

附件七：

《水质 丙烯腈和丙烯醛的测定 吹扫捕集-
气相色谱法》（征求意见稿）
编制说明

《水质 丙烯腈、丙烯醛的测定 吹扫捕集-气相色谱法》

标准编制组

二〇一一年三月

项目名称：水质 丙烯醛和丙烯腈的测定 吹扫捕集-气相色谱法

项目统一编号：366

项目承担单位：上海市环境监测中心

编制组主要成员：谢争、张建萍、王臻

标准所技术管理负责人：武婷、王宗爽

标准处项目负责人：谷雪景

目 次

1	项目背景	2
1.1	任务来源	2
1.2	工作过程	2
2	标准制修订的必要性	2
2.1	丙烯腈、丙烯醛的环境危害 ^[1]	2
2.2	相关环保标准和环保工作的需要	3
2.3	污染物分析方法的最新进展	3
3	国内外相关分析方法研究	3
3.1	国外相关分析方法研究	3
3.2	国内相关分析方法研究	3
4	标准制定的基本原则和技术路线	4
4.1	标准制定的基本原则	4
4.2	标准制定的技术路线	4
5	方法研究报告	5
5.1	方法研究的目的	5
5.2	方法原理	5
5.3	试剂和材料	5
5.4	仪器和设备	6
5.5	样品	6
5.6	分析步骤	7
5.7	准确度和精密度	11
6	方法验证	11
6.1	方法验证方案	11
6.2	方法验证过程	11
7	参考文献	13
1	原始测试数据	15
1.1	实验室基本情况	15
表 1	参加验证的人员情况登记表	15
表 2	使用仪器情况登记表	15
表 3	使用试剂及溶剂登记表	15
表 3	精密度测试数据	15
表 4	统一样品测试数据	21
表 5	实际样品加标测试数据	25
	结论：丙烯醛的方法检出限为 0.003mg/L、丙烯腈的方法检出限为 0.003mg/L。测定下限根据 4 倍的检出限统计，丙烯醛检测下限为 0.012 mg/L、丙烯腈检测下限为 0.012 mg/L。	30
3	方法验证结论	33

《水质 丙烯腈、丙烯醛的测定 吹扫捕集-气相色谱法》

编制说明

1 项目背景

1.1 任务来源

《环境监测分析与检测方法标准》课题来源于“十一五”国家环境保护标准规划，原国家环保局环科函[2005-47]关于制定环境保护标准问题的函，上海市环境监测中心与上海市环境保护局签订的沪环科（05—32）《环境监测分析与检测方法标准编制》科研项目计划合同书，项目统一编号：366。

1.2 工作过程

标准项目任务下达后，上海市环境监测中心立即成立了标准编制组。标准编制组在查阅国内外相关文献、标准的基础上，完成了开题报告及编制实施报告。根据现有标准、国内外相关资料及相关意见完成标准草稿的编制。按照制定方法验证试验方案对标准草稿进行试验的准备、试验及对试验结果进行分析。通过试验验证，完成标准征求意见稿和编制说明的撰写。

2 标准制修订的必要性

2.1 丙烯腈、丙烯醛的环境危害^[1]

（1）丙烯腈（ CH_2CHCN ）：无色液体，有桃仁气味，微溶于水，易溶于多数有机溶剂。沸点 77.3°C 、相对密度（水=1） 0.81 g/cm^3 。

丙烯醛（ CH_2CHCHO ）：无色或淡黄色液体，有恶臭，溶于水，易溶于醇、丙酮等多数有机溶剂。沸点 52.5°C 、相对密度（水=1） 0.84 g/cm^3 。

（2）丙烯腈：蒸气毒性极大，可抑制细胞呼吸酶。它可由皮肤吸收，并可能伴随着氰化物在组织中的形成。

丙烯醛：为不饱和性，它比饱和醛的毒性和刺激性大得多。在1ppm的低浓度时，就可对呼吸道产生刺激。

作为有机合成的重要原料丙烯腈、丙烯醛被广泛应用于制造聚丙烯腈纤维（腈纶）、丁腈橡胶、ABS树脂、AS树脂、聚丙烯酰胺、丙烯酸酯类、乙二腈、抗水剂和粘胶剂等，同时对环境也造成一定程度的污染。

2.2 相关环保标准和环保工作的需要

国家在《地表水环境质量标准》GB3838-2002中规定集中式生活饮用水地表水特定项目标准限值中规定：丙烯腈、丙烯醛为0.1mg/L^[2]。目前国内丙烯腈和丙烯醛检测方法在《水和废水监测分析方法》第四版中规定对高浓度水样采用直接进样气相色谱法作为标准方法，对低浓度的水样采用吹扫捕集气相色谱法作为推荐方法。在《生活饮用水卫生规范》中推荐填充柱直接进样气相色谱法，为了使我国环境分析方法有一个统一的规范化的技术准则和依据，以确保分析结果的重复性、再现性、准确性、可比性、推动我国环境监测工作的不断发展，因此有必要建立丙烯腈和丙烯醛标准分析方法。

2.3 污染物分析方法的最新进展

随着环境监测事业的发展，有机污染物分析逐步成为当前重要的研究方向之一，近年来国家在环境保护方面的投入不断增加，分析测试仪器设备不断完备，新的科技手段不断应用到监测工作中，而现有的分析方法有很大一部分存在着老化落后的问题，亟需开发新的监测分析方法以适应形势的需要。

自1974年Bellar和Lichtenberg首次发表有关吹扫捕集色谱法测定水中挥发性有机物的论文以来^[3]一直受到环境科学和分析化学界的重视。吹扫捕集技术适用于从液体或固体样品中萃取沸点低于200℃、溶解度小于2%的挥发性或半挥发性有机物，广泛用于食品与环境监测、临床化验等方面。美国EPA601、EPA602、EPA603、EPA624、EPA501.1与EPA524.2等标准方法均采用吹扫捕集技术^[4,5]。随着商业化吹扫捕集仪器的广泛使用，吹扫捕集法在挥发性和半挥发性有机化合物分析中起着越来越重要的作用^[6-8]。吹扫捕集有以下的优点：

- 1) 整个分析过程没有引入任何试剂，避免了不必要的干扰，减少了分析过程中的二次污染，节约了分析成本。
- 2) 全自动的吹扫捕集仪代替了人工萃取，节省了宝贵的人力资源。
- 3) 整个分析过程操作简便、快速、灵敏度高，提高了方法的检出限。

3 国内外相关分析方法研究

3.1 国外相关分析方法研究

关于水中丙烯腈、丙烯醛的测定，美国EPA 8015C^[9]气相色谱-氢火焰离子化检测器进行测定、EPA 8031^[10]气相色谱-氮-磷检测器测定丙烯腈。预处理方法有直接进样和吹扫捕集。

3.2 国内相关分析方法研究

目前国内水中丙烯腈、丙烯醛的标准分析方法还不完善。分析方法有很多，主要有气相

色谱法、液相色谱法、荧光光谱法、分光光度法、极谱法等。其中气相色谱法的前处理方法有直接进样法、顶空法和吹扫捕集法。这些方法各有利弊。新修订的《生活饮用水检验方法》GB/T 5750.8-2006 丙烯腈的测定方法、GB/T 5750.10-2006 丙烯醛的测定方法，DB31/T233-2000污水中丙烯醛的测定，HJ/T73-2001 水质 丙烯腈的测定，《水和废水监测分析方法》第四版都采用气相色谱直接进样。直接进样虽然操作简单，但是水质中的机体复杂，给实际样品的定性和定量带来一定的困难，且直接进样灵敏度低。本标准采用的吹扫捕集是利用氮气或其他惰性气体将水中的丙烯腈、丙烯醛连续吹出并用含有Tenax的吸附管吸附，通过热脱附将吸附在吸附管上的丙烯腈、丙烯醛解析出来，进入色谱柱，利用氢火焰离子化检测器进行检测。

