

《水质 挥发酚的测定 流动注射分析-分光光度法》（征求意见稿）

编制说明

《水质 挥发酚的测定 流动注射分析-分光光度法》标准编制组

二〇一一年二月

项目名称：水质 挥发酚的测定 连续流动分析和流动注入分析法

项目统一编号：972

承担单位：江苏省环境监测中心

编制组主要成员：陈素兰、胡冠九、章勇、严葵、蔡熹、丁曦宁

标准所技术管理负责人：黄翠芳、周羽化

标准处项目负责人：谷雪景

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	被测对象（污染物项目）的环境危害.....	2
2.2	相关环保标准和环保工作的需要.....	2
3	国内外相关分析方法研究	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.....	5
4	标准制修订的基本原则和技术路线	6
4.1	标准制修订的基本原则.....	6
4.2	标准制修订的技术路线.....	6
5	方法研究报告	7
5.1	方法研究的目标.....	7
5.2	适用范围.....	8
5.3	规范性引用文件.....	8
5.4	方法原理.....	8
5.5	试剂和材料.....	8
5.6	干扰和消除.....	9
5.7	仪器和设备.....	9
5.8	样品.....	9
5.9	分析步骤.....	10
5.10	结果计算.....	11
5.11	质量控制与质量保证.....	12
5.12	注意事项.....	12
5.13	方法检出限.....	13
5.14	精密度与准确度.....	13
6	方法验证	16
6.1	方法验证方案.....	16
6.2	方法验证过程.....	17
6.3	方法验证结论.....	17
7	参考文献	17
	附一：方法验证报告.....	20

《水质 挥发酚的测定 流动注射分析-分光光度法》

编制说明

1 项目背景

1.1 任务来源

2007年6月，原国家环境保护总局公布了《关于下达2007年度国家环境保护标准制修订项目计划的通知》（环办函[2007]544号），下达了编制《水质 挥发酚的测定 连续流动分析和流动注入分析法》项目计划，标准项目承担单位为江苏省环境监测中心，项目统一编号为972。

1.2 工作过程

1.2.1 成立标准编制组和编写开题报告

2007年6月~2008年12月，江苏省环境监测中心接到制订《水质 挥发酚的测定 连续流动分析和流动注入分析法》的任务后，成立了标准编制组。随后标准编制组查阅了国内外相关标准文献资料，以及对省内环境监测站的仪器设备进行调研，结合本中心的实际情况以及已有的相关工作经验，确定标准研制方向、标准制订技术路线。同时编写了标准开题论证报告和标准草案。

1.2.2 开题论证会

2009年4月，由环境保护部科技标准司组织召开了《水质 挥发酚的测定-连续流动分析和流动注入分析法》的开题论证会，会上建议将标准名称修改为《水质 挥发酚的测定 流动注射分析法》。由于本方法是流动注射技术与分光光度检测技术联用的湿化学自动分析方法，因此本标准编制组建议将方法名称命名为“水质 挥发酚的测定 流动注射分析-分光光度法”。

1.2.3 实验室内研究工作和组织5家实验室方法验证

2009年5月~2010年9月，编制组结合开题论证会的会议意见，修改完善本标准的技术路线，开展了大量的实验室内方法研究工作，形成了标准草案和编制说明，以及方法验证方案，并组织5家实验室进行了方法验证。

1.2.4 编写标准征求意见稿和编制说明

2010年9月~12月，标准编制组在标准草案基础上，按照《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》（HJ 168-2010）的相关要求，编写完成标准征求意见稿和编制说明。

2 标准制修订的必要性分析

2.1 被测对象（污染物项目）的环境危害

酚类是指苯及其稠环的羟基衍生物。根据所含羟基的数目可分为一元、二元和多元酚。不同的酚类化合物具有不同的沸点。酚类又因其能否与水蒸气一起挥发而分为挥发酚与不挥发酚，通常认为沸点在 230℃ 以下的为挥发酚，而沸点在 230℃ 以上的为不挥发酚。水质标准中的挥发酚即指在蒸馏时能与水蒸气一并挥发的这一类酚类化合物而言。水中酚类的主要来自炼油、炼焦、煤气洗涤、造纸、合成氨、木材防腐和化工等废水。这些废水中，酚类化合物的种类和含量均各有异。

酚类为原生质毒，属高毒物质。人体摄入一定量时，可出现急性中毒症状；长期饮用被酚污染的水，可引起头昏、出疹、瘙痒、贫血及各种神经系统症状。水中含有酚类，直接影响饮用和水产养殖。水中含低浓度酚时（0.1~0.2 mg/L）时，可使生长鱼的鱼肉有异味；含酚为 1 mg/L，可影响鱼的产卵和回游，或产生“回避”行为；高浓度（大于 5 mg/L）时则造成中毒死亡。含酚浓度高的废水用于农田灌溉，会使农作物枯死或减产。饮水中酚浓度仅为 0.02 mg/L 时，用氯消毒即可产生氯酚臭。

2.2 相关环保标准和环保工作的需要

挥发酚对人体危害较大，是水环境优先监测的污染物。因此，准确、快速测定环境中挥发酚含量更具现实意义，以便更好地为环境保护及环境治理工作提供真实可靠的科学依据。

《地下水质量标准》（GB/T 14848-93）、《地表水环境质量标准》（GB 3838-2002）、《海水水质标准》（GB3097-1997）、《农田灌溉水标准》（GB5084-92）、《渔业水质标准》（GB11607-89）、《污水综合排放标准》（GB 8978-1996）、《城镇污水处理厂污染物排放标准》（GB 18918-2002）、《污水海洋处置工程污染控制标准》（GB18486-2001）、《化学合成类制药工业水污染物排放标准》（GB 21904-2008）、《生物工程类制药工业水污染物排放标准》（GB 21907-2008）、《油墨工业水污染物排放标准》（GB 25463-2010）、《铝工业污染物排放标准》（GB 25465-2010）等相关环保标准中涉及挥发酚指标，具体标准限值见表 1。

表 1 相关环保标准中涉及挥发酚的标准限值

标准名称	标准编号	执行时段	浓度限值（单位：mg/L）				
			I类	II类	III类	IV类	V类
地下水质量标准	GB/T 14848-93		≤0.001		≤0.002	≤0.01	>0.01
			≤0.002		≤0.005	≤0.01	≤0.1
地表水环境质量标	GB3838-2002		≤0.002		≤0.005	≤0.01	≤0.1

