

中华人民共和国国家生态环境标准

HJ □□□□—20□□

水质 16 种醛、酮类化合物的测定  
高效液相色谱法

Water quality—Determination of 16 aldehyde and ketone compounds—

High performance liquid chromatography

（征求意见稿）

20□□-□□-□□发布

20□□-□□-□□实施

生态环境部 发布

# 目 次

前 言 .....	ii
1 适用范围 .....	1
2 规范性引用文件 .....	1
3 方法原理 .....	1
4 干扰和消除 .....	2
5 试剂和材料 .....	2
6 仪器和设备 .....	4
7 样品 .....	4
8 分析步骤 .....	5
9 结果计算与表示 .....	6
10 准确度 .....	7
11 质量控制和质量保证 .....	8
12 废物处置 .....	8
13 注意事项 .....	8
附录 A (规范性附录) 方法检出限和测定下限 .....	9
附录 B (资料性附录) 方法的准确度 .....	10
附录 C (资料性附录) 2,4-二硝基苯肼 (DNPH) 的纯化及空白检验 .....	299
附录 D (资料性附录) 醛、酮类化合物及其衍生物的分子量 .....	30

## 前 言

为贯彻《中华人民共和国环境保护法》《中华人民共和国水污染防治法》《中华人民共和国海洋环境保护法》，防治生态环境污染，改善生态环境质量，规范水中醛、酮类化合物的测定方法，制定本标准。

本标准规定了测定地表水、地下水、生活污水、工业废水和海水中醛、酮类化合物的高效液相色谱法。

本标准的附录 A 为规范性附录，附录 B~附录 D 为资料性附录。

本标准首次发布。

本标准由生态环境部生态环境监测司、法规与标准司组织制订。

本标准主要起草单位：辽宁省沈阳生态环境监测中心。

本标准验证单位：辽宁省生态环境监测中心、天津市生态环境监测中心、辽宁省大连生态环境监测中心、辽宁省鞍山生态环境监测中心、辽宁省抚顺生态环境监测中心、沈阳市生态环境事务服务中心铁西分中心。

本标准由生态环境部于 202□年□□月□□日批准。

本标准自 202□年□□月□□日起实施。

本标准由生态环境部解释。

# 水质 16 种醛、酮类化合物的测定 高效液相色谱法

警告：本方法所用的溶剂和试剂均具有一定毒性和刺激性，实验操作过程应在通风橱内进行，并按规定佩戴防护用具，避免吸入及接触皮肤和衣物。

## 1 适用范围

本标准规定了测定水中 16 种醛、酮类化合物的高效液相色谱法。

本标准适用于地表水、地下水、生活污水、工业废水和海水中 16 种醛、酮类化合物的测定。16 种醛、酮类化合物包括：甲醛、乙醛、丙酮、丙醛、丙烯醛、丁烯醛、正丁醛、苯甲醛、异戊醛、正戊醛、正己醛、邻甲基苯甲醛、间甲基苯甲醛、对甲基苯甲醛、2,5-二甲基苯甲醛和戊二醛。

取样体积为 100 ml，定容体积为 10.0 ml 时，方法检出限为 0.002 mg/L~0.004 mg/L，测定下限为 0.008 mg/L~0.016 mg/L。详见附录 A。

## 2 规范性引用文件

本标准引用了下列文件或其中的条款。凡是注明日期的引用标准，仅注日期的版本适用于本标准。凡是未注日期的引用标准，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本标准。其他文件被新文件废止、修改、修订的，新文件适用于本标准。

GB 17378.3 海洋监测规范 第 3 部分：样品采集、贮存与运输

GB/T 14581 水质 湖泊和水库采样技术指导

HJ 91.1 污水监测技术规范

HJ 91.2 地表水环境质量监测技术规范

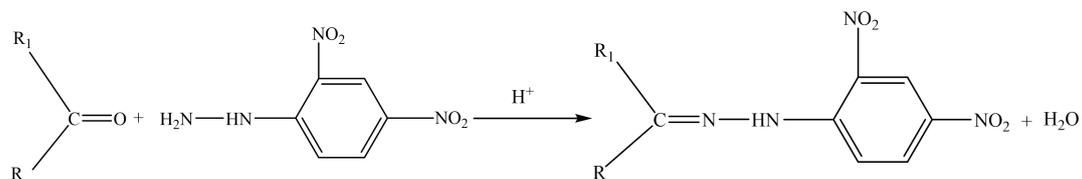
HJ 164 地下水环境监测技术规范

HJ 442.3 近岸海域环境监测技术规范 第三部分 近岸海域水质监测

## 3 方法原理

在酸性条件下，水中的醛、酮类化合物与 2,4-二硝基苯肼（DNPH）反应，生成 2,4-二硝基苯腙类化合物，用二氯甲烷萃取、浓缩后更换溶剂为乙腈，或用 C<sub>18</sub> 固相萃取柱富集、乙腈淋洗后，经高效液相色谱分离，紫外或二极管阵列检测器检测，根据保留时间定性，外标法定量。

化学反应式如下：

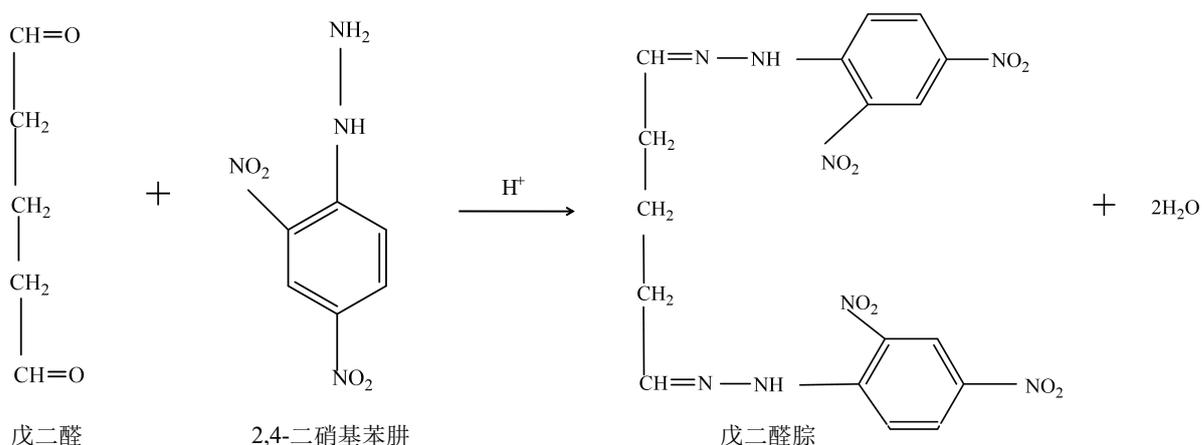


醛、酮类化合物

2,4-二硝基苯肼

2,4-二硝基苯腙类化合物

注：R 和 R<sub>1</sub> 是烷基或芳香基团（酮）或是氢原子（醛）。



戊二醛

2,4-二硝基苯肼

戊二醛腙

#### 4 干扰和消除

具有相同保留时间且在 360 nm 处有吸收的其他有机化合物会干扰测定，可以通过改变流动相组成等方式改善分离条件，避免干扰。三氯乙醛和糠醛不干扰测定，余氯会影响丙烯醛和丁烯醛的测定，样品中含有余氯时，可通过加入氯化铵去除余氯对样品的影响。

#### 5 试剂和材料

除非另有说明，分析时均使用符合国家标准分析纯试剂，实验用水为新鲜制备不含目标化合物的纯水。

- 5.1 乙腈 (CH<sub>3</sub>CN)：高效液相色谱纯。
- 5.2 二氯甲烷 (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)：高效液相色谱纯。
- 5.3 盐酸 (HCl)：ρ=1.18 g/ml，w∈[36.0%，38.0%]，优级纯。
- 5.4 高氯酸 (HClO<sub>4</sub>)：ρ=1.75 g/ml，w∈[70.0%，72.0%]，优级纯。
- 5.5 2,4-二硝基苯肼 (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub>, DNPH)：w ≥ 98.0%。
- 5.6 柠檬酸 (C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>7</sub>)。
- 5.7 柠檬酸钠 (Na<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub>·2H<sub>2</sub>O)。
- 5.8 无水硫酸钠 (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)。

使用前应于 400 °C 下灼烧 4 h，冷却后于磨口玻璃瓶中密封保存。

5.9 氯化钠 (NaCl)。

使用前应于 400 °C 下灼烧 4 h, 冷却后于磨口玻璃瓶中密封保存。

5.10 氢氧化钠 (NaOH)。

5.11 氯化铵 (NH<sub>4</sub>Cl)。

5.12 柠檬酸溶液:  $c(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7)=1 \text{ mol/L}$ 。

称取 84.04 g 柠檬酸 (5.6), 用水溶解并定容至 400 ml。

5.13 柠檬酸钠溶液:  $c(\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O})=1 \text{ mol/L}$ 。

称取 29.4 g 柠檬酸钠 (5.7), 用水溶解并定容至 100 ml。

5.14 盐酸溶液:  $c(\text{HCl})=6 \text{ mol/L}$ 。

量取 50.0 ml 盐酸 (5.3) 加入到适量水中, 冷却后定容至 100 ml。

5.15 高氯酸溶液:  $c(\text{HClO}_4)=3.8 \text{ mol/L}$ 。

量取 15.3 ml 高氯酸 (5.4), 加入到适量水中, 冷却后定容至 50 ml。

5.16 氢氧化钠溶液:  $c(\text{NaOH})=6 \text{ mol/L}$ 。

称取 24.0 g 氢氧化钠 (5.10), 溶于适量水中, 冷却后定容至 100 ml。

5.17 柠檬酸盐缓冲液:  $c=1 \text{ mol/L}$ ,  $\text{pH}=3.0$ 。

向 20 ml 柠檬酸钠溶液 (5.13) 中加入 80 ml 柠檬酸溶液 (5.12), 混匀。用氢氧化钠或盐酸调 pH 值至 3.0, 于 4 °C 以下冷藏。

