

ICS 13.020.40
Z 05
备案号：51838-2016

DB50

重 庆 市 地 方 标 准

DB 50/ T 723—2016

场地土壤环境风险评估筛选值

Soil screening levels for environmental risk assessment of sites

2016 - 12 - 15 发布

2017 - 01 - 01 实施

重庆市质量技术监督局

发布

目 次

| | |
|---|----|
| 前言 | II |
| 1 范围..... | 1 |
| 2 规范性引用文件..... | 1 |
| 3 术语和定义..... | 2 |
| 4 筛选值..... | 3 |
| 5 土壤污染物分析方法..... | 7 |
| 附录 A（规范性附录） 土壤和沉积物无机元素的测定-X 射线荧光光谱法..... | 15 |
| 附录 B（规范性附录） 土壤和植物氟化物的测定 | 17 |
| 附录 C（规范性附录） 土壤和沉积物半挥发性有机物的测定 气相色谱-质谱法 | 22 |
| 附录 D（规范性附录） 土壤和沉积物有机氯农药的测定 气相色谱-质谱法 | 28 |
| 附录 E（规范性附录） 土壤和沉积物有机磷农药和菊酯类农药的测定 气相色谱-质谱法 | 35 |

前 言

本标准按照GB/T 1.1-2009给出的规则进行起草。

本标准DB50/T 723-2016《场地土壤环境风险评估筛选值》与DB50/T 725-2016《场地环境调查与风险评估技术导则》、DB50/T 724-2016《污染场地治理修复验收评估技术导则》、DB50/T 722-2016《污染场地治理修复环境监理技术导则》共同构成支撑场地治理修复活动的系列地方标准。

本标准由重庆市环境保护局提出并归口。

本导则起草单位：中国环境科学研究院、重庆市固体废物管理中心。

本导则主要起草人：郭观林、徐猛、周在江、颜增光、徐凤、周利强、任利、张朝、王东、谷庆宝、罗程钟、杨柳岸。

场地土壤环境风险评估筛选值

1 范围

本标准规定了场地土壤环境风险评估的筛选值。

本标准适用于潜在污染场地开发利用时，启动场地土壤环境风险评估。

2 规范性引用文件

下列文件对于本文件的应用是必不可少的。凡是注日期的引用文件，仅所注日期的版本适用于本文件。凡是不注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本文件。

- GB/T 6682-2008 分析实验室用水规格和试验方法
- GB/T 7467 水质六价铬的测定二苯碳酰二肼分光光度法
- GB/T 17138 土壤质量铜、锌的测定火焰原子吸收分光光度法
- GB/T 17139 土壤质量镍的测定火焰原子吸收分光光度法
- GB/T 17141 土壤质量铅、镉的测定石墨炉原子吸收分光光度法
- GB/T 14550 土壤中六六六和滴滴涕测定的气相色谱法
- GB 17378.3 海洋监测规范 第3部分:样品采集、贮存与运输
- GB 17378.5 海洋监测规范 第5部分:沉积物分析
- GB/T 22105.1 土壤质量 总汞、总砷、总铅的测定 原子荧光法. 第1部分:土壤中总汞的测定
- HJ/T 77.4 土壤和沉积物 二噁英类的测定 同位素稀释高分辨气相色谱-高分辨质谱法
- HJ/T 166-2004 土壤环境监测技术规范
- HJ/T 350 展览会用地土壤环境质量评价标准
- HJ 491 土壤 总铬的测定 火焰原子吸收分光光度法
- HJ 605 土壤和沉积物挥发性有机物的测定吹扫捕集/气相色谱-质谱法
- HJ 613 土壤干物质和水分的测定重量法
- HJ 650 土壤、沉积物二噁英类的测定同位素稀释/高分辨气相色谱-低分辨质谱法
- HJ 679 土壤和沉积物丙烯醛、丙烯腈、乙腈的测定顶空-气相色谱法
- HJ 680 土壤和沉积物汞、砷、硒、铋、锑的测定微波消解/原子荧光法
- HJ 682-2014 污染场地术语
- HJ 687 固体废物六价铬的测定碱消解/火焰原子吸收分光光度法
- HJ 703 土壤和沉积物酚类化合物的测定气相色谱法
- HJ 737 土壤和沉积物铍的测定石墨炉原子吸收分光光度法
- HJ 741 土壤和沉积物挥发性有机物的测定顶空/气相色谱法
- HJ 743 土壤和沉积物多氯联苯的测定气相色谱-质谱法
- HJ 745 土壤氰化物和总氰化物的测定分光光度法
- NY/T 1613-2008 土壤质量 重金属测定 王水回流消解原子吸收法
- DB50/T 725-2016 场地环境调查与风险评估技术导则

3 术语和定义

HJ 682-2014界定的及以下术语和定义适用于本文件。

3.1

场地

某一地块范围内的土壤、地下水、地表水以及地块内所有构筑物、设施和生物的总和。

[HJ 682-2014, 定义2.1.1]

3.2

潜在污染场地

因从事生产、经营、处理、贮存有毒有害物质，堆放或处理处置潜在危险废物，以及从事矿山开采等活动造成污染，且对人体健康或生态环境构成潜在风险的场地。

[HJ 682-2014, 定义2.2.1]

3.3

污染场地

对潜在污染场地进行调查和风险评估后，确认污染危害超过人体健康或生态环境可接受风险水平的场地。又称被污染地块。

[HJ 682-2014, 定义2.2.2]

3.4

污染场地健康风险评估

在场地环境调查的基础上，分析污染场地土壤和地下水中污染物对人群的主要暴露途径，评估污染物对人体健康的致癌风险或危害水平。

[HJ 682-2014, 定义2.4.3]

3.5

土壤筛选值

基于保守情景确定的，用于判定是否启动潜在污染场地风险评估的参考值。

[HJ 682-2014, 定义2.4.23]

3.6

暴露情景

特定土地利用方式下，场地污染物经由不同方式迁移并到达受体的一种假设性场景描述，即关于场地污染暴露如何发生的一系列事实、推定和假设。

[HJ 682-2014, 定义2.4.10]

3.7

暴露途径

场地土壤和浅层地下水中污染物迁移到达和暴露于人体的方式，如经口摄入、皮肤接触、呼吸吸入等。

[HJ 682-2014, 定义2.4.12]

3.8

危害商

污染物每日摄入量与参考剂量的比值,用来表征人体经单一途径暴露于非致癌污染物而受到危害的水平。

[HJ 682-2014, 定义2.4.26]

3.9

可接受风险水平

对暴露人群不会产生不良或有害健康效应的风险水平,包括致癌物的可接受致癌风险水平和非致癌物的可接受危害商。

[HJ 682-2014, 定义2.4.25]

3.10

居住用地

用于生活居住的住宅及其附属设施的用地。

3.11

公园绿地

向公众开放的、以游憩为主要功能,有一定的游憩设施和服务设施,同时兼有生态、美化、防灾等综合作用的用地。不包括住区、单位内部配建的绿地。

3.12

商服/工业用地

商服用地指各类商业、商务、娱乐康体等设施用地,不包括居住用地中的服务设施用地。工业用地指工矿企业的生产车间、库房及其附属设施等用地。

4 筛选值

4.1 筛选值

场地土壤环境风险评估筛选值见表1,单位:mg/kg DW。

表1 场地土壤环境风险评估筛选值

| 序号 | 污染物 | 英文名称 | CAS No. | 筛选值 | | |
|-------|-----|---------------------|------------|-------|---------|-------|
| | | | | 居住用地 | 商服/工业用地 | 公园绿地 |
| 无机污染物 | | | | | | |
| 1 | 砷 | Arsenic (Inorganic) | 7440-38-2 | 13 | 13 | 13 |
| 2 | 镉 | Cadmium | 7440-43-9 | 7 | 65 | 25 |
| 3 | 铅 | Lead | 7439-92-1 | 300 | 700 | 300 |
| 4 | 总铬 | Total Chromium | 16065-83-1 | 2 000 | 2 000 | 2 000 |
| 5 | 六价铬 | Chromium(VI) | 18540-29-9 | 0.6 | 1.5 | 2 |
| 6 | 铍 | Beryllium | 7440-41-7 | 7 | 36 | 25 |

| 序号 | 污染物 | 英文名称 | CAS No. | 筛选值 | | |
|----------|--------------|-----------------------------|-----------|-------|---------|-------|
| | | | | 居住用地 | 商服/工业用地 | 公园绿地 |
| 7 | 镍 | Nickel | 7440-02-0 | 130 | 2 000 | 1 300 |
| 8 | 铜 | Copper | 7440-50-8 | 640 | 2 000 | 2 000 |
| 9 | 锌 | Zinc | 7440-66-6 | 2 000 | 2 000 | 2 000 |
| 10 | 硒 | Selenium | 7782-49-2 | 80 | 800 | 280 |
| 11 | 锑 | Antimony | 7440-36-0 | 10 | 50 | 20 |
| 12 | 锡 | Tin | 7440-31-5 | 2 000 | 2 000 | 2 000 |
| 13 | 钡 | Barium | 7440-39-3 | 2 000 | 2 000 | 2 000 |
| 14 | 钴 | Cobalt | 7440-48-4 | 40 | 45 | 40 |
| 15 | 钼 | Molybdenum | 7439-98-7 | 80 | 700 | 260 |
| 16 | 锰 | Manganese | 7439-96-5 | 1 600 | 2 000 | 2 000 |
| 17 | 钒 | Vanadium | 7440-62-2 | 100 | 250 | 150 |
| 18 | 汞 | Mercury | 7439-97-6 | 1.5 | 8 | 15 |
| 19 | 可溶性氟化物 | Soluble Fluoride | 7782-41-4 | 950 | 2 000 | 2 000 |
| 20 | 氰化物 | Cyanides(-CN) | 57-12-5 | 9.5 | 85 | 30 |
| 21 | 总氰化物 | Cyanides | - | 300 | 300 | 300 |
| 挥发性有机污染物 | | | | | | |
| 22 | 苯 | Benzene | 71-43-2 | 0.6 | 1 | 1 |
| 23 | 甲苯 | Toluene | 108-88-3 | 200 | 1 400 | 1 800 |
| 24 | 乙苯 | Ethylbenzene | 100-41-4 | 2.3 | 4 | 23 |
| 25 | 丙酮 | Acetone | 67-64-1 | 110 | 900 | 1 100 |
| 26 | 三氯乙烯 | Trichloroethylene | 79-01-6 | 1 | 2 | 1.6 |
| 27 | 四氯乙烯 | Tetrachloroethylene | 127-18-4 | 5 | 10 | 50 |
| 28 | 四氯化碳 | Carbon Tetrachloride | 56-23-5 | 0.9 | 1.6 | 8.6 |
| 29 | 丙烯腈 | Acrylonitrile | 107-13-1 | 0.3 | 0.5 | 2.8 |
| 30 | 对二氯苯 | Dichlorobenzene, 1,4- | 106-46-7 | 0.4 | 0.7 | 4.3 |
| 31 | 邻二氯苯 | Dichlorobenzene, 1,2- | 95-50-1 | 15 | 110 | 150 |
| 32 | 氯苯 | Chlorobenzene | 108-90-7 | 11 | 88 | 30 |
| 33 | 氯仿 | Chloroform | 67-66-3 | 0.13 | 0.23 | 1.3 |
| 34 | 二氯甲烷 | Methylene Chloride | 75-09-2 | 47 | 97 | 85 |
| 35 | 1,1-二氯乙烷 | Dichloroethane, 1,1- | 75-34-3 | 0.6 | 1.2 | 6.3 |
| 36 | 1,2-二氯乙烷 | Dichloroethane, 1,2- | 107-06-2 | 0.4 | 0.7 | 4.2 |
| 37 | 1,1,1-三氯乙烷 | Trichloroethane, 1,1,1- | 71-55-6 | 60 | 400 | 400 |
| 38 | 1,1,2-三氯乙烷 | Trichloroethane, 1,1,2- | 79-00-5 | 0.2 | 0.5 | 2.7 |
| 39 | 1,1,1,2-四氯乙烷 | Tetrachloroethane, 1,1,1,2- | 630-20-6 | 0.6 | 1.2 | 6.8 |
| 40 | 1,1,2,2-四氯乙烷 | Tetrachloroethane, 1,1,2,2- | 79-34-5 | 0.3 | 0.6 | 3 |
| 41 | 六氯丁二烯 | Hexachlorobutadiene | 87-68-3 | 0.6 | 1 | 6 |
| 42 | 苯乙烯 | Styrene | 100-42-5 | 84 | 610 | 100 |
| 43 | 邻二甲苯 | Xylene, p- | 106-42-3 | 7.5 | 55 | 75 |
| 44 | 间二甲苯 | Xylene, m- | 108-38-3 | 7.5 | 55 | 75 |

