

中华人民共和国国家环境保护标准

HJ 642—2013

土壤和沉积物 挥发性有机物的测定

顶空/气相色谱-质谱法

Soil and sediment-Determination of volatile organic compounds-

Headspace-gas chromatography/mass method

(发布稿)

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。

2013-01-21 发布

2013-07-01 实施

环 境 保 护 部 发布

目 次

前 言.....	II
警 告.....	1
1 适用范围.....	1
2 规范性引用文件.....	1
3 术语和定义.....	1
4 方法原理.....	2
5 试剂和材料.....	2
6 仪器和设备.....	3
7 样品.....	3
8 分析步骤.....	4
9 结果计算与表示.....	7
10 精密度和准确度.....	8
11 质量保证和质量控制.....	9
12 废物处理.....	10
13 注意事项.....	10
附录 A（规范性附录）方法的检出限和测定下限	11
附录 B（资料性附录）目标化合物的测定参考参数	12
附录 C（资料性附录）方法的精密度和准确度	14

前 言

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

本标准规定了测定土壤和沉积物中挥发性有机物的顶空/气相色谱-质谱法。

本标准为首次发布。

本标准的附录 A 为规范性附录，附录 B 和附录 C 为资料性附录。

本标准由环境保护部科技标准司组织制订。

本标准主要起草单位：鞍山市环境监测中心站、环境保护部环境标准研究所。

本标准验证单位：辽宁省环境监测实验中心、沈阳市环境监测中心站、大连市环境监测中心、哈尔滨市环境监测中心站、抚顺市环境监测中心站和辽阳市环境监测中心站。

本标准环境保护部 2013 年 1 月 21 日批准。

本标准自 2013 年 7 月 1 日起实施。

本标准由环境保护部解释。

土壤和沉积物 挥发性有机物的测定

顶空/气相色谱-质谱法

警告：试验中所使用的内标、替代物和标准溶液为易挥发的有毒化合物，其溶液配制过程应在通风柜中进行操作；应按规定要求佩带防护器具，避免接触皮肤和衣服。

1 适用范围

本标准规定了测定土壤和沉积物中挥发性有机物的顶空/气相色谱-质谱法。

本标准适用于土壤和沉积物中 36 种挥发性有机物的测定。若通过验证，本标准也可适用于其他挥发性有机物的测定。

当样品量为 2g 时，36 种目标物的方法检出限为 0.8~4 $\mu\text{g/kg}$ ，测定下限为 3.2~14 $\mu\text{g/kg}$ 。详见附录 A。

2 规范性引用文件

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

GB 17378.3	海洋监测规范 第 3 部分 样品采集储存与运输
GB 17378.5	海洋监测规范 第 5 部分 沉积物分析
HJ 613	土壤 干物质和水分的测定 重量法
HJ/T 166	土壤环境监测技术规范

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本标准。

3.1

内标 internal standards

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

3.2

替代物 surrogate standards

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

3.3

基体加标 matrix spike

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

3.4

校准确认标准样品 calibration verification standards

指浓度在校准曲线中间点附近的标准溶液，用于确认校准曲线的有效性。

3.5

运输空白 trip blank

采样前在实验室将 10 ml 基体改性剂和 2.0g 石英砂放入顶空瓶中密封，将其带到采样现

场。采样时不开封，之后随样品运回实验室，按与样品相同的分析步骤进行实验，用于检查样品运输过程中是否受到污染。

3.6

全程序空白 whole program blank

采样前在实验室将 10 ml 基体改性剂和 2.0g 石英砂放入顶空瓶中密封，将其带到采样现场。与采样的样品瓶同时开盖和密封，之后随样品运回实验室，按与样品相同的分析步骤进行实验，用于检查从样品采集到分析全过程是否受到污染。

4 方法原理

在一定的温度条件下，顶空瓶内样品中挥发性组分向液上空间挥发，产生蒸汽压，在气液固三相达到热力学动态平衡。气相中的挥发性有机物进入气相色谱分离后，用质谱仪进行检测。通过与标准物质保留时间和质谱图相比较进行定性，内标法定量。

5 试剂和材料

5.1 实验用水：二次蒸馏水或通过纯水设备制备的水。使用前需经过空白检验，确认在目标物的保留时间区间内没有干扰色谱峰出现或其中的目标物浓度低于方法的检出限。

5.2 甲醇 (CH_3OH)：色谱纯级，使用前需通过检验，确认无目标化合物或目标化合物浓度低于方法检出限。

5.3 氯化钠 (NaCl)：优级纯

在马弗炉 400℃灼烧 4h，置于干燥器中冷却至室温，转移至磨口玻璃瓶中保存。

5.4 磷酸 (H_3PO_4)：优级纯。

5.5 基体改性剂

量取 500ml 实验用水 (5.1)，滴加几滴磷酸 (5.4) 调节 $\text{pH} \leq 2$ ，加入 180g 氯化钠 (5.3)，溶解并混匀。于 4℃下保存，可保存 6 个月。

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

可直接购买有证标准溶液，也可用标准物质配制。

5.7 标准使用液： $\rho=10 \text{ mg/L} \sim 100 \text{ mg/L}$ 。

易挥发的目标物如二氯甲烷、反-1,2-二氯乙烯、1,2-二氯乙烷、顺-1,2-二氯乙烯和氯乙烯等标准中间使用液需单独配制，保存期通常为一个月，其他目标物的标准使用液保存于密实瓶中保存期为一个月，或参照制造商说明配制。

