

《土壤 甲基叔丁基醚的测定 吹扫捕集/气相色谱-
质谱法（征求意见稿）》
编制说明

《土壤 甲基叔丁基醚的测定 气相色谱-质谱法》

标准编制组

二〇二三年六月

目 录

1 工作概况	2
1.1 任务来源.....	2
1.2 工作过程.....	2
1.3 主要起草人及所做的工作.....	3
1.4 目标物性质及危害.....	3
2 与相关标准的关系分析	5
2.1 国外相关管控要求.....	5
2.2 国内相关管控要求.....	5
2.3 国外相关标准方法.....	5
2.4 国内相关标准方法.....	6
3 采用国际标准的程度及水平说明	6
4 标准制订的基本原则和技术路线	7
4.1 标准制订的基本原则.....	7
4.2 标准制订的技术路线.....	7
5 标准主要条文或技术内容的依据	8
5.1 标准的适用范围.....	8
5.2 标准的方法原理.....	8
6 主要试验、验证及试行结果	8
6.1 内标及替代物确定依据.....	8
6.2 试剂和材料.....	9
6.3 仪器和设备.....	10
6.4 样品.....	10
6.5 样品的前处理.....	11
6.6 分析步骤.....	14
6.7 标准曲线及谱图.....	15
6.8 结果计算与表示.....	17
6.9 实验室内检出限及测定下限.....	18
6.10 实验室内精密度与正确度.....	19
6.11 质量保证和质量控制.....	21
7 方法验证	22
7.1 方法验证方案.....	22
7.2 方法验证过程.....	24
7.3 方法验证结论.....	24
8 贯彻措施及预期效果	25
8.1 贯彻措施.....	25
8.2 预期效果.....	25
9 其他应说明的事项	26
附件：方法验证报告.....	27

《土壤 甲基叔丁基醚的测定 吹扫捕集/气相色谱-质谱法(征求意见稿)》编制说明

1 工作概况

1.1 任务来源

依托国家重点研发计划重点专项《场地土壤现场监测应用示范与监测标准体系构建》(2019YFC1804705)项目,标准编制组承担了子课题《场地土壤污染成因与治理技术》所属项目《场地污染物现场快速筛查和检测技术与设备》的研究。重庆市生态环境监测中心按照《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)、《国家生态环境标准制修订工作规则》(国环规法规(2020)4号)及《环境监测分析方法标准制订技术导则》(HJ 168—2020)等相关要求,以国内外文献调研为基础开展《土壤 甲基叔丁基醚的测定 吹扫捕集/气相色谱-质谱法》的监测技术研究工作。标准制订过程中依据以下基本原则开展工作:方法的检出限和测定范围满足相关工作需求;方法准确可靠,满足各项方法特性指标的要求;方法具有普遍适用性,易于推广使用。

2022年6月向中国环境科学学会申报了《土壤 甲基叔丁基醚的测定 吹扫捕集/气相色谱-质谱法》团体标准,2022年12月根据《中国环境科学学会标准管理办法》的有关规定,该标准通过了形式审查、专家论证等程序,列入2023年中国环境科学学会第一批团体标准立项项目。根据《关于开展中国环境科学学会团体标准申报工作的通知》的相关要求,重庆市生态环境监测中心牵头起草本标准。

1.2 工作过程

标准编制组按照《国家生态环境标准制修订工作规则》的相关规定,根据标准制修订项目计划的要求,收集国内、外关于土壤中甲基叔丁基醚的相关标准和文献资料,调查污染情况、研究现状、相关分析方法及其存在的问题,对现有各种方法和监测工作需求开展广泛而深入的研究,对比筛选后初步提出工作方案和标准研究技术路线,采购相关实验试剂、标准样品和实验材料。

本标准参照我国已发布的关于测定土壤中挥发性有机物的方法标准,结合甲基叔丁基醚化合物的特点以及吹扫捕集/气相色谱-质谱法的检测范围,从中优选出适合该标准方法的替代物和内标物,并适应我国现有监测能力;同时完成本标准样品采集、运输保存、样品分析、结果计算等方法验证工作,给出该方法的准确度、检出限和测定下限等技术特性指标及质量控制内容,并进行六家实验室方法验证。

(1) 开展现场及实验室内条件试验并编制标准文本初稿

标准编制组结合工作方案和标准技术路线,进行现场采样条件摸索,同步开展实验室内条件实验,找出重大疑难问题,编制《土壤 甲基叔丁基醚的测定 吹扫捕集/气相色谱-质谱法》标准

文本初稿和开题论证报告。

(2) 编制验证方案、标准文本征求意见稿和编制说明

标准编制组结合开题论证会专家意见，筛选土壤类型，补充相关实验，进行六家验证，编制《土壤 甲基叔丁基醚的测定 吹扫捕集/气相色谱-质谱法》标准文本征求意见稿和编制说明。

2022 年 5 月至 2022 年 7 月完成立项、开题论证。

2022 年 8 月至 2022 年 10 月完成实验条件研究（包括实验室内检出限、准确度测试）。

2022 年 11 月至 2023 年 1 月完成方法验证和验证数据统计。

2023 年 2 月至 2023 年 4 月完成标准文本（征求意见稿）和编制说明的编写。

2023 年 6 月，中国环境科学学会组织召开征求意见稿技术审查会，专家组听取了标准编制组所作的标准文本和编制说明的内容介绍，经质询、讨论，一致通过该标准征求意见稿的技术审查，建议修改完善后，提请公开征求意见。

1.3 主要起草人及所做的工作

重庆市生态环境监测中心承担主要的研究工作和文字编写工作。

中国环境监测总站承担协调管理工作。

中国科学院大连化学物理研究承担部分研究工作。

1.4 目标物性质及危害

甲基叔丁基醚，英文名：**methyl tert-butyl ether**，缩写 **MTBE**，是一种无色、易燃、带有特殊醚样气味的流动液体，化学式为 $C_5H_{12}O$ ，分子量为 88.15，相对密度为 0.7405、沸点为 55.2 °C，溶于乙醇、乙醚。由异丁烯和甲醇在离子交换树脂催化下反应而得，是一种高辛烷值汽油添加剂。能与汽油很好地互相混溶，是生产无铅、高辛烷值、含氧汽油的理想调合组份，常被用作汽油添加剂，以改善汽油的冷起动特性、加速性能及辛烷值分布，已经在世界范围内普遍使用。它不仅有效提高汽油的辛烷值，而且还能改善汽车行驶性能，降低 CO 和碳氢化合物及其它有害物质的排放，并降低汽油生产成本。通常沸点等于或低于 250 °C 的化学物质属于挥发性有机物，故甲基叔丁基醚属于挥发性有机物，具有挥发性有机物的理化性质。

在污染场地的调查中，挥发性有机化合物(VOCs)是土壤和地下水中最常见的污染物之一。特别是，与燃料/石油使用有关的 VOCs 对环境的污染在世界上很普遍。自 20 世纪 70 年代以来，燃料含氧物被添加到汽油中，主要是作为辛烷值增强剂，提高燃烧效率，减少铅化合物或一氧化碳等有毒空气排放。自 20 世纪 80 年代以来甲基叔丁基醚（MTBE）成为世界上最常用的含氧剂和生产量最大的有机化学品之一，它由异丁烯和甲醇等化学反应制成的汽油含氧添加剂，一直用作无铅汽油的添加剂，添加量在 12-14%（V/V）之间，能有效增加汽油中氧含量的物质，以实现更有效的燃烧。MTBE 也是一种重要的化工原料，通过裂解制备的高纯度异丁烯广泛用于生产丁基橡胶、甲基丙烯酸甲酯、聚异丁烯、特戊酸、叔丁胺以及酚类抗氧化剂等。此外，MTBE 还是一种高效快速的胆固醇结石溶解剂，能有效溶解胆固醇含量为 40%~90%的结石。

美国在 1979 年从汽油中去除铅时，MTBE 被用作提高辛烷值的替代品。当联邦法律要求增加汽油的含氧量以减少空气污染时，MTBE 是最受欢迎的含氧化合物。美国 MTBE 的产量非常大

(1995年 MTBE 的产量估计为 80 亿公斤, 1999 年美国每天超过 20 万桶), 几乎完全用作车用汽油中的燃料添加剂。由于 MTBE 很容易溶解在水中, 并且不能很好地“附着”在土壤上, 因此它比其他汽油成分在地下迁移得更快, 更远, 因此更容易污染公共供水系统和私人饮用水井。与其他汽油成分相比, MTBE 通常更耐自然生物降解。一些监测井显示, 几年来 MTBE 浓度总体上几乎没有下降, 这表明其在地下水中相对持久。相比之下, 对地表水(湖泊和水库)的研究表明, MTBE 挥发(蒸发)的速度相对较快。因为 MTBE 在地下水中经常被检测到, 在 20 世纪 90 年代迅速成为美国的国家性问题。1994 年蒙大拿州罗南的燃料箱泄漏, 大约 4.2 万升汽油被释放到一个浅含水层中。在这起事故发生八年后, 在这一地区仍然检测出 MTBE。1996 年加利福尼亚州两个饮用水井场受到 MTBE 的污染, 浓度分别高达 610ppb 和 86ppb。现有数据表明 MTBE 是一种普遍存在的持久性环境污染物, 1993-1994 年在美国城市地区 60 种化合物中, 第二种最常被检测到的化合物是 MTBE, 许多州对公共供应井中频繁检测到 MTBE 的反应是部分或完全禁止甲基叔丁基醚。1997 年 12 月, 美国环保署发布了饮用水咨询, 饮用水咨询文件指出, 饮用水中的 MTBE 在浓度在 20 至 40 $\mu\text{g/L}$ 或以下时对健康造成不利影响的可能性很小, 该公告将 MTBE 味觉阈值设定为 40 $\mu\text{g/L}$, 气味阈值为 20 $\mu\text{g/L}$ 。美国国会 2005 年通过了《能源政策法案》, 取消了重新配制汽油的含氧量要求。与此同时, 国会还制定了可再生燃料标准。作为回应, 炼油厂进行了大规模转换, 去除了甲基叔丁基醚, 并将燃料与乙醇混合。到 2007 年, MTBE 在汽油中的使用量下降到可以忽略不计的水平。

MTBE 的存在主要是导致与味道和气味有关的问题。据报道, 它具有遗传毒性, 对皮肤和眼睛有刺激性。此外, 还报道了高浓度 MTBE 抑制神经系统的可行性。有些人担心这可能会对人类健康造成影响。然而, 据报道, 短期暴露于浓度为 180 mg/m^3 的空气中对人体没有任何影响。甲基叔丁基醚对啮齿动物的急性毒性水平和对大鼠的致死空气浓度(LC50)估计分别为 3.8-3.9 g/kg 和 65-126 g/m^3 。此外, 国际癌症研究机构(IARC)和美国环境保护署(EPA)在 2000 年将 MTBE 列为健康风险威胁物质, 是 3 类致癌物。此外, 据报道, MTBE 可引起多种脱氧核糖核酸(DNA)损伤, 如单链断裂、双链断裂。

2018 年我国 MTBE 的表观消费量达到 1167.0 万吨, 用作汽油添加剂是 MTBE 最主要的消费领域, 约占消费总量的 95%。随着对 MTBE 毒性认识的深入, 我国于 2017 年发布了《加油站地下水污染防治技术指南》(试行)首次将甲基叔丁基醚纳入了加油站地下水监测项目, 规定若加油站位于地下水饮用水水源保护区和准保护区, 则地下水中 MTBE 的控制和治理目标采用美国饮用水健康建议值为 20 $\mu\text{g/L}$ 。我国提出了在 2020 年禁用 MTBE 的环境规划, 尽管囿于技术发展水平实施该规划尚有较大难度, 但监测分析和调查评估当前环境中 MTBE 的污染现状已是目前一大重要课题。2021 年 9 月 18 日, 新发布的《排污单位自行监测技术指南储油库、加油站》(征求意见稿)中将甲基叔丁基醚纳入周边环境质量影响监测中地下水和土壤的监测项目。

2020 年 3 月发布的《土壤和沉积物酮类和醚类化合物的测定顶空/气相色谱-质谱法(征求意见稿)》, 采用顶空法测定土壤和沉积物的甲基叔丁基醚, 此顶空法的检出限为 0.1 mg/kg 。相关调查说明, 目前我国土壤中甲基叔丁基醚的浓度低于此方法检出限三个数量级。采用吹扫捕集/气相色谱质谱法测定土壤和沉积物中甲基叔丁基醚, 检出限为 0.2 $\mu\text{g/kg}$, 能适用于目前土壤和沉

积物中甲基叔丁基醚的痕量分析，是对现有方法的一个有效补充。

2 与相关标准的关系分析

2.1 国外相关管控要求

EPA1990年修订的《清洁空气法》指示EPA制定标准，要求主要来源大幅减少有毒污染物的常规排放。EPA必须为所有排放一种或多种所列污染物的空气排放源建立并逐步实施基于性能的特定标准。甲基叔丁基醚包括在此列表中。

MTBE可能污染地下水，针对民众可能因饮用水暴露MTBE的健康风险，美国环境保护局已经发布了一份终身健康建议量的草案，建议在饮用水中，MTBE的含量控制在20~40 $\mu\text{g/L}$ ，也就是在终身暴露的情况下，饮用水中不能引起任何不利的非致癌性效应的最高浓度（限值）。日本《日本生活饮用水水质标准》中列出了甲基叔丁基醚的限值为0.02 mg/L。

