

附件 5

《水质 乙腈的测定 吹扫捕集/气相色谱法》

(征求意见稿)

编制说明

《水质 乙腈的测定 吹扫捕集/气相色谱法》标准编制组

二〇一五年五月

项 目 名 称：水质 乙腈的测定 吹扫捕集气相色谱法

项目统一编号：2012-50

承 担 单 位：大连市环境监测中心

编制组主要成员：李哲民、刘景泰、石文静、张倩

标准所技术管理负责人：周羽化、张虞

标准处项目负责人：张朔、张利飞

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 乙腈的环境危害.....	2
2.2 相关环保标准和环保工作的需要.....	2
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.....	4
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.....	6
5 方法研究报告	7
5.1 方法研究的目标.....	7
5.2 方法原理.....	8
5.3 试剂和材料.....	8
5.4 仪器和设备.....	8
5.5 样品.....	9
5.6 分析步骤.....	9
5.7 结果计算.....	24
6 方法验证	24
6.1 方法验证方案.....	25
6.2 方法验证过程.....	28
7 参考文献	29
附件：方法验证报告	31

《水质 乙腈的测定 吹扫捕集气相色谱法》

编制说明

1 项目背景

1.1 任务来源

(1) 根据2011年7月国家环保总局下发的《关于征集2012年标准制修订项目承担单位的通知》（环科函[2011]69号），《水质 乙腈的测定 吹扫捕集气相色谱法》（项目统一编号2012-50）属于国家环保标准制订计划。

(2) 《水质 乙腈的测定 吹扫捕集气相色谱法》标准任务承担单位为大连市环境监测中心。

1.2 工作过程

1.2.1 成立标准编制小组

2012年5月，大连市环境监测中心在接到《水质 乙腈的测定 吹扫捕集气相色谱法》国家环保标准制订任务下达后，立即成立标准编制小组，小组成员包括有多年从事气相色谱分析研究经验的同志。

1.2.2 国内外相关资料调研

2012年5~6月，本标准编制小组成员根据《国家环境保护标准制修订工作管理办法》（2006年，第41号公告）的相关规定，广泛收集了欧洲、美国和国内等相关标准和文献资料，并且收集了吹扫捕集仪器制造商的相关资料。

1.2.3 组织内部专家论证，确定标准制订技术路线和制订原则

2012年7月，组织内部专家论证，听取专家意见。在认真分析国内外相关文献的基础上，与会专家提出本标准应主要参照美国EPA5030B、8033和8260C的技术指标，并结合国内现有仪器的实际情况及本单位数年来的工作实践，建立满足我国实际需求并具有国际水平的《水质 乙腈的测定 吹扫捕集气相色谱法》标准监测分析方法。

根据与会专家的意见和建议，明确和修订了标准制订的原则、主要内容、技术路线和具体的实验方案。

1.2.4 研究建立标准方法，进行标准方法论证实验

2012年8月~2013年10月，标准编制组按照技术路线和具体的实验方案进行了标准方法的初步试验。

1.2.5 召开开题论证会，明确标准制订技术路线和修改意见

2013年12月6日，由环境保护部科技标准司在北京组织召开了标准开题论证会，与会专家经过质询、讨论，提出了如下修改意见：注意与环境质量标准、排放标准等相关环境保护标准的衔接；建议标准内容包含直接进样方法；重点进行FID的干扰实验；选择典型行业废水进行实验室验证；按照《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》（HJ 168-2010）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）的要求开展实验、验证和标准草案的编制工作。会后，标准编制组针

对专家提出的修改意见，调整了部分实验方案。

1.2.6 方法验证工作

2014年5~11月，标准编制组编写了标准验证方案，并征求了之前开题论证会数位专家的意见后，形成了最终的验证方案。之后组织六家实验室对该标准方法进行了实验室间方法验证，于2014年11月收回了全部的验证报告。

1.2.7 编写标准征求意见稿和编制说明

2014年12月，在查询、收集国内外有关标准、文献和技术资料的基础上，通过大量实验数据，根据《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》（HJ168-2010）的要求，编写了《水质 乙腈的测定 吹扫捕集气相色谱法》标准征求意见稿草案和标准编制说明。

2 标准制订的必要性分析

2.1 乙腈的环境危害

2.1.1 乙腈的基本理化性质

乙腈（acetonitrile）又名甲基腈，分子式： CH_3CN ，分子量41.05， $\rho_{20}=0.7828\text{g/mL}$ ，沸点 82°C ，无色透明液体，极易挥发，有类似于醚的特殊气味，有优良的溶剂性能，能溶解多种有机、无机和气体物质。有一定毒性，与水 and 醇无限互溶。

2.1.2 乙腈的环境危害

乙腈在合成工业、制药工业、织物染色、照明工业、香料及感光材料制造都有广泛的用途。乙腈随着以上生产废水的排放而进入江河湖海及地下水，对人体健康及环境都造成较大危害。食入、吸入和皮肤吸收高浓度的乙腈可引起严重的中毒，甚至死亡。所以必须对水质中的乙腈加强监督监测，确保生活生产用水安全，污水排放达标。

2.2 相关环保标准和环保工作的需要

随着人们对水质乙腈研究的不断深入，建立高效灵敏的分析检测方法越来越重要。

国外暂未查到水质乙腈的标准限值，我国目前也没有水质乙腈的环境质量标准。在我国现行的标准中，涉及水质中乙腈指标的仅有卫生部《生活饮用水水质卫生规范》（卫法监发【2001】161号）附录A（饮用水源水中有害物质的限值）的限值为 5.0mg/L 。另外还有排放标准限值，如《生物工程类制药工业水污染物排放标准》（GB21907-2008）中现有及新建企业水污染物排放限值为 3.0mg/L ，水污染物特别排放限值为 2.0mg/L ；上海市地方标准《污水综合排放标准》（DB31/199-2009）的限值按照特殊保护水域、一级标准、二级标准分别为 2.0 、 3.0 、 3.0mg/L ，见表1。

表1 我国现行的水质乙腈标准限值

标准	限值（mg/L）
《生活饮用水水质卫生规范》（卫法监发【2001】161号）附录A 饮用水源水中有害物质的限值	5.0

《生物工程类制药工业水污染物排放标准》 (GB21907-2008)	现有及新建企业	3.0
	水污染物特别排放限值	2.0
上海市地方标准《污水综合排放标准》 (DB31/199-2009)	特殊保护水域	2.0
	一级标准	3.0
	二级标准	3.0

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

水质中乙腈检测方法主要有化学法和气相色谱法，化学法时间长、繁琐、干扰大，气相色谱法简便、快速、干扰少，而且具有较高的灵敏度、精密度、准确度。目前气相色谱法测定水质乙腈的预处理方法主要为直接进样、静态顶空和吹扫捕集法。直接进样法和其他方法相比具有前处理简单的优点，但其检出限和灵敏度却要低于顶空进样技术。静态顶空操作相对简单，但对挥发性相对较好的物质效果更好，乙腈由于良好的水溶性，其气相中浓度相对较低。吹扫捕集属于动态顶空技术，对于200℃以下疏水性的挥发性有机物有较高的富集效率，而水溶性较大的挥发性有机物，可适当延长吹扫时间或加热样品以提高吹扫效率。该技术是20世纪70年代中期Benar和Lichtenberg等推出的一种复杂样品的前处理方法，具有快速、准确、高灵敏度、高富集效率、高精密度和不使用有机溶剂等优点，能够与GC、GC-MS、GC-FTIR和HPLC等分析仪器联用，实现吹脱、捕集、色谱分离全过程的自动化而不损失精密度和准确度，因此这种方法受到人们的普遍重视。

经查阅，ISO、ASTM、欧盟、JIS等标准中未找到相关的监测方法，美国EPA测定水质乙腈的方法主要是EPA8033和EPA8260C。

EPA8033采取直接进样，毛细管色谱柱分离，氮磷检测器分析。进样量为1μL，色谱柱为DB-WAX，15m×0.53mm×1.0μm，其检出限为1.7-2.8μg/L，测定上限为5000μg/L。当柱温大于60℃时，水会成为干扰基线的一个因素；含有痕量铬的玻璃器皿也会因为铬与乙腈生成络合物而不能使用。标准储备液采用纯乙腈重量法配制或购买有证溶液配制，储存在具聚四氟乙烯螺旋瓶盖的瓶中，在20-25℃时能够稳定3个月左右。标准使用液用标准储备液稀释配制，现用现配。校准曲线至少能够稳定1天。推荐的气相色谱条件为：

注射体积：1 μL；柱温：恒温 35 °C；载气(He)：7.0 mL/min；尾吹：26.0 mL/min；氢气：3.5 mL/min；空气：80 mL/min；NPD 温度：300 °C。

在上述条件下乙腈的保留时间大约为4.4 min。

EPA8260C采取直接进样或吹扫捕集，毛细管色谱柱分离，气相色谱质谱联用分析。EPA5030B是水样的吹扫捕集方法，当采用吹扫捕集时，可参考相关内容。EPA8260C中进样方式建议为直接进样，

提到吹扫捕集效率比较低。当采用60m×0.75 mmVOCOL毛细管柱时，保持10℃8 min，然后以4℃/min程序升温至180℃，乙腈的保留时间为4.11 min，推荐直接进样标准系列浓度为1.0、5.0、10.0、25.0、100.0 mg/L。

3.2 国内相关分析方法研究

3.2.1 国内相关分析方法的特点

《水质分析大全》中采用纳氏试剂比色法分析水质乙腈，该方法分析时间长、繁琐、干扰较大。

《生活饮用水标准检验方法 有机物指标》(GB/T5750.8-2006)及《污水综合排放标准》(DB31/199-2009)附录J两个方法内容基本相同。均采取直接进样，填充色谱柱分离，氢火焰离子化检测器分析。当进样量为2μL时，乙腈检出限为25μg/L。色谱柱为不锈钢填充柱，柱长2m，内径3mm，载体为102白色硅藻土（60-80目），固定液为10%聚乙二醇-20M和3%双甘油。洁净的水样直接进行色谱测定，浑浊的水样需过滤后测定。色谱条件如下：

注射体积：2 μL；气化室温度：180℃；柱箱温度：100℃；检测器温度：180℃；氮气：32 mL/min；氢气：45 mL/min；空气：450 mL/min。

标准储备液在25 mL容量瓶中采用纯乙腈重量法配制，将标准储备液稀释配制为100 mg/L的标准使用液，最后配制成25、100、200、400、600 μg/L的标准系列。在上述条件下乙腈的保留时间大约为2 min38 s。在选定的色谱条件下，其它有机物不干扰。该方法检出限相对较高，且目前主流的色谱柱是毛细管色谱柱。

《生物工程类制药工业水污染物排放标准》(GB21907-2008)附录A虽然标题为《乙腈的测定 吹脱捕集气相色谱法》，但其内容主要以VOC的分析为主。该方法采用吹脱捕集-气相色谱-FID法测定，捕集管采用Tenax/Silica Gel/Charcoal，毛细管色谱柱采用60m×0.25mm×1.0μm，标准物质为VOCs1混标（24种）和VOCs2混标（54种），色谱条件如下：

柱温：40℃→1min→4℃/min →100℃(6min)→10℃/min →200℃(5min)；进样口温度：180℃；检测器温度：220℃；载气：氮气1.7 mL/min；氢气：3.5 mL/min；空气：350 mL/min；进样方式：不分流进样。

吹脱捕集条件：吹脱时间8 min，捕集温度35℃，解析温度180℃，解析时间6 min，烘烤温度220℃，烘烤时间25 min，吹脱气体为高纯氮气，吹脱流速40 mL/min。

对于VOCs1混标，用纯水配制成0.4、0.8、4.0、10.0、50.0μg/L的标准工作曲线；对于VOCs2混标，用纯水配制成0.1、1.0、5.0、10.0、50.0μg/L的标准工作曲线。在上述条件下，乙腈的最低检出限为0.02μg/L。该方法对乙腈分析的可操作性不强，叙述笼统，且标准工作曲线及检出限可否达到如此之低值得商榷。

梁坚用顶空-气相色谱法测定水中乙腈，采用Agilent 6890N气相色谱仪，FID检测器，Agilent 7694E自动顶空进样器，DB-WAX色谱柱(60m×0.53mm×1.0μm)。得到检出限为0.020 mg/L。

李海燕也用顶空-气相色谱法测定水中乙腈，使用安捷伦7890 气相色谱仪及化学工作站，FID检测器，G1888 顶空自动进样器，HP-FFAP 弹性石英毛细柱(30m×0.25mm×0.25μm)。得到检出限为0.030 mg/L。

综上所述，国内外水质乙腈的监测标准方法汇总见表2。

表2 国内外水质乙腈的监测标准方法

标准方法或文献	分析方法	检出限(μg/L)	备注
EPA8033	气相色谱法	1.7-2.8	直接进样，毛细管色谱柱，氮磷检测器
EPA8260C	气相色谱-质谱法	/	直接进样或吹扫捕集，毛细管色谱柱
《生活饮用水标准检验方法有机物指标》(GB/T5750.8-2006)	气相色谱法	25	直接进样，填充色谱柱，氢火焰离子化检测器
《污水综合排放标准》(DB31/199-2009)附录J			
《生物工程类制药工业水污染物排放标准》(GB21907-2008)附录A	吹脱捕集气相色谱法	0.02	吹扫捕集，毛细管色谱柱，氢火焰离子化检测器

3.2.2 与本方法标准的关系

国内现行的这些标准方法，都不同程度的存在问题，如《生活饮用水标准检验方法 有机物指标》(GB/T5750.8-2006)及《污水综合排放标准》(DB31/199-2009)附录J两个方法检出限相对较高，且使用填充色谱柱分离，而目前主流的色谱柱是毛细管色谱柱。《生物工程类制药工业水污染物排放标准》(GB21907-2008)附录A对乙腈分析的可操作性不强，叙述笼统等。本标准正是基于对以上问题的改进及国内尚没有水质乙腈规范的监测标准方法而制订。

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) 本标准的制订符合《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》(HJ168-2010)的要求
- (2) 方法的检出限和测定范围满足相关环保标准和环保工作的要求

根据现行的各标准限值，最低为2.0 mg/L，则本标准方法在对地表水、地下水、工业废水和生活污水中乙腈的测定时检出限应远小于2.0 mg/L。本方法当采用NPD直接进样法水样体积为1.0μL时，检出限为0.04 mg/L，测定下限为0.12 mg/L。当采用FID吹扫捕集法水样体积为5.0 mL时，乙腈的检出限为

0.2mg/L, 测定下限为0.8mg/L。当采用NPD吹扫捕集法水样体积为5.0 mL时, 乙腈的检出限为0.009mg/L, 测定下限为0.036mg/L。

(3) 方法准确可靠, 能满足各项方法特性指标要求

本方法经辽宁省环境监测实验中心、沈阳市环境监测中心站、锦州市环境监测中心站、天津市环境监测中心、江苏省环境监测中心和苏州市环境监测中心站六家实验室对乙腈统一样品进行了验证。实验室内相对标准偏差为: 0.8%~9.3%; 实验室间相对标准偏差为: 0.5%~2.8%; 重复性限为: 0.005mg/L~0.67mg/L; 再现性限为: 0.005mg/L~0.62mg/L; 加标回收率为: 92.7~108.0%。

(4) 方法具有普遍适用性, 易于推广使用

本方法使用的仪器设备均为目前国内环境检测及相关实验室具备的主要分析仪器, 因此本方法具有广泛的可用性和易推广性。

4.2 标准制订的技术路线

本标准是在美国 EPA 方法 8260C 和 8033 以及国内已有的标准方法的基础上制订的。鉴于乙腈易溶于水, 在 EPA8260C 中定为吹扫效率较差的化合物, 且现有的国内分析方法和 EPA8033 也采用直接进样, 因此可尝试采用直接进样或吹扫捕集 2 种前处理技术, 毛细色谱柱选出适合的极性柱, 采用氢火焰离子化检测器或氮磷检测器气相色谱法进行分析, 并制订出适宜的分析参考条件。直接进样方法简便, 但可能会带入一些干扰, 吹扫捕集虽然较直接进样复杂, 但可提供免受基体干扰的清洁样品。氮磷检测器相比氢火焰离子化检测器对乙腈的灵敏度要高 1 到 2 个数量级。

