

附件 9

《水质 环氧氯丙烷的测定 液液萃取/气相色谱-质谱法（征求意见稿）》  
编制说明

《水质 环氧氯丙烷的测定 液液萃取/气相色谱-质谱法》

标准编制组

二〇一七年九月

项目名称：《水质 环氧氯丙烷的测定 液液萃取/气相色谱-质谱法》

项目统一编号：2011-17

承担单位：国家环境分析测试中心

编制组主要成员：史双昕、杨文龙、张利飞、周丽、张秀蓝、郭婧、  
董亮、黄业茹

标准所技术管理负责人：赵国华

环境监测司项目负责人：张宗祥

# 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 环氧氯丙烷的环境危害.....	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测试标准研究.....	3
3.2 国内相关测试标准研究.....	4
3.3 国内外相关文献报道的分析方法.....	6
3.4 与本标准的关系.....	6
4 标准制修订的基本原则和技术路线.....	7
4.1 标准制修订的基本原则.....	7
4.2 标准制修订的适用范围和主要的技术内容.....	7
4.3 标准制修订的技术路线.....	8
5 方法研究报告.....	8
5.1 方法研究的目标.....	8
5.2 方法原理.....	9
5.3 试剂和材料.....	9
5.4 仪器和设备.....	10
5.5 样品.....	12
5.6 分析步骤.....	13
5.7 结果计算与表示.....	15
5.8 方法特性参数.....	16
5.9 质量保证和质量控制.....	20
6 方法验证.....	21
6.1 方法验证方案.....	21
6.2 方法验证过程.....	21
6.3 方法验证结论.....	22
7 与开题报告的差异说明.....	22
8 参考文献.....	23



# 《水质 环氧氯丙烷的测定 液液萃取/气相色谱-质谱法》

## 编制说明

### 1 项目背景

#### 1.1 任务来源

2011年3月,国家环境保护部办公厅发布了《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》(环办函〔2011〕312号),下达了《水质 环氧氯丙烷的测定 液液萃取/气相色谱法》标准制订项目,项目统一编号为2011-17。国家环境分析测试中心承担了该标准的编制工作。

#### 1.2 工作过程

##### 1.2.1 成立标准编制组以及所开展的相关调研工作

任务下达后,国家环境分析测试中心于2011年5月成立了标准编制组,召开了标准制修订工作启动会。随后标准编制组根据《国家环保标准修订工作管理办法》的相关规定,检索、查询和收集国内外相关资料,包括环氧氯丙烷的基本理化性质、环境危害以及国内外相关分析标准、分析方法和限值标准等方面内容,重点调研了气相色谱法和气相色谱-质谱法测定环氧氯丙烷的应用情况,同时对方法的适用范围和检出限等情况进行了分析。编制组参照了欧盟的《水质环氧氯丙烷的测定》(BS EN 14207-2003)<sup>[1]</sup>、我国的《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)<sup>[2]</sup>和《生活饮用水标准检验方法》(GB/T 5750.8-2006)<sup>[3]</sup>等标准开展实验测试工作,确定标准方法制修订的基本原则和技术路线以及各项特征参数。

##### 1.2.2 召开标准开题论证会

2012年5月29日,组织专家进行了标准开题论证,论证委员听取了标准主编单位所作的标准开题论证报告,经质询、讨论,确定了标准制定的技术路线为:使用液液萃取方法萃取水质样品,萃取液经浓缩、定容后经气相色谱仪分离、检测。论证委员会提出修改意见和建议为:1、该方法适用的质量标准为“地表水环境质量标准”;2、进一步优化前处理步骤,尽量减少浓缩过程中造成环氧氯丙烷的损失;3、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。编制组在随后的研究中发现,使用“液液萃取/气相色谱法”测定水中的环氧氯丙烷,存在定量不准确、重现性差、方法检出限过高等技术缺陷。2013年5月9日,环境保护部科技标准司在北京组织召开了“水质 环氧氯丙烷的测定 液液萃取/气相色谱法”技术路线变更论证会。论证会委员听取了项目组关于技术路线变更的内容介绍,经质询、讨论,论证委员会通过了该标准技术路线变更的申请。论证委员会建议将气相色谱法调整为气相色谱质谱法。论证会最终确定的技术路线为:使用液液萃取法萃取水质样品,使用气相色谱质谱仪分离、检测,使用工作曲线法对环氧氯丙烷定量。

##### 1.2.3 项目研究和方法验证工作

技术路线变更论证会后,项目编制组根据与会专家的意见和建议,进一步开展优化前处理条件和仪器分析条件等。2013年7月完成项目研究工作,形成标准草案。2013年7月~12月间组织完成了六家实验室“地表水中环氧氯丙烷的测定”的方法验证工作。2016年4月~5月间组织完成了六家实验室“工业废水和生活污水中环氧氯丙烷的测定”的方法验证工作。2016年5月,项目编制组开始汇总和统计验证数据,编写方法验证报告。

##### 1.2.4 编写标准方法征求意见稿和编制说明

根据环境保护部颁布的《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》(HJ 168-2010)、《国家环保标准制修订工作管理办法》(国环规科技〔2017〕1号)和《国家环境污染物监测方法制修订工作暂行要求》(环科函〔2009〕10号)的相关要求,项目编制组编写完成《水质环氧氯丙烷的测定 液液萃取/气相色谱-质谱法》标准征求意见稿和编制说明,并上报环境标准研究所、环境保护部监测司和科技标准司。

## 2 标准制修订的必要性分析

### 2.1 环氧氯丙烷的环境危害

#### 2.1.1 环氧氯丙烷的基本理化性质和用途

环氧氯丙烷(1-chloro-2,3-epoxypropane; Epichlorohydrin; ECH)别名表氯醇,化学名称为1-氯-2,3-环氧丙烷,CAS号106-89-8,分子式 $C_3H_5OCl$ , $CH_2OCHCH_2Cl$ 。分子量92.85,是一种易挥发、不稳定的无色油状液体,有与氯仿相似的刺激性气味,相对密度(水=1)1.18 g/cm<sup>3</sup>(20℃);蒸汽压1.8kPa/20℃,沸点117.9℃,凝固点-57.2℃,辛醇-水分配系数(K<sub>ow</sub>)对数值0.26,微溶于水,可与醇、醚、四氯化碳、苯等混溶。

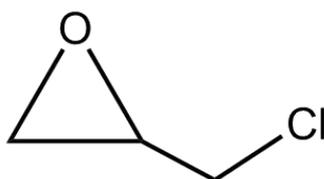


图2-1 ECH化学结构

环氧氯丙烷是一种重要的有机化工原料和精细化工产品,用途十分广泛,是生产环氧树脂的主要原料,环氧树脂对其消费量约占环氧氯丙烷总消费量的75%。ECH水解可制得合成甘油,因此可用于合成甘油、硝化甘油炸药。ECH还可用于制作玻璃钢、电绝缘品、表面活性剂、医药、农药、涂料、胶料、离子交换树脂、增塑剂、氯醇橡胶等多种产品。此外,ECH还可用于生产化学稳定剂、化工染料和水处理剂、造纸工业用的增湿树脂、水处理树脂和弹性体等。所有这些产品广泛应用于化工、轻工、交通运输、医药、电子电气等领域<sup>[4]</sup>。

#### 2.1.2 环氧氯丙烷的毒性和环境危害

环氧氯丙烷蒸汽对呼吸道有强烈刺激性,反复和长时间吸入能引起肺、肝和肾损害。高浓度吸入可致中枢神经系统抑制,甚至致死。ECH蒸汽对眼有强烈刺激性,环氧氯丙烷液体可致眼、皮肤灼伤。口服会引起肝、肾损害,可致死。长期少量吸入可出现神经衰弱综合征和周围神经病变,是人类潜在的致癌物质<sup>[5]</sup>。ECH已成为我国水质监测优先控制的污染物之一。

从美国shell公司ECH装置工业化生产起,1960年后日本,苏联,西欧,东欧相继建成ECH工业装置,产量不断增加,但美国一直处于世界领先地位。特别是20世纪80年代随着汽车,能源,交通运输以及建筑业的调整发展,对环氧树脂的需求大为增加,带动了其上游原料ECH生产能力的提高。2013年,世界ECH的总消费量约为165万吨<sup>[6]</sup>。

研究报告显示2010年国内ECH产量约75万吨,2013年中国ECH的总生产能力将达到约124万吨<sup>[6]</sup>。ECH对水的污染主要来源于环氧树脂和ECH的生产废水,按我国现在的生产工艺,生产一吨ECH,排放50~80吨废水,其中含有一定量的ECH。另外,以环氧树脂作为内壁涂料的供水管网和船舶舰艇水舱也存在ECH污染问题。ECH可能通过含有ECH的絮凝剂或表面覆有环氧树脂的管材进入饮用水中<sup>[7]</sup>,对饮用水造成污染。

### 2.2 相关环保标准和环保工作的需要

#### 2.2.1 环氧氯丙烷的相关水环境质量标准

随着我国经济的快速发展，由 ECH 引发的环境问题日益凸显。2008 年 4 月 28 日环境保护部通知，要求每月对《地表水环境质量标准》中集中式生活饮用水、地表水源地特定项目进行监测分析，ECH 位列其中，现已成为我国水质监测优先控制的污染物之一。目前在我国涉及水质中 ECH 排放的相关限定标准见表 2-1。

表 2-1 环氧氯丙烷的水质质量标准/排放标准（单位：mg/L）

标准名称	标准编号	部门	水质	标准限值
城市供水水质标准	CJ/T 206-2005	住房和城乡建设部	城市供水	0.0004
生活饮用水卫生标准	GB 5749-2006	卫生部	生活饮用水	0.0004
地表水环境质量标准	GB 3838-2002	环境保护总局/质量监督检验检疫总局	集中式生活饮用水、地表水源地	0.02
合成树脂工业污染物排放标准	GB31572-2015	环境保护部/质量监督检验检疫总局	工业污水	0.02
石油化学工业污染物排放标准	GB31571-2015	环境保护部/质量监督检验检疫总局	工业污水	0.02

### 2.2.2 现行环境监测标准在实施中存在的问题

我国关于水质中环氧氯丙烷的测试标准有两个，一个是《生活饮用水标准检验方法》（GB/T 5750.8-2006）规定的方法，该标准中水质取样量为 250ml 时，最低检测浓度 0.02mg/L。这与 GB 3838-2002 中 ECH 限值和 GB 31572-2015、GB 31571-2015 中 ECH 排放限值 0.02mg/L 相同，不能完全满足监测要求。另外，GB/T 5750.8-2006 采用的是气相色谱填充柱法，所选色谱柱柱效低、分离能力差，杂质干扰比较严重，定性能力较差；该方法萃取液的浓缩方式采用 KD 浓缩，浓缩过程中 ECH 产生较大损失，准确定量能力较差。另外一种关于水质 ECH 的测试标准是《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），该方法使用特定的前处理技术监测水质中的 ECH，对设备和分析人员的技术要求较高。另外，该标准的方法检出限虽然较低（2.3 μg/L），但是对水质的要求较高，水质必须为清洁水体。因此，在检出限较低的前提下，该标准适用水质类型的范围较小。

## 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测试标准研究

#### 3.1.1 英国与欧盟联合标准《水质环氧氯丙烷的测定》BS EN 14207-2003 Water quality - Determination of epichlorohydrin

- 1) 适用范围：饮用水；
- 2) 目标化合物：环氧氯丙烷；
- 3) 方法简介：使用固相萃取柱富集/萃取 100ml 水质，异丙醚淋脱萃取柱。使用气相色谱质谱对试样中的 ECH 进行测定，定量方式采用内标法；
- 4) 方法检出限：0.0005 mg/L；
- 5) 方法特点：使用固相萃取方式萃取水质中的 ECH；使用碳同位素标记 ECH 监控前处理的回收率。该方法操作简单，灵敏度高。详细描述：见表 3-1。

表 3-1 BS EN 14207-2003 技术内容

技术内容	实验要求或处理方式
水质的保存	棕色玻璃瓶保存，聚四氟乙烯瓶盖；500ml 加入 50mgNa <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ；尽快分析，5±3℃ 下保存，保存时间不超过 7 d。

萃取方法	方式：固相萃取。 固相萃取柱：苯乙烯-二乙烯苯共聚物为基础的固相材料。 萃取柱规格：200mg。 萃取水样体积：100ml。 步骤：萃取前水样中添加 $^{13}\text{C}_3\text{-ECH}$ ；固相萃取柱依次使用 5ml 二异丙醚，5ml 甲醇淋洗；以 1~3ml/min 流速萃取水样；2ml 异丙醚淋洗固相萃取柱。
色谱分离条件	色谱柱：HP-1ms 30 m×0.25 mm×0.25 $\mu\text{m}$ ； DB-5ms 30 m×0.25 mm×0.25 $\mu\text{m}$ ； DB-624 30 m×0.32 mm×1.8 $\mu\text{m}$ 或等效类型色谱柱。 程序升温：恒温 30℃。 进样口设置：250℃，不分流进样。 进样量：1 $\mu\text{l}$ 。
定性方法及要求	质谱定性：保留时间和离子匹配率定性；保留时间偏差 0.08min 以内，或定性离子匹配率与理论值偏差 20% 以内。
定量方法	内标法定量：进样内标为乙基 2-氯丙酸酯（ethyl 2-chloropropionate）。
质量控制要求	空白：无目标化合物检出。 回收率：使用 $^{13}\text{C}_3\text{-ECH}$ 为回收率指示物，回收率大于 80%。 重现性：相对标准偏差小于 15%。 重复性：相对标准偏差小于 10%。

### 3.1.2 美国 EPA 方法《气相色谱法测定挥发性卤代烃》（Method 8010B Halogenated Volatile Organics by Gas Chromatography-Revision 2）

- 1) 适用范围：生活饮用水、地下水、水溶性液体废物、污泥等多种环境介质；
- 2) 目标化合物：环氧氯丙烷及 48 种挥发性卤代烃；
- 3) 方法简介：采用吹扫捕集技术进样，使用不锈钢/玻璃填充柱对目标化合物进行分离。气相色谱检测器为电子捕获检测器，定量方式采用内标法；
- 4) 方法特点：该方法虽然将 ECH 列入可检测化合物的目录中，但 ECH 的方法检出限、重复性、重现性等各项技术指标在 Method 8010B 中都未提及。

### 3.1.3 美国 EPA 方法《气相色谱质谱法测定挥发性有机物》（Method 8240B Volatile Organic Compounds by Gas Chromatography/Mass Spectrometry-Revision 2）

- 1) 适用范围：地表水、污泥、固废等多种环境介质；
- 2) 目标化合物：环氧氯丙烷及 82 种挥发性有机污染物；
- 3) 方法简介：采用吹扫捕集技术进样，使用毛细色谱柱对目标化合物进行分离。检测器为质谱，定量方式采用内标法；
- 4) 方法特点：该方法虽然将 ECH 列入可检测化合物的目录中，但 ECH 的方法检出限、重复性、重现性等各项技术指标在 Method 8240B 中都未提及。

## 3.2 国内相关测试标准研究

### 3.2.1 《生活饮用水标准检验方法》（GB/T 5750.8-2006）

- 1) 适用范围：生活饮用水及其水源水；
- 2) 目标化合物：ECH；
- 3) 方法简介：使用有机溶剂萃取水样，萃取溶液经过浓缩后，用具有氢火焰离子化检测器（FID）的气相色谱仪测定，外标法定量；
- 4) 检出限：100ml 水样最低检测浓度 0.05mg/L，250ml 水样最低检测浓度 0.02mg/L；
- 5) 方法特点：萃取方式为液液萃取，色谱分离柱为玻璃填充柱，检测器为 FID。该方法对目标化合物分离效果差，方法检出限高。方法详细描述：见表 3-2。

表 3-2 GB/T 5750.8-2006 技术内容

技术内容	实验要求或处理方式
水质的保存	棕色玻璃瓶保存,聚四氟乙烯瓶盖;4℃下保存,保存时间不超过4 d;高含量ECH(>2mg/L) 24 h 以内完成测试。
萃取方法	方式:液液萃取。 萃取水样体积:100ml/250 ml。 步骤:100 ml 水样加入 5g 氯化钠至完全溶解,加入 5.0 ml 二氯甲烷震荡 1min。
浓缩方式	KD 浓缩 35~40℃水浴。
色谱分离条件	色谱柱:玻璃填充柱(10%丁二酸乙二醇聚酯+10%硅酮 DC-200)。 程序升温:恒温 105℃。 进样口设置:150℃。 进样量:1μl。
定性方法及要求	FID 定性:保留时间定性。
定量方法	外标法定量。
质量控制要求	加标回收率:大于 95%。 重复性:相对标准偏差 6.2~8.3%。

### 3.2.2 《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)

1) 适用范围:海水、地下水、地表水、生活污水和工业废水;

2) 目标化合物:57 种挥发性有机污染物(含 ECH);

