

附件 3

《水中甲醇和丙酮的测定 气相色谱法》

（征求意见稿）编制说明

《水中甲醇和丙酮的测定 气相色谱法》编制组

二〇一四年十二月

项目名称：水中甲醇和丙酮的测定 气相色谱法

项目统一编号：140

承担单位：江苏省环境监测中心

编制组主要成员：章勇、张蓓蓓、赵永刚、王荟、丁曦宁、李媛、
严葵、高丹、王婕、蔡熹。

标准所技术管理负责人：戴天有、王海燕

标准处项目负责人：张利飞、雷晶、吴文晖

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 甲醇和丙酮的环境危害.....	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	5
4.1 标准制（修）订的基本原则.....	5
4.2 标准的适用范围和主要技术内容.....	6
4.3 标准制修订的技术路线.....	7
5 方法研究报告	7
5.1 方法研究的目标.....	7
5.2 方法原理.....	8
5.3 干扰和消除.....	8
5.4 试剂和材料.....	11
5.5 仪器和设备.....	13
5.6 样品.....	14
5.7 分析步骤.....	15
5.8 结果计算.....	26
5.9 质量控制和质量保证.....	26
6 方法验证	28
6.1 方法验证方案.....	28
6.2 方法验证过程.....	30
6.3 方法验证数据的取舍.....	31
7 与开题报告的差异	31
8 参考文献	33
附件一 方法验证报告.....	35
1 原始测试数据.....	36
2 方法验证数据汇总.....	44

《水中甲醇和丙酮的测定 气相色谱法》

编制说明

1 项目背景

1.1 任务来源

据国家环保总局下达的环办函〔2011〕312号《关于开展2011年度国家环境保护标准制修订项目工作的通知》，江苏省环境监测中心承担《水中甲醇和丙酮的测定 气相色谱法》标准制修订任务。项目编号为2011-6。

1.2 工作过程

1.2.1 成立标准编制组

2011年5月，江苏省环境监测中心接到国家环保总局下达的环办函〔2011〕312号《关于开展2011年度国家环境保护标准制修订项目工作的通知》的任务以后，成立了标准编制组，由中心分析部从事气相色谱分析的人员承担本课题。

1.2.2 查询国内外相关标准和文献资料

2011年5-10月，根据《国家环保标准制修订工作管理办法》的相关规定，查询相关环保标准，相关法律、法规和政策研究与分析；查阅文献及资料，调研国内外水中甲醇和丙酮的控制标准情况，调研国内外水中甲醇和丙酮的测定方法应用情况。制订水中甲醇和丙酮测定方法的通用可行标准，为环境水质中甲醇和丙酮的测定提供标准依据。

1.2.3 组织专家论证，确定标准制修改技术路线，制定原则

2011年11月，编写本课题的开题报告，江苏省环境监测中心组织本单位技术委员会就本标准的具体内容、原则、技术线路等进行讨论，主要监测项目涉及：甲醇和丙酮。采用顶空或吹扫捕集进样技术、气相色谱法进行水中甲醇和丙酮的测定。

2013年11月13日，环保部标准研究所受环境保护部科技标准司委托召开《水中甲醇和丙酮的测定 气相色谱法》开题论证会，经专家讨论采用直接进样和顶空进样气相色谱法对水中甲醇和丙酮的测定；开展直接进样和顶空进样实验条件和消除干扰研究。

1.2.4 标准方法建立，质控体系完整，条件优化，形成标准方法文本

2012年1-12月：建立完成了水中甲醇和丙酮分析方法的建立，主要在条件的优化方面和完整的质控体系。2014年1-6月对方法进一步修改，2014年6月组织本单位技术委员会成员就本标准的具体内容等进行讨论，一致认为方法成熟可以进行方法的验证工作。

1.2.5 方法的验证

2014年7-9月根据验证方案进行实验室间验证。2014年9月收回数据；2014年10月形成编制标准征求意见稿及编制说明。

1.2.6 完成方法文本和编制说明的征求意见稿

2014年10月初提交编制标准征求意见稿及编制说明。2014年10月底收到标准所和标准处的修改建议。2014年11月初按照标准所和标准处的修改建议修改并再次提交修改稿。2014年12月初再次收到标准所和标准处的修改建议，2014年12月初按要求修改后再次提交。

2 标准制修订的必要性分析

2.1 甲醇和丙酮的环境危害

甲醇是结构最为简单的饱和一元醇，沸点 64.8°C ，为无色有酒精气味易挥发液体，有毒，误饮 $5\sim 10$ 毫升能双目失明，大量饮用会导致死亡。甲醇对中枢神经系统有麻醉作用；对视神经和视网膜有特殊选择作用，引起病变；可致代谢性酸中毒。短时大量吸入出现轻度眼上呼吸道刺激症状（口服有胃肠道刺激症状）。甲醇主要用于甲醛生产，还作为墨汁、染料、树脂、粘合剂等的溶剂和其它产品的生产原料。

丙酮是无色液体，沸点 56.5°C ，具有令人愉快的气味（辛辣甜味），易挥发，能与水、乙醇、N,N-二甲基甲酰胺、氯仿、乙醚及大多数油类混溶。急性中毒主要表现为对中枢神经系统的麻醉作用，出现乏力、恶心、头痛、头晕、易激动。重者发生呕吐、气急、痉挛，甚至昏迷。对眼、鼻、喉有刺激性。丙酮工业上主要作为溶剂用于炸药、塑料、橡胶、纤维、制革、油脂、喷漆等行业中，也可作为合成烯酮、醋酐、碘仿、聚异戊二烯橡胶、甲基丙烯酸、甲酯、氯仿、环氧树脂等物质的重要原料。

甲醇和丙酮是常用的有机溶剂，易溶于水，蒸汽压较低。它们也是重要的化工原料，它们的大量生产和应用及其毒害作用，使之成为环境监测中一项重要指标。国内尚有许多生产和使用甲醇、丙酮的企业由于工艺落后等原因，向空气环境和水环境排放较多的甲醇和丙酮，造成严重污染，所以开展水和废水中这两种污染物含量的监测是一项很重要的工作。目前还没有水质中甲醇和丙酮标准分析方法，因此，制订环境水质中甲醇和丙酮的测定标准方法迫在眉睫。

2.2 相关环保标准和环保工作的需要

目前《污水综合排放标准》（GB 8978-1996）没有规定甲醇和丙酮的排放限值；辽宁省地方标准《污水综合排放标准》（DB 21/1627-2008）中甲醇的排放限值为 3.0 mg/L ；上海市地方标准《污水综合排放标准》（DB 31/199-2009）中甲醇排放限值分为三类：特殊保护水域标准为 3.0 mg/L ，一级标准为 5.0 mg/L ，二级标准为 8.0 mg/L 。即将颁布的糖精行业水污染物排放标准规定现有糖精生产企业甲醇的排放限值为 5.0 mg/L ；新建糖精生产企业甲醇的排放限值为 3.0 mg/L ，水污染物特别排放限值为 2.0 mg/L 。目前针对水中的质量标准也没有

规定甲醇和丙酮的控制限值，而甲醇和丙酮的迅速发展和大量使用，甲醇和丙酮的相关环境质量标准和方法标准也必将提上议事日程。

目前国内对空气中甲醇和丙酮有浓度限值要求。具体列于表 1。

从空气中两种目标物的排放限值看，最严的属居住区甲醇的最高容许浓度(一次)为 3.0 mg/m³，丙酮的最高允许浓度(一次)为 0.8 mg/m³。

表 1 国内相关环保标准汇总表

排放标准	排放种类	排放物质及限值
大气污染物综合排放标准 GB 16297-1996	现有污染源	有组织排放-甲醇限值为 220 mg/m ³
		无组织排放-甲醇限值为 15 mg/m ³
	新污染源	有组织排放-甲醇限值为 190 mg/m ³
		无组织排放无组织排放时甲醇限值为 12 mg/m ³
工业企业设计卫生标准 GBZ1-2010	居住区	甲醇的最高容许浓度(一次)为 3.0 mg/m ³ 丙酮的最高允许浓度(一次)为 0.8 mg/m ³
	车内空气	甲醇的最高容许浓度为 50 mg/m ³ 丙酮的最高允许浓度为 400 mg/m ³

3 国内外相关分析方法研究

3.1 主要国家、地区及国际组织相关分析方法研究

国外涉及到甲醇、丙酮测定的标准方法^[1-13]汇总见表 2，主要是工业用原料、涂料、乙醇、气体中甲醇和丙酮的测定分析，虽然这些标准与本标准测定的介质不一样，但前处理方法和测定的仪器方法是可以借鉴的。国外涉及到甲醇、丙酮测定的文献方法不多，但与标准采用的方法一样主要有分光光度法、红外光度法和气相色谱法，其中气相色谱法较多。前处理方法以直接进样和顶空为主。本标准参考前处理方式顶空进样，仪器方法为气相色谱法。

表 2 国外标准方法汇总表

方法出处	方法号	适用范围	项目	分析方法	测定范围	检出限
国际标准化组织	ISO 8174-1986	工业用乙烯和丙烯	甲醇、丙酮	气相色谱法	/	1 mg/kg
	ISO 1388-7-1981	工业用乙醇	甲醇	光度法	0.01-0.20 %	0.01%(79 mg/L)
	ISO1388-8-1981	工业用乙醇	甲醇	目测比色法	0.01-0.15 %	0.01%(79 mg/L)

方法出处	方法号	适用范围	项目	分析方法	测定范围	检出限
美国材料与试验协会	ASTM D4864-1990 (2005)	丙烯浓缩物	甲醇	气相色谱法	4-40 mg/kg	4 mg/kg
	ASTM D2380-2011	甲醛溶液	甲醇	/	0.1-15%	0.1%
	ASTM D7059-2004	原油	甲醇	多维气相色谱	15-900 ppm	15 ppm
	ASTM D6133-2008	含水溶剂的及水溶性的油漆、涂料、树脂和原材料	丙酮	直接注入气相色谱法	1-100%	1%
	ASTM D6438-2010	涂料和涂层	丙酮	固相微提取气相色谱法	/	/
	ASTM D5845-2001	汽油	甲醇	红外光谱法	0.1-6%	0.1%
	ASTM D7716-2011	丙三醇	甲醇	气相色谱法	0.02-0.6%	0.02%

3.2 国内相关分析方法研究

国内涉及到甲醇、丙酮测定的标准方法[14-20]汇总见表3，主要是工业用原料、涂料、酒、空气、化妆品、血、尿中甲醇和丙酮的测定分析，大多标准采用的均是气相色谱法。

表3 国内标准方法汇总表

方法出处	方法号	适用范围	项目	分析方法	测定范围	检出限
中国国家标准	GB/T 11738-1989	居住区大气	甲醇、丙酮	气相色谱法	2-20 $\mu\text{g/ml}$ /0.4-4mg/ m^3	0.4 mg/ m^3
	GB/T 7917.4-1987	化妆品	甲醇	/	0.05%-0.2%	0.05%
	GBZ/T 160.48-2007	工作场所空气	甲醇	气相色谱法	直接进样 2.0~250 $\mu\text{g/ml}$, 热解析 0.02~0.60 $\mu\text{g/ml}$,	2.0 $\mu\text{g/ml}$, 0.02 $\mu\text{g/ml}$,
中国环境保护标准	HJ/T 33-1999	固定污染源排气	甲醇	气相色谱法	5.0~10 ⁴ mg/ m^3	2 mg/ m^3
中国公安安全行业标准	GA/T 105-1995	血、尿	甲醇、丙酮	气相色谱法	/	10 $\mu\text{g/ml}$

中国国家 军用标准	GJB 533.26-1988, GJB 533.27-1988	潜艇舱室空 气	甲醇/ 丙酮	气相色谱法	/	2.5 mg/m ³ 0.2 mg/m ³
中国卫生 行业标准	WS/T 62-1996	尿	甲醇	顶空气相色谱 法	0-20 mg/L	最低检测 浓度 0.5 mg/L

综合国内外相关标准和文献, 水体中甲醇和丙酮含量的测定通常采用比色法^[21-23]、液相色谱法^[24]和气相色谱法^[25-40]。比较而言, 比色法操作较繁琐, 干扰因素多, 方法重现性差, 灵敏度较差; 采用液相色谱法测定甲醇, 由于其紫外吸收波长较低, 低波长基线不易走稳, 会产生较大干扰, 不利于低浓度样品的定量分析; 目前较多标准和方法均采用气相色谱法/氢火焰离子化检测器来测定水体中甲醇和丙酮, 前处理方法一般包括直接进样法、静态顶空法、吹扫捕集法(动态顶空)、固相微萃取法。

采用直接进样法干扰因素较多, 大量的水进入色谱柱, 十分损害色谱柱寿命, 同时未经处理的水样基体复杂, 带入的非挥发性组分易污染色谱柱和检测器。方法检出限水平在 1-10 mg/L。

静态顶空气相色谱法是将密闭容器中的样品在一定的温度下与其上方的蒸汽达到平衡, 然后抽取上方蒸汽以供气相色谱分析。该法比直接进样法有更高的精密度和准确度, 不受非挥发组分的干扰, 缺点是如果样品中甲醇含量很低, 必须进行大体积进样, 使得挥发性物质色谱峰的初始展宽较大, 影响色谱的分离效能。方法检出限水平在 0.1-1 mg/L。

与静态顶空不同, 动态顶空不是分析平衡状态的顶空样品, 而是用流动的气体将样品中的挥发性成分“吹扫”出来, 再用一个捕集器将吹出来的物质吸附下来, 然后经热解吸将样品送入气相色谱进行分析。因此, 相比较静态顶空技术, 采用动态顶空法对样品又进行了富集, 具有更高的灵敏度, 更加适合水样中痕量甲醇和丙酮的分析。方法检出限水平在 0.01-0.1 mg/L。

固相微萃取是近十年来新兴的分析技术, 其显著优点是将萃取、浓缩合二为一, 操作简单, 实现了样品的在线浓集与捕集, 最大程度上避免了离线溶剂提取和浓缩的烦琐。但该装置目前价格昂贵, 普适性不强, 不利于推广应用。

本标准参考前处理方式顶空进样法, 仪器方法为气相氢火焰色谱法。

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

4.1.1 环境监测分析方法标准的制(修)订应符合《国家环境保护标准制修订工作管理办法》和《环境监测分析方法标准制订技术导则》(HJ/T168-2010);

4.1.2 方法的检出限和测定范围满足相关环保标准和环保工作的要求

本方法的检出限应满足对地表水、地下水、工业废水、生活污水和海水中甲醇和丙酮的测定, 本方法目标化合物的方法检出限预计丙酮小于 0.05mg/L, 甲醇小于为 0.5mg/L。

本方法的测定范围应满足对地表水、地下水、工业废水、生活污水和海水中中甲醇和丙酮的测定，本方法目标化合物的测定范围能满足环保标准和环保工作的要求。

4.1.3 方法准确可靠，满足各项方法特性指标的要求

本方法经泰州市环境监测中心站、苏州市环境监测中心、南京市环境监测中心、大连市环境监测中心、济南市环境监测中心、上海市环境监测中心六家实验室进行了方法验证，对甲醇组分 0.79 mg/L、7.9 mg/L、39 mg/L 三个浓度水平的标准样品，丙酮组分 0.079 mg/L、0.79 mg/L、3.9 mg/L 三个浓度水平三个浓度水平的标准样品的测定，室间相对标准偏差 0.63%~4.76%之间，室内相对标准偏差 0.91%~8.62%之间。

经六家实验室对地表水、工业废水和海水三种水体进行加标量为甲醇分别为 7.9 mg/L 和 39.0 mg/L，丙酮分别为 0.79 mg/L 和 3.90 mg/L 的加标回收实验，平均加标回收率为 77.2%~110%之间。满足各项方法特性指标的要求。

4.1.4 方法具有普遍适用性，易于推广使用

顶空是分析挥发性有机化合物常用的经典前处理方法，可以配合气相色谱或者气相色谱-质谱仪器使用，一些经典的标准方法就是使用顶空法，如美国EPA 5021方法就是采用静态顶空法测定土壤和固废中的VOC，顶空法可以使用全自动仪器，也可以手工进行操作，对于不同仪器配置的实验室进行甲醇丙酮的测定更具有推广意义。对浓度较低的地表水、基质较复杂的废水等水样，用直接进样前处理方法的灵敏度不高，基质复杂废水进入色谱柱污染色谱柱等的缺点。而吹扫捕集虽然灵敏度很高，但是捕集阱是具有选择性的，目前开发的捕集阱主要针对非极性化合物，对于强极性有机物具有残留高的缺点。本方法采用的自动顶空装置，因其自动化程度高、稳定性好，特别是对于极性较强挥发性有机物的特点，很好的弥补直接进样和吹扫捕集的缺点。所以在国内环境检测及相关实验室的使用率越来越高。而气相色谱仪则是现阶段国内环境检测及相关实验室有机污染物分析所采用的主要分析仪器。因此本方法在仪器及设备硬件需求上，具有广泛的可使用性和易推广性。本标准的编制原则是既参考国外最新的方法技术，又考虑国内现有监测机构的监测能力和实际情况，确保方法标准的科学性、先进性、可行性和可操作性。同时本方法在精密度、准确性等方面，均能很好满足目前国内水质挥发性有机物相关质量标准及控制标准要求。

4.2 标准的适用范围和主要技术内容

4.2.1 测定水中挥发性有机物的前处理方法有：顶空、吹扫捕集、液液萃取和直接进样。液液萃取对于本身就是溶剂的甲醇和丙酮显然不适合。而采用的比较多的是吹扫捕集和顶空这两种方法。二者相比，由于其测定原理的差别，吹扫捕集由于有浓缩过程，可以提高分析的灵敏度，但可能受样品背景干扰的程度比顶空大，另外捕集阱是具有一定选择性，目前开发的捕集阱主要针对非极性化合物，对于强极性有机物具有残留高的缺点；而顶空方法相对吹扫捕集而言抗背景干扰能力较强，但由于无浓缩过程相对吹扫捕集灵敏度较低。而直接进样法的灵敏度不高，对基质复杂废水进入色谱柱污染色谱柱等的缺点。所以最终选择灵敏度相对较高，可操作性较强的顶空前处理方法。

