

《水质 苯甲醚和甲基叔丁基醚的测定
吹扫捕集/气相色谱-质谱法
(征求意见稿)》
编制说明

《水质 苯甲醚和甲基叔丁基醚的测定 吹扫捕集/气相色谱-质谱
法》标准编制组

二〇二三年五月

项目名称：水质 苯甲醚和甲基叔丁基醚的测定 吹扫捕集/气相色谱-质谱法

项目统一编号：2020-21

项目承担单位：辽宁省大连生态环境监测中心

编制组主要成员：李振国、刘秀洋、刘景泰、杨 萌、曲 翊、

朱金秀、杨 硕、李长虹

环境标准研究所技术管理负责人：李旭华、余若祯

生态环境监测司负责人：楚宝临

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.....	3
2.1	苯甲醚和甲基叔丁基醚的环境危害.....	3
2.2	相关生态环境标准和环境管理工作的需要.....	4
3	国内外相关分析方法研究.....	6
3.1	主要国家、地区及国际组织相关分析方法研究.....	6
3.2	国内相关分析方法研究.....	7
3.3	文献资料研究.....	9
4	标准制订的基本原则和技术路线.....	10
4.1	标准制订的基本原则.....	10
4.2	标准制定的技术路线.....	11
5	方法研究报告.....	12
5.1	方法研究的目标.....	12
5.2	方法原理.....	15
5.3	试剂和材料.....	15
5.4	仪器和设备.....	17
5.5	样品.....	17
5.6	分析步骤.....	20
5.7	结果计算.....	37
6	方法比对.....	39
7	方法验证.....	39
7.1	方法验证方案.....	39
7.2	方法验证过程及结论.....	40
8	与开题报告的差异说明.....	43
9	标准征求意见稿技术审查情况.....	44
10	参考文献.....	45
	附件 方法验证报告.....	47

《水质 苯甲醚和甲基叔丁基醚的测定 吹扫捕集/气相色谱-质谱法（征求意见稿）》编制说明

1 项目背景

1.1 任务来源

根据《关于开展 2020 年度国家环境保护标准项目实施工作的通知》（环办法规函〔2020〕320 号），《水质 苯甲醚的测定 吹扫捕集/气相色谱-质谱法》列为 2020 年度国家环境保护标准项目之一，项目统一编号为 2020-21，项目承担单位为辽宁省大连生态环境监测中心。

1.2 工作过程

1.2.1 成立标准编制组

2020年5月，辽宁省大连生态环境监测中心接到制订《水质 苯甲醚的测定 吹扫捕集/气相色谱-质谱法》的任务后，立即成立标准编制组，编制组成员包括具有丰富挥发性有机物分析研究经验的同志和目前从事该项目分析的同志，其中正高级工程师2名，高级工程师5名，工程师1名。

1.2.2 查询国内外相关标准和文献资料

2020年5月~2020年10月，标准编制组成员根据《国家生态环境标准制修订工作规则》（国环法规〔2020〕4号）的相关规定，查询和收集国内外相关标准和文献资料，确立了标准的指导思想，制订了标准的技术路线，并形成了开题报告和标准草案，制订了初步的实验方案。

1.2.3 召开开题论证会，确定标准制订技术路线和制订原则

2020年12月24日，召开了标准的开题论证会视频会，标准编制组提交项目的开题论证报告及标准文本草案，并对标准制订目标及技术方案进行了报告。开题论证专家组通过质询、讨论，认为编制单位提供的材料齐全、内容完整，对国内外方法标准及文献进行了充分调研，标准定位准确、技术路线可行，同时提出了具体修改意见和建议。修改意见和建议主要包括：①补充完善国内外相关标准；②建议苯甲醚的测定条件尽量与 HJ 639-2012 保持一致，根据苯甲醚的条件适当增加目标化合物；③样品保存时间增加地表水和污水的相关实验数据；④方法验证采用空白水加标低、中、高 3 个浓度，地表水、海水、地下水进行低浓度加标，污水进行中浓度加标，工业废水采用代表性样品根据样品浓度进行加标；⑤按照 HJ 168 和 HJ 565 的相关要求进行标准文本和编制说明的编写。

根据开题论证会专家意见，查阅 EPA 8260D 等相关标准，结合国内相关生态环境质量标准 and 污染物排放标准的配套情况，选取苯甲醚、甲基叔丁基醚、四氢呋喃和吡啶按照 HJ

639-2012 的分析条件进行实验室内的分析研究，通过实验，最终选择苯甲醚和甲基叔丁基醚为本标准的目标化合物。确定目标化合物后，开展标准方法实验研究，确定标准主要技术内容，明确标准适用范围，确定测定条件、方法检出限、精密度及正确度等特性指标。

1.2.4 开展实验室验证实验

2020 年 12 月~2021 年 3 月，标准编制组根据开题论证会确定的技术方案和论证意见，开展课题实验研究工作，查阅国内外标准和文献资料，通过实验确定需要增加的目标化合物，确定标准方法技术细节及检出限、测定下限、实验室内的精密度和正确度等方法特性指标。

2021 年 6 月~2021 年 8 月，标准编制组向 6 个验证单位提供统一的甲基叔丁基醚、苯甲醚、内标化合物和替代物标准贮备液，海水样品和代表性的工业废水样品，与验证单位确定验证方案和验证时间。2021 年 6 月初，标准编制组邮寄验证所需标准样品和统一样品，各验证单位按照样品的保存期限，尤其是统一分发的工业废水样品，优先在保存期内分析，验证单位按照标准文本和《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ 168-2020）的要求，主要验证方法检出限、测定下限、校准曲线、精密度和正确度等。

2022 年 8 月中旬，各验证单位开始返回验证数据，标准编制组与验证单位根据数据进行了沟通，所有数据无离群，全部采用。在此基础上编写征求意见稿标准文本和编制说明。

1.2.5 编制征求意见稿标准文本和编制说明

2021 年 9 月~2021 年 12 月，标准编制组汇总统计 6 个验证单位数据，结合实验室内数据统计结果，编制征求意见稿标准文本和编制说明，编制完成后提交生态环境部环境标准研究所审核。生态环境部环境标准研究所和生态环境部生态环境监测司提出了具体的修改意见。

2022 年 1 月~2022 年 6 月，标准编制组根据修改意见，完善和修改征求意见稿，并通过了 3 位专家的函审。

1.2.6 召开征求意见稿技术审查会

2022 年 7 月 7 日，生态环境部环境标准研究所受生态环境部生态环境监测司委托组织召开标准征求意见稿技术审查会，经质询讨论，形成以下审查意见：

- 一、标准主编单位提供的材料齐全、内容完整；
- 二、标准主编单位对国内外方法标准及文献进行了调研；
- 三、标准定位准确、技术路线合理可行，方法验证内容完善。

专家组通过该标准征求意见稿的技术审查。建议按照以下意见修改完善后，提请公开征求意见：

- 1、编制说明中完善目标化合物的确定依据，补充关于 SIM 定量方式的实验数据，完善样品及标准溶液保存时间数据、样品盐度要求数据；
- 2、标准文本中增加注意事项，完善注释的编写；
- 3、按照《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ 168-2020）和《环境保护标准编制出版技术指南》（HJ 565-2010）对标准文本和编制说明进行规范性修改。

通过标准征求意见稿技术审查会后，标准编制组根据技术审查会专家意见，完善了目标

化合物确定依据，开展了实验室内 SIM 定量方式的检出限测试，在编制说明中补充了 SIM 定量方式的检出限数据；补充了标准溶液保存、样品保存和样品盐度等数据测试，并在编制说明中完善相关数据；文本中增加了注意事项，并规范了注释的编写；严格按照 HJ 168-2020 和 HJ 565-2010 的要求，对文本和编制说明进行了规范性修改。

2 标准制订的必要性分析

2.1 苯甲醚和甲基叔丁基醚的环境危害

2.1.1 苯甲醚和甲基叔丁基醚的理化性质

苯甲醚又称茴香醚，英文名为 Anisole，分子式 C_7H_8O ，相对分子量为 108.13，无色液体，熔点 $-37\text{ }^{\circ}\text{C}\sim-38\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，沸点 $155\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，一般不溶于水，但溶于乙醇、乙醚等大多数有机溶剂。天然发现存在于龙蒿的油中，具有令人愉快的茴香样香气。用于有机合成，也用作溶剂、香料和驱虫剂。易燃，遇高热、明火及强氧化剂易引起燃烧。由硫酸二甲酯与苯酚在碱性溶液中反应制得。在合成茴香醚时，一般需使用剧毒的硫酸二甲酯。

甲基叔丁基醚，英文名：methyl tert-butyl ether，缩写 MTBE，是一种有机化合物，化学式为 $C_5H_{12}O$ ，分子量为 88.15，相对密度为 0.7405、沸点为 $55.2\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，溶于乙醇、乙醚，微溶于水。由异丁烯和甲醇在离子交换树脂催化下反应而得，是一种高辛烷值汽油添加剂。常被用作汽油添加剂，以改善汽油的冷起动特性、加速性能及辛烷值分布。

甲基叔丁基醚是一种无色、易燃、带有特殊醚样气味的流动液体，能与汽油很好地互相混溶，是生产无铅、高辛烷值、含氧汽油的理想调合组份，已经在世界范围内普遍使用。它不仅能有效提高汽油的辛烷值，而且还能改善汽车行驶性能，降低 CO 和碳氢化合物及其它有害物质的排放，并降低汽油生产成本。

通常是根据沸点来界定哪些物质属于挥发性有机物，而最普遍的共识认为挥发性有机物是指那些沸点等于或低于 $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的化学物质。苯甲醚沸点为 $155\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，甲基叔丁基醚的沸点为 $55.2\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，故苯甲醚和甲基叔丁基醚都属于挥发性有机物，具有挥发性有机物的理化性质。

2.1.2 苯甲醚和甲基叔丁基醚的环境危害

苯甲醚为有机合成中间体，多用作溶剂、香料和驱虫剂。苯甲醚具有特殊的芳香性与化学惰性，广泛应用于具有特殊香型的精油制造，也是啤酒常用的抗氧化剂、乙烯聚合物紫外线稳定剂和肠道杀虫剂生产的重要化工原料。其对皮肤、眼睛具有刺激性、具有致突变性。其在中国水系沿岸被广泛生产和使用，对饮用水的安全造成极大的潜在威胁。我国《生活饮用水卫生标准》（GB 5749-2022）对苯甲醚的限值要求为 0.05 mg/L ^[1]。

水质中的苯甲醚经过氯消毒过程产生氯代苯甲醚，氯代苯甲醚作为消毒副产物的一种，具有土霉味，是饮用水中土霉味的主要成分，影响水质的嗅觉感官。国内苯甲醚的生产情况调研如表 1。

表 1 苯甲醚的生产企业调研情况

生产厂家	主要产品类型
淮安德邦化工有限公司	年产 5000 t 苯甲醚，占全国生产量的 80%~90%。
辽宁世星药化有限公司	有机化学原料制造企业
山东中稷化工有限公司	主要生产基础化工原料
淄博益新化工有限公司	主要生产医药中间体
南通润丰石油化工有限公司	主要生产精细化学品和医药中间体
常州市宣明化工有限公司	主要生产医药中间体，农药中间等
陕西煤业化工技术研究院有限责任公司	主要生产煤制化工产品

甲基叔丁基醚蒸气或雾对眼睛、粘膜和上呼吸道有刺激作用，可引起化学性肺炎，对皮肤有刺激性。随着MTBE的广泛使用，MTBE已对地表水、地下水、土壤及大气等环境要素构成污染，尤其对水生生态系统产生毒害作用。美国、德国等国家正开展MTBE对环境的影响和防治技术的研究。自2001年起美国EPA《饮用水标准和健康建议》将MTBE列入污染物名录，并要求在地下水和地表水样品检测中均需将MTBE列为检测指标。考虑到MTBE对水质的污染以及随后陆续发现的潜在生物毒害作用，从2004年起美国各州陆续开始禁用MTBE调和汽油。2017年生态环境部发布的《加油站地下水污染防治技术指南（试行）》（环办水体函〔2017〕323号）中规定，若加油站位于地下水饮用水水源保护区和准保护区，则地下水中MTBE的控制和治理目标采用美国饮用水健康建议值为20 μg/L。国内甲基叔丁基醚的生产情况调研见表2。

表 2 甲基叔丁基醚的生产企业调研情况

生产厂家	主要产品类型
中国石油大连石油化工有限公司	石油炼化
恒力石化（大连）有限公司	石油炼化
上海沃化化工有限公司	精细化工和高纯溶剂产品
江苏强盛功能化学股份有限公司	有机过氧化物和化学试剂
淄博联碳化学有限公司	碳五深加工精细化工产品

2.2 相关生态环境标准和环境管理工作的需要

2.2.1 各国或组织对苯甲醚和甲基叔丁基醚的限制

标准编制组查询和检索的国际标准主要包括：美国《国家饮用水水质标准》、EPA《美国饮用水健康建议值》（EPA-R-06-013），《美国石油炼制工业水污染物排放标准》、美国

《有机化学品、塑料及合成纤维工业》（EPA 40 CFR PART 414）、日本《日本生活饮用水水质标准》、加拿大《加拿大饮用水水质标准》、欧盟《饮用水水质指令》、世界卫生组织《饮用水水质准则》。其中日本《日本生活饮用水水质标准》中列出了甲基叔丁基醚的限值为0.02 mg/L，EPA《美国饮用水健康建议值》中甲基叔丁基醚的建议值为20 µg/L~40 µg/L，美国《有机化学品、塑料及合成纤维工业》列出了苯甲醚和甲基叔丁基醚工业产品，未规定其排放限值。其他国际标准未查询到苯甲醚和甲基叔丁基醚的排放限值，涉及苯甲醚和甲基叔丁基醚的国际标准的具体情况见表3。

表 3 涉及苯甲醚和甲基叔丁基醚的国际标准

国际标准	苯甲醚	甲基叔丁基醚
日本《日本生活饮用水水质标准》	/	0.02 mg/L
EPA《美国饮用水健康建议值》	/	20 µg/L~40 µg/L
WHO《饮用水水质准则》	/	不设准则值
欧盟《饮用水水质指令》	/	/
加拿大《加拿大饮用水水质标准》	/	/
美国《有机化学品、塑料及合成纤维工业》	未列限值	未列限值
《美国石油炼制工业水污染物排放标准》	/	/
注：“/”为不包含此限值标准。		

2.2.2 环境质量标准与污染物排放（控制）标准的监测需要

通过查阅我国现行的环境质量和排放标准，国内对于水质苯甲醚有限值要求的标准有2个，查阅北京、上海、江苏、辽宁等地方标准，江苏省地方标准《化学工业水污染物排放标准》（DB 32/939-2020）中有苯甲醚的排放限值，见表4。目前，国内还没有相关的分析方法配套这3个标准，急需制定水质苯甲醚的分析方法^[2]。

2017年生态环境部发布的《加油站地下水污染防治技术指南（试行）》（环办水体函〔2017〕323号）中规定，若加油站位于地下水饮用水水源保护区和准保护区，则地下水中甲基叔丁基醚的控制和治理目标采用美国饮用水健康建议值为20 µg/L。

表 4 涉及苯甲醚和甲基叔丁基醚的环境标准

标准名称与标准号	苯甲醚限值（mg/L）	甲基叔丁基醚限值（µg/L）
《石油化学工业污染物排放标准》 （GB 31571-2015）	0.5	/
《生活饮用水卫生标准》 （GB 5749-2022）	0.05	/
《化学工业水污染物排放标准》 （DB32/939-2020）	0.5	/

标准名称与标准号	苯甲醚限值 (mg/L)	甲基叔丁基醚限值 (μg/L)
《加油站地下水污染防治技术指南(试行)》 (环办水体函(2017)323号)	/	20
注：“/”为不包含此限值标准。		

2.2.3 生态环境管理重点工作涉及的监测要求

目前生态环境保护重点工作没有涉及苯甲醚监测要求,2020年度国家生态环境标准计划项目指南中明确《水质 苯甲醚的测定 吹扫捕集/气相色谱-质谱法》配套《石油化学工业污染物排放标准》(GB 31571-2015)。

2017年生态环境部发布的《加油站地下水污染防治技术指南(试行)》(环办水体函(2017)323号)中规定若加油站位于地下水饮用水水源保护区和准保护区,加油站地下水调查监测项目包括甲基叔丁基醚,地下水中甲基叔丁基醚的控制和治理目标标准为20 μg/L。

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

已查阅的国际分析方法标准主要包括国际标准化组织(ISO):ISO11423:1997、欧盟标准(EN):EN ISO15680-2003、美国环保署标准(EPA):524.3、5030、624、8260D、美国材料测试协会(ASTM)等挥发性有机物的分析方法未包含苯甲醚,ISO/DIS17943:2016、EPA 8260、5030、524中包含甲基叔丁基醚,参考标准见下表5^[3-9]。

表5 参考国外标准汇总

国际标准	分析方法号	检测方法	组分
国际标准化组织 (ISO)	ISO 11423:1997 ISO 10301:1997	顶空/气相色谱法	14个组分 15个组分 不含苯甲醚和甲基叔丁基醚
国际标准化组织 (ISO)	ISO/DIS 17943:2016	顶空-固相微萃取/气相色谱-质谱法	甲基叔丁基醚等63个组分
国际标准化组织 (ISO)	ISO 15680-2003	吹扫捕集/气相色谱法	64个组分,不含苯甲醚和甲基叔丁基醚
欧盟标准(EN)	EN ISO 15680-2003	吹扫捕集/气相色谱法	64个组分,不含苯甲醚和甲基叔丁基醚
美国环保署标准 (EPA)	524、624、5030、 8260D	524:气相色谱质谱法 624:吹扫捕集/气相色谱质谱法 5030:吹扫捕集前处理 8260D:吹扫捕集/气相色谱质谱法	8260D:甲基叔丁基醚等128个组分 5030:甲基叔丁基醚等98个组分 524:甲基叔丁基醚等78个组分 624:31个组分,不含苯甲醚和甲基叔丁基醚

3.2 国内相关分析方法研究

3.2.1 国内标准分析方法的特点与应用情况

水中挥发性有机物多组分同时测定的前处理方法主要有吹扫捕集法和顶空法,分析方法包括气相色谱-质谱法和气相色谱法。苯甲醚是一种挥发性有机物,国内已颁布的水质挥发性有机物的分析方法目标化合物中不包含苯甲醚。《固定污染源废气 挥发性有机物的测定 固相吸附-热脱附/气相色谱-质谱法》(HJ 734-2014)中包含苯甲醚等 24 种挥发性有机物,采用气袋或者吸附管采样,固相吸附-热脱附/气相色谱-质谱法分析固定污染源废气中苯甲醚等挥发性有机物,当采样体积为 300 ml 时,检出限为 0.001 mg/m³~0.01 mg/m³。

目前,甲基叔丁基醚的分析方法主要有《水和废水监测分析方法》(第四版),方法为吹脱捕集气相色谱法(FID),取样体积 25 ml,检出限为 0.02 μg/L。

国内挥发性有机物的分析方法如下:《水质 挥发性有机物的测定 吹扫捕集/气相色谱-质谱法》(HJ 639-2012),采用吹扫捕集-气相色谱质谱法测定水质 57 种挥发性有机物,方法检出限在 0.6 μg/L~5.0 μg/L;水利部颁布的标准《吹扫捕集气相色谱/质谱分析法(GC/MS)测定水中挥发性有机污染物》(SL 393-2007),采用吹扫-捕集配合 GC-MS 法同时 45 种 VOCs,方法检出限在 0.05 μg/L~0.15 μg/L 之间;《水质 挥发性有机物的测定 吹扫捕集/气相色谱法》(HJ 686-2014)采样吹扫捕集-气相色谱法,用 ECD 或 FID 检测器测定了水中苯系物、卤代烃共 21 种挥发性有机物,方法检出限在 0.1 μg/L~0.5 μg/L 之间;《生活饮用水标准检验方法有机物指标》(GB/T 5750.8-2006)附录 A,采用吹扫捕集-气相色谱质谱法测定饮用水中 84 种挥发性有机物,检出限在 0.03 μg/L~0.35 μg/L 之间。

《水质 挥发性卤代烃的测定 顶空/气相色谱法》(HJ 620-2011)采用了顶空-气相色谱-电子捕获检测器测定了水中 14 种挥发性卤代烃,方法检出限在 0.02 μg/L~6.13 μg/L 之间;《水质 挥发性有机物的测定 顶空/气相色谱-质谱法》(HJ 810-2016)采用了顶空-气相色谱质谱法测定水中 55 种挥发性有机物,方法检出限在 2 μg/L~10 μg/L 之间。分析方法汇总见下表 6^[10-13]。

表 6 国内挥发性有机物的分析方法汇总

标准名称与标准号	前处理方法	分析方法	化合物种类	检出限
《固定污染源废气 挥发性有机物的测定 固相吸附-热脱附/气相色谱-质谱法》(HJ 734-2014)	固相吸附-热脱附	气相色谱-质谱法	苯甲醚等 24 种挥发性有机物	0.001 mg/m ³ ~0.01 mg/m ³
《水和废水监测分析方法》(第四版)	吹脱捕集	气相色谱法	甲基叔丁基醚等 78 种挥发性有机物	0.001 μg/L~1 μg/L
《水质 挥发性有机物的测定 吹扫捕集/气相色谱-质谱法》(HJ 639-2012)	吹扫捕集	气相色谱-质谱法	57 种挥发性有机物(不包括目标物)	0.6 μg/L~5.0 μg/L

标准名称与标准号	前处理方法	分析方法	化合物种类	检出限
《吹扫捕集气相色谱/质谱分析法 (GC/MS)测定水中挥发性有机污染物》(SL 393-2007)	吹扫捕集	气相色谱-质谱法	45种挥发性有机物(不包括目标物)	0.05 µg/L~0.15 µg/L
《水质 挥发性有机物的测定 吹扫捕集/气相色谱法》(HJ 686-2014)	吹扫捕集	ECD/FID 气相色谱法	21种挥发性有机物(不包括目标物)	0.1 µg/L~0.5 µg/L
《水质 挥发性卤代烃的测定 顶空气相色谱法》(HJ 620-2011)	顶空	ECD 气相色谱法	14种挥发性卤代烃(不包括目标物)	0.02 µg/L~6.13 µg/L
《水质 挥发性有机物的测定 顶空/气相色谱-质谱法》(HJ 810-2016)	顶空	气相色谱-质谱法	55种挥发性有机物(不包括目标物)	2 µg/L~10 µg/L
《生活饮用水标准检验方法 有机物指标》(GB/T 5750.8-2006)附录 A	吹扫捕集	气相色谱-质谱法	84种挥发性有机物(不包括目标物)	0.03 µg/L~0.35 µg/L
《水质 甲基叔丁基醚的测定 吹扫捕集/气相色谱-质谱法》(T/GDAEM 2-2022)	吹扫捕集	气相色谱-质谱法	甲基叔丁基醚	0.5 µg/L

3.2.2 国内相关环境监测分析方法的发展趋势

2010年以来,国内水质挥发性有机物的标准分析方法已经较为成熟,主要前处理包括吹扫捕集和顶空2种,分析组分涵盖苯系物、卤代烃、挥发性有机物多组分等,包括了国际上大部分的挥发性有机物。目前还没有针对水质苯甲醚和甲基叔丁基醚的相关分析方法,为了配套《石油化学工业污染物排放标准》(GB 31571-2015)排放标准和《加油站地下水污染防治技术指南(试行)》(环办水体函〔2017〕323号),急需制定水质苯甲醚和甲基叔丁基醚的分析方法。结合国内挥发性有机物的方法配套和仪器使用情况,以及苯甲醚和甲基叔丁基醚的理化性质,选取吹扫捕集/气相色谱-质谱法作为水质苯甲醚和甲基叔丁基醚的分析方法。

3.2.3 国内外相关分析方法与本标准的关系

目前国内挥发性有机物的分析方法主要是吹扫捕集和顶空配套气相色谱和气相色谱-质谱法,方法成熟,操作简便、适用范围较广,大部分检测机构能够开展挥发性有机物的样品分析。

本方法拟采用吹扫捕集/气相色谱-质谱法测定水质中的苯甲醚和甲基叔丁基醚,吹扫捕集系统目前仪器设备较为成熟,并广泛应用于各级检测机构。气相色谱-质谱联用仪为各级检测机构标准配置,广泛应用于挥发性和半挥发性有机物分析,应用范围广。

本标准拟参照《水质 挥发性有机物的测定 吹扫捕集/气相色谱-质谱法》(HJ

639-2012)的测定条件,可以实现和水质挥发性有机物同时分析,减少实验室的工作量,提高工作效率。目前已开展的实验结果表明,采用本方法可以较好的分析水质苯甲醚和甲基叔丁基醚,方法性能满足《生活饮用水卫生标准》(GB 5749-2022)、《石油化学工业污染物排放标准》(GB 31571-2015)和《加油站地下水污染防治技术指南(试行)》(环办水体函(2017)323号)的相关要求。