5.18 衍生化试剂:  $\rho(\text{DNPH})=3.00 \text{ mg/ml}$ 。

称取 0.30 g 2,4-二硝基苯肼 (5.5), 用乙腈溶解 (5.1) 并定容至 100 ml。

5.19 饱和氯化钠溶液。

称取 37.0 g 氯化钠 (5.9), 用水溶解并定容至 100 ml。

5.20 醛、酮类-DNPH 衍生物标准贮备液:  $\rho=100 \mu\text{g/ml}$  (以醛、酮类化合物计)。

直接购买市售有证醛、酮类-DNPH 衍生物标准溶液, 溶剂为乙腈, 质量浓度以醛、酮类化合物计。参考标准溶液证书要求保存, 开封后于 4 °C 以下冷藏、密封、避光, 可保存 60 d。

5.21 戊二醛-DNPH 衍生物标准贮备液:  $\rho=20.0 \mu\text{g/ml}$  (以戊二醛计)。

直接购买市售有证戊二醛-DNPH 衍生物标准溶液, 溶剂为乙腈, 质量浓度以戊二醛计。参考标准溶液证书要求保存, 开封后于 4 °C 以下冷藏、密封、避光, 可保存 60 d。

5.22 醛、酮类化合物标准贮备液:  $\rho=1000 \mu\text{g/ml}$ 。

直接购买市售有证醛、酮类化合物标准溶液, 溶剂为乙腈。参考标准溶液证书要求保存, 开封后于 4 °C 以下冷藏、密封、避光, 可保存 14 d。

5.23 醛、酮类-DNPH 衍生物标准使用溶液:  $\rho=10.0 \mu\text{g/ml}$  (以醛、酮类化合物计)。

分别移取 1.00 ml 醛、酮类-DNPH 衍生物标准贮备液 (5.20) 和 5.00 ml 戊二醛-DNPH 衍生物标准贮备液 (5.21) 于 10 ml 容量瓶中, 用乙腈 (5.1) 稀释并定容至标线, 混匀。于 4 °C 以下冷藏、密封、避光, 可保存 60 d。

5.24 醛、酮类化合物标准使用液:  $\rho=100 \mu\text{g/ml}$ 。

移取 1.00 ml 醛、酮类化合物标准贮备液 (5.22) 于 10 ml 容量瓶中, 用乙腈 (5.1) 稀释并定容至标线, 混匀。于 4 °C 以下冷藏、密封、避光, 可保存 14 d。

- 5.25 固相萃取柱：2000 mg/12 ml，C<sub>18</sub>柱或其他等效固相萃取柱。
- 5.26 滤膜：0.45 μm 聚四氟乙烯滤膜。
- 5.27 氮气：纯度≥99.99%。

## 6 仪器和设备

- 6.1 采样瓶：250 ml，具聚四氟乙烯-硅胶衬垫螺旋盖的棕色细口玻璃瓶。
- 6.2 液相色谱仪（HPLC）：具有紫外或二极管阵列检测器和梯度洗脱功能。
- 6.3 色谱柱：C<sub>18</sub>柱，4.60 mm×250 mm×5.0 μm，适用的 pH 范围为 2~11，填料为十八烷基硅烷键合硅胶（ODS）的反相色谱柱或其他性能相近的色谱柱。
- 6.4 反应瓶：200 ml，具聚四氟乙烯-硅胶衬垫螺旋盖的玻璃瓶。
- 6.5 分液漏斗：250 ml，聚四氟乙烯活塞或玻璃活塞不涂润滑油。
- 6.6 浓缩装置：旋转蒸发装置、氮吹浓缩仪或其他性能相当的设备。
- 6.7 固相萃取装置：由固相萃取柱、抽滤瓶和泵组成。
- 6.8 水浴振荡器：控温精度±2℃，可调振荡频率。
- 6.9 pH 计：精确到 0.01 pH 单位。
- 6.10 电热板：控温精度为±5℃。
- 6.11 一般实验室常用仪器和设备。

## 7 样品

### 7.1 样品采集

样品采集应符合 GB 17378.3、GB/T 14581、HJ 91.1、HJ 91.2、HJ 164 和 HJ 442.3 的相关规定。

样品应采集在预先洗净烘干的采样瓶（6.1）中，采样前不能用样品预洗采样瓶，以防止样品的沾染或吸附。采样瓶要完全注满，不留气泡。对于含有余氯的样品，应向样品中加入氯化铵（5.11），使样品中氯化铵的浓度为 200 mg/L~500 mg/L。

### 7.2 样品保存

样品应于 4℃以下冷藏、密封、避光保存，3 d 内完成试样的制备，制备好的试样在 7 d 内完成分析。若测定的目标化合物包括丙烯醛时，样品应于 24 h 内完成制备。样品存放区域应无有机物干扰。

### 7.3 试样的制备

#### 7.3.1 样品衍生化

摇匀样品，量取 100 ml 样品于反应瓶（6.4）中，加入 4.0 ml 柠檬酸盐缓冲溶液（5.17），用盐酸溶液（5.14）或氢氧化钠溶液（5.16）调节 pH 值至 3.0±0.1，再加入 6 ml 衍生化试剂（5.18），置于 40℃水浴振荡器（6.8）中，调整振荡频率，使反应液产生轻微的漩涡，振荡反应 60 min，立

即取出，冷却至室温。

### 7.3.2 衍生物的提取

#### 7.3.2.1 液液萃取

将样品衍生化反应液（7.3.1）转移至 250 ml 分液漏斗（6.5）中，依次加入 1.5 g NaCl（5.9）、10 ml 二氯甲烷（5.2），振摇 5 min，静置分层，收集有机相于 150 ml 三角瓶中，重复萃取两遍，合并有机相，加入 5.0 g 或适量无水硫酸钠（5.8），至摇动三角瓶时硫酸钠颗粒可自由流动，放置 30 min，脱水干燥。干燥后的提取液转移至浓缩装置（6.6）于 45 °C 以下浓缩至近干，更换溶剂为乙腈（5.1），定容至 10.0 ml，混匀后经滤膜（5.26）过滤至样品瓶中待测。

注 1：在萃取过程中出现严重乳化现象时，可采用搅动、离心、超声等方法破乳，也可采用冷冻的方法破乳。

注 2：在分析海水样品时，不必再加入 NaCl。

#### 7.3.2.2 固相萃取

连接固相萃取装置（6.7），安装固相萃取柱（5.25），依次用 10 ml 乙腈（5.1）、10 ml 水清洗、活化固相萃取柱。于样品衍生化反应液（7.3.1）中加入 10 ml 饱和氯化钠溶液（5.19），并转移至固相萃取柱，以 3 ml/min~5 ml/min 的流速流过柱床，再用 10 ml 水淋洗反应瓶（6.4）和管路，并转移至固相萃取柱，弃去流出液，抽干固相萃取柱或用氮气（5.27）吹干。用 9 ml 乙腈以 3 ml/min~5 ml/min 的流速洗脱萃取柱，收集洗脱液至 10 ml 容量瓶中，用乙腈定容至标线、混匀后经滤膜（5.26）过滤至样品瓶中待测。

### 7.4 空白试样的制备

用实验用水代替样品，按照试样的制备（7.3）相同的步骤进行实验室空白试样的制备。

## 8 分析步骤

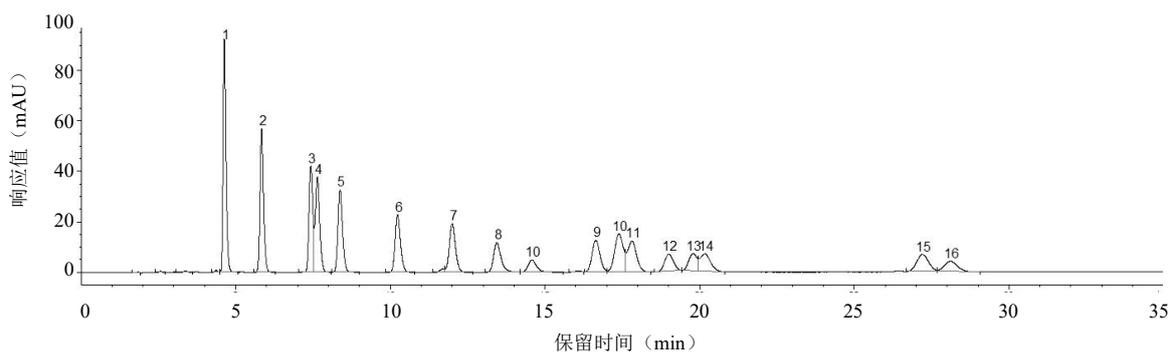
### 8.1 仪器参考条件

流动相：乙腈:水=60%:40%，等度洗脱，保持 30 min；流速：1.0 ml/min；

检测波长：360 nm；柱温箱温度：35 °C；进样体积：10 μl。

### 8.2 校准曲线的建立

取一定量醛、酮类-DNPH 衍生物标准使用液（5.23）于乙腈（5.1）中，用乙腈稀释，配制浓度（以醛、酮类化合物计）分别为 0.10 mg/L、0.20 mg/L、0.50 mg/L、1.00 mg/L、2.00 mg/L 和 4.00 mg/L 的标准系列溶液。由低浓度至高浓度注入高效液相色谱仪，按仪器参考条件（8.1）分析，得到不同浓度目标化合物的色谱图，记录保留时间和峰面积。以醛、酮类化合物浓度为横坐标，对应化合物的衍生物峰面积为纵坐标建立校准曲线。16 种醛、酮类-DNPH 衍生物的标准色谱图见图 1。