标准名称	标准编号	执行时段	浓度限值 (单位: mg/L)			
			I类	II类	III类	IV类
准						
海水水质标准	GB3097-1997		≤0.005	≤0.010	≤0.050	
农田灌溉水质标准	GB5084-92		≤1.0			
渔业水质标准	GB11607-89		≤0.005			
污水综合排放标准	GB8978-1996		一级标准	二级标准	三级标准	
		97.12.31 前建设单位	0.5	0.5	2.0	
		98.1.1 后建设单位	0.5	0.5	2.0	
城镇污水处理厂污染物排放标准	GB18918-2002	基本控制项目	0.5			
污水海洋处置工程污染控制标准	GB18486-2001		1.0			
化学合成类制药工业水污染物排放标准	GB 21904-2008	现有企业 2010.7.1 起执行 新建企业 2008.8.1 起执行	0.5			
		特别排放限值	0.5			
生物工程类制药工业水污染物排放标准	GB 21907-2008	现有企业 2010.7.1 起执行 新建企业 2008.8.1 起执行	0.5			
		特别排放限值	0.5			
油墨工业水污染物排放标准	GB 25463-2010		直接排放		间接排放	
			综合油墨生产企业	其它油墨生产企业		
		现有企业 2011.1.1 至 2011.12.31 执行	0.5	0.5	0.5	
		现有企业 2012.1.1 新建企业 2010.10.1 起执行	0.5	0.5	0.5	
		特别排放限值	0.2	0.2	0.2	

标准名称	标准编号	执行时段	浓度限值（单位：mg/L）	
			直接排放	间接排放
铝工业污染物排放标准	GB 25465-2010	现有企业 2011.1.1 至 2011.12.31 执行	0.5	0.5
		现有企业 2012.1.1 新建企业 2010.10.1 起执行	0.5	0.5
		特别排放限值	0.3	0.3

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

日本于1989年JIS K0126-1989 颁布了FIA分析方法通则，在分析方法方面JIS K 0126提出适合于FIA的各种方法，只要反应体系、进液方法及测定方法按分析目的进行有效的组合，便能得到各种适宜的分析方法。

《Water quality-Determination of phenol index by flow analysis (FIA and CFA)》(ISO 14402-1999) 方法可测定地下水、地表水、渗滤水及废水中的挥发性酚类。样品经预蒸馏处理后，流动注射或连续流动在线萃取比色（470nm 至 475nm）测定。方法测定范围为0.01mg/L~1 mg/L 质量浓度的酚。

美国《Phenolics (Colorimetric, Automated 4-AAP With Distillation)》(EPA METHOD 420.2) 方法是使用断续流动的方法分析饮用水、地表水、海水、生活污水及工业废水中的挥发性酚类，样品在线消解，在线检测。

其它测定挥发酚的相关方法有：

美国《PHENOLICS (Spectrophotometric, Manual 4-AAP with Distillation)》(EPA METHOD 9065) 适用于地下水、饮用水、地表水、海水、生活污水及工业废水中的挥发性酚类，蒸馏后4-氨基安替比林分光光度法，萃取后测定酚的质量浓度最低为5μg/L，直接法测定最低检测浓度为50μg/L。

美国《Phenolics (Colorimetric, Automated 4-AAP with Distillation)》(EPA METHOD

9066) 是采用自动化测定地下水、饮用水、地表水、海水中的挥发酚, 其原理基于4-氨基安替比林分光光度法, 在505 nm或520 nm处比色, 测定范围2 μ g/L~500 μ g/L。

美国《Phenolics (Spectrophotometric, MBTH with Distillation)》(EPA METHOD 9067) 也是分光光度法, 样品蒸馏后酚试剂比色测定。方法适用于测定地下水、饮用水、地表水、海水、生活污水及工业废水中的挥发性酚类。萃取后测定酚的质量浓度最低为 2 μ g/L, 直接法测定范围为 50 μ g/L 至 1000 μ g/L。

3.2 国内相关分析方法研究

国内水中挥发酚的相关分析方法标准情况见表 2。

表 2 国内水中挥发酚的相关分析方法标准情况

方法名称	方法原理	适用范围	检出限	测定范围或测定上限
《水质 挥发酚的测定 4-氨基比林分光光度法》(HJ503-2009)	4-氨基比林分光光度法	饮用水、地表水、地下水和工业废水和生活污水	0.0003 mg/L (萃取法); 0.01 mg/L (直接法)	0.004 mg/L (萃取法); 2.5 mg/L (直接法)
《水质 挥发酚的测定 蒸馏后溴化容量法》(HJ502-2009)	溴化容量法	高浓度、工业废水	0.1mg/L	45.0 mg/L

HJ502-2009、HJ503-2009 所述及的两种方法对待测样品需蒸馏预处理, 对于含量低的样品还需萃取比色, 操作繁琐, 样品分析周期较长, 通常分析一个样品需耗时 55 分钟左右, 样品量大时, 在样品有效期内完成分析有一定的难度。在对未知样品分析时, 通常无法预知其含量, 尤其是分析污水处理设施进出口样品时, 往往不能用一种比色方法完成分析, 且用萃取光度法时, 需使用氯仿试剂, 易对环境造成二次污染。

水中酚类的分析方法报道较多。仪器分析方法中有紫外法、红外法、气相色谱法、液相色谱法、连续流动分析、流动注射分析-分光光度法等。张建玲、奚稼轩、靖凤梅等人分别使用固相萃取-高效液相色谱法测定水中挥发性酚类, 秦樊鑫、张明时等人分别使用气相色谱法及溴化衍生气相色谱法测定工业废水中酚及环境水体中痕量苯酚, 液相色谱及气相色谱法准确度高、重现性好、操作简单, 但灵敏度不够高, 其最低检测限达 0.03 mg/L。虽陈伟东等人用气相色谱法-FID 检测器测定苯酚, 加大氢气流量及空气流量, 以提高信号绝对响应

值，直接进样使检出限降至 0.002 mg/L，但还是不能满足地下水环境质量 I 类标准的测量要求。赵萍、樊静、汪小丰、陈素兰、吴宏、陆晓飞等人则报道了流动注射测定饮用水中挥发性酚（和氰化物），张新花等人使用流动注射比色分析法在线蒸馏并测定水和废水中挥发酚。田芹等人对水体中挥发酚测定中的流动注射分光光度法研究进展进行了探讨，重点介绍了流动注射分光光度法在挥发酚测定中的原理及在水质分析中的应用，讨论了该法的影响因素，包括缓冲溶液 pH、氧化剂、空气峰以及实际水样的影响，并对这一领域的发展趋势进行了展望。施新锋等人针对提高 LACHAT 流动注射仪测定挥发酚分析效率的探讨，以挥发酚项目分析为例进行探索试验，将 LACHAT QuikChem 8000 流动注射仪的周期时间由原来设置的 400 S 修改为 200 S，方法的精密度、准确度、检出限无显著性差异，大幅度缩短分析时间，提高工作效率。肖文、罗若荣等人则用间隔流动注射分析技术测定水中酚，在报道的连续流动分析、流动注射分析法大多采用在线蒸馏预处理水样，方法简便而快速，检出限大多约为 0.50 μ g/L，完全能够满足环境监测的要求。

4 标准制修订的基本原则和技术路线

4.1 标准制修订的基本原则

本标准依据《国家环境保护标准制修订工作管理办法》和《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》（HJ 168-2010）的要求，参照国家标准《水质 挥发酚的测定 4-氨基安替比林分光光度法》（HJ503-2009），以国内外文献为基础而编制。

（1） 本方法的检出限为 0.002 mg/L，能够满足《地表水环境质量标准》（GB 3838—2002）、《农田灌溉水标准》（GB5084—92）、《污水综合排放标准》（GB 8978-1996）等环保标准和环保工作的要求；

