

ICS

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。

HJ

中华人民共和国环境保护行业标准

HJ 350—2007

展览会用地土壤环境质量评价标准(暂行)

Standard of Soil Quality Assessment for Exhibition Sites

2007-06-15 发布

2007-08-01 实施

国家环境保护总局
国家质量监督检验检疫总局 发布

目 次

目 次	I
前 言	II
1 适用范围	1
2 规范性引用文件	1
3 术语和定义	1
4 土地利用类型	1
5 标准分级	2
6 标准值	2
7 监测	5
8 标准的实施与监督	6
附录A（规范性附录）土壤中锑、砷、铍、镉、铬、铜、铅、镍、硒、银、铊、锌的测定 电感耦合 等离子体原子发射光谱法	11
附录B（规范性附录）土壤中氰化物（CN ⁻ ）的测定 异烟酸-吡唑啉酮比色法	16
附录C（规范性附录）土壤中挥发性有机化合物（VOC）的测定 吹扫捕集-气相色谱-质谱法（GC-MS）	19
附录D（规范性附录）土壤中半挥发性有机物的测定 气相色谱-质谱法（毛细管柱技术）	28
附录E（规范性附录）土壤中总石油烃（TPH）的测定 气相色谱-质谱法（毛细管柱技术）	53
附录F（规范性附录）土壤中多氯联苯（PCB）的测定 气相色谱法	58
附录G（规范性附录）土壤中有机氯农药的测定 气相色谱法	86

前 言

为贯彻《中华人民共和国环境保护法》，防治土壤污染，保护土壤资源和土壤环境，保障人体健康，维护良好的生态系统，确保展览会建设用地的环境安全性，制定本标准。

本标准规定了不同土地利用类型中土壤污染物的评价标准限值。

本标准选择的污染物共 92 项，其中无机污染物 14 项，挥发性有机物 24 项，半挥发性有机物 47 项，其他污染物 7 项。

本标准为暂行标准，待国家有关土壤环境保护标准实施后，按有关标准的规定执行。

本标准由上海市环境保护局和国家环保总局科技司提出。

本标准起草单位：上海市环境科学研究院。

本标准国家环境保护总局 2007 年 6 月 15 日批准。

本标准自 2007 年 8 月 1 日起实施。

本标准由国家环境保护总局解释。

展览会用地土壤环境质量评价标准（暂行）

1 适用范围

1.1 本标准按照不同的土地利用类型，规定了展览会用地土壤环境质量评价的项目、限值、监测方法和实施监督。

1.2 本标准适用于展览会用地土壤环境质量评价。

2 规范性引用文件

下列文件中的条款通过本标准的引用而成为本标准的条款。其最新版本适用于本标准。

HJ/T166 土壤环境监测技术规范

3 术语和定义

3.1 土地利用类型

指土地资源不同的开发利用方式，如住宅用地、场馆用地、商业用地、娱乐用地、学校用地、绿化用地、公共市政用地及其他用地等。

3.2 土壤污染

指由于人类活动产生的有害、有毒物质进入土壤，积累到一定程度，超过土壤本身的自净能力，导致土壤性状和质量变化，构成对人体和生态环境的影响和危害。

3.3 土壤修复

指利用物理、化学和生物的方法转移、吸收、降解和转化土壤中的污染物，使其浓度降低到可接受水平，满足相应土地利用类型的要求。

4 土地利用类型

根据不同的土地开发用途对土壤中污染物的含量控制要求，将土地利用类型分为两类：

I 类主要为土壤直接暴露于人体，可能对人体健康存在潜在威胁的土地利用类型。

II类主要为除 I 类以外的其他土地利用类型，如场馆用地、绿化用地、商业用地、公共市政用地等。

5 标准分级

5.1 土壤环境质量评价标准分为A、B两级。

5.2 A级标准为土壤环境质量目标值，代表了土壤未受污染的环境水平，符合A级标准的土壤可适用于各类土地利用类型。

5.3 B级标准为土壤修复行动值，当某场地土壤污染物监测值超过B级标准限值时，该场地必须实施土壤修复工程，使之符合A级标准。

5.4 符合B级标准但超过A级标准的土壤可适用于II类土地利用类型。

6 标准值

本标准规定的土壤环境质量评价标准限值见表1。

表 1 土壤环境质量评价标准限值

单位 mg/kg

序号	项目	级别	A 级	B 级
无机污染物				
1	镉		12	82
2	砷		20	80
3	铍		16	410
4	镉		1	22
5	铬		190	610
6	铜		63	600
7	铅		140	600
8	镍		50	2400
9	硒		39	1000
10	银		39	1000
11	铊		2	14
12	锌		200	1500
13	汞		1.5	50

14	总氰化物	0.9	8
挥发性有机物			
15	1,1-二氯乙烯	0.1	8
16	二氯甲烷	2	210
17	1,2-二氯乙烯	0.2	1000
18	1,1-二氯乙烷	3	1000
19	氯仿	2	28
20	1,2-二氯乙烷	0.8	24
21	1,1,1-三氯乙烷	3	1000
22	四氯化碳	0.2	4
23	苯	0.2	13
24	1,2-二氯丙烷	6.4	43
25	三氯乙烯	12	54
26	溴二氯甲烷	10	92
27	1,1,2-三氯乙烷	2	100
28	甲苯	26	520
29	二溴氯甲烷	7.6	68
30	四氯乙烯	4	6
31	1,1,1,2-四氯乙烷	95	310
32	氯苯	6	680
33	乙苯	10	230
34	二甲苯	5	160
35	溴仿	81	370
36	苯乙烯	20	97
37	1,1,2,2-四氯乙烷	3.2	29
38	1,2,3-三氯丙烷	1.5	29
半挥发性有机物			
39	1,3,5-三甲苯	19	180
40	1,2,4-三甲苯	22	210
41	1,3-二氯苯	68	240

42	1,4-二氯苯	27	240
43	1,2-二氯苯	150	370
44	1,2,4-三氯苯	68	1200
45	萘	54	530
46	六氯丁二烯	1	21
47	苯胺	5.8	56
48	2-氯酚	39	1000
49	双(2-氯异丙基)醚	2300	10000
50	N-亚硝基二正丙胺	0.33	0.66
51	六氯乙烷	6	100
52	4-甲基酚	39	1000
53	硝基苯	3.9	100
54	2-硝基酚	63	1600
55	2,4-二甲基酚	160	4100
56	2,4-二氯酚	23	610
57	N-亚硝基二苯胺	130	600
58	六氯苯	0.66	2
59	联苯胺	0.1	0.9
60	菲	2300	61000
61	蒽	2300	10000
62	呋唑	32	290
63	二正丁基酞酸酯	100	100
64	荧蒽	310	8200
65	芘	230	6100
66	苯并(a)蒽	0.9	4
67	3,3-二氯联苯胺	1.4	6
68	屈	9	40
69	双(2-乙基己基)酞酸酯	46	210
70	4-氯苯胺	31	820
71	六氯丁二烯	1	21

72	2-甲基萘	160	4100
73	2,4,6-三氯酚	62	270
74	2,4,5-三氯酚	58	520
75	2,4-二硝基甲苯	1	4
76	2-氯萘	630	16000
77	2,4-二硝基酚	16	410
78	芴	210	8200
79	4,6-二硝基-2-甲酚	0.8	20
80	苯并(b)荧蒽	0.9	4
81	苯并(k)荧蒽	0.9	4
82	苯并(a)芘	0.3	0.66
83	茚并(1,2,3-c,d)芘	0.9	4
84	二苯并(a,h)蒽	0.33	0.66
85	苯并(g,h,i)芘	230	6100
农药/多氯联苯及其他			
86	总石油烃	1000	——
87	多氯联苯	0.2	1
88	六六六	1	——
89	滴滴涕	1	——
90	艾氏剂	0.04	0.17
91	狄氏剂	0.04	0.18
92	异狄氏剂	2.3	61

7 监测

7.1 监测采样方法按国家环保总局的《土壤环境监测技术规范》(HJ/T166)执行。

7.2 监测分析方法按表 2 执行。

表 2 土壤污染物分析方法

序号	项目	分析方法	最低检出限	方法来源
1	镉	等离子体发射光谱法	0.600mg/kg	附录 A
2	砷	等离子体发射光谱法	2.00mg/kg	附录 A
3	铍	等离子体发射光谱法	0.02mg/kg	附录 A
4	镉	等离子体发射光谱法	0.100mg/kg	附录 A
		火焰原子吸收分光光度法	0.3 mg/kg	GB/T17140-1997
5	铬	等离子体发射光谱法	0.400mg/kg	附录 A
6	铜	等离子体发射光谱仪	0.100mg/kg	附录 A
		火焰原子吸收分光光度法	2.5mg/kg	GB/T17138-1997
7	铅	等离子体发射光谱法	1.00mg/kg	附录 A
		火焰原子吸收分光光度法	5.00 mg/kg	GB/T17140-1997
8	镍	等离子体发射光谱法	1.00mg/kg	附录 A
		火焰原子吸收分光光度法	2.0 mg/kg	GB/T17139-1997
9	硒	等离子体发射光谱仪	2.00mg/kg	附录 A
10	银	等离子体发射光谱仪	0.100mg/kg	附录 A
11	铊	等离子体发射光谱仪	0.800mg/kg	附录 A
12	锌	等离子体发射光谱仪	0.100mg/kg	附录 A
		火焰原子吸收分光光度法	0.50mg/kg	GB/T17138-1997
13	汞	冷原子吸收分光光度法	0.0005mg/kg	GB/T17136-1997
14	总氰化物	异烟酸-吡唑啉酮比色法	0.5mg/kg	附录 B
15	1,1-二氯乙烯	气相色谱/质谱联用仪	5.0μg/kg	附录 C

16	二氯甲烷	气相色谱/质谱联用仪	5.0µg/kg	附录 C
17	1,2-二氯乙烯	气相色谱/质谱联用仪	5.0µg/kg	附录 C
18	1,1-二氯乙烷	气相色谱/质谱联用仪	5.0µg/kg	附录 C
19	氯仿	气相色谱/质谱联用仪	5.0µg/kg	附录 C
20	1,2-二氯乙烷	气相色谱/质谱联用仪	5.0µg/kg	附录 C
21	1,1,1-三氯乙烷	气相色谱/质谱联用仪	5.0µg/kg	附录 C
22	四氯化碳	气相色谱/质谱联用仪	5.0µg/kg	附录 C
23	苯	气相色谱/质谱联用仪	5.0µg/kg	附录 C
24	1,2-二氯丙烷	气相色谱/质谱联用仪	5.0µg/kg	附录 C
25	三氯乙烯	气相色谱/质谱联用仪	5.0µg/kg	附录 C
26	溴二氯甲烷	气相色谱/质谱联用仪	5.0µg/kg	附录 C
27	1,1,2-三氯乙烷	气相色谱/质谱联用仪	5.0µg/kg	附录 C
28	甲苯	气相色谱/质谱联用仪	5.0µg/kg	附录 C
29	二溴氯甲烷	气相色谱/质谱联用仪	5.0µg/kg	附录 C
30	四氯乙烯	气相色谱/质谱联用仪	5.0µg/kg	附录 C
31	1,1,1,2-四氯乙烷	气相色谱/质谱联用仪	5.0µg/kg	附录 C
32	氯苯	气相色谱/质谱联用仪	5.0µg/kg	附录 C
33	乙苯	气相色谱/质谱联用仪	5.0µg/kg	附录 C
34	二甲苯	气相色谱/质谱联用仪	5.0µg/kg	附录 C
35	溴仿	气相色谱/质谱联用仪	5.0µg/kg	附录 C
36	苯乙烯	气相色谱/质谱联用仪	5.0µg/kg	附录 C
37	1,1,2,2-四氯乙烷	气相色谱/质谱联用仪	5.0µg/kg	附录 C
38	1,2,3-三氯丙烷	气相色谱/质谱联用仪	5.0µg/kg	附录 C

39	1,3,5-三甲苯	气相色谱/质谱联用仪	0.2mg/kg	附录 D
40	1,2,4-三甲苯	气相色谱/质谱联用仪	0.2mg/kg	附录 D
41	1,3-二氯苯	气相色谱/质谱联用仪	0.2mg/kg	附录 D
42	1,4-二氯苯	气相色谱/质谱联用仪	0.1mg/kg	附录 D
43	1,2-二氯苯	气相色谱/质谱联用仪	0.1mg/kg	附录 D
44	1,2,4-三氯苯	气相色谱/质谱联用仪	0.2mg/kg	附录 D
45	萘	气相色谱/质谱联用仪	0.1mg/kg	附录 D
46	六氯丁二烯	气相色谱/质谱联用仪	0.1mg/kg	附录 D
47	苯胺	气相色谱/质谱联用仪	0.5mg/kg	附录 D
48	2-氯酚	气相色谱/质谱联用仪	0.2mg/kg	附录 D
49	双(2-氯异丙基)醚	气相色谱/质谱联用仪	0.1mg/kg	附录 D
50	N-亚硝基二正丙胺	气相色谱/质谱联用仪	0.1mg/kg	附录 D
51	六氯乙烷	气相色谱/质谱联用仪	0.2mg/kg	附录 D
52	4-甲基酚	气相色谱/质谱联用仪	0.5mg/kg	附录 D
53	硝基苯	气相色谱/质谱联用仪	0.1mg/kg	附录 D
54	2-硝基酚	气相色谱/质谱联用仪	0.2mg/kg	附录 D
55	2,4-二甲基酚	气相色谱/质谱联用仪	0.2mg/kg	附录 D
56	2,4-二氯酚	气相色谱/质谱联用仪	1.0mg/kg	附录 D
57	N-亚硝基二苯胺	气相色谱/质谱联用仪	0.2mg/kg	附录 D
58	六氯苯	气相色谱/质谱联用仪	0.1mg/kg	附录 D
59	联苯胺	气相色谱/质谱联用仪	0.1mg/kg	附录 D
60	菲	气相色谱/质谱联用仪	0.1mg/kg	附录 D
61	蒽	气相色谱/质谱联用仪	0.1mg/kg	附录 D

62	呋唑	气相色谱/质谱联用仪	0.2mg/kg	附录 D
63	二正丁基酞酸酯	气相色谱/质谱联用仪	0.1mg/kg	附录 D
64	荧蒽	气相色谱/质谱联用仪	0.1mg/kg	附录 D
65	芘	气相色谱/质谱联用仪	0.2mg/kg	附录 D
66	苯并(a)蒽	气相色谱/质谱联用仪	0.2mg/kg	附录 D
67	3,3-二氯联苯胺	气相色谱/质谱联用仪	0.5mg/kg	附录 D
68	屈	气相色谱/质谱联用仪	0.2mg/kg	附录 D
69	双(2-乙基己基)酞酸酯	气相色谱/质谱联用仪	0.1mg/kg	附录 D
70	4-氯苯胺	气相色谱/质谱联用仪	0.5mg/kg	附录 D
71	六氯丁二烯	气相色谱/质谱联用仪	0.1mg/kg	附录 D
72	2-甲基萘	气相色谱/质谱联用仪	0.1mg/kg	附录 D
73	2,4,6-三氯酚	气相色谱/质谱联用仪	0.2mg/kg	附录 D
74	2,4,5-三氯酚	气相色谱/质谱联用仪	0.2mg/kg	附录 D
75	2,4-二硝基甲苯	气相色谱/质谱联用仪	0.2mg/kg	附录 D
76	2-氯萘	气相色谱/质谱联用仪	0.1mg/kg	附录 D
77	2,4-二硝基酚	气相色谱/质谱联用仪	0.2mg/kg	附录 D
78	芴	气相色谱/质谱联用仪	0.1mg/kg	附录 D
79	4,6-二硝基-2-甲酚	气相色谱/质谱联用仪	0.5mg/kg	附录 D
80	苯并(b)荧蒽	气相色谱/质谱联用仪	0.2mg/kg	附录 D
81	苯并(k)荧蒽	气相色谱/质谱联用仪	0.2mg/kg	附录 D
82	苯并(a)芘	气相色谱/质谱联用仪	0.2mg/kg	附录 D
83	茚并(1,2,3-c,d)芘	气相色谱/质谱联用仪	0.2mg/kg	附录 D
84	二苯并(a,h)蒽	气相色谱/质谱联用仪	0.2mg/kg	附录 D

85	苯并(g,h,i)芘	气相色谱/质谱联用仪	0.2mg/kg	附录 D
86	总石油烃	气相色谱法	5mg/kg	附录 E
87	多氯联苯	气相色谱法	2.5µg/kg	附录 F
88	六六六	气相色谱法	1.00µg/kg	附录 G
89	滴滴涕	气相色谱法	1.00µg/kg	附录 G
90	艾氏剂	气相色谱法	1.00µg/kg	附录 G
91	狄氏剂	气相色谱法	1.00µg/kg	附录 G
92	异狄氏剂	气相色谱法	1.00µg/kg	附录 G
注：暂采用附录中的分析方法，待国家方法标准发布后，执行国家标准。				

8 标准的实施与监督

本标准由县级以上人民政府环境保护行政主管部门负责实施和监督。

附录 A
(规范性附录)
土壤中锑、砷、铍、镉、铬、铜、铅、镍、硒、银、铊、锌的测定
电感耦合等离子体原子发射光谱法

A.1 适用范围

A.1.1 本方法规定了土壤中锑、砷、铍、镉、铬、铜、铅、镍、硒、银、铊和锌的电感耦合等离子体原子发射光谱分析方法。

A.1.2 方法最低检出限为锑 0.600mg/kg、砷 2.00 mg/kg、铍 0.02 mg/kg、镉 0.100 mg/kg、铬 0.400 mg/kg、铜 0.100 mg/kg、铅 1.00 mg/kg、镍 1.00 mg/kg、硒 2.00 mg/kg、银 0.100 mg/kg、铊 0.800 mg/kg 和锌 0.100 mg/kg。

A.2 原理

土壤样品经过消解后加入内标溶液，样品溶液通过进样装置被引入到电感耦合等离子体中，根据元素的发光强度测定其浓度。

A.3 试剂

A.3.1 水：18M Ω 去离子水或相当纯度的去离子水。

A.3.2 硝酸： ρ 约 1.4g/ml，65%，优级纯。

A.3.3 盐酸： ρ 约 1.16g/ml，37%，优级纯。

A.3.4 过氧化氢：30%。

A.3.5 元素制备液：锑 100mg/l、砷 100mg/l、铍 100mg/l、镉 100mg/l、铬 100mg/l、铜 100mg/l、铅 100mg/l、镍 100mg/l、硒 100mg/l、银 100mg/l、铊 100mg/l、锌 100mg/l。

A.3.6 混合标准溶液：取适当体积的标准元素制备液于容量瓶中，加 2ml1:1 硝酸和 10ml1:1 盐酸，用去离子水稀释至 100ml。将混合标准液转入预先准备好的氟化乙丙稀瓶中储存，或储存在未用过的聚乙烯或者聚丙烯瓶中，为了避免储存过程中的浓度变化，应在临用时配制新鲜的混合标准溶液。一些典型校准溶液的组成列于表 A1。

表 A1 混合标准溶液

溶液	元素	溶液	元素
I	Be、Cd、Mn、Se 和 Zn	IV	Cr 和 Ni
II	Ba 和 Cu	V	Ag、Sb 和 Tl
III	As		

A. 4 仪器

A. 4. 1 电感耦合等离子体原子发射光谱仪

A. 4. 1. 1 进样装置

可以控制样品输送量，安装有可控流量的蠕动泵、雾化器和喷雾室等组成。为了降低溶液产生的物理干扰，提高喷雾效率，也可使用超声雾化器。

A. 4. 1. 2 等离子体发光部

由等离子体炬、电感耦合圈构成，炬管通常为三个同心石英管，由中心管导入样品。

A. 4. 1. 3 光谱部

分光器是由具有分离邻近谱线分辨率的色散元件构成，扫描型分光器使用的光电倍增管或半导体检测器。

A. 4. 2 气体——高纯氩气（99.99%）

A. 4. 3 加热装置

将树脂材料密封容器放入到微波消解装置中的加热装置，将聚四氟乙烯材料的内置容器放入到不锈钢外容器中后密封，放入到烘箱中的加热装置。

A. 4. 4 测定条件

参考按照下述参数设定仪器条件，但是，由于仪器型号的不同，操作条件也会有变化，需要设定最佳仪器条件。

分析波长：见表 A2。

表 A2 各元素的 ICP 推荐分析波长

元素	波长(nm)	元素	波长(nm)
铈	206.833	铅	220.353
砷	193.696	镍	231.604
铍	313.042	硒	196.026
镉	226.502	银	328.068
铬	267.716	铊	190.864
铜	324.754	锌	213.856

等离子体气体流量：16L/min

辅助气体流量：0.5L/min

载气流量：1.0L/min

A. 5 分析步骤

A. 5. 1 试液制备

样品消解分为湿式消解法和加压容器消解法，样品经消解后制备成样品溶液。

A. 5. 1. 1 湿式消解法

(1) 将试样充分混匀。在每次消解时，称取 1.00g~2.00g（要求至少准确到 0.01g）样份于锥形烧杯中。

(2) 加入 10ml 1:1 的 HNO_3 ，与试样混匀成浆状后盖上表面皿，加热试样至 95℃，在不沸腾的状态下，回流 10~15min。冷却并加入 5ml 浓 HNO_3 ，在盖上表面皿，加热回流 30min。重复这一操作，直到试样全部氧化。盖上浅沟型表面皿，并在不沸腾状态下，加热蒸发至 5ml，同时要保持溶液覆盖住烧杯底部。

(3) 在(2)节步骤完成之后，将试样冷却，加 2ml 去离子水，3ml 30% H_2O_2 。盖上表面皿，放在电热板上微热，则开始过氧化反应。必须注意不要由于极度暴沸而导致试样飞溅损失。加热到冒泡静止后取下烧杯冷却。

(4) 继续加入 30% H_2O_2 于 1ml 样份中，并微热直至冒泡极其微小，或至试样表观不再发生明显变化。

注意：30% H_2O_2 的总加入量不能超过 10ml。

(5)加入 5ml 浓 HCl 和 10ml 去离子水, 返回到烧杯中, 并加盖后于电热板上加热。在使之不沸腾的状态下再回流加热 15min。冷却, 用去离子水定容至 100ml。消解液中的颗粒物会堵塞喷雾器, 须过滤或离心或使之沉淀, 澄清除去。

过滤: 用 41 号 Whatman 滤纸 (或类似物) 过滤, 以去离子水稀释至 100ml。

离心: 在 2000~3000r/min 离心 10min, 足够使上层清液充分清彻。

稀释后的试样大约含 5.0% (V/V) HCl 和 5.0% (V/V) HNO₃。试样备分析用。

A. 5. 1. 2 加压容器消解法

准确称取风干土壤样品 (2~5g, 准确至 0.01g) 放入到密闭式聚四氟乙烯容器中。加入 5ml 硝酸和 2ml 盐酸, 密闭后放入到加热装置中, 加压消解。([注]消解条件取决于所使用的加热装置和样品量) 冷却后确认溶液的颜色为浅黄色或白色, 之后转移至 100ml 聚四氟乙烯烧杯中, 用少量的去离子水冲洗消解容器和密封盖并转移至烧杯中, 加热直至蒸干。([注]液体的颜色如果仍为茶褐色, 需要继续消解。) 将 2ml 硝酸和少量去离子水加入到聚四氟乙烯烧杯中, 加热使杯中固体溶解, 之后用少量水洗涤杯壁。加入 50ml 去离子水并静静加热后, 直到不溶解物质沉淀下来, 经滤纸过滤, 滤液全部转移至 100ml 容量瓶中。用少量水洗涤烧杯中的不溶物质, 经滤纸过滤后并入容量瓶中。此操作重复 2~3 次。用去离子水定容至刻度。

A. 5. 2 测定

A. 5. 2. 1 移取适量消解后的样品溶液于 100ml 容量瓶中, 加入适量硝酸使样品溶液酸浓度为 0.1~0.5mol/l, 加入去离子水定容至刻度。

A. 5. 2. 2 在 ICP-AES 正常运行后, 将样品溶液通过进样系统引入到电感耦合等离子体中, 以表 A2 中的分析波长测定各元素的光谱强度。

[注 1]各目标元素的浓度过高时, 样品测定前需要稀释样品溶液。

[注 2]对于高盐浓度的样品, 不能直接使用定量校准曲线时, 可以采用标准加入法。但是, 必须进行空白校正。

[注 3]为了考察土壤中共存的主要元素的影响, 可以测定同一元素的多个波长的发射光谱强度, 确认不同波长处测定值是否有差异。

A. 5. 2. 3 空白试样

在不加土壤样品的条件下重复 A.5.1 的操作, 按照 A.5.2.1 和 A.5.2.2 的操作求出各目标元素的发射光谱强度和强度比, 并用来校正样品中各目标元素的发射光谱强度。

A. 5. 3 校准曲线

在样品溶液测定时制作校准曲线。分别移取 0.1~10ml 的混合标准溶液 (10 μ gCd、10 μ gPd、10 μ gCu、10 μ gZn、10 μ gFe、10 μ gMn、10 μ gNi、10 μ gMo、10 μ gCr) 至 100ml 容量瓶中，加入适量硝酸，使标准溶液与样品相同的酸度后，用去离子水定容至刻度。得到的校准用标准溶液进行 A.5.2.2 的操作。另外，取 20.0ml 去离子水加入到 100ml 容量瓶中，加入适量硝酸使溶液与样品溶液的酸度一致，用去离子水定容。得到的空白溶液进行 E.2.2 的操作，修正标准溶液的发射光谱强度。以各元素的浓度对元素的发射光谱强度关系做成校准曲线。

A. 6 结果的表示

由定量校准曲线求出各目标元素的浓度，并换算为干样品中各元素的浓度 (mg/kg)。

附录 B
(规范性附录)
土壤中氰化物 (CN⁻) 的测定
异烟酸-吡唑啉酮比色法

B.1 适用范围

此方法用于测定土壤中氰化物的浓度。

B.2 原理

本方法是在 pH6.8~7.5 的水溶液中, 氰化物被氯胺 T 氧化生成氯化氰(CNCl), 然后与异烟酸作用并经水解生成戊烯二醛, 此化合物再和吡唑啉酮进行缩合作用, 生成稳定的蓝色化合物。在一定的浓度范围内, 化合物的颜色强度与氰含量成线性关系。

土壤提取液中酚的含量低于 500 毫克/升不影响氰的测定。

本方法最低检出限为 0.05 微克。

B.3 仪器

B.3.1 分光光度计

B.3.2 酸度计

B.3.3 500 毫升蒸馏装置

B.3.4 25 毫升具色比色管, 温度计一支

B.3 试剂

B.3.1 试银灵(对二甲基苄罗丹宁)溶液: 称取 0.02 克试银灵溶于 100 毫升丙酮溶液中。

B.3.2 氯化钠标准溶液: 称取 1.1690 克氯化钠(优级纯, 预先在瓷皿中经 400~500℃灼烧至无爆裂声后, 在干燥器内冷却)于烧杯中, 用水溶解, 移入 1 升容量瓶中, 稀释至标线, 摇匀。此溶液为 0.0200N。

B.3.3 硝酸银标准溶液的配制与标定: 称取 3.27 克硝酸银溶于水中, 用水稀释至 1 升, 贮于棕色试剂瓶中, 待标定后使用, 此溶液为 0.02N。

B.3.4 铬酸钾指示剂: 称取 10 克铬酸钾溶于少量水中, 徐徐加入硝酸银溶液, 至产生微橙红色沉淀为止。放置过夜, 过滤上清液用水稀释至 100 毫升。

B.3.5 磷酸盐缓冲液: 称取 34.0 克磷酸二氢钾溶于 500 毫升水中, 另称取 35.5 克磷酸氢二钠溶于 500 毫升水中, 然后将两者混合, 以 20%氢氧化钠溶液调节 PH7。

B.3.6 1%氯胺 T 水溶液: 称取 1 克氯胺 T 溶于水中, 稀释到 100 毫升。摇匀, 贮存在棕色瓶内, 保

存于冰箱。(临用现配)

B. 3. 7 异烟酸—吡唑啉酮溶液：（用时现配）

异烟酸溶液的配制：称取 1.5 克异烟酸溶于 24 毫升 2% 氢氧化钠溶液中，溶解后用水稀释至 100 毫升。

吡唑啉酮溶液的配制：称取 0.25 克 1-苯基-3-甲基-5-吡唑啉酮溶于 20 毫升二甲基甲酰胺中。

将异烟酸溶液与吡唑啉酮溶液按（5:1）（体积比）混合后，贮于棕色瓶中，于 10℃ 下保存。

B. 3. 8 氰化钾标准溶液：

(1) 从国家标准物质中心购买其研制的 50μg/ml 氰化钾标准溶液。

(2) 氰化钾标准中间液：准确吸取 50μg/ml 氰化钾标准溶液 10ml 于 50ml 容量瓶中，此溶液的浓度为 10g/ml。

(3) 氰化钾标准使用液：准确吸取氰化钾标准中间液 20ml 于 200ml 容量瓶中，此溶液的浓度为 1μg/ml。（用时现配）

B. 3. 9 10% 乙酸锌溶液。

B. 3. 10 15% 酒石酸溶液。

B. 3. 11 1% 氢氧化钠溶液。

B. 3. 12 0.1% 氢氧化钠溶液。

B. 4 步骤

B. 4. 1 标准曲线的绘制

(1) 取 8 支已编号的 25 毫升具塞比色管，分别加入氰化钾标准使用液 0.00, 0.20, 0.50, 1.00, 2.00, 3.00, 4.00, 5.00 毫升，用水稀释至 10 毫升。配成标准系列为 0.00, 0.20, 0.50, 1.0, 2.0, 3.0, 4.0, 5.0 微克 CN^- 。

(2) 向各管中加入 5 毫升磷酸盐缓冲液，迅速加入 0.2 毫升氯胺 T 溶液，立即盖紧瓶塞，轻轻摇匀，于室温下放置 3~5 分钟。

(3) 向各管中加入 5.0 毫升异烟酸—吡唑啉酮混合液，摇匀，加水稀释至标线。在 25℃~35℃ 的条件下，放置 40 分钟。

(4) 用 1 厘米比色皿，在分光光度计上于波长 638 纳米处，以试剂空白为参比，测定吸光度。

B. 4. 2 样品分析

(1) 样品预处理

(i) 最好用广口瓶取样，瓶口要密封，如要短期保存，应置于冰箱内。

(ii) 蒸馏：在 50 毫升容量瓶中，加入 5 毫升 1% 氢氧化钠溶液，置于蒸馏装置冷凝管下，把冷凝管所连接的细玻璃管插入氢氧化钠液面下。以用于收集馏出液。

称取土壤（或底质）样品 10 克于 500 毫升蒸馏瓶中，加 100 毫升水，1 毫升 10% 乙酸锌溶液，10 毫升 15% 酒石酸溶液，立即连接好仪器装置，进行蒸馏，当馏出液收集约 50 毫升时，停止蒸馏，用水稀释至标线。摇匀。

(2) 测定：准确吸取适量试样馏出液（含 0~5 微克 CN^- ），于 25 毫升具塞比色管中，按标准曲线(2)~(4)同样操作进行。

B.5 计算

$$\text{氰化物}(\text{CN}^-, \text{毫克/公斤}) = \frac{M \times V_{\text{总}}}{V \times W_{\text{总}}} \quad (\text{B1})$$

式中：

M — 从标准曲线查得氰化物微克数；

V 总 — 试样馏出液体积（毫升）；

V — 测定取试样馏出液体积（毫升）；

W 总 — 试样重量（克）。

B.6 注意事项

B.6.1 氰化物容易挥发，因此从酸化后每一步骤都要迅速，并随时盖严塞子。

B.6.2 溶液 pH 值要严格控制在 6.8~7.5 范围内，超出此范围时，对测定结果有明显影响。

B.6.3 样品于冰箱中避光保存。

附录 C
(规范性附录)
土壤中挥发性有机化合物 (VOC) 的测定
吹扫捕集-气相色谱-质谱法 (GC-MS)