1——甲醛-DNPH; 2——乙醛-DNPH; 3——丙烯醛-DNPH; 4——丙酮-DNPH; 5——丙醛-DNPH; 6——丁烯醛-DNPH; 7——正丁醛-DNPH; 8——苯甲醛-DNPH; 9——异戊醛-DNPH; 10——戊二醛-DNPH; 11——正戊醛-DNPH; 12——邻甲基苯甲醛-DNPH; 13——间甲基苯甲醛-DNPH; 14——对甲基苯甲醛-DNPH; 15——正己醛-DNPH; 16——2,5-二甲基苯甲醛-DNPH。

注：戊二醛-DNPH 的色谱图表现为两个吸收峰，以峰强较高的吸收峰作为定量峰。

图 1 16 种醛、酮类-DNPH 衍生物的标准色谱图 ( $\rho=2.00 \text{ mg/L}$ )

### 8.3 试样的测定

按照与校准曲线的建立相同的仪器参考条件 (8.1) 测定试样，记录目标化合物对应衍生物的峰面积和保留时间。

### 8.4 空白实验

按照与试样测定 (8.3) 相同的仪器条件测定实验室空白试样 (7.4)。

## 9 结果计算与表示

### 9.1 定性分析

根据保留时间、样品的紫外光谱和标准溶液的紫外光谱图比较定性。

### 9.2 定量分析

根据化合物的峰面积，采用外标法定量。

### 9.3 结果计算

按公式 (1) 计算样品中醛、酮类化合物的质量浓度。

$$\rho_i = \frac{\rho_{x,i} \times V_1}{V} \quad (1)$$

式中： $\rho_i$ ——样品中目标化合物  $i$  的质量浓度， $\text{mg/L}$ ；

$\rho_{x,i}$ ——由校准曲线计算所得试样中目标化合物  $i$  的质量浓度， $\mu\text{g/ml}$ ；

$V_1$ ——试样的浓缩定容体积， $\text{ml}$ ；

$V$ ——样品体积， $\text{ml}$ 。

## 9.4 结果表示

测定结果的小数点后保留位数与检出限一致，且最多保留3位有效数字。

注：间甲基苯甲醛-DNPH 和对甲基苯甲醛-DNPH 为难分离物质对，色谱柱不能将二者分离时，测定结果为难分离物质对之和。

## 10 准确度

### 10.1 精密度

#### 10.1.1 液液萃取法

6家实验室分别对含16种醛、酮类化合物加标浓度为0.020 mg/L、0.050 mg/L和0.200 mg/L的地下水和地表水统一实际样品重复测定6次：实验室内相对标准偏差分别为2.3%~10%、1.5%~9.3%和0.6%~9.0%；实验室间相对标准偏差分别为3.0%~7.9%、2.9%~7.7%和2.7%~8.0%；重复性限分别为0.002 mg/L~0.004 mg/L、0.005 mg/L~0.008 mg/L和0.013 mg/L~0.027 mg/L；再现性限分别为0.003 mg/L~0.006 mg/L、0.007 mg/L~0.011 mg/L和0.019 mg/L~0.044 mg/L。

6家实验室分别对含16种醛、酮类化合物加标浓度为0.050 mg/L和0.200 mg/L的工业废水和海水统一实际样品重复测定6次：实验室内相对标准偏差分别为1.2%~18%和0.8%~13%；实验室间相对标准偏差分别为3.3%~11%和4.0%~8.5%；重复性限分别为0.006 mg/L~0.013 mg/L和0.018 mg/L~0.032 mg/L；再现性限分别为0.009 mg/L~0.022 mg/L和0.027 mg/L~0.042 mg/L。

#### 10.1.2 固相萃取法

6家实验室分别对含16种醛、酮类化合物加标浓度为0.020 mg/L、0.050 mg/L和0.200 mg/L的地下水和地表水统一实际样品重复测定6次：实验室内相对标准偏差分别为2.6%~11%、2.8%~9.3%和0.9%~8.4%；实验室间相对标准偏差分别为3.1%~7.7%、3.1%~8.7%和3.1%~9.3%；重复性限分别为0.002 mg/L~0.004 mg/L、0.004 mg/L~0.008 mg/L和0.011 mg/L~0.023 mg/L；再现性限分别为0.003 mg/L~0.05 mg/L、0.006 mg/L~0.012 mg/L和0.020 mg/L~0.041 mg/L。

6家实验室分别对含16种醛、酮类化合物加标浓度为0.050 mg/L和0.200 mg/L的海水和工业废水统一实际样品重复测定6次：实验室内相对标准偏差分别为1.3%~18%和0.7%~8.9%；实验室间相对标准偏差分别为3.9%~12%和3.3%~10%；重复性限分别为0.004 mg/L~0.012 mg/L和0.014 mg/L~0.027 mg/L；再现性限分别为0.006 mg/L~0.019 mg/L和0.026 mg/L~0.043 mg/L。

### 10.2 正确度

6家实验室分别对醛、酮类化合物加标浓度为0.020 mg/L、0.050 mg/L和0.200 mg/L的统一实际样品重复测定6次：采用液液萃取法时，加标回收率分别为44.8%~102%、45.0%~102%和41.9%~104%，加标回收率最终值分别为53.0%±9.6%~95.2%±7.4%、51.9%±8.4%~96.5%±12.2%和47.5%±11.1%~94.9%±8.1%；采用固相萃取法时，加标回收率分别为46.7%~106%、44.6%~108%和43.1%~107%，加标回收率最终值分别为55.8%±8.0%~99.6%±11.1%、52.8%±12.1%~97.5%±

8.8%和48.2%±10.5%~95.0%±8.4%。

精密度和正确度结果参见附录 B。

## 11 质量控制和质量保证

### 11.1 空白

每批样品至少分析一个实验室空白，空白测定结果中甲醛、乙醛和丙酮浓度应低于方法测定下限，其他目标化合物浓度应低于方法检出限。

### 11.2 校准

标准曲线的相关系数 $\geq 0.995$ 。样品测定期间每日至少测定 1 次曲线中间点浓度的标准溶液，目标化合物的测定值与标准值的相对误差应在 $\pm 20\%$ 以内。

### 11.3 平行样

每 20 个或每批次样品（少于 20 个）应至少采集 1 个平行样，平行样测定结果的相对偏差应在 $\pm 20\%$ 以内。

## 12 废物处置

实验中产生的废物应集中收集，分类保存，并做好相应标识，依法处置。

## 13 注意事项

12.1 玻璃器皿使用后应尽快用最后使用的试剂冲洗，再用自来水冲洗后，以热水溶解洗涤剂后刷洗，然后依次用热水、自来水、纯水冲洗，在使用前于 130 °C 烘 2 h~3 h。避免使用丙酮、甲醇或乙醇清洗玻璃器皿。

12.2 避免使用油性记号笔，记号笔油墨中的挥发性成分会与 DNPH 反应产生干扰，建议使用玻璃笔。

12.3 DNPH 中含有目标化合物时，纯化方法参见附录 C。

附 录 A  
(规范性附录)  
方法检出限和测定下限

采用液液萃取法或固相萃取法，取样体积为100 ml，定容体积为10.0 ml时，醛、酮类化合物的方法检出限和测定下限见表A.1。

表 A.1 方法检出限和测定下限

序号	化合物名称	英文名称	CAS No.	检出限 (mg/L)	测定下限 (mg/L)
1	甲醛	Formaldehyde	50-00-0	0.002	0.008
2	乙醛	Acetaldehyde	75-07-0	0.002	0.008
3	丙烯醛	Acrolein	107-02-8	0.002	0.008
4	丙酮	Acetone	67-64-1	0.002	0.008
5	丙醛	Propanal/Propylaldehyde	123-38-6	0.003	0.012
6	丁烯醛	Crotonaldehyde	123-73-9	0.003	0.012
7	正丁醛	Butyraldehyde	123-72-8	0.003	0.012
8	苯甲醛	Benzaldehyde	100-52-7	0.004	0.016
9	异戊醛	Isovaleraldehyde	590-86-3	0.003	0.012
10	戊二醛	Glutaraldehyde	111-30-8	0.002	0.008
11	正戊醛	Pentanal/Valeraldehyde	110-62-3	0.003	0.012
12	邻甲基苯甲醛	<i>o</i> -Tolualdehyde	529-20-4	0.004	0.016
13	间甲基苯甲醛	<i>m</i> -Tolualdehyde	620-23-5	0.003	0.012
14	对甲基苯甲醛	<i>p</i> -Tolualdehyde	104-87-0	0.003	0.012
15	正己醛	Hexanal	66-25-1	0.003	0.012
16	2,5-二甲基苯甲醛	2,5-Dimethylbenzaldehyde	5779-94-2	0.004	0.016

附 录 B  
(资料性附录)  
方法准确度

表B.1~表B.4给出了方法的精密度和正确度。

表B.1 方法精密度 (液液萃取法)