3) 方法简介:样品中的挥发性有机物经高纯氦气(或氮气)吹扫后吸附于捕集管中,将捕集管加热并以高纯氦气反吹,被热脱附出来的组分经气相色谱分离后,用质谱仪进行检测。通过与待测目标化合物保留时间和标准质谱图或特征离子比进行定性,内标法定量;

4) 检出限:选择离子定量方式下 ECH 的方法检出限为 2.3μg/L,测定下限为 9.2 μg/L;全扫描定量方式下 ECH 的方法检出限为 5.0μg/L,测定下限为 20 μg/L;

5) 方法特点:采用吹扫捕集进样,质谱内标法定量。该方法操作步骤简单,定性定量准确。方法详细描述:见表 3-3。

表 3-3 HJ639-2012 技术内容

技术内容	实验要求或处理方式
采样量	40ml。
水质的保存	40ml 样品需加入 25mg 的抗坏血酸;加入盐酸溶液使 pH 值≤2;4℃以下保存,14 d 内分析完毕。
色谱条件	吹扫温度:室温或恒温;吹扫流速:40ml/min;吹扫时间:11min;干吹扫时间:1min; 预脱附温度:180℃;脱附温度:190℃;脱附时间:2min;烘烤温度:200℃;烘烤时间: 6min。 色谱柱:30m×0.25mm×1.4μm(6%腈丙苯基/94%二甲基聚硅氧烷固定液)。 程序升温:35℃(2min)5℃/min120℃10℃/min 220℃(2min)。 进样口设置:220℃,分流进样(30:1)。
质谱条件	EI 源;离子源温度:230℃;离子化能量:70eV;扫描方式:全扫描或选择离子扫描(SIM);接口温度:280℃。
定性方法及要求	保留时间和离子匹配率定性;定性离子匹配率与理论值偏差在 20% 以内。
定量方法	全扫描(SCAN)或选择离子(SIM)定量,SIM 方式只适用于清洁水或使用全扫描方式灵敏度达不到相应标准要求的样品;内标法定量(氟苯,氘代 1,4-二氯苯)。
质量控制要求	校准:相关系数大于等于 0.990。 内标:连续校准时,内标与校准曲线中间点内标的保留时间变化不超过 10s,定量离子峰

	面积变化在 50%~200%之间。 空白：包括运输空白和全程序空白，浓度小于方法检出限和相关环保标准限值的 5%。 回收率：使用氘代甲苯和二溴氟甲烷为回收率指示物，回收率 70%~130%以内。
--	---------------------------------------------------------------------------------------------------------

### 3.3 国内外相关文献报道的分析方法

目前，国内外文献资料中有关测试水质 ECH 的前处理方式包括吹扫捕集、顶空、液液萃取和固相萃取，仪器检测器一般是电子捕获 (ECD)、氢火焰离子化检测器 (FID) 和质谱<sup>[7-20]</sup>。也有使用顶空固相微萃取和同位素稀释气相色谱-质谱法，但这些方法极不普遍。表 3-4 列举了国内文献分析方法的主要技术参数。

表 3-4 国内文献报道水质 ECH 测定方法概述

萃取方式	取样量	色谱柱	检测器/定量	方法检出限	回收率	文献
固相萃取 C <sub>18</sub> 柱	1000ml	极性 HP-FFAP	FID/外标法	0.00025mg/L	>87%	唐励文, 2008
液液萃取	250ml	极性 FFAP	FID/外标法	0.0005 mg/L	>90%	王敏荣, 2005
液液萃取	250ml	极性 Rtx-WAX	ECD/外标法	0.0002 mg/L	>88%	高建, 2011
静态顶空	40 ml	极性 Suplco-WAX	FID/外标法	0.006 mg/L	>83%	王燕, 2010
液液萃取	1000ml	弱极性 DB-5	FID/外标法	0.001 mg/L	>94%	孙欣阳, 2009
液液萃取	400 ml	弱极性 HP-5	质谱/外标法	0.001 mg/L	>85%	巢猛, 2008
吹扫捕集	5 ml	弱极性 ZB-5	FID/外标法	0.0026 mg/L	103%	陈多宏, 2009
吹扫捕集	5 ml	极性 DB-624	质谱/外标法	0.0001 mg/L	>90%	李凌, 2010

国外文献报道概述：Lucentini 使用静态顶空/ECD 测定水质中的 ECH，其方法检出限为 0.04 mg/L<sup>[17]</sup>；Lasa 使用顶空/固相微萃取/FID 方法测定水质中的 ECH，其方法检出限为 0.08μg/L<sup>[18]</sup>；Cristina 使用在线固相微萃取/液相质谱-质谱测定水质中的 ECH，其方法检出限为 0.03μg/L<sup>[19]</sup>；Neu 使用固相萃取/FID 测定水质中的 ECH，其方法检出限为 0.1μg/L<sup>[20]</sup>。Jerzy Gaca 采用直接进样的方式比较了各类检测器对 ECH 的信号响应，比较结果发现，使用质谱检测器的仪器灵敏度最高。另外，Jerzy Gaca 在使用质谱定量前提下，比较不同的预处理技术，方法检出限从高到低依次为：静态顶空法 (200 μg/L)，吹脱解吸法 (1.8 μg/L)，液液萃取法 (1.4μg/L)，固相萃取法 (0.5 μg/L) 和固相微萃取法 (0.001μg/L)<sup>[16]</sup>。

环氧氯丙烷属于挥发性有机物，使用液液萃取方法富集水质中的 ECH，在萃取和浓缩过程中会造成 ECH 较大的损失，定量准确性差。Jerzy Gaca 在研究中发现，液液萃取方法测定水质中的 ECH，其回收率在 30%~60%之间<sup>[16]</sup>。综合国内外的文献来看，测试水质中 ECH 的最佳预处理技术为吹扫捕集、顶空方法和固相萃取技术。在检测器对 ECH 的信号响应上，ECD 和 FID 这两种检测器对 ECH 的响应相对偏低，质谱检测器对 ECH 信号响应最高，因此在 ECH 的测试中质谱定量得到越来越广泛的应用。

### 3.4 与本标准的关系

本标准中技术内容参考的标准见表 3-5。在适用范围上，GB/T 5750.8-2006 与 BS EN 14207-2003 适用的水质为饮用水，本标准则适用于包括地表水、地下水、生活污水和工业废水在内的多种水质；本标准的水质样品保存条件与 GB/T 5750.8-2006 相同；本标准的萃取方法与 GB/T 5750.8-2006 相同，氯化钠的添加量为本实验室通过验证后确定；气相条件主要参考的标准是 HJ 639-2012，本标准增加了烘烤色谱柱时间，使气相系统更清洁；本标准分流比设置为 10，而 HJ 639-2012 分流比设置为 30；质谱条件主要参考 BS EN 14207-2003。

本标准与 BS EN 14207-2003 和 HJ 639-2012 都是质谱检测器定量，本标准采用的是工作曲线法，BS EN 14207-2003 和 HJ 639-2012 采用内标法。地表水、生活污水和工业废水等基质复杂的水质，液液萃取浓缩后会引入的较多杂质，影响和干扰样品中 ECH 的定性和定量。另外，由于 ECH 易挥发的性质，液液萃取浓缩后测定水质 ECH，回收率偏低、重现性

较差。本标准使用工作曲线法定量水中 ECH，即空白基质中添加 ECH 标准溶液，配置成一定浓度梯度的 ECH 水溶液，工作曲线中各 ECH 水溶液的分析步骤与实际样品分析步骤完全相同，外标法定量。该方法的萃取液无需多次合并，也不需要浓缩措施，只是分取部分萃取液直接上机测试。这样能最大程度的消除液液萃取过程造成 ECH 挥发造成的损失，同时有效地减少了预处理过程中引入的杂质<sup>[2]</sup>，提高了定性定量的准确性。由于本方法使用工作曲线法定量水中 ECH，校正了液液萃取中 ECH 造成的损失，因此不需要使用回收率指示物监控前处理过程。为了解决校准过程中仪器响应的波动，每测试一批样品，工作曲线必须与样品分析同时操作。

表 3-5 本标准技术内容与参考的标准

本标准技术内容	操作方式或处理要求	参考的标准
水质	棕色玻璃瓶保存。 4℃下保存，保存时间不超过 4 d。 高含量 24 h 以内完成测试。	BS EN 14207-2003 GB/T 5750.8-2006
萃取	萃取方式：液液萃取。 萃取体积：200 ml。 萃取溶剂：二氯甲烷。 氯化钠添加量：10 g。	GB/T 5750.8-2006
色谱柱	色谱柱：DB-624 30 m×0.32 mm×1.8 μm。	BS EN 14207-2003
气相条件	50℃（1min） <u>25℃/min</u> 100℃ <u>5℃/min</u> 120℃， <u>30℃/min</u> 240℃（5min）。 分流比：10。	HJ 639-2012
定性方法及要求	质谱定性：保留时间和离子匹配率定性；保留时间偏差 0.08min 以内，定性离子匹配率与理论值偏差在 40% 以内。	BS EN 14207-2003 HJ 639-2012
定量方法	外标法定量（工作曲线）。	创新
质量控制要求	空白：无目标化合物检出。 加标回收率大于 80%。 重现性：相对标准偏差小于 15%。 重复性：相对标准偏差小于 10%。	BS EN 14207-2003

## 4 标准制修订的基本原则和技术路线

### 4.1 标准制修订的基本原则

（1）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，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，能与其它环境保护标准相衔接。（2）制订的方法必须准确可靠，能够满足各项方法特性指标的要求，具有一定的科学性、先进性、可行性和可操作性，易于推广使用。

### 4.2 标准制修订的适用范围和主要的技术内容

#### 4.2.1 标准的适用范围

2011 年 6 月 8 日，标准开题报告论证委员会在开题论证会提出，该方法适用的质量标准“地表水环境质量标准”。经过实验室验证，本标准也适合于工业废水和生活污水中 ECH 的测定。

#### 4.2.2 主要技术内容

本标准使用液液萃取法萃取水质样品，使用气相色谱-质谱仪分离、检测，工作曲线法对环氧氯丙烷定量。因此，本标准的主要技术内容包括：水质采样、保存和运输方式的确定；

取样量的确定；萃取溶剂的选择；氯化钠添加量的确定；仪器分析条件的确定；定性和定量方法研究；质量控制和质量保证措施研究；方法的准确度、精密度和检出限的确定等。

### 4.3 标准制修订的技术路线

本标准的制定工作将依据《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》(HJ/T 168-2010)的要求来执行。首先对国内外的测试标准、分析方法进行调研，分析标准建立的可行性，确定标准的研究内容和关键环节；通过一系列试验建立分析方法和完善各项技术指标，包括样品采集和保存方法、样品萃取方法、仪器分析方法、定量方法等；利用优化好的测试方法，通过一系列实验来完成方法性能指标参数、质量保证和质量控制等内容，并进行方法验证，见图 4-1。

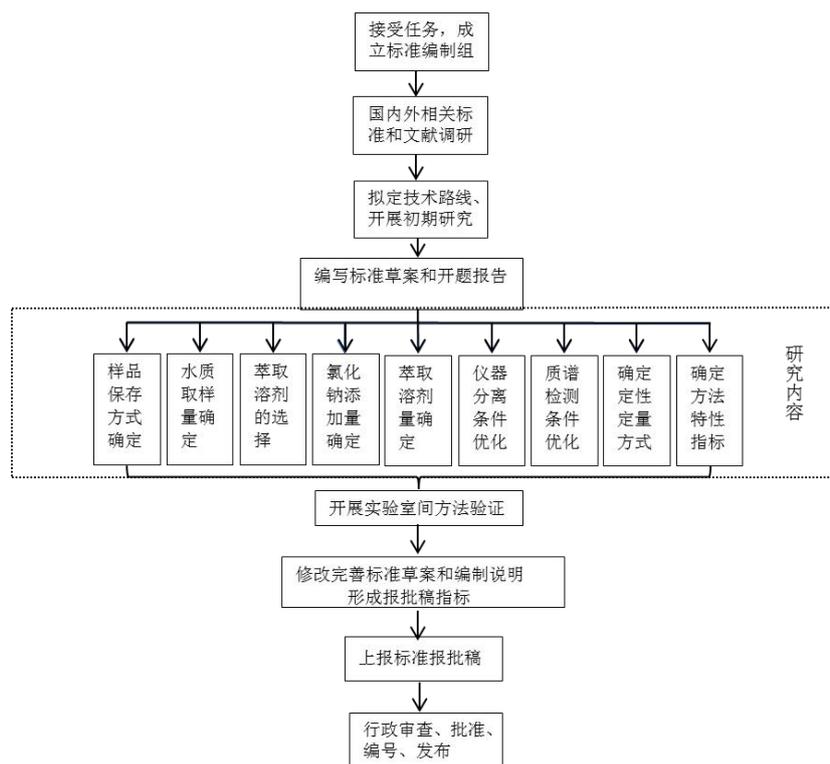


图 4-1 本标准制订的技术路线图

## 5 方法研究报告

### 5.1 方法研究的目标

#### 5.1.1 方法标准适用范围

本标准适用于地表水、地下水、生活污水和工业废水中环氧氯丙烷的测定。

#### 5.1.2 研究目标

建立既适应当前环境保护工作的需要，又满足国内现有监测机构仪器设备要求的分析方法。

#### 5.1.3 方法标准拟达到的特性指标要求

1) 方法检出限：根据 GB 3838-2002、GB 31572-2015、GB 31571-2015 等环境质量标准，ECH 的排放限值为 0.02 mg/L，本标准方法检出限拟达到 0.002 mg/L 左右。

2) 回收率要求：本标准使用工作曲线对 ECH 定量，因此基质加标回收率较高。考虑到工业废水和生活污水的基质比较复杂，基质加标回收率的要求拟大于 80%。

3) 精密度和准确度的要求：由于测定水质中 ECH 的前处理步骤较简单，三种浓度水平的平行测试结果（大于 6 次）相对标准偏差拟小于 20%。

4) 方法空白要求: 要求方法空白中 ECH 低于方法检出限。

5) 定性要求: 本标准没有使用同位素标记 ECH 辅助定性, 因此保留时间漂移拟不超过 10 秒, 定量离子与定性离子比率与标准品的理论比差异拟在 40%以内。

## 5.2 方法原理

在酸性条件下 ( $\text{pH}<2$ ), 用二氯甲烷萃取水样中的环氧氯丙烷, 萃取液除水后取 1 ml 进样。在制备样品试样同时制备工作曲线试样。使用气相色谱质谱仪进行分析, 根据保留时间、碎片离子质荷比及丰度比定性, 使用外标法定量。

## 5.3 试剂和材料

除非另有说明, 分析时均使用符合国家标准色谱级溶剂, 试验用水为新制备的去离子水或蒸馏水, 并进行空白试验。样品萃取液脱水过程中使用到的无水硫酸钠或石英纤维棉高温烘烤后使用。

### 5.3.1 萃取溶剂的选择

设计了不同的溶剂或溶剂体系萃取水质中的 ECH。在 250ml 分液漏斗中加入 200 ml 去离子水, 在水样中添加 ECH1000 ng, 配置成 ECH 浓度为 5.0  $\mu\text{g/L}$  的水溶液。分别加入 10 ml 萃取溶剂, 摇动萃取 5 min, 静止 3 min, 两相分层, 收集有机相, 重复上述操作 2 次, 将各步骤萃取液通过无水硫酸钠干燥后收集于浓缩瓶中。使用旋转蒸发器对萃取液进行浓缩, 水浴温度 35 $^{\circ}\text{C}$ 。浓缩最后定容至 1.0 ml, GC-MS 测定。定量校正曲线为: ECH 标准溶液配制的梯度溶液, 浓度分别为 0.5  $\mu\text{g/ml}$ 、1.0  $\mu\text{g/ml}$ 、2.0  $\mu\text{g/ml}$ 、5.0  $\mu\text{g/ml}$  和 10.0  $\mu\text{g/ml}$ , 内标法定量, 内标为二氯丙酸甲酯。实验结果发现, 不同溶剂体系萃取水中 ECH, 回收率结果不同, 见表 5-1。使用二氯甲烷 (DCM) 萃取水中 ECH, 其回收率稳定且较高。另外, 二氯甲烷的密度比水大, 二氯甲烷相在分液漏斗底部, 因此从漏斗中移取萃取溶液比较方便。另外在国内外标准中, 使用液液萃取法萃取水中的 ECH 都选用 DCM, 因此本实验采用 DCM 作为萃取溶剂。另外, 不同溶剂体系萃取水质 ECH 的回收率结果都不高, 这也是本方法采用工作曲线法定量的原因之一。

表 5-1 不同溶剂体系萃取 ECH 回收率结果%

溶剂	1	2	3	平均
DCM (二氯甲烷)	62.7	64.2	60.0	62.3
Hex (正己烷)	2.7	3.6	1.8	5.4
CS <sub>2</sub> (二硫化碳)	29.1	52.7	32.6	38.1
MTBE (甲基叔丁基醚)	24.2	26.3	24.7	25.1
ETAC (乙酸乙酯)	18.5	14.2	19.8	17.5
DCM+甲醇	62.4	64.8	61.2	62.8
DCM+乙腈	64.2	73.3	65.4	67.6

