

附件 7

# 《水质 乙撑硫脲的测定 液相色谱法》

（征求意见稿）

编制说明

《水质 乙撑硫脲的测定 液相色谱法》标准编制组

二〇一五年九月

项目名称：水质 乙撑硫脲的测定 液相色谱法

项目统一编号：2012-44

项目承担单位：青岛市环境监测中心站

编制组主要成员：谭丕功、郎印海、王小梅、房贤文、宋志法、徐少才

标准所技术管理负责人：雷晶、张虞

标准处项目负责人：张朔

# 目 录

1 项目背景.....	122
1.1 任务来源.....	122
1.2 工作过程.....	122
2 标准制定的必要性.....	123
2.1 乙撑硫脲的理化性质.....	123
2.2 乙撑硫脲的环境危害.....	124
2.3 相关环保标准和环保工作的需要.....	124
2.4 乙撑硫脲分析方法的最新进展.....	124
3 国内外相关分析方法研究.....	126
3.1 主要国家、地区及国际组织相关分析方法研究.....	126
3.2 国内相关分析方法研究.....	127
4 标准修订的基本原则和技术路线.....	127
4.1 标准修订的基本原则.....	127
4.2 标准修订的技术路线.....	127
5 方法研究报告.....	128
5.1 方法研究的目标.....	128
5.2 适用范围.....	129
5.3 规范性引用文件.....	129
5.4 方法原理.....	129
5.5 试剂和材料.....	129
5.6 仪器和设备.....	129
5.7 样品.....	129
5.8 分析步骤.....	130
5.9 结果计算.....	139
5.10 质量控制和质量保证.....	139
6 方法验证.....	140
6.1 方法验证方案.....	140
6.2 方法验证过程.....	141
6.3 方法验证结论.....	141
7 与开题报告的差异说明.....	141
8 参考文献.....	142
附一方法验证报告.....	144

## 1 项目背景

### 1.1 任务来源

《水质硝磺草酮和乙撑硫脲的测定液相色谱法》标准制订是由国家环保部 2012 年度下达的国家环境保护标准制修订项目，项目统一编号 2012-44，由青岛市环境监测中心站和中国海洋大学承担完成。

### 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) 组织专家论证

2013 年 10 月 16 日，由环保部科技标准司组织在北京召开了《水质乙撑硫脲和硝磺草酮的测定液相色谱法》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、本标准适用范围、主要内容及编制标准的技术路线较合理可行。

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修订技术导则》(HJ 168-2010)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、将该方法拆分为两个方法：名称分别为《水质乙撑硫脲的测定液相色谱法》，《水质硝磺草酮的测定液相色谱法》；

- 3、采用实际水样进行色谱分离条件研究；
- 4、增加干扰及其消除的内容；
- 5、在开题报告中补充乙撑硫脲的理化和毒性参数；
- 6、方法验证方案，高浓度样品采用废水处理前进口浓度。

#### (3) 制定技术路线，进行方法研究

2013 年 2 月~2014 年 9 月，查阅国内外有关水中乙撑硫脲的相关资料 and 标准，确定实验方案，制定总的技术路线，进行实验方法研究，确定出分析方法的<sub>最佳分析条件以及质量控制、质量保证的方法。</sub>

2014年10月-2014年11月,根据专家论证会的意见和建议,将本方法标准名称修改为《水质乙撑硫脲的测定液相色谱法》,使用直接进样方式分析。课题组重新查阅了国内外发布的相关标准和论文,并重新进行了实验研究。

#### (4) 进行方法验证工作

2014年12月~2015年4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6家有资质的实验室进行方法的验证,2015年4-5月,进行了数据的汇总和统计分析工作。

#### (5) 编写征求意见稿和编制说明

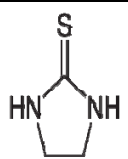
2015年5月~6月,根据实验研究结果、实验室间方法验证结果,在总结分析国内外相关标准的基础上,完成了《水质乙撑硫脲的测定液相色谱法》的征求意见稿及编制说明的编写。

## 2 标准制定的必要性

### 2.1 乙撑硫脲的理化性质

20世纪40年代,代森类杀菌剂诞生后,被人们广泛使用。与此同时人们发现在施用过它的食物中及动植物体内代谢的过程中会产生一种叫乙撑硫脲的物质<sup>[1]</sup>。乙撑硫脲(Ethylenethiourea, ETU, 化学名称为四氢咪唑-2-硫脲),是二硫代氨基甲酸酯类杀菌剂,主要用于工业制品、电线等,也用作精细化学的中间体,制造抗氧剂、杀虫剂、杀真菌剂、染料、药物和合成树脂。纯品为白色结晶粉末,有苦味。ETU具有较高的蒸汽压(93K时为11 Pa)易溶于水(30℃时水中溶解度为20,000 mg/L, logK<sub>ow</sub>为0.66)<sup>[2]</sup>,溶于乙醇、甲醇、乙二醇和吡啶等极性溶剂,不溶于丙酮、醚、苯、氯仿和石油醚等。Cruickshank<sup>[3]</sup>研究ETU在固相和水相中的光解及在pH为5、7、9中的水解,结果发现ETU在水相中非常稳定,不易发生水解,在3种pH中90℃3个月,ETU数量基本上没有发生变化,水解对ETU在环境中降解无明显促进作用。乙撑硫脲的理化性质见表1。

表1 乙撑硫脲的理化性质

名称	结构式	摩尔质量	外观	密度	熔点	沸点	溶解度	蒸汽压	闪点	LogK <sub>ow</sub>
乙撑硫脲		102.16 g/mol	白色针状结晶	1.417 g/cm <sup>3</sup>	204 °C (477K)	322°C (595K)	20g\L (30°C)	0.2hPa	252°C	-0.66

## 2.2 乙撑硫脲的环境危害

ETU 容易被土壤吸收, 土壤中的 ETU 容易渗入到地下水中, 会增加污染地下水的风险。欧洲国家规定的植物性食品中 ETU 的 MRL 值为  $0.05\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ <sup>[4]</sup>。ETU 在致畸性、致癌性、致突变性方面均属于高毒污染物, 国际癌症研究中心 (IARC) 将 ETU 划为“2B 类”(Group 2B) 致癌物质。对实验动物有引起甲状腺癌的危险。大鼠每天口服量  $1\text{mg}/\text{kg}$ , 发生畸形; 对小白鼠引起肝癌。

## 2.3 相关环保标准和环保工作的需要

目前对于乙撑硫脲的环境浓度限制暂时没有一个统一标准。其中美国某些州规定空气中乙撑硫脲浓度限值为  $0\sim 0.7\mu\text{g}/\text{m}^3$ <sup>[5]</sup>, 2011 年 EPA 建议饮用水中乙撑硫脲限值为  $7.0\mu\text{g}/\text{L}$ <sup>[6]</sup>。我国在《农药工业水污染物排放标准》(初稿) 中规定现有和新建企业水中乙撑硫脲排放限值为  $0.5\text{mg}/\text{L}$ , 现有和新建企业水污染物特别排放限值为  $0.3\text{mg}/\text{L}$ <sup>[7]</sup>。

## 2.4 乙撑硫脲分析方法的最新进展

环境样品中 ETU 的分析方法包括气相色谱法 (GC)、气相色谱—质谱法 (GC/MS)、液相色谱法 (HPLC) 和液相色谱—质谱法 (HPLC/MS) 等。

(1) 气相色谱法在检测 ETU 中的应用。由于 ETU 是强极性化合物, 难以直接用气相色谱法分析, 通常需对 ETU 进行衍生处理, 以衍生物形式进行定量分析。该方法具有高灵敏度、高回收率、重复性好等特点。石利利等<sup>[8]</sup>用 GC-NPD 测定荔枝果肉中 ETU 残留量, 采用甲醇与水混合溶液 (体积比为 4:1) 提取, 经氯化苄衍生处理将 ETU 转化为 S-ETU, 研究发现, ETU 在  $0.25\sim 5.00\mu\text{g}/\text{mL}$  范围内, 回收率为  $87.3\%\sim 105.6\%$ , 相对标准偏差为  $3.22\%\sim 4.63\%$  ( $n=3$ ), 测定下限为  $5.0\times 10^{-10}\text{g}$ 。Nitz 等<sup>[9]</sup>用 GC-FPD 测定啤酒中的 ETU, 首先在样品中加入 ETU- $^{14}\text{C}$ 、 $\text{NH}_4\text{Cl}$  和 KF, 搅拌均匀后倒入 Extrelut 柱中, Extrelut 柱先使用二氯甲烷洗脱 15min 预柱后, 倒入样品后, 再使用 80ml 二氯甲烷洗脱 ETU。将滤液浓缩后溶于  $0.1\text{ml}\sim 0.5\text{ml}$  乙酸乙酯, 然后利用 GC-FPD 测定。研究发现, ETU 测定下限为  $0.005\text{ppm}$ , 回收率在  $0.1\text{ppm}$ 、 $0.001\text{ppm}$  添加水平上均为  $80\sim 95\%$ 。谭头云等<sup>[10]</sup>用 GC-NPD 测定苹果土壤中 ETU 的残留。ETU 与氯化苄回流反应, 生成 S-ETU, 对 S-ETU 进行提取, 净化、浓缩, 以 S-ETU 作为标准物质进行定性和定量。采用甲醇-水 (体积比 4:1) 提取样品中 ETU, 在提取液中加入 6 滴氯化苄进行衍生化。再使用二氯甲烷对衍生产生的 S-ETU 进行萃取。实验发现, ETU 在  $0\sim 5\text{mg}/\text{L}$  浓度范围内, 线性关系良好, 相关系数  $r=0.9972$ 。添加质量分数为  $0.05\sim 0.5\text{mg}/\text{kg}$  时, ETU 在苹果及土壤中的回收率分别为  $106.6\%\sim 109\%$ ,  $76.6\%\sim 92.2\%$ 。变异系数为  $5.5\%\sim 10.8\%$ ,  $5.5\%\sim 8.4\%$ 。ETU 在苹果和土壤中的最低检测质量分数为  $0.05\text{mg}/\text{kg}$ 。卢植新等<sup>[11]</sup>香蕉和土壤样品中加入溴化苄衍生化 ETU, 经二氯甲烷萃取后, 再用苯溶液提取, 浓缩后采用 GC-NPD 测定, 在进样量为  $5\sim 40\text{ng}$  的范围内, 峰高与浓度的线性关系良好, 相关系数  $r=0.9974$ 。在土壤中添加水平为  $0.05$ 、 $0.1$  和  $1\text{mg}/\text{kg}$  时, 回收率为  $89.2\%\sim 98.2\%$ , 标准偏差  $0.35\sim 0.98$ , 变异系数为  $0.36\%\sim 1.02\%$ 。最小检出浓度为  $0.014\text{mg}/\text{kg}$ 。

气相色谱法作为测定 ETU 的方法已经得到广泛应用, 但其存在分析时间较长, 样品需

复杂的前处理衍生过程，色谱峰易严重拖尾以及消耗大量有机溶剂等缺点。

(2) 气相色谱-质谱法在检测 ETU 的应用。与 GC-NPD 方法相比，GC-MS 法具有高效分离和准确的定性鉴定能力，且其灵敏度更高，所得数据更可靠。韩丽等<sup>[12]</sup>给出了 GC-MS 测定蔬菜和水果中 ETU 残留量的方法，即样品中 ETU 经甲醇提取后，与苜基氯进行衍生化反应生成乙撑苜硫脲，乙撑苜硫脲经二氯甲烷净化后，再与三氟乙酸酐进行衍生化反应，ETU 衍生物浓度与峰面积在  $2.0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  以内呈线性关系，方法的检出限为  $0.01 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ，在 0.05、0.2、 $1.0 \mu\text{g}/\text{g}$  三个标准水平下的加标回收率在 87.9%~95.8% 之间，相对标准偏差 ( $n=6$ ) 均低于 7.5%。Fustinoni<sup>[13]</sup>使用 GC-MS 测定人尿液中的 ETU 含量。将样品用二氯甲烷提取后用 N-特丁基二甲基硅-N-甲基三氟乙酰胺和叔丁基二氯硅烷的混合物进行衍生，采用 GC-MS 的 EI/SIM 模式进行分析，在 ETU 0~ $200 \mu\text{g}/\text{L}$  浓度范围内线性良好，加标回收率 > 90%，变异系数 < 20%，LOQ 为  $2.0 \mu\text{g}/\text{L}$ 。

