

附件 3

**《水质 酚类化合物的测定 液液萃取-
气相色谱法》
(征求意见稿)**

编制说明

《水质 酚类化合物的测定 液液萃取-气相色谱法》标准编制组
二〇一三年五月

项目名称：水质 酚类化合物的测定 液液萃取/气相色谱法

项目统一编号：898

承担单位：宁波市环境监测中心

编制组主要成员：朱丽波、钱飞中、徐秀丽、杨炳建、冯加永、陈钟

佺、罗暾

标准所技术管理负责人：谭玉菲 王宗爽

标准处项目负责人：雷 璞

目 录

1 项目背景.....	1
1.1 任务来源.....	1
1.2 工作过程.....	1
2 标准制修订的必要性分析.....	1
2.1 被测对象（污染物项目）的环境危害.....	1
2.2 相关环保标准和环保工作的需要.....	2
2.3 污染物分析方法的最新进展.....	5
3 国内外相关分析方法研究.....	6
3.1 主要国家、地区及国际组织相关分析方法研究.....	6
3.2 国内相关分析方法研究.....	9
4 标准制修订的基本原则和技术路线.....	12
4.1 标准制修订的基本原则.....	12
4.2 标准制修订的技术路线.....	12
5 方法研究报告.....	15
5.1 研究目的.....	15
5.2 方法原理.....	17
5.3 试剂和材料.....	17
5.4 仪器和设备.....	18
5.5 样品.....	19
5.6 分析步骤.....	24
5.7 结果计算与表示.....	29
5.8 质量保证与质量控制.....	29
6 方法验证.....	30
6.1 方法验证方案.....	30
6.2 方法验证过程.....	31
7 与开题报告差异的说明.....	31
8 参考文献.....	32
附件：方法验证报告	36
1 原始测试数据.....	37
1.1 实验室基本情况.....	37
1.2 方法检出限、测定下限测试数据.....	39
1.3 方法精密度测试数据.....	42
1.4 方法准确度测试数据.....	59
2 方法验证数据汇总.....	79
2.1 方法检出限、测定下限汇总.....	79

2.2 方法精密度数据汇总	83
2.3 方法准确度数据汇总	92
3 方法验证结论	99

《水质 酚类化合物的测定 液液萃取-气相色谱法》

编制说明

1 项目背景

1.1 任务来源

2008年11月,环境保护部向宁波市环境监测中心下达了《水质 酚类化合物的测定 液液萃取-气相色谱法》制修订任务,项目统一编号为:898。

1.2 工作过程

(1) 成立标准编制小组,查询国内外相关标准和文献资料

2008年11月,任务下达后宁波市环境监测中心立即成立了标准编制组。编制组根据标准制修订项目计划的要求,收集国内外关于酚类化合物测定的研究现状、相关分析方法及其存在的问题。

(2) 开题论证,确定标准制订的技术路线

2009年9月,标准编制组编写了《水质 酚类化合物的测定 液液萃取-气相色谱法》开题论证报告和标准草案,并于2010年10月在北京通过由科技标准司标准处组织召开的开题论证会。本项目主要研究内容涉及样品前处理方法、干扰去除实验、仪器条件优化、方法学研究等方面。根据开题论证会专家组意见,确定本次研究适用的水质范围,包括:地表水、地下水、生活污水和工业废水;确定本次研究涉及的酚类化合物为13种,包括:苯酚、间甲酚、2,4-二甲酚、2-氯酚、4-氯酚、2,4-二氯酚、2,4,6-三氯酚、对氯间甲酚、五氯酚、2-硝基酚、4-硝基酚、2,4-二硝基酚和2-甲基-4,6-二硝基酚;确定本次研究的分析方法使用液液萃取/气相色谱氢火焰检测器法。

(3) 开展实验研究工作,组织方法验证,编写标准征求意见稿和编制说明

在开题论证会后,编制组修改完善了开题论证报告,制定了更为具体的技术路线,随后开展了深入的条件试验,并选择6家实验室进行方法验证,在此基础上编制了《水质 酚类化合物的测定 液液萃取-气相色谱法》征求意见稿和编制说明。

2 标准制修订的必要性分析

2.1 被测对象(污染物项目)的环境危害

酚类化合物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；根据苯环上取代基的性质，又可分为烷基酚、氯酚、硝基酚等；还可按其能否随水蒸气蒸出，分为挥发性酚与不挥发性酚。沸点在230℃以下的酚类能随水蒸气蒸出为挥发性酚，沸点在230℃以上的为不挥发性酚。一元酚中除对硝基酚外，其它各种酚类化合物如甲酚、二甲酚、氯酚等，沸点均小于230℃，都属于挥发性酚，二元酚和三元酚类的沸点均在230℃以上，属于不挥发性酚^[1]。

环境中存在的酚类化合物的来源包括两种途径：一是自然合成，二是人类的生产活动。自然界中存在的酚类化合物大部分是植物生命活动的结果，植物体内所含的酚称内源性酚，其余称外源性酚。煤焦油是酚类污染物的主要来源之一，煤制气、焦化、钢铁等工业活动会产生大量的酚类污染；此外，酚类化合物又是重要的有机化工原料，大量用于制造酚醛树脂、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，工业生产产生的“三废”也是酚类化合物的污染来源，在农业生产中酚类化合物还被当作除草剂、杀虫剂、杀菌剂使用。因此，酚类化合物是重要的污染物，广泛存在于水体、土壤和沉积物等环境要素中，环境中主要的酚类化合物有苯酚、甲酚、氯酚和硝基酚等。

酚类化合物是一种细胞原浆毒物，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，致使细胞破坏并失去活力，也可通过呼吸进入人体，造成细胞损伤。低浓度的含酚水溶液能使蛋白质变性，对各种细胞有损害，对皮肤和粘膜有腐蚀作用；高浓度的含酚水溶液能使蛋白质凝固，并能继续向体内渗透，引起深部组织损伤、坏死乃至全身中毒^[2]。酚类化合物有亚急性和慢性毒性、致畸性、致突变性、致癌性。苯酚的口服致死量为530mg/kg（体重）左右，属于高毒物，甲酚、氯酚和硝基酚毒性也较大。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、接触或者食物链的富集会影响人体健康，可引起头昏、出疹、瘙痒、贫血及各种神经系统症状，严重的会引起死亡。

2.2 相关环保标准和环保工作的需要

酚类化合物由于其来源和使用的广泛性，已成为当今世界上危害大、污染范围广的重要污染物之一，因而其也成为倍受国内外关注的优先控制污染物。美国EPA的129项优先控制污染物中就有11项是酚类化合物，欧盟指令2455/2001/ECC也将酚类化合物列入其中，我国优先控制污染物68项黑名单中也有6项是酚类化合物，它们分别是苯酚、间甲酚、2,4-二氯酚、2,4,6-三氯酚、4-硝基酚和五氯酚^[3]。WHO、欧盟、美国、日本等国家、地区及国际组织在相关的水质标准中均制订有酚类化合物的标准限值^[4-10]（见表 错误！未找到引用源。-1），其中美国EPA在2002年地表水国家推荐标准中针对多种特定的酚类化合物制订了更为详细的标准限值（见表2-2）。

表 错误！未找到引用源。-1 其他国家及国际组织有关酚类化合物的水质质量标准

国家及国际组织	水体类型	项目	标准限值	制订年份
WHO	饮用水	2,4,6-三氯酚	200 $\mu\text{g}/\text{L}$	2011
		五氯酚	9 $\mu\text{g}/\text{L}$	
欧盟	饮用水	酚类化合物	0.5 $\mu\text{g}/\text{L}$	1980
赫尔辛基委员会	废水	苯酚	0.5 mg/L (短时限值)	2002
日本	饮用水	酚类化合物	0.005mg/L	2004
	生活污水	酚类化合物	5 mg/L	2011
美国EPA	饮用水	五氯酚	0.001mg/L	2012

表 错误！未找到引用源。-2 美国 EPA 地表水国家推荐标准中有关酚类化合物的标准限值

单位: $\mu\text{g}/\text{L}$

序号	化合物名称	人体健康限值 (水体+微生物)	感官效果 限值	水生生物急性 毒性限值		水生生物慢性 毒性限值	
				淡水	海水	淡水	海水
1	苯酚	10000	300	/	/	/	/
2	2-氯酚	81	0.1	/	/	/	/
3	3-氯酚	/	0.1	/	/	/	/
4	4-氯酚	/	0.1	/	/	/	/
5	2, 4-二甲酚	380	400	/	/	/	/
6	2, 4-二硝基酚	69	/	/	/	/	/
7	2, 3-二氯酚	/	0.04	/	/	/	/
8	2, 4-二氯酚	77	0.3	/	/	/	/
9	2, 5-二氯酚	/	0.5	/	/	/	/
10	2, 6-二氯酚	/	0.2	/	/	/	/
11	3, 4-二氯酚	/	0.3	/	/	/	/
12	2-甲基-4-氯酚	/	1800	/	/	/	/
13	3-甲基-4-氯酚	/	3000	/	/	/	/
14	3-甲基-6-氯酚	/	20	/	/	/	/
15	2, 4, 5-三氯酚	1800	1	/	/	/	/
16	2, 4, 6-三氯酚	1.4	2	/	/	/	/
17	2-甲基-4, 6-二 硝基酚	13	/	/	/	/	/
18	2, 3, 4, 6-四氯酚	/	1	/	/	/	/
19	五氯酚	0.27	30	19	13	15	7.9
20	二硝基酚类	69	/	/	/	/	/

在我国现行的环境质量标准和排放标准中, 涉及水质中酚类化合物指标的主要有《地表水环境质量标准》(GB3838-2002)、《地表水资源质量标准》(SL63-1994)、《生活饮用水卫生标准》(GB5749-2006)、《生活饮用水水源水质标准》(CJ3020-1993)、《海

水水质标准》(GB3097-1997)和《污水综合排放标准》(GB8978-1996), 详见表 错误!

未找到引用源。-3至表 错误! 未找到引用源。-8。

表 错误! 未找到引用源。-3 地表水环境质量标准 (GB3838-2002)

单位: mg/

L

序号	污染物	浓度限值类别	I类	II类	III类	IV类	V类	配套监测分析方法		
1	挥发酚	表1: 基本项目	0.002	0.002	0.005	0.01	0.1	HJ503-2009		
			标准限值							
2	2,4-二氯酚	表3: 集中式生活饮用水地表水水源地特定项目	0.093				GB5750.10-2006 HJ 591-2010(五氯酚)			
3	2,4,6-三氯酚		0.2							
4	五氯酚		0.009							

表 错误! 未找到引用源。-4 地表水资源质量标准 (SL63-1994)

单位: mg/

L

序号	污染物	一级	二级	三级	四级	五级	配套监测分析方法
1	挥发酚	0.002	0.002	0.01	0.1	1.0	HJ503-2009 HJ502-2009

表 错误! 未找到引用源。-5 生活饮用水卫生标准 (GB5749-2006)

单位: mg

/L

序号	污染物	浓度限值类别	标准限值	配套监测分析方法
1	挥发酚(以苯酚计)	表1: 水质常规指标	0.002	GB5750.4-2006
2	2,4,6-三氯酚	表3: 水质非常规指标	0.2	GB5750.10-2006
3	五氯酚		0.009	

表 错误! 未找到引用源。-6 生活饮用水水源水质标准 (CJ3020-1993)

单位:

mg/L

序号	污染物	一级标准限值	二级标准限值	配套监测分析方法
1	挥发酚(以苯酚计)	0.002	0.004	GB5750.4-2006

表 错误! 未找到引用源。-7 海水水质标准 (GB3097-1997)

单位: mg/L

序号	污染物	第一类	第二类	第三类	第四类	配套监测分析方法
1	挥发酚	0.005		0.010	0.050	HY003.4-91

表 错误！未找到引用源。-8 污水综合排放标准 (GB8978-1996)

单位: mg/L

序号	污染物	浓度限值类别	适用范围	一级标准	二级标准	三级标准	配套监测分析方法
1	挥发酚	表2: 第二类污染物最高允许排放浓度(1997年12月31日之前建设的单位)	一切排污单位	0.5	0.5	2.0	HJ503-2009
2	挥发酚	表4: 第二类污染物最高允许排放浓度(1998年1月1日后建设的单位)	一切排污单位	0.5	0.5	2.0	
3	苯酚			0.3	0.4	1.0	待颁布
4	间-甲酚			0.1	0.2	0.5	
5	2,4-二氯酚			0.6	0.8	1.0	
6	2,4,6-三氯酚			0.6	0.8	1.0	
7	五氯酚及五氯酚钠(以五氯酚计)			5.0	8.0	10	HJ 591-2010 GB 9803-88

通过对国内外环境质量标准和排放标准的调研, 可见水中的酚类化合物是地表水环境质量标准和污水综合排放标准所要求的监测项目, 同时也是环境管理工作涉及的重要污染物监测项目。国外对酚类化合物的控制指标相对较多, 也配套有较为完善的分析方法标准; 而我国的控制指标基本为挥发酚和少数几种氯酚类化合物, 也仅配套有适用于特定水体的少数几个项目的分析方法标准, 无法满足当前环境管理工作的实际需求。

因此适时开展水中酚类化合物的分析方法标准的制修订工作, 尤其是制订适用于多种水体的涵盖多种酚类化合物的分析方法标准, 从而更有效地为环境管理部门提供技术依据, 对环境保护工作具有重要意义。

2.3 污染物分析方法的最新进展

目前, 各国关注的酚类化合物除苯酚外, 其他的主要是氯酚类和硝基酚类, 相应的检测分析方法较多, 目前比较常用的方法包括: 气相色谱法或衍生化气相色谱法^[11-13]、气质联用或液质联用法^[14-15]、高效液相色谱法^[16-20]、毛细管电泳^[21-22]、分光光度法、离子色谱法^[23]、流动注射法^[24]等等。就挥发酚而言, 流动注射法是近年来的新技术, 相比传统的分光光度法操作更为简便。针对多组分酚类化合物的同时检测, 国外的分析方法标准主要采用气相色谱以及气相色谱质谱法, 但近年来液相色谱以及液相色谱质谱法发展较快。

由于环境水体中酚类化合物的浓度一般较低, 检测对水样的萃取、净化和浓缩等样品前处理过程也提出了较高的要求。目前, 基于气相色谱、液相色谱、气质联用及液质联用等分

析技术测定水中酚类化合物的样品前处理技术主要有液液萃取、固相萃取^[25-28]、固相微萃取^[29]、超临界流体萃取^[30]等等，其中液液萃取是最为经典及常用的技术，较易在环境监测系统推广应用。

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

发达国家针对水中酚类化合物制订有较为完善的环境质量标准和排放标准，因而均较早开展水中酚类化合物的监测分析，配套有相应的分析方法标准并广泛应用。主要国家、地区及国际组织的相关分析方法标准^[31-43]见表3-1，相应的标准特性指标见表3-2。

表 错误！未找到引用源。-1 主要国家、地区及国际组织的相关监测分析方法标准

序号	标准号	标准名称	适用范围	测定项目	方法简介
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	适用于水、土壤、沉积物中酚类化合物的分析，对于水样可选择用有机溶剂液液萃取，酸碱分配净化后气相色谱氢火焰检测器法测定；也可选择液液萃取后用重氮甲烷或溴化五氟甲苯衍生化后气相色谱氢火焰检测器或电子捕获检测器法测定。
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	采用改性聚苯乙烯二乙烯基苯共聚物固相萃取-气相色谱质谱法测定饮用水及其水源水中的酚类化合物。
3	EPA 604	市政及工业废水中有机化学分析方法-酚类化合物	生活污水及工业废水	苯酚、甲酚类、氯酚类、硝基酚类等11种一元酚类化合物	对于水样中的酚类化合物可选择用二氯甲烷液液萃取-气相色谱氢火焰检测器法测定；也可选择用溴化五氟甲苯衍生化，硅胶层析净化后气相色谱电子捕获检测器法测定。
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	采用C18盘式固相萃取-气相色谱质谱法测定水中的半挥发性有机化合物，可测定五氯酚。
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	采用有机溶剂液液萃取-气相色谱质谱法测定水中的半挥发性有机化合物，酚类化合物在酸性提取相中。

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	适用于水、土壤、沉积物中半挥发性有机化合物的分析, 对于水样中的酚类化合物可选择用有机溶剂液液萃取后气相色谱质谱法测定。
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、氯酚类、硝基酚类等多种一元酚类化合物	对于水样中的酚类化合物采用二乙醚萃取, 硅胶层析净化后气相色谱氢火焰检测器或电子捕获检测器法测定。
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、氯酚类、硝基酚类等多种一元酚类化合物	对于水样中的酚类化合物采用正己烷液液萃取, 五氟苯甲酰氯衍生化后气相色谱电子捕获检测器法测定。
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	对于水样中的硝基酚类化合物采用固相萃取, 重氮甲烷衍生化后气相色谱质谱法测定。
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	对于水样中的氯酚类化合物采用甲苯液液萃取, 乙酸酐衍生化后气相色谱电子捕获检测器或质谱检测器法测定。
11	EN ISO 17495-2003	与 ISO 17495-2001 等效			
12	JIS K0400-28-20-1999	与 ISO 8165-1-1992 等效			
13	水質基準に関する省令の規定に基づき厚生労働大臣が定める方法 (平成 15 年厚生労働省告示第 261 号)	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	6 种酚类化合物, 含苯酚、一氯酚、二氯酚、三氯酚	对于水样中的酚类化合物采用二乙烯苯-N-乙烯吡咯烷酮共聚物固相萃取, N, O-双三甲基硅基三氟乙酰胺 (BSTFA) 衍生化后气相色谱质谱法测定。

表 3-2 主要国家、地区及国际组织相关监测分析方法标准的特性指标

序号	标准号	标准名称	检出限	相对标准偏差 (%)	加标回收率 (%)
1	EPA 8041A-2007	气相色谱法测定酚类化合物	/	2.5-13.6	93-236
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	0.026-0.58 μ g/L	4.8-20	61.8-103
3	EPA 604	市政及工业废水中有机化学分析方法-酚类化合物	FID:0.14-16.0 μ g/L	/	12-145
			ECD:0.58-2.2 μ 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	0.89 μ g/L	16	/
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	1.5-42 μ g/L	/	0-191
6	EPA 8270D-2007	气相色谱质谱法测定半挥发性有机物	10-50 μ g/L (定量限)	/	62.3-117
7	ISO 8165-1-1992	水质一元酚类的测定-富集萃取气相色谱法	0.1 μ g/L	/	/
8	ISO 8165-2-1992	水质一元酚类的测定-衍生化气相色谱法	0.1 μ 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	0.5 μ g/L	7.4-20.6	78.9-154
10	EN 12673-1999	气相色谱法测定水中氯酚类化合物	0.1 μ g/L	9-21	/
11	水質基準に関する省令の規定に基づき厚生労働大臣が定める方法（平成15年厚生労働省告示第261号）	固相萃取-气相色谱质谱法测定饮用水中酚类化合物	0.5 μ g/L (定量限)	/	/

国外水中酚类化合物的分析方法发展趋势来看,制订较早的仍是挥发酚的分析方法,如:

ASTM D1783-1991^[44]、EPA420.1-1978^[45]、EPA9065-1986^[46]、JIS K0400-28-10-1999^[47]、CNS9181-1982等^[48],均一致采用4-氨基安替比林分光光度法。但是该方法测定的是挥发酚总量,不能区别不同类型的酚。而酚类化合物种类繁多,对水体环境的危害程度又各异,测定挥发酚含量不能全面反映水质受污染状况。因此仍需对毒害性较强的酚类化合物单独制订具体的分析方法标准。因而,上世纪九十年代及本世纪初,发达国家、地区及国际组织陆续制订出台了基于气相色谱及气相色谱质谱技术的水中多种酚类化合物的分析方法标准,详见表 错误! 未找到引用源。-1。从当今的分析方法发展趋势,液相色谱及液相色谱技术应用于水中酚类化合物的检测近年来有所报道,但目前仍未被纳入分析方法标准体系。

发达国家、地区及国际组织制订出台水中多种酚类化合物的现行分析方法标准,其测定项目以苯酚、甲酚类、氯酚类、硝基酚类等多种一元酚类化合物为主,采用的样品前处理技

术主要为有机溶剂液液萃取或固相萃取，仪器分析方法为气相色谱氢火焰检测器法、衍生化电子捕获检测法或气相色谱质谱法。本方法标准的名称为“水质 酚类化合物的测定 液液萃取/气相色谱法”，测定项目为13种一元酚类化合物，也涵盖了苯酚、甲酚类、氯酚类、硝基酚类，因此本方法标准的主要制订内容基本与国外一致。

气相色谱法是用来测定水中酚类化合物的常用技术，具有分析速度快、分辨率高、分离度好等优点。氢火焰检测器法可直接测定各种酚类化合物，无需复杂的衍生化样品前处理，灵敏度较好，且易于推广应用。衍生化后用电子捕获检测器法测定，能进一步提高酚类化合物的分析灵敏度，但是需要用溴代甲基五氟苯、五氟苯甲酰氯、乙酸酐、双（三甲基硅基）三氟乙酰胺、七氟丁酸酐、三甲基氯硅烷或重氮甲烷等衍生化试剂进行衍生化反应。衍生化试剂毒性大、操作过程手续烦琐、影响衍生化效率因素多，应用受到较大限制，且较难寻找到对各类取代酚均有较好衍生化效果的通用型衍生化试剂。因此，本方法在制订中确定选用气相色谱氢火焰检测器法。另外，气相色谱质谱法测定酚类化合物另有国标制订项目（项目编号为897），因而本方法标准不予考虑。

本方法标准的制订主要借鉴了EPA604和EPA8041A-2007的样品前处理及仪器分析条件，参考了EPA3650B进行酸碱分配和溶剂反萃取的净化步骤。

3.2 国内相关分析方法研究

（1）说明国内相关污染物分析方法的特点、应用情况

目前国内水中酚类化合物的监测分析方法标准体系尚不完善，仅针对挥发酚及少数几种氯酚类化合物制订了标准，水体的适用范围也很有限，现行的相关分析方法标准见表3-3，相应的标准特性指标见表3-4。

表 错误！未找到引用源。-3 国内相关监测分析方法标准

序号	标准号	标准名称	适用范围	测定项目	方法简介
1	HJ502-2009	水质 挥发酚的测定 溴化容量法	高浓度工业废水	挥发酚	被蒸馏出的酚类化合物与溴生成溴代三溴酚, 其与碘化钾反应生成游离碘, 用硫代硫酸钠溶液滴定释出的游离碘, 根据其消耗量计算出挥发酚的含量。
2	HJ503-2009	水质 挥发酚的测定 4-氨基安替比林分光光度法	地表水、地下水、饮用水、工业废水及生活污水	挥发酚	被蒸馏出的酚类化合物, 与4-氨基安替比林反应生成橙红色染料, 用三氯甲烷萃取后测定吸光度。地表水、地下水及饮用水为萃取法; 工业废水及生活污水为直接法。
3	HY003.4-91	海洋监测规范——4-氨基安替比林分光光度法	海水及工业排污口水体	挥发酚	同上, 萃取法测定。
4	GB9803-1988	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	被蒸馏出的五氯酚, 在硼酸盐缓冲液存在下, 与藏红T生成紫红色络合物, 用乙酸异戊酯萃取后测定吸光度。
5	HJ591-2010	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	对于水样中的五氯酚采用正己烷液液萃取, 乙酸酐衍生化后气相色谱电子捕获检测器法测定。
6	GB5750.10-2006	生活饮用水标准检验方法——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	对于水样中的氯酚类化合物采用正己烷和乙酸乙酯液液萃取, 乙酸酐衍生化后气相色谱电子捕获检测器法测定。
7	GB5750.10-2006	生活饮用水标准检验方法——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	对于水样中的氯酚类化合物采用固相聚丙烯酸酯萃取头萃取, 气相色谱电子捕获检测器法测定。
8	《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	对于水样中的酚类化合物采用二氯甲烷液液萃取, N, O-双三甲基硅基三氟乙酰胺(BSTFA)衍生化后气相色谱质谱法测定。
9	《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	对于水样中的酚类化合物采用GDX-502树脂吸附, 液相色谱紫外检测器法测定。

表 错误！未找到引用源。-4 国内相关监测分析方法标准的特性指标

序号	标准号	标准名称	检出限	相对标准偏差 (%)	相对误差或加标回收率 (%)
1	HJ502-2009	水质 挥发酚的测定 溴化容量法	0.1mg/L	≤5.0%	-5.0%~-2.0%
2	HJ503-2009	水质 挥发酚的测定 4-氨基安替比林分光光度法	萃取法： 0.3μg/L；直接法： 10μg/L	萃取法：≤ 10.1%；直接法： ≤2.2%	萃取法：-2.6%~ 3.5%；直接法： -1.7%~0.8%
3	HY003.4-91	海洋监测规范——4-氨基安替比林分光光度法	10mg/L	≤7.3%	0.045
4	GB9803-1988	水质 五氯酚的测定 藏红T分光光度法	0.01mg/L	0.055	0.967
5	HJ591-2010	水质 五氯酚的测定 气相色谱法	毛细管柱： 0.01μg/L；填充柱： 0.02μg/L	毛细管柱：≤ 7.1%；填充柱： ≤9%	毛细管柱： 81.8%~104%；填充柱： ≥90%
6	GB5750.10-2006	生活饮用水标准检验方法——衍生化气相色谱法	0.04~3.2μg/L	1.9~14.1%	82.6~105%
7	GB5750.10-2006	生活饮用水标准检验方法——顶空固相微萃取气相色谱法	0.05~0.2μg/L	1.0~9.8%	86.0~116%
8	《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	0.7~1.9ng/L	2.4~5.5%	97.3~108.7%
9	《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	0.6~2.4μg/L	1.2~11.3%	85.6~104.2%

(2) 说明与本方法标准的关系

国内水中酚类化合物的监测分析方法标准,就水体适用范围而言,除挥发酚外,仅有五氯酚的方法标准(HJ591-2010)适用于地表水、地下水、工业废水及生活污水等。而2-氯酚、2,4-二氯酚、2,4,6-三氯酚、五氯酚的方法标准(GB5750.10-2006)仅适用于生活饮用水及其水源水。就测定项目而言,仅挥发酚及少数几种氯酚类化合物制订了标准,苯酚、甲酚类及硝基酚类化合物均没有相应的方法标准。就检测方法本身而言,HJ591-2010和GB5750.10-2006均采用乙酸酐衍生化后气相色谱电子捕获检测器法测定,操作过程复杂,仅适用于氯酚类化合物。

本方法标准可适用于地表水、地下水、工业废水及生活污水等多种水体,采用液液萃取-气相色谱氢火焰检测器法,可测定涵盖苯酚、甲酚类、氯酚类、硝基酚类等13种一元酚类化合物,其它酚类化合物经方法适用性试验也可参照本方法标准测定。本方法标准适用范围广、涵盖化合物种类多,操作简单,易于推广,与现行的相关国内水中酚类化合物的监测分

析方法标准差异较大，具备制订的必要。

4 标准制修订的基本原则和技术路线

4.1 标准制修订的基本原则

本标准编制时参考国内外标准及文献的方法技术，兼顾国内现有监测机构的能力和实际情况，确保方法标准的科学性、先进性、普遍适用性和可操作性，易于推广，符合《国家环境保护标准制修订工作管理办法》和《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》（HJ 168-2010）的要求。保证所编制的方法检出限和测定范围能满足相关环保标准和环保工作的要求，方法准确可靠，能满足各项方法特性的要求，经过验证确保方法的准确可靠。

- (1) 建立的标准分析方法能够满足各项方法特性指标的要求；
- (2) 建立的标准分析方法的准确度、精密度和灵敏度达到国外同类方法的同等水平；
- (3) 建立的标准分析方法符合我国目前检测设备仪器和试剂、材料的供应条件；
- (4) 建立的标准分析方法符合监测行业人员的技术水平，能被国内主要的环境分析实验室所使用并达到所规定的要求；
- (5) 建立的标准分析方法具有普遍适用性，易于推广使用。

4.2 标准制修订的技术路线

标准编制组查阅国内外相关标准和文献资料，设计初步技术路线，在借鉴国外标准（主要是美国EPA方法8041A、604和3650B）的基础上，对有关内容进行整理修改，参照其他文献和通过实验摸索实验条件，撰写开题报告，组织专家论证。根据专家论证意见，确定详细实验方案，进行实验室内的条件优化试验，主要是明确水体适用范围和测定项目，建立样品前处理萃取、净化前处理及色谱分析条件、开展方法检出限、精密度及准确度等特性指标试验。编写标准草案，通过6家实验室方法验证，完成标准征求意见稿和编制说明并在全国范围征求意见并汇总，在此基础上编制标准文本送审稿和编制说明，审查通过后，最终提交标准报批稿。

(1) 标准拟采用的分析测试技术方案的理由

本项目是新制订标准，主要是根据国内外环境质量标准及排放标准的要求，结合我国仪器设备现状和监测能力现状，建立液液萃取-气相色谱氢火焰检测器法测定水体中多种酚类化合物的分析方法标准。选择合适的有机溶剂萃取水体中的酚类化合物，使用相对普及的气相色谱-氢火焰检测器，采用合适的色谱条件对国内外关注度高、毒型较强的苯酚、甲酚、氯酚、硝基酚等多种酚类化合物进行分离测定。

本标准拟选择商品化的多种酚类化合物混合标准溶液作为标准参考物质,通过气相色谱条件摸索(主要是色谱柱的选择及色谱分离条件的优化),实现多组分酚类化合物同时测定。必要时考虑使用双柱定性。在样品前处理过程中,主要是选择液液萃取的有机溶剂种类、用量及是否需要净化处理。为减少水样基质带来的其它有机物的干扰,考虑在必要时(如废水样品)增加净化步骤。利用酚类化合物在碱性介质中成盐溶于水的特点,参照EPA3650B^[49]方法进行酸碱分配、溶剂反萃取方式做净化处理。

(2) 今后国内环境监测工作应用拟采用的分析测试技术方案前景分析

目前,就国内环境监测系统相关仪器设备的装备情况而言,地市级环境监测站均配备有气相色谱、气相色谱质谱等大型分析仪器;绝大多数监测站配备有手动液液萃取装置,少数站甚至配备有自动液液萃取装置。因而,在硬件配备上均具备检测水质中酚类化合物的能力。

今后,国内环境监测工作应用拟采用的分析测试技术方案前景主要取决于标准方法的操作性和难易程度。液液萃取—气相色谱法,水样前处理操作相对简单,应用前景预计较好。

(3) 详细的技术路线图

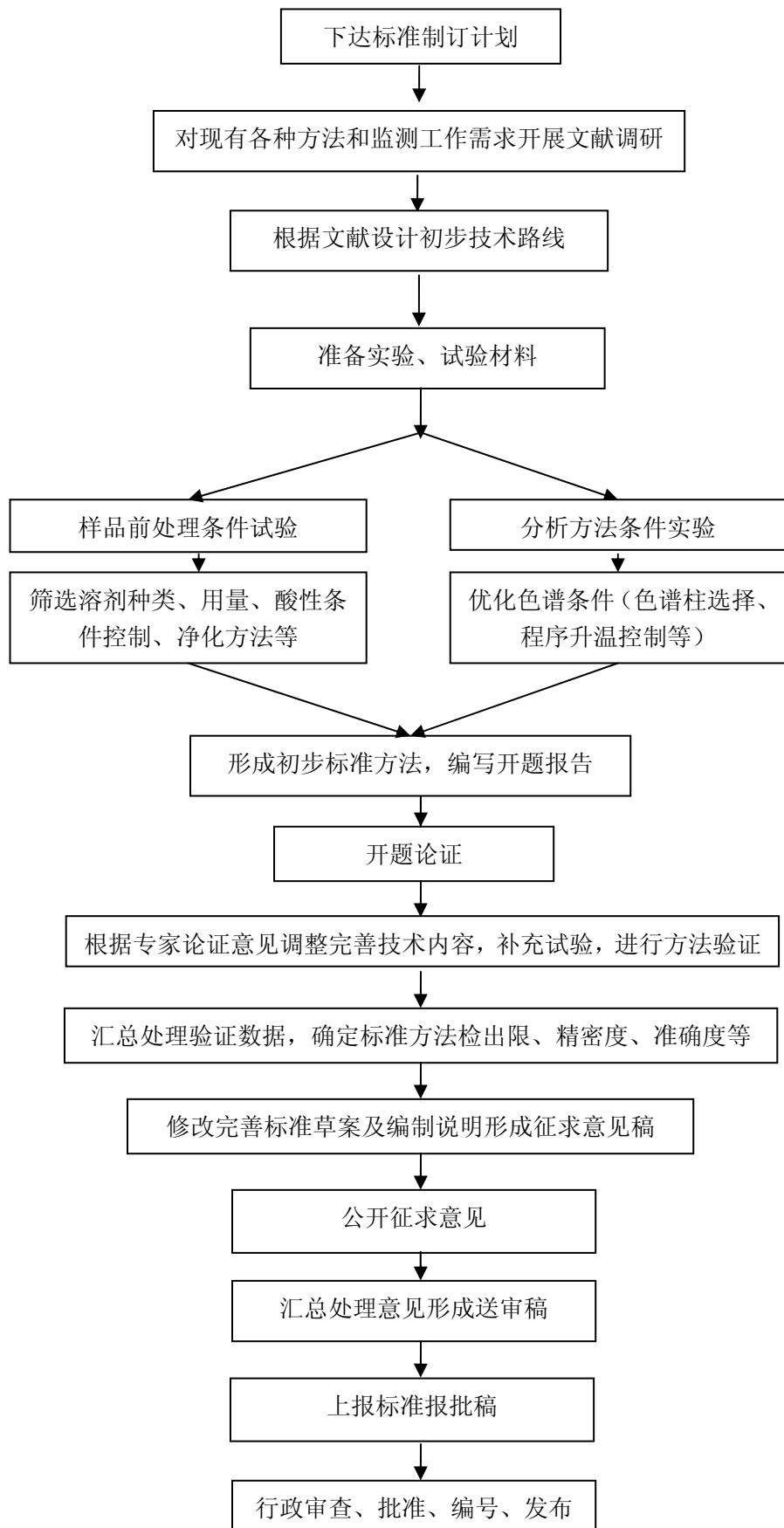


图 错误！未找到引用源。-1 标准制订的技术路线图

5 方法研究报告

5.1 研究目的

5.1.1 本标准适用的环境要素和被测对象的确定

本标准名称为《水质 酚类化合物的测定 液液萃取/气相色谱法》，故被测对象是各类水体样品中的酚类化合物。查阅国内外相关标准及文献资料发现：酚类化合物在我国工农业生产中广泛使用，被列为重点的环境污染物并规定了环境质量标准和排放标准限值。环境中主要的酚类化合物有苯酚、甲酚、氯酚和硝基酚等，我国环境优先污染物黑名单的68种水环境优先污染物中包含五种酚类化合物，分别是苯酚、2-氯酚、2,4,6-三氯酚、五氯酚和4-硝基酚。酚类化合物对环境的污染问题一直备受关注，主要国家、地区及国际组织均将其列入主要监测项目或优先监测的污染物黑名单，也规定了环境质量环境或排放标准限值。

