

土壤污染状况详查技术文件

**全国土壤污染状况详查
土壤样品分析测试方法技术规定
(报批稿)**

二〇一七年七月

目 录

第一部分 土壤样品无机项目分析测试方法	- 1 -
1 干物质和水分	- 1 -
1-1 重量法	- 1 -
2 总铅	- 3 -
2-1 电感耦合等离子体质谱法 (ICP-MS)	- 3 -
2-2 电感耦合等离子体原子发射光谱法 (ICP-AES)	- 8 -
2-3 石墨炉原子吸收分光光度法	- 14 -
3 总砷	- 17 -
3-1 原子荧光法	- 17 -
4 总镉	- 20 -
4-1 石墨炉原子吸收分光光度法	- 20 -
4-2 电感耦合等离子体质谱法 (ICP-MS)	- 20 -
5 总汞	- 20 -
5-1 原子荧光法	- 20 -
6 总铜	- 23 -
6-1 电感耦合等离子体原子发射光谱法 (ICP-AES)	- 23 -
6-2 电感耦合等离子体质谱法 (ICP-MS)	- 23 -
6-3 火焰原子吸收分光光度法	- 23 -
7 总锌	- 26 -
7-1 电感耦合等离子体发射光谱法 (ICP-AES)	- 26 -
7-2 电感耦合等离子体质谱法 (ICP-MS)	- 26 -
7-3 火焰原子吸收分光光度法	- 26 -
8 总镍	- 26 -
8-1 电感耦合等离子体发射光谱法 (ICP-AES)	- 26 -
8-2 电感耦合等离子体质谱法 (ICP-MS)	- 26 -
8-3 火焰原子吸收分光光度法	- 26 -
9 总铬	- 29 -
9-1 电感耦合等离子体发射光谱法 (ICP-AES)	- 29 -
9-2 电感耦合等离子体质谱法 (ICP-MS)	- 29 -
9-3 火焰原子吸收分光光度法	- 29 -
10 总钴	- 32 -
10-1 电感耦合等离子体发射光谱法 (ICP-AES)	- 32 -
10-2 电感耦合等离子体质谱法 (ICP-MS)	- 32 -

11 总钒	- 33 -
11-1 电感耦合等离子体发射光谱法 (ICP-AES)	- 33 -
11-2 电感耦合等离子体质谱法 (ICP-MS)	- 33 -
12 总铈	- 33 -
12-1 原子荧光法	- 33 -
13 总铊	- 36 -
13-1 电感耦合等离子体质谱法 (ICP-MS)	- 36 -
14 总钼	- 36 -
14-1 电感耦合等离子体质谱法 (ICP-MS)	- 36 -
15 总锰	- 36 -
15-1 电感耦合等离子体发射光谱法 (ICP-AES)	- 36 -
16 总铍	- 40 -
16-1 电感耦合等离子体发射光谱法 (ICP-AES)	- 40 -
16-2 电感耦合等离子体质谱法 (ICP-MS)	- 40 -
17 氟化物	- 40 -
17-1 离子选择电极法	- 40 -
17-2 离子色谱法	- 45 -
18 氰化物	- 47 -
18-1 异烟酸-巴比妥酸分光光度法	- 48 -
18-2 异烟酸-吡唑啉酮分光光度法	- 52 -
19 可提取态元素	- 54 -
19-1 氯化钙溶液法	- 54 -
第二部分 土壤样品有机污染物分析测试方法	- 56 -
1 多环芳烃	- 56 -
1-1 气相色谱-质谱法	- 56 -
2 有机氯农药	- 67 -
2-1 气相色谱-质谱法	- 67 -
3 邻苯二甲酸酯	- 79 -
3-1 气相色谱-质谱法	- 79 -
4 石油烃 (C ₁₀ ~C ₄₀)	- 85 -
4-1 气相色谱法	- 85 -
5 挥发性有机物 (VOCs)	- 91 -
5-1 顶空/气相色谱-质谱法	- 91 -
5-2 吹扫捕集/气相色谱-质谱法	- 101 -

6 酚类化合物	- 114 -
6-1 气相色谱法.....	- 114 -
7 多氯联苯	- 121 -
7-1 气相色谱-质谱法.....	- 121 -
8 硝基苯类	- 130 -
8-1 气相色谱-质谱法.....	- 130 -
9 二噁英类和呋喃	- 141 -
9-1 气相色谱-高分辨质谱法.....	- 141 -
第三部分 土壤理化性质分析测试方法.....	- 156 -
1 pH 值	- 156 -
1-1 玻璃电极法.....	- 156 -
2 有机质	- 158 -
2-1 重铬酸钾容量法.....	- 158 -
3 机械组成	- 161 -
3-1 吸管法.....	- 161 -
3-2 密度计法.....	- 169 -
4 阳离子交换量	- 172 -
4-1 1mol/L 乙酸铵交换法	- 172 -
4-2 氯化铵—乙酸铵交换法	- 176 -

土壤样品分析测试方法技术规定

本规定适用于“全国土壤污染状况详查”工作中农用地土壤污染状况详查和重点行业企业用地土壤污染状况调查的土壤样品的分析测试。本规定适用于所有参与“全国土壤污染状况详查”土壤样品分析测试任务的实验室。

第一部分 土壤样品无机项目分析测试方法

1 干物质和水分

1-1 重量法

1-1-1 编制依据

本方法依据《土壤 干物质和水分的测定 重量法》(HJ 613-2011)编制。

1-1-2 适用范围

本方法规定了测定土壤中干物质和水分的重量法。

本方法适用于所有类型土壤中干物质和水分的测定。

1-1-3 方法原理

土壤样品在 $105 \pm 5^\circ\text{C}$ 烘至恒重，烘干前后的土样质量差值即为土壤样品所含水分的质量，用质量分数表示。

1-1-4 仪器和设备

4.1 鼓风干燥箱：恒温控制，通风并能保持 $105 \pm 5^\circ\text{C}$ 。

4.2 干燥器：内盛无水变色硅胶。

4.3 分析天平：精度为 0.0001 g。

4.4 具盖容器：防水材质且不吸附水分。用于烘干风干土壤时容积应为 25~100 ml，用于烘干新鲜潮湿土壤时容积应至少为 100 ml。

4.5 样品勺

4.6 样品筛：2 mm。

4.7 一般实验室常用仪器和设备。

1-1-5 样品制备

5.1 风干土壤试样的制备

取适量新鲜土壤样品平铺在干净的搪瓷盘或玻璃板上，避免阳光直射，且环境温度不超过 40°C ，自然风干，去除石块、树枝等杂质，过 2 mm 样品筛，将 >2 mm 的土块粉碎后过 2 mm 样品筛，混匀，待测。

5.2 新鲜土壤试样的制备

将新鲜土壤样品撒在干净、不吸收水分的玻璃板上，并充分混匀。去除直径大于 2 mm 的石块、树枝等杂质，待测。

1-1-6 分析步骤

具盖容器和盖子分别在 $105 \pm 5^\circ\text{C}$ 的烘箱中干燥 1 h，烘干后立即盖上容器盖（戴手套），置于在干燥器中冷却至室温（至少 45 min）称量，记录质量 m_0 ，精确至 0.1 mg。

用样品勺将 10~15 g 风干土壤样品（5.1）或 30~40 g 新鲜土壤试样（5.2）转移到已称重的铝盒中，盖上容器盖，测定带盖铝盒和土壤的质量 m_1 ，精确至 0.1 mg。把放有土壤样品的铝盒打开盖子放进 $105 \pm 5^\circ\text{C}$ 的烘箱中，烘干至恒重*，同时烘干容器盖。烘干后立即盖上容器盖，置于干燥器中冷却至室温（至少 45 min），取出后立即测定带盖容器和烘干土壤的总质量 m_2 ，精确至 0.1 mg。

注 1：恒重指在干燥过程中，以 4 h 的时间间隔对冷却的样品的两次连续称量之间的差值不超过最后测定质量的 0.1% (m/m)，此时的质量即为恒重。

注 2：一般情况下，新鲜土壤的干燥时间为 16 h 至 24 h，但对于某些特殊类型的土壤样品将需要更长的干燥时间。

注 3：应尽快分析待测样品，以减少其水分的蒸发。

1-1-7 结果计算与表示

7.1 结果计算

土壤样品中水分 (%) 的含量，按照下式进行计算：

$$\text{水分 } (W_{H_2O}) = \frac{(m_1 - m_2)}{(m_2 - m_0)} \times 100\%$$

也可进行土壤干物质含量的换算，按照下式进行计算：

$$\text{干物质 } (W_{dm}) = \frac{(m_2 - m_0)}{(m_1 - m_0)} \times 100\%$$

式中： W_{H_2O} ——土壤样品中的水分含量，%；

W_{dm} ——土壤样品中的干物质含量，%；

m_0 ——烘干后带盖容器质量，g；

m_1 ——烘干前带盖容器及样品总质量，g；

m_2 ——烘干后带盖容器及样品总质量，g。

7.2 结果表示

土壤中水分测定的试验结果以质量百分比 (m/m) 表示，精确到 0.1%。

1-1-8 质量保证和质量控制

8.1 测定风干土壤样品，当干物质含量 $>96\%$ ，水分含量 $\leq 4\%$ 时，两次测定结果之差的绝对值应 $\leq 0.2\%$ (质量分数)；当干物质含量 $\leq 96\%$ ，水分含量 $> 4\%$ 时，两次测定结果的相对偏差应 $\leq 0.5\%$ 。

8.2 测定新鲜土壤样品，当水分含量 $\leq 30\%$ 时，两次测定结果之差的绝对值应 $\leq 1.5\%$

(质量分数); 当水分含量>30%时, 两次测定结果的相对偏差应≤5%。

1-1-9 注意事项

9.1 试验过程中应避免具盖容器内土壤细颗粒被气流或风吹出。

9.2 一般情况下, 在 105±5℃下有机物的分解可以忽略。但是对于有机质含量>10% (质量分数) 的土壤样品 (如泥炭土), 应将干燥温度改为 50℃, 然后干燥至恒重。必要时, 可抽真空, 以缩短干燥时间。

9.3 一些矿物质 (如石膏) 在 105℃干燥时会损失结晶水。

9.4 如果样品中含有挥发性 (有机) 物质, 本方法不能准确测定其水分含量。

9.5 如果待测样品中含有石子、树枝等的新鲜潮湿土壤, 以及其他影响测定结果的内容, 均应在检测报告中注明。

9.6 土壤水分含量是基于干物质量计算的, 所以其结果可能超过 100%。

9.7 将样品移出烘箱时一定注意烘箱温度不能低于 100℃, 防止样品在这个过程中吸收潮气。

2 总铅

2-1 电感耦合等离子体质谱法 (ICP-MS)

警告: 硝酸、高氯酸、过氧化氢具有强氧化性和腐蚀性, 盐酸、氢氟酸具有强挥发性和强腐蚀性酸, 操作时应按规定要求佩带防护器具, 溶液配制及样品预处理过程应在通风橱中进行操作。

2-1-1 编制依据

本方法依据《固体废物 金属元素的测定 电感耦合等离子体质谱法》(HJ 766-2015) 编制。

2-1-2 适用范围

本方法规定了测定土壤中金属元素的电感耦合等离子体质谱法。

本方法适用于土壤中铍 (Be)、镉 (Cd)、钴 (Co)、铬 (Cr)、铜 (Cu)、钼 (Mo)、镍 (Ni)、铅 (Pb)、铊 (Tl)、钒 (V)、锌 (Zn) 等金属元素的测定。若通过验证, 本方法也可适用于其它金属元素的测定。当样品质量在 0.1000 g 时, 金属元素的方法检出限见表 1-1-1。

表 1-1-1 各元素的方法检出限 (mg/kg)

元素	检出限	定量限	元素	检出限	定量限
铍 (Be)	0.003	0.01	镍 (Ni)	0.3	1.2
镉 (Cd)	0.03	0.1	铅 (Pb)	2.0	8.0
钴 (Co)	0.007	0.03	铊 (Tl)	0.02	0.8
铬 (Cr)	0.4	1.6	钼 (Mo)	0.1	0.4
铜 (Cu)	0.6	2.4	钒 (V)	0.03	0.12

—	—	—	锌 (Zn)	2.0	8.0
---	---	---	--------	-----	-----

2-1-3 方法原理

土壤样品经消解预处理后,采用电感耦合等离子体质谱仪进行检测,根据元素的质谱图或特征离子进行定性,内标法定量。

2-1-4 干扰和消除

4.1 质谱型干扰

质谱型干扰主要包括同量异位素重叠干扰、多原子离子重叠干扰、氧化物和双电荷干扰等。消除同量异位素的干扰可以使用数学方程式进行校正,或在分析前对样品进行化学分离消解。常用的质量数干扰主校正方程见表 1-1-2。

表 1-1-2 ICP-MS 测定中常用干扰校正方程

质量数	干扰校正方程
51	$[51] \times 1 - [53] \times 3.127 + [52] \times 0.353351$
75	$[75] \times 1 - [77] \times 3.127 + [82] \times 2.548505$
82	$[82] \times 1 - [83] \times 1.009$
111	$[111] \times 1 - [108] \times 1.073 + [106] \times 0.764$
114	$[114] \times 1 - [118] \times 0.02311$
208	$[208] \times 1 + [206] \times 1 + [207] \times 1$

多原子离子干扰是 ICP-MS 最重要的干扰来源,可以利用校正方程、仪器优化以及碰撞反应池技术加以解决。常见的多原子离子干扰见表 1-1-3。

表 1-1-3 ICP-MS 测定中常见干扰测定的多原子离子

多原子离子	质量	干扰元素	多原子离子	质量	干扰元素
CO_2H^+	45	Sc	$^{35}\text{ClO}^+$	51	V
ArC^+	52	Cr	$^{35}\text{ClOH}^+$	52	Cr
$^{40}\text{Ar}^{36}\text{Ar}^+$	76	Se	$^{37}\text{ClO}^+$	53	Cr
$^{40}\text{Ar}^{38}\text{Ar}^+$	78	Se	$\text{Ar}^{35}\text{Cl}^+$	75	As
$^{40}\text{Ar}_2^+$	80	Se	$^{34}\text{SO}^+$	50	V、Cr
$^{81}\text{BrH}^+$	82	Se	$^{34}\text{SOH}^+$	51	V
$\text{Ar}^{37}\text{Cl}^+$	77	Se	$\text{SO}_2^+, \text{S}_2^+$	64	Zn
$^{79}\text{BrO}^+$	95	Mo	PO_2^+	63	Cu
$^{81}\text{BrO}^+$	97	Mo	ArNa^+	63	Cu
$^{81}\text{BrOH}^+$	98	Mo	TiO	62-66	Ni、Cu、Zn
ZrO	106-112	Ag、Cd	MoO	108-116	Cd

氧化物干扰和双电荷干扰可通过调节仪器参数降低干扰程度。

4.2 非质谱型干扰

非质谱型干扰主要包括基体抑制干扰、空间电荷效应干扰、物理效应干扰等。非质谱型干扰程度与样品基体性质有关,通过内标法、仪器条件最佳化等措施可以消除。

2-1-5 试剂和材料

除非另有说明，分析时均使用符合国家标准的优级纯化学试剂，实验用水为新制备的去离子水。

5.1 浓盐酸 (HCl): $\rho=1.19$ g/ml, 优级纯或高纯。

5.2 浓硝酸 (HNO₃): $\rho=1.42$ g/ml, 优级纯或高纯。

5.3 氢氟酸 (HF): $\rho=1.49$ g/ml。

5.4 双氧水 (H₂O₂): $\omega=30\%$ 。

5.5 2% 硝酸溶液: 2+98。

5.6 5% 硝酸溶液: 5+95。

5.7 单元素标准储备溶液: $\rho=1.00$ mg/ml:

可用高纯度的金属(纯度大于 99.99%)或金属盐类(基准或高纯试剂)配制成 1.00 mg/ml 含 2% 硝酸(5.5)的标准储备溶液。或可直接购买有证标准溶液。

5.8 多元素标准储备溶液: $\rho=100$ mg/L

用 2% 硝酸溶液(5.5)稀释单元素标准储备溶液(5.7), 或可直接购买多元素混合有证标准溶液。

5.9 多元素标准使用溶液: $\rho=1.00$ mg/L

用含 2.0% 硝酸(5.5)溶液稀释标准储备溶液(5.7 或 5.8)。

5.10 内标标准储备溶液: $\rho=10.0$ mg/L。

宜选用 ⁶Li、⁴⁵Sc、⁷⁴Ge、⁸⁹Y、¹⁰³Rh、¹¹⁵In、¹⁸⁵Re、²⁰⁹Bi 为内标元素。可直接购买有证标准溶液配制, 介质为 2% 硝酸溶液。

5.11 质谱仪调谐溶液: $\rho=10.0$ μ g/L。

宜选用含有 Li、Y、Be、Mg、Co、In、Tl、Pb 和 Bi 元素的溶液为质谱仪的调谐溶液。可直接购买有证标准溶液配制。

注 1: 所有元素的标准溶液配制后均应在密封的聚乙烯或聚丙烯瓶中保存。

5.12 氩气: 纯度不低于 99.99%。

2-1-6 仪器和设备

6.1 电感耦合等离子体质谱仪 (ICP-MS):

能够扫描的质量范围为 6~240 amu, 在 10% 峰高处的缝宽应介于 0.6~0.8 amu。

6.2 微波消解装置

具备程式化功率设定功能, 微波消解仪功率在 1200 W 以上, 配有聚四氟乙烯或同等材质的微波消解罐。

6.3 自动消解装置

6.4 烘箱

6.5 温控电热板: 控制精度 2.5℃。

6.6 天平: 感量 0.1 mg。

6.7 赶酸仪：温度 $\geq 150^{\circ}\text{C}$ 。

6.8 一般实验室仪器。

2-1-7 分析步骤

7.1. 试液的制备

7.1.1 微波消解法

准确称取 0.1~0.2 g (准确至 0.1 mg) 经风干、研磨至粒径小于 0.149 mm (100 目) 的土壤样品，置于消解罐中，加入 1 ml 浓盐酸 (5.1) 和 4 ml 浓硝酸 (5.2)，1 ml 氢氟酸 (5.3) 和 1 ml 双氧水 (5.4)，将消解罐放入微波消解装置 (6.2) 设定程序，使样品在 10 min 内升高到 175°C ，并在 175°C 保持 20 min。冷却至室温，消解后冷却至室温，小心打开消解罐的盖子，然后将消解罐放在赶酸仪中，于 150°C 敞口赶酸，至内容物近干，冷却至室温后，用去离子水溶解内容物，然后将溶液转移至 50 ml 容量瓶中，用去离子水定容至 50 ml。取上清液进行测定。

7.1.2 高压密闭消解法

准确称取 0.1 g~0.2 g (准确到 0.1 mg) 经风干、研磨至粒径小于 0.149 mm (100 目) 的土壤样品于内套聚四氟乙烯坩埚中，用几滴水润湿后，再加入硝酸 3 ml，氢氟酸 1.0 ml，摇匀后将坩埚放入不锈钢套筒中，拧紧，放在 180°C 的烘箱中消解 8 h，取出。冷却至室温后，取出内坩埚，用水冲洗坩埚盖的内壁，置于电热板上，在 $100\sim 120^{\circ}\text{C}$ 加热除硅，待坩埚内剩余约 2~3 ml 溶液时，加入 1 ml 高氯酸，调高温度至 170°C ，蒸至冒浓白烟后再缓缓蒸至近干，用 2% 稀硝酸 (5.5) 溶液冲洗内壁，定容至 50 ml。

注 2：若通过验证能满足本方法的质量控制和质量保证要求，也可以使用电热板消解法、全自动消解仪法等其他消解方法。

注 3：由于土壤种类较多，所含有机质差异较大，在消解时，要注意观察，各种酸的用量可视消解情况酌情增减。土壤消解液应呈白色或淡黄色 (含铁量高的土壤)，没有明显沉淀物存在。

注 4：电热板温度不宜太高，否则会使聚四氟乙烯坩埚变形。

7.2 空白试样的制备

不加样品，按与试样消解相同步骤和条件进行处理，制备空白溶液。

7.3 仪器操作参考条件

不同型号仪器的最佳工作条件不同，标准模式和反应池模式应按照仪器使用说明书进行操作。

7.4 仪器调谐

点燃等离子体后，仪器需预热稳定 30 min。用质谱仪调谐溶液 (5.11) 进行仪器的灵敏度、氧化物和双电荷进行调谐，在仪器灵敏度、氧化物、双电荷满足要求条件下，质谱仪给出的调谐液中所含元素信号强度的相对标准偏差 $\leq 5\%$ 。在涵盖待测元素的质量数范围进行质量校正和分辨率校验，如质量校正结果与真实值差别超过 ± 0.1 amu 或调谐元素信号的分辨率在 10% 波峰高度处所对应的峰宽超过 0.6~0.8 amu 的范围，应按照仪

器使用说明书的要求对质量校正到正确值。

7.5 校准曲线的绘制

分别取一定体积的多元素标准使用液(5.9)和内标标准储备液(5.10)于容量瓶中,用2%硝酸溶液(5.5)进行稀释,配制成金属元素浓度分别为0 μg/L、10.0 μg/L、20.0 μg/L、40.0 μg/L、60.0 μg/L、80 μg/L的校准系列。内标标准溶液(5.10)应在样品雾化之前通过蠕动泵在线加入,所选内标的浓度应远高于样品自身所含内标元素的浓度,常用的内标的浓度范围为100 μg/L。用ICP-MS进行测定,以各元素的浓度为横坐标,以响应值和内标响应值的比值为纵坐标,建立校准曲线。校准曲线的浓度范围可根据测量需要进行调整。

7.6 试样测定

每个试样测定前,用5%硝酸溶液(5.6)冲洗系统直到信号降至最低,待分析信号稳定后才可开始测定。将制备好的试样加入与校准曲线相同量的内标标准溶液(5.10)。在相同的仪器分析条件下进行测定。若样品中待测元素浓度超出校准曲线范围,需经稀释后重新测定,稀释液使用2%硝酸溶液(5.5)。

7.7 空白试样测定

按照与试样相同的测定条件测定空白试样。

2-1-8 结果计算与表示

土壤样品中各金属元素的含量 ω_1 (mg/kg),按下式进行计算

$$\omega_1 = \frac{(\rho - \rho_0) \times V \times f}{m \times W_{dm}} \times 10^{-3}$$

式中: ω_1 ——土壤样品中金属元素的含量, mg/kg;

ρ ——由标准曲线计算所得试样中金属元素的质量浓度, μg/L;

ρ_0 ——实验室空白试样中对应金属元素的质量浓度, μg/L;

V ——消解后试样的定容体积, ml;

m ——称取土壤样品的质量, g;

W_{dm} ——土壤样品干物质的含量, %;

f ——稀释因子。

测定结果小数位与方法检出限保持一致,最多保留三位有效数字。

2-1-9 质量保证和质量控制

9.1 每批样品至少应分析2个空白试样,空白值应符合下列的情况之一才能被认为是可接受的:(1)空白值应低于方法检出限;(2)低于标准限值10%;(3)低于每一批样品最低测定值的10%。

9.2 每次分析应建立标准曲线,曲线的相关系数应大于0.999。

9.3 每分析 20 个样品，应分析一次校准曲线中间浓度点，其测定结果与实际浓度值相对偏差应 $\leq 10\%$ ，否则应查找原因或重新建立校准曲线。每批样品分析完毕后，应进行一次曲线最低点的分析，其测定结果与实际浓度值相对偏差应 $\leq 30\%$ 。

9.4 在每次分析时，试样中内标的响应值应介于校准曲线响应值的 70%~130%，否则说明仪器响应发生漂移或有干扰产生，应查找原因进行重新分析。如果是基体干扰，需要进行稀释后测定；如果是由于样品中含有内标元素，需要更换内标或提高内标元素浓度。

9.5 在每批样品中，应至少分析一个试剂空白（2%硝酸）加标，其加标回收率应在 80~120%之间。也可使用有证标准物质代替加标，其测定值应在标准要求的范围内。

9.6 每批样品应至少测定一个基体加标和一个基体重复加标，测定的加标回收率应在 75%~125%之间，两个加标样品测定值的偏差在 20%以内。若不在范围内，应考虑存在基体干扰，可采用稀释样品或增大内标浓度的方法消除干扰。

2-1-10 注意事项

10.1 分析所用器皿均需用 (1+1) HNO_3 溶液浸泡 24 h 后，用去离子水洗净后方可使用。

10.2 当向消解罐加入酸溶液时，应观察罐内的反应情况，若有强烈的化学反应，待反应结束后再将消解罐盖密封。

10.3 使用微波消解样品时，注意消解罐使用的温度和压力限制，消解前后应检查消解罐密封性。检测方法为：当消解罐加入样品和消解液后，盖紧消解罐并称量（准确到 0.01 g），样品消解后待消解罐冷却到室温后，再次称量，记录下每个罐的重量。如果消解后的重量比消解前的重量减少超过 10%，舍弃该样品，并查找原因。

2-2 电感耦合等离子体原子发射光谱法（ICP-AES）

2-2-1 编制依据

本方法依据《固体废物 22 种金属元素的测定 电感耦合等离子体原子发射光谱法》（HJ 781-2016）编制。

2-2-2 适用范围

本方法规定了土壤中金属元素的电感耦合等离子体原子发射光谱法

本方法适用于土壤中铍（Be）、镉（Cd）、钴（Co）、铬（Cr）、铜（Cu）、镍（Ni）、铅（Pb）、钒（V）、锌（Zn）等金属元素的测定。若通过方法验证，本方法也可适用于其痕量金属元素的测定。

本方法中各元素的分析检出限及定量限见表 1-2-1。

表 1-2-1 元素的检出限及定量限

单位：mg/kg

元素	检出限	定量限	元素	检出限	定量限
Be	0.04	0.16	Ni	0.4	1.6
Cd	0.1	0.4	Pb	1.4	5.6

Co	0.5	2.0	V	1.5	6.0
Cr	0.5	2.0	Zn	1.2	4.8
Cu	0.4	1.6	—	—	—

2-2-3 方法原理

土壤样品经酸消解后，进入等离子体发射光谱仪的雾化器中被雾化，由氩载气带入等离子体火炬中，目标元素在等离子体火炬中被气化、电离、激发并辐射出特征谱线。特征光谱的强度与试样中待测元素的含量在一定范围内呈正比。

2-2-4 干扰和消除

4.1 光谱干扰

光谱干扰主要包括了连续背景和谱线重叠干扰，校正光谱干扰常用的方法是背景扣除法（根据单元素试验确定扣除背景的位置和方式）及干扰系数法，也可以在混合标准溶液中采用基体匹配的方法消除其影响。

当存在单元素干扰时，可按公式（1）求得干扰系数。

$$K_t = \frac{(Q' - Q)}{Q_t} \quad (1)$$

式中： K_t ——干扰系数；

Q' ——在分析元素波长位置测得的含量；

Q ——分析元素的含量；

Q_t ——干扰元素的含量。

通过配制一系列已知干扰元素含量的溶液，在分析元素波长的位置测定其 Q' ，根据公式（1）求出 K_t ，然后进行人工扣除或计算机自动扣除。目标元素测定波长光谱干扰及相关干扰系数见表 1-2-2 和表 1-2-3，注意不同仪器测定的干扰系数会有区别。

表 1-2-2 元素测定波长及元素间干扰

测定元素	测定波长 (nm)	干扰元素	测定元素	测定波长 (nm)	干扰元素
铍Be	313.042 234.861 436.098	钛、钒、硒、铈 铁、钛、钼 铁	镍Ni	231.604 221.647	铁、钴 钨
镉Cd	214.438 226.502 228.806	铁 铁、镍、钛、铈、钾、钴 砷、钴、钷	钒V	290.882 292.402 309.311 310.230 311.071	铁、钼 铁、钼、钛、铬、铈 铝、镁、锰 铝、钛、钾、钙、镍 钛、铁、锰
钴 Co	228.616 230.786 238.892	钛、钡、镉、镍、铬、钼、铈 铁、镍 铝、铁、钒、铅	锌Zn	202.548 206.200 213.856	钴、镁 镍、镧、铋 铜、铁、钛、镍、

铬Cr	202.55 205.552 267.716 283.563 357.869	铁、钼 铍、钨、镍 锰、钒、镁 铁、钨 铁	铜Cu	324.754 327.396	铁、铝、钛、钨
铅Pb	220.353	铁、铝、钛、钨、铜、镍、 铋	—	—	—

表 1-2-3 目标元素测定波长、干扰元素及干扰系统示例

测定元素及波长 (nm)	干扰元素及干扰系数	测定元素及波长 (nm)	干扰元素及干扰系数
镍 231.604	铁 0.000058	铬 283.563	铁 0.001234
铅 220.353	铁0.000041、铝0.000193 钛 0.000043	铜 324.754	铁 0.000039、铝 0.000575
钨 230.786	铁 0.000034	钒 310.230	铝 0.000095、钛 0.000696
锌 213.856	铜 0.00423	铋 206.833	铁 0.000182

4.2 非光谱干扰

非光谱干扰主要包括化学干扰、电离干扰、物理干扰以及去溶剂干扰等。在实际分析过程中各类干扰很难截然分开。是否予以补偿和校正，与样品中干扰元素的浓度有关。此外，物理干扰一般由样品的粘滞程度及表面张力变化而致，尤其是当样品中含有大量可溶盐或样品酸度过高时，都会对测定产生干扰。消除此类干扰的最简单方法是将样品稀释及标准加入法。

