

中华人民共和国国家环境保护标准

HJ 1022-2019

---

土壤和沉积物 苯氧羧酸类农药的测定  
高效液相色谱法

**Soil and sediment — Determination of phenoxy acid pesticides**

**— High performance liquid chromatography**

(发布稿)

本电子版为发布稿。请以中国环境出版集团出版的正式标准文本为准。

2019-05-12 发布

2019-09-01 实施

---

生态环境部 发布

# 目 次

|                                       |    |
|---------------------------------------|----|
| 前 言 .....                             | ii |
| 1 适用范围 .....                          | 1  |
| 2 规范性引用文件 .....                       | 1  |
| 3 方法原理 .....                          | 1  |
| 4 干扰和消除 .....                         | 1  |
| 5 试剂和材料 .....                         | 2  |
| 6 仪器和设备 .....                         | 3  |
| 7 样品 .....                            | 3  |
| 8 分析步骤 .....                          | 4  |
| 9 结果计算与表示 .....                       | 5  |
| 10 精密度和准确度 .....                      | 6  |
| 11 质量保证和质量控制 .....                    | 7  |
| 12 废物处理 .....                         | 7  |
| 附录 A（规范性附录）方法的检出限和测定下限 .....          | 8  |
| 附录 B（资料性附录）消除酚类化合物干扰的方法 .....         | 9  |
| 附录 C（资料性附录）7 种苯氧羧酸类农药的多离子反应监测条件 ..... | 10 |
| 附录 D（资料性附录）方法的精密度和准确度 .....           | 11 |

## 前 言

为贯彻《中华人民共和国环境保护法》和《中华人民共和国土壤污染防治法》，保护生态环境，保障人体健康，规范土壤和沉积物中苯氧羧酸类农药的测定方法，制定本标准。

本标准规定了测定土壤和沉积物中苯氧羧酸类农药的高效液相色谱法。

本标准的附录 A 为规范性附录，附录 B~附录 D 为资料性附录。

本标准首次发布。

本标准由生态环境部生态环境监测司、法规与标准司组织制订。

本标准起草单位：青岛市环境监测中心站和农业农村部农产品质量安全监督检验测试中心（青岛）。

本标准验证单位：天津市生态环境监测中心、山东省环境监测中心站、淄博市环境监测站、青岛市农业科学研究院农产品质量标准与检测技术研究所、泰安市环境保护监测站和青岛华测检测技术有限公司。

本标准生态环境部 2019 年 5 月 12 日批准。

本标准自 2019 年 9 月 1 日起实施。

本标准由生态环境部解释。

# 土壤和沉积物 苯氧羧酸类农药的测定 高效液相色谱法

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

## 1 适用范围

本标准规定了测定土壤和沉积物中苯氧羧酸类农药的高效液相色谱法。

本标准适用于土壤和沉积物中 3,6-二氯-2-甲氧基苯甲酸(麦草畏)、2,4-二氯苯氧乙酸(2,4-D)、2-甲基-4-氯苯氧乙酸(MCPA)、2-(2,4-二氯苯氧基)-丙酸(2,4-DP)、2,4,5-三氯苯氧乙酸(2,4,5-T)、4-(2,4-二氯苯氧基)-丁酸(2,4-DB)和 2-(2,4,5-三氯苯氧基)-丙酸(2,4,5-TP)等 7 种苯氧羧酸类农药的测定。

当样品取样量为 20 g 时，试样的定容体积为 2.5 ml，进样体积为 40  $\mu$ l 时，方法检出限为 0.005 mg/kg~0.009 mg/kg，测定下限为 0.020 mg/kg~0.036 mg/kg。详见附录 A。

## 2 规范性引用文件

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

GB 17378.3 海洋监测规范 第 3 部分：样品采集、贮存与运输

GB 17378.5 海洋监测规范 第 5 部分：沉积物分析

HJ 494 水质 采样技术指导

HJ 613 土壤 干物质和水分的测定 重量法

HJ/T 91 地表水和污水监测技术规范

HJ/T 166 土壤环境监测技术规范

## 3 方法原理

样品中苯氧羧酸类农药用乙腈超声提取，提取液经固相萃取柱净化浓缩后，用具有紫外检测器的高效液相色谱进行分离测定。根据保留时间定性，外标法定量。

## 4 干扰和消除

氯磺隆对 2,4-D 的测定有干扰，可通过将表 1 中 1 min 前流动相 A/B 的比例调整到 50/50，使氯磺隆与 2,4-D 的色谱峰达到基线分离以消除干扰。2-氯苯酚对麦草畏、2,4-二氯苯酚对 MCPA、4-氯-3-甲基苯酚对 2,4-D 的测定分别有干扰，可使用固相萃取柱（5.20）通过进一步净化消除干扰，具体方法参见附录 B。

