

中华人民共和国国家环境保护标准

HJ605-2011

土壤和沉积物 挥发性有机物的测定 吹扫捕集/气相色谱-质谱法

Soil and Sediment-Determination of Volatile Organic Compounds -Purge and Trap
Gas Chromatography/Mass Spectrometry Method

本电子版为发布稿。请以中国环境科学出版社出版的正式标准文本为准。

2011-02-10发布

2011-06-01实施

环 境 保 护 部 发布

目 次

前 言	II
警告	1
1 适用范围	1
2 规范性引用文件	1
3 术语和定义	1
4 方法原理	2
5 试剂和材料	2
6 仪器和设备	2
7 样品	3
8 分析步骤	4
9 结果计算与表示	7
10 精密度和准确度	8
11 质量保证和质量控制.....	9
12 注意事项	10
附录 A （规范性附录） 目标物的检出限、测定下限和最小相对响应因子	11
附录 B （资料性附录） 目标物的定量参数	14
附录 C （资料性附录） 方法的精密度和准确度	16

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有机物的测定方法，制定本标准。

本标准规定了测定土壤和沉积物中挥发性有机物的吹扫捕集/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：大连市环境监测中心。

本标准验证单位：辽宁省环境监测实验中心、鞍山市环境监测中心站、江苏省环境监测中心、上海市环境监测中心和河南省环境监测中心站。

本标准环境保护部 2011 年 02 月 10 日批准。

本标准自 2011 年 06 月 01 日起实施。

本标准由环境保护部解释。

土壤和沉积物 挥发性有机物的测定

吹扫捕集/气相色谱-质谱法

警告：实验中所使用的内标、替代物和标准样品均为易挥发的有毒化学品，其溶液配制应在通风橱中进行操作，操作时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有机物的吹扫捕集/气相色谱-质谱法。

本标准适用于土壤和沉积物中 65 种挥发性有机物的测定。若通过验证本标准也可适用于其他挥发性有机物的测定。

当样品量为 5 g，用标准四级杆质谱进行全扫描分析时，目标物的方法检出限为 0.2~3.2 $\mu\text{g/kg}$ ，测定下限为 0.8~12.8 $\mu\text{g/kg}$ ，详见附录 A。

2 规范性引用文件

本标准内容引用了下列文件中的条款。凡是不注明日期的引用文件，其有效版本适用于本标准。

GB 17378.3	海洋监测规范 第 3 部分 样品采集、贮存与运输
HJ/T 166	土壤环境监测技术规范

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本标准。

3.1

内标 internal standards

指样品中不含有，但其物理化学性质与待测目标物相似的物质。一般在样品分析之前加入，用于目标物的定量分析。

3.2

替代物 surrogate standards

指样品中不含有，但其物理化学性质与待测目标物相似的物质。一般在样品提取或其他前处理之前加入，通过回收率可以评价样品基体、样品处理过程对分析结果的影响。

3.3

基体加标 matrix spike

指在样品中添加了已知量的待测目标物，用于评价目标物的回收率和样品的基体效应。

3.4

校准确认标准溶液 calibration verification standards

指浓度在校准曲线中间点附近的标准溶液，用于确认校准曲线的有效性。

3.5

运输空白 trip blank

采样前在实验室将一份空白试剂水放入样品瓶中密封，将其带到采样现场。采样时不开

封，之后随样品运回实验室，按与样品相同的操作步骤进行试验，用于检查样品运输过程中是否受到污染。

3.6

全程序空白 whole program blank

采样前在实验室将一份空白试剂水放入样品瓶中密封，将其带到采样现场。与采样的样品瓶同时开盖和密封，之后随样品运回实验室，按与样品相同的操作步骤进行试验，用于检查从样品采集到分析全过程是否受到污染。

4 方法原理

样品中的挥发性有机物经高纯氦气（或氮气）吹扫富集于捕集管中，将捕集管加热并以高纯氦气反吹，被热脱附出来的组分进入气相色谱并分离后，用质谱仪进行检测。通过与待测目标物标准质谱图相比较和保留时间进行定性，内标法定量。

5 试剂和材料

5.1 空白试剂水：二次蒸馏水或通过纯水设备制备的水

使用前需经过空白检验，确认在目标物的保留时间区间内无干扰色谱峰出现或其中的目标物浓度低于方法检出限。

5.2 甲醇（CH₃OH）：农药残留分析纯级。

5.3 标准贮备液： $\rho=1000\text{ mg/L}\sim 5000\text{ mg/L}$

可直接购买市售有证标准溶液，或用标准物质配制。

5.4 标准使用液： $\rho=10.0\sim 100.0\text{ mg/L}$

易挥发的目标物如二氯二氟甲烷、氯甲烷、三氯氟甲烷、氯乙烷、溴甲烷和氯乙烯等标准使用液需单独配制，保存期通常为一个月，其他目标物的标准使用液保存期为一个月，或参照制造商说明配制。

5.5 内标标准溶液： $\rho=25\text{ }\mu\text{g/ml}$

宜选用氟苯、氯苯-d5 和 1,4-二氯苯-d4 作为内标。可直接购买市售有证标准溶液，或用高浓度标准溶液配制。

5.6 替代物标准溶液： $\rho=25\text{ }\mu\text{g/ml}$

宜选用二溴氟甲烷、甲苯-d8 和 4-溴氟苯作为替代物。可直接购买市售有证标准溶液，或用高浓度标准溶液配制。

5.7 4-溴氟苯（BFB）溶液： $\rho=25\text{ }\mu\text{g/ml}$

可直接购买市售有证标准溶液，或用高浓度标准溶液配制。

5.8 氦气：纯度为 99.999%以上。

5.9 氮气：纯度为 99.999%以上。

注：以上所有标准溶液均以甲醇为溶剂，在 4℃以下避光保存或参照制造商的产品说明保存方法。使用前应恢复至室温、混匀。

6 仪器和设备

6.1 样品瓶：具聚四氟乙烯-硅胶衬垫螺旋盖的 60 ml 棕色广口玻璃瓶（或大于 60ml 其他规

格的玻璃瓶)、40 ml 棕色玻璃瓶和无色玻璃瓶。

6.2 采样器：一次性塑料注射器或不锈钢专用采样器。

6.3 气相色谱仪：具分流/不分流进样口，能对载气进行电子压力控制，可程序升温。

6.4 质谱仪：电子轰击(EI)电离源，一秒内能从 35 amu 扫描至 270 amu；具 NIST 质谱图库、手动/自动调谐、数据采集、定量分析及谱库检索等功能。

6.5 吹扫捕集装置

吹扫装置能够加热样品至 40 °C，捕集管使用 1/3Tenax、1/3 硅胶、1/3 活性炭混合吸附剂或其他等效吸附剂。若使用无自动进样器的吹扫捕集装置，其配备的吹扫管应至少能够盛放 5 g 样品和 10 ml 的水。

