

附件 5

《水质 有机锡化合物的测定  
液相色谱-电感耦合等离子体质谱法  
(征求意见稿)》编制说明

《水质 有机锡化合物的测定 液相色谱-电感耦合等离子体质谱法》

标准编制组

二〇一八年八月

项目名称：水质 有机锡化合物的测定 液相色谱-电感耦合等离子  
体质谱法

项目统一编号：2015-11

承担单位：大连市环境监测中心

编制组主要成员：朱金秀、刘秀洋、刘扬、邢巍巍

环境标准研究所技术管理负责人：魏玉霞

监测司项目负责人：李江

# 目 录

<b>1</b>	<b>项目背景</b>	<b>1</b>
1.1	任务来源	1
1.2	工作过程	1
<b>2</b>	<b>标准制订的必要性分析</b>	<b>3</b>
2.1	有机锡化合物的理化性质和环境危害	3
2.2	相关环保标准和环保工作的需要	5
<b>3</b>	<b>国内外相关分析方法研究</b>	<b>8</b>
3.1	主要国家、地区及国际组织相关分析方法研究	8
3.2	国内相关分析方法研究	10
3.3	国内外相关分析方法与本标准的关系	14
<b>4</b>	<b>标准制订的基本原则和技术路线</b>	<b>14</b>
4.1	标准制订的基本原则	14
4.2	标准的适用范围	15
4.3	标准制订的技术路线	15
<b>5</b>	<b>方法研究报告</b>	<b>18</b>
5.1	方法研究的目标	18
5.2	方法原理	21
5.3	干扰及消除	21
5.4	试剂和材料	21
5.5	仪器和设备	24
5.6	样品	27
5.7	分析步骤	32
5.8	结果计算	36
5.9	精密度和准确度	37
5.10	质量保证和质量控制	38
5.11	注意事项	38
<b>6</b>	<b>方法验证</b>	<b>38</b>
6.1	方法验证方案	38
6.2	方法验证过程	41
6.3	方法验证数据取舍	41
<b>7</b>	<b>对专家意见的落实情况</b>	<b>42</b>
7.1	标准开题论证会专家意见及落实情况	42
7.2	标准中期论证会专家意见及落实情况	43
7.3	标准征求意见稿技术审查会专家意见及落实情况	44
<b>8</b>	<b>与开题报告的差异性说明</b>	<b>45</b>
<b>9</b>	<b>参考文献</b>	<b>45</b>
	附件一 方法验证报告	50

# 《水质 有机锡化合物的测定 液相色谱-电感耦合等离子体 质谱法》编制说明

## 1 项目背景

### 1.1 任务来源

《水质 有机锡化合物的测定 液相色谱-电感耦合等离子体质谱法》标准是由原国家环保部办公厅 2015 年 4 月下发的环办函[2015]329 号文件下达，列为 2015 年度国家环境保护标准项目之一，项目统一编号为 2015-11。项目承担单位为大连市环境监测中心。

### 1.2 工作过程

#### 1.2.1 成立标准编制组

2015年5月，大连市环境监测中心接到《水质 有机锡化合物的测定 液相色谱-电感耦合等离子体质谱法》国家环保标准制订任务下达后，立即成立标准编制组，编制组成员包括有多年从事液相色谱、电感耦合等离子体质谱分析研究经验的同志和目前从事该项目分析的同志，其中硕士3名和高级工程师1名。

#### 1.2.2 查询国内外相关标准和文献资料

2015年7月 ~ 2015年8月，标准编制组成员根据《国家环境保护标准制修订工作管理办法》（国环规科技[2017]1号）的相关规定，查询和收集国内外相关标准和文献资料，确立了标准的指导思想，制订了标准的技术路线，并形成了开题报告和标准草案，制订了初步的实验方案。

#### 1.2.3 研究建立标准方法，进行标准方法验证试验

2015年9月 ~ 2015年12月，标准编制组按照计划任务书的要求，结合内部开题论证意见以及其它制订标准的要求，参照相关标准和文献，确定实验方案，并进行了实验，选择最佳测定条件。

#### 1.2.4 组织专家开题论证，确定标准制订技术路线和制订原则

2016年1月在北京由环保部科技标准司组织专家进行开题论证，论证委员会通过了该标准的开题论证。提出了具体修改意见和建议：

- 1) 补充有机锡化合物的理化性质；
- 2) 进一步补充国内外相关分析方法的调研情况与国内相关标准的需求；
- 3) 进一步明确目标化合物选择的依据；
- 4) 补充样品的保存条件；

- 5) 补充样品的前处理方法的条件实验;
- 6) 选取地表水、生活污水、工业废水和海水进行方法验证;
- 7) 验证时要选取不同厂家不同型号的仪器进行验证。

根据专家建议,进一步补充国内外相关分析方法的调研情况与国内相关标准的需求;目标化合物确定为二苯基锡、二丁基锡、三苯基锡和三丁基锡,通过实验选择合适的流动相;通过方法验证确定方法检出限、精密度、准确度和质量控制指标;努力适应当前和以后的环境保护需求;按照《环境监测分析方法标准制修订技术导则》(HJ 168-2010)和《国家环境保护标准制修订工作管理办法》(国环规科技〔2017〕1号)的要求开展实验、验证和标准草案的编制工作。

#### 1.2.5 编写标准草案和编制说明

2016年5月~2017年6月,在查询、收集国内外有关标准、文献和技术资料的基础上,通过大量实验数据,根据《环境监测分析方法标准制修订技术导则》(HJ 168-2010)的要求,编写了标准文本和标准编制说明。

#### 1.2.6 开展实验室内验证实验

2016年1月~2017年2月,标准编制组根据开题论证会确定的技术方案和论证意见,开展课题实验研究工作,对方法各项技术参数和条件进行优化实验,确定具体的标准方法技术细节及检出限、测定下限、实验室内的精密度等方法特性指标、质控指标。

#### 1.2.7 组织专家进行中期论证,确定方法验证方案

2017年7月8日,在大连进行了标准的中期论证会,组织专家论证,专家组听取了标准主编单位所作的标准文本和标准编制说明及方法验证方案介绍,经质询、讨论,形成意见包括:

- 1) 编制说明中增加本标准与其他分析方法的关系;补充净化实验的回收率数据;补充标准溶液和样品提取液的保存条件实验;进一步开展直接进样的方法研究;
- 2) 标准文本中浓缩之后净化之前更换为正己烷;细化对仪器和分析条件的要求;根据方法验证数据确定质量控制指标;
- 3) 选择典型的、有代表性的实际样品进行方法验证,海水加标浓度为测定下限浓度;地表水加标浓度为中浓度;生活污水和工业废水加标浓度为高浓度。

#### 1.2.8 组织方法验证、编写标准征求意见稿和编制说明

2017年10月~2018年3月组织6家有资质的实验室对该方法的适用性进行了方法验证,并编写了方法验证报告。

标准编制组于2018年6月编制完成标准征求意见稿、编制说明及方法验证报告,并上报环境监测司和环境标准研究所。

### 1.2.9 标准征求意见稿技术审查会

2018年7月12日，生态环境部环境监测司组织召开了标准征求意见稿技术审查会，审查委员会通过该标准征求意见稿的技术审查。建议按照以下意见修改完善后，提请公开征求意见：

- 1) 编制说明中进一步核实仪器设备配件名称，确保具有通用性；补充不同厂家仪器设备适用性的说明；补充实验室内典型工业废水验证结果的相关内容；完善干扰和消除的内容；
- 2) 标准文本中进一步核实仪器设备配件名称、工作条件及参数表述方式，确保具有通用性；完善有效数字的表述；
- 3) 按照《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》（HJ 168-2010）和《环境保护标准编制出版技术指南》（HJ 565-2010）对标准文本和编制说明进行编辑性修改。

## 2 标准制订的必要性分析

### 2.1 有机锡化合物的理化性质和环境危害

#### 2.1.1 有机锡化合物的理化性质

有机锡化合物是一类锡和碳元素直接结合所形成的金属有机化合物，有烷基锡化合物和芳香基化合物两类，可用  $R_nS_nX_{4-n}$  表示，其中 R 代表烷基或芳香基，X 代表阴离子基团，如卤素阴离子、羧酸基和羟基等。

锡产量中的 10%~20% 用于合成有机锡，有机锡化合物广泛应用于工业、农业、交通、化工和卫生等部门，常用于催化剂、稳定剂（如二甲基锡、二辛基锡、四苯基锡）、农用杀虫剂、杀菌剂（如二丁基锡、三丁基锡、三苯基锡）、船舶防污剂以及木材的防腐剂等<sup>[1,2]</sup>，其年产量位居世界有机金属前列<sup>[3]</sup>。

##### 2.1.1.1 二苯基氯化锡

分子式： $C_{12}H_{10}Cl_2Sn$ ；分子量：343.8238，性状：晶体；熔点（ $^{\circ}C$ ）：41~43；沸点（ $^{\circ}C$ ，常压）：333 ~ 337；闪点（ $^{\circ}F$ ）：> 230。毒理学数据：大鼠经口  $LD_{Lo}$ （mg/kg）：410；肌肉萎缩，呼吸困难；小鼠经口  $LD_{Lo}$ （mg/kg）：470。

##### 2.1.1.2 二丁基氯化锡

分子式： $C_8H_{18}Cl_2Sn$ ；分子量：303.8445；性状：腐蚀性的白色浆状物质；密度（g/mL，25/4 $^{\circ}C$ ）：1.36；熔点（ $^{\circ}C$ ）：39~41；在皮肤和黏膜上造成腐蚀性影响；在眼睛上具有强烈的腐蚀性影响；没有已知的敏化作用。

##### 2.1.1.3 三苯基氯化锡

分子式： $C_{18}H_{15}ClSn$ ；分子量：385.46；熔点（ $^{\circ}C$ ）：103~108；沸点（ $^{\circ}C$ ）：397.1；

闪点(°C)：199.7；蒸汽压(25°C)：3.72E-06mmHg。三苯基氯化锡为白色或浅黄色粉末结晶，易溶于有机溶剂，溶解后无色，常温下稳定。具有中等毒性，能在自然环境下降解和在生物体内代谢。主要用于船舶长效防污漆，杀菌剂及防污剂。对农作物兼有刺激生长的作用，也可用于木材、皮革的防腐、铁桶或纸板桶内衬塑料包装等。

#### 2.1.1.4 三丁基氯化锡

分子式： $C_{12}H_{27}ClSn$ ；分子量：325.5058；无色或淡黄色油状液体；沸点(°C)：145~147；密度(g/mL, 25/4°C)：1.118~1.202；熔点：-9°C；折光率：1.4903；溶解性：溶于乙醇、庚烷、苯和甲苯，遇热水水解；毒性：有毒，有腐蚀性；具有防腐、杀菌、防霉等作用。作杀鼠剂，拒鼠电缆涂料以及合成中间体，可广泛用于木材防腐，船舶油漆等。同时作为医药中间体广泛应用于医药行业。可用于催化剂，有机合成中导入三丁基锡基团，以及前列腺素合成。

#### 2.1.2 有机锡化合物的环境危害

不同形态的有机锡毒性大小差异较大，烷基锡化合物中三烷基锡毒性较二烷基锡毒性约大10倍。各种形态的有机锡化合物毒性大小顺序为 $R_4Sn \approx R_3SnX > R_2SnX_2 > RSnX_3 >>> SnX_4$ 。在自然环境中，有机锡化合物与热、光、水、氧、臭氧等的作用，会迅速分解。进入生物体后，小肠或皮肤易吸收，特别是三取代基最易被吸收，分布在肝、肾和脑部。三丁基锡和三苯基锡对昆虫、细菌、藻类等生物毒性大，三甲基锡和三乙基锡对哺乳动物毒性大。碳元素增多其毒性降低，故三丁基锡和三苯基锡常用于农药和渔具防污剂，增大了向环境的释入量。有机锡具有神经、免疫、内分泌毒性，被确定为雄性内分泌干扰物<sup>[4]</sup>。有机锡化合物对环境和食品的污染已引起了国际社会的普遍关注<sup>[5]</sup>。

下面针对有机锡化合物的几个主要应用范围及毒性作以下简单介绍：

(1) 船舶防污涂料中有机锡的污染及毒性<sup>[6]</sup>。海洋中有机锡污染主要是丁基锡和苯基锡的污染。在海上航行的轮船和海上建筑物的防污漆中加入三丁基锡(TBT)和三苯基锡(TPT)，杀死附着在船只上的真菌、藻类和软体动物，这是海洋环境中有机锡的主要来源。除此之外，入海排污口和入海污水处理设施(特别是造船厂废水的排放)也是沿海有机锡的重要来源。有机锡化合物在杀死船体上附着物的同时，也会对其他非目标生物产生污染，不可避免地海洋生态系统造成严重的影响，甚至造成不可逆转的破坏。资料显示，浓度在 $10^{-9}$ 级的三丁基锡化合物就可使某些鱼、虾、蟹的幼体产生急性毒性，即使低于 $10^{-9}$ 级时也会使某些生物产生非致命的中毒效应。有机锡对海洋鱼类、甲壳类、软体类动物和海藻类的影响是非常大的。

(2) PVC 中有机锡的污染及毒性<sup>[6]</sup>。目前, 用作 PVC 稳定剂的有机锡化合物约占总有机锡产量的 40%<sup>[7]</sup>, PVC 中最有效的稳定剂是一烷基锡化合物和二烷基锡化合物。输水系统中 PVC 管材中的一甲基锡 (MMT)、二甲基锡 (DMT)、一丁基锡 (MBT) 和二丁基锡 (DBT) <sup>[8]</sup>, 是饮用水中有机锡污染的主要来源。

(3) 杀虫剂和杀菌剂中有机锡的污染及毒性<sup>[6]</sup>。自从 20 世纪 50 年代 Van der kerk 首次发现有有机锡的杀虫性能后, 有机锡杀虫剂便被广泛应用于工农业的各个方面。目前, 用于杀虫剂的有机锡约占总有机锡的 30%<sup>[9]</sup>。三环己基锡和苯基锡被用于生产农药和杀虫剂, 其中三苯基锡是有机锡农药中不可缺少的原料, 可以用来合成杀菌农药毒菌锡和暑瘟锡, 还能用作昆虫不育剂。含锡试剂还可以在家庭日常生活中用来杀死家蝇臭虫和蟑螂等。有机锡农药在农业上的主要污染问题是, 喷撒的农药会随着雨水、径流等直接进入江河湖泊中, 使水体受到污染。

## 2.2 相关环保标准和环保工作的需要

### 2.2.1 各国或组织对有机锡的限制

环境中的有机锡污染可通过生物富集、食物链的传递最终影响人类健康。20多年来, 环境中特别是海洋环境中有机锡的污染问题已引起世界各国政府和环境保护组织的普遍重视。纷纷制定相应的法规对其使用加以禁止或限制。

早在1974年, 联合国海洋污染防治公约就将有机锡列入优先控制的灰名单。1976年的莱茵公约又把5种毒性特别大的有机锡化合物列入必须严格控制的名册。早在1982年, 法国政府在对有机锡污染状况调查研究的基础上, 率先实行限制在低于25 m的船上使用含三丁基锡 (TBT) 的涂料。在美国, 海洋环境中丁基锡的污染也得到国会和环保局的重视, 先后对圣地亚哥湾等进行了较大规模调查, 并从1988年起禁止海军所有舰只使用有机锡防污涂料。英国政府也制定并从1987年开始执行有关限制有机锡使用的法规。此后, 澳大利亚和加拿大于1989年, 荷兰、瑞士和日本于1990年, 丹麦于1991年, 香港于1992年分别制定和实施了限制三丁基锡使用的政策法规。这些法规规定的有机锡环境目标浓度大致在8~40 ng/L范围, 起到了一定的控制三丁基锡污染的作用<sup>[7]</sup>。英国政府根据软体动物的致死浓度于1986年制订了TBT的环境质量目标为20 ng/L, 考虑到这种物质的毒性较高, 一年以后将这个标准降到2 ng/L<sup>[8]</sup>。1989年加拿大政府规定防污油漆中TBT每天释放的最大速度不超过4 $\mu$ g/cm<sup>2</sup>船体表面。目前, 欧盟等国家TBT海水水质基准推荐值要求见表1<sup>[9]</sup>。



表 1 欧盟等国家三丁基锡 (TBT) 海水水质基准推荐值 (单位:  $\mu\text{g/L}$ )

国家	高值	低值	文献
中国	0.43	0.002	文献 <sup>[9]</sup> 结果
美国	0.42	0.0074	U. S. EPA, 2003
澳大利亚	-	0.002	ANZECC, 1992
加拿大	-	0.001	CCME, 1999
英国	-	0.001	UKDE, 1991

对海洋环境中有机锡污染立法中影响最广、涉及国家最多的是由国际海事组织 (IMO) 海上环境保护委员会 (MEPC) 制定的《2001, 国际控制船舶有害防污底系统公约》。该公约于2008年9月17日正式生效, 旨在全球范围内禁止使用有机锡船舶防污漆<sup>[10]</sup>。目前我国还没有加入此公约。但依照该公约, 我国所有船舶进入缔约国港口都必须接受港口国的监督检查和违约管制, 这无疑会对我国远洋船运业造成影响。此外, 作为非缔约国, 我国也失去了对别国船舶监督控制的权利和对所属海域的保护, 这对相关海洋产业的可持续发展也是极为不利的。

世界上部分国家或组织针对有机锡的限制法令或规定汇总情况见表2。

表 2 各国家或组织对有机锡的限制法令或规定

国家或组织	法令名称及限制条件 <sup>[11~14]</sup>
苏联	1975 年颁布的苏联水体中有害有机物的最大允许浓度: 十二脂肪酸二丁基锡为 0.01 mg/L、二氯二丁基锡为 0.002 mg/L、二乙基二辛酸锡为 0.01 mg/L、四乙基锡为 0.0002 mg/L。
法国	1982 年, 最早限制在低于 25m 的船上使用 TBT 涂料。
美国	1988 年, 在《有机锡防污油漆法案》中规定禁止在小于 25 米的船只上使用含有机锡的防污油漆, 并规定每天有机锡的最大沥出速度为 $4\mu\text{g}/\text{cm}^2$ ; 1989 年, 禁止在小船上使用有机锡涂料; 美国环保署的所有 TBT 防污涂料的登记已经被取消。
加拿大	完全禁止含 TBT 防污涂料的使用。
日本	造船厂不允许使用且在日本禁用含 TBT 的防污涂料。
澳大利亚	《The Protection of the sea (Harmful Antifouling Systems) Act 2006》: 禁用 TBT 防污涂料。
德国	《涂料和清漆树脂生产废水排放标准》(2001 年 9 月 20 日) 规定: 生产水合分散染料、合成树脂粘合膏、水稀释涂料、清漆树脂、溶剂型涂料以及辅助材料的生产废水不得排放, 在混入综合废水前, 不得含有有机锡化合物 (源于防腐剂和杀菌剂的使用), 为确认废水中不含有以上污染物, 生产商应出具证明, 正式防腐剂和杀菌剂的原料和辅料中不含有有机锡化合物。

新加坡	排入下水道、排入水体、排入控制水体的限值分别为 10mg/L、10mg/L、5mg/L。
中国	<p>中国交通部 2003 年发布了《不宜在船舶有害防污底系统中使用充当杀虫剂的有机锡化合物》的公告。</p> <p>《涂料工业水污染物排放标准》(2007 年) 提出了含锡有机化合物的控制要求, 要求生产企业提供杀菌剂、防腐剂中不含有有机锡化合物的证明。</p> <p>《环境标志产品技术要求 木质玩具》(HJ 566-2010, 2010 年 6 月 1 日实施) 中规定: 有机锡化合物 (Sn) <math>\leq 10\text{mg/kg}</math>。</p> <p>《环境标志产品技术要求 皮革和合成革》(HJ 507-2009, 2010 年 1 月 1 日实施) 中规定: A 类合成革中三丁基锡 (TBT) <math>\leq 0.5\text{mg/kg}</math>, 二丁基锡 (DBT) 和单丁基锡 (MBT) 均 <math>\leq 1.0\text{mg/kg}</math>, B 类合成革中三丁基锡 (TBT) <math>\leq 1.0\text{mg/kg}</math>, 二丁基锡 (DBT) 和单丁基锡 (MBT) 均 <math>\leq 2.0\text{mg/kg}</math>。</p>
欧盟	<p>欧共体规章 No 782/2003: 自 2003 年 1 月 7 日起对悬挂欧盟国家旗的所有船只禁止使用含 TBT 防污涂料; 2008 年 1 月 1 日起所有涂装 TBT 防污涂料的船禁止驶入欧盟港口和海港; 总吨位数在 400 以上的悬挂欧盟国家旗的船只必须被调查并携带符合该指令的证书。长度超过 24m 且总吨位数 &lt; 400 的船只必须遵守指令进行自我认证。</p> <p>2009/425/EC 指令: 自 2010 年 7 月 1 日起, 所有消费品中限制使用三取三丁基锡和三苯基锡, 锡含量的质量百分比浓度限量为 <math>\leq 0.1\%</math>; 自 2012 年 1 月 1 日, 所有消费品中限制使用二丁基锡和二苯基锡化合物, 商品中锡含量的质量百分比浓度限量为 <math>\leq 0.1\%</math>。</p>
国际海事组织海上环境保护委员会	《2001 国际控制船舶有害防污底系统公约》: 自 2008 年 9 月 17 日生效, 禁止缔约国的国际航行船舶和国内航行船舶, 包括营运船舶和非营运船舶使用有机锡防污底系统, 对国内航行船舶和非营运船舶, 要求制定适当的措施予以控制。
国际环保纺织协会	Oeko-Tex Standard 100 生态纺织品标准 2008 版: 自 2008 年 1 月 1 日起, 新增对三苯基锡 (TPT) 限制, 除第一级别 (婴儿用纺织品) 的限定值为 $0.5\text{mg/kg}$ 外, 第二级别 (皮肤直接接触)、第三级别 (皮肤间接接触)、第四级别 (装饰材料) 纺织品的限定值为 $1.0\text{mg/kg}$ 。二丁基锡的限定值扩延到第二级别、第三级别、第四级别纺织品, 限定值 $2.0\text{mg/kg}$ 。

### 2.2.2 环境质量标准与污染物排放 (控制) 标准对污染物项目监测需要

我国目前还没有明确的限制水质中有机锡使用的法律法规, 仅我国交通部 2003 年发布了《不宜在船舶有害防污底系统中使用充当杀虫剂的有机锡化合物》的公告, 2003 年 1 月 1 日后, 不宜在船舶的防污底系统中再使用充当杀虫剂的有机锡化合物。但是, 我国有机锡污染问题相当严重, 江桂斌<sup>[7]</sup>通过对我国沿海和内陆水域地区的采样测定, 发现采样点无一例外地存在着有机锡污染, 特别是近海、港湾和内河港口, 有机锡污染可能是造成水生生物污染的主要来源, 在个别严重污染区域甚至存在着引起突发性公害事件的潜在危险性<sup>[7]</sup>。

随着我国经济的发展, 有机锡作为塑料工业产品稳定剂、催化剂以及农业生产中用于制造各种类型的杀虫剂及木材保护等应用日趋增多, 这些化合物存在着对生物不良遗传影响的

加合性，严重地影响人体健康，给生态环境造成难以修复的长期破坏。

1998年元旦期间，江西赣江地区龙南、定南两县发生数百名群众因食用桶装猪油中毒，多人严重中毒，数人死亡的悲剧这是一次国内外罕见的有机锡中毒事件。

因此，结合我国国情开展有机锡监测及污染防治研究，及早规范行业法规，全面限制有机锡在各个行业的使用是非常必要的。有机锡的种类繁多，理化性质存在差别，在提取、分离和测定中均存在较大的困难，迅速发展高选择性的分离方法和高灵敏度的检测方法是使得有机锡研究广泛开展的重要前提。

### 2.2.3 环境保护重点工作涉及的污染物项目监测要求

为了满足地表水环境质量标准GB 3838-2002修订工作的需要，制定本标准。

## 3 国内外相关分析方法研究

### 3.1 主要国家、地区及国际组织相关分析方法研究

目前，国外关于有机锡的标准分析方法非常少，主要是气相色谱法，有机锡检测的国际标准见表3。

表 3 主要国家、地区及国际组织的相关监测分析方法标准<sup>[15~20]</sup>

标准编号	标准名称	适用对象	目标化合物	检测方法	检出限/测定下限
ISO 17353-2004 BS ISO 17353-2005 BS EN ISO 17353-2005 DIN EN ISO 17353-2005	Water quality-determination of selected organotin compounds-Gas chromatographic method 水质 选择性有机锡化合物的测定 气相色谱法	水质	一丁基锡 二丁基锡 三丁基锡 四丁基锡 单辛基锡 二辛基锡 三苯基锡 三环己基锡	气相色谱法	10ng/L (测定下限)
ISO 23161-2009 BS EN ISO 23161-2011	Soil quality - Determination of selected organotin compounds - Gas-chromatographic method 土壤质量 选择性有机锡化合物的测定 气相色谱法	土壤	一丁基锡、 二丁基锡、 三丁基锡、 一辛基锡、 二辛基锡、 三苯基锡、 三环己基锡、 四丁基锡	气相色谱法	10 μg/kg
ASTM D5108-1990 (2007)	Standard Test Method for Organotin Release Rates of	海水中防污涂料	三丁基锡	火焰原子吸收分光光度	