由于吹扫捕集气相色谱分析把水样分析变成气体分析减少了干扰，且吹扫捕集最多能取25mL水样进行吹扫，降低了方法的检出限，提升了监测能力。

4 标准制定的基本原则和技术路线

4.1 标准制定的基本原则

(1) 方法的检出限和测定范围满足《地表水环境质量标准》(GB3838-2002)等相关环保标准和环保工作的要求。

(2) 方法准确可靠，满足各项方法特性指标的要求。

(3) 方法具有普遍适用性，易于推广使用。

4.2 标准制定的技术路线

在检索了大量文献和已有的监测分析标准的基础上，结合国内环境监测机构的监测能力和发展状况。选择合适的吹扫捕集条件，选择适用的色谱柱类型和色谱分析条件以保证高灵敏度、高分离度和低检出限。标准编制过程中侧重于从采样、前处理、仪器分析到数据处理整个过程的质量保证和质量控制。方法确定后经过实验室验证，使制订后的标准即具有可操作性、通用性，同时也符合当前分析技术的发展趋势。按照标准规范制订后，力求达到条理清晰、文字简洁。编写验证报告以及编制标准方法文本并上报提交相关资料报批。技术路线图见下图1。

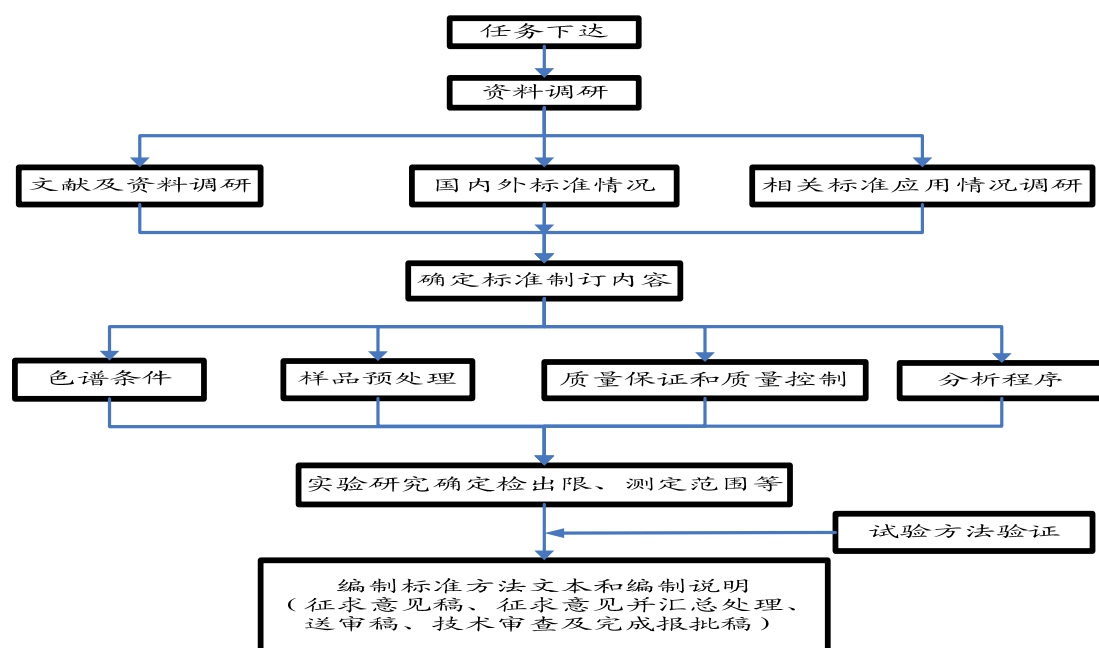


图 1 技术路线图

5 方法研究报告

5.1 方法研究的目的

本标准规定了测定水中丙烯腈、丙烯醛的吹扫捕集气相色谱法。本标准适用于地表水中丙烯腈、丙烯醛的测定。当测试的水样体积为 5mL 时，丙烯腈、丙烯醛的最低检出限为 0.003mg/L，测定下限为 0.012mg/L。

方法的检出限、测定范围、精密度及准确度能满足《地表水环境质量标准》(GB3838-2002)等相关环保标准和环保工作的要求。

5.2 方法原理

吹扫捕集是用氮气或其他惰性气体连续通过样品，将其中的挥发性组分吹扫出并在吸附剂中捕集，再进行分析测定。因而是一种非平衡态的连续萃取。因此吹扫捕集又称动态顶空浓缩法^[11]。吹扫捕集的工作原理是利用氮气或其他惰性气体以一定的流量通过样品进行吹扫，吹扫出来的气体通过装有适当吸附剂的捕集管，进行富集；待吹扫程序完成后，迅速加热捕集管并以氮气反吹，将吸附在捕集管中的丙烯腈、丙烯醛脱附出来，进入气相色谱仪，采用毛细管柱分离，氢火焰离子化检测器检测，以相对保留时间定性，色谱峰面积（峰高）定量。

5.3 试剂和材料

除非另有说明，分析时均使用符合国家标准和分析纯试剂和蒸馏水。

5.3.1 丙烯腈、丙烯醛标准品：市售有证标准品，一般以水为溶剂；或直接购买色谱纯标准

品。

5.3.2 丙烯腈标准溶液, $\rho(\text{CH}_2\text{CHCN})=100\text{mg/L}$

5.3.2.1 丙烯腈标准贮备液: 称取 100mg 丙烯腈(色谱纯, 准确至 0.1mg)于盛有部分蒸馏水的 10ml 容量瓶中, 用蒸馏水定容, 混匀。该贮备溶液的浓度为 10000mg/L。

5.3.2.2 丙烯腈标准使用液: 取 100.0 μL 丙烯腈标准贮备液(5.3.2.1)于盛有部分蒸馏水的 10mL 容量瓶中, 用蒸馏水定容, 混匀。该标准使用液的浓度为 100mg/L。

5.3.3 丙烯醛标准溶液, $\rho(\text{CH}_2\text{CHCHO})=100\text{ mg/L}$

5.3.3.1 丙烯醛标准贮备液: 称取 100mg 丙烯醛(色谱纯, 准确至 0.1mg)于盛有部分蒸馏水的 10ml 容量瓶中, 用蒸馏水定容, 混匀。该贮备溶液的浓度为 10000mg/L。

5.3.3.2 丙烯醛标准使用液: 取 100.0 μL 丙烯醛标准贮备液(5.3.3.1)于盛有部分蒸馏水的 10mL 容量瓶中, 用蒸馏水定容, 混匀。该标准使用液的浓度为 100mg/L。

注: 在丙烯腈、丙烯醛转移过程中, 丙烯腈、丙烯醛液体应直接滴落水中, 不得和瓶颈接触, 动作迅速。

5.3.4 高纯氮, 纯度 99.999%。

5.3.5 氢气, 纯度 99.99%。

5.3.6 空气

5.4 仪器和设备

除非另有说明, 分析时均使用符合国家标准 A 级玻璃量器。

5.4.1 气相色谱仪

5.4.1.1 具有程序升温功能和氢火焰离子化检测器(FID), 色谱数据处理工作站或与仪器相匹配的积分仪。

5.4.1.2 色谱柱: 极性毛细管色谱柱, 60m $\times$ 0.53mm $\times$ 1.0 μm , 或性能相似的色谱柱。色谱柱的性能应满足在给定的条件下组分之间的分离度大于 1.5。