3.3 文献资料研究

查阅相关文献资料,韩嘉艺等^[14]利用吹扫捕集-气相色谱-质谱法测试饮用水中的苯甲醚和8种苯系物,采用聚乙二醇的毛细管柱,氟苯作为内标,3倍信噪比计算苯甲醚的检出限为0.23 μg/L;该方法具有无需有机溶剂、所需样品量较少、操作简单快速的优点,方法准确可靠,重现性较好,定量下限满足国家标准限值的要求,适用于饮用水中苯甲醚和8种苯系物的测定。

赵慧琴等^[15]采用吹扫捕集-气相色谱-质谱法测试水中的苯甲醚和8种苯系物,采用聚乙二醇的毛细管柱,氟苯作为内标,3倍信噪比计算检出限为0.15 μg/L。测定城市管网出厂水、末梢水,均未检出。该方法操作简单,分析速度快,毒性低,定性能力强,方法的灵敏度都能满足标准限值要求。

冯桂学等^[16]采用顶空-气相色谱-质谱法测试水中的苯甲醚,采用(5%苯基)甲基聚硅氧烷毛细管柱,外标法建立校准曲线,3倍信噪比计算检出限为0.001 μg/L。测定城市饮用水源和城市管网末端出水,均未检出。本方法具有操作简便、分析快速、不需有机溶剂、灵敏度高等特点,是一种有效的测定水中苯甲醚的方法,为应对苯甲醚的突发污染事故提供了技术支撑。

张燕等^[17]采用静态顶空-气相色谱法和动态顶空-气相色谱-质谱法,分别建立了水质苯甲醚的分析方法。分别采用WAX和DB-624色谱柱,检出限分别为0.002 μg/L和0.110 μg/L。静态顶空配置气相色谱FID检测器,样品中加入氯化钠基体改性剂,检出限较低,静态顶空精密度好、成本低、易普及,适用于待测组分较高的水样;动态顶空配置气相色谱-质谱联用仪,检出限比气相色谱较高,动态顶空弥补了质谱检测器灵敏度较低的不足,方法灵敏度高、定性能力强,更适合低含量分析。

王艳丽^[18]等采用《水质 挥发性有机物的测定 吹扫捕集/气相色谱-质谱法》(HJ 639-2012)相同的仪器条件,利用吹扫捕集/气相色谱-质谱法测定多种不同类型水样中的苯甲醚。分别对水样保存条件、样品的干扰和消除、方法的性能指标、不同水样的检测等进行实验考察。通过选择离子分析,苯甲醚与多种挥发性有机物之间不存在干扰,方法的线性范围宽,检出限为0.1 μg/L,加标回收率在87.4%~99.8%之间,相对标准偏差在3.2%~8.2%之间。该方法适用于饮用水、地表水、地下水、海水、工业废水、生活污水等多种水样中苯甲醚的分析,满足不同控制标准要求。

《生活饮用水标准检验方法 第8部分:有机物指标》(报批稿)中采用吹扫捕集气相色谱-质谱法测定生活饮用水中苯甲醚。采用聚乙二醇毛细管柱,吹扫流量40 ml/min,吹扫时间11 min,采用氟苯作为内标,苯甲醚最低检测质量浓度为1.0 μg/L。5家实验室分别对浓度为1.0 μg/L、10.0 μg/L和40.0 μg/L的人工合成水样重复测定6次,相对标准偏差范围

为 2.2%~3.2%，回收率范围为 82%~101%。满足《生活饮用水卫生标准》（GB 5749-2022）的限值要求^[19]。

张勇^[20]等利用吹扫捕集/气相色谱-质谱法测定水中微量的甲基叔丁基醚，利用选择离子模式，最低检出浓度为 0.05 μg/L，样品加标回收率在 94%~120% 之间。

刘丽萍^[21]等利用吹扫捕集/气相色谱-质谱法测定水中微量甲基叔丁基醚，方法的线性范围为 0.05 μg/L~50 μg/L，检出限为 0.004 μg/L，加标回收率为 80%~120%。该方法灵敏度高、重现性好、操作简便，适用于水中微量甲基叔丁基醚的测定。

张雪梅^[22]等利用吹扫捕集/气相色谱-质谱法建立泰州市饮用水及地表水中甲基叔丁基醚的分析方法，该方法在 0.0125 μg/L~5.0 μg/L 范围内线性良好，方法检出限为 1.1 ng/L，平均回收率：84.0%~94.5%，该方法操作简便、快速，重现性好，适用于水中甲基叔丁基醚的测定，为水样中甲基叔丁基醚的检测提供必要的应急技术储备。

王安祥^[23]等利用吹扫捕集气相色谱-质谱法同时测定水中 11 种醚类化合物，目标化合物包括苯甲醚和甲基叔丁基醚，采样前，在 40 ml 棕色硼硅玻璃瓶中加入 4 g 质量比为 3:1 的碳酸钠和氯化钠的混合物（盐析剂），使水样充满样品瓶。验证了方法的色谱柱选择、盐析效应、吹扫温度、检出限、样品稳定性、检出限等指标。采用选择离子检测模式，以氟苯为内标，环氧乙烷、环氧丙烷、四氢呋喃的线性范围均为 5.0 μg/L~100 μg/L，其他 8 种醚类化合物的线性范围均为 0.50 μg/L~50 μg/L，检出限为 0.113 μg/L~2.62 μg/L。以空白管网末梢水样品为基体进行加标回收实验，所得回收率为 85.3%~115%，方法前处理简单，灵敏度高，可以同时分析水中 11 种醚类化合物。

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

本标准制订参考国内外标准及文献的方法技术，兼顾国内现有监测机构的能力和实际情况，确保方法标准的科学性、先进性、普适性和可操作性，并符合《国家生态环境标准制修订工作规则》（国环法规（2020）4 号）和《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ 168-2020）的要求。标准制订的基本原则如下：

4.1.1 方法的检出限和测定范围满足相关生态环境标准和环境管理工作的要求

目前我国涉及水质苯甲醚的相关控制标准主要有《生活饮用水卫生标准》（GB 5749-2022）和《石油化学工业污染物排放标准》（GB 31571-2015）等，涉及甲基叔丁基醚的标准有《加油站地下水污染防治技术指南（试行）》（环办水体函〔2017〕323 号）。为满足相关环保标准和环保工作的要求，本标准方法的苯甲醚检出限应该满足《生活饮用水卫生标准》（GB 5749-2022）中 0.05 mg/L 的限值要求，甲基叔丁基醚检出限应该满足《加油站地下水污染防治技术指南（试行）》（环办水体函〔2017〕323 号）中 0.02 mg/L 的限值要求，测定范围至少应包括地表水、地下水、工业废水和生活污水的分析要求。

4.1.2 方法准确可靠，满足各项方法特性指标的要求

采用有证标准物质/标准样品、实际样品对本标准方法进行分析验证。选取 6 个通过计量认证或实验室认可的实验室进行方法验证，以确保本标准方法的各项技术指标准确可靠。

4.1.3 方法具有普遍适用性，易于推广使用

本标准方法前处理方法采用吹扫捕集，该前处理方法为挥发性有机物的通用方法，色谱分析采用气相色谱分离、质谱仪检测；制定出适应我国各级环境监测部门和第三方检测机构的水质苯甲醚和甲基叔丁基醚的气相色谱质谱法标准。

4.2 标准制定的技术路线

标准编制组在对国内外相关标准和文献调研的基础上，提出标准研究的技术路线和主要研究内容，编制开题论证报告和方法标准草案，组织专家论证。根据专家论证意见，开展标准方法实验研究，确定标准主要技术内容，主要是明确标准适用范围，确定测定条件、适当增加目标化合物，确定方法检出限、精密度及正确度等特性指标。通过 6 个实验室方法验证，完成标准征求意见稿和编制说明，在全国范围征求意见并汇总，在此基础上编制标准文本送审稿和编制说明，审查通过后，最终提交标准报批稿。

4.2.1 标准分析方法的选择

本标准制订根据我国环境质量标准及排放标准的要求，参考国内外标准及文献的技术方法，兼顾国内监测机构的仪器设备和监测能力现状，确定苯甲醚和甲基叔丁基醚的分析方法拟采用吹扫捕集/气相色谱-质谱法。本标准研究重点从以下几个方面进行研究：

a) 收集国内外吹扫捕集/气相色谱-质谱法分析水中苯甲醚有关标准及文献资料，开展实验室内分析方法的初步研究，编制开题论证报告和标准草案。

b) 关于目标化合物的选择，根据《关于开展 2020 年度国家环境保护标准项目实施工作的通知》（环办法规函〔2020〕320 号）文件下达的任务中相关规定，本标准目标化合物为苯甲醚，根据开题论证会专家意见，结合国内外相关标准分析方法，国内外环境质量标准和排放标准的需求，经过实验验证，本标准增加了甲基叔丁基醚的实验研究，确定目标化合物为苯甲醚和甲基叔丁基醚。

c) 制定总体技术路线，建立分析方法的最佳分析条件，包括吹扫捕集条件、色谱分离条件、测定范围、检出限、测定下限、回收率以及质量控制/质量保证的方法。

d) 根据《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ 168-2020）的要求，进行实验室间的比对及验证实验。

4.2.2 技术路线图

本标准制订研究的技术路线具体如图 1 所示。

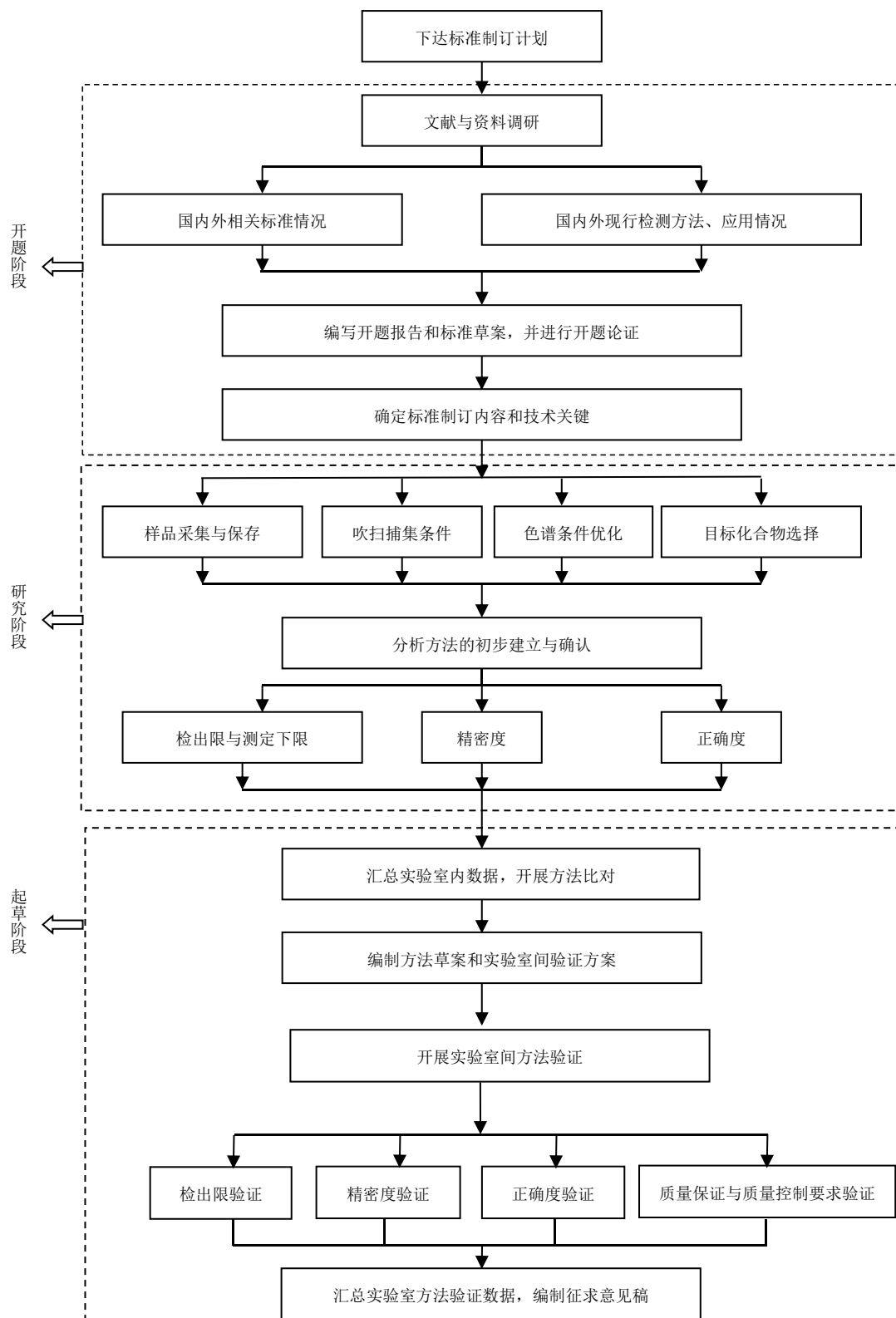


图 1 本标准制订的技术路线图

5 方法研究报告

5.1 方法研究的目标

5.1.1 标准适用范围和目标化合物

本标准适用于地表水、地下水、生活污水、工业废水和海水中苯甲醚和甲基叔丁基醚的测定。研究建立水质苯甲醚和甲基叔丁基醚的吹扫捕集/气相色谱-质谱法。标准内容包含详细的适用范围、操作步骤、精密度、正确度、质量保证和质量控制等分析方法标准要素，方法检出限、测定下限、精密度、正确度均能满足相关标准的要求。

5.1.2 目标化合物的选择

根据《关于开展 2020 年度国家环境保护标准项目实施工作的通知》（环办法规函〔2020〕320 号）文件下达的任务中相关规定，本标准目标化合物为苯甲醚。2020 年 12 月召开开题论证专家会，专家建议苯甲醚的测定条件尽量与 HJ 639-2012 保持一致，根据苯甲醚的条件适当增加目标化合物。根据开题论证会专家意见，结合国内外相关标准分析方法，国内外环境质量标准和排放标准的需求，标准编制组选取了甲基叔丁基醚、吡啶、四氢呋喃进行了实验研究。

根据开题论证会专家意见，结合 EPA 8260D，适当增加目标化合物，查阅 EPA 8260D 标准，比对其中的目标化合物与 HJ 639-2012 的目标化合物差异，初步筛选了几种醚类化合物（见表 7），根据 8260D 推荐的测定条件，删去不适用于吹扫捕集前处理的化合物，结合国内控制标准的配套情况，初步选定吡啶、四氢呋喃、甲基叔丁基醚 3 种目标化合物与苯甲醚同时检测，开展实验室内分析。

表 7 目标化合物选择情况汇总表

目标化合物	EPA 8260D 前处理建议	选择与否的理由	用途
2-氯乙基乙烯基醚	吹扫捕集存在问题	微溶于水，遇酸水解，不能分析，未选择。	用于聚合物单体,药品及纤维素酯的制造。
二异丙醚	适用于样品加热的吹扫捕集	不适于吹扫捕集前处理的化合物，未选择。	用作溶剂。
乙基叔丁基醚	吹扫捕集可能存在问题	目前国内的控制标准未包含此物质，未选择。	用作汽油添加剂。
乙醚	吹扫捕集可能存在问题	目前国内的控制标准未包含此物质，且为易制毒化学品，未选择。	用作溶剂和医学麻醉剂。
甲基叔丁基醚	吹扫捕集存在问题	《加油站地下水污染防治技术指南（试行）》中需监测，参考 EPA 标准，没有配套的分析方法，初步选择。	用作高辛烷值汽油添加剂和抗爆剂。
四氢呋喃	吹扫捕集存在问题	开题论证会专家提出，初步选择。	用作溶剂、化学合成中间体、分析试剂。
吡啶	不属于 8260D 组分	国内控制标准包含该化合物，初步选择。	可用作变性剂、助染剂，以及合成产品的原料。

吡啶，是含有 1 个氮杂原子的六元杂环化合物，无色或微黄色液体，有恶臭，吡啶与水

能以任何比例互溶，同时又能溶解大多数极性及非极性的有机化合物，甚至可以溶解某些无机盐类，所以吡啶是一种具有广泛应用价值的溶剂。有强烈刺激性，能麻醉中枢神经系统。对眼及上呼吸道有刺激作用。吡啶目前的标准分析方法为顶空气相色谱法，《水质 吡啶的测定 顶空/气相色谱法》（HJ 1072-2019）已经发布实施。标准编制组采用苯甲醚的测定条件，在地表水、生活污水和工业废水中加入吡啶的浓度为 20 µg/L 和 100 µg/L，采用吹扫捕集/气相色谱-质谱法分析，结果未能检测到吡啶的离子碎片，也就是在本标准实验条件下吡啶无法被检测。同时标准编制组也通过改变样品的酸碱度和盐度等条件，也未能检测到吡啶的碎片离子。分析原因主要是吡啶的水溶性太强，无法采用吹扫捕集这种前处理方式进行分析。因此，未把吡啶作为本标准的目标化合物。

四氢呋喃是一类杂环有机化合物，它是最强的极性醚类之一，在化学反应和萃取时用做一种中等极性的溶剂。它是无色透明液体，有醚样气味，与水、醇、酮、苯、酯、醚、烃类混溶。在世界卫生组织国际癌症研究机构公布的致癌物清单初步整理参考中，四氢呋喃在 2B 类致癌物清单中。高浓度吸入后可出现头晕、头痛、胸闷、胸痛、咳嗽、乏力、胃痛、口干、恶心、呕吐等症状，可伴有眼刺激症状。

标准编制组采用苯甲醚的实验条件，在地表水、生活污水和工业废水中加入四氢呋喃的浓度为 20 µg/L 和 100 µg/L，采用吹扫捕集/气相色谱-质谱法分析，化合物响应见表 8。结果能够检测到四氢呋喃碎片离子，但是同等浓度的响应仅为苯甲醚响应的 1/10，因此检出限也明显高于苯甲醚。40 ml 工业废水中加入 4 g 氯化钠，然后加入 100 µg/L 的 4 种目标化合物，4 种目标化合物的响应值见表 9，四氢呋喃在加盐前后，响应变化较大，如果分析海水样品可能存在较大误差，可能与四氢呋喃的水溶性强，吹扫捕集方法不是其最佳分析方法，因此，标准编制组没有把四氢呋喃列为目标化合物，建议单独制定顶空/气相色谱-质谱法测定四氢呋喃的分析方法。

甲基叔丁基醚经过吹扫捕集前处理后，质谱响应较高，加入氯化钠前后变化相对较小，在本标准规定的条件下，甲基叔丁基醚能够满足分析要求，而且原环境保护部发布的《加油站地下水污染防治技术指南（试行）》（环办水体函〔2017〕323 号）中，需要检测地下水中的甲基叔丁基醚，目前国内还没有相关分析方法能够测定甲基叔丁基醚。

因此，标准编制组按照实验室内初步选定目标化合物的实验情况，参考国内外分析方法情况，结合国内相关质量标准和排放标准的配套需求，最终确定本标准的目标化合物为苯甲醚和甲基叔丁基醚。

表 8 不同目标化合物的响应

目标化合物	浓度 (µg/L)	响应
苯甲醚	20.0	92172
甲基叔丁基醚	20.0	197014
四氢呋喃	20.0	9692
吡啶	20.0	0

表 9 氯化钠加量与目标化合物的响应

目标化合物	浓度 (µg/L)	不加氯化钠响应	加入氯化钠响应
苯甲醚	100	977705	1248225
甲基叔丁基醚	100	1642012	1751527
四氢呋喃	100	80603	154655
吡啶	100	0	0

5.1.3 标准的特性指标要求

本标准的检出限确定方法参照《环境监测分析方法标准制订技术导则》(HJ 168-2020)的相关规定,连续分析7个估计检出限浓度3~5倍的实验室空白加标样品,计算其标准偏差 S 。用公式: $MDL=S \times t_{(n-1,0.99)}$ (连续分析7个样品,在99%的置信区间, $t_{6,0.99}=3.143$) 进行计算。其中: $t_{(n-1,0.99)}$ 为置信度为99%、自由度为 $n-1$ 时的 t 值; n 为重复分析的样品数。

本标准的测定下限规定为4倍检出限。

配制目标化合物的浓度为1.0 µg/L的7个空白加标样品进行测定。取样量为5ml时,用全扫描方式测定,苯甲醚的方法检出限为0.4 µg/L,测定下限为1.6 µg/L,甲基叔丁基醚的方法检出限为0.3 µg/L,测定下限为1.2 µg/L,能够满足《生活饮用水卫生标准》(GB 5749-2022)中苯甲醚的质量标准要求。

对加标浓度分别为2.0 µg/L、50.0 µg/L和180 µg/L的实验用水进行测定,分别计算每个浓度级别6次的平均值、标准偏差、相对标准偏差。甲基叔丁基醚和苯甲醚的实验室内实验用水加标的相对标准偏差范围≤10.0%。

对加标浓度为2.0 µg/L的地表水、地下水和海水,加标浓度为50.0 µg/L的生活污水,加标浓度为100 µg/L的能够检出苯甲醚的特征工业废水样品进行测定,分别计算每个浓度级别6次的平均值、标准偏差、相对标准偏差,甲基叔丁基醚和苯甲醚的实验室内实际样品加标的相对标准偏差范围≤10.0%。

对加标浓度为2.0 µg/L的地表水、地下水和海水,加标浓度为50.0 µg/L的生活污水,加标浓度为100 µg/L的能够检出苯甲醚的工业废水样品进行测定,分别计算每个浓度级别6次的平均值和加标回收率。甲基叔丁基醚和苯甲醚的实际样品加标的回收率范围为70.0%~120%。

5.2 方法原理

样品中的目标化合物经氦气(或氮气)吹扫后吸附于捕集管中,将捕集管加热并以氦气(或氮气)反吹,被热脱附出来的目标化合物经气相色谱分离,质谱检测。通过保留时间和特征离子丰度比定性,内标法定量。

5.3 试剂和材料

除非另有说明,分析时均使用符合国家标准和分析纯试剂,实验用水为新制备不含目标化合物的纯水。

使用前需经过空白检验,确认在目标化合物的保留时间区间内无干扰峰出现或目标化合物浓度低于方法检出限。

1、盐酸： $\rho=1.18\text{ g/ml}$ ， $w\in[36\%, 38\%]$ ，优级纯。

购买市售优级纯及以上纯度的盐酸。

2、甲醇（ CH_3OH ）：液相色谱纯。

3、抗坏血酸（ $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ ）。

购买市售分析纯及以上纯度的抗坏血酸。

4、余氯试纸：可购买市售余氯检测试纸，用于现场余氯浓度的快速检测。

5、盐酸溶液。

盐酸和水以 1:1 的体积比混合。使用前需经过检验，确认无目标化合物或目标化合物浓度低于方法检出限。检验方法是取 0.5 ml 盐酸溶液加入 40 ml 实验用水中，按与实际样品分析完全相同的条件进行分析。

6、苯甲醚标准贮备液： $\rho(\text{C}_7\text{H}_8\text{O})=2000\text{ }\mu\text{g/ml}$ 。

可购买市售有证标准溶液，或用标准物质配制于甲醇中，按照说明书要求保存，在 4 °C 以下避光保存或 -10 °C ~ -20 °C 冷冻保存，使用前应恢复至室温、混匀。

7、苯甲醚标准使用液： $\rho(\text{C}_7\text{H}_8\text{O})=100\text{ }\mu\text{g/ml}$ 。

利用 2022 年 6 月 1 日配制的苯甲醚和甲基叔丁基醚的标准使用液，分别于 2022 年 6 月 11 日、6 月 21 日、7 月 1 日和 7 月 12 日配制苯甲醚和甲基叔丁基醚的浓度为 10.0 $\mu\text{g/L}$ 的空白加标样品进行测试，标准使用液配制 42 d 后，加标回收率为 102%和 98.0%，满足使用要求，测试结果见表 10。

表 10 标准使用液保存实验（单位： $\mu\text{g/L}$ ）

目标化合物	6 月 11 日	6 月 21 日	7 月 1 日	7 月 12 日
苯甲醚	11.3	11.1	10.8	10.2
甲基叔丁基醚	11.1	10.6	10.1	9.8

用甲醇稀释标准贮备液，保存时间为 30 d。溶质和溶剂的挥发会影响标准使用液的浓度，冗余考虑建议保存期 30 d，如果采用高密封瓶等有效减小挥发的措施，可适当延长保存期。

8、甲基叔丁基醚标准贮备液： $\rho(\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O})=2000\text{ }\mu\text{g/ml}$ 。

可购买市售有证标准溶液，或用标准物质配制于甲醇中，按照说明书要求保存。-10 °C ~ -20 °C 冷冻保存，使用前应恢复至室温、混匀。

9、甲基叔丁基醚标准使用液： $\rho(\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O})=100\text{ }\mu\text{g/ml}$ 。

用甲醇稀释标准贮备液，保存时间为 30 d。溶质和溶剂的挥发会影响标准使用液的浓度，冗余考虑建议保存期 30 d，如果采用高密封瓶等有效减小挥发的措施，可适当延长保存期。