2.2 国内相关管控要求

根据《危险废物鉴别标准毒性物质含量鉴别》（GB5058.6-2007）要求，甲基叔丁基醚属于附录B的有毒物质（名录序号第69）。2017年发布的《加油站地下水污染防治技术指南》（试行）首次将甲基叔丁基醚纳入了加油站地下水监测项目，并规定若加油站位于地下水饮用水水源保护区和准保护区，则地下水中MTBE的控制和治理目标采用美国饮用水健康建议值20 $\mu\text{g/L}$ 。《排污单位自行监测技术指南储油库、加油站》（HJ 1249-2022）周边环境质量影响监测中地下水和土壤的甲基叔丁基醚监测。但《地表水质量标准》（GB 3838-2002）、《地下水质量标准》（GB/T 14848-2017）、《生活饮用水卫生标准》（GB 5749-2006）、《环境空气质量标准》（GB 3095-2012）、《加油站大气污染物排放标准》（GB 20952—2020）、《土壤环境质量 农用地土壤污染风险管控标准（试行）》（GB 15618—2018）《土壤环境质量 建设用地土壤污染风险管控标准（试行）》（GB 3660-2018）均无甲基叔丁基醚限值要求。

2.3 国外相关标准方法

已查阅的国际分析方法标准主要包括国际标准化组织（ISO）：ISO11423:1997、欧盟标准（EN）：ISO/DIS17943:2016、EPA 8260、5030、524中包含甲基叔丁基醚，参考标准见下表

表 1 国外标准汇总

国际标准	分析方法号	检测方法	组分个数
国际标准化组织（ISO）	ISO/DIS 17943:2016	顶空-固相微萃取/气相色谱-质谱法	63个
美国环保署标准（EPA）	5030	吹扫捕集前处理	98个
	524	气相色谱质谱法	78个
	8260D	吹扫捕集/气相色谱质谱法	128个

2.4 国内相关标准方法

目前国内现行的测定水中挥发性有机物的标准方法有《水质 挥发性有机物的测定 吹扫捕集/气相色谱-质谱法》(HJ 639-2012)、《水质 挥发性有机物的测定 顶空/气相色谱-质谱法》(HJ 810-2016)、《水和废水监测分析方法》(第四版),方法为吹脱捕集气相色谱法(FID),取样体积 25ml,检出限为 0.02 $\mu\text{g/L}$ 。测定环境空气中挥发性有机物的标准方法有《环境空气 挥发性有机物的测定 吸附管采样-热脱附/气相色谱-质谱法》(HJ 644-2013)、《环境空气 挥发性有机物的测定 罐采样/气相色谱-质谱法》(HJ 759-2015);测定土壤中挥发性有机物的标准方法有《土壤 挥发性有机物的测定 吹扫捕集/气相色谱-质谱法》(HJ 605-2011)、《土壤 挥发性有机物的测定 顶空/气相色谱-质谱法》(HJ 642-2013);测定固体废物中挥发性有机物的标准方法有《固体废物 挥发性有机物的测定 顶空气相色谱法》(HJ760-2015)、《固体废物 挥发性有机物的测定 顶空/气相色谱-质谱法》(HJ 643-2013)。

2023年2月发布的《土壤和沉积物 15种酮类和6种醚类化合物的测定 顶空/气相色谱-质谱法》(HJ 1289-2023),采用顶空法测定土壤和沉积物的甲基叔丁基醚,此项空法的检出限为0.1mg/kg。相关调查说明,目前我国土壤中甲基叔丁基醚的浓度低于此方法检出限三个数量级。《土壤和沉积物挥发性有机物的测定吹扫捕集/气相色谱-质谱法》(HJ 605-2011)提及了若通过验证本标准也可适用于其他挥发性有机物的测定,但后续列表中无甲基叔丁基醚相关的质谱信息和检出限,按规定仍不能采用HJ 605-2011进行甲基叔丁基醚的测定。本标准研究参考了我国已有土壤有机污染物监测方法中的前处理技术。

3 采用国际标准的程度及水平说明

一般来说,在土壤和沉积物样品中测定低 $\mu\text{g/kg}$ 水平的挥发性有机化合物的目的是开发经过验证的敏感方法,以便能够明确地识别目标化合物。其中,吹扫捕集(P&T)和顶空气相色谱(HS)与质谱仪(MS)联用是最常用的,并且根据规定的质量保证/质量控制要求提供最佳结果。

美国EPA 5000系列中给出了测定挥发性有机物的样品前处理方法,并指出了适用于水、土壤或沉积物、固体废物、有机溶剂、空气和含油废物。主要的前处理方式有:高浓度样品溶剂萃取顶空分析和低浓度样品直接顶空分析(EPA 5021)、吹扫捕集(EPA 5030B)、密闭系统吹扫捕集(EPA 5035)。其中EPA 5030B为吹扫捕集前处理方法测定水样中挥发性有机物的方法,EPA 5035是吹扫捕集前处理方法测定土壤或沉积物、固体废物中挥发性有机物的方法。EPA 5035利用吹扫捕集GC/MS方法分析土壤、沉积物、固体废弃物中挥发性有机物,该方法对于浓度范围在5-200 $\mu\text{g/kg}$ 的样品采用直接将样品采集于吹扫瓶中,加入提取试剂,密封吹扫瓶,然后进行吹扫捕集GC/MS方法分析。该方法操作简单、快捷,样品无二次污染,有良好的精密度与正确度,检出限低。对于浓度大于200 $\mu\text{g/kg}$ 的样品采用甲醇萃取,再进行吹扫捕集GC/MS分析。EPA 8000系列则给出了测定方法,其中EPA 8260利用GC/MS对水、气、土、沉积物和固体废物中的挥发性有机物进行定性、定量分析。

综上,甲基叔丁基醚的检测方法,主要有顶空、吹扫捕集等前处理方法,气相色谱法、气相色谱-质谱法(GC-MS)等分析方法。GC-MS法作为一种通用的色谱检测方法,相比于其他色谱法,

不仅能通过保留时间定性，还能通过质谱图，根据分子离子峰的准确质量、碎片离子峰强度比等定性，可降低化学噪声和干扰影响，具有定性可靠、定量准确的优势。本研究采用国际上惯用且优势明显的吹扫捕集GC-MS法进行分析。

4 标准制订的基本原则和技术路线

4.1 标准制订的基本原则

按照《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ 168-2020）的要求，在参考国内外标准方法和技术研究的同时，结合我国监测工作实际情况和发展需求，在制订过程中，对优选技术开展了研究与验证，以确保方法标准的科学性、先进性、普适性和可操作性，并满足以下条件：

（1）方法准确可靠，满足各项方法特性指标的要求

通过实验室内及6家实验室间实际样品及加标回收测定的分析比对，确保本方法准确可靠，方法性能满足《加油站地下水污染防治技术指南（试行）》（环办水体 函〔2017〕323 号）和《排污单位自行监测技术指南储油库、加油站》（HJ 1249-2022）的相关要求，精密度和正确度能够满足各项方法特性指标的要求。

（2）方法具有普遍适用性，易于推广使用

本标准结合了国内监测机构能力现状，所制订的土壤中甲基叔丁基醚的测定方法操作简单易行，能适应我国环境监测机构及相关实验室的仪器设备条件及技术能力。

4.2 标准制订的技术路线

本标准参照我国已发布的关于测定土壤中挥发性有机物的方法标准，结合甲基叔丁基醚化合物的特点以及吹扫捕集/气相色谱-质谱法的检测范围，并适应我国现有监测能力；探讨了样品采集、运输保存、样品前处理条件、仪器分析方法、质量控制与质量保证技术研究等内容，通过 6 家实验室间的方法验证，给出该方法的精密度、正确度、检出限及测定范围等技术特性指标及质量控制内容。本标准制订技术路线见图 1。

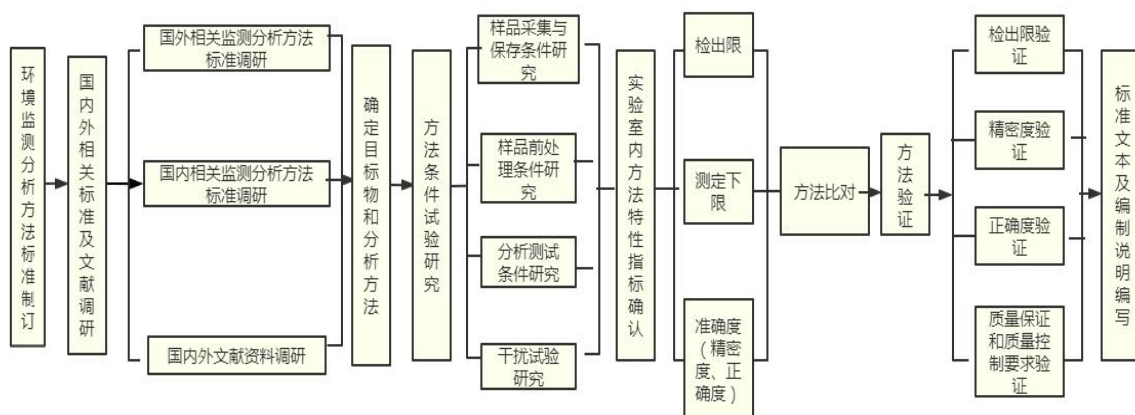


图 1 标准制订的技术路线图

5 标准主要条文或技术内容的依据

5.1 标准的适用范围

本文件规定了测定土壤中甲基叔丁基醚的吹扫捕集气相色谱-质谱法。

本标准从甲基叔丁基醚的环境污染现状、健康效应、环境风险出发，同时满足相关环保工作的需要，确定了土壤中甲基叔丁基醚的吹扫捕集/气相色谱-质谱测定方法。

主要技术内容有以下几方面：

- (1) 明确方法的适用范围；
- (2) 研究甲基叔丁基醚采样方法，包括采样参考条件、样品保存条件等；
- (3) 优化样品吹扫捕集前处理条件；
- (4) 选择合适的色谱柱、升温程序、进样口温度、扫描模式和内标、替代物等气相和质谱条件，优化出最佳的仪器参数条件；
- (5) 确定方法检出限、准确度等方法特性指标。

5.2 标准的方法原理

样品中的甲基叔丁基醚经高纯氮气（或氦气）吹扫富集于捕集管中，将捕集管加热并以高纯氮气反吹，被热脱附出来的组分进入气相色谱并分离后，用质谱仪进行检测，通过与待测目标物标准质谱图相比较和保留时间定性，内标法定量。

6 主要试验、验证及试行结果

6.1 内标及替代物确定依据

标准编制组参考了《水质 挥发性有机物的测定 吹扫捕集/气相色谱-质谱法》(HJ 639-2012)、《土壤和沉积物 挥发性有机物的测定 吹扫捕集/气相色谱-质谱法》(HJ 605-2011)等 VOCs 分析方法的内标物和替代物（见表 2），通过实际测试选取了出峰时间较为接近的二溴氟甲烷为替代物，氟苯为内标（见图 2）。

表 2 不同环境基质中 VOC 测试选用的内标及替代物汇总

标准名称	内标	替代物
水质 挥发性有机物的测定 顶空/气相色谱-质谱法 (HJ 810-2016)	氟苯、1,2-二氯苯-d4	/
水质 挥发性有机物的测定 吹扫捕集/气相色谱-质谱法(HJ 639-2012)	氟苯、1,4-二氯苯-d4	二溴氟甲烷、甲苯-d8、4-溴氟苯
环境空气 挥发性有机物的测定罐采样/气相色谱-质谱法(HJ 759-2015)	一溴一氯甲烷、1,2-二氟苯、氯苯-d5	/
固体废物 挥发性有机物的测定 顶空/气相色谱-质谱法 (HJ 643—2013)	氟苯、氯苯-d5、1,4-二氯苯-d4	甲苯-d8、4-溴氟苯

土壤和沉积物 挥发性有机物的测定 顶空/气相色谱-质谱法 (HJ 642—2013)	氟苯、氯苯-d5、1,4-二氯苯-d4	甲苯-d8、4-溴氟苯
土壤和沉积物 挥发性有机物的测定 吹扫捕集/气相色谱-质谱法 (HJ 605-2011)	氟苯、氯苯-d5、1,4-二氯苯-d4	二溴氟甲烷、甲苯-d8、4-溴氟苯

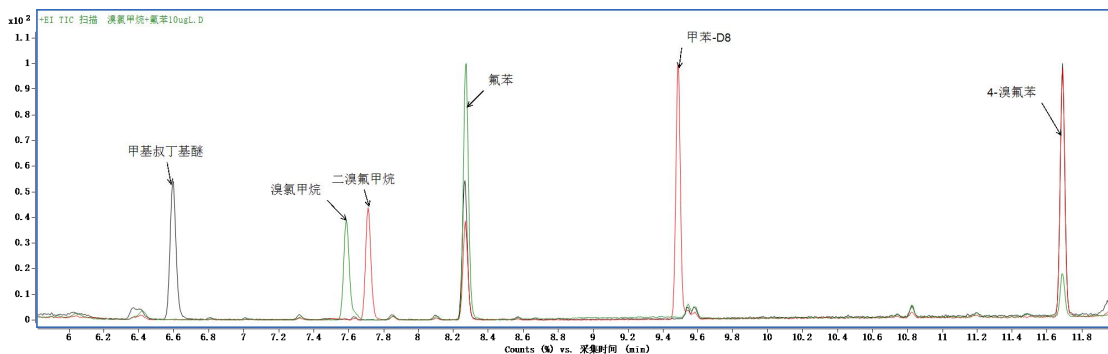


图 2 常用 VOC 测试的内标和替代物色谱 (TIC) 图

6.2 试剂和材料

6.2.1 标准物质

(1) 甲基叔丁基醚标准贮备液: $\rho=2000 \text{ mg/L}$ 。

可直接购买市售有证标准溶液, 或用标准物质配制。在 4°C 以下避光保存或参照制造商的产品说明。使用时应恢复至室温, 并摇匀。标准品或有证标准溶液的保存时间均参照标准证书。

