

附件 3

**《水质 丁基黄原酸的测定 吹扫捕集/气相色谱-质谱法》**

**（征求意见稿）**

**编制说明**

《水质 丁基黄原酸的测定 吹扫捕集/气相色谱-质谱法》编制组

二〇一六年十月

项目名称：水质 丁基黄原酸的测定 吹扫捕集/气相色谱-质谱法

承担单位：中国环境监测总站

编制组主要成员：吕怡兵、朱红霞、谭丽、陈焯、邢冠华

标准所技术管理负责人：戴天有、王海燕

监测司项目负责人：曹勤、张朔

# 目 录

|                               |    |
|-------------------------------|----|
| 1 项目背景.....                   | 1  |
| 1.1 任务来源.....                 | 1  |
| 1.2 工作过程.....                 | 1  |
| 2 标准制修订的必要性分析.....            | 2  |
| 2.1 丁基黄原酸的环境危害.....           | 2  |
| 2.2 相关环保标准和环保工作的需要.....       | 4  |
| 3 国内外相关分析方法研究.....            | 4  |
| 3.1 主要国家、地区及国际组织相关分析方法研究..... | 4  |
| 3.2 国内相关分析方法研究.....           | 4  |
| 3.3 丁基黄原酸方法标准现状与定位.....       | 6  |
| 4 标准制修订的基本原则和技术路线.....        | 7  |
| 4.1 标准修订的基本原则.....            | 7  |
| 4.2 标准的适用范围和主要技术内容.....       | 7  |
| 4.3 标准修订的技术路线.....            | 8  |
| 5 方法研究报告.....                 | 9  |
| 5.1 方法研究的目标.....              | 9  |
| 5.2 方法原理.....                 | 9  |
| 5.3 试剂和材料.....                | 10 |
| 5.4 仪器和设备.....                | 12 |
| 5.5 样品.....                   | 12 |
| 5.6 分析.....                   | 18 |
| 5.7 方法验证.....                 | 26 |
| 6 与开题报告的差异说明.....             | 28 |
| 7 标准实施建议.....                 | 28 |
| 8 参考文献.....                   | 28 |
| 附件：方法验证报告.....                | 31 |

# 《水质 丁基黄原酸的测定 吹扫捕集/气相色谱-质谱法》

## 编制说明

### 1 项目背景

#### 1.1 任务来源

为配套环境保护部“三大体系”能力建设工作的开展，完善分析方法标准体系，2014年7月环境保护部办公厅以《关于开展2014年度国家环境保护标准项目实施工作的通知》（环办函〔2014〕411号）下达了制定《水质 丁基黄原酸的测定 吹扫捕集/气相色谱-质谱法》分析方法标准的任务，项目统一编号为2014-43，由中国环境监测总站承担标准制定工作。

#### 1.2 工作过程

##### 1.2.1 成立标准编制组

2014年7月，中国环境监测总站在接到《水质 丁基黄原酸的测定 吹扫捕集/气相色谱-质谱法》国家环保标准制订任务下达后，立即成立标准编制小组，小组成员主要包括对该项目分析经验丰富、多年从事吹扫捕集/气相色谱-质谱分析工作的同志以及熟悉标准制修订工作的人员。

##### 1.2.2 查询国内外相关标准和资料调研

2014年8月，本标准编制组成员根据《国家环境保护标准制修订工作管理办法》（国家环境保护总局公告2006年第41号）的相关规定，查询和收集国内外相关标准和文献资料，确立了建立新标准的指导思想，并对现有各种方法和监测工作需求开展广泛而深入的调查研究，对比、筛选后初步提出工作方案和标准研究技术路线，结合现有实验室仪器水平和分析研究实验条件等制订了实验方案。

##### 1.2.3 开题论证，制定标准制定的技术路线

2015年1月5日，由环境保护部科技标准司在北京组织召开了本标准的开题论证会，标准项目编制组提交了项目的开题论证报告及标准文本草案，并对标准制定目标及技术方案进行报告。开题论证专家组通过质询、讨论，认为本标准定位准确，适用范围合理，主要内容及编制标准的技术路线可行，同时提出具体修改意见。修改意见主要有：①在“标准制修订的必要性分析”中补充丁基黄原酸的理化性质；补充方法技术路线；②开展样品保存条件的研究实验；条件优化时，样品选择应该满足排放标准要求，深入开展方法干扰和消除内容

的研究；定量方法为内标法；③选择低、中、高浓度并覆盖方法适用范围的代表性样品，开展实验室内和实验室间的方法验证；④根据多家验证实验室验证结果确定质量保证与质量控制指标要求。

#### 1.2.4 开展实验研究工作，组织方法验证

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，对方法各项技术参数和条件进行优化实验，确定具体的标准方法技术细节及检出限、测定下限、实验室内的精密度等方法特性指标、质控指标，在此基础上编写方法标准草案和编制说明。2015年6月至12月组织6家有资质的实验室对该方法的适用性进行了方法验证，并编写了方法验证报告。

#### 1.2.5 编写标准征求意见稿和编制说明（含方法验证报告）

标准编制组于2016年2月编制完成并提交标准征求意见稿、编制说明及方法验证报告，待公开征求意见。

## 2 标准制修订的必要性分析

### 2.1 丁基黄原酸的环境危害

#### 2.1.1 丁基黄原酸的理化性质

黄原酸盐(Xanthate)在常温下为浅黄色至黄色粉状或棒粒状固体，俗称“黄药”，由Keller发明于20世纪20年代，通式为： $\text{ROC}(=\text{S})\text{SM}$ ，式中R通常为 $\text{C}_{1-8}$ 的烷基，M通常为K、Na和Zn等金属离子。黄药密度在 $1.3\sim 1.7\text{g}/\text{cm}^3$ 之间，熔点约 $200^\circ\text{C}$ 。常使用的黄原酸盐包括丁基黄原酸盐、乙基黄原酸盐、异丙基黄原酸盐、戊基黄原酸盐等<sup>[1,2]</sup>。

其中丁基黄原酸盐(钾盐或钠盐)，分子式为 $\text{C}_5\text{H}_9\text{OS}_2\text{K}/\text{Na}$ ，结构式见图1，其易燃、易吸潮、易溶于水并在水中解离，在酸性介质中碳氧键断裂分解成丁醇和二硫化碳。丁基黄原酸能溶于5~6倍的乙醇，易溶于丙酮，微溶于乙醚。有刺激性臭味，嗅觉阈值为 $0.005\text{mg}/\text{L}$ ，味阈值为 $0.1\text{mg}/\text{L}$ 。

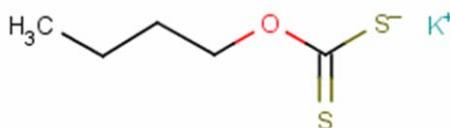


图1 丁基黄原酸钾的结构式

### 2.1.2 黄原酸盐的环境危害

所有品种的黄药均可作为泡沫浮选的捕收剂，且在这一领域的用量很大。乙基钠黄药和乙基钾黄药还可用作湿法冶金沉淀剂、医用药中间体乙基在农业上用于作物的干燥，在谷物收获前的适当时期喷施，可迅速降低其皮壳的水分含量，便于脱粒。异丙基钠黄药和异丙基锌黄药可用作橡胶硫化促进剂，多用于胶乳胶料和低温硫化胶浆，其活性高于二硫代氨基甲酸铵，突出特征是当乳胶中有氨存在时不发生早期硫化。还可用作医用防腐剂及杀菌剂，黄原酸钾是医药甲砒霉素的中间体，故也常用作分析试剂。

据报道，将黄药混合使用有利于提高选别指标。因随着黄药分子中碳原子数的增加，捕收力逐渐增强，选择性逐渐减弱。乙基黄药通常用于易浮硫化矿的优先浮选；乙基黄药与丁基(或异丁基)黄药的配合使用通常用于多金属硫化矿的浮选；为进一步提高金属的回收率，有时需加入戊基(或异戊基)黄药或己基黄药。周维志和张华邦<sup>[32]</sup>用混合黄药浮选铜录山硫化铜矿石、硫化-氧化铜矿石、氧化铜矿石和难选泥矿，所得的选别指标与单一使用异丁基黄药对比，在精矿品位相近或相同的条件下，铜回收率提高4%~6%、金回收率提高5%~9%、银回收率提高3%~5%、捕收剂用量减少25%~40%。

从生态毒理学上讲，黄药是矿上和选矿厂使用的药剂中最有危害的。研究表明<sup>[29,30]</sup>，浮萍在浓度为5mg/L的异丙基钠黄药中接触3d能造成100%的致死性，水螅在黄药中2~3h后，经过6d时间能生长出多于1个头。浓度为1mg/L的戊基钾黄药可导致虹鳟死亡，丁基黄原酸钠对草鱼胚胎、泥鳅胚胎、黑斑蛙胚胎等有强烈的致畸作用，畸形的主要症状为弯体和体表瘤状赘生物，瘤状赘生物溃破后可引起仔鱼死亡。有研究者应用丁基黄原酸对泥鳅胚胎及黑斑蛙胚胎进行了毒性研究<sup>[26,27]</sup>，试验时间24h，不引起畸形发生的最高浓度是0.32mg/L，在3.2mg/L浓度以上畸形个体达100%。除常见的畸形症状外，这种毒物还滞缓发育、孵化和色素形成。在高浓度下有急性毒性，96h TLm值（半数忍受限度）为18mg/L。对于黑斑蛙胚胎，试验时间96h致畸阈浓度为0.1mg/L，在10mg/L浓度以上畸形率为100%，在高浓度下有急性毒性，其96h TLm值为15mg/L。

黄药对人畜的毒性问题主要表现在伤及神经系统和肝脏器官，对造血系统也有不良影响。一般认为，在急性中毒性试验中，黄药对中枢神经系统具有明显的抑制作用，动物可死于呼吸衰竭；慢性毒性试验的病理改变，可导致肝脏和肾脏有不同程度的营养不良。且丁基黄原酸盐具有恶臭和毒性，即使浮选废水中残留极少量的黄药，也会使周围空气有异味，因此黄原酸严重污染水源和抑制水生生物生长，危害人体健康，并给农、林、牧、渔各业带来不同程度的危害。

## 2.2 相关环保标准和环保工作的需要

环境监测是环境保护工作的基础，环境监测数据是制定环境标准、编制法规、评定效益、对环境进行综合整治、实行宏观调控和管理的重要依据。在我国，因黄药对水生生物、畜禽及人类产生的可能毒害作用，该项目（丁基黄药，即丁基黄原酸）被列入多项地表水、生活饮用水、工业废水排放等标准中，主要包括：《地表水环境质量标准》(GB 3838-2002)中表3（集中式生活饮用水源地特定项目标准限值），规定丁基黄原酸标准限值为 0.005 mg/L；《生活饮用水卫生标准》(GB 5479-2006)中附录 A 表 A.1(生活饮用水水质参考指标及限值)，规定丁基黄原酸标准限值为 0.001mg/L；规定的项目之一，其标准值分别为 0.005 mg/L。《上海市污水综合排放标准》（DB31/199-2009）中表 2（第二类污染物排放限值），丁基黄原酸排放限值分三类：特殊保护水域标准为不得检出，一级标准为 0.02 mg/L，二级标准为 0.05 mg/L；《辽宁省污水排放标准》（DB21/1627 -2008）中直接排放的水污染物最高允许排放浓度 0.1 mg/L，排入处理厂的水污染物最高允许排放浓度 0.5 mg/L。

表 1 丁基黄原酸的环境质量标准和排放标准

| 标准                                   | 限值 (mg/L)                     |      |      |
|--------------------------------------|-------------------------------|------|------|
| 《地表水环境质量标准》<br>(GB 3838-2002)        | 0.005                         |      |      |
| 《生活饮用水卫生标准》<br>(GB 5479-2006)        | 0.001                         |      |      |
| 上海市地方标准《污水综合排放标准》<br>(DB31/199-2009) | 特殊保护水域标准                      | 一级标准 | 二级标准 |
|                                      | 不得检出                          | 0.02 | 0.05 |
| 《辽宁省污水排放标准》<br>(DB21/1627-2008)      | 直接排放：0.1mg/L<br>排入处理厂：0.5mg/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

目前，EPA、ISO、欧盟、日本的有关质量标准和排放标准中，由于没有丁基黄原酸这一控制指标，到目前为止，没有查到相关分析标准方法。

### 3.2 国内相关分析方法研究

在我国，丁基黄原酸被列入相关质量标准和排放标准中。目前队该项目的检测方法有铜试剂亚铜分光光度法、萃取比色法、紫外分光光度法、离子选择电极法、原子吸收分光光度

法、离子色谱法、液相色谱法、吹扫捕集气相色谱质谱法、液相色谱质谱法等。其方法的原理和特定比较见表 2 所示。国内已发布的监测方法标准是铜试剂亚铜分光光度法（GB 5750.8-2006）和紫外分光光度法（HJ756-2015），另有色金属行业标准中也有《黄药化学分析方法 乙酸铅滴定法测定黄原酸盐含量》（YS/T 271.1-1994）。在研的标准方法包括吹扫捕集气相色谱质谱法（统一编号为 2014-43）和液相色谱质谱法（统一编号为 2014-42）。

表 2 国内丁基黄原酸分析方法的比较

| 方法         | 原理  | 特点  | 测定范围          | 检出限        | 备注（出处）  |
|------------|---|---|---------------|------------|---|
| 铜试剂亚铜分光光度法 | 在盐酸羟胺还原体系中，当pH为5.2时，二价铜离子可被还原成亚铜离子。亚铜离子与丁基黄原酸盐络合生成黄原酸亚铜，被有机相萃取后，黄原酸亚铜再与铜试剂(DDTC)作用，生成更稳定的橙黄色铜试剂亚铜(二乙基二硫代氨基甲酸亚铜)，在波长436 nm处有最大吸收，其色度与丁基黄原酸盐含量成线性关系，符合朗伯-比尔定律 | 测总量；操作相对简便，投资设备少，便于推广普及，技术难点对技术经验要求高；但易受基体干扰，出现假阳性                                | 0~0.08 mg/L   | 0.002 mg/L | 《生活饮用水标准检验方法有机物指标》（GB/T5750.8-2006）朱红霞,许秀艳等.铜试剂亚铜分光光度法测定丁基黄原酸方法的探讨[J],光谱实验室, 2012.30(1): 341-348. |
| 紫外分光光度法    | 丁基黄原酸根在 301nm 处有最大吸收  | 测总量，操作简便，可用于丁基黄原酸废水的检测  | 0.5~12 mg/L   | 0.004 mg/L | 《水质 丁基黄原酸的测定 紫外分光光度法》(HJ756-2015)，标准起草单位是上海市环境监测中心。   |
| 乙酸铅滴定法     | 试样用水溶解，以亚硝基铁氰化钠为指示剂，用铁氰化钠氧化试样中的硫化物，再用乙酸铅滴定黄原酸盐，生成难溶于水的黄原酸铅沉淀，接近终点时，以玫瑰红酸钠为指示剂，继续滴定至肉红色为终点。  | 测总量，操作繁琐，需使用有毒有害试剂。适用于乙基、异丙基、正丁基、异丁基、戊基、异戊基及其他低碳烷基的钠黄药和钾黄药中的黄原酸盐的测定。一种黄原酸纯度的分析方法。 | —             | —          | 《黄药化学分析方法 乙酸铅滴定法测定黄原酸盐含量》（YS/T 271.1-1994）  |
| 液相色谱质谱法    | 极性分离  | 测组分，抗干扰强，灵敏，快速。但仪器昂贵、操作复杂，费用较高  | 0.05~100 μg/L | 0.2 μg/L   | 统一编号为 2014-42，已经经过开题论证，由大连市环境监测中心承担   |

|             |  |   |                |                  |   |
|-------------|--|---|----------------|------------------|---|
| 吹扫捕集气相色谱质谱法 | 丁基黄原酸在酸性条件下可分解成二硫化碳和丁醇,利用产物CS <sub>2</sub> 难溶于水的性质,采用吹扫捕集气相色谱质谱法间接测定丁基黄原酸。                   | 测总量,灵敏度高、检出限低,满足标准限值要求;质谱定性准确,克服了其他方法假阳性结果;且操作简单易掌握,具备良好的普适性。 | 0.25~10 μg/L   | 0.07 μg/L        | 王美飞等.吹扫捕集-气相色谱-质谱法测定水中痕量丁基黄原酸[J].中国环境监测,2011.27(增刊):12-14.                              |
| 原子吸收分光光度法   | 以铜试剂亚铜分光光度法为基础,通过萃取液中铜在火焰原子吸收中响应信号的高低间接测定丁基黄原酸的含量  | 测总量,不易受水样本体颜色的干扰,但应用于实际样品测定时本体金属离子的干扰较明显,需要加入络合剂掩蔽            | 0.02~0.08 mg/L | 0.002 mg/L       | 朱红霞,梁宵等,火焰原子吸收法测定丁基黄原酸,中国测试,2015.41(5):42-45.   |
| 离子色谱法       | 离子交换   | 操作简便,速度快,所用仪器普及,且测定线性范围宽,适用范围广,抗干扰能力强                         | 0.002~2 mg/L   | 0.001~0.002 mg/L | 方黎等.离子色谱法检测地表水中丁基黄原酸,现代科学仪器,011.2:72-73.<br>朱红霞,刀娟等,离子色谱法测定丁基黄原酸,中国测试,2015.41(4):36-38. |
| 液相色谱法       | 极性分离   | 前处理过程简便快捷,直接将样品过膜后即可上机测定,且检测时间短,测定效率较高                        | 1~20 μg/L      | 0.8~3.0 μg/L     | 彭涛,王超等.超高效液相色谱法快速检测地表水中丁基黄原酸[J],中国环境监测,2013,29(2):65-68.                                |
| 萃取比色法       | 酸性条件下,丁基黄原酸盐与SeCl <sub>4</sub> 反应,生成一种黄色的不溶于水的油状络合物,其在268nm处有最大吸收峰,根据吸光度的强弱来定量测定水样中丁基黄原酸盐的含量 | 过程繁琐,条件苛刻,使用有毒有害的有机溶剂   | 0.5~10 mg/L    | 1.2 μg/L         | 展卫红,曹雷等.萃取比色法测定水中的丁基黄原酸盐,污染防治技术,2007.20(3):83-85.                                       |