### 5.3.2 氯化钠添加量的确定

在水中添加 NaCl, 可以提高萃取效率。在 200ml 水样中添加 ECH1000 ng, 配置成 ECH 浓度为 5.0  $\mu\text{g/L}$  的水溶液。5 个水样中分别添加 NaCl 0、2、5、8、10 g。再分别加入 10 ml 二氯甲烷萃取溶剂, 摇动萃取 5 min, 静止 3 min, 两相分层, 萃取液过无水硫酸钠, 移取其中 1.0 ml 进行 GC-MS 测定。样品分析同时制作工作曲线 (ECH 标准水溶液浓度为 2.0  $\mu\text{g/L}$ 、5.0  $\mu\text{g/L}$ 、10.0  $\mu\text{g/L}$ 、20.0  $\mu\text{g/L}$ 、50.0  $\mu\text{g/L}$ ), 工作曲线水溶液为饱和 NaCl 水溶液。从结果可以看出 (表 5-2), 200ml 水样中 NaCl 的添加量 8g 即可满足萃取要求。添加 NaCl 可以避免严重乳化现象的发生, 因此本实验确定 200ml 水样中 NaCl 的添加量 10g。

表 5-2 不同 NaCl 添加量萃取 ECH 回收率结果%

序号	回收率				
	0 g	2 g	5g	8g	10g
1	72	78	80	95	96
2	64	76	79	91	95
3	67	74	85	102	99
平均	68	76	82	96	96

## 5.4 仪器和设备

### 5.4.1 浓缩装置

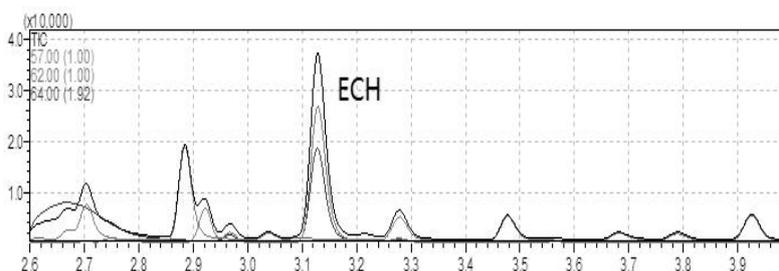
ECH 属于挥发性有机物，液液萃取液在浓缩过程中会造成 ECH 的损失。编制组设计如下实验：在 50ml 二氯甲烷中添加 1.0  $\mu\text{g}$  的 ECH，使用不同的浓缩方式对溶液浓缩至 1.0ml。各浓缩装置的水浴加热温度为 35 $^{\circ}\text{C}$ ，旋转蒸发仪、平行蒸发仪真空度控制为 600hPa，氮吹以液面微微波动为宜。定量方法见 5.3.1，GC-MS 测定结果见表 5-3，可以看出，使用任何一种浓缩方式，都不能避免 ECH 的损失。因此本方法省略了浓缩步骤，不使用浓缩装置，并确定使用工作曲线进行定量的技术路线。

表 5-3 不同浓缩方式 ECH 回收率结果%

浓缩方式	回收率					
旋转蒸发	66.8	65.7	60.8	67.2	62.9	59.6
氮吹	67.4	76.2	68.5	74.8	77.2	71.9
平行蒸发	78.5	75.5	74.7	71.4	70.2	-
自然挥发	84.2	88.3	82.4	77.8	80.0	-
KD 浓缩	66.3	58.6	76.4	60.6	57.3	-

### 5.4.2 色谱柱选择

ECH 为有一定极性的化合物，因此最好选用极性柱对 ECH 进行色谱分离。长度较长，液膜较厚的毛细管柱可以更好分离 ECH 色谱峰、溶剂峰及其他低沸点的杂质峰。项目组选用 BS EN 14207-2003 推荐的色谱柱 DB-624。图 5-1、5-2 是使用长度较短、液膜较薄与长度较长、液膜较厚的色谱柱分析同一个实际工业废水样品对比图。可以看出，液膜薄短柱子分析含杂质较多的样品时，ECH 色谱峰受杂质峰的影响，对定性定量造成一定偏差。当 ECH 含量较低时，这种影响更加明显。因此实验选取长度较长、液膜较厚的极性毛细色谱柱作为分离柱。建议使用内径 0.32mm，膜厚 1.8 $\mu\text{m}$ ，柱长 60m，6%氰丙基苯基 94%二甲基聚硅氧烷固定液毛细管柱，或同等效果的其他型号色谱柱均可。

图 5-1 使用 DB-624 30m $\times$ 0.25mm $\times$ 1.4 $\mu\text{m}$  分析 ECH 废水样品 SIM 图

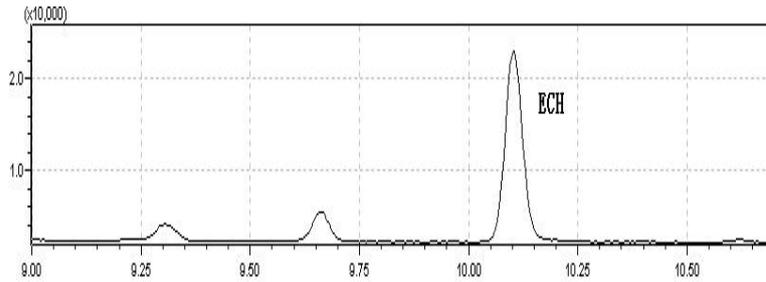


图 5-2 使用 DB-624 30m×0.32mm×1.8μm 分析 ECH 废水样品 SIM 图

### 5.4.3 分析仪器

气相色谱常用的检测器为电子捕获 (ECD) 和氢火焰离子化检测器 (FID)，这两种检测器对 ECH 的响应都相对偏低。研究发现，相同浓度 (5.0 μg/ml，溶剂 DCM) 的 ECH 标准溶液在 FID 的响应信号比 ECD 高，见图 5-3 和图 5-4。使用工作曲线/FID 对水质中 ECH 进行定量分析 (操作步骤见 5.3.2)。结果发现，当实际地表水样中 ECH 为 0.02mg/L (地表水中 ECH 环境质量限值) 时，FID 的信号响应值受到杂质背景干扰严重，ECH 定性产生一定困难 (图 5-5)。选取质谱作为检测器对水质中的 ECH 进行测试 (操作步骤见 5.3.2)。图 5-6 显示实际地表水样中 ECH 为 0.02mg/L 时，MS 的信号响应值较高，完全可以满足水质中 ECH 的测试要求。

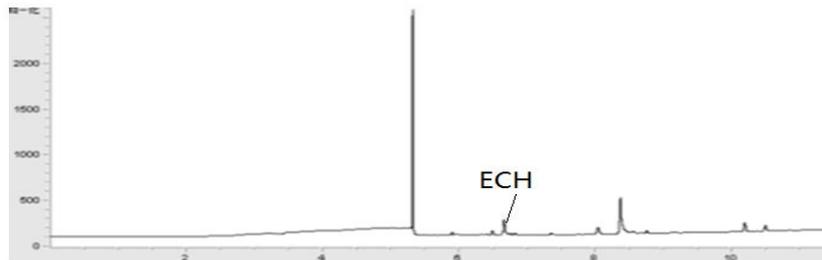


图 5-3 5.0 μg/ml ECH 标准溶液在 ECD 上的相应信号

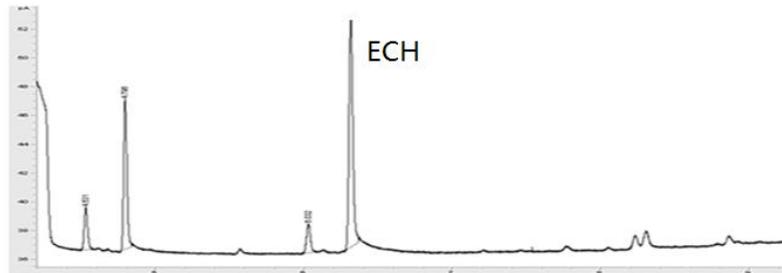


图 5-4 5.0 μg/ml ECH 标准溶液在 FID 上的相应信号

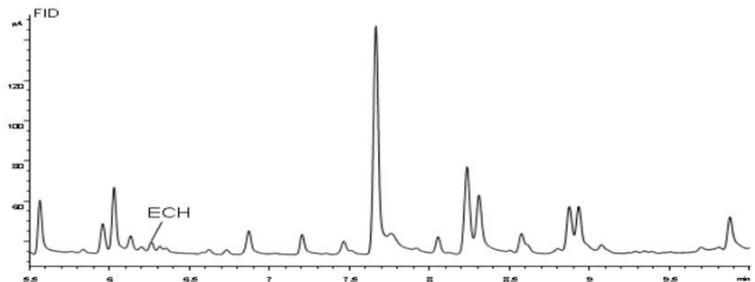


图 5-5 使用 FID 检测器测定 ECH 浓度为 0.02mg/L 地表水样的色谱图

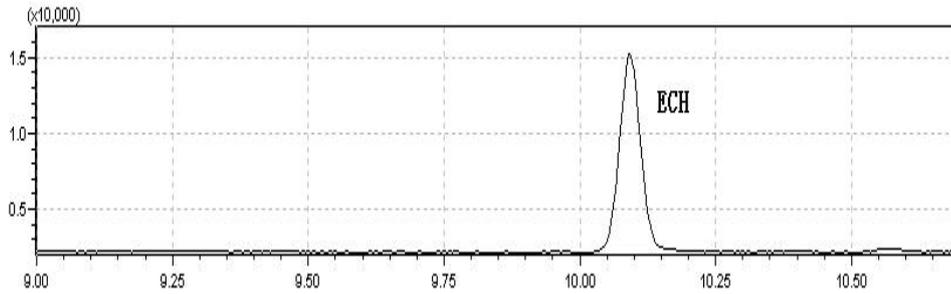


图 5-6 使用 MS 检测器测定 ECH 浓度为 0.02mg/L 地表水样的色谱图。

## 5.5 样品

### 5.5.1 采样与保存

ECH 在光照、高温、碱性和含氯气等环境时不稳定。水样中含有余氯会导致 ECH 降解，参照 GB/T 5750.8-2006 对样品的保存要求，每升水加入 80mg 硫代硫酸钠。参照 BS EN 14207-2003 要求，高浓度水样和工作曲线溶液在当日完成萃取，萃取液和工作曲线溶液可在 4℃ 下保存 4 天。样品的保存温度参照 BS EN 14207-2003 要求，4℃ 以下条件避光冷藏保存 4 天，以延缓其化学和生物化学反应。

使用有玻璃塞的棕色磨口瓶采集水样。标准编制组在透明玻璃瓶中加入去离子水 2 L，分别添加 ECH 标准溶液制备成浓度为 2.0 μg/L、50.0 μg/L 的水溶液平行样 7 个。室温 25℃ 条件下不避光放置 5 天。每天移取 200 ml 水样，按照 5.3.2 描述的方法对两种瓶水中 ECH 进行测定，结果见图 5-7。阳光对水中高浓度 ECH 的保存影响不大，对低浓度的样品测定会产生一定影响，因此采样瓶应使用棕色瓶以确保 ECH 不被分解。

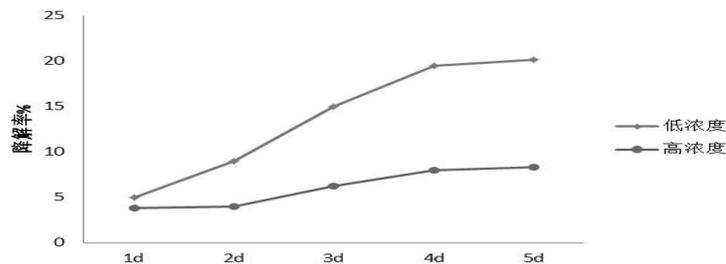


图 5-7 光照对 ECH 保存状态的影响

### 5.5.2 采样及运输

采样前用待测水样清洗样品瓶 2 至 3 次，采样时水样应充满样品瓶，加盖密封。采样同时，使用实验用水制备现场空白水样。在采样现场按照相同的采样方式与步骤制备现场空白。

### 5.5.3 萃取条件、样品取样体积和溶剂使用量的确定

标准编制组对于水样酸碱度对萃取效果的影响进行了试验。标准编制组制备浓度为 20.0 μg/L 的水溶液平行样 14 个，比较了 pH=12 和 pH<2 这两种条件下水样的萃取效率。按照 5.3.2 描述的方法对两种水中的 ECH 进行测定，结果显示碱性、酸性条件下 ECH 平均测定浓度分别为 19.2 μg/L 和 9.7 μg/L。参照 BS EN 14207-2003 要求，本方法选择在 pH<2 的条件下进行水样萃取。

地表水、生活污水和工业废水样品组成较复杂，经萃取后存有相当量共萃取的腐殖酸、脂肪或其他杂质。引入干扰杂质太多，会影响方法的灵敏度和重现性，同时造成 ECH 定性定量困难。由于 ECH 有一定极性，净化起来比较困难。国内外水质 ECH 的测试标准和文献中大多没有净化步骤。因此，萃取水样的体积越小，引入的杂质越少，定性和定量越准确。本标准采用工作曲线法进行定量，避免了浓缩过程 ECH 的损失，同时引入的杂质也较少。标准编制组在 100ml ECH 浓度为 20.0 μg/L (即 0.02mg/L 的水环境质量标准) 的水溶液中添

加 5.0ml 二氯甲烷，按照 5.3.2 的操作步骤对 ECH 进行测试。结果发现，ECH 的信号响应信噪比 S/N 为 257。完全可以满足相关水质质量标准对 ECH 的测试要求。由于二氯甲烷在水中有一定的溶解度，5.0 ml 二氯甲烷在萃取结束时一般约为 3 ml。基质复杂水样在萃取过程中还会产生乳化现象，萃取溶液在脱水过程中会吸附在无水硫酸钠中，收集不到足够的萃取溶液上机测试。因此本实验确定的水样样品体积为 200 ml 时，萃取溶剂二氯甲烷的添加量为 10.0 ml。

## 5.6 分析步骤

### 5.6.1 色谱分析条件

#### 1) 进样口条件设置

分流进样方式会减少溶剂拖尾峰的影响，还可以使色谱峰更加尖锐，提高仪器的灵敏度。分流比设置太小和太大都会影响色谱峰的信号相应值。对分流比为 5、10、20、30 条件下对浓度为 50.0 ng/ml ECH 标准溶液进行测试，进样量为 2.0 $\mu$ l。结果显示，ECH 的信噪比分别为 52、78、65、37。分流比为 10 时 ECH 色谱峰信噪比最高。最终确定的进样口的设置为：分流进样 2.0 $\mu$ l，分流比 1:10，进样时间为 1min，进样口温度为 220 $^{\circ}$ C，载气流量为 1.77ml/min。

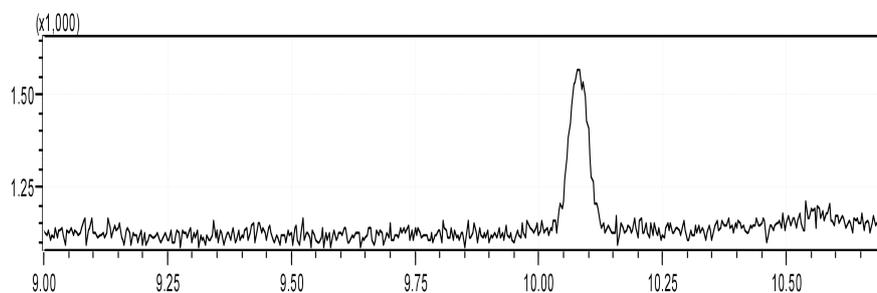


图 5-8 分流比为 30 测定 50.0 ng/ml ECH 标准溶液 SIM 图

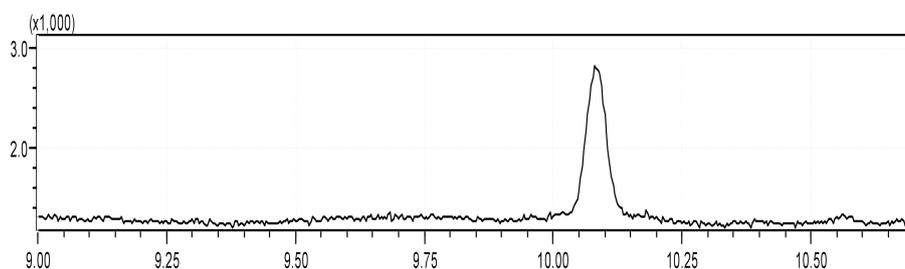


图 5-9 分流比为 10 测定 50.0 ng/ml ECH 标准溶液 SIM 图

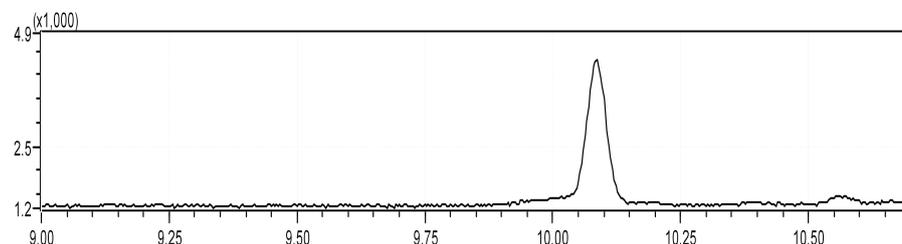


图 5-10 分流比为 5 测定 50.0 ng/ml ECH 标准溶液 SIM 图

#### 2) 程序升温

本方法色谱柱升温程序的初温设置为 50 $^{\circ}$ C 并保持 1min，目的是为了让二氯甲烷溶剂峰与 ECH 分离，避免二氯甲烷的拖尾溶剂峰干扰 ECH 的定量。本方法的柱温在 100~120 $^{\circ}$ C 时升温速率为 5 $^{\circ}$ C/min，目的是杂质峰与 ECH 色谱峰分离，增加 ECH 定性和定量的准确性。

