

HJ

中华人民共和国国家环境保护标准

HJ 735—2015

土壤和沉积物 挥发性卤代烃的测定

吹扫捕集/气相色谱-质谱法

Soil and sediment—Determination of volatile halohydrocarbons

—Purge and trap gas chromatography mass spectrometry

2015-02-07 发布

2015-04-01 实施

环 境 保 护 部 发 布

中华人民共和国环境保护部 公 告

2015 年 第 7 号

为贯彻《中华人民共和国环境保护法》，保护环境，保障人体健康，规范环境监测工作，现批准《土壤和沉积物 挥发性卤代烃的测定 吹扫捕集/气相色谱-质谱法》等五项标准为国家环境保护标准，并发布。标准名称、编号如下：

- 一、《土壤和沉积物 挥发性卤代烃的测定 吹扫捕集/气相色谱-质谱法》（HJ 735—2015）；
- 二、《土壤和沉积物 挥发性卤代烃的测定 顶空/气相色谱-质谱法》（HJ 736—2015）；
- 三、《土壤和沉积物 铍的测定 石墨炉原子吸收分光光度法》（HJ 737—2015）；
- 四、《环境空气 硝基苯类化合物的测定 气相色谱法》（HJ 738—2015）；
- 五、《环境空气 硝基苯类化合物的测定 气相色谱-质谱法》（HJ 739—2015）。

以上标准自 2015 年 4 月 1 日起实施，由中国环境出版社出版，标准内容可登录环境保护部网站（bz.mep.gov.cn）查询。

特此公告。

环境保护部
2015 年 2 月 7 日

目 次

前 言.....	iv
1 适用范围.....	1
2 规范性引用文件.....	1
3 方法原理.....	1
4 试剂和材料.....	1
5 仪器和设备.....	2
6 样品.....	2
7 分析步骤.....	3
8 结果计算与表示.....	5
9 精密度和准确度.....	7
10 质量保证和质量控制.....	8
11 废物处理.....	8
12 注意事项.....	8
附录 A（规范性附录） 目标物的检出限和测定下限.....	9
附录 B（资料性附录） 目标物的测定参考参数.....	10
附录 C（资料性附录） 方法的精密度和准确度.....	12

前 言

为贯彻《中华人民共和国环境保护法》，保护环境，保障人体健康，规范土壤和沉积物中挥发性卤代烃的测定方法，制定本标准。

本标准规定了测定土壤和沉积物中氯甲烷等 35 种挥发性卤代烃的吹扫捕集/气相色谱-质谱法。

本标准首次发布。

本标准的附录 A 为规范性附录，附录 B 和附录 C 为资料性附录。

本标准由环境保护部科技标准司组织制订。

本标准主要起草单位：哈尔滨市环境监测中心站。

本标准验证单位：黑龙江省环境监测中心站、大连市环境监测中心、长春市环境监测中心站、鞍山市环境监测中心站、齐齐哈尔市环境监测中心站和大庆市环境监测中心站。

本标准环境保护部 2015 年 2 月 7 日批准。

本标准自 2015 年 4 月 1 日起实施。

本标准由环境保护部解释。

土壤和沉积物 挥发性卤代烃的测定

吹扫捕集/气相色谱-质谱法

警告：试验中所使用的内标、替代物和标准溶液均为易挥发的有毒化学品，配制过程中应在通风橱中进行操作；应按规定要求佩戴防护器具，避免接触皮肤和衣物。

1 适用范围

本标准规定了测定土壤和沉积物中挥发性卤代烃的吹扫捕集/气相色谱-质谱法。

本标准适用于土壤和沉积物中氯甲烷等 35 种挥发性卤代烃的测定。其他挥发性卤代烃如果通过验证也适用于本标准。

当取样量为 5 g 时，35 种挥发性卤代烃的方法检出限为 0.3~0.4 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ，测定下限为 1.2~1.6 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。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。凡是未注明日期的引用文件，其最新版本适用于本标准。

GB 17378.3 海洋监测规范 第 3 部分 样品采集、储存与运输

GB 17378.5 海洋监测规范 第 5 部分 沉积物分析

HJ 613 土壤 干物质和水分的测定 重量法

HJ/T 166 土壤环境监测技术规范

3 方法原理

样品中的挥发性卤代烃用高纯氦气（或氮气）吹扫出来，吸附于捕集管中，将捕集管加热并用氦气（或氮气）反吹，捕集管中的挥发性卤代烃被热脱附出来，组分进入气相色谱分离后，用质谱仪进行检测。根据保留时间、碎片离子质荷比及不同离子丰度比定性，内标法定量。

4 试剂和材料

4.1 实验用水：二次蒸馏水或纯水设备制备的水。使用前需经过空白检验，确认无目标物或目标物浓度低于方法检出限。

4.2 甲醇（ CH_3OH ）：农残级，使用前需通过检验，确认无目标物或目标物浓度低于方法检出限。

4.3 标准贮备液： $\rho=2\ 000\ \text{mg}/\text{L}$ 。

直接购买市售有证标准溶液。在 -10°C 以下避光保存或参照制造商的产品说明。使用时应恢复至室温，并摇匀。开封后在密实瓶中可保存一个月。

4.4 标准使用液： $\rho=2.5\ \text{mg}/\text{L}$ 。

取适量标准贮备液（4.3），用甲醇（4.2）进行适当稀释。在密实瓶中 -10°C 以下避光保存，可保存一周。

HJ 735—2015

4.5 内标贮备液： $\rho=2\ 000\ \text{mg/L}$ 。

选用氟苯、1-氯-2-溴丙烷、4-溴氟苯作为内标。可直接购买有证标准溶液，也可用标准物质制备。在 -10°C 以下避光保存或参照制造商的产品说明。使用时应恢复至室温，并摇匀。开封后在密实瓶中可保存一个月。

