

(发布稿)

HJ

中华人民共和国国家环境保护
标 准

HJ 744-2015

水质 酚类化合物的测定
气相色谱-质谱法

Water quality—Determination of phenols compounds
—Gas chromatography mass spectrometry

本电子版为发布稿。请以中国环境科学出版社出版的正式标准文本为准。

2015-05-04 发布

2015-07-01 实施

环 境 保 护 部 发 布

希科检测
www.cirs-ck.com
咨询热线：4006-721-723
邮箱：test@cirs-group.com

希科检测
www.cirs-ck.com
咨询热线：4006-721-723
邮箱：test@cirs-group.com

目次

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

前言

为贯彻《中华人民共和国环境保护法》和《中华人民共和国水污染防治法》，保护环境，保障人体健康，规范水中酚类化合物的测定方法，制定本标准。

本标准规定了水中酚类化合物测定的气相色谱-质谱法。

本标准首次发布。

本标准的附录 A 为规范性附录，附录 B 为资料性附录。

本标准由环境保护部科技标准司组织制订。

本标准主要起草单位：江苏省环境监测中心。

本标准验证单位：泰州市环境监测中心站、南京市环境监测中心站、重庆市环境监测中心站、大连市环境监测中心、国家环境保护部南京环境科学研究所和河南省环境监测中心。

本标准环境保护部 2015 年 5 月 4 日批准。

本标准自 2015 年 7 月 1 日起实施。

本标准由环境保护部解释。

水质 酚类化合物的测定 气相色谱-质谱法

警告：试验中所使用的溶剂和试剂均有一定的毒性，样品前处理过程应在通风橱中进行，操作时应按规定要求佩带防护器具，避免溶剂和试剂直接接触皮肤和衣物。

1 适用范围

本标准规定了测定水中酚类化合物的气相色谱-质谱法。

本标准适用于地表水、地下水、生活污水和工业废水中苯酚、2-氯苯酚、4-氯苯酚、五氯酚、2,4-二氯苯酚、2,6-二氯苯酚、2,4,6-三氯苯酚、2,4,5-三氯苯酚、2,3,4,6-四氯苯酚、4-硝基酚、2-甲酚、3-甲酚、4-甲酚、2,4-二甲酚等 14 种酚类化合物的测定。其他酚类化合物经过方法验证，也可采用本方法测定。

当取样体积为 250 ml、采用选择离子扫描模式时，14 种酚类化合物的方法检出限为 0.1 $\mu\text{g/L}$ ~0.2 $\mu\text{g/L}$ ，测定下限为 0.4 $\mu\text{g/L}$ ~0.8 $\mu\text{g/L}$ ，详见附录 A。

2 规范性引用文件

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

GB/T14581 水质湖泊和水库采样技术指导

HJ/T 91 地表水和污水监测技术规范

HJ/T 164 地下水环境监测技术规范

HJ/T 493 水质样品的保存和管理技术规定

3 方法原理

在酸性条件下 ($\text{pH} \leq 1$)，用液液萃取或固相萃取法提取水样中的酚类化合物，经五氟卞基溴衍生化后用气相色谱-质谱法 (GC-MS) 分离检测，以色谱保留时间和质谱特征离子定性，外标法或内标法定量。

4 试剂和材料

除非另有说明，分析时均使用符合国家标准和分析纯试剂和实验用水。

4.1 乙酸乙酯 ($\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$): 色谱纯。

4.2 正己烷 (C_6H_{14}): 色谱纯。

4.3 丙酮 (CH_3COCH_3): 色谱纯。

4.4 甲醇 (CH_3OH): 色谱纯。

4.5 二氯甲烷 (CH_2Cl_2): 色谱纯。

4.6 硫酸 (H_2SO_4): $\rho (\text{H}_2\text{SO}_4) = 1.84 \text{ g/ml}$ 。

4.7 盐酸 (HCl): $\rho (\text{HCl}) = 1.19 \text{ g/ml}$ 。

4.8 碳酸钾 (K_2CO_3)。

4.9 氢氧化钠 (NaOH)。

4.10 无水硫酸钠(Na_2SO_4)

在马弗炉中 400°C 烘烤 4 h, 冷却至室温, 置于玻璃瓶中, 于干燥器中保存。

4.11 氯化钠(NaCl)

在马弗炉中 400°C 烘烤 4 h, 冷却至室温, 置于玻璃瓶中, 于干燥器中保存。

4.12 五氟苄基溴 ($\text{C}_7\text{H}_2\text{BrF}_5$)。

4.13 二氯甲烷-正己烷混合溶液: 2+1。

用二氯甲烷 (4.5) 和正己烷 (4.2) 按 2:1 的体积比混合。

4.14 二氯甲烷-乙酸乙酯混合溶液: 4+1。

用二氯甲烷 (4.5) 和乙酸乙酯 (4.1) 按 4:1 的体积比混合。

4.15 二氯甲烷-乙酸乙酯混合溶液: 1+1。

用二氯甲烷 (4.5) 和乙酸乙酯 (4.1) 按 1:1 的体积比混合。

4.16 硫酸溶液: 1+1。

量取 50 ml 浓硫酸 (4.6), 缓慢加入到 50 ml 水中。

4.17 盐酸溶液: $C(\text{HCl}) = 0.05 \text{ mol/L}$ 。

量取 0.44 ml 浓盐酸 (4.7), 缓慢加入到 100 ml 水中。

4.18 碳酸钾溶液(K_2CO_3): $\rho(\text{K}_2\text{CO}_3) = 0.1 \text{ g/ml}$ 。

称取 1.0 g 碳酸钾 (4.8) 溶于水中, 定容至 10.0 ml。

4.19 氢氧化钠溶液: $\rho(\text{NaOH}) = 0.4 \text{ g/ml}$

称取 40 g 氢氧化钠 (4.9) 溶于水中, 定容至 100 ml。

4.20 五氟苄基溴衍生化试剂

称取 0.500 g 五氟苄基溴 (4.12), 溶于 9.5 ml 丙酮 (4.3) 中, 4°C 下避光冷藏, 可保存 2 周。

4.21 酚类化合物标准贮备液: $\rho = 100 \text{ mg/L} \sim 2000 \text{ mg/L}$

含 14 种目标酚类化合物。可用异丙醇稀释纯标准物质制备, 该标准溶液在 4°C 下避光密闭冷藏, 可保存半年。也可直接购买有证标准溶液, 保存时间参见标准溶液证书的相关说明。