最终确定的升温条件为:50℃(保持 1min),以 25℃/min 升至 100℃,再以 5℃/min 升至 120℃,以 30℃/min 升至 240℃,保持 5min。

### 5.6.2 质谱分析条件

为了提高仪器灵敏度和定量准确性,本方法采用选择离子方式(SIM)进行定量。由 ECH 全扫描质谱图中可以看出,电离 ECH 产生强度较高、质量数较大的离子碎片为 57、49、62、64,见图 5-11。由于溶剂二氯甲烷中含有 M/Z 为 49 的离子峰,为了避免 M/Z 为 49 的离子峰干扰,定量离子设为 57,参比离子设为 62、64。图 5-12 显示,参考离子设定包含 49 时,溶剂拖尾峰对 ECH 色谱峰的影响。

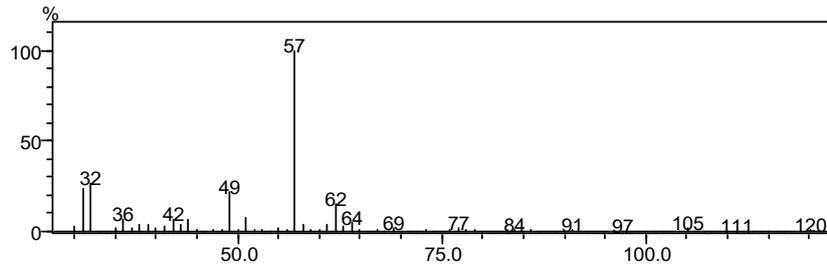


图 5-11 ECH 全扫描质谱图

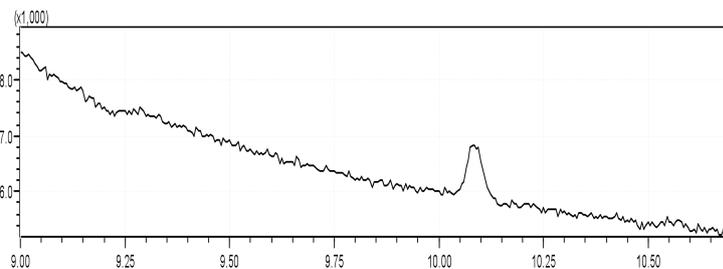


图 5-12 定性离子包含 49 时测定 50.0 ng/ml ECH 标准溶液总离子流图

### 5.6.3 标准曲线与工作曲线

我国 HJ639-2012 标准中 ECH 标准曲线的线性范围为 5.0~200ng/ml。

#### 1) 操作步骤:

使用量筒准确量取 200ml 实验用水到 250ml 分液漏斗中,加入不同量的 ECH 标准溶液摇匀,配置成浓度范围为 2.0~200 $\mu$ g/L 的水溶液(根据测试需要,浓度范围可以做适当调整)。为然后加入 10gNaCl 摇匀。使用移液管准确加入 10.0ml 二氯甲烷,振荡萃取 10min,静置 5min。石英棉放置在锥形漏斗底部,加入约 20g 左右无水硫酸钠。二氯甲烷萃取液相经过无水硫酸钠脱水,过滤后的萃取液转移至刻度试管中,取 1ml 萃取液转移至样品瓶中,备 GC-MS 分析。

#### 2) 测定范围的确定:

配置成浓度不同的空白基质加标样品,经过 5.6.3 分析步骤,测定并检查 ECH 在仪器上的响应值。选取 ECH 色谱峰信噪比 S/N=10~20 左右的浓度,初步设为工作曲线的最低浓度点。本研究的最低浓度点为 2.0 $\mu$ g/L,最高浓度点设为 200 $\mu$ g/L。制备 2.0、5.0、10.0、20.0、50.0、100、200 $\mu$ g/L 的工作曲线,其线性相关系数为 0.999。工作曲线图见图 5-13。测定地表水、地下水中的 ECH,可以绘制 2.0~50 $\mu$ g/L 即可满足实际水样测定的需要,见图 5-14。

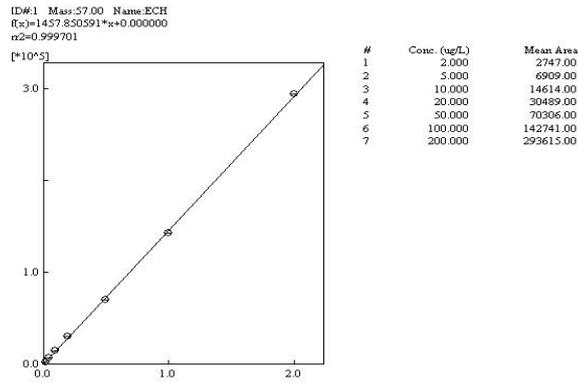


图 5-13 ECH 浓度范围为 2.0~200µg/L 的工作曲线

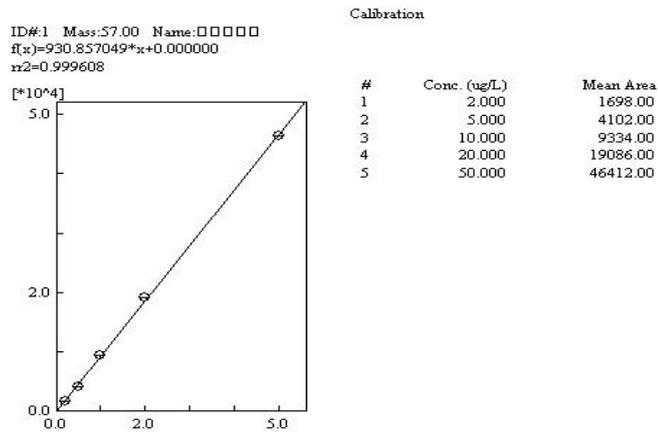


图 5-14 ECH 浓度范围为 2.0~50.0 µg/L 的工作曲线

#### 5.6.4 测定

自动进样器取试样 2.0µl，按照提供的仪器参考分析条件进行测定。若样品中待测物质浓度超出工作曲线范围，样品需稀释后重新萃取后测定。

### 5.7 结果计算与表示

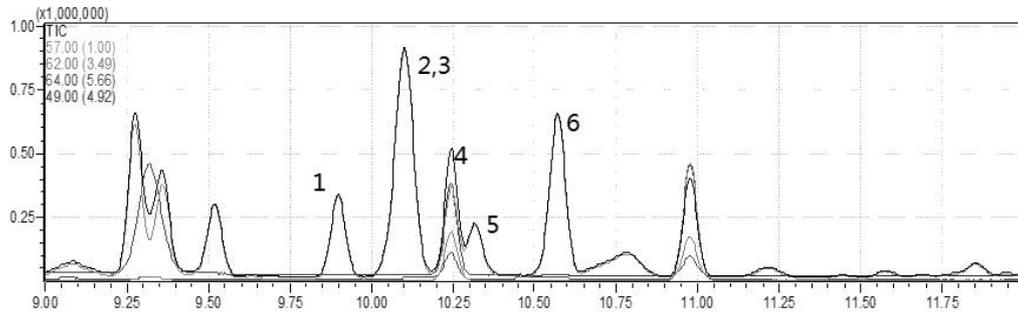
#### 5.7.1 定性分析

根据标准溶液与样品中目标化合物的保留时间、碎片离子质荷比及其丰度比定性。定量离子设为 57，参比离子设为 62、64。BS EN 14207-2003 标准规定，ECH 单体的监测离子在指定保留时间窗口内（偏差 0.08min 以内），并且定量离子强度比与定性参比离子强度比例一致，相对偏差<20%。同时满足上述条件的色谱峰定性为 ECH 单体。然而，由于参比离子 64 的强度较小，在测试实际水样时受到干扰的可能性较大。编制组在对不同水体的实际测试中发现，57 和 64 碎片离子强度比为相对偏差<40%，见表因此本标准规定 ECH 单体的监测离子在指定保留时间窗口内（偏差 0.08 min 以内），并且定量离子强度比与定性参比离子强度比例相对偏差<40%定性为 ECH 单体。

表 5-4 不同水质的 ECH 监测离子比例

监测离子数	标准溶液	地表水	工业废水	生活污水
57	100	100	100	100
62	16.5	16.1	15.8	17.8
64	5.38	7.19	5.22	7.67
62/57 相对偏差/%		2.5	1.9	12
64/57 相对偏差/%		29	32	38

特殊情况下，如果工业废水中含有高浓度 C8~C9 的烷烃或烯烃，萃取液中会产生质荷比为 57 的碎片离子，影响 ECH 的准确度和定量。编制组在 ECH 浓度为 20.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$  的水溶液中（200 ml）加入 20.0  $\mu\text{l}$  汽油后按照 5.5 和 5.6 步骤萃取和测定。定性分析发现，3-甲基戊烷和环氧氯丙烷色谱峰基线不能完全分离，见图 5-15。



1) 2,3,4-三甲基戊烷；2,3) 辛烯，2,3,3-三甲基戊烷；4) 环氧氯丙烷；5) 3-甲基戊烷；6) 2,2,5-三甲基己烷

图 5-15 碎片离子中含有 57 试样的选择离子色谱图。

如果 C8~C9 的烷烃或烯烃不影响色谱峰分离，使用 57 作为定量离子。如果 C8~C9 烷烃或烯烃，尤其是 3-甲基戊烷浓度太高影响 ECH 的准确定量，选择 62 作为定量离子，57 和 64 作为定性参比离子。ECH 浓度为 20.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$  的水溶液（200 ml）中加入 20.0  $\mu\text{l}$  汽油后按照 5.5 步骤萃取，选取 62 和 64 碎片离子作为监测离子时试样的选择离子色谱图见图 5-15。图 5-16 显示选择 62 作为定量离子可以完全消除 C8~C9 烷烃或烯烃对定量结果的影响。

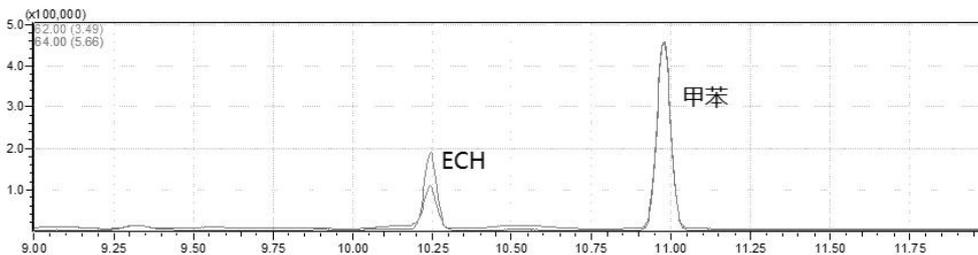


图 5-16 含汽油水质萃取试样的选择离子色谱图。

在环氧氯丙烷质谱图中，质荷比为 62 的碎片离子强度比较小，见图 5-11，因此使用 62 作为定量离子时的方法检出限会比原定量方法的要高，具体结果见 5.8.1。

### 5.7.2 定量方法

根据工作曲线来计算样品中 ECH 的浓度。ECH 经定性鉴别后，根据定量离子的峰面积，用工作曲线外标法计算。

$$C=C_{\text{标}} \times f$$

式中：C—样品中 ECH 的浓度， $\mu\text{g}/\text{L}$ ；

$C_{\text{标}}$ —从工作曲线中计算得到的 ECH 浓度， $\mu\text{g}/\text{L}$ ；

$f$ —稀释倍数。

## 5.8 方法特性参数

### 5.8.1 检出限和测定下限

空白水样按照 5.6.3 操作步骤置备，经 GC-MS 测定，空白样品在仪器上没有响应值。根据 HJ 168-2010 规定，方法检出限和测定下限按如下步骤操作：空白水样中添加 ECH 标准溶液，配置成水溶液浓度为 2.0  $\mu\text{g}/\text{L}$  的空白基质加标样品，经过 5.6.3 分析步骤，7 个平行样品在完全相同的条件下进行同步分析，计算各个空白水样品中 ECH 含量和标准偏差，标准偏差  $\times 3.143$  为方法检出限，以 4 倍检出限作为测定下限。结果见表 5-6。

$$MDL=t_{(n-1,0.99)}\times S$$

式中：MDL—方法检出限；

n—样品的平行测定次数；

t—自由度为 n-1，置信度为 99%时的 t 分布（单侧）；

S—一次平行测定的标准偏差。

表 5-6 方法检出限和测定下限（单位：μg/L）

平行样品编号		
测定结果 (μg/L)	1	1.86
	2	2.22
	3	2.15
	4	1.97
	5	2.08
	6	1.78
	7	2.15
	...	
平均值 $\bar{x}_i$ (μg/L)		2.03
标准偏差 $S_i$ (μg/L)		0.165
t 值		3.143
检出限 (μg/L)		0.5
测定下限 (μg/L)		2.0

空白水样中添加 ECH 标准溶液，配置成水溶液浓度为 10.0 μg/L 的空白基质加标样品，经过 5.6.3 分析步骤，7 个平行样品在完全相同的条件下进行同步分析，使用质荷比为 62 的碎片离子作为定量离子，计算各个空白水样品中 ECH 含量和标准偏差，标准偏差×3.143 为方法检出限，以 4 倍检出限作为测定下限。工作曲线浓度梯度设置为 10.0、20.0、50.0、100、200、500μg/L，结果见表 5-7。

表 5-7 使用 62 作为定量离子的方法检出限和测定下限（单位：μg/L）

1	2	3	4	5	6	7	方法检出限	定量限
11.9	8.02	12.5	12.4	8.12	11.0	8.45	2.1	8.4

### 5.8.2 精密度和准确度

样品类型包括：空白水样品为实验用水，地表水样品为北京某遗址景观水，生活污水样品为北京某再生水厂出水，工业废水为山东省淄博市某企业环氧氯丙烷工业废水。各类样品按照 5.3.2 的操作步骤对 ECH 进行测试，工作曲线按照 5.6.3 操作。计算样品中 ECH 浓度、平均值、标准偏差、相对标准偏差和加标回收率等，精密度和准确度结果见表 5-8 至表 5-12。其中，精密度实验选用空白水加标浓度 2.50 μg/L、50.0 μg/L、100 μg/L，地表水加标浓度 2.50μg/L，生活污水加标浓度 50.0 μg/L，工业废水加标浓度 100 μg/L。准确度实验选用地表水加标浓度 2.50 μg/L、20.0 μg/L 和 50.0μg/L，生活污水加标浓度 2.50 μg/L、50.0 μg/L 和 100 μg/L，工业废水加标浓度 2.50 μg/L、20.0 μg/L 和 100 μg/L。

表 5-8 空白加标样品精密度结果

平行号		试样		
		浓度 1	浓度 2	浓度 3
测定结果 ( $\mu\text{g/L}$ )	1	2.54	50.2	102
	2	2.42	50.8	104
	3	2.60	49.7	96.5
	4	2.43	49.3	96.1
	5	2.57	49.1	105
	6	2.45	50.4	99.2
平均值 $\bar{x}_i$ ( $\mu\text{g/L}$ )		2.50	49.9	101
标准偏差 $S_i$ ( $\mu\text{g/L}$ )		0.078	0.66	3.8
相对标准偏差 $RSD_i\%$		3.1	1.3	3.8

从表 5-8 可以看出, 当空白加标样品在低、中、高浓度时精密度, 即相对标准偏差为 3.1%、1.3%和 3.8%。

表 5-9 实际样品加标样品精密度结果

平行号		试样		
		浓度 1 (地表水)	浓度 2 (生活污水)	浓度 3 (工业废水)
测定结果 ( $\mu\text{g/L}$ )	1	2.53	50.4	103
	2	2.48	48.7	104
	3	2.40	49.7	103
	4	2.59	49.1	105
	5	2.42	50.0	104
	6	2.45	50.9	101
平均值 $\bar{x}_i$ ( $\mu\text{g/L}$ )		2.47	49.6	103
标准偏差 $S_i$ ( $\mu\text{g/L}$ )		0.0714	0.0815	1.37
相对标准偏差 $RSD_i\%$		2.9	1.6	1.3