| 序号 | 污染物 | 英文名称 | CAS No. | 筛选值 | | |
|-----------|-----------------|------------------------------|----------|-------|---------|-------|
| | | | | 居住用地 | 商服/工业用地 | 公园绿地 |
| 45 | 对二甲苯 | Xylene, o- | 95-47-6 | 7.5 | 55 | 75 |
| 46 | 氯乙烯 | Vinyl Chloride | 75-01-4 | 0.8 | 2.7 | 5.7 |
| 47 | 1,2-二氯乙烯(顺) | Dichloroethylene, 1,2-cis- | 156-59-2 | 8 | 60 | 78 |
| 48 | 1,2-二氯乙烯(反) | Dichloroethylene, 1,2-trans- | 156-60-5 | 1 | 8 | 10 |
| 49 | 1,1-二氯乙烯 | Dichloroethylene, 1,1- | 75-35-4 | 3.6 | 28 | 37 |
| 50 | 吡啶 | Pyridine | 110-86-1 | 17 | 160 | 56 |
| 半挥发性有机污染物 | | | | | | |
| 51 | 苯胺 | Aniline | 62-53-3 | 86 | 259 | 110 |
| 52 | 苯酚 | Phenol | 108-95-2 | 2 000 | 2 000 | 2 000 |
| 53 | 荧蒽 | Fluoranthene | 206-44-0 | 480 | 2 000 | 1 600 |
| 54 | 苯并[a]芘 | Benzo[a]pyrene | 50-32-8 | 0.2 | 0.2 | 0.2 |
| 55 | 苯并[a]蒽 | Benzo[a]anthracene | 56-55-3 | 1 | 4 | 3 |
| 56 | 苯并[b]荧蒽 | Benzo[b]fluoranthene | 205-99-2 | 0.6 | 1.7 | 2.1 |
| 57 | 苯并[k]荧蒽 | Benzo[k]fluoranthene | 207-08-9 | 6 | 17 | 21 |
| 58 | 二苯并[a,h]蒽 | Dibenz[a,h]anthracene | 53-70-3 | 0.06 | 0.15 | 0.19 |
| 59 | 茚并[1,2,3-cd]芘 | Indeno[1,2,3-cd]pyrene | 193-39-5 | 0.6 | 1.7 | 2 |
| 60 | 萘 | Naphthalene | 91-20-3 | 0.5 | 0.8 | 5 |
| 61 | 蒽 | Chrysene | 218-01-9 | 57 | 87 | 280 |
| 62 | 芘 | Acenaphthene | 83-32-9 | 340 | 2 000 | 2 000 |
| 63 | 蒽 | Anthracene | 120-12-7 | 1 700 | 2 000 | 2 000 |
| 64 | 芘 | Pyrene | 129-00-0 | 170 | 1 700 | 1 700 |
| 65 | 芴 | Fluorene | 86-73-7 | 230 | 2 000 | 1 600 |
| 66 | 2-氯酚 | Chlorophenol, 2- | 95-57-8 | 80 | 800 | 280 |
| 67 | 2,4-二氯酚 | Dichlorophenol, 2,4- | 120-83-2 | 40 | 300 | 130 |
| 68 | 2,4-二硝基酚 | Dinitrophenol, 2,4- | 51-28-5 | 27 | 200 | 90 |
| 69 | 2-硝基酚 | Nitrophenol, 2- | 88-75-5 | 22 | 150 | 75 |
| 70 | 4-硝基酚 | Nitrophenol, 4- | 100-02-7 | 27 | 200 | 90 |
| 71 | 五氯酚 | Pentachlorophenol | 87-86-5 | 0.8 | 2 | 2.7 |
| 72 | 五氯苯 | Pentachlorobenzene | 608-93-5 | 11 | 36 | 80 |
| 73 | 2,4,5-三氯酚 | Trichlorophenol, 2,4,5- | 95-95-4 | 1 300 | 2 000 | 2 000 |
| 74 | 2,4,6-三氯酚 | Trichlorophenol, 2,4,6- | 88-06-2 | 45 | 134 | 150 |
| 75 | 4-甲酚(对-) | Cresol, 4-, p- | 106-44-5 | 25 | 175 | 270 |
| 76 | 硝基苯 | Nitrobenzene | 98-95-3 | 5 | 24 | 60 |
| 77 | 六氯苯 | Hexachlorobenzene | 118-74-1 | 0.20 | 0.22 | 1.1 |
| 78 | 邻苯二甲酸二甲酯(DMP) | Dimethylterephthalate, DMP | 120-61-6 | 1 300 | 2 000 | 2 000 |
| 79 | 邻苯二甲酸二乙酯(DEP) | Diethyl phthalate, DEP | 84-66-2 | 2 000 | 2 000 | 2 000 |
| 80 | 邻苯二甲酸二正丁酯(DnBP) | Di-n-butyl phthalate, DnBP | 84-74-2 | 1 300 | 2 000 | 2 000 |

| 序号 | 污染物 | 英文名称 | CAS No. | 筛选值 | | |
|---|--------------------------------|--|------------|-------------|-----------|-----------|
| | | | | 居住用地 | 商服/工业用地 | 公园绿地 |
| 81 | 邻苯二甲酸二正辛酯(DnOP) | Di-n-octyl phthalate, DNOP | 117-84-0 | 130 | 1 000 | 440 |
| 82 | 邻苯二甲酸二(2-乙基己)酯 (DEHP) | Bis(2-ethylhexyl)phthalate, DEHP | 117-81-7 | 35 | 100 | 110 |
| 83 | 邻苯二甲酸丁苄酯 (BBP) | Butyl benzyl phthalate, BBP | 85-68-7 | 250 | 770 | 870 |
| 农药及其他 | | | | | | |
| 84 | 多氯联苯 | Polychlorinated Biphenyls | 1336-36-3 | 0.23 | 0.65 | 0.76 |
| 85 | 二噁英 | TCDD, 2,3,7,8- | 1746-01-6 | 0.000 004 7 | 0.000 015 | 0.000 016 |
| 86 | α-六六六 | Hexachlorocyclohexane, Alpha- | 319-84-6 | 0.09 | 0.3 | 0.3 |
| 87 | β-六六六 | Hexachlorocyclohexane, Beta- | 319-85-7 | 0.3 | 1 | 1 |
| 88 | 林丹 | Lindane | 58-89-9 | 0.5 | 1.5 | 1.5 |
| 89 | 滴滴滴 | DDD | 72-54-8 | 2 | 7 | 7 |
| 90 | 滴滴伊 | DDE, p, p' - | 72-55-9 | 1.5 | 3 | 5.5 |
| 91 | 滴滴涕 | DDT | 50-29-3 | 1.7 | 5.5 | 5.5 |
| 92 | 艾氏剂 | Aldrin | 309-00-2 | 0.02 | 0.06 | 0.08 |
| 93 | 狄氏剂 | Dieldrin | 60-57-1 | 0.03 | 0.07 | 0.08 |
| 94 | 异狄氏剂 | Endrin | 72-20-8 | 3 | 23 | 11 |
| 95 | 敌敌畏 | Dichlorvos | 62-73-7 | 1 | 3.5 | 4.5 |
| 96 | 乐果 | Dimethoate | 60-51-5 | 2 | 15 | 7.0 |
| 97 | 七氯 | Heptachlor | 76-44-8 | 0.1 | 0.3 | 0.3 |
| 98 | 氯丹 | Chlordane | 12789-03-6 | 1.5 | 5 | 5 |
| 99 | 毒杀酚 | Toxaphene | 8001-35-2 | 0.3 | 1 | 1 |
| 100 | 硫丹 | Endosulfan | 115-29-7 | 67 | 453 | 225 |
| 101 | 2,2',4,4'-四溴联苯醚 (BDE-47) | 2,2',4,4'-Tetrabromodiphenyl ether | 5436-43-1 | 1.0 | 10 | 4.5 |
| 102 | 五溴二苯醚 (BDE-99) | Pentabromodiphenyl ether, 2,2',4,4',5- | 60348-60-9 | 1 | 10 | 4.5 |
| 103 | 2,2',4,4',5,5'-六溴联苯醚 (BDE-153) | Hexabromodiphenyl ether, 2,2',4,4',5,5'- | 68631-49-2 | 2.7 | 21 | 9 |
| 104 | 十溴联苯醚 (BDE-209) | Decabromodiphenyl ether, 2,2',3,3',4,4',5,5',6,6'- | 1163-19-5 | 90 | 720 | 310 |
| 105 | 总石油烃(脂肪族*) C5-C8 | Total Petroleum Hydrocarbons (Aliphatic) C5-C8 | - | 20 | 140 | 2 000 |
| 106 | 总石油烃(脂肪族*) C9-C16 | Total Petroleum Hydrocarbons (Aliphatic) C8-C16 | - | 175 | 1100 | 2 000 |
| 107 | 总石油烃(脂肪族*) C17-C35 | Total Petroleum Hydrocarbons (Aliphatic) C16-C35 | - | 2 000 | 2 000 | 2 000 |
| 注：芳香族类石油烃参考多环芳烃(PAHs)和苯系物(BTEX)限值；商住混合用地类型采用居住用地的场地土壤环境风险评估筛选值。 | | | | | | |

4.2 筛选值使用规则

在确定目标场地土地利用类型的前提下，土壤污染物含量均低于筛选值时，则目标场地无需开展场地土壤环境风险评估，按土地利用类型直接开发利用。

若土壤污染物含量超过筛选值时，目标场地应进行场地土壤环境风险评估。

注：场地土壤环境风险评估筛选值不能直接作为污染场地修复目标值。修复目标值应根据场地土壤环境风险评估结果提出。

5 土壤污染物分析方法

5.1 采样方法

采样方法按照DB50/T 725-2016执行。

5.1.1 分析方法

土壤污染物推荐分析方法按表2规定。

表2 土壤污染物推荐分析方法

| 序号 | 污染物 | 分析方法 | 方法来源 |
|-------|-----|----------------------------------|----------------|
| 无机污染物 | | | |
| 1 | 砷 | 等离子体发射光谱法 | HJ/T 350 |
| | | 土壤和沉积物汞、砷、硒、铋、锑的测定微波消解/原子荧光法 | HJ 680 |
| | | 土壤和沉积物无机元素的测定 X 射线荧光光谱法 | 规范性附录 A |
| 2 | 镉 | 土壤质量铅、镉的测定石墨炉原子吸收分光光度法 | GB/T 17141 |
| | | 土壤质量铅、镉的测定 KI-MIBK 萃取火焰原子吸收分光光度法 | GB/T 17140 |
| | | 等离子体发射光谱法 | HJ/T 350 |
| 3 | 铅 | 土壤质量铅、镉的测定石墨炉原子吸收分光光度法 | GB/T 17141 |
| | | 土壤质量铅、镉的测定 KI-MIBK 萃取火焰原子吸收分光光度法 | GB/T 17140 |
| | | 王水回流消解原子吸收法 | NY/T 1613-2008 |
| | | 等离子体发射光谱法 | HJ/T 350 |
| | | 土壤和沉积物无机元素的测定 X 射线荧光光谱法 | 规范性附录 A |
| 4 | 总铬 | 等离子体发射光谱法 | HJ/T 350 |
| | | 土壤总铬的测定火焰原子吸收分光光度法 | HJ 491 |
| | | 土壤和沉积物无机元素的测定 X 射线荧光光谱法 | 规范性附录 A |
| 5 | 六价铬 | 前处理：固体废物六价铬的测定碱消解/火焰原子吸收分光光度法 | HJ 687 |
| | | 分析测试：水质六价铬的测定二苯碳酰二肼分光光度法 | GB/T 7467-1987 |
| 6 | 铍 | 等离子体发射光谱法 | HJ/T 350 |
| | | 土壤和沉积物铍的测定石墨炉原子吸收分光光度法 | HJ 737 |
| 7 | 镍 | 土壤质量镍的测定火焰原子吸收分光光度法 | GB/T 17139 |
| | | 王水回流消解原子吸收法 | NY/T 1613-2008 |
| | | 等离子体发射光谱法 | HJ/T 350 |
| | | 土壤和沉积物无机元素的测定 X 射线荧光光谱法 | 规范性附录 A |

| 序号 | 污染物 | 分析方法 | 方法来源 |
|----------|--------|---------------------------------|-------------------|
| 8 | 铜 | 土壤质量铜、锌的测定火焰原子吸收分光光度法 | GB/T 17138 |
| | | 王水回流消解原子吸收法 | NY/T 1613-2008 |
| | | 等离子体发射光谱法 | HJ/T 350 |
| | | 土壤和沉积物无机元素的测定 X 射线荧光光谱法 | 规范性附录 A |
| 9 | 锌 | 土壤质量铜、锌的测定火焰原子吸收分光光度法 | GB/T 17138 |
| | | 王水回流消解原子吸收法 | NY/T 1613-2008 |
| | | 等离子体发射光谱法 | HJ/T 350 |
| | | 土壤和沉积物无机元素的测定 X 射线荧光光谱法 | 规范性附录 A |
| 10 | 硒 | 等离子体发射光谱法 | HJ/T 350 |
| | | 土壤和沉积物汞、砷、硒、铋、锑的测定微波消解/原子荧光法 | HJ 680 |
| 11 | 锑 | 等离子体发射光谱法 | HJ/T 350 |
| | | 土壤和沉积物汞、砷、硒、铋、锑的测定微波消解/原子荧光法 | HJ 680 |
| 12 | 锡 | 等离子体发射光谱法 | HJ/T 350 |
| | | 王水回流消解原子吸收法 | NY/T 1613-2008 |
| 13 | 钡 | 土壤和沉积物无机元素的测定 X 射线荧光光谱法 | 规范性附录 A |
| 14 | 钴 | 土壤和沉积物无机元素的测定 X 射线荧光光谱法 | 规范性附录 A |
| 15 | 钼 | 等离子体发射光谱法 | HJ/T 350 |
| | | 王水回流消解原子吸收法 | NY/T 1613-2008 |
| 16 | 锰 | 土壤和沉积物无机元素的测定 X 射线荧光光谱法 | 规范性附录 A |
| 17 | 钒 | 土壤和沉积物无机元素的测定 X 射线荧光光谱法 | 规范性附录 A |
| 18 | 汞 | 冷原子吸收分光光度法 | HJ/T 350 |
| | | 总汞、总砷、总铅的测定第 1 部分：土壤中总汞的测定原子荧光法 | GB/T 22105.1-2008 |
| | | 土壤和沉积物汞、砷、硒、铋、锑的测定微波消解/原子荧光法 | HJ 680 |
| 19 | 可溶性氟化物 | 土壤氟化物的测定离子选择电极法 | 规范性附录 B |
| 20 | 氰化物 | 土壤氰化物和总氰化物的测定分光光度法 | HJ 745 |
| 21 | 总氰化物 | 土壤氰化物和总氰化物的测定分光光度法 | HJ 745 |
| 挥发性有机污染物 | | | |
| 22 | 苯 | 气相色谱/质谱联用仪 | HJ/T 350 |
| | | 土壤和沉积物挥发性有机物的测定吹扫捕集/气相色谱-质谱法 | HJ 605 |
| | | 土壤和沉积物挥发性有机物的测定顶空/气相色谱-质谱法 | HJ 741 |
| 23 | 甲苯 | 气相色谱/质谱联用仪 | HJ/T 350 |
| | | 土壤和沉积物挥发性有机物的测定吹扫捕集/气相色谱-质谱法 | HJ 605 |
| | | 土壤和沉积物挥发性有机物的测定顶空/气相色谱-质谱法 | HJ 741 |
| 24 | 乙苯 | 气相色谱/质谱联用仪 | HJ/T 350 |
| | | 土壤和沉积物挥发性有机物的测定吹扫捕集/气相色谱-质谱法 | HJ 605 |
| | | 土壤和沉积物挥发性有机物的测定顶空/气相色谱-质谱法 | HJ 741 |
| 25 | 丙酮 | 土壤和沉积物挥发性有机物的测定吹扫捕集/气相色谱-质谱法 | HJ 605 |
| | | 土壤和沉积物挥发性有机物的测定顶空/气相色谱-质谱法 | HJ 741 |
| 26 | 三氯乙烯 | 气相色谱/质谱联用仪 | HJ/T 350 |

