

## 附件 9

# 《水质 四乙基铅的测定 顶空/气相色谱-质谱法 (征求意见稿)》

## 编制说明

《水质 四乙基铅的测定 顶空/气相色谱-质谱法》标准编制组

二〇一七年十月

项目名称：水质 四乙基铅的测定 顶空/气相色谱-质谱法

项目统一编号：2014-17

承担单位：中国环境监测总站、洛阳市环境监测站

编制组主要成员：邢冠华、吕怡兵、刘睿、谭丽、朱红霞、刀谝、王为民、王万祥、靳朝喜

环境标准所技术管理负责人：雷晶

环境监测司项目负责人：张宗祥

# 目 录

1 项目背景.....	1
1.1 任务来源.....	1
1.2 工作过程.....	1
2 标准制修订的必要性分析.....	3
2.1 被测对象（污染物项目）的环境危害.....	3
2.2 相关环保标准和环保工作的需要.....	5
2.3 污染物分析方法的最新研究进展.....	6
3 国内外相关分析方法研究.....	7
3.1 主要国家、地区及国际组织相关标准分析方法研究.....	7
3.2 国内外相关分析方法研究.....	8
4 标准制修订的基本原则和技术路线.....	11
4.1 标准制修订的基本原则.....	11
4.2 标准制修订的适用范围和主要的技术内容.....	11
4.3 标准制修订的技术路线.....	11
5 方法研究报告.....	12
5.1 方法研究的目标.....	12
5.2 方法原理.....	12
5.3 试剂和材料.....	13
5.4 仪器和设备.....	13
5.5 样品.....	14
5.6 分析步骤.....	18
5.7 结果计算.....	29
6 方法验证.....	32
6.1 方法验证方案.....	32
6.2 方法验证过程.....	33
6.3 方法验证数据的取舍.....	33
6.4 方法验证结论.....	33
7 与开题报告的差异说明.....	35
8 参考文献.....	35
附一 方法验证报告.....	37

# 《水质 四乙基铅的测定 顶空/气相色谱-质谱法》

## 编制说明

### 1 项目背景

#### 1.1 任务来源

根据《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），环保部下达了编制“水质 四乙基铅的测定 顶空/气相色谱-质谱法”的项目计划，项目统一编号为 2014-17，中国环境监测总站承担了该标准的编制工作。

#### 1.2 工作过程

##### 1.2.1 成立标准编制小组

中国环境监测总站于 2014 年 1 月承担了《水质 四乙基铅的测定 顶空/气相色谱-质谱法》标准编制工作，成立了标准编制组。2014 年 6 月与环保部科技司、中国环科院标准所签订了项目合同，并根据项目研究需要，增加了协作单位洛阳市环境监测站。

##### 1.2.2 查询国内外相关标准和资料调研

标准编制组根据《国家环境保护标准制修订工作管理办法》（国环规科技〔2017〕1 号）的相关规定，查阅了国内外相关标准及文献资料，结合我国环境监测的实际情况确定了标准制订技术路线，并开展了顶空前处理条件的选择、分析条件的确定等大量的实验研究，在此基础上形成了开题报告和标准草案。

##### 1.2.3 开题论证、确定标准制订的技术路线和制订原则

经过相关资料的查询和整理，结合前期实验数据及国内现有仪器的实际情况，确定了顶空条件及气相色谱-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。

2015 年 1 月由环境保护部科技标准司组织在北京召开了开题论证会。根据与会专家的意见和建议，确定了标准制订的技术路线，将定量方法改为内标法，增加样品保存条件实验内容，色谱条件考察其他烷基铅的干扰，方法验证时注重样品的代表性，同时兼顾实验室类型、实验室主流仪器类型和顶空进样方式，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1月到2015年11月标准编制组按照开题论证专家意见，对方法的前处理条件、仪器分析条件、样品保存条件进行了优化试验工作，确定实验室内方法准确度、精密度及检出限，并重新编写了方法标准草案和编制说明。2015年12月到2016年5月组织了7家实验室进行方法验证。

#### 1.2.5 编写标准征求意见稿和编制说明（含方法验证报告）

2016年5月，标准编制组进行了验证数据的汇总和整理分析工作，并编写了《水质 四乙基铅的测定 顶空/气相色谱-质谱法》方法验证报告，随后完成并提交了《水质 四乙基铅的测定 顶空/气相色谱-质谱法》的标准征求意见稿和编制说明。

2016年7月26日，环境保护部科技标准司组织在北京召开了本标准征求意见前的技术研讨会，研讨会专家组通过质询、讨论，认为本标准主编单位提供的材料齐全、内容详实完整，且制订的标准具有科学性、适用性和可操作性，能满足水质中四乙基铅的测定需求。同时提出修改意见和建议，主要有：①在编制说明中进一步确认样品保存和实际样品加标回收率的实验结果，确认四乙基铅相关行业的情况，补充完善验证方案的文字描述和验证结论；②标准文本中删除适用范围和规范性引用文件中的“生活饮用水”相关内容，完善试剂和材料、空白试验、质量保证和质量控制的文字表述，规范有效数字的保留；③按照《环境监测分析方法标准制修订技术导则》（HJ168-2010）和《环境标准出版技术指南》（HJ 565-2010）对标准文本进行编辑性修改。会后，编制组根据与会专家的修改意见进一步多方调研了四乙基铅生产行业情况，采集了实际四乙基铅水样进行分析测试，进一步确认了样品保存条件，并对本标准进行了修改和完善。

2017年4月20日，编制组在北京再次召开了本标准征求意见前的技术研讨会，研讨会专家组通过质询、讨论，认为本标准主编单位提供的材料齐全、内容完整、格式规范，且制订的标准具有科学性、适用性和可操作性，能满足水质中四乙基铅的测定需要。同时提出修改意见和建议，主要有：①在编制说明中进一步确认四乙基铅的环境来源。②在标准文本中修改标准定量下限，规范有效数字的保留。③进一步按照《环境监测分析方法标准制修订技术导则》（HJ168-2010）和《环境标准出版技术指南》（HJ 565-2010）对标准文本进行编辑性修改。会后，编制组根据与会专家的修改意见对本标准进行了修改和完善，并通过了我站有关管理部门组织的站内审查，将征求意见稿文本及编制说明提交至标准所。

2017年8月30日，环境保护部监测司组织在北京召开了征求意见稿审查会，审查会专家组通过质询、讨论，认为本标准承担单位提供的材料齐全、内容详实完整、格式规范；对

国内外方法标准及文献进行了充分调研；标准定位准确，技术路线合理可行，方法验证内容完善，可公开征求意见。同时提出修改意见和建议，主要有：①编制说明中进一步梳理验证数据，合理确定方法性能指标；②根据准确度数据，进一步确认样品合理的保存时间；③进一步按照《环境监测分析方法标准制修订技术导则》（HJ168-2010）和《环境标准出版技术指南》（HJ 565-2010）对标准文本进行编辑性修改。

会后，编制组根据与会专家的修改意见对本标准征求意见稿进行了修改和完善，待公开征求意见。

## 2 标准制修订的必要性分析

### 2.1 被测对象（污染物项目）的环境危害

#### （1）四乙基铅的理化性质及毒性

四乙基铅(Tetraethyllead, TEL), 分子式为 $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_4\text{Pb}$ , 分子量是 323.44, 无色油状液体, 有芳香气味, 剧毒。密度  $1.653\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ , 沸点约  $84\sim 85^\circ\text{C}$  (气压为 15 mm Hg 柱)。常温下极易挥发, 即使  $0^\circ\text{C}$  时也可产生大量蒸气, 其比重较空气稍大。遇光可分解产生三乙基铅, 再进一步降解为无机铅。不溶于水、稀酸和碱液, 溶于有机溶剂。主要由氯乙烷与铅钠合金反应制取。

四乙基铅是剧烈的神经毒物, 易侵犯中枢神经系统, 可通过吸入、食入、皮肤吸收等途径进入人体, 影响人体健康。进入人体后, 部分会转变为三乙基铅, 三乙基铅可穿透血脑屏障, 伤害中枢神经系统。急性中毒初期症状有睡眠障碍、全身无力、情绪不稳、植物神经功能紊乱, 往往有血压、体温和脉率低等现象, 严重者发生中毒性脑病, 出现精神异常、昏迷、抽搐等, 可有心脏和呼吸功能障碍, 高浓度下可立即死亡。慢性中毒主要表现为神经衰弱综合症和植物神经功能紊乱。人体组织中的四乙基铅经过 14 天后就全部代谢变成无机铅。

#### （2）四乙基铅的生产和使用状况

四乙基铅曾是普遍使用的汽油添加剂。与其他抗爆震剂或使用高辛烷值的汽油混合剂比例比较, 仅需要非常低的浓度, 就达到提高燃料的辛烷值。因此一度在全世界范围内广泛使用, 以提高燃料的辛烷值, 防止发动机内发生震爆, 从而能够使用更高的压缩比率, 藉以提高汽车发动机效率和功率。

由于汽油中的四乙基铅燃烧会产生固体一氧化铅和铅, 会在发动机内迅速积聚, 损害发动机内各个零件, 也会使尾气排放催化器中的催化剂中毒而使转化器失效。加入的 1,2-二溴乙烷或 1,2-二氯乙烷, 与铅反应为可蒸发的溴化铅和氯化铅, 但这些物质会造成空气污染。同时四乙基铅在运输和使用过程中由于“跑、冒、滴、漏”进入环境, 其剧毒引起人们的广

泛关注。随着汽车工业的迅速发展，使用含铅汽油所引起的环境污染，已严重威胁着人们的身体健康。自 1995 年起，世界各国开始推进车用汽油无铅化。我国于 2000 年 1 月 1 日起在全国范围内停止生产车用含铅汽油，2000 年 7 月 1 日起在全国范围内停止销售和使用车用含铅汽油。

四乙基铅虽然已在国内禁止在车用汽油中使用，但由于四乙基铅的高效率防震性及经济成本较便宜的双重缘故，目前东南亚、东欧、非洲及中东地区仍然使用四乙基铅作为汽车的抗震添加剂，同时航空工业也因为四乙基铅的特殊性能，也不得不使用高效能的四乙基铅作为航空用油（主要是航空汽油）的添加剂。目前国内生产四乙基铅主要用于出口或航空用油抗震剂供应。美国 Avgas 系列航空汽油仍添加有四乙基铅，美国联邦航空管理局（FAA）希望在 2018 年起逐步取消四乙基铅用于航空用油。

据资料统计，2013 年我国国内通航飞行共消耗航汽约 4 万吨（含进口），而 2013 年全国石油产量超过 2.1 亿吨，航汽所占比重不足万分之一。兰州石化一度是我国国内唯一有生产资质的航空汽油生产企业，资料显示，2015 年，兰州石化预计可以生产航汽约 2 万余吨，高标号航空汽油添加的四乙基铅抗爆剂主要依赖进口。近年来，在保证航空器适航性的前提下，民航局致力于推动航空汽油的低铅化、无铅化。2016 年 4 月，民航局批准发布了《91 号无铅航空汽油》（MH/T 6112-2016）行业标准，并于 2016 年 7 月 1 日开始实施。2014 年～2015 年，民航局航空器适航审定司先后完成了 3 家航空汽油生产企业的适航审定工作，批准生产符合 ASTM D910 标准的 100LL（低铅）和 ASTM D7547 标准的 UL 91（无铅）航空汽油。随着相关标准的发布和政策的出台，航空汽油中的四乙基铅用量将显著降低。

我国关于四乙基铅的生产和使用情况无官方统计数据。根据四乙基铅生产企业的网上资料和非官方组织调查显示：2009 年以来，我国在山东、黑龙江等省内少数几个小型企业和兰州石化曾研制或生产四乙基铅。2010 年兰州石化曾为国内自主生产高标号航空汽油研制并试生产四乙基铅，但据兰州石化工作人员表示目前已不再使用。四乙基铅生产企业的四乙基铅年产量在千吨级别，产品全部出口。但随着近年来环保监管查处力度的加大，在山东菏泽、黑龙江佳木斯等国内几家生产四乙基铅的企业自 2015 年以来均处于查封停产状态。

### （3）四乙基铅的环境行为及浓度水平

环境中四乙基铅主要来自人为活动，在汽油中添加的四乙基铅随着汽油燃烧而排入环境是主要的污染物来源。

四乙基铅的蒸气压低，在工业生产加工过程中极易挥发进入大气，是大气中四乙基铅的主要来源，但由于四乙基铅有光化学活性，在大气中只能存在很短的时间，也不会扩散到较

远的地方。四乙基铅在阳光下通过直接光解、与羟基自由基反应及与臭氧反应迅速转变为三乙基铅和二乙基铅，最终生成无机铅。根据反应速率常数  $6.8 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 / (\text{mol} \cdot \text{s})$  计算，夏天在羟基自由基作用下空气中的四乙基铅的半衰期只有 5.7 h，冬天可达数天。汽油中的四乙基铅燃烧时可生成卤代铅化合物，最终也转化为氧化铅和碳酸铅。

水体中的四乙基铅可通过光解和挥发而减少，降解过程也是首先产生三乙基铅，最终通过生物和化学途径降解为无机铅，水相光解半衰期为 2.3~9h，一级水解半衰期为 14.5h。

四乙基铅水溶性差，不大可能被淋洗出土壤，但是当含四乙基铅的汽油油污在土壤中迁移时，其中的四乙基铅也可以随之进入土壤下层，甚至地下水。有限的资料显示四乙基铅在土壤中可能在微生物代谢或非生物作用下降解为水溶性化合物，依次为三乙基铅单离子、二乙基铅二离子和铅离子。三乙基铅和二乙基铅在土壤中的存留时间比四乙基铅更长，这些水溶性产物可能随水淋洗到土壤下层。

四乙基铅是《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指标。现有监测数据显示：2009~2014 年中国环境监测总站开展的集中式生活饮用水源地监督性监测工作中，未发现四乙基铅检出；2013~2016 年间，每年全国五百余个地市级集中式生活饮用水源地监测数据显示，所有水源地四乙基铅均未超标，仅 2013 年有一个水源地四乙基铅检出，浓度为 0.000078 mg/L。目前可查资料中无企业排放废水中四乙基铅浓度监测数据，文献中亦无环境水体中四乙基铅检出报导。

## 2.2 相关环保标准和环保工作的需要

《地表水环境质量标准》(GB 3838-2002) 对集中式生活饮用水地表水源地四乙基铅的标准限值为 0.0001mg/L；《生活饮用水卫生标准》(GB 5749-2006) 将四乙基铅列入附录生活饮用水水质参考指标，限值为 0.0001 mg/L；《工业场所有害因素职业接触限值》(GBZ2-2002) 中的规定是时间加权平均容许浓度 0.02 mg/m<sup>3</sup>(皮)。

北京、上海、辽宁、江苏、广东、四川、山东等地方污水排放标准及《石油化工水污染物排放标准》(GB 4281-1984) 中均无四乙基铅排放限值。新颁布的《石油化学工业污染物排放标准》(GB 31571-2015) 在“表 3 废水中有机特征污染物及排放限值”中对规定四乙基铅的排放限值为 0.001 mg/L，并说明待国家污染物监测方法标准发布后实施。该限值参考借鉴了美国有机化学品、塑料工业水污染物排放标准，并考虑到废水排入接纳水体后的稀释和降解，以《生活饮用水卫生标准》(GB 5749-2006) 所列限值的 10 倍计算得出。由于四乙基铅排放标准的约束及监测方法标准缺失，目前我国相关企业实际排放浓度情况尚不清楚。

关于发布《加强国家污染物排放标准制修订工作的指导意见》的公告（国家环境保护总

局公告 2007 年第 17 号) 附录、《重点环境管理危险化学品目录》(环办[2014]33 号) 附件等管理性文件中均将四乙基铅列入监管名录。

国家技术监督局于 1999 年 12 月 28 日发布了《车用无铅汽油》(GB 17930-1999) 强制性国家标准并于 2000 年 1 月 1 日开始实施。《航空活塞式发动机燃料》(GB 1787-2008) 中对于 75 号、95 号、100 号航空用油规定四乙基铅的含量的分别为: 无限值、 $\leq 3.2 \text{ g/kg}$ 、 $\leq 2.4 \text{ g/kg}$ 。

世界卫生组织 2004 年发布了《饮水水质准则》(第三版) 中水质指标增至 144 项, 无四乙基铅指标; 美国 2004 年的饮水水质标准中涵盖水质指标 102 项, 在 30 个州的水质标准中均无四乙基铅指标。

表 1 四乙基铅的环境质量标准和排放标准

标准	限值 (mg/L)
《地表水环境质量标准》 (GB 3838-2002)	0.0001
《生活饮用水卫生标准》 (GB 5479-2006)	0.0001
《石油化学工业污染物排放标准》 (GB 31571-2015)	0.001

现行标准中对四乙基铅的测定主要是依据《地表水环境质量标准》(GB 3838-2002) 中推荐方法双硫脲比色法, 这个方法是来源于《生活饮用水标准检验方法金属指标》(GB/T 5750.6-2006)。光度法非常经典, 但测定的目标是烷基铅, 而非仅是四乙基铅, 且存在操作繁琐、影响结果的因素较多、反应条件苛刻、测定结果不稳定等问题。地方站普遍反映该方法不易掌握。因此, 亟需开展简单、便捷、易于掌握、灵敏度高的四乙基铅分析方法研究, 为水质监测工作提供技术支持。

## 2.3 污染物分析方法的最新研究进展

### 2.3.1 现行污染物分析方法标准和存在的问题

目前我国环保系统没有测定水中四乙基铅的标准方法, 只有《生活饮用水标准检验方法》(GB/T 5750.6-2006) 中采用了双硫脲比色法进行测定。该方法的原理是在氯化钠的存在下, 将四乙基铅由三氯甲烷从水中萃取出来, 再与溴反应, 生成  $\text{PbBr}_2$ , 加入硝酸生成易溶于水的硝酸铅, 铅离子与双硫脲螯合显色, 比色定量铅, 再换算成四乙基铅含量。该方法的最低检测质量为  $0.08 \mu\text{g}$  四乙基铅, 若取 800 ml 水样测定, 方法的最低检测质量浓度为  $0.1 \mu\text{g/L}$ 。该方法在测定水中铅时存在较多干扰和疑难问题, 一方面是方法干扰带来的, 一方面是操作步骤过于繁琐带来的。主要表现在以下几方面:

- (1) 空白吸光度值较高: 双硫脲三氯甲烷溶液具有较深的颜色, 在测定波长处有较大

吸收，影响测定准确度。

(2) 显色反应条件苛刻：显色反应在 pH 8.5-9.5 的碱性还原性介质中进行，硝酸-氨水用来控制 pH 值，盐酸羟胺提供了还原性的反应环境，而盐酸羟胺在室温下不稳定，易变质。

(3) 脱脂棉对显色反应存在正的干扰：有机相通过脱脂棉之后，脱脂棉迅速变红，由于双硫脲-铅络合物也为红色，会对测定产生正干扰。

(4) 标准曲线线性不好，重现性差：由于整个过程操作繁琐，影响因素多，对显色反应的精密度造成影响，难以获得线性较好的工作曲线。

(5) 显色反应精密度差：该方法显色反应对操作和试剂等条件要求较为严格，当试验条件有所变化时，例如试剂重新配制，会导致精密度和稳定性较差。需严格控制实验条件，包括使用同一批试剂、控制试剂的量、相同的操作条件和控制显色时间，才能保证有较好的精密度。