2-2-5 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试剂，实验用水为新制备的去离子水。

5.1 浓硫酸(H₂SO₄): ρ=1.84 g/ml, 优级纯。

5.2 浓硝酸(HNO₃): ρ=1.42 g/ml, 优级纯。

5.3 浓盐酸(HCl): ρ=1.19 g/ml, 优级纯。

5.4 氢氟酸(HF): ρ=1.49 g/ml, 优级纯。

5.5 高氯酸(HClO₄): ρ=1.76 g/ml 优级纯。

5.6 过氧化氢 (H₂O₂): φ=30%, 优级纯。

5.7 硝酸溶液: 1+1 (v/v), 用浓硝酸 (5.2) 配制。

5.8 硝酸溶液: 1+99 (v/v), 用浓硝酸 (5.2) 配制。

5.9 盐酸溶液: 1+1 (v/v), 用浓盐酸 (5.3) 配制。

5.10 单元素标准贮备液: ρ=1000 mg/L

可用高纯度的金属(纯度大于 99.99%)或金属盐类(基准或高纯试剂)配制成 1000 mg/L 含 1%硝酸 (5.8) 的标准贮备液。也可购买市售有证标准溶液。

5.11 单元素标准使用液: ρ=1000 mg/L

分取上述单元素标准贮备液 (5.10) 稀释配制。稀释时补加一定量的酸 (5.7), 使

标准使用液的硝酸含量为 1%。

5.12 多元素混合标准溶液：

根据元素间相互干扰的情况与标准溶液的性质分组制备，其浓度应根据分析样品及待测项目而定，标液的酸度尽量保持与待测样品溶液的酸度一致，均为 1%硝酸。多元素混合溶液分组情况见表 1-2-4。

表 1-2-4 多元素混合标准溶液分组情况表

分组	元素
1	Be
2	V
3	Co、Cr、Cu、Ni、Pb、Zn
4	Cd、Tl

5.13 氩气：纯度不低于 99.99%。

2-2-6 仪器和设备

6.1 电感耦合等离子原子发射光谱仪。

6.2 微波消解仪，具控程序温控功能，最大功率范围 600~1500 W。

6.3 温控电热板：控制精度 $\pm 2.5^{\circ}\text{C}$ 。

6.4 分析天平：精度 $\pm 0.0001\text{ g}$ 。

6.5 聚四氟乙烯坩埚：50 ml。

6.6 聚四氟乙烯坩埚：100 ml。

6.7 一般实验室常用仪器。

2-2-7 分析步骤

7.1 试液的制备

7.1.1 封闭酸溶消解法

称取 0.1 g~0.5 g (准确到 0.1 mg) 经风干、研磨至粒径小于 0.149 mm (100 目) 的土壤样品，于内套聚四氟乙内罐(体积为 50 ml)中，加入少许水润湿试样，再加入 HNO_3 (5.2) 10 ml， HF (5.4) 5 ml，摇匀后将坩埚放入不锈钢套筒中，拧紧，放在 180°C 的烘箱中分解 8 h。冷却至室温后取出，取出聚四氟乙内罐，加入 1~2 ml HClO_4 (5.5)，置于电热板上，在 100°C ~ 120°C 加热除硅，待坩埚内剩下约 2~3 ml 溶液时，调高温度至 170°C ，蒸至冒浓白烟后再缓缓蒸至近干，取下坩埚稍冷，加入 2 ml 盐酸溶液(5.9)温热溶解残渣，冷却后用 1+99 硝酸 (5.8) 定容至 50 ml (最终体积依待测成分的含量而定)，摇匀，待测。

7.1.2 微波消解法

准确称取 0.1~0.5 g (准确至 0.0001 g) 经风干、研磨至粒径小于 0.149 mm (100 目) 的土壤样品，置于微波消解罐中，用少量水润湿后加入 2 ml 浓盐酸 (5.3) 和 9 ml 浓

硝酸（5.2），3 ml 氢氟酸（5.4）和 1 ml 双氧水（5.6），按照表 1-2-5 的升温程序进行消解。微波消解后样品需冷却至少 15 min 后取出，用少量实验室用水将微波消解罐中全部内容物转移至 50 ml 聚四氟乙烯坩埚中，置于电热板上加热至 160~180℃，驱赶至白烟冒尽，且内容物呈粘稠状。取下坩埚稍冷，加入 2 ml 硝酸溶液（5.7）温热溶解残渣，冷却至室温后转移至 25 ml 容量瓶中，用硝酸溶液（5.8）定容至 50 ml。混匀，待测。

表 1-2-5 微波消解参考升程序

升温时间（min）	消解温度（℃）	保持时间（min）
5	室温~120	3
3	120~160	3
3	160~180	10

7.1.3 其他消解方法

通过验证能满足本方法的质量控制和质量保证要求，可以使用电热板消解法、全自动消解仪法等其他消解方法。

由于土壤种类较多，所含有机质差异较大，在消解时，要注意观察，各种酸的用量可视消解情况酌情增减。土壤消解液应呈白色或淡黄色（含铁量高的土壤），没有明显沉淀物存在。电热板温度不宜太高，否则会使聚四氟乙烯坩埚变形。

7.2 空白试样的制备

不加样品，按与试样消解相同步骤和条件进行处理，制备空白溶液。

7.3 仪器参考测量条件

不同型号的仪器最佳测试条件不同，可根据仪器使用说明书进行选择。表 1-2-6 为推荐仪器参考分析条件。

表 1-2-6 仪器参考测量条件

高频功率(kW)	反射功率(W)	载气流量(L/min)	蠕动泵转速(rpm)	流速(ml/min)	测定时间(s)
1.0~1.6	<5	1.0~1.5	100~120	0.2~2.5	1~20

点燃等离子体后，按照厂家提供的工作参数进行设定，待仪器预热至各项指标稳定后开始进行测量。

7.4 校准曲线的绘制

依次配制一系列待测元素的标准溶液，可根据实际样品待测元素浓度情况调整校准曲线的浓度范围。分别移取一定体积的多元素混合标准溶液用硝酸溶液配制系列标准曲线，参考浓度见表 1-2-7。将标准溶液由低浓度到高浓度依次导入电感耦合等离子体发射光谱仪，按照仪器参考测量条件测量发射强度。以目标元素系列质量浓度为横坐标，发射强度值为纵坐标，建立目标元素的校准曲线。

表 1-2-7 标准系列溶液参考浓度（mg/L）

元素	浓度1	浓度2	浓度3	浓度4	浓度5	浓度6

铍(Be)、铊(Tl)、镉(Cd)	0.00	0.20	0.40	0.60	0.80	1.00
钴(Co)、铬(Cr)、铜(Cu)、镍(Ni)、铅(Pb)、钒(V)、 锌(Zn)	0.00	1.00	2.00	3.00	4.00	5.00

7.5 样品测定

分析前，用硝酸溶液冲洗系统直到空白强度值降至最低，待分析信号稳定后，在与建立校准曲线相同的条件下分析试样。试样测定过程中，若待测元素浓度超出校准曲线范围，试样需稀释后重新测定。

按照与试样测定相同的操作步骤测定空白试样。

2-2-8 结果计算与表示

土壤中待测金属元素的含量 ω (mg/kg) 按下式进行计算。

$$\omega = \frac{(\rho - \rho_0) \times V}{m \times W_{dm}}$$

式中： ω ——土壤中待测金属元素的含量，mg/kg；

ρ ——由校准曲线计算测定试样中待测金属元素的浓度，mg/L；

ρ_0 ——空白试样中待测金属元素的浓度，mg/L；

V ——消解后试样的定容体积，ml；

m ——样品的称取量，g；

W_{dm} ——土壤样品干物质的含量，%。

测定结果小数位与方法检出限保持一致，最多保留三位有效数字。

2-2-9 质量保证和控制

9.1 空白实验

每批样品至少做一个实验室空白，所测元素的空白值不得超过方法测定下限。若超出则须查找原因，重新分析直至合格之后才能分析样品。

9.2 校准

每批样品分析均须绘制校准曲线，校准曲线的相关系数应 ≥ 0.995 。

每分析 20 个样品须用一个校准曲线的中间浓度点浓度标准溶液进行校准核查，其测定结果与最近一次校准曲线该点浓度的相对偏差应 $\leq 10\%$ ，否则应重新绘制校准曲线。

9.3 精密度

采用平行双样测定，每 20 个样品做一个平行双样，样品数量少于 10 个时，应至少测定一个平行双样，各元素测定结果的实验室内相对标准偏差应 $< 35\%$ 。

9.4 准确度

采用有证标准物质。对实际样品进行全量测定时，每批样品需带有证标准物质，其测定结果应在给出的不确定度范围内。

2-2-10 注意事项

10.1 实验中使用的坩埚和玻璃容器均需用 1+1 硝酸浸泡 12 h 以上，用自来水和实

验用水依次冲洗干净，置于干净的环境中晾干。新使用或疑似受污染的容器，应用 1+1 热盐酸溶液浸泡（温度高于 80℃，低于沸腾温度）2 h 以上，并用 1+1 热硝酸溶液浸泡 2 h 以上，用自来水和实验室用水依次冲洗干净，置于干净的环境中晾干。

10.2 仪器点火后，应预热 30 min 以上，以防波长漂移。

10.3 含量较低的元素，可适当增加样品称取量或减少定容体积，也可将消解液浓缩后测定。

2-3 石墨炉原子吸收分光光度法

2-3-1 编制依据

本方法依据《土壤质量 铅、镉的测定 石墨炉原子吸收分光光度法》（GB/T 17141-1997）编制。

2-3-2 适用范围

本方法规定了测定土壤中铅、镉的石墨炉原子吸收分光光度法。

本方法的检出限（按称取 0.5 g 试样消解定容至 50 ml 计算）为：铅 0.1 mg/kg、镉 0.01 mg/kg。

使用塞曼法、自吸收法和氘灯法扣除背景，并在磷酸氢二铵或氯化铵等基体改进剂存在下，直接测定试液中痕量铅、镉未见干扰。

2-3-3 方法原理

采用盐酸—硝酸—氢氟酸—高氯酸全分解的方法，彻底破坏土壤的矿物晶格，使试样中的待测元素全部进入试液中。然后，将试液注入石墨炉中。经过预先设定的干燥、灰化、原子化等升温程序使共存基体成分蒸发除去，同时在原子化阶段的高温下铅、镉化合物离解为基态原子蒸汽，并对空心阴极灯发射的特征谱线产生选择性吸收。在选择的最佳测定条件下，通过背景扣除，测定铅、镉的吸光度。

2-3-4 试剂和材料

本方法所用试剂除另有说明外，分析时均适用符合国家标准和分析纯试剂和去离子水或同等纯度的水。

4.1 盐酸(HCl)： $\rho=1.19$ g/ml，优级纯。

4.2 硝酸（HNO₃）： $\rho=1.42$ g/ml，优级纯。

4.3 硝酸溶液：1+5，用（4.2）配制。

4.4 硝酸溶液：体积分数为 0.2%，用（4.2）配制。

4.5 氢氟酸（HF）： $\rho=1.49$ g/ml。

4.6 高氯酸(HClO₄)： $\rho=1.68$ g/ml，优级纯。

4.7 磷酸氢二铵（(NH₄)₂HPO₄）（优级纯）水溶液，质量分数为 5%。

4.8 铅标准储备液： $\rho=0.500$ mg/ml

准确称取 0.5000 g（精确至 0.0002g）光谱纯金属铅于 50 ml 烧杯中，加入 20 ml 硝酸溶液（4.3），微热溶解，冷却后转移至 1000 ml 容量瓶中，用水定容至标线，摇匀。

4.9 镉标准储备液： $\rho = 0.500 \text{ mg/ml}$

准确称取 0.5000 g（精确至 0.0002 g）光谱纯金属镉粒于 50 ml 烧杯中，加入 20 ml 硝酸溶液（4.3），微热溶解，冷却后转移至 1000 ml 容量瓶中，用水定容至标线，摇匀。

4.10 铅、镉混合标准使用液：铅 250 $\mu\text{g/L}$ ，镉 50 $\mu\text{g/L}$

用硝酸溶液（4.4）逐级稀释铅、镉标准储备液（4.8）（4.9）配制。

2-3-5 仪器和设备

5.1 一般实验室仪器和以下设备。

5.2 石墨炉原子吸收分光光度计（带有背景扣除装置）。

5.3 铅空心阴极灯。

5.4 镉空心阴极灯。

5.5 温控电热板：控制精度 2.5 $^{\circ}\text{C}$ 。

5.6 氩气钢瓶。

5.7 10 μl 手动进样器。

5.8 仪器参数

不同型号仪器的最佳测定条件不同，可根据仪器使用说明书自行选择。通常本方法采用表 1-2-8 中的测量条件。

表 1-2-8 仪器测量条件

元素	铅	镉
测定波长(nm)	283.3	228.8
通带宽度(nm)	1.3	1.3
灯电流 (mA)	7.5	7.5
干燥 ($^{\circ}\text{C/s}$)	80-100/20	80-100/20
灰化 ($^{\circ}\text{C/s}$)	700/20	500/20
原子化 ($^{\circ}\text{C/s}$)	2000/5	1500/5
清除 ($^{\circ}\text{C/s}$)	2700/3	2600/3
氩气流量 (ml/min)	200	200
原子化阶段是否停气	是	是
送样量 (μL)	10	10

2-3-6 分析步骤

6.1 试液的制备

准确称取 0.1~0.3 g（精确至 0.0002 g）经风干、研磨至粒径小于 0.149 mm（100 目）的土壤样品于 50 ml 聚四氟乙烯坩埚中，用水润湿后加入 5 ml 盐酸（4.1），于通风橱内的电热板（5.5）上低温（120-140 $^{\circ}\text{C}$ ）加热，使样品初步分解，当蒸发至约 2~3 ml 左右时，取下稍冷，然后加入 5 ml 硝酸（4.2），4 ml 氢氟酸（4.5），2 ml 高氯酸（4.6），加盖后于电热板上中温（180 $^{\circ}\text{C}$ ）加热，1 h 后，然后开盖，继续加热除硅，为了达到良好的飞硅效果，应经常摇动坩埚。当加热至冒浓厚高氯酸白烟时，加盖，使黑色有机碳化物充分分解。待坩埚上的黑色有机物消失后，开盖驱赶高氯酸白烟并蒸至内容物呈粘

稠状。视消解情况可再加入 2 ml 硝酸 (4.2), 2 ml 氢氟酸 (4.5) 和 1 ml 高氯酸 (4.6), 重复上述消解过程。当白烟再次基本冒尽且坩埚内容物呈粘稠状时, 取下稍冷, 用水冲洗坩埚盖和内壁, 并加入 1 ml 硝酸溶液 (4.3) 温热溶解残渣。然后将溶液转移至 25 ml 容量瓶中, 加入 3 ml 磷酸氢二铵溶液 (4.7), 冷却后定容, 摇匀备测。

注 1: 若通过验证能满足本方法的质量控制和质量保证要求, 也可以使用微波消解法、全自动消解仪法、高压密闭消解法等其他消解方法。

注 2: 由于土壤种类较多, 所含有机质差异较大, 在消解时, 要注意观察, 各种酸的用量可视消解情况酌情增减。土壤消解液应呈白色或淡黄色 (含铁量高的土壤), 没有明显沉淀物存在。

注 3: 电热板温度不宜太高, 否则会使聚四氟乙烯坩埚变形。

6.2 测定

按照仪器使用说明书调节仪器至最佳工作条件, 测定试液的吸光度。

6.3 空白试验

用水代替试样, 采用和 (6.1) 相同的步骤和试剂, 制备全程序空白溶液。并按步骤 (6.2) 进行测定。每批样品至少制备 2 个以上的空白溶液。

6.4 校准曲线

准确移取铅、镉混合标准使用液 (4.10) 0.00、0.50、1.00、2.00、3.00、5.00 ml, 于 25ml 容量瓶中。加入 3.0 ml 磷酸氢二铵溶液 (4.7), 用硝酸溶液 (4.4) 定容, 该标准溶液含铅 0、5.0、10.0、20.0、30.0、50.0 $\mu\text{g/L}$, 含镉 0.0、1.0、2.0、4.0、6.0、10.0 $\mu\text{g/L}$ 。按 (6.2) 中的条件由低到高浓度顺序测定标准溶液的吸光度。

用减去空白的吸光度与相对应的元素含量 ($\mu\text{g/L}$) 分别绘制铅、镉的校准曲线。

2-3-7 结果计算与表示

土壤样品中铅、镉的含量 $\omega(\text{Pb、Cd})$, mg/kg 按下式计算:

$$\omega = \frac{c \times V}{m \times W_{dm}} \times 10^{-3}$$

式中: c —试液的吸光度减去空白试液的吸光度, 在校准曲线上查得铅、镉的含量($\mu\text{g/L}$);

V —试液定容的体积, ml ;

m —称取土壤样品的质量, g ;

W_{dm} —土壤样品干物质的含量, %。

2-3-8 精密度和准确度

多个实验室用本方法分析 ESS 系列土壤标样中铅、镉的精密度和准确度见表 1-2-9。

表 1-2-9 方法的精密度和准确度

元素	实验室数	土壤标样	保证值 mg/kg	总均值 mg/kg	室内相对标准 偏差%	室间相对 标准偏差%	相对误 差%
----	------	------	-----------------------	-----------------------	---------------	---------------	-----------

Pb	19	ESS-1	23.6±1.2	23.7	4.2	7.3	0.42
	21	ESS-3	33.3±1.3	33.7	3.9	8.6	1.2
Cd	25	ESS-1	0.083±0.011	0.080	3.6	6.2	-3.6
	28	ESS-3	0.044±0.014	0.045	4.1	8.4	2.3

2-3-9 质量保证和质量控制

空白试验、定量校准、精密度控制、准确度控制等要求参照《农用地土壤状况详查质量保证与质量控制技术规定》。

3 总砷

3-1 原子荧光法

3-1-1 编制依据

本方法依据《土壤质量 总汞、总砷、总铅的测定 原子荧光法 第 2 部分：土壤中总砷的测定》（GB/T 22105.2—2008）编制。

3-1-2 适用范围

本方法规定了土壤中总砷的原子荧光测定方法。

本方法适用于土壤中总砷的测定。本方法检出限为 0.01 mg/kg。

3-1-3 方法原理

样品中的砷经加热消解后，加入硫脲使五价砷还原为三价砷，再加入硼氢化钾将其还原为砷化氢，由氩气导入石英原子化器进行原子化成为为原子态砷，在特制砷空心阴极灯的发射光激发下产生原子荧光，产生的荧光强度与试样中被测元素含量成正比，与标准系列比较，求得样品中砷的含量。

3-1-4 试剂和材料

本部分所用试剂除另有说明外，均为分析纯试剂，试验用水为去离子水。

4.1 盐酸(HCl): $\rho=1.19$ g/ml, 优级纯。

4.2 硝酸 (HNO₃): $\rho=1.42$ g/ml, 优级纯。

4.3 氢氧化钾 (KOH): 优级纯。

4.4 硼氢化钾 (KBH₄): 优级纯。

4.5 硫脲 (H₂NOSNH₂): 分析纯。

4.6 抗坏血酸(C₆H₃O₆): 分析纯。

4.7 三氧化二砷 (As₂O₃): 优级纯。

4.8 (1+1) 王水:

取 1 份硝酸 (4.2) 与 3 份盐酸 (4.1) 混合，然后用去离子水稀释一倍。

4.9 还原剂[1%硼氢化钾 (KBH₄) +0.2%氢氧化钾 (KOH) 溶液]:

称取 0.2 g 氢氧化钾 (4.3) 放入烧杯中，用少量水溶解，称取 1.0 g 硼氢化钾 (4.4) 放入氢氧化钾溶液中，溶解后用水稀释至 100 ml，此溶液用时现配。

4.10 载液[(1+9) 盐酸溶液]:

量取 50 ml 盐酸 (4.1)，加水定容至 500 ml，混匀。

4.11 硫脲溶液（5%）：

称取 10 g 硫脲（4.5），溶解于 200 ml 水中，摇匀。用时现配。

4.12 抗坏血酸（5%）：

称取 10 g 抗坏血酸（4.6），溶解于 200 ml 水中，摇匀。用时现配。

4.13 砷标准贮备液：

称取 0.6600 g 三氧化二砷（4.7）（在 105℃ 烘 2h）于烧杯中，加入 10 ml 10% 氢氧化钠溶液，加热溶解，冷却后移入 500 ml 容量瓶中，并用水稀释至刻度，摇匀。此溶液砷浓度为 1.00 mg/ml（有条件的单位可以到国家认可的部门直接购买标准贮备液）。

4.14 砷标准中间溶液：

吸取 10.00 ml 砷标准贮备液（4.13）注入 100 ml 容量瓶中，用（1+9）盐酸溶液（4.10）稀释至刻度，摇匀。此溶液砷的浓度为 100 μg/ml。

4.15 砷标准工作溶液：

吸取 1.00 ml 砷标准中间溶液（4.14）注入 100 ml 容量瓶中，用（1+9）盐酸溶液（4.10）稀释至刻度，摇匀。此溶液砷的浓度为 1.00 μg/ml。

3-1-5 仪器和设备

5.1 氢化物发生原子荧光光谱仪。

5.2 砷空心阴极灯。

5.3 水浴锅。

5.4 一般实验室仪器。

3-1-6 分析步骤

6.1 试液的制备

称取 0.2 g~1.0 g（精确至 0.2mg）经风干、研磨至粒径小于 0.149 mm（100 目）的土壤样品于 50 ml 具塞比色管中，加少许水润湿样品，加入 10 ml（1+1）王水（4.8），加塞后摇匀于沸水浴中消解 2 h，中间摇动几次，取出冷却，用水稀释至刻度，摇匀后放置。吸取一定量的消解试液于 50 ml 比色管中，加 3 ml 盐酸（4.1）、5 ml 硫脲溶液（4.11）、5 ml 抗坏血酸溶液（4.12），用水稀释至刻度，摇匀放置，取上清液待测。同时做空白试验。

6.2 空白试验

采用与 6.1 相同的试剂和步骤，制备全程序空白溶液。每批样品至少制备 2 个以上空白溶液。

6.3 校准曲线

分别准确吸取 0.00，0.50，1.00，1.50，2.00，4.00 ml 砷标准工作溶液（4.15）置于 6 个 50 ml 容量瓶中，分别加入 5 ml 盐酸（4.1）、5 ml 硫脲溶液（4.11）、5 ml 抗坏血酸溶液（4.12），然后用水稀释至刻度，摇匀，即得含砷量分别为 0.00，10.0，20.0，30.0，40.0，80.0 ng/ml 的标准系列溶液。此标准系列适用于一般样品的测定。

6.4 仪器参考条件

不同型号仪器的最佳参数不同，可根据仪器使用说明书自行选择。表 1-3-1 列出了本部分通常采用参数。

表 1-3-1 仪器参数

负高压/V	300		原子化器预加热温度 /°C	200
A 道灯电流/mA	0		载气流量/(ml/min)	400
B 道灯电流/mA	60		屏蔽气流量/(ml/min)	1000
观测高度/mm	8		测量方法	校准曲线
读数方式	峰面积		读数时间/s	10
延迟时间/s	1		测量重复次数	2

6.5 测定

将仪器调至最佳工作条件，在还原剂（4.9）和载液（4.10）的带动下，测定标准系列各点的荧光强度（校准曲线是减去标准空白后的荧光强度对浓度绘制的校准曲线），然后测定样品空白、试样的荧光强度。

3-1-7 结果计算与表示

土壤样品总砷含量 ω 以质量分数计，数值以毫克每千克（mg/kg）表示，按式（1）计算：

$$\omega = \frac{(c - c_0) \times V_2 \times V_{\text{总}} / V_1}{m \times W_{\text{dm}} \times 1000} \quad (1)$$

式中： c —从校准曲线上查得砷元素含量，ng/ml；

c_0 —试剂空白液测定浓度，ng/ml；

V_2 —测定时分取样品溶液稀释定容体积，ml；

$V_{\text{总}}$ —样品消解后定容体积，ml；

V_1 —测定时分取样品溶液稀释定容体积，ml；

m —试样质量，g；

W_{dm} —土壤样品干物质的含量，%；

1000—将“ng”换算为“ μg ”的系数。

重复试验结果以算术平均值表示，保留三位有效数字。

3-1-8 精密度和准确度

测定土壤中总砷的相对误差绝对值不得超过 5%。在重复条件下，获得的两次独立测定结果的相对偏差不得超过 7%。

3-1-9 质量保证和质量控制

空白试验、定量校准、精密度控制、准确度控制等要求参照《农用地土壤状况详查

质量保证与质量控制技术规定》。

4 总镉

4-1 石墨炉原子吸收分光光度法

同 2-3。

4-2 电感耦合等离子体质谱法 (ICP-MS)

同 2-1。

5 总汞

5-1 原子荧光法

5-1-1 编制依据

本方法依据《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》(GB/T 22105.1-2008) 编制。

5-1-2 适用范围

本方法规定了土壤中总汞的原子荧光光谱测定方法。

本方法适用于土壤中总汞的测定。

当称取 0.5000 g 试样消解定容至 50 ml 时，方法检出限为 0.002 mg/kg。

5-1-3 方法原理

采用硝酸-盐酸混合试剂在沸水浴中加热消解土壤试样，再用硼氢化钾 (KBH_4) 或硼氢化钠 (NaBH_4) 将样品中所含汞还原成原子态汞，由载气 (氩气) 导入原子化器中，在特制汞空心阴极灯照射下，基态汞原子被激发至高能态，在去活化回到基态时，发射出特征波长的荧光，其荧光强度与汞的含量成正比。与标准系列比较，求得样品中汞的含量。

5-1-4 试剂和材料

本部分所用试剂除另有说明外，均为分析纯试剂，试验用水为去离子水。

4.1 盐酸(HCl): $\rho=1.19 \text{ g/ml}$ ，优级纯。

4.2 硝酸 (HNO_3): $\rho=1.42 \text{ g/ml}$ ，优级纯。

4.3 硫酸 (H_2SO_4): $\rho=1.84 \text{ g/ml}$ ，优级纯。

4.4 氢氧化钾 (KOH): 优级纯。

4.5 硼氢化钾 (KBH_4): 优级纯。

4.6 重铬酸钾($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$): 优级纯。

4.7 氯化汞 (HgCl_2): 优级纯。

4.8 硝酸-盐酸混合试剂[(1+1)王水]:

取 1 份硝酸 (4.2) 与 3 份盐酸 (4.1) 混合，然后用去离子水稀释一倍。

4.9 还原剂[0.01%硼氢化钾 (KBH_4) + 0.2%氢氧化钾 (KOH) 溶液]:

称取 0.2 g 氢氧化钾 (4.4) 放入烧杯中, 用少量水溶解, 称取 0.01 g 硼氢化钾 (4.5) 放入氢氧化钾溶液中, 用水稀释至 100 ml, 此溶液现用现配。

4.10 载液[(1+19) 硝酸溶液]:

量取 25 ml 硝酸 (4.2), 缓缓倒入放有少量去离子水的 500 ml 容量瓶中, 用去离子水定容至刻度, 摇匀。

4.11 保存液:

称取 0.5 g 重铬酸钾 (4.6), 用少量水溶解, 加入 50 ml 硝酸 (4.2), 用水稀释至 1000 ml, 摇匀。

4.12 稀释液:

称取 0.2 g 重铬酸钾 (4.6), 用少量水溶解, 加入 28 ml 硫酸 (4.3), 用水稀释至 1000 ml, 摇匀。

4.13 汞标准贮备液:

称取经干燥处理的 0.1354 g 氯化汞 (4.7), 用保存液 (4.11) 溶解后, 转移至 1000 ml 容量瓶中, 再用保存液 (4.11) 稀释至刻度, 摇匀。此标准溶液汞的浓度为 100 $\mu\text{g/ml}$ (有条件的单位可以到国家认可的部门直接购买标准贮备液)。

4.14 汞标准中间溶液:

吸取 10.00 ml 汞标准贮备液 (4.13) 注入 1000 ml 容量瓶中, 用保存液 (4.11) 稀释至刻度, 摇匀。此标准溶液汞的浓度为 1.00 $\mu\text{g/ml}$ 。

4.15 汞标准工作溶液:

吸取 2.00 ml 汞标准中间溶液 (4.14) 注入 100 ml 容量瓶中, 用保存液 (4.11) 稀释至刻度, 摇匀。此标准溶液汞的浓度为 20.0 ng/ml (现用现配)。

5-1-5 仪器和设备

5.1 原子荧光光度计。

5.2 汞空心阴极灯。

5.3 水浴锅。

5.4 一般实验室仪器。

5-1-6 分析步骤

6.1 试样制备

称取 0.2 g~1.0 g (精确至 0.2 mg) 经风干、研磨至粒径小于 0.149 mm (100 目) 的土壤样品, 于 50 ml 具塞比色管中, 加少许水润湿样品, 加入 10 ml (1+1) 王水 (4.8), 加塞后摇匀, 于沸水浴中消解 2 h, 取出冷却, 立即加入 10 ml 保存液 (4.11), 用稀释液 (4.12) 稀释至刻度, 摇匀后放置, 取上清液待测。同时做空白试验。

6.2 空白试验

采用与 6.1 相同的试剂和步骤, 制备全程序空白溶液。每批样品至少制备 2 个以上空白溶液。

6.3 校准曲线

分别准确吸取 0.00, 0.50, 1.00, 2.00, 3.00, 5.00, 10.00 ml 汞标准工作液 (4.15) 置于 7 个 50 ml 容量瓶中, 加入 10ml 保存液 (4.11), 用稀释液 (4.12) 稀释至刻度, 摇匀, 即得含汞量分别为 0.00, 0.20, 0.40, 0.80, 1.20, 2.00, 4.00 ng/ml 的标准系列溶液。此标准系列适用于一般样品的测定。

6.4 仪器参考条件

不同型号仪器的最佳参数不同, 可根据仪器使用说明书自行选择。表 1-5-1 列出了本部分通常采用参数。

表 1-5-1 仪器参数

负高压/V	280	原子化器预加热温度/°C	200
A 道灯电流/mA	35	载气流量/(ml/min)	300
B 道灯电流/mA	0	屏蔽气流量/(ml/min)	900
观测高度/mm	8	测量方法	校准曲线
读数方式	峰面积	读数时间/s	10
延迟时间/s	1	测量重复次数	2