| 序号 | 污染物 | 分析方法 | 方法来源 |
|----|--------------|------------------------------|----------|
| | | 土壤和沉积物挥发性有机物的测定吹扫捕集/气相色谱-质谱法 | HJ 605 |
| | | 土壤和沉积物挥发性有机物的测定顶空/气相色谱-质谱法 | HJ 741 |
| 27 | 四氯乙烯 | 气相色谱/质谱联用仪 | HJ/T 350 |
| | | 土壤和沉积物挥发性有机物的测定吹扫捕集/气相色谱-质谱法 | HJ 605 |
| | | 土壤和沉积物挥发性有机物的测定顶空/气相色谱-质谱法 | HJ 741 |
| 28 | 四氯化碳 | 气相色谱/质谱联用仪 | HJ/T 350 |
| | | 土壤和沉积物挥发性有机物的测定吹扫捕集/气相色谱-质谱法 | HJ 605 |
| | | 土壤和沉积物挥发性有机物的测定顶空/气相色谱-质谱法 | HJ 741 |
| 29 | 丙烯腈 | 土壤和沉积物丙烯醛、丙烯腈、乙腈的测定顶空/气相色谱法 | HJ 679 |
| | | 土壤和沉积物挥发性有机物的测定吹扫捕集/气相色谱-质谱法 | HJ 605 |
| | | 土壤和沉积物挥发性有机物的测定顶空/气相色谱-质谱法 | HJ 741 |
| 30 | 对二氯苯 | 气相色谱/质谱联用仪 | HJ/T 350 |
| | | 土壤和沉积物挥发性有机物的测定吹扫捕集/气相色谱-质谱法 | HJ 605 |
| | | 土壤和沉积物挥发性有机物的测定顶空/气相色谱-质谱法 | HJ 741 |
| 31 | 邻二氯苯 | 气相色谱/质谱联用仪 | HJ/T 350 |
| | | 土壤和沉积物挥发性有机物的测定吹扫捕集/气相色谱-质谱法 | HJ 605 |
| | | 土壤和沉积物挥发性有机物的测定顶空/气相色谱-质谱法 | HJ 741 |
| 32 | 氯苯 | 气相色谱/质谱联用仪 | HJ/T 350 |
| | | 土壤和沉积物挥发性有机物的测定吹扫捕集/气相色谱-质谱法 | HJ 605 |
| | | 土壤和沉积物挥发性有机物的测定顶空/气相色谱-质谱法 | HJ 741 |
| 33 | 氯仿 | 气相色谱/质谱联用仪 | HJ/T 350 |
| | | 土壤和沉积物挥发性有机物的测定吹扫捕集/气相色谱-质谱法 | HJ 605 |
| | | 土壤和沉积物挥发性有机物的测定顶空/气相色谱-质谱法 | HJ 741 |
| 34 | 二氯甲烷 | 气相色谱/质谱联用仪 | HJ/T 350 |
| | | 土壤和沉积物挥发性有机物的测定吹扫捕集/气相色谱-质谱法 | HJ 605 |
| | | 土壤和沉积物挥发性有机物的测定顶空/气相色谱-质谱法 | HJ 741 |
| 35 | 1,1-二氯乙烷 | 气相色谱/质谱联用仪 | HJ/T 350 |
| | | 土壤和沉积物挥发性有机物的测定吹扫捕集/气相色谱-质谱法 | HJ 605 |
| | | 土壤和沉积物挥发性有机物的测定顶空/气相色谱-质谱法 | HJ 741 |
| 36 | 1,2-二氯乙烷 | 气相色谱/质谱联用仪 | HJ/T 350 |
| | | 土壤和沉积物挥发性有机物的测定吹扫捕集/气相色谱-质谱法 | HJ 605 |
| | | 土壤和沉积物挥发性有机物的测定顶空/气相色谱-质谱法 | HJ 741 |
| 37 | 1,1,1-三氯乙烷 | 气相色谱/质谱联用仪 | HJ/T 350 |
| | | 土壤和沉积物挥发性有机物的测定吹扫捕集/气相色谱-质谱法 | HJ 605 |
| | | 土壤和沉积物挥发性有机物的测定顶空/气相色谱-质谱法 | HJ 741 |
| 38 | 1,1,2-三氯乙烷 | 气相色谱/质谱联用仪 | HJ/T 350 |
| | | 土壤和沉积物挥发性有机物的测定吹扫捕集/气相色谱-质谱法 | HJ 605 |
| | | 土壤和沉积物挥发性有机物的测定顶空/气相色谱-质谱法 | HJ 741 |
| 39 | 1,1,1,2-四氯乙烷 | 气相色谱/质谱联用仪 | HJ/T 350 |
| | | 土壤和沉积物挥发性有机物的测定吹扫捕集/气相色谱-质谱法 | HJ 605 |

| 序号 | 污染物 | 分析方法 | 方法来源 |
|-----------|------------------|------------------------------|----------|
| | | 土壤和沉积物挥发性有机物的测定顶空/气相色谱-质谱法 | HJ 741 |
| 40 | 1, 1, 2, 2-四氯乙烷 | 气相色谱/质谱联用仪 | HJ/T 350 |
| | | 土壤和沉积物挥发性有机物的测定吹扫捕集/气相色谱-质谱法 | HJ 605 |
| | | 土壤和沉积物挥发性有机物的测定顶空/气相色谱-质谱法 | HJ 741 |
| 41 | 六氯丁二烯 | 气相色谱/质谱联用仪 | HJ/T 350 |
| | | 土壤和沉积物挥发性有机物的测定吹扫捕集/气相色谱-质谱法 | HJ 605 |
| | | 土壤和沉积物挥发性有机物的测定顶空/气相色谱-质谱法 | HJ 741 |
| 42 | 苯乙烯 | 气相色谱/质谱联用仪 | HJ/T 350 |
| | | 土壤和沉积物挥发性有机物的测定吹扫捕集/气相色谱-质谱法 | HJ 605 |
| | | 土壤和沉积物挥发性有机物的测定顶空/气相色谱-质谱法 | HJ 741 |
| 43 | 邻二甲苯 | 气相色谱/质谱联用仪 | HJ/T 350 |
| | | 土壤和沉积物挥发性有机物的测定吹扫捕集/气相色谱-质谱法 | HJ 605 |
| | | 土壤和沉积物挥发性有机物的测定顶空/气相色谱-质谱法 | HJ 741 |
| 44 | 间二甲苯 | 气相色谱/质谱联用仪 | HJ/T 350 |
| | | 土壤和沉积物挥发性有机物的测定吹扫捕集/气相色谱-质谱法 | HJ 605 |
| | | 土壤和沉积物挥发性有机物的测定顶空/气相色谱-质谱法 | HJ 741 |
| 45 | 对二甲苯 | 气相色谱/质谱联用仪 | HJ/T 350 |
| | | 土壤和沉积物挥发性有机物的测定吹扫捕集/气相色谱-质谱法 | HJ 605 |
| | | 土壤和沉积物挥发性有机物的测定顶空/气相色谱-质谱法 | HJ 741 |
| 46 | 氯乙烯 | 土壤和沉积物挥发性有机物的测定吹扫捕集/气相色谱-质谱法 | HJ 605 |
| | | 土壤和沉积物挥发性有机物的测定顶空/气相色谱-质谱法 | HJ 741 |
| 47 | 1, 2-二氯乙烯 (顺) | 气相色谱/质谱联用仪 | HJ/T 350 |
| | | 土壤和沉积物挥发性有机物的测定吹扫捕集/气相色谱-质谱法 | HJ 605 |
| | | 土壤和沉积物挥发性有机物的测定顶空/气相色谱-质谱法 | HJ 741 |
| 48 | 1, 2-二氯乙烯 (反) | 气相色谱/质谱联用仪 | HJ/T 350 |
| | | 土壤和沉积物挥发性有机物的测定吹扫捕集/气相色谱-质谱法 | HJ 605 |
| | | 土壤和沉积物挥发性有机物的测定顶空/气相色谱-质谱法 | HJ 741 |
| 49 | 1, 1-二氯乙烯 | 气相色谱/质谱联用仪 | HJ/T 350 |
| | | 土壤和沉积物挥发性有机物的测定吹扫捕集/气相色谱-质谱法 | HJ 605 |
| | | 土壤和沉积物挥发性有机物的测定顶空/气相色谱-质谱法 | HJ 741 |
| 50 | 吡啶 | 土壤和沉积物半挥发性有机物的测定气相色谱-质谱法 | 规范性附录 C |
| 半挥发性有机污染物 | | | |
| 51 | 苯胺 | 气相色谱/质谱联用仪 | HJ/T 350 |
| | | 土壤和沉积物半挥发性有机物的测定气相色谱-质谱法 | 规范性附录 C |
| 52 | 苯酚 | 土壤和沉积物酚类化合物的测定气相色谱法 | HJ 703 |
| | | 土壤和沉积物半挥发性有机物的测定气相色谱-质谱法 | 规范性附录 C |
| 53 | 荧蒽 | 气相色谱/质谱联用仪 | HJ/T 350 |
| | | 土壤和沉积物半挥发性有机物的测定气相色谱-质谱法 | 规范性附录 C |
| 54 | 苯并[a]芘 | 气相色谱/质谱联用仪 | HJ/T 350 |
| | | 土壤和沉积物半挥发性有机物的测定气相色谱-质谱法 | 规范性附录 C |

| 序号 | 污染物 | 分析方法 | 方法来源 |
|----|-----------------|--------------------------|----------|
| 55 | 苯并[a]蒽 | 气相色谱/质谱联用仪 | HJ/T 350 |
| | | 土壤和沉积物半挥发性有机物的测定气相色谱-质谱法 | 规范性附录 C |
| 56 | 苯并[b]荧蒽 | 气相色谱/质谱联用仪 | HJ/T 350 |
| | | 土壤和沉积物半挥发性有机物的测定气相色谱-质谱法 | 规范性附录 C |
| 57 | 苯并[k]荧蒽 | 气相色谱/质谱联用仪 | HJ/T 350 |
| | | 土壤和沉积物半挥发性有机物的测定气相色谱-质谱法 | 规范性附录 C |
| 58 | 二苯并[a, h]蒽 | 气相色谱/质谱联用仪 | HJ/T 350 |
| | | 土壤和沉积物半挥发性有机物的测定气相色谱-质谱法 | 规范性附录 C |
| 59 | 茚并[1, 2, 3-cd]芘 | 气相色谱/质谱联用仪 | HJ/T 350 |
| | | 土壤和沉积物半挥发性有机物的测定气相色谱-质谱法 | 规范性附录 C |
| 60 | 萘 | 气相色谱/质谱联用仪 | HJ/T 350 |
| | | 土壤和沉积物半挥发性有机物的测定气相色谱-质谱法 | 规范性附录 C |
| 61 | 蒽 | 气相色谱/质谱联用仪 | HJ/T 350 |
| | | 土壤和沉积物半挥发性有机物的测定气相色谱-质谱法 | 规范性附录 C |
| 62 | 危 | 土壤和沉积物半挥发性有机物的测定气相色谱-质谱法 | 规范性附录 C |
| 63 | 葱 | 气相色谱/质谱联用仪 | HJ/T 350 |
| | | 土壤和沉积物半挥发性有机物的测定气相色谱-质谱法 | 规范性附录 C |
| 64 | 芘 | 气相色谱/质谱联用仪 | HJ/T 350 |
| | | 土壤和沉积物半挥发性有机物的测定气相色谱-质谱法 | 规范性附录 C |
| 65 | 芴 | 气相色谱/质谱联用仪 | HJ/T 350 |
| | | 土壤和沉积物半挥发性有机物的测定气相色谱-质谱法 | 规范性附录 C |
| 66 | 2-氯酚 | 气相色谱/质谱联用仪 | HJ/T 350 |
| | | 土壤和沉积物酚类化合物的测定气相色谱法 | HJ 703 |
| | | 土壤和沉积物半挥发性有机物的测定气相色谱-质谱法 | 规范性附录 C |
| 67 | 2, 4-二氯酚 | 气相色谱/质谱联用仪 | HJ/T 350 |
| | | 土壤和沉积物酚类化合物的测定气相色谱法 | HJ 703 |
| | | 土壤和沉积物半挥发性有机物的测定气相色谱-质谱法 | 规范性附录 C |
| 68 | 2, 4-二硝基酚 | 气相色谱/质谱联用仪 | HJ/T 350 |
| | | 土壤和沉积物酚类化合物的测定气相色谱法 | HJ 703 |
| | | 土壤和沉积物半挥发性有机物的测定气相色谱-质谱法 | 规范性附录 C |
| 69 | 2-硝基酚 | 气相色谱/质谱联用仪 | HJ/T 350 |
| | | 土壤和沉积物酚类化合物的测定气相色谱法 | HJ 703 |
| | | 土壤和沉积物半挥发性有机物的测定气相色谱-质谱法 | 规范性附录 C |
| 70 | 4-硝基酚 | 土壤和沉积物酚类化合物的测定气相色谱法 | HJ 703 |
| | | 土壤和沉积物半挥发性有机物的测定气相色谱-质谱法 | 规范性附录 C |
| 71 | 五氯酚 | 土壤和沉积物酚类化合物的测定气相色谱法 | HJ 703 |
| | | 土壤和沉积物半挥发性有机物的测定气相色谱-质谱法 | 规范性附录 C |
| 72 | 五氯苯 | 土壤和沉积物半挥发性有机物的测定气相色谱-质谱法 | 规范性附录 C |
| 73 | 2, 4, 5-三氯酚 | 土壤和沉积物酚类化合物的测定气相色谱法 | HJ 703 |
| | | 气相色谱/质谱联用仪 | HJ/T 350 |

| 序号 | 污染物 | 分析方法 | 方法来源 |
|---------------|-----------------------|----------------------------------|------------|
| | | 土壤和沉积物半挥发性有机物的测定气相色谱-质谱法 | 规范性附录 C |
| 74 | 2, 4, 6-三氯酚 | 土壤和沉积物酚类化合物的测定气相色谱法 | HJ 703 |
| | | 气相色谱/质谱联用仪 | HJ/T 350 |
| | | 土壤和沉积物半挥发性有机物的测定气相色谱-质谱法 | 规范性附录 C |
| 75 | 4-甲酚 (对-) | 土壤和沉积物酚类化合物的测定气相色谱法 | HJ 703 |
| | | 气相色谱/质谱联用仪 | HJ/T 350 |
| | | 土壤和沉积物半挥发性有机物的测定气相色谱-质谱法 | 规范性附录 C |
| 76 | 硝基苯 | 气相色谱/质谱联用仪 | HJ/T 350 |
| | | 土壤和沉积物半挥发性有机物的测定气相色谱-质谱法 | 规范性附录 C |
| 77 | 六氯苯 | 气相色谱/质谱联用仪 | HJ/T 350 |
| | | 土壤和沉积物半挥发性有机物的测定气相色谱-质谱法 | 规范性附录 C |
| 78 | 邻苯二甲酸二甲酯 (DMP) | 土壤和沉积物半挥发性有机物的测定气相色谱-质谱法 | 规范性附录 C |
| 79 | 邻苯二甲酸二乙酯 (DEP) | 土壤和沉积物半挥发性有机物的测定气相色谱-质谱法 | 规范性附录 C |
| 80 | 邻苯二甲酸二正丁酯 (DnBP) | 土壤和沉积物半挥发性有机物的测定气相色谱-质谱法 | 规范性附录 C |
| 81 | 邻苯二甲酸二正辛酯 (DnOP) | 土壤和沉积物半挥发性有机物的测定气相色谱-质谱法 | 规范性附录 C |
| 82 | 邻苯二甲酸二(2-乙基己)酯 (DEHP) | 土壤和沉积物半挥发性有机物的测定气相色谱-质谱法 | 规范性附录 C |
| 83 | 邻苯二甲酸丁苄酯 (BBP) | 土壤和沉积物半挥发性有机物的测定气相色谱-质谱法 | 规范性附录 C |
| 农药/多氯联苯及其他污染物 | | | |
| 84 | 多氯联苯 | 土壤中多氯联苯 (PCB) 的测定气相色谱法 | HJ/T 350 |
| | | 土壤和沉积物多氯联苯的测定气相色谱-质谱法 | HJ 743 |
| 85 | 二噁英类 (PCDDs/PCDFs) | 土壤和沉积物二噁英类的测定同位素稀释高分辨气相色谱-低分辨质谱法 | HJ 650 |
| | | 土壤和沉积物二噁英类的测定同位素稀释高分辨气相色谱-高分辨质谱法 | HJ 77.4 |
| 86 | α-六六六 | 土壤质量六六六和滴滴涕的测定气相色谱法 | GB/T 14550 |
| | | 土壤中有有机氯农药的测定气相色谱法 | HJ/T 350 |
| | | 土壤和沉积物有机氯农药的测定气相色谱-质谱法 | 规范性附录 D |
| 87 | β-六六六 | 土壤质量六六六和滴滴涕的测定气相色谱法 | GB/T 14550 |
| | | 土壤中有有机氯农药的测定气相色谱法 | HJ/T 350 |
| | | 土壤和沉积物有机氯农药的测定气相色谱-质谱法 | 规范性附录 D |
| 88 | 林丹 | 土壤和沉积物有机氯农药的测定气相色谱-质谱法 | 规范性附录 D |
| | | | |
| 89 | 滴滴涕 | 土壤质量六六六和滴滴涕的测定气相色谱法 | GB/T 14550 |
| | | 土壤中有有机氯农药的测定气相色谱法 | HJ/T 350 |