在开题之初，标准编制组将本次方法标准研究的目标化合物确定为苯酚、间甲酚、2,4-二甲酚、2-氯酚、2,4-二氯酚、2,4,6-三氯酚、对氯间甲酚、4-硝基酚和五氯酚，共计9种。由于考虑到硝基酚类化合物有单独的国标制订计划《水质 硝基酚类的测定 固相萃取/气相色谱-质谱法》（项目编号904），编制组没有将硝基酚类化合物纳入本方法标准。但在开题论证会上专家组提出增加目标化合物种类，故在之后的方法研究中，编制组增加了4-氯酚、2-硝基酚、2,4-二硝基酚和2-甲基-4,6-二硝基酚这4种酚类化合物，将目标化合物增至13种。

对于本标准适用的环境要素，在方法研究初期，编制组限定的适用范围为地表水、生活污水和工业废水的测定。在开题论证会上专家组提出增加地下水，标准编制组通过进一步的条件实验，调整本标准方法适用的环境要素为地表水、地下水、生活污水和工业废水。

最终确定本标准适用于地表水、地下水、生活污水和工业废水等水体中酚类化合物（包括苯酚、间甲酚、2,4-二甲酚、2-氯酚、4-氯酚、2,4-二氯酚、2,4,6-三氯酚、对氯间甲酚、五氯酚、2-硝基酚、4-硝基酚、2,4-二硝基酚和2-甲基-4,6-二硝基酚）的测定。水中其它的酚类化合物经方法适用性试验，也可参考使用本分析方法标准。

5.1.2 本标准拟达到的特性指标

参考HJ502-2009（表 错误！未找到引用源。-1中[A]）、HJ503-2009（表 错误！未找到引用源。-1中[B]）、HJ591-2010（表 错误！未找到引用源。-1中[C]）、GB5750.10-2006（表 错误！未找到引用源。-1中[D]）、EPA604（表 错误！未找到引用源。-1中[E]）以及GB3838-2002（表 错误！未找到引用源。-1中[F]）和GB8978-1996（表 错误！未找到引用

源。-1中[G])，确定本标准拟达到的各目标化合物的方法检出限<1.0~5.0 $\mu\text{g}/\text{L}$ 、测定下限<4.0~20.0 $\mu\text{g}/\text{L}$ ，检出限拟定依据详见表 错误！未找到引用源。-1。本标准最终确定的检出限和测定下限是依据6个实验室方法检出限最大值及最大值的4倍建立。由于气相色谱法对酚类化合物检测的线性范围较宽，如果水样浓度较高或较低，实际测定时可以适当调整水样前处理体积，所以在标准中建议不写方法的测定上限。参考EPA8000C^[50]、EPA604、EPA525.2、EPA625及HJ168-2010中的部分规定，拟制定本标准的质控指标为相对标准偏差<20%、平均加标回收率在60~130%之间。

表 错误！未找到引用源。-1 方法检出限拟定依据

单位: mg/L

序号	名称	各个标准的方法检出限					标准限值		拟定值
		[A]	[B]	[C]	[D]	[E]	[F]	[G]	
1	挥发酚	0.1	0.0003 ~0.01	/	/	/	0.002	0.5~ ~0.1 2.0	/
2	苯酚	/	/	/	/	1.4×10^{-4}	/	0.3~ 1.0	0.001
3	2-氯酚	/	/	/	3.2×10^{-3}	3.1×10^{-4}	/	/	0.002
4	间甲酚	/	/	/	/	/	/	0.1~ 0.5	0.001
5	2-硝基酚	/	/	/	/	4.5×10^{-4}	/	/	0.002
6	2,4-二甲酚	/	/	/	/	3.2×10^{-4}	/	/	0.001
7	2,4-二氯酚	/	/	/	4.0×10^{-4}	3.9×10^{-4}	0.093	0.6~ 1.0	0.002
8	对氯间甲酚	/	/	/	/	3.6×10^{-4}	/	/	0.001
9	4-氯酚	/	/	/	/	/	/	/	0.002
10	2,4,6-三氯酚	/	/	/	$4.0 \sim 5.0 \times 10^{-5}$	6.4×10^{-4}	0.2	0.6~ 1.0	0.002
11	2,4-二硝基酚	/	/	/	/	0.013	/	/	0.005
12	4-硝基酚	/	/	/	/	2.8×10^{-3}	/	/	0.002
13	2-甲基-4,6-二硝基酚	/	/	/	/	0.016	/	/	0.005
14	五氯酚	/	/	1.0×10^{-5}	$3.0 \sim 20.0 \times 10^{-5}$	7.4×10^{-3}	0.009	5~10	0.002

5.1.3 本标准分析方法的确定

本标准采用气相色谱-氢火焰检测器测定酚类化合物。为提高某些酚类化合物的灵敏度，EPA 604 方法推荐对酚类化合物衍生化后用电子捕获检测器进行测定，推荐使用的衍生化试

剂有2,3,4,5,6-五氟苄基溴和重氮甲烷。由于化合物结构位阻的原因,2,4-二硝基酚和2-甲基-4,6-二硝基酚不能与前者发生衍生化反应,且重氮甲烷的使用风险比较大,操作不当可引发爆炸。鉴于水环境质量标准和污水排放标准中对酚类化合物的浓度限值的要求,直接用氢火焰检测器测定已能满足要求,而且直接测定可避免衍生化效率以及杂质参与反应等对测定的影响。而且标准编制组试验了五氟溴苄衍生化后进行气相色谱质谱分析,由于衍生化后各组分的质谱碎片信息极其相似,在质谱上无法辨别同类型酚类化合物的出峰顺序,给定性分析也带来了很大的困难。鉴于上述原因,本标准采用气相色谱-氢火焰检测器直接测定的分析方法。

5.2 方法原理

在酸性条件下($\text{pH} < 3$),将水样中的酚类化合物用二氯甲烷与乙酸乙酯混合溶剂液液萃取进入有机相,有机相萃取液,经毛细管色谱柱分离,用气相色谱-氢火焰检测器法测定,根据保留时间定性,外标法定量。

对存在其它有机物干扰的生活污水或工业废水样品,可将有机相萃取液以二氯甲烷与正己烷混合溶剂稀释后,用碱性水溶液反萃取,利用酚类化合物在碱性水溶液中转变成水溶性酚盐的特性,弃去含杂质有机相部分,保留水相部分,随后调节成酸性用二氯甲烷与乙酸乙酯混合溶剂再次萃取水中酚类化合物,浓缩定容后测定。

水样中可能共存在氢火焰检测器上有响应的有机物干扰测定,通过在样品前处理阶段对有机相萃取液进行酸碱分配净化,以去除大多数不溶于碱性水溶液的有机物干扰;还可通过改变色谱条件,使酚类化合物与其它干扰物分离,必要时可采用双柱分析做定性确认。

5.3 试剂和材料

5.3.1 酚类化合物标准溶液

酚类化合物标准溶液为定制的有证混合标准物质。本方法的目标化合物无现成的混合标准溶液。考虑到使用的便利性、仪器的灵敏度及保证方法验证的准确性,定制含13种目标化合物的混合标准溶液。考虑到不同取代酚在气相色谱氢火焰检测器上的响应不同,为方便开展方法检出限试验,编制组将13种酚类化合物分三个浓度梯度定制,混标储备液浓度分别为500、1000和2500mg/L。

5.3.2 萃取剂的选择

酚类化合物属半挥发性极性化合物,液液萃取时,选择疏水性有机溶剂做萃取剂,利用被测组分在水与有机溶剂之间的溶解度差进行萃取。为了选择性地萃取被测组分,以使用极性接近于被测组分的溶剂为好。从水中萃取半挥发性有机物时,一般用正己烷、苯、醚、乙

酸乙酯、二氯甲烷等挥发性有机溶剂。正己烷对脂肪族碳氢化合物等非极性物质的萃取、苯对芳香族化合物的萃取、醚及乙酸乙酯等对极性大的含氧化合物的萃取较为合适。而二氯甲烷对非极性到极性的宽范围的化合物都有较高的萃取率，而且由于其沸点低，萃取后易于浓缩，密度比水大，分液操作容易以及不易燃等优点，适用于多组分同时分析。因此，本标准利用其优点，选择二氯甲烷作为前处理萃取剂。

但标准编制组在方法条件试验中发现，二氯甲烷对酚类化合物的萃取效果不是很好，大多数酚类化合物的加标回收率仅在 50%-70% 之间。随后，编制组在试验中比较了二氯甲烷、二氯甲烷：正己烷和二氯甲烷：乙酸乙酯混合不同比例的萃取效率，结果显示使用二氯甲烷和乙酸乙酯混合溶剂，可以有效提高萃取效率，萃取效率的比较表见表 错误！未找到引用源。-2。随着乙酸乙酯比例的增大，萃取效率提高显著，特别是硝基酚类化合物，回收率明显提高。但由于乙酸乙酯相对于二氯甲烷而言，在水中的溶解度大，且密度比水小，所以乙酸乙酯的比例过高，萃取损失反而大，且混合溶剂在上层，分液操作麻烦。本标准最终选择体积比 1:1 的二氯甲烷和乙酸乙酯混合溶剂来萃取水样。

表 错误！未找到引用源。-2 不同萃取剂萃取效率的比较

单位：%

二氯甲烷：乙酸乙酯	1:0	4:1	3:1	2:1	1:1	1:2	1:3
苯酚	42.2	55.6	67.3	75.5	80.6	73.2	68.6
2-氯酚	59.6	73.1	81.6	80.0	87.3	79.8	71.1
间-甲酚	42.0	61.5	70.6	74.0	78.8	73.8	70.8
2-硝基酚	39.6	79.1	84.2	89.4	93.0	82.4	74.3
2,4-二甲酚	47.4	63.1	66.6	71.5	71.1	60.1	62.0
2,4-二氯酚	62.7	84.6	89.8	95.1	100.6	86.2	82.7
4-氯-3-甲酚	52.6	77.8	83.8	87.7	92.7	81.6	80.9
4-氯酚	66.2	82.7	84.2	89.8	91.0	84.9	80.4
2,4,6-三氯酚	70.6	89.9	91.8	93.8	102.4	88.3	88.7
2,4-二硝基酚	52.4	66.9	72.2	74.7	83.1	73.1	68.3
4-硝基酚	42.2	63.2	72.2	75.4	80.6	76.6	75.2
2-甲基-4,6-二硝基酚	62.4	81.2	88.2	91.1	95.5	84.8	80.4
五氯酚	74.2	83.0	89.1	92.6	98.6	89.2	84.5

5.4 仪器和设备

5.4.1 气相色谱仪的选择

本方法标准对气相色谱仪的要求，只要求带分流/不分流进样口和氢火焰检测器，无其它特殊要求，如配备液体自动进样器则更佳。

5.4.2 色谱柱的选择

当今气相色谱分析的色谱柱基本使用弹性石英毛细管色谱柱。色谱柱的选择是气相色谱

操作条件确定的重要方面，主要涉及柱的固定液、柱长、内径、膜厚等。一般对于酚类等半挥发性有机物，选用的色谱柱多为甲基硅烷或 5%苯基-95%甲基硅烷；长度为 25~30m；内径为 0.2~0.32mm；膜厚为 0.1~0.5μm。因此，在本方法标准中首先考虑选择商品化的 DB-5 弹性石英毛细管色谱柱。经试验确认，该色谱柱能较好分离本方法中的所有目标化合物，可以满足分析要求，而且作为通用柱，其在实验室间的方法验证时比较容易获得。

但考虑到，由于使用气相色谱法定性、定量，为了避免色谱分离造成的杂质干扰问题，在必要时应采取双柱定性。因此，编制组还筛选了可分析酚类化合物的中等极性色谱柱并进行条件优化。所筛选的中等极性色谱柱为 50%苯基-50%甲基硅烷；长度为 25~30m；内径为 0.2~0.32mm；膜厚为 0.1~0.5μm。

由于分析的酚类化合物种类较多，编制组先后选取与非极性及中等极性的同等极性的质谱柱在气质联用仪上确定各种化合物的出峰顺序，再在气相色谱仪上做程序升温条件优化试验，以满足各组分的良好色谱分离。编制组还结合实验水样的出峰情况，为分离杂质干扰，进一步改善程序升温条件。

5.5 样品

5.5.1 对采样容器和样品贮存的要求

因酚类化合物为半挥发性有机物，并在低浓度时不稳定，故采样用棕色硬质玻璃瓶，在 pH<3 的情况下，4℃以下条件避光冷藏保存，以延缓其化学和生物化学反应，防止待测组分的分解。

为掌握样品贮存时间，标准编制组将采集后的实际水样加标后，在 pH<3 的情况下，当天及放置 1 天、2 天、3 天、5 天、7 天和 9 天后分别按样品分析全过程步骤测定，测得的加标回收率如表 错误！未找到引用源。-3 所示；对实际加标水样的萃取液，在当天及放置 3 天、7 天、10 天、14 天和 20 天后分别测定，测得值如表 错误！未找到引用源。-4 所示。由此可见，水样采集后应尽快测定，若水样不能及时测定，则必须在 7 天内萃取。萃取液在 4℃下避光保存，应在 20 天内分析完毕。

表 错误！未找到引用源。-3 实际加标水样保存试验

单位：%

加标回收率	当天	放 1 天	放 2 天	放 3 天	放 5 天	放 7 天	放 9 天
苯酚	94.8	84.9	77.6	64.5	59.4	54.2	41.7
2-氯酚	93.0	81.4	63.0	57.9	56.5	55.2	45.6
间-甲酚	96.1	87.6	82.4	69.8	65.4	60.9	45.4
2-硝基酚	93.6	82.4	73.2	62.7	57.0	51.2	38.2
2,4-二甲酚	83.6	83.5	76.2	68.5	64.2	60.0	43.3

2,4-二氯酚	96.9	88.2	80.1	71.2	66.9	62.6	46.7
4-氯-3-甲酚	97.8	90.2	88.4	76.0	71.6	67.3	52.2
4-氯酚	99.6	91.0	88.6	75.8	71.7	67.6	49.7
2,4,6-三氯酚	100.5	90.2	88.9	75.1	71.1	67.2	50.5
2,4-二硝基酚	89.8	84.5	81.0	67.4	60.9	54.3	50.3
4-硝基酚	100.3	96.2	92.9	81.7	80.9	80.0	78.3
2-甲基-4,6-二硝基酚	93.4	88.1	78.5	69.1	66.8	64.5	63.7
五氯酚	100.1	89.5	89.1	85.1	78.9	72.7	72.2
平均值	95.4	87.5	81.5	71.1	67.0	62.9	52.1

表 错误！未找到引用源。-4 实际加标水样萃取液保存试验

单位：%

加标回收率	当天	放 3 天	放 7 天	放 10 天	放 14 天	放 20 天	放 30 天
苯酚	94.8	92.4	84.5	83.5	81.8	80.1	70.0
2-氯酚	93.0	88.7	78.9	78.1	76.4	76.2	69.0
间-甲酚	96.1	95.4	83.2	81.9	81.6	80.9	74.5
2-硝基酚	93.6	86.4	77.8	75.9	74.5	73.7	68.0
2,4-二甲酚	83.6	79.3	71.7	66.4	66.2	63.0	60.6
2,4-二氯酚	96.9	90.2	81.2	81.0	78.4	77.1	71.7
4-氯-3-甲酚	97.8	88.9	81.4	80.0	78.5	78.3	71.5
4-氯酚	99.6	95.2	86.6	86.1	84.6	81.2	80.6
2,4,6-三氯酚	100.5	92.3	87.1	85.8	82.6	81.4	74.7
2,4-二硝基酚	89.8	84.8	82.0	80.9	77.1	74.5	71.7
4-硝基酚	100.3	96.3	94.0	93.1	90.5	89.4	81.8
2-甲基-4,6-二硝基酚	93.4	93.3	91.0	90.1	85.9	84.5	78.4
五氯酚	100.1	97.9	94.7	90.7	88.3	88.2	81.0
平均值	95.4	90.9	84.2	82.6	80.5	79.1	73.3

5.5.2 关于取样量的确定

由于地表水和地下水中的酚类化合物含量较低，为达到定性和定量目的，量取500ml的水样量萃取。对于高浓度污水和废水样品，可以减少水样的萃取取样量或不经浓缩直接进样。

5.5.3 关于氯化钠的使用

在水样中加入盐（通常是NaCl），可以降低酚类化合物在水中的溶解度，从而提高酚类化合物的萃取效率，同时可以避免严重乳化现象的发生。氯化钠的加入量，可根据实际水样的具体情况而定。对于地表水和地下水样品，氯化钠建议加入量为500ml中加入30g；生活污水和工业废水可适当提高加入比例。

5.5.4 萃取 pH 条件的选择

酚类化合物属于酸性化合物，需要在酸性条件下萃取。标准编制组对于水样酸度调节进行了试验，比较了pH=3、pH=2和pH<2这三种条件下的萃取效率，结果显示加标回收率相

对稳定，没有明显差别。本标准方法最终选择在 pH<3 的条件下进行水样萃取。

5.5.5 溶剂的使用量和萃取剂次数的选择

溶剂的使用量和萃取次数对水中酚类化合物的萃取效率有一定影响。水样的萃取效率会随溶剂使用量的增大而提高，但考虑到溶剂使用量大对环境的危害、浓缩的耗时及前处理成本，应该在达到一定质控要求的前提下，尽量减少溶剂的使用量。标准编制组在 pH<3 的条件下，用 60ml 体积比 1:1 的二氯甲烷与乙酸乙酯混和溶剂萃取空白加标水样，分别收集 3 次萃取液进行测定。试验结果表明，用混合溶剂萃取 1 次比萃取 2 次的回收率略低，酚类化合物的萃取回收率在 70~100% 之间；萃取 2 次，酚类化合物的萃取回收率多数大于 90%；萃取 3 次，在第 3 次萃取液中酚类化合物基本未检出，萃取试验结果详见表 错误！未找到引用源。-5。因此，本标准方法建议水样的萃取次数定为 2 次或 2 次以上。

表 错误！未找到引用源。-5 不同萃取次数萃取效率的比较表

单位：%

化合物名称	第 1 次萃取液	第 2 次萃取液	第 3 次萃取液	合计
苯酚	80.6	5.4	0.0	86.0
2-氯酚	87.3	5.7	1.2	94.1
间-甲酚	78.8	0.0	0.0	78.8
2-硝基酚	93.0	2.8	0.9	96.7
2,4-二甲酚	71.1	0.0	0.0	71.1
2,4-二氯酚	100.6	1.9	0.0	102.4
4-氯-3-甲酚	92.7	3.0	0.0	95.7
4-氯酚	91.0	1.7	0.0	92.7
2,4,6-三氯酚	102.4	1.2	0.0	103.6
2,4-二硝基酚	83.1	8.2	3.1	94.5
4-硝基酚	80.6	8.6	0.0	89.2
2-甲基-4,6-二硝基酚	95.5	4.9	1.9	102.3
五氯酚	98.6	1.5	2.1	102.2

5.5.6 实际水样的测定

由于本标准方法的水质适用范围较广，涉及地表水、地下水、生活污水和工业废水，为评估本标准在实际监测分析工作的使用效果，标准编制组采集了各类实际水样进行测定，测定结果详见表 错误！未找到引用源。-6。

表 错误！未找到引用源。-6 实际水样测定结果

单位：mg/L

化合物名称	地表水 -水库	地表水 -江水	地下水	炼化 废水	钢铁 废水	化工 废水	医院	污水 处理厂
苯酚	ND	ND	ND	2.20	8.95	ND	0.003	0.002
2-氯酚	ND	ND	ND	ND	0.045	5.01	0.003	ND
间-甲酚	ND	ND	ND	ND	2.82	ND	0.032	ND

2-硝基酚	ND	ND	ND	0.686	ND	ND	ND	ND
2,4-二甲酚	ND	ND	ND	0.443	0.118	0.114	ND	ND
2,4-二氯酚	ND	ND	ND	1.91	0.393	0.006	0.009	ND
4-氯-3-甲酚	ND	ND	ND	0.833	0.095	0.006	ND	ND
4-氯酚	ND	ND	ND	1.32	0.343	ND	ND	ND
2,4,6-三氯酚	ND	ND	ND	1.43	0.086	0.009	ND	ND
2,4-二硝基酚	ND	ND	ND	4.69	0.426	0.030	0.008	0.007
4-硝基酚	ND	ND	ND	ND	ND	0.020	0.002	ND
2-甲基-4,6-二硝基酚	ND	ND	ND	2.29	0.314	0.018	0.007	ND
五氯酚	ND	ND	ND	1.92	0.111	0.009	0.005	ND

5.5.7 碱性分配净化试验

标准编制组在实际废水样品分析中发现,由于存在较为复杂的基质干扰,酚类化合物在气相色谱上定性较为困难。由于酚类化合物的酸性较强,在碱性介质中倾向于形成盐而溶于水,在酸性介质中又重新形成中性分子而易于被有机溶剂提取。利用酚类化合物的这种特性,标准编制组参考 EPA 3650B^[29] 方法对萃取液进行酸碱分配净化,以去除大多数不溶于碱性水溶液的杂质干扰。标准编制组试验了多种实际废水样品,证明该净化方案,净化效果较好,的确有助于色谱定性。部分净化前后的工业废水测定比较谱图见图 错误! 未找到引用源。-1 至图 错误! 未找到引用源。-4。

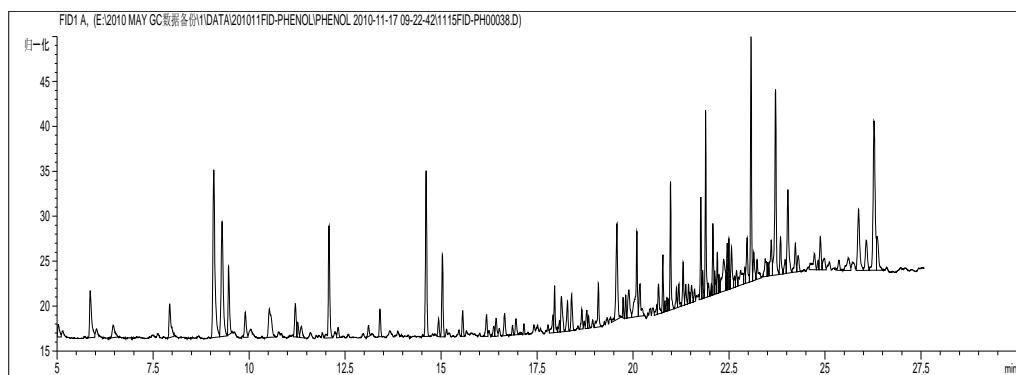


图 错误! 未找到引用源。-1 工业废水 A 萃取液 (未净化)

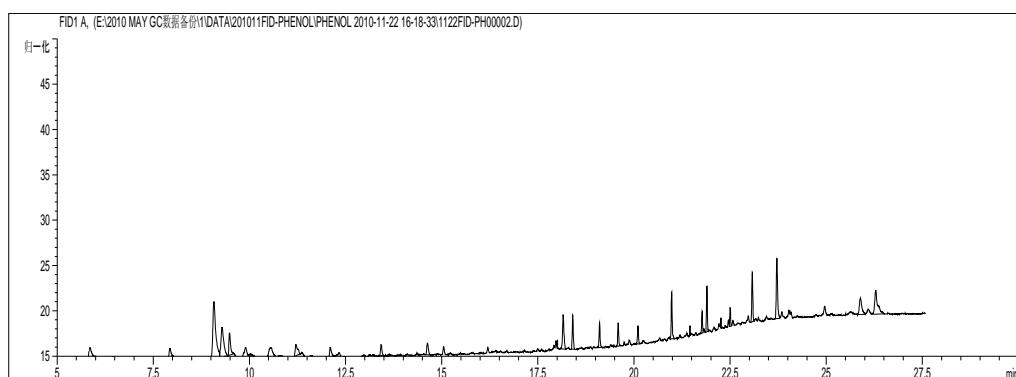


图 错误! 未找到引用源。-2 工业废水 A 萃取液 (酸碱净化后)

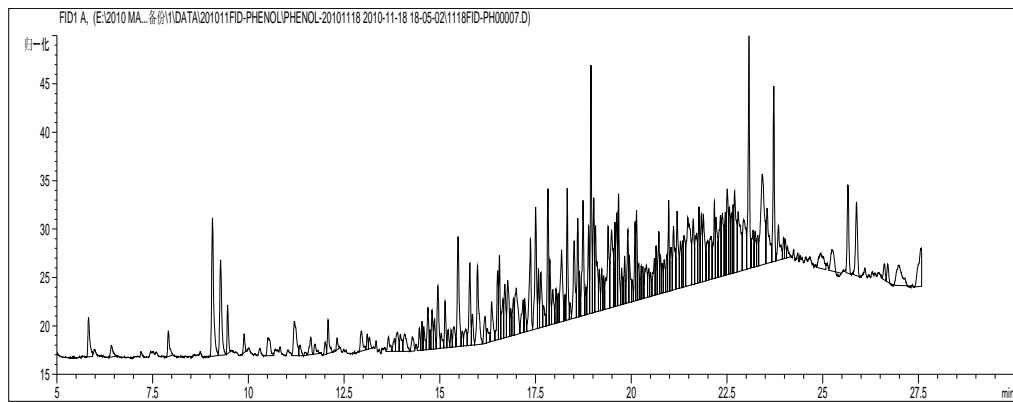


图 错误！未找到引用源。-3 工业废水 B 萃取液（未净化）

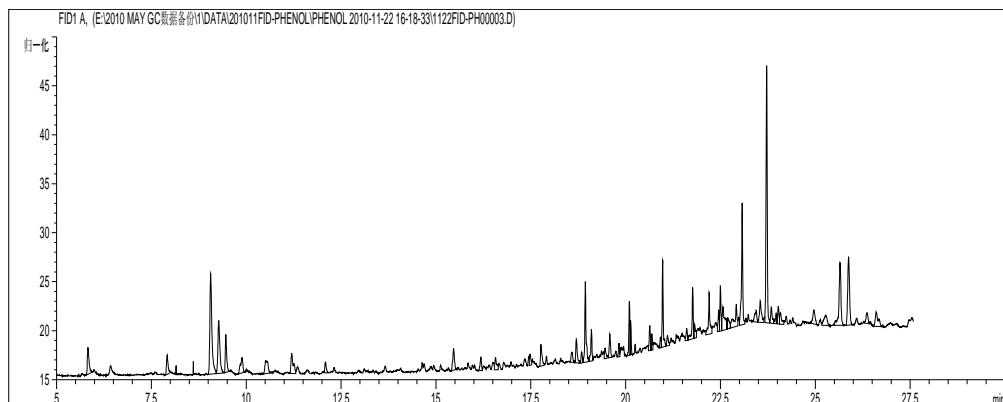


图 错误！未找到引用源。-4 工业废水 B 萃取液（酸碱净化后）

标准编制组试验了在碱性介质中反萃取 pH 对回收率的影响。在碱性反萃取这一环节中，收集有机相进行浓缩测定，以考察反萃取效率，比较了在 pH=9、pH=12、和 pH>12 这三种情况下，分别反萃取 1 次的结果，如表 错误！未找到引用源。-7 所示。表 错误！未找到引用源。-7 说明反萃取要在水相 pH>12 时才能保证大部分目标酚类化合物得以在水相中保留，但甲酚类还是损失较多。

表 错误！未找到引用源。-7 pH 对碱性反萃取效率的影响

单位：%

化合物名称	pH=9		pH=12		pH>12	
	反萃取损失率	酸性萃取效率	反萃取损失率	酸性萃取效率	反萃取损失率	酸性萃取效率
苯酚	30.2	62.4	18.6	72.0	17.4	72.3
2-氯酚	20.8	72.0	14.7	74.6	15.3	76.6
间-甲酚	51.2	42.4	35.6	61.6	28.7	69.5
2-硝基酚	14.5	76.0	11.4	78.4	10.2	73.3
2,4-二甲酚	73.2	17.6	58.4	33.6	40.5	55.0
2,4-二氯酚	23.3	69.6	17.9	76.0	12.6	84.0
4-氯-3-甲酚	51.7	36.0	43.2	55.2	26	77.3
4-氯酚	19.4	75.2	15.6	78.4	14.7	80.4

2,4,6-三氯酚	23.1	73.6	20.5	77.6	13.9	85.0
2,4-二硝基酚	20.8	68.0	18.9	72.0	20.1	73.8
4-硝基酚	25.6	70.4	22.3	73.6	15.8	74.9
2-甲基-4,6-二硝基酚	18.9	74.4	14.7	76.8	13.0	84.1
五氯酚	24.1	72.0	18.5	73.6	12.4	84.7

为探索表 错误！未找到引用源。-7 中甲酚类在碱性净化步骤中损失的原因，标准编制组考察了有机相与碱性水相的相比、反萃取溶剂性质等因素对反萃取效率的影响。结果表明，减小反萃取试剂的极性、脂溶性，增大碱性水相的相比能将成盐的酚类化合物更好地留在碱性水相中，而大多数非酸性有机化合物能被洗去，从而避免对酚类化合物的测定干扰。

试验发现混合溶剂中乙酸乙酯的加入可使酸性条件下酚类化合物的回收率提高，但是在碱性净化步骤中，会使脂溶性相对较强的甲酚类化合物过多地溶解于有机相而非成盐溶于水相。另外，筛选二氯甲烷、二氯甲烷：正己烷和正己烷反萃取效果，结果显示二氯甲烷中加入低极性的正己烷可以降低甲酚类在有机相的分配，减少其反萃取损失率。最后选择的反萃溶剂为二氯甲烷：正己烷（2: 1）混合溶剂，相比控制在水相：有机相大于 2: 1 效果较好。

标准编制组还试验了多次净化的样品回收率，分别用碱性反萃取和酸性萃取各 1、2、3 次，考察酚类化合物的回收率，见表 5-8。结果表明，碱性反萃取和酸性萃取 2 次或 2 次以上，样品损失较小。

表 错误！未找到引用源。-8 酸碱分配净化试验萃取次数对样品回收率的影

响 单位：%

化合物名称	空白水样加标			实际水样加标		
	第 1 次	第 2 次	第 3 次	第 1 次	第 2 次	第 3 次
苯酚	72.3	79.8	88.5	66.2	72.3	75.8
2-氯酚	76.6	86.0	90.7	72.5	75.1	79.5
间-甲酚	69.5	75.6	81.6	65.8	68.6	74.2
2-硝基酚	73.3	85.0	91.9	65.0	73.3	73.4
2,4-二甲酚	55.0	64.3	71.8	42.8	55.0	62.3
2,4-二氯酚	84.0	89.4	100.5	69.8	77.1	84.0
4-氯-3-甲酚	77.3	89.5	90.4	71.1	77.7	82.3
4-氯酚	80.4	90.7	95.2	68.2	81.2	87.4
2,4,6-三氯酚	85.0	96.4	100.2	72.7	80.7	90.0
2,4-二硝基酚	73.8	92.0	95.0	57.1	73.8	82.8
4-硝基酚	74.9	85.1	93.9	70.5	84.9	91.0
2-甲基-4,6-二硝基酚	84.1	92.5	95.7	66.9	84.1	93.7
五氯酚	84.7	94.8	97.6	81.1	91.5	94.1

5.6 分析步骤

5.6.1 分析条件

本部分内容为参考内容, 各实验室可以根据实际情况进行相应调整。编制组比较了酚类化合物在非极性及中极性色谱柱上的色谱分离情况, 总体而言, 选用非极性色谱柱效果更佳。编制组在所选的通用性中等极性的色谱柱中发现, DB-1701 及 DB-17 的 30m 长, 口径为 320 μm , 膜厚为 0.25 μm 的色谱柱均无法分离苯酚和 2-氯酚。此外, 对于 2,4-二硝基酚和 4-硝基酚的分离也不理想。DB-17 的 30m 长, 口径为 250 μm , 膜厚为 0.25 μm 的色谱柱的分离效果有所改善, 但仍没有非极性色谱柱的分离效果好。因此, 编制组将接下来的大部分的条件试验均放在非极性色谱柱上进一步开展, 中等极性的色谱柱仅用于双柱定性。

本标准方法升温程序是结合 13 种酚类化合物的物理和化学性质进行优化的。在分析酚类化合物过程中, 由于苯酚和 2-氯酚、2,4-二硝基酚和 4-硝基酚相对较难分离, 因此, 通过改变程序升温达到将两者完全分离的目的。同时, 在确保所有化合物能完全分离的基础上, 兼顾在较短的时间内分析完样品, 因此, 需要通过优化程序升温条件和改变载气流速, 来缩短分析时间。

在不改变色谱柱、进样口温度、进样方式、进样量和载气流速的前提下, 通过改变程序升温达到分离目的。非极性色谱柱的程序升温选择试验见表 错误! 未找到引用源。-9。

表 错误! 未找到引用源。-9 程序升温程序选择试验

序号	载气流速	升温程序	谱图效果	结论
1	1.5 min/ml	80°C (1min) 10°C 升至 250°C (4min)	各目标化合物出峰迅速, 分离尚可, 15min 内出峰结束, 但实际水样有干扰	不选用, 实际水样有干扰, 继续优化
2	1.5 min/ml	35°C (5min) 8°C 升至 125°C, 15°C 升至 220°C (5min)	各目标化合物分离尚可, 23min 内出峰结束, 但实际水样在高温段有干扰	不选用, 升高高温段温度, 继续优化
3	1.5 min/ml	40°C (6min) 6°C 升至 180°C, 30°C 升至 250°C (1min)	各目标化合物分离效果好, 31min 内出峰结束	不选用, 出峰太慢, 继续优化
4	1.5 min/ml	50°C (5min) 6°C 升至 150°C, 20°C 升至 280°C, 30°C 升至 300°C (2min)	各目标化合物分离效果好, 26min 内出峰结束	选用

