附件2

《水质 2-乙基-5,5-二甲基-1,3-二氧六环的测定 顶空固相微萃取-气相色谱质谱法》

(征求意见稿)

编制说明

《国家城市供水水质监测网佛山监测站》

二〇二六年八月

目　录

一、项目背景 1
（一）任务来源 1
（二）各起草单位和起草人承担的工作 1
（三）起草过程 1
二、标准制订的必要性分析 3
（一） 2-EDD 的环境危害 3
（二）相关生态环境标准和生态环境管理工作的需求 3
三、国内外相关分析方法研究 3
（一）国内外相关分析方法研究 3
（二）文献资料研究 3
四、标准制订的基本原则和技术路线 4
（一）标准制订的基本原则 4
（二）标准制订的依据 4
（三）标准制订的技术路线 5
五、方法研究报告 6
（一）方法研究的目标 6
（二）方法原理 7
（三）试剂与材料 7
（四）仪器与设备 10
（五）样品 11
（六）分析步骤 13
（七）结果计算与表示 15
六、方法验证 16
（一）方法验证方案 16
（二）方法验证过程及结论 17
七、实验室间比对实验 24
（一）实验室间比对的情况 24
（二）统计分析的设计及能力评价原则 25
（三）统计处理结果及能力评价 25
八、参考文献 26

九、附件 27

一、项目背景

（一）任务来源

近年来，西江、北江流域多次发生突发性水体异嗅味污染事件，经溯源筛查确认主要致嗅污染物质为2-乙基-5,5-二甲基-1,3-二氧六环（以下简称2-EDD）。该物质嗅感灵敏度极高，水体嗅阈值仅为10 ng/L，敏感人群在5 ng/L浓度条件下即可感知明显异味[1]。目前，国内尚无针对水中2-EDD检测的国家标准、行业标准及地方标准，水源地突发异味污染应急监测、污染溯源、风险研判及水质管控工作缺乏规范、统一的检测技术依据，无法满足流域水环境监管、突发性水污染事件应急处置、城市供水安全保障的工作需求。

为填补国内该指标水质检测标准空白，建立快速、精准、稳定的水中2-EDD检测方法，规范监测操作流程、统一检测技术指标，为流域突发性异嗅味水污染应急研判、污染成因分析、处置效果评估提供科学、可靠的监测数据支撑，保障珠三角流域饮用水供水安全，根据环境监测分析方法标准制修订相关工作要求，立项编制本方法标准。

本标准于2025年10月正式列入2025年广东省城镇供水协会团体标准制订计划，项目编号为　　，项目名称为《水质 2-乙基-5,5-二甲基-1,3-二氧六环的测定 顶空固相微萃取-气相色谱质谱法》。

（二）各起草单位和起草人承担的工作

本标准负责起草单位：佛山市水业集团有限公司(国家城市供水水质监测网 佛山监测站)，总体负责本标准的修订。

本标准参加起草单位：国家城市供水水质监测网 深圳监测站；珠海水控检测科技有限公司(国家城市供水水质监测网 珠海监测站)；广州市自来水有限公司（国家城市供水水质监测网 广州监测站）；广东粤海水务检测技术有限公司汕头分公司；广州市穗泉水质检测有限公司；肇庆市肇海水质检测有限公司；中山市小榄水质检测有限公司，主要参与本标准指标限值的制定及技术支撑文件的撰写。

本标准主要起草人：誉绚仪、黄剑明、林志宏、付方方、闭凤丽、练紫琦、赵宏、蔡先达、刘欣、麦振宇、刘付明、黄禹坤、张德明、陈霓彤、陈璐、刘永志、冯丽清、钟文辉、王晨、黄亚南、林伟桦、李晓杰。

（三）起草过程

本标准参考HJ 168—2020规定的标准制修订技术路线推进，已完成全部前期研究及试验工作，具体工作流程如下：

1. 开展标准修订前期研究，完成项目立项

2024年6月～2024年12月，收集国内外相关标准、行业文献、技术资料、政策文件，对现有标准/文献进行分析，完成立项可行性研究，梳理现有技术空白及实际监测痛点，确定以顶空固相微萃取-气相色谱质谱法作为核心检测方法。2025年2月确定参编单位、组建编制工作组、编制立项申请书、可行性报告并提交团体标准立项申请书。2025年10月通过团体标准主管单位立项审核，正式立项备案。

2. 方法条件试验研究

2025年10月～2026年1月，编制组开展系统性方法条件优化试验，重点针对固相微萃取涂层选型、萃取温度、萃取时间、平衡时间、解吸时间、色谱升温程序、质谱扫描模式等关键参数进行梯度优化；同时研究水体pH、有机溶剂、共存有机物等基质干扰影响，确定最优试验条件。

3. 实验室方法验证工作

2026年2月～2026年4月，编制组组织了八家有资质实验室进行了本方法的验证工作，系统测定方法检出限、测定下限、精密度、正确度、线性相关性等核心技术指标。通过空白试验、低中高不同浓度加标回收试验、平行样测定，验证方法的稳定性、准确性和重复性，确保各项指标满足水质应急监测和常规监测的技术要求。

4. 实验室间比对试验

2026年4月28日，编制组组织八家实验室开展实验室间比对试验。通过统一操作规范和试验条件，开展的跨实验室平行检测，核查方法的通用性、再现性，排查不同设备、不同操作人员、不同实验室环境带来的检测偏差，进一步优化方法操作细则，保障方法在各级水质监测机构均可稳定应用。

5. 编写标准修订的征求意见稿和编制说明（含方法验证报告）

2026年6月5日召开编制组第一次工作会议，明确标准编制分工。之后编制组结合前期文献调研、条件试验、方法验证、比对试验成果，梳理全套技术数据，编写了《水质 2-乙基-5,5-二甲基-1,3-二氧六环的测定 顶空固相微萃取-气相色谱质谱法》（初稿）。2026年8月7日召开标准修订起草组第二次工作会议，汇报了各实验室验证数据结果，提出试验中存在的问题，确定实验检出限、回收率、精密度数据，并对标准初稿中范围、规范性引用文件、方法原理、试剂仪器、采样保存、前处理、仪器分析、计算、质量控制等章节修改完善。2026年9月16日召开标准修订起草组第三次工作会议，对标准内容进行反复研究讨论和修改完善，最终形成《水质 2-乙基-5,5-二甲基-1,3-二氧六环的测定 顶空固相微萃取-气相色谱质谱法》（征求意见稿）。

二、标准制订的必要性分析

（一） 2-EDD 的环境危害

1. 2-EDD 的理化性质

2-乙基-5,5-二甲基-1,3-二氧六环（简称2-EDD），别名也叫2-乙基-5,5-二甲基-1,3-二氧杂环乙烷、2-乙基-5,5-二甲基-1,3-二噁烷，是一个六元环结构，含有两个氧原子，并且有乙基和两个甲基侧链。其分子式为$C_8H_{16}O_2$，分子量为144.21，沸点为161.6℃，沸点较低，在水中有一定的溶解性和挥发性。主要来源于树脂制造业，是一种环状缩醛类化合物，可由新戊二醇或丙二醇与醛类在酸性条件下缩合而成。

2. 2-EDD 的环境危害

2-EDD 公开毒理学的数据较少，毒理性尚不明确，但其嗅感灵敏度极高，水体嗅阈值仅为10 ng/L，敏感人群在5 ng/L浓度条件下即可感知明显异味。突发污染高浓度暴露时，浓烈异味易引发恶心、反胃、头晕等感官应激反应。由于其属于强致嗅异味物质，极低浓度下即可产生明显异嗅，造成水体出现异味问题，无法满足GB 5750《生活饮用水卫生标准》感官性状指标中“无异臭、异味”的要求。

（二）相关生态环境标准和生态环境管理工作的需求

上海市地方标准DB31/T 1091-2025《生活饮用水水质标准》规定，生活饮用水中2-EDD限值为0.00002 mg/L（20 ng/L）。我国现行国家标准GB 5749-2022尚未对该环状缩醛类致嗅物质设定限值，因此本团体标准建立的检测方法，可满足上海地方饮用水标准监测需求，同时支撑西江、北江流域突发性水源异嗅污染应急监测。

三、国内外相关分析方法研究

（一）国内外相关分析方法研究

目前国内外尚未出台2-EDD的标准检测方法。

（二）文献资料研究

1999年国外Schweitzer等人最早开展2-EDD 的相关系统研究，发表于《Water Sci Technol》[2]，重点探究饮用水中该异味污染物的生成机理与环境归趋，同步建立了气相色

谱-质谱基础检测体系，是该物质嗅味污染与检测技术最早的理论与方法参考，证实2-EDD为饮用水典型恶臭微量污染物。

国内针对水体中2-EDD痕量检测研究集中在2023～2024年：2023年李冰等建立箭型顶空固相微萃取-三重四极杆气质联用法，同时测定2-EDD、2-EMD、2-甲基异莰醇和土臭素；2024年狄欣宜等优化顶空固相微萃取-普通气质联用方法，可同时定量4种环状缩醛（含2-乙基-5,5-二甲基-1,3-二氧六环）；2024年伍银爱等进一步采用三重四极杆质谱，实现水源水中6种环状缩醛（包含2-乙基-5,5-二甲基-1,3-二氧六环）高灵敏检测；2024年周鑫盛等简化前处理流程，使用普通顶空固相微萃取-气质联用法同步测定环状缩醛与常规嗅味物质。

总的来说，现有文献方法全部采用顶空固相微萃取（HS-SPME）作为前处理手段，技术路线成熟，多篇文献互相验证，条件参数可复用，具备转化为行业、地方等标准的可行性，也是本次《水质 2-乙基-5,5-二甲基-1,3-二氧六环的测定》标准选用顶空固相微萃取-气相色谱质谱法的理论与实验依据。现有文献仅为期刊实验室研究，无统一标准化操作规范，本团标根据在文献的基础上优化试验条件，统一样品采集、保存、前处理、分析、计算全流程操作，将实验室科研方法转化为行业可统一执行、数据可比的标准化检测方法。

四、标准制订的基本原则和技术路线

（一）标准制订的基本原则

1. 符合《环境保护法》《水污染防治法》等法律法规，不与国标、行标冲突，与GB 3838、GB 5750、HJ系列水质监测规范协调统一。

2. 综合国内外文献（国外Schweitzer 1999机理研究、国内环状缩醛固相微萃取检测论文），选用顶空固相微萃取-气相色谱质谱法，适配水中痕量2-EDD检测需求。

3. 方法具有普遍适用性，易于推广使用。选用GC-MS设备，为国内环境监测站、自来水厂、第三方检测机构普遍配备的设备。所使用的耗材及试剂均为市面上易购买的产品。

（二）标准制订的依据

依据《标准化工作导则 第一部分：标准化文件的结构和起草规则》GB/T1.1-2020、《环境监测分析方法标准制订技术导则》HJ 168—2020、《化学分析方法验证确认和内部质量控制要求》GB/T 32465-2015、《合格评定 化学分析方法确定和验证指南》GB/T 27417-2017。

（三）标准制订的技术路线

1.检测方法的选择

目前水中环状缩醛类致嗅有机物、低分子量挥发性有机物常用检测方法主要包括：吹扫捕集GC-MS法、顶空进样GC-MS法、固相微萃取GC-MS法。结合2-EDD沸点、水溶性、嗅阈值（超低ng/L级）、水体基质复杂特点，对各方法进行系统性比选如下：

(1) 吹扫捕集-气相色谱质谱法（P&T-GC-MS）

方法原理：惰性气体持续吹扫水样，挥发性组分富集于捕集管，热脱附进样。

优点：无需有机溶剂、自动化程度高、适合VOCs常规监测。

缺点：

a. 2-EDD属于弱挥发性环状缩醛，挥发性低于常规VOCs，吹扫效率低、捕集损失大；

b. 高盐、高有机质地表水易造成捕集管污染、残留记忆效应；

c. 对低嗅阈值、微量致嗅物质富集能力有限，检出限难以达到嗅阈值水平；

适用性结论：不完全适配。对2-EDD富集效率不足，灵敏度达不到水质异味溯源监测需求。

(2) 常规顶空-气相色谱质谱法（HS-GC-MS）

方法原理：水样恒温平衡，取顶部气体进样分析。

优点：操作简单、无溶剂污染、基质干扰小。

缺点：

a. 无富集倍数，仅适用于μg/L级别高浓度物质；

b. 针对2-EDD ng/L级超痕量浓度，响应值极低，无法定量检出；

c. 无法满足饮用水、水源地微量异味污染预警需求。

适用性结论：不适用。灵敏度严重不足，达不到本标准管控目的。

(3) 顶空固相微萃取-气相色谱质谱法（HS-SPME-GC-MS）

方法原理：利用固相微萃取纤维涂层对水样顶空中的2-EDD进行吸附富集，高温解析后GC-MS定性定量检测。

优点：

a. 超高富集倍数：可实现水体 ng/L级超痕量富集，检出限远低于人体嗅阈值，完全适配2-EDD超低浓度检测需求；

b. 无有机溶剂，绿色环保、操作极简；

c. 顶空模式规避水体大分子腐殖质、悬浮杂质、高基质干扰，抗干扰能力极强；

d. 平衡条件温和，避免2-EDD结构分解，回收率稳定；

e. 方法绿色、操作简便。

缺点：需要匹配专用萃取纤维，需优化温度、时间、盐析等参数条件。

适用性结论：完全适用、最优匹配。是目前检测水中痕量2-EDD最科学、最灵敏、最稳定的技术手段。

综上所述，本方法最终采用顶空固相微萃取-气相色谱质谱法作为唯一分析方法。

2.技术实施路线

(1) 资料调研与方法比选：系统梳理国内外2-EDD研究及各类检测技术，完成方法论证，确立核心技术路线。

(2) 仪器条件与前处理参数优化：优化萃取纤维、平衡温度、萃取时间、盐析浓度、色谱升温程序、质谱扫描模式等关键参数，建立最优分析体系。

(3) 单实验室方法确认：完成线性范围、检出限、精密度、回收率预实验，排查基质干扰，固化操作流程。

(4) 多家实验室协同验证：组织6家及以上资质实验室开展方法验证，统计方法全部性能指标，确保方法通用性、稳定性。

(5) 文本编制与完善：依据验证数据编制标准文本及编制说明，形成征求意见稿。

(6) 征求意见、专家评审与报批发布：完成意见汇总、修改完善、专家终审，最终形成正式发布团体标准。

五、方法研究报告

（一）方法研究的目标

1．方法适用的环境要素

本方法适用于生活饮用水和水源水中2-EDD的测定。

2.方法拟达到的各项指标要求

本方法参考了国家或行业中分析方法验证的相关标准拟定达到的各项指标要求（见表1）。

表1 拟定达到的各项指标要求

指标	拟达到要求
检出限	<1.5 ng/L
测定下限	<6.0 ng/L

相对标准偏差	<20%
加标回收率	60%～120%
相关系数	≥0.999

（二）方法原理

在一定温度条件下，顶空瓶内待测物在气液两相中达到热力学动态平衡，用固相微萃取纤维吸附顶空中的目标化合物，实现萃取和富集，顶空富集后用气相色谱进行解吸、分离，质谱检测器进行检测。通过与标准物质保留时间及关键离子相对丰度比较进行定性，内标法定量。