(2) 甲基叔丁基醚标准使用液: $\rho=100 \text{ mg/L}$ 。

取 $50\mu\text{L}$ 标准贮备液, 用甲醇稀释定容到 1mL , 避光冷藏保存。

(1) 替代物贮备液: $\rho=2000 \text{ mg/L}$ 。

选用 4-溴氟苯作为替代物。可直接购买市售有证标准溶液, 参照产品说明书保存。

(2) 替代物使用液: $\rho=100.0 \text{ mg/L}$ 。

移取适量替代物贮备液, 用甲醇配制成浓度为 100mg/L 的替代物使用液, 该溶液于 4°C 以下冷藏、避光保存。

(5) 内标贮备液: $\rho=2000 \text{ mg/L}$ 。

可选用氟苯作为内标。可直接购买市售有证标准溶液。标准品或有证标准溶液的保存时间均参照标准证书保存。

(6) 内标使用液: $\rho=10.0 \text{ mg/L}$ 。

用甲醇稀释内标贮备液, 浓度为 10.0 mg/L , 4°C 以下冷藏、避光保存。

除非另有说明, 以上标准溶液均以甲醇为溶剂, 在 4°C 以下冷藏避光保存或参照制造商的产品说明保存方法, 保存期限参照标准溶液证书且满足本文件的质量保证与质量控制要求。使用前应恢复至室温、混匀。

测试中样品的内标与校准曲线中内标比较，保留时间的偏差不超过20s，定量离子峰面积变化在60%~140%之间。样品中替代物加标回收率应在70%~130%之间。每批样品（≤20个）或者24 h之内应测定一个曲线中间校核点，其测定结果与校准曲线相应点浓度的相对误差应在±20%以内。

6.2.2 试剂

标准研究过程中主要试剂有甲醇及纯水等，使用前需经过空白检验，确认在目标物的保留时间区间内无干扰色谱峰出现或其中的目标物浓度低于方法检出限。

6.2.3 石英砂

石英砂用于空白试样的制备，粒径在150 μm~830 μm（20目~100目）之间，要求不含影响目标物测定的干扰物，同时目标物含量低于方法检出限，使用前应在马弗炉中400℃灼烧6 h，检验确认无干扰。

6.3 仪器和设备

6.3.1 前处理仪器的选择

本标准方法前处理方法采用吹扫捕集，该前处理方法为挥发性有机物的通用方法，吹扫捕集系统目前仪器设备较为成熟，并广泛应用于各级检测机构。方法成熟，操作简便、适用范围较广，大部分检测机构能够开展挥发性有机物的样品分析。

6.3.2 气相色谱-质谱联用仪器的选择

近年来，随着仪器的快速发展，气相色谱-质谱联用仪广泛应用于有机样品分析中。气相色谱中的色谱柱对各组分的吸附力不同，吸附力弱的组分易被解吸下来，最先从色谱柱离开进入检测器，吸附力最强的组分最不易被解吸下来，最后从色谱柱中离开，以此分离各组分；而质谱仪可根据不同离子荷质比准确定性，质谱对化合物的鉴定能力强，并且具有非常高的灵敏度。气相色谱质谱仪分离能力强大，能够准确定性、定量，是分离和检测复杂化合物的有力工具之一，适合于基质复杂的土壤样品分析，且全国环境监测行业市级及以上监测单位绝大多数单位均配备气相色谱质谱仪。综上，本标准选用气相色谱-质谱联用仪进行样品分析。

6.4 样品

6.4.1 样品的采集

本实验样品采集与保存参照《土壤环境监测技术规范》（HJ/T 166-2004）、《建设用地土壤污染风险管控和修复监测技术导则》（HJ 25.2-2019）、《地块土壤和地下水中挥发性有机物采样技术导则》（HJ 1019-2019）、《土壤和沉积物 挥发性有机物的测定 吹扫捕集/气相色谱-质谱法》（HJ 605-2011）、《土壤和沉积物 15种酮类和6种醚类化合物的测定 顶空/气相色谱-质谱法》（HJ 1289-2023）等条款，采样用一次性塑料注射器或不锈钢专用采样器等非扰动采样器，采集于土壤样品瓶（具聚四氟乙烯-硅胶衬垫螺旋盖的40mL棕色玻璃瓶和大于60mL的棕色广口玻璃

瓶)，4℃以下冷藏保存7天。

表 3 参照监测标准的样品保存条件与时间

序号	标准名称及编号	测定对象	保存方法	保存时间
1	T/GDAEM 2-2022《水质 甲基叔丁基醚的测定+吹扫捕集气相色谱质谱法》（广东）	甲基叔丁基醚	4℃以下冷藏	7d
2	DB/T 482-2019《水质 甲基叔丁基醚的测定+吹扫捕集气相色谱质谱法》（海南）	甲基叔丁基醚	1~4℃冷藏	15d
3	《水质 苯甲醚和甲基叔丁基醚的测定 吹扫捕集/气相色谱-质谱法》（征求意见稿）（生态环境部 2023 年 5 月发布）	苯甲醚和甲基叔丁基醚	盐酸 pH≤2, 4℃以下冷藏	14d
4	《土壤和沉积物 15 种酮类和 6 种醚类化合物的测定 顶空/气相色谱-质谱法》（HJ 1289-2023）	乙醚、丙酮、甲基叔丁基醚等	4℃以下冷藏	14d
5	土壤和沉积物 挥发性有机物的测定 吹扫捕集/气相色谱-质谱法（HJ 605-2011）	65 种挥发性有机物	4℃以下	7d

6.4.2 样品的保存

6.4.2.1 采集样品的保存时间研究

为验证样品的保存时限，编制组采用未检出的土壤样品加标来模拟实际样品的保存试验：配制浓度为 5μg/kg 的土壤加标样品，样品低于 4℃ 下，避光，冷藏保存 1d、3d、7d，经试验验证，土壤样品检测数值没有明显差异，甲基叔丁基醚的加标回收率在 95%~106%。因此本标准规定样品到达实验室后，应尽快分析。若不能及时分析，应将样品低于 4℃ 下冷藏保存，避光，保存期为 7d。样品存放区域应无目标有机物干扰。

6.4.3.2 干物质含量的测定

按照 HJ 613 进行土壤样品干物质含量的测定。

6.5 样品的前处理

6.5.1 吹扫温度的选取

吹扫温度对提取效率的影响结果见图 3。实验结果表明，吹扫温度越高对 MTBE 的回收率影响越大。吹扫温度在 35℃ 以下时，MTBE 回收率处于较大状态；大于 35℃ 时，MTBE 回收率随温度的升高明显下降。过高的温度对 MTBE 的提取不易。因此，本文选用 30℃ 作为吹扫温度。

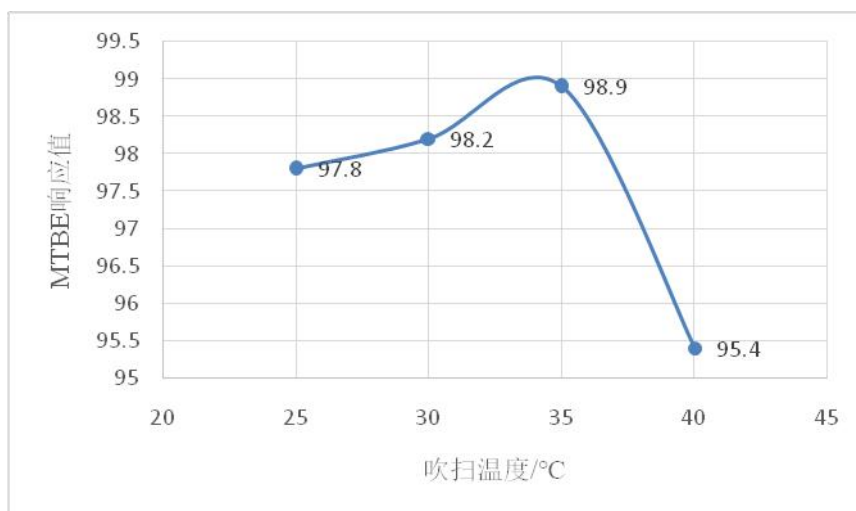


图 3 吹扫温度对测定结果的影响

6.5.2 吹扫时间的选取

吹扫时间对提取效率的影响结果见图 4。实验结果表明，随着吹扫时间的增加，MTBE 的响应也随之增加，直到 11 min 后，响应值变化趋势基本平稳。同时，参考仪器说明推荐，选用 11 min 作为最优吹扫时间。

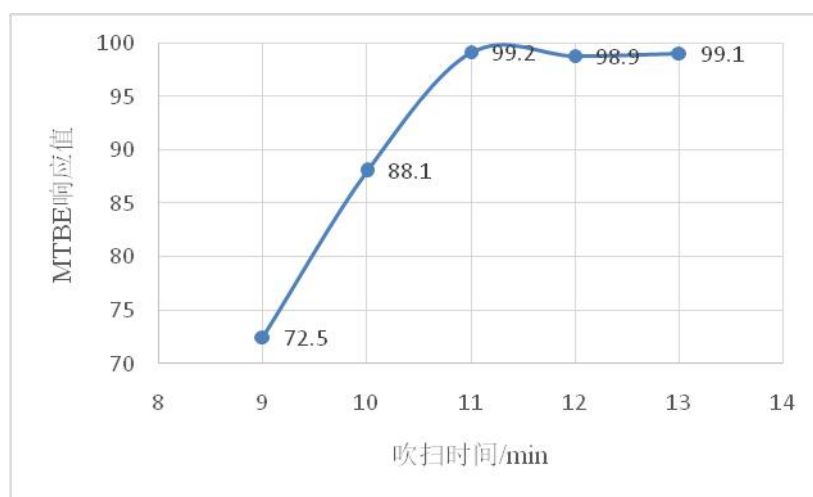


图 4 吹扫时间对测定结果的影响

6.5.3 脱附温度的优化

脱附温度对提取效率的影响结果见图 5。根据 MTBE 的物理性质，实验考查了脱附温度分别为 150 °C、170 °C、180 °C、190 °C、200 °C 时对测定结果的影响。结果表明，随着脱附温度的增加 MTBE 的响应值不断增加，脱附温度增加至 190 °C 后，响应值随温度变化的幅度变小。综合考虑，脱附温度设定为 190 °C。

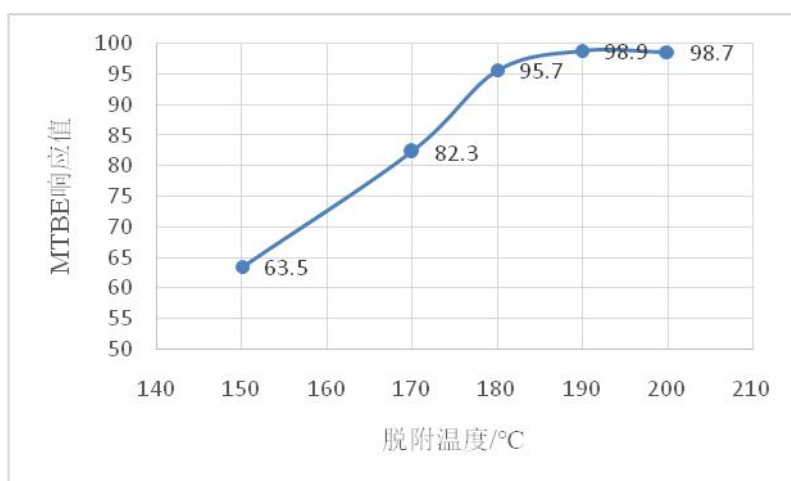


图 5 脱附温度对测定结果的影响

6.5.4 脱附时间的优化

脱附时间对提取效率的影响结果见图 6。实验考查了脱附时间分别为 0.5 min、1 min、2 min、3 min、4 min 时对测定结果的影响，由图可知，脱附时间为 2 min 较好。

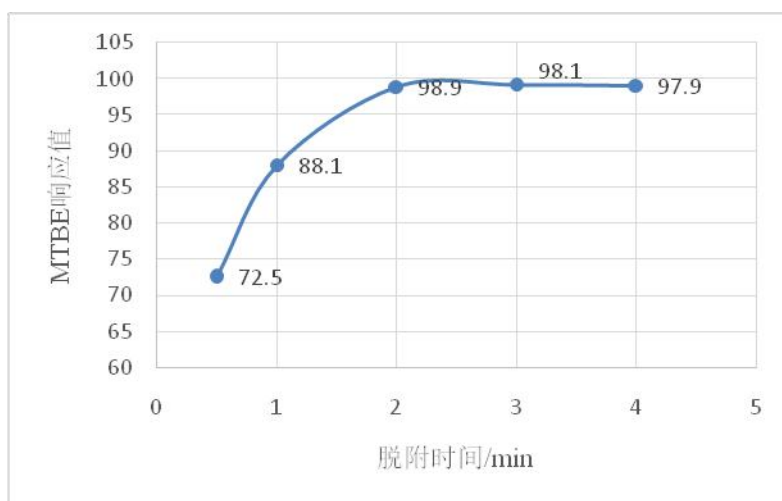


图 6 脱附时间对测定结果的影响

6.5.6 前处理条件综述

采样前，向每个 40mL 棕色样品瓶中放一个清洁的磁力搅拌子，密封，贴标签并称重（精确到 0.01g），记录其重量并在标签上注明。采样时，用使用一次性塑料注射器采集约 5g 样品到样品瓶中，快速清除掉样品瓶螺纹及外表面上粘附的样品，密封样品瓶。

4℃冷藏保存运输回实验室后称重，利用前后重量差得出样品重量。然后加入一定量的替代物和内标使用液，用带有自动进样器的吹扫捕集装置进样，吹扫流量：40ml/min；吹扫温度：30℃；预热时间：2min；吹扫时间：11min；干吹时间：2min；脱附温度：190℃；脱附时间：2min；烘烤温度：200℃；烘烤时间：8min；传输线温度：200℃。其余参数参照仪器使用说明书进行设定。

