ICS 13.060
CCS Z16

T/NAIA

团　　体　　标　　准

T/NAIA □□□-2025

水质 双酚 A 和烷基酚类化合物的测定 液液萃取/气相色谱-质谱法

Water Quality-determinantion of Alkylphenols and BisphenolA-Liquid liquid extraction/gas chromatography-mass spectrometry

□□□□-□□-□□发布　　□□□□-□□-□□实施

宁夏化学分析测试协会　　发布

目　　次

前言 II
1 适用范围 1
2 规范性引用文件 1
3 术语和定义 1
4 方法原理 1
5 试剂与材料 1
6 仪器和设备 3
7 分析步骤 3
8 测定 5
9 结果计算与表示 8
10 精确度与准确度 9
11 质量保证与质量控制 9
12 废物处理 10
附录 A （规范性附录）方法的检出限和测定下限 11
附录 B （资料性附录）方法的精密度和准确度 12

前　言

本文件按照GB/T1.1-2020《标准化工作导则第1部分：标准化文件的结构和起草规则》的规定起草。

本文件的某些内容可能涉及专利。本文件的发布单位不承担识别专利的责任。

本文件由宁夏化学分析测试协会提出并归口。

本文件起草单位：宁夏回族自治区生态环境监测中心、宁夏中科精科检测技术有限公司、宁夏化学分析测试协会。

本文件主要起草人：丁婧、柳鑫、张卫红、樊韬、郭建林、张志恒、徐旭、靳燕、张媛媛、李宜珈、张雅蕊、许蕾、张小飞。

水质 双酚 A 和烷基酚类化合物的测定 液液萃取/气相色谱-质谱法

警告：实验中所用的有机溶剂及标准物质为有毒有害物质，标准溶液配制及样品前处理过程应在通风橱内进行；操作时应按照要求佩戴防护器具，避免直接接触皮肤和衣物。

1 范围

本文件规定了采用气相色谱-质谱法测定水中双酚A和烷基酚类化合物的方法原理、试剂和材料、仪器和设备、样品、分析步骤、结果计算与表示、质量保证和质量控制、废物处理等技术内容。

本文件适用于地表水、地下水、地下水和生活污水中双酚A、4-叔丁基苯酚、4-丁基苯酚、4-戊基苯酚、4-己基苯酚、4-庚基苯酚、4-辛基苯酚、4-叔辛基苯酚、4-支链壬基酚、4-壬基酚的测定。

当取样体积为 500 mL，定容体积为 1.0 mL，进样体积为 1.0μg/L 时，方法检出限为 0.001~0.006μg/L，测定下限为 0.004~0.024μg/L。

2 规范性引用文件

本标准引用了下列文件或其中的条款。其中，注日期的引用文件，仅该日期对应的版本适用于本文件；不注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本文件。

HJ/T 91　地表水和污水监测技术规范

HJ/T 164　地下水环境监测技术规范

3 术语和定义

本标准没有需要界定的术语和定义。

4 方法原理

在酸性条件下（pH约为1~2），用液液萃取方法提取水样中的酚类化合物，经N,O-双（三甲基硅烷基）三氟乙酰胺衍生化后用气相色谱-质谱法分离检测。根据色谱保留时间和质谱特征离子定性，内标法定量。

5 试剂与材料

除非另有说明，分析时均使用符合国家标准的分析纯试剂，实验用水为新制备的不含有机化合物的蒸馏水或纯水。

5.1 盐酸（HCI）：优级纯，ρ=1.19g/mL，w=36.0%~38.0%。

5.2 硫代硫酸钠（$Na_2S_2O_3$）：优级纯。

5.3 氯化钠（NaCl）：优级纯。于400℃下灼烧4h，冷却后装入磨口玻璃瓶中，置于干燥器中保存。

5.4 无水硫酸钠（Na_2SO_4）：优级纯。于400℃下灼烧4h，冷却后装入磨口玻璃瓶中，置于干燥器中保存。

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

5.6 十氟三苯基磷（DFTPP）溶液：ρ（DFTPP）=50μg/mL。可直接购买市售有证标准溶液，也可用高浓度标准溶液配制。

5.7 二氯甲烷（CH_2Cl_2）：农残级。

5.8 甲醇（CH_3OH）：农残级。

5.9 丙酮（C_3H_6O）：农残级。

5.10 正己烷（C_6H_{14}）：农残级。

5.11 丙酮－正己烷混合溶剂。用丙酮（5.9）和正己烷（5.10）按 1:1 体积比混合。

5.12 盐酸溶液。用盐酸（5.1）和水按 1:1 体积比混合。

5.13 标准贮备液：ρ=1000μg/mL，溶剂为甲醇，市售。目标酚类化合物包括双酚 A、4-叔丁基苯酚、4-丁基苯酚、4-戊基苯酚、4-已基苯酚、4-庚基苯酚、4-辛基苯酚、4-叔辛基苯酚、4-支链壬基酚和 4-壬基酚，也可用标准物质进行配制，贮备液于 4℃以下冷藏、密封、避光保存或按标准溶液证书要求保存。