4.22 酚类化合物标准使用液: $\rho = 10.0 \text{ mg/L}$

用丙酮 (4.3) 稀释标准储备液 (4.21)。

4.23 内标标准贮备液: $\rho = 1000 \text{ mg/L}$

可选用 2,5-二溴甲苯作为测定甲基酚、二甲基酚、一氯代酚及二氯代酚等相对沸点较低的酚类化合物的内标, 2,2',5,5'-四溴联苯作为测定三氯代酚、四氯代酚及硝基酚等沸点较高的酚类化合物的内标。可直接购买有证标准溶液, 或用异丙醇稀释纯标准物质制备。 4°C 下冷藏, 可保存半年。

4.24 内标标准使用液: $\rho = 100 \text{ mg/L}$ 。

用正己烷 (4.2) 稀释内标标准储备液 (4.23)。

4.25 替代物标准储备液: $\rho = 2000 \text{ mg/L}$

可选用 2-氟酚、2,4,6-三溴酚作为替代物。可直接购买有证标准溶液, 或用异丙醇稀释纯标准物质制备。 4°C 下避光冷藏, 可保存半年。

4.26 替代物标准使用液: $\rho = 10.0 \text{ mg/L}$ 。

用丙酮 (4.3) 稀释替代物标准储备液 (4.25)。

4.27 十氟三苯基膦 (DFTPP) 溶液: $\rho=1000$ mg/L, 溶剂为二氯甲烷。

4.28 十氟三苯基膦使用液: $\rho=50.0$ mg/L

移取 500 μ l 十氟三苯基膦 (DFTPP) 溶液 (4.27) 至 10 ml 容量瓶中, 用正己烷 (4.2) 定容至标线, 混匀。

4.29 载气: 氦气, 纯度 $\geq 99.999\%$ 。

5 仪器和设备

5.1 采样瓶: 磨口棕色玻璃瓶。

5.2 气相色谱-质谱仪: EI 源

5.3 毛细管柱: 30 m \times 0.25 mm, 膜厚 0.25 μ m (5%-苯基-甲基聚硅氧烷固定液), 或其他等效毛细管柱。

5.4 固相萃取装置。

5.5 固相萃取柱: 聚苯乙烯-二乙烯基苯-乙烯基吡咯烷酮 (6 ml, 500 mg) 或等效固相萃取柱。

5.6 浓缩装置: 氮吹浓缩气仪、旋转蒸发仪、K-D 浓缩仪或具有相当功能的设备。

5.7 玻璃分液漏斗: 500 ml。

5.8 一般实验室常用仪器和设备。

6 样品

6.1 样品采集与保存

参照 GB/T 14581、HJ/T 91、HJ/T 164 和 HJ/T 493 的相关规定进行水样的采集和保存。采集样品时, 不能用水样预洗采样瓶。样品采集后, 用硫酸溶液 (4.16), 将水样调节至 $\text{pH}\leq 2$ 。水样应充满样品瓶并加盖密封, 4 $^{\circ}\text{C}$ 下避光保存。若水样不能及时测定, 应在 7 d 内萃取。萃取液在 4 $^{\circ}\text{C}$ 下避光保存, 于 20 d 内完成分析。

6.2 试样制备

地表水、地下水等清洁水样可不净化直接萃取分析, 基体较复杂的水样应采用碱性水溶液反萃取法 (6.2.1) 净化。

6.2.1 试样净化

取水样 250 ml 于玻璃分液漏斗中, 用氢氧化钠溶液 (4.19) 调节水样至 $\text{pH}\geq 12$, 加入 25 ml 二氯甲烷-正己烷混合溶液 (4.13), 振荡萃取 5 min, 弃去有机溶剂相, 待进一步样品提取。

6.2.2 萃取

量取 250 ml 水样或净化后水样 (6.2.1), 如需用替代物指示全程样品回收效率, 则可在水样中加入 10.0 μ l 的替代物标准使用液 (4.26), 使替代物浓度在标准曲线中间浓度点附近。

水样中加入硫酸溶液 (4.16), 调节水样 pH 值 ≤ 1 。选择液液萃取 6.2.2.1 或者固相萃取 6.2.2.2 提取目标物。

6.2.2.1 液液萃取

称取 15 g 氯化钠 (4.11) 加入到水样中, 轻轻振摇使其溶解。量取 25 ml 二氯甲烷-乙酸乙酯混合溶液 (4.14), 振摇萃取 10 min。静置至有机相和水相充分分离, 收集有机相, 并经无水硫酸钠 (4.10) 除水。重复 3 次上述萃取步骤, 合并萃取液于浓缩管中。按 6.2.4 步骤浓缩并更换到丙酮溶剂中, 定容至约 8 ml。

6.2.2.2 固相萃取

用 9 ml 二氯甲烷 (4.5) 淋洗固相萃取小柱 (5.5), 将小柱抽干。再分别用 9 ml 甲醇 (4.4) 和 9 ml 的盐酸溶液 (4.17) 淋洗小柱, 均保持小柱柱头浸润。水样以约 20 ml/min 的流速通过小柱富集后, 用氮气吹扫、干燥萃取小柱。再用 8~10 ml 二氯甲烷-乙酸乙酯混合溶液 (4.15) 以约 3 ml/min 洗脱小柱, 洗脱液收集于接收管中, 按 6.2.4 步骤浓缩并更换到丙酮溶剂中, 定容至约 8 ml。

6.2.3 衍生化反应

在 8ml 上述丙酮萃取浓缩液(6.2.2.1 或 6.2.2.2)中依次加入 100 μ l 五氟苄基溴衍生化试剂(4.20) 和 100 μ l K_2CO_3 溶液 (4.18)。盖好瓶塞, 轻轻振摇、混匀。置于 60 $^{\circ}C$ 下衍生 60 min 后, 冷却至室温。按 6.2.4 步骤将溶剂体系更换至正己烷, 浓缩定容至 1.0 ml, 待测。

如需采用内标法定量, 在上述定容后的溶液中准确加入 5.0 μ l 内标标准使用液 (4.24), 使内标物在溶液中浓度为 500 μ g/L, 待测。

6.2.4 浓缩和更换溶剂

采用氮吹浓缩装置浓缩萃取液并更换溶剂, 也可采用其它浓缩装置 (5.6)。

氮吹浓缩及更换溶剂参考条件: 氮吹浓缩仪设置温度 30 $^{\circ}C$, 小流量氮气将提取液浓缩至 1.5~2.0 ml, 用 5~10 ml 需更换的溶剂洗涤浓缩器管壁, 再用小流量氮气浓缩至 0.5 ml, 重复两次上述淋洗管壁和浓缩操作, 最后用需更换的溶剂定容。

6.3 空白试样制备

用实验用水代替实际样品, 按与试样制备 (6.2) 相同步骤制备空白试样。

7 分析步骤

7.1 仪器参考条件

7.1.1 气相色谱条件

进样口温度: 270 $^{\circ}C$, 不分流进样; 柱流量: 1.0 ml/min (恒流); 柱箱温度: 50 $^{\circ}C$, 以 8 $^{\circ}C$ /min 升温至 250 $^{\circ}C$ 并保持 10 min; 进样量: 1.0 μ l。