该标准方法制订技术路线见图 1。

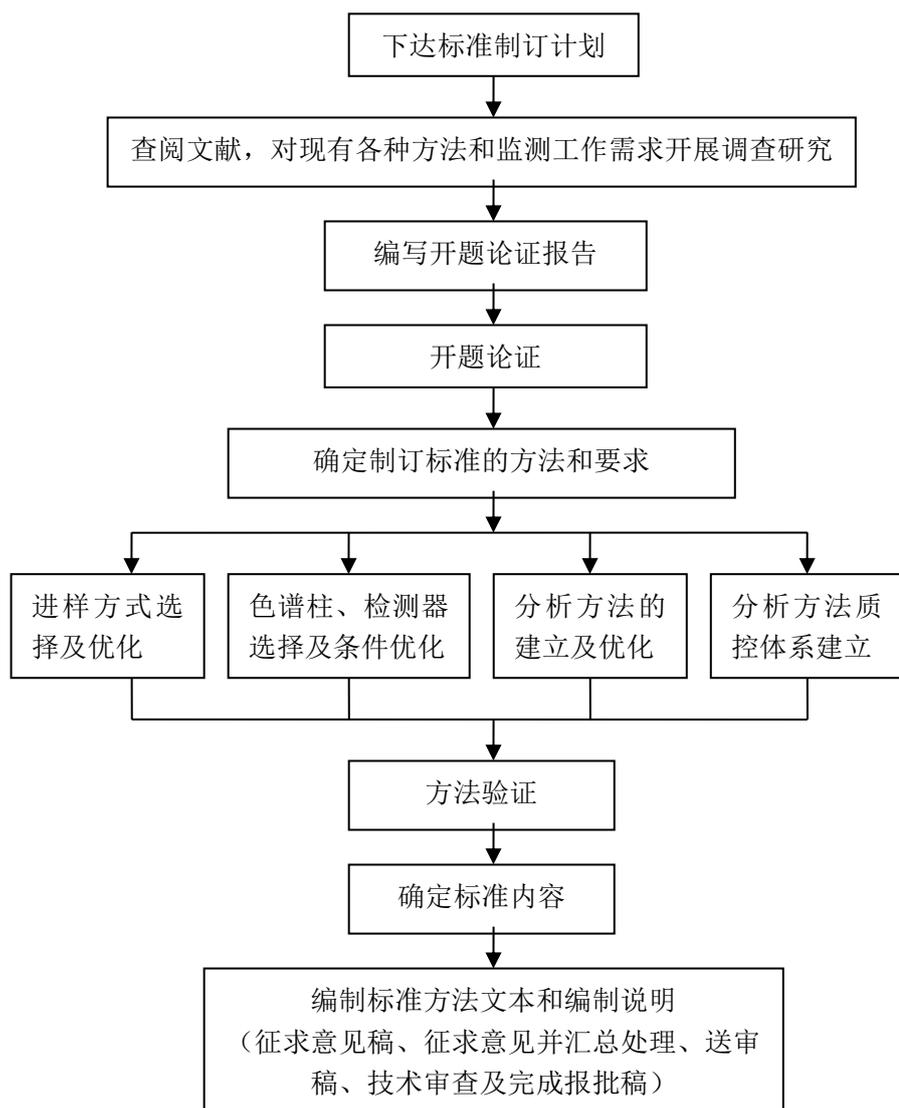


图 1 乙腈测定技术路线图

制订过程中可能遇到的难点有乙腈极性较强，与水无限混溶，因此吹扫捕集的效率必须考虑；乙腈为挥发性有机物，其它挥发性有机物是否会对乙腈的分析产生干扰，这些问题都需要通过实验再具体分析。

5 方法研究报告

5.1 方法研究的目标

通过试验总结出测定水质乙腈的合适的方法条件，能满足相关环保标准和环保工作要求的方法检出限、定量测定范围，能满足各项方法特性的要求，如方法的精密度、准确度等。方法操作步骤的可行性、准确性等指标优于原国内方法。方法包括样品采集、仪器分析、数据处理和质量管理等方面的内容，详细说明实验室试剂、仪器以及具体的操作步骤，并就质量控制和质量保证方面的内容进行详细的阐述。

5.2 方法原理

直接注射法：乙腈样品直接注射进入气相色谱仪，采用毛细柱分离，NPD 检测，以相对保留时间定性，色谱峰面积（峰高）定量。

吹扫捕集法：氮气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乙腈脱附出来，进入气相色谱仪，采用毛细柱分离，FID 或 NPD 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

5.3.1 纯水

本方法要求使用二次蒸馏水、市售纯净水或通过纯水设备制备的无有机物水。使用前必须经过空白试验检验，确认在目标化合物的保留时间窗内没有干扰色谱峰出现。

5.3.2 乙腈标准储备液

目前尚没有乙腈的市售有证标准品，本方法参考 EPA8033 及国内之前相关的标准，用色谱纯标准品重量法配制乙腈标准储备液。步骤是可称重盛有部分纯水的 10ml 容量瓶，而后滴入数滴色谱纯的乙腈 100 mg（精确到 0.1 mg），用纯水定容、混匀，其浓度约为 1.00×10^4 mg/L（精确到 10 mg/L），作为乙腈标准储备液。EPA8033 中说明储备液储存在具聚四氟乙烯螺旋瓶盖的瓶中，在 20-25℃ 时能够稳定 3 个月左右。课题组也分析了在上述条件下放置了 3 个月的储备液，浓度前后无明显变化，证实了标准储备液的保存时限。

5.3.3 乙腈标准使用液

对乙腈标准储备液进行稀释得到乙腈标准使用液，本方法中的乙腈标准使用液浓度为 100 mg/L，在试验中发现放置 1 天后标准使用液浓度有不同程度的下降，因此该标准使用液现用现配。

5.4 仪器和设备

5.4.1 吹扫捕集装置

本方法采用 5 mL 的吹扫管时，其检出限已远小于 2.0 mg/L 的标准限值，性能指标已完全达到要求，因此本方法中吹扫体积设定为 5mL。根据《生物工程类制药工业水污染物排放标准》(GB21907-2008) 附录 A，捕集管采用 1/3Tenax、1/3 硅胶、1/3 活性炭混合吸附剂或其它等效吸附剂效果较好。

5.4.2 气相色谱仪

具毛细柱分流/不分流进样口，能对载气进行电子压力控制。经过对标准浓度样品的测试，FID 和 NPD 检测器均对乙腈有响应，因此本方法对 2 种检测器的分析条件都进行了探索，实际操作中可根据具体情况选择适当的检测器。

5.4.3 色谱柱

参考 EPA8033, 选用了固定相为聚乙二醇 (PEG-20M) 的 DB-WAXetr 及 INNOWAX 色谱柱, 在相同的色谱条件下, 发现同浓度的乙腈溶液 INNOWAX 柱响应要略小于 DB-WAXetr 柱, 因此 DB-WAXetr 柱在乙腈分析时要优于 INNOWAX 柱, 确定选用 DB-WAXetr 柱。此外比较了内径 0.32 mm 与 0.53mm 的分析效果, 0.53mm 柱由于出峰时间较快, 分离效果差于 0.32 mm 柱, 因此本方法选用 30 m×0.32 mm×1.0 μm 的毛细柱。

5.5 样品

5.5.1 样品采集

样品采集点位的布设、采集频次、采集时间及采样器材参照 HJ/T 91 和 HJ/T 164 的规定执行。所有样品均采集平行双样, 每批样品应带一个全程序空白和一个运输空白。

采集样品时, 应使水样在样品瓶中溢流而不留空间, 防止乙腈挥发。

5.5.2 样品保存

参考《水质 挥发性卤代烃的测定 顶空气相色谱法》(HJ620-2011), 水样采集后应立即放入 4℃ 左右冷藏箱内, 送回实验室应尽快分析, 如不能及时分析, 可在 4℃ 左右冰箱中保存, 样品存放区域无有机物干扰, 7 天内完成样品分析。

5.6 分析步骤

5.6.1 直接进样法

(1) 色谱条件实验

采用直接进样法进行分析, 试验步骤如下: 称重盛有部分纯水的 10ml 容量瓶, 而后滴入数滴色谱纯的乙腈 100mg (精确到 0.1mg), 用纯水定容、混匀, 其浓度约为 1.00×10^4 mg/L (精确到 10 mg/L), 作为乙腈标准储备液。取一定体积的乙腈标准储备液至盛有部分纯水的 100mL 容量瓶中, 用纯水定容、混匀, 得到 100 mg/L 的乙腈标准使用液。取 6 个 100 mL 容量瓶, 用此使用液分别配置 100、500、 1.00×10^3 、 2.00×10^3 、 5.00×10^3 、 1.00×10^4 μg/L 的 6 个标准溶液系列 (曲线最高浓度点一般不大于最低浓度点 100 倍)。分别采用 DB-WAXetr 和 INNOWAX 两种极性柱, 检测器分别采用 FID 和 NPD, 每次同步进行空白试验。以峰面积 (峰高) 为纵坐标, 乙腈的浓度为横坐标, 绘制工作曲线。

试验结果表明: 采用 DB-WAXetr 色谱柱, FID 检测器进行分析, 色谱条件优化后, 对 1.00×10^3 μg/L 的乙腈溶液有微弱响应, 估计检出限在 500 μg/L 左右, 更换极性柱没有明显影响, 因此难以满足标准限值要求, 应放弃直接注射法、FID 检测器分析水质乙腈。将检测器更换为 NPD, 条件优化后发现灵敏度有极大提高, 更换极性柱为 INNOWAX 后, 在相同的色谱条件下, 发现同浓度的乙腈溶液其响应要略小于 DB-WAXetr 柱, 因此 DB-WAXetr 柱在乙腈分析时要优于 INNOWAX 柱, 后续试验采用

DB-WAXetr 柱、NPD 检测器分析水质乙腈。

直接进样法对毛细柱的寿命有一定影响，需要该毛细柱有一定的抗水性能，为了延长毛细柱的使用寿命，注射体积设为 1 μ L。参考 EPA8033，进样口不分流。EPA8033 中提到水对基线稳定性有一定影响，柱温不能大于 60 $^{\circ}$ C，否则会产生基线的跳跃，在实际分析中证实存在此问题。当其它条件不变，柱温分别为 35 $^{\circ}$ C、40 $^{\circ}$ C、45 $^{\circ}$ C、50 $^{\circ}$ C、55 $^{\circ}$ C 时，对 100 μ g/L 浓度的乙腈样品进行测定，温度越高峰面积无明显变化，均在 11.0 左右，但峰形越尖锐便于积分，55 $^{\circ}$ C 时水对基线的影响已较明显，因此柱温选择恒温 50 $^{\circ}$ C。在此温度时，15 分钟之后基线将保持稳定，所有组分出完，因此分析时间设为 15min。其它条件不变，柱流量分别为 3 mL/min、5 mL/min、7 mL/min 时，乙腈出峰时间不断缩短，峰形越尖锐便于积分，峰面积无明显变化，均在 11.0 左右，因此尽可能选择较大的柱流量。

色谱条件参考如下：

注射体积：1 μ L；

进样口：不分流，220 $^{\circ}$ C，压力 23.06 psi；

总流量：氮气 19.0 ml/min；

色谱柱：石英毛细管色谱柱 DB-WAXetr，30m \times 0.32mm \times 1.0 μ m，固定相为聚乙二醇（PEG-20M），或性能相似的色谱柱。

柱温：恒温 50 $^{\circ}$ C，15 min；

柱流量：恒流氮气 7.0 mL/min；

NPD：温度 330 $^{\circ}$ C，氢气 3.5 ml/min，空气 80 ml/min，钷头电压 3.20；

尾吹：12.0 ml/min。

乙腈（直接进样法）标准谱图如图 2，出峰时间 4.275min。标准曲线如图 3，相关系数 0.99995。

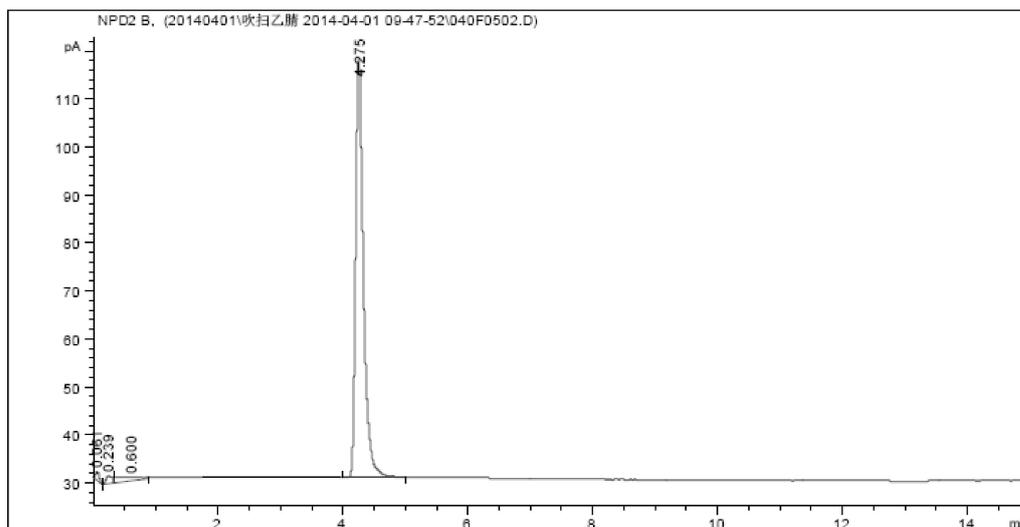
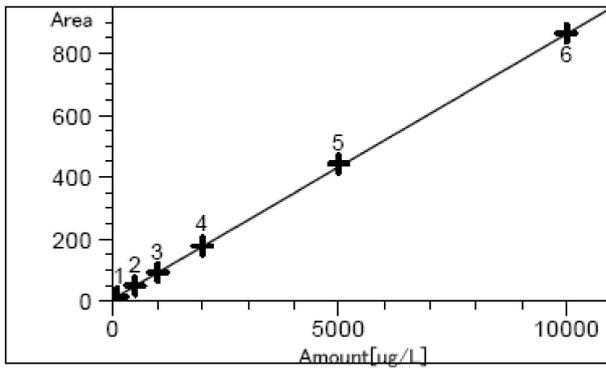


图 2 乙腈（直接进样法）标准谱图



乙腈 预期 保留时间: 4.292

NPD2 B,

相关性: 0.99995

残留标准误差: 3.52542

公式: $y = mx + b$

m: $8.61521e-2$

b: 2.52947

图3 乙腈（直接进样法）标准曲线

(2) 干扰实验

在上述分析条件下，浓度为 2.00mg/L 二氯乙烯、一氯甲烷、二氯乙烷、二氯丙烷、二氯丙烯、三氯乙烯、三氯丙烷、三氯乙烷、三氯甲烷、四氯乙烯、四氯乙烷、二溴乙烷、溴氯甲烷、二溴甲烷、三溴甲烷、四氯化碳、一溴甲烷、一氯甲烷、一氯乙烷、一氯乙烯、丙酮、二硫化碳、一碘甲烷、甲醇等挥发性有机物不对乙腈产生干扰，如图 4 所示，在乙腈出峰时间处没有峰。