## 5 试剂和材料

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

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

5.2 磷酸： $\rho(\text{H}_3\text{PO}_4) = 1.87 \text{ g/ml}$ 。

5.3 氯化钠 ( $\text{NaCl}$ )。

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

5.4 氢氧化钠 ( $\text{NaOH}$ )。

5.5 甲酸 ( $\text{HCOOH}$ )：色谱纯。

5.6 乙腈 ( $\text{CH}_3\text{CN}$ )：农残级。

5.7 甲醇 ( $\text{CH}_3\text{OH}$ )：农残级。

5.8 二氯甲烷 ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )：农残级。

5.9 丙酮 ( $\text{CH}_3\text{COCH}_3$ )：农残级。

5.10 甲醇水溶液：2+3。

5.11 盐酸溶液：1+1。

5.12 氢氧化钠溶液： $c(\text{NaOH}) = 0.1 \text{ mol/L}$ 。

称取 0.4 g 氢氧化钠 (5.4) 溶于水中，稀释至 100 ml。

5.13 洗脱溶液。

取 20 ml 甲酸 (5.5)、50 ml 甲醇 (5.7) 和 950 ml 二氯甲烷 (5.8) 混匀。

5.14 苯氧羧酸类农药标准物质： $w \geq 96\%$ 。

5.15 苯氧羧酸类农药标准贮备液： $\rho = 1.00 \text{ mg/ml}$ 。

分别称取苯氧羧酸类农药标准物质 0.1 g (精确到 0.1 mg)，用丙酮 (5.9) 溶解后，转移到 100 ml 容量瓶中用丙酮 (5.9) 定容至标线。标准贮备液在  $-20^\circ\text{C}$  以下冷冻、避光保存，保存期为 1 年。也可直接购买有证标准溶液，并按照制造商的产品说明保存。

5.16 苯氧羧酸类农药标准中间液： $\rho = 100 \text{ }\mu\text{g/ml}$ 。

取 1.00 ml 苯氧羧酸类农药标准贮备液 (5.15) 于 10 ml 容量瓶中，用丙酮 (5.9) 稀释定容至标线，于  $4^\circ\text{C}$  以下冷藏、避光保存。

5.17 苯氧羧酸类农药标准使用液： $\rho = 2.00 \text{ }\mu\text{g/ml}$ 。

取 200  $\mu\text{l}$  苯氧羧酸类农药标准中间液 (5.16) 于 10 ml 容量瓶中，用甲醇水溶液 (5.10) 稀释定容至标线，于  $4^\circ\text{C}$  以下冷藏、避光保存，保存期为 40 d。

5.18 石英砂：900  $\mu\text{m}$  (20 目)。

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

5.19 净化柱：石墨炭黑和氨基串联固相萃取柱，500 mg / 500 mg/6 ml。

5.20 固相萃取柱：填料为苯乙烯-二乙烯苯-N-乙烯基吡咯烷酮聚合物 (HLB) 或同等柱效的萃取柱，60 mg/3 ml。

5.21 滤膜：0.22  $\mu\text{m}$  聚四氟乙烯膜。

5.22 氮气：纯度  $\geq 99.99\%$ 。

## 6 仪器和设备

- 6.1 高效液相色谱仪：耐压 600 bar，具紫外检测器或二极管阵列检测器。
- 6.2 色谱柱：填料粒径为 2.7  $\mu\text{m}$ ，柱长 15 cm，内径 4.6 mm 的  $\text{C}_8$  反相色谱柱，或其他适用于酸性条件的等效色谱柱。
- 6.3 超声波清洗器：输出功率为 180 W 以上，工作频率为 40 kHz 或其他等效提取装置。
- 6.4 样品瓶：250 ml 具磨口塞广口棕色玻璃瓶或带聚四氟乙烯衬垫螺口棕色玻璃瓶。
- 6.5 减压浓缩装置：旋转蒸发仪等。
- 6.6 氮吹仪。
- 6.7 固相萃取装置。
- 6.8 具塞容器：100 ml，具塞量筒、分液漏斗等。
- 6.9 一般实验室常用仪器和设备。

## 7 样品

### 7.1 样品采集和保存

按照 HJ/T 166 的相关规定进行土壤样品的采集，按照 HJ/T 91 和 HJ 494 的相关规定进行地表水沉积物样品的采集，按照 GB 17378.3 的相关规定进行海洋沉积物样品的采集。样品采集后保存在预先清洗洁净的样品瓶（6.4）中，尽快运回实验室分析，运输过程中应密封、避光。如暂不能分析，应冷冻、避光保存，保存时间为 40 d。净化后的提取液（7.4.2）在 4℃ 以下冷藏、避光保存，保存时间为 14 d。

注：若不测定麦草畏，样品可在 4℃ 下冷藏、避光保存。

### 7.2 样品的制备

除去样品中的异物（枝棒、叶片、石子等），将样品完全混匀。称取两份样品，一份约 10 g（精确至 0.01 g）用于干物质含量的测定或含水率的测定；另一份 20 g（精确至 0.01g）用于试样的制备。