5.14 双酚 A-d_{16}贮备液：ρ=l00μg/mL，溶剂为甲醇，市售。

5.15 4-壬基酚-$^{13}C_6$贮备液：ρ=100μg/mL，溶剂为甲醇，市售。

5.16 萘-d_8贮备液：ρ=200μg/mL，溶剂为二氯甲烷，市售。

5.17 菲-d_{10}贮备液：ρ=200μg/mL，溶剂为二氯甲烷，市售。

5.18 芘-d_{10}如贮备液：ρ=500μg/mL，溶剂为丙酮，市售。

5.19 标准使用液 I：ρ=10μg/mL。

准确移取 1.00mL 标准贮备液（5.13）于 100mL 容量瓶中，用丙酮（5.9）定容至刻度，4℃以下冷藏、密封、避光保存，保存期为 6 个月。

5.20 标准使用液 II：ρ=1μg/mL。

准确移取 1.00mL 标准使用液 I（5.19）于 10mL 容量瓶中，用丙酮（5.9）定容至刻度，4℃以下冷藏、密封、避光保存，保存期为 6 个月。

5.21 替代物使用液 I：ρ=l0μg/mL。

准确移取 0.10mL 双酚 A-d_{16}贮备液（5.14）和 1.00mL 4-壬基酚-$^{13}C_6$贮备液（5.15）于

10mL 容量瓶中，用丙酮（5.9）定容至刻度，4℃以下冷藏、密封、避光保存，保存期为 6 个月。

5.22 替代物使用液 II：ρ=1μg/mL。

准确移取 1.00mL 替代物使用液 I（5.21）于 10mL 容量瓶中，用丙酮（5.9）定容至刻度，4℃以下冷藏、密封、避光保存，保存期为 6 个月。

5.23 内标物使用液 I：ρ=10μg/mL。

分别准确移取 0.50mL 萘-d_8 贮备液（5.16）、0.50mL 菲-d_{10} 贮备液（5.17）和 0.20mL 芘-d_{10} 贮备液（5.18）于 10mL 容量瓶中，用丙酮（5.9）定容至刻度，4℃以下冷藏、密封、避光保存，保存期为 6 个月。

5.24 内标物使用液 II：ρ=1.0μg/mL。

分别准确移取 1.00mL 内标物使用液 I（5.23）于 10mL 容量瓶中，用丙酮（5.9）定容至刻度，4℃以下冷藏、密封、避光保存，保存期为 6 个月。

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

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

5.27 硅胶柱：500mg/6mL，填料为 40~75μm 层析硅胶。

5.28 石英滤膜：孔径为 0.45μm，使用前在 400℃的马弗炉中灼烧 4h。

5.29 氮气：纯度 99.999%。

5.30 氦气：纯度 99.999%。

6 仪器与设备

6.1 采样瓶：1L，具塞磨口棕色玻璃瓶，使用前可用实验用水、丙酮（5.9）依次清洗，避免使用表面活性剂类洗涤剂。

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

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

6.4 固相萃取装置：柱固相萃取装置、圆盘固相萃取装置。

6.5 浓缩装置：旋转蒸发仪、氮吹浓缩仪或其他同等性能的设备。

6.6 量筒：500mL，A 级。

6.7 三角漏斗：直径 75mm。

6.8 梨形烧瓶：150mL。

6.9 容量瓶：1mL，A 级。

6.10 进样瓶：2mL 棕色瓶，具聚四氟乙烯-硅胶衬垫和实心螺旋盖。

6.11 微量注射器：10μL、50μL、100μL、250μL、1.0mL，玻璃材质。

7 分析步骤

7.1 样品的采集与保存

按照 HJ/T 91.1、HJ/T 91.2、HJ/T 164、HJ/T 442.3 和 GB 17378.3 的相关规定进行样品采集和保存，用采样瓶（6.1）采集样品，先用盐酸溶液（5.12）调节样品 pH 值至 1~2，样品中含余氯时，应加入硫代硫酸钠（5.2），使样品中硫代硫酸钠的浓度为 80mg/L，样品应充满样品瓶并加盖密封，样品采集完毕后应尽快分析，如不能及时分析，应在 4□以下冷藏、避光保存，7d 内完成萃取，30d 内完成衍生，5d 内完成分析。

