

吉林省地方标准

《水质 糠醛的测定 苯胺分光光度法》

编制说明

一、工作简况

（一）任务来源

本任务来源于吉林省市场监督管理局发布的《关于下达 2022 年度第四批吉林省地方标准制修订项目计划的通知》（吉市监标准字〔2022〕102 号），计划编号为 DBXM 131-2022，项目名称为《水质 糠醛的测定 苯胺分光光度法》。

（二）起草单位

吉林省长春生态环境监测中心。

二、制订标准的必要性、目的和意义

（一）必要性

根据《糠醛工业污染物控制要求》（DB22/T 426-2016），2019 年 1 月 1 日起，糠醛生产企业工艺废水应 100%回收利用，正常生产过程中循环冷却水禁止排放，但在实际工作中，因糠醛企业多数管理水平不高，糠醛废水直接进入下水道、排洪沟等限制性空间，少量糠醛废水会渗入到土壤中，进而污染地下水和地表水。目前，国内只有糠醛含量和空气中糠醛的检测方法，尚没有水体中糠醛的检测方法。为及时掌握水体中糠醛污染水平、评估其潜在环境风险，制定操作简单、方便、快速的检测方法。

（二）目的

加强对地下水、地表水和工业废水的检测，及时提醒管理部门和企业发现糠醛污染问题，并及时采取有效措施减缓或消除污染影响。

（三）意义

本标准的制定将为水体中糠醛测定提供技术方法，有助于相关管理部门和企业及时发现糠醛污染问题，并及时采取有效措施减缓或消除污染影响，保障地表水和地下水水质安全，为我省生态强省建设提供技术支撑。

三、主要起草过程

（一）预研阶段

本标准编制小组对国家标准、行业标准、地方标准以及国外标准进行的检索可知，高效液相色谱法、气相色谱法只适用于空气中、公共场所和食品中糠醛的测定。目前我国尚未制

订水和废水中糠醛测定的标准分析方法。标准编制组收集了大量的资料，咨询了相关专家，开展前期基础实验并获得了大量的数据，整理分析后拟定了标准框架及内容提纲，编写了《水质 糠醛的测定 苯胺分光光度法》（草案）。

（二）立项阶段

2022年1月，依照吉林省市场监督管理厅《关于印发2022年吉林省地方标准立项指南的通知》的有关要求，吉林省长春生态环境监测中心向省生态环境厅申请了题目为《水质 糠醛的测定 苯胺分光光度法》的地方标准，经过专家审核，提出修改意见，形成标准草案、编制说明提交至吉林省生态环境厅。依照吉林省市场监督管理厅的有关要求，由吉林省生态环境厅推荐到吉林省市场监督管理厅正式提出立项申请。2022年8月30日，吉林省市场监督管理厅发布了《关于2022年度第四批吉林省地方标准制修订项目计划的通知》（吉市监标准字〔2022〕102号），批准立项。

（三）起草阶段

标准任务下达后，成立了由化验分析人员和相关人员组成的标准编制小组（见表1），查阅相关国内外标准、行业标准及相关地方标准，结合《标准化工作导则 第1部分：标准化文件的结构和起草规则》（GB/T 1.1-2020）和《标准编写规则 第4部分：试验方法标准》（GB/T 20001.4-2015）的要求，对标准草案及编制说明进一步的修改和完善，形成了标准征求意见稿。

表1 标准编制小组人员构成表

姓名	性别	专业领域及职称	所在单位及职务	主要任务
李丹	女	化学分析/高级工程师	吉林省长春生态环境监测中心 质控部部长	项目整体方案制订 及实施总负责人
李雪花	女	环境化学/高级工程师	吉林省长春生态环境监测中心 大气自动监测部部长	项目研究方案设计 及实施负责人
苏红时	男	环境工程/高级工程师	吉林省长春生态环境监测中心 主任	项目研究方案设计 及实施负责人
王丹	女	农业生物环境与 能源工程/中级工 程师	吉林省长春生态环境监测中心 化验分析人员	分析实验
李楠	男	化学分析/高级工 程师	吉林省长春生态环境监测中心 财务部部长	项目研究方案总体 审核
赵丹丹	女	环境监测/工程师	长春市双阳区生态环境监测站 化验分析人员	分析实验