5.8 内标标准溶液： $\rho=250 \text{ mg/L}$

选用氟苯、氯苯-d5 和 1,4-二氯苯-d4 作为内标。可直接购买有证标准溶液。

5.9 替代物标准溶液： $\rho=250 \text{ mg/L}$

选用甲苯-d8 和 4-溴氟苯作为替代物。可直接购买有证标准溶液。

5.10 4-溴氟苯 (BFB) 溶液： $\rho=25 \text{ mg/L}$

可直接购买有证标准溶液，也可用高浓度标准溶液配制。

5.11 石英砂：20~50 目。使用前需通过检验，确认无目标化合物或目标化合物浓度低于方法检出限。

5.12 载气：高纯氦气， $\geq 99.999\%$ ，经脱氧剂脱氧、分子筛脱水。

注 1：以上所有标准溶液均以甲醇为溶剂，配制或开封后的标准溶液应置于密实瓶中，4℃以下避光保

存，保存期一般为 30d。使用前应恢复至室温、混匀。

6 仪器和设备

6.1 气相色谱仪：具有毛细管分流/不分流进样口，可程序升温。

6.2 质谱仪：具 70eV 的电子轰击 (EI) 电离源，具 NIST 质谱图库、手动/自动调谐、数据采集、定量分析及谱库检索等功能。

6.3 毛细管柱：60 m × 0.25 mm；膜厚 1.4 μm (6 %腈丙苯基、94 %二甲基聚硅氧烷固定液)，也可使用其他等效毛细柱。

6.4 顶空进样器：带顶空瓶、密封垫 (聚四氟乙烯/硅氧烷或聚四氟乙烯/丁基橡胶)、瓶盖 (螺旋盖或一次使用的压盖)。

6.5 往复式振荡器：振荡频率 150 次/min，可固定顶空瓶。

6.6 超纯水制备仪或亚沸蒸馏器。

6.7 天平：精度为 0.01g 的天平。

6.8 微量注射器：5μl、10μl、25μl、100μl、500μl，1000μl。

6.9 采样器材：铁铲和不锈钢药勺。

6.10 便携式冷藏箱：容积 20L，温度 4℃ 以下。

6.11 棕色密实瓶：2 ml，具聚四氟乙烯衬垫和实芯螺旋盖。

6.12 采样瓶：具聚四氟乙烯-硅胶衬垫螺旋盖的 60ml 的螺纹棕色广口玻璃瓶。

6.13 一次性巴斯德玻璃吸液管。

6.14 一般实验室常用仪器和设备。

7 样品

7.1 样品的采集与保存

7.1.1 样品采集

按照 HJ/T 166 的相关规定进行土壤样品的采集和保存。按照 GB 17378.3 的相关规定进行沉积物样品的采集和保存。采集样品的工具应用金属制品，用前应经过净化处理。可在采样现场使用用于挥发性有机物测定的便携式仪器对样品进行浓度高低的初筛。所有样品均应至少采集 3 份平行样品。

用铁铲或药勺将样品尽快采集到样品瓶 (6.12) 中，并尽量填满。快速清除掉样品瓶螺纹及外表面上粘附的样品，密封样品瓶。置于便携式冷藏箱内，带回实验室。

注 2：当样品中挥发性有机物浓度大于 1000μg/kg 时，视该样品为高含量样品。

注 3：样品采集时切勿搅动土壤及沉积物，以免造成土壤及沉积物中有机物的挥发。

7.1.2 样品保存

样品送入实验室后应尽快分析。若不能立即分析，在 4℃ 以下密封保存，保存期限不超过 7 d。样品存放区域应无有机物干扰。

7.2 试样的制备

7.2.1 低含量试样

实验室内取出样品瓶，待恢复至室温后，称取 2g 样品置于顶空瓶中，迅速向顶空瓶中加入 10ml 基体改性剂 (5.5)、1.0μl 替代物 (5.9) 和 2.0μl 内标 (5.8)，立即密封，在振荡器上振荡以 150 次/min 的频率振荡 10 min，待测。

7.2.2 高含量试样

如果现场初步筛选挥发性有机物为高含量或低含量测定结果大于 1000 $\mu\text{g/kg}$ 时应视为高含量试样。高含量试样制备如下, 取出用于高含量样品测试的样品瓶, 使其恢复至室温。称取 2g 样品置于顶空瓶中, 迅速加入 10 ml 甲醇(5.2), 密封, 在振荡器上振荡以 150 次/min 的频率振荡 10 min。静置沉降后, 用一次性巴斯德玻璃吸液管移取约 1 ml 提取液至 2 ml 棕色玻璃瓶中, 必要时, 提取液可进行离心分离。该提取液可置于冷藏箱内 4℃ 下保存, 保存期为 14 d。

在分析之前将提取液恢复到室温后, 向空的顶空瓶中加入 2g 石英砂(5.11)、10ml 基体改性剂(5.5)和 10~100 μl 甲醇提取液。加入 2.0 μl 内标(5.8)和替代物(5.9), 立即密封, 在振荡器上振荡以 150 次/min 的频率振荡 10 min, 待测。

注 4: 若甲醇提取液中目标化合物浓度较高, 可通过加入甲醇进行适当稀释。

注 5: 若用高含量方法分析浓度值过低或未检出, 应采用低含量方法重新分析样品。

7.3 空白试样的制备

7.3.1 低含量空白试样

以 2g 石英砂代替样品, 按照 7.2.1 步骤制备低含量空白试样。

7.3.2 高含量空白试样

以 2g 石英砂(5.11)代替高含量样品, 按照 7.2.2 步骤制备高含量空白试样。

7.4 水分的测定

土壤样品含水率的测定按照 HJ 613 执行, 沉积物样品含水率的测定按照 GB17378.5 执行。

8 分析步骤

8.1 仪器参考条件

不同型号顶空进样器、气相色谱仪和质谱仪的最佳工作条件不同, 应按照仪器使用说明书进行操作。本标准推荐仪器参考条件如下。

8.1.1 顶空进样器参考条件

加热平衡温度 60~85℃; 加热平衡时间 50 min; 取样针温度 100℃; 传输线温度 110℃; 传输线为经过去活处理, 内径为 0.32 mm 的石英毛细管柱; 压力化平衡时间 1min; 进样时间 0.2 min; 拨针时间 0.4 min; 顶空瓶压力 23 psi。