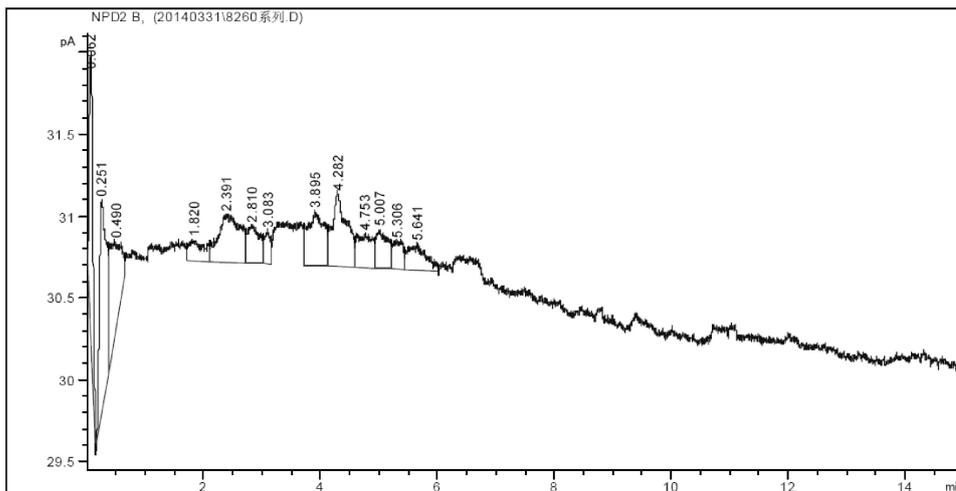


图4 乙腈（直接进样法）干扰分析图 1

在上述分析条件下，浓度为 2.00mg/L 的乙醇不对乙腈产生干扰，如图 5 所示，在乙腈出峰时间处没有峰。

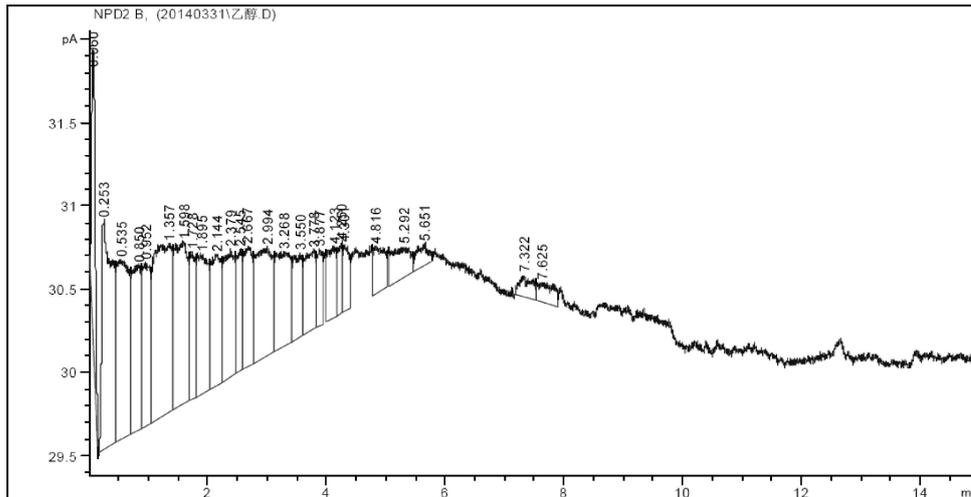


图5 乙腈（直接进样法）干扰分析图 2

在上述分析条件下，浓度为 2.00mg/L 的丙烯腈、丙烯醛不对乙腈产生干扰，如图 6 所示，在乙腈出峰时间处没有峰。

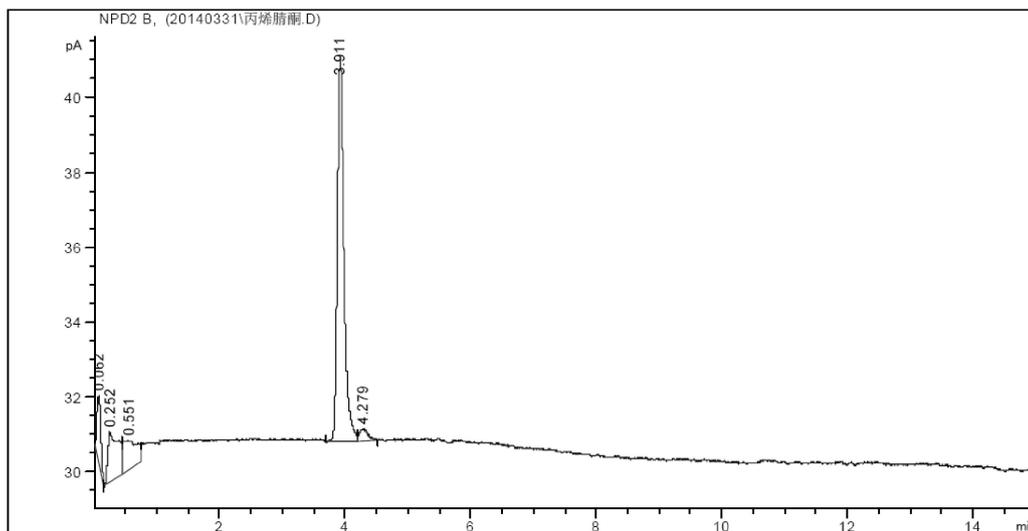


图6 乙腈（直接进样法）干扰分析图 3

在上述分析条件下，浓度为 4.00mg/L 的甲醛、乙醛不对乙腈产生干扰，如图 7 所示，在乙腈出峰时间处没有峰。

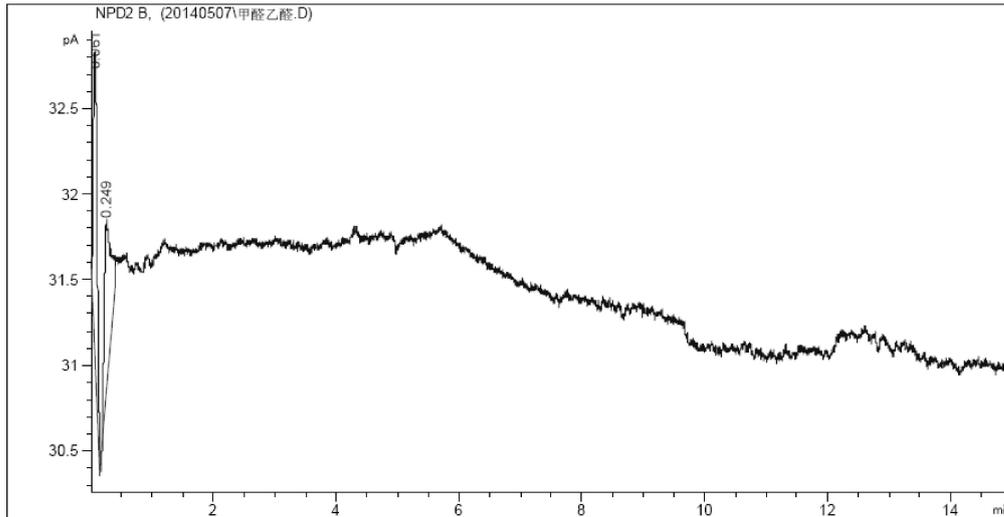


图7 乙腈（直接进样法）干扰分析图 4

(3) 检出限及精密度、准确度实验

检出限：用实验室纯水上机测试后，未发现乙腈信号峰。因此采用100 μg/L的浓度样品平行测定7次后计算检出限为31.1 μg/L，测定下限为124 μg/L，满足工作要求，结果见表3。检出限按式（1）计算。

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

式中：MDL——方法检出限；

n ——样品的平行测定次数；

t ——自由度为 $n-1$ ，置信度为 99%时的 t 分布（单侧）；

S —— n 次平行测定的标准偏差。

表3 乙腈（直接进样法）检出限、测定下限测试数据

单位：μg/L

平行样品编号		直接注射法（100）
测定结果	1	92.4
	2	93.6
	3	99.9
	4	115
	5	92.9
	6	107
	7	114
平均值		102
标准偏差 S		9.90
t 值		3.143
检出限		31.1
测定下限		124

精密度的测定：分别对 100、 5.00×10^3 、 9.00×10^3 $\mu\text{g/L}$ 的低、中、高浓度的乙腈溶液进行 6 次测定后计算平均值、标准偏差及相对标准偏差，结果见表 4。

表 4 乙腈（直接进样法）精密度测试数据 单位： $\mu\text{g/L}$

样品浓度 ($\mu\text{g/L}$)	100	5.00×10^3	9.00×10^3
1	92.4	5.01×10^3	8.89×10^3
2	93.6	5.00×10^3	8.81×10^3
3	99.9	5.06×10^3	8.75×10^3
4	99.3	4.92×10^3	8.83×10^3
5	92.9	5.00×10^3	8.82×10^3
6	107	5.00×10^3	8.65×10^3
平均	97.5	5.00×10^3	8.79×10^3
SD	5.69	44.9	82.6
RSD (%)	5.8	0.9	0.9

准确度的测定：分别对 100、 5.00×10^3 、 9.00×10^3 $\mu\text{g/L}$ 的低、中、高浓度的乙腈溶液进行 6 次测定后计算平均值、相对误差，结果见表 5。对小孤山东地表水、金州永盛地下水、傅家庄污水厂出口污水用乙腈标准使用液分别加标 100、 5.00×10^3 、 9.00×10^3 $\mu\text{g/L}$ 的低、中、高浓度，平行测定 6 次后计算加标回收率，结果见表 6。将大连辉瑞制药厂的排放原液分别稀释 10^6 、 10^4 、1667 倍后作为低、中、高本底样品，用乙腈标准使用液分别加标 200、 3.00×10^3 、 8.00×10^3 $\mu\text{g/L}$ 的浓度，平行测定 6 次后计算加标回收率，结果见表 7。

表 5 乙腈（直接进样法）标准溶液准确度测试 单位： $\mu\text{g/L}$

样品浓度 ($\mu\text{g/L}$)	100	5.00×10^3	9.00×10^3
1	92.4	5.01×10^3	8.89×10^3
2	93.6	5.00×10^3	8.81×10^3
3	99.9	5.06×10^3	8.75×10^3
4	99.3	4.92×10^3	8.83×10^3
5	92.9	5.00×10^3	8.82×10^3
6	107	5.00×10^3	8.65×10^3
平均	97.5	5.00×10^3	8.79×10^3
相对误差 RE (%)	-2.5	0.0	-2.3

表 6 乙腈（直接进样法）地表水、地下水、生活污水加标测试 单位： $\mu\text{g/L}$

平行号	地表水加标			地下水加标			生活污水加标		
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
测定	91.2	4.96×10^3	8.82×10^3	93.7	4.79×10^3	8.53×10^3	97.4	5.00×10^3	8.94×10^3
	94.9	4.83×10^3	8.93×10^3	90.6	4.92×10^3	8.95×10^3	98.3	4.75×10^3	8.82×10^3

结果	3	97.8	4.92×10 ³	8.79×10 ³	95.8	4.81×10 ³	8.62×10 ³	96.5	4.82×10 ³	8.86×10 ³
	4	101	5.11×10 ³	8.96×10 ³	96.9	4.72×10 ³	8.84×10 ³	93.2	4.87×10 ³	8.75×10 ³
	5	103	4.82×10 ³	8.85×10 ³	102	4.96×10 ³	8.76×10 ³	99.1	4.91×10 ³	8.71×10 ³
	6	93.6	4.87×10 ³	8.76×10 ³	98.5	4.85×10 ³	8.98×10 ³	94.1	4.78×10 ³	8.76×10 ³
平均值		96.9	4.92×10 ³	8.85×10 ³	96.3	4.84×10 ³	8.78×10 ³	96.4	4.86×10 ³	8.81×10 ³
本底值			未检出			未检出			未检出	
实际加标量		100	5.00×10 ³	9.00×10 ³	100	5.00×10 ³	9.00×10 ³	100	5.00×10 ³	9.00×10 ³
加标回收率 P (%)		96.9	98.4	98.3	96.3	96.8	97.7	96.4	97.2	97.9

表 7 乙腈（直接进样法）制药厂废水加标测试

单位：μg/L

次数	制药厂废水加标		
1	210	2.96×10 ³	8.15×10 ³
2	197	2.96×10 ³	8.01×10 ³
3	190	2.93×10 ³	8.07×10 ³
4	217	3.02×10 ³	8.20×10 ³
5	199	3.04×10 ³	7.99×10 ³
6	207	2.96×10 ³	8.06×10 ³
平均	203	2.98×10 ³	8.08×10 ³
实际加标量	200	3.00×10 ³	8.00×10 ³
加标回收率 P (%)	101.5	99.3	101.0

5.6.2 吹扫捕集法

(1) 色谱条件实验

采用吹扫捕集法进行分析，试验步骤如下：称重盛有部分纯水的 10ml 容量瓶，而后滴入数滴色谱纯的乙腈 100mg（精确到 0.1mg），用纯水定容、混匀，其浓度约为 1.00×10⁴ mg/L（精确到 10 mg/L），作为乙腈标准储备液。取一定体积的乙腈标准储备液至盛有部分纯水的 100mL 容量瓶中，用纯水定容、混匀，得到 100 mg/L 的乙腈标准使用液。

当采用 FID 检测器时，取 5 个 40 ml 的棕色 VOC 管，依次用乙腈标准使用液配制成浓度为 500、1.00×10³、2.00×10³、3.00×10³、5.00×10³ μg/L 的 5 个标准系列（在分析大于 5.00×10³ μg/L 浓度的样品之后作空白，结果会大于检出限，因此最高浓度点取 5.00×10³ μg/L）。准确取 5.0 mL 到曝气管进行吹扫，采用 DB-WAXetr 毛细色谱柱，经气相色谱 FID 分析后，以峰面积（峰高）为纵坐标，乙腈的浓度为横坐标，绘制工作曲线。

当采用 NPD 检测器时，取 5 个 40 ml 的棕色 VOC 管，依次用乙腈标准使用液配制成浓度为 25.0、50.0、100、200、500 μg/L 的 5 个标准系列（在分析大于 500 μg/L 浓度的样品之后作空白，结果会大于

检出限，因此最高浓度点取 500 µg/L)。准确取 5.0 mL 到曝气管进行吹扫，采用 DB-WAXetr 毛细色谱柱，经气相色谱 NPD 分析后，以峰面积（峰高）为纵坐标，乙腈的浓度为横坐标，绘制工作曲线。每次同步进行空白试验。

当其它条件不变，吹扫时间分别为 7、9、11、13、15min 时，对 100 ug/L 浓度的样品上机测试，峰面积分别为 78、83、87、84、80，可见吹扫时间 11min 时的峰面积最大。当其它条件不变，解析时间分别为 2、2.5min 时，对 100 ug/L 浓度的样品上机测试，峰面积无明显变化。优化后的吹扫条件参考如下。

吹扫捕集条件：取 5 mL 进行吹扫，吹扫时间 11 min，吹扫温度 35 °C，解析温度 190 °C，解析时间 2 min，烘烤温度 220 °C，烘烤时间 7 min，吹扫气体为高纯氮气，吹扫流速 40 mL/min。

当其它条件不变，柱流量分别为 2.0、3.0、4.0 mL/min 时，柱流量增加，峰形尖锐，但出峰时间缩短，峰之间有叠加，分离不好，柱流量 2.0 mL/min 的峰形虽然稍逊，但分离很好，因此本方法确定使用 2.0 mL/min 柱流量。当其它条件不变，进样口分流比分别为 5:1、7:1、8:1、10:1、15:1 时，对 100 ug/L 浓度的样品上机测试，峰面积分别为 82、87、84、77、70，可见分流比为 7 时峰面积最大，即此时仪器响应最灵敏，因此确定分流比为 7:1。检测器为 FID 时，当其它条件不变，柱温分别为 60、70、80、100 °C 时，温度越高，峰形越好，但出峰时间越短。在之后的干扰实验中，乙腈峰和其它峰时间较近，当柱温为 60 °C 时，能够完全分离，因此柱温选择 60 °C。在干扰实验中，分析时间超过 10min 时，基线已完全稳定，未有其它峰出现。如果实际分析时出现未知干扰，应适当延长分析时间，直至污染物流出，不对下一个样品造成影响。检测器为 NPD 时，当其它条件不变，柱温分别为 60、70、80、100 °C 时，温度越高，峰形越好，出峰时间越短，在之后的干扰实验中，当柱温为 100 °C 时，没有任何干扰，因此柱温选择 100 °C。在干扰实验中，分析时间超过 8min 时，基线已完全稳定，未有其它峰出现。如果实际分析时出现未知干扰，应适当延长分析时间，直至污染物流出，不对下一个样品造成影响。优化后的色谱条件参考如下。

色谱条件：

进样口：分流比 7:1，温度 200 °C；

柱温：采用 FID 恒温 60°C，10min；采用 NPD 恒温 100°C，8min；

色谱柱：石英毛细管色谱柱 DB-WAXetr，30m×0.32mm×1.0µm，固定相为聚乙二醇（PEG-20M），或性能相似的色谱柱。

柱流量：恒流氮气 2.0 mL/min；

FID 检测器：温度 230°C，氢气 40 mL/min，空气 400 mL/min；

NPD 检测器：温度 330°C，氢气 3.5 mL/min，空气 60 mL/min。

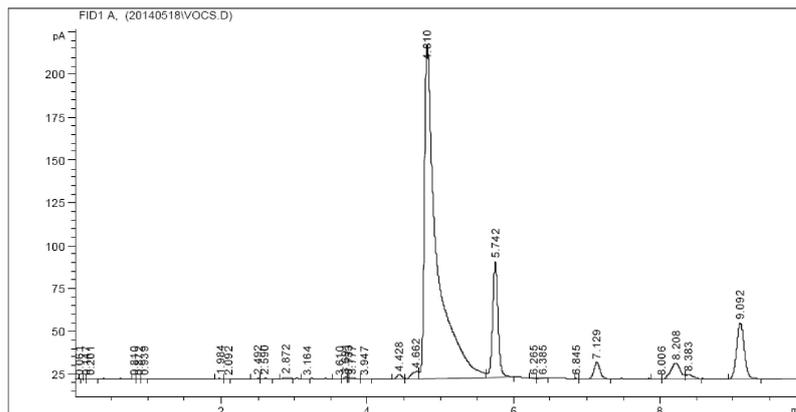


图 10 乙腈 (FID 吹扫捕集法) 干扰分析图 1

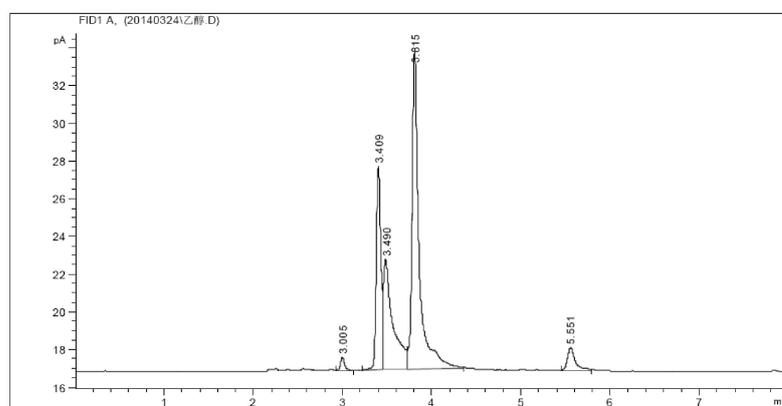


图 11 乙腈 (FID 吹扫捕集法) 干扰分析图 2

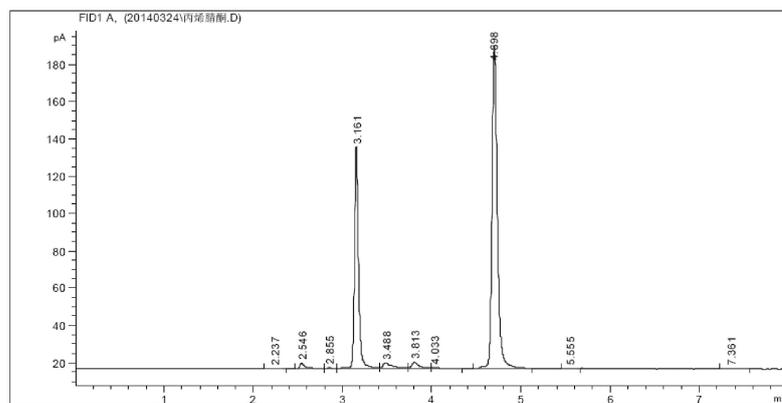
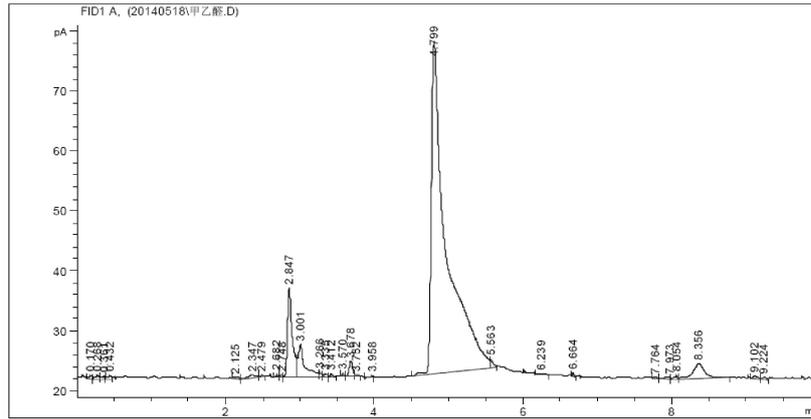


图 12 乙腈 (FID 吹扫捕集法) 干扰分析图 3



丙烯醛不对乙腈产生干扰，如图 18 所示，在乙腈出峰时间处没有峰。浓度为 $2.0 \times 10^3 \mu\text{g/L}$ 的甲醛、乙醛不对乙腈产生干扰，如图 19 所示，在乙腈出峰时间处未检出。

