

《土壤和沉积物 丙烯醛、丙烯腈、乙腈 的测定 气相色谱-氢火焰检测器法》

（征求意见稿）

编 制 说 明

《土壤和沉积物 丙烯醛、丙烯腈、乙腈的测定 气相
色谱-氢火焰检测器法》编制组

二〇一一年九月

项 目 名 称：土壤和沉积物 丙烯醛、丙烯腈、乙腈的测定 气相色谱-氢火焰检测器法

项目统一编号：1051

承 担 单 位：宁波市环境监测中心

编制组主要成员：钱飞中 朱丽波 杜宇峰 陈钟仝 李申杰

傅晓钦 柴国勇

标准所技术管理负责人：黄翠芳、周羽化

标准处项目负责人：何俊

目 录

1 项目背景.....	1
1.1 任务来源.....	1
1.2 工作过程.....	1
2 标准制订的必要性分析.....	2
2.1 丙烯醛、丙烯腈、乙腈的环境危害	2
2.2 相关环保标准和环保工作的需要.....	3
3 国内外相关分析方法研究.....	3
3.1 主要国家、地区及国际组织相关分析方法研究.....	3
3.2 国内相关分析方法研究.....	5
4 标准制订的基本原则和技术路线.....	5
4.1 标准制订的基本原则.....	5
4.2 标准制订的技术路线.....	5
5 方法研究报告.....	6
5.1 方法研究的目标.....	6
5.2 方法原理.....	7
5.3 试剂和材料.....	7
5.4 仪器和设备.....	7
5.5 样品.....	7
5.6 分析步骤.....	8
5.7 结果计算与表示.....	15
5.8 质量保证和质量控制.....	16
6 方法验证.....	17
6.1 方法验证方案.....	17
6.2 方法验证过程.....	18
6.3 方法验证数据取舍.....	18
7 参考文献.....	18
附一：方法验证报告.....	20

《土壤和沉积物 丙烯醛、丙烯腈、乙腈的测定 气相色谱-氢火焰检测器法》编制说明

1 项目背景

1.1 任务来源

2008年1月，原国家环境保护总局公布了《关于展开2008年度国家环境保护标准制修订项目工作的通知》（环办函[2008]44号），科技标准司向宁波市环境监测中心下达了编制《水质 1,2-二氯苯、1,4-二氯苯、1,2,4-三氯苯的测定 气相色谱法（修订GB/T17131-1997）》的项目计划书，项目统一编号为1149。在开题论证过程中发现其预设的技术内容存在与其他标准项目重叠现象，根据监测工作的需要，2008年11月，科技标准司标准处将该项目改为《土壤、沉积物 丙烯醛、丙烯腈、乙腈的测定 气相色谱-氢火焰检测器法》，继续由宁波市环境监测中心承担制订工作，项目统一编号为：1051。

1.2 工作过程

（1）成立标准编制小组

2008年11月，宁波市环境监测中心接到制订《土壤、沉积物 丙烯醛、丙烯腈、乙腈的测定 气相色谱-氢火焰检测器法》的任务以后，成立了标准编制组，成员以多年从事有机物分析工作的人员为主。

（2）查询国内外相关标准和文献资料

2009年6月前，本标准编制组成员根据国家环保标准制修订工作管理办法的相关规定，检索和收集了国内外相关标准和文献资料，了解国内外相关分析方法进展和相关质量标准及排放标准。

（3）研究建立标准方法，进行方法试验

2009年6月-2009年11月，标准编制组按照制定标准的要求，参照国内外的相关方法和文献，确定实验方案，并进行条件试验，选择最佳的分析条件。编写《土壤和沉积物 丙烯醛、丙烯腈、乙腈的测定 气相色谱-氢火焰检测器法》的方法草案和开题论证报告。

（4）组织专家论证，确定标准制定技术路线和制订原则

2010年10月，在北京组织专家论证，论证委员会通过了该标准的开题论证报告，提出了下一步的改进建议。根据与会专家的具体修改意见和建议，明确下一步的工作方向：开展样品采集方法和样品保存条件试验；通过调研和实验，优化顶空进样和色谱分析条件；增加

高浓度样品制备方法；选择有代表性的土壤和沉积物进行实验研究和验证工作；进一步细化校准曲线等质量控制指标。

（5）落实专家论证意见，深入开展方法实验

2010 年 10 月~2011 年 2 月，根据开题论证意见，优化实验条件，确定具体的分析参数和方法条件。并准备实验室方法验证工作。编写《土壤和沉积物 丙烯醛、丙烯腈、乙腈的测定 气相色谱-氢火焰检测器法》标准草案及方法验证方案。

（6）方法验证工作

2011 年 3 月~4 月，组织了 6 家有资质的实验室进行方法验证，6 家实验室都有分析土壤和沉积物中丙烯醛、丙烯腈、乙腈的仪器设备和专业的实验人员。于 2011 年 5 月初收回了全部的验证报告，随后进行了数据的汇总和数据的整理分析工作，编写《土壤和沉积物 丙烯醛、丙烯腈、乙腈的测定 气相色谱-氢火焰检测器法》验证汇总报告。

（7）编写标准征求意见稿和编制说明

2011 年 5 月，编写了《土壤和沉积物 丙烯醛、丙烯腈、乙腈的测定 气相色谱-氢火焰检测器法》的标准征求意见稿及编制说明。

2 标准制订的必要性分析

2.1 丙烯醛、丙烯腈、乙腈的环境危害

丙烯醛，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；密度 0.84 g/cm^3 ，闪点 -15°C ，熔点 -86.9°C ，沸点 52.5°C 。丙烯醛用于生产农药杀虫剂吡虫啉、医药抗肿瘤药二溴丙醛、饲料添加剂蛋氨酸、杀菌剂戊二醛等化学品。丙烯醛经氧化可生产丙烯酸，进一步合成丙烯酸酯，可还原成丙醇，是合成甘油、香料及医药烯丙基硫脲、异硫氢酸烯丙酯的重要中间体，为合成树脂工业的重要原料之一，也大量用于有机合成与药物合成。丙烯醛常温下为无色透明液体，具有强烈的刺激性，其蒸汽有强烈的催泪性，吸入会损害呼吸道，出现咽喉炎、胸部压迫感、支气管炎；大量吸入可致肺炎、肺水肿，可致休克、肾炎及心力衰竭，可致死；液体及蒸气损害眼睛，接触皮肤可致灼伤；口服可引起口腔及胃刺激或灼伤。

丙烯腈，常温下无色易燃易挥发液体，有桃仁气味；微溶于水，其低浓度水溶液很不稳定，易溶于多数有机溶剂；密度 0.81 g/cm^3 ，熔点 -82°C ，沸点 77.3°C 。丙烯腈的蒸汽与空气可形成爆炸性混合物，遇明火、高热易燃烧，并放出有毒气体；与氧化剂、强酸、强碱、胺类、溴反应剧烈。工业上丙烯腈主要用于腈纶纤维、丁腈橡胶、ABS 工程塑料及丙烯酸酯、丙烯酸树脂的制造等。丙烯腈属于高毒类，可由吸入、食入、经皮吸

收等途径进入人体，引起急性中毒和慢性中毒。

乙腈，无色易燃液体，有刺激性气味；与水混溶，溶于醇等多数有机溶剂；密度 0.79 g/cm^3 ，熔点 -45.7°C ，沸点 81.1°C 。易燃，其蒸汽与空气可形成爆炸性混合物，遇明火、高热或与氧化剂接触，有引起燃烧爆炸的危险。乙腈最主要的用途是作溶剂，如作为抽提丁二烯的溶剂，合成纤维的溶剂和某些特殊涂料的溶剂。在石油工业中用于从石油烃中除去焦油、酚等物质的溶剂。在油脂工业中用作从动植物油中抽提脂肪酸的溶剂，在医药上用于甾族类药物的再结晶的反应介质。乙腈可通过多种方式进入人体产生急性中毒，其主要症状为衰弱、无力、面色灰白、恶心、呕吐、腹痛、腹泻、胸闷、胸痛；严重者呼吸及循环系统紊乱，呼吸浅、慢而不规则，血压下降，脉搏细而慢，体温下降，阵发性抽搐，昏迷，可有尿频、蛋白尿等。

2.2 相关环保标准和环保工作的需要

丙烯醛和丙烯腈都属于美国EPA水环境中129种优先污染物，其中，丙烯醛属美国EPA优先污染物表中20种农药之一，可长期存在于底泥中并能被生物积累，丙烯腈可长久存在于底泥和水中。

土壤及沉积物中污染物主要通过水、食用植物、动物进入人体。因此，土壤质量标准中所列的主要是在土壤中不易降解和危害较大的污染物。目前国际上苏联、日本等国家制定了项目不多的土壤质量标准。苏联土壤质量标准中列有 DDT、六六六、砷、敌百虫等十多个项目，日本有镉、铜和砷等项目，未有本方法研究的目标化合物。经过多方查询，目前我国也没有相关排放（控制）标准对土壤、沉积物中的丙烯醛、丙烯腈、乙腈的含量规定限值。在《地表水环境质量标准》（GB3838-2002）中规定了集中式生活饮用水地表水源地特定项目标准限值，其中，丙烯腈和丙烯醛的标准限值均为 0.10 mg/L ；在《危险废物鉴别标准 浸出毒性鉴别》（GB/T5085.3-2007）中规定浸出液丙烯腈限值为 20 mg/L ；《食用农产品产地环境质量评价标准》（HJ 336-2006）中对灌溉水的丙烯醛（选择控制项目）的浓度限值为 0.5 mg/L 。

考虑到这些物质的毒性及环境特性，为了更好满足环境管理发展的需要，有必要制定相应的土壤、沉积物监测方法，开展相关的监测研究。

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

通过查询比较各方面的国际方法，发现美国环保署的方法^[1~8]比较适合本标准的目标化合物的测定。与本标准相关的美国环保局测试方法主要有 METHOD 8316 和 EPA 8260C。

其中 METHOD 8316 (ACRYLAMIDE, ACRYLONITRILE AND ACROLEIN BY HIGH

PERFORMANCE LIQUID CHROMATOGRAPHY)规定了水中丙烯醛、丙烯腈和丙烯酰胺的高效液相色谱法测定,采用紫外检测器;直接进样 200 μ l,丙烯醛、丙烯腈和丙烯酰胺的检出限分别为 0.03、0.02 和 0.01mg/L。

METHOD 8260C (VOLATILE ORGANIC COMPOUNDS BY GAS CHROMATOGRAPHY/MASS SPECTROMETRY (GC/MS))是测定VOCs的综合性方法,它提供了多种前处理方法供不同性质化合物使用,其中土壤、沉积物中乙腈、丙烯醛和丙烯腈适合的方法有共沸蒸馏法(METHOD 5031)、真空蒸馏法(METHOD 5032)等方法,至于吹扫捕集法(METHOD 5035A),METHOD 8260c认为这三种物质吹扫效率较低,不适合采用,平衡顶空法(METHOD 5021)未给出评价,在该方法的具体分析目标化合物中也未包括乙腈、丙烯醛和丙烯腈。