5.4.1.3 微量注射器: 10 μL 、100 μL 、1000 μL 。

5.4.2 吹扫捕集仪

5.4.2.1 棕色 VOC 配套玻璃管, 40mL, 或性能相似的管子。

5.4.2.2 含有 Tenax 的捕集管, 或性能相似的捕集管。

5.4.2.3 曝气管, 5mL 或 25mL。

5.4.2.4 容量瓶, 10mL。

5.5 样品

5.5.1 样品采集

在采样现场应用 10% (V/V) 的盐酸将样品的 pH 值调节到 4~5, 再倒入 40mL 棕色 VOC 管中, 水样应充满整个 VOC 管, 不得留有气泡, 并加盖密封。

5.5.2 样品保存

将采集好样品立即在现场置于 4℃ 避光保存, 于 1 天内完成分析。

5.6 分析步骤

5.6.1 参考色谱分析条件:

5.6.1.1 柱温: 初始温度 40℃, 以每分钟 5℃ 的速率升至 80℃ 保持 8min, 再以每分钟 50℃ 的速率升至 190℃ 保持 7min。

由于丙烯醛的沸点是 52.5℃ 较低, 经过不同初始温度的试验, 选择 40℃ 作为初始温度较为合理。在程序升温中考虑到样品的分析速度和实际样品成分比较复杂, 确保分离度大于 1.5, 同时还考虑了其他组分对丙烯醛和丙烯腈的干扰。最后升至 190℃ 是为了使柱中的残留物彻底流出并燃烧掉。

5.6.1.2 检测器: 温度 250℃。

5.6.1.3 进样口: 非分流进样, 温度 200℃。

5.6.1.4 气体流量: N₂: 8.1mL/min、H₂: 30 mL/min、AIR: 300 mL/min。

5.6.2 吹扫条件:

5.6.2.1 样品吹扫温度: 50℃。

吹扫温度的选择: 提高吹扫温度, 相当于提高蒸汽压, 因此吹扫效率也会提高。在吹扫含有高水溶性的组分时, 吹扫温度对吹扫效率影响更大。但是温度过高带出的水蒸气量增加, 不利于下一步的吸附。由于丙烯醛的沸点是 52.5℃, 所以选择 50℃ 作为吹扫温度。

5.6.2.2 吹扫时间: 20min。

吹扫气的体积等于吹扫气的流速与吹扫时间的乘积。通常用控制气体体积来选择合适的吹扫效率。气体总体积越大, 吹扫效率越高。但总体积太大, 对后面的捕集不利, 会将捕集在吸附剂中的物质吹落。因此, 一般控制在 400—500ML 之间。在吹扫流量一定时, 通过对 4 组相同浓度的丙烯腈、丙烯醛进行不同时间的吹扫试验, 结果见表 1。

表 1 吹扫时间与峰面积的关系

吹扫时间 /min	11	18	20	25
丙烯腈峰面积 /pa*s	151	171	216	190
丙烯醛峰面积 /pa*s	140	172	200	127

由表 1 可看出丙烯腈、丙烯醛吹扫 20min 时效率最佳，所以选 20min 作为丙烯腈、丙烯醛的吹扫时间。

5.6.2.3 脱附温度及时间：脱附温度 190℃、脱附时间 0.5min。

一个合理的脱附温度是吹扫捕集气相色谱分析的关键，它影响整个分析方法的准确度和重复性。较高的脱附温度能更好地将挥发性物质送入气相色谱柱中，得到窄的色谱峰，一般选择 190-200℃ 之间。

通过对 0.5min、1.0min 的脱附时间作比较，结果发现 0.5min 中的色谱峰明显优于 1.0min 中的。

在优化后的色谱和吹扫条件下甲醇、丙酮、乙腈对丙烯腈、丙烯醛没有干扰。

5.6.3 校正曲线的绘制

取 8 个加入 40ml 蒸馏水 (pH4~5) 的 VOC 管，依次加入丙烯腈、丙烯醛标准使用液；标准浓度为 0.000mg/L, 0.005mg/L, 0.012mg/L, 0.025mg/L, 0.050mg/L, 0.125mg/L, 0.250mg/L, 0.500 mg/L，摇匀。准确取 5.0mL 到曝气管进行吹扫，再经气相色谱分析。以峰面积（峰高）为纵坐标，丙烯腈、丙烯醛的浓度为横坐标，绘制工作曲线。具体测定结果见表 2，图 2 和图 3。

表 2 丙烯腈、丙烯醛的含量-峰面积

化合物名称	1	2	3	4	5	6	7	8
丙烯醛浓度 (mg/L)	0.00	0.005	0.012	0.025	0.050	0.125	0.250	0.500
丙烯醛峰面积	0.00	35.1	87.2	160	307	811	1572	3176
丙烯腈浓度 (mg/L)	0.000	0.005	0.012	0.025	0.050	0.125	0.250	0.500
丙烯腈峰面积	0.000	55.1	132	236	467	1184	2237	4383

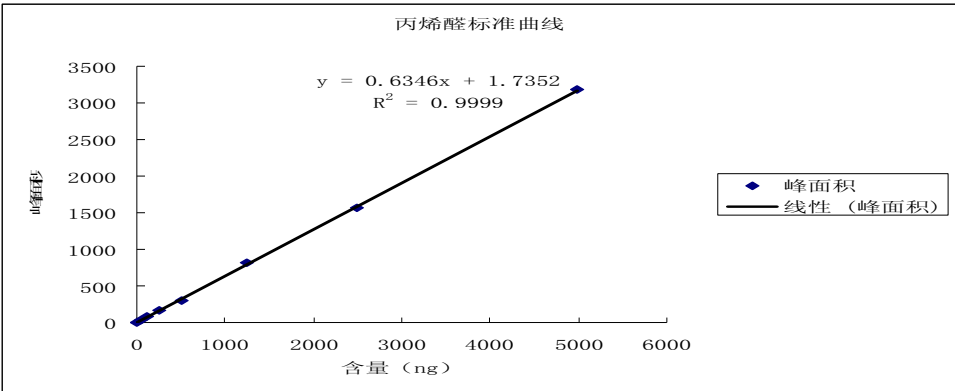


图 2 丙烯醛校正曲线

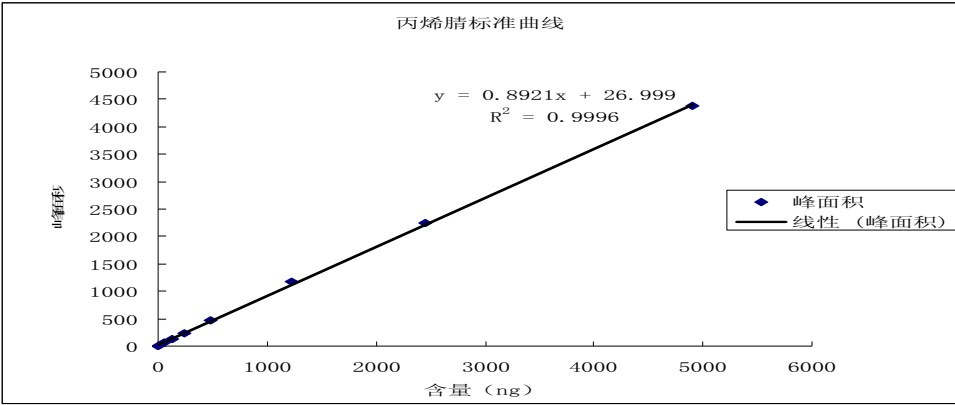


图 3 丙烯腈校正曲线

校准曲线范围的确定主要依据该目标化合物分析方法的检出限和在地表水环境质量标准的限值而定。由于该方法的检出限为 0.003 mg/L，GB3838-2002 中丙烯醛、丙烯腈的限值为 0.1mg/L。因此校准曲线的最低点为 0.0049mg/L。依据 HJ 168-2010 环境监测 分析方法标准制订技术导则中规定 4 倍的检出限为测定下限，该方法的测定下限为 0.012mg/L。