10、氟苯内标标准贮备液： $\rho=2000\text{ }\mu\text{g/ml}$

可购买市售有证标准溶液，或用标准物质配制于甲醇中。在 4 °C 以下避光保存或 -10 °C ~ -20 °C 冷冻保存，使用前应恢复至室温、混匀。

11、氟苯内标标准使用液： $\rho=25\text{ }\mu\text{g/ml}$ 。

用甲醇稀释标准贮备液。

12、甲苯- d_8 替代物标准贮备液： $\rho=2000 \mu\text{g/ml}$ 。

可购买市售有证标准溶液，或用标准物质配制于甲醇中。在 $4\text{ }^\circ\text{C}$ 以下避光保存或 $-10\text{ }^\circ\text{C}\sim-20\text{ }^\circ\text{C}$ 冷冻保存，使用前应恢复至室温、混匀。

13、甲苯- d_8 替代物标准使用液： $\rho=25 \mu\text{g/ml}$ 。

用甲醇稀释标准贮备液。

14、4-溴氟苯（BFB）标准贮备液： $\rho=2000 \mu\text{g/ml}$

可购买市售有证标准溶液，或用标准物质配制于甲醇中。在 $4\text{ }^\circ\text{C}$ 以下避光保存或 $-10\text{ }^\circ\text{C}\sim-20\text{ }^\circ\text{C}$ 冷冻保存，使用前应恢复至室温、混匀。

15、4-溴氟苯（BFB）溶液： $\rho=25 \mu\text{g/ml}$ 。

用甲醇稀释标准贮备液。

16、氦气：纯度 $\geq 99.999\%$ 。

17、氮气：纯度 $\geq 99.999\%$ 。

5.4 仪器和设备

1、样品瓶：40 ml 棕色玻璃瓶，具硅橡胶-聚四氟乙烯衬垫螺旋盖，尽量选择能与吹扫捕集装置的自动进样器相匹配的瓶盖。

2、气相色谱-质谱仪：色谱部分具分流/不分流进样口，柱温箱可程序升温。质谱部分具 70 eV 电子轰击（EI）电离源。一秒内能从 35 u 扫描至 270 u 。具 NIST 质谱图库、手动/自动调谐、数据采集、定量分析及谱库检索等功能。

3、吹扫捕集装置：吹扫装置能直接连接到色谱部分，并能自动启动气相色谱-质谱仪，应带有 5 ml 的吹扫管。捕集管使用 1/3 2,6-二苯吡喃多孔聚合物、1/3 硅胶、1/3 活性炭混合吸附剂或其他等效吸附剂。

4、色谱柱：石英毛细管色谱柱， 30 m （柱长） $\times 0.25\text{ mm}$ （内径） $\times 1.4\text{ }\mu\text{m}$ （膜厚），固定相为 6% 腈丙苯基/94% 二甲基聚硅氧烷，或其他等效毛细管色谱柱。

5、微量注射器：5 μl 、10 μl 、50 μl 、250 μl 和 1000 μl 。用于配制标准溶液。

6、棕色玻璃瓶：2 ml，具聚四氟乙烯-硅胶衬垫螺旋盖。用于配制、贮存标准溶液、内标标准溶液、替代物标准溶液等。

7、一般实验室常用仪器和设备。

5.5 样品

按照 GB 17378.3、HJ 91.2、HJ 91.1、HJ 164 和 HJ 442.3 的要求采集样品。每批样品应带 1 个全程序空白。样品分析后，可能会出现需要复测的情况，取样后采样瓶液相上部存在空间，其中的气体可能对测定产生干扰，当样品需要再次取样时，为确保数据的准确，应从另外一瓶未开封的样品瓶中取样，因此现场需采集平行双样。

水中挥发性有机物的保存一般考虑加入酸做固定剂、加还原性酸消除余氯干扰。《水质挥发性有机物的测定 吹扫捕集/气相色谱-质谱法》（HJ 639-2012）和《水质 挥发性有机物的测定 顶空/气相色谱-质谱法》（HJ 810-2016）中规定，采样前，需要向每个样品瓶中

加入抗坏血酸，每 40 ml 样品需加入 25 mg 的抗坏血酸。采样时，加入适量盐酸溶液，拧紧瓶盖，使样品 pH≤2。样品采集后冷藏运输，运回实验室后应立即放入冰箱中，在 4 °C 以下保存，14 d 内分析完毕。样品存放区域应无有机物干扰。

标准编制组在空白样品中加入盐酸和抗坏血酸，测试加入盐酸和抗坏血酸对苯甲醚和甲基叔丁基醚的影响情况，配制目标化合物浓度为 10.0 µg/L 的空白加标样品，其中 1 份样品为不加入盐酸和抗坏血酸，1 份为加入盐酸，1 份为加入抗坏血酸，1 份为加入盐酸和抗坏血酸，分别测试目标化合物的回收率，具体实验数据见表 11。加入盐酸和抗坏血酸的回收率范围为 98.0%~109%，能够满足分析方法的要求。因此，样品中加入盐酸和抗坏血酸对样品中目标化合物没有影响。

表 11 样品加入盐酸和抗坏血酸实验数据

目标化合物	不加盐酸和抗坏血酸 (µg/L)	加入盐酸 (µg/L)	加入抗坏血酸 (µg/L)	加入盐酸和抗坏血酸 (µg/L)
苯甲醚	10.4	9.9	9.8	10.4
甲基叔丁基醚	10.6	10.4	10.3	10.9

标准编制组采集大连市内的地表水、生活污水和工业废水，加入苯甲醚和甲基叔丁基醚的浓度为 10 µg/L，样品中加入盐酸，使样品 pH≤2，4 °C 以下避光保存，连续测定 14 d，结果如图 2、图 3 和表 12。

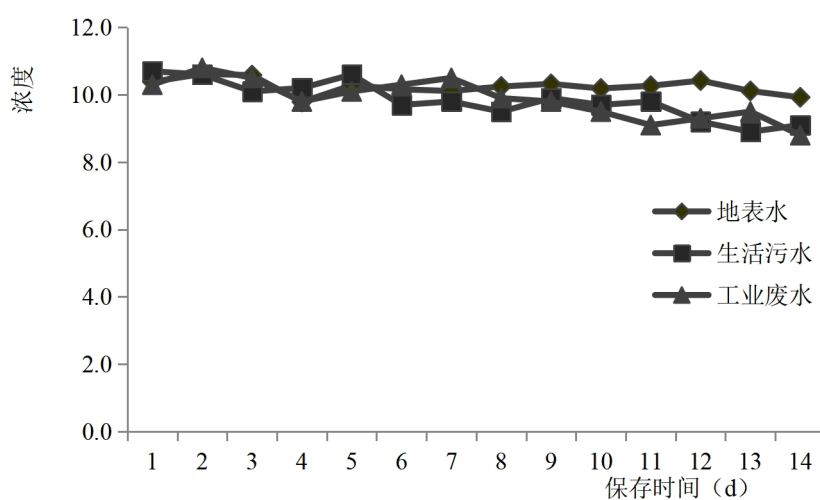


图2 苯甲醚样品保存时间实验结果

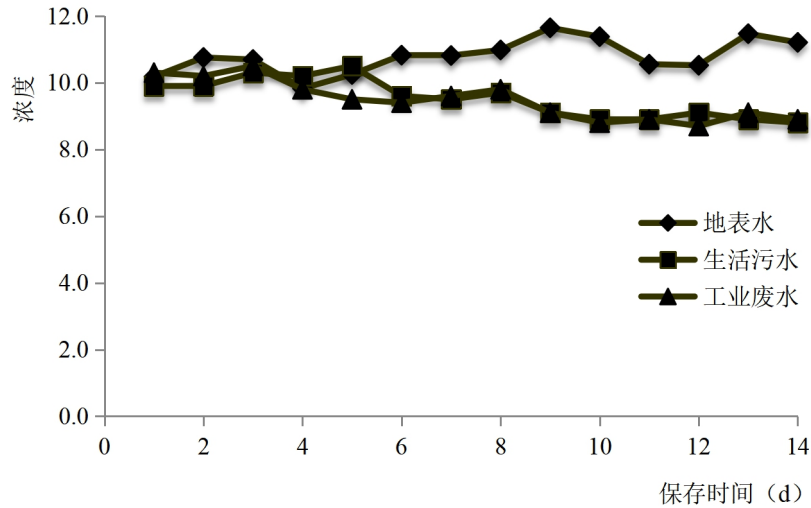


图3 甲基叔丁基醚样品保存实验结果

目标化合物		苯甲醚			甲基叔丁基醚		
		地表水	生活污水	工业废水	地表水	生活污水	工业废水
保存时间	1 d	10.2	9.9	10.3	10.4	10.7	10.3
	2 d	10.8	9.9	10.2	10.6	10.6	10.8
	3 d	10.7	10.3	10.5	10.6	10.1	10.5
	4 d	9.8	10.2	9.8	9.8	10.2	9.8
	5 d	10.2	10.5	9.5	10.3	10.6	10.1
	6 d	10.8	9.6	9.4	10.2	9.7	10.3
	7 d	10.8	9.5	9.6	10.1	9.8	10.5
	8 d	11	9.7	9.8	10.2	9.5	9.9
	9 d	11.6	9.1	9.1	10.3	9.9	9.8
	10 d	11.4	8.9	8.8	10.2	9.7	9.5
	11 d	10.6	8.9	8.9	10.3	9.8	9.1
	12 d	10.5	9.1	8.7	10.4	9.2	9.3
	13 d	11.5	8.9	9.1	10.1	8.9	9.5
	14 d	11.2	8.8	8.9	9.9	9.1	8.8

从苯甲醚的保存时间图（图 2）可以看出，地表水、生活污水和工业废水在第 7 d 时回收率为 95.0%~108%，在第 10 d 回收率为 88.0%~114%，在第 14 d 回收率为 88.0%~112%；从甲基叔丁基醚的保存时间图（图 3）可以看出，第 7 d 时回收率为 98.0%~105%，在第 10 d 回收率为 95.0%~102%，在第 14 d 回收率为 88.0%~99.0%。

14 d 内 3 种样品中的目标化合物的回收率变化情况，苯甲醚回收率最低在工业废水第 12 d，回收率为 87.0%，甲基叔丁基醚回收率最低为工业废水第 14 d，回收率为 88.0%，因此，苯甲醚和甲基叔丁基醚在 14 d 内变化可以满足方法的样品保存要求，而且 14 d 的保质期也能够满足实验室日常分析的需求，因此，本标准规定样品采集后应于 4 ℃ 以下冷藏避

光保存，保存期为 14 d。

5.6 分析步骤

5.6.1 盐析效应

水相中加入一定的盐，改变了溶液中的离子强度，有利于苯甲醚和甲基叔丁基醚挥发至气相，配制目标化合物浓度为 10 $\mu\text{g/L}$ 的空白加标样品，然后在 40 ml 样品瓶中分别加入 0 g、1 g、3 g、5 g、8 g、10 g 氯化钠，按照相同的条件测定，考察氯化钠加入量对目标化合物回收率的影响，结果见图 4。当氯化钠加入量为 3 g 时，苯甲醚回收率由 103% 上升至 125%，然后再添加氯化钠，回收率趋于稳定；样品中加入氯化钠对甲基叔丁基醚的影响不大，回收率由 104% 上升至 109%，主要跟二者在水中的溶解度有一定关系。

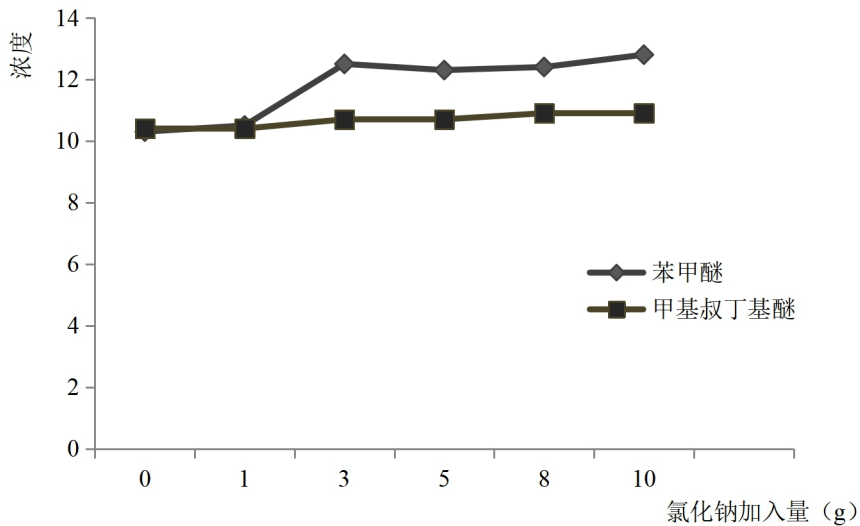


图 4 氯化钠加入量与浓度变化图

样品中加入盐，一定程度上提高了苯甲醚和甲基叔丁基醚的响应，标准编制组在实验中发现随着加入氯化钠量的增加，当加入氯化钠为 5g 时，吹扫捕集仪器开始出现管路堵塞、超压报警等一系列问题，后与吹扫捕集仪器厂家沟通，厂家不建议测试大量高盐样品，会对仪器性能造成损害。在测试海水样品时，仪器未出现管路堵塞、超压报警等故障，仪器能够顺利完成测试。通过与厂家沟通，海水样品，可以正常测试，测试完成后需要用实验用水冲洗干净，避免盐分在吹扫捕集内部管路残留。不加氯化钠分析，苯甲醚和甲基叔丁基醚检出限已经能够满足标准限值要求，因此标准编制组选择样品中不添加氯化钠。

利用实验用水和海水分别配制目标化合物浓度为 10.0 $\mu\text{g/L}$ 的样品，苯甲醚的加标回收率由 103% 上升至 114%，甲基叔丁基醚的回收率由 104% 上升至 108%，满足方法正确度的要求，因此，海水样品也适用于本方法，具体数据见表 13。

表13 实验用水和海水加标实验数据比较

目标化合物	实验用水 10.0 $\mu\text{g/L}$	海水 10.0 $\mu\text{g/L}$
-------	---------------------------	-------------------------

目标化合物	实验用水 10.0 µg/L	海水 10.0 µg/L
苯甲醚	10.3	11.4
甲基叔丁基醚	10.4	10.8

5.6.2 样品中甲醇加入量对回收率的影响

吹扫捕集前处理过程中,样品瓶中甲醇的加入量可能会对样品中目标化合物的回收率产生影响。标准编制组针对样品中甲醇加入量影响做了以下实验,配制目标化合物的浓度为 10.0 µg/L 的空白加标样品,标准使用液的加入量分别为 4 µl、8 µl、40 µl、80 µl、100 µl 和 200 µl,分别测试加标回收率,加标回收率结果见表 14。

表14 样品中甲醇加入量的实验数据

目标化合物	4 µl	8 µl	40 µl	80 µl	100 µl	200 µl
苯甲醚	10.8	10.5	10.3	9.8	9.8	9.1
甲基叔丁基醚	11.1	10.7	10.3	9.9	10.3	9.3

随着甲醇加入量的增加,目标化合物的回收率出现了下降趋势,苯甲醚回收率由 108% 降至 91.0%,甲基叔丁基醚的回收率由 111% 下降至 93.0%,结合实验数据和标准使用液的配制情况,建议将样品中加入甲醇的体积规定为不超过 100 µl。

5.6.3 吹扫捕集条件

影响吹扫捕集效果的因素主要有吹扫温度、吹扫流量和吹扫时间。提高吹扫温度相当于提高蒸气压,因此吹扫效率也会提高。但是温度过高带出的水蒸气量增加,不利于下一步的吸附,给气相色谱柱的分离也带来困难。所以,一般采用 40 °C 以下的温度。

吹扫流速取决于样品中待测物的浓度、挥发性、与样品基质的相互作用(如溶解度)以及其在捕集管中的吸附作用大小。本标准用无有机物的纯水作空白样品,定量加入苯甲醚和甲基叔丁基醚,以氦气作为吹扫气,分别选取 20 ml/min、40 ml/min、50 ml/min、60 ml/min 作为吹扫流速进行分析,吹扫时间为 11 min,吹扫结果见图 5。

从图 5 中可以看出:吹扫流速对苯甲醚和甲基叔丁基醚的影响不大,本标准吹扫流速选择流速为 40 ml/min。

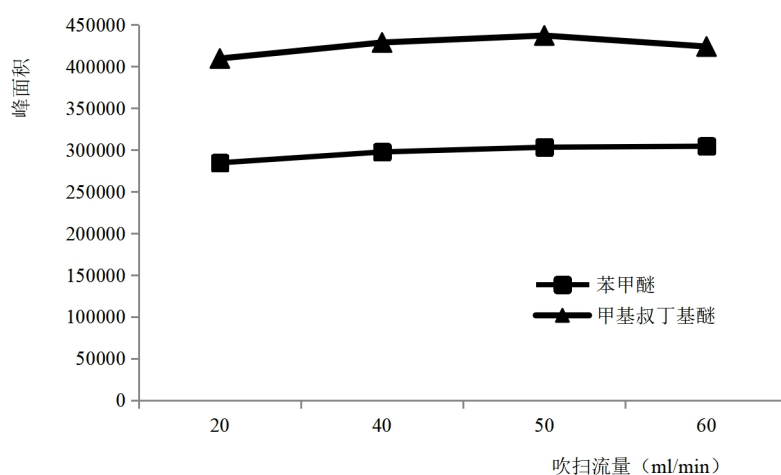


图5 吹扫流量与峰面积的关系

苯甲醚在短时间内不易吹扫，吹扫时间越长吹扫越完全。吹扫气的总体积越大，吹出的效率越高。但考虑到分析时间和工作效率，应在满足分析要求前提下，选择尽可能短的吹扫时间，吹扫气的总体积一般控制在400 ml~500 ml之间。分别选取吹扫时间为5 min、11 min、15 min、20 min，吹扫流量为40 ml/min，吹扫结果见图6。

从图6可以看出：随着吹扫时间的增加，苯甲醚的峰面积不断增大，从11 min到20 min，苯甲醚的响应增加了23.4%，但是吹扫11 min，苯甲醚检出限已经能都满足各类标准的限值要求；甲基叔丁基醚随着吹扫时间的增加峰面积也不断增加，从11 min到20 min，甲基叔丁基醚的响应增加了6.3%，考虑到分析时间和工作效率，以及能够实现苯甲醚、甲基叔丁基醚和挥发性有机物的同时分析（同一分析条件），本标准吹扫捕集时间参照《水质 挥发性有机物的测定 吹扫捕集/气相色谱-质谱法》(HJ 639-2012)中的条件，吹扫时间选择11 min。

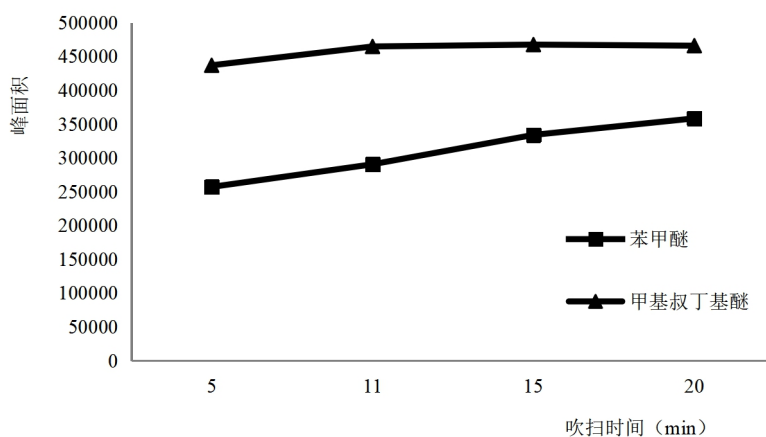


图6 吹扫时间与峰面积变化

因此，本标准吹扫捕集条件参照《水质 挥发性有机物的测定 吹扫捕集/气相色谱-质

谱法》（HJ 639-2012）的参考条件：

吹扫温度：室温或恒温；吹扫流速：40 ml/min；吹扫时间：11 min；干吹扫时间：1 min；预脱附温度：180 °C；脱附温度：190 °C；脱附时间：2 min；烘烤温度：200 °C；烘烤时间：6 min；传输线温度：150 °C。

各吹扫仪器厂商一般会推荐最佳的仪器吹扫条件，上述条件可结合仪器型号及工作要求适当自行调整，但调整后最好经过检验证明是实验室的最佳条件。

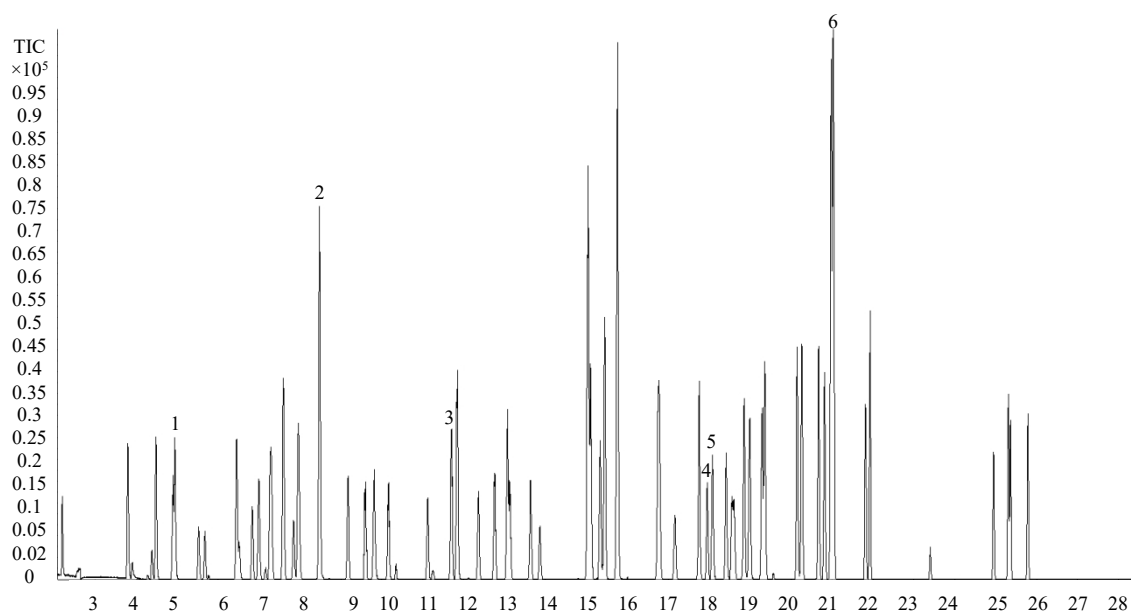
5.6.4 色谱质谱条件

气相色谱参考条件：进样口温度：220 °C；进样方式：分流进样（分流比30:1）；程序升温：35 °C（2 min）→5 °C/min→120 °C→10 °C/min→220 °C（2 min）；载气：氦气，流量：1.0 ml/min。

质谱条件：离子源：电子轰击（EI）电离源；离子源温度：230 °C；离子化能量：70 eV；扫描方式：全扫描（Scan）模式。扫描范围：35 u~270 u；溶剂延迟：2.0 min；电子倍增电压：与调谐电压一致；接口温度：280 °C。其余参数参照仪器使用说明设定。

目前国内分析挥发性有机物的标准方法《土壤和沉积物 挥发性有机物的测定 吹扫捕集/气相色谱-质谱法》（HJ 605-2011）和《水质 挥发性有机物的测定 吹扫捕集/气相色谱-质谱法》（HJ 639-2012）均采用30 m×0.25 mm，膜厚1.4 μm（6%腈丙苯基-94%二甲基聚硅氧烷固定液）的色谱柱。因此本标准推荐的色谱柱条件为30 m×0.25 mm，膜厚1.4 μm（6%腈丙苯基-94%二甲基聚硅氧烷固定液），也可使用其他等效毛细管柱。可以根据实际工作需要确定柱长、柱内径和固定液膜厚度^[24]。

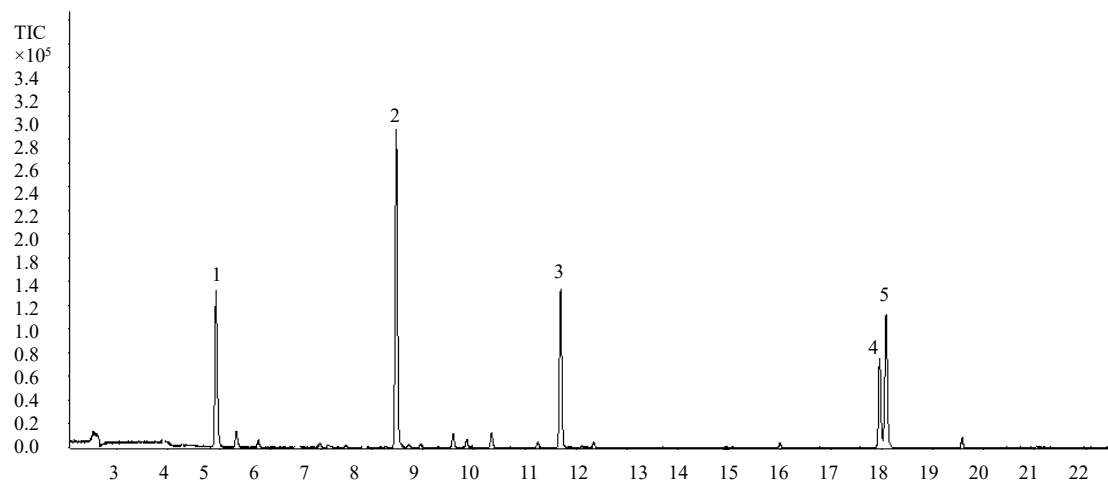
本标准的色谱质谱条件、色谱柱、内标和替代物参照HJ 639-2012，此条件能够实现挥发性有机物、苯甲醚和甲基叔丁基醚的同时分析，且互不干扰，可以提高工作效率和分析方法的适用性。苯甲醚、甲基叔丁基醚、56种VOCs、内标物和替代物分析的总离子色谱图见下图7，组分之间分离良好，不产生干扰。



