《水中臭味物质 土臭素和2-甲基异莰醇快速检验 固相微萃取气相色谱气相色谱质谱法（征求意见稿）》编制说明

《水中臭味物质土臭素和2-甲基异莰醇 快速检验 固相微萃取气相色谱质谱法》标准编制组

二零二一年十月

目　　次

引言 II
1　项目背景 1
1.1　任务来源 1
1.2　工作过程 1
2　标准制订的基本原则和技术路线 2
2.1　标准制订的基本原则 2
2.2　标准的适用范围和主要技术内容 2
2.3　标准制订的技术路线 2
3　方法研究报告 2
3.1　方法研究的目标 2
3.2　方法原理 3
3.3　试剂和材料 3
3.4　仪器设备 3
3.5　样品 3
3.6　分析步骤 4
3.7　结果计算与表示 10
3.8　质量控制与质量保证 10
3.9　主编单位参与人员情况表 11
4　方法验证 11
4.1　方法验证方案 11
4.2　方法验证过程 13
4.3　方法验证结论 13
附录 A 27
A.1　原始测试数据 28
A.1.1　实验室基本情况 28
A.1.2　方法检出限、测定下限测试数据 29
A.1.3　精密度和准确度测试数据 30
A.2　方法验证数据汇总 42
A.2.1　方法检出限、测定下限数据汇总 42
A.2.2　精密度和准确度测定数据汇总 43
A.3　方法验证结论 49
A.3.1　检出限 49
A.3.2　精密度 49
A.3.3　准确度 50

引　　言

项目名称：水中臭味物质土臭素和2-甲基异莰醇快速检验固相微萃取气相色谱质谱法。

项目承担单位：江苏中法水务股份有限公司、昆山市自来水集团有限公司、太仓市水务集团有限公司、吴江华衍水务有限公司、江苏江南水务股份有限公司。

编制组主要成员：施学峰、仲元恺、戴鸣、李铮、倪先哲、贾凤郁、徐淑明、狄春华、杨烨、周婷、张泾凯。

项目验证单位：太仓市碧源检测技术有限公司、昆山市供排水水质检测中心有限公司、苏州衍达检测有限公司、苏州工业园区清源华衍水务有限公司、苏州苏水环境监测服务有限公司、苏州见远检测技术有限公司。

1 项目背景

1.1 任务来源

嗅味是消费者评价饮用水水质的主要指标和依据之一，国内尤其自2007年无锡水危机事件以来，对饮用水中的嗅味问题日益关注。在所发生的嗅味问题中，以藻类代谢产物土臭素（GSM）和2-甲基异莰醇（2-MIB）导致土霉味问题为主。根据现有的标准检测方法，该项目的检测时长大约需要30-40分钟，远远不能满足夏季湖库水质快速检测的需求。

江苏省城镇供水排水协会于2020年12月17日发出《关于征集江苏省城镇供水排水协会2021年团体标准项目的通知》（苏水协标[2020]2号），江苏中法水务股份有限公司召集相关实验室于2021年1月初向江苏省城镇供水排水协会标准化委员会提交《水中臭味物质土臭素和2-甲基异莰醇快速检验方法》团体标准制定项目申请书，江苏省城镇供水排水协会于2021年1月28日下达了《水中臭味物质土臭素和2-甲基异莰醇快速检验方法》团体标准立项公告（苏水协[2021]1号），并于同日在“全国团体标准信息平台”上公示。

1.2 工作过程

1.2.1 成立标准编制小组

2021年1月，江苏中法水务股份有限公司接到江苏省城镇供水排水协会文件苏水协[2021]1号《江苏省城镇供水排水协会关于水中臭味物质土臭素和2-甲基异莰醇快速检验方法》团体标准立项公告》的任务之后，成立了标准编制小组，主要由苏州地区水务行业从事水质分析、具有较丰富技术经验的人员组成。

1.2.2 确定标准制订工作方案

2021年3月初，编制完成了《水中臭味物质土臭素和2-甲基异莰醇快速检验方法》工作方案并提交编制组成员单位研究，并于3月26日在江苏中法水务股份有限公司召开团标编制组第一次工作会议。在本次会议上，编制组汇报了前期采用固相微萃取快速测定水中土臭素和2-甲基异莰醇的论证基础，并用方法检测限阐明了检测方法的灵敏度，通过讨论确定了本团标的主要目标、工作方案等内容。按照HJ 168-2020《环境监测 分析方法标准制订技术导则》的要求开展实验、验证和标准草案的编制工作。

1.2.3 研究建立标准方法，进行标准方法论证试验

标准编制组按照制定标准的要求，研究建立标准方法的实验方案，并进行方法前处理条件的选择、仪器条件的确定和方法精密度、准确度及检出限的测定等试验。

1.2.4 方法验证工作

2021年6月至2021年9月，组织了6家具有丰富检测经验的实验室进行方法验证，在6家实验室验证数据基础上进行了数据汇总和分析整理工作，并编写完成了《水中臭味物质土臭素和2-甲基异莰醇快速检验方法》验证汇总报告。

1.2.5 编写标准征求意见稿和编制说明

2021年10月，标准编制组内部对重要技术问题达成一致，形成了用于征求意见的团体标准征求意见稿，并编写团体标准征求意见稿编制说明。

1.2.6 标准征求意见阶段

2021年10月25日，为确保该团标名称与外部水质检测类标准的一致性，编制组向江苏省城镇供水排水协会标委会提交团标名称变更的申请，将《水中臭味物质土臭素和2-甲基异莰醇快速检验方法》变更为《水中臭味物质 土臭素和2-甲基异莰醇 快速检验固相微萃取气相色谱质谱法》。获得批准后，主编单位于10月26日向标委会提交《团体标准征求意见稿》和《团体标准征求意见稿编制说明》进行审查，申请向协会会员单位、专家公开征求意见。

2 标准制订的基本原则和技术路线

2.1 标准制订的基本原则

本标准依据《国家环境保护标准制修订工作管理办法》、《标准编写规则 第4部分：试验方法标准》（GB/T 20001.4-2015）、《标准化工作导则 第1部分：标准化文件的结构和起草规则》（GB/T 1.1-2020）及《环境监测 分析方法标准制订技术导则》（HJ 168-2020）的要求。标准制（修）订的基本原则如下：

a) 方法的检出限和测定范围满足日常水质检测工作的要求，检出限应不高于 10 ng/L；
b) 方法准确可靠，满足各项方法特性指标的要求；
c) 方法具有普遍适用性，易于推广使用。

2.2 标准的适用范围和主要技术内容

2.2.1 本标准适用于饮用水与地表水中土臭素与 2-甲基异莰醇的测定。
2.2.2 本标准涵盖了饮用水与地表水中土臭素与 2-甲基异莰醇的测定所需的提取和仪器分析条件以及结果计算等内容。

2.3 标准制订的技术路线

本标准的技术路线为：采用顶空固相微萃取技术对水中土臭素与2-甲基异莰醇采用气质联用快速检测。

3 方法研究报告

3.1 方法研究的目标

3.1.1 研究饮用水与地表水样品中土臭素与 2-甲基异莰醇的顶空固相微萃取气质联用快速测定方法，确定方法的检出限、测定下限、精密度、准确度等参数。
3.1.2 进行方法验证，确定方法的可行性和适用性。
3.1.3 依据《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》（HJ 168-2020）要求编写标准文本。

注：下文描述中，采用英文缩写2-MIB代表2-甲基异莰醇，GSM代表土臭素。

3.2 方法原理

被测水样置于密闭的顶空瓶中，在85 ℃条件下经一定时间平衡，水样中土臭素和2-甲基异坎醇在气液两相中达到动态平衡。用固相微萃取法对气相中土臭素和2-甲基异坎醇进行萃取，在气相色谱中分离，再以质谱检测器进行外标法定量检测。

3.3 试剂和材料

3.3.1　本标准所用试剂除另有注明外，均使用符合国家标准分析纯试剂，实验用水为新鲜制备的蒸馏水或不含目标化合物的纯水。
3.3.2　土臭素与2-甲基异莰醇标准溶液（ρ=1000μg/mL），直接购买市售有证标准溶液，按标准溶液证书要求保存，使用时应恢复至室温，并摇匀。
3.3.3　土臭素与2-甲基异莰醇标准使用溶液（ρ=100 ng/mL），取2.0 μL标准溶液于2 mL容量瓶中，用甲醇（3.3.3）定容，混匀，4℃密封、避光保存。
3.3.4　甲醇：色谱纯。
3.3.5　实验用水：符合GB/T 6682中规定二级水的规定（电导率<1 μs/cm）。
3.3.6　顶空瓶：22 mL。
3.3.7　具塞样品瓶：100 mL，使用前在160℃烘烤2 h。
3.3.8　聚四氟乙烯薄膜。
3.3.9　载气：氦气，纯度≥99.999%。
3.3.10　气相色谱仪。
3.3.11　质谱仪。

3.4　仪器设备

本实验所用主要仪器设备如下：

a)　气相串联（单重）或三重四极杆质谱仪：配顶空固相微萃取自动进样器功能。
b)　毛细管色谱柱：HP-5 30 m×0.32 mm×0.25 um，或其他性能相近的毛细色谱柱。
c)　固相微萃取纤维头：DVB/Carboxen/PDMS，或其他性能相近的固相微萃取纤维头。
d)　一般实验室常用仪器和设备。

3.5　样品

3.5.1　样品采集

按HJ 494和HJ/T 91的规定要求采集和保存样品，用100 mL样品瓶采集水样至满瓶（不应有气泡），采集前应将瓶子用采集处的水润洗三次，灌满容器，采样人员应及时填写采样记录，包括样品名称、来源、采样量、保存状况、采样点位、采样日期、采样人员等信息。立即用垫有聚四氟乙烯薄膜的翻口胶塞盖好，带回实验室。

3.5.2　样品保存

2-MIB、GSM具有挥发性，如不能立即测定，需在(0～4) ℃冷藏保存，在24 h内完成测定。

3.6　分析步骤

3.6.1　样品处理

取10 mL水样于22 mL顶空瓶中，直接上机测试。

3.6.2　仪器方法优化

3.6.2.1　固相微萃取条件：萃取温度为85 ℃，萃取7 min；解析温度为250 ℃，解析时间为2 min。
3.6.2.2　气相色谱条件：进样口250 ℃；进样方式：不分流进样；载气：氦气，流速1.2 mL/min。
3.6.2.3　升温程序：初始温度60 ℃，保持1 min；再以15℃/min升温至250 ℃，保持2 min。
3.6.2.4　质谱条件：离子源（EI）温度为230 ℃；四级杆温度为150 ℃；传输线温度：280 ℃；扫描方式：选择离子监测（SIM）；每个离子扫描时间：60 ms。

