《水质 偏二甲肼的测定 高效液相色谱法》
编制说明

标 准 名 称：水质 偏二甲肼的测定 高效液相色谱法

制、修订类型：制定

主要起草单位：青海省生态环境监测中心

归 口 单 位：青海省生态环境厅

起草时间：2022 年 6 月---2024 年 2 月

目次

《水质 偏二甲肼的测定 高效液相色谱法》编制说明 I
一、 工作简况 1
1 任务来源 1
2 起草单位 1
3 主要起草人 1
二、 制定标准的必要性和意义 2
1 偏二甲肼的环境危害 2
2 相关环保标准和环保工作的需要 3
三、 主要起草过程 4
1 成立标准编制组 4
2 查询国内外相关标准和文献资料 5
3 研究建立标准方法，进行标准方法论证实验 8
4 方法验证和意见征求工作 9
5 标准制定的技术路线 9
四、 制定标准的原则和依据，与现行法律、法规、标准的关系 10
1 标准制订的基本原则和依据 10
2 标准与现行法律、法规和标准的关系 11
五、主要条款的说明 12
1 范围 12
2 规范性引用文件 12
3 干扰和消除 12
4 方法原理 12
5 试剂和材料 14
6 仪器和设备 15
7 样品 15
8 实验条件的确定 17
9 分析步骤 20
10 结果计算与表示 24
11 方法检出限和测定下限 25
12 方法的精密度和正确度 27
13 质量保证和质量控制 28
14 本方法与分光光度法的比对结果 29
15 废物处置 30
六、重大意见分歧的处理依据和结果 30
七、贯彻实施标准的要求、措施等建议 32
附件：方法验证 36
方法验证报告 36

一、 工作简况

1 任务来源

2022 年 5 月，根据《生态环境标准管理办法（部令第 17 号）》，青海省生态环境监测中心向青海省生态环境厅提交《水质 偏二甲肼的测定 高效液相色谱法》地方标准立项申请，经青海省生态环境厅组织的专家审查会审查通过后，青海省生态环境厅下达了《关于印发青海省 2022 年地方标准制修订项目计划的通知》（青生办〔2022〕34 号），批准《水质 偏二甲肼的测定 高效液相色谱法》地方标准的制定。

2 起草单位

青海省生态环境监测中心

3 主要起草人

姓 名	性别	职务/职称	工作单位	任务分工
窦筱艳	女	正高级工程师	青海省生态环境监测中心	项目负责人
李红红	女	工程师	青海省生态环境监测中心	资料收集、实验分析、数据处理、报告编制
高海鹏	女	高级工程师	青海省生态环境监测中心	资料收集、实验分析、数据处理、报告编制
柳春辉	男	工程师	青海省生态环境监测中心	资料收集、实验分析、数据处理、报告编制
邓玉兰	女	助理工程师	青海省生态环境监测中心	实验分析、数据处理、报告编制
陈周杰	女	助理工程师	青海省生态环境监测中心	实验分析、数据处理、报告编制

钟丹丹	女	工程师	青海省生态环境监测中心	实验分析、数据处理
王雅雯	女	工程师	青海省生态环境监测中心	实验分析、数据处理
姜虹	女	工程师	青海省生态环境监测中心	实验分析、数据处理
陈珂	女	工程师	青海省生态环境监测中心	报告编制
艾雪	女	工程师	青海省生态环境监测中心	报告编制
吕晨瑶	女	工程师	青海省生态环境监测中心	报告编制
孙文	男	工程师	青海省生态环境监测中心	报告编制

二、制定标准的必要性和意义

1 偏二甲肼的环境危害

偏二甲肼具有比冲大、热值高等特点，与液氧等组成双组元液体火箭推进剂，已成功地用于多种型号导弹、运载火箭以及人造卫星等航天飞行器。

偏二甲肼的化学结构式如图 1 所示，其具有还原性极强的肼基团，熔点为-57℃，沸点为 63℃，25℃下的饱和蒸汽压为 103 mmHg。偏二甲肼纯品为无色液体，易溶于水。肼类燃料对环境的污染涉及面比较广，不仅有生产制造过程中的污染，而且还有运输、转注、贮存环节的污染，同时还有加注、发射过程的污染。偏二甲肼属于中等毒性化合物，能经呼吸道、皮肤和消化道吸收引起中毒，有潜在的致癌性和可能的致突变性，可对人体的中枢神经系统、肝脏、肾脏等造成伤害。高浓度的偏二甲肼对呼吸道

有刺激作用，人吸入高浓度的偏二甲肼，可引起咽喉疼痛、咳嗽、胸部紧迫、呼吸困难，重者出现喉炎、肺水肿。

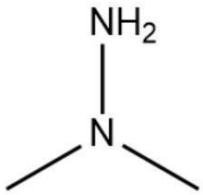

图 1. 偏二甲肼化学结构式

2 相关环保标准和环保工作的需要

中华人民共和国国家标准《航天推进剂水污染物排放标准》（GB 14374-93）中规定偏二甲肼最高允许排放浓度为 0.5 mg/L。

2.1 先行分析方法的不适用性分析

现行国家标准《水质 偏二甲肼的测定 氨基亚铁氰化钠分光光度法》（GB/T14376-93）中规定了测定水中偏二甲肼的氨基亚铁氰化钠分光光度法。该方法制定后近 30 年未对其进行修订，在实际分析的过程中发现其存在诸多问题，满足不了现阶段生态环境监测工作的需求。其不适用性主要有以下几点:

1. 方法的前处理过程较为繁琐，如水样浑浊，需过滤；水样浓度低，需浓缩。

2. 因偏二甲肼为航天推进剂水污染物的特定项目，在全国的企业较少，市场需求较小，使用的试剂中氨基亚铁氰化钠依赖进口，在近几年的分析过程中发现，其购买的周期较长，影响测定

的效率。

3. 该项目分析过程的繁琐，导致出数据的时间相对滞后，会对分析效率造成一定的影响。

2.2 本分析方法的优势

本方法参考《固定污染源废气 肼、甲肼、偏二甲肼的测定 高效液相色谱法（试行）》，以甲醛作为衍生试剂，反应生成的腙类化合物具有较强的紫外吸收，利用高效液相色谱紫外检测器进行测定。该衍生反应条件温和，在室温下 5min 即可反应完全。甲醛分子结构相对简单，不存在较大基团，不存在干扰而且在含水流动相中具有较好的溶解度，不会在柱内结晶，可取水样直接进样，大大缩短了分析时间。

本方法所采用的分析测试技术，非常适应当前我省环境监测工作开展的需要，液相色谱发展已有多年历史，应用普及，也利于该方法的推广使用。

三、主要起草过程

1 成立标准编制组

2022 年 6 月，青海省生态环境监测中心接到青海省生态环境厅下达的青生办〔2022〕34 号《关于印发青海省 2022 年地方标准制修订项目计划的通知》的任务后，成立了由技术负责人任组长，由相关监测分析人员组成的标准编制小组。

2 查询国内外相关标准和文献资料

2022 年 6 月～8 月，编制小组在已有工作的基础上，迅速开展相关标准和资料的调查工作，查阅了大量国内外相关文献和环境质量标准及方法标准。在广泛、认真调研相关资料的基础上，结合实际工作，制定了《水质 偏二甲肼的测定 高效液相色谱法》标准工作方案。

2.1 国外相关分析方法研究

国外对三肼类化合物的标准测定方法主要是美国 NIOSH 方法和 ASTM 方法。美国国家工业安全与健康研究（NIOSH）建议的三肼类化合物分析方法为分光光度法，其中 NIOSH method 3503、3510 和 3515 分别规定了肼、甲肼、偏二甲肼的分光光度法。美国 EPA 无相关标准分析方法。美国 ASTMD1385-07 方法与 NIOSH 相同。

NIOSH method 3503 规定了用于测定环境空气中肼的对二甲氨基苯甲醛分光光度法。用 15 mL 0.1 M 的盐酸溶剂吸收空气中的肼，采样器流速为 0.2 L/min～1.0 L/min，采样体积为 7 L～100 L。采完样的溶剂转移至玻璃瓶中盖上盖子带回实验室。溶液加入氢氧化钠调节至中性或碱性，然后加入 10 mL 0.168 M 的对二甲氨基苯甲醛，反应 30 min。反应溶液用冰醋酸溶液稀释定容后进入分光光度法检测。在采样体积为 91 L 时该方法检出限可达 0.59 mg/m^3～3.4 mg/m^3。

NIOSH method 3510 规定了用于环境空气中甲肼测定的磷钼

酸分光光度法。用 15 mL0.1 M 的盐酸溶剂吸收空气中的甲肼，采样器流速为 0.5 L/min～1.5 L/min，采样体积为 3 L～20 L。采完样的溶剂转移至玻璃瓶中盖上盖子带回实验室。溶液加入 7.5 mL 的磷钼酸，然后用 0.1 M 的盐酸溶剂定容至 25 mL。转移到一个大试管中，在 87℃情况下恒温 50 min，用自来水冷却之后待测。在采样体积为 20 L 时该方法检出限可达 0.17 mg/m^3～0.78 mg/m^3。

NIOSH method 3515 规定了用于环境空气中偏二甲肼测定的磷钼酸分光光度法。用 15 mL 0.1M 的盐酸溶剂吸收空气中的偏二甲肼，采样器流速为 0.2 L/min～1.0 L/min，采样体积为 2 L～100L。采完样的溶剂转移至玻璃瓶中盖上盖子带回实验室。溶液加入 10 mL 的磷钼酸，然后用 0.1 M 的盐酸溶剂定容至 50 mL。转移到一个大试管中，在 95℃情况下恒温 60 min，用自来水冷却之后待测。在采样体积为 91 L 时该方法检出限可达 0.506 mg/m^3～2.22 mg/m^3。

这三个标准方法无法区分肼类，在实际应用中各种肼类互相形成干扰。同时由于采用分光光度法，该方法同时受到亚锡离子、亚铁离子、锌、二氧化硫、硫化氢的正干扰，受到氧气等氧化性物质的负干扰。

2.2 国内相关分析方法研究

卫生部标准 GBZ/T 160.71-2004《工作场所空气有毒污染物测定肼类化合物》中规定了三种测定空气中三肼类物质的方法:

（1）肼、甲肼、偏二甲肼溶剂解吸—气相色谱法。该方法用酸性硅胶管采集空气中的三肼类物质，用硫酸溶液解吸，测定肼和偏二甲肼采用糠醛/乙酸钠溶剂衍生，反应 1 h 之后，再用乙酸乙酯萃取 1 min 进入气相色谱—氢火焰检测器检测；测定甲肼用 2，4-戊二酮衍生，反应 1 h 之后再用乙酸乙酯萃取 30 min 进入气相色谱—氢火焰检测器检测。以采集 15 L 空气样品计，肼、甲肼、偏二甲肼的方法检出限分别为 0.007 mg/m^3、0.001 mg/m^3、0.13 mg/m^3。该方法的缺陷在于无法同时检测三种肼类，需要分开衍生化。（2）肼和甲肼的对二甲氨基苯甲醛分光光度法。该方法用酸性硅胶管采集空气中的肼和甲肼，用硫酸溶液解吸，与对二甲氨基苯甲醛反应生成黄色的连氮化合物，用分光光度计进行检测。以采集 15 L 空气样品计，肼和甲肼的方法检出限分别为 0.05 mg/m^{3}和 0.06 mg/m^3。该方法的缺陷在于肼和甲肼共存时该方法不能分别测定，另外氯和偏二甲肼也对方法产生干扰。（3）偏二甲肼的氨基亚铁氰化钠分光光度法。该方法用酸性硅胶管采集空气的偏二甲肼，用硫酸溶液解吸，与氨基亚铁氰化钠反应生成红色络合物，用分光光度计进行检测。以采集 15 L 空气样品计，偏二甲肼的方法检出限为 0.12 mg/m^3。该方法的缺陷在于只能检测偏二甲肼，同时该方法无法消除其他肼类物质的干扰。

《水质 偏二甲肼的测定 氨基亚铁氰化钠分光光度法》（GB/T 14376-93）微量的偏二甲基肼与氨基亚铁氰化钠在弱酸性水溶液中生成红色络合物，在测定范围内，颜色的深度与偏二

甲基肼的含量成正比，用分光光度计在 500 nm 处测定。

本文件参考了西北大学张彦凤等人的研究成果[1]以及生态环境部行业标准《固定污染源废气 肼、甲肼、偏二甲肼的测定 高效液相色谱法（试行）》（征求意见稿）[2]，以甲醛作为衍生试剂同时衍生三种肼类物质，反应生成的腙类化合物有较强的紫外吸收，利用高效液相色谱紫外检测器进行测定。该衍生反应条件温和，在室温下，中性水溶液中反应 5 min 即可反应完全。传统的以水杨醛为衍生剂测定偏二甲肼的方法中，衍生剂的分子结构中皆存在苯环结构，在高效液相色谱紫外检测器上都存在很强的吸收，对样品的测定产生很大干扰，而甲醛分子结构相对简单，不存在较大基团，不存在干扰而且在含水流动相中具有较好的溶解度，不会在柱内析出结晶。衍生反应在水溶液中进行，因此可取溶液直接进样，缩短了分析时间。

3 研究建立标准方法，进行标准方法论证实验

2022 年 8 月～2023 年 2 月，以工作方案为指导，按照《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》（HJ168-2020）的要求开展标准的制定工作，对方法的检出限、精密度、正确度进行大量的分析测定，最终确定了水质偏二甲肼测试的最佳条件，并编写《水质 偏二甲肼的测定 高效液相色谱法》标准草案和征求意见稿。

4 方法验证和意见征求工作

为了确保方法的适用性，编制小组于 2023 年 3 月～2023 年 6 月组织 6 家单位对标准进行方法验证和意见征求工作。通过不同实验室间的方法比对验证和意见征求，对方法进行了优化和完善。在此基础上分析整理和汇总数据，编写完成《水质 偏二甲肼的测定 高效液相色谱法》的方法验证报告，并修订完成《水质 偏二甲肼的测定 高效液相色谱法》的征求意见稿及编制说明。

5 标准制定的技术路线

本文件制订的技术路线见图 2。

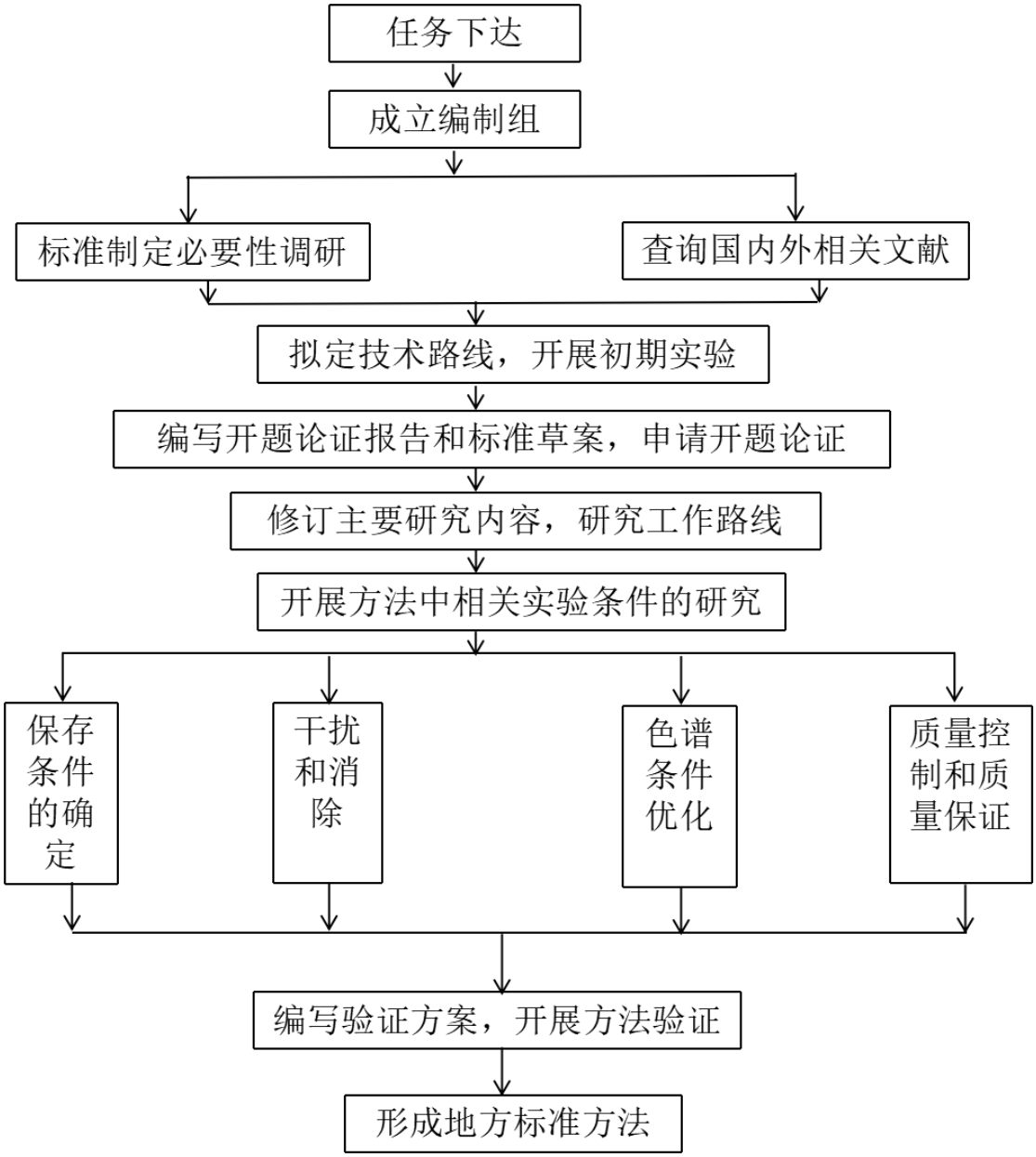

图 2. 技术路线

四、制定标准的原则和依据，与现行法律、法规、标准的关系

1 标准制订的基本原则和依据

本文件编制的基本原则是依据《国家环境保护标准制修订工作管理办法》和《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》（HJ 168-2020）的要求，在参考国内外标准方法和技术研究的同时，

结合我省监测工作实际情况和发展需求，对优选的技术开展研究与验证，确保方法标准的科学性、先进性和可操作性，并满足以下条件:

（1）方法的检出限和测定范围满足相关环保标准的要求。

（2）方法的精密度、正确度满足地表水和工业废水的监测分析要求。

（3）方法切合我省实际情况，为我省环境监测、环境管理、环保产业服务。

2 标准与现行法律、法规和标准的关系

本文件方法的制定符合《中华人民共和国标准化法》、《地方标准管理办法》的规定和要求;

本文件的编写符合《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 和《生态环境标准管理办法》（生态环境部·部令 第 17 号）等相关要求;

本文件的制订符合《标准编写规则》（GB/T20001.4-2020）中（第 4 部分: 试验方法标准）的要求;

本文件按照《环境监测分析方法标准制修订技术导则》（HJ168-2020）的要求进行了方法检出限、测定下限和方法特性指标的测定。

本文件法定计量单位的书写符合《国际单位制及其应用》（GB3100-1993）的规定。

五、主要条款的说明

1 范围

本文件规定了测定水中偏二甲肼的高效液相色谱法。

本文件适用于地表水、工业废水中偏二甲肼的测定（生活污水经过验证可参照）。

当进样体积为 20.0 μL 时，偏二甲肼方法检出限为 0.005 mg/L，测定下限为 0.020 mg/L。

2 规范性引用文件

下列文件中的内容通过文中的规范性引用而构成本文件必不可少的条款。其中，注日期的引用文件，仅该日期对应的版本适用于本文件；不注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本文件。

GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法

HJ 91.1 污水监测技术规范

HJ 91.2 地表水环境质量监测技术规范

HJ 493 水质 样品的保存和管理技术规定

3 干扰和消除

实验过程中发现，水样中含有总氯时，偏二甲肼加入后会被迅速氧化，从而无法测定加标回收率。因此，在做加标回收率实

验时，需先除去总氯。我们用快速消毒检测仪对水样的总氯进行测定，根据测定总氯值的大小，向水样中加入一定量的抗坏血酸，直至完全除去总氯后再做加标回收率实验。此时，加标回收实验结果良好。由表 1 可知，加入抗坏血酸后，地表水的加标回收率会有一定程度的提高，因此，地表水和污水均需测定总氯，加入抗坏血酸后进行测定。

我们选取几个地表水和污水进行游离氯和总氯实验测定，结果见下表 1:

表 1. 地表水和污水的游离氯、总余氯及加标回收率结果

点位名称	游离氯 (mg/L)	总氯 (mg/L)	加入抗坏血酸前的加标回收率(%)	加入抗坏血酸后的加标回收率(%)
地表水 1	<0.02	0.12	82	98
地表水 2	<0.02	0.15	88	102
地表水 3	<0.02	0.14	81	92
污水 1	7.3	>75	0	95.0
污水 2	6.3	>75	0	101