GC-MS法相对GC-NPD方法具有更低的检出限，但仍需要较复杂的前处理过程，分析时间较长，且样品分析成本较高，衍生反应带来的误差也较大。

(3) 液相色谱法检测ETU的应用。HPLC是70年代迅速发展起来的一种高效、高速、高自动化和高灵敏度的分离分析技术。与GC相比，HPLC对样品的测定不受其挥发性的限制。王远等<sup>[14]</sup>ODS色谱柱，以甲醇和水（体积比1.5：98.5）作为流动相，在254 nm波长下测定代森锰锌生产废水中的ETU，结果表明，方法的相对标准偏差范围为1.1%~3.1%，ETU质量浓度在0.2~ $33.0 \text{ mg}/\text{L}$ 范围内时浓度与峰面积线性相关较好（ $r^2$ 为0.99996），回收率为100.9~103.0%。王钟<sup>[15]</sup>建立了HPLC测定柑橘及土壤中的ETU的方法，以甲醇作为提取溶剂，提取液经柱层析净化后，以甲醇和水（体积比为45:55）作流动相，在波长240nm下进行检测，在ETU 0~ $5.35 \text{ mg}/\text{L}$ 范围内线性良好（ $r^2$ 为0.99995），样品测定的RSD $\leq$ 5.1%，加标回收率为82.9%~92.8%，橘园土壤、橘皮、橘肉样品的检出限（以鲜重计）分别为0.006、0.008和 $0.006 \text{ mg}/\text{kg}$ 。Hogendoorn<sup>[16]</sup>两根 $\text{C}_{18}$ 柱联用，取地下水与地表水直接进入HPLC系统对ETU进行测定。流动相为含1%（V/V）乙腈与0.2%氨的水溶液。分别以1.0与1.1ml/min的速度对两根色谱柱进行洗脱，在233nm波长下进行测定。得到测定下限为1ppb，在10ppb~10ppm浓度范围内，线性关系良好（ $r=0.99999$ ）。添加水平为1.5~14ppb时，回收率为96.0%。Ozhan等<sup>[17]</sup>用LC测定了西红柿，葡萄和苹果果汁中的ETU。采用SPE与LLE两种方式进行前处理。SPE处理为使用硅胶柱（ $500 \text{ mg}/8 \text{ ml}$ ）和 $\text{C}_{18}$ 柱（ $200 \text{ mg}/3 \text{ ml}$ ）对样品进行萃取，用二氯甲烷进行洗脱。LLE处理为使用乙腈/二氯甲烷（1:1，v/v）震荡萃取。色谱柱选择CN柱，流动相为水/甲醇（8:2，v/v）以 $0.8 \text{ ml}/\text{min}$ 速度进行洗脱。测定波长为232nm。SPE-LC实验证明在0.1~ $10 \text{ mg}/\text{l}$ 浓度范围内线性关系良好（ $r=0.9984$ ），LOQ为 $0.05 \text{ mg}/\text{l}$ ，LOD为 $0.01 \text{ mg}/\text{l}$ ，添加水平为0.1、0.5、 $5 \text{ mg}/\text{l}$ ，回收率为90~101%，相对标准偏差为0.7~3.8%。Aprea等<sup>[18]</sup>用LC对尿液中的ETU进行测定，使用Extrelut柱对ETU进行萃取，萃取液为二氯甲烷。采用硅胶柱进行SPE净化。色谱柱采用ABZ柱，232nm波长下测定。流动相为pH=7的缓冲溶液。测定下限为1ppb。

与需衍生的气相色谱法相比，HPLC法的前处理较为简单，分析时间较短，具有良好的精密度和准确度，方法优化后能够满足水质相关标准，可以作为ETU的主要测定方法推广。

(4) 液相色谱-质谱法在检测ETU中的应用。与液相色谱的常规检测器（紫外检测器、

二极管阵列检测器)相比较,质谱检测器鉴定物质选择性好、灵敏度高、定性能力强,并且简化了实验步骤,减少了样品预处理过程。陈武瑛<sup>[19]</sup>用甲醇提取苹果与土壤中的ETU,提取液经C<sub>18</sub>固相萃取小柱净化后,利用LC-MS进行检测,测定条件为:以甲醇和0.2%甲酸水溶液(体积比为95:5)为流动相,采用二元梯度洗脱分离方法,扫描范围m/z为50~200,该方法在0.005~1 mg/kg浓度范围内呈良好的线性关系( $r^2=0.9968$ ),苹果和土壤中ETU的平均回收率分别为87.6~89.7%和89.9~91.2%,相对标准偏差分别为6.6~12.4%和2.5~3.6%,检出限(LOD)分别为 $1.2 \times 10^{-3}$  mg/kg和 $4.3 \times 10^{-3}$  mg/kg,定量限(LOQ)分别为 $4.1 \times 10^{-3}$  mg/kg和 $1.3 \times 10^{-3}$  mg/kg。Bonnechere等<sup>[20]</sup>用UPLC-MS测定蔬菜和水果中ETU的残留量。使用甲醇和水混合溶液(体积比为3:1)提取蔬菜和水果中的ETU,提取液经C<sub>18</sub>固相萃取小柱净化后,利用UPLC-MS检测,色谱条件为:流动相为含0.1%三氟乙酸的水溶液:甲醇(体积比95:5),ESI模式进行扫描,对于芹菜样品该方法LOQ为50 $\mu$ g/kg,回收率范围为65%~90%,RSD低于7.61~8.28%。Ripolles等<sup>[21]</sup>在线SPE-HPLC/MS和直接进样UPLC/MS两种方法测定饮用水、地下水和地表水中ETU的含量,其中HPLC/MS与在线SPE联用时水样中加入ETU-d<sup>4</sup>后采用Oasis HLB柱(20mm $\times$ 2.1mm, 25 $\mu$ m)预浓缩后测定,LOD为0.058 $\mu$ g/L,直接进样UHPLC/MS测定方法,LOD为0.027 $\mu$ g/L,两种方法在加标0.1与1.0 $\mu$ g/L时,回收率为73~104%,RSD小于20%。

液相色谱-质谱法虽然可以节省实验时间,提高灵敏度,但方法所需设备成本较高,实验室推广比较困难。

(3) 其他方法在检测ETU的应用。Carvalho等<sup>[22]</sup>用阴极溶出伏安法测定水样中的ETU。根据悬汞电极上的吸附沉淀实现对水样中ETU的测定,使用硼酸缓冲液(pH 9.0)作为电解质,ETU在+100mV下沉淀并在阴极溶出,在2.0~100 $\mu$ g/L浓度范围内线性关系良好,测定下限为1.4 $\mu$ g/L当沉淀时间为300s时,在添加水平为50 $\mu$ g/L时RSD为1.9%,回收率在93~110%。该方法可以快速的测定水样中的ETU含量,但是在有其它有机物共存时(如表面活性剂和其他EBDCs和ETU副产物),会有较大干扰,可适用的水样范围有限。

### 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

美国环保局公布了使用GC-NPD测定水中ETU的EPA 509标准方法<sup>[23]</sup>样中加入氯化铵和氟化钾来调节样品的离子强度和pH,利用Extrelut萃取柱萃取,用400mL二氯甲烷进行洗脱,然后加入自由基清除剂,经乙酸乙酯衍生反应后,浓缩洗脱液至5mL后使用GC-NPD定量检测。方法检出限(MDL)为2.7 $\mu$ g/L。乙撑硫脲加标浓度在5 $\mu$ g/L~100 $\mu$ g/L范围内时,回收率为94%~102%。

国际农药合作分析委员会(CIPAC)公布了测定水中ETU的MT162 HPLC标准方法<sup>[24]</sup>有两种方法。MT162.1为仲裁方法(Referee method),甲醇从样品中提取ETU,将提取液蒸至近干后,残渣溶解于水。采用Nucleosil C<sub>18</sub>柱或Spherisorb ODS色谱柱过滤净化,四氢呋喃水溶液进行洗脱,在233nm波长进行检测。MT162.2为纸色谱法,用甲醇将ETU从样品中提取出来。取部分样品和标准溶液涂在滤纸上,以正丁醇、乙醇和水的混合溶液作为展开剂,



将试剂(PCAF)喷在色谱上, PCFA和ETU反应会产生蓝色斑点, 通过与标准物质斑点的比较来确定样品中的ETU的含量。以上两种标准方法皆未提供方法检出限和测定范围。

### 3.2 国内相关分析方法研究

中华人民共和国进出口商品检验行业标准(SN 0190-93)《出口水果中乙撑硫脲残留量检验方法》规定, 加1%苄基氯和甲醇溶液于提取液中, 在沸水浴上回流30min, 使ETU苄基化生成乙撑苄硫脲, 然后采用GC-FID测定, 外标法定量, 此标准适用于出口鲜桔、速冻马蹄中ETU残留量的检验<sup>[25]</sup>, 测定下限为0.05mg/kg。乙撑硫脲浓度在0.05~1.0mg/kg 范围内, 回收率为96.4~107.6。

《农药工业水污染物排放标准》(初稿)》推荐采用 HPLC 测定水中 ETU。取一定体积的代森锰锌废水用针头过滤器过滤, 以乙醇和水(体积比为 3: 97)为流动相, 选用 ODS 色谱柱和紫外可变波长检测器分离和测定废水中的 ETU。此方法适用于工业废水和地表水中 ETU 的测定, 方法最小检出量为  $4.0 \times 10^{-11}$ g, 测定下限为 0.02mg/L。

本标准是参照国内外文献进行拟定, 同时考虑到我国未来水质监测发展的实际情况, 采用 HPLC/UV 方法、用直接进样方法, 以提高工作效率, 降低对分析人员的危害, 使所制定的标准具有可操作性、实用性。

## 4 标准修订的基本原则和技术路线

### 4.1 标准修订的基本原则

- (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检验方法接轨。
- (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。

### 4.2 标准修订的技术路线

- (1) 收集国内外有关水中乙撑硫脲的资料及最新研究报道。
- (2) 制定总体技术路线, 确定目标化合物, 建立分析方法的最佳分析条件, 包括样品前处理条件、液相色谱的最佳条件、浓度范围、检出限、定量限、回收率以及质量控制、质量保证的方法。
- (3) 根据《环境监测分析方法标准制订技术导则》(HJ/T168-2010)的要求, 进行实验室间的比对及验证试验。
- (4) 编写《水质乙撑硫脲的测定液相色谱法》的征求意见稿及编制说明, 全国范围征求意见。
- (5) 汇总征求的意见, 对有关技术性问题进行更深入的实验确认, 在此基础上编写送审稿及编制说明, 送交专家评审。

(6) 根据专家评审意见进行改进，编写报批稿及编制说明。  
 《水质乙撑硫脲的测定液相色谱法》标准制订的技术路线图，见图 1。

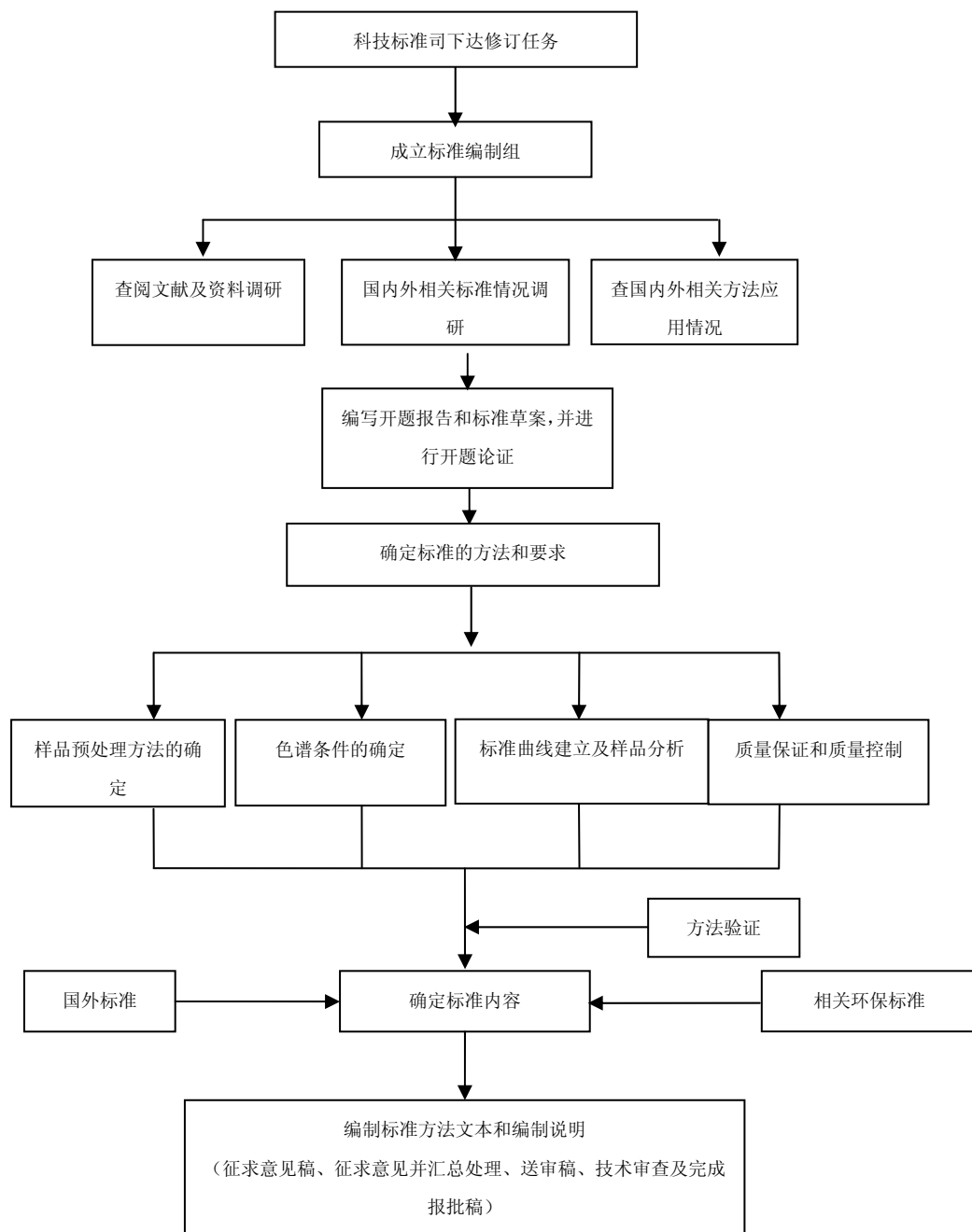


图 1 本标准制定技术路线图

## 5 方法研究报告

### 5.1 方法研究的目标

确定方法的适用范围为测定地表水、地下水、生活污水和工业废水中乙撑硫脲含量，确定方法的检出限、测定下限、精密度、准确度等参数。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。通过实验和验证确定方法的可行性和适用性。