（2） 本方法基本原理等同于《水质 挥发酚的测定 4-氨基安替比林分光光度法》（HJ503-2009），方法准确可靠，满足各项方法特性指标的要求；

（3） 本方法易于推广使用，具有可行性和可操作性。

4.2 标准制修订的技术路线

标准制订技术路线图见图 1。

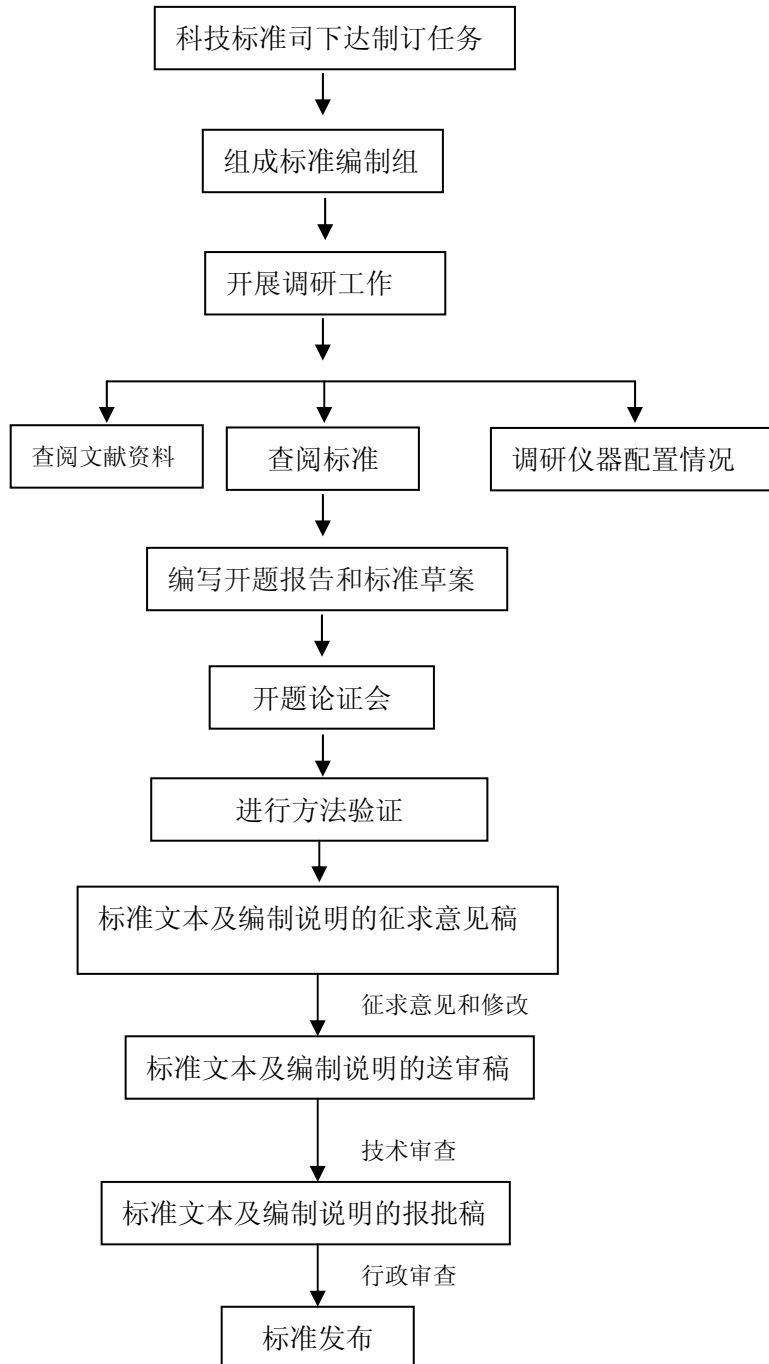


图 1 标准制订的技术路线图

5 方法研究报告

5.1 方法研究的目标

本标准规定了测定水中挥发酚的流动注射分析-分光光度法。本标准适用于地表水、地下水、生活污水和工业废水中挥发酚的测定。本方法检出限为 0.002mg/L，测定下限为 0.008mg/L。

《水质 挥发酚的测定 4-氨基安替比林分光光度法》(HJ503-2009)的方法检出限为

0.0003 mg/L (萃取法), 本方法检出限为0.002mg/L, 本方法检出限虽然高于现有的国标方法, 但低于相关的环境质量(地下水环境质量除外)及排放限值, 能够满足相关环保标准和环保工作的要求。本标准方法与《水质 挥发酚的测定 4-氨基安替比林分光光度法》(HJ503-2009)的比对结果无显著性差异, 该方法的精密度和准确度指标能达到预期的要求。

5.2 适用范围

本标准规定了测定水中挥发酚的流动注射分析-分光光度法。

本标准适用于地表水、地下水、生活污水和工业废水中挥发酚的测定。

本标准的方法检出限为0.002mg/L, 测定下限为0.008mg/L。

5.3 规范性引用文件

本标准引用了《水质 挥发酚的测定 4-氨基安替比林分光光度法》(HJ 503-2009)、《地表水和污水监测技术规范》(HJ/T 91-2002)和《地下水环境监测技术规范》(HJ/T 164-2002)。

5.4 方法原理

5.4.1 流动注射分析仪工作原理

在现有仪器说明书和相关标准内容的基础上, 本标准规定了仪器工作原理, 即: 将一定体积的样品注射到一个流动的、无空气间隔的试剂溶液连续载流中, 样品与试剂在分析模块中按选定的顺序和比例混合、反应, 在非完全反应的条件下, 进入流动检测池进行光度检测, 定量测定样品中被测物质的含量。

5.4.2 化学反应原理

结合仪器工作原理, 在《水质 挥发酚的测定 4-氨基安替比林分光光度法》(HJ503-2009)的基础上进行了适当完善, 即: 在酸化条件下, 样品通过在线蒸馏, 释放出的酚被铁氰化钾氧化, 生成的醌类物质与 4-氨基安替比林反应, 形成黄色的缩合物, 在 500nm 处比色测定, 其响应值与样品中挥发酚的浓度成正比。

5.5 试剂和材料

参照 HJ 168 的相关规定, 给出了试剂和材料的引语: “除非另有说明, 分析时均使用符合国家标准分析纯试剂, 实验用水为新制备的去离子水或蒸馏水”。同时, 依据本标准使用试剂的特殊要求, 规定: “实验所用试剂和水均需用氦气或超声除气, 具体方法: 使用 140KPa 的氦气通过氦除气管 1min 除气; 或使用超声波振荡 15min~30min 除气”。

本标准使用的试剂主要依据《水质 挥发酚的测定 4-氨基安替比林分光光度法》

(HJ503-2009)。本方法中实验用水无酚水、显色剂 4-氨基安替比林,按照 HJ503-2009 制备或提纯。结合仪器厂家保存水样的方法,本标准列举了氢氧化钠。

本方法中使用的显色剂与国标方法一样,即 4-氨基安替比林,开封后尽量在干燥器中保存,以延长试剂的使用有效期。

5.6 干扰和消除

由于流动注射分析法的测试原理和使用的试剂与 HJ503 基本相同,因此,水样在测定过程汇总遇到的干扰基本一致,去除干扰的方法也相同,详见《水质 挥发酚的测定 4-氨基安替比林分光光度法》(HJ503-2009)。