8.1.2 气相色谱仪参考条件

程序升温: 40℃ (保持 2 min) $\xrightarrow{8\text{ }^{\circ}\text{C/min}}$ 90℃ (保持 4 min) $\xrightarrow{6\text{ }^{\circ}\text{C/min}}$ 200℃ (保持 15 min)。

进样口温度: 250℃。接口温度: 230℃。载气: 氦气; 进样口压力: 18 psi。进样方式: 分流进样, 分流比: 5: 1。

8.1.3 质谱仪参考条件

扫描范围: 35 amu~300 amu。扫描速度: 1 sec/scan。离子化能量: 70 eV。离子源温度: 230℃。四级杆温度: 150℃。扫描方式: 全扫描(SCAN)或选择离子(SIM)扫描。

8.2 校准

8.2.1 仪器性能检查

在每天分析之前，GC/MS 系统必须进行仪器性能检查。吸取 2 μ l 的 BFB 溶液（5.10）通过 GC 进样口直接进样，用 GC/MS 进行分析。GC/MS 系统得到的 BFB 关键离子丰度应满足表 1 中规定的标准，否则需对质谱仪的一些参数进行调整或清洗离子源。

表 1 4-溴氟苯离子丰度标准

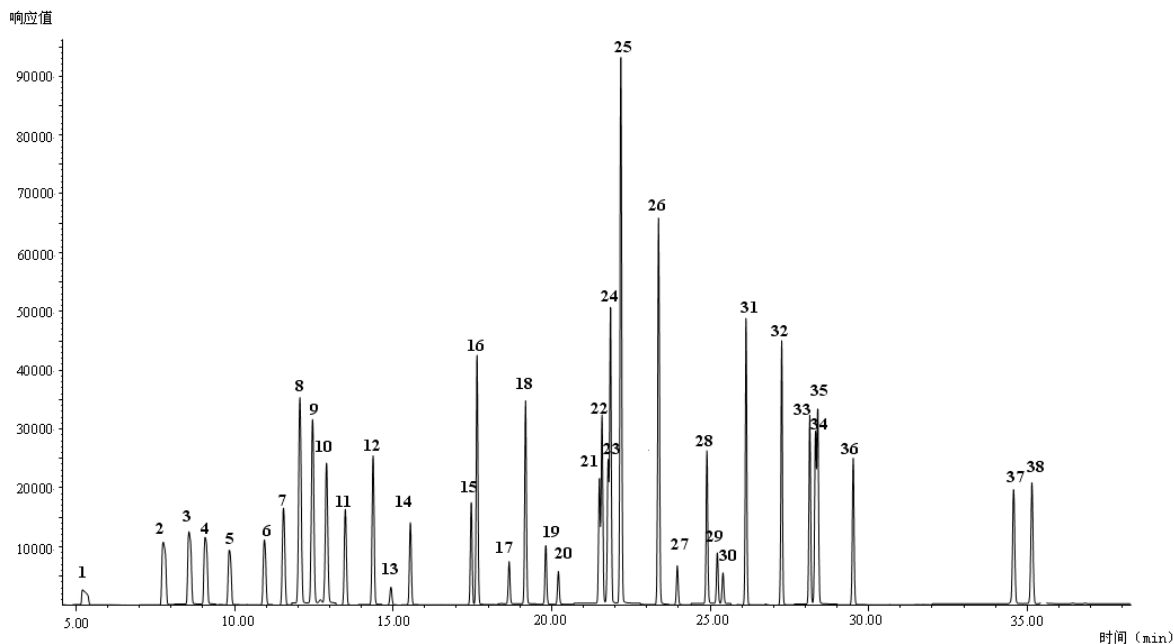
质荷比	离子丰度标准	质荷比	离子丰度标准
95	基峰，100%相对丰度	175	质量 174 的 5%~9%
96	质量 95 的 5%~9%	176	质量 174 的 95%~105%
173	小于质量 174 的 2%	177	质量 176 的 5%~10%
174	大于质量 95 的 50%		

8.2.2 校准曲线的绘制

向 5 支顶空瓶中依次加入 2 g 石英砂（5.11）、10 ml 基体改性剂（5.5），再向各瓶中分别加入一定量的标准使用液（5.7），配制目标化合物浓度分别为 5、10、20、50、100 μ g/L；再向每个顶空瓶分别一定量的加入替代物（5.9），并各加入 2.0 μ l 内标使用液（5.8），立即密封。校准系列浓度见表 2。将配置好的标准系列样品在振荡器上振荡以 150 次/ min 的频率振荡 10 min，由低浓度到高浓度依次进样分析，绘制校准曲线或计算平均响应因子。在本标准规定的条件下，分析测定 36 种挥发性有机物的标准总离子流图，见图 1。

表 2 校准系列浓度

校准系列浓度（ μ g/L）	替代物浓度（ μ g/L）	内标浓度（ μ g/L）
5	5	50
10	10	50
20	20	50
50	50	50
100	100	50



1—氯乙烯; 2—1,1-二氯乙烯; 3—二氯甲烷; 4—反-1,2-二氯乙烯; 5—1,2-二氯乙烷; 6—顺-1,2-二氯乙烷; 7—氯仿; 8—1,1,1-三氯乙烷; 9—四氯化碳; 10—1,2-二氯乙烷+苯; 11—氟苯 (内标 1); 12—三氯乙烯; 13—1,2-二氯丙烷; 14—溴二氯甲烷; 15—甲苯-d8 (替代物 1); 16—甲苯; 17—1,1,2-三氯乙烷; 18—四氯乙烯; 19—二溴一氯甲烷; 20—1,2-二溴乙烷; 21—氯苯-d5 (内标 2); 22—氯苯; 23—1,1,1,2-四氯乙烷; 24—乙苯; 25—间-二甲苯+对-二甲苯; 26—邻-二甲苯+苯乙烯; 27—溴仿; 28—4-溴氟苯 (替代物 2); 29—1,1,2,2-四氯乙烷; 30—1,2,3-三氯丙烷; 31—1,3,5-三甲基苯; 32—1,2,4-三甲基苯; 33—1,3-二氯苯; 34—1,4-二氯苯-d4 (内标 3); 35—1,4-二氯苯; 36—1,2-二氯苯; 37—1,2,4-三氯苯; 38—六氯丁二烯。