C.1 适用范围

C.1.1 本方法测定的目标化合物包括二氯甲烷、四氯化碳、1,2-二氯乙烷、1,1-二氯乙烯、顺-1,2-二氯乙烯、1,1,1-三氯乙烷、1,1,2-三氯乙烷、三氯乙烯、四氯乙烯、1,3-二氯丙烯、苯、氯仿、反-1,2-二氯乙烯、1,2-二氯丙烷、p-二氯苯、甲苯、二甲苯。

C.1.2 另外，通过选择适当的 GC-MS 选择离子检测方式中的监测离子，本方法还可以用于 1,2-二溴-3-氯丙烷、苯乙烯、正丁基苯、二溴氯甲烷、溴仿、乙苯、丙苯、3-氯丙烯、氯乙烷、氯乙烯、二氯甲烷、二氯丙二烯、环戊烷、1,1-二氯乙烷、二溴氯甲烷、二溴甲烷、1,1,1,2-四氯乙烷、1,1,2,2-四氯乙烷、1,2,3-三氯丙烷、1,3-丁二烯、一溴一氯甲烷、一溴二氯甲烷、1-溴丙烷、2-溴丙烷、正己烷、甲基叔丁基醚、一氯苯、丙烯酸甲酯、烯酸乙酯、丙烯酸丁酯、异丙烯、异丙苯、氧氯丙烯、苄基氯、1-辛烯、氯乙酸乙酯、对-氯甲苯、乙酸乙烯酯、氧丙烯、1,2-二乙苯、1,3-二乙苯、1,4-二乙苯、1,2-二氯苯、1,3-二氯苯、1,2,3-三氯苯、1,2,4-三氯苯、1,3,5-三氯苯、二硫化碳、六氯丁二烯、五氯乙烷等化合物的测定。

C.1.3 各目标化合物检测限如表 C1 所示。

C.2 方法摘要

C.2.1 土壤样品经甲醇萃取后，其中一部分用纯水稀释，通入高纯氦气或氮气等惰性气体，使样品中挥发性有机物进入气相并被捕集管捕集，捕集管经加热将目标化合物脱附出，再经低温聚焦，引入到气相色谱-质谱仪中进行测定。

C.2.2 由于挥发性有机物在操作过程中易挥发，必要时需要加入稳定同位素的替代物或其他合适的替代物，并根据 GC-MS 测定选择最佳离子。另外，如果所选用的目标化合物的定量或定性离子的质量数与替代物的质谱图中的离子有重复，需要确认二者的色谱峰是否完全分离。

C.2.3 如果没有低温聚焦系统，目标化合物被捕集后，加热捕集管并直接引入到 GC-MS 仪中。

C.2.4 如果灵敏度能够达到要求，也可以使用全扫描测定。

表 C1 目标化合物的检出限

分析项目	化合物	单位	检出限
挥发性有机物 (VOC)	二氯甲烷	μg/kg	1
	四氯化碳	μg/kg	1
	1,2-二氯乙烷	μg/kg	1
	1,1-二氯乙烯	μg/kg	1
	顺-1,2-二氯乙烯	μg/kg	1
	1,1,1-三氯乙烷	μg/kg	1
	1,1,2-三氯乙烷	μg/kg	1
	三氯乙烯	μg/kg	1
	四氯乙烯	μg/kg	1
	1, 3-二氯丙烯	μg/kg	1
	苯	μg/kg	1
	氯仿	μg/kg	1
	反-1,2-二氯乙烯	μg/kg	1
	1,2-二氯丙烷	μg/kg	1
	对-二氯苯	μg/kg	1
	甲苯	μg/kg	1
	二甲苯	μg/kg	1
	1,2-二溴-3-氯丙烷(DBCP)	μg/kg	1
	苯乙烯	μg/kg	1
	正-丁基苯	μg/kg	1

C.3 试剂和标准溶液

C.3.1 纯水

矿泉水或纯净水,使用前必须经空白实验确认在目标化合物的保留时间区间内没有干扰色谱峰出现。如果需要纯化,按照下述步骤进行:取 1~3 升水放入到三角烧瓶中,加热并煮沸,直至液体体积降至原体积的 1/3。将三角烧瓶直接放置在没有污染的场所冷却。也可以采用活性炭柱色谱纯化水。

C.3.2 甲醇

农残级或色谱纯级,但必须确认在目标化合物的保留时间区间内没有干扰色谱峰出现。由于甲醇开

封后，会受到实验室的室内空气污染,必须放在未受污染的场所中保存。

C. 3. 3 混合标准贮备液 (各 1mg/ml)

使用购买的商品混合标准贮备液,存放在安培瓶中，保存在阴暗处。

C. 3. 4 混合标准溶液 (各 10 μ g/ml)

100 ml 容量瓶中加入少量甲醇，加入 1ml 混合标准贮备液(加入过程中注意不要产生气泡)，用甲醇定容至刻度，使用时配制。

C. 3. 5 内标标准贮备液(1mg/ml)

使用商品氟代苯、4-溴氟苯标准溶液。

C. 3. 6 内标标准溶液(10 μ g/ml)

100ml 容量瓶中加入 50ml~90 ml 甲醇，加入 1ml 内标标准贮备液(1 mg/ml)，用甲醇定容至刻度，使用时配制。

如果需要在实验室配制标准贮备液(1mg/ml) (替代物溶液 (0.1 mg/ml)) 时，依照下述方法进行：在 100ml 容量瓶中加入 30 ml~50 ml 甲醇，准确称量各标准化合物 100mg（各替代物 10 mg），用甲醇定容至刻度，配制成混合标准贮备液，各化合物浓度为 1mg/ml，替代物标准贮备液各化合物浓度为 0.1 mg/ml)。

在使用时配制混合标准贮备液和内标贮备液。但是，须将配制好的标准贮备液直接放入到液氮中冷却后，在液氮或者甲醇和干冰的冷冻液中边冷却，边转移至安培瓶中，熔封后在阴暗处可以保存 1~3 个月。

C. 3. 7 氦气

使用 99.999% 以上纯度氦气。

C. 3. 8 氮气

使用纯度 99.999% 以上纯度的氮气。

C. 3. 9 冷却剂：液氮或液态二氧化碳。

C. 4 仪器和设备

C. 4. 1 萃取用器皿和设备

C. 4. 1. 1 离心管

容量为 50ml 的具塞玻璃离心管，洗干净后再用水冲洗,最后用甲醇洗涤，干燥。在约 105℃的烘箱

中加热 3 小时，转入无污染的场所冷却。之后盖紧瓶盖，在无污染的场所中保存。

C. 4. 1. 2 离心机

转速可达 3,000 rpm 的离心机，最好是可以控制温度（约 15℃ 以下）。

C. 4. 2 制备空白水的器皿

C. 4. 2. 1 烧瓶：用于制备蒸馏水的烧瓶。

C. 4. 3 配制标准溶液的器皿

C. 4. 3. 1 容量瓶、移液管、滴管：洗干净后再用甲醇洗涤。

C. 4. 4 天平：准确称量至 0.01 g

C. 4. 5 气密注射器：5~25ml。

C. 4. 6 微量注射针：1~100μl。

使用的气密注射器和微量注射器，最好分别分成空白实验用、低浓度测定用和高浓度测定用三组另外需要确认气密注射器和微量注射器的准确度和精度。

C. 4. 7 吹扫捕集装置

C. 4. 7. 1 吹扫瓶：可以容纳 0.5~25 ml 样品的玻璃容器。使用前用水洗涤之后，在 105 ± 2℃ 下加热约 3 小时，放置在干燥器中冷却。

C. 4. 7. 2 吹扫瓶恒温装置：能够使吹扫瓶温度保持在 20~40℃。

C. 4. 7. 3 捕集用管：内径 0.5~5mm、长 50~300mm 的石英玻璃管、不锈钢管或内部经钝化的不锈钢管。

C. 4. 7. 4 捕集管中的填充剂：2,6 -二苯基- 1,4 -二苯氧基聚合物(粒径 177~250 μ m 或 250~500 μ m)、硅胶(粒径 250~500 μ m) 及活性炭(粒径 250~500 μ m)，或其他性能相同的物质。

2,6-二苯基-1,4-二苯氧基聚合物为商品 Tenax GC、TenaxTA 等名。作为填充剂的还有 VOCARB3000 等活性炭系列的物质也可以使用。所有填充剂都应当通过回收率实验确认其回收率良好。

C. 4. 7. 5 捕集管：将填充剂填入捕集管中，使用前先以 20~40ml/min 流速通入氮气，同时在老化温度下加热 30~60 分钟。

C. 4. 7. 6 捕集管加热装置：吹扫时捕集管在 20~40℃ 保温，之后在 1 min 内迅速加热至 180~280℃，并在脱附温度下保持约 4 min，使捕集管中富集的挥发性有机物迅速脱附。

C.4.7.7 吹扫气体：氦气(3.7)或氮气(3.8)，流量可在 20~60 ml/min 的范围内调节。

C.4.7.8 低温聚焦装置：内径 0.32~0.53 mm 的石英玻璃管或毛细管柱，在低温聚焦时可以冷却至 -30℃以下。脱附时在 1 min 内可以加热到进样口温度或 200℃。有些吹扫捕集装置省去了低温聚焦部分。

C.4.8 气相色谱-质谱仪

C.4.8.1 气相色谱仪(GC)

色谱柱：内径约 0.2~0.7 mm、长约 25~120m 熔融石英毛细管柱，固定相为苯基甲基聚硅氧烷(或二甲基聚硅氧烷)，液膜厚度 0.1~3 μm。另外，具有同等分离度的色谱柱也可以使用。

载气：纯度 99.999% 以上的高纯氦气。

柱箱：温度控制范围为 50~350℃，可以根据目标化合物选定最佳升温程序。

C.4.8.2 质谱仪 (MS)

离子化方式：电子轰击离子化法(EI 法)

离子检出方式：选择离子检测(SIM)，可以在定量范围内调节灵敏度。

离子源温度：根据仪器设定最佳温度。

电子加速电压：70V

测定质量数：参考表 C2

表 C2 目标化合物的测定质量数

化合物	测定质量数	替代物	测定质量数
二氯甲烷	84, 86		
四氯化碳	117, 119	四氯化碳- ³⁷ Cl ₄	125, 127
1,2-二氯乙烷	62, 64	1,2-二氯乙烷-d ₄	66, 68
1,1-二氯乙烯	96, 61		
顺-1,2-二氯乙烯	96, 61		
1,1,1-三氯乙烷	97, 99		
1,1,2-三氯乙烷	97, 99	1,1,2-三氯乙烷-d ₃	100
三氯乙烯	130, 132		

四氯乙烯	166、164		
1,3-二氯丙烯	75、110		
苯	78、77	苯-d ₆	84、83
氯仿	83、85		
反-1,2-二氯乙烯	96、61		
1,2-二氯丙烷	63、76		
对-二氯苯	146、148		
甲苯	92、91	甲苯-d ₈	100、99
苯乙烯	106、91		
氟苯	96、70		
对-溴氟苯	174、95		

C.5 样品前处理

C.5.1 用于挥发性有机物测定的土壤样品采集是与其他测定项目用样品的采集分开单独采集的。

C.5.2 如果 5.1 采集的样品含水较高时，准确称取 20g 土壤湿样放入到离心管中，在 3,000 rpm 下离心 20 分钟，弃去上层水。一般土壤直接进行 C.5.3 的操作。

C.5.3 离心后的土壤样品中加入 10ml 甲醇，超声波萃取 10min，在 3,000rpm 下离心 10min，上层液相全部转移至容量瓶中，离心管中再加入 10ml 甲醇，超声萃取 10min。该过程中最好加入合适的替代物，替代物的加入量应与单位重量样品中加入的内标量相当。

C.5.4 在 3,000 rpm 下离心 10 min，取上层液相转移至 C.5.3 中的容量瓶中，用甲醇定容至刻度(25~50 ml)，作为样品溶液。

C.5.5 吹扫瓶中按照水 9.8 ml 对样品溶液 0.2 ml 的比例，加入 4.9~49 ml 水，并缓慢加入 0.1~1ml 的样品溶液(注意不要产生气泡)和内标溶液，作为测定溶液。或者事先在容量瓶中加入容量瓶总体积 90% 的水，按照 9.8ml 水对 0.2 ml 样品溶液的比例，缓慢加入样品溶液，之后用水定容至刻度。在不产生气泡的前提下混合该水溶液，之后取其中 5~50 ml 静静地转移至吹扫瓶中。GC/MS 测定时需注意甲醇的影响。内标的添加量应与目标化合物的浓度、测定条件等相适应。

C.6 测定步骤

C. 6. 1 吹扫捕集条件参照吹扫捕集装置的操作说明进行操作。使用没有低温聚焦的装置，当目标化合物在捕集管中捕集后，加热捕集管，直接引入到 GC/MS 中。吹扫捕集的最佳条件下使用的吸附剂的种类、填充量等会有不同。因此，样品分析前应当找到最佳回收率的条件。注意在选定的吹扫条件下捕集管不会发生容量穿透。作为捕集管的示例，室温下捕集时可使用 Tenax TA、硅胶以及活性碳三层充填的捕集管，-20℃左右捕集时可以使用 Tenax TA。

吹扫捕集的分析条件，设定举例如下，仅作参考。

C. 6. 1. 1 吹扫时间： 10min

C. 6. 1. 2 吹扫温度：室温

C. 6. 1. 3 干吹时间： 4min

C. 6. 1. 4 捕集温度： -150 ℃

C. 6. 1. 5 捕集管加热时间： 2min

C. 6. 1. 6 捕集管加热温度： 220℃

C. 6. 1. 7 进样时间： 3 min

C. 6. 1. 8 进样温度： 220℃

C. 6. 1. 9 捕集管烘烤时间： 20 min

C. 6. 1. 10 捕集管烘烤温度： 260℃

C. 6. 2 GC/MS 分析条件设定和仪器调谐

GC/MS 的分析条件。设定举例如下，仅作参考。

C. 6. 2. 1 气相色谱 (GC)

色谱柱：苯基甲基聚硅氧烷，内径 0.25 mm，长 60m，液相膜厚 1.0 μ m(AQUATIC 、DB -1 、 DB -1301、DB - 624、DB-WAX、VOCOL 等) ；

色谱柱温：40℃(7min) → (5 ℃/min) → 180℃ → (15 ℃/min) → 250℃

进样口温度：180 ℃

进样方式：低温聚焦

载气：氦气 (25 psi)

C. 6. 2. 2 质谱 (MS)

离子化方式: EI 法

电子加速电压: 70V

离子源温度: 255℃

检测方式: SIM 方式

导入用于 MS 质量校准的标准物质 (PFTBA 或 PFK), 根据 MS 质量校准的谱图等校正质量和分辨率, 进行仪器灵敏度检查。质量校准结果与测定结果同时保存。调整灵敏度使得各 VOC 的测定灵敏度能够达到 0.5 ng 以下。

C. 6. 3 校准曲线

C. 6. 3. 1 在 0 、 0.2~ 10ml 的范围内取混合标准溶液 (10 µg/ ml) 5~ 6 份, 分别加入到 10ml 容量瓶中, 用甲醇定容至刻度, 配制成校准用标准溶液。在吹扫瓶中加入与 C.5.5 的测定溶液相同体积的水, 再加入 1µl 校准用标准溶液和 1µl 内标溶液, 按照 C.6.4 中 C.6.4.3~ C.6.4.8 操作进行实验。

C. 6. 3. 2 GC/MS 中引入的样品量应当在校准曲线的中间范围, 求出各测定目标化合物的定量离子和定性离子的强度比, 确认各浓度的强度比是否一致。比较待测定的目标化合物的强度比与校准曲线中间浓度的强度比, 如果在 90 ~110%的范围以外, 需要重新测定该浓度的校准用标准溶液。

C. 6. 3. 3 求出各挥发性有机物的峰强度与内标峰强度比值, 以各 VOC 的量 (ng) 对该比值作图, 得到校准曲线。样品测定时制作校准曲线。

C. 6. 4 样品测定

C. 6. 4. 1 调节吹扫气流速为 20 ~40 ml/min, 吹扫装置中的空气用吹扫气置换完全。

C.6.4.2 调节吹扫气流速为 20~40 ml/min, 加热捕集管至捕集管上限温度以下, 并保持 30min。

C. 6. 4. 3 将装有测定溶液的吹扫瓶放入到吹扫瓶恒温槽中, 保持样品温度一定(例如 20℃或 40℃以下)。

C. 6. 4. 4 确认捕集管的温度为室温, 以吹扫气吹扫测定溶液 (C.6.4.3) 同时, 被吹扫出的 VOCs 被捕集管捕集。

C. 6. 4. 5 低温聚焦装置预先降温(例如 - 50 °C或- 120℃), 捕集管加热装置的温度在 1 min 之内快速升温 (如 180℃或 280℃)、通载气约 4 min, 将捕集管中的 VOCs 脱附出来, 在低温聚焦装置处聚焦。

C. 6. 4. 6 加热低温聚焦装置, VOCs 被载气带入到 GC-MS 中。记录选择离子谱图。

C. 6. 4. 7 确认样品中 VOCs 和内标的保留时间与制作校准曲线时记录的 VOCs 和内标的保留时间是否一致, 读取各目标化合物相应保留时间处的离子强度(峰高或峰面积)。

C.6.4.8 准备下一个样品，按照 C.6.4.1 和 C.6.4.2 的操作步骤，老化再生捕集管。

C.6.4.9 作为空白实验，使用与测定溶液相同体积的水，按照 9.8ml 水对 0.2 ml 甲醇的比例，配制空白样品，进行 C.6.4.3 ~ C.6.4.7 的操作。如果在制作标准校准曲线时记录的 VOCs 和内标的保留时间位置上检出色谱峰，并且该峰的强度在定量限以上时，应当再进行一次空白实验，同时修正 C.6.4.7 样品的离子强度。在准备下一个样品的同时，按照 C.6.4.1 和 C.6.4.2 的操作，老化和再生捕集管。

C.6.5 定量和计算

由目标化合物与内标的峰面积比，根据校准曲线求出样品中 VOCs 的检出量。再由样品重量、样品含水率(%), 依照下式计算样品中 VOCs 的浓度。

$$\text{VOCs 浓度 (}\mu\text{g/kg)} = \text{检出量 (ng)} \times \frac{\text{样品溶液体积 (ml)}}{\text{加入到吹扫瓶中的样品溶液体积 (ml)}} \times \frac{1}{W}$$

式中：W——土壤样品的重量 (换算为干重), (g)。

附录 D
(规范性附录)
土壤中半挥发性有机物的测定
气相色谱—质谱法(毛细管柱技术)

D.1 适用范围

D.1.1 本方法适用于测定提取物中半挥发性有机化合物的浓度,提取物是由各种类型的固体废弃物基体、土壤和地下水制备的。样品的直接注入法可在有限范围内应用。

D.1.2 本方法可用于大多数中性、酸性和碱性有机化合物的定量,这些化合物能溶解在二氯甲烷中,易被洗脱,无需衍生化便可在 GC 上出现尖锐的峰,GC 柱是涂有少量极性硅酮的熔融石英毛细管柱。这些化合物包括:多环芳烃类、氯代烃类、农药、邻苯二甲酸酯类、有机磷酸酯类、亚硝胺类、卤醚类、醛类、醚类、酮类、苯胺类、吡啶类、喹啉类、硝基芳香化合物、酚类(包括硝基酚)。表 D1 列出了这些化合物的名称以及在特定 GC-MS 系统中得到的用于评价的特征离子。

D.1.3 下列化合物在使用本方法测定时,先需经过特别处理:联苯胺在溶剂浓缩时会发生氧化而损失,其色谱图也比较差, α -BHC、 γ -BHC、硫丹 I 和 II,以及异狄氏剂在碱性条件下提取时将会发生分解。如果分析这些化合物,则应在中性条件下提取。六氯环戊二烯在 GC 入口处会发生热分解,在丙酮溶液中会发生化学反应以及光化学分解。在所述 GC 条件下,N-二甲基亚硝胺难于从溶剂中分离出来,它在 GC 入口处也会发生热分解,并且和二苯胺不易分离。五氯苯酚、2,4-二硝基苯酚、4-硝基苯酚、4,6-二硝基-2-甲氧基苯酚、4-氯-3-甲基苯酚、苯甲酸、2-硝基苯胺、3-硝基苯胺、4-氯苯胺和苯甲醇都会有不规则的色谱行为,特别是当 GC 系统被高沸点物质污染后更是如此。

D.1.4 在测定单个化合物时本方法的实用定量限(PQL)对于土壤/沉淀物大约是 1mg/kg(湿重)、对于废弃物大约是 1~200 mg/kg(取决于基体和制备方法)、对于地下水样品大约是 10 μ g/l(见表 D1)。当提取物需要预先稀释以避免使检测器达饱和值时,PQL 将成比例地提高。

D.1.5 本方法限有 GC-MS 分析经验并精于质谱图解析的人员使用,或需在这类专家的指导下进行。

D.2 方法摘要

在使用本方法之前,样品先要用适当的方法制备和净化,然后才能作为色谱分析用的样品,该方法也介绍了提取物中化合物分离的色谱条件。

D.3 干扰

D.3.1 由空白背景、样品和加标物所产生的初始 GC-MS 数据,必须作干扰的评价。须确定表明这些干扰源是否来自样品的制备和净化过程,并要通过校准来消除这些影响。

D.3.2 当含量高和含量低的样品相继被分析时,可能会发生交叉污染。为减少这种污染,在注射含量高低的样品时,注射器必须用溶剂洗涤干净。当遇到非常规的高浓度样品时,还必须用注入溶剂的方法来检验系统是否受其污染。

D.4 仪器和设备

D. 4. 1 GC-MS 的系统

D. 4. 1. 1 GC 仪：GC 带有温度程序控制，适于不分流进样，并包括注射器、分析柱和气体等全部所需的辅件。毛细管柱直接连到进样汽化室。

D. 4. 1. 2 GC 柱：长 30m，内径 0.25mm（或者 0.32mm）的融熔石英毛细管柱，其内壁涂有 1 μ m 的硅酮（J&M Scientific DB-5 或其等效替代物）。

表 D1 测定半挥发性化合物的特征离子

化合物	保留时间(min)	主要离子	二次离子(s)
萘	15.13	154	153, 152
萘-d ₁₀ (I,S)	15.05	164	162, 160
萘烯	14.57	152	151, 153
乙酰苯	7.96 ^a	105	77, 51
艾氏剂	--	66	163, 220
苯胺	5.68	93	66, 65
蒽	19.77	178	176, 179
4-氨基联苯	19.18 ^a	169	168, 170
Aroclor 10 16	--	222	260, 292
Aroclor 1221	--	190	224, 260
Aroclor1232	--	190	224, 260
Aroclor1242	--	222	256, 292
Aroclor1248	--	292	362, 326
Aroclor 1254	--	292	362, 326
Aroclor 1260	--	360	362, 394
联苯胺	23.87	184	92, 185
苯甲酸	9.38	122	105, 77
苯并(a)蒽	27.83	228	229, 226
苯并(b)荧蒽	31.45	252	253, 125
苯并(k)荧蒽	31.55	252	253, 125
苯并(ghi)芘	41.43	276	138, 277
苯并(a)芘	32.80	252	253, 125

苯甲醇	6.78	108	79, 77
α -BHC	--	183	181, 109
β -BHC	--	181	183, 109
δ -BHC	--	183	181, 109
γ -BHC (林丹)	--	183	181, 109
双(2-氯乙氧基) 甲烷	9.23	93	95, 123
双(2-氯乙基)醚	5.82	93	63, 95
双(2-氯乙丙基)醚	7.22	45	77, 121
双(2-乙基己基)邻苯二甲酸酯	28.47	149	167, 279
4-溴苯基苯基醚	18.27	248	250, 141
丁基苄基邻苯二甲酸酯	26.43	149	91, 206
氯丹	--	373	375, 377
4-氯苯胺	10.08	127	129
1-氯萘	13.653	162	127, 164
2-氯萘	13.30	162	127, 164
2-氯-3-甲基苯酚	11.68	107	144, 142
2-氯苯酚	5.97	128	64, 130
4-氯苯基苯基醚	16.78	204	206, 141
屈	27.97	228	226, 229
屈-d12 (I.S)	27.88	240	120, 236
4,4'-DDD	--	235	237, 165
4,4'-DOT	--	246	248, 176
4,4'-DDE	--	235	237, 165
二苯并(a,j)吡啶	32.55 ^a	279	280, 277
二苯并(a,h)蒽	39.82	278	139, 279
二苯并呋喃	15.63	168	139
二正丁基苯甲酸	21.78	149	150, 104
1,3-二氯苯	6.27	146	148, 111

1,4-二氯苯	6.40	146	148,111
1,4-二氯苯-d4 (I.S)	6.35	152	150, 115
1,2-二氯苯	6.85	146	148, 111
3,3-二氯苯	27.88	252	154, 126
2,4-二氯苯苯酚	9.48	162	164, 98
2,6-二氯苯苯酚	10.05 ^a	162	164, 98
狄氏剂	--	79	163, 279
二乙基邻苯二甲酸酯	16.70	149	177, 150
对二甲基氨基偶氮苯	24.48 ^a	120	225, 77
7,12-二甲基苯(a)蒽	29.54 ^a	256	241, 257
α,α -二甲基苯乙基胺	9.51 ^a	58	91, 42
2,4-二甲基苯酚	9.03	122	107, 121
二甲基邻苯二甲酸酯	14.48	163	194, 164
4,6-二硝基-2-甲基苯酚	17.05	198	51, 105
2,4-二硝基苯酚	15.35	184	63, 154
2,4-二硝基甲苯	15.80	165	63, 89
2,6-二硝基甲苯	14.62	165	63, 89
二苯胺	17.543	169	168, 167
1,2-二甲基肼	--	77	105, 182
二正辛基邻苯二甲酸酯	30.84	149	167, 43
硫丹 I ^a	--	195	339, 341
硫丹 II ^a	--	337	339, 341
硫丹硫酸酯	--	272	387, 422
异狄氏剂 ^a	--	263	82, 81
异狄氏剂醛	--	67	345, 250
异狄氏剂酮	--	317	67, 319
乙基甲磺酸盐	5.33 ^a	79	109, 97
荧蒽	23.33	202	101, 203
芴	16.70	166	1165, 167

2-氟代邻苯(替代物)	--	172	171
2-氟代苯酚(替代物)	--	112	64
七氯	--	100	272, 274
七氯环氧	--	353	355, 351
六氯苯	18.65	284	142, 249
六氯丁二烯	10.43	225	223, 227
六氯环戊二烯	12.60	237	235, 272
六氯乙烷	7.65	117	201, 199
茚并(1,2,3-cd)芘	39.52	276	138, 227
异佛尔酮	8.53	82	95, 138
甲氧基氯	--	227	228
3-甲基氯代蒽	31.14 ^a	268	253, 267
甲基甲磺酸盐	4.32 ^a	80	79, 65
2-甲基萘	11.87	142	141
2-甲基苯酚	7.22	108	107, 79
4-甲基苯酚	7.60	108	107, 79
萘	9.82	128	129, 127
萘-d8 (I.S.)	9.75	136	68
1-苯胺	15.80 ^a	143	115, 116
2-苯胺	16.00	143	115, 116
2-硝基苯胺	13.75	65	92, 138
3-硝基苯胺	15.02	138	108, 92
4-硝基苯胺	16.90	138	108, 92
硝基苯	7.87	77	123, 65
硝基苯-d ₅ (替代物)	--	82	128, 54
2-硝基苯酚	8.75	139	109, 65
4-硝基苯酚	15.80	139	109, 65
N-二正丁基亚硝胺	10.99 ^a	84	57, 41
N-二甲基亚硝胺 ^a	--	42	74, 44

N-二苯基亚硝胺 ^a	17.17	169	168, 167
N-二正丙基亚硝胺	7.55	70	42, 101, 130
N-二亚硝基哌啶	--	42	114, 55
五氯苯	15.64 ^a	250	252, 248
五氯硝基苯	19.47 ^a	259	237, 142
五氯苯酚	19.25	266	264, 268
茛-d ₁₂ (I.S.)	33.05	264	260, 265
非那西汀	18.59 ^a	108	109, 179
菲	19.62	178	179, 176
菲-d ₁₀ (I.S.)	19.55	188	94, 80
苯酚	5.77	94	65, 66
苯酚-d ₆ (替代物)	--	99	42, 71
2-甲基吡啶	3.75 ^a	93	66, 92
茛	24.02	202	200, 203
二联苯-d ₁₄ (替代物)	--	244	122, 212
1,2,4,5-四氯苯	13.62 ^a	216	214, 218
2,3,4,6-四氯苯	16.09 ^a	233	230, 131
2,4,6-三溴苯酚 (替代物)	--	302	332, 141
1,2,4-三氯苯	9.67	180	182, 145
2,4,5-三氯苯酚	13.00	196	198, 200
2,4,6-三氯苯酚	12.58	196	198, 200
毒杀芬	--	159	231, 233

注：I.S：内标物。a：估计保留时间。

D. 4. 1. 3 MS 仪：该仪器在 1s 或更短的时间内，能从 35 扫描至 500 原子质量单位(amu)，电子轰击离子源，通常使用的电子能量为 70ev 。该仪器以十氟三苯基磷(DFTPP)作为标准物。是用 1 微升（相当于 50 ng ）十氟三苯基磷(DFTPP)的 GC -MS 调制标准样注入 GC 后产生的峰作为标准的。该 MS 仪必须能产生符合表 D2 所列全部标准的质谱图。

D. 4. 1. 4 GC -MS 接口：每次注入待测的每种化合物各 50ng 后，任何可得出验收校正值、并能达到这种验收调制性能指标的 GC-MS 接口均可应用。

D. 4. 1. 5 数据系统：MS 必须连接一个计算机系统，以连续获得和贮存色谱程序过程中月能产生的全部

质谱图。计算机必须具有能查找指定质量离子的任何 GC-MS 数据文件以及此离子丰度对时间或者扫描数作图的软件。这类作图被定义为提取离子流剖面图（EICP）。必须具备能在指定的时间或扫描数限度之间的任何 EICP 的丰度积分软件。也应具备最近版本的 NIST 质谱图库。

D. 4. 2 注射器：10μl。

D. 5 试剂

D. 5. 1 贮备标准溶液（1.00μg/μl）。该标准溶液可由纯标准物质来制备，或者从购置的质保试剂溶液得到。

D. 5. 1. 1 贮备标准溶液是用准确地称量约 0.0100g 纯物质来制备的。先将这类物质溶解在一定量的农药级丙酮或其他适当的溶剂中，再移至 10ml 容量瓶内稀释至刻度，配制大容量体积的标准溶液对分析工作者来说是更加方便的。当测定的化合物纯度有 96%或者更高时，称样量无需校正就可直接计算储备标准溶液的浓度。通常，若商业制备（市售）储备标准溶液的制作商或者其来源有保证的话，那么它们即可配成各种浓度来使用。

D. 5. 1. 2 转移贮备标准溶液到有聚四氟乙烯衬里密封的螺旋帽的瓶内，在 4 小时避光保存。贮备标准溶液要经常检查是否有降解或者挥发，特别是在由它们配制成各种校准标准溶液前更要检查。

D. 5. 1. 3 贮备标准溶液在存放一年以后一定要更换，或者在质量控制检验中发现有问题时则立即更换。

表 D2 半挥发性有机物的实用定量 (PQL)**

半挥发性有机物	CAS 编号	实用定量限*	
		地下水(g/l)	低含量土壤或沉积物 ¹ (g/l)
苯酚	108-95-52	10	660
二(2-氯乙基)醚	111-44-4	10	660
2-氯苯酚	95-57-8	10	660
1,3-二氯苯	541-73-1	10	660
1,4-二氯苯	106-46-7	10	660
苯甲醇	100-51-6	20	1300
1,2-二氯苯	95-50-1	10	660
2-甲基苯酚	95-48-7	10	660
二(2-氯异丙基)醚	39638-32	10	660
4-甲基苯酚	106-44-5	10	660
N-二-N-丙基亚硝酸胺	621-64-7	10	660