注：样品中含余氯可用余氯测定仪或余氯测试试纸现场检测。

7.2 试样的制备

7.2.1 固相萃取

依次用 10mL 丙酮（5.9）、10mL 二氯甲烷（5.7）、10mL 甲醇（5.8）和 10mL 实验用水活化固相萃取柱（5.25）或固相萃取盘（5.26），活化过程中，应避免小柱中填料表面暴露于空气（圆盘应保持湿润），准确量取 500mL 样品（7.1），加入 100μl 替代物使用液 II（5.22），混匀，以 5mL/min 的流速通过固相萃取柱或以 30mL/min~50mL/min 的流速通过固相萃取盘，上样结束后，用氮气吹至近干，依次用 5mL 丙酮（5.9）和 10mL 二氯甲烷（5.7）以 1mL/min 的流速洗脱固相萃取柱或浸泡洗脱固相萃取盘，收集洗脱液，在洗脱液中加入 1mL~2mL 正己烷（5.10），经无水硫酸钠（5.4）脱水，用浓缩装置（6.5）浓缩到体积 0.2mL。

注 1：样品中悬浮物较多时，在进行固相萃取前应经石英滤膜（7.8）过滤，将过滤后的石英滤膜放入 10mL 玻璃管中，加入 5mL 丙酮（5.9）超声 10min，将超声提取液与固相萃取洗脱液合并后脱水处理。

注 2：当样品中任一目标化合物测定浓度大于 20.0μg/L 时，应考虑固相萃取柱穿透的风险。

7.2.2 净化

背景干扰高的样品，可采取如下步骤进行净化，用 10mL 正己烷（5.10）润洗硅胶柱（5.27），在浓缩液（7.2.1.1 或 7.2.1.2）中添加正己烷（5.10）至 1mL，将正己烧溶液加入硅胶柱，用 10mL 正己烷（5.10）淋洗，弃去淋洗液，用 10mL 丙酮－正己烷混合溶剂（5.11）洗脱，收集洗脱液，用浓缩装置（6.5）浓缩到体积 0.2mL。

7.2.3 衍生

将浓缩液（7.2.1 或 7.2.2）转移至 1mL 容量瓶（6.10）中，用少量二氯甲烷（5.7）洗涤浓缩瓶，将洗涤液合并至容量瓶中，依次加入 100μl 内标物使用液 II（5.24）和 200μl 衍生试剂（5.5），用二氯甲烷（5.7）定容至 1.0mL，转移至进样瓶（6.11）中，室温衍生

1h，待测。

7.3 空白试样的制备

用实验用水代替样品，按照与试样的制备（7.2）相同的操作步骤制备实验室空白试样。

8 测定

8.1 仪器操作参考条件

8.11 气相色谱参考条件

进样口温度：300□；

进样模式：不分流进样；

氦气压力：40kPa 保持 5min，以 2kPa/min 升至 70kPa，保持 5min；

程序升温：50□保持 2 min，以 20□/min 升至 100 □,以 10□ /min 升至 200□，再以 20□/min 升至 300□保持 5 min；

进样体积：1.0μL。

8.12 质谱参考条件

数据采集方式：选择离子扫描（SIM）。

溶剂延迟时间：6min。

离子源温度：230□；

传输线温度：280□；

四极杆温度：150□；

电压：70eV。其它条件参照仪器说明书要求。

表1 酚类化合物衍生物的保留时间、定量离子和定性离子

序号	化合物名称	保留时间	定量离子	定性离子	对应内标
1	萘-d8（内标 1）	5.753	136	—	—
2	4-叔丁基苯酚-TMS	6.990	207	222	内标 1
3	4-丁基苯酚-TMS	7.536	179	222	内标 1
4	4-戊基苯酚-TMS	8.392	179	236	内标 1
5	4-己基苯酚-TMS	9.531	179	250	内标 1
6	4-叔辛基苯酚-TMS	9.825	207	278	内标 1
7	4-庚基苯酚-TMS	11.096	179	264	内标 1
8	4-支链壬基酚-TMS	11.395	207	221、193	内标 1
9	菲-d10（内标 2）	12.698	188	—	—
10	4-辛基苯酚-TMS	13.122	179	278	内标 2
11	4-壬基酚-TMS	14.857	179	292	内标 2
12	4-壬基酚-13C6-TMS	14.855	185	—	内标 2

13	芘-d10（内标 3）	17.668	212	—	—
14	双酚 A-d16-TMS	18.519	368	386	内标 3
15	双酚 A-TMS	18.605	357	372	内标 3

8.2 校准

8.2.1 仪器性能检查

样品分析前及每运行 12h 应注入 1.0μL 十氟三苯基磷溶液（5.6）对仪器整个系统进行检查，所得质量离子的丰度应满足表 2 的要求。

表2 DFTPP关键离子及离子丰度评价

质荷比（m/z）	丰度评价	质荷比（m/z）	丰度评价
51	强度为 198 碎片的 30%~60%	199	强度为 198 碎片的 5%~9%
68	强度小于 69 碎片的 2%	275	强度为 198 碎片的 10%~30%
70	强度小于 69 碎片的 2%	365	强度大千 198 碎片的 1%
127	强度为 198 碎片的 40%~60%	441	存在但不超过 443 碎片的强度
197	强度小于 198 碎片的<1%	442	强度大于 198 碎片的的 40%
198	基蜂，相对强度 100%	443	强度为 442 碎片的 17%~23%