(6) 双硫脲溶液不稳定：配制好的双硫脲溶液，室温下放置两周后，可观察到吸光度降低了将近一半。

### 2.3.2 分析仪器、设备、方法等的最新进展

近年来，随着地表水 109 项监测工作的开展，国内文献中出现了关于四乙基铅原子吸收光谱方法、液相色谱法、气相色谱法、气相色谱-质谱法、吹扫捕集-气相色谱质谱法、顶空-气相色谱法、顶空固相微萃取-气相色谱质谱法、固相微萃取电感耦合等离子体质谱法等研究。光谱和光度法均为间接法，一般最终测定的是有机铅的总和，只有加入形态分离的步骤才能保证定性结果的准确，色谱法具有直接准确性的优势。文献很少有对每种前处理和不同方法对比以及样品保存技术的研究。

顶空分析技术作为无需有机溶剂提取的分析方法，具有简单、快捷、环保等特点，与气相色谱、气相色谱质谱等联用，可测定环境样品中痕量、复杂、多组分的有机污染物，在环境中挥发性有机物的监测分析中普遍应用。

顶空分析技术分为静态顶空和动态顶空（即吹扫捕集）技术，静态顶空有 3 种进样方式，直接进样、平衡加压进样和加压定容进样。顶空分析操作过程中为防止气体在进样器或者管路中冷凝，要注意保持温度恒定。

## 3 国内外相关分析方法研究

### 3.1 主要国家、地区及国际组织相关标准分析方法研究

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，目前均无四乙基铅标准分析方法。美国材料与试验协会（ASTM）的 D526-70 标准方法为汽油中四乙基铅的测定方法，但已于 1975 年废止，无取代标准。

### 3.2 国内外相关分析方法研究

国内外文献中关于水中四乙基铅的分析方法有双硫脲比色法、液液萃取-气相色谱法、液液萃取/固相萃取-气相色谱-质谱法、液液萃取-液相色谱法、液液萃取-原子吸收光谱方法、分散液液微萃取-气相色谱/质谱法、吹扫捕集-气相色谱质谱法、顶空-气相色谱法、顶空-气相色谱-质谱法、固相微萃取-气相色谱质谱法、固相微萃取电感耦合等离子体质谱法、气相色谱-原子光谱法等。其方法的原理和特性比较见表 2 所示。

光谱法和光度法测定结果实际是有机铅的总量，无法分辨有机铅的种类；色谱和色谱-质谱法存在的问题是前处理：四乙基铅经液液萃取浓缩后损失较大，吹扫捕集的缺陷是捕集阱容易被污染，分析一定量的样品后易出现重现性不好、灵敏度下降等现象，捕集管消耗严重。根据四乙基铅易挥发的特点，采用顶空进样-气相色谱质谱测定水中四乙基铅，可以有效克服上述方法的缺陷，并且样品用量小，分析环节少，操作简单，质谱定性准确，是相对最为有效的四乙基铅的分析方法，可用于地表水和废水中四乙基铅的监测分析。

表 2 国内四乙基铅分析方法的比较

序号	方法	原理	特点	方法检出限	备注（出处）
1	双硫脲比色法	在氯化钠的存在下，将四乙基铅由三氯甲烷从水中萃取出来，再与溴反应，生成 $PbBr_2$ ，加入硝酸生成易溶于水的硝酸铅，铅离子与双硫脲螯合显色，比色定量铅，再换算成四乙基铅含量。	投资设备少，操作步骤烦琐，易受基体干扰，灵敏度不高，检出限与评价标准相当，不能准确判定是否存在四乙基铅污染，需用到剧毒试剂氰化钾。	0.1 $\mu\text{g/L}$ (800 ml)	《生活饮用水标准检验方法金属指标》(GB/T 5750.6-2006)
2	石墨炉原子吸收法	样品经过三氯甲烷萃取使有机铅与无机铅分离后直接加浓硝酸消解，就可使四乙基铅转化为无机铅，用石墨炉原子吸收法定量测定无机铅后换算成四乙基铅含量	较高的灵敏度	0.02 $\mu\text{g/L}$ (800 ml)	彭利,罗钰,朱奕等. 石墨炉原子吸收法测定环境水样中四乙基铅的方法探讨 [J]. 中国环境监测, 2009, 25 (6): 46-49.
3	液液萃取-气相色谱质谱法	采用正己烷或二氯甲烷等有机溶剂萃取，浓缩后利用GC/MS 的选择离子监测方式对环境水体中的四乙基铅进行定量分析,可选用内标法定量	前处理简单，能有效避免复杂基体的干扰，使用有毒有害的有机溶剂，四乙基铅浓缩易损失，操作需注意	0.04 $\mu\text{g/L}$ (200ml)	杨丽莉,王美飞,李娟等.气相色谱-质谱法测定水中痕量的四乙基铅[J].色谱, 2010, 28(10): 993-996; 朱奕,瞿白露,莫婷等.液液萃取气相色谱质谱法测定水中的四乙基铅[J].环境科学导刊.2014,33(1):89- 93
4	液液萃取-气相色谱法	采用正己烷进行液液萃取，GC-FID 测定	操作过程简单，不如气相色谱质谱法定性准确，四乙基铅浓缩易损失，操作需注意	0.02 $\mu\text{g/L}$ (100 ml)	王晋宇,彭亮,陈玲瑚等. 液液萃取处理样品—毛细管柱气相色谱法测定水中四乙基铅[J].理化检验(化学分册),2011,47(8): 972-973.
5	液液萃取—高效液相色谱法	水中四乙基铅经二氯甲烷萃取浓缩后，用高压液相色谱柱分离，在 280nm 波长处检测。	线性较好，精密度较好，灵敏度较高，抗干扰性较强，四乙基铅浓缩易损失，操作需注意	0.02 $\mu\text{g/L}$ (1000 ml)	李世荣,吕鹂,姜涛,等. 液液萃取—高效液相色谱法测定水中四乙基铅 [J]. 环境监测管理与技术, 2011, 23 (2): 45-47.
6	固相萃取-气相色谱/质谱法	膜固相萃取，气相色谱-质谱法检测。	方法操作简便，灵敏度较高，抗干扰性较强	0.004 $\mu\text{g/L}$ (1000 ml)	王灵,郑江,钱翌等. 固相萃取-气相色谱/质谱法测定水中四乙基铅的方法研究环境科学与技术 [J] .2012, 35 (11): 145-147.
7	分散液液微萃取-气相色谱/质谱法	样品溶液，加入 NaCl 溶解后，缓慢加入含有一定量 $CCl_4$ 的丙酮溶液加入水中，摇匀，形成一个水/丙酮/ $CCl_4$ 的乳浊液体系，静置、萃取、离心，微量进样器吸取底部沉积聚集的萃取溶剂直接进样测定。	可一步完成取样、萃取和富集步骤，操作简单、快速、成本低、富集效率高且对环境友好等优点	0.01 $\mu\text{g/L}$ (5.0 ml)	胡文凌,叶朝霞,庞明,等. 分散液液微萃取-气相色谱/质谱联用法测定饮用水源水中的四乙基铅 [J]. 中国环境监测, 2011, 27 (4): 57 - 60.

8	吹扫捕集气相色谱质谱法	利用四乙基铅的挥发性,采用吹扫捕集法前处理样品,气相色谱-质谱法检测。	方法操作简便,精密度较好,检出限低,完全满足环境分析要求,但四乙基铅对吹扫捕集系统的捕集阱有一定损害,需定期更换	0.015 µg/L (25 ml)	刘劲松,马荻荻,叶伟红等.地表水中四乙基铅吹扫捕集-气相色谱/质谱分析方法研究及其应用[J].中国环境监测,2010,26(4):20-22.
9	顶空-气相色谱法	在一定的温度下经一定时间的平衡,密闭空间水中的四乙基铅与气相四乙基铅达到热力学动态平衡,定量移取气相组分经GC-FID检测	操作步骤少、精密度、重现性好、无干扰、简单可行,不如气相色谱质谱法定性准确	0.05 µg/L (10 ml)	王玲玲,靳朝喜,聂红娜等.自动顶空-气相色谱法测定水中四乙基铅方法研究[J].环境科学与技术.2014,37(5):99-101.
10	顶空/气相色谱-质谱法	在一定的温度下经一定时间的平衡,密闭空间水中的四乙基铅与气相四乙基铅达到热力学动态平衡,定量移取气相组分经气相色谱质谱仪分离、检测,外标法定量。	操作简便,降低了水体和有机试剂基质对仪器测定的干扰,有较好的分离条件和很高的灵敏度及准确度,方法简便快捷,满足标准限值要求,且无需使用其他化学试剂。	0.02 µg/L (10 ml)	张洪波,祝妍华.顶空/气相色谱-质谱法测定水中四乙基铅[J].环境保护与循环经济.2013,11:51-53
11	固相微萃取-气相色谱-质谱法	移取10ml水样于20ml顶空瓶中,用CTC自动固相微萃取仪100µmPDMS萃取头萃取,气相色谱/质谱法检测。	方法操作简便、环境友好,能满足集中式生活饮用水源地水质监测的要求,也可用于部分废水样品的测定。	1.24 ng/L (10 ml)	叶伟红,张睿,潘荷芳等.固相微萃取气质联用法测定地表水中四乙基铅[J].质谱学报.2013,34(4):234-238.
12	固相微萃取电感耦合等离子体质谱法	采用自行设计的SPME与ICP-MS联用的双气路热解析接口,将顶空SPME萃取的目标分析物与气动雾化内标溶液气溶胶同时导入ICP-MS进行测定	有效提高了金属有机化合物分析的精密度,可实现金属有机化合物的在线解析和测定,测定的是烷基铅。	0.002 µg/L (7 ml)	李明,李爱荣,帅琴,等.双气路校正-固相微萃取电感耦合等离子体质谱法测定四乙基铅[J].分析试验室,2007,26(6):107-110.
13	气相色谱-原子光谱法	加入双硫脲的聚合微珠,进行螯合萃取水样,采用气相色谱-原子吸收光谱仪分析,经气相色谱分离,AAS检测	同时分析铅离子、四甲基铅、四乙基铅、二甲基铅、二乙基铅	0.12-0.30 ng/ml	Salih, B. (2000). Speciation of inorganic and organolead compounds by gas chromatography-atomic absorption spectrometry and the determination of lead species after pre-concentration onto diphenylthiocarbazone-anchored polymeric microbead. Spectrochimica Acta Part B, 55, 1117-1127.

## 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》（国环规科技[2017]1号）、《标准化工作导则》（GB/T1.1-2000）、《标准编写规则第4部分：化学分析方法》（GB/T20001.4-2001）及《环境监测分析方法标准制修订技术导则》（HJ 168-2010）的要求，参考国内同行业已使用的较成熟的参考文献和国外最新的方法技术，同时考虑国内现有监测机构的监测能力和实际情况，确保方法标准的科学性、先进性、可行性和可操作性。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四乙基铅浓度的测定。

#### 4.2.2 主要技术内容

本标准是新制订标准，根据四乙基铅挥发性的特点，结合我国仪器设备现状和标准要求，研究采用自动静态顶空法对水样中的四乙基铅进行前处理，结合气相色谱-质谱仪进行检测，推广省时省力、切实有效的分析方法，为水中四乙基铅的分析提供技术支撑。

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

顶空分析技术是分析挥发性有机化合物常用的经典前处理方法，具有简单、快捷、环保等特点，可以配合气相色谱或者气相色谱-质谱仪使用，可测定环境样品中痕量、复杂、多组分的有机污染物，在环境中挥发性有机物的监测分析中普遍应用。

本标准的制订工作将依据《环境监测分析方法标准制修订技术导则》（HJ 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与保存方法、样品分析条件，考察化合物的干扰情况、完成特性指标参数优化及质量保证和质量控制等内容，并进行方法验证。技术路线见图1。

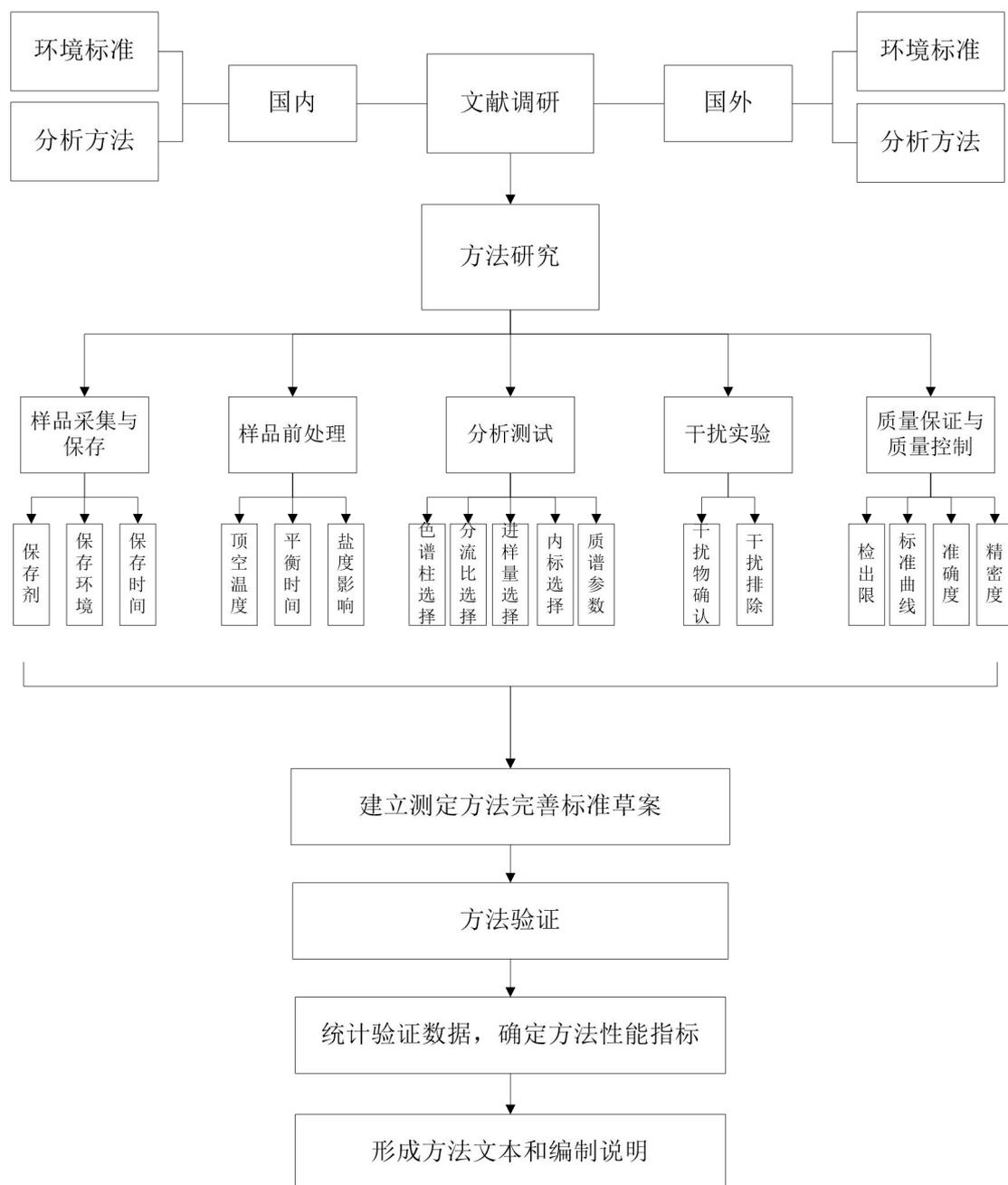


图 1 标准制订技术路线图

## 5 方法研究报告

### 5.1 方法研究的目标

本标准适用于地表水、地下水、工业废水和生活污水中四乙基铅的测定。

《地表水环境质量标准》(GB 3838-2002) 中涉及四乙基铅指标的限值为 0.0001 mg/L。

拟制订标准的技术性能指标不应低于上述要求。

### 5.2 方法原理

将待测水样置于有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，水中的四乙基铅逸至上部空间，并在气液两相中达到热力学动态平衡，此时，四乙基铅在气相中的浓度与它在液相中的初始浓度成正比。定量移取顶空瓶中气相组分经气相色谱分离，用质谱仪检测。通过与标准物质保留时间和质谱图相比较进行定性，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和分析纯试剂，实验用水为新制备的不含四乙基铅的纯水。

5.3.1 甲醇（CH<sub>3</sub>OH）：色谱纯，配制标准样品，作为样品保存剂使用。

5.3.2 标准溶液：标准溶液、内标，质谱调谐溶液，均以甲醇作为介质。由于四乙基铅属于国家管控有毒物质，国内尚无四乙基铅标准品生产销售，目前可以购买市售进口四乙基铅的有证标准溶液，因此本标准建议购买市售有证标准溶液。目前购买的标准溶液要求在4℃以下避光保存，使用前恢复至室温，混匀。开封后应尽快用完，如未使用完，应冷冻密封保存。

5.3.3 氦气，纯度≥99.999%。

### 5.4 仪器和设备

5.4.1 采样瓶：《水质采样样品的保存和管理技术规定》（HJ 493-2009）中规定了有机金属化合物用500ml的玻璃瓶采样，以便前处理方法为萃取使用；《水质挥发性有机物的测定顶空气相色谱-质谱法》（HJ 639-2012）规定挥发性有机物的采样瓶为40 ml 棕色玻璃瓶，具硅橡胶-聚四氟乙烯内衬螺旋盖，《水质挥发性卤代烃的测定顶空气相色谱法》（HJ 620-2011）规定采用顶空法测定挥发性卤代烃的采样瓶为40 ml 具聚四氟乙烯内衬的硅橡胶垫的棕色螺口玻璃瓶或其他同类采样瓶。考虑四乙基铅的挥发性对密封保存、运输的要求及顶空技术的要求，且本标准单次测定水样所需体积10 ml，因此40 ml 棕色采样瓶即可满足采样要求，其他规格的采样瓶，只要满足样品保存要求，体积大小满足分析要求，也可使用。

5.4.2 气相色谱-质谱仪：气相色谱部分具分流/不分流进样口，可程序升温。质谱部分具70 eV 电子轰击电离（EI）源，四极杆检测器。

5.4.3 顶空进样器：加热温度控制范围在室温至100℃之间。

5.4.4 色谱柱：弱极性色谱柱（如HP-5）及极性色谱柱（如HP-INNOWAX）对四乙基铅均有很好的响应及相似的线性范围，30m（长）×0.25 mm（内径）×0.25 μm（膜厚），固定相为5%苯基95%甲基聚硅氧烷的石英毛细管色谱柱为目前环境监测领域最通用色谱柱，已满足分析要求。其他等效毛细管柱如满足分析要求也可使用。

5.4.5 微量注射器：5 μl、10 μl、50 μl、100 μl 和 250 μl。

5.4.6 进样器：目前市场上常用顶空仪有气密注射器进样和定量环进样两种方式，根据本标

准检出限的要求，2.5 ml 规格的气密注射器或 1.0 ml 定量环可满足分析要求。

5.4.7 顶空进样瓶：螺旋口或钳口顶空瓶均可，根据顶空进样仪器要求选择使用何种顶空瓶，顶空瓶要求密封性能良好，带具聚四氟乙烯内衬的硅橡胶垫。根据检测性能要求，使用 22 ml 顶空瓶即可。如满足分析要求也可使用其他体积规格的顶空瓶。

5.4.8 一般实验室常用仪器和设备。

## 5.5 样品

### 5.5.1 样品采集

地下水、地表水和污水的样品采集分别参照《地下水环境监测技术规范》(HJ/T 164-2002) 和《地表水和污水监测技术规范》(HJ/T 91-2002) 中挥发性有机物的相关规定执行。为防止交叉污染，对于采样器，采集第一个样品时不需用所采集的水样充分荡洗，但从采集第二个样品到后面的所有样品采集，均应该用所采集的水样充分荡洗。每批样品应带全程序空白。样品分析后，如出现需要复测的情况，为减少四乙基铅挥发损失，确保数据的准确，建议从未开封的备份样品中取样。