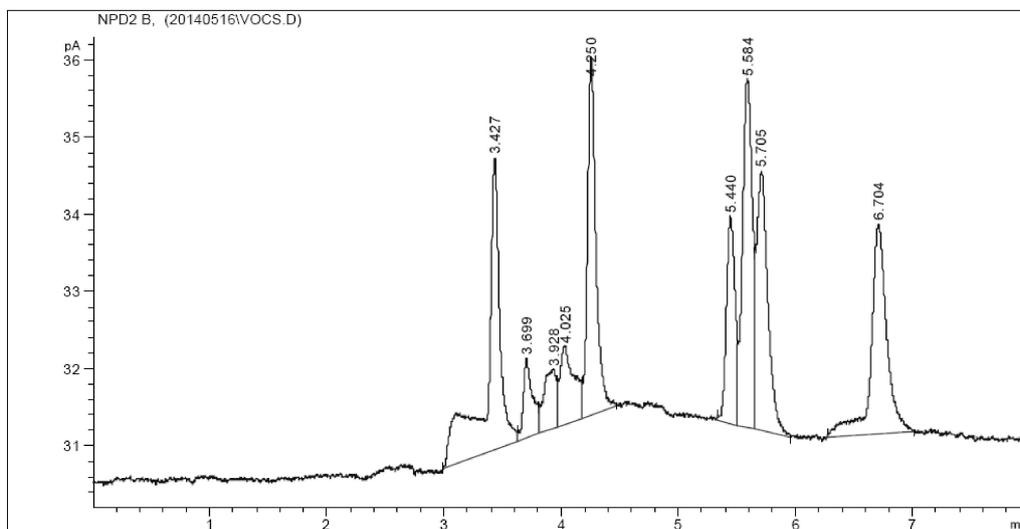


图 16 乙腈（NPD 吹扫捕集法）干扰分析图 1

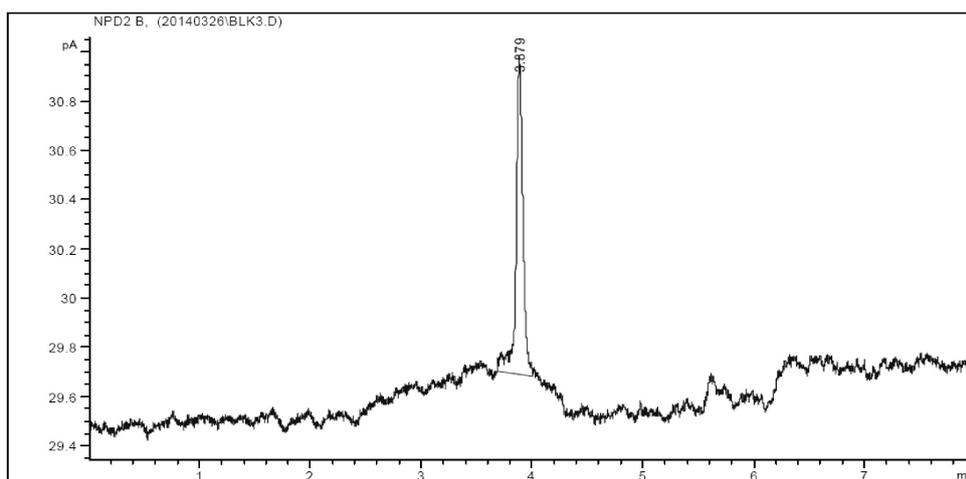


图 17 乙腈（NPD 吹扫捕集法）干扰分析图 2

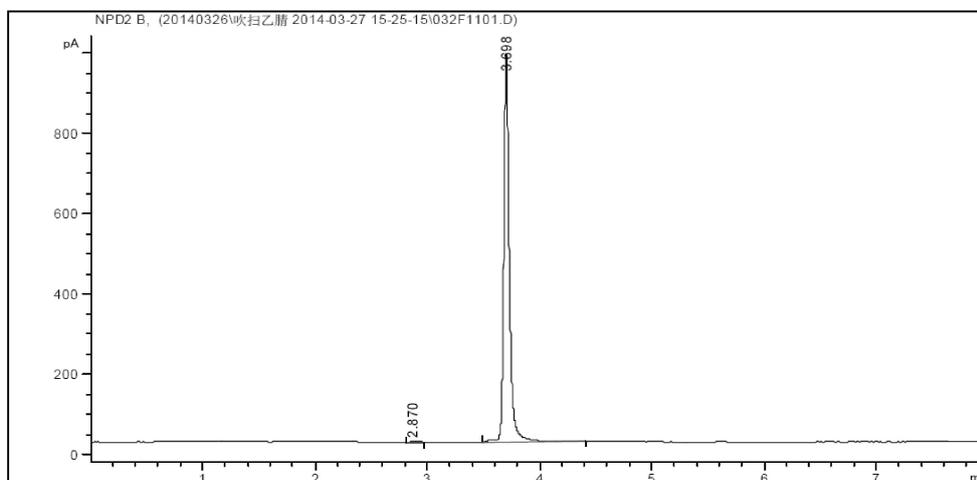


图 18 乙腈（NPD 吹扫捕集法）干扰分析图 3

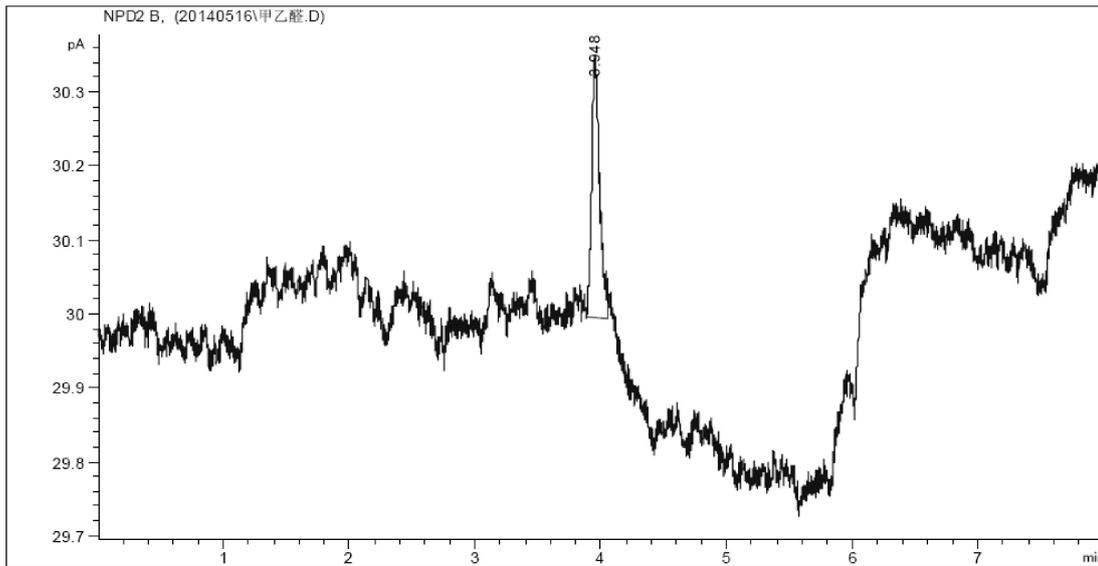


图 19 乙腈（NPD 吹扫捕集法）干扰分析图 4

(3) 检出限及精密度、准确度实验

检出限：用实验室纯水上机测试后，未发现乙腈信号峰。因此乙腈（FID 吹扫捕集法）检出限采用 500 $\mu\text{g/L}$ 的浓度样品平行测定 7 次后计算为 105 $\mu\text{g/L}$ ，测定下限为 420 $\mu\text{g/L}$ ；乙腈（NPD 吹扫捕集法）检出限采用 25.0 $\mu\text{g/L}$ 的浓度样品平行测定 7 次后计算为 6.0 $\mu\text{g/L}$ ，与国外标准检出限处于同一水平，测定下限为 24.0 $\mu\text{g/L}$ ，结果见表 8。检出限按式（1）计算。

表 8 乙腈（吹扫捕集法）检出限、测定下限测试数据 单位： $\mu\text{g/L}$

平行样品编号		FID 吹扫捕集法（500）	NPD 吹扫捕集法（25.0）
测定结果	1	446	26.4
	2	462	28.5
	3	491	27.8
	4	455	25.3
	5	511	23.3
	6	521	24.2
	7	435	27.1
平均值		474	26.1
标准偏差 S		33.4	1.91
<i>t</i> 值		3.143	3.143
检出限		105	6.0
测定下限		420	24.0

精密度：对于乙腈（FID 吹扫捕集法），分别对 500、 2.50×10^3 、 4.50×10^3 $\mu\text{g/L}$ 的低、中、高浓度的乙腈溶液进行 6 次测定后计算平均值、标准偏差及相对标准偏差；对于乙腈（NPD 吹扫捕集法），分别

对 25.0、250、450 $\mu\text{g/L}$ 的低、中、高浓度的乙腈溶液进行 6 次测定后计算平均值、标准偏差及相对标准偏差，结果见表 9。

表 9 乙腈（吹扫捕集法）精密度试验 单位： $\mu\text{g/L}$

平行号	FID 吹扫捕集法			NPD 吹扫捕集法			
	500	2.50×10^3	4.50×10^3	25.0	250	450	
测定 结果	1	521	2.53×10^3	4.47×10^3	26.4	256	416
	2	511	2.39×10^3	4.32×10^3	26.2	222	447
	3	491	2.26×10^3	4.42×10^3	26.8	234	419
	4	465	2.55×10^3	4.57×10^3	25.3	256	451
	5	496	2.39×10^3	4.68×10^3	23.3	242	442
	6	486	2.49×10^3	4.40×10^3	24.2	240	435
平均值	495	2.44×10^3	4.48×10^3	25.4	242	435	
标准偏差S	19.7	106	130	1.38	13.1	14.6	
相对标准偏差 RSD (%)	4.0	4.3	2.9	5.4	5.4	3.4	

准确度：对于乙腈（FID 吹扫捕集法），分别对 500、 2.50×10^3 、 $4.50 \times 10^3 \mu\text{g/L}$ 的低、中、高浓度的乙腈溶液进行 6 次测定后计算平均值、相对误差；对于乙腈（NPD 吹扫捕集法），分别对 25.0、250、450 $\mu\text{g/L}$ 的低、中、高浓度的乙腈溶液进行 6 次测定后计算平均值、相对误差，结果见表 10。对于乙腈（FID 吹扫捕集法），用乙腈标准使用液对小孤山东地表水、金州永盛地下水、傅家庄污水厂出口污水分别加标 500、 2.50×10^3 、 $4.50 \times 10^3 \mu\text{g/L}$ 的低、中、高浓度，平行测定 6 次后计算加标回收率，结果见表 11。对于乙腈（NPD 吹扫捕集法），用乙腈标准使用液对小孤山东地表水、金州永盛地下水、傅家庄污水厂出口污水分别加标 25.0、250、450 $\mu\text{g/L}$ 的低、中、高浓度，平行测定 6 次后计算加标回收率，结果见表 12。对于乙腈（FID 吹扫捕集法），将大连辉瑞制药厂的排放原液分别稀释 2.5×10^4 、6667、3333 倍后作为低、中、高本底样品，用乙腈标准使用液分别加标 1.50×10^3 、 2.00×10^3 、 $4.50 \times 10^3 \mu\text{g/L}$ 的浓度，平行测定 6 次后计算加标回收率；对于乙腈（NPD 吹扫捕集法），将大连辉瑞制药厂的排放原液分别稀释 5×10^5 、 10^5 、 2.67×10^4 倍后作为低、中、高本底样品，用乙腈标准使用液分别加标 25.0、150、450 $\mu\text{g/L}$ 的浓度，平行测定 6 次后计算加标回收率，结果见表 13。

表 10 乙腈（吹扫捕集法）标准溶液准确度测试 单位： $\mu\text{g/L}$

平行号	FID 吹扫捕集法			NPD 吹扫捕集法		
	500	2.50×10^3	4.50×10^3	25.0	250	450

测定 结果	1	521	2.53×10^3	4.47×10^3	26.4	256	416
	2	511	2.39×10^3	4.32×10^3	26.2	222	447
	3	491	2.26×10^3	4.42×10^3	26.8	234	419
	4	465	2.55×10^3	4.57×10^3	25.3	256	451
	5	496	2.39×10^3	4.68×10^3	23.3	242	442
	6	486	2.49×10^3	4.40×10^3	24.2	240	435
平均值		495	2.44×10^3	4.48×10^3	25.4	242	435
相对误差RE (%)		-1.0	-2.6	-0.5	1.6	-3.2	-3.3

表 11 乙腈 (FID 吹扫捕集法) 地表水、地下水、生活污水加标测试

单位: $\mu\text{g/L}$

平行号	某地表水加标量			某地下水加标量			某生活污水加标量			
1	457	2.40×10^3	4.72×10^3	541	2.67×10^3	4.57×10^3	551	2.64×10^3	4.39×10^3	
2	492	2.46×10^3	4.42×10^3	520	2.41×10^3	4.49×10^3	523	2.51×10^3	4.45×10^3	
测定 结果	3	520	2.37×10^3	4.53×10^3	482	2.53×10^3	4.52×10^3	541	2.47×10^3	4.58×10^3
	4	475	2.53×10^3	4.66×10^3	483	2.49×10^3	4.46×10^3	501	2.58×10^3	4.62×10^3
	5	469	2.41×10^3	4.49×10^3	524	2.59×10^3	4.68×10^3	522	2.61×10^3	4.59×10^3
	6	482	2.39×10^3	4.57×10^3	541	2.64×10^3	4.58×10^3	514	2.67×10^3	4.65×10^3
平均值	483	2.43×10^3	4.57×10^3	515	2.56×10^3	4.55×10^3	525	2.58×10^3	4.55×10^3	
本底值	未检出			未检出			未检出			
实际加标量	500	2.50×10^3	4.50×10^3	500	2.50×10^3	4.50×10^3	500	2.50×10^3	4.50×10^3	
加标回收率 P (%)	96.6	97.2	101.6	103.0	102.4	101.1	105.0	103.2	101.1	

表 12 乙腈 (NPD 吹扫捕集法) 地表水、地下水、生活污水加标测试

单位: $\mu\text{g/L}$

平行号	某地表水加标量			某地下水加标量			某生活污水加标量			
1	23.2	226	398	26.0	251	424	24.9	248	416	
2	25.9	236	421	24.8	240	438	23.6	240	425	
测定 结果	3	24.3	218	434	25.1	234	418	24.2	234	431
	4	22.8	247	415	25.7	218	446	22.5	228	442
	5	24.9	234	428	26.7	233	428	23.9	238	419
	6	23.4	221	432	25.8	229	436	22.8	221	428
平均值	24.1	230	421	25.7	234	432	23.7	235	427	
本底值	未检出			未检出			未检出			
实际加标量	25.0	250	450	25.0	250	450	25.0	250	450	
加标回收率 P (%)	96.4	92.0	93.6	103.0	102.4	96.0	94.8	94.0	94.9	

表 13 乙腈 (吹扫捕集法) 制药厂废水加标测试

单位: $\mu\text{g/L}$

平行号	FID 吹扫捕集法			NPD 吹扫捕集法			
测定	1	1.56×10^3	1.95×10^3	4.62×10^3	22.7	154	485

2	1.45×10^3	2.11×10^3	4.66×10^3	25	172	460
3	1.61×10^3	2.04×10^3	4.30×10^3	22	153	452
4	1.49×10^3	1.90×10^3	4.55×10^3	23.3	138	455
5	1.59×10^3	2.05×10^3	4.56×10^3	25.9	154	437
6	1.41×10^3	2.12×10^3	4.43×10^3	24.7	139	467
平均值	1.52×10^3	2.03×10^3	4.52×10^3	23.9	152	459
实际加标量	1.50×10^3	2.00×10^3	4.50×10^3	25.0	150	450
加标回收率 P (%)	101.3	101.5	100.4	95.6	101.3	102.0

5.7 结果计算

5.7.1 乙腈的定性分析

根据样品中目标物与标准系列中乙腈的保留时间，对目标物进行定性。

样品分析前，建立保留时间窗 $t \pm 3S$ 。 t 为初次校准时，各浓度级别乙腈的保留时间均值， S 为初次校准时各浓度级别乙腈保留时间的标准偏差。样品分析时，目标物应在保留时间窗内出峰。

5.7.2 乙腈的定量分析

水样中乙腈经定性鉴别后，根据测得的峰面积（峰高），从校准曲线直接计算乙腈的浓度。水样中乙腈的浓度按式（2）计算：

$$\rho = \frac{(A-b)}{a} \quad (2)$$

式中： ρ ——水样中乙腈的浓度，mg/L；

A ——测得水样乙腈的峰面积（峰高）；

b ——标准曲线方程的截距；

a ——标准曲线方程的斜率。

5.7.3 结果表示

采用NPD直接进样法，当测定结果小于1mg/L时，保留小数点后2位；当测定结果大于等于1mg/L时，保留3位有效数字。

采用FID吹扫捕集法，当测定结果小于10mg/L时，保留小数点后1位；当测定结果大于等于10mg/L时，保留3位有效数字。

采用NPD吹扫捕集法，当测定结果小于1mg/L时，保留小数点后3位；当测定结果大于等于1mg/L时，保留3位有效数字。

6 方法验证

2014年6月底至8月中旬，共有6家实验室参加了方法验证。

6.1 方法验证方案

6.1.1 验证实验室及人员基本情况

有实验室资质的 6 家实验室参加了方法验证：辽宁省环境监测实验中心、沈阳市环境监测中心站、锦州市环境监测中心站、天津市环境监测中心、江苏省环境监测中心和苏州市环境监测中心站。参加验证的人员情况见表 14。

表 14 参加验证人员情况表

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
付毓	女	30	工程师	环境工程	6 年	辽宁省环境监测实验中心
卢迎红	女	43	高级工程师	环境化学	16 年	沈阳市环境监测中心站
辛宏斌	男	34	工程师	环境工程	9	锦州市环境监测中心站
王艳丽	女	33	高级工程师	环境科学	7 年	天津市环境监测中心
张肇元	男	25	助理工程师	化学工程 与工艺	3 年	天津市环境监测中心
丁曦宁	女	37	工程师	环境工程	11 年	江苏省环境监测中心
杨雪	女	27	工程师	分析化学	3 年	江苏省环境监测中心
顾海东	男	41	研究员级高 级工程师	环境化学	18 年	苏州市环境监测中心站
孙欣阳	男	39	高级工程师	生物化学	17 年	苏州市环境监测中心站
郁 蕾	女	34	工程师	自动化	7 年	苏州市环境监测中心站