在仪器的使用上主要有气相色谱、液相色谱和气相色谱/质谱。液相色谱法测定甲醇丙酮，由于其紫外吸收波长较低，低波长基线不易走稳，会产生较大干扰，不利于低浓度样品

的定量分析。对于气相色谱/质谱测定甲醇丙酮虽然增加了定性准确性，但气相色谱/质谱本身的普及率不高，对于分析这两种简单的化合物没有必要。气相色谱由于普及率高，且 FID 检测器对甲醇和丙酮有较强的响应，其定性主要依靠色谱保留时间，在可能产生一定程度上的假阳性结果时，可用双柱定性。

4.2.2 随着经济和检测技术的发展和实际需要，国内实验室已普及了自动顶空和气相色谱等分析测试仪器及设备，并形成了相关的测定能力，这也是此标准方法修订的必要性所在。

4.2.3 本标准适用于地表水、地下水、工业废水、生活污水和海水中甲醇和丙酮的测定，本标准针对上述五种水体进行了方法的适用性研究，结果表明方法的各项指标满足五种水体的要求。

4.3 标准制修订的技术路线

根据标准的主要技术内容制定如下技术路线图（图 1）。

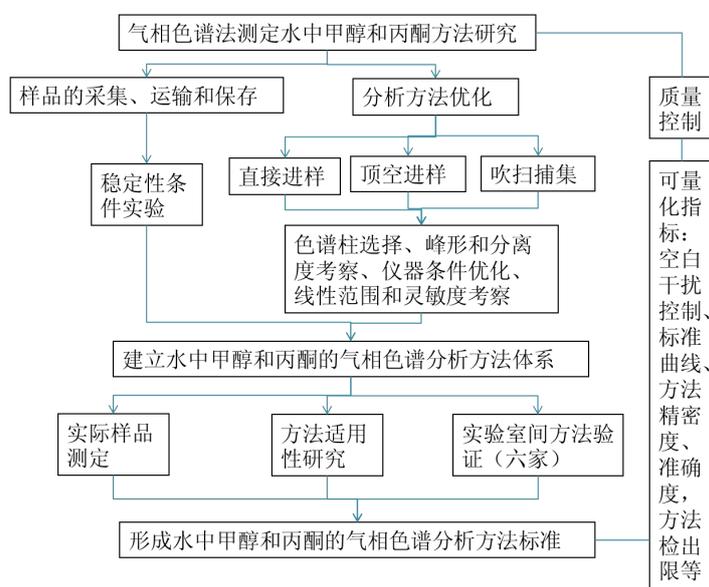


图 1 技术路线图

5 方法研究报告

5.1 方法研究的目标

本标准规定了测定水中甲醇和丙酮的气相色谱法。

(1) 研究建立适用于地表水、地下水、海水、生活污水和工业废水中甲醇和丙酮的测定方法，确定方法的检出限、测定下限、精密度、准确度等参数。

(2) 进行方法验证，确定方法的可行性和适用性。

(3) 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 方法原理

将水样置于有一定液上空间的密闭容器中，水中的甲醇和丙酮就会向容器的液上空间挥发，产生蒸气压。在一定条件下，组分在气液两相达成热力学动态平衡（组分分压服从拉乌尔定律）。取气相样品用带有氢火焰离子检测器（FID）的气相色谱仪进行分析，以色谱保留时间定性，外标法定量，可得组分中在水样的含量。

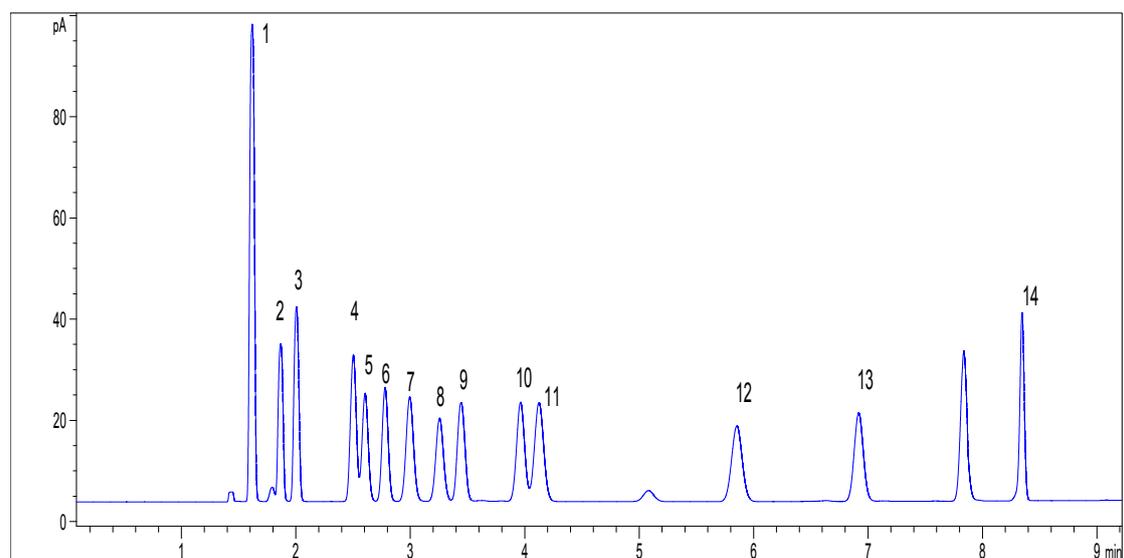
5.3 干扰和消除

本方法最终选择用顶空气相色谱法测定水中甲醇和丙酮，因为甲醇和丙酮作为实验室最常用的有机溶剂，因此本方法的主要产生干扰的环节和因素有：

5.3.1 采样、装运和储存的过程中，甲醇和丙酮会通过采样瓶的密封垫扩散造成污染，可以通过全程序空白进行检验。当发现采样、装运或储存过程确实对样品产生干扰，应仔细查找干扰源，如果确实存在影响分析结果的干扰，需重新进行采样分析。

5.3.2 实验室溶剂、试剂、玻璃器具和其他用于前处理的部件对甲醇和丙酮分析产生的干扰物，可以通过实验室空白进行检验。当发现实验室分析过程确实对样品产生干扰，应仔细查找干扰源，及时消除，至实验室空白检验分析合格后，才能继续进行样品分析。

5.3.3 高浓度样品与低浓度样品交替分析可能会造成干扰，当分析一个高浓度样品后应分析一个空白样品以检验是否出现交叉污染。



说明：出峰顺序：1 正己烷， 2 乙醛， 3 二硫化碳， 4 丙酮， 5 乙酸甲酯， 6 丙烯醛， 7 四氢呋喃， 8 乙酸乙酯， 9 甲醇， 10 二氯甲烷， 11 乙醇， 12 乙腈， 13 正丙醇， 14 丙烯醇。

图 2 14 种化合物分离色谱图

5.3.4 色谱分离时产生的干扰。因为气相色谱自身原因，气相色谱的定性分析主要依据保留时间，本方法选择了最佳色谱条件下实验室中最常用的 12 种溶剂，结果表明在此色谱条件下 14 种化合物基本达到了分离，具体的谱图见图 2。

由图 2 可知，乙酸甲酯、丙烯醛、四氢呋喃、乙酸乙酯这几种化合物出峰时间与甲醇和

丙酮相近,可能产生干扰,同时由于二氯甲烷是实验室最常见的实验干扰物,因此分别分析了这5种试剂对低浓度样品(甲醇和丙酮均为3.9 mg/L)的干扰试验。由图3可知:5000 mg/L以下的四氢呋喃、500 mg/L以下丙烯醛和1000 mg/L以下二氯甲烷对低浓度目标物均无干扰。

而37 mg/L乙酸甲酯对丙酮在有一定的干扰,90 mg/L乙酸乙酯对甲醇在有一定的干扰。

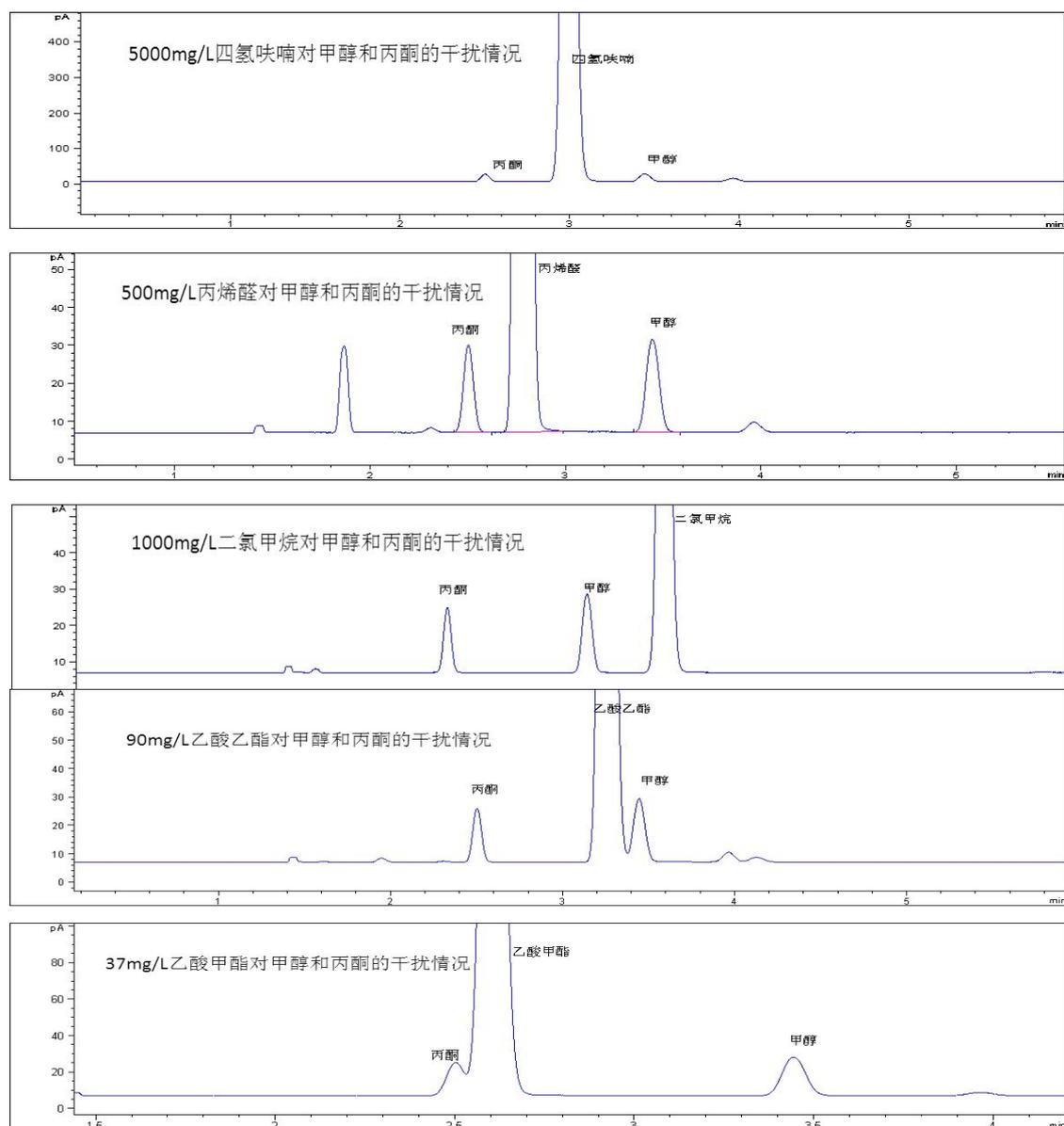


图3 5种试剂对低浓度目标物的干扰试验

针对以上干扰结果,本实验分别考查了低浓度乙酸甲酯对丙酮,低浓度乙酸乙酯对甲醇的干扰实验。由图4可知,当乙酸乙酯浓度低到25 mg/L时,已经对甲醇没有干扰,而乙酸甲酯浓度低到2.0 mg/L时,仍然与丙酮色谱峰无法达到基本分离,说明本方法的最大干扰来自于乙酸甲酯对丙酮的干扰。

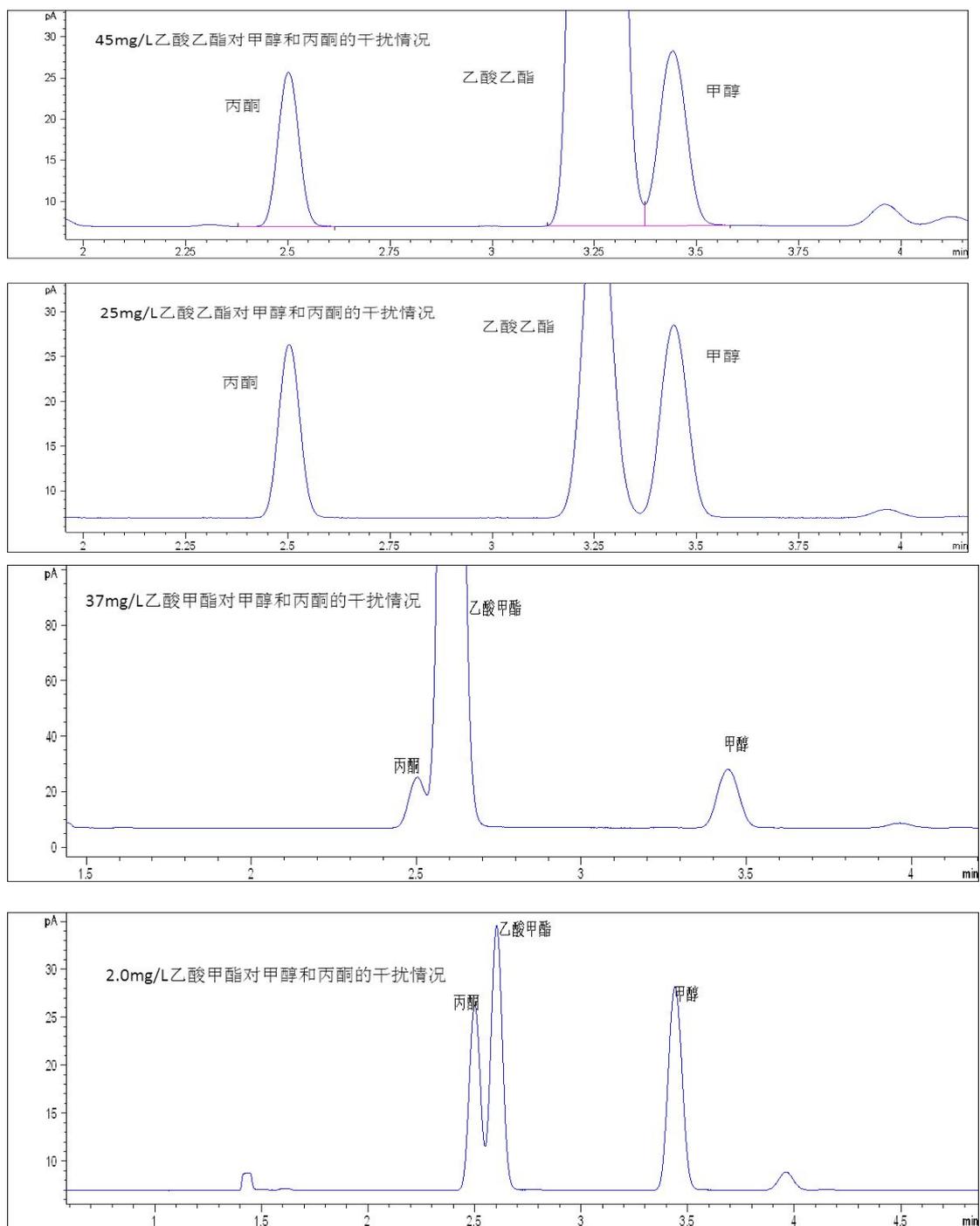


图 4 低浓度乙酸乙酯和乙酸甲酯对目标物的干扰试验

当产生干扰时或需要对目标物定性时，可用另外性质的色谱柱来排除和确认，因此在此色谱分析条件下分析了 DB-624 色谱柱上 14 种常用试剂的分离情况。由图 5 可知，原来在 DB-wax 色谱柱上对目标物的干扰，可在 DB-624 柱上得到很好的分离，但 DB-624 并不能有效分离 14 种物质，此图也从另一个侧面反映了 DB-wax 比 DB-624 柱在分析本方法目标物时优越性。

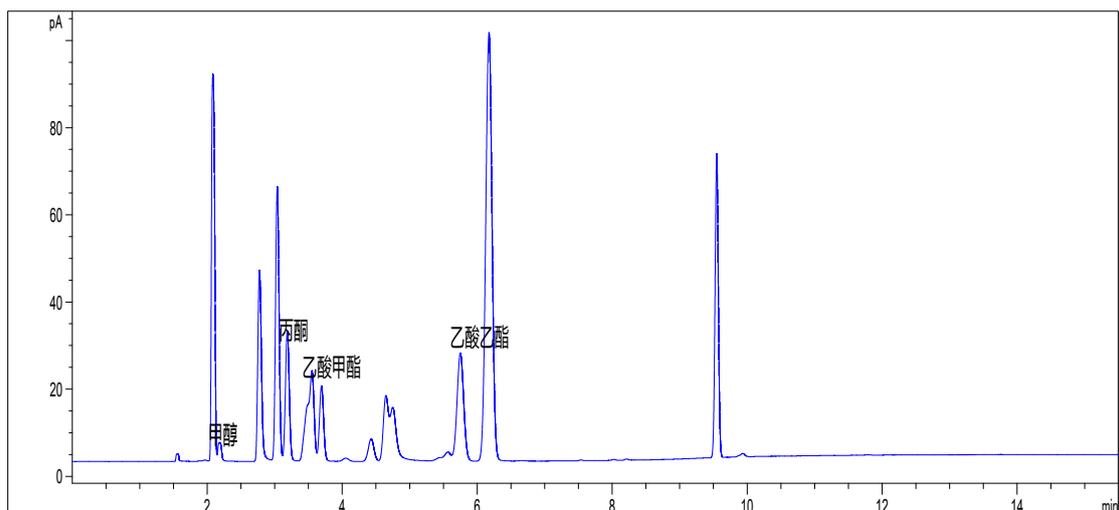


图 5 14 种常用试剂在 DB-624 柱上分离色谱图

由以上实验可得结论：5000 mg/L 以下的四氢呋喃、500 mg/L 以下丙烯醛和 1000 mg/L 以下二氯甲烷对 3.9 mg/L 低浓度目标物无干扰。25 mg/L 以下乙酸乙酯对甲醇没有干扰，乙酸甲酯浓度达到 2.0 mg/L 以下时，丙酮可实现定量分析。