（三）试剂与材料

1. 高纯氮：选用纯度≥99.999%高纯氮气作为载气。杂质中的水分、氧气、有机物易污染离子源、升高基线噪音，干扰痕量目标物检测；高纯氮气可减少仪器损耗，稳定基线，保障测定结果准确。

2. 纯水：试验用水为《分析实验室用水规格和试验方法》GB/T 6682-2008一级水。低纯度水中的挥发性有机物会形成干扰峰，增大空白本底；一级超纯水可减少杂质干扰，保护前处理装置与色谱质谱系统，适配痕量嗅味物质检测。

3. 甲醇（CH_3OH）：色谱纯。经溶剂比对试验(见表2)，选用甲醇作为标准溶剂。目标物在甲醇中仪器响应优于乙酸乙酯、丙酮等有机溶剂，且甲醇与水互溶，无分层干扰，溶剂峰不干扰目标物测定，适配本方法前处理与仪器分析条件。

表2 溶剂比对试验结果汇总表

溶剂类型	2-EDD浓度(ng/L)	溶剂加入(ul)	2-EDD峰面积
甲醇	5.0	60	4095
甲醇	5.0	100	5598
甲醇	5.0	200	3449
乙酸乙酯	5.0	30	0
乙酸乙酯	5.0	80	0
乙酸乙酯	5.0	150	0
丙酮	5.0	60	0

丙酮	5.0	100	0
丙酮	5.0	200	0
甲醇	100	60	41801
甲醇	100	100	35261
甲醇	100	200	33138
乙酸乙酯	100	30	1144
乙酸乙酯	100	80	1574
乙酸乙酯	100	150	3457
丙酮	100	60	11435
丙酮	100	100	3902
丙酮	100	200	1637
甲醇	200	60	75514
甲醇	200	100	72493
甲醇	200	200	58430
乙酸乙酯	200	30	3414
乙酸乙酯	200	80	2339
乙酸乙酯	200	150	5355
丙酮	200	60	75514
丙酮	200	100	72493
丙酮	200	200	58430

4. 氯化钠（NaCl）：450 ℃灼烧2 h，冷却后装入试剂瓶中密封保存。市售分析纯氯化钠原料中普遍残留微量挥发性有机物、烃类污染物及吸附性水分，无法直接满足痕量嗅味物质检测要求。氯化钠经450 ℃～550 ℃高温灼烧后，可彻底去除有机杂质及自身吸附水与结晶水，保证盐析体系稳定一致，避免水分波动影响气液分配平衡，确保试验重复性。

5. 2-EDD标准储备溶液：ρ≥100 mg/L。选用市售有证标准物质，可实现量值计量溯源，量值准确、纯度可控，符合环境监测标准技术规范要求，保障校准曲线与样品检测结果准确可靠。

6. 2-EDD标准中间溶液：ρ=10.0 mg/L。标准中间液以甲醇为溶剂配制。鉴于2-EDD具有挥发性，贮存时应尽量减少容器液上顶空，减少目标物挥发。经稳定性试验验证（见表3），标准中间液在0 ℃～4 ℃避光冷藏保存可稳定存放6个月。

表3 稳定性试验验证结果汇总表

标准样品浓度	100 ng/L		
	2-EDD峰面积	**计算浓度（ng/L）**	**误差（%）**
标准保存3个月-P01	47320	95.5	0.2
标准保存3个月-P02	55169	103.4	
标准保存3个月-P03	46914	98.5	
标准保存3个月-P04	55961	103.3	
平均值	51341	100.2	
标准保存6个月-P01	62900	103.7	0.4
标准保存6个月-P02	38267	96.3	
标准保存6个月-P03	41633	103.2	
标准保存6个月-P04	52193	98.3	
平均值	48748	100.4	
标准保存12个月-P01	53934	91.1	-7.0
标准保存12个月-P02	52035	95.9	
标准保存12个月-P03	45224	89.4	
标准保存12个月-P04	51717	95.8	
平均值	50728	93.1	

7. 2-EDD标准使用溶液：ρ=50.0 μg/L。标准使用溶液采用甲醇或纯水对标准中间液逐级稀释得到，要求现用现配。2-EDD具有挥发性，标准使用溶液为低浓度体系，长期储存易因目标物挥发、容器吸附导致浓度降低，影响曲线校准准确度，故不宜长期存放，需临用前配制。

8. 内标物储备溶液：ρ=100 mg/L。选用2-异丁基-3-甲氧基吡嗪（$C_9H_{14}N_2O$）作为内标，可直接购买市售有证标准溶液，溶剂为甲醇，按照说明书要求保存。

9. 内标中间溶液：ρ=10.0 mg/L。标准中间液以甲醇为溶剂配制。由于2-异丁基-3-甲氧基吡嗪同样具有挥发性，故贮存时也应尽量减少容器液上顶空，减少目标物挥发，于0 ℃～4 ℃避光冷藏保存。

10. 内标使用溶液的配制：ρ=50.0 μg/L。用甲醇或纯水逐级稀释2-异丁基-3-甲氧基吡嗪中间溶液配制，现用现配，理由与配置标准使用溶液相同。

（四）仪器与设备

1. 气相色谱仪：本方法采用不分流进样，故仪器需配备具有“分流/不分流”的进样口。

2. 质谱仪：配备电子轰击（EI）电离源。

3. 毛细管柱：使用HP-5ms（30 m×0.25 mm，0.25 μm）石英毛细管柱；或DB-5ms（30 m×0.25 mm，0.25 μm）石英毛细管柱；或其他等效色谱柱。

4. 衬管：需使用固相微萃取专用衬管。

5. 全自动固相微萃取装置：由固相微萃取加热台、固相微萃取手柄和固相微萃取纤维组成。本方法选用全自动固相微萃取装置进行前处理。手动萃取难以精准控制平衡、萃取、解吸等关键条件，易产生人为误差。全自动固相微萃取装置，可程序化精准控制顶空平衡、萃取、解吸条件，减少人为操作误差，提高试验重复性；降低环境杂质干扰，稳定空白水平，满足大批量痕量样品检测要求。

6. 固相微萃取纤维：固相微萃取纤维涂层的类型对萃取效率影响很大，不同的萃取纤维涂层对各类化合物吸附能力不同。参考文献[3~7]，初步选定85 μm CAR/PDMS、50/30 μm DVB/CAR/PDMS和80 μm（50//30 μm）DVB/PDMS//C-WR/PDMS这3种萃取纤维涂层进行分析对比。经试验验证，采用DVB/PDMS//Carbon-WR/PDMS纤维、DVB/CAR/PDMS纤维或为同级品萃取纤维时，2-EDD在仪器中的响应较高，能满足方法要求（试验结果见表4）。

表4 不同萃取温度下3种萃取纤维对2-EDD峰面积的响应

固相微萃取头类型 / 温度	DVB/PDMS//C-WR/PDMS	DVB-CAR-PDMS	CAR-PDMS
40℃	147487	128059	88724
45℃	156336	131901	92300
50℃	175516	133555	104565
55℃	174007	145575	104500
60℃	158188	152253	104809
65℃	142369	144640	98700

7. 采样瓶：聚四氟乙烯可避免吸附目标物、防止有机物质溶出，棕色瓶避光减少待测物降解。采用带聚四氟乙烯内衬垫片的棕色玻璃瓶；采样瓶120 ℃烘烤1 h，去除瓶内吸附挥发性有机物与残留水分，控制容器空白，防止干扰痕量2-EDD检测。

8. 顶空进样瓶：需具有良好的气密性，使用带聚四氟乙烯硅橡胶垫的螺纹盖顶空瓶。

9. 微量注射器：配制中间液、标准曲线、加入内标时需用到10 μL、50 μL和100 μL的微量注射器。

（五）样品

1.样品的采集

按照GB/T 5750.2的要求采集样品，将样品沿瓶壁缓慢导入采样瓶直至满瓶瓶中不可有气泡，以减少挥发性2-EDD挥发损失。

2.样品的保存

本方法进行了不同温度下不同浓度的样品的2-EDD稳定性试验。样品采集密封后需置于室温保存，保存3 d，样品的回收率为95.4%；置于4 ℃冰箱冷藏保存，保存3 d，浓度为50.0ng/L和5.0ng/L的样品回收率分别为98.4%和100%；4 ℃下保存5天，样品的回收率为96.5%和94.0%（试验结果见表5）。考虑低浓度样品（接近检出限）挥发风险，本方法样品保存期限确定为3 d。

本方法还进行了余氯对2-EDD的干扰试验。分别对余氯含量为0.14mg/L、0.60mg/L、1.0mg/L的出厂水进行加标。一组加标样品置于20℃的室内保存1天，另一组加标样品置于4℃的冰箱保存3天。检测结果（见表6）表明，余氯对目标物2-EDD检测无影响，不用对含量样品进行除氯处理。

表5 稳定性试验验证结果汇总表

样品	保存温度（℃）	保存天数（d）	计算浓度（ng/L）	加标浓度（ng/L）	回收率（%）
样品1	20	1	49.0	50.0	98.0
样品1	20	3	47.7	50.0	95.4
样品1	4	3	49.2	50.0	98.4
样品2	20	5	17.9	20.0	89.5
样品2	4	5	19.3	20.0	96.5
样品2	4	14	16.1	20.0	80.5
样品3	4	14	102.4	120	85.3
样品4	4	1	5.5	5.0	110
样品4	4	3	5.0	5.0	100
样品4	4	5	4.7	5.0	94.0

表6 余氯对2-EDD的干扰试验结果汇总表

样品	保存温度（℃）	保存天数（d）	余氯含量（mg/L）	计算浓度（ng/L）	加标浓度（ng/L）	回收率(%)
纯水加标	20	1	0.0	10.0	10.0	100
出厂水加标1	20	1	0.14	10.4	10.0	104
出厂水加标1	20	1	0.60	9.6	10.0	96.0
出厂水加标1	20	1	1.00	10.3	10.0	103
出厂水加标2	4	3	0.14	9.6	10.0	96.0
出厂水加标2	4	3	0.60	9.7	10.0	97.0
出厂水加标2	4	3	1.00	10.5	10.0	105

3.水样的前处理

在水中加入无机盐可以降低目标化合物在气液两相中的分配系数K，从而提高空气中待测物的含量。本方法选用的无机盐是氯化钠。由试验结果可知道，2-EDD峰面积响应随着盐浓度的增加而增大（见表7）。考虑到检测大量样品时氯化钠的损耗量及氯化钠浓度过高会对微萃取纤维造成损害，且氯化钠加入量为3.0 g时，2-EDD峰面积响应可满足检测需求，本方法确定NaCl的投入量为30%。

表7 不同的氯化钠添加量2-EDD峰面积的响应

10mL水样Nacl添加量（g）	2-EDD峰面积
1.5	59299
2.0	72918
2.5	90541
3.0	104895
3.5	112869
4.0	116050

样品置于4 ℃冰箱保存，上机前需将水样瓶取出放置至室温。在20mL顶空进样瓶中加入3.0 g氯化钠，取10 mL水样至顶空样品瓶中，加入10 μL内标使用溶液（50.0 ng/L），旋紧瓶盖。上机前需将氯化钠充分溶解以保证盐析体系均匀稳定取出水样瓶放置至室温，待氯化钠充分溶解后置于自动进样器样品盘等待测定。

（六）分析步骤

1.仪器参考条件

（1） 顶空固相微萃取参数

固相微萃取萃取温度、萃取时间、搅拌速率、解吸温度、解吸时间等参数直接影响2-EDD的萃取效率与方法稳定性，本方法对固相微萃取各项参数通过条件优化试验进行确定。

a. 萃取温度的选择：本方法测试了萃取温度在40 ℃～65 ℃条件下3种萃取纤维的萃取效率，结果见表8。当萃取温度处在55 ℃时，使用DVB/PDMS//Carbon-WR/PDMS纤维、DVB/CAR/PDMS纤维，2-EDD在仪器中的能得到较高的响应。兼顾两种推荐萃取纤维的综合响应，同时为避免高温造成目标物分解，本方法选择的萃取温度为55 ℃。