3.6.2.5　质谱 Em 电压根据各自仪器定，土臭素与 2-甲基异莰醇的特征离子和定量离子见表 1。

表1　选择离子检测参数

化合物	定性离子(m/z)	定量离子(m/z)
土臭素（GSM）	112，125	112
2-甲基异莰醇（2-MIB）	95，107，135	95

3.6.2.6　在推荐的测量条件下，2-MIB 与 GSM 标准质谱图如图 1～图 3 所示，从色谱图中可以看出 2 种目标化合物能够完全分离。

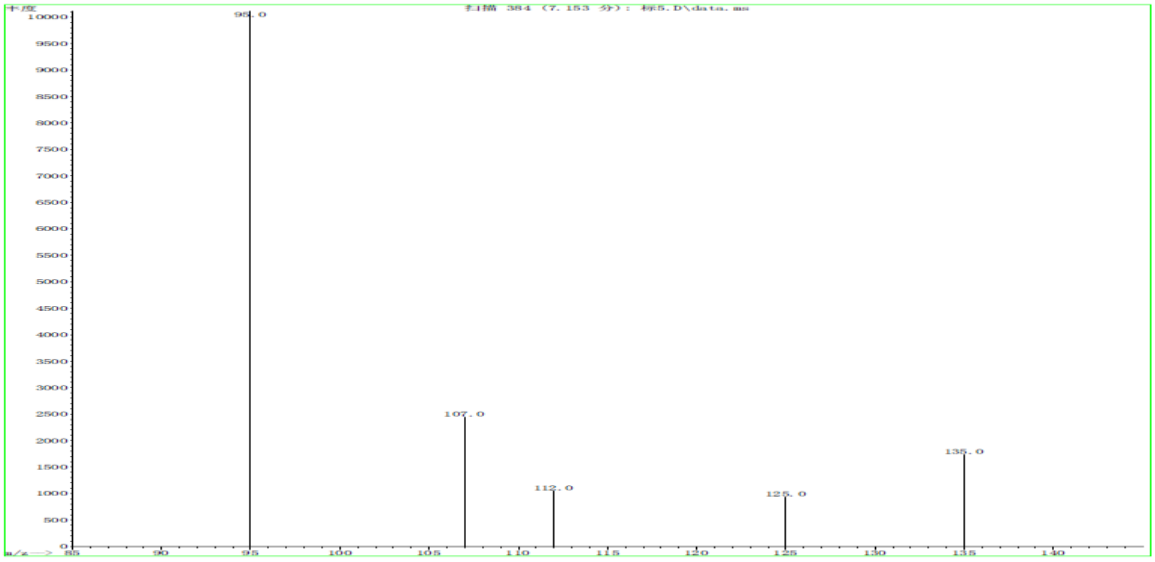

图1　2-MIB 质谱离子图

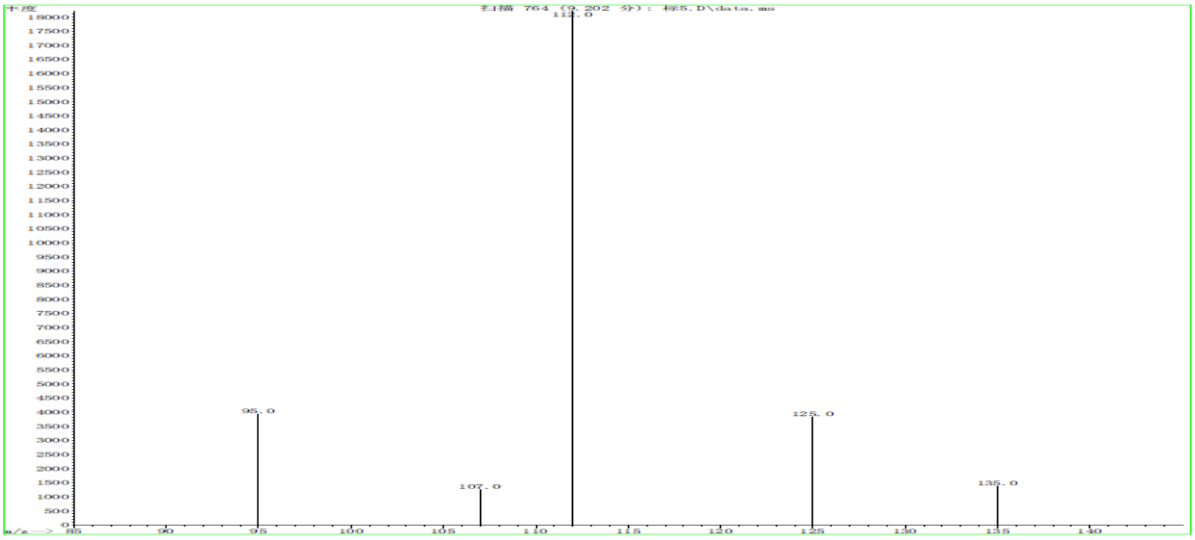

图2　GSM 质谱离子图

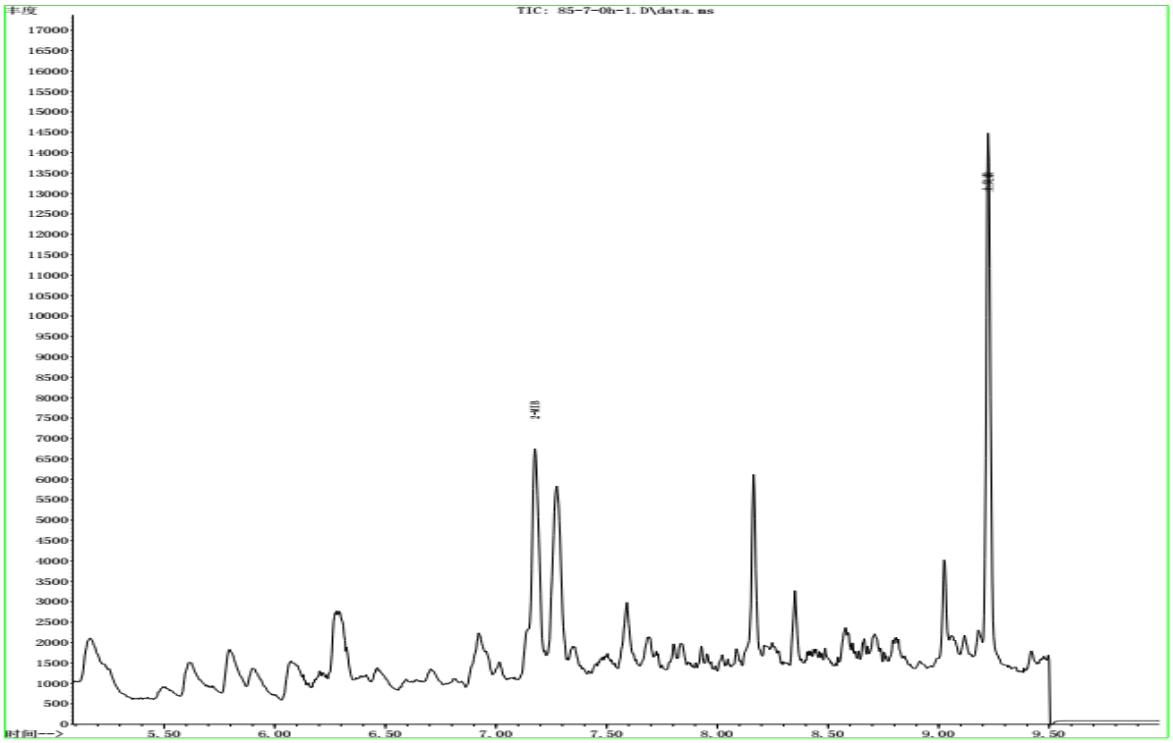

图3　2-MIB、GSM 在色谱上的分离效果

3.6.3　质控数据

3.6.3.1　工作曲线的绘制

移取适量的土臭素与2-甲基异莰醇标准使用液（3.3.2），用纯水（3.3.4）稀释，配制至少5个浓度点的标准工作溶液，参考浓度分别为0 ng/L、5 ng/L、10 ng/L、20 ng/L、40 ng/L、60 ng/L、80 ng/L、100 ng/L、200 ng/L、400 ng/L、600 ng/L、800 ng/L，标准曲线见图4和图5所示，2-MIB，GSM的线性相关系数为0.995。

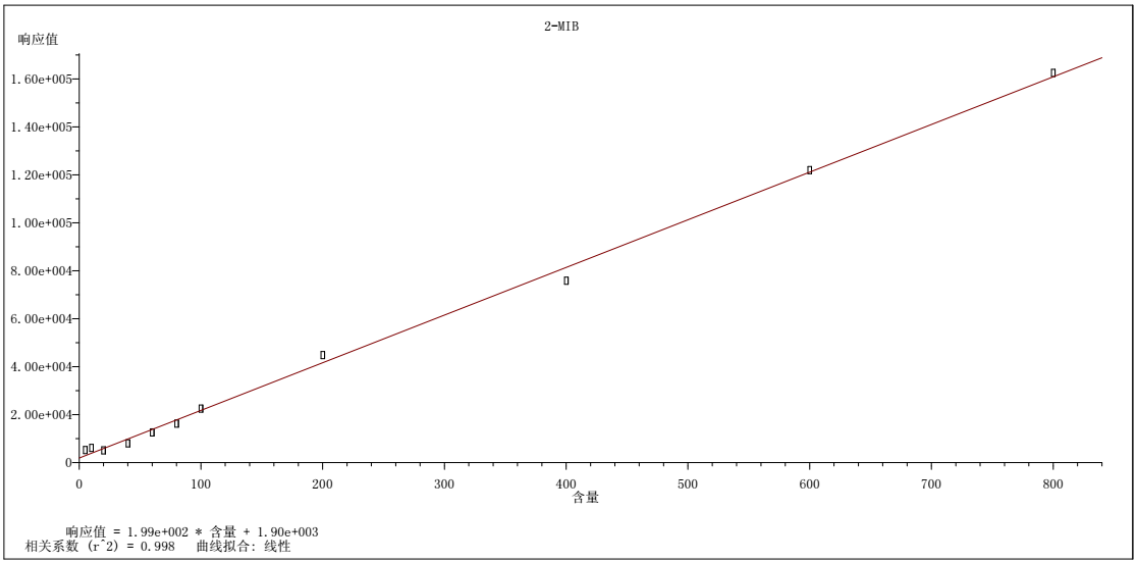

图4　2-MIB 工作曲线

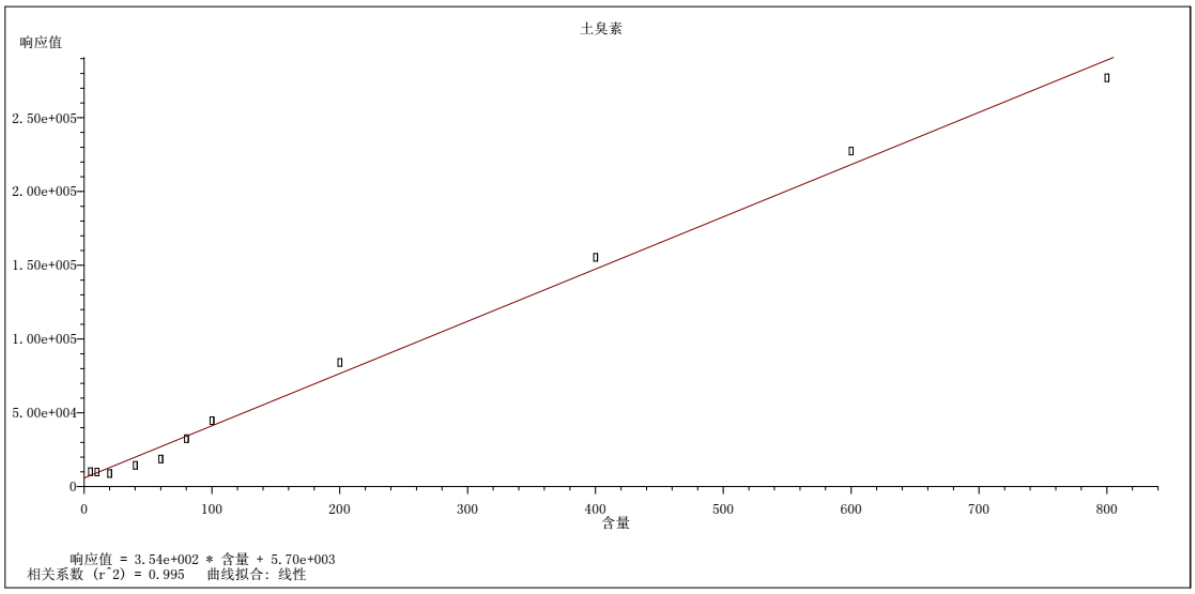

图5 GSM 工作曲线

3.6.3.2 检出限和测定下限

按照样品分析的全部步骤，吸取10 mL超纯水，加标浓度为5 ng/L，平行 7 份，将各测定结果换算为样品中的浓度或含量，计算7次平均测定的标准偏差，按公式1计算方法检出限，数据结果见**错误!未找到引用源。**。相对标准偏差RSD：2-MIB为3.4%，GSM为4.9%，实验室内方法检出限：2-MIB为0.57 ng/L，GSM为0.80 ng/L，测定下限：2-MIB为2.3 ng/L，GSM为3.2 ng/L。

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

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—n 次平均测定的标准偏差。

测定下限：以4倍方法检出限确定为本方法目标物的测定下限。

根据 HJ 168-2020 的表A.1中t值表，平行测定次数为7次时，$t_{(n-1,0.99)}$取值为3.143。

表2 方法检出限、测定下限计算结果（n=7）

化合物	平行样	浓度（ng/L）	平均浓度（ng/L）	标准偏差 S（ng/L）	RSD（%）	检出限（ng/L）	测定下限（ng/L）
2-MIB	1	5.5	5.2	0.19	3.7	0.57	2.3
	2	5.2					
	3	5.2					
	4	5.2					
	5	4.9					
	6	5.2					

	7	5.4					
GSM	1	5.1	5.2	0.24	4.6	0.72	2.9
	2	5.5					
	3	5.3					
	4	5.0					
	5	5.4					
	6	5.1					
	7	4.8					

3.6.3.3 方法精密度和准确度

进行精密度实验，量取超纯水空白样品，加标浓度分别为5 ng/L、40 ng/L、80 ng/L，每个浓度平行配制6份；对地表水加标测试，量取地表水样品，加标浓度分别为10 ng/L、40 ng/L、80 ng/L，每个浓度平行配制6份；对出厂水加标测试，量取出厂水样品，加标浓度分别为10 ng/L、40 ng/L、80 ng/L，每个浓度平行配制6份。

对上述三类样品加标测定结果分别计算平均值、标准偏差、相对标准偏差、回收率，实验室内精密度和准确度，计算公式（2）～公式（5）见下表。

$$\overline{x_i} = \frac{\sum_{k=1}^{n} x_k}{n} \quad \cdots\cdots (2)$$

$$S_i = \sqrt{\frac{\sum_{k=1}^{n}(x_k - \overline{x})^2}{n-1}} \quad \cdots\cdots (3)$$

$$RSD_i = \frac{S_i}{x_i} \times 100\% \quad \cdots\cdots (4)$$

$$P_i = \frac{\overline{x_i}}{\mu} \quad \cdots\cdots (5)$$

式中：

x_k—第i个物质某一浓度水平样品进行的第k次测试结果；

$\overline{x_i}$ —第i个物质某一浓度水平样品测试的平均值；

S_i—第i个物质某一浓度水平样品测试的标准偏差；

RSD_i—第i个物质某一浓度水平样品测试的相对标准偏差；

P_i—第i个物质某一浓度水平样品测试的回收率；P_i

μ—加标浓度。

空白加标测定结果见表3～表5，从结果数据可以看出，不同浓度的空白加标样品，相对标准偏差2.0%～7.6%，说明方法的精密度良好；回收率89.6%～105.4%，说明方法的准确度良好。

地表水加标测定结果见表6～表8，地表水本底为2-MIB浓度为35.3 ng/L，GSM浓度为未检出。从结果数据可以看出，不同浓度的空白加标样品，相对标准偏差3.3%～8.0%，说明方法的精密度良好；回收率82.5%～93.2%，说明方法的准确度良好。

出厂加标测定结果见表9～表11，出厂水本底为2-MIB浓度为未检出，GSM浓度为未检出。从结果数据可以看出，出厂不同加标浓度样品，相对标准偏差6.5%～18.1%，说明方法的精密度较好；回收率79.4%～100.0%，说明方法的准确度良好。

表3　低浓度（5.0 ng/L）空白加标测定精密度数据（n=6）

编号	物质	测定值（ng/L）						$\bar{x}$（ng/L）	S（ng/L）	RSD（%）	P（%）
		1	2	3	4	5	6				
1	GSM	9.2	9.0	8.1	8.3	9.3	9.9	9.0	0.7	7.4	90.0
2	2-MIB	9.4	10.3	9.1	9.2	8.9	10	9.5	0.6	5.8	95.0

表4　中浓度（40 ng/L）空白加标测定精密度数据（n=6）

编号	物质	测定值（ng/L）						$\bar{x}$（ng/L）	S（ng/L）	RSD（%）	P（%）
		1	2	3	4	5	6				
1	GSM	42	41	40	38	40	38	40	1.6	4.0	100.0
2	2-MIB	42	42	42	41	40	40	41	1.0	2.4	102.5

表5　高浓度（80 ng/L）空白加标测定精密度数据（n=6）

编号	物质	测定值（ng/L）						$\bar{x}$（ng/L）	S（ng/L）	RSD（%）	P（%）
		1	2	3	4	5	6				
1	GSM	80	78	82	78	77	85	80	3.0	3.8	100.0
2	2-MIB	79	79	84	82	79	85	81	2.7	3.3	101.3

表6　低浓度（10 ng/L）地表水加标测定精密度数据（n=6，本底浓度 GS：未检出，2-MIB：35ng/L）

编号	物质	测定值（ng/L）						$\bar{x}$（ng/L）	S（ng/L）	RSD（%）	P（%）
		1	2	3	4	5	6				
1	GSM	8.5	8	9.3	8.3	8.2	9.8	8.7	0.7	8.0	87.0
2	2-MIB	45	44	42	46	43	46	44	1.6	3.6	97.8

表7　中浓度（40 ng/L）地表水加标测定精密度数据（n=6，本底浓度 GS：未检出，2-MIB：35ng/L）

编号	物质	测定值（ng/L）						$\bar{x}$（ng/L）	S（ng/L）	RSD（%）	P（%）
		1	2	3	4	5	6				
1	GSM	36	43	37	36	38	35	38	2.9	7.6	95.0
2	2-MIB	70	65	68	80	65	77	71	6.3	8.9	94.7

表8　高浓度（80 ng/L）地表水加标测定精密度数据（n=6，本底浓度 GS：未检出，2-MIB：35ng/L）

编号	物质	测定值（ng/L）						$\bar{x}$（ng/L）	S（ng/L）	RSD（%）	P（%）
		1	2	3	4	5	6				
1	GSM	68	70	70	67	61	60	66	4.4	6.7	110.0
2	2-MIB	115	119	105	101	97	108	108	8.3	7.7	113.7