7.1.2 质谱参考分析条件

四极杆温度: 150 $^{\circ}C$; 离子源温度: 230 $^{\circ}C$; 传输线温度: 280 $^{\circ}C$; 扫描模式: 选择离子扫描 (SIM), 酚类化合物衍生物 (如苯酚五氟苄基溴衍生物简称为苯酚-PFB) 的主要特征离子参见表 1; 溶剂延迟时间: 5 min。

表 1 酚类化合物衍生物的出峰顺序及主要特征离子

序号	保留时间	化合物	特征离子(M/Z)
1	14.86	2,5-二溴甲苯 (内标物)	250*/169/88
2	17.06	2-氟酚-PFB (替代物)	292*/293/181
3	17.40	苯酚-PFB	274*/275/181
4	18.38	3-甲酚-PFB	288*/289/181
5	18.73	2-甲酚-PFB	288*/289/181
6	18.87	4-甲酚-PFB	288*/289/181
7	19.70	2-氯苯酚-PFB	308*/310/181
8	19.72	2,4-二甲酚-PFB	302*/121/181

9	20.33	4-氯苯酚-PFB	308*/310/181
10	21.20	2,6-二氯苯酚-PFB	342*/133/181
11	21.98	2,4-二氯苯酚-PFB	342*/133/181
12	22.86	2,4,6-三氯苯酚-PFB	376*/378/181
13	23.89	2,4,5-三氯苯酚-PFB	376*/378/181
14	24.30	4-硝基酚-PFB	319*/182/181
15	25.19	2,3,4,6-四氯苯酚-PFB	412*/203/181
16	26.41	2,4,6-三溴酚-PFB (替代物)	301*/512/181
17	27.27	五氯酚-PFB	446*/444/181
18	28.58	2,2',5,5'-四溴联苯(内标物)	470*/150/389

注：加*号的离子为酚类化合物五氟卞基溴衍生物定量离子。

7.2 校准

7.2.1 仪器性能检查

样品分析前，用 1 μ l 十氟三苯基膦 (DFTPP) 溶液 (4.27) 对气相色谱-质谱系统进行仪器性能检查，所得质量离子的丰度应满足表 2 的要求。

表 2 DFTPP 关键离子及离子丰度评价表

质量离子 m/z	丰度评价	质量离子 m/z	丰度评价
51	强度为 198 碎片的 30-60%	199	强度为 198 碎片的 5-9%
68	强度小于 69 碎片的 2%	275	强度为 198 碎片的 10-30%
70	强度小于 69 碎片的 2%	365	强度大于 198 碎片的 1%
127	强度为 198 碎片的 40-60%	441	存在但不超过 443 碎片的强度
197	强度小于 198 碎片的 1%	442	强度大于 198 碎片的 40%
198	基峰，相对强度 100%	443	强度为 442 碎片的 17-23%

7.2.2 标准系列的配制

分别取酚类化合物标准使用液 (4.22) 10 μ l、20 μ l、40 μ l、100 μ l、240 μ l，如样品分析时采用了替代物指示全程回收效率，则在上述系列标准溶液中均应同步加入与酚类标准使用液相同体积的替代物标准使用液(4.26)，再用丙酮定容至 8.0 ml。此时目标酚类化合物和替代物浓度均为 12.5 μ g/L、25.0 μ g/L、50.0 μ g/L、125 μ g/L、300 μ g/L。

7.2.3 标准系列的衍生化

上述标准系列溶液按照 6.2.3 步骤衍生化后，按照 6.2.4 步骤更换溶剂体系并浓缩定容至 1.0 ml，待测。此时所得 1.0 ml 浓缩液中酚类化合物和替代物衍生化物的浓度均为 0.100 mg/L、0.200 mg/L、0.400 mg/L、1.00 mg/L、2.40 mg/L。

如需采用内标法定量，在上述定容后的溶液中均准确加入 5 μ l 内标标准使用液 (4.24)，使内标物在溶液中浓度为 500 μ g/L，待测。

7.2.4 标准曲线的绘制

按照仪器参考条件 (7.1) 进行分析，得到不同浓度各目标化合物的质谱图，记录各目标化合物的保留时间和定量离子质谱峰的峰面积 (或峰高)，按外标法 (7.2.4.1) 绘制标准曲线或内标法 (7.2.4.2) 计算平均相对相应因子。

7.2.4.1 外标法

以标准系列的浓度为横坐标，相应的酚类化合物五氟卞基溴衍生物定量离子的峰面积(或峰高)

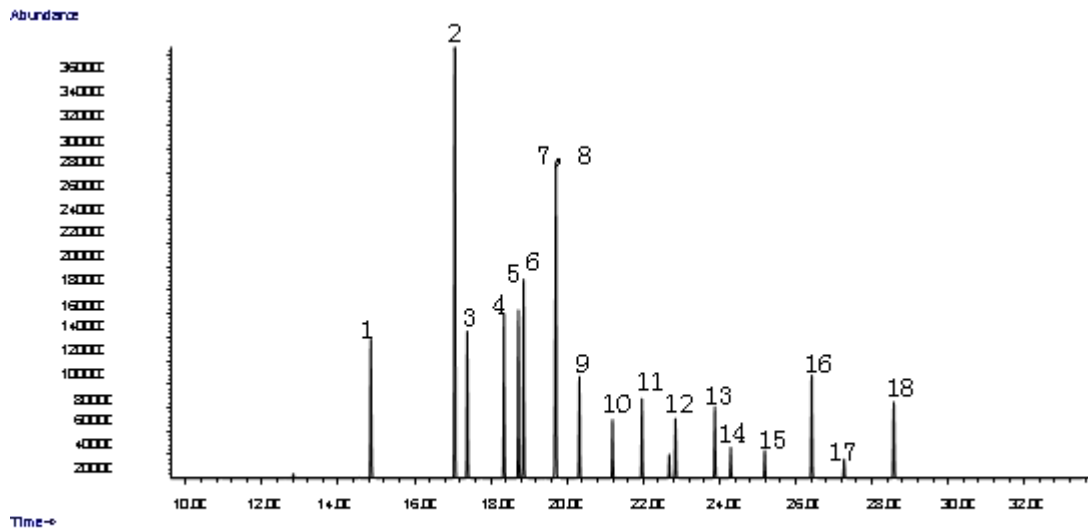
为纵坐标，绘制标准曲线。

7.2.4.2 内标法

将标准系列中每个浓度点五氟苄基溴衍生物定量离子的峰面积（或峰高）与其内标物定量离子的峰面积（或峰高）进行比值，得出各个浓度点的相对响应因子，并计算均值得平均相对响应因子。

