

附件3

《水质 挥发性石油烃的测定
吹扫捕集/气相色谱法 (C₆-C₉)》
(征求意见稿)
编制说明

《水质 挥发性石油烃的测定 吹扫捕集/气相色谱法 (C₆-C₉)》

标准编制组

二〇一七年三月

项目名称：水质 挥发性石油烃的测定 吹扫捕集/气相色谱法(C₆-C₉)

项目统一编号：2014-36

项目承担单位：上海市环境监测中心

编制组主要成员：张建萍 徐非 李忆馨 王臻 沈燕军 邵海洋
孙怡琳

标准所项目管理负责人：雷晶 戴天有

环境监测司项目负责人：曹勤

目 次

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.....	2
2.1	挥发性石油烃的环境危害.....	2
2.2	相关环保标准和环保工作的需要.....	3
3	国内外相关分析方法研究.....	4
3.1	国外相关分析方法研究.....	4
3.2	国内相关分析方法研究.....	5
3.3	与本标准的关系.....	6
4	标准制定的基本原则和技术路线.....	6
4.1	标准制定的基本原则.....	6
4.2	标准制定的技术路线.....	7
5	方法研究报告.....	8
5.1	方法研究的目的.....	8
5.2	定义和术语.....	10
5.3	方法原理.....	11
5.4	干扰和消除.....	11
5.5	试剂和材料.....	11
5.6	仪器和设备.....	11
5.7	样品.....	12
5.8	分析步骤.....	13
5.9	准确度和精密度.....	18
6	方法验证.....	23
6.1	方法验证方案.....	23
6.2	方法验证过程.....	26
7	与开题报告的差异说明.....	28
8	标准实施建议.....	28
9	参考文献.....	29
	附录A 方法验证报告.....	30

《水质 挥发性石油烃的测定 吹扫捕集/气相色谱法 (C₆-C₉)》编制说明

1 项目背景

1.1 任务来源

《水质 挥发性石油烃的测定 吹扫捕集/气相色谱 (C₆-C₉)》标准制订项目由2014年国家环境保护部《关于开展2014年度国家环境保护标准项目实施工作的通知》(环办函(2014)411号)下达,项目编号2014-36。

《水质 挥发性石油烃的测定 吹扫捕集/气相色谱 (C₆-C₉)》标准制订项目由上海市环境监测中心承担。

1.2 工作过程

1.2.1 成立标准编制小组

上海市环境监测中心承担此任务后,成立了标准编制组。标准编制组根据制修订项目计划要求,开展了国内外相关资料的调研工作、标准样品的购买、技术路线的确定等,并进行方法前处理条件的选择、分析方法的确定和方法精密度、准确度及检出限的测定等大量的实验研究,确定最佳实验条件,编制了标准开题报告和标准草案。

1.2.2 查询国内外相关标准和文献资料

接到任务后,标准编制组根据制订项目计划要求,开展了国内外相关标准和文献资料的调研工作,经过对收集资料的研究分析,初步确定标准方法建立的技术路线。

1.2.3 研究建立标准方法,进行标准方法验证试验

2015年1月-5月,标准编制小组按照计划任务书的要求,结合开题论证意见,进行了方法的研究,确定最佳的吹扫和分析条件。在已确定的条件下进行方法精密度、准确度及检出限的测定。并编制了《水质 挥发性石油烃的测定 吹扫捕集/气相色谱 (C₆-C₉)》方法验证方案。

1.2.4 组织专家论证,确定标准制定路线和制定原则

2015年1月7日,在北京国家环境分析测试中心召开的开题论证会上,与会专家提出了以下意见:

- a) 在编制说明中补充相关标准及文献资料的调研内容;
- b) 在进一步研究不同油品组分及含量分布基础上,确定本方法定量时间窗的起始组分及方法标准名称,以及定量使用的标准物质;
- c) 定量结果以总量计;
- d) 根据实验室内及实验室间的研究结果确定质量控制和质量保证指标要求。

针对专家的意见标准编制实验室进行了补充实验和文本的修改:1) 文献资料的进一步调研和补充;2) 在定量时间窗口方面,原编制实验室采用正己烷的出峰时间作为开始定量的开始时间,根据专家意见并结合马萨诸塞州的挥发性石油烃的分析方法,编制组分别用2,2-二甲基丁烷和二甲基戊烷进行试验,试验结果发现2,2-二甲基丁烷和甲醇的峰面积有部分重叠,二甲基戊烷能与甲醇完全分开,根据实验结果编制组选用二甲基戊烷的出峰时间作为定量的开始时间;在替代标准品方面,原编制组采用4-溴氟苯作为挥发性石油烃的替代标准品,在开题会议上有专家建议用2,5-二溴甲苯作替代物,为此,标准编制实验室用2,5-二溴甲

苯作为挥发性石油烃的替代标准品进行了实验。试验发现2,5-二溴甲苯的响应值低、且不稳定。通过对实验室结果的分析,编制实验室选用4-溴氟苯作为《水质 挥发性石油烃的测定 吹扫捕集-气相色谱法》标准的替代标准品,当挥发性石油烃中的某一组份与4-溴氟苯的保留时间重叠或部分重叠,影响定量结果时可用2,5-二溴甲苯作替代标准品;3)补充完善了质量控制和质量指标。

1.2.5 方法验证工作

2015年8月-12月,选定江苏省环境监测中心、工业和信息化部电子第五研究所、宁波市环境监测中心、常德市环境监测站、上海化工环境保护监测站、上海市青浦区环境监测站六家有代表性的实验室进行方法验证。要求各验证实验室按照编制组制定的验证方案进行验证,并对验证实验室的相关人员进行培训。所有的标准样品由编制实验室提供。

1.2.6 编写标准征求意见稿及其编制说明

2014年11月-2016年7月,编写《水质 挥发性石油烃的测定 吹扫捕集-气相色谱法》的征求意见稿及其编制说明,并报送环境标准研究所。

1.2.7 征求意见稿审查会

2016年9月26日在北京国家环境分析测试中心召开国家环境保护标准征求意见稿审查会,与会专家提出了下列意见:

标准主编单位提供的材料齐全,内容详实完整,格式规范;制定的标准具有科学性、适用性和可操作性,能满足水中挥发性石油烃的测定需求,可公开征求意见。

提出修改意见和建议如下:

a) 标准文本中完善挥发性石油烃的定义,删除“干扰和消除”条款,增加“注意事项”的内容,增加定性的标准图谱,完善色谱图的标注,质量保证和质量控制条款中增加全程序空白的要求,根据实际验证统计结果确定回收率范围,完善准确度和精密度的文字描述;

b) 标准编制说明中细化国外主要参考分析方法的相关内容;

c) 进一步按照《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》(HJ 168-2010)和《环境标准出版技术指南》(HJ 565-2010)对标准文本和编制说明进行编辑性修改。

根据专家意见标准编制组对标准文本和编制说明进一步修改和完善,形成标准文本和编制说明征求意见稿。

2 标准制修订的必要性

2.1 挥发性石油烃的环境危害

2.1.1 挥发性石油烃的理化性质

挥发性石油烃(通常指汽油类)是石油加工的产物之一,汽油按照不同来源可分为直馏汽油、催化裂化汽油、热裂化汽油、重整汽油、焦化汽油、烷基化汽油、异构化汽油、芳构化汽油、醚化汽油和叠合汽油等。不同来源的汽油组分不同,直馏汽油特别是石蜡基原油的直馏汽油的辛烷值最低,一般为40~60;催化裂化汽油含有较多的芳香烃和烯烃,辛烷值一般较高;烷基化汽油的主要组分是高度分支的异构烷烃,其辛烷值非常高;醚化汽油的辛烷值非常高,一般用作汽油的调和组分。

挥发性石油烃的主要成分是C₅~C₉烃类,为混合烃类物品之一。是一种无色或淡黄色、易挥发和易燃液体,具有特殊臭味。汽油不溶于水,易溶于苯、二硫化碳和醇,极易溶于脂肪。沸点为40~200℃,闪点为-58~10℃,比重为0.67~0.71,爆炸极限约为1.3~6%。

2.1.2 挥发性石油烃的环境危害

挥发性石油烃中含有烷烃、环烷烃和芳香烃等多种有毒物质,其中,易挥发的苯系物为毒性大且疑具有致癌、致畸和致突变潜在性的化学物质,直接危害着人类健康^[1-4]。由于石

油烃可在介质中迁移，因此可以从泄漏源向土壤、地下水、和空气迁移^[5]。随着石油产品用量的增加和使用范围的扩大，石油污染越趋严重。石油烃已成为我国海域，河流等环境中最为普遍的污染物之一。

石油烃直接进入环境，导致对海洋、地表水、地下水和土壤的污染，具体表现为：

1) 石油进入河流、湖泊或地下水后，其含量超过了水体的自净能力，使水质和底质的物理、化学性质或生物群落组成发生变化，从而降低水体的使用价值和使用功能，致使水底质变黑发臭；

2) 石油污染能破坏渔场，沾污鱼网、养殖器材和渔获物，水体污染可直接引起鱼类死亡，当海水中的石油含量为0.01mg/L时，在24h内即可使鱼、虾、贝类产生异味。人们在食用受石油烃衍生出的致癌物质特别是多环芳烃污染的水产品时，这些致癌物质可通过食物链的传递危及人体的健康和安全；

3) 水体上的石油污染物能影响水生植物的光合作用及其生理生化功能，油膜使大气与水面隔绝，降低了光的通透性，破坏正常的富氧条件，使受污染水域植物的光合作用受到严重影响^[6]。

4) 土壤中的石油烃浓度超标会破坏土壤生态系统、降低土壤肥力，从而造成植物生长减缓。

2.2 相关环保标准和环保工作的需要

国外环境实验室已将石油烃有机化合物作为常规检测项目。国内水质石油类测定的标准方法有：《水质石油类和动植物油的测定红外光度法》(HJ 637-2012)。该方法使用的萃取溶剂—四氯化碳毒性强且属臭氧公约禁用物质，其灵敏度较差，测定结果主要为可被四氯化碳萃取的石油烃。

《海洋监测规范第4部分：海水分析》(GB17378.4-2007)(13.2)紫外分光光度法。

《水和废水监测分析方法》(第四版)对石油类的测定规定为：在规定的条件下能被特定溶剂萃取并被测量的所有物质。而无法测定挥发性石油烃，也无法反映石油烃的碳数分布和指纹特征。

国内没有挥发性石油烃的分析标准和排放标准限值，只有石油类及苯系物的分析标准和相关排放标准限值，具体限值见表1和表2。

表1 石油类水质标准限值(单位mg/L)

标准名称	标准编号	石油类				
		I类	II类	III类	IV类	V类
地表水环境质量标准	GB3838-2002	0.05	0.05	0.05	0.5	1.0
海水水质标准	GB3097-1997	0.05	0.05	0.30	0.50	/
		一级标准		二级标准	三级标准	
城镇污水处理厂污染排放标准	GB18918-2002	A标准 1	B标准 3	5	15	
污水综合排放	DB31/199-1997	黄浦江上游水源保护区污水排放标准				

标准（上海）		A	B	
		3	5	
	第二类污染物最高允许排放浓度（1998年1月1日前建设）			
		10	10	20
	第二类污染物最高允许排放浓度（1998年1月1日后建设）			
	10	10	20	

表2 苯系物水质标准限值单位mg/L

标准名称	标准编号	苯	甲苯	乙苯	二甲苯	异丙苯
地表水环境质量标准	GB3838-2002	0.01	0.7	0.3	0.5	0.25
城镇污水处理厂污染物排放标准	GB18918-2002	0.1	0.1	0.4	1.2	/
污水综合排放标准 (上海)	DB31/199-1997					
	(一级标准)	0.1	0.1	0.4	1.2	/
	(二级标准)	0.2	0.2	0.6	1.8	/
	(三级标准)	0.5	0.5	1.0	3.0	/

随着经济的发展，石油已成为人类最主要的能源之一，各国都加快了对石油资源的开发利用。同时石油的开采、冶炼、使用和运输过程的污染和遗漏事故，以及含油废水的排放、污水灌溉、各种石油制品的挥发、不完全燃烧物飘落等已引起了一系列石油污染问题。我国目前在水质环境质量和排污标准中都没有对总石油烃进行限值。我国没有挥发性石油烃污染物的分析方法，目前挥发性石油烃的分析方法主要参考美国EPA5030B/EPA8015C。

本标准的制定是为了填补《水质挥发性石油烃的测定吹扫捕集/气相色谱法（C₆-C₉）》国家标准分析方法空白，也为适应当前和今后一定时期内国家环境保护工作的需要，完善国家环境保护标准体系。

3 国内外相关分析方法研究

3.1 国外相关分析方法研究

1) METHOD 8015d (Nonhalogenated Organics By Gas Chromatography)

适用范围：本方法是测定挥发性非卤代有机物和半挥发性有机化合物^[7]；利用相应的预处理技术可分析石油类碳氢化合物（石油类碳氢化合物中包括汽油段的化合物（GRO是指C₆-C₉范围链烃，其沸点近似于在60℃-170℃范围内）和柴油段的化合物（DRO是指C₁₀-C₂₈之间的烷烃，其沸点近似于在170℃-430℃范围内））。

原理：使用带有FID检测器的气相色谱并使用吹扫捕集（5030和5035方法），自动顶空

(5021方法), 真空蒸馏(5032方法)和其它合适的预处理技术能分析样品中的汽油段有机组份; 使用适合的溶剂萃取方法预处理过的样品能分析样品中的柴油段有机物组份。

定性定量方法: GRO和DRO的校正方法与单一组分分析物的校正方法有明显不同。尤其, 用来校正的响应值需能够代表燃油类(GRO或DRO)保留时间范围内的色谱图的整个面积, 包括位于单个峰内的未分开的复杂混合物。GRO是通过两个特殊的汽油组分2-甲基戊烷和1,2,4-三甲基苯建立时间窗口。

2) METHOD 8021 (Aromatic And Halogenated Volatiles By Gas Chromatography Using Photoionization And/Or Electrolytic Conductivity Detectors)

适用范围: 该方法用来测定固体废物中的挥发性有机物, 适用于几乎所有的样品, 包括水体: 地下水、液态污泥、碱性液体、酸性液体、废弃溶剂、油类废物、泡沫^[8]; 焦油; 纤维废物; 高分子聚合物乳剂; 筛滤块; 废弃活性炭; 废弃催化剂; 土壤和沉积物样品。

方法原理: 通过光电离检测器(PID)和电化学检测器(HECD)来实现有机化合物的检测。如果分析人员只需要分析卤代烃类化合物(HECD检测器)和芳香烃化合物(PID检测器), 气相色谱系统也可以使用单一检测器。

定量方法: 定性试验是在分析样品和比较GC保留时间的条件下, 通过分析标准品获得的。定性信息可以通过比较两个检测器的相对响应获得。通过内标化合物与待测化合物产生的响应的相互关系, 测定待测组分的浓度。

3) METHOD 5030 (Purge-And-Trap For Aqueous Sample)

该方法是挥发性有机物的液体样品和水溶性样品的吹扫捕集方法, 也可适用于EPA 8260方法^[9]。该方法适用于沸点低于200℃, 不溶于水或难溶于水的有机化合物, 而水溶性的挥发性有机物吹扫效率较低。对于芳香族苯系物的测定, 可以使用EPA METHOD 5030和EPA METHOD 8021方法。而对于TPH中汽油的轻分馏组分, 如挥发性石油烃(GRO)可以使用EPA METHOD 5030结合EPA METHOD 8015d(GC/FID)。

4) METHOD 5021 (Volatile Organic Compounds In Soils And Other Solid Matrices Using Equilibrium Headspace Analysis)

EPA METHOD 5021是土壤、沉积物和固体废物中的VOC前处理方法, 以进行VOC的GC和GC/MS分析。

5) Volatile Petroleum Hydrocarbons by MA DEP VPH Method

适用范围: 该方法用于测量水中和土壤中的脂肪族和芳香族石油碳氢化合物的总浓度^[10]。挥发性脂肪族碳氢化合物按碳的数量总共分为两个范围: C₅-C₈, C₉-C₁₂。挥发性芳香烃的定量主要集中在C₉-C₁₀的范围。这些脂肪族芳香烃对应的沸点大约在36℃—220℃的范围。

原理: 基于吹扫捕集气相色谱法(GC), 过程中使用串联串行光化电离和火焰离子化检测器(PID / FID)。PID检测器是用于测定目标化合物的个体浓度及C₉-C₁₀的芳香烃的总浓度, FID用于测定C₅-C₈和C₉-C₁₂的脂肪族化合物的总浓度, 使用该方法能够测量VPH目标分析物中苯、甲苯、乙苯、二甲苯(BTEX)、萘的个体浓度, 以及水和土壤中甲基叔丁基醚的浓度。

定性定量方法: 总的校准曲线或者校准因子必须为每个范围内响应的烃建立。使用FID色谱集体校准系数可以计算C₅-C₈脂肪烃和C₉-C₁₂脂肪烃。使用PID色谱集体, 可以计算C₉-C₁₀芳烃。

3.2 国内相关分析方法研究

国内没有测定水质挥发性石油烃的相关方法, 挥发性有机物的标准有:

1) 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》, 该标准采用了吹扫捕集配合气相色谱-质谱法(GC-MS), 将样品中的挥发性有机物经吹扫后吸附在捕集管

中，将捕集管迅速加热并用氮气反吹，被热脱附出来的组分经色谱柱分离后，用质谱仪进行测定，该标准同时测定多种挥发性有机物，包括卤代烃和芳香族化合物。

2) HJ 686-2014 《水质挥发性有机物的测定吹扫捕集/气相色谱法》，该标准采用吹扫捕集结合气相色谱法（GC），测定地表水、地下水、生活污水和工业废水中挥发性有机物，用ECD和FID检测器分别测定水中卤代烃和苯系物等挥发性有机物。

3) HJ 637-2012 《水质石油类和动植物油类的测定红外分光光度法》：该标准采用四氯化碳萃取水中的油类物质，测定总油。然后将萃取液用硅酸镁吸附除去动植物极性类物质后，测定石油类。总油和石油类的差值为动植物油类浓度。

4) GB 11890-89 《水质苯系物的测定气相色谱法》，该标准采用液上气相色谱法-二硫化碳萃取结合气相色谱法（GC），适用于工业废水及地表水中的苯系物的测定，该方法能测定VPH目标分析物中苯、甲苯、乙苯、二甲苯、异丙苯、苯乙烯等的个体浓度。

目前国内测定水质挥发性石油烃的方法主要参考美国EPA5030B/EPA 8015d。对于挥发性有机物的测定目前比较常用的前处理有吹扫捕集、顶空及固相微萃取^[1]。

静态顶空：静态顶空法（HS）主要取决于被分析物在气相和液相（或固相）间的分配系数，平衡向气相部分迁移越多，分析物可检测的灵敏度越高。由于静态顶空只能分析小部分平衡气体，因此检出限受到一定的限制。

吹扫捕集：吹扫捕集气相色谱是一种非平衡的连续萃取。因此，吹扫捕集技术又称为动态顶空浓缩法。这种方法几乎能全部定量地将被测物萃取出来，不但萃取效率高，而且被测物可以被浓缩，使得方法灵敏度大大提高，检出限比静态顶空低10-100倍^[2]。