### 7.3 水分的测定

按照 HJ 613 进行土壤样品干物质含量的测定；按照 GB 17378.5 进行沉积物样品含水率的测定。

### 7.4 试样的制备

#### 7.4.1 提取

称取 20 g（精确到 0.01g）样品（7.2）于 250 ml 具塞锥形瓶中，加入 20 ml 水和 1.5 ml 盐酸溶液（5.11），使水相的 pH 值  $\leq 2$ 。准确加入 40.0 ml 乙腈（5.6），用超声波清洗器（6.3）超声提取 20 min，用快速定量滤纸将提取液过滤到含有 5 g 氯化钠（5.3）的具塞容器（6.8）中，然后再加入 40.0 ml 乙腈（5.6）重复提取一次，合并两次滤液，振摇萃取 3 min，放置 30 min，待水相与乙腈相分层，准确分取 20.0 ml 乙腈溶液于浓缩瓶中，用减压浓缩装置（6.5）浓缩至约 1 ml，待净化。

注：如果样品的含水率较高，可视情况减少水的加入量。

#### 7.4.2 净化

用 5 ml 洗脱溶液（5.13）活化净化柱（5.19），待填料将要暴露于空气之前，停止活化。将待净化的试样（7.4.1）转移到活化后的净化柱上，用 5 ml 洗脱溶液（5.13）洗涤浓缩瓶，也转移到活化后的净化柱中，重复操作 3 次，合并收集所有洗脱液。将洗脱液用减压浓缩装置（6.5）浓缩至 2 ml 左右，然后用氮吹仪（6.6）吹干，加入 1.00 ml 甲醇（5.7）溶解后，再加入 1.50 ml 水混匀，用滤膜（5.21）过滤，待测。

#### 7.5 空白试样的制备

用石英砂（5.18）代替样品，按照与试样的制备（7.4）相同步骤进行空白试样的制备。

### 8 分析步骤

#### 8.1 仪器参考条件

流动相 A：甲醇，流动相 B：磷酸水溶液（用磷酸调 pH=3.0±0.1）；流速：0.5 ml/min；柱温：30℃；检测波长：230 nm；进样体积：40.0 µl。梯度洗脱程序见表 1。

表 1 梯度洗脱程序

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

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

#### 8.2 校准曲线的建立

分别取适量苯氧羧酸类农药标准使用液（5.17），用甲醇水溶液（5.10）稀释，制备至少 5 个浓度点的标准系列，目标化合物的质量浓度分别为 0.020 mg/L、0.050 mg/L、0.100 mg/L、0.500 mg/L、1.00 mg/L、2.00 mg/L（此为参考浓度）。按照仪器的参考条件（8.1），由低浓度到高浓度依次进样，以标准系列溶液中目标化合物的质量浓度为横坐标，对应的峰面积或峰高为纵坐标，建立校准曲线。

#### 8.3 测定

按照与校准曲线的建立（8.2）相同的条件对净化后的试样（7.4.2）进行测定。

## 8.4 空白试验

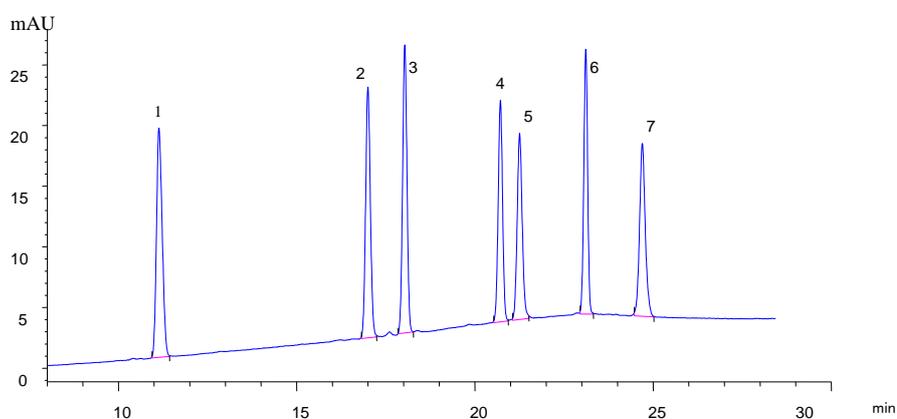
按照与试样测定（8.3）相同的条件对空白试样（7.5）进行测定。

## 9 结果计算与表示

### 9.1 定性分析

根据样品中目标化合物与标准系列中目标化合物的保留时间进行定性，可采用标准添加法、不同波长下的吸收比或扫描紫外吸收光谱等方法辅助定性。必要时，可采用高效液相色谱-三重四极杆质谱法对目标化合物进行确认。7种农药的离子对和多离子监测条件参见附录C。

在本标准规定的仪器参考条件（8.1）下，苯氧羧酸类农药的标准色谱图见图1。



1—麦草畏；2—2,4-D；3—MCPA；4—2,4-DP；5—2,4,5-T；6—2,4-DB；7—2,4,5-TP。

图1 苯氧羧酸类农药的标准色谱图（ $\rho=1.00\text{ mg/L}$ ）

### 9.2 结果计算

9.2.1 土壤中苯氧羧酸类农药的含量  $w_i$  (mg/kg)，按照公式（1）进行计算。

$$w_i = \frac{V_1 \times V_2 \times \rho_i}{V_3 \times m \times w_{dm}} \quad (1)$$