7.2.5 参考标准气相色谱/质谱图

在本标准参考色谱条件下，各酚类化合物五氟苄基溴衍生物的总离子流图见图 1。



1—2,5-二溴甲苯（内标物）；2—2-氟酚-PFB（替代物）；3—苯酚-PFB；4—3-甲酚-PFB；5—2-甲酚-PFB；6—4-甲酚-PFB；7—2-氯苯酚-PFB；8—2,4-二甲酚-PFB；9—4-氯苯酚-PFB；10—2,6-二氯苯酚-PFB；11—2,4-二氯苯酚-PFB；12—2,4,6-三氯苯酚-PFB；13—2,4,5-三氯苯酚-PFB；14—4-硝基酚-PFB；15—2,3,4,6-四氯苯酚-PFB；16—2,4,6-三溴酚-PFB（替代物）；17—五氯酚-PFB；18—2,2,5,5-四溴联苯(内标物)

图 1 酚类化合物五氟苄基溴衍生物的总离子流图

7.3 测定

取 1.0 μl 试样（6.2），注入气相色谱-质谱仪中，记录色谱峰的保留时间和定量离子质谱峰的峰面积（或峰高）。

7.4 空白试验

在同批样品测定时做空白试验，取 1.0 μl 空白试样（6.3）进行测定。

8 结果计算及表示

8.1 定性分析

以样品中目标物的保留时间（RRT）和辅助定性离子与目标离子峰面积比（Q）与标准样品比较来定性。样品中目标物的保留时间与标准样品中该化合物保留时间的差值应在 $\pm 0.03\text{s}$ 以内，样

品中目标化合物的辅助定性离子和目标离子峰面积比与期望 Q 值（即标准样品的 Q 值）的相对偏差应在±30%以内。

8.2 定量分析

8.2.1 外标法

根据样品中酚类化合物五氟苯基溴衍生物测定的峰面积或峰高，用式（1）计算酚类化合物的浓度。

$$\rho_s = \frac{(A_x - b) \times v_2}{a \times v_1} \quad (1)$$

式中： ρ_s —目标化合物质量浓度， $\mu\text{g/L}$ ；

A_x —目标化合物特征离子的峰面积（或峰高）；

a —标准曲线的斜率；

b —标准曲线的截距；

v_1 —取样体积， ml ；

v_2 —样品萃取液衍生后浓缩定容体积， ml 。

8.2.2 内标法

采用平均相对响应因子定量，按式（2）计算。

$$\rho_s = \frac{v_2 \times A_s \times \rho_{is}}{v_1 \times A_{is} \times \overline{RRF}} \quad (2)$$

$$RRF = \frac{A_s}{A_{is}} \times \frac{\rho_{is}}{\rho_s} \quad (3)$$

$$\overline{RRF} = \frac{\sum_i^n RRF_i}{n} \quad (4)$$

式中： ρ_s —目标化合物质量浓度， $\mu\text{g/L}$ ；

A_s —目标化合物定量离子的峰面积；

A_{is} —内标化合物定量离子的峰面积；

ρ_{is} —内标化合物浓度， $\mu\text{g/L}$ ；

v_1 —取样体积， ml ；

v_2 —样品萃取液衍生后浓缩定容体积， ml ；

RRF —标准系列中目标物的相对响应因子，无量纲；

\overline{RRF} —目标物的平均相对响应因子，无量纲；

n —标准系列点数。

8.3 结果表示

测定结果小于 $100 \mu\text{g/L}$ 时，结果保留小数点后一位；测定结果大于等于 $100 \mu\text{g/L}$ 时，结果保留三位有效数字。

9 精密度和准确度

9.1 精密度

六家实验室对酚类化合物 0.4 µg/L、4.0 µg/L、20.0 µg/L 三个浓度水平的空白加标样品进行测定。液液萃取实验室内相对标准偏差分别为 2.9%~13.5%、2.6%~12.9%、2.3%~10.6%；实验室间相对标准偏差分别为 3.4%~8.0%、3.7%~7.4%、3.4%~6.0%；重复性限分别为：0.1 µg/L、0.4 µg/L~0.9 µg/L、2.2µg/L~4.0µg/L；再现性限分别为：0.1 µg/L~0.8 µg/L、0.6 µg/L~1.0 µg/L、2.3 µg/L~4.5 µg/L。固相萃取实验室内相对标准偏差分别为 2.6%~10.2%、1.9%~10.5%、1.5%~9.9%；实验室间相对标准偏差分别为 2.0%~7.5%、2.7%~6.9%、2.7%~5.4%；重复性限分别为：0.1 µg/L、0.4 µg/L~0.9 µg/L、1.9 µg/L~3.8 µg/L；再现性限分别为：0.1 µg/L~0.8 µg/L、0.6 µg/L~1.0 µg/L、2.4 µg/L~4.1 µg/L。

9.2 准确度

六家实验室对加标浓度分别为 0.4 µg/L、4.0 µg/L、20.0 µg/L 的实验室空白水加标样品进行加标回收率测定，液液萃取平均加标回收率分别在 76.3%±5.2%~101%±11.8%、76.2%±10.4%~101%±12.2%、77.4%±7.2%~101%±8.2%之间；固相萃取平均加标回收率分别为 82.7%±6.6%~100%±8.6%、85.2%±4.6%~99.5%±7.2%、86.6%±5.2%~98.6%±5.0%之间。

六家实验室对加标量为 1.0 µg/L 的地表水、地下水和生活废水以及 8.0 µg/L 农药与焦化废水等水样进行加标回收率测定，液液萃取平均加标回收率分别为 73.9%±5.8%~103%±4.2%、73.0%±4.4%~103%±2.2%、65.7%±11.2%~105%±1.4%，固相萃取平均加标回收率分别为 87.4%±9.2%~101%±4.2%、85.1%±5.8%~104%±3.8%、76.0%±5.0%~105%±9.2%、72.7%±4.0%~102%±5.0%。

具体的方法精密度和准确度数据参见附录 B。

10 质量保证和质量控制

10.1 空白实验

每 20 个样品或每批次（少于 20 个样品/批）应至少分析一个实验室空白样品和一个全程序空白样品。

10.1.1 实验室空白

实验室空白中目标物测定浓度均应低于方法检出限。否则应查找干扰源，及时消除，直至实验室空白检验合格后，才能继续分析样品。

10.1.2 全程序空白

全程序空白中目标物测定浓度均应低于方法检出限。否则应检查所有可能对全程序空白产生影响的环节，仔细查找干扰源。若确实发现采样、运输或保存过程存在影响分析结果的干扰，需对出现问题批次的样品进行重新采样分析。

10.2 保留时间

样品分析前，应建立保留时间窗 $t \pm 3s$ 。t 为初次校准时在 72 小时内测定三次各标准物质保留时间的平均值，s 为这三次测定保留时间的标准偏差。当样品分析时，目标化合物保留时间应在保留时间窗内。否则应查找原因，或重新分析绘制目标化合物的校准曲线。