表9　低浓度（10 ng/L）出厂水加标测定精密度数据（n=6）

编号	物质	测定值（ng/L）						$\bar{x}$（ng/L）	S（ng/L）	RSD（%）	P（%）
		1	2	3	4	5	6				
1	GSM	7.5	7.5	9.8	8.0	8.0	7.0	8.0	1.0	12.0	80.0
2	2-MIB	11.5	11.2	11.6	7.0	9.0	9.5	10	1.8	18.0	100.0

表10　中浓度（40 ng/L）出厂水加标测定精密度数据（n=6）

编号	物质	测定值（ng/L）						$\bar{x}$（ng/L）	S（ng/L）	RSD（%）	P（%）
		1	2	3	4	5	6				
1	GSM	40	36	43	35	38	38	38	2.9	7.6	95.0
2	2-MIB	33	33	38	36	39	36	36	2.5	6.9	90.0

表11　高浓度（80 ng/L）出厂水加标测定精密度数据（n=6）

编号	物质	测定值（ng/L）						$\bar{x}$（ng/L）	S（ng/L）	RSD（%）	P（%）
		1	2	3	4	5	6				
1	GSM	79	70	81	86	77	68	77	6.8	8.8	96.3
2	2-MIB	77	66	72	74	65	64	70	5.4	7.7	87.5

3.7　结果计算与表示

3.7.1　定性分析

在相同实验条件下，试样中目标化合物的保留时间与标准样品中该目标化合物的保留时间的相对偏差的绝对值应小于2.5%，并对其进行确证。如经确证分析被测组分色谱峰保留时间与标准物质相一致，所选择的离子均出现，同时所选择离子的丰度比与标准物质相对丰度比一致，则可判定样品中存在对应的目标化合物。

3.7.2　定量分析

水样中2-MIB、GSM浓度（ng/L）按照公式（6）进行计算：

$$\rho = \frac{A-b}{a} \quad \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots \quad (6)$$

式中：

ρ——样品中目标物的质量浓度，ng/L；

A——样品中目标物的峰面积；

b ——标准曲线截距；

a ——标准曲线斜率。

3.7.3 结果表示

当测定结果大于等于10 ng/L时，数据保留至整数；当结果小于10 ng/L，数据保留两位有效数字。

3.8 质量控制与质量保证

使用本方法的实验室应具备合乎要求的样品分析能力、标准物质和空白操作以及数据评价和质量控制能力，所有分析结果应符合本方法所规定的质量保证要求。

3.8.1 校准

每批样品应绘制工作曲线，实验室内工作曲线如表12所示，线性相关系数应不小于0.995。

表12 实验室内工作曲线

编号	物质	工作曲线	相关系数 R
1	GSM	峰面积= 354×浓度+2150	0.9979
2	2-MIB	峰面积= 199×浓度+1730	0.9989

3.8.2 空白分析

每批样品至少做一个全程序空白分析，空白样品不得超过方法的检出限。

3.8.3 平行样测定

通过6家实验室进行方法验证，不同浓度GSM的实验室间相对标准偏差为4.0%～8.0%，不同浓度2-MIB的实验室间相对标准偏差为3.1%～11.0%，基本能满足有机分析实验的要求。因此，结合有机分析的要求，本方法规定每批样品至少测定10%的平行双样，样品数量少于10个时，应至少测定一个平行样，平行样测定结果的相对偏差应不大于20%。

3.8.4 基体加标

每20个样品或每批次（少于20个样品/批）至少测定1个基体加标样，加标样与原样品在完全相同的测试条件下进行分析。加标回收率范围应在 70%～130%。

3.9 主编单位参与人员情况表

表13 主编单位参与人员

人员	性别	年龄	学历/职称	所学专业	分析工作年限
施学峰	男	46	大学/高级工程师	工业分析	24 年
仲元恺	男	39	硕士研究生/工程师	化工工艺	13 年
颜恒	男	33	大学/工程师	化学工程	11 年

胡黎娟	女	28	硕士研究生/工程师	应用化学	3 年

4 方法验证

按照《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》(HJ 168-2020)的要求，组织了 6 家具有丰富分析测试经验的实验室进行验证。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质控数据。

4.1 方法验证方案

4.1.1 实验室、验证人员

参与方法验证的实验室、验证人员的基本情况见表14。

表14 验证单位及验证人员概况

序号	单位	仪器型号	人员	职称	分析工作年限
1	昆山市供排水水质检测中心有限公司	Bruker 456GC/TQ 气相色谱/质谱联用仪	张淼	工程师	8 年
			陈坚	工程师	11 年
2	苏州苏水环境监测服务有限公司	Thermo Trace 1310/TSQ 8000-Evo	曹志斌	高级工程师	10 年
			王晋宇	工程师	10 年
3	苏州见远检测技术有限公司	Agilent 7890A/5975C 气相色谱/质谱联用仪	张泾凯	高级工程师	12 年
4	苏州工业园区清源华衍水务有限公司	Agilent 7890A/5975C 气相色谱/质谱联用仪	顾青青	工程师	15 年
5	苏州衍达检测有限公司	Agilent 8890/5977B 气相色谱/质谱联用仪	王时	助理工程师	4 年
6	太仓市碧源检测技术有限公司	BRUKER 456-GC/SCION-TQ 气相色谱/质谱联用仪	王颖洁	助理工程师	10 年

4.1.2 方法验证方案

方法验证方案及工作方法的编写按照《环境监测分析方法标准制修订技术导则》 （HJ168-2020）中规定进行，具体验证方案如下。

4.1.2.1 方法验证方案试样的制备与分析

4.1.2.1.1 样品处理

取10 mL水样于22 mL顶空瓶中，直接上机测试。

4.1.2.1.2 仪器方法优化

4.1.2.1.2.1 固相微萃取条件：

a) 萃取温度为 85 ℃，萃取 7 min；

b) 解析温度为 250 ℃，解析时间为 2 min。

4.1.2.1.2.2 气相色谱条件：

a) 进样口 250 ℃；

b) 进样方式：不分流进样；

c) 载气：氦气，流速 1.2 mL/min。

4.1.2.1.2.3 升温程序：

a) 初始温度 60 ℃，保持 1 min；

b) 再以 15 ℃/min 升温至 250℃，保持 2 min。

4.1.2.1.2.4 质谱条件：

a) 离子源（EI）温度为 230 ℃；

b) 四级杆温度为 150 ℃；传输线温度：280 ℃；

c) 扫描方式：选择离子监测（SIM）；

d) 每个离子扫描时间：60 ms。

选择离子检测参数见表15。

表15 选择离子检测参数

化合物	定性离子(m/z)	定量离子(m/z)
土臭素（GSM）	112，125	112
2-甲基异莰醇（2-MIB）	95，107，135	95

4.1.2.2 标准系列配置

移取适量的土臭素与2-甲基异莰醇标准使用液，用纯水稀释，配制至少5个浓度点的标准工作溶液，参考浓度分别为0 ng/L、5 ng/L、10 ng/L、20 ng/L、40 ng/L、60 ng/L、80 ng/L、100 ng/L、200 ng/L、400 ng/L、600 ng/L、800 ng/L。

4.1.2.3 检测限及测定下限的确定

称取10 mL超纯水，加入2-MIB、GSM标准溶液，加标浓度为5 ng/L。加标样品经过前处理过程后平行测定7次。计算7次测定结果的标准偏差S，此时检出限 MDL＝S×3.143。本方法以4倍检出限为目标物的测定下限。

4.1.2.4 精密度与准确度测定

4.1.2.4.1 标准样品：分别量取超纯水 10 mL，加入 2-MIB，GSM 标准溶液，加标浓度分别为 10 ng/L、40 ng/L、80 ng/L、200 ng/L、400 ng/L、600 ng/L。

4.1.2.4.2 环境样品：量取地表水 10mL，加入 2-MIB，GSM 标准溶液，加标浓度分别为 10 ng/L、40 ng/L、80 ng/L、200 ng/L、400 ng/L、600 ng/L；量取出厂水 10 mL，加入 2-MIB，GSM 标准溶液，加标浓度分别为 10 ng/L、40 ng/L、80 ng/L、200 ng/L、400 ng/L、600 ng/L。

4.1.2.4.3 每个浓度平行配制 6 份，测定结果分别计算平均值、相对标准偏差和加标回收率。

4.2 方法验证过程

筛选有资质的验证单位，向验证单位提供方法草案、验证方案、标准溶液和验证报告格式。验证单位按照验证方案准备实验用品，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。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。

4.3 方法验证结论

4.3.1 检出限和测定下限

6家实验室2-MIB、GSM的方法检出限和测定下限见表16和表17。取6家实验室的最大值作为方法检出限与测定下限。

表16 方法验证的方法检出限(ng/L)

序号	物质	实验室 1	实验室 2	实验室 3	实验室 4	实验室 5	实验室 6	最终值
1	2-MIB	1.9	0.9	0.9	1.3	0.9	1.6	1.9
2	GSM	1.6	0.9	0.9	1.3	0.9	1.9	1.9

表17 方法验证的测定上限(ng/L)

序号	物质	实验室 1	实验室 2	实验室 3	实验室 4	实验室 5	实验室 6	最终值
1	2-MIB	7.6	3.6	3.6	5.2	3.6	6.4	7.6
2	GSM	6.4	3.6	3.6	5.2	3.6	7.6	7.6

结论：6家实验室测定方法检出限的最大值为2-MIB 1.9 ng/L，GSM 1.9 ng/L。最终测定下限为2-MIB 7.6 ng/L，GSM 7.6 ng/L。

4.3.2 精密度与准确度

表18 低浓度组精密度测试汇总表（GSM）

实验室号	浓度(10 ng/L)			浓度(40 ng/L)			浓度(80 ng/L)		
	$\bar{x}_i$	s_i	RSD_i(%)	$\bar{x}_i$	s_i	RSD_i(%)	$\bar{x}_i$	s_i	RSD_i(%)
1	10	1.0	10	41	4.9	12	84	3.8	4.5
2	10	1.0	10	36	3.1	8.6	77	5.0	6.5
3	10	0.8	8.0	44	2.4	5.5	86	2.4	2.8
4	10	0.7	7.0	37	2.9	7.8	81	4.6	5.7

5	11	0.8	7.3	41	1.8	4.4	81	1.7	2.1
6	10	0.8	80.	41	0.8	2.0	78	3.3	4.2
$\bar{\bar{x}}$	10			40			81		
S′	0.4			3.0			3.4		
RSD′（%）	4.0			7.5			4.2		
重复性限 r	2.5			8.5			10.5		
再现性限 R	2.5			11.5			13.8		

结论：6家实验室分别对配制浓度为10 ng/L、40 ng/L、80 ng/L的GSM标准样品进行测定，基体为纯水，实验室内相对标准偏差范围分别为：7.0%～10.0%、2.0%～12.0%、2.1%～6.5%；实验室间相对标准偏差分别为：4.0%、7.5%、4.2%。

表19　低浓度组精密度测试汇总表（2-MIB）

实验室号	浓度(10 ng/L)			浓度(40 ng/L)			浓度(80 ng/L)		
	$\bar{x}_i$	s_i	RSD_i(%)	$\bar{x}_i$	s_i	RSD_i(%)	$\bar{x}_i$	s_i	RSD_i(%)
1	12	0.7	5.8	43	2.9	6.7	86	3.7	4.3
2	10	0.6	6.0	38	2.6	6.8	80	4.6	5.8
3	9.0	0.6	6.7	45	1.4	3.1	78	2.4	3.1
4	9.0	0.7	7.8	37	2.1	5.7	79	4.3	5.4
5	10	0.6	6.0	41	1.6	3.9	79	1.3	1.6
6	10	0.5	5.0	38	1.9	5.0	76	2.6	3.4
$\bar{\bar{x}}$	10			40			80		
S′	1.1			3.2			3.4		
RSD′（%）	11.0			8.0			4.3		
重复性限 r	1.8			6.2			9.7		
再现性限 R	3.6			10.8			13.2		

结论：6家实验室分别对配制浓度为10 ng/L、40 ng/L、80 ng/L的2-MIB标准样品进行测定，基体为纯水，实验室内相对标准偏差范围分别为：5.0%～7.8%、3.1%～6.8%、1.6%～5.8%、实验室间相对标准偏差分别为：11.0%、8.0%、4.3%。

表20　高浓度组精密度测试汇总表（GSM）

实验室号	浓度(200 ng/L)			浓度(400 ng/L)			浓度(600 ng/L)		
	$\bar{x}_i$	s_i	RSD_i(%)	$\bar{x}_i$	s_i	RSD_i(%)	$\bar{x}_i$	s_i	RSD_i(%)
1	183	22.5	12.3	385	32.9	8.5	654	29.6	4.5
2	173	10.3	6.0	349	32	9.2	572	37.2	6.5

3	213	8.8	4.1	402	19	4.7	587	14.4	2.5
4	209	16.8	8.0	382	12.5	3.3	563	18.7	3.3
5	204	10.4	5.1	404	13.7	3.4	587	18.3	3.1
6	204	5.1	2.5	393	11.5	2.9	591	18.8	3.2
$\bar{\bar{x}}$	198			386			592		
S′	15.9			20.1			32		
RSD′ (%)	8.0			5.2			5.4		
重复性限 r	39.1			63.8			69.6		
再现性限 R	58.1			82.1			112.1		

结论：6家实验室分别对配制浓度为200 ng/L、400 ng/L、600 ng/L的GSM标准样品进行测定，基体为纯水，实验室内相对标准偏差范围分别为：2.5%～12.3%、2.9%～9.2%、2.5%～6.5%；实验室间相对标准偏差分别为：8.0%、5.2%、5.4%。

表21　高浓度组精密度测试汇总表（2-MIB）

实验室号	浓度(200 ng/L)			浓度(400 ng/L)			浓度(600 ng/L)		
	$\bar{x}_i$	s_i	RSD_i(%)	$\bar{x}_i$	s_i	RSD_i(%)	$\bar{x}_i$	s_i	RSD_i(%)
1	182	15.9	8.7	375	26.2	7.0	608	24.1	4.0
2	185	8.1	4.4	375	21.4	5.7	610	25.1	4.1
3	184	8.5	4.6	397	11.7	2.9	582	9.9	1.7
4	209	13.6	6.5	371	20.9	5.6	563	21.1	3.7
5	222	15.6	7.0	432	13.2	3.1	594	22.2	3.7
6	199	5.6	2.8	394	7.4	1.9	579	9.5	1.6
$\bar{\bar{x}}$	197			391			589		
S′	16.2			23			18.2		
RSD′ (%)	8.2			5.9			3.1		
重复性限 r	34.3			51.9			56.8		
再现性限 R	56.2			81.4			73.7		

结论：6家实验室分别对配制浓度为200 ng/L、400 ng/L、600 ng/L的2-MIB标准样品进行测定，基体为纯水，实验室内相对标准偏差范围分别为：2.8%～8.7%、1.9%～7.0%、1.6%～4.1%、实验室间相对标准偏差分别为：8.2%、5.9%、3.1%。