## 5.2 适用范围

本标准适用于地表水、地下水、生活污水、工业废水中乙撑硫脲的测定。

## 5.3 规范性引用文件

本标准内容引用了《地表水和污水监测技术规范》(HJ/T 91) 和《地下水环境监测技术规范》(HJ/T 164)。文件或其中的条款。凡是不注明日期的引用文件, 其有效版本适用于本标准。

## 5.4 方法原理

乙撑硫脲水样过 0.45 $\mu\text{m}$  滤膜过滤, 以甲醇/水为流动相, 检测波长为 233nm, 用具有紫外检测器的高效液相色谱仪进行测定。以保留时间定性, 外标法定量。

## 5.5 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化学试剂, 实验用水为不含有机物的蒸馏水或超纯水。

5.5.1 甲醇 (CH<sub>3</sub>OH): HPLC 色谱纯。

5.5.2 乙撑硫脲标准贮备液,  $\rho=1000\text{ mg/L}$ 。

准确称取 0.0250g(精度, 0.1mg)乙撑硫脲标准样品用水准确定容至 25ml, 作为乙撑硫脲标准贮备溶液。4 $^{\circ}\text{C}$  冷藏保存。可以使用市售有证标准物质。

5.5.3 乙撑硫脲标准中间液,  $\rho=1\text{ mg/L}$ 。

准确移取适量乙撑硫脲标准贮备液用水稀释至 10ml。

## 5.6 仪器和设备

5.6.1 高效液相色谱仪: 具有可调波长紫外检测器或二极管阵列检测器。

5.6.2 色谱柱: 填料为5 $\mu\text{m}$ ODS, 柱长250mm, 内径4.6mm的反相色谱柱。

5.6.3 采样瓶: 1 L具磨口塞的棕色玻璃细口瓶。

5.6.4 微量注射器: 10  $\mu\text{l}$ , 50  $\mu\text{l}$  和 100  $\mu\text{l}$ 。

5.6.5 0.45 $\mu\text{m}$  有机系针头过滤器。

5.6.6 一般实验室常用仪器和设备。

## 5.7 样品

5.7.1 样品采集: 参照 HJ/T91 的相关规定采集样品。采样时应使用 1L 棕色玻璃瓶。

5.7.2 样品的净化：由于乙撑硫脲的水溶性较强，对于一些脂类的有机物本标准推荐了用正己烷萃取净化的方法，实验步骤为，取 10mL 水样加入 2mL 正己烷萃取，萃取之后水样中乙撑硫脲的回收率在 90%以上（表 2），说明加入正己烷萃取后，乙撑硫脲没有损失。

表 2 正己烷萃取水样效率

编号	萃取前测定值 (( $\mu\text{g/L}$ ))	萃取后测定值 (( $\mu\text{g/L}$ ))	回收率 (%)
1	433	418	96.5
2	418	417	99.8
3	422	415	98.3

5.7.3 样品的保存：采集的样品应在 4℃暗处保存。乙撑硫脲应在 30 天内分析完毕。

采集到的工业废水随着放置时间的增加，其中乙撑硫脲的含量变化如表 3 所示。结果表明，工业废水放置 3 个月，乙撑硫脲的含量保持不变，本标准综合考虑，定为 30 天内分析完毕。

表 3 工业废水中乙撑硫脲稳定性实验

时间 (d)	含量 (mg/L)
1	1.0
2	1.0
3	1.0
5	1.0
10	1.0
15	1.0
30	1.0
60	0.99
90	0.99

## 5.8 分析步骤

### 5.8.1 色谱条件的选择

#### 5.8.1.1 等度洗脱分离条件优化

分别以甲醇/水和乙腈/水为流动相，分析不同比例流动相时乙撑硫脲的分离情况，确定了最佳流动相比。

流动相为甲醇/水，分别测定 3 种比例（5:95、10:90、15:85，v/v）时 1mg/L 乙撑硫脲分离情况。结果表明，当流动相比例为 5:95 (v/v) 和 10:90 (v/v) 时，在 5~1000  $\mu\text{g/L}$  浓度范围内，浓度与峰面积有良好的线性关系，相关系数为 0.9999 与 0.9998，溶剂中的杂质峰与目标峰分离度大，已实现完全分离，且峰面积较大（表 4），随着流动相中甲醇比例的降低，目标峰与杂质峰保留时间增长。当甲醇与水的体积比为 10:90 时，目标峰附近无明显干扰，与杂质峰得到了良好的分离。但甲醇：水（5:95，v/v）的水相比例已接近于普通  $\text{C}_{18}$  柱

子的耐受极限，易对柱子造成伤害，缩短使用寿命。故选择甲醇：水（10:90, v/v）为最佳流动相配比（图 2）。

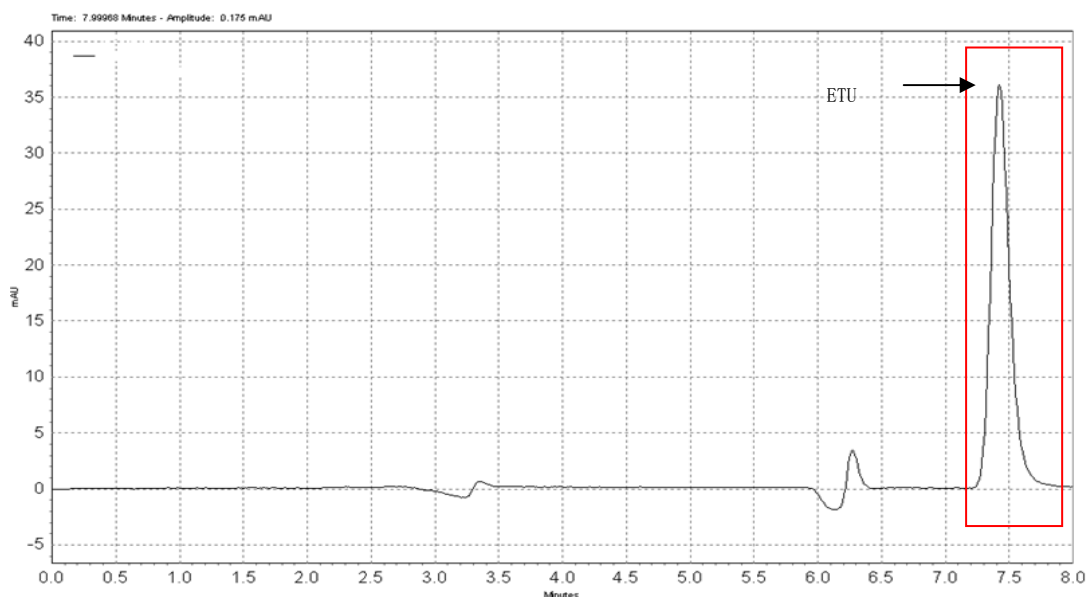


图 2 流动相为甲醇：水（v/v 10：90）

表 4 不同比例甲醇：水作流动相时乙撑硫脲的分离度及相关系数

流动相比例	分离度	相关系数
甲醇：水（5:95, v/v）	3.69	0.9968
甲醇：水（10:90, v/v）	2.42	0.9996
甲醇：水（15:85, v/v）	1.91	0.9996

流动相为乙腈/水时，分别测定 3 种比例（10:90、7.5:92.5、5：95, v/v）时 1mg/L 乙撑硫脲分离情况。结果表明，当流动相比例分别为（10:90、7.5:92.5, v/v）时，由谱图可看出目标峰与杂质峰未实现完全分离。当乙腈：水（v/v）为 5：95 时，目标峰与杂质峰分离度为 0.94，仍未实现完全分离，而此时的流动相比例已接近普通 ODS 柱的极限。（如图 3~图 5），因此乙腈：水为流动相时，利用高效液相色谱不能完全分离乙撑硫脲。

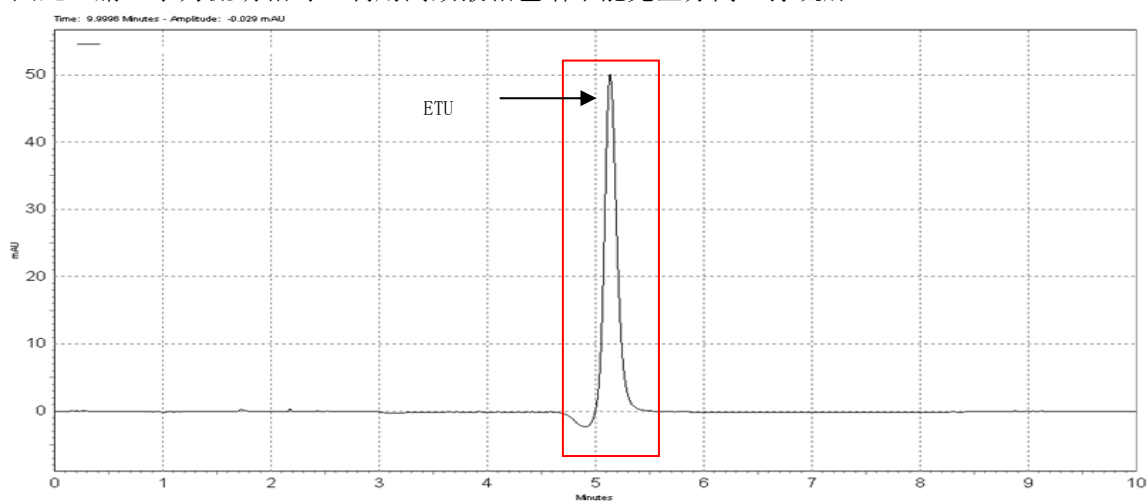


图 3 流动相为乙腈：水（v/v 10：90）

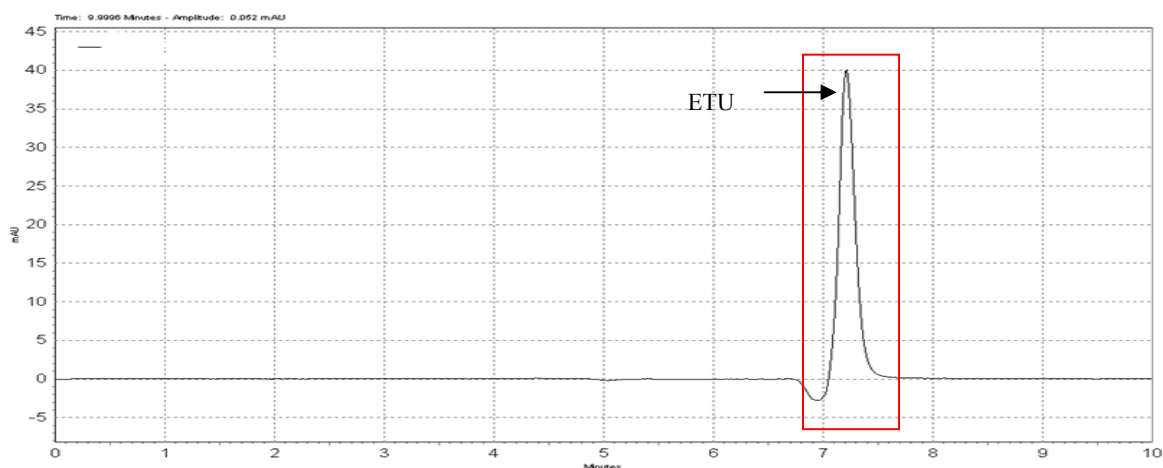


图 4 流动相为乙腈：水 (v/v 7.5: 92.5)

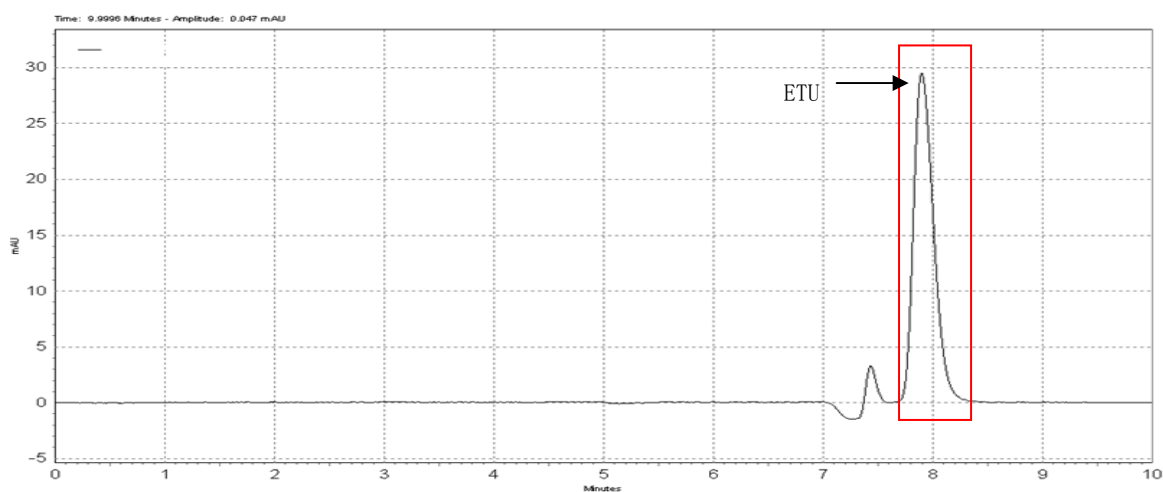


图 5 流动相为乙腈：水 (v/v 5: 95)

