

附件 5

《水质 松节油的测定 吹扫捕集/气相色谱-质谱法》

（征求意见稿）

编制说明

《水质 松节油的测定 吹扫捕集/气相色谱-质谱法》编制组

二〇一六年十月

项目名称：水质 松节油的测定 吹扫捕集/气相色谱-质谱法

项目统一编号：2014-33

承担单位：中国环境监测总站

编制组主要成员：谭丽、吕怡兵、朱红霞、邢冠华、王超

标准所技术管理负责人：戴天有、王海燕

监测司项目负责人：曹勤、张朔

目 录

1 项目背景	1
1.1 任务来源.....	1
1.2 工作过程.....	1
2 标准制修订的必要性分析	2
2.1 松节油的理化性质及环境危害	2
2.2 相关环保标准和环保工作的需要	4
2.3 松节油分析方法的最新研究进展.....	4
3 国内外相关分析方法研究	4
3.1 主要国家、地区及国际组织的相关分析方法研究.....	4
3.2 国内相关分析方法研究.....	5
4 标准制修订的基本原则和技术路线	6
4.1 标准制修订的基本原则.....	6
4.2 标准制修订的适用范围和主要的技术内容.....	6
4.3 标准制修订的技术路线.....	7
5 方法研究报告	8
5.1 方法研究的目标.....	8
5.2 方法原理.....	8
5.3 试剂和材料.....	9
5.4 仪器和设备.....	9
5.5 样品.....	10
5.6 分析.....	12
5.7 方法检出限和测定下限试验.....	15
5.8 精密度试验.....	16
5.9 准确度试验.....	18
5.10 结果计算与表示.....	18
5.11 质量保证和质量控制.....	19
6 方法验证	20
6.1 方法验证方案.....	20
6.2 方法验证过程.....	22
7 参考文献	22
附件：方法验证报告	24

《水质 松节油的测定 吹扫捕集/气相色谱-质谱法》

编制说明

1 项目背景

1.1 任务来源

2014年7月环境保护部办公厅《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）下达了制定《水质 松节油的测定 吹扫捕集/气相色谱-质谱法》分析方法标准的任务，由中国环境监测总站承担该标准的制定任务，并列入2014年度国家环境保护标准制修订项目，项目统一编号为2014-33。

1.2 工作过程

1.2.1 成立标准编制小组

2014年7月，中国环境监测总站在接到《水质 松节油的测定 吹扫捕集/气相色谱-质谱法》国家环保标准制订任务下达后，立即成立标准编制小组，小组成员包括多年从事吹扫捕集/气相色谱-质谱分析经验的同志和目前从事该项目分析的同志。

1.2.2 查询国内外相关标准和资料调研

2014年8月，本标准编制组成员根据《国家环境保护标准制修订工作管理办法》（国家环境保护总局公告2006年第41号）的相关规定，查询和收集国内外相关标准和文献资料，确立了建立新标准的指导思想，确定了本方法标准制定拟采用的原则、方法和技术依据，制订了初步的实验方案。

1.2.3 开题论证、确定标准制定的技术路线和制定原则

经过相关资料的查询和整理，目前国内外没有关于水质松节油测定的吹扫捕集/气相色谱-质谱法标准文本。结合多年的分析经验以及内部实验数据，结合国内现有仪器的实际情况及本单位几年来的工作实践，确定了吹扫捕集/气相色谱-质谱等相关技术参数指标，并在此基础上编写标准开题报告和标准草案，并报请国家环保部科技标准司组织专家进行开题论证，明确了标准的制定技术路线。

2015年1月，由环境保护部科技标准司组织召开该标准的开题论证会。与会专家通过质询、讨论，认为标准主编单位对国内外相关标准及文献进行了充分调研，内容较为详实完整，格式较规范，本标准适用范围合理，主要内容及编制标准的技术路线可行，同时提出具体修改意见。论证意见主要有：调查我国松节油中主要化学成分，确定目标化合物；定量方

法为内标法；选择低、中、高浓度并覆盖方法适用范围的代表性样品，开展实验室内和实验室间的方法验证，同时兼顾实验室主流仪器类型；依据多家验证实验室验证结果确定质量保证和质量控制指标要求。

1.2.4 开展实验研究工作、组织方法验证

2015年3月至12月，标准编制组根据开题论证会确定的技术方案和论证意见，结合《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》（HJ 168-2010），开展课题实验研究工作，对方法各项技术参数和条件进行优化实验，确定具体的技术内容及检出限、测定下限、实验室内的精密密度、准确度等方法特性指标，在此基础上编写方法标准草案和编制说明。组织6家有资质的实验室对方法进行方法验证，编写方法验证报告。

1.2.5 编写标准征求意见稿和编制说明（含方法验证报告）

标准编制组于2016年2月编制完成并提交标准征求意见稿、编制说明及方法验证报告，待公开征求意见。2016年3月18日于北京召开征求意见稿研讨会，根据与会专家的修改意见对本标准进行了修改和完善，报送监测司待公开征求意见。

2 标准制修订的必要性分析

2.1 松节油的理化性质及环境危害

2.1.1 基本理化性质

松节油（英文名称Turpentine）是一种精油，分子式 $C_{10}H_{16}$ ，分子量为136.23，CAS号8006-64-2，是透明无色或者黄色有芳香味的液体。松节油是一种工业原料，通过蒸馏作用或其它方法从松柏科植物的松脂所提取，其相对密度为0.860~0.875，沸点为 $150^{\circ}C\sim 180^{\circ}C$ 。松节油属于高闪点可燃液体，具有挥发性，燃烧时会产生大量浓烟。

作为一种萜烯类混合物，松节油随松树产地、树种、树龄以及采脂季节的不同，其产量及主要成分略有差异^[1-3]。松节油主要组分为 α -蒎烯（50%~85%）和 β -蒎烯（5%-49%），还含有少量对伞花烃、柠檬烯、长叶烯等^[4]。松节油不溶于水，可溶于醇，与乙醚、氯仿、冰乙酸任意混合，易被氧化成棕色的胶装物。松节油主要组分的化学结构式如下：



图1 松节油主要组分的化学结构式

2.1.2 松节油的应用和排放

我国是世界上生产松节油的主要国家之一，年总产量 80000 t 仅次于美国。我国松节油的主要产地集中分布在广西省、云南省、广东省、江西省、福建省、湖南省。

松节油作为一种绿色可再生资源，具有 400 多种用途，被广泛应用于香料、胶粘剂、功能材料、能源、医药、印刷、造纸、食品、生物活性物质等行业。以 α -蒎烯为原料合成的香料有芳樟醇及酯类系列香料、别罗勒烯及蒎烯醇类、橙花叔醇、香叶基丙酮、香序醇（或葛缕醇）、金合欢醇、檀香 208、檀香 210 及人造檀香 803。从 α -蒎烯出发还可以合成四氧呋喃类、松香序醇、环丁烷衍生物类、罗勒烯及醇类等^[5]。 α -蒎烯从感官气味上具有松木及树脂的浓郁香气味，一般香精行业通过将其微量添加香精中从而达到调制相应的水果柠檬、柑橘以及肉味等气味作用^[6]。而 β -蒎烯作为工业生产的初始原料可以获得大量的香料。如采用热裂解技术，工业上可以制备得到基本香料月桂烯^[7]。从合成路线出发通过月桂烯作为基本原料又可获得价值不菲的香料^[8]，如醇类中的具有水果香气的月桂烯醇、芳樟醇等萜烯醇，再由获得的萜烯醇经过催化加成可以获得具有花香气味的不饱和酮以及低级脂肪酸酯^[9]。 β -蒎烯还可微量用于调配柠檬、柑橘香精。此外，松节油又是一种优良的有机溶剂，广泛用于油漆、催干剂、胶粘剂等工业。

由于松节油非我国废水排放相关标准中规定项目，仅为《地表水环境质量标准》（GB 3838-2002）中集中式生活饮用水地表水源地特定项目，目前可查资料中无企业排放废水中松节油浓度监测数据，文献中亦无环境水体中松节油检出报导。2013 年全国 504 个地市级集中式生活饮用水源地监测数据显示，仅有四个水源地松节油检出，浓度低于 0.01mg/L，且未超标。2009~2014 年总站开展的集中式生活饮用水源地监督性监测工作中，未发现松节油检出。

2.1.3 松节油的环境危害

松节油可通过吸入、食入、经皮吸收而中毒。人体吸入的松节油一部分无变化地由呼气排出，大部分与葡萄糖醛酸结合后从尿排出。松节油的急性毒性LD₅₀为 5760 mg/kg（大鼠经口）；LC₅₀为 12000 mg/m³，6 小时（大鼠吸入）；29000 mg/m³，2 小时（小鼠吸入）。人体吸入 4.2-5.57 g/m³，眼睛会受刺激流泪、头痛、恶心；经口吸入 150 ml可致死；经皮吸入 0.001%，皮肤会干燥、发红、干裂。高浓度蒸汽可引起麻醉作用，出现平衡失调、四肢痉挛性抽搐、流涎、头痛、眩晕，可引起膀胱炎和肾损害，有时出现眼及上呼吸道刺激症状。液体溅入眼内，可引起结膜炎及角膜灼伤。长期接触可发生呼吸道刺激症状及乏力、嗜睡、头痛、眩晕、食欲减退等，还可能有尿频及蛋白尿。松节油对皮肤有原发性刺激作用，可引起皮肤

脱脂、干燥发红、引起过敏性皮炎等。

2.2 相关环保标准和环保工作的需要

编制组对现行的各类环境质量和污水排放标准进行了查阅,涉及水质中松节油指标的仅有:《地表水环境质量标准》(GB3838-2002)中表3(集中式生活饮用水源地特定项目标准限值),规定松节油标准限制为0.2 mg/L;我国目前尚未制定松节油的污染物排放(控制)标准。为了配套现行环境质量标准,制修订新的标准方法势在必行。

2.3 松节油分析方法的最新研究进展

2.3.1 松节油的分析方法标准及存在的问题

《地表水环境质量标准》(GB 3838-2002)中松节油的测定推荐方法是《生活饮用水卫生规范》中的填充柱气相色谱法,但该方法分离效果差、影响定性、定量结果;同时,传统方法采用二硫化碳振荡萃取浓缩样品、气相色谱分析,预处理过程繁琐,易造成目标化合物损失,且二硫化碳有刺激性气味,易造成实验室空气污染。

2014年,环保部颁布了水中松节油测试的液液萃取-气相色谱法,即《水质 松节油的测定 气相色谱法》(HJ 696-2014),该标准规定了用 CH_2Cl_2 萃取,经毛细管柱分离后用FID检测器测定水中的松节油。相比《生活饮用水卫生规范》中松节油测定的气相色谱法,该方法改进了萃取溶剂和色谱柱,方法灵敏度有一定提高,但这两种方法都用到液液萃取,操作较为繁琐,样品采集量大,且气相色谱定性存在假阳性。

