

HJ

中华人民共和国国家生态环境标准

HJ 1267—2022

水质 6种苯氧羧酸类除草剂和麦草畏 的测定 高效液相色谱法

Water quality—Determination of 6 phenoxy acid herbicides and dicamba
—High performance liquid chromatography

本电子版为正式标准文本，由生态环境部环境标准研究所审校排版。

2022-12-12 发布

2023-06-15 实施

生态环境部 发布

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 干扰和消除..... | 1 |
| 5 试剂和材料..... | 2 |
| 6 仪器和设备..... | 2 |
| 7 样品..... | 3 |
| 8 分析步骤..... | 4 |
| 9 结果计算与表示..... | 5 |
| 10 准确度..... | 6 |
| 11 质量保证和质量控制..... | 7 |
| 12 废物处置..... | 7 |
| 附录 A（规范性附录） 方法检出限和测定下限..... | 8 |
| 附录 B（资料性附录） 液相色谱-三重四极杆质谱法仪器参考条件..... | 9 |
| 附录 C（资料性附录） 方法准确度..... | 10 |



前 言

为贯彻《中华人民共和国环境保护法》《中华人民共和国水污染防治法》和《中华人民共和国海洋环境保护法》，防治生态环境污染，改善生态环境质量，规范水中苯氧羧酸类除草剂和麦草畏的测定方法，制定本标准。

本标准规定了测定地表水、地下水、生活污水、工业废水和海水中 6 种苯氧羧酸类除草剂和麦草畏的高效液相色谱法。

本标准的附录 A 为规范性附录，附录 B 和附录 C 为资料性附录。

本标准首次发布。

本标准由生态环境部生态环境监测司、法规与标准司组织制订。

本标准主要起草单位：山东省青岛生态环境监测中心、青岛理工大学。

本标准验证单位：山东省生态环境监测中心、山东省淄博生态环境监测中心、农业农村部农产品质量安全监督检验测试中心（青岛）、国家城市供水水质监测网青岛监测站、青岛市华测检测技术有限公司和青岛谱尼测试有限公司。

本标准生态环境部 2022 年 12 月 12 日批准。

本标准自 2023 年 6 月 15 日起实施。

本标准由生态环境部解释。

水质 6种苯氧羧酸类除草剂和麦草畏的测定 高效液相色谱法

警告：实验中使用的有机溶剂、标准溶液具有一定的毒性和挥发性，试剂配制和样品前处理应在通风橱内操作；操作时应按要求佩戴防护器具，避免接触皮肤和衣物。

1 适用范围

本标准规定了测定水中苯氧羧酸类除草剂和麦草畏的高效液相色谱法。

本标准适用于地表水、地下水、生活污水、工业废水和海水中麦草畏（3,6-二氯-2-甲氧基苯甲酸）、2,4-滴（2,4-二氯苯氧乙酸）、2-甲-4-氯（2-甲基-4-氯苯氧乙酸）、2,4-滴丙酸（2-（2,4-二氯苯氧基）-丙酸）、2,4,5-涕（2,4,5-三氯苯氧乙酸）、2,4-滴丁酸（4-（2,4-二氯苯氧基）-丁酸）和2,4,5-涕丙酸（2-（2,4,5-三氯苯氧基）-丙酸）等7种除草剂的测定。

采用液液萃取，取样量为250 ml，定容体积为1.0 ml时，方法检出限为0.04 μg/L~0.06 μg/L，测定下限为0.16 μg/L~0.24 μg/L；采用直接净化，取样量为5.0 ml，定容体积为1.0 ml时，方法检出限为0.5 μg/L~0.8 μg/L，测定下限为2.0 μg/L~3.2 μg/L。详见附录A。

2 规范性引用文件

本标准引用了下列文件或其中的条款。凡是注明日期的引用文件，仅注日期的版本适用于本标准。凡是未注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本标准。

| | |
|------------|----------------------------|
| GB 17378.3 | 海洋监测规范 第3部分：样品采集、贮存与运输 |
| HJ 91.1 | 污水监测技术规范 |
| HJ 91.2 | 地表水环境质量监测技术规范 |
| HJ 164 | 地下水环境监测技术规范 |
| HJ 442.3 | 近岸海域环境监测技术规范 第三部分 近岸海域水质监测 |

3 方法原理

经水解后，样品中苯氧羧酸类化合物和麦草畏通过液液萃取后固相萃取净化或样品直接经固相萃取净化，用具有紫外检测器或二极管阵列检测器的高效液相色谱仪分离测定。根据保留时间定性，外标法定量。

4 干扰和消除

除草剂氯磺隆对2,4-滴的测定有干扰，可通过降低流动相B的初始比例，使氯磺隆与2,4-滴的色谱峰达到基线分离。2-氯苯酚对麦草畏的测定有干扰，2,4-二氯苯酚对2,4-滴的测定有干扰，2-甲基-4-氯苯酚对2-甲-4-氯的测定有干扰，可使用固相萃取柱（5.16）按照7.2.2.2的净化步骤消除干扰。

如果样品中有碱、中性化合物干扰测定，可向水解后的试样（7.2.1）中加入20 ml二氯甲烷（5.6），振荡放气后，继续振荡萃取5 min，静置15 min，待两相分层后，弃去下层有机相。再加入20 ml二氯