六氯乙烷	67-72-1	10	660
硝基苯	98-95-3	100	660
异佛尔酮	78-59-1	10	660
2-硝基苯酚	88-75-5	10	660
2,4-二甲基苯酚	105-67-9	10	660
苯甲酸	65-85-0	50	3300
二(2-氯代甲基氧)甲烷	111-91-1	10	660
2,4-二氯苯酚	120-83-2	10	660
1,2,4-三氯苯酚	120-82-1	10	660
萘	91-20-3	10	660
4-氯苯胺	106-47-8	20	1300
六氯丁二烯	87-68-3	10	660
4-氯-3-甲基苯酚	59-50-7	20	1300
2-甲基萘	91-57-6	10	660
六氯环戊二烯	77-47-4	10	660
2,4,6-三氯苯酚	88-06-2	10	660
2,4,5-三氯苯酚	95-95-4	10	660
2-氯萘	91-58-7	10	660
2-硝基苯胺	88-74-4	50	3300
二甲基邻苯二甲酸酯	131-11-3	10	660
茚烯	208-96-8	10	660
3-硝基苯胺	99-09-2	50	3300
茚	83-32-9	10	660
2,4-二硝基苯酚	51-28-5	50	3300
4-硝基苯酚	100-02-7	50	3300
氧芴	132-64-9	10	660
2,4-二硝基甲苯	121-17-2	10	660
2,6-二硝基甲苯	606-20-2	10	660
二乙基邻苯二甲酸酯	84-66-2	10	660

4-氯苯基苯基醚	7005-72-3	10	660
芴	86-73-7	10	660
4-硝基苯胺	100-01-6	50	3300
4,6-二硝基-2-甲基酚	534-52-1	50	3300
N-二苯基亚硝胺	86-30-6	10	660
4-溴苯基苯基醚	101-55-3	10	660
六氯苯	118-74-1	10	660
五氯苯酚	87-86-5	50	3300
菲	85-01-8	10	660
蒽	120-12-7	10	660
二-正丁基邻苯二甲酸酯	84-74-2	10	660
荧蒽	206-44-0	10	660
芘	129-00-0	10	660
丁基苄基邻苯二甲酸酯	85-68-7	10	660
3,3'-二氯联苯胺	91-94-1	20	1300
苯并(a)蒽	56-55-3	10	660
二(2-乙基己基)邻苯二甲酸酯	117-81-7	10	660
屈	218-01-9	10	660
二-正辛基邻苯二甲酸酯	117-84-0	10	660
苯并(b)荧蒽	205-99-2	10	660
苯并(k)荧蒽	207-08-9	10	660
苯并(a)芘	50-32-8	10	660
茚并(1,2,3-cd)芘	193-39-5	10	660
二苯并(a,h)蒽	53-70-3	10	660
苯并(ghi)芘	191-24-2	10	660

* 表 D-2 中，土壤或沉积物的实用定量限值是基于湿重计算的。但正式报告的数据是基于干重计算的。因此。表中的实用定量限值将高出每个样品内湿度的百分数。这些数据是用 30g 样品和凝胶渗透色谱净化后测定的。

** 样品的实用定量限值主要取决于基体，表 D-2 中列出的实用定量限值为制定指南提供的，并非总能达到。

其它基体：使用超声器的中等含量土壤和污泥的校正因子¹为 7.5；无水的可混和废弃物的校正因子¹为 75。

¹实用定量限值 = (表 D-2 中地下水的实用定量限值) × (因子)。

表 D-3 十氟三苯磷的关键离子和离子丰度的标准^a

质量数	离子丰度标准	质量数	离子丰度标准
51	为质量数 198 峰的 30%~60%	199	为质量数 198 峰的 5%~9%
68	小于质量数 69 峰的 2%	375	为质量数 198 峰的 10%~30%
70	小于质量数 69 峰的 2%	365	大于质量数 198 峰的 1%
127	为质量数 198 峰的 40%~60%	441	有出现, 但小于质量数 443 峰
197	小于质量数 198 峰的 1%	442	大于质量数 198 峰的 40%
198	基峰, 其相对丰度为 100%	443	为质量数 442 峰的 17%~23%

注: ^aJ.W. Eichelberger et al, Analytical Chemistry, 47,995(975)

D. 5. 2 内标溶液

推荐使用 1,4 -氯苯-d₄、萘-d₈、苊-d₁₀、菲-d₁₀、屈-d₁₂ 和芘-d₁₂ 作为内标物质, 其他化合物, 如能满足像在 D.7.3.2 节中列出的那些要求也可作为内标物质。将每种化合物各 200 mg 溶解在少量二硫化碳中, 然后转移到 50 ml 容量瓶内, 用二氯甲烷稀释到最后溶液中二硫化碳大约占总体积的 20% 时为止。除了芘-d₁₂ 外, 大多数化合物也能溶解在少量甲醇、丙酮或甲苯中, 这样, 最后溶液中所含有内标物的浓度各为: 4000ng/μl。在做分析时, 每 1ml 提取物内。应加入 10 μl 上述内标溶液, 这时样品内每个内标物的浓度为 40ng/ul。当该内标溶液不使用时应贮存在 4℃ 或更低温度下。

D. 5. 3 GC/MS 调准标准溶液

该标准溶液主要是由十氟三苯磷(DFTPP)用二氯甲烷作溶剂来配制的。溶液中还包含有 4,4'-DDT、五氯苯酚和联苯胺, 各种物质在溶液中的浓度皆是 50ng/μl。用此标准溶液来检验 GC 注射入口的惰性和 GC 柱的特性。溶液应在 4℃ 或者更低温度下保存。

D. 5. 4 校准标准溶液

至少要配制 5 种不同浓度的校准标准溶液, 其中一种浓度是接近又稍高于该方法的检测限, 其他四种应与其实际样品的浓度范围一致。但又不超过 GC-MS 系统的工作范围。每一种校准标准溶液内都包含有用该方法检测的每个待测物(例如, 包含有表 D-1 中列出的部分或者全部化合物)。在进行分析之前, 每 1ml 标准溶液分别加入 10μl 内标溶液。这些标准溶液全部都要在-10℃ ~-20℃ 的温度内保存。在存放一年后, 或者检验时发现有问题时都须立即重新配制, 日常使用的校准标准溶液则每周配制一次。在 4℃ 温度中保存待用。

D. 5. 5 标准物质替代物

推荐的替代物标准物质有: 苯酚-d₆、2-氟苯酚、2,4,6 -三溴苯酚、硝基苯酚-d₅、2-氟代联苯和对三联苯-d₁₄。该标准溶液的制备可参考相关文件中的详细说明。要确定经提取、净化和浓缩各步骤后的提取的空白浓度。将浓缩物注入到 GC-MS 系统便可测定出在空白、加标物和样品提取物中代用品物质的回收率, 必要时考虑对样品提取物溶液的稀释。

D.5.6 基体加标标准溶液

基体加标标准溶液的配制可参考相关文件中的详细说明。测定经过提取、净化和浓缩各步骤后提取物的空白浓度，将此浓缩溶液注入到 GC-MS 系统，可测出在空白、加标物和样品提取物中的代用品物质的回收率，必要时要考虑对样品提取物溶液的稀释。

D.6 样品的采集、保存和处理

半挥发性有机物用的采样容器应用肥皂水和水洗涤，然后用甲醇(或异丙醇)冲洗。样品容器应是玻璃或聚四氟乙烯制的。采样时应小心充满样品容器。样品冷却至 4℃ 保存，保留时间为 14 天。

D.7 步骤

D.7.1 样品的制备。在进行 GC-MS 分析之前，样品需先用索氏提取来预处理。

D.7.2 提取物的净化。在进行 GC-MS 分析之前。提取物需先用表 D4 方法之一来净化。

表 D4 提取物的净化

化合物	方法	化合物	方法
苯酚类	3630	多环芳经类	3630
邻苯二甲酸酯	3620	卤醚类	3620
亚硝胺类	3620	氯代经类	3620
有机氯农药类和多氯联苯类	3620	有机氯农药类	3620
硝基芳香化合物和环酮类	3620	石油废弃物	3611, 3650

D.7.3 初始校准。推荐的 GC-MS 操作条件是：

质量范围：35～500 amu；

扫描时间：1s / 每次扫描；

初始柱温和保持时间：40℃，保持 4min；

柱温程序：由 40℃ ～270℃，速率 10℃ / min；

最后柱温及保持时间：270℃ 保持到苯并（jhi）芘被洗脱出来为止；

进样口温度：250℃～300℃ ；

传输线温度：250℃～300℃ ；

离子源温度：按制造商的操作说明书；

进样口：不分流；

样品体积：1~2 μl；

载气：氢气，流速 50 cm/s；氦气，流速 30 cm/s。

D. 7. 3. 1 每个 GC-MS 系统都需进行硬件调准，当注入 50ng 的十氟三苯磷（DFTPP）时该系统能出现表 D3 中规定的指标，只有到这些指标全部达到之后才能开始做分析。背景的扣除仅为消除柱流失和仪器背景离子流的影响。GC-MS 的调准指标也可用来评价 GC 柱的性能和进样口的惰性。从 DDT 到 DDE、DDD 的降解不应超过 20%，联苯胺和五氯苯酚应出现正常的响应值，没有明显的峰拖尾。如果降解得过多或者色谱图很差，则需要考虑作进样口的清洁工作，同时也可能需切去毛细管柱头上 6~12 英寸。

D. 7. 3. 2 按 D5.1 节所选择的内标物应使色谱中大多数所研究的组分相对于某一内标物的保留时间在 0.80~1.20 范围内，用一特定内标物的基峰作为主要离子定量标准（见表 D1）。如果干扰严重的话，可使用另一最强峰的离子作为定量离子。也就是用 m/z 为 152 的 1,4-二氯苯-d₄ 来定量。

D. 7. 3. 3 用包含有内标物的 1μl 各种校准标准溶液做分析，将主要特征离子的峰面积对每种化合物（见表 D1）的浓度列表。图 D1 是含碱或中性和酸性待测物的校准标准溶液的色谱图。把表征离子（见表 D1）的面积响应对每个化合物和每个内标的浓度列表，计算每个化合物相对于一种内标的响应因子（RF）。被选择作为一个化合物的 RF 计算的内标必须是该内标的保留时间最接近于所测的化合物。RF 的计算式如下：

$$RF = \frac{A_x \cdot C_{is}}{A_{is} \cdot C_x} \quad (D1)$$

式中：A_x——所测化合物的表征离子的面积；

A_{is}——特定内标的表征离子的面积；

C_{is}——特定内标的浓度；

C_x——被测化合物的浓度。

D. 7. 3. 4 应通过计算求得每种化合物的平均响应因子 RF 的相对标准偏差百分数 RSD % = 100 × (SD / RF)。每种化合物的 RSD % 应小于 30 %。无论如何，单个校准检验化合物（CCC）（表 D5）的 RSD % 都必须小于 30 %。在各次校准试验中，每种化合物的相对保留时间应符合到 0.06 相对保留时间单位之内，通常，后期洗脱出来的化合物都能吻合得更好。

D. 7. 3. 5 必须实行系统特性检查以保证在使用校准曲线之前，系统有最小的平均响应因子。对于半挥发性化合物，系统特性检查化合物（SPCC）有：N,N-二丙基亚硝胺、六氯环戊二烯、2,4-“硝基苯酚和 4-硝基苯酚。最小的验收平均响应因子为 0.050，而这类系统特性检查化合物皆具有很低的响应因子

(0.1~0.2)，当 GC 系统退化或者标准物质变坏时，它们的响应值将进一步降低，通常它们能最先表现出系统变坏的特性。因此，作系统校准时，它们必须能满足最低的要求。

表 D5 校准检验化合物

碱或中性组分	酸性组分	碱或中性组分	酸性组分
苾	4-氯-3-甲基苯酚	二正辛基邻苯二甲酸酯	五氯苯酚
1,4-二氯苯	2,4-二氧苯酚	荧蒽	2,4,6-三氯苯酚
六氯丁二烯	2-硝基苯酚	苯并(a)芘	
N-二苯基亚硝胺	苯酚		

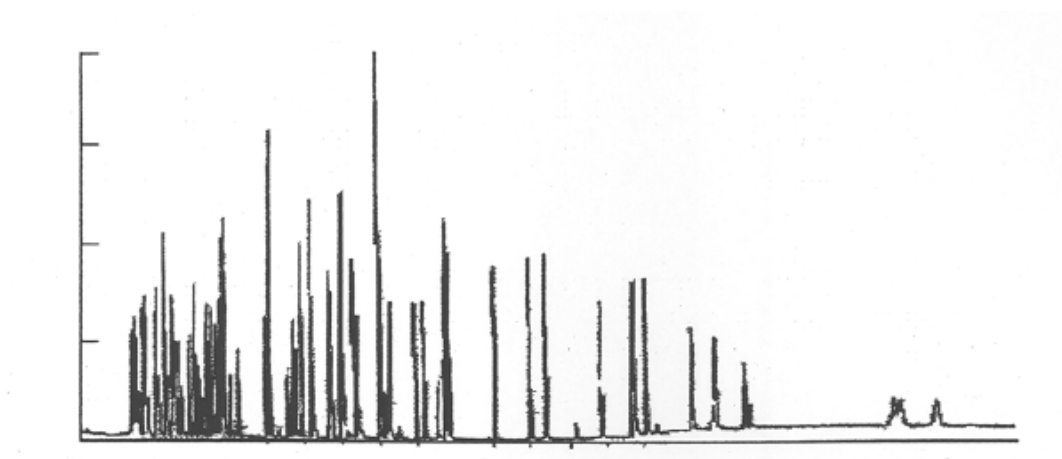


图 D1 碱或中性和酸性校准标准气相色谱图

D. 7. 4 GC-MS 的日常校准.

D. 7. 4. 1 在分析样品之前，需作 GC-MS 校准标准的分析。将 50 ng DFTPP 注入 GC-MS 后，必须产生符合表 D.3 所列出各种指标的质谱峰来，而且每 12h 对这些指标作再次检查。

D. 7. 4. 2 分析时对含有所需的代用品标准物的所有半挥发性化合物的中等浓度的溶液作校准标准。每 12h 校准一次。把每 12h 测定的这些标准的响应因子数据，和由专一仪器对各种 SPCC（见 D.7.4.3 节）和 CCC（见 D.7.4.4 节）的标准测得的初始校准的平均响应因子作比较。

D. 7. 4. 3 系统特性检查化合物（SPCCs）：必须每 12h 进行一次系统性能检查。如果符合 SPCC 标准，则对所有化合物进行响应因子比较。这种检查与在最初校正过程中所应用的相同。如果不符合最小响应因子，则必须评价其系统，并必须在样品分析之前进行校准工作。但是半挥发性 SPCC 的最小响应因子 RF 为 0.050。

D. 7. 4. 4 校准检验化合物（CCCs）：系统性能检查合格之后，计算百分误差：

$$\text{误差}(\%) = \frac{\overline{RF_I} - RF_c}{RF_I} \times 100 \quad (\text{D2})$$

式中：RF_I——最初校准的平均响应因子；

RFC——最近核实检查标准样的响应因子。

若每一校准检验化合物（CCC）的百分误差都小于 30 %，则假设最初校准是正确的。如果任一种 CCC 都未达到这个标准（即大于 30 % 误差），则必须进行纠正，且需参见本方法提供的表。

D. 7. 4. 5 在数据采集过程中或采集之后必须立即评价检查校准标准中的内标响应和保留时间。如果从上一次检查校准（12h）以来任何内标的保留时间改变超过 30s，则必须检查色谱系统的故障，需要时一定要纠正。如果从上次日常校准标准检查以来任何内标的响应面积改变二倍（-50 % ~ +100 %），则必须检查质谱仪的故障，并一定要进行纠正。当系统失灵时分析的样品，有必要在纠正之后重新分析。

D. 7. 5 GC-MS 分析

D. 7. 5. 1 竭力推荐使用同一种类型毛细管柱先在 GC (FID) 或者 GC (ECD^①) 上对提取物作筛选。这样可减少 GC-MS 系统受到意外高浓度的有机化合物的污染。

D. 7. 5. 2 在即将开始分析之前，加入 10μl 内标溶液到 1 ml 样品的提取物内。

D. 7. 5. 3 采用长 30m、内径 0.25 mm（或 0.32 mm）内涂硅酯酮的熔融石英毛细管柱在 GC-MS 系统内对这 1 ml 的提取物做分析。注入 1μl 代用品标准溶液。其中含有碱或中性代用品标准物 100ng 和酸性代用品标准物 200ng。所推荐的 GC-MS 系统的操作条件可参阅 D.7.3 节。

D. 7. 5. 4 若定量离子的响应超过了 GC-MS 系统的初始校准曲线的范围，则需将提取物进行稀释。再加内标物到稀提取液中，以保持每种内标物在稀提取液中有 40 μg/μl 的含量。然后再对稀提取液重作分析。

D. 7. 5. 5 按照 D.7.6 节步骤进行定性和定量的测定。提取液应保存在有聚四氟乙烯衬里的螺旋盖的瓶内，在 4℃ 冰箱内避光保存。

D. 7. 6. 1 定性分析

D. 7. 6. 1. 1 用样品质谱与预期化合物的标准物质谱（标准参考质谱）相比较来鉴定一个分析物。标准参考质谱应该在使用者的 GC-MS 上、在样品分析的同一个 12h 之内获得。可以通过分析校正标准来获取这些标准参考质谱。为了证实鉴定，必须满足二个标准：1) 样品组分和这些标准组分具有相同的 GC 相对保留时间（RRT）；2) 样品组分和标准组分的质谱相一致。

D.7.6.1.2 对于含有与校准标准无关成分的样品，为预测鉴定的目的可以进行谱图检索。实施这类鉴定的必要性将由所进行的分析类型来决定。进行预测性鉴定的指南为：1) 在参考质谱中主要离子的相对强度（强度超过最丰离子强度的 10 %）应出现在样品光谱中；2) 主要离子的相对强度应符合在 ± 20 % 以内；3) 在参考质谱中出现的分子离子应该出现在样品质谱中；4) 在样品质谱中存在的离子但在参考质

谱中没有出现，应重新检查是否可能有本底污染或存在共流出的化合物；5）在参考质谱中存在的离子但在样品质谱中没有，应重新检查由于本底污染或共流出峰而可能从样品质谱中减掉。数据系统的图库缩减程序有时可能引起这种不一致。

进行图库检索程序的计算机不应使用会使图库或未知质谱在相互比较时发生扭曲的归一化程序，只有目视比较样品和最接近的图库检索后，质谱解释专家才能确认推测鉴定。表 D1 见本方法提供的。

D. 7. 6. 2 定量分析：

D. 7. 6. 2. 1 当化合物已经定性鉴定以后，就可根据主要特征离子的 EICP 的积分丰度进行定量，定量可采用内标法，使用的内标物将是保留时间和待测物有最接近的（例见表 D6）。

D. 7. 6. 2. 2 计算样品内每种被鉴定出待测物的浓度公式如下：

$$\text{水： 浓度}(\mu\text{g/L}) = \frac{(A_x \cdot I_s \cdot V_i)}{A_{is} \cdot RF \cdot V_o \cdot V_i} \quad (\text{D3})$$

式中：Ax——被测化合物的特征离子的峰面积；

Is——注入内标物的量（ng）；

Vi——总提取物体积，需计算及稀释，例如将 1ml 提取物稀释至 10ml，进行了 1:10 的稀释时，其 Vi = 10000 ul。如果由一半碱或中性提取物和一半酸性提取物混合，其 Vi = 2000；

Ais——内标特征离子的峰面积；

RF——被测化合物的响应因子（见 D.7.3.3 节）；

Vo——提取水的体积（ml）；

Vi——注入提取物的体积（μl）。

表 D-6 定量分析待测物时相应的半挥发性内标物

1,4-二氯苯	萘-d ₈	苊-d ₁₀	菲-d ₁₀	屈-d ₁₂	芘-d ₁₂
邻苯胺	乙酰苯	苊	4-氨基联苯	联苯胺	苯并(b)荧蒹
苯甲醇	苯甲酸	苊烯	蒽	苯并(a)蒽	苯并(k)荧蒹
双(2-氯乙基)醚	双(2-氯乙氧)	1-氯萘	4-溴苯基苯基醚	二(2-乙基己基)邻苯	苯并(a,i)芘

	基)甲烷			二甲酸酯	
双(2-氯乙丙基) 醚	4-氯苯胺	2-氯萘	二正丁基邻苯二甲酸酯	屈	二苯并(a,i)吡啶
2-氯苯酚	4-氯,3-甲基苯酚	4-氯苯基苯基醚	4,6-二硝基,2-甲基苯酚	3,3'-二氯邻苯胺	二苯并(a,h)蒽
1,3-二氯苯	2,4-二氯苯酚	二苯并呋喃	二苯胺	对二甲基氨基偶氮苯	7,12-二甲基苯并(a)蒽
1,4-二氯苯	2,6-二氯苯酚	二乙基邻苯二甲酸酯	1,2-二苯基肼	芘	二正辛基邻苯二甲酸酯
1,2-二氯苯	2,4-二甲基苯乙基胺	二乙基邻苯二甲酸酯	荧蒽	三联苯-d ₁₄ (替代物)	茚并(1,2,3,-cd)芘
乙基甲磺酸盐	2,4-二甲基苯酚	2,4-二硝基苯酚	六氯苯		3-甲基胆蒽
2-氟苯酚(代用品)	六氯丁二烯	2,4-二硝基甲苯	N-二苯基亚硝胺		
六氯乙烷	异佛尔酮	2,6-二硝基甲苯	五氯苯酚		
甲基甲磺酸盐	2-甲基萘	芴	五氯硝基苯		
2-甲基苯酚	萘	2-氟代联苯(替代物)	非那西汀		
4-甲基苯酚	硝基萘	六氯环戊二烯	菲		
N-二甲基亚硝胺	硝基萘-d ₈ (替代物)	1-萘胺			
N-二正丙基亚硝胺	2-硝基苯酚	2-萘胺			
苯酚	N-二正丁基亚硝胺	2-硝基邻苯胺			
苯酚-d ₆ (代用品)	N-亚硝基哌啶	3-硝基邻苯胺			
2-甲基吡啶	1,2,4-三氯苯	4-硝基邻苯胺			

		五氯苯			
		1,2,4,5-四氯苯			
		2,3,4,6-四氯苯			
		2,4,6-三溴苯酚(替代物)			
		2,4,6-三溴苯酚(替代物)			
		2,4,6-三溴苯酚			
		2,4,5-三溴苯酚			

沉积物或土壤污泥（干重）和废弃物（正常为湿重）：

$$\text{浓度}(\mu\text{g}/\text{L}) = \frac{A_x \cdot I_s \cdot V_i}{A_{is} \cdot RF \cdot V_i \cdot W_s \cdot D} \quad (\text{D4})$$

式中：Ax, Vi, Is, Ais, RF, Vi——与上述水中定义相同；

Ws——表示提取样品或稀释样品的变量(g)；

D——(100 -样品湿度%) / 100，或者在湿重时=1。

D. 7. 6. 2. 3 如果可行的话。应估计样品中未校准组分的浓度，使用上式需作下列修改：峰面积 Ax 和 Ais 是来自总离子色谱图，化合物的响应因子 RF 被假设等于 1，这样得到浓度报告时应指明：是估计值；用何种内标物来确定浓度，使用最接近样品的保留时间无干扰的内标物。

D. 7. 6. 2. 4 报告的结果不做回收率的纠正，对双份样品或加标样品作分析时，也应随样品分析结果报告全部数据。

D. 8 质量控制

D. 8. 1 应用这些方法的每一个实验室需要执行一个正式的质量控制程序。这个程序的最低要求包括实验室能力的最初证明，连续分析加标样品用以评价和书写质量数据。实验室必须保持记录以确证得到的数据的质量。连续数据质量检查时应与制定的实施标准相比较以确定分析结果是否符合方法的实施特征。当样品添加物的结果表明为一典型的方法实施时，必须分析一个质量控制检查标准，用以确认测量是在有空白对照的状态下实施的。

D. 8. 2 在分析任何样品之前，分析者应该通过试剂空白的分析证明来源于分析系统，玻璃器皿和试剂的干扰处在控制之下。为避免慢性的实验室污染，每批样品被萃取或改变试剂之时应该进行一次试剂空白试验。空白样品应通过样品制备和测量步骤的全部过程。

D. 8. 3 分析者在操作 GC-MS 分析中的经验对于这个方法的成功是非常重要的。进行分析的每个工作日应该用每日校准标准来评价确定色谱系统是否运行正常。仔细检查标准液的色谱图能够指出柱子是否仍然可用，进样器垫圈是否需要更换等。如果在系统中有任何变化的话（如换柱），应该对系统重新校准。

D. 8. 4 所需仪器的质量控制可参考下列章节。

D. 8. 4. 1 GC-MS 系统的调节应符合如 D.7.3.1 节和 D.7.4.1 节所示的 DFTPP 的规定。

D. 8. 4. 2 GC-MS 系统应参阅 D.7.3 节进行初始校准。

D. 8. 4. 3 GC-MS 系统每 12h 应符合 D.7.4.3 节所示的系统特性检查化合物（SPCC）的指标和 D.7.4.4 节所示的校准检验化合物（CCC）的指标。

D. 8. 5 为了能达到所需的精密度和准确度，分析者必须实现下列操作。

D. 8. 5. 1 需要一个质量控制检验样品的浓缩物，其中包含每种待测物在丙酮中的浓度为 100 $\mu\text{g}/\text{ml}$ ，这种浓缩物由纯标准物质制备或者购买保证试剂。如是在实验室内，也可单独用贮备标准溶液来制备。

D. 8. 5. 2 为了制备浓度为 100 $\mu\text{g}/\text{l}$ 的质量控制检验样品，用移液管取 1.00 ml 质量控制检验样品浓缩物分别加至 4 个 1 升试剂水中。

D. 8. 5. 3 按照第 D.7.1 节的方法从样品提取操作开始，对混合良好的质量控制样品作分析。

D.8.5.4 用 4 个结果计算每个目标化合物平均回收率 $\bar{x}$ ($\mu\text{g}/\text{ml}$) 和回收率标准误差(s) ($\mu\text{g} / \text{ml}$)。

D. 8. 5. 5 根据表 D.7 中的准确度和精密度相应的验收标准，分别比较每个目标化合物的 s 和 $\bar{x}$ ，如果所有化合物的 s 和 $\bar{x}$ 符合验收标准，则系统的性能是合格的，可以开始分析试剂样品。如果任何单个 s 超过准确度限值或任何单个 $\bar{x}$ 处在精确度范围之外，则这个系统的性能对于目标化合物时不合格的。

D. 8. 5. 6 当一种或多种被检测的目标化合物达不到至少二种验收标准时，分析人员必须按 D.8.5.6.1 或 D.8.5.6.2 节进行。

D. 8. 5. 6. 1 找出和纠正问题的来源，从 D.8.5.2 节开始重做全部分析物的实验。

D.8.5.6.2 从 D.8.5.2 节开始,仅重复不符合标准的那些分析物实验。如果重复失败则可肯定是由于测量系统的一般性问题。如果发生这种情况,找出和纠正问题的来源,从 D.8.5.2 节开始重复所有有关化合物的实验。

D.8.6.1 样品的加标浓度应为 100 μ g/l,或者高于按 D.8.6.2 节确定的背景浓度的 1~5 倍。如果在样品加标之前未能测定背景浓度(例如已超过最大倍数),则加标的浓度将是:如有规定浓度限值,则应与此值接近;如果没有此限值则应在大于 5 倍背景浓度或者 100 μ g/l 中取一较大值。

D.8.6.2 分析一份样品。以确定每种待测物的背景浓度(B)。如果需要的话,制备与此背景浓度相适应的新的质量控制检验样品浓缩物,取这种浓缩物 1.00ml 加入到第二份样品内,以测定每种待测物在加标后的浓度(A),按照公式: $100(A-B)\% / T$ 来计算每种待测物的百分回收率(P),T 是加标的真实值。如果加标浓度低于 100 μ g/l 时,则分析工作者应使用表 D7 中的质量控制验收指标,或者按特定的加标浓度来计算选择的质量控制验收指标。并参见本方法的表 D8。

D.8.7 如果任何目标化合物不符合 D.8.6 节中的回收合格标准,则必须配制和分析含有每个不符合分析物的 QC 检查标准。

D.8.7.1 配制 QC 检查标准:在 1 升试剂水中加入 1.0 ml QC 检查样品浓缩物(D.8.5.1 或 D.8.6.2 节)。QC 检查标准仅需要包含在 D.8.6 节试验中不符合标准的那些目标化合物。

D.8.7.2 分析 QC 检查标准以确定每个目标化合物的测定浓度(A)。按式 $100(A/T)\%$ 计算每个百分回收率(Ps),式中 T 是标准浓度的真实值。

D.8.7.3 把每个目标化合物的百分回收率(Ps)与表 D7 中相应 QC 合格标准相比较。只有在 D.8.6 节试验中不符合的化合物才需要与这些标准相比较。如果任何这样的化合物的回收率在指定范围之外,对于这一分析物的实验室运作可认为是失去控制,因此必须立即找出和解决问题。在未加标样品中的目标化合物的结果是可疑的,因此不适宜作为正规的报告。

D.8.8 作为实验室 QC 程序的一部分,必须评价所研究的每个基质的方法准确度,并必须保持记录。如 D.8.6 节那样分析 5 个加标样品(相同基质)之后,计算平均百分回收率 $\bar{P}$ 和百分回收率的标准偏差(Sp)。

以百分回收率 $\bar{P} - 2 Sp$ 到 $\bar{P} + 2 Sp$ 之间范围来表达准确度评价。例如, $\bar{P} = 90\%$ 和 $Sp = 10\%$, 则准确度之间范围被表示为 70%~110%。按常规更新每个分析物的准确度评价(例如每 5~10 个新准确度测量之后)。

D.8.9 应按下列步骤来确定代用标准的验收准确度和精密度限。

D.8.9.1 对于每个分析的样品,计算样品中每个替代物的百分回收率。

D.8.9.2 相同基质的样品,至少分析 30 个之后,计算一次每个替代物的平均百分回收率(P)和百分回收率的标准偏差(s)。

D.8.9.3 对于给定的基质,计算每个替代标准的方法特性的上下控制限,根据下式去计算:

$$\text{上控制限 (UCL)} = P + 3s \quad (\text{D5})$$

$$\text{下控制限 (LCL)} = P - 3s \quad (\text{D6})$$

D. 8. 9. 4 对于水和土壤基质，这些实验室建立的替代物控制限，若可应用的话，应该与表 D9 中所列的控制限作比较。表 D9 给出的限值是基于多个实验室实施的对于土壤和水样品的限值。因此，在 D.8.9.3 节中单个实验室建立的限值必须在表 D9 给出的这些基体限值之内。

D. 8. 9. 5 如果回收率不在限值之内，需要进行下述步骤：

- (1) 检查并肯定在计算、替代溶液、内标方面均无误。同时检查仪器性能；
- (2) 如果上述检查发现有问题的话，重算数据和（或）重新分析萃取物；
- (3) 如果没有发现上述问题则应重新萃取和重新分析样品，或者在数据上做“估计浓度”标记。

D. 8. 9. 6 至少每年每个实验室应该更换按一个基体接着一个基体的替代物回收率限值。

D. 8. 10 为了应用这个方法，建议实验室开展附加的质量保证实践活动。具有成效的专门练习取决于实验室的要求和样品的特性。可以分析现场平行样来测定环境测量的精密度。当色谱图中的峰鉴定出现疑问时，必须用诸如 GC 的不同类型色谱柱技术或 MS 的不同离子化型式等确证技术。只要有可能，实验室应该分析标准参考物质和参加有关实施评价的研究。

D. 9 方法性能

D. 9. 1 本方法是经过 10 个实验室的各自试验，它们使用的试剂水、饮用水、地表水和工业废水，其加标浓度有 6 个等级，数值在 5 ~1300µg/l 范围内。单个操作人员的准确度和精密度、方法的准确度和目标化合物的浓度直接有关，而基本上与样品的基体无关。表 D8 列出了上述这些关系的线性方程。