2.3.2 最新研究进展

文献调研可知,目前水中松节油的测定方法主要有液液萃取-气相色谱质谱法、固相萃取-气相色谱法、固相微萃取-气相色谱质谱法、顶空-气相色谱法、顶空-气相色谱-离子阱质谱法和吹扫捕集-气相色谱质谱法。液液萃取操作较繁琐;固相微萃取尽管操作简单,但精密密度不高;气相色谱检测存在假阳性;气相色谱-离子阱质谱普适性较低。

实践证明,通过吹扫捕集/气相色谱-质谱法测定松节油具有明显的优势。该方法检出限低,满足标准限值要求;质谱定性准确,克服了假阳性结果;更重要的是,该方法操作简单易掌握,方法所需的分析仪器在全国范围内的地市级环境监测部门、高校、科研院所等非常普及,标准分析方法在全国范围内具备良好的普适性。

3 国内外相关分析方法研究

3.1 主要国家、地区及国际组织的相关分析方法研究

通过检索国际标准化组织(ISO)、美国环境保护署(EPA)、美国材料与试验协会

(ASTM)、日本标准化组织 (JIS)、欧盟 (EU) 发现, 目前均无与水中松节油检测相关的标准方法。美国材料与试验协会 (ASTM) 的 D6387-99 (2005) 和 D3009 标准方法主要是松节油产品成分的测定方法, 不适用于地表水、生活污水和工业废水中松节油的测定。

国外测定水中松节油的实验室方法有气相色谱法, 近年来也有人用气相色谱-质谱仪法测定, 可分离出松节油中的萜烯类和蒎烯类等 27 个色谱峰, 但操作繁琐, 且必须具备萜烯类和蒎烯类标准品进行校核, 由于标准品不易获得, 一般实验室难以作为常规项目开展分析, 因而难以形成方法标准。

3.2 国内相关分析方法研究

从我国现有标准来看, 水中松节油测试的方法为液液萃取-气相色谱法, 此外, 一些学者对水中松节油的监测分析方法进行了大量研究, 其前处理手段主要有液液萃取、吹扫捕集、固相萃取、固相微萃取及顶空等, 仪器分析主要为气相色谱和气相色谱-质谱联用。具体分析方法和特点比较见表 1。

表 1 国内松节油分析方法的比较

序号	方法	原理	特点	检出限	备注 (出处)
1	液液萃取-气相色谱法	用CS ₂ 萃取水样中的松节油, 填充柱分离, 气相色谱 FID检测器检测	方法普适性好, 液液萃取操作较繁琐, 填充柱柱效低, 检出限低	0.02mg/L	生活饮用水卫生规范 (GB 5750.8-2006)
2	液液萃取-气相色谱法	用CH ₂ Cl ₂ 萃取水样中的松节油, 毛细柱分离, 气相色谱 FID检测器检测	方法普适性好, 液液萃取操作较繁琐, 色谱存在假阳性, 检出限低	0.03mg/L	《水质 松节油的测定 气相色谱法》(HJ 696-2014)
3	液液萃取-气相色谱质谱法	用二氯甲烷萃取水样中的松节油, 萃取后直接进行色谱分离, 质谱检测分析	方法普适性好, 液液萃取操作较繁琐, 检出限低	0.001mg/L	参考文献[10]
4	吹扫捕集-气相色谱法	通过吹脱管用氮气将水样中的松节油连续吹脱出来, 通过气流带入并吸附于捕集管中, 迅速加热捕集管, 将捕集管中的松节油脱附出来, 进入气相色谱仪分析。	操作简便, 取样量小, 存在假阳性。	0.001mg/L	参考文献[11]
5	固相萃取-气相色谱法	全自动固相萃取仪提取水中松节油, 经毛细柱分离后, FID测定。	样品提取自动化, 检出限低。	0.0006 mg/L	参考文献[13]

6	固相微萃取/ 气相色谱质谱法	用聚二甲基硅氧烷/二乙烯苯 (PDMS/DVB) 的萃取头富集水中松节油, 于进样口解析后经气相色谱质谱仪分析。	操作简便, 取样量小, 分析快速、无溶剂参与, 精密度不高。	0.02 mg/L	参考文献[14]
7	顶空进样-气相色谱法	将被测水样置于有一定液上空间的密封顶空瓶中, 在一定的温度下经一定时间的平衡, 水中的松节油逸至上部空间, 并在气液两相中达到热力学动态平衡。定量移取顶空瓶中气相组分经气相色谱仪分离、检测。	操作简单, 且不采用有机溶剂萃取, 减少了溶剂对人体和环境的污染, 检出限低, 存在假阳性。	0.0023 mg/L	参考文献[15]
8	顶空-气相色谱-离子阱质谱法	水中松节油在顶空瓶中达到气液平衡后, 定量移取顶空瓶中气相组分经气相色谱仪分离, 离子阱检测。	抗干扰能力强, 定性准确, 仪器普适性不高。	0.26μg/L	参考文献[16]
9	吹扫捕集-气相色谱质谱法	通过吹脱管用氮气将水样中的松节油连续吹脱出来, 通过气流带入并吸附于捕集管中, 迅速加热捕集管, 将捕集管中的松节油脱附出来, 进入气相色谱质谱仪分析。	操作简便, 取样量小, 定性准确, 精密度好, 准确度高。	2.5 μg/L	参考文献[12]

4 标准制修订的基本原则和技术路线

4.1 标准制修订的基本原则

本标准依据《国家环境保护标准制修订工作管理办法》(国家环境保护总局公告 2006 年第 41 号)、《标准编写规则 第 4 部分: 化学分析方法》(GB/T 20001.4-2001)、《标准化工作导则》(GB/T 1.1-2000) 及《环境监测分析方法标准制订技术导则》(HJ/T 168-2010) 的要求, 国内同行业已使用的较成熟的参考文献。标准制(修)订的基本原则如下:

- (1) 方法的检出限和测定范围满足相关环保标准和环保工作的要求。
- (2) 方法准确可靠, 满足各项方法特性指标的要求。
- (3) 方法具有普遍适用性, 易于推广使用。

4.2 标准制修订的适用范围和主要的技术内容

4.2.1 标准的适用范围

本标准适用于地表水、地下水、生活污水和工业废水中松节油浓度的测定。

4.2.2 主要技术内容

本方法基于松节油沸点较低的特性（其中， α -蒎烯的沸点 156°C ， β -蒎烯的沸点 $164\sim 166^{\circ}\text{C}$ ），可研究通过吹脱管用氮气（或氦气）将水样中的松节油连续吹脱出来，通过气流带入并吸附于捕集管中，待水样中松节油被全部吹脱出来后，停止对水样的吹脱并迅速加热捕集管，将捕集管中的松节油脱附出来，进入气相色谱-质谱联用仪分析。

本标准的主要技术内容包括对样品采集和保存条件的研究、样品的前处理条件优化和上机测试技术研究，以及对方法的准确度、精密度和检出限的验证。

4.3 标准制修订的技术路线

本标准的制定工作将依据《环境监测分析方法标准制修订技术导则》（HJ/T 168-2010）的要求来严格执行。首先对国内外的分析方法进行调研，分析标准建立的可行性，然后将通过一系列实验建立完善样品采集和保存方法、样品分析条件，考察化合物的干扰情况、完成方法性能指标参数及质量保证和质量控制等内容，并进行方法验证，见图 2。

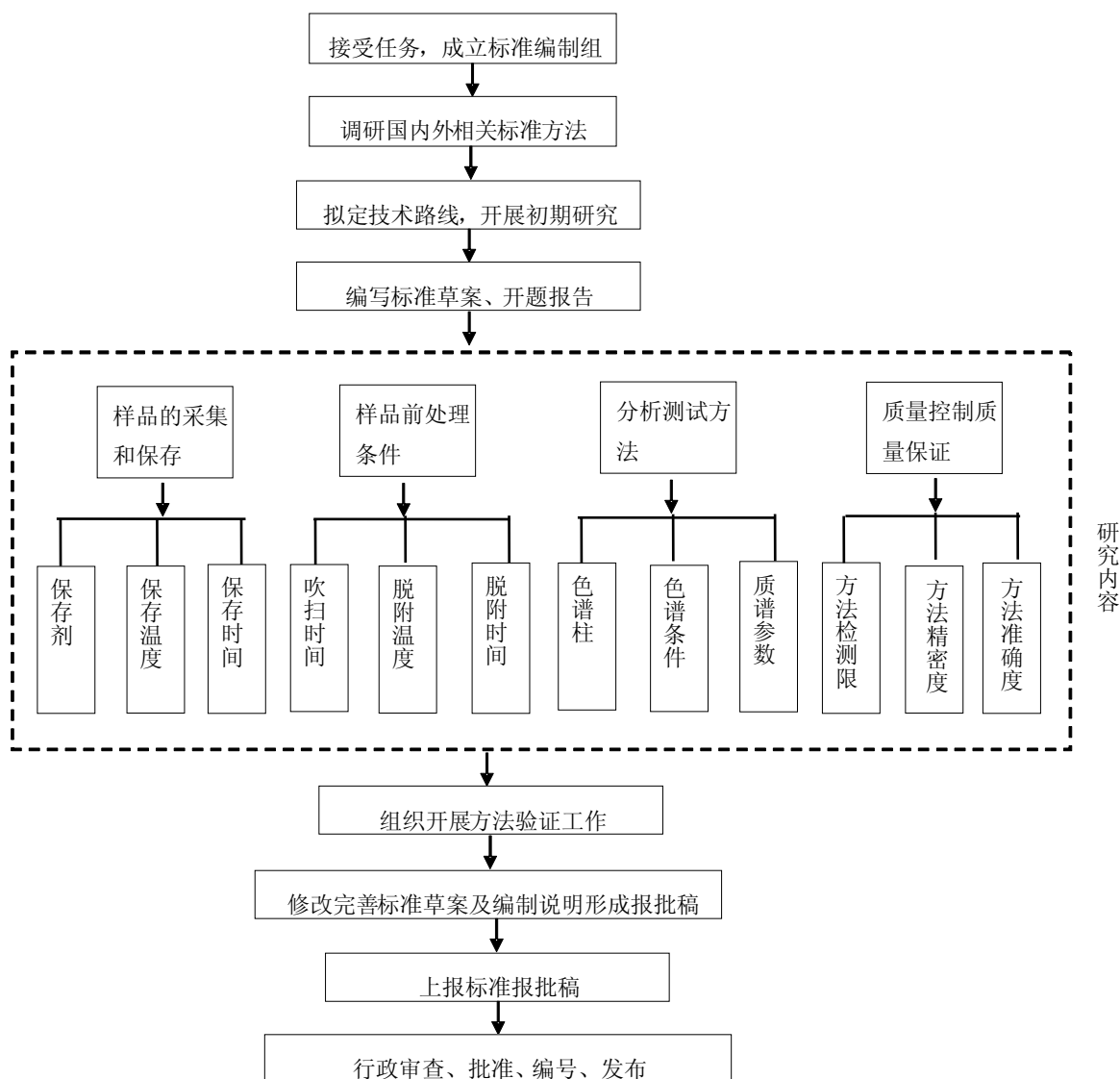


图 2 技术路线图

5 方法研究报告

5.1 方法研究的目标

本标准规定了地表水、地下水、生活污水和工业废水中测定松节油的吹扫捕集/气相色谱-质谱法。

本标准适用于地表水、地下水、生活污水和工业废水中松节油的测定。

当取样体积为 5 ml 时, 本标准方法检出限为 0.5 $\mu\text{g/L}$, 测定下限 2.0 $\mu\text{g/L}$ 。

5.2 方法原理

样品中的松节油经高纯氦气(或氮气)吹扫后吸附于捕集管中, 将捕集管加热并以高纯氦气反吹, 被热脱附出来的松节油经气相色谱分离后, 用质谱仪进行检测。根据保留时间和