6.1.2 方法验证方案

(1) 直接进样 NPD 法

分析条件：

注射体积：1 μ L；

进样口：不分流，220 $^{\circ}$ C，压力 23.06 psi；

总流量：19.0 ml/min；

色谱柱：DB-WAXetr（30 m \times 0.32 mm \times 1.0 μ m）；

柱温：恒温 50 $^{\circ}$ C，15 min；

柱流量：恒流氮气 7.0 mL/min；

NPD：温度 330 $^{\circ}$ C，氢气 3.5 ml/min，空气 80 ml/min，铷头电压 3.20；

尾吹：12.0 ml/min。

标准系列配制：

称重盛有部分纯水的 10ml 容量瓶，而后滴入数滴色谱纯的乙腈 100mg（精确到 0.1mg），用纯水定容、混匀，其浓度约为 1.00×10^4 mg/L（精确到 10 mg/L），作为乙腈标准储备液。取一定体积的乙腈标准储备液至盛有部分纯水的 100mL 容量瓶中，用纯水定容、混匀，得到 100 mg/L 的乙腈标准使用液。

取 6 个 100 mL 容量瓶，用此使用液分别配置 100、500、 1.00×10^3 、 2.00×10^3 、 5.00×10^3 、 1.00×10^4 $\mu\text{g/L}$ 的 6 个标准溶液系列。以峰面积（峰高）为纵坐标，乙腈的浓度为横坐标，绘制工作曲线。

检出限：

采用 100 $\mu\text{g/L}$ 的浓度样品平行测定 7 次以上后计算平均值、标准偏差、相对标准偏差、检出限等各项参数。检出限按式（1）计算。

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

式中： MDL ——方法检出限；

n ——样品的平行测定次数；

t ——自由度为 $n-1$ ，置信度为 99% 时的 t 分布（单侧）；

S —— n 次平行测定的标准偏差。

精密度：

分别对 100 $\mu\text{g/L}$ 、 5.00×10^3 $\mu\text{g/L}$ 、 9.00×10^3 $\mu\text{g/L}$ 的低、中、高浓度的乙腈溶液进行 6 次测定后计算平均值、标准偏差及相对标准偏差。

准确度：

分别对 100 $\mu\text{g/L}$ 、 5.00×10^3 $\mu\text{g/L}$ 、 9.00×10^3 $\mu\text{g/L}$ 的低、中、高浓度的乙腈标准溶液进行 6 次测定后计算平均值、相对误差。

将标准编制组提供的某制药厂的排放原液分别稀释 10^5 、 10^4 、1667 倍后作为低、中、高本底样品，用乙腈标准使用液分别加标 200、 3.00×10^3 、 8.00×10^3 $\mu\text{g/L}$ 的浓度，平行测定 6 次后计算加标回收率。

（2）FID 吹扫捕集法

分析条件：

吹扫捕集条件：取 5 mL 进行吹扫，吹扫时间 11 min，吹扫温度 35 $^{\circ}\text{C}$ ，解析温度 190 $^{\circ}\text{C}$ ，解析时间 2 min，烘烤温度 220 $^{\circ}\text{C}$ ，烘烤时间 7 min，吹扫气体为高纯氮气，吹扫流速 40 mL/min。

气相色谱条件：

进样口：分流比 7:1，温度 200 $^{\circ}\text{C}$ ；

柱温：恒温 60 $^{\circ}\text{C}$ ，10 min；

色谱柱：DB-WAXetr（30m \times 0.32mm \times 1.0 μm ）；

柱流量：恒流氮气 2.0 mL/min；

FID 检测器：温度 230 $^{\circ}\text{C}$ ，氢气 40 mL/min，空气 400 mL/min。

标准系列配制：

称重盛有部分纯水的 10ml 容量瓶，而后滴入数滴色谱纯的乙腈 100mg（精确到 0.1mg），用纯水

定容、混匀，其浓度约为 1.00×10^4 mg/L（精确到 10 mg/L），作为乙腈标准储备液。取一定体积的乙腈标准储备液至盛有部分纯水的 100mL 容量瓶中，用纯水定容、混匀，得到 100 mg/L 的乙腈标准使用液。取 5 个 40ml 的棕色 VOC 管，用此使用液分别配置 500、 1.00×10^3 、 2.00×10^3 、 3.00×10^3 、 5.00×10^3 $\mu\text{g/L}$ 的 5 个标准溶液系列。以峰面积（峰高）为纵坐标，乙腈的浓度为横坐标，绘制工作曲线。

检出限：

采用 500 $\mu\text{g/L}$ 的浓度样品平行测定 7 次以上后计算平均值、标准偏差、相对标准偏差、检出限等各项参数。检出限按式（1）计算。

精密度：

分别对 500 $\mu\text{g/L}$ 、 2.50×10^3 $\mu\text{g/L}$ 、 4.50×10^3 $\mu\text{g/L}$ 的低、中、高浓度的乙腈溶液进行 6 次测定后计算平均值、标准偏差及相对标准偏差。

准确度：

分别对 500 $\mu\text{g/L}$ 、 2.50×10^3 $\mu\text{g/L}$ 、 4.50×10^3 $\mu\text{g/L}$ 的低、中、高浓度的乙腈标准溶液进行 6 次测定后计算平均值、相对误差。

将标准编制组提供的某制药厂的排放原液分别稀释 2.5×10^4 、6667、3333 倍后作为低、中、高本底样品，用乙腈标准使用液分别加标 1.50×10^3 、 2.00×10^3 、 4.50×10^3 $\mu\text{g/L}$ 的浓度，平行测定 6 次后计算加标回收率。

（3）NPD 吹扫捕集法

分析条件：

吹扫捕集条件：取 5 mL 进行吹扫，吹扫时间 11 min，吹扫温度 35 $^{\circ}\text{C}$ ，解析温度 190 $^{\circ}\text{C}$ ，解析时间 2 min，烘烤温度 220 $^{\circ}\text{C}$ ，烘烤时间 7 min，吹扫气体为高纯氮气，吹扫流速 40 mL/min。

气相色谱条件：

进样口：分流比 7:1，温度 200 $^{\circ}\text{C}$ ；

柱温：恒温 100 $^{\circ}\text{C}$ ，8 min；

色谱柱：DB-WAXetr（30m \times 0.32mm \times 1.0 μm ）；

柱流量：恒流氮气 2.0 mL/min；

NPD 检测器：温度 330 $^{\circ}\text{C}$ ，氢气 3.5 mL/min，空气 60 mL/min。

标准系列配制：

称重盛有部分纯水的 10ml 容量瓶，而后滴入数滴色谱纯的乙腈 100mg（精确到 0.1mg），用纯水定容、混匀，其浓度约为 1.00×10^4 mg/L（精确到 10 mg/L），作为乙腈标准储备液。取一定体积的乙腈标准储备液至盛有部分纯水的 100mL 容量瓶中，用纯水定容、混匀，得到 100 mg/L 的乙腈标准使用液。

取 5 个 40ml 的棕色 VOC 管，用此使用液分别配置 25.0、50.0、100、200、500 $\mu\text{g/L}$ 的 5 个标准溶液系列。以峰面积（峰高）为纵坐标，乙腈的浓度为横坐标，绘制工作曲线。

检出限：

采用 25.0 $\mu\text{g/L}$ 的浓度样品平行测定 7 次以上后计算平均值、标准偏差、相对标准偏差、检出限等各项参数。检出限按式（1）计算。

精密度：

分别对 25.0 $\mu\text{g/L}$ 、250 $\mu\text{g/L}$ 、450 $\mu\text{g/L}$ 的低、中、高浓度的乙腈溶液进行 6 次测定后计算平均值、标准偏差及相对标准偏差。

准确度：

分别对 25.0 $\mu\text{g/L}$ 、250 $\mu\text{g/L}$ 、450 $\mu\text{g/L}$ 的低、中、高浓度的乙腈标准溶液进行 6 次测定后计算平均值、相对误差。

将标准编制组提供的某制药厂的排放原液分别稀释 5×10^5 、 10^5 、 2.67×10^4 倍后作为低、中、高本底样品，用乙腈标准使用液分别加标 25.0、150、450 $\mu\text{g/L}$ 的浓度，平行测定 6 次后计算加标回收率。

6.2 方法验证过程

6.2.1 方法验证的主要工作过程

通过筛选确定方法验证单位。按照方法验证方案准备试验用品，与验证单位确定验证时间。在方法验证前，参加验证的操作人员应熟悉和掌握方法原理、操作步骤及流程。方法验证过程中所用的试剂和材料、仪器和设备及分析步骤应符合方法相关要求。6 家验证实验室依据《水质 乙腈的测定 吹扫捕集气相色谱法》验证方案，使用该方法编制小组配发的统一标准试剂及实际样品进行精密度、准确度验证实验，同时进行了检出限的相关实验。

6.2.2 方法验证结论

6 家实验室验证结果表明，NPD 直接进样法检出限为 30.6 $\mu\text{g/L}$ ，测定下限为 122 $\mu\text{g/L}$ ；FID 吹扫捕集法检出限为 109 $\mu\text{g/L}$ ，测定下限为 436 $\mu\text{g/L}$ ；NPD 吹扫捕集法检出限为 8.2 $\mu\text{g/L}$ ，测定下限为 32.8 $\mu\text{g/L}$ 。

6 家实验室用 NPD 直接进样法对浓度分别为 100、 5.00×10^3 、 9.00×10^3 $\mu\text{g/L}$ 的乙腈溶液样品进行了测定。实验室内相对标准偏差分别为：4.3%~9.3%，1.9%~6.3%，0.8%~5.0%；实验室间相对标准偏差分别为：2.8%，2.3%，0.5%；重复性限分别为：19.4 $\mu\text{g/L}$ ，525 $\mu\text{g/L}$ ，665 $\mu\text{g/L}$ ；再现性限分别为：19.2 $\mu\text{g/L}$ ，575 $\mu\text{g/L}$ ，622 $\mu\text{g/L}$ 。

6 家实验室用 FID 吹扫捕集法对浓度分别为 500、 2.50×10^3 、 4.50×10^3 $\mu\text{g/L}$ 的乙腈溶液样品进行了测定。实验室内相对标准偏差分别为：2.3%~5.7%，1.7%~4.9%，2.5%~3.8%；实验室间相对标准偏差

分别为：1.7%，1.9%，1.2%；重复性限分别为：61.2 $\mu\text{g/L}$ ，262 $\mu\text{g/L}$ ，359 $\mu\text{g/L}$ ；再现性限分别为：60.9 $\mu\text{g/L}$ ，272 $\mu\text{g/L}$ ，359 $\mu\text{g/L}$ 。

6家实验室用NPD吹扫捕集法对浓度分别为25.0、250、450 $\mu\text{g/L}$ 的乙腈溶液样品进行了测定。实验室内相对标准偏差分别为：5.8%~8.1%，3.9%~5.7%，2.4%~3.9%；实验室间相对标准偏差分别为：2.3%，1.5%，2.2%；重复性限分别为：4.7 $\mu\text{g/L}$ ，33.9 $\mu\text{g/L}$ ，38.9 $\mu\text{g/L}$ ；再现性限分别为：4.6 $\mu\text{g/L}$ ，32.5 $\mu\text{g/L}$ ，44.5 $\mu\text{g/L}$ 。

6家实验室用NPD直接进样法对浓度分别为100、5.00 $\times 10^3$ 、9.00 $\times 10^3$ $\mu\text{g/L}$ 的乙腈溶液样品进行了测定。实验室内相对误差分别为：-5.4%~2.0%，-5.8%~0.0%，-1.8%~-0.4%；相对误差最终值分别为：-3.1% \pm 5.4%，-1.9% \pm 4.6%，-1.3% \pm 1.2%。

6家实验室用FID吹扫捕集法对浓度分别为500、2.50 $\times 10^3$ 、4.50 $\times 10^3$ $\mu\text{g/L}$ 的乙腈溶液样品进行了测定。实验室内相对误差分别为：-3.0%~1.4%，-6.0%~-0.8%，-0.4%~2.7%；相对误差最终值分别为：-0.3% \pm 3.4%，-2.5% \pm 3.6%，0.6% \pm 2.4%。

6家实验室用NPD吹扫捕集法对浓度分别为25.0、250、450 $\mu\text{g/L}$ 的乙腈溶液样品进行了测定。实验室内相对误差分别为：-2.8%~2.8%，-4.8%~-0.4%，-2.7%~2.9%；相对误差最终值分别为：0.4% \pm 4.6%，-2.3% \pm 2.8%，-1.2% \pm 4.2%。

6家实验室用NPD直接进样法对含乙腈浓度分别为低、中、高本底样品进行加标，加标量分别为200、3.00 $\times 10^3$ 、8.00 $\times 10^3$ $\mu\text{g/L}$ ，加标回收率分别为：96.5%~108%，92.7%~103.7%，96.0%~102.8%；加标回收率最终值分别为：101.8% \pm 8.6%，98.3% \pm 8.8%，99.6% \pm 6.0%。6家实验室用FID吹扫捕集法对含乙腈浓度分别为低、中、高本底样品进行加标，加标量分别为1.50 $\times 10^3$ 、2.00 $\times 10^3$ 、4.50 $\times 10^3$ $\mu\text{g/L}$ ，加标回收率分别为：94.0%~105.3%，96.5%~107.5%，96.0%~101.6%；加标回收率最终值分别为：97.8% \pm 8.2%，101.8% \pm 9.0%，99.8% \pm 4.2%。6家实验室用NPD吹扫捕集法对含乙腈浓度分别为低、中、高本底样品进行加标，加标量分别为25.0、150、450 $\mu\text{g/L}$ ，加标回收率分别为：94.0%~106.8%，94.7%~108.0%，96.2%~103.1%；加标回收率最终值分别为：100.5% \pm 12.2%，104.1% \pm 9.8%，100.3% \pm 6.2%。

方法各项特性指标达到预期要求。具体的方法验证报告见附件《方法验证报告》。

7 参考文献

- [1] U.S.EPA Method 8000B[M].Revision2. DETERMINATIVE CHROMATOGRAPHIC SEPARATIONS. U.S.:EPA,December 1996.
- [2] U.S.EPA Method 8260B[M].Revision2. VOLATILE ORGANIC COMPOUNDS BY GAS CHROMATOGRAPHY/MASS SPECTROMETRY(GC/MS). U.S.:EPA,December 1996.
- [3] U.S.EPA Method 8260C[M].Revision3. VOLATILE ORGANIC COMPOUNDS BY GAS CHROMATOGRAPHY/MASS SPECTROMETRY(GC/MS). U.S.:EPA,August 2006.

- [4] U.S.EPA Method 5000 [M].Revision0. SAMPLE PREPARATION FOR VOLATILE ORGANIC COMPOUNDS. U.S.:EPA,December 1996.
- [5] U.S.EPA Method 5030 B[M].Revision2. PURGE-AND-TRAP FOR AQUEOUS SAMPLES. U.S.:EPA,December 1996.
- [6] U.S.EPA Method 5035B[M].Revision2. METHOD CLOSED-SYSTEM PURGE-AND-TRAP AND EXTRATION FOR VOLATILE ORGANICS IN SOIL AND WASTE SAMPLES . U.S.:EPA,December 1996.
- [7] U.S.EPA Method 8033[M]. ACETONITRILE BY GAS CHROMATOGRAPHY WITH NITROGEN-PHOSPHORUS DETECTION.U.S.:EPA,December 1996.
- [8] 张宏陶.《水质分析大全》,科学技术文献出版社,第一版,1989.
- [9] 梁坚.顶空-气相色谱法测定水中苯系物,乙腈和丙烯腈.理化检验:化学分册.2010;(4):393-395.
- [10] 李海燕.顶空-毛细管气相色谱法同步测定水中吡啶丙酮乙腈.中国环境监测.2011;27(2):56-58.