表 D7 质量控制检验标准 I

化合物	试验浓度 (µg/l)	s 限 (µg/l)	$\bar{x}$ 范围(µg /l)	p, ps 范围 (%)
蒎	100	27.6	60.1~132.3	47~145
蒎烯	100	40.2	53.5~126.0	33~145
艾氏剂	100	39.0	7.2~152.2	D~166
蒎	100	32.0	43.4~118.0	27~133
苯并(a) 蒎	100	27.6	41.8~133.0	33~143
苯并(b) 荧蒎	100	38.8	42.0~140.4	24~159
苯并(k)荧蒎	100	32.3	25.2~145.7	11~162
苯并(a) 芘	100	39.0	31.7~148.0	17~163

苯并(ghi) 芘	100	58.9	D~195.0	D~219
丁基辛基邻苯二甲酸酯	100	23.4	D~139.9	D~152
β-BHC	100	31.5	41.5~130.6	24~149
d-BHC	100	21.6	D~100.0	D~110
二(2-氯乙基)醚	100	55.0	42.9~126.0	12~158
二(2-氯乙氧基)甲烷	100	34.5	49.2~164.7	33~184
二(2-氯异丙基)醚	100	46.3	62.8~138.6	36~166
二(2-乙基己基)邻苯二甲酸酯	100	41.1	28.9~136.8	8~158
4-溴苯基苯基醚	100	23.0	64.9~114.4	53~127
2-氯萘	100	13.0	64.5~113.5	60~118
4-氯苯基苯基醚	100	33.4	38.4~144.7	25~158
屈	100	48.3	44.1~139.9	17~168
4,4'-DDD	100	31.0	D~134.5	D~145
4,4'-DDE	100	32.0	19.2~119.7	4~136
4,4'-DDT	100	61.6	D~170.6	D~203
二苯并(ah) 蒽	100	70.0	D~199.9	D_227
二正丁基邻苯二甲酸酯	100	16.7	8. ~4111.0	1~118
1,2-二氯苯	100	30.9	48.6~112.0	32~129
1,3-二氯苯	100	41.7	16.7~153.9	D~172
1,4-二氯苯	100	32.1	37.3~ 105.7	20~124
3,3'-二氯吡啶	100	71.4	8.2~212.5	D~262
狄氏剂	100	30.7	44.3~119.3	29~136
二乙基邻苯二甲酸酯	100	26.5	D~100.0	D~114
二甲基邻苯二甲酸酯	100	23.2	D~100.0	D~112
2,4-二硝基苯酚	100	21.8	47.5~126.9	39~139
2,6-二硝基甲苯	100	29.6	68.1~136.7	50~158
二正辛基邻苯二甲酸酯	100	31.4	18.6~131.8	4~146
氯丹硫酸盐	100	16.7	D~103.5	D~107
异狄氏剂醛	100	32.5	D~188.8	D~209

茚萘	100	32.8	42.9~121.3	26~137
茚	100	20.7	71.6~108.4	59~121
七氯	100	37.2	D~172.2	D~192
七氯环氧化物	100	54.7	70.9~109.4	26~255
六氯苯	100	24.9	7.8~141.5	D~152
六氯丁二烯	100	26.3	37.8~102.2	24~116
六氯乙烷	100	24.5	55.2~100.0	40~113
茚并(1,2,3-cd) 茚	100	44.6	D~150.9	D~177
异佛尔酮	100	63.3	46.6~180.2	21~196
萘	100	30.1	35.6~119.6	21~133
硝基苯	100	39.3	54.3~157.6	35~180
N-正丙基亚硝胺	100	55.4	13.6~197.9	D~230
多氯联苯-1260	100	54.2	19.3~121.0	D~164
菲	100	20.6	65.2~108.7	5~120
茚	100	25.2	69.6~100.0	52~115
1,2,4-三氯苯	100	28.1	57.3~129.2	44~142
4-氯-3-甲基苯酚	100	37.2	40.8~127.9	22~147
2-氯苯酚	100	28.7	36.2~120.4	23~134
2,4-二氯苯酚	100	26.4	52.5~121.7	39~135
2,4-二甲基苯酚	100	26.1	41.8~109.0	32~119
2,4-二硝基苯酚	100	49.8	D~172.9	D~191
2-甲基-4,6-二硝基苯酚	100	93.2	53.0~100.0	D~181
2-硝基苯酚	100	35.2	45.0~166.7	29~182
4-硝基苯酚	100	47.2	13.0~106.5	D~132
五氯苯酚	100	48.9	38.1~151.8	14~176
苯酚	100	22.6	16.6~100.0	5~112
2,4,6-三氯苯酚	100	31.7	52.4~129.2	37~144

注：s：回收率测定的标准偏差(μg/l)。

$\bar{x}$

：回收率测定的平均回收率(μg/l)。

P, Ps：测定的百分回收率。

D : 检测值, 其结果必须大于零。

这些数据是直接基于方法的性能数据(表 D7)。需要时回收率限将扩大以确保它的在低于表 D7 的浓度时也能应用。

表 D8 作为浓度函数的方法准确度和精密度

化合物	回收率为 x'时准确 度(μg/l)	单个分析工作者精 密度 S'r(μg/l)	总精密度 S' (μg/l)
芘	0.96C+0.19	$0.15 \bar{x} - 0.12$	$0.21 \bar{x} - 0.67$
芘烯	0.89C+0.74	$0.24 \bar{x} - 1.06$	$0.26 \bar{x} - 0.54$
艾氏剂	0.78+1.66	$0.27 \bar{x} - 12.8$	$0.43 \bar{x} + 1.13$
蒎	0.80C+0.68	$0.21 \bar{x} - 0.32$	$0.27 \bar{x} - 0.64$
苯并(a) 蒎	0.88C-0.60	$0.15 \bar{x} + 0.93$	$0.26 \bar{x} - 0.21$
氯乙烷	0.99C-1.53	$0.14 \bar{x} - 0.13$	$0.17 \bar{x} - 0.28$
苯并(b)荧蒎	0.93C-1.80	$0.22 \bar{x} + 0.043$	$0.29 \bar{x} + 0.96$
苯并(k)荧蒎	0.87C-1.56	$0.19 \bar{x} + 1.03$	$0.35 \bar{x} + 0.40$
苯并(a) 芘	0.90C-0.13	$0.22 \bar{x} + 0.48$	$0.32 \bar{x} + 1.35$
苯并(g h i) 芘	0.98C-0.86	$0.29 \bar{x} + 2.40$	$0.51 \bar{x} - 0.44$
丁基苄基邻苯二甲酸酯	0.66C-1.58	$0.18 \bar{x} + 0.94$	$0.53 \bar{x} + 0.92$
β-BHC	0.87C-0.94	$0.20 \bar{x} - 0.58$	$0.30 \bar{x} + 1.94$
d-BHC	0.29C-1.09	$0.34 \bar{x} - 0.86$	$0.93 \bar{x} - 0.17$
二(2-氯乙基)醚	0.86C-1.54	$0.35 \bar{x} - 0.99$	$0.35 \bar{x} + 0.10$
二(2-氯乙氧基)甲烷	1.12C-5.04	$0.16 \bar{x} + 1.34$	$0.26 \bar{x} + 2.01$
二(2-氯异丙基)醚	1.03C-2.31	$0.24 \bar{x} + 0.28$	$0.25 \bar{x} + 1.04$
二(2-乙基己基)邻苯二甲 酸酯	0.84C-1.18	$0.26 \bar{x} + 0.73$	$0.36 \bar{x} + 0.67$
4-溴苯基苯基醚	0.91C-1.34	$0.13 \bar{x} + 0.66$	$0.16 \bar{x} + 0.66$
2-氯萘	0.89C+0.11	$0.07 \bar{x} + 0.52$	$0.13 \bar{x} + 0.34$
4-氯苯基苯基醚	0.91C+0.53	$0.20 \bar{x} - 0.94$	$0.30 \bar{x} - 0.46$
屈	0.93C-1.00	$0.28 \bar{x} + 0.13$	$0.33 \bar{x} - 0.09$
4,4'-DDD	0.56C-0.40	$0.29 \bar{x} - 0.32$	$0.66 \bar{x} - 0.96$
4,4'-DDE	0.70C-0.54	$0.26 \bar{x} - 1.17$	$0.39 \bar{x} - 1.04$

4,4'-DDT	0.79C-3.28	$0.42 \bar{x} + 0.19$	$0.65 \bar{x} - 0.58$
二苯并(ab)蒽	0.88C+4.72	$0.30 \bar{x} + 8.51$	$0.59 \bar{x} + 0.25$
二正丁基邻苯二甲酸酯	0.59C+0.71	$0.13 \bar{x} + 1.16$	$0.39 \bar{x} + 0.60$
1,2-二氯苯	0.80C+0.28	$0.20 \bar{x} + 0.47$	$0.24 \bar{x} + 0.39$
1,3-二氯苯	0.86C-0.70	$0.25 \bar{x} + 0.68$	$0.41 \bar{x} + 0.11$
1,4-二氯苯	0.73C-1.47	$0.24 \bar{x} + 0.23$	$0.29 \bar{x} + 0.36$
3,3'-二氯吡啶	1.23C-21.65	$0.28 \bar{x} + 7.33$	$0.47 \bar{x} + 3.45$
狄氏剂	0.82C-0.16	$0.20 \bar{x} - 0.16$	$0.26 \bar{x} - 0.07$
二乙基邻苯二甲酸酯	0.43C+1.00	$0.28 \bar{x} + 1.44$	$0.52 \bar{x} + 0.22$
二甲基邻苯二甲酸酯	0.20C+1.03	$0.54 \bar{x} + 0.19$	$1.05 \bar{x} - 0.92$
2,4-二硝基苯酚	0.92C-4.81	$0.12 \bar{x} + 1.06$	$0.21 \bar{x} + 1.50$
2,6-二硝基甲苯	1.06C-3.60	$0.14 \bar{x} + 1.26$	$0.19 \bar{x} + 0.35$
二正辛基邻苯二甲酸酯	0.76C-0.79	$0.21 \bar{x} + 1.19$	$0.37 \bar{x} + 1.19$
氯丹硫酸盐	0.39C+0.41	$0.12 \bar{x} + 2.47$	$0.63 \bar{x} - 1.03$
异狄氏剂醛	0.76C-3.86	$0.18 \bar{x} + 3.91$	$0.73 \bar{x} - 0.62$
荧蒽	0.81C+1.10	$0.22 \bar{x} - 0.73$	$0.28 \bar{x} - 0.60$
芴	0.90C-0.00	$0.12 \bar{x} + 0.26$	$0.13 \bar{x} + 0.61$
七氯	0.87C-2.97	$0.24 \bar{x} - 0.56$	$0.50 \bar{x} - 0.23$
七氯环氧化物	0.92C-1.87	$0.33 \bar{x} - 0.46$	$0.28 \bar{x} + 0.64$
六氯苯	0.74C+0.66	$0.18 \bar{x} - 0.10$	$0.43 \bar{x} - 0.52$
六氯丁二烯	0.71C-1.01	$0.19 \bar{x} + 0.92$	$0.26 \bar{x} + 0.49$
六氯乙烷	0.73C-0.83	$0.17 \bar{x} + 0.67$	$0.17 \bar{x} + 0.80$
茚并(1,2,3-cd)芘	0.78C-3.10	$0.29 \bar{x} + 1.46$	$0.50 \bar{x} - 0.44$
异佛尔酮	1.12C+1.41	$0.27 \bar{x} + 0.77$	$0.33 \bar{x} + 0.26$
萘	0.76C+1.58	$0.21 \bar{x} - 0.41$	$0.30 \bar{x} - 0.68$
硝基苯	1.09C-3.05	$0.19 \bar{x} + 0.92$	$0.27 \bar{x} + 0.217$
N-正丙基亚硝胺	1.12C-6.22	$0.27 \bar{x} + 0.68$	$0.44 \bar{x} + 0.4$
多氯联苯-1260	0.81C-10.86	$0.25 \bar{x} + 3.61$	$0.43 \bar{x} + 1.82$
菲	0.87C+0.06	$0.12 \bar{x} + 0.57$	$0.15 \bar{x} + 0.25$

芘	$0.84C-0.16$	$0.16\bar{X}+0.06$	$0.15\bar{X}+0.31$
1,2,4-三氯苯	$0.94C-0.79$	$0.15\bar{X}+0.85$	$0.21\bar{X}+0.39$
4-氯-3-甲基苯酚	$0.84C+0.35$	$0.23\bar{X}+0.75$	$0.29\bar{X}+1.31$
2-氯苯酚	$0.78C-0.13$	$0.18\bar{X}+1.46$	$0.28\bar{X}+0.97$
2,4-二氯苯酚	$0.87C-0.13$	$0.15\bar{X}+1.25$	$0.21\bar{X}+1.28$
2,4-二甲基苯酚	$0.71C+4.41$	$0.16\bar{X}+1.21$	$0.22\bar{X}+1.31$
2,4-二硝基苯酚	$0.81C-18.04$	$0.38\bar{X}+2.36$	$0.42\bar{X}+26.29$
2-甲基-4,6-二硝基苯酚	$1.04C-28.04$	$0.10\bar{X}+42.29$	$0.26\bar{X}+23.10$
2-硝基苯酚	$0.07C-1.15$	$0.16\bar{X}+1.94$	$0.27\bar{X}+2.60$
4-硝基苯酚	$0.61C-1.12$	$0.38\bar{X}+2.57$	$0.44\bar{X}+3.24$
五氯苯酚	$0.93C+1.26$	$0.24\bar{X}+3.03$	$0.30\bar{X}+4.33$
苯酚	$0.43C+1.26$	$0.26\bar{X}+0.73$	$0.35\bar{X}+0.58$
2,4,6-三氯苯酚	$0.91C-0.18$	$0.16\bar{X}+2.22$	$0.22\bar{X}+1.81$

注：X'=浓度为 C 的样品在一次或多次测量中所预期的回收率(μg/l)。

S'_r = 单个操作者在 $\bar{X}$ 平均浓度范围内所测得的标准偏差预期值(μg/l)。

S' = 各实验室之间在确平均浓度范围内所测的标准偏差预期值(μg/l)。

C = 浓度的真实值(μg/l)。

$\bar{X}$ = 由浓度为 C 的一组样品测得的平均回收率(μg/l)。

表 D9 水、土壤、沉积物样品替代物的加标回收率限

替代化合物	低或中回收率值,水	低或中回收率值, 土壤或沉积物
硝基苯-ds	35-114	23-120
2-氟联苯	43-116	30-115
对三联苯-d ₁₄	33-141	18-137
苯酚-d ₆	10-94	24-113
2-氟苯酚	21-100	25-121
2,4,6-三溴苯酚	10-123	19-122

附录 E
(规范性附录)
土壤中总石油烃 (TPH) 的测定
气相色谱法 (毛细管柱技术)

E.1 适用范围

本方法用于测定土壤中 TPH 的浓度。

E.2 方法摘要

E.2.1 本方法提供了检测土壤中 TPH 的气相色谱条件。样品可以直接注射或气提及捕集进样法分析。在气相色谱仪中用程序升温分离有机化合物。用 FID 检测器检测。

E.2.2 如遇有干扰物质, 此方法提供一根适用的气相色谱柱有助于从可能产生干扰的物质中分离处分析物, 并可确证分析物。

E.3 干扰

在运输及贮存期间, 挥发性有机物 (特别是氯氟烃类和二氯甲烷) 通过样品容器衬垫的扩散可以使样品受到污染。用试剂水制备现场样品空白, 经过采样及以后的贮存处理步骤, 可用以检查这种污染。

E.4 仪器和设备

E.4.1 气相色谱仪

分析系统由适合于柱上注射或气提及捕集样品导入法的气相色谱仪及所有需要的复检, 包括检测器、分析柱、记录仪、气体及注射器等构成。建议用数据系统测量峰高及 (或) 峰面积。

E.4.2 柱:

(1) 柱 1: 8ft×0.1in 内径不锈钢柱或玻璃柱, 装填 1%SP1000 或 Carbopack B 60 或 80 目或类似的填充剂。

(2) 柱 2: 6ft×0.1in 内径不锈钢柱或玻璃柱, 装填化学键合正辛烷或 Porasil C 100 或 120 目 (Durapak) 或类似填充物。

E.4.3 检测器: 电导检测器。

E.4.4 注射器。5ml Lucrlock 玻璃皮下注射器及 5ml 带关闭阀的气密注射器。

E.4.5 容量瓶。10、50、100、500 及 1000ml 具磨口玻璃塞的容量瓶。

E.4.6 微量注射器。10、25 μ l 具 0.006 英寸内径的针头及 100 μ l 微量注射器。

E.5 试剂

E. 5.1 试剂水。试剂水的定义为在欲分析物质的方法检测限（MDL）观察不到干扰物的水。

E. 5.2 贮备标准。贮备溶液可以从纯标准物质配制或购买定值的标溶液。用分析过的液体标准配制贮备标准的甲醇溶液。

E. 5.2.1 将 9.81ml 已称重的带磨口玻璃塞的容量瓶中。将容量瓶不加盖放置约 10min 或者放置至所有被甲醇润湿的玻璃表面干燥。称容量瓶重量准确至 0.1mg。

E. 5.2.2 用 100 μ l 注射器，立即加入 2 滴或更多滴分析过的参考物质至容量瓶中，然后再称重。液体必须直接滴在甲醇中，不要沾在容量瓶颈上。

E. 5.2.3 再称重，稀释至刻度，盖好瓶塞。然后颠倒容量瓶数次以混合均匀。从净增重量计算浓度，以每微升克数（ μ g/ μ l）表示。当化合物的纯度分析值为 96% 或更高些时。此重量可以不校正，用以计算贮备标准的浓度。商业上制备的贮备标准，如果它们是制备厂定值的，或是有独立的原始资料，可以用于任何的浓度。

E. 5.2.4 将贮备标准溶液转入带聚四氟乙烯密封垫螺旋盖的瓶中。以最小液上空间，在 -10 $^{\circ}$ C ~ -20 $^{\circ}$ C 处避光贮存。

E. 5.2.5 标准必须在 6 个月后更换，如果和校核标准比较，表明有问题时则需立即更换。

E. 5.3 二级稀释标准。

用贮备标准液配置二级稀释标准的甲醇溶液，根据需要含有单个的或混合在一起的欲分析的化合物。二级稀释标准应该配成水溶液校准标准的浓度，其浓度要包括在分析系统的工作范围内。挥发性化合物的二级稀释标准应以最小液上空间贮存，并应经常检查降解或蒸发的迹象，特别是在即将用它们配置校准标准之间。

E. 5.4 校准标准。

校准标准从二级稀贮备标准溶液配制于试剂水中，最少有 5 个浓度水平。其中的一个浓度应接近或高于方法检测限。其余的浓度水平应相当于实际样品中估计的浓度范围，或应限定在 GC 的工作范围内。每一标准液应含有用此方法检测的各个分析物。为了配制准确的水溶液标准，必须遵守以下注意事项。

E. 5.4.1. 不要注射超过 20 μ l 的甲醇标准溶液至 100ml 试剂水中。

E. 5.4.2. 用 25 μ l 微量注射器或类似规格的注射器（针头几何形状的改变对注射标准的甲醇溶液放至水中的体积的重复性会产生不利影响）。

E. 5.4.3. 快速注射甲醇标准溶液至充满试剂水的容量瓶中，注射后尽快移出针头。

E. 5.4.4 混合水溶液标准，只需颠倒容量瓶 3 次。

E. 5. 4. 5 从容量瓶的广泛部位吸取标准溶液至样品注射器中（不要取用容量瓶颈部的溶液）。

E. 5. 4. 6 决不要用移液管稀释或转移样品及水溶液标准。

E. 5. 4. 7 水溶液标准不稳定，除非很妥善的密封或贮存，否则 1h 后弃去。如果放在密封小瓶中，液上无空间，则水溶液标准贮存期可到 24h。

E. 5. 5 内标（如果采用内标校准）。

采用这种方法，分析人员必须选择在分析性质上与欲分析化合物相似的一个或数个内标物质。分析人员还必须要证明内标物质的测量不受方法或基体干扰物质的影响。由于这些限制，不可能提出一种可应用于所有样品的内标物质。

E. 5. 5. 1 如第 E.5.4 节所述，配制至少 5 个浓度水平的各个欲分析化合物的校准标准。

E. 5. 5. 2 用第 E.5.2 和 E.5.3 节所述的方法配制含有各个内标的加标溶液。建议二级稀释标准溶液配制每一个内标化合物的浓度为 15 μ g/ml。加 10 μ l 此标准溶液至 5.0ml 样品或校准标准溶液中，其浓度将等于 30 μ g/l。

E. 5. 5. 3 直接加 10 μ l 内标添加溶液至注射器中，分析每一份校准标准。

E. 5. 6 代用标准。

分析人员在处理每一类型样品时，应当通过添加代用卤代烃于每一样品、标准及试剂水空白中，用以监控分析系统的性能和方法的有效性。所推荐的溴氯甲烷，2-溴-1-氯丙烷及 1,4-二氯丁烷组合的代用卤代烷烃包括在此方法所用的程序升温范围内。按第 E.5.2 节从贮备标准溶液配制，加含 750 μ g 的各代用标准化化合物的溶液至装有 45ml 试剂水的 50ml 容量瓶中，混合，稀释至刻度，其浓度为 15ng/ μ l。随同每一个带分析的样品和参考标准直接将 10 μ l 此代用加标溶液加至 5ml 注射器中。如果采用内标校准法，则代用化合物可以直接加在内标添加溶液中。

E. 5. 7 甲醇。农药级或相当规格，远离其它的溶剂贮存。

E. 6 步骤

E. 6. 1 挥发性化合物用直接注射或气提及捕集方法导入气相色谱仪。气提及捕集方法可以直接用于地下水样或低水平污染的土壤和沉积物，在气提及捕集分析之前，可能需要按气提及捕集方法所述采用甲醇提取。

E. 6. 2 气相色谱条件（推荐的）。

E. 6. 2. 1 柱 1：氮气流速设置在 40ml/min，柱温设置在 45 $^{\circ}$ C，3min；然后以 8 $^{\circ}$ C/min 速度程序升温至 220 $^{\circ}$ C，保持 15min。

E. 6. 2. 2 柱 2: 氮气流速设置在 40ml/min, 柱温设置在 50℃, 3min; 然后以 6℃/min 速度程序升温至 170℃, 保持 4min。

E. 6. 3 校准。

E. 6. 3. 1 必须用分析实际样品将采用的相同的样品导入方法进行校准。

E. 6. 3. 2 可以采用内标或外标校准方法。

E. 6. 4 气相色谱分析。

E. 6. 4. 1 用气提及捕集法或直接注射法将挥发性化合物导入气相色谱仪。如果采用内标校准方法, 则在气提以前加 10μl 内标至样品中。

E. 6. 4. 1. 1 直接注射样法: 用 10μl 注射器直接注射样品至 GC 系统中, 只在有限的应用中(如水溶液的处理废水)才可能是适合的。用这样一种用法, 即是当样品是可燃的, 为了在测定前检查水溶液样中醇的含量。在这种情况下, 推荐使用直接注射法。检测限非常高(约 10000μg/l), 因此只有在估计浓度超过 10000μg/l 时或者溶于水中的化合物不能气提时才可应用直接注射法。GC 系统也必须用直接注射法校正(通过气提及捕集装置旁路)。

E. 6. 4. 2 记录用于气提的样品体积或注射的体积以及所得峰的大小(峰面积、峰高)。

E. 6. 4. 3 浓度计算

E. 6. 4. 3. . 1 外标校准法: 用过气提法或注射进样的标准量, 用标准曲线可以测定样品中每一份物质的浓度。具体分析物质的浓度按下式计算:

$$\text{浓度(ng/g)} = A_x \cdot A \cdot V_t \cdot D / (A_s \cdot V_i \cdot W) \quad (\text{E1})$$

式中: W——被提取样品的重量(g), 可以用湿重或干重, 取决于数据的具体应用;

A_x ——样品中分析物质的响应值, 单位可以为面积计数或峰高;

A_s ——外标响应值, 单位与 A_x 相同;

A ——注射或气提的标准量 (ng);

V_t ——提取液体总体积 (μl), 对于气提及捕集分析法, 没有 V_t 因此等于 1;

D ——稀释因子, 如果样品在分析前经过稀释。如未稀释, $D=1$, 无量纲;

V_i ——别提取样品体积或气提体积 (ml)。

E. 6. 4. 3. 2 内标校准法: 对每一欲分析物质, 样品中的该分析物质的浓度按下式计算:

$$\text{浓度}(\mu\text{ g/kg})=A_s \cdot C_{is} \cdot D/(A_{is} \cdot RF \cdot W_s) \quad (\text{E2})$$

式中：W_s——被提取样品的重量(g)，可以用湿重或干重，取决于数据的具体应用；

A_s——外标响应值，单位与 A_x 相同；

C_{is}——加入至提取液或气提体积中的内标量 (ng)；

D——稀释因子，如果样品在分析前经过稀释。如未稀释，D=1，无量纲；

A_{is}——内标响应值，单位与 A_x 相同；

RF——分析物的响应因子。

E. 6. 4. 4 如怀疑有分析的干扰或为了确证，建议用第二根 GC 柱。

E. 6. 4. 5 如峰的相应超出标度，用试剂水配制一份稀样品溶液。必须用事先曾很好的密封贮存的另一份样品进行稀释。

附录 F
(规范性附录)
土壤中多氯联苯 (PCB) 的测定 气相色谱法

F.1 适用范围

F.1.1 本方法用于检测多氯联苯浓度 (以下简称为 PCB) 如固体或液体萃取物中的总的和单独的多氯联苯化合物。开口毛细管柱用于电子捕获检测器 (ECD)或电解传导检测器(ELCD)。对比于填充柱, 熔融石英开口毛细管柱提高了检测性能,即更好的选择性、更好的灵敏度及更快的检测速度。下表 F1 所列的目标化合物都可由单柱或者双柱分析系统来检测。这些 PCB 化合物都有此法试验过, 且此法还适用于其它的化合物。

表F1 目标化合物

化合物	CAS 登记号	IMPAC 编号
PCB-1016	12674-11-2	-
PCB-1221	11104-28-2	-
PCB-1232	11141-16-5	-
PCB-1242	53469-21-9	-
PCB-1248	12672-29-6	-
PCB1254	11097-69-1	-
PCB1260	11096-82-5	-
2-氯联苯	2051-60-7	-
2,3-二氯联苯	16605-91-7	5
2,2',5-三氯联苯	37680-65-2	18
2,4',5-三氯联苯	16606-02-3	31
2,2',3,5'-四氯联苯	41464-39-5	44
2,2',5,5'-四氯联苯	35693-99-3	52
2,2',4,4'-四氯联苯	32598-10-0	66
2,2', 3, 4,5'-五氯联苯	38380-02-8	87
2,2', 4, 5,5'-五氯联苯	37680-73-2	101
2,3, 3', 4',6'-五氯联苯	38380-03-9	110
2,2',3,4,4',5'-六氯联苯	35065-28-2	138
2,2' ,3,4,5,5'-六氯联苯	52712-04-6	141

2,2',3,5,5,6-六氯联苯	52663-63-5	151
2,2',4,4',5,5'-六氯联苯	35065-27-1	153
2,2',3,3',4,4',5-七氯联苯	35065-30-6	170
2,2',3,4,4',5,5'-七氯联苯	35065-29-3	180
2,2',3,4,4',5',6-七氯联苯	52663-69-1	183
2,2',3,4',5,5',6-七氯联苯	52663-68-0	187
2,2',3,3',4,4',5,5',6-九氯联苯	40186-72-9	206

International Union of Pure and Applied Chemistry 国际理论和应用化学联合会

F. 1. 2 PCB 是种多组分的混合物。当样品中含有多于一种的 PCB，就需要更好的分析技术人员来进行定性及定量分析。对于环境降解中的 PCB 或者人为降解中的 PCB 分析也需要专门分析技术人员，因为降解后的多组分混合物对比于 PCB 标准峰参数将有显著不同。

F. 1. 3 PCB 定量分析与很多常规仪器检测类似，但当 PCB 在环境中暴露而降解后则有很大的不同。因此，本方法提供了从检测结果中挑选单个 PCB 化合物的程序。上面所列的 19 种 PCB 化合物均用此法进行了检测。

F. 1. 4 当知道 PCB 存在的情况下, PCB 化合物的检测可以得到更高的精确度。因此这种方法依据需求的计划需要, 可以用于检测单个 PCB 化合物或者 PCBs 总合。此化合物的方法对降解的 PCB 检测具有特殊意义。然而，分析者在使用这个化合物分析方法时应当谨慎，即在调整条件时应基于 PCB 的浓度。

F. 1. 5 基于单柱分析的化合物确定应当由另一根柱子来验证，或者有至少一种定性方法来支持。第二根气相色谱柱的分析条件能够确认第一根柱子的检测法。在灵敏度允许的情况下气相色谱质谱(GC/MS)方法可以作为一个确认方法。

F. 1. 6 此方法同样描述了一个双柱方法选择。这个方法需要配置一个硬件是两根分析柱相连成为单一进样口。此法需要在双柱分析时使用一个进样口。分析者应当注意的是在仪器受机械压力影响一些样品进样周期短，或者分析高污染的样品时，双柱方法可能并不合适。

F. 1. 7 分析者必须针对所研究的目标分析物选择柱子、检测器、校准方法。必须建立特殊基质操作步骤、针对每个分析基质的稳定的分析系统及仪器校准系统。提供色谱实例和气相色谱条件。

F. 1. 8 PCB 的方法检出限变化范围在水中为 0.054 到 0.90 μ g/kg，在土壤中为 57 到 70 μ g/kg。

F. 1. 9 这个方法在使用时受到限制，或者在监督之下才能使用。分析者要在使用气相色谱方面有丰富的经验，或者能熟练的阐述气相色谱原理。每个分析人员都必须能够证明具有使用这个方法得到合理的数

据的能力。

F.2 方法概述

F.2.1 用适当的样品基质萃取技术对一定量体积或一定质量的样品(液体 1 升, 固体 2 到 30 克)进行萃取。

F.2.2 固体样品以正己烷, 丙酮 (1: 1) 或者二氯甲烷-丙酮(1: 1), 用索氏提取法, 自动索氏法, 或者其他技术进行萃取。

F.2.3 分析 PCB 的萃取物可能要经硫酸或高锰酸钾净化。该净化方法可以除去有机氯或者有机磷农药。

F.2.4 取净化之后的萃取物 2 微升注射到气相色谱仪中, 经由窄或宽的石英毛细管柱由电子捕获器进行分析。

F.2.5 通过气相色谱数据可以测定本方法 F.1.1 部分所列出的单个的 PCB 组分或者 PCB 总量。

F.3 干扰

F.3.1 共萃取的干扰会因样品基质不同而产生很大的变化。倘若本方法采用普通的净化方法, 而对特定的样品为了达到需要的分离度和定量限而要进行进一步净化。干扰源可以归结为三个主要部分。

F.3.1.1 溶剂、试剂或样品处理器皿的污染。

F.3.1.2 气相色谱载气、部件、柱表面或检测器的污染。

F.3.1.3 从样品基质中萃取的其它化合物在检测器上的响应。

F.3.2 引入邻苯二甲酸酯在样品制备阶段的干扰是 PCB 检测阶段的主要干扰。

F.3.2.1 普通的可变形的塑料含有大量的邻苯二甲酸酯, 以及易在实验室操作阶段通过萃取或淋洗途径被带到萃取物中。避免使用任何塑料制品, 检验所有溶剂和试剂中邻苯二甲酸酯污染情况, 可以将邻苯二甲酸酯的干扰减到最低。