METHOD 5021 (VOLATILE ORGANIC COMPOUNDS IN SOILS AND OTHER SOLID MATRICES USING EQUILIBRIUM HEADSPACE ANALYSIS)是顶空前处理方法,适用于土壤、沉积物及固体废物中挥发性有机物的气相色谱法或气相色谱-质谱法,方法列出了58种化合物,其它挥发性有机物经验证也可用本方法测定。方法规定测定样品为鲜样,每个监测点位采集3—4个平行样品,样品取样量为2.0g,另采集一份样品用于水分测定和高浓度样品测定。方法规定可在现场加入机体改进剂、内标及替代物,也可采集样品后在实验室加机体改进剂、内标和替代物两种采样方法。

METHOD 5031 (VOLATILE, NONPURGEABLE, WATER-SOLUBLE COMPOUNDS BY AZEOTROPIC DISTILLATION)规定用共沸蒸馏法测定不可吹扫的水溶性挥发性有机物,适用于水样及土壤浸出液,适用于丙烯腈、乙腈等挥发性有机物,但不适用于丙烯醛。该方法土壤取样量为5g,分析方法可根据具体目标化合物选用气相色谱法或气质联用法,采用METHOD 8260C分析时,丙烯腈的平均回收率在50%以下,多次测定的相对标准偏差在27-42%之间,乙腈的平均回收率在44-56%之间,多次测定的相对标准偏差在15-35%之间。

METHOD 5032 (VOLATILE ORGANIC COMPOUNDS BY VACUUM DISTILLATION)适于用真空蒸馏、冷阱捕集气质联用法来测定水质、土壤、沉积物等多种介质中的挥发性有机物,可测定沸点180 $^{\circ}$ C以下,微溶或不溶于水的挥发性有机物,该方法需要专门的蒸馏及低温捕集阱,操作繁琐,国内基本未见应用。目标化合物中有丙烯醛及丙烯腈,无检出限或准确度等方法性能指标。

METHOD 5035A (CLOSED-SYSTEM PURGE-AND-TRAP AND EXTRACTION FOR VOLATILE ORGANICS IN SOIL AND WASTE SAMPLES)是采用吹扫捕集气质联用法分析土壤、沉积物、固体废弃物中挥发性有机物的方法,对于浓度范围在5-200 μ g/kg的样品,该方法直接将样品采集于已加入搅拌子及保存剂的吹扫瓶中,立即密封吹扫瓶,在实验室中加入内标、替代标及不含有机物水,然后进行吹扫捕集GC/MS 方法分析。对于浓度大于200 μ g/kg的样品采用甲醇萃取,再进行吹扫捕集气质联用仪分析。

3.2 国内相关分析方法研究

国内目前在对土壤、沉积物中丙烯醛、乙腈、丙烯腈的测定前处理方法主要有顶空法、固相微萃取，吹扫捕集及直接进样，但相关的文献资料较少。固相微萃取是利用涂有吸附剂的熔融石英纤维吸附样品中的有机物质而达到目的，用固相微萃取-毛细管气相色谱分析水中甲醇、丙酮、异丙醇、乙醇、乙腈、丙烯腈^[9]，检出限可达0.003~0.03mg/L，但未见测定土壤、沉积物的文献。《危险废物鉴别标准 浸出毒性鉴别》（GB5085.3-2007）附录Q（固体废物 挥发性有机化合物的测定 平衡顶空法）中采用的静态顶空技术进样，气相色谱或气质联用仪测定，检测浓度范围为10-200μg/kg^[10]。

4 标准制订的基本原则和技术路线

4.1 标准制订的基本原则

（1）因为在《土壤环境质量标准》（GB15618-1995）及其他国际上均未见相关标准限值，我们初步确定本方法的检出限参照《地表水环境质量标准》（GB3838-2002）等相关水质环保标准的限值，并具备可操作性。

（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 标准制订的技术路线

据我们初步的调研和实验结果，本标准拟采用顶空进样，毛细管色谱柱气相色谱法分析。顶空进样是将固体或液体样品中的挥发性组分直接导入气相色谱仪进行分离和检测的理想进样装置，使用顶空技术，可避免冗长烦琐的样品前处理过程，减少挥发性物质的损失，可消除复杂的基体干扰，减少对进样口及色谱柱的污染。目前顶空色谱技术在环境监测、药物分析等方面得到了广泛的应用。如采用自动顶空仪更可以大大降低工作强度，提高测定的准确度和精密度。现在市场上自动顶空仪的型号众多，各级监测站多有配备。

液体浸提需将样品用溶剂提取，浸提液成分复杂，存在无机盐、可电离有机物以及其他高沸点物质等，由于这些物质难以洗脱而污染甚至损坏色谱柱，还会增加分离难度；蒸馏提取是将样品蒸馏后再吸收，操作繁琐，精密度难以保证。吹扫捕集进样是用流动的气体将样品中的挥发性成分吹扫出来，再经过捕集器将吹出来的物质吸附，然后加热捕集器将样品解吸送入气相色谱仪进行分析。一般来说相比静态顶空技术，吹扫-捕集的灵敏度较高，且可分析沸点相对高（蒸汽压低）的组分，但顶空技术的重现性要优于吹扫捕集技术。考虑到本标准方法的目标化合物都是低分子量物质，挥发性强，微溶或易溶于水；此类物质的吹扫捕集效率相对较低，顶空分析的适用性较好，能在保证灵敏度的情况下提供较好的精密度，简单实用，故本标准将优先采用顶空进样技术。

毛细管柱气相色谱法具有分析速度快、分辨率高、分离度好的优点，毛细管柱的商品化程度高，重现性好，目前使用非常普遍，现在已基本取代填充柱，应用于各类气相色谱分析中，本标准方法也将采用毛细管柱气相色谱法，将选取合适的色谱柱，通过标准物质及试样测试，确定最优的色谱条件。

本标准主要在参照美国EPA方法5021的基础上，结合国内外相关方法资料，通过条件试验，确定比较理想的实验参数。按照规范确定实验方案，编制标准草稿，进行试验的准备、开展试验及对试验结果进行分析，通过标准验证试验，完成标准征求意见稿的编写工作。通过在全国进行标准征求意见稿的意见征求、汇总，完成标准送审稿的编制。在标准送审稿通过会议评审后，完成标准报批稿的编制。标准技术路线图见图1。

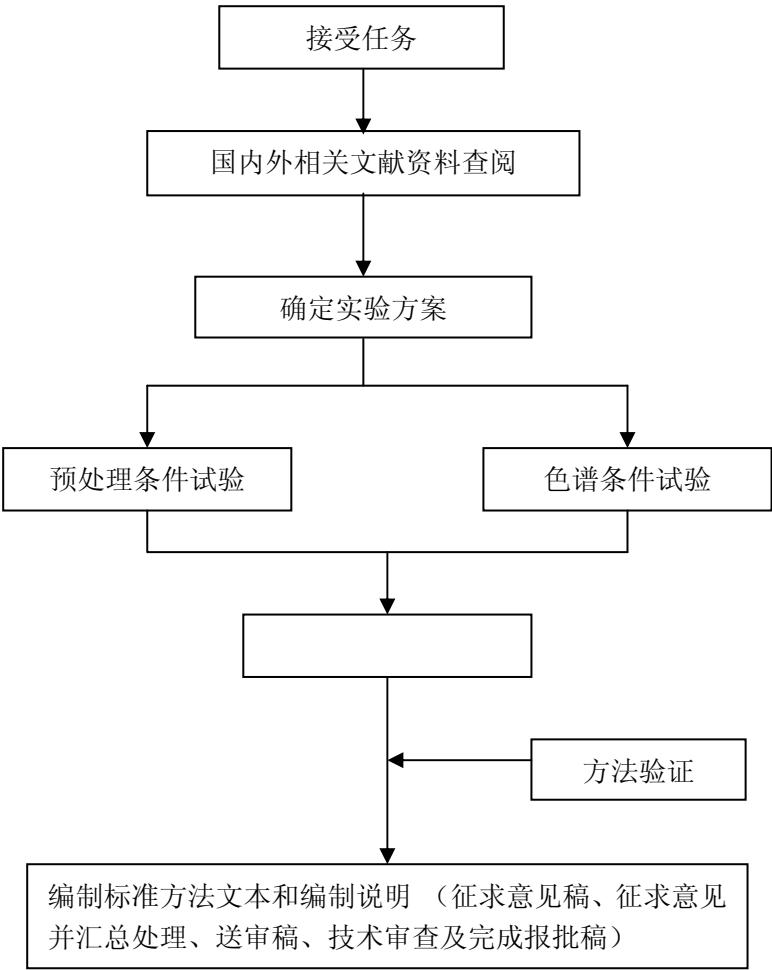


图 1 本标准制订的技术路线图

5 方法研究报告

5.1 方法研究的目标

本方法规定了土壤和沉积物中丙烯醛、丙烯腈和乙腈的气相色谱—氢火焰离子检测器测定方法，包括适用范围、方法原理、干扰和消除、试剂、仪器和设备、分析步骤、质量控制

和质量保证等几方面的内容，通过条件试验和验证确定方法的可行性和适用性。

本方法拟达到表 1 所列的特性指标。

表 1 方法拟达特性指标

化合物名称	检出限 (mg/kg)	测定范围 (mg/kg)	相对标准偏差 (%)	加标回收率 (%)
丙烯醛	≤0.50	0.50~50.0	≤20	70~120
丙烯腈	≤0.40	0.40~50.0	≤20	70~120
乙腈	≤0.50	0.50~50.0	≤20	70~120

5.2 方法原理

顶空进样，毛细管气相色谱柱分离，氢火焰离子检测器检测。

5.3 试剂和材料

(1) 除非另有说明，分析时均使用符合国家标准的分析纯化学试剂。实验用水为新制备的去离子水或蒸馏水，以减少干扰。

(2) 基体改性剂借鉴了美国 EPA METHOD 5021 及相关国标的配制方法，主要起样品防腐和增加分析灵敏度的作用。

(3) 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和保证标准物质的准确性，定制含三种目标化合物的混合标准溶液。

5.4 仪器和设备

仪器和设备参照 EPA5021 等方法。

土壤采样器：不锈钢材质，内径 1cm，长度 20cm。参考《土壤环境监测技术规范》(HJ/T 166)，结合本方法所采用的顶空瓶实际尺寸确定。

沉积物采样器：抓斗式或锥式采泥器，具体参照《海洋监测规范 第 3 部分 样品采集储存与运输》(GB 17378.3)。

5.5 样品

(1) 采集与保存

参照 HJ/T 166 的相关规定进行土壤样品的采集和保存。参照 GB 17378.3 的相关规定进行沉积物样品的采集。

本方法参照 EPA 5021 方法中的规定，采集 2.0g 样品量，每个监测点位采集 3 个平行样

品。因为本方法的目标化合物易挥发和变化，规定采样前在现场加入或实验室预先加入基体改性剂。

样品的具体保存条件和保存时间根据条件试验的结论确定。按照样品采集方法，配制若干个土壤加标样品，加标量均为 2.0μg。配制后立即置于 4℃的冰箱内避光冷藏，每天分别测定 2 个平行样，共测定了 5 天，测定结果表 2。可见在 48h 时，所有目标化合物的回收量均在 85%以上，但丙烯醛的浓度在 48h 后下降很快，丙烯腈和乙腈变化相对较慢。因此样品采集后应立即于 4℃的冰箱内避光冷藏，48h 内测定。