固相微萃取：SPME技术作为一种简单、快速的样品预处理方法，人们无需特殊的培训就可熟悉操作。萃取过程中无需使用有机溶剂，具有环境友好的特性。能与GC、HPLC等仪器在线连用，具有很好的灵敏度和选择性。样品用量少，一般只需几毫升。适用于固体、液体和气体的挥发性、半挥发性、难挥发性化合物的分析测定。但由于石英纤维容易折断和纤维涂层容易膨胀和脱落而没有得到广泛应用。

3.3 与本标准的关系

本标准在制定时主要参考了下列标准：

样品的采集：GB17378.3 海洋监测规范第3部、HJ/T 91 地表水和污水监测技术规范；HJ/T164 地下水环境监测技术规范中挥发性有机物进行样品的采集和保存。

样品前处理：参照EPA5030。

样品分析：参照EPA8015d和马塞诸赛州的挥发性石油烃的测定。

4 标准制定的基本原则和技术路线

4.1 标准制定的基本原则

a) 本标准的编制原则是既参考国外最新的标准、方法和技术，又考虑国内现有监测机构的监测能力和实际情况，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》（HJ168-2010）的要求，参照EPA5030、8015d标准方法，以国内外文献为基础而编制，确保方法标准的科学性，先进性，可行性和可操作性。

b) 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。

c) 方法准确可靠，满足各项方法特性指标的要求。

d) 方法具有普遍适用性，可操作性强，易于推广使用。

4.2 标准制定的技术路线

a) 资料调研：收集国内外水质中挥发性石油烃（C₆-C₉）测定的有关资料及最新研究报告、国内外水质中挥发性石油烃（C₆-C₉）测定的标准及标准应用情况。

b) 确定标准制定的内容：确定最佳的分析条件（色谱分离条件、吹扫捕集条件）；建立工作曲线；质量控制/质量保证的方法及分析程序；检出限的测定以及浓度测量范围。

c) 方法验证工作：根据《环境监测分析方法标准制订技术导则》HJ168的要求，进行实验室间的比对及验证试验。

d) 编写《水质挥发性石油烃的测定吹扫捕集-气相色谱法》的征求意见稿及编制说明，全国范围征求意见。

e) 汇总征求的意见，对有关技术性问题进行更深入的实验确认，在此基础上编写送审稿及编制说明，送交专家评审。

标准编制过程中侧重于从采样、前处理、仪器分析到数据处理整个过程的质量保证和质量控制。方法确定后经过实验室验证，使制订后的标准即具有可操作性、通用性，同时也符合当前分析技术的发展趋势。按照标准规范制订后,力求达到条理清晰、文字简洁。编写验证报告以及编制标准方法文本并上报提交相关资料报批。

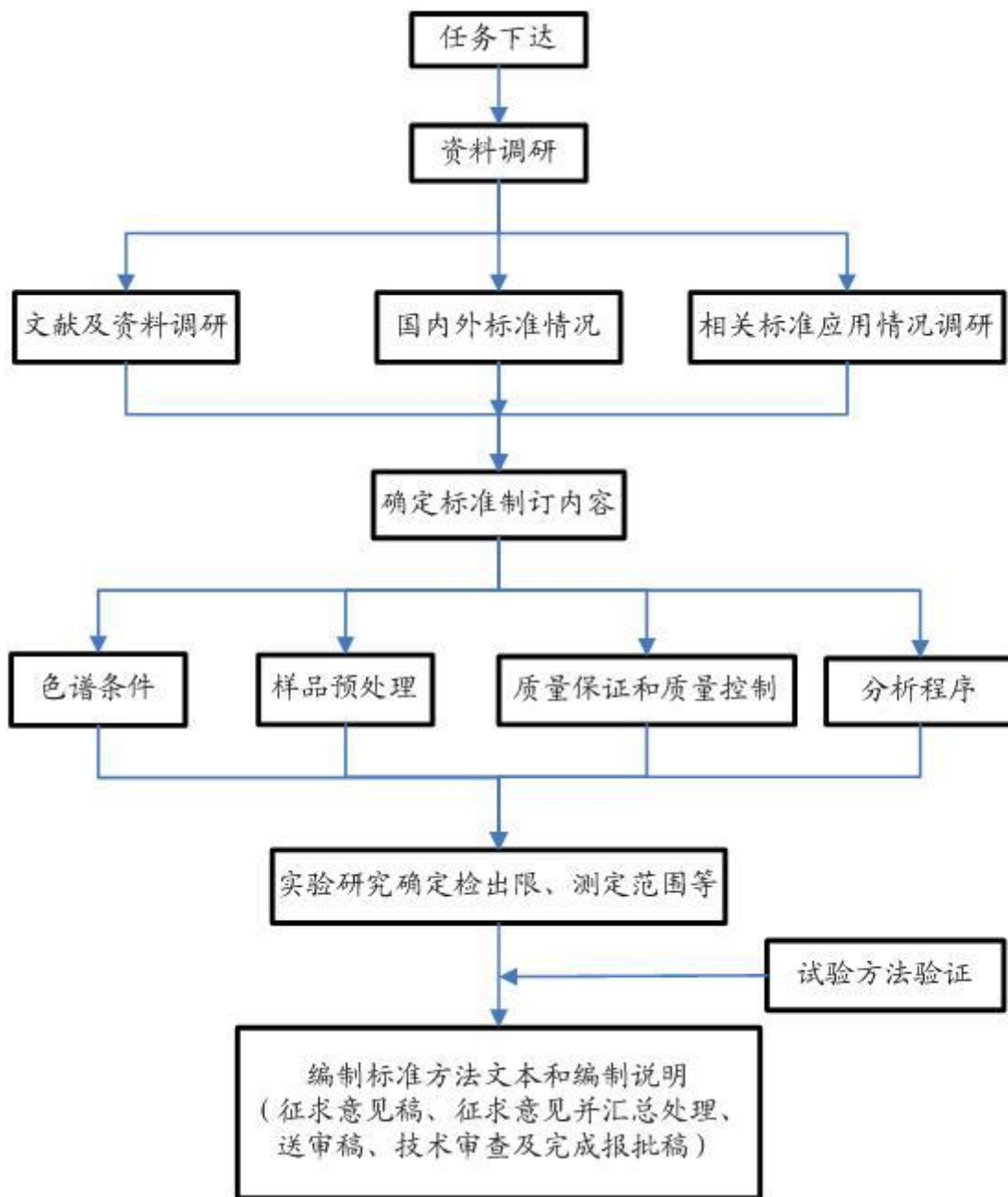


图1 技术路线图

5 方法研究报告

5.1 方法研究的目的

a) 确定挥发性石油烃定性、定量的定位物质：挥发性石油烃（通常指汽油类）是石油加工的产物之一，不同的石油加工过程得到的产品其组分不一样，且其中包含了很多同分异构体和同系物，以单一组份进行定性、定量难以实现。EPA8015d是通过两个特殊的汽油组分2-甲基戊烷和1,2,4-三甲基苯建立时间窗口。本标准在参考EPA8015d的基础上又结合可萃取性石油烃的分析方法（可萃取性石油烃的校正由正构烷烃的保留时间建立），标准编制实验室通过对2,2-二甲基丁烷和2-甲基戊烷的比较试验，发现2,2-二甲基丁烷与甲醇峰不能完全分离，因此，本标准选用2-甲基戊烷的出峰时间作为整个峰面积的开始时间，正癸烷的出峰

时间作为整个峰面积的结束时间。

b) 标准物质的确定：挥发性石油烃（C₆-C₉）的校正方法与单一组分分析物的校正方法有明显不同。尤其，用来校正的响应因子需要能够代表挥发性石油烃（C₆-C₉）保留时间范围内的色谱图的整个面积，包括在单个峰内的未分开的复杂混合物，因此，标准品的选用非常关键，它决定着分析过程的定量。标准编制实验室比较了RTC UST155的无铅汽油；NSI UST-130无铅汽油标准和国内的92#和95#汽油作比对，从下列图谱中可以发现在保留时间范围内有证标准物质的分析图谱和国内油品的分析谱图没有明显的差异，具体谱图见图2、图3、图4。

为了能更好的说明用来校正的响应值能够代表挥发性石油烃（汽油类），编制实验室选取了上海某加油站92#汽油和95#汽油，并用上述油品配制了浓度为0.453mg/L的92#汽油和浓度为0.460mg/L的95#汽油的标准溶液，每种浓度平行测定二次，并用RTC UST155的有证标准样进行定量。有证标准物质与92#汽油的相对误差为6.8%；有证标准物质与95#汽油的相对误差为-2.6%，因此选用的有证标准物质的响应值能够较好代表实际油品。具体见表3。

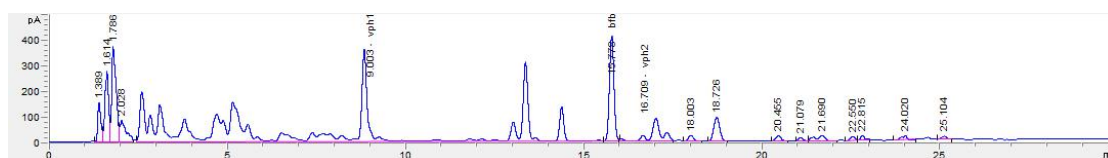


图2 RTC UST155挥发性石油烃标准谱图

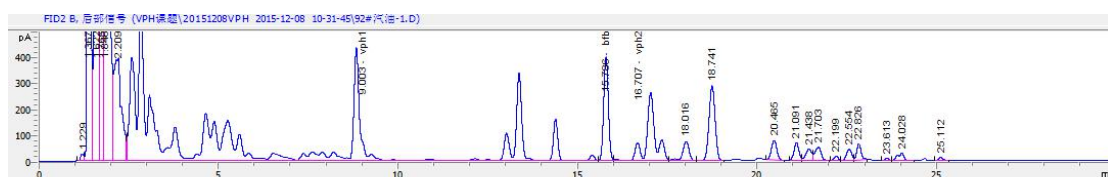


图3 92#汽油标准谱图

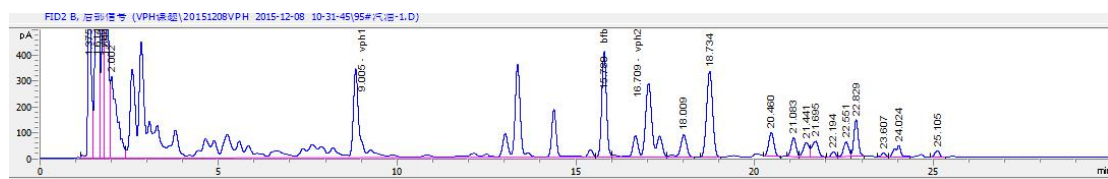


图4 95#汽油标准谱图

表3 二种油品与有证标准物质的比较

	92# 汽油 (mg/L)	4-溴氟苯 (mg/L)	95# 汽油 (mg/L)	4-溴氟苯 (mg/L)
配制浓度	0.453	0.050	0.460	0.050
测定浓度1	0.481	0.049	0.444	0.044
测定浓度2	0.486	0.050	0.457	0.046

误差RE%	6.8		-2.6	
-------	-----	--	------	--

结论：有证汽油标准物质能与实际油品较好的匹配。

c) 替代标准品的确定：为了监控每一个样品和空白试验的吹扫效率，马萨诸塞州的挥发性石油烃的测定中提到了4-溴氟苯和2,5-二溴甲苯来监控样品的吹扫效率，替代标准品加到需分析的每个样品中。替代标准品2,5-二溴甲苯，它会在所有脂肪族和芳香族化合物之后洗脱下来，不会影响挥发性石油烃的定量，4-溴氟苯会在分析的中间过程流出，在定量时应减去4-溴氟苯的峰面积。

根据编制实验室和验证分析实验室的测定结果分析，二种替代标准品各有优缺点，优点：2,5-二溴甲苯不会对挥发性石油烃产生干扰；4-溴氟苯的响应值较高，稳定性较好。缺点：2,5-二溴甲苯的响应值较低，稳定性差。4-溴氟苯可能对挥发性石油烃产生干扰。

综合考虑分析结果，标准编制实验室选用4-溴氟苯作为本标准的替代标准品。当样品中挥发性石油烃的某组份与4-溴氟苯的保留时间有重叠或部分重叠时，可选用2,5-二溴甲苯作替代标准品。

d) 吹扫条件和方法条件的确定：本标准制定方法的特性指标按照《环境监测分析方法标准制修订技术导则》(HJ 168-2010)的要求，通过实验确定最优化的挥发性石油烃的吹扫条件和分析条件。

e) 标准文本和编制说明：依据《环境监测分析方法标准制修订技术导则》(HJ 168-2010)要求编写标准文本和编制说明。

f) 通过实验和验证确定方法的可行性和适用性。

5.2 定义和术语

5.2.1 石油烃组成及一些国家在环境评价中对石油烃馏分的划分

石油烃包含了烃类(80%-90%)和非烃类(10%-20%)。其中烃类包含了烷烃、环烷烃、芳香烃、环烷芳烃；非烃类中包含了汽油(C₁-C₉)、煤油(C₁₁-C₁₃)、柴油(C₁₄-C₁₈)、重柴油(C₁₉-C₂₆)、润滑油(C₂₇-C₄₀)和渣油>C₄₀。

目前世界上一些国家(地区)已建立石油烃健康风险评价的方法，评价指标一种是总石油烃(TPH)或全产物(柴油燃料、燃油)，另一种是指示化合物和石油馏分，但这些指示化合物在石油烃中只占极少一部分，还可能有很多脂肪烃或其他种类的芳香烃未被包括，近年来有些国家增加了石油馏分作为评价指标。石油馏分并非简单的化合物，而是多种化合物的混合物，根据不同的沸点主要分为汽油、煤油、柴油、重柴油、润滑油和渣油，其中汽油属易挥发的石油烃。本标准定义的挥发性石油烃主要指汽油段，但对碳数的划分各国规定的不一致。

美国石油和化学污染场地上基于风险的纠正(RBCA)方法主要考虑对人类健康的影响中具有高毒性的物质，而不考虑其他化合物和石油馏分。汽油采用苯、甲苯、乙苯和二甲苯这些指示物进行评价。

美国马萨诸塞州标准方法将石油烃分为四类，即烷烃、环烷烃、烯烃和芳香烃，根据这些化合物组对石油污染进行评价。并根据美国总石油烃工作组的术语规范进行了修改分为挥发性石油烃(Volatile Petroleum Hydrocarbons ,VPH)和可萃取性石油烃(Extractable Petroleum Hydrocarbons ,EPH)。其中VPH包含了脂肪族C₅-C₈、C₉-C₁₂和芳香族C₉-C₁₀。

美国总石油烃标准工作组将石油烃分为脂肪族和芳香烃两大类，并根据沥滤系数和挥发性系数分13种馏分，先评估指示化合物，再考虑石油馏分。挥发性石油烃包含了脂肪族C₅-C₆、C₆-C₈、C₈-C₉和芳香族C₅-C₇、C₇-C₈、C₈-C₉。

加拿大土壤石油烃标准只使用四种馏分评价，既C₆-C₉、C₉-C₁₆、C₁₆-C₃₄、大于C₃₄，不区分脂肪族和芳香族，免去了分离样本的繁琐步骤。

荷兰国家公共卫生和环境研究院与美国总石油烃标准工作组的方法较接近,区别在荷兰国家将总石油烃分为7种馏分,既脂肪族C₅-C₈、C₈-C₁₆、C₁₆-C₃₅、> C₃₅和芳香族C₅-C₉、C₉-C₁₆、C₁₆-C₃₅。挥发性石油烃包含了脂肪族C₅-C₈和芳香烃C₅-C₉。

新西兰环境总署与美国总石油烃标准工作组的方法基本相同,芳香族可以直接通过其他方法测定,不再区分脂肪族和芳香烃,石油烃分为C₇-C₉、C₉-C₁₄、C₁₅-C₃₆。

澳大利亚以石油馏分进行评价,有些评价只规定两种石油烃即C₆-C₉、C₉-C₄₀。

美国EPA8015d标准将石油类碳氢化合物分为汽油段和柴油段。其中对汽油的定义为GRO是指C₆-C₉范围链烃,其沸点近似于在60℃-170℃范围内。

5.2.2 挥发性石油烃的定义

综合上述国家对石油烃馏分中碳数规定并结合吹扫捕集的吹扫效率,同时参考了美国EPA 8015d的定义,对挥发性石油烃进行如下定义:指C₆(二甲基戊烷的出峰时间为起始时间)至C₉(正癸烷的出峰时间为结束时间)范围内的烃类和非烃类,其沸点近似于在60℃-170℃范围内并在氢火焰离子化检测器上有响应的化合物总量。

5.3 方法原理

样品中的目标化合物经氮气(或其他惰气)吹扫后吸附于捕集管中,迅速加热捕集管并以氮气(或其他惰气)反吹,被热脱附出来的组分经气相色谱柱分离后,用氢火焰离子化检测器检测,以相对保留时间定性(二甲基戊烷(C₆)的出峰时间为起始时间,正癸烷(C₉)的出峰时间为结束时间),以定性时间内所有峰面积加和定量。

5.4 干扰和消除

必须保证吹扫气体的纯度;吹扫-捕集系统中不得使用聚四氟乙烯以外的塑料或橡胶材料以密封;分析地点及样品存放地点应保证周边环境的清洁,防止外界污染干扰测定。

高浓度样品易在吸附柱中残留,从而引起污染。一旦分析了高浓度样品,应分析空白样品来检验是否存在交叉污染。如空白样品受污染必须用蒸馏水吹扫干净,直至空白样品不含目标化合物。必要时可用10%的甲醇进行整个管路清洗。

所有玻璃器皿必须严格清洗。使用后尽快清洁所有玻璃器皿。用热水洗涤剂洗涤,接着分别用自来水和不含有机试剂的水冲洗。放干玻璃器皿,并在130℃的烘箱中烘干几个小时,或可用甲醇冲洗吹干。在清洁的环境存放干燥玻璃器皿。

5.5 试剂和材料

除非另有说明,分析时均使用符合国家标准分析纯试剂和不含目标化合物的蒸馏水。

5.5.1 试剂

盐酸、抗坏血酸等无机试剂均为国产优级纯,甲醇为国产农药残留分析纯级或相当级别。所用试剂均需在使用前进行实验室空白试剂检查,确保无目标化合物干扰。

5.5.2 标准物质

挥发性石油烃的标准物质采用甲醇为溶剂的无铅汽油、替代标准品均为市售有证物质,冷冻保存。使用前应恢复至室温、混匀。配制中间液、使用液时,使用合适的微量注射器,以甲醇为溶剂进行稀释。

5.6 仪器和设备

5.6.1 吹扫捕集仪:吹扫捕集仪应配有25ml的吹扫管,当方法检出限不能满足要求时可增加取样量,最好配有自动进样仪。

5.6.2 毛细管色谱柱:30m×0.53mm×3.0μm(6%-腈丙基94%苯基2-甲基硅氧烷)中等极性

柱或等效毛细柱。

30m × 0.53mm × 3.0μm (6%-腈丙基94%苯基2-甲基硅氧烷)此柱为挥发性有机物专用柱。由于本标准采用不分流进样选用0.53 mm口径的色谱柱能增加总流量。另外，挥发性有机物在色谱柱上不容易被保留，且0.53 mm口径的色谱柱流速较大，所以选用3.0μm膜厚的色谱柱能增加挥发性有机物的保留时间。