6.6 毛细管柱：30 m × 0.25 mm，1.4 μm 膜厚（6 %腈丙苯基 94 %二甲基聚硅氧烷固定液）；或使用其他等效性能的毛细管柱。

6.7 天平：精度为 0.01 g。

6.8 气密性注射器：5 ml。

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

6.10 棕色玻璃瓶：2 ml，具聚四氟乙烯-硅胶衬垫和实芯螺旋盖。

6.11 一次性巴斯德玻璃吸液管。

6.12 铁铲。

6.13 药勺：聚四氟乙烯或不锈钢材质。

6.14 一般实验室常用仪器和设备。

7 样品

7.1 样品的采集

土壤和沉积物样品的采集分别参照 HJ/T166 和 GB17378.3 的相关规定。可在采样现场使用用于挥发性有机物测定的便携式仪器对样品进行目标物含量高低的初筛。所有样品均应至少采集 3 份平行样品，并用 60 ml 样品瓶（或大于 60 ml 其他规格的样品瓶）另外采集一份样品，用于测定高含量样品中的挥发性有机物和样品含水率。

7.1.1 手工进样方式的采样方法

本采样方法适用于无自动进样器的吹扫捕集装置。

用铁铲或药勺将样品尽快采集至 60 ml 样品瓶（或大于 60 ml 其他规格的样品瓶）中，并尽量填满。快速清除掉样品瓶螺纹及外表面上粘附的样品，密封样品瓶。

7.1.2 自动进样方式的采样方法

本采样方法适用于带有自动进样器的吹扫捕集装置。

采样前，向每个 40 ml 棕色样品瓶中放一个清洁的磁力搅拌棒，密封，贴标签并称重（精确到 0.01g），记录其重量并在标签上注明。采样时，用采样器采集适量样品到样品瓶中，快速清除掉样品瓶螺纹及外表面上粘附的样品，密封样品瓶。

注 1：若使用一次性塑料注射器采集样品，针筒部分的直径应能够伸入 40 ml 样品瓶的颈部。针筒末端的注射器部分在采样之前应切断。一个注射器只能用于采集一份样品。若使用不锈钢专用采样器，采样器需配有助推器，可将土壤推入样品瓶。

注 2：若初步判定样品中目标物含量小于 200 $\mu\text{g/kg}$ 时，采集约 5 g 样品；若初步判定样品中目标物含量大于等于 200 $\mu\text{g/kg}$ 时，应分别采集约 1 g 和 5 g 样品。

7.2 样品的保存

样品采集后应冷藏运输。运回实验室后应尽快分析。实验室内样品存放区域应无有机物干扰，在 4 $^{\circ}\text{C}$ 以下保存时间为 7 d。

7.3 样品含水率的测定

取 5g（精确至 0.01g）样品在 $105\pm 5^{\circ}\text{C}$ 下干燥至少 6 h，以烘干前后样品质量的差值除以烘干前样品的质量再乘以 100，计算样品含水率 w （%），精确至 0.1%。

8 分析步骤

8.1 仪器参考条件

8.1.1 吹扫捕集装置参考条件

吹扫流量：40 ml/min；吹扫温度：40 $^{\circ}\text{C}$ ；预热时间：2 min；吹扫时间：11 min；干吹时间：2 min；预脱附温度：180 $^{\circ}\text{C}$ ；脱附温度：190 $^{\circ}\text{C}$ ；脱附时间：2 min；烘烤温度：200 $^{\circ}\text{C}$ ；烘烤时间：8 min；传输线温度：200 $^{\circ}\text{C}$ 。其余参数参照仪器使用说明书进行设定。

8.1.2 气相色谱参考条件

进样口温度：200 $^{\circ}\text{C}$ ；载气：氦气；分流比：30：1；柱流量（恒流模式）：1.5 ml/min；升温程序：38 $^{\circ}\text{C}$ （1.8 min） $\rightarrow$ 10 $^{\circ}\text{C/min}$ $\rightarrow$ 120 $^{\circ}\text{C}$ $\rightarrow$ 15 $^{\circ}\text{C/min}$ $\rightarrow$ 240 $^{\circ}\text{C}$ （2 min）。

8.1.3 质谱参考条件

扫描方式：全扫描；扫描范围：35~270 amu；离子化能量：70 eV；电子倍增器电压：与调谐电压一致；接口温度：280 $^{\circ}\text{C}$ ；其余参数参照仪器使用说明书进行设定。

注 3：为提高灵敏度，也可选用选择离子扫描方式进行分析，其特征离子选择参照附录 B。

8.2 校准

8.2.1 仪器性能检查

用微量注射器移取 1~2 μl BFB 溶液（5.7），直接注入气相色谱仪进行分析或加入到 5 ml 空白试剂水（5.1）中通过吹扫捕集装置注入气相色谱仪进行分析。用四级杆质谱得到的 BFB 关键离子丰度应符合表 1 中规定的标准，否则需对质谱仪的参数进行调整或者考虑清洗离子源。若仪器软件不能自动判定 BFB 关键离子丰度是否符合表 1 标准时，可通过取峰顶扫描点及其前后两个扫描点离子丰度的平均值扣除背景值后获得关键离子丰度，并应符合表 1 标准。背景值的选取可以是 BFB 出峰前 20 次扫描点中的任意一点，该背景值应是柱流失或仪器背景离子产生的。

注 4：使用离子阱或其他类型质谱仪时，BFB 关键离子丰度标准可参照仪器制造商的说明执行。

表 1 BFB 关键离子丰度标准

质量	离子丰度标准	质量	离子丰度标准
50	质量 95 的 8%~40%	174	大于质量 95 的 50%
75	质量 95 的 30%~80%	175	质量 174 的 5%~9%
95	基峰，100%相对丰度	176	质量 174 的 93%~101%
96	质量 95 的 5%~9%	177	质量 176 的 5%~9%
173	小于质量 174 的 2%	—	—

8.2.2 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（5.4）和替代物标准溶液（5.6）至空白试剂水（5.1）中，配制目标物和替代物浓度分别为 5.00、20.0、50.0、100 和 200 µg/L 的标准系列。

用气密性注射器分别量取 5.00 ml 上述标准系列至 40 ml 样品瓶中（若无自动进样器，则直接加入至吹扫管中），分别加入 10.0 µl 内标标准溶液（5.5），使每点的内标浓度均为 50.0 µg/L。按照仪器参考条件（8.1），从低浓度到高浓度依次测定，记录标准系列目标物及相对应内标的保留时间、定量离子（第一或第二特征离子）的响应值。