	Antifouling Coating Systems in Sea Water 用于测定海水中防污涂料系统中三丁基锡的释放率			法	
EPA method 8323 (2003)	Determination of Organotins by Micro-Liquid Chromatography-Electrospray Ion Trap Mass Spectrometry 毛细管液相色谱-电喷雾离子阱质谱法测定水质和生物体中的有机锡	水质和生物体	三丁基锡 二丁基锡 一丁基锡 三苯基锡	电喷雾离子阱质谱法	检 出 限: ng/L 0.780 0.970 1.00 0.920

ISO 17353-2004《水质 选择性有机锡化合物的测定 气相色谱法》，BS ISO 17353-2005、BS EN ISO 17353-2005、DIN EN ISO 17353-2005等三个方法与该方法等效。该方法是采用气相色谱法测定水质中的有机锡，该方法的测定下限为10 ng/L。

ISO 17353-2004中规定了悬浮物含量不大于2 g/L的地表水、海水、饮用水和废水中的有机锡定性和定量方法。线性范围为10 ng/L~1000 ng/L。该标准中规定样品应采集在具塞棕色玻璃样品瓶中，冷藏避光保存，24 h内对样品进行前处理。样品中的待测组分采用四乙基硼酸钠烷基化，再用正己烷萃取，萃取物可用硅胶进行纯化。浓缩后，四乙基化的有机锡化合物被毛细管柱分离采用质谱或者FPD检测器或者原子发射光谱来测定，用校准曲线定量。

EPA方法8323中规定了采用固相萃取，液液萃取和微固层析对水质和生物样品中的有机锡化合物进行提取，采用毛细管液相色谱-电喷雾离子阱质谱分析有机锡化合物，目标化合物的检出限见表4。

目前国外有关有机锡化合物的形态分析的研究主要局限于海洋沉积物和海洋生物中有机锡的测定，而关于水质中有机锡的测定方法的研究相对较少，特别是液相色谱与ICP-MS联用技术测定水中有机锡的方法未见报道。

国外关于有机锡在不同环境要素中的测定方法主要包括气相色谱联用技术和液相色谱联用技术。采用气相色谱（GC）进行分析时，常用的有气相色谱与质谱联用（GC-MS）<sup>[21~22]</sup>、气相色谱与原子发射检测器联用（GC-AED）<sup>[23]</sup>、气相色谱与火焰光度检测器联用（GC-FPD）<sup>[24~25]</sup>、气相色谱与脉冲式火焰光度检测器联用（GC-PFPD）<sup>[26]</sup>、，气相色谱与微波等离子体发射光谱联用（GC-MIP-AES）等，虽然有良好的灵敏度，但由于有机锡化合物均属于难挥发物质，所以需要样品提取净化后进行衍生，前处理相对繁琐，衍生化步骤较难掌握，致使回收率不稳定。与其相比，液相色谱法样品前处理较为简单，不需要衍生步骤，避免了衍生化过程中产生的污染和损失等问题，常用的联用技术有液相色谱与原子发射

光谱联用 (HPLC-AES) [27]、液相色谱与质谱联用 (HPLC-MS) [28]、液相色谱与原子吸收光谱联用 (HPLC-AAS) [29]、液相色谱与紫外检测器联用 (HPLC-UV) [30]、液相色谱与电感耦合等离子体质谱联用 (HPLC-ICP-MS) [31]，其中HPLC与ICP-MS联用技术由于其对有机化合物良好的分离能力和对金属元素高灵敏度的响应，在有机金属化合物分析中受到人们重视，被广泛应用于环境中汞、砷、硒的形态分析[32~36]。

### 3.2 国内相关分析方法研究

#### 3.2.1 国内标准分析方法的特点、应用情况

国内目前没有关于水质中有机锡的环境分析方法标准，只有其它行业的相关分析标准，见表4。

表 4 有机锡检测的国家标准及行业标准

标准名称	适用对象	目标化合物	检测方法	检出限	备注
GB/T 5009.215-2008 食品中有机锡含量的测定	食品	二甲基锡 三甲基锡 一丁基锡 二丁基锡 三丁基锡 一苯基锡 二苯基锡 三苯基锡	GC—PFPD	0.5 μg/kg 1.2 μg/kg 1.5 μg/kg 0.5 μg/kg 0.6 μg/kg 1.7 μg/kg 0.8 μg/kg 0.8 μg/kg	
GB/T 22932—2008 皮革、毛皮中二丁基锡和单丁基锡含量的测定	皮革、毛皮	二丁基锡 单丁基锡	GC—MS	0.5 mg/kg	
GB/T 20385—2006 纺织品 有机锡化合物的测定	纺织品	三丁基锡 (TBT)、 二丁基锡 (DBT)、 单丁基锡 (MBT)	GC—FPD GC—MS	0.1 mg/kg (GC—FPD) 0.2 mg/kg (GC—MS)	
GB/T 6825-2008	适用于测定以有机锡为防污剂的船底防污漆在人造海水中有机锡单体的渗出处。	三丁基锡 (TBT)	GF-AAS		

SN/T 1990-2007	进出口食品	中三唑锡和三环锡残留量的检测	GC—MS	0.020 mg/kg	
SN 0150-1992	出口水果	三唑锡残留量检验	GC—FPD	—	
SN 0158-1992	出口水果	螞完锡残留量检验	GC—ECD	—	
SN/T 3058-2011	进口纸箱产品中	三甲基锡、一丁基锡、二丁基锡、三丁基锡、一苯基锡和三苯基锡的含量。			
SN/T 2188-2011	涂料	一丁基锡、二丁基锡、三丁基锡、一苯基锡、二苯基锡、三苯基锡、三环己基锡、二辛基锡	GC—MS		
SN/T 2592. 1-2010	电子电气产品聚合物材料	三氯单丁基锡、二氯二丁基锡、三丁基锡和三苯基锡的含量	气相色谱—火焰光度检测器		
SN/T 2592. 2-2010	定性筛选电子电气产品塑料部件	有机锡	傅立叶变换红外光谱		
SN/T 2592. 3-2010	筛选电子电气产品聚合物部件中	有机锡	ICP-MS		
SN/T 2592. 4-2011	电子电气产品塑料部件中	三丁基锡、三苯基锡和三辛基锡	LC-MS		
SN/T 2592. 5-2011	电子电气产品塑料部件中	一甲基锡、二甲基锡、一丁基锡、二丁基锡、	GC—MS		

		三丁基锡、 一辛基锡、 二辛基锡、 三辛基锡、 三苯基锡			
SN/T 2592. 6-2011	电子电气 产品塑料 部件中	有机锡	用电感耦合 等离子体原 子发射光谱 法		

注：GB：国家质检总局；SN：行业标准-商品检验

目前，国内有关有机锡化合物的形态分析的文献较少，现有的关于有机锡化合物的测定方法主要集中在海洋生物和海洋沉积物中的研究。包括气相色谱联用技术和液相色谱联用技术。采用气相色谱（GC）进行分析时，常用的有气相色谱联用方法有气相色谱与火焰光度检测器联用（GC-FPD）<sup>[37]</sup>，气相色谱与原子吸收联用（GC-AAS）<sup>[38]</sup>，气相色谱与质谱联用（GC-MS）<sup>[39]</sup>，气相色谱与电感耦合等离子体质谱联用（GC-ICP-MS）<sup>[40]</sup>。采用液相色谱分析时常用联用方法为液相色谱与电感耦合等离子体质谱联用（HPLC-ICP-MS）<sup>[41-43]</sup>。

目前，国内有关水质有机锡化合物的形态分析主要是于振花、雷晓康、李艳苹等在该领域中的研究工作。见表5。

表 5 有机锡检测国内研究进展

课题组	流动相	适用对象	目标化合物	检测方法	检出限/测定下限
于振花	进样量为 20 μL, 流速 0.6 ml/min	海水	三甲基锡、 二丁基锡、 三丁基锡、 二苯基锡和 三苯基锡	LC-ICP-MS	2.4 ng/L、2.7 ng/L、2.8 ng/L、2.0 ng/L 和 1.9 ng/L
雷晓康	流速为 1.0 ml/min	水质	二苯基锡 (DPhT)、 三苯基锡 (TPhT) 和 四苯基锡 (TePhT)	LC-ICP-MS	0.16 μg/L、 0.11 μg/L、 0.18 μg/L
范洋波	0.6 ml/min	黄酒	三甲基锡	LC-ICP-MS	0.1 μg/L
李艳苹	进样量为 100 μl, 流 速为 1.0 ml/min	海水	二丁基锡 三苯基锡 三丁基锡	LC-ICP-MS	3.0 ng/L、3.0 ng/L、2.0 ng/L

于振花<sup>[41~42]</sup>等人对有机锡的测定进行了比较深入的研究，其课题组采用液相色谱-电感耦合等离子体质谱法研究了海水、海洋生物、海洋沉积物中有机锡的测定方法，进行了大量

的实验,通过色谱柱的比对试验、流动相的选择试验、样品富集方法的实验等确定了测定水质有机锡的方法。最终采用AgilentTC-C18柱分离出5种目标化合物,三甲基锡(TMT)、二苯基锡(DPT)、二丁基锡(DBT)、三苯基锡(TPT)、三丁基锡(DBT)。在进样量为20  $\mu\text{L}$ ,流速0.6 ml/min的条件下,三甲基锡、二丁基锡、三丁基锡、二苯基锡和三苯基锡的检出限分别为2.4、2.7、2.8、2.0和1.9 ng/L。

雷晓康<sup>[44]</sup>等人建立了高效液相色谱-电感耦合等离子体质谱联用(HPLC-ICP-MS)分析水样中苯基锡(二苯基锡(DPhT)、三苯基锡(TPhT)和四苯基锡(TePhT))的方法。样品用正己烷(含0.01%(w/v)环庚三烯酚酮)液液萃取,有机相经旋转蒸发至近干用甲醇定容,以VARIAN Pursuit 5u-C18反相柱进行液相色谱分离,电感耦合等离子体质谱测定。流动相为甲醇:10%乙酸=85:15(v/v),水相用三乙胺调pH=3.0,流速为1.0 ml/min,分流比1:1。在0.50~40  $\mu\text{g/L}$ 范围内,三种苯基锡化合物成线性关系,相关系数r均为0.999以上,仪器检测限分别为0.16  $\mu\text{g/L}$ 、0.11  $\mu\text{g/L}$ 、0.18  $\mu\text{g/L}$ 。平均加标回收率为85.3%~109%,相对标准偏差为1.36%~7.28%。

范洋波<sup>[45]</sup>等人采用高效液相色谱-电感耦合等离子体质谱联用(HPLC-ICP-MS)分析了黄酒中三甲基锡的含量,该方法采用AgilentTC-C18柱进行有机锡的形态分析,流动相为V(乙腈):V(水):V(乙酸)=(70:20:10),0.05%的三乙胺,pH 3.5,流速为0.6 ml/min,测定了1~200  $\mu\text{g/L}$ 范围内4种有机锡化合物的混合标准工作曲线,其相关系数优于0.998,方法的检出限都在0.1  $\mu\text{g/L}$ 左右。

李艳苹<sup>[46]</sup>等研究并建立了HPLC-ICP/MS联用测定海水中有机锡形态的方法。详细介绍了仪器及仪器附件的配置,仪器的使用,对仪器工作参数、色谱柱、流动相、流速、进样体积、以及样品盐度进行了测定研究。研究表明,该方法具有较好的精密度和准确度,可用于海水及浓盐水中有机锡的形态分析。

气相色谱的相关分析方法需要对样品进行衍生化,操作繁杂。液相色谱的前处理方法相对简便,对于高浓度样品(如废水)可直接进样对于测定灵敏度低一些的组分,但通过适当的浓缩手段也可满足废水测定的需要。HPLC-ICP-MS前处理简单、抗干扰强,在有机锡化合物分析上具有广泛的应用前景。

### 3.2.2 国内相关环境监测分析方法的发展趋势

目前国内关于水中有机锡的标准方法体系很不健全,其它行业的标准多一些,环境类的标准几乎为空白。有机锡的分析方法以液相色谱法和气相色谱法为主,在前处理方法上,通常采用传统的液液萃取或固相萃取。近年来,气相色谱-质谱法和液相色谱-电感耦合等离子



体质谱法成为有机锡化合物分析更强大的武器，方法的选择性更好，集成度更高，可以实现痕量分析。除了实验室对有机锡样品的分析技术，有文献报道海水中有机锡化合物含量的在线测定的方法，刘魁<sup>[47]</sup>等对胶州湾海域海水中有机锡化合物进行了实时在线测定，利用船载海水有机锡自动测定仪，采用氢化物发生顶空固相微萃取-毛细管气相色谱-火焰光度检测器联用技术测定该海域海水中有机锡化合物的含量。测定结果表明，在胶州湾海域不同地点均检测出不同浓度的三丁基锡。

### 3.3 国内外相关分析方法与本标准的关系

样品的采集参照《水质 选择性有机锡化合物的测定 气相色谱法》（ISO 17353-2004），样品的萃取过程参照了相关文献<sup>[41,42,45]</sup>。

## 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

本标准制订参考国内外标准及文献的方法技术，兼顾国内现有监测机构的能力和实际情况，确保方法标准的科学性、先进性、普适性和可操作性，并符合《国家环境保护标准制修订工作管理办法》（国环规科技〔2017〕1号）和HJ 168-2010《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》的要求。标准制订的基本原则如下：

#### 4.1.1 方法的检出限和测定范围满足相关环保标准和环保工作的要求。

目前我国没有涉及水质有机锡的环境质量相关标准，GB3838的修订拟增加三丁基锡的相关规定。国外对有机锡限值的要求见表2。为满足相关环保标准的要求，本标准方法的检出限和测定范围预计对于生活饮用水及水源水，三丁基锡应至少满足100 ng/L灵敏度以上的样品分析要求。此外，1975年苏联水体中有害有机物的最大允许浓度中规定的二氯二丁基锡为0.002 mg/L，本方法也可满足分析要求。

#### 4.1.2 方法准确可靠，满足各项方法特性指标的要求。

采用有证标准物质/标准样品、实际样品对本标准方法进行分析验证。选取6家通过计量认证或实验室认可的实验室进行方法验证，以确保本标准方法采用的分析技术和规定的各项技术指标准确可靠。

#### 4.1.3 方法具有普遍适用性，易于推广使用。

本方法标准前处理方法采用简单易行的液液萃取法，对于较脏的生活污水和工业废水采用直接进样法进行分析；色谱分析采用最常用的C18柱分离、高效液相色谱仪和电感耦合等离子体质谱仪检测；制定出适应我国大部分环境监测及相关实验室仪器设备、技术能力的

水质中有机锡的液相色谱法监测方法标准。

## 4.2 标准的适用范围

本标准适用于地表水、地下水、海水、生活污水和工业废水中有机锡化合物的测定。

本标准测定的有机锡化合物包括二丁基锡（DDT）、三丁基锡（TDT）、二苯基锡（DPT）、三苯基锡（TPT）。

## 4.3 标准制订的技术路线

标准编制组在对国内外相关标准和文献调研的基础上，提出标准研究的技术路线和主要研究内容，编制开题论证报告和方法标准草案，组织专家论证。根据专家论证意见，开展标准方法实验研究，确定标准主要技术内容，主要是明确标准适用范围，优化样品前处理萃取、净化条件及色谱分离分析条件，确定方法检出限、精密度及准确度等特性指标。通过 6 家实验室方法验证，完成标准征求意见稿和编制说明，在全国范围征求意见并汇总，在此基础上编制标准文本送审稿和编制说明，审查通过后，最终提交标准报批稿。

### （1）分析测试技术方案

本标准制订根据我国环境质量标准及排放标准的要求，参考国内外标准及文献的技术方法，兼顾国内监测机构的仪器设备和监测能力现状，确定本标准对有机锡化合物的测定拟采用的分析方法为液液萃取-高效液相色谱-电感耦合等离子体质谱法。本标准研究重点从以下几个方面进行研究：

a. 有机锡目标化合物的选择、样品前处理萃取及色谱分离分析条件等方面对标准进行考量。

b. 关于有机锡目标物的选择，根据国家环保部办公厅 2015 年 4 月环办函[2015]329 号文件下达的任务中的相关规定，本标准是匹配 GB3838 修订所制订的标准，目标化合物为三丁基锡，结合国内外相关标准分析方法、国内有机锡污染状况，经过试验验证本单位增加了对二苯基锡、二丁基锡、三苯基锡的试验研究，最终列入标准研究的目标。

c. 在样品前处理过程中，主要是选择液液萃取的有机溶剂种类、用量。目的是选择高效的萃取溶剂，以保证良好的萃取效率。

d. 色谱分离分析条件摸索，主要是通过流动相、流速等条件进行优化。

e. 电感耦合等离子体质谱条件的摸索，矩管、质谱积分时间、雾室温度等条件实现对多组分有机锡化合物的高灵敏同时测定。

### （2）技术方案前景分析

本标准与 GB 3838《地表水环境质量标准》控制目标相配套，可对控制目标的四种有机锡化合物同时测定，提高方法的整合度，并填补水质中有机锡化合物标准方法的空缺，可为全国范围内开展水质中有机锡化合物的监测提供技术依据。本标准拟采用的分析方法为液液萃取（或直接进样）-高效液相色谱-电感耦合等离子体质谱法；从仪器配备来看，所使用的高效液相色谱仪和电感耦合等离子体质谱仪在国内环境监测系统使用较普遍。因此本标准在

目前国内环境监测系统中普适性较好，易于推广和应用。

### (3) 技术路线图

本标准制订研究的技术路线具体如图 1 所示。

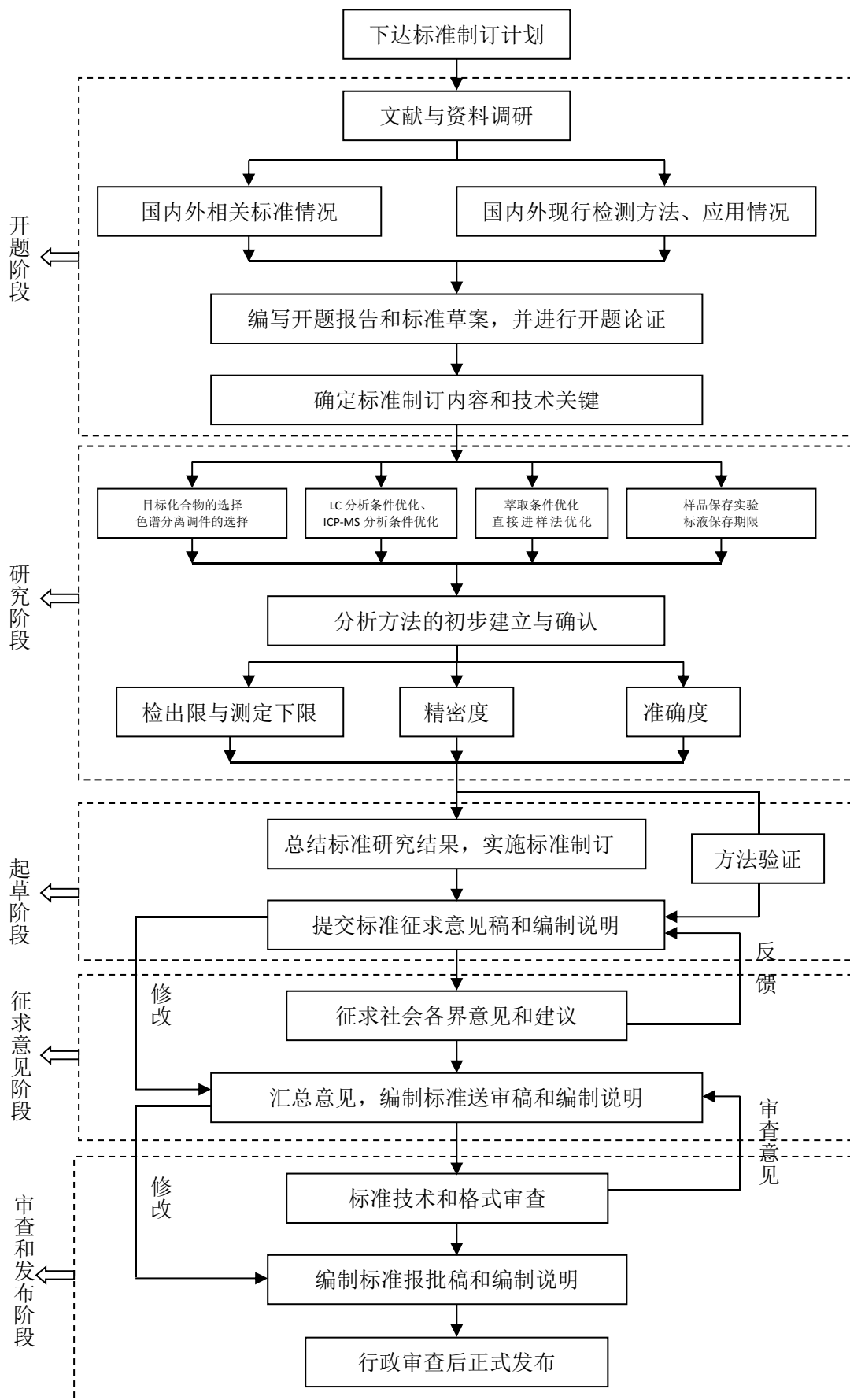


图 1 标准制订研究的技术路线

## 5 方法研究报告

### 5.1 方法研究的目标

(1) 本标准适用于地表水、地下水、海水、工业废水和生活污水中有机锡的测定。研究建立水质有机锡测定的高效液相色谱—电感耦合等离子体质谱法。

(2) 标准内容包含详细的适用范围、操作步骤、质量保证和废物处理, 涵盖相关质量标准中规定的水质有机锡化合物, 方法检出限、精密度、准确度均能满足相关标准的要求。通过查阅文献和优化仪器分析条件、样品前处理方法, 可对二丁基锡 (DDT)、三丁基锡 (TDT)、二苯基锡 (DPT)、三苯基锡 (TPT) 进行同时分析, 且分离度较好。目前国内只有修订中的 GB3838 中有关三丁基锡的限值要求, 限值为 100 ng/L。本标准萃取法三丁基锡 6 家实验室的最高检出限为 3 ng/L, 能够满足标准的要求。

#### (3) 目标化合物的确定

本标准下达制修订任务时仅规定了三丁基锡作为目标化合物的分析任务, 在查阅了大量的国内外有机锡化合物分析方法的资料以及我国有机锡污染的现状, 展开了对十余种有机锡的方法研究。

课题组查阅了大量的中英文文献、ISO 标准以及各国家的排放标准。ISO 17353-2004 Water quality-determination of selected organotin compounds-Gas chromatographic method (水质选择性有机锡化合物的测定 气相色谱法), ISO 17353-2004 是国际标准中关于水质中有机锡的测定的唯一的标准方法, 因此本课题组购买了 ISO 17353-2004 中包含的所有的目标化合物: 一丁基锡、二丁基锡、三丁基锡、四丁基锡、单辛基锡、二辛基锡、三苯基锡和三环己基锡作为研究对象。此外查阅了国际排放标准和我国工业生产中常见有机锡化合物做为研究组分分别是: 一甲基锡、二甲基锡、三甲基锡、三乙基锡、一丁基锡、二丁基锡、三丁基锡、四丁基锡、单辛基锡、二辛基锡、二苯基锡、三苯基锡、三环己基锡等 13 种有机锡化合物作为研究对象。将 13 种待确定的目标化合物, 以单标形式, 用乙腈配制成为 100  $\mu\text{g/L}$  的浓度, 进行实验。

文献<sup>[41-42,45-46]</sup>采用  $\text{C}_{18}$ , 4.6 mm $\times$ 250 mm, 粒径为 5.0  $\mu\text{m}$  的色谱柱能够分离二丁基锡、三丁基锡、二苯基锡、三苯基锡和三甲基锡等五种目标化合物, 也未查询出能够对超过上述五种化合物进行测定的标准或文献, 该色谱柱也是大多数实验室普遍采用的液相色谱柱。因此本标准采用  $\text{C}_{18}$ , 4.6 mm $\times$ 250 mm, 粒径为 5.0  $\mu\text{m}$  的色谱柱对 13 种有机锡化合物进行测定条件研究, 实验结果见表 6。