5.6.4 空白试验

按校正曲线（5.6.3）相同条件，取 5mL 蒸馏水到曝气管，进行空白试验。空白试验中目标化合物必须低于检出限。

5.6.5 校准

每次分析前必须先用标准使用液对色谱系统进行校准。标准使用液必须现配。

5.6.6. 样品分析

待校正通过后才能做样品分析，按（5.6.4）进行样品分析。

5.6.7 标准色谱图

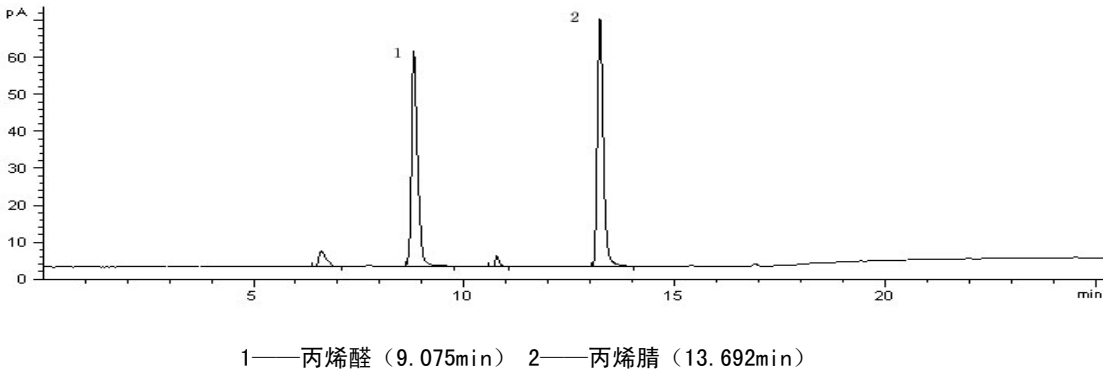


图 3 丙烯醛、丙烯腈标准色谱图

5.6.8 结果计算

根据测得水样中丙烯腈、丙烯醛的峰面积（峰高），通过校准曲线直接计算丙烯腈、丙烯醛的浓度。

水样中丙烯腈、丙烯醛的浓度按下式计算：

$$\rho = \frac{(A-b)}{a} \quad (1)$$

式中： ρ ——水样中丙烯腈、丙烯醛的浓度，mg/L；

A ——测得水样丙烯腈、丙烯醛的峰面积或峰高；

b ——标准曲线方程的截距；

a ——标准曲线方程的斜率。

5.6.9 方法检出限

方法检出限根据《环境监测 分析方法标准修制定技术导则》HJ168-2010 确定。

5.6.9.1 计算重复测量的标准偏差（SD）：

$$SD = \sqrt{\left[\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2 \right] / (n-1)} \quad (2)$$

5.6.9.2 MDL 的计算

$$MDL = t_{(n-1, 0.99)} \times SD \quad (3)$$

式中： t ——置信度为 99%，自由度为（n-1）下的 t 值，可参考表 3。

表 3 t 值表

重复次数 n	自由度 (n-1)	$t_{(n-1, 0.99)}$
7	6	3.143
8	7	2.998
9	8	2.896
10	9	2.821
11	10	2.764
16	15	2.602
21	20	2.528

5.7 准确度和精密度

5.7.1 精密度计算

方法精密度根据《环境监测 分析方法标准修制定技术导则》HJ168-2010 统计。

5.7.2 准确度计算

方法准确度根据《环境监测 分析方法标准修制定技术导则》HJ168-2010 统计。

6 方法验证

6.1 方法验证方案

(1) 本次验证共有 6 家单位参与方法验证。分别是浙江省环境监测中心、江苏省环境监测中心、镇江市环境监测中心、上海市纺织节能环保中心、上海市嘉定区环境监测站、上海市环境监测中心。在区域和水平上有代表性，均具有一定的操作水平和实验经验，长期从事环境监测工作。实验设备符合方法要求并按规定校准。

(2) 方法验证的方案

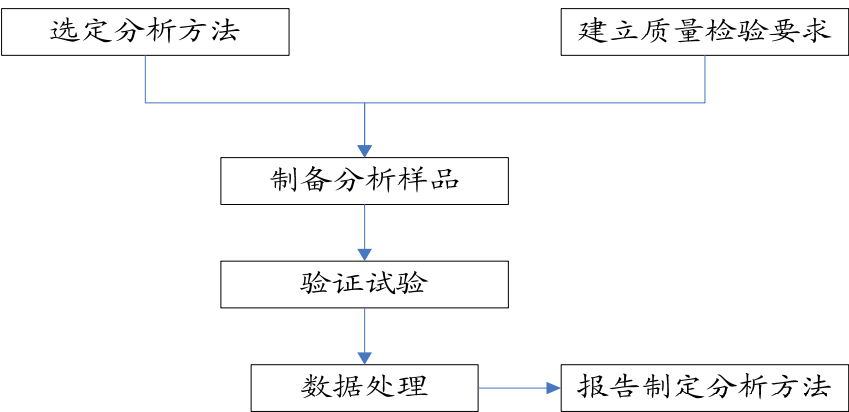


图 4 验证工作程序图式

作为标准分析方法，应要经过“方法验证”方能认可。而验证的程序一般应包括：验证方案设计（规定出相对规范化的验证程序；选定分析方法；建立质量检验要求；选定分析人员和分析单位；样品的统一制备，分发保存；数据记录、处理；最后报告结果。

6.2 方法验证过程

(1) 方法验证的主要过程为：验证方案设计（规定出相对规范化的验证程序）；选定分析方法；建立质量检验要求；选定分析人员和分析单位；样品的统一制备，分发保存；数据记录、处理；最后报告结果。本次验证单位共有六家，在验证过程中不符合要求的实验室有：

1) 在检出限验证过程中江苏省镇江市环境监测中心站测定方法检出限的样品浓度超过计算出的方法检出限浓度的 10 倍，样品浓度未作调整，方法检出限的计算结果不符合要

求没有参与统计。

2) 在方法精密度验证中江苏省环境监测中心、镇江市环境监测站低浓度点与其他实验室取的浓度不符没有参与低浓度点的统计;浙江省环境监测中心中间浓度点与其他实验室取的浓度不符没有参与中间浓度的统计;江苏省环境监测中心高浓度点与其他实验室取的浓度不符没有参与高浓度点的统计。

3) 在方法准确度验证中江苏省环境监测中心取的浓度点与其他实验室不同, 没有参与准确度的统计。浙江省环境监测中心加标量与其他实验室不同, 没有参与加标回收的统计。

(2) 方法检出限、精密度、准确度统计结果:

1) 检出限: 丙烯醛的方法检出限为 0.003mg/L、丙烯腈的方法检出限为 0.003mg/L。测定下限根据 4 倍的检出限统计, 丙烯醛检测下限为 0.012 mg/L、丙烯腈检测下限为 0.012 mg/L。