HJ 1267—2022

甲烷（5.6）重复萃取一次，弃去下层有机相，水相按 7.2.2 或 7.2.3 制备试样。

5 试剂和材料

除非另有说明，分析时均使用符合国家标准和分析纯试剂，实验用水为不含目标化合物的纯水。

5.1 磷酸（ H_3PO_4 ）： $\rho=1.87\text{ g/ml}$ 。

5.2 氯化钠（ NaCl ）。

使用前在 $400\text{ }^\circ\text{C}$ 灼烧 2 h，冷却后密封保存于磨口玻璃瓶中。

5.3 无水硫酸钠（ Na_2SO_4 ）。

使用前在 $400\text{ }^\circ\text{C}$ 灼烧 2 h，冷却后密封保存于磨口玻璃瓶中。

5.4 氢氧化钠（ NaOH ）。

5.5 甲醇（ CH_3OH ）：高效液相色谱纯。

5.6 二氯甲烷（ CH_2Cl_2 ）：农残级。

5.7 丙酮（ CH_3COCH_3 ）：农残级。

5.8 甲酸（ HCOOH ）：高效液相色谱纯。

5.9 甲醇水溶液。

用甲醇（5.5）和水按 2:3 体积比混合。

5.10 氢氧化钠溶液： $c(\text{NaOH})=6\text{ mol/L}$ 。

称取 24.0 g 氢氧化钠（5.4）溶于水，定容至 100 ml。

5.11 流动相 A：磷酸水溶液。

用磷酸（5.1）调节实验用水的 pH 值至 3.0 ± 0.1 ，用 pH 计（6.6）测定，经 $0.45\text{ }\mu\text{m}$ 滤膜（5.18）过滤后使用。

5.12 苯氧羧酸类除草剂和麦草畏标准品：纯度 $\geq 96\%$ 。

5.13 苯氧羧酸类除草剂和麦草畏标准贮备液： $\rho=1.00\text{ mg/ml}$ 。

分别称取苯氧羧酸类除草剂和麦草畏标准品（5.12） 0.100 g （精确到 0.1 mg ），用丙酮（5.7）溶解后，转移到 100 ml 容量瓶中，用丙酮（5.7）定容至标线。标准贮备液在 $-20\text{ }^\circ\text{C}$ 以下避光保存，保存期为 1 a。也可直接购买有证标准溶液，并按照制造商的产品说明书要求保存。

5.14 混合标准中间液： $\rho=100\text{ }\mu\text{g/ml}$ 。

取 1.00 ml 苯氧羧酸类除草剂和麦草畏标准贮备液（5.13）于 10 ml 容量瓶中，用丙酮（5.7）定容至标线，于 $4\text{ }^\circ\text{C}$ 以下冷藏、避光保存，保存期为 60 d。

5.15 混合标准使用液： $\rho=2.00\text{ }\mu\text{g/ml}$ 。

取 $200\text{ }\mu\text{l}$ 混合标准中间液（5.14）于 10 ml 容量瓶中，用甲醇水溶液（5.9）定容至标线，于 $4\text{ }^\circ\text{C}$ 以下冷藏、避光保存，保存期为 40 d。

5.16 固相萃取柱： $60\text{ mg}/3\text{ ml}$ ，填料为苯乙烯/二乙烯苯-N-乙烯基吡咯烷酮聚合物或其他等效萃取柱。

5.17 滤膜： $0.22\text{ }\mu\text{m}$ 聚四氟乙烯膜。

5.18 滤膜： $0.45\text{ }\mu\text{m}$ 醋酸纤维滤膜。

5.19 氮气：纯度 $\geq 99.99\%$ 。

6 仪器和设备

6.1 样品瓶： 1000 ml 具塞磨口棕色玻璃瓶或具聚四氟乙烯衬垫螺口棕色玻璃瓶。

6.2 高效液相色谱仪：耐压 $\geq 60\text{ MPa}$ ，具紫外检测器或二极管阵列检测器。

6.3 色谱柱：填料粒径 $2.7\text{ }\mu\text{m}$ ，柱长 15 cm ，内径 4.6 mm 的 C_8 反相色谱柱，或其他适用于酸性条件

的等效色谱柱。

6.4 浓缩装置：氮吹仪、旋转蒸发仪等。

6.5 固相萃取装置：自动固相萃取仪或其他固相萃取装置。

6.6 pH 计：精度为 0.01 个 pH 单位。

6.7 一般实验室常用仪器和设备。

7 样品

7.1 样品采集和保存

按照 GB 17378.3、HJ 91.1、HJ 91.2、HJ 164 和 HJ 442.3 相关规定采集样品。样品采集后，在 4 °C 以下冷藏、避光保存，7 d 内完成萃取，萃取液在 15 d 内完成分析。

7.2 试样的制备

7.2.1 样品水解

量取 250 ml 样品（7.1）至 500 ml 分液漏斗中，用氢氧化钠溶液（5.10）调节样品 pH 值 \geq 12，摇匀后静置 1 h。

注：苯氧羧酸类除草剂常以酸、酯和盐等不同剂型使用，各种除草剂的总量包括以酸、酯和盐等形式存在的总和。

如果需要测定样品中各种除草剂的总量时，样品应先按此步骤水解，将不同型剂的除草剂转化为相应的盐类化合物。如果只测定以酸类和盐类形式存在的化合物，样品可直接按照 7.2.2 或 7.2.3 萃取。

7.2.2 液液萃取和净化

7.2.2.1 萃取

用磷酸（5.1）调节样品（7.1）或水解后的试样（7.2.1）至 pH 值 \leq 2，加入 15 g 氯化钠（5.2），振摇使其溶解。加 20 ml 二氯甲烷（5.6），振摇放气后，继续振荡萃取 5 min，静置 15 min，待两相分层后，收集有机相于锥形瓶中。再重复上述萃取步骤 2 次，合并有机相。向锥形瓶中加入适量无水硫酸钠（5.3）至呈流沙状，将有机相转移至浓缩瓶中，于 40 °C 下浓缩至近干，用 5 ml 实验用水溶解，待净化。

7.2.2.2 净化

将固相萃取柱（5.16）放置在固相萃取装置（6.5）上，加入 5 ml 甲醇（5.5），浸润 5 min，以 2 ml/min 左右流速通过固相萃取柱，在填料暴露于空气之前，向柱上加入 5 ml 实验用水。待实验用水剩余 1 ml 左右时，停止活化，弃去流出液。