5.4 试剂和材料

除非另有说明，分析时均使用符合国家标准和分析纯试剂和蒸馏水。

5.4.1 空白试剂水

试验用水：二次蒸馏水或纯水设备制备的水。使用前需经过空白试验检验，确认在目标化合物的保留时间区间内没有干扰色谱峰出现或其中的目标化合物低于方法检出限。一般制备后的新鲜试验用水能满足空白试验要求，试验用水需放置在有有机物的房间，用时制备。

当二次蒸馏水或纯水设备制备的水有目标物检出时，需加热煮沸 15 分钟后加盖冷却使用，或者通入惰性气体进行吹扫以去除水中的甲醇和丙酮干扰。再次通过检验无高于方法检出限（MDL）的目标化合物检出方能使用。

5.4.2 试剂

标准分析过程中主要用到的试剂有盐析效应的氯化钠，样品保存时加入的抗坏血酸和盐酸，这三种试剂直接加入样品中，因此考察了这三种试剂的干扰情况。

5.4.2.1 比较了氯化钠分析纯、优级纯和两种纯度下马弗炉高温加热几种情况，结果表明分析纯氯化钠在色谱行为上表现有一些杂质峰，而优级纯氯化钠表现为微量的杂质峰，还比较了两种纯度下马弗炉高温加热几种情况，加热设计为 500℃ 马弗炉加热 2 小时、400℃ 马弗炉加热 2 小时、400℃ 马弗炉加热 4 小时、300℃ 马弗炉加热 4 小时、350℃ 马弗炉加热 6 小时，主要依据为 2000 年以后新出的有机物标准中涉及氯化钠的要求（表 4），结果表明两种纯度下，用本方法的色谱条件几种情况均没有杂质峰和目标物峰。所以从成本、便捷等因素考虑，最终选择分析纯氯化钠，使用前在 500℃ 马弗炉中灼烧 2h，于干燥器中冷却至室温，转移至磨口玻璃瓶中保存。

表 4 有机物标准中涉及氯化钠的要求

标准名称	温度	时间	纯度
水质 黄磷的测定 气相色谱法 HJ 701-2014	400	2h	分析纯
水质 有机氯农药和氯苯类化合物的测定 气相色谱-质谱法 HJ699-2014	400	4h	分析纯
水质 百菌清和溴氰菊酯的测定 气相色谱法 HJ698-2014	400	4h	分析纯
水质 松节油的测定 气相色谱法 HJ696-2014	400	4h	分析纯
水质 酚类化合物的测定 液液萃取/气相色谱法 HJ676-2013	400	4h	分析纯
水质 氯苯类化合物的测定 气相色谱法 HJ621-2011	300	4h	分析纯
水质 挥发性卤代烃的测定 顶空气相色谱法 HJ620-2011	350	6h	优级纯
水质 阿特拉津的测定 高效液相色谱法 HJ587-2010	400	4h	分析纯
水质 多环芳烃的测定 液液萃取和固相萃取高效液相色谱法 HJ478-2009	400	2h	分析纯
土壤和沉积物 丙烯醛、丙烯腈、乙腈的测定 顶空-气相色谱法 HJ679-2013	400	4h	优级纯
土壤和沉积物 挥发性有机物的测定 顶空/气相色谱-质谱法 HJ642-2013	400	4h	优级纯
固体废物 挥发性有机物的测定 顶空/气相色谱-质谱法 HJ643-2013	400	4h	优级纯

5.4.2.2 抗坏血酸 (C₆H₈O₆)、盐酸溶液 (优级纯) 用本方法的色谱条件均没有杂质峰和目标物峰。

5.4.3 标准溶液

标准溶液以简单、易制备、可量值溯源为基础, 本方法的标准比较特殊, 因为本身就作为常用的溶剂作为标准品的溶剂, 所以市售的标准品没有, 只有高纯的试剂标品。这种情况下采用了自配的方式。本方法是测定水中的甲醇和丙酮, 为尽量减少其它杂质的引入, 选择了蒸馏水作为溶剂, 标准品的配置过程如下: 1) 配置单标, 配制标准样品用。在一干净的 2 ml 进样小瓶中预先加入 990 μL 蒸馏水再用微量注射器加入 10.00 μL 甲醇 (农残级或色谱纯), 配置成 7910 μg/ml 的贮备液。在一干净的 2 ml 进样小瓶中预先加入 990 μL 蒸馏水再用微量注射器加入 10.00 μL 丙酮 (农残级或色谱纯), 配置成 7880 μg/ml 的贮备液。2) 配置混标。在一干净的 2 ml 进样小瓶中预先加入 990 μL 蒸馏水, 再用微量注射器分别加入 10.00 μL 甲醇和 1.00 μL 丙酮, 配置成 7910 μg/ml 的甲醇备液和 788 μg/ml 的丙酮储备液, 密封保存。3) 配置标准中间溶液, 取适量标准混合储备液用纯净水稀释配制到适当浓度, 一般甲醇浓度为 791.0 μg/ml、丙酮为 78.8 μg/ml。当天配置。

标准品的配置也可以用称量法, 称量法主要做法两种, 一种为在一干净的 100ml 容量瓶中预先加入 90mL 蒸馏水再滴加入 0.1g 甲醇或丙酮 (农残级或色谱纯) 后定容, 得到 1 mg/ml, 另一种为在一干净的 10 ml 容量瓶中预先加入 9 mL 蒸馏水再滴加入 0.1g 甲醇或丙酮 (农残级或色谱纯) 后定容, 得到 10 mg/ml。

两种标准品的配置, 称量法理论上较准确可量值溯源, 但操作较繁琐, 配置量较多, 不环保。而体积法操作简单易得, 配置量较小, 环保, 存放方便等优点, 当目标物纯度达到要求时, 分别比较了两种配置方式的浓度差异, 经多次试验结果表明两种配置方式浓度偏差在 2% 范围内。

标准品最直接有效的得到方式是购买有证标物,联系商业公司专门配置。商业公司回复,可以定制相关标准品,因此购买市售有证标准溶液也是有效途径之一。

目前购买的标准溶液要求在 4℃ 以下避光保存,使用前恢复至室温,混匀。因此不管哪种方式得到的标准品建议在 4℃ 以下避光保存。

5.4.4 气体

氮气(高纯),纯度 $\geq 99.999\%$;或氦气,纯度 $\geq 99.999\%$;氢气,纯度 $\geq 99.999\%$;空气,普通压缩空气或高纯空气。

5.5 仪器和设备

除非另有说明,分析时均使用符合国家标准 A 级玻璃量器。

5.5.1 采样瓶

《水质采样 样品的保存和管理技术规定》(HJ 493-2009)和《地表水和污水监测技术规范》(HJ/T 91-2002)均规定了挥发性有机化合物用至少 1L 的玻璃瓶采样,没有规定是否是棕色瓶;而《水质 挥发性有机物的测定 吹扫捕集气相色谱质谱法》(HJ 639-2012)规定采样瓶为 40mL 棕色玻璃瓶,具硅橡胶-聚四氟乙烯内衬螺旋盖,该瓶为常用的吹扫捕集自动进样器样品瓶,与 1L 的采样瓶相比,该瓶体积小,密封性高、保存和运输较为方便,本标准单次测定水样所需体积为 10mL,40mL 棕色采样瓶即可满足体积要求,因此本标准采用 40mL 棕色采样瓶。目前市场上也有其他体积规格的吹扫捕集进样瓶,只要体积大小、密封性满足分析要求,也可使用。

5.5.2 气相色谱仪:配置氢火焰检测器(FID)。

气相色谱仪目前全国监测的普及率已经很高了,而且氢火焰检测器是标准配置。

5.5.3 自动顶空装置。

系统须能保持样品在高温状态,确保不同样品类型和顶部空间的平衡重现性;能将顶空有代表性的样品精确地传输到气相色谱的毛细柱里,而不会影响色谱和检测器。混合样品至少 2min。在室温下将样品瓶放到进样器样品盘上。每个样品可以加热到 90℃ 并且平衡 50min 以上。在平衡阶段每个样品振动混合至少 50min。每个样品瓶用惰性气体加压。传输线温度按制造商用法说明设置。

目前市场上的自动顶空装置基本能达到要求。

5.5.4 色谱柱选择:

甲醇和丙酮作为最常用的有机试剂和溶剂在气相色谱分析中是比较容易的,但是为了更好的峰型和分离,对于这两种强极性溶剂,理论上是强极性柱分离较好。实验分析了三种实验室常用不同极性的色谱柱分离甲醇和丙酮实验。由图 6 可见:同等条件下、三种色谱柱对甲醇和丙酮都可以分离,但 DB-5 的分离较差, DB-624 柱和 DB-WAX 柱能分离的较好。又分析了实验室内常见有机试剂的干扰实验,结果见 5.3 干扰与消除,结果表明对本标准目标化合物而言, DB-WAX 有更好的抗干扰能力,这也符合理论上强极性柱分离极性化合物较好的原理,而 DB-624 柱作为有效地补充可以为甲醇和丙酮的监测提供更有效的准确定量分析。

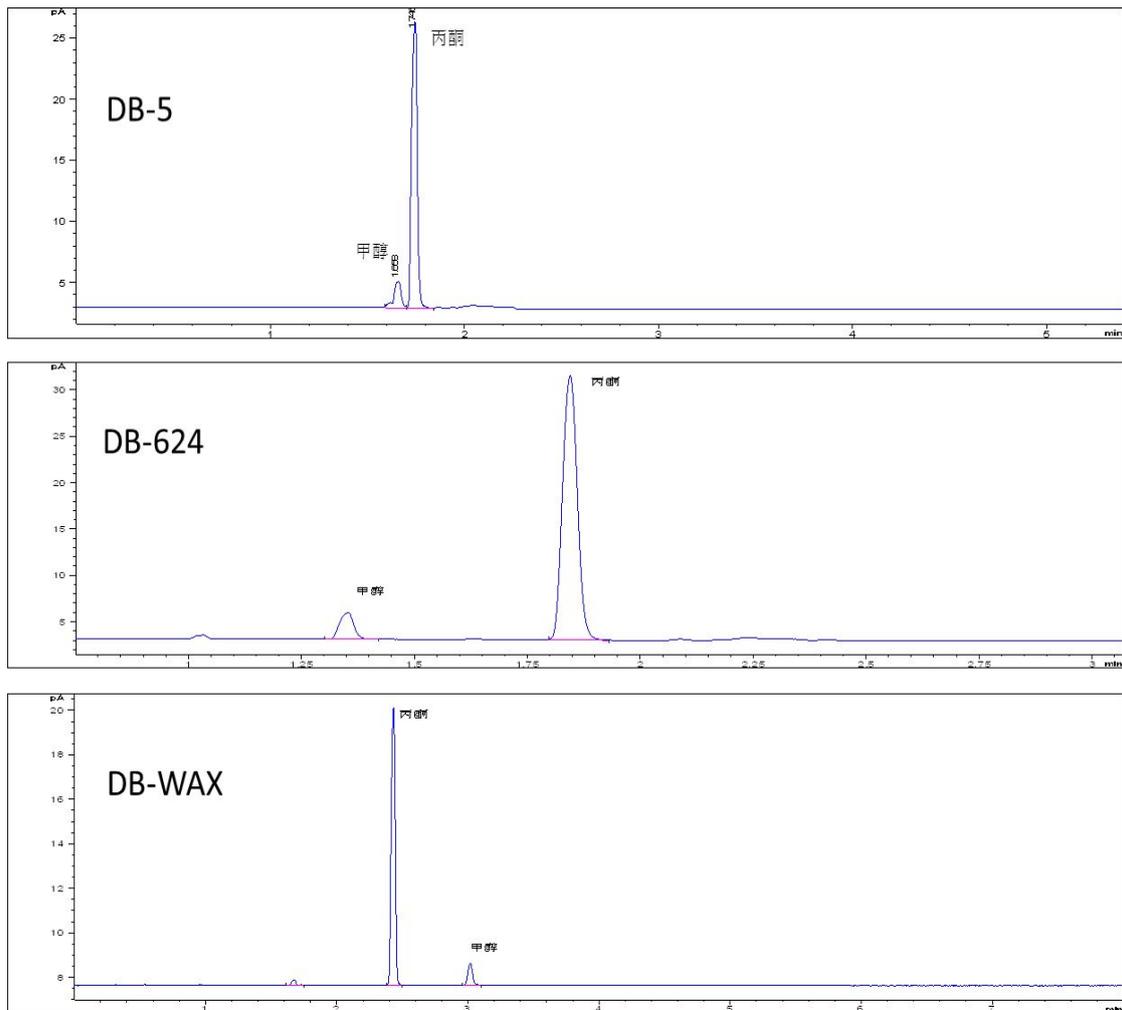


图 6 不同类型色谱柱对甲醇和丙酮的色谱分离试验

5.6 样品

5.6.1 样品的采集

采样前，向采样瓶中加 25mg 抗坏血酸，地表水和污水样品采集按照 HJ/T 91 的相关规定执行，地下水样品采集按照 HJ/T164 的相关规定执行，海水样品按照 GB 17378.3 的相关规定执行。每批样品应带一个运输空白和全程序空白。样品分析后，会出现需要复测的情况，取样后采样瓶液相上部存在空间，其中的气体可能对测定产生干扰，当样品需要再次取样时，为确保数据的准确，应从另外一瓶未开封的样品瓶中取样，因此现场需采集平行双样。

5.6.2 样品保存

水中挥发性有机物的保存一般考虑加入酸做固定剂、加还原性酸消除余氯干扰、运输、保存期限等方面。我国 HJ/T91 规定，挥发性有机物采样需要用 (1+10) HCl 固定使 pH=2，如有余氯时每 1000ml 水样中加 0.01~0.02g 抗坏血酸去除余氯，样品于 0~4℃ 低温避光保存，但是样品的保存期只有 12h，保存期限过短实际工作很难操作；EPA524.2 中规定用 2 滴(1+1)

盐酸来固定样品，如有余氯时每 40ml 水样中加 25mg 抗坏血酸去除余氯；EPA524.3，分析对象为地表水、地下水和和饮用水等清洁水样，采样保存方法为：采样前在实验室内先向 40ml 采样瓶中加入 25mg 抗坏血酸和 200mg 马来酸，采集水样后测其 pH 应为 2，样品采集 48h 内不能超过 10℃，实验室内须在≤6℃条件下保存，样品存放区域应避免有机溶剂和光线直射。样品在采样后 14d 内分析；EPA 624，分析对象为工业废水，采样保存方法为：(1+1) 盐酸调节 pH 至 2 左右，如果样品含余氯，每 40mL 水样中加入 10mg 硫代硫酸钠，全程冷藏，14 天内分析。如果样品加盐酸溶液后有气泡产生，需重新采样，重新采集的样品不加盐酸溶液保存，样品标签上需注明未酸化，24h 内完成该样品分析。该规定是参照了 EPA524.3 的要求。如果水样中总余氯超过 5mg/L，应先按 HJ 586 附录 A 的方法测定总余氯后，再确定抗坏血酸的加入量。在 40mL 样品瓶中，总余氯每超过 5mg/L，需多加 25mg 抗坏血酸。该规定是参照了 HJ 493-2009 的要求^[41]。

综合上述方法，结合实际工作情况，本编制组分别试验了地表水、地下水和海水三种水体的基体样品加标稳定性实验，甲醇和丙酮加标分别为 7.9mg/L、79mg/L 两种浓度，配置完成的样品用 40ml 的样品瓶密封保存，分别设置了中性和酸性 (pH≤2)、有无加抗坏血酸、0~4℃低温或常温保存条件下 15 天样品损失情况。结果表明在 pH≤2、0~4℃低温条件下存放 15 天的两个浓度水平的三种水体的甲醇丙酮样品损失较少。符合存放要求。

结论：在水样中加入 (1+1) 盐酸调节 pH≤2 在实际工作中容易操作；对于余氯的消除，本实验国内常使用抗坏血酸，马来酸不常用；运输过程需冷藏，因此本标准最终拟规定样品保存如下：采样前，向采样瓶中加 25mg 抗坏血酸，加入适量盐酸溶液，使样品 pH≤2，不留有上部空间拧紧瓶塞，贴上标签，立即放入冷藏箱中冷藏运输，样品运回实验室后，应立即在 4℃以下保存，14d 内完成分析，样品存放区域应无有机物干扰。

5.7 分析步骤

5.7.1 气相色谱仪器参考条件

程序升温：50℃（保持 6min） $\xrightarrow{5^\circ\text{C}/\text{min}}$ 100℃（保持 2 min） $\xrightarrow{5^\circ\text{C}/\text{min}}$ 200℃；进样口温度：200℃；检测器温度：280℃；载气流量：5.0 mL/min；分流比：3：1 或根据仪器条件。

甲醇丙酮是沸点较低比较易挥发的有机溶剂，在 50℃柱温条件 3.5 分钟目标物就分析完成，进样口温度不低于传输线温度一般挥发性有机物 160 以上就可以了。此推荐条件是当分析复杂废水样品时避免交差污染时设置。

5.7.2 顶空参数的选择

加热平衡温度：80℃；加热平衡时间：30 min；取样针温度：100℃；传输线温度：110℃；进样体积：1.0 ml（或根据仪器参数设置进样时间）；其他按制造商说明进行设置。本实验在平衡温度、加热平衡时间、取样针温度、传输线温度、盐析效应等关键参数方面均进行了实验优化。