综上所述，当流动相配比为 10%甲醇和 90%水时，能将乙撑硫脲及其干扰物完全分离，且乙撑硫脲响应良好，因此，确定 10%甲醇和 90%水为流动相的初始组成。

#### 5.8.1.2 梯度洗脱分离条件优化

等度洗脱条件下，测定实际水样时，色谱柱中会残留杂质并且对下一个样品测定造成干扰，因此，采用梯度洗脱杂质。按照表 5 梯度洗脱条件，在乙撑硫脲与杂质峰完全分离后将杂质全部洗出，见图 6。

表 5 梯度洗脱条件

时间 (min)	流动相甲醇 (%)	流动相水 (%)
0	10	90
9	10	90
11	100	0
30	100	0

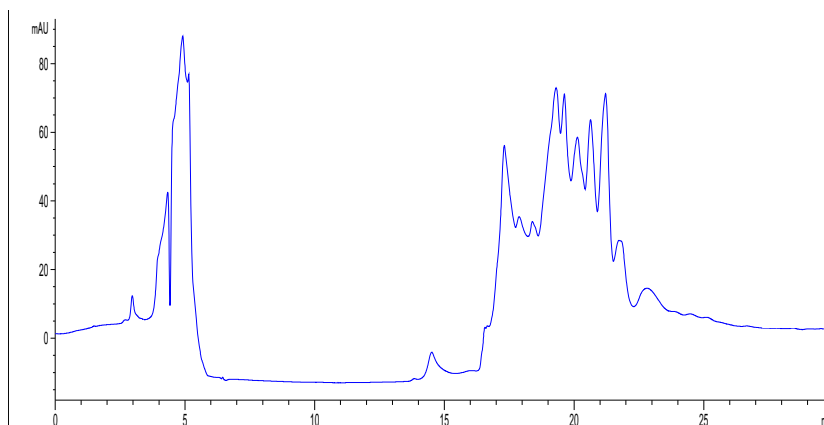


图 6 梯度洗脱色谱图

### 5.8.1.3 柱温的选择

一般来说，色谱柱温度的变化对物质分离的选择性有一定影响，本研究分别选择柱温为 20 °C、30 °C、40 °C 和 50 °C 时，比较乙撑硫脲分离情况。结果表明，温度对乙撑硫脲分离情况影响较小，随柱温升高，乙撑硫脲分离度逐渐减小（表 6）。总体来看，柱温过低时，室温对其影响较大，导致温控并不精确，因此，综合考虑，选择 30 °C 为测定水中乙撑硫脲的最佳温度条件。

表 6 流动相为甲醇:水（10:90，v/v）时不同柱温时乙撑硫脲的分离度

温度	分离度	相关系数
20°C	2.42	0.9996
30°C	2.47	0.9998
40°C	2.18	0.9994
50°C	2.00	0.9991

### 5.8.1.4 色谱柱的选择

分别采用 Agilen ZORBAX SB-C<sub>18</sub> 柱（250 mm×4.6 mm，粒径 5 μm，pH 耐受范围 1~9）和 Thermo Hypersil C<sub>18</sub> 柱（250 mm×4.6 mm，粒径 5 μm，pH 耐受范围 2~9）比较对乙撑硫脲分离影响。Agilen ZORBAX SB-C<sub>18</sub> 色谱柱为单官能团硅烷，其具有较大的二异丁基（SB-C<sub>18</sub>），空间位阻关键的硅氧烷键合到硅胶表面，以避免在低 pH 条件下水解破坏，在酸性流动相条件下提供良好的稳定性并使用寿命最长，重现性最佳。而 Thermo Hypersil C<sub>18</sub> 柱的填料为一般常见的 C<sub>18</sub> 填料，并未键合其他基团。结果表明，Agilen ZORBAX SB-C<sub>18</sub> 柱和 Thermo Hypersil C<sub>18</sub> 柱均能较好分离乙撑硫脲分离度分别为 2.38 与 2.47，因此使用普通 C<sub>18</sub> 柱可满足分析要求。

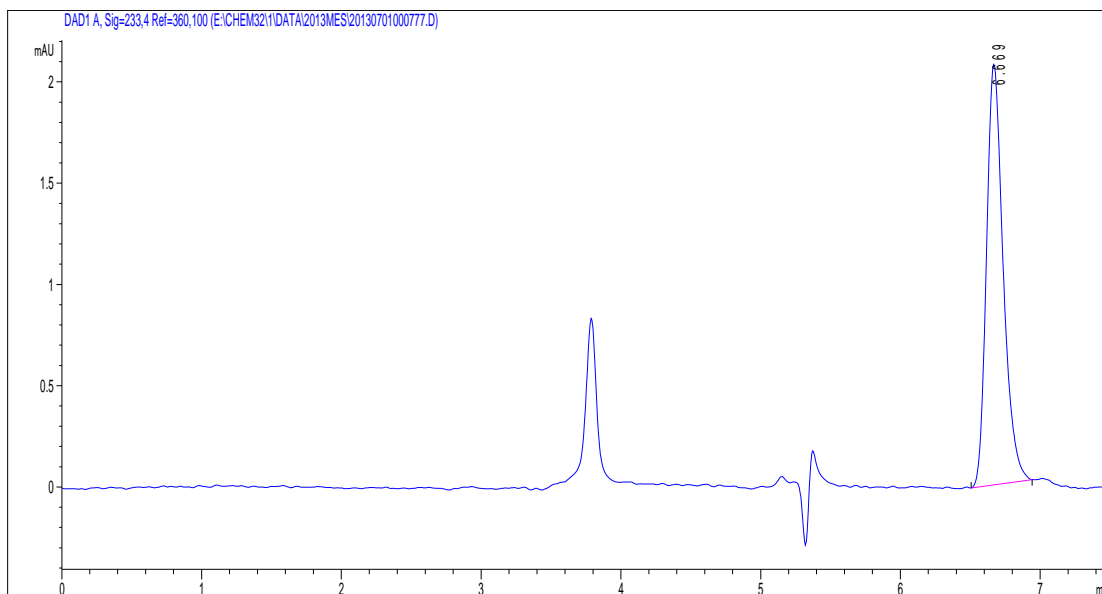


图 7 Agilen ZORBAX SB-C18 柱

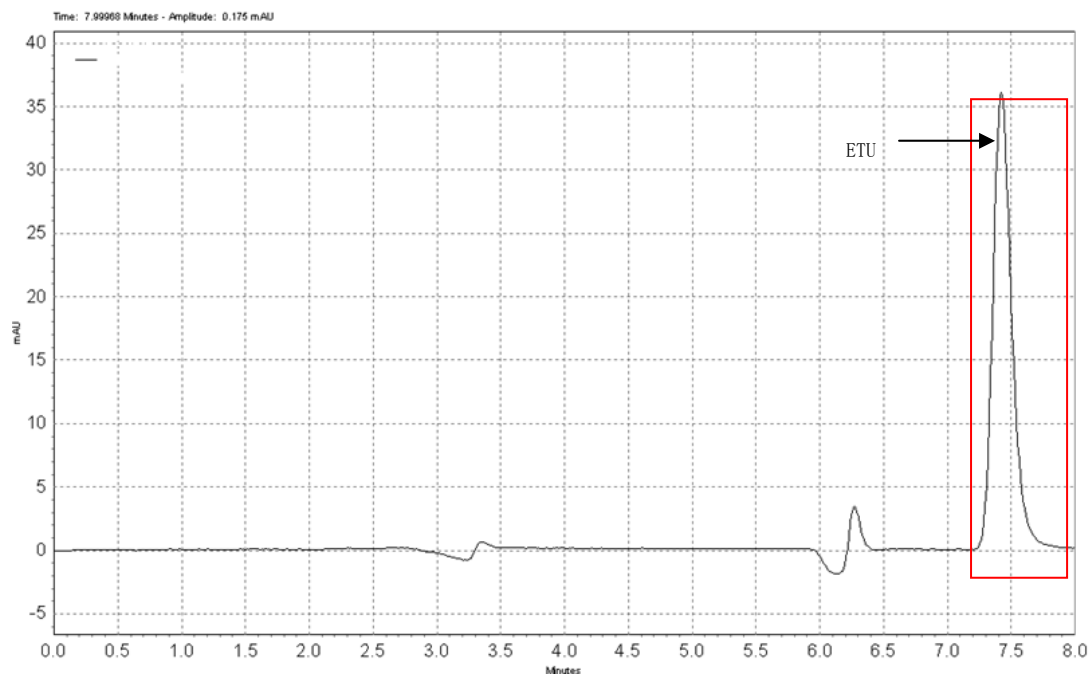


图 8 Thermo Hypersil C18 柱

#### 5.8.1.5 最佳波长的选择

为确定乙撑硫脲最佳测定波长，本文使用二极管阵列检测器，分别对空白及乙撑硫脲进行光谱扫描，光谱范围为 200 nm~400 nm(图 9)。可知乙撑硫脲最大吸收峰出现在 233 nm 处，故确定检测波长为 233 nm。



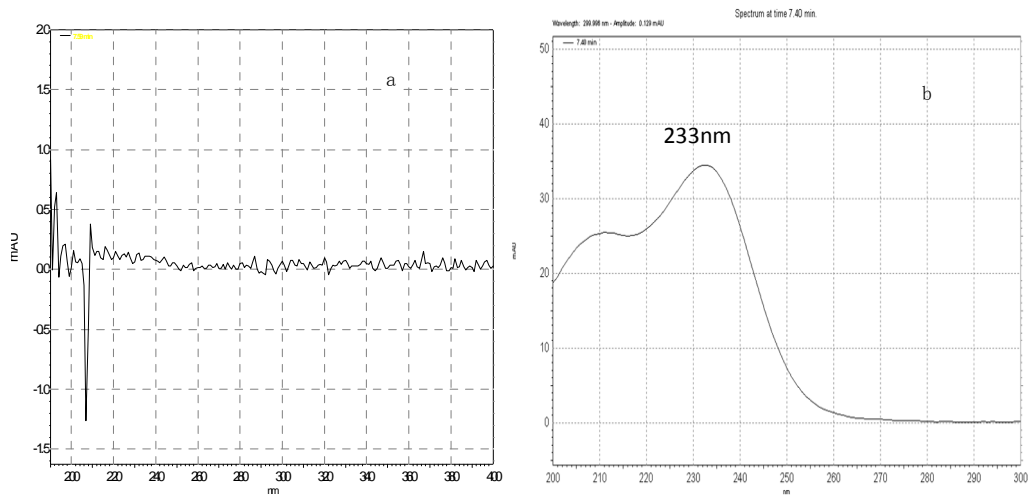


图 9 空白及乙撑硫脲光谱图

如果目标化合物有检出，应在 240nm 波长下辅助定性予以确认，见图 10。

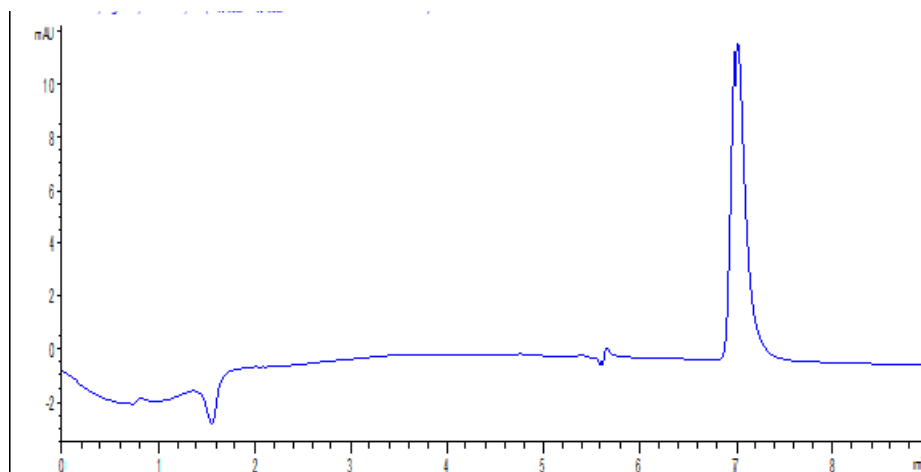


图 10 乙撑硫脲标准溶液 500µg/L 色谱图 (240nm)

综上，采用 Thermo Hypersil C<sub>18</sub> 柱 (250 mm×4.6 mm，粒径 5 µm)，以甲醇：水 (10:90，v/v) 为流动相，流速为 0.5 ml/min，柱温为 30 °C，二极管阵列检测器，检测波长为 233 nm。进样量为 20 µl，可较好测定水中乙撑硫脲。

### 5.8.2 前处理条件试验研究

#### 5.8.2.1 水样 pH 确定

取 50ml 水样加入乙撑硫脲标准后，使水样浓度分别为 10、40、100µg/L。用磷酸将水样的 pH 值分别调为 2、3、5、7 和 8。用 0.45µm 针头过滤器过滤后按照测定条件进行直接进样测定，三种不同浓度的回收率见表 7。