5.6.2 校准曲线的绘制

一般而言, 地表水和地下水中的酚类化合物浓度较低, 基本均未检出。标准编制组以 2~5 倍方法检出限为本方法标准的校准曲线最低点浓度, 初步确定为 1.0~5.0mg/L。校准曲线范

围定为 1.0~5.0mg/L 至 50.0~250.0mg/L, 基本可以满足各类实际水样测定的需要。配置 6 个浓度点校准曲线, 绘制校准曲线, 13 种酚类目标化合物的回归方程、相关系数见表 错误! 未找到引用源。-10。

表 错误! 未找到引用源。-10 酚类化合物回归方程

序号	化合物名称	曲线范围 (mg/L)	回归方程	相关系数 r^2
1	苯酚	1.0~50.0	$y=19.3870x-1.0998$	0.99988
2	2-氯酚	2.0~100.0	$y=14.2937x-0.1850$	0.99990
3	间-甲酚	1.0~50.0	$y=19.0434x-1.1271$	0.99988
4	2-硝基酚	2.0~100.0	$y=12.3249x-1.1787$	0.99990
5	2,4-二甲酚	1.0~50.0	$y=21.3722x-2.5985$	0.99984
6	2,4-二氯酚	2.0~100.0	$y=11.1696x-1.2823$	0.99988
7	4-氯-3-甲酚	1.0~50.0	$y=28.6568x-2.1991$	0.99988
8	4-氯酚	2.0~100.0	$y=7.7355x-1.4634$	0.99988
9	2,4,6-三氯酚	2.0~100.0	$y=9.7237x-1.0726$	0.99988
10	2,4-二硝基酚	5.0~250.0	$y=8.5541x-2.1093$	0.99954
11	4-硝基酚	2.0~100.0	$y=11.8926x-2.4706$	0.99984
12	2-甲基-4,6-二硝基酚	5.0~250.0	$y=9.9914x-2.7618$	0.99982
13	五氯酚	2.0~100.0	$y=6.7507x-1.2386$	0.99978

5. 6. 3 方法检出限及测定下限

标准编制组以实验室纯水为空白样品, 加入一定量的酚类化合物混合标准溶液, 配制成含酚类化合物浓度值为 0.002~0.010mg/L 的空白加标样品, 此浓度为预计方法检出限的 2-5 倍。按照样品分析的全部步骤, 平行测定 8 份空白加标样品。按 HJ168-2010 计算方法检出限, 以 4 倍方法检出限作为测定下限。标准编制组经试验, 在实验室内部建立的方法检出限和测定下限见表 错误! 未找到引用源。-11。

表 错误! 未找到引用源。-11 方法检出限、测定下限测定结果

化合物名称	测定值 (μg/L)								平均值 (μg/L)	标准偏差 (μg/L)	相对标准偏差 (%)	检出限 (μg/L)	测定下限 (μg/L)					
	测定次数																	
	1	2	3	4	5	6	7	8										
苯酚	1.67	1.61	1.58	1.52	1.43	1.46	1.87	1.37	1.563	0.158	10.1	0.5	2.0					
2-氯酚	3.12	3.24	3.65	2.83	3.36	2.74	3.08	2.81	3.104	0.312	10.0	0.9	3.6					
间-甲酚	1.48	1.56	1.53	1.23	1.68	1.45	1.48	1.17	1.447	0.167	11.5	0.5	2.0					
2-硝基酚	2.83	2.99	3.07	3.40	3.01	3.58	2.74	3.02	3.082	0.279	9.1	0.8	3.2					
2,4-二甲酚	1.09	1.21	1.13	1.56	1.11	1.52	1.15	1.48	1.281	0.201	15.7	0.6	2.4					
2,4-二氯酚	3.12	3.08	3.00	2.55	3.42	3.31	2.93	2.90	3.039	0.267	8.8	0.8	3.2					
4-氯-3-甲酚	1.53	1.48	1.64	1.73	1.93	1.71	1.64	1.57	1.654	0.137	8.3	0.4	1.6					
4-氯酚	3.20	3.84	2.92	4.02	3.88	3.62	3.65	3.91	3.629	0.383	10.6	1.1	4.4					
2,4,6-三氯酚	3.12	3.16	3.04	3.52	3.21	3.47	3.20	3.84	3.321	0.269	8.1	0.8	3.2					
2,4-二硝基酚	8.87	8.26	8.50	10.1	9.21	9.96	8.12	9.53	9.067	0.756	8.3	2.3	9.2					
4-硝基酚	3.34	3.41	3.29	3.79	3.02	3.72	3.18	3.61	3.420	0.268	7.8	0.8	3.2					
2-甲基-4,6-二硝基酚	8.35	8.36	9.00	9.69	8.48	9.33	7.94	9.84	8.874	0.694	7.8	2.1	8.4					

五氯酚	3.14	3.27	3.83	3.59	3.96	3.96	3.26	3.36	3.547	0.335	9.4	1.0	4.0
-----	------	------	------	------	------	------	------	------	-------	-------	-----	-----	-----

5.6.4 实验室内部精密度和准确度数据

标准编制组就方法精密度和准确度在实验室开展了空白水样加标和实际水样加标试验，详见表 错误！未找到引用源。-12 至表 错误！未找到引用源。-15。

表 错误！未找到引用源。-12 低浓度空白加标水样精密度和准确度测定结果

化合物名称	测定值 (mg/L)						平均值 (mg/L)	标准偏差 (mg/L)	相对标准偏差 (%)	加标量 (mg/L)	加标回收率 (%)					
	测定次数															
	1	2	3	4	5	6										
苯酚	0.047	0.035	0.035	0.042	0.035	0.041	0.039	0.005	11.6	0.050	78.4					
2-氯酚	0.095	0.087	0.083	0.092	0.082	0.090	0.088	0.005	5.3	0.100	88.1					
间-甲酚	0.034	0.035	0.035	0.038	0.035	0.038	0.036	0.002	4.7	0.050	72.0					
2-硝基酚	0.081	0.074	0.069	0.075	0.070	0.075	0.074	0.004	5.1	0.100	73.8					
2,4-二甲酚	0.039	0.035	0.034	0.036	0.034	0.036	0.036	0.002	5.3	0.050	71.4					
2,4-二氯酚	0.090	0.088	0.082	0.088	0.086	0.090	0.087	0.003	3.3	0.100	87.3					
4-氯-3-甲酚	0.041	0.035	0.033	0.038	0.037	0.041	0.038	0.003	7.9	0.050	75.3					
4-氯酚	0.048	0.044	0.042	0.049	0.049	0.054	0.048	0.004	7.8	0.050	95.2					
2,4,6-三氯酚	0.093	0.087	0.079	0.089	0.092	0.096	0.089	0.005	5.9	0.100	89.4					
2,4-二硝基酚	0.229	0.212	0.190	0.230	0.244	0.269	0.229	0.025	10.8	0.250	91.6					
4-硝基酚	0.092	0.092	0.083	0.091	0.097	0.104	0.093	0.006	6.9	0.100	92.9					
2-甲基-4,6-二硝基酚	0.227	0.218	0.198	0.229	0.243	0.262	0.230	0.020	8.7	0.250	91.9					
五氯酚	0.109	0.087	0.078	0.092	0.103	0.087	0.093	0.010	11.1	0.100	92.6					

表 错误！未找到引用源。-13 高浓度空白加标水样精密度和准确度测定结果

化合物名称	测定值 (mg/L)						平均值 (mg/L)	标准偏差 (mg/L)	相对标准偏差 (%)	加标量 (mg/L)	加标回收率 (%)					
	测定次数															
	1	2	3	4	5	6										
苯酚	0.148	0.150	0.201	0.164	0.140	0.142	0.158	0.021	13.3	0.200	78.8					
2-氯酚	0.353	0.294	0.414	0.315	0.322	0.319	0.336	0.039	11.6	0.400	84.0					
间-甲酚	0.137	0.163	0.165	0.174	0.132	0.134	0.151	0.017	11.2	0.200	75.4					
2-硝基酚	0.307	0.325	0.380	0.304	0.282	0.275	0.312	0.034	11.0	0.400	78.0					
2,4-二甲酚	0.146	0.134	0.178	0.139	0.160	0.121	0.146	0.018	12.6	0.200	73.1					
2,4-二氯酚	0.345	0.395	0.350	0.290	0.329	0.334	0.341	0.031	9.2	0.400	85.1					
4-氯-3-甲酚	0.156	0.123	0.151	0.152	0.153	0.156	0.148	0.012	7.8	0.200	74.2					
4-氯酚	0.194	0.181	0.191	0.174	0.201	0.197	0.190	0.009	4.9	0.200	94.8					
2,4,6-三氯酚	0.391	0.320	0.338	0.406	0.387	0.395	0.373	0.032	8.5	0.400	93.2					
2,4-二硝基酚	0.806	0.805	0.882	1.005	0.793	0.821	0.852	0.074	8.7	1.000	85.2					
4-硝基酚	0.336	0.352	0.313	0.318	0.326	0.355	0.333	0.016	4.8	0.400	83.3					
2-甲基-4,6-二硝基酚	0.849	0.840	0.898	0.917	0.843	0.889	0.873	0.030	3.4	1.000	87.3					
五氯酚	0.362	0.345	0.394	0.407	0.359	0.426	0.382	0.029	7.6	0.400	95.5					

表 错误！未找到引用源。-14 地表水加标水样精密度和准确度测定结果

化合物名称	测定值 (mg/L)						平均值 (mg/L)	标准偏差 (mg/L)	相对标准偏差 (%)	加标量 (mg/L)	加标回收率 (%)					
	测定次数															
	1	2	3	4	5	6										
苯酚	0	0	0	0	0	0	0	0		0.010	80.6					
	0.008	0.009	0.008	0.009	0.007	0.008	0.008	0.001	8.0							
2-氯酚	0	0	0	0	0	0	0	0		0.020	88.3					
	0.018	0.019	0.016	0.018	0.018	0.017	0.018	0.001	5.8							
间-甲酚	0	0	0	0	0	0	0	0		0.010	79.9					
	0.008	0.008	0.007	0.009	0.007	0.008	0.008	0.001	7.8							
2-硝基酚	0	0	0	0	0	0	0	0		0.020	78.0					
	0.016	0.017	0.014	0.017	0.013	0.016	0.016	0.002	9.8							
2,4-二甲酚	0	0	0	0	0	0	0	0		0.010	70.2					
	0.007	0.008	0.007	0.007	0.007	0.007	0.007	0.000	6.4							
2,4-二氯酚	0	0	0	0	0	0	0	0		0.020	86.7					
	0.018	0.016	0.018	0.02	0.017	0.015	0.017	0.002	10.1							
4-氯-3-甲酚	0	0	0	0	0	0	0	0		0.010	75.0					
	0.008	0.008	0.007	0.007	0.006	0.009	0.008	0.001	14.0							
4-氯酚	0	0	0	0	0	0	0	0		0.020	86.7					
	0.02	0.018	0.016	0.016	0.018	0.016	0.017	0.002	9.4							
2,4,6-三氯酚	0	0	0	0	0	0	0	0		0.020	92.9					
	0.020	0.020	0.017	0.019	0.017	0.018	0.019	0.001	5.8							
2,4-二硝基酚	0	0	0	0	0	0	0	0		0.050	77.0					
	0.041	0.038	0.039	0.038	0.038	0.037	0.039	0.001	3.6							
4-硝基酚	0	0	0	0	0	0	0	0		0.020	84.2					
	0.019	0.016	0.016	0.018	0.015	0.017	0.017	0.001	8.7							
2-甲基-4,6-二硝基酚	0	0	0	0	0	0	0	0		0.050	86.7					
	0.042	0.046	0.041	0.041	0.047	0.043	0.043	0.003	6.0							
五氯酚	0	0	0	0	0	0	0	0		0.020	90.1					
	0.018	0.018	0.018	0.017	0.018	0.018	0.018	0.000	2.1							

表 错误！未找到引用源。-15 废水加标水样精密度和准确度测定结果

化合物名称	测定值 (mg/L)						平均值 (mg/L)	标准偏差 (mg/L)	相对标准偏差 (%)	加标量 (mg/L)	加标回收率 (%)					
	测定次数															
	1	2	3	4	5	6										
苯酚	0.148	0.165	0.126	0.184	0.160	0.145	0.155	0.018	11.8	0.400	75.3					
	0.443	0.475	0.491	0.409	0.490	0.429	0.456	0.031	6.8							
2-氯酚	0.008	0.009	0.007	0.010	0.009	0.008	0.009	0.001	11.6	0.800	82.8					
	0.657	0.703	0.823	0.491	0.743	0.611	0.671	0.104	15.6							
间-甲酚	0.045	0.051	0.040	0.057	0.049	0.045	0.048	0.006	11.5	0.400	77.7					
	0.355	0.369	0.408	0.295	0.381	0.346	0.359	0.035	9.7							
2-硝基酚	0	0	0	0	0	0	0	0		0.800	73.1					
	0.576	0.608	0.719	0.422	0.645	0.537	0.585	0.092	15.8							
2,4-二甲酚	0	0	0	0	0	0	0	0		0.400	68.6					
	0.290	0.264	0.293	0.225	0.275	0.300	0.274	0.025	9.2							
2,4-二氯酚	0.011	0.011	0.015	0.011	0.011	0.010	0.011	0.002	13.9	0.800	79.1					
	0.644	0.656	0.760	0.501	0.680	0.623	0.644	0.077	12.0							
4-氯-3-甲酚	0	0	0	0	0	0	0	0		0.800	75.3					
	0.621	0.613	0.683	0.501	0.613	0.585	0.603	0.054	9.0							
4-氯酚	0	0	0	0	0	0	0	0		0.400	80.9					
	0.337	0.330	0.353	0.288	0.320	0.313	0.323	0.020	6.2							

2,4,6-三氯酚	0	0	0	0	0	0	0	0	0.800	73.2
	0.606	0.601	0.658	0.502	0.584	0.564	0.586	0.047		
2,4-二硝基酚	0.070	0.071	0.070	0.095	0.075	0.065	0.074	0.010	12.8	2.00
	1.847	1.800	1.842	1.715	1.666	1.618	1.748	0.088	5.0	
4-硝基酚	0	0	0	0	0	0	0	0	0.800	84.0
	0.699	0.693	0.694	0.680	0.642	0.624	0.672	0.029	4.3	
2-甲基-4,6-二硝基酚	0.048	0.048	0.048	0.046	0.052	0.043	0.048	0.003	5.6	2.00
	1.891	1.860	1.874	1.772	1.727	1.676	1.800	0.081	4.5	
五氯酚	0	0	0	0	0	0	0	0	0.800	87.0
	0.728	0.721	0.717	0.701	0.666	0.643	0.696	0.031	4.5	

5.7 结果计算与表示

样品中酚类化合物的含量 ρ_i 按照公式 (1) 计算。

$$\rho_i = \frac{\rho_{\text{标}} \times V_1}{V} \quad (1)$$

式中: ρ_i —样品中酚类化合物的含量, mg/L;

$\rho_{\text{标}}$ —由校准曲线计算所得的浓度值, mg/L;

V_1 —萃取液浓缩后的定容体积, ml;

V —水样体积, ml。

当样品含量小于 1 mg/L 时, 结果保留到小数点后三位; 当样品含量大于等于 1 mg/L 时, 结果保留三位有效数字。

5.8 质量保证与质量控制

方法参照 EPA8000C、604、525、625 和 HJ168 中的部分规定, 并结合实验室内及实验室间的方法验证结果, 从保留时间定性、空白试验、校准曲线检查、平行样测定、回收率指标等方面制定了质量保证和质量控制的建议和要求。

5.8.1 定性分析

样品分析前, 应建立保留时间窗 $t \pm 3S$ 。 t 为初次校准时各浓度级别标准物质的保留时间的平均值, S 为初次校准时各浓度级别标准物质的保留时间的标准偏差。当样品分析时, 待测物保留时间应在保留时间窗内。对于定性有疑问的样品可选择两种不同极性色谱柱进行分离测定。

5.8.2 空白试验

每批样品至少做 1 个空白样品和 1 个空白加标样品, 空白和空白加标样品与实际样品使用相同分析方法测定。空白样品中目标化合物浓度应低于方法检出限。空白样品加标回收率

应控制在 70%~120%。

5.8.3 平行样测定

每批样品应测定 10%的平行样品，单次平行试验结果的相对标准偏差在±20%以内。

5.8.4 实际样品加标

每批样品应至少做 1 个加标样品，加标浓度为样品浓度的 1~3 倍，实际样品加标回收率应控制在 60%~130%。

5.8.5 校准曲线相关系数应 ≥ 0.995 ，否则应重新绘制校准曲线。

5.8.6 连续校准

每个工作日应进行曲线连续校准，检验浓度为曲线的中间点。其测定结果与初始曲线该点测定浓度的相对偏差应 $\leq 20\%$ ，否则应重新绘制校准曲线。

6 方法验证

6.1 方法验证方案

6.1.1 验证单位及验证人员情况

有六家单位参加了方法验证，分别是杭州市环境监测中心站、浙江舟山海洋生态环境监测站、台州市环境监测中心站、嘉兴市环境保护监测站、湖州市环境保护监测中心站和金华市环境监测中心站。

参与方法验证的实验室、验证人员的基本情况，见表 错误！未找到引用源。-1。

表 错误！未找到引用源。-1 参与方法验证的实验室、验证人员的基本情况

姓名	性别	年龄	职务或职称	所学专业	参加分析工作年限	所在单位名称
周武举	男	30	工程师	应用化学	8	金华市环境监测中心站
曲平	女	29	工程师	分析化学	7	金华市环境监测中心站
应方	男	30	工程师	物理化学	1	杭州市环境监测中心站
王晓华	男	40	工程师	工业分析	20	浙江舟山海洋生态环境监测站
曹柳燕	女	29	助工	分析化学	4	浙江舟山海洋生态环境监测站
胡文凌	女	30	工程师	分析化学	4	嘉兴市环境保护监测站
张杰	男	23	助工	环境科学	1	嘉兴市环境保护监测站
费勇	男	32	中级	工业分析	7	湖州市环境保护监测中心站
饶钦全	男	27	助工	有机化学	2	台州市环境监测中心站

6.1.2 方法验证方案

按照《环境监测分析方法标准制定技术导则》（HJ168-2010）的规定，标准编制组组织6家有资质的实验室进行验证。根据影响方法的精密度和准确度的主要因素和数理统计学的要求，编制方法验证报告，确定样品类型、含量水平、分析人员、分析设备、分析时间及重复测试次数等，验证单位按要求完成方法验证报告。

（1）方法检出限及测定下限验证

方法检出限测定：标准编制组提供酚类化合物的混合标准贮备溶液，6个实验室按HJ168-2010的规定，测定本标准的方法检出限和测定下限。取6个实验室各目标化合物方法检出限和测定下限的最大值，作为本标准检出限和测定下限，数据详见《方法验证报告》。

（2）精密度和准确度验证：

空白加标测定：标准编制组提供酚类化合物的混合标准贮备溶液，6个实验室配制成加标浓度为0.010~0.050mg/L、0.040~0.200mg/L、0.200~1.00mg/L的低、中、高浓度3份空白加标样品，每份空白加标样品按方法操作步骤全过程平行测定6次，计算相对标准偏差和加标回收率，具体数据见《方法验证报告》。

实际样品和实际加标样品测定：取地表水和废水实际样品各1个，地表水加标浓度为0.010~0.050mg/L，废水加标浓度为0.400~2.00mg/L。对实际样品和实际加标样品按方法操作步骤全过程进行分析测试，每个样品平行测定6次，计算相对标准偏差和加标回收率。在计算加标回收率时，样品浓度若为未检出或是小于检出限，则以“0”计。具体数据见《方法验证报告》。

6.2 方法验证过程

通过筛选确定方法验证单位。按照方法验证方案准备实验用品，与验证单位确定验证时间。在方法验证前，标准编制组对参加验证的各实验室技术人员进行培训，使其熟悉和掌握方法原理、操作步骤、分析流程及数据处理过程。确保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符合本方法相关要求。最后，标准编制组对所有验证数据进行汇总，形成《方法验证报告》。

最终验证的方法检出限、精密度和准确度统计结果能满足方法特性指标要求。《方法验证报告》详见附件。

7 与开题报告差异的说明

（1）扩大标准适用范围。

开题报告中标准拟限定的水质适用范围为地表水、生活污水和工业废水，在开题论证会中专家建议增加地下水，标准编制组予以采纳。开题报告中标准拟限定的目标化合物为 9 种酚类化合物，在开题论证会中专家建议通过实验尽可能增加目标化合物的种类，标准编制组将目标化合物扩展到 13 种。

（2）增加水样净化步骤。

由于本标准采用气相色谱分析，对于复杂基质的废水样品，在实际测定过程中，存在定性干扰。标准编制组通过实验增加了酸碱分配水样净化步骤。

8 参考文献

- [1] 张克荣主编，《水质检验》，四川科学技术出版社，1988，48-50
- [2] 方改霞，李冰冰等，环境激素的危害与防治研究，环境科学与管理，2009，34(1)，65
- [3] 周文敏等，《环境优先污染物》，中国环境科学出版社，1989，2
- [4] WHO's Guidelines for Drinking-water Quality,Fourth Edition,2011.
http://whqlibdoc.who.int/publications/2011/9789241548151_eng.pdf
- [5] Drinking Water Directive 80/778/EEC,Commission of the European Communities, 1980.
- [6] Helcom Recommendation 23/9, Restriction of Atmospheric Emissions and Waste Water Discharges from Hard Coal Cokeries.
http://www.helcom.fi/Recommendations/en_GB/rec23_9/
- [7] 日本饮用水水质基准（水道法に基づく水质基准に関する省令），2004 年 4 月起实施
- [8] 日本水質汚濁防止法（一律排水基準生活環境項目）.
<http://www.env.go.jp/water/impure/haisui.html>
- [9] 2012 Edition of the Drinking Water Standards and Health Advisories, EPA 822-S-12-001.
<http://water.epa.gov/action/advisories/drinking/upload/dwstandards2012.pdf>
- [10] US EPA National Recommended Water Quality Criteria.
<http://water.epa.gov/scitech/swguidance/standards/criteria/current/index.cfm>
- [11] L.A.Jones,et al.Extraction of phenol and its metabolites from aqueous solution.J.Agric.Food Chem.1993,41: 735-741
- [12] 张明时，王爱民，溴化衍气相色谱法测定环境水体中的酚系物，色谱，2000，18(1), 92-93

- [13] 黄秀华, 孙郁莉, 气相色谱法测定水中酚类化合物, 中国给水排水, 2000, 16(1), 52-53
- [14] 苏宇亮, 胡克武, 水中酚类化合物的固相萃取-气质联用法测定, 分析测试学报, 2008, 27(11), 127-129
- [15] 张奎文, 叶赛, 高效液相色谱-串联质谱法测定环境水体中双酚 A、辛基酚、壬基酚, 分析实验室, 2008, 28(8), 62-65
- [16] D.Barcelo,et al. Determination of priority phenolic compounds in water and industrial effluents by polymeric liquid-solid extraction cartridges using automated sample preparation with extraction columns and liquid chromatography use of liquid-solid extraction cartridges for stabilization of phenols.J.Chromatogr.A,1997,778: 301
- [17] AD.Corcia,et al.Trace determination of phenols in natural waters extraction by a new graphitized carbon black cartridge followed by liquid chromatography and re-analysis after phenol derivatization.J.Chromatogr.A,1996,733: 383
- [18] 董瑞圣, 张立尖, 高效液相色谱法测定酚类化合物, 净水技术, 2001, 20(1), 36-39
- [19] 肖小华, 尹怡, 水中酚类化合物的液-液-液微萃取/高效液相色谱联用分析研究, 分析测试学报, 2007, 26(6), 797-801
- [20] 范云场, 胡正良, 离子液体液-液萃取-高效液相色谱测定水中酚类化合物, 分析化学, 2008, 36(1), 1157-1161
- [21] I.Rodriguez,et al.Determination of phenolic pollutants in drinking water by capillary electrophoresis in the sample stacking mode.J.Chromatogr.A,1997,788: 279-288
- [22] M.I.Turnes,et al. Determination of pentachlorophenol in water samples by capillary zone electrophoresis.J.Chromatogr.A,1996,733: 395
- [23] 赵俐敏, 傅厚暾, 离子色谱法测定硝基苯光降解产物中的邻、间、对硝基苯酚及硝酸根, 分析化学, 1999, 27(6), 701-703
- [24] 马东哲, 杨继东, 流动注射法分析环境废水中挥发酚, 油气田地面工程, 2007, 26(1), 33
- [25] Berrueta L A,et al. A review of solid phase extraction: Basic principles and new developments .Chromatographia,1995,40(7/8): 474-483
- [26] B.Makuch,et al. Determination of phenol and monochlorophenols in water by RPLC .Anal.Chim.Acta,1993,284: 53
- [27] 吴梅贤, 高效液相色谱法同时测定水中的 9 种酚类化合物, 净水技术, 2008, 27(6), 66-68

- [28] 王碧云, 反相高效液相色谱法测定饮用水中的酚类化合物, 福建分析测试, 2006, 15(3), 20-22
- [29] 薛凤丽, 李岩等, SPME-HPLC 法测定水中的酚类化合物, 中国给水排水, 2006, 22(16), 81-83
- [30] 任丽, 王国俊, 用超临界流体萃取和固相萃取分析水中酚类污染物, 分析化学, 1997, 25(10), 1172-1175
- [31] EPA 8041A-2007. Phenols by Gas Chromatography.
- [32] EPA 528-2000. Determination of Phenols in Drinking Water by Solid Phase Extraction and Capillary Column Gas Chromatography /Mass Spectrometry (GC/MS).
- [33] EPA 604. Methods for organic chemical analysis of municipal and industrial wastewater phenols.
- [34] EPA 525.2-1995. Determination of organic compounds in drinking water by liquid-solid extraction and capillary column gas chromatography/mass spectrometry.
- [35] EPA 625. Appendix a to part 136 methods for organic chemical analysis of municipal and industrial wastewater base/ neutrals and acids.
- [36] EPA 8270D-2007. Semi volatile organic compounds by gas chromatography/mass spectrometry.
- [37] ISO 8165-1-1992. Water Quality-Determination of Selected Monovalent Phenols-Part 1 Gas Chromatography Method after Enrichment by Extraction.
- [38] ISO 8165-2-1992. Water Quality-Determination of Selected Monovalent Phenols-Part 2 Method by Derivatization and Gas Chromatography.
- [39] ISO 17495-2001. Water Quality-Determination of Selected NitroPhenols- Method by Solid -Phase Extraction and Gas Chromatography with Mass Spectrometric Detection.
- [40] EN 12673-1999. Water Quality- Gas Chromatography Determination of some Selected ChloroPhenols in Water.
- [41] EN ISO 17495-2003. Water Quality-Determination of Selected NitroPhenols- Method by Solid -Phase Extraction and Gas Chromatography with Mass Spectrometric Detection.
- [42] JIS K0400-28-20-1999. Water Quality-Determination of Selected Monovalent Phenols-Part 1 Gas Chromatography Method after Enrichment by Extraction.
- [43] 水質基準に関する省令の規定に基づき厚生労働大臣が定める方法（平成15年厚生労

勵省告示第 261 号)

<http://www.mhlw.go.jp/topics/bukyoku/kenkou/suido/hourei/suidouhou/kokuji/dl/240330-290.pdf>

[44] ASTM D1783-1991. Standard Test Methods for Phenolic Compounds in Water.

[45] EPA 420.1-1978. Phenolics (Spectrometric, Manual 4-AAP with Distillation).

[46] EPA 9065-1986. Phenolics (Spectrometric, Manual 4-AAP with Distillation).

[47] JIS K0400-28-10-1999. Water Quality-Determination of Phenol Index -4-Aminoantipyrine Spectrometric Methods after Distillation.

[48] CNS 9181-1982. 工业废水中酚类检验法

[49] EPA 3650B. Acid-base partition cleanup.

[50] EPA 8000C . Determinative chromatographic separations.

附件:

方法验证报告

方法名称: 水质 酚类化合物的测定 液液萃取/气相色谱法

项目主编单位 宁波市环境监测中心

验证单位: 浙江舟山海洋生态环境监测站、杭州市环境监测中心站、
台州市环境监测中心站、嘉兴市环境保护监测站、湖州市
环境保护监测中心站、金华市环境监测中心站

项目负责人及职称 朱丽波 高级工程师

通讯地址 宁波市海曙区宝善路 105 号 电话 0574-56118816

报告编写人及职称 朱丽波 高级工程师

报告日期 2011 年 5 月 31 日

本方法的 6 家验证实验室依次为：(1) 金华市环境监测中心站、(2) 杭州市环境监测中心站、(3) 浙江舟山海洋生态环境监测站、(4) 嘉兴市环境保护监测站、(5) 湖州市环境保护监测中心站、(6) 台州市环境监测中心站。编制组对《水质 酚类化合物的测定 液液萃取/气相色谱法》进行方法验证的结果进行汇总及统计分析，得出验证结论。

1 原始测试数据

1.1 实验室基本情况

附表 错误！未找到引用源。-1 方法验证单位及验证人员相关信息

姓名	性别	年龄	职务或职称	所学专业	参加分析工作年限	所在单位名称
周武举	男	30	工程师	应用化学	8	金华市环境监测中心站
曲平	女	29	工程师	分析化学	7	金华市环境监测中心站
应方	男	30	工程师	物理化学	1	杭州市环境监测中心站
王晓华	男	40	工程师	工业分析	20	浙江舟山海洋生态环境监测站
曹柳燕	女	29	助工	分析化学	4	浙江舟山海洋生态环境监测站
胡文凌	女	30	工程师	分析化学	4	嘉兴市环境保护监测站
张杰	男	23	助工	环境科学	1	嘉兴市环境保护监测站
费勇	男	32	中级	工业分析	7	湖州市环境保护监测中心站
饶钦全	男	27	助工	有机化学	2	台州市环境监测中心站

附表 错误！未找到引用源。-2 参加验证单位仪器情况登记表

仪器名称	规格型号	仪器编号	性能状况	验证单位
气相色谱仪	Agilent 6890N	US10414037	正常	金华市环境监测中心站
气相色谱仪	Agilent 7890A	US10950071	良好	杭州市环境监测中心站
气相色谱仪	Agilent 7890A	201067	检定合格	浙江舟山海洋生态环境监测站
气相色谱仪	Agilent 6890N	US10343018	正常	嘉兴市环境保护监测站
气相色谱仪	Agilent 6890N	0515	良好	湖州市环境保护监测中心站
气相色谱仪	VIRIAN CP-3800	14203	良好	台州市环境监测中心站

附表 错误！未找到引用源。-3 参加验证单位试剂及溶剂情况登记表

名称	厂家、规格	纯化处理方法	备注	验证单位
乙酸乙酯	色谱纯	无		金华市环境监测中心站
二氯甲烷	色谱纯	无		金华市环境监测中心站
正己烷	色谱纯	无		金华市环境监测中心站
甲醇	色谱纯	无		金华市环境监测中心站
无水硫酸钠	分析纯	400℃烘烤 4h		金华市环境监测中心站
氯化钠	分析纯	400℃烘烤 4h		金华市环境监测中心站
浓硫酸	分析纯	无		金华市环境监测中心站
氢氧化钠	分析纯	无		金华市环境监测中心站
乙酸乙酯	TEDIA, 农残级			杭州市环境监测中心站
正己烷 95%	TEDIA, 农残级			杭州市环境监测中心站
二氯甲烷	TEDIA, 农残级			杭州市环境监测中心站
氢氧化钠	上海山海工学团实验 二厂, 优级纯		>98%	杭州市环境监测中心站
浓硫酸	衢州巨化试剂有限公司, 优级纯		96-98%	杭州市环境监测中心站
无水硫酸钠	上海试四赫维化工有限公司, 分析纯	400 °C 烘烤 4h		杭州市环境监测中心站
氯化钠	Kanglin, 色谱纯	400 °C 烘烤 4h		杭州市环境监测中心站
二氯甲烷	美国天地、农残级			浙江舟山海洋生态环境监测 站
乙酸乙酯	美国天地、农残级			浙江舟山海洋生态环境监测 站
乙酸乙酯	CNW 农残级			嘉兴市环境保护监测站
二氯甲烷	CNW 农残级			嘉兴市环境保护监测站
正己烷	CNW 农残级			嘉兴市环境保护监测站
氯化钠	国药集团(化工试剂) 有限公司 分析纯	400℃烘烤 4h		嘉兴市环境保护监测站
无水硫酸钠	杭州萧山化学试剂厂 分析纯	400℃烘烤 4h		嘉兴市环境保护监测站
氢氧化钠	中星化工试剂有限公司 分析纯			嘉兴市环境保护监测站
浓硫酸	杭州化学试剂有限公司 分析纯			嘉兴市环境保护监测站
乙酸乙酯	CAN 公司, 农残级			湖州市环境保护监测中心站
二氯甲烷	TEDIA 公司, 农残级			湖州市环境保护监测中心站
无水硫酸钠		400℃烘烤 4h		湖州市环境保护监测中心站
氯化钠	国药 200g	400℃烘烤 4h		台州市环境监测中心站
无水硫酸钠	国药 500g	400℃烘烤 4h		台州市环境监测中心站

1.2 方法检出限、测定下限测试数据

对6家验证实验室的检出限数据进行汇总，其结果如下：

附表 错误！未找到引用源。-4 方法检出限、测定下限测试数据表

化 合 物	实 验 室 号	测定值 (μg/L)								平均值 (μg/L)	标准偏差 (μg/L)	检出限 (μg/L)	测定下限 (μg/L)				
		测定次数															
		1	2	3	4	5	6	7	8								
苯 酚	1	1.5	1.3	1.2	1.6	1.3	1.3	1.3	1.5	1.37	0.14	0.4	1.6				
	2	1.5	1.4	1.5	1.2	1.2	1.6	1.2	1.4	1.39	0.15	0.4	1.6				
	3	1.7	2.0	1.8	1.9	2.1	1.8	1.9	2.2	1.92	0.17	0.5	2.0				
	4	1.6	1.7	1.9	1.4	1.5	1.7	1.8	1.7	1.65	0.17	0.5	2.0				
	5	1.3	1.4	1.5	1.4	1.5	1.2	1.1	1.5	1.36	0.15	0.5	2.0				
	6	1.7	1.6	1.6	1.5	1.6	1.2	1.3	1.5	1.50	0.17	0.5	2.0				