表 2 样品保存时间试验结果

保存时间 (h)	丙烯醛		丙烯腈		乙腈	
	测定值 (μg)	回收率 (%)	测定值 (μg)	回收率 (%)	测定值 (μg)	回收率 (%)
0	2.00	100.0	2.00	100.0	2.00	100.0
24	1.95	97.6	1.92	96.0	2.00	100.0
48	1.71	85.5	1.86	93.1	1.88	93.9
72	1.34	66.9	1.70	85.1	1.84	91.8
96	0.95	47.6	1.64	81.8	1.76	87.8
120	0.56	28.2	1.53	76.4	1.67	83.7

(2) 试样和空白试样的制备

试样制备参照 EPA 5021 方法。

取出装有样品的顶空瓶，待恢复至室温后称重，扣除已知顶空瓶的皮重和基体改性剂的质量，即为样品重量。在振荡器上振荡 10 min，待测。

称 2.0 g 石英砂放入顶空瓶内，再移取 10 ml 基体改性剂于顶空瓶中，迅速密封，振荡 10 min，作为空白样品。

(3) 水分的测定

参照《土壤 干物质和水分的测定 重量法》(HJ 613-2011) 的相关规定，测定样品含水率。

5.6 分析步骤

5.6.1 顶空进样仪条件的确定

(1) 顶空瓶加热温度

加热温度的确定：物质的温度与蒸汽压相关，直接影响分配系数。一般来说，温度增

高，蒸汽压也随之增高，分析灵敏度就越高。但加热温度的升高，气相中水分含量会急剧升高，进入色谱柱中的水分增加，影响色谱柱的寿命。本方法在加热平衡温度分别为 40℃、50℃、60℃、75℃和 80℃条件下，测定同一浓度的目标化合物标准溶液，测定结果见图 1。根据试验结果，丙烯腈、乙腈的响应随着温度升高而增加，但丙烯醛的响应值在 80℃时突然减少，因此确定加热平衡温度为 75℃。

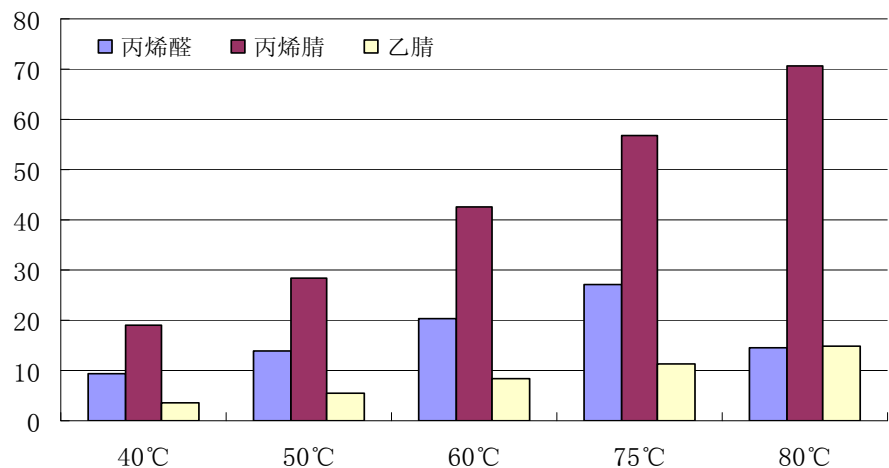


图 1 顶空加热温度的结果

(2) 顶空瓶加热时间

加热平衡时间取决于目标物质从样品基体到气相的扩散速度。由于样品基体和目标化合物的性质各异，最佳平衡时间需要根据实验结果来确定。本方法分别在 10min、20min、30min、和 40min 的加热平衡时间下，测定同一浓度的目标化合物标准样品溶液，测定结果见图 2。根据试验结果，30min 时各组分的响应最大，因而确定加热时间为 30min。

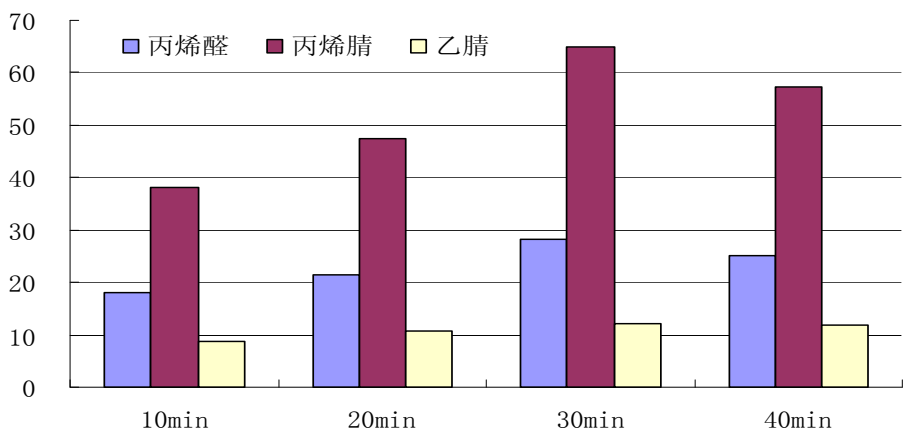


图 2 顶空加热时间的确定

(3) 采样针和传输线温度的确定

采样针和传输线温度须高于加热平衡温度 5~10℃，以防止样品吸附和冷凝，传输线温

度不低于进样口温度，实验中采样针温度为 105℃，传输线温度为 150℃。传输线类型为经过去活处理，内径为 0.32mm 的空石英毛细管柱，经试验，在此温度下无待测物残留。

不同厂家的仪器因设计的不同，有各自的最佳条件，应优先按照仪器说明设置参数。

(4) 压力化平衡时间和进样时间

对采用压力平衡进样的仪器来说，一般较长的压力化平衡时间有助于增加待测物质的响应，通常压力化平衡时间为 1-5min。本方法分别在 1min、2min、5min 的压力化平衡时间下，对同浓度目标化合物标准样品溶液进行测定，测定结果见图 3。根据试验结果，2min 时各组分响应均大于 1min，与 5min 时的响应相近，因而确定压力化平衡为 2min。

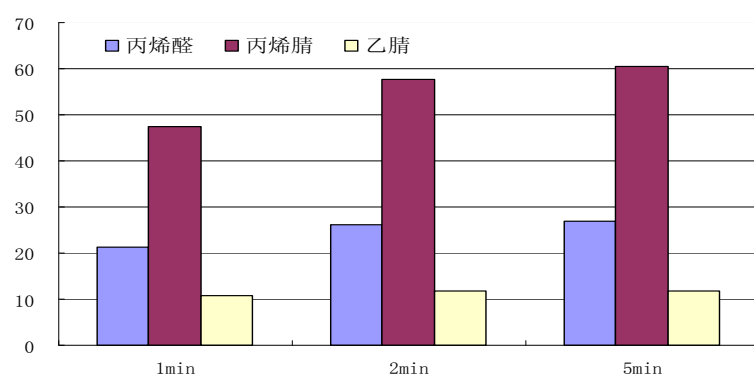


图 3 顶空压力化平衡时间的确定

采用压力平衡进样的仪器，其进样时间越长，进入色谱柱的样品量就越多，有助于提高灵敏度，但进样时间过长，会导致峰形扩展，影响分离和定量，比较了 0.05、0.10 和 0.15min 三个进样时间的分析结果，最终选定 0.10min 为本方法的进样时间，此时目标化合物的峰形较好，且能保证合适的响应值。

(5) 最终的顶空条件：加热平衡温度：75℃。加热平衡时间：30 min。取样针温度：105℃。传输线温度：150℃。传输线类型：经过去活处理，内径为 0.32 mm 的石英毛细管柱。压力化平衡时间：2min。进样时间：0.10min。拨针时间：0.2 min。顶空瓶压力：8 psi。

5.6.2 气相色谱分析条件的确定

色谱柱的选择：从目标化合物的特性可知，极性色谱柱有更佳的分离能力，且其对水分有良好的耐受性，适合用于顶空进样方式。根据相关文献和我们日常的使用经验，本方法在试验过程中采用 30 m × 0.53 mm × 1.0 m（聚乙二醇固定液）的毛细柱。

本方法的目标化合物的沸点都较低，考虑到样品基质中可能会含有较高沸点的物质，气相色谱的柱箱采用程序升温方式，先在较低温度下保证目标化合物的分离，然后快速升温从色谱柱中驱离高沸点杂质。最后确定色谱柱升温程序为：初始温度 40℃，保持 5min，然后

以 5℃/min 升至 60℃，再以 30℃/min 升至 150℃，保持至最后一个杂峰出完。

为了防止过量进样，采用分流进样方式，分流比为 5:1。若想得到更高的灵敏度，可适当减少分流比，经试验，分流比 1:1 时峰形仍较好。

载气选用成本较低、易于得到的氮气。因为采用了大口径的毛细管柱，在确保分离和峰形的前提下，确定载气流速为 4.5 ml/min，恒流模式。

5.6.3 校准曲线的绘制

一般标准曲线最低点应为目标化合物检出限浓度的 2~10 倍。本实验配制的 6 点校准曲线测定结果详见表 3。

表 3 校准曲线测定结果

级别	含量 (μg)	响应值 ($\text{Pa}\cdot\text{s}$)		
		丙烯醛	丙烯腈	乙腈
0	0	0	0	0
1	2.0	3.3	9.1	1.6
2	4.0	6.8	19.3	3.3
3	10.0	15.6	43.5	8.0
4	20.0	30.9	87.1	16.0
5	40.0	62.8	176.3	32.9
6	80.0	119.9	339.4	63.1
截距 a		0.70	1.64	0.17
斜率 b		1.50	4.25	0.79
相关系数 r		0.9997	0.9999	0.9999

5.6.4 检出限和测定下限

根据 HJ168 空白实验中未检出目标物质的检出限测定方法，本实验室方法检出限和测定下限见表 4。

表 4 方法检出限和测定下限

单位: mg/kg

实验室 i	测定结果								$\bar{x}$	S	检出 限	测定 下限
组分	1	2	3	4	5	6	7	8				
丙烯醛	0.91	1.00	1.11	0.90	1.06	1.11	0.96	1.15	1.01	0.10	0.29	1.16
丙烯腈	0.97	0.97	1.08	0.88	1.06	1.10	1.02	1.18	1.01	0.09	0.28	1.12
乙腈	0.98	1.02	0.97	0.85	0.88	1.09	0.87	1.03	0.95	0.09	0.26	1.04