表 1 标准编制小组人员构成表

姓名	性别	专业领域及职称	所在单位及职务	主要任务
张朋	男	有机化学/工程师	吉林省长春生态环境监测中心 化学分析部副部长	实验方案制订及实施负责人
国营	女	分析化学/工程师	吉林省长春生态环境监测中心 大气自动监测部副部长	数据研判方案制订及实施负责人
高宁宁	女	分析化学/工程师	吉林省长春生态环境监测中心 仪器分析部化验人员	项目组织协调方案制订及实施负责人
徐景梅	女	化学分析/高级工程师	吉林省长春生态环境监测中心 质量控制部人员	标准验证方案制订及实施负责人
刘清华	女	化学/高级工程师	吉林省长春生态环境监测中心 综合技术部部长	比对实验方案制订及实施负责人
朱晶	女	精细化工/高级工程师	吉林省长春生态环境监测中心 质量控制部人员	标准推广方案制订及实施负责人
王琦	女	食品分析/工程师	吉林省长春生态环境监测中心 化学分析部部长	科研成果转化方案制订及实施负责人
孙柏峰	男	环境工程/工程师	吉林省长春生态环境监测中心 业务管理部部长	科研成果转化方案制订及实施负责人

(四) 征求意见阶段

2023年7月7日,吉林省生态环境厅和标准承担单位将标准文本和编制说明分别向省内相关检测机构和行业主管部门的19家单位征求意见,共收到反馈意见24条,采纳意见21条,未采纳意见3条(见表2)。起草小组对照反馈意见认真修改后形成送审稿。

表 2 未采纳意见及处理说明

序号	标准条文号	意见内容	提出单位	处理意见	未采纳理由
1	1	本文件规定了《水质 糠醛的测定 苯胺分光光度法》的原理、试剂、仪器设备、样品、干扰和消除、试验步骤、结果计算与表示、准确度、质量保证和控制、废物处置、试验报告。修改为:本文件规定了测定《水中糠醛的苯胺分光光度法》。	吉林省延边生态环境监测中心	未采纳	不符合GB/T 1.1标准编写规则。
2	5.5	糠醛标准溶液: 500 mg/L; 建议说明配制方法或直接注明市售有证标准溶液。		未采纳	使用的标准物质都是可以溯源的,在标准物质的作业指导书中可追溯

表 2 未采纳意见及处理说明

序号	标准条文号	意见内容	提出单位	处理意见	未采纳理由
3	12.1	每批样品至少做一个实验室空白，其测定结果应低于方法检出限。修改为：每批样品至少做一个全程序空白，其测定结果应低于方法检出限。	吉林省延边生态环境监测中心	未采纳	本实验室同时做了全程序空白和实验室空白分析，都未检出，因为采样瓶很难受空气中糠醛的污染

(五) 审查阶段

2023 年 12 月 6 日，吉林省市场监督管理厅会同吉林省生态环境厅组织召开了《水质 糠醛的测定 苯胺分光光度法》标准审查会，来自农工省委会、吉林省环境科学研究院、吉林大学、东北师范大学、吉林省标准化研究院、长春市标准化研究院的 7 名专家出席会议，组成标准审查专家组。

标准起草工作组汇报了标准制定情况。审查专家组听取并审阅了标准起草组提交的《水质 糠醛的测定 苯胺分光光度法》送审稿的标准文本、编制说明及征求意见汇总表等文件资料。与会专家对《水质 糠醛的测定 苯胺分光光度法》文本进行了逐章逐条地审查，并提出了修改意见。经充分讨论，审查专家组一致同意通过《水质 糠醛的测定 苯胺分光光度法》的审定。

(六) 报批阶段

标准编制小组对吉林省地方标准《水质 糠醛的测定 苯胺分光光度法》送审稿审查会中专家提出的意见进行汇总，并对标准文本和编制说明进行了进一步修改和完善，形成报批材料，向吉林省市场监督管理厅申请报批。

四、制订标准的原则和依据，与现行法律、法规、标准的关系

(一) 原则

严格按照《2022 年地方标准立项指南》中关于项目立项原则、执行的期限、主要考核指标、项目完成所需材料等要求完成。根据国家标准化委员会关于标准编写的要求，结合项目的需求，科学地研究测定方法的检出限和测定范围，保证本检测方法稳定可靠，具有科学性、普遍适用性，易于推广使用。

(二) 依据

1. 《标准化工作导则 第 1 部分：标准化文件的结构和起草规则》（GB/T 1.1-2020）。
2. 《标准编写规则 第 4 部分：试验方法标准》（GB/T 20001.4-2015）。

3. 吉林省生态环境厅科研项目《水质 糠醛的测定 苯胺分光光度法的研制》（吉环科字：2016-21 号）研究报告。

(三) 与现行法律、法规、强制性标准的关系

本标准符合现行的法律法规要求，无相关强制性标准。

五、主要条款的说明，主要技术指标、参数、试验验证的论述

1 范围

按照《环境监测分析方法标准制修订技术导则》（HJ 168-2020）附录 A. 1. 1 的要求对检出限进行了测试，本实验室和验证实验室按照 9. 3 试样测定的步骤，对浓度为估计方法检出限 3 倍左右的样品进行重复 7 次平行测定，计算 7 次平行测定的标准偏差，按公式（A. 1）计算方法检出限。本方法检出限为 6 家实验室最高值 0. 05 mg/L，测定下限为 4 倍检出限 0. 20 mg/L。本实验室检出限和测定下限测试数据见表 3，6 家实验室检出限和测定下限汇结果见表 4。