表8 3种萃取纤维在不同萃取温度下2-EDD峰面积的响应

萃取纤维	DVB/PDMS//C-WR/PDMS	DVB-CAR-PDMS	CAR-PDMS
40 ℃	147487	128059	88724
45 ℃	156336	131901	92300
50 ℃	175516	133555	104565
55 ℃	174007	145575	104500
60 ℃	158188	152253	104809
65 ℃	142369	144640	98700

b. 萃取时间的选择：固相微萃取的萃取时间不足会导致萃取效率降低；而萃取时间过长，则会使样品中与萃取涂层亲和力强的杂质占据吸附位，进而降低目标组分的萃取效率，还会缩短萃取头的使用寿命且增加检测时间。本方法分别选取15、20、25、30、35和40 min进行萃取实验。由试验结果可知，在15 min～40 min范围内，2-EDD的响应值随着萃取时间的延长而增加，30 min时2-EDD吸附趋于平衡（见表9）。综合考虑萃取纤维的使用寿命和节省检测时间，本实验选取萃取时间为30 min。

表9 不同萃取时间下2-EDD萃峰面积响应

萃取时间（min）	2-EDD的峰面积响应
15	142125
20	172592

25	191029
30	200355
35	209184
40	214708

c. 解析温度和解析时间：本方法根据参考文献[3~7]，确定2-EDD解析温度为250 ℃，解析时间5 min。

d. 振荡速率：本方法推荐振荡速率为500 r/min，也可根据仪器使用说明设置振荡速率。

(2) 气相色谱/质谱仪工作条件

不同型号仪器的最佳测定条件有所不同，可根据仪器使用说明书要求调至最佳工作状态。本方法推荐的气相色谱/质谱仪分析条件为：

a. 气相色谱仪器条件：进样口温度：250 ℃；恒流，载气流量：1.0 mL/min；进样模式：不分流进样；程序升温：起始温度35 ℃，保持 2 min，以10 ℃/min速率升至100 ℃，再以30 ℃/min速率升至250 ℃，保持1 min。

b. 质谱仪操作条件：离子源：电子电离源（EI）；离子源温度：230 ℃；接口温度：280 ℃；离子化能量：70 eV；扫描模式：选择离子检测（SIM），参数见表10。

表10 选择离子检测参数

组分	保留时间（min）	定量离子（m/z）	定性离子（m/z）
2-EDD	7.540	115	56,69,115
2—异丁基—3—甲氧基吡嗪	10.462	124	94,124,151

2.仪器性能检查

样品分析前，应按仪器说明书要求进行调谐和检查。一般情况下，工作范围内相对偏差小于10%可认为仪器处于稳定状态。如若不符合要求，则需对质谱的参数进行调整或清洗离子源。

3.工作曲线的建立

用微量注射器取适量2-EDD标准使用液（50 μg/L），配制质量浓度为5.0 ng/L、10.0 ng/L、20.0 ng/L、50.0 ng/L、100 ng/L、150 ng/L、200 ng/L的标准系列（最低一点浓度在最低检出质量浓度附近），加入10 μL内标（50.0 μg/L），按照样品前处理步骤处理后，经气相色谱质谱联用仪进行测定，以2-EDD质量浓度与内标化合物质量浓

度的比值为横坐标，以2-EDD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，绘制工作曲线。

4. 试样测定

样品分析时的操作条件，应与制作标准曲线时相同。称取3.0 g氯化钠于20 mL顶空样品瓶中，加入10 mL水样和10 μL内标使用溶液（50 μg/L），旋紧瓶盖并摇匀，待氯化钠充分溶解后置于自动进样器样品盘，按仪器参考条件进行测定。

（七）结果计算与表示

1. 定性分析

以全扫描方式采集数据，以2-EDD的保留时间、辅助离子和目标离子丰度比定性。样品中2-EDD的保留时间应在最新标准曲线中2-EDD的平均保留时间±3倍标准偏差之内。

样品中所选择的定性离子和定量离子应与标准品的比值基本一致。样品中2-EDD的辅助离子和目标离子的相对丰度与标准品的辅助离子和目标离子的相对丰度偏差应在±30%以内。

2. 定量分析

本方法用内标法进行测定，以2-EDD质量浓度与内标化合物质量浓度的比值为横坐标，以2-EDD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，绘制工作曲线。计算样品中2-EDD的质量浓度的公式如下：

$\rho_x=(A_x/A_s-b)\times\rho_s/a$

式中：

ρ_x——样品中2-EDD的质量浓度，ng/L；

A_x——样品中2-EDD定量离子的响应值；

A_s——样品中2-异丁基-3-甲氧基吡嗪定量离子的响应值；

b——工作曲线截距；

ρ_s——样品中2-异丁基-3-甲氧基吡嗪的质量浓度，ng/L；

a——标准曲线斜率。

3. 检出限和测定下限

本方法以实验室纯水为空白样品，加入一定量的2-EDD标准溶液，配制成浓度值为5 ng/L的空白加标样品（可根据仪器状态调整样品浓度，样品浓度需为方法检出限值的3～5倍）。按照样品分析的全部步骤，平行测定7次。并按下列公式计算标准偏差，同时计算出方法的检出限：

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

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（单侧）；

S ——n次平行测定的标准偏差。

其中，当自由度为n -1，置信度为99%时的t值可参考表11取值。

表11 t 值表

平行测定次数（n）	自由度 (n -1)	t(n-1, 0.99)
7	6	3.143
8	7	2.998
9	8	2.896
10	9	2.821
11	10	2.764
16	15	2.602
21	20	2.528

编制组以8家验证实验室确定的方法检出限的最高值为最终的方法检出限。测定下限是以检出限4倍的方法确定的。

4.结果的表示

参考《生活饮用水标准检验方法 第3部分：水质分析质量控制》GB/T 5750.3-2023中对测定结果有效数字的要求：有效位数与方法最低检测质量浓度保持一致，一般不超过3位有效数字。本方法的最低检测质量浓度为1.2 ng/L。因此当测定结果小于100 ng/L时，数据保留到小数点后一位；当测定结果大于等于100 ng/L时，数据保留3位有效位数字；以纳克每升（ng/L）表示。

六、方法验证

（一）方法验证方案

1.参与方法验证的实验室和验证人员基本情况

参加本标准方法验证的实验室和验证人员基本情况，参见表 12。

表12 参加标准验证的实验室基本情况

实验室	验证实验室名称	参加验证人员	分析工作

序号		姓名	职称	年限
1	国家城市供水水质监测网佛山监测站	誉绚仪	中级工程师	19
		付方方	助理工程师	4
2	国家城市供水水质监测网深圳监测站	闭凤丽	中级工程师	10
		张德明	高级工程师	31
3	珠海水控检测科技有限公司(国家城市供水水质监测网珠海监测站)	练紫琦	助理工程师	9
		黄亚南	检验专责	2
4	广州市自来水有限公司（国家城市供水水质监测网广州监测站）	赵宏	中级工程师	8
5	广东粤海水务检测技术有限公司汕头分公司	蔡先达	工程师	19
		陈霓彤	工程师	20
		陈璐	助理工程师	4
6	广州市穗泉水质检测有限公司	刘欣	中级工程师	12
		刘永志	中级工程师	19
		李晓杰	中级工程师	11
7	中山市小榄水质检测有限公司	麦振宇	助理工程师	5
		钟文辉	中级工程师	18
		欧英华	中级工程师	15
8	肇庆市肇海水质检测有限公司	刘付明	生态环境监测工程师	8
		王晨	生态环境监测工程师	4

2. 方法验证方案

参考《环境监测分析方法标准制修订技术导则》（HJ168-2020）规定，组织8个有资质的实验室进行了验证。验证数据包括检出限、精密度和准确度。由验证单位完成方法验证报告。

（二）方法验证过程及结论

1. 方法验证的工作过程

编制组首先通过预实验优化仪器分析、前处理等关键参数，确定稳定统一的检测方法。随后选取8家具备资质的环境监测实验室开展协同验证，统一发放验证方案、技术要求及质控规范。各实验室按要求完成空白、检出限、低中高浓度精密度和加标回收正确度验证，并开展实际地表水样品测试，全面考核方法的灵敏度、重复性、准确度及基质适用性。

编制组汇总各家验证数据，依据导则公式统一计算方法检出限、测定下限、室内精密度、室间精密度及加标回收率，完成数据比对、分析、归纳，最终形成完整的方法验证结论。

2.方法验证的结论

(1) 检出限、测定下限、精密度及准确度

8家实验室用本方法对含2-乙基-5,5-二甲基-1,3-二氧六环（2-EDD）的样品进行测定，当取样体积为10 mL时，得到的检出限的最高值为1.2 ng/L，确定本方法的检出限为1.2 ng/L，检测下限为4.8 ng/L；8家实验室用本方法对含2-EDD样品进行6次重复测定，实验室间相对标准偏差为：5.3%～7.6%；加标回收率为92.0%～112%。见表13。

表 13 方法检出限、测定下限、精密度及准确度测试数据汇总表

实验室号	试样			
	检出限（ng/L）	测定下限（ng/L）	相对标准偏差（%）	加标回收率（%）
1	0.8	3.2	6.1	92.5
2	1.2	4.8	6.7	112
3	0.9	3.6	7.2	97.5
4	0.9	3.6	6.1	92.0
5	1.0	4.0	5.3	112
6	1.0	4.0	6.7	105
7	0.8	3.2	6.3	95.0
8	1.0	4.0	7.6	108

注：实验室1：国家城市供水水质监测网佛山监测站；实验室2：国家城市供水水质监测网深圳监测站；
实验室3：国家城市供水水质监测网珠海监测站；实验室4：国家城市供水水质监测网广州监测站；
实验室5：广东粤海水务检测技术有限公司汕头分公司；实验室6：广州市穗泉水质检测有限公司；
实验室7：中山市小榄水质检测有限公司实验室；实验室8：肇庆市肇海水质检测有限公司。

(2) 精密度

a. 纯水精密度测试

8家实验室用本方法对加标浓度为10.0 ng/L、100 ng/L、180 ng/L的纯水样品进行6次重复测定，实验室内相对标准偏差分别为：1.5%～13%、1.8%～7.9%、1.0%～4.5%；实验室间相对标准偏差分别为：4.9%、4.4%、4.4%；重复性限r分别为：1.6 ng/L、11.7 ng/L、12.4 ng/L；再现性限R分别为：2.0 ng/L、16.3 ng/L、25.0 ng/L，结果见表14。

表 14 纯水精密度测试数据汇总表

实验室号	浓度1（10.0 ng/L）	浓度2（100 ng/L）	浓度3（180 ng/L）

	$\bar{x}_i$ (ng/L)	S_i (ng/L)	RSD_i (%)	$\bar{x}_i$ (ng/L)	S_i (ng/L)	RSD_i (%)	$\bar{x}_i$ (ng/L)	S_i (ng/L)	RSD_i (%)
1	9.9	0.26	2.6	99.9	4.7	4.7	181.9	1.9	1.0
2	10.8	0.24	2.2	97.5	3.3	3.4	185.9	2.7	1.5
3	10.2	0.60	5.9	105.2	2.2	2.1	187.3	2.8	1.5
4	10.2	0.22	2.2	102.1	1.9	1.9	183.6	3.8	2.1
5	9.7	0.49	5.1	98.0	3.8	3.9	182.8	5.4	3.0
6	10.0	0.15	1.5	104.3	1.8	1.8	184.6	2.7	1.5
7	9.5	0.51	5.3	96.3	5.2	5.4	176.1	7.9	4.5
8	9.2	1.2	13	92.0	7.3	7.9	162.8	5.1	3.1
$\bar{\bar{x}}$ (ng/L)	9.9			99.4			180.6		
S' (ng/L)	0.49			4.4			7.9		
RSD' (%)	4.9			4.4			4.4		
重复性限 r (ng/L)	1.6			11.7			12.4		
再现性限 R (ng/L)	2.0			16.3			25.0		

注：实验室1：国家城市供水水质监测网佛山监测站；实验室2：国家城市供水水质监测网深圳监测站；
实验室3：国家城市供水水质监测网珠海监测站；实验室4：国家城市供水水质监测网广州监测站；
实验室5：广东粤海水务检测技术有限公司汕头分公司；实验室6：广州市穗泉水质检测有限公司；
实验室7：中山市小榄水质检测有限公司实验室；实验室8：肇庆市肇海水质检测有限公司。

b. 生活饮用水精密度测试

8家实验室用本方法对加标浓度为10.0 ng/L、100 ng/L、180 ng/L的生活饮用水样品进行6次重复测定，实验室内相对标准偏差分别为：1.5%～10%、1.2%～4.5%、0.9%～6.0%；实验室间相对标准偏差分别为：5.6%、7.1%、3.7%；重复性限r分别为：1.7 ng/L、8.7 ng/L、16.4 ng/L；再现性限R分别为：2.2 ng/L、21.4 ng/L、23.7 ng/L，结果见表15。

表 15 生活饮用水精密度测试数据汇总表

实验室号	浓度1（10.0ng/L）			浓度2（100ng/L）			浓度3（180ng/L）		
	$\bar{x}_i$ (ng/L)	S_i (ng/L)	RSD_i (%)	$\bar{x}_i$ (ng/L)	S_i (ng/L)	RSD_i (%)	$\bar{x}_i$ (ng/L)	S_i (ng/L)	RSD_i (%)
1	10.0	0.29	2.9	97.5	4.3	4.4	185.2	4.5	2.4
2	10.2	0.83	8.1	95.8	4.3	4.5	172.0	10	6.0
3	10.5	1.1	10	113.8	3.6	3.2	184.9	8.2	4.4