### 3.3 丁基黄原酸方法标准现状与定位

标准编制组经系统的文献调研、实际测定与多种方法的比对研究,对目前各监测方法的现状与定位认识如下:(1)铜试剂亚铜分光光度法在实际测试中很多监测站对该方法难于掌握,存在操作繁杂,在试剂加入量、加入顺序、反应时间控制等方面对技术经验要求高,且大量使用有毒有害的有机溶剂,危害分析人员健康,易造成环境二次污染,但鉴于其普适性高,宜保留发挥补充作用;(2)紫外分光光度法检的检出限为0.004mg/L,测定下限为0.016mg/L,高于地表水环境质量标准对丁基黄原酸的限值要求,仅适用于测定黄原酸含量较高的地表水、地下水、生活污水和工业废水;(3)有色金属行业的《乙酸铅滴定法测定黄原酸盐含量》(YS/T 271.1-1994)的方法是一种测定黄药纯度的分析方法,灵敏度低,不适用于环境样品中低浓度黄原酸的测定;(4)吹扫捕集气相色谱质谱测定黄原酸的方法操作简便易掌握,方法所需的吹扫捕集气相色谱质谱仪在全国范围内的省市级环境监测部门、科研

院所等非常普及，标准分析方法在全国范围内具备良好的普适性，可作为地表水、地下水和工业废水中黄原酸测定的普适方法，该方法可以作为黄原酸盐测定的主流方法；（5）液相色谱质谱法可进行丁基黄原酸的准确定量方法，可在现有标准方法出现假阳性结果以及黄原酸的种类鉴别方面发挥重要的作用。

## 4 标准制修订的基本原则和技术路线

### 4.1 标准修订的基本原则

本标准依据《国家环境保护标准制修订工作管理办法》、《标准编写规则 第4部分：化学分析方法》（GB/T20001.4-2001）、《标准化工作导则》（GB/T1.1-2000）及《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ/T 168-2010）的要求，国内同行业已使用的较成熟的参考文献。标准制（修）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环保标准和环保工作的要求。

目前国家环境质量标准中涉及水质中丁基黄原酸的有《地表水环境质量标准》（GB 3838-2002），其中规定的控制标准为 0.005 mg/L；《生活饮用水卫生标准》（GB 5479-2006）中规定的控制标准为 0.001 mg/L；《上海市污水综合排放标准》（DB31/199-2009）中表 2（第二类污染物排放限值），排放限值分三类：特殊保护水域标准为不得检出，一级标准为 0.02 mg/L，二级标准为 0.05 mg/L；《辽宁省污水排放标准》（DB21/1627 -2008）中直接排放的水污染物最高允许排放浓度 0.1 mg/L，排入处理厂的水污染物最高允许排放浓度 0.5 mg/L。

本标准方法的检出限为 0.04 μg/L，适用于地表水、地下水、工业废水中黄原酸的测定，因此完全确保本标准方法能满足国内相关环保标准和环保工作的要求。

4.1.2 方法准确可靠，满足各项方法特性指标的要求。

6 家方法验证实验室对低中高三个浓度的加标水样进行测试，精密度和准确度良好，数据详见附件一。同时也进行了单实验室内和 6 家实验室间的方法适用性检验实验，对不同城市的地表水、地下水、工业废水等进行了不同浓度的加标样品测试。

4.1.3 方法具有普遍适用性，易于推广使用。

本方法所需的分析仪器在全国范围内的地市级环境监测部门、高校、科研院所等非常普及，且灵敏度高、检出限低，满足标准限值要求，操作简单易掌握；故该标准分析方法在全国范围内，具备良好的普适性。

### 4.2 标准的适用范围和主要技术内容

#### (1) 标准的适用范围

本标准适用于地表水、地下水、工业废水中黄原酸的测定，满足《地表水环境质量标

准》、《上海市污水综合排放标准》等质量标准和排放标准限值的测定要求。

## (2) 标准的主要技术内容

本标准应用吹扫捕集气相色谱质谱法通过测定二硫化碳间接测定黄原酸，通过条件实验的优化确定相关技术参数。主要技术内容包括适用范围的确 定、仪器方法优化、干扰及消除、方法的准确度、精密度和方法的验证等。

本方法的主要技术难点是反应条件的控制与干扰的消除。黄原酸类化合物在碱性条件下可稳定存在，遇酸后迅速反应生成二硫化碳，因此，如何保证转化完全在本标准中需明确提出；二硫化碳是常见的挥发性有机污染物，如何规避本底干扰及其他物质的干扰、如何控制该物质在测试过程中的逃逸也是本标准需要解决的问题。

## 4.3 标准修订的技术路线

本标准的制定工作将依据《环境监测分析方法标准制修订技术导则》(HJ168-2010)的要求来严格执行。首先对国内外的分析方法进行调研，分析标准建立的可行性，然后将通过一系列实验建立完善样品采集和保存方法、样品分析条件，考察化合物的干扰情况、完成方法性能指标参数及质量保证和质量控制等内容，并进行方法验证，技术路线见图 2。

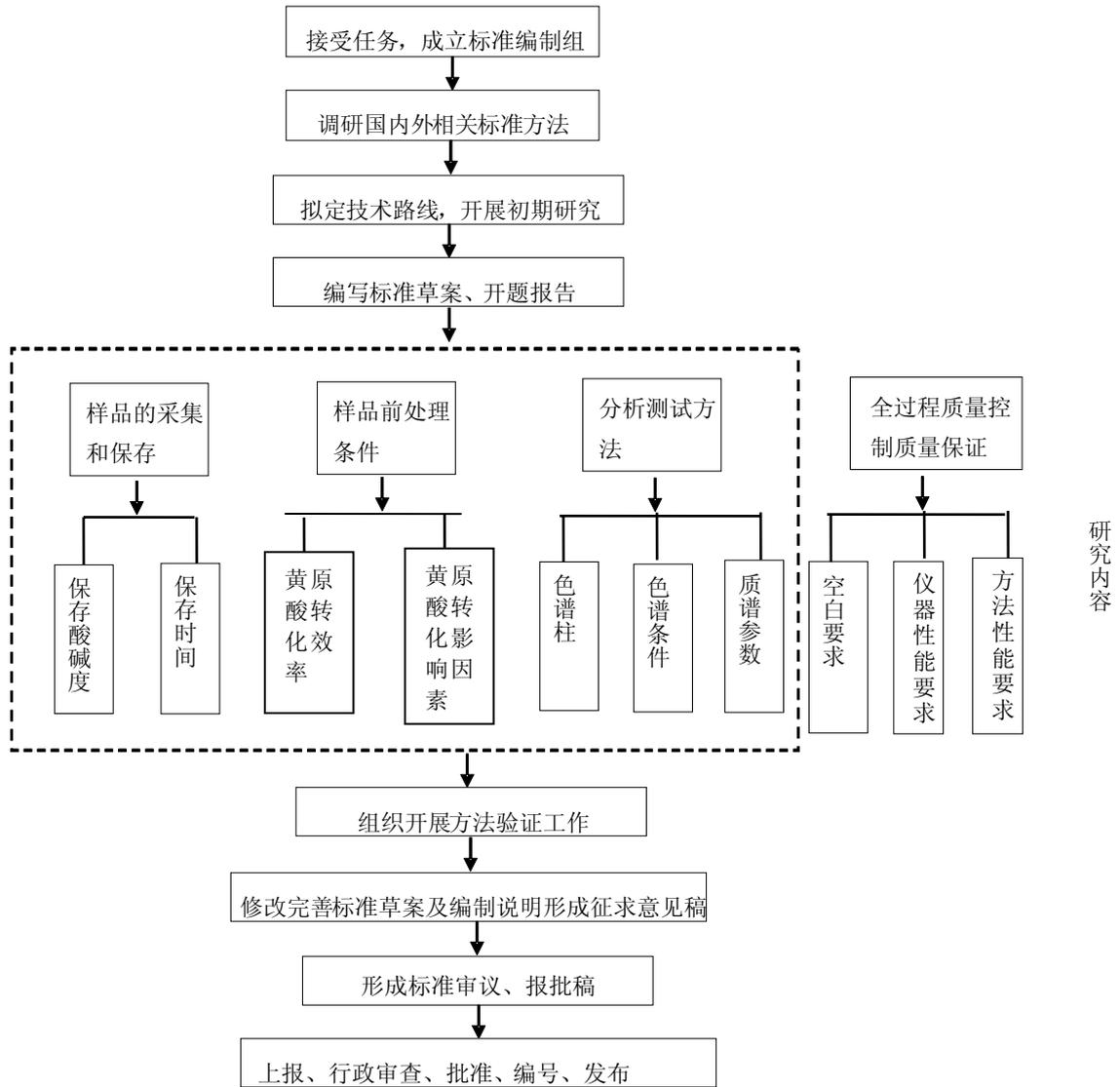


图 2 技术路线图

## 5 方法研究报告

### 5.1 方法研究的目标

本标准适用于地表水、地下水和工业废水中黄原酸的测定，以丁基黄原酸计。

吹扫管为 5ml 时，本方法的检出限为 0.04 $\mu\text{g/L}$ ，测定下限为 0.16 $\mu\text{g/L}$ 。

本方法标准可满足《地表水环境质量标准》、《生活饮用水卫生标准》、《上海市污水综合排放标准》和《辽宁省污水排放标准》的要求。

### 5.2 方法原理

黄原酸盐不稳定，遇酸后碳氧键断裂生成 $\text{CS}_2$ ，分解通式为： $\text{ROCSSK}(\text{Na})+\text{HCl}\rightarrow\text{CS}_2+\text{ROH}+\text{K}(\text{Na})\text{Cl}$ 。反应物黄原酸盐与反应产物 $\text{CS}_2$ 的物质的量之比为 1:1，在盐酸过量的情况

下，黄原酸可以反应生成等物质的量的CS<sub>2</sub>。

在选矿浮选剂中除常见的丁基黄原酸外还会用到乙基黄原酸等其他类型的黄原酸，故选用了六种黄原酸：乙基黄原酸、异丙基黄原酸、异丁基黄原酸、戊基黄原酸、异戊基黄原酸，分别配置  $2.0 \times 10^{-9}$  mol/L 的标准溶液，加酸后按照样品测定步骤平行测定 3 次，以黄原酸种类为横坐标，所生成CS<sub>2</sub>与内标氟苯的峰面积比值为纵坐标，得图 3 所示柱状图。可见每种黄原酸遇酸后均会分解成二硫化碳，分解迅速完全，且相同物质的量浓度的六种黄原酸所生成CS<sub>2</sub>的量相同。由于丁基黄原酸是地表水、饮用水环境质量标准中的限定项目，较常见，且各种黄原酸均有一定的环境危害，故选择以丁基黄原酸计。

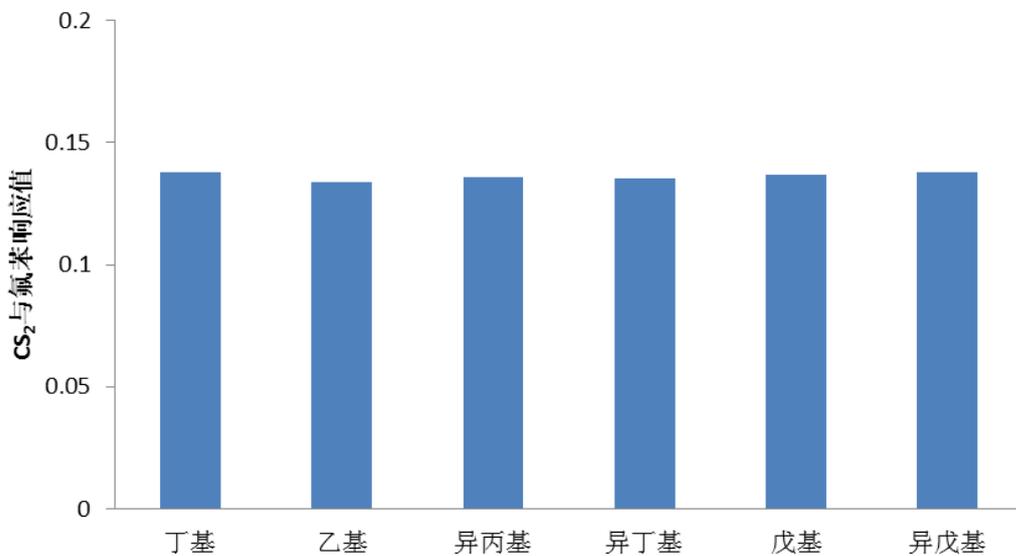


图 3 不同黄原酸测定响应值的比较

应用该原理，可通过测定CS<sub>2</sub>间接测定黄原酸总量。反应生成的CS<sub>2</sub>经高纯氦气（或氮气）吹扫后吸附于捕集管中，将捕集管加热并以高纯氦气反吹，被热脱附出来的CS<sub>2</sub>经气相色谱分离后，用质谱检测。根据保留时间和标准质谱图或特征离子相比较进行定性，内标法定量。

二硫化碳是常见的挥发性有机污染物，对二硫化碳测定的试剂材料、仪器设备、测试色谱和质谱条件等与《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》（HJ605-2011）标准相同。

### 5.3 试剂和材料

本标准所用试剂除另有说明，分析时均适用符合国家标准和分析纯化学试剂。各主要试剂浓度及配置方法如下：

5.3.1 空白试剂水：无二硫化碳干扰的二次蒸馏水或通过纯水设备制备的水，电阻率 $\geq 18 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}^{-1}$ ，其余指标符合GB/T 6682 中的一级标准。

5.3.2 盐酸溶液：1+1。

移取 10ml 浓盐酸至装有 10ml 空白试剂水（5.3.1）的具塞玻璃瓶中，混均。

5.3.3 氢氧化钠溶液： $\rho=400\text{g/L}$ 。

称取氢氧化钠固体 40g，用空白试剂水（5.3.1）溶解至 100ml

5.3.4 丁基黄原酸标准储备溶液： $\rho=100\text{mg/L}$ 。

准确称取 0.0132g 丁基黄原酸钾（ $\text{C}_4\text{H}_9\text{OCSSK}$ ，纯度 $\geq 95\%$ ），加 1 滴 400g/L 的氢氧化钠溶液（5.3.3），用空白试剂水（5.3.1）准确定容至 100ml。0~4°C 冷藏，可稳定保存两周。

考察了本标准储备液的稳定性。在第 1d、4d、16d、20d、28d、37d、52d 时用该储备液配制 0.2、2 和 10  $\mu\text{g/L}$  的标准溶液，以放置天数为横坐标，测定丁基黄原酸浓度为纵坐标绘制平滑线散点图，结果如图 4 所示，可见储备液放置约两周后测定值逐渐降低，一个月后所配置的三种浓度标准溶液响应值降低将近一半，故可以看出储备液的稳定保存时间为两周。

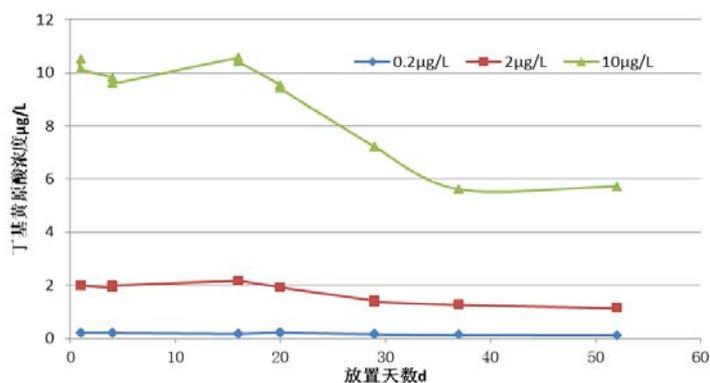


图 4 储备液放置天数的影响

5.3.5 丁基黄原酸使用液 1： $\rho=10 \text{ mg/L}$ 。

用空白试剂水（5.3.1）稀释丁基黄原酸储备液（5.3.4），现用现配。

5.3.6 丁基黄原酸使用液 2： $\rho=1.0 \text{ mg/L}$ 。

用空白试剂水（5.3.1）稀释丁基黄原酸使用液 1（5.3.5），现用现配。

5.3.7 内标溶液：氟苯， $\rho=10 \mu\text{g/mL}$ 。

用甲醇（5.3.10）稀释氟苯内标标准溶液（5.3.10）。

5.3.8 载气：氦气，纯度 $\geq 99.999\%$ 。

5.3.9 甲醇：农残级。

5.3.10 氟苯内标标准溶液： $\rho=100$  mg/L，溶剂为甲醇，市售有证标准溶液。

5.3.11 五水合硫代硫酸钠：分析纯。

## 5.4 仪器和设备

### 5.4.1 气相色谱-质谱联用仪

具分流/不分流进样口，可程序升温，质谱带 EI 源。质谱部分产生的 4-溴氟苯的质谱图必须满足表 3 的要求。具有 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。