图 1 36 种挥发性有机物标准总离子流图

8.2.2.1 用平均相对响应因子建立校准曲线

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

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

式中:

RRF_i —标准系列中第 i 点目标物 (或替代物) 的相对响应因子;

A_i —标准系列中第 i 点目标物 (或替代物) 定量离子的响应值;

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

ρ_{IS} —标准系列中内标的浓度, $50 \mu\text{g/L}$;

ρ_i —标准系列中第 i 点目标物 (或替代物) 的质量浓度, $\mu\text{g/L}$ 。

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

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

式中:

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

RRF_i ——标准系列中第 i 点目标物（或替代物）的相对响应因子；

n ——标准系列点数，5。

RRF 的标准偏差，按照公式（3）进行计算：

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

RRF 的相对标准偏差，按照公式（4）进行计算。

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

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

8.2.2.2 用最小二乘法绘制校准曲线

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

8.3 测定

将制备好的试样（7.2）置于顶空进样器上，按照仪器参考条件（8.1）进行测定。

8.4 空白试验

将制备好的空白试样（7.3）置于顶空进样器上，按照仪器参考条件（8.1）进行测定。

9 结果计算与表示

9.1 目标化合物的定性分析

目标物以相对保留时间（或保留时间）和与标准物质质谱图比较进行定性。

9.2 目标物的定量分析

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

9.2.1 试料中目标物（或替代物）质量浓度 ρ_{ex} 的计算

9.2.1.1 用平均相对响应因子计算

当目标物（或替代物）采用平均相对响应因子进行校准时，试料中目标物的质量浓度 ρ_{ex} 按公式（5）进行计算。

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

式中：

ρ_{ex} ——试料中目标物（或替代物）的质量浓度， $\mu\text{g/L}$ ；

A_x ——目标物（或替代物）定量离子的响应值；

A_{IS} ——与目标物（或替代物）相对应内标定量离子的响应值；

ρ_{IS} ——内标物的浓度， $\mu\text{g/L}$ ；

\overline{RRF} ——目标物（或替代物）的平均相对响应因子。

9.2.1.2 用线性或非线性校准曲线计算

当目标物采用线性或非线性校准曲线进行校准时，试料中目标物质量浓度 ρ_{ex} 通过相应的校准曲线计算。

9.2.2 低含量样品中挥发性有机物的含量（ $\mu\text{g/kg}$ ），按照公式（6）进行计算。

$$\omega = \frac{\rho_{ex} \times 10 \times 100}{m \times (100 - w)} \quad (6)$$

式中：

ω ——样品中目标化合物的含量， $\mu\text{g/kg}$ ；

ρ_{ex} ——根据响应因子或校准曲线计算出目标化合物（或替代物）的浓度， $\mu\text{g/L}$ ；

10——基体改性剂体积，ml；

w ——样品的含水率，%；

m ——样品量（湿重），g。

9.2.3 高含量样品中挥发性有机物的含量（ $\mu\text{g/kg}$ ），按照公式（7）进行计算。

$$\omega = \frac{10 \times \rho_{ex} \times V_c \times K \times 100}{m \times (100 - w) \times V_s} \quad (7)$$

式中：

ω ——样品中目标化合物的含量， $\mu\text{g/kg}$ ；

ρ_{ex} ——根据响应因子或校准曲线计算出目标化合物的浓度， $\mu\text{g/L}$ ；

10——基体改性剂体积，ml；

V_c ——提取液体积，ml；

m ——样品量（湿重），g；

V_s ——用于顶空测定的甲醇提取液体积，ml；

w ——样品的含水率，%；

K ——萃取液的稀释比。

注 6：若样品含水率大于 10% 时，提取液体积 V_c 应为甲醇与样品中水的体积之和；若样品含水率小于等于 10%， V_c 为 10 ml。

9.3 结果表示

9.3.1 当测定结果小于 $100 \mu\text{g/kg}$ 时，保留小数点后一位；当测定结果大于等于 $100 \mu\text{g/kg}$ 时保留 3 位有效数字。

9.3.2 当使用本标准中规定的毛细管柱时，间二甲苯和对二甲苯两峰分不开，它们的含量为两者之和。

10 精密度和准确度

10.1 精密度

六家实验室分别对土壤和沉积物的各两种不同含量水平的统一样品进行了测定。

土壤中挥发性有机物浓度约为 $100 \mu\text{g/kg}$ 和 $200 \mu\text{g/kg}$ 时，实验室内相对标准偏差范围分别为 1.1%~13% 和 1.4%~15%；实验室间相对标准偏差范围分别为 1.8%~14% 和 6.7%~

17%；重复性限范围分别为 8.8~19.4 $\mu\text{g/kg}$ 和 32.5~116 $\mu\text{g/kg}$ ；再现性限范围分别为 9.4~51.8 $\mu\text{g/kg}$ 和 68.8~188 $\mu\text{g/kg}$ 。

沉积物中挥发性有机物浓度约为 100 $\mu\text{g/kg}$ 和 200 $\mu\text{g/kg}$ 时，实验室内相对标准偏差范围分别为 0.7%~15%和 3.9%~20%；实验室间相对标准偏差范围分别为 4.2%~41%、和 5.1%~21%；重复性限范围分别为 10.8~34.4 $\mu\text{g/kg}$ 、和 31.0~88.8 $\mu\text{g/kg}$ ；再现性限范围分别为 14.3~196 $\mu\text{g/kg}$ 、和 46.0~151 $\mu\text{g/kg}$ 。