选取地表水实际样品低浓度加标, 生活污水中浓度加标, 工业污水高浓度加标, 计算精密度结果, 见表 5-9, 可以看出, 当实际加标样品在低、中、高浓度时精密度, 即相对标准偏差为 2.9%、1.6%和 1.3%。

表 5-10 地表水加标准准确度结果

平行号		实际样品					
		样品 1		样品 2		样品 3	
		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	n.d	2.53	n.d	21.1	n.d	49.7
	2	n.d	2.48	n.d	20.3	n.d	49.6
	3	n.d	2.40	n.d	19.5	n.d	49.5

	4	n.d	2.59	n.d	20.3	n.d	50.2
	5	n.d	2.42	n.d	17.8	n.d	49.2
	6	n.d	2.45	n.d	20.5	n.d	48.9
平均值 $\bar{x}_i$ 、 $\bar{y}_i$ ( $\mu\text{g/L}$ )		n.d	2.48	n.d	19.9	n.d	49.5
加标量 $\mu$ ( $\mu\text{g/L}$ )	2.50		20.0		50.0		
加标回收率 $P_i$ (%)	99.1		99.5		99.0		
注 1: $\bar{x}_i$ 为实际样品测试均值, $\bar{y}_i$ 为加标样品测试均值。							

从表 5-10 可以看出, 地表水低、中、高浓度加标时回收率分别为 99.1%、99.5%和 99.0%。

表 5-11 生活污水加标准准确度结果

平行号		实际样品					
		样品 1		样品 2		样品 3	
		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	n.d	2.34	n.d	50.4	n.d	99.2
	2	n.d	2.75	n.d	48.7	n.d	101
	3	n.d	2.35	n.d	49.7	n.d	105
	4	n.d	2.57	n.d	49.1	n.d	101
	5	n.d	2.64	n.d	50.0	n.d	96.0
	6	n.d	2.44	n.d	50.9	n.d	102
平均值 $\bar{x}_i$ 、 $\bar{y}_i$ ( $\mu\text{g/L}$ )		n.d	2.51	n.d	49.8	n.d	101
加标量 $\mu$ ( $\mu\text{g/L}$ )	2.50		50.0		100		
加标回收率 $P_i$ (%)	100		99.6		100		
注 1: $\bar{x}_i$ 为实际样品测试均值, $\bar{y}_i$ 为加标样品测试均值。							

从表 5-11 可以看出, 生活污水低、中、高浓度加标时回收率分别为 100%、99.1%和 100%。

表 5-12 工业废水加标准准确度结果

平行号		实际样品					
		样品 1		样品 2		样品 3	
		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	3.34	5.68	3.34	24.3	3.34	103
	2	3.48	5.74	3.48	23.0	3.48	104
	3	3.04	6.18	3.04	23.7	3.04	103
	4	3.42	6.05	3.42	23.4	3.42	105
	5	3.38	5.88	3.38	22.7	3.38	104
	6	3.23	6.51	3.23	21.3	3.23	101
平均值 $\bar{x}_i$ 、 $\bar{y}_i$ ( $\mu\text{g/L}$ )		3.31	6.01	3.31	23.1	3.31	103
加标量 $\mu$ ( $\mu\text{g/L}$ )	2.50		20.0		100		

加标回收率 $P_i$ (%)	108	99.0	99.7
注 1: $\bar{x}_i$ 为实际样品测试均值, $\bar{y}_i$ 为加标样品测试均值。			

从表 5-12 可以看出,工业废水低、中、高浓度加标时回收率分别为 108%、99.0%和 99.7%。

## 5.9 质量保证和质量控制

### 5.9.1 空白

在样品分析完成后各类器皿用丙酮洗涤 2 次后,再以洗涤剂、自来水和去离子水洗涤后烘干。实验用器皿等使用前用二氯甲烷洗涤 3 次。每分析一批 (20 个) 样品至少做一个实验室空白 (全程序空白), 空白结果应小于方法检出限。运输空白按照与样品采样及分析相同的操作步骤进行样品制备、仪器分析和数据处理。本研究过程中所有实验室空白和运输空白中的 ECH 均未检出。

### 5.9.2 平行样

BS EN 14207-2003 和 GB/T 5750.8-2006 未提及平行双样测定结果的相对偏差范围, HJ 639-2012 平行双样测定结果的相对偏差应 $\leq 30\%$ 。平行双样相对偏差的计算方法: 平行双样测定值分别为 A 和 B。相对偏差 (%) =  $(A-B)/(A+B)/2 \times 100$ 。六家实验室对基质加标浓度为 2.50  $\mu\text{g/L}$  (地表水)、50.0  $\mu\text{g/L}$  (生活污水)、100  $\mu\text{g/L}$  (工业废水) 的样品进行分析测试。设定 A 和 B 分别是每组数据的最小值和最大值。六家实验室分析结果见表 5-13。综合考虑本标准确定平行双样测定结果的相对偏差应 $\leq 20\%$ 。

表 5-13 实际样品加标平行样相对偏差最大值结果 %

实验室编号	低浓度	中浓度	高浓度
1	2.41	2.84	14.0
2	12.6	4.78	10.9
3	3.04	6.79	4.10
4	6.20	2.59	8.21
5	4.85	4.13	5.36
6	9.47	4.08	6.43

### 5.9.3 加标回收率

每批样品应进行不少于 10% 的加标回收率测定。BS EN 14207-2003、GB/T 5750.8-2006 和 HJ 639-2012 对加标回收率的要求分别是大于 80%、95%和 70%~130%。本方法的验证结果表明: 六家实验室对地表水加标 (2.50  $\mu\text{g/L}$ 、20.0  $\mu\text{g/L}$ 、50.0  $\mu\text{g/L}$ ) 的回收率为  $93.5 \pm 11\%$ 、 $99.0 \pm 3.8\%$ 和  $99.6 \pm 9.0\%$ , 生活污水加标 (50.0  $\mu\text{g/L}$ 、100  $\mu\text{g/L}$ ) 的回收率为  $101 \pm 6.4\%$ 和  $102 \pm 11\%$ , 工业废水加标 (20.0  $\mu\text{g/L}$ 、100  $\mu\text{g/L}$ ) 的回收率为  $99.5 \pm 2.4\%$ 和  $100 \pm 12\%$ 。综合考虑以上因素, 本标准确定 80%~120%。

### 5.9.4 校准

虽然本实验采用工作曲线对 ECH 进行定量, 由于操作步骤简单可靠, 工作曲线相关系数均应大于或等于 0.998, 各验证单位的相关系数见表 5-14。最终确定标准曲线相关系数均应大于或等于 0.998。

表 5-14 六家实验室标准曲线相关系数

实验室	1	2	3	4	5	6
相关系数	0.999	0.998	0.998	0.998	0.999	0.999

### 5.9.5 仪器调谐要求

仪器使用前用全氟三丁胺对质谱仪系统进行调谐。样品分析前及每运行 24 h，需注入 1.0 $\mu$ l 十氟三苯基膦（DFTPP，50 $\mu$ g/ml），对仪器整个系统进行检查。DFTPP 的关键离子丰度应符合下表 5-15 要求，或参照制造商的说明。

表 5-15 DFTPP 关键离子及离子丰度标准

质量离子 (m/z)	丰度标准	质量离子 (m/z)	丰度标准
51	基峰的 10~80%	199	198 峰的 5~9%
68	小于 69 峰的 2%	275	基峰的 10~60%
70	小于 69 峰的 2%	365	大于 198 峰的 1%
127	基峰的 10~80%	441	存在且小于 442 峰 24%
197	小于 198 峰的 2%	442	基峰，或大于 198 峰的 50%
198	基峰，或大于 442 峰的 50%	443	442 峰的 15~24%

## 6 方法验证

### 6.1 方法验证方案

#### 6.1.1 方法验证实验室和人员情况

根据实验室在有机污染物分析方面的经验进行方法验证的实验室筛选，最终确定验证单位为：湖南省环境监测中心站，山东省分析测试中心，湘潭市环境保护监测站，岳阳市环境监测中心，常德市环境监测站，北京锦绣大地技术监测分析中心有限公司。参与方法验证的实验室人员基本情况、仪器使用情况及试剂使用情况，见附 1《方法验证报告》。

#### 6.1.2 方法验证方案

按照《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》（HJ 168-2010）的规定，制订了“《水质 环氧氯丙烷的测定 液液萃取/气相色谱-质谱法》实验室验证说明”，组织六家有资质的实验室，开展方法检出限、精密度和准确性等方法参数的验证。方法验证所用的空白基质样品来自各自实验室的去离子水或蒸馏水。地表水、生活污水样品选取本地实际水样，工业废水样品选取山东淄博某环氧氯丙烷生产厂家废水，统一发放。

开展验证前，编制组通过组织验证单位相关人员到本实验室针对样品的前处理和上机测试进行了系统的学习，并结合本标准的操作过程进行了实际演练。经过互动学习交流和培训，使参与验证的实验人员熟练掌握了本标准的操作要求，为开展方法的实验室间验证奠定了基础。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。方法检出限、测定下限、精密度、准确度等方法特性指标均按照 HJ 168-2010 的相关规定进行验证。

### 6.2 方法验证过程

#### 6.2.1 方法验证前的准备

按照《水质 环氧氯丙烷的测定 液液萃取/气相色谱-质谱法》（标准草案）准备实验用品。在方法验证前，参加验证的分析人员了解并掌握了方法原理、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符合方法相关要求。各个实验室所用的 ECH 标准溶液和工业废水样品为编制组所在单位统一发放。每种实际样品按照标准编制组提供的统一方法测试 6 遍，其平均值为各实验室测定实际样品中 ECH 的浓度。

#### 6.2.2 方法检出限的验证

方法检出限的验证是选取不含 ECH 的空白基质样品进行加标，加标浓度依据本实验室获取的方法检出限浓度的 5~10 倍，最终确定的加标浓度为 2.0 $\mu$ g/L。按照《水质 环氧氯丙烷的测定 液液萃取/气相色谱-质谱法》（标准草案）中样品分析的全部步骤进行处理和测定，计算 n=7 次平行测定的标准偏差，按 HJ 168-2010 中检出限的计算公式得出方法检出限。最终方法的检出限为各实验室所得检出限数据的最高值。测定下限为检出限值的 4 倍。

### 6.2.3 方法精密度的验证

方法精密度的验证是选取低、中、高三个浓度分别进行。各个实验室自行配制浓度为 2.50、50.0、100 $\mu\text{g/L}$  的空白加标水样。地表水、生活污水和工业废水加标浓度分别为 2.50、50.0、100 $\mu\text{g/L}$ 。按照《水质 环氧氯丙烷的测定 液液萃取/气相色谱-质谱法》(标准草案)中样品分析的全部步骤进行处理和测定,每类样品平行分析测定 6 次,分别计算不同浓度样品的平均值、标准偏差和相对标准偏差。编制组对各验证实验室的数据进行汇总统计分析,计算实验室间相对标准偏差、重复性限和再现性限。

### 6.2.4 方法准确度的验证

地表水添加浓度为低、中浓度加标回收实验,生活污水和工业废水添加中、高浓度加标回收实验。低浓度样品加标浓度为 2.50 $\mu\text{g/L}$ ;中浓度样品加标浓度为 20.0  $\mu\text{g/L}$  或 50.0 $\mu\text{g/L}$ ;高浓度样品加标浓度为 100 $\mu\text{g/L}$ 。按照《水质 环氧氯丙烷的测定 液液萃取/气相色谱-质谱法》(标准草案)中样品分析的全部步骤进行处理和测定,每类样品平行分析测定 6 次,分别计算每个样品的平均值和加标回收率。编制组对各验证实验室的数据进行汇总统计分析,计算加标回收率的均值及变动范围。

## 6.3 方法验证结论

验证过程中未出现异常值。

取样量为 200ml 时本方法的检出限为 0.6 $\mu\text{g/L}$ ,测定下限为 2.4 $\mu\text{g/L}$ 。

在方法精密度方面:六家实验室分别对空白基质和地表水中加标浓度为 2.50 $\mu\text{g/L}$ 、空白基质和生活污水加标浓度为 50.0  $\mu\text{g/L}$ 、空白基质和工业废水加标浓度为 100  $\mu\text{g/L}$  的样品进行了测定和统计。实验内相对标准偏差分别为 1.6~9.7%、0.65~5.1%和 1.5~11%;实验室间相对标准偏差分别为 6.9%、2.7%和 6.3%;重复性限( $r$ )分别为 0.34  $\mu\text{g/L}$ 、4.5  $\mu\text{g/L}$  和 18  $\mu\text{g/L}$ ;再现性限( $R$ )分别为 0.56  $\mu\text{g/L}$ 、5.6  $\mu\text{g/L}$  和 24  $\mu\text{g/L}$ 。

六家实验室对地表水样品加标浓度为 2.50  $\mu\text{g/L}$ 、20.0  $\mu\text{g/L}$ 、50.0  $\mu\text{g/L}$ ,生活污水加标浓度为 50.0  $\mu\text{g/L}$ 、100  $\mu\text{g/L}$ ,工业废水加标浓度为 20.0  $\mu\text{g/L}$ 、100  $\mu\text{g/L}$  的实际样品进行分析测定。地表水加标回收率分别为 93.5%、99.0%和 99.6%,标准偏差分别为 5.4%、1.9%和 4.5%;生活污水加标回收率分别为 101%和 102%,标准偏差分别为 3.2%和 5.7%;工业废水加标回收率分别为 99.5%和 100%,标准偏差分别为 1.2%和 6.0%。

方法各项特性指标达到预期要求。本标准制定的《方法验证总报告》见附 1。

## 7 与开题报告的差异说明

2011 年国家环境分析测试中心承担了环境保护部科技司“水质 环氧氯丙烷的测定 液液萃取/气相色谱-质谱法”项目(2011-17)的编制工作。任务下达以来,测试中心开展了深入、细致的文献调研并积极开展相关研究测试工作。

环氧氯丙烷属于挥发性有机物,国内外采用的水质 ECH 测试方法通常为吹扫捕集或顶空。目前,已有环境监测站负责完成了该标准方法的编制工作,发布标准《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)。测试中心按照“液液萃取/气相色谱法”的任务要求进行了大量的研究工作。研究发现,ECH 在气相色谱检测器上响应较低(电子捕获或氢火焰离子化检测器),获得的方法检出限较高;另外,由于 ECH 特定的物理化学性质,在液液萃取及后续的浓缩过程中会造成 ECH 的损失(损失率大于 40%)。针对这两个问题,在开题报告会上专家提出两点建议 1) 进一步优化前处理步骤,尽量减少 ECH 的损失;2) 该方法适用的标准仅针对“地表水环境质量标准”。

测试中心根据专家建议开展了针对性的研究工作。在使用气相色谱测定 ECH 的前提下,要想提高分析方法的灵敏度势必增大取样量,萃取液也会增多,浓缩过程中不可避免的造成 ECH 损失,因此不能准确定量。另外,增大取样量引入其他杂质就多,不仅降低了仪器的

灵敏度，而且在定性上也造成很大的困难。因此减少浓缩步骤成为降低 ECH 损失的关键，液液萃取后直接分取萃取液上机可以最大限度降低 ECH 的损失，但是这种方式必须要以分析仪器对 ECH 高灵敏度为前提，使用气相色谱检测器达不到测试要求。

气相色谱质谱法（GC/MS）在分析微量物质中，具有灵敏度高，定性准确的优势，目前在广大环境监测部门得到了广泛的应用。编制组使用液液萃取/气相色谱-质谱法测定水质中的 ECH，得到比较满意的结果。该方法测试成本低、操作简单、测试时间短、方法检出限低、定性定量准确。该方法的方法检出限可低于地表水环境质量限值（GB 3838-2002）1 个数量级，非常适合环境监测部门对水中 ECH 的测试工作。

2013 年 5 月 9 日，环境保护部科技标准司在北京组织召开了“水质 环氧氯丙烷的测定 液液萃取/气相色谱法”技术路线变更论证会。会议听取了编制组标准制定情况的汇报。经专家讨论，建议将“水质 环氧氯丙烷的测定 液液萃取/气相色谱法”的技术路线调整为“水质 环氧氯丙烷的测定 液液萃取/气相色谱-质谱法”。

## 8 参考文献

- [1] BS EN 14207-2003. Water quality - Determination of epichlorohydrin[S],(欧盟)
- [2] HJ 639-2012.水质挥发性有机物的测定吹扫捕集/气相色谱-质谱法[S], (环境保护部)
- [3] GB/T5750.8-2006.生活饮用水标准检验方法有机物指标[S], (卫生部，中国标准化管理委员会)
- [4] 蔡建利.环氧氯丙烷的生产、消费和发展前景[J].中国氯碱,2008, (12): 1-5.
- [5] WHO.Epichlorohydrin in drinking-water. Background document for development of WHO guidelines for drinking-water quality[R].2004.
- [6] 屈叶青.环氧氯丙烷的生产技术及国内外市场分析[J].石油化工技术与经济, 2015, (31): 26-30.
- [7] 唐励文,陈小辉,刘丽仪,等.饮用水中环氧氯丙烷分析方法的研究分析实验室[J].分析实验室,2008, 27(5):145-146.
- [8] 王燕,许雄飞,丁庆云.气相色谱法测定水中环氧氯丙烷的方法比较研究[J].中国环境监测. 2010(05): 325-326.
- [9] 陈多宏,肖文,林燕春,等.吹扫捕集气相色谱法测定饮用水中环氧氯丙烷[J].安徽农业科学. 2009(18): 298-299.
- [10] 费勇,姚恩亲,张海燕,等.吹扫捕集-气相色谱/质谱联用同时测定饮用水源地水中痕量挥发性有机物[J].岩矿测试. 2010(02): 653-654.
- [11] 巢猛,曾东宝,许欢,等.气相色谱-质谱联用法测定水中的环氧氯丙烷方法初探[J].净水技术, 2008, 27(5): 64-65, 68.
- [12] 李凌,张付刚.吹扫捕集/GC/MS/SIR 法测定水中环氧氯丙烷[J].中国卫生检验杂志, 2010,20(1):93-94.
- [13] 高建,李健平,安宏,等.固相萃取气质联用仪检测生活饮用水中环氧氯丙烷[J].环境卫生学杂志,2012,2(3):131-133.
- [14] 黄盈煜,谢维平,陈林刚.同位素稀释-气相色谱质谱联用法测定饮用水中环氧氯丙烷[J].中华预防医学杂志, 2013,47(5):455-458.
- [15] 温佐钧,赖永忠.顶空固相微萃取法用于饮用水源水中环氧氯丙烷的测定[J].广东化工, 2011,38(5):301-302.
- [16] J. Gaca, G.Wejnerowska. Determination of epichlorohydrin in water and sewage samples[J]. Talanta, 2006, (70): 1044-1050.