4	10.3	0.39	3.8	102.8	2.7	2.6	171.9	4.0	2.3
5	10.1	0.16	1.5	99.7	1.9	1.9	179.2	1.6	0.9
6	9.7	0.23	2.4	106.5	1.7	1.6	186.0	2.4	1.3
7	9.4	0.59	6.3	97.9	3.6	3.7	169.9	6.9	4.1
8	8.8	0.72	8.2	90.7	1.1	1.2	178.9	4.0	2.2
$\bar{\bar{x}}$（ng/L）	9.9			100.6			178.5		
S'（ng/L）	0.56			7.1			6.6		
RSD'（%）	5.6			7.1			3.7		
重复性限 r（ng/L）	1.7			8.7			16.4		
再现性限 R（ng/L）	2.2			21.4			23.7		
注：实验室1：国家城市供水水质监测网佛山监测站；实验室2：国家城市供水水质监测网深圳监测站；实验室3：国家城市供水水质监测网珠海监测站；实验室4：国家城市供水水质监测网广州监测站；实验室5：广东粤海水务检测技术有限公司汕头分公司；实验室6：广州市穗泉水质检测有限公司；实验室7：中山市小榄水质检测有限公司实验室；实验室8：肇庆市肇海水质检测有限公司。									

c. 水源水精密度测试

8家实验室用本方法对加标浓度为10.0 ng/L、100 ng/L、180 ng/L的水源水样品进行6次重复测定，实验室内相对标准偏差分别为：1.8%～11%、0.87%～5.2%、1.4%～4.7%；实验室间相对标准偏差分别为：7.0%、7.8%、5.2%；重复性限r分别为：1.6 ng/L、9.2 ng/L、13.9 ng/L；再现性限R分别为：2.4 ng/L、23.5 ng/L、28.7 ng/L，结果见表16。

表 16 水源水精密度测试数据汇总表

实验室号	浓度1（10.0 ng/L）			浓度2（100 ng/L）			浓度3（180 ng/L）		
	$\bar{x}_i$（ng/L）	S_i（ng/L）	RSD_i（%）	$\bar{x}_i$（ng/L）	S_i（ng/L）	RSD_i（%）	$\bar{x}_i$（ng/L）	S_i（ng/L）	RSD_i（%）
1	9.0	0.45	4.9	95.5	2.9	3.0	181.8	8.5	4.7
2	10.2	0.22	2.2	89.5	0.78	0.87	162.2	2.9	1.8
3	10.0	1.1	11	103.9	4.6	4.4	182.0	7.2	4.0
4	10.0	0.38	3.8	104.6	2.5	2.4	172.5	4.0	2.3
5	9.9	0.18	1.8	89.3	1.9	2.1	163.2	3.5	2.1
6	10.1	0.41	3.8	101.0	2.0	1.9	182.6	2.9	1.6
7	10.4	0.58	5.6	103.2	5.4	5.2	184.0	2.6	1.4
8	8.4	0.74	8.8	111.7	3.5	3.1	183.2	4.6	2.5

$\bar{\bar{x}}$（ng/L）	9.8	99.8	176.4
S'（ng/L）	0.68	7.8	9.2
RSD'（%）	7.0	7.8	5.2
重复性限 r（ng/L）	1.6	9.2	13.9
再现性限 R（ng/L）	2.4	23.5	28.7
注：实验室1：国家城市供水水质监测网佛山监测站；实验室2：国家城市供水水质监测网深圳监测站；实验室3：国家城市供水水质监测网珠海监测站；实验室4：国家城市供水水质监测网广州监测站；实验室5：广东粤海水务检测技术有限公司汕头分公司；实验室6：广州市穗泉水质检测有限公司；实验室7：中山市小榄水质检测有限公司实验室；实验室8：肇庆市肇海水质检测有限公司。			

(3) 准确度

为评估本标准在实际监测工作中的使用效果。编制组对标准物质及各类实际水样分别进行了测定。水质实际样品的分析涉及纯水、生活饮用水和地表水。

a. 有证标准物质/标准样品测试

8家实验室用本方法对浓度为10.0ng/L、100ng/L、180ng/L的标准样品进行6次重复测定，实验室内相对误差分别为：0.0%～8.0%、0.10%～8.0%、1.1%～9.6%；实验室间相对误差均值分别为：3.2%、3.5%、3.9%；实验室间相对误差的标准偏差分别为：3.0%、2.4%、2.9%；实验室间相对误差最终值范围：（3.2±3.0）%、（3.5±2.4）%、（3.9±2.9）%，结果见表17。

表 17 有证标准物质/标准样品测试数据汇总表

实验室号	浓度1（10.0 ng/L）		浓度2（100 ng/L）		浓度3（180 ng/L）	
	$\overline{x_i}$（ng/L）	RE_i（%）	$\overline{x_i}$（ng/L）	RE_i（%）	$\overline{x_i}$（ng/L）	RE_i（%）
1	9.9	1.0	99.9	0.10	181.9	1.1
2	10.8	8.0	97.5	2.5	185.9	3.3
3	10.2	2.0	105.2	5.2	187.3	4.1
4	10.2	2.0	102.1	2.1	183.6	2.0
5	9.7	3.0	98.0	2.0	182.8	1.6
6	10.0	0.0	104.3	4.3	184.6	2.6
7	9.8	2.0	96.1	3.9	168.0	6.7
8	9.2	8.0	92.0	8.0	162.8	9.6
$\overline{RE}$（%）	3.2		3.5		3.9	
$S_{\overline{RE}}$（%）	3.0		2.4		2.9	

注：实验室1：国家城市供水水质监测网佛山监测站；实验室2：国家城市供水水质监测网深圳监测站；
实验室3：国家城市供水水质监测网珠海监测站；实验室4：国家城市供水水质监测网广州监测站；
实验室5：广东粤海水务检测技术有限公司汕头分公司；实验室6：广州市穗泉水质检测有限公司；
实验室7：中山市小榄水质检测有限公司实验室；实验室8：肇庆市肇海水质检测有限公司。

b. 实际样品加标测试

8家实验室分别对加标浓度为10.0 ng/L、100 ng/L、180 ng/L的纯水、生活饮用水、水源水样品进行6次重复测定，纯水加标回收率范围分别为：89.0%～108%、92.0%～105%、90.4%～104%，加标回收率最终值分别为：（98.6±6.0）%、（99.1±4.6）%、（100±4.5）%；生活饮用水加标回收率范围分别为：88.0%～105%、90.7%～114%、95.5%～103%，加标回收率最终值分别为：（99.5±5.2）%、（101±7.1）%、（100±3.1）%；水源水加标回收率范围分别为：84.0%～100%、87.9%～112%、89.2%～102%，加标回收率最终值分别为：（95.0±7.2）%、（98.2±8.7）%、（97.7±5.2）%，结果见表18。

表 18 实际样品加标测试数据汇总表

实验室号	纯水加标回收率P_i（%）			生活饮用水加标回收率P_i（%）			水源水加标回收率P_i（%）		
	加标浓度 10.0 ng/L	加标浓度 100 ng/L	加标浓度 180 ng/L	加标浓度 10.0 ng/L	加标浓度 100 ng/L	加标浓度 180 ng/L	加标浓度 10.0 ng/L	加标浓度 100 ng/L	加标浓度 180 ng/L
1	99.0	99.8	101	100	97.5	103	90.0	95.5	101
2	108	97.5	103	102	95.9	95.6	85.6	87.9	89.2
3	102	105	104	105	114	103	100	104	101
4	102	102	102	103	103	95.5	100	105	95.8
5	97.0	98.0	102	101	99.7	99.6	99.0	89.3	90.6
6	100	104	103	97.0	107	103	101	101	101
7	89.0	94.3	97.6	100	102	101	100	90.9	101
8	92.0	92.0	90.4	88.0	90.7	99.4	84.0	112	102
$\bar{P}$（%）	98.6	99.1	100	99.5	101	100	95.0	98.2	97.7
$S_{\bar{P}}$（%）	6.0	4.6	4.5	5.2	7.1	3.1	7.2	8.7	5.2

注：实验室1：国家城市供水水质监测网佛山监测站；实验室2：国家城市供水水质监测网深圳监测站；
实验室3：国家城市供水水质监测网珠海监测站；实验室4：国家城市供水水质监测网广州监测站；
实验室5：广东粤海水务检测技术有限公司汕头分公司；实验室6：广州市穗泉水质检测有限公司；
实验室7：中山市小榄水质检测有限公司实验室；实验室8：肇庆市肇海水质检测有限公司。

(4) 校准

参考《环境监测分析方法标准制修订技术导则》（HJ168-2020）中5.5.4分析测试条件试验研究要求，本方法校准曲线浓度点应大于等于5个浓度点（不包括0点），线性回归方程的相关系数应≥0.999，否则应重新绘制标准曲线。

每分析30个样品应测定一个曲线中间校准点。根据GB/T 5750.3-2023《生活饮用水标准检验方法 第3部分：水质分析质量控制》对平行双样的要求，浓度在100 ng/L～1000 ng/L，相对偏差应不大于30%；而在方法验证中，低浓度（5 ng/L和10 ng/L）样品检测结果的精密度也在30%以内。结合标准与实际检测情况，本方法确定曲线中间校准点测定值与校准曲线对应浓度点的相对偏差应不大于30%。超出该范围需重新绘制校准曲线。

8家实验室的校准控制指标数据汇总结果见表19。

表 19 校准控制指标数据汇总表

实验室号	校准曲线相关系数	中间点浓度测定偏差
1	0.9998	0.6%
2	0.9991	1.6%
3	0.9993	2.8%
4	0.9994	2.1%
5	0.9996	5.8%
6	0.9995	1.8%
7	0.9994	4.7%
8	0.9998	0.7%
注：实验室1：国家城市供水水质监测网佛山监测站；实验室2：国家城市供水水质监测网深圳监测站；实验室3：国家城市供水水质监测网珠海监测站；实验室4：国家城市供水水质监测网广州监测站；实验室5：广东粤海水务检测技术有限公司汕头分公司；实验室6：广州市穗泉水质检测有限公司；实验室7：中山市小榄水质检测有限公司实验室；实验室8：肇庆市肇海水质检测有限公司。		

(5) 空白试验

每批样品应至少做一个实验室空白实验。空白样品中2-EDD浓度应低于方法检出限。

(6) 平行样

参考《生活饮用水标准检验方法 第3部分：水质分析质量控制》GB/T 5750.3-2023中对平行样的要求，每10个样品或每批次（≤10个）样品应至少测定一个平行样。平行样相对偏差应在30%以内。理由同（4） 校准。

(7) 基质加标

每批样品应至少做一个基体加标样品。根据GB/T 27417-2017《合格评定 化学分析方法确定和验证指南》中对方法回收率偏差范围的要求，加标浓度<0.1 mg/kg时，回收率范围在60%～120%之间。故本方法确定基体样品加标回收率应控制在60%～120%。

七、实验室间比对实验

为验证团标规定检测方法的稳定性、重现性，识别方法存在的缺陷与问题，评估方法在不同实验室条件下的适用程度，编制组组织了实验室间比对实验。

（一）实验室间比对的情况

1.参加实验室的范围

参加本次团体标准验证实验室间比对的实验室共8家，均为本次团标编制参与单位及行业相关正规检测实验室，具备对应项目检测资质与成熟检测能力，能够真实反映行业常规检测水平，保障比对数据的代表性与有效性。

2.样品情况描述

参加本本次实验室间比对由佛山监测站统一制备、统一分装、统一分发两个独立浓度水平的比对样品，样品编号分别为a、b，每瓶约150 mL，分别用150 mL的玻璃瓶分装，所有样品用封口膜密封，贴上实验室编码标签，用快递分发至各实验室。a样和b样的样品浓度范围均为0.0 ng/L～200 ng/L。

3.测试项目和要求

本次测定项目为水质2-乙基-5,5-二甲基-1,3-二氧六环（2-EDD）共1项，统一检测流程、统一计算公式、统一结果修约要求。各参与实验室严格按照团标草案检测方法开展试验，在重复性条件下完成平行检测。

检测条件如下：

样品前处理：每10 mL样品中加入3.0 g氯化钠，固相微萃取孵化温度55℃，孵化5min，萃取纤维头在液面上方萃取30min。

仪器条件：进样口：250 ℃，不分流；色谱柱： DB-5MS(30 m×250 μm×0.25 μm)或等效色谱柱 ；升温程序：起始温度35 ℃，保持2 min，以10 ℃/min速率升至100 ℃，在以30 ℃/min速率升至200 ℃。

（二）统计分析的设计及能力评价原则

1.统计方法

本次统计主要计算参数包括：结果数、中位值、标准四分位数间距（IQR）、稳健的变异系数（CV）、最小值、最大值和极差。

2.能力评价原则

依据CNAS-GL002:2018《能力验证结果的统计处理和能力评价指南》，本次比对Z比分数评价规则如下：

1、|z|≤2：满意结果；

2、2<|z|<3：可疑（有问题）结果；

3、|z|≥3：不满意（离群）结果。

（三）统计处理结果及能力评价

1.主要统计结果

本次比对检测结果的8家实验室中，所有实验室a、b样品检测结果Z比分数绝对值均小于2，全部结果均为满意。本次比对统计结果如下表20和表21所示，详细统计表图参见附件2《2-EDD团体标准样品实验室间比对结果报告》。

表20 主要稳健统计量汇总表

被测组分		结果数	中位数	NIQR	最小值	最大值	稳健值CV（%）	极差
2-EDD	a	8	19.7	2.00	17.8	21.9	0.10	4.10
	b	8	119.4	5.41	113.2	124.4	0.05	11.20

表21 参加的实验室总体评价汇总表

检测项目	结果满意实验室代码	结果有问题实验室代码	结果不满意实验室代码
2-EDD	01、02、03、04、05、06、07、08	/	/

八、参考文献

[1] 杨敏, 于建伟, 苏命, 等. 饮用水嗅味控制与管理技术指南 [M]. 北京: 中国建筑工业出版社, 2022. YANG M, YU J W, SU M, et al. Technical guidelines for odor control and management of drinking water[M]. Beijing: China Architecture & Building Press, 2022.

[2] SCHWEITZER L, NOBLET J, YE Q, et al. The environmental fate and mechanism of formation of 2-ethyl-5 ,5’-dimethyl1 ,3-dioxane (2-EDD): A malodorous contaminant in drinking water [J]. Water Sci Technol,1999,40(06):217-224.

[3] 狄欣宜. 顶空固相微萃取-气质联用法测定水中 4 种痕量环状缩醛类异嗅物质[J]. 净水技术, 2024, 43(3):194-203. DI X Y. Trace level quantitative of four cyclic acetals odorous compounds in water by use of headspace SPME followed by GC-MS [J]. Water Purification Technology, 2024, 43(3):194-203.