表 6 有机锡化合物的测定结果

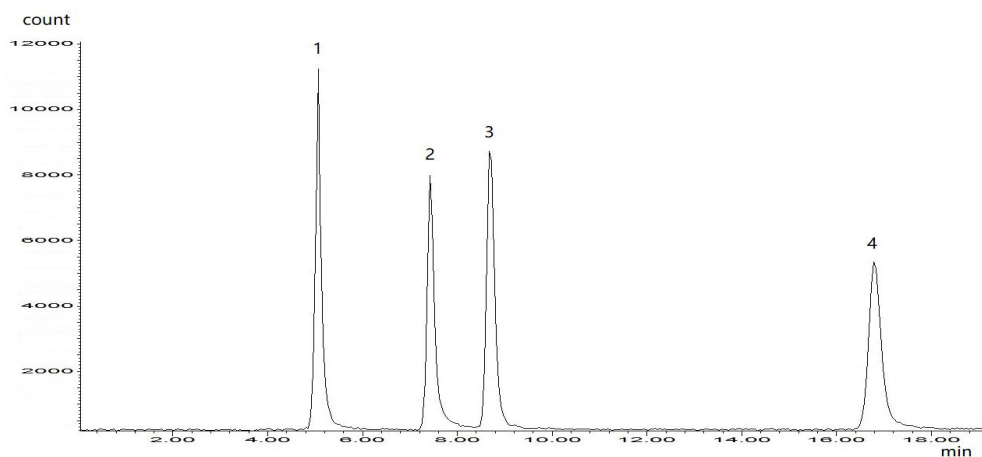
编号	名称	主要来源	是否出峰	保留时间 (s)	检出限 (ppb)	去除原因
1	一丁基锡	PVC 管中有机锡的污染、船舶油漆	是	840	20.0	检出限高
2	二丁基锡	PVC 管中有机锡的污染、船舶油漆	是	920	3.0	
3	三丁基锡	船舶油漆	是	1920	3.0	
4	四丁基锡	船舶油漆	否	-	-	未出峰
5	单辛基锡	-	否	-	-	未出峰
6	二辛基锡	饮料瓶	否	-	-	未出峰
7	二苯基锡	船舶油漆	是	660	5.0	
8	三苯基锡	船舶油漆、杀虫剂和杀菌剂	是	1040	2.0	
9	一甲基锡	PVC 管中有机锡的污染	是	790	20.0	检出限高
10	二甲基锡	PVC 管中有机锡的污染	否	-	-	未出峰
11	三甲基锡	-	是	520	0.8	经过萃取后回收率<30%
12	三乙基锡	-	否	-	-	未出峰
13	三环己基锡	-	否	-	-	未出峰

由表 6 可见，能够出峰的有机锡目标化合物为：一丁基锡、二丁基锡、三丁基锡、二苯基锡、三苯基锡、一甲基锡、三甲基锡等 7 种有机锡化合物。从他们的检出限可以看出一丁基锡、一甲基锡虽然可以被分离出来，但是他们的检出限比较高，并且这两种化合物在我国现有的有机污染物所占比例非常小，因此舍去这两种化合物作为目标化合物。对于三甲基锡萃取效率不行，对于未出峰的 6 种目标化合物（四丁基锡、单辛基锡、二辛基锡、二甲基锡、三乙基锡和三环己基锡），采用标准中间液利用流动相稀释成为 100  $\mu\text{g/L}$  的试样，采用 ICP-MS 测定其响应值，在质量数为 118、116、120 均有响应，说明这六种化合物在色谱柱分离时存在问题。文献中报道的采用 AgilentTC-C18 分离目标化合物时，也没有对这六种化合物有分离出来的报道。

于振花等测定了青岛海域 6 个监测点位的有机锡含量，6 个采样点都监测到有机锡，其中总有机锡含量最高的是轮渡站点，因为轮渡进出船舶较多，从防污涂料中渗入到海洋中的

有机锡较多。在所有的有机锡中三苯基锡污染相对普遍，6 个采样点均监测到三苯基锡，其中轮渡三苯基锡的含量最高，为 57.2 ng/L，高于了 1998 年青岛海水中三苯基锡监测结果为 22.4 ng/L。说明随着海上运输业的发展，给环境带来的污染也越来越严重。其他海域因为运输的船只较少，污染相对较轻，三苯基锡的浓度在 10.7~35.2 ng/L 之间。相对于三苯基锡的污染，青岛海水中检测到的三丁基锡的含量较少，只在轮渡和栈桥站点检测到 TBT 的污染，浓度分别为 21.3 ng/L 和 32.4 ng/L。远低于香港圣地亚哥（340.0 ng/L）、香港近岸（412.0 ng/L）、上海轮渡码头（425.3 ng/L）和大连码头（203.7 ng/L）中三丁基锡的含量。与天津近岸的有机锡（31.8 ng/L）接近。海水中有有机锡的形态主要以三苯基锡和三丁基锡为主<sup>[47]</sup>。

结合实验结果和我国有机锡污染状况，本标准最终确定的目标化合物为：二苯基锡，二丁基锡，三苯基锡，三丁基锡。对确定的四种目标化合物的分离情况见图 2。



(从左至右依次为：1-二苯基锡（DPT）；2-二丁基锡（DBT）；3-三苯基锡（TPT），4-三丁基锡（TBT）。)

图 2 有机锡化合物的标准色谱图

最终确定本方法的目标化合物为二丁基锡（DDT）、三丁基锡（TDT）、二苯基锡（DPT）、三苯基锡（TPT）。

#### （4）方法检出限

英国海水标准限值为 2 ng/L，6 家实验室方法验证结果显示其中五家实验室萃取法的检出限为 3 ng/L，一家实验室萃取法的检出限为 0.2 ng/L。按照 HJ168 的要求，本方法的检出限定为 3 ng/L。但其中一家验证单位使用的仪器为新型仪器且仪器的灵敏度及稳定性均较好，其检出限达到了 0.2 ng/L，满足了英国海水标准限值的要求。另外，如果仪器性能稍差，还可以通过增大取样量或减少浓缩后定容体积等方式以降低方法检出限，因此本标准以注的形式规定：当海水中有有机锡浓度较低时可选择灵敏度较高的仪器、增大取样量或减少浓缩后

定容体积等方式以降低方法检出限。

## 5.2 方法原理

参考《水质 选择性有机锡化合物的测定 气相色谱法》(ISO 17353-2004)和《土壤质量 选择性有机锡化合物的测定 气相色谱法》(ISO 23161-2009)确定方法原理如下:水中的有机锡经直接进样或液液萃取法富集后,以液相色谱柱分离,采用电感耦合等离子体质谱仪检测,以保留时间定性,外标法定量。

## 5.3 干扰及消除

ICP-MS 在测定样品时最易产生的干扰是多原子离子干扰,本方法中进入到 ICP-MS 进样系统中的组分主要是流动相和被液相色谱分离的待测组分,因此流动相的组分将成为样品组分中的主要干扰因子,本方法中流动相成分主要为乙腈、乙酸、水和 0.005%的三乙胺,因此 C、N、H、Ar 与干扰离子之间易产生响应的多原子离子干扰,本方法中 ICP-MS 测定 Sn 元素,Sn 的同位素质量数分别为 116、118 和 120,现有的多原子离子不会对这三个质量数产生干扰。

## 5.4 试剂和材料

除非另有说明,分析时均使用符合国家标准的分析纯试剂和超纯水。

### 5.4.1 乙腈 (C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>N), 液相色谱纯。

乙腈的纯度很重要,在样品的流动相中已经占流动相的 65%,不然会出现严重的倒峰,即使是色谱纯,乙腈中的锡的本底也是存在着较大的差异,课题组在其他试剂相同的条件下选取了三种进口色谱纯乙腈 A、乙腈 B 和乙腈 C,分析色谱图基线见图 3、图 4、图 5。从图中可以看出,采用三种乙腈进行样品分析,色谱图的基线具有较大差异,乙腈 A、乙腈 B 和乙腈 C 的基线响应值分别为 4600、200 和 124000,其中乙腈 B 的响应值最小。从图 5 可以看出当测定纯水样品的时候,会产生一个较大的倒峰,这是因为乙腈中试剂中含有大量的 Sn 的原因,图 4 中进入同样的样品就不会出现这样的倒峰,图 3 中也会有一个微小的倒峰,因此课题组选用乙腈 B 进行后续实验。

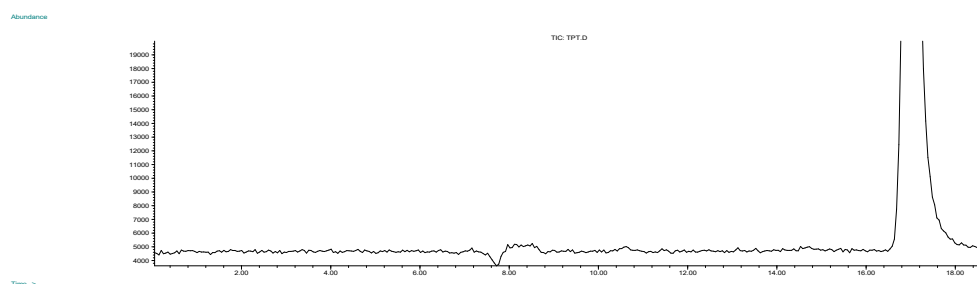


图 3 乙腈 A



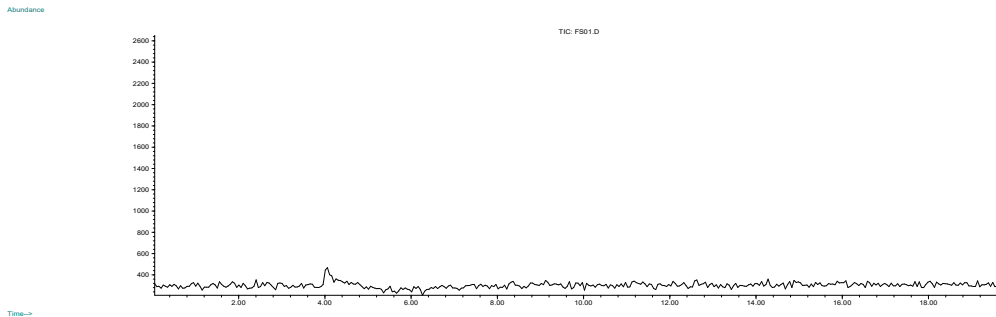


图 4 乙腈 B

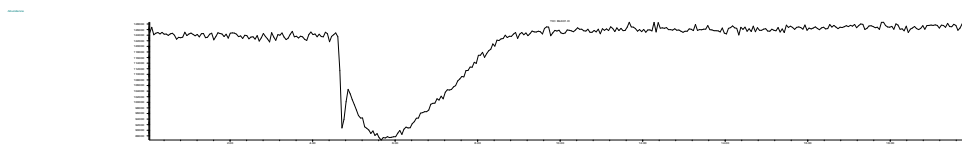


图 5 乙腈 C

#### 5.4.2 有机锡标准贮备液

课题组采用甲醇作为溶剂，配制浓度为 1000mg/L 的有机锡标准贮备溶液，于-18℃冷冻保存，一年后采用新购买的有机锡标样重新配制有机锡标准贮备溶液，将两次配制的标准贮备溶液均稀释成为 200 μg/L 的溶液上机测定，结果见表 7。

表 7 贮备液保存期限实验

目标化合物的名称	新配制的贮备液测定结果μg/L	冷冻 1 年的贮备液测定结果μg/L	相对标准偏差 (%)
二丁基锡 (DBT)	198	194	1.0
三丁基锡 (TBT)	196	182	3.7
二苯基锡 (DPT)	210	227	3.9
三苯基锡 (TPT)	202	204	0.5

从表 7 中可以看出用甲醇配制的冷冻一年的标准贮备液和新配置的标准贮备液变化不大。

#### 5.4.3 有机锡标准使用液

用乙腈将有机锡标准贮备液配制成浓度为 10.0 mg/L 混合标准使用溶液，存放于-18℃冷冻条件下。

课题组做了四种目标物使用液的保存实验。从 2017 年 9 月 1 日至 2017 年 9 月 26 日课题组每天采用 10.0 mg/L 混合标准使用溶液配制成为 200 μg/L 的样品每 7 天统一测定一批，测定结果见表 8。

表 8 混合标准使用溶液保存期限实验结果

日期	浓度及 衰减率	标准使用液（混合）			
		二苯基锡	二丁基锡	三苯基锡	三丁基锡
9.1	浓度 (mg/L)	187	182	187	182
9.2	浓度 (mg/L)	186	183	190	183
	衰减 (%)	/	/	/	/
9.3	浓度 (mg/L)	186	181	186	183
	衰减 (%)	/	/	/	/
9.4	浓度 (mg/L)	188	180	189	181
	衰减 (%)	/	/	/	/
9.6	浓度 (mg/L)	186	183	189	183
	衰减 (%)	/	/	/	/
9.8	浓度 (mg/L)	188	184	188	180
	衰减 (%)	/	/	/	/
9.11	浓度 (mg/L)	188	182	187	181
	衰减 (%)	/	/	/	/
9.12	浓度 (mg/L)	185	184	189	184
	衰减 (%)	/	/	/	/
9.13	浓度 (mg/L)	183	182	188	182
	衰减 (%)	/	/	/	/
9.15	浓度 (mg/L)	181	182	188	181
	衰减 (%)	/	/	/	/
9.18	浓度 (mg/L)	182	183	186	183
	衰减 (%)	/	/	/	/
9.20	浓度 (mg/L)	183	184	182	181
	衰减 (%)	/	/	/	/
9.22	浓度 (mg/L)	179	176	180	184
	衰减 (%)	4.5	3.4	3.89	/
9.25	浓度 (mg/L)	176	175	180	182
	衰减 (%)	6.31	4.00	3.89	/
9.26	浓度 (mg/L)	170	173	177	179
	衰减 (%)	10.0	5.20	5.65	1.68
9.28	浓度 (mg/L)	169	172	173	172
	衰减 (%)	10.5	8.98	8.09	5.81

由表 8 数据得出，标准使用液超过 22 天后二苯基锡衰减 4.5%；通过实验得出标准使用液于-18℃以下冷冻、避光和密封至少可存放 20 天。

#### 5.4.4 微孔滤膜

用于直接进样法样品过滤：0.22 μm，聚四氟乙烯。

课题组选取了表 9 中所示五种微孔滤膜进行试验，实验结果如表 9 所示。

表 9 滤膜过滤效果试验

目标化合物	加标浓度	成本(元)	回收率 (%)				
			尼龙 0.22μm	聚四氟乙烯 0.22μm	聚醚砜 0.45μm	聚醚砜 0.22μm	聚丙烯 0.2μm
			280	300	200	200	2000
二丁基锡 (DBT)	100μg/L	—	99.6	106	89.0	68.1	88.7
三丁基锡 (TBT)	100μg/L	—	96.0	109	76.5	56.2	82.5
二苯基锡 (DPhT)	100μg/L	—	55.3	106	40.3	61.0	89.6
三苯基锡 (TPhT)	100μg/L	—	91.8	90.1	87.7	71.7	95.6

由表 9 可以看出对于不同组分，不同的滤膜通过性不同，其中疏水性聚四氟乙烯和聚丙烯两种滤膜的回收率较好，亲水性聚醚砜回收率较差，且聚四氟乙烯的成本较低，课题组选取聚四氟乙烯作为直接进样法样品过滤滤膜。

## 5.5 仪器和设备

### 5.5.1 液相色谱的分析条件

#### 5.5.1.1 流动相的选择

根据文献确定流动相为 V (乙腈) : V (水) : V (乙酸) = 65 : 23 : 12。流动相中可含有 0.005% 的三庚环烯酚酮 (TPA) 或者 0.05% 的三乙胺。

课题组选取流动相 A: V (乙腈) : V (水) : V (乙酸) : V (三乙胺) = 65 : 23 : 12 : 0.05; 流动相 B: V (乙腈) : V (水) : V (乙酸) : V (TPA) = 65 : 23 : 12 : 0.005 进行试验，试验结果见表 10。

表 10 流动相选择试验

组 分	流动相 A (保留时间 s)	流动相 B (保留时间 s)
二丁基锡 (DBT)	430	430
三丁基锡 (TBT)	946	946
二苯基锡 (DPhT)	310	310
三苯基锡 (TPhT)	510	410

经验证，含有三庚环烯酚酮的流动相容易引起雾化器堵塞，大约每测定 10 个样品就会对雾化器堵塞，因此选取含有 0.05% 的三乙胺的流动相 A 作为水质有机锡样品测定的流动相。

#### 5.5.1.2 流速的选择

综合考虑文献中和液相色谱柱的使用寿命，分别采用 0.4、0.6、0.8 ml/min 三个流速对含有四种有机锡的标准溶液进行测定，三丁基锡的保留时间分别为：32.5、26.9、19.3 min。

三个流速条件下都可以将四种有机锡完全分离，因此选择 0.8 ml/min。

### 5.5.1.3 柱温的选择

ICP-MS 的工作温度一般为  $20\pm 2^{\circ}\text{C}$ ，由此实验室的温度设置成为  $20^{\circ}\text{C}$ ，因此液相色谱的柱温设置为  $20^{\circ}\text{C}$ 。

### 5.5.1.4 进样量的选择

分别采用 10.0  $\mu\text{l}$ 、20.0  $\mu\text{l}$  和 50.0  $\mu\text{l}$ ，随着体积的增大，四种目标化合物的峰面积依次增大，保留时间及峰形均未改变，见表 11。但是进样量 50 $\mu\text{l}$  时，会出现一个小的溶剂峰干扰二苯基锡的测定，因此选取 20.0 $\mu\text{l}$  作为进样体积。

表 11 进样体积对有机锡形态测定的影响

进样体积	峰面积			
	二苯基锡	二丁基锡	三苯基锡	三丁基锡
10.0 $\mu\text{l}$	27125	24516	26154	25124
20.0 $\mu\text{l}$	53018	49496	53574	48946
50.0 $\mu\text{l}$	102892	99125	100123	95125

## 5.5.2 ICP-MS 的分析条件

### 5.5.2.1 矩管的选择

在试验的初期，ICP-MS 的熄火问题，一直是困扰有机锡课题组的难题。正常的金属分析的矩管是内径为 2.0 mm 的矩管，但是这个尺寸的矩管在虽然能得到比较高的试验灵敏度，但是在试验过程中频频出现熄火现象，是本课题无法进行。

经过调研，购买到内径分别为 1.5mm 和 1.0mm 的有机分析矩管，有机锡课题组对两种有机分析矩管进行试验，内径为 1.5mm 的矩管虽然能得到较高的灵敏度，但是在分析过程中仍然出现熄火现象，使得试验无法进行。最后采用 1.0mm 的矩管进行试验，虽然灵敏度有所下降，但是 1.0mm 的矩管可以使试验具有良好的连续性。

通过对 6 家实验室进行实验室间验证的过程中发现，对于有的仪器来说选用 1.5 mm 的有机分析矩管进行分析也是没有问题的，并且可以得到更高的灵敏度。

### 5.5.2.2 雾室温度、外加气的选择

由于本标准中的流动相其中含有 65% 的乙腈和 12% 的乙酸，流动相中的有机溶剂达到了 77%，高有机负载可能导致 ICP-MS 分析信号的不稳定，尤其是乙腈和乙酸分解所产生的碳粉可能导致 ICP-MS 锥口的堵塞。因此，选择气中加入了 Ar/ O<sub>2</sub> 混合气 (Ar: O<sub>2</sub> =80: 20)，这样有机物与适当的氧气反应，可以消除矩管和锥口的碳沉积；但是，如果加入过量的氧气，会使 ICP 的负载加大，大量的 ICP 的能量消耗于氧气分子的分解，造成灵敏度下降。此外，从 ICP 经过的高温过量的氧气对采样锥造成损害，因此需要适当控制氧气的加入量。本实验采用 Ar/ O<sub>2</sub> 混合气的加入量为 30 % (0.25 L/min)，这样刚好能够消除积碳又不损伤锥体。

雾化器温度使用循环的冷却系统恒定在-5℃左右，以减少到达等离子体炬焰的有机溶剂总量，采用 1600 W 高功率 ICP 可以对样品基体完全分解。

### 5.5.2.3 积分选择试验

分别选取 0.1 s、0.5 s、1.0 s 作为 ICP-MS 的积分时间，进行试验，三个积分时间的峰高见表 12，由此可见积分时间越长，峰高越高，但是积分时间为 0.5 s 和 1.0 s 的峰高差别不大，而且积分 1.0s 使得积分时间变长，会使谱图有的时候平顶的状况，影响积分结果。因此选择 0.5s 作为积分时间。

表 12 积分时间选择实验

组 分	峰高 (cps)		
	积分 0.1S	积分 0.5S	积分 1.0S
二丁基锡 (DBT)	2525	47412	50354
三丁基锡 (TBT)	1386	26851	30471
二苯基锡 (DPT)	1364	26146	32946
三苯基锡 (TPT)	2512	54841	62182

### 5.5.3 最终分析条件

最终确定的液相色谱的色谱条件和见表 13 和表 14。

表 13 液相色谱分离条件

参 数	数 值
进样量	20.0 $\mu$ l
色谱柱	Agilent TC-C18 (2) Analytical 4.6 $\times$ 250mm 5Micron
流速	0.8ml $\cdot$ min <sup>-1</sup>
采集时间 (Total acquisition time)	1200s
流动相	V (乙腈) : V (水) : V (乙酸) : V (三乙胺) = 65 : 23 : 12 : 0.05

表 14 ICP-MS 工作条件及参数

参 数	数 值
射频功率	1600 W
采样深度	9.0 mm
等离子气/冷却气 (氩气)	15.0 L $\cdot$ min <sup>-1</sup>
辅助气 (氩气)	0.00 L $\cdot$ min <sup>-1</sup>
载气 (氩气)	0.55 L $\cdot$ min <sup>-1</sup>
外加气 (氩氧混合气)	0.25 L $\cdot$ min <sup>-1</sup>
采样锥直径	1.0 mm
截取锥直径	0.4 mm

采样模式	时间分辨
采集时间	1200 s
检测元素	$^{116}\text{Sn}$ 、 $^{118}\text{Sn}$ 、 $^{120}\text{Sn}$

## 5.6 样品

### 5.6.1 样品的采集与保存

#### 5.6.1.1 样品的采集与保存

《水质有机锡的测定 气相色谱法》(ISO17353 2004.9.15)中规定,“使用容积为 1000ml 的具有玻璃瓶塞的棕色玻璃瓶作为采样容器,采集 1L 样品至标线,将样品避光冷藏保存,24h 内完成预处理。”

由于 ISO17353 采用的分析方法是气相色谱法样品是需要衍生的,而本方法样品不需要对样品进行衍生,pH 值对样品中有机锡保存起主导作用,因此本方法研究了加入 HCl 对样品保存的条件实验,结果见表 15、表 16 和表 17。实验结果表明,在样品中加入盐酸使  $\text{pH} \leq 2$ ,样品在避光、冷藏条件下可保存 24 h。因此本标准参考 ISO 17353 中的规定并结合实验数据验证结果确定有机锡样品的采集保存条件为“用棕色玻璃瓶采集 1L 水样,加入适量盐酸(4.9),调节样品  $\text{pH} \leq 2$ 。样品避光、冷藏运输和保存。采用萃取法时,需在 24 h 内完成样品预处理,7 d 内分析完毕;采用直接进样法时,样品应在 24 h 内分析完毕。”

在其他保存条件确定的情况下,本标准开展了酸化  $\text{pH} \leq 2$  的样品的保存时间实验研究,本标准通过测定浓度分别为 20.0ng/L、100ng/L 和 200 ng/L 的酸化水样在 24h、48h 和 72h 后的结果见表 15、表 16 和表 17。

表 15 浓度为 20 ng/L 水样保存回收率实验 (单位: %)

时间	0d	1d	2d	3d
DPT	80.5	77.0	71.5	65.0
DBT	92.0	86.5	81.5	76.0
TPT	89.0	84.5	73.0	55.0
TBT	79.2	73.5	65.0	48.8

表 16 浓度为 100 ng/L 水样保存回收率实验 (单位: %)

时间	0d	1d	2d	3d
DPT	86.5	82.1	77.8	76.9
DBT	96.2	94.2	88.5	86.5
TPT	95.3	91.4	81.9	74.3
TBT	84.2	83.9	77.5	72.0

表 17 浓度为 200 ng/L 水样保存回收率实验 (单位: %)

时间	0d	1d	2d	3d
DPT	86.0	82.0	77.5	76.5
DBT	91.5	89.5	84.0	82.5
TPT	89.5	86.0	80.0	70.0
TBT	84.5	77.5	74.5	66.5