选用中等极性（6%-腈丙基94%苯基2-甲基硅氧烷）特用于挥发性污染物分析的毛细柱分析甲醇，2,2-二甲基丁烷和2-甲基戊烷，在该色谱柱上的出峰顺序依次为甲醇，2,2-二甲基丁烷和2-甲基戊烷。

而在选用极性毛细柱（100%聚乙二醇）分析甲醇、2,2-二甲基丁烷和2-甲基戊烷，出峰顺序依次为2,2-二甲基丁烷和2-甲基戊烷和甲醇。考虑该标准测定的是C₆-C₉的化合物，因此，极性色谱柱不适合在本标准中使用。

5.6.3 捕集管：100%Tenax吸附剂或其他等效捕集管。100%Tenax吸附剂对甲醇基本没有保留，推荐使用100%Tenax吸附剂的捕集管。

5.6.4 样品瓶：40 ml棕色VOC管，具硅橡胶-聚四氟乙烯衬垫螺旋盖。如配有自动进样仪时应选用与之配套的样品瓶。

5.6.5 注射器：当手动进样时应配有25 ml吹扫捕集专用的气密注射器。

5.7 样品

5.7.1 样品采集

a) 每批样品应采集一个全程序空白，用于检验采样及运输全过程是否存在污染情况。

b) 采集样品时，使水样在瓶中溢流而不留气泡（事先在样品瓶中加入0.3g抗坏血酸），再加入数滴盐酸固定，使样品pH≤2，拧紧瓶塞，贴上标签。样品的采集参照GB 17378.3、HJ/T 164和HJ/T 91中挥发性有机物相关规定执行。

注：如果样品采集在40 mlVOC管中，选择自动进样器进样（每个样品瓶只能进样一次），为了保证数据的准确性和检验基体干扰情况，必须采集平行双样。

5.7.2 样品保存

HJ/T164、HJ/T91没有明确规定挥发性石油烃的保存条件和时间，编制组考虑到样品的实际分析情况和标准制定后的可行性，对空白加标样品进行了保存期的试验。标准编制组参考了挥发性有机物的保存时间。

1) 本次实验样品配制在40 mlVOC管中，4℃避光保存。pH≤2浓度为0.31 mg/L。

表4 pH≤2条件下保存期实验

保存时间	pH≤2		中性条件	
	实测值 (mg/L)	回收率%	实测值 (mg/L)	回收率%
0h	0.32	103	0.30	96.8
24h	0.30	95.2	0.29	92.7
48h	0.29	91.4	0.27	86.6
72h	0.28	89.5	0.27	86.9

96h	0.26	84.0	0.25	79.6
120h	0.24	76.7	/	/

从表4可以看出样品放置96h后，酸性条件下的回收率为84.0%，中性条件下的回收率为79.6%，考虑到实验室制备的样品与实际样品的保存有差异，实际样品的保留时间在pH≤2的条件下保存期不超过72h。

5.8 分析步骤

5.8.1 色谱参考分析条件：

保留时间的确定：定性保留时间参考EPA 8015d，EPA 8015d通过2-甲基戊烷和1,2,4-三甲基苯二个组分建立保留时间窗口，本标准是通过2-甲基戊烷和正癸烷二个组分建立保留时间窗口。选择正癸烷是考虑与萃取性石油烃的保留时间一致，避免总量上的叠加。

柱温：考虑挥发性物质的沸点较低，因此，初始温度设为38℃，能有效分离甲醇和2-甲基戊烷；以每分钟3.8℃的速率升至80℃保持1 min；再以每分钟10℃的速率升至105℃保持5 min，确保挥发性组分能足够的分离，最后以每分钟10℃的速率升至180℃保持5 min，目的让替代标准品尽早流出，同时，也让高沸点的组分燃烧掉。

分流不分流进样：一般情况下由于分流模式，部分样品通过分流出口排出，造成样品的损失，用于含量较高的组分；不分流模式由于样品全部进入到色谱柱不会造成样品的损失，适合分析痕量组分。

由于不分流进样总流量较低，所以色谱柱应选用宽口径，来提高总流量。

采用不分馏、分馏比为1：1和分馏比为2：1的模式测定C₆-C₉混合标准样品，结果显示不分馏模式的响应值最高，在分流模式下，甲醇与2-甲基戊烷能很好地分离，分离谱图见图5和图6。

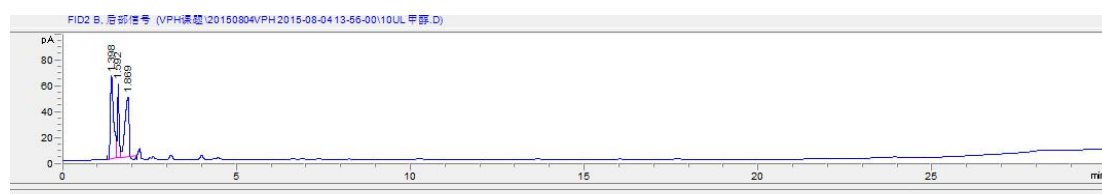


图5 甲醇标准谱图

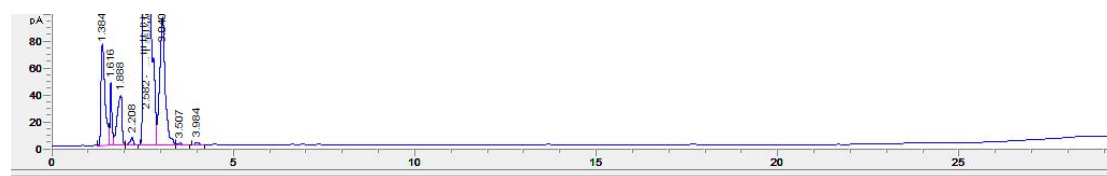


图6 甲醇和二甲基戊烷标准谱图

5.8.2 吹扫参考条件：

主要参照EPA5030。具体参数为：吹扫温度：35℃；吹扫时间：11 min；吹扫流速：30 mL/min；脱附时间：1.0 min；脱附温度：190℃。其余参数参照仪器使用说明书。

5.8.3 校正

a) 定性

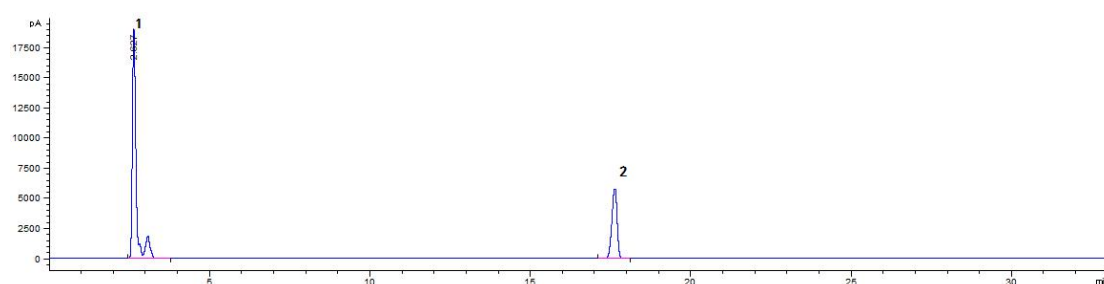
1) 定性物质的配制

用微量注射器分别移取4 μ l二甲基戊烷标准溶液和正癸烷标准溶液，并加入到事先装有40 ml实验用水的样品瓶中，盖紧瓶盖，摇匀。

2) 定性物质保留时间的确定

准确取10 ml上述配制的标准溶液到吹扫管，按照优化后的仪器参考条件进行保留时间的确定。若使用带自动进样器的吹扫捕集仪，则上述过程可按仪器说明进行操作。根据二甲基戊烷的出峰时间确定挥发性石油烃的开始时间，正癸烷出峰结束时间确定为挥发性石油烃的结束时间。

3) 定性物质标准谱图



二甲基戊烷(2.627 min), 2—正癸烷 (17.620 min)

图7 定性物质标准谱图

b) 校正曲线

1) 校正曲线的配制

用微量注射器分别移取适量的挥发性石油烃标准使用液快速加入到对应装有实验用水的样品瓶中，同时，在上述样品瓶中各加入4 μ l 4-溴氟苯标准使用液，盖紧瓶盖，摇匀。使配制挥发性石油烃的浓度分别为0.00 mg/L、0.06mg/L、0.31 mg/L、1.57 mg/L、3.13 mg/L、6.25 mg/L，4-溴氟苯的浓度为0.05 mg/L的标准系列。

2) 校准曲线的绘制

准确取10 ml上述配置的标准溶液到吹扫管，按照优化后的仪器参考条件，从低浓度到高浓度依次测定。若使用带自动进样器的吹扫捕集仪，则上述过程可按仪器说明进行操作。

在确定的保留时间内以峰面积和为纵坐标，浓度为横坐标，绘制工作曲线。由于在标准系列中加入了替代物4-溴氟苯，所以在挥发性石油烃的峰面积加和中应扣除4-溴氟苯的面积。

以峰面积（峰高）为纵坐标，挥发性石油烃(C₆-C₉)的浓度为横坐标，绘制工作曲线。具体测定结果见表5，图8。

挥发性石油烃是指C₆-C₉范围内沸点近似于在60 $^{\circ}$ C-170 $^{\circ}$ C范围内在氢火焰离子化检测器上有响应的化合物总量。参考8015d和马萨诸塞州的分析方法，挥发性石油烃一般不需要第二根色谱柱确认。通过全程空白、实验室空白、样品平行样及基体加标质控措施来控制环境带来的干扰。

EPA524.2及EPA624中配制标准溶液均可以在气密性注射器中直接配制，然后注入吹扫管分析，也可以使用容量瓶，但不能存放超过1小时除非转移至密封瓶中。本标准也推荐直接配制到气密性注射器中的方法，该方法简单、操作方便易行，更适合于实际工作。有自动进样器的吹扫装置也可以配到40 ml样品瓶中或者按照自动进样器的操作说明进行。

表5挥发性石油烃(C₆-C₉)的含量-峰面积

化合物名称	1	2	3	4	5	6
挥发性石油烃 (C ₆ -C ₉)(mg/L)	0.00	0.06	0.31	1.57	3.13	6.25
挥发性石油烃 (C ₆ -C ₉)峰面积	0.00	4500	24880	133723	261173	523339

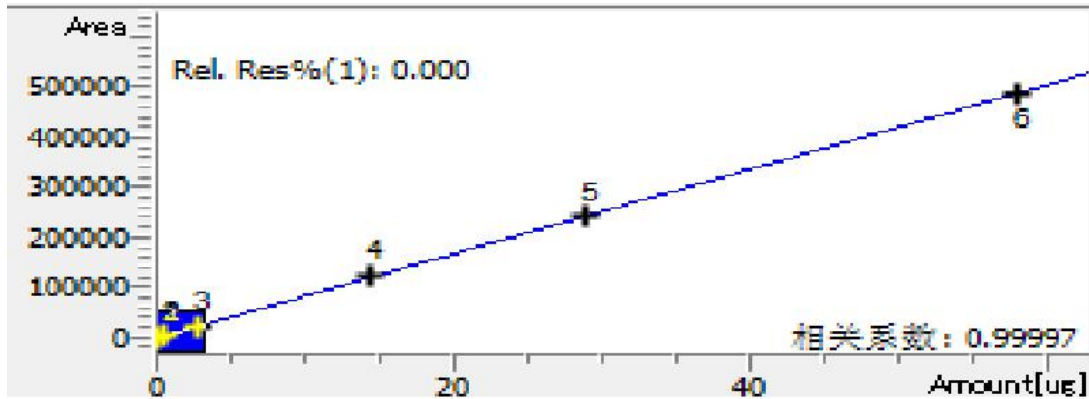


图8 挥发性石油烃的校正曲线

5.8.4 工作曲线范围的确定

工作曲线范围的确定主要依据该目标化合物分析方法的检出限和检测器的线性情况而定。标准编制实验室测定的方法检出限为0.02 mg/L，按照检出限2-5倍计算，最低点取0.06 mg/L。由于氢火焰离子化检测器的线性范围较广，因此，高浓度点选择的依据是在分析完高浓度样品后，紧跟的空白样品没有残留。依据HJ168环境监测分析方法标准制订技术导则中规定4倍的检出限为测定下限，该方法的测定下限为0.08 mg/L。

5.8.5 方法检出限

按照HJ168-2010附录A方法特性指标确定A1.1中2空白物质中未检出目标物质来进行方法检出限的测定。分别在7个40 ml VOC管中加入40 ml实验用水，并加入2µl挥发性石油烃标准使用液，使其浓度为0.06 mg/L，按工作曲线相同条件进行测定，计算标准偏差。按公式（1）和公式（2）计算方法检出限，测定下限为计算出方法检出限的4倍。

在测定检出限的空白加标样品中同时加入了4-溴氟苯和2,5-二溴甲苯。

编制组选用的估算浓度为0.06 mg/L（参照马塞诸赛州挥发性石油烃的测定，该方法检出限0.05 mg/L，同时结合了标准编制组这几年实际工作的经验确定）。

a) 计算重复测量的标准偏差（SD）：

$$SD = \sqrt{\left[\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2 \right] / (n-1)} \quad (1)$$

b) MDL的计算

$$MDL = t_{(n-1,0.99)} \times SD \quad (2)$$

式中： t ——置信度为99%，自由度为（ $n-1$ ）下的 t 值，可参考表4。

表6 t值表

重复次数 n	自由度 (n-1)	$t_{(n-1,0.99)}$
7	6	3.143
8	7	2.998
9	8	2.896
10	9	2.821
11	10	2.764
16	15	2.602
21	20	2.528

检出限的具体监测结果见表7。

表7 检出限、测定下限测定结果

平行样品编号		挥发性石油烃 (0.06 mg/L)	4-溴氟苯 (0.05 mg/L)	2,5-二溴甲苯 (0.50 mg/L)
测定结果 (mg/L)	1	0.063	0.050	0.472
	2	0.068	0.048	0.456
	3	0.064	0.049	0.450
	4	0.062	0.048	0.463
	5	0.070	0.048	0.491
	6	0.060	0.048	0.432
	7	0.061	0.047	0.472
平均值 \bar{x} (mg/L)		0.064	0.048	0.466
标准偏差 S (mg/L)		0.0042	0.0006	0.0201
t 值		3.143	/	/
检出限 (mg/L)		0.013	/	/

测定下限 (mg/L)	0.052	/	/
-------------	-------	---	---

c) 检出限合理性判断

根据HJ168要求测定方法检出限的浓度应在计算出的方法检出限的1-10倍之间。本次测定的挥发性石油烃方法检出限的浓度分别为0.06 mg/L，计算出的方法检出限分别为0.02 mg/L，符合HJ168检出限测定的要求。

5.8.6 空白试验

按校正曲线（5.8.3）相同条件，准确取10 ml实验用水并加入1 μ l4-溴氟苯到吹扫管，进行空白试验。空白试验中目标化合物必须低于检出限。

5.8.7 校准

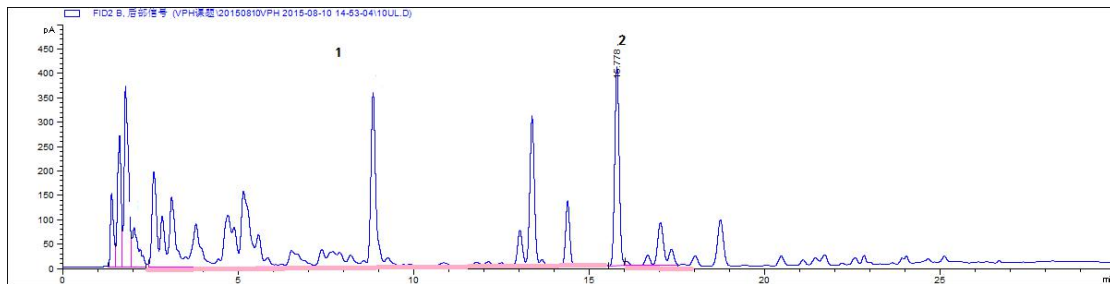
每次分析样品前必须先用校正曲线中间点浓度，同时加入替代标准品对色谱系统进行校准，校准结果不超过中间点浓度的10%，替代标准品的回收率应控制在80%-120%范围内，不符合要求应查找原因，重新做校正曲线。

5.8.8 样品分析

待校正通过后，先做空白样品再做样品分析，按（5.8.3）进行样品分析。

注意：对于不明来源的废水样品至少稀释100倍后才能进样，尽量避免或减少仪器的污染。

5.8.9 标准色谱图



1—挥发性石油烃（2.48 min-17.851 min），2—4-溴氟苯（16.778 min）

图9 挥发性石油烃标准谱图

5.8.10 结果计算

a) 挥发性石油烃的定性分析

根据样品中目标物与标准系列中目标物的保留时间，对目标物进行定性。样品分析前，建立保留时间窗，挥发性石油烃的保留时间是由两个特殊物质二甲基戊烷和正癸烷的保留时间建立的。样品分析时，目标物应在保留时间窗内出峰。

b) 挥发性石油烃的定量分析

1) 结果计算

根据测得总石油烃（C₆-C₉）峰面积和，通过校准曲线直接计算挥发性石油烃（C₆-C₉）的浓度：

$$\rho = \rho_1 \times f$$

式中： ρ ——水样中挥发性石油烃的浓度，mg/L；

ρ_1 ——由工作曲线得到的挥发性石油烃的浓度，mg/L；

f —— 样品稀释倍数。

2) 结果表示

当测定结果小于1 mg/L时，保留小数点后2位；当测定结果大于1 mg/L时，保留3位有效数字。

5.9 准确度和精密度

5.9.1 精密度测定：

空白加标：标准编制实验室配制了0.09 mg/L、1.57 mg/L、6.25 mg/L三种不同浓度级别的挥发性石油烃空白加标样，测定方法的精密度；同时，在每个空白加标样品中加入 4-溴氟苯标准使用液使其浓度为0.05 mg/L和2,5-二溴甲苯标准溶液使其浓度为0.50 mg/L用来测定替代标准品的加标回收率，每个浓度做6个平行样，计算每个浓度级别6次的平均值、标准偏差、相对标准偏差及替代标准品的加标回收。具体见表8-1。

实际样品：标准编制实验室采用生活污水和炼油厂废水进行实际样品精密度测定，生活污水样品浓度为未检出，生活污水加标后的浓度为0.31 mg/L；炼油厂的废水经过800倍稀释后平均浓度为1.01 mg/L，在此基础上加入标准溶液，炼油厂加标后的浓度为4.14 mg/L，实际样品精密度的统计按加标后的测定值进行统计，同时在每个实际样品中加入 4-溴氟苯标准使用液使其浓度为0.05mg/L和2,5-二溴甲苯标准溶液使其浓度为0.50mg/L用来测定替代标准品的加标回收率，每个浓度做6个平行样，计算每个浓度级别6次的平均值、标准偏差、相对标准偏差及替代标准品的加标回收。统计结果见8-2。

替代标准品4-溴氟苯和2,5-二溴甲苯的加标回收率见表8-3。

表8-1 空白加标精密度

平行号	VPH	BFB	2,5-二 溴甲苯	VPH	BFB	2,5-二 溴甲苯	VPH	BFB	2,5-二 溴甲苯	
浓度 (mg/L)	0.09	0.05	0.50	1.57	0.05	0.50	6.26	0.05	0.50	
测定 结果	1	0.094	0.048	0.473	1.48	0.048	0.350	6.33	0.049	0.354
	2	0.101	0.047	0.500	1.50	0.047	0.472	6.10	0.048	0.362
	3	0.104	0.048	0.491	1.55	0.048	0.386	6.12	0.049	0.372
	4	0.083	0.048	0.528	1.58	0.050	0.358	6.08	0.049	0.369
	5	0.102	0.048	0.460	1.61	0.049	0.357	5.89	0.051	0.351
	6	0.097	0.049	0.379	1.64	0.049	0.368	6.15	0.050	0.359
平均值xi (mg/L)	0.097	0.048	0.490	1.56	0.049	0.382	6.11	0.049	0.361	