附件：

方法验证报告

方法名称：水质 乙腈的测定 吹扫捕集气相色谱法

项目主编单位：大连市环境监测中心

验证单位：辽宁省环境监测实验中心、沈阳市环境监测中心站、锦州市环境监测中心站、天津市环境监测中心、江苏省环境监测中心、苏州市环境监测中心站

项目负责人及职称：李哲民 工程师

通讯地址：大连市沙河口区连山街 58 号 电话：13942009219

报告编写人及职称：李哲民 工程师

报告日期：2014 年 12 月 10 日

按照《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》（HJ 168-2010）的规定，《水质 乙睛的测定 吹扫捕集气相色谱法》组织 6 家有资质的实验室进行验证。其中实验室 1 为辽宁省环境监测实验中心，实验室 2 为沈阳市环境监测中心站，实验室 3 为锦州市环境监测中心站，实验室 4 为天津市环境监测中心，实验室 5 为江苏省环境监测中心，实验室 6 为苏州市环境监测中心站。

1 原始测试数据

1.1 实验室基本情况

附表 1-1~附表 1-3 为非分散红外法验证实验室基本情况。

附表 1-1 参加验证的人员情况登记表

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
付毓	女	30	工程师	环境工程	6 年	辽宁省环境监测实验中心
卢迎红	女	43	高级工程师	环境化学	16 年	沈阳市环境监测中心站
辛宏斌	男	34	工程师	环境工程	9 年	锦州市环境监测中心站
王艳丽	女	33	高级工程师	环境科学	7 年	天津市环境监测中心
张肇元	男	25	助理工程师	化学工程与工艺	3 年	天津市环境监测中心
丁曦宁	女	37	工程师	环境工程	11 年	江苏省环境监测中心
杨雪	女	27	工程师	分析化学	3 年	江苏省环境监测中心
顾海东	男	41	研究员级高级工程师	环境化学	18 年	苏州市环境监测中心站
孙欣阳	男	39	高级工程师	生物化学	17 年	苏州市环境监测中心站
郁 蕾	女	34	工程师	自动化	7 年	苏州市环境监测中心站

附表 1-2 使用仪器情况登记表

仪器名称	规格型号	仪器出厂编号	性能状况	方法验证单位名称
气相色谱仪	TRACE GC Ultra	620111036	良好	辽宁省环境监测 实验中心
气相色谱仪	Agilent 6890N	CN10644031	良好	
吹扫捕集仪	Tekmar 3000	94340003	良好	
气相色谱仪	HP 6890	US00020565	良好	沈阳市环境监测 中心站
气相色谱仪	Trace 1300	713101439	良好	
吹扫捕集仪	O.I Eclipse 4660	J350466154	良好	
气相色谱仪	瓦里安 CP3800	13184	良好	锦州市环境监测 中心站
气相色谱仪	Agilent 6890N	CN10644031	良好	
吹扫捕集仪	Tekmar 3000	94340003	良好	
气相色谱仪	Agilent 6890N	US10234015	良好	天津市环境监测中心
吹扫捕集仪	Tekmar 3100	US02134008	良好	
气相色谱仪	Agilent 7890A	US10731002	良好	江苏省环境监测中心
气相色谱仪	Agilent 7890A	CN10501050	良好	
吹扫捕集仪	Teledyne Tekmar	US11059007	良好	
气相色谱仪	Agilent 7890A	US10271039	良好	苏州市环境监测 中心站
气相色谱仪	Agilent 7890A	CN10815027	良好	
吹扫捕集仪	OI Eclipse	H312466576P	良好	

附表 1-3 使用试剂及溶剂登记表

名称	生产厂家、规格	纯化处理方法	备注
乙腈	Merck 农残级	/	

1.2 方法检出限、测定下限测试数据

附表 1-4 方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位：辽宁省环境监测实验中心测试日期：2014年7月1-2日单位： $\mu\text{g/L}$

平行样品编号		NPD 直接进样法	FID 吹扫捕集法	NPD 吹扫捕集法
		100	250	25.0
测定结果	1	85.9	251	26.1
	2	99.7	244	27.5
	3	86.4	225	27.2
	4	94.3	233	25.8
	5	98.9	239	23.5
	6	105	229	24.0
	7	112	282	27.8
平均值 \bar{x}_i		97.5	243	26.0
标准偏差 S_i		9.50	19.2	1.69
t 值		3.143	3.143	3.143
检出限		29.9	60.3	5.3
测定下限		120	241	21.2

附表 1-5 方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位：沈阳市环境监测中心站测试日期：2014年7月3-4日单位： $\mu\text{g/L}$

平行样品编号		NPD 直接进样法	FID 吹扫捕集法	NPD 吹扫捕集法
		100	100	25.0
测定结果	1	87.2	102	26.2
	2	93.4	85.9	27.2
	3	88.3	94.9	27.4
	4	94.7	108	25.3
	5	95.9	114	23.3
	6	108	89.3	24.2
	7	110	97.2	27.3
平均值 \bar{x}_i		96.8	98.8	25.8
标准偏差 S_i		8.95	10.0	1.63
t 值		3.143	3.143	3.143
检出限		28.1	31.4	5.1
测定下限		113	126	20.4

附表 1-6 方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位: 锦州市环境监测中心站

测试日期: 2014 年 7 月 14-16 日

单位: $\mu\text{g/L}$

平行样品编号		NPD 直接进样法	FID 吹扫捕集法	NPD 吹扫捕集法
		100	500	25.0
测定结果	1	107	422	25.4
	2	97	449	27.5
	3	105	517	24.8
	4	101	501	22.1
	5	94	497	24.3
	6	110	508	24.5
	7	112	493	26.5
平均值 \bar{x}_i		104	484	25.0
标准偏差 S_i		6.68	34.8	1.72
t 值		3.143	3.143	3.143
检出限		21.0	109	5.4
测定下限		84.0	436	21.6

附表 1-7 方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位: 天津市环境监测中心

测试日期: 2014 年 7 月 16-23 日

单位: $\mu\text{g/L}$

平行样品编号		NPD 直接进样法	FID 吹扫捕集法	NPD 吹扫捕集法
		100	250	25.0
测定结果	1	115	238	22.4
	2	108	229	23.2
	3	93.5	254	24.8
	4	98.4	261	25.3
	5	92.6	276	30.3
	6	97.2	280	26.2
	7	90.8	220	23.8
平均值 \bar{x}_i		99.4	251	25.1
标准偏差 S_i		8.93	23.1	2.61
t 值		3.143	3.143	3.143
检出限		28.1	72.6	8.2
测定下限		112	290	32.8

附表 1-8 方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位: 江苏省环境监测中心

测试日期: 2014年7月29-31日

单位: $\mu\text{g/L}$

平行样品编号		NPD 直接进样法	FID 吹扫捕集法	NPD 吹扫捕集法
		50	200	25.0
测定结果	1	43.6	212	25.2
	2	53.4	210	23.6
	3	57.2	218	23.4
	4	51.5	226	27.3
	5	55.5	201	26.4
	6	48.5	180	23.9
	7	43.4	196	26.9
平均值 \bar{x}_i		50.4	206	25.2
标准偏差 S_i		5.50	15.3	1.64
t 值		3.143	3.143	3.143
检出限		17.3	48.0	5.2
测定下限		69.2	192	20.8

附表 1-9 方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位: 苏州市环境监测中心站

测试日期: 2014年8月5-8日

单位: $\mu\text{g/L}$

平行样品编号		NPD 直接进样法	FID 吹扫捕集法	NPD 吹扫捕集法
		100	200	25.0
测定结果	1	112	216	26.7
	2	104	222	28.3
	3	86.7	218	27.9
	4	98.1	206	23.3
	5	89.3	201	24.5
	6	92.5	180	23.8
	7	85.8	182	25.4
平均值 \bar{x}_i		95.5	204	25.7
标准偏差 S_i		9.75	17.0	1.98
t 值		3.143	3.143	3.143
检出限		30.6	53.4	6.2
测定下限		122	214	24.8

1.3 方法的精密度测试数据

附表 1-10 方法的精密度测试数据

验证单位: 辽宁省环境监测实验中心

测试日期: 2014年7月1-2日

单位: $\mu\text{g/L}$

平行号		NPD 直接进样法			FID 吹扫捕集法			NPD 吹扫捕集法		
		100	5.00×10^3	9.00×10^3	500	2.50×10^3	4.50×10^3	25.0	250	450
测定 结果	1	85.9	4.50×10^3	8.59×10^3	488	2.56×10^3	4.59×10^3	26.1	258	486
	2	99.7	5.02×10^3	8.27×10^3	501	2.29×10^3	4.76×10^3	27.5	232	457
	3	86.4	5.45×10^3	9.60×10^3	527	2.54×10^3	4.28×10^3	27.2	231	479
	4	94.3	4.94×10^3	8.93×10^3	493	2.45×10^3	4.40×10^3	25.8	254	451
	5	98.9	4.85×10^3	8.87×10^3	520	2.41×10^3	4.45×10^3	23.5	245	442
	6	105	5.10×10^3	8.75×10^3	456	2.38×10^3	4.41×10^3	24.0	241	465
平均值 \bar{x}_i		95.0	4.98×10^3	8.84×10^3	498	2.44×10^3	4.48×10^3	25.7	244	463
标准偏差 S_i		7.68	312	443	25.4	101	169	1.64	11.1	16.8
相对标准偏差 RSD (%)		8.1	6.3	5.0	5.1	4.1	3.8	6.4	4.5	3.6

附表 1-11 方法的精密度测试数据

验证单位: 沈阳市环境监测中心站

测试日期: 2014年7月3-4日

单位: $\mu\text{g/L}$

平行号		NPD 直接进样法			FID 吹扫捕集法			NPD 吹扫捕集法		
		100	5.00×10^3	9.00×10^3	500	2.50×10^3	4.50×10^3	25.0	250	450
测定 结果	1	87.2	4.74×10^3	8.69×10^3	541	2.54×10^3	4.66×10^3	26.2	266	446
	2	93.4	5.12×10^3	8.77×10^3	521	2.26×10^3	4.34×10^3	27.2	232	457
	3	88.3	5.25×10^3	9.50×10^3	474	2.37×10^3	4.45×10^3	27.4	236	429
	4	94.7	4.95×10^3	8.93×10^3	480	2.44×10^3	4.58×10^3	25.3	259	431
	5	95.9	4.81×10^3	8.82×10^3	497	2.48×10^3	4.61×10^3	23.3	242	442
	6	108	5.12×10^3	8.78×10^3	526	2.57×10^3	4.47×10^3	24.2	240	422
平均值 \bar{x}_i		94.6	5.00×10^3	8.92×10^3	507	2.44×10^3	4.52×10^3	25.6	246	438
标准偏差 S_i		7.45	199	297	26.9	115	119	1.64	13.5	12.9
相对标准偏差 RSD (%)		7.9	4.0	3.3	5.3	4.7	2.6	6.4	5.5	2.9

附表 1-12 方法的精密度测试数据

验证单位: 锦州市环境监测中心站

测试日期: 2014年7月14-16日

单位: $\mu\text{g/L}$

平行号		NPD 直接进样法			FID 吹扫捕集法			NPD 吹扫捕集法		
		100	5.00×10^3	9.00×10^3	500	2.50×10^3	4.50×10^3	25.0	250	450
测定 结果	1	107	5.06×10^3	8.91×10^3	517	2.28×10^3	4.39×10^3	25.4	266	446
	2	97	4.98×10^3	8.94×10^3	501	2.51×10^3	4.69×10^3	27.5	242	457
	3	105	4.97×10^3	8.96×10^3	497	2.47×10^3	4.48×10^3	24.8	239	434
	4	101	4.91×10^3	9.13×10^3	508	2.54×10^3	4.58×10^3	22.1	241	455
	5	94	5.12×10^3	8.95×10^3	493	2.48×10^3	4.41×10^3	24.3	240	440
	6	110	4.87×10^3	8.87×10^3	522	2.57×10^3	4.49×10^3	24.5	234	430
平均值 \bar{x}_i		102	4.99×10^3	8.96×10^3	506	2.48×10^3	4.51×10^3	24.8	244	444
标准偏差 S_i		6.12	92.7	89.4	11.4	103	112	1.75	11.3	11.0
相对标准偏差 RSD (%)		6.0	1.9	1.0	2.3	4.2	2.5	7.1	4.6	2.5

附表 1-13 方法的精密度测试数据

验证单位: 天津市环境监测中心

测试日期: 2014年7月16-23日

单位: $\mu\text{g/L}$

平行号		NPD 直接进样法			FID 吹扫捕集法			NPD 吹扫捕集法		
		100	5.00×10^3	9.00×10^3	500	2.50×10^3	4.50×10^3	25.0	250	450
测定 结果	1	108	4.77×10^3	8.81×10^3	531	2.62×10^3	4.47×10^3	22.4	244	447
	2	93.5	4.99×10^3	8.75×10^3	541	2.39×10^3	4.32×10^3	23.2	239	442
	3	98.4	4.72×10^3	8.95×10^3	494	2.27×10^3	4.42×10^3	24.8	256	430
	4	92.6	4.77×10^3	8.97×10^3	480	2.54×10^3	4.57×10^3	25.3	248	458
	5	97.2	4.95×10^3	8.76×10^3	467	2.48×10^3	4.68×10^3	26.2	235	427
	6	90.8	4.84×10^3	8.91×10^3	506	2.50×10^3	4.40×10^3	23.8	271	425
平均值 \bar{x}_i		96.8	4.84×10^3	8.86×10^3	503	2.47×10^3	4.48×10^3	24.3	249	438
标准偏差 S_i		6.21	108	97.2	28.8	122	129	1.41	13.1	13.0
相对标准偏差 RSD (%)		6.4	2.2	1.1	5.7	4.9	2.9	5.8	5.3	3.0

附表 1-14 方法的精密度测试数据

验证单位：江苏省环境监测中心

测试日期：2014年7月29-31日

单位：μg/L

平行号		NPD 直接进样法			FID 吹扫捕集法			NPD 吹扫捕集法		
		100	5.00×10 ³	9.00×10 ³	500	2.50×10 ³	4.50×10 ³	25.0	250	450
测定 结果	1	91.5	4.75×10 ³	8.97×10 ³	466	2.29×10 ³	4.48×10 ³	25.2	252	435
	2	98.2	4.81×10 ³	8.88×10 ³	477	2.36×10 ³	4.66×10 ³	23.6	224	442
	3	94.3	4.72×10 ³	8.76×10 ³	488	2.36×10 ³	4.48×10 ³	23.4	235	425
	4	103	4.82×10 ³	8.82×10 ³	502	2.31×10 ³	4.74×10 ³	27.3	236	454
	5	93.6	4.62×10 ³	8.79×10 ³	470	2.36×10 ³	4.73×10 ³	26.4	237	445
	6	95.3	4.53×10 ³	8.82×10 ³	505	2.41×10 ³	4.61×10 ³	26.9	242	431
平均值 \bar{x}_i		96.0	4.71×10 ³	8.84×10 ³	485	2.35×10 ³	4.62×10 ³	25.5	238	439
标准偏差 S_i		4.08	113	75.1	16.4	42.6	116	1.68	9.18	10.4
相对标准偏差 RSD (%)		4.3	2.4	0.8	3.4	1.8	2.5	6.6	3.9	2.4

附表 1-15 方法的精密度测试数据

验证单位：苏州市环境监测中心站

测试日期：2014年8月5-8日

单位：μg/L

平行号		NPD 直接进样法			FID 吹扫捕集法			NPD 吹扫捕集法		
		100	5.00×10 ³	9.00×10 ³	500	2.50×10 ³	4.50×10 ³	25.0	250	450
测定 结果	1	110	4.67×10 ³	8.67×10 ³	471	2.32×10 ³	4.34×10 ³	27.7	252	446
	2	104	4.79×10 ³	8.72×10 ³	479	2.35×10 ³	4.63×10 ³	26.3	235	477
	3	86.7	4.83×10 ³	8.91×10 ³	498	2.47×10 ³	4.42×10 ³	25.1	248	439
	4	98.1	5.18×10 ³	8.87×10 ³	512	2.61×10 ³	4.72×10 ³	23.1	266	451
	5	89.3	4.91×10 ³	9.16×10 ³	467	2.56×10 ³	4.60×10 ³	22.7	232	432
	6	92.5	5.14×10 ³	8.96×10 ³	522	2.41×10 ³	4.51×10 ³	23.5	231	428
平均值 \bar{x}_i		96.8	4.92×10 ³	8.88×10 ³	492	2.45×10 ³	4.54×10 ³	24.7	244	446
标准偏差 S_i		8.99	202	176	16.4	42.6	116	1.99	13.8	17.6
相对标准偏差 RSD (%)		9.3	4.1	2.0	3.3	1.7	2.6	8.1	5.7	3.9

1.4 方法的准确度测试数据

1.4.1 标准溶液测试数据

附表 1-16 标准溶液测试数据

验证单位：辽宁省环境监测实验中心

测试日期：2014年7月1-2日

单位：μg/L

平行号		NPD 直接进样法			FID 吹扫捕集法			NPD 吹扫捕集法		
		100	5.00×10 ³	9.00×10 ³	500	2.50×10 ³	4.50×10 ³	25.0	250	450
测定 结果	1	85.9	4.50×10 ³	8.59×10 ³	488	2.56×10 ³	4.59×10 ³	26.1	258	486
	2	99.7	5.02×10 ³	8.27×10 ³	501	2.29×10 ³	4.76×10 ³	27.5	232	457
	3	86.4	5.45×10 ³	9.60×10 ³	527	2.54×10 ³	4.28×10 ³	27.2	231	479
	4	94.3	4.94×10 ³	8.93×10 ³	493	2.45×10 ³	4.40×10 ³	25.8	254	451
	5	98.9	4.85×10 ³	8.87×10 ³	520	2.41×10 ³	4.45×10 ³	23.5	245	442
	6	105	5.10×10 ³	8.75×10 ³	456	2.38×10 ³	4.41×10 ³	24.0	241	465
平均值 \bar{x}_i		95.0	4.98×10 ³	8.84×10 ³	498	2.44×10 ³	4.48×10 ³	25.7	244	463
相对误差 RE _i (%)		-5.0	-0.4	-1.8	-0.4	-2.4	-0.4	2.8	-2.4	2.9

附表 1-17 标准溶液测试数据

验证单位：沈阳市环境监测中心站

测试日期：2014年7月3-4日

单位：μg/L

平行号		NPD 直接进样法			FID 吹扫捕集法			NPD 吹扫捕集法		
		100	5.00×10 ³	9.00×10 ³	500	2.50×10 ³	4.50×10 ³	25.0	250	450
测定 结果	1	87.2	4.74×10 ³	8.69×10 ³	541	2.54×10 ³	4.66×10 ³	26.2	266	446
	2	93.4	5.12×10 ³	8.77×10 ³	521	2.26×10 ³	4.34×10 ³	27.2	232	457
	3	88.3	5.25×10 ³	9.50×10 ³	474	2.37×10 ³	4.45×10 ³	27.4	236	429
	4	94.7	4.95×10 ³	8.93×10 ³	480	2.44×10 ³	4.58×10 ³	25.3	259	431
	5	95.9	4.81×10 ³	8.82×10 ³	497	2.48×10 ³	4.61×10 ³	23.3	242	442
	6	108	5.12×10 ³	8.78×10 ³	526	2.57×10 ³	4.47×10 ³	24.2	240	422
平均值 \bar{x}_i		94.6	5.00×10 ³	8.92×10 ³	507	2.44×10 ³	4.52×10 ³	25.6	246	438
相对误差 RE _i (%)		-5.4	0.0	-0.9	1.4	-2.4	0.4	2.4	-1.6	-2.7