5.6.5 精密度和准确度

本课题组以石英砂为基质进行了三个浓度的空白加标精密度实验, 每个浓度测定 6 次, 测定结果见表 5。

表 5 空白加标精密度测定结果

平行号		丙烯醛			丙烯腈			乙腈		
		0.5 mg/kg	1.0 mg/kg	5.0 mg/kg	0.5 mg/kg	1.0 mg/kg	5.0 mg/kg	0.5 mg/kg	1.0 mg/kg	5.0 mg/kg
测定结果 (mg/kg)	1	0.455	1.00	5.02	0.483	1.05	5.18	0.529	0.925	5.28
	2	0.498	1.03	5.14	0.487	0.935	5.31	0.553	0.945	4.75
	3	0.556	1.02	4.76	0.541	0.935	5.22	0.523	0.810	4.84
	4	0.529	1.06	4.64	0.528	1.17	5.05	0.479	1.03	4.66
	5	0.554	0.970	4.83	0.550	1.04	4.91	0.591	0.930	4.92
	6	0.481	1.17	5.01	0.508	1.03	4.81	0.471	1.01	5.02
平均值 $\bar{x}$ (mg/kg)		0.512	1.04	4.9	0.516	1.03	5.08	0.524	0.941	4.91
标准偏差 S (mg/kg)		0.041	0.068	0.188	0.028	0.087	0.192	0.045	0.077	0.220
相对标准偏差 RSD (%)		8.0	6.5	3.8	5.4	8.5	3.8	8.7	8.2	4.5

本课题组分别对土壤、底泥样品进行了基体加标精密度测定, 6 次平行测定的结果见表 6。

表 6 土壤和沉积物基体加标精密度测定结果

平行号		丙烯醛		丙烯腈		乙腈	
		土壤 5.0mg/kg	沉积物 5.0mg/kg	土壤 5.0mg/kg	沉积物 5.0mg/kg	土壤 5.0mg/kg	沉积物 5.0mg/kg
测定结果 (mg/kg)	1	4.96	5.47	4.91	5.30	5.09	4.89
	2	4.97	5.10	4.92	5.17	5.09	4.85
	3	5.24	4.91	5.16	4.98	5.16	4.76
	4	5.17	5.38	5.11	5.49	5.23	4.97
	5	5.00	4.58	4.98	4.83	5.10	4.78
	6	5.04	4.91	5.01	5.11	5.05	4.87
平均值 $\bar{x}$ (mg/kg)		5.06	5.06	5.01	5.15	5.12	4.85
标准偏差 S (mg/kg)		0.113	0.330	0.100	0.232	0.066	0.077
相对标准偏差 RSD (%)		2.2	6.5	2.0	4.5	1.3	1.6

本方法以石英砂为基质进行了三个浓度的空白加标回收率实验，测定结果见表 7-表 9。

表 7 丙烯醛空白加标回收率测定结果

平行号		丙烯醛			
		样品	加标浓度 1	加标浓度 2	加标浓度 3
测定 结果 (μg)	1	0	0.911	2.00	10.0
	2	0	1.00	2.05	10.3
	3	0	1.11	2.04	9.52
	4	0	1.06	2.12	9.28
	5	0	1.11	1.94	9.66
	6	0	0.961	2.33	10.0
平均值 $\bar{x}$ 、 $\bar{y}$ (μg)		0	1.02	2.08	9.80
加标量 μ (μg)		—	1.00	2.00	10.0
加标回收率 P (%)		—	102.4	104.0	98.0

表 8 丙烯腈空白加标回收率测定结果

平行号		丙烯腈			
		样品	加标浓度 1	加标浓度 2	加标浓度 3
测定 结果	1	0	0.966	2.09	10.4
	2	0	0.975	1.87	10.6
	3	0	1.08	1.87	10.4

(μg)	4	0	1.06	2.34	10.1
	5	0	1.10	2.08	9.82
	6	0	1.02	2.05	9.62
平均值 $\bar{x}$ 、 $\bar{y}$ (μg)		0	1.03	2.05	10.2
加标量 μ (μg)		—	1.00	2.00	10.0
加标回收率 P (%)		—	103.3	102.5	101.6

表 9 乙腈空白加标回收率测定结果

平行号		乙腈			
		样品	加标浓度 1	加标浓度 2	加标浓度 3
测定 结果 (μg)	1	1.06	1.85	10.6	1.06
	2	1.11	1.89	9.50	1.11
	3	1.05	1.62	9.68	1.05
	4	0.957	2.06	9.32	0.957
	5	1.18	1.86	9.84	1.18
	6	0.942	2.01	10.0	0.942
平均值 $\bar{x}$ 、 $\bar{y}$ (μg)		0	1.05	1.88	9.82
加标量 μ (μg)		—	1.00	2.00	10.0
加标回收率 P (%)		—	104.9	94.1	98.2

本课题组分别对土壤、底泥样品进行了基体加标回收率的测定，加标量为 10.0ug，平行测定 6 次。测定结果分别见表 10、表 11。

表 10 土壤基体加标准确度测定结果

平行号		丙烯醛		丙烯腈		乙腈	
		样品	加标样	样品	加标样	样品	加标样
测定 结果 (μg)	1	0	9.93	0	9.82	0	10.2
	2	0	9.95	0	9.83	0	10.2
	3	0	10.5	0	10.3	0	10.3
	4	0	10.3	0	10.2	0	10.5
	5	0	10.0	0	10.0	0	10.2
	6	0	10.1	0	10.0	0	10.1
平均值 $\bar{x}$ 、 $\bar{y}$ (μg)		0	10.1	0	10.0	0	10.2
加标量 μ (μg)		—	10.0	—	10.0	—	10.0
加标回收率 P (%)		—	101.3	—	100.3	—	102.4

表 11 沉积物基体加标准准确度测定结果

平行号		丙烯醛		丙烯腈		乙腈	
		样品	加标样	样品	加标样	样品	加标样
测定 结果 (μg)	1	0	10.9	0	10.6	0	9.79
	2	0	10.2	0	10.3	0	9.70
	3	0	9.82	0	10.0	0	9.52
	4	0	10.8	0	11.0	0	9.93
	5	0	9.16	0	9.66	0	9.55
	6	0	9.83	0	10.2	0	9.75
平均值 $\bar{x}$ 、 $\bar{y}$ (μg)		0	10.1	0	10.3	0	9.71
加标量 μ (μg)		—	10.0	—	10.0	—	10.0
加标回收率 P (%)		—	101.2	—	102.9	—	97.1

5.7 结果计算与表示

本标准按照 HJ168 的规定，规定了结果的计算公式和结果表示内容。

(1) 结果计算

低含量待测样品中挥发性有机物的含量 (mg/kg)，按照公式 (1) 进行计算。

$$\omega = \frac{m_1}{m \times (1 - w)} \quad (1)$$

式中：

ω ——目标化合物浓度， mg/kg ；

m_1 ——校准曲线上查得目标化合物的含量， μg ；

m ——样品量， g ；

w ——样品的含水率，%。

高含量待测样品中挥发性有机物的含量 (mg/kg)，按照公式 (2) 进行计算。

$$\omega = \frac{m_1 \times V_c \times K}{m \times (1 - w) \times V_s} \quad (2)$$

式中：

ω ——目标化合物浓度， mg/kg ；

m_1 ——校准曲线上查得目标化合物的含量， μg ；

V_c ——提取样品加入的甲醇量， ml ；

m ——样品量， g ；

V_s ——用于顶空测定的甲醇提取液量， ml ；

w ——样品的含水率，%；

K ——提取液的稀释倍数。

注：若样品含水率大于 10% 时，提取液体积 V 应为甲醇与样品中水的体积之和；若样品含水率小于等于 10%，提取液体积 V 为 10 ml。

（2）结果表示

测定结果小于 1.0 mg/kg 时，保留小数点后 3 位；测定结果大于 1.0 mg/kg 时，保留 3 位有效数字。取 2 个平行样品的均值报出结果。

5.8 质量保证和质量控制

本标准参照美国 EPA METHOD 8000C、5021 和 HJ168 中的部分规定，并结合方法验证结果，从校准曲线及检查、定性、空白试验、平行样测定、加标回收率分析等方面制定质量保证和质量控制的建议和要求，具体给出以下质控措施和规定。

（1）校准曲线

样品测试前需绘制含不少于 5 个浓度点的校准曲线，相关系数应 ≥ 0.995 ，若不能满足要求，需重新绘制校准曲线。

（2）连续校准

每个工作日应进行曲线连续校准，分析一个校准曲线的中间点浓度标准溶液，其测定结果与最近一次初始校准曲线该点浓度的相对偏差应 $\leq 20\%$ ，目标化合物的保留时间应在保留时间窗内，否则在分析样品前应重新绘制校准曲线。

（3）定性

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目标化合物的保留时间均值， S 为初次校准时各浓度级别目标化合物的保留时间的标准偏差。样品分析时，待测物应在保留时间窗内出峰。

（4）空白试验

每批样品应至少测定一个运输空白和一个全程序空白样品。若怀疑样品受到污染，则需分析该空白样品，其测定结果不应有目标化合物的检出，否则需查找原因，采取措施排除污染后重新采集样品分析。样品分析时应同步测定一个实验室空白，也不得有目标化合物检出。

（5）样品测定

超过校准曲线的上限的化合物一定要减少样品取样量重新分析，两个结果都要报出，减少称样量后的样品浓度要大于曲线第三点浓度。最小样品取重量不能低于 0.5g，否则需用高浓度方法分析。

（6）平行样测定

每个样品均应测定平行双样，若样品中含有目标化合物，则平行样品测定值的相对偏差应在 20% 以内；若样品中不含有目标化合物，则须分析 1 个以上基体加标样品，加标浓度为规定限值或检测下限。

(7) 加标回收率

每批样品至少分析 10% 的加标回收样品，加标浓度为原样浓度的 0.5~2 倍，加标样品中目标化合物的回收率应在 70 % ~ 120 % 之间。

6 方法验证

6.1 方法验证方案

(1) 参与方法验证的实验室、验证人员的基本情况

共有六家单位参加了方法验证工作，验证单位及参与验证人员相关信息见表 12。

表 12 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
方杰	男	45	高工	环境科学	23	浙江舟山海洋生态环境监测站
徐威力	男	30	工程师	应用化学	3	台州市环境监测中心站
陈峰	男	28	助工	环境科学	3	杭州市环境监测中心站
胡文凌	女	30	工程师	分析化学	4	嘉兴市环境保护监测站
费勇	男	32	中级	工业分析	7	湖州市环保监测中心站
张迎	女	39	高工	化学工程	19	金华市环境监测中心站
张苗云	男	45	高工	环境化学	22	金华市环境监测中心站

(2) 方法验证方案

按照《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》(HJ 168-2011) 和《国家环境污染物监测方法标准制修订工作暂行要求》(环科函[2009]10 号) 的要求，组织六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，验证数据主要包括检出限、相对响应因子、精密度以及加标回收率等。

方法检出限：标准编制组将提供丙烯醛、丙烯腈及乙腈的混合标准溶液，各实验室以石英砂为空白样品，按照样品分析的全部步骤，配制成含目标化合物浓度值为 0.5~1.0mg/kg 的空白加标样品，平行测定 8 份空白加标样品。计算 8 次平行测定的标准偏差 S，则检出限 $MDL = S \times 2.998$ 。