图 1 为在本标准规定的仪器条件下，目标物的总离子流色谱图。

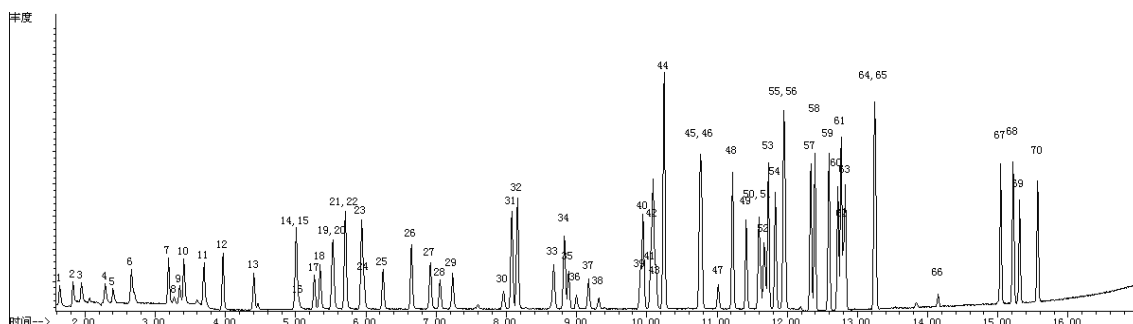


图 1 目标物的总离子流色谱图

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—丙酮；9—碘甲烷；10—二硫化碳；11—二氯甲烷；12—反式-1,2-二氯乙烯；13—1,1-二氯乙烷；14—2, 2-二氯丙烷；15—顺式-1,2-二氯乙烯；16—2-丁酮；17—溴氯甲烷；18—氯仿；19—二溴氟甲烷；20—1,1,1-三氯乙烷；21—四氯化碳；22—1,1-二氯丙烯；23—苯；24—1,2-二氯乙烷；25—氟苯；26—三氯乙烯；27—1,2-二氯丙烷；28—二溴甲烷；29—一溴二氯甲烷；30—4-甲基-2-戊酮；31—甲苯-d8；32—甲苯；33—1,1,2-三氯乙烷；34—四氯乙烯；35—1,3-二氯丙烷；36—2-己酮；37—二溴氯甲烷；38—1,2-二溴乙烷；39—氯苯-d5；40—氯苯；41—1,1,1,2-四氯乙烷；42—乙苯；43—1,1,2-三氯丙烷；44—间,对-二甲苯；45—邻-二甲苯；46—苯乙烯；47—溴仿；48—异丙苯；49—4-溴氟苯；50—溴苯；51—1,1,2,2-四氯乙烷；52—1,2,3-三氯丙烷；53—正丙苯；54—2-氯甲苯；55—1,3,5-三甲基苯；56—4-氯甲苯；57—叔丁基苯；58—1,2,4-三甲基苯；59—仲丁基苯；60—1,3-二氯苯；61—4-异丙基甲苯；62—1,4-二氯苯-d4；63—1,4-二氯苯；64—正丁基苯；65—1,2-二氯苯；66—1,2-二溴-3-氯丙烷；67—1,2,4-三氯苯；68—六氯丁二烯；69—萘；70—1,2,3-三氯苯。

8.2.2.1 用平均相对响应因子绘制校准曲线

标准系列第 i 点中目标物（或替代物）的相对响应因子（ RRF_i ），按照公式（1）进行计算。

$$RRF_i = \frac{A_i}{A_{ISi}} \times \frac{\rho_{ISi}}{\rho_i} \quad (1)$$

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

ρ_{IS} ——标准系列中内标的浓度，50 µg/L；

ρ_i ——标准系列中第 i 点目标物（或替代物）的质量浓度，µg/L。

目标物（或替代物）的平均相对响应因子 $\overline{RRF}$ ，按照公式（2）进行计算。

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

式中：

$\overline{RRF}$ ——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，5。

RRF 的标准偏差（ SD ），按照公式（3）进行计算：

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

RRF 的相对标准偏差（ RSD ），按照公式（4）进行计算。

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

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 %。

8.2.2.2 用最小二乘法绘制校准曲线

若标准系列中某个目标物相对响应因子（ RRF ）的相对标准偏差（ RSD ）大于 20 %，则此目标物需用最小二乘法校准曲线进行校准。即以目标物和相对应内标的响应值比为纵坐标，浓度比为横坐标，绘制校准曲线。

注 5：若标准系列中某个目标物相对响应因子（ RRF ）的相对标准偏差（ RSD ）大于 20 %，则此目标物也可以采用非线性拟合曲线进行校准，其相关系数应大于等于 0.99。

8.3 测定

测定前，先将样品瓶从冷藏设备中取出，使其恢复至室温。

8.3.1 低含量样品的测定

若初步判定样品中挥发性有机物含量小于 200 $\mu\text{g/kg}$ 时，用 5 g 样品直接测定；初步判定浓度在 200 $\mu\text{g/kg}$ ~1000 $\mu\text{g/kg}$ 之间时，用 1 g 样品直接测定。

8.3.1.1 若吹扫捕集装置无自动进样器时，先将吹扫管称重，加入适量样品后再次称重（精确到 0.01 g），将吹扫管装入吹扫捕集装置。用微量注射器分别加入 10.0 μl 内标（5.5）和 10.0 μl 替代物（5.6）至用气密性注射器量取的 5.0 ml 空白试剂水（5.1）中作为试料，放入吹扫管中，按照仪器参考条件（8.1）进行测定。

8.3.1.2 若吹扫捕集装置带有自动进样器时，将 7.1.2 中的样品瓶轻轻摇动，确认样品瓶中的样品能够自由移动，称量并记录样品瓶重量（精确到 0.01 g）。用气密性注射器量取 5.0 ml 空白试剂水（5.1）、用微量注射器分别量取 10.0 μl 内标（5.5）和 10.0 μl 替代物（5.6）加入样品瓶中，按照仪器参考条件（8.1）进行测定。

注 6：当用 1 g 样品分析时，若目标物未检出，需重新分析 5 g 样品；若目标物浓度超过了标准系列最高点，应按照高含量样品测定方法（8.3.2）重新分析样品。

8.3.2 高含量样品的测定

对于初步判定目标物含量大于 1000 µg/kg 的样品，从 60 ml 样品瓶（或大于 60ml 其他规格的样品瓶）中取 5 g 左右样品于预先称重的 40 ml 无色样品瓶中，称重（精确到 0.01 g）。迅速加入 10.0 ml 甲醇（5.2），盖好瓶盖并振摇 2 min。静置沉降后，用一次性巴斯德玻璃吸液管移取约 1 ml 提取液至 2 ml 棕色玻璃瓶中，必要时，提取液可进行离心分离。用微量注射器分别量取 10.0 µl~100 µl 提取液、10.0 µl 内标（5.5）和 10.0 µl 替代物（5.6）至用气密性注射器量取的 5.0 ml 空白试剂水（5.1）中作为试料，放入 40 ml 样品瓶中（若无自动进样器，则直接放入吹扫管中），按照仪器参考条件（8.1）进行测定。

注 7：若提取液不能立即分析，可于 4℃ 以下暗处保存，保存时间为 14 d，分析前应恢复至室温。

注 8：若提取液中目标物浓度超过标准系列最高点，提取液可用甲醇适当稀释后测定；若采用高含量样品测定，当取 100 µl 提取液进行分析，目标物浓度低于标准系列最低点时，应采用低含量样品测定方法重新分析样品。

8.3.3 空白试验

用微量注射器分别量取 10.0 µl 内标标准溶液（5.5）和 10.0 µl 替代物标准溶液（5.6）至用气密性注射器量取的 5.0 ml 空白试剂水（5.1）中，作为空白试料。再将空白试料加入至 40 ml 样品瓶中（若无自动进样器，则直接放入吹扫管中），按照仪器参考条件（8.1）进行测定。

9 结果计算与表示

9.1 目标物的定性分析

目标物以相对保留时间（或保留时间）和与标准物质质谱图比较进行定性。

9.2 目标物的定量分析

根据目标物和内标第一特征离子的响应值进行计算。当样品中目标物的第一特征离子有干扰时，可以使用第二特征离子定量，具体见附录 B。

9.2.1 试料中目标物（或替代物）质量浓度 ρ_{ex} 的计算

9.2.1.1 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，试料中目标物的质量浓度 ρ_{ex} 按照公式（5）进行计算。

$$\rho_{ex} = \frac{A_x \times \rho_{IS}}{A_{IS} \times \overline{RRF}} \quad (5)$$