标准质谱图或特征离子相比较进行定性，内标法定量。

5.3 试剂和材料

除非另有说明，分析时均使用符合国家标准分析纯化学试剂。

5.3.1 空白试剂水：二次蒸馏水或通过纯水设备制备的水

使用前需经过空白检验，确认在目标化合物的保留时间区间内无干扰峰出现或目标化合物浓度低于方法检出限。

5.3.2 甲醇：农残级，配制标准样品用。

每批甲醇都要进行空白检验。检验方法是取 20 μl 甲醇加入空白试剂水中，按与实际样品分析完全相同的条件进行分析，分析结果与甲醇批号和日期一同记录在使用标准记录本中。

5.3.3 松节油标准溶液： $\rho=200\sim 2000\ \mu\text{g/ml}$ 。

直接购买市售有证松节油混标溶液。

5.3.4 松节油标准使用溶液： $\rho=20.0\ \mu\text{g/ml}$ 。

根据仪器的灵敏度和线性要求、以及实际样品的浓度，取适量标准溶液（5.3.3）用甲醇（5.3.2）配制到适当浓度，一般为 20.0 $\mu\text{g/ml}$ ，保存时间为 1 个月。

5.3.5 内标标准溶液： $\rho=20.0\ \mu\text{g/ml}$ 。

宜选用 1,2-二氯苯-d4 作为内标，可直接购买市售有证标准溶液，或用高浓度标准溶液配制。

5.3.6 替代物标准溶液： $\rho=20.0\ \mu\text{g/ml}$ 。

宜选用甲苯-d8 作为替代物，可直接购买市售有证标准溶液，或用高浓度标准溶液配制。

5.3.7 校准溶液：4-溴氟苯（BFB）， $\rho=25\ \mu\text{g/ml}$ 。

5.3.8 载气：氦气，纯度 $\geq 99.999\%$ ；氮气，纯度 $\geq 99.999\%$ 。

5.4 仪器和设备

5.4.1 气相色谱/质谱仪：色谱部分具分流/不分流进样口，可程序升温。质谱部分具电子轰击（EI）电离源，一秒内能从 35 amu 扫描至 270 amu；具有 NIST 质谱图库、手动/自动调谐、数据采集、定量分析及谱库检索等功能。

5.4.2 吹扫捕集装置

吹扫装置能直接连接到色谱部分，并能自动启动色谱，应带有 5 ml 的吹扫管。捕集管使用 1/3 Tenax、1/3 硅胶、1/3 活性炭混合吸附剂或其他等效吸附剂，但必须满足相关的质

量控制要求。

5.4.3 色谱柱：石英毛细管柱，60 m×0.20 mm，膜厚1.12 μm，固定相为6%腈丙苯基/94%二甲基聚硅氧烷，或其它等效毛细管柱。

5.4.4 样品瓶：40 ml棕色玻璃瓶，螺旋盖（带具聚四氟乙烯涂层密封垫）。

5.4.5 气密性注射器：5 ml。

5.4.6 吹扫管：5 ml。

5.4.7 微量注射器：10、25、50和250μl。

5.4.8 棕色玻璃瓶：2 ml，用聚四氟乙烯-硅胶衬垫和实芯螺旋盖。

5.4.9 容量瓶：A级，100ml。

5.4.10 一般实验室常用仪器和设备。

5.5 样品

5.5.1 样品的采集和保存

(1) 样品的采集

按照《地表水和污水监测技术规范》（HJ/T 91-2002）和《地下水环境监测技术规范》（HJ/T 164-2004）的相关规定采集样品。所有样品均采集平行双样，每批样品应带一个全程空白和一个运输空白。

采集样品时，倾斜采样器和样品瓶，将样品缓慢地从采样器导入样品瓶中，直至满瓶，应尽量减少由于搅动引起的松节油逸出，并避免将空气气泡引入采样瓶。

(2) 样品的保存

影响有机物样品保存的重要因素为酸碱度、保存时间和保存温度，我国现有规定（规范）要求松节油样品的保存方法见表2，从表2可以看出，不同的规定（规范）要求松节油样品的酸碱度和保存温度条件相同，而保存时间存在不一致的现象。此外，加酸能够抑制微生物的作用，延长样品保存时间，鉴于此，本次工作开展了水环境样品中松节油保存条件的研究，探讨了酸碱度和保存时间对地表水、生活污水、工业废水三种不同类型水环境样品中松节油保存的影响，得出了水中松节油样品保存的最佳条件。

表2 不同规范对水样的保存要求

技术规范	《生活饮用水卫生规范》 (GB/T 5750-2001)	《水质 松节油的测定 气相色谱法》(HJ 696-2014)	《地表水环境质量监测实用分析方法》(中国环境科学出版社)
酸碱度	无	无	无
保存时间	24h	48h	24h

保存温度	4℃	4℃	4℃
------	----	----	----

①pH 对样品保存的影响

实验移取 1L 三种不同类型水样（地表水、生活污水和工业废水）于容量瓶中，分别加入松节油标准溶液，考虑到松节油线性范围为 2.0 $\mu\text{g/L}$ ~1000 $\mu\text{g/L}$ ，因此选择配制成松节油加标浓度分别为 5.0 $\mu\text{g/L}$ 、100 $\mu\text{g/L}$ 和 900 $\mu\text{g/L}$ ，向不同松节油浓度不同类型的水样中加入酸，调节水样 pH 分别约为 5、3 和小于 2，在仪器工作条件下立即测定。结果发现，不同浓度水样在加入不同体积酸后，松节油均为未检出。查阅《高等有机化学》^[17]可知，由于松节油为不饱和烯烃，基于马尔科夫尼科夫规则，烯烃与酸可发生反应，见图 3。因此，虽然加酸能抑制微生物的作用，但由于松节油为不饱和烯烃，在酸性条件下不稳定，不能加酸保存。

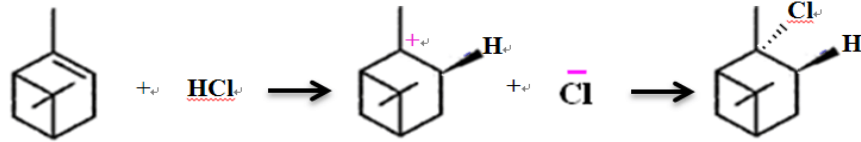


图 3 松节油与酸反应示意图

②样品保存时间的影响

将松节油加标浓度分别为 5.0 $\mu\text{g/L}$ 、100 $\mu\text{g/L}$ 和 900 $\mu\text{g/L}$ 的地表水、生活污水和工业废水，分别分装于 40 ml 棕色 VOCs 样品瓶中，分装时不能有气泡，分装好的样品置于冰箱 4℃ 冷藏，于不同保存时间下测定样品中松节油的浓度，从而计算样品中松节油的损失率，结果见表 3。

表 3 时间对松节油样品保存的影响

样品类型	加标浓度 ($\mu\text{g/L}$)	损失率 (%)					
		12h	1d	2d	3d	5d	7d
地表水	5.0	5.3	9.8	18.5	31.9	44.5	54.7
	100	2.2	5.6	13.3	21.6	34.6	52.5
	900	2.9	7.2	13.6	25.0	39.4	49.6
生活污水	5.0	5.7	10.5	18.0	33.2	47.9	58.4
	100	3.4	7.9	17.2	26.5	42.8	54.1
	900	3.3	7.5	15.8	22.8	38.2	49.8
工业废水	5.0	7.7	12.1	18.8	36.8	48.1	54.8
	100	4.1	10.2	18.8	26.7	43.9	50.7
	900	1.8	6.1	14.8	25.3	40.1	48.9

研究表明，时间是影响松节油样品保存的重要因素，样品中松节油的浓度随保存时间的增加而减少。以地表水样品为例，在冷藏、未调节酸碱度的条件下，当样品保存时间为 12 h

时, 5.0 $\mu\text{g/L}$ 、100 $\mu\text{g/L}$ 和 900 $\mu\text{g/L}$ 的加标样品中松节油的损失率分别为 5.3%、2.2%和 2.9%; 保存时间为 1d 时, 松节油的损失率分别为 9.8%、5.6%和 7.2%; 保存时间为 2 d 时, 松节油的损失率分别为 18.5%、13.3%和 13.6%; 保存时间为 7d 时, 松节油的损失率分别为 54.7%、52.5%和 49.6%。生活污水和废水样品也得到了与地表水相似的结论。在保存 12h~7d 的水样中, 未检测到新物质的生成, 松节油的损失可能是由于其挥发性引起的。因此, 若需对水中的松节油进行测定, 需要在冷藏、不调节酸碱度的条件下, 2d 内完成样品的测试。

5.5.2 试样的制备

将样品瓶恢复至室温后, 用气密性注射器吸取 5.0 ml 样品, 向样品中分别加入 5.0 μl 的内标标准溶液 (5.3.5) 和 5.0 μl 的替代物标准溶液 (5.3.6), 使样品中内标和替代物浓度均为 20.0 $\mu\text{g/L}$, 将样品快速注入吹扫管中, 待分析。有自动进样器的吹扫捕集仪可将样品瓶直接置于自动进样器, 由自动进样器向样品中加入内标和替代物, 待分析。

5.6 分析

5.6.1 色谱和质谱条件的建立

(1) 色谱柱的选择

从松节油 (包括 α -蒎烯和 β -蒎烯) 的结构式 (图 1) 来看, 松节油极性较弱, 因此, 本实验选择了弱极性的 HP-5 色谱柱和中等极性的 HP-VOC 色谱柱分离松节油, 实验结果可知, 上述两种色谱柱均能够很好的分离松节油组分, 考虑到 VOCs 对松节油样品的干扰, 选择 HP-VOC 色谱柱, 色谱图见图 4。