4.6 内标使用液： $\rho=2.5\ \text{mg/L}$ 。

取适量内标贮备液（4.5），用甲醇（4.2）进行适当稀释。在密实瓶中 -10°C 以下避光保存，可保存一周。

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

选用二氯甲烷- d_2 、1,2-二氯苯- d_4 作为替代物。可直接购买有证标准溶液，也可用标准物质制备。在 -10°C 以下避光保存或参照制造商的产品说明。使用时应恢复至室温，并摇匀。开封后在密实瓶中可保存一个月。

4.8 替代物使用液： $\rho=2.5\ \text{mg/L}$ 。

取适量替代物贮备液（4.7），用甲醇（4.2）进行适当稀释。在密实瓶中 -10°C 以下避光保存，可保存一周。

4.9 4-溴氟苯（BFB）溶液： $\rho=25\ \text{mg/L}$ 。

可直接购买有证标准溶液，也可用标准物质制备。在 -10°C 以下避光保存或参照制造商的产品说明。使用时应恢复至室温，并摇匀。开封后在密实瓶中可保存一个月。

4.10 石英砂：20~50目。使用前需要通过检验，确认无目标物或目标物低于方法检出限。

4.11 氦气：纯度 $\geq 99.999\%$ ，经脱氧剂脱氧，分子筛脱水。

5 仪器和设备

5.1 采样器材：铁铲和不锈钢药勺。

5.2 采样瓶：聚四氟乙烯硅胶衬垫螺旋盖的60 ml的广口玻璃瓶。

5.3 样品瓶：具聚四氟乙烯衬垫螺旋盖的40 ml棕色玻璃瓶和无色玻璃瓶。

5.4 气相色谱-质谱联用仪：EI电离源。

5.5 色谱柱：石英毛细管柱，长30 m，内径0.25 mm，膜厚1.4 μm ，固定相为6%腈丙苯基/94%二甲基聚硅氧烷，也可使用其他等效毛细柱。

5.6 吹扫捕集装置：适用于土壤样品测定。捕集管使用1/3 Tenax、1/3 硅胶、1/3 活性炭混合吸附剂或其他等效吸附剂。

5.7 微量注射器：10 μl 、25 μl 、100 μl 、250 μl 、500 μl 和1000 μl 。

5.8 天平：精度为0.01 g。

5.9 往复式振荡器：振荡频率150次/min，可固定吹扫瓶。

5.10 棕色密实瓶：2 ml，具聚四氟乙烯衬垫。

5.11 pH计：精度为 ± 0.05 。

5.12 便携式冷藏箱：容积20 L，温度 4°C 以下。

5.13 一次性巴斯德玻璃吸液管。

5.14 一般实验室常用仪器和设备。

6 样品

6.1 样品的采集

按照 HJ/T 166 和 GB 17378.3 的相关要求采集土壤样品和沉积物样品。可在采样现场使用便携式

VOC 测定仪对样品进行浓度高低的初筛。低浓度样品均应至少采集 3 份平行样品。采样前在样品瓶(5.3)中放置磁力搅拌子,密封,称重(精确至 0.01 g)。采集约 5 g 样品至样品瓶中,快速清除掉样品瓶螺纹及外表面黏附的样品,立即密封样品瓶。另外采集一份样品于采样瓶(5.2)中用于高含量样品和含水率的测定。样品采集后置于便携式冷藏箱(5.12)内带回实验室。

注 1: 现场初步筛选挥发性卤代烃含量测定结果大于 200 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 时,视该样品为高含量样品。

6.2 样品的保存

样品到达实验室后,应尽快分析。若不能及时分析,应将样品低于 4 $^{\circ}\text{C}$ 下保存,保存期为 14 d。样品存放区域应无有机物干扰。

6.3 试样的制备

6.3.1 低含量试样的制备

取出样品瓶(5.3),待恢复至室温后称重(精确至 0.01 g)。加入 5.0 ml 实验用水(4.1)、10 μl 替代物(4.8)和 10 μl 内标物(4.6),待测。

6.3.2 高含量试样的制备

实验室内取出采样瓶(5.2),待恢复至室温后,称取 5 g 样品置于样品瓶(5.3)中,迅速加入 10.0 ml 甲醇(4.2),密封,在往复式振荡器(5.9)上以 150 次/min 的频率振荡 10 min。静置沉降后,用一次性巴斯德玻璃吸液管(5.13)移取约 1.0 ml 提取液至 2 ml 棕色密实瓶(5.10)中,必要时,提取液可进行离心分离。该提取液可置于冷藏箱内 4 $^{\circ}\text{C}$ 下保存,保存期为 14d。

在分析前将提取液恢复至室温后,向样品瓶(5.3)中加入 5 g 石英砂(4.10)、5.0 ml 实验用水(4.1)、10~100 μl 甲醇提取液、10 μl 替代物(4.8)和 10 μl 内标物(4.6),立即密封,待测。

注 2: 若甲醇提取液中目标化合物浓度较高,可通过加入甲醇进行适当稀释。

注 3: 若用高含量方法分析浓度值过低或未检出,应采用低含量方法重新分析样品。

6.4 空白试样的制备

6.4.1 固体废物低含量空白试样

以 5 g 石英砂(4.10)代替样品,按照 6.3.1 步骤制备低含量空白试样。

6.4.2 固体废物高含量空白试样

以 5 g 石英砂(4.10)代替样品,按照 6.3.2 步骤制备高含量空白试样。

6.5 水分的测定

土壤样品含水率的测定按照 HJ613 执行,沉积物样品含水率的测定按照 GB17378.5 执行。

7 分析步骤

7.1 仪器参考条件

7.1.1 吹扫捕集装置参考条件

吹扫流量: 40 ml/min,吹扫温度: 40 $^{\circ}\text{C}$,吹扫时间: 11 min;干吹时间: 2 min;脱附温度: 180 $^{\circ}\text{C}$,脱附时间: 3 min;烘烤温度: 200 $^{\circ}\text{C}$,烘烤时间: 10 min;传输线温度: 110 $^{\circ}\text{C}$ 。

