

附件 3

《水质 卤代乙酸类化合物的测定 气相色谱法》（征求意见稿）

编制说明

《水质 卤代乙酸类化合物的测定 气相色谱法》

标准编制组

二〇一四年五月

项目名称：水质 卤代乙酸类化合物的测定 气相色谱法

项目统一编号：927

项目承担单位：青岛市环境监测中心站

编制组主要成员：褚春莹、谭培功、蒋海威、房贤文

标准所技术管理负责人：周羽化、卢延娜

标准处项目负责人：张利飞

目 录

1	项目背景	1
1.1	任务来源	1
1.2	工作过程	1
2	标准制修订的必要性分析	2
2.1	卤代乙酸类污染物的环境危害	2
2.2	相关环保标准和环保工作的需要	2
3	国内外相关分析方法研究	3
3.1	主要国家、地区及国际组织相关分析方法研究	3
3.2	国内相关分析方法研究	4
4	标准制修订的基本原则和技术路线	4
4.1	标准制（修）订的基本原则	4
4.2	标准制订的技术路线	8
5	方法研究报告	9
5.1	方法研究的目标	9
5.2	方法适用范围	9
5.3	规范性引用文件	9
5.4	方法原理	10
5.5	试剂和材料	10
5.6	仪器和设备	11
5.7	样品	13
5.8	分析步骤	22
5.9	结果计算和表示	27
5.10	精密度和准确度	28
5.11	质量控制和质量保证	31
6	方法验证	32
6.1	方法验证方案	32
6.2	方法验证过程	34
6.3	方法验证结论	35
7	与开题报告的差异说明	35
8	标准的实施建议	35
9	参考文献	35
	附一：方法验证报告	42

《水质 卤代乙酸类化合物的测定 气相色谱法》

编制说明

1 项目背景

1.1 任务来源

《水质 卤代乙酸类化合物的测定 气相色谱法》标准制订是由国家环保部办公厅 2009 年 3 月环办函[2009]221 号文件下达的，列为 2009 年度国家环境保护标准制修订项目之一，项目统一编号 927。项目承担单位为青岛市环境监测中心站。

1.2 工作过程

(1) 成立标准编制组，查询国内外资料

接到任务后，青岛市环境监测中心站立即成立标准编制组，标准编制组查阅大量国内外相关文献，根据资料确定了初步工作方案，在相关试验和资料的基础上，编写了开题论证报告和标准草案。

(2) 组织专家开题论证

2010 年 1 月 18 日，由环保部科技标准司组织在北京召开了《水质 含氯酸类化合物的测定 固相萃取/气相色谱-电子捕获检测器法》(927)的开题论证会。论证委员会听取了标准主编单位所作的标准开题论证报告和标准初稿内容介绍，经质询、讨论，形成以下论证意见：

- 一、标准主编单位提供的材料齐全、内容较为详实完整、格式较规范；
- 二、标准主编单位对国内外相关标准及文献进行了充分调研；
- 三、本标准定位准确，适用范围、主要内容及编制标准的技术路线合理可行。

论证委员会通过了该标准的开题论证。提出了以下具体修改意见和建议：

- 1、按照《环境监测分析方法标准制订技术导则》(HJ/T168)和《国家环境污染物监测方法标准制修订工作暂行要求》(环科函〔2009〕10 号)的要求开展实验、验证和标准草案的编制工作；
- 2、标准名称更改为《水质 卤代乙酸类化合物的测定 气相色谱法》；
- 3、适用范围修改为地表水、地下水、海水、工业废水和生活污水；
- 4、萃取方法确定为液液萃取法，经实验确认衍生化效率；
- 5、选择多种有代表性的实际水样进行验证；
- 6、定量方法采用内标法；
- 7、细化质量控制和质量保证条款，如空白控制指标、空白加标和基体加标频次和控制指标，定性分析可靠性控制要求，定量校准控制指标等。

(3) 制定技术路线，进行方法研究

2010 年 2 月~2012 年 10 月，制定总的技术路线，进行实验方法研究，确定出分析方法的最佳分析条件以及质量控制/质量保证的方法。

(4) 进行方法验证工作

2012年10月~2013年5月,根据《环境监测 分析方法标准制订技术导则》(HJ168-2010)的要求,选择了淄博市环境监测站、淄博安瑞水质检测中心、潍坊市环境监测中心站、山东出入境检验检疫局检验检疫技术中心、青岛经济技术开发区供排水监测站、农业部农产品监督检验中心(青岛)共6家有资质的实验室进行了方法的实验室间验证。6月,对反馈的实验数据进行了数据的汇总和统计分析工作,并编写完成了《水质 卤代乙酸类化合物的测定 气相色谱法》方法验证报告,方法验证报告见附件一。

(5) 编写征求意见稿和编制说明

2013年7月~9月,根据实验研究结果、实验室间方法验证结果,在总结分析国内外相关标准的基础上,完成了《水质 卤代乙酸类化合物的测定 气相色谱法》的征求意见稿及编制说明的编写。2013年11~12月,根据环保部科技标准司要求,编制组聘请了2名专家进行了函审。并对按照专家提出的意见进行了部分修改。

2 标准制修订的必要性分析

2.1 卤代乙酸类污染物的环境危害

饮用水中卤代乙酸除少量来自工业废水污染外,绝大部分是由氯与水中有机物反应生成的。由于水中含有腐殖酸和富里酸,它们难于在常规水处理工艺中被完全去除,当饮用水进行氯化时,氯与天然有机物(腐殖酸和富里酸)发生氯化反应产生卤代乙酸类化合物。

自70年代初,在氯化饮水中发现三卤甲烷(THMs)后,随后在饮水中又检出另一类氯化消毒副产物卤代乙酸(HAAs),这类物质主要包括一氯乙酸(MCAA)、二氯乙酸(DCAA)、三氯乙酸(TCAA)、一溴乙酸(MBAA)、二溴乙酸(DBAA)、三溴乙酸(TBAA)、一溴代氯乙酸(BCAA)、一溴二氯乙酸(BDCAA)、二溴一氯乙酸(DBCAA)等九种化合物,研究表明 HAAs 约占氯化消毒副产物(DBPs)总量的14%。

HAAs 类化合物是一类广泛存在于水环境中的污染物,它们具有沸点高,不易挥发,溶于水、乙醇等特性,是公认严重危害人体健康的氯化消毒副产物,它们具有可疑致癌性、诱变性及生殖、发育和肝脏毒性。因此,加强饮用水 HAAs 监测对保证饮水安全具有重要的意义。

2.2 相关环保标准和环保工作的需要

为降低饮水中 HAAs 的浓度,1994年,美国环保局提出《消毒剂与消毒副产物法(D/DBP 法)》,实施了两阶段控制法案,规定第一阶段将五种 HAAs (MCAA、DCAA、TCAA、MBAA、DBAA)总的最高容许浓度(MCL)控制为 60 μ g/L, TCAA 浓度小于 30 μ g/L; 第二阶段进一步将五种 HAAs 浓度降到 30 μ g/L。世界卫生组织规定饮水中 DCAA 和 TCAA 的最高容许浓度(MCL)分别为 50 μ g/L 和 100 μ g/L。日本规定了 MCAA、DCAA、TCAA 的限值分别为: 2 0 μ g/L、40 μ g/L、200 μ g/L;

澳大利亚规定 MCAA、DCAA、TCAA 的限值分别为 150 $\mu\text{g/L}$ 、100 $\mu\text{g/L}$ 、100 $\mu\text{g/L}$ 。

我国在《生活饮用水卫生标准》(GB5749-2006)中规定了二氯乙酸和三氯乙酸的限量值分别 <50 $\mu\text{g/L}$ 和 <100 $\mu\text{g/L}$ 。《城市供水水质标准》(CJ/206-2005)把卤代乙酸(包括二氯乙酸和三氯乙酸)作为非常规检测项目,规定了卤代乙酸(总量)的限值为 <60 $\mu\text{g/L}$ 。

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

卤代乙酸类化合物的极性比较强,这种特性决定了水中卤代乙酸类化合物不能通过直接萃取进行GC分析,必须采用衍生化进行前处理,然后选用灵敏度高、选择性好的检测器检测。卤素原子具有很强的电负性,电子捕获检测器(ECD)是比较理想的检测器,所以萃取衍生后采用GC-ECD测定成为首选的标准方法。

美国EPA先后共发布了EPA 552、EPA 552.1、EPA 552.2、EPA 552.3 和EPA 6251五个检测方法标准,这些方法均采用气相色谱/电子捕获检测器测定,主要的差别是萃取的方法和衍生的条件不同。EPA 552采用甲基叔丁基醚(MTBE)萃取水中卤代乙酸类化合物,然后用重氮甲烷衍生后进行测定。EPA 552方法包含了6种HAAs和2种苯酚化合物,该标准使用两种前处理方法,一种是取100ml水样进行萃取,然后依次进行净化、连续萃取,衍生前脱水等处理;另一种是取30ml水样,样品仅萃取一次、不进行脱水直接衍生。EPA6251方法规定了6种HAAs及1种苯酚的分析方法,前处理与EPA 552取样体积为30ml的方法相似,区别仅在于EPA6251在衍生之前增加了氮吹过程。

由于重氮甲烷有较强毒性且易爆炸,且不能衍生含溴乙酸,因此在EPA552的标准发布后,又增加了EPA552.1~EPA552.3。这些方法的衍生剂均将重氮甲烷改为酸化的甲醇。EPA 552.1规定了6种HAAs及1种除草剂的分析方法,方法采用离子交换固-液萃取,将水相中的HAAs富集到阴离子交换树脂上,再用硫酸酸化甲醇和MTBE淋洗阴离子交换树脂,简化了洗脱和甲酯化步骤,方法检出限为0.07 $\mu\text{g/L}$ ~0.32 $\mu\text{g/L}$,此法能在一定程度上避免由溶剂浓缩引起的损失。EPA552.2和EPA552.3均规定了9种HAAs及1种除草剂的分析方法,在酸性条件下用甲基叔丁基醚(MTBE)萃取,采用酸化的甲醇衍生,GC/ECD检测。EPA552.2和EPA552.3区别为: EPA552.2萃取时加入 CuSO_4 ,衍生试剂用量为1ml,内标1,2,3-三氯丙烷上机之前加入; EPA552.3分别采用了含内标为1,2,3-三氯丙烷的MTBE和TAME(叔戊基甲基醚)两种萃取剂进行萃取,衍生试剂用量为3ml。EPA552.2检出限为0.066 $\mu\text{g/L}$ ~0.820 $\mu\text{g/L}$, EPA552.3检出限为0.012~0.20 $\mu\text{g/L}$ 。EPA方法552.3是在EPA方法552.2基础上进一步完善,前处理操作条件上更为具体和明确,并优化了色谱条件,缩短了分析时间。EPA方法552.3中使用的萃取溶剂为叔戊基甲基醚。

国际标准化组织及欧洲标准学会、英国标准学会、德国标准化学会规定含氯乙酸类的测定方法均为ISO 23631-2006，法国标准化协会规定方法为NF T90-182-2006，这些方法都是基于液-液萃取重氮甲烷或甲醇衍生的GC-ECD或GC-MS方法。方法取样体积为200ml，采用20mlMTBE萃取，重氮甲烷衍生，GC-ECD或GC-MS检测。

尽管 GC/ECD 方法测定水中卤代乙酸类化合物具有灵敏度高、准确性好等特点，但对一氯乙酸（MCAA）的灵敏度低。

水中卤代乙酸类化合物的分析方法除常用的衍生-气相色谱法(GC-ECD)、气相色谱-质谱(GC-MS)之外，还有离子色谱(IC)、毛细管电泳（CE）等。

由于卤代乙酸化合物类极性很强，在水中几乎完全电离，可以通过离子交换原理实现分离，利用抑制或非抑制电导检测器进行检测，不需衍生化过程，因此近年来用离子色谱检测饮水中HAAs的研究越来越多。

毛细管电泳是 80 年代末迅速发展起来的一类以毛细管为分离管道，以高压直流电场为驱动力的新型液相分离分析方法，具有较高的柱效，进样少，溶剂消耗少，仪器简单，成本低。近年来，毛细管电泳技术检测水中 HAAs 日益增多，但检测限较高难以满足相关标准规定的要求。

离子色谱和毛细管电泳技术由于检测限和基体干扰等问题，不能满足 HAAs 的要求。电喷雾离子化-质谱（ESI-MS）前处理简单，方法灵敏度和选择性都很好，但由于分析成本较高，目前不能被实验室广泛采用。

3.2 国内相关分析方法研究

我国卫生部2006 年颁布的GB/T 5750.10-2006《生活饮用水标准检验方法消毒副产物指标》中三种氯乙酸的分析方法与EPA 552.2 基本相同，采用甲基叔丁基醚萃取，酸化甲醇衍生，GC-ECD分析，主要测定污染物为一氯乙酸、二氯乙酸和三氯乙酸三种。该标准的适用范围仅为生活饮用水。

国内一些科研人员对水中含氯酸类化合物的测定也进行了大量研究，基本也是液液萃取-衍生，GC-ECD或GC-MS方法分析。

表 1 列出国内外关于卤代乙酸的各标准监测方法的对比，表 2 列出各标准方法的检出限。

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

- (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。
- (2) 制订的方法应与国际水质检验方法接轨，参考国际水质检验标准方法。

- (3) 广泛征求、采纳使用者的意见。
- (4) 方法准确可靠，满足各项方法特性指标的要求。
- (5) 方法具有普遍适用性，适合我国国情，可操作性强，易于推广使用。

表1 国内外标准监测方法对比

序号	标准号	标准制定的国别	样品用量	前处理方式	萃取试剂及材料	测定化合物种类	使用的仪器	使用的色谱柱	曲线范围(µg/L)
1	EPA552	美国	100ml 或30ml	液液萃取; 重氮甲烷常温 暗处衍生	15ml 甲基叔丁基 醚(MTBE), 萃取2 次; 250ml 分液漏斗	8种(MCAA、DCAA、TCAA、 MBAA、BCAA、DBAA、2,4-二 氯酚、2,4,6-三氯酚)	GC-ECD	DB-1701,30m×0.25mm;0.25µm。 确认柱: DB-210, 30m×0.32mm; 0.50µm。	——
2	EPA552.1	美国	100ml	固相萃取; 10%酸化甲醇 50℃衍生1小 时	2.5ml、1ml、 1mlMTBE 萃取3 次; AG-1-X8 阴离子 交换树脂	7种(MCAA、DCAA、TCAA、 MBAA、BCAA、DBAA、Dalapon)	GC-ECD	DB-1701,30m×0.32mm;0.25µm。 确认柱: DB-210, 30m×0.32mm; 0.50µm。	0.4~10
3	EPA552.2	美国	40ml	液液萃取; 10%酸化甲醇 50℃衍生2小 时	4mlMTBE, 萃取2 次; 250ml 分液漏斗	10种(MCAA、DCAA、TCAA、 MBAA、BCAA、DBAA、BDCAA、 CDBAA、TBAA、Dalapon)	GC-ECD	DB-5.625,30m×0.32mm;0.25µm。 确认柱: DB-1701, 30m×0.25mm; 0.25µm。	——
4	EPA552.3	美国	40ml	液液萃取; 10%酸化甲醇 50℃衍生2小 时	4mlMTBE 或 TAME 萃取1次; 60ml 萃取瓶	10种(MCAA、DCAA、TCAA、 MBAA、BCAA、DBAA、BDCAA、 CDBAA、TBAA、Dalapon)	GC-ECD	DB-1701,30m×0.25mm;0.25µm。 确认柱: DB-5.625,30m×0.25mm; 0.25µm。	1.0~20
5	EPA6251	美国	30ml	液液萃取; 重氮甲烷常温 暗处衍生	3mlMTBE 萃取1 次; 40 或 60ml 萃取 瓶	7种(MCAA、DCAA、TCAA、 MBAA、BCAA、DBAA、2,4,6- 三氯酚)	GC-ECD	DB-1701,30m×0.25mm;0.25µm。 确认柱: DB-5.625,30m×0.25mm; 0.25µm。	0.5~30; MCAA 为 1.0~30
6	ISO23631-2 006	ISO	200ml	液液萃取; 重 氮甲烷常温暗 处衍生	15ml 甲基叔丁基 醚(MTBE), 萃取2 次; 250ml 分液漏斗	7种(MCAA、DCAA、TCAA、 MBAA、BCAA、DBAA、Dalapon)	GC-ECD GC-MS	DB-1,60m×0.25mm;0.25µm。 确认柱: DB-1,30m×0.25mm; 1.0µm。	0.5~10
7	GB/T5750. 10-2006	中国	25ml	液液萃取; 10%酸化甲醇 50℃衍生2小 时	4mlMTBE 或 TAME 萃取1次; 50ml 萃 取瓶	3种(MCAA、DCAA、TCAA)	GC-ECD	HP-5,30m×0.25mm;0.25µm。	TCAA: 6.25~50 DCAA: 12.5~100 MCAA: 25~200

表2 国内外标准监测方法中各卤代乙酸的检出限对比

单位: $\mu\text{g/L}$

方法名称及 取样量 化合物	EPA552	EPA552.1	EPA552.2	EPA552.3	EPA6251	ISO23631-2006	GB/T5750.10-2006
	100ml	100ml	40ml	40ml	—	200ml	25ml
MCAA	0.052	0.21	0.273	0.17	0.082	0.05	5.0
DCAA	0.015	0.45	0.242	0.020	0.054	0.05	2.0
TCAA	0.085	0.07	0.079	0.019	0.054	0.05	1.0
MBAA	0.0074	0.24	0.204	0.027	0.087	0.05	—
BCAA	0.14	0.10	0.251	0.016	0.04	0.05	—
DBAA	0.015	0.09	0.066	0.012	0.065	—	—
BDCAA	—	—	0.091	0.034	—	—	—
CDBAA	—	—	0.468	0.054	—	—	—
TBAA	—	—	0.820	0.11	—	—	—

4.2 标准制订的技术路线

《水质 卤代乙酸类化合物的测定 气相色谱法》标准制定的技术路线图见图 1。

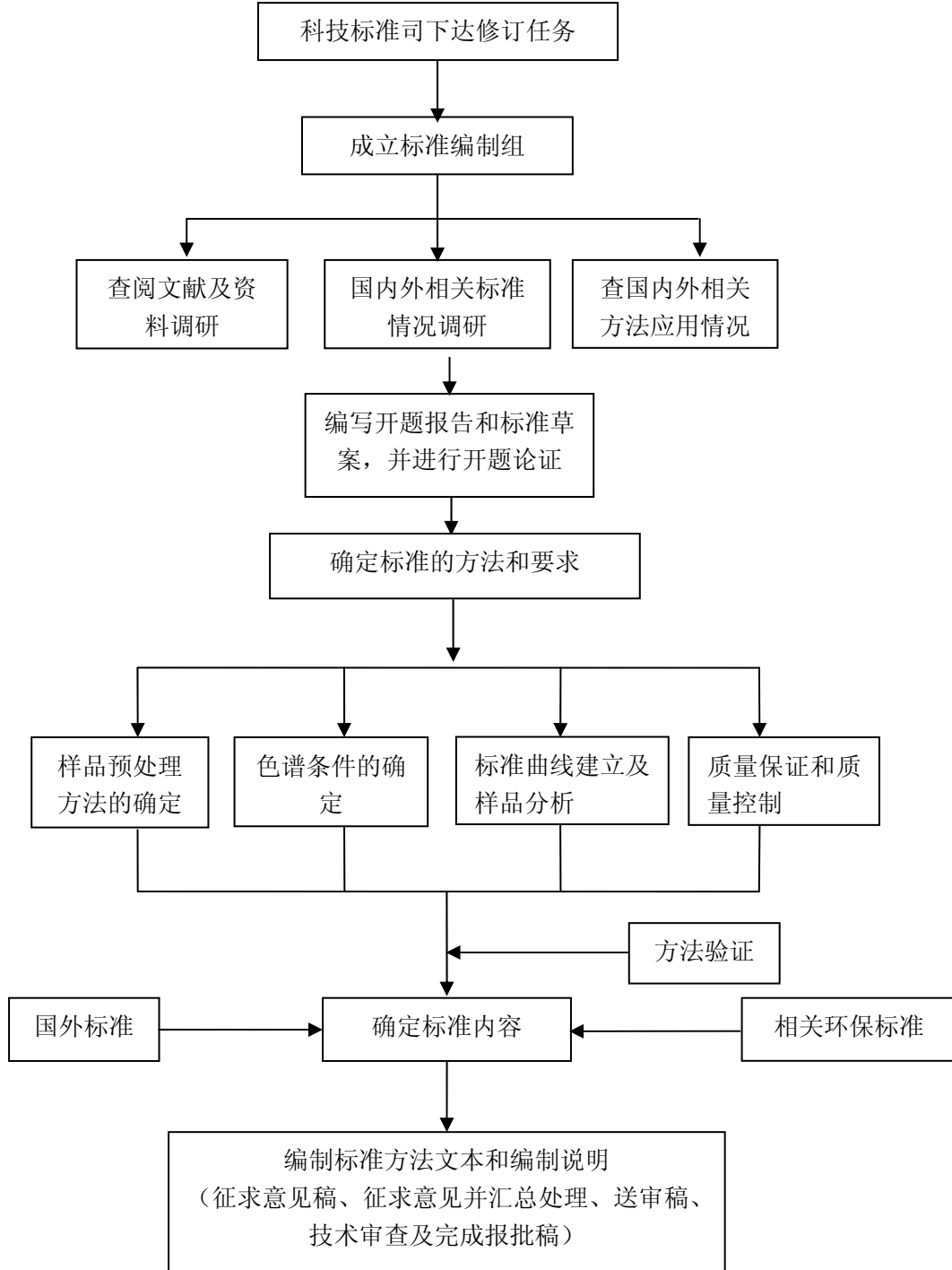


图 1 《水质 卤代乙酸类化合物的测定 气相色谱法》标准制定的技术路线图

本标准是参照美国EPA552.3 和我国卫生部推荐的标准方法，通过研究样品的衍生条件、萃取条件等前处理方法，建立液液萃取-GC-ECD方法测定水中氯乙酸类化合物。

5 方法研究报告

5.1 方法研究的目标

- (1) 确定方法的适用范围。
- (2) 确定方法包含的目标化合物。
- (3) 通过实验和验证确定方法的可行性和适用性。

(4) 参考 EPA552.3 和 GB/T 5750.10-2006《生活饮用水标准检验方法 消毒副产物指标》中的技术内容，并依据《环境监测分析方法标准制修订技术导则》（HJ 168-2010）要求编写标准文本。

5.2 方法适用范围

目前，我国现有的水中卤代乙酸类化合物的测定标准，仅有 GB/T 5750.10-2006《生活饮用水标准检验方法 消毒副产物指标》，此方法中只规定了二氯乙酸、三氯乙酸的分析方法，其适用范围仅限于生活饮用水和水源水。

EPA552、552.1、552.2 适用于饮用水、地下水、水源水、中水等水体，552、552.1 检测的卤代乙酸为 6 种（MCAA、DCAA、TCAA、MBAA、BCAA、DBAA），552.2 检测 9 种（比 552.1 增加了 BDCAA、CDBAA、TBAA 3 种）；EPA552.3 适用于饮用水，检测的卤代乙酸与 552.2 相同为 9 种；EPA6251 适用于处理过的或未经处理的饮用水，检测的卤代乙酸与 552、552.1 相同为 6 种；ISO23631-2006 适用于地表水、饮用水，检测的卤代乙酸与 552 相同为 6 种；GB/T5750.10-2006 适用于生活饮用水及其水源水，检测的卤代乙酸为 3 种（MCAA、DCAA、TCAA）。

本标准在开题论证会时经专家委员会要求我们确定适用范围为：海水、地表水、地下水、生活污水和工业废水中多种卤代乙酸类化合物的测定。通过研究表明，本方法完全可以适合海水、地表水、地下水、生活污水和工业废水中多种卤代乙酸类化合物的测定，其详细的研究结果见实验部分。

5.3 规范性引用文件

因为本标准适用范围确定为海水、地表水、地下水、生活污水和工业废水中 9 种卤代乙酸类化合物的测定，所以标准内容引用了三种水质环境监测技术规范：《地表水和污水监测技术规范》（HJ/T 91）、《地下水环境监测技术规范》（HJ/T 164）和《海洋监测规范 第 3 部分 样品采集、贮存与运输》（GB 17378.3）。这三个规范引用主要用于样品采集、样品保存和及质量控制。

5.4 方法原理

酸性条件下 ($\text{pH}<0.5$), 以含 1,2,3-三氯丙烷 (内标) 的甲基叔丁基醚萃取水样, 萃取液用硫酸酸化的甲醇溶液衍生, 使水中卤代乙酸类化合物形成卤代乙酸甲酯, 用毛细管柱分离, 电子捕获检测器 (ECD) 测定。以相对保留时间定性, 内标法定量。

5.5 试剂和材料

5.5.1 空白试剂水

空白试剂水一般为二次蒸馏水或通过纯水设备制备。我国实验室中空白试剂水主要是通过上述方式取得的, 经过多年的实验证明满足使用要求, 而且获取方便。

5.5.2 试剂

甲基叔丁基醚 (MtBE)、甲醇等有机试剂为优级纯或相当级别。氯化铵 (用于水样采集时余氯的去除, 使用前需在大于 100°C 的烘箱中烘烤过夜以消除污染)、氯化钠 (使用时为避免试剂中有机污染物对试验的干扰, 将其置于 450°C 马弗炉中烘烤 $2\text{h}\sim 3\text{h}$)、碳酸氢钠等无机试剂建议选择优级纯。所用试剂均需在使用前进行实验室空白试剂检查, 确保无目标化合物干扰。

氯化钠溶液的配制: 将 25g 氯化钠加入含 100ml 超纯水的干净烧杯中, 加热溶解, 配制成浓度为 250g/L 的氯化钠水溶液。

饱和碳酸氢钠溶液的配制: 取 100ml 超纯水置于干净的烧杯中, 将碳酸氢钠溶于超纯水中, 直到出现少量未溶解的碳酸氢钠。

10%硫酸-甲醇溶液的配制: 取适量甲醇, 置入 10ml 容量瓶中, 分别加入适量的浓硫酸。配制过程中, 将容量瓶置入冷水浴中, 边加边振荡散热, 配制成 5%、10%、15%、20%的酸化甲醇溶液。酸化甲醇溶液一定要现配现用, 避免放置太久生成硫酸酯, 影响试验结果。

5.5.3 标准溶液

本标准使用的标准溶液、内标、替代物均来源于购买市售有证标准溶液。标准溶液临用前用甲基叔丁基醚稀释成 100mg/L 和 2.0 mg/L 两种浓度的使用液。内标 (1,2,3-三氯丙烷溶液, 纯度 $>99\%$) 和替代物 (2-溴丁酸, 纯度 $>97\%$) 为纯溶液, 使用前需用甲基叔丁基醚稀释至浓度为 $47.1\mu\text{g/L}$ 的使用液。

目前所有有证标准均要求在 4°C 以下避光保存。使用前应恢复至室温、混匀。配制中间液、使用液时, 使用合适的微量注射器, 以甲基叔丁基醚为溶剂进行稀释。

本研究购买的 9 种卤代乙酸混标原液浓度为 2.00 mg/ml。使用液的配制: 1) 取 $500\mu\text{l}$ 原液用甲基叔丁基醚定容至 100ml, 配制成浓度为 $100\mu\text{g/ml}$ 的标准使用液。2) 取 2ml 浓度为 $100\mu\text{g/ml}$ 的标准使用液用甲基叔丁基醚定容至 100ml, 配制成浓度为 $2.0\mu\text{g/ml}$ 的标准使用液。