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

式中：MDL——方法检出限；

n——样品的平行测定次数；

t——自由度为 3. 143，置信度为 99%时的分布（单侧）；

S——n 次平行测定的标准偏差。

表 3 标准编制小组方法检出限、测定下限测试数据

平行样	试 样	
测定结果 (mg/L)	1	0. 087
	2	0. 069
	3	0. 063
	4	0. 087
	5	0. 066
	6	0. 063
	7	0. 075
平均值 \bar{x} (mg/L)	0. 073	
标准偏差 S (mg/L)	0. 0105	
t 值	3. 143	
检出限 (mg/L)	0. 033	
测定下限 (mg/L)	0. 13	

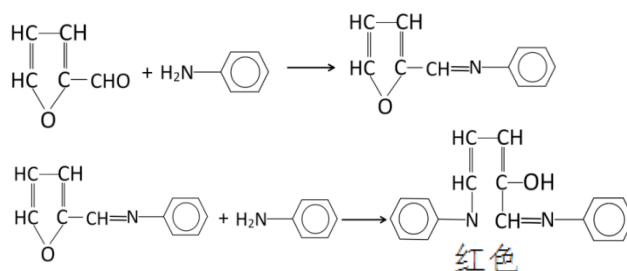
表 4 6 家实验室检出限和测定下限汇总表

实验室编号及名称	检出限 (mg/L)	测定下限 (mg/L)
1#	0.033	0.13
2#	0.05	0.20
3#	0.05	0.20
4#	0.05	0.20
5#	0.04	0.16
6#	0.04	0.16
平均值 \bar{x} (mg/L)	0.044	0.18
范 围	0.033~0.05	0.13~0.20

4 原理

在冰乙酸的催化作用下，样品中的糠醛与苯胺作用生成红色化合物，在 523 nm 处测定其吸光度，反应方程式如下，生成的红色物质在 3 h 内吸光度基本不变。

反应式：



4 波长的选择

本方法是在冰乙酸的催化作用下，1 mg/L 的糠醛溶液与 5mL 苯胺溶液（5.4）作用生成红色化合物，并对此化合物进行全波长扫描，在 523nm 处出现最大吸收峰，故确定最佳反应波长为 523 nm。全波长扫描见图 1。

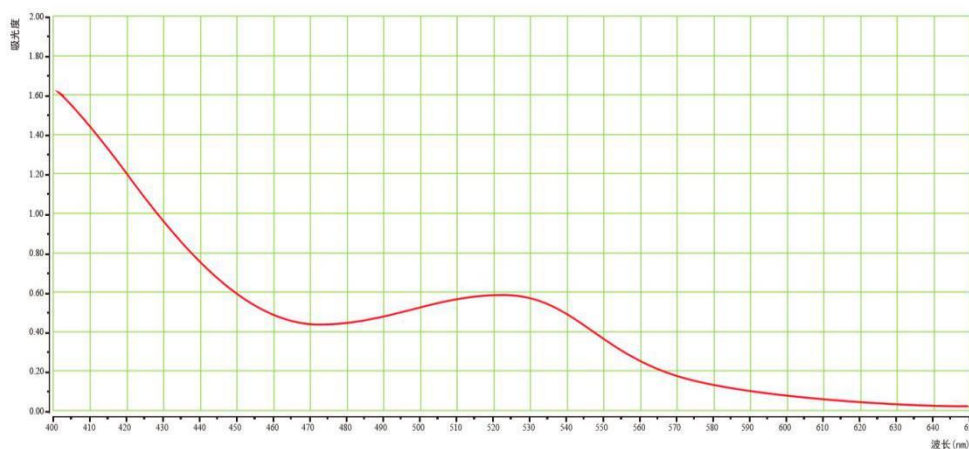


图 1 全波长扫描

7.4 反应 pH 的确定

通过盐酸 (5.3) 调整样品 pH 的大小, 1mg/L 的糠醛溶液与 5 mL 苯胺溶液 (5.4) 在 25°C 下显色, 生成红色化合物, 在 523nm 波长处测定吸光度, 吸光度值最大时为最佳反应酸度, pH 值为 4, 见表 5。