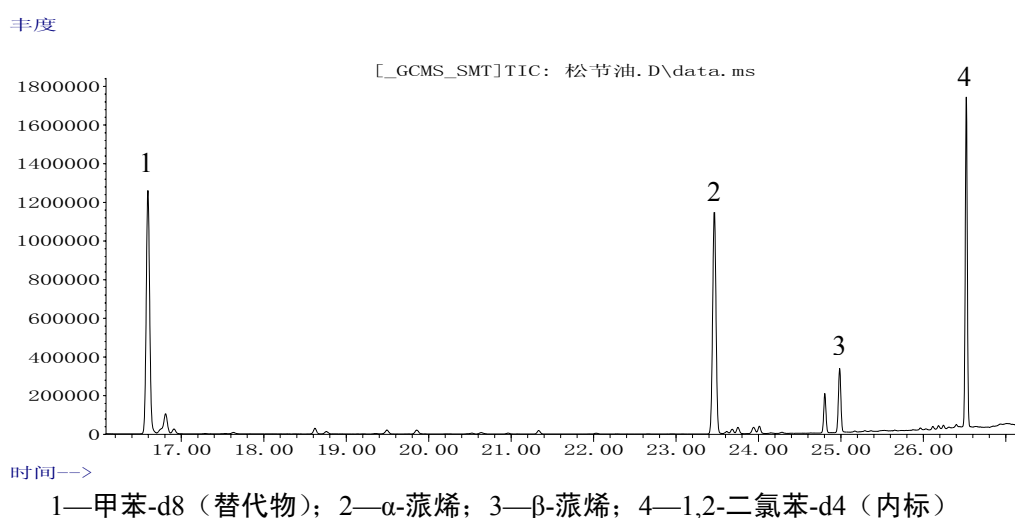


图 4 浓度为 100 $\mu\text{g/L}$ 的松节油总离子流图

(2) 升温程序和质谱条件的选择

考虑到 VOCs 的干扰，所以从 38℃ 低温开始程序升温。在此基础上对升温速率进行测试发现，38℃ (1min) → 5℃/min → 150℃ → 25℃/min → 230℃ (3 min)；条件下，可完全分离 GB 3838-2002 中规定的 25 种 VOCs 和松节油。在此条件下，甲醇的出峰时间为 6.4min，因此，溶剂延迟选择 7.5 min。由于 α -蒎烯和 β -蒎烯相对离子丰度高于 10% 的特征离子包括 39、41、69、77、79、91、92、93、105、121、136 等，因此选择离子扫描范围为 35~300。

5.6.2 吹扫捕集条件的建立

(1) 吹扫时间的选择

将 5.0 $\mu\text{g/L}$ 的松节油标准使用液在不同的吹扫时间下进行分析，吹扫时间分别为 5min、8min、11min、13min。由图 5 发现，吹扫 11min 与 13min 峰面积较高且相近，而吹扫 5min 和 8min 的响应比较差，因此吹扫时间为 11min 最为合适。

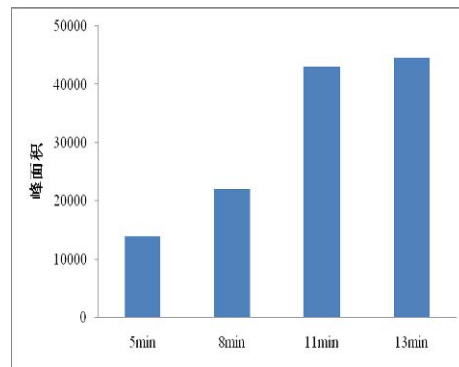


图 5 不同吹扫时间下松节油的响应值

(2) 脱附温度的选择

基于仪器的脱附温度范围为 100℃~200℃，选择脱附温度 100℃，120℃，150℃，180℃，200℃进行了对比实验，结果发现，180℃时的脱附效率和 200℃相近，而比 100℃、120℃和 150℃效果理想。因此，选 180℃为脱附温度。

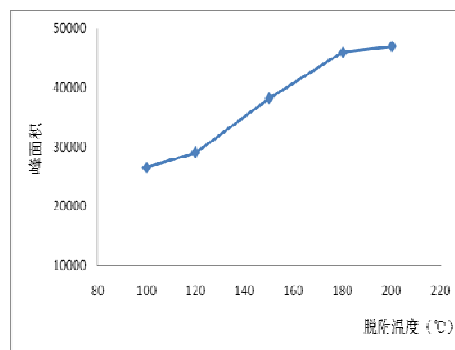


图 6 不同脱附温度下松节油的响应值

(3) 脱附时间的选择

脱附时间分别选定 0.5、1、2、3、4 min。实验结果如图 7。结果表明脱附 1min 后峰面积呈下降趋势，选择 1min 为最佳脱附时间。

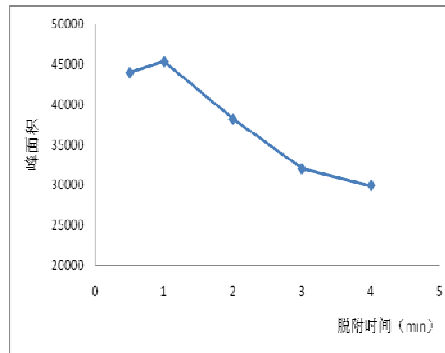


图 7 不同脱附时间下松节油的响应值

5.6.3 目标化合物的定性定量研究

由于生产过程的差异，各厂家生产的松节油中含有的主要特征成分也不尽相同。研究选取了我国松节油主要产地生产的松节油，依据开题论证专家意见，采用《水质 松节油的测定 气相色谱法》（HJ 696-2014）中规定的气相色谱法进行测定，测定结果见表 4。结果表明，不同地域生产的松节油中 α -蒎烯、 β -蒎烯两种组分含量之和均在 90%以上，因此本标准编制组将这两种组分的含量之和替代作为松节油的含量，并对之进行定性定量。该定量方法与《水质 松节油的测定 气相色谱法》（HJ 696-2014）相同。

表 4 不同地域生产松节油的成分比较一览表

产地	松节油组成 (%)					
	α -蒎烯	β -蒎烯	茨烯	柠檬烯	萜品油烯	(α + β)蒎烯
广西	85.3	5.8	1.8	3.7	3.2	91.1
云南	84.8	6.5	2.6	4.0	1.6	91.3
福建	83.2	10.0	1.3	0.9	4.4	93.2
广东	86.1	6.3	1.9	3.3	2.2	92.4
江西	83.3	8.2	2.0	3.7	2.5	91.5
湖南	81.9	9.5	1.7	3.6	3.1	91.4

松节油中主要成分 α -蒎烯、 β -蒎烯的定性依据：依据本方法（吹扫捕集/气相色谱-质谱法）对标准物质中 α -蒎烯、 β -蒎烯进行定性。

5.6.4 标准曲线的绘制

分别移取一定量的松节油标准使用溶液（5.3.4）和替代物标准溶液（5.3.6）快速加到装

有空白试剂水（5.3.1）的容量瓶（5.4.9）中，定容至刻度，并混合均匀，配制目标化合物和替代物的浓度均分别为 2.0、5.0、10.0、20.0、50.0、100、200、500、1000、1500、2000、3000 $\mu\text{g/L}$ 的标准系列，然后用 5 ml 的气密性注射器吸取标准溶液 5.0 ml，加入 5.0 μl 的内标准溶液（5.3.5），按照 5.6.1 和 5.6.2 的参考条件，从低浓度到高浓度依次测定，以松节油与内标物的浓度比为横坐标， α -蒎烯和 β -蒎烯响应值之和与内标物的响应值比值为纵坐标，绘制曲线发现，松节油浓度在 2.0 $\mu\text{g/L}$ ~1000 $\mu\text{g/L}$ 范围内，线性较好，相关系数大于 0.9999，如下图 8。实际工作中，若样品中松节油浓度较低，可选择配制 2.0、5.0、10.0、20.0、50.0 $\mu\text{g/L}$ 的标准系列测定。

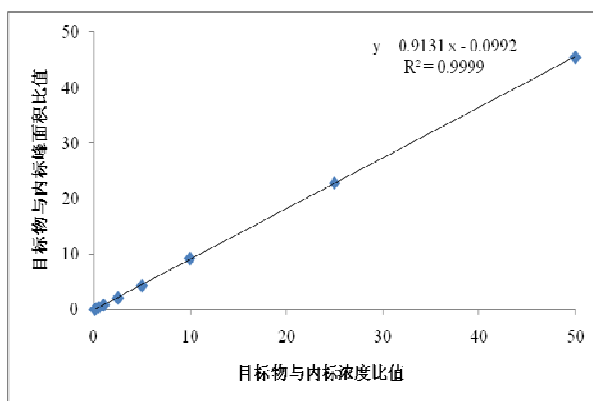


图 8 标准曲线图

5.6.5 方法适用范围研究

标准编制组进行了地表水、地下水、工业废水和生活污水等不同基体样品试验，获得良好效果，见表 7~表 11。

5.7 方法检出限和测定下限试验

配制松节油浓度为 2.0 $\mu\text{g/L}$ 的较低浓度标准溶液，进行 7 次测定，按照样品分析的全部步骤，重复 n (≥ 7) 次空白加标试验，将各测定结果换算为样品中的浓度或含量，按照 HJ168-2010 附录 A 方法特性指标确定方法中 A.1.1 规定，计算 7 次平行测定的标准偏差，查 t 值后，检出限结果见表 5。松节油的检出限为 0.5 $\mu\text{g/L}$ ，从仪器性能来看，能满足测定《地表水环境质量标准》（GB3838-2002）中松节油的标准限值的要求。

表 5 方法检出限、测定下限

测定次数	松节油测定结果 ($\mu\text{g/L}$)
1	1.6
2	1.6
3	1.9
4	1.8

5	1.5
6	1.8
7	1.5
标准偏差(μg/L)	0.16
检出限(μg/L)	0.5
测定下限(μg/L)	2.0
松节油质量标准(μg/L)	200

5.8 精密度试验

标准样品的测定：由于无市售的有证标准物质，本环节的验证，采用空白试剂水加标的测定来代替。对 5.0 μg/L、100 μg/L 和 900 μg/L 三个浓度的空白加标水样做 6 次平行测定，分别计算不同浓度或含量样品的平均值、标准偏差、相对标准偏差等各项参数。

表 6 精密度测试数据-空白试剂水加标

平行号		试样		
		含量 1 (浓度为 5.0 μg/L)	含量 2 (浓度为 100 μg/L)	含量 3 (浓度为 900 μg/L)
测定结果 (μg/L)	1	4.5	86.5	811
	2	4.7	94.9	870
	3	4.9	86.8	858
	4	4.8	100	931
	5	4.4	96.1	890
	6	4.6	86.6	886
平均值 \bar{x}_i (μg/L)		4.6	91.8	874
标准偏差 S (μg/L)		0.19	6.00	39.8
相对标准偏差 RSD (%)		4.13	6.54	4.56

实际样品加标的测定：采集 4 个不同类型的实际水样，并采集相应的平行加标样品，包括地表水、地下水、生活污水和工业废水样品，4 个不同类型的实际水样中均未检出松节油，对加标量为最终样品浓度含量分别为 5.0 μg/L、100 μg/L 和 900 μg/L 的样品进行分析测试，每个加标样品平行测定 6 次，分别计算不同浓度或含量样品的平均值、标准偏差、相对标准偏差等各项参数，结果见表 7~表 10。