10.2 准确度

六家实验室分别对土壤和沉积物的基体加标样品进行了测定。

土壤样品加标含量为 100 $\mu\text{g/kg}$ 和 250 $\mu\text{g/kg}$ 时，对应 36 种目标物的加标回收率范围为 65.2%~134%和 73.3~107%。

沉积物样品加标含量为 100 $\mu\text{g/kg}$ 和 250 $\mu\text{g/kg}$ 时，对应 36 种目标物的加标回收率范围为 70.5%~105%和 70.6%~106%。

精密度和准确度汇总数据详见附录 C。

11 质量保证和质量控制

11.1 目标物定性

11.1.1 当使用相对保留时间定性时，样品中目标物 RRT 与校准曲线中该目标物 RRT 的差值应在 0.06 以内。

11.1.2 对于全扫描方式，目标化合物在标准质谱图中的丰度高于 30%的所有离子应在样品质谱图中存在，而且样品质谱图中的相对丰度与标准质谱图中的相对丰度的绝对值偏差应小于 20%。例如，当一个离子在标准质谱图中的相对丰度为 30%，则该离子在样品质谱图中的丰度应在 10%~50%之间。对于某些化合物，一些特殊的离子如分子离子峰，如果其相对丰度低于 30%，也应该作为判别化合物的依据。如果实际样品存在明显的背景干扰，则在比较时应扣除背景影响。

11.1.3 对于 SIM 方式，目标化合物的确认离子应在样品中存在。对于落在保留时间窗口中的每一个化合物，样品中确认离子相对于定量离子的相对丰度与通过最近校准标准获得的相对丰度的绝对值偏差应小于 20%。

11.2 校准

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

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

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

11.3 样品

11.3.1 空白试验分析结果应满足如下任一条件的最大者：

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

若空白试验未满足以上要求，则应采取措施排除污染并重新分析同批样品。

11.3.2 每批样品至少应采集一个运输空白和全程序空白样品。其分析结果应满足空白试验的控制指标(11.3.1)，否则需查找原因，排除干扰后重新采集样品分析。

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

11.3.4 每一批样品（最多 20 个）应选择一个样品进行平行分析或基体加标分析。所有样品中替代物加标回收率均应在 80%~130%之间，否则应重复分析该样品。若重复测定替代物回收率仍不合格，说明样品存在基体效应。此时应分析一个空白加标样品，其中的目标物回收率应在 80%~120%之间。

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

12 废物处理

实验产生的含挥发性有机物的废物应集中保管，委托有资质的相关单位进行处理。

13 注意事项

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

13.2 在样品的保存和运输过程中，要避免沾污，样品应放在密闭、避光的冷藏箱（6.10）中冷藏贮存。

13.3 在分析过程中必要的器具、材料、药品等事先分析确认其是否含有对分析测定有干扰目标物测定的物质。器具、材料可采用甲醇清洗，尽可能除去干扰物质。

附录 A
(规范性附录)
方法的检出限和测定下限

附表 A.1 目标物的方法检出限、测定下限和最小相对响应因子等测定参考参数。

附表 A.1 方法的检出限和测定下限

序号	化合物名称	英文名	检出限(μg/kg)	测定下限(μg/kg)	相对最小响应因子
1	氯乙烯	Vinyl chloride	1.5	6.0	0.1
2	1,1-二氯乙烯	1,1-dichloroethene	0.8	3.2	0.1
3	二氯甲烷	Methylene chloride	2.6	10.4	0.1
4	反-1,2-二氯乙烯	Trans-1,2-dichloroethene	0.9	3.6	0.2
5	1,1-二氯乙烷	1,1-dichloroethane	1.6	6.4	0.2
6	顺-1,2-二氯乙烯	Cis-1,2-dichloroethene	0.9	3.6	0.1
7	氯仿	Chloroform	1.5	6.0	0.2
8	1,1,1-三氯乙烷	1,1,1-trichloroethane	1.1	4.4	—
9	四氯化碳	Carbon tetrachloride	2.1	8.4	0.1
10	1,2-二氯乙烷	1,2-dichloroethane	1.3	5.2	0.1
11	苯	Benzene	1.6	6.4	0.5
12	三氯乙烯	Trichloroethene	0.9	3.6	0.2
13	1,2-二氯丙烷	1,2-dichloropropane	1.9	7.6	0.1
14	一溴二氯甲烷	Bromodichloromethane	1.1	4.4	—
15	甲苯	Toluene	2.0	7.9	0.4
16	1,1,2-三氯乙烷	1,1,2-trichloroethane	1.4	5.6	—
17	四氯乙烯	Tetrachloroethylene	0.8	3.2	0.2
18	二溴氯甲烷	Dibromochloromethane	0.9	3.6	0.1
19	1,2-二溴乙烷	1,2-dibromoethane	1.5	6.0	
20	氯苯	Chlorobenzene	1.1	4.4	0.5
21	1,1,1,2-四氯乙烷	1,1,1,2-tetrachloroethane	1.0	4.0	—
22	乙苯	Ethylbenzene	1.2	4.8	0.1
23	间,对-二甲苯	m,p-xylene	3.6	14.4	0.1
24	邻-二甲苯	o-xylene	1.3	5.2	0.3
25	苯乙烯	Styrene	1.6	6.4	0.3
26	溴仿	Bromoform	1.7	6.8	0.1
27	1,1,2,2-四氯乙烷	1,1,2,2-tetrachloroethane	1.0	4.0	0.3
28	1,2,3-三氯丙烷	1,2,3-trichloropropane	1.0	4.0	—
29	1,3,5-三甲基苯	1,3,5-trimethylbenzene	1.5	6.0	—
30	1,2,4-三甲基苯	1,2,4-trimethylbenzene	1.5	6.0	—
31	1,3-二氯苯	1,3-dichlorobenzene	1.1	4.4	0.3
32	1,4-二氯苯	1,4-dichlorobenzene	1.2	4.8	0.5
33	1,2-二氯苯	1,2-dichlorobenzene	1.0	4.0	0.4
34	1,2,4-三氯苯	1,2,4-trichlorobenzene	0.8	3.2	0.2
35	六氯丁二烯	Hexachlorobutadiene	1.0	4.0	—