5.7 仪器和设备

参照 HJ 168 的相关规定,本标准列举了仪器和设备。

5.7.1 流动注射分析仪:流动注射分析仪:自动进样器、化学反应模块(预处理通道、注入泵、反应通道及流动检测池)蠕动泵、数据处理系统。

5.7.2 分析天平:精度为 0.0001g。

5.7.3 一般实验室常用仪器和设备。

5.8 样品

酚类化合物在水样中很不稳定,尤其是低浓度的样品,其主要因素为水中的微生物和氧气,使其氧化或分解。在采取加酸(H_3PO_4)和降低温度可抑制微生物对其降解和减慢氧化作用。即使加酸酸化和在低温保存,水样也应在 24h 内进行分析。国际标准草案(DIS 5667-3)规定,用 CuSO_4 抑制生化氧化作用,并用 H_3PO_4 酸化。亦有采用 NaOH 碱化至 $\text{pH}>11$,在 24h 内进行测定。ASTM (D1783) 推荐样品在采集后若不能在 4h 内分析时,则可用 H_3PO_4 、 HCl 、 H_2SO_4 或 NaHSO_4 酸化样品至 $\text{pH}=0.5\sim 4.0$ 之间,保存在 10°C 以下,贮于玻璃瓶(而不是塑料瓶)中,在采集后 48h 内进行分析。GB/T 7490-1987(现已被 HJ305 取代,本方法初始试验时还实施 GB/T7490,下同)指出,采集后样品应及加磷酸酸化至 pH 约为 4.0,并加适量硫酸铜(1g/L)以抑制自由往来物对酚类的生物氧化作用,同时应将样品冷藏($5\sim 10^\circ\text{C}$),在采集的 24h 内进行测定。而在《地表水和污水监测技术规范》(HJ/T 91-2002)提出,将水样用磷酸(H_3PO_4)调至 $\text{pH}=2$,用 0.01~0.02g 抗坏血酸(VC)除去残余氯,低温($2\sim 4^\circ\text{C}$)避光保存,并在 24 小时内完成分析。

实验室内研究了几种水样保存方法,并与 GB/T 7490-1987 保存与方法作了比较,结果

见表3。根据试验结果，本方法最终确定选择磷酸（H₃PO₄）加抗坏血酸（V_C）的保存方法，或用NaOH固定样品，使样品的pH≥12。

表3 不同水样保存方法对水样测定结果的比较

单位：mg/L

样品	FIA			GB/T 7490-1987
	H ₃ PO ₄ 加 V _C 保存	NaOH 碱化 至 pH≥12	H ₂ SO ₄ 调节 pH=2	H ₃ PO ₄ 加 CuSO ₄
地表水 1	0.0019	/	/	0.001
地表水 2	0.0009	/	/	0.001
地表水 3	0.0006	/	/	0.001
地表水 4	0.0000	/	/	0.000
地表水 5	/	0.006	/	0.005
地表水 6	/	0.004	/	0.005
地表水 7	/	0.001	/	0.001
地表水 8	/	0.000	/	0.000
废水 1	/	0.355	/	0.346
废水 2	/	6.28	/	5.87
废水 3	/	0.011	/	0.010
废水 4	/	0.28	/	0.25
废水 5	/	/	0.003	0.000
废水 6	/	/	0.005	0.004
废水 7			0.005	0.001
废水 8			0.009	0.003

5.9 分析步骤

本标准按照 HJ168-2010 的要求确定分析步骤，包括仪器调试与校准，测定，空白试验。

5.9.1 流动分析仪的调试与校准

安装分析系统，按照仪器说明书给出的最佳工作参数进行仪器调试。仪器开机待加热器达到规定温度后，所有管路泵入水，检查整个分析流路的密闭性及液体流动的顺畅性。约 20min 后，系统加热均衡，开始泵入试剂，等基线走稳后，开始校准和测定。

制备挥发酚质量浓度（以苯酚计）分别为：0.00 mg/L、0.005 mg/L、0.01 mg/L、0.05 mg/L、0.10 mg/L、0.20 mg/L 的标准系列，移取约 10ml 标准系列溶液分别置于样品杯中，从低浓度到高浓度依次取样分析，得到不同浓度挥发酚的信号值（峰面积）。以信号值（峰面积）

为纵坐标，对应的挥发酚质量浓度（以苯酚计，mg/L）为横坐标，绘制校准曲线。实验室内绘制校准曲线的试验数据见表4。

表4 挥发酚空白值测定及校准曲线的绘制

日期		空白	空白	1	2	3	4	5	6	
第一天	含量 (µg/L)			0.00	5.00	10.00	50.00	100.00	200.00	
	相对峰面积	0.0056	0.0048	0.0047	0.0204	0.0346	0.168	0.325	0.638	
	相关系数	r= 0.9999 y= 0.0032X+0.0054								
第二天	含量 (µg/L)			0.00	5.00	10.00	50.00	100.00	200.00	
	相对峰面积	0.0052	0.0068	0.0051	0.0266	0.0496	0.177	0.324	0.636	
	相关系数	r= 0.9996 y= 0.0031X+0.0131								
第三天	含量 (µg/L)			0.00	5.00	10.00	50.00	100.00	200.00	
	相对峰面积	0.0078	0.0079	0.0086	0.0210	0.0368	0.169	0.323	0.637	
	相关系数	r= 0.9999 y= 0.0032X+0.0075								
第四天	含量 (µg/L)			0.00	5.00	10.00	50.00	100.00	200.00	
	相对峰面积	0.0043	0.0058	0.0052	0.0201	0.0316	0.159	0.316	0.626	
	相关系数	r= 0.9999 y= 0.0031X+0.0036								
第五天	含量 (µg/L)			0.00	5.00	10.00	50.00	100.00	200.00	
	相对峰面积	0.0039	0.0042	0.0020	0.0198	0.0306	0.147	0.306	0.614	
	相关系数	r= 0.9998 y= 0.0031X+0.0005								
空白测定结果 (µg/L)	第一天	第二天	第三天	第四天	第五天					
	0.06	-0.19	-2.5	-2.0	0.09	0.13	0.23	0.71	1.1	1.2

5.9.2 测定

按照仪器说明书给出的最佳测试参数，进行校准曲线的测定，建立校准曲线后，进行样品、实验用水及质控样等的测定。

5.10 结果计算

5.10.1 结果计算

样品中挥发酚的浓度（以苯酚计，mg/L），按照公式（1）进行计算：

$$\rho = \rho_1 \times f \quad (1)$$

式中：

ρ —样品中挥发酚的浓度，mg/L；

ρ_1 —由校准曲线查得的挥发酚浓度，mg/L；

f —样品稀释比。

5.10.2 结果表示

当测定结果小于1mg/L时，保留小数点后三位，测定结果大于等于1mg/L时，保留三位有效数字。

5.11 质量控制与质量保证

本标准依据相关水质监测技术规范和五家实验室验证结果，给出以下质控措施和规定。

5.11.1 校准曲线的相关系数 $\gamma \geq 0.999$ 。

5.11.2 每批样品应至少做一个全程序空白，测定空白值不得超过方法检出限。

5.11.3 每分析 10 个样品，应分析一个校准曲线的中间点浓度标准溶液，其测定结果与最近一次初始校准曲线该点浓度的相对偏差应小于等于 10%。

5.11.4 每批样品应至少测定 10% 的室内平行双样，样品数小于 10 个时，应测定一个平行双样。两次平行测定结果的相对偏差应小于 25%。

5.11.5 每批样品应至少测定 10%的加标回收样品，加标回收率范围为 80%~120%。

5.11.6 分析有证标准物质或实验室自行配制的质控样时，有证标准物质测试结果应控制在 95%~105%，实验室自行配制的质控样测试结果应控制在90%~110%。实验室自行配制的质控样应注意与国家有证标准物质的比对。