向活化后的固相萃取柱上加入待净化的萃取液（7.2.2.1），以 1 ml/min 流速全部通过固相萃取柱，弃去流出液。继续抽吸 10 min 或用氮气（5.19）吹扫，使固相萃取柱干燥。然后用 10 ml 甲醇（5.5）洗脱，收集洗脱液，于 50 °C 浓缩至近干，用甲醇水溶液（5.9）定容至 1.0 ml，混匀后经 0.22 μ m 滤膜（5.17）过滤，待测。

7.2.3 样品直接净化

将样品（7.1）或水解后的试样（7.2.1）用磷酸（5.1）或氢氧化钠溶液（5.10）调节 pH 值至 7 左右，取 5.0 ml 按照 7.2.2.2 的步骤净化，待测。

7.3 空白试样的制备

用实验用水代替样品，按照与试样的制备（7.2）相同的步骤制备空白试样。

8 分析步骤

8.1 仪器参考条件

流动相 A：磷酸水溶液（5.11）；流动相 B：甲醇（5.5）；流速：0.5 ml/min；柱温：30 ℃；检测波长：230 nm；进样体积：20.0 μl。梯度洗脱程序见表 1。

表 1 梯度洗脱程序

| 时间 (min) | 流动相 A (%) | 流动相 B (%) |
|----------|-----------|-----------|
| 0 | 40 | 60 |
| 1 | 40 | 60 |
| 18 | 65 | 35 |
| 26 | 65 | 35 |
| 30 | 90 | 10 |
| 32 | 90 | 10 |
| 33 | 40 | 60 |
| 42 | 40 | 60 |

注：30 min~32 min 用于清洗色谱柱，清洗时间可根据实际样品的复杂程度调整。33 min~42 min 为色谱柱的平衡时间。

8.2 校准

8.2.1 标准曲线的建立

取适量混合标准使用液（5.15），用甲醇水溶液（5.9）稀释，制备至少 5 个浓度点的标准系列，目标化合物的质量浓度分别为 0.020 mg/L、0.040 mg/L、0.400 mg/L、1.00 mg/L、2.00 mg/L、4.00 mg/L（此为参考浓度）。按照仪器的参考条件（8.1），由低浓度到高浓度依次进样，以标准系列溶液中目标化合物的质量浓度为横坐标，对应的峰面积或峰高为纵坐标，建立标准曲线。

8.2.2 标准参考谱图

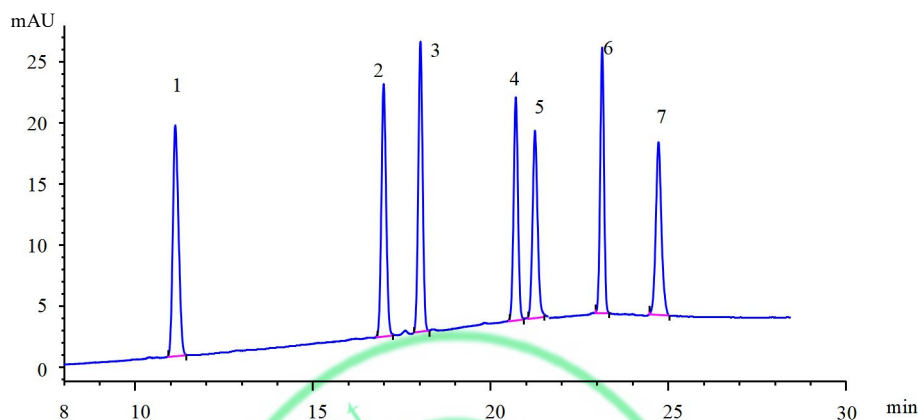
在本标准的仪器参考条件下（8.1），目标化合物的标准色谱图见图 1。

8.3 试样测定

按照与标准曲线的建立（8.2.1）相同的条件测定试样（7.2.2 或 7.2.3）。当试样的浓度超出标准曲线的线性范围时，应减少取样量或稀释后测定。

8.4 空白试验

按照与试样测定（8.3）相同的条件测定空白试样（7.3）。



1——麦草畏；2——2,4-滴；3——2-甲-4-氯；4——2,4-滴丙酸；5——2,4,5-涕；6——2,4-滴丁酸；7——2,4,5-涕丙酸。

图1 苯氧羧酸类除草剂和麦草畏的标准色谱图（ $\rho=1.00$ mg/L）

9 结果计算与表示

9.1 定性分析

根据样品中目标化合物与标准系列中目标化合物的保留时间定性，可采用标准加入法、不同波长下的吸收比或扫描紫外吸收光谱等方法辅助定性。必要时，可采用液相色谱-质谱法确认目标化合物，液相色谱-三重四极杆质谱法仪器条件参见附录 B。

9.2 结果计算

样品中目标化合物的质量浓度按照公式（1）计算。

$$\rho_i = \frac{\rho_{s,i} \times V_1 \times D \times 10^3}{V} \quad (1)$$

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

$\rho_{s,i}$ ——由标准曲线计算得到试样中目标化合物 i 的质量浓度， mg/L ；

V_1 ——净化后试样的定容体积， ml ；

D ——稀释倍数；

10^3 ——质量浓度单位的换算系数；

V ——取样体积， ml 。

9.3 结果表示

测定结果最多保留 3 位有效数字，小数点后位数与方法检出限一致。当测定各种苯氧羧酸类除草剂的总量时，结果以相应的酸类化合物计。

10 准确度

10.1 精密度

10.1.1 液液萃取的精密度

6家实验室对目标化合物加标浓度分别为0.240 μg/L、1.60 μg/L和12.0 μg/L的空白样品重复测定6次：实验室内相对标准偏差分别为2.1%~17%、1.4%~11%和2.0%~9.7%；实验室间相对标准偏差分别为2.8%~10%、6.3%~24%和4.8%~19%，重复性限分别为0.02 μg/L~0.04 μg/L、0.16 μg/L~0.26 μg/L和1.5 μg/L~2.5 μg/L，再现性限分别为0.04 μg/L~0.07 μg/L、0.33 μg/L~0.83 μg/L和2.2 μg/L~5.9 μg/L。