8.2.2 4-支链壬基酚保留时间的确定

分别移取 100μl 标准使用液 II（5.20）、内标物使用液 II（5.24）和衍生试剂（5.5）置于 1mL 容量瓶中，使用二氯甲烷（5.7）定容至 1.0mL，转移至进样瓶（6.11）中，室温衍生 1h。

按照仪器参考分析条件（8.1）进行保留时间窗的确定，4-支链壬基酚由一组同分异构体构成，根据第一个同分异构体的峰开始时间确定 4-支链壬基酚的出峰开始时间，最后一个同分异构体的峰结束时间确定 4-支链壬基酚的出峰结束时间。

8.2.3 标准系列的配制和测定

分别移取适量的标准使用液（5.19 或 5.20）以及替代物使用液（5.21 或 5.22），置于不同的 1mL 容量瓶中，再分别加入 100μL 内标物使用液（5.24）和 100μL 衍生试剂（5.5）使用二氯甲烷（5.7）定容至 1.0mL，配制至少 5 个浓度点的标准系列，低浓度标准系列中目标物的质量浓度分别为 5.0μg/L、10.0μg/L、20.0μg/L、40.0μg/L、60.0μg/L、80.0μg/L，高浓度标准系列中目标物的质量浓度分别为 60.0μg/L、100μg/L、200μg/L、500μg/L、1000μg/L、2000μg/L（此为参考浓度），内标浓度均为 100μg/L，室温衍生 1h，按照仪器参考分析条件（8.1），由低浓度到高浓度依次测定，记录标准系列中目标化合物