表 7 不同 pH 值对回收率的影响

pH	2	3	5	7	8
平均回收率 (%)					
10(µg/L)	94.3	93.3	94.0	96.2	95.7
40(µg/L)	93.4	98.5	101	105	97.8
100(µg/L)	97.0	96.6	97.9	102	102

实验结果发现，pH 对测定结果并无显著影响，因此，进样测定时，不需要对水样进行 pH 的调节。

### 5.8.2.2 萃取剂的确定

选用二氯甲烷和正己烷作为萃取剂。取 10mL 水样，分别用 10mL 试剂萃取两次，45℃ 旋转蒸发至 1~2ml，氮吹至近干，然后用水定容至 1ml。两种萃取剂的萃取效率见表 8。

表 8 两种萃取剂的萃取效率

萃取剂	二氯甲烷	正己烷
	8.13	0
回收率 (%)	7.73	0
	9.53	0
平均回收率 (%)	8.46	0

由表可见，二氯甲烷对乙撑硫脲的萃取效率为 7.73%~9.53%，正己烷的萃取效率为 0。综上所述，正己烷、二氯甲烷不适于富集水中乙撑硫脲。

### 5.8.3 标准曲线

以水为溶剂配制乙撑硫脲浓度分别为 5、10、50、100、250、500 和 1000μg/L 的系列标准溶液，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，线性范围、回归方程和相关系数见表 9。结果表明：在 5~1000μg/L 范围内，浓度与峰面积有良好的线性关系，相关系数为 0.9993。

表 9 乙撑硫脲的线性范围、回归方程和相关系数

化合物	线性范围	回归方程	相关系数
乙撑硫脲	5~1000μg/L	Y=354.61X-47.956	0.9993

### 5.8.4 方法检出限及测定下限

根据《环境监测分析方法标准制修订技术导则》(HJ168-2010)，方法检出限及测定下限的测定步骤为：连续进样低浓度的标准物质，计算仪器的信噪比，信噪比对应浓度的 3 倍即为仪器的检出限。按照样品的全部分析步骤，对浓度值或含量为估计方法检出限值 2~5 倍的样品进行 n (n≥7) 次平行测定，计算方法检出限。按照上述方法，通过连续进样低浓度乙撑硫脲标准品，最后确定方法添加 5.00μg/L，进行 7 次平行测定，水样直接进样测定的检出限结果见表 10。

表 10 方法检出限、测定下限 (n=7)

平行样品编号	乙撑硫脲	
测定结果(μg/L)	1	4.16
	2	3.98
	3	4.15
	4	4.55
	5	4.05
	6	4.45
	7	4.92
平均值 $\bar{X}$ (μg/L)	4.32	

标准偏差 S	0.3
t 值	3.14
方法检出限( $\mu\text{g/L}$ )	1.05
测定下限( $\mu\text{g/L}$ )	4.21

该方法检出限为  $1.05 \mu\text{g/L}$ 、测定下限为  $4.21\mu\text{g/L}$ 。我国《有机硫类农药工业水污染排放标准》(送审稿)》中规定, 现有和新建企业水中乙撑硫脲排放限值为  $0.500\text{mg/L}$ , 现有和新建企业水污染物特别排放限值为  $0.300\text{mg/L}$ 。因此, 该方法检出限可以满足水质乙撑硫脲监测要求。

### 5.8.5 精密度

分别选择乙撑硫脲低(测定下限附近浓度)、中和高三个浓度点来观察方法的精密度。取  $50\text{ml}$  清洁水样, 加入乙撑硫脲标准品, 使水样中乙撑硫脲浓度分别为  $5.00\mu\text{g/L}$ 、 $0.500\text{mg/L}$  和  $0.800\text{mg/L}$ , 每个浓度平行测 6 次, 分别计算乙撑硫脲的相对标准偏差(表 11)。乙撑硫脲相对标准偏差在  $2.8\% \sim 5.4\%$  之间。

表 11 乙撑硫脲精密度 (n=6)

平行样品编号		$5.0\mu\text{g/L}$	$0.500\text{mg/L}$	$0.800\text{mg/L}$
测定结果 ( $\mu\text{g/L}$ )	1	4.56	0.495	0.762
	2	5.09	0.476	0.781
	3	5.02	0.459	0.784
	4	4.71	0.473	0.763
	5	4.82	0.461	0.814
	6	4.43	0.487	0.755
平均值 $\bar{X}$ ( $\mu\text{g/L}$ )		4.77	0.475	0.777
标准偏差 S		0.3	14.2	21.7
相对标准偏差 RSD(%)		5.4	3.0	2.8

### 5.8.6 准确度

分别选取地表水(青岛市大沽河河流)、生活污水(青岛市李村河污水厂)、含乙撑硫脲工业废水(山东某化工有限公司)进行加标测定, 加标测定结果见表 12-表 14。工业废水样品中乙撑硫脲的谱图见图 11-图 12。

表 12 地表水中加入乙撑硫脲标准后测定结果 (n=6)

平行号		地表水		地表水		地表水	
		样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品
测定结果 ( $\mu\text{g/L}$ )	1	0.00	5.02	0.00	454	0.00	779
	2	0.00	4.82	0.00	475	0.00	802
	3	0.00	4.82	0.00	458	0.00	769
	4	0.00	5.09	0.00	471	0.00	785
	5	0.00	4.71	0.00	474	0.00	799
	6	0.00	4.78	0.00	472	0.00	815
平均值 $\bar{X}$ ( $\mu\text{g/L}$ )		0.00	4.87	0.00	467	0.00	792
加标量 $\mu$ ( $\mu\text{g/L}$ )		5		500		800	
加标回收率 P(%)		97.5		93.5		99.0	

表 13 生活污水中加入乙撑硫脲标准后测定结果 (n=6)

平行号	生活污水		生活污水		生活污水		
	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	
测定结果 ( $\mu\text{g/L}$ )	1	0	4.64	0	458	0	683
	2	0	4.48	0	438	0	704
	3	0	3.91	0	452	0	714
	4	0	4.40	0	426	0	669
	5	0	4.12	0	417	0	710
	6	0	4.72	0	448	0	725
平均值 $\bar{X}$ ( $\mu\text{g/L}$ )	0	4.47	0	440	0	701	
加标量 $\mu$ ( $\mu\text{g/L}$ )	5		500		800		
加标回收率 P(%)	88.4		88.0		87.7		

表 14 工业废水中加入乙撑硫脲标准后测定结果 (n=6)

平行号	乙撑硫脲废水		乙撑硫脲废水		乙撑硫脲废水		
	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	
测定结果 ( $\mu\text{g/L}$ )	1	3.00	8.09	22.6	466	26.1	782
	2	2.27	7.41	27.6	522	27.5	788
	3	2.09	7.22	26.2	498	27.4	791
	4	2.21	7.38	25.9	471	23.8	796
	5	2.45	7.17	28.3	507	25.7	793
	6	2.14	6.79	24.2	472	28.8	806
平均值 $\bar{X}$ ( $\mu\text{g/L}$ )	2.36	7.23	25.8	466	26.5	793	
加标量 $\mu$ ( $\mu\text{g/L}$ )	5		500		800		
加标回收率 P(%)	97.5		92.8		95.9		

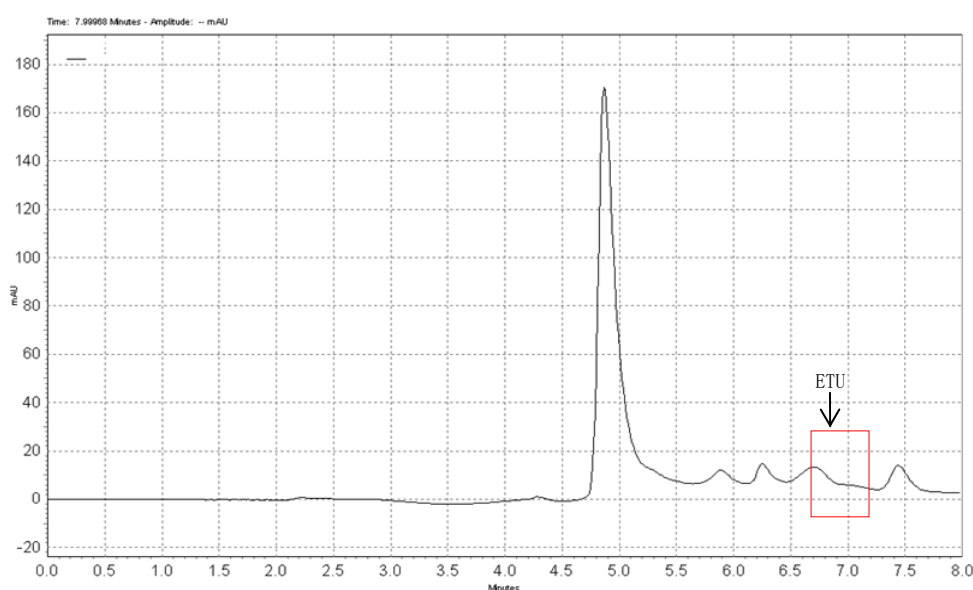


图 11 工业废水乙撑硫脲谱图 (未加标)

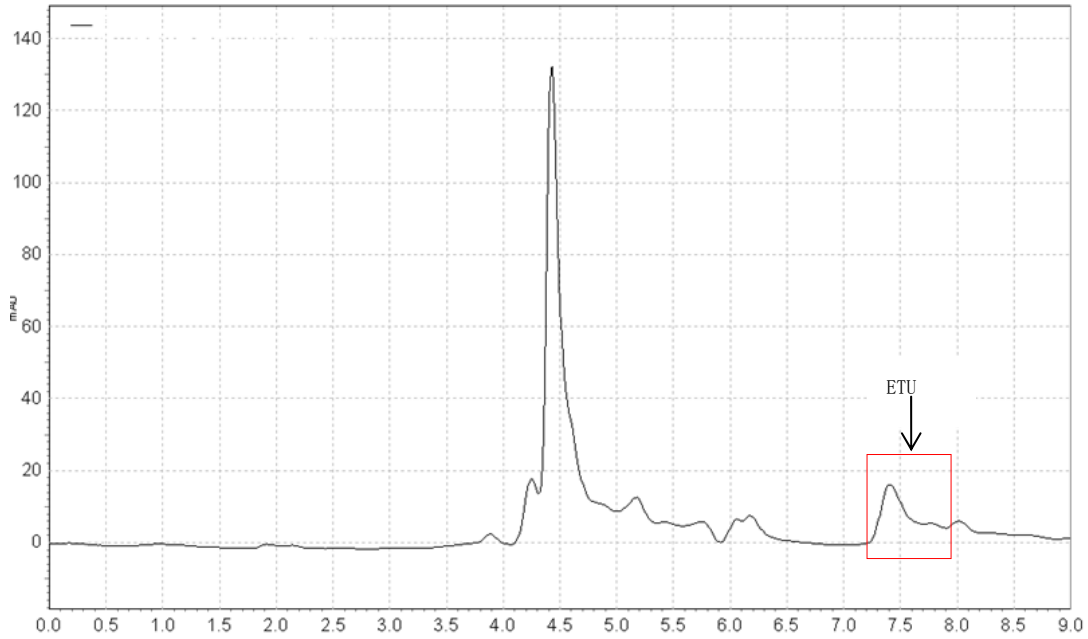


图 12 工业废水乙撑硫脲谱图（加标 500 $\mu\text{g/L}$ ）

## 5.9 结果计算

样品中乙撑硫脲的含量  $\rho$  按照公式（1）计算。

$$\rho = \rho_{\text{标}} \quad (1)$$

式中： $\rho$  ——水样中乙撑硫脲的含量， $\mu\text{g/L}$ ；

$\rho_{\text{标}}$  ——由标准曲线计算所得乙撑硫脲的含量， $\mu\text{g/L}$ ；

## 5.10 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、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、废物处理方面的质量保证和质量控制内容，涵盖了全部分析过程。

### 5.10.1 空白试验

每批样品（20 个）至少做一个空白样品，空白中乙撑硫脲浓度应低于检出限。

### 5.10.2 初始校准

校准曲线的相关系数  $\geq 0.999$ 。

### 5.10.3 中间浓度检验

样品分析时应进行中间浓度检验，中间浓度的测定值与曲线的值相对偏差应  $\leq 15\%$ ，否则应建立新的校准曲线。

### 5.10.4 平行样

每批样品（20 个）应带一个平行样，平行样的相对偏差在 20% 以内。

### 5.10.5 加标样

每批样品（20 个）应进行一个空白加标样和基体加标样的分析。空白加标样回收率应控制在 80%~120%，基体加标回收率应控制在 70%~130%。

## 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 168-2010)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

表 15 参与方法验证的实验室、验证人员的基本情况

编号	验证单位	验证人员	性别	年龄	职务或职称	所学专业	参加分析工作年限
1	山东省环境监测中心站	朱晨	女	45	研究员	分析化学	24
		郭文建	男	30	工程师	分析化学	3
		颜涛	男	34	工程师	微生物学	8
2	辽宁北方环境检测技术有限公司	李欣	女	28	实验分析师	环境科学	2
3	青岛中一监测有限公司	宋罡星	男	28	仪器室主任	应用化学	2
		卜庆尖	男	29	无	食品质量与安全	4
4	农业部农产品检测中心（青岛）	于彦彬	女	52	研究员	分析化学	25
5	济南市环境监测中心站	李海滨	男	31	助理工程师	应用化学	7
6	泰安市环境保护监测站	赵玉娟	女	29	助工	环境科学	6
		崔然	女	27	助工	预防兽医学	1
		刘敏	女	47	高工	环境工程	26