2) 精密度: 验证实验室对含丙烯醛浓度为 0.008 mg/L、0.053 mg/L、0.210 mg/L 的统一样品进行测定:

实验室内相对标准偏差分别为: 5.2%-7.2%, 1.8%-7.1%, 0.5-5.0%;

实验室间相对标准偏差为别为: 6.1, 5.0, 2.8;

重复性限为: 0.001, 0.01, 0.02;

再现性限: 0.06, 0.30, 0.07。

验证实验室对含丙烯腈浓度为 0.008 mg/L、0.051 mg/L、0.203 mg/L 的统一样品进行测定:

实验室内相对标准偏差分别为: 6.7%-8.4%, 0.3%-10.2%, 0.5-7.7%;

实验室间相对标准偏差为别为: 7.8, 4.9, 3.5;

重复性限为: 0.001, 0.01, 0.02;

再现性限为: 0.05, 0.29, 0.08。

3) 方法准确度: 验证实验室对含丙烯醛浓度为 0.210 mg/L 的统一样品进行测定:

相对误差分别为: -5.9%~1.2%;

相对误差最终值: -2.8%±6.0%

验证实验室对含丙烯腈浓度为 0.203 mg/L 的统一样品进行测定:

相对误差分别为: -7.0%~1.3%;

相对误差最终值: -3.8%±9.0%

验证实验室对实际样品进行加标回收测定, 丙烯醛加标量为 0.053 mg/L。

加标回收率为：94.4%~109%；

加标回收率最终值为：99.3%±11%。

验证实验室对实际样品进行加标回收测定，丙烯腈加标量为 0.051 mg/L。

加标回收率为：93.2%~105%；

加标回收率最终值为：101%±10%。

(3)《方法验证报告》见附一。

7 参考文献

- [1] 石青，化学品毒性 法规 环境数据手册，中国环境科学出版社，389-399
- [2] 中华人民共和国地表水环境质量标准， GB3838-2002， 2002
- [3] Bellar T ,et al. J. Am. Water Works Works Assoc, 1974, 66:739
- [4] US Environmental Protection Agency, Cincinnati, OH, 1986
- [5] US Environmental Protection Agency, Cincinnati, OH, 1992
- [6] Ashley D L, et al Anal. Chem., 1992, 64:1021
- [7] Holm T. J. Chromatogr. A, 1999, 842:221
- [8] Silva MDR. J. Agric. Food Chem, 1999, 47:4568
- [9] EPA 8015C, Nonhalogenated Organics by Gas Chromatography
- [10] EPA 8031, Acrylonitrile by Gas Chromatography
- [11] 江桂斌 环境样品前处理技术，化学工业出版社，2004
- [12] 生活饮用水标准检测检验方法，GB/T5057.8-2006，2006
- [13] 《水和废水监测分析方法》（第四版），2002 年

附一：

方法验证报告

方法名称： 水质 丙烯腈和丙烯醛的测定
吹扫捕集气相色谱法

项目负责单位： 上海市环境监测中心

项目负责人及职称： 周亚康 高级工程师

通讯地址： 上海市南丹路 1 号 电话： 24011500

报告编写人及职称： 张建萍 高级工程师

报告日期： 2010 年 10 月 10

1 原始测试数据

1.1 实验室基本情况

表1 参加验证的人员情况登记表

验证实验室	实验室号	姓名	职务或职称	验证方法名称
浙江省环境监测中心	1	许行义	高工	水质 丙烯腈和丙烯醛的测定 吹扫捕集气相色谱法
江苏省环境监测中心	2	丁曦宁	助工	
江苏省镇江市环境监测中心	3	储文璟	助工	
纺织节能环保中心	4	郑昊	助工	
上海嘉定监测站	5	叶露	助工	
上海市环境监测站	6	张建萍	高工	

表2 使用仪器情况登记表

仪器名称	规格型号	仪器编号	性能状况	单位名称	备注
气相色谱仪	Agilent 6890N	US14015052	正常	浙江省环境监 测站	
吹扫捕集仪	Tekmar	US04163002	正常		
气相色谱仪	Agilent 6890	/	正常	江苏省环境监 测中	
吹扫捕集仪	Tekmar3000	/	正常		
气相色谱仪	岛津 2010	CN1002007	正常	镇江市环境监 测中心	
吹扫捕集仪	OI4660	2654668099	正常		
气相色谱仪	Agilent 6890N	US10340053	正常	上海市环境监 测站	
吹扫捕集仪	OI4660	E841466143P	正常		
气相色谱仪	Agilent 6890N	US10340053	正常	上海市环境监 测站	
吹扫捕集仪	OI4660	E841466143P	正常		
气相色谱仪	Agilent 6890N	US10	正常	上海市环境监 测站	
吹扫捕集仪	OI4660	D618466353P	正常		

表3 使用试剂及溶剂登记表

名称	厂家、规格	纯化处理方法	备注
丙烯腈	色谱纯		标准样品由上海市环境 监测中心提供
丙烯醛	色谱纯		

1.2 方法精密度测试数据

表 3 精密度测试数据

验证单位：浙江省环境监测中心

测试日期：2008.12.9

平行号	丙烯醛			备注
	0.008 (mg/L)	0.084 (mg/L)	0.210 (mg/L)	

测定结果 (mg/L)	1	0.008	0.081	0.213	
	2	0.009	0.086	0.221	
	3	0.008	0.091	0.214	
	4	0.009	0.078	0.211	
	5	0.009	0.091	0.200	
	6	0.009	0.084	0.204	
平均值 $\bar{x}_1$ (μg/L)		0.009	0.085	0.210	
标准偏差 S_1 (μg/L)		0.0005	0.0053	0.0074	
相对标准偏差 RSD_1 %		5.1	6.2	3.5	

平行号		丙烯腈			备注
		0.008 (mg/L)	0.081 (mg/L)	0.210 (mg/L)	
测定结果 (mg/L)	1	0.009	0.081	0.207	
	2	0.009	0.081	0.203	
	3	0.007	0.084	0.210	
	4	0.008	0.078	0.201	
	5	0.009	0.089	0.192	
	6	0.008	0.082	0.192	
平均值 $\bar{x}_1$ (mg/L)		0.008	0.083	0.201	
标准偏差 S_1 (mg/L)		0.0007	0.0037	0.0073	
相对标准偏差 RSD_1 %		8.3	4.5	3.6	

验证单位：江苏省环境监测站

测试日期：2008.12.24

平行号		丙烯醛			备注
		0.005 (mg/L)	0.053 (mg/L)	0.200 (mg/L)	
测定结果 (mg/L)	1	0.003	0.050	0.181	
	2	0.004	0.059	0.182	
	3	0.003	0.060	0.184	

	4	0.004	0.060	0.183	
	5	0.005	0.060	0.184	
	6	0.004	0.059	0.183	
平均值 $\bar{x}_1$ (μg/L)		0.004	0.058	0.183	
标准偏差 S_1 (μg/L)		0.0008	0.0041	0.0012	
相对标准偏差 RSD_1 %		2.0	7.1	0.6	

平行号		丙烯腈			备注
		0.005 (mg/L)	0.051 (mg/L)	0.200 (mg/L)	
测定结果 (mg/L)	1	0.006	0.050	0.195	
	2	0.005	0.050	0.196	
	3	0.005	0.050	0.194	
	4	0.005	0.050	0.199	
	5	0.005	0.050	0.196	
	6	0.005	0.050	0.196	
平均值 $\bar{x}_1$ (mg/L)		0.005	0.050	0.196	
标准偏差 S_1 (mg/L)		0.0004	0.0002	0.0017	
相对标准偏差 RSD_1 %		7.9	0.3	0.6	