式中： $w_i$ ——目标化合物*i*组份的含量，mg/kg；

$V_1$ ——提取液乙腈总体积，ml；

$V_2$ ——提取液净化后的定容体积，ml；

$\rho_i$ ——由校准曲线计算得到的试样中目标化合物*i*组份的质量浓度，mg/L；

$V_3$ ——提取液乙腈的分取体积，ml；

$m$ ——样品重量（湿重），g；

$w_{dm}$ ——样品干物质含量，%。

9.2.2 沉积物中苯氧羧酸类农药的含量  $w_i$  (mg/kg)，按照公式（2）进行计算。

$$w_i = \frac{V_1 \times V_2 \times \rho_i}{V_3 \times m \times (1 - w_{H_2O})} \quad (2)$$

式中： $w_i$ ——目标化合物 i 组份的含量，mg/kg；

$V_1$ ——提取液乙腈总体积，ml；

$V_2$ ——提取液净化后的定容体积，ml；

$\rho_i$ ——由校准曲线计算得到的试样中目标化合物 i 组份的质量浓度，mg/L；

$V_3$ ——提取液乙腈的分取体积，ml；

$m$ ——样品重量（湿重），g；

$w_{H_2O}$ ——样品含水率，%。

### 9.3 结果表示

测定结果小数点位数与方法检出限一致，最多保留 3 位有效数字。

## 10 精密度和准确度

### 10.1 精密度

6 家实验室分别对 7 种苯氧羧酸类农药浓度为 0.040 mg/kg、0.200 mg/kg 和 0.800 mg/kg 的空白加标样品进行了 6 次重复测定：7 种苯氧羧酸类农药的实验室内相对标准偏差分别为 2.2%~15%、2.6%~14% 和 0.80%~8.6%；实验室间相对标准偏差分别为 5.6%~15%、6.0%~9.1% 和 1.8%~5.7%；重复性限  $r$  分别为 0.006 mg/kg~0.014 mg/kg、0.025 mg/kg~0.049 mg/kg 和 0.039 mg/kg~0.12 mg/kg；再现性限  $R$  分别为 0.009 mg/kg~0.019 mg/kg、0.041 mg/kg~0.066 mg/kg 和 0.066 mg/kg~0.16 mg/kg。

6 家实验室分别对 7 种苯氧羧酸类农药浓度为 0.040 mg/kg 和 0.200 mg/kg 的沉积物加标样品进行了 6 次重复测定：7 种苯氧羧酸类农药的实验室内相对标准偏差分别为 1.4%~19% 和 1.7%~14%；实验室间相对标准偏差分别为 6.0%~11% 和 3.5%~12%；重复性限  $r$  分别为 0.008 mg/kg~0.015 mg/kg 和 0.022 mg/kg~0.044 mg/kg；再现性限  $R$  分别为 0.011 mg/kg~0.015 mg/kg 和 0.029 mg/kg~0.061 mg/kg。

6 家实验室分别对 7 种苯氧羧酸类农药浓度为 0.040 mg/kg、0.200 mg/kg 和 0.800 mg/kg 的土壤加标样品进行了 6 次重复测定：7 种苯氧羧酸类农药的实验室内相对标准偏差分别为 3.6%~23%、3.4%~12% 和 3.1%~14%；实验室间相对标准偏差分别为 3.8%~11%、5.0%~12% 和 3.9%~13%；重复性限  $r$  分别为 0.008 mg/kg~0.015 mg/kg、0.041 mg/kg~0.050 mg/kg 和 0.15 mg/kg~0.18 mg/kg；再现性限  $R$  分别为：0.010 mg/kg~0.015 mg/kg、0.047 mg/kg~0.074 mg/kg 和 0.17 mg/kg~0.29 mg/kg。

精密度结果参见附录 D。

### 10.2 准确度

6 家实验室分别对 7 种苯氧羧酸类农药浓度为 0.040 mg/kg、0.200 mg/kg 和 0.800 mg/kg 的空白

加标样品进行了 6 次重复测定：7 种苯氧羧酸类农药的加标回收率分别为 81.9%~118%、82.4%~110% 和 86.9%~106%；加标回收率最终值分别为  $93.5\% \pm 27.6\%$ ~ $109\% \pm 13.2\%$ 、 $90.9\% \pm 16.2\%$ ~ $100\% \pm 12.2\%$  和  $91.4\% \pm 8.2\%$ ~ $99.4\% \pm 4.8\%$ 。

6 家实验室分别对 7 种苯氧羧酸类农药浓度为 0.040 mg/kg 和 0.200 mg/kg 的沉积物加标样品进行了 6 次重复测定：7 种苯氧羧酸类农药的加标回收率分别为 84.7%~116% 和 71.1%~103%；加标回收率最终值分别为  $97.7\% \pm 21.6\%$ ~ $107\% \pm 15.8\%$  和  $82.4\% \pm 19.2\%$ ~ $93.2\% \pm 6.2\%$ 。

6 家实验室分别对 7 种苯氧羧酸类农药浓度为 0.040 mg/kg、0.200 mg/kg 和 0.800 mg/kg 的土壤加标样品进行了 6 次重复测定：7 种苯氧羧酸类农药的加标回收率分别为 78.1%~113%、84.5%~117% 和 70.5%~104%；加标回收率最终值分别为  $93.8\% \pm 10.8\%$ ~ $103\% \pm 13.0\%$ 、 $96.2\% \pm 17.4\%$ ~ $102\% \pm 10.2\%$  和  $87.5\% \pm 20.6\%$ ~ $98.9\% \pm 7.6\%$ 。