7.1.2 气相色谱仪参考条件

程序升温: 35 $^{\circ}\text{C}$ (5 min) $\xrightarrow{5^{\circ}\text{C}/\text{min}}$ 180 $^{\circ}\text{C}$ $\xrightarrow{20^{\circ}\text{C}/\text{min}}$ 200 $^{\circ}\text{C}$ (5 min);进样口温度: 180 $^{\circ}\text{C}$;进样方式: 分流进样,分流比: 20:1;载气: 氮气;接口温度: 230 $^{\circ}\text{C}$;柱流量: 1.2 ml/min。

7.1.3 质谱仪参考条件

离子化方式：EI；离子源温度：200℃；传输线温度：230℃；电子加速电压：70 eV；全扫描质量范围：35~300 u。定量方式：选择离子（SIM）法，定量离子详见附录 B。

7.2 校准

7.2.1 仪器性能检查

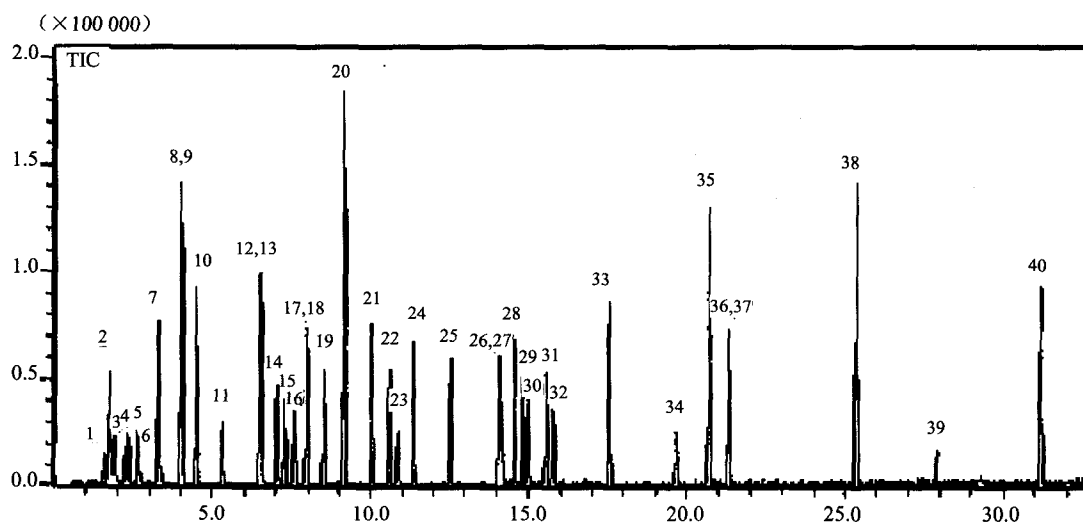
每天分析样品前应对气相色谱-质谱仪进行性能检查。取 4-溴氟苯（4.9）溶液 1 μl 直接进气相色谱分析。得到的 4-溴氟苯关键离子丰度应满足表 1 中的规定，否则需对质谱仪和一些参数进行调整或清洗离子源。

表 1 BFB 关键离子丰度标准

质荷比 (<i>m/z</i>)	离子丰度标准	质荷比 (<i>m/z</i>)	离子丰度标准
50	基峰的 15%~40%	174	大于基峰的 50%
75	基峰的 30%~60%	175	174 峰的 5%~9%
95	基峰, 100% 相对丰度	176	174 峰的 95%~101%
96	基峰的 5%~9%	177	176 峰的 5%~9%
173	小于 174 峰的 2%	—	—

7.2.2 校准曲线的绘制

用微量注射器分别移取一定量的标准使用液(4.4)和替代物使用液(4.8), 至盛有 5 g 石英砂(4.10)、5.0 ml 实验用水(4.1)的样品瓶(5.3)中, 配制目标物和替代物含量分别为 5 ng、10 ng、25 ng、50 ng、100 ng 的标准系列, 并分别加入 10 μl 内标使用液(4.6), 立即密封。按照仪器参考条件(7.1)依次进样分析, 以目标物定量离子的响应值与内标物定量离子的响应值的比值为纵坐标, 以目标物含量与内标物含量的比值为横坐标, 绘制校准曲线。图 1 为在本标准规定的仪器条件下目标物的色谱图。



1—二氯二氟甲烷；2—氯甲烷；3—氯乙烯；4—溴甲烷；5—氯乙烷；6—三氯氟甲烷；7—1,1-二氯乙烯；8—二氯甲烷-d₂；9—二氯甲烷；10—反-1,2-二氯乙烯；11—1,1-二氯乙烷；12—2,2-二氯丙烷；13—顺-1,2-二氯乙烯；14—溴氯甲烷；15—氯仿；16—1,1,1-三氯乙烷；17—四氯化碳；18—1,1-二氯丙烯；19—1,2-二氯乙烷；20—氟苯；21—三氯乙烯；22—1,2-二氯丙烷；23—二溴甲烷；24—一溴二氯甲烷；25—顺-1,3-二氯丙烯；26—反-1,3-二氯丙烯；27—1-氯-2-溴丙烷；28—1,1,2-三氯乙烷；29—四氯乙烯；30—1,3-二氯丙烷；31—二溴一氯甲烷；32—1,2-二溴乙烷；33—1,1,1,2-四氯乙烷；34—溴仿；35—4-溴氟苯；36—1,1,2,2-四氯乙烷；37—1,2,3-三氯丙烷；38—1,2-二氯苯-d₄；39—1,2-二溴-3-氯丙烷；40—六氯丁二烯