6家实验室对目标化合物加标浓度为0.240 μg/L的地表水重复测定6次：实验室内相对标准偏差为2.1%~16%。

6家实验室对目标化合物加标浓度为1.60 μg/L的生活污水重复测定6次：实验室内相对标准偏差为1.8%~15%。

实验室内对目标化合物加标浓度为0.800 μg/L的海水重复测定6次：实验室内相对标准偏差为3.5%~7.4%。

10.1.2 样品直接净化的精密度

6家实验室对目标化合物加标浓度为12.0 μg/L、80.0 μg/L和600 μg/L的空白样品重复测定6次：实验室内相对标准偏差分别为1.5%~8.7%、1.7%~7.9%和1.1%~8.1%；实验室间相对标准偏差分别为2.8%~8.4%、3.3%~14%和5.6%~25%，重复性限分别为1.4 μg/L~1.9 μg/L、8.2 μg/L~12 μg/L和59 μg/L~92 μg/L，再现性限分别为1.7 μg/L~3.1 μg/L、13 μg/L~28 μg/L和 $1.1 \times 10^2 \mu\text{g/L} \sim 3.6 \times 10^2 \mu\text{g/L}$ 。

6家实验室对目标化合物加标浓度为200 μg/L的统一工业废水样品重复测定6次：实验室内相对标准偏差为1.6%~8.8%；实验室间相对标准偏差为3.8%~22%，重复性限为23 μg/L~40 μg/L，再现性限为31 μg/L~95 μg/L。

10.2 正确度

10.2.1 液液萃取的正确度

6家实验室对目标化合物加标浓度分别为0.240 μg/L、1.60 μg/L和12.0 μg/L的空白样品重复测定6次：麦草畏的加标回收率分别为70.8%~90.8%、52.1%~93.8%和51.5%~87.5%，其他除草剂的加标回收率分别为82.1%~105%、85.6%~118%和70.3%~118%；加标回收率最终值分别为 $81.8\% \pm 16.6\%$ ~ $98.6\% \pm 13.0\%$ 、 $75.5\% \pm 22.8\%$ ~ $105\% \pm 15.8\%$ 和 $69.5\% \pm 26.2\%$ ~ $101\% \pm 25.4\%$ 。

6家实验室对目标化合物加标浓度分别为0.240 μg/L的地表水和加标浓度为1.60 μg/L的生活污水重复测定6次：麦草畏的加标回收率分别为58.6%~90.2%和64.2%~91.9%，其他除草剂的加标回收率分别为67.5%~116%和68.7%~113%。

实验室内对目标化合物加标浓度为0.800 μg/L的海水重复测定6次，加标回收率为83.8%~98.6%。

10.2.2 样品直接净化的正确度

6家实验室对目标化合物加标浓度分别为12.0 μg/L、80.0 μg/L和600 μg/L的空白水样品重复测定6次：麦草畏的加标回收率分别为85.8%~105%、65.0%~94.5%和57.6%~106%，其他除草剂的加标回收率分别为85.7%~108%、81.3%~112%和78.0%~109%；加标回收率最终值分别为 $93.8\% \pm 6.8\%$ ~

97.9%±14.8%、79.6%±22.8%~101%±19.0%和 84.7%±42.0%~99.1%±13.8%。

6 家实验室对目标化合物加标浓度为 200 μg/L 的统一工业废水重复测定 6 次, 麦草畏的加标回收率为 51.0%~96.0%, 其他除草剂加标回收率为 83.3%~117%; 加标回收率最终值为 72.8%±30.4%~102%±18.8%。

精密度和正确度结果参见附录 C。

11 质量保证和质量控制

11.1 空白试验

每 20 个样品或每批次(少于 20 个样品)至少分析 1 个实验室空白, 空白中目标化合物的浓度应低于方法检出限。

11.2 校准

标准曲线的相关系数 ≥ 0.999 。每 20 个样品或每批次(少于 20 个样品)应分析测定 1 个曲线中间浓度点标准溶液, 测定结果与曲线该点浓度的相对误差应在 $\pm 15\%$ 以内。否则, 应重新建立标准曲线。

11.3 平行样

每 20 个样品或每批次(少于 20 个样品)应分析测定 1 个平行样, 测定结果的相对偏差应在 $\pm 25\%$ 以内。

11.4 基体加标

每 20 个样品或每批次(少于 20 个样品)应分析测定 1 个基体加标样品, 麦草畏的回收率应在 50%~110%之间, 其他除草剂的加标回收率应在 65%~120%之间。