表 7 精密度测试数据-地表水加标（温榆河下段后苇沟桥）

平行号		试样		
		含量 1 (浓度为 5.0 μg/L)	含量 2 (浓度为 100 μg/L)	含量 3 (浓度为 900 μg/L)
测定结果 (μg/L)	1	4.1	107	790
	2	3.7	94.9	852
	3	3.5	102	843
	4	3.8	105	950

	5	3.9	97.4	903
	6	3.9	99.6	897
平均值 \bar{x}_i ($\mu\text{g/L}$)		3.8	101	873
标准偏差 S ($\mu\text{g/L}$)		0.20	4.48	56.1
相对标准偏差 RSD (%)		5.26	4.44	6.43

表 8 精密度测试数据-地下水加标（北京生态岛科技有限公司地下水监测井）

平行号		试样		
		含量 1 (浓度为 5.0 $\mu\text{g/L}$)	含量 2 (浓度为 100 $\mu\text{g/L}$)	含量 3 (浓度为 900 $\mu\text{g/L}$)
测定结果 ($\mu\text{g/L}$)	1	3.5	101	817
	2	3.7	106	834
	3	3.8	109	909
	4	3.9	105	852
	5	3.6	102	931
	6	3.7	103	825
平均值 \bar{x}_i ($\mu\text{g/L}$)		3.7	104	861
标准偏差 S ($\mu\text{g/L}$)		0.14	2.94	47.4
相对标准偏差 RSD (%)		3.78	2.83	5.50

表 9 精密度测试数据-生活污水加标（北京清河再生水厂污水处理厂入水口）

平行号		试样		
		含量 1 (浓度为 5.0 $\mu\text{g/L}$)	含量 2 (浓度为 100 $\mu\text{g/L}$)	含量 3 (浓度为 900 $\mu\text{g/L}$)
测定结果 ($\mu\text{g/L}$)	1	3.6	98.6	763
	2	3.9	97.2	683
	3	3.8	92.7	727
	4	3.8	93.3	757
	5	3.5	96.1	765
	6	3.7	82.8	764
平均值 \bar{x}_i ($\mu\text{g/L}$)		3.7	93.4	743
标准偏差 S ($\mu\text{g/L}$)		0.15	5.69	32.7
相对标准偏差 RSD (%)		4.05	6.09	4.40

表 10 精密度测试数据-废水加标（北汽福田汽车北京工厂废水处理设施入口）

平行号		试样		
		含量 1 (浓度为 5.0 $\mu\text{g/L}$)	含量 2 (浓度为 100 $\mu\text{g/L}$)	含量 3 (浓度为 900 $\mu\text{g/L}$)
测定结果 ($\mu\text{g/L}$)	1	3.9	98.6	842
	2	3.9	97.2	963
	3	4.0	92.7	815
	4	3.8	93.3	921
	5	3.8	96.1	899

	6	3.8	82.8	808
平均值 \bar{x}_i (μg/L)		3.9	93.4	875
标准偏差 S (μg/L)		0.08	5.69	62.8
相对标准偏差 RSD (%)		2.05	6.09	7.18

5.9 准确度试验

采集 4 个不同类型的实际水样，包括地表水、地下水、生活污水和工业废水样品，除生活污水外，其它样品中均未检出松节油，对加标量为 5.0 μg/L 的地表水、地下水和工业废水样品按样品分析的全步骤进行分析测试，生活污水加标量为实际浓度的 2 倍，每个加标样品平行测定 6 次，分别计算每个样品的加标回收率。

表 11 实际样品加标测试数据

平行号		实际样品							
		地表水		地下水		生活污水		工业废水	
		样品	测定结果	样品	测定结果	样品	测定结果	样品	测定结果
测定结果 (μg/L)	1	ND	4.1	ND	3.5	0.9	2.4	ND	3.9
	2	ND	3.7	ND	3.7	0.9	2.3	ND	3.9
	3	ND	3.5	ND	3.8	0.9	2.4	ND	4.0
	4	ND	3.8	ND	3.9	0.9	2.6	ND	3.8
	5	ND	3.9	ND	3.6	0.9	2.3	ND	3.8
	6	ND	3.9	ND	3.7	0.9	2.2	ND	3.8
平均值 \bar{x}_i (μg/L)		ND	3.8	ND	3.7	0.9	2.4	3.7	3.9
加标量 μ (μg/L)		5.0		5.0		5.0		5.0	
加标回收率 P (%)		76.0		74.0		83.3		78.0	

5.10 结果计算与表示

5.10.1 目标化合物的定性

用两种方式对目标化合物进行定性分析。

(1) 相对保留时间 (RRT)

目标化合物的相对保留时间一定要在 ± 0.06 RRT 单位内。

$$RRT = \frac{RT_x}{RT_{is}}$$

式中：

RT_x ——目标化合物的保留时间；

RT_{is} ——与目标化合物相关联的内标的保留时间。

(2) 质谱图比较

标准质谱图的相对离子丰度高于 30% 以上所有离子在样品质谱图要存在。

标准和样品谱图之间特定离子相对丰度的绝对值偏差应小于 20%。

在样品谱图中存在相对离子丰度高于 30%的离子，但标准谱图中不存在，可能由于干扰的原因。

5.10.2 目标化合物的定量

用内标法定量，根据 α -蒎烯和 β -蒎烯的定量离子（93）峰面积之和与内标物的定量离子（152）峰面积的比值，从校准曲线上得到松节油的质量浓度值。

5.11 质量保证和质量控制

5.11.1 仪器性能检查

每批样品分析前或每 24h 之内，需进行仪器性能检查，得到的 BFB 质谱图离子丰度必须全部符合表 12 中的标准。

表 12 4-溴氟苯关键离子丰度标准

质量	离子丰度标准	质量	离子丰度标准
95	基峰，100%相对丰度	175	质量 174 的 5%~9%
96	质量 95 的 5%~9%	176	质量 174 的 95%~105%
173	小于质量 174 的 2%	177	质量 176 的 5%~10%
174	大于质量 95 的 50%		

5.11.2 初始校准

在仪器维修、换柱或连续校准不合格时需要进行初始校准。校准曲线至少需 5 个浓度系列，初始校准曲线相关系数大于等于 0.990，否则应查找原因或重新建立校准曲线。

5.11.3 连续校准

每 24h 分析一次校准曲线中间浓度点，其测定结果与实际浓度值相对偏差应小于等于 20%。连续校准分析一定要在空白和样品分析之前。如果连续分析几个连续校准都不能达到允许标准，就要重新制作标准曲线。

5.11.4 内标

连续校准时，内标与校准曲线中间点内标的保留时间变化不超过 10s，定量离子峰面积变化在 50%~200%之间。

5.11.5 替代物回收率

所有样品和空白中都需加入替代物，按与样品相同的步骤分析，替代物的回收率应在 70%~130%以内。若替代物回收率超过允许标准，则同批样品应重新分析。如果重新分析样品的替代物回收率合格，则报告重新分析的样品结果。如果重新分析样品的回收率和第一个

样品一样，则两个结果都需报出，说明是基体效应。

5.11.6 空白实验

每 20 个样品或每批次（少于 20 个样品/批）应至少分析一个实验室空白样品和一个全程序空白样品。

5.11.6.1 实验室空白

实验室空白中目标物测定浓度应小于方法检出限。否则应查找干扰源，及时消除，直至实验室空白检验合格后，才能继续分析样品。

5.11.6.2 全程序空白

全程序空白中目标物测定浓度应小于方法检出限。否则应检查所有可能对全程序空白产生影响的环节，仔细查找干扰源。若确实发现采样、运输或保存过程存在影响分析结果的干扰，需对出现问题批次的样品进行重新采样分析。

5.11.7 平行样和基体加标的测定

每 10 个样品或每批次（少于 10 个样品/批）应分析一个平行样和基体加标，平行样分析时目标化合物的相对偏差应小于 30%，基体加标回收率应在 70.0%~120%之间。

6 方法验证

6.1 方法验证方案

6.1.1 验证单位及参加验证人员情况

有六家单位参加了方法验证：北京市环境保护监测中心、河北省环境监测中心站、浙江省环境监测中心、重庆市环境监测中心、扬州市环境监测中心站、宁波市环境监测中心。

参与方法验证的实验室、验证人员的基本情况，见表 13。

表 13 参与方法验证的实验室、人员情况表

单位	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
北京市环境保护监测中心	王小菊	女	35	工程师	分析化学	8
	吴倩	女	24	技术人员	环境科学	0.5
河北省环境监测中心站	王淑娟	女		高级工程师		
	崔彩芬	女	33	工程师	环境工程	8
	李波	男	36	工程师	光电子技术	9
浙江省环境监测	叶伟红	女	36	高工	环境科学	11

中心	刘劲松	男	45	教高	环境科学	17
重庆市环境监测	邓力	女	35	正高	环境工程	14
中心	张芹	女	41	高级工程师	生物化学	20
扬州市环境监测	彭涛	男	42	高工	环境监测	19
中心站	戴源	男	29	工程师	物理化学	3
宁波市环境监测	袁方	女	27	助理工程师	化学	2
中心	钱飞中	男	40	高级工程师	环境化学	18

6.1.2 方法验证方案

按照《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》(HJ 168-2010)的规定,组织 6 家有资质的实验室进行方法验证。根据影响方法的精密度和准确度的主要因素和数理统计学的要求,编制方法验证报告,确定样品类型、含量水平、分析人员、分析设备、分析时间及重复测试次数等,验证单位按照要求完成方法验证报告。

(1) 方法检出限和测定下限的验证方案

移取 10.0 μl 的松节油标准使用溶液 (5.3.4) 快速加到装有空白试剂水 (5.3.1) 的容量瓶 (5.4.9) 中,定容至刻度,将容量瓶垂直振摇三次,混合均匀,配制目标化合物浓度为 2.00 $\mu\text{g/L}$ 的标准溶液,然后用 5ml 的气密性注射器吸取标准溶液 5.0 ml,加入 5.0 μl 的内标标准溶液 (5.3.5),按照 5.6.1 和 5.6.2 的参考条件,对样品进行测定,计算 7 次平行测定的标准偏差,计算方法检出限。

以 6 家有资质的实验室各自的方法检出限测定值中的最大值作为本方法的方法检出限,以 4 倍方法检出限作为方法的测定下限。

(2) 方法精密度的验证方案

各验证实验室采用 3 种不同浓度的空白加标样品平行测定 6 次,分别移取 25.0 μl 、500 μl 、2.00 ml 的松节油标准使用溶液 (5.3.4) 快速加到装有空白试剂水 (5.3.1) 的容量瓶 (5.4.9) 中,定容至刻度,将容量瓶垂直振摇三次,混合均匀,目标化合物浓度分别为 5.0 $\mu\text{g/L}$ 、100 $\mu\text{g/L}$ 、400 $\mu\text{g/L}$,然后用 5ml 的气密性注射器分别吸取上述不同浓度标准溶液 5.0 ml,加入 5.0 μl 的内标标准溶液 (5.3.5),对样品进行测定,每种浓度平行测定 6 次,分别计算不同浓度样品的平均值、标准偏差、相对标准偏差等各项参数。