含内标的萃取剂配制：1) 将 5 μ L 1,2,3-三氯丙烷加入含有适量 MTBE 的 50ml 容量瓶中，定容，配制成 139mg/L 的内标中间储备液。2) 取 139mg/L 的内标中间储备液 3ml，加入含有适量 MTBE 的 100ml 容量瓶中，定容，配制成 4.17mg/L 的含内标的甲基叔丁基醚萃取液。

5.5.4载气：高纯氮气，纯度 \geq 99.999%。

5.6 仪器和设备

5.6.1 气相色谱仪：具分流/不分流进样口，可程序升温，带电子捕获检测器。

5.6.2 色谱柱：30m \times 0.32mm，0.25 μ m 膜厚（14%氰丙基苯基（其中 7%氰丙基 7%苯基）/86%二甲基聚硅氧烷固定液），或使用其他等效毛细管柱。

美国 EPA552 使用 DB-1701（30m \times 0.25mm;0.25 μ m），EPA552.1 使用 DB-1701（30m \times 0.32mm;0.25 μ m），色谱柱内径不同，EPA552.2 使用 DB-5 和 DB-625（30m \times 0.32mm;0.25 μ m），EPA552.3 和 EPA6251 使用的色谱柱与 552 完全相同，ISO23631-2006 使用 DB-1（60m \times 0.25mm;0.25 μ m），GB/T5750.10-2006 使用 HP-5（30m \times 0.25mm;0.25 μ m）。

本标准研究了 HP-5（30m \times 0.32mmi.d. \times 0.25 μ m 膜厚）、DB-1701 柱（30m \times 0.53mmi.d. \times 0.25 μ m 膜厚）和 DB-1701 柱（30m \times 0.32mmi.d. \times 0.25 μ m 膜厚）对于九种卤代乙酸酯和内标的分离情况，结果如图 2~图 4。HP-5 毛细管柱的固定相由 5%苯基/95%甲基硅氧烷组成，属于非极性柱，DB-1701 柱固定相由 14%氰丙基苯基/86%甲基聚硅氧烷组成，属于中等极性色谱柱。

卤代乙酸类化合物由于极性大，易在色谱柱中形成脱尾，所以需要衍生变成卤代乙酸甲酯极性减小后进行测定。

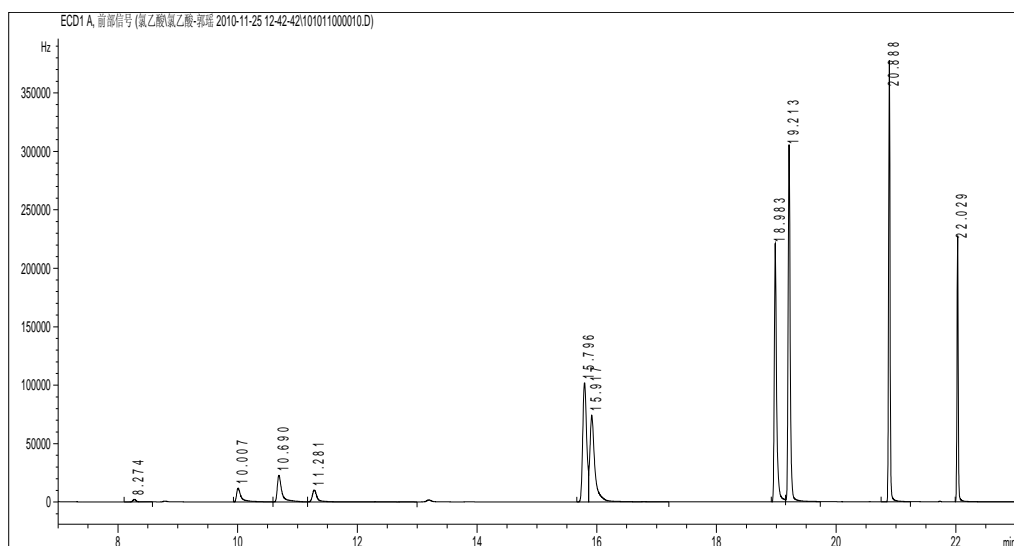


图 2 九种 HAAAs 在 HP-5（30m \times 0.32mmi.d. \times 0.25 μ m 膜厚）的色谱图

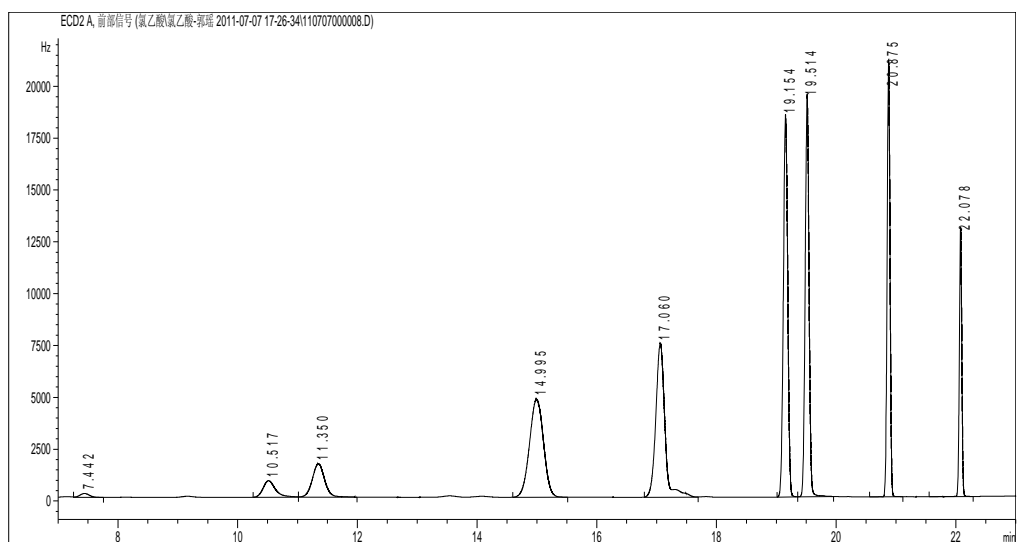


图3 九种 HAAs 在 DB-1701 (30m×0.53mmi. d. ×0.25 m 膜厚) 的色谱图

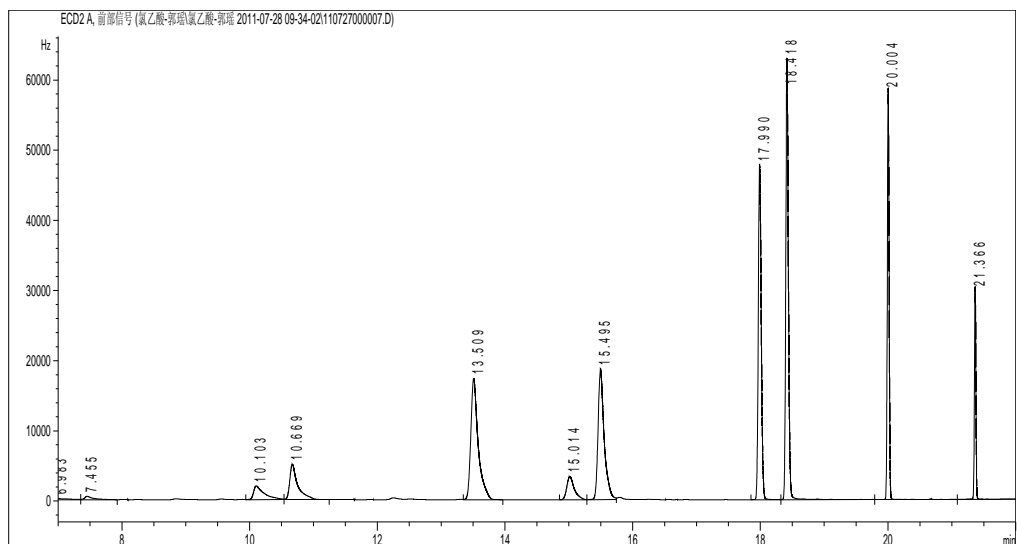


图4 九种 HAAs 在 DB-1701 (30m×0.32mmi. d. ×0.25μm 膜厚) 的色谱图

由图2~图4 可见，三种色谱柱均能使九种卤代乙酸得到较好的分离效果，HP-5 (30m×0.32mmi.d.×0.25μm 膜厚) 和 DB-1701 (30m×0.53mmi.d.×0.25μm 膜厚) 不能将 TCAA 与内标物有效地分离，只有 DB-1701 (30m×0.32mmi.d.×0.25μm 膜厚) 能同时满足九种卤代乙酸类化合物与内标物的分离。

因此，最终确定本标准色谱柱为：30m×0.32mm，0.25μm 膜厚（14%氰丙基苯基（其中 7% 氰丙基 7%苯基）/86%二甲基聚硅氧烷固定液），或使用其他等效毛细管柱。

5.6.3 电热恒温水浴锅，温度精度±1℃。

标准通过方法研究最终确定的衍生温度是 50℃，大多数恒温水浴锅的控温都表明至少控制在±1℃。根据实验，本标准定在±1℃。

5.6.4 具塞棕色玻璃采样瓶： 150ml。

实验时样品用量为 40ml，而且采集的样品需要避光保存。另外为了平行样或加标回收等质

量控制/质量保证的需要，故确定采样瓶为 150ml 棕色玻璃瓶。

5.6.5 棕色玻璃瓶：2 ml，具聚四氟乙烯-硅胶衬垫和实芯螺旋盖。用于配制贮存标准、内标、替代物中间液等。

5.6.6分液漏斗：100ml 或 125ml。

实验时样品用量为 40ml，还需加入氯化钠晶体以及萃取溶剂，所以标准确定分液漏斗为 100ml 或 125ml。

5.6.7具塞离心管或比色管： 15ml 或 10ml。

衍生时溶液为 10ml 左右，故选择 15ml 管最好，但是若没有 15ml 时 10ml 管也可以使用。

5.6.8 微量注射器：5，10，25，100，250，1000 μ L。

配制标准溶液时根据需要配制的浓度选择合适的注射器。

5.7 样品

5.7.1 EPA 有关样品的采集与保存

EPA552 使用 100ml 棕色样品瓶，除余氯采用每 100ml 水样中加 1.0ml 10mg/ml 的氯化铵溶液，使水中氯化铵浓度为 100mg/L。

EPA552.1 样品采集与保存与 552 完全相同。

EPA552.2 使用 50ml 棕色样品瓶。每 50ml 水样中加入 5mg 氯化铵去除余氯。采集的样品应置于 4 $^{\circ}$ C 冰箱避光保存，14 天内分析。提取液 4 $^{\circ}$ C 避光保存，7 天内分析，在-10 $^{\circ}$ C 或更低温度下保存时可以 14 天内分析。

EPA552.3 样品采集与保存与 552 基本相同，只是提取液在-10 $^{\circ}$ C 或更低温度下避光可以保存 21 天。

EPA6251 使用 40ml 或 60ml 棕色样品瓶。每 40 或 60ml 水样中加入 65mg 氯化铵晶体（需大于 100 $^{\circ}$ C 烘烤消除污染）去除余氯。采集的样品应置于 4 $^{\circ}$ C 冰箱避光保存，14 天内分析。在-11 $^{\circ}$ C 可保存 21 天。

GB/T5750.10-2006 使用 50ml 棕色样品瓶。每 50ml 水样中加入 5mg 氯化铵晶体去除余氯。采集的样品应置于 4 $^{\circ}$ C 冰箱避光保存，7 天内分析。提取液在-20 $^{\circ}$ C 可保存 7 天。

5.7.2 样品稳定性研究

本文分别研究了九种卤代乙酸萃取液在-10 $^{\circ}$ C、4 $^{\circ}$ C、常温三个温度随保存时间的变化趋势。选取 50 μ g/l 浓度水平的九种卤代乙酸，按照样品分析的全过程进行处理 9 组样品，每个温度水平放置 3 个平行样，取 3 组萃取液回收率的平均值做曲线，观察萃取液在 20 天内回收率变化情况，

具体见图 5~13。

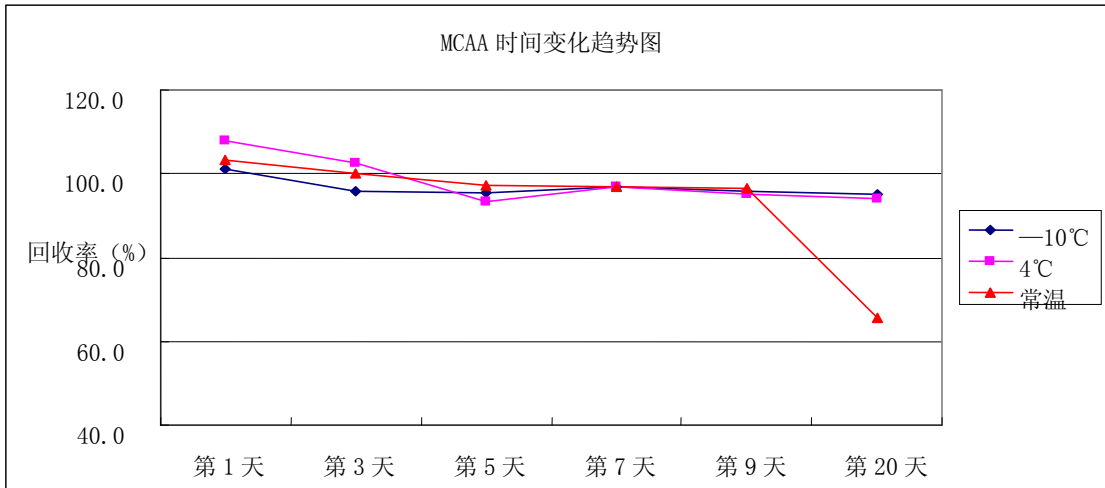


图 5 MCAA 浓度随时间变化趋势图

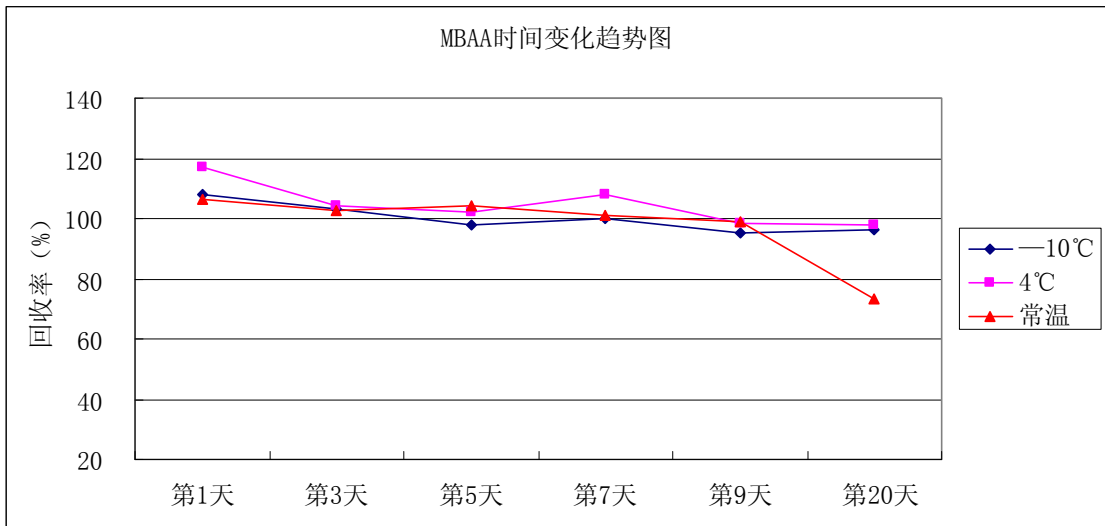


图 6 MBAA 浓度随时间变化趋势图

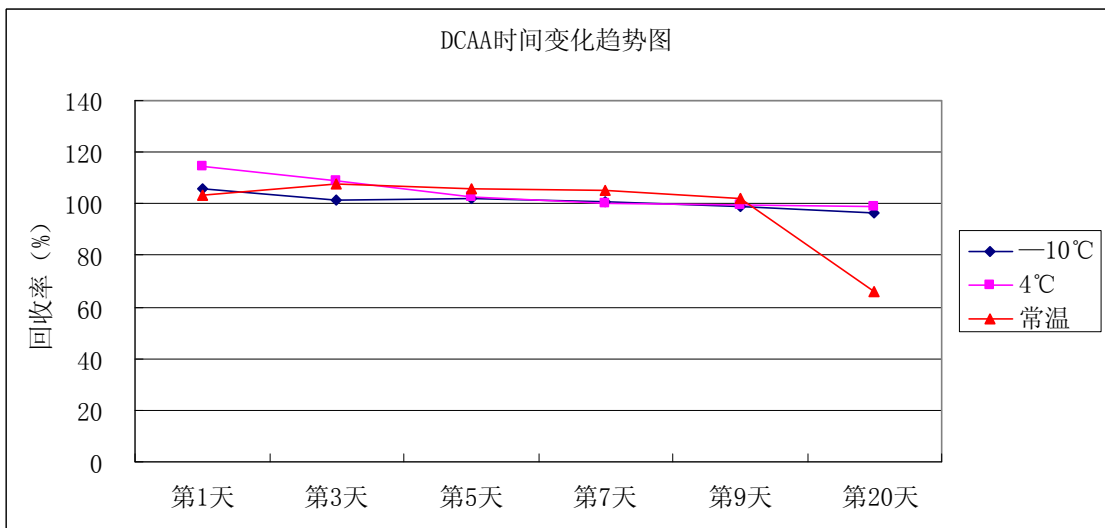


图 7 DCAA 浓度随时间变化趋势图

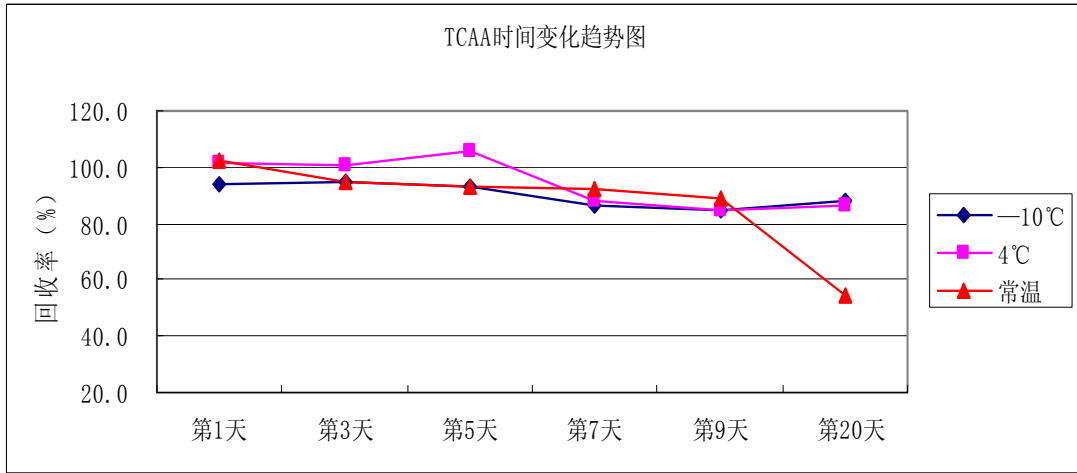


图 8 TCAA 浓度随时间变化趋势图

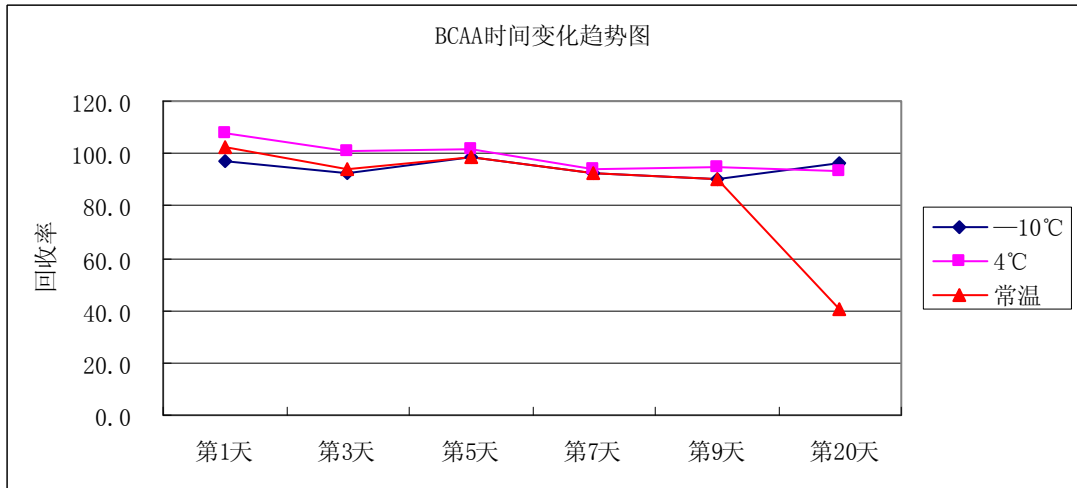


图 9 BCAA 浓度随时间变化趋势图

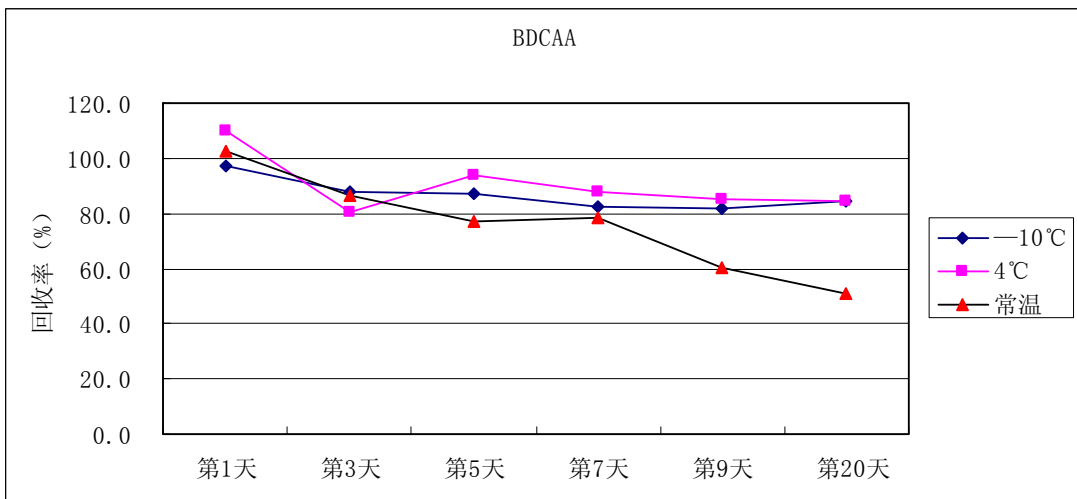


图 10 BDCAA 浓度随时间变化趋势图

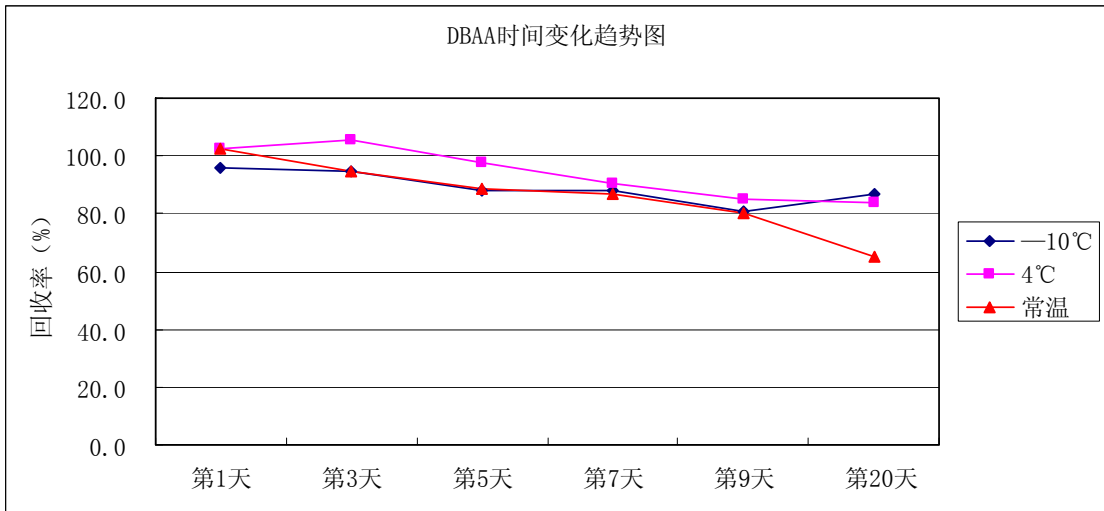


图 11 DBAA 浓度随时间变化趋势图

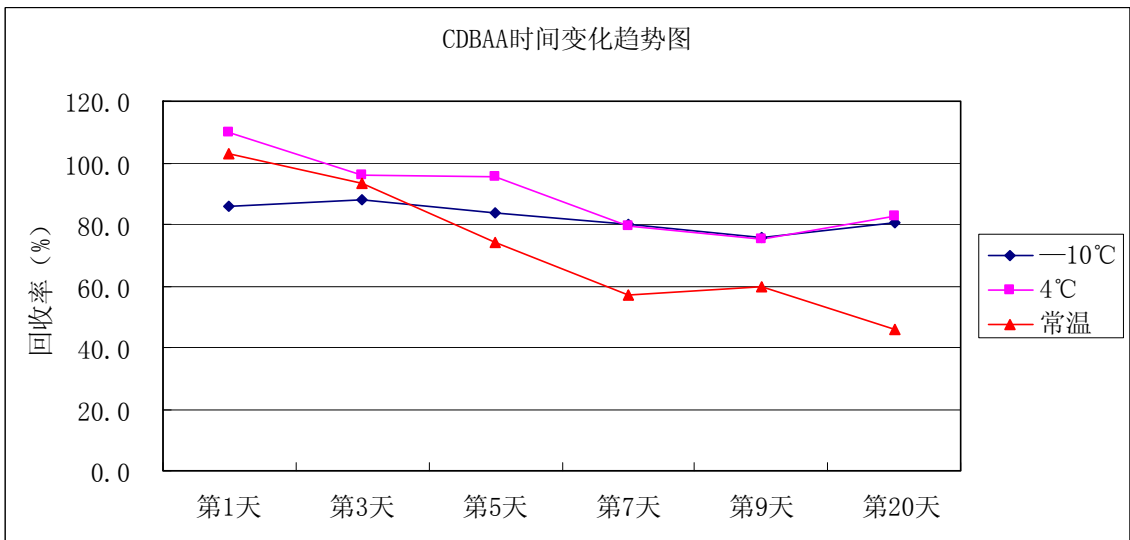


图 12 CDBAA 浓度随时间变化趋势图

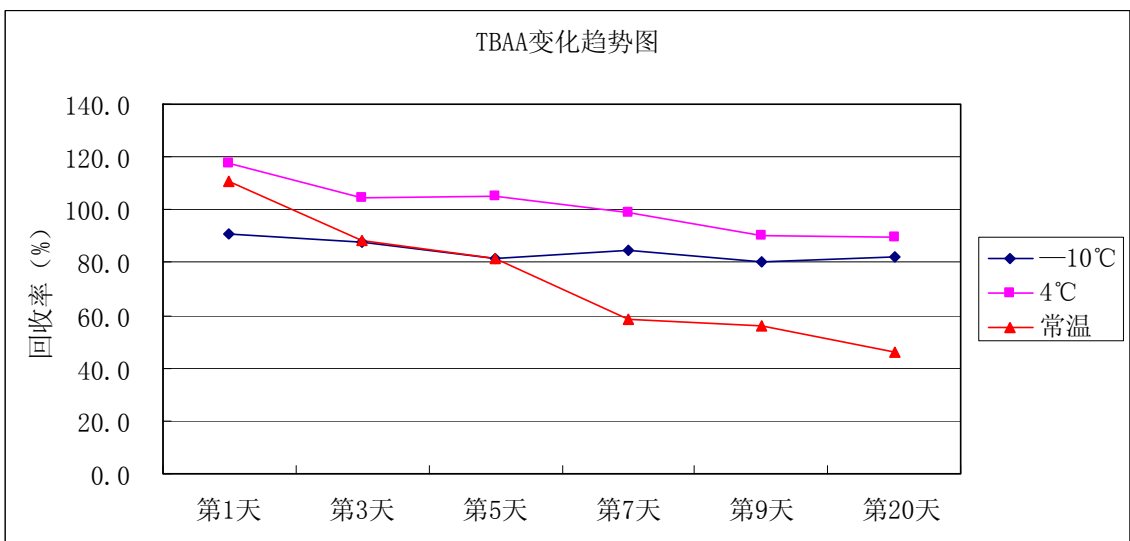


图 13 TBAA 浓度随浓度随时间变化趋势图

由图 5~图 13 可以看出，萃取液在-10℃、4℃保存 20 天，回收率虽然有不同程度的下降，但是回收率均能达到 80%以上。萃取液常温保存时，TBAA 回收率下降比较大，第 7 天回收率低于 60%。Barry V. Pepich[67]等研究萃取液在冰箱保存 28 天内的回收率变化情况，结果显示，萃取液在 28 天内基本能够稳定存在，无明显变化。