1——甲基叔丁基醚；2——氟苯（内标化合物）；3——甲苯-*d*₈（替代物）；4——苯甲醚；5——4-溴氟苯；

6——1, 4-二氯苯-*d*₄。

图7 目标化合物和56种VOCs的总离子色谱图



1——甲基叔丁基醚；2——氟苯（内标化合物）；3——甲苯-*d*₈（替代物）；4——苯甲醚；5——4-溴氟苯。

图8 目标化合物的总离子色谱图（20.0 μg/L）

5.6.5 仪器性能检查

使用4-溴氟苯（BFB）检查质谱仪性能，用微量注射器移取2 μl 4-溴氟苯溶液，直接注入气相色谱仪进行分析，或配制浓度为50.0 μg/L的4-溴氟苯溶液通过吹扫捕集装置进样，用气相色谱-质谱仪分析，得到的4-溴氟苯关键离子丰度应满足表15中的要求，否则应调整质谱仪的参数或者考虑清洗离子源。仪器性能检查的指标来源于《水质 松节油的测定 吹扫捕集/气相色谱-质谱法》（HJ 866-2017）。

表15 4-溴氟苯的关键离子丰度标准

质量	离子丰度标准	质量	离子丰度标准
50	质量 95 的 15%~40%	174	大于质量 95 的 50%
95	基峰，100%相对丰度	175	质量 174 的 5%~9%
96	质量 95 的 5%~9%	176	质量 174 的 95%~105%
173	小于质量 174 的 2%	177	质量 176 的 5%~10%

5.6.6 校准曲线

根据《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ 168-2020）的要求，校准曲线最低点浓度应为目标化合物的测定下限附近，一般要求至少6个校准点（包括零浓度）且尽可能均匀的分布在线性范围内，定量方法线性回归方程的相关系数不低于0.999，若使用平均相对响应因子进行计算，一般要求相对响应因子的相对标准偏差不超过20%。可以根据分析仪器的性能不同而改变校准曲线范围，但最高点浓度值不能使检测器饱和或者系统有残留，即

随后分析空白样不得检出目标化合物。

EPA SW-846 METHOD 8000D 中规定若使用平均相对响应因子校准，则相对响应因子的 $RSD \leq 20\%$ ；若使用非加权线性最小二乘法校准，相关系数应该 $r \geq 0.995$ 或 $r^2 \geq 0.99$ ；若采用非线性校准，则 $r^2 \geq 0.99$ 。对于校准曲线的验证，主要通过将曲线校准点的响应值用校准曲线重新计算，计算结果与实际值的相对误差来衡量。所有校准点计算结果与实际值的相对误差应在 $\pm 30\%$ 以内。在最低校准点，部分数据相对误差在 $\pm 50\%$ 也是可以接受的。

在标准验证前，通过实验室内实验数据发现，苯甲醚和甲基叔丁基醚在 $2.0 \mu\text{g/L} \sim 200 \mu\text{g/L}$ 范围内，曲线低浓度校准点的计算结果与实际值的相对误差大于 100% ，在 $20.0 \mu\text{g/L}$ 处苯甲醚和甲基叔丁基醚的响应值出现明显增加。2种目标化合物曲线见图9和图10。

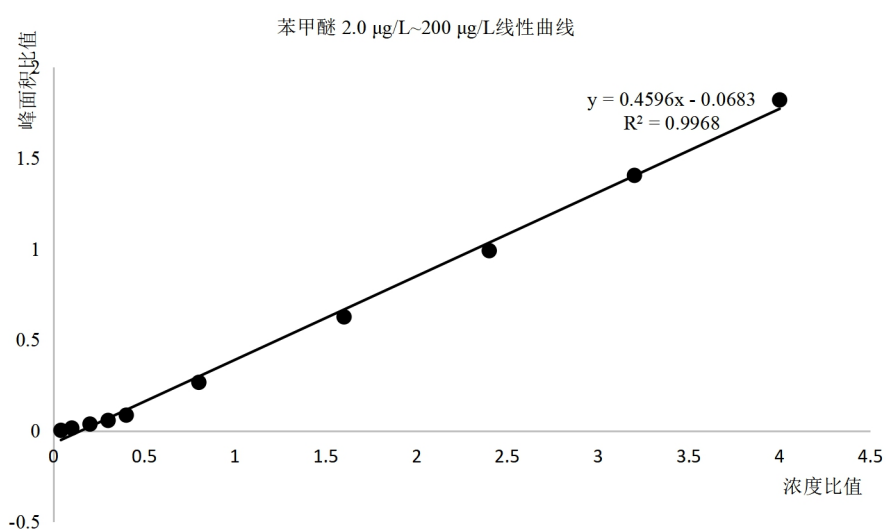


图9 2.0 $\mu\text{g/L} \sim 200 \mu\text{g/L}$ 苯甲醚线性曲线图

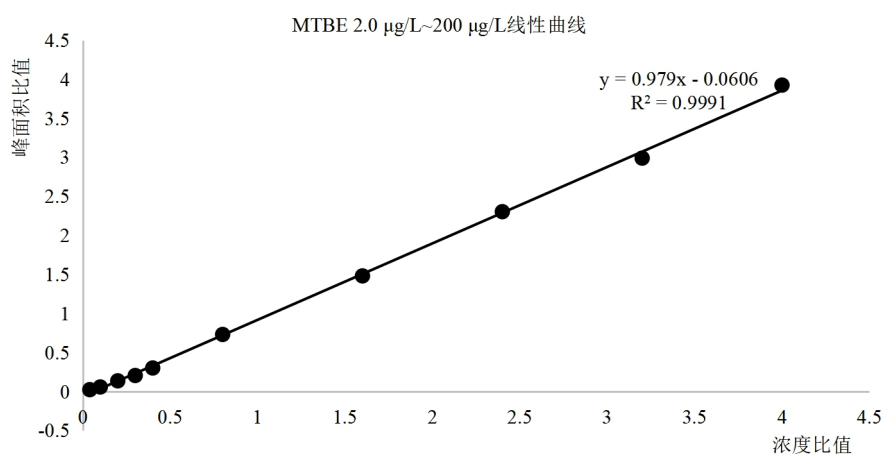


图10 2.0 $\mu\text{g/L} \sim 200 \mu\text{g/L}$ 甲基叔丁基醚线性曲线图

实验室内分别统计 $0 \sim 20.0 \mu\text{g/L}$ 、 $0 \sim 30.0 \mu\text{g/L}$ 、 $0 \sim 40.0 \mu\text{g/L}$ 、 $0 \sim 50.0 \mu\text{g/L}$ 、 $0 \sim 80.0 \mu\text{g/L}$

的校准曲线情况，发现只有0~20 µg/L范围内，苯甲醚和甲基叔丁基醚曲线各点的回收率满足标准要求，具体统计数据见表16。因此，建议将曲线分为低浓度曲线和高浓度曲线，低浓度曲线系列为0~20.0 µg/L；高浓度曲线系列为20.0 µg/L~200 µg/L。因此，当浓度≤20.0 µg/L时用低浓度曲线定量，>20.0 µg/L时用高浓度曲线定量。当样品浓度高于高浓度曲线上限时，样品应稀释后测定，稀释后样品浓度应>20.0 µg/L。

表16 校准曲线范围统计

曲线范围	甲基叔丁基醚			苯甲醚		
	线性拟合	平均相对响应因子	存在问题	线性拟合	平均相对响应因子	存在问题
0~20	0.9972	9.8%	无	0.9957	30.0%	平均相对响应因子第1点回收率50%。
0~30	0.9953	12.6%	线性校准第1点回收率133%，平均相对响应因子最高点回收率124%。	0.9936	34.5%	线性校准第1点回收率137%，平均相对响应因子超过30%。
0~40	0.9936	16.4%	线性校准第1点回收率153%，平均相对响应因子最高点回收率129%。	0.9789	41.3%	线性校准第1点回收率177%，平均相对响应因子超过30%。
0~50	0.9948	16.8%	线性校准第1点回收率159%，平均相对响应因子最高点回收率123%。	0.9921	43.5%	线性校准第1点回收率193%，平均相对响应因子超过30%。
0~80	0.9984	18.2%	线性校准第1点回收率165%，平均相对响应因子最高点回收率125%。	0.9925	46.6%	线性校准第1点回收率237%，平均相对响应因子超过30%。

根据征求意见前的审查会专家建议，对实验室内质谱仪的离子源进行了清洗，然后再进行校准曲线的测定和统计，分别统计了0~20.0 µg/L、0~30.0 µg/L、0~40.0 µg/L、0~50.0 µg/L、0~80.0 µg/L的校准曲线情况，校准曲线的范围由0~20.0 µg/L可以扩大到0~40.0 µg/L，2种校准曲线的拟合方式都能达到较好的效果。因此可以看出，由于苯甲醚和甲基叔丁基醚的理化性质决定了该化合物对仪器离子源等质谱系统的清洁程度要求较高，如果出现校准曲线拟合不理想的情况，建议清洗离子源后再进行分析。清洗离子源后校准曲线统计情况见表17。

表17 清洗离子源后校准曲线范围统计

曲线	甲基叔丁基醚	苯甲醚
----	--------	-----

	线性拟合	平均相对响应因子	存在问题	线性拟合	平均相对响应因子	存在问题
0~20	0.9979	4.1%	无	0.9982	6.4%	无
0~30	0.9991	3.6%	无	0.9991	5.8%	无
0~40	0.9994	3.3%	无	0.9994	5.8%	无
0~50	0.9992	3.5%	无	0.9989	6.3%	线性校准第1点回收率超过120%
0~80	0.9996	3.4%	无	0.9994	6.6%	线性校准第1点回收率超过130%

回收验证数据后，分别采用线性拟合、二次拟合和平均相对响应因子法3种模式绘制校准曲线。统计各家实验室曲线信息，苯甲醚和甲基叔丁基醚在曲线范围为1 $\mu\text{g/L}$ ~200 $\mu\text{g/L}$ 时，3种拟合方式都存在较大问题，曲线低浓度校准点的计算结果与实际值的相对误差大于100%，校准曲线无法满足实验要求，因此采用分段曲线模式。苯甲醚曲线范围为1 $\mu\text{g/L}$ ~20 $\mu\text{g/L}$ 时，二次拟合方式，各实验室曲线线性良好，曲线各点测定结果与校准曲线相应点浓度的相对误差在 $\pm 20\%$ 以内；线性拟合和平均相对响应因子2种方式可能存在曲线第1点或者最高点相对误差偏高的问题，因此应选择满足所有校准点计算结果与实际值的相对误差应在 $\pm 30\%$ 的曲线校准方式。苯甲醚曲线范围为20 $\mu\text{g/L}$ ~200 $\mu\text{g/L}$ 时，二次拟合方式，各实验室曲线线性良好，曲线各浓度点相对误差在 $\pm 20\%$ 以内；线性拟合方式线性良好，曲线各浓度点相对误差在 $\pm 20\%$ 以内；平均相对响应因子模式可能存在相对标准偏差大于20%的问题。苯甲醚曲线拟合方式比较信息见表18。

甲基叔丁基醚曲线范围为1 $\mu\text{g/L}$ ~20 $\mu\text{g/L}$ 时，二次拟合方式，各实验室曲线线性良好，曲线各浓度点相对误差在 $\pm 20\%$ 以内；线性拟合和平均相对响应因子2种方式可能存在曲线第1点相对误差偏高的问题；甲基叔丁基醚曲线范围为20 $\mu\text{g/L}$ ~200 $\mu\text{g/L}$ 时，二次拟合方式，各实验室曲线线性良好，曲线各浓度点相对误差在 $\pm 20\%$ 以内；线性拟合方式线性良好，曲线各浓度点相对误差在 $\pm 20\%$ 以内；平均相对响应因子模式可能存在相对标准偏差大于20%的问题。甲基叔丁基醚曲线拟合方式比较信息见表19。

表18 苯甲醚曲线拟合方式比较

曲线范围 ($\mu\text{g/L}$)	实验室	线性拟合	二次拟合	平均相对响应因子	存在问题
1~20	大连	0.997	0.999	12.4%	线性拟合曲线第1点回算结果偏高。第1点相对误差为35%。
	鞍山	0.997	0.999	25.6%	平均相对响应因子 $>20\%$ 。
	河南	0.993	0.999	16.5%	线性系数 <0.995 ，线性拟合曲线第1点回算结果偏高，第1点相对误差为70%。
	海南	0.999	0.999	9.0%	无问题
	辽宁	0.992	0.999	15.6%	线性系数 <0.995 ，线性拟合曲线第1点相对误差为81%，平均相对响应因子曲线最高点偏高。
20~200	大连	0.998	0.999	32.4%	平均相对响应因子 $>20\%$ 。
	鞍山	0.998	0.999	32.7%	平均相对响应因子 $>20\%$ 。

曲线范围 ($\mu\text{g/L}$)	实验室	线性 拟合	二次 拟合	平均相对响 应因子	存在问题
	河南	0.998	0.998	31.4%	平均相对响应因子 $>20\%$ 。
	海南	0.999	0.999	10.3%	无问题
	辽宁	0.999	0.999	19.4%	无问题
1~200	大连	0.996	0.999	48.6%	线性拟合和二次拟合曲线低浓度部分整体严重偏高，曲线第1点和第2点的相对误差超过200%，平均相对响应因子 $>20\%$ 。
	鞍山	0.996	0.998	51.6%	线性拟合和二次拟合曲线低浓度部分整体严重偏高，曲线第1点和第2点的相对误差超过200%，平均相对响应因子 $>20\%$ 。
	河南	0.996	0.998	51.5%	线性拟合和二次拟合曲线低浓度部分整体严重偏高，曲线第1点和第2点的相对误差超过200%，平均相对响应因子 $>20\%$ 。
	海南	0.999	0.999	20.8%	线性拟合和二次拟合曲线低浓度部分整体严重偏高，曲线第1点和第2点的相对误差超过200%，平均相对响应因子 $>20\%$ 。
	辽宁	0.997	0.998	53.2%	线性拟合和二次拟合曲线低浓度部分整体严重偏高，曲线第1点和第2点的相对误差超过200%，平均相对响应因子 $>20\%$ 。

表19 甲基叔丁基醚曲线拟合方式比较

曲线范围 ($\mu\text{g/L}$)	实验室	线性 拟合	二次 拟合	平均相对响 应因子	存在问题
1~20	大连	0.995	0.999	18.7%	线性拟合曲线第1点回算结果偏高，第1点相对误差为66%。
	鞍山	0.998	0.996	17.9%	线性拟合曲线第1点回算结果偏高，第1点相对误差为45%。
	河南	0.999	0.999	6.8%	线性拟合曲线第1点回算结果偏高。第1点相对误差为26%。
	海南	0.999	0.999	9.6%	无问题
	辽宁	0.999	0.999	5.9%	无问题
20~200	大连	0.997	0.998	11.7%	无问题
	鞍山	0.999	0.999	11.0%	无问题
	河南	0.998	0.998	24.8%	平均相对响应因子 $>20\%$
	海南	0.999	0.999	3.7%	无问题
	辽宁	0.997	0.997	7.7%	无问题
1~200	大连	0.998	9.998	35.1%	线性拟合和二次拟合曲线低浓度部分整体严重偏高，曲线第1点和第2点的相对误差超过100%，平

曲线范围 ($\mu\text{g/L}$)	实验室	线性 拟合	二次 拟合	平均相对响 应因子	存在问题
					均相对响应因子 $>20\%$ 。
	鞍山	0.999	0.999	29.3%	线性拟合和二次拟合曲线低浓度部分整体严重偏高，曲线，第1点和第2点的相对误差超过100%平均相对响应因子 $>20\%$ 。
	河南	0.996	0.999	31.5%	线性拟合和二次拟合曲线低浓度部分整体严重偏高，曲线第1点和第2点的相对误差超过200%，平均相对响应因子 $>20\%$ 。
	海南	0.998	0.999	12.2%	线性拟合和二次拟合曲线低浓度部分整体严重偏高，曲线第1点和第2点的相对误差超过70%。
	辽宁	0.997	0.998	14.6%	线性拟合和二次拟合曲线低浓度部分整体严重偏高，曲线第1点和第2点的相对误差超过100%。

根据 EPA SW-846 METHOD 8000D 中对校准曲线的验证方式，通过验证数据分析，苯甲醚和甲基叔丁基醚曲线采用分段曲线比较合理。结合验证数据检出限的结果，苯甲醚的方法检出限为 $0.4 \mu\text{g/L}$ ，甲基叔丁基醚的方法检出限为 $0.3 \mu\text{g/L}$ ，根据《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ 168-2020）对校准曲线的要求，低浓度曲线第 2 点由原来的 $1.0 \mu\text{g/L}$ 调整为 $2.0 \mu\text{g/L}$ ，每段曲线包含 6 个浓度系列，低浓度系列目标化合物和替代物浓度系列为 $0 \mu\text{g/L}$ 、 $2.0 \mu\text{g/L}$ 、 $5.0 \mu\text{g/L}$ 、 $10.0 \mu\text{g/L}$ 、 $15.0 \mu\text{g/L}$ 、 $20.0 \mu\text{g/L}$ ；高浓度系列目标化合物和替代物浓度系列为 $20.0 \mu\text{g/L}$ 、 $40.0 \mu\text{g/L}$ 、 $80 \mu\text{g/L}$ 、 $120 \mu\text{g/L}$ 、 $160 \mu\text{g/L}$ 、 $200 \mu\text{g/L}$ 。苯甲醚和甲基叔丁基醚低浓度和高浓度校准曲线见图 11~图 14。

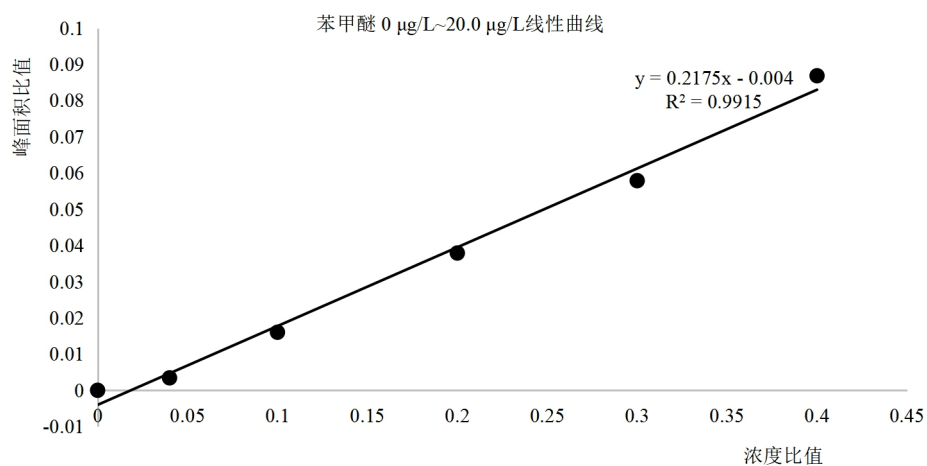


图11 0~20.0 $\mu\text{g/L}$ 苯甲醚线性曲线图

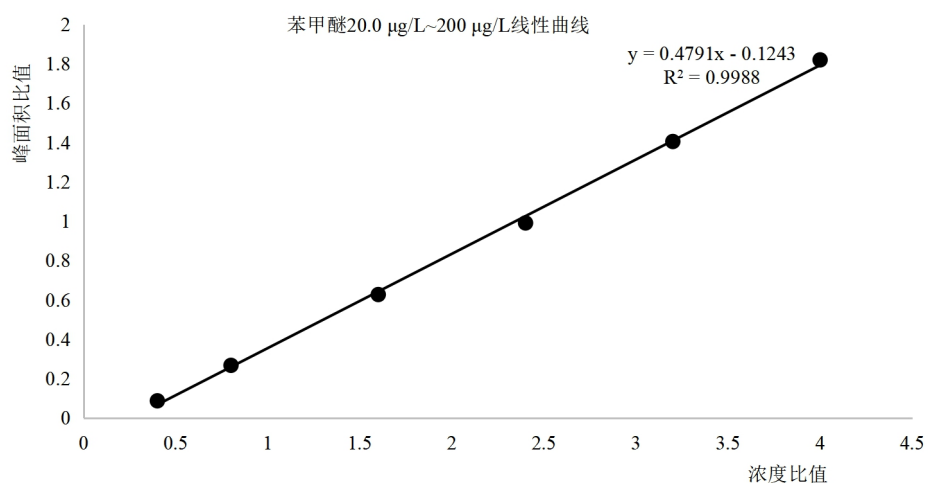


图12 20.0 μg/L~200 μg/L苯甲醚线性曲线图

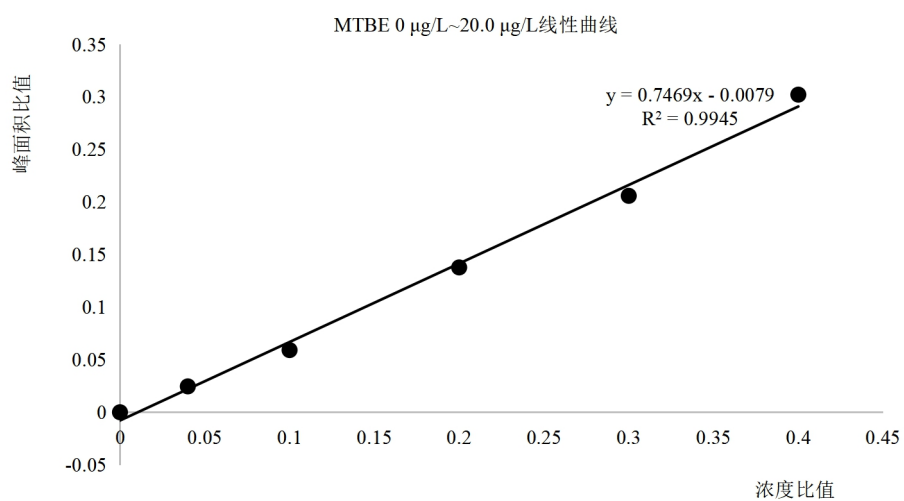


图13 0~20.0 μg/L甲基叔丁基醚线性曲线图

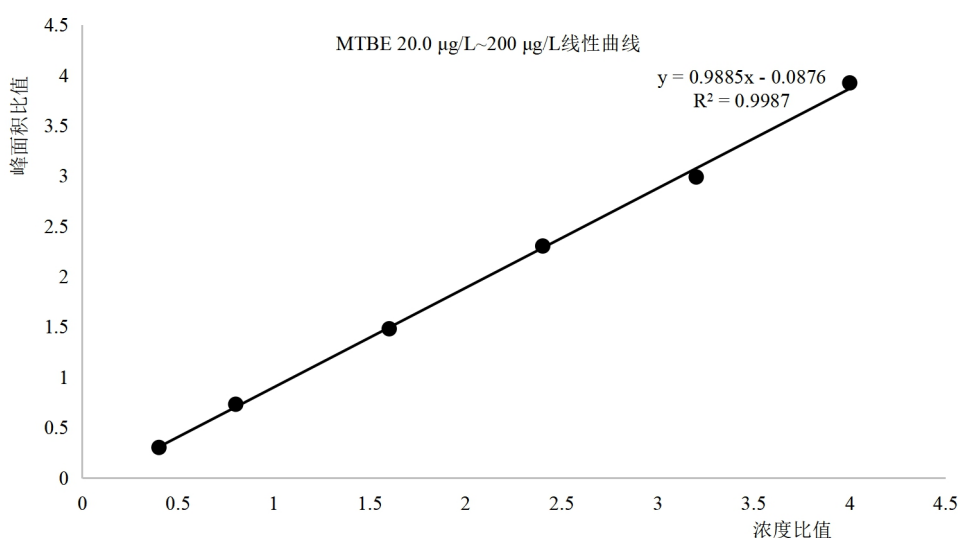


图14 20.0 µg/L~200 µg/L甲基叔丁基醚线性曲线图

根据实验室内数据分析,苯甲醚和甲基叔丁基醚的低浓度和高浓度建议采用校准曲线法或平均相对响应因子法进行校正曲线绘制,按照平均相对响应因子法或校准曲线法进行定量分析,曲线相关系数 $r \geq 0.995$,相对响应因子(RRF)的相对标准偏差(RSD) $\leq 20\%$,曲线各点测定结果与校准曲线相应点浓度的相对误差在 $\pm 20\%$ 以内。实验室校准曲线的绘制,根据实验室内仪器条件和状况,选择平均相对响应因子法或校准曲线法。校准曲线信息见表20和表21。