化 合 物	实 验 室 号	测定值 (μg/L)								平均值 (μg/L)	标准偏差 (μg/L)	检出限 (μg/L)	测定下限 (μg/L)				
		测定次数															
		1	2	3	4	5	6	7	8								
2-氯 酚	1	3.0	2.8	2.5	3.2	2.6	2.6	2.6	3.0	2.78	0.25	0.7	2.8				
	2	3.2	3.0	3.1	2.7	2.5	3.4	2.6	3.0	2.94	0.30	0.9	3.6				
	3	3.9	3.5	3.0	3.1	3.5	3.5	3.0	3.3	3.35	0.31	0.9	3.6				
	4	3.4	3.5	3.8	3.0	3.3	2.8	3.7	3.0	3.33	0.35	1.0	4.0				
	5	2.4	2.9	2.8	2.5	3.1	3.2	2.7	2.8	2.81	0.29	0.9	3.6				
	6	3.4	3.6	3.6	3.1	3.1	3.2	3.7	3.2	3.35	0.24	0.7	2.8				

化 合 物	实 验 室 号	测定值 (μg/L)								平均值 (μg/L)	标准偏差 (μg/L)	检出限 (μg/L)	测定下限 (μg/L)				
		测定次数															
		1	2	3	4	5	6	7	8								
间 甲 酚	1	1.7	1.5	1.4	1.7	1.4	1.5	1.8	1.7	1.59	0.14	0.4	1.6				
	2	1.4	1.3	1.3	1.2	1.6	1.5	1.2	1.3	1.35	0.15	0.4	1.6				
	3	1.7	1.6	2.0	2.0	2.0	1.9	2.0	1.9	1.89	0.15	0.5	2.0				
	4	1.4	1.5	1.7	1.2	1.3	1.6	1.6	1.5	1.48	0.16	0.5	2.0				
	5	1.0	1.2	1.3	1.4	1.4	1.4	1.3	1.2	1.25	0.14	0.4	1.6				
	6	1.7	1.5	1.7	1.4	1.6	1.8	1.8	1.6	1.62	0.13	0.4	1.6				

化 合 物	实 验 室 号	测定值 (μg/L)								平均值 (μg/L)	标准偏差 (μg/L)	检出限 (μg/L)	测定下限 (μg/L)				
		测定次数															
		1	2	3	4	5	6	7	8								
2-硝 基 酚	1	3.1	2.9	2.7	3.3	2.8	2.5	2.8	3.2	2.91	0.27	0.8	3.2				
	2	2.6	2.6	3.0	2.8	2.3	3.0	2.3	2.7	2.66	0.27	0.8	3.2				
	3	3.1	2.9	2.8	3.5	3.2	3.1	3.8	3.6	3.25	0.33	1.0	4.0				
	4	3.6	3.8	4.4	3.3	3.5	4.1	4.1	3.9	3.84	0.35	1.0	4.0				
	5	2.9	3.0	3.1	3.4	2.6	3.5	3.2	3.0	3.07	0.29	0.9	3.6				
	6	3.5	3.6	3.4	3.8	2.9	3.4	3.5	3.3	3.43	0.26	0.8	3.2				

化 合 物 号	实 验 室 号	测定值 (μg/L)								平均值 (μg/L)	标准偏差 (μg/L)	检出限 (μg/L)	测定下限 (μg/L)				
		测定次数															
		1	2	3	4	5	6	7	8								
2,4- 二 甲 酚	1	1.3	1.3	1.2	1.4	1.1	1.6	1.2	1.3	1.30	0.15	0.4	1.6				
	2	1.5	1.4	1.1	1.4	0.9	1.2	0.9	1.1	1.18	0.22	0.7	2.8				
	3	1.4	1.5	1.7	1.3	1.8	1.5	1.6	1.8	1.58	0.19	0.6	2.4				
	4	1.3	1.7	1.4	1.4	1.5	1.4	1.1	1.3	1.39	0.15	0.5	2.0				
	5	1.3	1.1	1.1	1.0	1.5	1.4	1.0	1.2	1.18	0.20	0.6	2.4				
	6	1.5	1.7	1.0	1.3	1.4	1.3	1.5	1.6	1.41	0.20	0.6	2.4				

化 合 物 号	实 验 室 号	测定值 (μg/L)								平均值 (μg/L)	标准偏差 (μg/L)	检出限 (μg/L)	测定下限 (μg/L)				
		测定次数															
		1	2	3	4	5	6	7	8								
2,4- 二 氯 酚	1	3.3	3.1	2.8	3.4	3.4	2.7	2.9	3.3	3.11	0.27	0.8	3.2				
	2	2.4	2.8	3.3	2.1	2.5	2.6	3.0	2.4	2.64	0.39	1.2	4.8				
	3	3.6	3.8	4.0	3.5	3.8	3.0	3.6	3.8	3.64	0.31	0.9	3.6				
	4	3.0	3.1	3.7	2.6	2.8	3.3	3.4	3.2	3.15	0.33	1.0	4.0				
	5	2.5	2.3	3.3	2.7	2.8	2.7	2.7	2.7	2.72	0.28	0.9	3.6				
	6	3.4	3.8	3.4	3.3	2.9	3.5	3.8	3.4	3.43	0.27	0.8	3.2				

化 合 物 号	实 验 室 号	测定值 (μg/L)								平均值 (μg/L)	标准偏差 (μg/L)	检出限 (μg/L)	测定下限 (μg/L)				
		测定次数															
		1	2	3	4	5	6	7	8								
4-氯 酚	1	3.7	3.5	3.2	3.9	3.3	3.3	3.3	3.8	3.49	0.26	0.8	3.2				
	2	3.2	3.0	2.9	3.7	2.9	2.8	2.9	3.4	3.10	0.31	0.9	3.6				
	3	3.5	4.0	2.9	3.0	4.1	3.4	3.0	3.1	3.37	0.46	1.4	5.6				
	4	3.3	3.4	3.9	2.9	3.1	3.6	3.6	3.5	3.42	0.33	1.0	4.0				
	5	2.6	2.9	3.0	2.9	2.4	3.5	3.1	2.8	2.90	0.32	1.0	4.0				
	6	3.2	3.6	3.3	3.3	3.4	2.6	2.9	3.3	3.20	0.31	0.9	3.6				
对 氯 间 甲 酚	实 验 室 号	测定值 (μg/L)								平均值 (μg/L)	标准偏差 (μg/L)	检出限 (μg/L)	测定下限 (μg/L)				
		测定次数															
		1	2	3	4	5	6	7	8								
		1	1.8	1.7	1.6	1.9	1.6	1.6	1.8	1.69	0.12	0.3	1.2				
		2	1.0	1.6	0.9	1.2	1.4	1.5	1.3	1.28	0.23	0.7	2.8				
		3	1.8	1.5	2.0	1.9	1.5	1.4	1.3	1.64	0.25	0.8	3.2				
		4	1.7	1.7	2.0	1.5	1.6	1.9	1.9	1.76	0.16	0.5	2.0				
		5	1.3	1.4	1.5	1.4	1.5	1.5	1.3	1.41	0.09	0.3	1.2				
		6	1.6	1.8	1.8	1.7	1.8	1.9	1.7	1.78	0.12	0.3	1.2				

化 合 物 号	实 验 室 号	测定值 (μg/L)								平均值 (μg/L)	标准偏差 (μg/L)	检出限 (μg/L)	测定下限 (μg/L)				
		测定次数															
		1	2	3	4	5	6	7	8								
2,4, 6-三 氯 酚	1	4.1	3.8	3.6	4.2	3.6	3.7	3.8	4.2	3.86	0.24	0.7	2.8				
	2	2.7	2.9	2.5	2.6	3.1	3.4	2.9	3.1	2.92	0.30	0.9	3.6				
	3	4.1	3.6	4.3	4.2	4.8	3.7	4.0	3.6	4.04	0.39	1.2	4.8				
	4	3.8	3.9	3.9	3.7	3.6	4.4	4.5	4.5	4.04	0.39	1.2	4.8				
	5	3.2	3.6	3.3	4.1	3.4	4.2	3.7	4.1	3.70	0.40	1.2	4.8				
	6	3.2	3.8	3.6	3.5	3.0	3.1	3.6	3.3	3.39	0.27	0.8	3.2				

化 合 物 号	实 验 室 号	测定值 (μg/L)								平均值 (μg/L)	标准偏差 (μg/L)	检出限 (μg/L)	测定下限 (μg/L)				
		测定次数															
		1	2	3	4	5	6	7	8								
2,4- 二 硝 基 酚	1	8.3	7.9	8.5	9.0	8.3	7.3	8.7	6.9	8.09	0.71	2.1	8.4				
	2	8.7	8.2	8.2	6.6	5.8	6.2	8.5	7.2	7.42	1.13	3.4	13.6				
	3	7.3	6.8	6.9	6.1	7.0	8.5	5.3	8.0	6.98	1.01	3.0	12.0				
	4	6.5	7.2	9.0	7.0	7.6	9.6	8.2	9.2	8.04	1.14	3.4	13.6				
	5	10.1	10.9	10.8	11.0	9.1	9.8	11.6	10.8	10.51	0.79	2.4	9.6				
	6	9.0	8.4	9.2	9.4	8.9	9.4	7.2	9.2	8.82	0.73	2.2	8.8				

化 合 物 号	实 验 室 号	测定值 (μg/L)								平均值 (μg/L)	标准偏差 (μg/L)	检出限 (μg/L)	测定下限 (μg/L)				
		测定次数															
		1	2	3	4	5	6	7	8								
4-硝 基 酚	1	4.3	4.0	4.1	3.5	4.2	4.3	4.3	3.4	4.02	0.36	1.1	4.4				
	2	2.8	3.4	3.6	2.8	3.2	3.5	3.9	2.9	3.27	0.40	1.2	4.8				
	3	3.8	3.7	4.2	4.0	3.1	3.9	4.2	3.9	3.86	0.36	1.1	4.4				
	4	3.4	3.3	3.4	3.2	3.7	3.0	3.5	2.8	3.28	0.29	0.9	3.6				
	5	2.9	3.0	3.4	3.5	3.1	2.9	3.6	3.2	3.19	0.27	0.8	3.2				
	6	3.4	3.7	3.6	3.5	3.6	2.7	3.2	3.6	3.41	0.33	1.0	4.0				
2-甲 基 -4,6- 二 硝 基 酚	1	8.9	8.2	8.1	8.6	7.7	8.2	10.1	8.2	8.52	0.72	2.2	8.8				
	2	5.5	6.0	4.6	4.9	5.9	6.4	5.9	6.5	5.71	0.68	2.0	8.0				
	3	7.0	6.5	8.4	7.0	8.8	7.2	5.6	7.4	7.24	1.01	3.0	12.0				
	4	8.7	8.3	8.8	7.6	8.0	7.0	7.4	8.3	8.00	0.64	1.9	7.6				
	5	9.8	9.8	10.4	11.3	9.6	11.5	12.6	10.5	10.68	1.04	3.1	12.4				
	6	9.8	10.3	8.6	10.0	9.7	9.1	8.7	9.3	9.44	0.61	1.8	7.2				

化 合 物 号	实 验 室 号	测定值 (μg/L)								平均值 (μg/L)	标准偏差 (μg/L)	检出限 (μg/L)	测定下限 (μg/L)				
		测定次数															
		1	2	3	4	5	6	7	8								
五 氯 酚	1	4.2	3.6	3.9	3.7	3.5	3.6	4.0	3.4	3.74	0.27	0.8	3.2				
	2	3.3	3.6	3.0	2.8	3.3	3.7	3.3	3.9	3.37	0.36	1.1	4.4				
	3	3.9	3.8	4.1	3.5	3.7	4.3	3.6	3.5	3.81	0.30	0.9	3.6				
	4	3.3	3.4	3.4	3.5	2.9	3.8	3.7	3.3	3.40	0.29	0.9	3.6				
	5	3.8	3.7	4.1	4.0	3.5	3.4	4.1	3.9	3.82	0.27	0.8	3.2				
	6	3.9	3.4	3.7	4.2	4.0	4.0	4.1	4.1	3.92	0.26	0.8	3.2				

1.3 方法精密度测试数据

附表 错误！未找到引用源。-5 为 6 家实验室对加标浓度为 0.010~0.050mg/L 的空白加标水样中目标化合物进行精密度测定的原始测试数据。

附表 错误！未找到引用源。-5 低浓度空白加标水样精密度测试结果汇总表

化合物名称	实 验 室 号	测定值 (mg/L)						平均值 (mg/L)	标准 偏差 (mg/L)	相对 标准 偏差 (%)			
		测定次数											
		1	2	3	4	5	6						
苯酚 (0.010mg/L)	1	0.011	0.011	0.010	0.011	0.010	0.011	0.0110	0.0002	1.8			
	2	0.009	0.009	0.009	0.008	0.008	0.009	0.0080	0.0010	6.1			
	3	0.007	0.007	0.007	0.008	0.008	0.008	0.0072	0.0005	7.4			
	4	0.008	0.008	0.009	0.009	0.009	0.009	0.0090	0.0010	7.1			
	5	0.008	0.007	0.007	0.008	0.007	0.007	0.0073	0.0003	4.3			
	6	0.008	0.008	0.008	0.008	0.008	0.009	0.0080	0.0004	5.0			

化合物名称	实 验 室 号	测定值 (mg/L)						平均值 (mg/L)	标准 偏差 (mg/L)	相对 标准 偏差 (%)			
		测定次数											
		1	2	3	4	5	6						
2-氯酚 (0.020mg/L)	1	0.022	0.022	0.021	0.022	0.022	0.022	0.0220	0.0005	2.1			
	2	0.016	0.015	0.016	0.015	0.014	0.016	0.0150	0.0010	6.0			
	3	0.014	0.013	0.014	0.016	0.014	0.015	0.0142	0.0008	6.0			
	4	0.022	0.018	0.019	0.019	0.018	0.017	0.0190	0.0020	8.9			
	5	0.015	0.015	0.014	0.014	0.015	0.014	0.0145	0.0007	4.8			
	6	0.017	0.017	0.016	0.016	0.016	0.018	0.0170	0.0008	4.7			

化合物名称	实验 室 号	测定值 (mg/L)						平均值 (mg/L)	标准 偏差 (mg/L)	相对 标准 偏差 (%)			
		测定次数											
		1	2	3	4	5	6						
间甲酚 (0.010mg/L)	1	0.011	0.011	0.011	0.011	0.011	0.011	0.0110	0.0002	1.4			
	2	0.009	0.009	0.008	0.008	0.008	0.009	0.0080	0.0010	7.7			
	3	0.007	0.007	0.007	0.008	0.008	0.008	0.0074	0.0005	6.7			
	4	0.008	0.009	0.010	0.008	0.009	0.009	0.0090	0.0010	7.5			
	5	0.007	0.007	0.007	0.007	0.007	0.007	0.0069	0.0003	4.0			
	6	0.008	0.009	0.008	0.008	0.008	0.009	0.0080	0.0004	5.0			

化合物名称	实验 室 号	测定值 (mg/L)						平均值 (mg/L)	标准 偏差 (mg/L)	相对 标准 偏差 (%)			
		测定次数											
		1	2	3	4	5	6						
2-硝基酚 (0.020mg/L)	1	0.022	0.022	0.021	0.022	0.021	0.021	0.0210	0.0002	1.1			
	2	0.015	0.015	0.013	0.014	0.013	0.015	0.0140	0.0010	5.2			
	3	0.013	0.013	0.014	0.016	0.014	0.015	0.0141	0.0012	8.2			
	4	0.016	0.015	0.019	0.017	0.017	0.017	0.0170	0.0010	8.7			
	5	0.014	0.014	0.014	0.014	0.013	0.014	0.0137	0.0004	2.8			
	6	0.017	0.017	0.016	0.016	0.016	0.018	0.0170	0.0008	4.7			

化合物名称	实验 室 号	测定值 (mg/L)						平均值 (mg/L)	标准 偏差 (mg/L)	相对 标准 偏差 (%)			
		测定次数											
		1	2	3	4	5	6						
2,4-二甲酚 (0.010mg/L)	1	0.010	0.010	0.009	0.010	0.009	0.009	0.0100	0.0001	1.5			
	2	0.009	0.009	0.008	0.008	0.007	0.009	0.0080	0.0010	8.5			
	3	0.007	0.007	0.008	0.006	0.008	0.007	0.0070	0.0006	8.9			
	4	0.009	0.008	0.010	0.009	0.008	0.009	0.0090	0.0010	7.6			
	5	0.006	0.006	0.006	0.007	0.006	0.006	0.0062	0.0002	3.3			
	6	0.008	0.008	0.008	0.008	0.008	0.009	0.0080	0.0004	5.0			
2,4-二氯酚 (0.020mg/L)	1	0.023	0.023	0.022	0.023	0.022	0.022	0.0220	0.0003	1.4			
	2	0.016	0.016	0.014	0.014	0.013	0.015	0.0150	0.0010	7.1			
	3	0.013	0.014	0.014	0.015	0.016	0.015	0.0145	0.0009	6.3			
	4	0.016	0.014	0.019	0.016	0.017	0.017	0.0160	0.0020	9.7			
	5	0.014	0.015	0.014	0.014	0.014	0.014	0.0142	0.0005	3.3			
	6	0.017	0.018	0.017	0.016	0.017	0.019	0.0170	0.0008	4.7			

化合物名称	实验 室 号	测定值 (mg/L)						平均值 (mg/L)	标准 偏差 (mg/L)	相对 标准 偏差 (%)			
		测定次数											
		1	2	3	4	5	6						
4-氯酚 (0.020mg/L)	1	0.023	0.023	0.022	0.023	0.022	0.023	0.0230	0.0002	1.0			
	2	0.016	0.016	0.015	0.015	0.013	0.017	0.0150	0.0010	8.2			
	3	0.015	0.015	0.017	0.016	0.018	0.016	0.0162	0.0009	5.8			
	4	0.016	0.016	0.020	0.018	0.018	0.018	0.0170	0.0020	9.6			
	5	0.014	0.014	0.015	0.013	0.014	0.014	0.0140	0.0006	4.1			
	6	0.017	0.017	0.017	0.017	0.017	0.019	0.0170	0.0009	5.3			

化合物名称	实验 室 号	测定值 (mg/L)						平均值 (mg/L)	标准 偏差 (mg/L)	相对 标准 偏差 (%)			
		测定次数											
		1	2	3	4	5	6						
对氯间甲酚 (0.010mg/L)	1	0.012	0.012	0.011	0.011	0.011	0.011	0.0110	0.0001	1.2			
	2	0.009	0.009	0.008	0.008	0.008	0.009	0.0080	0.0010	9.6			
	3	0.008	0.008	0.009	0.008	0.009	0.009	0.0084	0.0006	6.7			
	4	0.010	0.009	0.012	0.012	0.011	0.012	0.0110	0.0010	10.0			
	5	0.008	0.008	0.007	0.008	0.008	0.008	0.0077	0.0003	3.9			
	6	0.009	0.009	0.008	0.009	0.008	0.009	0.0090	0.0003	3.3			

化合物名称	实验 室 号	测定值 (mg/L)						平均值 (mg/L)	标准 偏差 (mg/L)	相对 标准 偏差 (%)			
		测定次数											
		1	2	3	4	5	6						
2,4,6-三氯酚 (0.020mg/L)	1	0.023	0.023	0.023	0.023	0.022	0.023	0.0230	0.0003	1.3			
	2	0.017	0.018	0.015	0.014	0.015	0.017	0.0160	0.0020	10.2			
	3	0.016	0.016	0.017	0.017	0.019	0.017	0.0169	0.0010	6.0			
	4	0.017	0.016	0.021	0.018	0.019	0.019	0.0180	0.0020	9.7			
	5	0.015	0.015	0.014	0.016	0.016	0.015	0.0152	0.0006	3.7			
	6	0.017	0.018	0.017	0.017	0.017	0.018	0.0170	0.0006	3.5			
2,4-二硝基酚 (0.050mg/L)	1	0.052	0.054	0.051	0.051	0.051	0.052	0.0520	0.0011	2.2			
	2	0.042	0.044	0.034	0.031	0.032	0.036	0.0370	0.0050	13.7			
	3	0.044	0.044	0.048	0.038	0.049	0.046	0.0451	0.0038	8.5			
	4	0.048	0.047	0.060	0.055	0.054	0.056	0.0530	0.0050	9.4			
	5	0.045	0.044	0.046	0.042	0.044	0.047	0.0450	0.0018	3.9			
	6	0.051	0.052	0.048	0.050	0.050	0.054	0.0510	0.0020	3.9			

化合物名称	实验 室 号	测定值 (mg/L)						平均值 (mg/L)	标准 偏差 (mg/L)	相对 标准 偏差 (%)			
		测定次数											
		1	2	3	4	5	6						
4-硝基酚 (0.020mg/L)	1	0.022	0.023	0.022	0.022	0.021	0.022	0.0220	0.0004	2.0			
	2	0.015	0.016	0.014	0.012	0.013	0.015	0.0140	0.0010	9.9			
	3	0.015	0.016	0.017	0.016	0.018	0.017	0.0164	0.0010	6.4			
	4	0.015	0.013	0.016	0.015	0.016	0.017	0.0150	0.0010	7.5			
	5	0.017	0.016	0.015	0.016	0.016	0.015	0.0157	0.0006	3.7			
	6	0.017	0.018	0.017	0.018	0.018	0.020	0.0180	0.0009	5.0			

化合物名称	实验 室 号	测定值 (mg/L)						平均值 (mg/L)	标准 偏差 (mg/L)	相对 标准 偏差 (%)			
		测定次数											
		1	2	3	4	5	6						
2-甲基-4,6-二 硝基酚 (0.050mg/L)	1	0.052	0.053	0.050	0.050	0.050	0.051	0.0510	0.0013	2.6			
	2	0.044	0.046	0.037	0.035	0.035	0.038	0.0390	0.0050	11.5			
	3	0.031	0.032	0.035	0.030	0.036	0.034	0.0328	0.0023	7.0			
	4	0.041	0.043	0.054	0.045	0.048	0.047	0.0460	0.0040	9.6			
	5	0.041	0.043	0.046	0.039	0.042	0.045	0.0430	0.0026	6.1			
	6	0.046	0.046	0.044	0.045	0.044	0.048	0.0460	0.0020	4.3			

化合物名称	实验 室 号	测定值 (mg/L)						平均值 (mg/L)	标准 偏差 (mg/L)	相对 标准 偏差 (%)			
		测定次数											
		1	2	3	4	5	6						
五氯酚 (0.020mg/L)	1	0.019	0.019	0.019	0.018	0.018	0.019	0.0190	0.0007	3.7			
	2	0.016	0.017	0.014	0.013	0.014	0.015	0.0150	0.0020	11.0			
	3	0.015	0.015	0.018	0.016	0.018	0.017	0.0167	0.0016	9.5			
	4	0.017	0.017	0.022	0.020	0.019	0.020	0.0190	0.0020	9.1			
	5	0.016	0.015	0.017	0.017	0.016	0.015	0.0160	0.0007	4.1			
	6	0.017	0.017	0.017	0.017	0.017	0.018	0.0170	0.0006	3.5			

附表 错误！未找到引用源。-6 为 6 家实验室对加标浓度为 0.040~0.200mg/L 的空白加标水样中目标化合物进行精密度测定的原始测试数据。

附表 错误！未找到引用源。-6 中浓度空白加标水样精密度测试结果汇总表

化合物名称	实验 室 号	测定值 (mg/L)						平均值 (mg/L)	标准 偏差 (mg/L)	相对 标准 偏差 (%)			
		测定次数											
		1	2	3	4	5	6						
苯酚 (0.040mg/L)	1	0.033	0.033	0.033	0.032	0.032	0.031	0.0320	0.0007	2.3			
	2	0.030	0.029	0.029	0.029	0.031	0.035	0.0310	0.0020	7.3			
	3	0.035	0.032	0.032	0.038	0.036	0.036	0.0346	0.0024	7.0			
	4	0.040	0.040	0.043	0.037	0.037	0.040	0.0395	0.0023	5.7			
	5	0.032	0.028	0.036	0.030	0.028	0.029	0.0310	0.0031	10.1			
	6	0.032	0.031	0.032	0.032	0.032	0.032	0.0320	0.0005	1.6			

化合物名称	实验 室 号	测定值 (mg/L)						平均值 (mg/L)	标准 偏差 (mg/L)	相对 标准 偏差 (%)			
		测定次数											
		1	2	3	4	5	6						
2-氯酚 (0.080mg/L)	1	0.069	0.069	0.068	0.068	0.069	0.065	0.0680	0.0014	2.1			
	2	0.059	0.057	0.055	0.057	0.060	0.069	0.0600	0.0050	8.0			
	3	0.073	0.063	0.066	0.066	0.071	0.073	0.0707	0.0055	7.7			
	4	0.081	0.083	0.086	0.075	0.076	0.080	0.0802	0.0042	5.2			
	5	0.059	0.063	0.056	0.062	0.066	0.060	0.0610	0.0035	5.7			
	6	0.067	0.067	0.066	0.067	0.068	0.068	0.0670	0.0005	0.7			

化合物名称	实验 室 号	测定值 (mg/L)						平均值 (mg/L)	标准 偏差 (mg/L)	相对 标准 偏差 (%)			
		测定次数											
		1	2	3	4	5	6						
间甲酚 (0.040mg/L)	1	0.035	0.035	0.035	0.034	0.035	0.033	0.0340	0.0009	2.5			
	2	0.031	0.030	0.031	0.030	0.031	0.037	0.0320	0.0020	7.8			
	3	0.037	0.033	0.034	0.040	0.037	0.037	0.0365	0.0025	6.7			
	4	0.041	0.039	0.044	0.038	0.038	0.040	0.0400	0.0023	5.7			
	5	0.031	0.029	0.027	0.034	0.030	0.031	0.0300	0.0023	7.7			
	6	0.034	0.033	0.033	0.034	0.033	0.034	0.0340	0.0005	1.5			

化合物名称	实验 室 号	测定值 (mg/L)						平均值 (mg/L)	标准 偏差 (mg/L)	相对 标准 偏差 (%)			
		测定次数											
		1	2	3	4	5	6						
2-硝基酚 (0.080mg/L)	1	0.069	0.070	0.069	0.068	0.069	0.066	0.0680	0.0014	2.1			
	2	0.055	0.053	0.056	0.056	0.059	0.070	0.0580	0.0060	9.8			
	3	0.074	0.065	0.067	0.080	0.072	0.075	0.0723	0.0056	7.7			
	4	0.080	0.082	0.086	0.074	0.075	0.079	0.0793	0.0045	5.6			
	5	0.059	0.063	0.057	0.060	0.061	0.062	0.0600	0.0022	3.6			
	6	0.066	0.067	0.066	0.067	0.067	0.068	0.0670	0.0005	0.7			

化合物名称	实验 室 号	测定值 (mg/L)						平均值 (mg/L)	标准 偏差 (mg/L)	相对 标准 偏差 (%)			
		测定次数											
		1	2	3	4	5	6						
2,4-二甲酚 (0.040mg/L)	1	0.032	0.032	0.032	0.032	0.032	0.030	0.0320	0.0008	2.5			
	2	0.029	0.027	0.026	0.028	0.029	0.031	0.0280	0.0020	5.6			
	3	0.035	0.029	0.035	0.035	0.034	0.033	0.0333	0.0023	6.9			
	4	0.041	0.042	0.043	0.038	0.038	0.040	0.0403	0.0021	5.1			
	5	0.028	0.026	0.028	0.022	0.023	0.025	0.0250	0.0025	9.9			
	6	0.032	0.032	0.031	0.033	0.029	0.029	0.0310	0.0020	6.5			

化合物名称	实验 室 号	测定值 (mg/L)						平均值 (mg/L)	标准 偏差 (mg/L)	相对 标准 偏差 (%)			
		测定次数											
		1	2	3	4	5	6						
2,4-二氯酚 (0.080mg/L)	1	0.071	0.072	0.071	0.070	0.071	0.067	0.0700	0.0018	2.6			
	2	0.054	0.052	0.058	0.054	0.057	0.069	0.0570	0.0050	9.5			
	3	0.074	0.066	0.069	0.079	0.072	0.075	0.0725	0.0048	6.6			
	4	0.082	0.082	0.088	0.076	0.077	0.081	0.0810	0.0040	5.5			
	5	0.061	0.063	0.063	0.058	0.064	0.060	0.0620	0.0023	3.7			
	6	0.069	0.068	0.068	0.069	0.069	0.070	0.0690	0.0005	0.7			

化合物名称	实验 室 号	测定值 (mg/L)						平均值 (mg/L)	标准 偏差 (mg/L)	相对 标准 偏差 (%)			
		测定次数											
		1	2	3	4	5	6						
4-氯酚 (0.080mg/L)	1	0.073	0.073	0.073	0.072	0.073	0.068	0.0720	0.0022	3.0			
	2	0.062	0.059	0.063	0.057	0.059	0.074	0.0620	0.0060	8.9			
	3	0.077	0.070	0.073	0.082	0.076	0.077	0.0759	0.0040	5.3			
	4	0.083	0.081	0.089	0.077	0.077	0.083	0.0820	0.0040	5.3			
	5	0.064	0.061	0.070	0.065	0.058	0.066	0.0640	0.0042	6.5			
	6	0.069	0.068	0.069	0.069	0.070	0.070	0.0690	0.0007	1.0			

化合物名称	实验 室 号	测定值 (mg/L)						平均值 (mg/L)	标准 偏差 (mg/L)	相对 标准 偏差 (%)			
		测定次数											
		1	2	3	4	5	6						
对氯间甲酚 (0.040mg/L)	1	0.037	0.037	0.037	0.036	0.037	0.034	0.0360	0.0012	3.4			
	2	0.031	0.028	0.031	0.028	0.030	0.037	0.0310	0.0030	9.9			
	3	0.039	0.036	0.037	0.041	0.038	0.039	0.0386	0.0018	4.7			
	4	0.047	0.045	0.055	0.045	0.049	0.047	0.0480	0.0040	7.4			
	5	0.033	0.035	0.028	0.030	0.036	0.031	0.0320	0.0031	9.5			
	6	0.035	0.034	0.035	0.035	0.035	0.035	0.0350	0.0003	0.9			

化合物名称	实验 室 号	测定值 (mg/L)						平均值 (mg/L)	标准 偏差 (mg/L)	相对 标准 偏差 (%)			
		测定次数											
		1	2	3	4	5	6						
2,4,6-三氯酚 (0.080mg/L)	1	0.075	0.076	0.075	0.074	0.075	0.070	0.0740	0.0021	2.9			
	2	0.061	0.058	0.065	0.057	0.061	0.075	0.0630	0.0060	9.5			
	3	0.080	0.073	0.075	0.085	0.078	0.079	0.0784	0.0040	5.1			
	4	0.084	0.082	0.091	0.079	0.079	0.084	0.0830	0.0050	5.6			
	5	0.065	0.067	0.061	0.068	0.067	0.062	0.0650	0.0029	4.5			
	6	0.069	0.069	0.068	0.069	0.069	0.070	0.0690	0.0006	0.9			

化合物名称	实验 室 号	测定值 (mg/L)						平均值 (mg/L)	标准 偏差 (mg/L)	相对 标准 偏差 (%)			
		测定次数											
		1	2	3	4	5	6						
2,4-二硝基酚 (0.200mg/L)	1	0.165	0.164	0.169	0.163	0.161	0.144	0.1610	0.0088	5.5			
	2	0.199	0.199	0.207	0.180	0.209	0.222	0.2030	0.0130	6.2			
	3	0.196	0.188	0.205	0.215	0.205	0.208	0.2027	0.0096	4.7			
	4	0.175	0.182	0.199	0.176	0.176	0.191	0.1830	0.0090	4.9			
	5	0.191	0.196	0.199	0.186	0.200	0.191	0.1940	0.0054	2.8			
	6	0.170	0.172	0.173	0.175	0.173	0.176	0.1730	0.0020	1.5			

化合物名称	实验 室 号	测定值 (mg/L)						平均值 (mg/L)	标准 偏差 (mg/L)	相对 标准 偏差 (%)			
		测定次数											
		1	2	3	4	5	6						
4-硝基酚 (0.080mg/L)	1	0.074	0.074	0.074	0.074	0.074	0.067	0.0730	0.0030	4.1			
	2	0.084	0.075	0.075	0.062	0.072	0.080	0.0750	0.0070	9.3			
	3	0.078	0.074	0.077	0.084	0.077	0.079	0.0781	0.0034	4.3			
	4	0.073	0.077	0.080	0.073	0.071	0.080	0.0760	0.0040	5.1			
	5	0.068	0.074	0.069	0.061	0.070	0.073	0.0690	0.0046	6.7			
	6	0.071	0.069	0.069	0.068	0.072	0.069	0.0700	0.0010	1.4			
2-甲基-4,6-二 硝基酚 (0.200mg/L)	1	0.178	0.180	0.181	0.179	0.183	0.160	0.1770	0.0085	4.8			
	2	0.184	0.165	0.214	0.186	0.204	0.225	0.1970	0.0200	10.2			
	3	0.197	0.186	0.199	0.212	0.199	0.202	0.1989	0.0085	4.3			
	4	0.205	0.200	0.228	0.196	0.199	0.212	0.2070	0.0120	5.7			
	5	0.178	0.186	0.172	0.174	0.175	0.170	0.1760	0.0057	3.2			
	6	0.173	0.173	0.174	0.174	0.174	0.176	0.1740	0.0010	0.6			

化合物名称	实验室号	测定值 (mg/L)						平均值 (mg/L)	标准偏差 (mg/L)	相对标准偏差 (%)			
		测定次数											
		1	2	3	4	5	6						
五氯酚 (0.080mg/L)	1	0.075	0.079	0.084	0.083	0.086	0.078	0.0808	0.0042	5.2			
	2	0.078	0.067	0.080	0.064	0.078	0.086	0.0750	0.0080	10.0			
	3	0.079	0.074	0.079	0.085	0.078	0.080	0.0791	0.0034	4.3			
	4	0.083	0.083	0.091	0.080	0.079	0.087	0.0840	0.0040	5.4			
	5	0.070	0.064	0.067	0.073	0.066	0.071	0.0680	0.0034	5.0			
	6	0.067	0.068	0.068	0.069	0.068	0.069	0.0680	0.0008	1.2			