[4] 伍银爱. 固相微萃取－气相色谱－三重四极杆质谱检测 饮用水水源中 6 种环状缩醛类致嗅物质[J].实验室检测, 2024, 2(10):143-146.WU Yin-Ai. Determination of cyclic aldehyde compounds in drinking water by solid phase micro extraction-gas chromatography-triple quadrupole mass spectrometry [J]. Laboratory Testing, 2024, 2(10):143-146.

[5] 魏巍, 郭庆园, 赵云云, 等. 顶空固相微萃取-气质联用法测定 水中 7 种致嗅物质[J]. 中国给水排水, 2014, 30(18): 131-135. WEI W, GUO Q Y, ZHAO Y Y, et al. Simultaneous determination of seven fishy aldehydes in water samples using headspace solid -phase microextraction coupled with gas chromatography/mass spectrometry[J]. ChinaWater & Wastewater,

[6] 周鑫盛. 顶空固相微萃取-气质联用法测定水中 2 种环状缩醛、2-甲基异莰醇和土臭素[J]. 净水技术, 2024, 43(s2): 276-283. ZHOU X S. Determination of two cyclic acetals, 2-methylisoborneol and geosmin in water samples by headspace-solid phase microextraction with gas chromatography/mass spectrometry[J]. Water Purification Technology, 2024, 43(s2): 276-283.

[7] 李冰. 箭型顶空固相微萃取-三重四极杆气质联用法测定水中 2 种环状缩醛（2-EMD、2-EDD）、2-甲基异莰醇和土臭素[J]. 净水技术, 2023, 42(11): 191-199. LI B. Determination of two cyclic acetals (2-EMD, 2-EDD), 2-methylisoborneol and geosmin in water by headspace SPME arrow combined with gas chromatography-triple quadrupole mass spectrometry[J]. Water Purification Technology, 2023, 42(11): 191-199.

[8] 誉绚仪.固相微萃取-气质联用法测定水中痕量土臭素和二甲基异崁醇的应用研究[J]。环境科技,2015,28(1):48-53.Yu X Y. determination of Geosmin and 2-Methylisoborneol in water with solid microextration-GC/MS[J].Environmental Science and Technology,2015,28(1):48-53.

九、附件

方法验证报告

方法名称：水质 2-乙基-5,5-二甲基-1,3-二氧六环的测定　顶空固相微萃取-气相色谱质谱法

项目主编单位：佛山市水业集团有限公司(国家城市供水水质监测网佛山监测站)

验证单位：广州市自来水有限公司（国家城市供水水质监测网广州监测站）；

国家城市供水水质监测网深圳监测站；

珠海水控检测科技有限公司(国家城市供水水质监测网珠海监测站)；

广东粤海水务检测技术有限公司汕头分公司；

广州市穗泉水质检测有限公司；

肇庆市肇海水质检测有限公司；

中山市小榄水质检测有限公司。

项目负责人及职称：誉绚仪 分析化学工程师

通讯地址及电话：广东省佛山市禅城区兴业路 92 号佛山市水业集团国家城市供水网佛山监测站　13827719419

报告编写人及职称：誉绚仪 分析化学工程师

报告日期：2026 年 4 月 16 日

E.1 原始测试数据

E.1.1 实验室基本情况

表 E1-1 参加验证的人员情况登记表

姓名	性别	年龄	所学专业	职务或职称	从事相关分析工作年限（年）
誉绚仪	女	41	应用化学	中级工程师	19
付方方	女	32	化学	助理工程师	4
闭凤丽	女	34	分析化学	中级工程师	10
张德明	男	54	应用化学	高级工程师	31
赵宏	女	34	化学工程	中级工程师	8
蔡先达	男	42	化学工程与工艺	工程师	19
陈霓彤	女	44	应用生物技术	工程师	20
陈璐	女	27	生物技术	助理工程师	4
刘欣	女	37	应用化学	中级工程师	12
刘永志	男	43	应用化学	中级工程师	19
李晓杰	男	38	中药学	中级工程师	11
麦振宇	男	38	生物技术	助理工程师	5
钟文辉	男	42	应用化学	中级工程师	18
欧英华	男	38	化学工程与工艺	中级工程师	15
刘付明	男	31	化学	生态环境监测工程师	8
王晨	女	40	化学工程	生态环境监测工程师	4
练紫琦	女	34	食品质量与安全	助理工程师	9
黄亚南	女	27	分析化学	检验专责	2

表 E1-2 使用仪器情况登记表

仪器名称	规格型号	仪器出厂编号	性能状况
气相色谱/质谱联用仪	安捷伦 7890A/5975C	CN12301117/US12432A21	校准合格
气相色谱/质谱联用仪	安捷伦 7890A/5975C	US11281004/US11313926	校准合格
气相色谱/质谱联用仪	安捷伦 7890B-G7000D	US1742U011	校准合格
气相色谱/质谱联用仪	安捷伦 8890/7000D	CN1952A115/US2010U301	校准合格
气相色谱/质谱联用仪	安捷伦 7890A-5975C	CN11091128	校准合格
气相色谱/质谱联用仪	Thermofisher TRACE1600 ISQ7610	CN2548A050/SG2602RA06	校准合格
气相色谱/质谱联用仪	安捷伦 8890-5977C	CN2548A050	校准合格
气相色谱/质谱联用仪	赛默飞 Trace 1600/ISQ 7610	722121529/ ISQ76STC2210006	校准合格

表 E1-3 使用试剂及溶剂登记表

名称	生产厂家、规格
2-乙基-5,5-二甲基-1,3-二氧六环（2-EDD）	上海安谱，100mg/L，甲醇
2-乙基-5,5-二甲基-1,3-二氧六环（2-EDD）	上海安谱，1000mg/L，甲醇
2-乙基-5,5-二甲基-1,3-二氧六环（2-EDD）	坛墨质检标准物质中心　1000μg/mL
2-乙基-5,5-二甲基-1,3-二氧六环（2-EDD）	ARRAEN　2mL　1000.0mg/L
2-乙基-5,5-二甲基-1,3-二氧六环（2-EDD）	天津阿尔塔科技有限公司,100mg/L，1mL
2-异丁基-3-甲氧基吡嗪	O2Si 公司，100mg/L，甲醇
2-异丁基-3-甲氧基吡嗪	天津阿尔塔科技有限公司，100mg/L 于甲醇，1mL
2-异丁基-3-甲氧基吡嗪	天津阿尔塔科技有限公司 100.4μg/ml 于甲醇 1mL
2-异丁基-3-甲氧基吡嗪	上海安谱，100mg/L，甲醇
2-异丁基-3-甲氧基吡嗪	坛墨质检标准物质中心　100μg/mL
2-异丁基-3-甲氧基吡嗪	ARRAEN　1mL　100.0mg/L
氯化钠	广州牌化学试剂，分析纯
氯化钠	科密欧试剂厂　AR 500g
氯化钠	沪试、分析纯、500g
甲醇	Supelco，HPLC 级　4L
甲醇	默克、色谱纯、4L
甲醇	CNW Technologies　HPLC Grade　4L
甲醇	TEDIA　色谱纯 4L
甲醇	CNW　HPLC 级　4L

E.1.2 方法检出限、测定下限、精密度及准确度测试数据

表 E1-4 方法检出限、测定下限、精密度及准确度测试数据表

平行样编号		实验室							
		1	2	3	4	5	6	7	8
测定结果	1	4.0	5.4	4.3	4.5	5.3	4.1	3.4	4.4
	2	3.5	5.6	3.6	4.3	5.2	3.8	3.6	4.1
	3	3.7	5.0	3.9	4.6	5.7	4.3	4.0	4.8
	4	3.5	5.9	3.9	4.2	5.9	4.4	3.9	4.4
	5	3.8	6.0	4.1	4.8	5.6	3.8	4.1	4.6
	6	3.4	5.9	3.5	4.9	6.0	4.0	3.8	3.9
	7	3.9	6.0	3.7	4.9	5.8	4.5	3.8	4.0
平均值$\bar{x}_i$（ng/L）		3.7	5.6	3.9	4.6	5.6	4.2	3.8	4.3
标准偏差S_i（ng/L）		0.23	0.38	0.28	0.28	0.30	0.29	0.24	0.33
t 值（自由度 6）		3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143
检出限 MDL（ng/L）		0.8	1.2	0.9	0.9	1.0	1.0	0.8	1.0
测定下限（ng/L）		3.2	4.8	3.6	3.6	4.0	4.0	3.2	4.0
相对标准偏差 RSD(%)		6.1	6.7	7.2	6.1	5.3	6.7	6.3	7.6
加标回收率（%）		92.5	112	97.5	92.0	112	105.0	95.0	108

注：实验室 1：国家城市供水水质监测网佛山监测站；实验室 2：国家城市供水水质监测网深圳监测站；
实验室 3：国家城市供水水质监测网珠海监测站；实验室 4：国家城市供水水质监测网广州监测站；
实验室 5：广东粤海水务检测技术有限公司汕头分公司；实验室 6：广州市穗泉水质检测有限公司；
实验室 7：中山市小榄水质检测有限公司实验室；实验室 8：肇庆市肇海水质检测有限公司；
MDL=t×S；测定下限=4×MDL。

E.1.3 方法精密度测试数据

表 E1-5 精密度试数据表

验证单位：国家城市供水水质监测网佛山监测站

平行样编号		试样								
		纯水			生活饮用水			水源水		
		浓度 1（10.0ng/L）	浓度 2（100ng/L）	浓度 3（180ng/L）	浓度 1（10.0ng/L）	浓度 2（100ng/L）	浓度 3（180ng/L）	浓度 1（10.0ng/L）	浓度 2（100ng/L）	浓度 3（180ng/L）
测定结果	1	9.5	97.7	184.1	10.2	98.8	187.7	8.9	95.3	176.9
	2	10.2	98.0	181.3	10.2	100.7	183.4	8.9	93.2	185.8
	3	9.8	96.3	182.4	9.7	90.2	181.4	8.4	93.1	168.2
	4	9.7	96.3	178.9	9.7	96.5	189.8	9.6	100.9	187.6
	5	9.9	108.4	181.2	10.4	96.3	179.1	8.9	95.7	180.7
	6	10.1	102.0	183.4	10.0	102.3	189.5	9.5	94.8	191.7
平均值$\overline{x_1}$（ng/L）		9.9	99.8	181.9	10.0	97.5	185.2	9.0	95.5	181.8
标准偏差S_1（ng/L）		0.26	4.7	1.9	0.29	4.3	4.5	0.45	2.9	8.5
相对标准偏差RSD_1（%）		2.6	4.7	1.0	2.9	4.4	2.4	4.9	3.0	4.7

表 E1-6 精密度试数据表

验证单位：国家城市供水水质监测网深圳监测站

平行样编号		试样								
		纯水			生活饮用水			水源水		
		浓度 1（10.0ng/L）	浓度 2（100ng/L）	浓度 3（180ng/L）	浓度 1（10.0ng/L）	浓度 2（100ng/L）	浓度 3（180ng/L）	浓度 1（10.0ng/L）	浓度 2（100ng/L）	浓度 3（180ng/L）
测定结果	1	10.6	95.8	187.9	10.4	88.7	162.6	10.6	89.7	159.6
	2	10.9	97.7	182.9	10.8	94.9	185.6	10.1	90.3	164.0
	3	10.6	97.8	183.6	8.6	100.5	175.0	10.4	89.9	157.7
	4	11.1	98.5	189.5	10.7	93.9	173.8	10.1	90.1	165.3
	5	10.9	102.5	187.5	10.1	98.9	177.9	10.0	89.2	163.3
	6	10.4	92.6	183.9	10.7	98.3	157.4	10.0	88.2	163.5
平均值$\overline{x_2}$（ng/L）		10.8	97.5	185.9	10.2	95.8	172.0	10.2	89.5	162.2
标准偏差S_2（ng/L）		0.24	3.3	2.7	0.83	4.3	10	0.22	0.78	2.9
相对标准偏差RSD_2（%）		2.2	3.4	1.5	8.1	4.5	6.0	2.2	0.87	1.8

表 E1-7 精密度试数据表

验证单位：国家城市供水水质监测网珠海监测站

平行样编号		试样								
		纯水			生活饮用水			水源水		
		浓度 1（10.0ng/L）	浓度 2（100ng/L）	浓度 3（180ng/L）	浓度 1（10.0ng/L）	浓度 2（100ng/L）	浓度 3（180ng/L）	浓度 1（10.0ng/L）	浓度 2（100ng/L）	浓度 3（180ng/L）
测定结果	1	10.4	104.3	189.7	10.5	109.7	189.4	10.5	97.4	170.5
	2	10.9	108.0	183.7	11.8	110.0	174.6	8.6	98.8	189.4
	3	10.7	106.0	187.9	9.1	111.9	197.4	10.1	107.4	180.2
	4	9.9	103.9	186.7	9.5	116.9	181.7	11.6	106.7	185.3
	5	9.7	107.1	184.6	11.6	116.5	187.6	9.1	107.7	178.0
	6	9.4	102.1	191.0	10.5	117.6	178.9	10.0	105.6	188.6
平均值$\overline{x_3}$（ng/L）		10.2	105.2	187.3	10.5	113.8	184.9	10.0	103.9	182.0
标准偏差S_3（ng/L）		0.60	2.2	2.8	1.1	3.6	8.2	1.1	4.6	7.2
相对标准偏差RSD_3（%）		5.9	2.1	1.5	10	3.2	4.4	11	4.4	4.0