式中：

ρ_{ex} ——试料中目标物（或替代物）的质量浓度，µg/L；

A_x ——目标物（或替代物）定量离子的响应值；

A_{IS} ——与目标物（或替代物）相对应内标定量离子的响应值；

ρ_{IS} ——内标物的浓度，50 µg/L；

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

9.2.1.2 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，试料中目标物质量浓度 ρ_{ex} 通过相应的校准曲线计算。

9.2.2 对于低含量样品，样品中目标物的含量（ $\mu\text{g/kg}$ ）按照公式（6）进行计算。

$$\omega = \frac{\rho_{\text{ex}} \times 5 \times 100}{m \times (100 - w)} \quad (6)$$

式中：

ω ——样品中目标物的含量， $\mu\text{g/kg}$ ；

5——试料体积，ml；

ρ_{ex} ——试料中目标物的质量浓度， $\mu\text{g/L}$ ；

w ——样品的含水率，%；

m ——样品量，g。

9.2.3 对于高含量样品，样品中目标物的含量（ $\mu\text{g/kg}$ ）按照公式（7）进行计算。

$$\omega = \frac{\rho_{\text{ex}} \times V_c \times 5 \times K \times 100}{m \times (100 - w) \times V_s} \quad (7)$$

式中：

ω ——样品中目标物的含量， $\mu\text{g/kg}$ ；

5——试料体积，ml；

ρ_{ex} ——试料中目标物的质量浓度， $\mu\text{g/L}$ ；

V_c ——提取液体积，ml；

m ——样品量，g；

V_s ——用于吹扫的提取液体积，ml；

w ——样品的含水率，%；

K ——提取液的稀释倍数。

注：若样品含水率大于10%时，提取液体积 V_c 应为甲醇与样品中水的体积之和；若样品含水率小于等于10%，提取液体积 V_c 为10 ml。

9.3 结果表示

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

9.3.2 当使用本标准中规定的毛细管柱时，测定结果为间二甲苯和对二甲苯两者之和。

10 精密度和准确度

10.1 精密度

五家实验室分别对5.0 $\mu\text{g/kg}$ 和100 $\mu\text{g/kg}$ 的统一样品进行了测定，实验室内相对标准偏差分别为：1.0%~38.6%，1.0%~15.6%；实验室间相对标准偏差分别为：0.2%~57.4%，0.3%~15.0%；重复性限分别为：0.1 $\mu\text{g/kg}$ ~2.9 $\mu\text{g/kg}$ ，7.8 $\mu\text{g/kg}$ ~31.5 $\mu\text{g/kg}$ ；再现性限分别为：1.0 $\mu\text{g/kg}$ ~5.6 $\mu\text{g/kg}$ ，11.5 $\mu\text{g/kg}$ ~44.3 $\mu\text{g/kg}$ 。

10.2 准确度

五家实验室分别对加标量为250 ng的土壤和沉积物样品进行了加标分析测定，加标回收率分别为：65.8%~110%，62.6%~106%。

精密度和准确度结果详见附录 C。

11 质量保证和质量控制

11.1 目标物定性

11.1.1 当使用相对保留时间定性时,样品中目标物相对保留时间(RRT)与校准曲线中该目标物相对保留时间(RRT)的差值应在 0.06 以内。目标物的相对保留时间(RRT)按照公式(8)进行计算。

$$RRT = \frac{RT_x}{RT_{IS}} \quad (8)$$

式中:

RRT —目标物的相对保留时间;

RT_x —目标物的保留时间, min;

RT_{IS} —与目标物相对应内标的保留时间, min。

11.1.2 扣除谱图背景后,将实际样品的质谱图与校准确认标准溶液的质谱图比较,实际样品中目标物质谱图中特征离子的相对丰度变化应在校准确认标准溶液的 $\pm 30\%$ 之内。

注:特征离子指目标物质谱图中三个相对丰度最大的离子,若质谱图中没有三个相对丰度最大的离子时,则指相对丰度超过 30 %的所有离子。

11.2 每批样品分析之前或 24 h 之内,需进行仪器性能检查,测定校准确认标准溶液和空白试验样品。

11.3 校准

11.3.1 校准曲线中部分目标物的最小相对响应因子应大于等于附表 A.1 中规定的限值。所要定量的目标物相对响应因子(RRF)的 RSD 应小于等于 20%;或线性、非线性校准曲线相关系数大于 0.99,否则需更换捕集管、色谱柱或采取其他措施,然后重新绘制校准曲线。当采用最小二乘法绘制线性校准曲线时,将校准曲线最低点的响应值带入曲线计算,目标物的计算结果应在实际值的 70%~130%之间。

11.3.2 应用校准确认标准溶液应在仪器性能检查之后进行分析。校准确认标准溶液中内标与校准曲线中间点内标比较,保留时间的变化不超过 10 s,定量离子峰面积变化在 50%~200%之间。

校准确认标准溶液中监测方案要求测定的目标物,其测定值与加入浓度值的比值在 80%~120%之间,否则在分析样品前应采取校正措施。若校正措施无效,则应重新绘制校准曲线。

11.4 样品

11.4.1 空白试验分析结果应满足如下任一条件的最大者:

- (1)目标物浓度小于方法检出限;
- (2)目标物浓度小于相关环保标准限值的 5%;
- (3)目标物浓度小于样品分析结果的 5%。

若空白试验未满足以上要求,则应采取措施排除污染并重新分析同批样品。当分析空白试验样品时发现苯和苯乙烯出现异常高值,表明 Tenax 可能变质失效,需进行确认,必要时需更换捕集管。

11.4.2 每批样品应至少测定一个运输空白和一个全程序空白样品。若怀疑样品受到污染，则需分析该空白样品，其测定结果应满足空白试验的控制指标（11.4.1），否则需查找原因，采取措施排除污染后重新采集样品分析。

11.4.3 每批样品分析之前或 24 h 之内，需进行仪器性能检查，测定校准确认标准溶液和空白试验样品。

11.4.4 每一批样品（最多 20 个）应选择一个样品进行平行分析或基体加标分析。所有样品中替代物加标回收率均应在 70%~130%之间，否则应重复分析该样品。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。此时应分析一个空白加标样品，其中的目标物回收率应在 70%~130%之间。

若初步判定样品中含有目标物，则须分析一个平行样，平行样品中替代物相对偏差应在 25%以内；若初步判定样品中不含有目标物，则须分析该样品的加标样品，该样品及加标样品中替代物相对偏差应在 25%以内。

12 注意事项

12.1 主要污染来自溶剂、试剂、不纯的惰性吹扫气体、玻璃器皿和其他样品处理设备。应使用纯化后的溶剂、试剂和惰性吹扫气体，样品贮存和分析时应当尽量避免实验室中其他溶剂的污染，玻璃器皿和其他样品处理设备应清洗干净，不应使用非聚四氟乙烯密封垫圈、塑料管或橡胶组分的流量控制器，气相色谱载气管线及吹扫气管线应是不锈钢管或铜管，实验室分析人员的衣物不应有溶剂污染，特别是二氯甲烷污染。

12.2 在分析完高含量样品后，应分析一个或多个空白试验样品检查交叉污染。

12.3 若样品中含有大量水溶性物质、悬浮物、高沸点有机化合物或高含量有机化合物，在分析完后需用肥皂水和空白试剂水（5.1）清洗吹扫装置和进样针，然后在烘箱中 105℃烘干。

12.4 若样品中有些高沸点有机化合物被吹脱出来，它们将在目标物之后流出色谱柱。在程序升温完成后，气相色谱应有烘烤时间确保高沸点有机化合物流出色谱柱。

12.5 酮类物质的吹扫温度升至 80℃，吹扫捕集效率和回收率可明显提高。

附录 A
(规范性附录)