表 5 pH 值与吸光度的关系

pH 值	1	2	3	4	5	6	7	8
吸光度	0.416	0.419	0.423	0.435	0.431	0.428	0.422	0.417

9.2 反应时间的确定

保持 pH 值为 4 不变, 改变反应时间, 在 523nm 波长处测定吸光度, 反应时间为 10 min、15min、20min 时吸光度基本不变, 最后确定最佳反应时间为 10min, 结果见表 6。

表 6 反应时间与吸光度的关系

时间 (min)	2	3	5	7	10	15	20
吸光度	0.188	0.245	0.413	0.427	0.451	0.451	0.450

反应温度的确定

保持显色时间 10 min 不变, 改变反应温度, 经分光光度计在 523 nm 波长处测定吸光度, 在反应温度为 24°C-28°C 时出现最高峰, 最后确定 25°C 为最佳反应温度, 结果见表 7。

表 7 反应温度与吸光度的关系

温度(°C)	16	18	20	22	24	26	28
吸光度	0.221	0.225	0.227	0.230	0.233	0.233	0.233

苯胺量的确定

本反应糠醛与苯胺理论上是 1:2, 也就是 1mol 的糠醛与 2mol 的苯胺反应。当糠醛浓度为 10 mg/L, 保持温度为 25°C ± 1, PH 值为 4, 与不同量的苯胺反应, 经分光光度计在 523nm 波长处测定吸光度。本反应在苯胺浓度为 15% 情况下, 通过实验苯胺用量从 1ml 至 10ml, 都满足反应条件。为了让反应更加完全, 苯胺用量选择为 5ml。见表 8。

表 8 苯胺量 (mL) 与吸光度的关系

苯胺 (ml)	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
吸光度	4.349	4.350	4.350	4.350	4.350	4.350	4.350	4.350	4.350	4.350

8 干扰和消除

因工业糠醛废水中含有的焦油、单糖、多糖以及有颜色的物质等使其浑浊度增高，会对糠醛的测定结果产生影响，通过蒸馏方法去除干扰，验证实验结果见表 9。

表 9 干扰消除验证实验比对结果

样品	蒸馏前浓度 (mg/L)	蒸馏后浓度 (mg/L)	加标浓度 (mg/L)	加标蒸馏后浓 度 (mg/L)	回收率 (%)
样品 1	2.82	0.43	0.50	0.91	96
样品 2	3.01	0.56	0.50	1.00	88
样品 3	5.23	0.85	1.00	1.78	93
样品 4	1.02	0.47	0.50	1.03	112
样品 5	1.58	0.41	0.50	0.90	100

11.1 精密度的确定

按照 9.3 试样的测定步骤，本编制小组与 6 家验证实验室分别对糠醛的浓度为 0.30 mg/L（浓度 1）、1.00 mg/L（浓度 2）、2.00 mg/L（浓度 3）的地下水、地表水、工业废水进行 6 次平行测定，计算 6 次平行测定的标准偏差和相对标准偏差。结果见表 10—表 17。

表 10 标准编制小组精密度测试数据表

编号		试样		
		浓度 1 (0.30mg/L)	浓度 2 (1.00mg/L)	浓度 3 (2.00mg/L)
测定 结果 (mg/L)	1	0.308	0.92	2.01
	2	0.307	1.02	2.12
	3	0.312	1.06	2.07
	4	0.289	0.94	2.11
	5	0.295	0.95	2.04
	6	0.287	1.06	2.10
平均值 \bar{x} (mg/L)		0.296	0.992	2.07
标准偏差 SD (mg/L)		0.011	0.062	0.043
相对标准偏差 RSD(%)		3.9	6.3	2.1

表 11 1#实验室方法精密度测试数据表

编号	浓度 1 (0.30mg/L)	浓度 2 (1.00mg/L)	浓度 3 (2.00mg/L)
1	0.279	1.121	2.214
2	0.274	1.077	2.250

表 11 1#实验室方法精密度测试数据表

编号	浓度 1 (0.30mg/L)	浓度 2 (1.00mg/L)	浓度 3 (2.00mg/L)
3	0.290	1.05	2.182
4	0.302	1.036	2.117
5	0.291	1.074	2.053
6	0.285	1.042	2.015
平均值 \bar{x} (mg/L)	0.287	1.07	2.13
标准偏差 SD (mg/L)	0.010	0.031	0.093
相对标准偏 RSD%	3.4	2.9	4.3

表 12 2#实验室方法精密度测试数据表

编号	浓度 1 (0.30mg/L)	浓度 2 (1.00mg/L)	浓度 3 (2.00mg/L)
1	0.302	1.184	2.211
2	0.289	1.087	2.146
3	0.287	0.975	2.278
4	0.301	1.089	2.413
5	0.295	0.987	1.899
6	0.285	1.083	2.411
平均值 \bar{x} (mg/L)	0.293	1.070	2.22
标准偏差 SD (mg/L)	0.007	0.077	0.192
相对标准偏 RSD%	2.5	7.2	8.6