方法精密度：选取 1 个实际土壤和 1 个沉积物样品，按照样品分析步骤，分别对浓度为 1.0 mg/kg 和 5.0 mg/kg 的基体加标样品进行 6 次平行测定，计算上述测定结果的平均值、标准偏差、相对标准偏差。

方法准确度：选取各一种实际土壤和沉积物样品，取样量均为 2.0g，分别加入 2.0μg

和 10.0 μ g 的目标化合物，按照样品分析步骤对基体加标样品进行 6 次平行测定，计算回收量的平均值、加标回收率及加标回收率的标准偏差等。

6.2 方法验证过程

(1) 首先，通过筛选确定有资质和相关能力的方法验证单位，准备验证样品、标准物质等，确定验证时间。在验证单位开始方法验证前，通过各种交流形式让参加验证的操作人员熟悉方法原理、操作步骤及流程。验证过程中所用的仪器、设备、试剂应符合方法的要求。

(2) 《方法验证报告》见附一。

6.3 方法验证数据取舍

(1) 检出限：本标准验证方案浓度为 1.0mg/kg 的实验室空白加标样品计算方法检出限。按照 HJ 168-2011 的要求，对于针对多组分的分析方法，一般要求至少有 50% 的被分析物样品浓度在 3~5 倍计算出的方法检出限的范围内，同时，至少 90% 的被分析物样品浓度在 1~10 倍计算出的方法检出限的范围内，其余不多于 10% 的被分析物样品浓度不应超过 20 倍计算出的方法检出限。本方法按照上述条件进行检出限的测定，在 6 家验证实验室的测定结果取最大值作为该化合物的检出限。

(2) 本课题组在进行数据统计时，所有验证数据全部采用。

(3) 方法精密度和准确度统计结果能满足方法特性指标要求。

7 参考文献

[1]USEPA.METHOD 8316 ACRYLAMIDE, ACRYLONITRILE AND ACRYLONITRILE BY HIGH PERFORMANCE LIQUID CHROMATOGRAPHY (HPLC), Revision 0 [S/OL]. september 1994.

<http://www.epa.gov/osw/hazard/testmethods/sw846/pdfs/8316.pdf>

[2]USEPA.METHOD 8260C VOLATILE ORGANIC COMPOUNDS BY GAS CHROMATOGRAPHY/MASS SPECTROMETRY (GC/MS), Revision 3 [S/OL]. August 2006.

<http://www.epa.gov/epawaste/hazard/testmethods/pdfs/8260c.pdf>.

[3]USEPA.METHOD 8031 ACRYLONITRILE BY GAS CHROMATOGRAPHY, Revision 0 [S/OL].

September 1994. <http://>

www.epa.gov/epawaste/hazard/testmethods/sw846/pdfs/8031.pdf

[4]USEPA.METHOD 5030B Purge & Trap for Aqueous Samples, Revision 2 [S/OL]. December 1996. <http://www.epa.gov/osw/hazard/testmethods/sw846/pdfs/5030b.pdf>.

[5]USEPA.METHOD 5035A CLOSED-SYSTEM PURGE-AND-TRAP AND EXTRACTION FOR VOLATILE

- ORGANICS IN SOIL AND WASTE SAMPLES, Draft Revision 1 . [S/OL]. July 2002.
http://www.clu-in.org/download/char/5035a_rev1.pdf
- [6]USEPA.METHOD 5031 VOLATILE, NONPURGEABLE, WATER-SOLUBLE COMPOUNDS BY AZEOTROPIC DISTILLATION, Revision 0 [S/OL]. December 1996.
<http://www.epa.gov/epawaste/hazard/testmethods/sw846/pdfs/5031.pdf>
- [7]USEPA.METHOD 5032 VOLATILE ORGANIC COMPOUNDS BY VACUUM DISTILLATION, Revision 0 [S/OL]. December 1996.
<http://www.epa.gov/epawaste/hazard/testmethods/sw846/pdfs/5032.pdf>
- [8]USEPA.METHOD 5021 VOLATILE ORGANIC COMPOUNDS IN SOILS AND OTHER SOLID MATRICES USING EQUILIBRIUM HEADSPACE ANALYSIS, Revision 0 [S/OL]. December 1996.
www.epa.gov/epawaste/hazard/testmethods/sw846/pdfs/5021.pdf
- [9]穆肃. 固相微萃取-毛细管气相色谱法测定水中的低分子醛、酮、醇[J].《污染防治技术》, 2005年第18卷第5期。
- [10]国家环境保护总局. GB5085. 3-2007 危险废物鉴别标准 浸出毒性鉴别[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2007。
- [11]《水和废水监测分析方法》第四版 国家环保总局《水和废水监测分析方法》编委会。

附一：

方法验证报告

方法名称：土壤和沉积物 丙烯醛、丙烯腈、乙腈的测定

气相色谱-氢火焰检测器法

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、台州市环境监测中心站、
杭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：钱飞中 高级工程师

通讯地址：宁波市海曙区宝善路 105 号 电话：0574-56889328

报告编写人及职称：钱飞中 高级工程师

报告日期 2011 年 5 月 25 日

本方法的 6 家验证实验室依次为：（1）浙江舟山海洋生态环境监测站、（2）台州市环境监测中心站、（3）杭州市环境监测中心站、（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）金华市环境监测中心站。编制组对《土壤和沉积物 丙烯醛、丙烯腈、乙腈的测定 气相色谱-氢火焰检测器法》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 1-1 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
方杰	男	45	高工	环境科学	23	浙江舟山海洋生态环境监测站
徐威力	男	30	工程师	应用化学	3	台州市环境监测中心站
陈峰	男	28	助工	环境科学	3	杭州市环境监测中心站
胡文凌	女	30	工程师	分析化学	4	嘉兴市环境保护监测站
费勇	男	32	中级	工业分析	7	湖州市环保监测中心站
张迎	女	39	高工	化学工程	19	金华市环境监测中心站
张苗云	男	45	高工	环境化学	22	金华市环境监测中心站

附表1-2 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
顶空自动进样器	Tekmar 7000	US04224002	良好	浙江舟山海洋生态环境监测站
气相色谱仪	瓦里安 CP-3800	11374	良好	浙江舟山海洋生态环境监测站
气相色谱仪	瓦里安 CP-3800	8590	良好	台州市环境监测中心站
自动顶空仪	Dani HS	S6.50	良好	台州市环境监测中心站
顶空进样仪	HS40	L0101039	良好	杭州市环境监测中心站
气相色谱仪	Agilent 6890+	US00041132	良好	杭州市环境监测中心站
气相色谱仪	Agilent 6890N	1	正常	嘉兴市环境保护监测站
顶空进样仪	Agilent G1888	2	正常	嘉兴市环境保护监测站
气相色谱仪	Agilent7890A	US10844007	良好	湖州市环保监测中心站
自动顶空仪	AgilentG1888	IT00507015	良好	湖州市环保监测中心站
气相色谱仪	Agilent 6890N	US10643021	良好	金华市环境监测中心站
顶空进样器	Agilent 7694E	IT80612004	良好	金华市环境监测中心站

附表1-3 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
----	-------	--------	----	------

名称	厂家、规格	纯化处理方法	备注	验证单位
超纯水	Milli-Q Gradient A10	双柱树脂吸附方法	色谱检验合格	浙江舟山海洋生态环境监测站
磷酸	国药集团，优级纯	无	色谱检验合格	浙江舟山海洋生态环境监测站
氯化钠	国药集团，优级纯	无	色谱检验合格	浙江舟山海洋生态环境监测站
氯化钠	天津大茂化学试剂厂，AR 级	高温灼烧	色谱检验合格	台州市环境监测中心站
磷酸	国药集团化学试剂有限公司，AR 级	无	色谱检验合格	台州市环境监测中心站
二氧化硅	上海展云化工有限公司，AR 级	无	色谱检验合格	台州市环境监测中心站
纯净水	Milli-Q-Elix-5	纯水器	色谱检验合格	台州市环境监测中心站
超纯水	Millipore Milli-Q Advantage A10	超纯水系统纯化	色谱检验合格	杭州市环境监测中心站
甲醇	Kanglin, 农残级	无	色谱检验合格	杭州市环境监测中心站
磷酸	国药集团化学试剂有限公司，分析纯	无	色谱检验合格	杭州市环境监测中心站
氯化钠	上海试四赫维化工有限公司，分析纯	400℃烘烤 4h	色谱检验合格	杭州市环境监测中心站
石英砂	上海展云化工有限公司 20-50 目	无	色谱检验合格	嘉兴市环境保护监测站
甲醇	德国默克公司 色谱纯	无	色谱检验合格	嘉兴市环境保护监测站
磷酸	杭州化学试剂公司 优级纯	无	色谱检验合格	嘉兴市环境保护监测站
石英砂	上海展云化工有限公司 20-50 目	无	色谱检验合格	嘉兴市环境保护监测站
氯化钠	杭州永利达化工有限公司，优级纯	400 度烘烤 4h	色谱检验合格	湖州市环保监测中心站
磷酸	浙江中星化工有限公司，AR	无	色谱检验合格	湖州市环保监测中心站
纯水	杭州永洁达膜分离厂	商品化制超纯水器	色谱检验合格	湖州市环保监测中心站
甲醇	J.T. Baker (4L, 农残级)	无	色谱检验合格	金华市环境监测中心站
纯水	美国 Pall 公司 (Pall 超纯水系统制备)	无	色谱检验合格	金华市环境监测中心站
氯化钠	天津市塘沽化学试剂厂 (优级纯)	550℃灼烧 2h	色谱检验合格	金华市环境监测中心站
磷酸	浙江省兰溪城南化工厂 (优级纯)	无	色谱检验合格	金华市环境监测中心站

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，其结果见附表 1-4。

附表 1-4 方法检出限、测定下限测试数据表 (单位: mg/kg)