和相对应内标的保留时间和定量离子质谱峰的峰面积。

8.2.4 平均相对响应因子的计算

标准系列第 i 点目标化合物的相对响应因子（RRFi），按公式（1）进行计算。

$$RRF_i = \frac{A_i}{A_{ISi}} \times \frac{\rho_{IS}}{\rho_i} \quad \text{（1）}$$

式中：RRF_i——标准系列中第 i 点目标化合物的相对响应因子；

A_i——标准系列中第 i 点目标化合物定量离子的峰面积；

A_{ISi}——标准系列中第 i 点内标物定量离子的峰面积；

ρ_{IS}——标准系列中内标物的质量浓度，μg/L；

ρi——标准系列中第 i 点目标化合物的质量浓度，μg/L，

目标化合物的平均相对相应因子（$\overline{RRF}$），按照公式（2）进行计算。

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

式中：$\overline{RRF}$——目标化合物的平均相对响应因子；

RRF_i——标准系列中第 i 点目标化合物的相对响应因子；

n——标准系列点数。

8.2.5 标准曲线的建立

以目标化合物和相对应内标的峰面积比为纵坐标，浓度比为横坐标，建立标准曲线。在本标准推荐的仪器参考条件（8.1）下，目标物的总离子流色谱图 1。

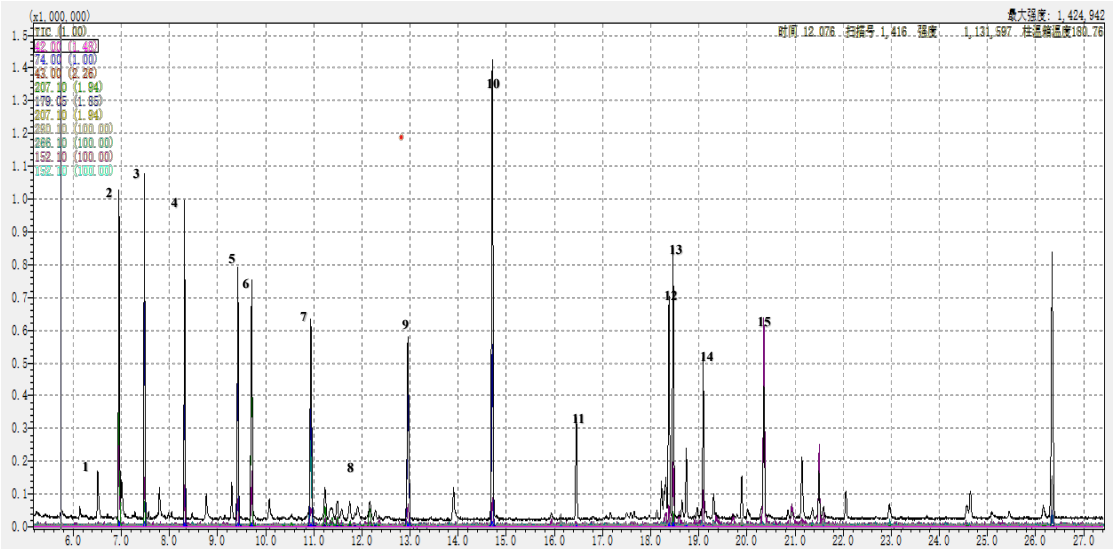

图 1 目标物的总离子流色谱图

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

A-d_{16}-TMS（替代物）；15—双酚 A-TMS。

8.3 试样的测定

按照与标准系列的测定（8.2.3）相同的仪器分析条件进行试样（7.2）的测定。

8.4 空白试样测试

按照与试样相同的测定（8.3）相同的仪器分析条件进行实验室空白试样（7.3）的测定。

9 结果计算和表达

9.1 定性分析

通过样品中目标物与标准系列中目标物的保留时间、质谱图、碎片离子质荷比及其丰度信息与标准样品详图比较，对目标物进行定性。

样品中目标化合物的保留时间与标准溶液中的保留时间的相对偏差应控制在±3%之内；目标化合物标准质谱图中相对丰度高于 30%所有离子应在样品质谱图中存在，样品质谱图和标准质谱图中上述特征离子的相对丰度偏差应在±30%之间。如果实际样品存在明显的背景干扰，应扣除背景影响。

9.2 定量分析

根据平均相对响应因子或校准曲线，以内标法定量。4-支链壬基酚采取手动定总量的方式，即从 4-支链壬基酚的第一个同分异构体出峰开始时开始，到 4-支链壬基酚的最后一个同分异体出峰结束时连接一条水平基线进行积分。

9.3 结果计算

9.3.1 用平均响应因子计算

样品中目标化合物的质量浓度按照公式（3）进行计算。

$$\rho = \frac{A_1 \times \rho_{IS} \times V_2 \times D}{A_{IS} \times V_1 \times \overline{RRF}} \quad (3)$$

式中：ρ——样品中目标化合物的质量浓度，μg/L；

A_1——目标化合物定量离子的峰面积；

A_{IS}——与目标化合物对应内标定量离子的峰面积；

ρ_{IS}——内标物的质量浓度，μg/L；

V_1——取样体积，mL；

V_2——试样定容体积，mL；

$\overline{RRF}$——目标化合物的平均相对响应因子；

D——稀释倍数。

9.3.2 用校准曲线计算

样品中目标化合物的质量浓度按照公式（4）进行计算。

$$\rho = \frac{\rho_1 \times V_2 \times D}{V_1} \quad (4)$$

式中：ρ——样品中目标化合物的质量浓度，μg/L；

ρ_1——由校准曲线得到的试样中目标化合物的质量浓度，μg/L；

V_1——取样体积，mL；

V_2——试样定容体积，mL；

D—稀释倍数。

10 精密度和准确度

10.1 精密度

实验室间比对分别对双酚 A 和烷基酚加标浓度为 0.020μg/L、0.200μg/L 和 30.0μg/L 的空白加标样品进行了 7 次重复测定：

实验室内相对标准偏差分别为 0%~20%、2.3%~11%、1.7%~5.4%；实验室间相对标准偏差分别为 3.5%-9.6%、6.7%~19%、3.6%~4.6%：重复性限范围分别为 0.188μg/L~0.560μg/L、0.101 μg/L~0.305 μg/L、0.098μg/L~0.151 μg/L：再现性限范围分别为 0.350μg/L~0.526 μg/L、0.098μg/L~0.269μg/L、0.098 μg/L~129 μg/L。

实验室间比对分别对双酚 A 和烷基酚加标浓度为 0.200μg/L、1.00μg/L 和 1.00μg/L 的空白加标样品进行了 7 次重复测定：

实验室内相对标准偏差分别为 3.9%~11.9%、3.5%~25.0%、4.0%~40.6%；实验室间相对标准偏差分别为 7.7%~12.8%、10.5%~15.5%、10.3%~27.8%；重复性限范围分别为 0.19μg/L~0.56μg/L、0.10μg/L~0.31 μg/L、0.098μg/L~0.15μg/L；再现性限范围分别为 0.35 μg/L~0.25 μg/L、0.098μg/L~0.27μg/L、0.098 μg/L~0.13 μg/L。

10.2 准确度

实验室间比对分别对双酚 A 和烷基酚加标浓度为 0.020μg/L、0.200μg/L 和 30.0μg/L 的空白加标样品进行了 7 次重复测定：

加标回收率范围分别为 60.0%~90.0%、68.0%~99.0%和 95.0%~109%；加标回收率最终值分别(65.0±37.6)%~(75.0±26.6)%、(76.5±11.6)%~(84.5±19.2)%、(100±6.8)%~(103±7.2)%。

实验室间比对分别对双酚 A 和烷基酚加标浓度为 0.200μg/L、1.00μg/L 和 1.00μg/L 的地表水、地下水和生活污水加标样品进行了 7 次重复测定：