陈鑫[68]等研究了萃取液在保存的当天及 7、14、21、30 天时测定 HAAs 浓度，比较萃取液中目标物浓度随时间的变化，研究发现，目标物在萃取液中浓度较为稳定，二氯乙酸外的其余 5 种 HAAs 在萃取液保存 30 天内浓度均未出现明显下降。

综合以上文献并结合我国环境监测采样实际情况和本标准的研究情况，确定本标准的样品采集与保存的方法为：

先将 15mg 氯化铵晶体于 150ml 棕色采样瓶中（对于高氯化的水应该增加氯化铵的量），用水质采样器采集水样后，将水样倒入采样瓶至瓶满为止。采集自来水时，先打开水龙头，使水流中不含气泡，3~5min 后开始采集（注意不要让水溢出），盖好塞子，上下翻转振荡使晶体溶解。

综合各标准，本标准确定：采集的样品应置于 4℃冰箱避光保存，14 天内分析，提取液需 0~4℃避光保存，7 天内分析。

5.7.3 试样的制备

取水样 40 ml 加入 100ml 分液漏斗中，加入 2ml 浓硫酸调 pH 小于 0.5，然后迅速加入烘过的 8g 氯化钠振荡溶解，用 4 ml 含有内标萃取剂（4.17μg/ml）萃取 3min、静置 3min。准确移取上层醚液 3ml 至 15ml 衍生瓶(比色管或离心管均可)中，加入新配制的 H₂SO₄/CH₃OH（10%）溶液 3 ml，50℃ 热水浴加热 2h，冷却后加入 7ml 250 g/L 的氯化钠溶液，拧紧瓶盖并迅速摇匀后移除水相(残留水相<0.3 ml)。缓慢加入 1ml 饱和碳酸氢钠溶液，拧紧瓶盖并间断振荡放气（至少 4 次）。移取 1ml 上层醚液至 2ml 棕色样品瓶中，待气相色谱分析。

由于卤代乙酸类化合物进行衍生化处理生成相应容易气化的酯。衍生的基本程序为以甲基叔丁基醚（MTBE）或叔戊基丁基醚（TAME）为萃取剂，在酸性条件下加盐强化萃取，使有机相和水相分离，同时将卤代乙酸类化合物从水中分离出来。萃取液经水浴加热衍生，生成沸点较低的卤代乙酸甲酯（其沸点在 60℃~70℃），进行色谱分析。所以，试样的制备过程包括萃取和衍生两个重要过程。

液-液萃取衍生法测定卤代乙酸类化合物前处理过程较复杂，确定最佳前处理条件及色谱条件对于准确定量水质中卤代乙酸的含量非常重要。为了确定最佳的前处理条件和色谱条件，本标

准编制组在参考 EPA552.2 和 552.3 方法中样品前处理过程的同时对强化萃取剂（氯化钠或硫酸钠）、酯化剂酸度（甲醇-硫酸的比例）、衍生时间、衍生温度、内标物的选择五个方面进行了研究，从而确定出试样制备的最佳方法。

(1) 强化萃取剂（氯化钠或硫酸钠）的确定

EPA 方法均使用硫酸钠做强化萃取剂，但本实验发现，在温度较低的情况下（尤其是冬季），无水硫酸钠极易产生结晶，实验无法继续进行。为此研究了在相同条件下，使用氯化钠作为强化萃取剂对九种卤代乙酸类化合物的影响。氯化钠和硫酸钠溶解度随温度变化趋势见图。氯化钠溶解度在 0~40℃ 内基本无变化，而硫酸钠在 0~40℃ 内溶解度随温度增加而不断增加。因此，如用硫酸钠做强化萃取剂必须要求实验室温度恒定，这在我国一些条件差的实验室冬天气温很低时是不容易实现的。

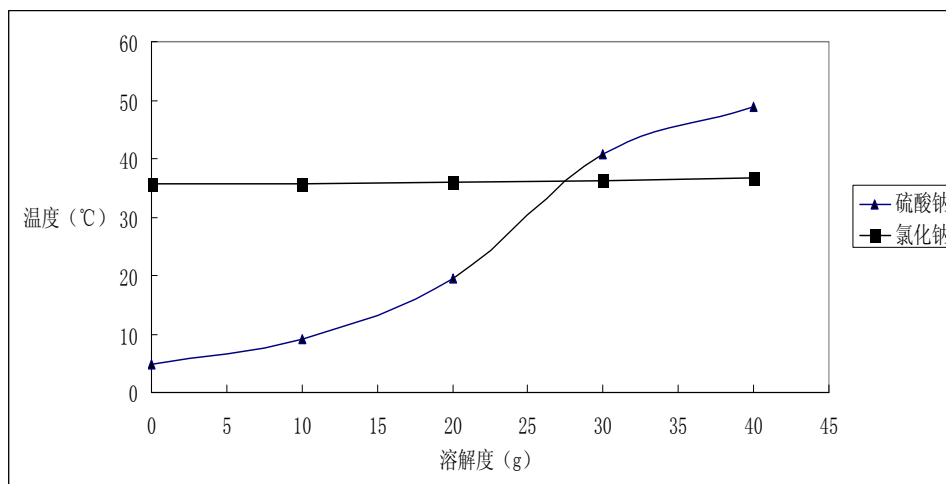


图 14 NaCl 和 Na₂SO₄ 溶解度随温度变化趋势图

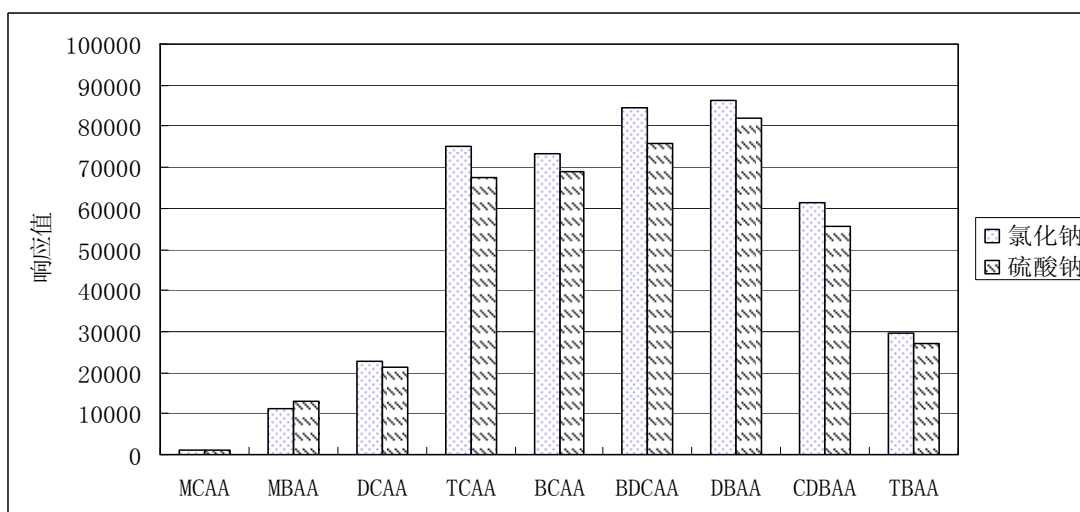


图 15 NaCl 和 Na₂SO₄ 对九种卤代乙酸的影响

实验了相同卤代乙酸标准浓度下，分别以氯化钠与硫酸钠作为强化萃取剂对 9 中卤代乙酸的萃取效果，见图 15。

由图 15 可见，除 MBAA 外，其他 8 种卤代乙酸在用 NaCl 做强化萃取剂时的响应值比用 Na₂SO₄做强化萃取剂的响应值高。考虑到国内四季气温变化较大，用 Na₂SO₄做萃取剂时冬季极易产生结晶现象，影响萃取效率，用 NaCl 为强化萃取剂具有更好的普遍适用性，并且不影响卤代乙酸的响应值，因此，本标准选用 NaCl 为强化萃取剂。

(2) 衍生试剂的酸度（甲醇-硫酸的比例）的确定

实验所用的衍生试剂为硫酸酸化的甲醇，该试剂配置后易生成硫酸酯，因此该试剂应现用现配。编制组研究了在衍生化温度 50 °C、衍生化时间 2h 下 5%硫酸/甲醇、10%硫酸/甲醇、15%硫酸/甲醇、20%硫酸/甲醇时的衍生效率，结果见图16。

由图16可见，衍生化温度 50°C、衍生时间为 2h，衍生试剂的酸度与测定的响应值成正比，酸度越高，其响应值越大，说明反应的越完全。但酸度高，使用硫酸的量最大，增加了危险度，综合考虑卤代乙酸类化合物响应值、操作的简易性及 EPA 方法，最终选择衍生试剂为 10%硫酸/甲醇。

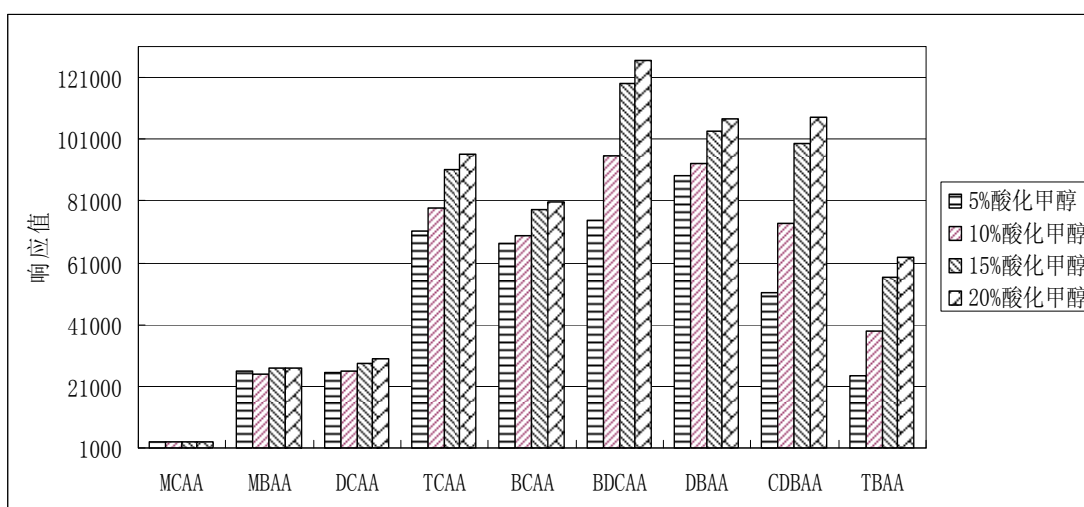


图 16 不同衍生试剂对卤代乙酸的影响

(3) 衍生时间的确定

衍生时间对酯化反应起关键性作用，衍生时间太短会导致酯化反应不完全。综合文献相关报道以及 EPA 选用的衍生时间，编制组选择在 50°C 水浴分别研究衍生化时间 1h、2h 和 3h 的衍生效率，结果见图17。

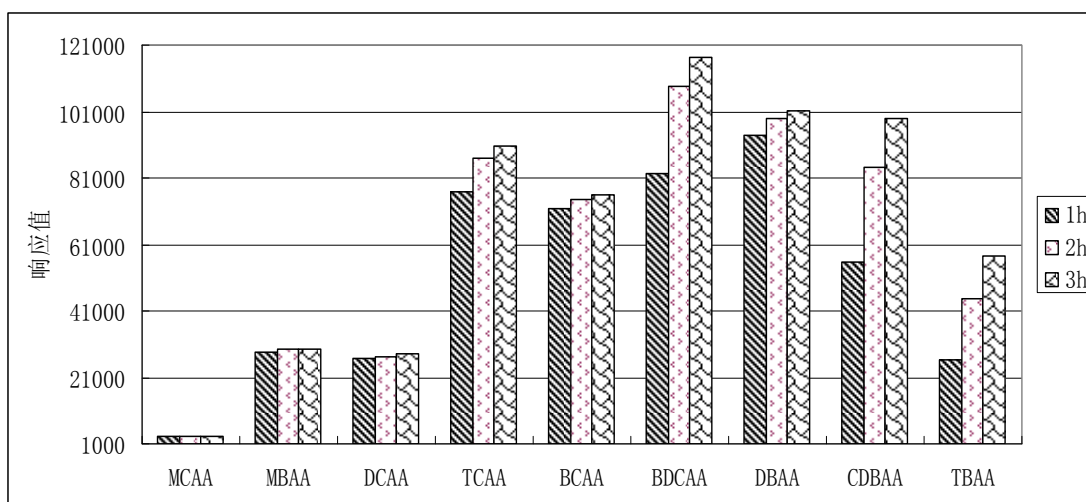


图 17 衍生时间对卤代乙酸衍生效率的影响

由图17可见，衍生时间为 3h 时，响应值均比 1h、2h 响应值高，但是 MCAA、MBAA、DCAA、BCAA 变化不大。在用气相色谱法测定水质中卤代乙酸时，TCAA、BDCAA、DBAA、CDBAA、TBAA 响应值比其他几种化合物高，衍生时间为 2h 时，灵敏度能达到 EPA 要求，同时为提高工作效率，实验确定衍生时间为 2h。

(4) 衍生温度的确定

衍生温度同样对酯化反应有直接影响，衍生温度过低会导致酯化反应不完全。由于萃取剂 MTBE 沸点为 55.2℃，当水浴温度超过 55℃ 时，MTBE 会有不同程度的损失，因此仅对水浴温度为 40℃、50℃ 的衍生效率进行比较。结果见图18。

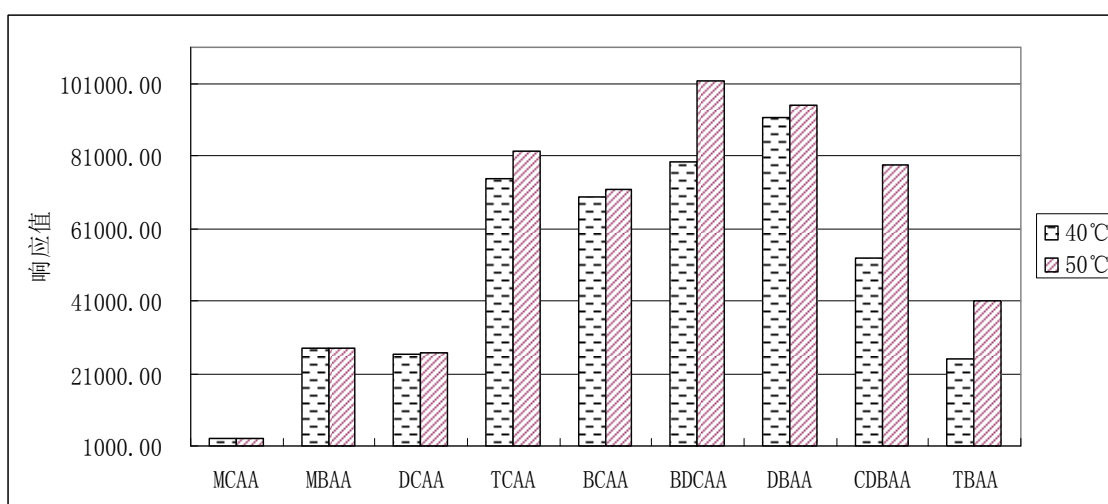


图 18 衍生温度对卤代乙酸衍生效率的影响

由图可见，九种卤代乙酸类化合物在衍生温度为 50℃ 时的响应值均高于 40℃ 响应值，因此最终确定实验衍生温度为 50℃。

(5) 内标物的选择

为了便于操作，本方法内标在萃取之前加入到萃取剂中，即采用含内标的 MTBE 萃取，衍生萃取后取上层有机相直接分析，这样内标物不但能校准仪器的稳定性，同时也校准了样品在萃取过程中的损失，实验结果表明，该方法所做曲线的相关系数均在 0.9965~0.9997 之间。

目前有关文献和 EPA 方法测定卤代乙酸类化合物时内标主要使用 1,2,3-三氯丙烷和 1,2-二溴丙烷两种化合物。两种内标物谱图见图19、图20。

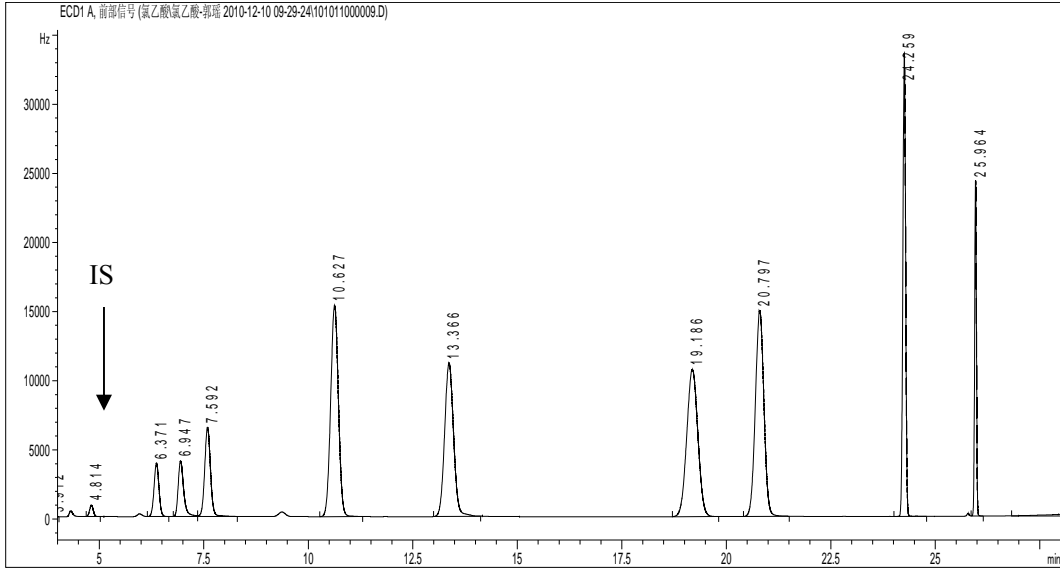


图 19 1,2-二溴丙烷内标谱图

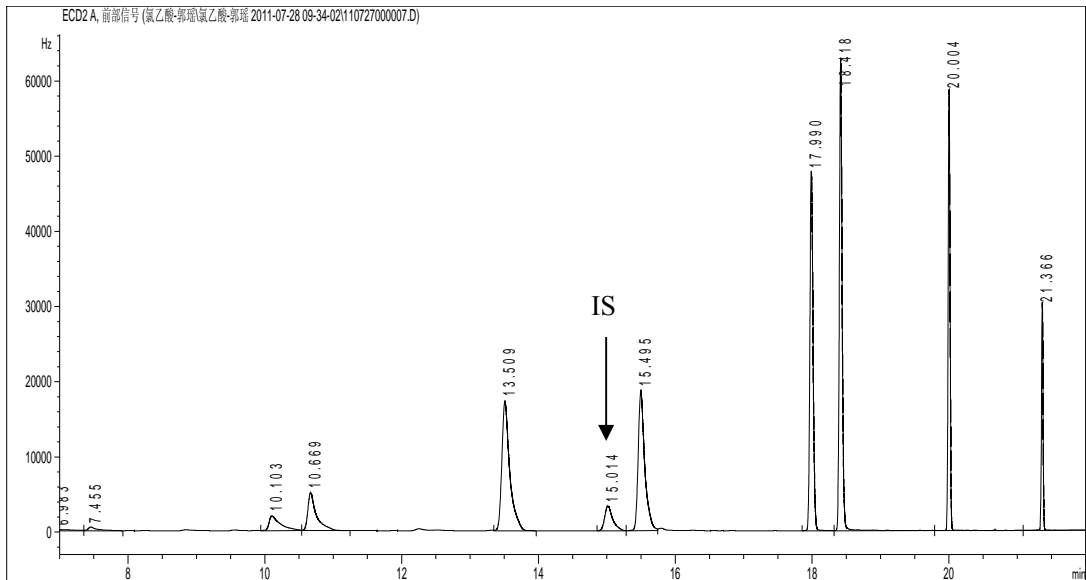


图 20 1,2,3-三氯丙烷内标谱图

由于 1,2-二溴丙烷出峰时间较早，仅在一氯乙酸之后，而 1,2,3-三氯丙烷出峰时间位于九种卤代乙酸类化合物的中间，因此，选择 1,2,3-三氯丙烷作为内标物。

5.8 分析步骤

5.8.1 气相色谱参考条件的确定

进样口温度：210℃；程序升温：初始温度 40℃保持 5min，以 2.5℃/min 升到 65℃保持 0min，以 10℃/min 升到 85℃保持 0min，以 20℃/min 升到 205℃保持 5min；检测器温度：300℃；色谱柱：DB-1701 毛细管色谱柱（30m×0.32mmi.d.×0.25μm 膜厚）；载气：高纯氮气；载气流速：2.0ml/min，尾吹气流速：60ml/min；进样方式：不分流进样；进样量：1.0uL。

标准编制组参照 EPA552 方法同时对进样口温度、程序升温等色谱条件进行了优化，确定了实验最佳色谱参考条件。

(1) 进样口温度的选择

在进样口温度分别为 180℃、210℃、230℃、260℃下，研究了进样口温度对卤代乙酸酯类化合物测定的影响，结果见图21。

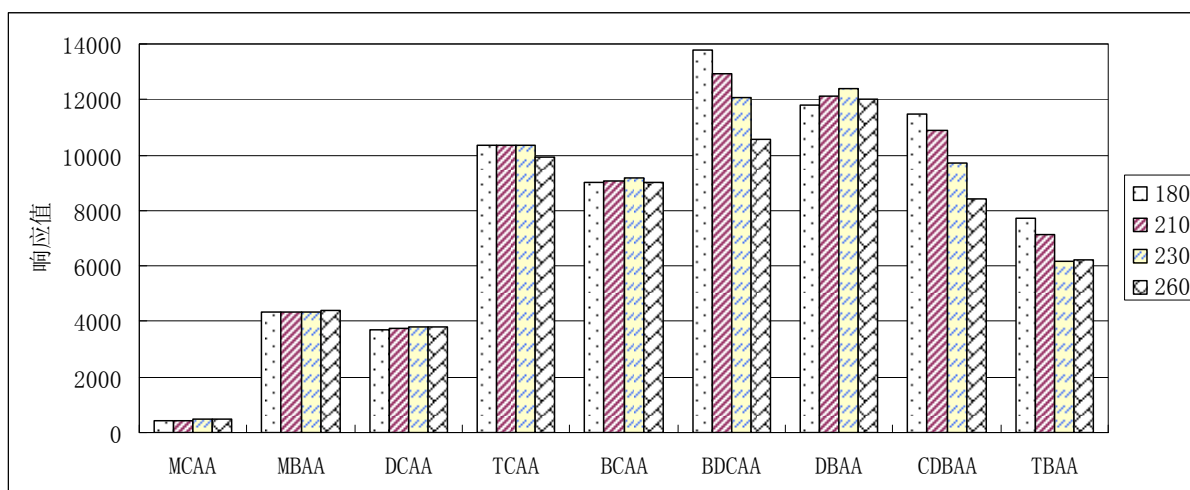


图 21 进样口温度对九种卤代乙酸酯类化合物响应值的影响

由图可见，随着进样口温度的升高，九种卤代乙酸酯的峰面积有不同程度的降低，尤其是含溴的卤代乙酸酯类化合物，这与 M.J. Cardador 等的研究结论一致。卤代乙酸酯类化合物均具有热不稳定性，并且会发生脱羧基作用转化为相应的卤代烃类，卤代乙酸酯类化合物的热分解过程包括脱溴作用和去碳基作用。进样口温度为 210℃时，仪器对 BDCAA、DBAA、TBAA 的响应相对较高。实验结果表明进样口温度为 210℃时，九种卤代乙酸酯类化合物定量结果是稳定的，故本标准选用仪器的进样口温度为 210℃。

(2) 程序升温的优化

优化升温程序能使目标物在最短的时间内达到有效分离，标准编制组通过研究 DB-1701（30m×0.32mmi.d.×0.25μm 膜厚）柱的三种气相色谱升温程序对 EPA552.3 程序升温进行优化，

具体升温程序方案见表3。

方法 1 为 EPA552.3 推荐使用的程序升温，本研究在分析时发现，提高第一阶段升温程序将导致内标物与 TCAA 无法分离，但是在缩短色谱柱在 40 °C 时的停留时间时，内标物与卤代乙酸酯类化合物可以较好的分离。因此，确定本标准的程序升温过程为方法 3。

表 3 三种程序升温方式

方法	初始温度	第一阶段升温	第二阶段升温	第二阶段升温	时间
1	40 (10min)	2.5°C/min65 (0min)	10°C/min85 (0min)	20°C/min205 (7min)	35
2	40 (10min)	5°C/min65 (0min)	10°C/min85 (0min)	20°C/min205 (5min)	26
3	40 (5min)	2.5°C/min65 (0min)	10°C/min85 (5min)	20°C/min205 (5min)	28

5.8.2 校准曲线范围的确定

分别取适量的九种卤代乙酸标准使用液，经液-液萃取、衍生化前处理配制成浓度分别为 5.0µg/L、10µg/L、20µg/L、50µg/L、100µg/L、200µg/L 的工作曲线。按照确定的仪器条件进行测试，以内标物与目标物的含量比为横坐标，内标物与目标物峰面积比为纵坐标绘制工作曲线。定量分析采用内标法。