因此规定：总氯对本方法有干扰，如果水样中含有总氯，可加入适量抗坏血酸去除。应先用快速消毒检测仪测定总氯后，再确定抗坏血酸的加入量，直至将总氯完全除去。

4 方法原理

水中的偏二甲肼与甲醛发生衍生化反应，生成腙类化合物，经高效液相色谱分离，紫外或二极管阵列检测器检测。根据保留

时间定性，外标法定量。

5 试剂和材料

5.1 除非另有说明，分析时均使用优级纯试剂。

5.2 实验用水为符合GB/T 6682要求的一级水。

5.3 乙腈（CH_3CN）：色谱纯。

5.4 甲醇（CH_3OH）：色谱纯。

5.5 甲酸（HCOOH）：色谱纯。

5.6 甲醛（HCHO）：w(HCHO)≥37%。

5.7 磷酸二氢钾（KH_2PO_4）。

5.8 氢氧化钾（KOH）。

5.9 抗坏血酸。

5.10 磷酸二氢钾溶液：c=10 mmol/L。

称取0.68 g磷酸二氢钾（5.7），用水溶解并定容至500 mL，混匀。转移至试剂瓶中于4℃下冷藏、避光保存。

5.11 氢氧化钾溶液：c=1.0 mol/L。

称取14.0 g氢氧化钾（5.8），用水溶解并定容至250 mL，混匀。

5.12 磷酸二氢钾缓冲溶液。

量取200 mL的磷酸二氢钾溶液（5.10），用约1.5 mL氢氧化钾溶液（5.11）调节pH值至7.0，混匀之后转移至试剂瓶中于4℃下冷藏、避光保存。

5.13 偏二甲肼盐酸盐（$(CH_3)_2NNH_2 \cdot HCl$）：含量≥98.0%。

5.14 偏二甲肼标准贮备液：ρ=1000 mg/L。称取 0.1608 g 偏二甲肼盐酸盐标准品，用水溶解并定容至 100 mL，混匀。

5.15 偏二甲肼标准使用液：ρ=10 mg/L。

取适量偏二甲肼标准贮备液（5.13）用蒸馏水稀释，使得偏二甲肼浓度为 10.0 μg/ml（参考浓度）。临用现配。

6 仪器和设备

6.1 采样瓶：100 ml 磨口或具聚四氟乙烯内衬垫瓶盖的棕色玻璃瓶。

6.2 高效液相色谱仪：配备紫外或二极管阵列检测器。

6.3 色谱柱：填料为 ODS，粒径 5 μm，柱长 250 mm，内径 4.6 mm 的反相色谱柱，或其他等效色谱柱。

6.4 天平：感量为 0.01 g、0.0001 g。

6.5 微孔滤膜：0.45 μm，无机滤膜。

6.6 容量瓶：100 ml 棕色具塞磨砂口，玻璃材质。

6.7 一般实验室常用仪器和设备。

7 样品

7.1 样品采集与保存

水样充满采样瓶（6.1），在 0～4℃下冷藏、避光保存。

编制组考察了样品的稳定性。地表水和污水原液中加入偏二

甲肼使用液（5.14），配制浓度为 1.0 mg/L 的偏二甲肼标准溶液，避光密封保存至 0～4℃冰箱。每日分析前，向标准溶液中加入 10μL 甲醛，静置 10 min。经液相色谱分析，其结果见表 2 和 3。由表 2 可知，地表水样品放置 5 天时间内，样品加标回收率均可达 80%以上。

由表 3 可知，污水样品放置 7 天时间内，样品加标回收率均可达 80%以上，为与地表水保持一致，确定样品保存时间为 5 天。

表 2. 地表水中偏二甲肼加标回收率随时间的变化

保存天数（天）	偏二甲肼浓度（mg/L）	加标回收率（%）
1	0.823	82.3
3	0.863	86.3
5	0.806	80.6
7	0.783	78.3
9	0.770	77.0
11	0.774	77.4
18	0.722	72.2

表 3. 污水中偏二甲肼加标回收率随时间的变化

保存天数（天）	偏二甲肼浓度（mg/L）	加标回收率（%）
1	1.07	107
3	0.901	90.1
5	0.828	82.8
7	0.804	80.4

9	0.785	78.5
11	0.684	68.4
18	0.594	59.4

结论：样品采集后，应密封后于 0～4℃下冷藏、避光保存，尽快分析，5 天内完成测定。

7.2 试样制备

经 0.45 μm 滤膜（6.5）过滤后，弃去 2 ml 收滤液，准确移取 1.0 mL 样品至玻璃样品瓶中，加入 10 μL 甲醛（5.6），混匀，静置 10 min，待测。

7.3 空白试样制备

用实验用水（5.6）代替样品，按照与试样的制备（7.2）相同步骤进行实验室空白试样的制备。

8 实验条件的确定

8.1 色谱柱的选择

配制浓度为 0.05 mg/L 的偏二甲肼标准溶液，加入足量的甲醛衍生液，分别用 PAHs 柱和 C_{18}柱进行测定，衍生物偏二甲腙的色谱图见图 3 和图 4。由图可知，偏二甲腙在两种色谱柱上均可以较好的出峰。偏二甲腙在 PAHs 柱上的保留时间为 5.737 min，在 C_{18}柱的保留时间分别为 4.370 min。分析可能原因为偏二甲腙为极性化合物，根据相似相溶原理，偏二甲腙在极性更强的色谱柱上的保留时间更长。为减少基质的干扰，对基质复杂的样品，

建议选择目标物保留时间更长的色谱柱。

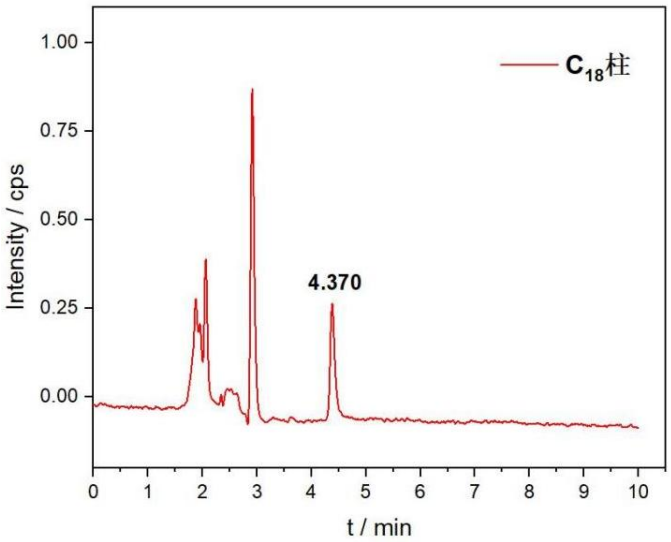

图 3. 0.05 mg/L **偏二甲腙在 C_{18} 柱上的色谱图**

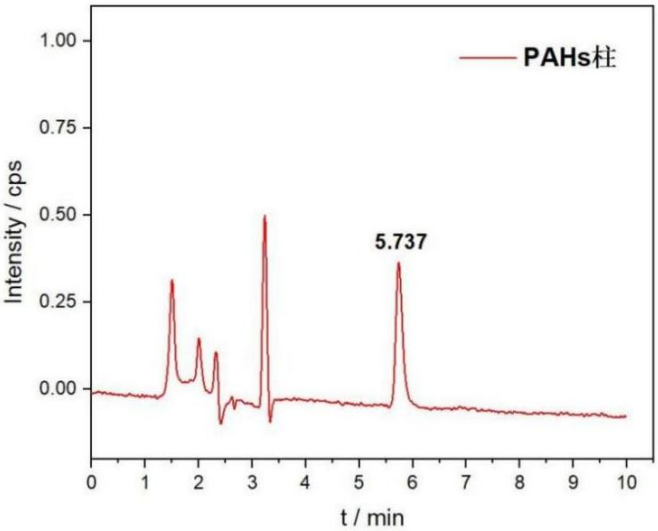

图 4. 0.05 mg/L **偏二甲腙在 PAHs 柱上的色谱图**

8.2 衍生条件的优化

8.2.1 衍生剂的选择

醛类衍生剂可以和偏二甲肼缩合生成腙，腙的性质很稳定且呈中性。编制组考察了四种醛类衍生剂与浓度为 1.0 mg/L 的偏二甲肼的衍生化反应，包括甲醛、丙醛、正丁醛、异丁醛。从图

5 中可以看出，只有甲醛与偏二甲肼的衍生化反应生成的腙类化合物响应值较高，不存在干扰，谱图峰形比较好。且甲醛分子结构相对简单，不存在较大基团，在含水流动相中具有较好的溶解度，不会在色谱柱内析出结晶。因此，最终选择甲醛作为测定偏二甲肼的衍生剂。

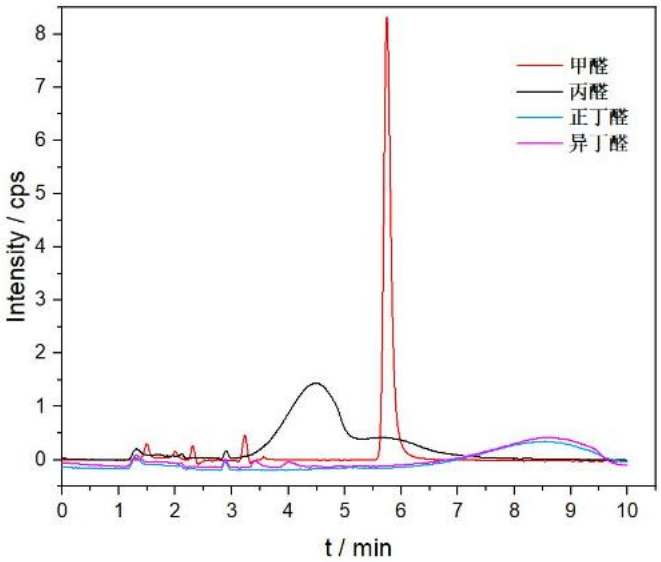

图 5. 偏二甲肼与不同醛类衍生化反应的色谱图

8.2.2 衍生剂用量的优化

偏二甲肼浓度 2.0 mg/L 的样品中，分别加入 10、20、30、40、50、60 μL 甲醛溶液。结果表明，加入 10 μL 甲醛可以将样品完全衍生且可以保证样品的加标回收率，为了不影响甲醛加入后样品的体积，因此选择 10 μL 作为甲醛的衍生体积。