加标回收率范围分别为 69%~114%、51.6%~96.1%和 46.2.5%~141.4%；加标回收率最终值分别(73.5±24.2)%~(95.0%±25.6)%、(61.2±22.6)%~(75.5±22.8)%、(67.0±20.6)%~(87±28.8)%。

11 质量保证和质量控制

11.1 空白试验

每 20 个样品或每批（不超过 20 个样品）应至少分析一个实验室空白，测定结果中目标物浓度不应超过方法检出限。

11.2 校准

校准曲线至少需5个浓度系列，初始校准曲线相关系数应≥0.995，或相对响应因子（RRF）的相对标准偏差应≤20%，否则应查找原因或重新绘制标准曲线。

每测定20个样品或每批（不超过20个样品）需测定一个标准曲线中间点浓度的标准溶液，测定值与初始标准曲线该点浓度的相对误差应在±20%以内，否则应查找原因或重新建立标准曲线。

11.3 平行样

每批样品（不超过20个样品）应至少测定一对平行样，平行双样测定结果的相对偏差应≤30%。

11.4 基体加标

每批样品（不超过20个样品）应至少测定1个基体加标样品，其加标样品回收率控制范围为70%~130%。

11.5 替代物回收率

液液萃取法中替代物的回收率范围应控制在 60%~130%;固相萃取法中替代物的回收率范围应控制在50%~130%。

12 废物处理

实验中产生的所有废液和废物应分类收集，置于密闭容器中集中保管，粘贴明显标识，委托具有资质的单位处置。

附录A

（规范性附录）

方法的检出限和测定下限

表A 方法检出限和测定下限

序号	化合物名称	英文简称	CAS No.	固相萃取（取样量为 500mL）	
				检出限（μg/L）	测定下限（μg/L）
1	双酚 A	Bisphenol A	80-05-1	0.002	0.016
2	4-叔丁基苯酚	4-t-Butylphenol	98-54-4	0.001	0.004
3	4-丁基苯酚	4-n-Butylphenol	1638-22-8	0.002	0.008
4	4-戊基苯酚	4-n-Pentylphenol	14938-35-3	0.002	0.008
5	4-己基苯酚	4-n-Hexylphenol	2446-69-7	0.002	0.008
6	4-叔辛基苯酚	4-y-Octylphenol	140-66-9	0.004	0.016
7	4-庚基苯酚	4-t-Heptyphenol	1987-50-4	0.003	0.012
8	4-支链壬基酚	4-nonyl--branched-phenol	84852-15-3	0.006	0.024
9	4-辛基苯酚	4-n-Octylphenol	1806-26-4	0.004	0.016
10	4-壬基酚	4-n-Nonylphenol	104-40-5	0.004	0.016

附录B

（资料性附录）

方法的精密度和正确度

表B.1 空白水样加标测试精密度汇总表（固相萃取）

序号	化合物名称	加标浓度（μg/L）	平均值（μg/L）	实验室内相对标准偏差（%）	实验室间相对标准偏差（%）	重复性限（μg/L）	再现性限制（μg/L）
1	双酚 A	0.020	0.015	6.7~8.3	15.4	0.188	0.188
		0.200	0.169	2.3~3.6	3.5	0.101	0.098
		30.0	30.4	2.4~3.7	3.6	0.104	0.101
2	4-叔丁基苯酚	0.020	0.015	6.3~7.1	13.3	0.199	0.372
		0.200	0.164	6.7~10.6	9.0	0.297	0.252
		30.0	31.0	3.7~4.2	4.0	0.118	0.112
3	4-丁基苯酚	0.020	0.015	0~6.7	12.5	0.188	0.350
		0.200	0.16	6.5~9.4	9.6	0.263	0.269
		30.0	30.9	2.7~3.8	3.7	0.106	0.104
4	4-戊基苯酚	0.020	0.014	7.1~12.5	13.3	0.350	0.372
		0.200	0.163	2.9~8	7.4	0.224	0.207
		30.0	30.8	2.4~4.7	3.9	0.132	0.109
5	4-己基苯酚	0.020	0.014	6.3~7.1	13.3	0.199	0.372
		0.200	0.171	5.3~7.4	7.2	0.207	0.202
		30.0	30.4	1.7~5.2	3.8	0.146	0.106
6	4-叔辛基苯酚	0.020	0.014	6.3~14.3	13.3	0.400	0.372
		0.200	0.162	4.8~10.1	7.9	0.283	0.221
		30.0	30.0	2.7~3.5	3.4	0.098	0.095
7	4-庚基苯酚	0.020	0.014	7.1~14.3	14.3	0.400	0.400
		0.200	0.153	4.4~7.8	5.8	0.218	0.162
		30.0	31.5	3.9~4.2	4.3	0.118	0.120
8	4-支链壬基酚	0.020	0.015	6.7~20.0	13.3	0.560	0.372
		0.200	0.159	6.4~8.5	8.0	0.238	0.224
		30.0	30.4	3.7~4.8	4.3	0.134	0.120
9	4-辛基苯酚	0.020	0.014	7.7~14.3	15.4	0.400	0.431
		0.200	0.166	6.7~10.9	8.5	0.305	0.238
		30.0	30.8	3.0~4.7	3.9	0.132	0.109
10	4-壬基酚	0.020	0.013	5.6~15.4	18.8	0.431	0.526
		0.200	0.169	7.4~9.9	9.6	0.277	0.269
		30.0	30.9	2.8~5.4	4.6	0.151	0.129