6.5 测定

将仪器调至最佳工作条件, 在还原剂 (4.9) 和载液 (4.10) 的带动下, 测定标准系列各点的荧光强度 (校准曲线是减去标准空白后的荧光强度对浓度绘制的校准曲线), 然后测定样品空白、试样的荧光强度。

5-1-7 结果计算与表示

土壤样品总汞含量 ω 以质量分数计, 数值以毫克每千克 (mg/kg) 表示, 按式 (1) 计算:

$$\omega = \frac{(c - c_0) \times V}{m \times W_{dm} \times 1000} \dots\dots\dots (1)$$

式中: c —从校准曲线上查得汞元素含量, ng/ml;

c_0 —试剂空白液测定浓度, ng/ml;

V —样品消解后定容体积, ml;

m —试样质量, g;

W_{dm} ——土壤样品干物质的含量, %;

1000—将“ng”换算为“ μ g”的系数。

重复试验结果以算术平均值表示, 保留三位有效数字。

5-1-8 精密度和准确度

测定土壤中总汞的相对误差绝对值不得超过 5%。在重复条件下, 获得的两次独立测定结果的相对偏差不得超过 12%。

5-1-9 质量保证和质量控制

空白试验、定量校准、精密度控制、准确度控制等要求参照《农用地土壤状况详查质量保证与质量控制技术规定》。

5-1-10 注意事项

10.1 操作中要注意检查全程序的试剂空白，发现试剂或器皿玷污，应重新处理，严格筛选，并妥善保管，防止交叉污染。

10.2 硝酸-盐酸消解体系不仅由于氧化能力强使样品中大量有机物得以分解，同时也能提取各种无机形态的汞。而盐酸存在条件下，大量 Cl^- 与 Hg^{2+} 作用形成稳定的 $[\text{HgCl}_4]^{2-}$ 络离子，可抑制汞的吸附和挥发。但应避免使用沸腾的王水处理样品，以防止汞以氯化物的形式挥发而损失。样品中含有较多的有机物时，可适当增大硝酸-盐酸混合试剂的浓度和用量。

10.3 由于环境因素的影响及仪器稳定性的限制，每批样品测定时须同时绘制校准曲线。若样品中汞含量太高，不能直接测量，应适当减少称样量，使试样含汞量保持在校准曲线的直线范围内。

10.4 样品消解完毕，通常要加保存液并以稀释液定容，以防止汞的损失。样品试液宜尽早测定，一般情况下只允许保存 2 d~3 d。

6 总铜

6-1 电感耦合等离子体原子发射光谱法 (ICP-AES)

同 2-2。

6-2 电感耦合等离子体质谱法 (ICP-MS)

同 2-1。

6-3 火焰原子吸收分光光度法

6-3-1 编制依据

本方法依据《土壤质量 铜、锌的测定 火焰原子吸收分光光度法》(GB/T 17138-1997) 编制。

6-3-2 适用范围

本方法规定了测定土壤中铜、锌的火焰原子吸收分光光度法。

本方法的检测限 (按称取 0.5000 g 试样消解定容至 50 ml 计算) 为: 铜 1 mg/kg、锌 0.5 mg/kg。

当土壤消解液中铁含量大于 100 mg/L 时，抑制锌的吸收，加入硝酸镧可消除共存成分的干扰。含盐类高时，往往出现非特征吸收，此时可用背景校正加以克服。

6-3-3 方法原理

采用盐酸—硝酸—氢氟酸—高氯酸全分解的方法，彻底破坏土壤的矿物晶格，使试样中的待测元素全部进入试液中。然后，将土壤消解液喷入空气-乙炔火焰中。在火焰

的高温下，铜、锌化合物离解为基态原子，该基态原子蒸气对相应的空心阴极灯发射的特征谱线产生选择性吸收。在选择的最佳测定条件下，测定铜、锌的吸光度。

6-3-4 试剂和材料

本方法所用试剂除另有说明外，分析时均适用符合国家标准和分析纯试剂和去离子水或同等纯度的水。

- 4.1 盐酸(HCl): $\rho=1.19$ g/ml, 优级纯。
- 4.2 硝酸 (HNO₃): $\rho=1.42$ g/ml, 优级纯。
- 4.3 硝酸溶液: 1+1, 用 (4.2) 配制。
- 4.4 硝酸溶液: 体积分数为 0.2%, 用 (4.2) 配制。
- 4.5 氢氟酸 (HF): $\rho=1.49$ g/ml。
- 4.6 高氯酸(HClO₄): $\rho=1.68$ g/ml, 优级纯。
- 4.7 硝酸镧 (La(NO₃)₃ 6H₂O) 水溶液, 质量分数为 5%。

4.8 铜标准贮备液, $\rho=1.000$ mg/ml:

准确称取 1.0000 g (精确至 0.0002 g) 光谱纯金属铜于 50 ml 烧杯中, 加入硝酸溶液 (4.3) 20 ml, 温热, 待完全溶解后, 转至 1000 ml 容量瓶中, 用水定容至标线, 摇匀。有条件的单位可以到国家认可的部门直接购买标准贮备液。

4.9 锌标准贮备液, $\rho=1.000$ mg/ml:

准确称取 1.0000 g (精确至 0.0002 g) 光谱纯金属锌粒于 50 ml 烧杯中, 加入硝酸溶液 (4.3) 20 ml, 温热, 待完全溶解后, 转至 1000 ml 容量瓶中, 用水定容至标线, 摇匀。有条件的单位可以到国家认可的部门直接购买标准贮备液。

4.10 铜、锌混合标准使用液, 铜 20 mg/L, 锌 10 mg/L: 用硝酸溶液 (4.4) 逐级稀释铜、锌标准储备液 (4.8)、(4.9) 配制。

6-3-5 仪器和设备

- 5.1 火焰原子吸收分光光度计 (带有背景校正器)。
- 5.2 铜空心阴极灯。
- 5.3 锌空心阴极灯。
- 5.4 乙炔钢瓶。
- 5.5 空气压缩机, 应备有除水、除油和除尘装置。
- 5.6 一般实验室仪器。
- 5.7 仪器参数

不同型号仪器的最佳测定条件不同, 可根据仪器使用说明书自行选择。通常本方法采用表 1-6-1 中的测量条件。

表 1-6-1 仪器测量条件

元素	铜	锌
测定波长(nm)	324.8	213.6

通带宽度(nm)	1.3	1.3
灯电流 (mA)	7.5	7.5
火焰性质	氧化性	氧化性
其它可测定波长(nm)	327.4, 225.8	307.6

6-3-6 分析步骤

6.1 试液制备

准确称取 0.2~0.5 g (准确至 0.2 mg) 经风干、研磨至粒径小于 0.149 mm (100 目) 的土壤样品, 于 50 ml 聚四氟乙烯坩埚中, 用水润湿后加入 10 ml 盐酸 (4.1), 于通风橱内的电热板上低温 (120~140℃) 加热, 使样品初步分解, 待蒸发至剩约 3 ml 左右时, 取下稍冷, 然后加入 5 ml 硝酸 (4.2), 5 ml 氢氟酸 (4.5), 加盖后于电热板上中温 (180℃) 加热。1 h 后, 开盖, 继续加热除硅, 为了达到良好的飞硅效果, 应经常摇动坩埚。当加热至冒浓厚白烟时, 加盖, 使黑色有机碳化物分解。待坩埚壁上的黑色有机物消失后, 开盖驱赶高氯酸白烟并蒸至内容物呈粘稠状。视消解情况可再加入 3 ml 硝酸 (4.2), 3 ml 氢氟酸 (4.5) 和 1 ml 高氯酸 (4.6), 重复上述消解过程。当白烟再次基本冒尽且坩埚内容物呈粘稠状时, 取下稍冷, 用水冲洗坩埚盖和内壁, 并加入 1 ml 硝酸溶液 (4.3) 温热溶解残渣。然后将溶液转移至 50 ml 容量瓶中, 加入 5 ml 硝酸镧溶液 (4.7), 冷却后定容至标线摇匀, 备测。

注 1: 对于特殊基体样品, 若使用上述消解液消解不完全, 可适当增加酸用量。

注 2: 若通过验证能满足本方法的质量控制和质量保证要求, 也可以使用微波消解法、全自动消解仪法、高压密闭消解法等其他消解方法。

注 3: 由于土壤种类较多, 所含有机质差异较大, 在消解时, 要注意观察, 各种酸的用量可视消解情况酌情增减。土壤消解液应呈白色或淡黄色 (含铁量高的土壤), 没有明显沉淀物存在。

注 4: 电热板温度不宜太高, 否则会使聚四氟乙烯坩埚变形。

6.2 测定

按照仪器使用说明书调节仪器至最佳工作条件, 测定试液的吸光度。

6.3 空白试验

用去离子水代替试样, 采用和 (6.1) 相同的步骤和试剂, 制备全程序空白溶液。并按与 (6.2) 相同条件进行测定。每批样品至少制备 2 个以上的空白溶液。

6.4 校准曲线

参考表 1-6-2, 在 50 ml 容量瓶中, 各加入 5 ml 硝酸镧溶液 (4.7), 用硝酸溶液 (4.4) 稀释混合标准使用液 (4.10), 配制至少 5 个标准工作溶液, 其浓度范围应包括试液中铜、锌的浓度。按步骤 (6.2) 中的条件由低到高浓度测定其吸光度。

用减去空白的吸光度与相对应的元素含量 (mg/L) 绘制校准曲线。

表 1-6-2 校准曲线溶液浓度

混合标准使用液加入体积, ml	0.00	0.50	1.00	2.00	3.00	5.00
-----------------	------	------	------	------	------	------

校准曲线溶液浓度 Cu, mg/L	0.00	0.20	0.40	0.80	1.20	2.00
校准曲线溶液浓度 Zn, mg/L	0.00	0.10	0.20	0.40	0.60	1.00

6-3-7 结果计算与表示

土壤样品中铜、锌的含量 ω (Cu、Zn, mg/kg)按下式计算:

$$\omega = \frac{c \times V}{m \times W_{dm}}$$

式中: c —试液的吸光度减去空白试液的吸光度,在校准曲线上查得铜、锌的浓度(mg/L);

V —试液定容的体积, ml;

m —称取试样的质量, g;

W_{dm} —土壤样品干物质的含量, %。

6-3-8 质量保证和质量控制

空白试验、定量校准、精密度控制、准确度控制等要求参照《农用地土壤状况详查质量保证与质量控制技术规定》。

7 总锌

7-1 电感耦合等离子体发射光谱法 (ICP-AES)

同 2-2。

7-2 电感耦合等离子体质谱法 (ICP-MS)

同 2-1。

7-3 火焰原子吸收分光光度法

同 6-3。

8 总镍

8-1 电感耦合等离子体发射光谱法 (ICP-AES)

同 2-2。

8-2 电感耦合等离子体质谱法 (ICP-MS)

同 2-1。

8-3 火焰原子吸收分光光度法

8-3-1 编制依据

本方法依据《土壤质量 镍的测定 火焰原子吸收分光光度法》(GB/T 17139-1997)编制。

8-3-2 适用范围

本方法规定了测定土壤中镍的火焰原子吸收分光光度法。本方法的检测限(按称取 0.5000 g 试样消解定容至 50 ml 计算)为 5 mg/kg。

8-3-3 方法原理

采用盐酸—硝酸—氢氟酸—高氯酸全分解的方法，彻底破坏土壤的矿物晶格，使试样中的待测元素全部进入试液中。然后，将土壤消解液喷入空气-乙炔火焰中。在火焰的高温下，镍化合物离解为基态原子，该基态原子蒸气对镍空心阴极灯发射的特征谱线 232.0 nm 产生选择性吸收。在选择的最佳测定条件下，测定镍的吸光度。

8-3-4 试剂和材料

本方法所用试剂除另有说明外，均使用符合国家标准和分析纯试剂和去离子水或等同纯度的水。

- 4.1 盐酸(HCl): $\rho=1.19$ g/ml, 优级纯。
- 4.2 硝酸 (HNO₃): $\rho=1.42$ g/ml, 优级纯。
- 4.3 硝酸溶液: 1+1, 用 (4.2) 配制。
- 4.4 硝酸溶液: 体积分数为 0.2%, 用 (4.2) 配制。
- 4.5 氢氟酸 (HF): $\rho=1.49$ g/ml。
- 4.6 高氯酸(HClO₄): $\rho=1.68$ g/ml, 优级纯。
- 4.7 镍标准贮备液: $\rho=1.000$ mg/ml:

称取光谱纯镍粉 1.0000 g (精确至 0.0002 g) 于 50 ml 烧杯中, 加入硝酸溶液 (4.3) 20 ml, 温热, 待完全溶解后, 全量转移至 1000 ml 容量瓶中, 用水稀释至标线, 摇匀。

- 4.8 镍标准使用液, $\rho=50$ mg/L:

移取镍标准储备液 (4.7) 10.00 ml 于 200 ml 容量瓶中, 用硝酸溶液 (4.4) 稀释至标线, 摇匀。

8-3-5 仪器和设备

- 5.1 一般实验室仪器和以下仪器。
- 5.2 火焰原子吸收分光光度计 (带有背景校正装置)。
- 5.3 镍空心阴极灯。
- 5.4 温控电热板: 控制精度 2.5℃。
- 5.5 乙炔钢瓶。
- 5.6 空气压缩机, 应备有除水、除油和除尘装置。
- 5.7 仪器参数

不同型号仪器的最佳测定条件不同, 可根据仪器使用说明书自行选择。表 1-8-1 列出本方法通常采用的测量条件。

表 1-8-1 仪器测量条件

元素	镍
测定波长(nm)	232.0
通带宽度(nm)	0.2
灯电流 (mA)	12.5

火焰性质	中性
------	----

8-3-6 分析步骤

6.1 试液的制备

准确称取 0.2~0.5 g (准确至 0.2 mg) 经风干、研磨至粒径小于 0.149 mm (100 目) 的土壤样品, 于 50 ml 聚四氟乙烯坩埚中, 用水润湿后加入 10 ml 盐酸 (4.1), 于通风橱内的电热板上低温 (120~140℃) 加热, 使样品初步分解, 待蒸发至约剩 3 ml 左右时, 取下稍冷, 然后加入 5 ml 硝酸 (4.2), 5 ml 氢氟酸 (4.5), 3 ml 高氯酸 (4.6), 加盖后于电热板上中温 (180℃) 加热 1 h 左右, 然后开盖, 继续加热除硅, 为了达到良好的飞硅效果, 应经常摇动坩埚。当加热至冒浓厚高氯酸白烟时, 加盖, 使黑色有机碳化物分解。待坩埚壁上的黑色有机物消失后, 开盖驱赶白烟并蒸至内容物呈粘稠状。视消解情况, 可再补加 3 ml 硝酸 (4.2), 3 ml 氢氟酸 (4.5) 和 1 ml 高氯酸 (4.6), 重复上述消解过程。当白烟再次冒尽且坩埚内容物呈粘稠状时, 取下稍冷, 用水冲洗坩埚盖和内壁, 并加入 1 ml 硝酸溶液 (4.3) 温热溶解残渣。然后全量转移至 50 ml 容量瓶中, 冷却后定容至标线摇匀, 备测。

注 1: 对于特殊基体样品, 若使用上述消解液消解不完全, 可适当增加酸用量。

注 2: 若通过验证能满足本方法的质量控制和质量保证要求, 也可以使用微波消解法、全自动消解仪法、高压密闭消解法等其他消解方法。

注 3: 由于土壤种类较多, 所含有机质差异较大, 在消解时, 要注意观察, 各种酸的用量可视消解情况酌情增减。土壤消解液应呈白色或淡黄色 (含铁量高的土壤), 没有明显沉淀物存在。

注 4: 电热板温度不宜太高, 否则会使聚四氟乙烯坩埚变形。

6.2 测定

按照仪器使用说明书调节仪器至最佳工作条件, 测定试液的吸光度。

6.3 空白试验

用去离子水代替试样, 采用和 (6.1) 相同的步骤和试剂, 制备全程序空白溶液。并按步骤 (6.2) 进行测定。每批样品至少制备 2 个以上的空白溶液。

6.4 校准曲线

准确移取镍标准使用液 (4.8) 0.00、0.20、0.50、1.00、2.00、3.00 ml 于 50 ml 容量瓶中, 用硝酸溶液 (4.4) 定容至标线, 摇匀, 其浓度为 0、0.2、0.5、1.0、2.0、3.0 mg/L。此浓度范围应包括试液中镍的浓度。按步骤 (6.2) 中的条件由低到高顺次测定标准溶液的吸光度。

用减去空白的吸光度与相对应的元素含量 (mg/L) 绘制校准曲线。

8-3-7 结果计算与表示

土壤样品中镍的含量 ω (mg/kg)按下式计算:

$$\omega = \frac{c \times V}{m \times W_{dm}}$$

式中： c —试液的吸光度减去空白试液的吸光度，在校准曲线上查得镍的浓度(mg/L)；

V —试液定容的体积，ml；

m —称取试样的质量，g；

W_{dm} —土壤样品干物质的含量，%。

8-3-8 质量保证和质量控制

空白试验、定量校准、精密度控制、准确度控制等要求参照《农用地土壤状况详查质量保证与质量控制技术规定》。

8-3-9 注意事项

9.1 使用 232.0 nm 线作为吸收线，存在波长距离很近的镍三线，应选用较窄的光谱通带予以克服。

9.2 232.0 nm 线处于紫外区，盐类颗粒物、分子化合物产生的光散射和分子吸收比较严重，会影响测定，使用背景校正可以克服这类干扰。如浓度允许亦可用将试液稀释的方法来减少背景干扰。

9 总铬

9-1 电感耦合等离子体发射光谱法 (ICP-AES)

同 2-2。

9-2 电感耦合等离子体质谱法 (ICP-MS)

同 2-1。

9-3 火焰原子吸收分光光度法

9-3-1 编制依据

本方法依据《土壤 总铬的测定 火焰原子吸收分光光度法》(HJ 491-2009) 编制。

9-3-2 适用范围

本方法规定了测定土壤中总铬的火焰原子吸收分光光度法。本方法适用于土壤中总铬的测定。当称取 0.5000 g 试样消解定容至 50 ml 时，本方法的检出限为 5 mg/kg，测定下限为 20.0 mg/kg。

9-3-3 方法原理

采用盐酸-硝酸-氢氟酸-高氯酸全分解的方法，破坏土壤的矿物晶格，使试样中的待测元素全部进入试液，并且，在消解过程中，所有铬都被氧化成 $Cr_2O_7^{2-}$ 。然后，将消解液喷入富燃性空气-乙炔火焰中。在火焰的高温下，形成铬基态原子，并对铬空心阴极灯发射的特征谱线 357.9 nm 产生选择性吸收。在选择的最佳测定条件下，测定铬的吸光度。

9-3-4 试剂和材料

本方法所用试剂除非另有说明，分析时均适用符合国家标准的分析纯化学试剂，实验用水为新制备的去离子水。实验所用的玻璃器皿需先用洗涤剂洗净，再用 1+1 硝酸溶

液浸泡 24 h(不得使用重铬酸钾洗液), 使用前再依次用自来水、去离子水洗净。

4.1 盐酸(HCl): $\rho=1.19$ g/ml, 优级纯。

4.2 盐酸溶液: 1+1, 用(4.1)配制。

4.3 硝酸 (HNO₃): $\rho=1.42$ g/ml, 优级纯。

4.4 氢氟酸 (HF): $\rho=1.49$ g/ml。

4.5 10%氯化铵水溶液:

准确称取 10 g 氯化铵(NH₄Cl), 用少量水溶解后全量转移入 100 ml 容量瓶中, 用水定容至标线, 摇匀。

4.6 铬标准贮备液, $\rho=1.000$ mg/ml:

准确称取 0.2829 g 基准重铬酸钾 (K₂Cr₂O₇), 用少量水溶解后全量转移入 100 ml 容量瓶中, 用水定容至标线, 摇匀, 于冰箱中 2~8℃ 保存, 可稳定六个月。

4.7 铬标准使用液, $\rho=50$ mg/L:

移取铬标准储备液 (4.6) 5.00 ml 于 100 ml 容量瓶中, 加水定容至标线, 摇匀, 临用时现配。

4.8 高氯酸(HClO₄): $\rho=1.68$ g/ml, 优级纯。

9-3-5 仪器和设备

5.1 仪器设备

5.1.1 火焰原子吸收分光光度计, 带铬空心阴极灯。

5.1.2 微波消解仪。

5.1.3 玛瑙研磨机。

5.1.4 温控电热板: 控制精度 2.5℃。

5.1.5 一般实验室仪器

5.2 仪器参数:

不同型号仪器的最佳测定条件不同, 可根据仪器使用说明书自行选择。通常本方法采用表 1-9-1 中的测量条件, 微波消解仪采用表 1-9-2 中的升温程序。

表 1-9-1 仪器测量条件

元素	Cr
测定波长(nm)	357.9
通带宽度(nm)	0.7
火焰性质	还原性
次灵敏线(nm)	359.0; 360.5; 425.4
燃烧器高度	8 mm (使空心阴极灯光斑通过火焰亮蓝色部分)

表 1-9-2 微波消解仪升温程序

升温时间 (min)	消解温度(℃)	保持时间(min)
------------	---------	-----------

5.0	120	1.0
3.0	150	5.0
4.0	180	10.0
6.0	210	30.0

9-3-6 分析步骤

6.1 试样制备

6.1.1 全消解方法

准确称取 0.2~0.5 g (准确至 0.2 mg) 经风干、研磨至粒径小于 0.149 mm (100 目) 的土壤样品与 50 ml 聚四氟乙烯坩埚中, 用水润湿后加入 10 ml 盐酸 (4.1), 于通风橱内的电热板上低温加热, 使样品初步分解, 待蒸发至约剩 3 ml 左右时, 取下稍冷, 然后加入 5 ml 硝酸 (4.3)、5 ml 氢氟酸 (4.4)、3 ml 高氯酸 (4.8), 加盖后于电热板上中温加热 1 h 左右, 然后开盖, 电热板温度控制在 150℃, 继续加热除硅, 为了达到良好的飞硅效果, 应经常摇动坩埚。当加热至冒浓厚高氯酸白烟时, 加盖, 使黑色有机物碳化分解。待坩埚壁上的黑色有机物消失后, 开盖, 驱赶白烟并蒸至内容物呈粘稠状。视消解情况, 可再补加 3 ml 硝酸 (4.3)、3 ml 氢氟酸 (4.4)、1 ml 高氯酸 (4.8), 重复以上消解过程。取下坩埚稍冷, 加入 3 ml 盐酸溶液 (4.2), 温热溶解可溶性残渣, 全量转移至 50 ml 容量瓶中, 加入 5 ml 氯化铵溶液 (4.5), 冷却后用水定容至标线, 摇匀。

6.1.2 微波消解法

准确称取 0.2 g (准确至 0.2 mg) 经风干、研磨至粒径小于 0.149 mm (100 目) 的土壤样品, 于微波消解罐中, 用少量水润湿后加入 6 ml 硝酸 (4.3)、2 ml 氢氟酸 (4.4), 按照一定升温程序进行消解, 冷却后将溶液转移至 50 ml 聚四氟乙烯坩埚中, 加入 2 ml 高氯酸 (4.8), 电热板温度控制在 150℃, 驱赶白烟并蒸至内容物呈黏稠状。取下坩埚稍冷, 加入盐酸溶液 (4.2) 3 ml, 温热溶解可溶性残渣, 全量转移至 50 ml 容量瓶中, 加入 5 ml NH₄Cl 溶液 (4.5), 冷却后定容至标线, 摇匀。

注 1: 对于特殊基体样品, 若使用上述消解液消解不完全, 可适当增加酸用量。

注 2: 若通过验证能满足本方法的质量控制和质量保证要求, 也可以使用全消解法、全自动消解仪法、高压密闭消解法等其他消解方法。

注 3: 由于土壤种类较多, 所含有机质差异较大, 在消解时, 要注意观察, 各种酸的用量可视消解情况酌情增减。土壤消解液应呈白色或淡黄色 (含铁量高的土壤), 没有明显沉淀物存在。

注 4: 电热板温度不宜太高, 否则会使聚四氟乙烯坩埚变形。

6.2 校准曲线

准确移取铬标准使用液(4.7)0.00、0.50、1.00、2.00、3.00、4.00 ml 于 50 ml 容量瓶中, 然后, 分别加入 5 ml NH₄Cl 溶液 (4.5), 3 ml 盐酸溶液 (4.2), 用水定容至标线, 摇匀, 其铬的浓度分别为 0.50、1.00、2.00、3.00、4.00 mg/L。此浓度范围应包括试液中铬的浓度。按 5.2 中的仪器测量条件由低到高浓度顺序测定标准溶液的吸光度。

用减去空白的吸光度与相对应的铬的浓度（mg/L）绘制校准曲线。

6.3 空白试验

用去离子水代替试样，采用和试液制备相同的步骤和试剂，制备全程序空白溶液，并按与 6.1 相同条件进行测定。每批样品至少制备 2 个以上的空白溶液。

6.4 测定

取适量试液，并按与（6.2）相同条件测定试液的吸光度。由吸光度值在校准曲线上查得铬含量。每测定约 10 个样品要进行一次仪器零点校正，并吸入 1.00 mg/L 的标准溶液检查灵敏度是否发生了变化。

9-3-7 结果计算

土壤样品中铬的含量 ω (mg/kg)按下式计算：

$$\omega = \frac{\rho \times V}{m \times W_{dm}}$$

式中： ρ —试液的吸光度减去空白溶液的吸光度，然后在校准曲线上查得铬的浓度(mg/L)；

V —试液定容的体积，ml；

m —称取试样的质量，g；

W_{dm} —土壤样品干物质的含量，%。

9-3-8 精密度和准确度

在全消解（盐酸+硝酸+氢氟酸+高氯酸）情况下，标准土样回收率为 88%~94%，微波加电热板消解（硝酸+氢氟酸+高氯酸）情况下，标准土样的回收率为 99%~100%。

9-3-9 质量保证和质量控制

空白试验、定量校准、精密度控制、准确度控制等要求参照《农用地土壤状况详查质量保证与质量控制技术规定》。

9-3-10 注意事项

10.1 铬易形成耐高温的氧化物，其原子化效率受火焰状态和燃烧器高度的影响较大，需使用富燃烧性（还原性）火焰。

10.2 加入氯化铵可以抑制铁、钴、镍、钒、铝、镁、铅等共存离子的干扰。

10 总钴

10-1 电感耦合等离子体发射光谱法（ICP-AES）

同 2-2。

10-2 电感耦合等离子体质谱法（ICP-MS）

同 2-1。

11 总钒

11-1 电感耦合等离子体发射光谱法 (ICP-AES)

同 2-2。

11-2 电感耦合等离子体质谱法 (ICP-MS)

同 2-1。

12 总锑

12-1 原子荧光法

12-1-1 编制依据

本方法依据《土壤和沉积物 汞、砷、硒、铋、锑的测定 微波消解/原子荧光法》(HJ 680-2013) 编制。

12-1-2 适用范围

本方法规定了测定土壤中锑的酸溶/氢化物发生原子荧光光谱法。

本方法适用于土壤中锑的测定。

称取样品量为 0.5 g 时, 本方法测定锑的检出限为 0.01 mg/kg, 测定下限为 0.04 mg/kg。

12-1-3 方法原理

样品经微波消解后试液进入原子荧光分光光度计, 在硼氢化钾还原作用下, 生成锑化氢气体。在氩氢火焰中形成基态原子, 在锑元素灯发射光的激发下产生原子荧光, 原子荧光强度与试液中锑元素含量成正比。

12-1-4 试剂和材料

除非另有说明, 分析时均使用符合国家标准的成级纯试剂, 实验用水为新制备的蒸馏水。

4.1 盐酸(HCl): $\rho=1.19$ g/ml, 优级纯。

4.2 硝酸 (HNO_3): $\rho=1.42$ g/ml, 优级纯。

4.3 氢氧化钾 (KOH)。

4.4 硼氢化钾 (KBH_4)。

4.5 盐酸溶液: 5+95

移取 25 ml 盐酸 (4.1) 用实验用水稀释至 500 ml。

4.6 盐酸溶液: 1+1

移取 500 ml 盐酸 (4.1) 用实验用水稀释至 1000 ml。

4.7 硫脲($\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$): 分析纯。

4.8 抗坏血酸($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$): 分析纯。

4.9 硼氢化钾 (KBH_4) 溶液: $\rho=20$ g/L

称取 0.5 g 氢氧化钾 (4.3) 放入盛有 100 ml 蒸馏水的烧杯中, 玻璃棒搅拌待完全溶解后再加入称好的 2.0 g 硼氢化钾 (4.4), 搅拌溶解。此溶液使用当日配制。

注: 也可以用氢氧化钠和硼氢化钠配制氢氧化钠溶液。

4.10 硫脲和抗坏血酸混合溶液

称取硫脲、抗坏血酸各 10 g，用 100 ml 蒸馏水溶解，混匀，使用当日配制。

4.11 锑 (Sb) 标准溶液： $\rho=100\text{ mg/L}$

购买市售有证标准物质/有证标准样品，或称取 0.1197 g 经过 105℃ 干燥 2 h 的三氧化二锑 (Sb_2O_3 ，质量分数 99.99% 以上) 溶解于 80 ml 盐酸 (4.1) 中，转入 1000 ml 容量瓶中，补加 120 ml 盐酸 (4.1)，用蒸馏水定容至标线，混匀。