验证单位: 镇江市环境监测站

测试日期: 2008.12.8

平行号		丙烯醛			备注
		0.005 (mg/L)	0.053 (mg/L)	0.210 (mg/L)	
测定结果 (mg/L)	1	-	0.050	0.201	
	2	-	0.052	0.203	
	3	-	0.051	0.202	
	4	-	0.052	0.203	
	5	-	0.050	0.203	
	6	-	0.050	0.202	

平均值 $\bar{x}_1$ (μg/L)	-	0.051	0.202	
标准偏差 S_1 (μg/L)	-	0.0010	0.0010	
相对标准偏差 RSD_1 %	-	1.9	0.5	

平行号		丙烯腈			备注
		-	0.051 (mg/L)	0.203 (mg/L)	
测定结果 (mg/L)	1	-	0.048	0.192	
	2	-	0.047	0.191	
	3	-	0.048	0.191	
	4	-	0.047	0.191	
	5	-	0.048	0.193	
	6	-	0.048	0.191	
平均值 $\bar{x}_1$ (mg/L)		-	0.048	0.191	
标准偏差 S_1 (mg/L)		-	0.0004	0.0010	
相对标准偏差 RSD_1 %		-	0.8	0.5	

验证单位: 纺织环境监测站

测试日期: 2010.9.10

平行号		丙烯醛			备注
		0.008 (mg/L)	0.053 (mg/L)	0.210 (mg/L)	
测定结果 (mg/L)	1	0.008	0.055	0.221	
	2	0.008	0.052	0.204	
	3	0.008	0.049	0.219	
	4	0.008	0.058	0.220	
	5	0.007	0.058	0.203	
	6	0.008	0.057	0.197	
平均值 $\bar{x}_1$ (μg/L)		0.008	0.055	0.211	

标准偏差 S_1 ($\mu\text{g/L}$)	0.0004	0.0037	0.0105	
相对标准偏差 RSD_1 %	5.2	6.7	4.9	

平行号		丙烯腈			备注
		0.008 (mg/L)	0.051 (mg/L)	0.203 (mg/L)	
测定结果 (mg/L)	1	0.008	0.053	0.226	
	2	0.008	0.047	0.197	
	3	0.008	0.046	0.214	
	4	0.007	0.057	0.215	
	5	0.007	0.059	0.191	
	6	0.008	0.057	0.185	
平均值 $\bar{x}_1$ (mg/L)		0.008	0.053	0.205	
标准偏差 S_1 (mg/L)		0.0005	0.0054	0.0157	
相对标准偏差 RSD_1 %		6.7	10.2	7.7	

验证单位: 上海市嘉定环境监测中心

测试日期: 2010.9.20

平行号		丙烯醛			备注
		0.008 (mg/L)	0.053 (mg/L)	0.210 (mg/L)	
测定结果 (mg/L)	1	0.008	0.052	0.194	
	2	0.007	0.049	0.194	
	3	0.007	0.050	0.199	
	4	0.007	0.050	0.202	
	5	0.007	0.050	0.199	
	6	0.007	0.050	0.199	
平均值 $\bar{x}_1$ ($\mu\text{g/L}$)		0.007	0.050	0.198	
标准偏差 S_1 ($\mu\text{g/L}$)		0.0004	0.0009	0.0030	

相对标准偏差 $RSD_1\%$	5.7	1.8	1.5	
------------------	-----	-----	-----	--

平行号		丙烯腈			备注
		0.008 (mg/L)	0.051 (mg/L)	0.203 (mg/L)	
测定结果 (mg/L)	1	0.007	0.050	0.185	
	2	0.007	0.046	0.185	
	3	0.007	0.048	0.192	
	4	0.006	0.049	0.193	
	5	0.006	0.048	0.189	
	6	0.006	0.049	0.190	
平均值 $\bar{x}_1$ (mg/L)		0.007	0.048	0.189	
标准偏差 S_1 (mg/L)		0.0006	0.0012	0.0035	
相对标准偏差 $RSD_1\%$		8.4	2.4	1.9	

验证单位: 上海市环境监测中心

测试日期: 2010.8.18

平行号		丙烯醛			备注
		0.008 (mg/L)	0.053 (mg/L)	0.210 (mg/L)	
测定结果 (mg/L)	1	0.008	0.051	0.208	
	2	0.008	0.054	0.211	
	3	0.008	0.054	0.199	
	4	0.008	0.059	0.204	
	5	0.008	0.054	0.200	
	6	0.009	0.048	0.191	
平均值 $\bar{x}_1$ (μg/L)		0.008	0.053	0.202	
标准偏差 S_1 (μg/L)		0.00059	0.0037	0.0071	
相对标准偏差 $RSD_1\%$		7.2	6.9	3.5	

平行号		丙烯腈			备注
		0.008 (mg/L)	0.053 (mg/L)	0.210 (mg/L)	
测定结果 (mg/L)	1	0.006	0.049	0.200	
	2	0.007	0.054	0.198	
	3	0.007	0.056	0.199	
	4	0.006	0.062	0.199	
	5	0.006	0.054	0.193	
	6	0.007	0.047	0.182	
平均值 $\bar{x}_1$ (mg/L)		0.007	0.054	0.195	
标准偏差 S_1 (mg/L)		0.0005	0.0053	0.0069	
相对标准偏差 RSD_1 %		7.9	9.8	3.5	

1.3 方法准确度测试数据

表 4 统一样品测试数据

验证单位: 浙江省环境监测中心

测试日期: 2008.12.9

平行号		丙烯醛	备注
测定结果 (mg/L)	1	0.213	
	2	0.221	
	3	0.214	
	4	0.211	
	5	0.200	
	6	0.204	
平均值 $\bar{x}_1$ ((mg/L))		0.210	
统一样品浓度 μ (mg/L)		0.210 mg/L	
相对误差 RE_1		0.19	

平行号		丙烯腈	备注
测定结果	1	0.207	

(mg/L)	2	0.203	
	3	0.210	
	4	0.201	
	5	0.192	
	6	0.192	
平均值 $\bar{x}_1$ (mg/L)		0.201	
统一样品浓度 μ (mg/L)		0.203 mg/L	
相对误差 RE_1		-0.86	

验证单位：镇江市环境监测中心

测试日期：2008.12.8

平行号		丙烯醛	备注
测定结果 (mg/L)	1	0.201	
	2	0.203	
	3	0.202	
	4	0.203	
	5	0.203	
	6	0.202	
平均值 $\bar{x}_1$ (mg/L)		0.202	
统一样品浓度 μ (mg/L)		0.210 mg/L	
相对误差 RE_1		-3.6	

平行号		丙烯腈	备注
测定结果 (mg/L)	1	0.193	
	2	0.191	
	3	0.191	
	4	0.191	
	5	0.193	

	6	0.191	
平均值 $\bar{x}_1$ (mg/L)		0.191	
统一样品浓度 μ (mg/L)		0.203 mg/L	
相对误差 RE_1		-5.7	

验证单位: 纺织环境监测中心

测试日期: 2010.9.10

平行号		丙烯醛	备注
测定结果 (mg/L)	1	0.223	
	2	0.206	
	3	0.221	
	4	0.222	
	5	0.206	
	6	0.199	
平均值 $\bar{x}_1$ (mg/L)		0.213	
统一样品浓度 μ (mg/L)		0.210 mg/L	
相对误差 RE_1		1.2	

平行号		丙烯腈	备注
测定结果 (mg/L)	1	0.226	
	2	0.199	
	3	0.215	
	4	0.215	
	5	0.193	
	6	0.187	
平均值 $\bar{x}_1$ (mg/L)		0.206	
统一样品浓度 μ (mg/L)		0.203 mg/L	
相对误差 RE_1		1.3	

验证单位：嘉定站

测试日期：2010.9.20

平行号		丙烯醛	备注
测定结果 (mg/L)	1	0.194	
	2	0.194	
	3	0.199	
	4	0.202	
	5	0.199	
	6	0.199	
平均值 $\bar{x}_1$ (mg/L)		0.198	
统一样品浓度 μ (mg/L)		0.210 mg/L	
相对误差 RE_1		-5.9	

平行号		丙烯腈	备注
测定结果 (mg/L)	1	0.185	
	2	0.185	
	3	0.192	
	4	0.193	
	5	0.189	
	6	0.190	
平均值 $\bar{x}_1$ (mg/L)		0.189	
统一样品浓度 μ (mg/L)		0.203 mg/L	
相对误差 RE_1		-7.0	

验证单位：上海市环境监测中心

测试日期：2010.8.18.