目标物的检出限、测定下限和最小相对响应因子

附表 A.1 给出了目标物的检出限、测定下限和最小相对响应因子。

附表 A.1 目标物的检出限、测定下限和最小相对响应因子

序号	目标物中文名称	目标物英文名称	检出限 ($\mu\text{g/kg}$)	测定下限 ($\mu\text{g/kg}$)	最小相对响应因子
1	二氯二氟甲烷	dichlorodifluoromethane	0.4	1.6	0.1
2	氯甲烷	chloromethane	1.0	4.0	0.1
3	氯乙烯	Chloroethene	1.0	4.0	0.1
4	溴甲烷	bromomethane	1.1	4.4	0.1
5	氯乙烷	chloroethane	0.8	3.2	0.1
6	三氯氟甲烷	trichlorofluoromethane	1.1	4.4	0.1
7	1, 1-二氯乙烯	1,1-dichloroethene	1.0	4.0	0.1
8	丙酮	acetone	1.3	5.2	0.1
9	碘甲烷	iodo-methane	1.1	4.4	—
10	二硫化碳	carbon disulfide	1.0	4.0	0.1
11	二氯甲烷	methylene chloride	1.5	6.0	0.1
12	反式-1,2-二氯乙烯	Trans-1,2-dichloroethene	1.4	5.6	0.1
13	1,1-二氯乙烷	1,1-dichloroethane	1.2	4.8	0.2
14	2, 2-二氯丙烷	2,2-dichloropropane	1.3	4.2	—
15	顺式-1,2-二氯乙烯	cis-1,2-dichloroethene	1.3	4.2	0.1
16	2-丁酮	2-butanone	3.2	13	0.1
17	溴氯甲烷	bromochloromethane	1.4	5.2	—
18	氯仿	chloroform	1.1	4.4	0.2
19	二溴氟甲烷	dibromofluoromethane	—	—	—
20	1,1,1-三氯乙烷	1,1,1-trichloroethane	1.3	5.2	
21	四氯化碳	carbon tetrachloride	1.3	5.2	0.1
22	1,1-二氯丙烯	1,1-dichloropropene	1.2	4.8	—
23	苯	benzene	1.9	7.6	0.5
24	1,2-二氯乙烷	1,2-dichloroethane	1.3	5.2	0.1
25	氟苯	fluorobenzene	—	—	—
26	三氯乙烯	trichloroethylene	1.2	4.8	0.2
27	1,2-二氯丙烷	1,2-dichloropropane	1.1	4.4	0.1

序号	目标物中文名称	目标物英文名称	检出限 (μg/kg)	测定下限 (μg/kg)	最小相对响应因子
28	二溴甲烷	dibromomethane	1.2	4.8	—
29	一溴二氯甲烷	bromodichloromethane	1.1	4.4	—
30	4-甲基-2-戊酮	4-methyl-2-pentanone	1.8	7.2	—
31	甲苯-d8	toluene-d8	—	—	—
32	甲苯	toluene	1.3	5.2	0.4
33	1,1,2-三氯乙烷	1,1,2-trichloroethane	1.2	4.8	—
34	四氯乙烯	tetrachloroethylene	1.4	5.6	0.2
35	1,3-二氯丙烷	1,3-dichloropropane	1.1	4.4	—
36	2-己酮	2-hexanone	3.0	12	—
37	二溴氯甲烷	dibromochloromethane	1.1	4.4	0.1
38	1,2-二溴乙烷	1,2-dibromoethane	1.1	4.4	—
39	氯苯-d5	Chlorobenzene-d5	—	—	—
40	氯苯	Chlorobenzene	1.2	4.8	0.5
41	1,1,1,2-四氯乙烷	1,1,1,2-tetrachloroethane	1.2	4.8	—
42	乙苯	ethylbenzene	1.2	4.8	0.1
43	1,1,2-三氯丙烷	1,1,2-trichloropropane	1.2	4.8	—
44/45	间,对-二甲苯	m,p-xylene	1.2	4.8	0.1
46	邻-二甲苯	o-xylene	1.2	4.8	0.3
47	苯乙烯	styrene	1.1	4.4	0.3
48	溴仿	bromoform	1.5	6.0	0.1
49	异丙苯	isopropylbenzene	1.2	4.8	0.1
50	4-溴氟苯	4-bromofluorobenzene	—	—	—
51	溴苯	bromobenzene	1.3	5.2	—
52	1,1,2,2-四氯乙烷	1,1,2,2-tetrachloroethane	1.2	4.8	0.3
53	1,2,3-三氯丙烷	1,2,3-trichloropropane	1.2	4.8	—
54	正丙苯	n-propylbenzene	1.2	4.8	—
55	2-氯甲苯	2-chlorotoluene	1.3	5.2	—
56	1,3,5-三甲基苯	1,3,5-trimethylbenzene	1.4	5.6	—
57	4-氯甲苯	4-chlorotoluene	1.3	5.2	—
58	叔丁基苯	Tert-butylbenzene	1.2	4.8	—
59	1,2,4-三甲基苯	1,2,4-trimethylbenzene	1.3	5.2	—
60	仲丁基苯	Sec-butylbenzene	1.1	4.4	—

序号	目标物中文名称	目标物英文名称	检出限 (μg/kg)	测定下限 (μg/kg)	最小相对响应因子
61	1,3-二氯苯	1,3-dichlorobenzene	1.5	6.0	0.6
62	4-异丙基甲苯	p-isopropyltoluene	1.3	5.2	—
63	1,4-二氯苯-D4	1,4-dichlorobenzene-d4	—	—	—
64	1,4-二氯苯	1,4-dichlorobenzene	1.5	6.0	0.5
65	正丁基苯	n-butylbenzene	1.7	6.8	—
66	1,2-二氯苯	1,2-dichlorobenzene	1.5	6.0	0.4
67	1,2-二溴-3-氯丙烷	1,2-dibromo-3-chloropropane	1.9	7.6	0.05
68	1,2,4-三氯苯	1,2,4-trichlorobenzene	0.3	1.2	0.2
69	六氯丁二烯	hexachlorobutadiene	1.6	6.4	—
70	萘	naphthalene	0.4	1.6	—
71	1,2,3-三氯苯	1,2,3-trichlorobenzene	0.2	0.8	—