(1) 校准曲线或工作曲线的确定

在绘制校准曲线时，最方便的是购买卤代乙酸甲酯混合标准溶液稀释后即可直接绘制校准曲线，但是，需要确定萃取衍生效率。因此，配制 5µg/L、10 µg/L、20 µg/L、50 µg/L、100 µg/L、200 µg/L 九种卤代乙酸类化合物甲酯标准，绘制标准曲线。同时，对 20 µg/L、80 µg/L、160 µg/L 九种卤代乙酸类化合物标准按照确定的衍生条件进行衍生萃取，考察衍生萃取过程九种卤代乙酸类化合物的衍生萃取效率，结果见表4。

表 4 九种卤代乙酸衍生和萃取效率 (n=3)

HAAs	回收率 (%)		
	20.0 µg/L	80.0 µg/L	160 µg/L
MCAA	42.8	50.6	78.7
MBAA	50.0	60.2	95.5
DCAA	95.2	104	90.2
TCAA	89.4	93.4	92.6
BCAA	90.7	104	80.9
BDCAA	91.1	107	90.8
DBAA	59.4	71.0	72.8
CDBAA	46.5	56.2	66.4

TBAA	32.1	39.0	78.7
------	------	------	------

由表4 可见，三个浓度水平下，DCAA、 TCAA 、BCAA 、BDCAA 回收率均较好，在80%~120%之间。但是 MCAA、 MBAA 、DBAA 、CDBAA 、TBAA 萃取效率基本小于80%，不能准确测定水质中卤代乙酸类化合物的含量。因此，在测定水质中卤代乙酸类化合物含量时，直接用 EPA552.2 酯标准配制曲线进行定量会导致测定结果不准确，应采用工作曲线进行定量。

(2) 萃取次数的确定

为研究甲基叔丁基醚对九种卤代乙酸类化合物的萃取效率，编制组对萃取一次和萃取两次的结果进行了研究。表5为甲基叔丁基醚对卤代乙酸酯类化合物两次萃取效率的比较。

表5 九种卤代乙酸酯类萃取效率 (n=3)

HAA	回收率 (%)	第一次萃取	第二次萃取	总回收率
MCAA		63.6	36.2	99.8
MBAA		68.1	31.9	100
DCAA		92.1	10.9	103
TCAA		98.1	3.88	102
BCAA		94.9	3.12	98.1
BDCAA		97.9	1.80	99.7
DBAA		95.0	3.57	98.6
CDBAA		96.0	0.68	96.7
TBAA		99.1	2.94	102

由表5可以看出，甲基叔丁基醚对九种卤代乙酸类化合物的萃取效率较高，除 MCAA 和 MBAA 之外，其他7种卤代乙酸类化合物的第一次萃取效率均能达到90%以上，萃取效率较高，虽然甲基叔丁基醚对 MCAA 和 MBAA 的萃取效率较低，但也能达到60%以上，并且灵敏度也能满足相关标准的要求。因此，为了操作方便，本标准规定用甲基叔丁基醚对水质只萃取一次。

(3) 工作曲线线性范围的确定

分别取适量的九种卤代乙酸标准使用液，经液-液萃取、衍生化前处理配制成浓度分别为5.0μg/L、20μg/L、50μg/L、100μg/L、200μg/L的工作曲线。按照确定的仪器条件进行测定，以内标物与目标物的含量比为横坐标，内标物与目标物峰面积比为纵坐标绘制工作曲线，回归方程和相关系数见表6。结果表明：在5~200 μg/L 范围内，浓度与峰面积有良好的线性关系，相关系数为0.9965~0.9997。

表 6 九种卤代乙酸的标准曲线方程及色谱保留时间

HAAs	标准曲线方程	R ²	保留时间	RSD _{RRF} (%)
MCAA	0.008X-0.059	0.9993	8.843	14.5
MBAA	0.0035X+0.02	0.9968	10.133	17.8
DCAA	0.0068X+0.007	0.9991	10.677	13.9
TCAA	0.021X-0.018	0.9994	13.510	20.0
BCAA	0.019X+0.015	0.9997	15.501	13.3
BDCAA	0.024X-0.095	0.9978	17.991	17.1
DBAA	0.028X-0.027	0.9984	18.421	5.59
CDBAA	0.018X-0.094	0.9965	20.004	6.30
TBAA	0.0008X-0.006	0.9983	21.367	5.85

配制浓度分别为 1μg/L~ 8mg/L 的系列酯标准溶液，按照确定的仪器条件进行测定，以浓度为横坐标，峰面积为纵坐标绘制工作曲线。结果表明九种卤代乙酸类化合物相关系数为 0.9993~0.9997。九种卤代乙酸化合物的线性范围见表7。

表 7 九种卤代乙酸的线性范围

HAAs	线性范围
CDBAA	5μg/l~6000μg/L
DBCAA、DBAA、TBAA	1μg/l~8000μg/L
MCAA、MBAA、DCAA	5μg/l~100mg/L
TCAA、BCAA	5μg/l~50mg/L

5.8.3 检出限的确定

本标准的检出限确定方法参照《环境监测分析方法标准制修订技术导则》（HJ 168-2010）的相关规定，连续分析7个接近于检出限浓度的实验室空白加标样品，计算其标准偏差S。用公式： $MDL=S t_{(n-1, 0.99)}$ （连续分析7个样品，在99%的置信区间， $t_{6,0.99}=3.14$ ）进行计算。其中： $t_{(n-1,0.99)}$ 为置信度为99%、自由度为n-1时的t值；n为重复分析的样品数。

本标准的测定下限规定为4倍MDL。

为确定方法检出限加入量，首先计算仪器的信噪比对应的浓度，仪器的检出限即为信噪比对应浓度的3倍。再以仪器检出限1~5倍对应的浓度加入到空白水中。按照确定的前处理和分析步骤进行操作，重复7次试验。方法的检出限及测定下限见表8。

表 8 方法检出限、测定下限（n=7）

HAAs	CDBAA	DBAA	BDCAA	MBAA
添加水平（μg/L）	0.08	0.08	0.08	0.08

HAAs		CDBAA	DBAA	BDCAA	MBAA
添加水平 ($\mu\text{g/L}$)		0.08	0.08	0.08	0.08
测定结果($\mu\text{g/L}$)	1	0.0912	0.0797	0.0796	0.22
	2	0.113	0.08645	0.0854	0.239
	3	0.094	0.0653	0.0736	0.183
	4	0.100	0.0805	0.0732	0.195
	5	0.107	0.0719	0.0641	0.220
	6	0.0893	0.0749	0.0702	0.196
	7	0.091	0.0766	0.0640	0.166
平均值 \bar{x} ($\mu\text{g/L}$)		0.0979	0.0765	0.073	0.202
标准偏差 S ($\mu\text{g/L}$)		0.0084	0.0068	0.0072	0.023
t 值		3.143	3.143	3.143	3.143
方法检出限($\mu\text{g/L}$)		0.03	0.02	0.02	0.07
平均值 \bar{x} /方法检出限		3.6	3.6	3.2	2.8
测定下限($\mu\text{g/L}$)		0.12	0.08	0.08	0.28

续表 8 方法检出限、测定下限 (n=7)

HAAs		TCAA	TBAA	BCAA	DCAA	MCAA
添加水平 ($\mu\text{g/L}$)		0.30	0.30	0.30	0.10	0.50
测定结果 ($\mu\text{g/L}$)	1	0.301	0.325	0.42	0.143	0.64
	2	0.252	0.304	0.51	0.146	0.77
	3	0.249	0.383	0.52	0.183	0.78
	4	0.291	0.323	0.39	0.201	0.87
	5	0.268	0.312	0.53	0.159	0.78
	6	0.250	0.343	0.38	0.148	0.75
	7	0.236	0.372	0.39	0.154	0.89
平均值 \bar{x} ($\mu\text{g/L}$)		0.266	0.337	0.45	0.162	0.784
标准偏差 S ($\mu\text{g/L}$)		0.021	0.027	0.064	0.020	0.076
t 值		3.14	3.14	3.14	3.14	3.14
方法检出限($\mu\text{g/L}$)		0.07	0.09	0.20	0.06	0.24
平均值 \bar{x} /方法检出限		4.0	3.8	2.3	2.6	3.3
测定下限($\mu\text{g/L}$)		0.28	0.36	0.80	0.24	0.96

由表 8 可见, 由于 MCAA 含卤素较少, 气相色谱法对 MCAA 的灵敏度较低, 但本方法对九种卤代乙酸类化合物的检出限均小于 $1\mu\text{g/L}$ 。九种卤代乙酸检出限分别为: MCAA: $0.24\mu\text{g/L}$ 、

MBAA: 0.07 $\mu\text{g/L}$ 、DCAA: 0.06 $\mu\text{g/L}$ 、TCAA: 0.07 $\mu\text{g/L}$ 、BCAA: 0.20 $\mu\text{g/L}$ 、BDCAA: 0.02 $\mu\text{g/L}$ 、DBAA: 0.20 $\mu\text{g/L}$ 、C DBAA: 0.03 $\mu\text{g/L}$ 、TBAA: 0.09 $\mu\text{g/L}$ 。

5.8.4 样品测定

样品按试样的制备方法处理后，按照确定的仪器条件进行测定，以保留时间来定性，内标法定量出样品卤代乙酸类化合物的含量。

标准编制组对青岛市几个水源地、自来水、污水处理厂出水、海水等实际水体采样后进行了测定。

水源地检测结果表明，各水库水质中能监测到的化合物为 TCAA 和 DBAA，浓度范围分别为 0.41~0.61 $\mu\text{g/L}$ 和 0.47~0.50 $\mu\text{g/L}$ 。

自来水结果表明，经氯化消毒的自来水中除 MCAA、MBAA 未检出外，其他 7 种卤代乙酸类化合物均能测出，而且 BDCAA 含量最高，最高浓度为 11.2 $\mu\text{g/L}$ 。对比氯化消毒前饮用水源地中卤代乙酸类化合物浓度，氯化消毒后 TCAA、DBAA 浓度均有所升高。另外，天然水体经氯化消毒后 DCAA、BCAA、BDCAA、CDBAA、TBAA 均能检出，并且比氯化消毒前浓度高。

污水处理厂出水最高的卤代乙酸类化合物的含量是最低的 30 倍，青岛一个污水处理厂九种氯代乙酸的浓度为 2.41~40.9 $\mu\text{g/L}$ 。

海水研究结果表明，近海海域海水中均未检测到卤代乙酸类化合物。

5.8.5 空白试验

空白按试样的制备方法（5.8.2）处理后，按照确定的仪器条件进行测定，以保留时间来定性，内标法定量出样品卤代乙酸类化合物的含量。

5.9 结果计算和表示

5.9.1 目标化合物定性

根据谱图组分保留时间对目标化合物进行定性。

5.9.2 定量结果计算

按式（1）计算被分析物的质量浓度：

$$\rho ((\mu\text{g} / \text{L})) = \frac{((A_x / A_{is} - a) \times \rho_{is}}{b} \times f \quad (1)$$

式中： ρ ——目标化合物的浓度； A_x ——目标物的峰面积； A_{is} ——内标物的峰面积； ρ_{is} ——内标物的浓度， $\mu\text{g/L}$ ； a ——工作曲线的截距； b ——工作曲线的斜率； f ——稀释倍数。

5.9.3 结果表示

当样品含量小于 10.0 $\mu\text{g/L}$ 时，结果保留到小数点后两位；当样品含量大于等于 10.0 $\mu\text{g/L}$ 时，结果保留三位有效数字。

5.10 精密度和准确度

5.10.1 标准编制组实验室内精密度和准确度

(1) 精密度结果

向水样中分别加入 4 种不同浓度的标准溶液，使水中九种卤代乙酸类化合物的标准浓度分别为 1.00 $\mu\text{g/L}$ 、10.0 $\mu\text{g/L}$ 、50.0 $\mu\text{g/L}$ 、90.0 $\mu\text{g/L}$ ，萃取，衍生化后按照上述方法进行色谱分析对四个不同浓度水平的卤代乙酸类化合物进行了测定。九种卤代乙酸类化合物相对标准偏差在 1.0%~7.7%之间，方法重现性较好，具体结果见表9。

表 9 MCAA 和 MBAA 精密度 (n=6)

添加水平	10.0 $\mu\text{g/L}$		50.0 $\mu\text{g/L}$		90.0 $\mu\text{g/L}$	
HAA _s	MCAA	MBAA	MCAA	MBAA	MCAA	MBAA
测定结果($\mu\text{g/L}$)	10.2	9.72	45.4	46.6	100	79.4
	11.6	10.2	44.2	45.6	91.7	81.6
	10.4	8.73	44.5	46.5	88.9	88.4
	10.5	8.96	44.2	46.2	99.7	79.6
	10.5	8.35	42.1	42.6	83.2	79.9
	10.1	8.32	44.3	46.4	99.9	81.1
平均值 \bar{x} ($\mu\text{g/L}$)	10.5	9.04	44.2	45.6	93.9	81.6
标准偏差 S ($\mu\text{g/L}$)	0.51	0.69	0.95	1.31	6.49	3.13
相对标准偏差 (%)	4.8	7.7	2.2	2.9	6.9	3.8
添加水平	1.00 $\mu\text{g/L}$		50.0 $\mu\text{g/L}$		90.0 $\mu\text{g/L}$	
HAA _s	DCAA	TCAA	DCAA	TCAA	DCAA	TCAA
测定结果($\mu\text{g/L}$)	0.92	1.05	48.1	48.3	88.8	95.7
	1.03	1.02	47.8	48.2	89.1	96.4
	1.08	1.17	38.3	49.0	91.5	97.4
	1.03	1.01	48.2	49.2	89.4	96.2
	1.02	1.04	45.1	44.2	89.1	99.6
	1.01	1.12	48.3	49.1	89.8	95.8
平均值 \bar{x} ($\mu\text{g/L}$)	1.02	1.07	47.2	47.4	89.6	96.8
标准偏差 S (g/L)	0.05	0.06	1.37	1.99	0.87	1.31

添加水平	10.0 μg/L		50.0 μg/L		90.0 μg/L	
HAA _s	MCAA	MBAA	MCAA	MBAA	MCAA	MBAA
相对标准偏差 (%)	4.9	5.4	2.9	4.2	1.0	1.4
添加水平	1.00 μg/L		50.0 μg/L		90.0 μg/L	
HAA _s	BCAA	BDCAA	BCAA	BDCAA	BCAA	BDCAA
测定结果(μg/L)	1.12	0.97	49.1	50.9	88.5	93.2
	1.14	0.95	48.8	50.6	89.7	98.3
	1.03	0.89	49.2	51.3	92.6	100
	1.13	1.03	46.7	46.6	88.9	96.5
	1.17	0.98	46.7	46.6	91.1	103
	1.05	1.06	49.1	49.4	89.3	96.8
平均值 \bar{x} (μg/L)	1.12	0.98	48.4	49.5	90.0	98.2
标准偏差 S (μg/L)	0.05	0.04	1.11	1.95	1.40	3.17
相对标准偏差 (%)	4.1	5.5	2.3	3.9	1.6	3.2
添加水平	1.00 μg/L		50 μg/L		90 μg/L	
HAA _s	DBAA	CDBAA	DBAA	CDBAA	DBAA	CDBAA
测定结果(μg/L)	1.18	0.99	48.2	51.8	90.9	97.4
	1.12	0.96	47.9	51.9	91.7	102
	1.15	0.96	48.0	52.4	94.5	104
	1.17	1.06	47.9	52.6	90.3	99.8
	1.09	1.04	48.3	49.5	92.5	100
	1.07	1.03	47.2	47.5	89.4	102
平均值 \bar{x} (μg/L)	1.14	1.00	47.7	50.8	91.5	101
标准偏差 S (μg/L)	0.04	0.04	0.67	2.01	1.62	2.28
相对标准偏差 (%)	3.8	3.9	1.4	4.0	1.8	2.3
添加水平	1.00 μg/L		50.0 μg/L		90.0 μg/L	
测定结果(μg/L)	0.93		52.1		99.5	
	1.06		52.4		103	
	0.98		53.5		105	
	1.17		53.7		102	
	0.91		49.4		102	
	0.92		47.4		104	
平均值 \bar{x} (μg/L)	0.99		51.1		102	
标准偏差 S (μg/L)	0.09		2.23		1.74	

添加水平	10.0μg/L		50.0 μg/L		90.0 μg/L	
HAA _s	MCAA	MBAA	MCAA	MBAA	MCAA	MBAA
相对标准偏差 (%)	9.6		4.4		1.7	

(2) 准确度结果

为考查实际样品的测定及实际样品加标回收实验，向水样中加标加标浓度为 5.00 μg/L，替代品浓度 47.1μg/L，实际水样及加标样品分别进行 6 次测定，计算加标回收率。

取样前先打开水龙头，使水龙头中不含气泡，3min~5min 后开始采集。采样时先加入采样瓶中适量的氯化铵（含量约为 100 mg/L），盖好塞子，上下振摇，使晶体溶解。按照样品分析的全部步骤处理样品，样品应 24h 内分析，如果不能及时分析应冰箱保存。样品衍生液在-10℃冰箱保存不超过 7 天。通过内标法计算实际样品九种卤代乙酸类化合物的含量，观察方法的回收率，结果见表10、表11。实际样品加标回收率在 82.4%~112%之间，替代品 2-溴丁酸的回收率在 86.6%~98.7%之间。

表 10 实际样品加标回收率 (n=6)

HAA _s (μg/L)	样品含量	添加水平	测定浓度	回收率 (%)
MCAA	ND	5.00	4.12	82.4
MBAA	ND	5.00	4.76	95.2
DCAA	4.15	5.00	8.03	87.8
TCAA	6.08	5.00	10.2	92.1
BCAA	1.32	5.00	6.19	97.9
BDCAA	11.2	5.00	14.2	87.5
DBAA	1.23	5.00	7.01	112
CDBAA	4.67	5.00	10.1	104
TBAA	2.43	5.00	8.11	109

表 11 2-溴丁酸回收率 (n=6)

项目	添加水平 (μg/L)	测定浓度 (μg/L)	回收率 (%)	
回收率(%)	1	47.1	44.3	94.1
	2	47.1	45.9	97.5
	3	47.1	42.8	90.9
	4	47.1	41.7	88.5
	5	47.1	46.5	98.7
	6	47.1	40.8	86.6
平均值	47.1	43.6	92.7	

5.10.2 实验室间验证的精密度和准确度

6 家验证实验室分别对浓度为 1.00 $\mu\text{g/L}$ 、50.0 $\mu\text{g/L}$ 、90.0 $\mu\text{g/L}$ 的含 9 种卤代乙酸类标准物质的标准样品进行了平行 6 次的精密度测试,实验室内相对标准偏差为:4.7%~21%、0.9%~13%、1.1%~19%; 实验室间相对标准偏差分别为: 21%~52%、4.3%~7.4%、8.1%~11%; 重复性限 r 分别为: 0.26 $\mu\text{g/L}$ ~0.51 $\mu\text{g/L}$ 、8.05 $\mu\text{g/L}$ ~11.2 $\mu\text{g/L}$ 、10.1 $\mu\text{g/L}$ ~21.8 $\mu\text{g/L}$; 再现性限 R 分别为: 0.60 $\mu\text{g/L}$ ~1.90 $\mu\text{g/L}$ 、9.29 $\mu\text{g/L}$ ~14.3 $\mu\text{g/L}$ 、24.6 $\mu\text{g/L}$ ~31.7 $\mu\text{g/L}$ 。

6 家验证实验室对海水、地表水和废水三种类型实际样品分别加标 2.00 $\mu\text{g/L}$ 、5.00 $\mu\text{g/L}$ 、10.0 $\mu\text{g/L}$ 时,加标的量主要考虑常见地表水和废水中 9 种卤代乙酸类化合物含量,9 种卤代乙酸类化合物的平均加标回收率范围分别为: 84.3%~102%、86.3%~106%、84.0%~96.9%。三种类型实际样品中替代物加标回收率范围分别为: 85.7%~101%、94.9%~115%、96.2%~102%。

5.11 质量控制和质量保证

基本按照分析程序,规定了包括空白试验、平行样、校准和连续校准、内标、替代物回收率、样品基体加标和质量控制样品共 7 个方面的质量保证和质量控制内容,涵盖了全部分析过程。

上述 7 个方面内容参考了 EPA552.3 的相关要求。

5.11.1 空白试验

以实验用水作为实验室空白,采样时每批样品应采集全程序空白,每批样品应做至少一个实验室空白和一个全程序空白,空白与样品分析过程完全相同,空白中目标化合物的测定值应低于化合物的检出限。

5.11.2 平行样

每批样品 ($n \leq 20$) 至少应做一个平行样分析,平行样相对偏差应 $\leq 20\%$ 。

5.11.3 校准和连续校准

EPA552.3 初次校准时曲线的相关系数应 ≥ 0.990 ,否则应查找原因重新绘制校准曲线。但研究表明,九种氯代乙酸的工作曲线相关系数完全可以达到 0.995,为此本标准确定工作曲线的相关系数 ≥ 0.995 。

连续校准的浓度为曲线中间点,其测定结果与最近一次校准曲线该点浓度的相对偏差应 $\leq 20\%$ 。

5.11.4 内标

若校准曲线不是初次校准时,内标峰面积应不低于初始校准时内标峰面积的 $\pm 50\%$,否则应重新校准。

5.11.5 替代物回收率

所有样品和空白中都需加入替代物，按与样品相同的步骤分析，替代物的加标回收率应在70%~120%以内。

5.11.6 基体加标回收

每批样品应做至少一个基体加标分析，样品中9种卤代乙酸的加标回收率应在70%~130%范围内，否则应查找原因，重新分析。

5.11.7 质量控制样品

定期应采用质量控制样品检验方法的准确度。

6 方法验证

按照《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》(HJ 168)和《国家环境污染物监测方法标准制修订工作暂行要求》(环科函[2009]10号)的要求，组织6家有资质的实验室进行验证。根据影响方法的精密度和准确度的主要因素和数理统计学的要求，编制方法验证报告，验证数据主要包括检出限、测定下限、精密度以及加标回收率等。

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，见表12。

表 12 验证实验室、验证人员的基本情况

编号	验证单位	验证人员	验证人员 职称	参加分析 工作年限
1	淄博市环境监测站	韩伟	高级工程师	32
		刘建国	工程师	32
		肖洋	助理工程师	3
2	淄博安瑞水质检测中心	林朝晖	助理工程师	4
		徐雯雯	助理工程师	4
3	潍坊市环境监测中心站	时杰	高级工程师	31
4	山东出入境检验检疫局检验检疫技术中心	叶曦雯	高级工程师	10
		张清智	工程师	5
5	青岛经济技术开发区供排水监测站	徐云峰	工程师	4
		任波	助理工程师	2
		邢子鑫	工程师	4
6	农业部农产品监督检验中心(青岛)	于彦彬	研究员	25

6.1.2 验证实验室仪器设备基本情况，见表13。

表 13 使用仪器情况登记表

编号	仪器名称	规格型号	仪器编号	性能状况	备注
1	气相色谱仪	Varian 450-GC	GC0902B040	良好	瓦里安
2	气相色谱仪	Agilent6890	G1530N	良好	安捷伦
3	气相色谱仪	Agilent7890	US10831005	良好	安捷伦
4	气相色谱仪	Agilent6890	G3440A (US10806054)	良好	安捷伦
5	气相色谱仪	Agilent 7890A	CN12241040	良好	安捷伦
6	气相色谱仪	Trace GC 2000		良好	菲尼根公司

6.1.3 使用试剂及溶剂基本情况，见表14。

表 14 使用试剂及溶剂登记表

编号	名称	厂家、规格	纯化处理方法	备注
1	甲基叔丁基醚	美国 TEDIA 公司，农残级	—	
	甲醇	美国 TEDIA 公司，农残级	—	
	浓硫酸	国药集团化学试剂有限公司，分析纯	—	
	氯化钠	天津大茂，分析纯	马弗炉中 450℃烘烤 2h	
	碳酸氢钠	国药集团化学试剂有限公司，分析纯	—	
2	甲基叔丁基醚	美国 TEDIA 公司，农残级	—	
	甲醇	美国 TEDIA 公司，农残级	—	
	浓硫酸	国药集团化学试剂有限公司，分析纯	—	
	氯化钠	天津大茂，分析纯	马弗炉中 450℃烘烤 2h	
	碳酸氢钠	国药集团化学试剂有限公司，分析纯	—	
3	甲基叔丁基醚	国药集团化学试剂有限公司（纯度≥99.0%）	重蒸	
	甲醇	天津科密欧，液相色谱纯	—	
	浓硫酸	天津科密欧，优级纯	—	
	氯化钠	国药集团化学试剂有限公司，优级纯	马弗炉中 450℃烘烤 2h	
	碳酸氢钠	国药集团化学试剂有限公司，分析纯	—	
4	甲基叔丁基醚	CNW 公司，99.9%	—	
	甲醇	CNW 公司，99.9%	—	
	浓硫酸	烟台三和公司，96.9%	—	
	氯化钠	强盛功能化学，99.5%	—	

	碳酸氢钠	强盛功能化学, 99.5%	—	
5	甲基叔丁基醚	美国 TEDIA 公司, 农残级	—	
	甲醇	美国 TEDIA 公司, 农残级	—	
	浓硫酸	天津科密欧, 优级纯	—	
	氯化钠	国药集团化学试剂有限公司, 优级纯	马弗炉中 450℃ 烘烤 2h	
	碳酸氢钠	国药集团化学试剂有限公司, 分析纯	—	
6	甲基叔丁基醚	美国 TEDIA 公司, 液相色谱纯	—	
	甲醇	美国 TEDIA 公司, 农残级	—	
	浓硫酸	美国 TEDIA 公司, 农残级	—	
	氯化钠	天津市科密欧, 优级纯		
	碳酸氢钠	国药集团化学试剂有限公司, 优级纯	马弗炉中 450℃ 烘烤 2h	

注：验证实验室所用标准溶液均为编制组统一提供的 EPA552.2 通用的 9 种卤代乙酸混标（甲基叔丁基醚中），内标溶液 1,2,3-三氯丙烷和替代物 1,2-二溴丁酸纯度均 $\geq 97\%$ 。

6.1.4 方法的验证方案

(1) 检出限及测定下限的确定

分别连续 7 次测定浓度为 0.50~5.00 $\mu\text{g/L}$ 的实验室空白加标样品，方法检出限 $\text{MDL} = S \times 3.143$ 。按照 HJ 168-2010 的要求，测定平均值与检出限比值在 3~5 之间。若部分化合物检出限计算不满足此要求，则需增大或减小浓度重新测定，直到得到所有化合物合理的检出限。若某一化合物找不出这样的值，将平均值与检出限比值扩大到 2~8，定为该化合物的检出限。本方法以 4 倍检出限为目标物的测定下限。

(2) 精密度的测定

向实验用水中加入卤代乙酸标准溶液使水样中目标物浓度为 1.00 $\mu\text{g/L}$ 、50.0 $\mu\text{g/L}$ 、90.0 $\mu\text{g/L}$ 三个浓度级别，按全程序每个样品平行测定 6 次，得到的结果分别计算每个浓度级别 6 次的平均值、标准偏差、相对标准偏差。

(3) 实际水样的测定及加标回收率测定

验证的实际水样确定为地表水、海水、污水处理厂出水样品。水样中替代品浓度为 47.1ng/ml，水样及加标水样均平行测定 6 个，计算加标回收率、替代品回收率、相对标准偏差。

6.2 方法验证过程

(1) 筛选有资质的验证单位。向验证单位提供方法草案、验证方案、标准溶液和验证报告格式。验证单位按照方法草案准备实验用品，在规定时间内完成验证实验并反馈验证结果报告。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。提供。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。