平行号		丙烯醛	备注
测定结果 (mg/L)	1	0.208	
	2	0.211	
	3	0.199	

	4	0.204	
	5	0.200	
	6	0.191	
平均值 $\bar{x}_1$ (mg/L)		0.202	
统一样品浓度 μ (mg/L)		0.210 mg/L	
相对误差 RE_1		-3.7	

平行号		丙烯腈	备注
测定结果 (mg/L)	1	0.200	
	2	0.198	
	3	0.199	
	4	0.199	
	5	0.193	
	6	0.182	
平均值 $\bar{x}_1$ (mg/L)		0.195	
统一样品浓度 μ (mg/L)		0.203 mg/L	
相对误差 RE_1		-3.9	

表 5 实际样品加标测试数据

验证单位: 江苏省环境监测站

测试日期: 2008.12.24

平行号		丙烯醛		备注
		样品	加标样品	
测定结果 ($\mu\text{g/L}$)	1	—	0.050	
	2	—	0.059	
	3	—	0.060	
	4	—	0.060	
	5	—	0.060	
	6	—	0.059	

平均值 $\bar{x}_1$ (mg/L)	—	0.058	
加标量 μ (mg/L)	0.053		
加标回收率 P_1	109		

平行号		丙烯腈		备注
		样品	加标样品	
测定结果 (mg/L)	1	—	0.051	
	2	—	0.050	
	3	—	0.050	
	4	—	0.050	
	5	—	0.050	
	6	—	0.050	
平均值 $\bar{x}_1$ (mg/L)		—	0.050	
加标量 μ (mg/L)		0.051		
加标回收率 P_1		97.5		

验证单位：镇江市环境监测站

测试日期：2008.12.8

平行号		丙烯醛		备注
		样品	加标样品	
测定结果 (mg/L)	1	—	0.050	
	2	—	0.052	
	3	—	0.051	
	4	—	0.052	
	5	—	0.050	
	6	—	0.050	
平均值 $\bar{x}_1$ (mg/L)		—	0.051	
加标量 μ (mg/L)		0.053		

加标回收率 P_1	95.8	
-------------	------	--

平行号		丙烯腈		备注
		样品	加标样品	
测定结果 (mg/L)	1	—	0.051	
	2	—	0.048	
	3	—	0.047	
	4	—	0.048	
	5	—	0.047	
	6	—	0.048	
平均值 $\bar{x}_1$ (mg/L)		—	0.048	
加标量 μ (mg/L)		0.051		
加标回收率 P_1		93.2		

验证单位: 纺织环境监测站

测试日期: 2010.9.10

平行号		丙烯醛		备注
		样品	加标样品	
测定结果 (mg/L)	1	—	0.050	
	2	—	0.049	
	3	—	0.048	
	4	—	0.048	
	5	—	0.049	
	6	—	0.048	
平均值 $\bar{x}_1$ (mg/L)		—	0.049	
加标量 μ (mg/L)		0.053		
加标回收率 P_1		91.8		

平行号	丙烯腈	备注
-----	-----	----

		样品	加标样品	
测定结果 (mg/L)	1	—	0.052	
	2	—	0.053	
	3	—	0.052	
	4	—	0.052	
	5	—	0.054	
	6	—	0.054	
平均值 $\bar{x}_1$ (mg/L)		—	0.053	
加标量 μ (mg/L)		0.051		
加标回收率 P_1		103.6		

验证单位：嘉定镇环境监测站

测试日期：2010.9.20

平行号		丙烯醛		备注
		样品	加标样品	
测定结果 (mg/L)	1	—	0.055	
	2	—	0.052	
	3	—	0.051	
	4	—	0.052	
	5	—	0.052	
	6	—	0.051	
平均值 $\bar{x}_1$ (mg/L)		—	0.052	
加标量 μ (mg/L)		0.053		
加标回收率 P_1		98.4		

平行号		丙烯腈		备注
		样品	加标样品	
测定结果 (mg/L)	1	—	0.048	
	2	—	0.050	

	3	—	0.050	
	4	—	0.050	
	5	—	0.052	
	6	—	0.053	
平均值 $\bar{x}_1$ (mg/L)		—	0.050	
加标量 μ (mg/L)		0.051		
加标回收率 P_1		99.0		

验证单位: 上海市环境监测中心

测试日期: 2010.8.18

平行号		丙烯醛		备注
		样品	加标样品	
测定结果 (mg/L)	1	—	0.048	
	2	—	0.044	
	3	—	0.041	
	4	—	0.042	
	5	—	0.043	
	6	—	0.042	
平均值 $\bar{x}_1$ (mg/L)		—	0.043	
加标量 μ (mg/L)		0.053		
加标回收率 P_1		81.8		

平行号		丙烯腈		备注
		样品	加标样品	
测定结果 (mg/L)	1	—	0.066	
	2	—	0.060	
	3	—	0.059	

	4	—	0.059	
	5	—	0.062	
	6	—	0.064	
平均值 $\bar{x}_1$ (mg/L)		—	0.062	
加标量 μ (mg/L)		0.051		
加标回收率 P_1		120.6		

B 方法验证数据汇总

B2.1 方法检出限、测定下限汇总

表 B2-1-1 丙烯醛方法检出限、测定下限测试数据表

实验室号	化合物名称	检出限 mg/L	测定下限
1	丙烯醛	0.001	0.004
2	丙烯醛	0.003	0.012
3	丙烯醛	/	/
4	丙烯醛	0.001	0.004
5	丙烯醛	0.001	0.004
6	丙烯醛	0.003	0.012

表 B2-2-2 丙烯腈方法检出限、测定下限测试数据表

实验室号	化合物名称	检出限 mg/L	测定下限
1	丙烯腈	0.002	0.008
2	丙烯腈	0.003	0.012
3	丙烯腈	/	/
4	丙烯腈	0.001	0.001
5	丙烯腈	0.001	0.001
6	丙烯腈	0.003	0.012

结论：丙烯醛的方法检出限为 0.003mg/L、丙烯腈的方法检出限为 0.003mg/L。测定下限根据 4 倍的检出限统计，丙烯醛检测下限为 0.012 mg/L、丙烯腈检测下限为 0.012 mg/L。