(3) 准确度的验证

由于国内外都没有有证的标准物质,故采用空白样品加标和模拟实际样品加标,用回收

率来进行准确度的评定。

空白加标：各验证实验室采用 2 种不同浓度的空白加标样品（浓度分别为 20.0 $\mu\text{g/L}$ 、200 $\mu\text{g/L}$ ）平行测定 6 次。分别移取 100 μl 、1.00 ml 的松节油标准使用溶液（5.3.4）快速加到装有空白试剂水（5.3.1）的容量瓶（5.4.9）中，定容至刻度，将容量瓶垂直振摇三次，混合均匀，目标化合物浓度分别为 20.0 $\mu\text{g/L}$ 、200 $\mu\text{g/L}$ ，然后用 5 ml 的气密性注射器分别吸取上述不同浓度标准溶液 5.0 ml，加入 5.0 μl 的内标标准溶液（5.3.5），对样品进行测定，每种浓度平行测定 6 次，分别计算不同浓度样品的平均值、相对误差、加标回收率等各项参数。

模拟水样加标：各验证实验室采用三种不同类型的实际样品加标（地表水加标浓度为 5.0 $\mu\text{g/L}$ 、200 $\mu\text{g/L}$ ，生活污水和工业废水加标浓度为 50.0 $\mu\text{g/L}$ 、400 $\mu\text{g/L}$ ，验证单位自行采样）。实验前，各实验室需测定采集的三种不同类型的实际样品中的松节油浓度，参考空白加标样品的配制方法，将地表水样品配制成最终浓度为 5.0 $\mu\text{g/L}$ 、200 $\mu\text{g/L}$ ，生活污水和工业废水样品配制成最终浓度均分别为 50.0 $\mu\text{g/L}$ 、400 $\mu\text{g/L}$ ，按照本方法中样品分析的全部步骤，平行测定 6 次，计算不同浓度样品的平均值、相对误差、加标回收率等各项参数。

6.2 方法验证过程

通过筛选确定方法验证单位。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，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。

方法精密度和准确度统计结果能满足方法特性指标要求。具体的方法验证报告，见附件一。

7 参考文献

- [1] 安宁,丁贵杰.广西马尾松松脂的化学组成研究[J].中南林业科技大学学报,2012, 32(3): 59-62.
- [2] 钟国华,梁忠云,沈美英,等.广西湿地松松脂化学组成的研究[J].林产化学与工业,2001,21(3): 29-33.
- [3] 王婧,赵振东,毕良武,等.湿地松松节油标准样品的制备与定值研究[J].生物质化学工程,2011,45(3): 11-14.
- [4] 王宗德,宋湛谦.松节油合成香料的研究现状(一)[J].精细与专用化学品,2003, 12:3-5.
- [5] 赵振东,刘先章.松节油的精细化学利用(III)-松节油合成日化香料(上)[J].林产化工通讯,2001,35(2): 41-46.

- [6]白芸.从松节油制得的食用香料概况[J].中国香精香料,2005(专刊):62-64.
- [7]罗金岳,王汉忠,彭淑静.炉蒎烯热异构制备月桂烯工艺的研究[J].林产化学与工业,2000,20(3): 47-50.
- [8]赵振东,刘先章.松节油的精细化学利用(III)-松节油合成日化香料(中)[J].林产化工通讯,2001,35(3): 38-43.
- [9]李谦和,詹小雄,冯真真,等.紫苏醇的合成研究进展[J].林产化学与工业,2007,27(1): 121-124.
- [10]杨丽莉,王丽媛,胡恩宇,等.水中松节油气相色谱的测定方法研究[J].中国环境监测,2009,25(1):37-40.
- [11]张建萍,唐红卫,谢争,等.吹扫捕集-气相色谱法测定水中松节油[J].环境监测管理和技术,2008,20(6):45-46.
- [12]陈峰,唐访良,徐建芬,等.吹扫捕集-气相色谱-质谱法测定地表水中松节油[J].理化检验-化学分册,2013,49:107-110.
- [13]宁梅.固相萃取-气相色谱法测定水中松节油[J].环境保护与循环经济,2014,7:59-61.
- [14]张理杨.固相微萃取/气相色谱质谱法测定水中松节油[J].中国环境管理干部学院学报,2012,22(5):57-59.
- [15]贾丽莉.顶空进样-气相色谱法检测水中松节油方法研究[J].黑龙江水利科技,2009,6(37):60-61.
- [16]吕桂宾,侯晓玲,屈秋,等.顶空-气相色谱-离子阱质谱法测定水中的乙醛、丙烯醛、丙烯晴和松节油[A].2012中国环境科学学会学术年会论文集(第一卷)[C].2012.
- [17]J. March. Advanced Organic Chemistry [M]. New York: Wiley-Interscience, 2007:1246-1255.

附件：方法验证报告

方法验证报告

方法名称：水质 松节油的测定 吹扫捕集/气相色谱-质谱法

项目主编单位：中国环境监测总站

验证单位：北京市环境保护监测中心、河北省环境监测中心站、浙江省环境监测中心、重庆市环境监测中心、扬州市环境监测中心站、宁波市环境监测中心

项目负责人及职称：谭丽 工程师

通讯地址：北京市朝阳区安外大羊坊 8 号院乙 电话：010-84943112

报告编写人及职称：谭丽 工程师

报告日期：2016 年 2 月 2 日

1 原始测试数据

本标准按照 HJ/T 168-2010 的规定，选择有资质的实验室进行方法验证。参与方法验证的 6 家实验室分别为：1-北京市环境保护监测中心、2-河北省环境监测中心站、3-浙江省环境监测中心、4-重庆市环境监测中心、5-扬州市环境监测中心站、6-宁波市环境监测中心。对《水质 松节油的测定 吹扫捕集/气相色谱-质谱法》进行方法验证的结果进行汇总及统计分析，其结果如下：

1.1 实验室基本情况

附表 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	参加分析工作年份	验证单位
王小菊	女	35	工程师	分析化学	8	北京市环境保护监测中心
吴倩	女	24	技术人员	环境科学	0.5	北京市环境保护监测中心
王淑娟	女	44	高级工程师	工业分析	20	河北省环境监测中心站
崔彩芬	女	33	工程师	环境工程	8	河北省环境监测中心站
李波	男	36	工程师	光电子技术	9	河北省环境监测中心站
叶伟红	女	36	高工	环境科学	11	浙江省环境监测中心
刘劲松	男	45	教高	环境科学	17	浙江省环境监测中心
邓力	女	35	正高	环境工程	14	重庆市环境监测中心
张芹	女	41	高级工程师	生物化学	20	重庆市环境监测中心
彭涛	男	42	高工	环境监测	19	扬州市环境监测中心站
戴源	男	29	工程师	物理化学	3	扬州市环境监测中心站
袁方	女	27	助理工程师	化学	2	宁波市环境监测中心
钱飞中	男	40	高级工程师	环境化学	18	宁波市环境监测中心

附表 2 参加验证单位仪器情况登记表

仪器名称	规格型号	仪器出厂编号	性能状况	验证单位
气相质谱联用仪	Agilent-5975i	US61633626	良好	北京市环境保护监测中心
吹扫捕集浓缩装置	TMR-8900	US06094010 US06312005	良好	北京市环境保护监测中心
自动进样器	O.I.4552	4346	良好	北京市环境保护监测中心
Agilen 气相色谱-质谱连用仪	7890A/5975C	CN11031122 CN10430046	分辨力: 0.61u 测量重复性: 8.8%	河北省环境监测中心站
吹扫捕集仪	TELEDYNE tekmar	US12256001	良好	河北省环境监测中心站
气相色谱-质谱仪	TRACE 2000 DSQ	201317	正常	浙江省环境监测中心
吹脱捕集仪	TELEDYNE TEKMARAAtomx	US14363001	正常	浙江省环境监测中心
气质联用仪	GC450/MS320	0910B122/ 0911W004	正常	重庆市环境监测中心
气相色谱-质谱仪	岛津 GCMS-QP2010	C70264201632	正常	扬州市环境监测中心站
吹脱捕集仪	OI Eclipse 4660	D44845B251	正常	扬州市环境监测中心站
气相色谱/质谱仪	Agilent7890A/5975 气质联用仪	US10550025/ US54431773	正常	宁波市环境监测中心
吹扫捕集装置及自动进样器	OI4660 吹扫捕集仪, 带 OI4552 自动进样器	D634466343P/ 14711	正常	宁波市环境监测中心

附表 3 参加验证单位试剂及溶剂情况登记表

名称	生产厂家、规格	纯化处理方法	备注	验证单位
1,2-二氯苯-d4	AccuStandard 25µg/mL, 1ml	/		北京市环境保护监测中心
4-溴氟苯	AccuStandard 2000µg/mL, 1ml	/		北京市环境保护监测中心
松节油	AccuStandard 500µg/mL, 1ml	/		北京市环境保护监测中心

纯净水	去离子水	/		北京市环境保护监测中心
超纯水	Millipore 纯水机出水	/		河北省环境监测中心站
4-溴氟苯标准溶液	Dr.Ehrenstorfer 100 μ g/mL 溶剂: 甲醇	/		河北省环境监测中心站
1,2-二氯苯-d4 标准溶液	AccuStandard 4000 μ g/mL 溶剂: 二氯甲烷	/		河北省环境监测中心站
松节油标准溶液	北京坛墨质检科技有限公司 100 μ g/mL 溶剂: 甲醇	/		河北省环境监测中心站
甲醇	韩国德山药品工业 色谱级	/		河北省环境监测中心站
甲醇	Filsher, 农残级	/		浙江省环境监测中心
超纯水	Millipore 纯水机出水	/		浙江省环境监测中心
甲醇	韩国德山药品工业公司	/		重庆市环境监测中心
超纯水	Millipore 纯水机出水	/		重庆市环境监测中心
1,2-二氯苯-d4	AccuStandard 2000 μ g/mL, 1ml	/		重庆市环境监测中心
4-溴氟苯	AccuStandard 2000 μ g/mL, 1ml	/		重庆市环境监测中心
松节油	AccuStandard 500 μ g/mL, 1ml	/		重庆市环境监测中心
甲醇	B&J, 色谱纯	/		扬州市环境监测中心站
松节油	AccuStandard, 20mg/mL	/		扬州市环境监测中心站
超纯水	Millipore 纯水机出水	/		扬州市环境监测中心站
1,2-二氯苯-d4	AccuStandard, 25 μ g/mL	/		扬州市环境监测中心站
4-溴氟苯	AccuStandard, 2000 μ g/mL	/		扬州市环境监测中心站
甲醇	TEDIA, 农残级	/		宁波市环境监测中心
超纯水	Millipore 纯水机出水	/		宁波市环境监测中心
松节油	AccuStandard, 20mg/mL	/		宁波市环境监测中心
1,2-二氯苯-d4	AccuStandard, 25 μ g/mL	/		宁波市环境监测中心