表 13 3#实验室方法精密度测试数据表

编号	浓度 1 (0.30mg/L)	浓度 2 (1.00mg/L)	浓度 3 (2.00mg/L)
1	0.289	0.994	2.146
2	0.306	1.018	2.082
3	0.310	0.991	2.114
4	0.305	0.977	2.049
5	0.291	1.015	1.985
6	0.285	0.983	1.947
平均值 \bar{x} (mg/L)	0.298	0.996	2.05
标准偏差 SD (mg/L)	0.011	0.167	0.076
相对标准偏 RSD%	3.5	1.7	3.7

表 14 4#实验室方法精密度测试数据表

编号	浓度 1 (0.30mg/L)	浓度 2 (1.00mg/L)	浓度 3 (2.00mg/L)
1	0.277	0.994	2.146
2	0.289	1.018	2.082
3	0.280	0.991	2.114
4	0.284	0.977	2.049
5	0.291	1.015	1.985
6	0.280	0.983	1.947
平均值 \bar{x} (mg/L)	0.283	0.996	2.05
标准偏差 SD (mg/L)	0.011	0.167	0.076

编号	浓度 1 (0.30mg/L)	浓度 2 (1.00mg/L)	浓度 3 (2.00mg/L)
相对标准偏 RSD%	1.9	1.7	3.7

表 15 5#实验室方法精密度测试数据表

编号	浓度 1 (0.30mg/L)	浓度 2 (1.00mg/L)	浓度 3 (2.00mg/L)
1	0.321	1.114	2.210
2	0.330	1.070	2.246
3	0.350	1.043	2.178
4	0.302	1.029	2.113
5	0.292	1.067	2.049
6	0.272	1.035	2.011
平均值 \bar{x} (mg/L)	0.310	1.060	2.13
标准偏差 SD (mg/L)	0.028	0.031	0.093
相对标准偏 RSD%	9.0	3.0	4.3

表 16 6#实验室方法精密度测试数据表

编号	浓度 1 (0.30mg/L)	浓度 2 (1.00mg/L)	浓度 3 (2.00mg/L)
1	0.286	0.990	2.115
2	0.301	1.010	2.083
3	0.308	0.995	2.115
4	0.304	0.978	2.001
5	0.294	1.012	1.990
6	0.285	0.985	1.950
平均值 \bar{x} (mg/L)	0.296	0.995	2.04
标准偏差 SD (mg/L)	0.009	0.014	0.071
相对标准偏 RSD%	3.2	1.4	3.5

表 17 6家实验室方法精密度汇总表

实验室号	浓度 1 (0.30 mg/L)			浓度 2 (1.00 mg/L)			浓度 3 (2.00 mg/L)		
	x (mg/L)	SD(mg/L)	RSD (%)	x (mg/L)	SD (mg/L)	RSD (%)	x (mg/L)	SD(mg/L)	RSD (%)
1	0.310	0.028	9.0	1.06	0.031	3.0	2.13	0.093	4.3
2	0.283	0.011	1.9	0.996	0.167	1.7	2.05	0.076	3.7
3	0.298	0.011	3.5	0.996	0.167	1.7	2.05	0.076	3.7
4	0.293	0.007	2.5	1.07	0.077	7.2	2.22	0.192	8.6
5	0.287	0.010	3.4	1.07	0.031	2.9	2.13	0.093	4.3
6	0.296	0.009	3.2	0.995	0.014	1.4	2.04	0.071	3.5
\bar{x} (mg/L)	0.294			1.03			2.10		
SD (mg/L)	0.01			0.08			0.1		
RSD(%)	3.9			3.0			4.7		
重复性限 r (mg/L)	0.02			0.2			0.13		
再现性限 R (mg/L)	0.06			0.55			0.36		

11.2 正确度的确定

按照 9.3 试样测定的步骤，本编制小组与 6 家验证实验室分别对地下水、地表水、工业废水进行加标，使水中糠醛的浓度分别达到 0.50 mg/L（浓度 1）、1.00 mg/L（浓度 2）、1.50 mg/L（浓度 3）进行加标，加标样浓度均为 1.0 mg/L，进行 6 次平行测定，6 次平行测定的加标回收率结果见表 18—25。