表 E1-8 精密度试数据表

验证单位：国家城市供水水质监测网广州监测站

平行样编号		试样								
		纯水			生活饮用水			水源水		
		浓度 1（10.0ng/L）	浓度 2（100ng/L）	浓度 3（180ng/L）	浓度 1（10.0ng/L）	浓度 2（100ng/L）	浓度 3（180ng/L）	浓度 1（10.0ng/L）	浓度 2（100ng/L）	浓度 3（180ng/L）
测定结果	1	10.4	102.5	179.4	10.2	104.9	169.4	10.1	103.0	175.7
	2	10.1	103.9	188.3	10.3	99.2	178.3	9.5	103.1	174.1
	3	10.3	103.3	180.0	9.6	104.8	168.6	10.6	101.1	168.5
	4	9.9	101.7	181.5	10.4	101.5	173.4	9.9	106.8	171.1
	5	10.3	102.8	187.0	10.7	100.6	168.0	9.9	106.9	167.8
	6	10.5	98.5	185.5	10.6	105.7	173.9	10.3	106.4	177.7
平均值$\overline{x_4}$（ng/L）		10.2	102.1	183.6	10.3	102.8	171.9	10.0	104.6	172.5
标准偏差S_4（ng/L）		0.22	1.9	3.8	0.39	2.7	4.0	0.38	2.5	4.0
相对标准偏差RSD_4（%）		2.2	1.9	2.1	3.8	2.6	2.3	3.8	2.4	2.3

表 E1-9 精密度试数据表

验证单位：广东粤海水务检测技术有限公司汕头分公司

平行样编号		试样								
		纯水			生活饮用水			水源水		
		浓度 1（10.0ng/L）	浓度 2（100ng/L）	浓度 3（180ng/L）	浓度 1（10.0ng/L）	浓度 2（100ng/L）	浓度 3（180ng/L）	浓度 1（10.0ng/L）	浓度 2（100ng/L）	浓度 3（180ng/L）
测定结果	1	10.0	96.7	177.3	9.8	97.6	176.7	9.9	89.4	158.2
	2	9.6	105.8	187.2	10.1	101.2	180.2	9.6	89.3	160.7
	3	9.4	96.5	189.9	10.2	98.4	178.1	10.0	89.5	166.3
	4	8.9	96.6	180.7	10.0	99.1	180.0	10.1	87.6	167.3
	5	10.3	96.4	184.7	10.2	102.6	179.1	10.0	92.5	163.7
	6	9.8	96.3	176.8	10.1	99.2	180.9	10.0	87.4	163.3
平均值$\overline{x_5}$（ng/L）		9.7	98.0	182.8	10.1	99.7	179.2	9.9	89.3	163.2
标准偏差S_5（ng/L）		0.49	3.8	5.4	0.16	1.9	1.6	0.18	1.9	3.5
相对标准偏差RSD_5（%）		5.1	3.9	3.0	1.5	1.9	0.9	1.8	2.1	2.1

表 E1-10 精密度试数据表

验证单位：广州市穗泉水质检测有限公司

平行样编号		试样								
		纯水			生活饮用水			水源水		
		浓度 1（10.0ng/L）	浓度 2（100ng/L）	浓度 3（180ng/L）	浓度 1（10.0ng/L）	浓度 2（100ng/L）	浓度 3（180ng/L）	浓度 1（10.0ng/L）	浓度 2（100ng/L）	浓度 3（180ng/L）
测定结果	1	9.8	104.2	186.3	9.5	106.6	186.4	9.7	99.9	182.1
	2	9.8	102.7	186.2	9.4	108.9	188.0	10.5	98.0	181.3
	3	10.2	102.5	183.5	9.9	104.3	187.4	10.6	102.3	182.7
	4	10.0	106.0	182.8	9.7	107.4	183.9	10.0	103.1	179.6
	5	9.9	103.3	187.9	9.7	104.9	188.2	9.9	100.1	188.2
	6	10.0	107.0	180.7	10.0	106.7	182.3	9.6	102.5	181.8
平均值$\overline{x_6}$（ng/L）		10.0	104.3	184.6	9.7	106.5	186.0	10.1	101.0	182.6
标准偏差S_6（ng/L）		0.15	1.8	2.7	0.23	1.7	2.4	0.41	2.0	2.9
相对标准偏差RSD_6（%）		1.5	1.8	1.5	2.4	1.6	1.3	3.8	1.9	1.6

表 E1-11 精密度试数据表

验证单位：中山市小榄水质检测有限公司实验室

平行样编号		试样								
		纯水			生活饮用水			水源水		
		浓度 1（10.0ng/L）	浓度 2（100ng/L）	浓度 3（180ng/L）	浓度 1（10.0ng/L）	浓度 2（100ng/L）	浓度 3（180ng/L）	浓度 1（10.0ng/L）	浓度 2（100ng/L）	浓度 3（180ng/L）
测定结果	1	9.8	89.7	185.4	10.3	95.3	176.3	11.1	93.1	185.9
	2	8.8	92.7	184.1	9.2	92.2	177.0	11.1	107.7	185.0
	3	9.8	95.3	164.4	8.5	101.3	166.1	10.1	104.2	187.5
	4	9.9	103.7	170.9	9.4	98.7	160.6	10.3	105.1	182.7
	5	8.9	95.5	175.8	9.4	98.7	174.5	9.8	107.2	183.0
	6	9.8	101.1	176.2	9.7	101.2	165.1	9.9	102.0	180.2
平均值$\overline{x_7}$（ng/L）		9.5	96.3	176.1	9.4	97.9	169.9	10.4	103.2	184.0
标准偏差S_7（ng/L）		0.51	5.2	7.9	0.59	3.6	6.9	0.58	5.4	2.6
相对标准偏差RSD_7（%）		5.3	5.4	4.5	6.3	3.7	4.1	5.6	5.2	1.4

表 E1-12 精密度试数据表

验证单位：肇庆市肇海水质检测有限公司

平行样编号		试样								
		纯水			生活饮用水			水源水		
		浓度 1（10.0ng/L）	浓度 2（100ng/L）	浓度 3（180ng/L）	浓度 1（10.0ng/L）	浓度 2（100ng/L）	浓度 3（180ng/L）	浓度 1（10.0ng/L）	浓度 2（100ng/L）	浓度 3（180ng/L）
测定结果	1	9.0	87.2	156.4	8.0	90.1	182.4	8.1	107.9	185.8
	2	10.8	105.7	159.9	8.6	92.4	180.1	8.1	111.4	177.4
	3	9.6	91.5	166.4	8.6	89.6	172.0	7.6	107.2	177.6
	4	7.8	91.6	161.1	8.5	90.0	182.2	9.2	114.0	183.8
	5	7.8	91.3	162.2	10.1	91.5	180.2	7.9	114.1	186.4
	6	9.9	84.6	170.7	9.1	90.7	176.6	9.4	115.6	187.9
平均值$\overline{x_8}$（ng/L）		9.2	92.0	162.8	8.8	90.7	178.9	8.4	111.7	183.2
标准偏差S_8（ng/L）		1.2	7.3	5.1	0.72	1.1	4.0	0.74	3.5	4.6
相对标准偏差RSD_8（%）		13	7.9	3.1	8.2	1.2	2.2	8.8	3.1	2.5

E.1.4 方法正确度测试数据

表 E1-13 有证标准物质/标准样品测试数据表

验证单位：国家城市供水水质监测网佛山监测站

平行样编号		有证标准物质/标准样品		
		浓度 1（10.0ng/L）	浓度 2（100ng/L）	浓度 3（180ng/L）
测定结果	1	9.5	97.7	184.1
	2	10.2	98.2	181.3
	3	9.9	96.5	182.4
	4	9.7	96.3	178.9
	5	9.9	108.4	181.2
	6	10.1	102.0	183.4
平均值$\overline{x_1}$（ng/L）		9.9	99.9	181.9
相对误差 RE_1（%）		1.0	0.1	1.1

表 E1-14 有证标准物质/标准样品测试数据表

验证单位：国家城市供水水质监测网深圳监测站

平行样编号		有证标准物质/标准样品		
		浓度 1（10.0ng/L）	浓度 2（100ng/L）	浓度 3（180ng/L）
测定结果	1	10.6	95.8	187.9
	2	10.9	97.7	182.9
	3	10.6	97.8	183.6
	4	11.1	98.5	189.5
	5	10.9	102.5	187.5
	6	10.4	92.6	183.9
平均值$\overline{x_2}$（ng/L）		10.8	97.5	185.9
相对误差 RE_2（%）		8.0	2.5	3.3

表 E1-15 有证标准物质/标准样品测试数据表

验证单位：国家城市供水水质监测网珠海监测站

平行样编号		有证标准物质/标准样品		
		浓度 1（10.0ng/L）	浓度 2（100ng/L）	浓度 3（180ng/L）
测定结果	1	10.4	104.3	189.7
	2	10.9	108.0	183.7
	3	10.7	106.0	187.9
	4	9.9	103.9	186.7
	5	9.7	107.1	184.6
	6	9.4	102.1	191.0
平均值$\overline{x_3}$（ng/L）		10.2	105.2	187.3
相对误差 RE_3（%）		2.0	5.2	4.1

表 E1-16 有证标准物质/标准样品测试数据表

验证单位：国家城市供水水质监测网广州监测站

平行样编号		有证标准物质/标准样品		
		浓度 1（10.0ng/L）	浓度 2（100ng/L）	浓度 3（180ng/L）
测定结果	1	10.4	102.5	179.4
	2	10.1	103.9	188.3
	3	10.3	103.3	180.0
	4	9.9	101.7	181.5
	5	10.3	102.8	187.0
	6	10.5	98.5	185.5
平均值$\overline{x_4}$（ng/L）		10.2	102.1	183.6
相对误差 RE_4（%）		2.0	2.1	2.0

表 E1-17 有证标准物质/标准样品测试数据表

验证单位：广东粤海水务检测技术有限公司汕头分公司

平行样编号		有证标准物质/标准样品		
		浓度 1（10.0ng/L）	浓度 2（100ng/L）	浓度 3（180ng/L）
测定结果	1	10.0	96.7	177.3
	2	9.6	105.8	187.2
	3	9.4	96.5	189.9
	4	8.9	96.6	180.7
	5	10.3	96.4	184.7
	6	9.8	96.3	176.8
平均值$\overline{x_5}$（ng/L）		9.7	98.0	182.8
相对误差 RE_5（%）		3.0	2.0	1.6

表 E1-18 有证标准物质/标准样品测试数据表

验证单位：广州市穗泉水质检测有限公司

平行样编号		有证标准物质/标准样品		
		浓度 1（10.0ng/L）	浓度 2（100ng/L）	浓度 3（180ng/L）
测定结果	1	9.8	104.2	186.3
	2	9.8	102.7	186.2
	3	10.2	102.5	183.5
	4	10.0	106.0	182.8
	5	9.9	103.3	187.9
	6	10.0	107.0	180.7
平均值$\overline{x_6}$（ng/L）		10.0	104.3	184.6
相对误差 RE_6（%）		0.0	4.3	2.6

表 E1-19 有证标准物质/标准样品测试数据表

验证单位：中山市小榄水质检测有限公司实验室

平行样编号		有证标准物质/标准样品		
		浓度 1（10.0ng/L）	浓度 2（100ng/L）	浓度 3（180ng/L）
测定结果	1	10.3	95.4	165.0
	2	9.2	95.7	180.3
	3	10.4	94.7	172.9
	4	9.2	99.8	163.8
	5	9.9	96.2	163.4
	6	9.5	94.7	162.6
平均值$\overline{x_7}$（ng/L）		9.8	96.1	168.0
相对误差 RE_7（%）		2.0	3.9	6.7

表 E1-20 有证标准物质/标准样品测试数据表

验证单位：肇庆市肇海水质检测有限公司

平行样编号		有证标准物质/标准样品		
		浓度 1（10.0ng/L）	浓度 2（100ng/L）	浓度 3（180ng/L）
测定结果	1	9.0	87.2	156.4
	2	10.8	105.7	159.9
	3	9.6	91.5	166.4
	4	7.8	91.6	161.1
	5	7.8	91.3	162.2
	6	9.9	84.6	170.7
平均值$\overline{x_8}$（ng/L）		9.2	92.0	162.8
相对误差 RE_8（%）		8.0	8.0	9.6

表 E1-21 实际样品加标测试数据表

验证单位：国家城市供水水质监测网佛山监测站

平行样编号		实际样品								
		纯水			生活饮用水			水源水		
		加标浓度（10.0ng/L）	加标浓度（100ng/L）	加标浓度（180ng/L）	加标浓度（10.0ng/L）	加标浓度（100ng/L）	加标浓度（180ng/L）	加标浓度（10.0ng/L）	加标浓度（100ng/L）	加标浓度（180ng/L）
测定结果	1	9.5	97.7	184.1	10.2	98.8	187.7	8.9	95.3	176.9
	2	10.2	98.0	181.3	10.2	100.7	183.4	8.9	93.2	185.8
	3	9.8	96.3	182.4	9.7	90.2	181.4	8.4	93.1	168.2
	4	9.7	96.3	178.9	9.7	96.5	189.8	9.6	100.9	187.6
	5	9.9	108.4	181.2	10.4	96.3	179.1	8.9	95.7	180.7
	6	10.1	102.0	183.4	10.0	102.3	189.5	9.5	94.8	191.7
平均值$\overline{x_1}$（ng/L）		9.9	99.8	181.9	10.0	97.5	185.2	9.0	95.5	181.8
本底浓度（ng/L）		<0.8	<0.8	<0.8	<0.8	<0.8	<0.8	<0.8	<0.8	<0.8
加标回收率P_1(%)		99.0	99.8	101	100	97.5	103	90.0	95.5	101