附表 1-18 标准溶液测试数据

验证单位：锦州市环境监测中心站

测试日期：2014年7月14-16日

单位：μg/L

平行号		NPD 直接进样法			FID 吹扫捕集法			NPD 吹扫捕集法		
		100	5.00×10^3	9.00×10^3	500	2.50×10^3	4.50×10^3	25.0	250	450
测定 结果	1	107	5.06×10^3	8.91×10^3	517	2.28×10^3	4.39×10^3	25.4	266	446
	2	97	4.98×10^3	8.94×10^3	501	2.51×10^3	4.69×10^3	27.5	242	457
	3	105	4.97×10^3	8.96×10^3	497	2.47×10^3	4.48×10^3	24.8	239	434
	4	101	4.91×10^3	9.13×10^3	508	2.54×10^3	4.58×10^3	22.1	241	455
	5	94	5.12×10^3	8.95×10^3	493	2.48×10^3	4.41×10^3	24.3	240	440
	6	110	4.87×10^3	8.87×10^3	522	2.57×10^3	4.49×10^3	24.5	234	430
平均值 \bar{x}_i		102	4.99×10^3	8.96×10^3	506	2.48×10^3	4.51×10^3	24.8	244	444
相对误差 RE_i (%)		2.0	-0.2	-0.4	1.2	-0.8	0.2	-0.8	-2.4	-1.3

附表 1-19 标准溶液测试数据

验证单位：天津市环境监测中心

测试日期：2014年7月16-23日

单位：μg/L

平行号		NPD 直接进样法			FID 吹扫捕集法			NPD 吹扫捕集法		
		100	5.00×10^3	9.00×10^3	500	2.50×10^3	4.50×10^3	25.0	250	450
测定 结果	1	108	4.77×10^3	8.81×10^3	531	2.62×10^3	4.47×10^3	22.4	244	447
	2	93.5	4.99×10^3	8.75×10^3	541	2.39×10^3	4.32×10^3	23.2	239	442
	3	98.4	4.72×10^3	8.95×10^3	494	2.27×10^3	4.42×10^3	24.8	256	430
	4	92.6	4.77×10^3	8.97×10^3	480	2.54×10^3	4.57×10^3	25.3	248	458
	5	97.2	4.95×10^3	8.76×10^3	467	2.48×10^3	4.68×10^3	26.2	235	427
	6	90.8	4.84×10^3	8.91×10^3	506	2.50×10^3	4.40×10^3	23.8	271	425
平均值 \bar{x}_i		96.8	4.84×10^3	8.86×10^3	503	2.47×10^3	4.48×10^3	24.3	249	438
相对误差 RE_i (%)		-3.2	-3.2	-1.6	0.6	-1.2	-0.4	-2.8	-0.4	-2.7

附表 1-20 标准溶液测试数据

验证单位：江苏省环境监测中心

测试日期：2014 年 7 月 29-31 日

单位：μg/L

平行号		NPD 直接进样法			FID 吹扫捕集法			NPD 吹扫捕集法		
		100	5.00×10 ³	9.00×10 ³	500	2.50×10 ³	4.50×10 ³	25.0	250	450
测定 结果	1	91.5	4.75×10 ³	8.97×10 ³	466	2.29×10 ³	4.48×10 ³	25.2	252	435
	2	98.2	4.81×10 ³	8.88×10 ³	477	2.36×10 ³	4.66×10 ³	23.6	224	442
	3	94.3	4.72×10 ³	8.76×10 ³	488	2.36×10 ³	4.48×10 ³	23.4	235	425
	4	103	4.82×10 ³	8.82×10 ³	502	2.31×10 ³	4.74×10 ³	27.3	236	454
	5	93.6	4.62×10 ³	8.79×10 ³	470	2.36×10 ³	4.73×10 ³	26.4	237	445
	6	95.3	4.53×10 ³	8.82×10 ³	505	2.41×10 ³	4.61×10 ³	26.9	242	431
平均值 \bar{x}_i		96.0	4.71×10 ³	8.84×10 ³	485	2.35×10 ³	4.62×10 ³	25.5	238	439
相对误差 RE _i (%)		-4.0	-5.8	-1.8	-3.0	-6.0	2.7	2.0	-4.8	-2.4

附表 1-21 标准物质测试数据

验证单位：苏州市环境监测中心站

测试日期：2014 年 8 月 5-8 日

单位：μg/L

平行号		NPD 直接进样法			FID 吹扫捕集法			NPD 吹扫捕集法		
		100	5.00×10 ³	9.00×10 ³	500	2.50×10 ³	4.50×10 ³	25.0	250	450
测定 结果	1	110	4.67×10 ³	8.67×10 ³	471	2.32×10 ³	4.34×10 ³	27.7	252	446
	2	104	4.79×10 ³	8.72×10 ³	479	2.35×10 ³	4.63×10 ³	26.3	235	477
	3	86.7	4.83×10 ³	8.91×10 ³	498	2.47×10 ³	4.42×10 ³	25.1	248	439
	4	98.1	5.18×10 ³	8.87×10 ³	512	2.61×10 ³	4.72×10 ³	23.1	266	451
	5	89.3	4.91×10 ³	9.16×10 ³	467	2.56×10 ³	4.60×10 ³	22.7	232	432
	6	92.5	5.14×10 ³	8.96×10 ³	522	2.41×10 ³	4.51×10 ³	23.5	231	428
平均值 \bar{x}_i		96.8	4.92×10 ³	8.88×10 ³	492	2.45×10 ³	4.54×10 ³	24.7	244	446
相对误差 RE _i (%)		-3.2	-1.6	-1.3	-1.6	-2.0	0.9	-1.2	-2.4	-0.9

1.4.2 实际样品加标测试数据

附表 1-22 实际样品加标测试数据

验证单位: 辽宁省环境监测实验中心

测试日期: 2014年7月1-2日

单位: $\mu\text{g/L}$

平行号		NPD 直接进样法			FID 吹扫捕集法			NPD 吹扫捕集法		
测定 结果	1	225	2.67×10^3	7.67×10^3	1.52×10^3	1.88×10^3	4.51×10^3	23.2	150	467
	2	208	3.30×10^3	8.29×10^3	1.45×10^3	1.96×10^3	4.49×10^3	23.4	160	464
	3	197	2.99×10^3	8.18×10^3	1.53×10^3	1.96×10^3	4.53×10^3	23.3	167	452
	4	190	2.95×10^3	8.28×10^3	1.42×10^3	1.81×10^3	4.49×10^3	23.4	154	435
	5	181	2.98×10^3	8.56×10^3	1.53×10^3	2.01×10^3	4.46×10^3	25.1	166	445
	6	188	2.97×10^3	8.35×10^3	1.41×10^3	1.96×10^3	4.73×10^3	25.4	166	461
平均值 \bar{x}_i		198	2.98×10^3	8.22×10^3	1.48×10^3	1.93×10^3	4.54×10^3	24.0	161	454
加标量 μ		200	3.00×10^3	8.00×10^3	1.50×10^3	2.00×10^3	4.50×10^3	25.0	150	450
加标回收率 P_i (%)		99.0	99.3	102.8	98.7	96.5	100.9	96.0	107.3	100.9

附表 1-23 实际样品加标测试数据

验证单位: 沈阳市环境监测中心站

测试日期: 2014年7月3-4日

单位: $\mu\text{g/L}$

平行号		NPD 直接进样法			FID 吹扫捕集法			NPD 吹扫捕集法		
测定 结果	1	228	3.17×10^3	8.07×10^3	1.57×10^3	2.17×10^3	4.69×10^3	25.7	154	475
	2	212	3.23×10^3	8.33×10^3	1.47×10^3	2.21×10^3	4.41×10^3	27.7	171	466
	3	202	3.10×10^3	8.24×10^3	1.58×10^3	1.97×10^3	4.42×10^3	26.7	155	455
	4	210	2.98×10^3	8.12×10^3	1.40×10^3	2.02×10^3	4.53×10^3	27.2	166	456
	5	201	2.98×10^3	8.13×10^3	1.47×10^3	1.88×10^3	4.53×10^3	28	157	462
	6	208	3.18×10^3	8.01×10^3	1.33×10^3	2.17×10^3	4.64×10^3	28.5	153	456
平均值 \bar{x}_i		210	3.11×10^3	8.15×10^3	1.47×10^3	2.07×10^3	4.54×10^3	27.3	159	462
加标量 μ		200	3.00×10^3	8.00×10^3	1.50×10^3	2.00×10^3	4.50×10^3	25.0	150	450
加标回收率 P_i (%)		105.0	103.7	101.9	98.0	103.5	100.9	109.2	106.0	102.7

附表 1-24 实际样品加标测试数据

验证单位: 锦州市环境监测中心站

测试日期: 2014年7月14-16日

单位: $\mu\text{g/L}$

平行号	NPD 直接进样法			FID 吹扫捕集法			NPD 吹扫捕集法			
测定 结果	1	197	2.71×10^3	7.33×10^3	1.47×10^3	2.14×10^3	4.59×10^3	24.8	141	445
	2	193	2.80×10^3	7.60×10^3	1.38×10^3	2.05×10^3	4.47×10^3	23.1	154	420
	3	190	2.79×10^3	7.78×10^3	1.49×10^3	1.88×10^3	4.61×10^3	24.1	157	430
	4	200	2.93×10^3	7.75×10^3	1.40×10^3	2.06×10^3	4.47×10^3	25.3	167	443
	5	213	2.85×10^3	7.80×10^3	1.36×10^3	1.90×10^3	4.63×10^3	25.9	157	427
	6	194	2.94×10^3	7.81×10^3	1.37×10^3	2.13×10^3	4.64×10^3	24.7	159	430
平均值 \bar{x}_i	198	2.84×10^3	7.68×10^3	1.41×10^3	2.03×10^3	4.57×10^3	24.7	156	433	
加标量 μ	200	3.00×10^3	8.00×10^3	1.50×10^3	2.00×10^3	4.50×10^3	25.0	150	450	
加标回收率 P_i (%)	99.0	94.7	96.0	94.0	101.5	101.6	98.8	104.0	96.2	

附表 1-25 实际样品加标测试数据

验证单位: 天津市环境监测中心

测试日期: 2014年7月16-23日

单位: $\mu\text{g/L}$

平行号	NPD 直接进样法			FID 吹扫捕集法			NPD 吹扫捕集法			
测定 结果	1	220	2.75×10^3	8.04×10^3	1.46×10^3	2.08×10^3	4.42×10^3	24.4	156	433
	2	196	3.01×10^3	7.71×10^3	1.40×10^3	1.89×10^3	4.33×10^3	24.7	158	438
	3	193	3.04×10^3	8.02×10^3	1.51×10^3	1.94×10^3	4.17×10^3	24.6	154	436
	4	210	2.74×10^3	7.95×10^3	1.40×10^3	1.82×10^3	4.37×10^3	24.6	157	430
	5	200	2.92×10^3	7.80×10^3	1.52×10^3	1.87×10^3	4.24×10^3	24.5	156	431
	6	218	2.93×10^3	7.75×10^3	1.37×10^3	1.95×10^3	4.36×10^3	24.7	160	433
平均值 \bar{x}_i	206	2.90×10^3	7.88×10^3	1.44×10^3	1.93×10^3	4.32×10^3	24.6	157	434	
加标量 μ	200	3.00×10^3	8.00×10^3	1.50×10^3	2.00×10^3	4.50×10^3	25.0	150	450	
加标回收率 P_i (%)	103.0	96.7	98.5	96.0	96.5	96.0	98.4	104.7	96.4	

附表 1-26 实际样品加标测试数据

验证单位: 江苏省环境监测中心

测试日期: 2014年7月29-31日

单位: $\mu\text{g/L}$

平行号		NPD 直接进样法			FID 吹扫捕集法			NPD 吹扫捕集法		
测定 结果	1	221	2.99×10^3	8.12×10^3	1.33×10^3	2.27×10^3	4.56×10^3	26.9	160	482
	2	211	3.09×10^3	8.20×10^3	1.28×10^3	2.26×10^3	4.47×10^3	28.8	158	474
	3	220	3.25×10^3	8.15×10^3	1.44×10^3	2.18×10^3	4.50×10^3	24.9	153	458
	4	223	2.98×10^3	8.05×10^3	1.47×10^3	1.96×10^3	4.57×10^3	28.1	173	453
	5	206	3.07×10^3	8.19×10^3	1.53×10^3	2.10×10^3	4.44×10^3	25.3	174	455
	6	217	3.11×10^3	8.13×10^3	1.47×10^3	2.10×10^3	4.56×10^3	26.4	156	461
平均值 \bar{x}_i		216	3.08×10^3	8.14×10^3	1.42×10^3	2.15×10^3	4.52×10^3	26.7	162	464
加标量 μ		200	3.00×10^3	8.00×10^3	1.50×10^3	2.00×10^3	4.50×10^3	25.0	150	450
加标回收率 P_i (%)		108.0	102.7	101.8	94.7	107.5	100.4	106.8	108.0	103.1

附表 1-27 实际样品加标测试数据

验证单位: 苏州市环境监测中心站

测试日期: 2014年8月5-8日

单位: $\mu\text{g/L}$

平行号		NPD 直接进样法			FID 吹扫捕集法			NPD 吹扫捕集法		
测定 结果	1	199	2.78×10^3	7.95×10^3	1.43×10^3	2.20×10^3	4.42×10^3	21.8	144	472
	2	191	2.90×10^3	7.64×10^3	1.64×10^3	2.04×10^3	4.26×10^3	23.0	158	453
	3	208	2.82×10^3	7.52×10^3	1.63×10^3	2.02×10^3	4.58×10^3	25.2	132	466
	4	189	2.74×10^3	7.69×10^3	1.51×10^3	2.17×10^3	4.57×10^3	24.8	127	450
	5	182	2.72×10^3	7.65×10^3	1.59×10^3	2.10×10^3	4.39×10^3	22.0	153	459
	6	187	2.73×10^3	7.75×10^3	1.68×10^3	2.04×10^3	4.40×10^3	24.2	136	461
平均值 \bar{x}_i		193	2.78×10^3	7.70×10^3	1.58×10^3	2.10×10^3	4.44×10^3	23.5	142	460
加标量 μ		200	3.00×10^3	8.00×10^3	1.50×10^3	2.00×10^3	4.50×10^3	25.0	150	450
加标回收率 P_i (%)		96.5	92.7	96.3	105.3	105.0	98.7	94.0	94.7	102.2

2 方法验证数据汇总

2.1 方法检出限和测定下限汇总

附表 2-1 方法检出限、测定下限汇总表

单位: $\mu\text{g/L}$

实验室号	NPD 直接进样法		FID 吹扫捕集法		NPD 吹扫捕集法	
	检出限	测定下限	检出限	测定下限	检出限	测定下限
1	29.9	120	60.3	241	5.3	21.2
2	28.1	113	31.4	126	5.1	20.4
3	21.0	84.0	109	436	5.4	21.6
4	28.1	112	72.6	290	8.2	32.8
5	17.3	69.2	48.0	192	5.2	20.8
6	30.6	122	53.4	214	6.2	24.8

结论: 6 家实验室验证结果表明, NPD 直接进样法检出限为 $30.6 \mu\text{g/L}$, 测定下限为 $122 \mu\text{g/L}$; FID 吹扫捕集法检出限为 $109 \mu\text{g/L}$, 测定下限为 $436 \mu\text{g/L}$; NPD 吹扫捕集法检出限为 $8.2 \mu\text{g/L}$, 测定下限为 $32.8 \mu\text{g/L}$ 。

2.2 方法精密度数据汇总

附表 2-2 NPD 直接进样法精密度测试数据汇总表

单位: $\mu\text{g/L}$

实验室号	100			5.00×10^3			9.00×10^3		
	\bar{x}_i	S_i	$RSD_i(\%)$	\bar{x}_i	S_i	$RSD_i(\%)$	\bar{x}_i	S_i	$RSD_i(\%)$
1	95.0	7.68	8.1	4.98×10^3	312	6.3	8.84×10^3	443	5.0
2	94.6	7.45	7.9	5.00×10^3	199	4.0	8.92×10^3	297	3.3
3	102	6.12	6.0	4.99×10^3	92.7	1.9	8.96×10^3	89.4	1.0
4	96.8	6.21	6.4	4.84×10^3	108	2.2	8.86×10^3	97.2	1.1
5	96.0	4.08	4.3	4.71×10^3	113	2.4	8.84×10^3	75.1	0.8
6	96.8	8.99	9.3	4.92×10^3	202	4.1	8.88×10^3	176	2.0
\bar{x}	96.9			4.91×10^3			8.88×10^3		
S'	2.67			113			48.0		
$RSD'(\%)$	2.8			2.3			0.5		
重复性限 r	19.4			525			665		
再现性限 R	19.2			575			622		

结论: 6 家实验室用 NPD 直接进样法对浓度分别为 100 、 5.00×10^3 、 $9.00 \times 10^3 \mu\text{g/L}$ 的乙腈溶液样品进行了测定。 $100 \mu\text{g/L}$ 的乙腈溶液样品实验室内相对标准偏差为 8.1% 、 7.9% 、 6.0% 、 6.4% 、 4.3% 和 9.3% ; 实验室间相对标准偏差为 2.8% ; 重复性限为 $19.4 \mu\text{g/L}$;

再现性限为 19.2 $\mu\text{g/L}$ 。5.00 $\times 10^3$ $\mu\text{g/L}$ 的乙腈溶液样品实验室内相对标准偏差为 6.3%、4.0%、1.9%、2.2%、2.4%和 4.1%；实验室间相对标准偏差为 2.3%；重复性限为 525 $\mu\text{g/L}$ ；再现性限为 575 $\mu\text{g/L}$ 。9.00 $\times 10^3$ $\mu\text{g/L}$ 的乙腈溶液样品实验室内相对标准偏差为 5.0%、3.3%、1.0%、1.1%、0.8%和 2.0%；实验室间相对标准偏差为 0.5%；重复性限为 665 $\mu\text{g/L}$ ；再现性限为 622 $\mu\text{g/L}$ 。