标准偏差Si (mg/L)	0.0076	0.0006	0.051	0.0613	0.0010	0.0459	0.1416	0.0010	0.0082
相对标准偏差RSD (%)	7.9	1.3	10.4	3.9	2.2	12.0	2.3	2.1	2.3

表8-2 实际样品精密度

平行号	VPH	BFB	2,5-二溴甲 苯	VPH	BFB	2,5-二溴甲 苯	
浓度 (mg/L)		0.05	0.50		0.05	0.50	
测定 结果	1	0.366	0.045	0.401	3.62	0.047	0.324
	2	0.384	0.046	0.356	3.61	0.047	0.351
	3	0.371	0.046	0.378	3.76	0.046	0.298
	4	0.345	0.047	0.381	3.62	0.048	0.358
	5	0.361	0.047	0.321	3.90	0.047	0.349
	6	0.331	0.047	0.343	3.69	0.047	0.364
平均值xi (mg/L)	0.360	0.046	0.363	3.70	0.047	0.341	
标准偏差Si (mg/L)	0.0190	0.0008	0.0290	0.1137	0.0006	0.0250	
相对标准偏差 RSD (%)	5.27	1.76	7.98	3.07	1.35	7.33	

表8-3 替代标准品加标回收

平行号	BFB	回收率	BFB	回收率	2,5-二溴 甲苯	回收率	2,5-二溴 甲苯	回收率	
浓度 (mg/L)	0.05		0.05		0.50		0.50		
测定 结果	1	0.048	96.0	0.050	100	0.473	94.6	0.358	71.6
	2	0.047	94.0	0.049	98.0	0.500	100	0.357	71.4
	3	0.048	96.0	0.049	98.0	0.491	98.2	0.368	73.6

	4	0.048	96.0	0.049	98.0	0.528	106	0.354	70.8
	5	0.048	96.0	0.048	96.0	0.460	92.0	0.362	72.4
	6	0.049	98.0	0.049	98.0	0.379	75.8	0.372	74.4
	7	0.048	96.0	0.049	98.0	0.350	70.0	0.369	73.8
	8	0.047	94.0	0.051	102	0.472	94.4	0.351	70.2
	9	0.048	96.0	0.050	100	0.386	77.2	0.359	71.8

结论：标准编制实验室对挥发性石油烃浓度为0.09 mg/L、1.57 mg/L、6.25 mg/L的空白加标样品进行测定。标准偏差分别为0.0076 mg/L、0.0613 mg/L、0.1416 mg/L；相对标准偏差为7.9%、3.9%、2.3%。

4-溴氟苯和2,5-二溴甲苯的加标回收率按精密度测定中三组不同浓度的18个样品进行统计，加标回收率为94.0%-102%； 70.0%-106%。

5.9.2 准确度的测定：

编制组选择地表水、地下水、近岸海水（CL-的浓度为12527 mg/L）、污水处理厂的生活污水和炼油厂的工业废水五种不同类型的实际样品进行相应浓度的加标回收率实验。

分别对地表水、地下水、海水进行实际样品的加标回收率测定：每一类型水样加入10 μ l标准使用液和50 μ l标准使用液，同时，加入4 μ l替代标准品BFB标准使用液，再加入4 μ l替代标准品2,5-二溴甲苯标准使用液。

对生活污水和炼油厂废水进行实际样品的加标回收率测定：生活污水加入10 μ l标准使用液，使其浓度为0.313 mg/L；炼油厂废水应经过适当稀释后加入100 μ l标准使用液，使其加标浓度为3.13 mg/L。同时，加入4 μ l替代标准品BFB标准使用液，再加入4 μ l替代标准品2,5-二溴甲苯标准使用液。

表9-4中炼油厂废水为稀释800倍后的浓度，每种类型的样品配制6个相同浓度的加标样品进行测定，计算加标回收率、相对标准偏差。具体见表9-1、9-2、9-3、9-4：

表9-1 地表水样品加标测试数据

		地表水												
平行号	样品	加标 加样	加标 回收 率%	BFB	加标 回收 率%	2,5- 二溴 甲苯	加标 回收 率%	加标 加样	加标 回收 率%	BFB	加标 回收 率%	2,5- 二溴 甲苯	加标 回收 率%	
测 定 结 果	1	/	0.276	88.2	0.047	94.0	0.359	71.8	1.61	103	0.046	92.0	0.367	73.4
	2	/	0.285	91.1	0.046	92.0	0.379	75.8	1.59	101	0.047	94.0	0.391	78.2

	3	/	0.291	93.0	0.047	94.0	0.362	72.4	1.64	104	0.047	94.0	0.405	81.0
	4	/	0.306	97.8	0.047	94.0	0.318	63.6	1.61	103	0.046	92.0	0.368	73.6
	5	/	0.282	90.1	0.046	92.0	0.392	78.4	1.54	98.1	0.048	96.0	0.395	79.0
	6	/	0.287	91.7	0.047	94.0	0.405	81.0	1.66	106	0.045	90.0	0.401	80.2
平均值 <i>x_i</i> (mg/L)	/		0.288	92.0	0.047	93.3	0.369	73.8	1.61	102	0.047	93.0	0.388	77.6
加标量 (mg/L)	/		0.313	/	0.050	/	0.500	/	1.57	/	0.050	/	0.500	/

表9-2 地下水样品加标测试数据

		地下水												
平行号	样品	加标 样	加标 回收 率%	BFB	加标 回收 率%	2,5- 二溴 甲苯	加标 回收 率%	加标 样	加标 回收 率%	BFB	加标 回收 率%	2,5- 二溴 甲苯	加标 回收 率%	
测定 结果	1	/	0.275	87.9	0.048	96.0	0.319	63.8	1.70	108	0.049	98.0	0.395	79.0
	2	/	0.353	113	0.048	96.0	0.358	71.6	1.66	106	0.048	96.0	0.332	66.4
	3	/	0.332	106	0.048	96.0	0.346	69.2	1.76	112	0.048	96.0	0.343	68.6
	4	/	0.335	107	0.047	94.0	0.318	63.6	1.72	110	0.047	94.0	0.417	83.4
	5	/	0.347	111	0.049	98.0	0.392	78.4	1.71	109	0.049	98.0	0.405	81.0
	6	/	0.342	109	0.048	96.0	0.393	78.6	1.79	114	0.048	96.0	0.435	87.0
平均值 <i>x_i</i> (mg/L)	/		0.331	106	0.048	96.0	0.354	70.9	1.72	110	0.048	96.3	0.388	77.6
加标量 (mg/L)	/		0.313	/	0.050	/	0.500	/	1.57	/	0.050	/	0.500	/

表9-3 海水样品加标测试数据

		海水												
平行号	样品	加标 样	加标 回收	BFB	加标 回收	2,5- 二溴	加标 回收	加标 样	加标 回收	BFB	加标 回收	2,5- 二溴	加标 回收	

			率%		率%	甲苯	率%		率%		率%	甲苯	率%	
测定结果	1	/	0.282	90.1	0.047	94.0	0.307	61.4	1.57	100	0.049	98.0	0.356	71.2
	2	/	0.273	87.2	0.045	90.0	0.354	70.8	1.72	110	0.049	98.0	0.489	97.8
	3	/	0.312	99.7	0.046	92.0	0.368	73.6	1.53	97.5	0.048	96.0	0.473	94.6
	4	/	0.285	91.1	0.047	94.0	0.346	69.2	1.87	119	0.049	98.0	0.424	84.8
	5	/	0.265	84.7	0.048	96.0	0.317	63.4	1.61	103	0.048	96.0	0.462	92.4
	6	/	0.274	87.5	0.049	98.0	0.393	78.6	1.5	95.5	0.049	98.0	0.408	81.6
平均值 x_i (mg/L)	/	0.282	90.0	0.047	94.0	0.348	69.5	1.63	104	0.049	97.3	0.435	87.1	
加标量 (mg/L)	/	0.313	/	0.050	/	0.500	/	1.57	/	0.050	/	0.500	/	

表9-4 生活污水和工业废水加标测试数据

		生活污水							工业废水						
平行号	样品浓度	加标样	加标回收率%	BFB	加标回收率%	2,5-二溴甲苯	加标回收率%	样品浓度	加标样	加标回收率%	BFB	加标回收率%	2,5-二溴甲苯	加标回收率%	
测定结果	1	/	0.366	117	0.045	90.0	0.401	80.2	0.99	3.62	83.4	0.047	94.0	0.324	64.8
	2	/	0.384	123	0.046	92.0	0.356	71.2	1.01	3.61	83.1	0.047	94.0	0.351	70.2
	3	/	0.371	119	0.046	92.0	0.378	75.6	1.00	3.76	87.9	0.046	92.0	0.298	59.6
	4	/	0.345	110	0.047	94.0	0.381	76.2	1.00	3.62	83.4	0.048	96.0	0.358	71.6
	5	/	0.361	115	0.047	94.0	0.321	64.2	1.03	3.90	92.4	0.047	94.0	0.349	69.8
	6	-	0.331	106	0.047	94.0	0.343	68.6	1.02	3.69	85.7	0.047	94.0	0.364	72.8
平均值 x_i (mg/L)	/	0.360	115	0.046	92.7	0.363	72.7	1.01	3.70	86.0	0.047	94.0	0.341	68.1	

加标量 (mg/L)	/	0.31	/	0.05	/	0.50	/	/	3.13	/	0.05	/	0.50	/
---------------	---	------	---	------	---	------	---	---	------	---	------	---	------	---

结论：标准编制实验室对地表水、地下水及海水进行了实际样品的加标测定，加标量为0.31 mg/L和1.57 mg/L，挥发性石油烃的加标回收率为88.2%-119%；4-溴氟苯的加标回收率为90.0%-98.0%；2,5二溴甲苯的加标回收率为63.4%-97.8%。

标准编制实验室对生活污水和炼油厂污水进行了加标测定，生活污水的加标量为0.31 mg/L；炼油厂进口废水稀释800倍，加标量为3.13 mg/L，挥发性石油烃的加标回收率为83.1%-123%；4-溴氟苯的加标回收率为90.0%-96.0%；2,5二溴甲苯的加标回收率为59.6%-80.2%。

6 方法验证

6.1 方法验证方案

6.1.1 方法验证实验室及实验人员

表10 验证实验室及验证人员

验证实验室	实验室号	姓名	职务或职称	验证方法名称
江苏省环境监测中心	1	王芸	高级工程师	《水质挥发性石油烃的测定吹扫捕集-气相色谱法》
		彭英	助理工程师	
工业和信息化部电子第五研究所	2	陈琼	工程师	
		刘丽	高级工程师	
宁波市环境监测中心	3	钱飞中	高级工程师	
		袁方	助理工程师	
		汪晟乐	助理工程师	
常德市环境监测站	4	张政	分析室主任	
		刘芳	分析室主任	
		王苏铭	分析员	

		程雅柔	分析员
上海化工环境保护监测站	5	江敏孜	工程师
		黄赵萍	助理工程师
上海市青浦区环境监测站	6	朱广文	工程师
		蒋黎夏	工程师

6.1.2 方法验证的方案

6.1.2.1 测试方法

a) 方法原理

样品中的目标化合物经氮气（或其他惰性气）吹扫后吸附于捕集管中，迅速加热捕集管并以氮气（或其他惰性气）反吹，被热脱附出来的组分经气相色谱柱分离后，用氢火焰离子化检测器检测。

b) 试剂和材料

除非另有说明，分析时均使用符合国家标准分析纯试剂，实验用水为新制备的蒸馏水或去离子水。

1) 甲醇（CH₃OH）：优级纯

2) 磷酸溶液：1+9（V/V）。

3) 抗坏血酸。

4) 挥发性石油烃标准贮备液， $\rho=5000\text{ mg/L}$ ：可直接购买有证标准溶液。

5) 挥发性石油烃标准使用液， $\rho=1250\text{ mg/L}$ ：用甲醇将标准贮备液适当稀释。

6) 4-溴氟苯标准贮备液， $\rho=2000\text{ mg/L}$ ：可直接购买有证标准溶液。

7) 4-溴氟苯标准使用液， $\rho=500\text{ mg/L}$ ：用甲醇将标准贮备液适当稀释。

8) 2,5-二溴甲苯， $\rho=5000\text{ mg/L}$ 。

c) 仪器和设备

除非另有说明，分析时均使用符合国家标准A级玻璃量器。

1) 气相色谱仪：具有分流不分流进样口，可程序升温，配有氢火焰离子化检测器（FID）。

2) 载气：氮气，纯度99.999%；燃气：氢气，纯度99.99%；助燃气：无油压缩空气，经5A0分子筛净化。

3) 吹扫捕集仪：带有25 ml的吹扫管，捕集管选用100%Tenax吸附剂。

4) 毛细管色谱柱：30m×0.53 mm×3.0 μm 膜厚，6%-氰丙基 94%苯基2-甲基硅氧烷。

5) 微量注射器：10 μL 、100 μL 、1000 μL 。

6) 样品瓶：40mL棕色玻璃瓶，具硅橡胶-聚四氟乙烯衬垫螺旋盖。

7) 吹扫管：25mL。

d) 仪器分析条件

吹扫捕集条件：

吹扫温度：35℃；吹扫时间：11min；吹扫流速：30mL/min；脱附时间：1.0 min；脱附温度：190℃。其余参数参照仪器使用说明书。

气相色谱条件：

柱温：初始温度38℃保持0min，以每分钟3.8℃的速率升至80℃保持1min，以每分钟10℃的速率升至105℃保持5min，再以每分钟10℃的速率升至150℃保持1min，最后以每分钟10℃的速率升至180℃保持5min。

进样口：不分流进样，温度200℃；气体流量：高纯N₂：8.0 ml/min、H₂：30 ml/min、空气：400 ml/min；检测器：温度250℃。

e) 工作曲线绘制

用微量注射器分别移取适量的挥发性石油烃标准使用液快速加入到对应装有实验用水的样品瓶中，同时，在上述样品瓶中各加入4μl 4-溴氟苯标准使用液，盖紧瓶盖，摇匀。使配制挥发性石油烃的浓度分别为0.00 mg/L、0.06 mg/L、0.31 mg/L、1.57 mg/L、3.13 mg/L、6.25 mg/L，4-溴氟苯的浓度为0.05 mg/L的标准系列。

准确取10ml上述配置的标准溶液到吹扫管，按照仪器参考条件，从低浓度到高浓度依次测定。

定性物质的配制：用微量注射器分别移取4μl二甲基戊烷标准溶液和正癸烷标准溶液，并加入到事先装有40ml实验用水的样品瓶中，盖紧瓶盖，摇匀。

准确取10ml上述配制的标准溶液到吹扫管，按照仪器参考条件进行保留时间的确定。

工作曲线的绘制：挥发性石油烃的浓度从所有色谱图的总峰值面积加和获得，由于在标准系列中加入了替代标准品4-溴氟苯，所以在挥发性石油烃的峰面积加和时应扣除BFB的面积。以峰面积（峰高）为纵坐标，VPH(C₆-C₉)的浓度为横坐标，绘制工作曲线。

f) 样品测定

按工作曲线相同条件，取10 mL样品并加入1μl4-溴氟苯和1μl2,5-二溴甲苯到吹扫管，进行样品测定。

g) 空白试验

按工作曲线相同条件，取10 mL实验用水并加入1μl4-溴氟苯和1μl 2,5-二溴甲苯到吹扫管，进行空白测定。

6.1.2.2 方法特性指标验证

a) 方法检出限的测定

分别在7个40mlVOC管中加入40ml实验用水，并加入2μl挥发性石油烃标准使用液，使其浓度为0.06 mg/L，按工作曲线相同条件进行测定，计算标准偏差。

方法检出限：MDL=t(n-1,0.99)×S

MDL---方法检出限

S---n次测定的标准偏差

t----当自由度为n-1，置信度为99%时的t值见表11

表11 t 值表

重复次数 n	自由度 (n-1)	t(n-1,0.99)
7	6	3.143
8	7	2.998
9	8	2.896

10	9	2.821
11	10	2.764
16	15	2.602
21	20	2.528

b) 测定下限

以4倍检出限作为测定下限。

c) 精密度

分别对含挥发性石油烃浓度为0.09 mg/L、1.57 mg/L、6.26 mg/L的统一样品进行精密度测定。

样品的配制:

低浓度点: 分别在6个40mlVOC管中加入实验用水, 并加入适量挥发性石油烃标准使用液, 使其浓度为0.09 mg/L, 同时, 加入4 μ l替代标准品BFB标准使用液, 再加入4 μ l替代标准品2, 5-二溴甲苯标准使用液;

中间浓度点: 分别在6个40mlVOC管中加入实验用水, 并加入适量挥发性石油烃标准使用液, 使其浓度为1.57 mg/L, 同时, 加入4 μ l替代标准品BFB标准使用液, 再加入4 μ l替代标准品2, 5-二溴甲苯标准使用液;

高浓度点: 分别在6个40mlVOC管中加入实验用水, 并加入适量挥发性石油烃标准使用液, 使其浓度为6.26 mg/L, 同时, 加入4 μ l替代标准品BFB标准使用液, 再加入4 μ l替代标准品2, 5-二溴甲苯标准使用液。

样品分析:

制备好的样品按工作曲线相同条件进行测定, 计算平均值、标准偏差和相对标准偏差。

d) 准确度

分别对地表水、地下水、海水进行实际样品的加标回收率测定: 每一类型水样加入10 μ l标准使用液和50 μ l标准使用液, 使其加标浓度为0.31 mg/L和1.57 mg/L, 同时, 加入4 μ l替代标准品BFB标准使用液, 再加入4 μ l替代标准品2,5-二溴甲苯标准使用液。

对废水进行实际样品的加标回收率测定: 低浓度废水加入10 μ l标准使用液,使其加标浓度为0.31 mg/L; 炼油厂废水应经过适当稀释后加入100 μ l标准使用液, 使其加标浓度为3.13 mg/L。同时, 加入4 μ l替代标准品BFB标准使用液, 再加入4 μ l替代标准品2,5-二溴甲苯标准使用液。

注: 如自动进样器中带有加标功能也可在仪器上设定加入替代品。

6.2 方法验证过程

6.2.1 方法验证的主要过程为:

1) 验证方案设计: 根据编制实验室实验结果确定最佳吹扫条件和分析条件, 在确定的分析条件下测定方法检出限、精密度和准确度等特性参数。通过对特性参数测定结果进行分析统计并结合开题论证会专家提出的建议, 编写了详细的方法验证方案。

2) 通过筛选确定了六家具有计量认证或实验室认可、具备验证实验条件、监测能力和水平具有代表性的实验室验证。

3) 在方法验证前,对参加验证的分析人员进行了培训包括方法原理、操作步骤及流程。

4) 按照方法验证方案的要求,涉及到的挥发性石油烃、4-溴氟苯、2,5-二溴甲苯、2-甲基戊烷及正癸烷标准品由标准编制实验室统一提供。但由于挥发性石油烃保存期较短,所以标准使用液由验证单位自己配制,使用液浓度与验证方案一致。