附表 错误！未找到引用源。-7 为 6 家实验室对加标浓度为 0.200~1.00mg/L 的空白加标水样中目标化合物进行精密度测定的原始测试数据。

附表 错误！未找到引用源。-7 高浓度空白加标水样精密度测试结果汇总表

化合物名称	实验室号	测定值 (mg/L)						平均值 (mg/L)	标准偏差 (mg/L)	相对标准偏差 (%)			
		测定次数											
		1	2	3	4	5	6						
苯酚 (0.200mg/L)	1	0.174	0.187	0.175	0.198	0.180	0.185	0.1830	0.0089	4.9			
	2	0.135	0.139	0.139	0.150	0.122	0.142	0.1380	0.0090	6.6			
	3	0.180	0.154	0.155	0.180	0.164	0.157	0.1650	0.0120	7.3			
	4	0.188	0.196	0.202	0.199	0.189	0.211	0.1980	0.0080	4.2			
	5	0.170	0.176	0.176	0.169	0.172	0.178	0.1740	0.0057	3.1			
	6	0.150	0.156	0.153	0.144	0.147	0.154	0.1510	0.0050	3.3			

化合物名称	实验室号	测定值 (mg/L)						平均值 (mg/L)	标准偏差 (mg/L)	相对标准偏差 (%)			
		测定次数											
		1	2	3	4	5	6						
2-氯酚 (0.400mg/L)	1	0.350	0.373	0.352	0.391	0.363	0.372	0.3670	0.0153	4.2			
	2	0.289	0.296	0.299	0.320	0.261	0.306	0.2950	0.0200	6.6			
	3	0.347	0.296	0.302	0.348	0.318	0.302	0.3187	0.0234	7.3			
	4	0.346	0.382	0.389	0.387	0.377	0.397	0.3800	0.0180	4.7			
	5	0.316	0.325	0.329	0.318	0.326	0.309	0.3200	0.0075	2.3			
	6	0.300	0.312	0.308	0.284	0.292	0.304	0.3000	0.0100	3.3			

化合物名称	实验 室 号	测定值 (mg/L)						平均值 (mg/L)	标准 偏差 (mg/L)	相对 标准 偏差 (%)			
		测定次数											
		1	2	3	4	5	6						
间甲酚 (0.200mg/L)	1	0.178	0.190	0.179	0.199	0.184	0.188	0.1860	0.0078	4.2			
	2	0.139	0.145	0.144	0.154	0.127	0.146	0.1430	0.0090	6.4			
	3	0.185	0.157	0.158	0.177	0.166	0.159	0.1670	0.0116	6.9			
	4	0.178	0.199	0.203	0.199	0.188	0.198	0.1940	0.0100	4.9			
	5	0.165	0.168	0.160	0.169	0.163	0.158	0.1640	0.0044	2.7			
	6	0.154	0.158	0.157	0.144	0.152	0.156	0.1530	0.0050	3.3			

化合物名称	实验 室 号	测定值 (mg/L)						平均值 (mg/L)	标准 偏差 (mg/L)	相对 标准 偏差 (%)			
		测定次数											
		1	2	3	4	5	6						
2-硝基酚 (0.400mg/L)	1	0.350	0.371	0.353	0.388	0.364	0.371	0.3660	0.0139	3.8			
	2	0.301	0.309	0.309	0.328	0.260	0.311	0.3030	0.0230	7.6			
	3	0.357	0.304	0.307	0.354	0.326	0.310	0.3261	0.0238	7.3			
	4	0.364	0.382	0.405	0.385	0.370	0.399	0.3840	0.0160	4.1			
	5	0.319	0.328	0.311	0.322	0.320	0.307	0.3180	0.0076	2.4			
	6	0.299	0.312	0.308	0.283	0.291	0.301	0.2990	0.0110	3.7			

化合物名称	实验 室 号	测定值 (mg/L)						平均值 (mg/L)	标准 偏差 (mg/L)	相对 标准 偏差 (%)			
		测定次数											
		1	2	3	4	5	6						
2,4-二甲酚 (0.200mg/L)	1	0.171	0.181	0.171	0.188	0.174	0.178	0.1770	0.0066	3.7			
	2	0.148	0.153	0.154	0.153	0.131	0.147	0.1470	0.0090	5.9			
	3	0.180	0.164	0.152	0.181	0.171	0.153	0.1668	0.0125	7.5			
	4	0.185	0.197	0.207	0.197	0.185	0.190	0.1930	0.0090	4.5			
	5	0.143	0.149	0.136	0.146	0.142	0.143	0.1430	0.0044	3.0			
	6	0.146	0.154	0.153	0.140	0.140	0.151	0.1470	0.0060	4.1			
2,4-二氯酚 (0.400mg/L)	1	0.360	0.379	0.361	0.394	0.372	0.382	0.3750	0.0131	3.5			
	2	0.284	0.294	0.295	0.315	0.263	0.296	0.2910	0.0170	5.9			
	3	0.362	0.309	0.308	0.344	0.326	0.313	0.3269	0.0220	6.7			
	4	0.376	0.401	0.409	0.398	0.380	0.359	0.3870	0.0190	4.8			
	5	0.325	0.336	0.320	0.342	0.331	0.337	0.3320	0.0082	2.5			
	6	0.308	0.320	0.315	0.291	0.302	0.313	0.3080	0.0100	3.2			

化合物名称	实验 室 号	测定值 (mg/L)						平均值 (mg/L)	标准 偏差 (mg/L)	相对 标准 偏差 (%)			
		测定次数											
		1	2	3	4	5	6						
4-氯酚 (0.400mg/L)	1	0.367	0.389	0.366	0.408	0.378	0.388	0.3830	0.0158	4.1			
	2	0.291	0.301	0.304	0.312	0.269	0.299	0.2960	0.0150	5.0			
	3	0.384	0.342	0.338	0.354	0.352	0.334	0.3506	0.0181	5.2			
	4	0.382	0.431	0.415	0.404	0.389	0.399	0.4030	0.0180	4.4			
	5	0.329	0.336	0.320	0.342	0.312	0.325	0.3270	0.0108	3.3			
	6	0.308	0.318	0.314	0.290	0.302	0.313	0.3080	0.0100	3.2			

化合物名称	实验 室 号	测定值 (mg/L)						平均值 (mg/L)	标准 偏差 (mg/L)	相对 标准 偏差 (%)			
		测定次数											
		1	2	3	4	5	6						
对氯间甲酚 (0.200mg/L)	1	0.187	0.197	0.185	0.205	0.192	0.197	0.1940	0.0074	3.8			
	2	0.148	0.151	0.153	0.155	0.132	0.146	0.1470	0.0080	5.5			
	3	0.194	0.181	0.176	0.181	0.184	0.169	0.1806	0.0083	4.6			
	4	0.239	0.246	0.256	0.232	0.231	0.249	0.2420	0.0100	4.0			
	5	0.179	0.173	0.166	0.172	0.177	0.168	0.1720	0.0050	2.9			
	6	0.156	0.161	0.158	0.149	0.153	0.158	0.1560	0.0040	2.6			

化合物名称	实验 室 号	测定值 (mg/L)						平均值 (mg/L)	标准 偏差 (mg/L)	相对 标准 偏差 (%)			
		测定次数											
		1	2	3	4	5	6						
2,4,6-三氯酚 (0.400mg/L)	1	0.376	0.392	0.374	0.404	0.387	0.397	0.3880	0.0118	3.0			
	2	0.311	0.319	0.320	0.337	0.283	0.317	0.3140	0.0170	5.6			
	3	0.394	0.356	0.350	0.362	0.364	0.340	0.3610	0.0185	5.1			
	4	0.384	0.411	0.422	0.408	0.378	0.419	0.4030	0.0180	4.5			
	5	0.342	0.349	0.336	0.351	0.348	0.342	0.3450	0.0057	1.6			
	6	0.308	0.320	0.317	0.291	0.302	0.313	0.3080	0.0110	3.6			
2,4-二硝基酚 (1.000mg/L)	1	0.956	0.963	0.885	0.967	0.939	0.948	0.9430	0.0302	3.2			
	2	0.928	0.945	0.952	0.964	0.790	0.941	0.9200	0.0650	7.1			
	3	0.942	0.798	0.813	0.856	0.895	0.802	0.8512	0.0582	6.8			
	4	0.924	0.980	1.036	0.991	0.987	1.047	0.9940	0.0440	4.4			
	5	0.966	0.983	0.962	1.020	0.946	0.994	0.9780	0.0263	2.7			
	6	0.753	0.786	0.772	0.724	0.742	0.815	0.7650	0.0330	4.3			

化合物名称	实验 室 号	测定值 (mg/L)						平均值 (mg/L)	标准 偏差 (mg/L)	相对 标准 偏差 (%)			
		测定次数											
		1	2	3	4	5	6						
4-硝基酚 (0.400mg/L)	1	0.399	0.406	0.370	0.411	0.397	0.406	0.3980	0.0147	3.7			
	2	0.336	0.333	0.339	0.349	0.286	0.328	0.3280	0.0220	6.7			
	3	0.375	0.366	0.351	0.362	0.375	0.332	0.3599	0.0165	4.6			
	4	0.360	0.381	0.417	0.385	0.379	0.391	0.3860	0.0190	4.8			
	5	0.360	0.362	0.351	0.358	0.352	0.367	0.3580	0.0079	2.2			
	6	0.312	0.318	0.317	0.300	0.307	0.309	0.3100	0.0070	2.2			

化合物名称	实验 室 号	测定值 (mg/L)						平均值 (mg/L)	标准 偏差 (mg/L)	相对 标准 偏差 (%)			
		测定次数											
		1	2	3	4	5	6						
2-甲基-4,6-二 硝基酚 (1.000mg/L)	1	0.984	0.992	0.923	0.994	0.984	0.995	0.9790	0.0277	2.8			
	2	0.938	0.950	0.963	0.975	0.840	0.946	0.9350	0.0490	5.2			
	3	0.986	0.901	0.873	0.913	0.952	0.839	0.9105	0.0529	5.8			
	4	0.970	1.040	1.072	1.027	0.939	1.036	1.0140	0.0490	4.9			
	5	0.923	0.921	0.864	0.949	0.908	0.917	0.9140	0.0279	3.1			
	6	0.775	0.794	0.789	0.745	0.760	0.797	0.7770	0.0210	2.7			

化合物名称	实验 室 号	测定值 (mg/L)						平均值 (mg/L)	标准 偏差 (mg/L)	相对 标准 偏差 (%)			
		测定次数											
		1	2	3	4	5	6						
五氯酚 (0.400mg/L)	1	0.396	0.400	0.367	0.392	0.389	0.394	0.3900	0.0117	3.0			
	2	0.362	0.355	0.362	0.367	0.302	0.355	0.3500	0.0240	6.9			
	3	0.378	0.368	0.349	0.362	0.374	0.329	0.3602	0.0185	5.2			
	4	0.391	0.416	0.417	0.410	0.369	0.419	0.4040	0.0200	4.9			
	5	0.368	0.358	0.355	0.350	0.362	0.351	0.3570	0.0069	1.9			
	6	0.300	0.311	0.312	0.287	0.299	0.308	0.3030	0.0090	3.0			

附表 错误！未找到引用源。-8 为 6 家实验室对加标浓度为 0.010~0.050mg/L 的地表水加标水样中目标化合物进行精密度测定的原始测试数据。

附表 错误！未找到引用源。-8 地表水加标水样精密度测试结果汇总表

化合物名称	实验 室 号	测定值 (mg/L)						平均值 (mg/L)	标准 偏差 (mg/L)	相对 标准 偏差 (%)			
		测定次数											
		1	2	3	4	5	6						
苯酚 (0.010mg/L)	1	0.009	0.009	0.009	0.009	0.008	0.009	0.0088	0.0004	4.6			
	2	0.007	0.008	0.007	0.008	0.008	0.007	0.0075	0.0005	7.3			
	3	0.008	0.008	0.009	0.007	0.009	0.008	0.0081	0.0006	8.0			
	4	0.01	0.008	0.01	0.009	0.008	0.01	0.0092	0.0010	10.7			
	5	0.008	0.007	0.008	0.008	0.008	0.007	0.0075	0.0005	7.2			
	6	0.009	0.008	0.008	0.009	0.009	0.008	0.0085	0.0005	6.4			

化合物名称	实验 室 号	测定值 (mg/L)						平均值 (mg/L)	标准 偏差 (mg/L)	相对 标准 偏差 (%)			
		测定次数											
		1	2	3	4	5	6						
2-氯酚 (0.020mg/L)	1	0.019	0.019	0.020	0.020	0.019	0.019	0.0193	0.0005	2.7			
	2	0.015	0.017	0.015	0.016	0.017	0.014	0.0157	0.0012	7.7			
	3	0.016	0.015	0.017	0.013	0.017	0.014	0.0153	0.0016	10.6			
	4	0.017	0.014	0.016	0.017	0.017	0.019	0.0167	0.0016	9.8			
	5	0.016	0.013	0.015	0.015	0.014	0.015	0.0145	0.0012	8.3			
	6	0.018	0.017	0.018	0.018	0.019	0.016	0.0177	0.0010	5.8			

化合物名称	实验 室 号	测定值 (mg/L)						平均值 (mg/L)	标准 偏差 (mg/L)	相对 标准 偏差 (%)			
		测定次数											
		1	2	3	4	5	6						
间甲酚 (0.010mg/L)	1	0.010	0.010	0.010	0.010	0.010	0.009	0.0098	0.0004	4.2			
	2	0.008	0.009	0.008	0.008	0.008	0.007	0.0080	0.0006	7.9			
	3	0.008	0.008	0.009	0.007	0.008	0.007	0.0080	0.0006	7.8			
	4	0.009	0.008	0.010	0.010	0.008	0.009	0.0090	0.0009	9.9			
	5	0.009	0.007	0.008	0.009	0.008	0.008	0.0082	0.0006	7.3			
	6	0.009	0.008	0.009	0.009	0.009	0.008	0.0087	0.0005	6.0			

化合物名称	实验 室 号	测定值 (mg/L)						平均值 (mg/L)	标准 偏差 (mg/L)	相对 标准 偏差 (%)			
		测定次数											
		1	2	3	4	5	6						
2-硝基酚 (0.020mg/L)	1	0.019	0.018	0.019	0.019	0.019	0.018	0.0187	0.0005	2.8			
	2	0.015	0.018	0.012	0.013	0.014	0.014	0.0143	0.0021	14.4			
	3	0.016	0.016	0.017	0.013	0.017	0.014	0.0156	0.0015	9.8			
	4	0.019	0.016	0.017	0.018	0.020	0.014	0.0173	0.0022	12.5			
	5	0.016	0.017	0.018	0.018	0.017	0.018	0.0173	0.0008	4.7			
	6	0.018	0.017	0.017	0.019	0.018	0.016	0.0175	0.0010	6.0			

化合物名称	实验室号	测定值 (mg/L)						平均值 (mg/L)	标准偏差 (mg/L)	相对标准偏差 (%)			
		测定次数											
		1	2	3	4	5	6						
2,4-二甲酚 (0.010mg/L)	1	0.009	0.009	0.010	0.010	0.010	0.009	0.0095	0.0005	5.8			
	2	0.008	0.009	0.007	0.007	0.009	0.007	0.0078	0.0010	12.6			
	3	0.007	0.007	0.007	0.007	0.008	0.007	0.0070	0.0004	6.4			
	4	0.008	0.008	0.009	0.009	0.008	0.010	0.0087	0.0008	9.4			
	5	0.007	0.005	0.007	0.006	0.007	0.006	0.0065	0.0008	12.9			
	6	0.009	0.008	0.008	0.008	0.009	0.007	0.0082	0.0008	9.2			

化合物名称	实验室号	测定值 (mg/L)						平均值 (mg/L)	标准偏差 (mg/L)	相对标准偏差 (%)			
		测定次数											
		1	2	3	4	5	6						
2,4-二氯酚 (0.020mg/L)	1	0.020	0.019	0.020	0.020	0.020	0.019	0.0197	0.0005	2.6			
	2	0.015	0.017	0.014	0.015	0.016	0.012	0.0148	0.0017	11.6			
	3	0.016	0.016	0.017	0.014	0.017	0.015	0.0158	0.0010	6.5			
	4	0.018	0.015	0.020	0.017	0.016	0.018	0.0173	0.0018	10.1			
	5	0.018	0.015	0.017	0.017	0.017	0.016	0.0165	0.0012	7.2			
	6	0.018	0.017	0.018	0.018	0.019	0.017	0.0178	0.0008	4.2			

化合物名称	实验室号	测定值 (mg/L)						平均值 (mg/L)	标准偏差 (mg/L)	相对标准偏差 (%)			
		测定次数											
		1	2	3	4	5	6						
4-氯酚 (0.020mg/L)	1	0.020	0.019	0.021	0.020	0.020	0.020	0.0200	0.0006	3.2			
	2	0.017	0.020	0.016	0.019	0.020	0.018	0.0183	0.0016	8.9			
	3	0.017	0.017	0.017	0.016	0.017	0.016	0.0167	0.0008	5.0			
	4	0.020	0.016	0.016	0.018	0.018	0.016	0.0173	0.0016	9.4			
	5	0.018	0.014	0.017	0.017	0.018	0.016	0.0166	0.0012	7.4			
	6	0.019	0.018	0.018	0.018	0.019	0.017	0.0182	0.0008	4.1			
对氯间甲酚 (0.010mg/L)	1	0.010	0.010	0.011	0.010	0.010	0.010	0.0102	0.0004	4.0			
	2	0.008	0.009	0.007	0.006	0.008	0.007	0.0075	0.0010	14.0			
	3	0.009	0.009	0.008	0.008	0.009	0.008	0.0084	0.0003	3.6			
	4	0.010	0.008	0.008	0.008	0.009	0.008	0.0085	0.0008	9.8			
	5	0.009	0.007	0.008	0.008	0.008	0.008	0.0081	0.0006	7.0			
	6	0.009	0.009	0.009	0.009	0.009	0.008	0.0088	0.0004	4.6			

化合物名称	实验室号	测定值 (mg/L)						平均值 (mg/L)	标准偏差 (mg/L)	相对标准偏差 (%)			
		测定次数											
		1	2	3	4	5	6						
2,4,6-三氯酚 (0.020mg/L)	1	0.020	0.019	0.021	0.020	0.020	0.020	0.0200	0.0006	3.2			
	2	0.020	0.023	0.015	0.015	0.016	0.014	0.0172	0.0035	20.7			
	3	0.020	0.020	0.019	0.017	0.020	0.017	0.0189	0.0011	5.9			
	4	0.021	0.017	0.022	0.016	0.016	0.017	0.0182	0.0026	14.5			
	5	0.022	0.018	0.020	0.020	0.019	0.019	0.0197	0.0014	6.9			
	6	0.019	0.018	0.017	0.018	0.019	0.017	0.0180	0.0009	5.0			

化合物名称	实验室号	测定值 (mg/L)						平均值 (mg/L)	标准偏差 (mg/L)	相对标准偏差 (%)			
		测定次数											
		1	2	3	4	5	6						
2,4-二硝基酚 (0.050mg/L)	1	0.041	0.037	0.038	0.038	0.038	0.039	0.0385	0.0014	3.6			
	2	0.039	0.047	0.033	0.034	0.043	0.033	0.0382	0.0059	15.4			
	3	0.035	0.035	0.037	0.036	0.036	0.039	0.0363	0.0016	4.5			
	4	0.065	0.052	0.054	0.069	0.063	0.060	0.0605	0.0065	10.8			
	5	0.056	0.048	0.053	0.051	0.049	0.044	0.0502	0.0042	8.3			
	6	0.053	0.050	0.051	0.053	0.053	0.050	0.0517	0.0015	2.9			

化合物名称	实验室号	测定值 (mg/L)						平均值 (mg/L)	标准偏差 (mg/L)	相对标准偏差 (%)			
		测定次数											
		1	2	3	4	5	6						
4-硝基酚 (0.020mg/L)	1	0.020	0.018	0.020	0.019	0.019	0.019	0.0192	0.0008	3.9			
	2	0.014	0.016	0.013	0.013	0.015	0.013	0.0140	0.0013	9.0			
	3	0.016	0.016	0.016	0.016	0.017	0.017	0.0163	0.0003	1.9			
	4	0.019	0.017	0.018	0.015	0.016	0.016	0.0168	0.0015	8.7			
	5	0.016	0.013	0.015	0.014	0.015	0.013	0.0143	0.0012	8.4			
	6	0.019	0.017	0.017	0.019	0.018	0.018	0.0180	0.0009	5.0			
2-甲基-4,6-二硝基酚 (0.050mg/L)	1	0.044	0.040	0.042	0.042	0.042	0.043	0.0422	0.0013	3.2			
	2	0.044	0.045	0.041	0.042	0.048	0.040	0.0433	0.0029	6.8			
	3	0.038	0.038	0.038	0.038	0.038	0.039	0.0382	0.0007	1.8			
	4	0.054	0.046	0.048	0.043	0.041	0.041	0.0455	0.0050	11.0			
	5	0.052	0.043	0.049	0.047	0.046	0.05	0.0478	0.0032	6.7			
	6	0.048	0.045	0.045	0.047	0.048	0.044	0.0462	0.0017	3.7			

化合物名称	实验室号	测定值 (mg/L)						平均值 (mg/L)	标准偏差 (mg/L)	相对标准偏差 (%)			
		测定次数											
		1	2	3	4	5	6						
五氯酚 (0.020mg/L)	1	0.017	0.015	0.019	0.019	0.017	0.017	0.0173	0.0015	8.7			
	2	0.014	0.015	0.014	0.014	0.017	0.014	0.0147	0.0012	8.3			
	3	0.018	0.018	0.017	0.018	0.018	0.018	0.0180	0.0004	2.1			
	4	0.022	0.018	0.022	0.023	0.018	0.018	0.0202	0.0024	11.9			
	5	0.019	0.016	0.019	0.018	0.019	0.017	0.0180	0.0011	6.3			
	6	0.018	0.017	0.017	0.018	0.018	0.017	0.0175	0.0005	3.1			

附表 错误！未找到引用源。-9 为 6 家实验室对加标浓度为 0.400~2.00mg/L 的废水加标水样中目标化合物进行精密度测定的原始测试数据。

附表 错误！未找到引用源。-9 废水加标水样精密度测试结果汇总表

化合物名称	实验室号	测定值 (mg/L)						平均值 (mg/L)	标准偏差 (mg/L)	相对标准偏差 (%)			
		测定次数											
		1	2	3	4	5	6						
苯酚 (0.40mg/L)	1	0.274	0.266	0.274	0.274	0.276	0.260	0.271	0.0063	2.3			
	2	0.282	0.252	0.28	0.296	0.301	0.320	0.289	0.0230	8.0			
	3	0.189	0.234	0.292	0.232	0.277	0.239	0.244	0.0364	14.9			
	4	0.299	0.307	0.265	0.335	0.349	0.304	0.310	0.0295	9.5			
	5	0.268	0.273	0.278	0.294	0.265	0.261	0.273	0.0118	4.3			
	6	0.226	0.248	0.228	0.260	0.252	0.238	0.242	0.0136	5.6			

化合物名称	实验室号	测定值 (mg/L)						平均值 (mg/L)	标准偏差 (mg/L)	相对标准偏差 (%)			
		测定次数											
		1	2	3	4	5	6						
2-氯酚 (0.80mg/L)	1	0.542	0.528	0.544	0.540	0.544	0.518	0.536	0.0107	2.0			
	2	0.561	0.500	0.554	0.578	0.588	0.631	0.569	0.0432	7.6			
	3	0.414	0.543	0.616	0.516	0.535	0.478	0.517	0.0676	13.1			
	4	0.829	0.731	0.607	0.646	0.669	0.577	0.677	0.0916	13.5			
	5	0.610	0.587	0.606	0.646	0.601	0.595	0.608	0.0205	3.4			
	6	0.462	0.508	0.466	0.524	0.496	0.478	0.489	0.0246	5.0			

化合物名称	实验 室 号	测定值 (mg/L)						平均值 (mg/L)	标准 偏差 (mg/L)	相对 标准 偏差 (%)			
		测定次数											
		1	2	3	4	5	6						
间甲酚 (0.40mg/L)	1	0.280	0.274	0.282	0.282	0.282	0.268	0.278	0.0058	2.1			
	2	0.318	0.283	0.32	0.326	0.334	0.356	0.323	0.0239	7.4			
	3	0.265	0.245	0.251	0.216	0.208	0.274	0.243	0.0263	10.8			
	4	0.332	0.329	0.345	0.332	0.353	0.314	0.334	0.0135	4.0			
	5	0.286	0.288	0.273	0.294	0.285	0.270	0.283	0.0092	3.3			
	6	0.232	0.254	0.226	0.266	0.262	0.248	0.248	0.0161	6.5			

化合物名称	实验 室 号	测定值 (mg/L)						平均值 (mg/L)	标准 偏差 (mg/L)	相对 标准 偏差 (%)			
		测定次数											
		1	2	3	4	5	6						
2-硝基酚 (0.80mg/L)	1	0.544	0.53	0.546	0.544	0.544	0.52	0.538	0.0106	2.0			
	2	0.646	0.573	0.624	0.66	0.682	0.736	0.654	0.0549	8.4			
	3	0.459	0.579	0.652	0.548	0.563	0.503	0.551	0.0662	12.0			
	4	0.881	0.649	0.632	0.652	0.674	0.583	0.679	0.1038	15.3			
	5	0.547	0.520	0.543	0.471	0.536	0.549	0.528	0.0297	5.6			
	6	0.460	0.506	0.462	0.522	0.498	0.486	0.489	0.0246	5.0			

化合物名称	实验 室 号	测定值 (mg/L)						平均值 (mg/L)	标准 偏差 (mg/L)	相对 标准 偏差 (%)			
		测定次数											
		1	2	3	4	5	6						
2,4-二甲酚 (0.40mg/L)	1	0.246	0.243	0.251	0.251	0.253	0.240	0.247	0.0052	2.1			
	2	0.283	0.258	0.283	0.301	0.31	0.318	0.292	0.0219	7.5			
	3	0.212	0.288	0.266	0.209	0.308	0.353	0.273	0.0561	20.6			
	4	0.252	0.231	0.245	0.254	0.240	0.239	0.244	0.0086	3.5			
	5	0.245	0.251	0.258	0.269	0.260	0.268	0.259	0.0094	3.6			
	6	0.236	0.232	0.252	0.256	0.256	0.218	0.242	0.0155	6.4			
2,4-二氯酚 (0.80mg/L)	1	0.586	0.574	0.592	0.590	0.592	0.560	0.582	0.0129	2.2			
	2	0.684	0.620	0.671	0.710	0.721	0.753	0.693	0.0460	6.6			
	3	0.463	0.573	0.659	0.542	0.602	0.539	0.563	0.0660	11.7			
	4	0.884	0.729	0.681	0.731	0.758	0.666	0.742	0.0777	10.5			
	5	0.533	0.512	0.524	0.453	0.509	0.518	0.508	0.0284	5.6			
	6	0.464	0.51	0.452	0.544	0.484	0.524	0.496	0.0357	7.2			

化合物名称	实验 室 号	测定值 (mg/L)						平均值 (mg/L)	标准 偏差 (mg/L)	相对 标准 偏差 (%)			
		测定次数											
		1	2	3	4	5	6						
4-氯酚 (0.80mg/L)	1	0.592	0.578	0.606	0.602	0.606	0.580	0.594	0.0127	2.1			
	2	0.710	0.634	0.693	0.727	0.735	0.762	0.710	0.0440	6.2			
	3	0.459	0.509	0.619	0.511	0.584	0.608	0.548	0.0645	11.8			
	4	0.586	0.576	0.600	0.659	0.689	0.700	0.635	0.0544	8.6			
	5	0.533	0.543	0.627	0.606	0.619	0.558	0.586	0.0442	7.6			
	6	0.490	0.530	0.480	0.534	0.494	0.504	0.505	0.0221	4.4			

化合物名称	实验 室 号	测定值 (mg/L)						平均值 (mg/L)	标准 偏差 (mg/L)	相对 标准 偏差 (%)			
		测定次数											
		1	2	3	4	5	6						
对氯间甲酚 (0.40mg/L)	1	0.294	0.286	0.298	0.300	0.300	0.288	0.294	0.0061	2.1			
	2	0.335	0.291	0.318	0.334	0.337	0.348	0.327	0.0202	6.2			
	3	0.270	0.262	0.242	0.280	0.275	0.235	0.261	0.0183	7.0			
	4	0.279	0.293	0.300	0.356	0.38	0.348	0.326	0.0407	12.5			
	5	0.294	0.292	0.302	0.312	0.307	0.289	0.299	0.0091	3.0			
	6	0.242	0.262	0.238	0.272	0.248	0.258	0.253	0.0129	5.1			

化合物名称	实验 室 号	测定值 (mg/L)						平均值 (mg/L)	标准 偏差 (mg/L)	相对 标准 偏差 (%)			
		测定次数											
		1	2	3	4	5	6						
2,4,6-三氯酚 (0.80mg/L)	1	0.594	0.580	0.600	0.592	0.596	0.568	0.588	0.0120	2.0			
	2	0.766	0.689	0.738	0.781	0.782	0.808	0.761	0.0419	5.5			
	3	0.594	0.653	0.731	0.638	0.683	0.621	0.653	0.0483	7.4			
	4	1.019	0.949	0.770	0.851	0.863	0.755	0.868	0.1020	11.8			
	5	0.672	0.654	0.666	0.685	0.639	0.671	0.665	0.0160	2.4			
	6	0.486	0.538	0.484	0.552	0.506	0.524	0.515	0.0278	5.4			
2,4-二硝基酚 (2.00mg/L)	1	1.14	1.23	1.16	1.27	1.18	1.38	1.226	0.0889	7.2			
	2	1.32	1.33	1.35	1.23	1.25	1.27	1.291	0.0488	3.8			
	3	1.66	1.63	2.10	1.70	2.05	1.63	1.794	0.2190	12.2			
	4	2.19	1.74	1.83	1.60	1.90	1.67	1.820	0.2109	11.6			
	5	1.45	1.50	1.43	1.35	1.57	1.42	1.452	0.0750	5.2			
	6	1.34	1.40	1.35	1.28	1.45	1.33	1.358	0.0591	4.4			

化合物名称	实验室号	测定值 (mg/L)						平均值 (mg/L)	标准偏差 (mg/L)	相对标准偏差 (%)			
		测定次数											
		1	2	3	4	5	6						
4-硝基酚 (0.80mg/L)	1	0.600	0.590	0.608	0.614	0.624	0.624	0.610	0.0135	2.2			
	2	0.596	0.514	0.488	0.535	0.452	0.468	0.509	0.0522	10.3			
	3	0.636	0.639	0.714	0.643	0.712	0.643	0.665	0.0374	5.6			
	4	0.985	0.707	0.76	0.756	0.812	0.753	0.796	0.0986	12.4			
	5	0.607	0.551	0.617	0.364	0.609	0.613	0.560	0.0992	17.7			
	6	0.504	0.534	0.496	0.538	0.506	0.498	0.513	0.0185	3.6			

化合物名称	实验室号	测定值 (mg/L)						平均值 (mg/L)	标准偏差 (mg/L)	相对标准偏差 (%)			
		测定次数											
		1	2	3	4	5	6						
2-甲基-4,6-二硝基酚 (2.00mg/L)	1	1.19	1.15	1.21	1.21	1.23	1.31	1.217	0.0532	4.4			
	2	1.36	1.44	1.40	1.30	1.18	1.17	1.308	0.1120	8.6			
	3	1.73	1.69	2.03	1.77	2.01	1.69	1.821	0.1587	8.7			
	4	2.37	2.20	1.83	1.83	1.97	1.75	1.992	0.2428	12.2			
	5	1.61	1.63	1.56	1.49	1.50	1.54	1.555	0.0545	3.5			
	6	1.38	1.34	1.30	1.28	1.43	1.38	1.352	0.0560	4.1			

化合物名称	实验室号	测定值 (mg/L)						平均值 (mg/L)	标准偏差 (mg/L)	相对标准偏差 (%)			
		测定次数											
		1	2	3	4	5	6						
五氯酚 (0.80mg/L)	1	0.708	0.712	0.714	0.560	0.718	0.718	0.688	0.0630	9.2			
	2	0.674	0.662	0.599	0.698	0.584	0.603	0.637	0.0472	7.4			
	3	0.657	0.663	0.742	0.692	0.740	0.664	0.693	0.0393	5.7			
	4	1.05	0.831	0.804	0.826	0.88	0.808	0.867	0.0947	10.9			
	5	0.616	0.615	0.588	0.584	0.601	0.592	0.599	0.0137	2.3			
	6	0.452	0.514	0.472	0.536	0.534	0.498	0.501	0.0339	6.8			

1.4 方法准确度测试数据

表1-10为6家实验室对加标浓度为0.010~0.050mg/L的空白加标水样中目标化合物进行准确度测定的原始测试数据。

附表 错误! 未找到引用源。-10 低浓度空白加标水样准确度测试结果汇总表

化合物名称	实验室号	测定值 (mg/L)						平均值 (mg/L)	加标量 (mg/L)	加标回收率 P_i (%)			
		测定次数											
		1	2	3	4	5	6						
苯酚 (0.010mg/L)	1	0.011	0.011	0.010	0.011	0.010	0.011	0.0110	0.010	110.0			
	2	0.009	0.009	0.009	0.008	0.008	0.009	0.0080	0.010	80.0			
	3	0.007	0.007	0.007	0.008	0.008	0.008	0.0072	0.010	71.9			
	4	0.008	0.008	0.009	0.009	0.009	0.009	0.0090	0.010	90.0			
	5	0.008	0.007	0.007	0.008	0.007	0.007	0.0073	0.010	72.5			
	6	0.008	0.008	0.008	0.008	0.008	0.009	0.0080	0.010	80.0			