表 18 标准编制小组实验室实际样品加标回收测试数据表

平行号		浓度 1 (0.50mg/L)		浓度 2 (1.00mg/L)		浓度 3 (1.50mg/L)	
		样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品
测定 结果 (mg/L)	1	0.489	1.40	0.93	1.87	1.42	2.34
	2	0.492	1.45	0.899	1.94	1.42	2.35
	3	0.501	1.43	0.933	1.87	1.40	2.33
	4	0.486	1.43	0.925	1.89	1.43	2.34
	5	0.487	1.44	0.973	1.96	1.40	2.34
	6	0.467	1.41	0.954	1.96	1.40	2.40
平均值 \bar{x} (mg/L)		0.487	1.43	0.936	1.92	1.41	2.35
加标量 μ (mg/L)		1.00		1.00		1.00	
平均加标回收率 P_i (%)		94.3		98.4		94.0	

表 19 1#实验室实际样品加标回收测试数据表

平行号		浓度 1 (0.50mg/L)		浓度 2 (1.00mg/L)		浓度 3 (1.50mg/L)	
		样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品
测定 结果 (mg/L)	1	0.479	1.40	0.963	1.90	1.40	2.47
	2	0.476	1.45	0.970	1.87	1.39	2.40
	3	0.480	1.43	0.954	2.03	1.40	2.42
	4	0.479	1.45	0.933	1.93	1.38	2.32
	5	0.482	1.45	0.934	1.89	1.35	2.24
	6	0.490	1.40	0.929	1.78	1.42	2.24
平均值 \bar{x} (mg/L)		0.481	1.43	0.947	1.90	1.39	2.35
加标量 μ (mg/L)		1.00		1.00		1.00	
平均加标回收率 P_i (%)		94.9		95.3		96.0	

表 20 2#实验室实际样品加标回收测试数据表

平行号		浓度 1 (0.50mg/L)		浓度 2 (1.00mg/L)		浓度 3 (1.50 mg/L)	
		样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品
测定	1	0.487	1.49	0.973	1.91	1.44	2.70
	2	0.490	1.46	1.03	1.94	1.42	2.63

表 20 2#实验室实际样品加标回收测试数据表

平行号		浓度 1 (0.50mg/L)		浓度 2 (1.00mg/L)		浓度 3 (1.50 mg/L)	
		样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品
结果 (mg/L)	3	0.489	1.51	0.980	2.05	1.45	2.47
	4	0.490	1.54	0.954	1.98	1.49	2.42
	5	0.500	1.46	0.949	2.10	1.50	2.44
	6	0.503	1.45	0.986	2.07	1.43	2.44
平均值 \bar{x} (mg/L)		0.493	1.48	0.979	2.01	1.45	2.52
加标量 μ (mg/L)		1.00		1.00		1.00	
平均加标回收率 Pi (%)		98.7		103		107	

表 21 3#实验室实际样品加标回收测试数据表

平行号		浓度 1 (0.50mg/L)		浓度 2 (1.00mg/L)		浓度 3 (1.50mg/L)	
		样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品
测定 结果 (mg/L)	1	0.499	1.50	0.983	1.99	1.45	2.71
	2	0.496	1.48	1.00	1.99	1.42	2.53
	3	0.487	1.49	0.976	2.03	1.45	2.57
	4	0.489	1.50	0.933	1.96	1.48	2.32
	5	0.502	1.46	0.939	2.03	1.43	2.24
	6	0.510	1.47	0.989	2.03	1.42	2.24
平均值 \bar{x} (mg/L)		0.497	1.48	0.97	2.03	1.44	2.43
加标量 μ (mg/L)		1.00		1.00		1.00	
平均加标回收率 Pi (%)		98.3		103		100	

表 22 4#实验室实际样品加标回收测试数据表

平行号		浓度 1 (0.50mg/L)		浓度 2 (1.00mg/L)		浓度 3 (1.50mg/L)	
		样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品
测定 结果 (mg/L)	1	0.487	1.44	0.973	1.96	1.40	2.34
	2	0.486	1.42	0.899	1.94	1.42	2.35
	3	0.467	1.43	0.954	1.96	1.40	2.40
	4	0.489	1.43	0.933	1.87	1.40	2.33
	5	0.492	1.44	0.925	1.89	1.43	2.34
	6	0.501	1.43	0.93	1.87	1.42	2.34
平均值 \bar{x} (mg/L)		0.487	1.432	0.936	1.92	1.41	2.35
加标量 μ (mg/L)		1.00		1.00		1.00	
平均加标回收率 Pi (%)		94.5		98.4		94.0	

表 23 5#实验室方法实际样品加标回收测试数据表

平行号		浓度 1 (0.50mg/L)		浓度 2 (1.00mg/L)		浓度 3 (1.50mg/L)	
		样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品
测定 结果 (mg/L)	1	0.512	1.52	1.02	1.98	1.48	2.52
	2	0.496	1.48	1.09	1.89	1.45	2.45
	3	0.487	1.46	0.95	2.01	1.49	2.40
	4	0.489	1.54	0.90	1.98	1.40	2.44
	5	0.506	1.45	0.93	2.07	1.43	2.45
	6	0.510	1.47	0.92	2.09	1.40	2.43
平均值 \bar{x} (mg/L)		0.500	1.49	0.97	2.00	1.44	2.45
加标量 μ (mg/L)		1.00		1.00		1.00	
平均加标回收率 P_i (%)		99.0		103		101	