(2) 验证数据收集、确认、汇总和统计。

6.3 方法验证结论

(1) 验证过程中 6 家验证实验室未报告异常值的情况。

(2) 6 家验证实验室对 9 种卤代乙酸类化合物进行测定, 确定取样 40ml 时, 方法检出限为 0.34~0.71 $\mu\text{g/L}$, 测定下限为 1.36~2.84 $\mu\text{g/L}$ 。

6 家验证实验室分别对浓度为 1.00 $\mu\text{g/L}$ 、50.0 $\mu\text{g/L}$ 、90.0 $\mu\text{g/L}$ 的含 9 种卤代乙酸类标准物质的标准样品进行了平行 6 次的精密度测试, 实验室内相对标准偏差为: 4.7%~21%、0.9%~13%、1.1%~19%; 实验室间相对标准偏差分别为: 21%~52%、4.3%~7.4%、8.1%~11%; 重复性限 r 分别为: 0.26 $\mu\text{g/L}$ ~0.51 $\mu\text{g/L}$ 、8.05 $\mu\text{g/L}$ ~11.2 $\mu\text{g/L}$ 、10.1 $\mu\text{g/L}$ ~21.8 $\mu\text{g/L}$; 再现性限 R 分别为: 0.60 $\mu\text{g/L}$ ~1.90 $\mu\text{g/L}$ 、9.29 $\mu\text{g/L}$ ~14.3 $\mu\text{g/L}$ 、24.6 $\mu\text{g/L}$ ~31.7 $\mu\text{g/L}$ 。

6 家验证实验室对海水、地表水和废水三种类型实际样品分别加标 2.00 $\mu\text{g/L}$ 、5.00 $\mu\text{g/L}$ 、10.0 $\mu\text{g/L}$ 时, 9 种卤代乙酸类化合物的平均加标回收率范围分别为: 84.3%~102%、86.3%~106%、84.0%~96.9%。三种类型实际样品中替代物加标回收率范围分别为: 85.7%~101%、94.9%~115%、96.2%~102%。

7 与开题报告的差异说明

该标准 2009 年 1 月在北京召开了开题论证会, 会上确定将该标准《水质 含氯酸类化合物的测定 固相萃取/气相色谱-电子捕获检测器法》(927) 题目修改为《水质 卤代乙酸类化合物的测定 气相色谱法》, 前处理方法由固相萃取改为液液萃取, 化合物种类没有明确。

标准编制组按照开题意见进行了编制, 化合物种类参考国际方法, 确定为 9 种。

8 标准的实施建议

国内现行的地表水及污水标准中涉及卤代乙酸类化合物的指标还没有, 建议下一步制修订水质相关标准时, 把更多的消毒副产物的限值纳入标准中。

9 参考文献

[1] Hu J.Y., Wang Z.S., Ng W.J., et al. Disinfection by-products in water produced by ozonation and chlorination. Environ. Monitor. Assess, 1999, 59: 81-93

- [2] US Environmental Protection Agency, Stage 1 disinfectants and disinfection by-products rule, EPA document no. 815-F98-010, GPO, Washington, DC, 1998.
- [3] WHO, Revision of the WHO guidelines for drinking water quality, WHO, Geneva, 1991.
- [4] Scott B.F., Mactavish D., Spencer C., Strachan W.M.J., et al. Haloacetic acids in Canadian lake waters and precipitation. *Environ. Sci. Technol*, 2000, 34: 4266-4272.
- [5] Williams S.L., Rindfleisch D.F., Williams R.L., Deadend on haloacetic acids. Proceedings of the WQTC, San Francisco, CA, Nov. 6-10, Denver, CO: AWWA; 1994, 1053-1065.
- [6] Williams S. L., Williams R. L., Gordon A.S., The impact of bacterial degradation of haloacetic acids in the distribution system. Proceedings of the WQTC, Boston, MA, Nov. 17, Denver, CO: AWWA, 1996
- [7] Pepicha B.V., Domino M. M., Dattilio T.A., et al. Validating sample preservation techniques and holding times for the approved compliance monitoring methods for haloacetic acids under the US EPA's stage 1 D/DBP rule *Wat. Res*, 2004, 38: 895-902
- [8] Lopez-Avila V., Liu Y., Charan C. Determination of haloacetic acids in water by ion chromatography-method development. *J. AOAC*, 1999, 82(3): 689-704
- [9] Hargesheimer E. E., Satchwill T. Gas-chromatographic analysis of chlorinated acids in drinking water. *JWSRT-Aqua*, 1989, 38: 345-351.
- [10] USEPA552, Determination of haloacetic acid and dalapon in drinking water by liquid-liquid extraction, derivitization and gas chromatography with electron capture detection..[S]
- [11] USEPA, Method 552.1: Determination of Haloacetic Acids and Dalapon in Drinking Water by Ion Exchange Liquid Solid Extraction, Derivatization and Gas Chromatography with Electron Capture Detection, Environmental Monitoring and System Laboratory, Cincinnati, OH, 1992 [S]
- [12] USEPA, Method 552.2: Determination of haloacetic acids and dalapon in drinking water by liquid-liquid extraction, derivitization and gas chromatography with electron capture detection. Environmental Monitoring and System Laboratory, Cincinnati, OH, 1995 [S]
- [13] USEPA, Method 552.3: Determination of Haloacetic Acids and Dalapon in Drinking Water by Liquid-liquid Microextraction, Derivatization, and Gas Chromatography with Electron Capture Detection. Environmental Monitoring and System Laboratory, Cincinnati, OH, 2003 [S]
- [14] 生活饮用水水质卫生规范[S].2001.
- [15] 生活饮用水检验规范[S].2001.

- [16]GB/T5749-2006 生活饮用水卫生标准[S].
- [17]GB/T5750.10-2006 生活饮用水标准检验方法消毒副产物指标[S].
- [18] Shorney H.L., Randtke S.J. Improved method for haloacetic acid analysis, in: AWWA Water Quality Technology Conference, San Francisco, CA, 1994
- [19] Brophy K.S., Weinberg H.S., Singer P.C. et al. Natural organic matter and disinfection by-products: characterization and control in drinking water-an overview. American Chemical Society Symposium Series, 2000, 761:762
- [20] David B., Francoise A., Pascale S Analysis of haloacetic acids in water by a novel technique: simultaneous extraction-derivatization. Wat. Res, 1998, 32(9): 2798-2806
- [21] Ma Y.C., Chiang C.Y. Evaluation of the effects of various gas chromatographic parameters on haloacetic acids disinfection by-products analysis. J. Chromatogr. A, 2005, 1076: 216-219
- [22] Xie Y.f. Analyzing haloacetic acids using gas chromatography/mass spectrometry. Wat. Res, 2001, 35(6): 1599-1602
- [23]葛元新, 朱志良,马红梅等, GC-ECD法快速测定饮用水中卤代乙酸的方法研究[J], 分析试验室, 2006, 28 (8): 26-29
- [24]白晓慧, 郭亮, 刘玉敏等, GC-MS测定饮用水中卤代乙酸含量的分析方法[J], 环境化学, 2007, 26 (2) : 260-262
- [25] 李爽, 张晓健, 两个中心城市饮用水中消毒副产物的调查[J], 中国给水排水, 2000, 16 (10): 25-27
- [26]汪昆平, 邓荣森, 李伟民等, 气相色谱-质谱法测定饮用水中的卤代乙酸[J], 色谱, 2006, 24 (1): 26-29
- [27] 魏建荣, 姜丽娟, 陶晶, 液-液萃取、衍生化气相色谱法测定饮用水中卤代乙酸[J], 中国卫生检验杂志, 2005, 15 (1): 43-45
- [28]查甫更, 吴立波, 高良敏等, 饮用水中五种卤代乙酸检测方法的改进[J], 安徽理工大学学报(自然科学版)[J], 2007, 27 (2) : 1-5
- [29]秦宏兵, 王雅玲, 顾海东, 饮用水中卤代乙酸分析技术和方法进展[J], 环境与健康杂志2008, 25 (5) : 459-461
- [30]叶必雄, 王五一, 杨林生等, 饮用水中卤代乙酸的研究进展[J], 卫生研究, 2006, 35 (3) : 373-376
- [31]徐涛, 肖贤明, 刘红英, 饮用水消毒副产物—卤代乙酸的检测[J], 中国环境监测, 2004, 20 (5):

21-22

- [32]孙迎雪, 黄建军, 顾平, 固相萃取-离子色谱法测定饮用水中的痕量卤代乙酸[J], 色谱, 2006, 24 (3): 298-301
- [33] 胡江涛,张克荣,郑波等, 固相萃取-气相色谱法测定自来水中氯乙酸[J], 现代预防医学2006, 33 (12) : 2419-2421
- [34]BS EN ISO23631, Water quality-Determination of dalapon,trichloroacetic acid and selected haloacetic acids — Method using gas chromatography (GC-ECD and/or GC-MS detection) after liquid-liquid extraction and derivatization, 2006
- [35] Sarrio'n M.N., Santos F.J., Galceran M.T., Solid-phase microextraction coupled with gas chromatography-ion trap mass spectrometry for the analysis of haloacetic acids in water. J. Chromatogr. A, 1999, 859: 159-171
- [36] Mart'inez D., Borrull F., Calull M. Comparative study of a solid-phase extraction system coupled to capillary electrophoresis in the determination of haloacetic compounds in tap water. J. Chromatogr. A, 1998, 827:105-112
- [37] Barron L., Paull B. Determination of haloacetic acids in drinking water using suppressed micro-bore ion chromatography with solid phase extraction. Analytica. Chimica. Acta, 2004, 522: 153-161
- [38] Loos R., Barcelo' D. Determination of haloacetic acids in aqueous environments by solid-phase extraction followed by ion-pair liquid chromatography-electrospray ionization mass spectrometric detection. J. Chromatogr. A, 2001, 938: 45-55,
- [39] Sarzanini C., Bruzzoniti M.C., Mentasti E. Preconcentration and separation of haloacetic acids by ion chromatography. J. Chromatogr. A, 1999, 850: 197-211
- [40] Loos R., Niessner R. Analysis of Aromatic Sulfonic Acids in Water by Solid-phase Extraction and Capillary Electrophoresis. J. Chromatogr. A, 1998, 822: 291-303
- [41] Liu Y.j., Mou S.f. Determination of trace levels of haloacetic acids and perchlorate in drinking water by ion chromatography with direct injection. J. Chromatography. A, 2003, 997: 225-235
- [42] Barron L., Paull B. Determination of haloacetic acids in drinking water using suppressed micro-bore ion chromatography with solid phase extraction. Analytica. Chimica. Acta, 2004, 522: 153-161
- [43] Wang X., Saridara C., Mitra S. Microfluidic supported liquid membrane extraction. Anal. Chem.

Acta, 2005, 543: 92-98

[44] Nair L.M., Saari-Nordhaus R, Anderson J.M. Determination of haloacetic acids by ion chromatography. *J. Chromatogr. A*, 1994, 671: 309-313

[45] Lopez-Avila V., Liu Y., Charan C. Determination of haloacetic acids in water by ion chromatography-method development. *J. AOAC*, 1999, 82(3):689-704

[46] Paul S., Simone J., Anderson G. T, et al. On-line monitoring of $\mu\text{g/L}$ levels of haloacetic acids using ion chromatography with post-column nicotinamide reaction and fluorescence detection. *Analytica. Chimica. Acta*, 2006, 570: 259-266

[47] Emmert G.L., Cao G, Geme G, et al. Methods for real-time measurement of THMs and HAAs in distribution systems. AWWARF and AWWA, Denver, CO. 2004b

[48] Suedee R., Srichana T., Sangpagai C., et al. Development of trichloroacetic acid sensor based on molecularly imprinted polymer membrane for the screening of complex mixture of haloacetic acids in drinking water. *Analytica. Chimica. Acta*, 2004, 504: 89-100

[49] Suedee R., Intakong W., Dickert F.L. Molecularly imprinted polymer-modified electrode for on-line conductometric monitoring of haloacetic acids in chlorinated water. *Analytica. Chimica. Acta*, 2006, 569:66-75

[50] Liu Y.j., Mou S.f. Simultaneous determination of trace level bromate and chlorinated haloacetic acids in bottled drinking water by ion chromatography. *Microchemical. J.* 2003, 75: 79-86

[51] Liu Y.j., Mou S.f., Chen D.y. Determination of trace-level haloacetic acids in drinking water by ion chromatography–inductively coupled plasma mass spectrometry. *J. Chromatography. A*, 2004, 1039: 89-95

附表：征求意见前函审意见汇总

函审专家		意见	是否采纳
专家 1:	1	内标 1, 2, 3-三氯丙烷并不参与衍生化反应, 不必在样品预处理前加入。为避免内标在萃取和衍生化过程中损失不一, 而引起响应值的波动, 建议在样品预处理后、上机前加入。这样一来, 需要适当调整内标储备液的浓度。EPA 552.2 在样品预处理之后、上机前加入内标 1 μ L (浓度为 25 μ g/mL)。	未采纳。内标虽然不参与衍生化, 但是在预处理前加入可以弥补样品处理过程中体积的变化差异, 更准确的对目标物定量。EPA 关于卤代乙酸类化合物的方法除 552.2 内标在上机前加入外, 其余都是在预处理前加入。
	2	配制替代物储备液和内标储备液时, 最好用称量法。用微量注射器取, 换算为质量浓度时, 需要用到密度, 密度受温度较大。另外, 最好将替代物储备液和内标储备液的浓度增加至 1000 μ g/mL。	未采纳。内标和替代物都是纯品, 称量法配制时称量量少要使用十万分之一天平, 因为溶剂甲基叔丁基醚很易挥发, 配制时较难称准, 所以对普通实验室来说称量法配制操作性不强。
	3	征求意见稿给出的标准色谱图中最后一个化合物(三溴乙酸)的响应值特别低, 与标准编制说明中的谱图不太一样, 与 EPA 552.3 推荐的谱图也不一样, 请查找原因。	采纳。
	4	方法检出限保留 1 位有效数字, 重复性限和再现性限有效数字的保留应与方法检出限一致。	未采纳。由于 ECD 的灵敏度较高, 方法研究表明该方法检出限可达到小于 0.01 μ g/L, 若仅保留 1 位有效数字就不够准确, EPA552 方法中检出限可保留到 2~3 位有效数字, 所以综合考虑, 本方法检出限有效数字保留到 2 位。
	5	最好能在附表 B2 中给出实际样品的浓度范围。	未采纳。实际样品的浓度不是添加的, 各化合物的浓度级别不同, 故无法给出具体的浓度范围。
	6	在编制说明中补充其他验证单位的原始数据。	未采纳。验证单位原始数据都在附件一(方法验证报告)中列出。

	7	具体修改意见详见标准文本批注。	采纳。
专家 2:	1	建议在适用范围中列出测定的 9 种卤代乙酸类化合物的名称。	采纳。
	2	建议“5.5 改为含有内标的萃取剂”。	采纳。
	3	建议对 8.1 中程序升温条件进行重新描述。	采纳。
	4	8.2 工作曲线的建立中缺少萃取剂和内标加入的步骤和用量。	未采纳。工作曲线除需往空白水中加入适量标准溶液外其它步骤与试样制备一致，故文本中用“按照试样制备方法经液液萃取-衍生后上机测定”。
	5	8.5 空白试验中应当明确以实验用水代替样品。	采纳。
	6	11.2 平行样的数量应重新进行规定。	未采纳。每批样品 ($n \leq 20$) 需做一个平行样。
	7	建议在编制说明中进一步说明相关系数控制指标确定的原由，增加相关验证实验室曲线相关系数的内容。	未采纳。实验方法研究中表明，该方法曲线相关系数均 > 0.995 。HJ168 的实验室间验证内容中对验证实验室曲线相关系数并没有做要求。
	8	建议增加废物处理内容。	未采纳。本标准中使用有机溶剂只有 4ml，最后真正需要处理的有毒有害废物每个样品仅 2ml 左右。

附一：

方法验证报告

方法名称： 水质 卤代乙酸类化合物的测定 气相色谱法

项目承担单位： 青岛市环境监测中心站

验证单位： 淄博市环境监测站、淄博安瑞水质检测中心、潍坊市环境监测中心站、山东出入境检验检疫局检验检疫技术中心、青岛经济技术开发区供排水监测站、农业部农产品监督检验中心（青岛）

项目负责人及职称： 谭培功 研究员

通讯地址： 青岛市延安一路 39 号

电话： 0532-82869261

报告编写人及职称： 褚春莹 高级工程师

报告日期： 2012 年 10 月 15 日

按照《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》(HJ/T168-2010)的规定,组织6家有资质的实验室进行对《水质 卤代乙酸类化合物的测定气相色谱法》进行方法验证,其中实验室1淄博市环境监测站,实验室2为淄博安瑞水质检测中心,实验室3为潍坊市环境监测中心站,实验室4为山东出入境检验检疫局检验检疫技术中心,实验室5为青岛经济技术开发区供排水监测站,实验室6为农业部农产品监督检验中心(青岛)。对验证数据进行汇总及统计分析,其结果如下:

1 原始测试数据

1.1 淄博市环境监测站原始测试数据

1.1.1 实验室基本情况

表 1.1.1 参加验证的人员情况登记表

姓名	性别	年龄	职务或职称	所学专业	参加分析工作年份	验证方法名称
韩伟	男	49	高级工程师	环境监测	1980.12	水质 卤代乙酸类化合物的测定 气相色谱法
刘建国	男	48	工程师	环境监测	1980.12	
肖洋	男	30	助理工程师	有机化学	2010.9	

表 1.1.2 使用仪器情况登记表

仪器名称	规格型号	仪器编号	性能状况	备注
气相色谱仪	Varian 450-GC	GC0902B040	良好	
hp 气相色谱柱	PAS-1701(ECD Tested 1701 Silicone) 25m×0.32m×0.25μm	No. 4293415	良好	

表 1.1.3 使用试剂及溶剂登记表

名称	厂家、规格	纯化处理方法	备注
甲基叔丁基醚	TEDIA 公司(农残级)	无	
甲醇	TEDIA 公司(农残级)	无	
浓硫酸	国药集团(分析纯)	无	
氯化钠	天津大茂(分析纯)	马弗炉中 450℃烘烤 2h	
碳酸氢钠	国药集团(分析纯)	无	
1,2,3-三氯丙烷	Accustandard 公司(+99.9%)	无	
卤代乙酸标准	Accustandard 公司(2000mg/L)	无	

1.1.2 方法检出限、测定下限测试数据

表 1.1.4 9 种卤代乙酸类化合物检出限(MDL)、测定下限(平行测定次数 n=7)

测试日期: 2011-11-23

单位: $\mu\text{g/L}$

		化合物								
		MCAA	MBAA	DCAA	TCAA	BCAA	BDCAA	DBAA	CDBAA	TBAA
测定 结果	1	0.80	0.84	0.49	0.87	0.20	0.23	0.78	0.26	1.00
	2	0.70	0.99	0.45	0.90	0.26	0.28	0.65	0.3	1.01
	3	0.87	0.73	0.38	0.78	0.32	0.31	0.79	0.3	1.05
	4	0.79	0.81	0.47	0.85	0.34	0.34	0.90	0.3	1.05
	5	0.90	0.89	0.50	0.75	0.28	0.26	0.68	0.25	0.88
	6	0.69	0.87	0.46	0.86	0.29	0.2	0.83	0.20	0.94
	7	0.91	0.85	0.53	0.72	0.30	0.26	0.88	0.24	0.99
平均值		0.81	0.85	0.47	0.82	0.28	0.27	0.78	0.26	0.98
标准偏差		0.090	0.079	0.047	0.068	0.045	0.047	0.094	0.038	0.060
t 值		3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143
方法检出限		0.28	0.25	0.15	0.21	0.14	0.15	0.30	0.12	0.19
测定下限		1.12	1.00	0.60	0.84	0.56	0.60	1.20	0.48	0.76

1.1.3 方法精密度测试数据

表 1.1.5 精密度测试数据

测试日期: 2011-11-23

单位: $\mu\text{g/L}$

平行号		MCAA			MBAA			DCAA		
		1.00	50.0	90.0	1.0	50.0	90.0	1.0	50.0	90.0
测定结果	1	0.80	57.68	96.78	0.84	51.85	74.17	0.39	49.89	76.10
	2	0.70	57.31	100.8	0.99	50.3	74.23	0.36	49.11	78.18
	3	0.87	49.47	101.0	0.73	49.47	74.05	0.33	50.13	77.55
	4	0.79	49.69	92.99	0.81	44.19	70.95	0.33	46.17	69.4
	5	0.90	50.86	79.50	0.89	47.96	66.83	0.46	45.66	74.45
	6	0.69	49.70	96.11	0.87	43.12	70.62	0.42	44.69	70.85
平均值		0.79	52.1	94.5	0.86	47.0	71.8	0.38	47.4	74.4
标准偏差		0.09	3.7	8.0	0.09	3.8	3.0	0.05	2.4	3.6
相对标准偏差(%)		11	7.2	8.4	10	8.0	4.1	14	4.9	4.8
平行号		TCAA			BCAA			BDCAA		
		1.0	50.0	90.0	1.0	50.0	90.0	1.0	50.0	90.0
测定结果	1	0.87	48.24	88.29	0.67	48.37	84.72	0.70	50.64	85.31
	2	0.90	47.23	83.03	0.70	47.53	83.5	0.52	49.40	84.00

平行号		MCAA			MBAA			DCAA		
		1.00	50.0	90.0	1.0	50.0	90.0	1.0	50.0	90.0
测定结果	3	0.78	53.18	81.63	0.78	44.95	82.97	0.42	52.61	81.46
	4	0.85	42.9	78.95	0.81	38.84	77.45	0.65	47.32	78.41
	5	0.75	47.96	90.3	0.6	43.15	79.73	0.72	48.87	79.92
	6	0.86	44.33	79.59	0.65	43.75	78.38	0.75	46.54	79.32
平均值		0.84	46.8	83.6	0.70	43.5	81.1	0.63	48.6	81.4
标准偏差		0.06	3.6	4.7	0.08	4.0	3.0	0.13	2.5	2.7
相对标准偏差(%)		6.9	7.6	5.6	11	9.2	3.7	21	5.2	3.4
平行号		DBAA			CDBAA			TBAA		
		1.0	50.0	90.0	1.0	50.0	90.0	1.0	50.0	90.0
测定结果	1	0.78	48.14	77.51	0.70	52.11	81.82	1.37	51.79	85.96
	2	0.65	46.65	76.33	0.57	51.80	81.80	1.30	52.11	86.17
	3	0.79	50.92	80.17	0.52	52.53	77.42	1.26	52.43	78.09
	4	0.90	47.2	71.72	0.71	51.93	75.36	1.41	54.20	79.44
	5	0.68	49.21	75.84	0.75	49.05	73.77	1.42	48.66	74.36
	6	0.83	44.76	71.33	0.76	48.18	75.61	1.44	48.86	78.23
平均值		0.77	47.4	75.5	0.67	50.3	77.6	1.37	50.7	80.4
标准偏差		0.09	2.2	3.4	0.10	2.4	3.4	0.07	2.7	4.7
相对标准偏差(%)		12	4.6	4.5	15	4.7	4.4	5.2	5.2	5.8

1.1.4 方法准确度测试数据

表 1.1.6 实际样品加标测试数据 (平行测定次数 n=6)

测试日期: 2011-11-23

单位: $\mu\text{g/L}$

平行号	MCAA 实际样品						MBAA 实际样品						
	地表水		海水		污水处理厂出水		地表水		海水		污水处理厂出水		
	样品	加标样品	样品	加标样品	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	1	0.80	6.19	1.20	2.87	0.00	8.28	0.00	4.66	0.00	2.13	0.00	8.37
	2	0.90	7.58	1.83	3.69	0.00	9.04	0.00	4.56	0.00	1.85	0.00	7.14
	3	1.02	6.88	1.31	4.01	0.00	7.98	0.00	5.26	0.00	2.18	0.00	8.67
	4	0.50	6.76	1.51	3.65	0.00	8.6	0.00	5.14	0.00	2.53	0.00	7.66
	5	0.38	6.99	1.61	3.98	0.00	6.89	0.00	5.57	0.00	2.02	0.00	8.37

平行号	MCAA 实际样品						MBAA 实际样品						
	地表水		海水		污水处理厂出水		地表水		海水		污水处理厂出水		
	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	
6	0.30	6.40	1.51	4.03	0.00	8.43	0.00	5.54	0.00	2.30	0.00	7.98	
平均值	0.65	6.80	1.50	3.70	0.00	8.20	0.00	5.12	0.00	2.17	0.00	8.03	
加标量	5.00		2.00		10.00		5.00		2.00		10.00		
加标回收率(%)	123		110		82.0		102		108		80.3		
平行号	DCAA 实际样品						TCAA 实际样品						
	地表水		海水		污水处理厂出水		地表水		海水		污水处理厂出水		
	样品	加标样品	样品	加标样品	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	1	0.00	4.85	0.00	1.93	0.00	9.67	0.00	4.67	0.00	1.76	0.00	13.59
	2	0.00	4.55	0.00	1.97	0.00	9.82	0.00	4.54	0.00	1.77	0.00	11.45
	3	0.00	4.35	0.00	1.85	0.00	9.78	0.00	4.97	0.00	1.69	0.00	11.43
	4	0.00	4.15	0.00	1.89	0.00	9.06	0.00	4.88	0.00	1.45	0.00	12.4
	5	0.00	6.44	0.00	1.98	0.00	9.17	0.00	5.43	0.00	1.87	0.00	10.58
	6	0.00	6.99	0.00	1.90	0.00	9.13	0.00	5.79	0.00	1.39	0.00	10.57
平均值	0.00	5.22	0.00	1.92	0.00	9.44	0.00	5.05	0.00	1.65	0.00	11.67	
加标量	5.00		2.00		10.00		5.00		2.00		10.00		
加标回收率(%)	104		96.0		94.4		101		82.5		117		
平行号	BCAA 实际样品						BDCAA 实际样品						
	地表水		海水		污水处理厂出水		地表水		海水		污水处理厂出水		
	样品	加标样品	样品	加标样品	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	1	0.00	4.21	0.00	2.00	0.79	11.11	0.00	5.43	0.00	1.62	1.10	13.81
	2	0.00	4.20	0.00	3.01	1.04	11.59	0.00	5.45	0.00	1.64	1.14	14.4
	3	0.00	3.96	0.00	1.92	0.56	11.07	0.00	5.63	0.00	1.75	0.37	12.86
	4	0.00	3.98	0.00	2.56	0.80	10.57	0.00	5.67	0.00	1.54	1.21	13.08
	5	0.00	6.04	0.00	2.32	0.87	10.93	0.00	6.59	0.00	1.70	0.98	12.36
	6	0.00	5.88	0.00	2.24	0.57	10.53	0.00	6.67	0.00	1.61	1.40	13.23
平均值	0.00	4.71	0.00	2.34	0.77	10.97	0.00	5.90	0.00	1.64	1.03	13.29	
加标量	5.00		2.00		10.00		5.00		2.00		10.00		