5.12 注意事项

5.12.1 4-氨基安替比林试剂开封后应尽量贮存在干燥器中。

5.12.2 应保持冷凝器供给水在 4℃左右。

5.12.3 如果在分析过程中连续出现气泡的毛刺峰，需更换脱气管；如果出现双峰或肩形峰，相分离器的膜必须更换。

5.12.4 为延长分离膜的使用寿命，只有在加热器温度达到设定温度后，才能使试剂或无酚水通过相分离器。

5.12.5 铁氰化钾溶液的进样管注意不要触及瓶底，以免吸取溶液中的杂质。

5.13 方法检出限

5.13.1 方法检出限的确定方法

按照 HJ168 附录 A 中的规定，用浓度为预期方法检出限的 2~5 倍的样品，按照给定分析方法的全过程进行处理和测定，共进行 7 次平行测定。方法检出限 MDL 计算公式如下：

$$MDL = t \times S$$

其中：“t”表示研究值的 99%可信度和采用 n-1 自由度的估计的标准偏差，7 次重复测量时 t=3.143；“S”表示重复测定 7 次的标准偏差。

5.13.2 实验室内方法检出限的测定结果

实验室内在水中加入适量的标准溶液配制空白加标样品，进行 7 次平行测定，实验室内方法检出限、测定下限见表 5。

表 5 实验室内检出限、测定下限

平行号	试样 (5µg/L)	
测定结果 (µg/L)	1	5.41
	2	4.56
	3	4.67
	4	4.58
	5	4.91
	6	4.88
	7	5.39
平均值 \bar{x}_i (µg/L)	4.91	
标准偏差 S_i (µg/L)	0.36	
t 值	3.143	
检出限 (µg/L)	1.1	
测定下限 (µg/L)	4.4	

5.14 精密度与准确度

5.14.1 方法精密度

实验室内对空白加标样分别测定 6 次，统计其相对标准偏差，结果见表 6。

表 6 实验室内空白加标精密度测定

平行号		试 样					
		0.1C (20.0 $\mu\text{g/L}$)		0.5C (100 $\mu\text{g/L}$)		0.9C (180 $\mu\text{g/L}$)	
测定结果 ($\mu\text{g/L}$)	1	17.8	22.7	100	100	183	181
	2	18.9	19.2	101	101	179	178
	3	18.9	18.3	103	104	180	178
	4	16.8	20.3	103	103	182	180
	5	18.7	20.9	103	103	182	181
	6	18.1	21.1	102	102	178	177
平均值 \bar{x}_i ($\mu\text{g/L}$)		19.3		102		180	
标准偏差 S_i ($\mu\text{g/L}$)		1.65		1.31		1.93	
相对标准偏差 %		8.6		1.3		1.1	

5.14.2 方法准确度

实验室内对有证标准物质及实际样品（地表水、工业废水等）分别测定 6 次，并与国标方法进行比较，结果无显著性差异，结果分别见表 7、表 8 及表 9。

表 7 标准有证物质准确度分析结果

平行号		标准物质		
		标准物质 1 (编号 331024)	标准物质 2 (编号 200328)	标准物质 3 (编号 200310)
测定结果 ($\mu\text{g/L}$)	1	46.8	1480	811
	2	47.1	1490	809
	3	44.3	1490	815
	4	42.5	1530	817
	5	44.7	1500	816
	6	45.0	1510	819

平均值 \bar{x}_i ($\mu\text{g/L}$)	45.1	1500	815
标准物质浓度 (含量) μ ($\mu\text{g/L}$)	45 \pm 3.0	1510 \pm 50	813 \pm 5
相对误差 $RE_i\%$	0.15	-0.66	0.18

表 8 实际样品分析及加标回收测定结果

平行号		实际样品							
		地表水 1		地表水 2		废水 1		废水 2	
		样品	加标 样品	样品	加标 样品	样品	加标 样品	样品	加标 样品
测定结果 ($\mu\text{g/L}$)	1	2.21	/	3.13	/	8.14	/	6.27	/
	2	2.53	/	2.85	/	7.86	/	6.99	/
	3	3.34	/	2.46	/	7.75	/	10.1	/
	4	3.25	/	2.63	/	8.45	/	9.77	/
	5	2.78	/	3.15	/	9.71	/	8.74	/
	6	2.64	/	2.96	/	8.69	/	10.5	/
平均值 \bar{x}_i 、 \bar{y}_i ($\mu\text{g/L}$)		2.79	12.9	2.86	12.5	8.43	50.8	8.73	46.3
加标量 μ ($\mu\text{g/L}$)		10.0		10.0		40.0		40.0	
加标回收率 $P_i\%$		101.0		96.0		106.0		94.0	

表 9 本方法与国标方法测定比较

样品	连续流动分析法 ($\mu\text{g/L}$)	HJ 503 法 ($\mu\text{g/L}$)	相对误差 (%)
自配标准溶液	21.2	20.0	6.0
地表水	0.003	0.003	0.0
地下水	0.004	0.004	0.0
污水处理站 1	0.007	0.008	-12.5

污水处理站 2	0.009	0.008	12.5
污水处理站 3	0.008	0.008	0.0
焦化厂 1	0.012	0.013	-7.7
焦化厂 2	0.016	0.018	-11.1
焦化厂 3	0.021	0.023	-8.7
特种纺织品 1	0.067	0.065	3.1
特种纺织品 2	0.065	0.062	4.8
特种纺织品 3	0.036	0.034	5.9

6 方法验证

6.1 方法验证方案

6.1.1 参与方法验证的实验室、验证人员的基本情况

参与方法验证的有实验室资质的单位为：北京市环境保护监测中心、无锡市环境监测中心站、淮安市环境监测中心站、扬州市环境监测中心站和常熟市环境监测站。以上实验室分析人员均具有中等以上操作水平和实验经验，实验设备符合方法要求。具体验证实验室和人员基本情况见表 10。

表 10 参加验证的人员情况登记表

单位	姓名	性别	年龄	职务或职称	所学专业	参加分析工作年份
北京市环境保护监测中心	史鑫源	女	26	工程师	环境科学与工程	3
	马琳	女	43	高级工程师	环境工程	22
无锡市环境监测中心站	石浚哲	男	34	工程师	环境工程	1998 年
淮安市环境监测中心站	陈苏建	男	45	工程师	环境监测	23
扬州市环境监测中心站	谢继征	男	33	工程师	环境监测	2001 年
	王萍	女	37	工程师	环境工程	1996 年
常熟市环境监测站	张敏	男	36	工程师	应用化学	15
	盛雪芳	女	32	工程师	环境工程	10
	叶文渊	男	27	助理工程师	应用化学	7
	余振荣	男	36	工程师	环境监测	12