4.12 锑标准中间液： $\rho=1.00\text{ mg/L}$

移取锑标准贮备溶液 (4.11) 5.00 ml，置于 500 ml 的容量瓶中，加入 100 ml 盐酸 (4.6)，用实验用水定容至标线，混匀。

4.13 锑标准使用液： $\rho=100\text{ }\mu\text{g/L}$

移取 10.00 ml 锑标准中间液 (4.12)，置于 100 ml 容量瓶中，加入 20 ml 盐酸 (4.6)，用实验用水定容至标线，混匀。用时现配。

4.14 载气和屏蔽气：氩气 (纯度 $\geq 99.9\%$)。

4.15 慢速定量滤纸。

12-1-5 仪器和设备

5.1 具有温度控制和程序升温功能的微波消解仪，温度精度可达 $\pm 2.5^\circ\text{C}$ 。

5.2 原子荧光光度计，应符合 GB/T 21191 和 JJG 939 中的规定，具锑元素灯。

5.3 恒温水浴装置。

5.4 分析天平：精度为 0.0001 g。

5.5 一般实验室仪器。

12-1-6 分析步骤

6.1 试样制备

称取风干过筛的样品 0.1~0.5 g (精确至 0.0001 g。样品中元素含量低时，可将样品称取量提高至 1.0 g) 置于溶样杯中，用少量实验用水润湿。在通风厨中，先加入 6 ml 盐酸 (4.1)，再慢慢加入 2 ml 硝酸 (4.2)，混匀使样品与消解液充分接触。若有剧烈化学反应，待反应结束后再将溶样杯置于消解罐中密封。将消解罐装入消解罐支架后放入微波消解仪的炉腔中，确认主控消解罐上的温度传感器及压力传感器均已与系统连接好。按照表 1-12-1 推荐的升温程序进行微波消解，程序结束后冷却。待罐内温度降至室温后在通风厨中取出，缓慢泄压放气，打开消解罐盖。

表 1-12-1 微波酸溶升温程序

步骤	升温时间 (min)	目标温度 ($^\circ\text{C}$)	保持时间 (min)
1	5	100	2
2	5	150	3
3	5	180	25

把玻璃小漏斗插于 50 ml 容量瓶的瓶口，用慢速定量滤纸将消解后溶液过滤、转移入容量瓶中，实验家长水洗涤溶样杯及沉淀，将所有洗涤液并入容量瓶中，最后用实验用水定容至标线，混匀。

6.2 试料的制备

分取 10.0 ml 试液 (6.1) 置于 50 ml 容量瓶中, 加入 20 ml 盐酸 (4.1)、10 ml 硫脲+抗坏血酸混合溶液 (4.10), 混匀。室温放置 30 min, 用实验家长水定容至标线, 混匀。

注: 室温低于 15℃ 时, 置于 30℃ 水浴中保温 20 min。

6.3 分析步骤

6.3.1 原子荧光光度计的调试

原子荧光光度计开机预热 30 min, 按照仪器使用说明书设定灯电流、负高压、载气流量、屏蔽气流量等工作参数, 参考条件见表 1-12-2。

表 1-12-2 原子荧光光度计的工作参数

元素名称	灯电流 (mA)	负高压 (V)	原子化器温度 (°C)	载气流量 (ml/min)	屏蔽气流量 (ml/min)	灵敏线波长 (nm)
铈	40~80	230~300	200	200~400	400~700	217.6

6.3.2 校准曲线

分别移取 0、0.50、1.00、2.00、3.00、4.00、5.00 ml 铈标准溶液 (4.13) 于 7 个 50 ml 容量瓶中, 分别加入 5 ml 盐酸 (4.1)、10 ml 硫脲+抗坏血酸混合溶液 (4.10), 室温放置 30 min (室温低于 15℃ 时, 置于 30℃ 水浴中保温 20 min), 用实验家长水定容至标线, 混匀。即得铈浓度分别为 0.00, 1.00, 2.00, 4.00, 6.00, 8.00, 10.00 μg/L 的标准系列溶液。

以硼氢化钾溶液 (4.9) 为还原剂、5+95 (v/v) 盐酸溶液 (4.5) 为载流, 由低浓度到高浓度顺次测定校准系列标准溶液的原子荧光强度。用扣除空白的校准系列原子荧光强度为纵坐标, 溶液中相对应的元素浓度 (μg/L) 为横坐标, 绘制校准曲线。

6.4 空白试验

按照 6.1、6.2 相同的试剂和步骤进行空白试验。

6.5 测定

将制备好的试液导入原子荧光光度计中, 按照与绘制校准曲线相同仪器工作条件进行测定。如果被测元素浓度超过校准曲线浓度范围, 应稀释后重新进行测定。

同时将制备好的空白试液导入原子荧光光度计中, 按照与绘制校准曲线相同仪器工作条件进行测定。

12-1-7 结果计算

土壤样品中铈的含量 ω (mg/kg) 按下式计算:

$$\omega = \frac{(\rho - \rho_0) \times V_0 \times V_2}{m \times W_{dm} \times V_1} \times 10^{-3}$$

式中: ω —风干过筛后土壤和沉积物中元素的含量, mg/kg;

ρ —由校准曲线查得测定试液中元素的浓度, μg/L;

ρ_0 —空白溶液中元素的测定浓度, μg/L;

V_0 —微波酸溶后试液的定容体积, ml;

V_1 —分取试液的体积, ml;

V_2 —分取后测定试液的定容体积, ml;

m —称取样品的质量，g；

ω ——样品的干物质含量，%。

当测定结果小于1 mg/kg时，小数点后数字最多保留至三位；当测定结果大于1 mg/kg时，保留三位有效数字。

12-1-8 质量保证和质量控制

8.1 每批样品至少测定2个全程空白，空白样品需使用和样品完全一致的消解程序，测定结果应低于方法测定下限。

8.2 根据批量大小，每批样品插入1~2个标准物质、测定结果必须在可以控制的范围内。

8.3 在每批次或每20个样品中，应至少做10%样品的重复消解。

8.4 若样品消解过程产生压力过大造成泄压而破坏其密闭系统，则此样品数据不应采用。

8.5 本方法规定校准曲线的相关系数应不小于0.999。

12-1-9 注意事项

9.1 硝酸和盐酸具有强腐蚀性，样品消解过程应在通风橱内进行，实验人员应注意佩戴防护器具。

9.2 实验所用的玻璃器皿均需用(1+1)硝酸溶液浸泡24 h后，依次用自来水、实验用水洗净。

9.3 消解罐的日常清洗和维护步骤：先进行一次空白消解（加入6 ml盐酸（4.1），再慢慢加入2 ml硝酸（4.2），混匀。），以去除内衬管和密封盖上的残留；用水和软刷仔细清洗内衬管和压力套管；将内衬管和陶瓷外套管放入烘箱，在200~250℃温度下加热至少4 h，然后在室温下自然缓慢冷却。

13 总铊

13-1 电感耦合等离子体质谱法（ICP-MS）

同2-1。

14 总钼

14-1 电感耦合等离子体质谱法（ICP-MS）

同2-1。

15 总锰

15-1 电感耦合等离子体发射光谱法（ICP-AES）

15-1-1 编制依据

本方法依据《土壤质量 元素总量测定的消解方法 第二部分 碱熔法》（ISO14869-2:2002）和《固体废物 22 种金属元素的测定 电感耦合等离子体原子发射光谱法》（HJ 781-2016）编制。

15-1-2 适用范围

本方法规定了电感耦合等离子体原子发射光谱法测定土壤中锰元素的方法。

本方法适用于土壤中锰（Mn）的测定。若通过方法验证，本方法也可适用于其它元素的测定。

本方法中各元素的分析检出限及定量限(称取 0.1000 g 试样消解定容至 50 ml 计算)，检出限为 5 mg/kg，定量限为 20 mg/kg。

15-1-3 方法原理

土壤样品经碱熔后，酸溶解制成溶液进入等离子体发射光谱仪的雾化器中被雾化，由氩载气带入等离子体火炬中，目标元素在等离子体火炬中被气化、电离、激发并辐射出特征谱线。特征光谱的强度与试液中待测元素的含量在一定范围内呈正比。

15-1-4 干扰和消除

4.1 光谱干扰

光谱干扰主要包括了连续背景和谱线重叠干扰，校正光谱干扰常用的方法是背景扣除法（根据单元素试验确定扣除背景的位置和方式）及干扰系数法，也可以在混合标准溶液中采用基体匹配的方法消除其影响。

当存在单元素干扰时，可按公式（1）求得干扰系数。

$$K_t = \frac{(Q' - Q)}{Q_t} \quad (1)$$

式中： K_t ——干扰系数；

Q' ——在分析元素波长位置测得的含量；

Q ——分析元素的含量；

Q_t ——干扰元素的含量。

通过配制一系列已知干扰元素含量的溶液，在分析元素波长的位置测定其 Q' ，根据公式（1）求出 K_t ，然后进行人工扣除或计算机自动扣除。目标元素测定波长光谱干扰及相关干扰系数见表 1-15-1，注意不同仪器测定的干扰系数会有区别。

表 1-15-1 元素测定波长及元素间干扰

测定元素	测定波长 (nm)	干扰元素
锰Mn	257.610	铁、镁、铝、铈
	293.306	铝、铁

4.2 非光谱干扰

非光谱干扰主要包括化学干扰、电离干扰、物理干扰以及去溶剂干扰等。在实际分析过程中各类干扰很难截然分开。是否予以补偿和校正，与试液中干扰元素的浓度有关。此外，物理干扰一般由样品的粘滞程度及表面张力变化而致，尤其是当样品中含有大量可溶盐或样品酸度过高时，都会对测定产生干扰。消除此类干扰的最简单方法是将样品

稀释及标准加入法。

15-1-5 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试剂，实验用水为新制备的去离子水。

5.1 浓硝酸(HNO_3): $\rho=1.42 \text{ g/ml}$, 优级纯。

5.2 浓盐酸(HCl): $\rho=1.19 \text{ g/ml}$, 优级纯。

5.3 浓硝酸(HNO_3): $\rho=1.42 \text{ g/ml}$, 优级纯。

5.4 硝酸溶液: 1+99 (v/v), 用浓硝酸 (5.3) 配制。

5.4 王水: 浓盐酸 (5.2) 与浓硝酸 (5.1) 体积比为 3 比 1。

5.5 偏硼酸锂 ($\text{LiBO}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$): 分析纯, 500°C 马弗炉中脱水 3 h, 研磨后装瓶备用。

5.6 5%王水: 用王水 (5.3) 配置。

5.7 单元素标准贮备液: $\rho=1000 \text{ mg/L}$

可用高纯度的金属 (纯度大于 99.99%) 或金属盐类 (基准或高纯试剂) 配制成 1000 mg/L 含 1% 硝酸 (5.8) 的标准贮备液。也可购买市售有证标准溶液。

5.8 单元素标准使用液: $\rho=1000 \text{ mg/L}$

分取上述单元素标准贮备液 (5.7) 稀释配制。稀释时补加一定量的酸 (5.4), 使标准使用液的硝酸含量为 1%。

5.9 多元素混合标准溶液:

根据元素间相互干扰的情况与标准溶液的性质分组制备, 其浓度应根据分析样品及待测项目而定, 标液的酸度尽量保持与待测样品溶液的酸度一致, 均为 2% 硝酸。

5.10 氩气: 纯度不低于 99.99%。

15-1-6 仪器和设备

6.1 电感耦合等离子原子发射光谱仪。

6.2 马弗炉。

6.3 石墨坩埚: 用光谱纯石墨棒车制, 内径为 18 mm, 壁厚为 3 mm, 高为 28 mm。

6.4 分析天平: 精度 $\pm 0.0001 \text{ g}$ 。

6.5 超声波清洗器。

6.6 一般实验室常用仪器。

15-1-7 分析步骤

7.1 试液的制备

石墨坩埚中放入 0.10 g 偏硼酸锂垫底。准确称 0.1 g (准确到 0.1 mg) 经风干、研磨至粒径小于 0.149 mm (100 目) 的土壤样品放于石墨坩埚中, 再称取 0.10 g 偏硼酸锂放于样品上, 以备高温熔融使用。把样品放入已升温至 1000°C 的马弗炉中熔融 20 min。取出石墨坩埚, 立即将熔融物倒入预先盛有 15 ml 5% 王水的烧杯中, 迅速用超声波进行超声提取, 使熔融物溶解。溶液变澄清后移入 50 ml 容量瓶中, 用 5% 的王水稀释至刻

度，摇匀备用。

7.2 空白试样的制备

不加样品，按与试样消解相同步骤和条件进行处理，制备空白溶液。

7.3 仪器参考测量条件

不同型号的仪器最佳测试条件不同，可根据仪器使用说明书进行选择。表 1-15-2 为推荐仪器参考分析条件。

表 1-15-2 仪器参考测量条件

高频功率(kW)	反射功率(W)	载气流量(L/min)	蠕动泵转速(rpm)	流速(ml/min)	测定时间(s)
1.0~1.6	<5	1.0~1.5	100~120	0.2~2.5	1~20

点燃等离子体后，按照厂家提供的工作参数进行设定，待仪器预热至各项指标稳定后开始进行测量。

7.4 校准曲线的绘制

依次配制一系列 Mn 元素的标准溶液，向其中加入偏硼酸锂，使之与样品基体相同。可根据实际样品待测元素浓度情况调整校准曲线的浓度范围。分别移取一定体积的标准溶液用 5%的王水配制系列标准曲线，参考浓度见表 1-15-3。将标准溶液由低浓度到高浓度依次导入电感耦合等离子体发射光谱仪，按照仪器参考测量条件测量发射强度。以目标元素系列质量浓度为横坐标，发射强度值为纵坐标，建立目标元素的校准曲线。

表 1-15-3 标准系列溶液参考浓度 (mg/L)

元素	浓度1	浓度2	浓度3	浓度4	浓度5	浓度6
锰 (Mn)	0.10	0.40	0.80	1.00	2.00	4.00

7.5 样品测定

分析前，用高纯水冲洗系统直到空白强度值降至最低，待分析信号稳定后，在与建立校准曲线相同的条件下分析试样。试样测定过程中，若待测元素浓度超出校准曲线范围，试样需稀释后重新测定。

按照与试样测定相同的操作步聚测定空白试样。

15-1-8 结果计算与表示

土壤中待测金属元素的含量 ω (mg/kg) 按下式进行计算。

$$\omega = \frac{(\rho - \rho_0) \times V}{m \times W_{dm}}$$

式中： ω ——土壤中待测金属元素的含量，mg/kg；

ρ ——由校准曲线计算测定试样中待测金属元素的浓度，mg/L；

ρ_0 ——空白试样中待测金属元素的浓度，mg/L；

V ——消解后试样的定容体积，ml；

m ——样品的称取量，g；

W_{dm} ——土壤样品干物质的含量，%。

测定结果小数位与方法检出限保持一致，最多保留三位有效数字。

15-1-9 质量保证和控制

9.1 空白实验

每批样品至少做一个实验室空白，所测元素的空白值不得超过方法测定下限。若超出则须查找原因，重新分析直至合格之后才能分析样品。

9.2 校准

每批样品分析均须绘制校准曲线，校准曲线的相关系数应 ≥ 0.995 。

每分析 20 个样品须用一个校准曲线的中间浓度点浓度标准溶液进行校准核查，其测定结果与最近一次校准曲线该点浓度的相对偏差应 $\leq 10\%$ ，否则应重新绘制校准曲线。

9.3 精密度

采用平行双样测定，每 20 个样品做一个平行双样，样品数量少于 10 个时，应至少测定一个平行双样，各元素测定结果的实验室内相对标准偏差应 $< 35\%$ 。

9.4 准确度

采用有证标准物质。对实际样品进行全量测定时，每批样品需带有证标准物质，其测定结果应在给出的不确定度范围内。

15-1-10 注意事项

10.1 实验中使用的玻璃容器需用 1+1 硝酸浸泡 12 h 以上，用自来水和实验用水依次冲洗干净，置于干净的环境中晾干。新使用或疑似受污染的容器，应用 1+1 热盐酸溶液浸泡（温度高于 80℃，低于沸腾温度）2 h 以上，并用 1+1 热硝酸溶液浸泡 2 h 以上，用自来水和实验室用水依次冲洗干净，置于干净的环境中晾干。

10.2 仪器点火后，应预热 30 min 以上，以防波长漂移。

16 总铍

16-1 电感耦合等离子体发射光谱法（ICP-AES）

同 2-2。

16-2 电感耦合等离子体质谱法（ICP-MS）

同 2-1。

17 氟化物

17-1 离子选择电极法

警告：实验中所使用的盐酸具有强挥发性和腐蚀性，操作时应避免接触皮肤和衣物，并在通风橱中进行操作。

17-1-1 编制依据

本方法依据《土壤质量 氟化物的测定 离子选择电极法》（GB/T 22104-2008）和《土

壤 氟化物的测定 离子选择电极法》(HJ 送审稿) 编制。

17-1-2 适用范围

本方法规定了离子选择电极法测定土壤中水溶性氟化物的方法。

本方法适用于土壤中水溶性氟化物的测定。

当称样量为 5.00 g 时, 水溶性氟化物测定方法检出限为 0.5 mg/kg, 测定下限为 2.0 mg/kg, 测定上限为 500 mg/kg。

17-1-3 方法原理

土壤中氟化物经实验用水提取后, 加入总离子强度调节缓冲溶液, 用氟离子选择电极测定。在一定浓度范围内, 其电极电位与溶液中氟离子浓度的对数呈线性关系。

17-1-4 试剂和材料

除非另有说明, 分析时均使用符合国家标准的分析纯化学试剂, 实验用水为电阻率 $\geq 18 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$ (25°C) 的去离子水。

4.1 氢氧化钠 (NaOH)。

4.2 盐酸: $\rho(\text{HCl}) = 1.19 \text{ g/ml}$ 。

4.3 溴甲酚紫 ($\text{C}_{21}\text{H}_{16}\text{Br}_2\text{O}_5\text{S}$)。

4.4 柠檬酸三钠 ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)。

4.5 氟化钠 (NaF): 优级纯, 经 105~110 °C 烘干 2 h, 干燥冷却。

4.6 盐酸溶液: 1+1。

量取 50 ml 盐酸 (4.2) 用实验用水稀释至 100 ml。

4.7 氢氧化钠溶液: $c(\text{NaOH}) = 0.2 \text{ mol/L}$ 。

称取 0.80 g 氢氧化钠 (4.1), 实验用水溶解后稀释至 100 ml。

4.8 溴甲酚紫指示剂: $w(\text{C}_{21}\text{H}_{16}\text{Br}_2\text{O}_5\text{S}) = 0.04\%$ 。

称取 0.10 g 溴甲酚紫 (4.3), 溶于 10 ml 氢氧化钠溶液 (4.4) 中, 实验用水稀释至 250 ml。

4.9 总离子强度调节缓冲溶液 (TISAB): 1.0 mol/L 柠檬酸三钠缓冲溶液。

称取 294 g 柠檬酸三钠 (4.4) 于 1000 ml 烧杯中, 加入约 900 ml 实验用水溶解, 用盐酸溶液 (4.3) 调节 pH 至 6.0~7.0, 贮于聚乙烯瓶中, 冷藏可保存 7 d。

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

购买市售有证标准溶液 $\rho(\text{F}^-) = 500 \text{ mg/L}$; 或准确称取氟化钠 (4.5) 1.1050 g, 实验用水溶解后, 转移至 1000 ml 容量瓶中, 用实验用水定容至标线, 摇匀, 贮于聚乙烯瓶中。

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

准确量取氟标准贮备溶液 (4.10) 10.00 ml, 转移至 100 ml 容量瓶中, 用实验用水稀释至标线, 摇匀。

17-1-5 仪器和设备

- 5.1 离子计，精度±0.1 mV。
- 5.2 氟离子选择电极及饱和甘汞电极或氟离子复合电极。
- 5.3 超声波设备：频率 20 KHz~50 KHz。
- 5.4 马弗炉：室温~900℃。
- 5.5 离心机：时间可控，转速可调（2000 r/min~6000 r/min）。
- 5.6 聚乙烯瓶：100 ml，带盖。
- 5.7 聚乙烯烧杯：100 ml。
- 5.8 镍坩埚：50 ml，带盖。
- 5.9 一般实验室常用仪器和设备。

17-1-6 分析步骤

6.1 采集与保存

样品的采集与保存执行《土壤环境监测技术规范》（HJ/T 166）中的相关规定。

6.2 样品制备

将土壤样品置于风干盘中，平摊成 2~3 cm 厚的薄层，先剔除植物、昆虫、石块等残体，用木棒压碎土块，每天翻动几次，自然风干。

按四分法取混匀的风干样品，研磨，过 2 mm（10 目）土壤筛。取粗磨样品研磨，过 0.149 mm（100 目）土壤筛，装入样品袋或样品瓶中，待测。

6.3 试样制备

6.3.1 水溶性氟化物

准确称取过 0.149 mm（100 目）筛的土样 5.00 g 于聚乙烯瓶（7.6）中，加入 50.0 ml 实验用水，加盖，超声提取 30 min，静置，取上清液于聚乙烯离心管中，离心 5~10 min（转速 4000 r/min），待测。

注 1：提取过程中，水浴温度应在 20~30℃之间，温度过高时可使用冰袋降温。

6.3.2 空白

不加土壤样品，按照与试样制备（6.3.1）相同步骤制备水溶性氟化物空白试样。

6.4 干物质含量的测定

参照 HJ 613 测定土壤样品中的干物质含量。

6.5 校准曲线

移取 10.0 ml 总离子强度调节缓冲溶液（4.9）于 50 ml 的容量瓶中，实验用水定容至标线，混匀后制得零点溶液。记录其测定电位。

水溶性氟化物：分别移取 0.00 ml、0.10 ml、0.20 ml、0.40 ml、1.00 ml、2.00 ml、4.00 ml 氟标准使用液（4.11）于 50 ml 容量瓶中，加入 10.0 ml 总离子强度调节缓冲溶液（4.9），实验用水定容至标线，混匀。

从低浓度到高浓度依次将标准系列溶液转移至聚乙烯烧杯（5.7）中，插入电极，搅

拌，待仪器读数稳定（每 min 电极电位波动不大于 0.2 mV）后，记录电位响应值。以溶液中氟含量的对数为横坐标，对应的电位响应值为纵坐标，绘制水溶性氟化物的校准曲线。标准系列见表 1-17-1。

注 2：若离子计具备内置曲线功能，至少应选择高、低两个浓度点进行校准。

表 1-17-1 氟标准溶液系列

标准点	1	2	3	4	5	6	7	8
体积 V(ml)	0.00	0.10	0.20	0.40	1.00	2.00	4.00	10.00
氟含量 m(μg)	0	5.0	10.0	20.0	50.0	100	200	500
lg m	-	0.699	1.000	1.301	1.699	2.000	2.301	2.699

6.6 水溶性氟化物试样测定

准确移取试样（6.3.1）的上清液 10.0 ml 于 50 ml 容量瓶中，加入 10.0 ml 总离子强度调节缓冲溶液（4.9），以实验用水定容至标线，混匀后，按与绘制校准曲线相同的步骤测定试料的电位响应值。

6.7 空白试样测定

按照与试样测定（6.6）相同的方法步骤测定空白试样（6.3.2）。

17-1-7 结果计算与表示

7.1 结果计算

试样中氟化物的含量 m_1 (μg)，按式（1）计算：

$$m_1 = \left(\frac{E_1 - E}{S} \right) \times \frac{V_1}{V_2} \dots\dots\dots (1)$$

式中： m_1 —— 试样中氟化物的含量，μg；

E_1 —— 试料中测定的电位响应值，mV；

E —— 校准曲线截距，mV；

S —— 校准曲线斜率；

V_1 —— 土壤样品提取液总体积，ml；

V_2 —— 测定时移取试样的上清液体积，ml。

土壤中水溶性氟化物的含量 ω (mg/kg)，按式（2）计算：

$$\omega = \frac{m_1}{m \times W_{dm}} \dots\dots\dots (2)$$

式中： ω —— 土壤样品中水溶性氟化物的含量（质量分数），mg/kg；

m_1 —— 试样中氟化物的含量，μg；

m —— 称取土壤样品的质量, g;

w_{dm} —— 土壤样品的干物质含量, %。

7.2 结果表示

土壤水溶性氟化物, 当测定结果小于 10.0 mg/kg 时, 结果保留小数点后一位; 当结果大于或等于 10.0 mg/kg 时, 结果保留三位有效数字。

17-1-8 质量保证与质量控制

8.1 样品测定前首先核查零点溶液, 记录电位值, 应符合仪器及电极的使用说明要求。

8.2 每批次样品分析应绘制新的校准曲线, 校准曲线相关性要求满足 ≥ 0.9990 ; 校准曲线斜率要求满足电极电位变化 58.0 ± 2.0 mV。

8.3 每批样品或每 20 个样品应测定标准系列零浓度点和一个中间浓度校准点, 测定结果应与其标准浓度相对误差 $\leq 10\%$, 否则应查找原因, 重新绘制校准曲线。

8.4 每批样品应至少测定两个实验室空白, 测定结果应低于方法检出限。

8.5 每批样品应分析不少于 10% 的平行样 (样品数量少于 10 个时至少测定 1 个平行样), 平行样测定结果的相对偏差要求 $\leq 20\%$ 。

8.6 每批样品应分析不少于 10% 的加标样, 加标回收率应控制在 70%~120% 范围之内。可选择随样品进行有证标准物质分析, 结果应在保证范围内。

17-1-9 废物处理

实验中产生的废液和废物应分类收集, 属于危险废物的应送具有资质的单位处理。

17-1-10 注意事项

10.1 应注意电极的清洁与维护, 符合仪器及电极的使用说明要求。

10.2 在测定前应使样品达到室温, 标准系列和试样应在相同环境条件下测定, 电极测定温度波动不得超过 1°C , 避免环境温度变化对测定结果的影响。

10.3 测定时应在电极达到平衡时再进行样品测定, 电位变化 ≤ 1 mV/min 即可视为达到平衡。

10.4 测定时, 搅拌速度影响电极平衡响应时间, 测定过程中应保持相同的搅拌速度; 若使用磁力搅拌设备, 防止搅拌时间过长导致试料温度波动过大影响测定结果。

10.5 当测定高浓度样品后, 应使用实验用水充分清洗电极, 零点溶液测量值应满足要求。

17-1-11 干扰和消除

在本方法规定的实验条件下, 能与氟离子形成稳定络合物的 Al^{3+} 和 Fe^{3+} 对测定结果产生负干扰, 测定时加入总离子强度缓冲溶液可消除。测定水溶性氟化物时, 提取液中 Al^{3+} 浓度小于 20 mg/L, Fe^{3+} 浓度小于 100 mg/L 时, 对测定结果无影响。

17-2 离子色谱法

17-2-1 编制依据

本方法依据《危险废物鉴别标准 浸出毒性鉴别 附录 F 固体废物 氟离子、溴酸根、氯离子、亚硝酸根、氰酸根、溴离子、硝酸根、磷酸根、硫酸根的测定 离子色谱法》(GB 5085.3-2007 附录 F) 编制。

17-2-2 适用范围

本方法规定了离子色谱法测定土壤中水溶性氟化物的方法。

本方法适用于土壤中水溶性氟化物的测定。

当称样量为 5.00 g 定容 100ml 时，水溶性氟化物测定方法检出限为 0.3 mg/kg，测定下限为 1.2 mg/kg，测定上限为 500 mg/kg。

17-2-3 方法原理

土壤中氟化物经实验用水提取后，水溶液中的常规阴离子随碳酸盐淋洗液进入阴离子交换分析柱中（由保护柱和分离柱组成），根据分析柱对不同离子的亲和力不同进行分离，已分离的阴离子流经电解膜抑制器转化成具有高电导率的强酸，而淋洗液则转化成低电导率的弱酸，由电导检测器测量各种离子组分的电导率，以相对保留时间定性被测离子的类型，以峰面积或峰高定量被测离子的含量。

17-2-4 试剂和材料

除另有说明外，本方法中所用的试剂均为符合国家标准的优级纯试剂；实验用水的电导率应接近 0.057 $\mu\text{S}/\text{cm}$ (25 $^{\circ}\text{C}$) 并经过 0.22 μm 微孔膜过滤的水。

4.1 淋洗液：根据所用分析柱，选择适合的淋洗液。

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

购买市售有证标准溶液 $\rho(\text{F}^-) = 500 \text{ mg/L}$ ；或准确称取氟化钠 (4.5) 1.1050 g，实验用水溶解后，转移至 1000 ml 容量瓶中，用实验用水定容至标线，摇匀，贮于聚乙烯瓶中。

4.3 氟标准使用溶液： $\rho(\text{F}^-) = 10.0 \text{ mg/L}$

准确量取氟标准贮备溶液 (4.10) 2.00 ml，转移至 100 ml 容量瓶中，用实验用水稀释至标线，摇匀。贮于聚丙烯或高密度聚乙烯瓶中，置于 4 $^{\circ}\text{C}$ 冰箱中存放。

17-2-5 仪器和设备

5.1 离子色谱仪

5.2 容量瓶，聚丙烯材质。

5.3 烧杯，聚丙烯材质。

5.4 样品瓶，聚丙烯或高密度聚乙烯材质。

5.5 尼龙滤膜，0.22 μm 。

5.6 OnGuard RP 柱（或 C18 柱）和 OnGuardAgH 柱。

5.7 一般实验室常用仪器和设备。

17-2-6 分析步骤

6.1 采集与保存

样品的采集与保存执行《土壤环境监测技术规范》(HJ/T 166)中的相关规定。用聚丙烯或高密度聚乙烯瓶取样, 盖上盖子。不要使用玻璃瓶取样, 否则易导致离子污染。4℃冷藏保存并于1月内进行分析。