平行号		MCAA 实际样品						MBAA 实际样品					
		地表水		海水		污水处理厂出水		地表水		海水		污水处理厂出水	
		样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品
加标回收率 (%)		93.5		117		102		118		82.0		123	
平行号		DBAA 实际样品						CDBAA 实际样品					
		地表水		海水		污水处理厂出水		地表水		海水		污水处理厂出水	
		样品	加标样品	样品	加标样品	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	1	0.00	3.74	0.00	1.54	0.00	10.7	0.09	5.54	0.10	1.26	0.61	10.91
	2	0.00	3.65	0.00	1.65	0.00	9.41	0.09	5.66	0.03	1.69	1.20	11.00
	3	0.00	4.25	0.00	1.45	0.00	9.86	0.08	5.63	0.04	1.63	1.10	10.63
	4	0.00	4.23	0.00	1.76	0.00	9.21	0.11	5.59	0.03	1.87	0.88	14.08
	5	0.00	5.03	0.00	1.54	0.00	8.17	0.11	6.52	0.03	1.76	0.76	14.22
	6	0.00	5.26	0.00	1.89	0.00	8.57	0.04	6.56	0.05	1.82	1.13	13.66
平均值		0.00	4.36	0.00	1.64	0.00	9.30	0.08	5.92	0.05	1.67	0.95	12.41
加标量		5.00		2.00		10.00		5.00		2.00		10.00	
加标回收率 (%)		87.2		82.0		93.0		117		83.5		115	
平行号		TBAA 实际样品						实际样品中替代物 (SUR) 加标					
		地表水		海水		污水处理厂出水		地表水		海水		污水处理厂出水	
		样品	加标样品	样品	加标样品	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	1	0.00	4.77	0.00	1.90	0.00	8.70	45.6	38.9	47.9			
	2	0.00	4.23	0.00	1.69	0.00	8.32	45.4	45.7	45.0			
	3	0.00	4.13	0.00	1.76	0.00	7.98	43.8	43.2	43.3			
	4	0.00	4.05	0.00	1.87	0.00	9.01	48.9	42.9	45.4			
	5	0.00	4.54	0.00	1.32	0.00	7.98	41.2	45.9	46.7			
	6	0.00	3.58	0.00	1.67	0.00	8.01	43.4	47.3	43.6			
平均值		0.00	4.22	0.00	1.70	0.00	8.33	44.7	44.0	45.3			
加标量		5.00		2.00		10.00		47.1	47.1	47.1			
加标回收率 (%)		84.3		85.0		83.3		94.9	93.4	96.2			

1.2 淄博安瑞水质检测中心原始测试数据

1.2.1 实验室基本情况

表 1.2.1 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	验证方法名称
林朝晖	男	25	助理工程师	生物科学	2009 年	水质 卤代乙酸类化合物的测定 气相色谱法
徐雯雯	女	25	助理工程师	环境监测	2009 年	

表 1.2.2 使用仪器情况登记表

仪器名称	规格型号	仪器编号	性能状况	备注
Agilent GC	GC6890	G1530N	良好	
Agilent J&W GC Columns	DB-1701	123-0732		

表 1.2.3 使用试剂及溶剂登记表

名称	厂家、规格	纯化处理方法	备注
甲基叔丁基醚	TEDIA 公司（农残级）	无	
甲醇	TEDIA 公司（农残级）	无	
浓硫酸	国药集团（分析纯）	无	
氯化钠	天津大茂（分析纯）	马弗炉中 450℃烘烤 2h	
碳酸氢钠	国药集团（分析纯）	无	
1,2,3-三氯丙烷	Accustandard 公司（+99.9%）	无	
九种卤代乙酸类化合物标准	Accustandard 公司（2000mg/L）	无	

1.2.2 方法检出限、测定下限测试数据

表 1.2.4 9 种卤代乙酸的检出限 (MDL)、测定下限（平行测定次数 n=7）

测试日期：2011 年 12 月 20 日

单位：μg/L

平行样品编号	化合物									
	MCAA	MBAA	DCAA	TCAA	BCAA	BDCAA	DBAA	CDBAA	TBAA	
测定结果	1	0.763	0.895	0.459	0.827	0.491	0.387	0.724	0.394	1.01
	2	0.852	0.819	0.479	0.875	0.376	0.296	0.691	0.316	1.14
	3	0.787	0.877	0.517	0.797	0.321	0.314	0.785	0.324	1.22
	4	0.816	0.807	0.457	0.771	0.351	0.321	0.814	0.387	1.31
	5	0.804	0.863	0.463	0.803	0.385	0.291	0.822	0.295	1.29

平行样品编号	化合物								
	MCAA	MBAA	DCAA	TCAA	BCAA	BDCAA	DBAA	CDBAA	TBAA
6	0.754	0.791	0.407	0.764	0.414	0.284	0.775	0.286	1.16
7	0.871	0.823	0.547	0.812	0.396	0.316	0.791	0.315	1.28
平均值	0.81	0.84	0.48	0.81	0.39	0.32	0.77	0.33	1.20
标准偏差	0.04	0.04	0.05	0.04	0.05	0.03	0.05	0.04	0.11
t 值	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143
方法检出限	0.14	0.12	0.14	0.12	0.17	0.11	0.15	0.13	0.34
测定下限	0.55	0.49	0.57	0.47	0.68	0.43	0.60	0.54	1.34

1.2.3 方法精密度测试数据

表 1.2.5 精密度测试数据（平行测定次数 n=6）

测试日期：2011 年 12 月 21 日

单位：μg/L

平行号	MCAA			MBAA			DCAA			
	1.00	50.0	90.0	1.00	50.0	90.0	1.00	50.0	90.0	
测定结果	1	0.77	51.64	72.11	0.81	49.91	71.32	0.31	49.98	72.31
	2	0.71	53.32	69.54	0.71	47.31	68.59	0.32	48.32	71.01
	3	0.73	49.18	68.35	0.74	49.55	72.11	0.33	51.24	69.58
	4	0.84	47.16	69.67	0.82	50.23	69.54	0.28	52.31	68.54
	5	0.82	48.66	72.68	0.87	53.21	68.35	0.27	47.58	69.67
	6	0.84	51.32	70.47	0.74	52.31	71.62	0.29	49.13	72.68
平均值	0.79	50.2	70.5	0.78	50.4	70.3	0.30	49.8	70.6	
标准偏差	0.06	2.3	1.6	0.06	2.1	1.6	0.02	1.8	1.6	
相对标准偏差(%)	7.6	4.5	2.3	7.7	4.2	2.3	6.7	3.6	2.3	
平行号	TCAA			BCAA			BDCAA			
	1.00	50.0	90.0	1.00	50.0	90.0	1.00	50.0	90.0	
测定结果	1	0.75	49.68	71.35	0.70	48.66	69.58	0.70	51.15	72.11
	2	0.71	47.71	73.18	0.78	47.53	68.54	0.78	52.98	69.54
	3	0.63	49.33	67.65	0.69	49.55	69.54	0.69	51.30	68.35
	4	0.69	52.98	68.35	0.63	50.23	68.35	0.63	52.31	73.18
	5	0.71	51.30	69.67	0.69	53.21	69.67	0.72	47.58	67.65
	6	0.76	50.23	72.68	0.71	49.98	73.51	0.76	45.54	68.35
平均值	0.71	50.2	70.5	0.70	49.9	69.9	0.71	50.1	69.9	
标准偏差	0.05	1.8	2.3	0.05	1.9	1.9	0.05	2.9	2.3	

平行号		MCAA			MBAA			DCAA		
		1.00	50.0	90.0	1.00	50.0	90.0	1.00	50.0	90.0
相对标准偏差(%)		7.0	3.6	3.2	7.1	3.8	2.7	7.0	5.8	3.2
平行号		DBAA			CDBAA			TBAA		
		1.00	50.0	90.0	1.00	50.0	90.0	1.00	50.0	90.0
测定结果	1	0.63	48.14	71.01	0.78	52.11	73.18	0.63	50.92	68.54
	2	0.69	51.24	69.58	0.69	48.14	67.65	0.69	49.05	69.54
	3	0.71	52.31	68.54	0.63	46.65	68.35	0.71	48.18	68.35
	4	0.74	47.58	69.54	0.78	48.18	68.59	0.74	54.20	68.35
	5	0.82	49.21	68.35	0.69	54.20	72.11	0.82	48.66	73.18
	6	0.87	44.76	69.67	0.63	48.66	69.54	0.87	48.86	67.65
平均值		0.74	48.9	69.4	0.70	49.7	69.9	0.74	50.0	69.3
标准偏差		0.09	2.7	1.0	0.07	2.9	2.2	0.09	2.3	2.0
相对标准偏差(%)		12	5.5	1.4	10	5.8	3.2	12	4.5	2.9

1.2.4 方法准确度测试数据

表 1.2.6 实际样品加标测试数据 (平行测定次数 n=6)

测试日期: 2011 年 12 月 22 日

单位: $\mu\text{g/L}$

平行号	MCAA 实际样品						MBAA 实际样品						
	地表水		海水		污水处理厂出水		地表水		海水		污水处理厂出水		
	样品	加标样品	样品	加标样品	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	1	0.00	6.13	0.00	1.85	0.00	9.75	0.00	6.52	0.00	2.13	0.00	10.17
	2	0.00	5.63	0.00	1.89	0.00	9.04	0.00	4.56	0.00	1.76	0.00	9.56
	3	0.00	5.67	0.00	1.98	0.00	10.17	0.00	5.26	0.00	2.23	0.00	9.68
	4	0.00	5.19	0.00	2.14	0.00	9.56	0.00	5.14	0.00	2.14	0.00	7.66
	5	0.00	5.25	0.00	1.84	0.00	9.68	0.00	5.57	0.00	1.87	0.00	8.37
	6	0.00	5.91	0.00	1.87	0.00	11.25	0.00	5.54	0.00	1.39	0.00	7.98
平均值		0.00	5.63	0.00	2.13	0.00	9.91	0.00	5.43	0.00	1.92	0.00	8.90
加标量		5.00		2.00		10.00		5.00		2.00		10.00	
加标回收率(%)		113		107		99.1		109		96.0		89.0	
平行号	DCAA 实际样品						TCAA 实际样品						
	地表水		海水		污水处理厂		地表水		海水		污水处理厂		

平行号		MCAA 实际样品						MBAA 实际样品					
		地表水		海水		污水处理厂出水		地表水		海水		污水处理厂出水	
		样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品
						出水						出水	
		样品	加标样品	样品	加标样品	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	1	0.00	5.63	0.00	1.93	0.00	9.68	0.00	5.26	0.00	2.13	0.00	9.67
	2	0.00	5.59	0.00	1.97	0.00	7.66	0.00	5.14	0.00	1.76	0.00	9.82
	3	0.00	6.52	0.00	1.85	0.00	8.37	0.00	5.57	0.00	2.56	0.00	9.78
	4	0.00	3.96	0.00	1.89	0.00	9.06	0.00	5.63	0.00	2.32	0.00	7.66
	5	0.00	3.98	0.00	1.98	0.00	9.17	0.00	5.67	0.00	2.24	0.00	8.37
	6	0.00	6.04	0.00	1.90	0.00	9.13	0.00	6.59	0.00	1.54	0.01	9.06
平均值		0.00	5.29	0.00	1.92	0.00	8.85	0.00	5.64	0.00	2.09	0.00	9.06
加标量		5.00		2.00		10.00		5.00		2.00		10.00	
加标回收率(%)		106		96.0		88.4		113		105		90.6	
平行号		BCAA 实际样品						BDCAA 实际样品					
		地表水		海水		污水处理厂出水		地表水		海水		污水处理厂出水	
		样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品
						出水						出水	
		样品	加标样品	样品	加标样品	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	1	0.00	4.21	0.00	1.89	0.79	11.11	0.00	5.43	0.00	1.85	1.10	9.04
	2	0.00	4.20	0.00	1.98	1.04	11.59	0.00	5.45	0.00	1.89	1.14	10.17
	3	0.00	3.96	0.00	1.54	0.56	11.07	0.00	5.63	0.00	1.98	0.37	9.56
	4	0.00	3.98	0.00	2.56	0.80	10.57	0.00	5.67	0.00	1.54	1.21	8.37
	5	0.00	6.04	0.00	2.32	0.87	10.93	0.00	6.59	0.00	1.70	0.98	9.06
	6	0.00	5.88	0.00	2.24	0.57	10.53	0.00	6.67	0.00	1.61	1.40	9.17
平均值		0.00	4.71	0.00	2.09	0.77	10.97	0.00	5.91	0.00	1.76	1.03	9.23
加标量		5.00		2.00		10.00		5.00		2.00		10.00	
加标回收率(%)		94.2		104		102		118		88.1		82.0	
平行号		DBAA 实际样品						CDBAA 实际样品					
		地表水		海水		污水处理厂出水		地表水		海水		污水处理厂出水	
		样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品
						出水						出水	
		样品	加标样品	样品	加标样品	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	1	0.00	5.45	0.00	1.92	0.00	10.57	0.00	5.03	0.10	1.76	0.61	7.66

平行号	MCAA 实际样品						MBAA 实际样品					
	地表水		海水		污水处理厂出水		地表水		海水		污水处理厂出水	
	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品
2	0.00	5.63	0.00	2.56	0.00	9.41	0.00	5.26	0.03	1.87	1.20	8.37
3	0.00	5.67	0.00	2.32	0.00	9.86	0.00	4.23	0.04	1.32	1.10	9.06
4	0.00	6.59	0.00	1.76	0.00	9.21	0.00	4.13	0.03	1.87	0.88	9.17
5	0.00	5.03	0.00	1.54	0.00	8.17	0.00	6.52	0.03	1.76	0.76	10.93
6	0.00	5.26	0.00	1.89	0.00	8.57	0.00	6.56	0.05	1.82	1.13	10.53
平均值	0.00	5.61	0.00	2.00	0.00	9.30	0.00	5.29	0.05	1.73	0.95	9.29
加标量	5.00		2.00		10.00		5.00		2.00		10.00	
加标回收率(%)	112		99.9		93.0		106		84.3		83.4	
平行号	TBAA 实际样品						实际样品中替代物 (SUR)					
	地表水		海水		污水处理厂出水		地表水	海水	污水处理厂出水			
	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品						
1	0.00	6.52	0.00	1.90	0.00	8.70	46.65	41.50	45.44			
2	0.00	6.56	0.00	1.69	0.00	8.32	40.74	41.20	44.39			
3	0.00	5.57	0.00	1.76	0.00	7.98	45.59	40.94	46.12			
4	0.00	5.63	0.00	1.87	0.00	9.01	54.24	42.94	48.77			
5	0.00	5.67	0.00	1.32	0.00	7.98	56.33	43.98	44.12			
6	0.00	3.58	0.00	1.67	0.00	8.01	45.05	36.81	45.21			
平均值	0.00	5.59	0.00	1.70	0.00	8.33	48.10	41.27	45.68			
加标量	5.00		2.00		10.0		47.1	47.1	47.1			
加标回收率(%)	112		86.5		83.3		102	85.7	97.0			

1.2.5 其他需要说明的问题

(1)测试中的异常或意外情况。

- 1、前处理过程中，偶见萃取液产生黄色，污水样品中尤为明显。
- 2、实验室温度升高(>25℃)对回收率有一定影响,普遍情况下,温度升高,回收率有一定程度的降低。

(2)对方法适用性、分析步骤、干扰消除等方面的意见和建议

- 1、建议处理污水样品时，增添适当过滤程序。
- 2、建议处理海水样品时、减小 NaCl 加入量。
- 3、前处理过程中，保持通风，亦要稳定实验室合适的前处理温度。

1.3 潍坊市环境监测站原始测试数据

1.3.1 实验室基本情况

表 1.3.1 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	验证方法名称
时杰	女	47	高级工程师	化学	1981 年	水质 卤代乙酸 类化合物的测 定 气相色谱法

表 1.3.2 使用仪器情况登记表

仪器名称	规格型号	仪器编号	性能状况	备注
气相色谱仪	7890A	US10831005	良好	
调速多用振荡器			好	
水浴锅			好	

表 1.3.3 使用试剂及溶剂登记表

名称	厂家、规格	纯化处理 方法	备注
甲基叔丁基醚	国药集团化学试剂有限公司（纯度 $\geq 99.0\%$ ）	重蒸	
甲醇	天津市科密欧化学试剂有限公司，高效液相色谱专用		
硫酸	天津市科密欧化学试剂有限公司，优级纯		

1.3.2 方法检出限、测定下限测试数据

表 1.3.4 9 种卤代乙酸检出限(MDL)、测定下限（平行测定次数 n=7）

单位: $\mu\text{g/L}$

平行样品编号		化合物			
		MCAA	MBAA	DCAA	TCAA
测定结果	1	0.958	1.272	1.047	0.939
	2	1.046	1.148	1.203	1.132
	3	1.211	1.318	0.881	0.962
	4	1.204	1.239	1.218	1.105
	5	1.183	1.385	1.207	1.081
	6	0.934	1.300	1.305	1.202

平行样品编号		化合物				
		MCAA	MBAA	DCAA	TCAA	
	7	1.243	1.306	1.304	1.211	
平均值		1.111	1.281	1.166	1.090	
标准偏差		0.129	0.074	0.152	0.107	
<i>t</i> 值		3.143				
方法检出限		0.406	0.232	0.479	0.335	
测定下限		1.625	0.927	1.915	1.341	
平行样品编号		化合物				
		BCAA	BDCAA	DBAA	CDBAA	TBAA
测定结果 ($\mu\text{g/L}$)	1	1.001	1.429	1.066	1.382	1.042
	2	1.224	1.572	1.235	1.522	1.299
	3	0.921	1.390	0.993	1.374	1.034
	4	1.142	1.534	1.212	1.484	1.096
	5	1.162	1.417	1.185	1.331	0.948
	6	1.263	1.569	1.307	1.578	1.295
	7	1.255	1.559	1.298	1.513	1.186
平均值		1.138	1.496	1.185	1.455	1.128
标准偏差		0.131	0.080	0.117	0.092	0.135
<i>t</i> 值		3.143				
方法检出限		0.41	0.25	0.37	0.29	0.43
测定下限		1.64	1.00	1.48	1.16	1.72

1.3.3 方法精密度测试数据

表 1.3.5 精密度测试数据（平行测定 6 次）

测试日期：2012.2.1

单位： $\mu\text{g/L}$

平行号		MCAA			MBAA			DCAA		
		1.00	50.0	90.0	1.00	50.0	90.0	1.00	50.0	90.0
测定结果	1	0.96	49.02	97.62	1.82	46.48	77.28	1.05	45.77	80.36
	2	1.05	43.53	101.5	1.84	43.61	86.61	1.20	46.79	84.67
	3	1.21	49.39	103.2	1.64	48.55	86.80	0.88	48.08	74.89

平行号		MCAA			MBAA			DCAA		
		1.00	50.0	90.0	1.00	50.0	90.0	1.00	50.0	90.0
	4	1.20	42.56	76.6	1.77	45.13	83.59	1.22	48.99	83.97
	5	1.18	55.17	98.1	1.86	49.26	96.40	1.21	55.40	104.5
	6	0.93	55.05	102.1	1.86	52.84	90.57	1.30	57.61	95.65
平均值		1.09	49.1	96.5	1.80	47.6	86.9	1.14	50.4	87.40
标准偏差		0.13	5.4	10	0.08	3.3	6.4	0.15	4.9	11
相对标准偏差(%)		12	11	10	4.7	6.9	7.4	13	9.7	12
平行号		TCAA			BCAA			BDCAA		
		1.00	50.0	90.0	1.00	50.0	90.0	1.00	50.0	90.0
测定结果	1	0.94	44.12	75.02	1.00	43.32	77.13	1.43	48.24	71.96
	2	1.13	46.62	83.82	1.22	44.91	82.49	1.57	53.65	85.47
	3	0.96	46.91	70.80	0.92	45.46	73.45	1.39	54.60	83.61
	4	1.11	44.20	84.28	1.14	45.33	79.55	1.53	45.93	84.96
	5	1.08	54.46	105.5	1.16	53.16	106.3	1.42	63.58	113.4
	6	1.20	52.59	98.16	1.26	53.77	104.1	1.56	60.03	113.7
平均值		1.07	48.2	86.3	1.12	47.7	87.2	1.48	54.3	92.2
标准偏差		0.10	4.4	13	0.13	4.6	14	0.08	6.7	17
相对标准偏差(%)		9.5	9.1	15	12	9.6	16	5.4	12	19
平行号		DBAA			CDBAA			TBAA		
		1.00	50.0	90.0	1.00	50.0	90.0	1.00	50.0	90.0
测定结果	1	1.07	42.45	73.86	1.38	50.60	70.08	1.04	52.81	67.99
	2	1.24	45.12	79.57	1.52	54.69	87.88	1.03	56.27	88.73
	3	0.99	45.16	79.36	1.37	58.18	82.29	1.10	60.38	75.53
	4	1.21	43.40	90.84	1.48	43.61	83.50	0.95	41.60	84.67
	5	1.18	52.59	107.8	1.33	62.44	111.6	1.30	60.51	107.5
	6	1.30	52.12	109.6	1.51	56.91	114.5	1.19	54.46	111.9
平均值		1.16	46.8	90.2	1.43	54.4	91.6	1.10	54.3	89.4
标准偏差		0.11	4.4	15	0.08	6.6	18	0.12	7.0	17
相对标准偏差(%)		9.7	9.5	17	5.7	12	19	11	13	19

1.3.4 方法准确度测试数据

表 1.3.6 实际样品加标测试数据 (平行测定次数 n=6)

测试日期: 2012. 2. 15

单位: µg/L

平行号		MCAA 实际样品						MBAA 实际样品					
		地表水		海水		污水处理厂出水		地表水		海水		污水处理厂出水	
		样品	加标样品	样品	加标样品	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	1	0.00	2.23	0.00	4.68	0.00	10.04	0.00	2.12	0.00	4.71	0.04	10.19
	2	0.00	1.79	0.00	4.81	0.00	10.59	0.00	1.88	0.00	4.71	0.04	10.80
	3	0.00	2.16	0.00	5.63	0.00	10.01	0.00	2.05	0.00	4.81	0.03	10.04
	4	0.00	1.76	0.00	4.60	0.00	10.31	0.00	2.23	0.00	4.46	0.02	9.94
	5	0.00	1.95	0.00	4.85	0.00	9.72	0.00	2.06	0.00	4.56	0.04	9.34
	6	0.00	2.39	0.00	4.28	0.00	9.29	0.00	2.07	0.00	4.59	0.03	9.36
平均值		0.00	2.04	0.00	4.81	0.00	9.99	0.00	2.07	0.00	4.64	0.03	9.95
加标量		2.0		5.0		10.0		2.0		5.0		10.0	
加标回收率 (%)		102		96.2		99.9		103		92.8		99.1	
平行号		DCAA 实际样品						TCAA 实际样品					
		地表水		海水		污水处理厂出水		地表水		海水		污水处理厂出水	
		样品	加标样品	样品	加标样品	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	1	0.00	1.95	0.36	4.85	1.48	10.23	0.00	1.69	16.80	20.58	25.86	34.69
	2	0.00	2.02	0.22	4.80	1.39	10.28	0.00	1.64	15.61	21.74	26.22	36.32
	3	0.00	2.13	0.22	4.79	1.41	11.14	0.00	1.72	15.07	22.34	25.20	35.58
	4	0.00	2.11	0.20	4.29	1.39	10.02	0.00	1.74	14.30	20.49	25.38	35.05
	5	0.00	2.15	0.28	4.95	1.38	10.56	0.00	1.93	15.66	20.43	25.02	33.27
	6	0.00	2.08	0.20	4.72	1.36	11.58	0.00	1.97	16.81	23.33	26.63	36.26
平均值		0.00	2.07	0.25	4.73	1.40	10.63	0.00	1.78	15.71	21.48	25.72	35.20
加标量		2.0		5.0		10.0		2.0		5.0		10.0	
加标回收率 (%)		104		89.7		92.3		89.1		116		94.8	
平行号		BCAA 实际样品						BDCAA 实际样品					
		地表水		海水		污水处理厂出水		地表水		海水		污水处理厂出水	
		样品	加标样品	样品	加标样品	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	1	0.00	1.73	0.68	4.76	0.83	9.27	0.00	1.86	1.47	5.33	2.15	9.61
	2	0.00	1.65	0.68	4.67	0.80	10.11	0.00	1.76	1.45	5.38	2.12	10.96
	3	0.00	1.64	0.68	4.70	0.82	9.61	0.00	2.15	1.44	5.69	2.05	9.98
	4	0.00	1.73	0.68	4.64	0.82	9.72	0.00	1.89	1.45	5.29	1.99	11.65
	5	0.00	1.89	0.72	4.93	0.78	8.97	0.00	1.92	1.51	5.57	1.96	9.14

平行号		MCAA 实际样品						MBAA 实际样品					
		地表水		海水		污水处理厂出水		地表水		海水		污水处理厂出水	
		样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品
	6	0.00	1.71	0.67	4.94	0.81	9.72	0.00	1.75	1.47	5.62	2.02	11.52
平均值		0.00	1.72	0.68	4.76	0.81	9.57	0.00	1.89	1.46	5.48	2.05	10.48
加标量		2.0		5.0		10.0		2.0		5.0		10.0	
加标回收率 (%)		86.2		81.5		87.6		94.4		80.4		84.3	
平行号		DBAA 实际样品						CDBAA 实际样品					
		地表水		海水		污水处理厂出水		地表水		海水		污水处理厂出水	
		样品	加标样品	样品	加标样品	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	1	0.00	1.58	0.47	4.53	0.49	10.01	0.00	1.90	1.05	5.26	1.17	10.24
	2	0.00	1.58	0.47	4.38	0.50	9.54	0.00	1.90	1.18	5.24	1.24	10.43
	3	0.00	1.54	0.47	4.38	0.50	9.82	0.00	1.88	1.04	5.15	1.25	8.86
	4	0.00	2.15	0.47	4.05	0.51	8.94	0.00	1.90	1.06	4.98	1.30	8.65
	5	0.00	1.60	0.51	4.34	0.53	9.60	0.00	1.89	1.09	5.13	0.95	8.76
	6	0.00	2.00	0.47	4.22	0.53	9.00	0.00	2.21	1.08	5.15	1.38	8.95
平均值		0.00	1.74	0.47	4.32	0.51	9.48	0.00	1.95	1.08	5.15	1.21	9.31
加标量		2.0		5.0		10.0		2.0		5.0		10.0	
加标回收率 (%)		87.1		86.3		89.7		97.3		81.4		81.0	
平行号		TBAA 实际样品						实际样品中替代物 (SUR) 加标					
		地表水		海水		污水处理厂出水		地表水		海水		污水处理厂出水	
		样品	加标样品	样品	加标样品	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	1	0.00	1.71	0.54	6.07	1.42	11.38	51.59	43.97	45.95			
	2	0.00	2.08	0.50	6.80	1.35	11.36	60.26	40.27	49.91			
	3	0.00	1.81	0.61	6.36	1.54	11.35	50.07	45.56	46.50			
	4	0.00	1.70	0.60	6.56	1.24	9.38	49.27	42.01	47.61			
	5	0.00	2.06	0.55	6.47	1.27	9.14	59.04	49.92	49.91			
	6	0.00	1.72	0.51	6.76	1.29	10.56	54.04	40.21	46.88			
平均值		0.00	1.85	0.55	6.50	1.35	10.53	54.04	43.66	47.79			
加标量		2.0		5.0		10.0		47.1	47.1	47.1			
加标回收率 (%)		92.3		119		91.8		115	92.7	102			