### 5.5.2 样品的保存

#### 5.5.2.1 温度的影响

考察了 4°C 冷藏和常温两种温度情况对纯水中四乙基铅响应变化率(加标后的响应值与加标前的响应值的比值)的影响，见图 2。结果表明冷藏对样品保存有很好的作用，选用 4°C 冷藏作为保存条件。

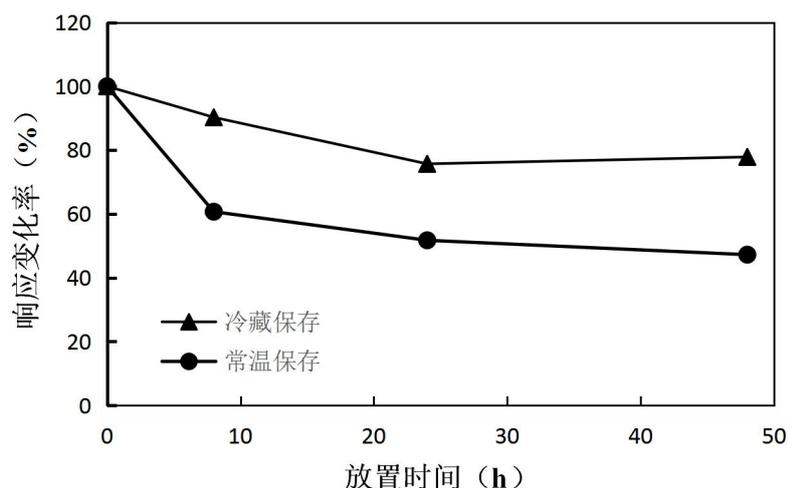


图 2 保存温度对四乙基铅响应变化率的影响

#### 5.5.2.2 避光条件的影响

考察了避光和不避光两种条件对纯水中四乙基铅响应变化率的影响，见图 3。结果表明

避光对样品保存有很好的作用，选用避光作为保存条件。

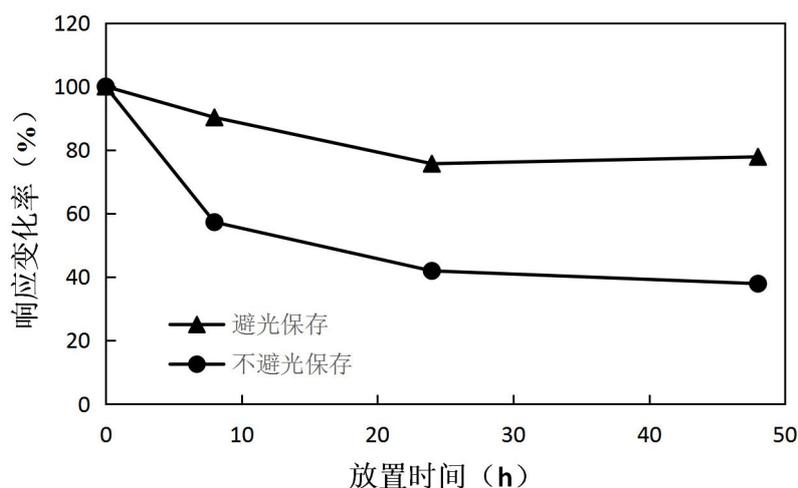


图3 避光条件对四乙基铅响应变化率的影响

### 5.5.2.3 保存剂的影响

根据四乙基铅不易溶于水，易溶于机溶剂，性质不稳定，易降解，保存时间比较短，而在实际工作中，由于条件的限制，采样后很难立即分析，往往需要送至实验室进行测定，因此需要考虑添加保存剂延长样品保存时间。

对于挥发性有机物，酸、甲醇是常用的保存剂，标准编制组先期初步考察了盐酸(1+1)、硝酸(1+1)及甲醇3种试剂对于四乙基铅保存的影响。初步结果显示甲醇有一定的保存效果，结果见表3。据此，标准编制组详细考察了甲醇作为保存剂的影响。

表3 不同保存剂的影响实验结果

保护剂类型	加标浓度 ( $\mu\text{g}/\text{L}$ )	响应变化率 (%)				
		8小时	24小时	48小时	72小时	7天
硝酸(1+1)	1.00	48.3	29.4	28.3	25.6	23.7
盐酸(1+1)	1.00	51.0	47.7	41.3	30.2	25.0
甲醇	1.00	91.8	91.2	76.9	61.1	40.7

为了确认甲醇对于样品的保存作用，标准编制组考察了纯水加标样品模拟采样时加入200 $\mu\text{l}$ 甲醇和未加甲醇对四乙基铅响应变化率的影响，见图4。结果表明，采样时加入甲醇水样的四乙基铅响应变化率明显高于未加甲醇水样，说明甲醇起到一定的保存剂作用。

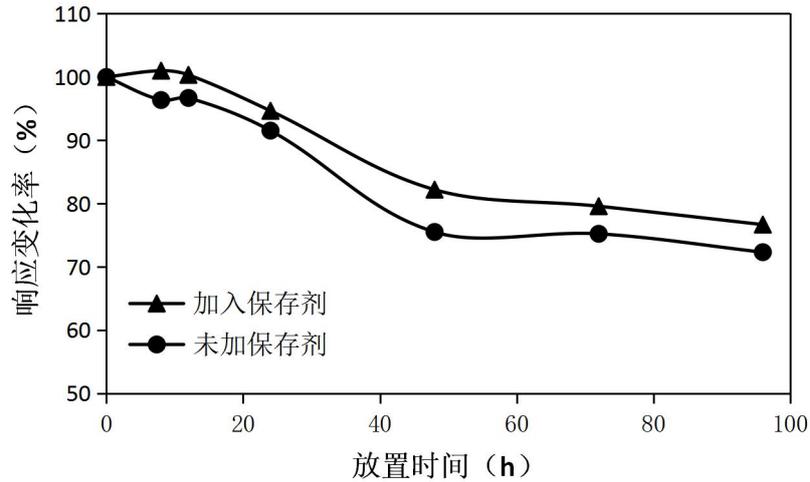


图 4 甲醇作为保存剂的影响

#### 5.5.2.4 甲醇加入量的影响

考察了不同的甲醇加入量对纯水中四乙基铅响应变化率的影响，见图 5。结果表明，加入一定量的甲醇可提高响应变化率，最终选用 200  $\mu\text{l}$  作为保存剂甲醇的加入量。同时，为避免在配置校准曲线或基体加标分析时因引入溶剂甲醇，造成样品体系整体甲醇加入量的较大波动，从而对测定结果造成影响，建议在配置校准曲线或做基体加标分析时应注意甲醇溶剂的使用量，一般不宜超过 50 $\mu\text{l}$ 。

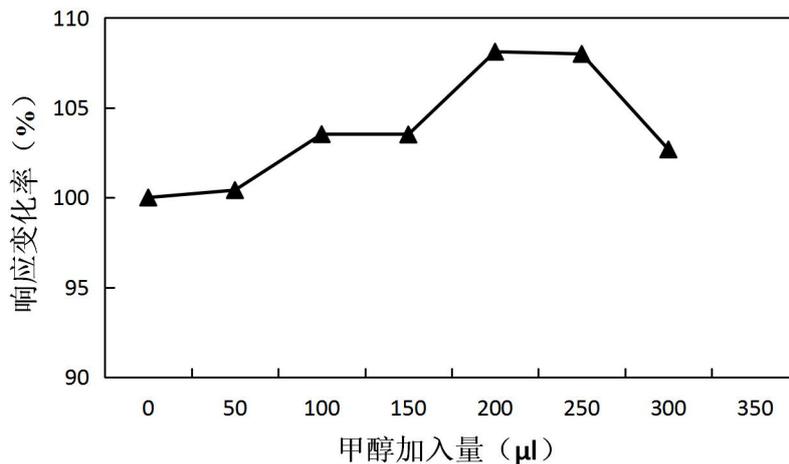


图 5 甲醇加入量对响应变化率的影响

#### 5.5.2.5 保存时间的影响

考察了相同加标量的四种不同类型的水样在 200  $\mu\text{l}$  甲醇作为保存剂的条件下随着时间的变化对四乙基铅响应变化率的影响，结果表明，所有水样的响应变化率随着时间的增加不

断降低，见图 6~9。根据 7 家实验室验证数据的统计结果确定的基体加标回收率质控要求为 65%~125%，以回收率 65%为可接受范围，据此确定样品保存时间为 2 d。

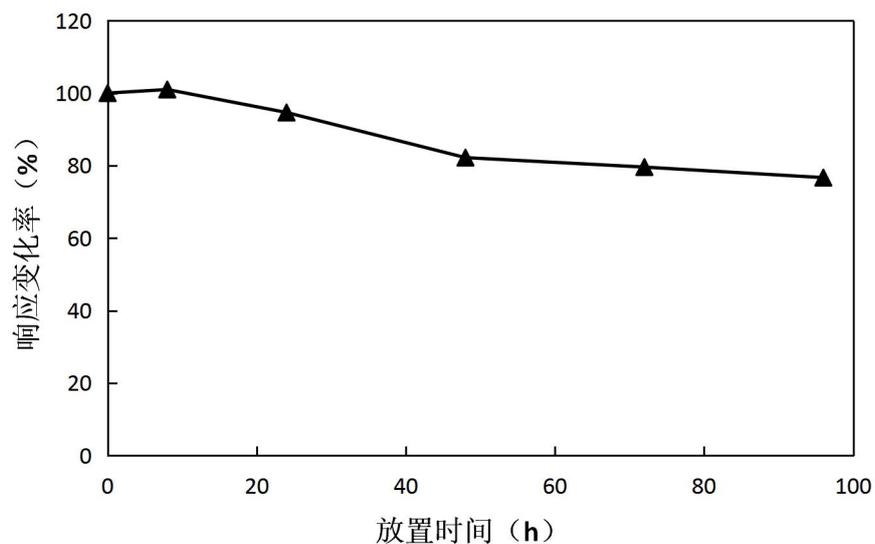


图 6 保存时间对纯水中四乙基铅响应变化率的影响

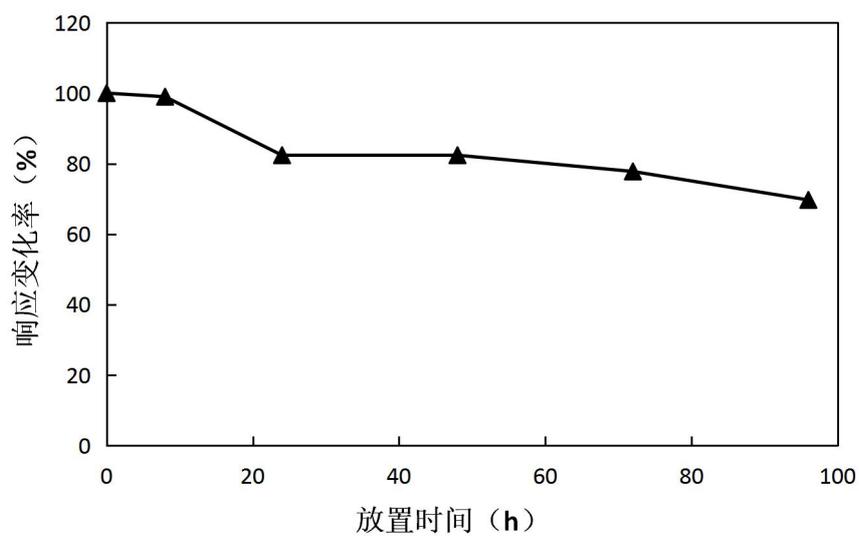


图 7 保存时间对地下水中四乙基铅响应变化率的影响

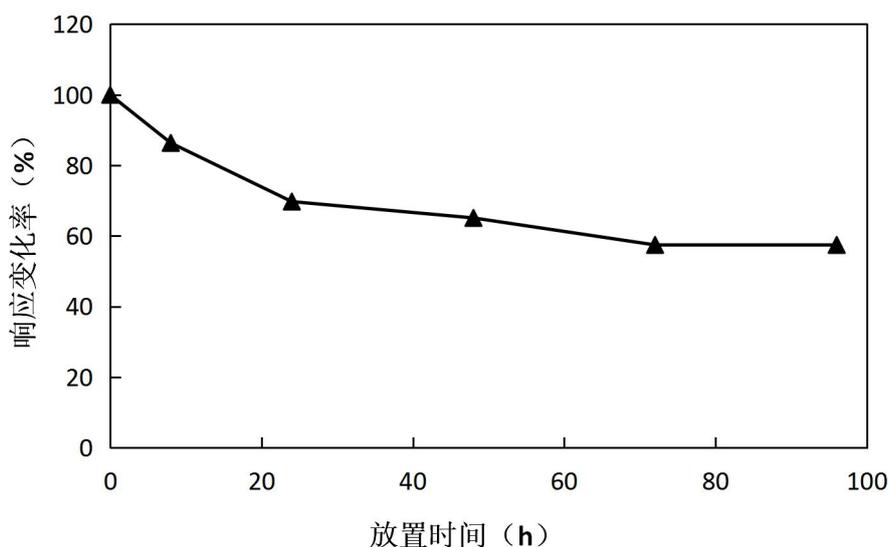


图 8 保存时间对地表水中四乙基铅响应变化率的影响

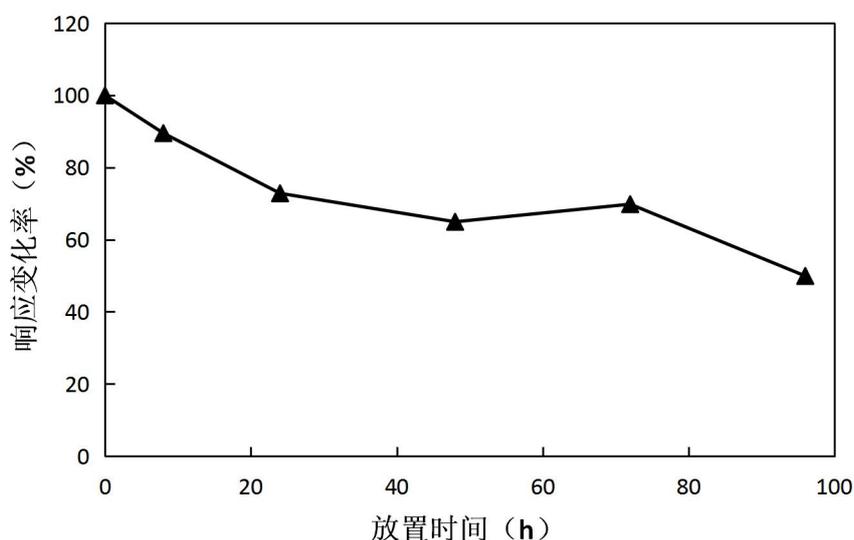


图 9 保存时间对工业废水中四乙基铅响应变化率的影响

根据以上结果确定样品保存条件为：采集的样品立即放入洁净的冰桶或低温样品箱中，每个样品每 10 ml 需加入 200  $\mu$ l 甲醇作为保存剂，尽快送至实验室，最好尽快分析，若不能及时分析，应在 4℃ 冰箱中避光保存，最多保存 2d。

## 5.6 分析步骤

### 5.6.1 顶空条件的选择

#### 5.6.1.1 平衡温度

在同一浓度下，设置平衡时间 30 min，对平衡温度 40℃、50℃、60℃、70℃、80℃进行了试验，考察不同平衡温度对响应值的影响。由图 10 可见，由于四乙基铅的挥发性较强，温度在 60℃~80℃ 范围内对四乙基铅的峰面积响应影响不大，当温度升高到 90℃ 后，已产

生一定的水蒸汽，水蒸汽的分压可能造成四乙基铅的峰面积响应降低。实验选取 60℃ 为平衡温度。

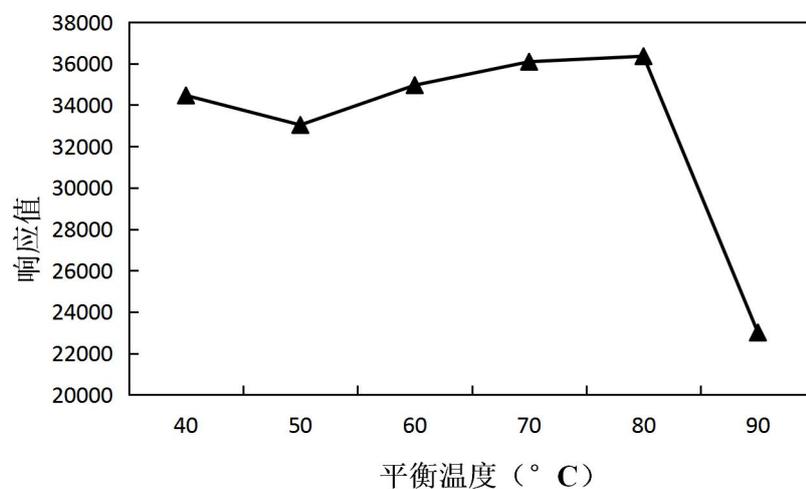


图 10 平衡温度对四乙基铅响应值的影响

#### 5.6.1.2 平衡时间

在同一浓度下，设置平衡温度 80℃，对平衡时间 2 min、5 min、10 min、20 min、30 min、40 min、50 min 进行了试验，考察不同平衡时间对响应值的影响。由图 11 可见，5 min 后已接近动态平衡，实验确定平衡时间为 10 min。

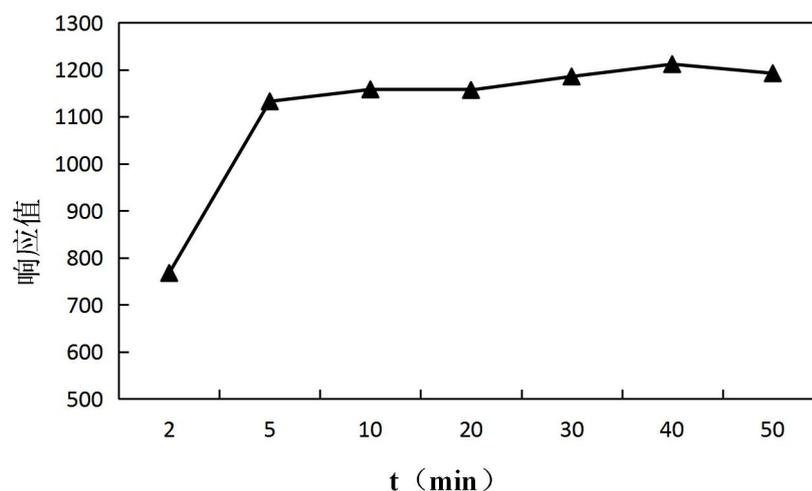


图 11 平衡时间对响应值的影响

#### 5.6.1.3 氯化钠加入量的影响

通常，在水中加入一定量的盐，改变了溶液中的离子强度，可以降低有机化合物在水中的溶解度，有利于挥发性有机物挥发至气相，提高分配系数。同一浓度下，在水中分别加入

0 g、0.5 g、1.0 g、2.0 g、3.0 g 和 4.0 g 氯化钠，按照相同的条件测定，考察氯化钠加入量对纯水、地表水和工业废水响应值的影响（图 12~14）。结果表明，氯化钠加入未增强四乙基铅的响应值。因此，确定实验条件为不添加氯化钠。