表B. 2 实际水样加标测试精密度汇总表（固相萃取）

序号	化合物名称	水样类型	加标浓度（μg/L）	平均值（μg/L）	实验室内相对标准偏差（%）	实验室间相对标准偏差（%）	重复性限（μg/L）	再现性限制（μg/L）
1	双酚 A	地表水	0.200	0.147	3.9~6.0	12.1	0.168	0.339
		地下水	1.00	0.612	3.5~9.4	11.3	0.263	0.316
		生活污水	1.00	0.768	6.1~19.0	14.7	0.532	0.412
2	4-叔丁基苯酚	地表水	0.200	0.187	4.5~8.6	9.1	0.241	0.255
		地下水	1.00	0.755	9.5~11.5	11.4	0.322	0.319
		生活污水	1.00	0.791	8~13.8	11.8	0.386	0.330
3	4-丁基苯酚	地表水	0.200	0.190	7.0~11.9	12.8	0.333	0.358
		地下水	1.00	0.733	9.3~11.3	10.5	0.316	0.294
		生活污水	1.00	0.732	7.9~14.7	12.0	0.412	0.336
4	4-戊基苯酚	地表水	0.200	0.179	6.7~11.2	9.8	0.314	0.274
		地下水	1.00	0.695	6.0~10.6	7.8	0.297	0.218
		生活污水	1.00	0.719	11.5~13.7	12.1	0.384	0.339
5	4-己基苯酚	地表水	0.200	0.172	4.1~9.9	10.1	0.277	0.283
		地下水	1.00	0.635	7.3~14.0	13.2	0.392	0.370
		生活污水	1.00	0.667	7.6~10.2	10.3	0.286	0.288
6	4-叔辛基苯酚	地表水	0.200	0.182	6.1~10.4	9.8	0.291	0.274
		地下水	1.00	0.653	13.0~14.3	15.4	0.400	0.431
		生活污水	1.00	0.665	12.4~14.8	15.6	0.414	0.437
7	4-庚基苯酚	地表水	0.200	0.154	7.2~10.7	9.9	0.300	0.277
		地下水	1.00	0.648	7.8~12.3	13.3	0.344	0.372
		生活污水	1.00	0.866	11.2~12.1	14.4	0.339	0.403
8	4-支链壬基酚	地表水	0.200	0.175	4.7~7.4	9.0	0.207	0.252
		地下水	1.00	0.734	10.1~19.8	15.5	0.554	0.434
		生活污水	1.00	0.847	9.7~40.6	27.8	1.18	0.778
9	4-辛基苯酚	地表水	0.200	0.149	4.1~7.4	8.3	0.207	0.232
		地下水	1.00	0.731	8.9~22.7	17.4	0.636	0.487
		生活污水	1.00	0.820	10.6~17.1	13.9	0.479	0.389
10	4-壬基酚	地表水	0.200	0.151	6.0~8.1	7.7	0.227	0.216
		地下水	1.00	0.692	8.3~25.1	18.5	0.703	0.518
		生活污水	1.00	0.734	4.0~21.0	14.4	0.588	0.403