化合物 名称	实验 室号	测定值（mg/kg）								平均 值	标准 偏差	t 值	检出 限	测定 下限
		测定次数												
		1	2	3	4	5	6	7	8					
丙 烯 醛	1	1.05	1.17	1.14	1.15	1.00	0.97	0.89	1.18	1.07	0.11	2.998	0.33	1.32
	2	1.04	1.02	1.07	0.96	0.97	0.89	1.06	0.90	0.99	0.07	2.998	0.30	1.20
	3	0.88	0.91	0.94	0.85	0.79	0.87	0.92	1.02	0.90	0.07	2.998	0.20	0.80
	4	0.94	0.99	0.87	0.84	1.02	1.04	0.90	0.94	0.94	0.07	2.998	0.21	0.84
	5	0.77	0.88	0.93	0.94	0.82	0.83	0.70	0.82	0.84	0.07	2.998	0.20	0.80
	6	0.90	0.93	0.95	0.93	0.93	0.94	0.95	0.96	0.94	0.02	2.998	0.05	0.20
丙 烯 腈	1	1.12	1.07	1.26	1.03	1.13	1.08	0.99	1.05	1.09	0.08	2.998	0.25	1.00
	2	0.96	1.00	1.03	0.93	0.96	0.94	0.99	0.97	0.97	0.03	2.998	0.10	0.40
	3	0.88	0.90	0.99	0.96	0.85	0.90	0.96	1.08	0.94	0.07	2.998	0.22	0.88
	4	0.46	0.45	0.41	0.44	0.48	0.50	0.51	0.53	0.47	0.04	2.998	0.12	0.48
	5	0.83	0.85	0.81	0.90	0.84	0.82	0.79	0.82	0.83	0.03	2.998	0.09	0.36
	6	1.07	1.07	1.07	1.09	1.01	1.01	0.99	1.04	1.04	0.04	2.998	0.11	0.44
乙 腈	1	0.73	0.78	0.97	0.75	0.81	0.82	0.79	0.91	0.82	0.08	2.998	0.24	0.96
	2	0.96	1.08	1.15	0.88	0.85	0.99	0.95	0.95	0.98	0.10	2.998	0.30	1.20
	3	1.11	0.87	1.01	0.92	0.99	0.95	0.95	0.90	0.96	0.07	2.998	0.22	0.88
	4	1.04	1.08	0.96	0.85	0.93	0.95	0.83	0.85	0.94	0.09	2.998	0.27	1.08
	5	0.75	0.87	0.96	0.93	0.81	0.92	0.86	0.90	0.88	0.07	2.998	0.20	0.80
	6	0.99	1.01	0.95	1.01	0.97	1.01	1.00	0.99	0.99	0.02	2.998	0.07	0.28

1.3 方法精密度测试数据

附表 1-5 为 6 家实验室对浓度为 1.0 mg/kg 的土壤基体加标样品中目标化合物进行精密度测定的原始测试数据。

附表 1-5 低浓度土壤加标样精密度测试结果汇总表

化合物名称	实验室号	测定值（mg/kg）						平均值 （mg/kg）	标准 偏差 （mg/kg）	相对标准 偏差 （%）
		测定次数								
		1	2	3	4	5	6			
丙烯醛	1	0.990	0.920	1.06	0.945	1.09	1.02	1.00	0.063	6.3
	2	1.05	0.944	0.872	0.896	0.999	1.03	0.965	0.073	7.5
	3	0.956	0.803	0.965	0.813	0.956	0.864	0.893	0.076	8.5
	4	0.942	0.954	0.903	0.894	1.02	1.05	0.961	0.062	6.5
	5	0.730	0.820	0.840	0.890	0.800	0.760	0.810	0.057	7.1
	6	0.820	0.830	0.790	0.810	0.740	0.770	0.790	0.034	4.3
丙烯	1	1.02	0.935	1.08	0.905	1.11	0.995	1.01	0.077	7.7
	2	1.01	0.938	0.895	0.874	0.954	0.985	0.943	0.052	5.5

化合物名称	实验 室号	测定值（mg/kg）						平均值 （mg/kg）	标准 偏差 （mg/kg）	相对标准 偏差 （%）
		测定次数								
		1	2	3	4	5	6			
腈	3	0.813	0.803	0.854	0.864	0.875	1.04	0.875	0.087	10.0
	4	0.907	0.972	0.934	0.933	1.06	1.01	0.969	0.057	5.9
	5	0.860	0.830	0.840	0.810	0.790	0.820	0.830	0.024	2.9
	6	1.00	1.00	1.00	0.960	0.970	1.01	0.990	0.020	2.0
乙腈	1	1.05	0.910	1.15	0.985	1.10	0.995	1.03	0.085	8.3
	2	0.988	0.872	1.05	0.863	0.947	0.951	0.945	0.070	7.5
	3	1.06	0.939	0.864	1.01	0.904	0.965	0.957	0.071	7.5
	4	0.939	0.983	0.844	1.03	1.01	1.02	0.971	0.070	7.4
	5	0.860	0.830	0.870	0.820	0.880	0.800	0.840	0.031	3.7
	6	1.04	0.990	0.970	0.990	0.970	1.00	0.990	0.026	2.6

附表 1-6 为 6 家实验室对浓度为 5.0 mg/kg 的土壤基体加标样品中目标化合物进行精密
度测定的原始测试数据。

附表 1-6 高浓度土壤加标样精密度测试结果汇总表

化合物 名称	实 验 室 号	测定值（mg/kg）						平均值 （mg/kg）	标准 偏差 （mg/kg）	相对标准 偏差 （%）
		测定次数								
		1	2	3	4	5	6			
丙 烯 醛	1	4.99	4.41	5.17	4.80	5.33	5.32	5.00	0.355	7.1
	2	4.79	4.76	5.05	4.63	5.07	4.92	4.87	0.174	3.6
	3	4.50	5.02	4.78	4.88	4.94	4.43	4.76	0.240	5.0
	4	4.72	4.36	4.28	4.67	4.00	4.12	4.36	0.290	6.6
	5	4.23	3.97	4.08	3.86	4.16	4.33	4.10	0.172	4.2
	6	5.38	5.38	4.63	4.28	4.82	4.75	4.87	0.434	8.9
丙 烯 腈	1	4.69	4.35	5.06	4.74	5.25	5.27	4.89	0.361	7.4
	2	4.83	4.80	5.10	4.71	5.15	5.09	4.95	0.188	3.8
	3	5.11	4.97	4.53	4.76	5.16	4.57	4.85	0.272	5.6
	4	5.05	4.72	4.65	5.03	4.44	4.30	4.70	0.300	6.5
	5	4.21	4.06	4.13	4.32	4.09	4.00	4.14	0.114	2.8
	6	5.43	5.66	5.45	5.63	5.36	4.94	5.41	0.259	4.8
乙 腈	1	4.79	4.97	5.23	4.52	5.57	5.64	5.12	0.442	8.6
	2	4.54	4.73	4.77	5.12	4.69	4.68	4.76	0.195	4.1
	3	5.20	5.04	5.32	4.94	4.46	4.90	4.98	0.300	6.0
	4	4.95	5.04	4.67	4.88	4.35	4.39	4.71	0.290	6.2
	5	4.61	4.85	4.68	4.66	4.51	4.74	4.68	0.115	2.5
	6	5.61	5.62	5.59	5.13	5.01	5.43	5.40	0.266	4.9

附表 1-7 为 6 家实验室对浓度为 1.0 mg/kg 的沉积物基体加标样品中目标化合物进行精

密度测定的原始测试数据。

附表 1-7 低浓度沉积物加标样精密度测试结果汇总表

化合物 名称	实 验 室 号	测定值（mg/kg）						平均值 （mg/kg）	标准 偏差 （mg/kg）	相对标准 偏差 （%）
		测定次数								
		1	2	3	4	5	6			
丙 烯 醛	1	0.925	0.900	1.08	1.01	1.08	0.950	0.989	0.076	7.7
	2	0.973	0.843	1.06	0.877	0.958	0.912	0.937	0.077	8.3
	3	0.996	0.907	0.818	0.939	0.838	0.862	0.893	0.067	7.5
	4	0.874	0.886	0.828	0.893	0.794	0.774	0.842	0.050	6.0
	5	0.800	0.760	0.730	0.750	0.720	0.710	0.750	0.033	4.4
	6	0.850	0.730	0.790	0.750	0.790	0.740	0.780	0.045	5.8
丙 烯 腈	1	0.855	0.880	0.850	1.00	0.830	0.890	0.883	0.059	6.7
	2	0.995	1.05	0.983	0.969	0.942	0.978	0.986	0.036	3.6
	3	0.838	0.761	1.03	0.907	0.862	0.818	0.869	0.092	10.6
	4	0.958	1.02	0.952	0.913	0.909	0.902	0.942	0.040	4.7
	5	0.790	0.760	0.750	0.830	0.710	0.840	0.780	0.050	6.4
	6	0.950	0.930	0.900	0.950	0.890	0.900	0.920	0.027	2.9
乙 腈	1	0.865	0.940	0.955	1.05	0.865	0.890	0.928	0.071	7.6
	2	0.962	0.975	1.08	0.843	0.859	0.911	0.938	0.087	9.3
	3	0.761	0.883	0.862	0.964	0.806	0.773	0.841	0.077	9.1
	4	0.914	0.943	0.949	0.853	0.962	0.831	0.909	0.054	6.0
	5	0.920	0.830	0.900	0.880	0.810	0.800	0.860	0.050	5.8
	6	0.950	0.960	0.930	1.010	0.920	0.890	0.940	0.041	4.3

附表 1-8 为 6 家实验室对浓度为 5.0 mg/kg 的沉积物基体加标样品中目标化合物进行精密度测定的原始测试数据。

附表 1-8 高浓度沉积物加标样精密度测试结果汇总表

化合物 名称	实验 室号	测定值（mg/kg）						平均值 （mg/kg）	标准 偏差 （mg/kg）	相对标准 偏差 （%）
		测定次数								
		1	2	3	4	5	6			
丙 烯 醛	1	4.06	3.80	4.82	4.61	4.29	4.11	4.28	0.376	8.8
	2	4.92	5.16	5.23	4.95	4.89	5.19	5.06	0.153	3.0
	3	4.96	4.23	4.76	4.67	4.39	4.31	4.55	0.287	6.3
	4	4.19	4.16	3.91	4.56	4.28	4.01	4.18	0.230	5.4
	5	3.86	3.97	3.77	4.21	4.06	4.18	4.00	0.175	4.4
	6	3.68	3.37	3.78	3.86	3.97	4.09	3.79	0.251	6.6
丙 烯 腈	1	4.74	4.35	4.74	4.74	4.70	4.32	4.60	0.204	4.4
	2	4.92	5.18	5.12	4.93	4.97	5.14	5.04	0.120	2.3
	3	5.28	4.72	5.20	4.84	5.20	4.43	4.95	0.340	6.9

化合物 名称	实验 室号	测定值（mg/kg）						平均值 （mg/kg）	标准 偏差 （mg/kg）	相对标准 偏差 （%）
		测定次数								
		1	2	3	4	5	6			
	4	4.55	4.37	4.42	4.96	4.82	4.51	4.61	0.240	5.1
	5	4.06	4.29	3.86	4.35	4.11	4.18	4.14	0.175	4.2
	6	4.34	4.20	4.17	3.93	4.18	4.25	4.18	0.137	3.3
乙 腈	1	4.98	4.61	4.66	4.58	5.09	4.49	4.73	0.242	5.1
	2	4.73	5.21	5.06	4.84	4.73	5.02	4.93	0.196	4.0
	3	5.24	4.84	5.20	4.76	4.96	4.47	4.91	0.290	5.9
	4	4.66	4.43	4.51	5.04	4.88	4.60	4.69	0.230	4.9
	5	4.24	4.09	4.36	4.42	4.34	4.12	4.26	0.135	3.2
	6	4.44	4.13	4.60	4.65	4.18	4.08	4.35	0.249	5.7