表 E1-22 实际样品加标测试数据表

验证单位：国家城市供水水质监测网深圳监测站

平行样编号		实际样品								
		纯水			生活饮用水			水源水		
		加标浓度（10.0ng/L）	加标浓度（100ng/L）	加标浓度（180ng/L）	加标浓度（10.0ng/L）	加标浓度（100ng/L）	加标浓度（180ng/L）	加标浓度（10.0ng/L）	加标浓度（100ng/L）	加标浓度（180ng/L）
测定结果	1	10.6	95.8	187.9	10.4	88.7	162.6	10.6	89.7	159.6
	2	10.9	97.7	182.9	10.8	94.9	185.6	10.1	90.3	164.0
	3	10.6	97.8	183.6	8.6	100.5	175.0	10.4	89.9	157.7
	4	11.1	98.5	189.5	10.7	93.9	173.8	10.1	90.1	165.3
	5	10.9	102.5	187.5	10.1	98.9	177.9	10.0	89.2	163.3
	6	10.4	92.6	183.9	10.7	98.3	157.4	10.0	88.2	163.5
平均值$\overline{x_2}$（ng/L）		10.8	97.5	185.9	10.2	95.8	172.0	10.2	89.5	162.2
本底浓度（ng/L）		<1.2	<1.2	<1.2	<1.2	<1.2	<1.2	<1.2	<1.2	<1.2
加标回收率P_2(%)		108	97.5	103	102	95.9	95.6	85.6	87.9	89.2

表 E1-23 实际样品加标测试数据表

验证单位：国家城市供水水质监测网珠海监测站

平行样编号		实际样品								
		纯水			生活饮用水			水源水		
		加标浓度（10.0ng/L）	加标浓度（100ng/L）	加标浓度（180ng/L）	加标浓度（10.0ng/L）	加标浓度（100ng/L）	加标浓度（180ng/L）	加标浓度（10.0ng/L）	加标浓度（100ng/L）	加标浓度（180ng/L）
测定结果	1	10.4	104.3	189.7	10.5	109.7	189.4	10.5	97.4	170.5
	2	10.9	108.0	183.7	11.8	110.0	174.6	8.6	98.8	189.4
	3	10.7	106.0	187.9	9.1	111.9	197.4	10.1	107.4	180.2
	4	9.9	103.9	186.7	9.5	116.9	181.7	11.6	106.7	185.3
	5	9.7	107.1	184.6	11.6	116.5	187.6	9.1	107.7	178.0
	6	9.4	102.1	191.0	10.5	117.6	178.9	10.0	105.6	188.6
平均值$\overline{x_3}$（ng/L）		10.2	105.2	187.3	10.5	113.8	184.9	10.0	103.9	182.0
本底浓度（ng/L）		<0.9	<0.9	<0.9	<0.9	<0.9	<0.9	<0.9	<0.9	<0.9
加标回收率P_3(%)		102	105	104	105	114	103	100	104	101

表 E1-24 实际样品加标测试数据表

验证单位：国家城市供水水质监测网广州监测站

平行样编号		实际样品								
		纯水			生活饮用水			水源水		
		加标浓度（10.0ng/L）	加标浓度（100ng/L）	加标浓度（180ng/L）	加标浓度（10.0ng/L）	加标浓度（100ng/L）	加标浓度（180ng/L）	加标浓度（10.0ng/L）	加标浓度（100ng/L）	加标浓度（180ng/L）
测定结果	1	10.4	102.5	179.4	10.2	104.9	169.4	10.1	103.0	175.7
	2	10.1	103.9	188.3	10.3	99.2	178.3	9.5	103.1	174.1
	3	10.3	103.3	180.0	9.6	104.8	168.6	10.6	101.1	168.5
	4	9.9	101.7	181.5	10.4	101.5	173.4	9.9	106.8	171.1
	5	10.3	102.8	187.0	10.7	100.6	168.0	9.9	106.9	167.8
	6	10.5	98.5	185.5	10.6	105.7	173.9	10.3	106.4	177.7
平均值$\overline{x_4}$（ng/L）		10.2	102.1	183.6	10.3	102.8	171.9	10.0	104.6	172.5
本底浓度（ng/L）		<0.9	<0.9	<0.9	<0.9	<0.9	<0.9	<0.9	<0.9	<0.9
加标回收率P_4(%)		102	102	102	103	103	95.5	100	105	95.8

表 E1-25 实际样品加标测试数据表

验证单位：广东粤海水务检测技术有限公司汕头分公司

平行样编号		实际样品								
		纯水			生活饮用水			水源水		
		加标浓度（10.0ng/L）	加标浓度（100ng/L）	加标浓度（180ng/L）	加标浓度（10.0ng/L）	加标浓度（100ng/L）	加标浓度（180ng/L）	加标浓度（10.0ng/L）	加标浓度（100ng/L）	加标浓度（180ng/L）
测定结果	1	10.0	96.7	177.3	9.8	97.6	176.7	9.9	89.4	158.2
	2	9.6	105.8	187.2	10.1	101.2	180.2	9.6	89.3	160.7
	3	9.4	96.5	189.9	10.2	98.4	178.1	10.0	89.5	166.3
	4	8.9	96.6	180.7	10.0	99.1	180.0	10.1	87.6	167.3
	5	10.3	96.4	184.7	10.2	102.6	179.1	10.0	92.5	163.7
	6	9.8	96.3	176.8	10.1	99.2	180.9	10.0	87.4	163.3
平均值$\overline{x_5}$（ng/L）		9.7	98.0	182.8	10.1	99.7	179.2	9.9	89.3	163.2
本底浓度（ng/L）		<1.0	<1.0	<1.0	<1.0	<1.0	<1.0	<1.0	<1.0	<1.0
加标回收率P_5(%)		97.0	98.0	102	101	99.7	99.6	99.0	89.3	90.6

表 E1-26 实际样品加标测试数据表

验证单位：广州市穗泉水质检测有限公司

平行样编号		实际样品								
		纯水			生活饮用水			水源水		
		加标浓度（10.0ng/L）	加标浓度（100ng/L）	加标浓度（180ng/L）	加标浓度（10.0ng/L）	加标浓度（100ng/L）	加标浓度（180ng/L）	加标浓度（10.0ng/L）	加标浓度（100ng/L）	加标浓度（180ng/L）
测定结果	1	9.8	104.2	186.3	9.5	106.6	186.4	9.7	99.9	182.1
	2	9.8	102.7	186.2	9.4	108.9	188.0	10.5	98.0	181.3
	3	10.2	102.5	183.5	9.9	104.3	187.4	10.6	102.3	182.7
	4	10.0	106.0	182.8	9.7	107.4	183.9	10.0	103.1	179.6
	5	9.9	103.3	187.9	9.7	104.9	188.2	9.9	100.1	188.2
	6	10.0	107.0	180.7	10.0	106.7	182.3	9.6	102.5	181.8
平均值$\overline{x_6}$（ng/L）		10.0	104.3	184.6	9.7	106.5	186.0	10.1	101.0	182.6
本底浓度（ng/L）		<1.0	<1.0	<1.0	<1.0	<1.0	<1.0	<1.0	<1.0	<1.0
加标回收率P_6(%)		100	104	103	97.0	107	103	101	101	101

表 E1-27 实际样品加标测试数据表

验证单位：中山市小榄水质检测有限公司实验室

平行样编号		实际样品								
		纯水			生活饮用水			水源水		
		加标浓度（10.0ng/L）	加标浓度（100ng/L）	加标浓度（180ng/L）	加标浓度（10.0ng/L）	加标浓度（100ng/L）	加标浓度（180ng/L）	加标浓度（10.0ng/L）	加标浓度（100ng/L）	加标浓度（180ng/L）
测定结果	1	8.9	96.8	182.6	9.8	103.9	179.0	9.3	91.3	177.2
	2	8.3	88.5	175.5	9.3	102.8	179.0	9.9	87.2	182.9
	3	8.6	93.9	170.1	10.3	100.6	185.7	10.0	91.1	188.3
	4	9.4	88.7	178.4	10.8	100.0	184.1	10.1	91.6	185.4
	5	8.5	98.0	161.2	10.0	103.1	183.6	10.0	91.8	186.0
	6	9.5	99.9	186.2	9.5	102.4	182.2	10.5	92.6	174.0
平均值$\overline{x_7}$（ng/L）		8.9	94.3	175.7	10.0	102.1	182.3	10.0	90.9	182.3
本底浓度（ng/L）		<0.8	<0.8	<0.8	<0.8	<0.8	<0.8	<0.8	<0.8	<0.8
加标回收率P_7(%)		89.0	94.3	97.6	100	102	101	100	90.9	101

表 E1-28 实际样品加标测试数据表

验证单位：肇庆市肇海水质检测有限公司

平行样编号		实际样品								
		纯水			生活饮用水			水源水		
		加标浓度（10.0ng/L）	加标浓度（100ng/L）	加标浓度（180ng/L）	加标浓度（10.0ng/L）	加标浓度（100ng/L）	加标浓度（180ng/L）	加标浓度（10.0ng/L）	加标浓度（100ng/L）	加标浓度（180ng/L）
测定结果	1	9.0	87.2	156.4	8.0	90.1	182.4	8.1	107.9	185.8
	2	10.8	105.7	159.9	8.6	92.4	180.1	8.1	111.4	177.4
	3	9.6	91.5	166.4	8.6	89.6	172.0	7.6	107.2	177.6
	4	7.8	91.6	161.1	8.5	90.0	182.2	9.2	114.0	183.8
	5	7.8	91.3	162.2	10.1	91.5	180.2	7.9	114.1	186.4
	6	9.9	84.6	170.7	9.1	90.7	176.6	9.4	115.6	187.9
平均值$\overline{x_8}$（ng/L）		9.2	92.0	162.8	8.8	90.7	178.9	8.4	111.7	183.2
本底浓度（ng/L）		<1.0	<1.0	<1.0	<1.0	<1.0	<1.0	<1.0	<1.0	<1.0
加标回收率P_8(%)		92.0	92.0	90.4	88.0	90.7	99.4	84.0	112	102

E.2 方法验证数据汇总

E.2.1 方法检出限、测定下限、精密度及准确度汇总

表 E2-1 方法检出限、测定下限、精密度及准确度汇总表

实验室号	试样			
	检出限（ng/L）	测定下限（ng/L）	相对标准偏差（%）	加标回收率（%）
1	0.8	3.2	6.1	92.5
2	1.2	4.8	6.7	112
3	0.9	3.6	7.2	97.5
4	0.9	3.6	6.1	92.0
5	1.0	4.0	5.3	112
6	1.0	4.0	6.7	105
7	0.8	3.2	6.3	95.0
8	1.0	4.0	7.6	108
注：实验室 1：国家城市供水水质监测网佛山监测站；实验室 2：国家城市供水水质监测网深圳监测站；实验室 3：国家城市供水水质监测网珠海监测站；实验室 4：国家城市供水水质监测网广州监测站；实验室 5：广东粤海水务检测技术有限公司汕头分公司；实验室 6：广州市穗泉水质检测有限公司；实验室 7：中山市小榄水质检测有限公司实验室；实验室 8：肇庆市肇海水质检测有限公司。				

结论：8 家实验室用本方法对含 2-乙基-5,5-二甲基-1,3-二氧六环（2-EDD）的样品进行测定，当取样体积为 10ml 时，得到的检出限的最高值为 1.2ng/L，确定本方法的检出限为 1.2ng/L，检测下限为 4.8ng/L；8 家实验室用本方法对含 2-EDD 样品进行 6 次重复测定，实验室间相对标准偏差为：5.3%～7.6%；加标回收率为 92.0%～112%。

E.2.2 方法精密度数据汇总

表 E2-2 纯水精密度测试数据汇总表

实验室号	浓度 1（10.0ng/L）			浓度 2（100ng/L）			浓度 3（180ng/L）		
	$\bar{x}_i$（ng/L）	S_i（ng/L）	RSD_i（%）	$\bar{x}_i$（ng/L）	S_i（ng/L）	RSD_i（%）	$\bar{x}_i$（ng/L）	S_i（ng/L）	RSD_i（%）
1	9.9	0.26	2.6	99.8	4.7	4.7	181.9	1.9	1.0
2	10.8	0.24	2.2	97.5	3.3	3.4	185.9	2.7	1.5
3	10.2	0.6	5.9	105.2	2.2	2.1	187.3	2.8	1.5
4	10.2	0.22	2.2	102.1	1.9	1.9	183.6	3.8	2.1
5	9.7	0.49	5.1	98.0	3.8	3.9	182.8	5.4	3.0
6	10.0	0.15	1.5	104.3	1.8	1.8	184.6	2.7	1.5

7	9.5	0.51	5.3	96.3	5.2	5.4	176.1	7.9	4.5
8	9.2	1.2	13	92.0	7.3	7.9	162.8	5.1	3.1
$\bar{\bar{x}}$（ng/L）	9.9			99.4			180.6		
S'（ng/L）	0.49			4.4			7.9		
RSD'（%）	4.9			4.4			4.4		
重复性限 r（ng/L）	1.6			11.7			12.4		
再现性限 R（ng/L）	2.0			16.3			25.0		
注：实验室 1：国家城市供水水质监测网佛山监测站；实验室 2：国家城市供水水质监测网深圳监测站；实验室 3：国家城市供水水质监测网珠海监测站；实验室 4：国家城市供水水质监测网广州监测站；实验室 5：广东粤海水务检测技术有限公司汕头分公司；实验室 6：广州市穗泉水质检测有限公司；实验室 7：中山市小榄水质检测有限公司实验室；实验室 8：肇庆市肇海水质检测有限公司。									

结论：8 家实验室用本方法对加标浓度为 10.0ng/L、100ng/L、180ng/L 的纯水样品进行 6 次重复测定，实验室内相对标准偏差分别为：1.5%～13%、1.8%～7.9%、1.0%～4.5%；实验室间相对标准偏差分别为：4.9%、4.4%、4.4%；重复性限 r 分别为：1.6ng/L、11.7ng/L、12.4ng/L；再现性限 R 分别为：2.0ng/L、16.3ng/L、25.0ng/L。