5.7.2.1 平衡温度

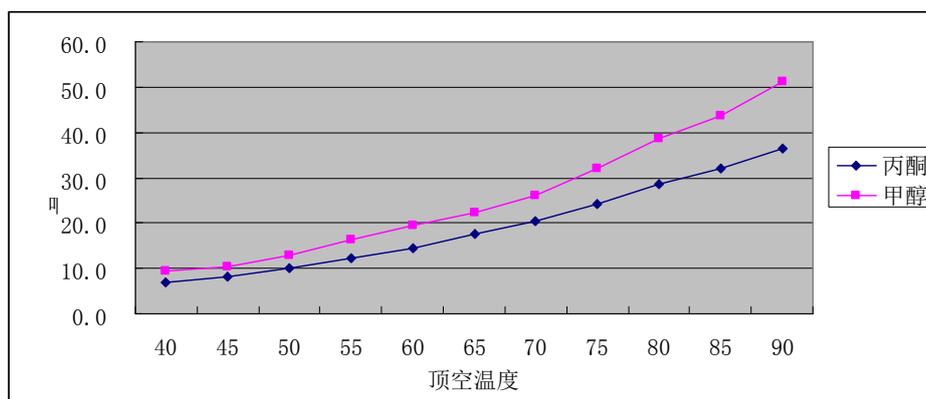


图 7 平衡温度试验 (n=7)

表 5 平衡温度试验 (n=7) 数据

温度 (°C)	化合物	峰面积							平均值	标准偏差	相对标准偏差
		1	2	3	4	5	6	7			
40	丙酮	6.9	6.7	6.8	6.9	6.5	7.0	6.9	6.8	0.17	0.025
	甲醇	8.7	9.4	9.5	9.3	9.4	10.4	9.1	9.4	0.52	0.055
45	丙酮	8.5	7.9	7.9	8.3	7.6	8.0	8.4	8.1	0.32	0.040
	甲醇	11.8	10.5	10.0	10.6	9.9	10.2	9.8	10.4	0.69	0.066
50	丙酮	10.5	10.2	9.7	9.8	10.2	10.2	10.2	10.1	0.27	0.027
	甲醇	14.4	12.7	13.2	12.4	12.4	12.2	13.9	13.0	0.84	0.065
55	丙酮	11.5	11.0	12.1	12.2	12.6	12.9	12.4	12.1	0.65	0.054
	甲醇	16.6	15.6	15.1	14.9	16.8	15.6	18.8	16.2	1.35	0.083
60	丙酮	14.1	14.6	14.8	14.0	14.7	15.1	14.7	14.6	0.39	0.027
	甲醇	17.5	18.5	18.7	20.8	18.6	22.6	20.2	19.6	1.74	0.089
65	丙酮	16.8	16.6	17.2	17.3	17.5	18.1	18.7	17.5	0.73	0.042
	甲醇	21.7	23.5	22.6	22.5	21.8	22.0	22.3	22.3	0.61	0.027
70	丙酮	21.7	19.9	20.5	20.3	21.2	18.5	21.3	20.5	1.08	0.053
	甲醇	25.7	26.4	25.7	26.0	25.5	26.1	26.2	25.9	0.32	0.012
75	丙酮	24.3	23.6	24.8	25.0	23.4	24.2	25.0	24.3	0.65	0.027
	甲醇	33.6	30.4	31.6	30.6	33.0	33.1	32.2	32.1	1.26	0.039
80	丙酮	27.5	28.3	28.2	28.9	28.9	28.5	29.3	28.5	0.59	0.021
	甲醇	39.1	38.2	38.8	38.3	38.6	38.4	39.1	38.6	0.37	0.010
85	丙酮	32.2	31.9	32.9	31.3	31.6	32.1	32.1	32.0	0.50	0.016
	甲醇	44.6	43.5	42.3	44.8	43.1	43.8	44.3	43.8	0.89	0.020
90	丙酮	36.5	37.2	36.7	37.8	36.2	35.2	36.2	36.5	0.82	0.023
	甲醇	50.3	49.2	51.3	51.3	52.7	51.8	51.9	51.2	1.15	0.022

配制含丙酮 2.5 mg/L, 甲醇 25 mg/L 的水样, 在此浓度下, 对平衡温度 40°C、45°C、50°C、55°C、60°C、65°C、70°C、75°C、80°C、85°C、90°C 进行了试验, 考察不同平衡温度对响应值的影响如图 7。

结果表明，丙酮和甲醇的响应值随温度的上升而很明显的增加，考虑到手动顶空的实际操作情况及水加热到 85℃后有大量水气进入气相也会对气相有影响，且顶空瓶的压力较大，易造成爆破，因此，我们选择顶空温度 80℃作为我们最佳顶空温度。

5.7.2.2 平衡时间

配制含有丙酮 2.5 mg/L，甲醇 25 mg/L 的水样，在此浓度下，设置平衡温度 80℃，对平衡时间 5、10、15、20、25、30、35、40、45、50、55、60min 进行了试验，考察平衡时间对响应值的影响。

结果表明，增加平衡时间，有利于响应值的增加，平衡时间在 20min 之后响应值增幅减缓，在平衡 30min 之后响应值大小几乎不变。基本都已经达到动态平衡，增加平衡时间对响应值影响不大，在考虑检测效率及提高重复性情况下，确定平衡时间为 30min。平衡时间对响应值的影响结果见图 8。原始数据见表 6。

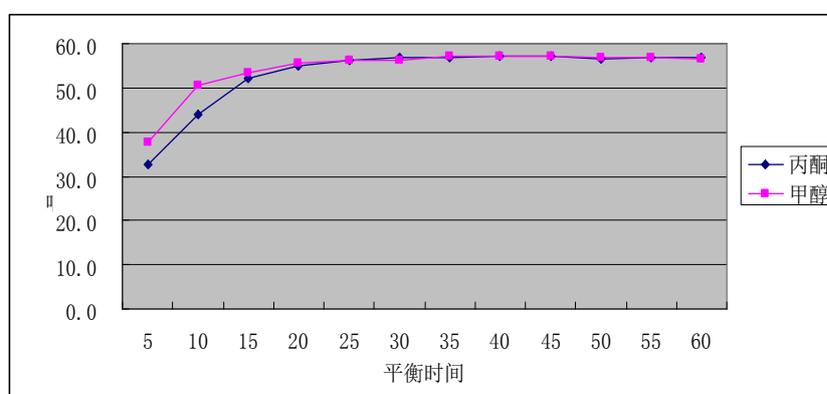


图 8 平衡时间试验 (n=7)

表 6 平衡时间试验 (n=7)

平衡时间	化合物	峰面积							平均值	标准偏差	相对标准偏差
		1	2	3	4	5	6	7			
5min	丙酮	30.4	32.9	32.4	24.5	26.8	27.3	25.7	32.6	3.32	0.10
	甲醇	38.7	40.0	41.2	32.5	33.3	35.7	34.3	37.8	3.44	0.09
10min	丙酮	39.7	39.6	37.0	39.8	37.6	36.8	43.5	44.0	2.32	0.05
	甲醇	48.5	50.3	50.3	49.7	46.9	47.9	48.8	50.6	1.27	0.03
15min	丙酮	51.5	51.8	52.9	52.8	52.3	51.2	52.9	52.0	0.71	0.01
	甲醇	51.5	50.9	51.6	51.5	53.3	52.2	51.8	53.4	0.76	0.01
20min	丙酮	56.1	55.0	54.1	54.9	54.9	55.0	54.1	54.8	0.68	0.01
	甲醇	54.3	54.5	53.4	58.4	54.0	53.7	55.1	55.5	1.69	0.03
25min	丙酮	56.9	54.6	56.3	57.5	56.3	55.9	56.0	56.1	0.90	0.02
	甲醇	57.9	57.0	54.0	54.0	56.4	55.7	56.7	56.3	1.49	0.03
30min	丙酮	57.3	55.8	55.8	57.2	56.7	57.2	56.4	57.0	0.65	0.01
	甲醇	56.1	55.4	59.4	56.3	59.0	58.3	56.8	56.2	1.56	0.03

续表 6 平衡时间试验 (n=7)

平衡时间	化合物	峰面积							平均值	标准偏差	相对标准偏差
		1	2	3	4	5	6	7			
35min	丙酮	56.3	57.8	57.9	54.9	56.3	57.0	55.6	57.0	2.51	0.04
	甲醇	57.7	57.1	55.2	55.4	54.9	63.6	57.7	57.1	2.99	0.05
40min	丙酮	55.6	56.5	57.2	57.2	57.6	56.2	56.9	57.1	0.69	0.01
	甲醇	56.5	60.4	55.9	58.6	58.4	55.2	56.6	57.1	1.82	0.03
45min	丙酮	57.1	56.5	56.8	56.8	58.0	56.0	57.0	57.0	0.61	0.01
	甲醇	58.4	57.4	57.1	55.5	62.0	55.7	54.0	57.1	2.58	0.05
50min	丙酮	57.0	58.0	56.8	57.6	57.8	55.5	56.6	56.6	0.86	0.02
	甲醇	56.3	56.5	56.2	55.3	58.0	55.0	56.2	56.7	0.97	0.02
55min	丙酮	57.0	58.1	57.2	57.6	57.3	56.5	56.7	56.8	0.54	0.01
	甲醇	56.3	56.2	56.4	55.3	57.5	55.7	56.7	56.8	0.70	0.01
60min	丙酮	57.0	58.2	57.2	57.3	57.5	56.7	56.9	56.9	0.49	0.01
	甲醇	56.3	57.5	56.6	55.3	56.5	57.4	56.8	56.6	0.74	0.01

5.7.2.3 盐析效应

水相中加入一定的盐，改变了溶液中的离子强度，有利于挥发性有机物挥发至气相，10mL 水体中氯化钠加入量为 4g 接近饱和氯化钠饱和溶液。

取含有丙酮 2.5 mg/L，甲醇 25 mg/L 的水样 10ml，在水样中分别添加 0.5g-4.0g 的氯化钠固体，并在最佳顶空温度和平衡时间条件下测定丙酮和甲醇的峰面积。原始数据见表 7，盐析效应对响应值趋势图见图 9。对比添加不同质量氯化钠的混标的峰面积，可知丙酮相对于甲醇更易受到盐浓度的影响。当添加量达到 3.5g 和 4.0g 时 2 个目标物的响应达到最大并趋于稳定。对于海水工业废水样品，一般海水含盐量在 3%~4%左右，糖精行业废水含盐量 11.9%左右，在 10mL 海水、糖精行业废水加入 3.5g 氯化钠基本已经达到了过饱和，因此最终选择添加氯化钠 3.5g/10ml 为最佳加盐量。

在海水、糖精行业废水进行了精密度和准确度试验，结果见表 8，数据显示三个浓度水平的相对标准偏差 3.97%-18.9%之间，加标回收率在 69.6%~124%之间，加标回收率平均值在 82.3%-110%之间，能够满足试验要求。

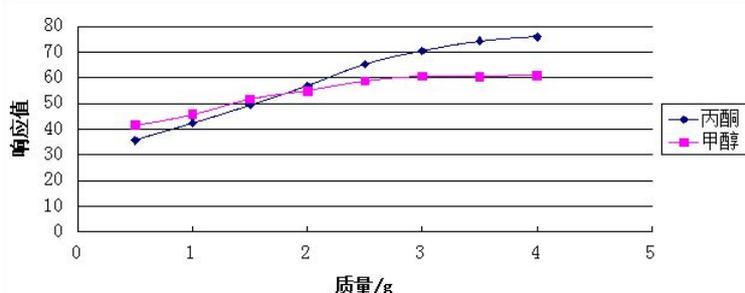


图 9 盐析效应试验 (n=7)

表 7 盐析效应试验 (n=7)

质量 /10ml (g)	化合物	峰面积							平均值	标准偏差	相对标准偏差
		1	2	3	4	5	6	7			
0.5	丙酮	35.7	35.9	36.5	35.8	35.9	34.7	35.4	35.7	0.55	0.015
	甲醇	43.0	43.2	42.8	40.9	41.1	38.6	41.9	41.6	1.62	0.039
1	丙酮	41.8	42.8	43.3	42.0	42.9	42.9	41.7	42.5	0.64	0.015
	甲醇	43.9	43.9	45.0	47.1	46.8	47.4	46.7	45.8	1.52	0.033
1.5	丙酮	49.5	48.8	49.2	50.2	50.1	49.1	48.8	49.4	0.58	0.012
	甲醇	52.5	51.6	52.8	51.4	51.7	51.4	51.0	51.8	0.64	0.012
2	丙酮	57.6	57.3	57.5	56.1	56.5	57.1	56.7	57.0	0.56	0.010
	甲醇	54.3	54.7	55.0	56.3	54.9	54.7	54.7	54.9	0.64	0.012
2.5	丙酮	65.3	65.7	66.1	64.3	66.2	66.6	62.0	65.2	1.59	0.024
	甲醇	59.3	59.8	57.2	58.7	59.4	58.3	58.5	58.7	0.87	0.015
3	丙酮	67.8	68.0	70.8	72.0	73.3	70.5	71.0	70.5	2.00	0.028
	甲醇	61.2	61.4	61.3	61.3	61.2	59.2	59.4	60.7	0.97	0.016
3.5	丙酮	74.6	72.9	74.2	74.6	73.9	75.7	75.1	74.4	0.89	0.012
	甲醇	61.1	62.0	58.5	59.0	61.1	60.1	61.5	60.5	1.31	0.022
4	丙酮	77.7	75.9	76.1	75.2	75.4	74.4	77.6	76.0	1.23	0.016
	甲醇	63.7	62.3	60.1	61.4	59.7	59.5	59.8	60.9	1.60	0.026

表 8 海水、工业废水 精密度准确度统计数据

化合物名称	样品类型	加标水平 (mg/L)	加标回收率 (%)						平均值 加标回收率 (%)	相对标准偏差 (%)
			第一次	第二次	第三次	第四次	第五次	第六次		
甲醇	工业 废水 加标	0.79	96.2	124	115	122	113.9	87.3	110	13.4
		7.91	101	101	94.3	85.1	100	87.4	94.9	7.60
		39.5	90.8	97.6	85.3	92.2	85.4	89.9	90.2	5.11
	海水 加标	0.79	92.4	98.7	86.1	96.2	97.5	87.3	93.0	5.76
		7.91	103	106	104	100	105	92.5	102	4.91
		39.5	96.1	87.9	93.4	101	92.9	95.5	94.4	4.55
丙酮	工业 废水 加标	0.079	75.9	75.9	75.9	88.6	101	75.9	82.3	12.9
		0.79	84.8	89.9	69.6	81.0	119	83.5	88.0	18.9
		3.94	81.7	91.6	89.8	85.0	72.3	96.7	86.2	9.93
	海水 加标	0.079	98.7	104	105	87.3	91.1	96.2	97.0	7.18
		0.79	104	100	93.7	91.1	105	100	98.9	5.57
		3.94	97.2	101	89.3	96.2	94.4	98.0	95.9	3.97

5.7.2.4 取样针温度、传输线温度

取样针温度、传输线温度对响应值并没有决定性作用，取样针温度、传输线温度会对测定的稳定性有影响，取样针温度、传输线温度的设置主要考虑和顶空平衡温度的影响，使气体在取样针到气相没有冷点产生，因此传输线温度高于取样针温度，取样针温度高于顶空平衡温度，且为尽量避免水汽凝结在管路，因此最终设置取样针温度：100℃；传输线温度：110℃。在该条件下，高浓度的样品进样后残留也达到了最小。

5.7.3 校准曲线

EPA524.2 规定曲线最低点应为目标化合物检出限浓度的 2 倍-10 倍，取六个顶空瓶，分别称取 3.5g 氯化钠于各项空瓶中，缓慢加入 10ml 蒸馏水，再分别加入 0.0 μL、10.0μL、50.0μL、100.0μL 标准混合中间液（4.5）和 25.0μL、50.0μL 标准混合中间液（4.4），配置成甲醇的标准系列浓度为得到 0.00mg/L、0.79mg/L、3.95mg/L、7.91mg/L、19.6mg/L 和 39.5mg/L 使用液，配置成丙酮的标准系列浓度为得到 0.00mg/L、0.08mg/L、0.39mg/L、0.79mg/L、1.96mg/L 和 3.94mg/L 使用液。（此为参考浓度序列），现配现用。

在试验过程中发现，甲醇校准曲线浓度达到 1600mg/L 时，相关系数仍然大于 0.998，丙酮校准曲线浓度达到 160mg/L 时，相关系数仍然大于 0.995，仍能得到好的线性，但是由于进样浓度较高，甲醇浓度达到 1600mg/L 时，丙酮浓度达到 160mg/L 时仪器的响应值达到较高水平，系统就容易有残留，紧接着分析的空白试验会有少量目标物被检出，需重复分析几次空白试验方能进行后续试验。编制组推荐的校准曲线范围基本可以满足地表水、地下水、海水、生活污水和较低工业废水的测定，如遇到高浓度样品，建议适当稀释后进样，稀释后样品响应值在校准曲线范围内。

甲醇丙酮由于其易挥发的特点，标准曲线的配制需尽量减少组分挥发的环节，比较用容量瓶配制后转移至顶空瓶和将标准溶液直接注入顶空瓶实验室用水中立即压盖密封两种配制方法，结果发现，来自同一瓶容量瓶的标准溶液，即使配制后立即转移至顶空瓶，平行几次的测定结果仍会出现明显的差异，且有损失。而直接将标准溶液注入顶空瓶水中立即压盖密封，虽然配制后只能使用一次，但测定结果稳定，没有损失，优于前者。因此编制组建议标准曲线配制时直接将标准溶液注入顶空瓶水中压盖密封。

用气相色谱仪测量系列浓度的目标物标准溶液的峰面积，以含量对应其峰高或峰面积绘制校准曲线，用最小二乘法建立校准曲线。建立线性校准曲线的相关系数大于 0.995，且至少采用 6 个浓度点进行校准。得到标准样品的色谱图 10。