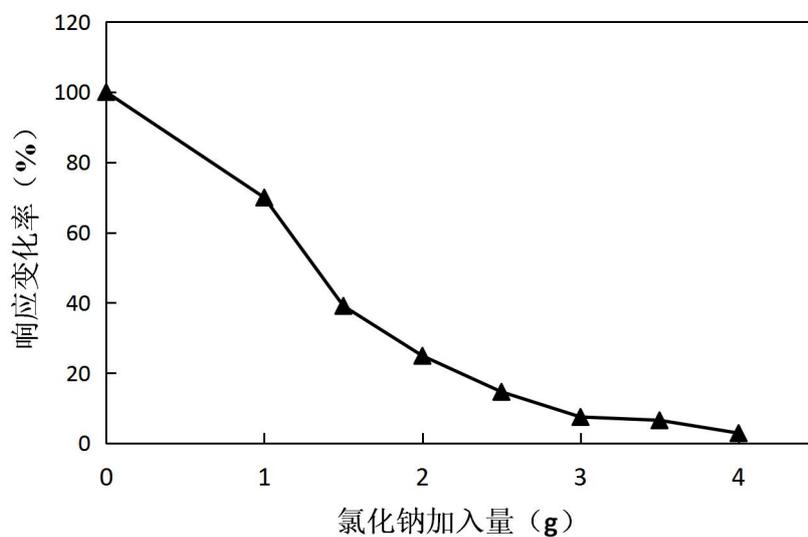


图 12 氯化钠加入量对纯水中四乙基铅响应变化率影响

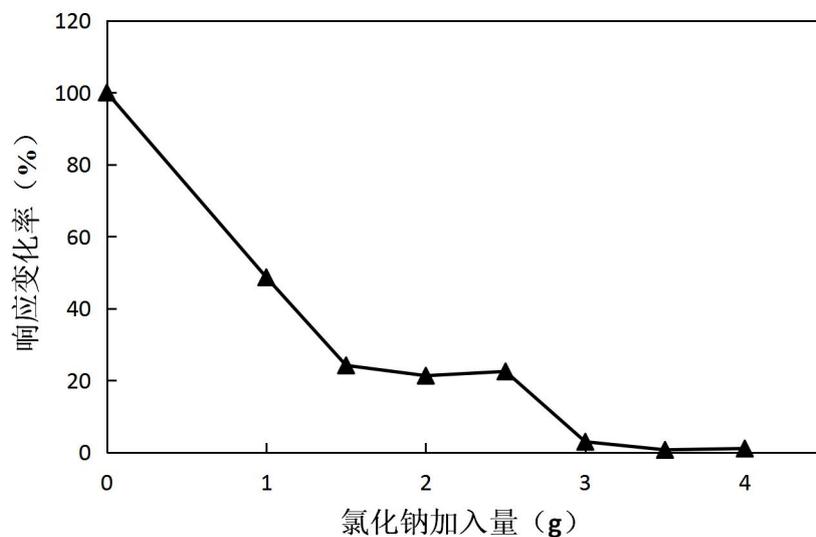


图 13 氯化钠加入量对地表水中四乙基铅响应变化率影响

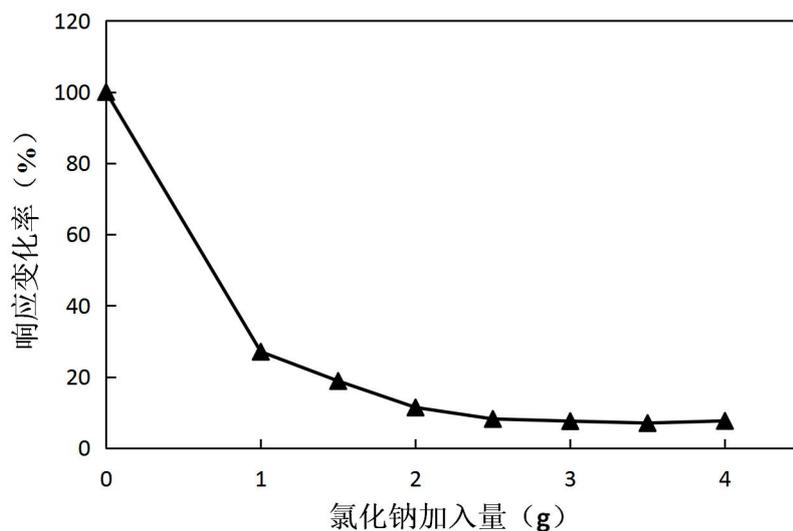


图 14 氯化钠加入量对生活污水中四乙基铅响应变化率影响

## 5.6.2 气相色谱-质谱条件

### 5.6.2.1 色谱柱的选择

目前文献中对使用弱极性色谱柱（如 HP-5）及极性色谱柱（如 HP-INNOWAX）分析四乙基铅均有报导，分别采用两种色谱柱进行测试，两种色谱柱对四乙基铅均有很好的响应及相似的线性范围，由于固定相为 5%苯基 95%甲基聚硅氧烷的弱极性色谱柱更为通用，因此方法研究主要以其开展。

### 5.6.2.2 分流比的选择

比较不分流及分流比相应为 2 : 1、5 : 1、10 : 1、20 : 1、50 : 1 时的峰形及峰面积大小，如图 15。根据峰面积响应大小及峰形尖锐，选取分流比为 5 : 1。

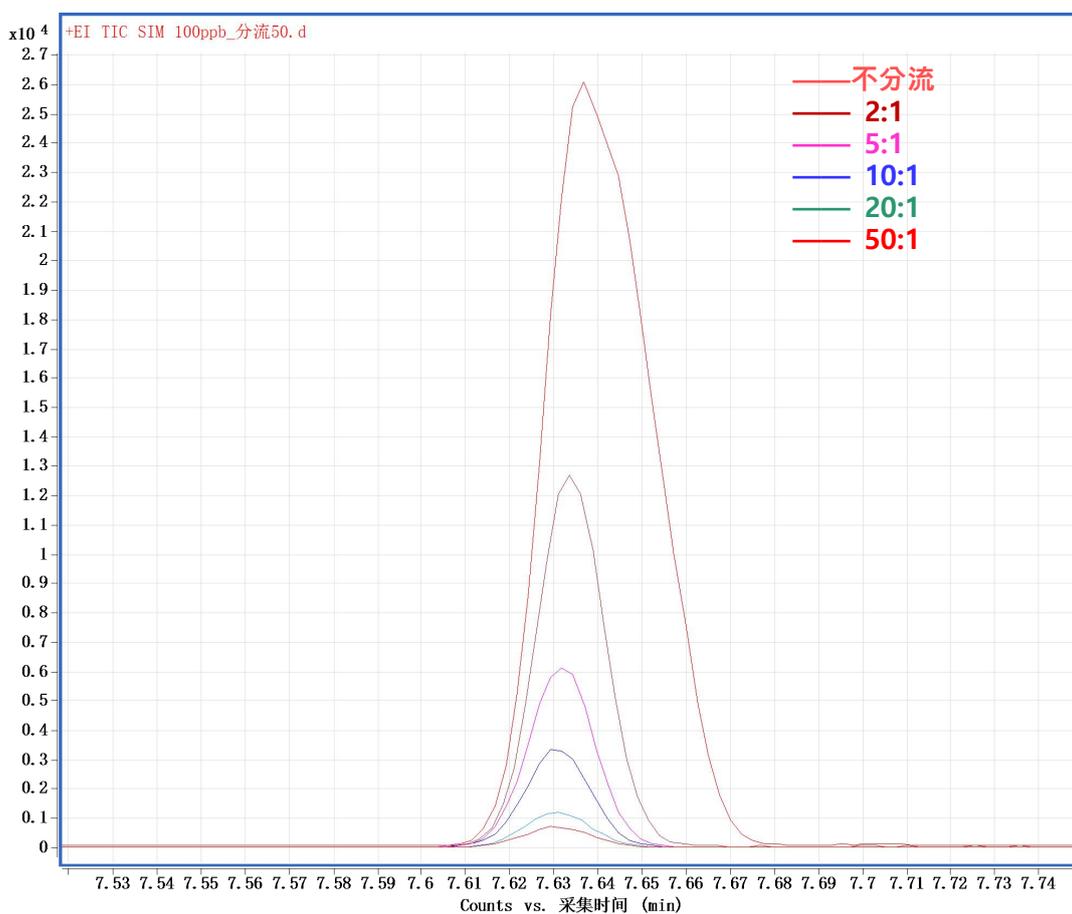


图 15 分流比对响应值的影响

### 5.6.2.3 气密注射器进样量的选择

比较进样量分别为 0.5 ml、1.0 ml、1.5 ml、2.0 ml、2.5 ml 时的气密注射器进样峰形及峰面积大小，如图 16。峰面积响应随进样量的增加而增加，由于 1.0 ml 进样量更为常用，且考虑到定量环进样对于进样体积的限制，在满足分析要求的条件下，优先选取 1.0 ml 为实验条件。

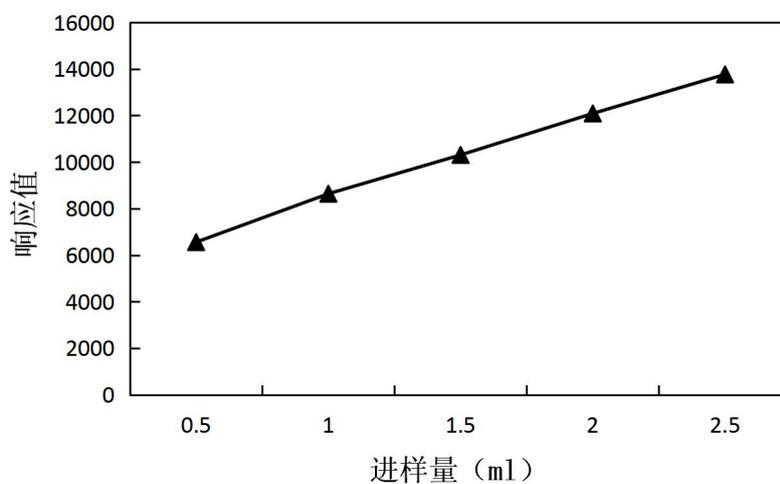


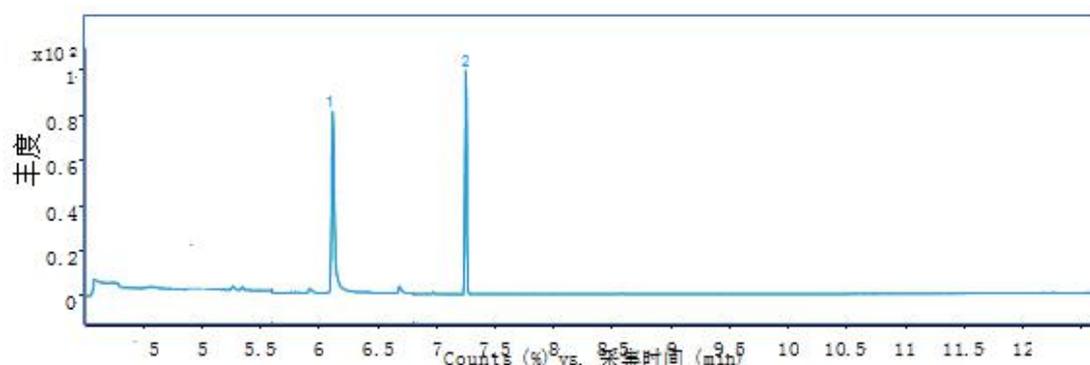
图 16 进样量对响应值的影响

#### 5.6.2.4 内标的选取

参考水中 VOCs 的 GC-MS 分析方法标准《水质挥发性有机物的测定顶空气相色谱-质谱法》(HJ 639-2012) 的使用内标四溴氟苯、氘代氟苯和氘代-1,2-二氯苯, 分别向水中加入这三种标准溶液, 按照四乙基铅的分析条件进行上机分析, 根据他们在色谱柱的保留时间, 选取与四乙基铅最为接近的氘代-1,2-二氯苯作为内标。

#### 5.6.2.5 GC/MS 条件

进样口温度 250℃, 分流比 5:1, 程序升温 40℃ 开始每分钟升 15℃ 到 200℃。SCAN 扫描方式定性, SIM 扫描方式定量, 四乙基铅选择离子 208、237、295, 定量离子 237, 内标氘代-1,2-二氯苯选择离子 78, 150, 152, 定量离子 150。四乙基铅的总离子流色谱图见图 17。



1-1,2-二氯苯-d4 (内标), 2-四乙基铅

图 17 四乙基铅总离子流色谱图

#### 5.6.4 方法性能指标确认

##### 5.6.4.1 仪器性能检查

使用十氟三苯基膦 (DFTPP) 检查质谱仪器性能, 将 DFTPP 注入水中通过顶空方式进样, 用四极杆质谱得到的 DFTPP 关键离子相对丰度应符合表 4 中规定的标准, 否则需对质谱仪的参数进行调整或者考虑清洗离子源。使用离子阱或其他类型质谱仪时, DFTPP 关键离子丰度标准可参照仪器制造商的说明执行。

表 4 DFTPP 关键离子丰度标准

质量	离子丰度标准	质量	离子丰度标准
51	基峰的 30%~60%	199	基峰的 5%~9%
68	小于 69 质量数的 2%	275	基峰的 10%~30%
70	小于 69 质量数的 2%	365	大于 198 质量数的 1%
127	基峰的 40%~60%	441	出现, 但小于 443 质量数的丰度
197	小于基峰的 1%	442	大于基峰的 40%
198	基峰, 相对丰度为 100%	443	442 质量数的 17%~23%

#### 5.6.4.2 校准曲线绘制

考虑到保存剂对于顶空分析的影响，配制标准曲线时每个浓度点标准溶液同样加入 200  $\mu\text{l}$  甲醇。四乙基铅由于其易挥发的特点，标准曲线的配制需尽量减少组分挥发的环节，比较了三种配制方法对结果的影响：（1）用容量瓶配制后转移至顶空瓶；（2）将标准溶液和内标直接注入顶空瓶内含甲醇的实验用水中立即密封；（3）向密封的装有含甲醇的实验用水中自隔垫处用进样针注入标准中间液和内标。结果发现，方法（1）和方法（2）平行测定结果会出现明显的波动，方法（3）测定结果较前两种方法稳定。因此为避免加标操作过程中的损失，本标准建议在顶空瓶加入水样和甲醇后密封紧瓶盖，向顶空瓶中自隔垫处用进样针注入标准中间液和内标。

在装有 10.0 ml 实验用水的顶空瓶中，迅速加入 200  $\mu\text{l}$  甲醇，密封紧瓶盖，向顶空瓶中自隔垫处用进样针注入一定量的标准中间液，配制浓度均为 0.050  $\mu\text{g/L}$ 、0.100  $\mu\text{g/L}$ 、0.200  $\mu\text{g/L}$ 、0.500  $\mu\text{g/L}$ 、1.00  $\mu\text{g/L}$ 、2.00  $\mu\text{g/L}$ 、5.00  $\mu\text{g/L}$ 、10.0  $\mu\text{g/L}$ 、20.0  $\mu\text{g/L}$ 、50.0  $\mu\text{g/L}$  等一系列浓度的标准系列，再加入 10  $\mu\text{l}$  内标物。根据优化条件进行测定，确定校准曲线线性范围为 0.05~10.0  $\mu\text{g/L}$ ，相关系数大于 0.995，见图 18。校准曲线范围可以满足地表水、地下水、工业废水和生活污水等水样的测定，如遇到高浓度样品，建议适当稀释后进样，稀释后样品响应值在校准曲线范围内。根据水样性质不同、分析仪器的性能不同也可改变校准曲线范围。

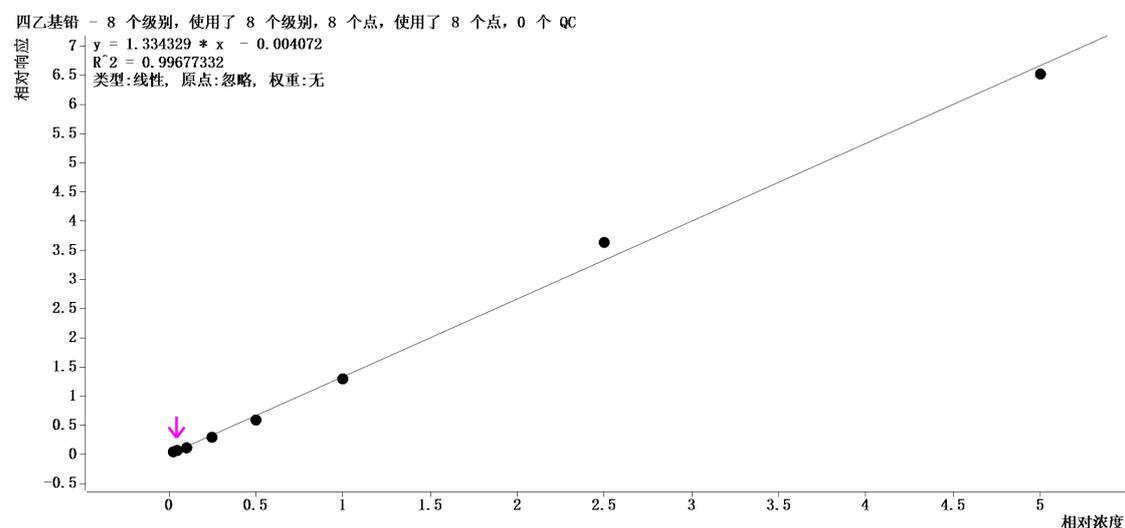


图 18 四乙基铅标准曲线

校准曲线绘制以四乙基铅浓度与内标化合物浓度的比值为横坐标，以四乙基铅定量离子响应值与内标化合物定量离子响应值的比值为纵坐标；也可采用平均相对响应因子法进行计算。

校准系列中第*i*点四乙基铅的相对校正因子（ $RRF_i$ ），按照公式（1）进行计算：

$$RRF_i = \frac{A_i}{A_{IS_i}} \times \frac{\rho_{IS}}{\rho_i} \quad (1)$$

式中： $RRF_i$ ——校准系列中第*i*点的相对校正因子；

$A_i$ ——校准系列中第*i*点四乙基铅定量离子的响应值；

$A_{IS_i}$ ——校准系列中第*i*点内标物定量离子的响应值；

$\rho_{IS}$ ——内标物的质量浓度， $\mu\text{g/L}$ ；

$\rho_i$ ——校准系列中第*i*点四乙基铅的质量浓度， $\mu\text{g/L}$ 。

四乙基铅的平均相对响应因子 $\overline{RRF}$ ，按照公式（2）进行计算：

$$\overline{RRF} = \frac{\sum_{i=1}^n RRF_i}{n} \quad (2)$$

式中： $\overline{RRF}$ ——四乙基铅的平均相对响应因子；

$RRF_i$ ——校准系列中第*i*点四乙基铅的相对响应因子；

$n$ ——校准系列点数。

$RRF$ 的相对标准偏差，按照公式（3）进行计算：

$$RSD = \frac{SD}{RRF} \times 100\% \quad (3)$$

式中： $SD$ —— $RRF_i$ 的标准偏差。

#### 5.6.4.3 实验室内检出限

按照《环境监测分析方法标准制修订技术导则》（HJ 168-2010）的相关规定，重复分析7个接近于检出限浓度的实验室空白加标样品，计算其标准偏差S。用公式： $MDL = S t_{(n-1, 0.99)}$ （重复分析7个样品，在99%的置信区间， $t_{(6, 0.99)} = 3.143$ ）进行计算。其中： $t_{(n-1, 0.99)}$ 为置信度为99%、自由度为n-1时的t值；n为重复分析的样品数。测定下限为4倍检出限。

对实验室实验用水不定期进行多次测定，均无四乙基铅检出。取实验用水10.0 ml于顶空瓶中，重复分析7份浓度为0.050  $\mu\text{g/L}$ 的四乙基铅溶液，其中内标浓度2.00  $\mu\text{g/L}$ 。计算