准确度结果参见附录 D。

## 11 质量保证和质量控制

### 11.1 空白试验

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

### 11.2 校准

校准曲线的相关系数  $\geq 0.999$ 。每 10 个样品或每批次（ $\leq 10$  个样品/批）应分析测定一个校准曲线中间浓度点标准溶液，测定结果与曲线该点浓度的相对误差应在  $\pm 15\%$  之内。

### 11.3 平行样

每 20 个样品或每批次（ $\leq 20$  个样品/批）应测定一个平行样，平行样测定结果的相对偏差  $\leq 30\%$ 。

### 11.4 空白加标和基体加标

每 20 个样品或每批次（ $\leq 20$  个样品/批）应测定一个空白加标样，加标回收率应在 75%~130% 之间。每 20 个样品或每批次（ $\leq 20$  个样品/批）应测定一个基体加标样品，基体加标回收率应在 65%~130% 之间。

## 12 废物处理

实验中产生的废液应集中收集和保管，并做好相应的标识，委托有资质的单位进行处理。

附录 A  
(规范性附录)  
方法的检出限和测定下限

表 A.1 给出 7 种苯氧羧酸类农药的名称、简称、CAS 号及方法的检出限和测定下限。

表 A.1 方法的检出限和测定下限

| 出峰顺序 | 农药名称               | 农药简称     | CAS 号     | 方法检出限<br>(mg/kg) | 测定下限<br>(mg/kg) |
|------|--------------------|----------|-----------|------------------|-----------------|
| 1    | 3,6-二氯-2-甲氧基苯甲酸    | 麦草畏      | 1918-00-9 | 0.008            | 0.032           |
| 2    | 2,4-二氯苯氧乙酸         | 2,4-D    | 94-75-7   | 0.005            | 0.020           |
| 3    | 2-甲基-4-氯苯氧乙酸       | MCPA     | 94-74-6   | 0.007            | 0.028           |
| 4    | 2-(2,4-二氯苯氧基)-丙酸   | 2,4-DP   | 120-36-5  | 0.008            | 0.032           |
| 5    | 2,4,5-三氯苯氧乙酸       | 2,4,5-T  | 93-76-5   | 0.009            | 0.036           |
| 6    | 4-(2,4-二氯苯氧基)-丁酸   | 2,4-DB   | 94-82-6   | 0.007            | 0.028           |
| 7    | 2-(2,4,5-三氯苯氧基)-丙酸 | 2,4,5-TP | 93-72-1   | 0.009            | 0.036           |

附录 B  
(资料性附录)

消除酚类化合物干扰的方法

依次用 5 ml 甲醇(5.7)和 5 ml 实验用水活化固相萃取柱(5.20)，待填料将要暴露于空气之前，停止活化。

将(7.4.2)中浓缩后的洗脱液用氮气吹干，再用 3 ml 水溶解，用 0.1 mol/L 的氢氧化钠溶液(5.12)调节水溶物 pH 至中性。将水溶物以小于 3 ml/min 的流速通过活化后的固相萃取柱，再用 2 ml 水洗涤水溶物瓶，重复操作一次。待水溶物全部通过固相萃取柱后，继续抽吸 2 min 或用氮气(5.22)吹扫，使固相萃取柱干燥。然后用 10 ml 甲醇(5.7)洗脱，收集洗脱液，将洗脱液用氮吹仪(6.6)浓缩至近干，用甲醇水溶液(5.10)定容至 2.5 ml，用滤膜(5.21)过滤后，按 8.3 要求进行测定。

附录 C  
(资料性附录)

7 种苯氧羧酸类农药的多离子反应监测条件

表 C.1 和表 C.2 分别给出了 7 种苯氧羧酸类农药液相色谱-三重四极杆质谱法的多离子反应监测条件和色谱条件。

表 C.1 目标化合物的多离子反应监测条件

| 农药简称     | 监测离子对<br>(m/z) | 碰撞电压<br>(V) | 裂解电压<br>(V) | 喷嘴电压<br>(V) |
|----------|----------------|-------------|-------------|-------------|
| 麦草畏      | 219.0→174.9*   | 1           | 55          | 0           |
|          | 219.0→144.8    | 1           | 55          |             |
| 2,4-D    | 218.9→160.9*   | 5           | 70          | 300         |
|          | 218.9→124.8    | 22          | 70          |             |
| MCPA     | 199.0→141.0*   | 10          | 80          | 300         |
|          | 199.0→104.6    | 25          | 80          |             |
| 2,4-DP   | 233.0→160.8*   | 5           | 72          | 600         |
|          | 233.0→124.8    | 25          | 72          |             |
| 2,4,5-T  | 252.9→194.8*   | 5           | 70          | 600         |
|          | 252.9→158.8    | 25          | 70          |             |
| 2,4-DB   | 247.0→160.9*   | 1           | 66          | 600         |
|          | 247.0→124.9    | 22          | 66          |             |
| 2,4,5-TP | 266.9→194.8*   | 2           | 90          | 600         |
|          | 266.9→158.9    | 22          | 90          |             |