通过对酸化水样保存实验可以看出, 在  $\text{pH} \leq 2$  的情况下, 20 ng/L 水样保存 24 小时后目标化合物衰减均小于 10%; 48 小时的衰减均小于 18%, 72 小时后 100ng/L 和 200 ng/L 的水样中四种目标化合物的衰减大于 22%, 20.0 ng/L 水样中三苯基锡和三丁基锡的降解率大于 36%, 因此在其他条件不变的情况下, 四种有机锡化合物可以保存 24h。

#### 5.6.1.2 萃取溶液保存时间实验

课题组配制了浓度为 20.0  $\mu\text{g/L}$  的有机锡流动相为基底的溶液作为萃取液保存时间试验的样品, 连续监测 10d, 测定结果见表 18。

表 18 20.0  $\mu\text{g/L}$  萃取溶液保存实验

测试时间	0d		2 d		5 d		7 d		10 d	
	测定值 ( $\mu\text{g/L}$ )	回收率 (%)	测定值 ( $\mu\text{g/L}$ )	回收率 (%)	测定值 ( $\mu\text{g/L}$ )	回收率 (%)	测定值 ( $\mu\text{g/L}$ )	回收率 (%)	测定值 ( $\mu\text{g/L}$ )	回收率 (%)
二丁基锡 (DBT)	19.8	99.0	21.4	108	21.6	109	21.2	107	17.5	88.0
三丁基锡 (TBT)	18.2	91.0	19.1	105	18.4	101	19.3	106	15.4	85.0
二苯基锡 (DPhT)	19.3	96.5	20.1	104	20.1	104	19.5	101	20.8	108
三苯基锡 (TPhT)	18.4	92.0	19.5	106	18.1	98.0	18.8	102	18.6	101

由表 18 可以看出 0 ~ 7 d 内四种目标是化合物的结果变化不明显, 到第 10 d 二丁基锡 (DBT) 和三丁基锡分别衰减到 88.0 % 和 88.5 %。因此萃取后的样品可以存放 7 d。

#### 5.6.2 试样的制备

##### 5.6.2.1 HCl 的酸化对萃取效率的影响

测定有机锡含量为 100 ng/L 的地表水 (该地表水为某水库入库水) 中, 加入盐酸和不加入盐酸萃取的回收率比对实验 (该水样中未加入氯化钠), 结果见表 19、表 20。

表 19 未酸化样品回收率

名称	原水样 (ng/L)	加标量 (ng/L)	加标测定结果 (ng/L)						标准偏差 S (ng/L)	浓度均值 (ng/L)	相对标准 偏差 (%)	加标回收 率 (%)
			1	2	3	4	5	6				
二苯基锡 (DPT)	0.0	100	25.2	24.4	22.1	25.1	23.3	23.9	1.2	24.0	5.0	24.0
二丁基锡 (DBT)	0.0	100	43.3	38.7	38.1	42.7	39.9	38.9	2.2	40.3	5.5	40.3
三苯基锡 (TPT)	0.0	100	32.4	30.1	33.9	33.0	32.8	35.4	1.8	32.9	5.4	32.9
三丁基锡 (TBT)	0.0	100	32.7	31.3	37.1	33.9	33.0	40.5	3.4	34.8	9.8	34.8

表 20 酸化样品回收率

名称	原水样 (ng/L)	加标量 (ng/L)	加标测定结果 (ng/L)						标准偏差 S (ng/L)	浓度均值 (ng/L)	相对标准 偏差 (%)	加标回收 率 (%)
			1	2	3	4	5	6				
二苯基锡 (DPT)	0.0	100	59.3	57.6	53.1	59.1	55.5	56.8	2.3	56.9	4.1	56.9
二丁基锡 (DBT)	0.0	100	96.6	87.3	86.2	85.4	89.8	87.8	4.1	88.9	4.6	88.9
三苯基锡 (TPT)	0.0	100	72.1	67.0	75.6	73.4	73.2	79.9	4.0	73.4	5.4	73.4
三丁基锡 (TBT)	0.0	100	64.7	62.5	62.2	66.8	65.4	77.8	5.8	66.6	8.7	66.6

从表中可以看出是否加入盐酸酸化样品对测定产生很大的影响,这也是开题前样品回收率较低的一个最重要的原因。因此样品采集时加入 HCl 是非常必要的。

#### 5.6.2.2 液液萃取溶剂的选择

本标准选用了几种液液萃取的组合对浓度为100 ng/L的样品进行回收率实验,实验结果见表21。

表 21 液液萃取溶剂的选择回收率实验

	萃取试剂	第一	第二	第三	第四	第五	第六	第七	第八
		种配 比	种配 比	种配 比	种配 比	种配 比	种配 比	种配 比	种配 比
不同溶剂 组合	二氯甲烷	—	60 ml	60 ml	60 ml	60 ml	60 ml	120 ml	100 ml
	甲醇	—	—	—	—	—	—	—	20 ml
	乙腈	—	—	60 ml	60 ml	—	—	—	—
	丙酮	60 ml	—	—	—	60 ml	60 ml	—	—
	正己烷	60 ml	60 ml	—	—	—	—	—	—
目标化合 物回收率 (%)	二苯基锡 (DPT)	14.4	13.2	20.8	20.4	22.6	0.00	48.2	37.2
	二丁基锡	25.4	33.5	27.4	21.5	32.6	7.68	86.2	88.1



	(DBT)								
	三苯基锡 (TPT)	22.0	14.6	12.9	15.8	30.0	7.45	78.7	77.2
	三丁基锡 (TBT)	0.00	31.9	40.1	0.00	46.6	0.00	65.6	58.4

由表 21 可以看出，二氯甲烷和加入甲醇的萃取溶剂组合相对合理，但是他们各组分的回收率各有高低，但是考虑加入甲醇的萃取溶剂在萃取过程中会产生大量气体，因此本标准采用二氯甲烷作为液液萃取溶剂。

### 5.6.2.3 氯化钠的加入

参考文献<sup>[44, 46]</sup>及已颁布标准《水质 酚类化合物的测定 液液萃取/气相色谱法》(HJ 676-2013)向样品中加入 30g 氯化钠，可以减少有机锡在水中的溶解度，提高萃取效率。

测定有机锡含量为 200 ng/L 的经酸化的工业废水（该工业废水为某农药厂车间排口废水）中，加入氯化钠和不加入氯化钠萃取的回收率比对实验，结果见表 22 和表 23。

表 22 加入氯化钠工业废水回收率

名称	原水样 (ng/L)	加标量 (ng/L)	加标测定结果 (ng/L)						标准偏差 S (ng/L)	浓度均值 (ng/L)	相对标准偏差 (%)	加标回收率 (%)
			1	2	3	4	5	6				
二苯基锡 (DPT)	0.0	200	175	176	164	177	165	162	6.85	170	4.0	84.9
二丁基锡 (DBT)	0.0	200	192	181	191	184	189	200	6.66	190	3.5	94.8
三苯基锡 (TPT)	0.0	200	143	160	162	159	146	169	9.97	157	6.4	78.3
三丁基锡 (TBT)	0.0	200	141	146	141	157	143	152	6.53	147	4.4	73.3

表 23 未加入氯化钠工业废水回收率

名称	原水样 (ng/L)	加标量 (ng/L)	加标测定结果 (ng/L)						标准偏差 S (ng/L)	浓度均值 (ng/L)	相对标准偏差 (%)	加标回收率 (%)
			1	2	3	4	5	6				
二苯基锡 (DPT)	0.0	200	105	116	104	117	105	122	7.77	112	7.0	55.8
二丁基锡 (DBT)	0.0	200	197	187	181	170	184	169	10.6	181	5.9	90.7
三苯基锡 (TPT)	0.0	200	149	155	148	154	148	159	4.54	152	3.0	76.1
三丁基锡 (TBT)	0.0	200	141	128	141	128	143	133	6.86	136	5.1	67.8

由表 22 和表 23 中可以看出加入氯化钠对四种目标化合物的萃取回收率均有所提高，其中二苯基锡的回收率提高显著，回收率提高了 29.2%。说明氯化钠的加入对加标回收率的提升有很大的贡献率。

### 5.6.2.4 样品浓缩

样品浓缩时，若将萃取液完全吹干，二苯基锡和三苯基锡的回收率会降低50%以上，且

溶剂置换三次后才能将二氯甲烷去除干净，因此，本标准规定在样品浓缩过程中浓缩体积至0.5ml左右，重复溶剂置换3次，最后用流动相定容至1 ml。

#### 5.6.2.5 直接进样法滤膜截留效率实验

采用直接进样法用滤膜过滤样品时，样品中的有机锡可能随颗粒物截流在滤膜上，为此课题组采集某城镇污水处理厂入水、出水以及某电镀企业总排废水进行了加标回收率实验，即取1.0 ml水样用滤膜过滤，滤液直接测定，再取1.0 ml乙腈洗涤该滤膜，洗涤液进行测定，具体结果见表24。

表 24 滤膜截留效率实验结果

样品名称	悬浮物 浓度 (mg/L)	目标化合 物名称	样品浓 度 ( $\mu\text{g/L}$ )	加标浓 度 ( $\mu\text{g/L}$ )	滤液浓度 ( $\mu\text{g/L}$ )	回收率 (%)	乙腈洗涤 液浓度 ( $\mu\text{g/L}$ )	合并回收 率 (%)
某城镇污 水处理厂 入水	48.0	二苯基锡 (DPT)	0	100	85.2	85.2	14.0	99.2
		二丁基锡 (DBT)	0	100	88.0	88.0	8.2	96.2
		三苯基锡 (TPT)	0	100	92.3	92.3	16.1	108
		三丁基锡 (TBT)	0	100	93.4	93.4	9.3	103
城镇污水 处理厂出 水	2.5	二苯基锡 (DPT)	0	100	89.6	89.6	6.0	95.6
		二丁基锡 (DBT)	0	100	88.8	88.8	8.1	96.9
		三苯基锡 (TPT)	0	100	90.2	90.2	9.2	99.4
		三丁基锡 (TBT)	0	100	88.8	88.8	7.1	95.9
电镀废水	12.0	二苯基锡 (DPT)	0	100	88.6	88.6	6.2	94.8
		二丁基锡 (DBT)	0	100	87.1	87.1	5.2	92.3
		三苯基锡 (TPT)	0	100	88.8	88.8	8.1	96.9
		三丁基锡 (TBT)	0	100	88.2	88.2	5.1	93.3

注：电镀废水为某电镀企业车间排口废水，该废水的总Sn测定结果为15.2 μg/L。

实验结果表明，当样品中含有悬浮物时，部分有机锡会随颗粒物截留在滤膜上，样品的回收率在85.2%~93.4%之间，当滤膜用1.0ml乙腈洗涤合并滤液测定后，合并回收率达到92.1%~108%。因此本方法规定：取1.0 ml水样用滤膜过滤，滤液收集在棕色样品瓶中，再取1.0 ml乙腈洗涤该滤膜，洗涤液合并于棕色样品瓶中，待测。

## 5.7 分析步骤

### 5.7.1 标准曲线的绘制

#### 5.7.1.1 萃取法标准系列制备

将有机锡标准使用溶液用流动相稀释成10.0 μg/L、20.0 μg/L、50.0 μg/L、100 μg/L、150 μg/L、200 μg/L的标准系列（此为参考浓度），贮存在棕色样品瓶中。

在仪器最佳工作条件下，由低浓度到高浓度依次对标准系列溶液进样，以待测组分的峰面积（或峰高）纵坐标，标准系列溶液中待测组分的浓度为横坐标，绘制标准曲线。线性范围、标准曲线及相关系数见表 25，标准曲线的相关系数  $r \geq 0.999$ ，根据 HJ168-2010 中规定标准曲线的相关系数以及 6 家实验室的验证数据，规定本方法的曲线相关系数至少达到 0.99，否则重新绘制标准曲线。

表 25 萃取法有机锡化合物标准曲线

名称	线性范围 (μg/L)	回归方程	相关系数 r
二苯基锡 (DPT)	10.0~200	$y = 1150x + 7770$	0.9995
二丁基锡 (DBT)	10.0~200	$y = 3150x + 3560$	0.9999
三苯基锡 (TPT)	10.0~200	$y = 4530x + 3700$	0.9999
三丁基锡 (TBT)	10.0~200	$y = 3160x + 5950$	0.9995

#### 5.7.1.2 直接进样法标准系列制备

将有机锡标准使用溶液用盐酸溶液稀释成 10.0 μg/L、20.0 μg/L、50.0 μg/L、100 μg/L、150 μg/L、200 μg/L 的标准系列（此为参考浓度），贮存在棕色样品瓶中。

在仪器最佳工作条件下，由低浓度到高浓度依次对标准系列溶液进样，以待测组分的峰面积（或峰高）纵坐标，标准系列溶液中待测组分的浓度为横坐标，绘制标准曲线。线性范围、标准曲线及相关系数见表 26，标准曲线的相关系数  $r \geq 0.999$ ，根据 HJ168-2010 中规定标准曲线的相关系数以及 6 家实验室的验证数据，规定本方法的曲线相关系数至少达到 0.99，否则重新绘制标准曲线。

表 26 直接进样法有机锡化合物标准曲线

名称	线性范围 (μg/L)	回归方程	相关系数 r
二苯基锡 (DPT)	10.0~200	y = 1230x + 3260	0.9995
二丁基锡 (DBT)	10.0~200	y = 3610x + 2150	0.9995
三苯基锡 (TPT)	10.0~200	y = 4810x + 1380	1.0000
三丁基锡 (TBT)	10.0~200	y = 3260x + 1950	0.9995

### 5.7.2 确定方法的检出限、测定下限

按照本标准中样品分析的全部步骤，根据《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》(HJ 168)的要求，对浓度值(含量)为估计方法检出限 2~5 倍的样品进行 7 次平行测定。计算 7 次平行测定的标准偏差，按式 (1) 计算方法检出限：

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

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 *t* 分布；

*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 27 取值。

表 27 t 值表

平行测定次数 ( <i>n</i> )	自由度 ( <i>n</i> -1)	<i>t</i> <sub>(<i>n</i>-1,0.99)</sub>
7	6	3.143

本标准萃取法配制 DPT、DBT、TPT 和 TBT 的浓度分别为 10.0、20.0、20.0、和 20.0ng/L 的水样进行七次平行测定，具体测定结果及实验室内检出限见表 28。

本标准直接进样法配制 DPT、DBT、TPT 和 TBT 的浓度分别为 10.0、10.0、10.0、和 10.0ng/L 的水样进行七次平行测定，具体测定结果及实验室内检出限见表 29。

4 倍检出限即为测定下限。

由表 28 和表 29 可知，目标化合物萃取法和直接进样法的实验室内检出限满足 HJ 168 中相关规定，且检出限和测定下限均能满足相关环境质量和污染物排放标准的要求。

表 28 萃取法检出限、测定下限测试数据表

名 称	测定结果 (ng/L)							标准偏 差 S (ng/L)	检出限 (ng/L)	测定下 限 (ng/L)	浓度均值 与检出限 的比值
	1	2	3	4	5	6	7				
二苯基锡 (DPT)	9.19	7.31	7.76	8.46	7.53	7.63	9.35	0.71	3	12	3.7
二丁基锡 (DBT)	20.8	19.7	17.3	17.4	19.3	16.3	18.1	1.70	5	20	3.4
三苯基锡 (TPT)	13.5	14.7	14.7	13.6	15.5	16.5	16.4	1.14	4	16	4.2
三丁基锡 (TBT)	15.2	14.6	13.6	14.5	16.5	14.9	17.0	0.98	3	12	4.9

表 29 直接进样法检出限、测定下限测试数据表

名 称	测定结果 (μg/L)							标准偏 差 S (μg/L)	检出限 (μg/L)	测定下 限 (μg/L)	浓度均值 与检出限 的比值
	1	2	3	4	5	6	7				
二苯基锡 (DPT)	7.74	9.40	6.87	9.61	9.32	9.59	6.88	1.28	4	16	2.1
二丁基锡 (DBT)	9.34	10.8	7.73	7.53	12.7	9.74	9.74	1.78	6	24	1.7
三苯基锡 (TPT)	11.9	11.9	11.3	12.4	10.0	12.9	12.3	0.93	3	12	4.0
三丁基锡 (TBT)	12.5	11.4	10.4	9.68	11.4	13.8	12.1	1.36	4	16	2.7

### 5.7.3 实验室内精密度和准确度

#### 5.7.3.1 萃取法

实验室对地表水、工业废水、生活污水和海水的精密度和准确度进行了验证，除海水检测出三丁基锡浓度为 7.42ng/L，其余各种水中均未检测到目标化合物。

实验室内对地表水（某水库地表水）进行加标测定，加标浓度为 20ng/L 浓度的精密度和准确度结果见表 30。

表 30 加标浓度为 20.0 ng/L 地表水的实验室内精密度和准确度

名称	原水样 (ng/L)	加标量 (ng/L)	加标测定结果 (ng/L)						标准偏差 S (ng/L)	浓度均值 (ng/L)	相对标准 偏差 (%)	加标回收 率 (%)
			1	2	3	4	5	6				
二苯基锡 (DPT)	0.0	20.0	18.2	17.3	17.8	18.5	17.5	17.6	0.43	17.8	2.4	89.1
二丁基锡 (DBT)	0.0	20.0	20.8	19.7	17.3	17.4	19.3	16.3	1.70	18.4	9.2	92.2
三苯基锡 (TPT)	0.0	20.0	13.5	14.7	14.7	13.6	15.5	16.5	1.14	14.7	7.7	73.7
三丁基锡 (TBT)	0.0	20.0	15.2	14.6	13.6	14.5	16.5	14.9	0.98	14.9	6.6	74.4

实验室内对生活污水（某城镇污水处理厂）进行加标测定，加标浓度分别为 100ng/L，其精密度和准确度结果见表 31。

表 31 加标浓度为 100.0 ng/L 生活污水的实验室内精密度和准确度

名称	原水样 (ng/L)	加标量 (ng/L)	加标测定结果 (ng/L)						标准偏差 S (ng/L)	浓度均值 (ng/L)	相对标准 偏差 (%)	加标回收 率 (%)
			1	2	3	4	5	6				
二苯基锡 (DPT)	0.0	100	84.2	81.2	73.6	83.8	77.6	79.8	4.01	80.0	5.0	80.0
二丁基锡 (DBT)	0.0	100	93.7	83.7	82.5	92.4	86.3	84.2	4.76	87.1	5.5	87.1
三苯基锡 (TPT)	0.0	100	91.2	84.8	95.6	92.8	92.5	99.9	5.00	92.8	5.4	92.8
三丁基锡 (TBT)	0.0	100	79.7	76.4	90.5	82.7	80.6	98.7	8.30	84.8	9.8	84.8

实验室内对工业废水（某电镀厂车间排口，该电镀废水为含有总锡的车间排口废水）进行加标测定，加标浓度为 200ng/L，其精密度和准确度结果见表 32。

表 32 加标浓度为 200.0 ng/L 工业废水的实验室内精密度和准确度

名称	原水样 (ng/L)	加标量 (ng/L)	加标测定结果 (ng/L)						标准偏差 S (ng/L)	浓度均值 (ng/L)	相对标准 偏差 (%)	加标回收 率 (%)
			1	2	3	4	5	6				
二苯基锡 (DPT)	0.0	200	175	176	164	177	165	162	6.85	170	4.0	84.9
二丁基锡 (DBT)	0.0	200	192	181	191	184	189	199	6.35	189	3.4	94.7
三苯基锡 (TPT)	0.0	200	143	160	162	159	146	169	9.97	157	6.4	78.3
三丁基锡 (TBT)	0.0	200	141	146	141	157	143	152	6.53	147	4.4	73.3

实验室内对海水（大连湾某船舶企业附近海水）（三丁基锡浓度为 7.42 ng/L）进行加标测定，加标浓度为 20.0ng/L，其精密度和准确度结果见表 33。

表 33 加标浓度为 20.0 ng/L 海水的实验室内精密度和准确度

名称	原水样 (ng/L)	加标量 (ng/L)	加标测定结果 (ng/L)						标准偏差 S (ng/L)	浓度均值 (ng/L)	相对标准 偏差 (%)	加标回收 率 (%)
			1	2	3	4	5	6				
二苯基锡 (DPT)	0.0	20.0	18.2	17.2	17.7	18.5	17.4	17.6	0.48	17.8	2.7	88.8
二丁基锡 (DBT)	0.0	20.0	22.0	20.8	18.3	18.4	20.4	17.3	1.80	19.6	9.2	97.8
三苯基锡 (TPT)	0.0	20.0	15.5	16.5	16.5	15.5	17.2	18.3	1.06	16.6	6.4	82.9

三丁基锡 (TBT)	7.42	20.0	22.2	22.9	23.9	22.9	22.9	24.9	0.98	23.3	4.2	79.3
------------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	-----	------

### 5.7.3.2 直接进样法

实验室内对生活污水（某城镇污水处理厂）进行加标测定，加标浓度分别为 200 $\mu\text{g/L}$ ，其精密度和准确度结果见表 34。

表 34 加标浓度为 200.0  $\mu\text{g/L}$  生活污水的实验室内精密度和准确度

名称	原水样 ( $\mu\text{g/L}$ )	加标量 ( $\mu\text{g/L}$ )	加标测定结果 ( $\mu\text{g/L}$ )						标准偏差 S ( $\mu\text{g/L}$ )	浓度均值 ( $\mu\text{g/L}$ )	相对标准 偏差 (%)	加标回收 率 (%)
			1	2	3	4	5	6				
二苯基锡 (DPT)	0.0	200	163	160	167	168	161	168	3.62	164	2.2	82.2
二丁基锡 (DBT)	0.0	200	194	193	187	186	189	195	3.65	191	1.9	95.3
三苯基锡 (TPT)	0.0	200	186	196	191	194	193	195	3.39	192	1.8	96.1
三丁基锡 (TBT)	0.0	200	209	212	209	199	199	191	8.07	203	4.0	102

实验室内对工业废水（某船舶企业车间排口）进行加标测定，加标浓度为 200 $\mu\text{g/L}$ ，其精密度和准确度结果见表 35。

表 35 加标浓度为 200  $\mu\text{g/L}$  工业废水的实验室内精密度和准确度

名称	原水样 ( $\mu\text{g/L}$ )	加标量 ( $\mu\text{g/L}$ )	加标测定结果 ( $\mu\text{g/L}$ )						标准偏差 S ( $\mu\text{g/L}$ )	浓度均值 ( $\mu\text{g/L}$ )	相对标准 偏差 (%)	加标回收 率 (%)
			1	2	3	4	5	6				
二苯基锡 (DPT)	0.0	200	178	174	174	170	175	176	2.65	174	1.5	87.2
二丁基锡 (DBT)	0.0	200	179	174	175	171	174	175	2.52	175	1.4	87.3
三苯基锡 (TPT)	0.0	200	200	200	199	200	199	200	0.49	200	0.2	99.9
三丁基锡 (TBT)	0.0	200	187	180	185	196	188	193	5.80	188	3.1	94.2

## 5.8 结果计算

### 5.8.1 目标物的定性分析

目标物以相对保留时间（或保留时间）和质谱图比较进行定性。

### 5.8.2 目标物的定量分析

#### 5.8.2.1 萃取法

有机锡含量 ( $\mu\text{g/L}$ ) 的计算见式 (1):

$$\rho = \frac{\rho_1 \times V}{V_0} \quad (1)$$

式中:

$\rho$  ——样品中有机锡的质量浓度,  $\mu\text{g/L}$ ;

$\rho_1$  ——由标准曲线计算的试样中有机锡的质量浓度,  $\mu\text{g/L}$ ;

$V$  ——样品溶液最终浓缩体积, ml;

$V_0$ ——萃取水样体积, ml。

#### 5.8.2.2 直接进样法:

有机锡含量 ( $\mu\text{g/L}$ ) 的计算见式 (1):

$$\rho = \rho_1 \times D \times 2 \quad (2)$$

式中:

$\rho$  ——水样中有机锡含量,  $\mu\text{g/L}$ ;

$\rho_1$  ——由标准曲线计算的试样中有机锡的质量浓度,  $\mu\text{g/L}$ ;

$D$  ——样品稀释倍数;