表 E2-3 生活饮用水精密度测试数据汇总表

实验室号	浓度 1（10.0ng/L）			浓度 2（100ng/L）			浓度 3（180ng/L）		
	$\bar{x}_i$（ng/L）	S_i（ng/L）	RSD_i（%）	$\bar{x}_i$（ng/L）	S_i（ng/L）	RSD_i（%）	$\bar{x}_i$（ng/L）	S_i（ng/L）	RSD_i（%）
1	10.0	0.29	2.9	97.5	4.3	4.4	185.2	4.5	2.4
2	10.2	0.83	8.1	95.8	4.3	4.5	172.0	10	6.0
3	10.5	1.1	10	113.8	3.6	3.2	184.9	8.2	4.4
4	10.3	0.39	3.8	102.8	2.7	2.6	171.9	4.0	2.3
5	10.1	0.16	1.5	99.7	1.9	1.9	179.2	1.6	0.9
6	9.7	0.23	2.4	106.5	1.7	1.6	186.0	2.4	1.3
7	9.4	0.59	6.3	97.9	3.6	3.7	169.9	6.9	4.1
8	8.8	0.72	8.2	90.7	1.1	1.2	178.9	4.0	2.2
$\bar{\bar{x}}$（ng/L）	9.9			100.6			178.5		
S'（ng/L）	0.56			7.1			6.6		
RSD'（%）	5.6			7.1			3.7		
重复性限 r（ng/L）	1.7			8.7			16.4		
再现性限 R（ng/L）	2.2			21.4			23.7		
注：实验室 1：国家城市供水水质监测网佛山监测站；实验室 2：国家城市供水水质监测网深圳监测站；实验室 3：国家城市供水水质监测网珠海监测站；实验室 4：国家城市供水水质监测网广州监测站；									

实验室 5：广东粤海水务检测技术有限公司汕头分公司；实验室 6：广州市穗泉水质检测有限公司；
实验室 7：中山市小榄水质检测有限公司实验室；实验室 8：肇庆市肇海水质检测有限公司。

结论：8 家实验室用本方法对加标浓度为 10.0ng/L、100ng/L、180ng/L 的生活饮用水样品进行 6 次重复测定，实验室内相对标准偏差分别为：1.5%～10%、1.2%～4.5%、0.9%～6.0%；实验室间相对标准偏差分别为：5.6%、7.1%、3.7%；重复性限 r 分别为：1.7ng/L、8.7ng/L、16.4ng/L；再现性限 R 分别为：2.2ng/L、21.4ng/L、23.7ng/L。

表 E2-4 水源水精密度测试数据汇总表

实验室号	浓度 1（10.0ng/L）			浓度 2（100ng/L）			浓度 3（180ng/L）		
	$\bar{x}_i$（ng/L）	S_i（ng/L）	RSD_i（%）	$\bar{x}_i$（ng/L）	S_i（ng/L）	RSD_i（%）	$\bar{x}_i$（ng/L）	S_i（ng/L）	RSD_i（%）
1	9.0	0.45	4.9	95.5	2.9	3.0	181.8	8.5	4.7
2	10.2	0.22	2.2	89.5	0.78	0.87	162.2	2.9	1.8
3	10.0	1.1	11	103.9	4.6	4.4	182.0	7.2	4.0
4	10.0	0.38	3.8	104.6	2.5	2.4	172.5	4.0	2.3
5	9.9	0.18	1.8	89.3	1.9	2.1	163.2	3.5	2.1
6	10.1	0.41	3.8	101.0	2.0	1.9	182.6	2.9	1.6
7	10.4	0.58	5.6	103.2	5.4	5.2	184.0	2.6	1.4
8	8.4	0.74	8.8	111.7	3.5	3.1	183.2	4.6	2.5
$\bar{\bar{x}}$（ng/L）	9.8			99.8			176.4		
S'（ng/L）	0.68			7.8			9.2		
RSD'（%）	7.0			7.8			5.2		
重复性限 r（ng/L）	1.6			9.2			13.9		
再现性限 R（ng/L）	2.4			23.5			28.7		

注：实验室 1：国家城市供水水质监测网佛山监测站；实验室 2：国家城市供水水质监测网深圳监测站；
实验室 3：国家城市供水水质监测网珠海监测站；实验室 4：国家城市供水水质监测网广州监测站；
实验室 5：广东粤海水务检测技术有限公司汕头分公司；实验室 6：广州市穗泉水质检测有限公司；
实验室 7：中山市小榄水质检测有限公司实验室；实验室 8：肇庆市肇海水质检测有限公司。

结论：8 家实验室用本方法对加标浓度为 10.0ng/L、100ng/L、180ng/L 的水源水样品进行 6 次重复测定，实验室内相对标准偏差分别为：1.8%～11%、0.87%～5.2%、1.4%～4.7%；实验室间相对标准偏差分别为：7.0%、7.8%、5.2%；重复性限 r 分别为：1.6ng/L、9.2ng/L、13.9ng/L；再现性限 R 分别为：2.4ng/L、23.5ng/L、28.7ng/L。

E.2.3 方法正确度数据汇总

表 E2-5 有证标准物质/标准样品测试数据汇总表

实验室号	浓度 1（10.0ng/L）		浓度 2（100ng/L）		浓度 2（180ng/L）	
	$\bar{x}_i$（ng/L）	RE_i（%）	$\bar{x}_i$（ng/L）	RE_i（%）	$\bar{x}_i$（ng/L）	RE_i（%）
1	9.9	1.0	99.9	0.10	181.9	1.1
2	10.8	8.0	97.5	2.5	185.9	3.3
3	10.2	2.0	105.2	5.2	187.3	4.1
4	10.2	2.0	102.1	2.1	183.6	2.0
5	9.7	3.0	98.0	2.0	182.8	1.6
6	10.0	0.0	104.3	4.3	184.6	2.6
7	9.8	2.0	96.1	3.9	168.0	6.7
8	9.2	8.0	92.0	8.0	162.8	9.6
$\overline{RE}$（%）	3.2		3.5		3.9	
$S_{\overline{RE}}$（%）	3.0		2.4		2.9	

注：实验室 1：国家城市供水水质监测网佛山监测站；实验室 2：国家城市供水水质监测网深圳监测站；实验室 3：国家城市供水水质监测网珠海监测站；实验室 4：国家城市供水水质监测网广州监测站；实验室 5：广东粤海水务检测技术有限公司汕头分公司；实验室 6：广州市穗泉水质检测有限公司；实验室 7：中山市小榄水质检测有限公司实验室；实验室 8：肇庆市肇海水质检测有限公司。

结论：8 家实验室用本方法对浓度为 10.0ng/L、100ng/L、180ng/L 的标准样品进行 6 次重复测定，实验室内相对误差分别为：0.0%～8.0%、0.10%～8.0%、1.1%～9.6%；实验室间相对误差均值分别为：3.2%、3.5%、3.9%；实验室间相对误差的标准偏差分别为：3.0%、2.4%、2.9%；实验室间相对误差最终值范围：（3.2±3.0）%、（3.5±2.4）%、（3.9±2.9）%。

表 E2-6 实际样品加标测试数据汇总表

实验室号	纯水加标回收率P_i（%）			生活饮用水加标回收率P_i（%）			水源水加标回收率P_i（%）		
	加标浓度 10.0ng/L	加标浓度 100ng/L	加标浓度 180ng/L	加标浓度 10.0ng/L	加标浓度 100ng/L	加标浓度 180ng/L	加标浓度 10.0ng/L	加标浓度 100ng/L	加标浓度 180ng/L
1	99.0	99.8	101	100	97.5	103	90.0	95.5	101
2	108	97.5	103	102	95.9	95.6	85.6	87.9	89.2
3	102	105	104	105	114	103	100	104	101
4	102	102	102	103	103	95.5	100	105	95.8
5	97.0	98.0	102	101	99.7	99.6	99.0	89.3	90.6
6	100	104	103	97.0	107	103	101	101	101
7	89.0	94.3	97.6	100	102	101	100	90.9	101

8	92.0	92.0	90.4	88.0	90.7	99.4	84.0	112	102
$\bar{P}$（%）	98.6	99.1	100	99.5	101	100	95.0	98.2	97.7
$S_{\bar{P}}$（%）	6.0	4.6	4.5	5.2	7.1	3.1	7.2	8.7	5.2
注：实验室 1：国家城市供水水质监测网佛山监测站；实验室 2：国家城市供水水质监测网深圳监测站；实验室 3：国家城市供水水质监测网珠海监测站；实验室 4：国家城市供水水质监测网广州监测站；实验室 5：广东粤海水务检测技术有限公司汕头分公司；实验室 6：广州市穗泉水质检测有限公司；实验室 7：中山市小榄水质检测有限公司实验室；实验室 8：肇庆市肇海水质检测有限公司。									

结论：8 家实验室分别对加标浓度为 10.0ng/L、100ng/L、180ng/L 的纯水、生活饮用水、水源水样品进行 6 次重复测定，纯水加标回收率范围分别为：89.0%～108%、92.0%～105%、90.4%～104%，加标回收率最终值分别为：（98.6±6.0）%、（99.1±4.6）%、（100±4.5）%；生活饮用水加标回收率范围分别为：88.0%～105%、90.7%～114%、95.5%～103%，加标回收率最终值分别为：（99.5±5.2）%、（101±7.1）%、（100±3.1）%；水源水加标回收率范围分别为：84.0%～100%、87.9%～112%、89.2%～102%，加标回收率最终值分别为：（95.0±7.2）%、（98.2±8.7）%、（97.7±5.2）%。

表 E2-7 校准控制指标数据汇总表

实验室号	校准曲线相关系数	中间点浓度测定偏差
1	0.9998	0.6%
2	0.9991	1.6%
3	0.9993	2.8%
4	0.9994	2.1%
5	0.9996	5.8%
6	0.9995	1.8%
7	0.9994	4.7%
8	0.9998	0.7%
注：实验室 1：国家城市供水水质监测网佛山监测站；实验室 2：国家城市供水水质监测网深圳监测站；实验室 3：国家城市供水水质监测网珠海监测站；实验室 4：国家城市供水水质监测网广州监测站；实验室 5：广东粤海水务检测技术有限公司汕头分公司；实验室 6：广州市穗泉水质检测有限公司；实验室 7：中山市小榄水质检测有限公司实验室；实验室 8：肇庆市肇海水质检测有限公司。		

结论：8 家实验室的标准曲线相关系数：0.9991～0.9998；中间点浓度测定偏差：0.3%～5.8%。

E.3 方法验证结论

（1）当取样体积为 10ml 时，本方法检出限为 1.2ng/L，测定下限为 4.8ng/L；实验室间相对标准偏差为：5.3%～7.6%；加标回收率为 92.0%～112%。

（2）8 家实验室用本方法对加标浓度为 10.0ng/L、100ng/L、180ng/L 的纯水样品、生活饮用水样品和水源水样品进行 6 次重复测定，纯水样品的实验室内相对标准偏差分别为：1.5%～13%、1.8%～7.9%、1.0%～4.5%，实验室间相对标准偏差分别为：4.9%、4.4%、4.4%；生活饮用水样品的实验室内相对标准偏差分别为：1.5%～10%、1.2%～4.5%、0.9%～6.0%，实验室间相对标准偏差分别为：5.6%、7.1%、3.7%；水源水样品的实验室内相对标准偏差分别为：1.8%～11%、0.87%～5.2%、1.4%～4.7%，实验室间相对标准偏差分别为：7.0%、7.8%、5.2%。实验室内和实验室间的相对标准偏差均小于 10%，符合《化学分析方法验证确认和内部质量控制要求》GB/T 32465-2015 小于 30%要求。

（3）8 家实验室用本方法对加标浓度为 10.0ng/L、100ng/L、180ng/L 的纯水样品、生活饮用水样品和水源水样品进行 6 次重复测定，纯水样品的重复性限 r 分别为：1.6ng/L、11.7ng/L、12.4ng/L，再现性限 R 分别为：2.0ng/L、16.3ng/L、25.0ng/L；生活饮用水样品的重复性限 r 分别为：1.7ng/L、8.7ng/L、16.4ng/L，再现性限 R 分别为：2.2ng/L、21.4ng/L、23.7ng/L；水源水样品的重复性限 r 分别为：1.6ng/L、9.2ng/L、13.9ng/L，再现性限 R 分别为：2.4ng/L、23.5ng/L、28.7ng/L。

（4）8 家实验室用本方法对浓度为 10.0ng/L、100ng/L、180ng/L 的标准样品进行 6 次重复测定，实验室内相对误差分别为：0.0%～8.0%、0.10%～8.0%、1.1%～9.6%；实验室间相对误差均值分别为：3.2%、3.5%、3.9%；实验室间相对误差的标准偏差分别为：3.0%、2.4%、2.9%；实验室间相对误差最终值范围：（3.2±3.0）%、（3.5±2.4）%、（3.9±2.9）%。

（5）8 家实验室分别对加标浓度为 10.0ng/L、100ng/L、180ng/L 的纯水、生活饮用水、水源水样品进行 6 次重复测定，纯水加标回收率范围分别为：89.0%～108%、92.0%～105%、90.4%～104%，加标回收率最终值分别为：（98.6±6.0）%、（99.1±4.6）%、（100±4.5）%；生活饮用水加标回收率范围分别为：88.0%～105%、90.7%～114%、95.5%～103%，加标回收率最终值分别为：（99.5±5.2）%、（101±7.1）%、（100±3.1）%；水源水加标回收率范围分别为：84.0%～100%、87.9%～112%、89.2%～102%，加标回收率最终值分别为：（95.0±7.2）%、（98.2±8.7）%、（97.7±5.2）%，符合《合格评定 化学分析方法确定和验证指南》GB/T 27417-2017 加标回收率 60%～120%的要求。

（6）8 家实验室的标准曲线相关系数：0.9991～0.9998；中间点浓度测定偏差：0.3%～5.8%，符合《环境监测分析方法标准制订技术导则 HJ》HJ 168—2020 曲线相关系数≥0.999 要求。

E.4 根据验证依据：

《环境监测分析方法标准制订技术导则 HJ》HJ 168—2020

《化学分析方法验证确认和内部质量控制要求》GB/T 32465-2015

《合格评定 化学分析方法确定和验证指南》GB/T 27417-2017