注：带\*为定量离子。

色谱条件：色谱柱填料粒径为 2.6 μm，柱长 10 cm，内径 2.1 mm 的 C<sub>18</sub> 反相色谱柱；流动相 A：含 0.15% 甲酸的水，流动相 B：含 0.15% 甲酸的甲醇；流速为 0.30 ml/min；进样量为 5.0 μl；柱温 40℃。

表 C.2 梯度洗脱程序

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

附录 D  
(资料性附录)  
方法的精密度和准确度

表 D.1 和表 D.2 分别给出了方法的精密度和准确度。

表 D.1 方法的精密度

| 样品类型       | 农药简称     | 加标浓度<br>(mg/kg) | 实验室内相对<br>标准偏差 (%) | 实验室间相对<br>标准偏差 (%) | 重复性限 r<br>(mg/kg) | 再现性限 R<br>(mg/kg) |       |
|------------|----------|-----------------|--------------------|--------------------|-------------------|-------------------|-------|
| 空白<br>加标   | 麦草畏      | 0.040           | 2.2~7.0            | 5.8                | 0.007             | 0.009             |       |
|            |          | 0.200           | 3.0~5.8            | 6.0                | 0.025             | 0.041             |       |
|            |          | 0.800           | 0.80~3.0           | 2.5                | 0.039             | 0.066             |       |
|            | 2,4-D    | 0.040           | 3.1~8.2            | 7.1                | 0.007             | 0.011             |       |
|            |          | 0.200           | 4.8~6.9            | 6.1                | 0.031             | 0.044             |       |
|            |          | 0.800           | 1.1~4.7            | 1.8                | 0.066             | 0.072             |       |
|            | MCPA     | 0.040           | 5.1~13             | 15                 | 0.011             | 0.019             |       |
|            |          | 0.200           | 5.4~8.3            | 8.9                | 0.033             | 0.054             |       |
|            |          | 0.800           | 1.8~7.1            | 4.0                | 0.094             | 0.12              |       |
|            | 2,4-DP   | 0.040           | 2.6~12             | 5.6                | 0.010             | 0.011             |       |
|            |          | 0.200           | 4.6~8.1            | 8.5                | 0.032             | 0.053             |       |
|            |          | 0.800           | 2.1~8.6            | 3.6                | 0.096             | 0.12              |       |
|            | 2,4,5-T  | 0.040           | 11~15              | 11                 | 0.014             | 0.018             |       |
|            |          | 0.200           | 5.5~14             | 9.0                | 0.049             | 0.066             |       |
|            |          | 0.800           | 4.1~6.7            | 5.7                | 0.12              | 0.16              |       |
|            | 2,4-DB   | 0.040           | 3.5~6.3            | 7.3                | 0.006             | 0.010             |       |
|            |          | 0.200           | 2.6~7.5            | 6.7                | 0.029             | 0.045             |       |
|            |          | 0.800           | 1.3~7.2            | 4.7                | 0.071             | 0.12              |       |
|            | 2,4,5-TP | 0.040           | 3.0~12             | 8.2                | 0.009             | 0.013             |       |
|            |          | 0.200           | 6.1~12             | 9.1                | 0.045             | 0.063             |       |
|            |          | 0.800           | 3.1~7.0            | 4.5                | 0.11              | 0.14              |       |
|            | 水库底泥     | 麦草畏             | 0.040              | 3.5~9.2            | 7.1               | 0.008             | 0.011 |
|            |          | 2,4-D           |                    | 3.1~16             | 11                | 0.010             | 0.015 |
|            |          | MCPA            |                    | 4.1~16             | 8.4               | 0.012             | 0.014 |
| 2,4-DP     |          | 3.1~16          |                    | 7.7                | 0.012             | 0.014             |       |
| 2,4,5-T    |          | 3.1~19          |                    | 6.1                | 0.015             | 0.015             |       |
| 2,4-DB     |          | 2.8~16          |                    | 6.0                | 0.010             | 0.012             |       |
| 2,4,5-TP   |          | 1.4~18          |                    | 7.7                | 0.012             | 0.014             |       |
| 黄河口<br>沉积物 | 麦草畏      | 0.200           | 3.5~14             | 12                 | 0.032             | 0.061             |       |
|            | 2,4-D    |                 | 2.5~7.2            | 8.2                | 0.022             | 0.044             |       |
|            | MCPA     |                 | 3.7~13             | 7.3                | 0.044             | 0.055             |       |
|            | 2,4-DP   |                 | 1.7~8.2            | 3.5                | 0.025             | 0.029             |       |
|            | 2,4,5-T  |                 | 3.3~12             | 5.9                | 0.037             | 0.045             |       |