12 废物处置

实验过程中产生的废弃物应分类收集, 集中保管, 并做好相应标识, 依法委托有资质单位处置。

附录 A
(规范性附录)
方法检出限和测定下限

表 A.1 给出了 6 种苯氧羧酸类除草剂和麦草畏的方法检出限和测定下限。

表 A.1 方法检出限和测定下限

| 序号 | 除草剂 中文商品名称 | 除草剂 英文商品名称 | 除草剂 中文化学名称 | CAS No. | 液液萃取 (μg/L) | | 样品直接净化 (μg/L) | |
|----|---------------|----------------------|--------------------|-----------|-------------|------|---------------|------|
| | | | | | 检出限 | 测定下限 | 检出限 | 测定下限 |
| 1 | 麦草畏 | Dicamba | 3,6-二氯-2-甲氧基苯甲酸 | 1918-00-9 | 0.04 | 0.16 | 0.7 | 2.8 |
| 2 | 2,4-滴 | 2,4-D | 2,4-二氯苯氧乙酸 | 94-75-7 | 0.04 | 0.16 | 0.5 | 2.0 |
| 3 | 2-甲-4-氯 | MCPA | 2-甲基-4-氯苯氧乙酸 | 94-74-6 | 0.04 | 0.16 | 0.7 | 2.8 |
| 4 | 2,4-滴丙酸 | 2,4-DP 或 dichlorprop | 2-(2,4-二氯苯氧基)-丙酸 | 120-36-5 | 0.05 | 0.20 | 0.8 | 3.2 |
| 5 | 2,4,5-涕 | 2,4,5-T | 2,4,5-三氯苯氧乙酸 | 93-76-5 | 0.06 | 0.24 | 0.6 | 2.4 |
| 6 | 2,4-滴丁酸 | 2,4-DB | 4-(2,4-二氯苯氧基)-丁酸 | 94-82-6 | 0.05 | 0.20 | 0.5 | 2.0 |
| 7 | 2,4,5-涕丙酸 | 2,4,5-TP 或 fenoprop | 2-(2,4,5-三氯苯氧基)-丙酸 | 93-72-1 | 0.05 | 0.20 | 0.7 | 2.8 |

附 录 B
(资料性附录)

液相色谱-三重四极杆质谱法仪器参考条件

表 B.1 和表 B.2 分别给出了 6 种苯氧羧酸类除草剂和麦草畏液相色谱-三重四极杆质谱法的多反应监测参考条件和色谱参考条件。

表 B.1 目标化合物的多反应 (MRM) 方式监测参考条件

| 序号 | 除草剂 中文商品名称 | 监测离子对 (<i>m/z</i>) | 碰撞电压 (V) | 裂解电压 (V) | 喷嘴电压 (V) |
|----|---------------|-------------------------|-------------|-------------|-------------|
| 1 | 麦草畏 | 219.0→174.9* | 1 | 55 | 0 |
| | | 219.0→144.8 | 1 | 55 | |
| 2 | 2,4-滴 | 218.9→160.9* | 5 | 70 | 300 |
| | | 218.9→124.8 | 22 | 70 | |
| 3 | 2-甲-4-氯 | 199.0→141.0* | 10 | 80 | 300 |
| | | 199.0→104.6 | 25 | 80 | |
| 4 | 2,4-滴丙酸 | 233.0→160.8* | 5 | 72 | 600 |
| | | 233.0→124.8 | 25 | 72 | |
| 5 | 2,4,5-涕 | 252.9→194.8* | 5 | 70 | 600 |
| | | 252.9→158.8 | 25 | 70 | |
| 6 | 2,4-滴丁酸 | 247.0→160.9* | 1 | 66 | 600 |
| | | 247.0→124.9 | 22 | 66 | |
| 7 | 2,4,5-涕丙酸 | 266.9→194.8* | 2 | 90 | 600 |
| | | 266.9→158.9 | 22 | 90 | |

注：*为定量离子。

色谱参考条件如下：

色谱柱：填料粒径 2.6 μm，柱长 10 cm，内径 2.1 mm 的 C₁₈ 反相色谱柱。

流动相 A：含 0.15% 甲酸 (5.8) 的水；流动相 B：含 0.15% 甲酸 (5.8) 的甲醇。

流速：0.30 ml/min，进样量：5.0 μl，柱温：40 ℃。

采用多反应方式 (MRM)，负离子模式。

表 B.2 梯度洗脱程序

| 时间 (min) | 流动相 A (%) | 流动相 B (%) |
|----------|-----------|-----------|
| 0 | 90 | 10 |
| 2 | 70 | 30 |
| 3 | 55 | 45 |
| 8 | 20 | 80 |
| 24 | 90 | 10 |
| 33 | 90 | 10 |