表20 苯甲醚校准曲线统计

曲线范围 (µg/L)	线性拟合	相对误差		平均相对响应因子	相对误差	
0~20	$r=0.995$	0	0	RRF=17.9%	0	0
		2.0	1.0%		2.0	-24.9%
		5.0	-10.1%		5.0	-10.4%
		10.0	-4.3%		10.0	6.0%
		15.0	-5.3%		15.0	8.0%
		20.0	5.0%		20.0	21.0%
20~200	$r=0.999$	20.0	10.0%	RRF=23.5%	20.0	-42.1%
		40.0	2.1%		40.0	-10.9%
		80.0	-2.0%		80.0	5.2%
		120	-3.0%		120	10.1%
		160	-0.3%		160	17.3%
		200	1.1%		200	21.3%

表21 甲基叔丁基醚校准曲线统计

曲线范围 ($\mu\text{g/L}$)	线性拟合	相对误差		平均相对响应因子	相对误差	
0~20	$r=0.997$	0	0	RRF=12.6%	0	0
		2.0	3.1%		2.0	-15.9%
		5.0	-9.4%		5.0	-9.6%
		10.0	-2.2%		10.0	5.2%
		15.0	-4.6%		15.0	5.4%
		20.0	4.3%		20.0	15.3%
20~200	$r=0.999$	20.0	-1.4%	RRF=8.8%	20.0	-17.2%
		40.0	4.3%		40.0	-0.1%
		80.0	-0.8%		80.0	2.2%
		120	1.2%		120	5.1%
		160	-2.7%		160	2.4%
		200	1.3%		200	8.1%

本标准6个验证单位使用的吹扫捕集装置均为进口设备，为了验证国产吹扫捕集装置的实验效果，标准编制组向国产吹扫捕集仪器厂家邮寄标准样品和实际样品，该吹扫捕集仪器厂家按照本标准的分析条件验证校准曲线和方法检出限。国产仪器厂家测试结果表明，0~20.0 $\mu\text{g/L}$ ，20.0 $\mu\text{g/L}$ ~200 $\mu\text{g/L}$ 两段曲线的线性相关系数均在0.999以上，检出限分别为0.2 $\mu\text{g/L}$ 和0.2 $\mu\text{g/L}$ ，与6个验证单位的校准曲线和检出限没有差异，说明国产吹扫捕集装置也能满足实验要求。

5.6.7 样品分析

测定前，先将样品瓶从冷藏柜中取出，使其恢复至室温。先测空白样品后测定样品，对于低浓度样品直接取样后加入替代物和内标后即可进行测定。对于高浓度样品，若遇浓度超过曲线上限（200 $\mu\text{g/L}$ ）则需取适量样品稀释至5 ml后测定。

5.6.8 检出限

本标准的检出限确定方法参照《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ 168-2020）的相关规定，连续分析7个接近于检出限浓度的实验室空白加标样品，计算检出限，测定下限为4倍检出限。

标准编制组在实验室内配制目标化合物的浓度为1.0 $\mu\text{g/L}$ 的7个空白加标样品进行测定，当样品量为5 ml时，用Scan模式测定，实验室内苯甲醚的方法检出限为0.3 $\mu\text{g/L}$ ，测定下限为1.2 $\mu\text{g/L}$ ，甲基叔丁基醚的方法检出限为0.3 $\mu\text{g/L}$ ，测定下限为1.2 $\mu\text{g/L}$ ，测定浓度均值与计算检出限的比值分别为3.2和3.2，加标浓度合理，因此，目标化合物的浓度为1.0 $\mu\text{g/L}$ 的空白加标样品测定结果满足估计检出限3~5倍的要求，能够满足《生活饮用水卫生标准》（GB 5749-2022）中苯甲醚的质量标准要求。实验室内检出限计算结果见表22。

表22 实验室内方法检出限测定数据 (Scan模式)

平行样品编号		目标化合物 (1.0 µg/L)	
		甲基叔丁基醚	苯甲醚
测定结果 (µg/L)	1	1.00	0.85
	2	0.96	0.94
	3	1.02	0.97
	4	0.87	0.87
	5	0.93	1.02
	6	0.88	0.91
	7	1.05	1.11
平均值 (µg/L)		0.96	0.95
标准偏差 (µg/L)		0.069	0.090
<i>t</i> 值		3.143	3.143
计算的方法检出限 (µg/L)		0.22	0.28
方法检出限 (µg/L)		0.3	0.3
测定浓度均值与检出限比值		3.2	3.2
测定下限 (µg/L)		1.2	1.2

标准编制组在实验室采用 SIM 模式进行目标化合物的分析, 此方式校准曲线浓度系列为: 0.3 µg/L、1 µg/L、2 µg/L、5 µg/L、10 µg/L 和 20 µg/L, 校准曲线相关系数 r 为 0.998, 满足标准中 $r \geq 0.995$ 的要求。

在实验室内配制目标化合物浓度为 0.3 µg/L 的 7 个空白加标样品进行测定, 当样品量为 5 ml 时, 采用 SIM 模式, 苯甲醚的方法检出限为 0.1 µg/L, 测定下限为 0.4 µg/L, 甲基叔丁基醚的方法检出限为 0.08 µg/L, 测定下限为 0.32 µg/L, 测定浓度均值与计算检出限的比值分别为 3.1 和 3.5, 加标浓度合理, 实验室内 SIM 模式测定的检出限计算结果见表 23。

表23 实验室内方法检出限测定数据 (SIM模式)

平行样品编号		目标化合物 (0.3 µg/L)	
		甲基叔丁基醚	苯甲醚
测定结果 (µg/L)	1	0.29	0.35
	2	0.26	0.34
	3	0.27	0.32
	4	0.26	0.31
	5	0.31	0.29
	6	0.27	0.31
	7	0.32	0.26
平均值 (µg/L)		0.28	0.31
标准偏差 (µg/L)		0.024	0.030
<i>t</i> 值		3.143	3.143

平行样品编号	目标化合物 (0.3 µg/L)	
	甲基叔丁基醚	苯甲醚
计算的方法检出限 (µg/L)	0.076	0.095
方法检出限 (µg/L)	0.08	0.1
测定浓度均值与检出限比值	3.5	3.1
测定下限 (µg/L)	0.32	0.4

5.6.9 精密度和正确度

由于无市售的有证标准物质,本标准实验室内的验证采用样品加标方式,分别对目标化合物浓度为 2.0 µg/L、50.0 µg/L 和 180 µg/L 的实验用水加标样品进行测定,分别计算每个浓度级别 6 次的平均值、标准偏差、相对标准偏差。精密度结果见表 24~表 26。

表 24 低浓度 (2.0 µg/L) 空白加标样品的精密度测试数据 (单位: µg/L)

化合物名称	第 1 次	第 2 次	第 3 次	第 4 次	第 5 次	第 6 次	平均值	标准偏差	相对标准偏差 (%)
甲基叔丁基醚	1.8	1.8	1.7	1.7	1.9	1.9	1.8	0.08	4.6
苯甲醚	1.9	1.9	1.7	1.9	1.8	1.7	1.8	0.09	5.0

表 25 中浓度 (50.0 µg/L) 空白加标样品的精密度测试数据 (单位: µg/L)

化合物名称	第 1 次	第 2 次	第 3 次	第 4 次	第 5 次	第 6 次	平均值	标准偏差	相对标准偏差 (%)
甲基叔丁基醚	49.7	48.7	46.9	47.4	47.8	49.2	48.3	1.09	2.3
苯甲醚	48.1	47.2	47.8	48.3	48.9	47.1	47.9	0.69	1.4

表 26 高浓度 (180 µg/L) 空白加标样品的精密度测试数据 (单位: µg/L)

化合物名称	第 1 次	第 2 次	第 3 次	第 4 次	第 5 次	第 6 次	平均值	标准偏差	相对标准偏差 (%)
甲基叔丁基醚	187	188	181	179	187	186	185	3.72	2.0
苯甲醚	184	186	189	179	178	181	183	4.26	2.3

结果表明,甲基叔丁基醚的实验室内实验用水加标的相对标准偏差范围为:2.0%~4.6%,苯甲醚的实验室内相对标准偏差为1.4%~5.0%。

分别对地表水、地下水和海水加标浓度为 2.0 µg/L,生活污水加标浓度为 50.0 µg/L,能够检出苯甲醚的特征工业废水加标浓度为 100 µg/L 的样品进行测定,分别计算每个浓度级别 6 次的平均值、标准偏差、相对标准偏差,其中能够检出苯甲醚的特征工业废水样品来源于某化工企业总排口,苯甲醚浓度为 57.2 µg/L。精密度数据结果见表 27~表 31。

表 27 地表水加标 2.0 μg/L 样品的精密度测试数据 (单位: μg/L)

化合物名称	第 1 次	第 2 次	第 3 次	第 4 次	第 5 次	第 6 次	平均值	标准偏差	相对标准偏差 (%)
甲基叔丁基醚	1.7	1.9	1.9	1.7	1.7	1.7	1.8	0.10	5.8
苯甲醚	1.9	1.8	1.6	1.7	1.6	1.7	1.7	0.12	6.8

表 28 地下水加标 2.0 μg/L 样品的精密度测试数据 (单位: μg/L)

化合物名称	第 1 次	第 2 次	第 3 次	第 4 次	第 5 次	第 6 次	平均值	标准偏差	相对标准偏差 (%)
甲基叔丁基醚	1.8	1.7	1.6	1.8	1.8	1.9	1.8	0.10	5.8
苯甲醚	1.7	1.6	1.7	1.7	1.9	1.6	1.7	0.11	6.4

表 29 海水加标 2.0 μg/L 样品的精密度测试数据 (单位: μg/L)

化合物名称	第 1 次	第 2 次	第 3 次	第 4 次	第 5 次	第 6 次	平均值	标准偏差	相对标准偏差 (%)
甲基叔丁基醚	1.9	1.9	1.8	1.7	1.9	1.9	1.9	0.08	4.5
苯甲醚	2.0	2.1	2.1	1.7	1.9	2.1	2.0	0.16	8.1

表 30 生活污水加标 50.0 μg/L 样品的精密度测试数据 (单位: μg/L)

化合物名称	第 1 次	第 2 次	第 3 次	第 4 次	第 5 次	第 6 次	平均值	标准偏差	相对标准偏差 (%)
甲基叔丁基醚	49.7	48.7	48.7	49.1	47.9	47.4	48.6	0.82	1.7
苯甲醚	48.1	47.2	46.6	47.1	48.9	49.5	47.9	1.14	2.4

表 31 工业废水加标 100 μg/L 样品的精密度测试数据 (单位: μg/L)

化合物名称	工业废水本底	第 1 次	第 2 次	第 3 次	第 4 次	第 5 次	第 6 次	平均值	标准偏差	相对标准偏差 (%)
甲基叔丁基醚	ND	97.5	97.2	95.3	93.5	97.3	95.2	96.0	1.60	1.7
苯甲醚	57.2	153	154	151	146	147	143	149	4.29	2.9

注: ND 表示未检出。

结果表明, 甲基叔丁基醚的实验室内实际样品加标的相对标准偏差为: 1.7%~5.8%, 苯甲醚的相对标准偏差为 2.4%~8.1%。

分别对地表水、地下水和海水加标浓度为 2.0 μg/L, 生活污水加标浓度为 50.0 μg/L, 能够检出苯甲醚的特征工业废水加标浓度为 100 μg/L 的样品进行测定, 分别计算每个浓度级别 6 次的平均值和加标回收率。正确度数据结果见表 32~表 36。

表 32 地表水加标 2.0 μg/L 样品的测试数据 (单位: μg/L)

化合物名称	第1次	第2次	第3次	第4次	第5次	第6次	平均值	加标量	加标回收率(%)
甲基叔丁基醚	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	—	—
苯甲醚	1.7	1.9	1.9	1.7	1.7	1.7	1.8	2.0	88.3
甲基叔丁基醚	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	—	—
苯甲醚	1.9	1.8	1.6	1.7	1.6	1.7	1.7	2.0	85.8

注：ND 表示未检出，—表示不需要计算。

表 33 地下水加标 2.0 $\mu\text{g/L}$ 样品的测试数据 (单位： $\mu\text{g/L}$)

化合物名称	第1次	第2次	第3次	第4次	第5次	第6次	平均值	加标量	加标回收率(%)
甲基叔丁基醚	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	—	—
苯甲醚	1.8	1.7	1.6	1.8	1.8	1.9	1.8	2.0	88.3
甲基叔丁基醚	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	—	—
苯甲醚	1.7	1.6	1.7	1.7	1.9	1.6	1.7	2.0	85.0

注：ND 表示未检出，—表示不需要计算。

表 34 海水加标 2.0 $\mu\text{g/L}$ 样品的测试数据 (单位： $\mu\text{g/L}$)

化合物名称	第1次	第2次	第3次	第4次	第5次	第6次	平均值	加标量	加标回收率(%)
甲基叔丁基醚	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	—	—
苯甲醚	1.9	1.9	1.8	1.7	1.9	1.9	1.9	2.0	92.5
甲基叔丁基醚	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	—	—
苯甲醚	2.0	2.1	2.1	1.7	1.9	2.1	2.0	2.0	99.2

注：ND 表示未检出，—表示不需要计算。

表 35 生活污水加标 50.0 $\mu\text{g/L}$ 样品的测试数据 (单位： $\mu\text{g/L}$)

化合物名称	第1次	第2次	第3次	第4次	第5次	第6次	平均值	加标量	加标回收率(%)
甲基叔丁基醚	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	—	—
苯甲醚	49.7	48.7	48.7	49.1	47.9	47.4	48.6	50.0	97.2
甲基叔丁基醚	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	—	—
苯甲醚	48.1	47.2	46.6	47.1	48.9	49.5	47.9	50.0	95.8

注：ND 表示未检出，—表示不需要计算。

表 36 工业废水加标 100 μg/L 样品的测试数据 (单位: μg/L)

化合物名称	第 1 次	第 2 次	第 3 次	第 4 次	第 5 次	第 6 次	平均值	加标量	加标回收率 (%)
甲基叔丁基醚	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	—	—
丁基醚	97.5	97.2	95.3	93.5	97.3	95.2	96.0	100	96.0
苯甲醚	57.2	58.1	56.4	57.2	58.3	56.1	57.2	—	—
	153	154	151	146	147	143	149	100	91.8

注: ND 表示未检出, —表示不需要计算。

结果表明, 甲基叔丁基醚实际样品加标的回收率为 88.3%~97.2%; 苯甲醚实际样品加标的回收率范围为: 85.0%~99.4%。典型化工企业的苯甲醚本底浓度为 57.2 μg/L, 加标浓度为 100 μg/L, 加标回收率为 91.8%。

5.6.10 实际样品测试

标准编制组采集大连当地石化企业废水, 采用本方法进行测试, 结果表明甲基叔丁基醚的浓度为 46.5 μg/L, 苯甲醚未检出; 采集辽宁省葫芦岛某化工厂总排口水样, 甲基叔丁基醚未检出, 苯甲醚浓度为 42.4 μg/L。通过调研国内苯甲醚相关生产企业, 在江苏省淮安市某化工厂的企业总排口中检出苯甲醚, 苯甲醚浓度为 57.2 μg/L, 低于《石油化学工业污染物排放标准》(GB 31571-2015)中 0.5 mg/L 的限值要求, 甲基叔丁基醚未检出, 该企业为醚类有机中间体的生产厂家, 标准编制组采集该企业总排口水样, 作为实验室内和实验室间验证的工业废水实际样品进行加标测试。

5.7 结果计算

5.7.1 目标化合物的定性分析

根据样品中目标化合物的保留时间、质谱图、碎片离子质荷比及其丰度等信息与标准物质比较定性。应多次分析校准溶液得到目标物的保留时间均值, 以平均保留时间±3倍的标准偏差为保留时间窗口, 样品中目标物的保留时间应在其范围内。

目标化合物标准质谱图中相对丰度高于 30%的所有离子应在样品质谱图中存在, 而且样品质谱图中的相对丰度与标准质谱图中的相对丰度的绝对值偏差应小于 20%。

5.7.2 目标化合物的定量分析

目标化合物经定性鉴别后, 根据定量离子的响应值, 用内标法计算。目标物的定量离子和辅助离子见表 37。

表 37 化合物的定量离子和辅助离子一览表

序号	目标物	类型	定量离子	辅助离子
1	甲基叔丁基醚	目标化合物	73	57, 43
2	氟苯	内标化合物	96	70

序号	目标物	类型	定量离子	辅助离子
3	甲苯- <i>d</i> ₈	替代物	98	100, 70
4	苯甲醚	目标化合物	108	78, 65

5.7.2.1 平均相对响应因子法

标准系列第 i 点中目标化合物（或替代物）的相对响应因子（ RRF_i ），按照公式（1）进行计算。

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

式中： RRF_i ——标准系列中第 i 点目标化合物（或替代物）的相对响应因子；

A_i ——标准系列中第 i 点目标化合物（或替代物）定量离子的峰面积；

$A_{IS,i}$ ——标准系列中第 i 点与目标化合物（或替代物）相对应内标化合物定量离子的峰面积；

ρ_{IS} ——标准系列中内标化合物的质量浓度， $\mu\text{g/L}$ ；

ρ_i ——标准系列中第 i 点目标化合物（或替代物）的质量浓度， $\mu\text{g/L}$ 。

目标化合物（或替代物）的平均相对响应因子 \overline{RRF} ，按照公式（2）进行计算。

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

式中： \overline{RRF} ——目标化合物（或替代物）的平均相对响应因子；

RRF_i ——标准系列中第 i 点目标化合物（或替代物）的相对响应因子；

n ——标准系列点数。

RRF 的标准偏差（SD），按照公式（3）进行计算。

$$SD = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (RRF_i - \overline{RRF})^2}{n-1}} \quad (3)$$

式中：SD—— RRF 的标准偏差；

RRF_i ——标准系列中第 i 点目标化合物（或替代物）的相对响应因子；

\overline{RRF} ——目标化合物（或替代物）的平均相对响应因子；

n ——标准系列点数。

RRF 的相对标准偏差（RSD），按照公式（4）进行计算。

$$RSD = \frac{SD}{\overline{RRF}} \times 100\% \quad (4)$$

式中：RSD——目标化合物（或替代物）的平均相对响应因子的相对标准偏差；

SD——目标化合物（或替代物）的平均相对响应因子的标准偏差；

\overline{RRF} ——目标化合物（或替代物）的平均相对响应因子；

用相对响应因子计算时，标准系列目标化合物相对响应因子（ RRF ）的相对标准偏差

(RSD) 应 \leq 20%。

采用平均相对响应因子进行计算时, 样品中目标化合物(或替代物)的质量浓度 ρ_x 按公式(5)计算。

$$\rho_x = \frac{A_x \times \rho_{IS} \times D}{A_{IS} \times RRF} \quad (5)$$

式中: ρ_x ——样品中目标化合物(或替代物)的质量浓度, $\mu\text{g/L}$;

A_x ——目标化合物(或替代物)定量离子的峰面积;

ρ_{IS} ——内标化合物的质量浓度, $\mu\text{g/L}$;

D ——稀释倍数;

A_{IS} ——内标化合物定量离子的峰面积;

RRF ——校准曲线中目标化合物(或替代物)的平均相对响应因子。

5.7.2.2 用校准曲线定量

采用校准曲线法进行计算时, 根据目标化合物的定量离子响应值, 从校准曲线上直接得到目标化合物的质量浓度, 样品中目标化合物的质量浓度 ρ_x 按公式(6)计算。

$$\rho_x = \rho_1 \times D \quad (6)$$

式中: ρ_x ——样品中目标化合物(或替代物)的质量浓度, $\mu\text{g/L}$;

ρ_1 ——由校准曲线得到的目标化合物(或替代物)浓度, $\mu\text{g/L}$;

D ——稀释倍数。

6 方法比对

目前国内外标准分析方法中, 还没有水质苯甲醚和甲基叔丁基醚的分析方法, 无法进行方法比对。

7 方法验证

7.1 方法验证方案

7.1.1 验证实验室和人员情况

按照《环境监测分析方法标准制订技术导则》(HJ 168-2020)和《国家生态环境标准制修订工作规则》(国环规法规〔2020〕4号)的要求, 组织6个及以上通过计量认证或实验室认可、具备验证条件的实验室进行验证, 实验室应覆盖全国各地地理区域(或典型环境条件), 并充分考虑仪器的覆盖性和全国环境监测机构的各类水平。根据影响标准方法的精密度和正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、测定下限、精密度和正确度等。标准编制组考虑选取的验证实验室仪器设备尽量包括不同品牌、不同型号吹扫捕集和气相色谱-质谱联用仪, 以便获得的数据能够全面反映各种品牌型号仪

器的检出限水平，选取下述6个方法验证单位：海南省生态环境监测中心、辽宁省生态环境监测中心、辽宁省鞍山生态环境监测中心、四川省生态环境监测总站、河南省生态环境监测中心、黑龙江省哈尔滨生态环境监测中心进行方法验证。各单位验证人员为从事挥发性有机物的分析人员，具有丰富的挥发性有机物分析经验，能够按时完成方法验证任务。

7.1.2 方法验证方案

按照《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ 168-2020）的要求，验证样品需要涵盖方法的全部适用范围，本方法选取实验用水、地表水、地下水、生活污水、工业废水和海水进行验证，其中实验用水加标低、中、高3个浓度，地表水、地下水、海水进行低浓度加标、生活污水进行中浓度加标，代表性工业废水根据样品浓度进行高浓度加标。各单位验证所需标准溶液、海水样品和代表性工业废水由辽宁省大连生态环境监测中心统一提供，由于地表水、地下水和生活污水样品中目标化合物均未检出，故由验证单位自己准备。

标准编制组向6个验证单位提供统一的甲基叔丁基醚、苯甲醚、内标物和替代物标准贮备液，海水样品和代表性的工业废水。与验证单位确定验证方案和验证时间。验证单位按照标准文本和《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ 168-2020）的要求，主要验证方法检出限、测定下限、精密度和正确度等。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、操作步骤及方法验证过程中所用的试剂、材料、仪器和设备等。

（1）方法检出限：测定目标化合物加标浓度为1.0 µg/L的实验室空白加标样品，将各自的7次测定结果计算其标准偏差 S ，此时检出限 $MDL = S \times 3.143$ 。

方法的测定下限：参照HJ 168-2020，以4倍方法检出限确定为本方法目标物的测定下限。

（2）方法精密度和正确度测定：

选取实验用水、地表水、地下水、生活污水、工业废水和海水样品。每个样品经全过程分析平行测定6次取其平均值作为样品原始浓度；实验用水加标低、中、高3个浓度（浓度分别为2.0 µg/L、50.0 µg/L和180 µg/L），地表水、地下水和海水样品加标低浓度（浓度为2.0 µg/L）、生活污水样品加标中浓度（浓度为50.0 µg/L），工业废水样品采用代表性样品进行高浓度加标（浓度为100 µg/L），配制6份，经全过程分析测定，分别计算平均值、标准偏差、相对标准偏差和加标回收率等。

标准编制组对各验证实验室的数据进行汇总统计分析。计算实验室间相对标准偏差、重复性限、再现性限、相对误差均值和加标回收率最终值等。

质量保证与质量控制要求：标准编制组汇总各验证实验室建立的校准曲线线性相关系数及中间点浓度测定偏差，结合其他文献资料和经验数据，提出方法应达到的线性相关系数及中间点浓度测定偏差要求。标准编制组汇总各验证实验室平行样品测定偏差、重复性限等数据，结合其他文献资料和经验数据，提出精密度控制指标要求。标准编制组汇总各验证实验室加标回收率范围等数据，结合其他文献资料和经验数据，提出正确度控制指标要求。

（3）按HJ 168-2020要求提供实验人员（2人以上）、试剂、仪器及实验室信息和方法验证数据报告。

7.2 方法验证过程及结论

共 6 个实验室参加了方法验证工作，方法各项特性指标均达到预期要求，按照《测量方法与结果的准确度（正确度与精密度）第 2 部分：确定标准测量方法重复性与再现性的基本方法》（GB/T 6379.2-2004）进行了离群数据检验，验证数据无取舍。

7.2.1 方法检出限和测定下限

6个实验室对方法的检出限和测定下限进行了验证。

以4倍检出限作为测定下限。

当取样体积为 5 ml，选取 6 个实验室中满足估计检出限 3~5 倍的加标浓度计算的检出限的最大值作为方法检出限，各目标化合物的方法检出限和测定下限见表 38。