#### 6.1.2 方法的验证方案

##### 1、检出限

用水配制 7 个浓度为 5 $\mu$ g/L 的乙撑硫脲标准溶液，用标准曲线计算测定值，计算 7 次测定值的标准偏差 S，方法检出限 MDL=SDL 检出限准。

##### 2、精密度

分别取三组每组 6 个浓度分别为 10.0、100、800 $\mu$ g/L 的乙撑硫脲标准溶液，分别进行测定，用标准曲线计算测定值。

##### 3、准确度的测定

分别采集地表水、生活污水、工业废水样品，进行加标实验。其中地表水选择的是青岛市大沽河河流水样，其氨氮值为 0.18mg/L，化学需氧量值小于 10mg/L；生活污水选择的是青岛市李村河污水厂出口的水，其氨氮值为 0.40mg/L，化学需氧量值为 28mg/L；工业废水

选择的是山东某化工有限公司（该公司生产代森锰锌农药）生产车间的废水，呈黄褐色。

取青岛市大沽河流水样 2 份，经 0.45 $\mu\text{m}$  醋酸纤维膜过滤后，直接进样，计算平均值。

分别取三组青岛市大沽河流水样各 6 份，经 0.45 $\mu\text{m}$  醋酸纤维膜过滤后，在三组水样中分别加入 5.00、10.0、50.0 $\mu\text{g/L}$  乙撑硫脲标准溶液，直接进样，计算测定值。

取青岛市李村河污水厂出口水水样 2 份，经 0.45 $\mu\text{m}$  醋酸纤维膜过滤后，直接进样，计算平均值。

分别取三组青岛市李村河污水厂出口水水样各 6 份，经 0.45 $\mu\text{m}$  醋酸纤维膜过滤后，在三组水样中分别加入 10.0、500、300 $\mu\text{g/L}$  乙撑硫脲标准溶液，直接进样，计算测定值。

取山东某化工有限公司废水处理前的水样 2 份，经 0.45 $\mu\text{m}$  醋酸纤维膜过滤后，直接进样，计算平均值。

分别取三组山东某化工有限公司（该公司生产代森锰锌农药）废水处理前的水样各 6 份，经 0.45 $\mu\text{m}$  醋酸纤维膜过滤后，在三组中分别加入 50.0、300、500 $\mu\text{g/L}$  乙撑硫脲标准溶液，直接进样，计算测定值。

## 6.2 方法验证过程

(1) 筛选有资质的 6 家验证单位。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 家验证实验室对乙撑硫脲进行测定，乙撑硫脲的方法检出限为 2.84 $\mu\text{g/L}$ ，测定下限为 11.3 $\mu\text{g/L}$ 。

(3) 6 家实验室分别对浓度为 10.0 $\mu\text{g/L}$ 、100 $\mu\text{g/L}$ 、800 $\mu\text{g/L}$  的乙撑硫脲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：3.2%~8.7%、0.8%~3.1%、0.3%~1.1%；实验室间相对标准偏差为：7.0%、5.9%、3.1%；重复性限  $r$  为：1.7 $\mu\text{g/L}$ 、5.9 $\mu\text{g/L}$ 、16.8 $\mu\text{g/L}$ ；再现性限  $R$  分别为：2.6 $\mu\text{g/L}$ 、17.8 $\mu\text{g/L}$ 、72.3 $\mu\text{g/L}$ 。

6 家实验室对地表水分别加标 5.00 $\mu\text{g/L}$ 、10.0 $\mu\text{g/L}$ 、50.0 $\mu\text{g/L}$  时，乙撑硫脲平均加标回收率范围分别为：80.6%~108%、85.2%~115%、93.1%~107%。生活污水分别加标 10.0 $\mu\text{g/L}$ 、50.0 $\mu\text{g/L}$ 、300 $\mu\text{g/L}$  时，乙撑硫脲平均加标回收率范围分别为：80.9%~112%、87.7%~115%、95.6%~129%。工业废水分别加标 50.0 $\mu\text{g/L}$ 、300 $\mu\text{g/L}$ 、500 $\mu\text{g/L}$  时，乙撑硫脲平均加标回收率范围分别为：83.3%~104%、89.9%~109%、71.1%~102%。

(4) 方法各项特性指标达到预期要求。

## 7 与开题报告的差异说明

根据开题论证会的论证意见，标准名称修改为“水质乙撑硫脲的测定液相色谱法”，因

实际环境中乙撑硫脲的含量可以直接进样测定,所以去掉了前处理的部分,修改为直接进样测定。

## 8 参考文献

- [1] 赵丽娟,秦曙,乔雄梧,王霞. 乙撑双二硫代氨基甲酸盐类农药残留研究进展[J]. 农药, 2007, 46 (11): 727~730.
- [2] GSI database, Ethylene thiourea, in GSI Chemical Database, <http://www.gsi-net.com/en/publications/gsi-chemicaldatabase/single/278.html>
- [3] 任铁真,岳永德. 乙撑硫脲的降解和残留分析研究[J]. 安徽农业大学学报, 2001, 28 (3): 242~245.
- [4] 朱鲁生. 乙撑硫脲环境毒理学研究[J]. 环境科学进展, 1995, 3 (4): 64~71.
- [5] 周公度,叶宪曾,徐克敏,李良助,臧希文. 化学词典[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004: 765.
- [6] USEPA, EPA 820-R-11-002, Edition of the drinking water standards and health advisories [S]. Office of Water: Washington, D.C., 2011.
- [7] 农药工业水污染物排放标准 (初稿), 2012.
- [8] 石利利,单正军,金怡,蔡道基. 荔枝中代森锰锌及其代谢产物乙撑硫脲残留量的气相色谱测定[J]. 分析测试学报, 2005, 24 (2): 92~97.
- [9] Nitz Siegfried, Moza Prannath, Korte Friedhelm. A capillary gas-liquid chromatographic method for determination of ethylenethiourea and propylenethiourea in hops, beer, and grapes[J]. J. Agric. Food Chem, 1982, 30, 593~596.
- [10] 谭头云,蔡磊明,王立冬,郭鹏程,李国亮. 气象色谱法测定苹果、土壤中代森铵及其代谢物的残留量[J]. 农药, 2009, 48 (8): 591~592.
- [11] 植新,黄辉晔,林明珍,李雪生. 代森锰锌及其代谢物在香蕉和土壤中的消解动态及残留安全性评价[J]. 农业环境科学学报, 2008, 27 (3): 1194~1198.
- [12] 韩丽,樊祥,盛永刚,王敏,马红青. 气相色谱-质谱法测定蔬菜和水果中乙撑硫脲残留量[J]. 理化检测—化学分册, 2007, 45 (7): 811~814.
- [13] Fustinoni S, Campo L, Colosio C, Birindelli Sarah, Vito F. Application of gas chromatography-mass spectrometry for the determination of urinary ethylenethiourea in humans[J]. Journal of Chromatography B, 2005, 814: 251~258.
- [14] 远,王庆宏,王结成,郑耀杰,邸杏存,赵瑞慈,赵哲. 代森锰锌废水中乙撑硫脲的高效液相色谱分析[J]. 农药分析, 2007, 46 (2): 116~117.
- [15] 钟,杨仁斌,李欢,傅强,王静. 高效液相色谱法测定柑橘及橘园土壤中乙撑硫脲残留[J]. 环境监测管理与技术, 2008, 20 (5): 30~32.
- [16] Jørgensen E.A., Zoonen van P., Brinkman U.A.Th. Column-Switch RPLC for the trace-level determination of ethylenethiourea in aqueous samples[J]. Chromatographia, 1991, 31 (5/6): 285~292.
- [17] Zhan Gul, Alpertunga Buket. Liquid chromatographic analysis of maneb and its main degradation product, ethylenethiourea, in fruit juice[J]. Food Additives and Contaminants, 2008,



25 (8) : 961~970.

[18]prea, Betta Alberto, Catenacci Giovanni, Lotti Andrea, Minoia Claudio, Passini Walter, Pavan Ivo, Francesco Saverio Robustelli della Cuna, Carla Roggi, Roberto Ruggeri, Claudio Soave, Gianfranco Sciarra, Patrizia Vannini, Vincenzo Vitalone. Reference values of urinary ethylenethiourea in four regions of Italy (multicentric study). *The Science of the Total Environment*, 1996, 192: 83~93.

[19]陈武瑛. 代森锰锌及其代谢物乙撑硫脲在苹果和土壤中的动态研究[D]. 湖南农业大学, 2010.

[20]Bonnechere A, Vincent H, Loco V J. A rapid and environmental friendly determination of the dithiocarbamate metabolites ethylenethiourea and propylenethiourea in fruit and vegetables by ultra high performance liquid chromatography tandem mass spectrometry[J]. *Journal of Chromatography A*, 2011, 1218: 4627~4631.

[21]Ipolles Cristna, Sancho V. Juan, Lopez J. Francisco, Hernandez. Liquid chromatography coupled to tandem mass spectrometry for the residue determination of ethylenethiourea (ETU) and propylenethiourea (PTU) in water[J]. *Journal of Chromatography A*, 2012, 1243: 53~61.

[22]Arvalho de M. Leandro, Nascimento do C. Paulo, Bohrer Denise, Luciana Del Fabro. Determination of ethylenethiourea (ETU) at trace levels in water samples by cathodic stripping voltammetry. *Electroanalysis*, 2004, 16(18): 1508~1513.

[23]USEPA, Method 509:Determination of ethylenethiourea (ETU) in water using gas chromatography with a nitrogen-phosphorus detector[S]. *Environmental Monitoring Systems Laboratory, Cincinnati, Ohio*.1992.

[24]CIPAC, Method MT162.1: Determination of Ethylenethiourea (ETU) HPLC method[S].

[25]中华人民共和国进出口商品检验行业标准 (SN 0190-93) 出口水果中乙撑硫脲残留量检验方法[S].

附一：

# 方法验证报告

方法名称：水质乙撑硫脲的测定液相色谱法

项目承担单位：青岛市环境监测中心站

验证单位：农业部农产品检测中心（青岛）、山东省环境监测中心站、  
济南市环境监测中心站、泰安市环境保护监测站、辽宁北方环境检测  
技术有限公司、青岛中一监测有限公司

项目负责人及职称：谭丕功

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：郎印海

报告日期：2015 年 6 月 10 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《水质乙撑硫脲的测定液相色谱法》进行方法验证,其中实验室1为山东省环境监测中心站,实验室2为辽宁北方环境检测技术有限公司,实验室3为青岛中一监测有限公司,实验室4为农业部农产品检测中心(青岛),实验室5为济南市环境监测中心站,实验室6为泰安市环境保护监测站。

其中山东省环境监测中心站、济南市环境监测中心站、泰安市环境监测中心站是由相关人员带着标准及样品到其实验室,由其实验室人员进行样品配制、分析及数据处理工作,农业部农产品检测中心(青岛)、辽宁北方环境检测技术有限公司、青岛中一监测有限公司则是安排实验人员统一在青岛市环境监测中心站进行样品的配制,然后将配制好的样品带回实验室分析,并进行数据的处理。另外山东省环境监测中心站用到的色谱柱长度为150mm。对验证数据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

编号	验证单位	验证人员	性别	年龄	职务/职称	所学专业	参加分析工作年限
1	山东省环境监测中心站	朱晨	女	45	研究员	分析化学	24
		郭文建	男	30	工程师	分析化学	3
		颜涛	男	34	工程师	微生物学	8
2	辽宁北方环境检测技术有限公司	李欣	女	28	实验分析师	环境科学	2
3	青岛中一监测有限公司	宋罡星	男	28	仪器室主任	应用化学	2
		卜庆尖	男	29	无	食品质量与安全	4
4	农业部农产品检测中心(青岛)	于彦彬	女	52	研究员	分析化学	25
5	济南市环境监测中心站	李海滨	男	31	助理工程师	应用化学	7
6	泰安市环境保护监测站	赵玉娟	女	29	助工	环境科学	6
		崔然	女	27	助工	预防兽医学	1
		刘敏	女	47	高工	环境工程	26

表1-2 使用仪器情况登记表

编号	验证实验室	仪器名称	规格型号	仪器出厂编号	性能状况
1	山东省环境监测中心站	安捷伦高效液相色谱仪	Agilent1260 G1311B	DEAB706860	正常
2	辽宁北方环境检测技术有限公司	岛津高效液相色谱仪	LC-20A	L20134814093/L20494800480	良好
3	青岛中一监测有限公司	高效液相色谱仪	LC1260	DEABB05963	正常
4	农业部农产品检测中心(青岛)	Waters 高效液相色谱仪	Alliance2695	A02SM7017M	良好
5	济南市环境监测中心站	高效液相色谱仪	岛津LC-20A	L20154604348	良好
6	泰安市环境监测中心站	Waters 高效液相色谱仪	e2695	L09SM7077A	良好

1.2 方法检出限、测定下限测试数据

表 1-3 方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位：山东省环境监测中心站

测试日期：2015-01-21

平行样品编号	乙撑硫脲	
测定结果( $\mu\text{g/L}$ )	1	3.09
	2	3.04
	3	3.03
	4	3.16
	5	3.27
	6	2.88
	7	3.40
平均值 $\bar{X}$ ( $\mu\text{g/L}$ )	3.12	
标准偏差 S	0.2	
$t$ 值	3.14	
方法检出限( $\mu\text{g/L}$ )	0.53	
测定下限( $\mu\text{g/L}$ )	2.14	