F.3.2.2 为消除邻苯二甲酸酯的污染, 需要对溶剂、试剂进行净化, 对器皿进行彻底清洗。

F.3.2.3 这些污染可以通过硫酸、高锰酸钾净化法消除。

F.3.3 如果萃取时接触到塑料制品, 干净的玻璃器皿经常会再发生交叉污染, 特别是当玻璃容器表面粘有溶剂时, 玻璃器皿必须小心清洗。

使用后的玻璃器皿应尽快用最后使用的溶剂清洗。紧接着用清洁剂加热水洗涤, 然后用自来水冲

洗，再用去离子水冲净。在 130℃使玻璃器皿干燥数小时，或者用甲醇冲洗干燥。清洁环境中贮存玻璃器皿。

注意事项：在炉子中干燥用于 PCB 分析用的玻璃器皿可能导致污染机率升高，因为 PCB 容易在炉子中挥发，从而散布在其他玻璃器皿上。因此，小心操作，不要把用于高浓度样品的器皿同痕量分析器皿在一起烘干。

F. 3. 4 硫元素极易从土壤中被萃取出来，并且可能造成气相色谱分析 PCB 时的干扰。利用硫净化法消除硫的干扰。

F. 4 仪器和原料

F. 4. 1 气相色谱仪

气相色谱仪是一个由气相色谱相适应的柱子和分流/不分流进样器，及所有所需配件组成的分析系统，配件如进样针，分析柱，气体，电子捕获器，记录仪/积分仪或数据系统。

F. 4. 2 气相色谱柱

本方法既描述了单柱分析又描述了双柱分析法。单柱分析步骤包括分析以确定这种化合物存在，然后鉴定这种化合物。单柱分析法可以使用窄口径（0.32mm）的或者宽口径（0.53mm）的毛细柱。双柱步骤包括一个进样口，分流进入一个气相色谱仪中的两根柱子。双柱操作只能使用宽口径（0.53mm）内径的柱子。第三个选择就是两根柱子安装在一台气相色谱仪上，但是每根柱子连接着独立的进样器和独立的检测器。

F. 4. 2. 1 窄口径毛细柱用于单柱分析时(使用两根柱子来确定化合物性质，或用其他方法如气质联用来定性)。窄口径毛细柱需要安装分流/ 不分流进样器。

F. 4. 2. 1. 1 30m×0.25 或 0.32 mm 熔融石英毛细管柱 SE-54 (DB-5 或相当的柱子)，膜厚 1μm。

F. 4. 2. 1. 2 30m×0.25mm 内径含 35% 苯基聚甲基硅烷的熔融石英毛细管柱(DB-608, SPB-608, 或者其他相当的柱子),膜厚 2.5μm 或 1μm。

F. 4. 2. 2 用于单柱分析的宽口径柱。(使用所列的三根柱子,其中的两根对化合物进行确认或应用 GC/MS 技术进行确认)。宽口径柱应安装 1/4 英寸进样口和专门设计的去活性的内衬管。

F. 4. 2. 2. 1 30m×0.53mm 熔融石英毛细管柱,含 35%苯基聚甲氧基硅烷(DB-608, SPB-608, RTx-35 或相当物)。膜厚 0.5μm 或 0.83μm。

F. 4. 2. 2. 2 30m×0.53 mm 熔融石英毛细管柱，含 14% 氰丙基甲基聚硅氧烷(DB-1701 或相当物)，膜厚 1.0μm。

F. 4. 2. 2. 3 30m×0.53mm 熔融石英毛细管柱, 化学键合 SE-54 柱(DB-5, SPB-5, RTx-5, 或者相当物), 膜厚 1.5μm。

F. 4. 2. 3 用于双柱分析的宽口径的柱子(在下面列出的两对柱子中选择一对)。

F. 4. 2. 3. 1 第一对柱子

30m×0.53mm 熔融石英毛细管柱, 化学键合 SE-54(DB-5, SPB-5, RTx-5, 或者相当物)膜厚 1.5μm。

30m×0.53mm 熔融石英毛细管柱, 化学键合百分之 14 的氰丙基甲基聚硅氧烷(DB-1701, 或相当物), 膜厚 1.0μm。

第一对柱子安装有一个压力调节 Y 型玻璃三通结合分流(J&W Scientific, Catalog No.705-0733)或 Y 型熔融石英连接器(Restek, Catalog No.20405),或相当物。

F. 4. 2. 3. 2 第二对柱子

30m×0.53mm 熔融石英毛细管柱, 化学键合 SE-54(DB-5, SPB-5, RTx-5, 或相当物), 膜厚 0.83μm。

30m×0.53mm 熔融石英毛细管柱, 含 14% 氰丙基甲基聚硅氧烷, (DB-1701, 或相当物), 膜厚 1.0μm。

第二对柱子需要安装脱活 T 型玻璃进样器(Supelco, Catalog No. 2-3665M) 或相当物。

F. 4. 3 柱清洗配件, 键合相柱清洗配件(J&W Scientific, Catalog No. 430-3000) 或相当物。

F. 4. 4 配置标准使用的 10 毫升和 25 毫升容量瓶。

F. 5 试剂

F. 5. 1 所有实验过程均使用试剂级或农残级试剂。在其他组别的试剂在保证足够高的纯度, 且不影响分析结果的精确度的情况下可以使用。

注意事项: 保存标准溶液(原液、工作溶液、校准溶液、内标、替代物)在聚四氟乙烯密闭容器中, 并在 4℃ 阴暗处保存。当准备出很多标准溶液后, 最好分成单独的小瓶保存。所有标准原液一年后或校准出现问题必须更换。所有的标准溶液在六个月后或当日常的质量控制检查有问题时, 必须全部更换。

F. 5. 2 经索氏提取法或自动索氏法萃取后样品上机分析前都要经历溶剂转换过程。用下列溶剂稀释样品萃取物。所有的溶剂都应该为农残级或相当级别, 并且不含邻苯二甲酸酯。

F. 5. 2. 1 正己烷, C_6H_{14}

F. 5. 2. 2 异辛烷, $(CH_3)_3CCH_2CH(CH_3)_2$

F. 5. 3 配制标准溶液时使用下列溶剂。所有溶剂必须是农残级的或者相当级别的并且测定证实为不含邻苯二甲酸酯。

F. 5. 3. 1 丙酮, $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$

F. 5. 3. 2 甲苯, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$

F. 5. 4 无有机质的试剂水和本方法中所有涉及到的去除有机质的试剂水都已经在前文中定义。

F. 5. 5 标准储备液(1000ml/l)。应该是由纯的标准物质配制而成, 或者购买经过鉴定的标准溶液。

F. 5. 5. 1 准备 0.0100 克纯净化合物配置标准储备液。在异辛烷或者正己烷中溶解该化合物, 10 毫升容量瓶中定容。如果化合物的纯度是 96% 或更高, 则重量不需根据储备液浓度进行校准。

F. 5. 5. 2 买成品的标准储备液时, 制造商或独立机构鉴定过的各种浓度储备液都可以使用。

F. 3. 6 Arodor 校准溶液

F. 5. 6. 1 Arodor 1016 或 Arodor 1016/1260 的混合标准溶液会存在其他 5 种 Arodor 混合物的许多化合物峰。因此包含五个浓度点时 Arodor 1016 和 Arodor 1260 混标多点初级校准曲线, 在其他五种 Arodor 的位置能够产生足够浓度, 证明检测器响应的线性关系, 而不需要全部七种 Arodor 标准的每一种都存在。另外, Arodor 1016 或 Arodor 1260 的混标也能够检定其它样品中存在的 Aroclor 1016 和 Arodor 1260 的浓度。用异辛烷或正己烷稀释标准储备溶液绘制含相同浓度的 Arodor 1016 和 Arodor 1260 的最少五个点的校准标准曲线。浓度应该符合实际样品的浓度和检测器的线性范围。

F. 5. 6. 2 分析者在样品识别时, 需要使用其他五个 PCB 单标。假设在 PCB 1016/1260 标准用于证明检测器的线性, 这些剩下的五种 PCB 单标同样用于测定各个 PCB 校准因子。准备每种 PCB 标准溶液一份。浓度应对应于检测器线性范围的中点。

F. 5. 7 单个 PCB 同系物的校准标准

F. 5. 7. 1 如果要测定单个 PCB 化合物, 则需要准备每种物质的单标。在上表中所列的 19 个具有 IUPAC 编号的 PCB 同系物, 都是用本方法测定的。这些程序适用于其他单个化合物测定。

F. 5. 7. 2 标准储备液的准备方法类似于 PCB, 或者购买现成的标准溶液商品。用异辛烷或正己烷稀释储备液, 配制五个浓度标准溶液。这些浓度应该和实际样品的浓度相适应, 并且包括在检测器线性范围之内。

F. 5. 8 内标

F. 5. 8. 1 当测定单个 PCB 化合物时, 强烈推荐使用内标。可以用十氯联苯作为内标物, 分析前添加于每个样品中, 并且添加于每个初级校准曲线的标准中。

F. 5. 8. 2 当以单个 PCB 形式测定总 PCB 时, 不使用内标, 十氯联苯被当作替代物使用。

F. 5. 9 替代物

F. 3. 9. 1 当以 PCB 形式测定总 PCB 时, 十氯联苯作为替代物, 萃取前加入每个样品。配制 5mg/l 十氯

联苯标准溶于丙酮介质中。

F.5.9.2 当测定单个 PCB 化合物时,十氯联苯用作内标但不能被同时用作替代物。因此,四氯间二甲苯可以用作单个 PCB 化合物检测的替代物。配制 5mg/l 四氯间二甲苯溶液于丙酮中。

F.6 样品收集,保存和制备

样品用的采样容器应用肥皂水和水洗涤,然后用甲醇(或异丙醇)冲洗。样品容器应是玻璃或聚四氟乙烯制的。应小心填装样品容器。样品冷却至 4℃ 保存,保留时间为 14 天。

F.7 操作

F.7.1 样品萃取

F.7.1.1 选择合适萃取步骤。一般固体样品用正己烷/丙酮(1:1) 或者二氯甲烷/丙酮(1:1)索氏提取法,或 ASE 提取。

注意事项:使用正己烷/丙酮可以减小萃取物干扰,改善信噪比。

F.7.1.2 应用参考材料,现场污染样品或者加标样品可以校验所选择的萃取方法对于每个新的样品类型是否相适应。这些样品应该含有或者添加有目标化合物,以确定回收率百分比及每种类型样品检出限都一样。当其他原料不适用,使用加标样品,添加的目标分析物可以是 PCB 或单个 PCB 化合物。当出现事先没有预见到特殊 PCB 化合物,PCB1016/1260 混合物会是添加物的理想选择。以规范中有机物的提取和样品的制备以及气相色谱法测定有机化合物方法作为初始方法实证和基质加标日常分析。

F.7.2 萃取物净化采用硫净化法和硫酸/高锰酸钾净化法进行萃取物净化。

F.7.3 气相色谱条件

这个方法允许分析者在进样端构造上进行双柱还是单柱的选择。粗口径或者窄口径的柱子都可以使用。参见 E.7.7 多组分分析物确认分析技术。

F.7.3.1 单柱分析

毛细管柱气相色谱电子捕获器法允许分析者选择 0.25~0.32 mm 内径的毛细管柱(窄口径),或 0.53mm 的毛细管柱(宽口径)。当分析者要求更高的气相色谱分辨率时推荐使用窄口径的毛细管柱(0.25~0.32mm)。窄口径的柱子更适合经过一步或多步净化的相对干净的样品或萃取物。宽口径的柱子(0.53mm),更适合复杂环境和废弃物基质样品。

F.7.3.2 双柱分析

双柱/双检测器分析方法要使用两根 30m×0.53mm 熔融石英毛细管柱。目标化合物提供不同的选择性。柱子连接在进样端及 ECD 检测器上。

F. 7. 3. 3 气相色谱的温度程序及流速

F. 7. 3. 3. 1 表 F2 列出了气相色谱以 PCB 分析 总 PCB 的单柱操作条件，可以使用宽口径或者窄口径的毛细管柱。表 F3 列出了双柱分析的气相色谱操作条件。使用表中条件为指导建立必要的气相色谱温度程序和流量,以分离目标化合物。

表 F2 单柱分析的气相色谱操作条件

窄口径柱 1 (DB-5 或其它等效柱)	
载气(He)	16 psi
进样口温度	225℃
检测器温度	300℃
起始温度	100℃,停留 2 分钟
升温程序	100℃至 160℃以 15℃/min 的速度升温,之后 160℃至 270℃, 以 5℃/min 的速度升温
最终温度	270℃
窄口径柱 2(DB-608,SPB-608 或其它等效柱)	
载气(N ₂)	20psi
进样口温度	225℃
检测器温度	300℃
起始温度	160℃,停留 2 分钟
升温程序	160℃至 290℃以 15℃/min 的速度升温
最终温度	290℃,停留 1 分钟
宽口径柱 1 (DB-608, SPB-608, RTx-35 或其它等效柱)	
宽口径柱 2 (DB-1701 或其它等效柱)	
载气(He)	5-7 ml/min
补偿(氩气/甲烷[P-S 或 P-10]或氮)	30ml/min
进样口温度	250℃
检测器温度	290℃
起始温度	150℃, hold 0.5minute
升温程序	150℃ to 270℃at 5℃/min

最终温度	270°C, hold 10 min
宽口径柱 3 (DB-5, SPB-5, RTx-5,或其它等效柱)	
载气 (He)	6 ml/min
补偿(氩气/甲烷[P-S 或 P-10]或氮)	30ml/min
进样口温度	205°C
检测器温度	290°C
起始温度	140°C,停留 2 分钟
升温程序	140°C至 240°C以 10°C/min 的速度升温,240°C停留 2 分钟,之后 240°C至 265°C以 5°C/min 的速度升温
	265°C, 停留 18 分钟

表 F3 双柱分析的气相色谱操作条件

柱 1 -DB-1701 或其它等效柱	
柱 2 -DB-S 或其它等效柱	
载气(He)流速	6ml/min
补偿(N2)流速	20ml/min
升温程序	0.5 min hold 150°C to 190°C, at 12°C/min, 2 min hold 190°C to 275°C, at 4°C/min, 10 min hold
进样口温度	250°C
检测器温度	320°C
注射体积	2µl
溶剂	正己烷
Type of injector Flash	vaporization
检测模式	Dual ECD
范围	10 衰减 64(DB-1701)/64(DB-5)
分流方式	J&W Scientific press-fit Y-shaped inlet splitter

F. 7. 3. 3. 2 当以单个化合物测定 PCB 时, 共流出物 153 和其它化合物会干扰测定。因此以单个 PCB 测定总 PCB 时, 可以调整色谱条件让每种 PCB 特征峰准确充分的分离。

F. 7. 3. 3. 3 表 F4 和表 F5 汇总了应用表 F2 的操作条件, 双柱分析时, 73 种 PCB 特征峰的保留时间。这些保留时间将作为指引, 得到方法中使用柱子, 控温程序, 流速的条件。注意峰号不同于 IUPAC 化合物的编号, 但是代表了 GC 柱子的流出顺序。

F. 7. 3. 3. 4 方法一旦建立,样品和标准就将使用同样的操作条件。

F. 7. 4 校准曲线

F. 7. 4. 1 配制校准标准,正确的校准技术不但用于初始化校准,而且用于校准确认。当以单个化合物测定 PCB 时,推荐使用内标校准法。因此,校准标准必须含有同样品萃取液相同的浓度的内标。当以 PCB 测定 总 PCB 时,应该用外标校准法。

注意事项:因为电子捕获器的灵敏度,进样口和柱子需要在作校准曲线前清洗。

F. 7. 4. 2 当定量分析单个 PCB 时,作五点校准曲线,必须包括所有目标化合物的标准。

F. 7. 4. 3 当定量分析 PCB 时,初始化校准曲线包括两部分,如下所述。

F. 7. 4. 3. 1 PCB 1016 和 1260 的混合标准溶液包含了其它 5 种 PCB 化合物峰。如果亚样品中含有 PCB 1016 或 1260,这个标准还可以用于测定他们的浓度,因此初始的五点的校准曲线用 PCB 1016 和 1260 混合来绘制。

F. 7. 4. 3. 2 其他五种 PCB 标准需要样品确认。PCB 1016 和 1260 混合溶液用于描述检测器的响应。这些标准同样用于每个 PCB 单点校准因子的测定。另外五种的 PCB 的标准溶液应该在分析样品前分析,并且在 PCB 1016 和 1260 混合标准溶液分析前或者分析后上机测定。

F. 7. 4. 3. 3 在特殊目的的情况下只有几种 PCB 目标化合物要测定时,分析者给每个 PCB 目标化合物都作五点初始化校准曲线,不使用 PCB 1016 和 1260 混合溶液和样品确认标准。

F. 7. 4. 4 气相色谱操作条件的建立要和配置相适应,优化仪器条件以提高灵敏度和分离度。洗脱十氯联苯最终的温度需达 240-270℃。进样口压力程序将改善气相色谱最后的洗脱峰。

注意:方法一旦建立,样品操作条件必须在校准曲线和样品分析中使用。

F. 7. 4. 5 校准曲线标准溶液进样 2μl 较好。其他进样体积也可以,但要保证分析者能够证实对目标分析物有足够的灵敏度。

F. 7. 4. 6 记录每个化合物或 PCB 特征峰的峰面积或峰高,用于定量。

F. 7. 4. 6. 1 每个 PCB 最少选三个峰(五个峰就更佳)。这些峰必须是 PCB 的特征峰。选择 PCB 标准的峰最少也要有最高峰的 25%高。对每个 PCB 这三到五个峰应该至少含有一个对这个 PCB 独一无二的峰。用 PCB 1016 和 1260 混合溶液至少五个峰,且应是在这两种 PCB 中均未发现的。

F. 7. 4. 6. 2 最后淋洗出的峰在环境中是最稳定的。表 F6 中列出了判断每个 PCB 的特征峰的保留时间,保留时间除了适用于双柱也适用于单柱。表 F7 列出了 13 种在 PCB 中的单个 PCB 化合物。表 F8 列出了单个 PCB 化合物在 DB-5 宽口径气相色谱柱对应保留时间。用这个表作为指导来选择合适的峰。

F.7.4.7 当用内标法测定单个 PCB 化合物时，计算校准曲线上每个单个化合物对于内标物十氯联苯的响应因子，方程式如下：

$$RF = \frac{As \times Cis}{Ais \times Cs} \quad (F1)$$

式中：As——分析物或替代物的峰面积 (或峰高)；

Ais——内标的峰面积 (或峰高)；

Cs——分析物或替代物的浓度，单位 $\mu\text{g/l}$ ；

Cis——内标的浓度，单位 $\mu\text{g/l}$ 。

F.7.4.8 当用外标法 PCB 测定 PCBs 时，计算初始化校准曲线上每个 PCB 特征峰的校准因子，方程式如下：

$$CF = \frac{\text{标准的峰面积 (或峰高)}}{\text{所有标准的质量 (以 ng 为单位)}}$$

五组校准因子都来自于 PCB 1016 和 1260 混合溶液，每组由挑出的五个峰或更多的校准因子组成。其他每个 PCB 的单标，选择的一个峰将产生最后三个校准因子。

F.7.4.9 响应因子或校准曲线得出的校准因子用于估计初始化校准曲线的线性范围。

这包括计算平均响应因子或校准因子，标准偏差，和每个化合物或 PCB 峰的相对标准偏差。当亚老格 尔 1016 和 1260 混合溶液用于验证检测器的响应，混合溶液的校准曲线模式一旦选定必须用于其它五个单个的 PCB。如果对单个的 PCB 进行多点校准，使用这些标准中的校准因子评估线性范围。

F.7.5 保留时间窗

保留时间窗对确认目标化合物是至关重要的。绝对保留时间是用于确认 PCB 与 PCBs 的。当以内标法测定单个 PCBs 时，绝对保留时间结合相对保留时间一起应用。相对于内标，保留时间窗是建立用于补偿绝对保留时间由于进样和正常色谱波动导致的微小改变。保留时间窗长的宽度应该被仔细确定，从而将假阳性和假阴性结果减到最低。紧凑的保留时间窗可能导致假阴性或导致替代物或添加化合物不能分辨而带来不必要的重新分析。过宽的保留时间窗可能导致假阳性结果，在接下来的分析中不能确认。

F.7.6 气相色谱分析萃取样品

F.7.6.1 样品分析必须和初始化校准曲线使用相同的仪器操作条件。

F.7.6.2 每十二个小时，在进样品分析前进行校准曲线标准溶液分析验证。每间隔二

十个样品至少进一针校准标准溶液(在每过十个样品进一针校准标准溶液最好，可以将因超过质量控制界限而需重复进样的次数减到最少)，并且在结束样品分析的时候进一针校准标准溶液。对 PCB 的分析来说，用于验证的标准溶液应该混合在 PCB 1016 和 PCB 1260 的混合标准溶液。校准确认步骤不需要分析其他的识别用 PCB 标准，但是在 PCB 1016 和 PCB 1260 溶液做了校准完成整个分析过程之后，分析者可能希望用一个单独的 PCB 进行校准。

F.7.6.2.1 由校准曲线得来的针对每个分析物计算的校准因子上下浮动不能超过由初始校准曲线得出平均校准因子的±15%。

$$\% \text{ Difference} = (\text{CF} - \text{CFv}) / \text{CF} \times 100$$

F.7.6.2.2 当内标校准曲线用于单个 PCB 化合物分析，校准确认标准计算响应因子上下偏差必须不超过初始校准曲线得出的平均响应因子的 15%

$$\% \text{ Difference} = (\text{RF} - \text{RFv}) / \text{RF} \times 100$$

F.7.6.2.3 如果任何校准因子和响应因子超过了这个标准，检查仪器系统寻找原因，在样品分析前进行必要的维护。

F.7.6.2.4 如果日常维护不能使仪器达到最后的初始化校准曲线质量控制要求的话，做一条新的校准曲线。

F.7.6.3 进样 2μl 进行样品萃取浓缩液的分析。记录进样体积约为 0.5μl 时峰面积(或峰高)。

F.7.6.4 目标化合物的确认分析需要由样品色谱图分析得出。

F.7.6.5 对于每个被确认的分析物定量分析结果(PCB 和单个化合物)，使用内标或者外标法。如果样品在气相色谱上的响应超出系统校准范围，稀释萃取液重新分析。当重叠峰在面积积分导致错误的情况下，峰高测量法是不错的选择。

F.7.6.6 每个样品的分析都应该使用同一个适当的校准曲线，校准验证标准(每过十二个小时)。当校准验证标准不能达到质量控制的标准的时候，在最后一次达到质量控制的标化之后所有样品都需要重新测定。

多点标化 (混合溶液或多组分分析物)非常适合确保检测器对所有分析物的响应值在校准范围内保持稳定。

F.7.6.7 在仪器校准及标准散点在质量控制范围时进行样品进样分析。建议每分析十个样品，分析一下标准溶液，(每二十个样品后和在一批样品后必须作) 以减少因为达不到质量控制标准而重新分析的

样品数量。当这批样品进样完或者超出定性或者定量质量控制标准时结束序列。

F.7.6.8 如果峰响应小于 2.5 倍的基线噪音，定量结果的可靠性非常不可信。分析者应该根据样品来源来决定是否进一步浓缩样品。

F.7.6.9 序列进行过程中使用校准标准分析评价保留时间的稳定性。如果任何标准出了日常保留时间窗的范围，系统失控，应分析导致问题的原因，及时纠正。

F.7.6.10 排除化合物确认或定量分析排除的干扰(宽的圆头峰或有错误定义的基线)，净化萃取液或更换毛细管柱、检测器都是可行的。在其他仪器上再分析样品来决定问题是由硬件导致还是由样品基质造成的。

F.7.7 定性分析

使用本方法用以 PCB 或单个化合物进行 PCB 确认分析的时候，必须要建立在样品峰保留时间和分目标分析物标准建立的保留时间窗一致的基础上。

当样品萃取物的峰出现在特定目标分析物建立好的保留时间窗之内，就对分析物进行初步鉴定。每个初步鉴定必须是证实过的：用第二根带有不同固定相的气相色谱柱(类似双柱分析)，分析一个确定过的 PCB 组分，或者使用另一种技术如气质连用 GC/MS。

F.7.7.1 当在一个进样口进行同时分析时(F.7.3 部分中描述的双柱气相色谱进样口)，实践中并不把一根柱子指定为优先分析柱，另一根定为鉴定柱。因为校准标准在两根柱子上进行分析，两根柱子的结果都必须与校准标准相适宜。如果两根柱子上峰的保留时间峰在各自柱子上都与保留时间窗相匹配，这样目标分析物确认就被证实了。

F.7.7.2 单柱单进样口分析要靠第二根不同气相色谱柱证实。为了起到证实的作用，需要建立第二根色谱柱的保留时间窗。另外，分析者需要证实第二根柱子分析的灵敏度。证实需要包括目标分析物标准的分析，浓度至少要跟最初分析估计浓度相似。这个标准可以是一个单个的化合物，单个的 PCB 或 PCB 1016/1260 混合溶液。

F.7.7.3 当分析样品源自明确已知存在 PCB 的地方，单柱分析结果在明确的已知 PCB 组分上确定是可信的。这些步骤不适用于那些未知样品、不熟悉来源的样品或不确定是否含有 PCB 混合物的样品。如果要使用这些步骤,分析者必须证明：

当对比样品色谱图和 PCB 标准时峰是评估过的。

主要峰形的缺失表现为其他的 PCB。明确来源的信息表明这些 PCB 预期出现在样品中（历史数据、发生器知识）。这些信息应该或者提供给数据用户或由实验室掌握。

F.7.7.4 见 F.7.10 部分关于气相色谱/质谱 GC/MS 确认的信息

F.7.8 单个 PCB 化合物的定量分析

F.7.8.1 单个 PCB 化合物定量分析是通过对照样品的气相色谱图及 PCB 单个标准完成的,使用内标法。计算每个化合物的浓度。

F.7.8.2 根据项目需要将单个 PCB 化合物结果报告成化合物或总计报告为 PCB 总量。当要求根据 PCB 化合物浓度调整的时候,分析者应当小心使用单个化合物法作定量分析。见 F.9.3 部分。

F.7.9 以 PCB 定量分析 PCB 总量

PCB 残留物的定量分析如 PCB 可以通过对比样品色谱图和最类似的 PCB 标准来实现,必须确定哪个 PCB 最类似于这个残留物,和该标准是否对 PCB 样品具有代表性。

F.7.9.1 使用单独的 PCB 标准 (不是 1016 和 1260 的混合标准)来测定 PCB1221, 1232, 1242, 1248 和 1254 峰的形状。PCB 混合校准标准的形状不太明显。

F.7.9.2 一旦 PCB 的形状确定下来,对比单点 PCB 标准校准曲线和样品萃取液中 3 到 5 个主要峰形的响应。使用依据 F.7.4.6.1 选择的 3 到 5 个特征峰得出的单独的校正因子来计算出 PCB 的数量,并且用多点的 1016 和 1260 混合溶液建立校正曲线模型(线性或者非线性的),计算该 3 到 5 个特征峰的浓度进行平均,即为测定的 PCB 浓度。

F.7.9.3 废物处理措施导致的 PCB 在环境中的风化和改变使之难以被辨认。包含多种 PCB 的样品存在同样问题。如果分析的目的不依从 PCB 主要成分浓度的监测结果,那么使用本方法描述的单个 PCB 化合物方法来进行分析无疑是更合适的。如果要求结果中包括对 PCB 的报告,关于 PCB 的定量分析可以通过测量 PCB 峰的总面积来计算 PCB 标准中跟样品最相近主要成份来完成。任何保留时间不能被确认为 PCB 的峰都要从主面积中减去。当定量分析完成后,分析者所做的特殊处理过程应详细记录在文件中,详细汇报给数据使用者。

F.7.10 使用 GC/MS 进行确认分析。在浓度能够达到 GC/MS 检测限时结合单柱分析或者双柱分析。

F.7.10.1 GC/MS 四极杆全扫描相比于 GC/MS 选择离子对目标分析物的浓度要求要高一点。这个浓度将依赖于仪器,四极杆全扫描最终萃取物浓度可以达到 10ng/μl,而离子全扫描或离子阱浓度只有 1ng/μl。

F.7.10.2 GC/MS 针对专门的目标分析物必须校准。当使用选择离子技术时,PCB 特征离子和保留时间应该经过确认。

F.7.10.3 GC/MS 确认分析该使用和 GC/ECD 相同的萃取液,而且萃取液要有相关的空白。

F.7.10.4 如果替代物和内标不干扰的话,碱性的、中性的和酸性的萃取物和相关空白用于 GC/MS 确认。然而如果在碱性、中性和酸性萃取物中检测不到这些化合物,应用 GC/MS 直接分析农药萃取物。

F.7.10.5 一个质量控制样品包含的化合物必须同样由 GC/MS 来分析。气相色谱 ECD 检测的质量控制参考样品的浓度应由 GC/MS 确认。

F.7.11 气相色谱系统的维护被看作校准行为

当系统性能不能达到指定的质量控制要求的时候，需要进行校准，并且可能包括以下的一个或多个方面。

F.7.11.1 分流器的连接

因为双柱分析是使用一个压力调节 Y 型的玻璃分流器或者一个 Y 型的熔融石英联结器，净化和脱活这个分流部件内部，或者更换一个干净的脱活的分流器。去掉柱子进样端头几英寸。卸下柱子，并且按照制造商的建议用溶剂反冲柱子。如果这些步骤不能够消除样品分解问题，那就有必要对金属进样器进行脱活或者换掉柱子。

F.7.11.2 金属进样器部分 关掉炉子并且在炉子冷却后移开分析柱。拆掉玻璃进样衬管。降低玻璃进样部件的温度到室温。检查进样部件，剔除任何肉眼看得见的异物。

F.7.11.2.1 在炉子内部，进样扣下面放一个烧杯。使用洗瓶，以丙酮清洗整个进样口内部之后用甲苯润洗，液接在烧杯里。

F.7.11.2.2 参考制造商的说明书中关于对进样口进行脱活的步骤。玻璃进样衬管要求用二亚甲基硅烷化溶液脱活。

F.7.11.3 洗柱

用几倍于柱体积的相应溶剂对柱进行清洗。极性的和非极性的溶剂都可以使用。

取决于样品残留的物质，最先的润洗液可以是水，接下来是甲醇和丙酮。二氯甲烷是一个很好的最终润洗液并且在某些情况下可能是唯一符合要求的萃取液。将柱子要求充满二氯甲烷，放置过夜，以使固定相中的物质转移到溶液中。柱子最后用干净的二氯甲烷冲洗干净，并且在室温下用超纯氮气吹干。

F.8.0 质量控制

F.8.1 保证质量控制的针对同样品的预处理方法的正确操作可以在规范中的有机物的提取和样品的制备中找到。如果萃取物净化步骤进行完毕后，每个实验室应该拥有一个常规的质量保证程序。这个实验室同样要有证实数据发生的质量记录。

F.8.2 GC 系统质量控制步骤评估操作，保留时间窗评估，校准标准及气相色谱样品分析评估与气相色谱法测定有机化合物中叙述的部分相同。

F.8.3 熟练程度的最初证明——每个实验室要结合应用样品制备和检测方法对干净基质的目标化合物检测数据得到可接受的精密度和准确度，以验证初始的熟练程度。不管什么时候，一旦新员工培训或仪器产生重大改变，实验室必须同样重复接下来的操作。

F.8.3.1 质量控制参考样品浓度：水样中 PCB 和单个 PCB 化合物浓度均为 10-50 mg/l。1ml 该浓度的溶液添加到 1 升无有机质的纯净水中，可以得到 10-50 µg/l 的浓度的样品。如果一个特殊来源的样品，预期不含有 PCB，用 PCB 1016/1260 混标制备质量控制参考样品。然而当在样品中含有特殊的 PCB 或者预期会有 PCB 存在的话，质量控制参考样品中需要有特殊的 PCB。

F.8.3.1.1 每批样品(小于等于 20 个)中至少插一个质量控制样品。

F.8.3.1.2 如果质量控制样品中任何一种化合物的回收率小于 80%或大于 120%，实验室的操作被认定为超过控制，问题必须被更正。配制一套新的校正标准，并且进行分析。

F.8.3.2 在一个分析序列中每分析完 20 个样品后(建议可以每分析完 10 个样品后，使重复的进样次数最小化)分析一个校准曲线标准作为校正检查，其响应因子应该保持在初始值上下 15% 的范围内。当连续校准曲线超过了可信的时间窗，实验室要停止分析并且要采取校正措施。

