ND	0.96	93.0~99.0	96.0±5.0
	石化废水	4.00	ND	4.07	98.0~109	102±7.8
	生活污水	8.00	ND	7.82	90.8~107	97.7±13