序号	化合物名称	样品类型	加标浓度 (mg/L)	实验室内相对 标准偏差 (%)	实验室间相对 标准偏差 (%)	重复性限 (mg/L)	再现性限 (mg/L)
1	甲醛	地下水	0.020	6.6~7.4	4.9	0.004	0.004
			0.050	3.7~7.2	3.2	0.007	0.007
			0.200	2.2~4.1	3.4	0.014	0.020
		地表水	0.020	3.1~7.0	4.1	0.004	0.004
			0.050	2.1~7.3	4.8	0.007	0.009
			0.200	2.4~6.0	6.2	0.020	0.036
		海水	0.050	2.7~12	4.3	0.009	0.010
			0.200	2.5~9.0	4.6	0.027	0.033
		工业废水	0.050	2.6~7.0	6.6	0.011	0.017
			0.200	2.8~6.3	5.9	0.024	0.037
2	乙醛	地下水	0.020	4.8~8.1	7.9	0.004	0.006
			0.050	3.6~5.3	6.5	0.006	0.010
			0.200	2.1~4.8	3.2	0.019	0.024
		地表水	0.020	2.3~8.2	4.1	0.004	0.004
			0.050	1.6~8.0	5.4	0.007	0.010
			0.200	0.7~7.0	6.2	0.020	0.036
		海水	0.050	3.5~14	4.5	0.011	0.012
			0.200	2.9~9.0	4.9	0.027	0.035
		工业废水	0.050	3.1~8.1	4.9	0.010	0.014
			0.200	2.4~6.7	5.8	0.025	0.039
3	丙烯醛	地下水	0.020	5.6~8.3	4.4	0.003	0.004
			0.050	3.8~5.9	4.5	0.006	0.007
			0.200	1.6~4.5	3.8	0.015	0.022
		地表水	0.020	3.5~8.4	4.7	0.002	0.003
			0.050	1.9~7.4	5.8	0.006	0.009
			0.200	2.8~5.4	7.8	0.020	0.039
		海水	0.050	3.7~14	8.3	0.009	0.012

序号	化合物名称	样品类型	加标浓度 (mg/L)	实验室内相对 标准偏差 (%)	实验室间相对 标准偏差 (%)	重复性限 (mg/L)	再现性限 (mg/L)		
		工业废水	0.200	3.8~8.1	5.7	0.025	0.033		
			0.050	4.5~7.9	5.2	0.007	0.009		
			0.200	3.8~6.7	7.0	0.022	0.037		
4	丙酮	地下水	0.020	5.9~9.7	4.6	0.003	0.003		
			0.050	4.2~9.3	4.8	0.006	0.007		
			0.200	4.3~6.7	8.0	0.015	0.026		
		地表水	0.020	5.1~9.8	6.1	0.003	0.004		
			0.050	5.7~9.0	7.5	0.007	0.009		
			0.200	3.8~9.0	7.3	0.021	0.030		
		海水	0.050	4.3~16	4.5	0.013	0.013		
			0.200	5.2~12	5.3	0.029	0.032		
		工业废水	0.050	3.2~8.6	11	0.010	0.022		
			0.200	5.1~8.2	7.5	0.024	0.035		
		5	丙醛	地下水	0.020	5.8~8.3	5.4	0.003	0.004
					0.050	3.5~7.6	2.9	0.007	0.007
0.200	1.4~4.3				4.0	0.014	0.023		
地表水	0.020			4.4~8.5	5.0	0.003	0.003		
	0.050			2.5~7.7	6.3	0.007	0.010		
	0.200			0.8~6.8	5.8	0.020	0.033		
海水	0.050			1.3~12	5.2	0.008	0.009		
	0.200			1.4~8.5	7.3	0.029	0.042		
工业废水	0.050			4.8~10	4.8	0.009	0.010		
	0.200			3.4~6.1	5.2	0.020	0.030		
6	丁烯醛			地下水	0.020	7.0~10	5.5	0.004	0.004
					0.050	4.5~9.3	5.0	0.007	0.009
		0.200	1.4~4.1		3.7	0.013	0.021		
		地表水	0.020	3.8~8.1	5.5	0.003	0.004		
			0.050	2.0~6.4	4.8	0.006	0.008		
			0.200	0.6~6.7	5.5	0.022	0.033		
		海水	0.050	1.2~11	5.5	0.007	0.009		
			0.200	4.0~9.8	6.3	0.028	0.039		
		工业废水	0.050	3.0~9.6	5.7	0.007	0.009		
			0.200	3.4~8.3	6.3	0.021	0.034		
		7	正丁醛	地下水	0.020	3.9~8.1	6.1	0.003	0.004

序号	化合物名称	样品类型	加标浓度 (mg/L)	实验室内相对 标准偏差 (%)	实验室间相对 标准偏差 (%)	重复性限 (mg/L)	再现性限 (mg/L)
			0.050	4.3~7.2	5.3	0.006	0.008
			0.200	1.5~4.6	3.8	0.014	0.021
		地表水	0.020	4.7~7.0	3.0	0.003	0.003
			0.050	3.2~7.3	4.7	0.006	0.008
			0.200	4.1~7.1	7.2	0.026	0.041
		海水	0.050	1.6~15	6.5	0.009	0.011
			0.200	2.2~13	6.9	0.032	0.042
		工业废水	0.050	4.7~12	4.7	0.008	0.009
			0.200	2.2~6.8	7.1	0.023	0.038
		8	苯甲醛	地下水	0.020	5.3~8.3	4.6
0.050	4.6~6.3				6.6	0.006	0.010
0.200	2.7~5.0				6.5	0.017	0.035
地表水	0.020			3.6~7.1	4.5	0.003	0.003
	0.050			1.7~7.0	6.6	0.007	0.010
	0.200			2.2~6.4	5.2	0.025	0.034
海水	0.050			1.8~13	4.7	0.009	0.011
	0.200			2.9~10	5.0	0.028	0.036
工业废水	0.050			4.0~18	5.3	0.011	0.012
	0.200			1.3~6.9	5.2	0.022	0.033
9	异戊醛	地下水	0.020	5.3~9.2	4.9	0.004	0.004
			0.050	4.3~6.7	4.2	0.006	0.008
			0.200	1.8~4.2	2.7	0.015	0.019
		地表水	0.020	4.1~7.4	5.3	0.003	0.004
			0.050	2.0~7.0	4.8	0.006	0.008
			0.200	1.4~6.8	7.0	0.025	0.042
		海水	0.050	2.2~14	5.8	0.009	0.011
			0.200	1.2~7.0	7.2	0.026	0.041
		工业废水	0.050	3.7~12	4.9	0.010	0.011
			0.200	1.1~4.8	5.0	0.018	0.029
10	戊二醛	地下水	0.020	5.5~9.2	5.8	0.003	0.004
			0.050	3.9~5.2	5.3	0.005	0.007
			0.200	1.9~3.7	5.1	0.013	0.025
		地表水	0.020	4.8~8.6	4.8	0.003	0.003
			0.050	1.5~7.7	5.7	0.005	0.008

序号	化合物名称	样品类型	加标浓度 (mg/L)	实验室内相对 标准偏差 (%)	实验室间相对 标准偏差 (%)	重复性限 (mg/L)	再现性限 (mg/L)		
		海水	0.200	2.3~6.8	5.7	0.021	0.030		
			0.050	1.6~15	6.6	0.009	0.010		
		工业废水	0.200	2.4~12	6.3	0.032	0.039		
			0.050	3.5~8.6	5.8	0.007	0.009		
			0.200	2.4~6.9	5.0	0.020	0.027		
11	正戊醛	地下水	0.020	5.6~8.5	4.9	0.004	0.004		
			0.050	5.0~6.2	4.0	0.007	0.008		
			0.200	2.0~4.9	3.5	0.015	0.021		
		地表水	0.020	4.2~8.2	5.0	0.002	0.003		
			0.050	2.4~7.9	7.3	0.006	0.011		
			0.200	2.7~7.5	7.1	0.027	0.044		
		海水	0.050	1.4~8.2	5.8	0.006	0.009		
			0.200	3.9~8.4	5.1	0.026	0.033		
		工业废水	0.050	4.1~7.4	6.2	0.007	0.010		
			0.200	1.1~6.5	5.8	0.022	0.034		
		12	邻甲基苯甲醛	地下水	0.020	5.5~8.4	4.3	0.003	0.004
					0.050	1.8~6.2	5.2	0.007	0.009
0.200	2.2~4.7				4.5	0.016	0.026		
地表水	0.020			2.6~8.4	4.0	0.003	0.003		
	0.050			2.9~6.2	4.8	0.006	0.008		
	0.200			3.0~5.7	5.6	0.024	0.036		
海水	0.050			1.8~12	5.3	0.008	0.010		
	0.200			3.4~7.9	4.6	0.029	0.035		
工业废水	0.050			3.9~11	5.0	0.009	0.010		
	0.200			0.8~7.7	4.7	0.023	0.031		
13	间甲基苯甲醛	地下水	0.020	6.1~9.3	7.0	0.004	0.005		
			0.050	3.7~6.4	5.7	0.007	0.010		
			0.200	2.9~4.6	3.7	0.019	0.025		
		地表水	0.020	3.0~7.2	5.0	0.002	0.003		
			0.050	2.1~6.3	5.5	0.006	0.009		
			0.200	2.2~5.5	5.8	0.023	0.036		
		海水	0.050	2.3~13	5.2	0.010	0.011		
			0.200	3.1~6.0	4.6	0.022	0.031		
		工业废水	0.050	3.9~13	4.0	0.010	0.010		