续表

| 样品类型      | 农药简称     | 加标浓度<br>(mg/kg) | 实验室内相对<br>标准偏差 (%) | 实验室间相<br>对标准偏差<br>(%) | 重复性限 r<br>(mg/kg) | 再现性限 R<br>(mg/kg) |
|-----------|----------|-----------------|--------------------|-----------------------|-------------------|-------------------|
|           | 2,4-DB   |                 | 3.2~8.0            | 3.4                   | 0.029             | 0.032             |
|           | 2,4,5-TP |                 | 2.6~5.9            | 8.3                   | 0.024             | 0.047             |
| 江西<br>红土  | 麦草畏      | 0.040           | 5.2~11             | 3.8                   | 0.010             | 0.010             |
|           | 2,4-D    |                 | 4.9~16             | 11                    | 0.009             | 0.014             |
|           | MCPA     |                 | 4.4~23             | 5.6                   | 0.015             | 0.015             |
|           | 2,4-DP   |                 | 3.8~19             | 7.9                   | 0.012             | 0.014             |
|           | 2,4,5-T  |                 | 6.8~15             | 7.7                   | 0.012             | 0.013             |
|           | 2,4-DB   |                 | 5.5~8.6            | 6.4                   | 0.009             | 0.011             |
|           | 2,4,5-TP |                 | 3.6~11             | 7.8                   | 0.008             | 0.011             |
| 青岛<br>潮棕土 | 麦草畏      | 0.200           | 5.6~12             | 9.5                   | 0.049             | 0.069             |
|           | 2,4-D    |                 | 3.5~10             | 5.0                   | 0.041             | 0.047             |
|           | MCPA     |                 | 6.9~12             | 7.6                   | 0.047             | 0.060             |
|           | 2,4-DP   |                 | 3.4~11             | 9.7                   | 0.043             | 0.065             |
|           | 2,4,5-T  |                 | 5.8~11             | 9.0                   | 0.050             | 0.067             |
|           | 2,4-DB   |                 | 4.9~10             | 12                    | 0.041             | 0.074             |
|           | 2,4,5-TP |                 | 3.7~10             | 8.1                   | 0.044             | 0.061             |
| 黑龙江<br>黑土 | 麦草畏      | 0.800           | 4.6~9.9            | 4.3                   | 0.16              | 0.17              |
|           | 2,4-D    |                 | 6.1~9.5            | 3.9                   | 0.17              | 0.17              |
|           | MCPA     |                 | 3.1~12             | 6.9                   | 0.17              | 0.21              |
|           | 2,4-DP   |                 | 4.8~14             | 4.9                   | 0.18              | 0.20              |
|           | 2,4,5-T  |                 | 3.8~11             | 13                    | 0.17              | 0.29              |
|           | 2,4-DB   |                 | 3.7~11             | 6.8                   | 0.16              | 0.20              |
|           | 2,4,5-TP |                 | 4.7~14             | 12                    | 0.16              | 0.27              |

表 D.2 方法的准确度

| 样品类型     | 农药简称   | 加标浓度<br>(mg/kg) | 加标回收率范围<br>(%) | $\bar{P}$ (%) | $S_{\bar{P}}$ (%) | $\bar{P} \pm 2S_{\bar{P}}$ (%) |
|----------|--------|-----------------|----------------|---------------|-------------------|--------------------------------|
| 空白<br>加标 | 麦草畏    | 0.040           | 101~118        | 109           | 6.6               | 109±13.2                       |
|          |        | 0.200           | 94.8~110       | 100           | 6.1               | 100±12.2                       |
|          |        | 0.800           | 96.6~103       | 99.4          | 2.4               | 99.4±4.8                       |
|          | 2,4-D  | 0.040           | 97.1~117       | 106           | 7.6               | 106±15.2                       |
|          |        | 0.200           | 92.1~106       | 98.5          | 6.0               | 98.5±12.0                      |
|          |        | 0.800           | 97.2~102       | 98.9          | 1.7               | 98.9±3.4                       |
|          | MCPA   | 0.040           | 83.5~115       | 93.5          | 13.8              | 93.5±27.6                      |
|          |        | 0.200           | 83.9~106       | 90.9          | 8.1               | 90.9±16.2                      |
|          |        | 0.800           | 91.3~101       | 96.8          | 3.7               | 96.8±7.4                       |
|          | 2,4-DP | 0.040           | 95.5~110       | 102           | 5.8               | 102±11.6                       |
| 0.200    |        | 82.8~102        | 93.9           | 8.0           | 93.9±16.0         |                                |