注：没有规定最小相对响应因子的化合物，其最小相对响应因子不作限值规定。

附录 B

(资料性附录)

目标化合物的测定参考参数

附表 B.1 给出了目标化合物的定量内标、定量离子、辅助离子、保留时间等测定参考参数。

附表 B.1 目标化合物的测定参考参数

序号	化合物名称	英文名	CAS 号	定量内标	定量离子	辅助离子	保留时间 (min)
1	氯乙烯	Vinyl chloride	75-01-4	1	62	64	5.20
2	1,1-二氯乙烯	1,1-dichloroethene	75-35-4	1	96	61, 63	7.75
3	二氯甲烷	Methylene chloride	75-09-2	1	84	86, 49	8.56
4	反-1,2-二氯乙烯	Trans-1,2-dichloroethene	156-60-5	1	96	61, 98	9.08
5	1,1-二氯乙烷	1,1-dichloroethane	75-34-3	1	63	65, 83	9.84
6	顺-1,2-二氯乙烯	Cis-1,2-dichloroethene	156-59-2	1	96	61, 98	10.94
7	氯仿	Chloroform	67-66-3	1	83	85	11.54
8	1,1,1-三氯乙烷	1,1,1-trichloroethane	71-55-6	1	97	99, 61	12.06
9	四氯化碳	Carbon tetrachloride	56-23-5	1	117	119	12.46
10	1,2-二氯乙烷	1,2-dichloroethane	107-06-2	1	62	98	12.88
11	苯	Benzene	71-43-2	1	78	-	12.91
12	氟苯	Fluorobenzene	-	内标 1	96	-	13.49
13	三氯乙烯	Trichloroethene	79-01-6	2	95	97,130,132	14.36
14	1,2-二氯丙烷	1,2-dichloropropane	78-87-5	2	63	112	14.93
15	一溴二氯甲烷	Bromodichloromethane	75-27-4	2	83	85,127	15.54
16	甲苯-D8	Toluene-d8	-	替代物 1	98	-	17.46
17	甲苯	Toluene	108-88-3	2	92	91	17.65
18	1,1,2-三氯乙烷	1,1,2-trichloroethane	79-00-5	2	83	97, 85	18.66
19	四氯乙烯	Tetrachloroethylene	127-18-4	2	164	129,131,166	19.17
20	二溴氯甲烷	Dibromochloromethane	124-48-1	2	129	127	19.81
21	1,2-二溴乙烷	1,2-dibromoethane	106-93-4	2	107	109,188	20.21
22	氯苯-D5	Chlorobenzene-d5	-	内标 2	117	-	21.50
23	氯苯	Chlorobenzene	108-90-7	2	112	77,114	21.59
24	1,1,1,2-四氯乙烷	1,1,1,2-tetrachloroethane	630-20-6	3	131	133,119	21.78
25	乙苯	Ethylbenzene	100-41-4	3	91	106	21.86
26	间,对-二甲苯	m,p-xylene	108-38-3/106-42-3	3	106	91	22.18
27	邻-二甲苯	o-xylene	95-47-6	3	106	91	23.37
28	苯乙烯	Styrene	100-42-5	3	104	78	23.38
29	溴仿	Bromoform	75-25-2	3	173	175,254	23.96
30	4-溴氟苯	4-bromofluorobenzene	-	替代物 2	95	174,176	24.90
31	1,1,2,2-四氯乙烷	1,1,2,2-tetrachloroethane	79-34-5	3	83	131, 85	25.22
32	1,2,3-三氯丙烷	1,2,3-trichloropropane	96-18-4	3	75	77	25.40
33	1,3,5-三甲基苯	1,3,5-trimethylbenzene	108-67-8	3	105	120	26.13
34	1,2,4-三甲基苯	1,2,4-trimethylbenzene	95-63-6	3	105	120	27.25
35	1,3-二氯苯	1,3-dichlorobenzene	541-73-1	3	146	111,148	28.14
36	1,4-二氯苯-D4	1,4-dichlorobenzene-d4	-	内标 3	152	115,150	28.32

序号	化合物名称	英文名	CAS 号	定量 内标	定量 离子	辅助 离子	保留时间 (min)
37	1,4-二氯苯	1,4-dichlorobenzene	106-46-7	3	146	111,148	28.39
38	1,2-二氯苯	1,2-dichlorobenzene	95-50-1	3	146	111,148	29.51
39	1,2,4-三氯苯	1,2,4-trichlorobenzene	120-82-1	3	180	182,145	34.57
40	六氯丁二烯	Hexachlorobutadiene	87-68-3	3	225	223,227	35.14

附录 C
(资料性附录)