附 录 C
(资料性附录)
方法准确度

表 C.1 和表 C.2 分别给出了样品液液萃取方法的精密度和正确度。表 C.3 和表 C.4 分别给出了样品直接净化方法的精密度和正确度。

表 C.1 液液萃取的精密度

| 序号 | 除草剂 中文商品名称 | 样品类型 | 加标浓度 ($\mu\text{g/L}$) | 实测 平均浓度 ($\mu\text{g/L}$) | 实验室内 相对标准偏差 (%) | 实验室间 相对标准偏差 (%) | 重复性限 ($\mu\text{g/L}$) | 再现性限 ($\mu\text{g/L}$) |
|----|---------------|------|-----------------------------|-----------------------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------------|-----------------------------|
| 1 | 麦草畏 | 空白样品 | 0.240 | 0.20 | 4.6~17 | 10 | 0.04 | 0.07 |
| | | | 1.60 | 1.21 | 3.2~9.9 | 24 | 0.21 | 0.83 |
| | | | 12.0 | 8.30 | 3.3~8.2 | 19 | 1.5 | 4.6 |
| | | 地表水 | 0.240 | 0.19 | 3.5~16 | — | — | — |
| | | 生活污水 | 1.60 | 1.22 | 2.2~9.3 | — | — | — |
| | | 海水 | 0.800 | 0.67 | 6.7 | — | — | — |
| 2 | 2,4-滴 | 空白样品 | 0.240 | 0.23 | 2.1~6.1 | 6.4 | 0.02 | 0.05 |
| | | | 1.60 | 1.64 | 2.3~5.4 | 9.4 | 0.16 | 0.46 |
| | | | 12.0 | 11.7 | 4.2~7.7 | 6.0 | 2.1 | 2.7 |
| | | 地表水 | 0.240 | 0.23 | 2.1~9.8 | — | — | — |
| | | 生活污水 | 1.60 | 1.45 | 4.0~8.3 | — | — | — |
| | | 海水 | 0.800 | 0.76 | 5.5 | — | — | — |
| 3 | 2-甲-4-氯 | 空白样品 | 0.240 | 0.24 | 2.2~9.3 | 6.6 | 0.04 | 0.06 |
| | | | 1.60 | 1.69 | 1.8~4.6 | 7.5 | 0.17 | 0.39 |
| | | | 12.0 | 12.1 | 4.8~9.7 | 13 | 2.5 | 4.8 |
| | | 地表水 | 0.240 | 0.24 | 4.1~15 | — | — | — |
| | | 生活污水 | 1.60 | 1.43 | 1.8~10 | — | — | — |
| | | 海水 | 0.800 | 0.73 | 3.5 | — | — | — |
| 4 | 2,4-滴丙酸 | 空白样品 | 0.240 | 0.21 | 2.4~9.3 | 6.3 | 0.04 | 0.05 |
| | | | 1.60 | 1.53 | 1.8~8.0 | 6.5 | 0.19 | 0.33 |
| | | | 12.0 | 11.0 | 3.9~8.2 | 4.8 | 1.7 | 2.2 |
| | | 地表水 | 0.240 | 0.24 | 3.4~10 | — | — | — |
| | | 生活污水 | 1.60 | 1.36 | 3.1~12 | — | — | — |
| | | 海水 | 0.800 | 0.79 | 6.1 | — | — | — |
| 5 | 2,4,5-涕 | 空白样品 | 0.240 | 0.22 | 2.7~7.0 | 3.4 | 0.03 | 0.04 |
| | | | 1.60 | 1.64 | 1.4~5.8 | 9.6 | 0.19 | 0.47 |
| | | | 12.0 | 11.7 | 2.8~6.9 | 18 | 1.6 | 5.9 |
| | | 地表水 | 0.240 | 0.23 | 4.2~15 | — | — | — |
| | | 生活污水 | 1.60 | 1.47 | 4.2~15 | — | — | — |
| | | 海水 | 0.800 | 0.71 | 7.4 | — | — | — |

续表

| 序号 | 除草剂 中文商品名称 | 样品类型 | 加标浓度 ($\mu\text{g/L}$) | 实测 平均浓度 ($\mu\text{g/L}$) | 实验室内 相对标准偏差 (%) | 实验室间 相对标准偏差 (%) | 重复性限 ($\mu\text{g/L}$) | 再现性限 ($\mu\text{g/L}$) |
|----|---------------|------|-----------------------------|-----------------------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------------|-----------------------------|
| 6 | 2,4-滴丁酸 | 空白样品 | 0.240 | 0.23 | 2.8~8.7 | 2.8 | 0.04 | 0.04 |
| | | | 1.60 | 1.63 | 2.6~9.2 | 10 | 0.26 | 0.52 |
| | | | 12.0 | 11.2 | 2.0~8.2 | 8.7 | 1.7 | 3.1 |
| | | 地表水 | 0.240 | 0.24 | 2.6~11 | — | — | — |
| | | 生活污水 | 1.60 | 1.55 | 2.3~13.3 | — | — | — |
| | | 海水 | 0.800 | 0.76 | 3.5 | — | — | — |
| 7 | 2,4,5-涕丙酸 | 空白样品 | 0.240 | 0.22 | 3.2~7.8 | 4.2 | 0.04 | 0.04 |
| | | | 1.60 | 1.56 | 2.0~11 | 6.3 | 0.26 | 0.37 |
| | | | 12.0 | 10.9 | 3.8~7.0 | 13 | 1.6 | 4.1 |
| | | 地表水 | 0.240 | 0.22 | 3.4~9.6 | — | — | — |
| | | 生活污水 | 1.60 | 1.39 | 2.6~9.5 | — | — | — |
| | | 海水 | 0.800 | 0.68 | 5.5 | — | — | — |

表 C.2 液液萃取的正确度

| 序号 | 除草剂 中文商品名称 | 样品类型 | 加标浓度 ($\mu\text{g/L}$) | 加标回收率范围 (%) | \bar{P} (%) | $S_{\bar{P}}$ (%) | $\bar{P} \pm 2S_{\bar{P}}$ (%) |
|----|---------------|------|-----------------------------|----------------|---------------|-------------------|--------------------------------|
| 1 | 麦草畏 | 空白样品 | 0.240 | 70.8~90.8 | 81.8 | 8.3 | 81.8 \pm 16.6 |
| | | | 1.60 | 52.1~93.8 | 75.5 | 17.9 | 75.5 \pm 35.8 |
| | | | 12.0 | 51.5~87.5 | 69.5 | 13.1 | 69.5 \pm 26.2 |
| | | 地表水 | 0.240 | 58.6~90.2 | — | — | — |
| | | 生活污水 | 1.60 | 64.2~91.9 | — | — | — |
| | | 海水 | 0.800 | 83.8 | — | — | — |
| 2 | 2,4-滴 | 空白样品 | 0.240 | 87.5~104 | 95.3 | 6.1 | 95.3 \pm 12.2 |
| | | | 1.60 | 89.4~118 | 103 | 9.6 | 103 \pm 19.2 |
| | | | 12.0 | 90.8~104 | 97.5 | 5.9 | 97.5 \pm 11.8 |
| | | 地表水 | 0.240 | 88.1~114 | — | — | — |
| | | 生活污水 | 1.60 | 74.5~109 | — | — | — |
| | | 海水 | 0.800 | 94.4 | — | — | — |
| 3 | 2-甲-4-氯 | 空白样品 | 0.240 | 88.3~105 | 98.6 | 6.5 | 98.6 \pm 13.0 |
| | | | 1.60 | 95.6~115 | 105 | 7.9 | 105 \pm 15.8 |
| | | | 12.0 | 83.3~118 | 101 | 12.7 | 101 \pm 25.4 |
| | | 地表水 | 0.240 | 88.9~108 | — | — | — |
| | | 生活污水 | 1.60 | 79.9~97.7 | — | — | — |
| | | 海水 | 0.800 | 91.6 | — | — | — |
| 4 | 2,4-滴丙酸 | 空白样品 | 0.240 | 82.1~95.4 | 88.2 | 5.6 | 88.2 \pm 11.2 |
| | | | 1.60 | 85.6~102 | 95.6 | 6.3 | 95.6 \pm 12.6 |
| | | | 12.0 | 83.1~95.8 | 91.6 | 4.4 | 91.6 \pm 8.8 |
| | | 地表水 | 0.240 | 82.4~116 | — | — | — |