表 1-4 方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位：辽宁北方环境检测技术有限公司

测试日期：2015-01-23

平行样品编号	乙撑硫脲	
测定结果( $\mu\text{g/L}$ )	1	6.67
	2	5.95
	3	4.55
	4	4.95
	5	6.41
	6	7.02
	7	6.19
—	5.96	
标准偏差 S	0.9	
$t$ 值	3.14	
方法检出限( $\mu\text{g/L}$ )	2.84	
测定下限( $\mu\text{g/L}$ )	11.3	

表 1-5 方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位：青岛中一监测有限公司

测试日期：2015-01-29

平行样品编号	乙撑硫脲	
测定结果( $\mu\text{g/L}$ )	1	4.88
	2	4.23
	3	4.34

	4	4.00
	5	4.29
	6	4.05
	7	4.00
—		4.26
标准偏差 S		0.3
t 值		3.14
方法检出限(μg/L)		0.97
测定下限(μg/L)		3.88

表 1-6 方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位：农业部农产品检测中心（青岛）

测试日期：2015-01-28

平行样品编号		乙撑硫脲
测定结果(μg/L)	1	5.21
	2	5.70
	3	4.53
	4	4.48
	5	4.57
	6	5.24
	7	4.73
—		4.92
标准偏差 S		0.5
t 值		3.14
方法检出限(μg/L)		1.46
测定下限(μg/L)		5.85

表 1-7 方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位：济南市环境监测中心站

测试日期：2015-01-25

平行样品编号		乙撑硫脲
测定结果(μg/L)	1	4.32
	2	4.22
	3	4.68
	4	5.49
	5	4.98
	6	4.41
	7	4.22
平均值 $\bar{X}$ (μg/L)		4.62
标准偏差 S		0.5
t 值		3.14
方法检出限(μg/L)		1.49
测定下限(μg/L)		5.97

表 1-8 方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位：泰安市环境保护监测站

测试日期：2015-01-06

平行样品编号		乙撑硫脲
测定结果(μg/L)	1	1.95
	2	1.69
	3	1.96
	4	1.91
	5	1.75
	6	2.07
	7	2.01
平均值 $\bar{X}$ (μg/L)		1.91
标准偏差 S		0.1
t 值		3.14
方法检出限(μg/L)		0.44
测定下限(μg/L)		1.77

### 1.3 方法精密度测试数据

表 1-9 精密度测试数据

验证单位：山东省环境监测中心站

测试日期：2015-01-21

平行样品编号		10.0μg/L	100μg/L	800μg/L
测定结果	1	11.6	104	798
	2	10.5	103	794
	3	11.0	103	793
	4	11.7	102	792
	5	11.8	101	797
	6	11.6	102	795
平均值 $\bar{X}$		11.0	102	795
标准偏差 S		0.51	1.1	2.3
		4.5	1.0	0.29

表 1-10 精密度测试数据

验证单位：辽宁北方环境检测技术有限公司

测试日期：2015-01-23

平行样品编号		10.0μg/L	100μg/L	800μg/L
测定结果	1	11.8	96.0	801
	2	12.0	96.5	808
	3	12.9	96.2	797
	4	11.7	97.9	801
	5	11.6	97.6	807

	6	11.8	97.3	814
平均值 $\bar{X}$		12.0	96.9	805
标准偏差 S		0.48	0.79	6.2
		4.0	0.81	0.76

表 1-11 精密度测试数据

验证单位：青岛中一监测有限公司

测试日期：2015-01-29

平行样品编号		10.0μg/L	100μg/L	800μg/L
测定结果	1	10.6	109	811
	2	9.0	107	812
	3	11.3	109	808
	4	10.4	111	813
	5	10.8	109	810
	6	10.9	105	804
平均值 $\bar{X}$		10	108	810
标准偏差 S		0.79	2.1	3.2
		7.6	2.0	0.40

表 1-12 精密度测试数据

验证单位：农业部农产品检测中心（青岛）

测试日期：2015-01-28

平行样品编号		10.0μg/L	100μg/L	800μg/L
测定结果	1	11.4	973	791
	2	9.6	971	808
	3	9.9	973	789
	4	11.5	101	790
	5	9.5	997	789
	6	9.9	995	784
平均值 $\bar{X}$		0.010	0.0986	792
标准偏差 S		0.9	1.6	8.3
		8.7	1.6	1.1

表 1-13 精密度测试数据

验证单位：济南市环境监测中心站

测试日期：2015-01-25

平行样品编号		10.0μg/L	100μg/L	800μg/L
测定结果	1	9.8	110	845
	2	10.2	111	863
	3	11.0	108	857
	4	10.2	116	862
	5	9.8	115	862

	6	9.6	116	874
平均值 $\bar{X}$		10.0	113	861
标准偏差 S		0.5	3.4	9.4
		5.0	3.1	1.1

表 1-14 精密度测试数据

验证单位：泰安市环境保护监测站

测试日期：2015-01-06

平行样品编号		10.0 $\mu\text{g/L}$	100 $\mu\text{g/L}$	800 $\mu\text{g/L}$
测定结果	1	10.1	100	820
	2	10.2	106	823
	3	10.5	101	819
	4	10.2	100	818
	5	10.1	99.0	821
	6	10.9	101	818
平均值 $\bar{X}$		10.3	101	820
标准偏差 S		0.31	2.5	1.9
		3.0	2.5	0.24

1.4 方法准确度测试数据

表 1-15 乙撑硫脲废水加标测试数据

验证单位：山东省环境监测中心站

测试日期：2015-01-21

平行号	乙撑硫脲废水		乙撑硫脲废水		乙撑硫脲废水		
	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	
测定结果 ( $\mu\text{g/L}$ )	1	21.0	72.8	21.0	301	21.0	490
	2	20.6	67.9	20.6	303	20.6	490
	3	21.5	68.3	21.5	303	21.5	500
	4	20.9	68.5	20.9	304	20.9	498
	5	20.8	68.6	20.8	303	20.8	495
	6	20.6	69.9	20.6	305	20.6	498
平均值 $\bar{X}$ ( $\mu\text{g/L}$ )	20.9	69.3	20.9	303	20.9	495	
加标量 $\mu(\mu\text{g/L})$	50.0		300		500		
加标回收率 P(%)	96.9		94.1		94.8		

表 1-16 乙撑硫脲废水加标测试数据

验证单位：辽宁北方环境检测技术有限公司

测试日期：2015-01-23

平行号	乙撑硫脲废水		乙撑硫脲废水		乙撑硫脲废水		
	样品( $\mu\text{g/L}$ )	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	
测定结果 ( $\mu\text{g/L}$ )	1	10.8	64.2	10.8	224	10.8	359
	2	16.9	67.3	16.9	250	16.9	353
	3	15.7	75.1	15.7	236	15.7	364
	4	15.3	66.5	15.3	238	15.3	373



—	5	15.3	67.6	15.3	241	15.3	388
	6	15.4	61.8	15.4	255	15.4	386
平均值 $\bar{X}$ (μg/L)		14.9	67.1	14.9	241	14.9	371
加标量 $\mu$ (μg/L)		50.0		300		500	
加标回收率 P(%)		104		75.2		71.1	

表 1-17 乙撑硫脲废水加标测试数据

验证单位：青岛中一监测有限公司

测试日期：2015-01-29

平行号	乙撑硫脲废水		乙撑硫脲废水		乙撑硫脲废水		
	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	
测定结果 (μg/L)	1	0.00	52.2	0.00	275	0.00	439
	2	0.00	41.4	0.00	270	0.00	440
	3	0.00	40.7	0.00	269	0.00	448
	4	0.00	41.7	0.00	267	0.00	443
	5	0.00	38.7	0.00	269	0.00	438
	6	0.00	39.6	0.00	270	0.00	432
平均值 $\bar{X}$ (μg/L)		0.00	42.4	0.00	270	0.00	440
加标量 $\mu$ (μg/L)		50.0		300		500	
加标回收率 P(%)		84.7		89.9		88.0	

表 1-18 乙撑硫脲废水加标测试数据

验证单位：农业部农产品检测中心（青岛）

测试日期：2015-01-28

平行号	乙撑硫脲废水		乙撑硫脲废水		乙撑硫脲废水		
	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	
测定结果 (μg/L)	1	0.00	41.5	0.00	0.273	0.00	494
	2	0.00	40.7	0.00	274	0.00	457
	3	0.00	40.7	0.00	273	0.00	467
	4	0.00	43.3	0.00	274	0.00	471
	5	0.00	40.4	0.00	277	0.00	473
	6	0.00	43.4	0.00	278	0.00	471
平均值 $\bar{X}$ (μg/L)		0.00	41.7	0.00	275	0.00	472
加标量 $\mu$ (μg/L)		50.0		300		500	
加标回收率 P(%)		83.3		91.6		94.4	

表 1-19 乙撑硫脲废水加标测试数据

验证单位：济南市环境监测中心站

测试日期：2015-01-25

平行号	乙撑硫脲废水	乙撑硫脲废水	乙撑硫脲废水
-----	--------	--------	--------

		样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品
测定结果 ( $\mu\text{g/L}$ )	1	28.1	78.3	27.2	364	26.3	564
	2	28.3	77.3	28.3	349	27.2	594
	3	28.5	79.8	27.8	363	27.7	608
	4	28.7	71.5	27.5	354	28.0	596
	5	28.9	77.0	29.0	340	29.1	588
	6	28.0	75.7	27.6	357	29.3	582
平均值 $\bar{X}$ ( $\mu\text{g/L}$ )		28.3	76.6	28.8	354	28.8	588
加标量 $\mu$ ( $\mu\text{g/L}$ )		50.0		300		500	
加标回收率 P(%)		97.2		109		112	

表 1-20 乙撑硫脲废水加标测试数据

验证单位：泰安市环境保护监测站

测试日期：2015-01-06

平行号		乙撑硫脲废水		乙撑硫脲废水		乙撑硫脲废水	
		样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品
测定结果 ( $\mu\text{g/L}$ )15	1	7.12	57.4	7.23	292	7.15	455
	2	7.23	52.5	7.65	291	7.15	455
	3	7.11	57.4	7.88	291	7.18	464
	4	7.40	50.0	7.00	282	7.20	469
	5	7.21	57.4	7.00	281	7.43	468
	6	7.17	56.6	7.12	274	7.22	473
平均值 $\bar{X}$ ( $\mu\text{g/L}$ )		7.22	552	7.35	285	7.25	464
加标量 $\mu$ ( $\mu\text{g/L}$ )		50.0		300		500	
加标回收率 P(%)		96.4		92.7		85.3	

表 1-21 地表水样品加标测试数据

验证单位：山东省环境监测中心站

测试日期：2015-01-21

平行号		地表水		地表水		地表水	
		样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品
测定结果 ( $\mu\text{g/L}$ )	1	0.00	4.79	0.00	10.4	0.00	48.6
	2	0.00	5.34	0.00	10.6	0.00	48.6
	3	0.00	5.25	0.00	10.7	0.00	49.4
	4	0.00	4.82	0.00	10.8	0.00	47.9
	5	0.00	4.84	0.00	10.8	0.00	49.3
	6	0.00	5.10	0.00	10.1	0.00	48.5
平均值 $\bar{X}$ ( $\mu\text{g/L}$ )		0.00	5.02	0.00	10.6	0.00	48.7
加标量 $\mu$ ( $\mu\text{g/L}$ )		5.00		10.0		50.0	

加标回收率 P(%)	101	106	97.5
------------	-----	-----	------

表 1-22 地表水样品加标测试数据

验证单位：辽宁北方环境检测技术有限公司

测试日期：2015-01-23

平行号	地表水		地表水		地表水		
	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	
测定结果 ( $\mu\text{g/L}$ )	1	0.00	5.05	0.00	11.8	0.00	50.4
	2	0.00	5.04	0.00	10.7	0.00	50.5
	3	0.00	4.97	0.00	12.3	0.00	49.8
	4	0.00	5.13	0.00	11.3	0.00	50.1
	5	0.00	4.84	0.00	11.6	0.00	50.1
	6	0.00	5.13	0.00	11.1	0.00	49.8
平均值 $\bar{X}$ ( $\mu\text{g/L}$ )	0.00	5.03	0.00	11.4	0.00	50.1	
加标量 $\mu$ ( $\mu\text{g/L}$ )	5.00		10.0		50.0		
加标回收率 P(%)	101		115		100		

表 1-23 地表水样品加标测试数据

验证单位：青岛中一监测有限公司

测试日期：2015-01-29

平行号	地表水		地表水		地表水		
	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	
测定结果 ( $\mu\text{g/L}$ )	1	0.00	4.08	0.00	10.06	0.00	47.0
	2	0.00	3.87	0.00	8.17	0.00	47.7
	3	0.00	4.24	0.00	8.64	0.00	46.2
	4	0.00	4.57	0.00	8.26	0.00	46.4
	5	0.00	3.62	0.00	8.13	0.00	47.4
	6	0.00	3.83	0.00	7.88	0.00	45.9
平均值 $\bar{X}$ ( $\mu\text{g/L}$ )	0.00	4.03	0.00	8.52	0.00	46.8	
加标量 $\mu$ ( $\mu\text{g/L}$ )	5.00		10.0		50.0		
加标回收率 P(%)	80.6		85.2		93.1		