| 序号 | 污染物 | 分析方法 | 方法来源 |
|-----|-------------------------------------|------------------------------|------------|
| | | 土壤和沉积物有机氯农药的测定气相色谱—质谱法 | 规范性附录 D |
| 90 | 滴滴伊 | 土壤质量六六六和滴滴涕的测定气相色谱法 | GB/T 14550 |
| | | 土壤中有机氯农药的测定气相色谱法 | HJ/T 350 |
| | | 土壤和沉积物有机氯农药的测定气相色谱—质谱法 | 规范性附录 D |
| 91 | 滴滴涕 | 土壤质量六六六和滴滴涕的测定气相色谱法 | GB/T 14550 |
| | | 土壤中有机氯农药的测定气相色谱法 | HJ/T 350 |
| | | 土壤和沉积物有机氯农药的测定气相色谱—质谱法 | 规范性附录 D |
| 92 | 艾氏剂 | 气相色谱法 | HJ/T 350 |
| | | 土壤和沉积物有机氯农药的测定气相色谱—质谱法 | 规范性附录 D |
| 93 | 狄氏剂 | 气相色谱法 | HJ/T 350 |
| | | 土壤和沉积物有机氯农药的测定气相色谱—质谱法 | 规范性附录 D |
| 94 | 异狄氏剂 | 气相色谱法 | HJ/T 350 |
| | | 土壤和沉积物有机氯农药的测定气相色谱—质谱法 | 规范性附录 D |
| 95 | 敌敌畏 | 土壤和沉积物有机磷农药和菊酯类农药的测定气相色谱—质谱法 | 规范性附录 E |
| 96 | 乐果 | 土壤和沉积物有机磷农药和菊酯类农药的测定气相色谱—质谱法 | 规范性附录 E |
| 97 | 七氯 | 土壤和沉积物有机氯农药的测定气相色谱—质谱法 | 规范性附录 D |
| 98 | 氯丹 | 土壤和沉积物有机氯农药的测定气相色谱—质谱法 | 规范性附录 D |
| 99 | 毒杀酚 | 土壤和沉积物有机氯农药的测定气相色谱—质谱法 | 规范性附录 D |
| 100 | 硫丹 | 土壤和沉积物有机氯农药的测定气相色谱—质谱法 | 规范性附录 D |
| 101 | 2, 2', 4, 4'-四溴联苯醚 (BDE-47) | 气相色谱/质谱联用仪 | HJ/T 350 |
| 102 | 五溴二苯醚 (BDE-99) | 气相色谱/质谱联用仪 | HJ/T 350 |
| 103 | 2, 2', 4, 4', 5, 5'-六溴联苯醚 (BDE-153) | 气相色谱/质谱联用仪 | HJ/T 350 |
| 104 | 十溴联苯醚 (BDE-209) | 气相色谱/质谱联用仪 | HJ/T 350 |
| 105 | 总石油烃 (脂肪族): C5-C8 | 气相色谱 | HJ/T 350 |
| 106 | 总石油烃 (脂肪族): C9-C16 | 气相色谱 | HJ/T 350 |
| 107 | 总石油烃 (脂肪族): C17-C35 | 气相色谱 | HJ/T 350 |

附 录 A
(规范性附录)
土壤和沉积物无机元素的测定-X 射线荧光光谱法

A.1 适用范围

本方法规定了测定土壤和沉积物中32种无机元素的粉末压片-波长色散X射线荧光光谱法。

本方法适用于土壤和沉积物中32种无机元素的测定,包括砷(As)、钡(Ba)、溴(Br)、铈(Ce)、氯(Cl)、钴(Co)、铬(Cr)、铜(Cu)、镓(Ga)、铪(Hf)、镧(La)、锰(Mn)、镍(Ni)、磷(P)、铅(Pb)、铷(Rb)、硫(S)、钪(Sc)、锶(Sr)、钍(Th)、钛(Ti)、钒(V)、钇(Y)、锌(Zn)、锆(Zr)、硅(Si)、铝(Al)、铁(Fe)、钾(K)、钠(Na)、钙(Ca)、镁(Mg)。

A.2 方法原理

土壤或沉积物样品经过衬垫压片或铝环(塑料环)压片后,试样中的原子受到适当的高能辐射激发后,放射出该原子所具有的特征X射线,其强度大小与试样中的该元素质量分数成正比。通过测量特征X射线的强度来定量试样中各元素的质量分数。

A.3 试剂和材料

A.3.1 硼酸(H_3BO_3):分析纯。

A.3.2 高密度低压聚乙烯粉:分析纯。

A.3.3 32种无机元素的标准样品:土壤及沉积物,直接购买有证标准物质/标准样品。

A.3.4 塑料环(内径34 mm)。

A.3.5 氩气-甲烷气:90%氩气+10%甲烷。

A.4 仪器和设备

A.4.1 X射线荧光光谱仪:波长色散型,具计算机控制系统。

A.4.2 粉末压片机:最大压力40 T。

A.5 样品

A.5.1 样品的采集、保存和前处理

土壤样品采集和保存参照HJ/T 166执行,沉积物样品采集和保存参照GB 17378.3执行。样品的风干和筛分参照HJ/T 166及GB 17378.5相关部分进行操作,所有样品均应过200目筛。

A.5.2 试样的制备

将5g左右过筛样品于压片机上以一定压力压制成 ≥ 7 mm厚度的薄片，用硼酸（A3.1）或高密度低压聚乙烯粉（A3.2）垫底、镶边或塑料环（A3.4）镶边。压力及停留时间根据使用的压力机及镶边材质优化获取。

A.6 分析步骤

A.6.1 建立测量方法

参照仪器操作程序进行方法建立。首先确定测量元素，从数据库中选择测量谱线并校正。不同型号的仪器，其测定条件不尽相同，参照仪器厂商提供的数据库选择最佳工作条件，主要包括X光管的高压和电流、元素的分析线、分析晶体、准直器、探测器、脉冲高度分布（PHA）、背景校正。

A.6.2 校准

按照与试样的制备（A5.2）相同操作步骤，压制不同质量分数元素标准样品（A3.3）（至少20个不同质量分数标准样品）的薄片。在仪器最佳工作条件下，依次上机测定分析，记录X射线荧光强度。以X射线荧光强度（kcps）为纵坐标，以对应各元素的质量分数（mg/kg或百分数）为横坐标，绘制校准曲线。

A.6.3 测定

将待测试样（A5.2）按照与绘制校准曲线相同测定条件进行测定，记录X射线荧光强度。

A.7 结果计算与表示

A.7.1 结果计算

土壤及沉积物样品中无机元素的质量分数（mg/kg或百分数），按照以下公式进行计算。

$$\omega_i = K \times (I_i + \beta_{ij} \times I_k) \times (1 + \sum a_{ij} \times \omega_j) + b \dots\dots\dots (A.1)$$

式中：

ω_i ——待测无机元素的质量分数，mg/kg或%；

ω_j ——干扰元素的质量分数，mg/kg或%；

K ——校准曲线的斜率；

B ——校准曲线的截距；

I_i ——测量元素的X射线荧光强度，Kcps；

β_{ij} ——谱线重叠校正系数；

I_k ——谱线重叠的理论计算强度；

α_{ij} ——干扰元素对测量元素的 α 影响系数。

A.7.2 结果表示

样品中铝、铁、硅、钾、钠、钙、镁以氧化物表示，单位为%；其他均以元素表示，单位为mg/kg。测定结果最多保留四位有效数字，小数点后最多保留两位。

附 录 B
(规范性附录)
土壤和植物氟化物的测定

B.1 适用范围

本方法规定了测定土壤中有效态（水溶性）氟化物和全态氟化物的离子选择电极法。

本方法适用于土壤中有效态（水溶性）氟化物和全态氟化物的测定。测定土壤有效态（水溶性）氟化物和全态氟化物的方法检出限为2.5 μg。土壤有效态（水溶性）氟化物测定中，当称样量为5.0 g时，方法检出限为0.5 mg/kg，测定下限为2.0 mg/kg；土壤全态氟化物测定中，当称样量为0.200 g时，方法检出限为12.5 mg/kg，测定下限为50.0 mg/kg。

B.2 方法原理

B.2.1 土壤样品经纯水常温超声浸提后、分离得到有效态（水溶性）氟化物浸出液；

B.2.2 土壤样品经氢氧化钠高温熔融后，热纯水浸取并加入一定量的盐酸使溶液满足弱碱性，去除主要干扰离子，得到土壤样品全态氟化物浸提液。两种溶液在总离子强度调节缓冲溶液存在条件下，用氟离子选择电极法定量。

B.2.3 氟离子选择电极由内参比电极（常用银-氯化银电极）、内充液（一定浓度的氟化钠与氯化钠混合溶液）与氟化镧晶片（掺有氟化钙和氟化锶，以提高导电性）组成。当氟电极与溶液接触时溶液中的离子会被晶片吸附。同时，由于晶体缺陷的存在，部分发生离子交换，从而在晶体膜表面建立了双电层结构，并产生膜电位，所产生的电极电位与溶液中氟离子活度的关系满足能斯特（Nernst）方程：

$$E = E_0 - \frac{RT}{F} \times \log a_{F^-} \dots\dots\dots (B.1)$$

式中：

- E——测得电极电位，mv
- E₀——参比电极电位，mv；
- R——气体常数8.314，J/(K·mol)；
- T——绝对温度，K；
- F——法拉第常数，=NA（阿伏伽德罗常数）×e（电子电量）（96 500 C）；
- a_{F⁻}——氟离子活度，mol/L。

B.3 试剂和材料

B.3.1 除非另有说明，分析时均使用符合国家标准的分析纯试剂。实验用水为新制备的去离子水或同等质量的水，满足GB/T 6682-2008 二级及以上。

B.3.2 纯水：去离子水，无氟水。

B.3.3 氢氧化钠（分析纯，粒/片状）。

B.3.4 盐酸：ρ（HCl）=1.19 mg/L。

B.3.5 盐酸溶液：1+1（v/v）。

量取50 mL盐酸（B.3.4）用纯水（B.3.2）稀释至100 mL。

B.3.6 氢氧化钠溶液: $C(\text{NaOH})=0.2 \text{ mol/L}$ 。

称取0.80 g氢氧化钠, 纯水 (B.3.2) 溶解后稀释至100 mL。

B.3.7 溴甲酚紫指示剂: $\varphi(\text{C}_{21}\text{H}_{16}\text{Br}_{2}\text{O}_{5}\text{S})=0.04\%$

称取0.10 g溴甲酚紫, 溶于约9.5 mL氢氧化钠溶液 (B.3.6) 中, 纯水 (B.3.2) 稀释至250 mL。

B.3.8 总离子强度缓冲溶液 (TISAB): 1.0 mol/L柠檬酸三钠缓冲溶液

称取294 g柠檬酸三钠 ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 于1 000 mL烧杯中, 加入约900 mL纯水 (B.3.2) 溶解, 用盐酸溶液 (B.3.5) 调节pH至6.0~7.0, 纯水 (B.3.2) 稀释至1 000 mL摇匀, 贮于聚乙烯瓶中2 °C~5 °C条件下冷藏可保存7 d。

B.3.9 氟标准贮备溶液: $\rho(\text{F}^-)=500 \text{ mg/L}$

购买市售有证标准溶液 $\rho(\text{F}^-)=500 \text{ mg/L}$ 或准确称取基准氟化钠 (NaF , 经105 °C~110 °C烘干2 h, 干燥冷却) 1.105 0 g, 纯水 (B.3.2) 溶解后, 定容于1 000 mL容量瓶中, 用纯水 (B.3.2) 稀释至标线, 摇匀。贮于聚乙烯瓶中。

B.3.10 氟标准使用溶液: $\rho(\text{F}^-)=50.0 \text{ mg/L}$

准确吸取氟标准贮备溶液 (B.3.9) 10.00 mL, 纯水 (B.3.2) 定容于100 mL容量瓶中, 摇匀, 此溶液每毫升含氟50.0 μg 。

B.4 仪器和设备

B.4.1 氟离子选择电极及饱和甘汞电极 (或氟离子复合电极)。

B.4.2 离子计 (精度 $\pm 0.1 \text{ mV}$)。

B.4.3 磁力搅拌棒或磁力搅拌器及聚乙烯磁力搅拌子。

B.4.4 聚乙烯烧杯: 100 mL。

B.4.5 聚乙烯瓶 (加塞/盖): 100 mL。

B.4.6 镍坩埚: 50 mL~100 mL。

B.4.7 马弗炉: 温度可调 (室温~800 °C及以上)。

B.4.8 烧杯: 1 000 mL或500 mL。

B.4.9 玻璃棒: 20 cm~30 cm。

B.4.10 加热板: 温度可调 (室温~200 °C及以上)。

B.4.11 电子天平: 万分之一以上精度、百分之一精度各一台。

B.4.12 超声波设备: 时间 (5 min~30 min)、温度 (20 °C~80 °C)、频率 (20~50) KHz可调。

B.4.13 离心机: 转速 (4 000 r/min)、大容量 (50 mL或100 mL)、可计时 (2 min~30 min)。

B.5 样品

B.5.1 采集与保存

按照HJ/T 166-2004中第6章、第9章规定的要求进行样品采集和保存, 样品采集后应将样品置于洁净干燥的聚乙烯瓶或硬质玻璃瓶中。

B.5.2 样品制备

按照HJ/T 166-2004中第8章规定的要求进行样品制备。将采集的土壤样品 (约500 g), 平摊于聚乙烯薄膜或清洁的纸上, 放于通风避光的室内自然风干。风干后去除石子和动植物残体等异物, 用木棒