2——样品体积的 2 倍 (1.0ml 样品+1.0ml 乙腈)。

#### 5.8.3 结果表示

测定结果小数位数与方法检出限保持一致, 最多保留三位有效数字。

### 5.9 精密度和准确度

#### 5.9.1 精密度

6 家实验室对有机锡加标浓度为 0.100  $\mu\text{g/L}$  的地表水、0.020  $\mu\text{g/L}$  的地下水和 0.020  $\mu\text{g/L}$  的海水进行测定, 实验室内相对标准偏差范围分别为 1.6 %~5.1 %、2.4 %~9.9 %和 2.5 %~9.8 %, 实验室间相对标准偏差范围分别为 2.0 %~3.5 %、3.1 %~5.9 %和 4.6 %~13.3 %, 重复性限范围分别为 0.007  $\mu\text{g/L}$ ~0.010  $\mu\text{g/L}$ 、0.003  $\mu\text{g/L}$ ~0.004  $\mu\text{g/L}$  和 0.003  $\mu\text{g/L}$ ~0.005  $\mu\text{g/L}$ , 再现性限范围分别为 0.008  $\mu\text{g/L}$ ~0.011  $\mu\text{g/L}$ 、0.003  $\mu\text{g/L}$ ~0.005  $\mu\text{g/L}$  和 0.003  $\mu\text{g/L}$ ~0.008  $\mu\text{g/L}$ 。

6 家实验室对有机锡加标浓度为 100  $\mu\text{g/L}$  的生活污水和 200  $\mu\text{g/L}$  工业废水样品进行测定, 实验室内相对标准偏差范围分别为 0.8 %~5.5 %和 0.9 %~4.6 %, 实验室间相对标准偏差范围分别为 3.2 %~11.5 %和 1.3 %~9.4 %, 重复性限范围分别为 4  $\mu\text{g/L}$ ~8  $\mu\text{g/L}$  和 10  $\mu\text{g/L}$ ~15  $\mu\text{g/L}$ , 再现性限范围分别为 10 $\mu\text{g/L}$ ~37  $\mu\text{g/L}$  和 15  $\mu\text{g/L}$ ~47  $\mu\text{g/L}$ 。

#### 5.9.2 准确度

6 家实验室对有机锡加标浓度为 0.100  $\mu\text{g/L}$  的地表水、0.020  $\mu\text{g/L}$  的地下水和 0.020  $\mu\text{g/L}$  的海水进行测定, 加标回收率范围分别为 74.6 %~90.3 %、68.5 %~93.0 %和 69.0 %~109 %, 加标回收率最终值范围分别为 77.5 % $\pm$ 3.2 %~86.1 % $\pm$ 5.0 %、78.8 % $\pm$ 12.4 %~85.9 % $\pm$ 8.4 % 和 77.3 % $\pm$ 7.2 %~90.3 % $\pm$ 24.2 %。

6 家实验室对有机锡加标浓度为 100  $\mu\text{g/L}$  的生活污水和 200  $\mu\text{g/L}$  工业废水样品进行测定, 加标回收率范围分别为 80.4 %~106 %和 80.5 %~102 %, 加标回收率最终值范围分别为 86.4 % $\pm$ 5.6 %~93.7 % $\pm$ 13.2 %和 86.4 % $\pm$ 16.6 %~94.3 % $\pm$ 7.0 %。



## 5.10 质量保证和质量控制

### 5.10.1 空白分析

每批样品至少做一个实验室空白，目标化合物测定结果应低于方法检出限。

### 5.10.2 校准

实验室内标准曲线的相关系数范围为（0.9963- 0.9999），六家验证实验室的标准曲线的相关系数范围为（0.9951~0.9999），参考《实验室质量控制规范 食品理化检测》（GB/T27404-2008）附录 F 中确证方法相关系数不应低于 0.99 的要求，因此要求本标准相关系数 $\geq 0.99$ 。

每 20 个样品或每批次（少于 20 个样品/批）须用标准曲线的中间浓度点进行 1 次标准校核，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）表 1 的要求以及实验室间标准校核的相对误差应 $\leq 20\%$ ，否则应查找原因，或重新绘制标准曲线。

### 5.10.3 平行

每一批样品（最多 20 个）应选择一个样品进行平行分析，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，平行双样测定结果的相对偏差应 $\leq 20\%$ 。

### 5.10.4 加标回收率

6 家验证实验室样品加标回收率在 69%~118% 之间，因此本标准规定加标回收率为 65%~120%。

## 5.11 注意事项

当仪器信号本底较高或出现倒峰时，应检查乙腈和用于配制流动相的试剂纯度，必要时更换试剂，特别是乙腈的纯度要满足分析要求，具体详见 5.4.1。

## 6 方法验证

### 6.1 方法验证方案

#### 6.1.1 验证单位及验证人员情况

有实验室资质的六家单位参加了方法验证工作，具体名单如表36。

表 36 方法验证的实验室、验证人员的基本情况

单位	姓名	性别	年龄	职务或职称	所学专业	从事相关分析工作年限
国家环境分析测试中心	任立军	男	38	工程师	环境工程	13
国家海洋环境监测中心	王立军	男	36	工程师	环境科学	10
沈阳市环境监测中心	郑兴宝	男	37	工程师	环境化学	14
抚顺市环境监测中心站	管萍	女	36	工程师	生态学	11
大连市食品检验所	赵彤	男	37	高级工程师	环境工程	15
大连市食品检验所	王聪	女	33	工程师	物理化学	8
大连市产品质量检测研究院	李崇	男	32	工程师	应用化学	8
大连市产品质量检测研究院	李亮	男	30	工程师	生态学	3

#### 6.1.2 验证仪器设备

在验证开展初期，课题组调研了国内（包括东西南北）多家环境监测中心，各家实验室通常具备电感耦合等离子体质谱仪和液相色谱的实验室占 80%以上，但是电感耦合等离子体质谱中配备有外加气控制单元的实验室很少。

此后课题组从仪器厂家入手，共调研了安捷伦、赛默飞、PE 和岛津四种在国内电感耦合等离子体质谱仪市场占有率达到 90%的进口品牌电感耦合等离子体质谱仪的国内实验室使用现状，见表 37。

表 37 电感耦合等离子体质谱仪外加气控制单元调研

品牌	是否有外加气控制单元	国内是否有实验室配备	加氧位置	备注
安捷伦	是	是	矩管前	
赛默飞	是	否	矩管前	现在有相关外加气控制单元的部件可购买，但是一套外加气控制单元购买预算书相对较高且课题组并没有赛默飞的 ICP-MS 相关产品，因此课题组未购买响应外加气控制单元进行实验室验证
PE	是	是	反应池内	在碰撞反应池内加氧起不到消除积碳的目的
岛津	否	否	-	

由表 37 可见，国内只有安捷伦的外加气控制单元有实验室配备，因此课题组最后选取的电感耦合等离子体质谱仪都是安捷伦一个厂家的不同型号的产品进行方法验证。

此外，为了验证本方法的普遍适用性，课题组了解到杭州聚光的电感耦合等离子体质谱仪样机可以进行本方法的相关实验，因为国内还没有实验室配备聚光相关产品，因此课题组仅对聚光生产电感耦合等离子体质谱仪样机的仪器性能与安捷伦 7500ce 仪器性能之间进行对比，仪器检出限和精密度比对结果见表 38、表 39。

表 38 国产仪器与进口仪器检出限比对（单位：μg/L）

目标化合物		二苯基锡	二丁基锡	三苯基锡	三丁基锡
聚光科技 EXPEC 7000	1	4.70	16.3	2.71	4.95
	2	3.75	18.2	2.02	4.15
	3	4.27	18.7	2.65	3.96
	4	4.53	18.0	2.37	5.17
	5	4.57	18.5	2.68	4.83
	6	4.74	19.5	2.59	4.59
	7	4.41	19.6	2.46	5.15
	检出限	1	4	1	3
Agilent 7500ce	1	4.80	6.25	5.75	4.27
	2	3.75	5.29	5.02	3.95
	3	4.27	5.64	5.36	4.26

	4	4.53	5.89	5.57	5.17
	5	5.23	5.93	5.95	4.83
	6	5.45	5.12	5.47	4.59
	7	4.41	5.01	5.52	5.29
	检出限	2	2	1	2

表 39 国产仪器与进口仪器精密度比对 (单位:  $\mu\text{g/L}$ )

目标化合物		二苯基锡	二丁基锡	三苯基锡	三丁基锡
聚光科技 EXPEC 7000	1	4.70	16.3	2.71	4.95
	2	3.75	18.2	2.02	4.15
	3	4.27	18.7	2.65	3.96
	4	4.53	18.0	2.37	5.17
	5	4.57	18.5	2.68	4.83
	6	4.74	19.5	2.59	4.59
	7	4.41	19.6	2.46	5.15
	RSD(%)	7.63	5.97	9.76	10.2
Agilent 7500ce	1	4.80	6.25	5.75	4.27
	2	3.75	5.29	5.02	3.95
	3	4.27	5.64	5.36	4.26
	4	4.53	5.89	5.57	5.17
	5	5.23	5.93	5.95	4.83
	6	5.45	5.12	5.47	4.59
	7	4.41	5.01	5.52	5.29
	RSD(%)	12.5	8.29	5.32	10.9

由表 38、表 39 可知, 国产仪器和安捷伦 7500ce 比对结果性能相当。

### 6.1.3 验证实际样品

地表水、地下水、生活污水和工业废水验证样品采用验证单位当地样品, 海水样品由编制组统一分发。验证时将上述样品进行 6 次平行加标测定, 地表水加标浓度为  $0.100 \mu\text{g/L}$ , 地下水加标浓度为  $0.020 \mu\text{g/L}$ , 海水加标浓度为  $0.020 \mu\text{g/L}$ ; 生活污水加标浓度为  $100 \mu\text{g/L}$ 、工业废水加标浓度为  $200 \mu\text{g/L}$ 。

### 6.1.4 方法检出限

#### 6.1.4.1 萃取法

各实验室对 1 L 实验用水进行空白加标, 配制 DPT、DBT、TPT 和 TBT 的浓度均为  $10.0 \text{ng/L}$  的样品, 按照样品分析的全部步骤平行测定 7 次以上后计算平均值、标准偏差、相对标准偏差、检出限等各项参数。

#### 6.1.4.2 直接进样法

各实验室对实验用水进行空白加标, DPT、DBT、TPT 和 TBT 的加标浓度均为  $10 \mu\text{g/L}$ ,

确保 $\text{pH} \leq 2$ ，否则用盐酸（4.10）调节，取水样1.0 ml，经滤膜（4.17）过滤后，置于棕色样品瓶（5.6）中，待测。按照样品分析的全部步骤平行测定7次以上后计算平均值、标准偏差、相对标准偏差、检出限等各项参数。

萃取法和直接进样法检出限按式（1）计算。

$$MDL = t_{(n-1,0.99)} \times S \quad (5)$$

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。

### 6.1.5 精密度

6 家实验室采用萃取法对有机锡含量为  $0.100\mu\text{g/L}$  的地表水、 $0.020\mu\text{g/L}$  的地下水和  $0.020\mu\text{g/L}$  的海水进行测定；采用直接进样法对有机锡含量为  $100\mu\text{g/L}$  的生活污水和  $200\mu\text{g/L}$  工业废水样品进行测定，计算平均值、标准偏差及相对标准偏差。再对各验证实验室的数据进行汇总统计分析，计算实验室间相对标准偏差、重复性限  $r$  和再现性限  $R$ 。

### 6.1.6 准确度

6 家实验室采用萃取法对有机锡加标浓度为  $0.100\mu\text{g/L}$  的地表水、 $0.020\mu\text{g/L}$  的地下水和  $0.020\mu\text{g/L}$  的海水进行测定；采用直接进样法对有机锡加标浓度为  $100\mu\text{g/L}$  的生活污水和浓度为  $200\mu\text{g/L}$  工业废水样品进行测定，计算相对误差。对各验证实验室的数据进行汇总统计分析，计算加标回收率。

## 6.2 方法验证过程

6.2.1 各方法验证单位按照方法验证方案准备实验用品，与验证单位确定验证时间。在方法验证前，参加验证的操作人员应熟悉和掌握方法原理、操作步骤及方法验证过程中所用的试剂和材料、仪器和设备及分析步骤应符合方法相关要求。

6.2.2 按照标准文本和《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ 168-2010）的要求进行方法检出限、精密度和准确度测定和统计分析。

《方法验证报告》见附一。

## 6.3 方法验证数据取舍

6.3.1 检出限：本标准验证方案浓度为  $10.0\text{ ng/L}$  的实验室空白加标样品计算方法检出限。

按照 HJ 168-2010 的要求，对于针对多组分的分析方法，一般要求至少有 50% 的被分析物样品浓度在 3~5 倍计算出的方法检出限的范围内，同时，至少 90% 的被分析物样品浓度在

1~10 倍计算出的方法检出限的范围内，其余不多于 10%的被分析物样品浓度不应超过 20 倍计算出的方法检出限。6 家验证单位的测定结果均满足上述条件，将 6 家检出限中的最大值，定为该化合物的检出限。

6.3.2 本课题组按照 HJ168 的要求对所有数据进行了统计检验，所有数据全部采用，未进行取舍。

## 7 对专家意见的落实情况

### 7.1 标准开题论证会专家意见及落实情况

2016年1月在北京由环保部科技标准司组织专家进行开题论证，提出了具体修改意见和建议：

- 1) 补充有机锡化合物的理化性质；
- 2) 进一步补充国内外相关分析方法的调研情况与国内相关标准的需求；
- 3) 进一步明确目标化合物选择的依据；
- 4) 补充样品的保存条件；
- 5) 补充样品的前处理方法的条件实验；
- 6) 选取地表水、生活污水、工业废水和海水进行方法验证；
- 7) 验证时要选取不同厂家不同型号的仪器进行验证。

针对上述专家意见，通过文献查阅及相关试验验证，对专家意见的落实情况如下：

- 1) 按照专家意见，补充了四种有机锡化合物的理化性质，见编制说明2.1.1；
- 2) 按照专家意见，课题组先后在2017年1月和2017年6月对国内外相关分析方法以及文献进行查新，增加了ASTM D5108 – 1990（2007）和EPA method8323（2003）两个国外标准和若干文献的汇总，见编制说明3.1；
- 3) 关于有机锡目标物的选择，根据国家环保部办公厅2015年4月环办函[2015]329号文件下达的任务中的相关规定，本标准是匹配GB3838修订所制订的标准，目标化合物为三丁基锡，结合国内外相关标准分析方法、国内有机锡污染状况，经过试验验证本单位增加了对二苯基锡、二丁基锡、三苯基锡的试验研究，最终列入标准研究的目标；
- 4) 按照专家意见，课题组验证了有机锡标准贮备液（5.4.2）、有机锡标准使用液（5.4.3）、样品的保存时间（5.6.1.1）以及萃取液保存时间（5.6.1.2）的保存实验；
- 5) 针对开题时萃取法回收率低的问题，课题组先后研究了HCl的酸化对萃取效率的影

响（5.6.2.1）、液液萃取溶剂的选择对萃取效率的影响（5.6.2.2）、氯化钠的加入对萃取效率的影响（5.6.2.3）等三方面的因素进行样品的前处理方法的条件实验；

- 6) 按照专家意见，课题组选取地表水、地下水和海水进行萃取法的方法验证；选取生活污水和工业废水进行直接进样法的方法验证；
- 7) 在验证开展初期，课题组调研了国内（包括东西南北）多家环境监测中心，各家实验室通常具备电感耦合等离子体质谱仪和液相色谱的实验室占80%以上，但是电感耦合等离子体质谱中配备有外加气控制单元的仅仅有很少的几家实验室带有外加气控制单元。此后课题组从仪器厂家入手，共调研了安捷伦、赛默飞、PE和岛津四种在国内电感耦合等离子体质谱仪市场占有率达到90%的四种品牌。调研结果见表37。由表37可见，截至课题开展实验室间验证前，国内只有安捷伦的外加气控制单元有实验室配备，因此课题组最后只能选取的电感耦合等离子体质谱仪都是安捷伦一个厂家的不同型号的产品进行方法验证。

注：截至目前进口仪器和国产仪器都有具备加氧控制单元的配备，课题组在编制说明6.1.2中补充了国产仪器和7500cc的仪器性能比对实验数据（包括仪器检出限和精密度）。

## 7.2 标准中期论证会专家意见及落实情况

2017年7月8日，在大连进行了标准的中期论证会，形成意见包括：

- 1) 编制说明中增加本标准与其他分析方法的关系；补充净化实验的回收率数据；补充标准溶液和样品提取液的保存条件实验；进一步开展直接进样的方法研究；
- 2) 标准文本中浓缩之后净化之前更换为正己烷；细化对仪器和分析条件的要求；根据方法验证数据确定质量控制指标；
- 3) 选择典型的、有代表性的实际样品进行方法验证，海水加标浓度为测定下限浓度；地表水加标浓度为中浓度；生活污水和工业废水加标浓度为高浓度。

针对上述专家意见，通过文献查阅及相关试验验证，对专家意见的落实如下：

- 1) 本标准与其他分析方法的关系详见编制说明3中内容；本标准分为萃取法和直接进样法，由于工业废水和生活污水采用直接进样法，采用的净化方式为滤膜过滤，回收率试验，实验结果表明，当样品中含有悬浮物时，部分有机锡会随颗粒物截留在滤膜上，样品的回收率在85.2%~93.4%之间，当滤膜用1.0ml乙腈洗涤合并滤液测定后，合并回收率达到92.1%~108%（5.6.2.5）；按照专家意见课题组补充了有机锡标准贮备液（5.4.2）、有机锡标准使用液（5.4.3）、样品的保存时间（5.6.1.1）以及萃取液保存时间（5.6.1.2）的保存实验；经过实验验证直接进样法可对生活污

水和工业废水进行分析，详见编制说明（5.6.2）；

- 2) 由于工业废水和生活污水采用直接进样法进行测定，课题组采用的净化方式为滤膜过滤，详见编制说明（5.6.2.5）；细化对仪器和分析条件的要求详见编制说明（5.5）；根据方法验证数据确定质量控制指标，详见编制说明（5.10）；
- 3) 根据专家意见选取有代表性的实际样品进行方法验证，海水加标浓度为0.020 μg/L为测定下限浓度；地表水加标浓度为0.100 μg/L为中浓度；生活污水和工业废水加标浓度分别为100μg/L和200μg/L均为高浓度。

### 7.3 标准征求意见稿技术审查会专家意见及落实情况

2018年7月12日，在北京召开了征求意见稿技术审查会。建议按照以下意见修改完善后，提请公开征求意见：

- 1) 编制说明中进一步核实仪器设备配件名称，确保具有通用性；补充不同厂家仪器设备适用性的说明；补充实验室内典型工业废水验证结果的相关内容；完善干扰和消除的内容；
- 2) 标准文本中进一步核实仪器设备配件名称、工作条件及参数表述方式，确保具有通用性；完善有效数字的表述；
- 3) 按照《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》（HJ 168-2010）和《环境保护标准编制出版技术指南》（HJ 565-2010）对标准文本和编制说明进行编辑性修改。

针对上述专家意见，通过文献查阅、调研及相关试验验证，对专家意见的落实如下：

- 1) 根据专家意见，课题组已将文本和编制说明中的仪器配件名称和性能指标修订确保具有通用性，详见文本5.1、7.1.2等处及编制说明相应位置；完善6.1.2中各个不同厂家的适用性说明详见表37，另外补充了国产仪器和7500ce的性能比对实验数据（包含仪器检出限和精密度）以完善不同厂家仪器设备适用性的说明，仪器性能比对实验数据见表38和表39；实验室内验证数据均使用典型工业废水进行的实验室内数据验证，按照专家意见已对典型工业废水的来源（其中包括某农药厂车间排口、某船舶企业车间排口以及含有总锡的某电镀企业的车间排口废水）进行了说明，有机锡特别是三丁基锡和三苯基锡的主要来源是船舶企业车间废水和农药废水，课题组选取了某船舶企业车间排口废水和某农药厂车间排口废水作为研究对象进行试验，但是均未在废水中监测到目标化合物，此外为了涵盖更多行业的废水，课题组选取了

两家电镀企业车间废水（此废水中含有总锡）进行实验室内数据验证，也均未检测到目标化合物；对于电感耦合等离子体质谱法，最重要的干扰因素就是多原子离子干扰，课题组已完善了编制说明中关于干扰及消除的表述，详见5.3；

- 2) 课题组先后调研了安捷伦、赛默飞、岛津和PE的电感耦合等离子体质谱仪的厂家和用户，对标准文本中电感耦合等离子体质谱仪的配件名称进行再次确认，将加氧装置变更为外加气控制单元、将等离子气变更为等离子气/冷却气，确保标准具有通用性；按照方法检出限已将文本和编制说明中精密度和准确度有效数字进行订正；
- 3) 标准文本和编制说明已经按照《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》（HJ 168-2010）和《环境保护标准编制出版技术指南》（HJ 565-2010）进行编辑性修改。

## 8 与开题报告的差异性说明

开题报告中目标化合物包括三甲基锡，验证时要选取不同厂家不同型号的仪器进行方法验证，但实验结果表明三甲基锡的回收率较低，未作为目标化合物；截至课题组开展实验室内验证时，国内实验室除安捷伦外其它厂家的仪器没有或未配备外加气控制单元，因此，本方法只对安捷伦厂家不同型号的仪器进行实验室内方法验证。（截至目前其他品牌的电感耦合等离子体质谱仪已有外加气控制单元的配件可供选择。）

## 9 参考文献

- [1] Evans C J, Karpel S. Elsevier, Amsterdam, 1985. 1[M]
- [2] Piver WT. Environ Health Perspect, 1973, 6: 61[M]
- [3] Maguire R J, Tkacz R J, Chau Y Ket al. Chemospher 1986, 15: 253[M]
- [4] 吴永宁.现代食品安全科学.北京:化学工业出版社, 2003[M]
- [5] Opinion of the Scientific Panel on Contaminants in the For Chain on a request from the Commission to assess the health risks to consumers associated with exposure to organotins foodstuffs[J]. The EFSA Journal, 2004, 102: 1
- [6] 于立红,王孟雪,张有利.有机锡化合物对环境的污染及其毒性[J].黑龙江农业科学.2008(2): 91~92.
- [7] 江桂斌.国内外有机锡污染研究现状[J].卫生研究,2002,(1):1-3.
- [8] 高俊敏,胡建英,金晓辉等.水环境中的有机锡污染调查[J]中国给水排水,2004,20(7):25-27.
- [9] 穆景利,王莹,王菊英.我国海水水质基准的构建:以三丁基锡为例[J].生态毒理学



报,2010,5(6):776-786

- [10] 高俊敏, 胡建英, 郑泽根.海洋生物的有机锡化合物污染[J].海洋科学, 2006, 30 (5): 65~70.
- [11] 姜琴,孙霞,施鹏飞.海产品或海水中有机锡检测方法研究进展[J].化学试剂, 2009,9:693~695, 754.
- [12] 张思,尹浩,李庆欣.海产品有毒物质污染的研究进展[J].热带海洋学报,2007,26(6):83-89.
- [13] ALZIEU C.Tributyltin:case study of a chronic contaminant inthe coastal environment[J].Ocean & Coastal Management,1998,40:23-36.
- [14] 梁淑轩,孙汉文.有机锡的环境污染及监测方法研究进展[J].环境与健康杂志,2004,21(6):425-427.
- [15] ISO 17353-2004, Water quality-determination of selected organotin compounds-Gas chromatographic method[S].
- [16] BS ISO 17353-2005, Water quality-determination of selected organotin compounds-Gas chromatographic method[S].
- [17] BS EN ISO 17353-2005, Water quality-determination of selected organotin compounds-Gas chromatographic method[S].
- [18] DIN EN ISO 17353-2005, Water quality-determination of selected organotin compounds-Gas chromatographic method[S].
- [19] ISO 23161-2009, Soil quality - Determination of selected organotin compounds - Gas-chromatographic method[S].
- [20] BS EN ISO 23161-2011, Soil quality - Determination of selected organotin compounds - Gas-chromatographic method[S].
- [21] J.Munoz, M.Gallego, M.Valcarcel. Speciation analysis of mercury and tin compounds in water and sediments by gas chromatography-mass spectrometry following preconcentration on C<sub>60</sub> fullerene[J]. Analytica Chimica Acta, 2005, 548: 66-72
- [22] F.Kucuksezgin, S.Aydin-Onen, L.T.Gonul, et.al. Assessment of organotin (butyrtin species) contamination in marine biota from the Eastern Aegean Sea, Turkey[J]. Marine Pollution Bulletin, 2011,62: 1984-1988.
- [23] M.M.Santos,P. Enes, M.A.Reis-Henriques, et.al. Organotin levels in seafood from Portuguese markets and the risk for consumers[J]. Chemosphere, 2009, 75: 661-666.