表 1-24 地表水样品加标测试数据

验证单位：农业部农产品检测中心（青岛）

测试日期： 2015-01-28

平行号		地表水		地表水		地表水	
		样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品
测定结果 ( $\mu\text{g/L}$ )	1	0.00	5.40	0.00	10.8	0.00	55.4
	2	0.00	4.53	0.00	9.39	0.00	53.0
	3	0.00	4.77	0.00	11.7	0.00	55.8
	4	0.00	4.83	0.00	10.9	0.00	49.2
	5	0.00	4.90	0.00	9.81	0.00	55.5
	6	0.00	4.84	0.00	9.86	0.00	52.1
平均值 $\bar{X}$ ( $\mu\text{g/L}$ )		0.00	4.88	0.00	10.4	0.00	53.5
加标量 $\mu$ ( $\mu\text{g/L}$ )		5.00		10.0		50.0	
加标回收率 P(%)		97.6		104		107	

表 1-25 地表水样品加标测试数据

验证单位： 济南市环境监测中心站

测试日期： 2015-01-25

平行号		地表水		地表水		地表水	
		样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品
测定结果 ( $\mu\text{g/L}$ )	1	0.00	5.55	0.00	9.18	0.00	49.2
	2	0.00	5.69	0.00	9.35	0.00	52.7
	3	0.00	5.73	0.00	9.04	0.00	53.3
	4	0.00	5.30	0.00	10.4	0.00	53.4
	5	0.00	4.92	0.00	10.9	0.00	51.5
	6	0.00	5.23	0.00	10.8	0.00	50.0
平均值 $\bar{X}$ ( $\mu\text{g/L}$ )		0.00	5.40	0.00	10.0	0.00	51.7
加标量 $\mu$ ( $\mu\text{g/L}$ )		5.00		10.0		50.0	
加标回收率 P(%)		108		99.5		103	

表 1-26 地表水样品加标测试数据

验证单位： 泰安市环境保护监测站

测试日期： 2015-01-06

平行号		地表水		地表水		地表水	
		样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品
测定结果 ( $\mu\text{g/L}$ )	1	0.00	4.85	0.00	10.4	0.00	50.1
	2	0.00	4.64	0.00	10.0	0.00	50.5
	3	0.00	5.25	0.00	10.6	0.00	51.1
	4	0.00	4.98	0.00	10.1	0.00	51.1
	5	0.00	5.02	0.00	10.6	0.00	50.2
	6	0.00	5.38	0.00	10.8	0.00	50.7

平均值 $\bar{X}$ ( $\mu\text{g/L}$ )	0.00	5.02	0.00	10.4	0.00	50.6
加标量 $\mu$ ( $\mu\text{g/L}$ )	5.00		10.0		50.0	
加标回收率 P(%)	10		104		101	

表 1-27 生活污水样品加标测试数据

验证单位：山东省环境监测中心站

测试日期：2015-01-21

平行号		生活污水		生活污水		生活污水	
		样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品
测定结果 ( $\mu\text{g/L}$ )	1	0.00	11.4	0.00	48.5	0.00	295
	2	0.00	10.7	0.00	48.0	0.00	298
	3	0.00	11.9	0.00	48.4	0.00	298
	4	0.00	10.2	0.00	47.9	0.00	297
	5	0.00	10.2	0.00	48.2	0.00	297
	6	0.00	10.2	0.00	50.5	0.00	297
平均值 $\bar{X}$ ( $\mu\text{g/L}$ )		0.00	10.7	0.00	48.6	0.00	297
加标量 $\mu$ ( $\mu\text{g/L}$ )		10.0		50.0		300	
加标回收率 P(%)		107		97.2		99.1	

表 1-28 生活污水样品加标测试数据

验证单位：辽宁北方环境检测技术有限公司

测试日期：2015-01-23

平行号		生活污水		生活污水		生活污水	
		样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品
测定结果 ( $\mu\text{g/L}$ )	1	0.00	11.4	0.00	46.5	0.00	289
	2	0.00	11.3	0.00	45.4	0.00	286
	3	0.00	9.90	0.00	46.1	0.00	287
	4	0.00	11.8	0.00	46.7	0.00	286
	5	0.00	11.2	0.00	45.5	0.00	286
	6	0.00	11.5	0.00	45.4	0.00	288
平均值 $\bar{X}$ ( $\mu\text{g/L}$ )		0.00	11.2	0.00	45.9	0.00	287
加标量 $\mu$ ( $\mu\text{g/L}$ )		10.0		50.0		300	
加标回收率 P(%)		112		91.9		95.6	

表 1-29 生活污水样品加标测试数据

验证单位：青岛中一监测有限公司

测试日期：2015-01-29

平行号		生活污水		生活污水		生活污水	
		样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品
测定结果 ( $\mu\text{g/L}$ )	1	0.00	9.23	0.00	43.3	0.00	295
	2	0.00	9.01	0.00	43.6	0.00	291
	3	0.00	8.81	0.00	44.0	0.00	292
	4	0.00	8.03	0.00	44.2	0.00	291
	5	0.00	8.61	0.00	44.0	0.00	293
	6	0.00	8.57	0.00	43.9	0.00	289
平均值 $\bar{X}$ ( $\mu\text{g/L}$ )		0.00	8.71	0.00	43.8	0.00	292
加标量 $\mu$ ( $\mu\text{g/L}$ )		10.0		50.0		300	
加标回收率 P(%)		87.1		87.7		97.2	

表 1-30 生活污水样品加标测试数据

验证单位：农业部农产品检测中心（青岛）

测试日期：2015-01-28

平行号		生活污水		生活污水		生活污水	
		样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品
测定结果 ( $\mu\text{g/L}$ )	1	0.00	7.33	0.00	47.3	0.00	298
	2	0.00	7.21	0.00	48.3	0.00	302
	3	0.00	8.83	0.00	48.1	0.00	301
	4	0.00	8.39	0.00	48.2	0.00	307
	5	0.00	8.65	0.00	45.9	0.00	301
	6	0.00	8.13	0.00	51.3	0.00	302
平均值 $\bar{X}$ ( $\mu\text{g/L}$ )		0.00	8.09	0.00	48.2	0.00	302
加标量 $\mu$ ( $\mu\text{g/L}$ )		10.0		50.0		300	
加标回收率 P(%)		80.9		96.4		101	

表 1-31 生活污水样品加标测试数据

验证单位：济南市环境监测中心站

测试日期：2015-01-25

平行号		生活污水		生活污水		生活污水	
		样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品
测定结果 ( $\mu\text{g/L}$ )	1	0.00	9.08	0.00	57.2	0.00	357
	2	0.00	9.26	0.00	57.3	0.00	380
	3	0.00	9.31	0.00	57.8	0.00	400
	4	0.00	9.71	0.00	55.6	0.00	396
	5	0.00	9.98	0.00	58.3	0.00	389
	6	0.00	10.2	0.00	57.4	0.00	399
平均值 $\bar{X}$ ( $\mu\text{g/L}$ )		0.00	9.58	0.00	57.3	0.00	388
加标量 $\mu$ ( $\mu\text{g/L}$ )		10.0		50.0		300	
加标回收率 P(%)		95.8		115		129	

表 1-32 生活污水样品加标测试数据

验证单位：泰安市环境保护监测站

测试日期：2015-01-06

平行号		生活污水		生活污水		生活污水	
		样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品
测定结果 ( $\mu\text{g/L}$ )	1	0.00	9.40	0.00	45.9	0.00	305
	2	0.00	10.5	0.00	46.4	0.00	304
	3	0.00	9.75	0.00	46.3	0.00	302
	4	0.00	10.5	0.00	46.4	0.00	303
	5	0.00	9.24	0.00	46.6	0.00	302
	6	0.00	8.15	0.00	46.3	0.00	304
平均值 $\bar{X}$ ( $\mu\text{g/L}$ )		0.00	9.58	0.00	46.3	0.00	303
加标量 $\mu$ ( $\mu\text{g/L}$ )		10.0		50.0		300	
加标回收率 P(%)		95.9		92.6		101	

## 2 方法验证数据汇总

### 2.1 检出限、测定下限汇总

各验证实验室按照本方法中样品分析的全部步骤，平行测定 7 次，计算乙撑硫脲检出限和测定下限，结果见表 2-1

表2-1各实验室检出限和测定下限数据汇总表

实验室号	乙撑硫脲	
	检出限( $\mu\text{g/L}$ )	测定下限( $\mu\text{g/L}$ )
1	0.53	2.14
2	2.80	11.3

3	0.97	3.88
4	1.46	5.85
5	1.49	5.97
6	0.44	1.77
最终结果	2.8	11.2

## 2.2 方法精密度数据汇总

表2-2各实验室精密度测试数据汇总表

实验室号	10.0( $\mu\text{g/L}$ )			100( $\mu\text{g/L}$ )			800( $\mu\text{g/L}$ )		
	$\bar{x}_i$	$S_i$	$RSD_i(\%)$	$\bar{x}_i$	$S_i$	$RSD_i(\%)$	$\bar{x}_i$	$S_i$	$RSD_i(\%)$
1	11.4	0.51	4.5	103	1.0	1.0	795	2.3	0.29
2	12.0	0.48	4.0	96.9	0.79	0.81	805	6.2	0.79
3	10.5	0.79	7.6	108	2.1	1.9	810	3.3	0.40
4	10.3	0.91	8.8	98.6	1.6	1.6	792	8.3	1.1
5	10.1	0.50	5.0	113	3.4	3.1	861	9.4	1.1
6	10.3	0.31	3.0	101	2.5	2.5	820	1.9	0.24
$\bar{x}$	10.8			103			814		
$S$	0.76			6.1			25.2		
$RSD(\%)$	7.0			5.9			3.1		
重复性限 $r$	1.7			5.9			16.8		
再现性限 $R$	2.6			17.8			72.3		

## 2.2 方法准确度数据汇总

表2-3各实验室乙撑硫脲废水加标测试数据汇总表

实验室号	乙撑硫脲废水加标 50.0( $\mu\text{g/L}$ )	乙撑硫脲废水加标 300( $\mu\text{g/L}$ )	乙撑硫脲废水加标 500( $\mu\text{g/L}$ )
	$P_i$	$P_i$	$P_i$
1	96.9	94.1	94.8
2	104	75.2	71.1
3	84.8	89.9	88.0
4	83.3	91.6	94.4



5	97.2	109	112
6	96.4	92.7	85.2
$\bar{P}$	93.8	91.9	91.0
$S_p^-$	8.15	10.7	13.5
$\bar{P} \pm 2S_p^-$	93.8±16.4	91.9±21.4	91.0±27.0

表2-4各实验室地表水加标测试数据汇总表

实验室号	地表水加标 5.00(μg/L)	地表水加标 10.0(μg/L)	地表水加标 50.0(μg/L)
	$P_i$	$P_i$	$P_i$
1	101	106	97.5
2	101	115	100
3	80.6	85.2	93.1
4	97.6	104	107
5	108	99.5	103
6	100	104	101
$\bar{P}$	98.0	102	100
$S_p^-$	9.20	9.66	4.80
$\bar{P} \pm 2S_p^-$	98.0±18.4	102±19.3	100±9.6

表2-5各实验室生活污水加标测试数据汇总表

实验室号	生活污水加标 10(μg/L)	生活污水加标 50(μg/L)	生活污水加标 300(μg/L)
	$P_i$	$P_i$	$P_i$
1	107	97.2	99.1
2	112	91.9	95.6
3	87.1	87.7	97.2
4	80.9	96.4	101
5	95.8	115	129
6	95.9	92.6	101
$\bar{P}$	96.6	96.7	104
$S_p^-$	11.7	9.36	12.5
$\bar{P} \pm 2S_p^-$	96.6±23.4	96.7±18.8	104±25.0

### 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 家验证实验室对乙撑硫脲进行测定，乙撑硫脲的方法检出限为 2.8 $\mu\text{g/L}$ ，测定下限为 11.2  $\mu\text{g/L}$ 。

(3) 6 家实验室分别对浓度为 10.0 $\mu\text{g/L}$ 、100 $\mu\text{g/L}$ 、800 $\mu\text{g/L}$  的乙撑硫脲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：3.2%~8.7%、0.8%~3.1%、0.3%~1.1%；实验室间相对标准偏差为：7.0%、5.9%、3.1%；重复性限  $r$  为：1.7 $\mu\text{g/L}$ 、5.9 $\mu\text{g/L}$ 、16.8 $\mu\text{g/L}$ ；再现性限  $R$  分别为：2.6 $\mu\text{g/L}$ 、17.8 $\mu\text{g/L}$ 、72.3 $\mu\text{g/L}$ 。

6 家实验室对地表水分别加标 5.00 $\mu\text{g/L}$ 、10.0 $\mu\text{g/L}$ 、50.0 $\mu\text{g/L}$  时，乙撑硫脲平均加标回收率范围分别为：80.6%~108%、85.2%~115%、93.1%~107%。生活污水分别加标 10.0 $\mu\text{g/L}$ 、50.0 $\mu\text{g/L}$ 、300 $\mu\text{g/L}$  时，乙撑硫脲平均加标回收率范围分别为：80.9%~112%、87.7%~115%、95.6%~129%。工业废水分别加标 50.0 $\mu\text{g/L}$ 、300 $\mu\text{g/L}$ 、500 $\mu\text{g/L}$  时，乙撑硫脲平均加标回收率范围分别为：83.3%~104%、89.9%~109%、71.1%~102%。

(4) 方法各项特性指标达到预期要求。