注：没有规定最小相对响应因子的化合物，其最小相对响应因子不作限值规定。

附录 B
(资料性附录)
目标物的定量参数

附表 B.1 给出了目标物的出峰顺序、定量内标、第一特征离子和第二特征离子等测定参数。

附表 B.1 目标物的定量参数

序号	目标物中文名称	目标物英文名称	CAS No.	出峰顺序	类型	定量内标	第一特征离子 (m/z)	第二特征离子 (m/z)
1	二氯二氟甲烷	dichlorodifluoromethane	75-71-8	1	目标物	1	85	87
2	氯甲烷	chloromethane	74-87-3	2	目标物	1	50	52
3	氯乙烯	Chloroethene	75-01-4	3	目标物	1	62	64
4	溴甲烷	bromomethane	74-83-9	4	目标物	1	94	96
5	氯乙烷	chloroethane	75-00-3	5	目标物	1	64	66
6	三氯氟甲烷	trichlorofluoromethane	75-69-4	6	目标物	1	101	103
7	1, 1-二氯乙烯	1,1-dichloroethene	75-35-4	7	目标物	1	96	61,63
8	丙酮	acetone	67-64-1	8	目标物	1	58	43
9	碘甲烷	iodo-methane	74-88-4	9	目标物	1	142	127,141
10	二硫化碳	carbon disulfide	75-15-0	10	目标物	1	76	78
11	二氯甲烷	methylene chloride	75-09-2	11	目标物	1	84	86,49
12	反式-1,2-二氯乙烯	Trans-1,2-dichloroethene	156-60-5	12	目标物	1	96	61,98
13	1,1-二氯乙烷	1,1-dichloroethane	75-34-3	13	目标物	1	63	65,83
14	2, 2-二氯丙烷	2,2-dichloropropane	594-20-7	14	目标物	1	77	97
15	顺式-1,2-二氯乙烯	cis-1,2-dichloroethene	156-59-2	15	目标物	1	96	61,98
16	2-丁酮	2-butanone	78-93-3	16	目标物	1	72	43
17	溴氯甲烷	bromochloromethane	74-97-5	17	目标物	1	128	49,130
18	氯仿	chloroform	67-66-3	18	目标物	1	83	85
19	二溴氟甲烷	dibromofluoromethane	1868-537	19	替代物	1	113	—
20	1,1,1-三氯乙烷	1,1,1-trichloroethane	71-55-6	20	目标物	1	97	99,61
21	四氯化碳	carbon tetrachloride	56-23-5	21	目标物	1	117	119
22	1,1-二氯丙烯	1,1-dichloropropene	563-58-6	22	目标物	1	75	110,77
23	苯	benzene	71-43-2	23	目标物	1	78	—
24	1,2-二氯乙烷	1,2-dichloroethane	107-06-2	24	目标物	1	62	98
25	氟苯	fluorobenzene	462-06-6	25	内标1	—	96	—
26	三氯乙烯	trichloroethylene	79-01-6	26	目标物	1	95	97, 130
27	1,2-二氯丙烷	1,2-dichloropropane	78-87-5	27	目标物	1	63	112
28	二溴甲烷	dibromomethane	74-95-3	28	目标物	1	93	95,174
29	一溴二氯甲烷	bromodichloromethane	75-27-4	29	目标物	1	83	85,127
30	4-甲基-2-戊酮	4-methyl-2-pentanone	108-10-1	30	目标物	1	100	43
31	甲苯-D8	toluene-d8	2037-265	31	替代物	2	98	—
32	甲苯	toluene	108-88-3	32	目标物	2	92	91
33	1,1,2-三氯乙烷	1,1,2-trichloroethane	79-00-5	33	目标物	2	83	97,85
34	四氯乙烯	tetrachloroethylene	127-18-4	34	目标物	2	164	129,131

序号	目标物中文名称	目标物英文名称	CAS No.	出峰 顺序	类型	定量 内标	第一特征离 子 (m/z)	第二特征离子 (m/z)
35	1,3-二氯丙烷	1,3-dichloropropane	142-28-9	35	目标物	2	76	78
36	2-己酮	2-hexanone	591-78-6	36	目标物	2	43	58,57
37	二溴氯甲烷	dibromochloromethane	124-48-1	37	目标物	2	129	127
38	1,2-二溴乙烷	1,2-dibromoethane	106-93-4	38	目标物	2	107	109,188
39	氯苯-D5	Chlorobenzene-d5	3114-554	39	内标2	—	117	—
40	氯苯	Chlorobenzene	108-90-7	40	目标物	2	112	77,114
41	1,1,1,2-四氯乙烷	1,1,1,2-tetrachloroethane	630-20-6	41	目标物	2	131	133,119
42	乙苯	ethylbenzene	100-41-4	42	目标物	2	106	91
43	1,1,2-三氯丙烷	1,1,2-trichloropropane	598-77-6	43	目标物	2	63	—
44/45	间,对-二甲苯	m,p-xylene	108-38-3/ 106-42-3	44	目标物	2	106	91
46	邻-二甲苯	o-xylene	95-47-6	45	目标物	2	106	91
47	苯乙烯	styrene	100-42-5	46	目标物	2	104	78
48	溴仿	bromoform	75-25-2	47	目标物	2	173	175,254
49	异丙苯	isopropylbenzene	98-82-8	48	目标物	3	105	120
50	4-溴氟苯	4-bromofluorobenzene	460-00-4	49	替代物	3	95	174,176
51	溴苯	bromobenzene	108-86-1	50	目标物	3	156	77,158
52	1,1,2,2-四氯乙烷	1,1,2,2-tetrachloroethane	79-34-5	51	目标物	3	83	131,85
53	1,2,3-三氯丙烷	1,2,3-trichloropropane	96-18-4	52	目标物	3	75	77
54	正丙苯	n-propylbenzene	103-65-1	53	目标物	3	91	120
55	2-氯甲苯	2-chlorotoluene	95-49-8	54	目标物	3	91	126
56	1,3,5-三甲基苯	1,3,5-trimethylbenzene	108-67-8	55	目标物	3	105	120
57	4-氯甲苯	4-chlorotoluene	106-43-4	56	目标物	3	91	126
58	叔丁基苯	Tert-butylbenzene	98-06-6	57	目标物	3	119	91,134
59	1,2,4-三甲基苯	1,2,4-trimethylbenzene	95-63-6	58	目标物	3	105	120
60	仲丁基苯	Sec-butylbenzene	135-98-8	59	目标物	3	105	134
61	1,3-二氯苯	1,3-dichlorobenzene	541-73-1	60	目标物	3	146	111,148
62	4-异丙基甲苯	p-isopropyltoluene	99-87-6	61	目标物	3	119	134,91
63	1,4-二氯苯-D4	1,4-dichlorobenzene-d4	3855821	62	内标3	—	152	115,150
64	1,4-二氯苯	1,4-dichlorobenzene	106-46-7	63	目标物	3	146	111,148
65	正丁基苯	n-butylbenzene	104-51-8	64	目标物	3	91	92,134
66	1,2-二氯苯	1,2-dichlorobenzene	95-50-1	65	目标物	3	146	111,148
67	1,2-二溴-3-氯丙烷	1,2-dibromo-3-chloropropane	96-12-8	66	目标物	3	75	155,157
68	1,2,4-三氯苯	1,2,4-trichlorobenzene	120-82-1	67	目标物	3	180	182,145
69	六氯丁二烯	hexachlorobutadiene	87-68-3	68	目标物	3	225	223,227
70	萘	naphthalene	91-20-3	69	目标物	3	128	—
71	1,2,3-三氯苯	1,2,3-trichlorobenzene	87-61-6	70	目标物	3	180	182,145