- [24] A.P.Birjandi, A.Bidari, F.Rezaei, et.al. Speciation of butyl and phenyltin compound using dispersive liquid-liquid microextraction and gas chromatography flame photometric detection[J]. *Journal of Chromatography A*, 2008, 1193: 19-25.
- [25] N.S.Kim, W.J.Shim, U.H.Yim, et.al. Three decades of TBT contamination in sediments around a large scale shipyard[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, 192: 634-642.
- [26] N.Mzoughi, G.Lespes, M.Bravo, et.al. Organotin speciation in Bizerte lagoon (Tunisia)[J]. *Science of the Total Environment*, 2005, 349: 211-222.
- [27] P.Rivarolo, R.Frache, R.Learidi. Seasonal variations in levels of butyltin compounds in mussel tissues sampled in an oil port[J]. *Chemosphere*, 1997, 34(1):99-106.
- [28] E.Gonzalez-Toledo, R.Compano, M.D.Pratt, et.al. Determination of triorganotin species in water samples by liquid chromatography-electrospray-mass spectrometry[J]. *Journal of Chromatography A*, 2002, 946:1-8
- [29] P.Rychlovsk, P.Ceronch, M.Sklenickova. Application of a heated electrospray interface for on-line connection of the AAS detector with HPLC for detection of organotin and organolead compounds[J]. *Anal Bioanal Chem*, 2002, 374:955-962.
- [30] X. P.Wang, L.Ding, H.R.Zhang, J.H.Cheng, et al. Development of an analytical method for organotin compounds in Fortified flour samples using microwave assisted extraction And normal-phase HPLC with UV detection[J]. *Journal of Chromatography B*, 2006, 843:268-274.
- [31] R.Wahlen, T.Catterick. Comparison of different liquid chromatography condition for the separation and analysis of organotin compounds in mussel and oyster tissue by liquid chromatography- inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. *Journal of Chromatography B*, 2003, 783:221-229.
- [32] J.Chen, H.Chen, X.Jin, et.al. Determination of ultra-trace amount methyl-, phenyl — and inorganic mercury in environmental and biological samples by liquid chromatography with inductively coupled plasma mass spectrometry after cloud point extraction preconcentration [J]. *Talanta*, 2009, 77: 1381—1387.
- [33] A.Moreda-Pineiro, J.Moreda-Pineiro, P.Herbello-Hermelo, et.al. Application of fast ultrasound water-bath assisted enzymatic hydrolysis-High performance liquid chromatography-inductively coupled plasma-mass spectrometry procedures for arsenic

- speciation in seafood materials[J]. Journal of Chromatography A, 2011, 1218: 6970-6980.
- [34] X.Jia, Y.Han, X.Liu, et.al. Speciation of mercury in water samples by dispersive liquid-liquid microextraction combined with high performance liquid chromatography-inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. Spectrochimica Acta Part B, 2011, 66: 88-92.
- [35] P.Jitaru, H.Goenaga-Infante, S.Vaslin-Reimann, et.al. A systematic approach to the accurate quantification of selenium in serum selenoalbumin by HPLC-ICP-MS[J]. Analytica Chimica Acta. 2010, 657: 100-107.
- [36] 李娟, 申明月, 焉体爱平等.气相色谱-火焰光度法测定大米中三丁基锡和三苯基锡 [J]. 食品与生物技术学报, 2011, 30(4):1673-1689.
- [37] 赵孔祥,赵云峰,付武胜,等.气相色谱-脉冲火焰光度法测定水产品中有机锡的研究[J].中国食品卫生杂志,2008,20(2):130-135.
- [38] 徐福正, 江桂斌, 韩恒斌.气相色谱与原子吸收联用及其在有机锡化合物形态分析中的应用[J].分析化学研究简报, 1995 23(11): 1308~1312
- [39] 沈海涛,马冰洁,高筱萍,等.气相色谱-质谱法测定水产品中的有机锡[J].中国卫生检验杂志,2008,18(1):69-70.
- [40] 俞是聃,肖繁毓,陈晓秋,等.气相色谱与电感耦合等离子体质谱联用测定海产品中有机锡的研究[J].福建分析测试,2008,17(1):40-43.
- [41] 于振花, 荆森, 王庚等.高效液相色谱-电感耦合等离子体质谱联用同时检测海产品中的多种有机锡[J]分析化学, 2008,36(8):1035-1039.
- [42] 于振花, 张杰, 王小如, 高效液相色谱-电感耦合等离子体质谱联用测定沉积物中的多种有机锡[J].分析化学,2011, 39(4):544-547.
- [43] 郭岚、雷晓康, 潘萍萍, 万筱芬, 万益群.微波辅助提取-电感耦合等离子体质谱法测定海产品中总有机锡[J].分析科学学报, 2013,4,29 (2): 179-182.
- [44] 雷晓康.ICP-MS及其联用技术用于海产品和水样中锡形态分析的研究[D]. 2012,5,25:1-2.
- [45] 范洋波, 吴坚, 郑云峰, 李博斌, 葛乐勇, 金晶. 液液萃取-高效液相色谱-电感耦合等离子体质谱联用检测黄酒中的有机锡[J].酿酒科技, 2014,11(245):90
- [46] 李艳苹, 陈念念, 刘小骐. HPLC — ICP/MS 测定海水中三种有机锡的条件研究[J]. 盐科学与化工, 2017,3,46(3):23-25

- [47] 刘魁,张二琴,周长杰,赵家贺,李景印,史会英. 胶州湾海域海水中有机锡化合物含量的在线测定[J].河北科技大学学报,2013,34(6):511-512

附件一

# 方法验证报告

方法名称：水质 有机锡化合物的测定 液相色谱电感耦合等离子体  
质谱法

项目主编单位：大连市环境监测中心

验证单位：国家环境分析测试中心、国家海洋环境监测中心、沈阳  
市环境监测中心站、抚顺市环境监测中心站、大连市食品检验所、大  
连市产品质量检测研究院

项目负责人及职称：朱金秀 工程师

通讯地址：大连市沙河口区连山街58号 电话：13478730190

报告编写人及职称：朱金秀 工程师

报告日期：2018年4月6日

按照《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》(HJ 168-2010)的规定,组织6家以上有资质的实验室进行验证。根据影响方法的精密度和准确度的主要因素和数理统计学的要求,编制方法验证报告。参加验证的实验室有:(1)国家环境分析测试中心(2)国家海洋环境监测中心(3)沈阳市环境监测中心站(4)抚顺市环境监测中心站(5)大连市食品检验所(6)大连市产品质量检测研究院。

## A.1 原始测试数据

### A.1.1 实验室基本情况

表 A1-1 参加验证的人员情况登记表

单位	姓名	性别	年龄	职务或职称	所学专业	从事相关分析 工作年限
国家环境分析测试中心	任立军	男	38	工程师	环境工程	13
国家海洋环境监测中心	王立军	男	36	工程师	环境科学	10
沈阳市环境监测中心	郑兴宝	男	37	工程师	环境化学	14
抚顺市环境监测中心站	管萍	女	36	工程师	生态学	11
大连市食品检验所	赵彤	男	37	高级工程师	环境工程	15
大连市食品检验所	王聪	女	33	工程师	物理化学	8
大连市产品质量检测研究院	李崇	男	32	工程师	应用化学	8
大连市产品质量检测研究院	李亮	男	30	工程师	生态学	3

表 A1-2 使用仪器情况登记表

单位	仪器名称	规格型号	仪器出厂编号	性能 状况	备注
国家环境分析测试中心	液相色谱	1260	DEABE00418	良好	
	电感耦合等离子体质谱仪	7700	JP10400628	良好	
国家海洋环境监测中心	液相色谱	1100	JP40722305	良好	
	电感耦合等离子体质谱仪	7500ce	JP14101255	良好	
沈阳市环境监测中心站	液相色谱	1200	DE62960484	良好	
	电感耦合等离子体质谱仪	7500ce	JP51201993	良好	
抚顺市环境监测中心站	液相色谱	1200	DE62971164	良好	
	电感耦合等离子体质谱仪	7500cx	JP82802961	良好	

大连市食品检验所	液相色谱	1260	DEACO06838	良好	
	电感耦合等离子体质谱仪	7700x	JP11150998	良好	
大连市产品质量检测研究院	液相色谱	1260	DEAB704218	良好	
	电感耦合等离子体质谱仪	7500a	JP1400990	良好	

附 A1-3 使用试剂及溶剂登记表

实验室号	单位名称	名称	品牌、规格、纯度	纯化处理方法	备注
1	国家环境分析测试中心	乙腈	Fisher、4L、液相色谱纯	无	
2	国家海洋环境监测中心	乙腈	天地、4L、液相色谱纯	无	
3	沈阳市环境监测中心站	乙腈	默克、4L、液相色谱纯	无	
4	抚顺市环境监测中心站	乙腈	默克、4L、液相色谱纯	无	
5	大连市食品检验所	乙腈	美国 MREDA、4L、液相色谱纯	无	
6	大连市产品质量检测研究院	乙腈	美国 MREDA、4L、液相色谱纯	无	

表 A1-4 6 家实验室萃取法标准曲线的相关系数

实验室号	二苯基锡	二丁基锡	三苯基锡	三丁基锡
1	$y=3975.8347x+246.00$ $r=0.9999$	$y=3710.191*x+668.00$ $r=1.0000$	$y=3969.8109*x+160.00$ $r=0.9999$	$y=3204.8737*x+61.00$ $r=0.9999$
2	$y=2010.2563 x -330.00$ $r=0.9982$	$y=1350.2341 x -261.00$ $r=0.9991$	$y=1880.2356 x -621.00$ $r=0.9992$	$y=1910.5214 x -618.00$ $r=0.9998$
3	$y=1940.5416 x -961.00$ $r=0.9990$	$y=1230.6257 x -892.00$ $r=0.9956$	$y=1890.2345 x -562.00$ $r=0.9994$	$y=1530.2251 x -228.00$ $r=0.9995$
4	$y=1720.5847 x -186.00$ $r=0.9960$	$y=1070.5614 x -179.00$ $r=0.9951$	$y=1630.2315 x -367.00$ $r=0.9995$	$y=1350.6571 x -355.00$ $r=0.9995$
5	$y=503913.2711 x +209.5451$ $r=0.9982$	$y=363320.5867 x +1777.2580$ $r=0.9992$	$y=686305.4619 x +457.1842$ $r=0.9998$	$y=577642.3010x +238.5967$ $r=0.9998$
6	$y=1260.2311 x -269.00$ $r=0.9988$	$y=1110.5647 x -815.00$ $r=0.9962$	$y=1240.6149 x -313.00$ $r=0.9996$	$y=1220.5647 x -621.00$ $r=0.9997$

表 A1-5 6 家实验室直接进样法标准曲线的相关系数

实验室号	二苯基锡	二丁基锡	三苯基锡	三丁基锡
1	$y=3145.8347x+136.00$ $r=0.9999$	$y=40210.291x+368.00$ $r=0.9995$	$y=3567.8109x+260.00$ $r=0.9999$	$y=3405.8737x+261.00$ $r=0.9999$
2	$y=1890.1345 x -221.00$ $r=0.9992$	$y=1690.1564x -110.00$ $r=0.9993$	$y=1890.8941x -336.00$ $r=0.9996$	$y=1106.1274x -248.00$ $r=0.9992$

3	y=1620.2345 x -296.00 r=0.9993	y=1820.2215x -333.00 r=0.9993	y=1410.2315x -398.00 r=0.9995	y=961.1235x -391.00 r=0.9991
4	y=1590.2356 x -113.00 r=0.9995	y=1460.5491x -4210 r=0.9995	y=1310.5481x -424.00 r=0.9992	y=931.1245x -658.00 r=0.9960
5	y=552660.8367 x -1130.7839 r=0.9997	y=509354.6775x -769.9965 r=0.9998	y=564744.3928x -991.5880 r=0.9998	y=518924.6368x -909.5096 r=0.9998
6	y=1280.2315 x+978.0 r=0.9992	y=1260.2261x +314.00 r=0.9995	y=1223.6881x +223.00 r=0.9991	y=1020.3615x+332.00 r=0.9986

### A.1.2 方法检出限、测定下限测试数据

按照 HJ168 的检出限确定方法。

#### A.1.2.1 萃取法

各实验室对 1 L 实验用水进行空白加标，配制 DPT、DBT、TPT 和 TBT 的浓度均为 10.0ng/L 的样品，按照样品分析的全部步骤平行测定 7 次以上后计算平均值、标准偏差、相对标准偏差、检出限等各项参数。

#### A.1.2.2 直接进样法

各实验室对实验用水进行空白加标，DPT、DBT、TPT 和 TBT 的加标浓度均为 10μg/L，确保 pH≤2，否则用盐酸（4.10）调节，经滤膜（4.17）过滤后，取水样 1.0 ml，置于棕色样品瓶（5.6）中，待测。按照样品分析的全部步骤平行测定 7 次以上后计算平均值、标准偏差、相对标准偏差、检出限等各项参数。

萃取法和直接进样法检出限按式（1）计算。

$$MDL = t_{(n-1,0.99)} \times S \quad (5)$$

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。

测定下限：按照 HJ 168-2010 的规定，以 4 倍方法检出限为方法的测定下限。

6 家实验室测定《水质有机锡的测定 液相色谱-电感耦合等离子体质谱法》中目标化合物的检出限原始数据见表 A1-6 和表 A1-7。

表 A1-7 6 家实验室萃取法检出限测试原始数据 单位：μg/L

化合物名称	实验室号	平行测定结果							平均值	标准偏差	检出限	测定下限		
		1	2	3	4	5	6	7						
二苯基锡	0.0005	1	0.0005	0.0004	0.0004	0.0005	0.0005	0.0005	0.0005	0.0006	0.0005	0.0001	0.0002	0.0008
	0.010	2	0.006	0.008	0.007	0.008	0.007	0.006	0.008	0.007	0.007	0.001	0.003	0.012
	0.010	3	0.009	0.007	0.008	0.008	0.008	0.008	0.008	0.009	0.008	0.001	0.003	0.012



	0.010	4	0.008	0.007	0.006	0.007	0.009	0.007	0.008	0.007	0.001	0.003	0.012
	0.010	5	0.008	0.007	0.006	0.007	0.007	0.007	0.007	0.007	0.001	0.003	0.012
	0.010	6	0.008	0.006	0.007	0.007	0.008	0.007	0.008	0.008	0.001	0.003	0.012
二丁基锡	0.0005	1	0.0005	0.0005	0.0004	0.0006	0.0005	0.0005	0.0006	0.0005	0.0001	0.0003	0.0012
	0.010	2	0.008	0.009	0.010	0.009	0.006	0.008	0.009	0.008	0.001	0.004	0.016
	0.010	3	0.010	0.013	0.009	0.009	0.010	0.008	0.009	0.010	0.002	0.005	0.020
	0.010	4	0.011	0.010	0.009	0.012	0.011	0.009	0.011	0.010	0.001	0.004	0.016
	0.010	5	0.012	0.009	0.008	0.011	0.010	0.011	0.010	0.010	0.002	0.005	0.020
	0.010	6	0.007	0.010	0.009	0.010	0.009	0.008	0.011	0.009	0.001	0.005	0.020
三苯基锡	0.0005	1	0.0005	0.0005	0.0006	0.0006	0.0006	0.0007	0.0007	0.0006	0.0001	0.0003	0.0012
	0.010	2	0.012	0.010	0.013	0.012	0.011	0.013	0.012	0.010	0.001	0.003	0.012
	0.010	3	0.014	0.015	0.015	0.014	0.012	0.013	0.013	0.014	0.001	0.003	0.012
	0.010	4	0.007	0.007	0.009	0.008	0.007	0.008	0.006	0.007	0.001	0.003	0.012
	0.010	5	0.008	0.007	0.006	0.007	0.006	0.006	0.008	0.007	0.0008	0.003	0.012
	0.010	6	0.006	0.007	0.008	0.006	0.009	0.008	0.007	0.007	0.001	0.004	0.016
三丁基锡	0.0005	1	0.0006	0.0006	0.0007	0.0007	0.0007	0.0006	0.0007	0.0006	0.0001	0.0002	0.0008
	0.010	2	0.010	0.009	0.008	0.008	0.009	0.008	0.007	0.008	0.001	0.003	0.012
	0.010	3	0.013	0.014	0.014	0.014	0.012	0.015	0.013	0.014	0.001	0.003	0.012
	0.010	4	0.008	0.007	0.009	0.007	0.008	0.008	0.007	0.008	0.001	0.003	0.012
	0.010	5	0.009	0.008	0.007	0.008	0.007	0.008	0.008	0.008	0.001	0.003	0.012
	0.010	6	0.009	0.008	0.007	0.008	0.008	0.007	0.006	0.008	0.001	0.003	0.012

表 A1-8 6 家实验室直接进样法检出限测试原始数据 单位:  $\mu\text{g/L}$

化合物名称	实验室号	平行测定结果							平均值	标准偏差	检出限	测定下限	
		1	2	3	4	5	6	7					
二苯基锡	0.5	1	0.598	0.579	0.604	0.629	0.565	0.500	0.472	0.564	0.06	0.2	0.8
	10.0	2	9.22	10.0	10.1	9.36	8.22	8.68	8.03	9.10	0.8	3	12
	10.0	3	8.62	9.21	8.38	9.26	8.92	9.62	6.93	8.71	0.9	3	12
	10.0	4	10.4	10.1	11.1	10.2	10.9	9.66	10.3	10.4	0.5	2	8
	10.0	5	10.0	8.48	11.2	9.72	9.14	9.04	10.2	9.68	0.9	3	12
	10.0	6	8.28	8.79	10.3	9.28	11.3	10.4	9.16	9.64	1.1	3	12
二丁基锡	0.5	1	0.601	0.632	0.659	0.635	0.529	0.558	0.644	0.608	0.05	0.2	0.8
	10.0	2	8.28	7.92	7.06	9.28	7.24	9.93	9.74	8.49	1.2	4	16
	10.0	3	8.67	10.3	7.97	7.86	11.6	10.9	10.9	9.74	1.5	5	20
	10.0	4	10.4	11.6	10.7	9.39	11.1	11.2	10.2	10.7	0.7	3	12

	10.0	5	9.77	9.17	10.3	10.6	9.64	9.83	8.20	9.64	0.8	3	12
	10.0	6	9.26	8.11	9.26	12.1	11.3	9.06	7.26	9.48	1.7	5	20
三 苯 基 锡	0.5	1	0.479	0.359	0.323	0.295	0.320	0.384	0.341	0.357	0.06	0.2	0.8
	10.0	2	9.03	7.28	8.86	8.69	7.28	9.22	7.26	8.23	0.9	3	12
	10.0	3	8.93	7.28	8.31	9.43	7.26	8.97	9.31	8.50	0.9	3	12
	10.0	4	9.48	10.6	11.0	10.1	10.3	11.0	11.4	10.5	0.7	2	8
	10.0	5	8.89	8.78	8.45	9.44	8.13	9.31	9.49	8.93	0.5	2	8
	10.0	6	8.22	8.92	8.26	7.96	7.38	8.94	8.38	8.29	0.5	2	8
三 丁 基 锡	0.5	1	0.700	0.588	0.638	0.569	0.691	0.568	0.643	0.628	0.06	0.2	0.8
	10.0	2	9.81	11.3	10.8	11.7	10.2	11.0	11.9	10.9	0.7	3	12
	10.0	3	8.23	8.43	7.42	6.68	8.40	8.31	6.23	7.67	0.9	3	12
	10.0	4	7.20	6.54	8.14	7.26	8.22	7.88	7.22	7.49	0.6	2	8
	10.0	5	7.32	7.68	6.82	8.12	7.06	8.03	8.12	7.59	0.5	2	8
	10.0	6	9.22	9.16	8.43	9.06	8.37	8.86	10.3	9.06	0.6	2	8

### A.1.3 方法精密度和准确度测试数据

#### A.1.3.1 方法精密度验证结果

6家实验室采用萃取法对有机锡含量为0.100 $\mu\text{g/L}$ 的地表水、0.020 $\mu\text{g/L}$ 的地下水和0.020 $\mu\text{g/L}$ 的海水进行测定；采用直接进样法对有机锡含量为100 $\mu\text{g/L}$ 的生活污水和200 $\mu\text{g/L}$ 工业废水样品进行测定，计算平均值、标准偏差及相对标准偏差。

6家实验室精密度测试原始数据见表A1-9~表A1-12。

表A1-10 6家实验室萃取法精密度测试原始数据（地表水）

化合物名称	实验室号	平行测定结果 ( $\mu\text{g/L}$ )						平均值 $\bar{x}_i$ $\mu\text{g/L}$	标准偏差 $S_i$ $\mu\text{g/L}$	相对标准偏差 $RSD_i\%$
		1	2	3	4	5	6			
二 苯 基 锡	1	0.0755	0.0754	0.0784	0.0753	0.0796	0.0758	0.0767	0.002	2.4
	2	0.0787	0.0736	0.0803	0.0823	0.0836	0.0786	0.0795	0.004	4.4
	3	0.0824	0.0818	0.0763	0.0795	0.0775	0.0863	0.0806	0.004	4.5
	4	0.0696	0.0711	0.0737	0.0768	0.0773	0.0793	0.0746	0.004	5.1
	5	0.0764	0.0753	0.0798	0.0786	0.0751	0.0831	0.0781	0.003	4.0
	6	0.0721	0.0742	0.0773	0.0786	0.0724	0.0764	0.0752	0.003	3.6
二 丁 基 锡	1	0.0801	0.0871	0.0807	0.0811	0.0851	0.0847	0.0831	0.003	3.5
	2	0.0836	0.0863	0.0892	0.0835	0.0861	0.0802	0.0848	0.003	3.6
	3	0.0793	0.0908	0.0877	0.0881	0.0839	0.0897	0.0866	0.004	4.9
	4	0.0845	0.0881	0.0824	0.0842	0.0813	0.0890	0.0849	0.003	3.6
	5	0.0873	0.0901	0.0892	0.0886	0.0862	0.0810	0.0871	0.003	3.8
	6	0.0903	0.0918	0.0914	0.0882	0.0927	0.0872	0.0903	0.002	2.4
三	1	0.0859	0.0830	0.0835	0.0859	0.0830	0.0835	0.0841	0.001	1.6

苯基锡	2	0.0903	0.0932	0.0903	0.0843	0.0871	0.0863	0.0886	0.003	3.7
	3	0.0836	0.0824	0.0792	0.0861	0.0852	0.0772	0.0823	0.003	4.2
	4	0.0899	0.0903	0.0882	0.0894	0.0921	0.0919	0.0903	0.001	1.7
	5	0.0864	0.0891	0.0837	0.0846	0.0811	0.0824	0.0845	0.003	3.4
	6	0.0862	0.0879	0.0823	0.0888	0.0877	0.0832	0.0860	0.003	3.1
	三丁基锡	1	0.0813	0.0799	0.0834	0.0813	0.0799	0.0834	0.0815	0.002
2		0.0833	0.0824	0.0803	0.0762	0.0782	0.0797	0.0800	0.003	3.3
3		0.0796	0.0772	0.0802	0.0763	0.0807	0.0732	0.0779	0.003	3.7
4		0.0778	0.0772	0.0763	0.0793	0.0813	0.0829	0.0791	0.003	3.2
5		0.0808	0.0801	0.0821	0.0811	0.0762	0.0819	0.0804	0.002	2.7
6		0.0833	0.0818	0.0803	0.0842	0.0789	0.0847	0.0822	0.002	2.8

表 A1-11 6 家实验室萃取法精密度测试原始数据 (地下水)

化合物名称	实验室号	平行测定结果 (μg/L)						平均值 $\bar{x}_i$ μg/L	标准偏差 $S_i$ μg/L	相对标准偏差 RSD <sub>i</sub> %
		1	2	3	4	5	6			
二苯基锡	1	0.0138	0.0139	0.0129	0.0135	0.0137	0.0143	0.0137	0.0005	3.4
	2	0.0143	0.0183	0.0165	0.0176	0.0169	0.0146	0.0164	0.002	9.9
	3	0.0165	0.0172	0.0153	0.0144	0.0162	0.0134	0.0155	0.001	9.3
	4	0.0150	0.0155	0.0148	0.0178	0.0144	0.0147	0.0153	0.001	8.2
	5	0.0158	0.0168	0.0145	0.0152	0.0164	0.0143	0.0165	0.001	6.3
	6	0.0154	0.0173	0.0185	0.0163	0.0183	0.0175	0.0172	0.001	6.8
二丁基锡	1	0.0167	0.0181	0.0167	0.0171	0.0171	0.0169	0.0171	0.0005	2.9
	2	0.0184	0.0196	0.0163	0.0153	0.0158	0.0163	0.0169	0.002	9.9
	3	0.0162	0.0176	0.0184	0.0180	0.0192	0.0184	0.0180	0.001	5.6
	4	0.0194	0.0169	0.0183	0.0183	0.0150	0.0182	0.0177	0.002	8.6
	5	0.0150	0.0169	0.0170	0.0174	0.0178	0.0164	0.0177	0.001	5.4
	6	0.0147	0.0155	0.0147	0.0163	0.0176	0.0154	0.0157	0.001	7.0
三苯基锡	1	0.0167	0.0172	0.0164	0.0165	0.0170	0.0162	0.0167	0.0004	2.4
	2	0.0163	0.0143	0.0174	0.0169	0.0142	0.0167	0.0160	0.001	8.5
	3	0.0147	0.0169	0.0177	0.0147	0.0167	0.0147	0.0159	0.001	8.6
	4	0.0169	0.0159	0.0171	0.0166	0.0173	0.0173	0.0169	0.001	3.1
	5	0.0186	0.0163	0.0185	0.0172	0.0182	0.0172	0.0186	0.001	4.9
	6	0.0167	0.0166	0.0147	0.0182	0.0146	0.0172	0.0163	0.001	8.8
三丁基锡	1	0.0158	0.0156	0.0150	0.0164	0.0160	0.0168	0.0159	0.0006	3.9
	2	0.0165	0.0159	0.0173	0.0195	0.0154	0.0171	0.0170	0.001	8.5
	3	0.0164	0.0188	0.0164	0.0166	0.0184	0.0164	0.0172	0.001	6.4
	4	0.0179	0.0169	0.0165	0.0174	0.0181	0.0169	0.0173	0.001	3.6
	5	0.0178	0.0170	0.0166	0.0152	0.0161	0.0150	0.0173	0.001	6.1
	6	0.0153	0.0191	0.0156	0.0172	0.0165	0.0179	0.0170	0.001	8.6