5) 由于含挥发性石油烃的实际样品容易挥发,因此,上海化工环境保护监测站和上海市青浦区环境监测站的实际水样由标准编制实验室统一提供,其它验证单位的实际水样由验证单位自己准备。

6) 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。

7) 上海化工环境保护监测站由于仪器进样口的原因,导致2,5-二溴甲苯不出峰,没有参与2,5-二溴甲苯的回收率的统计。

6.2.2 方法验证结论:

当取样量为10ml时,挥发性石油烃的方法检出限为0.02 mg/L,测定下限为0.08 mg/L。方法精密度和准确度见表12和表13。

表12 方法的精密度

化合物	样品	总均值 (mg/L)	实验室内相对 标准偏差(%)	实验室间相对 标准偏差(%)	重复性限 r (mg/L)	再现性限 R (mg/L)
挥发性石油 烃	空白加标	0.09	4.4- 10.4	12.6	0.018	0.037
		1.54	2.4 - 6.4	8.5	0.194	0.408
		6.25	1.5- 7.4	3.9	1.02	1.15
4-溴氟苯	空白加标	0.05	0.8-11.7	9.6	0.009	0.016
2,5-二溴甲苯	空白加标	0.50	2.2-19.8	8.7	0.113	0.727

表13 方法的准确度

化合物	样品	加标量 (mg/L)	加标回收率 (%)	\bar{P} (%)	$S_{\bar{P}}$ (%)	$\bar{P} \pm 2 S_{\bar{P}}$ (%)
挥发性石油 烃	空白加标	0.09	83.0-119	99.5	8.6	99.5 ± 17.2
		1.57	83.4- 120	97.9	8.4	97.9± 16.8
		6.25	82.9- 120	101	4.7	101 ±9.4
	地表水	0.31	76.4 - 112	94.5	8.9	94.5 ± 17.8
		1.57	71.3-114	94.6	8.8	94.6± 17.6

	地下水	0.31	75.4-119	96.3	5.9	96.3±11.8
		1.57	76.4-124	95.6	7.1	95.6±14.2
	海水	0.31	85.3-108	94.9	5.2	94.9±10.4
		1.57	73.1-125	95.4	5.7	95.4±11.4
	废水	0.31	66.8-127	93.5	7.6	93.5±15.2
		3.13	76.9-109	86.8	5.3	86.8±10.6
4-溴氟苯	空白加标	0.05	80.0-120	102	8.5	102±17.0
	地表水	0.050	84.0-124	102	8.1	102±16.2
	地下水	0.05	82.0-124	101	8.4	101±16.8
	海水	0.05	80.0-130	99.7	10.8	99.7±21.6
	废水	0.05	74.2-120	101	10.8	101±21.6
2,5-二溴甲 苯	空白加标	0.50	71.6-124	101	11.6	101±23.2
	地表水	0.50	64.8-140	104	15.1	104±30.2
	地下水	0.50	75.0-134	102	10.7	102±21.4
	海水	0.50	80.8-132	99.8	10.0	99.8±20.0
	废水	0.50	79.2-111	98.7	6.7	98.7±13.4

7 与开题报告的差异说明

标准的主要技术内容与开题报告中的计划无差异。

8 标准实施建议

国内现行的各质量标准和排放标准中，没有涉及到挥发性石油烃，建议国家抓紧制定相关的质量标准和排放标准，把挥发性石油烃的限值纳入标准中。

9 参考文献

- [1] 钟佐燊.地下水有机污染控制及就地恢复技术研究进展(一)[J].水文地质工程地质, 2001, (3)
- [2] Lesage S, Hao X, Kent S N. Distinguishing natural hydrocarbons from anthropogenic contamination in groundwater [J]. Groundwater, 1997, 35(1)
- [3] Haddad B I, Geoffrey B P. A successful integrated multicomponent remediation approach implemented at a petroleum contaminated site [C]//Mrinos, Konkis Tsiambaos, et al. Engineering Geology and the Environment Balkema: Rotterdam, 1997
- [4] Lang M M, Paul V R, Lewis S. Model simulations in support of field scale design and operation of diaton-based on cometabolic degradation [J]. Groundwater, 1997, 35(4)
- [5] 李发生等.石油烃污染场地土壤指导限值构建方法.科技出版社
- [6] 张学佳.水环境中石油污染的危害及其处理技术.石化技术与应用, 2009
- [7] EPA 8015C NONHALOGENATED ORGANICS BY GAS CHROMATOGRAPHY
- [8] EPA 8021B AROMATIC AND HALOGENATED VOLATILES BY GAS CHROMATOGRAPHY USING PHOTOIONIZATION AND/OR ELECTROLYTIC CONDUCTIVITY DETECTORS
- [9] EPA 5030 PURGE-AND-TRAP FOR AQUEOUS SAMPLE
- [10] Volatile Petroleum Hydrocarbons by MA DEP VPH Method
- [11] 江桂斌.环境样品前处理技术, 化学工业出版社, 2004
- [12] Huybrechts T, et al. J. Chromatogr. A, 2000, 893: 367

方法验证报告

方法名称：水质 挥发性石油烃的测定
吹扫捕集/气相色谱法 (C₆-C₉)

项目负责单位：上海市环境监测中心

项目负责人及职称：张建萍 高级工程师

通讯地址：上海市三江路55号 电话：24011500

报告编写人及职称：张建萍 高级工程师

报告日期：2016 年 1 月 28

A1 原始测试数据

A1.1 实验室基本情况

附表A1-1 参加验证的人员情况登记表

实验室序号	验证实验室	姓名	职务或职称	验证方法名称
1	江苏省环境监测中心	王荟	高级工程师	《水质挥发性石油烃的测定吹扫捕集-气相色谱法》
		彭英	助理工程师	
2	工业和信息化部电子第五研究所	陈琼	工程师	
		刘丽	高级工程师	
3	宁波市环境监测中心	钱飞中	高级工程师	
		袁方	助理工程师	
		汪晟乐	助理工程师	
4	常德市环境监测站	张政	分析室主任	
		刘芳	分析室主任	
		王苏铭	助理工程师	
		程雅柔	助理工程师	
5	上海化工环境保护监测站	江敏孜	工程师	
		黄赵萍	助理工程师	
6	上海市青浦区环境监测站	朱广文	工程师	
		蒋黎夏	工程师	

附表A1-2 使用仪器情况登记表

实验室序号	单位名称	仪器名称	规格型号	仪器编号	性能状况
-------	------	------	------	------	------

1	江苏省环境监测中心	气相色谱仪	Agilent 6890N	CN10501050	检定合格
		吹扫捕集仪	Tekmar 7200		正常
2	工业和信息化部电子第五研究所	气相色谱仪	Agilent 6890N	CN10712002	检定合格
		吹扫捕集仪	EST analytical & ENCON VOLUTION	CENTS 313072213	正常
3	宁波市环境监测中心	气相色谱仪	Agilent7890A	CN10942017	检定合格
		吹扫捕集仪	OI4660/OI4552	D634466343P/14711	正常
4	常德市环境监测站	气相色谱仪	Agilent 7890A	US10945039	检定合格
		吹扫捕集仪	Tekmar Atomx	US10075001	正常
5	上海化工环境保护监测站	气相色谱仪	7890A	US10411020	检定合格
		吹扫捕集仪	4660	01FX315-201303	正常
6	上海市青浦区环境监测站	气相色谱仪	安捷伦6890N	US10420077	检定合格
		吹扫捕集仪	OI4660	F030466775	正常

附表A1-3 使用试剂及溶剂登记表

名称	厂家、规格	纯化处理方法	备注
挥发性石油烃	$\rho=5000\text{mg/L}$	/	标准样品由上海市环境监测中心提供
4-溴氟苯	$\rho=2000\text{mg/L}$	/	
2,5-二溴甲苯	$\rho=5000\text{mg/L}$	/	
二甲基戊烷	色谱纯	/	
正葵烷	色谱纯	/	

A1.2 方法检出限、测定下限测试数据

分别在7个样品瓶中加入适量实验用水，并加入2 μl 挥发性石油烃标准使用液，使其浓度

为0.062mg/L，按工作曲线相同条件进行测定，计算标准偏差。测定结果见附表A1-4-1~A1-4-6。

注：挥发性石油烃以下简写VPH；4-溴氟苯简写BFB

附表A1-4-1 方法检出限的测定

验证单位：江苏省环境监测中心

测试日期：2015.11-2016.1

样品平行号		VPH	BFB
测定结果 (mg/L)	1	0.070	0.052
	2	0.070	0.051
	3	0.068	0.049
	4	0.064	0.047
	5	0.064	0.046
	6	0.065	0.046
	7	0.064	0.052
平均值 \bar{X}_i (mg/L)		0.066	0.049
标准偏差Si (mg/L)		0.0028	/
t值		3.143	/
检出限 (mg/L)		0.01	/
测定下限 (mg/L)		0.04	/

附表A1-4-2 方法检出限的测定

验证单位：工业和信息化部电子第五研究所

测试日期：2016.3.1-2016.3.11

样品平行号		VPH	BFB
测定结果 (mg/L)	1	0.062	/
	2	0.063	/
	3	0.064	/
	4	0.066	/

	5	0.069	/
	6	0.066	/
	7	0.069	/
平均值 \bar{X}_i (mg/L)		0.066	/
标准偏差 S_i (mg/L)		0.0028	/
t值		3.143	/
检出限 (mg/L)		0.01	/
测定下限 (mg/L)		0.04	/

附表A1-4-3 方法检出限的测定

验证单位：宁波市环境监测中心

测试日期：2015.11.02-11.19

平行样品编号	VPH	BFB	
测定结果 (mg/L)	1	0.065	0.041
	2	0.065	0.051
	3	0.056	0.046
	4	0.058	0.043
	5	0.066	0.047
	6	0.058	0.045
	7	0.067	0.042
平均值 \bar{x}_i (mg/L)	0.062	0.045	
标准偏差 S_i (mg/L)	0.0048	0.0034	
t 值	3.143	3.143	
检出限 (mg/L)	0.02	/	
测定下限 (mg/L)	0.08	/	

附表A1-4-4 方法检出限的测定

验证单位：常德市环境监测中心

测试日期：2015.12.1-2016.1.4

平行样品编号		VPH	BFB
测定结果 (mg/L)	1	0.051	0.054
	2	0.057	0.058
	3	0.053	0.056
	4	0.058	0.059
	5	0.049	0.052
	6	0.054	0.055
	7	0.054	0.059
平均值xi (mg/L)		0.054	0.056
标准偏差Si (mg/L)		0.0031	/
t 值		3.143	/
检出限 (mg/L)		0.01	/
测定下限 (mg/L)		0.04	/

附表A1-4-5 方法检出限的测定

验证单位：上海市化工环境保护监测站

测试日期：2015.10.26~2015.11.5

平行样品编号		VPH	BFB
测定结果 (mg/L)	1	0.058	0.054
	2	0.054	0.052
	3	0.056	0.055
	4	0.054	0.053
	5	0.066	0.053
	6	0.057	0.053

	7	0.058	0.049
平均值xi (mg/L)		0.062	0.053
标准偏差Si (mg/L)		0.006	/
t 值		3.143	/
检出限 (mg/L)		0.02	/
测定下限 (mg/L)		0.08	/

附表A1-4-6 方法检出限的测定

验证单位：青浦区环境监测中心

测试日期：2015.8~2015.11

平行样品编号		VPH	BFB
测定结果 (mg/L)	1	0.043	0.048
	2	0.045	0.049
	3	0.051	0.047
	4	0.045	0.048
	5	0.053	0.048
	6	0.052	0.046
	7	0.050	0.050
平均值xi (mg/L)		0.048	0.053
标准偏差Si (mg/L)		0.006	/
t 值		3.143	/
检出限 (mg/L)		0.02	/
测定下限 (mg/L)		0.08	/

结论：六家实验室对浓度为0.06 mg/L的挥发性石油烃空白加标样品进行检出限的测定，检出限为0.01mg/L-0.02 mg/L。工业和信息化部电子第五研究所在测定时未加入BFB，其余五家实验室BFB的测定数据较稳定，回收率为90%-112%。

A1.3 方法精密度测试数据

由于挥发性石油烃不稳定，因此，方法验证时精密度测试数据采用空白加标样品进行测定，各验证实验室按编制实验室验证方案的要求进行配制。

用微量注射器分别移取适量的挥发性石油烃标准使用液快速加入到对应装有实验用水的样品瓶中，每个浓度点分别配制6个，同时在上述样品瓶中各加入4 μ l 4-溴氟苯标准使用液和4 μ l 2,5-二溴甲苯，盖紧瓶盖，摇匀。使配制挥发性石油烃的浓度分别为0.09mg/L、1.57 mg/L、6.25 mg/L，4-溴氟苯的浓度为0.05mg/L，2,5-二溴甲苯0.50mg/L，计算相对标准偏差，具体测定结果见附表A1-5-1~A1-5-6。

附表A1-5-1 方法精密度的测定

验证单位：江苏省环境监测中心

测试日期：2015.11-2016.1

平行号	VPH	BFB	2,5-二 溴甲 苯	VPH	BFB	2,5-二 溴甲 苯	VPH	BFB	2,5-二 溴甲 苯	
浓度 (mg/L)	0.09	0.05	0.50	1.57	0.05	0.50	6.26	0.05	0.50	
测定 结果 (mg/L)	1	0.093	0.048	0.471	1.39	0.049	0.521	6.11	0.047	0.483
	2	0.104	0.052	0.489	1.42	0.047	0.459	5.94	0.051	0.522
	3	0.091	0.046	0.523	1.37	0.048	0.473	6.49	0.049	0.481
	4	0.095	0.048	0.487	1.35	0.051	0.471	6.34	0.047	0.476
	5	0.099	0.049	0.501	1.45	0.049	0.502	6.49	0.050	0.508
	6	0.088	0.048	0.528	1.48	0.047	0.534	6.42	0.052	0.531
平均值xi (mg/L)	0.095	0.049	0.500	1.41	0.049	0.493	6.30	0.049	0.500	
标准偏差Si (mg/L)	0.0058	0.0020	0.0221	0.0494	0.0015	0.0303	0.2253	0.0021	0.0234	
相对标准偏 差RSD (%)	6.1	4.1	4.4	3.5	3.1	6.1	3.6	4.2	4.7	

附表A1-5-2 方法精密度的测定

验证单位：工业和信息化部电子第五研究所

测试日期：2016.3.1-2016.3.11

平行号	VPH	BFB	2,5-二 溴甲 苯	VPH	BFB	2,5-二 溴甲 苯	VPH	BFB	2,5-二 溴甲 苯
-----	-----	-----	------------------	-----	-----	------------------	-----	-----	------------------

浓度 (mg/L)		0.09	0.05	0.50	1.57	0.05	0.50	6.26	0.05	0.50
测定 结果 (mg/L)	1	0.101	0.051	0.474	1.68	0.058	0.383	6.40	0.049	0.472
	2	0.084	0.049	0.503	1.64	0.053	0.535	6.40	0.050	0.358
	3	0.083	0.052	0.517	1.88	0.061	0.614	6.02	0.050	0.581
	4	0.087	0.047	0.477	1.66	0.051	0.510	7.27	0.050	0.449
	5	0.099	0.054	0.517	1.64	0.058	0.579	7.10	0.050	0.554
	6	0.086	0.047	0.512	1.86	0.058	0.379	6.36	0.050	0.587
平均值xi ($\mu\text{g}/\text{kg}$)		0.090	0.050	0.500	1.73	0.057	0.500	6.59	0.050	0.500
标准偏差Si ($\mu\text{g}/\text{kg}$)		0.0079	0.0028	0.0197	0.1108	0.0037	0.099	0.4841	0.0004	0.0901
相对标准偏 差 (%)		8.8	5.7	3.9	6.4	6.6	19.8	7.3	0.8	18.0

附表A1-5-3 方法精密度的测定

验证单位：宁波市环境监测中心

测试日期：2015.11.02-11.19

平行号	VPH	BFB	2,5-二 溴甲 苯	VPH	BFB	2,5-二 溴甲 苯	VPH	BFB	2,5-二 溴甲 苯	
浓度 (mg/L)	0.09	0.05	0.50	1.57	0.05	0.50	6.26	0.05	0.50	
测定 结果 (mg/L)	1	0.088	0.041	0.467	1.42	0.041	0.408	6.19	0.046	0.469
	2	0.088	0.042	0.481	1.35	0.040	0.431	6.19	0.048	0.449
	3	0.092	0.047	0.442	1.47	0.042	0.413	6.31	0.045	0.450
	4	0.097	0.047	0.478	1.42	0.042	0.428	6.36	0.052	0.453
	5	0.088	0.049	0.479	1.41	0.043	0.429	6.38	0.045	0.438
	6	0.099	0.046	0.480	1.36	0.044	0.415	6.18	0.045	0.452
平均值xi (mg/L)	0.092	0.045	0.471	1.41	0.042	0.421	6.26	0.040	0.452	
标准偏差Si (mg/L)	0.0049	0.0031	0.0152	0.0442	0.0014	0.0098	0.0924	0.0028	0.0100	

相对标准偏差RSD (%)	5.4	6.9	3.2	3.1	3.4	2.3	1.5	6.0	2.2
---------------	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----

附表A1-5-4 方法精密度的测定

验证单位：常德市环境监测中心

测试日期：2015.12.1-2016.1.4

平行号	VPH	BFB	2,5-二 溴甲 苯	VPH	BFB	2,5-二 溴甲 苯	VPH	BFB	2,5-二 溴甲 苯	
浓度(mg/L)	0.09	0.05	0.50	1.57	0.05	0.50	6.26	0.05	0.50	
测定 结果 (mg/L)	1	0.106	0.060	0.548	1.31	0.060	0.561	6.32	0.055	0.552
	2	0.101	0.055	0.562	1.58	0.057	0.557	5.51	0.048	0.452
	3	0.110	0.060	0.548	1.46	0.058	0.622	6.13	0.059	0.585
	4	0.119	0.058	0.540	1.48	0.054	0.581	6.89	0.059	0.554
	5	0.113	0.059	0.596	1.50	0.059	0.600	6.51	0.055	0.404
	6	0.112	0.054	0.528	1.44	0.060	0.590	6.13	0.060	0.585
平均值 \bar{x}_i (mg/L)	0.110	0.058	0.554	1.46	0.059	0.585	6.24	0.056	0.522	
标准偏差Si (mg/L)	0.0062	0.0026	0.0235	0.0886	0.0031	0.0245	0.4601	0.0045	0.0757	
相对标准偏 差RSDi (%)	5.6	4.5	4.3	6.1	5.2	4.2	7.4	8.0	14.5	

附表A1-5-5 方法精密度的测定

验证单位：上海市化工环境保护监测站

测试日期：2015.10.26-2015.11.5

平行号	VPH	BFB	2,5-二 溴甲 苯	VPH	BFB	2,5-二 溴甲 苯	VPH	BFB	2,5-二 溴甲 苯	
浓度 (mg/L)	0.09	0.05	/	1.57	0.05	/	6.26	0.05	/	
测定 结果 (mg/L)	1	0.103	0.058	/	1.63	0.050	/	5.46	0.045	/
	2	0.102	0.064	/	1.57	0.059	/	6.15	0.049	/
	3	0.088	0.063	/	1.65	0.053	/	6.19	0.050	/
	4	0.098	0.059	/	1.57	0.056	/	6.14	0.052	/