表 38 方法检出限和测定下限

实验室编号	目标化合物名称							
	甲基叔丁基醚				苯甲醚			
	测定平均值 ($\mu\text{g/L}$)	检出限 ($\mu\text{g/L}$)	测定平均值与 检出限 比值	测定下 限($\mu\text{g/L}$)	测定平均 值 ($\mu\text{g/L}$)	检出限 ($\mu\text{g/L}$)	测定平 均值与 检出限 比值	测定下限 ($\mu\text{g/L}$)
1 海南	0.917	0.2	4.6	0.8	0.891	0.2	4.5	0.8
2 辽宁	0.97	0.2	4.9	0.8	0.96	0.2	4.8	0.8
3 鞍山	0.89	0.2	4.5	0.8	0.91	0.3	3.0	1.2
4 四川	1.14	0.3	3.8	1.2	1.22	0.3	4.1	1.2
5 河南	1.05	0.3	3.5	1.2	1.23	0.4	3.1	1.6
6 哈尔滨	0.98	0.2	4.9	0.8	0.95	0.3	3.2	1.2

对 6 个实验室的检出限数据进行汇总，甲基叔丁基醚检出限为 0.2 $\mu\text{g/L}$ ~0.3 $\mu\text{g/L}$ ，测定下限为 0.8 $\mu\text{g/L}$ ~1.2 $\mu\text{g/L}$ ；苯甲醚检出限为 0.2 $\mu\text{g/L}$ ~0.4 $\mu\text{g/L}$ ，测定下限为 0.8 $\mu\text{g/L}$ ~1.6 $\mu\text{g/L}$ ，测定浓度平均值与计算检出限的比值范围分别为 3.5~4.9 和 3.0~4.8，加标浓度合理。采用 6 个实验室中最高的检出限作为方法检出限，甲基叔丁基醚的检出限为 0.3 $\mu\text{g/L}$ ，苯甲醚的检出限为 0.4 $\mu\text{g/L}$ ，方法检出限满足环境质量标准对苯甲醚和甲基叔丁基醚的限值规定。

7.2.2 精密度

6个实验室分别重复测定目标化合物加标浓度为2.0 $\mu\text{g/L}$ 、50.0 $\mu\text{g/L}$ 和180 $\mu\text{g/L}$ 的空白加标样品6次，甲基叔丁基醚实验室内相对标准偏差分别为：3.2%~8.0%、1.7%~5.3%和1.0%~4.6%。苯甲醚实验室内相对标准偏差分别为：2.3%~9.1%、1.6%~4.5%和1.6%~5.5%。

6个实验室分别重复测定目标化合物加标浓度为2.0 $\mu\text{g/L}$ 的地表水和地下水样品6次，甲基叔丁基醚实验室内相对标准偏差分别为：4.9%~11%和4.4%~9.1%。苯甲醚实验室内相对标准偏差分别为：3.1%~8.7%和3.5%~12%。

6个实验室分别重复测定目标化合物加标浓度为2.0 $\mu\text{g/L}$ 的统一海水样品6次，甲基叔丁

基醚实验室内相对标准偏差为：4.6%~9.2%；实验室间相对标准偏差为：16%；重复性限为：0.4 μg/L；再现性限为：0.9 μg/L。苯甲醚实验室内相对标准偏差为：4.7%~8.8%；实验室间相对标准偏差为：14%；重复性限为：0.4 μg/L；再现性限为：0.8 μg/L。

6个实验室分别重复测定目标化合物加标浓度为50.0 μg/L的生活污水样品6次，甲基叔丁基醚实验室内相对标准偏差范围为：1.4%~7.5%。苯甲醚实验室内相对标准偏差范围为：1.6%~8.3%。

6个实验室分别重复测定目标化合物加标浓度为100 μg/L的统一工业废水样品6次，甲基叔丁基醚实验室内相对标准偏差为：2.3%~4.7%；实验室间相对标准偏差为：4.8%；重复性限为：10 μg/L；再现性限为：17 μg/L。苯甲醚实验室内相对标准偏差为：1.9%~3.7%；实验室间相对标准偏差为：7.1%；重复性限为：12 μg/L；再现性限为：31 μg/L。

方法验证的精密度数据满足方法特性指标要求。

6个实验室方法验证结果的精密度的统计分析结果见表39。

表 39 精密度数据汇总

序号	化合物名称	样品类型	浓度 (μg/L)	实验室内相对标准偏差范围 (%)	实验室间相对标准偏差范围 (%)	重复性限 (μg/L)	再现性限 (μg/L)
1	甲基叔丁基醚	空白加标	2.0	3.2~8.0	/	/	/
		空白加标	50.0	1.7~5.3	/	/	/
		空白加标	180	1.0~4.6	/	/	/
		地表水	2.0	4.9~11	/	/	/
		地下水	2.0	4.4~9.1	/	/	/
		海水	2.0	4.6~9.2	16	0.4	0.9
		生活污水	50.0	1.4~7.5	/	/	/
		工业废水	100	2.3~4.7	4.8	10	17
2	苯甲醚	空白加标	2.0	2.3~9.1	/	/	/
		空白加标	50.0	1.6~4.5	/	/	/
		空白加标	180	1.6~5.5	/	/	/
		地表水	2.0	3.1~8.7	/	/	/
		地下水	2.0	3.5~12	/	/	/
		海水	2.0	4.7~8.8	14	0.4	0.8
		生活污水	50.0	1.6~8.3	/	/	/
		工业废水	100	1.9~3.7	7.1	12	31

注：/表示不需要计算。

7.2.3 正确度

6个实验室分别测定目标化合物加标浓度为2.0 μg/L、50.0 μg/L和180 μg/L的空白加标样品，甲基叔丁基醚加标回收率分别为：80.0%~115%、93.6%~105%和97.2%~107%。苯甲醚加标回收率分别为：85.0%~115%、80.8%~97.6%和93.9%~106%。

6 个实验室分别重复测定目标化合物加标浓度为 2.0 μg/L 的地表水和地下水样品，甲基叔丁基醚加标回收率分别为：83.3%~111%和 80.0%~101%。苯甲醚加标回收率分别为：85.0%~104%和 70.0%~96.9%。

6 个实验室分别重复测定目标化合物加标浓度为 2.0 μg/L 的统一海水样品，甲基叔丁基醚加标回收率为：75.0%~113%；加标回收率最终值为：96.1%±29.0%。苯甲醚加标回收率为：75.0%~111%；加标回收率最终值为：97.9%±25.2%。

6 个实验室分别重复测定目标化合物加标浓度为 50.0 μg/L 的生活污水样品，甲基叔丁基醚加标回收率为：93.0%~110%。苯甲醚加标回收率为：86.6%~98.9%。

6 个实验室分别重复测定加标浓度为 100 μg/L 的统一工业废水样品，甲基叔丁基醚加标回收率为：94.3%~107%；加标回收率最终值为：101%±9.8%。苯甲醚加标回收率为：83.7%~102%；加标回收率最终值为：94.6%±13.0%。

方法验证的正确度数据满足方法的特性指标要求。

6 个实验室方法验证结果的正确度的统计分析结果见表 40。

表 40 正确度数据汇总

序号	化合物名称	样品类型	加标浓度 (μg/L)	加标回收率范围 (%)	\bar{P} (%)	$S_{\bar{P}}$	$\bar{P} \pm 2S_{\bar{P}}$ (%)
1	甲基叔丁基醚	空白加标	2.0	80.0~115	/	/	/
		空白加标	50.0	93.6~105	/	/	/
		空白加标	180	97.2~107	/	/	/
		地表水	2.0	83.3~111	/	/	/
		地下水	2.0	80.0~101	/	/	/
		海水	2.0	75.0~113	96.1	14.5	96.1±29.0
		生活污水	50.0	93.0~110	/	/	/
		工业废水	100	94.3~107	101	4.9	101±9.8
2	苯甲醚	空白加标	2.0	85.0~115	/	/	/
		空白加标	50.0	80.8~97.6	/	/	/
		空白加标	180	93.9~106	/	/	/
		地表水	2.0	85.0~104	/	/	/
		地下水	2.0	70.0~96.9	/	/	/
		海水	2.0	75.0~111	97.9	12.6	97.9±25.2
		生活污水	50.0	86.6~98.9	/	/	/
		工业废水	100	83.7~102	94.6	6.5	94.6±13.0

8 与开题报告的差异说明

开题论证会提出以下修改意见和建议：①补充完善国内外相关标准；②建议苯甲醚的测定条件尽量与 HJ 639-2012 保持一致，根据苯甲醚的条件适当增加目标化合物；③样品保存

时间增加地表水和污水的相关实验数据；④方法验证采用空白水加标低、中、高3个浓度，地表水、海水、地下水进行低浓度加标，污水进行中浓度加标，工业废水采用代表性样品根据样品浓度进行加标；⑤按照 HJ 168-2020 和 HJ 565-2010 的相关要求进行标准文本和编制说明的编写。

根据开题论证会意见，标准编制组对征求意见稿的编制说明进行修改和完善。本编制说明与开题报告的主要差异在于：1、增加了目标化合物甲基叔丁基醚，标准名称由《水质 苯甲醚的测定 吹扫捕集/气相色谱-质谱法》改为《水质 苯甲醚和甲基叔丁基醚的测定 吹扫捕集/气相色谱-质谱法》；2、在全国范围内寻找含有苯甲醚的典型工业废水，增加了典型工业废水的实验室验证数据；3、根据开题论证会意见增加了实验室验证数据；4、增加了甲基叔丁基醚和苯甲醚地表水和污水的保存实验相关数据；5、增加了校准曲线测试的相关数据。

9 标准征求意见稿技术审查情况

2022年7月7日，生态环境监测司组织召开了本项目的征求意见稿技术审查会。专家委员会听取了标准编制组的汇报，经过质询、讨论，专家组通过了该标准征求意见稿的技术审查，并提出以下修改意见和建议：

(1) 编制说明中完善目标化合物的确定依据，补充关于 SIM 定量方式的实验数据，完善样品及标准溶液保存时间数据、样品盐度要求数据；

(2) 标准文本中增加注意事项，完善注释的编写；

(3) 按照《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ 168-2020）和《环境保护标准编制出版技术指南》（HJ 565-2010）对标准文本和编制说明进行规范性修改。

会后，标准编制组按照专家意见对标准文本征求意见稿和编制说明进行了修改，查阅相关标准和文献资料，根据实验室内实验数据，完善了编制说明中目标化合物的确定依据；开展了实验室内 SIM 定量方式的检出限测试，在编制说明中补充了 SIM 定量方式的检出限数据；补充了标准溶液保存时间、样品保存和样品盐度等数据测试，并在编制说明中完善相关数据；标准文本中增加了注意事项，对样品中甲醇加入量、校准曲线选择和存在问题等进行了说明，并规范了注释的编写。标准编制组严格按照 HJ 168-2020 和 HJ 565-2010 的要求，对文本和编制说明进行了规范性修改。

10 参考文献

- [1] 中华人民共和国卫生部.GB 5749-2022 生活饮用水卫生标准[S].北京：中国标准出版社,2022.
- [2] 环境保护部.GB31571-2015 石油化学工业污染物排放标准[S].北京：中国环境科学出版社，2015.
- [3] ISO 15680-2003 Water quality-Gas chromatographic determination of a number of monocyclic aromatic hydrocarbons,naphthalene and several chlorinated compounds using purge-and-trap and thermal desorption.
- [4] EN ISO 10301-1997 Water quality-Determination of highly volatile halogenated hydrocarbons-Gas chromatographic methods.
- [5] EPA524.1.Measurement of Purgeable Organic Compounds in Water by Packed Column Gas Chromatography/Mass Spectrometry.
- [6] EPA524.2.Measurement of Purgeable Organic Compounds in Water by Capillary Column Gas Chromatography/Mass Spectrometry-Revision 4.1.
- [7] EPA524.3.Measurement of Purgeable Organic Compounds in Water by Capillary Column Gas Chromatography/Mass Spectrometry
- [8] EPA 502.2.Volatile Organic Compounds in Water by Purge and Trap Capillary Column Gas Chromatography with Photoionization and Electrolytic Conductivity Detectors in Series - Revision 2.1.
- [9] EPA 8260D. Volatile Organic Compounds by Gas Chromatography/Mass Spectrometry (GC/MS) .
- [10] 中华人民共和国卫生部. GB/T 5750.8-2006 生活饮用水标准检验方法有机物指标[S].北京：中国标准出版社，2007.
- [11] 环境保护部.HJ639-2012 水质 挥发性有机物的测定吹扫捕集/气相色谱-质谱法[S].北京：中国环境科学出版社，2012.
- [12] 环境保护部.HJ810-2016 水质 挥发性有机物的测定顶空/气相色谱-质谱法[S].北京：中国环境科学出版社，2016.
- [13] 环境保护部.HJ686-2014 水质挥发性有机物的测定吹扫捕集/气相色谱法[S].北京：中国环境科学出版社，2014.
- [14] 韩嘉艺，张振伟，鲁波，等.饮用水中苯甲醚和 8 种苯系物的吹扫捕集-气相色谱-质谱联用测定法[J]. 环境与健康杂志,2015 ,32 (3) :237-239.
- [15] 赵慧琴，李侃，王红卫，等.吹扫捕集/气相色谱—质谱联用法同时测定水中苯甲醚和 8 种苯系物[J].中华预防医学杂志，2013,24(12):1701-1704.
- [16] 冯桂学，刘莉，王明泉，等.顶空—气相色谱—串联质谱法测定水中苯甲醚的含量[J].理化检验-化学分册，2015,51 (12):1721-1723.
- [17] 张燕，钱杰峰，刘兰霞，等.水中苯甲醚的静态与动态顶空气相色谱分析方法建立及比较[J].中华预防医学杂志，2013,47(1):59-62.

- [18] 王艳丽, 赵志强, 崔连喜.吹扫捕集/气相色谱-质谱法测定多种水样中的苯甲醚[J].中国给水排水, 2020,30(18):133-136.
- [19] 国家卫生健康委员会.《生活饮用水标准检验方法 第8部分:有机物指标》(报批稿).81苯甲醚, 2022年.
- [20] 张勇, 苏文悦, 王绪绪, 等.吹扫捕集-GC-MS-SIM法测定水中微量甲基叔丁基醚[J].分析实验室, 2004,23(6):22-24.
- [21] 刘丽萍, 雒丽娜, 周雨, 等.水中微量甲基叔丁基醚的吹扫捕集-气相色谱-质谱测定法[J].环境与健康杂志, 2012(04):350-351.
- [22] 张雪梅, 刘波, 黄为红.泰州市饮用水及地表水中甲基叔丁基醚吹扫捕集-气相色谱/质谱测定法[J].职业与健康, 2019(23):3201-3204.
- [23] 王安祥, 徐广洲, 王坤, 等.吹扫捕集-气相色谱-质谱法同时测定水中11种醚类化合物[J].《理化检验-化学分册》, 2020(56):810-815.
- [24] 环境保护部.HJ605-2011土壤和沉积物挥发性有机物的测定吹扫捕集/气相色谱-质谱法[S].北京:中国环境科学出版社, 2011.

附件

方法验证报告

方法名称：水质 苯甲醚和甲基叔丁基醚的测定 吹扫捕集/气相色谱-质谱法

项目主编单位：辽宁省大连生态环境监测中心

验证单位：海南省生态环境监测中心、辽宁省生态环境监测中心、辽宁省鞍山生态环境监测中心、四川省生态环境监测总站、河南省生态环境监测中心、黑龙江省哈尔滨生态环境监测中心

项目负责人及职称：李振国 正高级工程师

通讯地址：大连市沙河口区连山街58号 电话：13942869210

报告编写人及职称：刘秀洋 高级工程师

报告日期：2021年9月16日

按照《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ 168-2020）的规定，组织 6 个有资质的实验室进行验证。根据影响方法的精密度和正确度的主要因素和数理统计学的要求，编制方法验证报告。参加验证的实验室有：（1）海南省生态环境监测中心，（2）辽宁省生态环境监测中心，（3）辽宁省鞍山生态环境监测中心，（4）四川省生态环境监测总站，（5）河南省生态环境监测中心，（6）黑龙江省哈尔滨生态环境监测中心。

1.1 原始测试数据

1.1.1 实验室基本情况

表1.1 参加验证的人员情况登记表

单位名称	姓名	性别	年龄	职务或职称	所学专业	从事相关分析 工作年限
海南省生态环境监测中心	吴艳	女	31	助工	环境科学	8
	何书海	男	41	正高	农药学	14
辽宁省生态环境监测中心	杨冬雷	男	31	工程师	应用化学	9
	刘雅	男	32	工程师	应用化学	9
辽宁省鞍山生态环境监测中心	丁岚	女	38	高级工程师	环境工程	12
	钟岩	女	38	高级工程师	分析化学	12
四川省生态环境监测总站	张渝	男	42	高级工程师	皮革化学与工程	17
	熊杰	女	38	高级工程师	环境科学	15
河南省生态环境监测中心	梁晶	女	35	工程师	分析化学	10
	王媛媛	女	37	高级工程师	环境科学	12
黑龙江省哈尔滨生态环境监测中心	陈莹	女	36	工程师	无机化学	8
	白昕	女	45	正高级工程师	土壤学	23

表 1.2 使用仪器情况登记表

单位名称	仪器名称	规格型号	仪器出厂编号	性能状况
海南省生态环境监测中心	吹扫捕集装置	Eclipse 4660/4552	K414466409	良好
	气相色谱质谱联用仪	GC MS-QP2010	C7037400174SA	良好
辽宁省生态环境监测中心	吹扫捕集装置	泰克玛 Atomx	US15327002	良好
	气相色谱质谱联用仪	赛默飞 TRACE GC Ultra ISQ	ISQ111220	良好
辽宁省鞍山生态环境监测中心	吹扫捕集装置	TELEDYNE Tekmar	US08119002	良好
	气相色谱质谱联用仪	7890A/5975C	US93433403 CN10938106	良好
四川省生态环境监测总站	吹扫捕集装置	EST analytical ENCON EVOLUTION	EV873091117	良好

单位名称	仪器名称	规格型号	仪器出厂编号	性能状况
	气相色谱质谱联用仪	安捷伦 6890N/5973	US10522082 US52020160	良好
河南省生态环境监测中心	吹扫捕集装置	ATOMX XYZ	CA19296004	良好
	气相色谱质谱联用仪	9000-5977B	CN19440006 US1938RS19	良好
黑龙江省哈尔滨生态环境监测中心	吹扫捕集装置	OI 4552/4660	D619466149P	良好
	气相色谱质谱联用仪	岛津 GCMS-QP2020	O21425501719 SA	良好

表 1.3 使用试剂及溶剂登记表

单位名称	名称	生产厂家、规格	纯化处理方法
海南省生态环境监测中心	甲醇	Honey Well、4 L 色谱纯	无
	盐酸	广州化学试剂厂、500 ml 优级纯	无
	抗坏血酸	天津市科密欧化学试剂有限公司 分析纯 25 g	无
	甲基叔丁基醚	AccuStandard 2000 mg/L	无
	苯甲醚	CNW ≥99.0% 纯品	无
	氟苯	AccuStandard 2000 mg/L	无
	甲苯- <i>d</i> ₈	AccuStandard 2000 mg/L	无
	4-溴氟苯	AccuStandard 2000 mg/L	无
辽宁省生态环境监测中心	甲醇	AccuStandard 农残级	无
	盐酸	天津市科密欧化学试剂有限公司 优级纯 500 ml	无
	抗坏血酸	天津市科密欧化学试剂有限公司 分析纯 25 g	无
	甲基叔丁基醚	AccuStandard 2000 mg/L	无
	苯甲醚	CNW ≥99.0% 纯品	无
	氟苯	AccuStandard 2000 mg/L	无
	甲苯- <i>d</i> ₈	AccuStandard 2000 mg/L	无
	4-溴氟苯	AccuStandard 2000 mg/L	无
辽宁省鞍山生态环境监测中心	甲醇	TEDIA、色谱纯、4 L	无
	盐酸	天津科密欧、优级纯、4 L	无
	抗坏血酸	国药集团、优级纯、25 g	无
	甲基叔丁基醚	AccuStandard 2000 mg/L	无
	苯甲醚	CNW≥99.0% 纯品	无
	氟苯	AccuStandard 2000 mg/L	无
	甲苯- <i>d</i> ₈	AccuStandard 2000 mg/L	无
	4-溴氟苯	AccuStandard 2000 mg/L	无
四川省生态环境监测总站	甲醇	MERCK 农残级	无
	盐酸	天津市科密欧化学试剂有限公司 优级纯 500 ml	无
	抗坏血酸	天津市科密欧化学试剂有限公司 分析纯 25 g	无
	甲基叔丁基醚	AccuStandard 2000 mg/L	无

单位名称	名称	生产厂家、规格	纯化处理方法
	苯甲醚	CNW ≥99.0% 纯品	无
	氟苯	AccuStandard 2000 mg/L	无
	甲苯- <i>d</i> ₈	AccuStandard 2000 mg/L	无
	4-溴氟苯	AccuStandard 2000 mg/L	无
河南省生态环境监测中心	甲醇	CNW、4 L	无
	盐酸	北京化工厂、500 ml	无
	抗坏血酸	天津化学试剂一厂、25 g	无
	甲基叔丁基醚	AccuStandard 2000 mg/L	无
	苯甲醚	CNW ≥99.0% 纯品	无
	氟苯	AccuStandard 2000 mg/L	无
	甲苯- <i>d</i> ₈	AccuStandard 2000 mg/L	无
	4-溴氟苯	AccuStandard 2000 mg/L	无
黑龙江省哈尔滨生态环境监测中心	甲醇	SK chemicals、色谱纯、4 L	无
	盐酸	天津市科密欧化学试剂有限公司 优级纯 500 ml	无
	抗坏血酸	天津市科密欧化学试剂有限公司 优级纯 25 g	无
	甲基叔丁基醚	AccuStandard 2000 mg/L	无
	苯甲醚	CNW ≥99.0% 纯品	无
	氟苯	AccuStandard 2000 mg/L	无
	甲苯- <i>d</i> ₈	AccuStandard 2000 mg/L	无
	4-溴氟苯	AccuStandard 2000 mg/L	无

验证中使用的苯甲醚和甲基叔丁基醚标准溶液、内标溶液和替代物溶液由辽宁省大连生态环境监测中心统一负责分发，由于地表水、地下水和生活污水为目标化合物未检出样品，空白水样、地表水、地下水、生活污水由验证单位准备，海水和典型工业废水由辽宁省大连生态环境监测中心统一分发，典型工业废水为能够检出苯甲醚的化工废水。

1.1.2 方法检出限、测定下限测试数据

表1.4 方法检出限、测定下限测试数据表

平行样品编号	1 海南		2 辽宁		3 鞍山		4 四川		5 河南		6 哈尔滨		
	甲基叔丁基醚	苯甲醚	甲基叔丁基醚	苯甲醚	甲基叔丁基醚	苯甲醚	甲基叔丁基醚	苯甲醚	甲基叔丁基醚	苯甲醚	甲基叔丁基醚	苯甲醚	
测定结果 (μg/L)	1	0.932	0.920	0.88	0.98	0.93	0.90	1.07	1.16	0.88	1.31	1.02	0.93
	2	0.940	0.905	0.96	0.88	0.92	0.94	1.09	1.17	1.11	1.25	0.99	0.98
	3	0.883	0.877	0.99	1.01	0.88	0.95	1.11	1.18	1.12	1.21	0.91	1.08
	4	0.913	0.905	1.05	1.02	0.79	0.93	1.25	1.33	1.03	1.24	1.03	0.81
	5	0.919	0.893	1.00	0.97	0.89	1.05	1.14	1.18	1.05	0.98	0.90	0.99
	6	0.967	0.931	0.95	0.95	0.85	0.88	1.22	1.32	1.13	1.35	1.06	0.86
	7	0.864	0.803	0.94	0.92	0.95	0.75	1.11	1.16	1.03	1.24	0.96	0.98
平均值	0.917	0.891	0.97	0.96	0.89	0.91	1.14	1.22	1.05	1.23	0.98	0.95	

平行样品编号	1 海南		2 辽宁		3 鞍山		4 四川		5 河南		6 哈尔滨	
	甲基叔丁基醚	苯甲醚	甲基叔丁基醚	苯甲醚	甲基叔丁基醚	苯甲醚	甲基叔丁基醚	苯甲醚	甲基叔丁基醚	苯甲醚	甲基叔丁基醚	苯甲醚
($\mu\text{g/L}$)												
标准偏差 ($\mu\text{g/L}$)	0.035	0.042	0.053	0.049	0.054	0.090	0.067	0.076	0.086	0.118	0.061	0.090
t 值	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143
方法检出限 ($\mu\text{g/L}$)	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.3	0.3	0.3	0.3	0.4	0.2	0.3
测定均值与检出限比值	4.6	4.5	4.8	4.8	4.4	3.0	3.8	4.0	3.5	3.1	4.9	3.2
测定下限 ($\mu\text{g/L}$)	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	1.2	1.2	1.2	1.2	2.0	0.8	1.2