化合物名称	实验室号	测定值 (mg/L)						平均值 (mg/L)	加标量 (mg/L)	加标回收率 P_i (%)			
		测定次数											
		1	2	3	4	5	6						
2-氯酚 (0.020mg/L)	1	0.022	0.022	0.021	0.022	0.022	0.022	0.0220	0.020	110.0			
	2	0.016	0.015	0.016	0.015	0.014	0.016	0.0150	0.020	75.0			
	3	0.014	0.013	0.014	0.016	0.014	0.015	0.0142	0.020	71.0			
	4	0.022	0.018	0.019	0.019	0.018	0.017	0.0190	0.020	95.0			
	5	0.015	0.015	0.014	0.014	0.015	0.014	0.0145	0.020	72.4			
	6	0.017	0.017	0.016	0.016	0.016	0.018	0.0170	0.020	85.0			

化合物名称	实验室号	测定值 (mg/L)						平均值 (mg/L)	加标量 (mg/L)	加标回收率 P_i (%)			
		测定次数											
		1	2	3	4	5	6						
间甲酚 (0.010mg/L)	1	0.011	0.011	0.011	0.011	0.011	0.011	0.0110	0.010	110.0			
	2	0.009	0.009	0.008	0.008	0.008	0.009	0.0080	0.010	80.0			
	3	0.007	0.007	0.007	0.008	0.008	0.008	0.0074	0.010	73.6			
	4	0.008	0.009	0.010	0.008	0.009	0.009	0.0090	0.010	90.0			
	5	0.007	0.007	0.007	0.007	0.007	0.007	0.0069	0.010	69.0			
	6	0.008	0.009	0.008	0.008	0.008	0.009	0.0080	0.010	80.0			

化合物名称	实验室号	测定值 (mg/L)						平均值 (mg/L)	加标量 (mg/L)	加标回收率 P_i (%)			
		测定次数											
		1	2	3	4	5	6						
2-硝基酚 (0.020mg/L)	1	0.022	0.022	0.021	0.022	0.021	0.021	0.0210	0.020	105.0			
	2	0.015	0.015	0.013	0.014	0.013	0.015	0.0140	0.020	70.0			
	3	0.013	0.013	0.014	0.016	0.014	0.015	0.0141	0.020	70.6			
	4	0.016	0.015	0.019	0.017	0.017	0.017	0.0170	0.020	85.0			
	5	0.014	0.014	0.014	0.014	0.013	0.014	0.0137	0.020	68.7			
	6	0.017	0.017	0.016	0.016	0.016	0.018	0.0170	0.020	85.0			

化合物名称	实验室号	测定值 (mg/L)						平均值 (mg/L)	加标量 (mg/L)	加标回收率 P_i (%)			
		测定次数											
		1	2	3	4	5	6						
2,4-二甲酚 (0.010mg/L)	1	0.010	0.010	0.009	0.010	0.009	0.009	0.0100	0.010	100.0			
	2	0.009	0.009	0.008	0.008	0.007	0.009	0.0080	0.010	80.0			
	3	0.007	0.007	0.008	0.006	0.008	0.007	0.0070	0.010	70.3			
	4	0.009	0.008	0.010	0.009	0.008	0.009	0.0090	0.010	90.0			
	5	0.006	0.006	0.006	0.007	0.006	0.006	0.0062	0.010	62.0			
	6	0.008	0.008	0.008	0.008	0.008	0.009	0.0080	0.010	80.0			

化合物名称	实验室号	测定值 (mg/L)						平均值 (mg/L)	加标量 (mg/L)	加标回收率 P_i (%)			
		测定次数											
		1	2	3	4	5	6						
2,4-二氯酚 (0.020mg/L)	1	0.023	0.023	0.022	0.023	0.022	0.022	0.0220	0.020	110.0			
	2	0.016	0.016	0.014	0.014	0.013	0.015	0.0150	0.020	75.0			
	3	0.013	0.014	0.014	0.015	0.016	0.015	0.0145	0.020	72.4			
	4	0.016	0.014	0.019	0.016	0.017	0.017	0.0160	0.020	80.0			
	5	0.014	0.015	0.014	0.014	0.014	0.014	0.0142	0.020	71.0			
	6	0.017	0.018	0.017	0.016	0.017	0.019	0.0170	0.020	85.0			

化合物名称	实验室号	测定值 (mg/L)						平均值 (mg/L)	加标量 (mg/L)	加标回收率 P_i (%)			
		测定次数											
		1	2	3	4	5	6						
4-氯酚 (0.020mg/L)	1	0.023	0.023	0.022	0.023	0.022	0.023	0.0230	0.020	115.0			
	2	0.016	0.016	0.015	0.015	0.013	0.017	0.0150	0.020	75.0			
	3	0.015	0.015	0.017	0.016	0.018	0.016	0.0162	0.020	81.0			
	4	0.016	0.016	0.020	0.018	0.018	0.018	0.0170	0.020	85.0			
	5	0.014	0.014	0.015	0.013	0.014	0.014	0.0140	0.020	70.0			
	6	0.017	0.017	0.017	0.017	0.017	0.019	0.0170	0.020	85.0			
对氯间甲酚 (0.010mg/L)	1	0.012	0.012	0.011	0.011	0.011	0.011	0.0110	0.010	110.0			
	2	0.009	0.009	0.008	0.008	0.008	0.009	0.0080	0.010	80.0			
	3	0.008	0.008	0.009	0.008	0.009	0.009	0.0084	0.010	83.7			
	4	0.010	0.009	0.012	0.012	0.011	0.012	0.0110	0.010	110.0			
	5	0.008	0.008	0.007	0.008	0.008	0.008	0.0077	0.010	77.0			
	6	0.009	0.009	0.008	0.009	0.008	0.009	0.0090	0.010	90.0			

化合物名称 实验室号	测定值 (mg/L)						平均值 (mg/L)	加标量 (mg/L)	加标 回收 率 P_i (%)			
	测定次数											
	1	2	3	4	5	6						
2,4,6-三氯酚 (0.020mg/L)	1	0.023	0.023	0.023	0.023	0.022	0.023	0.0230	0.020	115.0		
	2	0.017	0.018	0.015	0.014	0.015	0.017	0.0160	0.020	80.0		
	3	0.016	0.016	0.017	0.017	0.019	0.017	0.0169	0.020	84.6		
	4	0.017	0.016	0.021	0.018	0.019	0.019	0.0180	0.020	90.0		
	5	0.015	0.015	0.014	0.016	0.016	0.015	0.0152	0.020	76.0		
	6	0.017	0.018	0.017	0.017	0.017	0.018	0.0170	0.020	85.0		

化合物名称 实验室号	测定值 (mg/L)						平均值 (mg/L)	加标量 (mg/L)	加标 回收 率 P_i (%)			
	测定次数											
	1	2	3	4	5	6						
2,4-二硝基酚 (0.050mg/L)	1	0.052	0.054	0.051	0.051	0.051	0.052	0.0520	0.050	104.0		
	2	0.042	0.044	0.034	0.031	0.032	0.036	0.0370	0.050	74.0		
	3	0.044	0.044	0.048	0.038	0.049	0.046	0.0451	0.050	90.2		
	4	0.048	0.047	0.060	0.055	0.054	0.056	0.0530	0.050	106.0		
	5	0.045	0.044	0.046	0.042	0.044	0.047	0.0450	0.050	90.0		
	6	0.051	0.052	0.048	0.050	0.050	0.054	0.0510	0.050	102.0		

化合物名称 实验室号	测定值 (mg/L)						平均值 (mg/L)	加标量 (mg/L)	加标 回收 率 P_i (%)			
	测定次数											
	1	2	3	4	5	6						
4-硝基酚 (0.020mg/L)	1	0.022	0.023	0.022	0.022	0.021	0.022	0.0220	0.020	110.0		
	2	0.015	0.016	0.014	0.012	0.013	0.015	0.0140	0.020	70.0		
	3	0.015	0.016	0.017	0.016	0.018	0.017	0.0164	0.020	82.2		
	4	0.015	0.013	0.016	0.015	0.016	0.017	0.0150	0.020	75.0		
	5	0.017	0.016	0.015	0.016	0.016	0.015	0.0157	0.020	78.5		
	6	0.017	0.018	0.017	0.018	0.018	0.020	0.0180	0.020	90.0		

化合物名称 实验室号	测定值 (mg/L)						平均值 (mg/L)	加标量 (mg/L)	加标 回收 率 P_i (%)			
	测定次数											
	1	2	3	4	5	6						
2-甲基-4,6-二 硝基酚 (0.050mg/L)	1	0.052	0.053	0.050	0.050	0.050	0.051	0.0510	0.050	102.0		
	2	0.044	0.046	0.037	0.035	0.035	0.038	0.0390	0.050	78.0		
	3	0.031	0.032	0.035	0.030	0.036	0.034	0.0328	0.050	65.6		
	4	0.041	0.043	0.054	0.045	0.048	0.047	0.0460	0.050	92.0		
	5	0.041	0.043	0.046	0.039	0.042	0.045	0.0430	0.050	86.0		
	6	0.046	0.046	0.044	0.045	0.044	0.048	0.0460	0.050	92.0		

化合物名称	实验室号	测定值 (mg/L)						平均值 (mg/L)	加标量 (mg/L)	加标回收率 P_i (%)			
		测定次数											
		1	2	3	4	5	6						
五氯酚 (0.020mg/L)	1	0.019	0.019	0.019	0.018	0.018	0.019	0.0190	0.020	95.0			
	2	0.016	0.017	0.014	0.013	0.014	0.015	0.0150	0.020	75.0			
	3	0.015	0.015	0.018	0.016	0.018	0.017	0.0167	0.020	83.5			
	4	0.017	0.017	0.022	0.020	0.019	0.020	0.0190	0.020	95.0			
	5	0.016	0.015	0.017	0.017	0.016	0.015	0.0160	0.020	80.0			
	6	0.017	0.017	0.017	0.017	0.017	0.018	0.0170	0.020	85.0			

附表 错误！未找到引用源。-11 为 6 家实验室对加标浓度为 0.040~0.200mg/L 的空白加标水样中目标化合物进行准确度测定的原始测试数据。

附表 错误！未找到引用源。-11 中浓度空白加标水样准确度测试结果汇总表

化合物名称	实验室号	测定值 (mg/L)						平均值 (mg/L)	加标量 (mg/L)	加标回收率 P_i (%)			
		测定次数											
		1	2	3	4	5	6						
苯酚 (0.040mg/L)	1	0.033	0.033	0.033	0.032	0.032	0.031	0.0320	0.040	80.0			
	2	0.030	0.029	0.029	0.029	0.031	0.035	0.0310	0.040	77.5			
	3	0.035	0.032	0.032	0.038	0.036	0.036	0.0346	0.040	86.6			
	4	0.040	0.040	0.043	0.037	0.037	0.040	0.0395	0.040	98.8			
	5	0.032	0.028	0.036	0.030	0.028	0.029	0.0310	0.040	77.5			
	6	0.032	0.031	0.032	0.032	0.032	0.032	0.0320	0.040	80.0			

化合物名称	实验室号	测定值 (mg/L)						平均值 (mg/L)	加标量 (mg/L)	加标回收率 P_i (%)			
		测定次数											
		1	2	3	4	5	6						
2-氯酚 (0.080mg/L)	1	0.069	0.069	0.068	0.068	0.069	0.065	0.0680	0.080	85.0			
	2	0.059	0.057	0.055	0.057	0.060	0.069	0.0600	0.080	75.0			
	3	0.073	0.063	0.066	0.066	0.071	0.073	0.0707	0.080	88.4			
	4	0.081	0.083	0.086	0.075	0.076	0.080	0.0802	0.080	100.2			
	5	0.059	0.063	0.056	0.062	0.066	0.060	0.0610	0.080	76.3			
	6	0.067	0.067	0.066	0.067	0.068	0.068	0.0670	0.080	83.8			

化合物名称	实验室号	测定值 (mg/L)						平均值 (mg/L)	加标量 (mg/L)	加标回收率 P_i (%)			
		测定次数											
		1	2	3	4	5	6						
间甲酚 (0.040mg/L)	1	0.035	0.035	0.035	0.034	0.035	0.033	0.0340	0.040	85.0			
	2	0.031	0.030	0.031	0.030	0.031	0.037	0.0320	0.040	80.0			
	3	0.037	0.033	0.034	0.040	0.037	0.037	0.0365	0.040	91.2			
	4	0.041	0.039	0.044	0.038	0.038	0.040	0.0400	0.040	100.0			
	5	0.031	0.029	0.027	0.034	0.030	0.031	0.0300	0.040	75.0			
	6	0.034	0.033	0.033	0.034	0.033	0.034	0.0340	0.040	85.0			

化合物名称	实验室号	测定值 (mg/L)						平均值 (mg/L)	加标量 (mg/L)	加标回收率 P_i (%)			
		测定次数											
		1	2	3	4	5	6						
2-硝基酚 (0.080mg/L)	1	0.069	0.070	0.069	0.068	0.069	0.066	0.0680	0.080	85.0			
	2	0.055	0.053	0.056	0.056	0.059	0.070	0.0580	0.080	72.5			
	3	0.074	0.065	0.067	0.080	0.072	0.075	0.0723	0.080	90.3			
	4	0.080	0.082	0.086	0.074	0.075	0.079	0.0793	0.080	99.2			
	5	0.059	0.063	0.057	0.060	0.061	0.062	0.0600	0.080	75.0			
	6	0.066	0.067	0.066	0.067	0.067	0.068	0.0670	0.080	83.8			

化合物名称	实验室号	测定值 (mg/L)						平均值 (mg/L)	加标量 (mg/L)	加标回收率 P_i (%)			
		测定次数											
		1	2	3	4	5	6						
2,4-二甲酚 (0.040mg/L)	1	0.032	0.032	0.032	0.032	0.032	0.030	0.0320	0.040	80.0			
	2	0.029	0.027	0.026	0.028	0.029	0.031	0.0280	0.040	70.0			
	3	0.035	0.029	0.035	0.035	0.034	0.033	0.0333	0.040	83.3			
	4	0.041	0.042	0.043	0.038	0.038	0.040	0.0403	0.040	100.8			
	5	0.028	0.026	0.028	0.022	0.023	0.025	0.0250	0.040	62.5			
	6	0.032	0.032	0.031	0.033	0.029	0.029	0.0310	0.040	77.5			
2,4-二氯酚 (0.080mg/L)	1	0.071	0.072	0.071	0.070	0.071	0.067	0.0700	0.080	87.5			
	2	0.054	0.052	0.058	0.054	0.057	0.069	0.0570	0.080	71.3			
	3	0.074	0.066	0.069	0.079	0.072	0.075	0.0725	0.080	90.6			
	4	0.082	0.082	0.088	0.076	0.077	0.081	0.0810	0.080	101.3			
	5	0.061	0.063	0.063	0.058	0.064	0.060	0.0620	0.080	77.5			
	6	0.069	0.068	0.068	0.069	0.069	0.070	0.0690	0.080	86.3			

化合物名称	实验室号	测定值 (mg/L)						平均值 (mg/L)	加标量 (mg/L)	加标回收率 P_i (%)			
		测定次数											
		1	2	3	4	5	6						
4-氯酚 (0.080mg/L)	1	0.073	0.073	0.073	0.072	0.073	0.068	0.0720	0.080	90.0			
	2	0.062	0.059	0.063	0.057	0.059	0.074	0.0620	0.080	77.5			
	3	0.077	0.070	0.073	0.082	0.076	0.077	0.0759	0.080	94.9			
	4	0.083	0.081	0.089	0.077	0.077	0.083	0.0820	0.080	102.5			
	5	0.064	0.061	0.070	0.065	0.058	0.066	0.0640	0.080	80.0			
	6	0.069	0.068	0.069	0.069	0.070	0.070	0.0690	0.080	86.3			

化合物名称	实验室号	测定值 (mg/L)						平均值 (mg/L)	加标量 (mg/L)	加标回收率 P_i (%)			
		测定次数											
		1	2	3	4	5	6						
对氯间甲酚 (0.040mg/L)	1	0.037	0.037	0.037	0.036	0.037	0.034	0.0360	0.040	90.0			
	2	0.031	0.028	0.031	0.028	0.030	0.037	0.0310	0.040	77.5			
	3	0.039	0.036	0.037	0.041	0.038	0.039	0.0386	0.040	96.5			
	4	0.047	0.045	0.055	0.045	0.049	0.047	0.0480	0.040	120.0			
	5	0.033	0.035	0.028	0.030	0.036	0.031	0.0320	0.040	80.0			
	6	0.035	0.034	0.035	0.035	0.035	0.035	0.0350	0.040	87.5			

化合物名称	实验室号	测定值 (mg/L)						平均值 (mg/L)	加标量 (mg/L)	加标回收率 P_i (%)			
		测定次数											
		1	2	3	4	5	6						
2,4,6-三氯酚 (0.080mg/L)	1	0.075	0.076	0.075	0.074	0.075	0.070	0.0740	0.080	92.5			
	2	0.061	0.058	0.065	0.057	0.061	0.075	0.0630	0.080	78.8			
	3	0.080	0.073	0.075	0.085	0.078	0.079	0.0784	0.080	98.0			
	4	0.084	0.082	0.091	0.079	0.079	0.084	0.0830	0.080	103.8			
	5	0.065	0.067	0.061	0.068	0.067	0.062	0.0650	0.080	81.3			
	6	0.069	0.069	0.068	0.069	0.069	0.070	0.0690	0.080	86.3			
2,4-二硝基酚 (0.200mg/L)	1	0.165	0.164	0.169	0.163	0.161	0.144	0.1610	0.200	80.5			
	2	0.199	0.199	0.207	0.180	0.209	0.222	0.2030	0.200	101.5			
	3	0.196	0.188	0.205	0.215	0.205	0.208	0.2027	0.200	101.4			
	4	0.175	0.182	0.199	0.176	0.176	0.191	0.1830	0.200	91.5			
	5	0.191	0.196	0.199	0.186	0.200	0.191	0.1940	0.200	97.0			
	6	0.170	0.172	0.173	0.175	0.173	0.176	0.1730	0.200	86.5			

化合物名称	实验室号	测定值 (mg/L)						平均值 (mg/L)	加标量 (mg/L)	加标回收率 P_i (%)			
		测定次数											
		1	2	3	4	5	6						
4-硝基酚 (0.080mg/L)	1	0.074	0.074	0.074	0.074	0.074	0.067	0.0730	0.080	91.3			
	2	0.084	0.075	0.075	0.062	0.072	0.080	0.0750	0.080	93.8			
	3	0.078	0.074	0.077	0.084	0.077	0.079	0.0781	0.080	97.6			
	4	0.073	0.077	0.080	0.073	0.071	0.080	0.0760	0.080	95.0			
	5	0.068	0.074	0.069	0.061	0.070	0.073	0.0690	0.080	86.3			
	6	0.071	0.069	0.069	0.068	0.072	0.069	0.0700	0.080	87.5			

化合物名称	实验室号	测定值 (mg/L)						平均值 (mg/L)	加标量 (mg/L)	加标回收率 P_i (%)			
		测定次数											
		1	2	3	4	5	6						
2-甲基-4,6-二硝基酚 (0.200mg/L)	1	0.178	0.180	0.181	0.179	0.183	0.160	0.1770	0.200	88.5			
	2	0.184	0.165	0.214	0.186	0.204	0.225	0.1970	0.200	98.5			
	3	0.197	0.186	0.199	0.212	0.199	0.202	0.1989	0.200	99.5			
	4	0.205	0.200	0.228	0.196	0.199	0.212	0.2070	0.200	103.5			
	5	0.178	0.186	0.172	0.174	0.175	0.170	0.1760	0.200	88.0			
	6	0.173	0.173	0.174	0.174	0.174	0.176	0.1740	0.200	87.0			

化合物名称	实验室号	测定值 (mg/L)						平均值 (mg/L)	加标量 (mg/L)	加标回收率 P_i (%)			
		测定次数											
		1	2	3	4	5	6						
五氯酚 (0.080mg/L)	1	0.075	0.079	0.084	0.083	0.086	0.078	0.0808	0.080	101.0			
	2	0.078	0.067	0.080	0.064	0.078	0.086	0.0750	0.080	93.8			
	3	0.079	0.074	0.079	0.085	0.078	0.080	0.0791	0.080	98.9			
	4	0.083	0.083	0.091	0.080	0.079	0.087	0.0840	0.080	105.0			
	5	0.070	0.064	0.067	0.073	0.066	0.071	0.0680	0.080	85.0			
	6	0.067	0.068	0.068	0.069	0.068	0.069	0.0680	0.080	85.0			

附表 错误！未找到引用源。-12 为 6 家实验室对加标浓度为 0.200~1.00mg/L 的空白加标水样中目标化合物进行准确度测定的原始测试数据。

附表 错误! 未找到引用源。-12 高浓度空白加标水样准确度测试结果汇总表

化合物名称	实验室号	测定值 (mg/L)						平均值 (mg/L)	加标量 (mg/L)	加标回收率 P_i (%)			
		测定次数											
		1	2	3	4	5	6						
苯酚 (0.200mg/L)	1	0.174	0.187	0.175	0.198	0.180	0.185	0.1830	0.200	91.5			
	2	0.135	0.139	0.139	0.150	0.122	0.142	0.1380	0.200	69.0			
	3	0.180	0.154	0.155	0.180	0.164	0.157	0.1650	0.200	82.5			
	4	0.188	0.196	0.202	0.199	0.189	0.211	0.1980	0.200	99.0			
	5	0.170	0.176	0.176	0.169	0.172	0.178	0.1740	0.200	87.0			
	6	0.150	0.156	0.153	0.144	0.147	0.154	0.1510	0.200	75.5			

化合物名称	实验室号	测定值 (mg/L)						平均值 (mg/L)	加标量 (mg/L)	加标回收率 P_i (%)			
		测定次数											
		1	2	3	4	5	6						
2-氯酚 (0.400mg/L)	1	0.350	0.373	0.352	0.391	0.363	0.372	0.3670	0.400	91.8			
	2	0.289	0.296	0.299	0.320	0.261	0.306	0.2950	0.400	73.8			
	3	0.347	0.296	0.302	0.348	0.318	0.302	0.3187	0.400	79.7			
	4	0.346	0.382	0.389	0.387	0.377	0.397	0.3800	0.400	95.0			
	5	0.316	0.325	0.329	0.318	0.326	0.309	0.3200	0.400	80.0			
	6	0.300	0.312	0.308	0.284	0.292	0.304	0.3000	0.400	75.0			

化合物名称	实验室号	测定值 (mg/L)						平均值 (mg/L)	加标量 (mg/L)	加标回收率 P_i (%)			
		测定次数											
		1	2	3	4	5	6						
间甲酚 (0.200mg/L)	1	0.178	0.190	0.179	0.199	0.184	0.188	0.1860	0.200	93.0			
	2	0.139	0.145	0.144	0.154	0.127	0.146	0.1430	0.200	71.5			
	3	0.185	0.157	0.158	0.177	0.166	0.159	0.1670	0.200	83.5			
	4	0.178	0.199	0.203	0.199	0.188	0.198	0.1940	0.200	97.0			
	5	0.165	0.168	0.160	0.169	0.163	0.158	0.1640	0.200	82.0			
	6	0.154	0.158	0.157	0.144	0.152	0.156	0.1530	0.200	76.5			

化合物名称	实验室号	测定值 (mg/L)						平均值 (mg/L)	加标量 (mg/L)	加标回收率 P_i (%)			
		测定次数											
		1	2	3	4	5	6						
2-硝基酚 (0.400mg/L)	1	0.350	0.371	0.353	0.388	0.364	0.371	0.3660	0.400	91.5			
	2	0.301	0.309	0.309	0.328	0.260	0.311	0.3030	0.400	75.8			
	3	0.357	0.304	0.307	0.354	0.326	0.310	0.3261	0.400	81.5			
	4	0.364	0.382	0.405	0.385	0.370	0.399	0.3840	0.400	96.0			
	5	0.319	0.328	0.311	0.322	0.320	0.307	0.3180	0.400	79.5			
	6	0.299	0.312	0.308	0.283	0.291	0.301	0.2990	0.400	74.8			

化合物名称	实验室号	测定值 (mg/L)						平均值 (mg/L)	加标量 (mg/L)	加标回收率 P_i (%)			
		测定次数											
		1	2	3	4	5	6						
2,4-二甲酚 (0.200mg/L)	1	0.171	0.181	0.171	0.188	0.174	0.178	0.1770	0.200	88.5			
	2	0.148	0.153	0.154	0.153	0.131	0.147	0.1470	0.200	73.5			
	3	0.180	0.164	0.152	0.181	0.171	0.153	0.1668	0.200	83.4			
	4	0.185	0.197	0.207	0.197	0.185	0.190	0.1930	0.200	96.5			
	5	0.143	0.149	0.136	0.146	0.142	0.143	0.1430	0.200	71.5			
	6	0.146	0.154	0.153	0.140	0.140	0.151	0.1470	0.200	73.5			

化合物名称	实验室号	测定值 (mg/L)						平均值 (mg/L)	加标量 (mg/L)	加标回收率 P_i (%)			
		测定次数											
		1	2	3	4	5	6						
2,4-二氯酚 (0.400mg/L)	1	0.360	0.379	0.361	0.394	0.372	0.382	0.3750	0.400	93.8			
	2	0.284	0.294	0.295	0.315	0.263	0.296	0.2910	0.400	72.8			
	3	0.362	0.309	0.308	0.344	0.326	0.313	0.3269	0.400	81.7			
	4	0.376	0.401	0.409	0.398	0.380	0.359	0.3870	0.400	96.8			
	5	0.325	0.336	0.320	0.342	0.331	0.337	0.3320	0.400	83.0			
	6	0.308	0.320	0.315	0.291	0.302	0.313	0.3080	0.400	77.0			

化合物名称	实验室号	测定值 (mg/L)						平均值 (mg/L)	加标量 (mg/L)	加标回收率 P_i (%)			
		测定次数											
		1	2	3	4	5	6						
4-氯酚 (0.400mg/L)	1	0.367	0.389	0.366	0.408	0.378	0.388	0.3830	0.400	95.8			
	2	0.291	0.301	0.304	0.312	0.269	0.299	0.2960	0.400	74.0			
	3	0.384	0.342	0.338	0.354	0.352	0.334	0.3506	0.400	87.7			
	4	0.382	0.431	0.415	0.404	0.389	0.399	0.4030	0.400	100.8			
	5	0.329	0.336	0.320	0.342	0.312	0.325	0.3270	0.400	81.8			
	6	0.308	0.318	0.314	0.290	0.302	0.313	0.3080	0.400	77.0			
对氯间甲酚 (0.200mg/L)	1	0.187	0.197	0.185	0.205	0.192	0.197	0.1940	0.200	97.0			
	2	0.148	0.151	0.153	0.155	0.132	0.146	0.1470	0.200	73.5			
	3	0.194	0.181	0.176	0.181	0.184	0.169	0.1806	0.200	90.3			
	4	0.239	0.246	0.256	0.232	0.231	0.249	0.2420	0.200	121.0			
	5	0.179	0.173	0.166	0.172	0.177	0.168	0.1720	0.200	86.0			
	6	0.156	0.161	0.158	0.149	0.153	0.158	0.1560	0.200	78.0			

化合物名称	实验 室 号	测定值 (mg/L)						平均值 (mg/L)	加标量 (mg/L)	加标 回收 率 P_i (%)			
		测定次数											
		1	2	3	4	5	6						
2,4,6-三氯酚 (0.400mg/L)	1	0.376	0.392	0.374	0.404	0.387	0.397	0.3880	0.400	97.0			
	2	0.311	0.319	0.320	0.337	0.283	0.317	0.3140	0.400	78.5			
	3	0.394	0.356	0.350	0.362	0.364	0.340	0.3610	0.400	90.3			
	4	0.384	0.411	0.422	0.408	0.378	0.419	0.4030	0.400	100.8			
	5	0.342	0.349	0.336	0.351	0.348	0.342	0.3450	0.400	86.3			
	6	0.308	0.320	0.317	0.291	0.302	0.313	0.3080	0.400	77.0			

化合物名称	实验 室 号	测定值 (mg/L)						平均值 (mg/L)	加标量 (mg/L)	加标 回收 率 P_i (%)			
		测定次数											
		1	2	3	4	5	6						
2,4-二硝基酚 (1.000mg/L)	1	0.956	0.963	0.885	0.967	0.939	0.948	0.9430	1.000	94.3			
	2	0.928	0.945	0.952	0.964	0.790	0.941	0.9200	1.000	92.0			
	3	0.942	0.798	0.813	0.856	0.895	0.802	0.8512	1.000	85.1			
	4	0.924	0.980	1.04	0.991	0.987	1.05	0.9940	1.000	99.4			
	5	0.966	0.983	0.962	1.02	0.946	0.994	0.9780	1.000	97.8			
	6	0.753	0.786	0.772	0.724	0.742	0.815	0.7650	1.000	76.5			

化合物名称	实验 室 号	测定值 (mg/L)						平均值 (mg/L)	加标量 (mg/L)	加标 回收 率 P_i (%)			
		测定次数											
		1	2	3	4	5	6						
4-硝基酚 (0.400mg/L)	1	0.399	0.406	0.370	0.411	0.397	0.406	0.3980	0.400	99.5			
	2	0.336	0.333	0.339	0.349	0.286	0.328	0.3280	0.400	82.0			
	3	0.375	0.366	0.351	0.362	0.375	0.332	0.3599	0.400	90.0			
	4	0.360	0.381	0.417	0.385	0.379	0.391	0.3860	0.400	96.5			
	5	0.360	0.362	0.351	0.358	0.352	0.367	0.3580	0.400	89.5			
	6	0.312	0.318	0.317	0.300	0.307	0.309	0.3100	0.400	77.5			

化合物名称	实验 室 号	测定值 (mg/L)						平均值 (mg/L)	加标量 (mg/L)	加标 回收 率 P_i (%)			
		测定次数											
		1	2	3	4	5	6						
2-甲基-4,6-二 硝基酚 (1.000mg/L)	1	0.984	0.992	0.923	0.994	0.984	0.995	0.9790	1.000	97.9			
	2	0.938	0.950	0.963	0.975	0.840	0.946	0.9350	1.000	93.5			
	3	0.986	0.901	0.873	0.913	0.952	0.839	0.9105	1.000	91.1			
	4	0.970	1.04	1.07	1.03	0.939	1.04	1.014	1.000	101.4			
	5	0.923	0.921	0.864	0.949	0.908	0.917	0.9140	1.000	91.4			
	6	0.775	0.794	0.789	0.745	0.760	0.797	0.7770	1.000	77.7			

化合物名称	实验室号	测定值 (mg/L)						平均值 (mg/L)	加标量 (mg/L)	加标回收率 P_i (%)			
		测定次数											
		1	2	3	4	5	6						
五氯酚 (0.400mg/L)	1	0.396	0.400	0.367	0.392	0.389	0.394	0.3900	0.400	97.5			
	2	0.362	0.355	0.362	0.367	0.302	0.355	0.3500	0.400	87.5			
	3	0.378	0.368	0.349	0.362	0.374	0.329	0.3602	0.400	90.1			
	4	0.391	0.416	0.417	0.410	0.369	0.419	0.4040	0.400	101.0			
	5	0.368	0.358	0.355	0.350	0.362	0.351	0.3570	0.400	89.3			
	6	0.300	0.311	0.312	0.287	0.299	0.308	0.3030	0.400	75.8			

附表 错误！未找到引用源。-13 为 6 家实验室对加标浓度为 0.010~0.050mg/L 的地表水加标水样中目标化合物进行准确度测定的原始测试数据。

附表 错误！未找到引用源。-13 地表水加标样准确度测试结果汇总表（样品 1）

化合物名称	实验室号	测定值 (mg/L)						平均值 (mg/L)	加标量 (mg/L)	加标回收率 P_i (%)			
		测定次数											
		1	2	3	4	5	6						
苯酚	1	0	0	0	0	0	0	0	0.010	88.3			
	1	0.009	0.009	0.009	0.009	0.008	0.009	0.0088					
	2	0	0	0	0	0	0	0	0.010	75.0			
	2	0.007	0.008	0.007	0.008	0.008	0.007	0.0075					
	3	0	0	0	0	0	0	0	0.010	80.6			
	3	0.008	0.008	0.009	0.007	0.009	0.008	0.0081					
4	4	0	0	0	0	0	0	0	0.010	91.7			
	4	0.01	0.008	0.01	0.009	0.008	0.01	0.0092					
	5	0	0	0	0	0	0	0	0.010	75.0			
	5	0.008	0.007	0.008	0.008	0.008	0.007	0.0075					
	6	0	0	0	0	0	0	0	0.010	85.0			
	6	0.009	0.008	0.008	0.009	0.009	0.008	0.0085					

化合物名称	实验室号	测定值 (mg/L)						平均值 (mg/L)	加标量 (mg/L)	加标回收率 P_i (%)			
		测定次数											
		1	2	3	4	5	6						
2-氯酚	1	0	0	0	0	0	0	0	0.020	96.7			
	1	0.019	0.019	0.020	0.020	0.019	0.019	0.0193					
	2	0	0	0	0	0	0	0	0.020	78.3			
	2	0.015	0.017	0.015	0.016	0.017	0.014	0.0157					
	3	0	0	0	0	0	0	0	0.020	76.5			
	3	0.016	0.015	0.017	0.013	0.017	0.014	0.0153					
4	4	0	0	0	0	0	0	0	0.020	83.3			
	4	0.017	0.014	0.016	0.017	0.017	0.019	0.0167					
	5	0	0	0	0	0	0	0	0.020	72.3			
	5	0.016	0.013	0.015	0.015	0.014	0.015	0.0145					
	6	0	0	0	0	0	0	0	0.020	88.3			
	6	0.018	0.017	0.018	0.018	0.019	0.016	0.0177					

化合物 名称	实验 室号	测定值 (mg/L)						平均值 (mg/L)	加标量 (mg/L)	加标回 收率 P_i (%)			
		测定次数											
		1	2	3	4	5	6						
间甲酚	1	0	0	0	0	0	0	0.010	0.010	98.3			
		0.010	0.010	0.010	0.010	0.010	0.009						
	2	0	0	0	0	0	0	0.010	0.010	80.0			
		0.008	0.009	0.008	0.008	0.008	0.007						
	3	0	0	0	0	0	0	0.010	0.010	79.9			
		0.008	0.008	0.009	0.007	0.008	0.007						
	4	0	0	0	0	0	0	0.010	0.010	90.0			
		0.009	0.008	0.010	0.010	0.008	0.009						
	5	0	0	0	0	0	0	0.010	0.010	81.7			
		0.009	0.007	0.008	0.009	0.008	0.008						
	6	0	0	0	0	0	0	0.010	0.010	86.7			
		0.009	0.008	0.009	0.009	0.009	0.008						