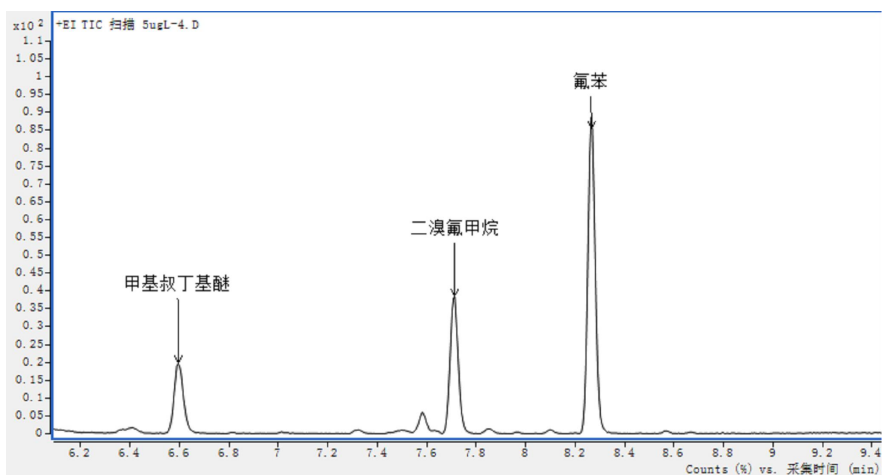


图 7 MTBE、二溴氟甲烷和氟苯总离子流图

6.6 分析步骤

6.6.1 进样口温度和气相色谱柱的选择

本标准编制组在目标化合物确定以后，查阅了国内外已有的相关标准，选取了挥发性有机物常用的200℃进样口温度和DB-624色谱柱进行测试，测试结果表明该色谱柱对目标物具有较好的响应，并进行了色谱条件的拟定、摸索和优化试验，主要对比了升温程序等。

6.6.1.4 升温程序的确定

编制组气相色谱条件为：进样口温度：200℃，20:1分流进样；载气流速：1.0 ml/min；进样量：1.0 μl；色谱柱升温程序：35℃保持6 min；以8℃/min速率升到220℃，保持0 min。进样量和载气流速参照常用的气相色谱质谱仪中的参数设置。

表 4 升温程序的确定

速率(°C/min)	温度(°C)	保持时间(min)
0	35	6
8	220	0

由于各个实验室或分析机构的条件都不尽相同，在分析目标化合物时，不同品牌设备（如气相色谱仪、检测器等）的性能之间难免存在差异，故本标准中的色谱参数设置仅为推荐的条件，实验室或分析机构也可适当改变色谱条件，选择合适的设备和色谱分析条件，分析结果满足本标准的各项方法特性指标要求即可。

6.6.2 质谱条件优化

MTBE、替代物及内标的质谱条件参见常用质谱条件设置具体参考条件为：离子源：电子撞击

源 (EI), 70eV; 传输线温度: 220°C; 离子源温度: 2200°C; 电离电压: 70 eV; 溶剂延迟时间: 6 min; 数据采集模式: 全扫描模式; 扫描范围: 35amu-270 amu, 目标物定量参数详见表20。为提高灵敏度, 降低复杂基质的背景干扰, 也可选用选择离子扫描方式进行分析, 其目标物、替代物和内标的参考定量和定性离子见表5。

表 5 目标物、替代物和内标参考定量和定性离子

出峰顺序	目标化合物中文名称	目标化合物英文名称	CAS号	类型	目标离子 (m/z)	辅助离子 (m/z)
1	甲基叔丁基醚 (MTBE)	Methyl tert-butyl ether	1634-04-4	目标化合物	73	57、45
2	二溴氟甲烷 (CHBr ₂ F)	Dibromofluoromethane	1868-53-7	目标化合物	113	-
3	氟苯 (C ₆ H ₅ F)	Fluorobenzene	462-06-6	内标化合物	96	-

6.6.3 质谱仪性能检查化

每次分析样品前或 24h 内应进行仪器性能检查, 取 4-溴氟苯 (BFB) 溶液直接进气相色谱分析或加入到 5ml 无有机物水中通过吹扫捕集分析。得到的 BFB 质谱图应符合表 2 中规定的要求或参照制造商的说明, 如不满足, 应检查仪器, 清洗离子源。

表 6 4-溴氟苯 (BFB) 关键离子及离子丰度评价

质量	离子丰度标准	质量	离子丰度标准
50	95 峰的 15%~40%	174	大于 95 峰的 50%
75	95 峰的 30%~60%	175	174 峰的 5%~9%
95	基峰, 100%相对丰度	176	174 峰的 95%~101%
96	95 峰的 5%~9%	177	176 峰的 5%~9%
173	小于 174 峰的 2%	—	—

6.7 标准曲线及谱图

按照仪器参考条件, 由低浓度到高浓度依次对标准系列溶液进样分析, 以标准系列溶液中目标物的质量浓度为横坐标, 以目标物的峰面积与内标的峰面积比值和内标物浓度的乘积为纵坐标建立标准曲线。

6.7.1 低浓度曲线

以 5.0mL 空白试剂水和 5.0g 石英砂为基体, 用甲基叔丁基醚标准样品和内标氟苯标准样品配置校准曲线。

低浓度校准曲线浓度系列浓度点为 0.2μg/kg、0.4μg/kg、0.6μg/kg、0.8μg/kg、1.0μg/kg、2.0μg/kg、4.0μg/kg、8.0μg/kg 和 12.0μg/kg, 内标组分含量为 5.0μg/kg。

表 7 低浓度校准曲线验证数据（平均相对响应因子）

曲线	校准曲线浓度系列/($\mu\text{g}/\text{kg}$)	相对响应因子的相对标准偏差	中间点浓度偏差
低浓度曲线	0.2、0.4、0.6、0.8、1.0、2.0、4.0、8.0、12.0	8.5%	1.4%

注：内标法，内标物质为氟苯。

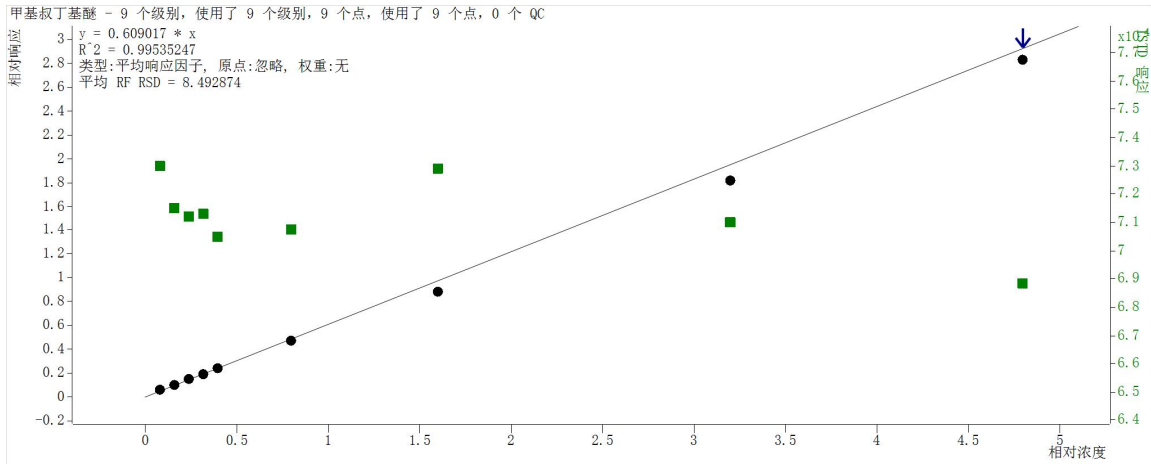


图 8 低浓度曲线

高浓度校准曲线浓度系列浓度点为 $10\mu\text{g}/\text{kg}$ 、 $25\mu\text{g}/\text{kg}$ 、 $50\mu\text{g}/\text{kg}$ 、 $100\mu\text{g}/\text{kg}$ 和 $200\mu\text{g}/\text{kg}$ ，内标组分含量为 $50\mu\text{g}/\text{kg}$ 。

表 8 高浓度校准曲线验证数据（线性）

曲线	校准曲线浓度系列/($\mu\text{g}/\text{kg}$)	相关系数	中间点浓度偏差
高浓度曲线	10.0、25.0、50.0、100、200	0.9997	4.1%

注：内标法，内标物质为氟苯。

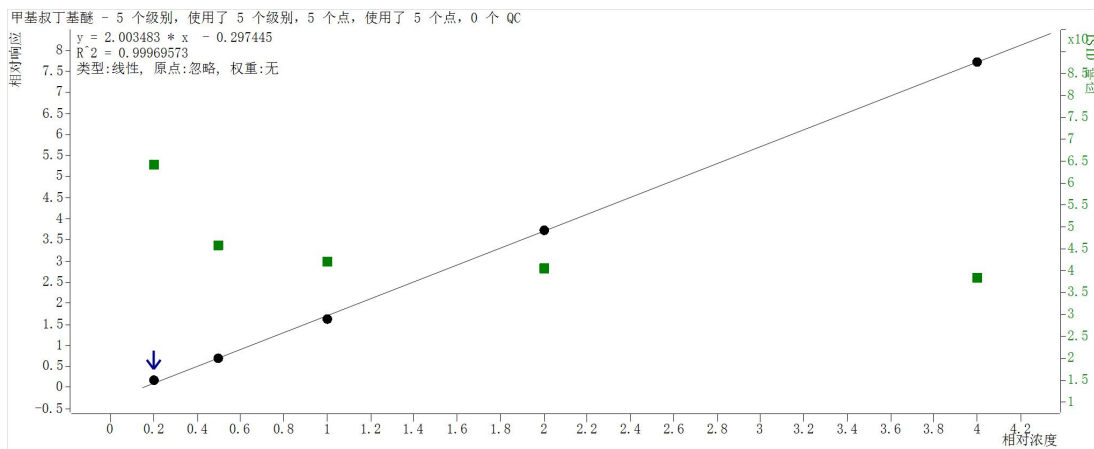


图 9 高浓度曲线

6.8 结果计算与表示

6.8.1 定性分析

相对保留时间

通过样品中目标物与校准系列中目标物的保留时间、特征离子质荷比及其丰度比等信息比较后对目标物进行定性。

样品中目标物的相对保留时间（目标物保留时间与内标保留时间之比）与校准系列中间点该化合物的相对保留时间的差值应在±0.03 以内。

相对保留时间（RRT），按照公式（5）进行计算。

$$RRT = \frac{RT_x}{RT_{IS}} \quad (5)$$

式中：

RRT——相对保留时间；

RT_x——目标化合物的保留时间，min；

RT_{IS}——内标物的保留时间，min。

质谱图比较

用扣除背景后的实际样品质谱图与扣除背景后的校准确认样品质谱图比较。校准确认样品质谱图中特征离子在样品质谱图中要存在，并且实际样品目标化合物质谱图中特征离子的相对丰度变化要在校准确认样品质谱图特征离子丰度的±30%之内。

6.8.2 定量分析

目标化合物经定性鉴别后，根据定量离子的峰面积，内标法定量。

结果计算

平均相对响应因子法

采用平均相对响应因子法计算时，样品中目标组分的质量浓度C_x按式（6）进行计算。

$$C_x = \frac{A_x \times \rho_{IS} \times D}{A_{IS} \times \overline{RRF} \times m} \quad (6)$$

式中：C_x——样品中某目标组分的质量浓度，μg/kg；

A_x——某目标组分定量离子的响应值；

A_{IS}——内标物定量离子的响应值；

ρ_{IS}——内标物的含量，ng；

\overline{RRF} ——某目标组分的平均相对响应因子；

D——样品的稀释倍数；

m ——样品的取样量（干重），g

校准曲线法

采用校准曲线法计算时，样品中目标组分的质量浓度 C_x 按式（7）进行计算。

$$C_x = \frac{\rho_x \times D}{m} \quad (7)$$

式中： C_x ——样品中某目标组分的质量浓度， $\mu\text{g}/\text{kg}$ ；

ρ_x ——由校准曲线得到的某目标组分的含量，ng；

D ——样品稀释倍数；

m ——样品的取样量（干重），g。

测定结果小数点后位数的保留与方法检出限一致，最多保留3位有效数字。

6.9 实验室内检出限及测定下限

按照样品分析的全过程对空白加标样品进行7次重复测定，得到浓度值，计算其标准偏差 S ，按式（10）计算方法检出限。

$$\text{MDL} = S \times t_{(n-1,0.99)} \quad (10)$$

式中：MDL——方法检出限；

n ——样品的平行测定次数；

t ——自由度为 $n-1$ ，置信度为99%时的 t 分布值（单侧）；

S —— n 次平行测定的标准偏差。

测定结果的平均值与检出限的比值在3~5倍之间，表明检出限合理。测定下限以4倍检出限计。

以石英砂代替实际样品，按照样品的预处理制备空白加标样品：配制8个浓度为 $0.2\mu\text{g}/\text{kg}$ 的样品进行测试：取8个吹扫瓶，每个吹扫瓶加入5.0ml空白试剂水和约5g石英砂，向吹扫瓶中加入 $1.0\mu\text{L}$ 的甲基叔丁基醚的标准溶液（ $1.0\text{mg}/\text{L}$ ），配制为甲基叔丁基醚的理论值为 $0.2\mu\text{g}/\text{kg}$ ，再加入 $1.0\mu\text{l}$ 内标标准使用溶液氟苯（ $25\text{mg}/\text{L}$ ），采用吹扫捕集-气相色谱/质谱法分别测定。以其中一个吹扫瓶的测量结果作为单点去测量另外7个吹扫瓶，测试结果见下表，得出实验室内土壤中甲基叔丁基醚的方法检出限为 $0.04\mu\text{g}/\text{kg}$ ，测定下限为 $0.16\mu\text{g}/\text{kg}$ 。

表9 实验室内方法检出限、测定下限实验

平行样编号		试样
测定结果 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	1	0.189
	2	0.193
	3	0.211
	4	0.179