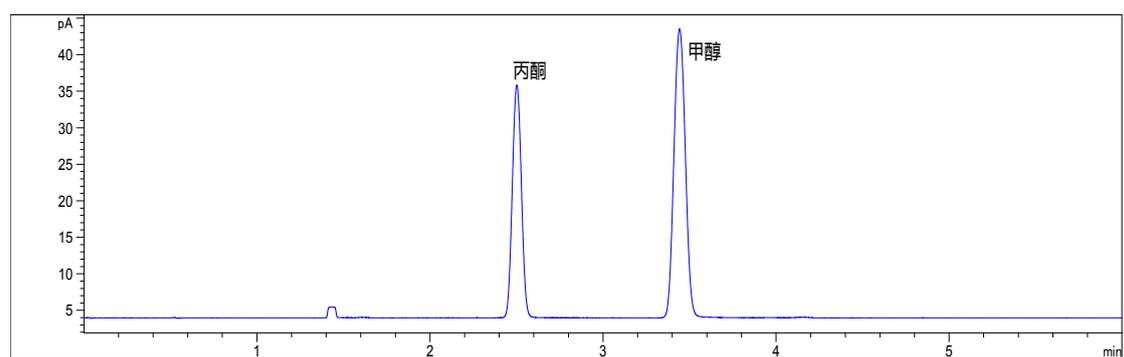


图 10 39mg/L 甲醇和 3.9mg/L 丙酮的标准气相色谱图

5.7.4 检出限

按照《环境监测分析方法标准制修订技术导则》（HJ 168-2010）的相关规定，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： $MDL=S \cdot t(n-1)$

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。测定下限为 4 倍检出限。

在最佳仪器参数条件下选取甲醇 0.39 mg/L, 丙酮 0.039 mg/L 作为本实验检出限测定浓度, 结果如下表 9, 由表可知甲醇丙酮测试的平均值与计算出的 MDL 比值大于 5 倍, 故重新选择甲醇 0.19 mg/L, 丙酮 0.019 mg/L 的重新测试 7 次, 数据见表 10。由表可知甲醇丙酮测试的平均值与计算出的 MDL 比值均在 3-5 倍之间, 符合 HJ 168-2010 要求, 所以本实验室测定的甲醇的检出限为 0.05 mg/L, 测定下限为 0.20 mg/L。丙酮的检出限为 0.006 mg/L, 测定下限为 0.024 mg/L。

表 9 甲醇 0.39 mg/L, 丙酮 0.039 mg/L 测试数据

化合物名称	测定值 (mg/L)							\bar{x}_i	S_i	t 值	检出限
	1	2	3	4	5	6	7				
丙酮	0.036	0.039	0.039	0.039	0.036	0.039	0.042	0.039	0.002	3.143	0.006
甲醇	0.369	0.411	0.390	0.390	0.390	0.369	0.390	0.387	0.014	3.143	0.045

表 10 甲醇 0.19 mg/L, 丙酮 0.019 mg/L 测试数据

化合物名称	测定值 (mg/L)							\bar{x}_i	S_i	t 值	检出限
	1	2	3	4	5	6	7				
丙酮	0.021	0.023	0.020	0.020	0.025	0.020	0.021	0.021	0.002	3.143	0.006
甲醇	0.190	0.187	0.167	0.185	0.221	0.190	0.185	0.189	0.016	3.143	0.050

虽然本实验室的检出限较低, 但考虑到各家实验室的自动顶空仪器的差异和水平, 编制组询问实验室的自动顶空仪器和平时分析的状况, 最终编制组还是最终选择配制浓度为甲醇 0.39mg/L、丙酮0.039mg/L作为检出限的测定浓度。

5.7.5 精密度

课题组选择实验用水、地表水、地下水、生活废水、工业废水和海水实际样品进行相应浓度的加标, (地表水点位为盱眙淮河大桥, 地下水点位为官滩镇官滩中学, 生活废水点位为南京帝斯曼东方化工己内酰胺生活废水、工业废水点位为南京帝斯曼东方化工己内酰胺工业废水, 海水点位为丹顶鹤保护区沿海岸) 配制加标甲醇浓度为 0.79mg/L、7.9mg/L、39.0mg/L 和丙酮浓度为 0.079mg/L、0.79mg/L、3.90mg/L 的加标样品, 每个浓度水平各 6 份平行样进行全过程分析, 将上述各浓度水平的 6 次测定结果计算平均值、标准偏差和相对标准偏差。各实验数据如下表 11-13。

结论: 由表 11-13 可以看出, 甲醇三个浓度相对标准偏差在 1.30-8.72%之间, 丙酮三个浓度相对标准偏差在 1.98-10.9%之间。符合精密度质控要求。

表 11 低浓度精密度实验原始数据

化合物名称	样品类型	测定值(mg/L)						平均值(mg/L)	标准偏差(mg/L)	相对标准偏差(%)
		第一次	第二次	第三次	第四次	第五次	第六次			
甲醇	蒸馏水加标	0.75	0.75	0.76	0.77	0.75	0.77	0.76	0.010	1.30
	地表水加标	0.75	0.71	0.77	0.72	0.79	0.75	0.75	0.030	4.00
	地下水加标	0.72	0.78	0.72	0.79	0.75	0.78	0.76	0.031	4.15
	生活污水加标	0.67	0.71	0.63	0.73	0.64	0.79	0.70	0.061	8.72
	工业废水	1.26	1.34	1.16	1.29	1.23	1.18	1.24	0.068	5.45
	工业废水加标	2.02	2.32	2.07	2.25	2.13	1.87	2.11	0.162	7.68
	海水加标	0.73	0.78	0.68	0.76	0.77	0.69	0.74	0.042	5.76
丙酮	蒸馏水加标	0.075	0.073	0.074	0.076	0.078	0.079	0.076	0.002	3.05
	地表水加标	0.078	0.072	0.069	0.079	0.082	0.070	0.075	0.005	7.16
	地下水加标	0.070	0.078	0.080	0.068	0.072	0.080	0.075	0.005	7.12
	生活污水加标	0.078	0.073	0.066	0.071	0.072	0.056	0.069	0.008	10.9
	工业废水	3.12	3.28	3.17	3.01	3.18	3.01	3.13	0.105	3.37
	工业废水加标	3.18	3.34	3.23	3.08	3.26	3.07	3.19	0.105	3.30
	海水加标	0.078	0.082	0.083	0.069	0.072	0.076	0.077	0.006	7.18

表 12 中浓度精密度实验原始数据

化合物名称	实验室号	测定值(mg/L)						平均值(mg/L)	标准偏差(mg/L)	相对标准偏差(%)
		第一次	第二次	第三次	第四次	第五次	第六次			
甲醇	蒸馏水加标	7.65	7.57	7.79	7.64	7.76	7.89	7.72	0.118	1.52
	地表水加标	7.69	7.21	7.89	7.23	7.77	7.95	7.62	0.325	4.27
	地下水加标	7.83	7.13	7.57	7.72	7.37	7.19	7.47	0.285	3.82
	生活污水加标	7.09	7.11	6.68	7.23	7.67	6.26	7.01	0.484	6.91
	工业废水	1.26	1.34	1.16	1.29	1.23	1.18	1.24	0.068	5.45
	工业废水加标	9.28	9.31	8.62	8.02	9.17	8.09	8.75	0.593	6.77
	海水加标	8.13	8.41	8.23	7.89	8.28	7.32	8.04	0.395	4.91
丙酮	蒸馏水加标	0.78	0.76	0.74	0.76	0.80	0.80	0.77	0.023	2.98
	地表水加标	0.74	0.8	0.78	0.8	0.82	0.78	0.79	0.027	3.47
	地下水加标	0.81	0.7	0.82	0.79	0.74	0.82	0.78	0.049	6.33
	生活污水加标	0.64	0.79	0.77	0.75	0.72	0.63	0.72	0.067	9.41
	工业废水	3.12	3.04	3.07	3.01	3.18	3.01	3.07	0.067	2.19
	工业废水加标	3.79	3.75	3.62	3.65	4.12	3.67	3.77	0.184	4.90
	海水加标	0.82	0.79	0.74	0.72	0.83	0.79	0.78	0.044	5.57

表 13 高浓度精密度实验原始数据

化合物名称	实验室号	测定值(mg/L)						平均值(mg/L)	标准偏差(mg/L)	相对标准偏差(%)
		第一次	第二次	第三次	第四次	第五次	第六次			
甲醇	蒸馏水加标	37.9	37.7	36.9	36.9	36.7	37.7	37.3	0.546	1.46
	地表水加标	35.7	36.9	35.9	35.7	36.8	36.9	36.3	0.611	1.68
	地下水加标	36.9	37.9	35.8	36.9	35.8	36.9	36.7	0.798	2.18
	生活污水加标	32.7	33.7	35.8	33.9	32.8	38.0	34.5	2.046	5.93
	工业废水	1.26	1.34	1.16	1.29	1.23	1.18	1.24	0.068	5.45
	工业废水加标	37.1	39.9	34.9	37.7	35.0	36.7	36.9	1.880	5.10
	海水加标	37.9	34.7	36.9	39.9	36.7	37.7	37.3	1.697	4.55
丙酮	蒸馏水加标	3.8	3.67	3.8	3.67	3.85	3.75	3.76	0.074	1.98
	地表水加标	3.64	3.8	3.78	3.56	3.82	3.8	3.73	0.107	2.87
	地下水加标	3.83	3.85	3.52	3.79	3.72	3.86	3.76	0.129	3.43
	生活污水加标	3.35	3.83	3.37	3.81	3.79	3.32	3.58	0.255	7.11
	工业废水	3.12	3.04	3.17	3.01	3.18	3.01	3.09	0.078	2.54
	工业废水加标	6.34	6.65	6.71	6.36	6.03	6.82	6.49	0.295	4.54
	海水加标	3.83	3.96	3.52	3.79	3.72	3.86	3.78	0.150	3.97

5.7.6 准确度

课题组选择地表水、地下水、生活废水、工业废水和海水实际样品进行相应浓度的加标回收率实验。样品及加标后均平行测定 6 次，计算加标回收率和相对标准偏差。各实验数据如下表 14-16。

表 14 低浓度实际样品加标准准确度原始数据

化合物名称	样品类型	测定值(mg/L)						平均值(mg/L)	标准物质浓度(mg/L)	加标回收率(%)
		第一次	第二次	第三次	第四次	第五次	第六次			
甲醇	蒸馏水	0	0	0	0	0	0	0	—	—
		0.75	0.75	0.76	0.77	0.75	0.77	0.76	0.79	96.0
	地表水	0	0	0	0	0	0	0	—	—
		0.75	0.71	0.77	0.72	0.79	0.75	0.75	0.79	94.7
	地下水	0	0	0	0	0	0	0	—	—
		0.72	0.78	0.72	0.79	0.75	0.78	0.76	0.79	95.8
	生活污水	0	0	0	0	0	0	0	—	—
		0.67	0.71	0.63	0.73	0.64	0.79	0.70	0.79	88.0
	工业废水	1.26	1.34	1.16	1.29	1.23	1.18	1.24	—	—
		2.02	2.32	2.07	2.25	2.13	1.87	2.11	0.79	110
	海水	0	0	0	0	0	0	0	—	—

		0.73	0.78	0.68	0.76	0.77	0.69	0.74	0.79	93.0
--	--	------	------	------	------	------	------	------	------	------

续表 14 低浓度实际样品加标准准确度原始数据

化合物名称	样品类型	测定值(mg/L)						平均值(mg/L)	标准物质浓度(mg/L)	加标回收率(%)
		第一次	第二次	第三次	第四次	第五次	第六次			
丙酮	蒸馏水	0	0	0	0	0	0	0	—	—
		0.075	0.073	0.074	0.076	0.078	0.079	0.076	0.079	96.0
	地表水	0	0	0	0	0	0	0	—	—
		0.078	0.072	0.069	0.079	0.082	0.070	0.075	0.079	94.9
	地下水	0	0	0	0	0	0	0	—	—
		0.070	0.078	0.080	0.068	0.072	0.080	0.075	0.079	94.5
	生活污水	0	0	0	0	0	0	0	—	—
		0.078	0.073	0.066	0.071	0.072	0.056	0.069	0.079	87.8
	工业废水	3.12	3.28	3.17	3.01	3.18	3.01	3.13	—	—
		3.18	3.34	3.23	3.08	3.26	3.07	3.19	0.079	82.3
	海水	0	0	0	0	0	0	0	—	—
		0.078	0.082	0.083	0.069	0.072	0.076	0.077	0.079	97.0

结论：由表 14-16 可以看出，甲醇三个浓度加标平均回收率在 87.3%-110%之间，丙酮三个浓度加标平均回收率在 82.3%-99.6%之间。符合准确度质控要求。

表 15 中浓度实际样品加标准准确度原始数据

化合物名称	样品类型	测定值(mg/L)						平均值(mg/L)	标准物质浓度(mg/L)	加标回收率(%)	
		第一次	第二次	第三次	第四次	第五次	第六次				
甲醇	蒸馏水	0	0	0	0	0	0	0	—	—	
		7.65	7.57	7.79	7.64	7.76	7.89	7.72	7.91	97.6	
	地表水	0	0	0	0	0	0	0	—	—	
		7.69	7.21	7.89	7.23	7.77	7.95	7.62	7.91	96.4	
	地下水	0	0	0	0	0	0	0	—	—	
		7.83	7.13	7.57	7.72	7.37	7.19	7.47	7.91	94.4	
	生活污水	0	0	0	0	0	0	0	—	—	
		7.09	7.11	6.68	7.23	7.67	6.26	7.01	7.91	88.6	
	工业废水	1.26	1.34	1.16	1.29	1.23	1.18	1.24	—	—	
		9.28	9.31	8.62	8.02	9.17	8.09	8.75	7.91	94.9	
	海水	0	0	0	0	0	0	0	—	—	
		8.13	8.41	8.23	7.89	8.28	7.32	8.04	7.91	102	
	丙酮	蒸馏水	0	0	0	0	0	0	0	—	—
			0.78	0.76	0.74	0.76	0.80	0.80	0.77	0.79	97.9

	地表水	0	0	0	0	0	0	0	—	—
		0.74	0.80	0.78	0.80	0.82	0.78	0.79	0.79	99.6

续表 15 中浓度实际样品加标准准确度原始数据

化合物名称	样品类型	测定值(mg/L)						平均值(mg/L)	标准物质浓度(mg/L)	加标回收率(%)
		第一次	第二次	第三次	第四次	第五次	第六次			
丙酮	地下水	0	0	0	0	0	0	0	—	—
		0.81	0.70	0.82	0.79	0.74	0.82	0.78	0.79	98.7
	生活污水	0	0	0	0	0	0	0	—	—
		0.64	0.79	0.77	0.75	0.72	0.63	0.72	0.79	90.7
	工业废水	3.12	3.04	3.07	3.01	3.18	3.01	3.07	—	—
		3.79	3.75	3.62	3.65	4.12	3.67	3.77	0.79	88.0
海水	0	0	0	0	0	0	0	—	—	
	0.82	0.79	0.74	0.72	0.83	0.79	0.78	0.79	98.9	

表 16 高浓度实际样品加标准准确度原始数据

化合物名称	样品类型	测定值(mg/L)						平均值(mg/L)	标准物质浓度(mg/L)	加标回收率(%)
		第一次	第二次	第三次	第四次	第五次	第六次			
甲醇	蒸馏水	0	0	0	0	0	0	0	—	—
		37.9	37.7	36.9	36.9	36.7	37.7	37.3	39.5	94.4
	地表水	0	0	0	0	0	0	0	—	—
		35.7	36.9	35.9	35.7	36.8	36.9	36.3	39.5	92.0
	地下水	0	0	0	0	0	0	0	—	—
		36.9	37.9	35.8	36.9	35.8	36.9	36.7	39.5	92.9
	生活污水	0	0	0	0	0	0	0	—	—
		32.7	33.7	35.8	33.9	32.8	38.0	34.5	39.5	87.3
工业废水	1.26	1.34	1.16	1.29	1.23	1.18	1.24	—	—	
	37.1	39.9	34.9	37.7	35.0	36.7	36.9	39.5	90.2	
海水	0	0	0	0	0	0	0	—	—	
	37.9	34.7	36.9	39.9	36.7	37.7	37.3	39.5	94.4	
丙酮	蒸馏水	0	0	0	0	0	0	0	—	—
		3.80	3.67	3.8	3.67	3.85	3.75	3.76	3.94	95.3
	地表水	0	0	0	0	0	0	0	—	—
		3.64	3.8	3.78	3.56	3.82	3.8	3.73	3.94	94.8
	地下水	0	0	0	0	0	0	0	—	—
		3.83	3.85	3.52	3.79	3.72	3.86	3.76	3.94	95.5
生活污水	0	0	0	0	0	0	0	—	—	
	3.35	3.83	3.37	3.81	3.79	3.32	3.58	3.94	90.8	

丙酮	工业废水	3.12	3.04	3.17	3.01	3.18	3.01	3.09	—	—
		6.34	6.65	6.71	6.36	6.03	6.82	6.49	3.94	86.2
	海水	0	0	0	0	0	0	0	—	—
		3.83	3.96	3.52	3.79	3.72	3.86	3.78	3.94	95.9

5.8 结果计算

5.8.1 目标化合物定性

根据样品中目标物与标准系列中目标物的保留时间，对目标化合物进行定性

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

5.8.2 定量结果计算

采用外标法定量，根据下面 (1) 式来计算出样品中各组分的浓度，单位为 mg/L。计算结果当测定值小于 1.00mg/L 时保留两位小数，大于 1.00mg/L 时保留 3 位有效数字。

$$\rho_i = \rho_{xi} K \quad (1)$$

式中：

ρ_i ——样品中甲醇或丙酮质量浓度 (mg/L)；

ρ_{xi} ——从标准曲线上查得甲醇或丙酮质量浓度 (mg/L)；

K ——样品稀释倍数。

5.8.3 结果表示

当测定结果小于 1.00 mg/L 时，保留小数点后 2 位；当测定结果大于等于 1.00 mg/L 时，保留 3 位有效数字。

5.9 质量控制和质量保证

5.9.1 空白分析

5.9.1.1 实验室空白

要求实验室空白分析结果中，所有待测目标化合物浓度均应低于方法检出限。当发现空白中某个或者某些目标化合物组分测定浓度高于方法检出限时，应检查所有可能对实验室空白产生影响的环节，如所用试剂、溶剂、标准样品、玻璃器具和其他用于前处理的部件、实验室分析过程确实对样品产生干扰，应仔细查找干扰源，及时消除，至实验室空白检验分析合格后，才能继续进行样品分析。