压碎，过2 mm尼龙筛于聚乙烯薄膜上，充分混匀，用四分法缩分为约100 g。用玛瑙研钵研磨土样过0.149 mm尼龙筛（100目），混匀后避光、干燥、清洁环境下可保存30 d。

B.5.3 试样制备

B.5.3.1 土壤有效态（水溶性）氟化物试样的制备

土壤有效态（水溶性）氟化物试样制备采用纯水浸提的方法：准确称取风干、过筛后样品5.0 g（精确至0.05 g）于100 mL聚乙烯瓶中，加入50 mL 纯水（B.3.2），加盖于室温条件下超声振荡30 min后静置，取上清液40 mL~45 mL于50 mL聚乙烯离心管中，转速4 000 r/min条件下离心5 min~10 min，待测。

B.5.3.2 土壤全态氟化物试样的制备

土壤全态氟化物试样制备采用碱熔融的方法：准确称取处理过筛后的土样0.2 g（精确至0.000 2 g）于50 mL镍坩锅中，加入2.0 g氢氧化钠（B.3.2），放入马弗炉中，常温升至300 °C稳定10 min，继续升温至550 °C稳定30 min，取出冷却至80 °C左右，用50 mL煮沸后的热纯水（约80 °C~90 °C）分3~5次浸取，转移至烧杯中直至融块完全溶解，溶液冷却后全部转入100 mL容量瓶中，再缓慢加入5.0 mL盐酸（B.3.5），不断摇动，用纯水（B.3.2）稀释至标线，摇匀，待测。

B.5.4 空白试样

不加土壤样品，纯水为基体介质，按照B5.3中土壤试液的制备方法制得空白试液：

——有效态（水溶性）氟化物空白试液制备：量取50 mL的纯水（B.3.2）于100 mL的聚乙烯瓶中室温条件下超声振荡30 min后静置，取上清液40 mL~45 mL于50 mL聚乙烯离心管中，转速4 000 r/min条件下离心5 min~10 min；

——全态氟化物空白试液制备：称取2.0 g氢氧化钠（B.3.2），放入马弗炉中，常温升至300 °C稳定10 min，继续升温至550 °C稳定30 min，取出冷却至80 °C左右，用50 mL煮沸后的热纯水（约80 °C~90 °C）分3~5次浸取，转移至烧杯中直至融块完全溶解，溶液冷却后全部转入100 mL容量瓶中，再缓慢加入5.0 mL盐酸（B.3.4），不断摇动，用纯水（B.3.1）稀释至标线，摇匀。

B.5.5 样品干物质含量的测定

参照HJ 613-2011测定土壤样品的干物质含量。

B.6 分析步骤

B.6.1 校准曲线

分别移取0.10 mL、0.20 mL、0.40 mL、1.00 mL、2.00 mL、4.00 mL、10.0 mL氟化物标准使用液（B3.9）于50 mL的容量瓶中，依次加入10.0 mL空白试液、10.0 mL的总离子强度缓冲溶液（B3.7），纯水（B3.1）定容至标线，混匀。以电位-氟含量对数（E-1gm）为参数绘制标准曲线。标准系列见表B.1。

表B.1 氟化物标准系列

| 标准点 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
|---------|------|------|------|------|------|------|------|
| 体积V(mL) | 0.10 | 0.20 | 0.40 | 1.00 | 2.00 | 4.00 | 10.0 |

| | | | | | | | |
|--------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 标准含量m(mg/kg) | 5.0 | 10.0 | 20.0 | 50.0 | 100 | 200 | 500 |
| lgm | 0.699 | 1.000 | 1.301 | 1.699 | 2.000 | 2.301 | 2.699 |

B.6.2 试样的测定

B.6.2.1 土壤有效态（水溶性）氟化物试样的测定：准确移取试样的上清液10.0 mL（可根据土壤样品氟化物含量选择取液量）于50 mL容量瓶中，加入10.0 mL总离子强度缓冲溶液（B.3.8），纯水（B.3.2）定容至标线，混匀后转移至100 mL聚乙烯烧杯中，放入聚乙烯磁力搅拌子，置于磁力搅拌器上，插入氟离子选择电极、饱和甘汞电极（或氟离子复合电极）测定，待仪器读数稳定，记录响应值。

B.6.2.2 土壤全态氟化物试样的测定：准确移取试样的上清液10.0 mL（可根据土壤样品氟化物含量选择取液量）至50 mL容量瓶中，加入1滴~2滴溴甲酚紫指示剂（B.3.7），边搅拌边逐滴加入盐酸（B.3.5），直至溶液由蓝紫色（pH≥6.8）突变为黄色（pH≤5.2）为止。加入10.0 mL总离子强度缓冲溶液（B.3.8），纯水（B.3.2）定容至标线，混匀后转移至100 mL聚乙烯烧杯中，放入聚乙烯磁力搅拌子，置于磁力搅拌器上，插入氟离子选择电极、饱和甘汞电极（或氟离子复合电极）测定，待仪器读数稳定，记录响应值。

B.6.2.3 按照与绘制标准曲线相同条件测定空白和试样的电位响应值（从空白溶液开始由低浓度到高浓度顺序依次进行测定），对照（E-lgm）曲线，换算得到相应的氟化物含量。

B.6.3 空白试验

按照试样的测定（B.6.2）相同的方法步骤测量空白试样（B.5.4）的响应电位并换算为氟化物的含量。

B.7 结果计算与表示

B.7.1 土壤有效态（水溶性）氟化物

土壤有效态（水溶性）氟化物的含量 ω （mg/kg）按式（B.2）计算：

$$\omega = \frac{m_1}{m \times w_{dm}} \times \frac{V_1}{V_2} \dots \dots \dots (B.2)$$

式中：

- ω ——土壤样品中有效态（水溶性）氟化物的含量（质量分数），mg/kg；
- m ——由标准曲线算得的试样中氟化物的质量， μg ；
- m ——称取土壤样品的质量，g；
- w_{dm} ——土壤样品的干物质含量，%；
- V_1 ——土壤样品浸出液总体积，mL；
- V_2 ——测定时吸取样品试液体积，mL。

B.7.2 土壤全态氟化物

土壤全态氟化物的含量 ω （mg/kg）按下式计算：

$$\omega = \frac{m_1}{m \times w_{dm}} \times \frac{V_1}{V_2} \dots \dots \dots (B.3)$$

式中：

ω ——土壤样品有全态氟化物的含量（质量分数），mg/kg；

m_1 ——由标准曲线算得的试样中氟化物的质量， μg ；

m ——称取土壤样品的质量，g；

W_{dm} ——土壤样品的干物质含量，%；

V_1 ——土壤样品浸取液定容总体积，mL；

V_2 ——测定时吸取样品试液体积，mL。

B.7.3 结果表示

对于土壤有效态（水溶性）氟化物测定，结果保留到小数点后一位。

对于土壤全态氟化物的测定，结果不大于100 mg/kg的保留三位有效数字，结果大于100 mg/kg的保留到整数位。

附 录 C (规范性附录)

土壤和沉积物半挥发性有机物的测定 气相色谱-质谱法

C.1 适用范围

本方法规定了土壤和沉积物中半挥发性有机物的气相色谱-质谱测定方法。

本方法适用于土壤和沉积物中酞酸酯类、多环芳烃类、非挥发性氯代烃类、农药、硝基芳烃类等半挥发性有机物的测定。

本方法的检出限随仪器灵敏度、前处理方法及样品的干扰水平等因素而变化。当试样量为20g时，用单四级杆质谱进行全扫描分析时，目标物的方法检出限为(62~248) $\mu\text{g}/\text{kg}$ ，测定下限为(248~956) $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。

C.2 方法原理

土壤或沉积物中半挥发性有机物(Semivolatile-Organics, 简称SVOCs)采用适合的萃取方法(索氏提取、加压流体萃取等)提取,提取液经硅酸镁(弗罗里硅土)柱或GPC(凝胶色谱)等不同净化方法去除干扰物,浓缩定容后加入内标进气相色谱/质谱分析。

C.3 试剂和材料

除非另有说明,分析时均使用符合国家标准和分析纯化学试剂,实验用水为新制备的去离子水或蒸馏水。

C.3.1 有机溶剂

丙酮、正己烷、二氯甲烷或其他等效有机溶剂均为农药残留分析纯级,在使用前应先进行脱气。

C.3.2 SVOCs标准储备液: $\rho=1\text{ mg/mL}\sim 5\text{ mg/mL}$

可直接购买有证标准溶液(多种SVOCs的混标或某类SVOCs混标,也可以是特定的半挥发性有机物的单标),也可用标准物质制备,应在保质期内使用。

C.3.3 SVOCs中间使用液: 将上述SVOCs储备液稀释成100 $\mu\text{g/mL}$ 。

C.3.4 内标: $\rho=2\text{ mg/mL}\sim 5\text{ mg/mL}$

菲-d10, 屈-d12, 萘-d12, 芘-d12, 菲-d10, 1,4-二氯苯-d4, 可直接购买有证标准溶液,也可用标准物质制备。

C.3.5 内标中间使用液: 将储备液稀释成500 $\mu\text{g/mL}$ 。校准曲线和所有样品定容前都要加入内标,浓度在曲线的中间点。

C.3.6 替代物: $\rho=2\text{ mg/mL}\sim 4\text{ mg/mL}$

1,4-二氯苯-d4, 萘-d8等标准储备液见表C.1, 浓度2 000 $\mu\text{g/mL}\sim 4\text{ 000}\ \mu\text{g/mL}$ 。可直接购买有证标准溶液,也可用标准物质制备。

C.3.7 替代物中间使用液: $\rho=100\ \mu\text{g/mL}$ 。

在提取前加入所有样品中,包括空白和质控样品,加入量应不低于校准曲线的中间点浓度。

C.3.8 十氟三苯基磷: $\rho=50\text{ mg/mL}$

可直接购买有证标准溶液,也可用标准物质制备,稀释成上述浓度。

C.3.9 GPC校准溶液：适当浓度，保证在紫外检测器有明显完整峰型。

含有玉米油、双(2-二乙基乙基)邻苯二甲酸酯、甲氧滴滴涕、萘和硫。可直接购买有证标准溶液，也可用标准物质制备。

注：C.3.2~C.3.9的所有标准溶液均应置于-10℃以下避光保存或参照制造商的产品说明保存方法，存放期间定期检查溶液的降解和蒸发情况，特别是使用前应检查其变化情况，一旦蒸发或降解应重新配制，使用前应恢复至室温、混匀。

C.3.10 干燥剂：硫酸钠Na₂SO₄（分析纯）或粒状硅藻土

400℃焙烧2 h，然后将温度降至100℃，关闭电源转入干燥器中，冷却后装入试剂瓶中密封，保存在干燥器中，如果受潮需再次处理。或用二氯甲烷提取净化，并对二氯甲烷提取液进行检查证明干燥剂无目标物或有机物干扰。

C.3.11 铜粉：分析纯

使用前用稀硝酸浸泡去除表面氧化物，然后用试剂水洗去所有的酸，再用丙酮清洗，然后用氮气吹干待用，每次临用前处理，保持铜粉表面光亮。

C.3.12 玻璃层析柱：内径20 mm左右，长（10~20）cm的带聚四氟乙烯阀门，下端具筛板。

C.3.13 固相萃取柱：1g硅酸镁或硅胶填料。

C.3.14 载气：高纯氮气（纯度≥99.99%）。

C.3.15 河砂或石英砂：（20~100）目，使用前用有机溶剂将其提取干净或直接购置商品石英砂。

表C.1 推荐内标和替代指示物名单

| 碱-中性提取组分 | | 酸性提取组分 | |
|------------|-------------|--------------|----------|
| 化合物 | 定量离子 | 化合物 | 定量离子 |
| 1,4-二氯苯-d4 | 152、150 | 苯酚-d6 | 99、42、71 |
| 萘-d8 | 136 | 2-氟苯酚 | 112、64 |
| 二氢萘-d10 | 164、162 | 2,4,6-二氯苯-d4 | 330、332 |
| 菲-d10 | 188 | 萘-d8 | 136 |
| 屈-d10 | 240、120、236 | 1,4-二氯苯-d4 | 152、150 |
| 萘-d12 | 264、260、265 | 二氢萘-d10 | 164、162 |
| 硝基苯-d5 | 82、128 | 菲-d10 | 188 |
| 二氟联苯 | 172、171 | 对三联苯-d14 | 244 |

C.4 仪器和设备

C.4.1 气相色谱仪：具分流/不分流进样口，能对载气进行电子压力控制，可程序升温。

C.4.2 质谱仪：电子轰击(EI)电离源，每秒或少于1 s可以完成(35~500) amu扫描，配备NIST谱库。

C.4.3 凝胶色谱仪：具紫外检测器，净化柱调料为Bio-Beads或同等规格的填料。

C.4.4 浓缩装置：旋转蒸发装置或K-D浓缩器、浓缩仪等性能相当的设备。

C.4.5 色谱柱：30 m×0.25 mm，0.25 μm膜厚（5%苯基95%甲基聚硅氧烷固定液），非极性，或使用其他等效性能的质谱专用毛细管柱。

C.4.6 分析天平：精确至0.01 g。

C.4.7 研钵：玻璃或玛瑙材质。

C.4.8 一般实验室常用仪器。

C.5 样品

C.5.1 采集与保存

参照HJ/T 166中有关要求采集有代表性的土壤或沉积物样品，保存在事先清洗洁净，并用有机溶剂处理不存在干扰物的磨口棕色玻璃瓶中。运输过程中应密封避光、冷藏保存，途中避免干扰引入或样品的破坏，尽快运回实验室进行分析。如暂不能分析应在4℃以下冷藏保存，用于测定半挥发性有机物的样品保存时间为10 d，用于测定不挥发性有机物的样品保存时间为14 d。

C.5.2 试样的制备

除去枝棒、叶片、石子等异物，将所采全部样品完全混匀。需要风干的固体废物放在事先用有机溶剂（C.3.1）清洗过的金属盘中，在室温下避光、干燥。新鲜样品用硅藻土（C.3.10）将样品拌匀，直至样品呈散粒状。

干燥、研细的样品对于提取不挥发、非极性的有机物有较好的提取效果。风干不适于处理易挥发的有机氯农药（如，六六六）等。冷冻干燥是处理这类样品的最佳选择。

C.5.3 含水率的测定

按照HJ 613测定土壤的含水率。

C.5.4 试样的预处理

C.5.4.1 萃取

称量一定量（一般20 g左右）制备好的样品，使用索氏提取、自动索氏提取、加压流体萃取和超声等适合的方法进行提取，萃取溶剂为二氯甲烷/丙酮（1+1）（C.3.1）。

C.5.4.2 过滤和浓缩

如果萃取液存在明显水分，需要脱水。在玻璃漏斗上垫上一层玻璃棉或玻璃纤维滤膜，铺加约5g无水硫酸钠（C.3.10），将萃取液经上述漏斗直接过滤到浓缩器皿中，每次用少量萃取溶剂充分洗涤萃取容器，将洗涤液也倒入漏斗中，重复3次。最后再用少许萃取溶剂冲洗无水硫酸钠，待浓缩。