表 A1-12 6 家实验室萃取法精密度测试原始数据 (海水)

化合物名称	实验室号	平行测定结果 (µg/L)						平均值 $\bar{x}_i$ µg/L	标准 偏差 $S_i$ µg/L	相对标 准偏差 RSD,%
		1	2	3	4	5	6			
二苯基锡	1	0.0154	0.0149	0.0145	0.0164	0.0145	0.0155	0.0152	0.001	4.8
	2	0.0150	0.0163	0.0145	0.0146	0.0161	0.0144	0.0151	0.001	5.6
	3	0.0157	0.0163	0.0142	0.0133	0.0163	0.0110	0.0150	0.001	8.5
	4	0.0163	0.0152	0.0141	0.0152	0.0159	0.0163	0.0163	0.001	5.1
	5	0.0133	0.0139	0.0142	0.0153	0.0122	0.0133	0.0147	0.001	7.1
	6	0.0169	0.0179	0.0162	0.0172	0.0142	0.0159	0.0164	0.001	7.7
二丁基锡	1	0.0144	0.0154	0.0121	0.0154	0.0151	0.0136	0.0143	0.001	9.0
	2	0.0182	0.0206	0.0192	0.0179	0.0167	0.0173	0.0183	0.001	7.8
	3	0.0182	0.0176	0.0193	0.0183	0.0213	0.0169	0.0186	0.002	8.2
	4	0.0226	0.0205	0.0179	0.0190	0.0200	0.0210	0.0218	0.002	7.5
	5	0.0148	0.0153	0.0164	0.0183	0.0138	0.0142	0.0172	0.002	9.8
	6	0.0172	0.0173	0.0182	0.0162	0.0202	0.0199	0.0181	0.002	8.7
三苯基锡	1	0.0159	0.0151	0.0156	0.0152	0.0154	0.0148	0.0153	0.0004	2.5
	2	0.0153	0.0163	0.0142	0.0181	0.0172	0.0181	0.0165	0.002	9.4
	3	0.0170	0.0185	0.0163	0.0184	0.0194	0.0162	0.0176	0.001	7.5
	4	0.0164	0.0190	0.0178	0.0170	0.0190	0.0180	0.0189	0.001	5.5
	5	0.0173	0.0182	0.0174	0.0169	0.0150	0.0143	0.0181	0.002	8.5
	6	0.0186	0.0172	0.0183	0.0202	0.0222	0.0197	0.0194	0.002	9.0
三丁基锡	1	0.0136	0.0133	0.0133	0.0146	0.0138	0.0143	0.0138	0.001	3.9
	2	0.0152	0.0167	0.0157	0.0173	0.0162	0.0146	0.0159	0.001	6.2
	3	0.0152	0.0154	0.0167	0.0156	0.0132	0.0144	0.0151	0.001	7.9
	4	0.0155	0.0157	0.0167	0.0180	0.0160	0.0170	0.0174	0.001	5.3
	5	0.0167	0.0158	0.0149	0.0171	0.0150	0.0144	0.0167	0.001	6.4
	6	0.0173	0.0186	0.0173	0.0189	0.0162	0.0183	0.0178	0.001	5.7

表 A1-13 6家实验室直接进样法精密度测试原始数据（生活污水）

化合物名称	实验室号	平行测定结果 (μg/L)						平均值 $\bar{x}_i$ μg/L	标准偏差 $S_i$ μg/L	相对标准偏差 RSD <sub>i</sub> %
		1	2	3	4	5	6			
二苯基锡	1	78.5	81.5	82.0	79.5	78.0	84.0	80.6	2.3	2.9
	2	95.6	89.5	93.1	88.5	86.7	89.6	90.5	3.0	3.3
	3	81.2	82.6	76.8	75.2	86.8	79.7	80.4	3.8	4.7
	4	104	106	107	108	105	108	106	1.7	1.6
	5	105	104	102	101	99.2	98.9	102	2.5	2.4
	6	89.5	92.4	93.9	94.8	96.8	98.6	94.3	2.9	3.1
二丁基锡	1	89.5	90.5	90.0	88.5	88.5	88.5	89.3	0.9	1.0
	2	85.6	86.9	87.9	85.1	84.2	89.2	86.5	1.7	2.0
	3	89.6	87.6	89.6	89.1	91.2	88.2	89.2	1.1	1.3
	4	100	102	104	104	101	104	103	1.9	1.8
	5	101	104	102	101	97.6	101	101	2.1	2.1
	6	87.3	87.6	89.5	87.5	85.3	87.6	87.5	1.2	1.4
三苯基锡	1	92.0	91.0	91.0	93.0	92.0	91.5	91.8	0.8	0.8
	2	92.1	93.2	91.5	94.2	91.2	89.6	92.0	1.5	1.6
	3	87.6	89.6	89.2	92.3	94.5	92.4	90.9	2.3	2.6
	4	87.5	82.3	90.1	85.6	82.5	89.5	86.4	3.4	3.9
	5	106	106	108	102	106	107	106	2.0	1.9
	6	95.2	96.2	94.2	96.3	92.1	95.2	94.9	1.4	1.5
三丁基锡	1	86.5	86.0	87.0	83.5	85.0	86.5	85.8	1.3	1.5
	2	86.9	89.2	85.3	89.3	84.6	90.1	87.6	2.1	2.4
	3	89.3	85.3	91.2	87.5	86.3	86.5	87.7	2.0	2.3
	4	78.4	87.4	76.2	83.9	78.5	85.0	81.5	4.5	5.5
	5	89.7	86.2	91.0	89.0	92.0	90.0	89.7	2.0	2.2
	6	84.6	86.2	86.7	86.1	83.5	87.6	85.8	1.4	1.6

表 A1-14 6 家实验室直接进样法精密度测试原始数据 (工业废水)

化合物名称	实验室号	加标后样品测试结果 $\mu\text{g/L}$						平均值 $\bar{x}_i$ $\mu\text{g/L}$	标准偏差 $S_i$ $\mu\text{g/L}$	相对标准偏差 RSD $_i$ %
		1	2	3	4	5	6			
二苯基锡	1	167	173	174	169	166	175	171	3.8	2.2
	2	162	159	163	164	157	163	161	2.5	1.5
	3	156	162	158	167	166	161	162	3.9	2.4
	4	207	210	199	198	197	208	203	6.0	2.9
	5	173	172	174	183	173	189	177	6.9	3.9
	6	156	158	165	163	162	168	162	4.0	2.5
二丁基锡	1	189	191	190	187	187	187	189	1.8	0.9
	2	178	176	182	183	184	179	180	2.9	1.6
	3	181	186	185	183	179	183	183	2.3	1.3
	4	192	192	182	181	182	191	187	5.3	2.8
	5	199	197	207	205	195	199	200	4.7	2.3
	6	198	189	191	189	193	193	192	3.1	1.6
三苯基锡	1	174	172	172	166	174	173	172	3.0	1.7
	2	184	179	183	179	169	175	178	5.0	2.8
	3	168	171	169	175	176	172	172	2.9	1.7
	4	174	176	170	165	165	172	170	4.5	2.7
	5	177	202	197	188	189	193	191	8.4	4.4
	6	181	182	179	173	169	187	179	5.9	3.3
三丁基锡	1	183	182	184	177	180	183	182	2.6	1.4
	2	179	186	187	182	179	182	183	3.1	1.7
	3	185	191	186	179	181	178	183	4.5	2.5
	4	175	192	184	182	180	189	184	6.1	3.3
	5	166	181	179	171	189	182	178	8.2	4.6
	6	179	186	191	182	177	193	185	5.9	3.2

## A.1.3.2 方法准确度验证结果

6 家实验室采用萃取法对有机锡加标浓度为  $0.100\mu\text{g/L}$  的地表水、 $0.020\mu\text{g/L}$  的地下水和  $0.020\mu\text{g/L}$  的海水进行测定；采用直接进样法对有机锡加标浓度为  $100\mu\text{g/L}$  的生活污水和浓度为  $200\mu\text{g/L}$  工业废水样品进行测定，计算相对误差。对各验证实验室的数据进行汇总统计分析，计算加标回收率。

6家实验室萃取法准确度测试原始数据见表A1-13 ~ 表A1-15。

表 A1-15 6 家实验室萃取法加标回收率测试原始数据（地表水）

化合物名称	实验室号	加标后样品测试结果 (µg/L)						平均值 µg/L		加标浓度 µg/L	平均回收率Pi (%)
		1	2	3	4	5	6	$\bar{x}$	$\bar{y}$		
二苯基锡	1	0.0755	0.0754	0.0784	0.0753	0.0796	0.0758	0.0767	0	0.100	76.7
	2	0.0787	0.0736	0.0803	0.0823	0.0836	0.0786	0.0795	0	0.100	79.5
	3	0.0824	0.0818	0.0763	0.0795	0.0775	0.0863	0.0806	0	0.100	80.6
	4	0.0696	0.0711	0.0737	0.0768	0.0773	0.0793	0.0746	0	0.100	74.6
	5	0.0764	0.0753	0.0798	0.0786	0.0751	0.0831	0.0781	0	0.100	78.1
	6	0.0721	0.0742	0.0773	0.0786	0.0724	0.0764	0.0752	0	0.100	75.2
二丁基锡	1	0.0801	0.0871	0.0807	0.0811	0.0851	0.0847	0.0831	0	0.100	83.1
	2	0.0836	0.0863	0.0892	0.0835	0.0861	0.0802	0.0848	0	0.100	84.8
	3	0.0793	0.0908	0.0877	0.0881	0.0839	0.0897	0.0866	0	0.100	86.6
	4	0.0845	0.0881	0.0824	0.0842	0.0813	0.0890	0.0849	0	0.100	84.9
	5	0.0873	0.0901	0.0892	0.0886	0.0862	0.0810	0.0871	0	0.100	87.1
	6	0.0903	0.0918	0.0914	0.0882	0.0927	0.0872	0.0903	0	0.100	90.3
三苯基锡	1	0.0859	0.0830	0.0835	0.0859	0.0830	0.0835	0.0841	0	0.100	84.1
	2	0.0903	0.0932	0.0903	0.0843	0.0871	0.0863	0.0886	0	0.100	88.6
	3	0.0836	0.0824	0.0792	0.0861	0.0852	0.0772	0.0823	0	0.100	82.3
	4	0.0899	0.0903	0.0882	0.0894	0.0921	0.0919	0.0903	0	0.100	90.3
	5	0.0864	0.0891	0.0837	0.0846	0.0811	0.0824	0.0845	0	0.100	84.5
	6	0.0862	0.0879	0.0823	0.0888	0.0877	0.0832	0.0860	0	0.100	86.0
三丁基锡	1	0.0813	0.0799	0.0834	0.0813	0.0799	0.0834	0.0815	0	0.100	81.5
	2	0.0833	0.0824	0.0803	0.0762	0.0782	0.0797	0.0800	0	0.100	80.0
	3	0.0796	0.0772	0.0802	0.0763	0.0807	0.0732	0.0779	0	0.100	77.9
	4	0.0778	0.0772	0.0763	0.0793	0.0813	0.0829	0.0791	0	0.100	79.1
	5	0.0808	0.0801	0.0821	0.0811	0.0762	0.0819	0.0804	0	0.100	80.4
	6	0.0833	0.0818	0.0803	0.0842	0.0789	0.0847	0.0822	0	0.100	82.2

注1:  $\bar{x}$  为加标样品测试均值,  $\bar{y}$  为实际样品浓度。

表 A1-16 6 家实验室萃取法加标回收率测试原始数据（地下水）

化合物名称	实验室号	加标后样品测试结果 (µg/L)						平均值 µg/L		加标浓度 µg/L	平均回收率Pi (%)
		1	2	3	4	5	6	$\bar{x}$	$\bar{y}$		
二苯基锡	1	0.0138	0.0139	0.0129	0.0135	0.0137	0.0143	0.0137	0	0.020	68.5
	2	0.0143	0.0183	0.0165	0.0176	0.0169	0.0146	0.0164	0	0.020	82.0
	3	0.0165	0.0172	0.0153	0.0144	0.0162	0.0134	0.0155	0	0.020	77.5
	4	0.0150	0.0155	0.0148	0.0178	0.0144	0.0147	0.0153	0	0.020	76.5
	5	0.0158	0.0168	0.0145	0.0152	0.0164	0.0143	0.0165	0	0.020	82.5
	6	0.0154	0.0173	0.0185	0.0163	0.0183	0.0175	0.0172	0	0.020	86.0

二丁基锡	1	0.0167	0.0181	0.0167	0.0171	0.0171	0.0169	0.0171	0	0.020	85.5
	2	0.0184	0.0196	0.0163	0.0153	0.0158	0.0163	0.0169	0	0.020	84.5
	3	0.0162	0.0176	0.0184	0.0180	0.0192	0.0184	0.0180	0	0.020	90.0
	4	0.0194	0.0169	0.0183	0.0183	0.0150	0.0182	0.0177	0	0.020	88.5
	5	0.0150	0.0169	0.0170	0.0174	0.0178	0.0164	0.0177	0	0.020	88.5
	6	0.0147	0.0155	0.0147	0.0163	0.0176	0.0154	0.0157	0	0.020	78.5
三苯基锡	1	0.0167	0.0172	0.0164	0.0165	0.0170	0.0162	0.0167	0	0.020	83.5
	2	0.0163	0.0143	0.0174	0.0169	0.0142	0.0167	0.0160	0	0.020	80.0
	3	0.0147	0.0169	0.0177	0.0147	0.0167	0.0147	0.0159	0	0.020	79.5
	4	0.0169	0.0159	0.0171	0.0166	0.0173	0.0173	0.0169	0	0.020	84.5
	5	0.0186	0.0163	0.0185	0.0172	0.0182	0.0172	0.0186	0	0.020	93.0
	6	0.0167	0.0166	0.0147	0.0182	0.0146	0.0172	0.0163	0	0.020	81.5
三丁基锡	1	0.0158	0.0156	0.0150	0.0164	0.0160	0.0168	0.0159	0	0.020	79.5
	2	0.0165	0.0159	0.0173	0.0195	0.0154	0.0171	0.0170	0	0.020	85.0
	3	0.0164	0.0188	0.0164	0.0166	0.0184	0.0164	0.0172	0	0.020	86.0
	4	0.0179	0.0169	0.0165	0.0174	0.0181	0.0169	0.0173	0	0.020	86.5
	5	0.0178	0.0170	0.0166	0.0152	0.0161	0.0150	0.0173	0	0.020	86.5
	6	0.0153	0.0191	0.0156	0.0172	0.0165	0.0179	0.0170	0	0.020	85.0

注1:  $\bar{x}$  为加标样品测试均值,  $\bar{y}$  为实际样品浓度。

表 A1-17 6家实验室萃取法加标回收率测试原始数据(海水)

化合物名称	实验室号	加标后样品测试结果 (µg/L)						平均值 µg/L		加标浓度 µg/L	平均回收率Pi (%)
		1	2	3	4	5	6	$\bar{x}$	$\bar{y}$		
二苯基锡	1	0.0154	0.0149	0.0145	0.0164	0.0145	0.0155	0.0152	0	0.020	76.0
	2	0.0150	0.0163	0.0145	0.0146	0.0161	0.0144	0.0151	0	0.020	75.5
	3	0.0157	0.0163	0.0142	0.0133	0.0163	0.0110	0.0150	0	0.020	75.0
	4	0.0163	0.0152	0.0141	0.0152	0.0159	0.0163	0.0163	0	0.020	81.5
	5	0.0133	0.0139	0.0142	0.0153	0.0122	0.0133	0.0147	0	0.020	73.5
	6	0.0169	0.0179	0.0162	0.0172	0.0142	0.0159	0.0164	0	0.020	82.0
二丁基锡	1	0.0144	0.0154	0.0121	0.0154	0.0151	0.0136	0.0143	0	0.020	71.5
	2	0.0182	0.0206	0.0192	0.0179	0.0167	0.0173	0.0183	0	0.020	91.5
	3	0.0182	0.0176	0.0193	0.0183	0.0213	0.0169	0.0186	0	0.020	93.0
	4	0.0226	0.0205	0.0179	0.0190	0.0200	0.0210	0.0218	0	0.020	109
	5	0.0148	0.0153	0.0164	0.0183	0.0138	0.0142	0.0172	0	0.020	86.0
	6	0.0172	0.0173	0.0182	0.0162	0.0202	0.0199	0.0181	0	0.020	90.5
三苯基锡	1	0.0159	0.0151	0.0156	0.0152	0.0154	0.0148	0.0153	0	0.020	76.5
	2	0.0153	0.0163	0.0142	0.0181	0.0172	0.0181	0.0165	0	0.020	82.5
	3	0.0170	0.0185	0.0163	0.0184	0.0194	0.0162	0.0176	0	0.020	88.0



	4	0.0164	0.0190	0.0178	0.0170	0.0190	0.0180	0.0189	0	0.020	94.5
	5	0.0173	0.0182	0.0174	0.0169	0.0150	0.0143	0.0181	0	0.020	90.5
	6	0.0186	0.0172	0.0183	0.0202	0.0222	0.0197	0.0194	0	0.020	97.0
三丁基锡	1	0.0136	0.0133	0.0133	0.0146	0.0138	0.0143	0.0138	0	0.020	69.0
	2	0.0152	0.0167	0.0157	0.0173	0.0162	0.0146	0.0159	0	0.020	79.5
	3	0.0152	0.0154	0.0167	0.0156	0.0132	0.0144	0.0151	0	0.020	75.5
	4	0.0155	0.0157	0.0167	0.0180	0.0160	0.0170	0.0174	0	0.020	87.0
	5	0.0167	0.0158	0.0149	0.0171	0.0150	0.0144	0.0167	0	0.020	83.5
	6	0.0173	0.0186	0.0173	0.0189	0.0162	0.0183	0.0178	0	0.020	89.0

注1:  $\bar{x}$  为加标样品测试均值,  $\bar{y}$  为实际样品浓度。

6家实验室直接进样法准确度测试原始数据见表A1-16~表A1-17。

表 A1-18 6 家实验室直接进样法加标回收率测试原始数据 (生活污水)

化合物名称	实验室号	加标后样品测试结果 (μg/L)						平均值 μg/L		加标浓度 μg/L	平均回收率Pi (%)
		1	2	3	4	5	6	$\bar{x}$	$\bar{y}$		
二苯基锡	1	78.5	81.5	82.0	79.5	78.0	84.0	80.6	0	100	80.6
	2	95.6	89.5	93.1	88.5	86.7	89.6	90.5	0	100	90.5
	3	81.2	82.6	76.8	75.2	86.8	79.7	80.4	0	100	80.4
	4	104	106	107	108	105	108	106	0	100	106
	5	105	104	102	101	99.2	98.9	102	0	100	102
	6	89.5	92.4	93.9	94.8	96.8	98.6	94.3	0	100	94.3
二丁基锡	1	89.5	90.5	90.0	88.5	88.5	88.5	89.3	0	100	89.3
	2	85.6	86.9	87.9	85.1	84.2	89.2	86.5	0	100	86.5
	3	89.6	87.6	89.6	89.1	91.2	88.2	89.2	0	100	89.2
	4	100	102	104	104	101	104	103	0	100	103
	5	101	104	102	101	97.6	101	101	0	100	101
	6	87.3	87.6	89.5	87.5	85.3	87.6	87.5	0	100	87.5
三苯基锡	1	92.0	91.0	91.0	93.0	92.0	91.5	91.8	0	100	91.8
	2	92.1	93.2	91.5	94.2	91.2	89.6	92.0	0	100	92.0
	3	87.6	89.6	89.2	92.3	94.5	92.4	90.9	0	100	90.9
	4	87.5	82.3	90.1	85.6	82.5	89.5	86.4	0	100	86.4
	5	106	106	108	102	106	107	106	0	100	106
	6	95.2	96.2	94.2	96.3	92.1	95.2	94.9	0	100	94.9
三丁基锡	1	86.5	86.0	87.0	83.5	85.0	86.5	85.8	0	100	85.8
	2	86.9	89.2	85.3	89.3	84.6	90.1	87.6	0	100	87.6
	3	89.3	85.3	91.2	87.5	86.3	86.5	87.7	0	100	87.7
	4	78.4	87.4	76.2	83.9	78.5	85.0	81.5	0	100	81.5
	5	89.7	86.2	91.0	89.0	92.0	90.0	89.7	0	100	89.7

	6	84.6	86.2	86.7	86.1	83.5	87.6	85.8	0	100	85.8
注1: $\bar{x}$ 为加标样品测试均值, $\bar{y}$ 为实际样品浓度。											

表 A1-19 6家实验室直接进样法加标回收率测试原始数据 (工业废水)

化合物名称	实验室号	加标后样品测试结果 (μg/L)						平均值 μg/L		加标浓度 μg/L	平均回收率Pi (%)
		1	2	3	4	5	6	$\bar{x}$	$\bar{y}$		
二苯基锡	1	167	173	174	169	166	175	171	0	200	85.5
	2	162	159	163	164	157	163	161	0	200	80.5
	3	156	162	158	167	166	161	162	0	200	81.0
	4	207	210	199	198	197	208	203	0	200	102
	5	173	172	174	183	173	189	177	0	200	88.5
	6	156	158	165	163	162	168	162	0	200	81.0
二丁基锡	1	189	191	190	187	187	187	189	0	200	94.5
	2	178	176	182	183	184	179	180	0	200	90.0
	3	181	186	185	183	179	183	183	0	200	91.5
	4	192	192	182	181	182	191	187	0	200	93.5
	5	199	197	207	205	195	199	200	0	200	100
	6	198	189	191	189	193	193	192	0	200	96.0
三苯基锡	1	174	172	172	166	174	173	172	0	200	86.0
	2	184	179	183	179	169	175	178	0	200	89.0
	3	168	171	169	175	176	172	172	0	200	86.0
	4	174	176	170	165	165	172	170	0	200	85.0
	5	177	202	197	188	189	193	191	0	200	95.5
	6	181	182	179	173	169	187	179	0	200	89.5
三丁基锡	1	183	182	184	177	180	183	182	0	200	91.0
	2	179	186	187	182	179	182	183	0	200	91.5
	3	185	191	186	179	181	178	183	0	200	91.5
	4	175	192	184	182	180	189	184	0	200	92.0
	5	166	181	179	171	189	182	178	0	200	89.0
	6	179	186	191	182	177	193	185	0	200	92.5
注1: $\bar{x}$ 为加标样品测试均值, $\bar{y}$ 为实际样品浓度。											

## A.2 方法验证数据汇总

### A.2.1 方法检出限、测定下限汇总

表 A2-1 萃取法方法检出限、测定下限汇总表 单位: μg/L

实验室号	化合物名称							
	二苯基锡		二丁基锡		三苯基锡		三丁基锡	
	检出限	测定下限	检出限	测定下限	检出限	测定下限	检出限	测定下限
1	0.0002	0.0008	0.0003	0.0012	0.0003	0.0012	0.0002	0.0008

2	0.003	0.012	0.004	0.016	0.003	0.012	0.003	0.012
3	0.003	0.012	0.005	0.020	0.003	0.012	0.003	0.012
4	0.003	0.012	0.004	0.016	0.003	0.012	0.003	0.012
5	0.002	0.008	0.005	0.020	0.003	0.012	0.003	0.012
6	0.003	0.012	0.004	0.016	0.003	0.012	0.003	0.012