表 24 6#实验室实际样品加标回收测试数据表

平行号		浓度 1 (0.50mg/L)		浓度 2 (1.00mg/L)		浓度 3 (1.50mg/L)	
		样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品
测定 结果 (mg/L)	1	0.488	1.48	0.978	2.03	1.47	2.53
	2	0.492	1.49	1.020	2.05	1.46	2.55
	3	0.501	1.49	0.980	2.09	1.47	2.50
	4	0.488	1.54	0.935	1.99	1.49	2.45
	5	0.500	1.47	0.949	1.89	1.50	2.44
	6	0.503	1.49	0.980	1.87	1.54	2.45
平均值 \bar{x} (mg/L)		0.495	1.49	0.974	1.99	1.48	2.49
加标量 μ (mg/L)		1.00		1.00		1.00	
平均加标回收率 P_i (%)		99.5		102		101	

表 25 6 家实验室实际样品加标测试数据汇总表

实验室编号	浓度 1 (0.50mg/L)	浓度 2 (1.00mg/L)	浓度 3 (1.50mg/L)
	回收率 (%)	回收率 (%)	回收率 (%)
1	99.0	103	101
2	94.5	98.4	94.0
3	98.3	103	100
4	98.7	103	107
5	94.9	95.3	96.0
6	99.5	102	101
加标回收率范围 (%)	94.5~99.5	95.3~103	94.0~107
加标回收率 (%)	94.0~107		
加标回收率 (%) 平均值	99.9		

方法验证结论

(1) 标准编制小组共邀请吉林省白城生态环境监测中心、农安县生态环境监测站、吉林省四平生态环境监测中心、吉林省云海技术检测服务有限公司、吉林省元科检测服务有限公司、吉林省华科检测有限公司 6 家单位参加了方法验证工作，所得数据均能满足方法要求，没有异常情况。

(2) 方法检出限和测定下限：6 家验证实验室方法检出限最低为 0.033 mg/L，最高为 0.05 mg/L，均值为 0.038 mg/L；测定下限最低为 0.13 mg/L，最高为 0.2 mg/L，均值为 0.15mg/L。本实验室的方法检出限和测定下限为 0.033 mg/L 和 0.13 mg/L。本文件最后确定的方法检出限最高值 0.05 mg/L，测定下限最高值 0.20 mg/L。

(3) 方法精密度：6 家实验室分别对含糠醛浓度为 0.30 mg/L 地下水、1.00 mg/L 地表水和 2.00mg/L 的工业废水加标样品进行 6 次平行测定，实验室内相对标准偏差分别为 1.9%~9.0%、1.4%~7.2%和 3.5%~8.6%；实验室间相对标准偏差分别为 0.9%、3.9%和 7.0%；重复性限分别为 0.02 mg/L、0.20 mg/L 和 0.13 mg/L；再现性限分别为 0.06m g/L、0.55 mg/L 和 0.36 mg/L。本实验室的相对标准偏差在 2.7%~5.8%。

(4) 方法正确度：6 家实验室分别对含糠醛浓度为 0.50 mg/L 地下水、1.00 mg/L 地表水和 1.50 mg/L 的工业废水加标样品进行加标，加标浓度为 1.00 mg/L，3 种实际样品进行 6 次平行测定，加标回收率范围分别为 94.5%~99.5%、95.3%~103% 和 94.0%~107%。

12 质量保证与控制

本标准依据《环境监测质量管理技术导则》(HJ630-2011)规定了检测过程中的质量保证与质量控制方法。

12.1 空白试验

依据《环境监测质量管理技术导则》(HJ630-2011) 5.5 实验室分析质量控制中 5.5.1.1 空白样品的要求，每批样品至少做一个实验室空白，测定结果应低于方法检出限。

12.2 标准曲线

依据《环境监测质量管理技术导则》(HJ630-2011) 5.5 实验室分析质量控制中 5.5.1.2 校准曲线的分析，每批样品分析均需建立标准曲线，本文件规定标准曲线的相关系数应 ≥ 0.999 。

12.3 中间点浓度检查

为了检验标准曲线是否漂移，需要做中间点校核。本文件规定每 20 个样品或每批次样品（少于 20 个样品）应分析一组平行样，测定结果的相对偏差应在±10% 以内。

12.4 精密度控制

依据《环境监测质量管理技术导则》(HJ630-2011)5.5 实验室分析质量控制中 5.5.1.4 要求，本文件规定每 20 个样品或每批次样品（少于 20 个样品）应分析一组平行样，测定结果的相对偏差应在±10 %以内。