	5	0.201
	6	0.216
	7	0.198
平均值 (μg/kg)		0.198
标准偏差 (μg/kg)		0.0128
t 值		3.143
计算的方法检出限 (μg/kg)		0.0404
仪器检出限 (μg/kg)		0.04
方法检出限 (μg/kg)		0.04
测定下限 (μg/kg)		0.16

6.10 实验室内精密度与正确度

编制组选取空白和土壤样品,对浓度为 5μg/kg、50μg/kg 和 200μg/kg 的加标样品进行了分析,平行制备 6 份同一浓度的空白加标和实际样品加标,考查实验室内的精密度和正确度。精密度验证测定平均值、标准偏差和相对标准偏差;正确度验证测定相对误差、加标测定值、理论加标值和加标回收率等。

浓度为 5μg/kg、50μg/kg 和 200μg/kg 的空白加标样品,相对标准偏差范围分别为 3.82%、1.16% 和 6.81%,空白样品加标回收率范围分别为 91.8%~102%、98.4%~101%和 93.5%~110%。

浓度为 5μg/kg、50μg/kg 和 200μg/kg 的土壤加标样品,相对标准偏差范围分别为 4.2%、2.99% 和 7.71%,样品加标回收率范围分别为 94.2%~104%、97.2%~104%和 91.0%~110%。

表 10 有证标准物质精密度验证数据

组分名称	平行测定结果 (μg/kg)						平均值 (μg/kg)	标准偏差 (μg/kg)	相对标准 偏差 (%)
	1 次	2 次	3 次	4 次	5 次	6 次			
低浓度	4.59	4.76	4.95	5.11	5.02	4.92	4.89	0.187	3.82
中浓度	49.2	50.5	49.6	49.7	50.7	50.2	50.0	0.578	1.16
高浓度	216	209	191	187	217	219	206	14.0	6.81

注: (1) 6 次重复测定,每次应称取 5.0 g 左右的样品进行测定。
(2) 相对标准偏差保留 2 位有效数字,其他数据保留小数点后 3 位。

表 11 有证标准物质正确度验证数据

组分名称		平行测定结果 (μg/kg)						平均值 (μg/kg)	样品本底 值 (μg/kg)	加标回收 率 (%)
		1 次	2 次	3 次	4 次	5 次	6 次			
低浓度	加标测定值	4.59	4.76	4.95	5.11	5.02	4.92	4.89	0	97.8

组分名称		平行测定结果 (µg/kg)						平均值 (µg/kg)	样品本底 值 (µg/kg)	加标回收 率 (%)
		1次	2次	3次	4次	5次	6次			
	理论加标值	5.00						5.00	5.00	/
中浓度	加标测定值	49.2	50.5	49.6	49.7	50.7	50.2	50.0	0	100
	理论加标值	50.0						50.0	50.0	/
高浓度	加标测定值	216	209	191	187	217	219	206	0	103
	理论加标值	200						200	200	/

注：(1) 理论加标值的计算方式为： $C \times V / 5.0$ ，其中，C 为配制的单标标准溶液浓度 (25mg/L)；V 为加标体积 (µL)，加标体积见表 3；5.0 为样品的理论称量质量，单位 g。
(2) 6 次重复测定，每次应称取 5.0 g 左右的样品进行测定。
(3) 样品本底值可与加标样同批次测定，也可参照精密度试验中的均值结果。
(4) 加标回收率保留 3 个有效数字，其他数据保留小数点后 3 位。

实际样品的测定：对土壤 1#、土壤 2#、土壤 3#采用实际样品基体加标进行验证，按照标准文本规定的测试方法平行测定 6 次，分别计算各类型样品中各含量样品测定的平均值、标准偏差、相对标准偏差和加标回收率。

注：进行样品加标测试时，尽量同批次同时测定 2~3 个样品本底值。

表 12 实际样品精密度和正确度测试信息

样品编号	取样品量	吹扫瓶中目标物加标量		
		甲基叔丁基醚 (25mg/L)	二溴氟甲烷 (25 mg/L)	氟苯 (25 mg/L)
土壤 1#	天平 (感量 0.01g) 每个样品称取约 5g	1µL	10µL	10µL
土壤 2#	于 40ml 吹扫瓶，加	10µL	10µL	10µL
土壤 3#	5mL 空白试剂水后 加标测试。	40µL	10µL	10µL

表 13 实际样品精密度验证数据

组分名称	平行测定结果 (µg/kg)						平均值 (µg/kg)	标准偏差 (µg/kg)	相对标准 偏差 (%)
	1次	2次	3次	4次	5次	6次			
土壤 1#	4.86	4.71	4.72	5.22	5.11	4.93	4.93	0.207	4.20
土壤 2#	51.2	48.6	51.7	49.3	49.1	52.1	50.3	1.506	2.99
土壤 3#	182	191	221	201	192	217	201	15.5	7.71

注：(1) 6 次重复测定，每次应称取 5.0 g 左右的样品进行测定。
(2) 相对标准偏差保留 2 位有效数字，其他数据保留小数点后 3 位。

表 14 实际样品正确度验证数据

组分名称		平行测定结果 (μg/kg)						平均值 (μg/kg)	样品本底 值 (μg/kg)	加标回收 率 (%)
		1 次	2 次	3 次	4 次	5 次	6 次			
土壤 1#	加标测定值	4.86	4.71	4.72	5.22	5.11	4.93	4.93	0	98.6
	理论加标值	5.00						/	/	/
土壤 2#	加标测定值	51.2	48.6	51.7	49.3	49.1	52.1	50.3	0	101
	理论加标值	50.0						/	/	/
土壤 3#	加标测定值	182	191	221	201	192	217	201	0	100
	理论加标值	200						/	/	/

注：(1) 理论加标值的计算方式为： $C \times V / 5.0$ ，其中，C 为配制的单标标准溶液浓度 (25mg/L)；V 为加标体积 (μL)，加标体积见表 3；5.0 为样品的理论称量质量，单位 g。
(2) 6 次重复测定，每次应称取 5.0 g 左右的样品进行测定。
(3) 样品本底值可与加标样同批次测定，也可参照精密度试验中的均值结果。
(4) 加标回收率保留 3 个有效数字，其他数据保留小数点后 3 位。

6.11 质量保证和质量控制

6.11.1 空白试验

参考 HJ 605-2012《土壤和沉积物 挥发性有机物的测定 吹扫捕集/气相色谱-质谱法》的要求，每 20 个样品或每批次 (≤20 个样品/批) 至少做一个空白样品，测定结果中目标物浓度应低于方法检出限。

6.11.2 校准

参考 HJ 168-2020 的要求，标准系列至少配制 6 个校准点 (包括零浓度)，所有定量的目标物相对响应因子 (RRF) 的 RSD 应 ≤20%；标准曲线的相关系数 $r \geq 0.999$ ，否则应重新绘制标准曲线；由于 6 家实验室的目标物相对响应因子 (RRF) 的 RSD 最大为 16.6%，相关系数只能达到 $r \geq 0.993$ ，因此规定：目标化合物相对响应因子 (RRF) 的 RSD ≤20%，或者标准曲线相关系数 $r \geq 0.99$ 。

由于 6 家实验室标准曲线中间浓度点，其测定结果相对误差最大为 8.8%，故规定每 20 个样品或每批次 (≤20 个样品/批) 应测定 1 个标准曲线中间浓度点，其测定结果相对误差应 ≤20%。

6.11.3 平行样

6 家实验室内各目标物相对标准偏差范围为 1.3%~15.9%，参照《化学分析方法验证确认和内部质量控制要求》(GB/T 32465-2015) 的要求，因此规定：每 20 个样品或每批次 (≤20 个样品/批) 应至少测定 1 个平行样，平行样的相对偏差应 ≤20%。

6.11.4 基体加标

6 家实验室内各目标物加标回收率范围为 75.8%~131%，参照《化学分析方法验证确认和内部质量控制要求》（GB/T 32465-2015）的要求，因此规定：每 20 个样品或每批次（≤20 个样品/批）应至少测定 1 个基体加标样，基体加标回收率范围应在 70%~140%。

6.11.5 替代物加标

6 家实验室内各目标物加标回收率范围为 70.4%~138%，参照《化学分析方法验证确认和内部质量控制要求》（GB/T 32465-2015）的要求，因此规定：每 20 个样品或每批次（≤20 个样品/批）应至少测定 1 个基体加标样，基体加标回收率范围应在 70%~140%。

7 方法验证

7.1 方法验证方案

7.1.1 验证单位及验证人员情况

本标准按照《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ 168-2020）的规定，选择 6 家有资质的实验室进行方法验证，参与方法验证的实验室分别是：1、陕西省生态环境监测中心站，2、福建省环境监测中心站，3、安徽省生态环境监测中心，4、南京大学，5、实朴检测技术（上海）股份有限公司，6、谱尼测试集团股份有限公司（以下编号同）。具体验证实验室及验证人员的基本情况见下表。

表 15 参与方法验证的实验室、验证人员的基本情况

方法验证单位名称	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
陕西省环境监测中心站	张会强	男	41	高级工程师	分析化学	12
陕西省环境监测中心站	念娟妮	女	36	高级工程师	环境科学	9
陕西省环境监测中心站	牛少敏	女	34	工程师	高分子化学与物理	6
安徽省生态环境监测中心	戴杰	男	39	工程师	分析化学	14
安徽省生态环境监测中心	赵彬	男	38	工程师	分析化学	13
福建省环境监测中心站	傅彦斌					

福建省环境监测中心站	徐亚	男	35	中级工程师	环境科学	10
福建省环境监测中心站	林昌烨	男	27	助理工程师	化学	4
南京大学	鲜啟鸣	男	56	教授	环境化学	30
南京大学	王鋈葶	女	31	博士生	环境化学	5
实朴检测技术（上海）股份有限公司	苗诗雨	女	27	助理工程师	生物工程	3
实朴检测技术（上海）股份有限公司	顾骏	男	30	工程师	化学	8
谱尼测试集团股份有限公司	武原原	女	32	工程师	中药学（化学）	7
谱尼测试集团股份有限公司	陆勇	男	35	高级工程师	环境科学	12
谱尼测试集团股份有限公司	贾秀平	女	48	高级工程师	纺织化学与染整工程	27
谱尼测试集团股份有限公司	张秀	女	32	工程师	制药工程	11
谱尼测试集团股份有限公司	朱向前	男	37	副经理	药物制剂	14

7.1.2 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 168-2020）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正确度的主要因素和数理统计学的要求，编制方法验证方案，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，其中样品类型主要为空白（石英砂）、土壤（重庆、福建和陕西三类土壤）的统一样品。验证单位按HJ 168-2020要求完成方法验证报告，方法验证报告主要包括检出限、精密度、正确度等验证数据。

方法验证前，由标准编制组编写方法验证的作业指导书，使参加验证的操作人员熟悉和掌握方法原理、操作步骤及流程（必要时提供培训）。由标准制订承担单位统一准备及发放标准样品和实际样品。依据《土壤 甲基叔丁基醚的测定 吹扫捕集/气相色谱-质谱法》标准方法试验。参加验证的操作人员及标准编制组应按要求如实填写《方法验证报告》中的“原始测试数据表”。标准编制组根据方法验证数据及统计、分析、评估结果，最终形成《方法验证报告》。

（1）方法检出限、测定下限

采用加标浓度为0.2 μg/kg的空白加标样品平行测定7次，测定结果的平均值与检出限的比值应在3~5之间。

计算平均值、标准偏差、相对标准偏差等，得到检出限和测定下限等各项参数。检出限按式（11）计算。

$$MDL = S \times t_{(n-1,0.99)} \quad (11)$$

式中：MDL ——方法检出限；

n ——样品的平行测定次数；

t ——自由度为 $n-1$ ，置信度为 99% 时的 t 分布值（单侧）；

S —— n 次平行测定的标准偏差。

方法检出限为 6 家实验室中各目标化合物检出限的最大值。

测定下限为方法检出限的 4 倍。

(2) 精密度

选取空白和土壤样品，对高中低浓度的加标样品进行了分析，每个浓度分别做 6 次平行测定，测定结果剔除离群值后，计算平均值、标准偏差、相对标准偏差、重复性限和再现性限等。

(3) 正确度

选取空白和土壤样品，对高中低浓度的加标样品进行了分析，每个浓度分别做 6 次平行测定，对测定结果剔除离群值后，计算平均值、加标回收率。

编制组对 6 家实验室的数据进行汇总统计分析，得到方法检出限、测定下限、精密度和正确度。

7.2 方法验证过程

7.2.1 方法验证的主要工作过程

(1) 方法验证单位的确定。不同品牌、不同型号的液相色谱-质谱仪的灵敏度可能会有差异。编制组综合考虑资质、仪器配备情况，筛选了不同品牌仪器、南北不同区域、不同行业、不同地域级别的 6 家有资质的实验室进行方法验证。在方法验证前，对参加验证的实验人员进行了必要的培训，培训内容主要为方法原理、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均符合标准的相关要求。6 家验证实验室依据《土壤 甲基叔丁基醚的测定 吹扫捕集/气相色谱-质谱法》验证方案，进行检出限、测定下限、精密度和正确度的验证试验，并按照约定的时间提交了验证报告。

(2) 《方法验证报告》见附件。

7.2.2 方法验证数据的取舍

(1) 方法检出限：方法检出限为 6 家实验室中各目标化合物检出限的最大值。

(2) 测定下限：方法检出限的 4 倍。

(3) 编制组在统计 6 家实验室的方法验证数据时，依照《测量方法与结果的准确度》（GB/T 6379.2-2004）进行格拉布斯检验，所有数据均无离群值，所有数据均被保留。

(4) 精密度和正确度的统计结果能满足方法特性指标要求。

7.3 方法验证结论

编制组统计了 6 家实验室的方法验证数据，结果如下：

(1) 检出限及测定下限

汇总了 6 家实验室方法验证的检出限测试数据，检出限为 $0.08 \mu\text{g}/\text{kg}$ ，测定下限为 $0.32 \mu\text{g}/\text{kg}$ 。