	5	0.080	0.057	/	1.57	0.047	/	5.47	0.051	/
	6	0.085	0.054	/	1.56	0.057	/	5.60	0.063	/
平均值xi (mg/L)		0.093	0.059	/	1.59	0.054	/	5.84	0.052	/
标准偏差Si (mg/L)		0.0096	0.0038	/	0.0377	0.0045	/	0.3598	0.0061	/
相对标准偏 差RSD (%)		10.4	6.4	/	2.4	8.5	/	6.2	11.7	/

附表A1-5-6 方法精密度的测定

验证单位：青浦区环境监测中心

测试日期：2015.8-2015.11

平行号	VPH	BFB	2,5-二 溴甲 苯	VPH	BFB	2,5-二 溴甲 苯	VPH	BFB	2,5-二 溴甲 苯	
浓度 (mg/L)	0.09	0.05	0.50	1.57	0.05	0.50	6.26	0.05	0.50	
测定 结果 (mg/L)	1	0.084	0.048	0.464	1.52	0.049	0.520	6.47	0.050	0.546
	2	0.083	0.050	0.489	1.63	0.051	0.507	6.68	0.052	0.558
	3	0.085	0.049	0.456	1.64	0.049	0.497	6.65	0.052	0.600
	4	0.084	0.049	0.470	1.65	0.049	0.492	6.11	0.053	0.589
	5	0.088	0.049	0.476	1.66	0.051	0.504	5.90	0.051	0.578
	6	0.078	0.047	0.480	1.66	0.049	0.520	5.71	0.052	0.565
平均值xi (mg/L)	0.084	0.049	0.473	1.63	0.050	0.507	6.25	0.052	0.573	
标准偏差Si (mg/L)	0.0033	0.0010	0.0118	0.0535	0.0010	0.0116	0.4067	0.0010	0.0201	
相对标准偏 差RSD (%)	3.9	2.1	2.5	3.3	2.1	2.3	6.5	2.0	3.5	

结论：六家实验室精密度测试数据没有明显异常，5号实验室由于气相色谱进样口的原因，替代物2,5-二溴甲苯没有出峰。

A1.4 方法准确度测试数据

方法准确度的验证采用地表水、地下水、海水、废水进行加标回收率测定，由于挥发性石油烃的实际水样不稳定，5号和6号实验室的所有实际水样由标准编制实验室提供，1号至4号实验室由于不在上海市内，考虑到运输途中样品浓度的损失，因此实际样品由验证实验

室自己提供。

各实验室分别对地表水、地下水、海水进行实际样品的加标回收率测定：每一类型水样加入10 μ l标准使用液和50 μ l标准使用液，使其加标浓度分别为0.31mg/L和1.57mg/L。同时，加入4 μ l替代标准品BFB标准使用液，使其加标浓度为0.05mg/L；再加入4 μ l替代标准品2,5-二溴甲苯标准使用液，使其加标浓度为0.50mg/L。

各实验室分别对废水进行实际样品的加标回收率测定：低浓度废水加入10 μ l标准使用液，使其加标浓度为0.31mg/L；炼油厂废水应经过适当稀释后加入100 μ l标准使用液，使其加标浓度为3.13mg/L。同时，加入4 μ l替代标准品BFB标准使用液，使其加标浓度为0.05mg/L；再加入4 μ l替代标准品2,5-二溴甲苯标准使用液，使其加标浓度为0.50mg/L。计算加标回收率，具体测定结果见附表A1-6-1~A1-6-6。

附表A1-6-1 方法准确度的测定

验证单位：江苏省环境监测中心

测试日期：2015.11-2016.1

地表水									
平行号	样品	加标样	BFB	2,5-二溴 甲苯	加标样	BFB	2,5-二溴 甲苯	备注	
测定结果 (mg/L)	1	ND	0.285	0.047	0.449	1.44	0.045	0.461	
	2	/	0.277	0.045	0.422	1.51	0.047	0.473	
	3	/	0.284	0.046	0.431	1.45	0.045	0.464	
	4	/	0.294	0.049	0.481	1.38	0.044	0.460	
	5	/	0.279	0.046	0.443	1.48	0.048	0.483	
	6	/	0.287	0.047	0.441	1.37	0.047	0.482	
平均值 \bar{x}_i (mg/L)		ND	0.284	0.047	0.443	1.44	0.046	0.471	
加标量(mg/L)		/	0.31	0.05	0.50	1.57	0.05	0.50	
加标回收率 (%)		/	90.8	93.3	88.9	91.6	92.0	94.1	
地下水									
平行号	样品	加标样	BFB	2,5-二溴 甲苯	加标 样	BFB	2,5-二溴 甲苯	备注	
测定结果 (mg/L)	1	N.D	0.293	0.048	0.471	1.49	0.047	0.472	
	2	/	0.307	0.052	0.492	1.58	0.049	0.485	
	3	/	0.281	0.049	0.466	1.45	0.045	0.473	

	4	/	0.287	0.048	0.454	1.38	0.045	0.462	
	5	/	0.291	0.05	0.482	1.63	0.051	0.485	
	6	/	0.314	0.052	0.491	1.72	0.052	0.518	
平均值 x_i (mg/L)		ND	0.296	0.050	0.476	1.54	0.048	0.483	
加标量(mg/L)		/	0.31	0.05	0.50	1.57	0.05	0.50	
加标回收率 (%)		/	94.4	99.7	95.2	98.2	96.3	96.5	
海水									
平行号		样品	加标样	BFB	2,5-二溴 甲苯	加标 样	BFB	2,5-二溴 甲苯	备注
测定结果 (mg/L)	1	ND	0.279	0.047	0.465	1.38	0.045	0.478	
	2	/	0.286	0.048	0.478	1.53	0.051	0.495	
	3	/	0.304	0.049	0.484	1.46	0.046	0.475	
	4	/	0.276	0.046	0.462	1.47	0.047	0.462	
	5	/	0.294	0.048	0.479	1.42	0.046	0.472	
	6	/	0.284	0.047	0.474	1.52	0.049	0.485	
平均值 x_i (mg/L)		ND	0.287	0.048	0.474	1.46	0.047	0.478	
加标量(mg/L)		/	0.31	0.05	0.50	1.57	0.05	0.50	
加标回收率 (%)		/	91.7	95.0	94.7	93.2	94.7	95.6	
生活污水					炼油废水(进口)				
平行号		样品	加标 样	BFB	2,5-二溴 甲苯	样品	加标 样	BFB	2,5-二溴甲 苯
测定结果 (mg/L)	1	ND	0.288	0.048	0.475	0.904	3.59	0.048	0.467
	2	/	0.272	0.045	0.467	/	3.68	0.046	0.458
	3	/	0.264	0.044	0.462	/	3.44	0.046	0.447
	4	/	0.318	0.052	0.524	/	3.67	0.047	0.462

	5	/	0.325	0.053	0.517	/	3.85	0.052	0.486
	6	/	0.287	0.047	0.486	/	3.57	0.047	0.472
平均值 x_i (mg/L)		ND	0.292	0.048	0.489	0.904	3.63	0.048	0.465
加标量(mg/L)		/	0.31	0.05	0.50	/	3.13	0.05	0.50
加标回收率 (%)		/	93.4	96.3	97.7	/	87.2	95.3	93.1

附表A1-6-2 方法准确度的测定

验证单位：工业和信息化部电子第五研究所

测试日期：2016.3.1-2016.3.11

地表水									
平行号	样品	加标样	BFB	2,5-二 溴甲苯	加标样	BFB	2,5-二 溴甲苯	备注	
测定结果 (mg/L)	1	ND	0.318	0.051	0.465	1.63	0.050	0.525	
	2	/	0.351	0.058	0.534	1.75	0.048	0.497	
	3	/	0.316	0.049	0.518	1.41	0.053	0.521	
	4	/	0.348	0.051	0.477	1.57	0.051	0.497	
	5	/	0.318	0.048	0.508	1.54	0.048	0.501	
	6	/	0.301	0.051	0.468	1.48	0.049	0.479	
平均值 x_i (mg/L)		ND	0.325	0.051	0.495	1.56	0.050	0.503	
加标量(mg/L)		/	0.31	0.05	0.50	1.57	0.05	0.50	
加标回收率 (%)		/	103.9	102.7	99.0	99.4	99.7	100.7	
地下水									
平行号	样品	加标样	BFB	2,5-二 溴甲苯	加标样	BFB	2,5-二 溴甲苯	备注	
测定结果 (mg/L)	1	ND	0.335	0.050	0.427	1.49	0.051	0.494	
	2	/	0.303	0.047	0.507	1.65	0.047	0.503	
	3	/	0.259	0.051	0.581	1.53	0.049	0.494	

	4	/	0.36	0.049	0.468	1.53	0.052	0.479	
	5	/	0.261	0.052	0.557	1.49	0.048	0.515	
	6	/	0.346	0.047	0.459	1.55	0.052	0.486	
平均值 x_i (mg/L)		ND	0.311	0.049	0.500	1.54	0.049	0.495	
加标量(mg/L)		/	0.31	0.05	0.50	1.57	0.05	0.50	
加标回收率 (%)		/	99.3	98.7	100.0	98.0	99.7	99.0	
海水									
平行号		样品	加标样	BFB	2,5-二溴 甲苯	加标样	BFB	2,5-二溴 甲苯	备注
测定结果 (mg/L)	1	ND	0.271	0.054	0.448	1.59	0.048	0.495	
	2	/	0.283	0.056	0.517	1.45	0.048	0.512	
	3	/	0.328	0.046	0.468	1.45	0.051	0.519	
	4	/	0.329	0.047	0.500	1.45	0.052	0.498	
	5	/	0.326	0.046	0.409	1.51	0.049	0.502	
	6	/	0.282	0.050	0.558	1.62	0.047	0.514	
平均值 x_i (mg/L)		ND	0.303	0.048	0.483	1.51	0.049	0.507	
加标量(mg/L)		/	0.31	0.05	0.50	1.57	0.05	0.50	
加标回收率 (%)		/	96.9	99.7	96.7	96.2	98.3	101.3	
炼油厂废水									
平行号		样品	加标样	BFB	2,5-二 溴甲苯	样品	加标 样	BFB	2,5-二溴甲苯
测定结果 (mg/L)	1	0.063	0.441	0.048	0.489	0.063	3.13	0.051	0.511
	2	/	0.288	0.052	0.508	/	3.20	0.051	0.532
	3	/	0.312	0.049	0.493	/	2.27	0.047	0.455
	4	/	0.319	0.050	0.512	/	3.18	0.048	0.505

	5	/	0.334	0.051	0.489	/	3.48	0.049	0.49
	6	/	0.331	0.050	0.478	/	2.95	0.052	0.487
平均值 x_i (mg/L)		0.063	0.338	0.050	0.495	0.063	3.03	0.050	0.497
加标量(mg/L)		/	0.31	0.05	0.50	/	3.13	0.05	0.50
加标回收率 (%)		/	87.7	100	99.0	/	81.0	99.3	99.3

附表A1-6-3 方法准确度的测定

验证单位：宁波市环境监测中心

测试日期：2015.11.02-11.19

地表水									
平行号	样品	加标样	BFB	2,5-二溴 甲苯	加标样	BFB	2,5-二溴 甲苯	备注	
测定结果 (mg/L)	1	N.D	0.303	0.047	0.508	1.38	0.051	0.567	
	2	/	0.278	0.054	0.519	1.46	0.048	0.569	
	3	/	0.301	0.055	0.517	1.37	0.050	0.572	
	4	/	0.279	0.051	0.551	1.36	0.048	0.558	
	5	/	0.279	0.052	0.567	1.13	0.057	0.541	
	6	/	0.289	0.053	0.572	1.12	0.05	0.537	
平均值 x_i (mg/L)		ND	0.288	0.052	0.539	1.30	0.051	0.557	
加标量(mg/L)		/	0.31	0.05	0.50	1.57	0.05	0.50	
加标回收率 (%)		/	92.1	104.0	107.8	83.0	101.3	111.5	
地下水									
平行号	样品	加标样	BFB	2,5-二溴 甲苯	加标样	BFB	2,5-二溴 甲苯	备注	
测定结果 (mg/L)	1	N.D	0.287	0.045	0.491	1.29	0.048	0.518	
	2	/	0.282	0.048	0.538	1.31	0.046	0.531	
	3	/	0.301	0.048	0.509	1.33	0.049	0.527	

	4	/	0.281	0.044	0.526	1.42	0.052	0.509	
	5	/	0.303	0.050	0.503	1.37	0.046	0.488	
	6	/	0.282	0.041	0.477	1.41	0.057	0.521	
平均值 x_i (mg/L)		ND	0.289	0.046	0.507	1.36	0.050	0.516	
加标量(mg/L)		/	0.31	0.05	0.50	1.57	0.05	0.50	
加标回收率 (%)		/	92.4	92.0	101.5	86.3	99.3	103.1	
海水									
平行号		样品	加标样	BFB	2,5-二溴 甲苯	加标样	BFB	2,5-二溴 甲苯	备注
测定结果 (mg/L)	1	N.D	0.282	0.041	0.487	1.42	0.041	0.461	
	2	/	0.293	0.04	0.501	1.47	0.041	0.452	
	3	/	0.276	0.047	0.534	1.54	0.044	0.458	
	4	/	0.301	0.050	0.512	1.42	0.045	0.479	
	5	/	0.276	0.046	0.529	1.51	0.04	0.456	
	6	/	0.286	0.051	0.498	1.34	0.046	0.463	
平均值 x_i (mg/L)		N.D.	0.286	0.046	0.510	1.45	0.043	0.462	
加标量(mg/L)		/	0.31	0.05	0.50	1.57	0.05	0.50	
加标回收率 (%)		/	91.3	91.7	102.0	92.4	85.7	92.3	
炼油厂废水									
平行号		样品	加标样	BFB	2,5-二 溴甲苯	样品	加标样	BFB	2,5-二 溴甲苯
测定结果 (mg/L)	1	0.507	0.730	0.049	0.556	1.97	4.53	0.049	0.526
	2	0.497	0.790	0.047	0.549	2.00	4.74	0.057	0.461
	3	0.534	0.756	0.055	0.551	1.92	4.53	0.049	0.539
	4	0.555	0.809	0.048	0.547	2.03	4.54	0.052	0.523

	5	0.560	0.799	0.053	0.556	1.99	4.38	0.048	0.518
	6	0.473	0.792	0.046	0.552	1.93	4.42	0.049	0.510
平均值 \bar{x}_i (mg/L)		0.521	0.78	0.050	0.552	1.97	4.52	0.051	0.513
加标量(mg/L)		/	0.31	0.05	0.50	/	3.13	0.05	0.50
加标回收率 (%)		/	82.5	99.3	110.4	/	81.5	98.7	97.5

附表A1-6-4 方法准确度的测定

验证单位：常德市环境监测中心

测试日期：2015.12.1-2016.1.4

地表水									
平行号		样品	加标样	BFB	2,5-二溴 甲苯	加标样	BFB	2,5-二溴 甲苯	备注
测定结果 (mg/L)	1	N.D	0.261	0.057	0.528	1.44	0.058	0.600	
	2	/	0.253	0.055	0.522	1.56	0.052	0.476	
	3	/	0.253	0.05	0.43	1.62	0.053	0.546	
	4	/	0.252	0.052	0.489	1.49	0.058	0.482	
	5	/	0.239	0.054	0.483	1.79	0.051	0.396	
	6	/	0.261	0.055	0.523	1.77	0.042	0.324	
平均值 \bar{x}_i (mg/L)		N.D	0.253	0.054	0.496	1.612	0.052	0.471	
加标量(mg/L)		/	0.31	0.05	0.50	1.57	0.05	0.50	
加标回收率 (%)		/	80.9	107.7	99.2	102.7	104.7	94.1	
地下水									
平行号		样品	加标样	BFB	2,5-二溴 甲苯	加标样	BFB	2,5-二溴 甲苯	备注
测定结果 (mg/L)	1	N.D	0.264	0.057	0.500	1.63	0.048	0.668	
	2	/	0.300	0.053	0.465	1.95	0.056	0.589	
	3	/	0.262	0.056	0.524	1.56	0.059	0.601	

	4	/	0.279	0.05	0.478	1.42	0.054	0.533	
	5	/	0.236	0.055	0.478	1.45	0.047	0.619	
	6	/	0.359	0.051	0.424	1.49	0.042	0.576	
平均值 \bar{x}_i (mg/L)		N.D	0.283	0.054	0.478	1.58	0.051	0.598	
加标量(mg/L)		/	0.31	0.05	0.50	1.57	0.05	0.50	
加标回收率 (%)		/	90.5	108.0	95.6	100.8	102.0	119.5	
海水									
平行号		样品	加标样	BFB	2,5-二溴 甲苯	加标样	BFB	2,5-二溴 甲苯	备注
测定结果 (mg/L)	1	N.D	0.267	0.062	0.508	1.59	0.059	0.517	
	2	N.D	0.281	0.053	0.454	1.39	0.053	0.522	
	3	N.D	0.301	0.058	0.515	1.86	0.048	0.555	
	4	N.D	0.275	0.063	0.404	1.96	0.043	0.500	
	5	N.D.	0.294	0.065	0.536	1.36	0.054	0.549	
	6	N.D	0.270	0.061	0.481	1.59	0.059	0.517	
平均值 \bar{x}_i (mg/L)		N.D	0.281	0.060	0.483	1.63	0.053	0.527	
加标量(mg/L)		/	0.31	0.05	0.50	1.57	0.05	0.50	
加标回收率 (%)		/	89.9	120.7	96.6	103.5	105.3	105.3	
废水									
平行号		样品	加标样	BFB	2,5-二溴 甲苯	加标样	BFB	2,5-二溴 甲苯	备注
测定结果 (mg/L)	1	N.D	0.278	0.055	0.488	1.42	0.059	0.467	
	2	/	0.287	0.058	0.523	1.22	0.041	0.396	
	3	/	0.306	0.06	0.530	1.24	0.051	0.484	
	4	/	0.300	0.057	0.510	1.28	0.050	0.488	

	5	/	0.397	0.06	0.514	1.50	0.055	0.521	
	6	/	0.305	0.053	0.472	1.50	0.055	0.521	
平均值 \bar{x}_i (mg/L)		N.D	0.312	0.057	0.506	1.38	0.052	0.480	
加标量(mg/L)		/	0.31	0.05	0.50	1.57	0.05	0.50	
加标回收率 (%)		/	99.7	114.3	101.2	87.7	103.7	95.9	

附表A1-6-5 方法准确度的测定

验证单位：上海市化工环境保护监测站

测试日期：2015.10.26~2015.11.5

地表水									
平行号	样品	加标样	BFB	2,5-二溴 甲苯	加标样	BFB	2,5-二溴 甲苯	备注	
测定结果 (mg/L)	1	ND	0.315	0.057	/	1.71	0.057	/	
	2	/	0.328	0.049	/	1.70	0.051	/	
	3	/	0.345	0.049	/	1.65	0.058	/	
	4	/	0.324	0.060	/	1.56	0.057	/	
	5	/	0.322	0.062	/	1.52	0.058	/	
	6	/	0.332	0.052	/	1.68	0.055	/	
平均值 \bar{x}_i (mg/L)		ND	0.328	0.055	/	1.64	0.056	/	
加标量(mg/L)		/	0.31	0.05	/	1.57	0.05	/	
加标回收率 (%)		/	104.7	109.2	/	104.2	111.4	/	
地下水									
平行号	样品	加标样	BFB	2,5-二溴 甲苯	加标 样	BFB	2,5-二溴 甲苯	备注	
测定结果 (mg/L)	1	ND	0.307	0.050	/	1.58	0.057	/	
	2	/	0.353	0.045	/	1.52	0.057	/	
	3	/	0.372	0.051	/	1.74	0.060	/	