6.2 样品制备

将土壤样品置于风干盘中, 平摊成2~3 cm厚的薄层, 先剔除植物、昆虫、石块等残体, 用木棒压碎土块, 每天翻动几次, 自然风干。

按四分法取混匀的风干样品, 研磨, 过2 mm(10目)土壤筛。取粗磨样品研磨, 过0.149 mm(100目)土壤筛, 装入样品袋或样品瓶中, 待测。

6.3 试样制备

6.3.1 水溶性氟化物

准确称取过0.149 mm(100目)筛的土样5.00 g加入80ml水, 超声提取30min。然后将其全部转移到100ml容量瓶中, 用水定容。摇匀后, 取部分溶液于3000rpm速度离心15min, 取上清液。准确量取50ml上清液, 依次经过0.22 μm尼龙滤膜和OnGuard RP柱(或C18柱)将提取液中的固体颗粒和有机物除去, 而后进样分析。如果用于进样的溶液中氯离子含量超过50mg/L, 则需要过OnGuard II AgH柱将绝大部分氯离子去除。

6.3.2 空白

不加土壤样品, 按照与试样制备(6.3.1)相同步骤制备水溶性氟化物空白试样。

6.4 干物质含量的测定

参照HJ 613测定土壤样品中的干物质含量。

6.5 校准曲线

准备一个空白, 至少三个浓度水平氟离子的标准工作溶液, 标准工作溶液应当天配制, 标准工作溶液的浓度范围包括被测样品中氟离子浓度, 通常以配制标准溶液所用的水为空白。

6.6 水溶性氟化物试样测定

6.6.1 按照仪器使用说明书调试准备仪器, 平衡系统至基线平稳。选择合适的分析柱, 抑制器及相应的工作条件。

6.6.2 分析氟离子标准工作溶液, 记录谱图上的出峰时间, 确定氟离子的保留时间。

6.6.3 分析空白、标准工作溶液(已知进样体积), 以峰高或峰面积为纵坐标, 以离子浓度为横坐标, 选择合适的回归方式, 确定标准工作曲线。如果空白溶液有可测峰, 外推校正曲线至横坐标, 在横坐标上的截距代表空白溶液中该阴离子的浓度。将空白溶液中所含氟离子浓度加入标准工作溶液的浓度中, 以修正后的标准溶液浓度对峰高或峰面积重新做标准工作曲线。

6.6.4 样品分析

在与分析标准工作溶液相同的测试条件下，对土壤提取液进行分析测定，根据氟离子的峰高或峰面积由相应的标准工作曲线确定氟离子浓度。

6.6.5 空白试样测定

按照与试样测定（6.6.4）相同的方法步骤测定空白试样（6.3.2）。

17-2-7 结果计算与表示

7.1 结果计算

试样中氟化物的含量 X (mg/kg)，按下式计算：

$$X = \frac{(C - C_0) \times V \times f}{m \times W_{dm}}$$

式中： X ——试样中氟离子的含量，mg/kg；

C ——测定用试样液中的氟离子浓度（由回归方程计算出），mg/L；

C_0 ——试剂空白液中氟离子的浓度（由回归方程计算出），mg/L；

V ——试样溶液体积，ml；

f ——试样液稀释倍数；

m ——试样的质量，g；

W_{dm} ——试样的干物质含量，%。

7.2 结果表示

土壤水溶性氟化物，当测定结果小于 10.0 mg/kg 时，结果保留小数点后一位；当结果大于或等于 10.0 mg/kg 时，结果保留三位有效数字。

17-2-8 质量保证与质量控制

8.1 每批次（≤20 个）样品，应至少做 2 个实验室空白实验，空白实验结果应低于方法检出限。否则应查明原因，重新分析直至合格之后才能测定样品。

8.2 标准曲线的相关系数应不小于 0.995，否则应重新绘制标准曲线。

8.3 每批次（≤20 个）样品，应分析一个标准曲线中间点浓度的标准溶液，其测定结果与标准曲线该点浓度之间的相对误差应不大于 10%。否则，应重新绘制标准曲线。

8.4 每批次（≤20 个）样品，应至少测定 10% 的平行双样，样品数量少于 10 个时，应至少测定一个平行双样。平行双样测定结果的相对偏差应不少于 10%。

8.5 每批次（≤20 个）样品，应至少做 1 个加标回收率测定，实际样品的加标回收率应控制在 80%-120% 之间。

18 氰化物

警告：氢氰酸和氰化物属于剧毒物质。在酸性溶液中，剧毒的氢氰酸气体（带有刺鼻的杏仁味）会挥发出来。除非是在特定步骤下进行实验，否则不应酸化样品。整个实

验过程应在通风橱内进行，实验人员在处理被污染的样品时应戴上合适的防毒面具。

18-1 异烟酸-巴比妥酸分光光度法

18-1-1 编制依据

本方法依据《土壤 氰化物和总氰化物的测定 分光光度法》(HJ 745-2015) 编制。

18-1-2 适用范围

本方法规定了测定土壤中氰化物和总氰化物的分光光度法。

本方法适用于土壤中氰化物和总氰化物的测定。

当样品量为 10.00 g，异烟酸-巴比妥酸分光光度法的检出限为 0.01 mg/kg，测定下限为 0.04 mg/kg。

18-1-3 方法原理

试样中的氰离子在弱酸性条件下与氯胺 T 反应生成氯化氰，然后与异烟酸反应，经水解后生成戊烯二醛，最后与巴比妥酸反应生成紫蓝色化合物，该物质在 600 nm 波长处有最大吸收。

18-1-4 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试剂，实验用水为新制备的蒸馏水或去离子水。

4.1 酒石酸溶液： $\rho(\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6) = 150 \text{ g/L}$ 。

称取 15.0 g 酒石酸溶于水中，稀释至 100 ml，摇匀。

4.2 硝酸锌溶液： $\rho[\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}] = 100 \text{ g/L}$ 。

称取 10.0 g 硝酸锌溶于水中，稀释至 100 ml，摇匀。

4.3 磷酸： $\rho(\text{H}_3\text{PO}_4) = 1.69 \text{ g/ml}$ 。

4.4 盐酸： $\rho(\text{HCl}) = 1.19 \text{ g/ml}$ 。

4.5 盐酸溶液： $c(\text{HCl}) = 1 \text{ mol/L}$ 。

量取 83 ml 盐酸(4.4)缓慢注入水中，放冷后稀释至 1000 ml。

4.6 氯化亚锡溶液： $\rho(\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = 50 \text{ g/L}$ 。

称取 5.0 g 二水合氯化亚锡溶于 40ml 盐酸溶液(4.5)中，用水稀释至 100 ml，临用时现配。

4.7 硫酸铜溶液： $\rho(\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) = 200 \text{ g/L}$ 。

称取 200 g 五水合硫酸铜溶于水中，稀释至 1000 ml，摇匀。

4.8 氢氧化钠溶液： $\rho(\text{NaOH}) = 100 \text{ g/L}$ 。

称取 100 g 氢氧化钠溶于水中，稀释至 1000 ml，摇匀，贮于聚乙烯容器中。

4.9 氢氧化钠溶液： $\rho(\text{NaOH}) = 10 \text{ g/L}$ 。

称取 10.0 g 氢氧化钠溶于水中，稀释至 1000 ml，摇匀，贮于聚乙烯容器中。

4.10 氢氧化钠溶液： $\rho(\text{NaOH}) = 15 \text{ g/L}$ 。

称取 15.0 g 氢氧化钠溶于水中，稀释至 1000 ml，摇匀，贮于聚乙烯容器中。

4.11 氯胺 T 溶液： $\rho(\text{C}_7\text{H}_7\text{ClNNaO}_2\cdot 3\text{H}_2\text{O}) = 10 \text{ g/L}$ 。

称取 1.0 g 氯胺 T 溶于水中，稀释至 100 ml，摇匀，贮存于棕色瓶中，临用时现配。

4.12 磷酸二氢钾溶液（pH=4）。

称取 136.1 g 无水磷酸二氢钾（ KH_2PO_4 ）溶于水中，加入 2.0 ml 冰乙酸（ $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ ），用水稀释至 1000 ml，摇匀。

4.13 异烟酸—巴比妥酸显色剂。

称取 2.50 g 异烟酸（ $\text{C}_6\text{H}_6\text{NO}_2$ ）和 1.25 g 巴比妥酸（ $\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_3$ ）溶于 100 ml 氢氧化钠溶液（4.10）中，摇匀，临用时现配。

4.14 氢氧化钠溶液： $\rho(\text{NaOH}) = 20 \text{ g/L}$ 。

称取 20.0 g 氢氧化钠溶于水中，稀释至 1000 ml，摇匀，贮于聚乙烯容器中。

4.15 磷酸盐缓冲溶液（pH=7）。

称取 34.0 g 无水磷酸二氢钾（ KH_2PO_4 ）和 35.5 g 无水磷酸氢二钠（ Na_2HPO_4 ）溶于水中，稀释至 1000 ml，摇匀。

4.16 异烟酸—吡唑啉酮显色剂。

4.16.1 异烟酸溶液。

称取 1.5 g 异烟酸（ $\text{C}_6\text{H}_6\text{NO}_2$ ）溶于 25 ml 氢氧化钠溶液（4.14）中，加水稀释定容至 100 ml。

4.16.2 吡唑啉酮溶液。

称取 0.25 g 吡唑啉酮（3-甲基-1-苯基-5-吡唑啉酮， $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{ON}_2$ ）溶于 20 ml N,N-二甲基甲酰胺[$\text{HCON}(\text{CH}_3)_2$] 中。

4.16.3 异烟酸-吡唑啉酮溶液。

将吡唑啉酮溶液（4.16.2）和异烟酸溶液（4.16.1）1:5 混合，临用时现配。

注 1: 异烟酸配成溶液后如呈现明显淡黄色，使空白值增高，可过滤。实验中以选用无色的 N,N-二甲基甲酰胺为宜。

4.17 氰化钾标准贮备溶液： $\rho(\text{KCN}) = 50 \mu\text{g/ml}$ 。

购买市售有证标准物质。

4.18 氰化钾标准使用溶液： $\rho(\text{KCN}) = 0.500 \mu\text{g/ml}$ 。

吸取 10.00 ml 氰化钾标准溶液（4.17）于 1000 ml 棕色容量瓶中，用氢氧化钠溶液（4.9）稀释至标线，摇匀，临用时现配。

18-1-5 仪器和设备

除非另有说明，分析时均使用符合国家标准 A 级玻璃量器。

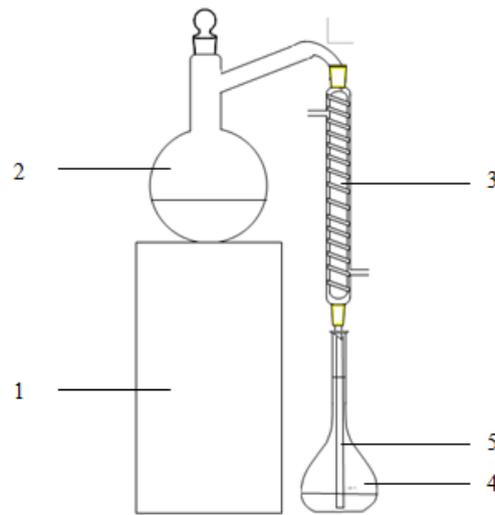
5.1 分析天平：精度 0.01 g。

5.2 分光光度计：带 10 mm 比色皿。

5.3 恒温水浴装置：控温精度 $\pm 1^\circ\text{C}$ 。

5.4 电炉：600 W 或 800 W，功率可调。

5.5 全玻璃蒸馏器：500 ml，仪器装置如图 1-18-1 所示。



1-可调电炉 2-蒸馏瓶 3-冷凝管 4-接收瓶 5-馏出液导管

图 1-18-1 全玻璃蒸馏器

5.6 接收瓶：100 ml 容量瓶。

5.7 具塞比色管：25 ml。

5.8 量筒：250 ml。

5.9 一般实验室常用仪器和设备。

18-1-6 样品制备

6.1 采集与保存

样品采集后用可密封的聚乙烯或玻璃容器在 4℃ 左右冷藏保存，样品要充满容器，并在采集后 48 h 内完成样品分析。

6.2 样品称量

称取约 10 g 干重的样品于称量纸上（精确到 0.01 g），略微裹紧后移入蒸馏瓶。另称取样品按照本技术规定第一部分 1-1 重量法进行干物质的测定。

注 2：如样品中氰化物含量较高，可适当减少样品称量或对吸收液（试样 A）稀释后进行测定。

6.3 氰化物试样制备

参照图 1-18-1 连接蒸馏装置，打开冷凝水，在接收瓶中加入 10 ml 氢氧化钠溶液作为吸收液。在加入试样后的蒸馏瓶中依次加 200 ml 水、3.0 ml 氢氧化钠溶液和 10 ml 硝酸锌溶液，摇匀，迅速加入 5.0 ml 酒石酸溶液，立即盖塞。打开电炉，由低档逐渐升高，馏出液以 2~4 ml/min 速度进行加热蒸馏。接收瓶内试样近 100 ml 时，停止蒸馏，用少量水冲洗馏出液导管后取出接收瓶，用水定容（ V_1 ），此为试样 A。

6.4 总氰化物试样制备

参照图 1-18-1 连接蒸馏装置，打开冷凝水，在接收瓶中加入 10 ml 氢氧化钠溶液作为吸收液。在加入试样后的蒸馏瓶中依次加 200 ml 水、3.0 ml 氢氧化钠溶液、2.0 ml

氯化亚锡溶液和 10 ml 硫酸铜溶液，摇匀，迅速加入 10 ml 磷酸，立即盖塞。打开电炉，由低档逐渐升高，馏出液以 2~4 ml/min 速度进行加热蒸馏。接收瓶内试样近 100 ml 时，停止蒸馏，用少量水冲洗馏出液导管后取出接收瓶，用水定容 (V_1)，此为试样 A。

注 3：如在试样制备过程中，蒸馏或吸收装置发生漏气导致氰化氢挥发，将使氰化物分析产生误差且污染实验室环境，所以在蒸馏过程中一定要时刻检查蒸馏装置的气密性。蒸馏时，馏出液导管下端务必要插入吸收液液面下，使氰化氢吸收完全。

6.5 空白试样制备

蒸馏瓶中只加 200 ml 水和 3.0 ml 氢氧化钠溶液，按步骤 6.3 或 6.4 操作，得到空白试验试样 B。

18-1-7 分析步骤

7.1 校准曲线绘制

取 6 支 25 ml 具塞比色管，分别加入氰化钾标准使用溶液 0.00, 0.10, 0.50, 1.50, 4.00 和 10.00 ml，再加入氢氧化钠溶液至 10 ml。标准系列中氰离子的含量分别为 0.00, 0.05, 0.25, 0.75, 2.00, 5.00 μg 。向各管中加入 5.0 ml 磷酸二氢钾溶液，混匀，迅速加入 0.30 ml 氯胺 T 溶液，立即盖塞，混匀，放置 1~2 min。向各管中加入 6.0 ml 异烟酸-巴比妥酸显色剂，加水稀释至标线，摇匀，于 25 $^{\circ}\text{C}$ 显色 15 min (15 $^{\circ}\text{C}$ 显色 25 min; 30 $^{\circ}\text{C}$ 显色 10 min)。在 600 nm 波长下，用 10 mm 比色皿，以水为参比，测定吸光度。以氰离子的含量 (μg) 为横坐标，以扣除试剂空白后的吸光度为纵坐标，绘制校准曲线。

注 4：氰化氢易挥发，因此每一步骤操作都要迅速，并随时盖紧瓶塞。

7.2 试样的测定

从试样 A 中吸取 10.0 ml 试料 A 于 25 ml 具塞比色管中，按 7.1 进行操作。

7.3 空白试验

从试样 B 中吸取 10.0 ml 空白试料 B 于 25 ml 具塞比色管中，按 7.1 进行操作。

18-1-8 结果计算与表示

8.1 结果计算

氰化物或总氰化物含量 ω (mg/kg)，以氰离子 (CN^-) 计，按式 (1) 计算：

$$\omega = \frac{(A - A_0 - a) \times V_1}{b \times m \times w_{dm} \times V_2} \quad (1)$$

式中： ω —氰化物或总氰化物 (105 $^{\circ}\text{C}$ 干重) 的含量，mg/kg；

A —试料 A 的吸光度；

A_b —空白试料 B 的吸光度；

a —校准曲线截距；

b —校准曲线斜率；

V_1 —试样 A 的体积，ml；

V_2 —试料 A 的体积, ml;
 m —称取的样品质量, g;
 w_{dm} —样品中干物质含量, %。

8.2 结果表示

当测定结果小于 1 mg/kg, 保留小数点后两位; 当测定结果大于等于 1 mg/kg, 保留三位有效数字。

18-1-9 质量保证和质量控制

9.1 空白试验的氰化物和总氰化物含量应小于方法检出限。

9.2 每批样品应做 10% 的平行样分析, 其氰化物的相对偏差应小于 25%, 总氰化物的相对偏差应小于 15%。如样品不均匀, 应在满足精密度的要求下做至少两个平行样的测定, 平行样取均值报出结果。

9.3 每批样品应做 10% 的加标样分析, 氰化物和总氰化物的加标回收率均应控制在 70%~120% 之间。氰化物的加标物使用氰化物标准溶液, 总氰化物的加标物可使用铁氰化钾标准溶液, 加标后的样品与待测样品同步处理。

9.4 定期使用有证标准物质进行检验。

9.5 校准曲线回归方程的相关系数 $\gamma \geq 0.999$; 每批样品应做一个中间校核点, 其测定值与校准曲线相应点浓度的相对偏差应不超过 5%。

18-1-10 废物处理

产生的废液应集中收集, 并进行明显标识, 如“有毒废液(氰化物)”, 委托有资质的单位处置。

18-1-11 干扰和消除

当试样微粒不能完全在水中均匀分散, 而是积聚在试剂—空气表面或试剂—玻璃器壁界面时, 将导致准确度和精密度降低, 可在蒸馏前加 5 ml 乙醇以消除影响。

试样中存在硫化物会干扰测定, 蒸馏时加入的硫酸铜可以抑制硫化物的干扰。

试料中酚的含量低于 500 mg/L 时不影响氰化物的测定。

油脂类的干扰可在显色前加入十二烷基硫酸钠予以消除。

18-2 异烟酸-吡唑啉酮分光光度法

18-2-1 编制依据

本方法依据《土壤 氰化物和总氰化物的测定 分光光度法》(HJ 745-2015) 编制。

18-2-2 适用范围

本方法规定了测定土壤中氰化物和总氰化物的分光光度法。

本方法适用于土壤中氰化物和总氰化物的测定。

当样品量为 10 g, 异烟酸-吡唑啉酮分光光度法的检出限为 0.04 mg/kg, 测定下限为 0.16 mg/kg。

18-2-3 方法原理

试样中的氰离子在中性条件下与氯胺 T 反应生成氯化氰，然后与异烟酸反应，经水解后生成戊烯二醛，最后与吡唑啉酮反应生成蓝色染料，该物质在 638 nm 波长处有最大吸收。

18-2-4 试剂和材料

同 18-1-4

18-2-5 仪器和设备

同 18-1-5

18-2-6 样品制备

同 18-1-6

18-2-7 分析步骤

7.1 校准曲线绘制

取 6 支 25 ml 具塞比色管，分别加入氰化钾标准使用溶液 0.00, 0.10, 0.50, 1.50, 4.00 和 10.00 ml，再加入氢氧化钠溶液至 10 ml。标准系列中氰离子的含量分别为 0.00, 0.05, 0.25, 0.75, 2.00, 5.00 μg 。向各管中加入 5.0 ml 磷酸盐缓冲溶液，混匀，迅速加入 0.20 ml 氯胺 T 溶液，立即盖塞，混匀，放置 1~2 min。向各管中加入 5.0 ml 异烟酸-吡唑啉酮显色剂，加水稀释至标线，摇匀，于 25 $^{\circ}\text{C}$ ~35 $^{\circ}\text{C}$ 的水浴装置中显色 40 min。在 638 nm 波长下，用 10 mm 比色皿，以水为参比，测定吸光度。以氰离子的含量 (μg) 为横坐标，以扣除试剂空白后的吸光度为纵坐标，绘制校准曲线。

注 1: 氰化氢易挥发，因此每一步骤操作都要迅速，并随时盖紧瓶塞。

7.2 试样的测定

从试样 A 中吸取 10.0 ml 试料 A 于 25 ml 具塞比色管中，按 7.1 进行操作。

7.3 空白试验

从试样 B 中吸取 10.0 ml 空白试料 B 于 25 ml 具塞比色管中，按 7.1 进行操作。

18-2-8 结果计算与表示

同 18-1-8

18-2-9 质量保证和质量控制

同 18-1-9

18-2-10 废物处理

同 18-1-10

18-2-11 干扰和消除

同 18-1-11

19 可提取态元素

19-1 氯化钙溶液法

19-1-1 编制依据

本方法根据环境保护部南京环境科学研究所提供的《土壤中重金属可提取态（有效态）测定方法研究》和 ISO 19730: 2008《土壤质量 痕量元素的提取 硝酸铵法》编制。

19-1-2 适用范围

本方法规定了应用 0.01 mol/L 氯化钙溶液提取土壤中重金属有效态的提取方法。

19-1-3 方法原理

在 (20 ± 2) °C 温度下，粒径 < 2 mm 的土壤样品用浓度为 0.01 mol/L 氯化钙溶液以土壤：溶液为 1:10 (m/V) 的比例提取 120 min。悬浮液经离心处理后，取液相用微孔滤膜过滤，得到的溶液即可以使用合适的分析方法进行元素的测定。

注：提取液中的痕量元素可以通过原子吸收光谱法、电感耦合等离子体发射光谱法、电感耦合等离子体质谱法或其他分析方法测定。

19-1-4 试剂和材料

本方法所使用的试剂应为分析纯或更高纯度。试剂空白值应远低于所测定元素的最低浓度。

4.1 实验用水

本方法使用符合 ISO 3696 标准中二级标准要求的水（25°C 下电导率在 $0.1 \text{ mS} \cdot \text{m}^{-1}$ 以下，或电阻率在 $0.01 \text{ M}\Omega \cdot \text{m}$ 以上）。建议从可以产生高纯水（电阻率在 $0.18 \text{ M}\Omega \cdot \text{m}$ 以上）的纯水系统中取水。

4.2 氯化钙 (CaCl_2)，分析纯。

4.3 0.01 mol/L 氯化钙溶液：称取 1.11 g 氯化钙于 250 ml 烧杯中，用少量水溶解后转入 1000 ml 容量瓶中，用水定容至刻度，摇匀。

4.4 硝酸，优级纯

4.5 5% 稀硝酸，将 50 ml 硝酸（4.4）加到 1 L 水中。

19-1-5 仪器和设备

所有玻璃器皿需要彻底清洗。例如，可使用 5% 的硝酸去除污染物。

5.1 天平，精度为 0.01 g。

5.2 具有螺纹瓶盖的锥形离心管，聚丙烯或其他合适材质，容量为 100 ml。使用前应检查离心管和瓶盖是否干净。

5.3 振荡器：翻转振荡型（转速为 $25 \pm 10 \text{ r/min}$ ）或水平振荡型（振荡频率为 180 r/min ），放置于温度为 (20 ± 2) °C 恒温室中。

5.4 膜过滤器：孔径为 $0.45 \mu\text{m}$ ，可以与一次性注射器连接。

5.5 一次性塑料注射器：容量为 10-20 ml，具有 Luer 式旋锁接口。

5.6 离心机：适用于离心管（5.2），离心力在 1000 g 以上。

19-1-6 分析步骤

6.1 试样的制备

将采集的土壤样品（一般不少于 500 g）经风干（自然风干或冷冻干燥）后，除去土样中的石子和动植物残体等异物，用木棒（或玛瑙棒）碾压，通过 2mm 尼龙筛，混匀后备用。

6.2 水分的测定

参照本技术规定第一部分 1-1 方法测定土壤样品中的水分。

6.3 提取

称取过 2 mm 筛的风干土壤试样（6.1）5.00 g，置于具塞离心管（5.2）中，用移液管或定量加液器加入 50 ml 0.01 mol/L 氯化钙溶液至离心管中，拧紧管塞，放置于振荡器（5.3）中；在恒温室（20±2）℃中以 25 r/min 翻转振荡或 180 次/min 水平振荡提取 120 min。取出离心管，测量悬浮液的 pH 值。

6.4 固液相分离

6.4.1 将盖紧的离心管放入离心机，在 1000 g 或更高离心力下离心 10 min，以分离固相。

6.4.2 使用不少于 1 ml 的提取液润洗过滤膜和注射器，然后将润洗液丢弃。

6.4.3 使用注射器从离心管中取适量（例如 10 ml）上清液，将孔径为 0.45 μm 的微孔滤膜与注射器连接，推动注射器以过滤上清液。

6.4.4 将过滤后的提取液保存在干净的锥形管中。

6.5 空白试样的制备

按照与试样的制备（6.3 至 6.4）相同步骤制备空白试样。每批样品中应使用相同的提取步骤，至少制备两个空白试样。

6.6 试料的测定

由 6.4.4 得到的滤液，加入适量硝酸、基体改进剂等，采用 ICP-MS、ICP-AES 或 AAS 对其中重金属元素进行测定。

表 1-19-1 中给出了测定不同元素的推荐仪器方法及其检出限。

表 1-19-1 有效态金属的测定仪器及检出限

元素	测定仪器	检出限	
		mg/L	mg/kg
Pb	ICP-AES	0.1	1.25
Cd	ICP-AES	0.05	0.63
Hg	AFS	0.04(μg/L)	0.5(μg/kg)
As	ICP-AES	0.2	2.50
	AFS	0.3(μg/L)	3.75(μg/kg)
Cr	ICP-AES	0.03	0.38
Cu	ICP-AES	0.04	0.50

Zn	ICP-AES	0.009	0.13
Ni	ICP-AES	0.02	0.25

注：ICP-AES：电感耦合等离子体发射光谱；AFS：原子荧光仪。

19-1-7 结果计算与表示

根据下式计算风干样品中可提取元素的质量分数。

$$W = (c - c_0) \times r / (1 - f)$$

式中：

W——可提取态重金属元素的质量分数，mg/kg；

c——提取液中重金属测定浓度，mg/L；

c₀——空白样品的浓度，mg/L；

r——液土比（r=提取时提取剂毫升数/土壤克数），无量纲；

f——土壤中水分含量，%。

有效态元素的含量结果以 mg/kg_{干重} 表示，测定结果小数位与方法检出限保持一致，最多保留三位有效数字。

19-1-8 质量控制

本方法的允许偏差见下表。

表 1-19-2 土壤中可提取态重金属测定结果允许偏差

测定值，mg/kg	绝对偏差，mg/kg
300~100	15~5
100~10	5~0.5
10~1	0.5~0.05
1~0.2	0.05~0.02
0.2~0.1	0.02~0.01
<0.1	<0.01

注：绝对偏差=测定值-平均值。

第二部分 土壤样品有机污染物分析测试方法

1 多环芳烃

1-1 气相色谱-质谱法

警告：试验中所用到的有机溶剂及标准物质均为有毒有害物质，配制过程应在通风柜中进行操作；应按规定佩带防护器具，避免接触皮肤。

1-1-1 编制依据

本方法依据《土壤和沉积物 多环芳烃的测定 气相色谱-质谱法》（HJ 805-2016）编制。

1-1-2 适用范围

本方法规定了测定土壤中多环芳烃的气相色谱-质谱法。

本方法适用于土壤中 15 种多环芳烃的测定，目标物包括：二氢茈、茈、芴、菲、蒽、荧蒽、芘、苯并（a）蒽、蒾、苯并（b）荧蒽、苯并（k）荧蒽、苯并（a）芘、二苯并（a,h）蒽、苯并（g,h,i）芘和茚并（1,2,3,-c,d）芘。

当取样量为 20.0 g，浓缩后定容体积为 1.0 ml 时，采用 SIM 方式测定，目标物的方法检出限为 0.12 µg/kg~0.40 µg/kg，测定下限为 0.5 µg/kg~1.6 µg/kg，详见表 2-1-1。

表 2-1-1 15 种多环芳烃的检出限和测定下限

出峰顺序	名称	CAS	检出限 (µg/kg)	测定下限 (µg/kg)
1	二氢茈	83-32-9	0.40	1.6
2	茈	208-96-8	0.37	1.5
3	芴	86-73-7	0.39	1.6
4	菲	85-01-8	0.16	0.6
5	蒽	120-12-7	0.14	0.6
6	荧蒽	206-44-0	0.37	1.5
7	芘	129-00-0	0.30	1.2
8	苯并（a）蒽	56-55-3	0.32	1.3
9	蒾	218-01-9	0.27	1.1
10	苯并（b）荧蒽	205-99-2	0.26	1.0
11	苯并（k）荧蒽	207-08-9	0.19	0.8
12	苯并（a）芘	50-32-8	0.17	0.7
13	茚并（1, 2, 3-cd）芘	193-39-5	0.14	0.6
14	二苯并（a, h）蒽	53-70-3	0.14	0.6
15	苯并（ghi）芘	191-24-2	0.12	0.5

1-1-3 方法原理

土壤中的多环芳烃采用适合的萃取方法（索氏提取、加压流体萃取等）提取，根据样品基体干扰情况选择合适的净化方法（铜粉脱硫、硅胶层析柱、硅酸镁小柱或凝胶渗透色谱）对提取液净化、浓缩、定容，经气相色谱分离、质谱检测。通过与标准物质质谱图、保留时间、碎片离子质荷比及其丰度比较进行定性，内标法定量。

1-1-4 试剂和材料

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超纯水或蒸馏水。

- 4.1 丙酮（C₃H₆O）：农残级。
- 4.2 正己烷（C₆H₁₄）：农残级。
- 4.3 二氯甲烷（CH₂Cl₂）：农残级。
- 4.4 乙酸乙酯（C₄H₈O₂）：农残级。
- 4.5 戊烷（C₅H₁₂）：农残级。
- 4.6 环己烷（C₆H₁₂）：农残级。
- 4.7 丙酮-正己烷混合溶剂：1+1。