图 1 目标化合物的色谱图

7.2.2.1 用平均响应因子建立校准曲线

标准系列第 i 点目标物（或替代物）的相对响应因子（ RRF_i ），按式（1）进行计算。

$$\text{RRF}_i = \frac{A_i}{A_{\text{IS}_i}} \times \frac{\rho_{\text{IS}_i}}{\rho_i} \quad (1)$$

式中： RRF_i ——标准系列中第 i 点目标物（或替代物）的相对响应因子；

A_i ——标准系列中第 i 点目标物（或替代物）定量离子的响应值；

A_{IS_i} ——标准系列中第 i 点目标物（或替代物）相对应内标定量离子的响应值；

ρ_{IS_i} ——标准系列中内标的含量，ng；

ρ_i ——标准系列中第 i 点目标物（或替代物）的含量，ng。

目标物（或替代物）的平均相对响应因子，按照式（2）进行计算。

$$\overline{\text{RRF}} = \frac{\sum_{i=1}^n \text{RRF}_i}{n} \quad (2)$$

式中： $\overline{\text{RRF}}$ ——目标物（或替代物）的平均相对响应因子；

RRF_i ——标准系列中第 i 点目标物（或替代物）的相对响应因子；

n ——标准系列点数。

RRF 的标准偏差，按照式（3）进行计算。

$$\text{SD} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (\text{RRF}_i - \overline{\text{RRF}})^2}{n-1}} \quad (3)$$

RRF 的相对标准偏差，按照式（4）进行计算。

$$\text{RSD} = \frac{\text{SD}}{\overline{\text{RRF}}} \times 100\% \quad (4)$$

标准系列目标物（或替代物）相对响应因子（RRF）的相对标准偏差（RSD）应小于等于 20%。

7.2.2.2 用最小二乘法绘制校准曲线

以目标化合物和相对应内标的响应值比为纵坐标，浓度比为横坐标，用最小二乘法建立校准曲线，标准曲线的相关系数 ≥ 0.990 。若校准曲线的相关系数小于 0.990 时，也可以采用非线性拟合曲线进行校准，但应至少采用 6 个浓度点进行校准。

7.3 样品测定

将制备好的试样（6.3）按照仪器参考条件（7.1）进行测定。

7.4 空白试验

将制备好的空白试样（6.4）按照仪器参考条件（7.1）进行测定。

8 结果计算与表示

8.1 定性分析

以全扫描方式采集数据，以样品中目标化合物相对保留时间（RRT）、辅助定性离子和目标离子丰度比（ Q ）与标准溶液中的变化范围来定性。样品中目标化合物的相对保留时间与校准曲线该化合物的相对保留时间的差值应在 ± 0.06 内。样品中目标化合物的辅助定性离子和定量离子峰面积比（ $Q_{\text{样品}}$ ）与

标准曲线目标化合物的辅助定性离子和定量离子峰面积比 ($Q_{\text{标准}}$) 相对偏差控制在±30%以内。

按式 (5) 计算相对保留时间 RRT

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

式中: RRT——相对保留时间;

RT_x ——目标物的保留时间, min;

RT_{IS} ——内标物的保留时间, min。

平均相对保留时间 (\overline{RRT}): 标准系列中同一目标化合物的相对保留时间平均值。

按式 (6) 计算辅助定性离子和定量离子峰面积比 (Q)

$$Q = \frac{A_q}{A_t} \quad (6)$$

式中: A_t ——定量离子峰面积;

A_q ——辅助定性离子峰面积。

8.2 定量分析

根据目标物和内标定量离子的响应值进行计算。当样品中目标物的定量离子有干扰时, 可以使用辅助离子定量, 具体见附录 B。

8.2.1 目标物 (或替代物) 含量 m_1 的计算

8.2.1.1 用平均相对响应因子计算

当目标物 (或替代物) 采用平均相对响应因子进行校准时, 目标物的含量 m_1 按式 (7) 进行计算。

$$m_1 = \frac{A_x \times m_{IS}}{A_{IS} \times \overline{RRF}} \quad (7)$$

式中: m_1 ——目标物 (或替代物) 的含量, ng;

A_x ——目标物 (或替代物) 定量离子的响应值;

m_{IS} ——内标物的含量, ng;

A_{IS} ——与目标物 (或替代物) 相对应内标定量离子的响应值;

\overline{RRF} ——目标物 (或替代物) 的平均相对响应因子。

8.2.1.2 用线性或非线性校准曲线计算

当目标物采用线性或非线性校准曲线进行校准时, 目标物的含量 m_1 通过相应的校准曲线计算。

8.2.2 土壤样品结果计算

低含量样品中目标物的质量分数, 按照式 (8) 进行计算。

$$w = \frac{m_1}{m \times W_{dm}} \quad (8)$$

式中: w ——样品中目标物的质量分数, $\mu\text{g}/\text{kg}$;

m_1 ——校准曲线上查得的目标物 (或替代物) 的含量, ng;

m ——采样量 (湿重), g;

W_{dm} ——样品干物质含量, %。

高含量样品中目标物的质量分数, 按照式 (9) 进行计算。

$$\omega = \frac{m_1 \times V_c \times f}{V_s \times m \times W_{dm}} \quad (9)$$

式中： ω ——样品中目标物的质量分数， $\mu\text{g}/\text{kg}$ ；
 m_1 ——校准曲线上查得的目标物（或替代物）的含量， ng ；
 V_c ——提取液体积， ml ；
 m ——采样量（湿重）， g ；
 V_s ——用于顶空的提取液体积， ml ；
 W_{dm} ——样品干物质含量， $\%$ ；
 f ——提取液的稀释倍数。