表 4. 不同甲醛加入量样品的加标回收率

甲醛加入量（μL）	偏二甲肼浓度（mg/L）	加标回收率（%）
10	1.94	97.2
20	1.94	96.8

30	1.97	98.4
40	1.90	95.1
50	1.93	96.5
60	1.91	95.4

9 分析步骤

9.1 液相色谱仪参考条件

流动相A:磷酸二氢钾缓冲溶液(5.12),流动相B:乙腈(5.3);梯度洗脱程序见表5;流速:1.0 ml/min;柱温:40℃;进样体积:20.0 μl;检测波长:236 nm。

关于洗脱条件的确定,《固定污染源废气 肼、甲肼、偏二甲肼的测定 高效液相色谱法(试行)》中采用等度洗脱,目标物可以较好的出峰。为洗脱出可能存在的有机杂质,编制组经过优化实验,确定采用如下表5梯度洗脱条件。

关于检测波长的确定,配制偏二甲肼标准溶液,用甲醛衍生后,用带扫描功能的二极管阵列检测器进行扫描,确定偏二甲腙的最大吸收波长为236 nm,详见图6,因此选择236 nm作为检测波长。

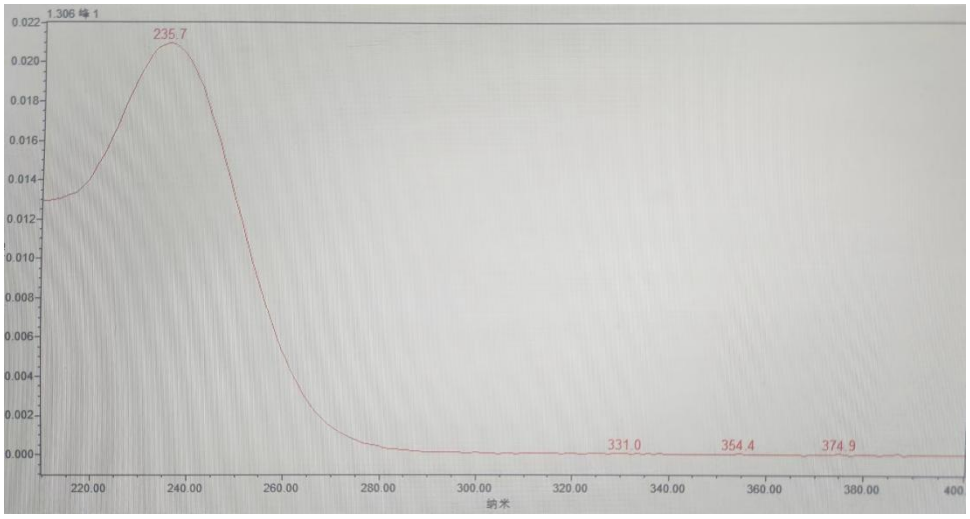

图6. 偏二甲腙的波长扫描图

表 5. 梯度洗脱程序

时间（min）	流动相 A（%）	流动相 B（%）
0	85	15
6.0	85	15
8.0	5	95
10.0	5	95
20.0	85	15
25.0	85	15

9.2 工作曲线的建立

取一定量偏二甲肼标准使用液（5.14），用水配制不少于5个浓度点的标准系列（参考质量浓度见表6），混匀后贮存在棕色玻璃样品瓶（2 mL）中，加入10 μl甲醛（5.6）混匀，静置10 min，待测。

由低浓度到高浓度依次对标准系列溶液进样，以标准系列溶液中目标组分的浓度为横坐标，以其对应的峰面积(或峰高)为纵坐标，建立工作曲线。

表 6. 偏二甲肼工作曲线参考浓度点

目标化合物	工作曲线浓度点（单位：mg/L）							
	浓度点 1	浓度点 2	浓度点 3	浓度点 4	浓度点 5	浓度点 6	浓度点 7	浓度点 8
偏二甲肼	0.02	0.05	0.1	0.2	0.5	1.0	2.0	2.5

9.3 标准色谱图

在本文件规定的色谱参考条件（9.1）下，偏二甲肼（浓度为 0.05 mg/L）衍生物的标准色谱图见图 7。

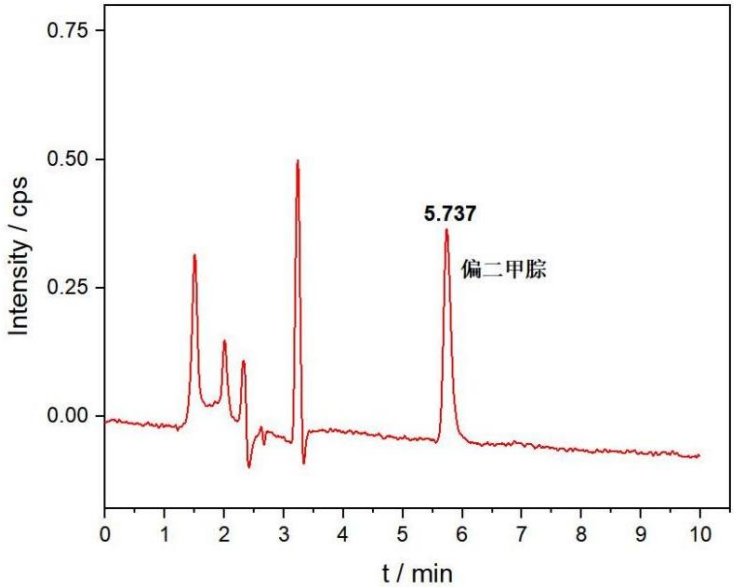

图 7. 偏二甲肼衍生物（偏二甲腙）的标准色谱图

9.4 试样测定

取待测试样（7.2），按照与绘制工作曲线相同的仪器分析条件进行测定。当水样浓度超出工作曲线线性范围时，应重新取水样、适当稀释，按照（7.2）重新制备样品并测定。

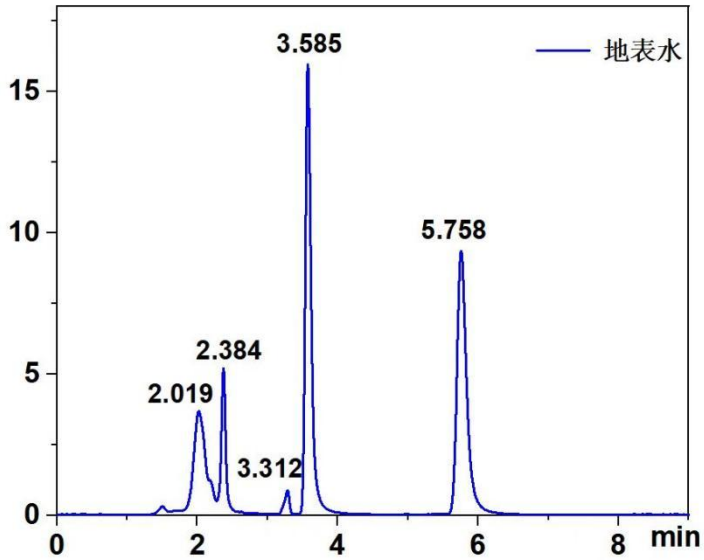

图 8. 地表水中 1 mg/L 偏二甲腙的色谱图

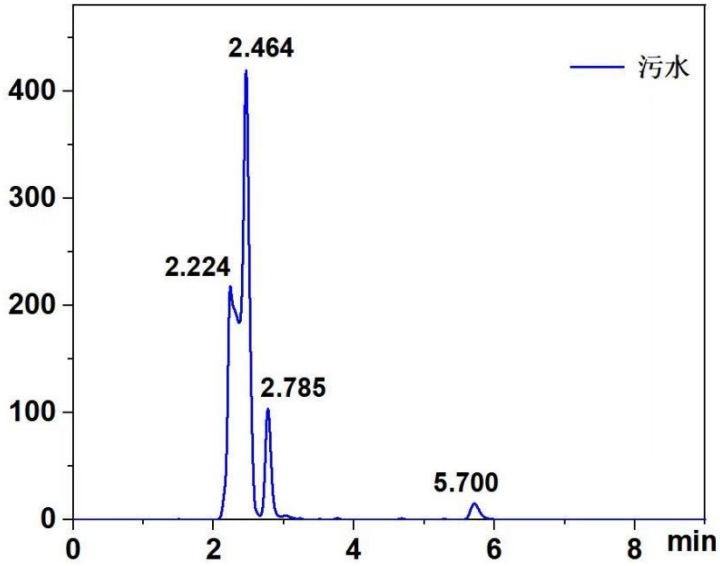

图 9. 污水中 1 mg/L 偏二甲腙的色谱图

分别测定了偏二甲肼加标浓度为 1 mg/L 的地表水和污水样品，由图 8 和图 9 可知，由于地表水基质简单，故其他峰响应值低，污水基质复杂，尤其加入过量的抗坏血酸后，在 2.3 min 左

右有一较高的色谱峰，但是距偏二甲腙的保留时间较远，不影响其定性。如遇基质复杂样品，可更换极性更强或不同厂家的色谱柱，增加目标物保留时间。

9.5 空白试验

按与试样测定相同的条件（9.1）进行空白试样（7.3）的测定。空白实验的色谱图见图 10。

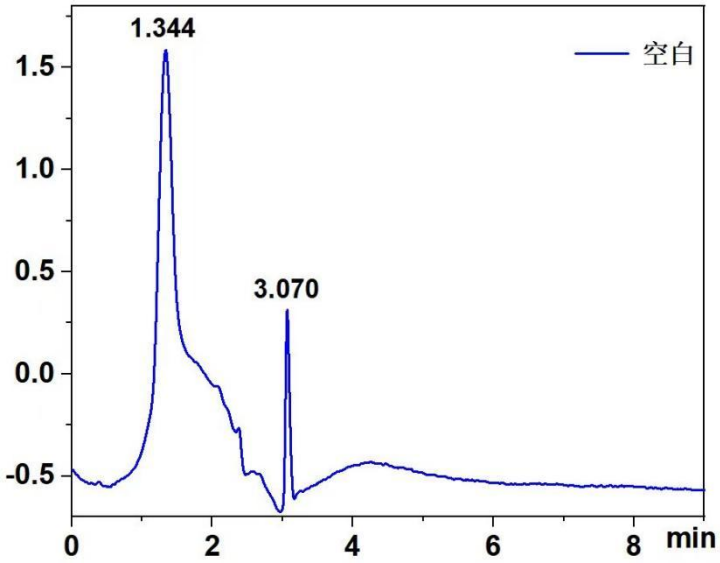

图 10. 空白试样色谱图

由图 10 可知，样品出峰时间下空白谱图中无干扰峰存在。

10 结果计算与表示

10.1 定性分析

根据样品中目标化合物与标准系列中目标化合物的保留时间进行定性。

10.2 定量分析

目标化合物经定性鉴别后，根据目标化合物定量离子的峰面积，用外标法定量。

10.3 结果计算

样品中目标化合物的浓度按照公式（1）计算。

$$\rho = \rho_1 \times f \qquad (1)$$

式中：ρ——样品中目标物的质量浓度，mg/L;