表 3 4-溴氟苯关键离子丰度标准

| 质量  | 离子丰度标准        | 质量  | 离子丰度标准            |
|-----|---------------|-----|-------------------|
| 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%   |
| 174 | 大于质量 95 的 50% |     |                   |

### 5.4.2 吹扫捕集装置

吹扫装置能直接连接到色谱部分，并能自动启动色谱，应带有 5 ml 的吹扫管。捕集管使用 1/3Tenax、1/3 硅胶、1/3 活性炭混合吸附剂或其他等效吸附剂，但必须满足相关质量控制要求。

5.4.3 色谱柱：石英毛细管柱，60 m×0.20 mm，内涂 6%腈丙苯基/94%二甲基聚硅氧烷，膜厚 1.12  $\mu\text{m}$ 。或其它等效毛细管柱。

5.4.4 样品瓶：40 ml 棕色玻璃瓶，螺旋盖（带具聚四氟乙烯涂层密封垫）。用纯净水洗净后于 150  $^{\circ}\text{C}$  烘 3 h，置于干燥器中备用。样品瓶需保证密封性良好，避免  $\text{CS}_2$  散逸。样品采集时需直接选用该瓶，加酸及内标时用针式刻度进样针添加。

5.4.5 容量瓶：A 级，50ml 和 100 ml。

5.4.6 进样针：10 $\mu\text{L}$  和 50 $\mu\text{L}$  进样针，用于添加内标和盐酸，具耐酸聚四氟乙烯活塞。

5.4.7 一般实验室常用仪器和设备，如移液器、烧杯等。

## 5.5 样品

### 5.5.1 样品的采集

参照 HJ/T 91-2002 和 HJ/T 164-2004 的相关规定进行水样采集。

在 40 ml 样品瓶（5.4.4）中预先加入 10~100  $\mu\text{L}$  400g/L 氢氧化钠溶液（5.3.3），采样后使水样  $\text{pH}>10$ 。水样过满，用进样针添加内标和盐酸时容易喷出，故样品采满后带回实验室需

先用进样针取出 200  $\mu\text{l}$ ，再添加内标和盐酸。

所有样品均采集平行双样，每批样品应带一个全程序空白。

### 5.5.2 样品的保存

样品存放区域应无二硫化碳干扰，样品采集后于 2~5 $^{\circ}\text{C}$  避光密封保存，1d 内分析完毕。如需保存，应加 5~20mg 五水合硫代硫酸钠，2~5 $^{\circ}\text{C}$  下可保存 15 天。

### 5.5.3 黄原酸转化效率的研究

根据黄原酸分解通式： $\text{ROCSSK}(\text{Na})+\text{HCl}\rightarrow\text{CS}_2+\text{ROH}+\text{K}(\text{Na})\text{Cl}$ ，反应物黄原酸与反应产物 $\text{CS}_2$ 的物质的量之比为 1:1，在盐酸过量的情况下，黄原酸可以反应生成等物质的量的 $\text{CS}_2$ 。

用 40ml 采样瓶依次配置 1.0 和 10 $\mu\text{g/L}$  的 $\text{CS}_2$ 标准溶液，其物质的量浓度分别是  $1.32\times 10^{-8}\text{mol/L}$ 、 $13.2\times 10^{-8}\text{mol/L}$ 。

另配置三种等物质的浓度的丁基黄原酸溶液，对应质量浓度为 2.0 和 20 $\mu\text{g/L}$ ，分别加入 20 $\mu\text{l}$  1+1 盐酸。

将上述 $\text{CS}_2$ 标准溶液和丁基黄原酸标准溶液按照样品测定步骤平行测定 3 次，记录反应所得 $\text{CS}_2$ 的响应均值，如表 4 所示。 $\text{CS}_2$ 标准溶液响应均值与丁基黄原酸标准溶液响应均值的比值为 0.94 和 0.91，丁基黄原酸标准溶液响应均值要稍高于 $\text{CS}_2$ 标准溶液响应均值，且由 5.2 方法原理可知等物质的量浓度的不同黄原酸所生成 $\text{CS}_2$ 的量相同，故可判断遇酸后黄原酸完全转化成 $\text{CS}_2$ 。

表 4 等物质的量浓度 $\text{CS}_2$ 和丁基黄原酸标准溶液测定值的比较

| $\text{CS}_2$ 和丁基黄原酸标准溶液的物质的量浓度 (mol/L) | $1.32\times 10^{-8}$ | $13.2\times 10^{-8}$ |
|---|----------------------|----------------------|
| $\text{CS}_2$ 标准溶液响应均值 (A)              | 139713               | 1992442              |
| 丁基黄原酸标准溶液响应均值 (B)                       | 148482               | 2199127              |
| A/B                                     | 0.94                 | 0.91                 |

### 5.5.4 黄原酸转化影响因素的研究

#### (1) 盐酸加入时间的影响

水中的丁基黄原酸遇酸后即会加速分解成 $\text{CS}_2$ 和丁醇，且 $\text{CS}_2$ 难溶于水，易挥发。因此向水样中加入盐酸后需迅速密封，并及时测定，避免 $\text{CS}_2$ 的挥发造成测定结果偏低。本实验室选用进样针加酸。

#### (2) pH 的影响

如 5.2.2 中 (1) 所示，当样品 $\text{pH}<5$  时，丁基黄原酸的测定浓度趋于零，即向样品中加

入盐酸没有CS<sub>2</sub>生成，丁基黄原酸已经完全分解成CS<sub>2</sub>。故溶液pH<5 即可使黄原酸完全转化生成CS<sub>2</sub>。

### (3) 盐酸加入量的影响

向浓度为 2 μg/L 和 20 μg/L 的两种丁基黄原酸标准溶液加入不同体积的 1+1 盐酸，结果如图 6 所示。图 5 中两曲线较为平缓，可见酸的加入量对同浓度的标准溶液测定影响较小。

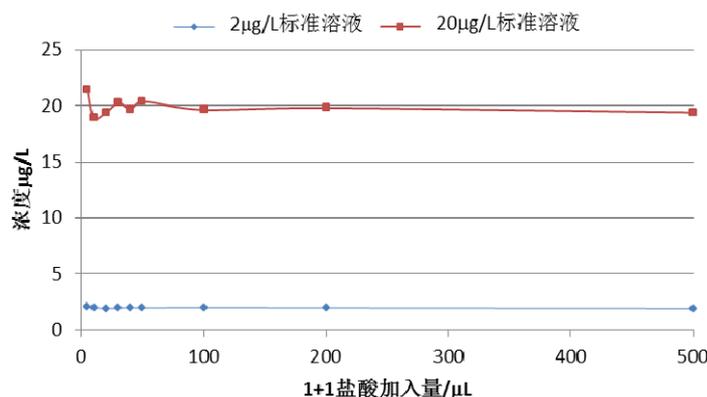


图 5 2 μg/L 和 20 μg/L 的两种丁基黄原酸标准溶液测定后的峰面积比较

对于实际水样，由于其中基体复杂，为满足水样一般需要添加的酸量比纯水要高，如本实验室向加标量分别为 2 μg/L 和 20 μg/L 的某地表水样品中加入不同体积的盐酸，如图 6 所示，对该样品，需加入酸体积>30μL 才能满足测定要求。用 pH 试纸粗测了反应后样品瓶中残余液的 pH，其 pH<5，后又考查了其他两种不同样品（地下水和工业废水）的加酸量，结果表明加酸既要是完全中和样品中的碱也要使溶液 pH<5，方能避免加酸量不足导致的测定结果偏低。针对标准制定过程中遇到的不同种类样品，编制组最终选择标准溶液和样品的加酸量为 100μL。

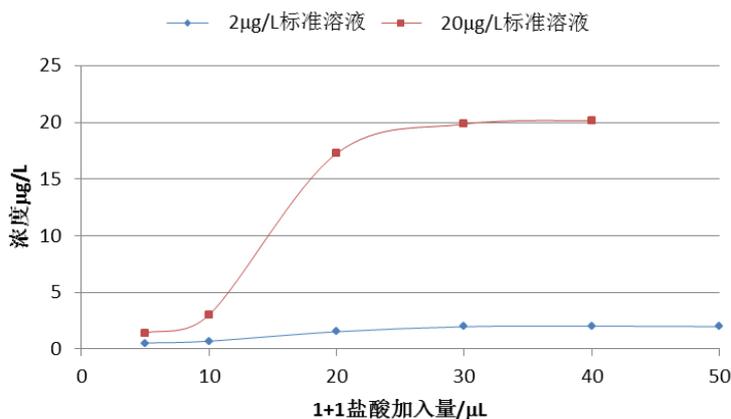


图 6 加标量为 2 μg/L 和 20 μg/L 的两种地表水测定后的峰面积比较

#### (4) 干扰和消除

采集了 1 种地表水样品和 1 种废水样品(采矿业废水),向其中添加 10 $\mu\text{g/L}$  丁基黄原酸,结果如表 5 所示,可见加标后所测定的回收率明显偏低,废水及浑浊地表水中成分较为复杂,造成回收率偏低的影响因素有:水样中重金属的络合作用、电导率影响、被氧化性物质氧化等原因。针对以上原因,依次进行消除干扰的讨论。

表 5 实际样品加标测试数据

|     | 6 次测定值 (加标量为 10 $\mu\text{g/L}$ ) $\mu\text{g/L}$ |      |      |      |      |      | 平均值 $\mu\text{g/L}$ | 回收率% |
|-----|---|------|------|------|------|------|---------------------|------|
| 废水  | 0.73  | 0.94 | 0.99 | 0.95 | 1.11 | 0.10 | 0.95                | 9.5  |
| 地表水 | 0.22  | 0.76 | 0.85 | 0.79 | 0.74 | 0.71 | 0.67                | 6.7  |

##### ① 重金属影响

黄原酸盐作为金属浮选剂,对重金属有一定的络合作用,故考虑若水样中重金属离子浓度较高,会与黄原酸络合<sup>[17,34,35]</sup>,从而影响酸性条件下转化成 $\text{CS}_2$ 的效率。

用 ICP-MS 测定地表水中 24 种常见重金属,测定结果显示 Ba、Cu、Mn、Zn、Fe 五种金属浓度较高。故向 10  $\mu\text{g/L}$  丁基黄原酸标准中分别添加 0.01、0.1、1、10、100  $\mu\text{g/L}$  的 Ba、Cu、Mn、Zn 离子,以及浓度分别为 1.25、12.5、25、50 mg/L 的 Fe 离子,经吹扫捕集气相色谱质谱法测定后发现测定结果与标准溶液测定结果一致,可见五种常见金属离子对测定结果不影响。

##### ② 电导率影响

黄原酸遇酸生成二硫化碳的反应是有离子参与的反应,故考虑溶液电导率的强弱有可能会对反应平衡产生影响。研究向 10 $\mu\text{g/L}$ 丁基黄原酸标准溶液中添加不同质量的NaCl配置成不同电导率的溶液,按样品测定步骤进行测试。以电导率为横坐标,所生成 $\text{CS}_2$ 峰面积为纵坐标绘制平滑线散点图,结果如图 7 所示,可见电导率大于 5 时,测定的响应值逐渐降低。电导率对测定产生负干扰,若水样电导率大于 5 则需选用其它测定方法。

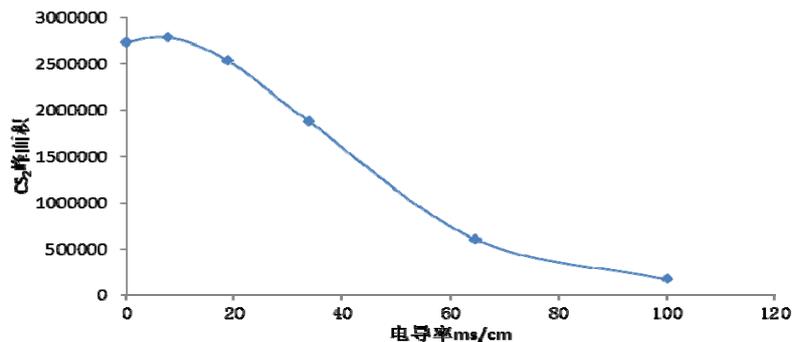


图 7 电导率对测定结果的影响

##### ③ 被氧化性物质氧化

黄原酸容易被氧化性物质氧化，氧化后会生成双黄药、醇类、碳酸氢根、单硫代碳酸根等<sup>[36]</sup>，故若水样中含氧化性物质，则容易使黄原酸降解，使测定结果偏低。为排除氧化性物质的影响，另选用2种地表水样品和1种含黄原酸的废水样品，向其中加入不同质量的具还原性的硫代硫酸钠。地表水样做加标回收实验，加标量为20 μg/L，废水样品直接测定。结果如图8和9所示。由图8可以看出，1号样品中加入5mg的硫代硫酸钠，2号样品中加入10mg的硫代硫酸钠即可使回收率升至80%以上，而硫代硫酸钠的加入不影响黄原酸标准溶液（绿线 ~“纯水+20μg/L”）的测定；由图9可以看出，向含有黄原酸的废水样品中加入0-20mg的硫代硫酸钠，黄原酸的测定值逐渐升高，加入量大于20mg后黄原酸测定值趋于稳定；鉴于过量的硫代硫酸钠（加入量>20mg）会与过量的盐酸反应生成硫沉淀（ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + 2\text{HCl} = 2\text{NaCl} + \text{H}_2\text{O} + \text{S}\downarrow + \text{SO}_2\uparrow$ ），导致吹扫管路堵塞，故加入5~20mg硫代硫酸钠即可排除样品本底中氧化性物质的干扰。

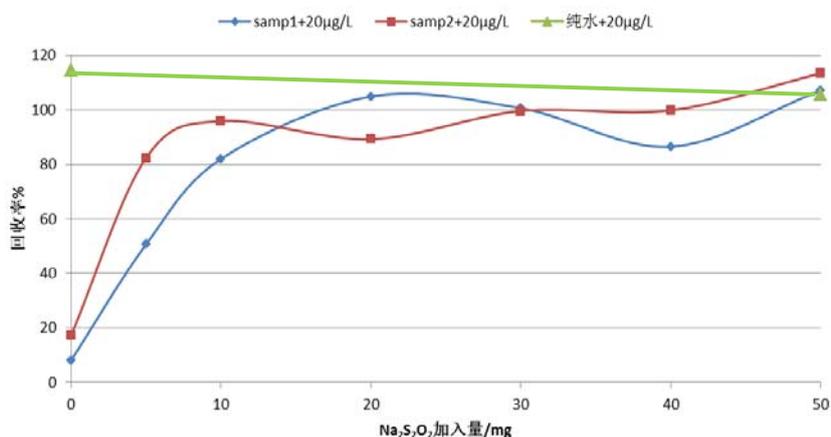


图8 硫代硫酸钠加入量对地表水加标回收率的影响

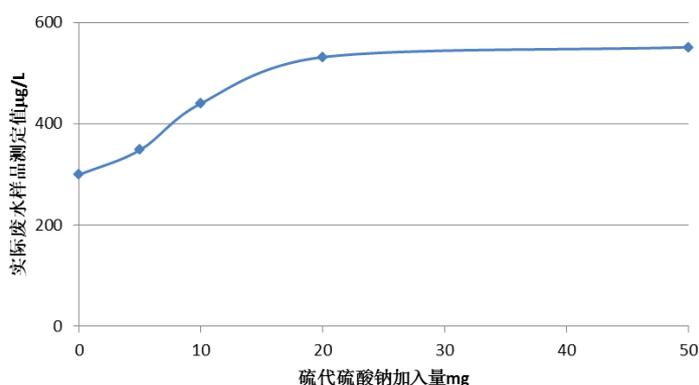


图9 硫代硫酸钠加入量对选矿废水测定浓度的影响

### 5.5.5 样品保存研究

研究了样品保存的 pH 和保存时间。

(1) pH 对样品保存的影响: 配制浓度为  $2\ \mu\text{g/L}$  和  $20\ \mu\text{g/L}$  丁基黄原酸模拟水样, 加入不同浓度的盐酸或 NaOH 溶液, 使体系 pH 分别为 3、5、7.4、8.4、9.4、10.4、11.1、12.1 和 13.1, 静置后按样品测定步骤进行测定, 以 pH 为横坐标, 测定所得丁基黄原酸浓度为纵坐标绘制平滑线散点图, 结果如图 10 所示。可见当  $\text{pH}>10$  时, 丁基黄原酸的测定值趋于稳定,  $\text{pH}<5$  时, 丁基黄原酸的测定值趋于零, 说明丁基黄原酸在酸性条件下不稳定, 碱性条件下当 pH 大于 10 时水中的黄原酸可稳定存在。