1.1.3 方法精密度测试数据

6 个实验室对《水质 苯甲醚和甲基叔丁基醚的测定 吹扫捕集/气相色谱-质谱法》中目标化合物精密度数据进行汇总，其结果见表 1.5~表 1.12。

表 1.5 低浓度 (2.0 $\mu\text{g/L}$) 空白加标样品的精密度测试数据 (单位: $\mu\text{g/L}$)

化合物名称	实验室编号	第 1 次	第 2 次	第 3 次	第 4 次	第 5 次	第 6 次	平均值	标准偏差	相对标准偏差 (%)
甲基叔丁基醚	1 海南	2.0	2.3	1.8	2.0	2.0	2.1	2.0	0.16	8.03
	2 辽宁	1.8	1.7	1.6	1.6	1.7	1.7	1.7	0.08	4.47
	3 鞍山	1.6	1.6	1.6	1.6	1.7	1.7	1.6	0.05	3.16
	4 四川	2.1	2.4	2.4	2.2	2.2	2.3	2.3	0.12	5.53
	5 河南	2.2	2.2	2.2	2.2	2.0	1.9	2.1	0.13	6.28
	6 哈尔滨	2.0	2.3	1.8	2.0	2.0	2.1	2.0	0.16	8.03
苯甲醚	1 海南	1.9	2.1	1.8	1.8	2.0	2.1	1.9	0.12	6.45
	2 辽宁	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.7	1.8	0.04	2.29
	3 鞍山	1.7	1.7	1.6	1.7	1.7	1.7	1.7	0.04	2.43
	4 四川	2.1	2.4	2.4	2.2	2.3	2.4	2.3	0.13	5.71
	5 河南	2.1	2.3	2.2	2.0	1.9	1.8	2.1	0.19	9.13
	6 哈尔滨	1.7	1.6	1.7	1.7	1.5	1.8	1.7	0.10	6.20

表 1.6 中浓度 (50.0 $\mu\text{g/L}$) 空白加标样品的精密度测试数据 (单位: $\mu\text{g/L}$)

化合物名称	实验室编号	第 1 次	第 2 次	第 3 次	第 4 次	第 5 次	第 6 次	平均值	标准偏差	相对标准偏差 (%)
甲基叔丁基醚	1 海南	47.7	48.1	47.2	50.0	48.2	48.7	48.3	0.97	2.00

化合物名称	实验室编号	第1次	第2次	第3次	第4次	第5次	第6次	平均值	标准偏差	相对标准偏差(%)
丁基醚	2 辽宁	48.5	48.5	46.9	47.5	46.1	47.4	47.5	0.93	1.96
	3 鞍山	49.4	49.6	48.5	48.1	47.8	47.7	48.5	0.81	1.68
	4 四川	47.3	48.2	49.1	48.5	46.3	46.9	47.7	1.06	2.22
	5 河南	46.5	48.9	46.8	47.0	45.0	46.4	46.8	1.26	2.69
	6 哈尔滨	49.3	50.7	54.6	56.8	51.8	51.1	52.4	2.78	5.31
苯甲醚	1 海南	48.4	49.6	46.8	51.0	49.1	48.0	48.8	1.45	2.96
	2 辽宁	47.0	46.5	45.4	46.2	47.4	47.1	46.6	0.73	1.60
	3 鞍山	47.3	46.3	47.5	48.2	46.2	48.9	47.4	1.05	2.20
	4 四川	45.6	47.6	48.4	49.1	46.3	45.8	47.1	1.45	3.08
	5 河南	38.8	41.0	39.6	40.2	43.7	39.1	40.4	1.80	4.45
	6 哈尔滨	44.5	45.3	47.0	47.7	46.6	48.9	46.7	1.58	3.40

表 1.7 高浓度 (180 $\mu\text{g/L}$) 空白加标样品的精密度测试数据 (单位: $\mu\text{g/L}$)

化合物名称	实验室编号	第1次	第2次	第3次	第4次	第5次	第6次	平均值	标准偏差	相对标准偏差(%)
甲基叔丁基醚	1 海南	177	172	182	163	185	171	175	8.02	4.59
	2 辽宁	182	178	173	187	174	179	179	5.19	2.90
	3 鞍山	186	188	184	187	189	188	187	1.79	0.96
	4 四川	174	176	179	176	183	183	179	3.83	2.15
	5 河南	173	181	177	176	172	175	176	3.20	1.82
	6 哈尔滨	192	182	198	196	198	190	192	7.19	3.75
苯甲醚	1 海南	171	176	188	161	180	167	174	9.62	5.53
	2 辽宁	186	182	179	191	179	182	183	4.62	2.52
	3 鞍山	186	184	181	189	186	188	186	2.88	1.55
	4 四川	173	172	178	181	179	174	176	3.66	2.08
	5 河南	167	175	172	172	163	165	169	4.69	2.78
	6 哈尔滨	193	177	200	185	192	191	190	7.84	4.13

表 1.8 低浓度 (2.0 $\mu\text{g/L}$) 地表水加标样品的精密度测试数据 (单位: $\mu\text{g/L}$)

化合物名称	实验室编号	第1次	第2次	第3次	第4次	第5次	第6次	平均值	标准偏差	相对标准偏差(%)
甲基叔丁基醚	1 海南	2.2	2.3	2.3	2.3	2.0	1.9	2.2	0.19	8.78
	2 辽宁	1.6	1.6	1.7	1.8	1.7	1.6	1.7	0.08	4.90
	3 鞍山	1.8	1.7	1.6	1.7	1.9	1.6	1.7	0.12	6.81
	4 四川	2.1	1.9	1.8	2.2	2.1	1.8	2.0	0.17	8.68
	5 河南	1.9	2.2	1.7	1.7	1.7	2.0	1.9	0.21	11.1

化合物名称	实验室编号	第1次	第2次	第3次	第4次	第5次	第6次	平均值	标准偏差	相对标准偏差(%)
	6 哈尔滨	2.2	2.1	2.0	2.2	2.3	2.5	2.2	0.17	7.77
苯甲醚	1 海南	2.2	2.0	1.9	2.1	1.8	1.8	2.0	0.17	8.68
	2 辽宁	1.8	1.7	1.7	1.8	1.7	1.8	1.8	0.05	3.13
	3 鞍山	1.6	1.6	1.7	1.6	1.8	1.9	1.7	0.13	7.44
	4 四川	1.9	2.1	2.2	1.8	2.1	1.9	2.0	0.15	7.75
	5 河南	1.6	1.6	1.7	1.7	1.7	1.8	1.7	0.08	4.47
	6 哈尔滨	2.1	2.0	2.0	2.1	2.2	2.1	2.1	0.08	3.61

表 1.9 低浓度 (2.0 $\mu\text{g/L}$) 地下水加标样品的精密度测试数据 (单位: $\mu\text{g/L}$)

化合物名称	实验室编号	第1次	第2次	第3次	第4次	第5次	第6次	平均值	标准偏差	相对标准偏差(%)
甲基叔丁基醚	1 海南	2.0	2.0	2.0	1.8	1.8	1.8	1.9	0.11	5.70
	2 辽宁	1.7	1.7	1.8	1.7	1.6	1.8	1.7	0.08	4.39
	3 鞍山	1.7	1.7	1.6	1.8	1.8	1.7	1.7	0.08	4.39
	4 四川	2.0	2.1	1.9	1.8	1.7	1.9	1.9	0.14	7.44
	5 河南	1.6	1.7	1.6	1.5	1.5	1.5	1.6	0.08	5.21
	6 哈尔滨	2.1	2.3	1.9	2.1	1.9	1.8	2.0	0.18	9.10
苯甲醚	1 海南	2.1	1.9	2.0	1.9	1.8	1.9	1.9	0.10	5.34
	2 辽宁	1.8	1.8	1.8	1.7	1.9	1.8	1.8	0.06	3.51
	3 鞍山	1.8	1.6	1.8	1.7	1.9	1.7	1.8	0.10	5.99
	4 四川	1.9	2.2	2.0	1.8	1.7	1.8	1.9	0.18	9.42
	5 河南	1.5	1.5	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	0.05	3.60
	6 哈尔滨	2.0	1.6	1.5	1.7	1.5	1.5	1.6	0.20	12.0

表 1.10 低浓度 (2.0 $\mu\text{g/L}$) 海水加标样品的精密度测试数据 (单位: $\mu\text{g/L}$)

化合物名称	实验室编号	第1次	第2次	第3次	第4次	第5次	第6次	平均值	标准偏差	相对标准偏差(%)
甲基叔丁基醚	1 海南	2.3	2.2	2.2	1.9	2.4	1.9	2.1	0.20	9.21
	2 辽宁	1.7	1.7	1.8	1.8	1.9	1.7	1.8	0.08	4.62
	3 鞍山	2.3	2.3	2.2	2.5	2.3	2.2	2.3	0.11	4.76
	4 四川	2.1	2.2	2.3	2.0	1.9	2.1	2.1	0.14	6.73
	5 河南	1.5	1.5	1.5	1.4	1.3	1.5	1.5	0.08	5.77
	6 哈尔滨	2.2	2.2	2.4	2.4	2.2	2.2	2.3	0.10	4.56
苯甲醚	1 海南	2.2	2.1	2.1	2.0	2.3	2.0	2.1	0.11	5.04

化合物名称	实验室编号	第1次	第2次	第3次	第4次	第5次	第6次	平均值	标准偏差	相对标准偏差(%)
	2 辽宁	2.0	1.9	1.8	1.9	2.0	1.8	1.9	0.09	4.71
	3 鞍山	2.0	1.7	2.1	1.9	1.9	2.1	2.0	0.15	7.78
	4 四川	2.1	2.1	2.2	2.2	1.9	1.9	2.1	0.14	6.61
	5 河南	1.5	1.5	1.6	1.5	1.4	1.3	1.5	0.10	7.04
	6 哈尔滨	1.9	2.3	2.3	2.2	2.5	2.3	2.3	0.20	8.78

表 1.11 中浓度 (50.0 $\mu\text{g/L}$) 生活污水加标样品的精密度测试数据 (单位: $\mu\text{g/L}$)

化合物名称	实验室编号	第1次	第2次	第3次	第4次	第5次	第6次	平均值	标准偏差	相对标准偏差(%)
甲基叔丁基醚	1 海南	52.0	54.7	51.6	47.2	44.4	48.4	49.7	3.74	7.52
	2 辽宁	49.9	48.5	47.7	47.8	46.9	47.3	48.0	1.07	2.22
	3 鞍山	46.2	45.5	46.7	47.4	46.3	46.9	46.5	0.65	1.41
	4 四川	48.3	51.2	47.1	45.3	46.9	47.1	47.7	1.99	4.17
	5 河南	51.1	47.4	50.5	48.1	48.3	50.9	49.4	1.63	3.30
	6 哈尔滨	52.6	55.9	52.5	55.1	57.1	56.3	54.9	1.94	3.54
苯甲醚	1 海南	50.7	53.7	50.6	46.9	42.1	47.1	48.5	4.04	8.34
	2 辽宁	50.0	47.8	47.3	47.3	46.5	46.8	47.6	1.25	2.63
	3 鞍山	47.2	46.5	47.8	46.8	48.1	46.1	47.1	0.77	1.63
	4 四川	45.2	43.8	44.4	43.6	42.9	45.5	44.0	0.87	1.97
	5 河南	44.8	41.8	43.8	42.7	42.3	44.6	43.3	1.25	2.88
	6 哈尔滨	48.0	50.3	48.6	48.8	50.2	50.8	49.5	1.13	2.28

表 1.12 高浓度 (100 $\mu\text{g/L}$) 工业废水加标样品的精密度测试数据 (单位: $\mu\text{g/L}$)

化合物名称	实验室编号	第1次	第2次	第3次	第4次	第5次	第6次	平均值	标准偏差	相对标准偏差(%)
甲基叔丁基醚	1 海南	101	94.2	89.5	98.1	90.5	92.8	94.4	4.45	4.72
	2 辽宁	110	109	104	101	99	107	105	4.43	4.22
	3 鞍山	101	91.8	94.6	102	95.7	94.2	96.6	4.05	4.20
	4 四川	98.3	97.2	99.1	103	101	97.2	99.3	2.30	2.32
	5 河南	99.1	97.5	102	105	103	97.4	101	3.14	3.11
	6 哈尔滨	104	105	110	103	110	111	107	3.54	3.31
苯甲醚	1 海南	146	155	144	151	147	141	147	5.01	3.40
	2 辽宁	166	160	158	156	153	160	159	4.40	2.77
	3 鞍山	135	128	132	136	142	139	135	4.97	3.67
	4 四川	139	143	142	138	145	143	142	2.66	1.88
	5 河南	133	135	135	140	135	131	135	2.99	2.22

化合物名称	实验室编号	第1次	第2次	第3次	第4次	第5次	第6次	平均值	标准偏差	相对标准偏差 (%)
	6 哈尔滨	146	158	156	158	162	155	156	5.38	3.45

1.1.4 方法正确度测试数据

6个实验室对《水质 苯甲醚和甲基叔丁基醚的测定 吹扫捕集/气相色谱-质谱法》中目标化合物正确度数据进行汇总，其结果见表 1.13~表 1.20。

表 1.13 低浓度 (2.0 $\mu\text{g/L}$) 空白加标样品的正确度测试数据 (单位: $\mu\text{g/L}$)

化合物名称	实验室编号	第1次	第2次	第3次	第4次	第5次	第6次	平均值	加标量	加标回收率 (%)
甲基叔丁基醚	1 海南	2.0	2.3	1.8	2.0	2.0	2.1	2.0	2.0	100
	2 辽宁	1.8	1.7	1.6	1.6	1.7	1.7	1.7	2.0	85.0
	3 鞍山	1.6	1.6	1.6	1.6	1.7	1.7	1.6	2.0	80.0
	4 四川	2.1	2.4	2.4	2.2	2.2	2.3	2.3	2.0	115
	5 河南	2.2	2.2	2.2	2.2	2.0	1.9	2.1	2.0	105
	6 哈尔滨	2.0	2.3	1.8	2.0	2.0	2.1	2.0	2.0	100
苯甲醚	1 海南	1.9	2.1	1.8	1.8	2.0	2.1	2.0	2.0	100
	2 辽宁	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.7	1.8	2.0	90.0
	3 鞍山	1.7	1.7	1.6	1.7	1.7	1.7	1.7	2.0	85.0
	4 四川	2.1	2.4	2.4	2.2	2.3	2.4	2.3	2.0	115
	5 河南	2.1	2.3	2.2	2.0	1.9	1.8	2.1	2.0	105
	6 哈尔滨	1.7	1.6	1.7	1.7	1.5	1.8	1.7	2.0	85.0

表 1.14 中浓度 (50.0 $\mu\text{g/L}$) 空白加标样品的正确度测试数据 (单位: $\mu\text{g/L}$)

化合物名称	实验室编号	第1次	第2次	第3次	第4次	第5次	第6次	平均值	加标量	加标回收率 (%)
甲基叔丁基醚	1 海南	47.7	48.1	47.2	50.0	48.2	48.7	48.3	50.0	96.6
	2 辽宁	48.5	48.5	46.9	47.5	46.1	47.4	47.5	50.0	95.0
	3 鞍山	49.4	49.6	48.5	48.1	47.8	47.7	48.5	50.0	97.0
	4 四川	47.3	48.2	49.1	48.5	46.3	46.9	47.7	50.0	95.4
	5 河南	46.5	48.9	46.8	47.0	45.0	46.4	46.8	50.0	93.6
	6 哈尔滨	49.3	50.7	54.6	56.8	51.8	51.1	52.4	50.0	105
苯甲醚	1 海南	48.4	49.6	46.8	51.0	49.1	48.0	48.8	50.0	97.6
	2 辽宁	47.0	46.5	45.4	46.2	47.4	47.1	46.6	50.0	93.2
	3 鞍山	47.3	46.3	47.5	48.2	46.2	48.9	47.4	50.0	94.8
	4 四川	45.6	47.6	48.4	49.1	46.3	45.8	47.1	50.0	94.2
	5 河南	38.8	41.0	39.6	40.2	43.7	39.1	40.4	50.0	80.8

化合物名称	实验室编号	第1次	第2次	第3次	第4次	第5次	第6次	平均值	加标量	加标回收率(%)
	6 哈尔滨	44.5	45.3	47.0	47.7	46.6	48.9	46.7	50.0	93.4

表 1.15 高浓度 (180 $\mu\text{g/L}$) 空白加标样品的正确度测试数据 (单位: $\mu\text{g/L}$)

化合物名称	实验室编号	第1次	第2次	第3次	第4次	第5次	第6次	平均值	加标量	加标回收率(%)
甲基叔丁基醚	1 海南	177	172	182	163	185	171	175	180	97.2
	2 辽宁	182	178	173	187	174	179	179	180	99.4
	3 鞍山	186	188	184	187	189	188	187	180	104
	4 四川	174	176	179	176	183	183	179	180	99.4
	5 河南	173	181	177	176	172	175	176	180	97.8
	6 哈尔滨	192	182	198	196	198	190	192	180	107
苯甲醚	1 海南	171	176	188	161	180	167	174	180	96.7
	2 辽宁	186	182	179	191	179	182	183	180	102
	3 鞍山	186	184	181	189	186	188	186	180	103
	4 四川	173	172	178	181	179	174	176	180	97.8
	5 河南	167	175	172	172	163	165	169	180	93.9
	6 哈尔滨	193	177	200	185	192	191	190	180	106

表 1.16 低浓度 (2.0 $\mu\text{g/L}$) 地表水加标样品的正确度测试数据 (单位: $\mu\text{g/L}$)

化合物名称	实验室编号	第1次	第2次	第3次	第4次	第5次	第6次	平均值	加标量	加标回收率(%)
甲基叔丁基醚	1 海南	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	—	—
		2.2	2.3	2.3	2.3	2.0	1.9	2.2	2.0	108
	2 辽宁	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	—	—
		1.6	1.6	1.7	1.8	1.7	1.6	1.7	2.0	83.3
	3 鞍山	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	—	—
		1.8	1.7	1.6	1.7	1.9	1.6	1.7	2.0	85.8
	4 四川	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	—	—
		2.1	1.9	1.8	2.2	2.1	1.8	2.0	2.0	99.2
	5 河南	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	—	—
		1.9	2.2	1.7	1.7	1.7	2.0	1.9	2.0	95.0
	6 哈尔滨	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	—	—
		2.2	2.1	2.0	2.2	2.3	2.5	2.2	2.0	111
苯甲醚	1 海南	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	—	—

化合物名称	实验室编号	第1次	第2次	第3次	第4次	第5次	第6次	平均值	加标量	加标回收率(%)	
	2 辽宁	2.2	2.0	1.9	2.1	1.8	1.8	2.0	2.0	98.7	
		ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	—	—	
	3 鞍山	1.8	1.7	1.7	1.8	1.7	1.8	1.8	2.0	87.5	
		ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	—	—	
	4 四川	1.6	1.6	1.7	1.6	1.8	1.9	1.7	2.0	85.0	
		ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	—	—	
	5 河南	1.9	2.1	2.2	1.8	2.1	1.9	2.0	2.0	100	
		ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	—	—	
	6 哈尔滨	1.6	1.6	1.7	1.7	1.7	1.8	1.7	2.0	85.0	
		ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	—	—	
		6 哈尔滨	2.1	2.0	2.0	2.1	2.2	2.1	2.1	2.0	104
			ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	—	—

注：ND 表示未检出，—表示不需要计算。

表1.17 低浓度 (2.0 $\mu\text{g/L}$) 地下水加标样品的正确度测试数据 (单位: $\mu\text{g/L}$)

化合物名称	实验室编号	第1次	第2次	第3次	第4次	第5次	第6次	平均值	加标量	加标回收率(%)	
甲基叔丁基醚	1 海南	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	—	—	
		2.0	2.0	2.0	1.8	1.8	1.8	1.9	2.0	95.1	
	2 辽宁	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	—	—	
		1.7	1.7	1.8	1.7	1.6	1.8	1.7	2.0	85.8	
	3 鞍山	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	—	—	
		1.7	1.7	1.6	1.8	1.8	1.7	1.7	2.0	85.8	
	4 四川	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	—	—	
		2.0	2.1	1.9	1.8	1.7	1.9	1.9	2.0	95.0	
	5 河南	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	—	—	
		1.6	1.7	1.6	1.5	1.5	1.5	1.6	2.0	80.0	
	6 哈尔滨	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	—	—	
		2.1	2.3	1.9	2.1	1.9	1.8	2.0	2.0	101	
	苯甲醚	1 海南	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	—	—
			2.1	1.9	2.0	1.9	1.8	1.9	1.9	2.0	96.9
2 辽宁		ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	—	—	
		1.8	1.8	1.8	1.7	1.9	1.8	1.8	2.0	90.0	
3 鞍山		ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	—	—	
		1.8	1.6	1.8	1.7	1.9	1.7	1.8	2.0	87.5	
4 四川		ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	—	—	
		1.9	2.2	2.0	1.8	1.7	1.8	1.9	2.0	95.0	
5 河南		ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	—	—	

化合物名称	实验室编号	第1次	第2次	第3次	第4次	第5次	第6次	平均值	加标量	加标回收率(%)
		1.5	1.5	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	2.0	70.0
	6 哈尔滨	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	—	—
		2.0	1.6	1.5	1.7	1.5	1.5	1.6	2.0	81.7

注：ND 表示未检出，—表示不需要计算。

表 1.18 低浓度 (2.0 $\mu\text{g/L}$) 海水加标样品的正确度测试数据 (单位: $\mu\text{g/L}$)

化合物名称	实验室编号	第1次	第2次	第3次	第4次	第5次	第6次	平均值	加标量	加标回收率(%)	
甲基叔丁基醚	1 海南	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	—	—	
		2.3	2.2	2.2	1.9	2.4	1.9	2.1	2.0	107	
	2 辽宁	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	—	—	
		1.7	1.7	1.8	1.8	1.9	1.7	1.8	2.0	88.3	
	3 鞍山	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	—	—	
		1.9	1.6	1.8	1.7	1.9	1.7	1.8	2.0	88.3	
	4 四川	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	—	—	
		2.1	2.2	2.3	2.0	1.9	2.1	2.1	2.0	105	
	5 河南	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	—	—	
		1.5	1.5	1.5	1.4	1.3	1.5	1.5	2.0	75.0	
	6 哈尔滨	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	—	—	
		2.2	2.2	2.4	2.4	2.2	2.2	2.3	2.0	113	
	苯甲醚	1 海南	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	—	—
			2.2	2.1	2.1	2.0	2.3	2.0	2.1	2.0	106
2 辽宁		ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	—	—	
		2.0	1.9	1.8	1.9	2.0	1.8	1.9	2.0	95.0	
3 鞍山		ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	—	—	
		2.0	1.7	2.1	1.9	1.9	2.1	2.0	2.0	97.5	
4 四川		ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	—	—	
		2.1	2.1	2.2	2.2	1.9	1.9	2.1	2.0	103	
5 河南		ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	—	—	
		1.5	1.5	1.6	1.5	1.4	1.3	1.5	2.0	75.0	
6 哈尔滨		ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	—	—	
		1.9	2.3	2.3	2.2	2.5	2.3	2.2	2.0	111	

注：ND 表示未检出，—表示不需要计算。

表 1.19 中浓度 (50.0 $\mu\text{g/L}$) 生活污水加标样品的正确度测试数据 (单位: $\mu\text{g/L}$)

化合物名称	实验室编号	第1次	第2次	第3次	第4次	第5次	第6次	平均值	加标量	加标回收率(%)
甲基叔丁基醚	1 海南	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	—	—
		52.0	54.7	51.6	47.2	44.4	48.4	49.7	50.0	99.4
	2 辽宁	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	—	—
		49.9	48.5	47.7	47.8	46.9	47.3	48.0	50.0	96.0
	3 鞍山	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	—	—
		46.2	45.5	46.7	47.4	46.3	46.9	46.5	50.0	93.0
	4 四川	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	—	—
		48.3	51.2	47.1	45.3	46.9	47.1	47.7	50.0	95.3
	5 河南	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	—	—
		51.1	47.4	50.5	48.1	48.3	50.9	49.4	50.0	98.8
	6 哈尔滨	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	—	—
		52.6	55.9	52.5	55.1	57.1	56.3	54.9	50.0	110
苯甲醚	1 海南	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	—	—
		50.7	53.7	50.6	46.9	42.1	47.1	48.5	50.0	97.0
	2 辽宁	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	—	—
		50	47.8	47.3	47.3	46.5	46.8	47.6	50.0	95.2
	3 鞍山	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	—	—
		47.2	46.5	47.8	46.8	48.1	46.1	47.1	50.0	94.2
	4 四川	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	—	—
		45.2	43.8	44.4	43.6	42.9	45.5	44.2	50.0	88.5
	5 河南	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	—	—
		44.8	41.8	43.8	42.7	42.3	44.6	43.3	50.0	86.6
	6 哈尔滨	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	—	—
		48.0	50.3	48.6	48.8	50.2	50.8	49.5	50.0	98.9

注：ND 表示未检出，—表示不需要计算。

表 1.20 高浓度 (100 $\mu\text{g/L}$) 工业废水加标样品的正确度测试数据 (单位: $\mu\text{g/L}$)