6.1.2 方法验证方案

验证工作主要内容有方法检出限、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：按照样品分析的全部步骤，对浓度值为估计方法检出限值2~5倍的样品进行7次平行测定。计算7次平行测定的标准偏差，计算方法检出限。

(2)精密度的验证：各验证实验室采用20.0 $\mu\text{g/L}$ 、100 $\mu\text{g/L}$ 、180 $\mu\text{g/L}$ 的统一标准溶液平行测定6次，分别计算不同浓度样品的平均值、标准偏差、相对标准偏差。

(3)准确度的验证：各验证实验室使用两种浓度（个别三种浓度）的国家有证标准物质进行6次平行测定，计算相对误差和相对误差最终值；各验证实验室对实际样品进行（验证单位自行采样）加标分析测定，每个样品平行测定6次，分别计算不同浓度实际样品的平均值和加标回收率。

6.2 方法验证过程

按照验证方案准备标准有证参考物质及方法验证报告表等分发各验证单位。与验证单位确定验证时间。要求在方法验证前，参加验证的操作人员应熟练掌握方法原理、操作步骤；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；进行数据记录、处理；最后按HJ 168的要求完成方法验证报告。

在5家实验室方法验证过程中，由于其中两家验证单位与其他验证单位的验证时间差异较大，两批有证标准物质未能保持一致，导致最终结果统计时分两部分完成。

6.3 方法验证结论

5家实验室验证结果表明，方法检出限为0.002mg/L，测定下限0.008 mg/L。方法具有较好的重复性和再现性，实验室间重复性限为：2.64 $\mu\text{g/L}$ ~4.18 $\mu\text{g/L}$ ；再现性限为：2.85 $\mu\text{g/L}$ ~7.09 $\mu\text{g/L}$ 。对不同浓度试样进行测定，其加标回收率为84.3%~103%。方法精密度和准确度统计结果能满足方法特性指标要求。本方法具体的《方法验证报告》，见附一。

7 参考文献

[1] 魏复盛，徐晓白，阎吉昌等编著.水和废水监测分析方法指南.上册，北京:中国环境科学出版社.

[2] ISO 14402-1999 Water quality - Determination of phenol index by flow analysis (FIA and CFA)

[3] HJ 503-2009 水质 挥发酚的测定 4-氨基安替比林分光光度法

[4] HJ 502-2009 水质 挥发酚的测定 溴化容量法

- [5] EPA Method 420.2 Phenolics (Colorimetric, Automated 4-AAP With Distillation) [6] EPA Method 9065 Phenolics (Spectrophotometric, Manual 4-AAP with Distillation)
- [7] EPA Method 9066 Phenolics (Colorimetric, Automated 4-AAP with Distillation)
- [8] EPA Method 9067 Phenolics (Spectrophotometric, MBTH with Distillation)
- [9] 张建玲,赵辉,邸尚志.固相萃取-高效液相色谱法测定饮用水酚类化合物和2, 4-滴[J].环境化学,2006,25 (2) :240-241
- [10] 奚稼轩.固相萃取-高效液相色谱法测定饮用水酚类化合物[J].环境化学,2004,23 (2) :235-236
- [11] 靖凤梅.高效液相色谱法测定辽河水中挥发性酚类的试验[J].辽宁农业职业技术学院学报,2006,8 (1) :27-28
- [12] 张明时,王爱民.溴化衍生气相色谱法测定环境水体中痕量苯酚[J].分析化学,1999,27 (1) :63-65
- [13] 秦樊鑫,张明时,陈文生等.气相色谱法测定工业废水中挥发酚[J].理化检验-化学分册,2008,44 (7) :608-610
- [14] 齐文启,孙宗光.流动注射分析(FIA)及其在环境监测中的应用[J].现代科学仪器,1999, (1-2) :24~35
- [15] 陈伟东,黄捷玲.气相色谱法测定水中挥发性酚类[J]. 职业与健康,2002,18 (4) :41-42
- [16] 赵萍,肖靖泽,陈金辉.在线蒸馏流动注射分析法测定水中挥发性酚的研究[J].分析测试,2007 (3) :69-71,73
- [17] 赵萍,魏月仙,顾爱平. FIA6000全自动流动注射分析仪的研制及其在水质分析中的应用[J]. 生命科学仪器,2005,3 (6) :47-50
- [18] 樊静.流动注射在线分离分光光度法测定痕量总酚[J].分析化学,2003,31 (10) :1199-1201
- [19] 王春来.流动注射测定饮用水中挥发性酚和氰化物方法的研究[J].微量元素与健康研究,2008,25 (3) :39-41
- [20] 汪小丰,王媛.流动注射分析法测定生活饮用水中挥发性酚类化合物[J].江苏预防医学,2005,16 (4) :71-72
- [21] 陈素兰,章勇,盛冬梅. 流动注射分光光度法同时测定水中挥发酚及氰化物[J].江苏地质, 2005,29 (3) :162-164
- [22] 吴宏,王镇浦,高秀平等.水中痕量挥发性酚类的流动注射-分光光度测定[J]. 南京化工大学学报, 1999, 21 (6) :59-63

- [23]陆晓飞.AA3流动注射同时测定地表水中挥发酚和氰化物[J].环境科学与管理, 2010, 35 (2) :119-121
- [24] 张新花,戴群妹,夏勤.流动注射比色分析法在线蒸馏并测定挥发酚[J].上海水务, 2009,25 (12) :14-15
- [25] 田芹,江林,王丽平. 水体中挥发酚测定中的流动注射分光光度法研究进展[J]. 岩矿测试,2010,29 (2) : 161-168
- [26] 施新锋,袁斌伟,赵冬. 提高LACHAT流动注射仪测定挥发酚分析效率的探讨[J]. 环境监控与预警, 2010,2 (2) :25-26
- [27] 肖文,余萍.间隔流动分析和流动注射分析在环境监测中的应用[J].环境科学动态,2003, (1) :40-42
- [28] 罗若荣, 张红宇, 邓辉萍.间隔流动注射分析技术测定水中酚的实验研究[J].现代预防医学,2004,31 (3) :450-451
- [29] HJ/T 91—2002 地表水和污水监测技术规范
- [30] 《环境水质监测质量保证手册》编写组编, 环境水质监测质量保证手册.第二版, 北京: 化学工业出版社
- [31] HJ/T 168-2004 环境监测分析方法标准制订技术导则
- [32] 李国刚,池靖,夏新等编著.环境监测质量管理工作指南.北京:中国环境科学出版社
- [33] QuikChem Method 10-210-00-3-A In-Line Distillation and Determination of Volatile Phenolics by Flow Injection Analysis Colorimetry