4-溴氟苯	AccuStandard, 2000 $\mu\text{g/mL}$	/		宁波市环境监测中心
-------	-------------------------------------	---	--	-----------

1.2 目标化合物的检出限原始数据

下表为 6 家实验室对《水质 松节油的测定 吹扫捕集/气相色谱-质谱法》中目标化合物检出限数据进行汇总，其结果见附表 4。

附表 4 方法检出限、测定下限汇总表 单位： $\mu\text{g/L}$

实验室编号		1 北京	2 河北	3 浙江	4 重庆	5 扬州	6 宁波
测定值	第一次	1.6	1.4	1.4	1.5	1.6	1.7
	第二次	1.8	1.1	1.3	1.7	1.6	1.8
	第三次	1.7	1.2	1.2	1.6	1.9	1.7
	第四次	1.5	1.1	1.1	1.6	1.8	1.6
	第五次	1.7	1.2	1.5	1.8	1.5	1.8
	第六次	1.6	1.1	1.5	1.6	1.8	1.5
	第七次	1.4	1.1	1.2	1.5	1.6	1.8
平均值 \bar{x}_i ($\mu\text{g/L}$)		1.6	1.2	1.3	1.6	1.7	1.7
标准偏差 S_i ($\mu\text{g/L}$)		0.13	0.097	0.14	0.11	0.13	0.10
t 值		3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143
方法检出限 ($\mu\text{g/L}$)		0.4	0.3	0.5	0.4	0.4	0.3
测定下限 ($\mu\text{g/L}$)		1.6	1.2	2.0	1.6	1.6	1.2

结论：通过对 6 家实验室对《水质 松节油的测定 吹扫捕集/气相色谱-质谱法》中目标化合物检出限数据进行汇总，该方法检出限为 $0.3 \mu\text{g/L} \sim 0.5 \mu\text{g/L}$ ，测定下限为 $1.2 \mu\text{g/L} \sim 2.0 \mu\text{g/L}$ ，测定下限小于 0.2mg/L ，方法检出限满足环境质量标准对松节油的限值规定。

1.3 方法精密度测试原始数据

下表为 6 家实验室对《水质 松节油的测定 吹扫捕集/气相色谱-质谱法》中目标化合物精密度数据进行汇总，其结果见附表 5~附表 7。

附表 5 低浓度 ($5.0 \mu\text{g/L}$) 空白加标样品的精密度测试数据 单位： $\mu\text{g/L}$

实验室编号		1 北京	2 河北	3 浙江	4 重庆	5 扬州	6 宁波
测定值	第一次	5.0	3.7	5.8	5.2	5.0	4.0
	第二次	4.6	3.6	5.3	4.3	4.8	4.0
	第三次	5.0	3.7	5.4	4.7	4.6	4.1
	第四次	4.9	3.8	5.2	4.5	4.6	4.1

	第五次	5.0	3.9	5.0	4.0	4.8	4.3
	第六次	4.7	3.9	5.3	4.6	4.6	4.1
平均值 \bar{x}_i ($\mu\text{g/L}$)		4.8	3.8	5.3	4.6	4.7	4.1
标准偏差 S_i ($\mu\text{g/L}$)		0.15	0.13	0.26	0.41	0.15	0.087
相对标准偏差 RSD_i (%)		3.12	3.42	4.90	8.91	3.19	2.12

通过对 6 家实验室对《水质 松节油的测定 吹扫捕集/气相色谱-质谱法》中目标化合物检测精密度进行汇总, 5.0 $\mu\text{g/L}$ 浓度标准溶液测试的标准偏差为 0.087 $\mu\text{g/L}$ ~0.41 $\mu\text{g/L}$, 相对标准偏差为 2.12%~8.91%。

附表 6 中浓度 (100 $\mu\text{g/L}$) 空白加标样品的精密度测试数据 单位: $\mu\text{g/L}$

实验室编号		1 北京	2 河北	3 浙江	4 重庆	5 扬州	6 宁波
测定值	第一次	98.7	84.7	85.6	89.2	103	96.8
	第二次	91.1	90.2	87.5	91.2	99.2	101
	第三次	92.1	99.8	89.2	90.4	96.0	93.5
	第四次	94.5	91.3	78.8	87.5	96.0	106
	第五次	96.7	92.8	81.3	92.6	87.8	104
	第六次	95.4	87.5	86.9	87.2	97.3	89.6
平均值 \bar{x}_i ($\mu\text{g/L}$)		94.8	91.0	84.9	89.7	96.6	98.5
标准偏差 S_i ($\mu\text{g/L}$)		2.85	5.15	4.00	2.12	5.14	6.36
相对标准偏差 RSD_i (%)		3.00	5.66	4.72	2.36	5.32	6.46

通过对 6 家实验室对《水质 松节油的测定 吹扫捕集/气相色谱-质谱法》中目标化合物检测精密度进行汇总, 100 $\mu\text{g/L}$ 浓度标准样品测试的标准偏差为 2.85 $\mu\text{g/L}$ ~6.36 $\mu\text{g/L}$, 相对标准偏差为 2.36%~6.46%。

附表 7 高浓度 (400 $\mu\text{g/L}$) 空白加标样品的精密度测试数据 单位: $\mu\text{g/L}$

实验室编号		1 北京	2 河北	3 浙江	4 重庆	5 扬州	6 宁波
测定值	第一次	345	334	399	342	393	375
	第二次	373	281	424	356	384	357
	第三次	380	352	420	345	378	386
	第四次	372	353	381	372	359	385
	第五次	383	331	390	353	344	359
	第六次	360	328	418	366	392	380
平均值 \bar{x}_i ($\mu\text{g/L}$)		369	330	405	356	375	374
标准偏差 S_i ($\mu\text{g/L}$)		14.1	26.0	17.8	11.6	19.6	12.9
相对标准偏差 RSD_i (%)		3.82	7.89	4.38	3.26	5.22	3.45

通过对 6 家实验室对《水质 松节油的测定 吹扫捕集/气相色谱-质谱法》中目标化合物检测精密度进行汇总, 400 $\mu\text{g/L}$ 浓度标准样品的标准偏差为 11.6 $\mu\text{g/L}$ ~26.0 $\mu\text{g/L}$, 相对标准

偏差为 3.26%-7.89%。

1.4 方法准确度测试原始数据

下表为 6 家实验室对《水质 松节油的测定 吹扫捕集/气相色谱-质谱法》中目标化合物准确度数据进行汇总，其结果见附表 8~附表 10。

附表 8 标准物质（20.0 $\mu\text{g/L}$ 空白加标样品）的准确度测试数据 单位： $\mu\text{g/L}$

实验室编号		1 北京	2 河北	3 浙江	4 重庆	5 扬州	6 宁波
测定值	第一次	17.3	23.6	19.4	18.8	19.7	18.8
	第二次	17.9	18.1	18.9	19.6	19.1	18.6
	第三次	18.1	22.6	18.7	19.1	19.0	15.7
	第四次	19.7	22.0	19.9	18.6	18.1	20.5
	第五次	18.5	22.6	18.3	17.8	18.5	18.0
	第六次	19.0	20.5	19.0	18.9	18.9	17.6
平均值 \bar{x}_i ($\mu\text{g/L}$)		18.4	21.6	19.0	18.8	18.9	18.2
标准样品含 ($\mu\text{g/L}$)		20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0
相对误差 RE_i (%)		4.74	7.83	4.84	6.0	5.64	8.95

通过对 6 家实验室对《水质 松节油的测定 吹扫捕集/气相色谱-质谱法》中目标化合物空白加标样品进行测试，浓度为 20.0 $\mu\text{g/L}$ 的空白加标样实验室内相对误差为 4.74%-8.95%。

附表 9 标准物质（200 $\mu\text{g/L}$ 空白加标样品）的准确度测试数据 单位： $\mu\text{g/L}$

实验室编号		1 北京	2 河北	3 浙江	4 重庆	5 扬州	6 宁波
测定值	第一次	193	209	182	183	199	189
	第二次	199	216	177	180	206	209
	第三次	196	213	215	190	198	195
	第四次	182	207	202	185	191	190
	第五次	175	217	186	179	199	202
	第六次	200	205	188	182	189	213
平均值 \bar{x}_i ($\mu\text{g/L}$)		191	211	191	183	197	199
标准样品含 ($\mu\text{g/L}$)		200	200	200	200	200	200
相对误差 RE_i		4.5	5.5	4.5	8.5	1.5	0.5

通过对 6 家实验室对《水质 松节油的测定 吹扫捕集/气相色谱-质谱法》中目标化合物空白加标样品进行测试，浓度为 200 $\mu\text{g/L}$ 的空白加标样实验室内相对误差为 1.5%-8.5%。

附表 10 地表水加标测试数据

实验室 编号	第一次 测定 ($\mu\text{g/L}$)	第二次 测定 ($\mu\text{g/L}$)	第三次 测定 ($\mu\text{g/L}$)	第四次 测定 ($\mu\text{g/L}$)	第五次 测定 ($\mu\text{g/L}$)	第六次 测定 ($\mu\text{g/L}$)	平均值 \bar{x}_i ($\mu\text{g/L}$)	加标量 ($\mu\text{g/L}$)	加标回 收率 P_i (%)
1 北京	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	-	-	--
	4.8	5.0	4.7	4.9	4.9	4.7	4.8	5.0	96.0
	197	207	213	204	198	200	203	200	102
2 河北	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	-	-	--
	4.2	4.0	4.1	4.0	3.8	4.1	4.0	5.0	80.0
	226	240	233	207	215	231	225	200	112
3 浙江	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	-	-	--
	4.9	4.3	4.7	4.5	4.5	4.6	4.6	5.0	92.0
	187	177	172	173	189	190	181	200	90.7
4 重庆	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	-	-	--
	4.6	4.4	4.8	4.5	4.6	4.7	4.6	5.0	92.0
	176.4	168.4	186.7	182.3	190.2	188.9	182.2	200	91.1
5 扬州	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	-	-	--
	4.7	5.0	5.1	4.8	4.7	4.7	4.8	5.0	96.0
	193	209	211	202	193	189	200	200	99.8
6 宁波	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	-	-	--
	3.9	3.8	3.9	3.8	3.7	3.9	3.8	5.0	76.0
	151	149	177	146	144	168	156	200	77.9

通过对 6 家实验室对《水质 松节油的测定 吹扫捕集/气相色谱-质谱法》中目标化合物进行实际样品的测试，实际样品回收率在 76.0%-112%。

附表 11 生活污水加标测试数据

实验室 编号	第一次 测定 ($\mu\text{g/L}$)	第二次 测定 ($\mu\text{g/L}$)	第三次 测定 ($\mu\text{g/L}$)	第四次 测定 ($\mu\text{g/L}$)	第五次 测定 ($\mu\text{g/L}$)	第六次 测定 ($\mu\text{g/L}$)	平均值 \bar{x}_i ($\mu\text{g/L}$)	加标量 ($\mu\text{g/L}$)	加标回 收率 P_i (%)
1 北京	0.9	0.9	0.8	0.9	0.9	1.0	0.9	-	--
	51.6	50.4	48.8	49.5	49.7	51.8	50.3	50.0	98.8
	374	376	381	382	386	377	379	400	94.8
2 河北	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	-	-	--
	58.7	56.2	55.4	55.0	52.9	53.0	55.2	50.0	110
	313	285	316	312	323	304	309	400	77.3
3 浙江	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	-	-	--
	48.3	46.7	42.5	51.4	47.6	45.4	46.99	50.0	94.0
	353	348	317	414	401	367	367	400	91.7
4 重庆	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	-	-	--
	42.5	47.6	43.7	44.9	48.7	49.5	46.2	50.0	92.3
	392.2	367.4	362.3	385.0	379.5	375.7	377.0	400	94.3