(2) 精密度

6家实验室分别对加标浓度为5.00 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 、20.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 和100.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 的空白石英砂样品进行了6次重复测定，实验室内相对标准偏差分别为1.3%~10.7%、3.0%~8.5%和1.8%~15.9%；实验室间相对标准偏差分别为11%、7.8%和6.6%；重复性限分别为0.92 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 、2.6 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 和19 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ；再现性限分别为0.92 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 、2.6 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 和19 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。

6家实验室分别对加标浓度为500 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 、25 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 、500 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 、25 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 、500 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 、25 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 和500 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 的黄棕壤、红壤1、红壤2、黄绵土1和黄绵土2统一实际样品进行了6次重复测定，实验室内相对标准偏差分别为5.1%~10.0%、3.8%~8.8%、2.3%~9.7%、2.6%~8.1%和1.7%~12.7%；实验室间相对标准偏差分别为19.1%、13.6%、12.5%、10.2%和8.8%；重复性限分别为111 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 、4.5 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 、82 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 、4.4 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 和98 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ；再现性限分别为111 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 、4.5 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 、82 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 、4.4 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 和98 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。

6家实验室分别加标浓度为25 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 和250 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 的对紫色土1和紫色土2进行了6次重复测定，实验室内相对标准偏差分别为5.5%~13.3%和2.5%~6.9%。

(3) 正确度

6家实验室分别对加标浓度为5.00 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 、20.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 和100.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 的空白石英砂样品进行了6次重复测定，相对误差分别为-9.6%~18.3%、-14.9%~5.3%和-9.0%~6.0%；相对误差最终值分别为-1.4% \pm 11%、-2.3% \pm 7.7%和-0.79% \pm 6.6%。

6家实验室分别对加标浓度为500 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 、25 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 、500 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 、25 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 和500 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 的黄棕壤、红壤1、红壤2、黄绵土1和黄绵土2统一实际样品进行了6次加标分析测定，加标回收率分别为95.6%~116%、95.2%~109%和86.0%~105%；加标回收率最终值分别为103% \pm 15.0%、101% \pm 9.2%和95.4% \pm 13.6%。

6家实验室分别对加标浓度为25 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 和250 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 的对紫色土1和紫色土2进行了6次重复测定，加标回收率范围为85.9%~121%和85.5%~116%。

本方法各项特性指标均达到预期要求，《方法验证报告》见附件。

8 贯彻措施及预期效果

8.1 贯彻措施

包括国内外环保情况以及相关的法律法规等。宣贯可通过以下几种方式：（1）广泛开展社会性宣传，通过单位官网、公众号、报纸等各类媒体进行宣传。（2）组织集中学习，通过举办培训班、讲座、座谈会等形式，组织相关人员学习标准，掌握标准。（3）现场参观培训学习，组织相关人员到监测单位、检测机构、监测现场参观学习，理论结合实际，直观理解、掌握标准相关要求。

8.2 预期效果

填补我国对甲基叔丁基醚的分析方法的空白，为以下两个技术指南提供配套的参照监测方法（2017年发布的《加油站地下水污染防治技术指南》（试行）地下水中甲基叔丁基醚监测，2022年4月发布的《排污单位自行监测技术指南储油库、加油站》（HJ 1249-2022）周边环境质量影

响监测中地下水和土壤的甲基叔丁基醚监测)。

9 其他应说明的事项

无。

附件：方法验证报告

方法验证报告

方法名称：土壤 甲基叔丁基醚的测定 吹扫捕集/气相色谱-质谱法

项目主编单位：重庆市生态环境监测中心

验证单位：陕西省环境监测中心站、福建省环境监测中心站、安徽省生态环境监测中心、南京大学、实朴检测技术（上海）股份有限公司、谱尼测试集团股份有限公司

项目负责人及职称：李新宇

通讯地址：重庆市渝北区冉家坝旗山路 252 号电话：02367876029

报告编写人及职称：李文俊 高级工程师

报告日期：2022 年 3 月 10 日

编制组按照《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ 168-2020）的规定，组织 6 家有资质的实验室分别采用吹扫捕集-气相色谱质谱法进行方法验证。验证单位中实验室 1 为陕西省生态环境监测中心站、2 为福建省生态环境监测中心、3 为安徽省生态环境监测中心、4 为南京大学、5 为实朴检测技术（上海）股份有限公司、6 为谱尼测试集团股份有限公司。对验证数据进行汇总和统计分析，其结果如下。

1 原始测试数据

1.1 实验室基本情况

表 1.1-1 参加验证的人员情况登记表

方法验证单位名称	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
陕西省环境监测中心站	张会强	男	41	高级工程师	分析化学	12
陕西省环境监测中心站	念娟妮	女	36	高级工程师	环境科学	9
陕西省环境监测中心站	牛少敏	女	34	工程师	高分子化学与物理	6
安徽省生态环境监测中心	戴杰	男	39	工程师	分析化学	14
安徽省生态环境监测中心	赵彬	男	38	工程师	分析化学	13
福建省环境监测中心站	傅彦斌					
福建省环境监测中心站	徐亚	男	35	中级工程师	环境科学	10
福建省环境监测中心站	林昌烨	男	27	助理工程师	化学	4
南京大学	鲜啟鸣	男	56	教授	环境化学	30
南京大学	王鎔葶	女	31	博士生	环境化学	5
实朴检测技术（上海）股份有限公司	苗诗雨	女	27	助理工程师	生物工程	3
实朴检测技术（上海）股份有限公司	顾骏	男	30	工程师	化学	8
谱尼测试集团股份有限公司	武原原	女	32	工程师	中药学（化学）	7
谱尼测试集团股份有限公司	陆勇	男	35	高级工程师	环境科学	12

谱尼测试集团股份有限公司	贾秀平	女	48	高级工程师	纺织化学与染整工程	27
谱尼测试集团股份有限公司	张秀	女	32	工程师	制药工程	11
谱尼测试集团股份有限公司	朱向前	男	37	副经理	药物制剂	14

表 1.1-2 使用仪器情况登记表

方法验证单位名称	仪器名称	规格型号	仪器出厂编号	性能状况	备注
陕西省环境监测中心站	吹扫捕集	ASX-7200HR	042057A7200HR	良好	
陕西省环境监测中心站	气相色谱-质谱仪	Agilent 5975T	CN12290001	良好	
安徽省生态环境监测中心	吹扫捕集	Tekmar-Atomx	US13350001	已校准	
安徽省生态环境监测中心	气相色谱-质谱仪	Agilent7890B/5977A	US15063021/US1616L401	已校准	
福建省环境监测中心站	吹扫捕集	Atomx XYZ TekLink	US18036003	正常	
福建省环境监测中心站	气相色谱-质谱仪	Agilent 7890B/5977A	US15173037/US1517L425	在校准有效期	
南京大学	吹扫捕集	Tekmar Atomx XYZ	US19170024	良好	
南京大学	气相色谱-质谱仪	Thermo Trace 1310-ISQ 7000	S/N 719101028	良好	
实朴检测技术(上海)股份有限公司	吹扫捕集-气相色谱-质谱联用仪	Tekmar Atomx XYZ Aglient 7890B-5977B	US19004017 CN19043012-US 1848M040	检定	
谱尼测试集团股份有限公司	吹扫捕集装置	OI 4100/4760	A830447519	/	
谱尼测试集团股份有限公司	气相色谱-质谱仪	岛津 GCMS-QP 2020	225-35010-46	校准合格	

表 1.1-3 使用试剂及溶剂登记表

方法验证单位名称	名称	生产厂家、规格	纯化处理方法	备注
陕西省环境监测中心站	甲基叔丁基醚	百灵威		
陕西省环境监测中心站	二溴氟甲烷	百灵威		
陕西省环境监测中心站	氟苯	百灵威		
安徽省生态环境监测中心	甲基叔丁基醚	美国 AccuStandard 公司		
安徽省生态环境监测中心	二溴氟甲烷	美国 AccuStandard 公司		
安徽省生态环境监测中心	氟苯	美国 AccuStandard 公司		
福建省环境监测中心站	甲基叔丁基醚	Accustandard		
福建省环境监测中心站	二溴氟甲烷	Accustandard		
福建省环境监测中心站	氟苯	Accustandard		
南京大学	甲基叔丁基醚	Accu Standard		
南京大学	二溴氟甲烷	Accu Standard		
南京大学	氟苯	Accu Standard		
实朴检测技术（上海）股份有限公司	甲基叔丁基醚	AccuStandard		
实朴检测技术（上海）股份有限公司	二溴氟甲烷	AccuStandard		
实朴检测技术（上海）股份有限公司	氟苯	AccuStandard		
谱尼测试集团股份有限公司	甲基叔丁基醚	AccuStandard		

谱尼测试集团股份有限 公司	二溴氟甲 烷	AccuStandard		
谱尼测试集团股份有限 公司	氟苯	AccuStandard		

表 1.1-4 使用的试剂及溶剂登记表

名称	生产厂家、规格	纯度	备注	验证单位
甲醇	SUPELCO	≥99.9%	梯度级	陕西省环境监测中心站
甲醇	安徽天地高纯溶剂有限公 司, 4L	色谱纯, >99.9%		安徽省生态环境监测中心
甲醇	OCEANPAK	HPLC 纯度		福建省环境监测中心站
甲醇	Merck	色谱纯		南京大学
甲醇	赛默飞世尔科技(中国)有 限公司 Fisher、4L	99.9%,HPLC 级		实朴检测技术(上海)股 份有限公司
甲醇	HiPure Chem, 4L	色谱纯, ≥99.9%		谱尼测试集团股份有限公 司

1.2 方法检出限、测定下限测试数据

6家实验室, 对样品进行检出限的测试, 检出限和测定下限原始数据见表1.2-1~表1.2-6。

表 1.2-1 方法检出限、测定下限验证数据表

验证单位: 陕西省环境监测中心站

测试日期: 2021年6月

平行样编号	试样	备注
测定结果 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	1	0.304
	2	0.313
	3	0.303
	4	0.328
	5	0.352
	6	0.357
	7	0.306
平均值 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)		0.323
标准偏差 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)		0.023

t 值	3.143	
计算的方法检出限 (μg/kg)	0.08	
方法检出限 (μg/kg)	0.08	
测定下限 (μg/kg)	0.32	

表 1.2-2 方法检出限、测定下限验证数据表

验证单位: 安徽省生态环境监测中心

测试日期: 2021 年 5 月

平行样编号		试样	备注
测定结果 (μg/kg)	1	0.141	
	2	0.142	
	3	0.143	
	4	0.138	
	5	0.141	
	6	0.141	
	7	0.141	
	8	0.190	
	9	0.160	
平均值 (μg/kg)		0.149	
标准偏差 (μg/kg)		0.0168	
t 值		2.896	
计算的方法检出限 (μg/kg)		0.049	
方法检出限 (μg/kg)		0.05	
测定下限 (μg/kg)		0.20	

表 1.2-3 方法检出限、测定下限验证数据表

验证单位：福建省环境监测中心站

测试日期：2021 年 5 月

平行样编号	试样	备注	
测定结果 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	1	0.228	
	2	0.214	
	3	0.178	
	4	0.210	
	5	0.206	
	6	0.220	
	7	0.218	
平均值 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	0.210		
标准偏差 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	0.0160		
t 值	3.143		
计算的方法检出限 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	0.06		
方法检出限 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	0.06		
测定下限 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	0.24		

表 1.2-4 方法检出限、测定下限验证数据表

验证单位：南京大学

测试日期：2021 年 6 月

平行样编号	试样	备注	
测定结果 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	1	0.188	
	2	0.213	
	3	0.210	
	4	0.236	
	5	0.221	
	6	0.253	

	7	0.211	
平均值 (µg/kg)		0.219	
标准偏差 (µg/kg)		0.0193	
t 值		3.143	
计算的方法检出限 (µg/kg)		0.06	
方法检出限 (µg/kg)		0.06	
测定下限 (µg/kg)		0.24	

表 1.2-5 方法检出限、测定下限验证数据表

验证单位：实朴检测技术
（上海）股份有限公司
测试日期：2022 年 1 月

平行样编号	试样	备注
测定结果 (µg/kg)	1	0.178
	2	0.204
	3	0.170
	4	0.184
	5	0.200
	6	0.190
	7	0.182
平均值 (µg/kg)		0.187
标准偏差 (µg/kg)		0.0120
t 值		3.143
计算的方法检出限 (µg/kg)		0.0378
方法检出限 (µg/kg)		0.04
测定下限 (µg/kg)		0.16

表 1.2-6 方法检出限、测定下限验证数据表

验证单位：谱尼测试集团
股份有限公司

测试日期：2022 年 1 月

平行样编号		试样	备注
测定结果 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	1	0.129	
	2	0.145	
	3	0.141	
	4	0.128	
	5	0.124	
	6	0.138	
	7	0.123	
平均值 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)		0.133	
标准偏差 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)		0.0087	
t 值		3.143	
计算的方法检出限 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)		0.03	
方法检出限 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)		0.03	
测定下限 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)		0.12	

1.3 方法精密度测试数据

6家实验室，对3种浓度的标准样品以及实际样品加标进行了精密度的测试，原始数据详见表 1.3-1~表1.3-24。

表 1.3-1 精密度验证数据（标准样品）

验证单位：陕西省环境监测中心站

测试日期：2021 年 6 月

平行号		标准样品			备注
		浓度 1	浓度 2	浓度 3	
测定结果	1	5.02	19.5	92.3	

(μg/kg)	2	4.50	20.6	93.9	
	3	4.24	21.0	95.7	
	4	4.70	21.4	87.2	
	5	5.05	20.6	90.0	
	6	4.47	21.0	87.2	
平均值 (μg/kg)		4.66	20.7	91.1	
标准偏差 (μg/kg)		0.32	0.65	3.5	
相对标准偏差 (%)		6.9	3.2	3.9	