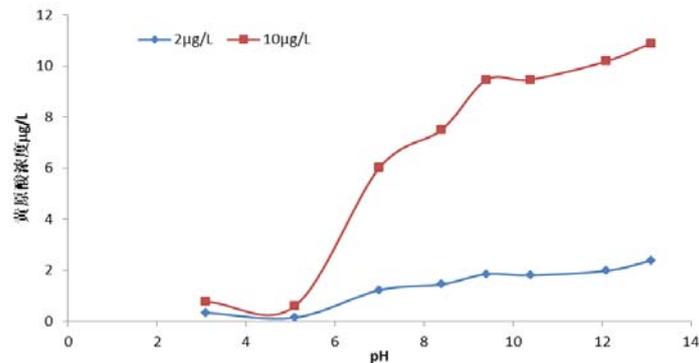


图 10 pH 对样品保存的影响

(2) 保存时间的影响: 向某地表水样中添加  $2\ \mu\text{g/L}$  和  $10\ \mu\text{g/L}$  的丁基黄原酸, 调节水样  $\text{pH}>10$ , 在 40ml 样品瓶中  $4^\circ\text{C}$  密封保存, 以放置天数为横坐标, 测定浓度为纵坐标绘制平滑线散点图, 结果如图 11 所示。可见随放置天数的增加, 加标样品测定值逐渐降低, 放置 5 天左右响应值降低到 50% 以下, 故建议若样品无需保存, 测定需在 1d 内完成。

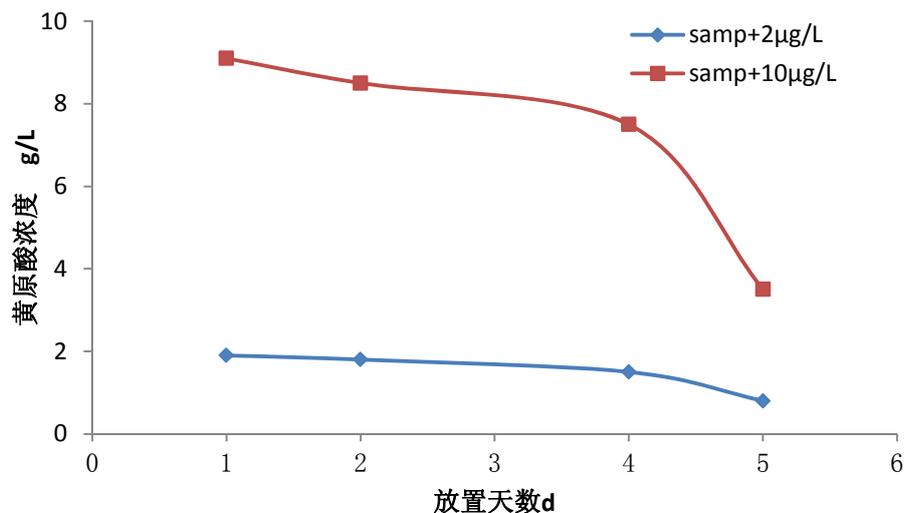


图 11 加标样品放置时间

样品如需保存, 则预先需在样品瓶中添加 5~20mg 五水合硫代硫酸钠, 向加标地表水样

品以及选矿废水中添加 20mg 五水合硫代硫酸钠，同样碱性低温密封保存，以放置天数为横坐标，测定浓度为纵坐标绘制平滑线散点图，结果如图 12 和 13 所示，可以看出，添加五水合硫代硫酸钠后样品测定值可稳定保持 15 天。

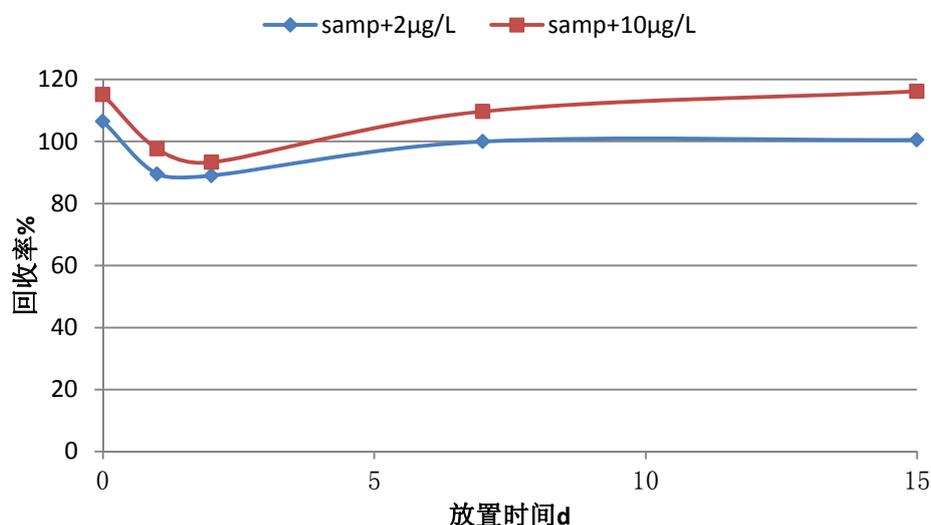


图 12 含硫代硫酸钠的加标地表水样品放置时间的影响

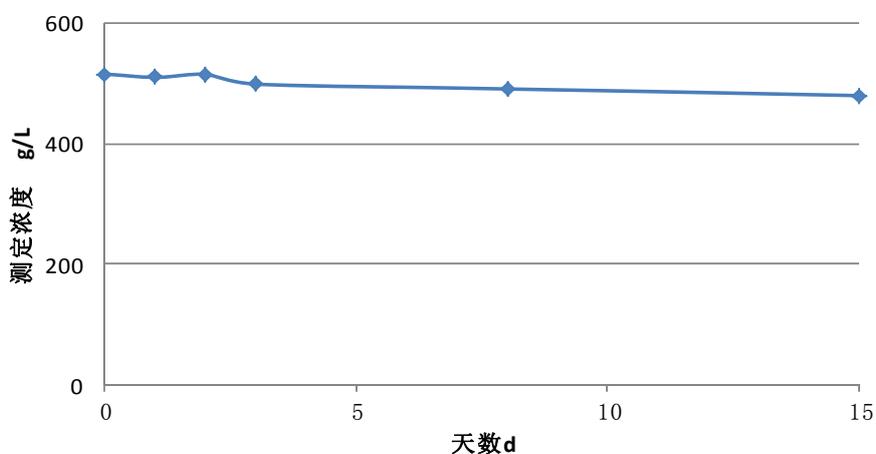


图 13 含硫代硫酸钠的废水样品放置时间的影响

## 5.6 分析

### 5.6.1 色谱及质谱条件的确定

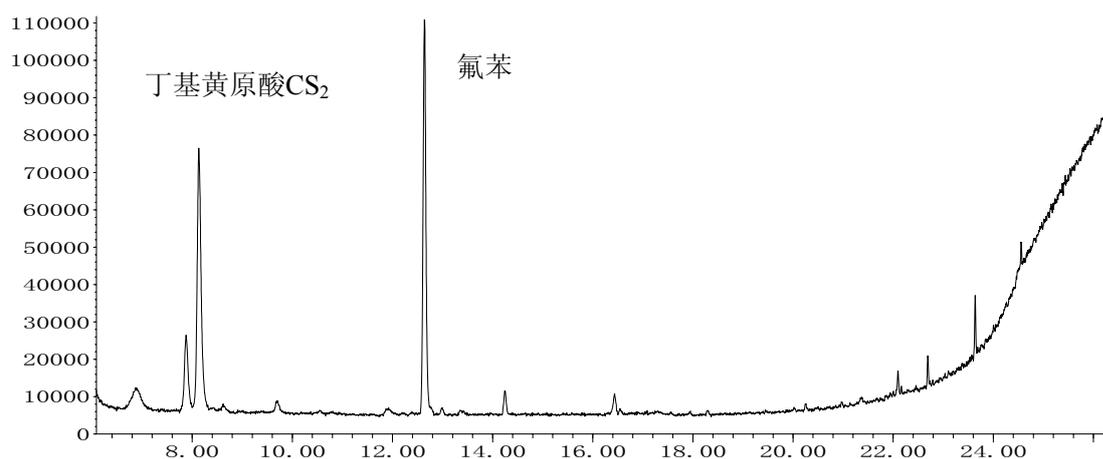
考虑到在地表水监测工作中该项目一般在全分析过程中开展，优先选择与 VOC 同等的测试条件。

选用两种色谱柱：强极性的 HP-INNOWAX(30m×0.32mm×0.25µm)和中等极性的 HP-VOCs (60m×0.2mm× 1.12µm)， 改变色谱条件如载气流速、分流比、升温速率等，得到

最佳的峰型后，两者的保留时间分别是 1.65min 和 8.26min，考虑到 HP-VOCs (60m×0.2mm×1.12μm)毛细管色谱柱在各级监测站均较为常用，故最终选用的毛细管色谱柱型号为 HP-VOCs (60m×0.2mm×1.12μm)。

最终确定的色谱及质谱条件是：色谱柱 HP-VOCs(60m×0.2mm×1.12μm)；色谱柱温度：40℃保持 1.0min，以 5℃/min 升至 120℃，保持 1.0min，再以 20℃/min 升至 250℃，保持 2.0min。载气：He (>99.999%)，流量 1.0ml/min。分流比 10:1。进样口温度 230℃。质谱条件：传输线温度 280℃，离子源EI，离子源温度 230℃，四级杆温度 150℃，全扫描模式，扫描范围是：30-300amu；选用内标法定量，内标选用 5μg/L 氟苯，溶剂延迟 6min，CS<sub>2</sub> 相对离子丰度高于 10% 的特征离子包括 76、32、44、78、38、77、64，氟苯相对离子丰度高于 10% 的特征离子包括 96、70、50、95、97、75、51、39、48、57。通过条件优化，所得总离子流图如图 14 所示。

丰度



时间—>

图 14 浓度为 18 μg/L 的丁基黄原酸 (CS<sub>2</sub>) 总离子流图

## 5.6.2 校准曲线的绘制

### (1) 低浓度校准曲线的绘制

地表水和水源水中丁基黄原酸的限值要求较低，故需绘制低浓度系列丁基黄原酸标准曲线。取 6 个 50ml 棕色容量瓶 (5.4.5)，分别移取一定量的丁基黄原酸标准溶液 (5.3.6)，加到装有碱性稀释水 (pH >10，1L 水中添加 200μl 400g/L 的氢氧化钠溶液) 的容量瓶中，定容至刻度，配制成标准溶液浓度分别为 0.2μg/L、0.5μg/L、1μg/L、2μg/L、10μg/L、20 μg/L，量取丁基黄原酸标准溶液 (5.3.8) 为 0.01ml、0.02ml、0.05ml、0.10ml、0.50ml、1.00ml；用进样针先加入 20μl 内标溶液 (5.3.6)，使内标浓度为 5 μg/L，再迅速加入 100μl 1+1 盐酸。然后按照仪器参考条件，从低浓度到高浓度依次测定，记录标准系列目标化合物的保留时间、

定量离子的响应值。进样分析后以二硫化碳和内标峰面积的比值为纵坐标，以丁基黄原酸质量为横坐标绘制标准曲线。如图 15 所示，曲线线性相关系数为 0.9994，相关性良好。

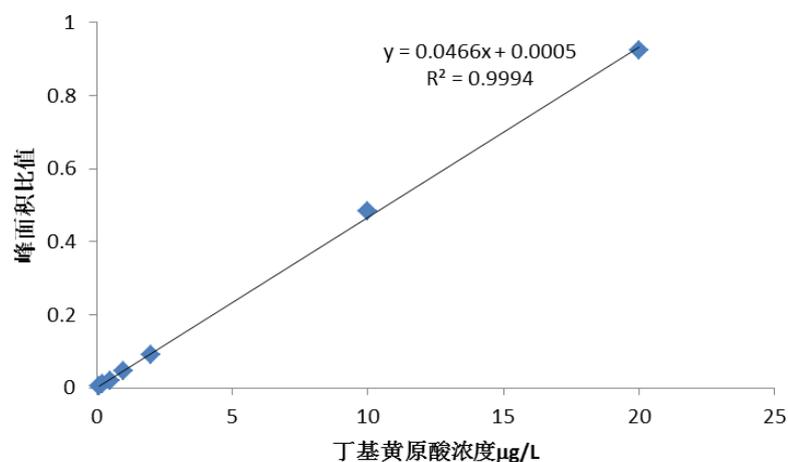


图 15 低浓度系列工作曲线

## (2) 高浓度校准曲线的绘制

废水中丁基黄原酸的限值要求较高，故需绘制高浓度系列丁基黄原酸标准曲线，取 6 个 50ml 棕色容量瓶 (5.4.5)，分别移取一定量的丁基黄原酸标准溶液 (5.3.5)，加到装有碱性稀释水 ( $\text{pH} > 10$ , 1L 水中添加 200 $\mu\text{l}$  400g/L 的氢氧化钠溶液) 的容量瓶中，定容至刻度，高浓度系列为 10.0 $\mu\text{g/L}$ 、20.0 $\mu\text{g/L}$ 、50.0 $\mu\text{g/L}$ 、100 $\mu\text{g/L}$ 、200 $\mu\text{g/L}$ 、500  $\mu\text{g/L}$ ，量取丁基黄原酸标准溶液 (5.3.5) 为 0.05 ml、0.10 ml、0.25 ml、0.50 ml、1.00 ml、2.50 ml 浓度分别为 10、20、50、100、200 和 500  $\mu\text{g/L}$ ，用进样针先加入 20 $\mu\text{l}$  内标溶液 (5.3.7)，使内标浓度为 5  $\mu\text{g/L}$ ，再迅速加入 100 $\mu\text{l}$  1+1 盐酸。然后按照仪器参考条件，从低浓度到高浓度依次测定，记录标准系列目标化合物的保留时间、定量离子的响应值。进样分析后以二硫化碳和内标峰面积的比值为纵坐标，以丁基黄原酸质量为横坐标绘制标准曲线。如图 16 所示，曲线线性相关系数为 1.000，相关性良好。

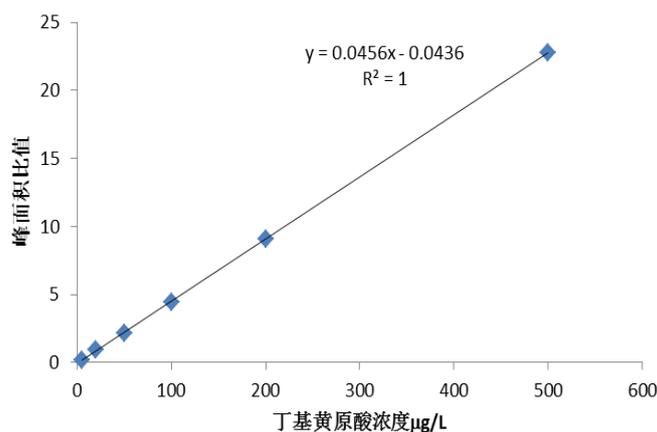


图 16 高浓度系列工作曲线

### 5.6.3 检出限

按照 HJ168-2010 对检出限的测试要求，首先进行了实验室空白实验测试，选用 5.3.1 空白试剂水，按照 5.6.2 标准溶液的测定步骤进行测试，测定结果为未检出。故方法检出限的测定选用低浓度标准溶液进行平行 7 次测定，按照样品分析的全部步骤，重复  $n$  ( $\geq 7$ ) 次空白试验，将各测定结果换算为样品中的浓度或含量，计算  $n$  次平行测定的标准偏差，按公式 (1) 计算方法检出限。

$$MDL = t(n-1, 0.99) \times S \quad (1)$$

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。

其中，当自由度为  $n-1$ ，置信度为 99%，当  $n$  为 7 时， $t(n-1, 0.99) = 3.143$ 。本研究对 0.1 µg/L 的标准溶液平行测定 7 次，计算标准偏差，查  $t$  值后，检出限结果见下表 6。依本方法，方法检出限为 0.02 µg/L，测定下限为 0.08 µg/L。

表 6 方法检出限及测定下限

| 平行样品编号                 |   | 试样<br>(浓度为 0.1 µg/L) |
|------------------------|---|----------------------|
| 测定结果<br>(µg/L)         | 1 | 0.102                |
|                        | 2 | 0.104                |
|                        | 3 | 0.103                |
|                        | 4 | 0.101                |
|                        | 5 | 0.104                |
|                        | 6 | 0.103                |
|                        | 7 | 0.118                |
| 平均值 $\bar{x}_i$ (µg/L) |   | 0.105                |
| 标准偏差 $S_i$ (µg/L)      |   | 0.006                |
| $t$ 值                  |   | 3.143                |

|                          |      |
|--------------------------|------|
| 检出限 ( $\mu\text{g/L}$ )  | 0.02 |
| 测定下限 ( $\mu\text{g/L}$ ) | 0.08 |
| 注: $i$ 为实验室编号。           |      |

#### 5.6.4 精密度和准确度

选用  $10\mu\text{g/L}$ 、 $18\mu\text{g/L}$  和  $100\mu\text{g/L}$  三个浓度的标准溶液进行精密度和准确度测试, 每个浓度平行测定 6 次, 计算平均值、标准偏差、相对标准偏差及相对误差, 具体如表 7 所示。方法的精密度在 1.5~5.9%, 准确度在 0~2.9%。