得检出限，数据结果见表 5。检出限的确定方法及结果满足 HJ 168-2010 要求。

表 5 实验室内方法检出限及测定下限

测定次数	测定结果 (μg/L)
1	0.048
2	0.041
3	0.043
4	0.048
5	0.047
6	0.044
7	0.046
标准偏差 $S(\mu\text{g/L})$	0.003
检出限 (μg/L)	0.008
测定下限 (μg/L)	0.032

#### 5.6.4.4 方法的精密度

配制三个浓度水平 0.100 μg/L、1.00 μg/L、5.00 μg/L 的四乙基铅空白加标水样平行测定 6 次进行精密度实验，按上述优化后的实验条件进行测定，分别计算平均值、标准偏差和相对标准偏差，见表 6。

表 6 方法精密度（空白水样加标）

平行号	试样			
	含量 1 (浓度为 0.100μg/L)	含量 2 (浓度为 1.00 μg/L)	含量 3 (浓度为 5.00 μg/L)	
测定结果 (μg/L)	1	0.135	1.31	5.48
	2	0.114	1.29	5.47
	3	0.110	1.32	5.29
	4	0.108	1.30	5.36
	5	0.090	1.21	5.11
	6	0.094	1.09	4.68
平均值 $\bar{x}_i$ (μg/L)	0.110	1.25	5.23	
标准偏差 $S_i$ (μg/L)	0.02	0.08	0.28	
相对标准偏差 $RSD_i$ (%)	13.4	6.5	5.3	

实际样品的测定：采集 4 种不同类型的 5 个实际水样，包括 1 个地下水、1 个地表水、1 个生活污水和 2 个工业废水样品，其中，1 个工业废水样品中检出四乙基铅，其余水样中均未检出四乙基铅。对检出四乙基铅的工业废水样品 2 平行测定 6 次；对未检出四乙基铅的样品进行加标测定。地下水和地表水加标浓度分别为 0.100 μg/L、1.00 μg/L，生活污水加标浓度为 0.100 μg/L、1.00 μg/L、5.00 μg/L，工业废水 1 加标浓度为 5.00 μg/L。每个加标浓度平行测定 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 方法精密度（地下水加标）

平行号	试样		
	含量 1 (浓度为 0.100 μg/L)	含量 2 (浓度为 1.00 μg/L)	
测定结果 (μg/L)	1	0.101	0.951
	2	0.099	1.03
	3	0.105	0.988

	4	0.095	0.955
	5	0.093	0.845
	6	0.092	0.883
平均值 $\bar{x}_i$ ( $\mu\text{g/L}$ )		0.098	0.942
标准偏差 $S_i$ ( $\mu\text{g/L}$ )		0.004	0.06
相对标准偏差 $RSD_i$ (%)		4.6	6.6

表 8 方法精密度（地表水加标）

平行号		试样	
		含量 1 (浓度为 0.100 $\mu\text{g/L}$ )	含量 2 (浓度为 1.00 $\mu\text{g/L}$ )
测定结果 ( $\mu\text{g/L}$ )	1	0.103	0.999
	2	0.097	0.916
	3	0.100	1.00
	4	0.091	0.999
	5	0.104	0.959
	6	0.101	0.957
平均值 $\bar{x}_i$ ( $\mu\text{g/L}$ )		0.099	0.972
标准偏差 $S_i$ ( $\mu\text{g/L}$ )		0.004	0.03
相对标准偏差 $RSD_i$ (%)		4.4	3.2

表 9 方法精密度（生活污水加标）

平行号		试样		
		含量 1 (浓度为 0.100 $\mu\text{g/L}$ )	含量 2 (浓度为 1.00 $\mu\text{g/L}$ )	含量 3 (浓度为 5.00 $\mu\text{g/L}$ )
测定结果 ( $\mu\text{g/L}$ )	1	0.106	0.909	5.25
	2	0.095	0.759	4.36
	3	0.093	0.858	5.05
	4	0.084	0.807	4.24
	5	0.078	0.754	4.51
	6	0.078	0.748	4.29
平均值 $\bar{x}_i$ ( $\mu\text{g/L}$ )		0.089	0.806	4.62
标准偏差 $S_i$ ( $\mu\text{g/L}$ )		0.01	0.06	0.39
相对标准偏差 $RSD_i$ (%)		1.1	7.4	8.5

表 10 方法精密度（工业废水）

平行号		工业废水 1 加标	工业废水 2
		含量 (浓度为 5.00 $\mu\text{g/L}$ )	测定值 ( $\mu\text{g/L}$ )
测定结果 ( $\mu\text{g/L}$ )	1	5.36	2.45
	2	5.40	2.32
	3	5.21	2.46
	4	5.08	2.42
	5	5.13	2.38
	6	5.14	2.41
平均值 $\bar{x}_i$ ( $\mu\text{g/L}$ )		5.22	2.41
标准偏差 $S_i$ ( $\mu\text{g/L}$ )		0.12	0.05
相对标准偏差 $RSD_i$ (%)		2.3	2.1

#### 5.6.4.5 准确度

配制三个浓度水平 0.100  $\mu\text{g/L}$ 、1.00  $\mu\text{g/L}$ 、5.00  $\mu\text{g/L}$  的四乙基铅空白加标水样重复测定 6 次进行准确度实验，分别计算每个浓度级别 6 次的加标回收率，结果见表 11。

表 11 方法准确度（空白水样加标）

平行号	试样			
	含量 1 (浓度为 0.100 $\mu\text{g/L}$ )	含量 2 (浓度为 1.00 $\mu\text{g/L}$ )	含量 3 (浓度为 5.00 $\mu\text{g/L}$ )	
测定结果 ( $\mu\text{g/L}$ )	1	0.135	1.31	5.48
	2	0.114	1.29	5.47
	3	0.110	1.32	5.29
	4	0.108	1.30	5.36
	5	0.090	1.21	5.11
	6	0.094	1.09	4.68
平均值 $\bar{x}_i$ ( $\mu\text{g/L}$ )	0.110	1.25	5.23	
空白水样加标量 ( $\mu\text{g/L}$ )	0.100	1.00	5.00	
回收率 $P_i$ (%)	110	125	105	

采集 4 种不同类型的 5 个实际水样，包括 1 个地下水、1 个地表水、1 个生活污水和 2 个工业废水样品进行加标测定，其中，1 个工业废水样品中检出四乙基铅，其余水样中均未检出四乙基铅。地下水和地表水的加标浓度分别为：0.100  $\mu\text{g/L}$ 、1.00  $\mu\text{g/L}$ 。生活污水和工业废水 1 的加标浓度分别为 0.100  $\mu\text{g/L}$ 、1.00  $\mu\text{g/L}$ 、5.00  $\mu\text{g/L}$ 。有检出的工业废水 2 加标浓度为 1.00  $\mu\text{g/L}$ 。数据结果见表 12，从表中看出，加标回收率范围为 78.0%~99.0%。

表 12 方法的准确度（实际水样加标）

样品类型	测定浓度 ( $\mu\text{g/L}$ )	加标浓度 ( $\mu\text{g/L}$ )	测试结果 ( $\mu\text{g/L}$ )	平均值 $\bar{x}$ ( $\mu\text{g/L}$ )	加标回收率 $P_i$ (%)	
地下水	未检出	0.100	1	0.101	0.098	98.0
			2	0.099		
			3	0.105		
			4	0.095		
			5	0.093		
			6	0.092		
		1.00	1	0.951	0.942	94.2
			2	1.03		
			3	0.988		
			4	0.955		
			5	0.845		
			6	0.883		
地表水	未检出	0.100	1	0.103	0.099	99.0
			2	0.097		
			3	0.100		
			4	0.091		
			5	0.104		
			6	0.101		
		1.00	1	0.999	0.972	97.2
			2	0.916		
			3	1.00		
			4	0.999		
			5	0.959		
			6	0.957		
生活污水	未检出	0.100	1	0.106	0.089	89.0
			2	0.095		

			3	0.093				
			4	0.084				
			5	0.078				
			6	0.078				
			1	0.909				
			2	0.759				
		1.00	3	0.858	0.806	80.6		
			4	0.807				
			5	0.754				
			6	0.748				
			1	5.25				
			2	4.36				
		5.00	3	5.05	4.62	92.3		
			4	4.24				
			5	4.51				
			6	4.29				
			1	0.098			0.099	99.0
			2	0.099				
3	0.105							
4	0.098							
5	0.097							
6	0.096							
工业废水1	未检出	0.100	1	0.916	0.834	83.4		
			2	0.926				
			3	0.856				
			4	0.836				
			5	0.775				
			6	0.693				
		1.00	1	5.36	5.22	104		
			2	5.40				
			3	5.21				
			4	5.08				
			5	5.13				
			6	5.14				
		5.00	1	2.45	2.41	78.0		
			2	2.32				
			3	2.46				
			4	2.42				
			5	2.38				
			6	2.41				

## 5.7 结果计算

### 5.7.1 定性分析

根据四乙基铅的保留时间、样品关键离子相对丰度与标准质谱图关键离子相对丰度比较进行定性。多次分析校准溶液得到四乙基铅的保留时间均值，以平均保留时间 $\pm 3$ 倍的标准偏差为保留时间窗口，样品中目标物的保留时间应在其范围内。样品质谱图和标准质谱图中特征离子的相对丰度偏差要在 $\pm 30\%$ 以内。

### 5.7.2 定量分析

四乙基铅的测定采用校准曲线法或平均相对响应因子法进行定量。

#### 5.7.2.1 校准曲线法

由校准曲线直接得到四乙基铅的质量浓度，样品中四乙基铅的浓度 $\rho_x$ 按公式（4）进行计算。

$$\rho_x = \rho_1 \times f \quad (4)$$

式中： $\rho_x$ ——样品中四乙基铅的质量浓度， $\mu\text{g/L}$ ；

$\rho_1$ ——由校准曲线得到的四乙基铅浓度， $\mu\text{g/L}$ ；

$f$ ——样品稀释倍数。

#### 5.7.2.2 平均相对响应因子法

采用平均相对响应因子法计算时，样品中四乙基铅的质量浓度 $\rho_x$ 按公式(5)进行计算。

$$\rho_x = \frac{A_x \times \rho_{IS} \times f}{A_{IS} \times \overline{RRF}} \quad (5)$$

式中： $\rho_x$ ——样品中四乙基铅的质量浓度， $\mu\text{g/L}$ ；

$A_x$ ——四乙基铅定量离子的响应值；

$A_{IS}$ ——内标物定量离子的响应值；

$\rho_{IS}$ ——内标物的质量浓度， $\mu\text{g/L}$ ；

$\overline{RRF}$ ——四乙基铅的平均相对响应因子；

$f$ ——样品稀释倍数。

#### 5.7.3 结果表示

当测定结果 $<1 \mu\text{g/L}$ 时，保留至小数点后2位；当测定结果 $\geq 1 \mu\text{g/L}$ 时，保留3位有效数字。

### 5.8 质量保证和质量控制

#### 5.8.1 仪器性能检查

每批样品分析之前或每24 h内，需进行仪器性能检查，得到的DFTPP质谱图离子丰度必须全部符合表4中的标准。

#### 5.8.2 初始校准

校准曲线至少需要5个浓度系列，四乙基铅的相对响应因子的RSD应 $\leq 20\%$ ，或者校准曲线相关系数 $\geq 0.995$ ，否则应查找原因或重新建立校准曲线。

#### 5.8.3 连续校准

每24 h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要 $\leq 20\%$ ，否则应重新制作标准曲线。

#### 5.8.4 内标

样品中内标的保留时间与当天连续校准或者最近绘制的校准曲线中内标保留时间偏差应不超过 20 s，定量离子响应值变化在 50%~200%之间。

#### 5.8.5 空白实验

每 20 个样品或每批次（≤20 个/批）须做一个空白实验，测定结果中目标物浓度不应超过方法检出限。

#### 5.8.6 平行样和基体加标的测定

每 10 个样品或每批次（≤10 个/批）应分析一个平行样和基体加标，平行样中目标化合物的相对偏差和基体加标回收率范围根据 7 家验证实验室所有样品的统计结果确定。

根据平行样标准偏差计算公式（6），分别计算 7 家验证实验室的地表水、地下水、生活污水和工业废水平行样品中在每一浓度水平下四乙基铅的最大标准相对偏差，详见表 13，据此规定：平行样分析时目标化合物的相对偏差应≤30%。

$$\text{平行样相对偏差 (\%)} = \frac{x_1 - x_2}{x_1 + x_2} \times 100 \quad (6)$$

表 13 平行样中四乙基铅最大相对偏差数据汇总表

实验室编号	样品浓度水平 (μg/L)	地表水平行样最大相对偏差(%)	地下水平行样最大相对偏差(%)	生活污水平行样最相对大偏差 (%)	工业废水平行样相对最大偏差 (%)
1 北京	0.100	8.24	10.3	7.03	10.5
	1.00	9.84	10.3	11.0	11.0
	5.00	/	/	2.40	2.94
2 江苏	0.100	12.6	3.83	15.7	11.7
	1.00	9.34	8.76	5.05	7.80
	5.00	/	/	4.50	4.20
3 浙江	0.100	7.25	3.57	4.81	6.90
	1.00	6.48	2.68	24.3	12.8
	5.00	/	/	5.24	7.76
4 天津	0.100	8.33	8.00	8.11	7.53
	1.00	10.5	9.44	6.69	6.15
	5.00	/	/	7.19	8.15
5 广西	0.100	14.3	8.33	15.2	11.0
	1.00	5.63	7.56	9.55	6.10
	5.00	/	/	2.70	6.28
6 宁波	0.100	15.3	15.2	7.26	14.0
	1.00	1.90	11.9	13.3	9.54
	5.00	/	/	4.39	3.79
7 徐州	0.100	7.95	9.41	6.67	6.92
	1.00	10.2	7.57	8.04	12.2
	5.00	/	/	9.55	3.44

根据附表中统计的 7 家验证实验室地表水、地下水、生活污水和工业废水样品四乙基铅基体加标回收率最终值范围为 68.6%~121%，据此规定：基体加标回收率应在 65%~125%之间。

## 6 方法验证

### 6.1 方法验证方案

#### 6.1.1 参与方法验证的实验室、验证人员的基本情况

选择有丰富实践经验的单位进行验证工作,参与方法验证的实验室分别是北京市环境保护监测中心、江苏省环境监测中心(江苏省机动车排气污染监督管理中心)、浙江省环境监测中心、天津市环境监测中心、广西壮族自治区环境监测中心站、宁波市环境监测中心、徐州市环境监测站。验证实验室及验证人员的基本情况见表 14。

表 14 参与方法验证的实验室、验证人员的基本情况

验证单位	姓名	性别	年龄	职务或职称	所学专业	参加分析工作年份
北京市环境保护监测中心	王小菊	女	34	工程师	环境监测	2009
	宋秦平	女	28	技术员	环境监测	2012
	刘保献	男	33	高级工程师	环境监测	2008
江苏省环境监测中心	王荟	女	40	高级工程师	环境化学	2003
	高占啟	女	33	工程师	环境化学	2013
浙江省环境监测中心	叶伟红	女	36	高级工程师	环境科学	2004
	刘劲松	男	45	教高	环境科学	1998
天津市环境监测中心	王艳丽	女	34	高级工程师	环境科学	2007
	张肇元	男	26	助理工程师	化学工程	2011
	崔连喜	男	28	工程师	环境科学	2012
广西壮族自治区环境监测中心站	梁柳玲	女	32	工程师	环境工程	2009
	陈德翼	男	30	环境科学	环境科学	2011
	田艳	女	37	高级工程师	应用化学	2003
	黄宁	女	35	工程师	控制与分析化学	2007
	王锦	女	28	助理工程师	分析化学	2015
宁波市环境监测中心	汪晟乐	男	28	助理工程师	环境科学	2011
	袁方	女	28	助理工程师	化学	2014
徐州市环境监测站	刘浩	男	36	副高级工程师	环境工程	2003
	王海棠	女	33	工程师	化学工程	2012

#### 6.1.2 方法验证方案

按照《环境监测分析方法标准制订技术导则》(HJ 168-2010)的规定,组织 7 家有资质的实验室进行方法验证,验证工作主要内容有方法检出限、测定下限、方法精密度及准确度的试验。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)方法检出限的测定:按照样品分析的全部步骤,对空白加标样品进行 7 次平行测定。

计算 7 次平行测定的标准偏差，计算方法检出限。以 7 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) 精密度的验证：各验证实验室采用 3 种不同浓度的样品平行测定 6 次，浓度分别为 0.100  $\mu\text{g/L}$ 、1.00  $\mu\text{g/L}$ 、5.00  $\mu\text{g/L}$  进行了测定，分别计算不同浓度样品的平均值、标准偏差、相对标准偏差。

(3) 准确度的验证：各验证实验室对空白样品加标（浓度分别为 0.100  $\mu\text{g/L}$ 、1.00  $\mu\text{g/L}$ 、5.00  $\mu\text{g/L}$ ），每个样品平行测定 6 次，分别计算不同浓度水平样品的平均值、标准偏差、相对误差。

(4) 实际样品测试：各验证实验室对实际样品加标测定，包括地表水、地下水（浓度分别为 0.100  $\mu\text{g/L}$ 、1.00  $\mu\text{g/L}$ ）、生活污水和工业（石化或化工行业）废水（浓度分别为 0.100  $\mu\text{g/L}$ 、1.00  $\mu\text{g/L}$ 、5.00  $\mu\text{g/L}$ ），每个样品平行测定 6 次，分别计算不同浓度样品的平均值、加标回收率、标准偏差和相对标准偏差。

由于四乙基铅保存时间短，发放统一样品不现实，故 7 家验证单位实际样品加标回收率均采用当地实际样品进行测试。

## 6.2 方法验证过程

首先，根据验证单位的资质能力同时兼顾实验室类型、实验室主流仪器类型和顶空进样方式筛选确定方法验证单位。编制验证方案，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。确定验证报告提交时间。验证过程中遇到问题及时沟通、交流和解决。

《方法验证报告》见附一。

## 6.3 方法验证数据的取舍

(1) 检出限：将 7 家实验室的结果的最大值，确定为本方法的检出限。

(2) 标准编制组在进行数据统计时，所有数据全部采用，未进行取舍。

(3) 方法精密度和准确度统计结果能满足方法特性指标要求。

## 6.4 方法验证结论

7 家实验室验证结果表明：

(1) 检出限及测定下限：《水质 四乙基铅的测定 顶空/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 0.01  $\mu\text{g/L}$ ~0.02  $\mu\text{g/L}$ ，测定下限为 0.04  $\mu\text{g/L}$ ~0.08  $\mu\text{g/L}$ ，测定下限小于 0.1  $\mu\text{g/L}$ ，方法检出限满足地表水环境质量标准对四乙基铅的限值要求。

(2) 7家实验室分别对不同浓度空白加标样品(0.100 µg/L、1.00 µg/L、5.00 µg/L)进行精密度测定,实验室内相对标准偏差分别为:4.5%~7.8%、3.1%~8.3%、1.8%~8.7%。实验室间相对标准偏差分别为7.3%、8.0%、4.3%;重复性限分别为0.02 µg/L、0.17 µg/L、0.71 µg/L;再现性限分别为0.03 µg/L、0.27 µg/L、0.89 µg/L。

7家实验室分别对不同浓度地表水加标样品(0.100 µg/L和1.00 µg/L)进行精密度测定,实验室内相对标准偏差分别为:2.0%~12.9%和1.5%~8.2%。实验室间相对标准偏差分别为11.3%和10.9%;重复性限分别为0.02 µg/L和0.19 µg/L;再现性限分别为0.04 µg/L和0.35 µg/L。

7家实验室分别对不同浓度地下水加标样品(0.100 µg/L和1.00 µg/L)进行精密度测定,实验室内相对标准偏差分别为:2.6%~10.2%和2.1%~10.6%。实验室间相对标准偏差分别为13.2%和8.5%;重复性限分别为0.02 µg/L和0.18 µg/L;再现性限分别为0.04 µg/L和0.29 µg/L。