表B. 3 空白水样加标测试正确度汇总表（固相萃取）

序号	化合物名称	加标浓度（μg/L）	平均值（μg/L）	回收率范围（%）	$\bar{p}$（%）	$S_{\bar{p}}$（%）	$\bar{p}\pm2S_{\bar{p}}$（%）
1	双酚 A	0.020	0.015	70.0~80.0	75.0	6.7	75.0±13.4
		0.200	0.169	82.0~90.0	84.5	3.5	84.5±7.0
		30.0	30.4	96.3~108	101	3.6	101±7.2
2	4-叔丁基苯酚	0.020	0.015	70.0~85.0	75.0	13.3	75.0±26.6
		0.200	0.164	72.5~96.0	82.0	9.0	82.0±18.0
		30.0	31.0	96.7~108	103.0	4.0	103±8.0
3	4-丁基苯酚	0.020	0.015	65.0~90.0	75.0	12.5	75.0±25.0
		0.200	0.160	73.0~95.0	80.0	9.6	80.0±19.2
		30.0	30.9	96.7~107	103	3.7	103±7.4
4	4-戊基苯酚	0.020	0.014	70.0~85.0	70.0	13.3	70.0±26.6
		0.200	0.163	71.5~87.5	81.5	7.4	81.5±14.8
		30.0	30.8	95.3~108	103.0	3.9	103±7.8
5	4-己基苯酚	0.020	0.014	65.0~85.0	70.0	13.3	70.0±26.6
		0.200	0.171	73.0~90.5	85.5	7.2	85.5±14.4
		30.0	30.4	95.0~108	101	3.8	101±7.6
6	4-叔辛基苯酚	0.020	0.014	65.0~85.0	70.0	13.3	70.0±26.6
		0.200	0.162	69.5~91.6	81.0	7.9	81.0±15.8
		30.0	30.0	96.0~108	100	3.4	100±6.8
7	4-庚基苯酚	0.020	0.014	60.0~80.0	70.0	14.3	70±28.6
		0.200	0.153	68.0~83.5	76.5	5.8	76.5±11.6
		30.0	31.5	95.3~108.7	105	4.3	105±8.6
8	4-支链壬基酚	0.020	0.015	60.0~90.0	75.0	13.3	75.0±26.6
		0.200	0.159	72.5~89.5	79.5	8.0	79.5±16.0
		30.0	30.4	95.3~108	101	4.3	101±8.6
9	4-辛基苯酚	0.020	0.014	60.0~80.0	70.0	15.4	70.0±30.8
		0.200	0.166	72.5~99.0	83.0	8.5	83.0±17.0
		30.0	30.8	95.7~108	103	3.9	103±7.8
10	4-壬基酚	0.020	0.013	60.0~90.0	65.0	18.8	65.0±37.6
		0.200	0.169	71.0~94.5	84.5	9.6	84.5±19.2
		30.0	30.9	95.0~109	103	4.6	103±9.2

表B. 4 实际水样加标测试正确度汇总表（固相萃取）

序号	化合物名称	样品类型	加标浓度（μg/L）	回收率范围（%）	p（%）	Sp（%）	p±2Sp（%）
1	双酚 A	地表水	0.200	71.5~102	73.5	12.1	73.5±24.2
		地下水	1.00	55.0~78.0	61.2	11.3	61.2±22.6
		生活污水	1.00	57.6~95.8	77.0	14.7	77.0±29.4
2	4-叔丁基苯酚	地表水	0.200	76.0~107	93.5	9.1	93.5±18.2
		地下水	1.00	61.1~88.4	75.5	11.4	75.5±22.8
		生活污水	1.00	63.5~90.9	79.0	11.8	79.0±23.6
3	4-丁基苯酚	地表水	0.200	73.0~114	95.0	12.8	95.0±25.6
		地下水	1.00	59.3~82.9	73.3	10.5	73.3±21.0
		生活污水	1.00	61.1~86.5	73.0	12.0	73.0±24.0
4	4-戊基苯酚	地表水	0.200	70.5~97.5	89.5	9.8	89.5±19.6
		地下水	1.00	59.5~80.1	69.5	7.8	69.5±15.6
		生活污水	1.00	56.1~80.5	72.0	12.1	72.0±24.2
5	4-己基苯酚	地表水	0.200	70.0~102	86.0	10.1	86.0±20.2
		地下水	1.00	54.1~84.8	63.5	13.2	63.5±26.4
		生活污水	1.00	57.0~83.1	67.0	10.3	67.0±20.6
6	4-叔辛基苯酚	地表水	0.200	71.5~104	91.0	9.8	91.0±19.6
		地下水	1.00	54.7~90.6	65.3	15.4	65.3±30.8
		生活污水	1.00	52.5~90.7	67.0	15.6	67.0±31.2
7	4-庚基苯酚	地表水	0.200	72.0~92.5	77.0	9.9	77.0±19.8
		地下水	1.00	57.7~86.8	64.8	13.3	64.8±26.6
		生活污水	1.00	63.4~98.6	87.0	14.4	87.0±28.8
8	4-支链壬基酚	地表水	0.200	70.5~96.0	87.5	9.0	87.5±18.0
		地下水	1.00	54.6~93.1	73.4	15.5	73.4±31.0
		生活污水	1.00	52.3~142	85.0	27.8	85.0±55.6
9	4-辛基苯酚	地表水	0.200	69.0~91.0	74.5	8.3	74.5±16.6
		地下水	1.00	60.2~96.1	73.1	17.4	73.1±34.8
		生活污水	1.00	54.6~97.0	82.0	13.9	82.0±27.8
10	4-壬基酚	地表水	0.200	68.5~90.5	75.5	7.7	75.5±15.4
		地下水	1.00	51.6~92.8	69.2	18.5	69.2±37.0
		生活污水	1.00	46.2~89.0	73.0	14.4	73.0±28.8