表 7 方法精密度和准确度测试结果

| 平行号                                     |   | 试样                        |                           |                            | 备注 |
|---|---|---------------------------|---------------------------|----------------------------|----|
|   |   | 含量 1<br>$10\mu\text{g/L}$ | 含量 2<br>$18\mu\text{g/L}$ | 含量 3<br>$100\mu\text{g/L}$ |    |
| 测定结果<br>( $\mu\text{g/L}$ )             | 1 | 10.2                      | 18.2                      | 110                        |    |
|   | 2 | 9.80                      | 18.2                      | 107                        |    |
|   | 3 | 10.1                      | 18.8                      | 108                        |    |
|   | 4 | 9.87                      | 17.9                      | 96.8                       |    |
|   | 5 | 9.95                      | 17.3                      | 97.5                       |    |
|   | 6 | 10.1                      | 17.6                      | 98.0                       |    |
| 平均值 $\bar{x}_i$ ( $\mu\text{g/L}$ )     |   | 10.0                      | 18.0                      | 103                        |    |
| 标准偏差 $S_i$ ( $\mu\text{g/L}$ )          |   | 0.154                     | 0.525                     | 6.06                       |    |
| 相对标准偏差 $RSD_i$                          |   | 1.5                       | 2.9                       | 5.9                        |    |
| 标准样品含量 ( $\mu\text{g/L}$ )              |   | 10                        | 18                        | 100                        |    |
| 相对误差 $RE_i$ (%)                         |   | 0.03                      | 0                         | 2.9                        |    |
| 注 1: 浓度 (含量) 1 < 浓度 (含量) 2 < 浓度 (含量) 3。 |   |                           |                           |                            |    |
| 注 2: $i$ 为实验室编号。                        |   |                           |                           |                            |    |

#### 5.6.5 实际样品测试

实际样品加标的测定: 采集 3 个不同类型水源地水、地表水、工业废水出口以及选矿工业废水进口, 水源地水和地表水加标浓度为  $0.5\mu\text{g/L}$ 、 $5\mu\text{g/L}$ 、 $18\mu\text{g/L}$ , 工业废水出口加标浓度为  $5\mu\text{g/L}$ 、 $50\mu\text{g/L}$  和  $450\mu\text{g/L}$ , 选矿工业废水进口加标量为  $300\mu\text{g/L}$ 。每个加标样品平行测定 6 次, 分别计算不同浓度或含量样品的平均值、标准偏差、相对标准偏差、回收率等各项参数, 具体如表 8~10 所示, 饮用水及水源地水、地表水、工业废水出口测定值均为未检出。表 11 所列为某选矿厂废水进口的测定浓度和加标回收实验, 实际样品浓度较高, 加标量为  $300\mu\text{g/L}$  时回收率为 84.7%。

表 8 实际样品加标测试数据-水源地水(京密引水渠)

| 平行号                                 |   | 试样                                 |                                  |                                   |
|-------------------------------------|---|------------------------------------|----------------------------------|-----------------------------------|
|                                     |   | 含量 1<br>(浓度为 0.5 $\mu\text{g/L}$ ) | 含量 2<br>(浓度为 5 $\mu\text{g/L}$ ) | 含量 3<br>(浓度为 18 $\mu\text{g/L}$ ) |
| 测定结果<br>( $\mu\text{g/L}$ )         | 1 | 0.61                               | 5.70                             | 16.8                              |
|                                     | 2 | 0.40                               | 5.19                             | 15.1                              |
|                                     | 3 | 0.64                               | 5.82                             | 14.9                              |
|                                     | 4 | 0.70                               | 5.81                             | 15.8                              |
|                                     | 5 | 0.47                               | 4.76                             | 15.4                              |
|                                     | 6 | 0.54                               | 4.82                             | 16.5                              |
| 平均值 $\bar{x}_i$ ( $\mu\text{g/L}$ ) |   | 0.56                               | 5.35                             | 15.8                              |
| 标准偏差 $S_i$ ( $\mu\text{g/L}$ )      |   | 0.11                               | 0.49                             | 0.77                              |
| 相对标准偏差<br>$RSD_i$                   |   | 17.8                               | 9.19                             | 4.86                              |
| 加标量 ( $\mu\text{g/L}$ )             |   | 0.5                                | 5.0                              | 18                                |
| 回收率%                                |   | 112                                | 107                              | 87.8                              |

表 9 实际样品加标测试数据-地表水(十三陵水库)

| 平行号                                 |   | 试样                                 |                                  |                                   |
|-------------------------------------|---|------------------------------------|----------------------------------|-----------------------------------|
|                                     |   | 含量 1<br>(浓度为 0.5 $\mu\text{g/L}$ ) | 含量 2<br>(浓度为 5 $\mu\text{g/L}$ ) | 含量 3<br>(浓度为 18 $\mu\text{g/L}$ ) |
| 测定结果<br>( $\mu\text{g/L}$ )         | 1 | 0.59                               | 4.02                             | 15.3                              |
|                                     | 2 | 0.56                               | 4.06                             | 14.4                              |
|                                     | 3 | 0.61                               | 3.75                             | 14.4                              |
|                                     | 4 | 0.57                               | 3.80                             | 14.7                              |
|                                     | 5 | 0.57                               | 3.91                             | 14.4                              |
|                                     | 6 | 0.58                               | 3.79                             | 14.4                              |
| 平均值 $\bar{x}_i$ ( $\mu\text{g/L}$ ) |   | 0.58                               | 3.89                             | 14.6                              |
| 标准偏差 $S_i$ ( $\mu\text{g/L}$ )      |   | 0.02                               | 0.13                             | 0.36                              |
| 相对标准偏差<br>$RSD_i$                   |   | 3.08                               | 3.33                             | 2.49                              |
| 加标量 ( $\mu\text{g/L}$ )             |   | 0.5                                | 5.0                              | 18                                |
| 回收率%                                |   | 116                                | 77.8                             | 81.1                              |

表 10 实际样品加标测试数据-工业废水(出口)

| 平行号                                 |   | 试样                                 |                                   |                                    |
|-------------------------------------|---|------------------------------------|-----------------------------------|------------------------------------|
|                                     |   | 含量 1<br>(浓度为 5.0 $\mu\text{g/L}$ ) | 含量 2<br>(浓度为 50 $\mu\text{g/L}$ ) | 含量 3<br>(浓度为 450 $\mu\text{g/L}$ ) |
| 测定结果<br>( $\mu\text{g/L}$ )         | 1 | 6.53                               | 32.5                              | 370                                |
|                                     | 2 | 5.86                               | 33.0                              | 331                                |
|                                     | 3 | 6.24                               | 33.3                              | 326                                |
|                                     | 4 | 6.51                               | 33.7                              | 321                                |
|                                     | 5 | 5.71                               | 39.1                              | 324                                |
|                                     | 6 | 5.45                               | 34.5                              | 319                                |
| 平均值 $\bar{x}_i$ ( $\mu\text{g/L}$ ) |   | 6.05                               | 34.4                              | 332                                |
| 标准偏差 $S_i$ ( $\mu\text{g/L}$ )      |   | 0.44                               | 2.42                              | 19.2                               |
| 相对标准偏差<br>$RSD_i\%$                 |   | 7.3                                | 7.1                               | 5.8                                |
| 回收率%                                |   | 121                                | 70.0                              | 73.8                               |

表 11 实际样品加标测试数据-选矿厂废水(进口)

| 平行号                                 |   | 试样                          |                     |                            |
|-------------------------------------|---|-----------------------------|---------------------|----------------------------|
|                                     |   | 实际样品测定浓度<br>$\mu\text{g/L}$ | 加标量 $\mu\text{g/L}$ | 加标后测定浓度<br>$\mu\text{g/L}$ |
| 测定结果<br>( $\mu\text{g/L}$ )         | 1 | 515                         | 300                 | 748                        |
|                                     | 2 | 509                         |                     | 750                        |
|                                     | 3 | 514                         |                     | 762                        |
|                                     | 4 | 498                         |                     | 783                        |
|                                     | 5 | 490                         |                     | 748                        |
|                                     | 6 | 507                         |                     | 771                        |
| 平均值 $\bar{x}_i$ ( $\mu\text{g/L}$ ) |   | 506                         | —                   | 760                        |
| 标准偏差 $S_i$ ( $\mu\text{g/L}$ )      |   | 9.73                        | —                   | 14.4                       |
| 相对标准偏差 $RSD_i\%$                    |   | 1.9                         | —                   | 1.9                        |
| 回收率%                                |   | —                           | —                   | 84.7                       |

### 5.6.6 结果计算

#### (1) 结果计算

水中丁基黄原酸的浓度 ( $\mu\text{g/L}$ ) 按下式计算:

$$\rho(\text{C}_4\text{H}_9\text{OCSSH}) = C - C_0$$

式中:

$\rho(\text{C}_4\text{H}_9\text{OCSSH})$ ——水样中丁基黄原酸的质量浓度,  $\mu\text{g/L}$ ;

$C$ ——据内标法校准曲线计算得到的水样中丁基黄原酸浓度,  $\mu\text{g/L}$ ;

$C_0$ ——据内标法校准曲线计算得到的未加酸水样中丁基黄原酸浓度， $\mu\text{g/L}$ 。

## (2) 结果表示

当丁基黄原酸测定结果小于  $1\mu\text{g/L}$  时，保留小数点后两位，当测定大于  $1\mu\text{g/L}$  时，保留三位有效数字。

### 5.6.7 质量控制和质量保证

#### (1) 仪器性能检查

每批样品分析之前需进行仪器性能检查，得到的 BFB 质谱图离子丰度必须全部符合表 1 中的标准。

#### (2) 初始校准

校准曲线至少需 5 个浓度系列，校准曲线相关系数大于等于 0.9990，否则应查找原因或重新建立校准曲线。

#### (3) 空白样品

每批样品至少应采集一个全程序空白样品。空白中目标化合物浓度应小于方法检出限。若空白试验未达到要求，则应采取措施排除污染并重新分析同批样品。

每批样品应进行一次试剂空白和试剂空白加标分析，样品量多于 20 个时，每 20 个样品应分析一个试剂空白，空白加标回收率应在 80-120%之间。

#### (4) 平行样品和回收率

每批样品应进行一次平行样分析和基体加标分析，样品量多于 20 个时，每 20 个样品应进行一次平行样分析和基体加标分析，平行样分析时二硫化碳的相对偏差应小于 10%，基体加标回收率应在 70-130%之间。

### 5.6.8 注意事项

在实验操作过程中，由于反应的体系为酸体系，长期处于酸体系条件下会腐蚀吹扫捕集的进样针等设备，故每测定 10 个加酸样品需用纯水清洗。

实际样品测试中，样品中可能含有  $\text{CS}_2$ ，因此在样品测定时需要扣除未加酸的实际样品空白。

使用进样针添加内标溶液和盐酸溶液，可避免样品瓶盖打开后反应产物  $\text{CS}_2$  的损失。

吹扫进样瓶在实际样品的测定过程中影响较大，故需要选用密封性良好，瓶和盖一一对应的进行瓶。

每批样品测定时需要带标准曲线。

鉴于该方法所测定的物质为所有含黄原酸根的有机物，若水质中有检出，必要时可选用

其他分析方法进行验证。

## 5.7 方法验证

### 5.7.1 方法验证方案

#### (1) 参与方法验证的实验室、验证人员的基本情况

本标准按照 HJ168-2010 的规定，选择有资质的实验室进行方法验证。本方法验证选择了在国内 6 家实验室参与方法验证的实验室分别是北京市环境保护监测中心、河北省环境监测中心、浙江省环境监测中心、重庆市环境监测中心、扬州市环境监测中心站、宁波市环境监测中心。具体验证实验室及验证人员的基本情况，见表 11。

表 11 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  | 参加分析工作年份 | 验证单位        |
|-----|----|----|-------|-------|----------|-------------|
| 沈秀娥 | 女  | 32 | 高级工程师 | 环境监测  | 7        | 北京市环境保护监测中心 |
| 张琳  | 女  | 27 | 技术人员  | 环境工程  | 1        | 北京市环境保护监测中心 |
| 宋程  | 男  | 25 | 技术人员  | 环境工程  | 3        | 北京市环境保护监测中心 |
| 崔彩芬 | 女  | 33 | 工程师   | 环境工程  | 8        | 河北省环境监测中心站  |
| 李波  | 男  | 36 | 工程师   | 光电子技术 | 9        | 河北省环境监测中心站  |
| 叶伟红 | 女  | 36 | 高工    | 环境科学  | 11       | 浙江省环境监测中心   |
| 刘劲松 | 男  | 45 | 教高    | 环境科学  | 17       | 浙江省环境监测中心   |
| 邓力  | 女  | 35 | 正高    | 环境工程  | 14       | 重庆市环境监测中心   |
| 朱明吉 | 男  | 33 | 工程师   | 环境工程  | 12       | 重庆市环境监测中心   |
| 戴源  | 男  | 29 | 工程师   | 物理化学  | 3        | 扬州市环境监测中心站  |
| 彭涛  | 男  | 42 | 高工    | 环境监测  | 19       | 扬州市环境监测中心站  |
| 陈钟佺 | 男  | 33 | 工程师   | 应用化学  | 6        | 宁波市环境监测中心   |
| 汪晟乐 | 男  | 28 | 助理工程师 | 环境工程  | 5        | 宁波市环境监测中心   |
| 钱飞中 | 男  | 40 | 高级工程师 | 环境化学  | 18       | 宁波市环境监测中心   |

## (2) 方法验证方案

按照 HJ 168-2010 的规定,组织了 6 家有资质的实验室进行验证。验证工作主要内容有方法检测限、测定下限、方法精密度及准确度的试验。

①方法检出限的测定:6 家实验室对 0.1 $\mu\text{g/L}$  的丁基黄原酸标准溶液分别进行平行 7 次测定,通过平行测定的标准偏差,计算方法检出限。

②精密度的验证:6 家验证实验室采用统一的低、中、高 3 种不同浓度(1.0  $\mu\text{g/L}$ 、20  $\mu\text{g/L}$ 、400  $\mu\text{g/L}$ )标准溶液,平行测定 6 次,分别计算不同浓度或含量样品的平均值、标准偏差、相对标准偏差等各项参数。

③准确度的验证:6 家验证实验室采用统一的 2.0 $\mu\text{g/L}$  和 100 $\mu\text{g/L}$  两种不同浓度空白水加标样品,每个样品平行测定 6 次,分别计算不同浓度或含量样品的平均值、标准偏差、相对误差等各项参数。实际样品测试时,6 家验证实验室分别选取地下水、地表水、工业废水三种水样,分别加入一定量的标准样品进行测定,按全程序每个加标样品平行测定 6 次,分别计算每个样品的加标回收率。标准编制组对各验证实验室的数据进行汇总统计分析,计算其相对误差或加标回收率的均值及变动范围。

### 5.7.2 方法验证过程

首先,通过筛选确定方法验证单位。按照方法验证方案准备实验用品,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。确定验证报告提交时间。验证过程中遇到问题及时沟通、交流和解决。

### 5.7.3 方法验证数据的取舍

- (1) 检出限:将 6 家实验室的结果的最大值,确定为本方法的检出限。
- (2) 本课题租在进行数据统计时,所有数据全部采用,未进行取舍。
- (3) 方法精密度和准确度统计结果能满足方法特性指标要求。

### 5.7.4 方法验证结论

(1) 检出限及测定下限:《水质 丁基黄原酸的测定 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,该方法检出限为 0.02  $\mu\text{g/L}$ ~0.04  $\mu\text{g/L}$ ,测定下限为 0.08  $\mu\text{g/L}$ ~0.17  $\mu\text{g/L}$ ,测定下限小于 0.005  $\text{mg/L}$ ,方法检出限满足环境质量标准对丁基黄原酸的限值规定。

(2) 对三个浓度标准溶液 1.0  $\mu\text{g/L}$ 、20.0  $\mu\text{g/L}$ 、400  $\mu\text{g/L}$  进行精密度测定,测定方法精密度,实验室内相对标准偏差分别为:3.3%~8.4%、2.8%~5.6%、0.7%~3.7%。实验室内相

对标准偏差分别为 5.59%、3.94%、1.93%；重复性限分别为 0.169  $\mu\text{g/L}$ 、2.201  $\mu\text{g/L}$ 、17.55  $\mu\text{g/L}$ ；再现性限分别为 0.291  $\mu\text{g/L}$ 、4.266  $\mu\text{g/L}$ 、49.67  $\mu\text{g/L}$ 。

(3) 对两个浓度的空白加标水样 2.0  $\mu\text{g/L}$ 、100  $\mu\text{g/L}$  进行准确度测定，实验室内相对误差分别为：0.3%-8.3%、0.9%-8.9%；实验室间相对误差分别为  $4.58\pm 3.5\%$ 、 $4.57\pm 3.2\%$ 。实际样品的测试，实验室内饮用水样品回收率在 90.7%-107%，实验室间加标回收率均值为 98.0%，实验室间加标回收率标准偏差为 8.25%；实验室内地表水样品回收率在 81.4%-122%，实验室间加标回收率均值为 96.9%，实验室间加标回收率标准偏差为 12.4%；实验室内工业废水样品回收率在 78.9%-104%，实验室间加标回收率均值为 96.0%，实验室间加标回收率标准偏差为 8.47%。

本方法各项特性指标均达到预期要求。

## 6 与开题报告的差异说明

本方法标准的主要技术内容与开题报告的设想之间的差异主要有以下两点：

- (1) 开题报告中拟选用的定量方法为外标法，后因气相色谱质谱法的特殊性，且为保证每次测定结果的准确性，故最终选用氟苯做内标的内标法定量。
- (2) 开题报告中选用的 $\text{CS}_2$ 质谱测试条件为选择离子模式，后为提高结果准确性，最终选用全扫描模式。

## 7 标准实施建议

本标准规定的吹扫捕集气相色谱质谱法，其适用水质中黄原酸类物质的分析，具有较高的灵敏度、良好的精密度和准确度，满足我国《地表水环境质量标准》(GB 3838-2002)对丁基黄原酸测定的要求。鉴于黄原酸类物质均能对水质造成污染，存在一定的健康风险，故该方法也可为后期环境质量的修订提供一定的参考。

## 8 参考文献

- (1) 赵龙利，黄药的研究与应用概述，国外金属矿选矿，2005.7:11-13.
- (2) 贺心然,曹雷. 紫外分光光度法测定水中丁基黄原酸. 环境污染与防治, 2007.29 (7): 552-555.
- (3) 张甫英. 浮选剂丁基黄原酸钠对草鱼早期发育阶段的毒性效应. 水生生物学报, 1995.19(2):104-109.
- (4) 姜颖虹. 铜试剂亚铜分光光度法测定水中丁基黄原酸. 干旱环境监测, 1996.10(1):1-9.