1.4 方法准确度测试数据

附表 1-9 为 6 家实验室对加标量为 2.0 μg 的土壤基体加标样品中目标化合物进行加标测定的准确度原始测试数据。

附表 1-9 低浓度土壤基体加标的准确度原始测试数据

化合物 名称	实验 室号	测定值（μg）						平均值 （μg）	加标量 （μg）	加标回 收率 P _i （%）
		测定次数								
		1	2	3	4	5	6			
丙 烯 醛	1	0	0	0	0	0	0	0	—	—
		1.98	1.84	2.11	1.89	2.17	2.04	1.98	2.0	99.0
	2	0	0	0	0	0	0	0	—	—
		2.10	1.89	1.74	1.79	2.00	2.06	1.93	2.00	96.5
	3	0	0	0	0	0	0	0	—	—
		1.91	1.61	1.93	1.63	1.91	1.73	1.79	2.0	89.3
	4	0	0	0	0	0	0	0	—	—
		1.88	1.91	1.81	1.79	2.04	2.10	1.92	2.0	96.1
	5	0	0	0	0	0	0	0	—	—
		1.63	1.68	1.57	1.72	1.62	1.55	1.63	2.0	81.5
	6	0	0	0	0	0	0	0	—	—
		1.64	1.66	1.59	1.62	1.49	1.55	1.59	2.0	79.5
丙 烯 腈	1	0	0	0	0	0	0	0	—	—
		2.03	1.87	2.15	1.81	2.21	1.99	2.01	2.0	100.5
	2	0	0	0	0	0	0	0	—	—
		2.02	1.88	1.79	1.75	1.91	1.97	1.89	2.00	94.3
	3	0	0	0	0	0	0	0	—	—
		1.62	1.60	1.70	1.72	1.74	2.08	1.74	2.0	87.2
	4	0	0	0	0	0	0	0	—	—
		1.81	1.94	1.87	1.87	2.12	2.02	1.94	2.0	96.9

化合物 名称	实验 室号	测定值（μg）						平均值 （μg）	加标量 （μg）	加标回 收率 P _i （%）	
		测定次数									
		1	2	3	4	5	6				
	5	0	0	0	0	0	0	0	—	—	
		1.58	1.63	1.66	1.60	1.64	1.69	1.63	2.0	81.5	
	6	0	0	0	0	0	0	0	—	—	
		2.01	2.01	2.02	1.92	1.96	2.03	1.99	2.0	99.6	
	乙 腈	1	0	0	0	0	0	0	0	—	—
			2.09	1.82	2.30	1.97	2.19	1.99	2.06	2.00	103.0
2		0	0	0	0	0	0	0	—	—	
		1.98	1.74	2.10	1.73	1.89	1.90	1.89	2.00	94.5	
3		0	0	0	0	0	0	0	—	—	
		2.12	1.87	1.72	2.01	1.80	1.92	1.91	2.0	95.4	
4		0	0	0	0	0	0	0	—	—	
		1.88	1.97	1.69	2.06	2.02	2.04	1.94	2.0	97.1	
5		0	0	0	0	0	0	0	—	—	
		1.82	1.86	1.88	1.90	1.81	1.83	1.85	2.0	92.5	
6		0	0	0	0	0	0	0	—	—	
		2.08	1.99	1.95	1.98	1.96	2.00	1.99	2.0	99.6	

附表 1-10 为 6 家实验室对加标量为 10.0μg 的土壤基体加标样品中目标化合物进行加标测定的准确度原始测试数据。

附表 1-10 高浓度土壤基体加标的准确度原始测试数据

化合物 名称	实验 室号	测定值（μg）						平均值 （μg）	加标量 （μg）	加标回 收率 P _i （%）
		测定次数								
		1	2	3	4	5	6			
丙 烯 醛	1	0	0	0	0	0	0	0	—	—
		10.0	8.81	10.3	9.59	10.7	10.6	9.97	10.0	99.7
	2	0	0	0	0	0	0	0	—	—
		9.58	9.52	10.1	9.26	10.1	9.84	9.74	10.0	97.4
	3	0	0	0	0	0	0	0	—	—
		9.04	10.1	9.60	9.79	9.91	8.89	9.55	10.0	95.5
	4	0	0	0	0	0	0	0	—	—
		9.44	8.72	8.56	9.34	8.00	8.24	8.72	10.0	87.2
	5	0	0	0	0	0	0	0	—	—
		8.63	8.42	8.26	8.39	8.10	8.32	8.35	10.0	83.5
	6	0	0	0	0	0	0	0	—	—
		10.8	10.8	9.27	8.63	9.67	9.53	9.78	10.0	97.8
丙 烯 腈	1	0	0	0	0	0	0	0	—	—
		9.38	8.70	10.1	9.47	10.5	10.5	9.78	10.0	97.8
	2	0	0	0	0	0	0	0	—	—

化合物 名称	实验 室号	测定值（μg）						平均值 （μg）	加标量 （μg）	加标回 收率 P _i （%）	
		测定次数									
		1	2	3	4	5	6				
		9.66	9.60	10.2	9.42	10.3	10.2				
	3	0	0	0	0	0	0	0	—	—	
		10.2	9.95	9.06	9.51	10.3	9.14	9.70	10.0	97.0	
	4	0	0	0	0	0	0	0	—	—	
		10.1	9.44	9.30	10.06	8.88	8.60	9.40	10.0	94.0	
	5	0	0	0	0	0	0	0	—	—	
		8.26	8.09	8.11	8.36	8.01	8.29	8.19	10.0	81.9	
	6	0	0	0	0	0	0	0	—	—	
		10.9	11.3	10.9	9.34	10.8	9.91	10.50	10.0	105.0	
	乙腈	1	0	0	0	0	0	0	0	—	—
			9.58	9.94	10.5	9.03	11.1	11.3	10.2	10.0	101.0
2		0	0	0	0	0	0	0	—	—	
		9.08	9.46	9.54	10.2	9.38	9.36	9.52	10.0	95.2	
3		0	0	0	0	0	0	0	—	—	
		10.4	10.1	10.6	9.88	8.92	9.81	9.96	10.0	99.6	
4		0	0	0	0	0	0	0	—	—	
		9.90	10.1	9.34	9.76	8.70	8.78	9.42	10.0	94.2	
5		0	0	0	0	0	0	0	—	—	
		9.16	9.35	9.20	9.08	9.33	9.47	9.26	10.0	92.6	
6	0	0	0	0	0	0	0	—	—		
	11.2	11.3	11.2	10.4	10.0	10.9	10.8	10.0	108.0		

附表 1-11 为 6 家实验室对加标量为 2.0μg 的沉积物基体加标样品中目标化合物进行加标测定的准确度原始测试数据。

附表 1-11 低浓度沉积物基体加标的准确度原始测试数据

化合物 名称	实验 室号	测定值（μg）						平均值 （μg）	加标量 （μg）	加标回 收率 P _i （%）
		测定次数								
		1	2	3	4	5	6			
丙 烯 醛	1	0	0	0	0	0	0	0	—	—
		1.85	1.80	2.15	2.02	2.15	1.90	1.98	2.0	99.0
	2	0	0	0	0	0	0	0	—	—
		1.95	1.69	2.12	1.75	1.92	1.82	1.87	2.0	93.7
	3	0	0	0	0	0	0	0	—	—
		1.99	1.81	1.64	1.88	1.68	1.72	1.79	2.0	89.3
	4	0	0	0	0	0	0	0	—	—
		1.75	1.77	1.66	1.79	1.59	1.55	1.68	2.0	84.2
	5	0	0	0	0	0	0	0	—	—
		1.49	1.42	1.48	1.44	1.47	1.40	1.45	2.0	72.5

化合物 名称	实验 室号	测定值（μg）						平均值 （μg）	加标量 （μg）	加标回 收率 P _i （%）	
		测定次数									
		1	2	3	4	5	6				
	6	0	0	0	0	0	0	0	—	—	
		1.71	1.48	1.60	1.49	1.60	1.49	1.56	2.0	78.1	
丙 烯 腈	1	0	0	0	0	0	0	0	—	—	
		1.71	1.76	1.70	1.99	1.66	1.78	1.77	2.0	88.4	
	2	0	0	0	0	0	0	0	—	—	
		1.99	2.10	1.97	1.94	1.88	1.96	1.97	2.0	98.6	
	3	0	0	0	0	0	0	0	—	—	
		1.68	1.52	2.06	1.81	1.73	1.64	1.74	2.0	86.9	
	4	0	0	0	0	0	0	0	—	—	
		1.92	2.04	1.90	1.83	1.82	1.80	1.88	2.0	94.2	
	5	0	0	0	0	0	0	0	—	—	
		1.67	1.62	1.69	1.60	1.58	1.66	1.64	2.0	82.0	
	6	0	0	0	0	0	0	0	—	—	
		1.90	1.89	1.82	1.89	1.80	1.79	1.85	2.0	92.6	
	乙 腈	1	0	0	0	0	0	0	0	—	—
			1.73	1.88	1.91	2.10	1.73	1.78	1.86	2.0	92.8
2		0	0	0	0	0	0	0	—	—	
		1.92	1.95	2.16	1.69	1.72	1.82	1.88	2.0	93.8	
3		0	0	0	0	0	0	0	—	—	
		1.52	1.77	1.73	1.93	1.61	1.55	1.68	2.0	84.2	
4		0	0	0	0	0	0	0	—	—	
		1.83	1.89	1.90	1.71	1.92	1.66	1.82	2.0	90.9	
5		0	0	0	0	0	0	0	—	—	
		1.80	1.76	1.71	1.81	1.72	1.66	1.74	2.0	86.0	
6		0	0	0	0	0	0	0	—	—	
		1.91	1.94	1.89	2.03	1.85	1.78	1.90	2.0	95.0	

附表 1-12 为 6 家实验室对加标量为 10.0μg 的沉积物基体加标样品中目标化合物进行加标测定的准确度原始测试数据。

附表 1-12 高浓度沉积物基体加标的准确度原始测试数据

化合物 名称	实验 室号	测定值（μg）						平均值 （μg）	加标量 （μg）	加标回 收率 P _i （%）
		测定次数								
		1	2	3	4	5	6			
丙 烯 醛	1	0	0	0	0	0	0	0	—	—
		8.11	7.59	9.63	9.21	8.57	8.22	8.55	10.0	85.5
	2	0	0	0	0	0	0	0	—	—
		9.84	10.3	10.5	9.90	9.78	10.4	10.1	10.0	101.0