浓缩方法推荐使用以下3种方式，也可选择K-D浓缩等其他浓缩方式：

- 氮吹：将萃取液转入浓缩管或其它玻璃容器中，开启氮气至溶剂表面有气流波动但不形成气涡为宜。氮吹过程中应将已经露出的浓缩器管壁用二氯甲烷（C.3.1）反复洗涤多次；
- 减压快速浓缩：将萃取液转入专用浓缩管中，根据仪器说明书设定温度和压力条件，进行浓缩；
- 旋转蒸发浓缩：将萃取液转入合适体积的旋转瓶中，根据仪器说明书或萃取液沸点设定温度条件，浓缩到约 2 mL，小心转出全部浓缩的提取液并将瓶底冲洗两次合并，然后再用小流量氮气浓缩至 1 mL。

浓缩时不能将溶剂蒸干，否则会造成酚类、硝基苯类等多种成分的丢失，最后用氮吹仪以小流量氮气将提取液浓缩到1.5 mL~2.0 mL，期间不能有太大的氮气流吹至提取液表面。还可选择K-D浓缩等不同浓缩方式。无论使用何种浓缩方式，应事先验证该步骤目标物的回收率。

如果净化选用GPC的流动相和萃取溶剂不同，则需在浓缩前加入2 mL~5 mL左右流动相将萃取溶剂替换掉。

C.5.4.3 脱硫

C.5.4.3.1 将上述萃取液转移至5 mL离心管，加入2 g铜粉（C.3.11），在机械振荡器上混合至少5 min。用一次性移液管将萃取液吸出，再用1 mL二氯甲烷清洗铜粉，小心移出二氯甲烷并入萃取液，待下一步净化。

C.5.4.3.2 可将适量铜粉（C.3.11）铺在制备好的玻璃层析柱（C.3.12）或固相萃取柱（C.3.13）上层，将萃取液在铜粉层停留5 min。然后按照5.4.4步骤进行净化。

如果使用GPC净化萃取液，可省略脱硫步骤。

C.5.4.4 净化

存在干扰的提取液浓缩后应采取适当的净化方法进行处理。

C.5.4.4.1 柱净化：当分析目的只关注半挥发性有机物中的部分组分，可采取下面推荐的不同吸附剂净化方法进行处理。针对不同目标物可采用的净化方法见表C.2。硅酸镁可对除苯酚类之外的大多数化合物进行净化，苯酚类化合物衍生化后采用硅胶净化法。

表C.2 目标分析物及适用净化方法

| 目标化合物 | 氧化铝 | 硅酸镁 | 硅胶 | 凝胶色谱 |
|------------|-----|-----|----|------|
| 苯胺和苯胺衍生物 | | ✓ | | |
| 苯酚类 | | | ✓ | ✓ |
| 邻苯二甲酸酯类 | ✓ | ✓ | | ✓ |
| 亚硝基胺类 | ✓ | ✓ | | ✓ |
| 有机氯农药和PCBs | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ |
| 硝基芳烃和环酮类 | | ✓ | | ✓ |
| 多环芳烃 | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ |
| 卤代醚 | | ✓ | | ✓ |
| 氯代烃类化合物 | | ✓ | | ✓ |
| 有机磷农药 | | ✓ | | |
| 多氯联苯 | | ✓ | | ✓ |
| 半挥发性有机物 | | | | ✓ |

C.5.4.4.2 凝胶色谱净化

当分析的目的是筛查全部半挥发性有机物时，应使用凝胶色谱净化方法。凝胶色谱可以较好地保留酞酸酯类、多环芳烃类、非挥发性氯代烃类、农药、有机磷农药类、硝基苯类等大部分半挥发性有机物。

C.5.4.4.2.1 GPC的校准：将含有玉米油、苜和硫的GPC校准溶液（C.3.9）储备液稀释成合适浓度，例如，玉米油25 000 mg/L、双（2-二乙基乙基）邻苯二甲酸酯1 000 mg/L、甲氧滴滴涕200 mg/L、苜20 mg/L和硫80 mg/L。

半挥发性有机物的收集时间可以定在玉米油出峰之后至硫出峰之前，应注意苜洗脱出以后，立即停止收集，记录该保留时间；然后配置一个曲线中间点浓度的半挥发性有机物混合标准溶液，应用上述收集时间，检查目标物回收率，根据回收率情况再调整此收集时间最后确定合适的收集时间，回收率满足方法要求后即可开始净化样品。

C.5.4.4.2.2 将提取液浓缩至2 mL左右，然后用GPC的流动相定容至GPC定量环需要的体积，按照上述校准验证后的净化条件收集流出液。

如果提取液中含水、或有乳化现象，则脱水、破乳。

C.5.4.5 浓缩、加内标

净化后的试样用减压快速浓缩或旋转蒸发仪浓缩至5 mL左右，转入浓缩管中，用小流量N₂气吹至1.0 mL以下，定容前反复用少量溶剂淋洗器壁，量取一定量的内标中间使用液（C. 3.5）使其浓度和校准曲线中内标浓度保持一致，混匀后定容至1 mL，移至2 mL样品瓶中，待测。

C. 6 分析步骤

C. 6.1 仪器参考条件

C. 6.1.1 气相色谱参考条件

进样口温度：280 °C~290 °C，不分流，或分流进样（样品浓度较高或仪器灵敏度足够时）。

进样量：1 μL，柱流量：1.0 mL/min（恒流）。

柱温：35 °C（2 min）→ 15 °C/min → 150 °C（5 min）3 °C/min → 290 °C（1.0 min）。

色谱柱：30 m × 0.25 mm × 0.25 μm（5%-苯基-95%甲基聚硅氧烷；固定液）。

C. 6.1.2 质谱参考条件

扫描模式：全扫描（Scan）或选择离子模式（Sim）模式；扫描质量范围：35 amu~450 amu；离子化能量：70eV；四极杆：150 °C；离子源温度：230 °C；接口温度：280 °C；溶剂延迟时间：5 min，调谐方式：DFTPP。

C. 6.2 校准

C. 6.2.1 质谱检查

配制50 mg/mL十氟三苯基磷（DFTPP）取1 μL进入色谱按照上述仪器条件分析，得到的质谱图必须全部符合表C. 3中的标准。

表C. 3 十氟三苯基磷（DFTPP）离子丰度规范要求

| 质荷比 (m/z) | 相对丰度规范 | 质荷比 (m/z) | 相对丰度规范 |
|-----------|------------------|-----------|---------------|
| 51 | 198峰（基峰）的30%~60% | 199 | 198峰的5%~9% |
| 68 | 小于69峰的2% | 275 | 基峰的10%~30% |
| 70 | 小于69峰的2% | 365 | 大于基峰的1% |
| 127 | 基峰的40~60% | 441 | 存在且小于443峰 |
| 197 | 小于198峰的1% | 442 | 基峰或大于198峰的40% |
| 198 | 基峰，丰度100% | 443 | 442峰的17%~23% |

C. 6.2.2 标准曲线绘制

配置至少5个不同浓度的校准标准，其中1个校准标准的浓度应相当于或低于样品浓度，其余点应参考实际样品的浓度范围，应不超过气相色谱/质谱的定量范围。

分别量取适量的半挥发性有机物标准中间使用液（C3.3）和替代物中间使用液（C. 3.7），加入到5 mL容量瓶中配制6个不同浓度的标准系列，例如：0.5 μg/mL、1.0 μg/mL、5.0 μg/mL、10.0 μg/mL、20.0 μg/mL、50.0 μg/mL。同时，向每个点中加入400 μL内标中间使用液（C. 3.5）使内标浓度为40 μg/mL，用二氯甲烷（C. 3.1）定容。也可根据配置成其它体积的标准系列。

C. 6.3 测定

C.6.3.1 定性分析

定性可通过全扫描scan模式进行标准谱库谱图检索，必要时，借助软件扣除干扰的功能发现化合物主离子和特征离子并和标准谱图进行比对，难于分辨的同分异构体可通过标准物质的保留时间辅助谱库检索来定性。也可通过提取离子分析主离子碎片、特征碎片的丰度比与标准物谱图匹配来定性。

C.6.3.2 定量分析

本方法规定在能够保证准确性检出目标化合物时，用质谱图中主离子作为定量离子的峰面积或峰高定量，内标法定量。当样品中目标物的主离子有干扰时，可以使用特征离子定量。

C.6.4 空白试验

使用20 g河砂或石英砂（C.3.15）替代试样，按照与试样的预处理、测定相同步骤进行测定。

C.7 结果计算与表示

C.7.1 结果计算

样品中的目标化合物含量（ $\mu\text{g}/\text{kg}$ ），按照公式（1）进行计算。

$$\omega = \frac{A_x \times \rho_{IS} \times V_x}{A_{IS} \times \overline{RF} \times m \times (1 - W)} \times 1000 \dots\dots\dots (C.1)$$

式中：

- ω ——样品中的目标物含量， $\mu\text{g}/\text{kg}$ ；
- A_x ——测试液试样中目标化合物特征离子的峰面积；
- A_{IS} ——测试液中内标化合物特征离子的峰面积；
- ρ_{IS} ——测试液中内标的浓度， $\mu\text{g}/\text{mL}$ ；
- \overline{RF} ——校准曲线的平均相对响应因子；
- V_x ——浓缩定容体积， mL ；
- m ——试样量， g ；
- W ——样品含水率， $\%$ 。

C.7.2 结果表示

测定结果保留三位有效数字。

附录 D

(规范性附录)

土壤和沉积物有机氯农药的测定 气相色谱-质谱法

D.1 适用范围

本方法规定了测定土壤和沉积物中有机氯农药的气相色谱-质谱法。

本方法适用于土壤和沉积物中六六六、艾氏剂、七氯、环氧七氯、硫丹I、硫丹II、狄氏剂、异狄氏剂、硫丹硫酸酯、异狄氏剂醛、4,4'-DDE、4,4'-DDD、4,4'-DDT、甲氧滴滴涕、六氯苯、灭蚁灵等有机氯农药的测定。其他有机氯农药如果通过验证也可适用于本标准。

当试样量为20 g,用单四级杆质谱进行全扫描分析时,目标物的方法检出限为(16~86) $\mu\text{g}/\text{kg}$,测定下限为(64~346) $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。

D.2 方法原理

土壤或沉积物中有机氯农药(Organic Chlorine Pesticides,简称OCPs)采用适合的萃取方法提取,用硅胶镁柱或凝胶色谱(Gel Permeation Chromatography,简称GPC)等方式净化,浓缩后被测组分进入气相色谱分离后,用质谱仪进行检测。通过与待测目标物标准质谱图相比较和保留时间进行定性,内标法定量。

D.3 试剂和材料

除非另有说明,分析时均使用符合国家标准和分析纯化学试剂,实验用水为新制备的去离子水或蒸馏水或通过纯水设备制备的水。

D.3.1 有机溶剂

丙酮、正己烷、二氯甲烷、乙酸乙酯、环己烷或其他等效有机溶剂均为农药残留分析纯级,在使用前应进行排气。

D.3.2 硫酸溶液: 1+1

用浓硫酸和水配制成体积比为1:1。

D.3.3 有机氯农药标准贮备液: $\rho=1\ 000\ \text{mg}/\text{L}\sim 5\ 00\ \text{mg}/\text{L}$

以正己烷为溶剂,使用纯品配制,或直接购买市售有证标准溶液。

D.3.4 有机氯农药标准中间使用液: $\rho=200\ \text{mg}/\text{L}\sim 500\ \text{mg}/\text{L}$

用正己烷对有机氯农药标准贮备液(D.3.3)进行适当稀释。

D.3.5 内标贮备液: $\rho=5\ 000\ \text{mg}/\text{L}$

宜选用五氯硝基苯作内标。以甲醇为溶剂,使用纯品配制,或直接购买市售有证标准溶液。

D.3.6 内标中间使用液: $\rho=500\ \text{mg}/\text{L}$

量取1.0 mL内标贮备液(D.3.5)于10 mL容量瓶中,用正己烷稀释至标线混匀。

D.3.7 替代物贮备液: $\rho=2\ 000\ \text{mg}/\text{L}\sim 4\ 000\ \text{mg}/\text{L}$

宜选用十氯联苯或2,4,5,6-四氯-间-二甲苯和氯茵酸二丁酯。以甲醇为溶剂,使用纯品配制,或直接购买市售有证标准溶液。

D. 3. 8 替代物中间使用液： $\rho=100\text{ mg/L}\sim 200\text{ mg/L}$

用正己烷对替代物标准贮备液（D. 3. 7）进行适当稀释。

D. 3. 9 十氟三苯基磷（DFTPP）溶液： $\rho=50\text{ mg/mL}$

D. 3. 10 GPC校准溶液：保证在紫外检测器有完整明显峰型。

含有玉米油、双（2-二乙基乙基）邻苯二甲酸酯、甲氧滴滴涕、萘和硫。可直接购买市售有证标准溶液。

注：D. 3. 3~D. 3. 10的所有标准溶液均应置于 $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以下避光保存或参照制造商的产品说明保存方法，存放期间定期检查溶液的降解和蒸发情况，特别是使用前应检查其变化情况，一旦蒸发或降解应重新配制，使用前应恢复至室温、混匀。

D. 3. 11 干燥剂：无水硫酸钠（ Na_2SO_4 ）或粒状硅藻土

$400\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下焙烧2 h，然后将温度降至 $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，关闭电源转入干燥器中，冷却后装入试剂瓶中，于干燥器中密封保存。临用前干燥。

D. 3. 12 铜粉：用（1+1）稀硝酸浸泡去除表面氧化物，然后用水清洗干净，再用丙酮清洗，氮气吹干待用。临用前处理，保持铜粉表面光亮。

D. 3. 13 硅酸镁吸附剂：农残级，（100~200）目。

取适量放在玻璃器皿中，用铝箔盖住，然后在 $130\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下活化过夜（12 h左右），置于干燥器中备用。临用前处理。

D. 3. 14 玻璃层析柱：内径20 mm左右，长10 cm~20 cm的带聚四氟乙烯阀门，下端具筛板，

D. 3. 15 硅酸镁层析柱

先将用有机溶剂浸提干净的脱脂棉填入玻璃层析柱（D. 3. 14）底部，然后加入10 g~20 g硅酸镁吸附剂（D. 3. 13）。轻敲柱子，再添加厚约1 cm~2 cm的无水硫酸钠（D. 3. 10）。用60 mL正己烷（D. 3. 1）淋洗，避免填料中存在明显的空气。当溶剂通过柱子开始流出后关闭柱阀，浸泡填料至少10 min，然后打开柱阀继续加入正己烷，至全部流出，剩余溶剂刚好淹没硫酸钠层，关闭柱阀待用。如果填料干枯，需要重新处理。临用时装填。