- (5) 地表水环境质量标准.GB 3838-2002.
- (6) 生活饮用水卫生标准. GB5749-2006.
- (7) 生活饮用水标准检验方法-有机物指标,GB/T 5750.08-2006.
- (8) 王丽.铜试剂亚铜分光光度法测定水中丁基黄原酸,广西轻工业, 2011.3:28-29.
- (9) 郑俊荣,潘丽静.铜试剂亚铜分光光度法测定饮用水中丁基黄原酸.中国公共卫生, 1993.9(10):450-451.
- (10) 展卫红,曹雷等.萃取比色法测定水中的丁基黄原酸盐,污染防治技术, 2007.20 (3): 83-85.
- (11) 俞永庆.硫化银离子选择性电极测定废水中微量丁基黄原酸盐, 化学传感器, 1985.3:59-65.
- (12) Fontenele R S, Pilar Hidalgo, Ivano G.R., et al. Flow injection analysis of ethyl xanthate by in-line dialysis and UV spectrophotometric detection[J], Talanta,2007,72:1017-1022.
- (13) 方黎等.离子色谱法检测地表水中丁基黄原酸, 现代科学仪器, 2011.2:72-73.
- (14) 王美飞等.吹扫捕集—气相色谱—质谱法测定水中痕量丁基黄原酸, 中国环境监测, 2011.27(增刊): 12-14.
- (15) 刘秀洋、李振国.吹扫捕集气质联机法测定水质丁基黄原酸, 中国环境管理干部学院学报, 2014.24 (2): 64-66.
- (16) Yi-Kuo Chang, Juu-En Chang a, Li-Choung Chiang. Leaching behavior and chemical stability of copper butyl xanthate complex under acidic conditions Chemosphere, 2003,52: 1089-1094.
- (17) Yukio Nagaosa, Toru Mizuyuki. Determination of Cu(II) and Ni(II) as chelates with butyl xanthate by liquid chromatography with electrochemical and spectrophotometric detection. AnalyticaChimica Acta,1995.311:225-229.
- (18) 张钧,杨文武.饮用水源水中丁基黄原酸盐测定关键问题探析.三峡环境与生态, 2010,3(2) :24-28.
- (19)程志玲,朱祝军.AAS 间接测定环境水样中丁基黄原酸盐,江苏冶金,1988 增刊: 188-191.
- (20) 钟攸兰. 有机溶剂萃取在火焰原子吸收光谱上的应用. 分析化学, 1974.3(1):55-63.
- (21) SH/T 0711-2002,汽油中锰含量测定(原子吸收光谱法).
- (22) GB/T 8020-1987 汽油中铅含量测定(原子吸收光谱法).
- (23) 曹杰山,汪文鹏.APDC- MIBK 萃取火焰原子吸收分光光度法测定生活垃圾堆肥产品

- 中铅、镉的研究. 中国环境监测, 2009.25(4): 102-105.
- (24) 刘红吾,赵华,王萍. APDC- M IBK 萃取火焰原子吸收法测定水中铜、镉、铅.化学分析计量, 2007.16(4):66-67.
- (25) 何孟常,谢南岳,余维德,杨仁斌. APDC- M IBK 萃取火焰原子吸收光谱法测定植物样品中的镉.环境污染与防治, 1993.15(5):40-42.
- (26) 李辛夫. 丁基黄原酸钾对泥鳅胚胎的毒性.海洋湖沼环境污染学术讨论会论文集[M], 北京, 科学出版社, 1984:101.
- (27) 李辛夫. 丁基黄原酸钾对黑斑蛙胚胎的毒性.海洋湖沼环境污染学术讨论会论文集[M], 北京, 科学出版社, 1984:102.
- (28) 李辛夫. 丁基黄原酸钾对鱼类的毒性效应.鱼类学论文集[M],北京, 科学出版社, 1984:102.
- (29) 张甫英, 尹伊伟.丁基黄原酸钠对鱼类的毒性效应.鱼类学论文集[M].北京, 科学出版社, 1986:153-162.
- (30) 朱照照.黄原酸的危害.有色金属,2011.63(2):276-279.
- (31) 刘龙利.黄药的研究与应用概述.国外金属矿选矿,2005.7:11-12.
- (32) 周维志, 张华邦.混合黄药浮选铜录山矿石的试验研究. 国外金属矿选矿,1996.3:53-57.
- (33) 陈燮, 浮选尾矿水中微量丁基黄原酸钠的测定[J], 环境保护, 1995, (10)
- (34) Yukio Nagaosa, Toru Mizuyuki. Determination of Cu(II) and Ni(II) as chelates with butyl xanthate by liquid chromatography with electrochemical and spectrophotometric detection[J]. Analytica Chimica Acta,1995:311:225-229.
- (35) Rao B S, Ramakrishna K, Venkateswarlu P. New extraction-spectrophotometric determination of iron(III) with potassium isobutyl xanthate[J], J Indian Chem Soc,2003,80(8): 295-296.
- (36) 宋小霞, 朱静, 张承屏等, 黄药的研制、应用和水污染处理研究进展, 贵州化工, 2012.37(3): 19-23.

附件：方法验证报告

# 方法验证报告

方法名称：水质 丁基黄原酸的测定 吹扫捕集气相色谱质谱法

项目主编单位：中国环境监测总站

验证单位：北京市环境保护监测中心、河北省环境监测中心站、浙江省环境监测中心、重庆市环境监测中心、扬州市环境监测中心站、宁波市环境监测中心

项目负责人及职称：吕怡兵 研究员

通讯地址：北京市朝阳区安外大羊坊 8 号院乙 电话：010-84943183

报告编写人及职称：朱红霞 工程师

报告日期：2016 年 1 月 26 日

## 1 原始测试数据

本标准按照 HJ168 的规定，选择有资质的实验室进行方法验证。参与方法验证的 6 家实验室分别为：1-北京市环境保护监测中心、2-河北省环境监测中心站、3-浙江省环境监测中心、4-重庆市环境监测中心、5-扬州市环境监测中心站、6-宁波市环境监测中心。对《水质 丁基黄原酸的测定 吹扫捕集气相色谱质谱法》进行方法验证的结果进行汇总及统计分析，其结果如下：

### 1.1 实验室基本情况

附表 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  | 参加分析工作年份 | 验证单位        |
|-----|----|----|-------|-------|----------|-------------|
| 沈秀娥 | 女  | 32 | 高级工程师 | 环境监测  | 7        | 北京市环境保护监测中心 |
| 张琳  | 女  | 27 | 技术人员  | 环境工程  | 1        | 北京市环境保护监测中心 |
| 宋程  | 男  | 25 | 技术人员  | 环境工程  | 3        | 北京市环境保护监测中心 |
| 崔彩芬 | 女  | 33 | 工程师   | 环境工程  | 8        | 河北省环境监测中心站  |
| 李波  | 男  | 36 | 工程师   | 光电子技术 | 9        | 河北省环境监测中心站  |
| 叶伟红 | 女  | 36 | 高工    | 环境科学  | 11       | 浙江省环境监测中心   |
| 刘劲松 | 男  | 45 | 教高    | 环境科学  | 17       | 浙江省环境监测中心   |
| 邓力  | 女  | 35 | 正高    | 环境工程  | 14       | 重庆市环境监测中心   |
| 朱明吉 | 男  | 33 | 工程师   | 环境工程  | 12       | 重庆市环境监测中心   |
| 戴源  | 男  | 29 | 工程师   | 物理化学  | 3        | 扬州市环境监测中心站  |
| 彭涛  | 男  | 42 | 高工    | 环境监测  | 19       | 扬州市环境监测中心站  |
| 陈钟佺 | 男  | 33 | 工程师   | 应用化学  | 6        | 宁波市环境监测中心   |
| 汪晟乐 | 男  | 28 | 助理工程师 | 环境工程  | 5        | 宁波市环境监测中心   |
| 钱飞中 | 男  | 40 | 高级工程师 | 环境化学  | 18       | 宁波市环境监测中心   |

附表2 参加验证单位仪器情况登记表

| 仪器名称                  | 规格型号                                 | 仪器出厂编号                    | 性能状况                            | 验证单位            |
|-----------------------|--------------------------------------|---------------------------|---------------------------------|-----------------|
| 气相质谱联用仪               | Agilent-5975i<br>GC/MSD              | US61633626                | 良好                              | 北京市环境保护<br>监测中心 |
| 吹扫捕集浓缩装置              | TMR-8900                             | US06094010<br>US06312005  | 良好                              | 北京市环境保护<br>监测中心 |
| 自动进样器                 | O.I.4552                             | 4346                      | 良好                              | 北京市环境保护<br>监测中心 |
| Agilen 气相色谱-质<br>谱连用仪 | 7890A/5975C                          | CN11031122<br>CN10430046  | 分辨力：<br>0.61u<br>测量重复<br>性：8.8% | 河北省环境监测<br>中心站  |
| 吹扫捕集仪                 | TELEDYNE<br>tekmar                   | US12256001                | -                               | 河北省环境监测<br>中心站  |
| 气相色谱-质谱仪              | TRACE 2000 DSQ                       | 201317                    | 正常                              | 浙江省环境监测<br>中心   |
| 吹脱捕集仪                 | TELEDYNE<br>TEKMARA tomx             | US14363001                | 正常                              | 浙江省环境监测<br>中心   |
| 气质联用仪                 | GC450/MS320                          | 0910B122/<br>0911W004     | 正常                              | 重庆市环境监测<br>中心   |
| 气相色谱-质谱仪              | 岛津<br>GCMS-QP2010                    | C70264201632              | 正常                              | 扬州市环境监测<br>中心站  |
| 吹脱捕集仪                 | OI Eclipse 4660                      | D44845B251                | 正常                              | 扬州市环境监测<br>中心站  |
| 气相色谱/质谱仪              | Agilent7890A/5975<br>气质联用仪           | US10550025/<br>US54431773 | 正常                              | 宁波市环境监测<br>中心   |
| 吹扫捕集装置及自<br>动进样器      | OI4660 吹扫捕集<br>仪, 带 OI4552 自<br>动进样器 | D634466343P/<br>14711     | 正常                              | 宁波市环境监测<br>中心   |

附表3 参加验证单位试剂及溶剂情况登记表

| 名称     | 生产厂家、规格                  | 纯化处<br>理方法 | 备<br>注 | 验证单位        |
|--------|--------------------------|------------|--------|-------------|
| 丁基黄原酸钾 | TCI 分析纯 (≥95%) 25g       | 无          |        | 北京市环境保护监测中心 |
| 氢氧化钠   | 国药集团化学试剂有限公司<br>分析纯 500g | 无          |        | 北京市环境保护监测中心 |
| 盐酸     | 北京化工厂 优级纯 500 mL         | 无          |        | 北京市环境保护监测中心 |

|        |                               |   |   |             |
|--------|-------------------------------|---|---|-------------|
| 纯净水    | 娃哈哈                           | 无 |   | 北京市环境保护监测中心 |
| 超纯水    | 纯水机出水                         | 无 |   | 河北省环境监测中心站  |
| 丁基黄原酸钾 | 北京坛墨质检科技有限公司<br>纯度：95.0%      | - |   | 河北省环境监测中心站  |
| 氟苯标准溶液 | 北京坛墨质检科技有限公司<br>100µg/mL      | - |   | 河北省环境监测中心站  |
| 甲醇     | 韩国德山药品工业 色谱级                  | 无 |   | 河北省环境监测中心站  |
| 甲醇     | Filsher, 农残级                  | / |   | 浙江省环境监测中心   |
| 超纯水    | Millipore 纯水机出水               | / |   | 浙江省环境监测中心   |
| 盐酸     | 川东化工集团公司                      | / |   | 重庆市环境监测中心   |
| 氢氧化钠   | 成都市科龙化工试剂厂                    | / |   | 重庆市环境监测中心   |
| 氟苯标准溶液 | AccuStandard<br>2000µg/mL 1ml | / |   | 重庆市环境监测中心   |
| 丁基黄原酸钾 | 北京坛墨质检科技有限公司<br>纯度：95.0%      |   |   | 重庆市环境监测中心   |
| 超纯水    | Millipore 纯水机出水               | / | / | 扬州市环境监测中心站  |
| 丁基黄原酸钾 | 梯希爱, >95.0%                   | / | / | 扬州市环境监测中心站  |
| 氢氧化钠   | 国药集团, 分析纯, 500g               | / | / | 扬州市环境监测中心站  |
| 盐酸     | 国药集团, 分析纯, 500ml              | / | / | 扬州市环境监测中心站  |
| 氟苯     | AccuStandard, 1995ug/ml       | / | / | 扬州市环境监测中心站  |
| 甲醇     | TEDIA, 农残级                    | / | / | 宁波市环境监测中心   |
| 超纯水    | Millipore 纯水机出水               | / | / | 宁波市环境监测中心   |
| 氢氧化钠   | 国药集团化学试剂有限公司<br>分析纯 500g      | / | / | 宁波市环境监测中心   |
| 盐酸     | 北京化工厂 优级纯 500 mL              | / | / | 宁波市环境监测中心   |
| 丁基黄原酸钾 | 梯希爱, >95.0%                   | / | / | 宁波市环境监测中心   |

## 1.2 目标化合物的检出限原始数据

下表为 6 家实验室对《水质 丁基黄原酸的测定 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，其结果见附表 4。

附表 4 方法检出限、测定下限汇总表

单位：μg/L

| 实验室编号                  | 1 北京   | 2 河北  | 3 浙江 | 4 重庆  | 5 扬州  | 6 宁波  |      |
|------------------------|--------|-------|------|-------|-------|-------|------|
| 测定值                    | 第一次    | 0.09  | 0.13 | 0.11  | 0.08  | 0.16  | 0.11 |
|                        | 第二次    | 0.07  | 0.12 | 0.11  | 0.06  | 0.17  | 0.12 |
|                        | 第三次    | 0.09  | 0.10 | 0.10  | 0.08  | 0.16  | 0.10 |
|                        | 第四次    | 0.10  | 0.11 | 0.11  | 0.07  | 0.17  | 0.11 |
|                        | 第五次    | 0.11  | 0.11 | 0.10  | 0.07  | 0.16  | 0.10 |
|                        | 第六次    | 0.09  | 0.10 | 0.10  | 0.08  | 0.16  | 0.08 |
|                        | 第七次    | 0.08  | 0.09 | 0.09  | 0.06  | 0.14  | 0.09 |
| 平均值 $\bar{x}_i$ (μg/L) | 0.09   | 0.108 | 0.10 | 0.07  | 0.16  | 0.102 |      |
| 标准偏差 $S_i$ (μg/L)      | 0.0129 | 0.014 | 0.01 | 0.009 | 0.009 | 0.014 |      |
| $t$ 值                  | 3.143  | 3.143 | 3.14 | 3.143 | 3.143 | 3.143 |      |
| 方法检出限 (μg/L)           | 0.04   | 0.04  | 0.02 | 0.03  | 0.03  | 0.043 |      |
| 测定下限 (μg/L)            | 0.16   | 0.16  | 0.08 | 0.12  | 0.12  | 0.173 |      |

结论：通过对 6 家实验室对《水质 丁基黄原酸的测定 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，该方法检出限为 0.02 μg/L~0.04μg/L，测定下限为 0.08μg/L~0.17μg/L，测定下限小于 0.005mg/L，方法检出限满足环境质量标准对丁基黄原酸的限值规定。方法检出限选用 6 家实验室中测定的最大值，即 0.04μg/L，测定下限为 0.17μg/L。

### 1.3 方法精密度测试原始数据

下表为 6 家实验室对《水质 丁基黄原酸的测定 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，其结果见附表 5~附表 7。