8.2.3 沉积物样品结果计算

低含量样品中目标物的质量分数，按照式（10）进行计算。

$$w = \frac{m_1}{m \times (1 - w)} \quad (10)$$

式中： w ——样品中目标物的质量分数， $\mu\text{g}/\text{kg}$ ；
 m_1 ——校准曲线上查得的目标物（或替代物）的含量， ng ；
 m ——采样量（湿重）， g ；
 w ——样品含水率， $\%$ 。

高含量样品中目标物的质量分数，按照式（11）进行计算。

$$w = \frac{m_1 \times V_c \times f}{V_s \times m \times (1 - w)} \quad (11)$$

式中： w ——样品中目标物的质量分数， $\mu\text{g}/\text{kg}$ ；
 m_1 ——校准曲线上查得的目标物（或替代物）的含量， ng ；
 V_c ——提取液体积， ml ；
 m ——采样量（湿重）， g ；
 V_s ——用于顶空的提取液体积， ml ；
 w ——样品含水率， $\%$ ；
 f ——提取液的稀释倍数。

8.3 结果表示

当测定结果小于 $100 \mu\text{g}/\text{kg}$ 时，保留小数点后 1 位；当测定结果大于等于 $100 \mu\text{g}/\text{kg}$ 时，保留 3 位有效数字。

9 精密度和准确度

9.1 精密度

六家实验室分别对 $0.4 \mu\text{g}/\text{kg}$ 、 $2.0 \mu\text{g}/\text{kg}$ 、 $10.0 \mu\text{g}/\text{kg}$ 的样品采用吹扫捕集/气相色谱-质谱法进行了测定，实验室内相对标准偏差分别为 $5.2\% \sim 16\%$ 、 $1.1\% \sim 14\%$ 、 $0.9\% \sim 14\%$ ，实验室间相对标准偏差为 $4.5\% \sim 14\%$ 、 $1.8\% \sim 12\%$ 、 $4.3\% \sim 11\%$ ，重复性限分别为 $0.1 \sim 0.2 \mu\text{g}/\text{kg}$ 、 $0.4 \sim 0.6 \mu\text{g}/\text{kg}$ 、 $0.9 \sim 2.0 \mu\text{g}/\text{kg}$ ，再现性限分别为 $0.1 \sim 0.2 \mu\text{g}/\text{kg}$ 、 $0.5 \sim 0.8 \mu\text{g}/\text{kg}$ 、 $1.6 \sim 3.2 \mu\text{g}/\text{kg}$ 。

9.2 准确度

六家实验室分别对土壤和沉积物实际样品采用吹扫捕集/气相色谱-质谱法进行加标分析测定，加标浓度为 $1.0 \mu\text{g}/\text{kg}$ 时，加标回收率范围分别为 $82.0\% \sim 117\%$ 、 $79.0\% \sim 110\%$ 。

精密度和准确度结果见附录 C。

10 质量保证和质量控制

10.1 仪器性能检查

每 24 h 需进行仪器性能检查，得到的 BFB 的关键离子和丰度必须全部满足表 1 的要求。

10.2 校准

校准曲线至少需 5 个浓度系列，目标化合物相对响应因子的 RSD 应小于等于 20%。或者校准曲线的相关系数大于等于 0.990，否则应查找原因或重新建立校准曲线。每 12 h 分析 1 次校准曲线中间质量分数点，中间质量分数点测定值与校准曲线相应点质量分数的相对偏差不超过 30%。

10.3 空白

每批样品应至少测定一个全程序空白样品，目标物质量分数应小于方法检出限。如果目标物有检出，需查找原因。

10.4 平行样的测定

每批样品（最多 20 个）应选择一个样品进行平行分析。当测定结果为 10 倍检出限以内（包括 10 倍检出限），平行双样测定结果的相对偏差应 \leq 50%，当测定结果大于 10 倍检出限，平行双样测定结果的相对偏差应 \leq 20%。

10.5 回收率的测定

每批样品至少做一次加标回收率测定，样品中目标物和替代物加标回收率应在 70%~130%之间，否则重复分析样品。若重复测定替代物回收率仍不合格，说明样品存在基体效应。应分析一个空白加标样品。