用正己烷（4.2）和丙酮（4.1）按 1:1 体积比混合。

4.8 二氯甲烷-戊烷混合溶剂：2+3

用二氯甲烷（4.3）和戊烷（4.5）按 2:3 体积比混合。

4.9 二氯甲烷-正己烷混合溶剂：1+9

用二氯甲烷（4.3）和正己烷（4.2）按 1:9 体积比混合。

4.10 凝胶渗透色谱流动相：乙酸乙酯（4.4）-环己烷（4.6）混合溶剂（1+1），或按仪器说明书配制其他溶剂体系。

4.11 硝酸： $\rho(\text{HNO}_3) = 1.42 \text{ g/ml}$ ，优级纯。

4.12 硝酸溶液：1+1（v/v），用硝酸（4.11）配制。

4.13 铜粉（Cu）：纯度为 99.5%

使用前用硝酸溶液（4.12）去除铜粉表面的氧化物，用实验用水冲洗除酸，并用丙酮（4.1）清洗后，用氮气吹干待用，每次临用前处理，保持铜粉表面光亮。

4.14 多环芳烃标准贮备液： $\rho = 1000 \sim 5000 \text{ mg/L}$ ，市售有证标准溶液。

4.15 多环芳烃标准中间液： $\rho = 200 \sim 500 \text{ }\mu\text{g/ml}$

用丙酮-正己烷混合溶剂（4.7）稀释多环芳烃标准贮备液（4.14）。

4.16 内标贮备液： $\rho = 5000 \text{ mg/L}$

萘- d_8 、苊- d_{10} 、菲- d_{10} 、蒽- d_{12} 和芘- d_{12} ，市售有证标准溶液。亦可选用其他性质相近的半挥发性有机物做内标。

4.17 内标中间液： $\rho = 200 \sim 400 \text{ }\mu\text{g/ml}$

用丙酮-正己烷混合溶剂（4.7）稀释内标贮备液（4.16）。

4.18 替代物贮备液： $\rho = 2000 \sim 4000 \text{ mg/L}$ ，市售有证标准溶液。

2-氟联苯和对三联苯- d_{14} ；亦可选用氘代多环芳烃做替代物。

4.19 替代物中间液： $\rho = 500 \text{ }\mu\text{g/ml}$

用丙酮-正己烷混合溶剂（4.7）稀释替代物贮备液（4.18）。

4.20 十氟三苯基膦(DFTPP)： $\rho = 50 \text{ mg/L}$ ，市售标准溶液。亦可采购较高浓度 DFTPP 标准溶液，用二氯甲烷（4.3）稀释成 50 mg/L。

4.21 凝胶渗透色谱校准溶液：含有玉米油（25 mg/ml）、邻苯二甲酸二（2-二乙基己基）酯（1 mg/ml）、甲氧滴滴涕（200 mg/L）、芘（20 mg/L）和硫（80 mg/L）的混合溶液。市售。

4.22 干燥剂：优级纯无水硫酸钠（ Na_2SO_4 ）或粒状硅藻土。

置于马弗炉中 400℃ 烘 4 h，冷却后装入磨口玻璃瓶中密封，于干燥器中保存。

4.23 硅胶吸附剂：75 μm （200 目）~150 μm （100 目）

置于表面皿中，以铝箔或锡纸轻覆，130℃ 活化至少 16 h，取出放入干燥器中冷却、待用。临用前活化。

4.24 玻璃层析柱：内径 20 mm 左右，长 10~20 cm，具聚四氟乙烯活塞。

4.25 硅酸镁净化小柱：填料为硅酸镁，1000 mg，柱体积为 6 ml。

4.26 石英砂：150 μm （100 目）~ 830 μm （20 目）

置于马弗炉中 400 $^{\circ}\text{C}$ 烘 4 h，冷却后装入磨口玻璃瓶中密封保存。

4.27 玻璃棉或玻璃纤维滤膜：使用前用二氯甲烷（4.3）浸洗，待二氯甲烷挥发干后，贮于磨口玻璃瓶中密封保存。

4.28 载气：高纯氦气，纯度为 99.999% 以上。

1-1-5 仪器和设备

5.1 气相色谱/质谱仪：电子轰击（EI）电离源。

5.2 色谱柱：石英毛细管柱，长 30 m，内径 0.25 mm，膜厚 0.25 μm ，固定相为 5%-苯基-甲基聚硅氧烷，或其他等效的毛细管色谱柱。

5.3 提取装置：索氏提取或加压流体萃取仪等性能相当的设备。

5.4 凝胶渗透色谱仪（GPC）：具 254 nm 固定波长紫外检测器，填充凝胶填料的净化柱。

5.5 浓缩装置：旋转蒸发仪、氮吹仪或其他同等性能的设备。

5.6 真空冷冻干燥仪：空载真空度达 13 Pa 以下。

5.7 固相萃取装置。

5.8 一般实验室常用仪器和设备。

1-1-6 样品制备

6.1 样品的保存

样品应于洁净的磨口棕色玻璃瓶中保存。运输过程中应密封、避光、4 $^{\circ}\text{C}$ 以下冷藏。若不能及时分析，应于 4 $^{\circ}\text{C}$ 以下冷藏、避光、密封保存，保存时间为 10 d。若在 -18 $^{\circ}\text{C}$ 避光保存 6 个月。

6.2 干物质含量的测定

参照本技术规定第一部分 1-1 方法测定土壤样品中的干物质含量。

6.3 试样的制备

6.3.1 样品准备

将所采土壤样品置于搪瓷或玻璃托盘中，除去枝棒、叶片、石子等异物，充分混匀。称取 20 g（精确至 0.01 g）新鲜样品进行脱水，加入适量无水硫酸钠（4.22），搅拌均匀，研磨成细粒状。如果使用加压流体萃取，则用粒状硅藻土代替无水硫酸钠（4.22）脱水研磨。

注 1：也可采用真空冷冻干燥仪（5.6）对样品进行脱水，将冷冻后的样品进行充分研磨、均化成 1 mm 左右的细小颗粒。

6.3.2 提取

6.3.2.1 提取方法可选择索氏提取、加压流体萃取等方法。

索氏提取：在制备好的土壤样品中加入 80.0 μl 替代物中间液（4.19），将全部样品

小心转入纸质套筒中，将纸质套筒置于索氏提取器回流管中，在圆底溶剂瓶中加入 100 ml 丙酮-正己烷混合溶剂（4.7），提取 16~18 h，回流速度控制在每小时 4 次~6 次，收集提取液。

加压流体萃取按照《土壤和沉积物 有机物的提取 加压流体萃取法》(HJ 783-2016) 执行。

注 2：使用加压流体萃取时，需注意样品间的相互交叉污染。

6.3.2.2 如果提取液（6.3.2.1）存在明显水分，需要过滤和脱水。在玻璃漏斗上垫一层玻璃棉或玻璃纤维滤膜（4.27），加入约 5 g 无水硫酸钠（4.22），将提取液过滤至浓缩器皿中。再用少量丙酮-正己烷混合溶剂（4.7）洗涤提取容器 3 次，洗涤液并入漏斗中过滤，最后再用少量丙酮-正己烷混合溶剂（4.7）冲洗漏斗，全部收集至浓缩器皿中，待浓缩。

6.3.3 浓缩

浓缩方法推荐使用以下两种方式。

6.3.3.1 氮吹浓缩

开启氮气至溶剂表面有气流波动（避免形成气涡）为宜，用正己烷（4.2）多次洗涤氮吹过程中已露出的浓缩器管壁。若不需净化，直接浓缩至约 0.5 ml，加入适量内标中间液（4.17）使其内标浓度和校准曲线中内标浓度保持一致，并用丙酮-正己烷混合溶剂（4.7）定容至 1.0 ml，待测。

若需净化，直接将提取液（6.3.2）浓缩至约 2 ml。当选用凝胶渗透色谱法时，继续加入约 5 ml 凝胶渗透色谱流动相（4.10）进行溶剂转换，再浓缩至约 2 ml，待净化；当选用硅胶层析柱净化时，继续加入约 4 ml 环己烷（4.6）进行溶剂转换，再浓缩至约 2 ml，待净化；当选用硅酸镁净化小柱净化时，直接按照不需净化的相同步骤浓缩至约 2 ml，待净化。

6.3.3.2 旋转蒸发浓缩

根据仪器说明书设定加热温度条件，若不需净化，将提取液浓缩至约 2 ml，用一次性滴管将浓缩液转移至具刻度浓缩器皿，并用少量丙酮-正己烷混合溶剂（4.7）将旋转蒸发瓶底部冲洗 2 次，合并全部的浓缩液，再用氮吹浓缩至约 0.5 ml，加入适量内标中间液（4.17）使其内标浓度和校准曲线中内标浓度保持一致，并用丙酮-正己烷混合溶剂（4.7）定容至 1.0 ml，待测。

若需净化，直接将提取液（6.3.2）浓缩至约 2 ml，并全量转移至具刻度浓缩器皿。当选用凝胶渗透色谱法时，继续加入约 5 ml 凝胶渗透色谱流动相（4.10）进行溶剂转换，再浓缩至约 2 ml，待净化；当选用硅胶层析柱净化时，继续加入约 4 ml 环己烷（4.6）进行溶剂转换，再浓缩至约 2 ml，待净化；当选用硅酸镁净化小柱净化时，直接按照不需净化的相同步骤浓缩至约 2 ml，待净化。

6.3.4 脱硫

浓缩后的提取液(6.3.3)颜色较深时,须进行脱硫。在制备好的硅胶层析柱或活化后的固相萃取柱上端加入约2 g铜粉(4.13),待净化(6.3.5.1或6.3.5.2),使提取液(6.3.3)浸润在柱上端的铜粉中进行脱硫。

若使用凝胶渗透色谱净化(6.3.5.3),可省略脱硫步骤。

6.3.5 净化

本方法推荐使用硅胶层析柱、硅酸镁净化小柱和凝胶渗透色谱3种净化方式。

6.3.5.1 硅胶层析柱净化

(1) 硅胶层析柱制备

在玻璃层析柱(4.24)底部填入玻璃棉(4.27),依次加入约1.5 cm厚的无水硫酸钠(4.22)和10 g硅胶吸附剂(4.23),轻敲层析柱壁,使硅胶吸附剂(4.23)填充均匀。在硅胶吸附剂上端加入约1.5 cm厚的无水硫酸钠(4.22)。加入适量二氯甲烷(4.3)淋洗,轻敲层析柱壁,赶出气泡,使硅胶填实,保持填料充满二氯甲烷(4.3),关闭活塞,浸泡填料至少10 min,放出二氯甲烷(4.3),继续慢慢加入正己烷(4.2)30~60 ml淋洗,当上端无水硫酸钠层恰好暴露于空气之前,关闭活塞待用。

(2) 净化

用40 ml戊烷(4.5)预淋洗制备好的硅胶层析柱,淋洗速度控制在2 ml/min,在上端无水硫酸钠(4.22)或脱硫铜粉(4.13)层暴露于空气之前,关闭层析柱活塞,弃去淋洗液。将浓缩后的提取液(6.3.3)转至硅胶层析柱,用2 ml环己烷(4.6)分3次清洗浓缩器,全部移入层析柱(若须脱硫,应将此溶液浸没在铜粉中约5 min),打开活塞,缓缓加入25 ml戊烷(4.5)洗脱,弃去此部分戊烷淋洗液。

另用25 ml二氯甲烷-戊烷混合溶剂(4.8)洗脱,并全部收集此洗脱液,待再次浓缩(6.3.6)。

6.3.5.2 硅酸镁净化小柱

将硅酸镁净化小柱(4.25)固定在固相萃取装置(5.7)上,用4 ml二氯甲烷(4.3)淋洗净化小柱,加入5 ml正己烷(4.2),待柱充满后关闭流速控制阀浸润5 min,缓慢打开控制阀,继续加入5 ml正己烷(4.2),在填料暴露于空气之前,关闭控制阀,弃去流出液。将浓缩后的提取液(6.3.3)转移至小柱中,用2 ml正己烷(4.2)分三次洗涤浓缩器皿,洗液全部转入小柱中(若须脱硫,应将此溶液浸没在铜粉中约5 min)。缓慢打开控制阀,在填料或铜粉暴露于空气之前关闭控制阀,加入5 ml二氯甲烷-正己烷混合溶剂(4.9)进行洗脱,缓慢打开控制阀待洗脱液浸满净化柱后关闭控制阀,浸润2 min,缓缓打开控制阀,继续加入5 ml二氯甲烷-正己烷混合溶剂(4.9),并收集全部洗脱液,待再次浓缩(6.3.6)。

6.3.5.3 凝胶渗透色谱净化

(1) 凝胶渗透色谱柱的校准

按照仪器说明书对凝胶渗透色谱(GPC)柱进行校准, GPC校准液(4.21)得到的

色谱峰应满足以下条件：所有峰形均匀对称；玉米油和邻苯二甲酸二（2-二乙基己基）酯的色谱峰之间分辨率大于 85%；邻苯二甲酸二（2-二乙基己基）酯和甲氧滴滴涕的色谱峰之间分辨率大于 85%；甲氧滴滴涕和萘的色谱峰之间分辨率大于 85%；萘和硫的色谱峰不能饱和，基线分离大于 90%。

多环芳烃的收集时间限定在玉米油出峰后至硫出峰前，萘的色谱峰出现后，立即停止收集。

（2）净化

配制一个校准曲线中间点浓度的多环芳烃混合标准溶液，按照校准时确定的收集时间，将混合标准溶液全部通过净化柱，根据多环芳烃混合标准溶液出峰时间，再次调整收集时间。按照调整后的收集时间，再次将该中间点浓度的混合标准溶液通过净化柱，测定其回收率，当目标物（除二氢萘外）回收率均大于 90%时，即可按此条件净化样品，否则需继续调整。

将浓缩后的提取液（6.3.3），用 GPC 的流动相（4.10）定容至 GPC 定量环需要的体积，按照确定后的净化条件自动净化、收集流出液，待再次浓缩（6.3.6）。

6.3.6 浓缩、加内标

净化后的试液（6.3.5）再次按照氮吹浓缩或旋转蒸发浓缩（6.3.3）的步骤进行浓缩、加入适量内标中间液（4.17），并定容至 1.0 ml，混匀后转移至 2 ml 样品瓶中，待测。

6.4 空白试样的制备

用石英砂（4.26）代替实际样品，按照与试样的制备（6.3）相同步骤制备空白试样。

1-1-7 分析步骤

7.1 仪器条件

7.1.1 气相色谱参考条件

进样口温度：280℃，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：1.0 μl，柱流量：1.0 ml/min（恒流）；

柱温：80℃保持 2 min；以 20 °C/min 速率升至 180℃，保持 5 min；再以 10 °C/min 速率升至 290℃，保持 5 min。

7.1.2 质谱参考条件

电子轰击源（EI）；

离子源温度：230 °C；

离子化能量：70 eV；

接口温度：280 °C；

四级杆温度：150 °C

溶剂延迟时间：5 min。

扫描模式：选择离子模式（SIM）模式。

7.2 校准

7.2.1 质谱性能检查

每次分析前, 应进行质谱自动调谐, 再将气相色谱和质谱仪设定至分析方法要求的仪器条件, 并处于待机状态, 通过气相色谱进样口直接注入 1.0 μl 十氟三苯基膦(DFTPP) (4.20), 运行方法, 得到十氟三苯基膦质谱图, 其质量碎片的离子丰度应全部符合表 2-1-2 中的要求。否则须清洗质谱仪离子源。

表 2-1-2 十氟三苯基膦 (DFTPP) 关键离子及离子丰度评价

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%

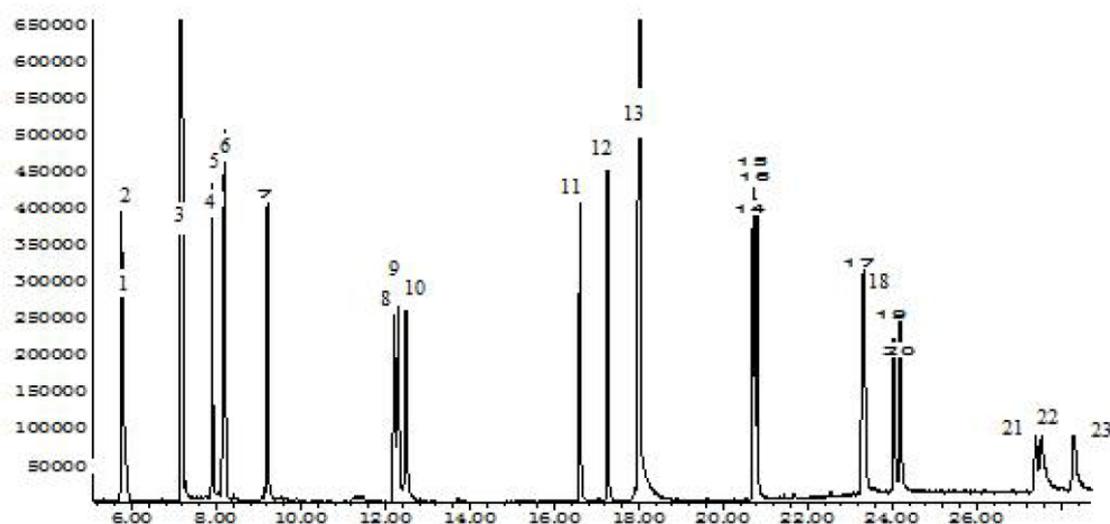
7.2.2 绘制校准曲线

取 5 个 5 ml 容量瓶, 预先加入 2 ml 丙酮-正己烷混合溶剂 (4.7), 分别移取适量的多环芳烃标准中间液 (4.15)、替代物中间液 (4.19) 和内标中间液 (4.17), 用丙酮-正己烷混合溶剂 (4.7) 定容, 配制成至少 5 个浓度点的标准系列, 使得多环芳烃和替代物的质量浓度均分别为 5.0、25.0、50.0、125、250、500 $\mu\text{g/L}$, 内标质量浓度均为 200 $\mu\text{g/L}$ 。也可根据仪器灵敏度或目标物浓度配制成其他浓度水平的标准系列。

按照仪器参考条件 (7.1), 从低浓度到高浓度依次进样分析。以目标化合物浓度和内标化合物浓度比值为横坐标, 以目标化合物定量离子响应值和内标化合物定量离子响应值的比值与内标化合物质量浓度的乘积为纵坐标, 绘制校准曲线。

7.2.3 标准样品的色谱图

图 2-1-1 为在本方法推荐的仪器条件下, 目标物的总离子流色谱图。



1. 萘-d8 (内标 1); 2. 萘; 3. 2-氟联苯 (替代物 1); 4. 二氢茈; 5. 二氢茈-d10 (内标 2); 6. 茈; 7. 芴;
 8. 菲-d10 (内标 3); 9. 菲; 10. 蒽; 11. 荧蒽; 12. 芘; 13. 对三联苯-d14 (替代物 2); 14. 苯并 (a) 蒽;
 15. 蒽-d12 (内标 4); 16. 蒽; 17. 苯并 (b) 荧蒽; 18. 苯并 (k) 荧蒽; 19. 苯并 (a) 芘; 20. 芘-d12 (内
 标 5); 21. 茚并 (123-cd) 芘; 22. 二苯并 (ah) 蒽; 23. 苯并[ghi]芘

图 2-1-1 16 种多环芳烃的总离子流图

7.3 试样的测定

将待测的试样 (6.3.3 或 6.3.6) 按照与绘制校准曲线 (7.2.2) 相同的仪器分析条件进行测定。

7.4 空白试验

将空白试样 (6.4) 按照与试样的测定 (7.3) 相同的仪器分析条件进行空白试样的测定。

1-1-8 结果计算与表示

8.1 定性分析

通过样品中目标物与标准系列中目标物的保留时间、质谱图、碎片离子质荷比及其丰度等信息比较, 对目标物进行定性。应多次分析标准溶液得到目标物的保留时间均值, 以平均保留时间 ± 3 倍的标准偏差为保留时间窗口, 样品中目标物的保留时间应在其范围内。

目标物标准质谱图中相对丰度高于 30% 的所有离子应在样品质谱图中存在, 样品质谱图和标准质谱图中上述特征离子的相对丰度偏差要在 $\pm 30\%$ 之内。一些特殊的离子如分子离子峰, 即使其相对丰度低于 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, 比较时应扣除背景影响。

8.2 定量分析

在对目标物定性判断的基础上, 根据定量离子的峰面积, 采用内标法进行定量。当样品中目标化合物的定量离子有干扰时, 可使用辅助离子定量。定量离子、辅助离子参见见表 2-1-3。

表 2-1-3 16 种多环芳烃的主离子和特征离子

编号	名称	CAS	定量离子	参考离子
1	二氢茈 acenaphthylene	83-32-9	152	151、153
2	茈 acenaphthene	208-96-8	154	153、152
3	芴 fluorene	86-73-7	166	165、167
4	菲 phenanthrene	85-01-8	178	179、176
5	蒽 anthracene	120-12-7	178	179、176
6	荧蒽 fluoranthene	206-44-0	202	200、203、101、100
7	芘 pyrene	129-00-0	202	200、203、101、100
8	苯并 (a) 蒽 Benz[a]anthracene	56-55-3	228	226、229、114、113
9	chrysene	218-01-9	228	226、229、114、113

10	苯并(b)荧蒽 Benz[b] fluoranthene	205-99-2	252	253、250
11	苯并(k)荧蒽 Benz[k] fluoranthene	207-08-9	252	253、250
12	苯并(a)芘 Benz[a] pyrene	50-32-8	252	253、250
13	茚并(123-cd)芘 Indeno[123-cd]perylene	193-39-5	276	277
14	二苯并(ah)蒽 Benz[ah]anthracene	53-70-3	278	279
15	苯并[ghi]茚 Benz[ghi] perylene	191-24-2	276	274

8.3 结果计算

8.3.1 平均相对响应因子 (\overline{RRF}) 的计算

标准系列第 i 点中目标化合物的相对响应因子 (RRF_i)，按照公式 (1) 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 点目标化合物的相对响应因子；

A_i — 标准系列中第 i 点目标化合物定量离子的响应值；

A_{ISi} — 标准系列中第 i 点与目标化合物相对应内标定量离子的响应值；

ρ_{ISi} — 标准系列中内标物的质量浓度， $\mu\text{g/ml}$ ；

ρ_i — 标准系列中第 i 点目标化合物的质量浓度， $\mu\text{g/ml}$ 。

校准曲线中目标化合物的平均相对响应因子 \overline{RRF} ，按照公式 (2) 计算。

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

式中： \overline{RRF} — 校准曲线中目标化合物的平均相对响应因子；

RRF_i — 标准系列中第 i 点目标化合物的相对响应因子；

n — 标准系列点数。

8.3.2 土壤样品的结果计算

土壤样品中的目标化合物含量 ω (mg/kg)，按照公式 (3) 进行计算。

$$\omega = \frac{A_x \times \rho_{IS} \times V_x}{A_{IS} \times \overline{RRF} \times m \times W_{dm}} \quad (3)$$

式中： ω — 样品中的目标物含量， mg/kg ；

A_x — 试样中目标化合物定量离子的峰面积；

A_{IS} — 试样中内标化合物定量离子的峰面积；

ρ_{IS} — 试样中内标的浓度， $\mu\text{g/ml}$ ；

\overline{RRF} — 校准曲线中目标化合物的平均相对响应因子；

V_x — 试样的定容体积， ml ；

M — 样品的称取量, g;
 w_{dm} — 样品干物质含量, %。

8.4 结果表示

当测定结果小于 1 mg/kg 时, 小数位数的保留与方法检出限一致; 当测定结果大于或等于 1 mg/kg 时, 结果最多保留三位有效数字。

1-1-9 质量保证和质量控制

9.1 空白试验

每批样品 (不超过 20 个样品) 须做一个空白试验, 测定结果中目标物浓度不应超过方法检出限。否则, 应检查试剂空白、仪器系统以及前处理过程。

9.2 校准曲线

校准曲线中目标化合物相对响应因子的相对偏差应小于或等于 20%。否则, 说明进样口或色谱柱存在干扰, 应进行必要的维护。

连续分析时, 每 24 h 分析一次校准曲线中间浓度点, 其测定结果与实际浓度值相对标准偏差应小于或等于 20%。否则, 须重新绘制校准曲线。

9.3 平行样品

每批样品 (最多 20 个样品) 应分析 1 对平行样, 平行样测定结果相对偏差应小于 30%。

9.4 基体加标

每批样品 (最多 20 个样品) 应分析 1 对基体加标样品。土壤加标样品回收率控制范围为 40%~150%。

9.5 替代物的回收率

实验室应建立替代物加标回收控制图, 按同一批样品 (20~30 个样品) 进行统计, 剔除离群值, 计算替代物的平均回收率 p 及相对标准偏差 s , 实验室该方法替代物回收率应控制在 $p \pm 3s$ 内。

1-1-10 废物处理

试验中产生的所有废液和废物 (包括检测后的残液) 应置于密闭容器中保存, 委托有资质的单位处理。

1-1-11 注意事项

质谱的选择离子检测通常较全扫描灵敏度高。由于选择离子检测方法提供的质谱信息较少, 所选择的离子组通常情况下存在较多干扰, 其定性的可信度比较低, 检测结果存在一定风险。因此, 本方法建议, 仅当个别目标物 (如苯并 (a) 芘、苯并 (ghi) 芘等) 质谱全扫描检测方式的检出限不能满足需求时, 并在确保试剂空白、仪器系统空白和空白实验样品对目标物选择离子干扰足够低时, 方可采用选择离子检测方法进行定性、定量分析。

2 有机氯农药

2-1 气相色谱-质谱法

警告：试验中所用的有机溶剂及标准物质均为有毒物质，配制过程应在通风橱中进行操作；应按规定佩带防护器具，避免接触皮肤和衣服。

2-1-1 编制依据

本方法依据《土壤和沉积物 有机氯农药的测定 气相色谱-质谱法》(报批稿)编制。

2-1-2 适用范围

本方法规定了测定土壤中有机氯农药的气相色谱-质谱法。

本方法适用于土壤中 23 种有机氯农药的测定，目标物包括：六氯苯、 α -六六六、 β -六六六、 γ -六六六、 δ -六六六、七氯、环氧化七氯、艾氏剂、狄氏剂、异狄氏剂、异狄氏剂醛、异狄氏剂酮、 α -氯丹、 γ -氯丹、 α -硫丹、 β -硫丹、硫丹硫酸酯、p,p'-DDE、p,p'-DDD、o,p'-DDT、p,p'-DDT、甲氧滴滴涕、灭蚁灵。通过验证，其他有机氯农药也可适用本方法。

当取样量为 20.0 g (干重)，浓缩后定容体积为 1.0 ml 时，采用全扫描方式测定，目标物的方法检出限为 0.02 mg/kg ~0.09mg/kg，测定下限为 0.08 mg/kg ~0.36mg/kg。详见表 2-2-1。

表 2-2-1 方法检出限和测定下限

序号	化合物	全扫描 (mg/kg)	
		检出限	测定下限
1	α -六六六	0.07	0.28
2	六氯苯	0.03	0.12
3	β -六六六	0.06	0.24
4	γ -六六六	0.06	0.24
5	δ -六六六	0.10	0.40
6	七氯	0.04	0.16
7	艾氏剂	0.04	0.16
8	环氧化七氯	0.09	0.36
9	α -氯丹	0.02	0.08
10	α -硫丹	0.06	0.24
11	γ -氯丹	0.02	0.08
12	狄氏剂	0.02	0.08
13	p,p'-DDE	0.04	0.16
14	异狄氏剂	0.06	0.24
15	β -硫丹	0.09	0.36
16	p,p'-DDD	0.08	0.32
17	o,p'-DDT	0.08	0.32

18	异狄氏剂醛	0.08	0.32
19	硫酸盐硫丹	0.07	0.28
20	p,p'-DDT	0.09	0.36
21	异狄氏剂酮	0.05	0.20
22	甲氧滴滴涕	0.08	0.32
23	灭蚁灵	0.06	0.24

注：前处理方式为 20 克空白样品，提取方法加压流体萃取，浓缩为旋转蒸发和氮吹浓缩，净化为凝胶渗透色谱。

2-1-3 方法原理

土壤中的有机氯农药采用适合的萃取方法（索氏提取、加压流体萃取等）提取，根据样品基体干扰情况选择合适的净化方法（铜粉脱硫、硅酸镁柱或凝胶渗透色谱），对提取液净化，再浓缩、定容，经气相色谱分离、质谱检测。根据标准物质质谱图、保留时间、碎片离子质荷比及其丰度定性。内标法定量。