附表 2-3 FID 吹扫捕集法精密度测试数据汇总表

单位： $\mu\text{g/L}$

实验室号	500			2.50 $\times 10^3$			4.50 $\times 10^3$		
	\bar{x}_i	S_i	$RSD_i(\%)$	\bar{x}_i	S_i	$RSD_i(\%)$	\bar{x}_i	S_i	$RSD_i(\%)$
1	498	25.4	5.1	2.44 $\times 10^3$	101	4.1	4.48 $\times 10^3$	169	3.8
2	507	26.9	5.3	2.44 $\times 10^3$	115	4.7	4.52 $\times 10^3$	119	2.6
3	506	11.4	2.3	2.48 $\times 10^3$	103	4.2	4.51 $\times 10^3$	112	2.5
4	503	28.8	5.7	2.47 $\times 10^3$	122	4.9	4.48 $\times 10^3$	129	2.9
5	485	16.4	3.4	2.35 $\times 10^3$	42.6	1.8	4.62 $\times 10^3$	116	2.5
6	492	16.4	3.3	2.45 $\times 10^3$	42.6	1.7	4.54 $\times 10^3$	116	2.6
\bar{x}	499			2.44 $\times 10^3$			4.53 $\times 10^3$		
S'	8.64			46.2			52.1		
RSD' (%)	1.7			1.9			1.2		
重复性限 r	61.2			262			359		
再现性限 R	60.9			272			359		

结论：6 家实验室用 FID 吹扫捕集法对浓度分别为 500、2.50 $\times 10^3$ 、4.50 $\times 10^3$ $\mu\text{g/L}$ 的乙腈溶液样品进行了测定。500 $\mu\text{g/L}$ 的乙腈溶液样品实验室内相对标准偏差为 5.1%、5.3%、2.3%、5.7%、3.4%和 3.3%；实验室间相对标准偏差为 1.7%；重复性限为 61.2 $\mu\text{g/L}$ ；再现性限为 60.9 $\mu\text{g/L}$ 。2.50 $\times 10^3$ $\mu\text{g/L}$ 的乙腈溶液样品实验室内相对标准偏差为 4.1%、4.7%、4.2%、4.9%、1.8%和 1.7%；实验室间相对标准偏差为 1.9%；重复性限为 262 $\mu\text{g/L}$ ；再现性限为 272 $\mu\text{g/L}$ 。4.50 $\times 10^3$ $\mu\text{g/L}$ 的乙腈溶液样品实验室内相对标准偏差为 3.8%、2.6%、2.5%、2.9%、2.5%和 2.6%；实验室间相对标准偏差为 1.2%；重复性限为 359 $\mu\text{g/L}$ ；再现性限为 359 $\mu\text{g/L}$ 。

附表 2-4 NPD 吹扫捕集法精密度测试数据汇总表

单位: $\mu\text{g/L}$

实验室号	25.0			250			450		
	\bar{x}_i	S_i	$RSD_i(\%)$	\bar{x}_i	S_i	$RSD_i(\%)$	\bar{x}_i	S_i	$RSD_i(\%)$
1	25.7	1.64	6.4	244	11.1	4.5	463	16.8	3.6
2	25.6	1.64	6.4	246	13.5	5.5	438	12.9	2.9
3	24.8	1.75	7.1	244	11.3	4.6	444	11.0	2.5
4	24.3	1.41	5.8	249	13.1	5.3	438	13.0	3.0
5	25.5	1.68	6.6	238	9.18	3.9	439	10.4	2.4
6	24.7	1.99	8.1	244	13.8	5.7	446	17.6	3.9
\bar{x}	25.1			244			445		
S'	0.576			3.60			9.58		
RSD' (%)	2.3			1.5			2.2		
重复性限 r	4.7			33.9			38.9		
再现性限 R	4.6			32.5			44.5		

结论: 6 家实验室用 NPD 吹扫捕集法对浓度分别为 25.0、250、450 $\mu\text{g/L}$ 的乙腈溶液样品进行了测定。25.0 $\mu\text{g/L}$ 的乙腈溶液样品实验室内相对标准偏差为 6.4%、6.4%、7.1%、5.8%、6.6%和 8.1%; 实验室间相对标准偏差为 2.3%; 重复性限为 4.7 $\mu\text{g/L}$; 再现性限为 4.6 $\mu\text{g/L}$ 。250 $\mu\text{g/L}$ 的乙腈溶液样品实验室内相对标准偏差为 4.5%、5.5%、4.6%、5.3%、3.9%和 5.7%; 实验室间相对标准偏差为 1.5%; 重复性限为 33.9 $\mu\text{g/L}$; 再现性限为 32.5 $\mu\text{g/L}$ 。450 $\mu\text{g/L}$ 的乙腈溶液样品实验室内相对标准偏差为 3.6%、2.9%、2.5%、3.0%、2.4%和 3.9%; 实验室间相对标准偏差为 2.2%; 重复性限为 38.9 $\mu\text{g/L}$; 再现性限为 44.5 $\mu\text{g/L}$ 。

2.3 方法准确度数据汇总

附表 2-5 NPD 直接进样法标准溶液测试数据汇总表

实验室号	100		5.00×10^3		9.00×10^3	
	\bar{x}_i ($\mu\text{g/L}$)	RE_i (%)	\bar{x}_i ($\mu\text{g/L}$)	RE_i (%)	\bar{x}_i ($\mu\text{g/L}$)	RE_i (%)
1	95.0	-5.0	4.98×10^3	-0.4	8.84×10^3	-1.8
2	94.6	-5.4	5.00×10^3	0.0	8.92×10^3	-0.9
3	102	2.0	4.99×10^3	-0.2	8.96×10^3	-0.4
4	96.8	-3.2	4.84×10^3	-3.2	8.86×10^3	-1.6
5	96.0	-4.0	4.71×10^3	-5.8	8.84×10^3	-1.8
6	96.8	-3.2	4.92×10^3	-1.6	8.88×10^3	-1.3
\overline{RE} (%)	-3.1		-1.9		-1.3	
S_{RE} (%)	2.7		2.3		0.6	

结论：6家实验室用NPD直接进样法对浓度分别为100、 5.00×10^3 、 $9.00 \times 10^3 \mu\text{g/L}$ 的乙腈溶液样品进行了测定。100 $\mu\text{g/L}$ 的乙腈溶液样品相对误差为-5.4%~2.0%；相对误差最终值为 $(-3.1 \pm 5.4)\%$ 。 $5.00 \times 10^3 \mu\text{g/L}$ 的乙腈溶液样品相对误差为-5.8%~0.0%；相对误差最终值为 $(-1.9 \pm 4.6)\%$ 。 $9.00 \times 10^3 \mu\text{g/L}$ 的乙腈溶液样品相对误差为-1.8%~-0.4%；相对误差最终值为 $(-1.3 \pm 1.2)\%$ 。

附表 2-6 FID 吹扫捕集法标准溶液测试数据汇总表

实验室号	500		2.50×10^3		4.50×10^3	
	\bar{x}_i ($\mu\text{g/L}$)	RE_i (%)	\bar{x}_i ($\mu\text{g/L}$)	RE_i (%)	\bar{x}_i ($\mu\text{g/L}$)	RE_i (%)
1	498	-0.4	2.44×10^3	-2.4	4.48×10^3	-0.4
2	507	1.4	2.44×10^3	-2.4	4.52×10^3	0.4
3	506	1.2	2.48×10^3	-0.8	4.51×10^3	0.2
4	503	0.6	2.47×10^3	-1.2	4.48×10^3	-0.4
5	485	-3.0	2.35×10^3	-6.0	4.62×10^3	2.7
6	492	-1.6	2.45×10^3	-2.0	4.54×10^3	0.9
\overline{RE} (%)	-0.3		-2.5		0.6	
$S_{\overline{RE}}$ (%)	1.7		1.8		1.2	

结论：6家实验室用FID吹扫捕集法对浓度分别为500、 2.50×10^3 、 $4.50 \times 10^3 \mu\text{g/L}$ 的乙腈溶液样品进行了测定。500 $\mu\text{g/L}$ 的乙腈溶液样品相对误差为-3.0%~1.4%；相对误差最终值为 $(-0.3 \pm 3.4)\%$ 。 $2.50 \times 10^3 \mu\text{g/L}$ 的乙腈溶液样品相对误差为-6.0%~-0.8%；相对误差最终值为 $(-2.5 \pm 3.6)\%$ 。 $4.50 \times 10^3 \mu\text{g/L}$ 的乙腈溶液样品相对误差为-0.4%~2.7%；相对误差最终值为 $(0.6 \pm 2.4)\%$ 。

附表 2-7 NPD 吹扫捕集法标准溶液测试数据汇总表

实验室号	25.0		250		450	
	\bar{x}_i ($\mu\text{g/L}$)	RE_i (%)	\bar{x}_i ($\mu\text{g/L}$)	RE_i (%)	\bar{x}_i ($\mu\text{g/L}$)	RE_i (%)
1	25.7	2.8	244	-2.4	463	2.9
2	25.6	2.4	246	-1.6	438	-2.7
3	24.8	-0.8	244	-2.4	444	-1.3
4	24.3	-2.8	249	-0.4	438	-2.7
5	25.5	2.0	238	-4.8	439	-2.4
6	24.7	-1.2	244	-2.4	446	-0.9
\overline{RE} (%)	0.4		-2.3		-1.2	
$S_{\overline{RE}}$ (%)	2.3		1.4		2.1	

结论：6家实验室用NPD吹扫捕集法对浓度分别为25.0、250、450 $\mu\text{g/L}$ 的乙腈溶液样品进行了测定。25.0 $\mu\text{g/L}$ 的乙腈溶液样品相对误差为-2.8%~2.8%；相对误差最终值为 $(0.4 \pm$

4.6)%。250 $\mu\text{g/L}$ 的乙腈溶液样品相对误差为-4.8%~-0.4%；相对误差最终值为(-2.3 \pm 2.8)%。

450 $\mu\text{g/L}$ 的乙腈溶液样品相对误差为-2.7%~2.9%；相对误差最终值为(-1.2 \pm 4.2)%。

附表 2-8 实际样品加标测试数据汇总表

分析方法	NPD 直接进样法			FID 吹扫捕集法			NPD 吹扫捕集法			
	加标量($\mu\text{g/L}$)	200	3.00 $\times 10^3$	8.00 $\times 10^3$	1.50 $\times 10^3$	2.00 $\times 10^3$	4.50 $\times 10^3$	25.0	150	450
加标回收率(%)	P_i	P_i	P_i	P_i	P_i	P_i	P_i	P_i	P_i	P_i
1	99.0	99.3	102.8	98.7	96.5	100.9	96.0	107.3	100.9	
2	105.0	103.7	101.9	98.0	103.5	100.9	109.2	106.0	102.7	
3	99.0	94.7	96.0	94.0	101.5	101.6	98.8	104.0	96.2	
4	103.0	96.7	98.5	96.0	96.5	96.0	98.4	104.7	96.4	
5	108.0	102.7	101.8	94.7	107.5	100.4	106.8	108.0	103.1	
6	96.5	92.7	96.3	105.3	105.0	98.7	94.0	94.7	102.2	
\bar{P} (%)	101.8	98.3	99.6	97.8	101.8	99.8	100.5	104.1	100.3	
$S_{\bar{P}}$ (%)	4.3	4.4	3.0	4.1	4.5	2.1	6.1	4.9	3.1	

结论：6家实验室用 NPD 直接进样法对含乙腈浓度分别为低、中、高本底样品进行加标，加标量分别为 200、3.00 $\times 10^3$ 、8.00 $\times 10^3$ $\mu\text{g/L}$ ，加标回收率分别为：96.5%~108.0%，92.7%~103.7%，96.0%~102.8%；加标回收率最终值分别为：(101.8 \pm 8.6)%，(98.3 \pm 8.8)%，(99.6 \pm 6.0)%。6家实验室用 FID 吹扫捕集法对含乙腈浓度分别为低、中、高本底样品进行加标，加标量分别为 1.50 $\times 10^3$ 、2.00 $\times 10^3$ 、4.50 $\times 10^3$ $\mu\text{g/L}$ ，加标回收率分别为：94.0%~105.3%，96.5%~107.5%，96.0%~101.6%；加标回收率最终值分别为：(97.8 \pm 8.2)%，(101.8 \pm 9.0)%，(99.8 \pm 4.2)%。6家实验室用 NPD 吹扫捕集法对含乙腈浓度分别为低、中、高本底样品进行加标，加标量分别为 25.0、150、450 $\mu\text{g/L}$ ，加标回收率分别为：94.0%~106.8%，94.7%~108.0%，96.2%~103.1%；加标回收率最终值分别为：(100.5 \pm 12.2)%，(104.1 \pm 9.8)%，(100.3 \pm 6.2)%。

3 方法验证结论

6家实验室验证结果表明，NPD 直接进样法检出限为 30.6 $\mu\text{g/L}$ ，测定下限为 122 $\mu\text{g/L}$ ；FID 吹扫捕集法检出限为 109 $\mu\text{g/L}$ ，测定下限为 436 $\mu\text{g/L}$ ；NPD 吹扫捕集法检出限为 8.2 $\mu\text{g/L}$ ，测定下限为 32.8 $\mu\text{g/L}$ 。

6家实验室用 NPD 直接进样法对浓度分别为 100、5.00 $\times 10^3$ 、9.00 $\times 10^3$ $\mu\text{g/L}$ 的乙腈溶液样品进行了测定。实验室内相对标准偏差分别为：4.3%~9.3%，1.9%~6.3%，0.8%~5.0%；实验室间相对标准偏差分别为：2.8%，2.3%，0.5%；重复性限分别为：19.4 $\mu\text{g/L}$ ，525 $\mu\text{g/L}$ ，

665 $\mu\text{g/L}$ ；再现性限分别为：19.2 $\mu\text{g/L}$ ，575 $\mu\text{g/L}$ ，622 $\mu\text{g/L}$ 。

6家实验室用FID吹扫捕集法对浓度分别为500、2.50 $\times 10^3$ 、4.50 $\times 10^3$ $\mu\text{g/L}$ 的乙腈溶液样品进行了测定。实验室内相对标准偏差分别为：2.3%~5.7%，1.7%~4.9%，2.5%~3.8%；实验室间相对标准偏差分别为：1.7%，1.9%，1.2%；重复性限分别为：61.2 $\mu\text{g/L}$ ，262 $\mu\text{g/L}$ ，359 $\mu\text{g/L}$ ；再现性限分别为：60.9 $\mu\text{g/L}$ ，272 $\mu\text{g/L}$ ，359 $\mu\text{g/L}$ 。

6家实验室用NPD吹扫捕集法对浓度分别为25.0、250、450 $\mu\text{g/L}$ 的乙腈溶液样品进行了测定。实验室内相对标准偏差分别为：5.8%~8.1%，3.9%~5.7%，2.4%~3.9%；实验室间相对标准偏差分别为：2.3%，1.5%，2.2%；重复性限分别为：4.7 $\mu\text{g/L}$ ，33.9 $\mu\text{g/L}$ ，38.9 $\mu\text{g/L}$ ；再现性限分别为：4.6 $\mu\text{g/L}$ ，32.5 $\mu\text{g/L}$ ，44.5 $\mu\text{g/L}$ 。

6家实验室用NPD直接进样法对浓度分别为100、5.00 $\times 10^3$ 、9.00 $\times 10^3$ $\mu\text{g/L}$ 的乙腈溶液样品进行了测定。实验室内相对误差分别为：-5.4%~2.0%，-5.8%~0.0%，-1.8%~-0.4%；相对误差最终值分别为：-3.1% \pm 5.4%，-1.9% \pm 4.6%，-1.3% \pm 1.2%。

6家实验室用FID吹扫捕集法对浓度分别为500、2.50 $\times 10^3$ 、4.50 $\times 10^3$ $\mu\text{g/L}$ 的乙腈溶液样品进行了测定。实验室内相对误差分别为：-3.0%~1.4%，-6.0%~-0.8%，-0.4%~2.7%；相对误差最终值分别为：-0.3% \pm 3.4%，-2.5% \pm 3.6%，0.6% \pm 2.4%。

6家实验室用NPD吹扫捕集法对浓度分别为25.0、250、450 $\mu\text{g/L}$ 的乙腈溶液样品进行了测定。实验室内相对误差分别为：-2.8%~2.8%，-4.8%~-0.4%，-2.7%~2.9%；相对误差最终值分别为：0.4% \pm 4.6%，-2.3% \pm 2.8%，-1.2% \pm 4.2%。

6家实验室用NPD直接进样法对含乙腈浓度分别为低、中、高本底样品进行加标，加标量分别为200、3.00 $\times 10^3$ 、8.00 $\times 10^3$ $\mu\text{g/L}$ ，加标回收率分别为：96.5%~108%，92.7%~103.7%，96.0%~102.8%；加标回收率最终值分别为：101.8% \pm 8.6%，98.3% \pm 8.8%，99.6% \pm 6.0%。6家实验室用FID吹扫捕集法对含乙腈浓度分别为低、中、高本底样品进行加标，加标量分别为1.50 $\times 10^3$ 、2.00 $\times 10^3$ 、4.50 $\times 10^3$ $\mu\text{g/L}$ ，加标回收率分别为：94.0%~105.3%，96.5%~107.5%，96.0%~101.6%；加标回收率最终值分别为：97.8% \pm 8.2%，101.8% \pm 9.0%，99.8% \pm 4.2%。6家实验室用NPD吹扫捕集法对含乙腈浓度分别为低、中、高本底样品进行加标，加标量分别为25.0、150、450 $\mu\text{g/L}$ ，加标回收率分别为：94.0%~106.8%，94.7%~108.0%，96.2%~103.1%；加标回收率最终值分别为：100.5% \pm 12.2%，104.1% \pm 9.8%，100.3% \pm 6.2%。

方法具有较好的重复性和再现性，方法各项特性指标达到预期要求。