序号	化合物名称	样品类型	加标浓度 (mg/L)	实验室内相对 标准偏差 (%)	实验室间相对 标准偏差 (%)	重复性限 (mg/L)	再现性限 (mg/L)		
			0.200	1.8~9.9	6.4	0.028	0.041		
14	对甲基苯甲醛	地下水	0.020	6.5~9.6	6.0	0.004	0.005		
			0.050	5.6~6.7	4.8	0.007	0.009		
			0.200	2.9~4.4	3.7	0.017	0.024		
		地表水	0.020	3.4~8.3	4.9	0.003	0.004		
			0.050	2.6~6.1	6.3	0.006	0.009		
			0.200	2.3~6.3	4.3	0.024	0.031		
		海水	0.050	2.9~10	4.6	0.008	0.009		
			0.200	3.3~6.3	4.4	0.025	0.032		
		工业废水	0.050	4.7~7.3	6.4	0.007	0.010		
			0.200	1.3~6.5	4.0	0.022	0.028		
		15	正己醛	地下水	0.020	6.1~7.0	5.3	0.003	0.004
					0.050	4.1~7.4	4.6	0.006	0.007
0.200	2.2~4.1				4.7	0.014	0.023		
地表水	0.020			4.6~7.4	5.4	0.003	0.003		
	0.050			3.6~7.5	5.4	0.007	0.008		
	0.200			3.6~7.2	4.6	0.022	0.028		
海水	0.050			4.9~9.3	5.3	0.008	0.009		
	0.200			2.9~8.7	6.9	0.031	0.041		
工业废水	0.050			3.1~14	7.8	0.009	0.011		
	0.200			1.6~8.9	8.5	0.020	0.040		
16	2,5-二甲基苯甲醛			地下水	0.020	6.7~8.9	6.0	0.004	0.005
					0.050	3.2~7.9	3.9	0.007	0.008
		0.200	2.4~4.4		3.8	0.017	0.024		
		地表水	0.020	2.3~5.9	4.6	0.002	0.003		
			0.050	3.1~5.7	6.2	0.006	0.009		
			0.200	2.2~5.9	4.9	0.023	0.034		
		海水	0.050	2.7~13	5.3	0.010	0.012		
			0.200	1.4~8.0	4.7	0.028	0.036		
		工业废水	0.050	5.4~12	3.3	0.008	0.009		
			0.200	1.0~6.4	4.3	0.023	0.030		

表 B.2 方法的精密度（固相萃取法）

序号	化合物名称	样品类型	加标浓度 (mg/L)	实验室内相对标准 偏差 (%)	实验室间相对 标准偏差 (%)	重复性限 (mg/L)	再现性限 (mg/L)
1	甲醛	地下水	0.020	4.5~7.2	5.8	0.003	0.005
			0.050	3.3~5.4	4.5	0.006	0.008
			0.200	2.1~3.1	3.5	0.014	0.022
		地表水	0.020	4.5~6.7	4.6	0.004	0.005
			0.050	3.3~5.5	5.8	0.007	0.010
			0.200	1.7~5.2	5.0	0.019	0.031
		海水	0.050	3.9~13	6.4	0.012	0.014
			0.200	3.9~5.2	4.4	0.023	0.030
		工业废水	0.050	3.3~4.0	6.4	0.009	0.017
0.200	1.6~5.0		3.3	0.019	0.026		
2	乙醛	地下水	0.020	5.3~8.3	3.6	0.004	0.004
			0.050	3.7~5.0	4.9	0.006	0.009
			0.200	1.9~3.6	5.8	0.015	0.034
		地表水	0.020	4.7~8.3	5.6	0.004	0.005
			0.050	3.4~5.7	6.2	0.006	0.010
			0.200	2.2~6.0	4.3	0.022	0.030
		海水	0.050	3.8~7.0	11	0.009	0.019
			0.200	2.4~6.7	4.1	0.027	0.033
		工业废水	0.050	2.0~5.2	5.4	0.008	0.015
0.200	2.1~6.7		4.8	0.026	0.038		
3	丙烯醛	地下水	0.020	4.2~9.3	4.6	0.003	0.004
			0.050	3.8~4.7	5.5	0.005	0.008
			0.200	1.7~3.8	6.4	0.012	0.032
		地表水	0.020	5.2~8.5	5.7	0.003	0.004
			0.050	4.4~6.3	5.4	0.006	0.009
			0.200	1.9~4.0	5.6	0.015	0.029
		海水	0.050	6.1~18	6.3	0.010	0.012
			0.200	1.9~8.7	5.8	0.026	0.034
		工业废水	0.050	4.3~7.4	4.9	0.007	0.008
0.200	3.4~6.2		6.6	0.020	0.035		
4	丙酮	地下水	0.020	5.5~11	4.7	0.003	0.003
			0.050	4.2~5.9	6.5	0.004	0.007
			0.200	3.7~6.5	7.2	0.016	0.026

序号	化合物名称	样品类型	加标浓度 (mg/L)	实验室内相对标准 偏差 (%)	实验室间相对 标准偏差 (%)	重复性限 (mg/L)	再现性限 (mg/L)
		地表水	0.020	5.2~9.3	7.7	0.003	0.005
			0.050	4.1~9.3	7.2	0.006	0.009
			0.200	4.5~8.4	6.6	0.021	0.028
		海水	0.050	4.7~9.3	12	0.009	0.016
			0.200	6.3~8.9	10	0.026	0.043
		工业废水	0.050	2.8~8.5	7.9	0.011	0.018
			0.200	4.6~6.5	8.7	0.022	0.038
5	丙醛	地下水	0.020	4.9~8.3	4.2	0.003	0.004
			0.050	3.1~4.8	4.9	0.005	0.008
			0.200	1.0~3.7	4.8	0.013	0.027
		地表水	0.020	4.7~7.2	4.8	0.003	0.004
			0.050	4.3~6.9	5.0	0.007	0.009
			0.200	3.1~4.5	4.6	0.019	0.029
		海水	0.050	4.9~10	5.4	0.008	0.009
			0.200	1.5~5.1	4.8	0.017	0.027
		工业废水	0.050	4.4~8.6	5.8	0.008	0.010
			0.200	1.7~5.4	6.7	0.018	0.035
		6	丁烯醛	地下水	0.020	5.5~6.7	5.6
0.050	3.1~4.8				4.3	0.005	0.007
0.200	1.2~4.1				3.2	0.016	0.021
地表水	0.020			4.9~10	5.2	0.004	0.004
	0.050			3.1~5.3	4.8	0.005	0.008
	0.200			2.4~3.5	4.8	0.015	0.027
海水	0.050			5.4~13	4.7	0.010	0.011
	0.200			3.9~5.4	4.6	0.022	0.029
工业废水	0.050			1.1~4.5	3.9	0.004	0.006
	0.200			0.7~5.9	6.2	0.016	0.032
7	正丁醛	地下水	0.020	2.6~7.7	5.5	0.003	0.004
			0.050	2.8~4.3	6.3	0.004	0.008
			0.200	0.9~3.4	5.4	0.012	0.027
		地表水	0.020	4.7~5.7	5.4	0.002	0.004
			0.050	3.5~7.0	8.2	0.006	0.011
			0.200	2.8~5.8	5.6	0.018	0.030
		海水	0.050	4.3~13	8.8	0.009	0.012

序号	化合物名称	样品类型	加标浓度 (mg/L)	实验室内相对标准 偏差 (%)	实验室间相对 标准偏差 (%)	重复性限 (mg/L)	再现性限 (mg/L)		
		工业废水	0.200	2.0~6.3	6.0	0.019	0.030		
			0.050	1.3~11	6.1	0.007	0.010		
			0.200	0.9~4.9	6.6	0.014	0.030		
8	苯甲醛	地下水	0.020	4.9~6.5	4.4	0.003	0.004		
			0.050	2.9~5.0	3.3	0.005	0.006		
			0.200	1.5~3.1	3.1	0.013	0.020		
		地表水	0.020	4.8~7.9	4.5	0.003	0.004		
			0.050	2.8~6.5	5.3	0.006	0.009		
			0.200	2.5~5.3	6.6	0.020	0.040		
		海水	0.050	3.7~16	4.5	0.012	0.012		
			0.200	3.7~7.4	4.1	0.026	0.031		
		工业废水	0.050	2.7~8.2	3.9	0.007	0.008		
			0.200	1.9~6.2	4.0	0.019	0.026		
		9	异戊醛	地下水	0.020	5.4~8.6	4.6	0.004	0.004
					0.050	3.3~5.8	3.9	0.006	0.007
0.200	1.6~3.9				5.5	0.014	0.028		
地表水	0.020			4.4~8.8	4.5	0.003	0.004		
	0.050			3.3~7.0	6.7	0.006	0.010		
	0.200			3.0~6.4	4.6	0.023	0.031		
海水	0.050			3.7~11	7.0	0.009	0.011		
	0.200			4.0~7.6	4.9	0.025	0.031		
工业废水	0.050			4.0~8.2	5.5	0.007	0.009		
	0.200			3.7~8.3	5.0	0.025	0.032		
10	戊二醛			地下水	0.020	5.1~7.2	4.9	0.003	0.003
					0.050	3.6~4.7	4.5	0.005	0.007
		0.200	2.3~3.8		3.5	0.014	0.020		
		地表水	0.020	2.7~9.4	6.0	0.002	0.003		
			0.050	3.0~8.5	5.5	0.006	0.008		
			0.200	3.0~7.0	6.3	0.022	0.033		
		海水	0.050	4.4~13	7.0	0.009	0.011		
			0.200	3.2~7.2	5.4	0.019	0.028		
		工业废水	0.050	2.9~9.1	6.7	0.006	0.009		
			0.200	3.2~6.7	6.8	0.021	0.033		
		11	正戊醛	地下水	0.020	3.4~10	5.5	0.004	0.004