D. 3. 16 固相萃取柱：1 g硅酸镁。

D. 3. 17 河砂或石英砂：（20~100）目，使用前用有机溶剂将其提取干净或直接购置商品石英砂。

D. 3. 18 载气：高纯氮气，纯度为99.999%以上。

D. 4 仪器和设备

D. 4. 1 气相色谱仪：具分流/不分流进样口，能对载气进行电子压力控制，可程序升温。

D. 4. 2 质谱仪：电子轰击（EI）电离源，每秒或少于1 s可以完成35 amu~500 amu扫描，配备NIST谱库。

D. 4. 3 色谱柱：30 m \times 0.25 mm，0.25 μm 膜厚（5 %苯基95 %甲基聚硅氧烷固定液），非极性，或使用其他等效性能的质谱专用毛细管柱。

D. 4. 4 凝胶色谱仪：具紫外检测器，净化柱填料为Bio-Beads，或同等规格的填料。

D. 4. 5 浓缩装置：旋转蒸发装置或K-D浓缩器、浓缩仪，或同等性能的设备。

D. 4. 6 固相萃取装置：手动或自动。

D. 4. 7 分析天平：精度为0.01 g。

D. 4. 8 研钵：玻璃或玛瑙材质。

D. 4. 9 一般实验室常用仪器和设备。

D. 5 样品

D.5.1 样品的采集与保存

参照HJ/T 166和GB 17378.3的相关要求采集有代表性的土壤或沉积物样品，保存在事先清洗洁净并用有机溶剂处理不存在干扰物的磨口棕色玻璃瓶中。运输过程中应密封避光、冷藏保存，途中避免干扰引入或样品的破坏，尽快运回实验室进行分析。如暂不能分析应在4℃以下冷藏保存，保存时间为10 d。

D.5.2 试样的制备

除去枝棒、叶片、石子等异物，将所采全部样品完全混匀。需要风干的样品放在事先用有机溶剂（D.3.1）清洗过的金属盘中，在室温下避光、干燥。也可用硅藻土（D.3.11）将样品拌匀，直至样品呈散粒状。

干燥、研细的样品对于提取不挥发、非极性的有机物有较好的提取效果。风干不适于处理易挥发的有机氯农药（如，六六六）等。冷冻干燥是处理这类样品的最佳选择。

D.5.3 含水率的测定

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

D.5.4 试样的预处理

D.5.4.1 萃取

试样量依据具体萃取方法而定，一般称取20g试样进行萃取。萃取方法可选择索氏提取、自动索氏提取、加压流体萃取或超声萃取等，萃取溶剂为二氯甲烷/丙酮（1+1）或正己烷/丙酮（1+1）（3.1）。

D.5.4.2 脱水和浓缩

如果萃取液存在明显水分，需要脱水。在玻璃漏斗上垫上一层玻璃棉或玻璃纤维滤膜，铺加约5 g无水硫酸钠（D.3.11），将萃取液经上述漏斗直接过滤到浓缩器皿中，每次用少量萃取溶剂充分洗涤萃取容器，将洗涤液也倒入漏斗中，重复3次。最后再用少许萃取溶剂冲洗无水硫酸钠，待浓缩。

浓缩方法推荐使用以下三种方式，也可选择K-D浓缩等其他浓缩方式：

- 氮吹：萃取液转入浓缩管或其它玻璃容器中，开启氮气至溶剂表面有气流波动但不形成气涡为宜。氮吹过程中应将已经露出的浓缩器管壁用正己烷（D.3.1）反复洗涤多次；
- 减压快速浓缩：将萃取液转入专用浓缩管中，根据仪器说明书设定温度和压力条件，进行浓缩；
- 旋转蒸发浓缩：将萃取液转入合适体积的旋转瓶中，根据仪器说明书或萃取液沸点设定温度条件（例如二氯甲烷/丙酮设定可50℃左右，正己烷/丙酮（1+1）可设定60℃左右），浓缩至2 mL，转出的提取液需要再用小流量氮气浓缩至1 mL。

如果净化选用GPC，则需在浓缩前加入2 mL左右GPC流动相替换原萃取溶剂。

D.5.4.3 脱硫

脱硫方法有以下两种方式：

- 将上述萃取液转移至5 mL离心管，加入2 g铜粉（D.3.12），在机械振荡器上混合至少5 min。用一次性移液管将萃取液吸出，待下一步净化。
- 可将适量铜粉（D.3.12）铺在硅酸镁层析柱（D.3.15）或固相萃取柱（D.3.16）上层，萃取液在铜粉层停留5 min。

如果使用GPC净化萃取液，可省略脱硫步骤。

D.5.4.4 净化

本方法推荐使用以下两种净化方式。

D.5.4.4.1 硅酸镁净化

D.5.4.4.1.1 玻璃层析柱法

将浓缩后的萃取液移至硅酸镁层析柱（D.3.15）内，并用2mL正己烷（D.3.1）清洗浓缩管，并转入柱内。

对于需要分离多氯联苯和有机氯农药的样品，应按照下述步骤进行操作：

D.5.4.4.1.1.1 于上述硅酸镁层析柱下置一圆底烧瓶，用于收集洗脱液。打开活塞放出洗脱液至液面刚没过硫酸钠层，关闭活塞。用200 mL乙醚/正己烷（6/94，v/v）混合液淋洗层析柱，洗脱液速度保持在5mL/min。洗脱完成后仍保持液面刚没过硫酸钠层，关闭活塞。此洗脱液包含多氯联苯及六六六、滴滴涕、氯丹等有机氯农药。

D.5.4.4.1.1.2 然后用200 mL乙醚/正己烷（15/85，v/v）混合液再次淋洗层析柱，收集洗脱液于另一圆底烧瓶中。此洗脱液包含异狄氏剂等有有机氯农药。

D.5.4.4.1.1.3 再用200 mL乙醚/正己烷（50/50，v/v）混合液再次淋洗层析柱，收集洗脱液于另一圆底烧瓶中。此洗脱液包含硫丹、异狄氏剂醛等有有机氯农药。用旋转浓缩仪或其它浓缩装置将上述洗脱液分别浓缩至5mL左右，用正己烷（D.3.1）清洗合并。

对于不需要分离多氯联苯和有机氯农药的样品，可直接使用200 mL二氯甲烷/正己烷（50/50，v/v）混合液淋洗层析柱，收集全部洗脱液。

D.5.4.4.1.2 固相萃取柱法

当浓缩后的萃取液颜色较浅时，可采用固相萃取柱（D.3.16）净化。操作步骤如下：

D.5.4.4.1.2.1 活化

用4 mL正己烷（D.3.1）对固相萃取柱进行活化，保持有机溶剂浸没填料的时间至少5 min。然后缓慢打开固相萃取装置的活塞放出多余的有机溶剂，且保持溶剂液面高出填料层1 mm。如固相萃取柱填料变干，则需重新活化固相萃取柱。

D.5.4.4.1.2.2 上样

将浓缩后的提取液全部移至上述固相萃取柱中，用0.5 mL正己烷（D.3.1）清洗浓缩管，一并转入固相萃取柱。然后缓慢打开装置活塞使萃取液通过填料，当萃取液全部浸入填料（不能流出），关闭活塞，确保填料层之上自始至终有溶液覆盖。

D.5.4.4.1.2.3 过柱

对于不需要分离多氯联苯和有机氯农药的样品：在固相萃取装置的相应位置放入10 mL收集管，用9mL丙酮/正己烷（10/90，v/v）混合液洗脱上述固相萃取柱，溶剂浸没填料层约1 min。缓缓打开萃取柱活塞，收集洗脱液。

对于需要分离多氯联苯和有机氯农药的样品，应按照下述步骤进行操作：在固相萃取装置的相应位置放入10 mL收集管，向上述固相萃取柱中加入3 mL正己烷（D.4.1），溶剂浸没填料层约1 min。缓缓打开萃取柱活塞，收集洗脱液。此洗脱液包含多氯联苯及六六六、滴滴涕、氯丹等有机氯农药。然后在固相萃取装置中放入另一10 mL收集管，用5 mL二氯甲烷/正己烷（26/74，v/v）混合液，溶剂浸没填料层约1 min。缓缓打开萃取柱活塞，收集洗脱液。此洗脱液包含大部分有机氯农药。再在固相萃取装置

中放入另一10 mL收集管，用5 mL丙酮/正己烷（10/90，v/v）混合液，溶剂浸没填料层约1 min。缓缓打开萃取柱活塞，收集洗脱液。此洗脱液包含余下的有机氯农药。

D. 5. 4. 4. 2 凝胶色谱净化

D. 5. 4. 4. 2. 1 GPC的校准

将含有玉米油、苳和硫的GPC校准溶液（D. 3. 10）稀释成合适浓度，例如，玉米油25 000 mg/L、双（2-二乙基乙基）邻苯二甲酸酯1 000 mg/L、甲氧滴滴涕200mg/L、苳20 mg/L和硫80 mg/L。

有机氯农药的收集时间可以定在玉米油出峰之后至硫出峰之前，应注意苳洗脱出以后，立即停止收集。然后配制一个曲线中间点浓度的有机氯农药混合标准溶液，应用上述收集时间，检查有机氯农药的回收率，根据有机氯农药出峰时间和回收率情况再调整此收集时间最后确定有机氯农药的收集时间，回收率满足方法要求后即可开始净化样品。

D. 5. 4. 4. 2. 2 将浓缩的萃取液，用GPC的流动相定容至GPC定量环需要的体积，按照校准验证后的净化条件收集流出液。

D. 5. 4. 5 浓缩、加内标

将上述净化后的试液按照D. 5. 4. 2的两种浓缩方法，浓缩至1 mL以下，量取一定量的内标中间使用液（D. 3. 6）使其浓度和校准曲线中内标浓度保持一致，混匀后定容至1 mL，移至2 mL样品瓶中，待测。

D. 6 分析步骤

D. 6. 1 仪器参考条件

D. 6. 1. 1 气相色谱参考条件

进样口温度：280 °C，不分流，或分流进样（样品浓度较高或仪器灵敏度足够时）

进样量：1 μL，柱流量：1.0 mL/min（恒流）；

柱温：120 °C（2 min）→ 12 °C/min → 180 °C（5 min）7 °C/min → 240 °C（1.0min）

1 °C/min → 250 °C（2.0 min）（280 °C后程序2 min）

色谱柱：30 m × 0.25 mm × 0.25 μm（5%-苯基-甲基聚硅氧烷；固定液）

D. 6. 1. 2 质谱参考条件

扫描模式：全扫描（Scan）或选择离子模式（Sim）模式；扫描质量范围：45 amu~450 amu；离子化能量：70eV；四极杆：150 °C；离子源温度：230 °C；接口温度：280 °C；溶剂延迟时间：5 min，调谐方式：DFTPP。

D. 6. 2 校准

D. 6. 2. 1 质谱检查

配制50 mg/mL十氟三苯基磷（DFTPP）直接移取1 μL进入色谱，得到的质谱图应全部符合表D. 1中的标准。

表D. 1 十氟三苯基磷（DFTPP）离子丰度规范要求

| 质荷比（m/z） | 相对丰度规范 | 质荷比（m/z） | 相对丰度规范 |
|----------|--------|----------|--------|
|----------|--------|----------|--------|

| | | | |
|-----|-----------------|-----|---------------|
| 51 | 198峰（基峰）的30-60% | 199 | 198峰的5-9% |
| 68 | 小于69峰的2% | 275 | 基峰的10-30% |
| 70 | 小于69峰的2% | 365 | 大于基峰的1% |
| 127 | 基峰的40-60% | 441 | 存在且小于443峰 |
| 197 | 小于198峰的1% | 442 | 基峰或大于198峰的40% |
| 198 | 基峰，丰度100% | 443 | 442峰的17-23% |

D. 6. 2. 2 绘制校准曲线

分别量取适量的有机氯农药标准中间使用液（D3. 4）和替代物中间使用液（D3. 8），加入到5mL容量瓶中配制6个不同浓度的标准系列，例如：0. 5 μg/mL、1. 0 μg/mL、5. 0 μg/mL、10. 0 μg/mL、20. 0 μg/mL、50. 0 μg/mL。同时，向每个点中加入400 μL内标中间使用液（D3. 6）使内标浓度为40μg/mL，用正己烷（D3. 1）定容。也可根据配置成其它体积的标准系列。

D. 6. 3 测定

D. 6. 3. 1 定性分析

定性可通过全扫描Scan模式进行标准谱库谱图检索，必要时，借助软件扣除干扰的功能发现化合物主离子和特征离子并和标准谱图进行比对，难于分辨的同分异构体可通过标准物质的保留时间辅助谱库检索来定性。也可通过提取离子分析主离子碎片、特征碎片的丰度比与标准物谱图匹配来定性。

D. 6. 3. 2 定量分析

本方法规定在能够保证准确定性检出目标化合物时，用质谱图中主离子作为定量离子的峰面积或峰高定量，内标法定量。当样品中目标物的主离子有干扰时，可以使用特征离子定量。

D. 6. 4 空白试验

使用20 g河砂或石英砂（D. 3. 17）替代试样，按照与试样的预处理、测定相同步骤进行测定。

D. 7 结果计算与表示

D. 7. 1 结果计算

样品中的目标化合物含量 ω （μg/kg），按照公式（D. 1）进行计算。

$$\omega = \frac{A_x \times \rho_{IS} \times V_x}{A_{IS} \times RF \times m \times (1 - w)} \times 1000 \dots\dots\dots (D. 1)$$

式中：

- ω ——样品中的目标物含量，μg/kg；
- A_x ——测试液试样中目标化合物特征离子的峰面积；
- A_{IS} ——测试液中内标化合物特征离子的峰面积；
- ρ_{IS} ——测试液中内标的浓度，μg/mL；
- RF——校准曲线的平均相对响应因子；
- V_x ——浓缩定容体积，mL；
- m——试样量，g；

W——样品含水率，%。

D.7.2 结果表示

测定结果保留三位有效数字。

附 录 E (规范性附录)

土壤和沉积物有机磷农药和菊酯类农药的测定 气相色谱-质谱法

E.1 适用范围

本方法规定了土壤和沉积物中有机磷农药、菊酯类农药和杂环类农药等杀虫剂的气相色谱-质谱法。本方法适用于土壤和沉积物中有机磷农药、菊酯类农药和杂环类农药等杀虫剂的测定。

本方法的检出限随仪器的灵敏度、样品中杀虫剂浓度及干扰水平等因素变化。当土壤或沉积物样品取样量为10.0 g时，目标物的方法检出限为0.007 3 mg/kg~1.39 mg/kg，测定下限为0.291 mg/kg~3.28 mg/kg。

E.2 方法原理

土壤或沉积物样品采集后，采用冻干法风干（或者直接取湿样分析），用索氏提取器或加速溶剂萃取装置中提取，提取液经浓缩、净化、定容后经气相色谱质谱仪分离、检测。根据保留时间、碎片离子质荷比及不同离子丰度比定性，内标法定量。

E.3 试剂和材料

除非另有说明，分析时均使用符合国家标准的农残级试剂。

E.3.1 实验用水：二次蒸馏水或纯水设备制备的水。使用前需经过空白试验检验，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或其中的目标化合物低于方法检出限。