	4	/	0.298	0.050	/	1.62	0.062	/	
	5	/	0.332	0.054	/	1.62	0.061	/	
	6	/	0.305	0.051	/	1.64	0.056	/	
平均值 x_i (mg/L)		ND	0.328	0.050	/	1.62	0.059	/	
加标量(mg/L)		-	0.31	0.05	/	1.57	0.05	/	
加标回收率 (%)		-	104.7	99.9	/	103.1	117.6	/	
海水									
平行号		样品	加标样	BFB	2,5-二溴 甲苯	加标 样	BFB	2,5-二溴 甲苯	备注
测定结果 (mg/L)	1	ND	0.317	0.051	/	1.15	0.050	/	
	2	/	0.329	0.049	/	1.39	0.054	/	
	3	/	0.339	0.051	/	1.32	0.054	/	
	4	/	0.316	0.045	/	1.50	0.060	/	
	5	/	0.330	0.057	/	1.50	0.049	/	
	6	/	0.322	0.053	/	1.28	0.041	/	
平均值 x_i (mg/L)		ND	0.325	0.051	/	1.36	0.051	/	
加标量(mg/L)		/	0.31	0.05	/	1.57	0.05	/	
加标回收率 (%)		/	103.9	102.0	/	86.4	102.6	/	
炼油厂废水（出口）					炼油厂废水（进口）				
平行号		样品	加标样	BFB	2,5-二溴 甲苯	样品	加标样	BFB	2,5-二溴 甲苯
测定 结果 (mg/L)	1	ND	0.292	0.040	/	0.900	3.68	0.045	
	2	/	0.289	0.037	/	/	3.59	0.046	
	3	/	0.299	0.049	/	/	3.68	0.041	
	4	/	0.283	0.039	/	/	3.67	0.047	

	5	/	0.307	0.045	/	/	3.64	0.056	
	6	/	0.301	0.037	/	/	3.90	0.041	
平均值 x_i (mg/L)		ND	0.295	0.041	/	0.900	3.69	0.046	
加标量 (mg/L)		/	0.31	0.05	/	/	3.13	0.05	
加标回收率 (%)		/	94.3	82.5	/	/	89.2	91.9	

附表A1-6-6 方法准确度的测定

验证单位：青浦区环境监测站

测试日期：2015.8-2015.11

地表水									
平行号	样品	加标样	BFB	2,5-二溴 甲苯	加标 样	BFB	2,5-二溴 甲苯	备注	
测定结果 (mg/L)	1	N.D	0.311	0.049	0.609	1.43	0.052	0.660	
	2	/	0.341	0.049	0.501	1.37	0.052	0.669	
	3	/	0.317	0.049	0.490	1.45	0.053	0.694	
	4	/	0.269	0.050	0.604	1.31	0.052	0.700	
	5	/	0.267	0.051	0.607	1.35	0.051	0.663	
	6	/	0.266	0.050	0.576	1.28	0.049	0.700	
平均值 x_i (mg/L)		ND	0.295	0.050	0.565	1.37	0.052	0.681	
加标量(mg/L)		/	0.31	0.05	0.50	1.57	0.05	0.50	
加标回收率 (%)		/	94.3	99.3	112.9	86.9	103.0	136.2	
地下水									
平行号	样品	加标样	BFB	2,5-二溴 甲苯	加标 样	BFB	2,5-二溴 甲苯	备注	
测定结果 (mg/L)	1	N.D	0.275	0.050	0.504	1.46	0.054	0.582	
	2	/	0.322	0.050	0.517	1.33	0.052	0.556	
	3	/	0.261	0.050	0.507	1.30	0.052	0.551	

	4	/	0.281	0.051	0.513	1.20	0.050	0.535	
	5	/	0.270	0.049	0.630	1.46	0.052	0.436	
	6	/	0.276	0.051	0.633	1.48	0.051	0.375	
平均值 x_i (mg/L)		ND	0.281	0.050	0.551	1.37	0.052	0.506	
加标量(mg/L)		/	0.31	0.05	0.50	1.57	0.05	0.50	
加标回收率 (%)		/	89.7	100.3	110.1	87.4	103.7	101.2	
海水									
平行号		样品	加标样	BFB	2,5-二溴 甲苯	加标 样	BFB	2,5-二溴 甲苯	备注
测定结果	1	N.D	0.323	0.049	0.518	1.50	0.050	0.465	
	2	/	0.280	0.050	0.596	1.40	0.049	0.466	
	3	/	0.327	0.050	0.598	1.41	0.050	0.474	
	4	/	0.282	0.050	0.620	1.63	0.051	0.456	
	5	/	0.287	0.050	0.654	1.62	0.052	0.458	
	6	/	0.294	0.050	0.660	1.55	0.052	0.449	
平均值 x_i (mg/L)		ND	0.299	0.050	0.608	1.50	0.051	0.461	
加标量(mg/L)		/	0.31	0.05	0.50	1.57	0.05	0.50	
加标回收率 (%)		/	95.5	99.7	121.5	95.6	101.3	92.3	
炼油厂废水（出口）					炼油厂废水（进口）				
平行号		样品	加标样	BFB	2,5-二 溴甲苯	样品	加标样	BFB	2,5-二 溴甲苯
测定结果 (mg/L)	1	N.D	0.314	0.054	0.474	1.82	4.74	0.056	0.451
	2	/	0.303	0.054	0.437	/	5.08	0.057	0.455
	3	/	0.348	0.054	0.492	/	4.88	0.057	0.460
	4	/	0.344	0.054	0.498	/	4.77	0.057	0.485

	5	/	0.310	0.054	0.46	/	4.65	0.057	0.499
	6	/	0.322	0.054	0.473	/	4.70	0.057	0.451
平均值 x_i (mg/L)	ND		0.324	0.054	0.472	1.82	4.80	0.057	0.467
加标量(mg/L)			0.31	0.05	0.50		3.13	0.05	0.50
加标回收率 (%)			103.4	108.0	94.5		95.3	113.7	93.4

结论：六家实验室除4号实验室外，其他实验室按标准编制实验室要求进行加标回收率的测定，测定结果没有明显异常，4号实验室没有炼油厂废水，选用一般废水进行加标回收率测定，加标浓度为0.31mg/L和1.57 mg/L。加标回收率测定结果没有明显异常。

A1.5 两种替代标准品的加标回收率测定

标准编制实验室要求各验证实验室在样品测定时同时加入本方法选用的4-溴氟苯和2,5-二溴甲苯2种替代标准品，4-溴氟苯的浓度为0.05mg/L和2,5-二溴甲苯的浓度为0.50mg/L，并根据分析结果选择一种较为合适的替代标准品作为标准推荐替代标准品，附表A1-7-1~A1-7-6空白加标中2种替代标准品的加标回收率；附表A1-8-1~A1-8-6是实际样品中2种替代标准品的加标回收率。

附表A1-7-1 空白加标中替代标准品加标回收率统计

验证单位：江苏省环境监测中心

测试日期：2015.11-2016.1

平行号	BFB(mg/L)	回收率%	BFB(mg/L)	回收率%	2,5-二溴甲苯(mg/L)	回收率%	2,5-二溴甲苯(mg/L)	回收率%	
浓度	0.05		0.05		0.50		0.50		
测定结果	1	0.048	96.0	0.051	102.0	0.471	94.2	0.471	94.2
	2	0.052	104.0	0.049	98.0	0.489	97.8	0.502	100.4
	3	0.046	92.0	0.047	94.0	0.523	104.6	0.534	106.8
	4	0.048	96.0	0.047	94.0	0.487	97.4	0.483	96.6
	5	0.049	98.0	0.051	102.0	0.501	100.2	0.522	104.4
	6	0.048	96.0	0.049	98.0	0.528	105.6	0.481	96.2
	7	0.049	98.0	0.047	94.0	0.521	104.2	0.476	95.2
	8	0.047	94.0	0.05	100.0	0.459	91.8	0.508	101.6

	9	0.048	96.0	0.052	104.0	0.473	94.6	0.531	106.2
--	---	-------	------	-------	-------	-------	------	-------	-------

附表A1-7-2 空白加标中替代标准品加标回收率统计

验证单位：工业和信息化部电子第五研究所

测试日期：2016.3.1-2016.3.11

平行号	BFB(mg/L)	回收率%	BFB(mg/L)	回收率%	2,5-二溴甲苯(mg/L)	回收率%	2,5-二溴甲(mg/L)	回收率%	
浓度	0.05		0.050		0.50		0.50		
测定结果	1	0.051	102.0	0.051	102	0.474	94.8	0.383	76.6
	2	0.049	98.0	0.058	116	0.503	100.6	0.535	107
	3	0.052	104.0	0.058	116	0.517	103.4	0.614	122.8
	4	0.047	94.0	0.049	98.0	0.477	95.4	0.472	94.4
	5	0.054	108.0	0.050	100	0.517	103.4	0.358	71.6
	6	0.047	94.0	0.050	100	0.512	102.4	0.581	116.2
	7	0.058	116.0	0.051	102	0.510	102.0	0.449	89.8
	8	0.053	106.0	0.050	100	0.579	115.8	0.554	110.8
	9	0.058	116.0	0.050	100	0.379	75.8	0.587	117.4

附表A1-7-3 空白加标中替代标准品加标回收率统计

验证单位：宁波市环境监测中心

测试日期：2015.11.02-1.19

平行号	BFB(mg/L)	回收率%	BFB(mg/L)	回收率%	2,5-二溴甲苯(mg/L)	回收率%	2,5-二溴甲(mg/L)	回收率%	
浓度	0.05		0.05		0.50		0.50		
测定结果	1	0.041	82.0	0.046	92.0	0.469	93.8	0.467	93.4
	2	0.042	84.0	0.048	96.0	0.449	89.8	0.481	96.2
	3	0.047	94.0	0.045	90.0	0.45	90.0	0.442	88.4
	4	0.047	94.0	0.052	104.0	0.453	90.6	0.478	95.6

	5	0.049	98.0	0.045	90.0	0.438	87.6	0.479	95.8
	6	0.046	92.0	0.045	90.0	0.452	90.4	0.480	96.0
	7	0.041	82.0	0.042	84.0	0.428	85.6	0.408	81.6
	8	0.040	80.0	0.043	86.0	0.429	85.8	0.431	86.2
	9	0.042	84.0	0.044	88.0	0.415	83.0	0.413	82.6

附表A1-7-4 空白加标中替代标准品加标回收率统计

验证单位：常德市环境监测中心

测试日期：2015.12.1-2016.1.4

平行号	BFB (mg/L)	回收 率%	BFB (mg/L)	回收 率%	2,5-二溴 甲苯 (mg/L)	回收 率%	2,5-二溴 甲苯 (mg/L)	回收 率%	
浓度	0.05		0.05		0.50		0.50		
测定结果	1	0.060	120.0	0.055	110	0.552	110	0.548	110
	2	0.055	110.0	0.048	96.0	0.452	90.4	0.562	112
	3	0.060	120.0	0.059	118	0.585	117	0.548	110
	4	0.058	116.0	0.059	118	0.554	111	0.540	108
	5	0.059	118.0	0.055	110	0.404	80.8	0.596	119
	6	0.054	108.0	0.060	120	0.585	117	0.528	106
	7	0.06	120.0	0.054	108	0.581	116	0.561	112
	8	0.057	114.0	0.059	118	0.6	120	0.557	111
	9	0.058	116.0	0.06	120	0.59	118	0.622	124

附表A1-7-5 空白加标中替代标准品加标回收率统计

验证单位：上海市化工环境保护监测站

测试日期：2015.10.26-2015.11.5

平行号	BFB (mg/L)	回收 率%	BFB (mg/L)	回收 率%	2,5-二溴 甲苯 (mg/L)	回收 率%	2,5-二溴 甲苯 (mg/L)	回收 率%
浓度	0.05		0.05					

测定结果	1	0.058	116	0.05	100	/	/	/	/
	2	0.059	118	0.059	118	/	/	/	/
	3	0.058	116	0.053	106	/	/	/	/
	4	0.059	118	0.045	90.0	/	/	/	/
	5	0.057	114	0.049	98.0	/	/	/	/
	6	0.054	108	0.050	100	/	/	/	/
	7	0.056	112	0.052	104	/	/	/	/
	8	0.047	94.0	0.051	102	/	/	/	/
	9	0.057	114	0.059	118	/	/	/	/

附表A1-7-6 空白加标中替代标准品加标回收率统计

验证单位：青浦区环境监测中心

测试日期：2015.8-2015.11

平行号	BFB (mg/L)	回收 率%	BFB (mg/L)	回收 率%	2,5-二溴 甲苯 (mg/L)	回收 率%	2,5-二溴 甲苯 (mg/L)	回收 率%	
浓度	0.05		0.05		0.50		0.50		
测定结果	1	0.048	96.0	0.050	100	0.546	109	0.464	92.8
	2	0.050	100	0.052	104	0.558	112	0.489	97.8
	3	0.049	98.0	0.052	104	0.6	120	0.456	91.2
	4	0.049	98.0	0.053	106	0.589	118	0.47	94.0
	5	0.049	98.0	0.051	102	0.578	116	0.476	95.2
	6	0.047	94.0	0.052	104	0.565	113	0.48	96.0
	7	0.049	98.0	0.049	98.0	0.52	104	0.492	98.4
	8	0.051	102	0.051	102	0.507	101	0.504	101
	9	0.049	98.0	0.049	98.0	0.497	99.4	0.520	104

结论：六家实验室在精密度测试中同时对二种替代品进行加标回收率测定，四溴氟苯的

空白回收率为80.0%-120%；2,5-二溴甲苯的空白回收率为71.6%-124%。四溴氟苯的回收率好于2,5-二溴甲苯。

附表 A1-8-1 实际样品测定时 2 种替代标准品的加标回收率

验证单位：江苏省环境监测中心

测试日期：2015.11-2016.1

平行号	BFB (mg/L)	回收 率%	BFB (mg/L)	回收 率%	2,5-二溴 甲苯 (mg/L)	回收 率%	2,5-二溴 甲苯 (mg/L)	回收 率%	
测定结果	1	0.047	94.0	0.045	90.0	0.449	90.0	0.461	92.2
	2	0.045	90.0	0.047	94.0	0.422	84.0	0.473	94.6
	3	0.046	92.0	0.045	90.0	0.431	86.0	0.464	92.8
	4	0.049	98.0	0.044	88.0	0.481	96.0	0.460	92.0
	5	0.046	92.0	0.048	96.0	0.443	88.0	0.483	96.6
	6	0.047	94.0	0.047	94.0	0.441	88.0	0.482	96.4
	7	0.048	96.0	0.047	94.0	0.471	94.2	0.472	94.4
	8	0.052	104.0	0.049	98.0	0.492	98.4	0.485	97.0
	9	0.049	98.0	0.045	90.0	0.466	93.2	0.473	94.6
	10	0.048	96.0	0.045	90.0	0.454	90.8	0.462	92.4
	11	0.05	100.0	0.051	102.0	0.482	96.4	0.485	97.0
	12	0.052	104.0	0.052	104.0	0.491	98.2	0.518	103.6
	13	0.047	94.0	0.045	90.0	0.465	93.0	0.478	95.6
	14	0.048	96.0	0.051	102.0	0.478	95.6	0.495	99.0
	15	0.049	98.0	0.046	92.0	0.484	96.8	0.475	95.0
	16	0.046	92.0	0.047	94.0	0.462	92.4	0.462	92.4
	17	0.048	96.0	0.046	92.0	0.479	95.8	0.472	94.4
	18	0.047	94.0	0.049	98.0	0.474	94.8	0.485	97
	19	0.048	96.0	0.048	96.0	0.475	95.0	0.467	93.4

	20	0.045	90.0	0.046	92.0	0.467	93.4	0.458	91.6
	21	0.044	88.0	0.046	92.0	0.462	92.4	0.447	89.4
	22	0.052	104.0	0.047	94.0	0.524	104.8	0.462	92.4
	23	0.053	106.0	0.052	104.0	0.517	103.4	0.486	97.2
	24	0.047	94.0	0.047	94.0	0.486	97.2	0.472	94.4

附表A1-8-2 实际样品测定时2种替代标准品的加标回收率

验证单位：工业和信息化部电子第五研究所

测试日期：2016.3.1-2016.3.11

平行号	BFB (mg/L)	回收 率%	BFB (mg/L)	回收 率%	2,5-二 溴甲苯 (mg/L)	回收 率%	2,5-二 溴甲苯 (mg/L)	回收 率%	
测定结果	1	0.051	102	0.050	100.0	0.465	93.0	0.525	105
	2	0.058	116	0.048	96.0	0.534	107	0.497	99.4
	3	0.049	98.0	0.053	106.0	0.518	104	0.521	104
	4	0.051	102	0.051	102.0	0.477	95.4	0.497	99.4
	5	0.048	96.0	0.048	96.0	0.508	102	0.501	100
	6	0.051	102	0.049	98.0	0.468	93.6	0.479	95.8
	7	0.050	100	0.053	106.0	0.427	85.4	0.494	98.8
	8	0.047	94.0	0.047	94.0	0.507	101	0.503	100.6
	9	0.051	102	0.049	98.0	0.581	116	0.494	98.8
	10	0.049	98.0	0.052	104	0.468	93.6	0.479	95.8
	11	0.052	104	0.048	96.0	0.557	111	0.515	103
	12	0.047	94.0	0.052	104	0.459	91.8	0.486	97.2
	13	0.054	108	0.048	96.0	0.448	89.6	0.495	99.0
	14	0.056	112.0	0.048	96.0	0.517	103	0.512	102.4
	15	0.046	92.0	0.051	102	0.468	93.6	0.519	103.8

	16	0.047	94.0	0.052	104	0.500	100	0.498	99.6
	17	0.046	92.0	0.049	98.0	0.409	81.8	0.502	100.4
	18	0.050	100	0.047	94.0	0.558	112	0.514	102.8
	19	0.048	96.0	0.051	102	0.489	97.8	0.511	102.2
	20	0.052	104.0	0.051	102	0.508	102	0.532	106.4
	21	0.049	98.0	0.047	94.0	0.493	98.6	0.455	91.0
	22	0.050	100	0.048	96.0	0.512	102	0.505	101
	23	0.051	102	0.049	98.0	0.489	97.8	0.49	98.0
	24	0.050	100	0.052	104	0.478	95.6	0.487	97.4

附表A1-8-3 实际样品测定时2种替代标准品的加标回收率

验证单位：宁波市环境监测中心

测试日期：2015.11.02-11.19

平行号	BFB (mg/L)	回收 率%	BFB (mg/L)	回收 率%	2,5-二溴 甲苯 (mg/L)	回收 率%	2,5-二溴 甲苯 (mg/L)	回收 率%	
测定结果	1	0.047	94.0	0.051	102	0.508	102	0.567	113
	2	0.054	108	0.048	96.0	0.519	104	0.569	114
	3	0.055	110	0.050	100	0.517	103	0.572	114
	4	0.051	102	0.048	96.0	0.551	110	0.558	112
	5	0.052	104	0.057	114	0.567	113	0.541	108
	6	0.053	106	0.050	100	0.572	114	0.537	107
	7	0.045	90.0	0.048	96.0	0.491	98.2	0.518	104
	8	0.048	96.0	0.046	92.0	0.538	108	0.531	106
	9	0.048	96.0	0.049	98.0	0.509	102	0.527	105
	10	0.044	88.0	0.052	104	0.526	105	0.509	102
	11	0.050	100	0.046	92.0	0.503	101	0.488	97.6