序号	化合物名称	样品类型	加标浓度 (mg/L)	实验室内相对标准 偏差 (%)	实验室间相对 标准偏差 (%)	重复性限 (mg/L)	再现性限 (mg/L)
			0.050	4.4~5.3	4.6	0.006	0.008
			0.200	1.7~2.6	7.5	0.011	0.038
		地表水	0.020	2.8~9.3	4.9	0.003	0.004
			0.050	4.9~7.7	7.4	0.008	0.012
			0.200	2.5~4.4	4.9	0.016	0.028
		海水	0.050	6.8~12	5.8	0.010	0.011
			0.200	3.2~7.5	5.7	0.026	0.034
		工业废水	0.050	2.3~6.2	5.7	0.006	0.008
			0.200	2.5~5.2	7.1	0.018	0.036
		12	邻甲基苯甲醛	地下水	0.020	5.3~8.1	4.7
0.050	3.8~5.1				5.9	0.006	0.009
0.200	1.5~3.0				4.6	0.013	0.026
地表水	0.020			3.5~6.1	4.6	0.002	0.003
	0.050			4.3~6.4	5.8	0.006	0.010
	0.200			2.8~5.8	5.2	0.023	0.034
海水	0.050			4.8~13	5.1	0.010	0.011
	0.200			3.3~7.1	4.6	0.023	0.030
工业废水	0.050			4.2~7.4	5.4	0.007	0.009
	0.200			2.4~6.3	3.9	0.021	0.026
13	间甲基苯甲醛	地下水	0.020	5.3~6.3	3.9	0.003	0.004
			0.050	3.1~4.7	3.1	0.005	0.006
			0.200	1.5~2.9	3.2	0.013	0.021
		地表水	0.020	3.5~11	5.1	0.004	0.004
			0.050	3.2~8.3	7.3	0.007	0.011
			0.200	3.0~5.3	4.8	0.021	0.032
		海水	0.050	4.1~10	6.1	0.009	0.011
			0.200	2.8~7.1	4.6	0.024	0.031
		工业废水	0.050	3.1~8.0	6.0	0.007	0.010
			0.200	2.9~5.2	4.5	0.021	0.029
14	对甲基苯甲醛	地下水	0.020	5.2~7.0	5.7	0.004	0.004
			0.050	3.8~6.0	4.0	0.006	0.008
			0.200	1.4~3.2	5.3	0.013	0.030
		地表水	0.020	4.5~11	4.8	0.004	0.005
			0.050	3.2~6.8	7.0	0.007	0.011

序号	化合物名称	样品类型	加标浓度 (mg/L)	实验室内相对标准偏差 (%)	实验室间相对标准偏差 (%)	重复性限 (mg/L)	再现性限 (mg/L)		
		海水	0.200	3.1~4.5	4.7	0.020	0.030		
			0.050	4.3~13	4.9	0.012	0.013		
		工业废水	0.200	3.0~7.3	4.3	0.025	0.031		
			0.050	3.9~9.0	8.4	0.008	0.013		
			0.200	3.5~4.3	5.5	0.019	0.032		
15	正己醛	地下水	0.020	5.2~8.8	5.2	0.003	0.004		
			0.050	3.7~5.5	4.2	0.004	0.006		
			0.200	1.3~4.0	4.4	0.012	0.021		
		地表水	0.020	3.5~7.1	5.8	0.002	0.003		
			0.050	4.7~6.9	8.7	0.006	0.011		
			0.200	2.4~5.8	9.3	0.018	0.041		
		海水	0.050	5.0~14	6.8	0.009	0.011		
			0.200	3.5~6.6	6.9	0.018	0.030		
		工业废水	0.050	1.4~10	7.9	0.007	0.009		
			0.200	3.2~7.9	8.3	0.020	0.037		
		16	2,5-二甲基苯甲醛	地下水	0.020	3.5~8.9	3.1	0.003	0.003
					0.050	3.8~5.7	3.8	0.006	0.007
0.200	1.8~3.3				5.1	0.015	0.030		
地表水	0.020			3.6~7.9	4.4	0.002	0.003		
	0.050			3.4~7.4	6.7	0.007	0.010		
	0.200			2.3~5.1	4.4	0.019	0.028		
海水	0.050			4.6~12	4.3	0.010	0.010		
	0.200			3.5~7.2	4.5	0.025	0.032		
工业废水	0.050			3.4~8.1	4.0	0.006	0.008		
	0.200			2.9~5.7	4.6	0.021	0.029		

表B.3 方法的正确度 (液液萃取法)

序号	化合物名称	样品类型	实际样品浓度 (mg/L)	加标浓度 (mg/L)	加标回收率范围 (%)	加标回收率最终值 (%)
1	甲醛	地下水	0.003~0.004	0.020	79.0~92.5	84.5±10.3
				0.050	75.9~88.9	80.5±10.1
				0.200	73.0~85.3	77.4±9.5
		地表水	0.007~0.008	0.020	77.3~90.1	85.6±9.9
				0.050	76.1~86.9	82.0±8.9

序号	化合物名称	样品类型	实际样品浓度 (mg/L)	加标浓度 (mg/L)	加标回收率范围 (%)	加标回收率最终值 (%)		
		工业废水	0.027~0.040	0.200	75.3~89.2	85.3±10.2		
				0.050	75.7~87.5	82.0±9.1		
				0.200	71.1~84.1	74.7±10.2		
		海水	0.004~0.008	0.050	75.7~89.1	81.8±10.3		
				0.200	76.9~87.9	81.3±8.9		
2	乙醛	地下水	未检出~0.002	0.020	89.7~99.1	95.2±7.4		
				0.050	87.0~102	96.5±12.2		
				0.200	87.4~98.7	94.9±8.1		
		地表水	0.002~0.003	0.020	86.6~96.4	92.2±8.8		
				0.050	86.8~100	92.7±10.8		
				0.200	84.7~94.4	89.9±8.0		
		工业废水	0.024~0.036	0.050	82.6~96.2	87.5±9.9		
				0.200	73.7~89.0	81.6±12.7		
		海水	0.006~0.008	0.050	73.9~86.9	81.8±10.2		
				0.200	83.4~94.7	88.4±8.2		
		3	丙烯醛	地下水	未检出	0.020	74.7~85.9	83.2±8.8
						0.050	74.3~85.1	81.6±8.8
0.200	75.7~87.2					82.7±7.9		
地表水	未检出			0.020	77.6~87.3	83.2±8.0		
				0.050	74.1~85.2	80.6±9.3		
				0.200	72.8~88.4	79.4±12.4		
工业废水	未检出			0.050	72.0~86.2	80.0±10.6		
				0.200	69.9~84.8	78.4±11.0		
海水	未检出			0.050	70.1~86.8	79.3±13.2		
				0.200	69.4~81.5	76.7±8.8		
4	丙酮			地下水	0.003~0.004	0.020	44.8~58.8	53.0±9.6
						0.050	49.0~61.2	56.4±8.9
		0.200	43.7~53.8			48.9±8.3		
		地表水	0.003~0.005	0.020	49.2~60.4	56.1±8.5		
				0.050	49.6~59.2	54.1±8.2		
				0.200	46.6~58.5	51.7±8.4		
		工业废水	0.028~0.040	0.050	45.0~61.1	53.8±14.2		
				0.200	41.9~57.6	47.5±11.1		
		海水	0.020~0.029	0.050	46.8~56.7	51.9±8.4		
				0.200	42.3~52.8	48.2±8.4		
		5	丙醛	地下水	未检出	0.020	81.3~92.6	87.8±9.4

序号	化合物名称	样品类型	实际样品浓度 (mg/L)	加标浓度 (mg/L)	加标回收率范围 (%)	加标回收率最终值 (%)		
				0.050	79.1~88.9	83.3±7.3		
				0.200	76.1~85.8	81.8±6.6		
				地表水	未检出	0.020	81.4~91.2	84.6±8.6
						0.050	77.7~94.1	85.3±10.8
						0.200	81.6~93.0	84.6±9.8
				工业废水	未检出	0.050	75.1~86.4	80.5±9.5
		0.200	74.5~85.0			80.1±8.3		
		海水	未检出	0.050	72.6~84.4	79.9±8.2		
				0.200	80.7~88.6	80.5±11.7		
		6	丁烯醛	地下水	未检出	0.020	73.3~84.8	78.7±8.7
						0.050	77.2~86.1	81.7±7.7
						0.200	78.7~88.8	83.7±7.6
地表水	未检出			0.020	77.0~89.8	82.6±9.6		
				0.050	78.9~89.5	82.5±8.0		
				0.200	77.7~91.5	85.4±9.3		
工业废水	未检出			0.050	69.0~84.1	75.7±10.5		
				0.200	75.1~86.1	79.6±10.0		
海水	未检出			0.050	77.8~91.3	84.1±10.0		
				0.200	78.2~90.9	86.4±9.6		
7	正丁醛			地下水	未检出	0.020	77.4~89.3	82.4±10.2
						0.050	76.0~88.3	81.6±9.4
		0.200	76.4~85.1			81.3±6.2		
		地表水	未检出	0.020	76.7~89.0	83.8±8.4		
				0.050	78.6~87.3	83.1±7.8		
				0.200	75.9~93.3	84.0±12.0		
		工业废水	未检出	0.050	67.9~82.0	76.5±10.6		
				0.200	74.5~82.9	80.2±10.9		
		海水	未检出	0.050	69.8~84.0	75.5±9.8		
				0.200	72.2~84.9	78.1±10.7		
		8	苯甲醛	地下水	未检出	0.020	83.8~94.2	89.3±8.1
						0.050	79.9~95.2	85.9±11.9
0.200	78.3~90.7					84.9±9.2		
地表水	未检出			0.020	84.6~93.9	89.4±8.1		
				0.050	82.7~97.5	89.0±11.7		
				0.200	83.5~95.3	89.6±9.6		
工业废水	未检出			0.050	76.8~89.5	83.3±10.4		