化合物 名称	实验 室号	测定值 (mg/L)						平均值 (mg/L)	加标量 (mg/L)	加标回 收率 P_i (%)			
		测定次数											
		1	2	3	4	5	6						
2-硝基 酚	1	0	0	0	0	0	0	0.020	0.020	93.3			
		0.019	0.018	0.019	0.019	0.019	0.018						
	2	0	0	0	0	0	0	0.020	0.020	71.7			
		0.015	0.018	0.012	0.013	0.014	0.014						
	3	0	0	0	0	0	0	0.020	0.020	78.0			
		0.016	0.016	0.017	0.013	0.017	0.014						
	4	0	0	0	0	0	0	0.020	0.020	86.7			
		0.019	0.016	0.017	0.018	0.020	0.014						
	5	0	0	0	0	0	0	0.020	0.020	86.5			
		0.016	0.017	0.018	0.018	0.017	0.018						
	6	0	0	0	0	0	0	0.020	0.020	87.5			
		0.018	0.017	0.017	0.019	0.018	0.016						

化合物 名称	实验 室号	测定值 (mg/L)						平均值 (mg/L)	加标量 (mg/L)	加标回 收率 P_i (%)			
		测定次数											
		1	2	3	4	5	6						
2,4-二 甲酚	1	0	0	0	0	0	0	0.010	0.010	95.0			
		0.009	0.009	0.010	0.010	0.010	0.009						
	2	0	0	0	0	0	0	0.010	0.010	78.3			
		0.008	0.009	0.007	0.007	0.009	0.007						
	3	0	0	0	0	0	0	0.010	0.010	70.2			
		0.007	0.007	0.007	0.007	0.008	0.007						
	4	0	0	0	0	0	0	0.010	0.010	86.7			
		0.008	0.008	0.009	0.009	0.008	0.010						
	5	0	0	0	0	0	0	0.010	0.010	64.7			
		0.007	0.005	0.007	0.006	0.007	0.006						
	6	0	0	0	0	0	0	0.010	0.010	81.7			
		0.009	0.008	0.008	0.008	0.009	0.007						

化合物 名称	实验 室号	测定值 (mg/L)						平均值 (mg/L)	加标量 (mg/L)	加标回 收率 P_i (%)			
		测定次数											
		1	2	3	4	5	6						
2,4-二 氯酚	1	0	0	0	0	0	0	0.020	0.020	98.3			
		0.020	0.019	0.020	0.020	0.020	0.019						
	2	0	0	0	0	0	0	0.020	0.020	74.2			
		0.015	0.017	0.014	0.015	0.016	0.012						
	3	0	0	0	0	0	0	0.020	0.020	79.1			
		0.016	0.016	0.017	0.014	0.017	0.015						
	4	0	0	0	0	0	0	0.020	0.020	86.7			
		0.018	0.015	0.020	0.017	0.016	0.018						
	5	0	0	0	0	0	0	0.020	0.020	82.4			
		0.018	0.015	0.017	0.017	0.017	0.016						
	6	0	0	0	0	0	0	0.020	0.020	89.2			
		0.018	0.017	0.018	0.018	0.019	0.017						

化合物 名称	实验 室号	测定值 (mg/L)						平均值 (mg/L)	加标量 (mg/L)	加标回 收率 P_i (%)			
		测定次数											
		1	2	3	4	5	6						
4-氯酚	1	0	0	0	0	0	0	0.020	0.020	100.0			
		0.020	0.019	0.021	0.020	0.020	0.020						
	2	0	0	0	0	0	0	0.020	0.020	91.7			
		0.017	0.020	0.016	0.019	0.020	0.018						
	3	0	0	0	0	0	0	0.020	0.020	83.3			
		0.017	0.017	0.017	0.016	0.017	0.016						
	4	0	0	0	0	0	0	0.020	0.020	86.7			
		0.020	0.016	0.016	0.018	0.018	0.016						
	5	0	0	0	0	0	0	0.020	0.020	82.8			
		0.018	0.014	0.017	0.017	0.018	0.016						
	6	0	0	0	0	0	0	0.020	0.020	90.8			
		0.019	0.018	0.018	0.018	0.019	0.017						

化合物 名称	实验 室号	测定值 (mg/L)						平均值 (mg/L)	加标量 (mg/L)	加标回 收率 P_i (%)			
		测定次数											
		1	2	3	4	5	6						
对氯间 甲酚	1	0	0	0	0	0	0	0.010	0.010	101.7			
		0.010	0.010	0.011	0.010	0.010	0.010						
	2	0	0	0	0	0	0	0.008	0.010	75.0			
		0.008	0.009	0.007	0.006	0.008	0.007						
	3	0	0	0	0	0	0	0.009	0.010	84.0			
		0.009	0.009	0.008	0.008	0.009	0.008						
	4	0	0	0	0	0	0	0.010	0.010	85.0			
		0.010	0.008	0.008	0.008	0.009	0.008						
	5	0	0	0	0	0	0	0.009	0.010	81.3			
		0.009	0.007	0.008	0.008	0.008	0.008						
	6	0	0	0	0	0	0	0.009	0.010	88.3			
		0.009	0.009	0.009	0.009	0.009	0.008						

化合物 名称	实验 室号	测定值 (mg/L)						平均值 (mg/L)	加标量 (mg/L)	加标回 收率 P_i (%)			
		测定次数											
		1	2	3	4	5	6						
2,4,6- 三氯酚	1	0	0	0	0	0	0	0.020	0.020	100.0			
		0.020	0.019	0.021	0.020	0.020	0.0200						
	2	0	0	0	0	0	0	0.020	0.020	85.8			
		0.020	0.023	0.015	0.015	0.016	0.014						
	3	0	0	0	0	0	0	0.020	0.020	94.4			
		0.020	0.020	0.019	0.017	0.020	0.017						
	4	0	0	0	0	0	0	0.020	0.020	90.8			
		0.021	0.017	0.022	0.016	0.016	0.017						
	5	0	0	0	0	0	0	0.020	0.020	98.3			
		0.022	0.018	0.020	0.020	0.019	0.019						
	6	0	0	0	0	0	0	0.020	0.020	90.0			
		0.019	0.018	0.017	0.018	0.019	0.017						

化合物 名称	实验 室号	测定值 (mg/L)						平均值 (mg/L)	加标量 (mg/L)	加标回 收率 P_i (%)			
		测定次数											
		1	2	3	4	5	6						
2,4-二 硝基酚	1	0	0	0	0	0	0	0.0385	0.05	77.0			
		0.041	0.037	0.038	0.038	0.038	0.039						
	2	0	0	0	0	0	0	0.0382	0.05	76.3			
		0.039	0.047	0.033	0.034	0.043	0.033						
	3	0	0	0	0	0	0	0.0363	0.05	72.7			
		0.035	0.035	0.037	0.036	0.036	0.039						
	4	0.021	0.017	0.017	0.016	0.014	0.018	0.0605	0.05	121.0			
		0.065	0.052	0.054	0.069	0.063	0.060						
	5	0.007	0.008	0.007	0.007	0.006	0.007	0.0502	0.05	100.3			
		0.056	0.048	0.053	0.051	0.049	0.044						
	6	0	0	0	0	0	0	0.0517	0.05	103.3			
		0.053	0.050	0.051	0.053	0.053	0.050						

化合物 名称	实验 室号	测定值 (mg/L)						平均值 (mg/L)	加标量 (mg/L)	加标回 收率 P_i (%)			
		测定次数											
		1	2	3	4	5	6						
4-硝基 酚	1	0	0	0	0	0	0	0.0192	0.020	95.8			
		0.020	0.018	0.020	0.019	0.019	0.019						
	2	0	0	0	0	0	0	0.0140	0.020	70.0			
		0.014	0.016	0.013	0.013	0.015	0.013						
	3	0	0	0	0	0	0	0.0163	0.020	81.4			
		0.016	0.016	0.016	0.016	0.017	0.017						
	4	0	0	0	0	0	0	0.0168	0.020	84.2			
		0.019	0.017	0.018	0.015	0.016	0.016						
	5	0	0	0	0	0	0	0.0143	0.020	71.7			
		0.016	0.013	0.015	0.014	0.015	0.013						
	6	0	0	0	0	0	0	0.0180	0.020	90.0			
		0.019	0.017	0.017	0.019	0.018	0.018						

化合物 名称	实验 室 号	测定值 (mg/L)						平均值 (mg/L)	加标量 (mg/L)	加标回 收率 P_i (%)			
		测定次数											
		1	2	3	4	5	6						
2-甲基 -4,6-二 硝基酚	1	0	0	0	0	0	0	0	0.050	84.3			
		0.044	0.040	0.042	0.042	0.042	0.043	0.0422					
	2	0	0	0	0	0	0	0	0.050	86.7			
		0.044	0.045	0.041	0.042	0.048	0.040	0.0433					
	3	0	0	0	0	0	0	0	0.050	76.5			
		0.038	0.038	0.038	0.038	0.038	0.039	0.0382					
	4	0	0	0	0	0	0	0	0.050	91.0			
		0.054	0.046	0.048	0.043	0.041	0.041	0.0455					
	5	0.003	0.005	0.002	0.004	0.003	0.004	0.0034	0.050	95.7			
		0.052	0.043	0.049	0.047	0.046	0.05	0.0478					
	6	0	0	0	0	0	0	0	0.050	92.3			
		0.048	0.045	0.045	0.047	0.048	0.044	0.0462					

化合物 名称	实验 室 号	测定值 (mg/L)						平均值 (mg/L)	加标量 (mg/L)	加标回 收率 P_i (%)			
		测定次数											
		1	2	3	4	5	6						
五氯酚	1	0	0	0	0	0	0	0	0.020	86.7			
		0.017	0.015	0.019	0.019	0.017	0.017	0.0173					
	2	0	0	0	0	0	0	0	0.020	73.3			
		0.014	0.015	0.014	0.014	0.017	0.014	0.0147					
	3	0	0	0	0	0	0	0	0.020	90.1			
		0.018	0.018	0.017	0.018	0.018	0.018	0.0180					
	4	0	0	0	0	0	0	0	0.020	100.8			
		0.022	0.018	0.022	0.023	0.018	0.018	0.0202					
	5	0	0	0	0	0	0	0	0.020	89.9			
		0.0193	0.0162	0.0185	0.0178	0.0188	0.0173	0.0180					
	6	0	0	0	0	0	0	0	0.020	87.5			
		0.018	0.017	0.017	0.018	0.018	0.017	0.0175					

表 1-14 为 6 家实验室对加标浓度为 0.400~2.00mg/L 的废水加标水样中目标化合物进行准确度测定的原始测试数据。

附表 错误！未找到引用源。-14 废水加标样准确度测试结果汇总表（样品 2）

化合物 名称	实验 室 号	测定值 (mg/L)						平均值 (mg/L)	加标量 (mg/L)	加标回 收率 P_i (%)			
		测定次数											
		1	2	3	4	5	6						
苯酚	1	0	0	0	0	0	0	0	0.40	67.7			
		0.274	0.266	0.274	0.274	0.276	0.260	0.2707					
	2	0	0	0	0	0	0	0	0.40	72.1			
		0.282	0.252	0.28	0.296	0.301	0.320	0.2885					
	3	0	0	0	0	0	0	0	0.40	61.0			
		0.189	0.234	0.292	0.232	0.277	0.239	0.2438					
	4	0	0	0	0	0	0	0	0.40	77.5			
		0.299	0.307	0.265	0.335	0.349	0.304	0.3098					
	5	0	0	0	0	0	0	0	0.40	68.3			
		0.268	0.273	0.278	0.294	0.265	0.261	0.2732					
	6	0	0	0	0	0	0	0	0.40	60.5			
		0.226	0.248	0.228	0.260	0.252	0.238	0.2420					

化合物 名称	实验 室号	测定值 (mg/L)						平均值 (mg/L)	加标量 (mg/L)	加标回 收率 P_i (%)			
		测定次数											
		1	2	3	4	5	6						
2-氯酚	1	0	0	0	0	0	0	0.80	67.0				
		0.542	0.528	0.544	0.540	0.544	0.518						
	2	0	0	0	0	0	0	0.80	71.1				
		0.561	0.500	0.554	0.578	0.588	0.631						
	3	0	0	0	0	0	0	0.80	64.6				
		0.414	0.543	0.616	0.516	0.535	0.478						
	4	0	0	0	0	0	0	0.80	84.6				
		0.829	0.731	0.607	0.646	0.669	0.577						
	5	0	0	0	0	0	0	0.80	75.9				
		0.610	0.587	0.606	0.646	0.601	0.595						
	6	0	0	0	0	0	0	0.80	61.1				
		0.462	0.508	0.466	0.524	0.496	0.478						

化合物 名称	实验 室号	测定值 (mg/L)						平均值 (mg/L)	加标量 (mg/L)	加标回 收率 P_i (%)			
		测定次数											
		1	2	3	4	5	6						
间甲酚	1	0	0	0	0	0	0	0.40	69.5				
		0.280	0.274	0.282	0.282	0.282	0.268						
	2	0	0	0	0	0	0	0.40	80.7				
		0.318	0.283	0.32	0.326	0.334	0.356						
	3	0	0	0	0	0	0	0.40	60.8				
		0.265	0.245	0.251	0.216	0.208	0.274						
	4	0	0	0	0	0	0	0.40	83.5				
		0.332	0.329	0.345	0.332	0.353	0.314						
	5	0	0	0	0	0	0	0.40	70.7				
		0.286	0.288	0.273	0.294	0.285	0.270						
	6	0	0	0	0	0	0	0.40	62.0				
		0.232	0.254	0.226	0.266	0.262	0.248						

化合物 名称	实验 室号	测定值 (mg/L)						平均值 (mg/L)	加标量 (mg/L)	加标回 收率 P_i (%)			
		测定次数											
		1	2	3	4	5	6						
2-硝基 酚	1	0	0	0	0	0	0	0.80	67.3				
		0.544	0.53	0.546	0.544	0.544	0.52						
	2	0	0	0	0	0	0	0.80	81.7				
		0.646	0.573	0.624	0.66	0.682	0.736						
	3	0	0	0	0	0	0	0.80	68.9				
		0.459	0.579	0.652	0.548	0.563	0.503						
	4	0	0	0	0	0	0	0.80	84.8				
		0.881	0.649	0.632	0.652	0.674	0.583						
	5	0	0	0	0	0	0	0.80	66.0				
		0.547	0.520	0.543	0.471	0.536	0.549						
	6	0	0	0	0	0	0	0.80	61.1				
		0.460	0.506	0.462	0.522	0.498	0.486						

化合物 名称	实验 室号	测定值 (mg/L)						平均值 (mg/L)	加标量 (mg/L)	加标回 收率 P_i (%)			
		测定次数											
		1	2	3	4	5	6						
2,4-二 甲酚	1	0	0	0	0	0	0	0	0.40	61.9			
		0.246	0.243	0.251	0.251	0.253	0.240	0.2474					
	2	0	0	0	0	0	0	0	0.40	73.0			
		0.283	0.258	0.283	0.301	0.31	0.318	0.2922					
	3	0	0	0	0	0	0	0	0.40	68.2			
		0.212	0.288	0.266	0.209	0.308	0.353	0.2726					
	4	0	0	0	0	0	0	0	0.40	60.9			
		0.252	0.231	0.245	0.254	0.240	0.239	0.2435					
	5	0	0	0	0	0	0	0	0.40	64.6			
		0.245	0.251	0.258	0.269	0.260	0.268	0.2585					
	6	0	0	0	0	0	0	0	0.40	60.4			
		0.236	0.232	0.252	0.256	0.256	0.218	0.2417					

化合物 名称	实验 室号	测定值 (mg/L)						平均值 (mg/L)	加标量 (mg/L)	加标回 收率 P_i (%)			
		测定次数											
		1	2	3	4	5	6						
2,4-二 氯酚	1	0	0	0	0	0	0	0	0.80	72.8			
		0.586	0.574	0.592	0.590	0.592	0.560	0.5823					
	2	0	0	0	0	0	0	0	0.80	86.6			
		0.684	0.620	0.671	0.710	0.721	0.753	0.6932					
	3	0	0	0	0	0	0	0	0.80	70.4			
		0.463	0.573	0.659	0.542	0.602	0.539	0.5631					
	4	0	0	0	0	0	0	0	0.80	92.7			
		0.884	0.729	0.681	0.731	0.758	0.666	0.7415					
	5	0	0	0	0	0	0	0	0.80	63.5			
		0.533	0.512	0.524	0.453	0.509	0.518	0.5082					
	6	0	0	0	0	0	0	0	0.80	62.0			
		0.464	0.51	0.452	0.544	0.484	0.524	0.4963					

化合物 名称	实验 室号	测定值 (mg/L)						平均值 (mg/L)	加标量 (mg/L)	加标回 收率 P_i (%)			
		测定次数											
		1	2	3	4	5	6						
4-氯酚	1	0	0	0	0	0	0	0	0.80	74.3			
		0.592	0.578	0.606	0.602	0.606	0.580	0.5940					
	2	0	0	0	0	0	0	0	0.80	88.8			
		0.710	0.634	0.693	0.727	0.735	0.762	0.7102					
	3	0	0	0	0	0	0	0	0.80	68.5			
		0.459	0.509	0.619	0.511	0.584	0.608	0.5481					
	4	0	0	0	0	0	0	0	0.80	79.4			
		0.586	0.576	0.600	0.659	0.689	0.700	0.6350					
	5	0	0	0	0	0	0	0	0.80	73.2			
		0.533	0.543	0.627	0.606	0.619	0.558	0.5856					
	6	0	0	0	0	0	0	0	0.80	63.2			
		0.490	0.530	0.480	0.534	0.494	0.504	0.5053					

化合物 名称	实验 室号	测定值 (mg/L)						平均值 (mg/L)	加标量 (mg/L)	加标回 收率 P_i (%)			
		测定次数											
		1	2	3	4	5	6						
对氯间 甲酚	1	0	0	0	0	0	0	0	0.40	73.6			
		0.294	0.286	0.298	0.300	0.300	0.288	0.2943					
	2	0	0	0	0	0	0	0	0.40	81.8			
		0.335	0.291	0.318	0.334	0.337	0.348	0.3272					
	3	0	0	0	0	0	0	0	0.40	65.1			
		0.270	0.262	0.242	0.280	0.275	0.235	0.2605					
	4	0	0	0	0	0	0	0	0.40	81.5			
		0.279	0.293	0.300	0.356	0.38	0.348	0.3260					
	5	0	0	0	0	0	0	0	0.40	74.8			
		0.294	0.292	0.302	0.312	0.307	0.289	0.2993					
	6	0	0	0	0	0	0	0	0.40	63.3			
		0.242	0.262	0.238	0.272	0.248	0.258	0.2533					

化合物 名称	实验 室号	测定值 (mg/L)						平均值 (mg/L)	加标量 (mg/L)	加标回 收率 P_i (%)			
		测定次数											
		1	2	3	4	5	6						
2,4,6- 三氯酚	1	0	0	0	0	0	0	0	0.80	73.5			
		0.594	0.580	0.600	0.592	0.596	0.568	0.5883					
	2	0	0	0	0	0	0	0	0.80	95.1			
		0.766	0.689	0.738	0.781	0.782	0.808	0.7607					
	3	0	0	0	0	0	0	0	0.80	81.7			
		0.594	0.653	0.731	0.638	0.683	0.621	0.6534					
	4	0	0	0	0	0	0	0	0.80	108.5			
		1.019	0.949	0.770	0.851	0.863	0.755	0.8678					
	5	0	0	0	0	0	0	0	0.80	83.1			
		0.672	0.654	0.666	0.685	0.639	0.671	0.6645					
	6	0	0	0	0	0	0	0	0.80	64.4			
		0.486	0.538	0.484	0.552	0.506	0.524	0.5150					

化合物 名称	实验 室号	测定值 (mg/L)						平均值 (mg/L)	加标量 (mg/L)	加标回 收率 P_i (%)			
		测定次数											
		1	2	3	4	5	6						
2,4-二 硝基酚	1	0.009	0.01	0.009	0.009	0.008	0.008	0.0088	2.0	60.8			
		1.141	1.23	1.163	1.268	1.176	1.375	1.226					
	2	0	0	0	0	0	0	0	2.0	64.5			
		1.320	1.333	1.346	1.229	1.247	1.270	1.291					
	3	0	0	0	0	0	0	0	2.0	89.7			
		1.661	1.632	2.096	1.702	2.046	1.626	1.794					
	4	0.262	0.172	0.163	0.258	0.229	0.189	0.2122	2.0	91.0			
		2.450	1.907	1.994	1.857	2.131	1.854	2.032					
	5	0.079	0.072	0.083	0.075	0.068	0.070	0.0745	2.0	72.6			
		1.530	1.570	1.510	1.420	1.640	1.490	1.527					
	6	0	0	0	0	0	0	0	2.0	67.9			
		1.340	1.400	1.350	1.280	1.450	1.330	1.358					

化合物 名称	实验 室号	测定值 (mg/L)						平均值 (mg/L)	加标量 (mg/L)	加标回 收率 P _i (%)			
		测定次数											
		1	2	3	4	5	6						
4-硝基 酚	1	0.001	0.002	0.002	0.001	0.001	0.001	0.0013	0.80	76.1			
		0.600	0.590	0.608	0.614	0.624	0.624	0.6100					
	2	0	0	0	0	0	0	0	0.80	63.6			
		0.596	0.514	0.488	0.535	0.452	0.468	0.5088					
	3	0	0	0	0	0	0	0	0.80	83.1			
		0.636	0.639	0.714	0.643	0.712	0.643	0.6646					
	4	0	0	0	0	0	0	0	0.80	99.4			
		0.985	0.707	0.76	0.756	0.812	0.753	0.7955					
	5	0.011	0.015	0.009	0.012	0.013	0.010	0.0117	0.80	68.6			
		0.607	0.551	0.617	0.364	0.609	0.613	0.5602					
	6	0	0	0	0	0	0	0	0.80	64.1			
		0.504	0.534	0.496	0.538	0.506	0.498	0.5127					

化合物 名称	实验 室号	测定值 (mg/L)						平均值 (mg/L)	加标量 (mg/L)	加标回 收率 P _i (%)			
		测定次数											
		1	2	3	4	5	6						
2-甲基 -4,6-二 硝基酚	1	0.005	0.006	0.005	0.005	0.005	0.005	0.0052	2.0	60.6			
		1.190	1.150	1.210	1.210	1.230	1.310	1.217					
	2	0	0	0	0	0	0	0	2.0	65.4			
		1.363	1.436	1.395	1.304	1.178	1.171	1.308					
	3	0	0	0	0	0	0	0	2.0	91.1			
		1.734	1.686	2.032	1.769	2.012	1.693	1.821					
	4	0.214	0.13	0.167	0.143	0.16	0.165	0.1632	2.0	99.6			
		2.581	2.329	2.001	1.977	2.132	1.91	2.155					
	5	0.044	0.033	0.038	0.03	0.046	0.039	0.0383	2.0	77.8			
		1.650	1.660	1.600	1.520	1.550	1.580	1.593					
	6	0	0	0	0	0	0	0	2.0	67.6			
		1.380	1.340	1.300	1.280	1.430	1.380	1.352					

化合物 名称	实验 室号	测定值 (mg/L)						平均值 (mg/L)	加标量 (mg/L)	加标回 收率 P _i (%)			
		测定次数											
		1	2	3	4	5	6						
五氯酚	1	0	0	0	0	0	0	0	0.80	86.0			
		0.708	0.712	0.714	0.560	0.718	0.718	0.6883					
	2	0	0	0	0	0	0	0	0.80	79.6			
		0.674	0.662	0.599	0.698	0.584	0.603	0.6367					
	3	0	0	0	0	0	0	0	0.80	86.6			
		0.657	0.663	0.742	0.692	0.740	0.664	0.6928					
	4	0	0	0	0	0	0	0	0.80	108.4			
		1.052	0.831	0.804	0.826	0.88	0.808	0.8668					
	5	0	0	0	0	0	0	0	0.80	74.9			
		0.616	0.615	0.588	0.584	0.601	0.592	0.5993					
	6	0	0	0	0	0	0	0	0.80	62.6			
		0.452	0.514	0.472	0.536	0.534	0.498	0.5010					

2 方法验证数据汇总

2.1 方法检出限、测定下限汇总

附表 错误！未找到引用源。-1 各验证实验室方法检出限及测定下限

实验室号	试样 (苯酚) 单位: $\mu\text{g/L}$	
	检出限	测定下限
1	0.4	1.6
2	0.4	1.6
3	0.5	2.0
4	0.5	2.0
5	0.5	2.0
6	0.5	2.0
最大值	0.5	2.0

实验室号	试样 (2-氯酚) 单位: $\mu\text{g/L}$	
	检出限	测定下限
1	0.7	2.8
2	0.9	3.6
3	0.9	3.6
4	1.0	4.0
5	0.9	3.6
6	0.7	2.8
最大值	1.0	4.0

实验室号	试样 (间甲酚) 单位: $\mu\text{g/L}$	
	检出限	测定下限
1	0.4	1.6
2	0.4	1.6
3	0.5	2.0
4	0.5	2.0
5	0.4	1.6
6	0.4	1.6
最大值	0.5	2.0

实验室号	试样 (2-硝基酚) 单位: $\mu\text{g/L}$	
	检出限	测定下限
1	0.8	3.2
2	0.8	3.2
3	1.0	4.0
4	1.0	4.0
5	0.9	3.6
6	0.8	3.2
最大值	1.0	4.0

实验室号	试样 (2,4-二甲酚) 单位: $\mu\text{g/L}$	
	检出限	测定下限
1	0.4	1.6
2	0.7	2.8
3	0.6	2.4
4	0.5	2.0
5	0.6	2.4
6	0.6	2.4
最大值	0.7	2.8

实验室号	试样 (2,4-二氯酚) 单位: $\mu\text{g/L}$	
	检出限	测定下限
1	0.8	3.2
2	1.2	4.8
3	0.9	3.6
4	1.0	4.0
5	0.9	3.6
6	0.8	3.2
最大值	1.2	4.8

实验室号	试样 (4-氯酚) 单位: $\mu\text{g/L}$	
	检出限	测定下限
1	0.8	3.2
2	0.9	3.6
3	1.4	5.6
4	1.0	4.0
5	1.0	4.0
6	0.9	3.6
最大值	1.4	5.6

实验室号	试样 (对氯间甲酚)	单位: $\mu\text{g/L}$
	检出限	测定下限
1	0.3	1.2
2	0.7	2.8
3	0.8	3.2
4	0.5	2.0
5	0.3	1.2
6	0.3	1.2
最大值	0.8	3.2

实验室号	试样 (2,4,6-三氯酚)	单位: $\mu\text{g/L}$
	检出限	测定下限
1	0.7	2.8
2	0.9	3.6
3	1.2	4.8
4	1.2	4.8
5	1.2	4.8
6	0.8	3.2
最大值	1.2	4.8

实验室号	试样 (2,4-二硝基酚)	单位: $\mu\text{g/L}$
	检出限	测定下限
1	2.1	8.4
2	3.4	13.6
3	3.0	12.0
4	3.4	13.6
5	2.4	9.6
6	2.2	8.8
最大值	3.4	13.6

实验室号	试样 (4-硝基酚)	单位: $\mu\text{g/L}$
	检出限	测定下限
1	1.1	4.4
2	1.2	4.8
3	1.1	4.4
4	0.9	3.6
5	0.8	3.2
6	1.0	4.0
最大值	1.2	4.8

实验室号	试样 (2-甲基-4,6-二硝基酚) 单位: $\mu\text{g/L}$	
	检出限	测定下限
1	2.2	8.8
2	2.0	8.0
3	3.0	12.0
4	1.9	7.6
5	3.1	12.4
6	1.8	7.2
最大值	3.1	12.4

实验室号	试样 (五氯酚) 单位: $\mu\text{g/L}$	
	检出限	测定下限
1	0.8	3.2
2	1.1	4.4
3	0.9	3.6
4	0.9	3.6
5	0.8	3.2
6	0.8	3.2
最大值	1.1	4.4

附表 错误! 未找到引用源。-2 方法检出限、测定下限汇总表 单位: $\mu\text{g/L}$

化合物名称	检出限	测定下限	化合物名称	检出限	测定下限
苯酚	0.5	2.0	对氯间甲酚	0.8	3.2
2-氯酚	1.0	4.0	2,4,6-三氯酚	1.2	4.8
间甲酚	0.5	2.0	2,4-二硝基酚	3.4	13.6
2-硝基酚	1.0	4.0	4-硝基酚	1.2	4.8
2,4-二甲酚	0.7	2.8	2-甲基 4,6-二硝基酚	3.1	12.4
2,4-二氯酚	1.2	4.8	五氯酚	1.1	4.4
4-氯酚	1.4	5.6			

结论: 取 6 家方法验证实验室的最大值作为方法的检出限和测定下限, 酚类化合物的方法检出限在 $0.5\sim3.4\mu\text{g/L}$ 之间, 达到预期拟定要求。

2.2 方法精密度数据汇总

附表 错误！未找到引用源。-3 空白加标水样精密度测试结果汇总表

单位: m

g/L

实验室号	浓度 (含量低) 1			浓度 (含量中) 2			浓度 (含量高) 3		
苯酚	\bar{x}_i	S_i	RSD_i	\bar{x}_i	S_i	RSD_i	\bar{x}_i	S_i	RSD_i
1	0.0110	0.0002	1.8	0.0320	0.0007	2.3	0.1830	0.0089	4.9
2	0.0080	0.0010	6.1	0.0310	0.0020	7.3	0.1380	0.0090	6.6
3	0.0072	0.0005	7.4	0.0346	0.0024	7.0	0.1650	0.0120	7.3
4	0.0090	0.0010	7.1	0.0395	0.0023	5.7	0.1980	0.0080	4.2
5	0.0073	0.0003	4.3	0.0310	0.0031	10.1	0.1740	0.0057	3.1
6	0.0080	0.0004	5.0	0.0320	0.0005	1.6	0.1510	0.0050	3.3
\bar{x}	0.0084			0.0334			0.1682		
S'	0.0014			0.0033			0.0217		
$RSD' (\%)$	17.0			9.9			12.9		
重复性限 r	0.0018			0.0057			0.0236		
再现性限 R	0.0040			0.0092			0.0608		

实验室号	浓度 (含量低) 1			浓度 (含量中) 2			浓度 (含量高) 3		
2-氯酚	\bar{x}_i	S_i	RSD_i	\bar{x}_i	S_i	RSD_i	\bar{x}_i	S_i	RSD_i
1	0.0220	0.0005	2.1	0.0680	0.0014	2.1	0.3670	0.0153	4.2
2	0.0150	0.0010	6.0	0.0600	0.0050	8.0	0.2950	0.0200	6.6
3	0.0142	0.0008	6.0	0.0707	0.0055	7.7	0.3187	0.0234	7.3
4	0.0190	0.0020	8.9	0.0802	0.0042	5.2	0.3800	0.0180	4.7
5	0.0145	0.0007	4.8	0.0610	0.0035	5.7	0.3200	0.0075	2.3
6	0.0170	0.0008	4.7	0.0670	0.0005	0.7	0.3000	0.0100	3.3
\bar{x}	0.0169			0.0678			0.3301		
S'	0.0031			0.0073			0.0353		
$RSD' (\%)$	18.1			10.8			10.7		
重复性限 r	0.0030			0.0106			0.2092		
再现性限 R	0.0086			0.0205			0.0988		

实验室号	浓度 (含量低) 1			浓度 (含量中) 2			浓度 (含量高) 3		
间甲酚	\bar{x}_i	S_i	RSD_i	\bar{x}_i	S_i	RSD_i	\bar{x}_i	S_i	RSD_i
1	0.0110	0.0002	1.4	0.0340	0.0009	2.5	0.1860	0.0078	4.2
2	0.0080	0.0010	7.7	0.0320	0.0020	7.8	0.1430	0.0090	6.4
3	0.0074	0.0005	6.7	0.0365	0.0025	6.7	0.1670	0.0116	6.9
4	0.0090	0.0010	7.5	0.0400	0.0023	5.7	0.1940	0.0100	4.9
5	0.0069	0.0003	4.0	0.0300	0.0023	7.7	0.1640	0.0044	2.7
6	0.0080	0.0004	5.0	0.0340	0.0005	1.5	0.1530	0.0050	3.3
\bar{x}	0.0084			0.0344			0.1678		
S'	0.0015			0.0035			0.0193		
$RSD' (\%)$	17.5			10.2			11.5		
重复性限 r	0.0018			0.0053			0.0234		

再现性限 R	0.0041			0.0098			0.0541		
--------	--------	--	--	--------	--	--	--------	--	--

实验室号	浓度 (含量低) 1			浓度 (含量中) 2			浓度 (含量高) 3		
2-硝基酚	\bar{x}_i	S_i	RSD_i	\bar{x}_i	S_i	RSD_i	\bar{x}_i	S_i	RSD_i
1	0.0210	0.0002	1.1	0.0680	0.0014	2.1	0.3660	0.0139	3.8
2	0.0140	0.0010	5.2	0.0580	0.0060	9.8	0.3030	0.0230	7.6
3	0.0141	0.0012	8.2	0.0723	0.0056	7.7	0.3261	0.0238	7.3
4	0.0170	0.0010	8.7	0.0793	0.0045	5.6	0.3840	0.0160	4.1
5	0.0137	0.0004	2.8	0.0600	0.0022	3.6	0.3180	0.0076	2.4
6	0.0170	0.0008	4.7	0.0670	0.0005	0.7	0.2990	0.0110	3.7
\bar{x}	0.0161			0.0674			0.3327		
S'	0.0028			0.0079			0.0347		
$RSD' (\%)$	17.4			11.7			10.4		
重复性限 r	0.0023			0.0111			0.474		
再现性限 R	0.0079			0.0220			0.0971		