10.3 校准

每批样品应绘制标准曲线。外标法的相关系数应 ≥ 0.99 ，内标法的相对响应因子相对标准偏差

不得大于 20%，否则应查找原因，重新绘制校准曲线。

每 20 个样品或每批次（少于 20 个样品/批）应分析一个曲线中间浓度点标准溶液，其测定结果与初始曲线在该点测定浓度的相对偏差应 \leq 30%，否则应查找原因，重新绘制校准曲线。

10.4 平行样的测定

每 10 个样品或每批次（少于 10 个样品/批）应分析一个平行样。单次平行试验结果的相对标准偏差应在 30%以内。

10.5 样品加标分析

每 20 个样品或每批次（少于 20 个样品/批）应分析一个样品加标。加标回收率应在 60%~130% 之间。

10.6 内标保留时间及峰面积

采用内标法定量时，样品内标与同批校准曲线中间浓度点的内标比较，保留时间变化不应超过 30 s，定量离子峰面积变化应在-50%~100%，否则应查找原因至其合格后，才能继续进行样品分析。

11 废物处理

实验操作过程中产生的废液及分析后的高浓度样品等废弃物，应委托有资质的单位处理。

12 注意事项

12.1 五氟苯基溴属催泪物质，实验操作时分析人员应注意避免直接接触而对健康造成的伤害。

12.2 含高浓度酚类化合物的水样，可稀释后分析或适当减小水样取样体积分析。

12.3 测定高浓度样品可能会存在记忆效应。可通过分析空白样品，直至空白样品中目标化合物的浓度低于检出限，方可分析下一个样品。

附录 A
(规范性附录)
方法的检出限和测定下限

表 A.1 给出了当取样体积为 250 ml 时的方法检出限和测定下限。

表 A.1 测定目标化合物的检出限和测定下限单位: $\mu\text{g/L}$

组分名称	液液萃取法		固相萃取法	
	检出限	测定下限	检出限	测定下限
苯酚	0.1	0.4	0.1	0.4
3-甲酚	0.2	0.8	0.2	0.8
2-甲酚	0.2	0.8	0.2	0.8
4-甲酚	0.2	0.8	0.2	0.8
2-氯苯酚	0.1	0.4	0.1	0.4
2,4-二甲酚	0.2	0.8	0.2	0.8
4-氯苯酚	0.1	0.4	0.1	0.4
2,6-二氯苯酚	0.2	0.8	0.1	0.4
2,4-二氯苯酚	0.2	0.8	0.1	0.4
2,4,6-三氯苯酚	0.1	0.4	0.1	0.4
2,4,5-三氯苯酚	0.2	0.8	0.2	0.8
4-硝基苯酚	0.2	0.8	0.2	0.8
2,3,4,6-四氯苯酚	0.2	0.8	0.1	0.4
五氯酚	0.1	0.4	0.1	0.4

附录 B
(资料性附录)

方法的精密度和准确度汇总表

表 B.1、B.2、B.3、B.4 给出了液液萃取法和固相萃取法测定的重复性、再现性和加标回收率精密度、准确度和样品回收率结果等。

表 B.1 液液萃取法的精密度

化合物名称	加标水平 /μg/L	总均值/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 r/μg/L	再现性限 R/μg/L
苯酚	0.4	0.33	5.9-9.8	4.0	0.1	0.1
	4.0	3.35	5.8-9.8	3.7	0.7	0.7
	20.0	17.5	6.7-9.9	3.8	4.0	4.1
2-氯苯酚	0.4	0.38	2.9-7.0	6.4	0.1	0.1
	4.0	3.76	2.6-6.4	6.3	0.5	0.8
	20.0	19.0	5.0-7.5	5.8	2.7	4.0
4-氯苯酚	0.4	0.37	3.2-5.6	6.7	0.1	0.1
	4.0	3.74	2.9-5.1	6.8	0.4	0.8
	20.0	18.8	3.1-5.6	5.6	2.4	3.7
五氯酚	0.4	0.41	5.0-7.5	5.8	0.1	0.1
	4.0	4.05	5.1-9.2	6.2	0.8	1.0
	20.0	20.1	4.0-7.3	4.0	3.3	3.7
2,4-二氯苯 酚	0.4	0.38	3.0-7.1	7.7	0.1	0.1
	4.0	3.79	3.3-6.9	6.8	0.5	0.9
	20.0	18.8	3.4-6.3	4.7	2.6	3.4
2,6-二氯苯 酚	0.4	0.38	3.3-4.7	7.5	0.1	0.1
	4.0	3.73	3.1-4.6	7.2	0.4	0.8
	20.0	18.7	4.0-6.0	5.2	2.5	3.6
2,4,6 三氯 苯酚	0.4	0.38	3.2-6.8	4.8	0.1	0.1
	4.0	3.80	3.1-6.0	5.0	0.5	0.7
	20.0	19.0	2.3-6.1	3.7	2.4	2.3
2,4,5 三氯 苯酚	0.4	0.40	4.3-7.4	6.7	0.1	0.1
	4.0	3.96	4.3-7.4	6.8	0.7	1.0
	20.0	19.8	4.4-7.5	6.0	3.3	4.5
2,3,4,6-四氯 苯酚	0.4	0.40	4.3-9.1	5.4	0.1	0.1
	4.0	3.97	4.5-9.0	5.0	0.8	0.9
	20.0	19.8	4.5-8.0	3.8	3.4	3.8
4-硝基苯酚	0.4	0.31	7.2-13.5	8.0	0.1	0.1
	4.0	3.12	7.0-12.9	7.4	0.9	1.0
	20.0	16.0	5.2-10.6	4.2	3.6	3.8
2-甲酚	0.4	0.31	4.4-8.5	5.3	0.1	0.1
	4.0	3.07	4.5-8.0	5.3	0.6	0.7
	20.0	15.6	4.1-8.6	4.1	2.7	3.1

表 B.1 (续一)

化合物名称	加标水平 /μg/L	总均值/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 r/μg/L	再现性限 R/μg/L
3-甲酚	0.4	0.31	5.9-10.2	3.4	0.1	0.1
	4.0	3.05	4.1-8.1	4.5	0.5	0.6
	20.0	15.6	2.9-6.2	3.4	2.2	2.5
4-甲酚	0.4	0.31	5.6-10.0	5.9	0.1	0.1
	4.0	3.11	5.7-9.9	6.1	0.7	0.8
	20.0	15.7	4.5-8.5	3.7	2.9	3.1
2,4-二甲酚	0.4	0.31	3.2-11.0	5.7	0.1	0.1
	4.0	3.05	3.7-7.9	6.8	0.5	0.8
	20.0	15.5	5.1-8.8	4.6	2.7	3.2