ρ_1——从工作曲线上计算得到的试样中目标物的浓度，mg/L;

f——稀释倍数。

10.4 结果表示

测定结果小数点后位数与方法检出限保持一致，最多保留3位有效数字。

11 方法检出限和测定下限

按照《环境监测分析方法标准制修订技术导则》(HJ168-2020)（附录A）中的规定，按照样品分析的全部步骤，重复n（n≥7）次空白试验，将各测定结果换算为样品中的浓度或含量，计算n次平行测定的标准偏差，方法检出限MDL 的计算公式如下:

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

式中：MDL—方法的检出限;

n—样品测平行测定次数;

t—表示自由度为n-1，置信度为99%时的t 分布;

S—n 次平行测定的标准偏差;

其中，当自由度为n-1，置信度为99%时的值可参考表7。

表7. t值表

平行测定次数（n）	自由度（n-1）	$t_{(n-1,0.99)}$
7	6	3.143

按照《环境监测分析方法标准制修订技术导则》(HJ168-2020)(附录 A)中的规定，以 4 倍检出限作为测定下限。

按照 HJ168-2020 的有关规定，使用偏二甲肼的加标浓度为 20.0_μg/L 的样品，按方法操作步骤及流程进行 7 次平行测定，计算平均值、标准偏差、检出限及测定下限等各项参数，结果如表 8 所示。

表8. 方法检出限、测定下限测试数据表

平行号		偏二甲肼
测定结果（mg/L）	1	0.0225
	2	0.0201
	3	0.0211
	4	0.0183
	5	0.0187
	6	0.0193
	7	0.0204
平均值 Xi（mg/L）		0.0200
标准偏差 Si（mg/L）		0.00145

t 值	3.143
方法检出限（mg/L）	0.005
方法测定下限（mg/L）	0.020

12 方法的精密度和正确度

12.1 方法的精密度

方法的精密度按照《环境监测分析方法标准制修订技术导则》（HJ168-2020）(附录 A)中规定，分别测定地表水和工业废水样品，加入高、中、低三个浓度水平偏二甲肼标准溶液，按照全程序每个样品平行测定 6 次，分别计算不同样品的平均值、标准偏差、相对标准偏差，结果如表 9 所示。

表9. 地表水和工业废水加标测定的精密度

		地表水加标			工业废水加标		
测定结果（mg/L）	平行号	0.020 mg/L	0.200 mg/L	2.00 mg/L	0.020 mg/L	0.200 mg/L	2.00 mg/L
	1	0.020	0.167	1.75	0.020	0.198	1.83
	2	0.021	0.170	1.73	0.019	0.195	1.85
	3	0.021	0.168	1.74	0.021	0.196	1.89
	4	0.021	0.165	1.72	0.019	0.194	1.88
	5	0.020	0.167	1.73	0.021	0.197	1.88
	6	0.020	0.165	1.71	0.020	0.196	1.88
平均值 X（mg/L）		0.021	0.167	1.73	0.020	0.196	1.87
标准偏差 SD（mg/L）		0.00046	0.0018	0.012	0.00062	0.0012	0.022
相对标准偏差 RSD		2.3	1.1	0.68	3.1	0.62	1.2

（%）						

12.2 方法的正确度

本实验对高、中、低三个浓度水平偏二甲肼加标水样进行正确度测试，每个浓度水平配制 6 份平行样品，结果如表 10 所示。

表10. 地表水和工业废水加标测定的正确度

		地表水加标			工业废水加标		
	平行号	0.020 mg/L	0.200 mg/L	2.00 mg/L	0.020 mg/L	0.200 mg/L	2.00 mg/L
测定结果（mg/L）	1	0.020	0.167	1.75	0.020	0.198	1.83
	2	0.021	0.170	1.73	0.019	0.195	1.85
	3	0.021	0.168	1.74	0.021	0.196	1.89
	4	0.021	0.165	1.72	0.019	0.194	1.88
	5	0.020	0.167	1.73	0.021	0.197	1.88
	6	0.020	0.165	1.71	0.020	0.196	1.88
加标回收率范围（%）		100-105	82.6-85.0	85.6-87.3	95.7-104	97.1-98.8	91.7-94.6

13 质量保证和质量控制

13.1 空白分析

每次分析至少做一个实验室空白，实验室空白中检出每个目标化合物的浓度不得超过方法的检出限。

13.2 校准

每批样品应绘制工作曲线，相关系数应≥0.995，否则重新绘制工作曲线。

每 20 个样品或每批次样品（≤20 个样品/批）应测定一个工作曲线中间浓度点标准溶液，其测定结果与该点浓度的相对误差应在±20%以内，否则，需重新绘制工作曲线。

13.3 平行样测定

每 20 个样品或每批次(≤20 个样品/批)需做 1 个平行双样，平行双样测定结果的相对偏差应≤10%。

13.4 样品加标回收率测定

每 20 个样品或每批次（≤20 个样品/批）需做 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，加标回收率应在 80%～120%之间。

14 本方法与分光光度法的比对结果

根据《环境监测分析方法标准制订技术导则》HJ168-2020，将本方法与国标方法《水质 偏二甲基肼的测定 氨基亚铁氰化钠分光光度法》（GB/T14376-93）进行了比对研究，进行测定结果显著性差异检验，结果见表 11。

表11. 配对测定记录表

样本数量	高效液相色谱法测定值 A（μg/L）	分光光度法测定值 B（μg/L）	配对差值（d=A-B）
1	102.7	85.5	17.2
2	196.8	200.0	-3.2

3	292.4	316.0	-23.6
4	393.8	393.0	0.8
5	490.6	509.0	-18.4
6	575.0	580.5	-5.5
7	666.8	651.5	15.3

配对差值的算术平均值 d 为-2.49，配对差值的标准差 Sd 为 15.4，检验统计量 t 计算值为-0.427。查阅 T 界值表，当双侧检验、P 为 0.05 时，t 为 2.447，本次检验 t 值＜2.447，由此说明两种方法无显著性差异。

15 废物处置

实验过程中产生的废弃物应分类收集，集中保管，并做好相应标识和台账，依法委托有资质单位处置。

六、重大意见分歧的处理依据和结果

2023 年 3 月～6 月期间，组织西宁市生态环境监测中心、西宁海关技术中心、谱尼测试集团吉林有限公司、宁波市生态环境监测中心、海南州绿南环境监测有限责任公司和青海金云环境科技有限公司进行了方法的验证工作。验证过程严格按照《环境监测分析方法标准制修订技术导则》（HJ168-2020）的规定进行样品的分析测试，并按照附录 D 的要求填报方法验证报告。该方法在六家检测机构的验证结果均较为理想，无重大意见分歧产生。参与方法验证和意见征求工作的单位类型和实验室人员情况见

表附表 1-1 和附表 1-2。

《水质 偏二甲肼的测定 高效液相色谱法》（征求意见稿）及编制说明已分别送至青海省各市州生态环境局、厅机关相关处室、厅属各相关单位、各相关社会检测机构等征求意见。未收到反馈意见，无重大意见分歧。

2024 年 1 月 12 日，青海省生态环境厅组织相关专家（名单附后）对青海省生态环境监测中心起草的《水质 偏二甲肼的测定 高效液相色谱法》地方标准进行了初审。专家委员会在听取汇报、审查材料和质询答疑的基础上，形成如下结论:

该文件制定符合法律、法规的规定，标准的编写符合 GB/T1.1-2020 和 HJ168-2020 等相关标准和技术规范的要求。

技术路线合理，研究内容较全面，数据详实，方法能够满足地表水和偏二甲肼生产行业废水的监测。

专家委员会同意通过初审。建议:

1. 在编制说明中补充说明征求意见的过程及处理情况;
2. 补充检测波长及确定的过程;
3. 完善检出限的确定。
4. 对标准文本和编制说明进行编辑性修改。

编制组认真分析了每一条意见，专家意见全部采纳并进行了修改，最终形成了版本《水质 偏二甲肼的测定 高效液相色谱法》（征求意见稿）。

2024 年 2 月 27 日，青海省生态环境厅组织相关专家（名单

附后）对青海省生态环境监测中心起草的《水质 偏二甲肼的测定 高效液相色谱法》地方标准进行了复审。专家委员会在听取汇报、审查材料和质询答疑的基础上，形成如下结论:

1、该标准的编写符合 GB/T 1.1-2020 的要求。

2、该标准规定了高效液相色谱法测定水质偏二甲肼的技术内容。

3、该标准对地表水和工业废水中偏二甲肼的测定提供了技术依据，对偏二甲肼的监测工作起到了重要的指导作用。

专家审查委员会经过表决，同意通过审查，并提出以下修改意见:

1、适用范围调整为地表水、工业废水，经过方法验证也可用于生活污水的监测。

2、对标准文本和编制说明进行编辑性修改。

建议: 标准起草单位按专家提出的意见进一步修改完善后上报。

编制组认真分析了每一条意见，专家意见全部采纳并进行了修改，最终形成了当前版本的《水质 偏二甲肼的测定 高效液相色谱法》（征求意见稿）。

七、贯彻实施标准的要求、措施等建议

本文件可用于地表水和工业废水中偏二甲肼的测定，生活污水经过验证可参照。

如果预测样品中偏二甲肼的浓度过高，可通过适当减少进样体积和稀释进样等方式进行分析。

建议加大《水质 偏二甲肼的测定 高效液相色谱法》的宣贯力度，以便更好推广使用。

参考文献

[1] 张彦凤. 甲醛与三种肼反应的光谱特征及其在液相色谱分析中的应用[D].西北大学,2008.

[2] 《固定污染源废气 肼、甲肼、偏二甲肼的测定 高效液相色谱法（试行）（征求意见稿）》及编制说明.