2-1-4 试剂和材料

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超纯水或蒸馏水。

4.1 丙酮（ C_3H_6O ）：农残级。

4.2 正己烷（ C_6H_{14} ）：农残级。

4.3 二氯甲烷（ CH_2Cl_2 ）：农残级。

4.4 乙酸乙酯（ $C_4H_8O_2$ ）：农残级。

4.5 环己烷（ C_6H_{12} ）：农残级。

4.6 乙醚（ $C_4H_{10}O$ ）：农残级

4.7 正己烷-丙酮混合溶剂 I：1+1

用正己烷（4.2）和丙酮（4.1）按 1:1 体积比混合。

4.8 正己烷-丙酮混合溶剂 II：9+1

用正己烷（4.2）和丙酮（4.1）按 9:1 体积比混合

4.9 二氯甲烷-丙酮混合溶液：1+1

用二氯甲烷（4.3）和丙酮（4.1）按 1:1 体积比混合。

4.10 正己烷-乙醚混合溶剂 I：94+6

用正己烷（4.2）和乙醚（4.6）按 94:6 体积混合。

4.11 正己烷-乙醚混合溶剂 II：85+15

用正己烷（4.2）和乙醚（4.6）按 85:15 体积混合。

4.12 正己烷-乙醚混合溶剂 III：1+1

用正己烷（4.2）和乙醚（4.6）按 1:1 体积混合。

4.13 正己烷-二氯甲烷混合溶剂 I：1+1

用正己烷（4.2）和二氯甲烷（4.3）按 1:1 体积混合。

4.14 正己烷-二氯甲烷混合溶剂 II：74+26

用正己烷（4.2）和二氯甲烷（4.3）按 74:26 体积混合。

4.15 凝胶渗透色谱流动相：乙酸乙酯（4.4）-环己烷（4.5）混合溶剂（1+1），或按仪器说明书配制其他溶剂体系。

4.16 硝酸： $\rho(\text{HNO}_3) = 1.42 \text{ g/ml}$ ，优级纯。

4.17 硝酸：1+1（v/v），用硝酸（4.16）和水配置成体积比为 1:1 的溶液。

4.18 有机氯农药标准贮备液： $\rho = 1000 \sim 5000 \text{ mg/L}$ ，市售有证标准溶液。

4.19 有机氯农药标准中间液： $\rho = 200 \sim 500 \text{ mg/L}$

用正己烷-丙酮混合溶剂 I（4.7）对有机氯农药标准贮备液（4.18）稀释配置，并混匀。

4.20 内标贮备液： $\rho = 5000 \text{ mg/L}$

选用五氯硝基苯、菲- d_{10} 和屈- d_{10} 作内标。市售有证标准溶液。亦可选用其他化合物做内标。

4.21 内标中间液： $\rho = 500 \text{ mg/L}$

量取 1.0ml 内标贮备液（4.20）于 10 ml 容量瓶中，用正己烷-丙酮混合溶剂 I（4.7）稀释至标线，混匀。

4.22 替代物贮备液： $\rho = 2000 \sim 4000 \text{ mg/L}$ ，市售有证标准溶液。

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。

4.23 替代物中间液： $\rho = 200 \sim 400 \text{ mg/L}$

用正己烷-丙酮混合溶剂 I（4.7）对替代物标准贮备液（4.22）稀释配置，并混匀。

4.24 十氟三苯基膦（DFTPP）溶液： $\rho = 50 \text{ mg/L}$ ，市售标准溶液。

其他浓度用二氯甲烷（4.3）稀释成 50 mg/L 浓度。

4.25 凝胶渗透色谱校准溶液：含玉米油（25 mg/ml）、双（2-二乙基己基）邻苯二甲酸酯（1 mg/ml）、甲氧滴滴涕（200 mg/L）、茛（20 mg/L）和硫（80 mg/L）的混合溶液。市售。

4.26 干燥剂：优级纯无水硫酸钠（ Na_2SO_4 ）或粒状硅藻土。

置于马弗炉中 400°C 烘 4h，冷却后装入具塞磨口玻璃瓶中密封，于干燥器中保存，吸水板结后重新烘制。

4.27 铜粉（Cu）：纯度为 99.5%

使用前用硝酸溶液（4.16）去除铜粉表面的氧化物，用实验室用水冲洗除酸，再用丙酮（4.1）清洗，然后用高纯氮气（4.34）吹干待用，每次临用前处理，保持铜粉表面光亮。

4.28 硅酸镁吸附剂：75 μm ~150 μm 左右（200 目-100 目）。

置于表面皿中，以铝箔或锡纸轻覆，130°C 下活化 12 h 左右，取出放入干燥器中冷

却、待用。临用前活化。

4.29 玻璃层析柱：内径 20 mm 左右，长 10~20 cm，具聚四氟乙烯活塞。

4.30 硅酸镁净化小柱：填料为硅酸镁，1000 mg，柱体积为 6 ml。

4.31 石英砂：150 μm ~ 830 μm （100 目~20 目）

置于马弗炉中 400°C 烘 4 h，冷却后装入具塞磨口玻璃瓶中密封保存。

4.32 玻璃棉或玻璃纤维滤膜：使用前用二氯甲烷-丙酮混合溶剂（4.9）浸洗，待溶剂挥发干后，贮于具塞磨口玻璃瓶中密封保存。

4.33 索氏提取套筒：玻璃纤维或天然纤维材质套筒，玻璃纤维套筒置于马弗炉中 400°C 烘烤 4h，天然纤维材质套筒使用前应用和样品提取相同的溶剂清洗净化。

4.34 高纯氮气：纯度为 99.999%。

4.35 载气：高纯氦气，纯度为 99.999%。

2-1-5 仪器和设备

5.1 气相色谱/质谱仪：电子轰击（EI）电离源。

5.2 色谱柱：石英毛细管柱，长 30 m，内径 0.25 mm，膜厚 0.25 μm ，固定相为 5%-苯基-甲基聚硅氧烷，或其他等效的毛细管色谱柱。

5.3 提取装置：索氏提取或加压流体萃取仪等性能相当的设备。

5.4 凝胶渗透色谱仪（GPC）：具 254 nm 固定波长紫外检测器，填充凝胶填料的净化柱。

5.5 浓缩装置：旋转蒸发器、氮吹仪或其他同等性能的设备。

5.6 真空冷冻干燥仪：空载真空度达 13 Pa 以下。

5.7 固相萃取装置。

5.8 一般实验室常用仪器和设备。

2-1-6 样品制备

6.1 样品的采集与保存

土壤样品按照 HJ/T 166 的相关要求采集和保存。样品应于洁净的具塞磨口棕色玻璃瓶中保存。运输过程中应密封、避光、4°C 以下冷藏。运至实验室后，若不能及时分析，应于 4°C 以下冷藏、避光、密封保存，保存时间不超过 10 d。

6.2 干物质含量的测定

参照本技术规定第一部分 1-1 方法测定土壤样品中的干物质含量。

6.3 试样的制备

6.3.1 样品准备

将样品放在搪瓷盘或不锈钢盘上，混匀，除去枝棒、叶片、石子等异物，按照 HJ/T 166 进行四分法粗分。一般情况下应对新鲜样品进行处理。自然干燥不影响分析目的时，也可将样品自然干燥。新鲜土壤样品可采用冷冻干燥和干燥剂脱水干燥。如果土壤样品中水分含量较高（大于 30%），应先进行离心分离出水相，再进行干燥处理。

方法一：冻干法。取适量混匀后样品，放入真空冷冻干燥仪（5.6）中干燥脱水。干燥后的样品需研磨、过 250 μm（60 目）孔径的筛子，均化处理成 250 μm（60 目）左右的颗粒。然后称取 20 g（精确到 0.01 g）样品，全部转移至提取器中待用。

方法二：干燥剂法。称取 20 g（精确到 0.01 g）的新鲜样品，加入一定量的干燥剂（4.18）混匀、脱水并研磨成细小颗粒，充分拌匀直到散粒状，全部转移至提取容器中待用。

6.3.2 提取

提取方法可选择索氏提取、HJ 783 加压流体萃取及其他等效萃取方法。

6.3.2.1 索氏提取：将制备好的土壤样品全部转入索氏提取套筒（4.33）中，加入曲线中间点以上浓度的替代物中间液（4.23），小心置于索氏提取器回流管中，在圆底溶剂瓶中加入 100 ml 正己烷-丙酮混合溶剂 I（4.7），提取 16~18 h，回流速度控制在 4~6 次/h。然后停止加热回流，取出圆底溶剂瓶，待浓缩。

6.3.2.2 加压流体萃取按照 HJ 783 执行。

注 1：如果上述提取液存在明显水分，需要进一步过滤和脱水。在玻璃漏斗上垫一层玻璃棉或玻璃纤维滤膜（4.32），加入约 5 g 无水硫酸钠（4.26），将提取液过滤至浓缩器皿中。再用少量正己烷-丙酮混合溶剂 I（4.7）洗涤提取容器 3 次，洗涤液并入漏斗中过滤，最后再用少量正己烷-丙酮混合溶剂 I（4.7）冲洗漏斗，全部收集至浓缩器皿中，待浓缩。

6.3.3 浓缩

浓缩方法推荐使用以下两种方式。其他验证后等效方法也可使用。

6.3.3.1 氮吹浓缩

在室温条件下，开启氮气至溶剂表面有气流波动（避免形成气涡），用正己烷-丙酮混合溶剂 I（4.7）多次洗涤氮吹过程中已露出的浓缩器管壁，浓缩至约 1 ml，待净化。

选用凝胶渗透色谱法净化时，当浓缩至 2 ml 左右时，继续加入约 5 ml 凝胶渗透色谱流动相（4.15）进行溶剂转换，再浓缩至约 1 ml，待净化。

6.3.3.2 旋转蒸发浓缩

加热温度设置在 40°C 以下，将提取液（6.3.2）浓缩至约 2 ml，用一次性滴管将浓缩液转移至具刻度浓缩器皿，并用少量正己烷-丙酮混合溶剂 I（4.7）将旋转蒸发瓶底部冲洗 2 次，合并全部的浓缩液，再用氮吹浓缩至约 1 ml，待净化。

选用凝胶渗透色谱法净化时，当浓缩至 2 ml 左右时，继续加入约 5 ml 凝胶渗透色谱流动相（4.15）进行溶剂转换，再用氮吹浓缩至约 1 ml，待净化。

6.3.4 净化

6.3.4.1 硅酸镁层析柱净化法

(1) 硅酸镁层析柱制备

在玻璃层析柱（4.29）底部填入玻璃棉（4.32），依次加入约 1.5 cm 厚的无水硫酸钠（4.26）和 20 g 硅酸镁吸附剂（4.28），轻敲层析柱壁，使硅酸镁吸附剂（4.28）填充均

匀。再添加约 1.5 cm 厚的无水硫酸钠 (4.26)。加入 60 ml 正己烷 (4.2) 淋洗, 同时轻敲层析柱壁, 赶出气泡, 使硅酸镁吸附剂 (4.28) 填实, 保持填料充满正己烷 (4.2), 关闭活塞, 浸泡填料至少 10 min, 此时在层析柱上端加入约 2 g 铜粉 (4.27) 用于脱除提取液中的硫。打开活塞的同时, 继续加入正己烷 60 ml 淋洗, 当上端无水硫酸钠层恰好暴露于空气之前, 关闭活塞待用。如果填料干枯, 需要重新处理。

(2) 净化

将浓缩后的提取液转至硅酸镁层析柱内, 并用 2 ml 正己烷 (4.2) 分两次清洗浓缩管, 全部移入层析柱, 应将此溶液浸没在铜粉中约 5 分钟。

a. 不需要分离样品中多氯联苯和有机氯农药时, 可直接使用 200 ml 正己烷-二氯甲烷混合溶剂 I (4.13) 淋洗层析柱, 收集全部洗脱液。待再次浓缩 (6.3.6) 后测定。

b. 需要分离样品中多氯联苯和有机氯农药时, 于硅酸镁层析柱下置一圆底烧瓶, 打开活塞使提取液 (6.3.3) 至液面刚没过硫酸钠层, 关闭活塞。用 200 ml 正己烷-乙醚混合溶剂 I (4.10) 淋洗层析柱, 洗脱液速度保持在 5 ml/min, 收集全部淋洗液。此洗脱液包含多氯联苯及六六六、滴滴涕、氯丹等大部分有机氯农药。然后用 200 ml 正己烷-乙醚混合溶剂 II (4.11) 再次淋洗层析柱, 此洗脱液包含 β -硫丹、硫丹硫酸酯、异狄氏剂醛和异狄氏剂酮等有机氯农药。再用 200 ml 正己烷-乙醚混合溶剂 III (4.12) 再次淋洗层析柱, 此洗脱液将剩余 β -硫丹、硫酸盐硫丹、异狄氏剂醛和异狄氏剂酮等有机氯农药淋洗完全, 不需要独立测试多氯联苯时合并全部淋洗液, 需要独立测试多氯联苯时, 不要将第一部分淋洗合并在一起。待再次浓缩 (6.3.6) 后测定。

注 2: 其他淋洗体系在被验证对目标物有较好的净化效果时也可采用。

表 2-2-2 硅酸镁层析柱不同阶段洗脱组分

序号	化合物名称	洗脱液 1	洗脱液 2	洗脱液 3
1	α -六六六	95.2%		
2	六氯苯	107.3%		
3	β -六六六	111.3%		
4	γ -六六六	105.5%		
5	δ -六六六	122.6%		
6	七氯	107.9%		
7	艾氏剂	109.5%		
8	环氧化七氯	105.6%		
9	α -氯丹	113.8%		
10	α -硫丹	114.5%		
11	γ -氯丹	108.4%		
12	狄氏剂	118.3%		
13	p,p'-DDE	104.4%		
14	异狄氏剂	123.8%		
15	β -硫丹	7.4%	60.9%	7.2%
16	p,p'-DDD	120.5%		
17	硫酸盐硫丹	5.8%	33.6%	40.0%
18	异狄氏剂醛	2.0%	31.2%	78.4%

19	o,p'-DDT	111.8%		
20	异狄氏剂酮	11.0%	79.1%	7.1%
21	p,p'-DDT	117.4%		
22	甲氧滴滴涕	121.8%		
23	灭蚁灵	99.8%		

注 3: 洗脱液组分

洗脱液 1: 200 ml 乙醚: 正己烷混合液 (体积比 6: 94)

洗脱液 2: 200 ml 乙醚: 正己烷混合液 (体积比 15: 85)

洗脱液 3: 200 ml 乙醚: 正己烷混合液 (体积比 1: 1)

6.3.5.2 硅酸镁净化小柱

浓缩后的提取液 (6.3.3) 颜色较浅时, 可采用硅酸镁净化小柱 (4.30) 净化。操作步骤如下:

将硅酸镁净化小柱 (4.30) 固定在固相萃取装置 (5.7) 上, 用 4 ml 正己烷 (4.2) 淋洗净化小柱, 再加入 5 ml 正己烷 (4.2), 待柱充满后关闭流速控制阀浸润 5 min, 缓慢打开控制阀, 此时在层析柱上端加入约 2 g 铜粉 (4.27) 用于脱除提取液中的硫。继续加入 5 ml 正己烷 (4.2), 在铜粉 (4.27) 暴露于空气之前, 关闭控制阀, 弃去流出液。将浓缩后的提取液 (6.3.3) 转移至小柱中, 用 2 ml 正己烷 (4.2) 分次洗涤浓缩器皿, 洗液全部转入小柱中 (若须脱硫, 应将此溶液浸没在铜粉中约 5 分钟)。缓慢打开控制阀, 在铜粉 (4.27) 暴露于空气之前关闭控制阀。

不需要分离样品中多氯联苯和有机氯农药时, 打开控制阀, 用 9 ml 正己烷-丙酮混合溶剂 II (4.8) 洗脱, 缓慢打开控制阀, 使洗脱液浸没填料层, 关闭控制阀约 1min, 再打开收集全部洗脱液, 待再次浓缩加入内标后 (6.3.6) 后测定。

6.3.5.3 凝胶色谱净化

(1) 凝胶渗透色谱柱的校准

按照仪器说明书对凝胶渗透色谱 (GPC) 柱进行校准, GPC 校准液 (4.25) 得到的色谱峰应满足以下条件: 所有峰形均匀对称; 玉米油和邻苯二甲酸二 (2-二乙基己基) 酯的色谱峰之间分辨率大于 85%; 邻苯二甲酸二 (2-二乙基己基) 酯和甲氧滴滴涕的色谱峰之间分辨率大于 85%; 甲氧滴滴涕和茛的色谱峰之间分辨率大于 85%; 茛和硫的色谱峰不能饱和, 基线分离大于 90%。

(2) 确定收集时间

有机氯农药的初步收集时间限定在玉米油出峰后至硫出峰前。然后用有机氯农药标准中间液 (4.19) 直接进样, 进一步确定起始和停止收集时间, 并测定其回收率, 当目标物回收率均大于 90% 时, 即可按此收集时间和仪器条件净化样品, 否则需继续调整收集时间和其他条件。

(3) 提取液净化

用 GPC 流动相 (4.15) 将浓缩后的提取液定容至 GPC 定量环需要的体积, 按照确

定后的收集时间自动净化、收集流出液，待再次浓缩（6.3.6）。

6.3.6 浓缩、加内标

净化后的试液（6.3.5）再次按照氮吹浓缩或旋转蒸发浓缩（6.3.3）的步骤进行浓缩、加入适量内标中间液（4.21），并定容至 1.0 ml，混匀后转移至 2 ml 样品瓶中，待测。

6.4 空白试样的制备

用石英砂（4.31）代替实际样品，按照与试样的制备（6.3）相同步骤制备空白试样。

2-1-7 分析步骤

7.1 仪器参考条件

7.1.1 气相色谱参考条件

进样口温度：250℃，不分流，

进样量：1.0 μl，柱流量：1.0 ml/min（恒流）

柱温：120℃保持 2 min；以 12℃/min 速率升至 180℃，保持 5 min；再以 7℃/min 速率升至 240℃，保持 1 min；再以 1℃/min 速率升至 250℃，保持 2 min；后程序升温至 280℃保持 2 min。

7.1.2 质谱参考条件

电子轰击源（EI）；

离子源温度：230℃；

离子化能量：70 eV；

接口温度：280℃；

四级杆温度：150℃

质量扫描范围：45~450 amu；

溶剂延迟时间：5 min。

扫描模式：全扫描 Scan 或选择离子模式（SIM）模式。

7.2 校准

7.2.1 质谱性能检查

每次分析前，应进行质谱自动调谐，再将气相色谱和质谱仪设定至分析方法要求的仪器条件，并处于待机状态，通过气相色谱进样口直接注入 1.0 μl 十氟三苯基膦（DFTPP）（4.24），得到十氟三苯基膦质谱图，其质量碎片的离子丰度应全部符合表 2-2-3 中的要求。否则须清洗质谱仪离子源。

表 2-2-3 十氟三苯基膦（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%

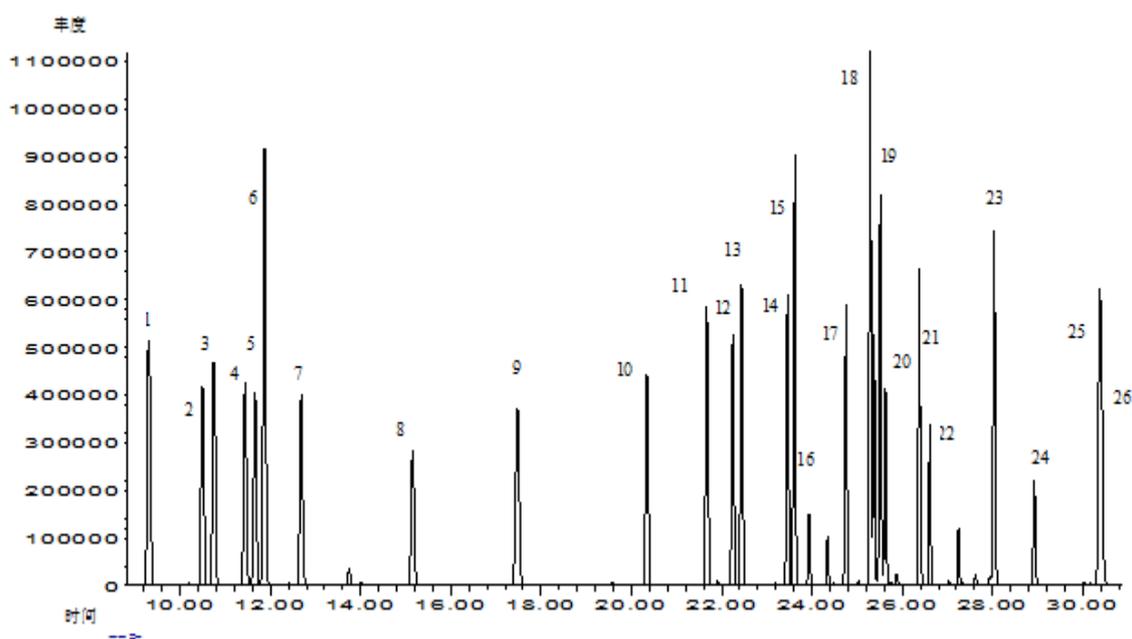
7.2.2 绘制校准曲线

取 5 个 5 ml 容量瓶，预先加入 2 ml 正己烷-丙酮混合溶剂 I (4.7)，分别移取适量的有机氯农药标准中间液 (4.19)、替代物中间液 (4.23) 和内标中间液 (4.21)，用正己烷-丙酮混合溶剂 I (4.7) 定容后混匀，配制成至少 5 个浓度点的标准系列，有机氯农药和替代物的质量浓度均分别为 1.00、5.00、10.0、20.0、50.0 $\mu\text{g/ml}$ ，内标质量浓度均为 20.0 $\mu\text{g/ml}$ 。也可根据仪器灵敏度或样品中目标物浓度配制成其他气相色谱-质谱仪适合的浓度水平的标准系列。

按照仪器参考条件 (7.1)，从低浓度到高浓度依次进样分析。以目标化合物浓度为横坐标；以目标化合物与内标化合物定量离子响应值的比值和内标化合物质量浓度的乘积为纵坐标，绘制校准曲线。

7.2.3 标准样品的色谱图

图 2-2-1 为在本方法推荐的仪器参考条件下，目标物的总离子流色谱图，图中横坐标时间单位为 min，纵坐标无量纲。



1. 2,4,5,6-四氯间二甲苯 (替代物); 2. α -六六六; 3. 六氯苯; 4. β -六六六; 5. γ -六六六; 6. 五氯硝基苯 (内标); 7. δ -六六六; 8. 七氯; 9. 艾氏剂; 10. 环氧化七氯; 11. α -氯丹; 12. α -硫丹; 13. γ -氯丹; 14. 狄氏剂; 15. p,p'-DDE; 16. 异狄氏剂; 17. β -硫丹; 18. p,p'-DDD; 19. o,p'-DDT; 20. 异狄氏剂醛; 21. 硫酸盐硫丹; 22. p,p'-DDT; 23. 异狄氏剂酮; 24. 甲氧滴滴涕; 25. 灭蚊灵; 26. 氯菌酸二丁酯 (替代物)

图 2-2-1 23 种有机氯农药参考标准的总离子流图

7.3 试样的测定

按照与绘制校准曲线 (7.2.2) 相同的仪器分析条件测定待测的试样 (6.3.6)。

7.4 空白试验

按照与试样测定 (7.3) 相同的仪器分析条件测定空白试样 (6.4)。

2-1-8 结果计算与表示

8.1 定性分析

通过样品中目标物与标准系列中目标物的保留时间、质谱图、碎片离子质荷比及其丰度等信息比较,对目标物进行定性。应多次分析标准溶液得到目标物的保留时间均值,以平均保留时间±3倍的标准偏差为保留时间窗口,样品中目标物的保留时间应在其范围内。

目标物标准质谱图中相对丰度高于30%的所有离子应在样品质谱图中存在,样品质谱图和标准质谱图中上述特征离子的相对丰度偏差要在±30%之内。一些特殊的离子如分子离子峰,即使其相对丰度低于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,应扣除背景影响。

8.2 定量分析

在对目标物定性判断的基础上,根据定量离子的峰面积,采用内标法进行定量。当样品中目标化合物的定量离子有干扰时,可使用辅助离子定量。定量离子、辅助离子参见表2-2-4。

表 2-2-4 目标化合物的测定参考参数

编号	名称	CAS	定量离子 (m/z)	辅助离子 (m/z)
1	四氯间二甲苯(替代物)	877-09-8	207	201、244、242
2	α-六六六	319-84-6	183	181、109
3	六氯苯	118-74-1	284	286、282
4	β-六六六	319-85-7	181	183、109
5	γ-六六六	58-89-9	183	181、109
6	五氯硝基苯(内标)	82-68-8	237	249、214、142
7	δ-六六六	319-86-8	183	181、109
8	七氯	76-44-8	100	272、274
9	艾氏剂	309-00-2	66	263、220
10	环氧化七氯	1024-57-3	353	355、351
11	α-氯丹	5103-71-9	373	375、377
12	α-硫丹	959-98-8	195	339、341
13	γ-氯丹	5103-74-2	375	237、272
14	狄氏剂	60-57-1	79	263、279
15	p,p'-DDE	72-55-9	246	248、176
16	异狄氏剂	72-20-8	263	82、81
17	β-硫丹	33213-65-9	337	339、341
18	p,p'-DDD	72-54-8	235	237、165
19	菲-- d10	--	188	189、160、94
20	o,p'-DDT	789-02-6	235	237、165
21	异狄氏剂醛	7421-93-4	67	345、250

22	硫酸盐硫丹	1031-07-8	272	387、422
23	p,p'-DDT	50-29-3	235	237、165
24	异狄氏剂酮	53494-70-5	67	317、147
25	甲氧滴滴涕	72-43-5	227	228、152、274
26	灭蚁灵	2385-85-5	272	274、270
27	氯茵酸二丁酯（替代物）	1770-80-5	57	99、388

8.3 结果计算

8.3.1 平均相对响应因子 (\overline{RRF}) 的计算

校准系列第 i 点中目标化合物的相对响应因子 (RRF_i)，按照公式 (1) 计算。

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

式中： RRF_i ——校准系列中第 i 点目标化合物的相对响应因子；

A_i ——校准系列中第 i 点目标化合物定量离子的响应值；

A_{ISi} ——校准系列中第 i 点与目标化合物相对应内标定量离子的响应值；

ρ_{ISi} ——校准系列中内标物的质量浓度， $\mu\text{g/ml}$ ；

ρ_i ——校准系列中第 i 点目标化合物的质量浓度， $\mu\text{g/ml}$ 。

校准系列中目标化合物的平均相对响应因子 \overline{RRF} ，按照公式 (2) 计算。

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

式中： \overline{RRF} ——校准系列中目标化合物的平均相对响应因子；

RRF_i ——校准系列中第 i 点目标化合物的相对响应因子；

n ——校准系列点数。

8.3.2 土壤样品的结果计算

土壤样品中的目标化合物含量 ω (mg/kg)，按照公式 (3) 进行计算。

$$\omega = \frac{A_x \times \rho_{IS} \times V_x}{A_{IS} \times \overline{RRF} \times m \times W_{dm}} \quad (3)$$

式中： ω ——样品中的目标物含量， mg/kg ；

A_x ——试样中目标化合物定量离子的峰面积；

A_{IS} ——试样中内标化合物定量离子的峰面积；

ρ_{IS} ——试样中内标的浓度， $\mu\text{g/ml}$ ；

\overline{RRF} ——校准系列中目标化合物的平均相对响应因子；

V_x ——试样的定容体积， ml ；

m —— 样品的称取量, g;
 W_{dm} —— 样品干物质含量, %。

8.4 结果表示

当测定结果小于 1 mg/kg 时, 小数位数的保留与方法检出限一致; 当测定结果大于或等于 1 mg/kg 时, 结果最多保留三位有效数字。

2-1-9 质量保证和质量控制

9.1 空白实验

每批样品 (不超过 20 个样品) 须做一个空白试验, 测定结果中目标物浓度不应超过方法检出限。否则, 应检查试剂空白、仪器系统以及前处理过程。

9.2 校准曲线

校准曲线中目标化合物相对响应因子的相对标准偏差应小于或等于 20%。否则, 说明进样口或色谱柱存在干扰, 应进行必要的维护。

连续分析时, 每 24 h 分析一次校准曲线中间浓度点, 其测定结果与实际浓度值相对标准偏差应小于或等于 20%。否则, 须重新绘制校准曲线。

9.3 平行样品

每批样品 (最多 20 个样品) 应分析平行样, 平行样测定结果相对偏差应小于 35%。

9.4 基体加标

每批样品 (最多 20 个样品) 应分析基体加标平行样品。土壤和沉积物加标样品回收率控制范围为 40%~150%。

9.5 替代物的回收率

实验室应建立替代物加标回收控制图, 按同一批样品 (20 至 30 个样品) 进行统计, 剔除离群值, 计算替代物的平均回收率 \bar{p} 及相对标准偏差 s , 应控制在 $\bar{p} \pm 3s$ 内。

9.6 仪器性能检查

9.6.1 用 2 ml 试剂瓶装入未经浓缩的二氯甲烷 (4.3), 按照样品分析的仪器条件做一个空白, TIC 谱图中应没有干扰物。干扰较多或浓度较高的样品分析后也应做一个这样的空白检查, 如果出现较多的干扰峰或高温区出现干扰峰或流失过多, 应检查污染来源, 必要时采取更换衬管、清洗离子源或保养、更换色谱柱等措施。

9.6.2 进样口惰性检查: DDT 到 DDE 和 DDD 的降解率应不超过 15%。如果 DDT 衰减过多或出现较差的色谱峰, 则需要清洗或更换进样口, 同时还要截取毛细管前端的 5 cm, 重新校准。

DDT 和异狄氏剂降解率的计算公式如下:

$$DDT\% = \frac{(DDE + DDD) \text{ 的检出量 (ng)}}{DDT \text{ 的进样量 (ng)}} \times 100$$

$$\text{异狄氏剂}\% = \frac{(\text{异狄氏醛} + \text{异狄氏酮}) \text{ 的检出量 (ng)}}{\text{异狄氏剂的进样量 (ng)}} \times 100$$

2-1-10 废物处理

试验中产生的所有废液和废物（包括检测后的残液）应置于密闭容器中保存，委托相关单位进行处理。

2-1-11 注意事项

11.1 邻苯二甲酸酯类是有机氯农药检测的重要干扰物，样品制备过程会引入邻苯二甲酸酯类的干扰。应避免接触和使用任何塑料制品，并且检查所有溶剂空白，保证这类污染在检出限以下。

11.2 彻底清洗所用的任何玻璃器皿，以消除干扰物质。先用热水加清洁剂清洗，或用铬酸洗液浸泡清洗，再用自来水和不含有机物的试剂水淋洗，在 130℃下烘 2~3 h，或用甲醇淋洗后晾干。干燥的玻璃器皿应在干净的环境中保存。