7家实验室分别对不同浓度生活污水加标样品(0.100 µg/L、1.00 µg/L、5.00 µg/L)进行精密度测定,实验室内相对标准偏差分别为:3.5%~10.8%、3.7%~16.4%、1.7%~6.9%。实验室间相对标准偏差分别为3.0%、8.6%、6.9%;重复性限分别为0.02 µg/L、0.24 µg/L、0.55 µg/L;再现性限分别为0.02 µg/L、0.32 µg/L、1.1 µg/L。

7家实验室分别对不同浓度工业废水加标样品(0.100 µg/L、1.00 µg/L、5.00 µg/L)进行精密度测定,实验室内相对标准偏差分别为:4.7%~11.2%、4.3%~10.7%、2.1%~6.1%。实验室间相对标准偏差分别为11.6%、10.2%、8.4%;重复性限分别为0.02 µg/L、0.19 µg/L、0.55 µg/L;再现性限分别为0.04 µg/L、0.32 µg/L、1.2 µg/L。

方法具有良好的重现性及再现性。

(3) 7家实验室分别对不同浓度空白加标样品(0.100 µg/L、1.00 µg/L、5.00 µg/L)进行准确度测定,实验室间加标回收率范围分别为:91.0%~111%、88.9%~114%、95.8%~109%;加标回收率最终值分别为:97.4%±14%、98.6%±15%、101±8.4%。

7家实验室分别对不同浓度地表水加标样品(0.100 µg/L和1.00 µg/L)进行准确度测定,平均加标回收率范围分别为84.0%~117%和81.3%~115%,加标回收率最终值分别为97.6%±22%和98.7%±22%。

7家实验室分别对不同浓度地下水加标样品(0.100 µg/L和1.00 µg/L)进行准确度测定,平均加标回收率范围分别为83.0%~120%和86.1%~112%,加标回收率最终值分别为94.8%±26%和99.0%±8.4%。

7家实验室分别对不同浓度生活污水加标样品(0.100 µg/L、1.00 µg/L、5.00 µg/L)进

行准确度测定, 平均加标回收率范围分别为 89.5%~97.0%、81.9%~102%和 82.6%~103%, 加标回收率最终值分别为 93.5%±5.6%、93.7%±17%、96.7%±14%。

7 家实验室分别对不同浓度工业废水加标样品 (0.100 µg/L、1.00 µg/L、5.00 µg/L) 进行准确度测定, 平均加标回收率范围分别为 80.0%~114%、76.0%~105%和 81.2%~99.0%, 加标回收率最终值分别为 92.6%±24%、95.0%±20%、91.8%±17%。

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。

## 7 与开题报告的差异说明

根据开题论证会专家评审组的要求, 研究方法改为内标法, 补充样品保存条件实验, 同时为体现方法验证的代表性, 增加了一家地市级环境监测站做为验证单位, 因此验证单位由 6 家变为 7 家。

## 8 参考文献

- [1] 中华人民共和国国家标准汇编: 车用无铅汽油[S]. GB17930-1999, 北京: 中国标准出版社, 2000, 1-16.
- [2] 夏显金, 黄显怀. 我国推行无铅汽油情况的研究[J]. 安徽建筑工业学院学报(自然科学版), 1999, 7(3):60-66.
- [3] 《地表水环境质量标准》(GB3838-2002)[S], 国家环境保护总局, 2002.
- [4] 《生活饮用水标准》(GB/T 5750—2006)[S], 中华人民共和国卫生部, 2002.
- [5] 《生活饮用水标准检验方法》(GB/T 5750.6—2006) 金属指标[S], 中华人民共和国卫生部, 2007.
- [6] 罗毅, 李国刚, 吕怡兵, 付强, 罗财红. 地表水环境质量监测实用分析方法[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 2009.
- [7] Andreottola G, Dallago I, Ferrarese E. Feasibility study for the remediation of ground water contaminated by organolead compounds [J]. Hazardous materials, 2008, 156: 488-498.
- [8] Gallert C, Winter J. Bioremediation of soil contaminated with alkyllead compounds[J]. Water Research, 2002, 36: 3130-3140.
- [9] Wa'il Y, Abu-El-Sha'r, Eyad S, Batarseh, Bashaar Y. Ammary. Experimental assessment of the adequacy of clayey soils in Irbid to retard lead from aqueous solutions and leaded gasoline[J]. Environmental Geology, 2003, 43:526-531.
- [10] 石邦辉, 孔祥生, 康云华. 双硫脲分光光度法测定水中微量铅的改进[J]. 中华预防医学杂志, 2003, 4(37): 273-275.
- [11] 秦宏兵, 顾海东, 孙欣阳, 等. 顶空固相微萃取-气相色谱法测定水中四乙基铅[J]. 中国
- [12] 刘劲松, 马荻荻. 地表水中四乙基铅吹扫捕集-气相色谱/质谱分析方法研究及其应用[J]. 中国环境监测, 2010, 26(4):20-22.
- [13] Yu X, Pawliszyn J, 2000. Speciation of alkyllead and inorganic lead by derivatization with deuterium-labeled sodium tetraethylborate and SPME-GC/MS. Anal Chem 72: 1788-1792
- [14] 帅琴, 杨薇, 张生辉, 等. 顶空固相微萃取-气相色谱质谱联用测定烷基铅的研究[J].

分析实验室, 004,23(2):14-17.

[15] 《水质挥发性有机物的测定气相色谱-质谱法》(HJ 639-2012).北京: 环境保护部, 2012年

[16] 程滢, 杨文武, 张宗祥. 石墨炉原子吸收光谱法测定水中四乙基铅[J]. 环境监测管理与技术, 2009, 21(2): 40-41.

[17] 彭利, 罗钰, 石墨炉原子吸收法测定环境水样中四乙基铅的方法探讨[J]. 中国环境监测, 2009, 25(6): 46-49.

[18] 李世荣, 吕鹂, 娄涛, 杨华等. 高效液相色谱法测定地表水中四乙基铅[J]. 中国环境监测, 2012, 28(4): 95-97.

[19] 杨丽莉, 王美飞, 李娟, 等. 气相色谱-质谱法测定水中痕量的四乙基铅[J]. 色谱, 2010,28(10): 993-996.

[20] 《环境监测分析方法标准制修订技术导则》(HJ 168-2010).北京: 环境保护部, 2010年

[21]胡文凌, 叶朝霞, 庞明, 等. 分散液液微萃取-气相色谱/质谱联用法测定饮用水源水中的四乙基铅[J].中国环境监测, 2011,27(4):57-60.

[22]徐福正, 江桂斌, 赵敬敏. 气相色谱表面发射火焰光度检测法测定汽油中的四乙基铅[J].分析化学, 1995, 23(10):1165-1167.

[23]常虹, 刘立明, 梅利华. 汽油中四乙基铅的气相色谱测定[J].化学世界, 1986,10:454-456.

[24]武皋绪, 赵承礼, 康梅珍, 李修平. 催化极谱法测定车间空气中四乙基铅[J].工业卫生与职业病,1989, 15(3):172-174.

[25]孟可, 吴敦虎. 活性炭富集-阳极溶出伏安法测定大气中的四乙基铅[J].1980, 9(6):708-710.

[26]曾宪云, 高尚志. 测定燃料中四乙基铅含量的快速碘量法[J].化学世界, 10(12):580-581.

[27]叶伟虹, 张睿, 潘荷芳, 等. 固相微萃取气质联用法测定地表水中四乙基铅. 质谱学报. 2013,34(4):233-238.

[28]彭国俊, 朱晓艳, 陈建国, 等. 铅形态分析研究进展. 分析化学进展. 2014,4:27-33.

[29]Salih, B. (2000). Speciation of inorganic and organolead compounds by gas chromatography-atomic absorption spectrometry and the determination of lead species after pre-concentration onto diphenylthiocarbazone-anchored polymeric microbead. Spectrochimica Acta Part B, 55,1117-1127.

[30]邢其毅, 徐瑞秋, 周政, 等. 基础有机化学(第二版). 高等教育出版社 1998.

[31]环境保护部. 国家污染物环境健康风险名录——化学第一分册. 北京: 中国环境科学出版社, 2009.

[32]董芳. 几种航空汽油理化指标对比.化工管理, 2016年, 59-60.

附一

# 方法验证报告

方法名称：水质 四乙基铅的测定 顶空/气相色谱-质谱法

项目主编单位：中国环境监测总站、洛阳市环境监测站

验证单位：北京市环境保护监测中心、江苏省环境监测中心、浙江省环境监测中心、天津市环境监测中心、广西壮族自治区环境监测中心站、宁波市环境监测中心、徐州市环境监测站

项目负责人及职称：邢冠华高级工程师

通讯地址：北京市朝阳区安外大羊坊 8 号院乙；电话：010-84943183

报告编写人及职称：刘睿工程师

报告日期：2016 年 5 月 30 日

# 1 原始测试数据

本方法的7家验证实验室分别为：1-北京市环境保护监测中心、2-江苏省环境监测中心、3-浙江省环境监测中心、4-天津市环境监测中心、5-广西壮族自治区环境监测中心站、6-宁波市环境监测中心、7-徐州市环境监测站。对《水质四乙基铅的测定顶空/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	34	工程师	环境监测	2009	北京市环境保护监测中心
宋秦平	女	28	技术员	环境监测	2012	北京市环境保护监测中心
刘保献	男	33	高级工程师	环境监测	2008	北京市环境保护监测中心
王荟	女	40	高级工程师	环境化学	2003	江苏省环境监测中心
高占啟	女	33	工程师	环境化学	2013	江苏省环境监测中心
叶伟红	女	36	高级工程师	环境科学	2004	浙江省环境监测中心
刘劲松	男	45	教高	环境科学	1998	浙江省环境监测中心
王艳丽	女	34	高级工程师	环境科学	2007	天津市环境监测中心
张肇元	男	26	助理工程师	化学工程	2011	天津市环境监测中心
崔连喜	男	28	工程师	环境科学	2012	天津市环境监测中心
梁柳玲	女	32	工程师	环境工程	2009	广西壮族自治区环境监测中心站
陈德翼	男	30	环境科学	环境科学	2011	广西壮族自治区环境监测中心站
田艳	女	37	高级工程师	应用化学	2003	广西壮族自治区环境监测中心站
黄宁	女	35	工程师	控制与分析化学	2007	广西壮族自治区环境监测中心站
王锦	女	28	助理工程师	分析化学	2015	广西壮族自治区环境监测中心站
汪晟乐	男	28	助理工程师	环境科学	2011	宁波市环境监测中心
袁方	女	28	助理工程师	化学	2014	宁波市环境监测中心
刘浩	男	36	副高级工程师	环境工程	2003	徐州市环境监测站
王海棠	女	33	工程师	化学工程	2012	徐州市环境监测站

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
气相色谱-质谱仪	Agilent 6890 -5975	US10624029	正常	北京市环境保护监测中心
顶空	Agilent 1888	CN62940481	正常	北京市环境保护监测中心
顶空	安捷伦 7697A	/	良好	江苏省环境监测中心
气相色谱-质谱仪	安捷伦 7890B/5977B	/	良好	江苏省环境监测中心
气相色谱-质谱仪	Agilent 7890A/5975C	US 81839185	正常	浙江省环境监测中心
顶空	CTC	1210899	正常	浙江省环境监测中心
气相色谱/质谱仪	7890A/5975C	US12011044	良好	天津市环境监测中心
CTC 顶空进样器	GC sampler 80	/	良好	天津市环境监测中心
顶空	Agilent 7697A	/	正常	广西壮族自治区环境监测中心站

气相色谱-质谱仪	Agilent 7890A/5975C	2103020	正常	广西壮族自治区环境监测中心站
气相色谱-质谱仪	GC7890A/5975C	CN10937013/US92033460	良好	宁波市环境监测中心
顶空	PE Tubromatrix HS-40	M41L0006020	良好	宁波市环境监测中心
气相色谱-质谱仪	热电 Trace GC Ultra-DSQII	0939	正常	徐州市环境监测中心站
顶空	安捷伦 G1888	879	正常	徐州市环境监测中心站

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	验证单位
甲醇	J.T.baker	/	北京市环境保护监测中心
超纯水	Millipore 纯水机出水	/	北京市环境保护监测中心
甲醇	默克 4L	/	江苏省环境监测中心
甲醇	Fisher	/	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
四乙基铅	天津市化学试剂厂、纯品，纯度 99.99%	/	天津市环境监测中心
1,2-二氯苯-d4	Supelco、200mg/L,1ml	/	天津市环境监测中心
4-溴氟苯	Supelco、200mg/L,1ml	/	天津市环境监测中心
四乙基铅	AccuStandardS-1263 0.2 mg/ml 甲醇	/	广西壮族自治区环境监测中心站
4-溴氟苯	AccuStandard M-624-SS-03 0.2 mg/ml 甲醇	/	广西壮族自治区环境监测中心站
1,2-二氯苯-d4	AccuStandard M-624-SS-11-10X 2.0mg/ml 甲醇	/	广西壮族自治区环境监测中心站
甲醇	默克、色谱纯	/	广西壮族自治区环境监测中心站
甲醇	TEDIA 4L	/	宁波市环境监测中心
超纯水	屈臣氏公司	/	徐州市环境监测中心站
甲醇	天地公司、农残级	/	徐州市环境监测中心站

## 1.2 目标化合物的检出限原始数据

下表为 7 家实验室对《水质 四乙基铅的测定 顶空/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

实验室编号	1 北京	2 江苏	3 浙江	4 天津	5 广西	6 宁波	7 徐州	
测定值	第一次	0.045	0.041	0.049	0.042	0.055	0.051	0.050
	第二次	0.042	0.047	0.050	0.047	0.060	0.054	0.045
	第三次	0.044	0.042	0.053	0.047	0.064	0.053	0.044
	第四次	0.039	0.052	0.049	0.050	0.062	0.050	0.045
	第五次	0.039	0.045	0.050	0.043	0.058	0.056	0.044
	第六次	0.042	0.047	0.051	0.039	0.058	0.051	0.043
	第七次	0.048	0.045	0.044	0.036	0.063	0.050	0.044
平均值 $\bar{x}_i$ ( $\mu\text{g/L}$ )	0.043	0.046	0.049	0.043	0.060	0.052	0.045	
标准偏差 $S_i$ ( $\mu\text{g/L}$ )	0.003	0.004	0.003	0.005	0.003	0.002	0.002	
$t$ 值	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	
方法检出限 ( $\mu\text{g/L}$ )	0.01	0.01	0.01	0.02	0.01	0.01	0.01	
测定下限 ( $\mu\text{g/L}$ )	0.04	0.04	0.04	0.08	0.04	0.04	0.04	

结论：通过对 7 家实验室对《水质 四乙基铅的测定 顶空/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 0.01 μg/L~0.02 μg/L，测定下限为 0.04 μg/L~0.08 μg/L，测定下限小于 0.1μg/L，方法检出限满足地表水环境质量标准对四乙基铅的限值要求。

### 1.3 方法精密度测试原始数据

下表为 7 家实验室对《水质 四乙基铅的测定 顶空/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 8。

附表 5 低浓度（0.100μg/L）空白加标样品的精密度测试数据

实验室编号	1 北京	2 江苏	3 浙江	4 天津	5 广西	6 宁波	7 徐州	
测定值	第一次	0.095	0.091	0.100	0.095	0.100	0.104	0.104
	第二次	0.096	0.092	0.091	0.090	0.097	0.109	0.097
	第三次	0.086	0.084	0.097	0.100	0.102	0.117	0.095
	第四次	0.096	0.096	0.090	0.085	0.106	0.119	0.089
	第五次	0.085	0.089	0.095	0.105	0.093	0.118	0.088
	第六次	0.089	0.094	0.100	0.101	0.113	0.101	0.090
平均值 $\bar{x}_i$ (μg/L)	0.091	0.091	0.096	0.096	0.102	0.111	0.094	
标准偏差 $S_i$ (μg/L)	0.005	0.004	0.004	0.007	0.007	0.008	0.006	
相对标准偏差 RSD <sub>i</sub> (%)	5.5	4.4	4.2	8.3	6.9	7.2	6.4	

通过对 7 家实验室对《水质 四乙基铅的测定 顶空/气相色谱-质谱法》中目标化合物检测精密度进行汇总，0.100μg/L 浓度标准样品测试的标准偏差为 0.004μg/L-0.007μg/L，相对标准偏差为 4.2%-8.3%。

附表 6 中浓度（1.00μg/L）空白加标样品的精密度测试数据

实验室编号	1 北京	2 江苏	3 浙江	4 天津	5 广西	6 宁波	7 徐州	
测定值	第一次	1.05	1.08	0.96	0.931	1.00	0.873	0.952
	第二次	1.02	0.943	0.93	0.930	1.09	0.948	1.02
	第三次	0.95	0.937	1.00	0.958	1.17	0.817	0.971
	第四次	0.98	0.911	0.91	0.956	1.10	1.01	0.882
	第五次	0.98	0.963	1.03	0.944	1.22	0.852	0.924
	第六次	1.10	0.896	0.99	1.01	1.23	0.836	0.966
平均值 $\bar{x}_i$ (μg/L)	1.01	0.955	0.970	0.955	1.14	0.889	0.953	
标准偏差 $S_i$ (μg/L)	0.055	0.066	0.045	0.030	0.088	0.074	0.047	
相对标准偏差 RSD <sub>i</sub> (%)	5.4	6.9	4.6	3.1	7.7	8.3	4.9	

通过对 7 家实验室对《水质 四乙基铅的测定 顶空/气相色谱-质谱法》中目标化合物检测精密度进行汇总，1.00μg/L 浓度标准样品测试的标准偏差为 0.030μg/L~0.088μg/L，相对标准偏差为 3.1%~8.3%。

附表 7 高浓度（5.00μg/L）空白加标样品的精密度测试数据

实验室编号	1 北京	2 江苏	3 浙江	4 天津	5 广西	6 宁波	7 徐州	
测定值	第一次	4.95	4.82	4.93	4.95	5.00	5.09	4.88
	第二次	4.87	4.87	5.14	5.10	5.60	4.48	4.87
	第三次	5.05	4.97	5.16	5.30	5.37	4.57	5.11
	第四次	4.79	4.91	5.15	5.08	5.04	4.73	4.66
	第五次	5.20	4.86	5.03	4.96	5.41	4.49	4.96
	第六次	4.75	5.06	5.32	4.99	6.30	5.36	4.92
平均值 $\bar{x}_i$ (μg/L)	4.94	4.92	5.12	5.06	5.45	4.79	4.90	
标准偏差 $S_i$ (μg/L)	0.169	0.087	0.132	0.132	0.474	0.361	0.146	
相对标准偏差 RSD <sub>i</sub> (%)	3.4	1.8	2.6	2.6	8.7	7.5	3.0	