序号	化合物名称	样品类型	实际样品浓度 (mg/L)	加标浓度 (mg/L)	加标回收率范围 (%)	加标回收率最终值 (%)		
		海水	未检出	0.200	81.9~94.8	87.5±9.2		
				0.050	86.3~99.2	94.7±9.0		
				0.200	86.5~97.3	91.5±9.2		
9	异戊醛	地下水	未检出	0.020	83.7~96.5	92.6±9.7		
				0.050	86.0~95.5	90.5±8.0		
				0.200	78.7~89.9	83.2±8.0		
				0.020	86.6~99.1	93.1±10.0		
				0.050	82.3~92.3	86.6±8.4		
				0.200	81.3~99.3	88.0±12.4		
		工业废水	未检出	0.050	74.7~92.8	84.9±12.8		
				0.200	78.8~89.7	83.6±8.6		
		海水	未检出	0.050	73.7~86.4	80.5±9.3		
				0.200	74.7~91.5	81.0±12.1		
		10	戊二醛	地下水	未检出	0.020	72.5~83.6	77.4±8.6
						0.050	73.6~83.1	77.2±8.5
0.200	71.8~82.0					76.9±7.9		
0.020	71.2~80.5					75.2±7.4		
0.050	70.3~81.7					74.3±8.6		
0.200	69.5~80.4					74.9±8.6		
工业废水	未检出			0.050	68.4~79.9	72.8±8.4		
				0.200	68.6~77.2	73.0±7.2		
海水	未检出			0.050	68.8~80.4	75.4±9.9		
				0.200	69.8~81.8	74.4±9.3		
11	正戊醛			地下水	未检出	0.020	83.4~94.8	89.4±8.7
						0.050	81.1~91.3	86.9±8.6
		0.200	78.9~88.3			83.5±7.2		
		0.020	83.2~93.6			88.2±8.6		
		0.050	78.6~95.2			86.0±12.5		
		0.200	84.3~101			90.5±12.5		
		工业废水	未检出	0.050	74.4~88.9	82.6±12.2		
				0.200	78.3~90.4	82.3±10.4		
		海水	未检出	0.050	75.2~88.6	84.3±9.8		
				0.200	78.9~89.8	82.9±8.4		
		12	邻甲基苯甲醛	地下水	未检出	0.020	82.9~92.3	87.8±7.5
						0.050	84.8~97.0	88.4±8.9
0.200	82.8~92.9					86.4±7.4		

序号	化合物名称	样品类型	实际样品浓度 (mg/L)	加标浓度 (mg/L)	加标回收率范围 (%)	加标回收率最终值 (%)		
		地表水	未检出	0.020	86.1~97.0	91.2±8.9		
				0.050	84.2~95.0	90.0±8.6		
				0.200	85.8~104	92.7±12.7		
		工业废水	未检出	0.050	79.0~90.9	86.6±8.7		
				0.200	83.5~91.9	87.0±8.2		
		海水	未检出	0.050	85.2~99.6	93.4±9.9		
0.200	84.9~96.0			90.1±8.2				
13	间甲基苯甲醛	地下水	未检出	0.020	84.8~102	91.6±12.8		
				0.050	87.1~101	91.0±10.2		
				0.200	85.8~94.5	89.5±7.1		
		地表水	未检出	0.020	86.3~98.1	91.7±9.2		
				0.050	84.0~98.6	93.1±10.2		
				0.200	85.3~97.9	91.5±9.7		
		工业废水	未检出	0.050	78.2~92.4	86.0±10.2		
				0.200	80.2~96.5	87.1±11.2		
		海水	未检出	0.050	87.7~100	95.2±10.0		
				0.200	86.8~96.7	91.3±8.4		
		14	对甲基苯甲醛	地下水	未检出	0.020	80.1~93.3	87.5±10.8
						0.050	81.0~92.5	88.2±8.6
0.200	84.8~92.0					88.8±6.2		
地表水	未检出			0.020	85.1~96.5	91.5±8.9		
				0.050	79.1~95.2	89.7±11.3		
				0.200	86.9~98.6	93.3±8.7		
工业废水	未检出			0.050	72.2~93.5	84.9±15.9		
				0.200	84.0~94.8	87.5±9.2		
海水	未检出			0.050	86.9~98.5	93.2±8.6		
				0.200	85.9~97.2	92.1±8.1		
15	正己醛			地下水	未检出	0.020	72.0~81.4	77.1±8.2
						0.050	67.1~77.3	72.4±8.2
		0.200	66.7~76.3			71.5±6.8		
		地表水	未检出	0.020	73.4~84.4	77.9±8.3		
				0.050	69.4~81.0	76.0±8.2		
				0.200	74.8~85.1	78.0±7.7		
		工业废水	未检出	0.050	65.6~81.7	71.1±11.6		
				0.200	69.2~82.6	73.7±12.5		
		海水	未检出	0.050	72.4~83.6	76.9±8.1		

序号	化合物名称	样品类型	实际样品浓度 (mg/L)	加标浓度 (mg/L)	加标回收率范围 (%)	加标回收率最终值 (%)
				0.200	69.6~84.1	77.8±10.8
16	2,5-二甲基苯甲 醛	地下水	未检出	0.020	81.6~98.0	88.5±10.7
				0.050	82.8~92.1	86.8±7.5
				0.200	83.9~94.1	88.3±7.1
		地表水	未检出	0.020	86.3~96.9	91.2±8.4
				0.050	79.7~95.1	88.4±11.0
				0.200	89.3~102	94.6±9.5
		工业废水	未检出	0.050	76.7~88.1	83.8±8.7
				0.200	85.0~94.8	89.4±7.7
		海水	未检出	0.050	85.8~98.2	92.3±9.7
				0.200	86.8~98.7	92.7±8.7

表B.4 方法的正确度（固相萃取法）

序号	化合物名称	样品类型	实际样品浓度 (mg/L)	加标浓度 (mg/L)	加标回收率范围 (%)	加标回收率最终值 (%)		
1	甲醛	地下水	0.003~0.004	0.020	83.3~97.1	89.2±13.3		
				0.050	85.9~99.5	93.4±9.4		
				0.200	87.4~98.2	91.8±9.4		
		地表水	0.008~0.009	0.020	75.3~89.2	85.6±10.5		
				0.050	75.3~92.5	85.1±11.9		
				0.200	82.5~95.1	88.7±9.4		
		工业废水	0.033~0.044	0.050	79.1~92.2	84.5±9.8		
				0.200	78.8~89.8	84.5±8.2		
		海水	0.006~0.009	0.050	79.3~93.3	87.0±9.4		
				0.200	81.9~93.5	86.6±8.4		
		2	乙醛	地下水	未检出~0.003	0.020	92.1~103	96.8±9.0
						0.050	88.2~98.3	93.5±7.5
0.200	87.7~102					93.9±9.6		
地表水	0.002~0.003			0.020	85.3~95.9	90.9±8.8		
				0.050	84.3~100	92.5±11.8		
				0.200	88.1~97.5	93.1±8.2		
工业废水	0.031~0.045			0.050	85.1~99.1	90.7±13.5		
				0.200	79.1~94.1	88.6±12.9		
海水	0.004~0.012			0.050	85.6~108	94.5±15.4		
				0.200	87.0~97.9	91.7±8.2		
3	丙烯醛			地下水	未检出	0.020	81.7~91.3	86.6±7.5

序号	化合物名称	样品类型	实际样品浓度 (mg/L)	加标浓度 (mg/L)	加标回收率范围 (%)	加标回收率最终值 (%)		
				0.050	79.4~92.6	85.7±9.6		
				0.200	77.6~91.1	82.9±10.5		
				地表水	未检出	0.020	79.7~91.9	84.9±9.5
						0.050	76.7~90.8	84.2±9.0
						0.200	79.5~90.8	83.3±9.4
				工业废水	未检出	0.050	79.4~90.3	82.8±8.1
		0.200	74.4~88.1			80.2±10.6		
		海水	未检出	0.050	67.9~81.1	73.1±9.2		
				0.200	71.1~82.1	76.4±8.9		
		4	丙酮	地下水	0.003~0.004	0.020	50.3~60.8	55.8±8.0
						0.050	49.0~61.5	56.9±8.6
						0.200	47.4~58.3	52.4±8.5
地表水	0.005~0.007			0.020	46.7~60.3	56.3±10.1		
				0.050	49.2~60.0	54.4±9.0		
				0.200	47.1~57.2	52.5±7.4		
工业废水	0.032~0.047			0.050	48.6~60.3	54.8±10.6		
				0.200	43.1~57.8	48.2±10.5		
海水	0.010~0.038			0.050	44.6~59.6	52.8±12.1		
				0.200	43.9~53.0	48.7±7.3		
5	丙醛			地下水	未检出	0.020	87.7~97.8	92.5±7.9
						0.050	83.0~96.5	90.2±8.9
		0.200	83.3~96.5			90.8±8.6		
		地表水	未检出	0.020	86.3~97.2	92.1±8.9		
				0.050	82.8~95.3	87.6±8.9		
				0.200	82.1~93.2	88.4±8.3		
		工业废水	未检出	0.050	80.8~94.4	88.2±10.3		
				0.200	79.2~90.2	82.4±11.0		
		海水	未检出	0.050	68.8~80.0	75.2±8.1		
				0.200	77.9~87.3	82.7±8.2		
		6	丁烯醛	地下水	未检出	0.020	86.7~101	93.5±10.2
						0.050	83.4~93.7	89.7±7.7
0.200	82.8~93.6					89.8±8.3		
地表水	未检出			0.020	90.4~104	95.3±9.9		
				0.050	80.9~92.8	87.3±8.5		
				0.200	84.7~96.1	89.1±8.5		
工业废水	未检出			0.050	82.7~93.0	88.1±8.1		
				0.200	75.3~88.7	82.4±10.2		