续表

| 序号 | 除草剂 中文商品名称 | 样品类型 | 加标浓度 ($\mu\text{g/L}$) | 加标回收率范围 (%) | \bar{P} (%) | $S_{\bar{P}}$ (%) | $\bar{P} \pm 2S_{\bar{P}}$ (%) |
|----|---------------|------|-----------------------------|----------------|---------------|-------------------|--------------------------------|
| 4 | 2,4-滴丙酸 | 生活污水 | 1.60 | 71.7~95.3 | — | — | — |
| | | 海水 | 0.800 | 98.6 | — | — | — |
| 5 | 2,4,5-涕 | 空白样品 | 0.240 | 90.0~98.8 | 93.3 | 3.2 | 93.3 \pm 6.4 |
| | | | 1.60 | 86.9~110 | 102 | 9.8 | 102 \pm 18.6 |
| | | | 12.0 | 70.3~115 | 97.5 | 17.1 | 97.5 \pm 34.2 |
| | | 地表水 | 0.240 | 88.8~99.7 | — | — | — |
| | | 生活污水 | 1.60 | 76.4~108 | — | — | — |
| | | 海水 | 0.800 | 88.5 | — | — | — |
| 6 | 2,4-滴丁酸 | 空白样品 | 0.240 | 92.9~100 | 95.9 | 2.7 | 95.9 \pm 5.4 |
| | | | 1.60 | 86.9~117 | 102 | 10.2 | 102 \pm 20.4 |
| | | | 12.0 | 81.3~103 | 93.6 | 8.1 | 93.6 \pm 16.2 |
| | | 地表水 | 0.240 | 91.4~114 | — | — | — |
| | | 生活污水 | 1.60 | 69.4~113 | — | — | — |
| | | 海水 | 0.800 | 94.4 | — | — | — |
| 7 | 2,4,5-涕丙酸 | 空白样品 | 0.240 | 87.5~99.2 | 93.6 | 3.9 | 93.6 \pm 7.8 |
| | | | 1.60 | 90.6~107 | 97.8 | 6.1 | 97.8 \pm 12.2 |
| | | | 12.0 | 72.7~107 | 90.4 | 11.4 | 90.4 \pm 22.8 |
| | | 地表水 | 0.240 | 67.5~99.2 | — | — | — |
| | | 生活污水 | 1.60 | 68.7~98.8 | — | — | — |
| | | 海水 | 0.800 | 84.8 | — | — | — |

表 C.3 样品直接净化的精密度

| 序号 | 除草剂 中文商品名称 | 样品类型 | 加标浓度 ($\mu\text{g/L}$) | 实测 平均浓度 ($\mu\text{g/L}$) | 实验室内 相对标准偏差 (%) | 实验室间 相对标准偏差 (%) | 重复性限 ($\mu\text{g/L}$) | 再现性限 ($\mu\text{g/L}$) | |
|------|---------------|---------|-----------------------------|-----------------------------------|-----------------------|------------------------------|-----------------------------|------------------------------|-----|
| 1 | 麦草畏 | 空白样品 | 12.0 | 11.6 | 1.5~7.2 | 8.3 | 1.7 | 3.1 | |
| | | | 80.0 | 63.8 | 1.8~7.9 | 14 | 9.6 | 27 | |
| | | | 600 | 508 | 3.0~7.0 | 25 | 58 | 3.6 \times 10 ² | |
| 2 | 2,4-滴 | 工业废水 | 200 | 150 | 3.2~8.8 | 22 | 24 | 95 | |
| | | | 空白样品 | 12.0 | 11.6 | 1.8~5.1 | 8.4 | 1.5 | 3.0 |
| | | | | 80.0 | 79.3 | 3.6~7.0 | 3.3 | 12 | 13 |
| 600 | 573 | 1.3~7.0 | | 5.6 | 71 | 1.1 \times 10 ² | | | |
| 3 | 2-甲-4-氯 | 工业废水 | 200 | 198 | 4.1~6.9 | 7.2 | 28 | 48 | |
| | | | 空白样品 | 12.0 | 11.8 | 1.8~4.5 | 8.0 | 1.4 | 2.9 |
| | | | | 80.0 | 81.0 | 2.3~4.5 | 9.3 | 8.2 | 23 |
| | | 600 | | 588 | 1.9~8.1 | 7.0 | 91 | 1.4 \times 10 ² | |
| 工业废水 | 200 | 208 | 4.1~8.0 | 10 | 40 | 72 | | | |