附一：

方法验证报告

方法名称：水质 挥发酚的测定 流动注射分析-分光光度法

项目承担单位：江苏省环境监测中心

项目负责人及职称：陈素兰（研究员级高工）胡冠九（研究员级高工）

验证单位：北京市环境保护监测中心、无锡市环境监测中心站、淮安市环境监测中心站、扬州市环境监测中心站和常熟市环境监测站

通讯地址：南京市凤凰西街 241 号 电话：025-86575234

报告编写人及职称：陈素兰（研究员级高工）胡冠九（研究员级高工）

报告日期：2010 年 10 月 22 日

1 原始测试数据

1.1 验证实验室基本情况

本次验证选择了五家有资质实验室，具体仪器使用情况见附表 1。

附表 1 使用仪器情况登记表

实验室编号	验证实验室	仪器名称	规格型号	仪器编号	性能状况
1	北京市环境保护监测中心	流动注射仪	LACHAT Series 8000	P050070	正常
2	无锡市环境监测中心站	流动注射仪	LACHAT Series 8000	AGF003	正常
3	淮安市环境监测中心站	流动注射仪	LACHAT Series 8000	YQ4036	正常
4	扬州市环境监测中心站	流动注射仪	LACHAT Series 8000	83000-2304	正常
5	常熟市环境监测站	流动注射仪	LACHAT Series 8000	A83000-2324	正常

1.2 方法检出限、测定下限测试数据

5 家有资质实验室方法检出限、测定下限原始数据见附表 2。

附表 2 验证实验室方法检出限、测定下限测试数据 单位: $\mu\text{g/L}$

实验编号	测定值							\bar{x}_i	S_i	检出限	测定下限
	1	2	3	4	5	6	7				
1	5.06	5.17	5.13	4.85	4.95	4.50	5.13	4.97	0.24	0.7	3.0
2	5.61	4.75	5.45	5.76	5.42	5.51	4.69	5.31	0.42	1.3	5.3
3	4.75	4.28	4.40	4.47	4.80	4.72	3.75	4.45	0.37	1.2	4.6
4	5.11	4.58	4.89	4.54	5.34	5.56	5.24	5.04	0.38	1.2	4.8
5	0.76	0.70	1.10	0.92	1.09	0.94	1.14	0.95	0.17	0.5	2.2

1.3 方法精密度测试数据

5 家有资质实验室方法精密度测试数据见附表 3、附表 4、附表 5。

附表3 验证实验室方法精密度测试数据 (0.1C)

单位: $\mu\text{g/L}$

实验编号	测定值						\bar{x}_i	S_i	$RSD_i\%$
	1	2	3	4	5	6			
1	18.8	20.1	21.8	20.8	21.0	19.8	20.4	1.05	5.14
2	18.9	20.6	19.1	20.6	18.5	20.3	19.7	0.94	4.78
3	20.1	18.9	19.7	19.6	19.2	18.7	19.4	0.53	2.73
4	20.4	19.6	22.7	20.2	19.7	20.3	20.5	1.13	5.54
5	0.76	0.70	1.10	0.92	1.09	0.94	0.92	0.17	18.1

附表4 验证实验室方法精密度测试数据 (0.5C)

单位: $\mu\text{g/L}$

实验编号	测定值						\bar{x}_i	S_i	$RSD_i\%$
	1	2	3	4	5	6			
1	98.4	99.2	100.0	97.9	99.4	97.7	98.8	0.91	0.92
2	99.3	102.0	99.9	99.9	101.0	102.0	101	1.16	1.15
3	97.4	98.9	97.1	99.3	98.3	96.9	98.0	1.00	1.02
4	96.8	96.4	99.6	97.8	100.0	100.0	98.4	1.64	1.67
5	2.08	2.22	1.97	2.32	1.92	1.98	2.08	0.16	7.59

附表5 验证实验室方法精密度测试数据 (0.9C)

单位: $\mu\text{g/L}$

实验编号	测定值						\bar{x}_i	S_i	$RSD_i\%$
	1	2	3	4	5	6			
1	181	178	179	176	177	176	178	1.94	1.09
2	181	179	180	181	179	181	180	0.98	0.55
3	179	176	179	178	178	178	178	1.10	0.62
4	181	183	184	184	181	180	182	1.72	0.95
5	2.82	3.15	2.71	3.05	2.83	3.01	2.93	0.17	5.71

1.4 方法准确度测试数据

5家有资质实验室对至少2个不同浓度水平的有证标准物质进行测定,测试数据见附表6。
5家有资质实验室对实际样品进行加标分析,各单位自选3个不同浓度的实际水样分析及加标回收试验,实际样品每份平行测定6次,测试数据分别见附表7、附表8。

附表6 有证标准物质测试数据

实验 编号	测定值						\bar{x}_i	$RE_i\%$	有证标准物质浓度 (μ^a)
	1	2	3	4	5	6			
2	41.3	40.3	40.9	40	42.3	40.4	40.9	-1.29	(41.4±3.0) $\mu\text{g/L}$ (编号 200329)
3	38.9	38.4	38.1	38.7	39.1	38.9	38.7	-6.04	
2	0.812	0.830	0.825	0.823	0.817	0.836	0.824	1.33	(0.813±0.035) mg/L (编号 200330)
2	53.4	50.8	51.9	52.7	52.8	50.9	52.1	4.62	(49.8±4.5) $\mu\text{g/L}$ (编号 200331)
3	46.4	46.7	45.41	46.3	46.1	43.7	45.8	-8.10	
1	45.5	45.7	44.1	44.0	44.0	44.2	44.6	-1.98	(45.5±3.6) $\mu\text{g/L}$ (编号 200334)
4	44.8	45.3	46.7	46.9	44.8	44	45.4	-0.18	
5	46.2	46.6	46.3	45.8	45.7	46.5	46.2	1.54	
1	1.21	1.19	1.17	1.17	1.19	1.19	1.19	-0.83	(1.20±0.05) mg/L (编号 200335)
4	1.23	1.21	1.22	1.21	1.22	1.21	1.19	-0.83	
5	1.23	1.23	1.23	1.22	1.22	1.22	1.23	2.5	
1	0.200	0.199	0.198	0.198	0.200	0.199	0.199	-1.97	(0.203±0.012) mg/L (编号 200336)
4	0.197	0.203	0.197	0.198	0.195	0.196	0.198	-2.63	
5	0.206	0.206	0.208	0.206	0.206	0.208	0.207	1.97	

附表7 地表水及加标回收测试数据 单位: $\mu\text{g/L}$

实验 室号	样品1	测定值									
		1	2	3	4	5	6	\bar{x}_i	\bar{y}_i	μ	$P_i\%$
2	样品1	3.08	3.16	2.34	3.50	3.80	3.21	3.18	/	20.0	103
	加标样品	/	/	/	/	/	/	/	23.7		
2	样品2	2.58	2.93	3.07	2.66	2.71	3.53	2.91	/	10.0	102
	加标样品	/	/	/	/	/	/	/	13.1		
3	样品1	0.98	0.99	1.00	1.01	1.07	1.01	1.01	/	10.0	92.7
	加标样品	/	/	/	/	/	/	/	10.3		
3	样品1	0.31	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	/	10.0	95.9
	加标样品	/	/	/	/	/	/	/	9.89		
3	样品	3.31	3.17	3.24	3.33	3.19	3.34	3.26	/	10.0	95.1
	加标样品	/	/	/	/	/	/	/	12.8		
3	样品	3.18	3.22	3.22	3.14	3.13	3.16	3.18	/	10.0	92.3
	加标样品	/	/	/	/	/	/	/	12.4		