5.9.1.2 全程序空白

如全程序空白中目标化合物高于检出限时，不能从样品结果中扣除空白值。应检查所有可能对全程序空白产生影响的环节，仔细查找干扰源。如果确实发现采样、运输或保存过程存在影响分析结果的干扰，需对出现问题批次的样品进行重新采样分析。

5.9.2 平行样品的测定

虽然每个样品均采集平行双样，一般每 10 个样品或每批次（少于 10 个样品/批）分析一个平行样，平行样品相对偏差在 30%以内。

注：鉴于挥发性有机物的特殊性，不作室内平行分析，每个样品瓶中的样品只允许分析一次。

5.9.3 样品加标的测定

样品加标的测定，一般要求每 10 个样品或每批次（少于 10 个样品/批）分析一个加标样。实际样品加标回收率在 60~130%之间。

如果样品加标的回收不能满足实验室的质量控制要求，则应再进行一次样品加标平行样的测定，如测定结果与前一次样品加标测定结果吻合，则表明是因为存在样品的基体干扰，需要分析样品加标重复，样品加标和样品加标重复的相对偏差在 30%以内，此时分析一个空白加标，空白加标回收率应在 80%~120%之间，上述分析数据可正常使用。如样品加标平行的测定结果与前一次样品加标测定结果不吻合，则表明可能是分析过程中存在问题而导致，应重新进行样品加标分析，直至样品加标的回收满足实验室的质量控制要求。

5.9.4 校准

5.9.4.1 初始校准

在初次使用仪器，或在仪器维修、更换色谱柱或连续校准不合格时需要进行初始校准。即建立标准曲线。

5.9.4.2 连续校准

连续校准用某个浓度的标准样品（推荐用初始校准曲线的中间浓度点或次高浓度点）按样品测定完全相同的仪器分析条件进行定量测定，如果偏差在允许范围内，则初始校准曲线可延用。其目的是评价仪器的灵敏度和线性。

5.9.4.3 连续校准的频率

每 20 个样品或每批次（少于 20 个样品/批）分析 1 次连续校准验证标准。如果连续校准验证标准符合校准曲线的允许标准，其测定结果与实际浓度值相对标准偏差应小于等于 20%；方可继续分析样品。如果连续几次均不能达到允许标准，需重新绘制标准曲线。

6 方法验证

6.1 方法验证方案

6.1.1 参与方法验证的实验室、验证人员的基本情况

有六家单位参加了方法验证工作，具体参加人员名单、仪器、试剂如下表。

参加验证的人员情况登记表

姓名	性别	年龄	职务或职称	所学专业	参加分析 工作年份	验证单位
杨文武	男	35	高级工程师	环境监测	14	泰州市环境监测中心站
丁金美	女	30	工程师	应用化学	3	泰州市环境监测中心站
王玉祥	男	29	工程师	应用化学	1	泰州市环境监测中心站
张晨光	男	27	助理工程师	热能与动力 工程	2	泰州市环境监测中心站
顾海东	男	41	研究员级高级 工程师	环境化学	19	苏州市环境监测中心
朱月芳	女	40	工程师	精细化工	19	苏州市环境监测中心
朱剑禾	女	53	高工	环境工程	33	苏州市环境监测中心
王美飞	女	34	工程师	分析化学	7年	南京市环境监测中心
尹丹莉	女	24	助理工程师	环境工程	2年	南京市环境监测中心
李哲民	男	34	工程师	精细化工	7	大连市环境监测中心
李振国	男	42	高工	化学工程	12	大连市环境监测中心
张厚勇	男	32	工程师	环境科学	8年	济南市环境监测中心
葛璇	女	29	助理工程师	环境工程	5年	济南市环境监测中心
杜明月	女	27	助理工程师	无机化学	2年	济南市环境监测中心
吴诗剑	男	41	高级工程师	环境工程	15	上海市环境监测中心
王臻	男	30	工程师	环境工程	7	上海市环境监测中心

参加验证单位仪器情况登记表

仪器名称	规格型号	仪器编号	性能状况	验证单位
气相色谱仪	Agilent 7890A	US10135090	良好	泰州市环境监测中心站

顶空进样器	G1888A	IT00725009	良好	泰州市环境监测中心站
气相色谱仪	Agilent 7890A	CN10806013	良好	苏州市环境监测中心
顶空进样器	Turbo Matrix 110	HS110S1310227	良好	苏州市环境监测中心
气相色谱仪	HP 6890	US00030504	良好	南京市环境监测中心
顶空自动进样器	DANI HSS 86.50	0311090857	良好	南京市环境监测中心
气相色谱仪	Agilent 6890N	CN10644031	良好	大连市环境监测中心
自动顶空仪	PerkinElmer TH40L	1303135	良好	大连市环境监测中心

参加验证单位仪器情况登记表（续）

仪器名称	规格型号	仪器编号	性能状况	验证单位
气相色谱仪	安捷伦 7890A	CN10937012	良好	济南市环境监测中心
自动顶空进样器	PE TurboMatrix	HST40S1408014	良好	济南市环境监测中心
自动顶空进样仪	Agilent G1888	IT00942010	良好	上海市环境监测中心
气相色谱仪	Agilent 7890B	US132993044	良好	上海市环境监测中心

参加验证单位试剂及溶剂情况登记表

名称	厂家、规格	纯化处理方法	备注	验证单位
丙酮	韩国德山公司 4L 99.8%纯度	/	/	泰州市环境监测中心站
甲醇	韩国德山公司 4L 99.8%纯度	/	/	泰州市环境监测中心站
纯水	超纯水仪 ELGA 公司 purelab	/	/	泰州市环境监测中心站
甲醇	天地公司 农残级	/	/	苏州市环境监测中心
丙酮	天地公司 农残级	/	/	苏州市环境监测中心
氯化钠	国药集团 优级纯	500℃下加热 2 小时		苏州市环境监测中心
抗坏血酸	优级纯	/	/	苏州市环境监测中心
丙酮	MERCK, 色谱纯	/	/	南京市环境监测中心
甲醇	MERCK, 色谱纯	/	/	南京市环境监测中心
氯化钠	国药集团化学试剂有限公司, 分析纯	500℃烘烤 4h	/	南京市环境监测中心
甲醇	美国天地、农残级	/	/	济南市环境监测中心
丙酮	美国天地、农残级	/	/	济南市环境监测中心

甲醇	美国 TEDIA 公司	/	分析纯	上海市环境监测中心
丙酮	美国 TEDIA 公司	/	分析纯	上海市环境监测中心

6.1.2 方法验证方案

按照《环境监测分析方法标准制订技术导则》(HJ/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,组织六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、标准物质准确度、以及实际样品加标回收率等。

本标准编制组选取了有资质方法验证单位泰州市环境监测中心站、苏州市环境监测中心、南京市环境监测中心、大连市环境监测中心、济南市环境监测中心、上海市环境监测中心六家实验室进行了方法验证,分别要求六家实验室按如下要求实验。

1、方法检出限测定:配制浓度为甲醇0.39mg/L、丙酮0.039mg/L空白水加标样7份进行全过程分析测定,将上述7次测定结果计算其标准偏差S,此时检出限 $MDL = S \times 3.143$ 。

方法的测定下限:参照HJ168,以4倍方法检出限确定为本方法目标物的测定下限。

2、方法精密度测定:配制甲醇浓度为0.79mg/L、7.9mg/L、39.0mg/L和丙酮浓度为0.079mg/L、0.79mg/L、3.90mg/L的空白水加标样品,每个浓度水平各6份平行样进行全过程分析,将上述各浓度水平的6次测定结果计算平均值、标准偏差和相对标准偏差。

3、加标回收率:选取1个地表水样品、1个海水样品和1个废水样品,每一个样品经全过程分析平行测定6次取其平均值作为样品原始浓度,再将实际样品中加入标准溶液浓度甲醇分别为7.9mg/L和39.0mg/L、丙酮分别为0.79mg/L和3.90mg/L,平行配制6份,经全过程分析测定,后将6次测定结果,分别计算平均值、标准偏差、相对标准偏差、加标回收率等。

4、按168要求提供实验人员(两人以上)、试剂、仪器及实验室信息和方法验证数据报告。

5、由于统一发放实际样品的操作性较难,固编制组让验证单位在2014年7月和九月之间选择实验室内的常规样品,样品类型分别为1个地表水样品、1个海水样品和1个废水样品,按验证方案要求分别加标甲醇为7.9mg/L和39.0mg/L、丙酮为0.79mg/L和3.90mg/L,平行配制6份,经全过程分析测定,后将6次测定结果,分别计算平均值、标准偏差、相对标准偏差、加标回收率等。

6.2 方法验证过程

(1)通过筛选确定有资质方法验证单位。按照方法验证方案准备实验用品,与验证单位确定验证时间。在方法验证前,确保参加验证的操作人员应熟悉和掌握方法原理、操作步骤及流程。方法验证过程中所用的试剂和材料、仪器和设备及分析步骤应符合方法相关要求。

(2)由于实际样品运输及保存问题,精密度和准确度实验只让6家验证单位对实验用水、地表水、工业废水和海水的实际样品进行加标实验,其中实际样品都是采用本地的样品。

(2) 《方法验证报告》见附件一。

6.3 方法验证数据的取舍

(1) 检出限：各家实验室对编制组选取的浓度作为检出限测定浓度表现的差异较大，基本优于编制组选取的浓度，考虑到实验室间差异，检出限选取六家实验室测定的结果中的最大值。

(2) 以本方法确定的4倍检出限为目标物的测定下限。

(3) 本课题组在进行方法验证报告数据统计时，所有数据全部采用，未进行取舍。

(4) 方法精密度和准确度统计结果能满足方法特性指标要求。

7 与开题报告的差异

在本标准开题论证会上，经专家讨论确定，由于吹扫捕集法测定甲醇存在较为严重的残留现象，不予采用；建议采用直接进样法和顶空进样法。因此，本课题组在开题之后，重点考察了直接进样法和顶空进样法。

直接进样法测定水中甲醇和丙酮的优势在于无需任何前处理，取样量少。目前《上海市地方污水综合排放标准》的附录 G “水中甲醇的测定”使用的就是直接进样法。但是，本课题组在大量实验过程中发现，直接进样法测定水中甲醇和丙酮存在以下几点较为严重的问题：

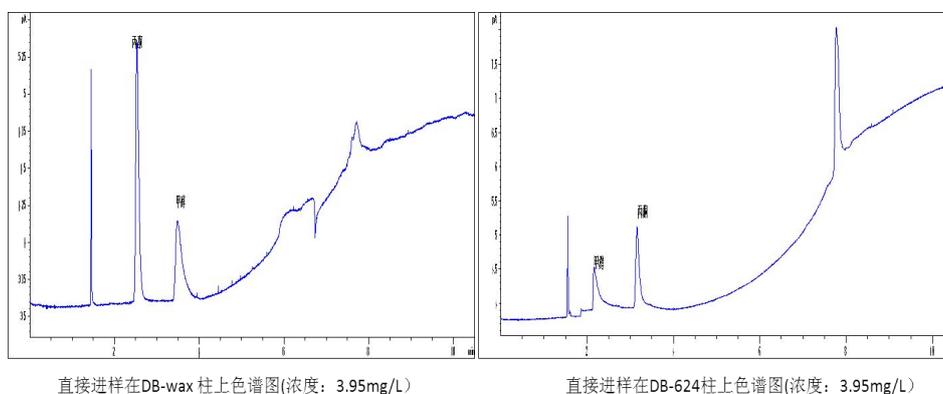


图 11 低浓度空白水样直接进样色谱图

1) 色谱峰形存在严重拖尾

由图 11 可见，无论是采用 DB-WAX 柱还是 DB-624 柱，甲醇和丙酮均存在不同程度的拖尾现象，十分不利于目标物的定量分析。

2) 干扰峰不易排除

在顶空进样法选择的最佳色谱条件下，本方法选择了实验室中最常用的 12 种溶剂和 2 种目标物进行直接进样分析，结果表明在此色谱条件下 12 种试剂及 2 种目标物均存在一定程度的拖尾现象，2 种目标物保留时间附近色谱峰分离较差。

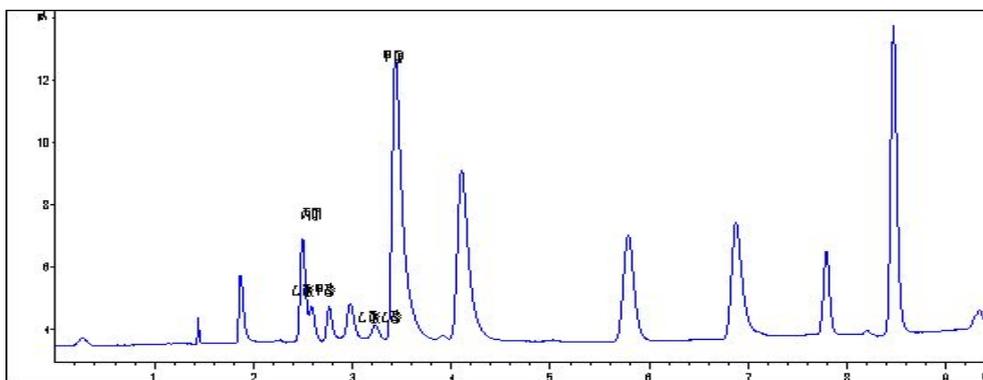


图 12 直接进样法实验室常用试剂干扰情况

3) 灵敏度较差

由表 17 可以看出顶空进样法的丙酮比直接进样法的检出限低近 100 倍，顶空进样法的甲醇比直接进样法的检出限低 10 倍。

表 17 直接进样检出限

化合物名称	测定值(mg/L)							\bar{x}_i	S_i	t 值	检出限(mg/L)
	1	2	3	4	5	6	7				
丙酮	1.63	1.68	1.34	1.53	1.58	1.58	1.44	1.54	0.12	3.143	0.36
甲醇	1.51	1.29	1.58	1.22	1.65	1.36	1.58	1.46	0.16	3.143	0.52

4) 稳定性不好

进废水加标样品稳定性实验时，基线抬升变化比较大，造成稳定性差。

5) 进样针清洗溶剂可选范围窄

由于甲醇和丙酮为气相色谱常用的洗针溶剂，对于水样的洗针液，除去这两种可选的试剂不多。异丙醇或乙腈可用来清洗针，但是这样必然要在分析方法中把异丙醇或乙腈作为流出物之一，增加了色谱分析时间。同时异丙醇或乙腈试剂中常会有甲醇或其他挥发性杂质，因此为避免其他溶剂带来的干扰，直接进样洗针液最佳还是水，但是水对高浓度样品的清洗能力并不是很好，特别是对废水实际样品。

6) 长期直接进样对色谱柱和色谱仪器损伤大

直接自动进样需要迅速的把含有大量水的样品气化，这就要求较高的进样口温度，同时水样中的高沸点干扰物也同样气化，进色谱后柱温较低，高沸点化合物会停留色谱柱、污染检测器。上海市地方污水综合排放标准的附录 G 方法注意事项提出样品进样后需要高温烘烤色谱柱或极性溶剂淋洗色谱柱，这种方法只能是事后补救的方法，长期进这样的废水样，对色谱柱和检测器是巨大的考验。

编制组对直接进样的方法进行了大量的实际样品实验，在糖精行业废水和海水分析时发现了一个很重要的问题，就是这两种水中的盐度较大，对进样口、色谱柱和检测器伤害较大，分析一段时间样品后基线明显升高，进样口衬管内部白色物附着。资料显示糖精行业废水和海水的盐度分别 11.9%和 3.5%，因此直接进样的方法十分不适用糖精行业废水和海水。

鉴于以上 6 点，本课题组针对水中甲醇和丙酮的测定，不考虑采用直接进样法。

8 参考文献

- [1]ISO 2228-1972 Formaldehyde solutions for industrial use; Determination of methanol content.
- [2]ISO 8174-1986 Ethylene and propylene for industrial use; Determination of acetone, acetonitrile, propan-2-ol and methanol; Gas chromatographic method.
- [3]ISO 1388-7-1981 Ethanol for industrial use -- Methods of test -- Part 7: Determination of methanol content (methanol contents between 0,01 and 0,20 % (V/V)) -- Photometric method.
- [4]ISO 1388-8-1981 Ethanol for industrial use; Methods of test; Part 8: Determination of methanol content (methanol contents between 0,10 and 1,50 % (V/V)); Visual colorimetric method.
- [5]ASTM D1363-2006 Standard Test Method for Permanganate Time of Acetone and Methanol.
- [7]ASTM D4864-1990(2005) Standard Test Mehtod For Determination Of Traces Of Methanol In Propylene Concentrates By Gas Chromatography.
- [8]ASTM D2380-2004 Standard Test Mehtod For Methanol Content Of Formaldehyde Solutions.
- [9]ASTM D7059-2004 Standard Test Method for Determination of Methanol in Crude Oils by Multidimensional Gas Chromatography Standard Test Method for Determination of Methanol in Crude Oils by Multidimensional Gas Chromatography.
- [10]GOST 10749.14-1980 Ethyl alcohol for industrial use. Method for determination of methyl alcohol.
- [11]GOST 13194-1974 Wines, cognacs and cognac spirits. Method for determination of methanol content.
- [12]ASTM D6133-2002Standard Test Mehtod For Acetone, P-chlorobenzotrifluoride,Mehtyl acetate of t-butyl acetate content of solventborne and waterborne paints,Coatings,Resins,and Raw materials by Direct injection into a Gas Chromatography. [13]ASTM D6438-2005 Standard Test Method for Acetone, Methyl Acetate, and Parachlorobenzotrifluoride Content of Paints, and Coatings by Solid Phase Microextraction-Gas Chromatography.
- [14]HJ/T 33-1999 固定污染源排气中甲醇的测定 气相色谱法
- [15]GB/T 11738-1989 居住区大气中甲醇、丙酮卫生检验标准方法 气相色谱法
- [16]GB/T 7917.4-1987 化妆品卫生化学标准检验方法 甲醇
- [17]GBZ/T 160.48-2004 工作场所空气中醇类化合物的测定方法
- [18]GA/T 105-1995 血、尿中乙醇、甲醇、正丙醇、乙醛、丙酮、异丙醇、正丁醇、异戊醇的定性分析及乙醇、甲醇、正丙醇的定量分析方法
- [19]GJB 533.26-1988 潜艇舱室空气 45 种组分检测方法 甲醇、乙醇、乙醛、二氯甲烷含量的测定 气相色谱法
- [20]WS/T 62-1996 尿中甲醇的顶空气相色谱测定方法
- [21]方骏等.催化光度法测定甲醇.安徽工程科技学院学报[J].2003 (1): 20-22.