标准起草小组

2024 年 2 月

附件　方法验证

1 方法验证方案

按照《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ/T168-2020），组织六家有资质的实验室进行验证。根据影响方法的精密度和正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、精密度以及正确度等。

本文件编制组选取了有资质方法验证单位进行了方法验证，分别要求六家实验室按如下要求实验。

（1）方法检出限测定：配制低浓度空白水加标样，进行固相萃取法全过程分析测定，将上述 7 次测定结果计算其标准偏差 S，此时检出限 MDL=S × 3.143。方法的测定下限参照 HJ168-2020，以 4 倍方法检出限确定为本方法目标物的测定下限。

（2）方法精密度测定：配制高、中、低三种浓度水平的实际水样加标样品，每个浓度水平各 6 份平行样进行全过程分析，将上述各浓度水平的 6 次测定结果计算平均值、标准偏差和相对标准偏差。

（3）加标回收率：选取 1 个地表水样品、1 个工业废水样品，每一个样品经全过程分析平行测定 6 次取其平均值作为样品原始浓度；再将实际样品中加入偏二甲肼标准物质，配制为高、中、低三个浓度水平加标样品，平行配制 6 份，经全过程分析测定，后将 6 次测定结果，分别计算平均值、标准偏差、相对标准偏差、

加标回收率等。

（4）按 HJ168-2020 要求提供实验人员（两人以上）、试剂、仪器及实验室信息和方法验证数据报告。

2 方法验证过程

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

（2）《方法验证报告》见附件。

3 方法验证数据的取舍

（1）本课题组在进行方法验证报告数据统计时，所有数据全部采用，未进行取舍。

（2）方法精密度和正确度统计结果能满足方法特性指标要求。

附件：方法验证报告

方法验证报告

方　法　名　称：水质 偏二甲肼的测定 高效液相色谱法

项目主编单位：青海省生态环境监测中心

项目负责人及职称：窦筱艳　正高级工程师

通　讯　地　址：青海省西宁市城东区南山东路116号

报告编写人及职称：李红红 工程师　陈周杰 助理工程师

报　告　日　期：2023年07月26日

1 原始测试数据

1.1 验证实验室基本情况

表 1-1 参加验证的人员情况登记表

姓名	性别	年龄	职务或职称	所学专业	从事相关分析工作年限	验证单位
朱聪玲	女	36	工程师	环境检测	16 年	青海金云环境科技有限公司
车国文	女	30	工程师	环境工程	8 年	青海金云环境科技有限公司
薛娟	女	40	业务部部长	环境保护和国土资源利用	18 年	海南州绿南环境监测有限责任公司
张菊	女	33	总工室主任	环境监测	10 年	海南州绿南环境监测有限责任公司
李永萍	女	36	检测员	幼师	6 年	海南州绿南环境监测有限责任公司
朋毛卓玛	女	37	检测员	藏语言文学	9 年	海南州绿南环境监测有限责任公司
王春英	女	35	工程师	化学分析	16 年	西宁海关技术中心
祁慧	女	27	助理工程师	生物技术	6 年	西宁海关技术中心
陈秀红	女	34	工程师	生物技术	12 年	西宁海关技术中心

袁玉清	女	43	中级工程师	环境监理	22 年	西宁市生态环境监测站
拉俊山	男	34	中级工程师	环境科学	8 年	西宁市生态环境监测站
胡凌霄	女	31	工程师	环境工程	5 年	浙江省宁波生态环境监测中心
林欢	男	28	助理工程师	环境工程	2 年	浙江省宁波生态环境监测中心
柏永恒	女	41	工程师	环境工程	16 年	谱尼测试集团吉林有限公司
高雪莹	女	33	工程师	植物营养学	5 年	谱尼测试集团吉林有限公司
蒋雨函	女	29	工程师	环境科学	8 年	谱尼测试集团吉林有限公司
陈英楠	女	35	工程师	化学	10 年	谱尼测试集团吉林有限公司

表 1-2 使用仪器情况登记

仪器名称	规格型号	仪器出厂编号	性能状况 （计量/校准状态、量程、灵敏度等）	验证单位
高效液相色谱仪	1260Ⅱ	DEAEQ18199	已检定、 基线噪声：4.3×10-6AU 最小检测浓度：1.4×10-12g/ml	
高效液相色谱仪	E2695	186269506	已校准	校准日期：2021.9.28 复校间隔：24 个月

液相色谱仪	安捷伦 1260II	21003	计量/校准状态：符合 JJF1059.CNAS-CL01-G003Y 量程:8.7 ×10-9g/mL 灵敏度: 定性 RSD0.1% 定量 RSD0.1%	
高效液相色谱仪（岛津）	DAU-20A3R（C）	L206951048731X	检定	
超高效液相色谱仪	Waters-H-class	L13QSM410A	正常	
高效液相色谱仪	LC-20A	L20305881274 SL	Urel=5.6%, k=2	校准有效期至 2024 年 07 月 04 日

表 1-3 使用试剂及溶剂登记表

名称	生产厂家	规格	验证单位
甲醛	百灵威	500mL	青海金云环境科技有限公司
乙腈	默克	4L	
甲酸	默克	50mL	
磷酸二氢钾	百灵威	500g	
氢氧化钾	国药集团	500g	

名称	生产厂家	规格	验证单位
甲醛	百灵威	500mL	海南州绿南环境监测有限责任公司
乙腈	默克	4L	
甲酸	默克	50mL	
磷酸二氢钾	百灵威	500g	
氢氧化钾	国药集团	500g	
甲醛	百灵威	500mL	西宁海关技术中心
乙腈	默克	4L	
甲酸	默克	50mL	
磷酸二氢钾	百灵威	500g	
氢氧化钾	国药集团	500g	
甲醛	百灵威	500mL	西宁市生态环境监测站
乙腈	默克	4L	
甲酸	默克	50mL	

名称	生产厂家	规格	验证单位
磷酸二氢钾	百灵威	500g	
氢氧化钾	国药集团	500g	
甲醛	百灵威	500mL	浙江省宁波生态环境监测中心
乙腈	默克	4L	
甲酸	默克	50mL	
磷酸二氢钾	百灵威	500g	
氢氧化钾	国药集团	500g	
甲醛	百灵威	500mL	谱尼测试集团吉林有限公司
乙腈	默克	4L	
甲酸	默克	50mL	
磷酸二氢钾	百灵威	500g	
氢氧化钾	国药集团	500g	

1.2 方法检出限、测定下限测试数据

表 1-4　方法检出限、测定下限测试数据表

平行样品编号		验证单位 1	验证单位 2	验证单位 3	验证单位 4	验证单位 5	验证单位 6
测定结果(mg/L)	1.0	0.0213	0.0202	0.0183	0.0212	0.0187	0.0205
	2.0	0.0221	0.0196	0.0221	0.0189	0.0196	0.0223
	3.0	0.0210	0.0195	0.0206	0.0225	0.0185	0.0190
	4.0	0.0206	0.0189	0.0212	0.0198	0.0195	0.0184
	5.0	0.0187	0.0227	0.0193	0.0190	0.0210	0.0202
	6.0	0.0193	0.0195	0.0197	0.0196	0.0219	0.0209
	7.0	0.0182	0.0210	0.0189	0.0185	0.0189	0.0187
平均值 x_i(mg/L)		0.0202	0.0202	0.0200	0.0199	0.0197	0.0200
标准偏差 S_i(mg/L)		0.00146	0.00128	0.00133	0.00143	0.00127	0.00140
t 值		3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143
检出限(mg/L)		0.005	0.004	0.005	0.005	0.004	0.005
测定下限(mg/L)		0.020	0.016	0.020	0.020	0.016	0.020

1.3 方法精密度测试数据

表 1-5 精密度测试数据

验证单位编号 \ 平行样品编号			测定结果（mg/L）						平均值 (mg/L)	标准偏差 S_i（mg/L)	相对标准偏差 RSD（%）
			1	**2**	**3**	**4**	**5**	**6**			
1	空白加标	**0.020(mg/L)**	0.023	0.023	0.021	0.022	0.022	0.023	0.022	0.00052	2.3
		0.200(mg/L)	0.187	0.186	0.196	0.188	0.187	0.188	0.188	0.0039	2.1
		2.00(mg/L)	1.98	1.93	1.94	2.00	1.99	1.98	1.97	0.028	1.4
	地表水加标	**0.020(mg/L)**	0.019	0.019	0.018	0.019	0.019	0.019	0.019	0.00062	3.3
		0.200(mg/L)	0.166	0.169	0.168	0.161	0.163	0.170	0.166	0.0034	2.1
		2.00(mg/L)	1.74	1.71	1.74	1.72	1.79	1.80	1.75	0.035	2.0
	污水加标	**0.020(mg/L)**	0.018	0.018	0.019	0.018	0.019	0.018	0.018	0.00022	1.2
		0.200(mg/L)	0.204	0.201	0.201	0.205	0.202	0.204	0.203	0.0017	0.86
		2.00(mg/L)	2.13	2.10	2.12	2.12	2.10	2.12	2.12	0.015	0.70
2	空白加标	**0.020(mg/L)**	0.021	0.021	0.021	0.021	0.021	0.021	0.021	0.00026	1.2
		0.200(mg/L)	0.209	0.192	0.208	0.209	0.201	0.206	0.204	0.0066	3.2
		2.00(mg/L)	1.93	2.02	1.96	2.05	1.95	2.02	1.99	0.048	2.4

验证单位编号 \ 平行样品编号			测定结果（mg/L）						平均值 (mg/L)	标准偏差 S_i（mg/L）	相对标准偏差 RSD（%）
			1	**2**	**3**	**4**	**5**	**6**			
	地表水加标	**0.020(mg/L)**	0.019	0.021	0.021	0.020	0.019	0.020	0.020	0.00078	3.9
		0.200(mg/L)	0.175	0.178	0.196	0.196	0.194	0.193	0.189	0.0095	5.0
		2.00(mg/L)	1.87	1.81	1.95	1.88	1.93	1.95	1.90	0.056	2.9
	污水加标	**0.020(mg/L)**	0.020	0.020	0.021	0.021	0.022	0.020	0.021	0.00074	3.6
		0.200(mg/L)	0.173	0.168	0.164	0.172	0.175	0.173	0.171	0.0042	2.4
		2.00(mg/L)	1.88	1.96	2.00	2.01	2.02	2.01	1.98	0.052	2.6
3	空白加标	**0.020(mg/L)**	0.021	0.021	0.022	0.022	0.022	0.022	0.022	0.00026	1.2
		0.200(mg/L)	0.207	0.214	0.205	0.202	0.203	0.209	0.207	0.0045	2.2
		2.00(mg/L)	2.11	2.08	2.10	2.09	2.09	2.11	2.10	0.012	0.58
	地表水加标	**0.020(mg/L)**	0.020	0.020	0.019	0.019	0.020	0.019	0.020	0.00063	3.2
		0.200(mg/L)	0.197	0.197	0.188	0.196	0.189	0.196	0.194	0.0043	2.2
		2.00(mg/L)	2.03	1.99	2.08	1.99	2.11	1.92	2.02	0.0679	3.4
	污水加标	**0.020(mg/L)**	0.020	0.020	0.019	0.020	0.019	0.020	0.020	0.00030	1.5
		0.200(mg/L)	0.192	0.195	0.193	0.193	0.197	0.194	0.194	0.0019	1.0