E.3.2 丙酮 (C₃H₆O)：农残级试剂。

E.3.3 甲苯 (C₇H₈)：农残级试剂。

E.3.4 正己烷 (C₆H₁₄)：农残级试剂。

E.3.5 甲醇 (CH₄O)：农残级试剂。

E.3.6 二氯甲烷 (CH₂Cl₂)：农残级试剂。

E.3.7 乙腈 (C₂H₃N)：农残级试剂。

E.3.8 乙腈-甲苯混合液：乙腈与甲苯按照3:1混合。

E.3.9 无水硫酸钠 (Na₂SO₄)：优级纯。660 °C焙烧6 h，待冷却至150 °C后，转移至干燥器中，冷却后装入试剂瓶中，干燥器中保存。

E.3.10 Envi-Carb柱：石墨化炭黑填料，6 mL，0.5 g或者相当。

E.3.11 Sep-Par-NH₂柱：氨丙基键合硅胶填料，3 mL，0.5 g或者相当。

E.3.12 氮气：高纯氮气，99.999%。

E.3.13 标准贮备液：可直接购买市售有证标准溶液，也可用标准物质配制。贮备液于-20 °C避光保存。有机磷和杂环类农药ρ=500 mg/L；菊酯类农药ρ=50 mg/L。

E.3.14 标准使用液：用甲苯 (E.3.2)、正己烷 (E.3.3) 或二氯甲烷 (E.3.5) 稀释标准贮备液 (E3.13)，ρ=2 mg/L~20 mg/L，保存期一般为三个月，于-20 °C避光保存。

E. 3. 15 内标标准溶液：可以选择四氯间二甲苯（TCMX）作为内标溶液， $\rho=100$ mg/L，可直接购买市售有证标准溶液，也可用标准物质配制。在满足方法要求且不干扰目标化合物测定的前提下，也可使用其它内标。

E. 3. 16 内标使用液： $\rho=10$ mg/L。

E. 3. 17 质谱调谐溶液：十氟三苯基膦（DFTPP）， $\rho=5$ mg/L。可直接购买市售有证标准溶液，或用标准物质制备。

E. 3. 18 氦气：纯度 $\geq 99.999\%$ 。

E. 4 仪器和设备

E. 4. 1 采样装置

应符合HJ/T 166和GB 17378.3技术规范的要求，并使用对农药无吸附作用的不锈钢或铝合金材质器具。

E. 4. 2 前处理装置

E. 4. 2. 1 所有样品前处理装置要用碱性洗涤剂和水（E. 3. 1）充分洗净，使用前依次用甲醇（E. 3. 5）或丙酮（E. 3. 2）、正己烷（E. 3. 4）或二氯甲烷（E. 3. 6）等溶剂冲洗，定期进行空白试验。所有接口处严禁使用油脂。

E. 4. 2. 2 索氏提取器：或可采用其它性能相当提取装置。

E. 4. 2. 3 浓缩装置：旋转蒸发浓缩器、氮吹仪以及其它性能相当的浓缩装置。

E. 4. 2. 4 加速溶剂萃取：带34 mL和66 mL的萃取池，萃取压力1 500psi，萃取温度需要大于100 °C。

E. 4. 3 气相色谱质谱联机

E. 4. 3. 1 气相色谱部分具有分流/不分流进样口，可程序升温。质谱部分具有电子轰击电离（EI）源。

E. 4. 3. 2 色谱柱：石英毛细管色谱柱，30 m（长） \times 0.25 mm（内径） \times 0.25 μ m（膜厚），固定相为7%氰甲基，7%苯基甲基硅氧烷，或其它等效的色谱柱。

E. 4. 3. 3 柱箱温度：温度控制范围在50 °C~350 °C，能进行程序升温选择最佳的分离条件。

E. 5 样品

E. 5. 1 样品的采集与保存

E. 5. 1. 1 按照HJ/T 166和GB 17378.3要求进行采样。样品采集后，避光保存，尽快送至实验室进行样品制备和样品分析。用于样品采集的器械、材料、试剂等必须经净化处理过，空白浓度不得对检测结果有影响。

E. 5. 1. 2 采集后的土壤或沉积物样品在实验室中冻干、过筛（80目~100目）。保存在棕色玻璃瓶中。

E. 5. 1. 3 含水率的测定

按照HJ 613-2011测定土壤中干物质含量；按照GB 17378.5测定沉积物样品的含水率。

E. 5. 2 试样的制备

E. 5. 2. 1 样品的提取

采集的样品，用正己烷（E. 3. 4）-丙酮（E. 3. 2）（v/v=1:1）进行提取，可以选择索氏提取或加速溶剂提取。提取液经浓缩装置（E. 4. 2. 3）浓缩后采用小柱净化或者凝胶渗透色谱净化，收集净化后样品，用浓缩装置（E. 4. 2. 3）浓缩至1.0 mL以下，加入内标，定容至1.0 mL。转移到样品瓶中待分析。制备的样品在4 °C以下冷藏保存，30日内完成分析。

E. 5. 2. 1. 1 索氏提取法

称取一定量的冻干样品放入索氏提取器（E. 4. 2. 2）的提取杯中。用200 mL~300 mL左右的正己烷（E. 3. 4）与丙酮（E. 3. 2）按照1:1比例配取溶剂提取8 h以上。待冷却后，将提取液浓缩至5 mL以下时加入10 mL的二氯甲烷（E. 3. 6），继续浓缩至1 mL，定容到5 mL，进行净化分析。

E. 5. 2. 1. 2 加速溶剂提取方法

在小烧杯中称取一定量的冻干样品，加入同样重量的无水硫酸钠（E. 3. 9），将样品转移至萃取池中。设定萃取条件，压力1 500 psi，温度120 °C，提取溶剂正己烷（E. 3. 4）-丙酮（E. 3. 2）（v/v=1:1）溶液，100%充满萃取池模式，高温高压静置5 min，循环三次。提取后的样品按7. 2. 1. 1方法浓缩定容。

E. 5. 2. 2 样品的净化及分离

E. 5. 2. 2. 1 GPC净化方法

GPC主要用于清除样品中大分子干扰物，使用之前首先用校正液进行校正，收集玉米油流出峰85%之后至硫最大峰高处之前的流动相。样品前处理时将5. 0mL的提取液装载于GPC上，按照设定程序进行淋洗。

收集淋洗液用浓缩器浓缩到5 mL以下，氮吹浓缩至液体量为1 mL以下，加入内标后定容至1mL，待仪器分析。

注：通过氮气浓缩操作不能导致测定物质损失，浓缩过程中需要防止溶液飞溅，调节氮气气流到勉强能看到溶液表面在动。另外不能用氮气猛吹，溶液产生很大的旋涡，使浓缩样品完全干涸导致测定物质损失。

E. 5. 2. 2. 2 固相萃取柱净化

在Envi-Carb柱（E. 3. 10）中加入约2 cm高无水硫酸钠（E. 3. 9），下面串接Sep-Pak-NH₂柱（E. 3. 11）。使用前用4 mL乙腈-甲苯混合液（E. 3. 8）预淋洗串联柱，当液面达到硫酸钠的顶部时，转移样品至净化柱上。用2 mL乙腈-甲苯混合液（E. 3. 8）洗涤样品瓶3次，洗液一并转移柱上。待液面至无水硫酸钠顶部时再用25 mL乙腈-甲苯混合液（E. 3. 8）洗脱农药及相关化学品。收集洗脱液浓缩至0.5 mL，加入内标物，定容至1 mL，待仪器分析。

E. 5. 2. 2. 3 其它净化方法

在满足本方法质量控制要求的情况下，可以使用其它自动或者手动净化措施。

E. 6 分析步骤

E. 6. 1 仪器参考条件

E. 6. 1. 1 气相色谱参考条件

推荐气相色谱条件如下：

程序升温：40 °C保持1 min，以30 °C/min升温至130 °C，再以5 °C/min升温至250 °C，再以10 °C/min升温至280 °C，保持5 min。进样口温度：270 °C。接口温度：280 °C。载气：氦气；流速，1.4 mL/min。色谱柱：DB-1701 (30 m×0.32 mm×0.25 μm) 或其它等效毛细管色谱柱。

E. 6. 1. 2 质谱参考条件

离子源：EI源；离子源温度：230 °C；离子化能量：70 eV；扫描方式：全扫描（SCAN）或选择离子（SIM）扫描。扫描范围：m/z35~500 amu；溶剂延迟：4.3 min；电子倍增电压：与调谐电压一致；传输线温度：280 °C。其余参数参照仪器使用说明书进行设定。

E. 6. 2 校准

在每天分析之前，GC/MS系统必须进行仪器性能检查。进1 μL DFTPP溶液（E3.17），GC/MS系统得到的DFTPP关键离子丰度应满足表E.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E.1 十氟三苯基膦（DFTPP）离子丰度标准

| 质荷比 | 离子丰度标准 | 质荷比 | 离子丰度标准 |
|-----|------------------|-----|------------------|
| 51 | 强度为198碎片的30%~60% | 199 | 强度为198碎片的5%~9% |
| 68 | 强度为69碎片的2% | 275 | 强度为198碎片的10%~30% |
| 70 | 强度为69碎片的2% | 365 | 强度大于198碎片的1% |
| 127 | 强度为198碎片的40%~60% | 441 | 存在但不超过443碎片的强度 |
| 197 | 强度为198碎片的1%~2% | 442 | 强度大于198碎片的40% |
| 198 | 基峰，相对强度100% | 443 | 强度为442碎片的17%~23% |

E. 6. 3 SIM测定操作

E. 6. 3. 1 按照所定技术条件设定GC/MS。

E. 6. 3. 2 导入质量校正用标准物质或连续校正标准，待校正结果偏差合乎规范要求后，进行样品测定。

E. 6. 3. 3 按照设定的质量数记录色谱图。

E. 6. 3. 4 测定结束后，在进入数据处理时对每个样品确认有没有干扰成分。不同目标物是否很好地分离。

E. 6. 4 标准曲线的制作

E. 6. 4. 1 标准溶液的配制

对制作标准曲线的标准溶液的每一点，按照E. 6. 3的SIM测定操作进行。

E. 6. 4. 2 峰面积强度比确认

从得到的色谱图上，确认各个标准物质对应的两个或两个以上监测离子的峰面积强度比是否符合该物质的离子强度比。

E. 6. 4. 3 用平均相对响应因子计算

标准系列第*i*个目标物的相对响应因子（RRF_{*i*}），按照式（E.1）计算：

$$RRF_i = \frac{A_i}{A_{ISi}} \times \frac{C_{ISi}}{C_i} \dots\dots\dots (E. 1)$$

式中:

RRF_i ——标准系列中第*i*个目标物的相对响应因子;

A_i ——标准系列中第*i*个目标物的峰面积;

A_{ISi} ——内标物的峰面积;

C_{ISi} ——内标物的浓度, $\mu\text{g} / \text{mL}$;

C_i ——标准系列中第*i*个目标物的浓度, $\mu\text{g} / \text{mL}$ 。

目标物的平均相对响应因子 \overline{RRF} , 按照式(E. 2)计算:

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

式中:

\overline{RRF} ——目标物的平均相对响应因子;

n ——标准系列点数, 5。

RRF 的标准偏差 (SD), 按照式(E. 3)计算:

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

RRF 的相对标准偏差 (RSD), 按照式(E. 4)计算:

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

标准系列目标物的相对响应因子的相对标准偏差 (RSD) 应小于等于20%。

E. 7 测定

E. 7. 1 标准曲线确认

对制作标准曲线的标准溶液按照E6. 3的SIM测定要求进行操作, 计算各个目标物的响应因子 RRF_i 。将得到的结果与标准曲线制作时的结果进行对比, 确认变化值在 $\pm 20\%$ 以内。若标准系列中某个目标物相对响应因子的相对标准偏差 (RSD) 大于20%, 则此目标物需要用最小二乘法校准曲线进行校准, 以目标物与内标物的浓度比为横坐标, 不同浓度目标物的峰面积与内标物峰面积的比值为纵坐标, 作校准曲线

E. 7. 2 样品测定

将处理好的实际样品加入一定量的内标，按照E6.3的SIM测定程序进行操作。

E.7.3 灵敏度变化检查

选择标准曲线的中间浓度点，按照一定的周期（每天至少一次）按照6.3的SIM测定程序进行操作，计算各个化合物的响应因子RRFi，将此结果与E.6.3.2的计算结果进行对比，确认变化值在±20%以内，如果超过这个范围，应查找原因，重新测定。如果保留时间在一天内变化超过±5%，或者与内标物的相对保留时间在±2%以上，应查找原因，重新测定。

E.7.4 空白试验

在分析样品的同时应做空白试验，即不加实际样品，按相同步骤分析，检查分析过程中是否有污染。

E.8 结果计算与表示

E.8.1 色谱峰的检出

将E6.5得到的色谱图的峰值进行如下操作。

E.8.1.1 色谱峰的检出

在色谱图上，高度为基线噪声3倍以上的色谱峰（即S/N≥3的色谱峰），按照如下操作进行定性、定量。

注：这里的噪声及色谱峰高一般按照以下方法计算。在峰附近（半峰宽的10倍）测量噪声，其噪声偏差的2倍作为噪声值N，根据经验噪声最大值和最小值的差大约是标准偏差的5倍，因此也可以取噪声值最大值和最小值差的2/5作为噪声值N。以噪声值中线为基准，到峰顶的高度为峰高S。

如果得到的色谱图的基线噪声比仪器的零点低，就不能进行噪声测量，在测定之前要先确认基线。

E.8.1.2 峰面积的计算

对检出的色谱峰，计算峰面积。

E.8.2 定性

检测样品的两种以上离子在色谱图上的峰面积比和标准物质几乎相同，且保留时间的偏差在±15%以内，判断该峰为目标物质。

E.8.3 定量

E.8.3.1 提取液中目标物的浓度计算

E.8.3.1.1 用平均相对响应因子计算

$$C_{ex} = \frac{A_x \times C_{IS}}{A_{IS} \times RRF} \dots\dots\dots (E.5)$$

式中：

C_{ex} ——提取液中目标物的浓度，mg/L；

A_x ——目标物的峰面积；

A_{IS} ——内标物的峰面积；

C_{is} ——内标物的浓度，0.2 $\mu\text{g/mL}$ ；

\overline{RRF} ——目标物的平均相对响应因子。

E. 8. 3. 1. 2 用校准曲线计算

当目标物采用校准曲线进行校准时，提取液中目标物浓度 C_{ex} 通过校准曲线计算。

E. 8. 3. 2 土壤或沉积物样品中目标物的浓度计算

$$C_x = \frac{C_{ex} \times V}{M} \dots\dots\dots (E. 6)$$

式中：

C_x ——样品浓度，mg /kg；

V ——定容体积，mL；

M ——样品干重，g。

E. 8. 4 结果表示

测定样品，当测定结果小于1.00 mg/kg时，结果保留至小数点后两位；当测定结果大于等于1.00 mg/kg时，保留3位有效数字。