11 废物处理

实验产生的含挥发性有机物的废物应集中保管，送具有资质单位集中处理。

12 注意事项

12.1 为了防止采样工具污染，采样工具在使用前要用甲醇、纯净水充分洗净。在采集其他样品时，要注意更换采样工具和清洗采样工具，以防止交叉污染。

12.2 在样品的保存和运输过程中，要避免沾污，样品应放在便携式冷藏箱中冷藏贮存。

12.3 分析过程中必要的器具、材料、药品等事先分析测定有无干扰目标物测定的物质。器具、材料可采用甲醇清洗，尽可能除去干扰物质。

12.4 高含量样品分析后，应分析空白样品，直至空白样品中目标物的浓度小于检出限时，才可以进行后续分析。

附 录 A
(规范性附录)
目标物的检出限和测定下限

当取样量为 5.0 g 时，测定土壤和沉积物中 35 种目标物的方法检出限和测定下限见表 A.1。

表 A.1 目标物检出限和测定下限

序号	中文名称	英文名称	检出限/ (μg/kg)	测定下限/ (μg/kg)
1	二氯二氟甲烷	Dichlorodifluoromethane	0.3	1.2
2	氯甲烷	Chloromethane	0.3	1.2
3	氯乙烯	Chloroethene	0.3	1.2
4	溴甲烷	Bromomethane	0.3	1.2
5	氯乙烷	Chlorethane	0.3	1.2
6	三氯氟甲烷	Trichlorofluoromethane	0.3	1.2
7	1,1-二氯乙烯	1,1-Dichloroethene	0.3	1.2
8	二氯甲烷	Dichloromethane	0.3	1.2
9	反-1,2-二氯乙烯	Trans-1,2-dichloroethene	0.3	1.2
10	1,1-二氯乙烷	1,1-Dichloroethane	0.3	1.2
11	2,2-二氯丙烷	Cis-1,2-dichloroethene	0.3	1.2
12	顺-1,2-二氯乙烷	2,2-Dichloropropane	0.3	1.2
13	溴氯甲烷	Bromochloromethane	0.3	1.2
14	氯仿	Chloroform	0.3	1.2
15	1,1,1-三氯乙烷	1,1,1-Trichloroethane	0.3	1.2
16	1,1-二氯丙烯	1,1-Dichloropropene	0.3	1.2
17	四氯化碳	Carbon tetrachloride	0.3	1.2
18	1,2-二氯乙烷	1,2-Dichloroethane	0.3	1.2
19	三氯乙烯	Trichloroethylene	0.3	1.2
20	1,2-二氯丙烷	1,2-Dichloropropane	0.3	1.2
21	二溴甲烷	Dibromomethane	0.3	1.2
22	一溴二氯甲烷	Bromodichloromethane	0.3	1.2
23	顺-1,3-二氯丙烯	cis-1,3-Dichloropropene	0.3	1.2
24	反-1,3-二氯丙烯	cis-1,3-Dichloropropene	0.3	1.2
25	1,1,2-三氯乙烷	1,1,2-Trichloroethane	0.3	1.2
26	四氯乙烯	Tetrachloroethylene	0.3	1.2
27	1,3-二氯丙烷	1,3-Dichloropropane	0.3	1.2
28	二溴一氯甲烷	Dibromochloromethane	0.3	1.2
29	1,2-二溴乙烷	1,2-Dibromoethane	0.4	1.1
30	1,1,1,2-四氯乙烷	1,1,1,2-Tetrachloroethane	0.3	1.2
31	溴仿	Bromoform	0.3	1.2
32	1,1,2,2-四氯乙烷	1,1,2,2-Tetrachloroethane	0.3	1.2
33	1,2,3-三氯丙烷	1,2,3-Trichloropopropane	0.3	1.2
34	1,2-二溴-3-氯丙烷	1,2-Dibromo-3-chloropre	0.3	1.2
35	六氯丁二烯	Hexachlorobutadiene	0.3	1.2

附 录 B
(资料性附录)
目标物的测定参考参数

表 B.1 给出了目标物的 CAS No.、定量内标、定量离子和辅助离子等测定参数。

表 B.1 目标物的定量参数

序号	中文名称	英文名称	CAS No.	类型	定量内标	定量离子	辅助离子
1	二氯二氟甲烷	Dichlorodifluoromethane	75-71-8	目标物	1	85	87
2	氯甲烷	Chloromethane	74-87-3	目标物	1	50	52
3	氯乙烯	Chloroethene	75-01-4	目标物	1	62	64
4	溴甲烷	Bromomethane	74-83-9	目标物	1	94	96
5	氯乙烷	Chloroethane	75-00-3	目标物	1	64	66
6	三氯氟甲烷	Trichlorofluoromethane	75-69-4	目标物	1	101	103
7	1,1-二氯乙烯	1,1-Dichloroethene	75-35-4	目标物	1	96	61, 63
8	二氯甲烷-d ₂	Dichloromethane-d ₂	1665-00-5	替代物	1	51	88
9	二氯甲烷	Dichloromethane	75-09-2	目标物	1	84	49
10	反-1,2-二氯乙烯	<i>trans</i> -1,2-Dichloroethene	156-60-5	目标物	1	96	61, 98
11	1,1-二氯乙烷	1,1-Dichloroethane	75-34-3	目标物	1	63	65, 83
12	2,2-二氯丙烷	2,2-Dichloropropane	594-20-7	目标物	1	77	97
13	顺-1,2-二氯乙烯	<i>cis</i> -1,2-Dichloroethene	156-59-2	目标物	1	96	61, 63
14	溴氯甲烷	Bromochloromethane	74-97-5	目标物	1	128	49, 130
15	氯仿	Chloroform	67-66-3	目标物	1	83	85
16	1,1,1-三氯乙烷	1,1,1-Trichloroethane	71-55-6	目标物	1	97	99, 61
17	四氯化碳	Carbon tetrachloride	56-23-5	目标物	1	119	117
18	1,1-二氯丙烯	1,1-Dichloropropene	563-58-6	目标物	1	110	75, 77
19	1,2-二氯乙烷	1,2-Dichloroethane	107-06-2	目标物	1	62	98
20	氟苯	Fluorobenzene	462-06-6	内标物	—	96	—
21	三氯乙烯	Trichloroethylene	79-01-6	目标物	1	95	97, 130
22	1,2-二氯丙烷	1,2-Dichloropropane	78-87-5	目标物	1	63	112
23	二溴甲烷	Dibromomethane	74-95-3	目标物	1	93	95, 174
24	一溴二氯甲烷	Bromodichloromethane	75-27-4	目标物	1	83	85, 127
25	顺-1,3-二氯丙烯	<i>cis</i> -1,3-Dichloropropene	10061-01-5	目标物	2	75	110
26	反-1,3-二氯丙烯	<i>trans</i> -1,3-Dichloropropene	542-75-6	目标物	2	75	110
27	1-氯-2-溴丙烷	2-Bromo-1-chloropropane	3017-95-6	内标物	—	77	79
28	1,1,2-三氯乙烷	1,1,2-Trichloroethane	79-00-5	目标物	2	83	97, 85
29	四氯乙烯	Tetrachloroethylene	127-18-4	目标物	2	164	129, 131
30	1,3-二氯丙烷	1,3-Dichloropropane	142-28-9	目标物	2	76	78
31	二溴一氯甲烷	Dibromochloromethane	124-48-1	目标物	2	129	127
32	1,2-二溴乙烷	1,2-Dibromoethane	106-93-4	目标物	2	107	109, 188
33	1,1,1,2-四氯乙烷	1,1,1,2-Tetrachloroethane	630-20-6	目标物	2	131	133, 119
34	溴仿	Bromoform	75-25-2	目标物	3	173	175, 254