方法的精密度和准确度

表 C.1 中给出了方法的重复性限、再现性限和加标回收率等精密度和准确度指标。

附表 C.1 方法的精密度和准确度

序号	化合物名称	含量 (μg/kg)		实验室内相对标准偏差 (%)		实验室间相对标准偏差 (%)		重复性限r (μg/kg)		再现性限R (μg/kg)		土壤加标回收率 $P \pm 2S_p$ (%)	
		土壤	沉积物	土壤	沉积物	土壤	沉积物	土壤	沉积物	土壤	沉积物	土壤	沉积物
1	氯乙烯	101	92.7	1.5~7.2	3.1~6.4	2.0	9.0	9.8	12.9	10.6	26.2	100±3.2	92.6±16.6
		225	193	4.0~8.5	4.0~9.3	14	9.9	40.6	39.1	94.9	64.1	89.9±25.0	77.1±15.2
2	1,1-二氯乙烯	106	91.4	1.1~6.3	3.4~7.4	3.3	12	10.2	13.4	13.6	33.5	106±6.9	91.4±22.2
		221	202	2.8~9.1	5.8~9.9	13	10	41.9	38.7	87.7	67.2	88.5±22.5	80.9±16.3
3	二氯甲烷	107	100	1.9~4.1	5.9~9.0	8.5	19	10.0	21.5	27.0	55.8	65.2±9.8	87.3±42.2
		210	199	5.6~7.3	5.0~9.4	9.4	15	38.8	39.6	65.6	89.3	82.0±17.3	79.2±22.2
4	反-1,2-二氯乙烯	92.0	83.0	3.1~6.8	4.2~8.0	2.4	12	11.7	13.7	12.3	29.8	92.0±4.3	83.0±19.3
		203	187	4.4~9.5	4.3~9.4	11	6.9	39.3	31.3	74.3	46.0	81.0±18.6	74.7±10.2
5	1,1-二氯乙烷	99.2	86.1	4.8~8.0	4.7~8.8	1.8	8.9	8.8	15.7	9.4	25.7	99.0±3.6	85.3±14.2
		219	203	4.5~8.1	5.0~10	13	10	37.2	40.1	87.9	68.7	87.5±23.2	81.0±16.5
6	顺-1,2-二氯乙烯	82.4	81.4	4.1~8.4	3.6~8.2	2.2	11	12.5	13.0	12.5	28.4	82.0±3.5	81.4±18.4
		194	190	5.7~7.8	4.4~6.1	12	11	35.4	40.0	71.8	68.3	77.6±18.3	75.9±16.5
7	氯仿	92.7	87.6	1.7~7.0	5.6~9.9	3.0	10	9.6	18.4	11.7	30.7	84.4±7.2	80.6±15.6
		210	202	4.7~7.8	5.1~14	12	14	35.8	49.7	79.5	89.7	82.7±21.1	79.7±22.4
8	1,1,1-三氯乙烷	112	91.7	1.7~4.7	3.4~7.7	4.4	9.5	10.3	14.8	16.8	27.9	112±9.9	91.7±17.5
		223	208	2.8~9.3	5.6~14	13	8.7	42.9	45.3	90.4	65.6	89.2±23.3	83.2±14.6
9	四氯化碳	132	168	2.4~4.2	5.4~9.4	14	41	12.4	34.4	51.8	196	115±26.7	85.8±68.8
		222	211	2.7~9.8	5.2~15	12	9.1	43.5	46.3	85.8	68.3	87.4±19.9	83.3±15.9
10	1,2-二氯乙烷	74.2	80.1	2.0~12	3.8~9.7	8.4	7.0	16.2	15.8	22.8	21.3	72.9±14.0	77.9±10.0
		190	189	7.5~8.4	5.7~17	12	18	42.0	56.7	73.1	106	75.8±17.8	75.3±26.4
11	苯	89.2	84.8	3.6~6.8	2.7~9.3	4.5	8.6	12.2	14.4	15.9	24.2	89.1±8.0	84.3±14.3
		215	215	3.6~7.4	5.0~9.1	12	9.2	32.6	39.1	80.8	65.8	86.2±21.5	85.9±15.9
12	三氯乙烯	122	94.0	2.0~5.8	2.8~8.4	7.4	11	11.5	15.3	27.3	31.7	122±18.0	93.3±19.5
		240	221	3.0~8.8	4.5~18	14	8.6	49.0	53.2	107	72.1	96.1±27.7	88.4±15.2
13	1,2-二氯丙烷	107	87.1	2.0~5.7	3.0~8.6	5.2	6.7	10.4	15.3	18.4	20.9	107±12.3	87.1±11.1
		243	225	4.6~7.5	5.4~15	14	15	44.2	59.6	102	109	97.1±26.7	90.1±26.9
14	一溴二氯甲烷	93.6	87.2	1.8~6.6	3.7~9.0	1.9	7.7	9.3	16.3	9.9	23.4	91.8±5.1	85.2±12.7
		233	221	5.2~7.2	5.1~20	12	16	40.2	72.9	84.7	118	92.9±21.5	88.1±27.7
15	甲苯-D8	112	104	5.5~10	4.8~8.1	3.7	3.8	21.2	19.4	22.5	20.9	112±8.2	104±7.9
		271	263	2.5~9.0	2.8~11	6.8	2.4	54.8	43.2	71.8	43.2	108±14.7	105±4.8
16	甲苯	107	92.7	2.8~9.1	2.6~8.6	2.2	7.9	14.9	17.2	15.2	23.7	105±4.9	92.2±13.0
		243	235	1.8~8.3	5.4~13	17	11	43.9	49.5	123	86.2	97.0±33.1	94.0±21.0
17	1,1,2-三氯乙烷	82.4	83.4	2.6~6.9	5.6~9.2	7.3	4.2	9.9	19.0	19.1	19.7	81.3±13.1	83.4±6.7
		222	214	5.5~7.4	5.5~14	12	18	41.5	57.0	82.0	120	88.8±20.8	85.4±30.8
18	四氯乙烯	125	93.9	3.1~6.1	0.7~8.9	7.7	10	16.2	14.8	30.7	39.6	125±19.3	93.9±18.8
		240	218	2.4~9.9	4.0~12	15	7.8	52.8	42.3	114	61.3	95.8±29.4	87.4±13.6
19	二溴一氯甲烷	81.0	86.0	2.2~9.4	3.6~9.6	3.4	7.3	11.2	16.6	12.8	22.4	81.0±5.5	86.0±11.8
		216	212	5.3~7.8	5.3~13	11	15	36.7	51.8	73.8	103	86.3±18.8	85.0±26.2
20	1,2-二溴乙烷	71.3	81.7	2.0~11	3.9~9.1	4.2	6.2	11.4	15.8	13.4	19.6	71.3±6.0	81.7±9.5
		199	199	6.0~8.9	5.4~12	11	14	41.6	45.9	73.8	89.6	79.4±18.1	79.7±22.6
21	氯苯	91.8	85.2	3.5~6.9	2.8~9.2	2.5	7.3	12.4	16.0	13.0	22.4	91.8±4.6	85.2±12.7
		217	219	2.7~6.8	4.4~8.6	11	7.7	32.5	35.6	75.7	57.4	86.7±19.9	87.4±13.5
22	1,1,1,2-四氯乙烷	122	105	1.8~7.2	5.1~7.9	4.6	7.3	13.3	19.3	19.9	27.4	122±11.2	105±15.0
		254	252	3.0~9.3	4.7~12	8.6	13	48.8	53.4	75.8	102	102±17.5	101±25.5
23	乙苯	130	101	3.2~8.6	2.8~9.7	7.0	5.4	16.4	18.9	29.7	22.7	130±18.8	101±10.5