5	样品	2.1	2.4	1.9	1.9	2.1	2.2	2.1	/	10.0	106
	加标样品	12.7	12.6	11.7	13.2	12.8	13.3	/	12.7		

附表8 废水及加标回收测试数据 单位: $\mu\text{g/L}$

实验室号	样品1	测定值									
		1	2	3	4	5	6	\bar{x}_i	\bar{y}_i	μ	$P_i\%$
1	样品	8.25	7.56	8.04	8.2	7.76	7.9	7.95	/	10.0	92.5
	加标样品	17.2	16.7	18.0	17.0	17.7	16.3	/	17.2		
1	样品	24.6	24.9	23.5	24.4	24.3	25.0	24.4	/	20.0	95.5
	加标样品	43.8	43.9	43.2	43.0	43.5	43.4	/	43.5		
1	样品	88.2	89.5	87.9	87.7	88.8	88.7	88.5	/	100	98.5
	加标样品	188	187	186	187	187	186	/	187		
2	样品	72	73.1	74.9	74.5	74.4	73.3	73.7	/	50.0	95
	加标样品	/	/	/	/	/	/	/	121		
4	样品	15.7	16.5	15	15.4	15.9	16.1	15.8	/	10.0	84.3
	加标样品	/	/	/	/	/	/	/	24.2		
4	样品	58.9	59.9	59.7	59.4	59.7	59.7	59.6	/	50.0	103
	加标样品	/	/	/	/	/	/	/	111		
4	样品	20.5	20.4	20.5	20	20.1	20	20.3	/	10.0	93.5
	加标样品	/	/	/	/	/	/	/	29.6		
4	样品	50.4	50.4	50	50	50.1	50	50.2	/	50.0	90.1
	加标样品	/	/	/	/	/	/	/	95.2		
5	样品	9.9	11.1	11.6	11.2	11.3	11.5	11.1	/	10.0	105
	加标样品	22.1	22.2	21.6	21.3	21.5	20.6	/	21.6		
5	样品	52.5	52.3	52.3	52	52.6	52.5	52.4	/	50.0	99.2
	加标样品	104	102	101	102	101	101	/	102		

2 验证数据汇总

2.1 方法检出限和测定下限

5家验证单位进行了检出限的验证工作，按照验证方案，平行测定七次，计算出方法检出限及测定下限，数据汇总见附表9。5家单位验证所获得的方法检出限为0.002 mg/L，测定下限为0.008 mg/L。标准编制组及验证单位的方法检出限均高于HJ305中萃取分光光度法的检出限，但低于相关的环境质量标准（地下水环境质量除外）及排放标准限值，能够满足相关环保标准和环保工作的要求。

附表9 方法检出限、测定下限汇总表

实验室号	试样	
	检出限 (μg/L)	测定下限 (μ/L)
1	0.7	3.0
2	1.3	5.3
3	1.2	4.6
4	1.2	4.8
5	0.5	2.2
MDL	2.0	8.0

2.2 方法精密度

五家实验室进行了方法精密度的验证工作。取三种不同浓度的样品，按照方法样品分析步骤进行分析。数据汇总见附表10。结果表明：实验室间的精密度能达到预期要求。

附表10 精密度测试数据汇总表

实验室号	0.1C (20.0μg/L)			0.5C (100μg/L)			0.9C (180μg/L)		
	\bar{x}_i	S_i	RSD_i	\bar{x}_i	S_i	RSD_i	\bar{x}_i	S_i	RSD_i
1	20.4	1.05	5.14	98.8	0.91	0.92	178	1.94	1.09
2	19.7	0.94	4.78	101	1.16	1.15	180	0.98	0.55
3	19.4	0.53	2.73	98.0	1.00	1.02	178	1.10	0.62
4	20.5	1.13	5.54	98.4	1.64	1.67	182	1.72	0.95
5	0.92	0.17	18.1	2.08	0.16	7.59	2.93	0.17	5.71
\bar{x}	20.0			99.0			180		
S'	0.54			1.19			2.05		
RSD'	2.73			1.20			1.14		
重复性限 r	2.64			3.39			4.18		
再现性限 R	2.85			4.43			7.09		

注：因有一家验证单位验证精密度时选用的试验浓度与其它验证不同，故未参加计算。

2.3 方法准确度

5家验证单位共对5种不同浓度的有证标准物质进行了分析, 汇总结果分别见附表11、附表12。结果表明, 3家实验室对浓度为(45.5±3.6) µg/L的有证标准物质进行测定, 最终误差为(-0.21±3.52)%; 对浓度为(203±12)µg/L的有证标准物质进行测定, 最终误差为(-0.88±4.98)%; 对浓度为(1.20±0.05) mg/L的有证标准物质进行测定, 最终误差为(0.28±3.84)%; 对浓度为(41.4±3.0) µg/L的有证标准物质进行测定, 最终误差为(-3.66±6.72)%; 对浓度为(49.8±4.5) µg/L的有证标准物质进行测定, 最终误差为(-1.74±17.98)%。

附表11 标准物质测试数据汇总表

实验室号	浓度(含量) 1		浓度(含量) 2		浓度(含量) 3	
	\bar{x}_i	RE_i	\bar{x}_i	RE_i	\bar{x}_i	RE_i
1	44.6	-1.98	1.19	-0.830	199	-1.97
4	45.4	-0.18	1.19	-0.833	198	-2.63
5	46.2	1.54	1.23	2.5	207	1.97
\overline{RE}	-0.21		0.28		-0.88	
$S_{\overline{RE}}$	1.76		1.92		2.49	

附表12 标准物质测试数据汇总表

实验室号	浓度(含量) 1		浓度(含量) 2	
	\bar{x}_i	RE_i	\bar{x}_i	RE_i
2	40.9	-1.29	52.1	4.62
3	38.7	-6.04	45.8	-8.10
\overline{RE}	-3.66		-1.74	
$S_{\overline{RE}}$	3.36		8.99	

5家实验室对实际样品进行加标回收测定, 结果见附表13。

附表13 实际样品加标测试数据汇总表

实验室号	样品 1	样品 2	样品 3
	P_i	P_i	P_i
1	103	92.5	95.5
2	102	98.5	95.0

3	92.7	84.3	103
4	92.3	93.5	90.1
\bar{P}	99.2	94.8	96.5
$S_{\bar{P}}$	6.29	7.66	4.74

3 方法验证结论

5家实验室验证结果表明，方法检出限为0.002mg/L，测定下限0.008 mg/L。方法具有较好的重复性和再现性，实验室间重复性限为：2.64 $\mu\text{g/L}$ ~4.18 $\mu\text{g/L}$ ；再现性限为：2.85 $\mu\text{g/L}$ ~7.09 $\mu\text{g/L}$ 。对不同浓度试样进行测定，其加标回收率为84.3%~103%。满足环境水质监测质量规范要求。