- [22]何华.分光光度法测定水中微量甲醇[J].宁夏化工.1996(2): 17-19.
- [23]方行.用容量分析方法测定丙酮含量的探讨[J].扬州科技.1997(5): 8-16.
- [24]陈德茂等.高效液相色谱法测定水中甲醇含量[J].油田建设设计.1997(2): 41-42.
- [25]房方等.顶空气相色谱法测定藿香正气水中得甲醇量[J].中药新药与临床药理.2009(4): 351-353.
- [26]殷林春.顶空气相色谱法快速测定化工废水中甲醇[J].辽宁城乡环境科技.2007(1): 34-36.
- [27]李磊等.顶空气相色谱法同时测定水中甲醇及苯[J].光谱实验室.2008(3): 455-458.
- [28]万国晖等.废水中甲醇分析方法的研究[J].化工环保.2008(4): 373-375.
- [29]王光婷等.醋酸纤维素束中丙酮的测定方法-气相色谱法[J].湖北上建科技.1996(2): 1-4.
- [30]马传收等.浑浊废水中甲醇含量的测定[J].中氮肥.2009(3): 62-63.
- [31]孙梅华等.测定空气中甲醇的毛细管气相色谱方法研究[J].污染防治技术.2007(1): 73-74.
- [32]李永生等.酒中甲醇测定方法的研究进展[J].酿酒科技.2006(1): 84-89.
- [33]徐月芳等.毛细管柱顶空气相色谱法测定水中的甲醇[J].污染防治科技.2008(2): 98-99.
- [34]刘定宁等.气相色谱法测定废水中的甲醇[J].贵州环保科技.1998(1): 19-28.
- [35]钟明.气相色谱法测定工业废水中的低浓度甲醇[J].化工时刊.2004(10): 48-58.
- [36]翁帮华.气相色谱法测定环境中微量甲醇色谱柱的选择[J].石油与天然气化工.2001(6): 313-320.
- [37]张杰等.小体积直接进样气相色谱法应急监测水中甲醇[J].中国给水排水.2008(6): 86-87.
- 魏洁.循环水中氨、甲胺以及甲醇的测定[J].河北化工.2006(12): 50-60.
- [38]黄宪升.动态顶空气相色谱法测定水中的痕量甲醇[J].中国环境监测.2000(3): 15-17.
- [39]李刚等.正交法优化顶空—毛细管气相色谱法测定水中甲醇的实验条件[J].干旱环境监测.2009(2): 69-73.
- [40]高建民等.自动顶空气相色谱法测定化妆品中的甲醇[J].化学分析计量.2003(3): 7-10.
- [41]水质 挥发性有机物 顶空气相色谱质谱法编制说明

附件一 方法验证报告

方法验证报告

方法名称：水质 甲醇和丙酮的测定 气相色谱法

项目主编单位：江苏省环境监测中心

验证单位：泰州市环境监测中心站、苏州市环境监测中心、南京市环境监测中心站、大连市环境监测中心、济南市环境监测中心、上海市环境监测中心。

项目负责人及职称：章勇（工程师）

通讯地址：江苏省南京市凤凰西街 241 号 电话：025-86575235

报告编写人及职称：章勇（工程师）张蓓蓓（工程师）

报告日期：2014 年 9 月 30 日

1 原始测试数据

本方法的 6 家验证实验室依次为：1-泰州市环境监测中心站、2-苏州市环境监测中心、3-南京市环境监测中心站、4-大连市环境监测中心、5-济南市环境监测中心、6-上海市环境监测中心。对《水质 甲醇和丙酮的测定 气相色谱法》进行方法验证的结果进行汇总及统计分析，其结果如下：

1.1 实验室基本情况

表1-1 参加验证的人员情况登记表

姓名	性别	年龄	职务或职称	所学专业	参加分析 工作年份	验证单位
杨文武	男	35	高级工程师	环境监测	14	泰州市环境监测中心站
丁金美	女	30	工程师	应用化学	3	泰州市环境监测中心站
王玉祥	男	29	工程师	应用化学	1	泰州市环境监测中心站
张晨光	男	27	助理工程师	热能与动力 工程	2	泰州市环境监测中心站
顾海东	男	41	研究员级高级 工程师	环境化学	19	苏州市环境监测中心
朱月芳	女	40	工程师	精细化工	19	苏州市环境监测中心
朱剑禾	女	53	高工	环境工程	33	苏州市环境监测中心
王美飞	女	34	工程师	分析化学	7	南京市环境监测中心
尹丹莉	女	24	助理工程师	环境工程	2	南京市环境监测中心
李哲民	男	34	工程师	精细化工	7	大连市环境监测中心
李振国	男	42	高工	化学工程	12	大连市环境监测中心
张厚勇	男	32	工程师	环境科学	8	济南市环境监测中心
葛璇	女	29	助理工程师	环境工程	5	济南市环境监测中心
杜明月	女	27	助理工程师	无机化学	2	济南市环境监测中心
吴诗剑	男	41	高级工程师	环境工程	15	上海市环境监测中心
王臻	男	30	工程师	环境工程	7	上海市环境监测中心

表1-2 参加验证单位仪器情况登记表

仪器名称	规格型号	仪器编号	性能状况	验证单位
气相色谱仪	Agilent 7890A	US10135090	良好	泰州市环境监测中心站
顶空进样器	G1888A	IT00725009	良好	泰州市环境监测中心站
气相色谱仪	Agilent 7890A	CN10806013	良好	苏州市环境监测中心
顶空进样器	Turbo Matrix 110	HS110S1310227	良好	苏州市环境监测中心
气相色谱仪	HP 6890	US00030504	良好	南京市环境监测中心
顶空自动进样器	DANI HSS 86.50	0311090857	良好	南京市环境监测中心
气相色谱仪	Agilent 6890N	CN10644031	良好	大连市环境监测中心
自动顶空仪	PerkinElmer TH40L	1303135	良好	大连市环境监测中心
气相色谱仪	安捷伦 7890A	CN10937012	良好	济南市环境监测中心
自动顶空进样器	PE TurboMatrix	HST40S1408014	良好	济南市环境监测中心
自动顶空进样仪	Agilent G1888	IT00942010	良好	上海市环境监测中心
气相色谱仪	Agilent 7890B	US132993044	良好	上海市环境监测中心

表1-3 参加验证单位试剂及溶剂情况登记表

名称	厂家、规格	纯化处理方法	备注	验证单位
丙酮	韩国德山公司 4L 99.8%纯度	/	/	泰州市环境监测中心站
甲醇	韩国德山公司 4L 99.8%纯度	/	/	泰州市环境监测中心站
纯水	超纯水仪 ELGA 公司 purelab	/	/	泰州市环境监测中心站
甲醇	天地公司 农残级	/	/	苏州市环境监测中心
丙酮	天地公司 农残级	/	/	苏州市环境监测中心
氯化钠	国药集团 优级纯	500℃下加热 2 小时		苏州市环境监测中心
抗坏血酸	优级纯	/	/	苏州市环境监测中心
丙酮	MERCK, 色谱纯	/	/	南京市环境监测中心
甲醇	MERCK, 色谱纯	/	/	南京市环境监测中心
氯化钠	国药集团化学试剂有限公司, 分析纯	500℃烘烤 4h	/	南京市环境监测中心

续表1-3 参加验证单位试剂及溶剂情况登记表

名称	厂家、规格	纯化处理方法	备注	验证单位
甲醇	美国天地、农残级	/	/	济南市环境监测中心
丙酮	美国天地、农残级	/	/	济南市环境监测中心
甲醇	美国 TEDIA 公司	/	分析纯	上海市环境监测中心
丙酮	美国 TEDIA 公司	/	分析纯	上海市环境监测中心

1.2 方法检出限、测定下限测试数据

表 1-4 为 6 家实验室对《水质 甲醇和丙酮的测定 气相色谱法》中目标化合物检出限的原始测试数据。

表1-4 方法检出限测试原始数据表

化合物名称	实验编号	测定值(mg/L)							均值(mg/L)	标准偏差(mg/L)	t 值	检出限(mg/L)	测定下限(mg/L)
		1	2	3	4	5	6	7					
甲醇	1	0.39	0.42	0.30	0.45	0.47	0.31	0.51	0.41	0.079	3.143	0.25	1.00
	2	0.41	0.45	0.42	0.43	0.4	0.37	0.39	0.41	0.026	3.143	0.08	0.33
	3	0.38	0.37	0.4	0.44	0.36	0.41	0.42	0.40	0.029	3.143	0.09	0.36
	4	0.47	0.43	0.33	0.38	0.54	0.41	0.30	0.41	0.082	3.143	0.26	1.03
	5	0.47	0.49	0.44	0.52	0.35	0.36	0.38	0.43	0.067	3.143	0.21	0.85
	6	0.36	0.37	0.37	0.37	0.38	0.36	0.38	0.37	0.008	3.143	0.03	0.10
丙酮	1	0.048	0.039	0.032	0.051	0.042	0.037	0.030	0.040	0.008	3.143	0.02	0.10
	2	0.043	0.039	0.032	0.039	0.042	0.037	0.036	0.038	0.004	3.143	0.01	0.05
	3	0.038	0.042	0.043	0.045	0.039	0.043	0.043	0.042	0.002	3.143	0.01	0.03
	4	0.048	0.039	0.032	0.051	0.042	0.037	0.030	0.040	0.008	3.143	0.02	0.10
	5	0.045	0.042	0.032	0.044	0.027	0.028	0.024	0.035	0.009	3.143	0.03	0.11
	6	0.030	0.029	0.030	0.031	0.031	0.030	0.029	0.030	0.001	3.143	0.003	0.010

1.3 方法精密度测试数据

表 1-5 为 6 家实验室对《水质 甲醇和丙酮的测定 气相色谱法》中低浓度标准溶液的目标化合物进行测定的精密度原始测试数据。

表1-5 低浓度标准溶液的精密密度测试数据

化合物名称	实验室号	测定值(mg/L)						平均值(mg/L)	标准偏差(mg/L)	相对标准偏差(%)
		第一次	第二次	第三次	第四次	第五次	第六次			
甲醇	1	0.79	0.77	0.78	0.78	0.79	0.77	0.78	0.009	1.17
	2	0.81	0.82	0.79	0.76	0.76	0.83	0.80	0.030	3.79
	3	0.75	0.82	0.83	0.77	0.80	0.77	0.79	0.032	4.00
	4	0.69	0.72	0.84	0.81	0.77	0.75	0.76	0.056	7.30
	5	0.83	0.78	0.84	0.76	0.77	0.69	0.78	0.054	6.96
	6	0.76	0.77	0.78	0.76	0.72	0.77	0.76	0.021	2.76
丙酮	1	0.075	0.073	0.074	0.076	0.078	0.079	0.076	0.002	3.05
	2	0.074	0.083	0.078	0.086	0.082	0.076	0.080	0.005	5.74
	3	0.08	0.078	0.082	0.079	0.072	0.086	0.080	0.005	5.83
	4	0.08	0.083	0.097	0.081	0.09	0.092	0.087	0.007	7.86
	5	0.074	0.089	0.075	0.086	0.082	0.091	0.083	0.007	8.62
	6	0.078	0.086	0.084	0.079	0.082	0.089	0.083	0.004	5.05

表 1-6 为 6 家实验室对《水质 甲醇和丙酮的测定 气相色谱法》中中等浓度标准溶液的目标化合物进行测定的精密密度原始测试数据。

表1-6 中浓度标准溶液的精密密度测试数据

化合物名称	实验室号	测定值(mg/L)						平均值(mg/L)	标准偏差(mg/L)	相对标准偏差(%)
		第一次	第二次	第三次	第四次	第五次	第六次			
甲醇	1	7.53	7.88	7.51	7.73	7.58	7.87	7.68	0.167	2.18
	2	7.65	7.57	7.79	8.12	7.76	7.89	7.80	0.194	2.48
	3	7.77	7.94	7.82	7.72	7.47	7.91	7.77	0.169	2.18
	4	7.69	7.21	7.89	8.23	7.77	7.95	7.79	0.339	4.36
	5	7.83	8.13	7.87	7.72	7.37	8.19	7.85	0.297	3.79
	6	7.94	7.71	8.13	7.86	7.68	7.72	7.84	0.174	2.22
丙酮	1	0.781	0.776	0.784	0.756	0.785	0.774	0.78	0.011	1.38
	2	0.74	0.84	0.78	0.83	0.82	0.78	0.80	0.038	4.78
	3	0.81	0.78	0.82	0.79	0.72	0.82	0.79	0.038	4.80
	4	0.75	0.81	0.77	0.86	0.79	0.75	0.79	0.042	5.35
	5	0.74	0.82	0.75	0.82	0.77	0.78	0.78	0.034	4.37
	6	0.78	0.76	0.74	0.76	0.80	0.79	0.77	0.022	2.89

表 1-7 为 6 家实验室对《水质 甲醇和丙酮的测定 气相色谱法》中高浓度标准溶液的目标化合物进行测定的精密密度原始测试数据。

1.4 方法准确度测试数据

表 1-8 为 6 家实验室对《水质 甲醇和丙酮的测定 气相色谱法》中地表水样品加标低浓度标样测定的原始测试数据。

表1-7 高浓度标准溶液的精密密度测试数据

化合物名称	实验室号	测定值(mg/L)						平均值(mg/L)	标准偏差(mg/L)	相对标准偏差(%)
		第一次	第二次	第三次	第四次	第五次	第六次			
甲醇	1	37.9	39.4	35.7	34.2	38.3	37.6	37.2	1.895	5.10
	2	36.9	37.9	35.8	36.9	35.8	36.9	36.7	0.798	2.18
	3	35.7	36.9	35.9	35.7	36.8	36.9	36.3	0.611	1.68
	4	36.7	36.7	35.8	36.9	35.8	38.0	36.6	0.799	2.18
	5	36.8	36.9	37.9	36.7	36.0	37.7	37.0	0.694	1.88
	6	37.9	37.7	36.9	36.9	36.7	37.7	37.3	0.546	1.46
丙酮	1	3.82	3.77	3.9	3.77	3.91	3.75	3.82	0.070	1.83
	2	3.74	3.89	3.78	3.86	3.82	3.94	3.84	0.073	1.91
	3	3.83	3.94	3.82	3.79	3.72	3.86	3.83	0.073	1.91
	4	3.75	3.83	3.97	3.81	3.9	3.92	3.86	0.081	2.09
	5	3.74	3.89	3.75	3.86	3.82	3.94	3.83	0.079	2.06
	6	3.75	3.78	3.84	3.76	3.82	3.79	3.79	0.035	0.91

表1-8 地表水加标低浓度标样的准确度原始测试数据

化合物名称	实验室号	测定值(mg/L)						平均值(mg/L)	标准物质浓度(mg/L)	加标回收率(%)
		第一次	第二次	第三次	第四次	第五次	第六次			
甲醇	1	0	0	0	0	0	0	0	—	—
		7.53	7.88	7.51	7.73	7.58	7.87	7.68	7.91	97.1
	2	0	0	0	0	0	0	0	—	—
		5.91	6.77	6.65	6.43	7.98	7.67	6.90	7.91	87.3
	3	0	0	0	0	0	0	0	—	—
		7.36	7.24	7.75	7.67	7.21	7.7	7.49	7.91	94.7
	4	0	0	0	0	0	0	0	—	—
		7.79	7.14	7.79	7.53	7.18	7.2	7.44	7.91	94.0
	5	0	0	0	0	0	0	0	—	—
		7.76	7.87	7.08	7.74	7.02	7.39	7.48	7.91	94.5
	6	0	0	0	0	0	0	0	—	—
		7.37	7.51	7.68	7.24	7.51	7.68	7.50	7.91	94.8
丙酮	1	0	0	0	0	0	0	0	—	—
		0.781	0.776	0.784	0.756	0.785	0.774	0.776	0.788	98.5
	2	0	0	0	0	0	0	0	—	—
		0.733	0.668	0.706	0.688	0.703	0.744	0.707	0.788	89.7
	3	0	0	0	0	0	0	0	—	—
		0.695	0.753	0.724	0.699	0.743	0.744	0.726	0.788	92.2
	4	0	0	0	0	0	0	0	—	—
		0.675	0.775	0.745	0.753	0.752	0.736	0.739	0.788	93.8
	5	0	0	0	0	0	0	0	—	—
		0.692	0.679	0.786	0.754	0.748	0.774	0.739	0.788	93.8
	6	0	0	0	0	0	0	0	—	—
		0.735	0.736	0.723	0.721	0.774	0.742	0.739	0.788	93.7