序号	化合物名称	含量 (µg/kg)		实验室内相对标准偏差 (%)		实验室间相对标准偏差 (%)		重复性限r (µg/kg)		再现性限R (µg/kg)		土壤加标回收率 $P \pm 2S_p$ (%)	
		土壤	沉积物	土壤	沉积物	土壤	沉积物	土壤	沉积物	土壤	沉积物	土壤	沉积物
		266	264	2.3~11	4.6~9.0	11	9.2	58.0	49.4	95.0	81.5	106±22.5	106±19.4
24	间,对-二甲苯	267	211	3.6~8.7	3.2~8.4	7.3	5.8	36.6	34.9	63.7	58.1	134±19.9	106±17.4
		534	521	1.8~11	4.3~8.4	10	7.7	116	88.8	188	139	107±22.2	104±16.1
25	邻-二甲苯	127	101	3.7~8.0	3.1~9.3	5.7	6.1	17.3	19.5	25.7	23.4	127±14.4	101±10.8
		258	260	1.4~11	4.3~8.4	9.8	8.6	54.7	45.3	86.7	74.9	103±20.3	104±17.8
26	苯乙烯	118	94.2	3.1~9.9	5.5~9.9	6.6	9.0	17.7	20.4	27.0	29.3	118±15.5	94.2±16.1
		232	237	2.0~7.6	3.9~6.7	8.6	19	38.8	36.1	66.0	130	93.0±15.9	95.0±36.0
27	溴仿	88.9	95.2	4.2~11	6.0~9.7	3.2	5.1	17.5	22.2	17.8	23.6	87.1±9.2	95.0±8.4
		226	231	4.4~11	6.2~13	6.7	13	50.9	56.8	62.8	100	90.4±12.1	92.3±24.4
28	4-溴氟苯	102	101	3.1~6.7	4.6~12	4.1	2.8	12.8	19.2	16.6	19.3	102±8.8	101±5.8
		244	257	3.5~8.9	3.2~5.3	7.6	5.8	48.3	31.9	68.2	50.7	97.7±14.9	103±11.9
29	1,1,2,2-四氯乙烷	88.7	98.7	12~4.2	9.7~5.6	3.0	4.2	17.7	23.0	17.8	23.4	88.0±3.4	98.7±7.4
		227	236	4.6~9.9	6.4~12	9.1	18	49.6	58.2	73.6	131	90.6±16.6	94.4±34.2
30	1,2,3-三氯丙烷	91.6	96.7	4.3~13	4.0~9.8	4.1	5.0	19.4	21.5	20.7	22.8	91.6±7.5	96.7±8.3
		222	228	5.1~10	6.8~12	9.3	16	50.7	58.6	74.2	118	88.8±16.6	91.4±30.1
31	1,3,5-三甲苯	128	91.9	2.9~7.7	5.5~11	7.1	7.5	16.6	20.4	29.7	25.8	128±18.2	91.9±12.8
		258	255	3.3~11	5.3~9.7	12	7.4	57.8	51.6	102	70.9	103±24.9	102±15.1
32	1,2,4-三甲苯	129	92.9	3.1~7.8	5.8~10	8.1	7.2	17.7	21.7	33.4	26.4	129±20.8	92.9±12.5
		254	252	3.3~9.7	5.0~9.0	14	8.0	52.3	48.5	107	71.9	102±27.5	101±16.2
33	1,3-二氯苯	101	86.5	3.4~6.7	3.1~9.5	1.9	6.7	13.5	17.3	13.5	20.6	101±3.8	86.5±9.5
		226	225	1.8~8.3	4.3~7.7	12	7.3	40.0	33.7	85.6	55.3	90.3±22.1	90.0±13.1
34	1,4-二氯苯	95.3	86.1	3.2~6.6	2.7~8.8	1.8	7.3	11.5	15.6	11.5	20.7	95.1±3.3	86.1±10.7
		221	220	2.1~7.3	3.6~7.1	12	7.2	35.3	31.0	79.4	52.9	88.4±20.7	88.1±12.8
35	1,2-二氯苯	92.4	86.3	4.3~5.5	3.2~8.3	2.3	7.4	12.1	13.0	12.6	21.4	92.4±4.4	86.3±12.7
		212	221	2.6~7.8	4.4~7.4	12	9.0	36.5	33.7	77.5	63.7	84.6±20.0	88.3±16.0
36	1,2,4-三氯苯	101	70.5	4.1~5.9	1.8~7.6	5.3	5.2	14.1	10.8	19.7	14.3	100±10.2	70.5±7.4
		183	179	4.8~9.2	6.2~18	14	9.2	34.9	50.7	80.8	65.3	73.3±21.2	71.6±13.2
37	六氯丁二烯	93.6	75.0	5.0~7.1	11~15	8.6	12	15.7	26.9	26.6	35.4	93.6±16.0	75.0±18.2
		246	224	4.7~15	8.3~19	7.3	21	71.6	76.7	82.5	151	98.4±14.4	89.8±38.2