1.3.5 其他需要说明的问题

(1) 测试中的异常或意外情况。

“加入新配制的 H₂SO₄/CH₃OH (10%) 溶液 3 ml”后, 有的瓶中会出现盐结晶怀疑是醚液中有水的缘故。

1.4 山东出入境检验检疫局检验检疫技术中心

1.4.1 实验室基本情况

表 1.4.1 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	验证方法名称
叶曦雯	女	34	高级工程师	化学	2003 年	水质 卤代乙酸类化合物的测定 气相色谱法
张清智	男	32	工程师	化学	2008 年	

表 1.4.2 使用仪器情况登记表

仪器名称	规格型号	仪器编号	性能状况	备注
Agilent	6890			
Agilent J&W GC Columns	DB-1701	123-0732		

表 1.4.3 使用试剂及溶剂登记表

名称	厂家、规格	纯化处理方法	备注
甲基叔丁基醚	CNW 公司 99.9%	无	
甲醇	CNW 公司 99.9%	无	
浓硫酸	烟台三和公司 96.9%	无	
氯化钠	强盛功能化学 99.5%	无	
碳酸氢钠	强盛功能化学 99.5%	无	
1,2,3-三氯丙烷	Accustandard 公司 (+99.9%)	无	
九种卤代乙酸类化合物标准	Accustandard 公司 (2000mg/L)	无	

1.4.2 方法检出限、测定下限测试数据

表 1.4.4 9 种卤代乙酸的检出限(MDL)、测定下限(平行测定次数 n=7)

测试日期: 2012 年 10 月 20 日

单位: µg/L

平行样品	化合物
------	-----

		MCAA	MBAA	DCAA	TCAA	BCAA	BDCAA	DBAA	CDBAA	TBAA
测定结果	1	1.19	1.25	1.19	1.29	1.24	0.88	1.39	1.13	1.28
	2	1.37	1.11	0.98	1.32	1.18	1.01	1.14	0.94	1.22
	3	0.98	1.23	0.91	1.08	0.98	0.89	1.08	0.9	0.94
	4	1.42	1.07	1.18	1.17	1.27	1	0.98	0.92	1.15
	5	1.36	1.06	1.06	1.28	1.04	0.87	1.03	1.11	1.2
	6	1.27	1.08	0.99	0.99	1.09	0.71	1.21	0.92	1.32
	7	1.30	1.10	0.99	1.02	1.32	0.83	1.19	1.10	1.11
平均值		1.27	1.13	1.04	1.16	1.16	0.88	1.15	1.00	1.17
标准偏差		0.15	0.08	0.11	0.14	0.13	0.10	0.14	0.10	0.13
t 值		3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143
方法检出限		0.47	0.25	0.33	0.43	0.40	0.32	0.43	0.33	0.40
测定下限		1.86	0.98	1.34	1.72	1.59	1.29	1.71	1.31	1.58

1.4.3 方法精密度测试数据

表 1.4.5 精密度测试数据（平行测定次数 n=6）

测试日期：2012 年 11 月 8 日

单位：μg/L

平行号		MCAA			MBAA			DCAA		
		1.00	50.0	90.0	1.00	50.0	90.0	1.00	50.0	90.0
测定结果	1	1.19	43.8	85.6	1.25	43.1	79.2	1.19	45.5	86.5
	2	1.37	43.8	72.9	1.11	45.1	83.2	0.98	46.8	82.4
	3	0.98	55.4	91.8	1.23	52.8	85.6	0.91	53.1	85.2
	4	1.42	57.2	73.6	1.07	54.1	84.1	1.18	56.0	85.2
	5	1.36	52.7	75.7	1.06	55.9	91.8	1.06	56.7	89
	6	1.27	55.5	74.2	1.08	46.8	88.1	0.99	50.8	84.5
平均值		1.27	51.4	79.0	1.13	49.6	85.3	1.05	51.5	85.5
标准偏差		0.15	5.5	7.2	0.08	4.8	3.9	0.10	4.3	2.0
相对标准偏差(%)		12	11	9.1	6.8	9.8	4.6	9.9	8.3	2.3
平行号		TCAA			BCAA			BDCAA		
		1.00	50.0	90.0	1.00	50.0	90.0	1.00	50.0	90.0
测定结果	1	1.29	48.3	88.0	1.24	43.0	85.8	0.88	44.6	83.5
	2	1.32	50.6	80.8	1.18	44.8	79.7	1.01	46.4	76.6
	3	1.08	58.9	93.2	0.98	53.9	83.2	0.89	52.2	77.6

平行号		MCAA			MBAA			DCAA		
		1.00	50.0	90.0	1.00	50.0	90.0	1.00	50.0	90.0
	4	1.17	57.9	88.6	1.27	54.8	82.6	1.00	53.5	79.8
	5	1.28	57.4	93.1	1.04	56.6	86.4	0.87	56.0	84.1
	6	0.99	55.3	88.4	1.09	52.7	81.0	0.71	51.5	78.4
平均值		1.19	54.7	88.7	1.13	51.0	83.1	0.89	50.7	80.0
标准偏差		0.12	3.9	4.1	0.11	5.2	2.4	0.10	4.0	2.9
相对标准偏差(%)		10	7.2	4.7	9.3	10	2.9	11	7.8	3.6
平行号		DBAA			CDBAA			TBAA		
		1.00	50.0	90.0	1.00	50.0	90.0	1.00	50.0	90.0
测定结果	1	1.39	43.7	85.0	1.13	45.6	81.1	1.28	46.2	83.4
	2	1.14	44.5	77.9	0.94	48.0	74.4	1.22	50.3	76.4
	3	1.08	51.8	81.0	0.90	53.6	76.3	0.94	55.7	76.7
	4	0.98	51.8	81.3	0.92	53.5	78.2	1.15	56.3	81.1
	5	1.03	54.8	85.7	1.11	58.3	82.3	1.20	61.0	84.8
	6	1.21	49.9	80.9	0.92	56.0	75.7	1.32	45.6	75.7
平均值		1.14	49.4	82.0	0.99	52.5	78.0	1.19	52.5	79.7
标准偏差		0.13	4.0	2.7	0.10	4.40	2.9	0.12	5.6	3.6
相对标准偏差(%)		12	8.2	3.2	9.6	8.4	3.7	10	11	4.5

1.4.4 方法准确度测试数据

表 1.4.6 实际样品加标测试数据 (平行测定次数 n=6)

测试日期: 2012年11月12日

单位: $\mu\text{g/L}$

平行号	MCAA 实际样品						MBAA 实际样品						
	地表水		海水		污水处理厂出水		地表水		海水		污水处理厂出水		
	样品	加标样品	样品	加标样品	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	1	0.00	5.49	0.00	1.22	0.00	9.56	0.00	3.59	0.00	1.6	0.00	9.79
	2	0.00	5.63	0.00	1.88	0.00	8.02	0.00	3.73	0.00	1.85	0.00	9.97
	3	0.00	5.93	0.00	1.36	0.00	7.98	0.00	3.96	0.00	1.88	0.00	7.86
	4	0.00	5.87	0.00	1.4	0.00	8.2	0.00	4.07	0.00	1.9	0.00	11.3
	5	0.00	7.09	0.00	1.37	0.00	8.6	0.00	3.49	0.00	1.95	0.00	8.13
	6	0.00	5.21	0.00	1.54	0.00	9.38	0.00	4.6	0.00	1.95	0.00	11.4

平行号		MCAA 实际样品						MBAA 实际样品					
		地表水		海水		污水处理厂出水		地表水		海水		污水处理厂出水	
		样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品
平均值		0.00	5.87	0.00	1.46	0.00	8.62	0.00	3.91	0.00	1.86	0.00	9.74
加标量		5.00		2.00		10.00		5.00		2.00		10.0	
加标回收率(%)		117		73.1		86.2		78.1		92.8		97.4	
平行号		DCAA 实际样品						TCAA 实际样品					
		地表水		海水		污水处理厂出水		地表水		海水		污水处理厂出水	
		样品	加标样品	样品	加标样品	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	1	0.00	6.67	0.00	2.22	0.51	9.47	0.00	6.43	0.00	2.3	3.42	11.2
	2	0.00	4.85	0.00	2.22	0.51	10.1	0.00	6.36	0.00	1.8	3.08	10.8
	3	0.00	7.21	0.00	2.2	0.47	9.89	0.00	4.78	0.00	1.78	3.28	10.4
	4	0.00	4.81	0.00	2.19	0.43	12.3	0.00	4.19	0.00	2.42	2.83	11.8
	5	0.00	4.87	0.00	2.22	0.5	9.32	0.00	4.89	0.00	2.5	3.41	9.56
	6	0.00	5.19	0.00	2.2	0.46	12.3	0.00	3.74	0.00	2.41	2.92	11.6
平均值		0.00	5.60	0.00	2.21	0.48	10.6	0.00	5.07	0.00	2.20	3.16	10.9
加标量		5.00		2.00		10.00		5.00		2.00		10.0	
加标回收率(%)		112		110		101		101		110		77.4	
平行号		BCAA 实际样品						BDCAA 实际样品					
		地表水		海水		污水处理厂出水		地表水		海水		污水处理厂出水	
		样品	加标样品	样品	加标样品	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	1	0.00	5.58	0.00	2.32	0.00	9.62	0.00	3.67	0.00	1.82	0.00	8.30
	2	0.00	3.67	0.00	2.13	0.00	10	0.00	4.02	0.00	2.3	0.00	9.02
	3	0.00	5.02	0.00	1.74	0.00	9.07	0.00	3.9	0.00	1.95	0.00	7.98
	4	0.00	3.74	0.00	1.95	0.00	12.1	0.00	3.52	0.00	2.12	0.00	9.63
	5	0.00	3.87	0.00	2.2	0.00	8.91	0.00	3.78	0.00	2.04	0.00	9.45
	6	0.00	4.16	0.00	2.33	0.00	12.3	0.00	4.1	0.00	1.56	0.00	9.04
平均值		0.00	4.34	0.00	2.11	0.00	10.3	0.00	3.83	0.00	1.97	0.00	8.90
加标量		5.00		2.00		10.00		5.00		2.00		10.0	
加标回收率(%)		86.8		106		103		76.6		98.3		89.0	
平行号		DBAA 实际样品						CDBAA 实际样品					
		地表水		海水		污水处理厂		地表水		海水		污水处理厂	

平行号		MCAA 实际样品						MBAA 实际样品					
		地表水		海水		污水处理厂出水		地表水		海水		污水处理厂出水	
		样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品
						出水						出水	
		样品	加标样品	样品	加标样品	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	1	0.00	3.5	0.00	1.44	0.00	8.98	0.00	3.72	0.00	2.08	0.00	7.98
	2	0.00	3.33	0.00	1.73	0.00	9.59	0.00	4.20	0.00	2.54	0.00	8.38
	3	0.00	3.6	0.00	1.68	0.00	8.93	0.00	3.98	0.00	2.36	0.00	8.60
	4	0.00	3.26	0.00	1.68	0.00	11.7	0.00	4.56	0.00	2.48	0.00	7.45
	5	0.00	4.94	0.00	1.71	0.00	8.82	0.00	4.32	0.00	2.14	0.00	9.02
	6	0.00	5.23	0.00	1.7	0.00	12.2	0.00	3.70	0.00	2.46	0.00	8.22
平均值		0.00	4.12	0.00	1.66	0.00	10.0	0.00	4.08	0.00	2.34	0.00	8.28
加标量		5.00		2.00		10.00		5.00		2.00		10.0	
加标回收率(%)		82.4		82.8		100		81.6		117		82.8	
平行号		TBAA 实际样品						实际样品中替代物 (SUR)					
		地表水		海水		污水处理厂出水		地表水		海水		污水处理厂出水	
		样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品						
测定结果	1	0.00	3.50	0.00	2.54	0.00	8.58	46.4	48.1	47.7			
	2	0.00	3.33	0.00	2.28	0.00	8.54	47.8	46.9	46.4			
	3	0.00	3.60	0.00	2.19	0.00	7.93	43.6	46.5	46.1			
	4	0.00	3.26	0.00	2.23	0.00	8.03	44.1	47.0	44.8			
	5	0.00	4.94	0.00	2.1	0.00	8.03	46.1	46.0	46.5			
	6	0.00	5.23	0.00	2.29	0.00	7.88	44.7	45.8	47.7			
平均值		0.00	3.98	3.5	2.27	0.00	8.17	45.4	46.7	46.5			
加标量		5.00		2.00		10.0		47.1	47.1	47.1			
加标回收率 (%)		79.5		114		81.7		96.4	99.2	98.7			

1.5 青岛经济技术开发区供排水监测站原始测试数据

1.5.1 实验室基本情况

表 1.5.1 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	验证方法名称
徐云峰	男	30	科长	环境科学	2009 年	《水质 卤代乙酸类化合物的测定 气相色谱法》
任波	男	23	助理工程师	预防医学	2010 年	
邢子鑫	男	29	工程师	食品科学	2009 年	

表 1.5.2 使用仪器情况登记表

仪器名称	规格型号	仪器编号	性能状况	备注
气相色谱仪	7890A	CN12241040	良好	
恒温水浴箱	EL-15F	4090044	良好	

表 1.5.3 使用试剂及溶剂登记表

名称	厂家、规格	纯化处理方法	备注
甲基叔丁醚	美国 TEDIA 公司, 农残级	—	
氯化钠	国药集团化学试剂有限公司, 优级纯	马弗炉中 450℃ 烘烤 2h	
碳酸氢钠	国药集团化学试剂有限公司, 分析纯	—	
甲醇	美国 TEDIA 公司, 农残级	—	

1.5.2 方法检出限、测定下限测试数据

表 1.5.4 9 种卤代乙酸的检出限(MDL)、测定下限(平行测定次数 n=7)

测试日期: 2012 年 10 月 20 日

单位: $\mu\text{g/L}$

平行样品编号	化合物									
	MCAA	MBAA	DCAA	TCAA	BCAA	BDCAA	DBAA	CDBAA	TBAA	
测定结果	1	0.588	0.568	0.770	0.795	0.991	0.639	0.758	0.791	0.906
	2	0.997	0.659	0.540	0.680	0.948	0.529	0.544	0.882	0.772
	3	0.695	0.743	0.656	0.585	0.853	0.633	0.548	0.682	0.603
	4	0.855	0.725	0.594	0.785	0.909	0.625	0.641	0.891	0.638
	5	0.625	0.926	0.657	0.687	0.757	0.533	0.651	0.683	0.788
	6	0.820	0.831	0.598	0.592	0.631	0.727	0.744	0.793	0.841
	7	0.663	0.731	0.628	0.570	0.883	0.459	0.701	0.627	0.680
平均值	0.749	0.740	0.635	0.671	0.853	0.592	0.655	0.764	0.747	
标准偏差	0.147	0.115	0.072	0.094	0.123	0.090	0.086	0.103	0.111	
t 值	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	

平行样品编号	化合物								
	MCAA	MBAA	DCAA	TCAA	BCAA	BDCAA	DBAA	CDBAA	TBAA
方法检出限	0.46	0.36	0.23	0.29	0.39	0.28	0.27	0.32	0.35
测定下限	1.85	1.45	0.91	1.18	1.54	1.13	1.08	1.30	1.39

1.5.3 方法精密度测试数据

表 1.5.5 精密度测试数据 (平行测定次数 n=6)

测试日期: 2012年11月8日

单位: $\mu\text{g/L}$

平行号		MCAA			MBAA			DCAA		
		1.00	50.0	90.0	1.00	50.0	90.0	1.00	50.0	90.0
测定结果	1	1.12	45.6	86.8	1.16	45.4	87.7	0.79	40.3	80.3
	2	1.07	44.5	88.3	0.92	44.3	86.8	0.64	44.2	90.2
	3	1.39	43.3	88.8	1.19	45	87.8	0.83	45	89.2
	4	1.28	43.9	89.3	1.01	43.3	90.4	0.93	41.5	91.6
	5	1.43	42.7	82.4	1.22	42.9	90.5	0.73	45.6	90.6
	6	1.20	41.1	92.3	1.01	42.5	91.6	0.78	43.6	89.8
平均值		1.25	43.5	88.0	1.09	43.9	89.1	0.78	43.4	88.6
标准偏差		0.13	1.4	3.0	0.11	1.1	1.8	0.09	1.9	3.8
相对标准偏差(%)		11	3.3	3.4	10	2.4	2.0	11	4.3	4.3
平行号		TCAA			BCAA			BDCAA		
		1.00	50.0	90.0	1.00	50.0	90.0	1.00	50.0	90.0
测定结果	1	1.37	44.7	82.6	0.75	42.7	90.6	0.75	41.6	87.5
	2	1.30	42.7	91	0.87	45.7	89.3	0.96	43.6	85.8
	3	1.49	45.5	85.3	0.77	41.5	87.8	0.65	45.4	86.6
	4	1.19	46.2	88.9	0.97	44.8	87.6	0.96	46.2	87.7
	5	1.22	44.6	91.9	0.88	42.9	89.5	0.87	41.7	86.7
	6	1.02	41.3	86.2	0.8	42.3	89	0.98	43.1	88.8
平均值		1.27	44.2	87.7	0.84	43.3	89.0	0.86	43.6	87.2
标准偏差		0.15	1.7	3.3	0.08	1.5	1.0	0.12	1.7	1.0
相对标准偏差(%)		12	3.8	3.7	9.0	3.4	1.2	14	4.0	1.1
平行号		DBAA			CDBAA			TBAA		
		1.00	50.0	90.0	1.00	50.0	90.0	1.00	50.0	90.0
测定结果	1	0.49	42.6	81.7	0.59	41.5	90.7	0.84	42.3	88.4

平行号		MCAA			MBAA			DCAA		
		1.00	50.0	90.0	1.00	50.0	90.0	1.00	50.0	90.0
	2	0.52	45.6	91.1	0.8	43.4	86.9	0.73	46.2	86.3
	3	0.7	44.8	85.6	0.79	46.4	88.7	0.72	43.4	88.3
	4	0.51	43.8	83.4	0.88	43.9	89.1	0.74	44.6	86.1
	5	0.62	42.4	85.3	0.72	42.5	83.3	0.65	41.9	87.9
	6	0.43	41.9	84.6	0.82	43.7	90.8	0.73	44.4	82.8
平均值		0.55	43.7	85.3	0.77	43.6	88.3	0.74	43.8	86.6
标准偏差		0.09	1.4	2.9	0.09	1.5	2.6	0.06	1.5	1.9
相对标准偏差(%)		16	3.2	3.4	12	3.5	2.9	7.6	3.3	2.2

1.5.4 方法准确度测试数据

表 1.5.6 实际样品加标测试数据 (平行测定次数 n=6)

测试日期: 2012 年 11 月 12 日

单位: $\mu\text{g/L}$

平行号	MCAA 实际样品						MBAA 实际样品						
	地表水		海水		污水处理厂出水		地表水		海水		污水处理厂出水		
	样品	加标样品	样品	加标样品	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	1	0.00	3.68	0.00	1.12	0.00	9.68	0.00	4.82	0.00	2.16	0.00	10.4
	2	0.00	4.83	0.00	1.07	0.00	8.83	0.00	4.94	0.00	1.81	0.00	10.5
	3	0.00	3.88	0.00	1.69	0.00	9.88	0.00	7.68	0.00	2.19	0.00	10.6
	4	0.00	3.93	0.00	1.68	0.00	8.93	0.00	7.67	0.00	3.01	0.00	9.77
	5	0.00	4.24	0.00	1.73	0.00	9.15	0.00	4.39	0.00	2.22	0.00	9.68
	6	0.00	4.20	0.00	1.60	0.00	8.81	0.00	4.34	0.00	2.01	0.00	9.79
平均值		0.00	4.13	0.00	1.48	0.00	9.21	0.00	5.64	0.00	2.23	0.00	10.1
加标量		5.00		2.00		10.00		5.00		2.00		10.0	
加标回收率(%)		82.5		74.1		92.1		113		112		101	
平行号	DCAA 实际样品						TCAA 实际样品						
	地表水		海水		污水处理厂出水		地表水		海水		污水处理厂出水		
	样品	加标样品	样品	加标样品	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	1	0.00	5.57	0.00	2.19	0.00	10.6	0.00	3.87	0.00	1.47	0.00	8.19

平行号		MCAA 实际样品						MBAA 实际样品					
		地表水		海水		污水处理厂出水		地表水		海水		污水处理厂出水	
		样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品
	2	0.00	5.63	0.00	2.34	0.00	11.5	0.00	3.93	0.00	1.5	0.00	8.19
	3	0.00	5.73	0.00	2.63	0.00	10.8	0.00	4.94	0.00	1.49	0.00	8.32
	4	0.00	5.66	0.00	2.13	0.00	10.3	0.00	3.96	0.00	1.49	0.00	8.26
	5	0.00	5.48	0.00	2.53	0.00	11.1	0.00	3.97	0.00	1.52	0.00	8.18
	6	0.00	5.50	0.00	2.28	0.00	10.2	0.00	4.01	0.00	1.52	0.00	8.23
平均值		0.00	5.60	0.00	2.35	0.00	10.8	0.00	4.11	0.00	1.50	0.00	8.23
加标量		5.00		2.00		10.00		5.00		2.00		10.0	
加标回收率(%)		112		118		108		82.3		74.9		82.3	
平行号		BCAA 实际样品						BDCAA 实际样品					
		地表水		海水		污水处理厂出水		地表水		海水		污水处理厂出水	
		样品	加标样品	样品	加标样品	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	1	0.00	4.35	0.00	1.75	0.00	8.76	0.00	3.77	0.00	1.95	0.00	8.77
	2	0.00	4.42	0.00	1.77	0.00	8.75	0.00	4.82	0.00	1.26	0.00	8.7
	3	0.00	4.44	0.00	1.77	0.00	8.9	0.00	3.83	0.00	1.55	0.00	7.88
	4	0.00	4.45	0.00	1.77	0.00	10.0	0.00	3.85	0.00	1.36	0.00	8.75
	5	0.00	4.11	0.00	2.88	0.00	9.93	0.00	4.84	0.00	1.57	0.00	8.58
	6	0.00	4.41	0.00	1.80	0.00	7.78	0.00	3.87	0.00	1.68	0.00	8.66
平均值		0.00	4.36	0.00	1.96	0.00	9.02	0.00	4.16	0.00	1.56	0.00	8.56
加标量		5.00		2.00		10.00		5.00		2.00		10.0	
加标回收率(%)		87.3		97.8		90.2		83.3		78.1		85.6	
平行号		DBAA 实际样品						CDBAA 实际样品					
		地表水		海水		污水处理厂出水		地表水		海水		污水处理厂出水	
		样品	加标样品	样品	加标样品	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	1	0.00	4.92	0.00	1.49	0.00	8.34	0.00	4.45	0.00	1.79	0.00	8.31
	2	0.00	3.99	0.00	1.52	0.00	8.33	0.00	4.31	0.00	1.80	0.00	7.33
	3	0.00	4.59	0.00	1.5	0.00	8.47	0.00	4.53	0.00	1.39	0.00	8.38
	4	0.00	5.03	0.00	1.51	0.00	8.17	0.00	5.04	0.00	1.8	0.00	8.27
	5	0.00	4.00	0.00	1.52	0.00	8.11	0.00	4.84	0.00	1.52	0.00	9.09
	6	0.00	4.04	0.00	1.53	0.00	8.56	0.00	4.56	0.00	1.82	0.00	8.17

平行号	MCAA 实际样品						MBAA 实际样品					
	地表水		海水		污水处理厂出水		地表水		海水		污水处理厂出水	
	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品
平均值	0.00	4.43	0.00	1.51	0.00	8.33	0.00	4.62	0.00	1.69	0.00	8.26
加标量	5.00		2.00		10.00		5.00		2.00		10.0	
加标回收率(%)	88.6		75.6		83.3		92.4		84.3		82.6	
平行号	TBAA 实际样品						实际样品中替代物 (SUR)					
	地表水		海水		污水处理厂出水		地表水		海水		污水处理厂出水	
	样品	加标样品	样品	加标样品	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	1	0.00	4.24	0.00	1.74	0.00	9.1	46.3	44.9	47.6		
	2	0.00	4.6	0.00	1.53	0.00	8.79	47.3	45.7	46.6		
	3	0.00	4.37	0.00	1.62	0.00	8.08	46.0	46.0	44.1		
	4	0.00	4.87	0.00	1.74	0.00	7.84	46.4	46.0	46.3		
	5	0.00	4.35	0.00	1.45	0.00	8.63	46.7	49.7	45.8		
	6	0.00	4.74	0.00	1.83	0.00	7.83	47.5	48.7	43.5		
平均值	0.00	4.53	0.00	1.65	0.00	8.38	46.7	46.8	45.7			
加标量	5.00		2.00		10.0		47.1		47.1		47.1	
加标回收率(%)	90.6		82.6		83.8		99.2		99.4		96.9	

1.6 农业部农产品监督检验中心（青岛）原始测试数据

1.6.1 实验室基本情况

表 1.6.1 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	验证方法名称
于彦彬	女	49	研究员	分析化学	1989 年	水质 卤代乙酸类化合物的测定 气相色谱法

表 1.6.2 使用仪器情况登记表

仪器名称	规格型号	仪器编号	性能状况	备注
气相色谱	Trace GC 2000		良好	
Agilent J&W GC Columns	DB-1701	123-0732		

表 1.6.3 使用试剂及溶剂登记表

名称	厂家、规格	纯化处理方法	备注
甲基叔丁基醚	美国 TEDIA 公司, 农残级	—	
甲醇	美国 TEDIA 公司, 农残级	—	
浓硫酸	天津市科密欧化学试剂有限公司, 优级纯		
氯化钠	国药集团化学试剂有限公司, 优级纯	马弗炉中 450℃烘烤 2h	
碳酸氢钠	国药集团化学试剂有限公司, 分析纯	—	

1.6.2 方法检出限、测定下限测试数据

表 1.6.4 9 种卤代乙酸的检出限 (MDL)、测定下限 (平行测定次数 n=7)

测试日期: 2013 年 4 月 20 日

单位: $\mu\text{g/L}$

平行样品编号		化合物								
		MCAA	MBAA	DCAA	TCAA	BCAA	BDCAA	DBAA	CDBAA	TBAA
测定结果	1	4.05	0.61	0.72	0.51	4.37	0.54	0.52	0.53	0.64
	2	3.83	0.53	0.81	0.56	4.10	0.87	0.56	0.58	0.61
	3	4.18	0.64	1.00	0.69	3.87	0.71	0.68	0.72	0.66
	4	4.27	0.76	0.96	0.79	4.18	0.82	0.78	0.82	0.94
	5	3.69	0.72	0.90	0.76	3.98	0.78	0.76	0.80	1.07
	6	3.97	0.72	0.92	0.74	3.84	0.76	0.73	0.77	0.83
	7	4.29	0.56	1.09	0.67	4.25	0.68	0.65	0.67	0.82
平均值		4.04	0.65	0.91	0.67	4.08	0.74	0.67	0.70	0.80
标准偏差		0.23	0.09	0.12	0.10	0.20	0.11	0.10	0.11	0.17
t 值		3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143
方法检出限		0.71	0.28	0.38	0.33	0.62	0.34	0.31	0.35	0.54
测定下限		2.84	1.10	1.52	1.31	2.49	1.36	1.25	1.40	2.15

1.6.3 方法精密度测试数据

表 1.6.5 精密度测试数据 (平行测定次数 n=6)