序号	化合物名称	样品类型	实际样品浓度 (mg/L)	加标浓度 (mg/L)	加标回收率范围 (%)	加标回收率最终值 (%)		
		海水	未检出	0.050	81.0~90.5	86.7±8.2		
				0.200	78.8~88.2	84.0±7.7		
7	正丁醛	地下水	未检出	0.020	81.8~93.7	86.2±9.9		
				0.050	72.7~86.8	79.8±10.1		
				0.200	75.0~87.6	80.6±8.8		
		地表水	未检出	0.020	81.6~92.5	86.7±9.5		
				0.050	75.2~92.1	83.5±13.7		
				0.200	75.6~85.4	80.2±9.0		
		工业废水	未检出	0.050	75.9~87.0	82.0±10.0		
				0.200	69.2~81.3	74.7±9.9		
		海水	未检出	0.050	62.5~80.9	71.3±12.6		
				0.200	68.8~81.2	73.5±8.8		
		8	苯甲醛	地下水	未检出	0.020	89.8~102	95.7±9.2
						0.050	88.5~99.8	93.9±8.1
0.200	85.8~99.2					91.9±9.9		
地表水	未检出			0.020	90.4~102	96.3±8.7		
				0.050	87.5~101	92.7±9.9		
				0.200	89.8~107	95.2±12.7		
工业废水	未检出			0.050	81.3~92.1	87.1±8.7		
				0.200	84.1~93.5	88.2±7.1		
海水	未检出			0.050	85.0~94.9	89.5±8.1		
				0.200	84.3~92.9	88.5±7.2		
9	异戊醛			地下水	未检出	0.020	85.8~98.4	93.4±8.6
						0.050	86.2~97.2	91.7±8.8
		0.200	76.9~88.9			83.7±9.1		
		地表水	未检出	0.020	86.2~97.2	91.7±8.8		
				0.050	80.9~95.6	87.8±11.7		
				0.200	82.1~92.6	87.9±8.2		
		工业废水	未检出	0.050	76.4~88.6	84.2±9.2		
				0.200	73.5~85.6	80.2±8.0		
		海水	未检出	0.050	65.8~81.5	74.2±10.5		
				0.200	73.0~82.6	77.2±8.3		
		10	戊二醛	地下水	未检出	0.020	74.7~86.0	78.8±8.3
						0.050	72.3~83.1	77.2±8.0
0.200	70.7~82.5					76.7±7.8		
地表水	未检出			0.020	70.4~83.4	74.3±10.5		
				0.050	71.0~81.4	75.7±8.3		

序号	化合物名称	样品类型	实际样品浓度 (mg/L)	加标浓度 (mg/L)	加标回收率范围 (%)	加标回收率最终值 (%)
		工业废水	未检出	0.200	68.6~80.8	74.9±9.3
				0.050	67.3~82.4	75.0±10.0
		海水	未检出	0.200	66.6~77.4	71.0±8.9
				0.050	62.1~74.2	69.6±9.7
11	正戊醛	地下水	未检出	0.200	68.1~78.4	72.8±8.0
				0.050	62.1~74.2	69.6±9.7
				0.020	89.3~103	96.0±9.4
		地表水	未检出	0.050	85.6~97.7	93.1±8.6
				0.200	78.8~97.5	86.4±13.0
				0.020	86.8~98.8	93.0±9.2
		工业废水	未检出	0.050	78.0~97.0	88.4±13.1
				0.200	82.0~92.8	87.8±8.6
				0.050	82.0~92.8	87.8±8.6
		海水	未检出	0.050	77.3~88.6	82.6±9.4
				0.200	69.6~86.2	79.3±11.3
				0.050	69.4~81.6	74.1±8.8
12	邻甲基苯甲醛	地下水	未检出	0.200	71.7~82.8	76.1±8.7
				0.050	71.7~82.8	76.1±8.7
				0.020	88.0~99.1	92.8±8.7
		地表水	未检出	0.050	84.5~97.9	91.0±10.7
				0.200	85.3~95.7	90.0±8.2
				0.020	87.9~97.0	92.3±8.0
		工业废水	未检出	0.050	82.7~98.1	91.6±10.6
				0.200	85.7~97.1	91.6±9.4
				0.050	80.9~93.9	90.6±9.8
		海水	未检出	0.200	79.0~95.1	85.9±11.1
				0.050	82.2~90.0	85.0±8.9
				0.200	81.9~91.7	86.1±8.0
13	间甲基苯甲醛	地下水	未检出	0.020	91.3~102	96.2±7.4
				0.050	90.6~104	97.5±8.8
				0.200	88.5~100	95.0±8.4
		地表水	未检出	0.020	91.7~106	96.8±9.9
				0.050	84.8~104	92.0±13.5
				0.200	90.0~102	93.7±9.0
		工业废水	未检出	0.050	85.6~102	92.9±11.1
				0.200	84.8~94.1	89.7±7.1
				0.050	80.5~93.1	86.7±10.6
		海水	未检出	0.200	83.0~93.6	88.2±8.1
				0.020	90.7~106	99.6±11.1
				0.050	91.2~103	96.7±8.1
14	对甲基苯甲醛	地下水	未检出	0.020	90.7~106	99.6±11.1
				0.050	91.2~103	96.7±8.1

序号	化合物名称	样品类型	实际样品浓度 (mg/L)	加标浓度 (mg/L)	加标回收率范围 (%)	加标回收率最终值 (%)		
		地表水	未检出	0.200	84.9~99.2	92.1±9.8		
				0.020	92.2~105	98.7±9.6		
				0.050	81.2~101	91.2±12.7		
		工业废水	未检出	0.200	85.3~94.8	92.1±8.5		
				0.050	77.9~95.4	89.5±14.9		
		海水	未检出	0.200	79.9~93.7	87.9±9.8		
				0.050	85.2~95.3	91.2±9.0		
				0.200	84.8~94.6	89.4±7.6		
		15	正己醛	地下水	未检出	0.020	75.8~87.8	80.9±8.2
						0.050	69.8~81.0	74.7±8.9
0.200	71.5~79.5					74.7±6.5		
地表水	未检出			0.020	74.9~84.4	78.0±9.0		
				0.050	69.7~86.1	77.0±13.4		
				0.200	64.7~79.6	71.6±13.2		
工业废水	未检出			0.050	58.9~73.5	66.1±10.4		
				0.200	59.8~76.3	68.5±11.4		
海水	未检出			0.050	64.4~78.0	70.1±9.5		
				0.200	60.3~72.0	65.7±9.1		
16	2,5-二甲基苯甲 醛	地下水	未检出	0.020	89.5~99.3	94.2±7.2		
				0.050	88.5~98.6	93.4±7.9		
				0.200	86.3~101	94.6±10.4		
		地表水	未检出	0.020	86.8~97.0	92.3±8.1		
				0.050	81.0~98.6	90.6±12.2		
				0.200	85.2~94.4	89.7±7.8		
		工业废水	未检出	0.050	82.1~93.7	88.6±8.8		
				0.200	82.9~93.2	87.2±8.1		
		海水	未检出	0.050	82.9~93.0	87.8±7.5		
				0.200	81.9~92.3	86.5±7.8		

## 附录 C

### (资料性附录)

#### 2, 4-二硝基苯肼 (DNPH) 的纯化及空白检验

##### C. 1 2, 4-二硝基苯肼的纯化

C. 1. 1 在通风橱中, 向盛有 200 ml 乙腈 (5.1) 的烧杯中加入 10 g DNPH, 加热至沸腾 1 h 后, 将上清液转移至干净的 150 ml 烧杯中, 盖上表面皿后, 放在 40 °C~60 °C 电热板上, 直至 95% 的溶剂蒸发为止。

C. 1. 2 将烧杯中剩余的溶液倒入废液缸中, 再用 100 ml 乙腈洗涤晶体二次。

C. 1. 3 将晶体转移至另一个干净的烧杯中, 加入 200 ml 乙腈, 加热沸腾, 然后放在 40 °C~60 °C 电热板上让晶体慢慢长大, 直至 95% 的溶剂蒸发。

C. 1. 4 重复 C.1.2 的洗涤过程和 C.1.3 重结晶过程一次。重复 C.1.2 的洗涤过程, 洗涤液用于 C.2 纯化后的 DNPH 空白检验, 检验合格后将纯化后的 DNPH 晶体放入 50 ml 棕色玻璃瓶中, 再加入 25 ml 乙腈, 盖上瓶塞, 并摇动瓶子, 用密封胶带密封后于 4 °C 冷藏保存。

##### C. 2 纯化后 2, 4-二硝基苯肼空白检验

取最后一次洗涤液 (C.1.4), 用乙腈 (5.1) 稀释 10 倍, 再加入 3.8 mol/L 高氯酸 (5.15) (每 100 ml 洗涤液中加入 1 ml 3.8 mol/L 高氯酸) 进行酸化后, 用 HPLC 分析。洗涤液中甲醛、乙醛和丙酮的含量应低于 0.025 µg/L, 若杂质含量不合格, 用移液管将溶液移到废液缸中, 重复第 C.1.3 的重结晶过程, 并分析第二次洗涤液, 直至检验合格。

附 录 D  
(资料性附录)

醛、酮类化合物及其衍生物的分子量

表D.1中为醛、酮类化合物及其衍生物的分子量。

表D.1 醛酮化合物及其衍生物的分子量

序号	化合物名称	英文名称	CAS No.	分子量	DNPH 衍生物的 分子量
1	甲醛	Formaldehyde	50-00-0	30	210
2	乙醛	Acetaldehyde	75-07-0	44	224
3	丙烯醛	Acrolein	107-02-8	56	236
4	丙酮	Acetone	67-64-1	58	238
5	丙醛	Propanal/Propylaldehyde	123-38-6	58	238
6	丁烯醛	Crotonaldehyde	123-73-9	70	250
7	正丁醛	Butyraldehyde	123-72-8	72	252
8	苯甲醛	Benzaldehyde	100-52-7	106	286
9	异戊醛	Isovaleraldehyde	590-86-3	86	266
10	戊二醛	Glutaraldehyde	111-30-8	100	460
11	正戊醛	Pentanal/Valeraldehyde	110-62-3	86	266
12	邻-甲基苯甲醛	<i>o</i> -Tolualdehyde	529-20-4	120	300
13	间-甲基苯甲醛	<i>m</i> -Tolualdehyde	620-23-5	120	300
14	对-甲基苯甲醛	<i>p</i> -Tolualdehyde	104-87-0	120	300
15	正己醛	Hexanal	66-25-1	100	280
16	2,5-二甲基苯甲醛	2,5-Dimethylbenzaldehyde	5779-94-2	134	314