注 1：每家实验室六次测定值有两行，上面一行为原样品测定值，下面一行为加标后样品测定值。

表 1-9 为 6 家实验室对《水质 甲醇和丙酮的测定 气相色谱法》中地表水样品加标高浓度标样测定的原始测试数据。

表1-9 地表水加标高浓度标样的准确度原始测试数据

化合物名称	实验室号	测定值(mg/L)						平均值(mg/L)	标准物质浓度(mg/L)	加标回收率(%)
		第一次	第二次	第三次	第四次	第五次	第六次			
甲醇	1	0	0	0	0	0	0	0	—	—
		37.9	39.4	35.7	34.2	38.3	37.6	37.2	39.5	94.1
	2	0	0	0	0	0	0	0	—	—
		37.1	39.2	37.3	38.1	37.2	36.4	37.6	39.5	95.1
	3	0	0	0	0	0	0	0	—	—
		37.6	36.8	38.5	37.4	39.0	38.9	38.0	39.5	96.3
	4	0	0	0	0	0	0	0	—	—
		36.5	37.7	38.7	38.4	37.6	36.8	37.6	39.5	95.2
	5	0	0	0	0	0	0	0	—	—
		37.3	36.9	37.2	38.1	37.8	38.2	37.6	39.5	95.1
	6	0	0	0	0	0	0	0	—	—
		38.6	36.7	37.8	37.4	39.0	38.9	38.1	39.5	96.3
丙酮	1	0	0	0	0	0	0	0	—	—
		3.82	3.77	3.9	3.77	3.91	3.75	3.82	3.94	97.0
	2	0	0	0	0	0	0	0	—	—
		3.79	3.76	3.93	3.25	3.69	3.72	3.69	3.94	93.7
	3	0	0	0	0	0	0	0	—	—
		3.99	3.51	3.15	3.42	3.33	3.97	3.56	3.94	90.4
	4	0	0	0	0	0	0	0	—	—
		3.67	3.79	3.78	3.73	3.76	3.58	3.72	3.94	94.4
	5	0	0	0	0	0	0	0	—	—
		3.75	3.53	3.83	3.98	3.62	3.73	3.74	3.94	94.9
	6	0	0	0	0	0	0	0	—	—
		3.71	3.88	3.69	3.63	3.73	3.87	3.75	3.94	95.2

注 2：每家实验室六次测定值有两行，上面一行为原样品测定值，下面一行为加标后样品测定值。

表 1-10 为 6 家实验室对《水质 甲醇和丙酮的测定 气相色谱法》中工业废水样品加标低浓度标样测定的原始测试数据。

表 1-11 为 6 家实验室对《水质 甲醇和丙酮的测定 气相色谱法》中工业废水样品加标高浓度标样测定的原始测试数据。

表 1-12 为 6 家实验室对《水质 甲醇和丙酮的测定 气相色谱法》中海水样品加标低浓度标样测定的原始测试数据。

表1-10 工业废水加标低浓度标样的准确度原始测试数据

化合物名称	实验室号	测定值(mg/L)						平均值(mg/L)	标准物质浓度(mg/L)	加标回收率(%)	
		第一次	第二次	第三次	第四次	第五次	第六次				
甲醇	1	1.52	1.50	1.49	1.48	1.51	1.50	1.50	—	—	
		9.3	9.29	9.35	9.21	9.21	9.36	9.29	7.91	98.4	
	2	13.2	13.5	14.1	13.4	13.6	13.6	13.6	—	—	
		21.2	21.9	22.6	22.6	21.7	23.6	22.3	7.91	110.0	
	3	2.43	2.38	2.36	2.43	2.37	2.34	2.39	—	—	
		9.36	9.24	9.75	9.67	9.21	9.7	9.49	7.91	89.8	
	4	9.79	9.14	9.79	9.53	9.18	9.26	9.45	—	—	
		16.6	15.7	15.6	16.3	16.8	16.5	16.3	7.91	86.0	
	5	1.34	1.46	1.65	1.45	1.56	1.57	1.51	—	—	
		9.76	9.87	9.08	9.74	10.02	9.9	9.73	7.91	104.0	
	6	4.65	4.56	4.37	4.53	4.57	4.45	4.52	—	—	
		10.57	10.51	10.68	10.74	10.58	10.68	10.6	7.91	77.2	
	丙酮	1	0.131	0.128	0.13	0.129	0.13	0.132	0.130	—	—
			0.915	0.91	0.913	0.92	0.918	0.92	0.92	0.788	99.7
2		2.32	2.31	2.32	2.32	2.31	2.33	2.32	—	—	
		3.01	3.02	3.01	3.02	3.04	3.02	3.02	0.788	89.0	
3		0.086	0.097	0.123	0.094	0.125	0.132	0.110	—	—	
		0.992	0.901	0.876	0.768	0.755	0.744	0.839	0.788	92.6	
4		0.164	0.168	0.153	0.169	0.163	0.171	0.165	—	—	
		0.876	0.798	0.799	0.844	0.836	0.855	0.835	0.788	85.0	
5		0.072	0.083	0.085	0.078	0.083	0.073	0.079	—	—	
		0.855	0.847	0.932	0.895	0.832	0.864	0.871	0.788	100.5	
6		1.32	1.31	1.31	1.31	1.32	1.32	1.32	—	—	
		2.01	2.03	2.02	2.02	2.02	2.03	2.02	0.788	89.7	

注3：每家实验室六次测定值有两行，上面一行为原样品测定值，下面一行为加标后样品测定值。

表1-11 工业废水加标高浓度标样的准确度原始测试数据

化合物名称	实验室号	测定值(mg/L)						平均值(mg/L)	标准物质浓度(mg/L)	加标回收率(%)
		第一次	第二次	第三次	第四次	第五次	第六次			
甲醇	1	1.52	1.50	1.49	1.48	1.51	1.50	1.50	—	—
		39.3	38.4	40.1	38.4	40.3	39.2	39.3	39.5	95.7
	2	13.2	13.5	14.1	13.4	13.6	13.6	13.6	—	—
		53.2	52.9	52.6	54.6	54.7	53.6	53.6	39.5	101.4
	3	2.43	2.38	2.36	2.43	2.37	2.34	2.39	—	—
		42.3	43.0	42.3	42.3	42.2	42.2	42.4	39.5	101.3
	4	9.79	9.14	9.79	9.53	9.18	9.26	9.45	—	—
		47.3	46.2	46.2	46.2	46.1	46.2	46.4	39.5	93.5
	5	1.34	1.46	1.65	1.45	1.56	1.57	1.51	—	—
		38.7	39.1	39.2	38.9	38.8	39.9	39.10	39.5	95.2
	6	4.65	4.56	4.37	4.53	4.57	4.45	4.52	—	—
		36.6	36.7	36.5	36.9	36.4	36.4	36.6	39.5	81.2

续表1-11 工业废水加标高浓度标样的准确度原始测试数据

化合物名称	实验室号	测定值(mg/L)						平均值(mg/L)	标准物质浓度(mg/L)	加标回收率(%)
		第一次	第二次	第三次	第四次	第五次	第六次			
丙酮	1	0.131	0.128	0.13	0.129	0.13	0.132	0.130	—	—
		4.01	4	4.02	3.99	3.99	4.02	4.01	3.94	98.4
	2	2.32	2.31	2.32	2.32	2.31	2.33	2.32	—	—
		5.92	5.82	5.71	5.82	5.74	5.72	5.79	3.94	88.1
	3	0.086	0.097	0.123	0.094	0.125	0.132	0.110	—	—
		3.76	3.64	3.87	3.77	3.76	3.74	3.76	3.94	92.6
	4	0.164	0.168	0.153	0.169	0.163	0.171	0.165	—	—
		3.76	3.70	3.70	3.64	3.64	3.66	3.68	3.94	89.3
	5	0.072	0.083	0.085	0.078	0.083	0.073	0.079	—	—
		4.0	3.8	3.9	3.9	3.8	3.9	3.9	3.94	96.8
	6	1.32	1.31	1.31	1.31	1.32	1.32	1.32	—	—
		4.95	4.89	4.93	4.89	4.87	4.97	4.92	3.94	91.4

注 4: 每家实验室六次测定值有两行, 上面一行为原样品测定值, 下面一行为加标后样品测定值。

表1-12 海水加标低浓度标样的准确度原始测试数据

化合物名称	实验室号	测定值(mg/L)						平均值(mg/L)	标准物质浓度(mg/L)	加标回收率(%)	
		第一次	第二次	第三次	第四次	第五次	第六次				
甲醇	1	0	0	0	0	0	0	0	—	—	
		7.25	7.09	7.59	7.37	7.38	7.47	7.36	7.91	93.0	
	2	0	0	0	0	0	0	0	—	—	
		7.96	7.87	8.14	7.86	7.98	7.91	7.95	7.91	100.5	
	3	0	0	0	0	0	0	0	—	—	
		7.12	7.53	7.71	7.65	7.27	7.44	7.45	7.91	94.2	
	4	0	0	0	0	0	0	0	—	—	
		7.23	7.16	7.22	7.33	7.53	7.32	7.30	7.91	92.3	
	5	0	0	0	0	0	0	0	—	—	
		7.23	7.25	7.44	7.54	7.78	7.36	7.43	7.91	94.0	
	6	0	0	0	0	0	0	0	—	—	
		7.31	7.33	7.28	7.46	7.57	7.63	7.43	7.91	93.9	
	丙酮	1	0	0	0	0	0	0	0	—	—
			0.732	0.707	0.713	0.763	0.756	0.764	0.739	0.788	93.8
2		0	0	0	0	0	0	0	—	—	
		0.783	0.768	0.786	0.788	0.793	0.765	0.781	0.788	99.0	
3		0	0	0	0	0	0	0	—	—	
		0.743	0.703	0.745	0.701	0.753	0.766	0.735	0.788	93.3	
4		0	0	0	0	0	0	0	—	—	
		0.769	0.744	0.708	0.745	0.755	0.723	0.741	0.788	94.0	
5		0	0	0	0	0	0	0	—	—	
		0.733	0.729	0.726	0.754	0.749	0.764	0.743	0.788	94.2	
6		0	0	0	0	0	0	0	—	—	
		0.733	0.723	0.756	0.723	0.724	0.743	0.734	0.788	93.1	

注 5: 每家实验室六次测定值有两行, 上面一行为原样品测定值, 下面一行为加标后样品测定值。

表 1-13 为 6 家实验室对《水质 甲醇和丙酮的测定 气相色谱法》中海水样品加标高浓度标样测定的原始测试数据。

表1-13 海水加标高浓度标样的准确度原始测试数据

化合物名称	实验室号	测定值(mg/L)						平均值(mg/L)	标准物质浓度(mg/L)	加标回收率(%)
		第一次	第二次	第三次	第四次	第五次	第六次			
甲醇	1	0	0	0	0	0	0	0	—	—
		38.6	37.8	38.5	36.4	38.0	36.8	37.7	39.5	95.4
	2	0	0	0	0	0	0	0	—	—
		39.1	39.6	39.3	40.7	39.2	39.4	39.6	39.5	100.1
	3	0	0	0	0	0	0	0	—	—
		38.2	36.7	38.3	37.1	38.4	38.5	37.9	39.5	95.9
	4	0	0	0	0	0	0	0	—	—
		38.6	37.6	36.6	38.7	38.6	36.7	37.8	39.5	95.7
	5	0	0	0	0	0	0	0	—	—
		37.3	36.7	36.2	38.0	37.8	38	37.3	39.5	94.5
	6	0	0	0	0	0	0	0	—	—
		39.6	36.9	36.9	37.7	39.0	38.7	38.1	39.5	96.5
丙酮	1	0	0	0	0	0	0	0	—	—
		3.91	3.72	3.77	3.42	3.86	3.94	3.77	3.94	95.7
	2	0	0	0	0	0	0	0	—	—
		3.98	3.86	3.93	3.95	4.05	3.92	3.95	3.94	100.2
	3	0	0	0	0	0	0	0	—	—
		3.99	3.71	3.98	3.49	3.88	3.95	3.83	3.94	97.3
	4	0	0	0	0	0	0	0	—	—
		3.93	3.97	3.77	3.73	3.76	3.58	3.79	3.94	96.2
	5	0	0	0	0	0	0	0	—	—
		3.56	3.89	3.75	3.88	3.68	3.98	3.79	3.94	96.2
	6	0	0	0	0	0	0	0	—	—
		3.76	3.85	3.88	3.96	3.77	3.77	3.83	3.94	97.3

注 6: 每家实验室六次测定值有两行, 上面一行为原样品测定值, 下面一行为加标后样品测定值。

2 方法验证数据汇总

2.1 方法检出限、测定下限、精密度数据汇总

表 2-1 为对 6 家实验室直接进样法方法验证结果中检出限、测定下限及精密度的统计分析, 其结果如下:

表2-1 检出限和精密度测试数据汇总表

化合物名称	检出限 (mg/L)	测定下限 (mg/L)	精密度统计结果					
			加标水平	总均值 (mg/L)	实验室内相对标准偏差 (%)	实验室间相对标准偏差 (%)	重复性限 r (mg/L)	再现性限 R (mg/L)
甲醇	0.26	1.03	1	0.78	1.17-7.30	1.80	0.11	0.11
			2	7.79	2.18-4.36	0.77	0.65	0.69
			3	36.9	1.46-5.10	1.00	2.80	2.85
丙酮	0.03	0.11	1	0.08	3.05-8.62	4.76	0.01	0.02
			2	0.78	1.38-5.35	1.27	0.09	0.10
			3	3.83	0.91-2.09	0.63	0.20	0.20

结论：从表中可以看出，甲醇的方法检出限为 0.26mg/L，测定下限为 1.03mg/L，方法具有较好的重复性和再现性，实验室间重复性限为：0.11mg/L~2.80mg/L；再现性限为：0.11mg/L~2.85mg/L。丙酮的方法检出限为 0.03mg/L，测定下限为 0.11mg/L，方法具有较好的重复性和再现性，实验室间重复性限为：0.01mg/L~0.20mg/L；再现性限为：0.02mg/L~0.20mg/L。

2.2 方法准确度数据汇总

表 2-2 为对 6 家实验室方法验证结果中的三种实际水样两种加标浓度回收率进行统计分析，其结果如下：

表2-2 实际样品加标准准确度测试数据汇总表

化合物名称	样品类型	加标水平	$\overline{P\%}$	S_p	$\overline{P\%} \pm 2S_p$
甲醇	地表水	4	93.7	3.4	93.7±6.8
		5	95.4	0.8	95.4±1.6
	海水	4	94.7	3.0	94.7±6.0
		5	96.4	2.0	96.4±4.0
	废水	4	94.2	12.2	94.2±24.4
		5	94.7	7.4	94.7±14.8
丙酮	地表水	4	93.6	2.9	93.6±5.8
		5	94.3	2.2	94.3±4.4
	海水	4	94.6	2.2	94.6±4.4
		5	97.1	1.6	97.1±3.2
	废水	4	92.8	6.2	92.8±12.4
		5	92.7	4.1	92.7±8.2

结论：从表中可以看出，本方法对不同浓度不同基质水样进行加标测定，其加标回收率最终值为 92.7%±8.2%~ 97.1%±3.2%。经六家实验室对地表水、工业废水和海水三种

水体进行加标量为甲醇分别为 7.9 mg/L 和 39.0 mg/L, 丙酮分别为 0.79 mg/L 和 3.90 mg/L 的加标回收实验, 平均加标回收率为 77.2%~110%之间。满足精密度的要求。

2.3 方法特性指标汇总表

表 2-3 为对 6 家实验室方法验证结果的方法特性指标, 其结果如下:

表2-3 方法特性指标汇总表

化合物名称	检出限 (mg/L)	加标水平	重复性限 r (mg/L)	再现性限 R (mg/L)	地表水加标回收率 $\overline{P\% \pm 2S_P}$	废水加标回收率 $\overline{P\% \pm 2S_P}$	海水加标回收率 $\overline{P\% \pm 2S_P}$
甲醇	0.26	1	0.11	0.11	—	—	—
		2	0.65	0.69	—	—	—
		3	2.80	2.85	—	—	—
		4	—	—	93.7±6.8	94.2±24.4	94.7±6.0
		5	—	—	95.4±1.6	94.7±14.8	96.4±4.0
丙酮	0.03	1	0.01	0.02	—	—	—
		2	0.09	0.10	—	—	—
		3	0.20	0.20	—	—	—
		4	—	—	93.6±5.8	92.8±12.4	94.6±4.4
		5	—	—	94.3±4.4	92.7±8.2	97.1±3.2

结论: 从表中可以看出, 甲醇的方法检出限为 0.26mg/L, 测定下限为 1.03mg/L, 方法具有较好的重复性和再现性, 实验室间重复性限为: 0.11mg/L~2.80mg/L; 再现性限为: 0.11mg/L~2.85mg/L。丙酮的方法检出限为 0.03mg/L, 测定下限为 0.11mg/L, 方法具有较好的重复性和再现性, 实验室间重复性限为: 0.01mg/L~0.20mg/L; 再现性限为: 0.02mg/L~0.20mg/L。本方法对不同浓度不同基质水样进行加标测定, 其加标回收率最终值为 92.7%±8.2%~ 97.1%±3.2%。

3 方法验证结论

- (1) 本课题组在进行方法验证报告数据统计时, 所有数据全部采用, 未进行取舍。
- (2) 6家实验室验证结果表明, 顶空进样法甲醇的方法检出限为0.26mg/L, 测定下限为 1.03mg/L。方法具有较好的重复性和再现性, 实验室间重复性限为: 0.11mg/L~2.80mg/L; 再现性限为: 0.11mg/L~2.85mg/L。丙酮的方法检出限为0.03mg/L, 测定下限为0.11mg/L, 方法具有较好的重复性和再现性, 实验室间重复性限为: 0.01mg/L~0.20mg/L; 再现性限为: 0.02mg/L~0.20mg/L。对不同浓度不同基质水样进行加标测定, 其加标回收率最终值为 92.7%±8.2%~ 97.1%±3.2%。
- (3) 从方法验证结果可以看出, 顶空进样法测定甲醇检出限就为 0.26mg/L, 低于水污染物特别排放限值也是最严格排放标准 2.0mg/L 近 10 倍, 优于全部标准的最低检出限 0.5mg/L 两倍, 所以本方法检出限满足现在及以后环保标准的要求。方法的各项特性指标能达到预期要求。