化合物名称	实验室编号	第1次	第2次	第3次	第4次	第5次	第6次	平均值	加标量	加标回收率(%)
甲基叔丁基醚	1 海南	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	—	—
		101	94.2	89.5	98.1	90.5	92.8	94.3	100	94.3
	2 辽宁	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	—	—
		110	109	104	101	99	107	105	100	105
	3 鞍山	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	—	—
		101	91.8	94.6	102	95.7	94.2	96.6	100	96.6
	4 四川	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	—	—
		98.3	97.2	99.1	103	101	97.2	99.3	100	99.3

化合物名称	实验室编号	第1次	第2次	第3次	第4次	第5次	第6次	平均值	加标量	加标回收率(%)
	5 河南	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	—	—
		99.1	97.5	102	105	103	97.4	101	100	101
	6 哈尔滨	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	—	—
		104	105	110	103	110	111	107	100	107
苯甲醚	1 海南	52.8	49.5	53.2	49.2	49.3	53.1	51.2	—	—
		146	155	144	151	147	141	147	100	95.8
	2 辽宁	58.6	59.4	57.3	59.7	56.9	58.8	58.5	—	—
		166	160	158	156	153	160	158.8	100	100
	3 鞍山	51.3	51.3	51.3	51.3	51.3	51.3	51.3	—	—
		135	128	132	136	142	139	135	100	83.7
	4 四川	47.2	48.1	46.4	47.2	48.3	46.1	47.2	—	—
		139	143	142	138	145	143	142	100	94.8
	5 河南	42.7	45.1	43.6	44.2	42.9	43.0	43.6	—	—
		133	135	135	140	135	131	135	100	91.4
	6 哈尔滨	53.6	54.5	53.9	53.8	54.2	53.5	53.9	—	—
		146	158	156	158	162	155	156	100	102

注：ND 表示未检出，—表示不需要计算。

1.2 方法验证数据汇总

1.2.1 方法检出限、测定下限汇总

表 1.21 方法检出限、测定下限汇总表

实验室编号	目标化合物名称							
	甲基叔丁基醚				苯甲醚			
	测定平均值(μg/L)	检出限(μg/L)	测定平均值与检出限比值	测定下限(μg/L)	测定平均值(μg/L)	检出限(μg/L)	测定平均值与检出限比值	测定下限(μg/L)
1 海南	0.917	0.2	4.6	0.8	0.891	0.2	4.5	0.8
2 辽宁	0.97	0.2	4.9	0.8	0.96	0.2	4.8	0.8
3 鞍山	0.89	0.2	4.5	0.8	0.91	0.3	3.0	1.2
4 四川	1.14	0.3	3.8	1.2	1.22	0.3	4.1	1.2
5 河南	1.05	0.3	3.5	1.2	1.23	0.4	3.1	1.6
6 哈尔滨	0.98	0.2	4.9	0.8	0.95	0.3	3.2	1.2

结论：对 6 个实验室《水质 苯甲醚和甲基叔丁基醚的测定 吹扫捕集/气相色谱-质谱

法》中目标化合物检出限数据进行汇总，甲基叔丁基醚检出限为 0.2 µg/L~0.3 µg/L，测定下限为 0.8 µg/L~1.2 µg/L；苯甲醚检出限为 0.2 µg/L~0.4 µg/L，测定下限为 0.8 µg/L~1.6 µg/L，测定浓度均值与计算检出限的比值范围分别为 3.5~4.9 和 3.0~4.8，加标浓度合理，方法检出限满足生态环境质量标准对苯甲醚和甲基叔丁基醚的限值规定。

1.2.2 方法精密度数据汇总

表 1.22 低中高浓度空白加标精密度测试数据汇总表（甲基叔丁基醚）

实验 室编号	2.0 µg/L			50.0 µg/L			180 µg/L		
	\bar{x}_i	S_i	RSD _i (%)	\bar{x}_i	S_i	RSD _i (%)	\bar{x}_i	S_i	RSD _i (%)
1 海南	2.0	0.16	8.03	48.3	0.97	2.00	175	8.02	4.59
2 辽宁	1.7	0.08	4.47	47.5	0.93	1.96	179	5.19	2.90
3 鞍山	1.6	0.05	3.16	48.5	0.81	1.68	187	1.79	0.96
4 四川	2.3	0.12	5.53	47.7	1.06	2.22	179	3.83	2.15
5 河南	2.1	0.13	6.28	46.8	1.26	2.69	176	3.20	1.82
6 哈尔滨	2.0	0.16	8.03	52.4	2.78	5.31	192	7.19	3.75

表 1.23 低中高浓度空白加标精密度测试数据汇总表（苯甲醚）

实验 室编号	2.0 µg/L			50.0 µg/L			180 µg/L		
	\bar{x}_i	S_i	RSD _i (%)	\bar{x}_i	S_i	RSD _i (%)	\bar{x}_i	S_i	RSD _i (%)
1 海南	1.9	0.12	6.45	48.8	1.45	2.96	174	9.62	5.53
2 辽宁	1.8	0.04	2.29	46.6	0.73	1.60	183	4.62	2.52
3 鞍山	1.7	0.04	2.43	47.4	1.05	2.20	186	2.88	1.55
4 四川	2.3	0.13	5.71	47.1	1.45	3.08	176	3.66	2.08
5 河南	2.1	0.19	9.13	40.4	1.80	4.45	169	4.69	2.78
6 哈尔滨	1.7	0.10	6.20	46.7	1.58	3.40	190	7.84	4.13

表 1.24 地表水、地下水和海水精密度测试数据汇总表（甲基叔丁基醚）

实验 室编号	地表水 (µg/L)			地下水 (µg/L)			海水 (µg/L)		
	\bar{x}_i	S_i	RSD _i (%)	\bar{x}_i	S_i	RSD _i (%)	\bar{x}_i	S_i	RSD _i (%)
1 海南	2.2	0.19	8.78	1.9	0.11	5.70	2.1	0.20	9.21
2 辽宁	1.7	0.08	4.90	1.7	0.08	4.39	1.8	0.08	4.62
3 鞍山	1.7	0.12	6.81	1.7	0.08	4.39	2.3	0.11	4.76
4 四川	2.0	0.17	8.68	1.9	0.14	7.44	2.1	0.14	6.73
5 河南	1.9	0.21	11.1	1.6	0.08	5.21	1.5	0.08	5.77
6 哈尔滨	2.2	0.17	7.77	2.0	0.18	9.10	2.3	0.10	4.56
\bar{x} (µg/L)	/			/			2.0		

实验 室编号	地表水 (μg/L)			地下水 (μg/L)			海水 (μg/L)		
	\bar{x}_i	S_i	RSD _i (%)	\bar{x}_i	S_i	RSD _i (%)	\bar{x}_i	S_i	RSD _i (%)
S' (μg/L)	/			/			0.31		
RSD' (%)	/			/			16		
重复性 限 (μg/L)	/			/			0.4		
再现性 限 (μg/L)	/			/			0.9		
注：/表示不需要计算。									

表 1.25 地表水、地下水和海水精密度测试数据汇总表（苯甲醚）

实验 室编号	地表水 (μg/L)			地下水 (μg/L)			海水 (μg/L)		
	\bar{x}_i	S_i	RSD _i (%)	\bar{x}_i	S_i	RSD _i (%)	\bar{x}_i	S_i	RSD _i (%)
1 海南	2.0	0.17	8.68	1.9	0.10	5.34	2.1	0.11	5.04
2 辽宁	1.8	0.05	3.13	1.8	0.06	3.51	1.9	0.09	4.71
3 鞍山	1.7	0.13	7.44	1.8	0.10	5.99	2.0	0.15	7.78
4 四川	2.0	0.15	7.75	1.9	0.18	9.42	2.1	0.14	6.61
5 河南	1.7	0.08	4.47	1.4	0.05	3.60	1.5	0.10	7.04
6 哈尔滨	2.1	0.08	3.61	1.6	0.20	12.0	2.3	0.20	8.78
\bar{x} (μg/L)	/			/			2.0		
S' (μg/L)	/			/			0.27		
RSD' (%)	/			/			13.7		
重复性 限 (μg/L)	/			/			0.4		
再现性 限 (μg/L)	/			/			0.8		
注：/表示不需要计算。									

表 1.26 生活污水和工业废水精密度测试数据汇总表（甲基叔丁基醚）

实验	生活污水 (μg/L)	工业废水 (μg/L)
----	-------------	-------------

室编号	\bar{x}_i	S_i	RSD _i (%)	\bar{x}_i	S_i	RSD _i (%)
1 海南	49.7	3.74	7.52	94.4	4.45	4.72
2 辽宁	48.0	1.07	2.22	105	4.43	4.22
3 鞍山	46.5	0.65	1.41	96.6	4.05	4.20
4 四川	47.7	1.99	4.17	99.3	2.30	2.32
5 河南	49.4	1.63	3.30	101	3.14	3.11
6 哈尔滨	54.9	1.94	3.54	107	3.54	3.31
\bar{x} (μg/L)	/			101		
S' (μg/L)	/			4.83		
RSD' (%)	/			4.8		
重复性限 (μg/L)	/			10		
再现性限 (μg/L)	/			17		
注：/表示不需要计算。						

表 1.27 生活污水和工业废水苯甲醚精密度测试数据汇总表（苯甲醚）

实验 室编号	生活污水 (μg/L)			工业废水 (μg/L)		
	\bar{x}_i	S_i	RSD _i (%)	\bar{x}_i	S_i	RSD _i (%)
1 海南	48.5	4.04	8.34	147	5.01	3.40
2 辽宁	47.6	1.25	2.63	159	4.40	2.77
3 鞍山	47.1	0.77	1.63	135	4.97	3.67
4 四川	44.0	0.87	1.97	142	2.66	1.88
5 河南	43.3	1.25	2.88	135	2.99	2.22
6 哈尔滨	49.5	1.13	2.28	156	5.38	3.45
\bar{x} (μg/L)	/			146		
S' (μg/L)	/			10.3		
RSD' (%)	/			7.1		
重复性限 (μg/L)	/			12		
再现性限 (μg/L)	/			31		
注：/表示不需要计算。						

结论：6个实验室分别重复测定目标化合物加标浓度为2.0 μg/L、50.0 μg/L和180 μg/L的空白加标样品6次，甲基叔丁基醚实验室内相对标准偏差分别为：3.2%~8.0%、1.7%~5.3%和1.0%~4.6%。苯甲醚实验室内相对标准偏差分别为：2.3%~9.1%、1.6%~4.5%和1.6%~5.5%。

6个实验室分别重复测定目标化合物加标浓度为2.0 µg/L的地表水和地下水样品6次，甲基叔丁基醚实验室内相对标准偏差分别为：4.9%~11%和4.4%~9.1%。苯甲醚实验室内相对标准偏差分别为：3.1%~8.7%和3.5%~12%。

6个实验室分别重复测定目标化合物加标浓度为2.0 µg/L的统一海水样品6次，甲基叔丁基醚实验室内相对标准偏差为：4.6%~9.2%；实验室间相对标准偏差为：16%；重复性限为：0.4 µg/L；再现性限为：0.9 µg/L。苯甲醚实验室内相对标准偏差为：4.7%~8.8%；实验室间相对标准偏差为：14%；重复性限为：0.4 µg/L；再现性限为：0.8 µg/L。

6个实验室分别重复测定目标化合物加标浓度为50.0 µg/L的生活污水样品6次，甲基叔丁基醚实验室内相对标准偏差为：1.4%~7.5%。苯甲醚实验室内相对标准偏差为：1.6%~8.3%。

6个实验室分别重复测定目标化合物加标浓度为100 µg/L的统一工业废水样品6次，甲基叔丁基醚实验室内相对标准偏差为：2.3%~4.7%；实验室间相对标准偏差为：4.8%；重复性限为：10 µg/L；再现性限为：17 µg/L。苯甲醚实验室内相对标准偏差为：1.9%~3.7%；实验室间相对标准偏差为：7.1%；重复性限为：12 µg/L；再现性限为：31 µg/L。

1.2.3 方法正确度数据汇总

表1.28 空白加标样品测试数据汇总表

实验室编号	2.0 µg/L		50.0 µg/L		180 µg/L	
	甲基叔丁基醚	苯甲醚	甲基叔丁基醚	苯甲醚	甲基叔丁基醚	苯甲醚
	P_i (%)	P_i (%)	P_i (%)	P_i (%)	P_i (%)	P_i (%)
1 海南	100	100	96.6	97.6	97.2	96.7
2 辽宁	85.0	90.0	95.0	93.2	99.4	102
3 鞍山	80.0	85.0	97.0	94.8	104	103
4 四川	115	115	95.4	94.2	99.4	97.8
5 河南	105	105	93.6	80.8	97.8	93.9
6 哈尔滨	100	85.0	105	93.4	107	106
\bar{P} (%)	97.5	96.7	97.1	92.3	101	99.9
$S_{\bar{P}}$ (%)	12.9	12.1	4.1	5.9	3.9	4.5

结论：6个实验室分别对目标化合物加标浓度为2.0 µg/L、50.0 µg/L和180 µg/L的空白加标样品进行测定，甲基叔丁基醚加标回收率分别为：80.0%~115%、93.6%~105%和97.2%~107%。苯甲醚加标回收率分别为：85.0%~115%、80.8%~97.6%和93.9%~106%。

表1.29 实际样品加标测试数据汇总表

实验室编号	地表水		地下水		海水		生活污水		工业废水	
	甲基叔丁基醚	苯甲醚	甲基叔丁基醚	苯甲醚	甲基叔丁基醚	苯甲醚	甲基叔丁基醚	苯甲醚	甲基叔丁基醚	苯甲醚
	P_i (%)	P_i (%)	P_i (%)	P_i (%)	P_i (%)	P_i (%)	P_i (%)	P_i (%)	P_i (%)	P_i (%)
1 海南	108	98.7	95.1	96.9	107	106	99.4	97.0	94.3	95.8
2 辽宁	83.3	87.5	85.8	90.0	88.3	95.0	96.0	95.2	105	100

实验室编号	地表水		地下水		海水		生活污水		工业废水	
	甲基叔丁基醚	苯甲醚	甲基叔丁基醚	苯甲醚	甲基叔丁基醚	苯甲醚	甲基叔丁基醚	苯甲醚	甲基叔丁基醚	苯甲醚
	P_i (%)	P_i (%)	P_i (%)	P_i (%)	P_i (%)	P_i (%)	P_i (%)	P_i (%)	P_i (%)	P_i (%)
3 鞍山	85.8	85.0	85.8	87.5	88.3	97.5	93.0	94.2	96.6	83.7
4 四川	99.2	100	95.0	95.0	105	103	95.3	88.5	99.3	94.8
5 河南	95.0	85.0	80.0	70.0	75.0	75.0	98.8	86.6	101	91.4
6 哈尔滨	111	104	101	81.7	113	111	110	98.9	107	102
\bar{P} (%)	97.1	93.4	90.5	87.0	96.1	97.9	98.8	93.4	101	94.6
$S_{\bar{P}}$ (%)	11.3	8.5	7.8	9.9	14.5	12.6	6.0	4.8	4.9	6.5

结论:6个实验室分别重复测定目标化合物浓度为2.0 μg/L的地表水和地下水加标样品,甲基叔丁基醚加标回收率分别为:83.3%~111%和80.0%~101%。苯甲醚加标回收率分别为:85.0%~104%和70.0%~96.9%。

6个实验室分别重复测定目标化合物加标浓度为2.0 μg/L的统一海水样品,甲基叔丁基醚加标回收率为:75.0%~113%;加标回收率最终值为:96.1%±29.0%。苯甲醚加标回收率为:75.0%~111%;加标回收率最终值为:97.9%±25.2%。

6个实验室分别重复测定目标化合物浓度为50.0 μg/L的生活污水加标样品,甲基叔丁基醚加标回收率为:93.0%~110%。苯甲醚加标回收率为:86.6%~98.9%。

6个实验室分别重复测定加标浓度为100 μg/L的统一工业废水样品,甲基叔丁基醚加标回收率为:94.3%~107%;加标回收率最终值为:101%±9.8%。苯甲醚加标回收率为:83.7%~102%;加标回收率最终值为:94.6%±13.0%。

表 1.30 校准控制指标数据汇总表

实验室编号	目标化合物	曲线范围	校准曲线相关系数	中间点浓度测定偏差	平均相对响应因子	中间点浓度测定偏差
1 海南	甲基叔丁基醚	1~20	0.9994	2.2%	/	/
		20~200	0.9998	1.8%	/	/
	苯甲醚	1~20	0.9992	2.6%	/	/
		20~200	0.9998	3.3%	/	/
2 辽宁	甲基叔丁基醚	1~20	/	/	10.8%	-15.0%
		20~200	/	/	14.2%	-5.0%
	苯甲醚	1~20	/	/	14.2%	-15.0%
		20~200	/	/	16.0%	-4.6%
3 鞍山	甲基叔丁基醚	1~20	0.997	-16.0%	/	/
		20~200	/	/	13.3%	-9.0%
	苯甲醚	1~20	/	/	15.7%	-2.8%
		20~200	0.998	-16.0%	/	/
4 四川	甲基叔丁基醚	1~20	/	/	18.1%	0.4%
		20~200	/	/	4.8%	1.2%

实验室编号	目标化合物	曲线范围	校准曲线相关系数	中间点浓度测定偏差	平均相对响应因子	中间点浓度测定偏差
	苯甲醚	1~20	/	/	15.6%	0.1%
		20~200	/	/	7.5%	0.4%
5 河南	甲基叔丁基醚	1~20	/	/	6.8%	-5.0%
		20~200	0.997	-8.8%	/	/
	苯甲醚	1~20	/	/	10.7%	5.0%
		20~200	0.997	-18.8%	/	/
6 哈尔滨	甲基叔丁基醚	1~20	0.9998	6.6%	/	/
		20~200	0.9995	11.2%	/	/
	苯甲醚	1~20	0.9952	15.6%	/	/
		20~200	0.9959	2.4%	/	/

注：/表示未进行计算。

结论：6个实验室校准曲线拟合方式分为线性拟合和平均相对响应因子，线性拟合的曲线相关系数范围为：0.9952~0.9998，中间点浓度测定偏差范围为：-18.8%~15.6%；平均相对响应因子的相对标准偏差范围为：4.8%~18.1%，中间点浓度测定偏差范围为：-15.0%~5.0%。

1.3 方法验证结论

6个实验室参加了方法验证工作，方法各项特性指标均达到预期要求，按照《测量方法与结果的准确度（正确度与精密度）第2部分：确定标准测量方法重复性与再现性的基本方法》（GB/T 6379.2-2004）进行了离群数据检验，验证数据无取舍。

1.3.1 方法检出限和测定下限

6个实验室对方法的检出限和测定下限进行了验证。

以4倍检出限作为测定下限。

当取样体积为5 ml，采用6个实验室中最高的检出限作为方法检出限，各目标化合物的方法检出限和测定下限见表 1.31，方法检出限满足环境质量标准对苯甲醚和甲基叔丁基醚的限值规定。

表 1.31 方法检出限和测定下限

序号	化合物名称	CAS No.	检出限 (μg/L)	测定下限 (μg/L)
1	甲基叔丁基醚	1634-04-4	0.3	1.2
2	苯甲醚	100-66-3	0.4	1.6

1.3.2 精密度

6个实验室分别重复测定目标化合物加标浓度为2.0 µg/L、50.0 µg/L和180 µg/L的空白加标样品6次,甲基叔丁基醚实验室内相对标准偏差分别为:3.2%~8.0%、1.7%~5.3%和1.0%~4.6%。苯甲醚实验室内相对标准偏差分别为:2.3%~9.1%、1.6%~4.5%和1.6%~5.5%。

6个实验室分别重复测定目标化合物加标浓度为2.0 µg/L的地表水和地下水样品6次,甲基叔丁基醚实验室内相对标准偏差分别为:4.9%~11%和4.4%~9.1%。苯甲醚实验室内相对标准偏差分别为:3.1%~8.7%和3.5%~12%。

6个实验室分别重复测定目标化合物加标浓度为2.0 µg/L的统一海水样品6次,甲基叔丁基醚实验室内相对标准偏差为:4.6%~9.2%;实验室间相对标准偏差为:16%;重复性限为:0.4 µg/L;再现性限为:0.9 µg/L。苯甲醚实验室内相对标准偏差为:4.7%~8.8%;实验室间相对标准偏差为:14%;重复性限为:0.4 µg/L;再现性限为:0.8 µg/L。

6个实验室分别重复测定目标化合物加标浓度为50.0 µg/L的生活污水样品6次,甲基叔丁基醚实验室内相对标准偏差为:1.4%~7.5%。苯甲醚实验室内相对标准偏差为:1.6%~8.3%。

6个实验室分别重复测定目标化合物加标浓度为100 µg/L的统一工业废水样品6次,甲基叔丁基醚实验室内相对标准偏差为:2.3%~4.7%;实验室间相对标准偏差为:4.8%;重复性限为:10 µg/L;再现性限为:17 µg/L。苯甲醚实验室内相对标准偏差为:1.9%~3.7%;实验室间相对标准偏差为:7.1%;重复性限为:12 µg/L;再现性限为:31 µg/L。

6个实验室方法验证结果的精密度的统计分析结果见表1.32。

表 1.32 精密度数据汇总

序号	化合物名称	样品类型	浓度(µg/L)	实验室内相对标准偏差范围(%)	实验室间相对标准偏差范围(%)	重复性限(µg/L)	再现性限(µg/L)
1	甲基叔丁基醚	空白加标	2.0	3.2~8.0	/	/	/
		空白加标	50.0	1.7~5.3	/	/	/
		空白加标	180	1.0~4.6	/	/	/
		地表水	2.0	4.9~11	/	/	/
		地下水	2.0	4.4~9.1	/	/	/
		海水	2.0	4.6~9.2	16	0.4	0.9
		生活污水	50.0	1.4~7.5	/	/	/
		工业废水	100	2.3~4.7	4.8	10	17
2	苯甲醚	空白加标	2.0	2.3~9.1	/	/	/
		空白加标	50.0	1.6~4.5	/	/	/
		空白加标	180	1.6~5.5	/	/	/
		地表水	2.0	3.1~8.7	/	/	/
		地下水	2.0	3.5~12	/	/	/
		海水	2.0	4.7~8.8	14	0.4	0.8
		生活污水	50.0	1.6~8.3	/	/	/
		工业废水	100	1.9~3.7	7.1	12	31

注: /表示不需要进行计算。

1.3.3 正确度

6个实验室分别测定目标化合物加标浓度为2.0 μg/L、50.0 μg/L和180 μg/L的空白加标样品，甲基叔丁基醚加标回收率分别为：80.0%~115%、93.6%~105%和97.2%~107%。苯甲醚加标回收率分别为：85.0%~115%、80.8%~97.6%和93.9%~106%。

6个实验室分别重复测定目标化合物浓度为2.0 μg/L的地表水和地下水加标样品，甲基叔丁基醚加标回收率分别为：83.3%~111%和80.0%~101%。苯甲醚加标回收率分别为：85.0%~104%和70.0%~96.9%。

6个实验室分别重复测定目标化合物加标浓度为2.0 μg/L的统一海水样品，甲基叔丁基醚加标回收率为：75.0%~113%；加标回收率最终值为：96.1%±29.0%。苯甲醚加标回收率为：75.0%~111%；加标回收率最终值为：97.9%±25.2%。

6个实验室分别重复测定目标化合物浓度为50.0 μg/L的生活污水加标样品，甲基叔丁基醚加标回收率为：93.0%~110%。苯甲醚加标回收率为：86.6%~98.9%。

6个实验室分别重复测定加标浓度为100 μg/L的统一工业废水样品，甲基叔丁基醚加标回收率为：94.3%~107%；加标回收率最终值为：101%±9.8%。苯甲醚加标回收率为：83.7%~102%；加标回收率最终值为：94.6%±13.0%。

6个实验室方法验证结果的正确度的统计分析结果见表1.32。

表 1.32 正确度数据汇总

序号	化合物名称	样品类型	加标浓度 (μg/L)	加标回收率 范围 (%)	\bar{P} (%)	S_p	$\bar{P} \pm 2S_p$ (%)
1	甲基叔丁基醚	空白加标	2.0	80.0~115	/	/	/
			50.0	93.6~105	/	/	/
			180	97.2~107	/	/	/
			2.0	83.3~111	/	/	/
			2.0	80.0~101	/	/	/
			2.0	75.0~113	96.1	14.5	96.1±29.0
			50.0	93.0~110	/	/	/
			100	94.3~107	101	4.9	101±9.8
2	苯甲醚	空白加标	2.0	85.0~115	/	/	/
			50.0	80.8~97.6	/	/	/
			180	93.9~106	/	/	/
			2.0	85.0~104	/	/	/
			2.0	70.0~96.9	/	/	/
			2.0	75.0~111	97.9	12.6	97.9±25.2
			50.0	86.6~98.9	/	/	/
			100	83.7~102	94.6	6.5	94.6±13.0

注：/表示不需要计算。