F.8.3.3 无论何时定量分析实施用内标法完成，内标法必须被证实是可信的。这个内标的测量面积不能超过校正曲线计算出的平均面积的 50%。当内标的面积超过限制，所有超过质量控制标准的样品都要重新分析。

F.8.4 样品预处理及分析阶段的质量控制——实验室必须同样进行操作证实方法性能(准确度、精确性、检测限)中基质的影响。最少包括质量控制样品分析、方法空白、基质加标与基质加标平行分析，每批样品和每个领域样品和质量控制样品的替代物添加中的实验室控制样品。

F.8.4.1 证实基质的影响应该包括分析至少一个基质加标和一个平行不加标样品，或一个基质加标/基质加标平行。是否贮备和分析平行样品或基质加标/基质加标平行样品的结论，必须由样品批次的样品知识得出。如果样品预期不含有目标化合物，实验室应该使用一个基质加标和基质加标平行对，添加 PCB 1016/1260 混合物。然而当知道样品中含有特殊的 PCB 时，特殊的 PCB 必须要添加。如果样品预期含有目标化合物，实验室需要使用一个基质加标和一个平行分析的不加标样品。

F.8.4.2 每个分析批次都应包括实验室控制样品。实验室控制样品应由类似于样品基质的干净基质组成并且拥有与样品类似的体积和重量。实验室控制样品添加同样浓度的分析物。当基质加标的结果分析表明存在由样品基质本身导致的潜在问题，需要用实验室控制样品的测定结果证明实验室可分析低浓度的基质。

F.8.4.3 样品质量控制的样品制备和分析与气相色谱法测定有机化合物法相同。

F.8.5 替代物的回收。实验室必须根据单独的样品对比替代物控制限评估替代物的数据。

F.8.6 为更好使用本方法，推荐实验室开展其他质量保证工作，具体情况取决于实验室的需要和样品的性质。如果有可能实验室可对标准参考物质进行分析，参加相关的性能评估研究。

F.9 操作方法

F.9.1 MDLs 在第一章中有详述。MDLs 对于 PCB 的变化范围在水中是 0.054 到 0.90 $\mu\text{g}/\text{l}$ ，土壤中是 57 – 70 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ，更多的含氯 PCB 有更高的 MDLs。使用表 F9 的数据估计定量检出限。

F.9.2 不同单个化合物的定量检出限不同，水的浮动范围是 5 – 25 $\mu\text{g}/\text{l}$ ，固体样品是 160 – 800 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ，更多的含氯化合物有更高的检出限。

F.9.3 用这个方法获得的精确度和准确度依赖于样品基质，样品预处理技术，净化处理技术的选择，和校正步骤使用。表 F10 提供了单个的 PCB 添加到自动索氏抽提的粘土、土壤回收数据。表 F11 提供了多个实验室分析的精密度和准确度数据，样品是 PCB 添加入土壤中用自动索氏提取制得。

F.9.4 在方法性能的研究，PCB 形式测定的浓度要比以单个化合物形式的浓度要高。在一定的土壤中，干扰了 66 个化合物的测量。土壤添加 1254 和 1260 的单个化合物回收在 80%-90% 之间。环境标准物质中单个化合物的回收率是鉴定的 PCB 值的 51%-66%。

表 F4 PCB 在 DB5 柱^a，双柱分析中的保留时间

出峰顺序 ^b	PCB 1016	PCB1221	PCB 1232	PCB 1242	PCB 1248	PCB 1254	PCB 1260
1		5.85	5.85				
2		7.63	7.64	7.57			
3	8.41	8.43	8.43	8.37			
4	8.77	8.77	8.78	8.73			
5	8.98	8.99	9.00	8.94	8.95		
6	9.71			9.66			
7	10.49	10.50	10.50	10.44	10.45		
8	10.58	10.59	10.59	10.53			
9	10.90		10.91	10.86	10.85		
10	11.23	11.24	11.24	11.18	11.18		
11	11.88		11.90	11.84	11.85		
12	11.99		12.00	11.95			
13	12.27	12.29	12.29	12.24	12.24		
14	12.66	12.68	12.69	12.64	12.64		

15	12.98	12.99	13.00	12.95	12.95		
16	13.18		13.19	13.14	13.15		
17	13.61		13.63	13.58	13.58	13.59	13.59
18	13.80		13.82	13.77	13.77	13.78	
19	13.96		13.97	13.93	13.93	13.90	
20	14.48		14.50	14.46	14.45	14.46	
21	14.63		14.64	14.60	14.60		
22	14.99		15.02	14.98	14.97	14.98	
23	15.35		15.36	15.32	15.31	15.32	
24	16.01			15.96			
25			16.14	16.08	16.08	16.10	
26	16.27		16.29	16.26	16.24	16.25	16.26
27						16.53	
28			17.04		16.99	16.96	16.97
29			17.22	17.19	17.19	17.19	17.21
30			17.46	17.43	17.43	17.44	
31					17.69	17.69	
32				17.92	17.91	17.91	
33				18.16	18.14	18.14	
34			18.41	18.37	18.36	18.36	18.37
35			18.58	18.56	18.55	18.55	
36							18.68
37			18.83	18.80	18.78	18.78	18.79
38			19.33	19.30	19.29	19.29	19.29
39						19.48	19.48
40						19.81	19.80
41			20.03	19.97	19.92	19.92	
42						20.28	20.28
43					20.46	20.45	

44						20.57	20.57
45				20.85	20.83	20.83	20.83
46			21.18	21.14	21.12	20.98	
47					21.36	21.38	21.38
48						21.78	21.78
49				22.08	22.05	22.04	22.03
50						22.38	22.37
51						22.74	22.73
52						22.96	22.95
53						23.23	23.23
54							23.42
55						23.75	23.73
56						23.99	23.97
57							24.16
58						24.27	
59							24.45
60						24.61	24.62
61						24.93	24.91
62							25.44
63						26.22	26.19
64							26.52
65							26.75
66							27.41
67							28.07
68							28.35
69							29.00

注:^aGC 操作条件在表 F3 中给出, 停留时间单位为分钟

^b在表格中列出的峰是按照洗脱顺序的连续命名, 并不是同分异构体的数目。

表 F5 PCB 在 DB1701 柱^a，双柱分析中的保留时间

出峰顺序 ^b	PCB 1016	PCB 1221	PCB 1232	PCB 1242	PCB 1248	PCB 1254	PCB 1260
1		4.45	4.45				
2		5.38					
3		5.78					
4		5.86	5.86				
5	6.33	6.34	6.34	6.28			
6	6.78	6.78	6.79	6.72	6.91		
7	6.96	6.96	6.96	6.90	6.91		
8	7.64			7.59			
9	8.23	8.23	8.23	8.15	8.16		
10	8.62	8.63	8.63	8.57			
11	8.88		8.89	8.83	8.83		
12	9.05	9.06	9.06	8.99	8.99		
13	9.46		9.47	9.40	9.41		
14	9.77	9.79	9.78	9.71	9.71		
15	10.27	10.29	10.29	10.21	10.21		
16	10.64	10.65	10.66	10.59	10.59		
17		4.45		10.96	10.95	10.95	
18	1 L01	5.38	11.02	11.02	11.03		
19	11.09		11.10				
20	11.98		11.99	11.94	11.93	11.93	
21	12.39		12.39	12.33	12.33	12.33	
22			12.77	12.71	12.69		
23	12.92			12.94	12.93		
24	12.99		13.00	13.09	13.09	13.10	
25	13.14		13.16				
26						13.24	
28	13.58		13.61	13.67	13.54	13.51	13.52

29				14.03		13.68	
30			14.08	14.26	14.03	14.03	14.02
31			14.30		14.24	14.24	14.25
32				14.46	14.39	14.36	
33			14.49		14.46		
34						14.56	14.56
35				15.33	15.10	15.10	
36			15.38	10.96	15.32	15.32	
37			15.65	15.62	15.62	15.61	16.61
38			15.78	15.74	15.74	15.74	15.79
39			16.13	16.10	16.10	16.08	
40							16.19
41						16.34	16.34
42						16.44	16.45
43						16.55	
44			16.77	16.73	16.74	16.77	16.77
45			17.13	17.09	17.07	17.07	17.08
46						17.29	17.31
47				17.46	] 7.44	17.43	17.43
48				17.69	17.69	17.68	17.68
49					18.19	18.17	18.18
50				18.48	18.49	18.42	18.40
51						18.59	
52						18.86	18.86
53				19.13	19.13	19.10	19.09
54						19.42	19.43
55						19.55	19.59
56						20.20	20.21
57						20.34	

58							20.43
59					20.57	20.55	
60						20.62	20.66
61						20.88	20.87
62							21.03
63						21.53	21.53
64						21.83	21.81
65						23.31	23.27
66							23.85
67							24.11
68							24.46
69							24.59
70							24.87
71							25.85
72							27.05
73							27.72

注：^aGC 操作条件在表 F3 中给出, 停留时间单位为分钟

^b在表格中列出的峰是按照洗脱顺序的连续命名, 并不是同分异构体的数目。

表 F6 0.53mm 内径柱的单柱分析中 PCBs 物质峰的识别

出峰顺序 ^a	保留时间(DB-608 ^b)	保留时间(D8-1701 ^b)	PCB ^c
I	4.90	4.66	1221
II	7.15	6.96	1221,1232,1248
III	7.89	7.65	1061, <u>1221</u> ,1232,1242
IV	9.38	9.00	1016,1232,1242,1248
V	10.69	10.54	<u>1016,1232,1242</u>
VI	14.24	14.12	<u>1248</u> ,1254
VII	14.81	14.77	1254
VIII	16.71	16.38	1254

IX	19.27	18.95	<u>1254</u> , 1260
X	21.22	21.23	<u>1260</u>
XI	22.89	22.46	1260

注：^a 在表格中列出的峰是按照洗脱顺序的连续命名，并不是同分异构体的数目。

^b 升温程序：Ti=150℃，保持 30s，5℃/min 升到 275℃

^c 下划线表明该物质在其同系物中有最大的峰

表 F7 特殊的 PCB 的同系物

种类	IUPACnumber	Aroclor						
		1016	1221	1232	1242	1248	1254	1260
Biphenyl	--		X					
2-CB	1	X	X	X	X			
23.-DCB	5	X	X	X	X	X		
34-DCB	12	X		X	X	X		
244'-TCB	28*	X		X	X	X	X	
22'35'-TCB	44			X	X	X	X	X
23'44'-TCB	66*					X	X	X
233'4'6-PCB	110						X	
23'44'5-PCB	118*						X	X
22'44'55'-HCB	153							X
22'344'5'-HCB	138							X
22'344'55'-HpCB	180							X
22'33'44'5'-HpCB	170							X

* 共洗提：28/31 (2,4',5-三氯联苯)

68/95 (2,2',3,5',6-五氯联苯)

118/149 (2,2',3,4',5',6-六氯联苯)

表 F8 PCB 的同系物在 DB-5 的宽孔柱上的保留时间

IUPAC#	保留时间{分钟}
1	6.52

5	10.07
18	11.62
31	13.43
52	14.75
44	15.51
66	17.20
101	18.08
87	19.11
110	19.45
151	19.87
153	21.30
138	21.79
141	22.34
187	22.89
183	23.09
180	24.87
170	25.93
206	30.70
209	32.63 (内标)

表 F9 各种基质的评估定量限^a (EQLs) 决定系数

基质	系数
地表水	10
使用 GPC 净化和超声的低浓度土壤	670
超声处理的高浓度土壤和沉积物	10, 000
不含水的可混合的固体废弃物	100, 000

^a EQLs = [水的 MDL] × [表格中的系数]

对于非水的样品，表格中的系数以湿重为基础。样品的 EQLs 高度依赖于基质，使用这些系数决定的 EQLs 被提供作为指导。

表 F10 使用方法 3541^a (自动索氏萃取)

从粘土和土壤中提取 PCBs 的单一实验室的回收率数据

基质	PCB	加标水平(ppm)	实验次数	回收率 ^b
Clay	1254	5	1	87.0
			2	92.7
			3	93.8
			4	98.6
			5	79.4
			6	28.3
Clay	1254	50	1	65.3
			2	72.6
			3	97.2
			4	79.6
			5	49.8
			6	59.1
Clay	1260	5	1	87.3
			2	74.6
			3	60.8
			4	93.8
			5	96.9
			6	113.1
Clay	1260	50	1	73.5
			2	70.1
			3	92.4
			4	88.9
			5	90.2
			6	67.3
Soil	1254	5	1	69.7
			2	89.1

			3	91.8
			4	83.2
			5	62.5
Soil	1254	50	1	84.0
			2	77.5
			3	91.8
			4	66.5
			5	82.3
			6	61.6
Soil	1260	5	1	83.9
			2	82.8
			3	81.6
			4	96.2
			5	93.7
			6	93.8
			7	97.5
Soil	1260	50	1	76.9
			2	69.4
			3	92.6
			4	81.6
			5	83.1
			6	76.0

注：^a 自动索氏提取的操作条件：沉浸时间：60min；回流时间：60min

^b 从两个不同的提取器得到的多重结果

表 F11 自动索氏萃取从加标的土壤中提取 PCBs 的多个实验室的比较数据

	回收率						所有的水平
	PCB1254			PCB1260			
	加标水平(μg/kg)			加标水平(μg/kg)			
	5	50	500	5	50	500	

实验室 1	样本量	3	3		3	3		12
	均值	101.2	74.0		83.9	78.5		84.4
	标准差	34.9	41.8		7.4	7.4		26.0
实验室 2	样本量		6	6		6	6	24
	均值		56.5	66.9		70.1	74.5	67.0
	标准差		7.0	15.4		14.5	10.3	13.3
实验室 3	样本量	3	3		3	3		12
	均值	72.8	63.3		70.6	57.2		66.0
	标准差	10.8	8.3		2.5	5.6		9.1
实验室 4	样本量	6	6		6	6		24
	均值	112.6	144.3		100.3	84.8		110.5
	标准差	18.2	30.4		13.3	3.8		28.5
实验室 5	样本量		3	3		3	3	12
	均值		97.1	80.1		79.5	77.0	83.5
	标准差		8.7	5.1		3.1	9.4	10.3
实验室 6	样本量	2	3		3	4		12
	均值	140.9	127.7		138.7	105.9		125.4
	标准差	4.3	15.5		15.5	7.9		18.4
实验室 7	样本量	3	3		3	3		12
	均值	100.1	123.4		82.1	94.1		99.9
	标准差	17.9	14.6		7.9	5.2		19.0
实验室 8	样本量	3	3		3	3		12
	均值	65.0	38.3		92.8	51.9		62.0
	标准差	16.0	21.9		36.5	12.8		29.1
所有实验室	样本量	20	30	9	21	31	9	120
	均值	98.8	92.5	71.3	95.5	78.6	75.3	87.6
	标准差	28.7	42.9	14.1	25.3	18.0	9.5	29.7

附录 G
(规范性附录)
土壤中有机氯农药的测定 气相色谱法

G.1 范围和应用

G.1.1 本方法运用带有电子捕获检测器和熔融硅胶的开口毛细管柱，来测定固-液萃取物中的多种有机氯农药的浓度。与填充柱比较，这些熔融石英开口毛细管柱提供了更强的分辨能力，更好的选择性，更高的灵敏度和更快的分析速度。列在表 G1 中的化合物可以运用单柱或双柱分析系统通过此方法得到测定。

表 G1 目标化合物(一)

化合物	CAS 注册号
艾氏剂	309-00-2
甲体-六六六	319-84-6
乙体-六六六	319-85-7
丙体-六六六(林丹)	58-89-9
丁体-六六六	319-86-8
乙杀螨醇	510-15-6
甲体-氯丹	5103-71-9
丙体-氯丹	5103-74-2
氯丹-不具体指定	57-74-9
二溴氯丙烷	96-12-8
对,对'-滴滴滴	72-54-8
对,对,-滴滴依	72-55-9
对,对,-滴滴涕	50-29-3
燕麦敌	2303-16-4
狄氏剂	60-57-1
硫丹 I	959-98-8
硫丹 II	33213-65-9
硫丹硫酸盐	1031-07-8
异狄氏剂	72-20-8
异狄氏剂醛	7421-93-4

异狄氏剂酮	53494-70-5
七氯	76-44-8
环氧七氯	1024-57-3
六氯苯	118-74-1
六氯环戊二烯	77-47-4
异艾氏剂	465-73-6
甲氧滴滴涕	72-43-5
毒杀芬	8001-35-2

G. 1. 2 分析员必需根据研究中的目标分析物选择最适当的毛细管柱,检测器以及校准程序。对于每一种基质(例如:用于样品萃取的正己烷溶液, 稀释的油类样品等), 该基质特定的性能数据, 分析系统的稳定性以及仪器的校准必须收集建立起来。

G. 1. 3 尽管性能数据是为多个目标分析物提供的,但在一次分析过程中同时测定所有的目标分析物是不大可能的。其中很多化合物的化学的以及层析过程中的行为会导致一些目标分析物被同时洗脱出来。

G. 1. 4 几个多组分的混合物(如氯丹和毒杀芬)被列为目标分析物。当样品中的多组分分析物多于一种时, 获得可接受的定性和定量的分析结果要求分析员有更高的专业水准。同样的要求适用于当多组分分析物已在环境中或已在前处理过程中被降解时。这些会导致"老化了"的多组分混合物的谱图与标准物的谱图有显著的差别。

G. 1. 5 基于单柱分析的化合物的确定应当由另外一根柱来验证,或者有至少另一种定性技术来支持。此方法中描述了能够用来确认第一根柱子的测定的第二根气相色谱柱的分析条件。

G. 1. 6 本方法还包括一个双柱分析方法。这个方法把使两根分析柱接到单一的进样口上,这样一次进样可同时用于两根柱子的分析。分析员应当注意的是在仪器受机械压力影响、在短时间内需要测定很多样品以及分析被污染的样品时,双柱法可能并不合适。

G. 1. 7 这个方法只限于在有操作气相色谱经验并能熟练解释气相色谱的分析员的操作下或监督下使用。每一个分析员必须证明其有能力利用此方法得到可接受的实验结果。

G. 2 方法概述

G. 2. 1 用适当的针对基质的样品萃取技术对一定量体积或一定质量的样品(液体大约 1 升, 固体 2 到 30 克) 进行萃取。

G. 2. 2 固体样品以正己烷-丙酮 (1:1) 或二氯甲烷-丙酮 (1: 1) 用索氏提取, 加速溶剂提取, 或其他适当的技术。

G. 2. 3 根据基质干扰和目标分析物的性质, 可用多种净化步骤对提取液进行净化。建议的净化物质包括, 弗洛里硅土法、硅胶法, 凝胶渗透色谱法 (gel permeation chromatography)和硫净化法。

G. 2. 3 净化之后, 注射 1 微升提取液样品进入配备有窄口或宽口的熔融硅胶毛细管柱和电子捕获检测器 (GC/ECD) 或电导检测器 (GC/ELCD) 的气相色谱。

G. 3 干扰

G. 3. 1 有关干扰问题的讨论请参考各类净化方法和气相色谱测定有机化合物的方法。

G. 3. 2 在这个方法中的干扰来源可被划分为三大类。

G. 3. 2. 1 被污染的溶剂、试剂或样品处理过程中用到的器具。

G. 3. 2. 2 被污染的气相色谱仪的载气, 部件, 柱表面或检测器表面。

G. 3. 2. 3 从样品基质中提取出来的检测器会响应的化合物。

G. 3. 2. 4 样品中共提物的干扰在不同的情形下会有很大差异。虽然被引用的或提供的通用的净化技术是此方法中的一部分, 但是为了获得期望的分辨率和定量分析, 一些样品可能需要额外的净化步骤。

G. 3. 3 在样品制备过程中引入的邻苯二甲酸酯是农药测定过程中的主要干扰之一。

G. 3. 3. 1 这些物质可以在分析前用方硅胶净化法除去。

G. 3. 3. 2 普通的塑料中含有不定量的邻苯二甲酸酯, 它们很容易在实验操作中通过萃取或从这些材料渗滤而被带入到萃取物中。

G. 3. 3. 3 如果萃取时接触到塑料制品, 干净的玻璃器皿常常会发生交叉污染, 特别是当玻璃容器表面沾有溶剂的时候。

G. 3. 3. 4 邻苯二甲酸酯的污染干扰可以通过避免接触任何塑料物质以及检查所有的溶剂和试剂等手段降到最低。消除邻苯二甲酸酯背景污染可能需要彻底地净化溶剂和试剂及清洗玻璃器皿。

G. 3. 4 玻璃容器必须被很小心地清洗。使用后的玻璃器皿应尽快用最后使用的溶剂清洗。然后用清洁剂加热水洗涤, 后用自来水和去离子水冲洗。在 130℃使玻璃器皿干燥数小时, 或用甲醇冲洗干净。在清洁环境中贮存玻璃器皿。

G. 3. 5 硫元素的存在会导致有宽峰出现, 干扰早洗脱出来的有机氯农药。对于沉积物样品, 硫元素的污染是意料中的事。可用硫净化法来除硫。由于异狄氏剂醛的回收率(用 TBA 程序)会大大地降低, 此化合物的测定必须在除硫步骤之前。

G. 3. 6 蜡、脂和其他大分子量的物质可以用凝胶渗透净化法除去。

G. 3. 7 其他卤化农药或工业化合物可能会干扰农药的分析。有些同时洗出的有机磷农药可以用凝胶渗透净化-农药选项法除去。同时洗出的氯酚可以用硅胶净化法，弗洛里硅土法除去。多氯联苯 PCBs 也可能干扰有机氯农药的分析。这个问题在分析多组分分析物，如氯丹、毒杀芬和毒沙芬等时最严重。如果知道或预计 PCBs 会出现在样品中，分析员需要参考硅酸镁载体柱净化和硅胶净化法来分离农药和 PCBs。

G. 3. 8 同时洗出的多种目标分析物之间可能存在互相干扰。当使用单柱分析流程时,以下目标分析物可能同时在 GC 上洗出：

氟乐灵/燕麦敌的异构体

二氯萘醌/异艾氏剂

敌菌丹/灭蚁灵

甲氧滴滴涕/硫丹硫酸盐

G. 3. 9 以下化合物可能在双柱分析流程中同时被洗出。通常来讲, DB-5 柱分离的化合物比 DB-1701 柱要少。

色谱柱 DB-5 Permethrin/环氧七氯

硫丹 I /甲体-氯丹

Perthane/异狄氏剂

硫丹 II/ 丙酯杀螨醇 / 乙酯杀螨醇

对,对'-滴滴涕/硫丹硫酸盐

甲氧滴滴涕/三氯杀螨醇

色谱柱 DB-1701 百菌清/乙体-六六六

丁体-六六六/DCPA/Permethrin

甲体-氯丹 /Trans-Nonachlor

除草醚，二氯萘醌，Carbophenothion, Dichloran 在两种柱子上的峰都会出现很宽的拖尾。西玛津和阿特拉津在电子捕获检测器（ECD）上的响应很差。

G. 4 仪器和原料

G. 4. 1 气相色谱：一套包括适于柱上进样和分流-不分流进样的气相色谱和所需辅件的分析系统，辅件包括注射器，分析柱，气体，电子捕获检测器 (ECD)，记录仪/积分仪或者数据系统。

G. 4. 2 气相色谱柱：本方法同时描述了单柱和双柱分析法。单柱分析用一次分析确定这种化合物存在，接下来用第二次分析鉴定这种化合物。单柱分析法可以使用窄口径(内径小于等于 0.32mm) 或者宽口径(内径 0.53mm) 的柱子。双柱分析法包括一个进样口，分流进入一个气相色谱仪中的两根柱子。双柱法只能使用宽口径 (内径 0.53mm) 的柱子。

下面所列柱子被用于获得评价分析方法好坏的参数。在本方法中提到这些柱子并不排除也可以用别的柱子。实验室也可以使用其它毛细管柱，只要他们记录的评价分析方法好坏的参数(如色谱分辨率，分析物的裂解和方法检测限) 等同于或更优于本方法，或者适合他们所想作的分析。

G. 4. 2. 1 窄孔径用于单柱分析的柱子(使用两根柱来确认化合物，或用其他确认化合物的方法如气相色谱-质谱联机) 。

G. 4. 2. 1. 1 30 米×0.25 或 0.32 毫米内径的、化学键合 SE-54 的熔融硅胶毛细管柱(DB-5 或者相当的柱)，膜厚 1 微米。

G. 4. 2. 1. 2 30 米×0.25 毫米内径的、化学键合 35% 苯基聚甲基硅烷的熔融硅胶毛细管柱(DB-608, SPB-608, 或者其它柱)，涂层厚 2.5 微米,膜厚 1 微米。

G. 4. 2. 1. 3 窄孔径柱应该配套安装分流 /不分流(Grob -type) 进样器。

G. 4. 2. 2 用于单柱分析的宽口径柱(使用所列出的三种柱子中的两种对化合物进行确认或应用例如 GC/MS 的技术来完成化合物鉴定工作) 。

G. 4. 2. 2. 1 30 米×0.53 毫米内径的、化学键合 35% 苯基聚甲基硅烷的熔融硅胶毛细管柱(DB-608, SPB-608, RTx-35 或相当的柱子)，膜厚 0.5 微米或 0.83 微米。

G. 4. 2. 2. 2 30 米×0.53 毫米内径的、化学键合 50% 苯基聚甲氧基硅烷的熔融硅胶毛细管柱 (DB-1701, 或相当物)，膜厚 1.0 微米。

G. 4. 2. 2. 3 30 米×0.53 毫米内径的熔融硅胶柱 (DB-5, SPB-5, RTx-5 或者相当物)，膜厚 1.5 微米。

G. 4. 2. 2. 4 宽口径柱应该安装 1/4 英寸进样器，和专门用于这些柱子的去活性的衬管。

G. 4. 2. 3 用于双柱分析的宽口径柱(在下面列出的两对柱子中选择一对)

G. 4. 2. 3. 1 第一对柱：30 米×0.53 毫米内径的，化学键合 SE-54 的熔融硅胶毛细管柱，(DB-5, SPB-5, RTx-5, 或其它等同物)，膜厚 1.5 微米。30 米×0.53 毫米内径的，化学键合 50% 的苯基聚甲氧基硅烷的熔融硅胶毛细管柱，(DB-1701, 或等同物)，膜厚 1.0 微米。第一对柱子安装在一个压力调节的 Y 型玻璃三通分流器里 (J & W Scientific, 目录号 705-0733) 或在一个 Y 型熔融硅胶连接器 (Restek , 目录号 20405) 或等同物里。

G. 4. 2. 3. 2 第二对柱：30 米×0.53 毫米内径的，化学键合 SE-54 的熔融硅胶毛细管柱， (CDB-5,

SPB-5, RTx-5 或其它等同物), 膜 0.83 微米。30 米×0.53 毫米内径的, 化学键合 50% 苯基聚甲氧基硅烷的熔融硅胶毛细管柱, (DB-1701, 或等同物), 膜厚 1.0 微米。第二对柱安装在一个 8 英寸长的 T 型脱活玻璃进样器 (Supelco, 目录号 2-3665M), 或等同物里。

G. 4. 3 柱淋洗工具箱: 键合相柱清洗配件 (J&W Scientific, 目录号 430-3000) 或等同物。

G. 4. 4 配置标准用的 10 毫升和 25 毫升的容量瓶。

G. 5 试剂

G. 5. 1 所有实验过程均使用试剂级或农残级试剂。其他级别的试剂在被确认有足够高的纯度, 且不影响分析结果的精确度的情况下也可以使用。

注意事项: 保存标准溶液 (原液、复合液、校准溶液、内标、替代物)在聚四氟乙烯密闭容器中, 并在 4 °C 阴暗处保存。当准备了很多标准溶液后, 最好分成单独的小瓶保存。所有标准原液一年后或早于一年但质检出现问题时必须更换。所有的其他标准溶液在六个月后或早于六个月但例行的质检有问题时, 必须全部更换。

G. 5. 2 在提取和净化步骤中用到的溶剂, 包括正己烷, 乙醚, 二氯甲烷, 丙酮, 乙烷醋酸盐, 和异辛烷, 这些溶剂必须在分析前被转换成正己烷或者异辛烷。

因此, 正己烷和异辛烷是这个步骤的必要溶剂。丙酮或甲苯可能会用来制备一些标准溶液(见第 G.5.4.2 部分)。所有的溶剂应该是农残级或相当级别的, 并且每种溶剂应当被检测证明不含邻苯二甲酸盐。

G. 5. 3 不含有机物试剂级的水—此方法中的所有提到的水都指的是在第一章中被定义过的不含有机质的试剂级的水。

G. 5. 4 标准储备液 (1000 毫克/升): 应该是由纯的标准物质配制而成, 或者购买经过鉴定的标准溶液。

G. 5. 4. 1 准备 0.0100 克纯净化合物配置标准储备液。在异辛烷或者正己烷中溶解该化合物 10 毫升容量瓶中定容。如果化合物的纯度是 96% 或更高, 则重量不需根据储备液浓度进行校准。买成品的标准储备液时, 制造商或独立机构鉴定过的各种浓度储备液都可以使用。

G. 5. 4. 2 乙体-六六六, 狄试剂和一些其他标准物质可能不能完全溶于异辛烷。少量的丙酮或甲苯应该在标准储备液制备过程中被加入以促进这些化合物的溶解。

G. 5. 5 复合标准储备液—可利用单一标准储备液制得。

G. 5. 5. 1 对于含有少于 25 种组分的复合标准储备液, 取浓度为 1000 毫克/升的各个单个标准储备液各一毫升, 加入溶剂, 并在 25 毫升容量瓶中充分混合。例如, 在一个含有 20 种组分的复合标准储备液中, 当溶液体积被校准到 25 毫升的时候, 混合液中每一种组分的最终浓度是 1 毫克/25 毫升。这个混合的溶

液可被继续稀释到想要的浓度水平。

G. 5.5.2 当复合标准储备液中含有多于 25 种组分时, 选用最适当的容量瓶 (如 50 毫升或 100 毫升), 然后按照 G.5.5.1 的步骤进行操作。

G. 5.6 校准标准液应该通过加入异辛烷或正己烷稀释复合标准储备液, 得到至少五个不同的浓度水平。这些浓度水平应该符合预期的实际样品的浓度范围, 并且包括检测器的线性范围。

G. 5.6.1 尽管所有单独的被分析组分可以在新的 35%苯基甲基硅树脂柱 (例如 DB-608)上被分辨开来, 但是还是应该准备两组验证用的混合校正标准用于单个组分的分析。建立这一程序是为了在使得用于验证的柱子上或老化的 35%苯基甲基硅树脂柱子(例如 DB-608)上潜在的检出限问题和定量问题最小化, 同时使得在方法质量控制中测定异狄试剂和滴滴涕的裂解成为可能。

G. 5.6.2 分别的校准标准对于多组分目标分析物(如毒杀芬和氯丹)是必须的。分析员需要谨慎的评估特定的毒杀芬标准。毒杀芬中含氯多的组分会进行消氯反应。因此, 不同来源的标准物质之间可能存在显著的差别, 会导致错误的阴性结果或是在定量结果上造成较大的差别。

G. 5.7 内标(可选择使用)

G. 5.7.1 五氯硝基苯在不被作为分析对象的时候, 建议可以作为单柱分析的内标。1-溴-2-硝基苯也可被用来做内标。制备 5000 毫克/升(5000 纳克/微升)的五氯硝基苯或 1-溴-2-硝基苯。每一毫升样品提取液中加入 10 微升此种溶液。

G. 5.7.2 建议把 1-溴-2-硝基苯用作双柱分析法时的内标。制备 5000 毫克/升(5000 纳克/微升)的 1-溴-2-硝基苯。每一毫升样品提取液中加入 10 微升此种溶液。

G. 5.8 替代物

方法的性能应该用替代物监测。替代物被加到所有的样品中,空白样品中, 基质加标中以及校准标准物中。以下化合物被推荐为可用的替代物。

G. 5.8.1 十氯联苯和五氯-间-二甲苯被证实是一组有效的替代物, 可被用于单柱和双柱方法中。

G. 5.8.2 当双柱法中通过变化层析条件也无法避免目标分析物和 G.5.8.1 中的替代物同时洗出时, 4-氯-3-硝基三氟甲苯可以有用的替代物。但是, 这种化合物会在色谱柱中较早的被洗提出来并可能带来其他的干扰问题。这种替代物的推荐浓度为 500 纳克/微升。每 1 升水相样品中使用 100 微升该物质。