附录 C
(资料性附录)
方法的精密度和准确度

附表 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。

附表 C.1 方法的精密度和准确度

序号	名称	总平均值 ($\mu\text{g/kg}$)	实验室内相 对标准偏差 (%)	实验室内相 对标准偏差 (%)	重复性限 r ($\mu\text{g/kg}$)	再现性限 R ($\mu\text{g/kg}$)	土壤加标回收率 最终值 (加标量 250ng) $\overline{p}\% \pm 2S_p$	沉积物加标回收 率最终值 (加标 量250ng) $\overline{p}\% \pm 2S_p$
1	二氯二氟甲烷	3.37	3.0~14.7	53.4	1.04	5.12	82.0 $\pm$ 46.0	82.0 $\pm$ 37.6
		99.4	3.0~12.4	7.0	23.0	28.4		
2	氯甲烷	3.50	10.7~20.3	57.4	1.02	4.89	94.9 $\pm$ 10.8	106 $\pm$ 28.4
		99.3	6.3~9.0	3.8	18.6	20.7		
3	氯乙烯	3.61	12.5~23.0	53.2	1.20	4.72	97.9 $\pm$ 15.4	104 $\pm$ 18.0
		95.6	10.0~13.5	8.2	31.5	36.2		
4	溴甲烷	3.50	16.0~18.0	20.9	1.30	2.28	101 $\pm$ 28.4	96.2 $\pm$ 18.8
		92.5	3.5~13.9	15.0	21.6	34.9		
5	氯乙烷	4.15	7.84~8.10	27.0	0.78	2.54	103 $\pm$ 14.6	91.2 $\pm$ 35.0
		93.8	8.0~15.6	14.4	29.7	42.9		
6	三氯氟甲烷	4.13	7.0~22.2	27.9	1.56	3.13	95.7 $\pm$ 29.8	98.4 $\pm$ 25.2
		95.2	6.0~10.5	8.7	22.0	29.9		
7	1,1-二氯乙烯	4.44	3.0~23.2	14.2	1.52	2.25	90.6 $\pm$ 43.0	92.0 $\pm$ 42.6
		97.5	2.0~7.6	4.1	15.9	18.2		
8	丙酮	4.66	3.0~8.8	13.7	0.76	1.84	110 $\pm$ 40.0	99.3 $\pm$ 27.0
		102	3.0~9.2	3.8	18.4	28.7		
9	碘甲烷	4.27	5.73~5.81	0.2	0.75	1.97	89.8 $\pm$ 40.0	102 $\pm$ 7.4
		90.0	6.9~7.1	0.3	14.7	17.6		
10	二硫化碳	4.01	5.0~9.9	31.6	0.77	2.77	95.6 $\pm$ 29.2	93.9 $\pm$ 19.8
		96.4	5.0~9.9	9.5	18.2	24.7		
11	二氯甲烷	4.67	2.0~9.7	7.3	0.87	1.26	102 $\pm$ 31.6	98.7 $\pm$ 17.8
		99.3	2.0~5.5	4.4	12.0	16.3		
12	反式-1,2-二氯乙烯	4.73	1.0~14.4	10.3	1.14	1.72	98.0 $\pm$ 36.2	93.9 $\pm$ 27.8
		100	1.0~13.8	8.1	20.4	29.3		
13	1,1-二氯乙烷	4.83	2.5~7.1	7.1	0.67	1.14	97.9 $\pm$ 31.8	93.6 $\pm$ 19.6
		101	2.4~5.0	4.3	10.6	15.7		
14	2,2-二氯丙烷	4.59	6.9~8.9	9.5	0.94	1.34	99.0 $\pm$ 21.4	97.1 $\pm$ 17.6
		103	3.0~10.2	7.3	17.3	24.6		
15	顺式-1,2-二氯乙烯	4.62	7.9~21.8	8.7	1.52	1.68	96.6 $\pm$ 21.2	90.0 $\pm$ 24.0

序号	名称	总平均值 ($\mu\text{g/kg}$)	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 ($\mu\text{g/kg}$)	再现性限 R ($\mu\text{g/kg}$)	土壤加标回收率 最终值(加标量 250ng) $\overline{p}\% \pm 2S_p$	沉积物加标回收 率最终值(加标 量250ng) $\overline{p}\% \pm 2S_p$
		101	2.6~5.2	6.9	13.0	22.1		
16	2-丁酮	4.65	12.0~27.6	8.1	2.08	2.08	109 $\pm$ 35.4	93.6 $\pm$ 34.0
		100	6.8~7.0	1.2	16.4	16.4		
17	溴氯甲烷	4.75	2.0~8.0	10.0	0.78	1.52	93.4 $\pm$ 24.6	92.6 $\pm$ 19.2
		100	2.0~3.9	4.1	9.31	14.2		
18	氯仿	4.83	3.0~5.8	5.7	0.66	0.98	101 $\pm$ 28.0	96.1 $\pm$ 16.2
		99.6	2.8~5.0	3.1	10.5	12.9		
19	1,1,1-三氯乙烷	4.53	3.0~8.9	11.5	0.76	1.62	98.1 $\pm$ 34.8	94.9 $\pm$ 21.6
		101	3.0~4.2	4.3	9.78	15.1		
20	四氯化碳	4.52	3.0~14.8	9.4	1.20	1.61	89.8 $\pm$ 36.0	84.9 $\pm$ 57.0
		98.0	2.4~9.0	2.4	15.6	15.7		
21	1,1-二氯丙烯	4.20	8.8~19.9	7.8	1.38	1.58	94.0 $\pm$ 21.0	91.9 $\pm$ 18.0
		101	2.7~4.4	7.9	10.0	21.5		
22	苯	5.55	3.0~14.0	23.0	1.10	3.69	95.0 $\pm$ 28.0	94.9 $\pm$ 28.2
		97.5	3.0~4.9	3.9	11.2	14.8		
23	1,2-二氯乙烷	4.73	2.4~8.8	4.6	0.90	0.98	98.7 $\pm$ 21.2	97.1 $\pm$ 17.6
		98.3	3.3~4.0	2.1	14.9	16.0		
24	三氯乙烯	4.67	3.0~16.1	12.1	1.11	1.87	94.8 $\pm$ 22.8	88.4 $\pm$ 28.4
		101	3.0~4.2	6.5	9.96	20.5		
25	1,2-二氯丙烷	4.76	4.0~10.7	7.9	0.09	1.34	97.9 $\pm$ 14.8	95.6 $\pm$ 14.4
		101	3.0~5.7	5.5	11.6	19.0		
26	二溴甲烷	4.78	2.0~8.7	7.0	0.87	1.23	94.1 $\pm$ 19.2	90.9 $\pm$ 18.4
		99.3	2.0~5.7	3.9	9.94	14.1		
27	一溴二氯甲烷	4.58	3.0~12.1	7.2	1.02	1.31	96.5 $\pm$ 18.6	94.2 $\pm$ 13.2
		99.9	2.0~3.7	3.7	8.67	12.9		
28	4-甲基-2-戊酮	4.66	5.0~25.5	1.4	1.76	1.76	94.8 $\pm$ 22.2	89.8 $\pm$ 15.6
		98.4	4.0~5.0	3.4	11.6	12.8		
29	甲苯	4.49	5.0~11.7	9.4	1.04	1.52	97.8 $\pm$ 20.0	93.5 $\pm$ 12.0
		100	3.4~6.0	3.1	12.5	14.3		
30	1,1,2-三氯乙烷	4.69	4.3~8.0	4.7	0.81	0.96	92.2 $\pm$ 35.8	86.0 $\pm$ 30.8
		101	3.4~5.0	3.8	11.6	15.2		
31	四氯乙烯	4.59	3.0~14.7	8.7	1.12	1.50	92.1 $\pm$ 11.2	92.5 $\pm$ 20.0
		101	2.6~4.0	4.4	9.34	15.1		
32	1,3-二氯丙烷	4.66	2.0~12.3	10.6	0.93	1.60	95.3 $\pm$ 25.4	91.0 $\pm$ 19.2
		102	2.0~4.8	6.2	10.2	20.2		