表 A2-2 直接进样法方法检出限、测定下限汇总表 单位:  $\mu\text{g/L}$

实验室号	化合物名称							
	二苯基锡		二丁基锡		三苯基锡		三丁基锡	
	检出限	测定下限	检出限	测定下限	检出限	测定下限	检出限	测定下限
1	0.2	0.8	0.2	0.8	0.2	0.8	0.2	0.8
2	3	12	4	16	3	12	3	12
3	3	12	5	20	3	12	3	12
4	2	8	3	12	2	8	2	8
5	3	12	3	12	2	8	2	8
6	3	12	5	20	2	8	2	8

### A.2.2 方法精密度数据汇总

表 A2-3 萃取法精密度测试数据汇总表 (二苯基锡)

实验 室号	地表水 ( $\mu\text{g/L}$ )			地下水 ( $\mu\text{g/L}$ )			海水 ( $\mu\text{g/L}$ )		
	$\bar{x}_i$	$S_i$	RSD <sub>i</sub> (%)	$\bar{x}_i$	$S_i$	RSD <sub>i</sub> (%)	$\bar{x}_i$	$S_i$	RSD <sub>i</sub> (%)
1	0.0767	0.002	2.4	0.0137	0.0005	3.4	0.0152	0.001	4.8
2	0.0795	0.004	4.4	0.0164	0.002	9.9	0.0151	0.001	5.6
3	0.0806	0.004	4.5	0.0155	0.001	9.3	0.0150	0.001	8.5
4	0.0746	0.004	5.1	0.0153	0.001	8.2	0.0163	0.001	5.1
5	0.0781	0.003	4.0	0.0165	0.001	6.3	0.0147	0.001	7.1
6	0.0752	0.003	3.6	0.0172	0.001	6.8	0.0164	0.001	7.7
$\bar{x}$	0.0774			0.0158			0.0154		
$S/\bar{x}$	0.002			0.001			0.0007		
RSD/ (%)	3.1			7.8			4.6		
重复 性限 r	0.010			0.003			0.003		
再现 性限 R	0.011			0.005			0.003		

表 A2-4 萃取法精密度测试数据汇总表 (二丁基锡)

实验 室号	地表水 ( $\mu\text{g/L}$ )			地下水 ( $\mu\text{g/L}$ )			海水 ( $\mu\text{g/L}$ )		
	$\bar{x}_i$	$S_i$	RSD <sub>i</sub> (%)	$\bar{x}_i$	$S_i$	RSD <sub>i</sub> (%)	$\bar{x}_i$	$S_i$	RSD <sub>i</sub> (%)
1	0.0831	0.003	3.5	0.0171	0.0005	2.9	0.0143	0.001	9.0
2	0.0848	0.003	3.6	0.0169	0.002	9.9	0.0183	0.001	7.8
3	0.0866	0.004	4.9	0.0180	0.001	5.6	0.0186	0.002	8.2
4	0.0849	0.003	3.6	0.0177	0.002	8.6	0.0218	0.002	7.5
5	0.0871	0.003	3.8	0.0177	0.001	5.4	0.0172	0.002	9.8
6	0.0903	0.002	2.4	0.0157	0.001	7.0	0.0181	0.002	8.7

$\bar{x}$	0.0861	0.0172	0.0180
$S'$	0.002	0.0008	0.002
RSD/ (%)	2.9	4.9	13.3
重复 性限 $r$	0.009	0.004	0.005
再现 性限 $R$	0.010	0.004	0.008

表 A2-5 萃取法精密度测试数据汇总表（三苯基锡）

实验 室号	地表水 ( $\mu\text{g/L}$ )			地下水 ( $\mu\text{g/L}$ )			海水 ( $\mu\text{g/L}$ )		
	$\bar{x}_i$	$S_i$	RSD <sub>i</sub> (%)	$\bar{x}_i$	$S_i$	RSD <sub>i</sub> (%)	$\bar{x}_i$	$S_i$	RSD <sub>i</sub> (%)
1	0.0841	0.001	1.6	0.0167	0.0004	2.4	0.0153	0.0004	2.5
2	0.0886	0.003	3.7	0.0160	0.001	8.5	0.0165	0.002	9.4
3	0.0823	0.003	4.2	0.0159	0.001	8.6	0.0176	0.001	7.5
4	0.0903	0.001	1.7	0.0169	0.001	3.1	0.0189	0.001	5.5
5	0.0845	0.003	3.4	0.0186	0.001	4.9	0.0181	0.002	8.5
6	0.0860	0.003	3.1	0.0163	0.001	8.8	0.0194	0.002	9.0
$\bar{x}$	0.0860			0.0167			0.0176		
$S'$	0.003			0.001			0.002		
RSD/ (%)	3.5			5.9			8.7		
重复 性限 $r$	0.007			0.003			0.004		
再现 性限 $R$	0.011			0.004			0.006		

表 A2-6 萃取法精密度测试数据汇总表（三丁基锡）

实验 室号	地表水 ( $\mu\text{g/L}$ )			地下水 ( $\mu\text{g/L}$ )			海水 ( $\mu\text{g/L}$ )		
	$\bar{x}_i$	$S_i$	RSD <sub>i</sub> (%)	$\bar{x}_i$	$S_i$	RSD <sub>i</sub> (%)	$\bar{x}_i$	$S_i$	RSD <sub>i</sub> (%)
1	0.0815	0.002	1.9	0.0159	0.0006	3.9	0.0138	0.001	3.9
2	0.0800	0.003	3.3	0.0170	0.001	8.5	0.0159	0.001	6.2
3	0.0779	0.003	3.7	0.0172	0.001	6.4	0.0151	0.001	7.9
4	0.0791	0.003	3.2	0.0173	0.001	3.6	0.0174	0.001	5.3
5	0.0804	0.002	2.7	0.0173	0.001	6.1	0.0167	0.001	6.4
6	0.0822	0.002	2.8	0.0170	0.001	8.6	0.0178	0.001	5.7
$\bar{x}$	0.0802			0.0170			0.0161		
$S'$	0.002			0.0005			0.002		
RSD/ (%)	2.0			3.1			9.3		
重复 性限 $r$	0.007			0.003			0.003		
再现 性限 $R$	0.008			0.003			0.005		

表 A2-7 直接进样法精密度测试数据汇总表（二苯基锡）

实验 室号	生活污水 (µg/L)			工业废水 (µg/L)		
	$\bar{x}_i$	$S_i$	RSD <sub>i</sub> (%)	$\bar{x}_i$	$S_i$	RSD <sub>i</sub> (%)
1	80.6	2.3	2.9	171	3.8	2.2
2	90.5	3.0	3.3	161	2.5	1.5
3	80.4	3.8	4.7	162	3.9	2.4
4	106	1.7	1.6	203	6.0	2.9
5	102	2.5	2.4	177	6.9	3.9
6	94.3	2.9	3.1	162	4.0	2.5
$\bar{x}$	92.3			173		
$S'$	10.7			16.2		
RSD' (%)	11.5			9.4		
重复性限 r	7.8			13.3		
再现性限 R	36.7			46.8		

表 A2-8 直接进样法精密度测试数据汇总表（二丁基锡）

实验 室号	生活污水 (µg/L)			工业废水 (µg/L)		
	$\bar{x}_i$	$S_i$	RSD <sub>i</sub> (%)	$\bar{x}_i$	$S_i$	RSD <sub>i</sub> (%)
1	89.3	0.9	1.0	189	1.8	0.9
2	86.5	1.7	2.0	180	2.9	1.6
3	89.2	1.1	1.3	183	2.3	1.3
4	103	1.9	1.8	187	5.3	2.8
5	101	2.1	2.1	200	4.7	2.3
6	89.3	0.9	1.0	192	3.1	1.6
$\bar{x}$	93.1			189		
$S'$	7.0			7.1		
RSD' (%)	7.6			3.7		
重复性限 r	4.2			10.0		
再现性限 R	20.1			20.8		

表 A2-9 直接进样法精密度测试数据汇总表（三苯基锡）

实验 室号	生活污水 (µg/L)			工业废水 (µg/L)		
	$\bar{x}_i$	$S_i$	RSD <sub>i</sub> (%)	$\bar{x}_i$	$S_i$	RSD <sub>i</sub> (%)
1	91.8	0.8	0.8	172	3.0	1.7
2	92.0	1.5	1.6	178	5.0	2.8
3	90.9	2.3	2.6	172	2.9	1.7
4	86.4	3.4	3.9	170	4.5	2.7
5	106	2.0	1.9	191	8.4	4.4
6	91.8	0.8	0.8	179	5.9	3.3
$\bar{x}$	93			177		
$S'$	6.6			7.7		
RSD' (%)	7.1			4.4		
重复性限 r	5.6			14.8		
再现性限 R	19.3			25.6		

表 A2-10 直接进样法精密度测试数据汇总表（三丁基锡）

实验 室号	生活污水 (µg/L)			工业废水 (µg/L)		
	$\bar{x}_i$	$S_i$	RSD <sub>i</sub> (%)	$\bar{x}_i$	$S_i$	RSD <sub>i</sub> (%)
1	85.8	1.3	1.5	182	2.6	1.4
2	87.6	2.1	2.4	183	3.1	1.7
3	87.7	2.0	2.3	183	4.5	2.5
4	81.5	4.5	5.5	184	6.1	3.3
5	89.7	2.0	2.2	178	8.2	4.6
6	85.8	1.4	1.6	185	5.9	3.2
$\bar{x}$	86.4			182		
$S'$	2.8			2.4		
RSD'/(%)	3.2			1.3		
重复性限 r	6.9			15.2		
再现性限 R	10.0			15.4		

A.2.3 方法准确度数据汇总

表 A2-11 萃取法加标回收率测试数据汇总表

实验 室号	地表水				地下水				海水			
	二苯 基锡	二丁 基锡	三苯 基锡	三丁 基锡	二苯 基锡	二丁 基锡	三苯 基锡	三丁 基锡	二苯 基锡	二丁 基锡	三苯 基锡	三丁 基锡
	P <sub>i</sub> (%)	P <sub>i</sub> (%)	P <sub>i</sub> (%)	P <sub>i</sub> (%)	P <sub>i</sub> (%)	P <sub>i</sub> (%)	P <sub>i</sub> (%)	P <sub>i</sub> (%)	P <sub>i</sub> (%)	P <sub>i</sub> (%)	P <sub>i</sub> (%)	P <sub>i</sub> (%)
1	76.7	83.1	84.1	81.5	68.5	85.5	83.5	79.5	76.0	71.5	76.5	69.0
2	79.5	84.8	88.6	80.0	82.0	84.5	80.0	85.0	75.5	91.5	82.5	79.5
3	80.6	86.6	82.3	77.9	77.5	90.0	79.5	86.0	75.0	93.0	88.0	75.5
4	74.6	84.9	90.3	79.1	76.5	88.5	84.5	86.5	81.5	109	94.5	87.0
5	78.1	87.1	84.5	80.4	82.5	88.5	93.0	86.5	73.5	86.0	90.5	83.5
6	75.2	90.3	86.0	82.2	86.0	78.5	81.5	85.0	82.0	90.5	97.0	89.0
$\bar{P}$	77.5	86.1	86.0	80.2	78.8	85.9	83.7	84.8	77.3	90.3	88.2	80.6
$S_{\bar{P}}$	2.4	2.5	3.0	1.6	6.2	4.2	5.0	2.7	3.6	12.1	7.6	7.5

表 A2-12 直接进样法加标回收率测试数据汇总表

实验 室号	生活污水				工业废水			
	二苯基锡	二丁基锡	三苯基锡	三丁基锡	二苯基锡	二丁基锡	三苯基锡	三丁基锡
	P <sub>i</sub> (%)	P <sub>i</sub> (%)	P <sub>i</sub> (%)	P <sub>i</sub> (%)	P <sub>i</sub> (%)	P <sub>i</sub> (%)	P <sub>i</sub> (%)	P <sub>i</sub> (%)
1	80.6	89.3	91.8	85.8	85.5	94.5	86.0	91.0

2	90.5	86.5	92.0	87.6	80.5	90.0	89.0	91.5
3	80.4	89.2	90.9	87.7	81.0	91.5	86.0	91.5
4	106	103	86.4	81.5	102	93.5	85.0	92.0
5	102	101	106	89.7	88.5	100	95.5	89.0
6	94.3	87.5	94.9	85.8	81.0	96.0	89.5	92.5
$\bar{P}$	92.3	92.8	93.7	86.4	86.4	94.3	88.5	91.3
$S_{\bar{P}}$	10.7	7.3	6.6	2.8	8.3	3.5	3.9	1.2

### A.3 方法验证结论

共 6 家实验室参加了方法验证工作，方法各项特性指标均达到预期要求，按照《测量方法与结果的准确度（正确度与精密度）第 2 部分：确定标准测量方法重复性与再现性的基本方法》（GB/T6379.2-2004）进行了离群数据检验，验证数据无取舍。

#### A.3.1 方法检出限和测定下限

6家实验室对方法的检出限和测定下限进行了验证。

以四倍检出限作为测定下限。

##### A.3.1.1 萃取法

当取样体积为 1000 ml，浓缩体积为 1 ml，进样量为 20.0 $\mu$ l 采用 6 家实验室中最高的检出限作为方法检出限，各目标化合物萃取法的方法检出限和测定下限见表 A3-1。

表 A3-2 萃取法检出限和测定下限

序号	化合物名称	检出限 ( $\mu$ g/L)	测定下限 ( $\mu$ g/L)
1	二苯基锡	0.003	0.012
2	二丁基锡	0.005	0.020
3	三苯基锡	0.003	0.012
4	三丁基锡	0.003	0.012

##### A.3.1.2 直接进样法

采用 6 家实验室中最高的检出限作为方法检出限，各目标化合物直接进样法的方法检出限和测定下限见表 A3-3。

表 A3-4 直接进样法检出限和测定下限

序号	化合物名称	检出限 ( $\mu$ g/L)	测定下限 ( $\mu$ g/L)
1	二苯基锡	3	12
2	二丁基锡	5	20
3	三苯基锡	3	12
4	三丁基锡	3	12

#### A.3.2 精密度

#### A.3.2.1 萃取法

6家实验室采用萃取法对有机锡含量为0.100  $\mu\text{g/L}$ 的地表水、0.020  $\mu\text{g/L}$ 的地下水和0.020  $\mu\text{g/L}$ 的海水进行测定；按全程序每个样品平行测定6次。

二苯基锡实验室内相对标准偏差分别为2.4%~5.1%、3.4%~9.9%和4.8%~8.5%，实验室间相对标准偏差分别为3.1%、7.8%和4.6%，重复性限分别为0.010  $\mu\text{g/L}$ 、0.003  $\mu\text{g/L}$ 和0.003  $\mu\text{g/L}$ ，再现性限分别为0.011  $\mu\text{g/L}$ 、0.005  $\mu\text{g/L}$ 和0.003  $\mu\text{g/L}$ 。

二丁基锡实验室内相对标准偏差分别为2.4%~4.9%、2.9%~9.9%和7.5%~9.8%，实验室间相对标准偏差分别为2.9%、4.9%和13%，重复性限分别为0.009  $\mu\text{g/L}$ 、0.004  $\mu\text{g/L}$ 和0.005  $\mu\text{g/L}$ ，再现性限分别为0.010  $\mu\text{g/L}$ 、0.004  $\mu\text{g/L}$ 和0.008  $\mu\text{g/L}$ 。

三苯基锡实验室内相对标准偏差分别为1.6%~3.7%、2.4%~8.8%和2.5%~9.4%，实验室间相对标准偏差分别为3.5%、5.9%和8.7%，重复性限分别为0.007  $\mu\text{g/L}$ 、0.003  $\mu\text{g/L}$ 和0.004  $\mu\text{g/L}$ ，再现性限分别为0.011  $\mu\text{g/L}$ 、0.004  $\mu\text{g/L}$ 和0.006  $\mu\text{g/L}$ 。

三丁基锡实验室内相对标准偏差分别为1.9%~3.7%、3.6%~8.6%和3.9%~7.9%，实验室间相对标准偏差分别为2.0%、3.1%和9.3%，重复性限分别为0.007  $\mu\text{g/L}$ 、0.003  $\mu\text{g/L}$ 和0.003  $\mu\text{g/L}$ ，再现性限分别为0.008  $\mu\text{g/L}$ 、0.003  $\mu\text{g/L}$ 和0.005  $\mu\text{g/L}$ 。

#### A.3.2.2 直接进样法

6家实验室采用直接进样法对有机锡含量为100  $\mu\text{g/L}$ 的生活污水和200  $\mu\text{g/L}$ 工业废水样品进行测定，按全程序每个样品平行测定6次。

二苯基锡实验室内相对标准偏差分别为1.6%~4.7%和1.5%~3.9%，实验室间相对标准偏差分别为12%和9.4%，重复性限分别为8  $\mu\text{g/L}$ 和13  $\mu\text{g/L}$ ，再现性限分别为37  $\mu\text{g/L}$ 和47  $\mu\text{g/L}$ 。

二丁基锡实验室内相对标准偏差分别为1.0%~2.1%和0.9%~2.8%，实验室间相对标准偏差分别为7.6%和3.7%，重复性限分别为4  $\mu\text{g/L}$ 和10  $\mu\text{g/L}$ ，再现性限分别为20  $\mu\text{g/L}$ 和21  $\mu\text{g/L}$ 。

三苯基锡实验室内相对标准偏差分别为0.8%~3.9%和1.7%~4.4%，实验室间相对标准偏差分别为7.1%和4.4%，重复性限分别为6  $\mu\text{g/L}$ 和15  $\mu\text{g/L}$ ，再现性限分别为19  $\mu\text{g/L}$ 和26  $\mu\text{g/L}$ 。

三丁基锡实验室内相对标准偏差分别为1.5%~5.5%和1.4%~4.6%，实验室间相对标准偏差分别为3.2%和1.3%，重复性限分别为7  $\mu\text{g/L}$ 和15  $\mu\text{g/L}$ ，再现性限分别为10  $\mu\text{g/L}$ 和15  $\mu\text{g/L}$ 。

6家实验室方法验证结果的精密度的统计分析结果见表A3-3和表A3-4。

萃取法的重复性、再现性等精密度指标见表A3-3。



表 A3-5 萃取法精密度

序号	化合物名称	CAS 号	样品种类	浓度 (µg/L)	实验室内相对标准偏差范围 (%)	实验室间相对标准偏差范围 (%)	重复性限 r (µg/L)	再现性限 R (µg/L)
1	二苯基锡	1135-99-5	地表水	0.100	2.4 ~ 5.1	3.1	0.010	0.011
			地下水	0.020	3.4 ~ 9.9	7.8	0.003	0.005
			海水	0.020	4.8 ~ 8.5	4.6	0.003	0.003
2	二丁基锡	683-18-1	地表水	0.100	2.4 ~ 4.9	2.9	0.009	0.010
			地下水	0.020	2.9 ~ 9.9	4.9	0.004	0.004
			海水	0.020	7.5 ~ 9.8	13	0.005	0.008
3	三苯基锡	639-58-7	地表水	0.100	1.6 ~ 3.7	3.5	0.007	0.011
			地下水	0.020	2.4 ~ 8.8	5.9	0.003	0.004
			海水	0.020	2.5 ~ 9.4	8.7	0.004	0.006
4	三丁基锡	1461-22-9	地表水	0.100	1.9 ~ 3.7	2.0	0.007	0.008
			地下水	0.020	3.6 ~ 8.6	3.1	0.003	0.003
			海水	0.020	3.9 ~ 7.9	9.3	0.003	0.005

直接进样法的重复性、再现性等精密度指标见表A3-4。

表 A3-6 直接进样法精密度

序号	化合物名称	CAS 号	样品种类	浓度 (µg/L)	实验室内相对标准偏差范围 (%)	实验室间相对标准偏差范围 (%)	重复性限 (µg/L)	再现性限 (µg/L)
1	二苯基锡	1135-99-5	生活污水	100	1.6 ~ 4.7	12	8	37
			工业废水	200	1.5 ~ 3.9	9.4	13	47
2	二丁基锡	683-18-1	生活污水	100	1.0 ~ 2.1	7.6	4	20
			工业废水	200	0.9 ~ 2.8	3.7	10	21
3	三苯基锡	639-58-7	生活污水	100	0.8 ~ 3.9	7.1	6	19
			工业废水	200	1.7 ~ 4.4	4.4	15	26
4	三丁基锡	1461-22-9	生活污水	100	1.5 ~ 5.5	3.2	7	10
			工业废水	200	1.4 ~ 4.6	1.3	15	15

### A.3.3 准确度

#### A.3.3.1 萃取法

6家实验室采用萃取法对有机锡加标浓度为0.100 µg/L的地表水、0.020 µg/L的地下水和0.020 µg/L的海水进行测定，按全程序每个加标样品平行测定6次。

二苯基锡加标回收率分别为74.6%~80.6%、68.5%~86.0%和73.5%~81.5%，加标回收率最终值分别为77.5%±4.8%、78.8±12.4%和77.3%±7.2%。

二丁基锡加标回收率分别为83.1%~90.3%、78.5%~90.0%和71.5%~109%，加标回收率最终值分别为86.1%±5.0%、85.9±8.4%和90.3%±24.2%。

三苯基锡加标回收率分别为82.3%~90.3%、79.5%~93.0%和76.5%~97.0%，加标回收率最终值分别为86.0%±3.2%、83.7±10.0%和88.2%±15.4%。

三丁基锡加标回收率分别为77.9%~82.2%、79.5%~86.5%和69.0%~87.0%，加标回收率最终值分别为80.2%±3.2%、84.8±5.4%和80.6%±15.0%。

### A.3.3.1 直接进样法

6家实验室采用直接进样法对有机锡加标浓度为100 µg/L的生活污水和浓度为200 µg/L工业废水样品进行测定，按全程序每个加标样品平行测定6次。

二苯基锡加标回收率分别为80.4%~106%和80.5%~102%，加标回收率最终值分别为92.3%±21.4%和86.4%±16.6%。

二丁基锡加标回收率分别为86.5%~103%和90.0%~100%，加标回收率最终值分别为92.8%±14.6%和94.3%±7.0%。

三苯基锡加标回收率分别为86.4%~106%和85.0%~95.5%，加标回收率最终值分别为93.7%±13.2%和88.5%±7.8%。

三丁基锡加标回收率分别为81.5%~89.7%和89.0%~92.5%，加标回收率最终值分别为86.4%±5.6%和91.3%±2.4%。

6家实验室方法验证结果的准确度的统计分析结果见表A3-7和表A3-6。

萃取法的准确度指标见表A3-8。

表 A3-9 萃取法准确度

序号	化合物名称	CAS 号	样品类型	实际样品浓度 (µg/L)	加标后样品浓度 (µg/L)	$\bar{P}(\%)$	$S_{\bar{P}}$	$\bar{P} \pm 2S_{\bar{P}}(\%)$
1	二苯基锡	1135-99-5	地表水	0.000	0.100	77.5	2.4	77.5 ± 4.8
			地下水	0.000	0.020	78.8	6.2	78.8 ± 12.4
			海水	0.000	0.020	77.3	3.6	77.3 ± 7.2
2	二丁基锡	683-18-1	地表水	0.000	0.100	86.1	2.5	86.1 ± 5.0
			地下水	0.000	0.020	85.9	4.2	85.9 ± 8.4
			海水	0.000	0.020	90.3	12	90.3 ± 24.2
3	三苯基锡	639-58-7	地表水	0.000	0.100	86.0	3.0	86.0 ± 6.0
			地下水	0.000	0.020	83.7	5.0	83.7 ± 10.0
			海水	0.000	0.020	88.2	7.6	88.2 ± 15.2
4	三丁基锡	1461-22-9	地表水	0.000	0.100	80.2	1.6	80.2 ± 3.2
			地下水	0.000	0.020	84.8	2.7	84.8 ± 5.4
			海水	0.000	0.020	80.6	7.5	80.6 ± 15.0

直接进样法的准确度指标见表A3-6。

表 A3-10 直接进样法准确度

序号	化合物名称	CAS 号	样品类型	实际样品浓度 (µg/L)	加标后样品浓度 (µg/L)	$\bar{P}(\%)$	$S_{\bar{P}}$	$\bar{P} \pm 2S_{\bar{P}}(\%)$
1	二苯基锡	1135-99-5	生活污水	0	100	92.3	11	92.3±21.4
			工业废水	0	200	86.4	8.3	86.4 ±16.6
2	二丁	683-18-1	生活污水	0	100	92.8	7.3	92.8 ±14.6

	基锡		工业废水	0	200	94.3	3.5	94.3 ±7.0
3	三苯基锡	639-58-7	生活污水	0	100	93.7	6.6	93.7 ±13.2
			工业废水	0	200	88.5	3.9	88.5 ±7.8
4	三苯基锡	1461-22-9	生活污水	0	100	86.4	2.8	86.4 ±5.6
			工业废水	0	200	91.3	1.2	91.3 ±2.4

注：CAS 号对应的物质均为氯化有机锡。