续表

序号	中文名称	英文名称	CAS No.	类型	定量内标	定量离子	辅助离子
35	4-溴氟苯	4-Bromofluorobenzene	460-00-4	内标物	—	95	174, 176
36	1,1,2,2-四氯乙烷	1,1,2,2,-Tetrachloroethane	79-34-5	目标物	3	83	131, 85
37	1,2,3-三氯丙烷	1,2,3-Trichloropropane	96-18-4	目标物	3	75	77
38	1,2-二氯苯-d ₄	1,2-Dichlorobenzene-d ₄	2199-69-1	替代物	3	150	115, 78
39	1,2-二溴-3-氯丙烷	1,2-Dibromo-3-chloropropane	96-12-8	目标物	3	75	155, 157
40	六氯丁二烯	Hexachlorobutadiene	87-68-3	目标物	3	225	223, 227

附 录 C
(资料性附录)
方法的精密度和准确度

表 C.1 中给出了方法的重复性、再现性和加标回收率等精密度和准确度指标。

表 C.1 方法的精密度和准确度

名称	总平均值/ ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	实验室内相对 标准偏差/%	实验室间相对 标准偏差/%	重复性限 r / ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	再现性限 R / ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	土壤加标回收 率 $\bar{P} \pm 2S_p$	沉积物加标回 收率 $\bar{P} \pm 2S_p$
二氯二氟 甲烷	0.39	8.6~14	6.3	0.11	0.12	97.0 \pm 14	92.0 \pm 11
	1.93	8.7~14	6.0	0.56	0.60		
	9.57	1.7~11	5.4	1.35	1.91		
氯甲烷	0.43	6.8~13	12	0.12	0.18	103 \pm 14	91.0 \pm 3
	1.97	7.4~12	4.7	0.53	0.55		
	9.75	2.3~6.4	6.8	1.16	2.13		
氯乙烯	0.39	7.4~11	5.6	0.09	0.11	107 \pm 14	95.0 \pm 12
	1.89	6.1~12	6.6	0.51	0.58		
	9.17	2.6~9.9	8.2	1.43	2.47		
溴甲烷	0.38	7.9~13	4.5	0.11	0.11	102 \pm 17	90 \pm 13
	1.89	5.9~11	8.6	0.42	0.60		
	9.49	1.4~14	6.5	1.93	2.47		
氯乙烷	0.42	8.1~13	11	0.12	0.17	107 \pm 16	93.0 \pm 18
	1.92	5.4~11	6.7	0.40	0.52		
	9.65	1.3~11	6.8	1.53	2.31		
三氯氟甲 烷	0.38	6.9~14	8.5	0.11	0.13	94.0 \pm 9	93.0 \pm 6
	1.93	6.2~14	5.0	0.46	0.50		
	9.1	1.4~12	8.6	1.45	2.57		
1,1-二氯 乙烯	0.38	9.3~13	8.5	0.11	0.14	92.0 \pm 23	95.0 \pm 13
	1.91	5.6~13	2.5	0.52	0.55		
	9.31	1.9~8.4	9.5	1.26	2.74		
二氯甲烷 -d2	0.38	4.8~6.7	4.4	0.06	0.07	95.0 \pm 8	95.0 \pm 8
	2.01	2.2~8.3	2.8	0.32	0.33		
	10.37	3.0~9.3	3.1	1.60	1.72		
二氯甲烷	0.46	7.6~15	5.7	0.15	0.15	96.0 \pm 9	98.0 \pm 21
	2.06	6.2~15	3.8	0.50	0.51		
	10.32	1.8~8.8	5.3	1.58	2.09		
反-1,2-二 氯乙烯	0.39	8.0~11	8.8	0.10	0.13	101 \pm 9	90.0 \pm 9
	1.91	5.7~12	2.7	0.49	0.51		
	9.11	2.0~11	6.8	1.33	2.12		
1,1-二氯 乙烷	0.39	7.9~12	5.8	0.11	0.12	93.0 \pm 23	90.0 \pm 8
	1.85	4.1~11	6.1	0.40	0.49		
	9.56	0.9~6.8	4.3	1.12	1.55		