注：此数据源自内标法定量所得。

表 B. 2 固相萃取法测定的精密度

化合物名称	加标水平 /μg/L	总均值/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 r/μg/L	再现性限 R/μg/L
苯酚	0.4	0.34	5.7-7.5	3.4	0.1	0.1
	4.0	3.41	5.1-7.6	2.7	0.6	0.6
	20.0	17.3	4.5-6.9	3.0	2.7	2.8
2-氯苯酚	0.4	0.39	2.9-6.8	6.3	0.1	0.8
	4.0	3.80	1.9-6.4	5.6	0.5	0.7
	20.0	19.1	2.7-5.6	4.4	2.3	3.2
4-氯苯酚	0.4	0.38	3.1-5.3	4.8	0.1	0.1
	4.0	3.80	2.7-5.2	6.5	0.4	0.8
	20.0	19.0	1.5-4.4	5.3	1.9	3.3
五氯酚	0.4	0.40	4.9-6.7	4.3	0.1	0.1
	4.0	3.98	2.3-8.5	3.6	0.6	0.7
	20.0	19.6	2.7-4.8	2.9	1.9	2.4
2,4-二氯苯酚	0.4	0.39	3.0-6.9	7.5	0.1	0.1
	4.0	3.78	3.3-6.9	5.0	0.5	0.7
	20.0	18.9	3.4-5.4	4.0	2.5	3.1
2,6-二氯苯酚	0.4	0.39	3.2-4.6	7.3	0.1	0.1
	4.0	3.72	3.1-4.6	6.0	0.4	0.7
	20.0	18.8	2.7-6.0	5.2	2.4	3.5
2,4,6三氯苯酚	0.4	0.39	3.1-6.6	4.7	0.1	0.1
	4.0	3.42	3.1-5.4	4.9	0.4	0.6
	20.0	18.3	2.7-7.2	4.1	2.3	3.0
2,4,5三氯苯酚	0.4	0.38	4.2-8.4	2.0	0.1	0.1
	4.0	3.57	4.3-7.4	6.9	0.7	0.9
	20.0	18.8	4.4-6.2	3.3	2.7	3.0
2,3,4,6-四氯苯酚	0.4	0.40	4.2-8.8	4.1	0.1	0.1
	4.0	3.95	3.2-7.9	2.9	0.6	0.6
	20.0	19.7	3.0-5.9	2.7	2.6	2.8
4-硝基苯酚	0.4	0.36	3.9-10.0	3.0	0.1	0.1
	4.0	3.71	3.1-10.5	5.4	0.9	1.0
	20.0	18.4	5.2-9.9	3.0	3.8	4.1
2-甲酚	0.4	0.37	4.9-7.9	4.8	0.1	0.1
	4.0	3.67	4.5-7.4	5.0	0.6	0.8
	20.0	18.4	3.2-6.0	5.4	2.4	3.5
3-甲酚	0.4	0.37	5.5-10.2	2.8	0.1	0.1
	4.0	3.66	4.1-8.1	4.5	0.6	0.7
	20.0	18.1	3.4-7.3	4.1	2.6	3.1
4-甲酚	0.4	0.37	4.6-7.5	5.6	0.1	0.1
	4.0	3.69	4.2-9.3	5.1	0.7	0.8
	20.0	18.3	3.6-7.8	4.7	3.5	4.0

表 B.2 (续一)

化合物名称	加标水平 /μg/L	总均值/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 r/μg/L	再现性限 R/μg/L
2,4-二甲酚	0.4	0.36	2.6-8.9	5.4	0.1	0.1
	4.0	3.63	3.2-7.9	5.9	0.6	0.8
	20.0	18.3	2.5-5.0	3.9	2.2	2.8

注：此数据源自内标法定量所得。

表 B. 3 液液萃取法样品加标准准确度测试数据汇总表

化合物名称	样品类型	加标浓度/ $\mu\text{g/L}$	$\overline{P\%}$	$S_{\bar{p}}$	$\overline{p\%} \pm 2 S_{\bar{p}}$	
苯酚	空白水	0.4	82.9	3.3	82.9 \pm 6.6	
		4.0	83.7	3.1	83.7 \pm 6.2	
		20.0	87.4	3.4	87.4 \pm 6.8	
	地表水	1.0	80.6	4.1	80.6 \pm 8.2	
		地下水	1.0	85.8	1.5	85.8 \pm 3.0
		生活废水	1.0	71.8	2.4	71.8 \pm 4.8
		焦化废水	8.0	71.5	1.5	71.5 \pm 3.0
		印染废水	1.0	73.1	2.3	73.1 \pm 4.6
2-氯苯酚	空白水	0.4	94.2	6.1	94.2 \pm 12.2	
		4.0	94.0	5.9	94.0 \pm 11.8	
		20.0	95.1	5.5	95.1 \pm 11.0	
	地表水	1.0	91.3	1.3	91.3 \pm 2.6	
		地下水	1.0	89.4	2.8	89.4 \pm 5.6
		生活废水	1.0	91.2	2.5	91.2 \pm 5.0
		焦化废水	8.0	89.2	3.3	89.2 \pm 6.6
		印染废水	1.0	91.2	2.5	91.2 \pm 5.0
4-氯苯酚	空白水	0.4	92.9	6.2	92.9 \pm 12.4	
		4.0	93.5	6.4	93.5 \pm 12.8	
		20.0	93.9	5.2	93.9 \pm 10.4	
	地表水	1.0	90.9	1.5	90.9 \pm 3.0	
		地下水	1.0	88.9	1.2	88.9 \pm 2.4
		生活废水	1.0	87.3	1.5	87.3 \pm 3.0
		焦化废水	8.0	88.0	1.6	88.0 \pm 3.2
		印染废水	1.0	89.4	3.9	89.4 \pm 7.8
五氯酚	空白水	0.4	101	5.9	101 \pm 11.8	
		4.0	101	6.1	101 \pm 12.2	
		20.0	101	4.1	101 \pm 8.2	
	地表水	1.0	103	2.1	103 \pm 4.2	
		地下水	1.0	103	1.1	103 \pm 2.2
		生活废水	1.0	105	0.7	105 \pm 1.4
		焦化废水	8.0	104	1.8	104 \pm 3.6
		印染废水	1.0	102	3.3	102 \pm 6.6
2,4-二氯苯酚	空白水	0.4	94.6	7.3	94.6 \pm 144.6	
		4.0	94.8	6.5	94.8 \pm 13.0	
		20.0	94.0	4.5	94.0 \pm 9.0	
	地表水	1.0	91.6	1.1	91.6 \pm 2.2	
		地下水	1.0	92.2	2.2	92.2 \pm 4.4
		生活废水	1.0	92.6	2.3	92.6 \pm 4.6
		焦化废水	8.0	94.1	2.1	94.1 \pm 4.2
		印染废水	1.0	95.0	3.9	95.0 \pm 7.8