测试日期: 2013 年 4 月 18 日

单位: $\mu\text{g/L}$

平行号		MCAA			MBAA			DCAA		
		1.00	50.0	90.0	1.00	50.0	90.0	1.00	50.0	90.0
测定结果	1	0.76	49.5	85.6	1.03	47.3	89.2	1.24	48.9	84.2
	2	0.81	47.4	81.1	0.86	48.3	84.6	1.1	49.6	87.1
	3	0.59	46	83.6	1.09	48.4	87.5	1.13	49.6	90.5
	4	0.58	45.9	90.1	1.12	49.6	91.9	1.16	50.5	88.9
	5	0.8	47.3	88.9	0.74	50.4	88.7	0.82	51.0	83.5
	6	0.7	47.1	82.4	1.08	50.3	84.3	1.22	50.9	89.2
平均值		0.71	47.2	85.3	0.99	49.1	87.7	1.11	50.1	87.2
标准偏差		0.09	1.2	3.3	0.14	1.1	2.6	0.14	0.8	2.6
相对标准偏差(%)		13	2.5	3.9	14	2.3	3.0	12	1.5	3.0
平行号		TCAA			BCAA			BDCAA		
		1.00	50.0	90.0	1.00	50.0	90.0	1.00	50.0	90.0
测定结果	1	1.13	90.0	88.9	1.09	49.0	88.9	1.10	48.3	88
	2	1.06	48.5	83.8	0.99	49.1	82.7	1.12	49.6	83
	3	1.12	49.1	86.6	1.09	49.4	83.6	1.03	49.7	85.7
	4	1.12	49.4	90.2	1.06	50.7	88.2	1.04	50.4	90.0
	5	0.78	50.2	88.1	0.84	50.4	83.8	0.76	50.1	87.9
	6	1.16	50.8	83.7	1.01	51.3	82.1	1.11	49.6	83.9
平均值		1.06	49.8	86.9	1.01	50.0	84.9	1.03	49.6	86.4
标准偏差		0.13	0.8	2.5	0.09	0.9	2.7	0.12	0.7	2.5
相对标准偏差(%)		12	1.6	2.8	8.5	1.7	3.1	12	1.3	2.8
平行号		DBAA			CDBAA			TBAA		
		1.00	50.0	90.0	1.00	50.0	90.0	1.00	50.0	90.0
测定结果	1	1.07	48	89.2	1.06	47.8	88.9	2.62	48.4	88.2
	2	1.04	48.4	81	1.09	48.8	83.6	2.93	48.9	83.6
	3	1.08	48.4	83.5	1.07	49.2	85.5	2.51	48.9	85.5
	4	1.1	47.5	86.7	1.08	49.7	90.7	2.59	49.7	89.9
	5	0.84	47.3	85.6	0.78	49.7	88.6	1.7	48.9	87.9
	6	1.05	47.8	82.4	1.12	49.2	84.6	2.79	48.5	83.9
平均值		1.03	47.9	84.7	1.03	49.1	87.0	2.52	48.9	86.5
标准偏差		0.09	0.4	2.8	0.11	0.6	2.6	0.39	0.4	2.3
相对标准偏差(%)		8.5	0.9	3.2	11	1.3	2.9	16	0.9	2.7

1.6.4 方法准确度测试数据

表 1.6.6 实际样品加标测试数据（平行测定次数 n=6）

测试日期：2013 年 4 月 25 日

单位：μg/L

平行号		MCAA 实际样品						MBAA 实际样品					
		地表水		海水		污水处理厂出水		地表水		海水		污水处理厂出水	
		样品	加标样品	样品	加标样品	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	1	3.10	7.89	0.00	1.68	0.00	8.30	0.34	5.56	0.00	1.82	0.00	7.59
	2	3.17	7.94	0.00	1.14	0.00	7.90	0.31	5.50	0.00	2.10	0.00	7.36
	3	3.15	8.07	0.00	1.56	0.00	8.20	0.34	5.18	0.00	1.83	0.00	7.58
	4	3.23	8.09	0.00	1.91	0.00	8.30	0.32	5.34	0.00	1.76	0.00	7.46
	5	3.25	8.06	0.00	1.34	0.00	7.82	0.33	5.24	0.00	2.09	0.00	7.29
	6	3.09	7.92	0.00	1.94	0.00	7.90	0.33	5.54	0.00	2.17	0.00	7.07
平均值		3.17	8.00	0.00	1.60	0.00	8.07	8.30	5.39	0.00	1.96	0.00	7.39
加标量		5.00		2.00		10.0		5.00		2.00		10.0	
加标回收率(%)		96.6		80.0		80.7		101		98.0		73.9	
平行号		DCAA 实际样品						TCAA 实际样品					
		地表水		海水		污水处理厂出水		地表水		海水		污水处理厂出水	
		样品	加标样品	样品	加标样品	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	1	3.38	7.54	0.00	1.55	0.00	9.92	3.10	6.62	0.00	1.19	0.00	8.07
	2	3.74	7.61	0.00	1.57	0.00	9.59	2.29	6.62	0.00	1.39	0.00	7.83
	3	3.16	7.60	0.00	1.47	0.00	9.98	2.51	6.48	0.00	1.53	0.00	8.08
	4	3.59	7.60	0.00	1.39	0.00	9.77	2.59	6.68	0.00	1.28	0.00	7.88
	5	3.79	7.46	0.00	1.71	0.00	9.62	2.94	6.58	0.00	1.64	0.00	7.98
	6	3.91	7.68	0.00	1.46	0.00	9.52	2.48	6.71	0.00	1.37	0.00	7.75
平均值		3.60	7.58	0.00	1.53	0.00	9.73	2.65	6.62	0.00	1.40	0.00	7.93
加标量		5.00		2.00		10.0		5.00		2.00		10.0	
加标回收率(%)		80.0		76.5		97.3		79.3		70.0		79.3	
平行号		BCAA 实际样品						BDCAA 实际样品					
		地表水		海水		污水处理厂出水		地表水		海水		污水处理厂出水	
		样品	加标样品	样品	加标样品	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	1	3.01	6.45	0.00	2.20	0.00	6.62	2.91	6.30	0.00	1.90	0.00	7.28

平行号	MCAA 实际样品						MBAA 实际样品						
	地表水		海水		污水处理厂出水		地表水		海水		污水处理厂出水		
	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	
2	2.91	5.92	0.00	2.26	0.00	6.54	3.26	6.35	0.00	1.51	0.00	7.46	
3	2.30	6.63	0.00	2.12	0.00	6.81	2.77	6.15	0.00	1.70	0.00	7.54	
4	2.58	6.04	0.00	1.97	0.00	6.76	2.38	6.01	0.00	1.30	0.00	7.23	
5	2.11	5.74	0.00	2.16	0.00	6.67	2.43	6.21	0.00	1.34	0.00	7.01	
6	3.06	6.03	0.00	2.04	0.00	6.46	2.03	6.47	0.00	1.72	0.00	7.09	
平均值	2.66	6.14	0.00	2.13	0.00	6.64	2.63	6.25	0.00	1.58	0.00	7.27	
加标量	5.00		2.00		10.0		5.00		2.00		10.0		
加标回收率(%)	69.5		106		66.4		72.4		79.0		72.7		
平行号	DBAA 实际样品						CDBAA 实际样品						
	地表水		海水		污水处理厂出水		地表水		海水		污水处理厂出水		
	样品	加标样品	样品	加标样品	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	1	3.06	5.59	0.00	1.58	0.00	6.75	2.38	5.64	0.00	1.68	0.00	6.82
	2	2.24	5.56	0.00	1.50	0.00	6.67	2.54	5.88	0.00	1.70	0.00	6.66
	3	2.12	5.62	0.00	1.74	0.00	6.88	2.00	5.64	0.00	1.57	0.00	6.85
	4	1.70	5.64	0.00	1.65	0.00	6.44	2.25	5.71	0.00	1.52	0.00	6.7
	5	2.64	5.56	0.00	1.38	0.00	6.64	2.95	5.61	0.00	1.46	0.00	6.74
	6	1.56	5.56	0.00	1.68	0.00	6.68	2.17	5.64	0.00	1.31	0.00	6.61
平均值	2.22	5.59		1.59	0.00	6.68	2.38	5.69	0.00	1.54	0.00	6.73	
加标量	5.00		2.00		10.0		5.00		2.00		10.0		
加标回收率(%)	67.4		79.5		66.8		66.1		77.0		67.3		
平行号	TBAA 实际样品						实际样品中替代物 (SUR)						
	地表水		海水		污水处理厂出水		地表水		海水		污水处理厂出水		
	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品							
测定结果	1	1.83	7.10	0.00	2.34	0.00	7.72	46.3		47.2		46.3	
	2	1.45	5.94	0.00	2.47	0.00	7.77	46.0		47.7		44.1	
	3	1.24	5.31	0.00	1.93	0.00	7.89	46.4		48.4		47.6	
	4	2.06	5.52	0.00	1.97	0.00	8.82	47.3		46.6		46.6	
	5	1.56	5.32	0.00	1.92	0.00	7.88	48.3		48.7		46.0	

平行号	MCAA 实际样品						MBAA 实际样品					
	地表水		海水		污水处理厂出水		地表水		海水		污水处理厂出水	
	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品
6	1.87	5.46	0.00	2.14	0.00	8.01	46.7		45.8		47.0	
平均值	1.67	5.78	0.00	2.13	0.00	8.02	46.8		47.4		46.3	
加标量	5.00		2.00		10.0		47.1		47.1		47.1	
加标回收率(%)	82.1		106		80.2		99.4		101		98.3	

2 方法验证数据汇总

2.1 方法检测限、测定下限汇总

表 2.1 9 种卤代乙酸的检出限 (MDL)、测定下限汇总表

单位: $\mu\text{g/L}$

		化合物								
		MCAA	MBAA	DCAA	TCAA	BCAA	BDCAA	DBAA	CDBAA	TBAA
6 家实验室所测检出限	1	0.28	0.25	0.15	0.21	0.14	0.15	0.30	0.12	0.19
	2	0.14	0.12	0.14	0.12	0.17	0.11	0.15	0.13	0.34
	3	0.41	0.23	0.48	0.34	0.41	0.25	0.37	0.29	0.43
	4	0.47	0.25	0.33	0.43	0.40	0.32	0.43	0.33	0.40
	5	0.46	0.36	0.23	0.29	0.39	0.28	0.27	0.32	0.35
	6	0.71	0.28	0.38	0.33	0.62	0.34	0.31	0.35	0.54
方法检出限		0.71	0.36	0.48	0.43	0.62	0.34	0.43	0.35	0.54
测定下限		2.84	1.44	1.92	1.72	2.48	1.36	1.72	1.40	2.16

结论: 6 家验证实验室对 9 种卤代乙酸类化合物进行测定, 确定取样 40ml 时方法检出限为 $0.34\sim 0.71\mu\text{g/L}$, 测定下限为 $1.36\sim 2.84\mu\text{g/L}$ 。

2.2 方法精密度数据汇总

表 2.2 1.00 $\mu\text{g/L}$ 标准溶液的精密度测试数据汇总表

单位: $\mu\text{g/L}$

化合物	实验室号	\bar{x}_i	S_i	RSD_i	\bar{x}	S'	RSD'	重复性限 r	再现性限 R
MCAA	1	0.79	0.09	11	1.0	0.25	25.5	0.32	0.76
	2	0.79	0.06	7.6					
	3	1.09	0.13	12					
	4	1.27	0.15	12					
	5	1.25	0.13	11					
	6	0.71	0.09	13					
MBAA	1	0.86	0.09	10	1.1	0.36	32.8	0.27	1.05
	2	0.78	0.06	7.7					
	3	1.80	0.08	4.7					
	4	1.13	0.08	6.8					
	5	1.09	0.11	10					
	6	0.99	0.14	14					
DCAA	1	0.38	0.05	14	0.8	0.37	47.2	0.29	1.08
	2	0.30	0.02	67					
	3	1.14	0.15	13					
	4	1.05	0.10	9.9					
	5	0.78	0.09	11					
	6	1.11	0.14	12					
TCAA	1	0.84	0.06	6.9	1.0	0.21	20.7	0.30	0.65
	2	0.71	0.05	7.0					
	3	1.07	0.10	9.5					
	4	1.19	0.12	10					
	5	1.27	0.15	12					
	6	1.06	0.13	12					
BCAA	1	0.70	0.08	11	0.9	0.20	21.6	0.26	0.60
	2	0.70	0.05	7.1					
	3	1.12	0.13	12					
	4	1.13	0.11	9.3					
	5	0.84	0.08	9.0					
	6	1.01	0.09	8.5					
BDCAA	1	0.63	0.13	21	0.9	0.30	32.4	0.29	0.89
	2	0.71	0.05	7.0					
	3	1.48	0.08	5.4					
	4	0.89	0.10	11					
	5	0.86	0.12	14					
	6	1.03	0.12	12					

化合物	实验室号	\bar{x}_i	S_i	RSD_i	\bar{x}	S'	RSD'	重复性限 r	再现性限 R
DBAA	1	0.77	0.09	12	0.9	0.25	27.6	0.28	0.74
	2	0.74	0.09	12					
	3	1.16	0.11	9.7					
	4	1.14	0.13	12					
	5	0.55	0.09	16					
	6	1.03	0.09	8.5					
CDBAA	1	0.67	0.10	15	0.9	0.29	30.7	0.26	0.84
	2	0.70	0.07	10					
	3	1.43	0.08	5.7					
	4	0.99	0.10	9.6					
	5	0.77	0.09	12					
	6	1.03	0.11	11					
TBAA	1	1.37	0.07	5.2	1.3	0.66	51.6	0.51	1.90
	2	0.74	0.09	12					
	3	1.10	0.12	11					
	4	1.19	0.12	10					
	5	0.74	0.06	7.6					
	6	2.52	0.39	16					

表 2.3 50.0 $\mu\text{g/L}$ 标准溶液的精密度测试数据汇总表

单位: $\mu\text{g/L}$

化合物	实验室号	\bar{x}_i	S_i	RSD_i	\bar{x}	S'	RSD'	重复性限 r	再现性限 R
MCAA	1	52.1	3.7	7.2	48.9	3.17	6.5	10.3	13.0
	2	50.2	2.3	4.5					
	3	49.1	5.4	11					
	4	51.4	5.5	11					
	5	43.5	1.4	3.3					
	6	47.2	1.2	2.5					
MBAA	1	47.0	3.8	8.0	47.9	2.34	4.9	8.49	10.2
	2	50.4	2.1	4.2					
	3	47.6	3.3	6.9					
	4	49.6	4.8	9.8					
	5	43.9	1.1	2.4					

化合物	实验室号	\bar{x}_i	S_i	RSD_i	\bar{x}	S'	RSD'	重复性限 r	再现性限 R
	6	49.1	1.1	2.3					
DCAA	1	47.4	2.4	4.9	48.8	2.95	6.1	8.54	11.4
	2	49.8	1.8	3.6					
	3	50.4	4.9	9.7					
	4	51.5	4.3	8.3					
	5	43.4	1.9	4.3					
	6	50.1	0.8	1.5					
TCAA	1	46.8	3.6	7.6	49.0	3.55	7.3	8.42	12.6
	2	50.2	1.8	3.6					
	3	48.2	4.4	9.1					
	4	54.7	3.9	7.2					
	5	44.2	1.7	3.8					
	6	49.8	0.8	1.6					
BCAA	1	43.5	4.0	9.2	47.6	3.40	7.2	9.62	13.0
	2	49.9	1.9	3.8					
	3	47.7	4.6	9.6					
	4	51.0	5.2	10					
	5	43.3	1.5	3.4					
	6	50.0	0.9	1.7					
BDCAA	1	48.6	2.5	5.2	49.5	3.48	7.0	10.2	13.4
	2	50.1	2.9	5.8					
	3	54.3	6.7	12					
	4	50.7	4.0	7.8					
	5	43.6	1.7	4.0					
	6	49.6	0.7	1.3					
DBAA	1	47.4	2.2	4.6	47.4	2.03	4.3	8.05	9.3
	2	48.9	2.7	5.5					
	3	46.8	4.4	9.5					
	4	49.4	4.0	8.2					
	5	43.7	1.4	3.2					
	6	47.9	0.4	0.9					
CDBAA	1	50.3	2.4	4.7	49.9	3.68	7.4	10.2	13.9
	2	49.7	2.9	5.8					
	3	54.4	6.6	12					
	4	52.5	4.4	8.4					
	5	43.6	1.5	3.5					

化合物	实验室号	\bar{x}_i	S_i	RSD_i	\bar{x}	S'	RSD'	重复性限 r	再现性限 R
	6	49.1	0.6	1.3					
TBAA	1	50.7	2.7	5.2	50.0	3.60	7.2	11.2	14.3
	2	50.0	2.3	4.5					
	3	54.3	7.0	13					
	4	52.5	5.6	11					
	5	43.8	1.5	3.3					
	6	48.9	0.4	0.9					

表 2.4 90.0 $\mu\text{g/L}$ 标准溶液的精密密度测试数据汇总表

单位: $\mu\text{g/L}$

化合物	实验室号	\bar{x}_i	S_i	RSD_i	\bar{x}	S'	RSD'	重复性限 r	再现性限 R
MCAA	1	94.5	8.0	8.4	85.6	9.75	11	17.6	31.7
	2	70.5	1.6	2.3					
	3	96.5	10	10					
	4	79.0	7.2	9.1					
	5	88.0	3.0	3.4					
	6	85.3	3.3	3.9					
MBAA	1	71.8	3.0	4.1	81.9	8.47	10	10.1	25.4
	2	70.3	1.6	2.3					
	3	86.9	6.4	7.4					
	4	85.3	3.9	4.6					
	5	89.1	1.8	2.0					
	6	87.7	2.6	3.0					
DCAA	1	74.4	3.6	4.8	82.3	7.74	9.4	14.5	25.4
	2	70.6	1.6	2.3					
	3	87.4	11	12					
	4	85.5	2.0	2.3					
	5	88.6	3.8	4.3					
	6	87.2	2.6	3.0					
TCAA	1	83.6	4.7	5.6	84.0	6.81	8.1	17.3	24.8
	2	70.5	2.3	3.2					
	3	86.3	13	15					
	4	88.7	4.1	4.7					

化合物	实验室号	\bar{x}_i	S_i	RSD_i	\bar{x}	S'	RSD'	重复性限 r	再现性限 R
	5	87.7	3.3	3.7					
	6	86.9	2.5	2.8					
BCAA	1	81.1	3.0	3.7	82.5	6.80	8.2	17.1	24.6
	2	69.9	1.9	2.7					
	3	87.2	14	16					
	4	83.1	2.4	2.9					
	5	89.0	1.0	1.2					
	6	84.9	2.7	3.1					
BDCAA	1	81.4	2.7	3.4	82.9	7.71	9.3	20.4	28.5
	2	69.9	2.3	3.2					
	3	92.2	17	19					
	4	80.0	2.9	3.6					
	5	87.2	1.0	1.1					
	6	86.4	2.5	2.8					
DBAA	1	75.5	3.4	4.5	81.2	7.52	9.3	18.5	27.0
	2	69.4	1.0	1.4					
	3	90.2	15	17					
	4	82.0	2.7	3.2					
	5	85.3	2.9	3.4					
	6	84.7	2.8	3.2					
CDBAA	1	77.6	3.4	4.4	82.1	8.23	10	21.8	30.4
	2	69.9	2.2	3.2					
	3	91.6	18	19					
	4	78.0	2.9	3.7					
	5	88.3	2.6	2.9					
	6	87.0	2.6	2.9					
TBAA	1	80.4	4.7	5.8	82.0	7.28	8.9	21.0	28.0
	2	69.3	2.0	2.9					
	3	89.4	17	19					
	4	79.7	3.6	4.5					
	5	86.6	1.9	2.2					
	6	86.5	2.3	2.7					

结论：6家实验室分别对浓度为1.00 μ g/L、50.0 μ g/L、90.0 μ g/L的含9种卤代乙酸类标准物质的统一样品进行了平行6次的精密度测试，实验室内相对标准偏差为：4.7%~21%、0.9%~13%、1.1%~19%；实验室间相对标准偏差分别为：21%~52%、4.3%~7.4%、8.1%~11%；重复性限 r 分

别为：0.26 $\mu\text{g/L}$ ~0.51 $\mu\text{g/L}$ 、8.05 $\mu\text{g/L}$ ~11.2 $\mu\text{g/L}$ 、10.1 $\mu\text{g/L}$ ~21.8 $\mu\text{g/L}$ ；再现性限 R 分别为：0.60 $\mu\text{g/L}$ ~1.90 $\mu\text{g/L}$ 、9.29 $\mu\text{g/L}$ ~14.3 $\mu\text{g/L}$ 、24.6 $\mu\text{g/L}$ ~31.7 $\mu\text{g/L}$ 。

2.3 方法准确度数据汇总

表 2.5 实际样品加标测试数据汇总表

化合物	样品类型	加标量 ($\mu\text{g/L}$)	6 个验证实验室所测加标回收率 $P_i\%$						$\bar{P}\%$	$S_{\bar{P}}$	$\bar{P}\% \pm 2S_{\bar{P}}$
			1	2	3	4	5	6			
MCAA	海水	2.00	110	107	96.2	73.1	74.1	80.0	90.1	16.5	90.1 \pm 33.0
	地表水	5.00	123	113	102	117	82.5	96.6	106	14.9	106 \pm 29.8
	废水	10.0	82.0	99.1	99.9	86.2	92.1	80.7	90.0	8.4	90.0 \pm 16.8
MBAA	海水	2.00	108	96.0	92.8	92.8	112	98.0	99.9	8.1	99.9 \pm 16.2
	地表水	5.00	102	109	103	78.1	113	101	101	12.1	101 \pm 24.2
	废水	10.0	80.3	89.0	99.1	97.4	101	73.9	90.1	11.1	90.1 \pm 22.2
DCAA	海水	2.00	96.0	96.0	89.7	110	118	76.5	97.7	14.7	97.7 \pm 29.4
	地表水	5.00	104	106	104	112	112	80.0	103	11.8	103 \pm 23.6
	废水	10.0	94.4	88.4	92.3	101	108	97.3	96.9	6.9	96.9 \pm 13.8
TCAA	海水	2.00	82.5	105	116	110	74.9	70.0	93.1	19.6	93.1 \pm 39.2
	地表水	5.00	101	113	89.1	101	82.3	79.3	94.3	12.9	94.3 \pm 25.8
	废水	10.0	117	90.6	94.8	77.4	82.3	79.3	90.2	14.7	90.2 \pm 29.4
BCAA	海水	2.00	117	104	81.5	106	97.8	106	102	11.8	102 \pm 23.6
	地表水	5.00	93.5	94.2	86.2	86.8	87.3	69.5	86.3	8.9	86.3 \pm 17.8
	废水	10.0	102	102	87.6	103	90.2	66.4	91.9	14.1	91.9 \pm 28.2
BDCAA	海水	2.00	82.0	88.1	80.4	98.3	78.1	79.0	84.3	7.7	84.3 \pm 15.4
	地表水	5.00	118	118	94.4	76.6	83.3	72.4	93.8	20.2	93.8 \pm 40.4
	废水	10.0	123	82	84.3	89	85.6	72.7	89.4	17.3	89.4 \pm 34.6
DBAA	海水	2.00	82.0	99.9	86.3	82.8	75.6	79.5	84.4	8.4	84.4 \pm 16.8
	地表水	5.00	87.0	112	87.1	82.4	88.6	67.4	87.4	14.4	87.4 \pm 28.8
	废水	10.0	93.0	93.0	89.7	100	83.3	66.8	87.6	11.6	87.6 \pm 23.2
CDBAA	海水	2.00	83.5	84.3	81.4	117	84.3	77.0	87.9	14.5	87.9 \pm 29.0
	地表水	5.00	117	106	97.3	81.6	92.4	66.1	93.4	18.0	93.4 \pm 36.0
	废水	10.0	115	83.4	81.0	82.8	82.6	67.3	85.4	15.8	85.4 \pm 31.6
TBAA	海水	2.00	85.0	86.5	119	114	82.6	106	98.9	16.1	98.9 \pm 32.2

化合物	样品类型	加标量 ($\mu\text{g/L}$)	6 个验证实验室所测加标回收率 $P_i\%$						$\bar{P}\%$	$S_{\bar{P}}$	$\bar{P}\% \pm 2S_{\bar{P}}$
			1	2	3	4	5	6			
化合物	地表水	5.00	84.3	112	92.3	79.5	90.6	82.1	90.1	11.8	90.1 \pm 23.6
	废水	10.0	83.3	83.3	91.8	81.7	83.8	80.2	84.0	4.0	84.0 \pm 8.0
	海水	47.1	93.4	85.7	92.7	99.2	99.4	101	95.2	5.8	95.2 \pm 11.6
替代物 (SUR)	地表水	47.1	94.9	102	115	96.4	99.2	99.4	101	7.2	101 \pm 14.4
	废水	47.1	96.2	97.0	102	98.7	96.9	98.3	98.2	2.1	98.2 \pm 4.2
	海水	47.1	93.4	85.7	92.7	99.2	99.4	101	95.2	5.8	95.2 \pm 11.6

结论：6 家实验室对海水、地表水和废水三种类型实际样品分别加标 2.00 $\mu\text{g/L}$ 、5.00 $\mu\text{g/L}$ 、10.0 $\mu\text{g/L}$ 时，9 种卤代乙酸类化合物的平均加标回收率范围分别为：84.3%~102%、86.3%~106%、84.0%~96.9%。三种类型实际样品中替代物加标回收率范围分别为：85.7%~101%、94.9%~115%、96.2%~102%。

2.4 方法验证结论

- (1) 验证过程中 6 家验证实验室未报告异常值的情况。
- (2) 6 家验证实验室对 9 种卤代乙酸类化合物进行测定，确定取样 40ml 时，方法检出限为 0.34~0.71 $\mu\text{g/L}$ ，测定下限为 1.36~2.84 $\mu\text{g/L}$ 。

6 家验证实验室分别对浓度为 1.00 $\mu\text{g/L}$ 、50.0 $\mu\text{g/L}$ 、90.0 $\mu\text{g/L}$ 的含 9 种卤代乙酸类标准物质的统一样品进行了平行 6 次的精密度测试，实验室内相对标准偏差为：4.7%~21%、0.9%~13%、1.1%~19%；实验室间相对标准偏差分别为：21%~52%、4.3%~7.4%、8.1%~11%；重复性限 r 分别为：0.26 $\mu\text{g/L}$ ~0.51 $\mu\text{g/L}$ 、8.05 $\mu\text{g/L}$ ~11.2 $\mu\text{g/L}$ 、10.1 $\mu\text{g/L}$ ~21.8 $\mu\text{g/L}$ ；再现性限 R 分别为：0.60 $\mu\text{g/L}$ ~1.90 $\mu\text{g/L}$ 、9.29 $\mu\text{g/L}$ ~14.3 $\mu\text{g/L}$ 、24.6 $\mu\text{g/L}$ ~31.7 $\mu\text{g/L}$ 。

6 家验证实验室对海水、地表水和废水三种类型实际样品分别加标 2.00 $\mu\text{g/L}$ 、5.00 $\mu\text{g/L}$ 、10.0 $\mu\text{g/L}$ 时，9 种卤代乙酸类化合物的平均加标回收率范围分别为：84.3%~102%、86.3%~106%、84.0%~96.9%。三种类型实际样品中替代物加标回收率范围分别为：85.7%~101%、94.9%~115%、96.2%~102%。

- (3) 方法各项特性指标达到预期要求。