续表

名称	总平均值/ ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	实验室内相对 标准偏差/%	实验室间相对 标准偏差/%	重复性限 r / ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	再现性限 R / ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	土壤加标回收 率 $\bar{P} \pm 2S_p$	沉积物加标回 收率 $\bar{P} \pm 2S_p$
顺-1,2-二 氯乙烯	0.42	8.7~15	12	0.14	0.19	100±14	94.0±16
	1.87	4.4~11	8.3	0.41	0.58		
	9.38	0.9~8.7	11	1.30	3.13		
2,2-二氯 丙烷	0.37	8.6~12	7.2	0.10	0.12	108±14	90.0±7
	1.8	5.1~13	6.4	0.45	0.52		
	8.8	1.0~6.8	8.5	1.02	2.29		
溴氯甲烷	0.38	7.1~15	7.7	0.11	0.13	104±21	91.0±13
	1.85	2.2~12	9.7	0.46	0.65		
	9.43	1.4~8.4	8.0	1.27	2.41		
氯仿	0.42	7.6~15	9.8	0.13	0.17	100±16	94.0±17
	1.9	4.8~12	6.6	0.47	0.56		
	9.54	1.4~11	7.3	1.63	2.46		
1,1,1-三氯 乙烷	0.37	7.3~14	9.4	0.11	0.14	104±24	88.0±10
	1.81	1.1~13	11	0.44	0.69		
	9.16	1.6~7.8	6.5	1.39	2.09		
1,1-二氯 丙烯	0.39	8.8~12	6.5	0.11	0.12	97.0±12	89.0±12
	1.87	5.8~11	9.1	0.44	0.62		
	9.46	1.5~12	7.2	1.73	2.47		
四氯化碳	0.43	7.2~14	13	0.13	0.19	103±24	93.0±7
	1.93	6.5~9.8	12	0.45	0.74		
	9.66	1.2~7.5	7.6	1.02	2.25		
1,2-二氯 乙烷	0.38	8.2~12	6.2	0.10	0.11	101±11	93.0±7
	1.83	5.4~12	9.5	0.46	0.64		
	9.11	1.6~6.8	5.3	1.00	1.62		
三氯乙烯	0.38	6.8~13	7.5	0.10	0.12	98.0±22	92.0±15
	1.91	6.4~13	5.8	0.52	0.57		
	9.64	1.3~12	5.2	1.42	1.90		
1,2-二氯 丙烷	0.43	7.6~14	13	0.13	0.19	97.0±11	93.0±14
	1.97	4.7~12	6.5	0.51	0.59		
	9.7	1.3~8.4	7.4	1.29	2.34		
二溴甲烷	0.38	8.2~13	7.4	0.11	0.13	100±20	91.0±11
	1.84	3.4~13	6.6	0.48	0.56		
	9.06	1.4~11	6.7	1.32	2.08		
溴二氯甲 烷	0.38	7.9~14	5.4	0.12	0.13	95.0±14	92.0±15
	1.9	7.9~12	1.8	0.50	0.54		
	9.44	1.5~11	6.2	1.59	2.18		
反-1,3-二 氯丙烯	0.42	9.3~15	11	0.15	0.18	101±12	92.0±7
	2.01	5.5~11	2.6	0.46	0.48		
	9.54	1.5~9.3	7.8	1.32	2.40		
顺-1,3-二 氯丙烯	0.38	5.5~13	5.9	0.10	0.11	99.0±14	93.0±9
	1.87	6.1~12	4.3	0.46	0.47		
	9.01	1.6~8.7	6.7	1.29	2.05		

续表

名称	总平均值/ ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	实验室内相对 标准偏差/%	实验室间相对 标准偏差/%	重复性限 r / ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	再现性限 R / ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	土壤加标回收 率 $\bar{P} \pm 2S_{\bar{P}}$	沉积物加标回 收率 $\bar{P} \pm 2S_{\bar{P}}$
1,1,2-三氯 乙烷	0.38	8.4~14	5.6	0.11	0.12	102±9	97.0±9
	1.93	6.2~12	5.2	0.48	0.52		
	9.56	1.5~12	5.5	1.45	1.98		
四氯乙烯	0.43	8.0~12	11	0.12	0.17	106±15	93.0±19
	1.99	6.9~11	6.5	0.49	0.58		
	9.58	1.4~6.2	9.3	1.14	2.70		
1,3-二氯 丙烷	0.37	8.6~11	7.9	0.10	0.12	98.0±18	92.0±10
	1.87	6.2~12	5.7	0.49	0.54		
	9.09	1.5~6.9	6.3	1.13	1.91		
二溴一氯 甲烷	0.37	9.5~13	4.8	0.12	0.12	100±29	90.0±13
	1.89	7.1~12	3.9	0.54	0.54		
	9.39	2.3~13	8.1	1.78	2.67		
1,2-二溴 乙烷	0.41	5.2~16	9.1	0.14	0.16	100±21	95.0±15
	1.99	6.2~12	4.4	0.51	0.53		
	9.67	1.5~6.0	7.3	0.85	2.13		
1,1,1,2-四 氯乙烷	0.37	8.0~12	6.2	0.10	0.11	97.0±21	89.0±13
	1.85	5.3~12	5.3	0.47	0.51		
	8.9	2.4~11	8.0	1.40	2.38		
溴仿	0.38	9.0~13	7.6	0.12	0.13	91.0±19	92.0±11
	1.9	6.0~12	7.2	0.43	0.55		
	9.53	1.1~8.3	6.4	1.24	2.05		
1,1,1,2-四 氯乙烷	0.42	7.5~14	14	0.13	0.20	102±15	96.0±16
	1.96	4.3~11	8.2	0.42	0.59		
	9.56	1.1~7.4	9.6	1.18	2.79		
1,2,3-三氯 丙烷	0.38	7.9~12	5.0	0.10	0.11	98.0±27	93.0±11
	1.85	6.2~13	6.7	0.47	0.55		
	9.01	1.2~8.2	7.6	1.26	2.23		
1,2-二氯 苯- d_4	0.41	3.2~9.6	5.4	0.09	0.11	96.0±8	96.0±6
	2.00	3.4~7.3	5.9	0.28	0.42		
	10.45	2.2~8.3	4.9	1.70	2.10		
1,2-二溴 -3-氯丙烷	0.37	7.6~12	5.5	0.10	0.11	99.0±12	90.0±10
	1.89	5.4~12	5.9	0.51	0.56		
	9.51	1.4~11	5.9	1.30	1.96		
六氯丁二 烯	0.43	7.7~15	12	0.14	0.18	105±14	91.0±3
	1.95	6.1~13	6.3	0.54	0.60		
	9.65	1.4~7.6	7.0	1.15	2.17		