实验室号	浓度 (含量低) 1			浓度 (含量中) 2			浓度 (含量高) 3		
2,4-二甲酚	\bar{x}_i	S_i	RSD_i	\bar{x}_i	S_i	RSD_i	\bar{x}_i	S_i	RSD_i
1	0.0100	0.0001	1.5	0.0320	0.0008	2.5	0.1770	0.0066	3.7
2	0.0080	0.0010	8.5	0.0280	0.0020	5.6	0.1470	0.0090	5.9
3	0.0070	0.0006	8.9	0.0333	0.0023	6.9	0.1668	0.0125	7.5
4	0.0090	0.0010	7.6	0.0403	0.0021	5.1	0.1930	0.0090	4.5
5	0.0062	0.0002	3.3	0.0250	0.0025	9.9	0.1430	0.0044	3.0
6	0.0080	0.0004	5.0	0.0310	0.0020	6.5	0.1470	0.0060	4.1
\bar{x}	0.0080			0.0316			0.1623		
S'	0.0014			0.0052			0.0201		
$RSD' (\%)$	16.9			16.2			12.4		
重复性限 r	0.0018			0.0056			0.0233		
再现性限 R	0.0038			0.0146			0.0563		

实验室号	浓度 (含量低) 1			浓度 (含量中) 2			浓度 (含量高) 3		
2,4-二氯酚	\bar{x}_i	S_i	RSD_i	\bar{x}_i	S_i	RSD_i	\bar{x}_i	S_i	RSD_i
1	0.0220	0.0003	1.4	0.0700	0.0018	2.6	0.3750	0.0131	3.5
2	0.0150	0.0010	7.1	0.0570	0.0050	9.5	0.2910	0.0170	5.9
3	0.0145	0.0009	6.3	0.0725	0.0048	6.6	0.3269	0.0220	6.7
4	0.0160	0.0020	9.7	0.0810	0.0040	5.5	0.3870	0.0190	4.8
5	0.0142	0.0005	3.3	0.0620	0.0023	3.7	0.3320	0.0082	2.5
6	0.0170	0.0008	4.7	0.0690	0.0005	0.7	0.3080	0.0100	3.2
\bar{x}	0.0164			0.0686			0.3367		
S'	0.0029			0.0084			0.0375		
$RSD' (\%)$	17.7			12.2			11.1		

重复性限 r	0.0030			0.0098			0.0439		
再现性限 R	0.0081			0.0234			0.1050		

实验室号	浓度 (含量低) 1			浓度 (含量中) 2			浓度 (含量高) 3		
4-氯酚	\bar{x}_i	S_i	RSD_i	\bar{x}_i	S_i	RSD_i	\bar{x}_i	S_i	RSD_i
1	0.0230	0.0002	1.0	0.0720	0.0022	3.0	0.3830	0.0158	4.1
2	0.0150	0.0010	8.2	0.0620	0.0060	8.9	0.2960	0.0150	5.0
3	0.0162	0.0009	5.8	0.0759	0.0040	5.3	0.3506	0.0181	5.2
4	0.0170	0.0020	9.6	0.0820	0.0040	5.3	0.4030	0.0180	4.4
5	0.0140	0.0006	4.1	0.0640	0.0042	6.5	0.3270	0.0108	3.3
6	0.0170	0.0009	5.3	0.0690	0.0007	1.0	0.3080	0.0100	3.2
\bar{x}	0.0170			0.0708			0.3446		
S'	0.0032			0.0075			0.0423		
$RSD' (\%)$	18.5			10.6			12.3		
重复性限 r	0.0030			0.0109			0.0419		
再现性限 R	0.0088			0.0210			0.1183		

实验室号	浓度 (含量低) 1			浓度 (含量中) 2			浓度 (含量高) 3		
对氯间甲酚	\bar{x}_i	S_i	RSD_i	\bar{x}_i	S_i	RSD_i	\bar{x}_i	S_i	RSD_i
1	0.0110	0.0001	1.2	0.0360	0.0012	3.4	0.1940	0.0074	3.8
2	0.0080	0.0010	9.6	0.0310	0.0030	9.9	0.1470	0.0080	5.5
3	0.0084	0.0006	6.7	0.0386	0.0018	4.7	0.1806	0.0083	4.6
4	0.0110	0.0010	10.0	0.0480	0.0040	7.4	0.2420	0.0100	4.0
5	0.0077	0.0003	3.9	0.0320	0.0031	9.5	0.1720	0.0050	2.9
6	0.0090	0.0003	3.3	0.0350	0.0003	0.9	0.1560	0.0040	2.6
\bar{x}	0.0092			0.0368			0.1819		
S'	0.0015			0.0062			0.0339		
$RSD' (\%)$	16.1			16.7			18.6		
重复性限 r	0.0018			0.0072			0.0207		
再现性限 R	0.0041			0.0172			0.0949		

实验室号	浓度 (含量低) 1			浓度 (含量中) 2			浓度 (含量高) 3		
2,4,6-三氯酚	\bar{x}_i	S_i	RSD_i	\bar{x}_i	S_i	RSD_i	\bar{x}_i	S_i	RSD_i
1	0.0230	0.0003	1.3	0.0740	0.0021	2.9	0.3880	0.0118	3.0
2	0.0160	0.0020	10.2	0.0630	0.0060	9.5	0.3140	0.0170	5.6
3	0.0169	0.0010	6.0	0.0784	0.0040	5.1	0.3610	0.0185	5.1
4	0.0180	0.0020	9.7	0.0830	0.0050	5.6	0.4030	0.0180	4.5
5	0.0152	0.0006	3.7	0.0650	0.0029	4.5	0.3450	0.0057	1.6
6	0.0170	0.0006	3.5	0.0690	0.0006	0.9	0.3080	0.0110	3.6
\bar{x}	0.0177			0.0721			0.3532		
S'	0.0028			0.0078			0.0385		

RSD' (%)	15.7			10.8			10.9		
重复性限 r	0.0036			0.0109			0.0404		
再现性限 R	0.0078			0.0219			0.1077		

实验室号	浓度 (含量低) 1			浓度 (含量中) 2			浓度 (含量高) 3		
2,4-二硝基酚	\bar{x}_i	S_i	RSD_i	\bar{x}_i	S_i	RSD_i	\bar{x}_i	S_i	RSD_i
1	0.0520	0.0011	2.2	0.1610	0.0088	5.5	0.9430	0.0302	3.2
2	0.0370	0.0050	13.7	0.2030	0.0130	6.2	0.9200	0.0650	7.1
3	0.0451	0.0038	8.5	0.2027	0.0096	4.7	0.8512	0.0582	6.8
4	0.0530	0.0050	9.4	0.1830	0.0090	4.9	0.9940	0.0440	4.4
5	0.0450	0.0018	3.9	0.1940	0.0054	2.8	0.9780	0.0263	2.7
6	0.0510	0.0020	3.9	0.1730	0.0020	1.5	0.7650	0.0330	4.3
\bar{x}	0.0472			0.1861			0.9085		
S'	0.0061			0.0169			0.0864		
RSD' (%)	12.9			9.1			9.5		
重复性限 r	0.0098			0.0243			0.1265		
再现性限 R	0.0170			0.0474			0.2420		

实验室号	浓度 (含量低) 1			浓度 (含量中) 2			浓度 (含量高) 3		
4-硝基酚	\bar{x}_i	S_i	RSD_i	\bar{x}_i	S_i	RSD_i	\bar{x}_i	S_i	RSD_i
1	0.0220	0.0004	2.0	0.0730	0.0030	4.1	0.3980	0.0147	3.7
2	0.0140	0.0010	9.9	0.0750	0.0070	9.3	0.3280	0.0220	6.7
3	0.0164	0.0010	6.4	0.0781	0.0034	4.3	0.3599	0.0165	4.6
4	0.0150	0.0010	7.5	0.0760	0.0040	5.1	0.3860	0.0190	4.8
5	0.0157	0.0006	3.7	0.0690	0.0046	6.7	0.3580	0.0079	2.2
6	0.0180	0.0009	5.0	0.0700	0.0010	1.4	0.3100	0.0070	2.2
\bar{x}	0.0169			0.0735			0.3567		
S'	0.0029			0.0035			0.0334		
RSD' (%)	17.0			4.8			9.4		
重复性限 r	0.0024			0.0119			0.0435		
再现性限 R	0.0080			0.0099			0.0935		

实验室号	浓度 (含量低) 1			浓度 (含量中) 2			浓度 (含量高) 3		
2-甲基-4,6-二硝基酚	\bar{x}_i	S_i	RSD_i	\bar{x}_i	S_i	RSD_i	\bar{x}_i	S_i	RSD_i
1	0.0510	0.0013	2.6	0.1770	0.0085	4.8	0.9790	0.0277	2.8
2	0.0390	0.0050	11.5	0.1970	0.0200	10.2	0.9350	0.0490	5.2
3	0.0328	0.0023	7.0	0.1989	0.0085	4.3	0.9105	0.0529	5.8
4	0.0460	0.0040	9.6	0.2070	0.0120	5.7	1.0140	0.0490	4.9
5	0.0430	0.0026	6.1	0.1760	0.0057	3.2	0.9140	0.0279	3.1
6	0.0460	0.0020	4.3	0.1740	0.0010	0.6	0.7770	0.0210	2.7
\bar{x}	0.0430			0.1883			0.9216		

S'	0.0064	0.0143	0.0814
RSD' (%)	14.8	7.6	8.8
重复性限 r	0.0088	0.0307	0.1120
再现性限 R	0.0178	0.0400	0.2278

实验室号	浓度 (含量低) 1			浓度 (含量中) 2			浓度 (含量高) 3		
五氯酚	\bar{x}_i	S_i	RSD_i	\bar{x}_i	S_i	RSD_i	\bar{x}_i	S_i	RSD_i
1	0.0190	0.0007	3.7	0.0808	0.0042	5.2	0.3900	0.0117	3.0
2	0.0150	0.0020	11.0	0.0750	0.0080	10.0	0.3500	0.0240	6.9
3	0.0167	0.0016	9.5	0.0791	0.0034	4.3	0.3602	0.0185	5.2
4	0.0190	0.0020	9.1	0.0840	0.0040	5.4	0.4040	0.0200	4.9
5	0.0160	0.0007	4.1	0.0680	0.0034	5.0	0.3570	0.0069	1.9
6	0.0170	0.0006	3.5	0.0680	0.0008	1.2	0.3030	0.0090	3.0
\bar{x}	0.0171			0.0758			0.3607		
S'	0.0016			0.0067			0.0352		
RSD' (%)	9.4			8.9			9.8		
重复性限 r	0.0039			0.0126			0.0455		
再现性限 R	0.0045			0.0188			0.0985		

附表 错误! 未找到引用源。-4 实际加标水样精密度测试结果汇总表 单位: mg/L

实验室号	浓度 (地表水) 1			浓度 (废水) 2		
苯酚	\bar{x}_i	S_i	RSD_i	\bar{x}_i	S_i	RSD_i
1	0.0088	0.0004	4.6	0.271	0.0063	2.3
2	0.0075	0.0005	7.3	0.289	0.0230	8.0
3	0.0081	0.0006	8.0	0.244	0.0364	14.9
4	0.0092	0.0010	10.7	0.310	0.0295	9.5
5	0.0075	0.0005	7.2	0.273	0.0118	4.3
6	0.0085	0.0005	6.4	0.242	0.0136	5.6
\bar{x}	0.0083			0.2713		
S'	0.0007			0.0261		
RSD' (%)	8.4			9.6		
重复性限 r	0.0018			0.0636		
再现性限 R	0.0019			0.0730		

实验室号	浓度 (地表水) 1			浓度 (废水) 2		
2-氯酚	\bar{x}_i	S_i	RSD_i	\bar{x}_i	S_i	RSD_i
1	0.0193	0.0005	2.7	0.536	0.0107	2.0
2	0.0157	0.0012	7.7	0.569	0.0432	7.6
3	0.0153	0.0016	10.6	0.517	0.0676	13.1
4	0.0167	0.0016	9.8	0.677	0.0916	13.5
5	0.0145	0.0012	8.3	0.608	0.0205	3.4
6	0.0177	0.0010	5.8	0.489	0.0246	5.0

\bar{x}	0.0165	0.5658
S'	0.0018	0.0681
$RSD' (\%)$	10.7	12.0
重复性限 r	0.0035	0.1444
再现性限 R	0.0050	0.1906

实验室号	浓度 (地表水) 1			浓度 (废水) 2		
	\bar{x}_i	S_i	RSD_i	\bar{x}_i	S_i	RSD_i
1	0.0098	0.0004	4.2	0.278	0.0058	2.1
2	0.0080	0.0006	7.9	0.323	0.0239	7.4
3	0.0080	0.0006	7.8	0.243	0.0263	10.8
4	0.0090	0.0009	9.9	0.334	0.0135	4.0
5	0.0082	0.0006	7.3	0.283	0.0092	3.3
6	0.0087	0.0005	6.0	0.248	0.0161	6.5
\bar{x}	0.0086			0.2848		
S'	0.0007			0.0375		
$RSD' (\%)$	8.4			13.2		
重复性限 r	0.0018			0.0488		
再现性限 R	0.0020			0.1049		

实验室号	浓度 (地表水) 1			浓度 (废水) 2		
	\bar{x}_i	S_i	RSD_i	\bar{x}_i	S_i	RSD_i
1	0.0187	0.0005	2.8	0.538	0.0106	2.0
2	0.0143	0.0021	14.4	0.654	0.0549	8.4
3	0.0156	0.0015	9.8	0.551	0.0662	12.0
4	0.0173	0.0022	12.5	0.679	0.1038	15.3
5	0.0173	0.0008	4.7	0.528	0.0297	5.6
6	0.0175	0.0010	6.0	0.489	0.0246	5.0
\bar{x}	0.0168			0.5729		
S'	0.0016			0.0754		
$RSD' (\%)$	9.2			13.2		
重复性限 r	0.0042			0.1607		
再现性限 R	0.0043			0.2111		

实验室号	浓度 (地表水) 1			浓度 (废水) 2		
	\bar{x}_i	S_i	RSD_i	\bar{x}_i	S_i	RSD_i
1	0.0095	0.0005	5.8	0.247	0.0052	2.1
2	0.0078	0.0010	12.6	0.292	0.0219	7.5
3	0.0070	0.0004	6.4	0.273	0.0561	20.6
4	0.0087	0.0008	9.4	0.244	0.0086	3.5
5	0.0065	0.0008	12.9	0.259	0.0094	3.6

6	0.0082	0.0008	9.2	0.242	0.0155	6.4
\bar{x}	0.0079			0.2593		
S'	0.0011			0.0198		
RSD' (%)	13.8			7.6		
重复性限 r	0.0021			0.0728		
再现性限 R	0.0031			0.0555		
实验室号	浓度(地表水) 1			浓度(废水) 2		
2,4-二氯酚	\bar{x}_i	S_i	RSD_i	\bar{x}_i	S_i	RSD_i
1	0.0197	0.0005	2.6	0.582	0.0129	2.2
2	0.0148	0.0017	11.6	0.693	0.0460	6.6
3	0.0158	0.0010	6.5	0.563	0.0660	11.7
4	0.0173	0.0018	10.1	0.742	0.0777	10.5
5	0.0165	0.0012	7.2	0.508	0.0284	5.6
6	0.0178	0.0008	4.2	0.496	0.0357	7.2
\bar{x}	0.0170			0.5974		
S'	0.0017			0.0995		
RSD' (%)	9.9			16.7		
重复性限 r	0.0035			0.1389		
再现性限 R	0.0047			0.2786		

实验室号	浓度(地表水) 1			浓度(废水) 2		
4-氯酚	\bar{x}_i	S_i	RSD_i	\bar{x}_i	S_i	RSD_i
1	0.0200	0.0006	3.2	0.594	0.0127	2.1
2	0.0183	0.0016	8.9	0.710	0.0440	6.2
3	0.0167	0.0008	5.0	0.548	0.0645	11.8
4	0.0173	0.0016	9.4	0.635	0.0544	8.6
5	0.0166	0.0012	7.4	0.586	0.0442	7.6
6	0.0182	0.0008	4.1	0.505	0.0221	4.4
\bar{x}	0.0178			0.5764		
S'	0.0013			0.0710		
RSD' (%)	7.2			11.9		
重复性限 r	0.0033			0.1235		
再现性限 R	0.0036			0.1987		

实验室号	浓度(地表水) 1			浓度(废水) 2		
对氯间甲酚	\bar{x}_i	S_i	RSD_i	\bar{x}_i	S_i	RSD_i
1	0.0102	0.0004	4.0	0.294	0.0061	2.1
2	0.0075	0.0010	14.0	0.327	0.0202	6.2
3	0.0084	0.0003	3.6	0.261	0.0183	7.0
4	0.0085	0.0008	9.8	0.326	0.0407	12.5
5	0.0081	0.0006	7.0	0.299	0.0091	3.0

6	0.0088	0.0004	4.6	0.253	0.0129	5.1
\bar{x}	0.0086			0.2934		
S'	0.0009			0.0314		
RSD' (%)	10.4			10.7		
重复性限 r	0.0018			0.0592		
再现性限 R	0.0025			0.0879		

实验室号	浓度 (地表水) 1			浓度 (废水) 2		
	\bar{x}_i	S_i	RSD_i	\bar{x}_i	S_i	RSD_i
1	0.0200	0.0006	3.2	0.588	0.0120	2.0
2	0.0172	0.0035	20.7	0.761	0.0419	5.5
3	0.0189	0.0011	5.9	0.653	0.0483	7.4
4	0.0182	0.0026	14.5	0.868	0.1020	11.8
5	0.0197	0.0014	6.9	0.665	0.0160	2.4
6	0.0180	0.0009	5.0	0.515	0.0278	5.4
\bar{x}	0.0186			0.6750		
S'	0.0011			0.1251		
RSD' (%)	5.8			18.5		
重复性限 r	0.0056			0.1431		
再现性限 R	0.0030			0.3502		

实验室号	浓度 (地表水) 1			浓度 (废水) 2		
	\bar{x}_i	S_i	RSD_i	\bar{x}_i	S_i	RSD_i
1	0.0385	0.0014	3.6	1.226	0.0889	7.2
2	0.0382	0.0059	15.4	1.291	0.0488	3.8
3	0.0363	0.0016	4.5	1.794	0.2190	12.2
4	0.0605	0.0065	10.8	1.820	0.2109	11.6
5	0.0502	0.0042	8.3	1.452	0.0750	5.2
6	0.0517	0.0015	2.9	1.358	0.0591	4.4
\bar{x}	0.0459			1.4911		
S'	0.0097			0.2571		
RSD' (%)	21.1			17.2		
重复性限 r	0.0115			0.3816		
再现性限 R	0.0272			0.7197		

实验室号	浓度 (地表水) 1			浓度 (废水) 2		
	\bar{x}_i	S_i	RSD_i	\bar{x}_i	S_i	RSD_i
1	0.0192	0.0008	3.9	0.610	0.0135	2.2
2	0.0140	0.0013	9.0	0.509	0.0522	10.3
3	0.0163	0.0003	1.9	0.665	0.0374	5.6
4	0.0168	0.0015	8.7	0.796	0.0986	12.4

5	0.0143	0.0012	8.4	0.560	0.0992	17.7
6	0.0180	0.0009	5.0	0.513	0.0185	3.6
\bar{x}	0.0164			0.6086		
S'	0.0020			0.1091		
RSD' (%)	12.3			17.9		
重复性限 r	0.0030			0.1779		
再现性限 R	0.0057			0.3056		

实验室号	浓度 (地表水) 1			浓度 (废水) 2		
2-甲基-4,6-二硝基酚	\bar{x}_i	S_i	RSD_i	\bar{x}_i	S_i	RSD_i
1	0.0422	0.0013	3.2	1.217	0.0532	4.4
2	0.0433	0.0029	6.8	1.308	0.1120	8.6
3	0.0382	0.0007	1.8	1.821	0.1587	8.7
4	0.0455	0.0050	11.0	1.992	0.2428	12.2
5	0.0478	0.0032	6.7	1.555	0.0545	3.5
6	0.0462	0.0017	3.7	1.352	0.0560	4.1
\bar{x}	0.0439			1.5407		
S'	0.0034			0.3089		
RSD' (%)	7.8			20.1		
重复性限 r	0.0080			0.3715		
再现性限 R	0.0096			0.8650		

实验室号	浓度 (地表水) 1			浓度 (废水) 2		
五氯酚	\bar{x}_i	S_i	RSD_i	\bar{x}_i	S_i	RSD_i
1	0.0173	0.0015	8.7	0.688	0.0630	9.2
2	0.0147	0.0012	8.3	0.637	0.0472	7.4
3	0.0180	0.0004	2.1	0.693	0.0393	5.7
4	0.0202	0.0024	11.9	0.867	0.0947	10.9
5	0.0180	0.0011	6.3	0.599	0.0137	2.3
6	0.0175	0.0005	3.1	0.501	0.0339	6.8
\bar{x}	0.0176			0.6642		
S'	0.0018			0.1217		
RSD' (%)	10.0			18.3		
重复性限 r	0.0038			0.1535		
再现性限 R	0.0049			0.3408		

结论：

6 家方法验证实验室的方法精密度结果达到预期拟定要求，空白和基体加标样品相对标准偏差均<20%。

6家实验室对加标浓度为 0.010~0.050mg/L、0.040~0.200mg/L、0.200~1.00mg/L 空白加标样品测定的实验室内相对标准偏差分别为：1.0~13.7%，0.6~10.2%，1.6~7.6%；实验室间相对标准偏差分别为：9.4~18.5%，4.8~16.7%，8.8~18.6%；重复性限为：0.0018~0.0098 mg/L, 0.0052~0.0307 mg/L, 0.0207~0.2092 mg/L；再现性限为：0.0038~0.0178 mg/L, 0.0097~0.0474 mg/L, 0.0541~0.2420 mg/L。

6家实验室对加标浓度为 0.010~0.050mg/L、0.400~2.00mg/L 的地表水和废水加标样品测定的实验室内相对标准偏差分别为：1.8~20.7%，2.0~20.6%；实验室间相对标准偏差分别为：5.8~21.1%，7.6~20.1%；重复性限为：0.0018~0.0115mg/L, 0.0488~0.3816 mg/L；再现性限为：0.0019~0.0272 mg/L, 0.0555~0.8650 mg/L。

2.3 方法准确度数据汇总

附表 错误！未找到引用源。-5 空白加标水样准确度测试结果汇总表

实验室号	样品（低）1	样品（中）2	样品（高）3
	P_i (%)	P_i (%)	P_i (%)
1	110.0	80.0	91.5
2	80.0	77.5	69.0
3	71.9	86.6	82.5
4	90.0	100.0	99.0
5	72.5	77.5	87.0
6	80.0	80.0	75.5
\bar{P}	84.1	83.4	84.1
$S_{\bar{P}}$	14.31	8.23	10.86

实验室号	样品（低）1	样品（中）2	样品（高）3
	P_i (%)	P_i (%)	P_i (%)
1	110.0	85.0	91.8
2	75.0	75.0	73.8
3	71.0	88.4	79.7
4	95.0	100.0	95.0
5	72.4	76.3	80.0
6	85.0	83.8	75.0
\bar{P}	84.7	84.7	82.5
$S_{\bar{P}}$	15.36	9.17	8.82

实验室号	样品（低）1	样品（中）2	样品（高）3
	P_i (%)	P_i (%)	P_i (%)
1	110.0	85.0	93.0
2	80.0	80.0	71.5

3	73.6	91.2	83.5
4	90.0	100.0	97.0
5	69.0	75.0	82.0
6	80.0	85.0	76.5
\bar{P}	83.8	86.0	83.9
$S_{\bar{P}}$	14.67	8.74	9.66

实验室号 2-硝基酚	样品 (低) 1	样品 (中) 2	样品 (高) 3
	P_i (%)	P_i (%)	P_i (%)
1	105.0	85.0	91.5
2	70.0	72.5	75.8
3	70.6	90.3	81.5
4	85.0	100.0	96.0
5	68.7	75.0	79.5
6	85.0	83.8	74.8
\bar{P}	80.7	84.3	83.2
$S_{\bar{P}}$	14.07	9.84	8.67

实验室号 2,4-二甲酚	样品 (低) 1	样品 (中) 2	样品 (高) 3
	P_i (%)	P_i (%)	P_i (%)
1	100.0	80.0	88.5
2	80.0	70.0	73.5
3	70.3	83.3	83.4
4	90.0	100.0	96.5
5	62.0	62.5	71.5
6	80.0	77.5	73.5
\bar{P}	80.4	79.0	81.2
$S_{\bar{P}}$	13.55	13.05	10.05

实验室号 2,4-二氯酚	样品 (低) 1	样品 (中) 2	样品 (高) 3
	P_i (%)	P_i (%)	P_i (%)
1	110.0	87.5	93.8
2	75.0	71.3	72.8
3	72.4	90.6	81.7
4	80.0	101.3	96.8
5	71.0	77.5	83.0
6	85.0	86.3	77.0
\bar{P}	82.2	85.7	84.2
$S_{\bar{P}}$	14.55	10.45	9.37

实验室号 4-氯酚	样品 (低) 1	样品 (中) 2	样品 (高) 3
	P_i (%)	P_i (%)	P_i (%)

1	115.0	90.0	95.8
2	75.0	77.5	74.0
3	81.0	94.9	87.7
4	85.0	102.5	100.8
5	70.0	80.0	81.8
6	85.0	86.3	77.0
\bar{P}	85.2	88.5	86.2
$S_{\bar{P}}$	15.75	9.36	10.57

实验室号 对氯间甲酚	样品 (低) 1	样品 (中) 2	样品 (高) 3
	P_i (%)	P_i (%)	P_i (%)
1	110.0	90.0	97.0
2	80.0	77.5	73.5
3	83.7	96.5	90.3
4	110.0	120.0	121.0
5	77.0	80.0	86.0
6	90.0	87.5	78.0
\bar{P}	91.8	91.9	91.0
$S_{\bar{P}}$	14.76	15.38	16.95

实验室号 2,4,6-三氯酚	样品 (低) 1	样品 (中) 2	样品 (高) 3
	P_i (%)	P_i (%)	P_i (%)
1	115.0	92.5	97.0
2	80.0	78.8	78.5
3	84.6	98.0	90.3
4	90.0	103.8	100.8
5	76.0	81.3	86.3
6	85.0	86.3	77.0
\bar{P}	88.4	90.1	88.3
$S_{\bar{P}}$	13.86	9.76	9.62

实验室号 2,4-二硝基酚	样品 (低) 1	样品 (中) 2	样品 (高) 3
	P_i (%)	P_i (%)	P_i (%)
1	104.0	80.5	94.3
2	74.0	101.5	92.0
3	90.2	101.4	85.1
4	106.0	91.5	99.4
5	90.0	97.0	97.8
6	102.0	86.5	76.5
\bar{P}	94.4	93.1	90.9
$S_{\bar{P}}$	12.15	8.47	8.64

实验室号 4-硝基酚	样品 (低) 1	样品 (中) 2	样品 (高) 3
	P_i (%)	P_i (%)	P_i (%)

1	110.0	91.3	99.5
2	70.0	93.8	82.0
3	82.2	97.6	90.0
4	75.0	95.0	96.5
5	78.5	86.3	89.5
6	90.0	87.5	77.5
\bar{P}	84.3	91.9	89.2
$S_{\bar{P}}$	14.30	4.42	8.35

实验室号 2-甲基-4,6-二硝基酚	样品 (低) 1	样品 (中) 2	样品 (高) 3
	P_i (%)	P_i (%)	P_i (%)
1	102.0	88.5	97.9
2	78.0	98.5	93.5
3	65.6	99.5	91.1
4	92.0	103.5	101.4
5	86.0	88.0	91.4
6	92.0	87.0	77.7
\bar{P}	85.9	94.2	92.2
$S_{\bar{P}}$	12.72	7.15	8.14

实验室号 五氯酚	样品 (低) 1	样品 (中) 2	样品 (高) 3
	P_i (%)	P_i (%)	P_i (%)
1	95.0	100.0	97.5
2	75.0	93.8	87.5
3	83.5	98.9	90.1
4	95.0	105.0	101.0
5	80.0	85.0	89.3
6	85.0	85.0	75.8
\bar{P}	85.6	94.8	90.2
$S_{\bar{P}}$	8.06	8.40	8.80

附表 错误! 未找到引用源。-6 实际加标水样准确度测试结果汇总表

实验室号 苯酚	样品 (地表水) 1	样品 (废水) 2
	P_i (%)	P_i (%)
1	90.0	67.7
2	75.0	72.1
3	80.6	61.0
4	91.7	77.5
5	75.0	68.3
6	85.0	60.5
\bar{P}	82.6	67.8
$S_{\bar{P}}$	6.94	6.52

实验室号	样品 (地表水) 1	样品 (废水) 2

2-氯酚	P _i (%)	P _i (%)
1	96.7	67.0
2	78.3	71.1
3	76.5	64.6
4	83.3	84.6
5	72.3	75.9
6	88.3	61.1
\bar{P}	82.6	70.7
$S_{\bar{P}}$	8.86	8.51

实验室号 间甲酚	样品 (地表水) 1	样品 (废水) 2
	P _i (%)	P _i (%)
1	98.3	69.5
2	80.0	80.7
3	79.9	60.8
4	90.0	83.5
5	81.7	70.7
6	86.7	62.0
\bar{P}	86.1	71.2
$S_{\bar{P}}$	7.22	9.35

实验室号 2-硝基酚	样品 (地表水) 1	样品 (废水) 2
	P _i (%)	P _i (%)
1	93.3	67.3
2	71.7	81.7
3	78.0	68.9
4	86.7	84.8
5	86.5	66.0
6	87.5	61.1
\bar{P}	83.9	71.6
$S_{\bar{P}}$	7.75	9.43

实验室号 2,4-二甲酚	样品 (地表水) 1	样品 (废水) 2
	P _i (%)	P _i (%)
1	95.0	61.9
2	78.3	73.0
3	70.2	68.2
4	86.7	60.9
5	64.7	64.6
6	81.7	60.4
\bar{P}	79.4	64.8
$S_{\bar{P}}$	10.98	4.95

实验室号	样品 (地表水) 1	样品 (废水) 2

2,4-二氯酚	P _i (%)	P _i (%)
1	98.3	72.8
2	74.2	86.6
3	79.1	70.4
4	86.7	92.7
5	82.4	63.5
6	89.2	62.0
\bar{P}	85.0	74.7
$S_{\bar{P}}$	8.45	12.44

实验室号 4-氯酚	样品 (地表水) 1	样品 (废水) 2
	P _i (%)	P _i (%)
1	100.0	74.3
2	91.7	88.8
3	83.3	58.1
4	86.7	77.3
5	82.8	73.2
6	90.8	63.2
\bar{P}	89.2	74.5
$S_{\bar{P}}$	6.46	8.87

实验室号 对氯间甲酚	样品 (地表水) 1	样品 (废水) 2
	P _i (%)	P _i (%)
1	101.7	73.6
2	68.3	81.8
3	84.0	61.0
4	85.0	81.5
5	81.3	74.8
6	88.3	63.3
\bar{P}	85.9	73.4
$S_{\bar{P}}$	8.93	7.85

实验室号 2,4,6-三氯酚	样品 (地表水) 1	样品 (废水) 2
	P _i (%)	P _i (%)
1	100.0	73.5
2	85.8	95.1
3	94.4	81.7
4	90.8	98.1
5	98.3	83.1
6	90.0	64.4
\bar{P}	93.2	84.4
$S_{\bar{P}}$	5.37	15.63

实验室号 2,4-二硝基酚	样品 (地表水) 1	样品 (废水) 2
	P _i (%)	P _i (%)
1	77.0	60.8
2	89.7	64.5
3	72.7	89.7
4	121.0	91.0
5	100.3	72.6
6	103.3	67.9
\bar{P}	91.8	74.4
$S_{\bar{P}}$	19.40	12.93

实验室号 4-硝基酚	样品 (地表水) 1	样品 (废水) 2
	P _i (%)	P _i (%)
1	95.8	76.1
2	70.0	63.6
3	81.4	83.1
4	84.2	99.4
5	71.7	68.6
6	90.0	64.1
\bar{P}	82.2	75.8
$S_{\bar{P}}$	10.11	13.78

实验室号 2-甲基-4,6-二硝基酚	样品 (地表水) 1	样品 (废水) 2
	P _i (%)	P _i (%)
1	84.3	60.6
2	86.7	65.4
3	76.5	91.1
4	91.0	99.6
5	95.7	77.8
6	92.3	67.6
\bar{P}	87.7	77.0
$S_{\bar{P}}$	6.85	15.50

实验室号 五氯酚	样品 (地表水) 1	样品 (废水) 2
	P _i (%)	P _i (%)
1	86.7	86.0
2	73.3	79.6
3	90.1	86.6
4	100.8	108.4
5	89.9	74.9
6	87.5	62.6
\bar{P}	88.1	83.0
$S_{\bar{P}}$	8.83	15.21

结论:

6 家方法验证实验室的方法准确度结果达到预期拟定要求，空白加标回收率在 80~100%之间，基体加标回收率在 60~100%之间。

6 家实验室对加标浓度分别为 0.010~0.050mg/L、0.040~0.200mg/L、0.200~1.00mg/L 的空白加标样品进行了测定和加标回收测定：平均加标回收率分别为：80.4~94.4%，79.0~94.8%，81.2~92.2%。

6 家实验室对加标浓度分别为 0.010~0.050mg/L 和 0.400~2.00mg/L 地表水和工业废水实际样品进行了测定和加标回收测定：平均加标回收率分别为：79.4~93.2%，64.8~84.4%。

3 方法验证结论

- (1) 共 6 家实验室参加了方法验证工作，本标准编制组在进行数据统计时，所有原始数据均能满足方法要求，没有异常情况，全部采用未进行取舍。
- (2) 方法检出限和测定下限：取 6 家实验室的最大值作为方法的检出限和测定下限，酚类化合物的方法检出限在 0.5~3.4 μ g/L 之间，达到预期拟定要求。
- (3) 方法精密度：6 家实验室的方法精密度结果达到预期拟定要求，空白和基体加标样品相对标准偏差均<20%，达到预期拟定要求。
- (4) 方法准确度：6 家实验室的方法准确度结果达到预期拟定要求，空白加标回收率在 80~100%之间，实际样品加标回收率在 60~100%之间，达到预期拟定要求。