G. 5.8.3 替代物溶液应放在聚四氟乙烯密封的容器中, 储存于 4 °C 的暗处。

G. 6 样品收集, 保存和制备

样品用的采样容器应用肥皂水和水洗涤, 然后用甲醇(或异丙醇)冲洗。样品容器应是玻璃或聚四氟

乙烯制的。应小心填装样品容器。样品冷却至 4℃ 保存，保留时间为 14 天。

G.7 操作程序

G.7.1 样品萃取

通常,固体样品用正己烷/丙酮(1:1)或者二氯甲烷/丙酮(1:1)索氏提取法或者其他合适的技术萃取。

注意事项:正己烷-丙酮(1:1)作为萃取一些环境中以及废弃物中的有机氯农药的溶剂可能比二氯甲烷-丙酮(1:1)更有效。与二氯甲烷-丙酮混合液比较而言,用正己烷-丙酮一般能减少被提取出来的干扰物质的量,同时改善信噪比。

加标样品被用来验证对于每种新的样品类型所选择的萃取技术的适用性。每种样品类型必须被加入感兴趣的化合物来测定回收率以及样品的检测限。

G.7.2 萃取物的净化: 净化步骤对于相对清洁的样品基质而言不是必须的,但是绝大多数的从环境样品和废弃物样品中得到的萃取液需要在分析前做额外的预备工作。特定的净化步骤的使用取决于要分析的样品的特性以及对测定的数据质量要求。

G.7.2.1 如果一个样品来自于生物,或者含有大分子量的物质,则通常使用凝胶渗透净化法,胶渗透净化完成后,还需要通过吸附层析柱(硅胶或弗洛里硅土)净化。

G.7.2.2 硅胶净化法可以用来去除邻苯二甲酸酯。

G.7.2.3 弗洛里硅土净化法可以从脂肪族化合物,芳香族化合物和含氮化合物中分离有机氯农药。

G.7.2.4 硅胶净化法可以用来从一些干扰物中分离出单独的有机氯农药 **G.7.2.5** 元素硫可能存在于特定的沉积物中和商业垃圾中,会在电子捕获气相色谱中干扰一些农药的检出。硫需要运用硫净化法中的技术去除。

G.7.2.5 元素硫可能存在于特定的沉积物中和商业垃圾中,会在电子捕获气相色谱中干扰一些农药的检出。硫需要运用硫净化法中的技术去除。

G.7.3 气相色谱条件

这个方法允许分析在进样端构造上进行双柱还是单柱的选择。宽口径或者窄口径的柱子都可以使用。建立在单柱保留时间之上的鉴定必须由另外一个基于不同的定量技术的柱子来完成。

G.7.3.1 单柱分析: 毛细管柱气相色谱电子捕获器法允许分析员选择 0.25-0.32 毫米 内径的毛细管柱(窄口径),或 0.53 毫米的毛细管柱(宽口径)。这里提供了两种选择的性能数据。图 G1, 图 G2, 图 G3, 图 G4, 图 G5, 图 G6, 提供了气相色谱图的例子。

G.7.3.1.1 当分析员要求更高的气相色谱分辨率时推荐使用窄口径的毛细管柱(0.25-0.32 毫米)。窄口径

的柱子更适合经过一步或多步净化的相对干净的样品或萃取物。宽口径的柱子(0.53 毫米)更适合复杂的环境和废弃物基质的样品。

G. 7. 3. 1. 2 表 G2 列出了用宽口径的毛细管柱测定的水和土壤基质中的目标分析物的平均保留时间和方法检出限。表 G3 列出了用窄口径的毛细管柱测定的水和土壤基质中的目标分析物的平均保留时间和方法检出限。一个特定样品中组分的方法检出限依赖于该样品基质中的各种干扰, 因此可能与列在表 G2 和表 G3 中的不同。表 G4 列出了在其他各种基质中的估计的定量分析下限。

G. 7. 3. 1. 3 表 G5、表 G6 列出了单柱分析方法中的气相色谱操作条件。

G. 7. 3. 2 双柱分析 :

双柱/双检测器分析方法使用两根 30 米×0.53 毫米开口的极性不同的熔融硅胶毛细管柱, 从而对不同的目标化合物有不同的选择性。柱子连接到 T 型的进样端以及各自的 ECD 上。

G. 7. 3. 2. 1 表 G7 列出了双柱法测定的有机氯分析物质的保留时间。测定表 G7 中化合物的气相色谱的操作条件列在表 G8 中。

G. 7. 3. 2. 2 毒杀芬和毒杀芬的多组分混合物(图 G4, 图 G5) 用表 G8 列出的气相色谱条件分别分析。

G. 7. 3. 2. 3 图 G6 是对一个有机氯农药混合物的气相色谱的例子。这些混合物中测定出的单个组分的保留时间列在表 G7 中。

G. 7. 3. 2. 4 负荷更大的 DB-5/DB-1701 柱子对的操作条件在表 G9 中给出。这组柱子用于测定多组分有机氯农药。

G. 7. 3. 2. 5 使用较薄的膜、不同的分流器以及一个较慢的升温程序的 DB-5/DB-1701 柱组的操作条件列在 G8 中。这些条件对于除草醚和三氯杀螨醇的峰形有改善效果。表 G7 列出了利用这组柱子测定的化合物的保留时间。

G. 7. 4 校准

G. 7. 4. 1 按照 G.5.0 部分的步骤制备校准标准样品。可以采用内部或外部校准步骤。在绝大多数情况下, 由于电子捕获检测器的灵敏度和内标可能被干扰。由于在任何单柱方法中, 都会有几种农药同时出峰, 因此分析员应该使用两种校准混合物(见 G.3.8 部分)。应选择特定的混合物将峰的重叠问题最小化。

注意事项: 由于电子捕获检测器的灵敏度, 在最初校准之前, 进样口和柱子应该被清洗干净。

G. 7. 4. 1. 1 除非特定项目需要, 多组分分析物的分析用单点校准。选用每一系列多组分分析物范围中接近中点的一种校准标准进行初始校准以识别色谱图, 分析员由此熟悉在每种柱子上的谱图和保留时间。

G. 7. 4. 1. 2 作为校准的验证(每 12 小时一轮次), 项目计划中涉及到的所有目标分析物都应该进样。

G. 7. 4. 1. 3 以表 G5, 表 G6, 表 G8 和表 G9 为指导,建立单柱或双柱适合的气相色谱运行条件。优化仪器条件以得到最好的目标分析物的检出限和灵敏度。烘箱的初始温度应小于等于 140-150℃, 这样有利于分开四种六六六的异构体。最终温度应达到 240-270℃以洗出十氯联苯。进样器压力程序的使用可以改进晚洗出化合物的气相色谱图。

G. 7. 4. 1. 4 注意事项: 一旦建立了操作条件, 则必须用同一条件进行校准和分析样品。

G. 7. 4. 2 每一种校准标准物质的进样体积应为 2 微升。其他进样体积也可被采用, 前提是分析员能证明对于感兴趣的化合物足够的灵敏。

G. 7. 4. 3 由于注射进入 GC/ECD 的农药标准的浓度很低,当气相色谱已有一天多没用的时候, 柱吸收可能会是个问题。因此,气相色谱柱应该首先被注入一种浓度标准混合物, 浓度水平大约是中浓度标准的 20 倍。注射这一标准混合物应该在最初的校准或校准验证之前。

注意: 几种被分析物, 包括艾氏剂, 可能会在注射这一标准混合物之后的进样中被观察到。因此在进任何的标准或样品之前, 先进空白样, 直到空白样可以接受。

G. 7. 4. 4 校准因子

当采用外标法校正时,用下面的公式计算每一个浓度水平下的每一种分析物的校准因子,平均的校准因子以及校准因子的相对标准偏差。如果采用的内标法校准,请按照响应因子法计算。

G. 7. 4. 4. 1 计算每一种浓度水平下每一种分析物的校准因子

$$\text{校准因子} = \frac{\text{标准中化合物的峰面积 (或峰高)}}{\text{该化合物的进样量 (纳 克)}}$$

G. 7. 4. 4. 2 计算每种分析物的平均校准因子:

$$\text{校准因子平均值} = \frac{\sum_{i=1}^n \text{校正因子 } i}{n}$$

式中: n——被分析的标准物质的数量。

G. 7. 4. 4. 3 计算每一种分析物的校准因子的标准偏差和相对标准偏差。

$$\text{标准偏差} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (\text{校准因子 } i - \text{平均校正因子})^2}{n-1}}$$

$$\text{相对标准偏差} = \frac{\text{标准偏差}}{\text{平均校正因子}} \times 100$$

如果每种分析物的相对标准偏差小于等于 20%, 则该仪器的响应被认为是线性的, 同时平均校准因子可以被用来定量样品分析结果。如果相对标准偏差大于 20%, 则不能响应是线性的并通过原点。分析员必须使用校准曲线或一种非线性的校准模型(如多项式方程)来定量分析。

G. 7. 4. 5 保留时间范围绝对保留时间被用来鉴定化合物。保留时间的范围对于确认目标化合物是至关重要的, 应该运用换一洗脱相近的类似化合物的标准偏差来建立。

G. 7. 4. 5. 1 在建立保留范围之前, 确保气相色谱体系在最优条件下运行。

G. 7. 4. 5. 2 保留时间范围的宽度应按照气相色谱法测定有机化合物方法中的描述来确定。但是, 分析员的经验在谱图的解释上占有很大的权重。

G. 7. 5 样品提取物的气相色谱分析

G. 7. 5. 1 样品分析必须和最初的校准使用相同的仪器操作条件。

G. 7. 5. 2 每 12 小时, 在分析样品前应注入确认校准的标准样以验证校准。分析员需要交替使用高浓度和低浓度的单组分分析物和多组分分析物的混合物作为校准验证。每间隔 20 个样品, 至少进一个校准标准样(最好每 10 个样品进一个校准标准样, 把因超出质量控制底线而需重复进样的次数减到最少), 在结束样品分析前也进一个校准标准样。

G. 7. 5. 2. 1 由标准曲线计算的针对每个分析物的校准因子上下浮动不能超过由初始校准曲线得来的平均校准因子的 ±15%。如果用非线性校准模型或不过原点的线性模型来做初始校准。

$$\text{偏差}\% = \frac{\text{校准因子} - \text{平均校准因子}}{\text{平均校准因子}} \times 100$$

G. 7. 5. 2. 2 如果任何一种分析物超越了这个准则, 请按照气相色谱法测定有机化合物方法中的途径计算所有分析物的平均偏差百分数。如果所有分析物的平均响应在 ±15% 以内, 则校准就被验证了。例如在校准中必须包括所有的分析物, 不论它们是否是一个特定项目的目标分析物, 而且校准验证数据或超过 ±15% 限度的分析物的清单必须提供给使用者。

G. 7. 5. 2. 3 如果校准没有达到 ±15% 的限额(无论是单个化合物或全体化合物的平均), 检查仪器操作条件, 如果可能的话, 重新设置成初始状态, 并再进一个校准验证样。如果分析物的响应还没有落在 ±15% 的范围之内, 则一套新的初始校准系列必须被制备。校准验证标准的不合格对样品测定结果中的影响请见 G.7.5.7 部分。

G.7.5.3 比较校准标准物的每一种分析物的保留时间和在 G.7.4.6 部分中确定的绝对保留时间范围。每种分析物在绝对保留时间范围的中点是初始校准时中等浓度标准的保留时间。每一种标准中的分析物必须落在各自的保留时间范围中。如果情况不是这样,则气相色谱体系需要被调整到再次分析标准时所有分析物落在他们的保留时间范围内,或者得做新的初始校准并建立新的保留时间范围。

G.7.5.4 注射 2 微升浓缩的样品萃取液。记录进样体积,精确到 0.05 微升,并以面积单位记录峰的大小。

G.7.5.5 当样品萃取液中的一个峰落入绝对保留时间范围时,可以对一种分析物作初步的确定。每次初步的确定必须用第二根使用不同的固定相的气相色谱柱或者另外一种技术,例如气相色谱/质谱联用(见 G.7.7 部分)来验证。

当分析结果被第二根有着不同固定相的气相色谱柱证实的时候,分析员需要检验用两种柱子分别测定的定量结果的一致性。除非在被批准的项目计划中详细说明,较高的浓度应该被报道,因为这是比较保守的保护环境的途径。

G.7.5.6 当使用外标校准方法时,按照如下步骤,定量测定样品谱图中的每一个与校准化合物对应的组分的峰大小。准确的定量分析要求正确地选择基线,由此能确定峰面积或峰高。

G.7.5.6.1 水相样品

$$\text{浓度}(\mu\text{g/l}) = \frac{(A_x)(V_t)(D)}{(\text{平均校准因子})(V_i)(V_s)}$$

式中: A_x ——样品中分析物的峰面积或峰高;

V_t ——浓缩的样品提取液的总体积;

D ——稀释因子,如果样品或提取液在分析前被稀释过。如果没有稀释, $D=1$ 。稀释因子是没有量纲的。

V_i ——进样液的体积(微升)。样品的进样量和校准用的标准样的进样量必须一致。在吹扫捕集中, V_i 不适用,取值为 1。

V_s ——以毫升位单位的被萃取的水样体积。如果单位是升,则将结果乘以 1000。

按照此方程要求的单位进行计算,则得到的数值的单位是纳克/毫升,等同于微克/升。

G.7.5.6.2 非水相样品

$$\text{浓度}(\mu\text{g/kg}) = \frac{(A_x)(V_t)(D)}{(\text{平均校准因子})(V_i)(W_s)} \quad (G7)$$

式中: A_x , V_t , D , 平均校准因子和 V_i 和水相样品方程中代表的意义相同;

Ws——被萃取的样品的重量。湿重和干重都可以用，取决于数据的特定用途。如果单位是千克，则结果数值乘以 1000。

用这些单位得到的结果的单位是纳克/克，等同于微克/千克。

G. 7. 5. 6. 3 内标定量方法的公式：

$$\text{浓度 } (\mu \text{ g/kg}) = \frac{(As)(Cis)(D)}{(\text{分析物的响应因子})(Ais)(Ws)}$$

Ws——被提取样品的重量；

As——样品中分析物质的响应值，单位可用面积计数或峰高；

D——稀释因子，如果样品或提取液在分析前被稀释过。如果没有稀释, D=1。稀释因子是没有量纲的。

Cis ——加入至提取液或气提体积中的内标量(ng)

Ais——内标响应值。

G. 7. 5. 6. 4 如果响应值高于校准的范围，稀释提取液并再次分析。当峰重叠会导致面积计算错误时应测定峰高而不是峰面积。

G. 7. 5. 6. 5 如果峰部分重叠或出现同时洗出的峰，更换气相色谱柱，或尝试 GC/MS 方法。

G. 7. 5. 7 每次样品分析必须伴随着一个可接受的初始校准，校准的验证标准(每分析 12 小时一个)，或者散布在样品中间的校准标准样品。

尽管对单一中等浓度的标准(标准混合液或多组分的分析物)作分析就能满足最低的要求，但是分析员最好在有机氯农药的分析过程中，运用不同的校准验证标准。而且，多浓度水平的标准(混合溶液或多组分分析物)被强烈推荐用来保证在整个校准范围之内检测器对所有分析物的响应保持恒定。

这些校准样品的测定结果必须满足 G.7.5.2 部分中的校准验证的标准。当一个校准验证样品没有达到质量控制要求时，最后一个达到质控要求的标准样品后的所有样品的分析必须重新评价，以避免可能的错误的定量和可能错误的阴性结果，这些样品有可能需要重新分析。加大频率的标准样品分析会减少可能由于不符合质量标准而需要重新进样的样品个数。

不过，如果在—组样品分析最后面的被分析的标准样品中的某种分析物响应值大于可接受的限度，如大 15%，而且该分析物没有在特定的检测了的样品中被检出，则那些样品的提取液不需要再被检测，因为验证样品已经证明如果该化合物存在的话，就应该被检测出来了。相反地，如果一种分析物在以上描述的样品提取液中被检测出来，则为了确定准确的定量分析，再次进样是必须的。如果分析物没有被检出，并且标准样品的响应比最初校准的响应值低 15%，则必须重新进样，以确保检测器的响应没有

恶化到该分析物存在但没被检出(例如, 一个错误的阴性结果)的地步。

G. 7. 5. 8 只要校准验证标准和散布在样品中的标准样品还能满足仪器质量控制的要求, 样品的进样就可以继续。推荐每测定十个样品之后测定标准样品(要求是在每 20 个样品之后和在一个样品系列的最后)以减少当一标准不能满足其质量控制要求时需要重新进样的样品个数。当一个系列的所有样品都已经进样或定性和定量的质量控制要求不能满足时, 该系列就终止了。

G. 7. 5. 9 如果峰的响应值小于 2.5 倍的基线噪声水平, 则定量结果的准确性是值得怀疑的。分析员应该参照样品的来源来决定是否需要样品作进一步的浓缩。

G. 7. 5. 10 气相色谱系统定性性能的确认

G. 7. 5. 10. 1 利用样品序列中的校准标准样品评价保留时间的稳定性。保留时间范围建立在每种分析物的绝对保留时间的基础上。

G. 7. 5. 10. 2 每 12 小时之内进样的标准样品 (例如那些每 20 个样品或更高的频率就进样一次的标准) 必须被与保留时间范围核对。如果其中有任何一个落在它们的绝对保留时间范围之外, 则气相色谱系统有问题。查明原因并改正这个问题。如果这个问题不能被改正, 就必须再做一次新的初始校准了。

G. 7. 5. 11 混合物 (如氯丹和毒杀芬) 鉴定应根据特征的“指纹”保留时间和检测峰的形状。定量分析可通过可采用内标或外标, 比较特征峰的面积与具有相同保留时间和峰形的对应校准峰的面积来进行。

G. 7. 5. 12 如果化合物的鉴定或定量由于干扰而不能进行(如宽峰、圆峰或不规则的基线), 则应净化样品提取物, 或换毛细管柱或检测器。在另外的仪器上分析样品, 来确定这个问题是由于分析的硬件造成还是样品的基质造成的。

G. 7. 6 多组分分析物的定量分析: 多组分分析物在测定过程中存在的问题。在分析毒杀芬, 毒沙芬, 氯丹, 六六六和滴滴涕过程中的建议如下:

G. 7. 6. 1 毒杀芬和毒沙芬中毒杀芬是由苈烯氯化之后生产出来的, 而毒沙芬是苈烯和松萘混合物的氯化产物。量化分析毒杀芬和毒沙芬是困难的, 但是合理的准确性是能达到的。为根据 GC/ECD 的结果计算毒杀芬的量, 应该:

G. 7. 6. 1. 1 改变样品量因此主要的毒杀芬的峰占到 10-70% 的全范围偏差 (FSD) 。

G. 7. 6. 1. 2 进一个毒杀芬标准样, 其含量估计是样品中含量 ± 10 纳克。

G. 7. 6. 1. 3 根据毒杀芬各峰的总面积或用 4 到 6 个主要的峰对毒杀芬进行定量分析。

G. 7. 6. 1. 3. 1 毒杀芬含有大量可以被 GC-ECD 很好地分辨的化合物, 但也含有很多不能被色谱层析柱分辨的化合物。这些不能分辨的复杂混合物导致色谱图上出现这种混合物所特有的“驼峰”。尽管分辨开来的峰对于鉴定混合物非常重要, 未分辨的复杂混合物占了总响应面积中很重要的一部分。

G. 7. 6. 1. 3. 2 为了测量总面积，建立样品谱图中毒杀芬标准样品中第一个和最后一个洗出峰之间的基线。为了用总面积分析方法，样品谱图必须与标准样品的谱图进行比较，以确保标准样品中所有的主要组分同样出现在样品里。否则，样品的浓度会被显著地低估。

G. 7. 6. 1. 3. 3 杀毒芬还能通过 4~6 个主要的峰进行定量分析。一个研究一系列残余毒杀芬的合作项目评价了几种量化此种化合物的方法，包括用毒杀芬谱图中的所有峰面积之和，以及运用 4~6 个峰。该研究指出利用 4~6 个峰得出的结果与利用总面积得到的结果的吻合得很好，同时有可能避免早洗出的组分与类似滴滴涕之类的化合物相互干扰所造成的麻烦。无论采用哪种途径都应该被记录，如果有必要的话应提供给数据使用者。

G. 7. 6. 1. 3. 4 当使用 4~6 个峰测定毒杀芬时，分析员必须小心地比较样品和标准样品的谱图中所选择的对应峰的相对面积。这些峰很可能不会完全吻合，但是分析员不应该使用样品谱图中那些面积或大小比标准品谱图中对应峰大得或小得不成比例的峰。

G. 7. 6. 1. 3. 5 4~6 个峰的峰高或面积应该被加和以确定毒杀芬的浓度。或者，用标准样品中的每个峰和标准品中毒杀芬的总量来计算该峰的校准因子。这些校准因子随后用于计算样品谱图中每个相关的峰的浓度以得到 4~6 个浓度，然后取平均得到样品的最终浓度。

G. 7. 6. 2 氯丹—商业上的氯丹是至少 11 种主要组分和 30 种或更多的用于产生特定农药配方的次要组分的混合物。商业氯丹的 CAS 注册号是 12789-03-6。反式-氯丹(或甲体-氯丹，CAS 注册号 5103-71-9) 和顺式-氯丹(或丙体-氯丹，CAS 注册号 5103-74-2) 是商业氯丹中最普遍的两种主要成分。但是，两者的精确的百分比却是不完全确定的，在不同批次生产出的产品中也不完全一致。在生产特定的农药配方时也可能有改变。评价和报告氯丹结果往往依赖于结果的最终应用和分析员解释多组分农药残余的技能。接下来的部分讨论三种特定的选择：报告商业氯丹(12789- 03-6)，报告氯丹(不另外指定，57-74-9) 和报告单独的拥有各自 CAS 注册号的氯丹组分。

G. 7. 6. 2. 1 当气相色谱中的谱图类似商业氯丹的谱图时，分析员可以利用 3~5 个主要的峰或总面积来比较氯丹谱图的总面积并进行定量。如果环氧七氯的峰相对较小，将它包括在全氯丹面积中用于计算残余。如果七氯和/或环氧七氯明显大于比例，则单独计算这些并从总面积中减去来得到矫正的氯丹面积。

为了测量氯丹谱图的总面积，注入一定量的商业氯丹标准样品，得到一个有着和样品谱图中的主峰相近大小的谱图。在氯丹标准谱图中最早和最晚洗出组分之间建立氯丹的基线。用这一面积和商业氯丹标准样品的量计算校准因子。在样品谱图中建立相似的基线，测量面积并利用校准因子计算样品的浓度。

G. 7. 6. 2. 2 样品中的氯丹残余的气相色谱图可能与商业氯丹标准样品的谱图有较大的差异。在这种情况下，将样品的谱图与商业氯丹中的活性成分相关联是不实际的。因此，根据分析的目的，分析员可以选择报告所有可鉴定为氯丹组分的总和来代表氯丹(不另外指定)，在 CAS 的注册号为 57-74-9。

G. 7. 6. 2. 3 第三种选择是根据适合的参照物质，单独定量甲体-氯丹，丙体-氯丹和七氯的峰并分别按照

各自的 CAS 注册号报告这些组分。

G. 7. 6. 2. 4 为了测量氯丹谱图中的总面积, 注入一定量的商业氯丹标准样品, 产生与样品谱图中的主要的峰大小相近的谱图。

G. 7. 6. 3 六六六--六六六根据其正式名字六氯苯也被叫做 BHC。技术级别的六六六是一种乳酪颜色的无定形固体, 带有典型的发霉味道。他包含有六种化学上不同的异构体或还有一种或多种七氯环己烷和八氯环己烷。商业六六六的制备过程中各种异构体的百分比有很大的变化。按照相对应的纯异构体的标准样品来单独定量每一种异构体。

G. 7. 6. 4 滴滴涕--技术上的滴滴涕主要含有 4-4'-滴滴涕(大约 75%), 和 2-4'-滴滴涕(大约 25%)。当滴滴涕老化时, 4-4'-滴滴异, 2-4'-滴滴异, 4-4'-滴滴滴和 2-4'-滴滴滴会生成。因为 4-4'-的异构体在环境中占主要成份, 因此是美国环保局通常管制的异构体。因此, 样品萃取液应该通过对照纯的 4-4'-滴滴涕, 4-4'-滴滴异和 4-4'-滴滴滴的标准样品来实现定量分析。

G. 7. 7 如果浓度足够被 GC/MS 检出, 可用 GC/MS 和单柱或双柱分析相结合来验证化合物。

G. 7. 7. 1 GC/MS 全扫描通常需要在最终的样品提取液中每个单独组分的化合物的浓度达到 10 纳克/微升。离子捕获或选择性离子监测通常要求浓度水平为 1 纳克/微升。

G. 7. 7. 2 GC/MS 针对专门的目标分析物进行定量分析的时候必须校准。

G. 7. 7. 3 当提取液中的浓度低于 1 纳克/微升的时候, GC/MS 不能被用于验证。

G. 7. 7. 4 GC/MS 验证分析应该使用和 GC/EC 相同的萃取液, 而且要有相关空白样的萃取液。

G. 7. 7. 5 如果替代物和内标不干扰, 并且分析物在酸碱分配时稳定的话, 碱性的、中性的和酸性的萃取物和相关空白可用于 GC/MS 验证。然而如果在碱性、中性和酸性萃取物中检测不到这些化合物, 应用 GC/MS 直接分析农药萃取物。

G. 7. 7. 6 必须有一个包含化合物的质量控制样品由 GC/MS 来分析, 气相色谱 ECD 检测的质量控制参考样品的浓度应能够由 GC/MS 验证。

G. 7. 8 系统维护的建议一当系统性能不满足质量控制要求时, 改正的行动是必须的, 包括以下步骤中的一项或多项。

G. 7. 8. 1 分流器的连接: 因为双柱分析是使用一个压力调节 Y 型的玻璃分流器或者一个 Y 型的熔融硅胶连接器, 净化和脱活这个分流器, 或者更换一个新的干净的脱活了的分流器。掰断柱子进样口的几厘米(最多不超过 30 厘米)。移开柱子, 并按照制造商的建议用溶剂反冲分流器。如果这些步骤不能够消除降解问题, 那就有必要对进样器的金属本体进行脱活或者换掉柱子。

G. 7. 8. 2 气相色谱进样器端口部分需要额外注意, 特别是在滴滴涕和异狄氏剂的分析中。进样器被污染,

有化学活性, 或者太热的话会导致分析物的降解。异狄氏剂和滴滴涕会降解成异狄氏剂醛, 异狄氏剂酮, 滴滴涕和滴滴异。当观测到降解时, 清洗并脱活进样口的端口, 掰断柱子顶端至少 30 厘米, 再重新装上。检查进样口温度, 如果需要, 降低至 205℃。异狄氏剂和滴滴涕的降解就不大会成为问题了。

G. 7. 8. 3 进样器金属部分: 关掉烘箱并在烘箱冷却后取下分析柱。拆掉玻璃进样控插头(对于用柱上进样的仪器)。降低进样口的温度到室温。检查进样部件, 剔除任何看得见的异物。

G. 7. 8. 4 在烘箱内部进样口下面放一个烧杯。使用一个洗瓶, 连续的用丙酮和甲苯清洗整个进样器端口内部, 废液接在烧杯中。

G. 7. 8. 5 按照制造商的说明配置一种脱活剂(Sylon-CT 或等同物)的溶液。当所有进样器内部的金属表面完全被脱活溶液涂满的时候, 用甲苯、甲醇、丙酮和正己烷淋洗进样器。重新组装进样器, 装上柱子。

G. 7. 8. 6 洗柱: 用几倍于柱体积的合适的溶剂对柱进行清洗。极性的和非极性的溶剂都可以使用。根据预期样品残留的性质, 可先用水淋洗, 再用甲醇和丙酮洗。二氯甲烷是一个很好的最终润洗液并且在某些情况下可能是唯一符合要求的溶剂。柱子应充满二氯甲烷并且需要这样过夜, 以使固定相中的物质转移到溶剂中。柱子最后用干净的二氯甲烷冲洗干净, 放干二氯甲烷, 并且在室温下用超纯氮气吹干。

图 G7 是分析的整个过程。

G. 8 质量控制

G. 8. 1 保证不同样品的预处理方法的正确进行的质量控制程序可以在具体萃取方法中找到。如果需要净化萃取物, 参考净化方法中正确的质量控制步骤。每个实验室应该拥有一个正式的质量保证程序。这个实验室同样要记录得到数据的质量。

G. 8. 2 熟练程度的最初证明

G. 8. 2. 1 每个实验室必须测定干净基质中目标分析物, 得到准确度和精确度符合要求的结果, 来证明该实验室对其使用的样品准备和测定方法有初始的熟练程度。只要新员工需要培训或仪器产生重大改变, 实验室必须同样重复接下来的操作。

G. 8. 2. 2 建议质量控制参考样品浓缩液含有所有感兴趣的分析物的浓度为 10 毫克/升。如果方法只用来分析氯丹或毒杀芬, 质量控制标准浓缩样品需要含有最有代表性的多组分混合物, 建议在丙酮中的浓度为 50 毫克/升。

G. 8. 2. 3 计算每四个质量控制参考样品中分析物的平均回收率和回收率的标准偏差。

G. 8. 2. 4 准备和分析过程中的样品质量控制: 实验室必须有记录基质对方法性能(准确度、精确性、检测限)影响的程序。这一程序最少包括质量控制样品分析、方法空白、基质加标、平行分析, 实验室控制样品, 和在每个实际样品和质量控制样品中加入替代物。

G. 8. 2. 5 记录基质的影响应该包括分析至少一个基质加标和一个平行不加标样品，或一个基质加标/基质加标平行样品。是否准备和分析平行样品或基质加标/基质加标平行取决于对于一批样品中各样品的了解。如果预期样品中含有目标分析物，实验室需要运用一个基质加标和一个未加标的实际样品及其平行样。如果预期样品中不含有目标分析物，实验室应该用一个基质加标样品和一个基质加标平行样品。

G. 8. 2. 6 室内方法性能的准则的建立应以评价方法性能的步骤作指导。

G. 8. 2. 7 每个分析批次应包含一个实验室控制样品。实验室控制样品应由类似于样品基质的干净基质组成并且拥有与样品类似的体积和重量。实验室控制样品添加于基质加标同样浓度的分析物。当基质加标的分析结果表明由于样品基质本身而存在潜在问题时，实验室控制样品结果可用来证明实验室能对干净基质进行。

G. 8. 2. 8 在一个分析序列中每分析完 20 个样品后(推荐 10 个样品之后就加一个，以 重复分析的样品的数量)，分析一个校准标准样品作为校正检查。这样，样品总数包括方法空白的提取样品，基质加标样，和其他非标准样。检查交叉污染的溶剂空白样不计入样品总数。校正用的响应因子应该保持在初始值上下百分之 15 的范围内(见 G.7.5.2 部分) 。当验证校准的标准样品超过了可接受的范围时，实验室应停止分析并采取校正措施。

G. 8. 2. 9 用内标法进行定量分析时,必须评估内标的可接受性。内标的测量面积不能超过校正曲线计算出的平均面积的 50%。当内标的面积超过这一限度,所有超过质量控制标准的样品都要重新分析。

G. 8. 2. 10 滴滴涕和异狄氏剂在进样过程中容易被降解。降解发生在进样口端口被进样时残留的高沸点物污染时，或者在进样口含有金属配件时。通过注入只含有 4,4'-滴滴涕和异狄氏剂的标准确定降解问题是否发生。如果滴滴涕或异狄氏剂的降解超过 15%，需要在校准前采取补救措施。