续表

| 样品类型       | 农药简称     | 加标浓度<br>(mg/kg) | 加标回收率范围<br>(%) | $\bar{P}$ (%) | $S_p$ (%) | $\bar{P} \pm 2S_p$ (%) |           |
|------------|----------|-----------------|----------------|---------------|-----------|------------------------|-----------|
|            | 2,4,5-T  | 0.800           | 93.2~103       | 96.9          | 3.4       | 96.9±6.8               |           |
|            |          | 0.040           | 81.9~113       | 97.2          | 11.0      | 97.2±22.0              |           |
|            |          | 0.200           | 83.7~104       | 95.7          | 8.6       | 95.7±17.2              |           |
|            |          | 0.800           | 87.9~104       | 94.7          | 5.3       | 94.7±10.6              |           |
|            | 2,4-DB   | 0.040           | 97.5~118       | 108           | 7.8       | 108±15.6               |           |
|            |          | 0.200           | 90.5~108       | 97.8          | 6.6       | 97.8±13.2              |           |
|            |          | 0.800           | 94.0~106       | 96.8          | 4.6       | 96.8±9.2               |           |
|            | 2,4,5-TP | 0.040           | 92.1~114       | 103           | 9.0       | 103±18.0               |           |
|            |          | 0.200           | 82.4~106       | 92.5          | 8.6       | 92.5±17.2              |           |
|            |          | 0.800           | 86.9~99.1      | 91.4          | 4.1       | 91.4±8.2               |           |
|            | 水库<br>底泥 | 麦草畏             | 0.04           | 95.6~116      | 107       | 7.9                    | 107±15.8  |
|            |          | 2,4-D           |                | 84.7~113      | 97.7      | 10.8                   | 97.7±21.6 |
| MCPA       |          | 89.6~110        |                | 98.5          | 8.0       | 98.5±16.0              |           |
| 2,4-DP     |          | 93.6~116        |                | 104           | 8.0       | 104±16.0               |           |
| 2,4,5-T    |          | 88.2~106        |                | 97.9          | 5.8       | 97.9±11.6              |           |
| 2,4-DB     |          | 97.7~115        |                | 106           | 6.4       | 106±12.8               |           |
| 2,4,5-TP   |          | 90.9~116        |                | 105           | 8.1       | 105±16.2               |           |
| 黄河口<br>沉积物 | 麦草畏      | 0.200           | 71.1~95.4      | 82.4          | 9.6       | 82.4±19.2              |           |
|            | 2,4-D    |                 | 80.6~95.6      | 86.1          | 7.0       | 86.1±14.0              |           |
|            | MCPA     |                 | 85.3~103       | 92.3          | 6.8       | 92.3±13.6              |           |
|            | 2,4-DP   |                 | 88.0~96.8      | 90.7          | 3.2       | 90.7±6.4               |           |
|            | 2,4,5-T  |                 | 78.8~94.5      | 87.1          | 5.2       | 87.1±10.4              |           |
|            | 2,4-DB   |                 | 90.7~98.4      | 93.2          | 3.1       | 93.2±6.2               |           |
|            | 2,4,5-TP |                 | 81.1~102       | 89.7          | 7.2       | 89.7±14.4              |           |
| 江西<br>红土   | 麦草畏      | 0.040           | 101~111        | 105           | 4.0       | 105±8.0                |           |
|            | 2,4-D    |                 | 78.1~110       | 95.6          | 10.2      | 95.6±20.4              |           |
|            | MCPA     |                 | 87.6~100       | 93.8          | 5.4       | 93.8±10.8              |           |
|            | 2,4-DP   |                 | 90.7~112       | 99.8          | 7.8       | 99.8±15.6              |           |
|            | 2,4,5-T  |                 | 82.0~104       | 94.9          | 7.2       | 94.9±14.4              |           |
|            | 2,4-DB   |                 | 96.5~113       | 103           | 6.5       | 103±13.0               |           |
|            | 2,4,5-TP |                 | 89.9~111       | 96.2          | 7.6       | 96.2±15.2              |           |
| 青岛<br>潮棕土  | 麦草畏      | 0.200           | 91.5~116       | 100           | 9.7       | 100±19.4               |           |
|            | 2,4-D*   |                 | 95.6~109       | 102           | 5.1       | 102±10.2               |           |
|            | MCPA     |                 | 90.2~109       | 98.0          | 7.3       | 98.0±14.6              |           |
|            | 2,4-DP   |                 | 86.5~114       | 97.4          | 9.6       | 97.4±19.2              |           |
|            | 2,4,5-T  |                 | 84.5~110       | 96.2          | 8.7       | 96.2±17.4              |           |
|            | 2,4-DB   |                 | 85.5~117       | 97.7          | 11.3      | 97.7±22.6              |           |
|            | 2,4,5-TP |                 | 91.9~115       | 100           | 8.2       | 100±16.4               |           |

续表

| 样品类型   | 农药简称     | 加标浓度<br>(mg/kg) | 加标回收率范围<br>(%) | $\bar{P}$ (%) | $S_{\bar{P}}$ (%) | $\bar{P} \pm 2S_{\bar{P}}$ (%) |
|--|----------|-----------------|----------------|---------------|-------------------|--------------------------------|
| 黑龙江<br>黑土                                    | 麦草畏      | 0.800           | 95.1~104       | 98.9          | 3.8               | 98.9±7.6                       |
|  | 2,4-D    |                 | 90.5~99.2      | 94.3          | 3.2               | 94.3±6.4                       |
|  | MCPA     |                 | 80.7~99.8      | 91.9          | 7.1               | 91.9±14.2                      |
|  | 2,4-DP   |                 | 84.0~96.4      | 92.1          | 4.8               | 92.1±9.6                       |
|  | 2,4,5-T  |                 | 70.5~102       | 87.5          | 10.3              | 87.5±20.6                      |
|  | 2,4-DB   |                 | 82.3~96.9      | 89.8          | 6.8               | 89.8±13.6                      |
|  | 2,4,5-TP |                 | 71.0~97.1      | 87.5          | 10.8              | 87.5±21.6                      |
| *: 土壤中 2,4-D 的本底含量为 0.035 mg/kg~0.166 mg/kg。 |          |                 |                |               |                   |                                |