	12	0.041	82.0	0.057	114	0.477	95.4	0.521	104
	13	0.041	82.0	0.041	82.0	0.487	97.4	0.461	92.2
	14	0.040	80.0	0.041	82.0	0.501	100	0.452	90.4
	15	0.047	94.0	0.044	88.0	0.534	107	0.458	91.6
	16	0.050	100	0.045	90.0	0.512	102	0.479	95.8
	17	0.046	92.0	0.04	80.0	0.529	106	0.456	91.2
	18	0.051	102	0.046	92.0	0.498	100	0.463	92.6
	19	0.049	98.0	0.049	98.0	0.556	111	0.526	105
	20	0.047	94.0	0.057	114	0.549	110	0.461	92.2
	21	0.055	110	0.049	98.0	0.551	110	0.539	108
	22	0.048	96.0	0.052	104	0.547	109	0.523	105
	23	0.053	106	0.048	96.0	0.556	111	0.518	104
	24	0.046	92.0	0.049	98.0	0.552	110	0.510	102

附表A1-8-4 实际样品测定时2种替代标准品的加标回收率

验证单位：常德市环境监测中心

测试日期：2015.12.1-2016.1.4

平行号	BFB (mg/L)	回收 率%	BFB (mg/L)	回收 率%	2,5-二溴 甲苯 (mg/L)	回收 率%	2,5-二溴 甲苯 (mg/L)	回收 率%	
测定结果	1	0.057	114	0.058	116	0.528	106	0.600	120
	2	0.055	110	0.052	104	0.522	104	0.476	95.2
	3	0.050	100	0.053	106	0.430	86.0	0.546	109
	4	0.052	104	0.058	116	0.489	97.8	0.482	96.4
	5	0.054	108	0.051	102	0.483	96.6	0.396	79.2
	6	0.055	110	0.042	84.0	0.523	105	0.324	64.8
	7	0.057	114	0.048	96.0	0.500	100	0.668	134

	8	0.053	106	0.056	112	0.465	93.0	0.589	118
	9	0.056	112	0.059	118	0.524	105	0.601	120
	10	0.050	100	0.054	108	0.478	95.6	0.533	107
	11	0.055	110	0.047	94.0	0.478	95.6	0.619	124
	12	0.051	102	0.042	84.0	0.424	84.8	0.576	115
	13	0.062	124	0.059	118	0.508	102	0.517	103
	14	0.053	106	0.053	106	0.454	90.8	0.522	104
	15	0.058	116	0.048	96.0	0.515	103	0.555	111
	16	0.063	126	0.043	86.0	0.404	80.8	0.500	100
	17	0.065	130	0.054	108	0.536	107	0.549	110
	18	0.061	122	0.059	118	0.481	96.2	0.517	103
	19	0.055	110	0.059	118	0.488	97.6	0.467	93.4
	20	0.058	116	0.041	82.0	0.523	105	0.396	79.2
	21	0.06	120	0.051	102	0.530	106	0.484	96.8
	22	0.057	114	0.050	100	0.510	102	0.488	97.6
	23	0.06	120	0.055	110	0.514	103	0.521	104
	24	0.053	106	0.055	110	0.472	94.4	0.521	104

附表A1-8-5 实际样品测定时2种替代标准品的加标回收率

验证单位：上海市化工环境保护监测站

测试日期：2015.10.26~2015.11.5

平行号	BFB (mg/L)	回收 率%	BFB (mg/L)	回收 率%	2,5-二 溴甲苯 (mg/L)	回收 率%	2,5-二 溴甲苯 (mg/L)	回收 率%	备注
测定 结果	1	0.057	114	0.057	113	/	/	/	/
	2	0.049	97.4	0.051	102	/	/	/	/
	3	0.049	97.0	0.058	115	/	/	/	/

4	0.060	119	0.057	113	/	/	/	/	
5	0.062	124	0.058	115	/	/	/	/	
6	0.052	103	0.055	110	/	/	/	/	
7	0.050	99.2	0.057	114	/	/	/	/	
8	0.045	89.0	0.057	114	/	/	/	/	
9	0.051	101	0.060	119	/	/	/	/	
10	0.050	99.2	0.062	124	/	/	/	/	
11	0.054	108	0.061	123	/	/	/	/	/
12	0.051	103	0.056	112	/	/	/	/	/
13	0.051	102	0.050	100	/	/	/	/	/
14	0.049	97.2	0.054	108	/	/	/	/	/
15	0.051	103	0.054	108	/	/	/	/	/
16	0.045	89.4	0.060	121	/	/	/	/	/
17	0.057	114	0.049	97.2	/	/	/	/	/
18	0.053	106	0.041	81.4	/	/	/	/	/
19	0.040	80.0	0.045	89.4	/	/	/	/	/
20	0.037	74.6	0.046	91.4	/	/	/	/	/
21	0.049	98.6	0.041	81.4	/	/	/	/	/
22	0.039	78.8	0.047	94.6	/	/	/	/	/
23	0.045	89.0	0.056	112	/	/	/	/	/
24	0.037	74.2	0.041	82.8	/	/	/	/	/

附表A1-8-6 实际样品测定时2种替代标准品的加标回收率

验证单位：青浦区环境监测站

测试日期：2015.8-2015.11

平行号	BFB (mg/L)	回收 率%	BFB (mg/L)	回收 率%	2,5-二溴 甲苯 (mg/L)	回收 率%	2,5-二溴 甲苯 (mg/L)	回收 率%	
测定结果	1	0.049	98.0	0.052	104	0.609	122	0.660	132
	2	0.049	98.0	0.052	104	0.501	100	0.669	134
	3	0.049	98.0	0.053	106	0.490	98.0	0.694	139
	4	0.050	100	0.052	104	0.604	121	0.700	140
	5	0.051	102	0.051	102	0.607	121	0.663	133
	6	0.050	100	0.049	98.0	0.576	115	0.700	140
	7	0.050	100	0.054	108	0.504	101	0.582	116
	8	0.050	100	0.052	104	0.517	103	0.556	111
	9	0.050	100	0.052	104	0.507	101	0.551	110
	10	0.051	102	0.050	100	0.513	103	0.535	107
	11	0.049	98.0	0.052	104	0.63	126	0.436	87.2
	12	0.051	102	0.051	102	0.633	127	0.375	75.0
	13	0.049	98.0	0.050	100	0.518	104	0.465	93.0
	14	0.050	100	0.049	98.0	0.596	119	0.466	93.2
	15	0.050	100	0.050	100	0.598	120	0.474	94.8
	16	0.050	100	0.051	102	0.620	124	0.456	91.2
	17	0.050	100	0.052	104	0.654	131	0.458	91.6
	18	0.050	100	0.052	104	0.660	132	0.449	89.8
	19	0.054	108	0.056	112	0.474	94.8	0.451	90.2
	20	0.054	108	0.057	114	0.437	87.4	0.455	91.0
	21	0.054	108	0.057	114	0.492	98.4	0.46	92.0
	22	0.054	108	0.057	114	0.498	100	0.485	97.0

	23	0.054	108	0.057	114	0.460	92.0	0.499	100
	24	0.054	108	0.057	114	0.473	94.6	0.451	90.2

结论：六家实验室在实际样品加标回收测定中同时对二种替代品进行加标回收率测定，4-溴氟苯的回收率为74.2%-120%；2,5-二溴甲苯的回收率为64.8%-140%。4-溴氟苯的回收率好于2,5-二溴甲苯。

A2 方法验证数据汇总

A2.1 方法检出限汇总

6家实验室的方法检出限、测定下限汇总数据详见附表A2-1。

附表A2-1 方法检出限、测定下限汇总表

实验室号	试样	
	检出限	测定下限
1	0.01	0.04
2	0.01	0.04
3	0.02	0.08
4	0.01	0.04
5	0.02	0.08
6	0.02	0.08

结论：当取样量为10ml时，挥发性石油烃的方法检出限为0.02mg/L，测定下限为0.08mg/L。

A2.2 精密度汇总

6家实验室的方法精密度汇总数据详见附表A2-2。

附表A2-2 挥发性石油烃精密度汇总

序号	化合物	实验室号	0.09 (mg/L)			1.57 (mg/L)			6.25 (mg/L)		
			平均值 (mg/L)	标准偏差 (mg/L)	相对标准 偏差(%)	平均值 (mg/L)	标准偏差 (mg/L)	相对标准 偏差(%)	平均值 (mg/L)	标准偏差 (mg/L)	相对标准 偏差(%)
1	挥发性石油	1	0.095	0.006	6.1	1.41	0.049	3.5	6.30	0.225	3.6

	烃 (VPH)	2	0.090	0.008	8.8	1.73	0.111	6.4	6.59	0.484	7.3	
		3	0.092	0.005	5.4	1.41	0.059	4.3	6.27	0.092	1.5	
		4	0.110	0.006	5.6	1.46	0.089	6.1	6.25	0.460	7.4	
		5	0.093	0.010	10.4	1.59	0.038	2.4	5.84	0.360	6.2	
		6	0.084	0.003	3.9	1.63	0.054	2.9	6.25	0.407	6.5	
	平均值 \bar{X} (mg/L)		0.094			1.54			6.25			
	标准偏差S' (mg/L)		0.009			0.131			0.241			
	相对标准偏差 RSD' (%)		9.4			8.5			3.9			
	重现性r (mg/L)		0.018			0.194			1.02			
	再现性R (mg/L)		0.030			0.408			1.15			
	2	四溴氟苯 (BFB)	1	0.049	0.0020	4.1	0.049	0.0015	3.1	0.049	0.0021	4.2
2			0.050	0.0028	5.7	0.057	0.0037	6.6	0.050	0.0004	0.8	
3			0.045	0.0031	6.9	0.042	0.0014	3.4	0.047	0.0028	6.0	
4			0.057	0.0026	4.5	0.059	0.0031	5.2	0.052	0.0028	7.6	
5			0.059	0.0038	6.4	0.054	0.0045	8.5	0.052	0.0061	11.7	
6			0.049	0.0010	2.1	0.050	0.0010	2.1	0.052	0.0010	2.0	
平均值 \bar{X} (mg/L)		0.052										
标准偏差S' (mg/L)		0.0050										
相对标准偏差 RSD' (%)		9.6										
重现性r (mg/L)		0.009										
再现性R (mg/L)		0.016										
3	2,5-二溴甲	1	0.500	0.022	4.1	0.493	0.030	6.1	0.500	0.023	4.7	

苯	2	0.500	0.020	3.9	0.500	0.099	19.8	0.500	0.090	18.0
	3	0.471	0.015	3.2	0.421	0.010	2.3	0.452	0.010	2.2
	4	0.554	0.024	4.3	0.585	0.024	4.2	0.522	0.076	14.5
	5	/	/	/	/	/	/	/	/	/
	6	0.473	0.012	2.5	0.507	0.012	2.3	0.573	0.020	3.5
平均值 \bar{X} (mg/L)		0.503								
标准偏差S' (mg/L)		0.043								
相对标准偏差RSD' (%)		8.7								
重现性r (mg/L)		0.113								
再现性R (mg/L)		0.727								

结论：六家实验室分别对三种不同浓度的挥发性石油烃空白加标样品进行精密度测定，并在空白加标样品中同时加入4-溴氟苯和2,5-二溴甲苯二种替代标准品。5号实验室由于进样口原因2,5-二溴甲苯未能出峰，故不参与2,5-二溴甲苯统计。

当挥发性石油烃的浓度为0.09mg/L、1.57mg/L、6.25 mg/L时，六家实验室的平均值为0.09mg/L、1.54mg/L、6.25mg/L；实验室内相对标准偏差范围分别为3.9%-10.4%、2.4%-6.4%、1.5%-7.4%；实验室间相对标准偏差分别为9.4%、8.5%、3.9%；重复性限为0.018 mg/L、0.194 mg/L、1.02 mg/L；再现性限为0.030 mg/L、0.408 mg/L、1.15 mg/L。

当4-溴氟苯浓度为0.05mg/L时，六家实验室的平均值为0.05 mg/L；实验室内相对标准偏差为0.8%-11.7%；实验室间相对标准偏差为9.6%；重复性限为0.009 mg/L，再现性限为0.016 mg/L。

当2,5-二溴甲苯浓度为0.50mg/L时，六家实验室的平均值0.50 mg/L；实验室内相对标准偏差为2.2%-19.8%；实验室间相对标准偏差为8.7%；重复性限为0.113 mg/L，再现性限为0.727mg/L。

根据统计分析4-溴氟苯的稳定性好于2,5-二溴甲苯，因此，本标准推荐使用4-溴氟苯最为替代标准品。

A2.3 加标回收率汇总

附表A2-3 挥发性石油烃空白加标回收率统计

序号	化合物	实验室号	平均回收率	回收率最低值	回收率最高值
	挥发性石油烃(VPH) 0.09	1	101	93.6	111

	mg/L	2	95.7	88.3	107
		3	97.8	93.6	105
		4	115	107	119
		5	98.6	85.1	110
		6	89.0	83.0	93.6
加标回收率平均 \bar{P} (%)		99.5			
标准偏差 $S_{\bar{P}}$ (%)		8.6			
加标回收率最终值 $\bar{P} \pm 2S_{\bar{P}}$ (%)		99.5 \pm 17.2			
	挥发性石油烃 (VPH) 1.57	1	89.8	86.0	94.3
		2	110	105	120
		3	89.5	86.0	93.6
		4	93.1	83.4	101
		5	101	99.3	105
		6	104	96.8	106
加标回收率平均 \bar{P} (%)		97.9			
标准偏差 $S_{\bar{P}}$ (%)		8.4			
加标回收率最终值 $\bar{P} \pm 2S_{\bar{P}}$ (%)		97.9 \pm 16.8			
	挥发性石油烃 (VPH) 6.25	1	107	95.0	104
		2	105	96.2	116
		3	101	98.9	102
		4	100	88.2	110
		5	93.4	87.4	99.0
		6	100	91.4	107

加标回收率平均 \bar{P} (%)		101			
标准偏差 $S_{\bar{P}}$ (%)		4.7			
加标回收率最终值 $\bar{P} \pm 2S_{\bar{P}}$ (%)		101±9.4			
1	四溴氟苯 (BFB)	1	97.5	92.0	104
		2	104	94.0	116
		3	89.4	80.0	104
		4	114	96.0	120
		5	108	90.0	118
		6	100	94.0	106
加标回收率平均 \bar{P} (%)		10			
标准偏差 $S_{\bar{P}}$ (%)		8.5			
加标回收率最终值 $\bar{P} \pm 2S_{\bar{P}}$ (%)		102±17			
2	2,5-二溴甲苯	1	99.6	91.8	107
		2	100	71.6	123
		3	89.5	81.6	96.2
		4	111	81.0	124
		5	/	/	/
		6	103	91.0	120
加标回收率平均 \bar{P} (%)		101			
标准偏差 $S_{\bar{P}}$ (%)		11.6			
加标回收率最终值 $\bar{P} \pm 2S_{\bar{P}}$ (%)		101±23.2			

结论：6家实验室分别对浓度0.09 mg/L、1.57mg/L和6.25 mg/L挥发性石油烃空白加标样进行测定，加标回收平均值为99.5%、97.9%、101%，加标回收的最终值为99.5%±17.2%、97.9%±16.8%、101%±9.4%；4-溴氟苯的平均加标回收率为102%，加标回收率的最终值为

102%±17%；2,5-二溴甲苯的平均加标回收率为101%，加标回收率的最终值为103%±23.2%。

附表A2-4 挥发性石油烃实际样品加标回收率统计

序号	化合物名称	实验室序号	地表水		地下水		海水		废水	
			加标量(mg/L)		加标量(mg/L)		加标量(mg/L)		加标量(mg/L)	
			0.31	1.57	0.313	1.57	0.31	1.57	0.31	3.13
1	挥发性石油烃	1	90.8	91.6	94.4	98.2	91.7	93.2	93.4	87.2
		2	103.9	99.4	99.3	98.0	96.9	96.2	87.7	81.0
		3	92.1	83.0	92.4	86.3	91.3	92.4	82.5	81.5
		4	80.9	102.7	90.5	100.8	89.9	103.5	99.7	87.7
		5	104.7	104.2	104.7	103.1	103.9	86.4	94.3	89.2
		6	94.3	86.9	89.7	87.4	95.5	95.6	103.4	95.3
加标回收率平均 \bar{P} (%)			94.5	94.6	96.3	95.6	94.9	95.4	93.5	86.8
标准偏差 $S_{\bar{P}}$ (%)			8.9	8.8	5.9	7.1	5.2	5.7	7.6	5.3
加标回收率最终值 $\bar{P} \pm 2S_{\bar{P}}$ (%)			94.5±17.8	94.6±17.6	96.3±11.8	95.6±14.2	94.9±10.4	95.4±11.4	93.5±15.2	86.8±10.6
2	四溴氟苯 (BFB)	1	93.3	92.0	99.7	96.3	95.0	94.7	96.3	95.3
		2	102.7	99.7	98.7	98.7	96.3	98.3	100	99.3
		3	104.0	101.3	92.0	99.3	91.7	85.7	99.3	101.3
		4	107.7	104.7	108	102	120.7	105.3	114.3	103.7
		5	109.2	111.4	99.9	118.9	102.0	102.6	82.5	91.9
		6	99.3	103.0	100.3	103.7	99.7	101.3	108.0	113.7

加标回收率平均 \bar{P} (%)		101								
标准偏差 $S_{\bar{P}}$ (%)		7.5								
加标回收率最终值 $\bar{P} \pm 2S_{\bar{P}}$ (%)		101±15								
2,5-二溴 甲苯	1	88.7	94.1	95.2	96.5	94.7	95.6	97.7	93.1	
	2	99.0	100.7	100.0	99.0	96.7	101.3	99.0	99.3	
	3	107.8	111.5	101.5	103.1	102	92.3	110.4	102.7	
	4	99.2	94.1	95.6	119.5	96.6	105.3	101.2	95.9	
	5	/	/	/	/	/	/	/	/	
	6	112.9	136.2	110.1	101.2	121.5	92.3	94.5	93.4	
加标回收率平均 \bar{P} (%)		101								
标准偏差 $S_{\bar{P}}$ (%)		9.2								
加标回收率最终值 $\bar{P} \pm 2S_{\bar{P}}$ (%)		101±18.4								

6家实验室分别对地表水、地下水、海水及炼油厂废水进行了基体加标测定。地表水、地下水及海水的挥发性石油烃加标浓度为0.31 mg/L和1.57 mg/L，废水的加标浓度为0.31 mg/L和3.13 mg/L，其中4号实验室废水加标浓度为0.31 mg/L和1.57 mg/L，实际样品的加标回收率范围为86.8%-96.3%；加标回收率最终值为86.8%±10.6%-96.3%±11.8%；4-溴氟苯的加标回收率为101%；加标回收率最终值为101%±15%；2,5-二溴甲苯的回收率为101%；加标回收率最终值为101%±18.4%。