12.5 正确度控制

依据《环境监测质量管理技术导则》(HJ630-2011) 5.5 实验室分析质量控制中 5.5.1.5 加标回收率测定和 5.5.1.6 标准样品/有证标准物质测定，本文件规定每 20 个样品或每批次样品（少于 20 个样品）应至少进行 1 个基体加标样的分析，基体加标回收率应在 80%~120% 之间。也可使用有证标准物质与实验用水配制的样品，其浓度应与样品浓度相近，测定结果相对误差应在±10%以内。

六、重大分歧意见的处理经过、依据和结果

在征求意见和审查过程中，未见重大分歧意见。

七、采用国际标准或国外先进标准的，说明采标程度，以及国内外同类标准水平的对比情况

本标准未采用国际标准和国外先进标准，通过检索与查证，未检索到关于水中糠醛的检测的标准方法。国内同类标准有工作场所空气有毒物质测定第 100 部分：《糠醛和二甲氧基甲烷》（GBZ/T 300.100-2018）与本标准检测方法相同，均为苯胺分光光度法，但前处理方法不同。国外的同类标准《甲醛 异丁醛和糠醛衍生化测定法 高效液相色谱》（EPA 1667）与《工业用糠醛》（NF/T20-765-1985）法国标准测定糠醛的方法与本标准的共同点是精密度高，但是国外的标准检测方法都存在操作周期长，仪器价格昂贵的缺点。本方法使用的仪器价格低，具有普遍的适用性。

八、贯彻标准的措施建议

（一）技术措施

为了有效贯彻标准实施，相关环境监测机构应开展水中糠醛监测的项目，且分析人员应熟悉水中糠醛的测定技术方法，学习本标准的关键技术，掌握分析方法。

（二）管理措施

加强标准执行的技术指导工作，确保本标准有效实施和推广，使各使用机构了解检测方法要求，提升水质糠醛的环境检测能力和水平。在标准实施过程中，收集各方面意见，及时

改进和完善。

（三）实施方案

本标准由吉林省市场监督管理局批准发布，由吉林省生态环境厅负责监督并组织实施。本标准进行宣贯和推广，在相关网站上提供标准文本的下载链接，引导相关环境监测机构和企事业单位进行标准方法的学习和使用，指导相关行业对标准方法的使用，鼓励标准适用行业利用新标准方法进行自我监测。

九、预期效益分析

（一）生态效益

糠醛行业在生产过程中产生大量的废水，管理不当，会对环境水质造成污染，水质糠醛的测定方法能够有效快速检测水质安全，有助于相关管理部门和企业及时发现糠醛污染问题，减缓或消除污染影响，保障地表水和地下水水质安全，对生态环境建设具有重要的意义。

（二）社会效益

标准实施后，可以准确测量水质糠醛的含量，使监测部门得到更加准确的数据，为环境保护主管部门进行环境管理提供有力的技术支撑。

十、参考文献

- [1] 中华人民共和国国家职业卫生标准 工作场所空气有毒物质测定第 100 部分：《糠醛和二甲氧基甲烷》（GBZ/T 300.100-2018）.
- [2] 杜海波, 赵杰等, 废水中糠醛测定方法的探讨 [J]. 干旱环境监测, 2003(3).
- [3] 杨凤梧, 李世伟, 废水中糠醛的比色测定[J]. 1992(13)6.
- [4] 康春莉, 唐晓剑等, 高效液相色谱法测定糠醛废水中的糠醛含量[J]. 工业水处理 2007(27)6.
- [5] 李海超, 冯晓燕等, 工业糠醛检测方法的研究[J]. 科技创新导报 2014(11).
- [6] 逯世泽吉林省发展糠醛产业的环境影响分析, 硕士学位论文.
- [7] 回瑞华, 回玉林等, 糠醛的检出及测定[J]. 化学世界 1998 (548) .
- [8] 史伟明, 张楠等, 糠醛生产“三废”情况的调查[J]. 黑龙江环境通报 2002(26)1.
- [9] 高静辉, 炼油废水中糠醛含量的测定研究[J]. 辽宁化工 2002(31)8.
- [10] 贾眉, 王宗力, 三种化学分析法测定糠醛含量试验[J]. 林业化学与工业 1981(3).
- [11] 黎瑞珍, 董明洪等, 紫外分光光度法测定几种白酒中的糠醛[J]. 琼州大学学报 2005(12)5.

《水质 糠醛的测定 苯胺分光光度法》标准编制小组

2023年12月11日