序号	名称	总平均值 ($\mu\text{g/kg}$)	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 ($\mu\text{g/kg}$)	再现性限 R ($\mu\text{g/kg}$)	土壤加标回收率 最终值(加标量 250ng) $\overline{p}\% \pm 2S_p$	沉积物加标回收 率最终值(加标 量250ng) $\overline{p}\% \pm 2S_p$
33	2-己酮	4.64	4.0~18.0	6.0	1.51	1.51	94.8±27.0	90.9±25.0
		99.9	3.3~6.7	3.3	14.2	18.8		
34	二溴氯甲烷	4.36	3.8~9.5	12.7	0.82	1.74	94.0±12.4	88.7±29.0
		102	2.2~4.0	4.2	7.83	13.8		
35	1,2-二溴乙烷	4.57	4.0~10.0	9.2	0.88	1.39	92.0±41.6	88.8±29.6
		102	2.5~4.8	4.7	10.6	16.4		
36	氯苯	4.60	4.0~9.8	7.9	0.91	1.29	90.6±22.6	93.4±23.4
		96.0	2.9~4.0	3.2	9.09	11.8		
37	1,1,1,2-四氯乙烷	4.78	5.0~18.8	6.9	1.36	1.54	97.5±19.4	94.2±28.6
		99.5	3.0~5.0	2.5	9.91	11.5		
38	乙苯	4.55	4.5~23.7	8.7	1.47	1.73	90.9±31.8	88.6±35.6
		99.9	2.5~5.0	4.0	9.64	14.2		
39	1,1,2-三氯丙烷	4.62	5.5~11.4	4.8	1.06	1.16	87.0±13.4	85.1±13.0
		97.1	2.6~4.2	0.5	8.90	8.90		
40/41	间,对-二甲苯	9.93	4.0~8.6	19.1	1.69	5.55	90.0±35.4	94.5±34.0
		203	3.0~4.8	7.0	21.3	44.3		
42	邻-二甲苯	4.36	4.3~18.7	14.5	1.02	1.98	92.3±30.0	93.6±37.0
		102	2.6~4.5	7.8	10.5	24.4		
43	苯乙烯	4.34	5.0~23.9	13.3	1.33	2.00	88.3±37.6	93.5±33.2
		101	2.8~5.0	6.8	10.3	21.4		
44	溴仿	4.22	3.0~23.1	11.0	1.54	1.90	87.6±31.0	91.9±31.0
		97.7	3.0~10.9	4.6	16.7	19.8		
45	异丙苯	4.34	4.0~24.0	13.6	1.42	2.12	94.7±28.2	92.9±32.8
		101	2.5~4.4	7.4	9.72	22.8		
46	溴苯	4.64	4.0~17.8	7.2	1.35	1.54	89.6±37.2	88.7±36.6
		101	3.5~8.0	7.2	14.9	24.5		
47	1,1,2,2-四氯乙烷	4.74	3.0~11.8	4.8	1.29	1.33	91.7±31.2	92.4±27.2
		99.4	3.0~7.9	5.5	15.9	21.2		
48	1,2,3-三氯丙烷	5.10	4.0~15.3	2.5	0.52	1.53	103±30.0	89.9±32.4
		99.8	2.3~7.7	2.3	13.3	13.6		
49	正丙苯	4.48	3.0~16.1	10.1	1.17	1.65	86.6±57.8	81.7±53.0
		103	2.0~9.0	8.7	15.2	28.6		
50	2-氯甲苯	4.42	3.0~8.8	9.0	0.79	1.32	93.3±43.8	82.2±41.2
		100	3.0~13.6	9.6	25.9	35.8		
51	1,3,5-三甲基苯	4.39	4.0~10.1	9.5	1.01	1.46	89.9±47.6	82.9±43.6

序号	名称	总平均值 ($\mu\text{g/kg}$)	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 ($\mu\text{g/kg}$)	再现性限 R ($\mu\text{g/kg}$)	土壤加标回收率 最终值(加标量 250ng) $\overline{p}\% \pm 2S_p$	沉积物加标回收 率最终值(加标 量250ng) $\overline{p}\% \pm 2S_p$
		101	2.7~8.0	9.4	14.3	29.5		
52	4-氯甲苯	4.57	5.7~15.0	7.8	1.18	1.44	91.9 $\pm$ 49.2	83.9 $\pm$ 43.6
		102	3.8~9.2	8.1	17.6	28.1		
53	叔丁基苯	4.33	4.0~19.1	13.2	1.36	2.05	89.2 $\pm$ 37.6	87.3 $\pm$ 31.8
		103	3.0~6.2	8.3	12.8	26.9		
54	1,2,4-三甲基苯	4.40	4.0~11.9	11.2	1.01	1.67	87.2 $\pm$ 57.8	84.5 $\pm$ 51.6
		102	2.8~8.3	8.1	14.4	26.6		
55	仲丁基苯	4.41	3.0~18.9	8.1	1.39	1.60	88.5 $\pm$ 49.0	83.5 $\pm$ 42.8
		100	2.6~4.4	8.3	9.27	24.7		
56	1,3-二氯苯	4.80	3.0~11.8	8.2	1.12	1.48	79.0 $\pm$ 54.8	78.3 $\pm$ 51.2
		103	3.0~5.7	7.9	12.8	25.5		
57	4-异丙基甲苯	4.44	3.7~16.7	9.3	1.22	1.60	84.5 $\pm$ 58.0	83.5 $\pm$ 51.2
		99.5	2.6~5.7	3.9	12.0	15.4		
58	1,4-二氯苯	4.73	4.0~13.7	7.4	1.26	1.52	79.4 $\pm$ 58.4	78.6 $\pm$ 54.2
		99.2	2.7~4.1	3.0	9.92	12.3		
59	正丁基苯	4.50	4.0~15.6	8.1	1.31	1.58	79.4 $\pm$ 61.8	77.8 $\pm$ 56.0
		99.1	3.0~4.3	3.6	9.95	13.5		
60	1,2-二氯苯	4.70	3.0~10.8	5.1	1.01	1.15	76.9 $\pm$ 54.2	78.7 $\pm$ 51.2
		100	3.0~4.9	3.0	12.8	14.3		
61	1,2-二溴-3-氯丙烷	4.30	3.2~30.0	21.6	2.93	3.73	82.9 $\pm$ 34.2	78.0 $\pm$ 20.4
		99.4	1.9~8.4	5.9	17.4	22.8		
62	1,2,4-三氯苯	4.58	4.9~17.9	7.3	1.41	1.58	71.5 $\pm$ 22.3	72.4 $\pm$ 46.8
		96.0	3.5~7.3	5.6	13.0	19.3		
63	六氯丁二烯	4.89	3.9~13.9	9.4	1.31	1.76	73.8 $\pm$ 36.2	76.7 $\pm$ 40.2
		97.0	2.5~8.2	5.0	12.4	17.6		
64	萘	4.90	2.2~38.6	5.3	2.73	2.73	65.8 $\pm$ 42.6	62.6 $\pm$ 44.6
		101	3.3~11.2	11.5	23.1	38.6		
65	1,2,3-三氯苯	4.59	3.4~22.7	6.8	1.75	1.81	68.5 $\pm$ 44.8	68.7 $\pm$ 39.0
		97.1	2.8~5.0	7.1	11.0	21.9		