通过对 7 家实验室对《水质 四乙基铅的测定 顶空/气相色谱-质谱法》中目标化合物检

测精密度进行汇总，5.00 µg/L 浓度标准样品的标准偏差为 0.087 µg/L~0.474 µg/L，相对标准偏差为 1.8%~8.7%。

附表 8 实际加标样品的精密度测试数据

实验室编号	水样类型	测定值 (µg/L)						平均值 $\bar{x}_i$ (µg/L)	标准偏差 $S_i$ (µg/L)	相对标准偏差 RSD(%) <sub>i</sub>	
		1	2	3	4	5	6				
1 北京	地表水	0.085	0.078	0.086	0.076	0.089	0.092	0.084	0.006	7.4	
		1.05	0.890	0.950	0.970	1.06	0.870	0.970	0.079	8.2	
	地下水	0.079	0.078	0.086	0.096	0.094	0.091	0.087	0.008	8.7	
		1.12	1.05	0.950	0.970	1.12	0.910	1.02	0.090	8.8	
	生活污水	0.086	0.091	0.086	0.095	0.096	0.099	0.092	0.005	5.9	
		1.05	1.02	1.11	0.980	0.960	0.890	1.00	0.076	7.6	
		5.05	4.98	4.95	4.87	5.11	5.03	5.00	0.084	1.7	
	工业废水	0.086	0.085	0.089	0.095	0.105	0.088	0.091	0.008	8.3	
		0.98	0.95	0.89	1.11	1.02	1.05	1.00	0.077	7.7	
		5.02	5.07	4.98	4.87	4.96	4.78	4.95	0.110	2.1	
	2 江苏	地表水	0.094	0.089	0.112	0.097	0.087	0.092	0.095	0.009	9.4
			1.03	0.932	0.914	1.10	1.04	0.912	0.988	0.079	8.0
地下水		0.091	0.095	0.093	0.093	0.088	0.093	0.092	0.002	2.6	
		0.982	1.06	1.03	1.13	0.948	0.956	1.02	0.070	6.9	
生活污水		0.083	0.092	0.093	0.114	0.092	0.094	0.095	0.010	10.8	
		0.969	0.988	0.893	0.974	0.928	0.935	0.948	0.036	3.7	
		4.85	4.78	4.67	5.11	5.05	4.86	4.89	0.165	3.4	
工业废水		0.110	0.092	0.087	0.094	0.104	0.087	0.096	0.009	9.8	
		0.966	1.12	1.03	1.08	0.958	1.01	1.03	0.064	6.2	
		4.92	5.03	5.21	4.82	4.79	4.92	4.95	0.154	3.1	
3 浙江		地表水	0.107	0.098	0.104	0.108	0.111	0.096	0.104	0.004	2.0
			1.09	1.08	1.13	1.01	1.01	1.15	1.08	0.080	3.7
	地下水	0.087	0.081	0.082	0.081	0.081	0.083	0.083	0.002	2.8	
		1.15	1.09	1.09	1.13	1.12	1.13	1.12	0.020	2.1	
	生活污水	0.098	0.097	0.093	0.091	0.089	0.091	0.093	0.003	3.5	
		1.10	1.10	0.990	0.970	0.670	1.03	0.98	0.160	16.4	
		4.95	5.21	5.32	4.79	4.93	4.97	5.03	0.180	3.6	
	工业废水	0.093	0.089	0.081	0.091	0.093	0.087	0.089	0.004	4.7	
		0.850	0.820	1.06	1.00	0.850	1.05	0.937	0.100	10.7	
		4.07	4.40	4.14	4.23	4.04	4.72	4.27	0.230	5.5	
	4 天津	地表水	0.104	0.100	0.096	0.096	0.088	0.092	0.096	0.006	5.9
			1.00	0.968	1.07	0.971	0.985	0.866	0.977	0.066	6.8
地下水		0.096	0.100	0.108	0.092	0.105	0.092	0.099	0.007	6.9	
		0.968	1.13	1.10	1.00	1.08	0.935	1.04	0.008	7.7	
生活污水		0.100	0.090	0.095	0.085	0.095	0.09	0.092	0.005	5.7	
		1.02	1.00	0.931	0.918	0.892	1.00	0.960	0.053	5.6	
		4.39	5.07	4.97	5.06	5.05	4.86	4.90	0.262	5.4	
工业废水		0.092	0.093	0.100	0.086	0.092	0.087	0.092	0.005	5.5	
		1.00	0.963	0.915	0.893	0.904	1.01	0.948	0.051	5.4	
		4.63	4.86	5.02	4.63	5.04	4.28	4.74	0.289	6.1	
5 广西		地表水	0.096	0.116	0.124	0.118	0.128	0.118	0.117	0.011	9.6
			1.22	1.10	1.09	1.11	1.21	1.18	1.15	0.060	5.2
	地下水	0.110	0.120	0.110	0.130	0.120	0.130	0.120	0.010	6.5	
		0.926	0.982	0.844	0.953	0.915	0.863	0.914	0.053	5.7	
	生活污水	0.100	0.098	0.084	0.099	0.114	0.088	0.097	0.011	10.8	
		1.00	1.01	0.900	1.07	1.09	1.08	1.02	0.074	7.2	
		5.06	5.10	5.21	5.07	5.33	5.05	5.14	0.110	2.2	
	工业废水	0.105	0.115	0.131	0.118	0.108	0.108	0.114	0.010	8.4	
		1.00	1.07	1.00	1.13	1.07	1.05	1.05	0.045	4.3	
		5.00	4.95	5.08	4.93	5.07	4.48	4.92	0.225	4.6	
	6 宁	地表水	0.083	0.106	0.086	0.103	0.111	0.113	0.100	0.013	12.9
			0.820	0.832	0.807	0.815	0.801	0.803	0.813	0.012	1.5
地下水	0.110	0.104	0.081	0.098	0.092	0.097	0.097	0.010	10.2		

波	生活污水	0.893	0.889	1.11	1.13	0.957	0.978	0.993	0.105	10.6
		0.094	0.089	0.083	0.089	0.096	0.086	0.089	0.005	5.2
		0.993	0.830	0.760	0.766	0.760	0.802	0.819	0.090	11.0
		4.03	4.03	4.10	4.17	4.06	4.40	4.13	0.139	3.4
	工业废水	0.106	0.085	0.082	0.080	0.083	0.082	0.086	0.010	11.2
		0.853	0.934	0.834	0.962	0.951	1.01	0.923	0.067	7.2
		3.93	4.00	4.24	3.98	4.12	4.08	4.06	0.112	2.8
		0.081	0.089	0.086	0.084	0.095	0.085	0.087	0.005	5.6
7 徐州	地表水	1.01	0.823	0.925	1.00	0.941	0.885	0.931	0.071	7.6
		0.093	0.092	0.082	0.091	0.077	0.080	0.086	0.007	8.1
	地下水	0.803	0.888	0.794	0.857	0.924	0.901	0.861	0.053	6.2
		0.098	0.095	0.094	0.093	0.104	0.091	0.096	0.005	4.8
	生活污水	0.767	0.880	0.867	0.859	0.749	0.848	0.829	0.056	6.7
		5.16	4.43	4.78	4.26	4.75	4.93	4.72	0.327	6.9
		0.085	0.074	0.075	0.082	0.083	0.080	0.080	0.005	5.8
	工业废水	0.849	0.754	0.796	0.770	0.725	0.665	0.760	0.062	8.2
		4.27	4.54	4.05	4.07	4.21	4.36	4.25	0.183	4.3

通过对7家实验室对《水质 四乙基铅的测定 顶空/气相色谱-质谱法》中目标化合物检测精密度进行汇总, 0.100 µg/L 和 1.00 µg/L 两个浓度地表水样品的标准偏差分别为 0.004 µg/L~0.013 µg/L 和 0.012 µg/L~0.080 µg/L, 相对标准偏差分别为 2.0%~12.9%和 1.5%~8.2%。

通过对7家实验室对《水质 四乙基铅的测定 顶空/气相色谱-质谱法》中目标化合物检测精密度进行汇总, 0.100 µg/L 和 1.00 µg/L 两个浓度地下水样品的标准偏差分别为 0.002 µg/L~0.010 µg/L 和 0.008 µg/L~0.105 µg/L, 相对标准偏差分别为 2.6%~10.2%和 2.1%~10.6%。

通过对7家实验室对《水质 四乙基铅的测定 顶空/气相色谱-质谱法》中目标化合物检测精密度进行汇总, 0.100 µg/L、1.00 µg/L 和 5.00 µg/L 三个浓度生活污水样品的标准偏差分别为 0.003 µg/L~0.011 µg/L、0.036 µg/L~0.160 µg/L 和 0.084 µg/L ~0.327µg/L, 相对标准偏差分别为 3.5%~10.8%、3.7%~16.4%和 1.7%~6.9%。

通过对7家实验室对《水质 四乙基铅的测定 顶空/气相色谱-质谱法》中目标化合物检测精密度进行汇总, 0.100 µg/L、1.00 µg/L 和 5.00 µg/L 三个浓度工业废水样品的标准偏差分别为 0.004 µg/L~0.010 µg/L、0.045 µg/L~0.100 µg/L 和 0.110 µg/L ~0.289µg/L, 相对标准偏差分别为 4.7%~11.2%、4.3%~10.7%和 2.1%~6.1%。

#### 1.4 方法准确度测试原始数据

下表为7家实验室对《水质 四乙基铅的测定 顶空/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9~附表12。

附表9 空白加标样品 (0.100 µg/L) 的准确度测试数据

实验室编号	1 北京		2 江苏		3 浙江		4 天津		5 广西		6 宁波		7 徐州		
	样品	加标样品													
测定值	1	-	0.095	-	0.091	-	0.100	-	0.095	-	0.100	-	0.104	-	0.094
	2	-	0.096	-	0.092	-	0.091	-	0.090	-	0.097	-	0.109	-	0.097
	3	-	0.086	-	0.084	-	0.097	-	0.100	-	0.102	-	0.117	-	0.092
	4	-	0.096	-	0.096	-	0.090	-	0.085	-	0.106	-	0.119	-	0.099
	5	-	0.085	-	0.089	-	0.095	-	0.105	-	0.093	-	0.118	-	0.091
	6	-	0.089	-	0.094	-	0.100	-	0.101	-	0.113	-	0.101	-	0.095
平均值 $\bar{x}_i$ $\bar{y}_i$ (µg/L)	-	0.091	-	0.091	-	0.096	-	0.096	-	0.102	-	0.111	-	0.095	
加标量 $\mu$ (µg/L)	0.100		0.100		0.100		0.100		0.100		0.100		0.100		

加标回收率 $P_{ii}$	91.0	91.0	96.0	96.0	102	111	95.0
-------------------	------	------	------	------	-----	-----	------

注：“-”表示未检出。

通过对7家实验室对《水质 四乙基铅的测定 顶空/气相色谱-质谱法》中目标化合物空白加标样品进行测定，浓度为0.100 μg/L的空白加标样实验室间加标回收率为91.0%~111%。

附表10 空白加标样品（1.00 μg/L）准确度测试数据

实验室编号	1 北京		2 江苏		3 浙江		4 天津		5 广西		6 宁波		7 徐州		
	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	
测定值	1	-	1.05	-	1.08	-	0.96	-	0.931	-	1.00	-	0.873	-	0.996
	2	-	1.02	-	0.943	-	0.93	-	0.930	-	1.09	-	0.948	-	0.986
	3	-	0.95	-	0.937	-	1.00	-	0.958	-	1.17	-	0.817	-	0.940
	4	-	0.98	-	0.911	-	0.91	-	0.956	-	1.10	-	1.01	-	0.969
	5	-	0.98	-	0.963	-	1.03	-	0.944	-	1.22	-	0.852	-	1.090
	6	-	1.10	-	0.896	-	0.99	-	1.01	-	1.23	-	0.836	-	0.922
平均值 $\bar{x}_i$ $\bar{y}_i$ (μg/L)	-	1.01	-	0.955	-	0.970	-	0.955	-	1.14	-	0.889	-	0.984	
加标量 $\mu$ (μg/L)	1.00		1.00		1.00		1.00		1.00		1.00		1.00		
加标回收率 $P_{ii}$	101		95.5		97.0		95.5		114		88.9		98.4		

注：“-”表示未检出。

通过对7家实验室对《水质 四乙基铅的测定 顶空/气相色谱-质谱法》中目标化合物空白加标样品进行测定，浓度为1.00 μg/L的空白加标样实验室间加标回收率为88.9%~114%。

附表11 空白加标样品（5.00 μg/L）准确度测试数据

实验室编号	1 北京		2 江苏		3 浙江		4 天津		5 广西		6 宁波		7 徐州		
	样品	加标样品													
测定值	1	-	4.95	-	4.82	-	4.93	-	4.95	-	5.00	-	5.09	-	5.05
	2	-	4.87	-	4.87	-	5.14	-	5.10	-	5.60	-	4.48	-	5.00
	3	-	5.05	-	4.97	-	5.16	-	5.30	-	5.37	-	4.57	-	4.91
	4	-	4.79	-	4.91	-	5.15	-	5.08	-	5.04	-	4.73	-	4.97
	5	-	5.20	-	4.86	-	5.03	-	4.96	-	5.41	-	4.49	-	5.02
	6	-	4.75	-	5.06	-	5.32	-	4.99	-	6.30	-	5.36	-	4.83
平均值 $\bar{x}_i$ $\bar{y}_i$ (μg/L)	-	4.94	-	4.92	-	5.12	-	5.06	-	5.45	-	4.79	-	4.96	
加标量 $\mu$ (μg/L)	5.00		5.00		5.00		5.00		5.00		5.00		5.00		
加标回收率 $P_{ii}$	98.8		98.4		102		101		109		95.8		99.2		

注：“-”表示未检出。

通过对7家实验室对《水质 四乙基铅的测定 顶空/气相色谱-质谱法》中目标化合物空白加标样品进行测定，浓度为5.00 μg/L的空白加标样实验室间加标回收率为95.8%~109%。

附表12 实际样品加标的准确度测试数据

实验室编号	水样类型	测定值 (μg/L)						平均值 $\bar{x}_i$ (μg/L)	加标浓度 (μg/L)	加标回收率 $P_i$ (%)
		1	2	3	4	5	6			
1 北京	地表水	-	-	-	-	-	-	/	/	/
		0.085	0.078	0.086	0.076	0.089	0.092	0.084	0.100	84.0
		1.05	0.890	0.950	0.970	1.06	0.870	0.970	1.00	97.0

	地下水	-	-	-	-	-	-	/	/	/
		0.079	0.078	0.086	0.096	0.094	0.091	0.087	0.100	87.0
		1.12	1.05	0.950	0.970	1.12	0.910	1.02	1.00	102
	生活污水	-	-	-	-	-	-	/	/	/
		0.086	0.091	0.086	0.095	0.096	0.099	0.092	0.100	92.0
		1.05	1.02	1.11	0.980	0.960	0.890	1.00	1.00	100
	工业废水	5.05	4.98	4.95	4.87	5.11	5.03	5.00	5.00	100
		-	-	-	-	-	-	/	/	/
		0.086	0.085	0.089	0.095	0.105	0.088	0.091	0.100	91.0
	0.98	0.95	0.89	1.11	1.02	1.05	1.00	1.00	100	
	5.02	5.07	4.98	4.87	4.96	4.78	4.95	5.00	99.0	
	-	-	-	-	-	-	/	/	/	
2 江苏	地表水	0.094	0.089	0.112	0.097	0.087	0.092	0.095	0.100	95.0
		1.03	0.932	0.914	1.10	1.04	0.912	0.988	1.00	98.8
		-	-	-	-	-	-	/	/	/
	地下水	0.091	0.095	0.093	0.093	0.088	0.093	0.092	0.100	92.0
		0.982	1.06	1.03	1.13	0.948	0.956	1.02	1.00	102
	生活污水	-	-	-	-	-	-	/	/	/
		0.083	0.092	0.093	0.114	0.092	0.094	0.095	0.100	95.0
		0.969	0.988	0.893	0.974	0.928	0.935	0.948	1.00	94.8
	工业废水	4.85	4.78	4.67	5.11	5.05	4.86	4.89	5.00	97.7
		-	-	-	-	-	-	/	/	/
		0.110	0.092	0.087	0.094	0.104	0.087	0.096	0.100	96.0
		0.966	1.12	1.03	1.08	0.958	1.01	1.03	1.00	103
4.92		5.03	5.21	4.82	4.79	4.92	4.95	5.00	99.0	
-		-	-	-	-	-	/	/	/	
3 浙江	地表水	0.107	0.098	0.104	0.108	0.111	0.096	0.104	0.100	104
		1.09	1.08	1.13	1.01	1.01	1.15	1.08	1.00	108
		-	-	-	-	-	-	/	/	/
	地下水	0.087	0.081	0.082	0.081	0.081	0.083	0.083	0.100	83.0
		1.15	1.09	1.09	1.13	1.12	1.13	1.12	1.00	112
	生活污水	-	-	-	-	-	-	/	/	/
		0.098	0.097	0.093	0.091	0.089	0.091	0.093	0.100	93.1
		1.10	1.10	0.990	0.970	0.670	1.03	0.98	1.00	98.0
	工业废水	4.95	5.21	5.32	4.79	4.93	4.97	5.03	5.00	101
		-	-	-	-	-	-	/	/	/
		0.093	0.089	0.081	0.091	0.093	0.087	0.089	0.100	89.0
		0.850	0.820	1.06	1.00	0.850	1.05	0.937	1.00	93.7
4.07		4.40	4.14	4.23	4.04	4.72	4.27	5.00	85.4	
-		-	-	-	-	-	/	/	/	
4 天津	地表水	0.104	0.100	0.096	0.096	0.088	0.092	0.096	0.100	96.0
		1.00	0.968	1.07	0.971	0.985	0.866	0.977	1.00	97.7
		-	-	-	-	-	-	/	/	/
	地下水	0.096	0.100	0.108	0.092	0.105	0.092	0.099	0.100	99.0
		0.968	1.13	1.10	1.00	1.08	0.935	1.04	1.00	104
	生活污水	-	-	-	-	-	-	/	/	/
		0.100	0.090	0.095	0.085	0.095	0.09	0.092	0.100	92.0
		1.02	1.00	0.931	0.918	0.892	1.00	0.960	1.00	96.0
	工业废水	4.39	5.07	4.97	5.06	5.05	4.86	4.90	5.00	98.0
		-	-	-	-	-	-	/	/	/
		0.092	0.093	0.100	0.086	0.092	0.087	0.092	0.100	92.0
		1.00	0.963	0.915	0.893	0.904	1.01	0.948	1.00	94.8
4.63		4.86	5.02	4.63	5.04	4.28	4.74	5.00	94.8	
-		-	-	-	-	-	/	/	/	
5 广西	地表水	0.096	0.116	0.124	0.118	0.128	0.118	0.117	0.100	117
		1.22	1.10	1.09	1.11	1.21	1.18	1.15	1.00	115
		-	-	-	-	-	-	/	/	/
	地下水	0.110	0.120	0.110	0.130	0.120	0.130	0.120	0.100	120
		0.926	0.982	0.844	0.953	0.915	0.863	0.914	1.00	91.4
	生活污水	-	-	-	-	-	-	/	/	/
		0.100	0.098	0.084	0.099	0.114	0.088	0.097	0.100	97.0
		1.00	1.01	0.900	1.07	1.09	1.08	1.02	1.00	102
	工业	5.06	5.10	5.21	5.07	5.33	5.05	5.14	5.00	103
		-	-	-	-	-	-	/	/	/



附表 13 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 江苏	3 浙江	4 天津	5 广西	6 宁波	7 徐州
平均值 $\bar{x}_i$ ( $\mu\text{g/L}$ )	0.043	0.046	0.049	0.043	0.060	0.052	0.045
标准偏差 $S_i$ ( $\mu\text{g/L}$ )	0.003	0.004	0.003	0.005	0.003	0.002	0.002
$t$ 值	3.143	3.143	3.143	3.143	3.14	3.143	3.143
方法检出限 ( $\mu\text{g/L}$ )	0.01	0.01	0.01	0.02	0.01	0.01	0.01
测定下限 ( $\mu\text{g/L}$ )	0.04	0.04	0.04	0.08	0.04	0.04	0.04

结论: 通过对 7 家实验室对《水质四乙基铅的测定顶空/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  $0.01 \mu\text{g/L} \sim 0.02 \mu\text{g/L}$ , 测定下限为  $0.04 \mu\text{g/L} \sim 0.08 \mu\text{g/L}$ , 测定下限小于  $0.1 \mu\text{g/L}$ , 方法检出限满足地表水环境质量标准对四乙基铅的限值要求。