表22　低浓度组准确度测试汇总表（GSM）

实验室号	浓度(10 ng/L)		浓度(40 ng/L)		浓度(80 ng/L)	
	$\bar{x}_i$	RE_i(%)	$\bar{x}_i$	RE_i(%)	$\bar{x}_i$	RE_i(%)
1	10	0.0	41	2.5	84	5.0

2	10	0.0	36	10.0	77	3.8
3	10	0.0	44	10.0	86	7.5
4	10	0.0	37	7.5	81	1.3
5	11	10.0	41	2.5	81	1.3
6	10	0.0	41	2.5	78	2.5
$\overline{RE}$(%)	1.7		5.8		3.5	
$S_{\overline{RE}}$(%)	4.1		3.8		2.4	

结论：6家实验室分别对配制浓度为10 ng/L、40 ng/L、80 ng/L的GSM标准样品进行测定，相对误差范围分别为：0.0%～10.%、2.5%～10.0%、1.3%～7.5%；相对误差最终值分别为：(1.7±8.2)%、(5.8±7.6)%、(3.5±4.8)%。

表23　低浓度组准确度测试汇总表（2-MIB）

实验室号	浓度(10 ng/L)		浓度(40 ng/L)		浓度(80 ng/L)	
	$\bar{x}_i$	RE_i(%)	$\bar{x}_i$	RE_i(%)	$\bar{x}_i$	RE_i(%)
1	12	20.0	43	7.5	86	7.5
2	10	0.0	38	5.0	80	0.0
3	9	10.0	45	12.5	78	2.5
4	9	10.0	37	7.5	79	1.3
5	10	0.0	41	2.5	79	1.3
6	10	0.0	38	5.0	76	5.0
$\overline{RE}$(%)	6.7		6.7		2.9	
$S_{\overline{RE}}$(%)	8.2		3.4		2.8	

结论：6家实验室分别对配制浓度为10 ng/L、40 ng/L、80 ng/L的2-MIB标准样品进行测定，相对误差范围分别为：0.0%～20.0%、2.5%～12.5%、0.0%～7.5%；相对误差最终值分别为：（6.7±16.4）%、（6.7±6.8）%、（2.9±5.6）%。

表24　高浓度组准确度测试汇总表（GSM）

实验室号	浓度(200 ng/L)		浓度(400 ng/L)		浓度(600 ng/L)	
	$\bar{x}_i$	RE_i(%)	$\bar{x}_i$	RE_i(%)	$\bar{x}_i$	RE_i(%)
1	183	8.5	385	3.8	654	9.0
2	173	13.5	349	12.8	572	4.7
3	213	6.5	402	0.5	587	2.2
4	209	4.5	382	4.5	563	6.2

5	204	2.0	404	1.0	587	2.2
6	204	2.0	393	1.8	591	1.5
$\overline{RE}$(%)	6.2		4.0		4.3	
$S_{\overline{RE}}$(%)	4.4		4.5		2.9	

结论：6家实验室分别对配制浓度为200 ng/L、400 ng/L、600 ng/L的GSM标准样品进行测定，相对误差范围分别为：2.0%～13.5%、0.5%～12.8%、1.5%～9.0%；相对误差最终值分别为：(6.2±8.8)%、(4.0±9.0)%、(4.3±5.8)%。

表25　高浓度组准确度测试汇总表（2-MIB）

实验室号	浓度(200 ng/L)		浓度(400 ng/L)		浓度(600 ng/L)	
	$\bar{x}_i$	RE_i(%)	$\bar{x}_i$	RE_i(%)	$\bar{x}_i$	RE_i(%)
1	182	9.0	375	6.3	608	1.3
2	185	7.5	375	6.3	610	1.7
3	184	8.0	397	0.8	582	3.0
4	209	4.5	371	7.3	563	6.2
5	222	11.0	432	8.0	594	1.0
6	199	0.5	394	1.5	579	3.5
$\overline{RE}$(%)	6.8		5.0		2.8	
$S_{\overline{RE}}$(%)	3.7		3.1		1.9	

结论：6家实验室分别对配制浓度为200 ng/L、400 ng/L、600 ng/L的2-MIB标准样品进行测定，相对误差范围分别为：0.5%～11.1%、0.8%～8.0%、1.0%～6.2%；相对误差最终值分别为：(6.8±7.4)%、(5.0±6.2)%、(2.8±3.8)%。

表26　低浓度出厂水加标精密度与准确度数据汇总表（GSM）

实验室号	加标(10 ng/L)				加标(40 ng/L)				加标(80 ng/L)			
	$\bar{x}_i$	s_i	RSD_i(%)	P(%)	$\bar{x}_i$	s_i	RSD_i(%)	P(%)	$\bar{x}_i$	s_i	RSD_i(%)	P(%)
1	10	1.0	10	100.0	41	4.9	12	102.5	84	3.8	4.5	105.0
2	10	1.0	10	100.0	36	3.1	8.6	90.0	77	5.0	6.5	96.3
3	10	0.8	8.0	100.0	44	2.4	5.5	110.0	86	2.4	2.8	107.5
4	10	0.7	7.0	100.0	37	2.9	7.8	92.5	81	4.6	5.7	101.3

5	11	0.8	7.3	110.0	41	1.8	4.4	102.5	81	1.7	2.1	101.3
6	10	0.8	8.0	100.0	41	0.8	2.0	102.5	78	3.3	4.2	97.5
$\bar{\bar{x}}$	10				40				81			
S′	0.4				3.0				3.4			
RSD′ (%)	4.0				7.5				4.2			
重复性限 r	2.5				8.5				10.5			
再现性限 R	2.5				11.5				13.8			
P(%)	101.7				100.0				101.5			
Sp	4.1				7.4				4.3			
P%±2Sp	101.7±8.2				100±14.8				101.5±8.6			

结论：6家实验室分别对配制浓度为10 ng/L、40 ng/L、80 ng/L的GSM出厂水加标样品进行测定，加标回收率为90.0%～110.0%。

表27　低浓度出厂水加标精密度与准确度数据汇总表（2-MIB）

实验室号	加标(10 ng/L)				加标(40 ng/L)				加标(80 ng/L)			
	$\bar{x}_i$	s_i	RSD_i(%)	P(%)	$\bar{x}_i$	s_i	RSD_i(%)	P(%)	$\bar{x}_i$	s_i	RSD_i(%)	P(%)
1	14	0.8	5.7	140.0	48	2.7	5.6	120.0	88	3.3	3.8	110.0
2	11	0.8	7.3	110.0	40	2.9	7.3	100.0	70	2.5	3.6	87.5
3	9.0	1.1	12.2	90.0	41	2.9	7.1	102.5	76	3.4	4.5	95.0
4	9.0	0.7	7.8	90.0	41	2.1	5.1	102.5	89	2.9	3.3	111.3
5	10	0.5	5.0	100.0	44	1.6	3.6	110.0	95	4.0	4.2	118.8
6	10	0.9	9.0	100.0	34	1.6	4.7	85.0	73	3.0	4.1	91.3
$\bar{\bar{x}}$	11				41				82			
S′	1.9				4.6				10.1			
RSD′ (%)	17.3				11.2				12.3			
重复性限 r	2.4				6.8				9.3			
再现性限 R	5.8				14.7				30.4			
P%	105.0				103.3				102.3			
Sp	18.7				11.6				12.7			
P%±2Sp	105.0±37.4				103.3±23.2				102.3±25.4			

结论：6家实验室分别对配制浓度为10 ng/L、40 ng/L、80 ng/L的GSM出厂水加标样品进行测定，加标回收率为87.0%～140.0%。

表28　高浓度出厂水加标精密度与准确度数据汇总表（GSM）

实验室号	加标(200 ng/L)				加标(400 ng/L)				加标(600 ng/L)			
	$\bar{x}_i$	s_i	RSD_i(%)	P(%)	$\bar{x}_i$	s_i	RSD_i(%)	P(%)	$\bar{x}_i$	s_i	RSD_i(%)	P(%)
1	223	26.1	11.7	111.5	387	31.3	8.1	96.8	643	56.9	8.8	107.2
2	155	15.8	10.2	77.5	337	24.9	7.4	84.3	522	25.3	4.8	87.0
3	215	15.9	7.4	107.5	432	21.3	4.9	108.0	582	9.9	1.7	97.0
4	199	13.3	6.7	99.5	423	11.6	2.7	105.8	598	21.6	3.6	99.7
5	193	5.9	3.1	96.5	384	9.6	2.5	96.0	609	31.3	5.1	101.5
6	209	11.9	5.7	104.5	398	8.5	2.1	99.5	565	7.2	1.3	94.2
$\bar{\bar{x}}$	199				394				587			
S′	24.1				33.8				41.2			
RSD′ (%)	12.1				8.6				7.0			
重复性限 r	46.1				57				87			
再现性限 R	81.2				110.3				142.7			
P%	99.5				98.4				97.8			
Sp	12.0				8.4				6.9			
P%±2Sp	99.5±24				98.4±16.8				97.8±13.8			

结论：6家实验室分别对配制浓度为200 ng/L、400 ng/L、800 ng/L的GSM出厂水加标样品进行测定，加标回收率为77.5%～111.5%。

表29　高浓度出厂水加标精密度与准确度数据汇总表（2-MIB）

实验室号	加标(200 ng/L)				加标(400 ng/L)				加标(600 ng/L)			
	$\bar{x}_i$	s_i	RSD_i(%)	P(%)	$\bar{x}_i$	s_i	RSD_i(%)	P(%)	$\bar{x}_i$	s_i	RSD_i(%)	P(%)
1	218	15.4	7.1	109	390	24.4	6.3	97.5	623	25.5	4.1	103.8
2	175	14.2	8.1	87.5	353	16.4	4.6	88.3	544	17.5	3.2	90.7
3	211	18.2	8.6	105.5	418	23.1	5.5	104.5	609	48.2	7.9	101.5
4	215	15.0	7.0	107.5	423	11.6	2.7	105.8	641	19.2	3.0	106.8
5	194	8.5	4.4	97.0	381	19.3	5.1	95.3	595	37.8	6.4	99.2
6	204	12.1	5.9	102	392	6.1	1.6	98.0	559	5.8	1.0	93.2
$\bar{\bar{x}}$	203				393				595			
S′	16.1				25.6				37.4			
RSD′ (%)	7.9				6.5				6.3			
重复性限 r	41				51.8				84.1			
再现性限 R	59.6				87.6				132.2			
P%	101.4				98.2				99.2			
Sp	8.1				6.4				6.2			
P%±2Sp	101.4±16.2				98.2±12.8				99.2±12.4			

结论：6家实验室分别对配制浓度为200 ng/L、400 ng/L、600 ng/L的GSM出厂水加标样品进行测定，加标回收率为87.5%～109.0%。

表30　低浓度地表水加标精密度与准确度数据汇总表（GSM）

实验室号	加标(10 ng/L)				加标(40 ng/L)				加标(80 ng/L)			
	$\bar{x}_i$	s_i	RSD_i(%)	P(%)	$\bar{x}_i$	s_i	RSD_i(%)	P(%)	$\bar{x}_i$	s_i	RSD_i(%)	P(%)
1	11	0.5	4.5	110.0	40	2.4	6.0	100.0	78	5.6	7.2	97.5
2	10	0.7	7.0	100.0	35	2.8	8.0	87.5	68	4.5	6.6	85.0
3	11	0.5	4.5	110.0	43	3.2	7.4	107.5	85	4.1	4.8	106.3
4	12	1.0	8.3	120.0	43	1.7	4.0	107.5	95	6.5	6.8	118.8
5	12	0.4	3.3	120.0	44	1.7	3.9	110.0	83	3.6	4.3	103.8
6	11	0.9	8.2	110.0	38	2.7	7.1	95.0	77	4.1	5.3	96.3
$\bar{\bar{x}}$	11				41				81			
S′	0.8				3.5				9.1			
RSD′ (%)	7.3				8.5				11.2			
重复性限 r	2.0				7.1				13.9			
再现性限 R	2.8				12.0				29.0			
P%	111.7				101.3				101.3			
Sp	7.5				8.8				11.3			
P%±2Sp	111.7±15.0				101.3±17.6				101.3±22.6			

结论：6家实验室分别对配制浓度为10 ng/L、40 ng/L、80 ng/L的GSM地表水加标样品进行测定，加标回收率为90.0%～110.0%。

表31　低浓度地表水加标精密度与准确度数据汇总表（2-MIB）

实验室号	加标(10 ng/L)				加标(40 ng/L)				加标(80 ng/L)			
	$\bar{x}_i$	s_i	RSD_i(%)	P(%)	$\bar{x}_i$	s_i	RSD_i(%)	P(%)	$\bar{x}_i$	s_i	RSD_i(%)	P(%)
1	1.0	8.3	120.0	45	1.9	4.2	112.5	84	3.9	4.6	105.0	105
2	0.7	3.9	109.0	37	2.7	6.1	92.0	67	5.3	7.2	84.0	84.0
3	1.0	5.9	109.0	41	2.9	6.2	102.3	85	4.6	5.1	106.1	106.1
4	0.8	6.7	120.0	41	2.1	5.1	102.5	91	6.4	7.0	113.8	113.8
5	2.0	5.7	80.0	35	0.8	1.3	87.5	74	5.3	5.2	92.5	92.5
6	1.3	11.8	110.0	37	2.4	6.5	92.5	75	4.6	6.1	93.8	93.8
$\bar{\bar{x}}$	11				39				79			
S′	1.5				3.7				8.8			
RSD′ (%)	13.6				9.5				11.1			
重复性限 r	3.5				6.5				14.6			
再现性限 R	5.3				12.1				28.7			
P%	108.0				98.2				99.2			
Sp	14.7				9.2				10.9			
P%±2Sp	108.0±29.4				98.2±18.4				99.2±21.8			

结论：6家实验室分别对配制浓度为10 ng/L、40 ng/L、80 ng/L的GSM地表水加标样品进行测定，加标回收率为80.0%～120.0%。

表32　高浓度地表水加标精密度与准确度数据汇总表（GSM）

实验室号	加标(200 ng/L)				加标(400 ng/L)				加标(600 ng/L)			
	$\bar{x}_i$	s_i	RSD_i(%)	P(%)	$\bar{x}_i$	s_i	RSD_i(%)	P(%)	$\bar{x}_i$	s_i	RSD_i(%)	P(%)
1	224	8.8	3.9	112.0	454	22.8	5.0	113.5	638	15.8	2.5	106.3
2	168	4.4	2.6	84.0	300	17.1	5.7	75.0	435	46.4	10.7	72.5
3	186	6.5	3.5	93.0	397	11.7	2.9	99.3	582	9.9	1.7	97.0
4	170	6.4	3.8	85.0	341	15.5	4.5	85.2	548	39.3	7.2	91.3
5	237	9.9	4.2	118.5	400	18.9	4.7	100.0	613	15.3	2.5	102.2
6	201	9.4	4.7	95.0	367	5.2	1.4	90.5	568	15.7	2.8	93.9
$\bar{\bar{x}}$	198				377				564			
S′	28.4				53.3				70.9			
RSD′ (%)	14.3				14.1				12.6			
重复性限 r	22.5				46.6				79.1			
再现性限 R	84.3				159.2				216.5			
P%	97.9				93.9				93.9			
Sp	14.2				13.4				11.8			
P%±2Sp	97.9±28.4				93.9±26.8				93.9±23.6			