附表 5 低浓度 (1.0μg/L) 空白加标样品的精密度测试数据 单位：μg/L

| 实验室编号                  | 1 北京 | 2 河北 | 3 浙江 | 4 重庆 | 5 扬州 | 6 宁波 |      |
|------------------------|------|------|------|------|------|------|------|
| 测定值                    | 第一次  | 0.98 | 1.08 | 0.98 | 0.89 | 1.12 | 0.92 |
|                        | 第二次  | 1.00 | 1.06 | 1.00 | 0.79 | 1.06 | 1.11 |
|                        | 第三次  | 1.01 | 1.15 | 0.94 | 0.78 | 1.02 | 1.10 |
|                        | 第四次  | 1.03 | 1.10 | 0.98 | 0.86 | 1.01 | 1.01 |
|                        | 第五次  | 1.05 | 1.03 | 0.94 | 0.88 | 0.91 | 1.10 |
|                        | 第六次  | 0.96 | 1.12 | 0.91 | 0.81 | 1.15 | 1.13 |
| 平均值 $\bar{x}_i$ (μg/L) | 1.01 | 1.09 | 0.96 | 0.84 | 1.04 | 1.06 |      |

|                                |       |       |       |       |       |       |
|--------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 标准偏差 $S_i$ ( $\mu\text{g/L}$ ) | 0.033 | 0.043 | 0.034 | 0.048 | 0.086 | 0.081 |
| 相对标准偏差 $RSD_i$ (%)             | 3.3   | 4.9   | 3.5   | 5.9   | 8.4   | 7.6   |

通过对 6 家实验室对《水质 丁基黄原酸的测定 吹扫捕集气相色谱质谱法》中目标化合物检测精密度进行汇总，1.0 $\mu\text{g/L}$  浓度标准溶液测试的标准偏差为 0.033 $\mu\text{g/L}$ ~0.086 $\mu\text{g/L}$ ，相对标准偏差为 3.3%~8.4%。

附表 6 中浓度（20 $\mu\text{g/L}$ ）空白加标样品的精密度测试数据 单位： $\mu\text{g/L}$

| 实验室编号                               |     | 1 北京 | 2 河北 | 3 浙江 | 4 重庆 | 5 扬州 | 6 宁波 |
|-------------------------------------|-----|------|------|------|------|------|------|
| 测定值                                 | 第一次 | 19.6 | 18.7 | 22.6 | 18.2 | 21.5 | 21.5 |
|                                     | 第二次 | 20.0 | 19.4 | 22.1 | 18.9 | 21.5 | 20.0 |
|                                     | 第三次 | 19.8 | 19.0 | 21.6 | 17.9 | 20.8 | 21.7 |
|                                     | 第四次 | 20.7 | 18.9 | 22.1 | 18.6 | 22.1 | 21.5 |
|                                     | 第五次 | 20.9 | 20.2 | 20.3 | 18.6 | 22.8 | 20.5 |
|                                     | 第六次 | 20.9 | 19.5 | 19.5 | 18.5 | 23.4 | 20.1 |
| 平均值 $\bar{x}_i$ ( $\mu\text{g/L}$ ) |     | 20.3 | 19.3 | 21.4 | 18.4 | 22.0 | 20.9 |
| 标准偏差 $S_i$ ( $\mu\text{g/L}$ )      |     | 0.58 | 0.54 | 1.20 | 0.35 | 0.95 | 0.77 |
| 相对标准偏差 $RSD_i$ (%)                  |     | 2.9  | 2.8  | 5.6  | 1.9  | 4.3  | 3.7  |

通过对 6 家实验室对《水质 丁基黄原酸的测定 吹扫捕集气相色谱质谱法》中目标化合物检测精密度进行汇总，20 $\mu\text{g/L}$  浓度标准样品测试的标准偏差为 0.35 $\mu\text{g/L}$ ~0.95 $\mu\text{g/L}$ ，相对标准偏差为 1.9%~5.6%。

附表 7 高浓度（400 $\mu\text{g/L}$ ）空白加标样品的精密度测试数据 单位： $\mu\text{g/L}$

| 实验室编号                               |     | 1 北京  | 2 河北  | 3 浙江  | 4 重庆  | 5 扬州  | 6 宁波  |
|-------------------------------------|-----|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 测定值                                 | 第一次 | 399   | 424   | 406   | 382   | 395   | 394   |
|                                     | 第二次 | 397   | 427   | 379   | 377   | 393   | 398   |
|                                     | 第三次 | 403   | 429   | 377   | 368   | 391   | 390   |
|                                     | 第四次 | 406   | 431   | 406   | 396   | 391   | 390   |
|                                     | 第五次 | 397   | 424   | 379   | 378   | 394   | 382   |
|                                     | 第六次 | 395   | 431   | 377   | 384   | 405   | 373   |
| 平均值 $\bar{x}_i$ ( $\mu\text{g/L}$ ) |     | 399.5 | 427.7 | 387.3 | 380.8 | 394.8 | 387.8 |
| 标准偏差 $S_i$ ( $\mu\text{g/L}$ )      |     | 4.13  | 3.20  | 14.5  | 9.26  | 5.23  | 9.00  |
| 相对标准偏差 $RSD_i$ (%)                  |     | 1.0   | 0.7   | 3.7   | 2.4   | 1.3   | 2.3   |

通过对 6 家实验室对《水质 丁基黄原酸的测定 吹扫捕集气相色谱质谱法》中目标化合物检测精密度进行汇总，400 $\mu\text{g/L}$  浓度标准样品的标准偏差为 3.20 $\mu\text{g/L}$ ~14.5 $\mu\text{g/L}$ ，相对标准偏差为 0.7%~3.7%。

## 1.4 方法准确度测试原始数据

下表为 6 家实验室对《水质 丁基黄原酸的测定 吹扫捕集气相色谱质谱法》中目标化合物准确度数据进行汇总，其结果见附表 8~附表 10。

附表 8 标准溶液（2.0 $\mu\text{g/L}$  空白加标样品）的准确度测试数据 单位： $\mu\text{g/L}$

| 实验室编号                               |     | 1 北京 | 2 河北 | 3 浙江 | 4 重庆 | 5 扬州 | 6 宁波 |
|-------------------------------------|-----|------|------|------|------|------|------|
| 测定值                                 | 第一次 | 1.91 | 2.00 | 2.21 | 1.88 | 1.98 | 1.88 |
|                                     | 第二次 | 2.05 | 1.99 | 2.10 | 1.87 | 1.83 | 1.83 |
|                                     | 第三次 | 2.01 | 2.03 | 2.02 | 1.82 | 1.80 | 1.89 |
|                                     | 第四次 | 1.95 | 2.01 | 2.15 | 1.78 | 1.80 | 2.01 |
|                                     | 第五次 | 2.11 | 2.00 | 2.20 | 1.85 | 1.74 | 1.88 |
|                                     | 第六次 | 2.05 | 2.01 | 2.05 | 1.86 | 1.85 | 2.00 |
| 平均值 $\bar{x}_i$ ( $\mu\text{g/L}$ ) |     | 2.01 | 2.01 | 2.12 | 1.84 | 1.83 | 1.92 |
| 标准样品含量 ( $\mu\text{g/L}$ )          |     | 2.0  | 2.0  | 2.0  | 2.0  | 2.0  | 2.0  |
| 相对误差 $RE_i$ (%)                     |     | 0.7  | 0.3  | 6.1  | 7.8  | 8.3  | 4.2  |

通过对 6 家实验室对《水质 丁基黄原酸的测定 吹扫捕集气相色谱质谱法》中目标化合物空白加标样品进行测试，浓度为 2.0 $\mu\text{g/L}$  的空白加标样实验室内相对误差为 0.3%-8.3%。

附表 9 标准溶液（100 $\mu\text{g/L}$  空白加标样品）的准确度测试数据 单位： $\mu\text{g/L}$

| 实验室编号                               |     | 1 北京 | 2 河北 | 3 浙江 | 4 重庆 | 5 扬州 | 6 宁波 |
|-------------------------------------|-----|------|------|------|------|------|------|
| 测定值                                 | 第一次 | 102  | 98.1 | 97.8 | 92.5 | 102  | 99.9 |
|                                     | 第二次 | 99.9 | 95.0 | 90.3 | 94.8 | 104  | 94.9 |
|                                     | 第三次 | 101  | 100  | 90.1 | 88.1 | 112  | 95.3 |
|                                     | 第四次 | 101  | 96.6 | 106  | 89.5 | 112  | 92.7 |
|                                     | 第五次 | 98.8 | 101  | 93.8 | 91.6 | 101  | 95.7 |
|                                     | 第六次 | 103  | 103  | 90.1 | 90.1 | 108  | 91.9 |
| 平均值 $\bar{x}_i$ ( $\mu\text{g/L}$ ) |     | 101  | 99.1 | 94.7 | 91.1 | 106  | 95.1 |
| 标准样品含量 ( $\mu\text{g/L}$ )          |     | 100  | 100  | 100  | 100  | 100  | 100  |
| 相对误差 $RE_i$                         |     | 0.9  | 0.9  | 5.3  | 8.9  | 6.5  | 4.9  |

通过对 6 家实验室对《水质 丁基黄原酸的测定 吹扫捕集气相色谱质谱法》中目标化合物空白加标样品进行测试，浓度为 100 $\mu\text{g/L}$  的空白加标样实验室内相对误差为 0.9%-8.9%。

附表 10 地下水加标测试数据

| 实验室编号 |        | 第一次测定 ( $\mu\text{g/L}$ ) | 第二次测定 ( $\mu\text{g/L}$ ) | 第三次测定 ( $\mu\text{g/L}$ ) | 第四次测定 ( $\mu\text{g/L}$ ) | 第五次测定 ( $\mu\text{g/L}$ ) | 第六次测定 ( $\mu\text{g/L}$ ) | 平均值 $\bar{x}_i$ ( $\mu\text{g/L}$ ) | 加标量 ( $\mu\text{g/L}$ ) | 加标回收率 $P_i$ (%) |
|-------|--------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|-------------------------------------|-------------------------|-----------------|
| 1 北   | 样品测定浓度 | N.D.                      | N.D.                      | N.D.                      | N.D.                      | N.D.                      | N.D.                      | -                                   | -                       | --              |

|      |         |      |      |      |      |      |      |      |     |      |
|------|---------|------|------|------|------|------|------|------|-----|------|
| 京    | 加标样测定浓度 | 0.99 | 0.98 | 1.02 | 0.97 | 0.96 | 1.05 | 0.99 | 1.0 | 99.5 |
|      | 加标样测定浓度 | 4.89 | 5.08 | 5.11 | 4.97 | 5.06 | 4.95 | 5.01 | 5.0 | 100  |
| 2 河北 | 样品测定浓度  | N.D. | N.D. | N.D. | N.D. | N.D. | N.D. | -    | -   | --   |
|      | 加标样测定浓度 | 0.86 | 1.02 | 0.83 | 1.05 | 0.96 | 0.80 | 0.92 | 1.0 | 92.0 |
|      | 加标样测定浓度 | 5.00 | 4.85 | 4.88 | 4.92 | 4.48 | 5.12 | 4.87 | 5.0 | 97.4 |
| 3 浙江 | 样品测定浓度  | N.D. | N.D. | N.D. | N.D. | N.D. | N.D. | -    | -   | --   |
|      | 加标样测定浓度 | 0.99 | 0.93 | 0.91 | 0.86 | 0.87 | 0.88 | 0.91 | 1.0 | 90.8 |
|      | 加标样测定浓度 | 4.43 | 4.41 | 4.19 | 4.80 | 4.53 | 5.06 | 4.57 | 5.0 | 91.4 |
| 4 重庆 | 样品测定浓度  | N.D. | N.D. | N.D. | N.D. | N.D. | N.D. | -    | -   | --   |
|      | 加标样测定浓度 | 0.92 | 0.88 | 0.95 | 0.92 | 0.88 | 0.90 | 0.91 | 1.0 | 90.7 |
|      | 加标样测定浓度 | 4.76 | 4.51 | 4.66 | 4.68 | 4.42 | 4.69 | 4.62 | 5.0 | 92.4 |
| 5 扬州 | 样品测定浓度  | N.D. | N.D. | N.D. | N.D. | N.D. | N.D. | -    | -   | --   |
|      | 加标样测定浓度 | 1.07 | 1.10 | 1.01 | 1.12 | 1.04 | 1.08 | 1.07 | 1.0 | 107  |
|      | 加标样测定浓度 | 4.80 | 4.71 | 4.56 | 4.62 | 4.72 | 4.68 | 4.68 | 5.0 | 93.6 |
| 6 宁波 | 样品测定浓度  | N.D. | N.D. | N.D. | N.D. | N.D. | N.D. | -    | -   | --   |
|      | 加标样测定浓度 | 1.10 | 1.01 | 1.10 | 0.95 | 0.92 | 1.11 | 1.03 | 1.0 | 103  |
|      | 加标样测定浓度 | 5.27 | 5.48 | 5.37 | 5.01 | 5.25 | 5.21 | 5.26 | 5.0 | 105  |

通过对 6 家实验室对《水质 丁基黄原酸的测定 吹扫捕集气相色谱质谱法》中目标化合物进行实际样品的测试，实际样品回收率在 90.8%-107%。

附表 11 地表水加标测试数据

| 实验室编号 |         | 第一次测定<br>( $\mu\text{g/L}$ ) | 第二次测定<br>( $\mu\text{g/L}$ ) | 第三次测定<br>( $\mu\text{g/L}$ ) | 第四次测定<br>( $\mu\text{g/L}$ ) | 第五次测定<br>( $\mu\text{g/L}$ ) | 第六次测定<br>( $\mu\text{g/L}$ ) | 平均值<br>$\bar{x}_i$<br>( $\mu\text{g/L}$ ) | 加标量<br>( $\mu\text{g/L}$ ) | 加标回收率 $P_i$<br>(%) |
|-------|---------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|---|----------------------------|--------------------|
| 1 北京  | 样品测定浓度  | N.D.                         | N.D.                         | N.D.                         | N.D.                         | N.D.                         | N.D.                         | -   | -                          | --                 |
|       | 加标样测定浓度 | 0.97                         | 0.99                         | 1.02                         | 1.06                         | 1.08                         | 0.96                         | 1.01                                      | 1.0                        | 101                |
|       | 加标样测定浓度 | 4.98                         | 4.89                         | 4.97                         | 5.03                         | 4.95                         | 4.91                         | 4.96                                      | 5.0                        | 99.1               |
| 2 河北  | 样品测定浓度  | N.D.                         | N.D.                         | N.D.                         | N.D.                         | N.D.                         | N.D.                         | -   | -                          | --                 |
|       | 加标样测定浓度 | 0.98                         | 1.35                         | 1.25                         | 1.15                         | 1.44                         | 1.12                         | 1.22                                      | 1.0                        | 122                |
|       | 加标样测定浓度 | 4.15                         | 3.58                         | 3.63                         | 3.72                         | 3.79                         | 3.98                         | 3.81                                      | 5.0                        | 76.2               |
| 3 浙江  | 样品测定浓度  | N.D.                         | N.D.                         | N.D.                         | N.D.                         | N.D.                         | N.D.                         | -   | -                          | --                 |
|       | 加标样测定浓度 | 1.24                         | 1.26                         | 1.25                         | 0.99                         | 0.95                         | 0.96                         | 1.11                                      | 1.0                        | 111                |
|       | 加标样测定浓度 | 5.37                         | 5.22                         | 4.98                         | 4.63                         | 4.51                         | 4.65                         | 4.89                                      | 5.0                        | 97.9               |
| 4 重庆  | 样品测定浓度  | N.D.                         | N.D.                         | N.D.                         | N.D.                         | N.D.                         | N.D.                         | -   | -                          | --                 |
|       | 加标样测定浓度 | 0.91                         | 0.89                         | 0.92                         | 0.91                         | 0.90                         | 0.93                         | 0.91                                      | 1.0                        | 90.9               |
|       | 加标样测定浓度 | 4.88                         | 4.68                         | 4.72                         | 4.65                         | 4.82                         | 4.71                         | 4.74                                      | 5.0                        | 94.9               |
| 5 扬州  | 样品测定浓度  | N.D.                         | N.D.                         | N.D.                         | N.D.                         | N.D.                         | N.D.                         | -   | -                          | --                 |
|       | 加标样测定浓度 | 0.88                         | 0.94                         | 0.89                         | 0.88                         | 0.88                         | 0.84                         | 0.88                                      | 1.0                        | 88.5               |
|       | 加标样测定浓度 | 4.16                         | 3.99                         | 4.17                         | 3.68                         | 4.28                         | 4.14                         | 4.07                                      | 5.0                        | 81.4               |
| 6 宁波  | 样品测定浓度  | N.D.                         | N.D.                         | N.D.                         | N.D.                         | N.D.                         | N.D.                         | -   | -                          | --                 |
|       | 加标样测定浓度 | 1.20                         | 1.23                         | 0.94                         | 1.10                         | 1.01                         | 1.21                         | 1.05                                      | 1.0                        | 105                |
|       | 加标样测定浓度 | 4.91                         | 4.79                         | 4.71                         | 4.79                         | 4.94                         | 4.41                         | 4.74                                      | 5.0                        | 95.0               |