表 B. 3 (续二)

化合物名称	样品类型	加标浓度/ $\mu\text{g/L}$	$\overline{P\%}$	S_p^-	$\overline{p\%} \pm 2S_p^-$	
2,6-二氯苯酚	空白水	0.4	93.8	7.0	93.8 \pm 14.0	
		4.0	93.3	6.7	93.3 \pm 13.4	
		20.0	93.8	4.8	93.8 \pm 9.6	
	地表水	1.0	89.9	2.6	89.9 \pm 5.2	
		地下水	1.0	90.2	2.3	90.2 \pm 4.6
		生活废水	1.0	91.6	2.9	91.6 \pm 5.8
		焦化废水	8.0	92.1	2.4	92.1 \pm 4.8
		印染废水	1.0	92.8	3.0	92.8 \pm 6.0
2,4,6 三氯苯酚	空白水	0.4	95.4	4.6	95.4 \pm 9.2	
		4.0	94.9	4.8	94.9 \pm 9.6	
		20.0	94.8	3.5	94.8 \pm 7.0	
	地表水	1.0	96.1	0.5	96.1 \pm 1.0	
		地下水	1.0	99.3	1.4	99.3 \pm 2.8
		生活废水	1.0	98.6	2.9	98.6 \pm 5.8
		焦化废水	8.0	100	4.1	100 \pm 8.2
		印染废水	1.0	100	3	100 \pm 6.0
2,4,5 三氯苯酚	空白水	0.4	99.2	6.6	99.2 \pm 13.2	
		4.0	98.9	6.7	98.9 \pm 13.4	
		20.0	98.9	5.9	98.9 \pm 11.8	
	地表水	1.0	99.9	2.4	99.9 \pm 4.8	
		地下水	1.0	100	1.4	100 \pm 2.8
		生活废水	1.0	105	6.8	105 \pm 13.6
		焦化废水	8.0	104	4.5	104 \pm 9.0
		印染废水	1.0	103	5.0	103 \pm 10.0
2,3,4,6-四氯苯酚	空白水	0.4	99.2	5.4	99.2 \pm 10.8	
		4.0	99.3	5.0	99.3 \pm 10.0	
		20.0	99.3	3.7	99.3 \pm 7.4	
	地表水	1.0	100	1.8	100 \pm 3.6	
		地下水	1.0	101	1.8	101 \pm 3.6
		生活废水	1.0	105	5.4	105 \pm 10.8
		焦化废水	8.0	104	4.4	104 \pm 8.8
		印染废水	1.0	102	5.6	102 \pm 11.2
4-硝基苯酚	空白水	0.4	77.9	6.2	77.9 \pm 12.4	
		4.0	78.0	5.8	78.0 \pm 11.6	
		20.0	80.3	3.3	80.3 \pm 6.6	
	地表水	1.0	75.4	2.2	75.4 \pm 4.4	
		地下水	1.0	75.5	2.7	75.5 \pm 5.4
		生活废水	1.0	75.0	3.3	75.0 \pm 6.6
焦化废水	8.0	73.7	2.6	73.7 \pm 5.2		

表 B. 3 (续二)

化合物名称	样品类型	加标浓度/ $\mu\text{g/L}$	$\overline{P\%}$	S_p^-	$\overline{p\%} \pm 2S_p^-$
4-硝基苯酚	印染废水	1.0	73.1	3.0	73.1 \pm 6.0
		0.4	76.7	4.1	76.7 \pm 8.2
		4.0	76.9	3.9	76.9 \pm 7.8
2-甲酚	空白水	20.0	78.3	3.2	78.3 \pm 6.4
		1.0	74.4	2.4	74.4 \pm 4.8
		1.0	74.1	2.1	74.1 \pm 4.2
	生活废水	1.0	73.6	5.1	73.6 \pm 10.2
	焦化废水	8.0	73.6	3.0	73.6 \pm 6.0
	印染废水	1.0	73.7	5.2	73.7 \pm 10.2
	3-甲酚	空白水	0.4	76.3	2.6
4.0			76.2	3.5	76.2 \pm 7.0
20.0			77.8	2.7	77.8 \pm 5.4
地表水		1.0	74.6	3.1	74.6 \pm 6.2
地下水		1.0	73.8	2.7	73.8 \pm 5.4
生活废水		1.0	73.6	5.1	73.6 \pm 10.2
焦化废水		8.0	74.1	4.3	74.1 \pm 8.6
印染废水	1.0	74.1	4.9	74.1 \pm 9.8	
4-甲酚	空白水	0.4	78.3	4.7	78.3 \pm 9.4
		4.0	77.8	4.7	77.8 \pm 9.4
		20.0	78.6	3.0	78.6 \pm 6.0
	地表水	1.0	76.1	2.8	76.1 \pm 5.6
	地下水	1.0	74.8	2.3	74.8 \pm 4.6
	生活废水	1.0	71.1	2.7	71.1 \pm 5.4
	焦化废水	8.0	70.9	4.0	70.9 \pm 8.0
印染废水	1.0	69.0	4.5	69.0 \pm 9.0	
2,4-二甲酚	空白水	0.4	76.7	4.4	76.7 \pm 8.8
		4.0	76.2	5.2	76.2 \pm 10.4
		20.0	77.4	3.6	77.4 \pm 7.2
	地表水	1.0	73.9	2.9	73.9 \pm 5.8
	地下水	1.0	73.0	2.2	73.0 \pm 4.4
	生活废水	1.0	69.9	3.4	69.9 \pm 6.8
	焦化废水	8.0	76.7	3.5	76.7 \pm 7.0
印染废水	1.0	68.9	3.6	68.9 \pm 7.2	