结论：6家实验室分别对配制浓度为200 ng/L、400 ng/L、800 ng/L的GSM地表水加标样品进行测定，加标回收率为72.5%～118.5%。

表33　高浓度地表水加标精密度与准确度数据汇总表（2-MIB）

实验室号	加标(200 ng/L)				加标(400 ng/L)				加标(600 ng/L)			
	$\bar{x}_i$	s_i	RSD_i(%)	P(%)	$\bar{x}_i$	s_i	RSD_i(%)	P(%)	$\bar{x}_i$	s_i	RSD_i(%)	P(%)
1	224	8.8	3.9	112.0	454	22.8	5.0	113.5	638	15.8	2.5	106.3
2	158	5.7	3.6	79.0	323	12.4	3.8	80.8	470	39.3	8.4	78.3
3	180	10.0	5.2	90.0	378	9.6	2.5	94.5	585	38.2	6.4	97.5
4	168	6.2	3.7	84.0	350	13.8	3.9	87.5	539	58.0	10.8	89.8
5	232	12.0	4.4	116.0	365	45.8	11.3	91.3	580	33.1	5.3	96.7
6	191	5.8	2.9	95.6	373	5.8	1.5	93.3	572	20.6	3.6	95.4
$\bar{\bar{x}}$	192				374				564			
S′	30.0				44.0				56.0			
RSD′ (%)	15.6				11.8				9.9			
重复性限 r	24.3				65.3				106.1			
再现性限 R	89.2				140.0				188.2			
P%	96.1				93.5				94.0			
Sp	15.0				11.0				9.3			
P%±2Sp	96.1±30.0				93.5±22.0				94.0±18.6			

结论：6家实验室分别对配制浓度为200 ng/L、400 ng/L、600 ng/L的GSM地表水加标样品进行测定，加标回收率为78.3%～113.5%。

4.3.3　验证数据的取舍

4.3.3.1　检出限：由于不同品牌、不同型号气质谱灵敏度会有差异，本标准在进行方法验证时，尽可能选择了覆盖市场的不同品牌仪器，包括布鲁克（BRUKER）、安捷伦（Agilent）、赛默飞世尔（Thermo Trace）等，获得的数据能够全面反映各种品牌型号仪器的检出限水平。

4.3.3.2　以本方法确定的 4 倍检出限为目标物的测定下限。

4.3.3.3　编制组在进行方法验证报告数据统计时，所有数据全部采用，未进行取舍。

4.3.4　方法验证结论

4.3.4.1　检出限

6家实验室验证结果表明，当取样量为10 mL，2-MIB的检出限为1.9 ng/L，测定下限为7.6 ng/L；GSM的检出限为1.9 ng/L，测定下限为7.6 ng/L，低于生活饮用水标准GB 5749—2006限值10 ng/L，方法的各项特性指标能达到预期要求。

4.3.4.2　精密度

4.3.4.2.1　6 家实验室分别对土臭素浓度为 10 ng/L、40 ng/L、80 ng/L、200 ng/L、400 ng/L、600 ng/L 的标准物质进行了测定，实验室内相对标准偏差范围分别为：7.0%～10.0%、2.0%～12.0%、2.1%～6.5%、

2.5%～12.3%、2.9%～9.2%、2.5%～6.5%；实验室间相对标准偏差分别为：4.0%、7.5%、4.2%、8.0%、5.2%、5.4%。

4.3.4.2.2 6 家实验室分别对 2-甲基异莰醇浓度为 10 ng/L、40 ng/L、80 ng/L、200 ng/L、400 ng/L、600ng/L 的标准物质进行了测定，实验室内相对标准偏差范围分别为：5.0%～7.8%、3.1%～6.8%、1.6%～5.8%、2.8%～8.7%、1.9%～7.0%、1.6%～4.1%；实验室间相对标准偏差分别为：11.0%、8.0%、4.3%、8.0%、5.2%、5.4%。

4.3.4.3 准确度

4.3.4.3.1 6 家实验室分别对纯水样品进行了土臭素加标测定，加标浓度分别为 10 ng/L、40 ng/L、80 ng/L、200 ng/L、400 ng/L、600ng/L，加标回收率分别为 100.0%～110.0%、90.0%～110.0%、96.3%～107.5%、86.5%～106.5%、87.3%～101.0%、93.8%～109.0%；加标回收率最终值：(101.7±8.2)%、(100.0±14.8)%、(101.5±8.6)%、(98.8±16.0)%、(96.5±10.0)%、(98.7±10.8)%。

4.3.4.3.2 6 家实验室分别对地表水样品进行了土臭素加标测定，加标浓度分别为 10 ng/L、40 ng/L、80 ng/L、200 ng/L、400 ng/L、600ng/L，加标回收率分别为 100.0%～120.0%、87.5%～110.0%、85.0%～118.8%、84.0%～118.5%、75.0%～113.5%、72.5%～106.3%；加标回收率最终值：(111.7±15.0)%、(101.3±17.6)%、(101.3±22.6)%、(97.9±28.4)%、(93.9±26.8)%、(93.9±23.6)%。

4.3.4.3.3 6 家实验室分别对出厂水样品进行了土臭素加标测定，加标浓度分别为 10 ng/L、40 ng/L、80 ng/L、200 ng/L、400 ng/L、600ng/L，加标回收率分别为 80.0%～110.0%、95.0%～112.5%、83.8%～117.5%、77.5%～111.5%、84.3%～108.0%、87.0%～107.2%；加标回收率最终值：(101.7±23.4)%、(103.8±14.4)%、(101.5±23.6)%、(99.5±24.0)%、(98.4±16.8)%、(97.8±13.8)%。

4.3.4.3.4 6 家实验室分别对纯水样品进行了 2-甲基异莰醇加标测定，加标浓度分别为 10 ng/L、40 ng/L、80 ng/L、200 ng/L、400 ng/L、600ng/L，加标回收率分别为 90.0%～120.0%、92.5%～107.5%、95.0%～107.5%、92.0%～111.0%、92.8%～108.0%、93.8%～101.7%；加标回收率最终值：(100.0±22.0)%、(100.8±16.0)%、(99.6±8.4)%、(98.4±16.2)%、(97.7±11.4)%、(98.2±6.0)%。

4.3.4.3.5 6 家实验室分别对地表水样品进行了 2-甲基异莰醇加标测定，加标浓度分别为 10 ng/L、40 ng/L、80 ng/L、200 ng/L、400 ng/L、600ng/L，加标回收率分别为 80.0%～120.0%、87.5%～112.5%、84.0%～113.8%、79.0%～116.0%、88.3%～105.8%、90.7%～106.8%；加标回收率最终值：(108.0±29.4)%、(98.2±18.4)%、(99.2±21.8)%、(96.1±30.0)%、(93.5±22.0)%、(94.0±18.6)%。

4.3.4.3.6 6 家实验室分别对出厂水样品进行了 2-甲基异莰醇加标测定，加标浓度分别为 10 ng/L、40 ng/L、80 ng/L、200 ng/L、400 ng/L、600ng/L，加标回收率分别为 90.0%～140.0%、85.0%～120.0%、87.5%～118.8%、87.5%～109.0%、80.8%～113.5%、78.3%～106.3%；加标回收率最终值：(105.0±37.4)%、(103.3±23.2)%、(102.3±25.4)%、(101.4±16.2)%、(98.2±12.8)%、(99.2±12.4)%。

附 录 A

方法验证报告

方法名称：水中臭味物质 土臭素和2-甲基异莰醇快速检验固相微萃取气相色谱质谱法

主编单位：江苏中法水务股份有限公司、昆山市自来水集团有限公司、太仓市水务集团有限公司、吴江华衍水务有限公司、江苏江南水务股份有限公司。

验证单位：太仓市碧源检测技术有限公司、昆山市供排水水质检测中心有限公司、苏州衍达检测有限公司、苏州工业园区清源华衍水务有限公司、苏州苏水环境监测服务有限公司、苏州见远检测技术有限公司

项目负责人：施学峰（高级工程师）

报告编写人：施学峰（高级工程师）、仲元恺（硕士研究生、工程师）

通 讯 地 址：江苏省常熟市长江路276号

联 系 电 话：0512-52810074

报 告 日 期：2021年10月20日

A.1 原始测试数据

A.1.1 实验室基本情况

按照《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》（HJ 168-2020）的规定，组织 6家有丰富分析测试经验的实验室进行对《水中臭味物质 土臭素和2-甲基异莰醇快速检验 固相微萃取气相色谱质谱法》进行方法验证，其中实验室1为昆山市供排水水质检测中心有限公司，实验室2为苏州苏水环境监测服务有限公司，实验室3为苏州见远检测技术有限公司，实验室4为苏州工业园区清源华衍水务有限公司，实验室5为苏州衍达检测有限公司，实验室6为太仓市碧源检测技术有限公司。

附表 1 参加验证人员情况登记表

人员	性别	年龄	职称	所学专业	分析工作年限
张淼	男	31	工程师	给水排水工程	8 年
陈坚	女	34	工程师	应用化学	11 年
曹志斌	男	38	高级工程师	环境工程	10 年
王晋宇	男	39	工程师	生物化工	10 年
张泾凯	男	41	高级工程师	分析化学	12 年
顾青青	女	38	工程师	环境工程	15 年
王时	女	30	助理工程师	环境工程	4 年
王颖洁	女	35	助理工程师	药学	10 年

附表 2 使用仪器情况登记表

序号	单位	仪器名称	仪器型号	性能状况
1	昆山市供排水水质检测中心有限公司	气相色谱/质谱联用仪	Bruker 456GC/TQ	正常
2	苏州苏水环境监测服务有限公司	气相色谱/质谱联用仪	Thermo Trace 1310/TSQ 8000-Evo	正常
3	苏州见远检测技术有限公司	气相色谱/质谱联用仪	Agilent 7890A/5975C	正常
4	苏州工业园区清源华衍水务有限公司	气相色谱/质谱联用仪	Agilent 7890A/5975C	正常
5	苏州衍达检测有限公司	气相色谱/质谱联用仪	Agilent 8890/5977B	正常
6	太仓市碧源检测技术有限公司	气相色谱/质谱联用仪	BRUKER 456-GC/SCION-TQ	正常

附表 3　使用试剂及溶液登记表

序号	单位	名称	生产厂家/规格	备注
1	昆山市供排水水质检测中心有限公司	甲醇	默克 / 色谱纯	—
2	苏州苏水环境监测服务有限公司	甲醇	默克 / 色谱纯	—
3	苏州见远检测技术有限公司	甲醇	默克 / 色谱纯	—
4	苏州工业园区清源华衍水务有限公司	甲醇	默克 / 色谱纯	—
5	苏州衍达检测有限公司	甲醇	默克 / 色谱纯	—
6	太仓市碧源检测技术有限公司	甲醇	ANAQUA / 色谱纯	—

A.1.2　方法检出限、测定下限测试数据

按照 HJ 168-2020的检出限确定方法，对6家实验室测定《水中臭味物质 土臭素和2-甲基异莰醇快速检验 固相微萃取气相色谱质谱法》中目标化合物的检出限和测定下限数据进行汇总，见附表4。

附表 4　方法检出限、测定下限测试数据

验证单位	实验室 1	实验室 2	实验室 3	实验室 4	实验室 5	实验室 6
测试日期	2021-08-02	2021-09-04	2021-09-18	2021-09-16	2021-06-22	2021-07-09
目标物	（1）2-MIB					
平行 1	7.5	4.5	5.1	5.0	4.5	5.5
平行 2	5.9	5.4	4.3	4.6	4.2	6.2
平行 3	6.0	5.3	4.6	4.6	4.9	6.3
平行 4	6.7	4.7	4.9	4.0	4.2	5.2
平行 5	5.9	5.1	4.8	4.0	4.2	4.9
平行 6	6.0	4.8	5.2	4.3	4.1	6.1
平行 7	6.7	5.0	4.7	3.7	4.3	5.6
平均值$\overline{x}$（ng/L）	6.4	5.0	4.8	4.3	4.3	5.7
标准偏差 S（ng/L）	0.6	0.3	0.3	0.4	0.3	0.5
t 值	3.14	3.14	3.14	3.14	3.14	3.14
检出限（ng/L）	1.9	0.9	0.9	1.3	0.9	1.6
测定下限（ng/L）	7.6	3.6	3.6	5.2	3.6	6.4

目标物	（2）GSM					
平行 1	5.7	4.6	4.7	6.3	5.1	5
平行 2	4.5	5.1	4.6	5.7	5.1	5.6
平行 3	4.8	5.4	5.1	5.4	5.7	5.7
平行 4	5.3	4.7	5.2	5.6	4.9	5.4
平行 5	4.5	5	5.1	5.1	4.9	5
平行 6	4.8	4.5	4.9	5.5	5.0	6.1
平行 7	5.3	5.0	4.6	5.0	5.0	6.5
平均值$\overline{x}$（ng/L）	5.0	4.9	4.9	5.5	5.1	5.6
标准偏差 S（ng/L）	0.5	0.3	0.3	0.4	0.3	0.6
t 值	3.14	3.14	3.14	3.14	3.14	3.14
检出限（ng/L）	1.6	0.9	0.9	1.3	0.9	1.9
测定下限（ng/L）	6.4	3.6	3.6	5.2	3.6	7.6

A.1.3 精密度和准确度测试数据

准备目标化合物含量为不同浓度加标样品进行精密度测定，6家实验室测试原始数据分别见附表5至附表14。

附表 4　实验室 1 精密度和准确度测试数据

（1）2-MIB									
平行样品编号	测试结果(ng/L)								
	标准样品						地表水样品		
	1	2	3	4	5	6	1	2	3
1	12	48	81	169	342	627	11	47	87
2	12	46	90	200	347	602	12	45	84
3	12	43	90	178	383	626	14	42	87
4	13	40	85	157	368	564	11	46	77
5	13	41	87	187	392	633	12	42	81
6	11	41	81	201	418	594	12	45	88
平均值(ng/L)	12	43	86	182	375	608	12	45	84
基体浓度（ng/L）	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出
标准样品浓度（ng/L）	10	40	80	200	400	600	10	40	80
标准偏差 S（ng/L）	0.7	2.9	3.7	15.9	26.2	24.1	1.0	1.9	3.9
相对标准偏差 RSD（%）	5.8	6.7	4.3	8.7	7.0	4.0	8.3	4.2	4.6
加标回收率（%）	120.0	107.5	107.5	91.0	93.8	101.3	120.0	112.5	105.0
平行样品编号	测试结果(ng/L)								
	标准样品						地表水样品		
	1	2	3	4	5	6	1	2	3
1	15	49	84	207	372	623	220	488	669
2	13	51	94	246	429	652	229	431	647
3	14	51	85	212	397	610	223	468	622
4	14	47	88	223	390	643	239	472	629
5	15	44	87	197	351	575	224	440	630
6	13	45	90	221	402	637	210	427	631
平均值(ng/L)	14	48	88	218	390	623	224	454	638
基体浓度（ng/L）	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出
标准样品浓度（ng/L）	10	40	80	200	400	600	200	400	600
标准偏差 S（ng/L）	0.8	2.7	3.3	15.4	24.4	25.5	8.8	22.8	15.8
相对标准偏差 RSD（%）	5.7	5.6	3.8	7.1	6.3	4.1	3.9	5.0	2.5
加标回收率（%）	140.0	120.0	110.0	109.0	97.5	103.8	112.0	113.5	106.3