化合物 名称	实验 室号	测定值（μg）						平均值 （μg）	加标量 （μg）	加标回 收率 P _i （%）
		测定次数								
		1	2	3	4	5	6			
	3	0	0	0	0	0	0	0	—	—
		9.88	8.42	9.47	9.31	8.74	8.58	9.07	10.0	90.7
	4	0	0	0	0	0	0	0	—	—
		8.38	8.32	7.82	9.12	8.56	8.02	8.36	10.0	83.6
	5	0	0	0	0	0	0	0	—	—
		7.13	7.25	6.89	7.89	7.66	7.36	7.36	10.0	73.6
	6	0	0	0	0	0	0	0	—	—
		7.35	6.73	7.55	7.72	7.94	8.18	7.58	10.0	75.8
丙 烯 腈	1	0	0	0	0	0	0	0	—	—
		9.47	8.69	9.47	9.48	9.39	8.64	9.19	10.0	91.9
	2	0	0	0	0	0	0	0	—	—
		9.46	10.4	10.1	9.68	9.46	10.0	10.1	10.0	101.0
	3	0	0	0	0	0	0	0	—	—
		10.5	9.40	10.4	9.64	10.4	8.83	9.86	10.0	98.6
	4	0	0	0	0	0	0	0	—	—
		9.10	8.74	8.84	9.92	9.64	9.02	9.22	10.0	92.2
	5	0	0	0	0	0	0	0	—	—
		8.36	8.05	8.00	8.21	8.17	7.96	8.12	10.0	81.2
	6	0	0	0	0	0	0	0	—	—
		8.69	8.40	8.35	7.86	8.37	8.49	8.36	10.0	83.6
乙 腈	1	0	0	0	0	0	0	0	—	—
		9.96	9.21	9.31	9.15	10.2	8.97	9.46	10.0	94.6
	2	0	0	0	0	0	0	0	—	—
		9.46	10.4	10.1	9.68	9.46	10.0	9.86	10.0	98.6
	3	0	0	0	0	0	0	0	—	—
		10.4	9.64	10.4	9.48	9.88	8.91	9.79	10.0	97.9
	4	0	0	0	0	0	0	0	—	—
		9.32	8.86	9.02	10.1	9.76	9.20	9.38	10.0	93.8
	5	0	0	0	0	0	0	0	—	—
		8.78	8.82	9.01	8.53	8.49	8.59	8.70	10.0	87.0
	6	0	0	0	0	0	0	0	—	—
		8.88	8.25	9.19	9.29	8.36	8.15	8.69	10.0	86.9

2 方法验证数据汇总

2.1 方法检出限、测定下限数据汇总

附表 2-1 为对 6 家实验室检出限、测定下限的统计分析

附表 2-1 检出限和测定下限测试数据汇总表 单位: mg/kg

实验室号	丙烯醛	丙烯腈	乙腈
------	-----	-----	----

	检出限	测定下限	检出限	测定下限	检出限	测定下限
1	0.33	1.32	0.25	1.00	0.24	0.96
2	0.21	0.84	0.10	0.40	0.30	1.20
3	0.20	0.80	0.22	0.88	0.22	0.88
4	0.21	0.84	0.12	0.48	0.27	1.08
5	0.24	0.96	0.10	0.40	0.21	0.84
6	0.05	0.20	0.11	0.44	0.07	0.28
最大值	0.33	1.32	0.25	1.00	0.30	1.20

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，丙烯醛的方法检出限为 0.33mg/kg，测定下限为 1.32mg/kg；丙烯腈的方法检出限为 0.25mg/kg，测定下限为 1.00mg/kg；乙腈的方法检出限为 0.30mg/kg，测定下限为 1.20mg/kg。

2.2 方法精密度数据汇总

附表 2-2 为对 6 家实验室方法验证结果中土壤和沉积物加标样品中丙烯醛的精密度测定结果的统计分析。

附表 2-2 丙烯醛精密度测试数据汇总表

实验室号	土壤						沉积物					
	浓度 1 (1.00mg/kg)			浓度 2 (5.00mg/kg)			浓度 1 (1.00mg/kg)			浓度 2 (5.00mg/kg)		
	$\bar{x}_i$	S_i	RSD_i	$\bar{x}_i$	S_i	RSD_i	$\bar{x}_i$	S_i	RSD_i	$\bar{x}_i$	S_i	RSD_i
1	1.00	0.06	6.3	5.00	0.36	7.1	0.99	0.08	7.7	4.28	0.38	8.8
2	0.97	0.07	7.5	4.87	0.17	3.6	0.94	0.08	8.3	5.06	0.15	3.0
3	1.02	0.09	8.5	5.44	0.28	5.1	0.89	0.07	7.5	4.55	0.29	6.3
4	0.96	0.06	6.5	4.36	0.29	6.6	0.84	0.05	6.0	4.18	0.23	5.4
5	0.81	0.06	7.1	4.10	0.17	4.2	0.75	0.03	4.4	4.00	0.18	4.4
6	0.79	0.03	4.3	4.87	0.43	8.9	0.78	0.05	5.8	3.79	0.25	6.6
$\bar{x}$	0.92			4.77			0.87			4.31		
S'	0.10			0.48			0.09			0.45		
RSD' (%)	10.7			10.0			10.6			10.4		
重复性 r	0.18			0.84			0.17			0.72		
再现性 R	0.28			1.34			0.26			1.26		

附表 2-3 为对 6 家实验室方法验证结果中土壤和沉积物加标样品中丙烯腈的精密度测定结果的统计分析。

附表 2-3 丙烯腈精密度测试数据汇总表

实验室号	土壤						沉积物					
	浓度 1 (1.00mg/kg)			浓度 2 (5.00mg/kg)			浓度 1 (1.00mg/kg)			浓度 2 (5.00mg/kg)		
	$\bar{x}_i$	S_i	RSD_i	$\bar{x}_i$	S_i	RSD_i	$\bar{x}_i$	S_i	RSD_i	$\bar{x}_i$	S_i	RSD_i
1	1.01	0.08	7.7	4.89	0.36	7.4	0.88	0.06	6.7	4.60	0.20	4.4
2	0.94	0.05	5.5	4.95	0.19	3.8	0.99	0.04	3.6	5.04	0.12	2.3
3	0.88	0.09	10.0	4.85	0.27	5.6	0.87	0.09	10.6	4.95	0.34	6.9

4	0.97	0.06	5.9	4.70	0.30	6.5	0.94	0.04	4.7	4.61	0.24	5.1
5	0.83	0.02	2.9	4.14	0.11	2.8	0.78	0.05	6.4	4.14	0.18	4.2
6	0.99	0.02	2.0	5.41	0.26	4.8	0.92	0.03	2.9	4.18	0.14	3.3
$\bar{x}$	0.94			4.82			0.90			4.59		
S'	0.07			0.41			0.07			0.37		
RSD' (%)	7.4			8.5			7.9			8.2		
重复性 r	0.16			0.73			0.15			0.60		
再现性 R	0.19			1.15			0.20			1.05		

附表 2-4 为对 6 家实验室方法验证结果中土壤和沉积物加标样品中乙腈的精密度测定结果的统计分析。

附表 2-4 乙腈精密度测试数据汇总表

实验室号	土壤						沉积物					
	浓度 1 (1.00mg/kg)			浓度 2 (5.00mg/kg)			浓度 1 (1.00mg/kg)			浓度 2 (5.00mg/kg)		
	$\bar{x}_i$	S_i	RSD_i	$\bar{x}_i$	S_i	RSD_i	$\bar{x}_i$	S_i	RSD_i	$\bar{x}_i$	S_i	RSD_i
1	1.03	0.09	8.3	5.12	0.44	8.6	0.93	0.07	7.6	4.73	0.24	5.1
2	0.95	0.07	7.5	4.76	0.20	4.1	0.94	0.09	9.3	4.93	0.20	4.0
3	0.96	0.07	7.5	4.98	0.30	6.0	0.84	0.08	9.1	4.91	0.29	5.9
4	0.97	0.07	7.4	4.71	0.29	6.2	0.91	0.05	6.0	4.69	0.23	4.9
5	0.84	0.03	3.7	4.68	0.12	2.5	0.86	0.05	5.8	4.26	0.14	3.2
6	0.92	0.03	2.9	4.18	0.14	3.3	0.94	0.04	4.3	4.35	0.25	5.7
$\bar{x}$	0.94			4.74			0.90			4.65		
S'	0.06			0.32			0.04			0.28		
RSD' (%)	6.6			6.8			4.7			6.1		
重复性 r	0.18			0.76			0.18			0.64		
再现性 R	0.18			0.90			0.12			0.79		

结论：6 家实验室的方法验证结果具有较好的重复性和再现性，基体加标样品测定的相对标准偏差在 2.0~10.0% 之间，重复性限在 0.17~0.84mg/kg 之间，再现性限在 0.12~1.34mg/kg 之间。

2.3 方法准确度数据汇总

附表 2-5 为对 6 家方法验证实验室的基体加标样品准确度测定结果的统计分析。

附表 2-5 加标样品准确度测试数据汇总表

实验室号	丙烯醛				丙烯腈				乙腈			
	土壤		沉积物		土壤		沉积物		土壤		沉积物	
	2.0μg	10.0μg	2.0μg	10.0μg	2.0μg	10.0μg	2.0μg	10.0μg	2.0μg	10.0μg	2.0μg	10.0μg
	P_i (%)	P_i (%)	P_i (%)	P_i (%)	P_i (%)	P_i (%)	P_i (%)	P_i (%)	P_i (%)	P_i (%)	P_i (%)	P_i (%)

1	99.0	99.7	99.0	85.5	100.5	97.8	88.4	91.9	103.0	102.0	92.8	94.6
2	96.5	97.4	93.7	101.0	94.3	99.0	98.6	101.0	94.5	95.2	93.8	98.6
3	89.3	95.5	89.3	90.7	87.4	97.0	87.2	98.8	95.3	99.5	84.2	98.0
4	96.1	87.2	84.2	83.6	96.9	94.0	94.2	92.2	97.1	94.2	90.9	93.8
5	81.5	83.5	72.5	73.6	81.5	81.9	82.0	81.2	92.5	92.6	86.0	87.0
6	79.5	97.8	78.1	75.8	99.6	105.0	92.6	83.6	99.6	108.0	95.0	86.9
$\bar{P}$	90.3	93.5	86.1	85.0	93.4	95.8	90.5	91.5	97.0	98.6	90.5	93.2
S_p	8.3	6.6	9.9	10.1	7.5	7.7	5.9	7.9	3.8	5.8	4.4	5.2

结论：6家实验室的方法验证数据中加标回收率在72.5%~108.0%之间。

3 方法验证结论

3.1 本课题组在进行方法验证报告数据统计时，所有原始数据全部采用，未进行取舍。

3.2 6家实验室方法验证结果表明，丙烯醛的方法检出限为0.33mg/kg，测定下限为1.30mg/kg；丙烯腈的方法检出限为0.25mg/kg，测定下限为0.98mg/kg；乙腈的方法检出限为0.30mg/kg，测定下限为1.20mg/kg；方法具有较好的重复性和再现性，基体加标样品的实验室间重复性限在0.17~0.84mg/kg之间，再现性限在0.12~1.34mg/kg之间。对不同浓度的不同基体加标样品进行测定，其加标回收率最终值为85.0%±20.1~98.6%±11.6。方法各项特性指标达到预期要求。

3.3 从方法验证结果可以看出，本方法所涉及的目标化合物中检出限最大值为0.33mg/kg，而我国土壤相关标准中尚无涉及到可用本方法测定物质的评价标准限值，有待进一步开展相关的标准制定工作。