## 2.2 方法精密度数据汇总

对 7 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 18:

附表 14 实验室间空白加标精密度验证数据汇总表

单位:  $\mu\text{g/L}$ 

实验室号	浓度 1 ( $0.100 \mu\text{g/L}$ )			浓度 2 ( $1.00 \mu\text{g/L}$ )			浓度 3 ( $5.00 \mu\text{g/L}$ )		
	$\bar{x}_i$	$S_i$	$RSD_i$ (%)	$\bar{x}_i$	$S_i$	$RSD_i$ (%)	$\bar{x}_i$	$S_i$	$RSD_i$ (%)
1	0.091	0.005	5.6	1.01	0.055	5.4	4.94	0.169	3.4
2	0.091	0.004	4.6	0.955	0.066	6.9	4.92	0.087	1.8
3	0.096	0.004	4.5	0.970	0.045	4.6	5.12	0.132	2.6
4	0.096	0.007	7.8	0.955	0.030	3.1	5.06	0.132	2.6
5	0.102	0.007	6.8	1.14	0.088	7.8	5.45	0.474	8.7
6	0.111	0.008	6.9	0.889	0.074	8.3	4.79	0.361	7.5
7	0.094	0.006	6.4	0.953	0.047	4.9	4.90	0.146	3.0
平均值 $\bar{x}$	0.097			0.982			5.03		
标准偏差 $S'$	0.007			0.078			0.216		
相对标准偏差 $RSD'$ (%)	7.3			8.0			4.3		
重复性限 $r$	0.02			0.17			0.71		
再现性限 $R$	0.03			0.27			0.89		

通过对 7 家实验室对《水质四乙基铅的测定顶空/气相色谱-质谱法》中目标化合物  $0.100 \mu\text{g/L}$ 、 $1.00 \mu\text{g/L}$ 、 $5.00 \mu\text{g/L}$  三个浓度样品进行空白加标后测定方法精密度, 实验室内相对标准偏差分别为:  $4.5\% \sim 7.8\%$ 、 $3.1\% \sim 8.3\%$ 、 $1.8\% \sim 8.7\%$ 。实验室间相对标准偏差分别为  $7.3\%$ 、 $8.0\%$ 、 $4.3\%$ ; 重复性限分别为  $0.02 \mu\text{g/L}$ 、 $0.17 \mu\text{g/L}$ 、 $0.71 \mu\text{g/L}$ ; 再现性限分别为  $0.03 \mu\text{g/L}$ 、 $0.27 \mu\text{g/L}$ 、 $0.89 \mu\text{g/L}$ 。

附表 15 实验室间地表水加标精密度验证数据汇总表

单位:  $\mu\text{g/L}$ 

实验室号	浓度 1 ( $0.100 \mu\text{g/L}$ )			浓度 2 ( $1.00 \mu\text{g/L}$ )		
	$\bar{x}_i$	$S_i$	$RSD_i$ (%)	$\bar{x}_i$	$S_i$	$RSD_i$ (%)
1	0.084	0.006	7.4	0.970	0.079	8.2
2	0.095	0.009	9.4	0.988	0.079	8.0
3	0.104	0.004	2.0	1.08	0.080	3.7
4	0.096	0.006	5.9	0.977	0.066	6.8
5	0.117	0.011	9.6	1.15	0.060	5.2
6	0.100	0.013	12.9	0.813	0.012	1.5
7	0.087	0.005	5.6	0.931	0.071	7.6

平均值 $\bar{x}$	0.098	0.987
标准偏差 $S'$	0.011	0.107
相对标准偏差 $RSD'$ (%)	11.3	10.9
重复性限 $r$	0.02	0.19
再现性限 $R$	0.04	0.35

通过对 7 家实验室对《水质四乙基铅的测定顶空/气相色谱-质谱法》中目标化合物 0.100  $\mu\text{g/L}$  和 1.00  $\mu\text{g/L}$  两个浓度的地表水加标样品进行方法精密度测定，实验室内相对标准偏差分别为：2.0%~12.9%和 1.5%~8.2%。实验室间相对标准偏差分别为 11.3%和 10.9%；重复性限分别为 0.02  $\mu\text{g/L}$  和 0.19  $\mu\text{g/L}$ ；再现性限分别为 0.04  $\mu\text{g/L}$  和 0.35  $\mu\text{g/L}$ 。

附表 16 实验室间地下水加标精密度验证数据汇总表 单位： $\mu\text{g/L}$

实验室号	浓度 1 (0.100 $\mu\text{g/L}$ )			浓度 2 (1.00 $\mu\text{g/L}$ )		
	$\bar{x}_i$	$S_i$	$RSD_i$ (%)	$\bar{x}_i$	$S_i$	$RSD_i$ (%)
1	0.087	0.008	8.7	1.02	0.090	8.8
2	0.092	0.002	2.6	1.02	0.070	6.9
3	0.083	0.002	2.8	1.12	0.020	2.1
4	0.099	0.007	6.9	1.04	0.008	7.7
5	0.120	0.010	6.5	0.914	0.053	5.7
6	0.097	0.010	10.2	0.993	0.105	10.6
7	0.086	0.007	8.1	0.861	0.053	6.2
平均值 $\bar{x}$	0.095			0.995		
标准偏差 $S'$	0.013			0.085		
相对标准偏差 $RSD'$ (%)	13.2			8.5		
重复性限 $r$	0.02			0.18		
再现性限 $R$	0.04			0.29		

通过对 7 家实验室对《水质四乙基铅的测定顶空/气相色谱-质谱法》中目标化合物 0.100  $\mu\text{g/L}$  和 1.00  $\mu\text{g/L}$  两个浓度的地下水加标样品进行方法精密度测定，实验室内相对标准偏差分别为：2.6%~10.2%和 2.1%~10.6%。实验室间相对标准偏差分别为 13.2%和 8.5%；重复性限分别为 0.02  $\mu\text{g/L}$  和 0.18  $\mu\text{g/L}$ ；再现性限分别为 0.04  $\mu\text{g/L}$  和 0.29  $\mu\text{g/L}$ 。

附表 17 实验室间生活污水加标精密度验证数据汇总表 单位： $\mu\text{g/L}$

实验室号	浓度 1 (0.100 $\mu\text{g/L}$ )			浓度 2 (1.00 $\mu\text{g/L}$ )			浓度 3 (5.00 $\mu\text{g/L}$ )		
	$\bar{x}_i$	$S_i$	$RSD_i$ (%)	$\bar{x}_i$	$S_i$	$RSD_i$ (%)	$\bar{x}_i$	$S_i$	$RSD_i$ (%)
1	0.092	0.005	5.9	1.00	0.076	7.6	5.00	0.084	1.7
2	0.095	0.010	10.8	0.948	0.036	3.7	4.89	0.165	3.4
3	0.093	0.003	3.5	0.98	0.160	16.4	5.03	0.180	3.6
4	0.092	0.005	5.7	0.960	0.053	5.6	4.90	0.262	5.4
5	0.097	0.011	10.8	1.02	0.074	7.2	5.14	0.110	2.2
6	0.089	0.005	5.2	0.819	0.090	11.0	4.13	0.139	3.4
7	0.096	0.005	4.8	0.829	0.056	6.7	4.72	0.327	6.9
平均值 $\bar{x}$	0.093			0.937			4.83		
标准偏差 $S'$	0.003			0.081			0.336		
相对标准偏差 $RSD'$ (%)	3.0			8.6			6.9		
重复性限 $r$	0.02			0.24			0.55		
再现性限 $R$	0.02			0.32			1.1		

通过对 7 家实验室对《水质四乙基铅的测定顶空/气相色谱-质谱法》中目标化合物 0.100  $\mu\text{g/L}$ 、1.00  $\mu\text{g/L}$ 、5.00  $\mu\text{g/L}$  三个浓度生活污水加标样品进行方法精密度测定，实验室内相对标准偏差分别为：3.5%~10.8%、3.7%~16.4%、1.7%~6.9%。实验室间相对标准偏差分别为 3.0%、8.6%、6.9%；重复性限分别为 0.02  $\mu\text{g/L}$ 、0.24  $\mu\text{g/L}$ 、0.55  $\mu\text{g/L}$ ；再现性限分别为 0.02 $\mu\text{g/L}$ 、0.32  $\mu\text{g/L}$ 、1.1  $\mu\text{g/L}$ 。

附表 18 实验室间工业废水加标精密度验证数据汇总表 单位： $\mu\text{g/L}$

实验室号	浓度 1 (0.100 $\mu\text{g/L}$ )			浓度 2 (1.00 $\mu\text{g/L}$ )			浓度 3 (5.00 $\mu\text{g/L}$ )		
	$\bar{x}_i$	$S_i$	$RSD_i$ (%)	$\bar{x}_i$	$S_i$	$RSD_i$ (%)	$\bar{x}_i$	$S_i$	$RSD_i$ (%)
1	0.091	0.008	8.3	1.00	0.077	7.7	4.95	0.110	2.1
2	0.096	0.009	9.8	1.03	0.064	6.2	4.95	0.154	3.1
3	0.089	0.004	4.7	0.937	0.100	10.7	4.27	0.230	5.5
4	0.092	0.005	5.5	0.948	0.051	5.4	4.74	0.289	6.1
5	0.114	0.010	8.4	1.05	0.045	4.3	4.92	0.225	4.6
6	0.086	0.010	11.2	0.923	0.067	7.2	4.06	0.112	2.8
7	0.080	0.005	5.8	0.760	0.062	8.2	4.25	0.183	4.3
平均值 $\bar{x}$	0.093			0.95			4.59		
标准偏差 $S'$	0.011			0.097			0.385		
相对标准偏差 $RSD'$ (%)	11.6			10.2			8.4		
重复性限 $r$	0.02			0.19			0.55		
再现性限 $R$	0.04			0.32			1.2		

通过对 7 家实验室对《水质四乙基铅的测定顶空/气相色谱-质谱法》中目标化合物 0.100  $\mu\text{g/L}$ 、1.00  $\mu\text{g/L}$ 、5.00  $\mu\text{g/L}$  三个浓度工业废水加标样品进行方法精密度测定，实验室内相对标准偏差分别为：4.7%~11.2%、4.3%~10.7%、2.1%~6.1%。实验室间相对标准偏差分别为 11.6%、10.2%、8.4%；重复性限分别为 0.02  $\mu\text{g/L}$ 、0.19  $\mu\text{g/L}$ 、0.55 $\mu\text{g/L}$ ；再现性限分别为 0.04  $\mu\text{g/L}$ 、0.32 $\mu\text{g/L}$ 、1.2  $\mu\text{g/L}$ 。

### 2.3 方法准确度数据汇总

对 7 家实验室方法验证结果中准确度的统计，其结果如下附表 19~附表 20：

附表 19 实验室间空白加标样品方法准确度验证数据汇总表

实验室编号	浓度 1 (0.100 $\mu\text{g/L}$ )	浓度 2 (1.00 $\mu\text{g/L}$ )	浓度 3 (5.00 $\mu\text{g/L}$ )
	$P_i$ (%)	$P_i$ (%)	$P_i$ (%)
1 北京	91.0	101	98.8
2 江苏	91.0	95.5	98.4
3 浙江	96.0	97.0	102
4 天津	96.0	95.5	101
5 广西	102	114	109
6 宁波	111	88.9	95.8
7 徐州	95.0	98.4	99.2
加标回收率均值 $\bar{P}$ (%)	97.4	98.6	101
加标回收率标准偏差 $S_p$ (%)	7.0	7.7	4.2

通过对 7 家实验室对《水质四乙基铅的测定顶空/气相色谱-质谱法》中目标化合物 0.100  $\mu\text{g/L}$ 、1.00  $\mu\text{g/L}$ 、5.00  $\mu\text{g/L}$  三个浓度空白加标样品进行方法准确度测定，实验室间加标回收率范围分别为 91.0%~111%，88.9%~114%，95.8%~109%；加标回收率最终值分别为：97.4% $\pm$ 14%，98.6% $\pm$ 15%，101 $\pm$ 8.4%。

附表 20 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 $P_i(\%)$		地下水加标回收率 $P_i(\%)$		生活污水加标回收率 $P_i(\%)$			工业废水加标回收率 $P_i(\%)$		
	最终加标浓度 ( $\mu\text{g/L}$ )									
	0.100	1.00	0.100	1.00	0.100	1.00	5.00	0.100	1.00	5.00
1 北京	84.0	97.0	87.0	102	92.0	100	100	91.0	100	99.0
2 江苏	95.0	98.8	92.0	102	95.0	94.8	97.7	96.0	103	99.0
3 浙江	104	108	83.0	112	93.1	98.0	101	89.0	93.7	85.4
4 天津	96.0	97.7	99.0	100	92.0	96.0	98.0	92.0	94.8	94.8
5 广西	117	115	120	91.4	97.0	102	103	114	105	98.4
6 宁波	100	81.3	96.9	99.3	89.5	81.9	82.6	86.2	92.3	81.2
7 徐州	87.0	93.1	86.0	86.1	95.8	82.9	94.3	80.0	76.0	85.0
加标回收率均值 $\bar{P}$ (%)	97.6	98.7	94.8	99.0	93.5	93.7	96.7	92.6	95.0	91.8
加标回收率相对偏差 $S_P$ (%)	11	11	13	8.4	2.8	8.6	7.0	12	10	8.4

通过对 7 家实验室对《水质四乙基铅的测定顶空/气相色谱-质谱法》中目标化合物 0.100  $\mu\text{g/L}$  和 1.00  $\mu\text{g/L}$  两个浓度地表水加标样品进行方法准确度测定, 平均加标回收率范围分别为 84.0%~117%和 81.3%~115%, 加标回收率最终值分别为 97.6%±22%和 98.7%±22%。

通过对 7 家实验室对《水质四乙基铅的测定顶空/气相色谱-质谱法》中目标化合物 0.100  $\mu\text{g/L}$  和 1.00  $\mu\text{g/L}$  两个浓度地下水加标样品进行方法准确度测定, 平均加标回收率范围分别为 83.0%~120%和 86.1%~112%, 加标回收率最终值分别为 94.8%±26%和 99.0%±8.4%。

通过对 7 家实验室对《水质四乙基铅的测定顶空/气相色谱-质谱法》中目标化合物 0.100  $\mu\text{g/L}$ 、1.00  $\mu\text{g/L}$  和 5.00  $\mu\text{g/L}$  三个浓度生活污水加标样品进行方法准确度测定, 平均加标回收率范围分别为 89.5%~97.0%、81.9%~102%和 82.6%~103%, 加标回收率最终值分别为 93.5%±5.6%、93.7%±17%、96.7%±14%。

通过对 7 家实验室对《水质四乙基铅的测定顶空/气相色谱-质谱法》中目标化合物 0.100  $\mu\text{g/L}$ 、1.00  $\mu\text{g/L}$  和 5.00  $\mu\text{g/L}$  三个浓度共工业废水加标样品进行方法准确度测定, 平均加标回收率范围分别为 80.0%~114%、76.0%~105%和 81.2%~99.0%, 加标回收率最终值分别为 92.6%±24%、95.0%±20%、91.8%±17%。

### 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。

7 家实验室验证结果表明:

(1) 检出限及测定下限: 《水质四乙基铅的测定顶空/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 0.01  $\mu\text{g/L}$ ~0.02  $\mu\text{g/L}$ , 测定下限为 0.04  $\mu\text{g/L}$ ~0.08  $\mu\text{g/L}$ , 测定下限小于 0.1  $\mu\text{g/L}$ , 方法检出限满足地表水环境质量标准对四乙基铅的限值要求。

(2) 7 家实验室分别对不同浓度空白加标样品 (0.100  $\mu\text{g/L}$ 、1.00  $\mu\text{g/L}$ 、5.00  $\mu\text{g/L}$ ) 进行精密度测定, 实验室内相对标准偏差分别为: 4.5%~7.8%、3.1%~8.3%、1.8%~8.7%。实验室间相对标准偏差分别为 7.3%、8.0%、4.3%; 重复性限分别为 0.02  $\mu\text{g/L}$ 、0.17  $\mu\text{g/L}$ 、0.71

µg/L；再现性限分别为 0.03 µg/L、0.27 µg/L、0.89 µg/L。

7 家实验室分别对不同浓度地表水加标样品（0.100 µg/L 和 1.00 µg/L）进行精密度测定，实验室内相对标准偏差分别为：2.0%~12.9%和 1.5%~8.2%。实验室间相对标准偏差分别为 11.3%和 10.9%；重复性限分别为 0.02 µg/L 和 0.19 µg/L；再现性限分别为 0.04 µg/L 和 0.35 µg/L。

7 家实验室分别对不同浓度地下水加标样品（0.100 µg/L 和 1.00 µg/L）进行精密度测定，实验室内相对标准偏差分别为：2.6%~10.2%和 2.1%~10.6%。实验室间相对标准偏差分别为 13.2%和 8.5%；重复性限分别为 0.02 µg/L 和 0.18 µg/L；再现性限分别为 0.04 µg/L 和 0.29 µg/L。

7 家实验室分别对不同浓度生活污水加标样品（0.100 µg/L、1.00 µg/L、5.00 µg/L）进行精密度测定，实验室内相对标准偏差分别为：3.5%~10.8%、3.7%~16.4%、1.7%~6.9%。实验室间相对标准偏差分别为 3.0%、8.6%、6.9%；重复性限分别为 0.02 µg/L、0.24 µg/L、0.55 µg/L；再现性限分别为 0.02µg/L、0.32 µg/L、1.1 µg/L。

7 家实验室分别对不同浓度工业废水加标样品（0.100 µg/L、1.00 µg/L、5.00 µg/L）进行精密度测定，实验室内相对标准偏差分别为：4.7%~11.2%、4.3%~10.7%、2.1%~6.1%。实验室间相对标准偏差分别为 11.6%、10.2%、8.4%；重复性限分别为 0.02 µg/L、0.19 µg/L、0.55µg/L；再现性限分别为 0.04 µg/L、0.32µg/L、1.2 µg/L。

方法具有良好的重现性及再现性。

(3) 7 家实验室分别对不同浓度空白加标样品（0.100 µg/L、1.00 µg/L、5.00 µg/L）进行准确度测定，实验室间加标回收率范围分别为：91.0%~111%，88.9%~114%，95.8%~109%；加标回收率最终值分别为：97.4%±14%，98.6%±15%，101±8.4%。

7 家实验室分别对不同浓度地表水加标样品（0.100 µg/L 和 1.00 µg/L）进行准确度测定，平均加标回收率范围分别为 84.0%~117%和 81.3%~115%，加标回收率最终值分别为 97.6%±22%和 98.7%±22%。

7 家实验室分别对不同浓度地下水加标样品（0.100 µg/L 和 1.00 µg/L）进行准确度测定，平均加标回收率范围分别为 83.0%~120%和 86.1%~112%，加标回收率最终值分别为 94.8%±26%和 99.0%±8.4%。

7 家实验室分别对不同浓度生活污水加标样品（0.100 µg/L、1.00 µg/L、5.00 µg/L）进行准确度测定，平均加标回收率范围分别为 89.5%~97.0%、81.9%~102%和 82.6%~103%，加标回收率最终值分别为 93.5%±5.6%、93.7%±17%、96.7%±14%。

7 家实验室分别对不同浓度工业废水加标样品（0.100 µg/L、1.00 µg/L、5.00 µg/L）进行准确度测定，平均加标回收率范围分别为 80.0%~114%、76.0%~105%和 81.2%~99.0%，加标回收率最终值分别为 92.6%±24%、95.0%±20%、91.8%±17%。

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。