G. 8. 2. 10. 1 计算降解百分数：

$$\text{滴滴涕的降解 \%} = \frac{\text{降解峰面积之和 (DDD+DDE)}}{\text{全部峰面积之和 (DDT+DDD+DDE)}} \quad (\text{G8})$$

$$\text{异狄氏剂的降解 \%} = \frac{\text{降解峰面积之和 (醛+酮)}}{\text{全部峰面积之和 (异狄氏剂+醛+酮)}} \quad (\text{G9})$$

G. 8. 2. 10. 2 滴滴涕和异狄氏剂的降解需要在样品分析前以及每 12 个小时测定轮次刚开始就得到测定。如果任何一种化合物的降解超过了 15%,则进样口设备需要进行维护和重新校准 (G.7.8.2 部分) 。

G. 8. 2. 11 当硅胶净化法和弗洛里硅土净化法净化步骤被采用时，分析员必须证明分离方案是可以被重复的。不同批次间的硅胶或弗洛里硅土的成分的变化或者是柱子的过载会导致有机氯农药分布模式的变化。当化合物在两部分中均被发现，把两部分浓度加和并根据额外的稀释作校正。

G. 8. 2. 12 样品制备和分析过程中的质量控制细节请见气相色谱法测定有机化合物的第八部分。

G. 8. 3 替代物回收率。实验室必须根据本实验室制定的每个样品对比替代物的控制标准评估替代物的回收率数据。评估替代物数据和发展更新替代物标准请参看气相色谱法测定有机化合物的 8.0 部分。

G. 8. 4 使用本方法实验室应采用额外的质量保证程序。高效的程序取决于实验室的需要和样品的性质。只要可能，这个实验室应该分析标准参考物质和参加相关的性能评估的研究。

G. 9 方法性能

G. 9. 1 一个实验室应该按照本规范中的指导按照不同基质建立自己的方法检出限。

G. 9. 2 本方法中使用的气相色谱分离方法在一个单独的实验室中用干净的正己烷和液相与固体废弃物的提取液验证过，这些提取液加入了三个浓度的试验化合物。单操作者的精确度,总体的精确度和方法的准确度被发现与基质的种类和化合物的浓度有关。

G. 9. 3 这个方法已经被应用在一系列分析环境的和废弃物基质中的商业实验室中,得到了一部分加入到下水道污泥中的目标分析物的性能评估数据，二氯乙烯在高浓度时仍然在底部。

表 G2 气相色谱保留时间
采用单柱宽口毛细管柱分析法测定有机氯农药

化合物	保留时间(分钟)	
	DB-608 ^a	DB-1701 ^a
艾氏剂	11.84	12.50
甲体.六六六	8.14	9.46
乙体.六六六	9.86	13.58
丁体.六六六	11.20	14.39
丙体-六六六(林丹)	9.52	10.84
甲体.氯丹	15.24	16.48
丙体-氯丹	14.63	16.20
4, 4'-滴滴滴	18.43	19.56
4, 4'-滴滴异	16.34	16.76
4, 4'-滴滴涕	19.48	20.10
狄氏剂	16.41	17.32
硫丹 I	15.25	15.96
硫丹 II	18.45	19.72
硫丹硫酸盐	20.21	22.36
异狄氏剂	17.80	18.06
异狄氏剂睦	19.72	21.18

七氯	10.66	11.56
环氧七氯	13.97	15.03
甲氧滴滴涕	22.80	22.34
毒杀芬	MR	MR

NA= 无数据

MR= 多响应化合物

^a 见表 G5 的气相色谱操作条件

表 G3 气相色谱保留时间
运用单柱法窄口径毛细管柱分析方法检测有机氯农药

化合物	保留时间(分钟)	
	DB-608 ^a	DB-1701 ^a
艾氏剂	14.51	14.70
甲体,六六六	11.43	10.94
乙体"六六六	12.59	11.51
丁体-六六六	13.69	12.20
丙体,六六六(林丹)	12.46	11.71
甲体,氯丹	NA	NA
丙体-氯丹	17.34	17.02
4, 4'-滴滴滴	21.67	20.11
4, 4'-滴滴异	19.09	18.30
4, 4'-滴滴涕	23.13	21.84
狄氏剂	19.67	18.74
硫丹 I	18.27	17.62
硫丹 II	22.17	20.11
硫丹硫酸盐	24.45	21.84
异狄氏剂	21.37	19.73
异狄氏剂醒	23.78	20.85
七氯	13.41	13.59
环氧七氯	16.62	16.05
甲氧滴滴涕	28.65	24.43

毒杀芬	MR	MR
-----	----	----

NA= 无数据

MR= 多响应化合物

^a 见 G5 的气相色谱操作条件

表 G4 多种基质的估计定量检测限的测定因子

基质	因子
地下水	10
超声波提取、GPC 净化后的低浓度土壤	670
超声波提取的高浓度土壤和淤泥	10, 000
和水不相混溶的废弃物	100, 000

^a 实验室可以通过在无机物的试剂水中得到方法检出下限,运用以下方程来估计环境样品和废弃物样品中目标分析物的定量下限。

估计定量下限 = [水中的方法检出下限]x[此表中的因子]

对于非水样品,因子是基于湿重的。样品的估计定量下限非常依赖于基质。利用这些因子得到的估计定量下限可作为指导,但不一定总能达到。

表 G5 测定有机氯农药的气相色谱操作条件

单柱窄口径毛细管柱分析法

柱 1: 30 米×0.25 或 0.32 毫米内径、化学键合 SE-54 的熔融硅胶毛细管柱(DB-5 或等同品),膜厚 1 微米	
载气	氮
载气压力	16psi
进样口温度	225℃
检测器温度	300℃
烘箱初始温度	100℃,保持 2 分钟
温度程序	从 100℃升至 160℃, 15℃/分钟 之后从 160℃升至 270℃, 5℃/分钟
最终温度	270℃
柱 2: 30 米×0.25 毫米内径、化学键合 35%苯基甲基聚硅氧烷的熔融硅胶毛细管柱(DB-608, SPB-608 或等同品),涂层厚 25 微米,膜厚 1 微米。	
载气	氮气
载气压力	20psi
进样口温度	225℃
检测器温度	300℃

初始温度	160℃,保持 2 分钟
温度程序	160℃升至 290℃, 5℃/分钟
最终温度	290℃,保持 1 分钟

表 G6 测定有机氯化化合物的气相色谱操作条件宽口径单柱分析

柱 1 :30 米 x0.53 毫米内径、化学键合 35%苯基甲基聚硅氧烷的熔融硅胶毛细管柱(DB-608, SPB-608, RTx-35,或等同品),膜厚 0.5 微米或 0.83 微米。	
柱 2 :30 米 x0.53 毫米内径、化学键合 50%苯基甲基聚硅氧烷的熔融硅胶毛细管柱(DB-1701 或等同品),膜厚 1.0 微米。	
柱 1 和柱 2 用同样的气相色谱分析条件	
载气	氦气
载气流速	5-7 毫升/分钟
补充气	氩气/甲烷(P-5 或 P-10)或氮气
补充气流速	30 毫升/分钟
进样口温度	250℃
检测器温度	290℃
初始温度	150℃,保持 0.5 分钟
温度程序	150℃升至 270℃, 5℃/分钟
最终温度	270℃,保持 10 分钟
柱 3:30 米×0.53 毫米内径、化学键合 SE-54 的熔融硅胶毛细管柱(DB-5, SPB-5, RTx-5 或等同品),膜厚 1.5 微米	
载气	氦气
载气流速	6 毫升/分钟
补充气	氩气/甲烷(P-5 或 P-10)或氮气
补充气流速	30 毫升/分钟
进样口温度	205℃
检测器温度	290℃
初始温度	140℃,保持 2 分钟
温度程序	140℃升至 240℃, 10℃/分钟,保持 5 钟 然后 240℃升至 265℃, 5℃/分钟
最终温度	265℃,保持 18 分钟

表 G7 有机氯农药^a 的保留时间双柱法测定

化合物	DB-5RT (分钟)	DB-1701 RT (分钟)
一氯溴丙院	2.14	2.84
六氯环戊烯	4.49	4.88
Etridiazole	6.38	8.42
地茂散	7.46	10.60
六氯苯	12.79	14.58
燕麦敌	12.35	15.07
毒草安	9.96	15.43
氟乐灵	11.87	16.26
甲体-六六六	12.35	17.42
PCNB	14.47	18.20
丙体-六六六	14.14	20.00
七氯	18.34	21.16
艾氏剂	20.37	22.78
草不绿	18.58	24.18
百菌清	15.81	24.42
乙体-六六六	13.80	25.04
异艾氏剂	22.08	25.29
DCPA	21.38	26.11
丁体-六六六	15.49	26.37
环氧七氯	22.83	27.31
硫丹 1	25.00	28.88
丙体-氯丹	24.29	29.32
甲体-氯丹	25.25	29.82
Trans-Nonachlor	25.58	30.01
4, 4'-滴滴异	26.80	30.40
狄氏剂	26.60	31.20
Perthane	28.45	32.18

异狄氏剂	27.86	32.44
丙酯杀螨醇	28.92	34.14
乙?杀螨醇	28.92	34.42
除草 M	27.86	34.42
4, 4'-滴滴滴	29.32	35.32
硫丹 II	28.45	35.51
4, 4 二滴滴涕	31.62	36.30
异狄氏剂醛	29.63	38.08
灭蚁灵	37.15	38.79
硫丹硫酸盐	31.62	40.05
甲氧滴滴涕	35.33	40.31
敌菌丹	32.65	41.42
异狄氏剂酮	33.79	42.26
Permethrin	41.50	45.81
十氯酞	31.10	b
三氯杀螨醇	35.33	b
二氯萘醌	15.17	b
甲体,甲体,-二溴磷-m-二甲苯	9.17	11.51
2-溴二苯	8.54	12.49

^a 见表 G8 中气相色谱的操作条件

^b 2ng 的进样量中没有检测出来

表 G8 有机氯农药气相色谱分析条件双柱分析法低温，薄膜

柱 1	DB-1701 或等同物 30 米 x0.53 毫米内径 1.0 微米膜厚
柱 2	DB-5 或等同物 30 米×0.53 毫米内径 0.83 微米膜厚
载气	氮气
载气流速	6 毫升/分钟
补充气	氮气

补充气流速	20 毫升/分钟
进样口温度	250℃
检测器温度	320℃
初始温度	140℃,保持 2 分钟
温度程序	140℃升至 270℃, 2.8℃/分钟
最终温度	270℃,保留 1 分钟

表 G9 有机氯农药气相色谱操作条件双柱法分析，高温，厚膜

柱 1	DB—1701(J&W)或等同物 30 米 x0.53 毫米内径 1.0 微米
柱 2	DB—5(J&W)或等同物 30 米 x0.53 毫米内径 1.5 微米
载气	氮气
载气流速	6 毫升/分钟
补充气	氮气
补充气流速	20 毫升/分钟
进样口温度	250℃
检测器温度	320℃
初始温度	150℃，保留 0.5 分钟
温度程序	150℃升至 190℃, 12 °C/分钟,保留 2 分钟 190℃升至 275℃, 4℃/分钟
最终温度	275℃,保留 10 分钟

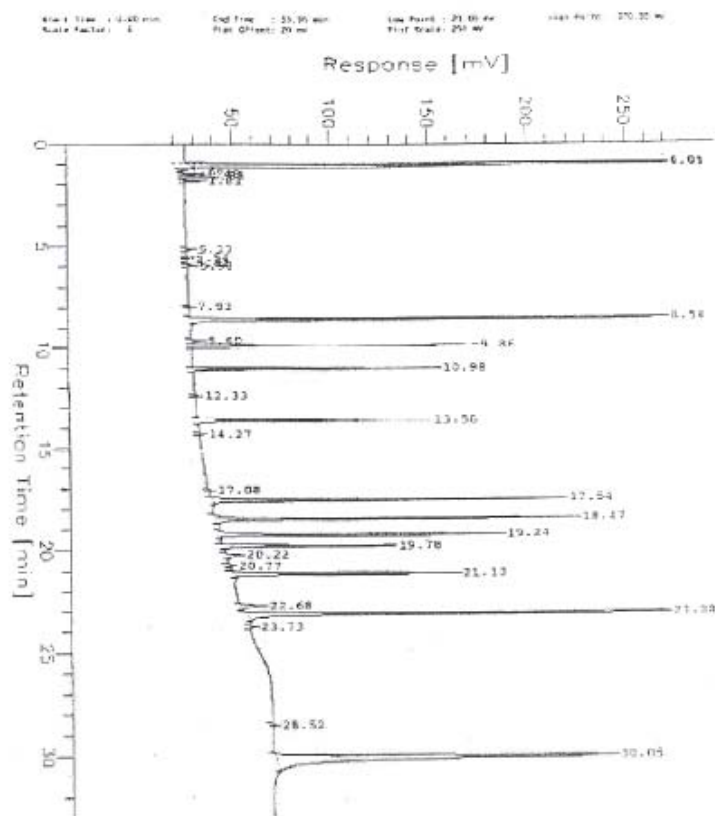


图 G1 有机氯农药混合标样的气相色谱图

柱子：30 米×0.25 毫米内径，DB-5

温度程序：100℃ (保持 2 分钟) 以 15℃/分钟的速度升至 160℃， 然后以 5℃/分钟的速度升到 270℃。载气是氦气，16psi。

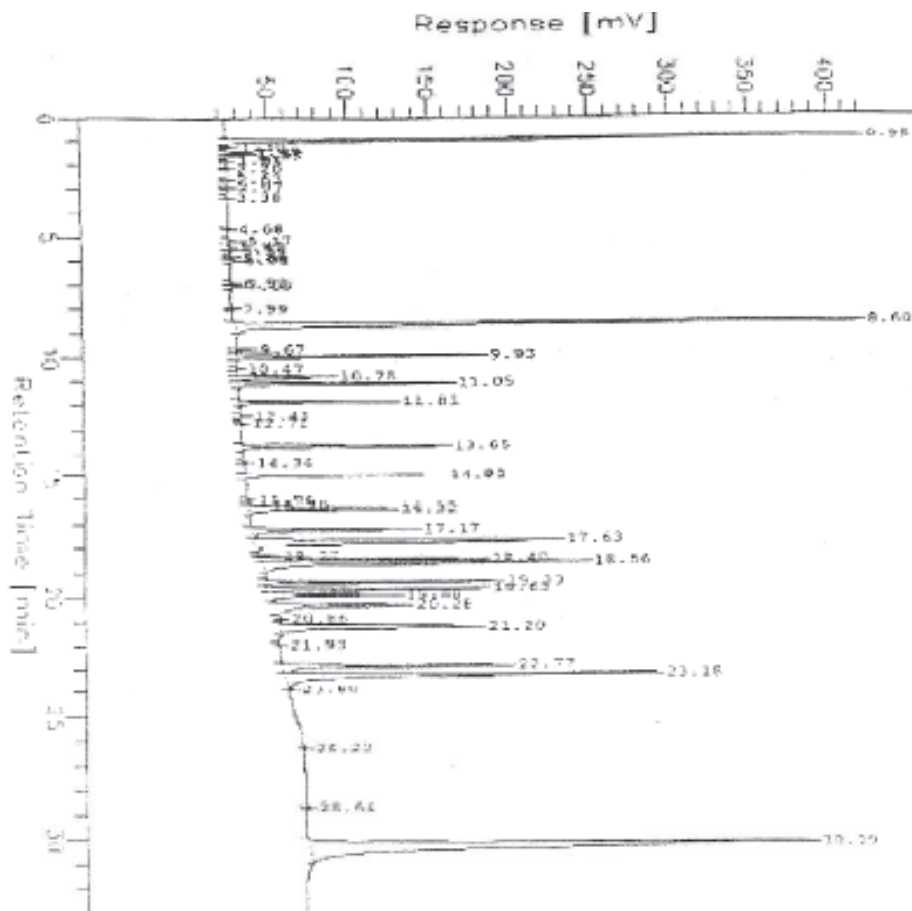


图 G2 单个有机氯农药标准混合物 A 的气相色谱图

柱子：30 米×0.25 毫米内径，DB-5

温度程序：100℃ (保持 2 分钟) 以 15℃/分钟的速度升至 160℃，然后以 5℃/分钟的速度升到 270℃。载气是氦气，16psi。

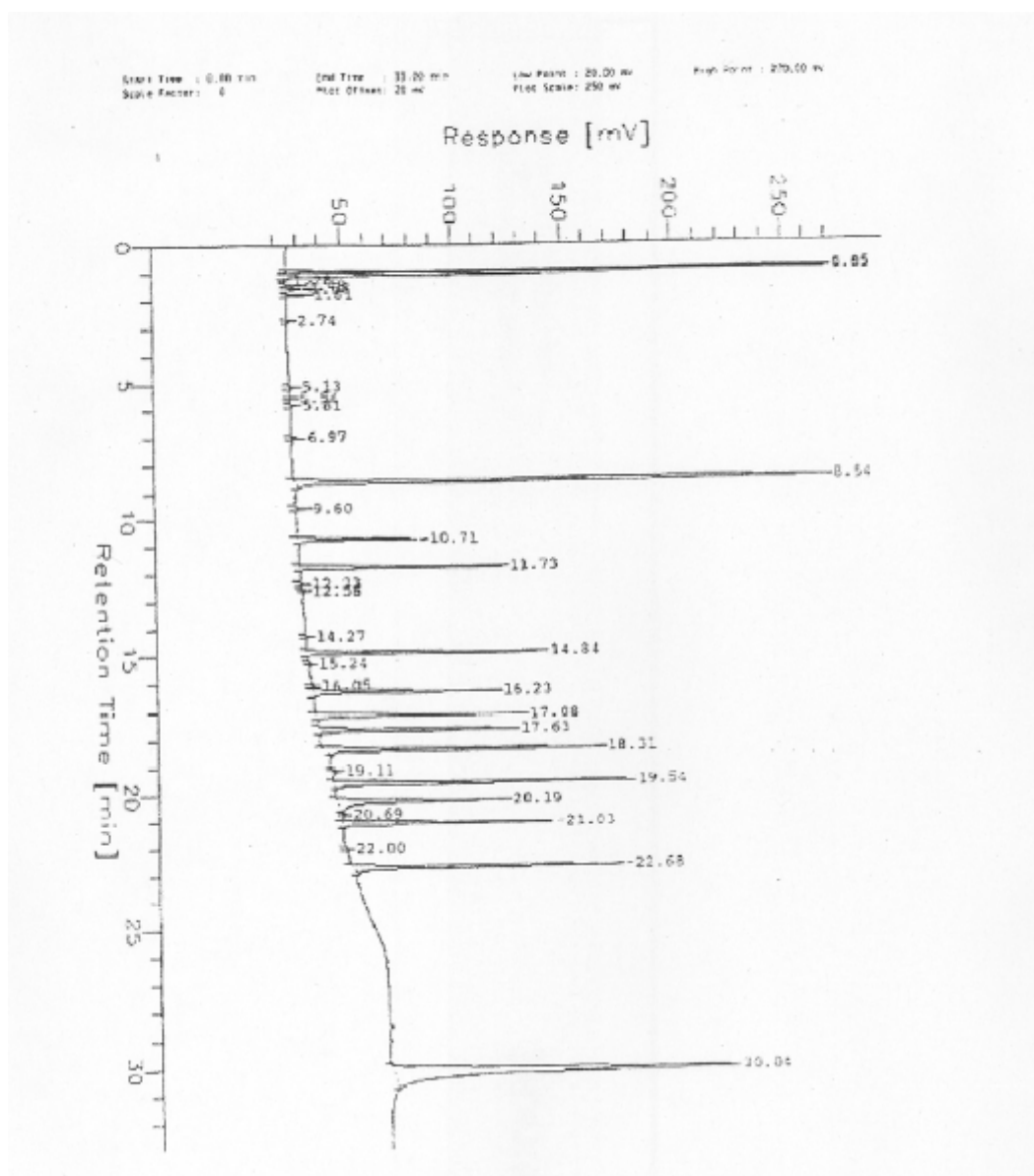


图 G3 单个有机氯农药标准混合物 B 的气相色谱图

柱子：30 米×0.25 毫米内径，DB-5

温度程序：100℃（保持 2 分钟）以 15℃/分钟的速度升至 160℃，然后以 5℃/分钟的速度升到 270℃。载气是氦气，16psi。

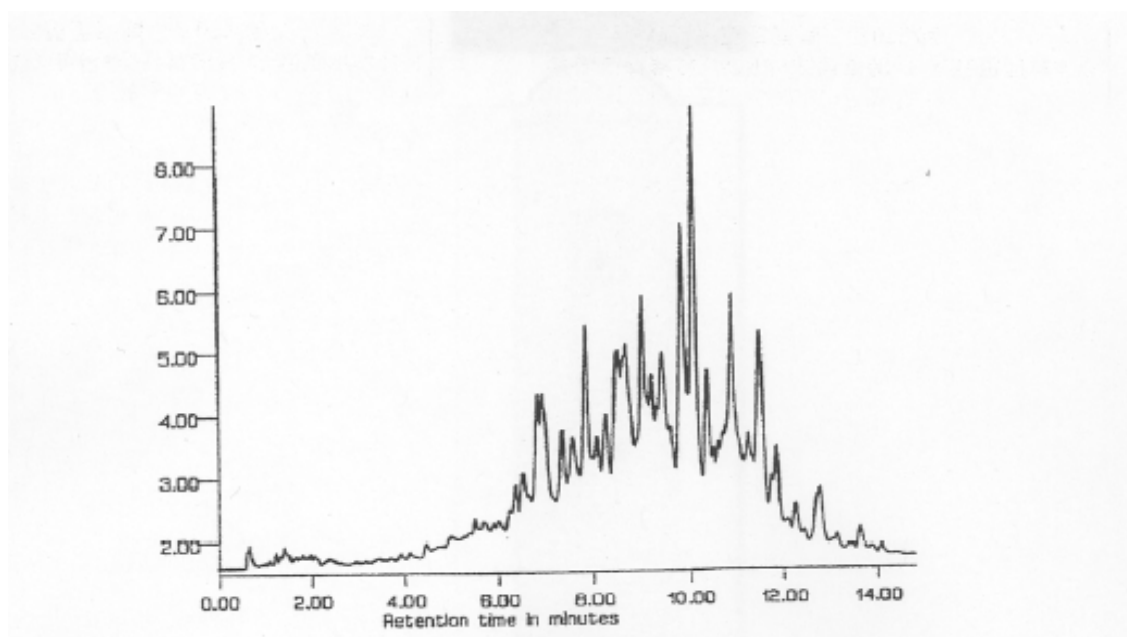
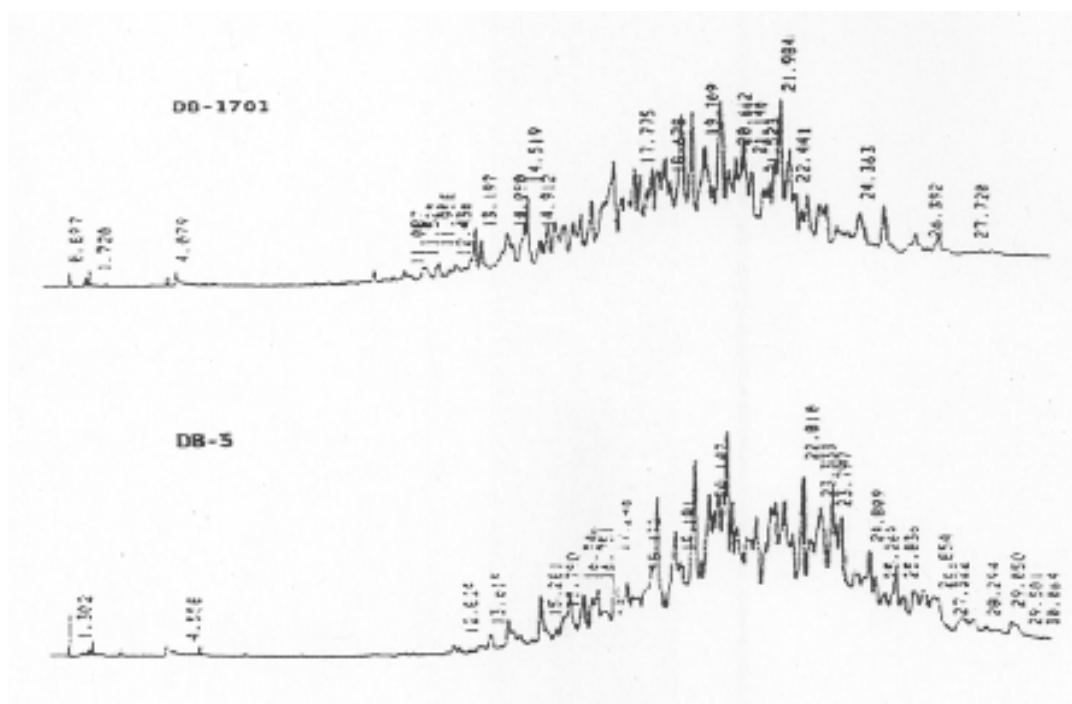


图 G4 毒杀芬的气相色谱图

在 SPB-608 熔融石英开口柱上分析的毒杀芬。气相色谱主要的操作条件如下：30 米×0.53 毫在 SPB-608 熔融石英开口柱上分析的毒杀芬。气相色谱主要的操作条件如下：30 米×0.53 毫米内径。温度程序：200℃ (保留 2 分钟) 以 6℃/分钟的速度升到 290℃。



用 DB-5/DB-1701 熔融硅胶开口柱组测定毒杀芬。气相色谱的操作条件如下: 30 米×0.53 毫米内径 DB-5(膜厚 1.5 微米)和 30 米×0.53 毫米内径 DB-1701(膜厚 1.0 微米)连接在一个 J&W 科学公司的压力调节的 Y 型进口分样器上。温度程序: 150℃(保持 0.5 分钟)以 12℃/分钟的速度升温至 190℃,保持两分钟后,以 4℃/分钟的速度升至 275 ℃。

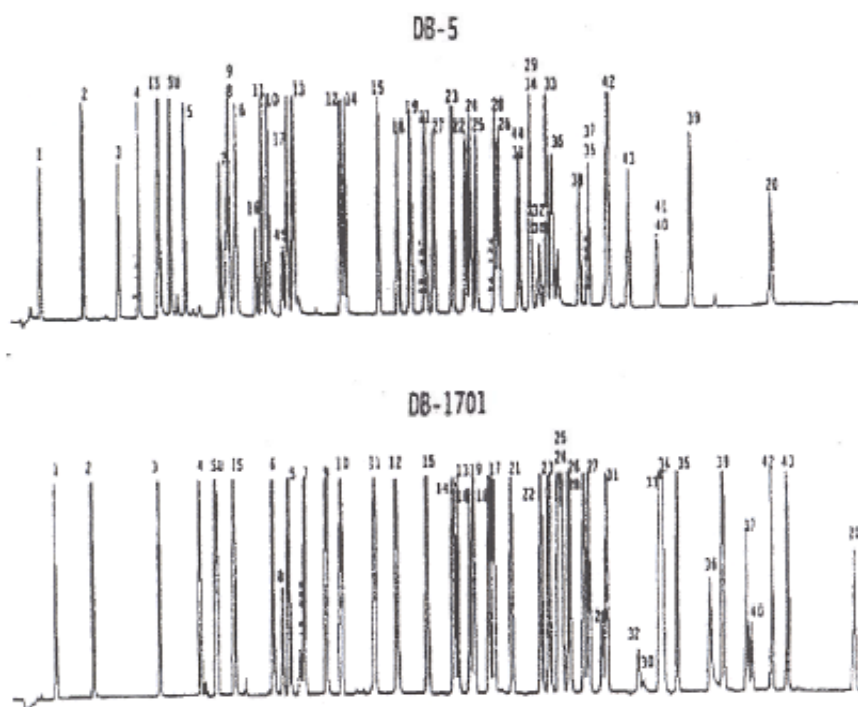


图 G6 有机氯农药的气相色谱谱图

用 DB-5/DB-1701 熔融硅胶开口柱组测定有机氯农药。气相色谱操作条件如下: 30 米×0.53 毫米内径 DB-5(膜厚 0.83 微米)和 30 米×0.53 毫米内径 DB-1701(膜厚 1.0 微米)连接在一个 8 英尺长的 T 型进样口上(Supelco Inc)。温度程序:140℃保持两分钟后,按照 2.8℃/分钟的速度上升到 270℃并保留一分钟(应标注化在物出峰顺序,以上图同)。

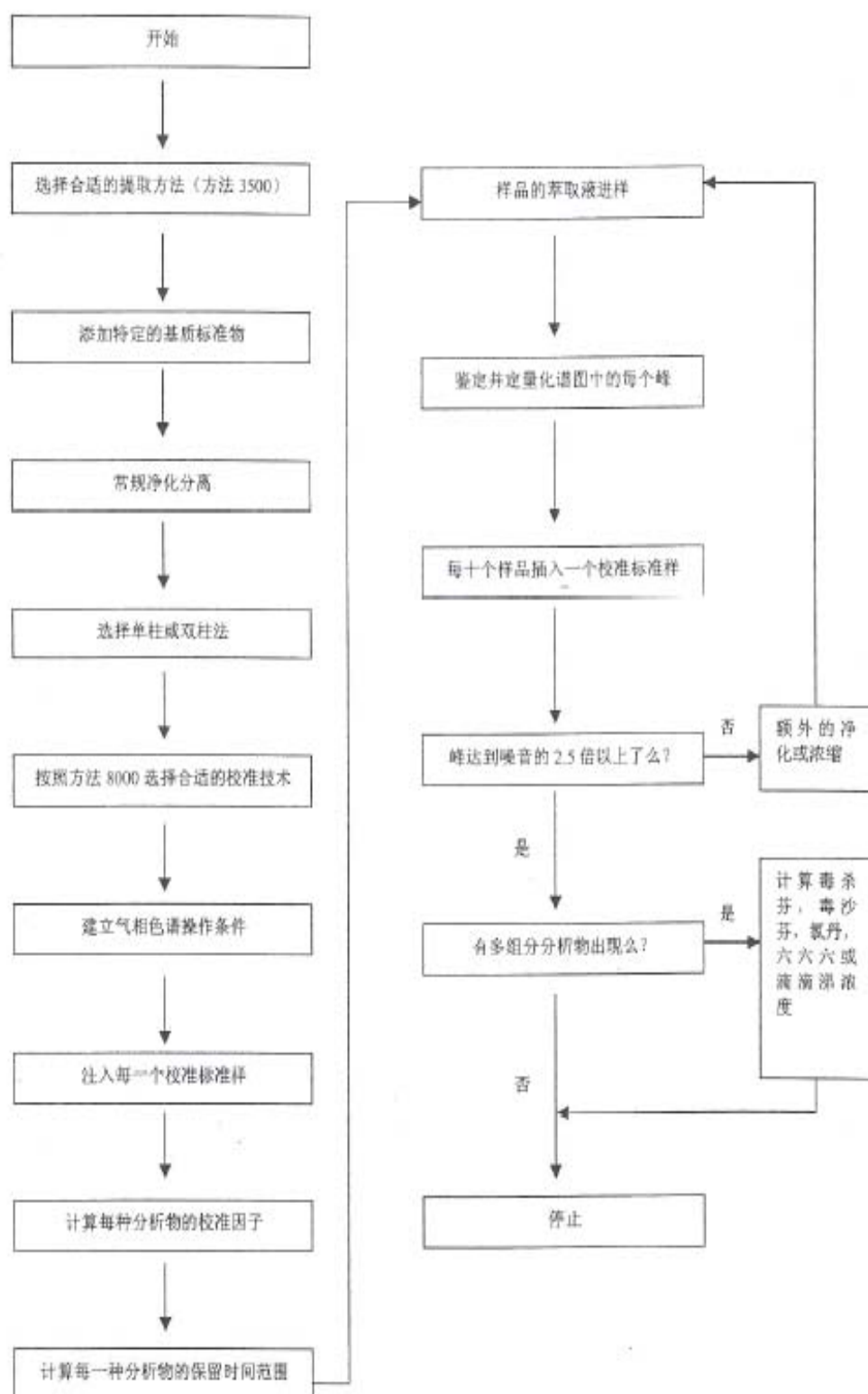


图 G7 气相色谱测定有机氯农药