表 1.3-2 精密度验证数据 (实际样品加标)

验证单位: 陕西省环境监测中心站

测试日期: 2021年10月-2021年12月

平行号		实际样品加标						
		紫色土 1	紫色土 2	黄棕壤	红壤 1	红壤 2	黄绵土 1	黄绵土 2
测定结果 (ng)	1	22.3	209	363	20.6	481	22.9	446
	2	24.3	232	375	22.3	448	25.2	472
	3	19.8	204	355	21.7	411	22.9	556
	4	21.5	242	330	23.0	470	21.0	457
	5	20.0	222	402	20.3	418	21.1	447
	6	21.0	232	448	21.3	432	22.3	512
平均值 (ng)		21.5	224	379	21.5	443	22.6	482
标准偏差 (ng)		1.7	15	41	1.0	28	1.5	44
相对标准偏差 (%)		7.8	6.6	10.9	4.7	6.4	6.8	9.1

表 1.3-3 精密度验证数据（标准样品）

验证单位：安徽省环境监测中心站

测试日期：2021 年 6 月

平行号		标准样品			备注
		浓度 1	浓度 2	浓度 3	
测定结果 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	1	4.91	17.7	102	
	2	5.0	16.1	110	
	3	4.8	17.3	108	
	4	4.88	17.5	103	
	5	4.64	17.1	105	
	6	4.85	16.4	103	
平均值 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)		4.85	17.0	105.2	
标准偏差 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)		0.12	0.63	3.2	
相对标准偏差 (%)		2.5	3.7	3.0	

表 1.3-4 精密度验证数据（实际样品加标）

验证单位：安徽省生态环境监测中心

测试日期：2021 年 6 月-2021 年 12 月

平行号		实际样品加标						
		紫色土 1	紫色土 2	黄棕壤	红壤 1	红壤 2	黄绵土 1	黄绵土 2
测定结果 (ng)	1	20.9	195	392	19.4	414	22.6	476
	2	20.6	213	450	21.3	447	23.1	496
	3	20.5	205	390	21.3	443	22.8	464
	4	21.2	224	464	21.5	454	23.5	450
	5	24.8	223	390	21.6	487	24.4	447
	6	21.3	223	484	22.7	449	23.8	457

平均值 (ng)	21.6	214	428	21.3	449	23.4	465
标准偏差 (ng)	1.6	12	43	1.1	23	0.7	18
相对标准偏差 (%)	7.5	5.6	10.0	5.0	5.2	2.9	4.0

表 1.3-5 精密度验证数据 (标准样品)

验证单位: 福建省环境监测中心站

测试日期: 2021 年 5 月

平行号		标准样品			备注
		浓度 1	浓度 2	浓度 3	
测定结果 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	1	4.40	18.7	78.3	
	2	4.32	17.7	104	
	3	4.46	16.9	106	
	4	4.46	17.2	78.9	
	5	4.36	21.2	106	
	6	4.42	18.8	78.6	
平均值 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)		4.40	18.4	92.0	
标准偏差 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)		0.06	1.6	15.0	
相对标准偏差 (%)		1.3	8.5	15.9	

表 1.3-6 精密度验证数据 (实际样品加标)

验证单位: 福建省环境监测中心站

测试日期: 2021 年 6 月-2021 年 12 月

平行号		实际样品加标						
		紫色土 1	紫色土 2	黄棕壤	红壤 1	红壤 2	黄绵土 1	黄绵土 2
测定 结果 (ng)	1	23.9	247	529	27.2	496	28.6	400
	2	20.4	264	504	28.0	500	28.5	406
	3	28.8	248	486	29.9	525	29.5	526
	4	20.6	215	535	28.1	498	31.5	556
	5	20.9	255	572	29.5	493	31.2	523

	6	21.0	226	523	27.1	528	28.8	523
平均值 (ng)		22.6	243	525	28.3	507	29.7	489
标准偏差 (ng)		3.3	18	29	1.2	16	1.3	68
相对标准偏差 (%)		14.6	7.6	5.6	4.1	3.1	4.5	13.9

表 1.3-7 精密度验证数据 (标准样品)

验证单位: 南京大学

测试日期: 2021 年 6 月

平行号		标准样品			备注
		浓度 1	浓度 2	浓度 3	
测定结果 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	1	5.02	19.3	102	
	2	5.45	19.9	106	
	3	5.88	21.2	108	
	4	6.28	20.3	100	
	5	6.02	20.9	114	
	6	6.83	19.0	106	
平均值 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)		5.91	20.1	106	
标准偏差 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)		0.63	0.87	4.9	
相对标准偏差 (%)		10.7	4.3	4.6	

表 1.3-8 精密度验证数据 (实际样品加标)

验证单位: 南京大学

测试日期: 2021 年 7 月-2021 年 12 月

平行号		实际样品加标						
		紫色土 1	紫色土 2	黄棕壤	红壤 1	红壤 2	黄绵土 1	黄绵土 2
测定 结果 (ng)	1	40.1	293	697	28.4	523	24.4	490
	2	42.5	292	693	32.9	643	23.1	488
	3	41.8	274	685	29.6	493	22.7	488
	4	43.9	294	582	27.6	558	28.1	480

	5	45.5	288	666	24.5	621	24.8	506
	6	38.5	282	613	29.9	524	22.2	497
平均值 (ng)		42.1	287	656	28.8	560	24.2	492
标准偏差 (ng)		2.5	7.8	48	2.8	60	2.1	8.9
相对标准偏差 (%)		6.0	2.7	7.3	9.7	10.6	8.9	1.8

表 1.3-9 精密度验证数据 (标准样品)

验证单位: 实朴检测技术 (上海) 股份有限公司

测试日期: 2021 年 6 月

平行号		标准样品			备注
		浓度 1	浓度 2	浓度 3	
测定结果 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	1	5.17	19.8	101	
	2	4.94	20.5	104	
	3	5.13	19.6	107	
	4	5.89	18.7	98.4	
	5	5.26	20.8	103	
	6	5.04	20.4	105	
平均值 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)		5.24	20.0	103	
标准偏差 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)		0.34	0.77	3.0	
相对标准偏差 (%)		6.4	3.8	2.9	

表 1.3-10 精密度验证数据 (实际样品加标)

验证单位: 实朴检测技术

(上海) 股份有限公司

测试日期: 2021 年 6 月-2021 年 12 月

平行号		实际样品加标						
		紫色土 1	紫色土 2	黄棕壤	红壤 1	红壤 2	黄绵土 1	黄绵土 2
测定 结果	1	24.0	273	506	22.6	513	23.7	455
	2	24.1	249	523	21.5	538	25.3	536
	3	27.8	259	390	21.7	512	28.0	538

(ng)	4	28.8	276	487	23.6	505	29.6	541
	5	28.5	245	502	25.8	506	26.6	475
	6	29.8	263	499	25.9	458	25.4	523
平均值 (ng)		27.2	261	485	23.5	505	26.4	511
标准偏差 (ng)		2.5	12.5	48	2.0	26	2.1	37.0
相对标准偏差 (%)		9.2	4.8	9.9	8.3	5.2	8.0	7.2

表 1.3-11 精密度验证数据 (标准样品)

验证单位: 谱尼测试集团股份有限公司

测试日期: 2021 年 6 月

平行号		标准样品			备注
		浓度 1	浓度 2	浓度 3	
测定结果 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	1	4.34	21.0	95.8	
	2	4.41	20.2	98.4	
	3	4.62	20.8	98.1	
	4	4.62	22.0	98.0	
	5	4.50	21.5	96.6	
	6	4.65	20.8	101	
平均值 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)		4.52	21.1	98.0	
标准偏差 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)		0.13	0.63	1.8	
相对标准偏差 (%)		2.8	3.0	1.8	

表 1.3-12 精密度验证数据 (实际样品加标)

验证单位: 谱尼测试集团股份有限公司

测试日期: 2021 年 6 月-2021 年 12 月

平行号		实际样品加标								
		紫色土 1	紫色土 2	黄棕壤	红壤 1	红壤 2	黄绵土 1	黄绵土 2	沉积物 1	沉积物 2
测定	1	26.1	269	589	25.0	626	28.0	596	21.0	445
	2	21.1	276	449	26.0	628	23.3	584	17.7	435

结果 (ng)	3	22.5	292	492	29.0	605	25.6	585	20.1	401
	4	27.2	279	484	26.8	604	22.6	581	23.2	451
	5	23.3	305	512	28.3	596	24.4	614	17.5	429
	6	22.6	323	543	28.8	590	25.0	577	20.3	531
平均值 (ng)		23.8	291	512	27.3	608	24.8	590	20.0	449
标准偏差 (ng)		2.3	20.4	49	1.6	16	1.9	13.6	2.1	44
相对标准偏差 (%)		9.9	7.0	9.6	6.0	2.6	7.7	2.3	10.7	9.8

1.4 方法正确度测试数据

6家实验室，对3种浓度的标准样品和实际样品加标进行正确度的测试，原始数据详见表1.4-1~表1.4-48。

表 1.4-1 标准样品测试数据

验证单位：陕西省环境监测中心站

测试日期：2021年6月

平行号		浓度 1	浓度 2	浓度 3	备注
测定结果 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	1	5.02	19.5	92.3	
	2	4.50	20.6	93.9	
	3	4.24	21.0	95.7	
	4	4.70	21.4	87.2	
	5	5.05	20.6	90.0	
	6	4.47	21.0	87.2	
平均值 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)		4.66	20.7	91.1	
标准样品浓度 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)		5.0	20.0	100	
相对误差 (%)		-6.7	3.4	-9.0	

表 1.4-2 实际样品加标测试数据

验证单位：陕西省环境监测中心站

测试日期：2021 年 6 月-2021 年 12 月

	本底值 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	加标测定值 (ng)						平均值 (ng)	加标量 (ng)	加标回收率 (%)
		1	2	3	4	5	6			
紫色土 1	ND	22.3	24.3	19.8	21.5	20.0	21.0	21.5	25	85.9
紫色土 2	ND	209	232	204	242	222	232	224	250	89.4
黄棕壤	ND	363	375	355	330	402	448	379	500	75.8
红壤 1	ND	20.6	22.3	21.7	23.0	20.3	21.3	21.5	25	86.1
红壤 2	ND	481	448	411	470	418	432	443	500	88.7
黄绵土 1	ND	22.9	25.2	22.9	21.0	21.1	22.3	22.6	25	90.3
黄绵土 2	ND	446	472	556	457	447	512	482	500	96

表 1.4-3 标准样品测试数据

验证单位：安徽省环境监测中心站
 测试日期：2021 年 5 月

平行号		浓度 1	浓度 2	浓度 3	备注
测定结果 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	1	4.91	17.7	102	
	2	5.0	16.1	110	
	3	4.8	17.3	108	
	4	4.88	17.5	103	
	5	4.64	17.1	105	
	6	4.85	16.4	103	
平均值 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)		4.85	17.0	105	
标准样品浓度 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)		5.00	20.0	100	
相对误差 (%)		-3.1	-14.9	5.2	

表 1.4-4 实际样品加标测试数据

验证单位：安徽省生态环境监测中心

测试日期：2021年6月-2021年12月

	本底值 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	加标测定值 (ng)						平均值 (ng)	加标量 (ng)	加标回收率 (%)
		1	2	3	4	5	6			
紫色土 1	ND	20.9	20.6	20.5	21.2	24.8	21.3	21.6	25	86.2
紫色土 2	ND	195	213	205	224	223	223	214	250	85.5
黄棕壤	ND	392	450	390	464	390	484	428	500	85.7
红壤 1	ND	19.4	21.3	21.3	21.5	21.6	22.7	21.3	25	85.2
红壤 2	ND	414	447	443	454	487	449	449	500	89.8
黄绵土 1	ND	22.6	23.1	22.8	23.5	24.4	23.8	23.4	25	93.5
黄绵土 2	ND	476	496	464	450	447	457	465	500	93.0

表 1.4-5 标准样品测试数据

验证单位：福建省环境监测中心站

测试日期：2021 年 5 月

平行号		浓度 1	浓度 2	浓度 3	备注
测定结果 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	1	4.40	18.7	78.3	
	2	4.32	17.7	104	
	3	4.46	16.9	106	
	4	4.46	17.2	78.9	
	5	4.36	21.2	106	
	6	4.42	18.8	78.6	
平均值 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)		4.40	18.4	92.0	
标准样品浓度 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)		5.0	20.0	100	
相对误差 (%)		-11.9	-7.9	-8.0	

表 1.4-6 实际样品加标测试数据

验证单位：福建省环境监测中心站
 测试日期：2021 年 6 月至 2021 年 12 月

	本底值 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	加标测定值 (ng)						平均值 (ng)	加标量 (ng)	加标回收率 (%)
		1	2	3	4	5	6			
紫色土 1	ND	23.9	20.4	28.8	20.6	20.9	21.0	22.6	25	90.4
紫色土 2	ND	247	264	248	215	255	226	243	250	97.0
黄棕壤	ND	529	504	486	535	572	523	525	500	105
红壤 1	ND	27.2	28.0	29.9	28.1	29.5	27.1	28.3	25	113
红壤 2	ND	496	500	525	498	493	528	507	500	101
黄绵土 1	ND	28.6	28.5	29.5	31.5	31.2	28.8	29.7	25	119
黄绵土 2	ND	400	406	526	556	523	523	489	500	97.8

表 1.4-7 标准样品测试数据

验证单位：南京大学

测试日期：2021 年 6 月

平行号		浓度 1	浓度 2	浓度 3	备注
测定结果 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	1	5.02	19.3	102	
	2	5.45	19.9	106	
	3	5.88	21.2	108	
	4	6.28	20.3	100	
	5	6.02	20.9	114	
	6	6.83	19.0	106	
平均值 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)		5.91	20.1	106	
标准样品浓度 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)		5	20	100	
相对误差 (%)		18.3	0.5	6.0	