（2）GSM									
平行样品编号	测试结果(ng/L)								
	标准样品						地表水样品		
	1	2	3	4	5	6	1	2	3
1	10	49	79	167	340	674	10	45	83
2	9.0	45	90	209	358	664	11	41	74
3	10	40	88	185	404	682	10	39	81
4	12	34	82	144	362	602	10	40	68
5	10	39	83	184	412	675	11	37	77
6	9.0	38	82	207	431	625	11	40	84
平均值(ng/L)	10	41	84	183	385	654	11	40	78
基体浓度（ng/L）	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出
标准样品浓度（ng/L）	10	40	80	200	400	600	10	40	80
标准偏差 S（ng/L）	1.0	4.9	3.8	22.5	32.9	29.6	0.5	2.4	5.6
相对标准偏差 RSD（%）	10.0	12.0	4.5	12.3	8.5	4.5	4.5	6.0	7.2
加标回收率（%）	100.0	102.5	105.0	91.5	96.3	10.0	110.0	100.0	97.5
平行样品编号	测试结果(ng/L)								
	标准样品						地表水样品		
	1	2	3	4	5	6	1	2	3
1	13	45	73	193	352	620	220	488	669
2	10	48	91	269	415	736	229	431	647
3	11	48	81	227	406	584	223	468	622
4	11	47	81	227	398	676	239	472	629
5	12	39	85	191	336	573	224	440	630
6	11	42	90	228	415	671	210	427	631
平均值(ng/L)	11	45	84	223	387	643	224	454	638
基体浓度（ng/L）	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出
标准样品浓度（ng/L）	10	40	80	200	400	600	200	400	600
标准偏差 S（ng/L）	1.0	3.3	6.1	26.1	31.3	56.9	8.8	22.8	15.8
相对标准偏差 RSD（%）	9.1	7.3	7.3	11.7	8.1	8.8	3.9	5.0	2.5
加标回收率（%）	110.0	112.5	105.0	111.5	96.8	107.2	112.0	113.5	106.3

附表 6　实验室 2 精密度和准确度测试数据

（1）2-MIB									
平行样品编号	测试结果(ng/L)								
	标准样品						地表水样品		
	1	2	3	4	5	6	1	2	3
1	10	38	78	196	347	573	18	47	72
2	10	32	79	178	375	582	19	40	77
3	9.0	39	81	195	404	616	18	47	69
4	11	40	90	181	391	617	19	41	81
5	10	39	78	175	348	626	17	43	80
6	10	37	76	187	387	646	18	43	67
平均值(ng/L)	10	38	80	185	375	610	18	44	74
基体浓度（ng/L）	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	7.1	7.2	6.8
标准样品浓度（ng/L）	10	40	80	200	400	600	10	40	80
标准偏差 S（ng/L）	0.6	2.6	4.6	8.1	21.4	25.1	0.7	2.7	5.3
相对标准偏差 RSD（%）	6.0	6.8	5.8	4.4	5.7	4.1	3.9	6.1	7.2
加标回收率（%）	100.0	95.0	100.0	92.5	93.8	101.7	109.0	92.0	84.0
平行样品编号	测试结果(ng/L)								
	标准样品						地表水样品		
	1	2	3	4	5	6	1	2	3
1	11	40	74	157	381	542	169	333	400
2	12	42	67	184	366	560	152	340	460
3	12	39	67	171	351	567	156	318	468
4	12	34	68	159	345	520	159	303	493
5	11	43	71	198	329	524	153	314	465
6	10	39	70	178	348	552	161	328	531
平均值(ng/L)	11	40	70	175	353	544	158	323	470
基体浓度（ng/L）	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出
标准样品浓度（ng/L）	10	40	80	200	400	600	200	400	600
标准偏差 S（ng/L）	0.8	2.9	2.5	14.2	16.4	17.5	5.7	12.4	39.3
相对标准偏差 RSD（%）	7.3	7.3	3.6	8.1	4.6	3.2	3.6	3.8	8.4
加标回收率（%）	110.0	100.0	87.5	87.5	88.3	90.7	79.0	80.8	78.3

（2）GSM									
平行样品编号	测试结果(ng/L)								
	标准样品						地表水样品		
	1	2	3	4	5	6	1	2	3
1	9.0	37	73	170	308	531	10	38	63
2	9.0	29	74	169	318	516	11	32	69
3	8.0	38	78	187	349	573	10	39	63
4	11	38	87	166	390	589	11	32	72
5	10	37	74	160	338	615	9.0	33	75
6	10	35	73	187	390	609	10	34	66
平均值(ng/L)	10	36	77	173	349	572	10	35	68
基体浓度（ng/L）	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出
标准样品浓度（ng/L）	10	40	80	200	400	600	10	40	80
标准偏差 S（ng/L）	1.0	3.1	5.0	10.3	32.0	37.2	0.7	2.8	4.5
相对标准偏差 RSD（%）	10.0	8.6	6.5	6.0	9.2	6.5	7.0	8.0	6.6
加标回收率（%）	100.0	90.0	96.3	86.5	87.3	95.3	100.0	87.5	85.0
平行样品编号	测试结果(ng/L)								
	标准样品						地表水样品		
	1	2	3	4	5	6	1	2	3
1	10	39	71	163	377	534	162	313	382
2	10	38	62	148	352	541	172	328	402
3	11	37	66	170	339	559	173	295	431
4	11	34	62	175	338	509	171	273	450
5	9.0	41	70	136	318	508	163	295	417
6	9.0	37	69	135	298	482	166	296	527
平均值(ng/L)	10	38	67	155	337	522	168	300	435
基体浓度（ng/L）	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出
标准样品浓度（ng/L）	10	40	80	200	400	600	200	400	600
标准偏差 S（ng/L）	0.8	2.1	3.6	15.8	24.9	25.3	4.4	17.1	46.4
相对标准偏差 RSD（%）	8.0	5.5	5.4	10.2	7.4	4.8	2.6	5.7	10.7
加标回收率（%）	100.0	95.0	83.8	77.5	84.3	87.0	84.0	75.0	72.5

附表 7　实验室 3 精密度和准确度测试数据

（1）2-MIB									
平行样品编号	测试结果(ng/L)								
	标准样品						地表水样品		
	1	2	3	4	5	6	1	2	3
1	10	43	82	171	394	589	17	51	90
2	9.0	47	78	186	416	586	17	51	98
3	9.0	45	80	179	402	575	16	44	89
4	9.0	45	75	183	383	585	15	46	85
5	8.0	45	76	199	383	563	18	44	97
6	9.0	43	77	187	403	592	16	48	89
平均值(ng/L)	9.0	45	78	184	397	582	17	47	91
基体浓度（ng/L）	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	6.1	6.1	6.1
标准样品浓度（ng/L）	10	40	80	200	400	600	10	40	80
标准偏差 S（ng/L）	0.6	1.4	2.4	8.5	11.7	9.9	1.0	2.9	4.6
相对标准偏差 RSD（%）	6.7	3.1	3.1	4.6	2.9	1.7	5.9	6.2	5.1
加标回收率（%）	90.0	112.5	97.5	92.0	99.3	97.0	109.0	102.3	106.1
平行样品编号	测试结果(ng/L)								
	标准样品						地表水样品		
	1	2	3	4	5	6	1	2	3
1	10	44	74	181	443	631	188	396	632
2	8.0	41	81	210	422	582	190	378	630
3	7.0	44	79	228	385	639	182	386	559
4	8.0	40	74	216	390	643	213	379	629
5	10	38	71	235	422	513	194	405	597
6	8.0	36	74	197	444	647	186	393	534
平均值(ng/L)	9.0	41	76	211	418	609	192	390	597
基体浓度（ng/L）	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	12	12	12
标准样品浓度（ng/L）	10	40	80	200	400	600	200	400	600
标准偏差 S（ng/L）	1.1	2.9	3.4	18.2	23.1	48.2	10	9.6	38.2
相对标准偏差 RSD（%）	12.2	7.1	4.5	8.6	5.5	7.9	5.2	2.5	6.4
加标回收率（%）	90.0	102.5	95.0	105.5	104.5	101.5	90.0	94.5	97.5

（2）GSM									
平行样品编号	测试结果(ng/L)								
	标准样品						地表水样品		
	1	2	3	4	5	6	1	2	3
1	11	46	91	200	401	590	11	46	90
2	11	43	86	216	390	599	11	45	86
3	10	40	87	229	394	608	10	39	84
4	11	42	84	214	441	585	11	43	77
5	10	43	84	210	381	579	11	38	88
6	9.0	47	85	209	403	563	10	46	86
平均值(ng/L)	10	44	86	213	402	587	11	43	85
基体浓度（ng/L）	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出
标准样品浓度（ng/L）	10	40	80	200	400	600	10	40	80
标准偏差 S（ng/L）	0.8	2.4	2.4	8.8	19	14.4	0.5	3.2	4.1
相对标准偏差 RSD（%）	8.0	5.5	2.8	4.1	4.7	2.5	4.5	7.4	4.8
加标回收率（%）	100.0	110.0	107.5	106.5	100.5	97.8	110	107.5	106.3
平行样品编号	测试结果(ng/L)								
	标准样品						地表水样品		
	1	2	3	4	5	6	1	2	3
1	9.0	46	79	183	410	589	181	394	589
2	8.0	44	74	225	444	586	186	416	586
3	8.0	47	70	235	411	575	179	402	575
4	8.0	42	67	214	415	585	183	383	585
5	8.0	38	78	216	446	563	199	383	563
6	8.0	38	74	214	466	592	187	403	592
平均值(ng/L)	8.0	43	74	215	432	582	186	397	582
基体浓度（ng/L）	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出
标准样品浓度（ng/L）	10	40	80	200	400	600	200	400	600
标准偏差 S（ng/L）	0.4	3.6	4.2	15.9	21.3	9.9	6.5	11.7	9.9
相对标准偏差 RSD（%）	5.0	8.4	5.7	7.4	4.9	1.7	3.5	2.9	1.7
加标回收率（%）	80.0	107.5	92.5	107.5	108.0	97.0	93.0	99.3	97.0

附表 8　实验室 4 精密度和准确度测试数据

（1）2-MIB									
平行样品编号	测试结果(ng/L)								
	标准样品						地表水样品		
	1	2	3	4	5	6	1	2	3
1	10	37	86	208	402	544	12	40	83
2	10	36	84	212	388	542	12	39	103
3	9.0	35	79	202	371	591	12	39	92
4	8.0	36	77	202	340	560	14	42	85
5	9.0	35	74	194	351	550	12	45	90
6	9.0	41	76	237	374	593	12	41	92
平均值(ng/L)	9.0	37	79	209	371	563	12	41	91
基体浓度（ng/L）	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出
标准样品浓度（ng/L）	10	40	80	200	400	600	10	40	80
标准偏差 S（ng/L）	0.7	2.1	4.3	13.6	20.9	21.1	0.8	2.1	6.4
相对标准偏差 RSD（%）	7.8	5.7	5.4	6.5	5.6	3.7	6.7	5.1	7.0
加标回收率（%）	90.0	92.5	98.8	104.5	92.8	93.8	120.0	102.5	113.8
平行样品编号	测试结果(ng/L)								
	标准样品						地表水样品		
	1	2	3	4	5	6	1	2	3
1	9.0	40	92	207	442	654	180	369	532
2	8.0	39	85	202	432	660	170	337	546
3	10	39	90	201	410	642	163	342	504
4	9.0	42	92	216	409	602	170	362	506
5	9.0	45	85	219	422	653	164	332	483
6	8.0	41	88	245	423	637	162	359	660
平均值(ng/L)	9.0	41	89	215	423	641	168	350	539
基体浓度（ng/L）	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出
标准样品浓度（ng/L）	10	40	80	200	400	600	200	400	600
标准偏差 S（ng/L）	0.7	2.1	2.9	15.0	11.6	19.2	6.2	13.8	58.0
相对标准偏差 RSD（%）	7.8	5.1	3.3	7.0	2.7	3.0	3.7	3.9	10.8
加标回收率（%）	90.0	102.5	111.3	107.5	105.8	106.8	84.0	87.5	89.8

（2）GSM									
平行样品编号	测试结果(ng/L)								
	标准样品						地表水样品		
	1	2	3	4	5	6	1	2	3
1	11	36	86	206	403	585	13	40	88
2	10	35	87	213	389	568	12	43	108
3	10	35	78	197	366	582	13	43	96
4	9.0	36	78	202	369	531	12	45	89
5	10	39	74	191	379	549	10	45	95
6	9.0	43	80	243	385	564	12	44	96
平均值(ng/L)	10	37	81	209	382	563	12	43	95
基体浓度（ng/L）	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出
标准样品浓度（ng/L）	10	40	80	200	400	600	10	40	80
标准偏差 S（ng/L）	0.7	2.9	4.6	16.8	12.5	18.7	1.0	1.7	6.5
相对标准偏差 RSD（%）	7.0	7.8	5.7	8.0	3.3	3.3	8.3	4.0	6.8
加标回收率（%）	100.0	92.5	101.3	104.5	95.5	93.8	120.0	107.5	118.8
平行样品编号	测试结果(ng/L)								
	标准样品						地表水样品		
	1	2	3	4	5	6	1	2	3
1	10	40	96	191	442	626	182	323	542
2	9.0	43	89	187	432	608	173	337	557
3	10	43	95	185	410	592	167	339	528
4	9.0	45	96	203	409	558	171	362	530
5	11	45	91	203	422	613	164	325	503
6	9.0	44	94	224	423	590	163	361	628
平均值(ng/L)	10	43	94	199	423	598	170	341	548
基体浓度（ng/L）	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出
标准样品浓度（ng/L）	10	40	80	200	400	600	200	400	600
标准偏差 S（ng/L）	0.8	1.7	2.6	13.3	11.6	21.6	7.0	17.0	43.0
相对标准偏差 RSD（%）	8.0	4.0	2.8	6.7	2.7	3.6	4.1	5.0	7.8
加标回收率（%）	100.0	107.5	117.5	99.5	105.8	99.7	85.0	85.3	91.3