表 B. 4 固相萃取法样品加标准准确度测试数据汇总表

化合物名称	样品类型	加标浓度 /μg/L	$\overline{P\%}$	S_p	$\overline{p\%} \pm 2S_p$	
苯酚	空白水	0.4	85.4	2.9	85.4±5.8	
		4.0	85.2	2.3	85.2±4.6	
		20.0	86.6	2.6	86.6±5.2	
	地表水	1.0	90.3	4.0	90.3±8.0	
		地下水	1.0	89.5	2.0	89.5±4.0
		生活废水	1.0	76.0	2.5	76.0±5.0
		印染废水	8.0	72.9	2.0	72.9±4.0
2-氯苯酚	空白水	0.4	96.7	6.1	96.7±12.2	
		4.0	95.0	5.4	95.0±10.8	
		20.0	95.6	4.2	95.6±8.4	
	地表水	1.0	94.8	1.1	94.8±2.2	
		地下水	1.0	92.3	3.0	92.3±6.0
		生活废水	1.0	87.7	2.3	87.7±4.6
		印染废水	8.0	86.4	3.6	86.4±7.2
4-氯苯酚	空白水	0.4	94.6	4.6	94.6±9.2	
		4.0	94.9	6.2	94.9±12.4	
		20.0	94.9	5.1	94.9±10.2	
	地表水	1.0	94.0	1.9	94.0±3.8	
		地下水	1.0	92.0	1.2	92.0±2.4
		生活废水	1.0	89.9	1.6	89.9±3.2
		印染废水	8.0	89.3	3.0	89.3±6.0
五氯酚	空白水	0.4	100	4.3	100±8.6	
		4.0	99.5	3.6	99.5±7.2	
		20.0	98.2	2.8	98.2±5.6	
	地表水	1.0	101	2.1	101±4.2	
		地下水	1.0	104	1.9	104±3.8
		生活废水	1.0	105	4.6	105±9.2
		印染废水	8.0	102	2.5	102±5.0
2,4-二氯苯酚	空白水	0.4	97.1	7.3	97.1±14.6	
		4.0	91.5	4.7	94.4±9.4	
		20.0	94.5	3.8	94.5±7.6	
	地表水	1.0	90.2	1.4	90.2±2.8	
		地下水	1.0	94.2	2.2	94.2±4.4
		生活废水	1.0	95.5	2.3	95.5±4.6
		印染废水	8.0	91.9	2.6	91.9±5.2
2,6-二氯苯酚	空白水	0.4	96.3	7.0	96.3±14.0	
		4.0	91.0	5.6	93.0±11.2	

表 B.4 (续一)

化合物名称	样品类型	加标浓度/ $\mu\text{g/L}$	$\overline{P\%}$	S_p^-	$\overline{p\%} \pm 2S_p^-$
2,6-二氯苯酚	空白水	20.0	93.8	4.8	93.8 \pm 9.6
	地表水	1.0	88.6	2.5	88.6 \pm 5.0
	地下水	1.0	93.9	2.8	93.9 \pm 5.6
	生活废水	1.0	94.5	3.0	94.5 \pm 6.0
	印染废水	8.0	91.6	2.7	91.6 \pm 5.4
2,4,6 三氯苯酚	空白水	0.4	97.9	4.6	97.9 \pm 9.2
	空白水	4.0	85.4	4.2	85.4 \pm 8.4
	空白水	20.0	91.3	3.7	91.3 \pm 7.4
	地表水	1.0	94.4	1.1	94.4 \pm 2.2
	地下水	1.0	93.3	2.4	93.3 \pm 4.8
	生活废水	1.0	92.6	2.7	92.6 \pm 5.4
	印染废水	8.0	97.2	5.4	97.2 \pm 10.8
2,4,5 三氯苯酚	空白水	0.4	94.6	1.9	94.6 \pm 3.8
	空白水	4.0	89.1	6.1	89.1 \pm 12.2
	空白水	20.0	93.8	3.1	93.8 \pm 6.2
	地表水	1.0	97.9	2.4	97.9 \pm 4.8
	地下水	1.0	91.7	2.4	91.7 \pm 4.8
	生活废水	1.0	94.7	6.2	94.7 \pm 12.4
	印染废水	8.0	101	2.0	101 \pm 4.0
2,3,4,6-四氯苯酚	空白水	0.4	99.2	4.1	99.2 \pm 8.2
	空白水	4.0	98.7	2.9	98.7 \pm 5.8
	空白水	20.0	98.6	2.5	98.6 \pm 5.0
	地表水	1.0	98.4	1.8	98.4 \pm 3.6
	地下水	1.0	103	2.1	103 \pm 4.2
	生活废水	1.0	101	5.2	101 \pm 10.4
	印染废水	8.0	101	4.4	101 \pm 8.8
4-硝基苯酚	空白水	0.4	90.0	2.7	90.0 \pm 5.4
	空白水	4.0	92.7	5.0	92.7 \pm 10.0
	空白水	20.0	92.1	2.7	92.1 \pm 5.4
	地表水	1.0	87.4	4.6	87.4 \pm 9.2
	地下水	1.0	85.1	2.9	85.1 \pm 5.8
	生活废水	1.0	88.9	2.9	88.9 \pm 5.8
	印染废水	8.0	72.7	2.0	72.7 \pm 4.0
2-甲酚	空白水	0.4	82.7	3.3	82.7 \pm 6.6
	空白水	4.0	91.9	4.3	91.9 \pm 8.6
	空白水	20.0	91.8	4.9	91.8 \pm 9.8
	地表水	1.0	88.2	2.9	88.2 \pm 5.8
	地下水	1.0	87.5	2.0	87.5 \pm 4.0

表 B.4 (续二)

化合物名称	样品类型	加标浓度/ $\mu\text{g/L}$	$\overline{P\%}$	S_p^-	$\overline{p\%} \pm 2S_p^-$
2-甲酚	生活废水	1.0	86.9	2.9	86.9 \pm 5.8
	印染废水	8.0	76.9	3.3	76.9 \pm 6.6
3-甲酚		0.4	91.7	2.6	91.7 \pm 5.2
	空白水	4.0	91.4	4.2	91.4 \pm 8.4
		20.0	90.7	3.7	90.7 \pm 7.4
	地表水	1.0	88.1	2.5	88.1 \pm 5.0
	地下水	1.0	86.8	2.4	86.8 \pm 4.8
	生活废水	1.0	87.2	4.0	87.2 \pm 8.0
	印染废水	8.0	79.0	4.1	79.0 \pm 8.1
		0.4	91.7	5.2	91.7 \pm 10.4
4-甲酚	空白水	4.0	92.3	4.7	92.3 \pm 9.4
		20.0	92.1	4.6	92.1 \pm 9.2
	地表水	1.0	88.9	2.5	88.9 \pm 5.0
	地下水	1.0	86.4	2.5	86.4 \pm 5.0
	生活废水	1.0	81.7	5.6	81.7 \pm 11.2
	印染废水	1.0	78.8	4.5	78.8 \pm 9.0
		0.4	90.4	4.9	90.4 \pm 9.8
		4.0	90.6	5.3	90.6 \pm 10.6
2,4-二甲酚		20.0	91.4	3.5	91.4 \pm 7.0
	地表水	1.0	87.7	3.2	87.7 \pm 6.4
	地下水	1.0	85.9	2.5	85.9 \pm 5.0
	生活废水	1.0	79.4	6.4	79.4 \pm 12.8
	印染废水	8.0	76.2	3.7	76.2 \pm 7.4
		0.4	90.4	4.9	90.4 \pm 9.8
		4.0	90.6	5.3	90.6 \pm 10.6
		20.0	91.4	3.5	91.4 \pm 7.0