验证单位编号 \ 平行样品编号			测定结果（mg/L）						平均值 (mg/L)	标准偏差 S_i（mg/L）	相对标准偏差 RSD（%）
			1	**2**	**3**	**4**	**5**	**6**			
		2.00(mg/L)	2.12	2.08	2.09	2.15	2.09	2.07	2.10	0.0311	1.5
4	空白加标	**0.020(mg/L)**	0.022	0.022	0.021	0.022	0.022	0.021	0.022	0.00061	2.8
		0.200(mg/L)	0.194	0.193	0.187	0.185	0.186	0.198	0.191	0.0052	2.7
		2.00(mg/L)	1.94	2.04	2.05	1.98	2.03	2.03	2.01	0.0431	2.1
	地表水加标	**0.020(mg/L)**	0.020	0.019	0.020	0.019	0.019	0.020	0.020	0.00055	2.8
		0.200(mg/L)	0.170	0.179	0.167	0.168	0.173	0.184	0.174	0.0068	3.9
		2.00(mg/L)	1.74	1.81	1.77	1.91	1.82	1.82	1.81	0.059	3.2
	污水加标	**0.020(mg/L)**	0.020	0.020	0.021	0.021	0.020	0.021	0.021	0.00065	3.1
		0.200(mg/L)	0.207	0.215	0.214	0.214	0.204	0.206	0.210	0.0047	2.2
		2.00(mg/L)	2.06	2.06	2.08	2.08	2.03	1.99	2.05	0.036	1.8
5	空白加标	**0.020(mg/L)**	0.021	0.021	0.020	0.020	0.021	0.022	0.021	0.00059	2.8
		0.200(mg/L)	0.203	0.196	0.203	0.192	0.201	0.203	0.200	0.0050	2.5
		2.00(mg/L)	2.06	2.01	2.04	2.05	2.04	2.05	2.04	0.018	0.9
	地表水	**0.020(mg/L)**	0.020	0.020	0.020	0.023	0.023	0.022	0.021	0.0015	6.9

验证单位编号 \ 平行样品编号			测定结果（mg/L）						平均值 (mg/L)	标准偏差 S_i（mg/L）	相对标准偏差 RSD（%）
			1	**2**	**3**	**4**	**5**	**6**			
	加标	**0.200(mg/L)**	0.188	0.171	0.177	0.174	0.188	0.172	0.178	0.0075	4.2
		2.00(mg/L)	1.81	1.74	1.76	1.68	1.69	1.87	1.76	0.071	4.0
	污水加标	**0.020(mg/L)**	0.018	0.018	0.018	0.019	0.019	0.018	0.019	0.00035	1.9
		0.200(mg/L)	0.225	0.224	0.227	0.225	0.225	0.224	0.225	0.0012	0.55
		2.00(mg/L)	2.19	2.20	2.18	2.19	2.16	2.14	2.18	0.021	1.0
6	空白加标	**0.020(mg/L)**	0.019	0.019	0.019	0.019	0.019	0.018	0.019	0.00026	1.4
		0.200(mg/L)	0.204	0.201	0.200	0.201	0.198	0.201	0.201	0.0017	0.84
		2.00(mg/L)	1.90	1.94	1.97	1.99	1.97	1.94	1.95	0.030	1.6
	地表水加标	**0.020(mg/L)**	0.016	0.017	0.020	0.019	0.016	0.016	0.017	0.0015	8.8
		0.200(mg/L)	0.183	0.172	0.187	0.182	0.182	0.177	0.180	0.0052	2.9
		2.00(mg/L)	1.83	1.89	1.72	1.87	1.79	1.72	1.80	0.072	4.0
	污水加标	**0.020(mg/L)**	0.019	0.019	0.020	0.020	0.020	0.021	0.020	0.00080	4.0
		0.200(mg/L)	0.213	0.217	0.215	0.213	0.216	0.218	0.215	0.0018	0.82
		2.00(mg/L)	1.99	2.04	2.05	2.02	2.06	1.98	2.02	0.033	1.6

1.4　正确度测试数据

表 1-6　正确度测试数据

平行样品编号 / 验证单位编号			测定结果(mg/L) 1	2	3	4	5	6	平均值 (mg/L)	加标量 (mg/L)	加标回收率 P_i（%）
1	空白加标	样品	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.020	111
		加标	0.023	0.023	0.021	0.022	0.022	0.023	0.022		
		样品	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.200	94.2
		加标	0.187	0.186	0.196	0.188	0.187	0.188	0.188		
		样品	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	2.00	98.4
		加标	1.98	1.93	1.94	2.00	1.99	1.98	1.97		
	地表水加标	样品	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.020	94.2
		加标	0.019	0.019	0.018	0.019	0.019	0.019	0.019		
		样品	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.200	83.1
		加标	0.166	0.169	0.168	0.161	0.163	0.170	0.166		
		样品	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	2.00	87.5
		加标	1.74	1.71	1.74	1.72	1.79	1.80	1.75		
	污水加标	样品	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.020	91.3
		加标	0.018	0.018	0.019	0.018	0.019	0.018	0.018		
		样品	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.200	101
		加标	0.204	0.201	0.201	0.205	0.202	0.204	0.203		
		样品	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	2.00	106
		加标	2.13	2.10	2.12	2.12	2.10	2.12	2.12		
2	空白加	样品	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.020	105

	标	加标	0.021	0.021	0.021	0.021	0.021	0.021	0.021		
		样品	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.200	102
		加标	0.209	0.192	0.208	0.209	0.201	0.206	0.204		
		样品	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	2.00	99.5
		加标	1.93	2.02	1.96	2.05	1.95	2.02	1.99		
	地表水加标	样品	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.020	99.5
		加标	0.019	0.021	0.021	0.020	0.019	0.020	0.020		
		样品	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.200	94.3
		加标	0.175	0.178	0.196	0.196	0.194	0.193	0.189		
		样品	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	2.00	95.0
		加标	1.87	1.81	1.95	1.88	1.93	1.95	1.90		
	污水加标	样品	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.020	103
		加标	0.020	0.020	0.021	0.021	0.022	0.020	0.021		
		样品	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.200	85.4
		加标	0.173	0.168	0.164	0.172	0.175	0.173	0.171		
		样品	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	2.00	99.1
		加标	1.88	1.96	2.00	2.01	2.02	2.01	1.98		
3	空白加标	样品	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.020	108
		加标	0.021	0.021	0.022	0.022	0.022	0.022	0.022		
		样品	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.200	103
		加标	0.207	0.214	0.205	0.202	0.203	0.209	0.207		
		样品	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	2.00	105
		加标	2.11	2.08	2.10	2.09	2.09	2.11	2.10		
	地表水加标	样品	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.020	98.0
		加标	0.020	0.020	0.019	0.019	0.020	0.019	0.020		

		样品	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.200	96.8
		加标	0.197	0.197	0.188	0.196	0.189	0.196	0.194		
		样品	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	2.00	101
		加标	2.03	1.99	2.08	1.99	2.11	1.92	2.02		
	污水加标	样品	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.020	98.0
		加标	0.020	0.020	0.019	0.020	0.019	0.020	0.020		
		样品	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.200	96.9
		加标	0.192	0.195	0.193	0.193	0.197	0.194	0.194		
		样品	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	2.00	105
		加标	2.12	2.08	2.09	2.15	2.09	2.07	2.10		
4	空白加标	样品	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.020	108
		加标	0.022	0.022	0.021	0.022	0.022	0.021	0.022		
		样品	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.200	95.3
		加标	0.194	0.193	0.187	0.185	0.186	0.198	0.191		
		样品	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	2.00	101
		加标	1.94	2.04	2.05	1.98	2.03	2.03	2.01		
	地表水加标	样品	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.020	97.7
		加标	0.020	0.019	0.020	0.019	0.019	0.020	0.020		
		样品	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.200	86.8
		加标	0.170	0.179	0.167	0.168	0.173	0.184	0.174		
		样品	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	2.00	90.6
		加标	1.74	1.81	1.77	1.91	1.82	1.82	1.81		
	污水加标	样品	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.020	103
		加标	0.020	0.020	0.021	0.021	0.020	0.021	0.021		
		样品	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.200	105
		加标	0.207	0.215	0.214	0.214	0.204	0.206	0.210		

		样品	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	2.00	102
		加标	2.06	2.06	2.08	2.08	2.03	1.99	2.05		
5	空白加标	样品	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.020	104
		加标	0.021	0.021	0.020	0.020	0.021	0.022	0.021		
		样品	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.200	99.8
		加标	0.203	0.196	0.203	0.192	0.201	0.203	0.200		
		样品	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	2.00	102
		加标	2.06	2.01	2.04	2.05	2.04	2.05	2.04		
	地表水加标	样品	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.020	106
		加标	0.020	0.020	0.020	0.023	0.023	0.022	0.021		
		样品	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.200	89.1
		加标	0.188	0.171	0.177	0.174	0.188	0.172	0.178		
		样品	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	2.00	87.8
		加标	1.81	1.74	1.76	1.68	1.69	1.87	1.76		
	污水加标	样品	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.020	92.7
		加标	0.018	0.018	0.018	0.019	0.019	0.018	0.019		
		样品	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.200	112
		加标	0.225	0.224	0.227	0.225	0.225	0.224	0.225		
		样品	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	2.00	109
		加标	2.19	2.20	2.18	2.19	2.16	2.14	2.18		
6	空白加标	样品	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.020	94.3
		加标	0.019	0.019	0.019	0.019	0.019	0.018	0.019		
		样品	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.200	100
		加标	0.204	0.201	0.200	0.201	0.198	0.201	0.201		
		样品	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	2.00	97.6
		加标	1.90	1.94	1.97	1.99	1.97	1.94	1.95		

	地表水加标	样品	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.020	87.2
		加标	0.016	0.017	0.020	0.019	0.016	0.016	0.017		
		样品	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.200	90.2
		加标	0.183	0.172	0.187	0.182	0.182	0.177	0.180		
		样品	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	2.00	90.2
		加标	1.83	1.89	1.72	1.87	1.79	1.72	1.80		
	污水加标	样品	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.020	99.4
		加标	0.019	0.019	0.020	0.020	0.020	0.021	0.020		
		样品	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.200	108
		加标	0.213	0.217	0.215	0.213	0.216	0.218	0.215		
		样品	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	2.00	101
		加标	1.99	2.04	2.05	2.02	2.06	1.98	2.02		