附表 9　实验室 5 精密度和准确度测试数据

（1）2-MIB									
平行样品编号	测试结果(ng/L)								
	标准样品						地表水样品		
	1	2	3	4	5	6	1	2	3
1	9.0	42	79	189	447	575	36	63	105
2	10	41	80	222	440	609	36	62	93
3	10	42	77	228	434	590	32	63	97
4	11	39	80	226	441	630	35	61	104
5	10	42	77	230	420	562	33	62	100
6	10	38	79	238	409	600	38	63	109
平均值(ng/L)	10	41	79	222	432	594	35	62	101
基体浓度（ng/L）	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	27	27	27
标准样品浓度（ng/L）	10	40	80	200	400	600	10	40	80
标准偏差 S（ng/L）	0.6	1.6	1.3	15.6	13.2	22.2	2.0	0.8	5.3
相对标准偏差 RSD（%）	6.0	3.9	1.6	7.0	3.1	3.7	5.7	1.3	5.2
加标回收率（%）	100.0	102.5	98.8	111.0	108.0	99.0	80.0	87.5	92.5
平行样品编号	测试结果(ng/L)								
	标准样品						地表水样品		
	1	2	3	4	5	6	1	2	3
1	10	46	99	195	394	545	251	431	653
2	10	41	93	202	356	614	280	465	639
3	11	45	98	201	353	541	262	449	553
4	11	45	93	186	384	638	270	371	608
5	10	44	99	202	395	615	287	356	621
6	10	43	88	180	402	618	278	352	642
平均值(ng/L)	10	44	95	194	381	595	271	404	619
基体浓度（ng/L）	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	39	39	39
标准样品浓度（ng/L）	10	40	80	200	400	600	200	400	600
标准偏差 S（ng/L）	0.5	1.6	4.0	8.5	19.3	37.8	12.0	45.8	33.1
相对标准偏差 RSD（%）	5.0	3.6	4.2	4.4	5.1	6.4	4.4	11.3	5.3
加标回收率（%）	100.0	110.0	118.8	97.0	95.3	99.2	116.0	91.3	96.7

（2）GSM									
平行样品编号	测试结果(ng/L)								
	标准样品						地表水样品		
	1	2	3	4	5	6	1	2	3
1	10	42	80	187	396	565	12	43	82
2	10	41	82	211	428	584	11	43	76
3	10	42	77	211	393	625	12	44	80
4	12	39	82	193	405	586	12	42	86
5	11	43	81	210	414	582	12	47	86
6	11	38	81	214	388	581	12	42	85
平均值(ng/L)	11	41	81	204	404	587	12	44	83
基体浓度（ng/L）	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出
标准样品浓度（ng/L）	10	40	80	200	400	600	10	40	80
标准偏差 S（ng/L）	0.8	1.8	1.7	10.4	13.7	18.3	0.4	1.7	3.6
相对标准偏差 RSD（%）	7.3	4.4	2.1	5.1	3.4	3.1	3.3	3.9	4.3
加标回收率（%）	110.0	102.5	101.3	102.0	101.0	97.8	120.0	110.0	103.8
平行样品编号	测试结果(ng/L)								
	标准样品						地表水样品		
	1	2	3	4	5	6	1	2	3
1	10	42	84	188	387	552	216	401	620
2	11	40	84	195	376	612	240	412	608
3	11	43	91	203	366	591	234	434	593
4	11	44	82	187	387	651	243	385	601
5	10	41	89	198	394	621	244	378	616
6	11	42	83	189	391	629	244	388	641
平均值(ng/L)	11	42	86	193	384	609	237	400	613
基体浓度（ng/L）	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出
标准样品浓度（ng/L）	10	40	80	200	400	600	200	400	600
标准偏差 S（ng/L）	0.5	1.3	3.3	5.9	9.6	31.3	9.9	18.9	15.3
相对标准偏差 RSD（%）	4.5	3.1	3.8	3.1	2.5	5.1	4.2	4.7	2.5
加标回收率（%）	110.0	105.0	107.5	96.5	96.0	101.5	118.5	100.0	102.2

附表 10　实验室 6 精密度和准确度测试数据

（1）2-MIB									
平行样品编号	测试结果(ng/L)								
	标准样品						地表水样品		
	1	2	3	4	5	6	1	2	3
1	10	38	73	203	408	566	9	36	76
2	10	38	73	203	388	577	11	37	80
3	11	41	74	204	388	590	12	36	72
4	10	37	80	192	387	580	11	33	68
5	11	35	77	201	397	592	9	36	72
6	10	36	77	190	396	570	12	41	81
平均值(ng/L)	10	38	76	199	394	579	11	37	75
基体浓度（ng/L）	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出
标准样品浓度（ng/L）	10	40	80	200	400	600	10	40	80
标准偏差 S（ng/L）	0.5	1.9	2.6	5.6	7.4	9.5	1.3	2.4	4.6
相对标准偏差 RSD（%）	5.0	5.0	3.4	2.8	1.9	1.6	11.8	6.5	6.1
加标回收率（%）	100.0	95.0	95.0	99.5	98.5	96.5	110.0	92.5	93.8
平行样品编号	测试结果(ng/L)								
	标准样品						地表水样品		
	1	2	3	4	5	6	1	2	3
1	11	33	70	205	397	567	196	370	565
2	10	35	76	194	388	565	208	376	620
3	9.0	33	78	191	383	552	197	386	564
4	9.0	34	70	194	399	557	190	386	586
5	11	37	74	216	386	552	192	377	568
6	9.0	32	72	223	396	559	200	376	562
平均值(ng/L)	10	34	73	204	392	559	197	379	578
基体浓度（ng/L）	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	5.9	5.9	5.9
标准样品浓度（ng/L）	10	40	80	200	400	600	200	400	600
标准偏差 S（ng/L）	0.9	1.6	3.0	12.1	6.1	5.8	5.8	5.8	20.6
相对标准偏差 RSD（%）	9.0	4.7	4.1	5.9	1.6	1.0	2.9	1.5	3.6
加标回收率（%）	100.0	85.0	91.3	102.0	98.0	93.2	95.6	93.3	95.4

（2）GSM									
平行样品编号	测试结果(ng/L)								
	标准样品						地表水样品		
	1	2	3	4	5	6	1	2	3
1	10	41	74	211	404	585	11	38	79
2	11	42	78	202	379	572	11	39	84
3	10	40	78	210	382	583	11	41	73
4	11	41	84	197	392	575	12	33	73
5	11	40	80	201	388	626	9	39	74
6	9.0	40	75	201	411	604	11	35	80
平均值(ng/L)	10	41	78	204	393	591	11	38	77
基体浓度（ng/L）	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出
标准样品浓度（ng/L）	10	40	80	200	400	600	10	40	80
标准偏差 S（ng/L）	0.8	0.8	3.3	5.1	11.5	18.8	0.9	2.7	4.1
相对标准偏差 RSD（%）	8.0	2.0	4.2	2.5	2.9	3.2	8.2	7.1	5.3
加标回收率（%）	100.0	102.5	97.5	102.0	98.3	98.5	110.0	95.0	96.3
平行样品编号	测试结果(ng/L)								
	标准样品						地表水样品		
	1	2	3	4	5	6	1	2	3
1	11	39	80	213	416	579	212	372	558
2	12	37	81	195	396	565	214	359	578
3	10	39	85	195	392	562	201	368	596
4	10	37	82	203	396	557	191	364	567
5	11	38	80	226	396	560	195	375	547
6	10	38	81	220	390	569	191	366	561
平均值(ng/L)	11	38	82	209	398	565	201	367	568
基体浓度（ng/L）	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	11	4.9	4.9
标准样品浓度（ng/L）	10	40	80	200	400	600	200	400	600
标准偏差 S（ng/L）	0.8	0.8	1.7	11.9	8.5	7.2	9.4	5.2	15.7
相对标准偏差 RSD（%）	7.3	2.1	2.1	5.7	2.1	1.3	4.7	1.4	2.8
加标回收率（%）	110.0	95.0	102.5	104.5	99.5	94.2	95.0	90.5	93.9

A.2　方法验证数据汇总

A.2.1　方法检出限、测定下限数据汇总

当样品量为10 mL时，2-MIB的检出限为1.9 ng/L，测定下限为7.6 ng/L；GSM的检出限为1.9 ng/L，测定下限为7.6 ng/L。

A.2.2 精密度和准确度测定数据汇总

精密度和准确度数据汇总见附表11～表14。

附表 11 实验室间精密度测试数据汇总（2-MIB）（下表中地表水加标值已扣除本底值）

实验室编号	标准样品 1				标准样品 2				标准样品 3			
	$\bar{x}$	S	RSD	P%	$\bar{x}$	S	RSD	P%	$\bar{x}$	S	RSD	P%
1	12	0.7	5.8	120.0	43	2.9	6.7	107.5	86	3.7	4.3	107.5
2	10	0.6	6.0	100.0	38	2.6	6.8	95.0	80	4.6	5.8	100.0
3	9.0	0.6	6.7	90.0	45	1.4	3.1	112.5	78	2.4	3.1	97.5
4	9.0	0.7	7.8	90.0	37	2.1	5.7	92.5	79	4.3	5.4	98.8
5	10	0.6	6.0	100.0	41	1.6	3.9	102.5	79	1.3	1.6	98.8
6	10	0.5	5.0	100.0	38	1.9	5.0	95.0	76	2.6	3.4	95.0
$\bar{x}$	10				40				80			
S	1.1				3.2				3.4			
RSD’(%)	11.0				8.0				4.3			
r	1.8				6.2				9.7			
R	3.6				10.8				13.2			
P%	100.0				100.8				99.6			
Sp	11.0				8.0				4.2			
P%±2Sp	100.0±22.0				100.8±16.0				99.6±8.4			
实验室编号	标准样品 4				标准样品 5				标准样品 6			
	$\bar{x}$	S	RSD	P%	$\bar{x}$	S	RSD	P%	$\bar{x}$	S	RSD	P%
1	182	15.9	8.7	91.0	375	26.2	7.0	93.8	608	24.1	4.0	101.3
2	185	8.1	4.4	92.5	375	21.4	5.7	93.8	610	25.1	4.1	101.7
3	184	8.5	4.6	92.0	397	11.7	2.9	99.3	582	9.9	1.7	97.0
4	209	13.6	6.5	104.5	371	20.9	5.6	92.8	563	21.1	3.7	93.8
5	222	15.6	7.0	111.0	432	13.2	3.1	108.0	594	22.2	3.7	99.0
6	199	5.6	2.8	99.5	394	7.4	1.9	98.5	579	9.5	1.6	96.5
$\bar{x}$	197				391				589			
S	16.2				23				18.2			
RSD’(%)	8.2				5.9				3.1			
r	34.3				51.9				56.8			
R	56.2				81.4				73.7			
P%	98.4				97.7				98.2			
Sp	8.1				5.7				3.0			
P%±2Sp	98.4±16.2				97.7±11.4				98.2±6.0			

实验室编号	地表水加标 1				地表水加标 2				地表水加标 3			
	$\bar{x}$	S	RSD	P%	$\bar{x}$	S	RSD	P%	$\bar{x}$	S	RSD	P%
1	12	1.0	8.3	120.0	45	1.9	4.2	112.5	84	3.9	4.6	105.0
2	11	0.7	3.9	109.0	37	2.7	6.1	92.0	67	5.3	7.2	84.0
3	11	1.0	5.9	109.0	41	2.9	6.2	102.3	85	4.6	5.1	106.1
4	12	0.8	6.7	120.0	41	2.1	5.1	102.5	91	6.4	7.0	113.8
5	8.0	2.0	5.7	80.0	35	0.8	1.3	87.5	74	5.3	5.2	92.5
6	11	1.3	11.8	110.0	37	2.4	6.5	92.5	75	4.6	6.1	93.8
$\bar{x}$	11				39				79			
S	1.5				3.7				8.8			
RSD’(%)	13.6				9.5				11.1			
r	3.5				6.5				14.6			
R	5.3				12.1				28.7			
P%	108.0				98.2				99.2			
Sp	14.7				9.2				10.9			
P%±2Sp	108.0±29.4				98.2±18.4				99.2±21.8			
实验室编号	地表水加标 4				地表水加标 5				地表水加标 6			
	$\bar{x}$	S	RSD	P%	$\bar{x}$	S	RSD	P%	$\bar{x}$	S	RSD	P%
1	224	8.8	3.9	112.0	454	22.8	5.0	113.5	638	15.8	2.5	106.3
2	158	5.7	3.6	79.0	323	12.4	3.8	80.8	470	39.3	8.4	78.3
3	180	10.0	5.2	90.0	378	9.6	2.5	94.5	585	38.2	6.4	97.5
4	168	6.2	3.7	84.0	350	13.8	3.9	87.5	539	58.0	10.8	89.8
5	232	12.0	4.4	116.0	365	45.8	11.3	91.3	580	33.1	5.3	96.7
6	191	5.8	2.9	95.6	373	5.8	1.5	93.3	572	20.6	3.6	95.4
$\bar{x}$	192				374				564			
S	30.0				44.0				56.0			
RSD’(%)	15.6				11.8				9.9			
r	24.3				65.3				106.1			
R	89.2				140.0				188.2			
P%	96.1				93.5				94.0			
Sp	15.0				11.0				9.3			
P%±2Sp	96.1±30.0				93.5±22.0				94.0±18.6			

实验室编号	出厂水加标 1				出厂水加标 2				出厂水加标 3			
	$\bar{x}$	S	RSD	P%	$\bar{x}$	S	RSD	P%	$\bar{x}$	S	RSD	P%
1	14	0.8	5.7	140.0	48	2.7	5.6	120.0	88	3.3	3.8	110
2	11	0.8	7.3	110.0	40	2.9	7.3	100.0	70	2.5	3.6	87.5
3	9.0	1.1	12.2	90.0	41	2.9	7.1	102.5	76	3.4	4.5	95.0
4	9.0	0.7	7.8	90.0	41	2.1	5.1	102.5	89	2.9	3.3	111.3
5	10	0.5	5.0	100.0	44	1.6	3.6	110.0	95	4.0	4.2	118.8
6	10	0.9	9.0	100.0	34	1.6	4.7	85.0	73	3.0	4.1	91.3
$\bar{x}$	11				41				82			
S	1.9				4.6				10.1			
RSD’(%)	17.3				11.2				12.3			
r	2.4				6.8				9.3			
R	5.8				14.7				30.4			
P%	105.0				103.3				102.3			
Sp	18.7				11.6				12.7			
P%±2Sp	105.0±37.4				103.3±23.2				102.3±25.4			
实验室编号	出厂水加标 4				出厂水加标 5				出厂水加标 6			
	$\bar{x}$	S	RSD	P%	$\bar{x}$	S	RSD	P%	$\bar{x}$	S	RSD	P%
1	218	15.4	7.1	109.0	390	24.4	6.3	97.5	623	25.5	4.1	103.8
2	175	14.2	8.1	87.5	353	16.4	4.6	88.3	544	17.5	3.2	90.7
3	211	18.2	8.6	105.5	418	23.1	5.5	104.5	609	48.2	7.9	101.5
4	215	15.0	7.0	107.5	423	11.6	2.7	105.8	641	19.2	3.0	106.8
5	194	8.5	4.4	97.0	381	19.3	5.1	95.3	595	37.8	6.4	99.2
6	204	12.1	5.9	102.0	392	6.1	1.6	98.0	559	5.8	1.0	93.2
$\bar{x}$	203				393				595			
S	16.1				25.6				37.4			
RSD’(%)	7.9				6.5				6.3			
r	41.0				51.8				84.1			
R	59.6				87.6				132.2			
P%	101.4				98.2				99.2			
Sp	8.1				6.4				6.2			
P%±2Sp	101.4±16.2				98.2±12.8				99.2±12.4			