续表

| 序号 | 除草剂 中文商品名称 | 样品类型 | 加标浓度 ($\mu\text{g/L}$) | 实测 平均浓度 ($\mu\text{g/L}$) | 实验室内 相对标准偏差 (%) | 实验室间 相对标准偏差 (%) | 重复性限 ($\mu\text{g/L}$) | 再现性限 ($\mu\text{g/L}$) |
|----|---------------|------|-----------------------------|-----------------------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------------|-----------------------------|
| 4 | 2,4-滴丙酸 | 空白样品 | 12.0 | 11.2 | 2.3~6.8 | 3.7 | 1.7 | 1.9 |
| | | | 80.0 | 74.1 | 2.9~6.6 | 5.2 | 9.4 | 14 |
| | | | 600 | 569 | 1.4~6.8 | 7.1 | 78 | 1.3×10^2 |
| | | 工业废水 | 200 | 200 | 1.6~6.6 | 11 | 24 | 68 |
| 5 | 2,4,5-涕 | 空白样品 | 12.0 | 11.5 | 2.3~8.7 | 2.8 | 1.5 | 1.7 |
| | | | 80.0 | 76.5 | 3.2~7.9 | 12 | 12 | 28 |
| | | | 600 | 595 | 2.2~7.8 | 7.0 | 92 | 1.4×10^2 |
| | | 工业废水 | 200 | 208 | 3.1~7.9 | 11 | 37 | 70 |
| 6 | 2,4-滴丁酸 | 空白样品 | 12.0 | 11.6 | 2.2~7.8 | 7.1 | 1.9 | 2.9 |
| | | | 80.0 | 76.7 | 1.7~6.6 | 7.8 | 9.6 | 19 |
| | | | 600 | 561 | 2.4~6.0 | 8.2 | 61 | 1.4×10^2 |
| | | 工业废水 | 200 | 202 | 2.4~5.7 | 3.8 | 24 | 31 |
| 7 | 2,4,5-涕丙酸 | 空白样品 | 12.0 | 11.4 | 1.6~6.9 | 5.4 | 1.8 | 2.4 |
| | | | 80.0 | 76.2 | 2.2~7.6 | 6.5 | 10 | 17 |
| | | | 600 | 552 | 1.1~6.5 | 8.4 | 63 | 1.4×10^2 |
| | | 工业废水 | 200 | 193 | 2.6~6.4 | 11 | 23 | 62 |

表 C.4 样品直接净化的正确度

| 序号 | 除草剂 中文商品名称 | 样品类型 | 加标浓度 ($\mu\text{g/L}$) | 加标回收率范围 (%) | \bar{P} (%) | $S_{\bar{P}}$ (%) | $\bar{P} \pm 2S_{\bar{P}}$ (%) |
|----|---------------|------|-----------------------------|----------------|---------------|-------------------|--------------------------------|
| 1 | 麦草畏 | 空白样品 | 12.0 | 85.8~105 | 95.2 | 7.4 | 95.2 ± 14.8 |
| | | | 80.0 | 65.0~94.5 | 79.6 | 11.4 | 79.6 ± 22.8 |
| | | | 600 | 57.6~106 | 84.7 | 21.0 | 84.7 ± 42.0 |
| | | 工业废水 | 200 | 51.0~96.0 | 72.8 | 15.2 | 72.8 ± 30.4 |
| 2 | 2,4-滴 | 空白样品 | 12.0 | 89.2~108 | 95.7 | 7.3 | 95.7 ± 14.6 |
| | | | 80.0 | 95.0~103 | 99.1 | 3.1 | 99.1 ± 6.2 |
| | | | 600 | 86.3~101 | 95.4 | 5.4 | 95.4 ± 10.8 |
| | | 工业废水 | 200 | 85.9~106 | 96.9 | 9.0 | 96.9 ± 18.0 |
| 3 | 2-甲-4-氯 | 空白样品 | 12.0 | 89.2~108 | 97.8 | 6.6 | 97.8 ± 13.2 |
| | | | 80.0 | 85.5~112 | 101 | 9.5 | 101 ± 19.0 |
| | | | 600 | 89.2~109 | 98.0 | 6.8 | 98.0 ± 13.6 |
| | | 工业废水 | 200 | 90.3~113 | 102 | 9.4 | 102 ± 18.8 |
| 4 | 2,4-滴丙酸 | 空白样品 | 12.0 | 90.8~100 | 93.8 | 3.4 | 93.8 ± 6.8 |
| | | | 80.0 | 86.3~99.6 | 92.5 | 4.9 | 92.5 ± 9.8 |
| | | | 600 | 86.9~105 | 94.8 | 6.7 | 94.8 ± 13.4 |
| | | 工业废水 | 200 | 83.3~117 | 98.1 | 13.5 | 98.1 ± 27.0 |

续表

| 序号 | 除草剂 中文商品名称 | 样品类型 | 加标浓度 ($\mu\text{g/L}$) | 加标回收率范围 (%) | \bar{P} (%) | $S_{\bar{P}}$ (%) | $\bar{P} \pm 2S_{\bar{P}}$ (%) |
|----|---------------|------|-----------------------------|----------------|---------------|-------------------|--------------------------------|
| 5 | 2,4,5-涕 | 空白样品 | 12.0 | 91.7~100 | 94.8 | 3.5 | 94.8 \pm 7.0 |
| | | | 80.0 | 81.3~110 | 95.5 | 11.7 | 95.5 \pm 23.4 |
| | | | 600 | 86.8~105 | 99.1 | 6.9 | 99.1 \pm 13.8 |
| | | 工业废水 | 200 | 91.0~116 | 101 | 8.3 | 101 \pm 16.6 |
| 6 | 2,4-滴丁酸 | 空白样品 | 12.0 | 87.4~108 | 97.9 | 7.4 | 97.9 \pm 14.8 |
| | | | 80.0 | 84.1~105 | 95.7 | 7.5 | 95.7 \pm 15.0 |
| | | | 600 | 84.3~103 | 93.4 | 7.7 | 93.4 \pm 15.4 |
| | | 工业废水 | 200 | 88.2~107 | 98.9 | 6.6 | 98.9 \pm 13.2 |
| 7 | 2,4,5-涕丙酸 | 空白样品 | 12.0 | 85.7~100 | 95.8 | 5.8 | 95.8 \pm 11.6 |
| | | | 80.0 | 83.8~101 | 95.4 | 6.4 | 95.4 \pm 12.8 |
| | | | 600 | 78.0~101 | 92.1 | 7.8 | 92.1 \pm 15.6 |
| | | 工业废水 | 200 | 84.3~115 | 94.5 | 11.4 | 94.5 \pm 22.8 |