- [17]L. Lucentini, E.Ferretti,E.Veschetti,V. Sibio,G.Citti,M.Ottaviani.Static headspace and purge-and-trap gas chromatography for epichlorohydrin determination in drinking water[J]. *Microchemical Journal*,2005, 80(1):89-98.
- [18]M. Lasa, R.Garcia, E.Millán. A convenient method for epichlorohydrin determination in water using headspace-solid-phase microextraction and gas chromatography.[J].*Journal of Chromatographic Science*,2006,44(7):438-443.
- [19]R.Cristina, J.M. Marín, F.J. López, J.V. Sancho, H. Félix. Determination Of sub-ppb epichlorohydrin levels in water by on-line solid-phase extraction liquid chromatography/tandem mass spectrometry.[J].*Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 2009, 23(12):1841-1848.
- [20]H.J. Neu,R. Sprenger. Trace analysis of epichlorohydrin in water samples.[J]. *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, 1997, 359(3):285-287.
- [21]马文鹏,张秦铭,张会强,等.校准曲线在环境监测分析中存在的问题和探讨[J].*广东化工*, 2013,40(3):126-127.

附 1:

## 方法验证报告

方法名称：水质 环氧氯丙烷的测定 液液萃取/气相色谱-质谱法

项目主编单位：国家环境分析测试中心

验证单位：湖南省环境监测中心站，山东省分析测试中心，湘潭市环境保护监测站，岳阳市环境监测中心，常德市环境监测站，北京锦绣大地技术监测分析中心有限公司

项目负责人及职称：史双昕（高级工程师）

通讯地址：北京市朝阳区育慧南路 1 号电话：（010）84665755

报告编写人及职称：史双昕（高级工程师）

报告日期：2017 年 4 月 14 日

按照《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》(HJ 168-2010)的规定,组织六家有资质的实验室进行方法验证。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。

## 1 原始测试数据

### 1.1 实验室基本情况

参加验证的实验室及人员基本情况、仪器使用情况及试剂使用情况,见附表 1-1-1 至附表 1-1-3。其中,实验室编号 1 为湖南省环境监测中心站,实验室编号 2 为山东省分析测试中心,实验室编号 3 为湘潭市环境保护监测站,实验室编号 4 为岳阳市环境监测中心,实验室编号 5 为常德市环境监测站,实验室编号 6 为北京锦绣大地技术监测分析中心有限公司。

附表 1-1-1 参加验证的人员情况登记表

编号	单位	姓名	性别	年龄	职务或职称	所学专业	从事相关 分析年限
1	湖南省环境监测中心站	朱颖	女	28	助工	分析科学	3
2	湖南省环境监测中心站	宋冰冰	女	31	副主任/助工	分析化学	5
3	湖南省环境监测中心站	郭倩	女	29	助工	分析化学	4
4	湖南省环境监测中心站	秦迪岚	女	35	副总工	环境监测	7
5	湖南省环境监测中心站	刘荔彬	女	34	高工	环境监测	8
6	山东省分析测试中心	赵汝松	男	39	研究员	环境科学	11
7	山东省分析测试中心	陈相峰	男	34	副研究员	分析化学	6
8	山东省分析测试中心	李靖坤	男	25	实验员	应用化学	4
9	湘潭市环境保护监测站	徐晓宇	男	34	工程师	应用化学	11
10	湘潭市环境保护监测站	王钊	男	30	工程师	分析化学	5
11	湘潭市环境保护监测站	刘可	女	33	工程师	分析化学	11
12	湘潭市环境保护监测站	李轶	男	29	助理工程师	分析化学	3
13	岳阳市环境监测中心	符哲	男	28	工程师	环境科学与工程	6
14	岳阳市环境监测中心	莫永清	男	28	助工	有机化学	3
15	岳阳市环境监测中心	郭晶	女	30	助工	分析化学	3
16	岳阳市环境监测中心	李芳芳	女	28	助工	分析化学	3
17	常德市环境监测站	张政	男	29	工程师	环境工程	6
18	常德市环境监测站	王苏铭	女	30	助工	生态学	3
19	北京锦绣大地技术监测分 析中心有限公司	张连朋	男	33	工程师	分析化学	13
20	北京锦绣大地技术监测分 析中心有限公司	周昉	女	33	工程师	生物工程	10
21	北京锦绣大地技术监测分 析中心有限公司	魏宝翠	女	32	技师	分析化学	12

附表 1-1-2 参加验证单位仪器情况登记表

验证实验室	仪器名称	规格型号	性能状况
湖南省环境监测中心站	气相色谱-质谱	Agilent 7890/5975C	良好
山东省分析测试中心	气相色谱-质谱	Agilent 7890 A-5973 N	良好
湘潭市环境保护监测站	气相色谱-质谱	Agilent 7890/5975C	良好
岳阳市环境监测中心	气相色谱-质谱	PE Clarus680/600T	良好
常德市环境监测站	气相色谱-质谱	PE Clarus680/600T	良好
北京锦绣大地技术监测分析中心有限公司	气相色谱-质谱	HP 6890/5973 N	良好

附表 1-1-3 参加验证单位试剂及溶剂登记表

名称	厂家、规格	纯化处理方法	验证单位
二氯甲烷	TEDIA 色谱纯	无	湖南省环境监测中心站
无水硫酸钠	天津光复分析纯	马弗炉中 400℃灼烧 4 小时	湖南省环境监测中心站
二氯甲烷	TEDIA 色谱纯	无	湘潭市环境保护监测站
无水硫酸钠	国药集团分析纯	马弗炉中 400℃灼烧 4 小时	湘潭市环境保护监测站
二氯甲烷	OCEANPAK 色谱纯	无	岳阳市环境监测中心
无水硫酸钠	广州化学试剂分析纯	马弗炉中 400℃灼烧 4 小时	岳阳市环境监测中心
二氯甲烷	OCEANPAK 色谱纯	无	常德市环境监测站
无水硫酸钠	广州化学试剂分析纯	马弗炉中 400℃灼烧 4 小时	常德市环境监测站
二氯甲烷	OCEANPAK 色谱纯	无	山东省分析测试中心
无水硫酸钠	国药集团分析纯	马弗炉中 400℃灼烧 4 小时	山东省分析测试中心
二氯甲烷	OCEANPAK 色谱纯	无	北京锦绣大地技术监测中心
无水硫酸钠	广州化学试剂分析纯	马弗炉中 400℃灼烧 4 小时	北京锦绣大地技术监测中心

## 1.2 方法检出限、测定下限测试数据

六家实验室对加标浓度为 2.00 μg/L 的空白基质样按照《水质 环氧氯丙烷的测定 液液萃取/气相色谱-质谱法》(标准草案)中样品分析的全部步骤进行处理和测定, 计算 n=7 次平行测定的标准偏差, 按 HJ 168-2010 中检出限的计算公式得出方法检出限和测定下限, 计算公式: 检出限=t\*SD; 测定下限=4\*t\*SD, 测试数据见附表 1-2-1 至附表 1-2-6。

附表 1-2-1 各验证单位的检出限、测定下限测试数据

平行样品编号		实验室 1	实验室 2	实验室 3	实验室 4	实验室 5	实验室 6
测定 结果 (μg/L)	1	2.02	2.30	1.93	1.91	1.75	1.96
	2	1.98	1.99	2.22	2.02	1.77	1.86
	3	1.64	1.98	2.05	1.86	2.01	1.91
	4	1.94	1.95	1.94	1.86	2.16	1.78
	5	2.04	2.36	2.06	2.08	1.92	1.80

	6	2.18	1.96	1.93	2.09	2.18	1.78
	7	2.05	2.20	1.95	2.03	2.12	2.05
	...						
平均值 $\bar{x}_i$ ( $\mu\text{g/L}$ )		1.98	2.11	2.01	1.98	1.99	1.88
标准偏差 $S_i$ ( $\mu\text{g/L}$ )		0.167	0.176	0.108	0.100	0.179	0.102
$t$ 值		3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143
检出限 ( $\mu\text{g/L}$ )		0.5	0.6	0.4	0.3	0.6	0.3
测定下限 ( $\mu\text{g/L}$ )		2.0	2.4	1.6	1.2	2.4	1.2

### 1.3 空白基质加标测试数据

六家实验室按照《水质 环氧氯丙烷的测定 液液萃取/气相色谱-质谱法》(标准草案)中样品分析的全部步骤进行处理和测定,空白基质加标样品平行分析测定6次,加标浓度为2.50 $\mu\text{g/L}$ 、50.0 $\mu\text{g/L}$ 、100 $\mu\text{g/L}$ 。分别计算低、中、高三个不同浓度样品的平均值、标准偏差和相对标准偏差。测试数据见附表 1-3-1 至附表 1-3-6。

附表 1-3-1 湖南省环境监测中心站空白加标精密度测试数据 单位:  $\mu\text{g/L}$

平行号		试样		
		浓度 1	浓度 2	浓度 3
测定结果 ( $\mu\text{g/L}$ )	1	2.46	49.7	101
	2	2.44	49.7	105
	3	2.50	49.7	104
	4	2.54	49.1	101
	5	2.53	49.6	102
	6	2.51	50.1	99.5
平均值 $\bar{x}_i$ ( $\mu\text{g/L}$ )		2.50	49.7	102
标准偏差 $S_i$ ( $\mu\text{g/L}$ )		0.039	0.32	2.1
相对标准偏差 $RSD_i\%$		1.6	0.65	2.0

附表 1-3-2 山东省分析测试中心空白加标精密度测试数据 单位:  $\mu\text{g/L}$

平行号		试样		
		浓度 1	浓度 2	浓度 3
测定结果 ( $\mu\text{g/L}$ )	1	2.88	50.6	96.6
	2	2.49	49.3	103
	3	2.48	53.6	105
	4	2.44	52.1	90.9
	5	2.75	50.1	88.9
	6	2.33	54.2	90.1
平均值 $\bar{x}_i$ ( $\mu\text{g/L}$ )		2.56	51.7	95.8
标准偏差 $S_i$ ( $\mu\text{g/L}$ )		0.21	2.0	7.0
相对标准偏差 $RSD_i\%$		8.2	3.8	7.3

附表 1-3-3 湘潭市环境保护监测站空白加标精密度测试数据 单位:  $\mu\text{g/L}$ 

平行号		试样		
		浓度 1	浓度 2	浓度 3
测定结果 ( $\mu\text{g/L}$ )	1	2.45	50.9	101
	2	2.55	50.7	98.4
	3	2.44	50.7	108
	4	2.33	50.1	101
	5	2.35	48.9	102
	6	2.36	49.1	97.8
平均值 $\bar{x}_i$ ( $\mu\text{g/L}$ )		2.41	50.1	101
标准偏差 $S_i$ ( $\mu\text{g/L}$ )		0.083	0.87	3.6
相对标准偏差 $RSD_i\%$		3.4	1.7	3.6

附表 1-3-4 岳阳市环境监测中心空白加标精密度测试数据 单位:  $\mu\text{g/L}$ 

平行号		试样		
		浓度 1	浓度 2	浓度 3
测定结果 ( $\mu\text{g/L}$ )	1	2.62	52.1	95.9
	2	2.51	49.6	106
	3	2.33	47.0	108
	4	2.45	51.1	111
	5	2.60	50.2	94.6
	6	2.46	47.9	105
平均值 $\bar{x}_i$ ( $\mu\text{g/L}$ )		2.50	49.7	104
标准偏差 $S_i$ ( $\mu\text{g/L}$ )		0.11	1.9	6.6
相对标准偏差 $RSD_i\%$		4.3	3.9	6.4

附表 1-3-5 常德市环境监测站空白加标精密度测试数据 单位:  $\mu\text{g/L}$ 

平行号		试样		
		浓度 1	浓度 2	浓度 3
测定结果 ( $\mu\text{g/L}$ )	1	2.46	49.1	93.8
	2	2.32	48.9	103
	3	2.52	49.0	97.2
	4	2.48	51.1	104
	5	2.44	51.9	98.6
	6	2.60	48.7	98.1
平均值 $\bar{x}_i$ ( $\mu\text{g/L}$ )		2.47	49.8	99.1

标准偏差 $S_i$ ( $\mu\text{g/L}$ )	0.093	1.4	3.8
相对标准偏差 $RSD_i\%$	3.8	2.7	3.8

附表 1-3-6 北京锦绣大地技术监测分析中心空白加标精密度测试数据 单位:  $\mu\text{g/L}$

平行号		试样		
		浓度 1	浓度 2	浓度 3
测定结果 ( $\mu\text{g/L}$ )	1	2.86	49.4	89.2
	2	2.86	47.5	88.7
	3	2.81	50.0	86.9
	4	2.78	44.9	88.6
	5	2.80	46.1	86.4
	6	2.78	49.7	86.3
平均值 $\bar{x}_i$ ( $\mu\text{g/L}$ )		2.82	47.9	87.4
标准偏差 $S_i$ ( $\mu\text{g/L}$ )		0.037	2.1	1.3
相对标准偏差 $RSD_i\%$		1.3	4.4	1.5

#### 1.4 实际样品加标测试数据

六家实验室按照《水质 环氧氯丙烷的测定 液液萃取/气相色谱-质谱法》(标准草案)中样品分析的全部步骤进行处理和测定,每类样品平行分析测定 6 次,地表水样品加标浓度为  $2.50\mu\text{g/L}$ 、 $20.0\mu\text{g/L}$ 、 $50.0\mu\text{g/L}$ 。生活污水加标浓度为  $50.0\mu\text{g/L}$ 、 $100\mu\text{g/L}$ 。工业废水加标浓度为  $20.0\mu\text{g/L}$ 、 $100\mu\text{g/L}$ 。分别计算不同浓度样品的平均值和加标回收率。测试数据见附表 1-4-1 至附表 1-4-18。

附表 1-4-1 湖南省环境监测中心准确度/精密度测试数据(地表水加标)

平行号		实际样品					
		样品 1		样品 2		样品 3	
		地表水	加标地表水	地表水	加标地表水	地表水	加标地表水
测定结果 ( $\mu\text{g/L}$ )	1	n.d	2.52	n.d	20.4	n.d	49.6
	2	n.d	2.54	n.d	19.5	n.d	50.7
	3	n.d	2.43	n.d	19.6	n.d	50.7
	4	n.d	2.53	n.d	19.7	n.d	50.9
	5	n.d	2.42	n.d	19.9	n.d	48.8
	6	n.d	2.49	n.d	19.6	n.d	48.3
平均值 $\bar{x}_i$ 、 $\bar{y}_i$ ( $\mu\text{g/L}$ )		n.d	2.49	n.d	19.8	n.d	49.8
加标量 $\mu$ ( $\mu\text{g/L}$ )		2.50		20.0		50.0	
标准偏差 $S_i$ ( $\mu\text{g/L}$ )		0.0519		0.331		1.11	
相对标准偏差 $RSD_i\%$		2.1		1.7		2.2	

加标回收率 $P_i\%$	99.5	98.9	99.7
注: $\bar{x}_i$ 为实际样品测试均值, $\bar{y}_i$ 为加标样品测试均值			

附表 1-4-2 湖南省环境监测中心准确度/精密度测试数据 (生活污水加标)