附表 12　实验室间精密度测试数据汇总（GSM）（下表中地表水加标值已扣除本底值）

实验室编号	标准样品 1				标准样品 2				标准样品 3			
	$\bar{x}$	S	RSD	P%	$\bar{x}$	S	RSD	P%	$\bar{x}$	S	RSD	P%
1	10	1.0	10.0	100.0	41	4.9	12.0	102.5	84	3.8	4.5	105.0
2	10	1.0	10.0	100.0	36	3.1	8.6	90.0	77	5.0	6.5	96.3
3	10	0.8	8.0	100.0	44	2.4	5.5	110.0	86	2.4	2.8	107.5
4	10	0.7	7.0	100.0	37	2.9	7.8	92.5	81	4.6	5.7	101.3
5	11	0.8	7.3	110.0	41	1.8	4.4	102.5	81	1.7	2.1	101.3
6	10	0.8	8.0	100.0	41	0.8	2.0	102.5	78	3.3	4.2	97.5
$\bar{x}$	10				40				81			
S	0.4				3.0				3.4			
RSD’(%)	4.0				7.5				4.2			
r	2.5				8.5				10.5			
R	2.5				11.5				13.8			
P%	101.7				100.0				101.5			
Sp	4.1				7.4				4.3			
P%±2Sp	101.7±8.2				100.0±14.8				101.5±8.6			
实验室编号	标准样品 4				标准样品 5				标准样品 6			
	$\bar{x}$	S	RSD	P%	$\bar{x}$	S	RSD	P%	$\bar{x}$	S	RSD	P%
1	183	22.5	12.3	91.5	385	32.9	8.5	96.3	654	29.6	4.5	109.0
2	173	10.3	6.0	86.5	349	32.0	9.2	87.3	572	37.2	6.5	95.3
3	213	8.8	4.1	106.5	402	19.0	4.7	100.5	587	14.4	2.5	97.8
4	209	16.8	8.0	104.5	382	12.5	3.3	95.5	563	18.7	3.3	93.8
5	204	10.4	5.1	102.0	404	13.7	3.4	101.0	587	18.3	3.1	97.8
6	204	5.1	2.5	102.0	393	11.5	2.9	98.3	591	18.8	3.2	98.5
$\bar{x}$	198				386				592			
S	15.9				20.1				32.0			
RSD’(%)	8.0				5.2				5.4			
r	39.1				63.8				69.6			
R	58.1				82.1				112.1			
P%	98.8				96.5				98.7			
Sp	8.0				5.0				5.4			
P%±2Sp	98.8±16.0				96.5±10.0				98.7±10.8			

实验室编号	地表水加标 1				地表水加标 2				地表水加标 3			
	$\bar{x}$	S	RSD	P%	$\bar{x}$	S	RSD	P%	$\bar{x}$	S	RSD	P%
1	11	0.5	4.5	110.0	40	2.4	6.0	100.0	78	5.6	7.2	97.5
2	10	0.7	7.0	100.0	35	2.8	8.0	87.5	68	4.5	6.6	85.0
3	11	0.5	4.5	110.0	43	3.2	7.4	107.5	85	4.1	4.8	106.3
4	12	1.0	8.3	120.0	43	1.7	4.0	107.5	95	6.5	6.8	118.8
5	12	0.4	3.3	120.0	44	1.7	3.9	110.0	83	3.6	4.3	103.8
6	11	0.9	8.2	110.0	38	2.7	7.1	95.0	77	4.1	5.3	96.3
$\bar{x}$	11				41				81			
S	0.8				3.5				9.1			
RSD’(%)	7.3				8.5				11.2			
r	2.0				7.1				13.9			
R	2.8				12.0				29.0			
P%	111.7				101.3				101.3			
Sp	7.5				8.8				11.3			
P%±2Sp	111.7±15.0				101.3±17.6				101.3±22.6			
实验室编号	地表水加标 4				地表水加标 5				地表水加标 6			
	$\bar{x}$	S	RSD	P%	$\bar{x}$	S	RSD	P%	$\bar{x}$	S	RSD	P%
1	224	8.8	3.9	112.0	454	22.8	5.0	113.5	638	15.8	2.5	106.3
2	168	4.4	2.6	84.0	300	17.1	5.7	75.0	435	46.4	10.7	72.5
3	186	6.5	3.5	93.0	397	11.7	2.9	99.3	582	9.9	1.7	97.0
4	170	6.4	3.8	85.0	341	15.5	4.5	85.3	548	39.3	7.2	91.3
5	237	9.9	4.2	118.5	400	18.9	4.7	100.0	613	15.3	2.5	102.2
6	201	9.4	4.7	95.0	367	5.2	1.4	90.5	568	15.7	2.8	93.9
$\bar{x}$	198				377				564			
S	28.4				53.3				70.9			
RSD’(%)	14.3				14.1				12.6			
r	22.5				46.6				79.1			
R	84.3				159.2				216.5			
P%	97.9				93.9				93.9			
Sp	14.2				13.4				11.8			
P%±2Sp	97.9±28.4				93.9±26.8				93.9±23.6			

实验室编号	出厂水加标 1				出厂水加标 2				出厂水加标 3			
	$\bar{x}$	S	RSD	P%	$\bar{x}$	S	RSD	P%	$\bar{x}$	S	RSD	P%
1	11	1.0	9.1	110.0	45	3.3	7.3	112.5	84	6.1	7.3	105.0
2	10	0.8	8.0	100.0	38	2.1	5.5	95.0	67	3.6	5.4	83.8
3	8.0	0.4	5.0	80.0	43	3.6	8.4	107.5	74	4.2	5.7	92.5
4	10	0.8	8.0	100.0	43	1.7	4.0	107.5	94	2.6	2.8	117.5
5	11	0.5	4.5	110.0	42	1.3	3.1	105.0	86	3.3	3.8	107.5
6	11	0.8	7.3	110.0	38	0.8	2.1	95.0	82	1.7	2.1	102.5
$\bar{x}$	10				42				81			
S	1.2				2.9				9.5			
RSD’(%)	12.0				6.9				11.7			
r	2.1				6.8				11.1			
R	3.9				10.4				29.1			
P%	101.7				103.8				101.5			
Sp	11.7				7.2				11.8			
P%±2Sp	101.7±23.4				103.8±14.4				101.5±23.6			
实验室编号	出厂水加标 4				出厂水加标 5				出厂水加标 6			
	$\bar{x}$	S	RSD	P%	$\bar{x}$	S	RSD	P%	$\bar{x}$	S	RSD	P%
1	223	26.1	11.7	111.5	387	31.3	8.1	96.8	643	56.9	8.8	107.2
2	155	15.8	10.2	77.5	337	24.9	7.4	84.3	522	25.3	4.8	87.0
3	215	15.9	7.4	107.5	432	21.3	4.9	108.0	582	9.9	1.7	97.0
4	199	13.3	6.7	99.5	423	11.6	2.7	105.8	598	21.6	3.6	99.7
5	193	5.9	3.1	96.5	384	9.6	2.5	96.0	609	31.3	5.1	101.5
6	209	11.9	5.7	104.5	398	8.5	2.1	99.5	565	7.2	1.3	94.2
$\bar{x}$	199				394				587			
S	24.1				33.8				41.2			
RSD’(%)	12.1				8.6				7.0			
r	46.1				57.0				87.0			
R	81.2				110.3				142.7			
P%	99.5				98.4				97.8			
Sp	12.0				8.4				6.9			
P%±2Sp	99.5±24.0				98.4±16.8				97.8±13.8			

附表 13　实验室间准确度测试数据汇总（GSM）

实验室编号	标准样品 1		标准样品 2		标准样品 3		标准样品 4		标准样品 5		标准样品 6	
	$\bar{X}_i$	RE_i (%)	$\bar{X}_i$	RE_i (%)	$\bar{X}_i$	RE_i (%)	$\bar{X}_i$	RE_i (%)	$\bar{X}_i$	RE_i (%)	$\bar{X}_i$	RE_i (%)
1	10	0.0	41	2.5	84	5.0	183	8.5	385	3.8	654	9.0
2	10	0.0	36	10.0	77	3.8	173	13.5	349	12.8	572	4.7
3	10	0.0	44	10.0	86	7.5	213	6.5	402	0.5	587	2.2
4	10	0.0	37	7.5	81	1.3	209	4.5	382	4.5	563	6.2
5	11	10.0	41	2.5	81	1.3	204	2.0	404	1.0	587	2.2
6	10	0.0	41	2.5	78	2.5	204	2.0	393	1.8	591	1.5
$\overline{RE}$ (%)	1.7		5.8		3.5		6.2		4.0		4.3	
$S_{\overline{RE}}$ (%)	4.1		3.8		2.4		4.4		4.5		2.9	

附表 13　实验室间准确度测试数据汇总（2-MIB）

实验室编号	标准样品 1		标准样品 2		标准样品 3		标准样品 4		标准样品 5		标准样品 6	
	$\bar{X}_i$	RE_i (%)	$\bar{X}_i$	RE_i (%)	$\bar{X}_i$	RE_i (%)	$\bar{X}_i$	RE_i (%)	$\bar{X}_i$	RE_i (%)	$\bar{X}_i$	RE_i (%)
1	12	20.0	43	7.5	86	7.5	182	9.0	375	6.3	608	1.3
2	10	0.0	38	5.0	80	0.0	185	7.5	375	6.3	610	1.7
3	9	10.0	45	12.5	78	2.5	184	8.0	397	0.8	582	3.0
4	9	10.0	37	7.5	79	1.3	209	4.5	371	7.3	563	6.2
5	10	0.0	41	2.5	79	1.3	222	11.0	432	8.0	594	1.0
6	10	0.0	38	5.0	76	5.0	199	0.5	394	1.5	579	3.5
$\overline{RE}$ (%)	6.7		6.7		2.9		6.8		5.0		2.8	
$S_{\overline{RE}}$ (%)	8.2		3.4		2.8		3.7		3.1		1.9	

A.3　方法验证结论

A.3.1　检出限

6家实验室验证结果表明，当取样量为10 mL，2-MIB的检出限为1.9 ng/L，测定下限为7.6 ng/L；GSM的检出限为1.9 ng/L，测定下限为7.6 ng/L，低于生活饮用水标准GB 5749—2006限值10 ng/L，方法的各项特性指标能达到预期要求。

A.3.2　精密度

6家实验室分别对土臭素浓度为10 ng/L、40 ng/L、80 ng/L、200 ng/L、400 ng/L、600 ng/L的标准物质进行了测定，实验室内相对标准偏差范围分别为：7.0%～10.0%、2.0%～12.0%、2.1%～6.5%、2.5%～12.3%、2.9%～9.2%、2.5%～6.5%；实验室间相对标准偏差分别为：4.0%、7.5%、4.2%、8.0%、5.2%、5.4%。

6家实验室分别对2-甲基异莰醇浓度为10 ng/L、40 ng/L、80 ng/L、200 ng/L、400 ng/L、600ng/L的标准物质进行了测定，实验室内相对标准偏差范围分别为：5.0%～7.8%、3.1%～6.8%、1.6%～5.8%、2.8%～8.7%、1.9%～7.0%、1.6%～4.1%；实验室间相对标准偏差分别为：11.0%、8.0%、4.3%、8.2%、5.9%、3.1%。

A.3.3 准确度

A.3.3.1 6家实验室分别对纯水样品进行了土臭素加标测定，加标浓度分别为10 ng/L、40 ng/L、80 ng/L、200 ng/L、400 ng/L、600 ng/L，加标回收率分别为100.0%～110.0%、90.0%～110.0%、96.3%～107.5%、86.5%～106.5%、87.3%～101.0%、93.8%～109.0%；加标回收率最终值：(101.7±8.2)%、(100.0±14.8)%、(101.5±8.6)%、(98.8±16.0)%、(96.5±10.0)%、(98.7±10.8)%。

A.3.3.2 6家实验室分别对地表水样品进行了土臭素加标测定，加标浓度分别为10 ng/L、40 ng/L、80 ng/L、200 ng/L、400 ng/L、600 ng/L，加标回收率分别为100.0%～120.0%、87.5%～110.0%、85.0%～118.8%、84.0%～118.5%、75.0%～113.5%、72.5%～106.3%；加标回收率最终值：(111.7±15.0)%、(101.3±17.6)%、(101.3±22.6)%、(97.9±28.4)%、(93.9±26.8)%、(93.9±23.6)%。

A.3.3.3 6家实验室分别对出厂水样品进行了土臭素加标测定，加标浓度分别为10 ng/L、40 ng/L、80 ng/L、200 ng/L、400 ng/L、600 ng/L，加标回收率分别为80.0%～110.0%、95.0%～112.5%、83.8%～117.5%、77.5%～111.5%、84.3%～108.0%、87.0%～107.2%；加标回收率最终值：(101.7±23.4)%、(103.8±14.4)%、(101.5±23.6)%、(99.5±24.0)%、(98.4±16.8)%、(97.8±13.8)%。

A.3.3.4 6家实验室分别对纯水样品进行了2-甲基异莰醇加标测定，加标浓度分别为10 ng/L、40 ng/L、80 ng/L、200 ng/L、400 ng/L、600 ng/L，加标回收率分别为90.0%～120.0%、92.5%～107.5%、95.0%～107.5%、92.0%～111.0%、92.8%～108.0%、93.8%～101.7%；加标回收率最终值：(100.0±22.0)%、(100.8±16.0)%、(99.6±8.4)%、(98.4±16.2)%、(97.7±11.4)%、(98.2±6.0)%。

A.3.3.5 6家实验室分别对地表水样品进行了2-甲基异莰醇加标测定，加标浓度分别为10 ng/L、40 ng/L、80 ng/L、200 ng/L、400 ng/L、600 ng/L，加标回收率分别为80.0%～120.0%、87.5%～112.5%、84.0%～113.8%、79.0%～116.0%、80.8%～113.5%、78.3%～106.3%；加标回收率最终值：(108.0±29.4)%、(98.2±18.4)%、(99.2±21.8)%、(96.1±30.0)%、(93.5±22.0)%、(94.0±18.6)%。

A.3.3.6 6家实验室分别对出厂水样品进行了2-甲基异莰醇加标测定，加标浓度分别为10 ng/L、40 ng/L、80 ng/L、200 ng/L、400 ng/L、600 ng/L，加标回收率分别为90.0%～140.0%、85.0%～120.0%、87.5%～118.8%、87.5%～109.0%、88.3%～105.8%、90.7%～106.8%；加标回收率最终值：(105.0±37.4)%、(103.3±23.2)%、(102.3±25.4)%、(101.4±16.2)%、(98.2±12.8)%、(99.2±12.4)%。