2 方法验证数据汇总

2.1 方法检出限、测定下限汇总

表 2-1 检出限、测定下限数据汇总表

实验室	检出限（mg/L）	测定下限（mg/L）
1	0.002	0.008
2	0.001	0.004

3	0.002	0.008
4	0.002	0.008
5	0.005	0.020
6	0.002	0.008

结论：对空白进行加标分析，确定该方法的检出限为 0.005 mg/L，测定下限为 0.020 mg/L。

2.1 方法精密度数据汇总

表 2-2 精密度数据汇总表

实验室编号	空白加标								
	0.020(mg/L)			**0.200(mg/L)**			**2.00(mg/L)**		
	$\bar{x}$(mg/L)	**S_i(mg/L)**	**RSD(%)**	**$\bar{x}$(mg/L)**	**S_i(mg/L)**	**RSD(%)**	**$\bar{x}$(mg/L)**	**S_i(mg/L)**	**RSD(%)**
1	0.022	0.00052	2.3	0.188	0.004	2.1	2.0	0.028	1.4
2	0.021	0.00026	1.2	0.204	0.007	3.2	2.0	0.048	2.4
3	0.022	0.00026	1.2	0.207	0.005	2.2	2.1	0.012	0.58
4	0.022	0.00061	2.8	0.191	0.005	2.7	2.0	0.043	2.1
5	0.021	0.00059	2.8	0.200	0.005	2.5	2.0	0.018	0.89
6	0.019	0.00026	1.4	0.201	0.002	0.84	2.0	0.030	1.6
$\bar{\bar{x}}$ (mg/L)	0.021			0.20			2.0		
s' (mg/L)	0.0012			0.0073			0.053		

RSD（%）	5.6			3.7			2.6		
重复性限 r(mg/L)	0.001			0.01			0.09		
再现性限 R(mg/L)	0.003			0.02			0.2		
实验室编号	**地表水加标**								
	0.020(mg/L)			**0.200(mg/L)**			**2.00(mg/L)**		
	$\bar{x}$(mg/L)	S_i(mg/L)	RSD(%)	$\bar{x}$(mg/L)	S_i(mg/L)	RSD(%)	$\bar{x}$(mg/L)	S_i(mg/L)	RSD(%)
1	0.019	0.00062	3.3	0.166	0.0034	2.1	1.75	0.035	2.0
2	0.020	0.00078	3.9	0.189	0.0095	5.0	1.90	0.056	2.9
3	0.020	0.00063	3.2	0.194	0.0043	2.2	2.02	0.068	3.4
4	0.020	0.00055	2.8	0.174	0.0068	3.9	1.81	0.059	3.2
5	0.021	0.0015	6.9	0.178	0.0075	4.2	1.76	0.071	4.0
6	0.017	0.0015	8.8	0.180	0.0052	2.9	1.80	0.072	4.0
$\bar{\bar{x}}$(mg/L)	0.019			0.18			1.84		
s'(mg/L)	0.0013			0.0099			0.10		
RSD（%）	6.5			5.5			5.6		
重复性限 r(mg/L)	0.003			0.02			0.2		
再现性限 R(mg/L)	0.004			0.03			0.3		
实验室编号	**污水加标**								
	0.020(mg/L)			**0.200(mg/L)**			**2.00(mg/L)**		
	$\bar{x}$(mg/L)	S_i(mg/L)	RSD(%)	$\bar{x}$(mg/L)	S_i(mg/L)	RSD(%)	$\bar{x}$(mg/L)	S_i(mg/L)	RSD(%)

1	0.018	0.00022	1.2	0.203	0.0017	0.86	2.12	0.015	0.70
2	0.021	0.00074	3.6	0.171	0.0042	2.4	1.98	0.052	2.6
3	0.020	0.00030	1.5	0.194	0.0019	1.0	2.10	0.031	1.5
4	0.021	0.00065	3.1	0.210	0.0047	2.2	2.05	0.036	1.8
5	0.019	0.00035	1.9	0.225	0.0012	0.55	2.18	0.021	0.96
6	0.020	0.00080	4.0	0.215	0.0018	0.82	2.02	0.033	1.6
$\bar{\bar{x}}$ **(mg/L)**	0.020			0.20			2.1		
s' **(mg/L)**	0.0010			0.019			0.070		
RSD（%）	5.1			9.3			3.4		
重复性限 r(mg/L)	0.002			0.01			0.09		
再现性限 R(mg/L)	0.003			0.05			0.2		

结论：空白加标的实验室内相对标准偏差分别为 1.2%～2.8%、0.84%～3.2%和 0.58%～2.4%；实验室间相对标准偏差分别为 5.6%、3.7%和 2.6%；重复性限 r 分别为 0.001 mg/L、0.01 mg/L 和 0.09 mg/L；再现性限 R 分别为 0.003 mg/L、0.02 mg/L 和 0.2 mg/L。地表水加标的实验室内相对标准偏差分别为 2.8%～8.8%、2.1%～5.0%和 2.0%～4.0%；实验室间相对标准偏差分别为 6.5%、5.5%和 5.6%；重复性限 r 分别为 0.003 mg/L、0.02 mg/L 和 0.2 mg/L；再现性限 R 分别为 0.004 mg/L、0.03 mg/L 和 0.3 mg/L。污水加标的实验室内相对标准偏差分别为 1.2%～4.0%、0.55%～2.4%和 0.70%～2.6%；实验室间相对

标准偏差分别为 5.1%、9.3%和 3.4%；重复性限 r 分别为 0.002 mg/L、0.01 mg/L 和 0.09 mg/L；再现性限 R 分别为 0.003 mg/L、0.05 mg/L 和 0.2 mg/L。

2.3 方法正确度数据汇总

表 2-4 有证标准样品正确度数据汇总表

验证单位编号	空白加标			地表水加标			污水加标		
	0.020(mg/L)	0.200(mg/L)	2.00(mg/L)	0.020(mg/L)	0.200(mg/L)	2.00(mg/L)	0.020(mg/L)	0.200(mg/L)	2.00(mg/L)
	Pi（%）	Pi（%）	Pi（%）	Pi（%）	Pi（%）	Pi（%）	Pi（%）	Pi（%）	Pi（%）
1	111	94.2	98.4	94.2	83.1	87.5	91.3	101.4	106
2	105	102	99.5	99.5	94.3	95.0	103	85.4	99.1
3	108	103	105	98.0	96.8	101	98.0	96.9	105
4	108	95.3	101	97.7	86.8	90.6	103	105	102
5	104	99.8	102	106	89.1	87.8	92.7	112	109
6	94.3	100	97.6	87.2	90.2	90.2	99.4	107	101
$\bar{P}$(%)	105	99.1	101	97.1	90.1	92.0	97.9	101	104
$S_{\bar{P}}$(%)	5.3	3.3	2.5	5.7	4.5	4.7	4.6	8.5	3.3

结论：空白加标回收率的范围分别为 94.3%～111%、94.2%～102%和 98.4%～105%，空白加标回收率均值分别为：105%、99.1%、101%，,实验室间相对标准偏差分别为：5.3%、3.3%和 2.5%，空

白加标回收率的最终值分别为：105%±10.6%、99.1%±6.6%和 101%±5.0%。地表水加标回收率的范围分别为 87.2%～106%、83.1%～94.3%和 87.5%～101%，空白加标回收率均值分别为：97.1%、90.1%、92.0%，,实验室间相对标准偏差分别为：5.7%、4.5%和 4.7%，地表水加标回收率的最终值分别为：97.1%±11.4%、90.1%±9.0%和 92.0%±9.4%。污水加标回收率的范围分别为 91.3%～103%、85.4%～107%和 99.1%～109%，污水加标回收率均值分别为：97.9%、101%、104%，,实验室间相对标准偏差分别为：4.6%、8.5%和 3.3%，污水加标回收率的最终值分别为：97.9%±9.2%、101%±17.0%和 104%±6.6%。

3 方法验证结论

（1）检出限

对空白进行加标分析，确定该方法的检出限为 0.005 mg/L，测定下限为 0.020 mg/L。

（2）精密度

六家实验室对不同类型水质样品进行加标测定，加标量为 0.020 mg/L、0.200 mg/L、2.00 mg/L。空白加标的实验室内相对标准偏差分别为 1.2%～2.8%、0.84%～3.2%和 0.58%～2.4%；实验室间相对标准偏差分别为 5.6%、3.7%和 2.6%；重复性限 r 分别为 0.001 mg/L、0.01 mg/L 和 0.09 mg/L；再现性限 R 分别为 0.003 mg/L、0.02 mg/L 和 0.2 mg/L。地表水加标的实验室内相对标准偏差分别为 2.8%～8.8%、2.1%～5.0%和 2.0%～4.0%；实验室间相对标准偏差分别为 6.5%、5.5%和 5.6%；重复性限 r 分别为 0.003 mg/L、0.02 mg/L 和 0.2 mg/L；再现性限 R 分别为 0.004 mg/L、0.03 mg/L 和 0.3 mg/L。污水加标的实验室内相对标准偏差分别为 1.2%～4.0%、0.55%～2.4%和 0.70%～2.6%；实验室间相对标准偏差分别为 5.1%、9.3%和 3.4%；重复性限 r 分别为 0.002 mg/L、0.01 mg/L 和 0.09 mg/L；再现性限 R 分别为 0.003 mg/L、0.05 mg/L 和 0.2 mg/L。

（3）正确度

六家实验室对不同类型水质样品进行加标测定，加标量

为 0.020 mg/L、0.200 mg/L、2.00 mg/L。空白加标回收率的范围分别为 94.3% ~ 111%、94.2% ~ 102%和 98.4% ~ 105%，空白加标回收率均值分别为：105%、99.1%、101%，,实验室间相对标准偏差分别为：5.3%、3.3%和 2.5%，空白加标回收率的最终值分别为：105%±10.6%、99.1%±6.6%和 101%±5.0%。地表水加标回收率的范围分别为 87.2% ~ 106%、83.1% ~ 94.3%和 87.5% ~ 101%，空白加标回收率均值分别为：97.1%、90.1%、92.0%，,实验室间相对标准偏差分别为：5.7%、4.5%和 4.7%，地表水加标回收率的最终值分别为：97.1%±11.4%、90.1%±9.0%和 92.0%±9.4%。污水加标回收率的范围分别为 91.3% ~ 103%、85.4% ~ 107%和 99.1% ~ 109%，污水加标回收率均值分别为：97.9%、101%、104%，,实验室间相对标准偏差分别为：4.6%、8.5%和 3.3%，污水加标回收率的最终值分别为：97.9%±9.2%、101%±17.0%和 104%±6.6%。