平行号		实际样品			
		样品 1		样品 2	
		生活污水	生活污水加标	生活污水	生活污水加标
测定结果 ( $\mu\text{g/L}$ )	1	n.d	49.3	n.d	103
	2	n.d	50.2	n.d	104
	3	n.d	51.1	n.d	103
	4	n.d	52.2	n.d	105
	5	n.d	51.4	n.d	104
	6	n.d	51.9	n.d	101
平均值 $\bar{x}_i$ 、 $\bar{y}_i$ ( $\mu\text{g/L}$ )		n.d	51.0	n.d	103
加标量 $\mu$ ( $\mu\text{g/L}$ )		50.0		100	
标准偏差 $S_i$ ( $\mu\text{g/L}$ )		1.09		1.37	
相对标准偏 $RSD_i\%$		2.1		1.3	
加标回收率 $P_i\%$		102		103	
注: $\bar{x}_i$ 为实际样品测试均值, $\bar{y}_i$ 为加标样品测试均值					

附表 1-4-3 湖南省环境监测中心准确度/精密度测试数据 (工业废水加标)

平行号		实际样品			
		样品 1		样品 2	
		工业废水	工业废水加标	工业废水	工业废水加标
测定结果 ( $\mu\text{g/L}$ )	1	4.18	23.1	4.18	94.5
	2	3.18	22.6	3.18	98.6
	3	3.56	24.8	3.56	125
	4	3.65	22.6	3.65	109
	5	4.57	25.6	4.57	120
	6	3.41	21.7	3.41	107
平均值 $\bar{x}_i$ 、 $\bar{y}_i$ ( $\mu\text{g/L}$ )		3.76	23.4	3.76	109
加标量 $\mu$ ( $\mu\text{g/L}$ )		20.0		100	

标准偏差 $S_i$ ( $\mu\text{g/L}$ )	1.49	11.8
相对标准偏 $\text{RSD}_i\%$	6.4	11
加标回收率 $P_i\%$	98.2	105
注: $\bar{x}_i$ 为实际样品测试均值, $\bar{y}_i$ 为加标样品测试均值		

附表 1-4-4 山东省分析测试中心准确度/精密度测试数据 (地表水加标)

平行号		实际样品					
		样品 1		样品 2		样品 3	
		地表水	加标地表水	地表水	加标地表水	地表水	加标地表水
测定结果 ( $\mu\text{g/L}$ )	1	n.d	1.84	n.d	21.2	n.d	50.0
	2	n.d	1.95	n.d	20.7	n.d	56.8
	3	n.d	2.15	n.d	19.5	n.d	47.5
	4	n.d	2.22	n.d	18.7	n.d	46.7
	5	n.d	2.38	n.d	19.8	n.d	45.0
	6	n.d	2.29	n.d	20.7	n.d	56.0
平均值 $\bar{x}_i$ 、 $\bar{y}_i$ ( $\mu\text{g/L}$ )		n.d	2.14	n.d	20.1	n.d	50.3
加标量 $\mu$ ( $\mu\text{g/L}$ )		2.50		20.1		50.0	
标准偏差 $S_i$ ( $\mu\text{g/L}$ )		0.206		0.932		4.97	
相对标准偏差 $\text{RSD}_i\%$		9.6		4.6		9.9	
加标回收率 $P_i\%$		85.6		101		101	
注: $\bar{x}_i$ 为实际样品测试均值, $\bar{y}_i$ 为加标样品测试均值							

附表 1-4-5 山东省分析测试中心准确度/精密度测试数据 (生活污水加标)

平行号		实际样品			
		样品 1		样品 2	
		生活污水	生活污水加标	生活污水	生活污水加标
测定结果 ( $\mu\text{g/L}$ )	1	n.d	50.8	n.d	89.9
	2	n.d	50.2	n.d	103
	3	n.d	48.9	n.d	94.7
	4	n.d	53.8	n.d	98.7
	5	n.d	52.5	n.d	106
	6	n.d	51.3	n.d	96.8
平均值 $\bar{x}_i$ 、 $\bar{y}_i$ ( $\mu\text{g/L}$ )		n.d	51.3	n.d	98.1

加标量 $\mu$ ( $\mu\text{g/L}$ )	50.0	100
标准偏差 $S_i$ ( $\mu\text{g/L}$ )	1.73	5.78
相对标准偏 $\text{RSD}_i\%$	3.4	5.9
加标回收率 $P_i\%$	103	98.1
注: $\bar{x}_i$ 为实际样品测试均值, $\bar{y}_i$ 为加标样品测试均值		

附表 1-4-6 山东省分析测试中心准确度/精密度测试数据 (工业废水加标)

平行号		实际样品			
		样品 1		样品 2	
		工业废水	工业废水加标	工业废水	工业废水加标
测定结果 ( $\mu\text{g/L}$ )	1	3.38	24.1	3.38	118
	2	3.45	22.4	3.45	95.2
	3	3.79	25.1	3.79	118
	4	3.55	26.6	3.55	107
	5	3.19	28.4	3.19	95.8
	6	3.94	25.3	3.94	97.0
平均值 $\bar{x}_i$ 、 $\bar{y}_i$ ( $\mu\text{g/L}$ )		3.55	25.3	3.55	105
加标量 $\mu$ ( $\mu\text{g/L}$ )		20.0		100	
标准偏差 $S_i$ ( $\mu\text{g/L}$ )		2.06		10.8	
相对标准偏 $\text{RSD}_i\%$		8.1		10	
加标回收率 $P_i\%$		109		101	
注: $\bar{x}_i$ 为实际样品测试均值, $\bar{y}_i$ 为加标样品测试均值					

附表 1-4-7 湘潭市环境保护监测站准确度/精密度测试数据 (地表水加标)

平行号		实际样品					
		样品 1		样品 2		样品 3	
		地表水	加标地表水	地表水	加标地表水	地表水	加标地表水
测定结果 ( $\mu\text{g/L}$ )	1	n.d	2.27	n.d	19.2	n.d	50.8
	2	n.d	2.24	n.d	19.6	n.d	49.4
	3	n.d	2.38	n.d	19.2	n.d	50.5
	4	n.d	2.31	n.d	19.4	n.d	51.2
	5	n.d	2.25	n.d	19.4	n.d	49.4

	6	n.d	2.32	n.d	19.5	n.d	48.9
平均值 $\bar{x}_i$ 、 $\bar{y}_i$ ( $\mu\text{g/L}$ )	n.d	2.30	n.d	19.5	n.d	50.0	
加标量 $\mu$ ( $\mu\text{g/L}$ )	2.50		10.0		50.0		
标准偏差 $S_i$ ( $\mu\text{g/L}$ )	0.0527		0.160		0.922		
相对标准偏差 $\text{RSD}_i\%$	2.3		0.82		1.8		
加标回收率 $P_i\%$	91.8		97.4		100		
注: $\bar{x}_i$ 为实际样品测试均值, $\bar{y}_i$ 为加标样品测试均值							

附表 1-4-8 湘潭市环境保护监测站准确度/精密度测试数据 (生活污水加标)

平行号		实际样品			
		样品 1		样品 2	
		生活污水	生活污水加标	生活污水	生活污水加标
测定结果 ( $\mu\text{g/L}$ )	1	n.d	51.6	n.d	108
	2	n.d	50.9	n.d	111
	3	n.d	46.9	n.d	112
	4	n.d	48.7	n.d	115
	5	n.d	45.0	n.d	117
	6	n.d	48.3	n.d	103
平均值 $\bar{x}_i$ 、 $\bar{y}_i$ ( $\mu\text{g/L}$ )		n.d	48.6	n.d	111
加标量 $\mu$ ( $\mu\text{g/L}$ )		50.0		100	
标准偏差 $S_i$ ( $\mu\text{g/L}$ )		2.46		5.02	
相对标准偏 $\text{RSD}_i\%$		5.1		4.5	
加标回收率 $P_i\%$		97.2		111	
注: $\bar{x}_i$ 为实际样品测试均值, $\bar{y}_i$ 为加标样品测试均值					

附表 1-4-9 湘潭市环境保护监测站准确度/精密度测试数据 (工业废水加标)

平行号		实际样品			
		样品 1		样品 2	
		工业废水	工业废水加标	工业废水	工业废水加标
测定结果 ( $\mu\text{g/L}$ )	1	4.25	23.2	4.25	101
	2	3.82	24.5	3.82	93.9
	3	4.38	22.7	4.38	98.9
	4	3.46	22.5	3.46	102

	5	3.95	23.3	3.95	102
	6	3.59	23.5	3.59	94.5
平均值 $\bar{x}_i$ 、 $\bar{y}_i$ ( $\mu\text{g/L}$ )		3.91	23.3	3.91	98.7
加标量 $\mu$ ( $\mu\text{g/L}$ )		20.0		100	
标准偏差 $S_i$ ( $\mu\text{g/L}$ )		0.705		3.68	
相对标准偏 $RSD_i\%$		3.0		3.7	
加标回收率 $P_i\%$		97.0		94.8	
注: $\bar{x}_i$ 为实际样品测试均值, $\bar{y}_i$ 为加标样品测试均值					

附表 1-4-10 岳阳市环境监测中心准确度/精密度测试数据 (地表水加标)

平行号		实际样品					
		样品 1		样品 2		样品 3	
		地表水	加标地表水	地表水	加标地表水	地表水	加标地表水
测定结果 ( $\mu\text{g/L}$ )	1	n.d	2.35	n.d	20.2	n.d	48.7
	2	n.d	2.27	n.d	20.1	n.d	49.0
	3	n.d	2.37	n.d	19.7	n.d	50.2
	4	n.d	2.57	n.d	20.9	n.d	52.2
	5	n.d	2.41	n.d	19.7	n.d	49.6
	6	n.d	2.54	n.d	20.1	n.d	49.4
平均值 $\bar{x}_i$ 、 $\bar{y}_i$ ( $\mu\text{g/L}$ )		n.d	2.42	n.d	20.1	n.d	49.8
加标量 $\mu$ ( $\mu\text{g/L}$ )		2.50		10.0		50.0	
标准偏差 $S_i$ ( $\mu\text{g/L}$ )		0.116		0.440		1.26	
相对标准偏差 $RSD_i\%$		4.8		2.2		2.5	
加标回收率 $P_i\%$		96.7		101		99.7	
注: $\bar{x}_i$ 为实际样品测试均值, $\bar{y}_i$ 为加标样品测试均值							

附表 1-4-11 岳阳市环境监测中心准确度/精密度测试数据 (生活污水加标)

平行号		实际样品			
		样品 1		样品 2	
		生活污水	生活污水加标	生活污水	生活污水加标
测定结果 ( $\mu\text{g/L}$ )	1	n.d	52.0	n.d	103
	2	n.d	53.4	n.d	105
	3	n.d	53.1	n.d	106
	4	n.d	50.7	n.d	105

	5	n.d	51.4	n.d	104
	6	n.d	52.2	n.d	104
平均值 $\bar{x}_i$ 、 $\bar{y}_i$ ( $\mu\text{g/L}$ )		n.d	52.1	n.d	105
加标量 $\mu$ ( $\mu\text{g/L}$ )	50.0			100	
标准偏差 $S_i$ ( $\mu\text{g/L}$ )	1.01			1.05	
相对标准偏 $RSD_i\%$	1.9			1.0	
加标回收率 $P_i\%$	104			105	
注: $\bar{x}_i$ 为实际样品测试均值, $\bar{y}_i$ 为加标样品测试均值					

附表 1-4-12 岳阳市环境监测中心准确度/精密度测试数据 (工业废水加标)

平行号		实际样品			
		样品 1		样品 2	
		工业废水	工业废水加标	工业废水	工业废水加标
测定结果 ( $\mu\text{g/L}$ )	1	3.92	24.3	3.92	102
	2	3.63	20.8	3.63	92.4
	3	3.48	21.9	3.48	106
	4	3.84	23.8	3.84	94.5
	5	3.47	22.6	3.47	89.9
	6	4.02	19.9	4.02	104
平均值 $\bar{x}_i$ 、 $\bar{y}_i$ ( $\mu\text{g/L}$ )		3.73	22.2	3.73	98.1
加标量 $\mu$ ( $\mu\text{g/L}$ )		20.0		100	
标准偏差 $S_i$ ( $\mu\text{g/L}$ )		1.70		6.71	
相对标准偏 $RSD_i\%$		7.7		6.8	
加标回收率 $P_i\%$		92.4		94.4	
注: $\bar{x}_i$ 为实际样品测试均值, $\bar{y}_i$ 为加标样品测试均值					

附表 1-4-13 常德市环境监测站准确度/精密度测试数据 (地表水加标)

平行号		实际样品					
		样品 1		样品 2		样品 3	
		地表水	加标地表水	地表水	加标地表水	地表水	加标地表水
测定结果 ( $\mu\text{g/L}$ )	1	n.d	2.13	n.d	19.3	n.d	45.0
	2	n.d	2.27	n.d	19.7	n.d	45.7

	3	n.d	2.18	n.d	19.1	n.d	44.9
	4	n.d	2.32	n.d	19.1	n.d	44.3
	5	n.d	2.40	n.d	19.4	n.d	48.7
	6	n.d	2.32	n.d	19.3	n.d	47.2
平均值 $\bar{x}_i$ 、 $\bar{y}_i$ ( $\mu\text{g/L}$ )		n.d	2.27	n.d	19.4	n.d	46.0
加标量 $\mu$ ( $\mu\text{g/L}$ )		2.50		10.0		50.0	
标准偏差 $S_i$ ( $\mu\text{g/L}$ )		0.0996		0.223		1.67	
相对标准偏差 $RSD_i\%$		4.4		1.1		3.6	
加标回收率 $P_i\%$		90.8		97.1		92.0	
注: $\bar{x}_i$ 为实际样品测试均值, $\bar{y}_i$ 为加标样品测试均值							

附表 1-4-14 常德市环境监测站准确度/精密度测试数据 (生活污水加标)

平行号		实际样品			
		样品 1		样品 2	
		生活污水	生活污水加标	生活污水	生活污水加标
测定结果 ( $\mu\text{g/L}$ )	1	n.d	48.4	n.d	111
	2	n.d	46.0	n.d	92.7
	3	n.d	48.6	n.d	94.5
	4	n.d	48.3	n.d	113
	5	n.d	50.0	n.d	107
	6	n.d	49.1	n.d	93.5
平均值 $\bar{x}_i$ 、 $\bar{y}_i$ ( $\mu\text{g/L}$ )		n.d	48.4	n.d	102
加标量 $\mu$ ( $\mu\text{g/L}$ )		50.0		100	
标准偏差 $S_i$ ( $\mu\text{g/L}$ )		1.33		9.40	
相对标准偏差 $RSD_i\%$		2.8		9.2	
加标回收率 $P_i\%$		96.8		102	
注: $\bar{x}_i$ 为实际样品测试均值, $\bar{y}_i$ 为加标样品测试均值					

附表 1-4-15 常德市环境监测站准确度测试数据 (工业废水加标)

平行号		实际样品			
		样品 1		样品 2	
		工业废水	工业废水加标	工业废水	工业废水加标
测定结果 ( $\mu\text{g/L}$ )	1	3.37	26.7	3.37	110
	2	3.47	25.5	3.47	108
	3	4.10	24.2	4.10	112

	4	3.15	24.4	3.15	110
	5	3.31	22.9	3.31	120
	6	4.00	25.4	4.00	114
平均值 $\bar{x}_i$ 、 $\bar{y}_i$ ( $\mu\text{g/L}$ )		3.60	24.9	3.60	112
加标量 $\mu$ ( $\mu\text{g/L}$ )		20.0		100	
标准偏差 $S_i$ ( $\mu\text{g/L}$ )		1.31		4.27	
相对标准偏 $\text{RSD}_i\%$		5.3		3.8	
加标回收率 $P_i\%$		106		108	
注: $\bar{x}_i$ 为实际样品测试均值, $\bar{y}_i$ 为加标样品测试均值					

附表 1-4-16 北京锦绣大地技术监测分析中心准确度/精密度测试数据 (地表水加标)

平行号		实际样品					
		样品 1		样品 2		样品 3	
		地表水	加标地表水	地表水	加标地表水	地表水	加标地表水
测定结果 ( $\mu\text{g/L}$ )	1	n.d	2.59	n.d	20.4	n.d	52.3
	2	n.d	2.29	n.d	19.7	n.d	52.6
	3	n.d	2.13	n.d	20.0	n.d	53.7
	4	n.d	2.51	n.d	20.1	n.d	53.3
	5	n.d	2.59	n.d	20.0	n.d	52.3
	6	n.d	2.47	n.d	20.4	n.d	54.1
平均值 $\bar{x}_i$ 、 $\bar{y}_i$ ( $\mu\text{g/L}$ )		n.d	2.43	n.d	20.1	n.d	53.0
加标量 $\mu$ ( $\mu\text{g/L}$ )		2.50		20.0		50.0	
标准偏差 $S_i$ ( $\mu\text{g/L}$ )		0.184		0.268		0.764	
相对标准偏差 $\text{RSD}_i\%$		7.6		1.3		1.4	
加标回收率 $P_i\%$		97.2		100		106	
注: $\bar{x}_i$ 为实际样品测试均值, $\bar{y}_i$ 为加标样品测试均值							