表 1.4-8 实际样品加标测试数据

验证单位：南京大学

测试日期：2021 年 7 月-2021 年 12 月

	本底值 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	加标测定值 (ng)						平均值 (ng)	样品平均 质量 (g)	加标量 (ng)	加标回收率 (%)
		1	2	3	4	5	6				
紫色土 1	2.45	40.1	42.5	41.8	43.9	45.5	38.5	42.1	4.81	25	121
紫色土 2	8.73	293	292	274	294	288	282	287	6.16	250	111
黄棕壤	ND	697	693	685	582	666	613	656	/	500	131
红壤 1	ND	28.4	32.9	29.6	27.6	24.5	29.9	28.8	/	25	115
红壤 2	ND	523	643	493	558	621	524	560	/	500	112
黄绵土 1	ND	24.4	23.1	22.7	28.1	24.8	22.2	24.2	/	25	96.9
黄绵土 2	ND	490	488	488	480	506	497	492	/	500	98.3

表 1.4-9 标准样品测试数据

验证单位：实朴检测技术（上海）股份有限公司

测试日期：2021 年 6 月

平行号		浓度 1	浓度 2	浓度 3	备注
测定结果 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	1	5.17	19.8	101	
	2	4.94	20.5	104	
	3	5.13	19.6	107	
	4	5.89	18.7	98.4	
	5	5.26	20.8	103	
	6	5.04	20.4	105	
平均值 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)		5.24	20.0	103	
标准样品浓度 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)		5	20	100	
相对误差 (%)		4.8	-0.2	3.1	

表 1. 4-10 实际样品加标测试数据

验证单位：实朴检测技术（上海）股份有限公司

测试日期：2021 年 6 月-2021 年 12 月

	本底值 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	加标测定值 (ng)						平均值 (ng)	加标量 (ng)	加标回收率 (%)
		1	2	3	4	5	6			
紫色土 1	ND	24.0	24.1	27.8	28.8	28.5	29.8	27.2	25	109
紫色土 2	ND	273	249	259	276	245	263	261	250	104
黄棕壤	ND	506	523	390	487	502	499	485	500	96.9
红壤 1	ND	22.6	21.5	21.7	23.6	25.8	25.9	23.5	25	94.1
红壤 2	ND	513	538	512	505	506	458	505	500	101
黄绵土 1	ND	23.7	25.3	28.0	29.6	26.6	25.4	26.4	25	106
黄绵土 2	ND	455	536	538	541	475	523	511	500	102

表 1.4-11 标准样品测试数据

验证单位：谱尼测试集团股份
有限公司

测试日期：2021 年 6 月

平行号		浓度 1	浓度 2	浓度 3	备注
测定结果 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	1	4.34	21.0	95.8	
	2	4.41	20.2	98.4	
	3	4.62	20.8	98.1	
	4	4.62	22.0	98.0	
	5	4.50	21.5	96.6	
	6	4.65	20.8	101	
平均值 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)		4.52	21.1	98.0	
标准样品浓度 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)		5	20	100	
相对误差 (%)		-9.5	5.3	-2.0	

表 1. 4-12 实际样品加标测试数据

验证单位：谱尼测试集团股份有限公司

测试日期：2021 年 6 月-2021 年 12 月

	本底值 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	加标测定值 (ng)						平均值 (ng)	加标量 (ng)	加标回收率 (%)
		1	2	3	4	5	6			
紫色土 1	ND	26.1	21.1	22.5	27.2	23.3	22.6	23.8	25	95.2
紫色土 2	ND	269	276	292	279	305	323	291	250	116
黄棕壤	ND	589	449	492	484	512	543	512	500	102
红壤 1	ND	25.0	26.0	29.0	26.8	28.3	28.8	27.3	25	109
红壤 2	ND	626	628	605	604	596	590	608	500	122
黄绵土 1	ND	28.0	23.3	25.6	22.6	24.4	25.0	24.8	25	99.3
黄绵土 2	ND	596	584	585	581	614	577	590	500	118

2 验证数据汇总

2.1 校准控制指标汇总

6家实验室标准控制指标汇总如表2-1所示。

表 2-1 校准控制指标汇总表

实验室号	校准曲线 相关系数	相对响应因子的相 对标准偏差 (%)	中间点浓度测定值相 对误差 (%)
1	0.999		-4.5~2.7
2	0.998	4.1~15.3	-4.8~4.0
3	0.993		2.0~8.8
4	0.997~0.998		1.8~4.2
5		16.6	3.4
6	0.995~0.9998	3.4~10.0	0.8~5.2

结论：6家实验室的校准曲线相关系数范围为0.993~0.999，相对响应因子的相对标准偏差为3.4~16.6%，中间浓度测定值相对误差为-4.8~8.8%。

2.2 方法检出限、测定下限汇总

6家实验室，方法的检出限和测定下限见表2-2。

表 2-2 方法检出限、测定下限汇总表

实验室号	检出限 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	测定下限 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)
1	0.08	0.32
2	0.05	0.20
3	0.06	0.24
4	0.06	0.24
5	0.04	0.16
6	0.03	0.12

结论：6家实验室的检出限为0.03 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ~0.08 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ，测定下限为0.12 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ~0.32 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。

2.3 方法精密度数据汇总

6家实验室，对高、中、低3种浓度的有证标准样品，土壤6种实际样品进行精密度的测试，汇总数据见表2-3~表2-4。

表2-3 精密度测试数据汇总表（有证标准样品）

实验室号		1	2	3	4	5	6	\bar{x}	S^* (μg/kg)	RSD (%)	重复性限 (μg/kg)	再现性限 (μg/kg)
浓度 1	\bar{x}_i (μg/kg)	4.66	4.85	4.40	5.91	5.24	4.52	4.93	0.56	11	0.92	1.8
	S_i (μg/kg)	0.32	0.12	0.06	0.63	0.3	0.1					
	RSD _i (%)	6.9	2.5	1.3	10.7	6.4	2.8					
浓度 2	\bar{x}_i (μg/kg)	20.7	17.0	18.4	20.1	20.0	21.1	19.5	1.5	7.8	2.6	4.9
	S_i (μg/kg)	0.65	0.63	1.6	0.87	0.8	0.6					
	RSD _i (%)	3.2	3.7	8.5	4.3	3.8	3.0					
浓度 3	\bar{x}_i (μg/kg)	91.1	105	92.0	106	103	98.0	99.2	6.6	6.6	19	25
	S_i (μg/kg)	3.5	3.2	15	4.9	3.0	1.8					
	RSD _i (%)	3.9	3.0	15.9	4.6	2.9	1.8					

表2-4精密度测试数据汇总表（实际样品）

实验室号		1	2	3	4	5	6	\bar{x}	S^2 (μg/kg)	RSD (%)	重复性限 (μg/kg)	再现性限 (μg/kg)
紫色土 1	平均值 (ng)	21.5	21.6	22.6	42.1	27.2	23.8	/	/	/	/	/
	标准偏差 (ng)	1.52	1.48	3.01	2.31	2.28	2.14					
	相对标准偏 (%)	7.1	6.9	13.3	5.5	8.4	9.0					
紫色土 2	平均值 (ng)	224	214	243	287	261	291	/	/	/	/	/
	标准偏差 (ng)	13.4	10.8	16.8	7.1	11.4	18.6					
	相对标准偏 (%)	6	5.1	6.9	2.5	4.4	6.4					
黄棕壤	平均值 (ng)	379	428	525	656	485	512	498	95	19.1	111	111
	标准偏差 (ng)	37.7	38.9	26.7	43.4	43.6	44.8					
	相对标准偏 (%)	10.0	9.1	5.1	6.6	9.0	8.8					
红壤 1	平均值 (ng)	21.5	21.3	28.3	28.8	23.5	27.3	25.1	3.4	13.6	4.5	4.5
	标准偏差 (ng)	0.932	0.975	1.063	2.541	1.957	1.493					
	相对标准偏 (%)	4.3	4.6	3.8	8.8	8.3	5.5					
红壤 2	平均值 (ng)	443	449	507	560	505	608	512	64	12.5	82	82
	标准偏差 (ng)	25.7	21.3	14.2	54.4	26.237	14.2					
	相对标准偏 (%)	5.8	4.8	2.8	9.7	5.2	2.3					
黄绵土 1	平均值 (ng)	22.6	23.4	29.7	24.2	26.4	24.8	25.2	2.6	10.2	4.4	4.4
	标准偏差 (ng)	1.4	0.61	1.22	1.96	2.111	1.74					
	相对标准偏 (%)	6.2	2.6	4.1	8.1	8.0	7.0					
黄绵土 2	平均值 (ng)	482	465	489	492	511	590	505	44	8.8	98	98

	标准偏差 (ng)	40	16.8	61.9	8.2	37.103	12.4					
	相对标准偏 (%)	8.3	3.6	12.7	1.7	7.3	2.1					
注 1: 黄棕壤、红壤 1、红壤 2、黄绵土 1 和黄绵土 2 采用统一实际样品, 紫色土 1 和紫色土 2 采用非统一样品。												
注 2: “/” 为该部分无内容或未进行计算。												

结论:

6家实验室分别对甲基叔丁基醚的加标浓度为5.0 μg/kg、20.0 μg/kg和100 μg/kg的空白石英砂样品进行了6次重复测定, 实验室内相对标准偏差分别为1.3~10.7%、3.0~8.5%和1.8~15.9%, 实验室间相对标准偏差分别为11%、7.8%和6.6%, 重复性限分别为0.92μg/kg、2.6μg/kg和18.9μg/kg, 再现性限分别为1.8μg/kg、4.9μg/kg和25μg/kg。

6家实验室分别对甲基叔丁基醚的加标浓度为25.0 ng和500 ng的黄棕壤、红壤和黄绵土实际土壤样品进行了6次重复测定, 实验室内相对标准偏差分别为2.6~8.8%和2.1~12.7%, 实验室间相对标准偏差分别为11%和13%, 重复性限分别为6.5ng和104ng, 再现性限分别为8.4ng和143ng。

6家实验室分别加标浓度为25ng和250ng的对紫色土进行了6次重复测定, 实验室内相对标准偏差分别为5.5%~13.3%和2.5%~6.9%。

2.4 方法正确度数据汇总

6家实验室，对高、中、低3种浓度的有证标准样品，土壤6种实际样品进行正确度的测试，汇总数据见表2-5~表2-6。

表 2-5 正确度测试数据汇总表（有证标准样品）

实验室号		1	2	3	4	5	6	均值 (mg/L)	\overline{RE} (%)	$S_{\overline{RE}}$ (%)
浓度 1	\bar{x}_i (mg/L)	4.66	4.85	4.40	5.91	5.24	4.52	4.93	-1.4	11
	RE_i (%)	-6.7	-3.1	-11.9	18.3	4.8	-9.6			
浓度 2	\bar{x}_i (mg/L)	20.7	17.0	18.4	20.1	20.0	21.1	19.5	-2.3	7.7
	RE_i (%)	3.4	-14.9	-7.9	0.5	-0.2	5.3			
浓度 3	\bar{x}_i (mg/L)	91.1	105	92.0	106	103	98.0	99.2	-0.79	6.6
	RE_i (%)	-9.0	5.2	-8.0	6.0	3.1	-2.0			

表 2-6 正确度测试数据汇总表（实际样品）

实验室号		1	2	3	4	5	6	\overline{P} (%)	$S_{\overline{P}}$ (%)
紫色土 1	P_i (%)	85.9	86.2	90.4	121	109	95.2	/	/
紫色土 2	P_i (%)	89.4	85.5	97.0	111	104	116	/	/
黄棕壤	P_i (%)	75.8	85.7	105	131	96.9	102	99.5	19
红壤 1	P_i (%)	86.1	85.2	113	115	94.1	109	101	14
红壤 2	P_i (%)	88.7	89.8	101	112	101	122	102	13
黄绵土 1	P_i (%)	90.3	93.5	119	96.9	106	99.3	101	10
黄绵土 2	P_i (%)	96	93.0	97.8	98.3	102	118	101	8.8
注 1: 黄棕壤、红壤 1、红壤 2、黄绵土 1 和黄绵土 2 采用统一实际样品，紫色土 1 和紫色土 2 采用非统一样品。									
注 2: “/” 为该部分无内容或未进行计算。									

6家实验室分别对加标浓度为5.00 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 、20.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 和100.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 的空白石英砂样品进行了6次重复测定，相对误差分别为-9.6%~18.3%、-14.9%~5.3%和-9.0%~6.0%；相对误差最终值分别为-1.4% \pm 11%、-2.3% \pm 7.7%和-0.79% \pm 6.6%。

6家实验室分别对甲基叔丁基醚的加标浓度为25.0 ng和500 ng的黄棕壤、红壤和黄绵土统一实际土壤样品进行了6次重复测定，加标回收率范围分别为85.2~119%和75.8~131%，加标回收率最终值分别为93.9 \pm 17%和96.1 \pm 15%。

6家实验室分别对加标浓度为25ng和250ng的对紫色土进行了6次重复测定，加标回收率范围为85.9%~121%和85.5%~116%。

2.5 替代物回收率汇总

6家实验室的替代物回收率汇总如表 2-7。

表 2-7 替代物回收率汇总表

实验室号	替代物回收率 (%)
1	70.4~116
2	88.4~118
3	74.7~104
4	84.5~138
5	81.0~124
6	79.8~121

3 方法验证结论

(1) 编制组在进行方法验证报告数据统计时，所有数据全部采用，未进行取舍，数据归纳总结时，对部分数据有效位数进行了修约。

(2) 6家实验室验证结果表明，甲基叔丁基醚的检出限为0.08 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ，测定下限为0.32 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。

(3) 6家实验室分别统一有证标准样品、土壤和沉积物实际样品进行了了精密度和正确度验证，验证结果表明，本方法具有良好的精密度和正确度。