通过对 6 家实验室对《水质 丁基黄原酸的测定 吹扫捕集气相色谱质谱法》中目标化合物进行实际样品的测试，实际样品回收率在 76.2%-122%。

附表 12 工业废水加标测试数据

| 实验室编号 |         | 第一次测定<br>( $\mu\text{g/L}$ ) | 第二次测定<br>( $\mu\text{g/L}$ ) | 第三次测定<br>( $\mu\text{g/L}$ ) | 第四次测定<br>( $\mu\text{g/L}$ ) | 第五次测定<br>( $\mu\text{g/L}$ ) | 第六次测定<br>( $\mu\text{g/L}$ ) | 平均值<br>$\bar{x}_i$<br>( $\mu\text{g/L}$ ) | 加标量<br>( $\mu\text{g/L}$ ) | 加标回收率 $P_i$<br>(%) |
|-------|---------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|---|----------------------------|--------------------|
| 1 北京  | 样品测定浓度  | 0.08                         | 0.10                         | 0.09                         | 0.07                         | 0.06                         | 0.09                         | 0.08                                      | -                          | --                 |
|       | 加标样测定浓度 | 10.23                        | 9.94                         | 10.42                        | 10.45                        | 10.58                        | 10.67                        | 10.38                                     | 10                         | 104                |
|       | 加标样测定浓度 | 94.0                         | 100                          | 98.0                         | 98.8                         | 99.4                         | 100                          | 98.4                                      | 100                        | 98.4               |
| 2 河北  | 样品测定浓度  | N.D.                         | N.D.                         | N.D.                         | N.D.                         | N.D.                         | N.D.                         | -   | -                          | --                 |
|       | 加标样测定浓度 | 10.1                         | 10.2                         | 10.8                         | 10.7                         | 11.0                         | 9.91                         | 10.4                                      | 10                         | 104                |
|       | 加标样测定浓度 | 95.4                         | 96.2                         | 93.8                         | 92.6                         | 99.8                         | 95.2                         | 95.5                                      | 100                        | 95.5               |
| 3 浙江  | 样品测定浓度  | N.D.                         | N.D.                         | N.D.                         | N.D.                         | N.D.                         | N.D.                         | -   | -                          | --                 |
|       | 加标样测定浓度 | 10.6                         | 9.92                         | 9.57                         | 9.95                         | 9.18                         | 9.27                         | 9.75                                      | 10                         | 97.5               |
|       | 加标样测定浓度 | 103                          | 102                          | 89.8                         | 103                          | 99.7                         | 92.2                         | 98.4                                      | 100                        | 98.4               |
| 4 重庆  | 样品测定浓度  | 0.16                         | 0.17                         | 0.16                         | 0.16                         | 0.17                         | 0.14                         | 0.16                                      | -                          | -                  |
|       | 加标样测定浓度 | 9.87                         | 10.1                         | 9.82                         | 9.69                         | 9.89                         | 9.96                         | 9.89                                      | 10                         | 97.3               |
|       | 加标样测定浓度 | 96.1                         | 92.8                         | 94.8                         | 96.7                         | 98.1                         | 97.6                         | 96.0                                      | 100                        | 95.9               |
| 5 扬州  | 样品测定浓度  | N.D.                         | N.D.                         | N.D.                         | N.D.                         | N.D.                         | N.D.                         | -   | -                          | --                 |
|       | 加标样测定浓度 | 8.35                         | 7.38                         | 7.14                         | 8.76                         | 7.21                         | 8.67                         | 7.92                                      | 10                         | 79.2               |
|       | 加标样测定浓度 | 80.1                         | 71.1                         | 82.4                         | 80.3                         | 86.2                         | 73.6                         | 78.9                                      | 100                        | 78.9               |
| 6 宁波  | 样品测定浓度  | 0.06                         | 0.06                         | 0.06                         | 0.06                         | 0.06                         | 0.06                         | 0.06                                      | -                          | -                  |
|       | 加标样测定浓度 | 8.70                         | 8.95                         | 10.3                         | 7.57                         | 11.8                         | 12.2                         | 9.87                                      | 10                         | 98.7               |
|       | 加标样测定浓度 | 103                          | 115                          | 108                          | 110                          | 94.9                         | 95.3                         | 104                                       | 100                        | 104                |

通过对 6 家实验室对《水质 丁基黄原酸的测定 吹扫捕集气相色谱质谱法》中目标化合物进行实际样品的测试，实际样品回收率在 78.9%-104%。

## 1.5 其它需要说明的问题

本次参与方法验证的 6 家单位，其中 2 家提出了需要说明的问题，具体如下：

### (1) 北京市环境保护监测中心

实际样品测试中，出现了废水样品加标回收效果不佳的情况

在实际样品测试中，本试验一开始选用的废水样品测试不同加标量，测得的加标回收率只有 50%上下，根据分析，由于实际废水样品成分复杂，可能存在某些物质会与目标化合物发生反应，造成目标化合物含量减少，从而导致加标回收效果不佳；之后又选用了其他类型的废水样品进行加标测试，测得的加标回收率在 98.4%~104%之间，符合要求。因此在实际样品中测定中，不排除存在一些工业废水加标回收效果不佳的情况。

总站在研究中也发现过上述类似的问题，故对地表水和废水样品干扰情况进行了着重分析，尝试考虑了水样中重金属的络合影响、电导率影响、被氧化性物质氧化等因素，发现当废水电导率大于 5mg/cm 时会使加标测定结果偏低。故可以考虑在样品测定前调 pH>10 后测定样品电导率，若大于 5mg/cm 则需要稀释后再进行分析。

## (2) 河北省环境监测中心站

测试中分析条件如下：色谱条件：40℃ (5min)  $\xrightarrow{5^{\circ}\text{C}/\text{min}}$  120℃ (1min)；色谱柱：HP-VOC 30m x 200 $\mu\text{m}$  x 1.12 $\mu\text{m}$ ；载气：高纯氦气；质谱条件：电子电离源 (EI)，离子源温度：230℃，四极杆温度：150℃，全扫描，扫描范围 30-300amu；吹扫捕集条件：吹扫温度 40℃，吹扫流速 40mL/min，吹扫时间：11min，脱附温度：180℃，脱附时间：1min，烘烤温度：190℃，烘烤时间：10min。

测试条件与总站研究推荐条件稍有差异，选择色谱柱长度为 30m，方法文本中提到可以选用同等效果的色谱柱。

## 2 方法验证数据汇总

### 2.1 方法检出限、测定下限数据汇总

对 6 家实验室方法验证结果中检出限的统计，其结果如下附表 13：

附表 13 方法检出限、测定下限汇总表 单位： $\mu\text{g}/\text{L}$

| 实验室编号                                      | 1 北京  | 2 河北  | 3 浙江 | 4 重庆  | 5 扬州  | 6 宁波  |
|--|-------|-------|------|-------|-------|-------|
| 平均值 $\bar{x}_i$ ( $\mu\text{g}/\text{L}$ ) | 0.09  | 0.108 | 0.10 | 0.062 | 0.16  | 0.102 |
| 标准偏差 $S_i$ ( $\mu\text{g}/\text{L}$ )      | 0.013 | 0.014 | 0.01 | 0.011 | 0.009 | 0.014 |
| $t$ 值                                      | 3.143 | 3.143 | 3.14 | 3.143 | 3.143 | 3.143 |
| 方法检出限 ( $\mu\text{g}/\text{L}$ )           | 0.04  | 0.04  | 0.02 | 0.035 | 0.03  | 0.043 |
| 测定下限 ( $\mu\text{g}/\text{L}$ )            | 0.16  | 0.16  | 0.08 | 0.140 | 0.12  | 0.173 |

结论：通过对 6 家实验室对《水质 丁基黄原酸的测定 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，该方法检出限为 0.02 $\mu\text{g}/\text{L}$ ~0.04 $\mu\text{g}/\text{L}$ ，测定下限为 0.08 $\mu\text{g}/\text{L}$ ~0.16 $\mu\text{g}/\text{L}$ ，测定下限小于 0.005mg/L，方法检出限满足环境质量标准对丁基黄原酸的限值规定。

## 2.2 方法精密度数据汇总

对 6 家实验室方法验证结果中精密度的统计，其结果如下附表 14:

附表 14 实验室间方法精密度验证数据汇总表 单位:  $\mu\text{g/L}$

| 实验室号                 | 浓度 1 (1.0 $\mu\text{g/L}$ ) |       |                | 浓度 2 (20 $\mu\text{g/L}$ ) |       |                | 浓度 3 (400 $\mu\text{g/L}$ ) |       |                |
|----------------------|-----------------------------|-------|----------------|----------------------------|-------|----------------|-----------------------------|-------|----------------|
|                      | $\bar{x}_i$                 | $S_i$ | $RSD_i$<br>(%) | $\bar{x}_i$                | $S_i$ | $RSD_i$<br>(%) | $\bar{x}_i$                 | $S_i$ | $RSD_i$<br>(%) |
| 1                    | 1.01                        | 0.033 | 3.3            | 20.3                       | 0.58  | 2.9            | 400                         | 4.13  | 1.0            |
| 2                    | 1.08                        | 0.053 | 4.9            | 19.3                       | 0.56  | 2.8            | 428                         | 3.39  | 0.7            |
| 3                    | 0.96                        | 0.030 | 3.5            | 21.4                       | 1.20  | 5.6            | 387                         | 14.3  | 3.7            |
| 4                    | 0.84                        | 0.049 | 5.9            | 18.4                       | 0.35  | 1.9            | 381                         | 9.26  | 2.4            |
| 5                    | 1.04                        | 0.090 | 8.4            | 22.0                       | 0.950 | 4.3            | 395                         | 5.11  | 1.3            |
| 6                    | 1.06                        | 0.081 | 7.6            | 20.9                       | 0.772 | 3.7            | 388                         | 9.00  | 2.3            |
| 平均值 $\bar{x}$        | 1.00                        |       |                | 20.4                       |       |                | 397                         |       |                |
| 标准偏差 $S'$            | 0.06                        |       |                | 0.74                       |       |                | 7.53                        |       |                |
| 相对标准偏差<br>$RSD'$ (%) | 5.59                        |       |                | 3.55                       |       |                | 1.93                        |       |                |
| 重复性限 $r$             | 0.169                       |       |                | 2.201                      |       |                | 17.55                       |       |                |
| 再现性限 R               | 0.291                       |       |                | 4.266                      |       |                | 49.67                       |       |                |

结论: 通过对 6 家实验室对《水质 丁基黄原酸的测定 吹扫捕集气相色谱质谱法》中目标化合物 1.0 $\mu\text{g/L}$ 、20 $\mu\text{g/L}$ 、400 $\mu\text{g/L}$  三个浓度标准样品测定方法精密度, 实验室内相对标准偏差分别为: 3.3%~8.4%、2.8%~5.6%、0.7%~3.7%。实验室间相对标准偏差分别为 5.59%、3.94%、1.93%; 重复性限分别为 0.169 $\mu\text{g/L}$ 、2.201 $\mu\text{g/L}$ 、17.55 $\mu\text{g/L}$ ; 再现性限分别为 0.291 $\mu\text{g/L}$ 、4.266 $\mu\text{g/L}$ 、49.67 $\mu\text{g/L}$ 。

## 2.3 方法准确度数据汇总

对 6 家实验室方法验证结果中准确度的统计, 其结果如下附表 15-附表 16:

附表 15 实验室间标准物质方法准确度验证数据汇总表

| 实验室号                              | 浓度 1 (2.0 $\mu\text{g/L}$ )        |                                   |                        | 浓度 2 (100 $\mu\text{g/L}$ )        |                                   |                        |
|-----------------------------------|------------------------------------|-----------------------------------|------------------------|------------------------------------|-----------------------------------|------------------------|
|                                   | $\bar{x}_i$<br>( $\mu\text{g/L}$ ) | 标准样<br>品含量<br>( $\mu\text{g/L}$ ) | 相对误<br>差 $RE_i$<br>(%) | $\bar{x}_i$<br>( $\mu\text{g/L}$ ) | 标准样<br>品含量<br>( $\mu\text{g/L}$ ) | 相对误<br>差 $RE_i$<br>(%) |
| 1                                 | 2.01                               | 2.0                               | 0.7                    | 101                                | 100                               | 0.9                    |
| 2                                 | 2.01                               | 2.0                               | 0.3                    | 99.1                               | 100                               | 0.9                    |
| 3                                 | 2.12                               | 2.0                               | 6.1                    | 94.7                               | 100                               | 5.3                    |
| 4                                 | 1.84                               | 2.0                               | 7.8                    | 91.1                               | 100                               | 8.9                    |
| 5                                 | 1.83                               | 2.0                               | 8.3                    | 107                                | 100                               | 6.5                    |
| 6                                 | 1.92                               | 2.0                               | 4.2                    | 95.1                               | 100                               | 4.9                    |
| 平均值 $\bar{x}$ ( $\mu\text{g/L}$ ) | 1.96                               |                                   |                        | 98.0                               |                                   |                        |
| 相对误差均值 $\overline{RE}$ (%)        | 4.58                               |                                   |                        | 4.57                               |                                   |                        |
| 相对误差标准偏差 $S_{RE}$                 | 3.5                                |                                   |                        | 3.2                                |                                   |                        |

结论：通过对 6 家实验室对《水质 丁基黄原酸的测定 吹扫捕集气相色谱质谱法》中目标化合物 2.0 $\mu\text{g/L}$ 、100 $\mu\text{g/L}$  两个浓度标准样品进行方法准确度测定，实验室内相对误差分别为：0.3%-8.3%、0.9%-8.9%；实验室间相对误差分别为 4.58 $\pm$ 3.5%、4.57 $\pm$ 3.2%。

附表 16 实验室间实际样品测定准确度验证数据汇总表

| 实验室编号 | 饮用水加标回收率<br>$P_i(\%)$ | 地表水加标回收率<br>$P_i(\%)$ | 工业废水加标回收率<br>$P_i(\%)$ |
|-------|-----------------------|-----------------------|------------------------|
| 1 北京  | 99.5                  | 101                   | 104                    |
|       | 100                   | 99.1                  | 98.4                   |
| 2 河北  | 92.0                  | 122                   | 104                    |
|       | 97.4                  | 76.2                  | 95.5                   |
| 3 浙江  | 90.8                  | 111                   | 97.5                   |
|       | 91.4                  | 97.9                  | 98.4                   |
| 4 重庆  | 90.7                  | 90.9                  | 97.3                   |
|       | 92.4                  | 94.9                  | 95.9                   |
| 5 扬州  | 107                   | 88.5                  | 79.2                   |
|       | 93.6                  | 81.4                  | 78.9                   |
| 6 宁波  | 103                   | 105                   | 98.7                   |
|       | 105                   | 95.0                  | 104                    |

|                   |      |      |      |
|-------------------|------|------|------|
| 加标回收率均值 $\bar{P}$ | 96.9 | 96.9 | 96.0 |
| 加标回收率相对偏差 $S_p$   | 6.09 | 12.4 | 8.47 |

通过对 6 家实验室对《水质 丁基黄原酸的测定 吹扫捕集气相色谱质谱法》中目标化合物进行实际样品的测试，实验室内饮用水样品回收率在 90.7%-107%，实验室间加标回收率均值为 96.9%，实验室间加标回收率标准偏差为 6.09%；实验室内地表水样品回收率在 81.4%-122%，实验室间加标回收率均值为 96.9%，实验室间加标回收率标准偏差为 12.4%；实验室内工业废水样品回收率在 78.9%-104%，实验室间加标回收率均值为 96.0%，实验室间加标回收率标准偏差为 8.47%。

### 3 方法验证结论

本课题组在进行方法验证报告数据统计时，所有数据全部采用，未进行取舍。

6 家实验室验证结果表明：

(1) 检出限及测定下限：《水质 丁基黄原酸的测定 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，该方法检出限为 0.02  $\mu\text{g/L}$ ~0.04 $\mu\text{g/L}$ ，测定下限为 0.08 $\mu\text{g/L}$ ~0.17 $\mu\text{g/L}$ ，测定下限小于 0.005mg/L，方法检出限满足环境质量标准对丁基黄原酸的限值规定。

(2) 对三个浓度标准样品 1.0 $\mu\text{g/L}$ 、20 $\mu\text{g/L}$ 、400 $\mu\text{g/L}$  进行精密度测定，测定方法精密度，实验室内相对标准偏差分别为：3.3%~8.4%、2.8%~5.6%、0.7%~3.7%。实验室间相对标准偏差分别为 5.59%、3.94%、1.93%；重复性限分别为 0.169 $\mu\text{g/L}$ 、2.201 $\mu\text{g/L}$ 、17.55 $\mu\text{g/L}$ ；再现性限分别为 0.291 $\mu\text{g/L}$ 、4.266 $\mu\text{g/L}$ 、49.67 $\mu\text{g/L}$ 。

(3) 对两个浓度标准样品 2.0 $\mu\text{g/L}$ 、100 $\mu\text{g/L}$  进行准确度测定，实验室内相对误差分别为：0.3%-8.3%、0.9%-8.9%；实验室间相对误差分别为 4.58 $\pm$ 3.5%、4.57 $\pm$ 3.2%。实际样品的测试，实验室内饮用水样品回收率在 90.7%-107%，实验室间加标回收率均值为 96.9%，实验室间加标回收率标准偏差为 6.09%；实验室内地表水样品回收率在 81.4%-122%，实验室间加标回收率均值为 96.9%，实验室间加标回收率标准偏差为 12.4%；实验室内工业废水样品回收率在 78.9%-104%，实验室间加标回收率均值为 96.0%，实验室间加标回收率标准偏差为 8.47%。

本方法各项特性指标均达到预期要求。