B.2.2 方法精密度数据汇总

B.2.2.1 丙烯醛方法精密度汇总

表 B2-2-1 精密度测试数据汇总表

实验室号	0.008mg/L			0.053 mg/L			0.210 mg/L		
	$\bar{x}$	S_i	RSD_i	$\bar{x}$	S_i	RSD_i	$\bar{x}$	S_i	RSD_i
1	0.009	0.0005	5.4	-	-	-	0.210	0.0074	3.5
2	-	-	-	0.058	0.0041	7.1	-	-	-
3	-	-	-	0.051	0.0010	1.9	0.202	0.0010	0.5
4	0.008	0.0004	5.2	0.055	0.0037	6.7	0.211	0.0105	5.0
5	0.007	0.0004	5.7	0.050	0.0009	1.8	0.198	0.0030	1.5
6	0.008	0.0006	7.2	0.053	0.0037	6.9	0.202	0.0071	3.5
$\bar{x}$	0.008			0.053			0.205		
S'	0.0005			0.0027			0.0056		
RSD'	6.1			5.0			2.8		
重复性限 r	0.001			0.01			0.02		
重复性限 R	0.06			0.30			0.07		

结论：各验证实验室对含丙烯醛浓度为 0.008mg/L、0.053mg/L、0.210 mg/L 的空白加标样品进行测定，其重复性限分别为 0.001mg/L、0.01 mg/L、0.02 mg/L，再现性限为 0.06mg/L、0.30mg/L、0.07 mg/L。

B.2.2.2 丙烯腈方法精密度汇总

表 B2-2-2 精密度测试数据汇总表

实验室号	0.008mg/L			0.051 mg/L			0.203 mg/L		
	$\bar{x}$	S_i	RSD_i	$\bar{x}$	S_i	RSD_i	$\bar{x}$	S_i	RSD_i
1	0.008	0.0007	8.3	-	-	-	0.201	0.0073	3.6
2	-	-	-	0.050	0.0002	0.3	-	-	-
3	-	-	-	0.048	0.0004	0.8	0.191	0.0010	0.5
4	0.008	0.0005	6.7	0.053	0.0054	10.2	0.205	0.0157	7.7
5	0.007	0.0006	8.4	0.048	0.0012	2.4	0.189	0.0035	1.9
6	0.007	0.0005	7.9	0.054	0.0053	9.8	0.195	0.0069	3.5
$\bar{x}$	0.008			0.051			0.196		
S'	0.0006			0.0025			0.0067		
RSD'	7.8			4.9			3.5		
重复性限 r	0.001			0.01			0.02		
再现性限 R	0.05			0.29			0.08		

结论：各验证实验室对含丙烯腈浓度为 0.008mg/L、0.051mg/L、0.203 mg/L 的空白加标样品进行测定，其重复性限分别为 0.001mg/L、0.01 mg/L、0.02 mg/L，再现性限为 0.05mg/L、0.29mg/L、0.08 mg/L。

B2.3 方法准确度数据汇总

2.3.1 丙烯醛方法准确度数据汇总

B2-3-1 丙烯醛标准物质测试数据汇总表

实验室号	0.210mg/L	
	$\bar{x}$	RE
1	0.210	0.20
2	-	-
3	0.202	-3.6
4	0.213	1.2
5	0.198	-5.9
6	0.202	-3.7
$\overline{RE}$	-2.8	
$S_{\bar{p}}$	3.0	

结论：各验证实验室对丙烯醛 0.210mg/L 的统一样品进行分析测定，相对误差最终值为 -2.8%±6%。

2.3.2 丙烯腈方法准确度数据汇总

B2-3-2 丙烯腈标准物质测试数据汇总表

实验室号	0.210mg/L	
	$\bar{x}$	RE
1	0.201	-0.9
2	-	-
3	0.191	-5.7
4	0.206	1.3
5	0.189	-7.0
6	0.195	-3.9
$\overline{RE}$	-3.8	
$S_{\bar{p}}$	4.5	

结论：各验证实验室对丙烯醛 0.210mg/L 的统一样品进行分析测定，相对误差最终值为 -2.8%±6%。

表 B2-4-1 丙烯醛实际样品加标回收测试数据汇总表

实验室号	样品
------	----

	P
1	-
2	109.0
3	95.8
4	91.8
5	98.4
6	81.8
$\bar{p}$	95.4
$S_{\bar{p}}$	9.9

结论：各验证实验室对实际样品进行加标测定，加标量为 0.530mg/L。测定加标回收率最终值为 95.4%±20%。

表 B2-4-2 丙烯腈实际样品加标回收测试数据汇总表

实验室号	样品
	P
1	-
2	97.5
3	93.2
4	103.6
5	99.0
6	120.8
$\bar{p}$	102.8
$S_{\bar{p}}$	10.7

结论：各验证实验室对实际样品进行加标测定，加标量为 0.510mg/L。测定加标回收率最终值为 102.8%±21%。

3 方法验证结论

本方法验证采用测定水质 丙烯腈和丙烯醛的测定 吹扫捕集气相色谱法。按照 HJ168-2010 进行方法验证和数据统计。现将方法验证的结果归叙如下：

（1）本次方法验证共有六家实验室参加，在验证过程中不符合验证要求的实验室有：

- 1) 江苏省镇江市环境监测站方法检出限不符合 HJ168-2010 的要求。
- 2) 方法精密度验证中江苏省环境监测中心、镇江市环境监测站低浓度点与其他实验室取的浓度不符没有参与低浓度点的统计；浙江省环境监测中心中间浓度点与其他实验室取的浓度不符没有参与中间浓度的统计；江苏省环境监测中心高浓度点与其他实验室取的浓度不符没有参与高浓度点的统计。

3) 方法准确度验证中江苏省环境监测中心取的浓度点与其他实验室不同, 没有参与准确度的统计。浙江省环境监测中心加标量与其他实验室不同, 没有参与加标回收的统计。

(2) 方法检出限: 丙烯醛的检出限为 0.003mg/L、丙烯腈的检出限为 0.003mg/L。测定下限根据 4 倍的检出限统计。丙烯醛的测定下限为 0.012 mg/L, 丙烯腈的测定下限为 0.012 mg/L。

(3) 方法精密度:

五个实验室对含丙烯醛浓度为 0.008 mg/L、0.053 mg/L、0.210 mg/L 的统一样品进行测定:

实验室内相对标准偏差分别为: 5.2%–7.2%, 1.8%–7.1%, 0.5–5.0%;

实验室间相对标准偏差为别为: 6.1, 5.0, 2.8;

重复性限为: 0.001, 0.01, 0.02;

再现性限: 0.06, 0.30, 0.07。

五个实验室对含丙烯腈浓度为 0.008 mg/L、0.051 mg/L、0.203 mg/L 的统一样品进行测定:

实验室内相对标准偏差分别为: 6.7%–8.4%, 0.3%–10.2%, 0.5–7.7%;

实验室间相对标准偏差为别为: 7.8, 4.9, 3.5;

重复性限为: 0.001, 0.01, 0.02;

再现性限为: 0.05, 0.29, 0.08。

(4) 方法准确度:

验证实验室对含丙烯醛浓度为 0.210 mg/L 的统一样品进行测定:

相对误差分别为: -5.9%~1.2%;

相对误差最终值: -2.8%±6.0%

验证实验室对含丙烯腈浓度为 0.203 mg/L 的统一样品进行测定:

相对误差分别为: -7.0%~1.3%;

相对误差最终值: -3.8%±9.0%

验证实验室对实际样品进行加标回收测定, 丙烯醛加标量为 0.053 mg/L。

加标回收率为: 81.8%~109.0%;

加标回收率最终值为: 95.4%±20%。

五个实验室对实际样品进行加标回收测定, 丙烯腈加标量为 0.051 mg/L。

加标回收率为: 93.2%~120.8%;

加标回收率最终值为: 102.8%±21%。