5 扬州	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	-	-	--
	44.1	47.1	44.3	44.0	44.2	41.8	44.2	50.0	88.5
	333	319	333	294	342	331	326	400	81.3
6 宁波	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	-	-	--
	42.4	45.7	42.7	45.5	48.6	44.1	44.8	50.0	89.7
	346	346	322	335	333	356	340	400	84.9

通过对 6 家实验室对《水质 松节油的测定 吹扫捕集/气相色谱-质谱法》中目标化合物进行实际样品的测试，实际样品回收率在 77.3%-110%。

附表 12 工业废水加标测试数据

实验室 编号	第一次 测定 ($\mu\text{g/L}$)	第二次 测定 ($\mu\text{g/L}$)	第三次 测定 ($\mu\text{g/L}$)	第四次 测定 ($\mu\text{g/L}$)	第五次 测定 ($\mu\text{g/L}$)	第六次 测定 ($\mu\text{g/L}$)	平均值 \bar{x}_i ($\mu\text{g}/$ L)	加标量 ($\mu\text{g/L}$)	加标回 收率 P_i (%)
1 北京	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	-	-	--
	48.0	47.8	50.1	48.6	48.1	48.8	48.4	50.0	96.8
	397	394	401	393	391	402	396	400	99.0
2 河北	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	-	-	--
	49.1	46.5	41.1	45.3	43.4	43.2	44.8	50.0	89.5
	340	303	316	336	310	343	325	400	81.2
3 浙江	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	-	-	--
	54.7	50.7	48.3	57.7	56.1	51.8	53.2	50.0	106
	452	437	401	465	453	410	436	400	109
4 重庆	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	-	-	--
	41.8	40.9	42.3	45.6	44.7	45.6	43.5	50.0	87.0
	355.5	368.2	359.6	365.2	342.5	346.7	356.3	400	89.1
5 扬州	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	-	-	--
	40.8	43.9	35.7	34.8	37.1	35.3	37.9	50.0	75.9
	350	384	349	291	345	340	343	400	85.8
6 宁波	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	-	-	--
	42.5	50.8	46.8	51.2	44.1	48.6	47.3	50.0	94.6
	304	291	277	279	286	270	284	400	71.1

通过对 6 家实验室对《水质 松节油的测定 吹扫捕集/气相色谱-质谱法》中目标化合物进行实际样品的测试，实际样品回收率在 71.1%-109%。

1.5 其它需要说明的问题

无。

2 方法验证数据汇总

2.1 方法检出限、测定下限数据汇总

对 6 家实验室方法验证结果中检出限的统计，其结果如下附表 13：

附表 13 方法检出限、测定下限汇总表

单位：μg/L

实验室编号	1 北京	2 河北	3 浙江	4 重庆	5 扬州	6 宁波
平均值 \bar{x}_i (μg/L)	1.6	1.2	1.3	1.6	1.7	1.7
标准偏差 S_i (μg/L)	0.13	0.097	0.14	0.11	0.13	0.10
t 值	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143
方法检出限 (μg/L)	0.4	0.3	0.5	0.4	0.4	0.3
测定下限 (μg/L)	1.6	1.2	2.0	1.6	1.6	1.2

结论：通过对 6 家实验室对《水质 松节油的测定 吹扫捕集/气相色谱-质谱法》中目标化合物检出限数据进行汇总，该方法检出限为 0.3 μg/L~0.5 μg/L，测定下限为 1.2 μg/L~2.0 μg/L，测定下限小于 0.2 mg/L，方法检出限满足环境质量标准对松节油的限值规定。

2.2 方法精密度数据汇总

对 6 家实验室方法验证结果中精密度的统计，其结果如下附表 14：

附表 14 实验室间方法精密度验证数据汇总表

单位：μg/L

实验室号	浓度 1 (5.0 μg/L)			浓度 2 (100μg/L)			浓度 3 (400μg/L)		
	\bar{x}_i	S_i	RSD _i (%)	\bar{x}_i	S_i	RSD _i (%)	\bar{x}_i	S_i	RSD _i (%)
1	4.8	0.15	3.12	94.8	2.85	3.00	369	14.1	3.82
2	3.8	0.13	3.42	91.0	5.15	5.66	330	26.0	7.89
3	5.3	0.26	4.90	84.9	4.00	4.72	405	17.8	4.38
4	4.6	0.41	8.91	89.7	2.12	2.36	356	11.6	3.26
5	4.7	0.15	3.19	96.6	5.14	5.32	375	19.6	5.22
6	4.1	0.087	2.12	98.5	6.36	6.46	374	12.9	3.45
平均值 \bar{x}	4.6			92.6			368		
标准偏差 S'	0.56			5.02			24.67		

相对标准偏差 RSD' (%)	12.32	5.42	6.70
重复性限 r	0.63	12.62	49.52
再现性限 R	1.48	18.17	82.56

结论：通过对 6 家实验室对《水质 松节油的测定 吹扫捕集/气相色谱-质谱法》中目标化合物 5.0 $\mu\text{g/L}$ 、100 $\mu\text{g/L}$ 、400 $\mu\text{g/L}$ 三个浓度标准样品测定方法精密度，实验室内相对标准偏差分别为：2.12%-8.91%、2.36%-6.46%、3.26%-7.89%。实验室间相对标准偏差分别为 12.32%、5.42%、6.70%；重复性限分别为 0.63 $\mu\text{g/L}$ 、12.62 $\mu\text{g/L}$ 、49.52 $\mu\text{g/L}$ ；再现性限分别为 1.48 $\mu\text{g/L}$ 、18.17 $\mu\text{g/L}$ 、82.56 $\mu\text{g/L}$ 。

2.3 方法准确度数据汇总

对 6 家实验室方法验证结果中准确度的统计，其结果如下附表 13-附表 14：

附表 15 实验室间标准物质方法准确度验证数据汇总表

实验室号	浓度 1 (20.0 $\mu\text{g/L}$)			浓度 2 (200 $\mu\text{g/L}$)		
	\bar{x}_i ($\mu\text{g/L}$)	标准样品含量 ($\mu\text{g/L}$)	相对误差 RE_i (%)	\bar{x}_i ($\mu\text{g/L}$)	标准样品含量 ($\mu\text{g/L}$)	相对误差 RE_i (%)
1	18.4	20.0	4.74	191	200	5.21
2	21.6	20.0	7.83	211	200	5.58
3	19.0	20.0	4.84	191	200	4.26
4	18.8	20.0	6.00	183	200	8.50
5	18.9	20.0	5.64	197	200	1.49
6	18.2	20.0	8.95	200	200	1.95
平均值 \bar{x} ($\mu\text{g/L}$)	19.2			195		
相对误差均值 \overline{RE} (%)	6.33			4.50		
相对误差标准偏差 $S_{\overline{RE}}$	1.70			2.58		

结论：通过对 6 家实验室对《水质 松节油的测定 吹扫捕集/气相色谱-质谱法》中目标化合物 20.0 $\mu\text{g/L}$ 、200 $\mu\text{g/L}$ 两个浓度标准样品进行方法准确度测定，实验室内相对误差分

别为：4.74%-8.95%、1.49%-8.50%；实验室间相对误差分别为 $6.33\pm 1.70\%$ 、 $4.50\pm 2.58\%$ 。

附表 16 实验室间实际样品测定准确度验证数据汇总表

实验室编号	地表水加标回收率 $P_i(\%)$	生活污水加标回收率 $P_i(\%)$	工业废水加标回收率 $P_i(\%)$
1 北京	96.0	98.8	96.8
	102	95.0	99.0
2 河北	80.0	110	89.5
	112	77.3	81.2
3 浙江	92.0	94.0	106
	90.7	91.7	109
4 重庆	92.0	92.3	87.0
	91.1	94.3	89.1
5 扬州	96.0	88.5	75.9
	99.8	81.3	85.8
6 宁波	76.0	89.7	94.6
	77.9	84.9	71.1
加标回收率均值 \bar{P} (%)	92.1	91.5	90.4
加标回收率相对偏差 S_p (%)	11.3	9.23	12.6

通过对 6 家实验室对《水质 松节油的测定 吹扫捕集/气相色谱-质谱法》中目标化合物进行实际样品的测试，实验室内地表水样品加标回收率在 76.0%-112%，实验室间加标回收率均值为 92.1%，实验室间加标回收率相对偏差为 11.3%；实验室内生活污水样品加标回收率在 77.3%-110%，实验室间加标回收率均值为 91.5%，实验室间加标回收率相对偏差为 9.23%；实验室内工业废水样品加标回收率在 71.1%-109%，实验室间加标回收率均值为 90.4%，实验室间加标回收率相对偏差为 12.6%。

3 方法验证结论

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。

6 家实验室验证结果表明：

(1) 检出限及测定下限：《水质 松节油的测定 吹扫捕集/气相色谱-质谱法》中目标化合物检出限数据进行汇总，该方法检出限为 $0.3 \mu\text{g/L}\sim 0.5 \mu\text{g/L}$ ，测定下限为 $1.2 \mu\text{g/L}\sim 2.0 \mu\text{g/L}$ ，测定下限小于 0.2mg/L ，方法检出限满足环境质量标准对松节油的限值规定。

(2) 对不同浓度标准样品进行精密度测定，实验室内相对标准偏差分别为：2.12%-8.91%、2.36%-6.46%、3.26%-7.89%。实验室间相对标准偏差分别为 12.32%、5.42%、6.70%；重复

性限分别为 0.63 $\mu\text{g/L}$ 、12.62 $\mu\text{g/L}$ 、49.52 $\mu\text{g/L}$ ；再现性限分别为 1.48 $\mu\text{g/L}$ 、18.17 $\mu\text{g/L}$ 、82.56 $\mu\text{g/L}$ ，方法具有良好的重现性及再现性。

(3) 对不同浓度标准样品进行准确度测定，实验室内相对误差分别为：4.74%-8.95%、1.49%-8.50%；实验室间相对误差分别为 $6.33\pm 1.70\%$ 、 $4.50\pm 2.58\%$ 。实际样品的测试，实际样品回收率在 71.1%-112%，实验室间加标回收率均值为 90.4%-92.1%，实验室间加标回收率标准偏差为 9.23%-12.6%。方法具有良好的准确度。

本方法各项特性指标均达到预期要求。