附表 1-4-17 北京锦绣大地技术监测分析中心准确度/精密度测试数据 (生活污水加标)

平行号		实际样品			
		样品 1		样品 2	
		生活污水	生活污水加标	生活污水	生活污水加标
测定结果 ( $\mu\text{g/L}$ )	1	n.d	49.1	n.d	98.0
	2	n.d	49.8	n.d	90.2
	3	n.d	52.5	n.d	97.3

	4	n.d	52.4	n.d	87.4
	5	n.d	51.8	n.d	101
	6	n.d	53.3	n.d	91.5
平均值 $\bar{x}_i$ 、 $\bar{y}_i$ ( $\mu\text{g/L}$ )		n.d	51.5	n.d	94.3
加标量 $\mu$ ( $\mu\text{g/L}$ )		50.0		100	
标准偏差 $S_i$ ( $\mu\text{g/L}$ )		1.66		5.29	
相对标准偏 $\text{RSD}_i\%$		3.2		5.6	
加标回收率 $P_i\%$		103		94.3	
注: $\bar{x}_i$ 为实际样品测试均值, $\bar{y}_i$ 为加标样品测试均值					

附表 1-4-18 北京锦绣大地技术监测分析中心准确度/精密度测试数据 (工业废水加标)

平行号		实际样品			
		样品 1		样品 2	
		工业废水	工业废水加标	工业废水	工业废水加标
测定结果 ( $\mu\text{g/L}$ )	1	3.11	19.7	3.11	94.2
	2	2.88	21.4	2.88	104
	3	3.15	23.4	3.15	107
	4	2.65	25.8	2.65	97.0
	5	2.29	19.8	2.29	101
	6	2.95	20.3	2.95	94.2
平均值 $\bar{x}_i$ 、 $\bar{y}_i$ ( $\mu\text{g/L}$ )		2.84	21.7	2.84	99.6
加标量 $\mu$ ( $\mu\text{g/L}$ )		20.0		100	
标准偏差 $S_i$ ( $\mu\text{g/L}$ )		2.42		5.31	
相对标准偏 $\text{RSD}_i\%$		11		5.3	
加标回收率 $P_i\%$		94.3		96.8	
注: $\bar{x}_i$ 为实际样品测试均值, $\bar{y}_i$ 为加标样品测试均值					

## 1.5 其他需要说明的问题

### 1.5.1 测试中的异常或意外情况

无。

### 1.5.2 对方法适用性、分析步骤、干扰消除等方面的意见和建议

无。

## 2 方法验证数据汇总

### 2.1 方法检出限、测定下限汇总

六家实验室对加标浓度为 2.00 $\mu\text{g/L}$  的空白基质样品 (200ml) 按照《水质 环氧氯丙烷的测定 液液萃取/气相色谱-质谱法》(标准草案) 中样品分析的全部步骤进行处理和测定, 计算  $n=7$  次平行测定的标准偏差, 当自由度为 6, 置信度为 99% 时,  $t$  值为 3.143, 按 HJ 168-2010 中检出限的验证要求, 六家实验室对方法检出限和测定下限进行了验证, 方法检出限和测定下限的汇总情况见附表 2-1-1。其中, 实验室编号 1 为湖南省环境监测中心站, 实验室编号 2 为山东省分析测试中心, 实验室编号 3 为湘潭市环境保护监测站, 实验室编号 4 为岳阳市环境监测中心, 实验室编号 5 为常德市环境监测站, 实验室编号 6 为北京锦绣大地技术监测分析中心有限公司。

附表 2-1-1 方法检出限和测定下限汇总结果 (单位:  $\mu\text{g/L}$ )

测定结果	实验室 1	实验室 2	实验室 3	实验室 4	实验室 5	实验室 6
1	2.02	2.30	1.93	1.91	1.75	1.96
2	1.98	1.99	2.22	2.02	1.77	1.86
3	1.64	1.98	2.05	1.86	2.01	1.91
4	1.94	1.95	1.94	1.86	2.16	1.78
5	2.04	2.36	2.06	2.08	1.92	1.80
6	2.18	1.96	1.93	2.09	2.18	1.78
7	2.05	2.20	1.95	2.03	2.12	2.05
平均值 $\bar{x}_i$	1.98	2.11	2.01	1.98	1.99	1.88
标准偏差 $S_i$	0.167	0.176	0.108	0.100	0.179	0.102
$t$ 值	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143
检出限	0.5	0.6	0.4	0.3	0.6	0.3
测定下限	2.0	2.4	1.2	1.2	2.4	1.2

注: 计算公式: 检出限= $t \cdot SD$ ; 测定下限= $4 \cdot t \cdot SD$

结论: 六家实验室按照《水质 环氧氯丙烷的测定 液液萃取/气相色谱-质谱法》(标准草案) 中样品分析的全部步骤进行处理和测定, 按 HJ 168-2010 中检出限的计算公式得出方法检出限 (MDL) 和测定下限 (RQL)。该标准的检出限为各实验室所得检出限数据的最高值。当取样量为 200ml 时, 水质环氧氯丙烷的方法检出限为 0.6 $\mu\text{g/L}$ , 测定下限为 2.4 $\mu\text{g/L}$ 。

### 2.2 方法精密度数据汇总

六家实验室按照《水质 环氧氯丙烷的测定 液液萃取/气相色谱-质谱法》(标准草案) 中样品分析的全部步骤进行处理和测定, 进行方法精密度的验证工作, 三个不同浓度 2.50 $\mu\text{g/L}$ 、50.0 $\mu\text{g/L}$  和 100 $\mu\text{g/L}$  的空白基质加标以及实际样品加标进行了测定, 计算相对标准偏差、重复性限 ( $r$ ) 和再现性限 ( $R$ ), 汇总情况见附表 2-2-1。其中, 实验室编号 1 为湖南省环境监测中心站, 实验室编号 2 为山东省分析测试中心, 实验室编号 3 为湘潭市环境保护监测站, 实验室编号 4 为岳阳市环境监测中心, 实验室编号 5 为常德市环境监测站, 实验室编号 6 为北京锦绣大地技术监测分析中心有限公司。

附表 2-2-1 ECH 精密度试验数据汇总结果（单位：μg/L）

实验室编号	浓度 1（空白基质）			浓度 1（地表水）			浓度 2（空白基质）			浓度 2（生活污水）			浓度 3（空白基质）			浓度 3（工业废水）		
	X <sub>i</sub>	S <sub>i</sub>	RSD <sub>i</sub> (%)	X <sub>i</sub>	S <sub>i</sub>	RSD <sub>i</sub> (%)	X <sub>i</sub>	S <sub>i</sub>	RSD <sub>i</sub> (%)	X <sub>i</sub>	S <sub>i</sub>	RSD <sub>i</sub> (%)	X <sub>i</sub>	S <sub>i</sub>	RSD <sub>i</sub> (%)	X <sub>i</sub>	S <sub>i</sub>	RSD <sub>i</sub> (%)
1	2.50	0.0393	1.57	2.49	0.0519	2.09	49.7	0.321	0.646	51.0	1.09	2.14	102	2.06	2.02	109	11.8	10.8
2	2.56	0.208	8.14	2.14	0.206	9.65	51.7	1.98	3.82	51.3	1.73	3.37	95.8	6.95	7.25	105	10.8	10.3
3	2.41	0.0831	3.45	2.30	0.0524	2.28	50.1	0.870	1.74	48.6	2.46	5.06	101	3.64	3.60	98.7	3.68	3.73
4	2.50	0.107	4.28	2.42	0.116	4.78	49.7	1.92	3.87	52.1	1.02	1.95	104	6.66	6.41	98.1	6.71	6.84
5	2.47	0.0927	3.75	2.27	0.0996	4.39	49.8	1.36	2.73	48.4	1.33	2.75	99.1	3.80	3.83	112	4.27	3.80
6	2.82	0.0367	1.30	2.43	0.184	7.56	47.9	2.11	4.41	51.5	1.66	3.23	87.4	1.29	1.48	99.6	5.31	5.34
平均 X <sub>i</sub>	2.54			2.34			49.8			50.5			98.2			104		
S	0.144			0.129			1.21			1.59			5.99			5.96		
RSD(%)	5.7			5.5			2.4			3.2			6.1			5.7		
总 RSD(%)	6.9						2.7						6.3					
重复性限 r	0.31			0.37			4.4			4.5			13			22		
总重复性限 r	0.34						4.5						18					
再现性限 R	0.49			0.49			5.3			6.1			21			26		
总再现性限 R	0.56						5.6						24					

结论：六家实验室分别对空白基质和地表水中环氧氯丙烷加标浓度为 2.50μg/L、空白基质和生活污水中环氧氯丙烷加标浓度为 50.0μg/L、空白基质和工业废水环氧氯丙烷加标浓度为 100μg/L 的样品进行了测定和统计。实验内相对标准偏差分别为 1.6~9.7%、0.65~5.1%和 1.5~11%；实验室间相对标准偏差分别为 6.9%、2.7%、6.3%；重复性限（r）分别为 0.34μg/L、4.5μg/L、18μg/L；再现性限（R）分别为 0.56μg/L、5.6μg/L、24μg/L。

### 2.3 方法准确度数据汇总

六家实验室按照《水质 环氧氯丙烷的测定 液液萃取/气相色谱-质谱法》(标准草案)中样品分析的全部步骤进行处理和测定,进行方法准确度的验证工作。选取的实际样品种类分别是地表水、生活污水和工业废水。每类样品平行分析测定6次,地表水样品加标浓度为2.50 $\mu\text{g/L}$ 、20.0 $\mu\text{g/L}$ 、50.0 $\mu\text{g/L}$ 。生活污水加标浓度为50.0 $\mu\text{g/L}$ 、100 $\mu\text{g/L}$ 。工业废水加标浓度为20.0 $\mu\text{g/L}$ 、100 $\mu\text{g/L}$ 。分别计算不同浓度样品的平均值和加标回收率。测试数据汇总表见表2-3-1至附表2-3-2。其中,实验室编号1为湖南省环境监测中心站,实验室编号2为山东省分析测试中心,实验室编号3为湘潭市环境保护监测站,实验室编号4为岳阳市环境监测中心,实验室编号5为常德市环境监测站,实验室编号6为北京锦绣大地技术监测分析中心有限公司。

附表 2-3-1 地表水准确度试验数据汇总结果 (单位:  $\mu\text{g/L}$ )

实验室编号	浓度(地表水)1			浓度(地表水)2			浓度(地表水)3		
	样品测试	加标测试	加标回收率 $P_i(\%)$	样品测试	加标测试	加标回收率 $P_i(\%)$	样品测试	加标测试	加标回收率 $P_i(\%)$
1	N.D.	2.49	99.5	N.D.	19.8	98.9	N.D.	49.8	99.7
2	N.D.	2.12	84.9	N.D.	20.1	101	N.D.	50.0	100
3	N.D.	2.30	91.8	N.D.	19.4	96.9	N.D.	50.0	100
4	N.D.	2.42	96.7	N.D.	20.1	101	N.D.	49.9	99.7
5	N.D.	2.27	90.8	N.D.	19.3	96.6	N.D.	46.0	91.9
6	N.D.	2.43	97.2	N.D.	20.1	101	N.D.	53.1	106
平均 $P_i(\%)$	93.5			99.0			99.6		
标准偏差 $S_p(\%)$	5.4			1.9			4.5		

附表 2-3-2 生活污水和工业废水准确度试验数据汇总结果（单位：μg/L）

实验室编号	浓度（生活污水）1			浓度（生活污水）2			浓度（工业污水）2			浓度（工业污水）3		
	样品测试	加标测试	加标回收率 $P_i(\%)$									
1	N.D.	51.0	102	N.D.	103	103	3.76	23.4	98.2	3.76	109	105
2	N.D.	51.3	103	N.D.	98.2	98.2	3.55	25.3	109	3.55	105	102
3	N.D.	48.6	97.1	N.D.	111	111	3.91	23.3	96.9	3.91	98.7	94.8
4	N.D.	52.1	104	N.D.	105	105	3.73	22.2	92.5	3.73	98.1	94.4
5	N.D.	48.4	96.8	N.D.	102	102	3.57	24.9	106	3.57	112	109
6	N.D.	51.5	103	N.D.	94.2	94.2	2.84	21.7	94.5	2.84	99.6	96.7
平均 $P_i(\%)$	101			102			99.5			100		
标准偏差 $S_p(\%)$	3.2			5.7			1.2			6.0		

结论：六家实验室对地表水样品加标浓度为 2.50 μg/L、20.0 μg/L、50.0 μg/L，生活污水加标浓度为 50.0 μg/L、100 μg/L，工业废水加标浓度为 20.0 μg/L、100 μg/L 的实际样品进行分析测定。地表水加标回收率分别为 93.5%、99.0%和 99.6%，标准偏差分别为 5.4%、1.9%和 4.5%；生活污水加标回收率分别为 101%和 102%，标准偏差分别为 3.2%和 5.7%；工业废水加标回收率分别为 99.5%和 100%，标准偏差分别为 1.2%和 6.0%。

### 3 方法验证结论

#### 3.1 方法检出限和测定下限

六家实验室间验证数据表明,相同条件下的环氧氯丙烷的方法检出限为 0.6  $\mu\text{g/L}$  测定下限为 2.4 $\mu\text{g/L}$ 。

#### 3.2 精密度

六家实验室分别对空白基质和地表水中环氧氯丙烷加标浓度为 2.50 $\mu\text{g/L}$ 、空白基质和生活污水中环氧氯丙烷加标浓度为 50.0  $\mu\text{g/L}$ 、空白基质和工业废水环氧氯丙烷加标浓度为 100  $\mu\text{g/L}$  的样品进行了测定和统计。实验内相对标准偏差分别为 1.6~9.7%、0.65~5.1%和 1.5~11%;实验室间相对标准偏差分别为 6.9%、2.7%、6.3%;重复性限 ( $r$ ) 分别为 0.34  $\mu\text{g/L}$ 、4.5  $\mu\text{g/L}$ 、18  $\mu\text{g/L}$ ;再现性限 ( $R$ ) 分别为 0.56  $\mu\text{g/L}$ 、5.6  $\mu\text{g/L}$ 、24  $\mu\text{g/L}$ 。

#### 3.3 准确度

在方法准确度方面:六家实验室对地表水样品加标浓度为 2.50  $\mu\text{g/L}$ 、20.0  $\mu\text{g/L}$ 、50.0  $\mu\text{g/L}$ ,生活污水加标浓度为 50.0  $\mu\text{g/L}$ 、100  $\mu\text{g/L}$ ,工业废水加标浓度为 20.0  $\mu\text{g/L}$ 、100  $\mu\text{g/L}$  的实际样品进行分析测定。地表水加标回收率分别为 93.5%、99.0%和 99.6%,标准偏差分别为 5.4%、1.9%和 4.5%;生活污水加标回收率分别为 101%和 102%,标准偏差分别为 3.2%和 5.7%;工业废水加标回收率分别为 99.5%和 100%,标准偏差分别为 1.2%和 6.0%。

#### 3.4 整体结论

(1) 验证过程中未出现异常值

(2) 取样量为 200 ml,方法检出限为 0.6  $\mu\text{g/L}$  测定下限为 2.4 $\mu\text{g/L}$ ;对浓度为 2.50  $\mu\text{g/L}$ 、20.0  $\mu\text{g/L}$ 、50.0  $\mu\text{g/L}$  的统一样品进行测定,实验内相对标准偏差分别为 1.6~9.7%、0.65~5.1%和 1.5~11%;实验室间相对标准偏差分别为 6.9%、2.7%和 6.3%;重复性限 ( $r$ ) 分别为 0.34  $\mu\text{g/L}$ 、4.5  $\mu\text{g/L}$  和 18  $\mu\text{g/L}$ ;再现性限 ( $R$ ) 分别为 0.56  $\mu\text{g/L}$ 、5.6  $\mu\text{g/L}$  和 24 $\mu\text{g/L}$ ;对加标浓度为 2.50  $\mu\text{g/L}$ 、20.0  $\mu\text{g/L}$ 、50.0  $\mu\text{g/L}$ ,生活污水加标浓度为 50.0  $\mu\text{g/L}$ 、100  $\mu\text{g/L}$ ,工业废水加标浓度为 20.0  $\mu\text{g/L}$ 、100  $\mu\text{g/L}$  的实际样品进行测定。地表水加标回收率分别为 93.5 $\pm$ 11%、99.0 $\pm$ 3.8%和 99.6 $\pm$ 9.0%,生活污水加标回收率分别为 101 $\pm$ 6.4%和 102 $\pm$ 11%,工业废水加标回收率分别为 99.5 $\pm$ 2.4%和 100 $\pm$ 12%。

(3) 方法各项指标达到预期要求。