3 邻苯二甲酸酯

3-1 气相色谱-质谱法

3-1-1 编制依据

本方法依据《土壤中邻苯二甲酸酯类的测定 GC/MS 法》（ISO 13913: 2014）编制。

3-1-2 适用范围

本方法规定了土壤中邻苯二甲酸酯类化合物的气相色谱-质谱测定方法。当称样量为 5 g，提取液为 20 ml 乙酸乙酯时，本方法测定浓度范围 0.02 mg/kg~4.0 mg/kg（干重）（依化合物不同而不同）。

表 2-3-1 本方法中规定的邻苯二甲酸酯

编号	名称	缩写	选择离子	方法检出限 ng/g
1	邻苯二甲酸二甲酯	DMP	163, 164, 194	1.0
2	邻苯二甲酸二乙酯	DEP	149, 150, 177	1.0
3	邻苯二甲酸二异丁酯	DIBP	149, 150, 223	1.0
4	邻苯二甲酸二丁酯	DBP	149, 150, 223	1.0
5	邻苯二甲酸二（2-甲氧基）乙酯	DMEP	149, 59, 207	2.0
6	邻苯二甲酸（4-甲基-2-戊基）酯	BMPP	149, 251, 167	1.0
7	邻苯二甲酸二（2-乙氧基）乙酯	DEEP	149, 193, 176	1.5
8	邻苯二甲酸二戊酯	DPP	149, 150, 237	1.0
9	邻苯二甲酸二己酯	DHXP	149, 150, 251	1.0
10	邻苯二甲酸苯基丁基酯	BBP	149, 150, 206	1.0
11	邻苯二甲酸二（2-丁氧基）乙酯	DBEP	149, 193, 176	2.0
12	邻苯二甲酸（2-乙基）己酯	DEHP	149, 150, 167	2.0
13	邻苯二甲酸正辛酯	DNOP	149, 150, 279	1.0
14	邻苯二甲酸二壬酯	DNP	149, 150, 293	1.0

3-1-3 方法原理

经硫酸钠干燥的土壤样品，使用乙酸乙酯振荡提取，提取液经氧化铝净化，通过GC/MS 进行定性与定量分析。

3-1-4 干扰

邻苯二甲酸酯类化合物因被用于增塑剂而广泛存在，来源多样，需要特别注意实验室污染的问题。操作过程中严禁使用塑料制品（如：移液器枪头，进样瓶隔垫等）。交叉污染有可能来自于实验室空气，应尽可能减少实验室中的塑料制品；清洁剂通常含有增塑剂，可能严重污染实验室空气，因此在分析过程中尽量避免使用此类物质。

3-1-5 试剂和材料

5.1 仅使用邻苯二甲酸酯类含量可忽略不计的试剂，并测定空白样品进行确认；如有必要，应增加净化步骤。

5.2 氮气，高纯度 N_2 ，纯度至少为 99.9%，用于干燥或氮吹浓缩

5.3 氦气，高纯度 He，纯度至少为 99.999%

5.4 乙酸乙酯， $C_4H_8O_2$ ，不含邻苯二甲酸酯

5.5 甲醇， CH_3OH ，HPLC 级

5.6 异辛烷， C_8H_{18} ，不含邻苯二甲酸酯

5.7 石英棉，400 °C 下加热至少 4 h

5.8 氧化铝， Al_2O_3 ，碱性，粒径 50~200 μm ，400 °C 下加热至少 4 h。加热后氧化铝保存于有盖烧瓶或干燥器中，五天内使用。

5.9 内标

氘代邻苯二甲酸二乙酯， D_4 -DEP；氘代邻苯二甲酸二丁酯， D_4 -DBP；氘代邻苯二甲酸二（2-乙基己）酯， D_4 -DEHP。 ^{13}C 标记的标样也可使用。

5.10 邻苯二甲酸酯标准物质： $\rho=1000 \mu g/ml$ 。

市售邻苯二甲酸酯单标或混合标准物质。也可自行配制。

称取 10 mg 纯物质（精确到 0.01 mg）到 10 ml 容量瓶中，并用乙酸乙酯定容。零下 18 °C 下玻璃瓶中避光保存溶液，并至少每三个月检查浓度。

5.11 标准储备液 I： $\rho=10.0 \mu g/ml$ 。

在 10 ml 容量瓶中加入 100 μl 的标准物质（5.10），并用乙酸乙酯定容。零下 18 °C 下玻璃瓶中避光保存溶液，并至少每三个月检查浓度。

5.12 标准储备液 II： $\rho=1.0 \mu g/ml$ 。

在 10 ml 容量瓶中加入 1000 μl 的标准储备液 I（5.11），并用乙酸乙酯定容。现用现配。

5.13 标准曲线溶液

取 1.5 ml 气相进样瓶，用标准储备液 I、标准储备液 II、内标使用液和乙酸乙酯，

按照表 2-3-2 配制标准曲线。

表 2-3-2 标准曲线配制

浓度单位: ng/ml

	L1	L2	L3	L4	L5	L6
PAEs	5.0	10	20	100	500	1000
标准储备液 I	—	—	—	—	50	100
标准储备液 II	5	10	20	100	—	—
内标使用液	20	20	20	20	20	20
EtAc	975	970	960	880	930	880

零下 18 °C 下玻璃瓶中避光保存溶液，并至少每三个月检查浓度。

5.14 内标的标准溶液

5.14.1 D₄-邻苯二甲酸酯的内标标准溶液: $\rho=100 \mu\text{g/ml}$ ，市售。

5.14.2 内标使用液: $\rho=5.0 \mu\text{g/ml}$

将单独邻苯二甲酸酯内标标准溶液 (5.14.1) 混合，按如下步骤稀释 20 倍：使用微量注射器转移各内标标准溶液各 1.0 ml 至 20 ml 容量瓶中后，用乙酸乙酯定容。氘代邻苯二甲酸酯的最终浓度为 5.0 mg/L。

5.15 硫酸钠，Na₂SO₄，400 °C 下加热至少 4 h

3-1-6 仪器和设备

所用设备尽量避免塑料等高分子有机材料。

6.1 大口平底带玻璃塞烧瓶，最好为棕色，500 ml 与 1000 ml

6.2 烘箱，可保持温度于 $105 \pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$

6.3 马弗炉，可调节温度，温度最高可至 $400 \pm 10 \text{ }^\circ\text{C}$ ，容量至少为 60 L

6.4 样品瓶，玻璃材质，有聚四氟乙烯 (PTFE) 涂层隔垫的样品瓶用来保存提取液；2-ml 有隔垫的样品瓶用来储存自动进样样品。

6.5 用以净化的真空装置。

6.6 不锈钢活塞，有不锈钢椎体或者有 Luer 接口的 PTFE 活塞，用来分离真空接口

6.7 玻璃小柱，有 Luer 椎体

6.8 PTFE 隔板，用于 6 ml 小柱

6.9 铝箔，经 400 °C 加热

6.10 不锈钢容器，用来存储小型玻璃器皿

6.11 量筒，50 ml 和 100 ml

6.12 容量瓶，10 ml，25 ml，250 ml

6.13 巴斯德吸管，2 ml

6.14 微量注射器，2 μl ，5 μl ，10 μl ，50 μl ，100 μl ，500 μl ，最高可容许误差 $\pm 2\%$

6.15 气相色谱-质谱仪，带毛细管柱，柱温箱，质谱检测器。

6.16 载气，气相色谱/质谱仪使用，高纯度，与仪器制造商要求相一致

6.17 熔融石英毛细管色谱柱，固定相为非极性。固定相：5% 苯基甲基硅氧烷，长度：30 m，内径：0.25 mm，膜厚：0.25 μm ；参考柱固定相：34%/64%/2% 苯基/甲基/乙烯基硅胶，长度：30 m，内径：0.32 mm，膜厚：0.25 μm 。

6.18 振荡装置，可水平振荡。

6.19 实验室常用设备。

3-1-7 分析步骤

采样应该使用不锈钢容器或玻璃容器，为避免污染，应避免使用任何塑料材料。采样后应尽快干燥样品，如无法避免样品储存，应在 4 $^{\circ}\text{C}$ 避光保存，保存期为 10 d。

7.1 准备玻璃器皿

在清洗器中用水清洗所有分析过程中使用过的玻璃器皿（除微量进样器），清洗后玻璃器皿先在烘箱于 105 $^{\circ}\text{C}$ 烘干，然后放入马弗炉于 400 $^{\circ}\text{C}$ 下烘烤至少 4 h。加热后使玻璃器皿在 12 h 内冷却至室温。将冷却的玻璃器皿（较大容器）使用相应的瓶塞或铝箔封口，较小玻璃器皿储存于经预处理（加热）并封闭的不锈钢容器中。为避免吸附于瓶壁造成的损失，用巴斯德吸管吸取异辛烷溶剂清洗瓶壁，弃去清洗后溶剂。

7.2 样品的干燥

根据水分含量和基质的不同，使用硫酸钠或冷冻干燥干燥样品。干物质含量 $>80\%$ 的样品（如土壤，废物）可以用硫酸钠干燥。

根据样品可能的邻苯二甲酸酯含量水平，称取 1~10 g 鲜样置于烧杯中并加入足够多的硫酸钠直至形成可流动的混合物，将混合物在玛瑙研钵中混匀。当形成可流动的混合物时，水分已被固定。同时，测定样品的干物质含量。

7.3 样品的提取

称取 1~10 g（根据干物质含量和可能的邻苯二甲酸酯含量而定，精确到 0.01 g）样品和硫酸钠的混合物或冷冻干燥样品到 150 ml 锥形瓶中，加入 20 ml 含内标（如，400 μl 的内标使用液（5.14.2），使内标浓度与标准曲线中内标浓度一致）的乙酸乙酯。如邻苯二甲酸酯含量可能较高，提取溶剂量可加倍或更多倍（见表 2-3-3）。由于空白样品中邻苯二甲酸酯含量未知，应避免稀释样品提取液。使用瓶塞对锥形瓶封口。

表 2-3-3 取样量和干物质/溶剂量示例

基质	取样量 g	干物质/溶剂比例	备注
土壤	2~10	$<2:20$	低含量到高含量的 DEHP

使用振荡设备提取样品至少 30 min，并确保样品与溶剂的充分混合。提取后，使用移液管移取大约 1 ml 样品到 GC 进样瓶中；当需要进一步净化时移取 3 ml（参见 7.4）。在样品瓶和瓶盖间垫一层经加热处理的铝箔，以避免来自隔垫的邻苯二甲酸酯污染。提取液可直接进行 GC-MS 分析。

如果需要进一步净化，如样品中存在对 GC-MS 分析带来干扰的杂质，参见 7.4。需

要注意溶剂量应足够供后面步骤的取用（最少 3 ml）。推荐使用上述提取方法是由于自动索氏提取或加速溶剂提取（ASE）有可能带来污染，可能提取出的邻苯二甲酸酯含量相当，但增加了污染的可能性。此外，提取量的关系（溶剂使用量和取样量）应根据方法的不同而进行调整。对于空白的要求，参见 7.6。

7.4 净化

只有 GC-MS 分析受到来自基质的干扰时才使用净化步骤，否则由于可能增加污染，应尽量避免使用净化步骤。提取后，使用移液管（6.13）移取大约 3 ml 提取液并使用氧化铝（5.8）净化提取液。

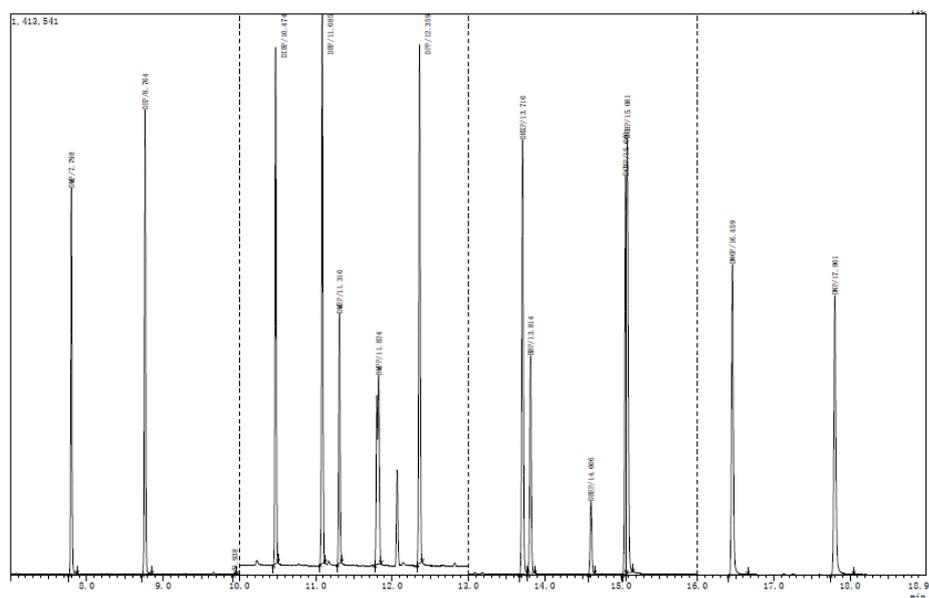
取 1.0 g 活化的氧化铝（5.8）置于玻璃漏斗中（下面垫玻璃棉）。使用 1 个小柱体积的乙酸乙酯（5.4）清洗氧化铝。再用 3 ml 左右待净化提取液淋洗。使提取液通过小柱并收集于 GC 小瓶中，在样品瓶和瓶盖间垫一层铝箔，以避免来自隔垫的邻苯二甲酸酯污染。

7.5 气相色谱-质谱分析

根据仪器制造商的说明书优化 GC（6.15）设备。使用毛细管柱（6.17）进行分离。为使进样系统无邻苯二甲酸酯污染，在测定样品及标样前从不同 GC 小瓶进乙酸乙酯（5.4）至少五次。

载气：氦气；压力：72.8 kPa；进样器：不分流；流速 1.2 ml/min；隔垫：无泄漏型；进样器温度：260 °C；检测器温度：290 °C；进样体积：1.0 μ l（自动）；程序升温：60 °C，保持 2 min，以 30 °C/min 升温至 150°C，保持 1 min，再以 20°C/min 升温至 220°C，再以 10°C/min 升温至 300 °C 保持 5 min。离子源温度：230 °C

离子化模式：EI。标准溶液浓度：10~1000 pg/ μ l。标准溶液 GC-MS 谱图如下图所示。



邻苯二甲酸二甲酯(DMP, 7.79 min), 邻苯二甲酸二乙酯(DEP, 8.76 min), 邻苯二甲酸二异丁酯(DIBP, 10.47 min), 邻苯二甲酸二丁酯(DBP, 11.08 min), 邻苯二甲酸二(2-甲氧基)乙酯(DMEP, 11.31 min), 邻苯二甲酸(4-甲基-2-戊基)酯(BMPP, 11.82 min), 邻苯二甲酸二(2-乙氧基)乙酯(DEEP, 12.07 min), 邻苯二甲酸二戊酯(DPP, 12.35 min), 邻苯二甲酸二己酯(DHXP, 13.71 min), 邻苯二甲酸苯基丁基酯(BBP, 13.81 min), 邻苯二甲酸二(2-丁氧基)乙酯(DBEP, 14.60 min), 邻苯二甲酸(2-乙基)己酯(DEHP, 15.08 min), 邻苯二甲酸正辛酯(DNOP, 16.45 min), 邻苯二甲酸二壬酯(DNP, 17.80 min)

图 2-3-1 GC-MS 色谱图

7.6 空白检测

定期检查仪器和试剂的空白情况。对于空白的测定，用和处理样品同样的步骤（见 7.2 和 7.3）处理硫酸钠（5.15），称取足够干燥样品的硫酸钠进行分析，DEP、DiBP、DBP 和 DEHP 是最常见的邻苯二甲酸酯，每种邻苯二甲酸酯的空白值不能高于检出限的 50%。

每批样品分析两个空白样品，两个空白样品的偏差不能超过 30%，否则重新分析。空白样品的结果用来做空白校正（参见条款 10）。

7.7 化合物的定性

化合物的定性是通过对比相同条件下测定的标样中各物质的保留时间确定的。

3-1-8 计算

根据实际需要使用单标或混标溶液为每种化合物建立定量校准曲线（不包括原点），确保响应值和浓度间的线性关系，线性范围内需最少包括五个浓度点。

每种物质的定量校准曲线只能用于相应的浓度范围，并且与仪器的操作条件有关。定量校准曲线需要定期检查，日常检查时两个点的校准即可满足要求（见 8.3）。

8.1 结果计算

样品中的目标化合物含量（mg/kg），按照公式（1）进行计算。

$$\omega = \frac{(A_x - A_b) \times \rho_{IS} \times V_x}{A_{IS} \times RF \times m \times (W_{dm})} \quad (1)$$

式中： ω ——样品中的目标物含量，mg/kg；

A_x ——测试液试样中目标化合物特征离子的峰面积；

A_b ——空白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， $\mu\text{g/ml}$ ；

\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_{dm} ——土壤样品干物质的含量，%。

8.2 结果表示

测定结果保留两位有效数字。

4 石油烃 ($C_{10}\sim C_{40}$)

4-1 气相色谱法

4-1-1 编制依据

本方法依据《土壤中石油烃 ($C_{10}\sim C_{40}$) 含量的测定 气相色谱法》(ISO 16703:2011) 编制。

4-1-2 适用范围

本方法规定了土壤中石油烃类物质的气相色谱测定方法。本方法适用于测定浓度范围在 20 mg/kg~10 g/kg(干重)土壤中的石油烃含量。

本方法适用于测定沸点在 175~525℃ 范围内的烃类，包括 $C_{10}H_{22}\sim C_{40}H_{82}$ 的正构烷烃以及异构烷烃、环烷烃、烷基苯、烷基萘和多环芳烃。

本方法不适用于定量测定 C_{10} 以下的烃类（主要来源于汽油）。

基于气相色谱峰谱图和表 2-4-1 中不同正构烷烃的沸点信息，可获得石油烃的大致沸点范围和污染物成分的定性信息。

表 2-4-1 C_6 至 C_{44} 正构烷烃的沸点

碳原子数	沸点 (°C)
6	69
7	98
8	126
9	151
10	175
11	196
12	216
13	235
14	253
15	271
16	287
17	302
18	317
19	331
20	344
21	356
22	369
23	380
24	391
25	402
26	412
27	422
28	432
29	441
30	450
31	459

32	468
33	476
34	483
35	491
36	498
37	505
38	512
39	518
40	525
41	531
42	537
43	543
44	548

4-1-3 方法原理

利用机械震荡或超声震荡用丙酮/正己烷混合液提取土壤样品。分离有机相，水洗后，佛罗里硅土净化去除极性化合物，GC/FID 测定，计算正癸烷和正四十烷标准溶液限定范围内的所有峰面积总和，使用石油烃标准物质外标定量。

注：如需更低的检出限，可使用石油醚作为萃取溶剂并配合大体积进样。

4-1-4 干扰

非极性或弱极性（如卤代烃类）以及高含量的极性化合物可能会干扰测定。

4-1-5 试剂和材料

5.1 丙酮， $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$

5.2 正己烷， C_6H_{14}

5.3 丙酮/正己烷溶液: 1+1 (v/v)

5.4 佛罗里硅土柱：粒径在 150~250 μm (60~100 目)之间，140℃下加热至少 16 h 后在分子筛干燥器中保存。

5.5 无水硫酸钠，550℃下加热至少 2 h。

5.6 硬脂酸硬脂酰测试溶液 ($\text{C}_{36}\text{H}_{72}\text{O}_2$)，100 mg 硬脂酸十八烷基酯溶于 100 ml 正庚烷溶液。

5.7 石油烃校准标准溶液

市售 C_{10} - C_{40} 正构烷烃标准溶液，每种烷烃质量浓度均为 1000 $\mu\text{g}/\text{ml}$ ，溶剂为正己烷。

4-1-6 仪器和设备

6.1 三角瓶、分液漏斗、净化柱等玻璃器皿

需在使用前进行高温处理或用丙酮溶液清洗烘干后方可使用。

6.2 振荡器：每分钟 120 次水平震荡的机械振荡器或相同性能的超声波水浴振荡器。

6.3 离心机：至少能够达到 1500 g 以上的离心加速度。

6.4 气相色谱：配有分流/不分流进样口，可程序升温，带氢火焰离子化检测器(FID)。

6.5 色谱柱，熔融石英毛细管柱

非极性固定相：如：100%二甲基聚硅氧烷，或 95%二甲基-5%二苯基-聚硅氧烷或改性的硅氧烷聚合物气相色谱柱；长度：10 米至 30 米；内径：0.1 毫米至 0.32 毫米；

膜厚：0.1 微米至 1.0 微米。

4-1-7 分析步骤

样品需在 4℃ 下密封避光保存且在采样后 10 天内完成萃取。如果无法在上述时效内完成萃取，则样品需在 $\leq -18^{\circ}\text{C}$ 下保存，保存期为 1 个月。样品在分析前需做均一化处理。

7.1 提取

称取 20.00 g 土壤鲜样，加入 40 ml 丙酮/正己烷提取液（5.3），机械振荡器或超声振荡器震荡 1 h。静置使固体物质沉淀，或 3500 rpm 离心 10 min，然后尽可能将上清液全部转移至分液漏斗中。也可采用其他提取方式，如加速溶剂萃取（ASE），只要提取效率相当。

7.2 水洗

上清液转入 250 ml 分液漏斗中，加入 100 ml 纯水洗涤 2 次，静置分层后将有机相用无水硫酸钠脱水。

7.3 净化

在净化柱中依次加入 2 g 弗罗里硅土（5.4）和 2 g 硫酸钠（5.5），将提取液加入，控制流速成滴落下，收集到梨形瓶中。

7.4 浓缩

根据样品的浓度，可适当用旋转蒸发器或氮吹仪对净化后的提取液进行浓缩。

7.5 空白

每批样品做一个空白试验，空白试验使用与实际样品完全相同量的溶剂进行预处理。如果空白值异常高（高于最低样品结果的 10%），则需检验流程中的每一步骤以确定空白高的产生原因。

7.6 校准曲线

将标准溶液稀释成总浓度为 10.0, 50.0, 100.0, 500.0, 1000 $\mu\text{g/ml}$ 的标准系列，用于校准曲线的测定。

7.7 测定

气相色谱分析参考条件如下：

进样口温度：320℃，色谱柱流速：2.0 ml/min；升温程序：60 $^{\circ}\text{C}$ (1 min) \rightarrow 8 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 290 $^{\circ}\text{C}$ 30 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ \rightarrow 320 $^{\circ}\text{C}$ (7 min)。

FID 检测器温度：330℃，氢气流量：40.0 ml/min，空气流量为 350.0 ml/min，尾吹气流量：30.0 ml/min。

进样方法：不分流进样，进样 0.75 min 后分流，分流比 60:1，进样体积：1.0 μl 。

分析空白、样品提取液、校准标准溶液和控制溶液的分析应在完全相同的色谱条件下完成。每一批次样品都应该分析正己烷。所得色谱图用于校正空白、样品提取液、校准标准溶液和控制溶液的色谱图在积分前的柱流失。

7.8 定性分析

根据色谱图组分保留时间对目标化合物进行定性，色谱图见图 2-4-1。 C_{11} - C_{40} 目标化合物采用定总量的方式，即目标化合物积分从 $n-C_{10}H_{22}$ （不包含）峰结束时开始到 $n-C_{40}H_{82}$ （包含）结束，计算 C_{11} - C_{40} 的总峰面积。定量计算的总峰面积为扣除柱流失后的校正总峰面积。柱流失色谱图见图 2-4-2。

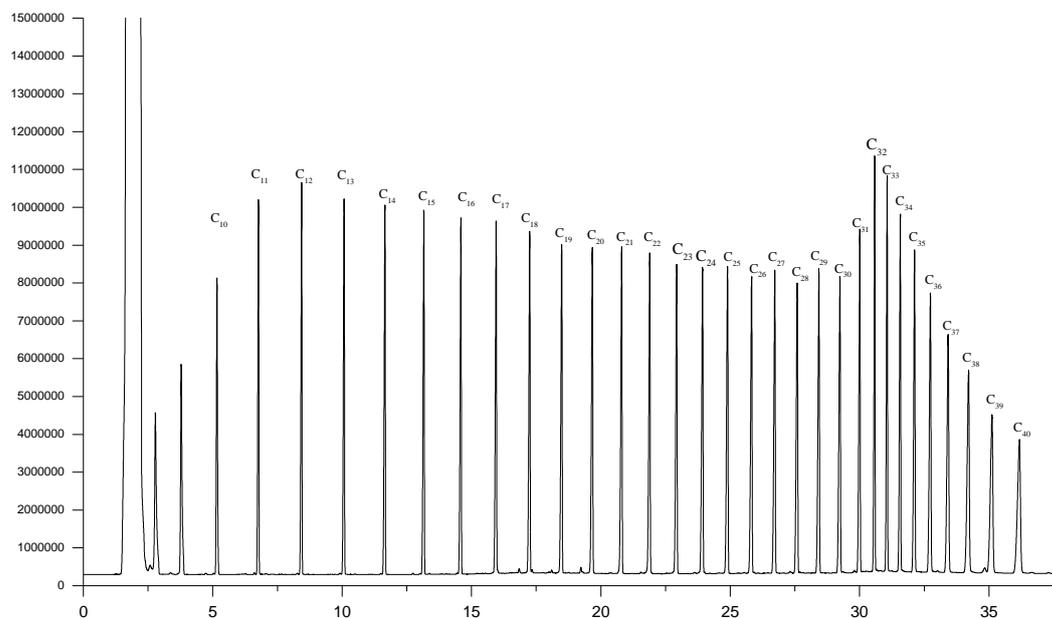


图 2-4-1. C_{10} - C_{40} 正构烷烃气相色谱图

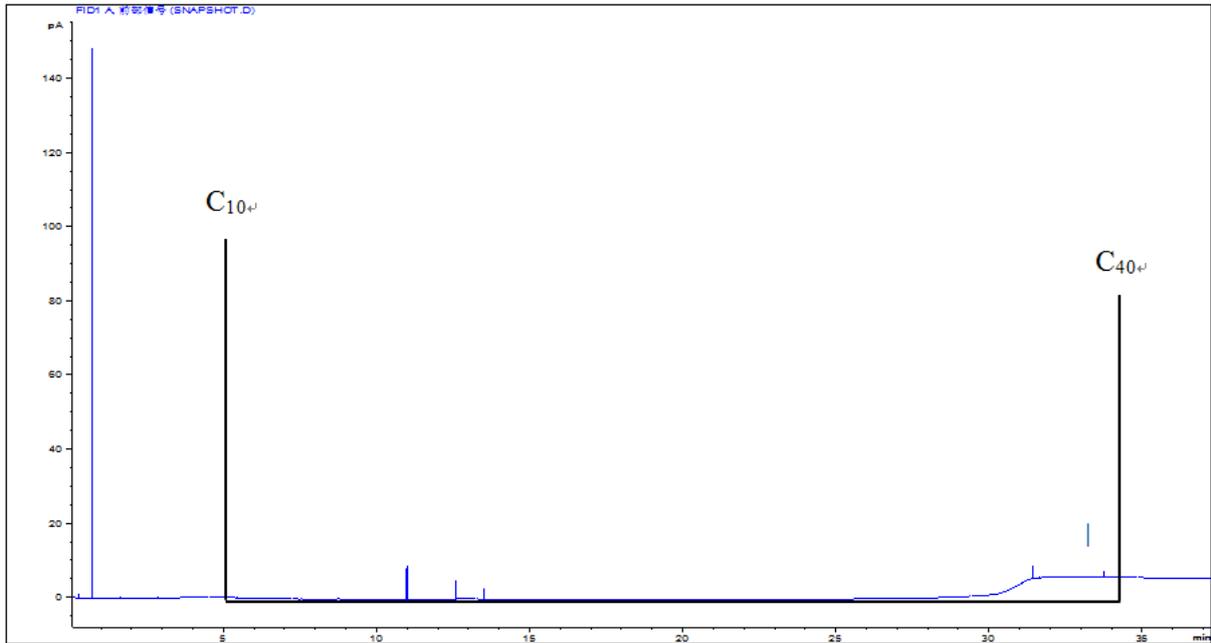


图 2-4-2. 7.7 气相色谱参考条件下的柱流失色谱图

4-1-8 计算

应用下式可计算得到土壤样品中的石油烃含量：

$$w_h = \rho \cdot \frac{V_h}{m} \cdot f \cdot \frac{100}{w_{dm}} \quad (1)$$

式中， $\rho = \frac{A_s - b}{a}$ (2)

w_h —土壤样品中烃的质量百分数，mg/kg_{干质}；

ρ —由标准曲线计算得到的烃的质量浓度，mg/L；

V_h —正己烷的体积，ml；

f —稀释因子（如适用）；

m —分析样品质量，g；

w_{dm} —土壤样品中的干物质量，以质量百分数表示，测定方法执行本技术规定第一部分 1-1；

A_s —样品萃取液的峰面积（扣除柱流失后的校正峰面积），单位取决于仪器本身；

b —Y 轴截距，单位取决于仪器本身；

a —标准曲线的斜率，L/mg。

计算结果保留两位有效数字。

4-1-9 质量控制与质量保证

9.1 每一批弗罗里硅土柱都应检测烃类标准溶液的回收率，回收率不得低于 80%。

9.2 每一批弗罗里硅土柱都应检测净化效率，硬脂酸十八烷基酯回收率不得超过 5%。如果硬脂酸十八烷基酯的回收率大于 5%，则需要活化弗罗里硅土（5.3）后重新测试。

在填充 2.0 g 弗罗里硅土和 2 g 硫酸钠的净化柱中加入 10 ml 硬脂酸十八烷基酯溶液 (5.5)，收集全部的洗出液。将未净化的硬脂酸十八烷基酯溶液 (5.5) 稀释 20 倍后分析得到参照值。通过过净化柱的溶液的测定值比参照值得到回收率：

$$R_{oo} = \frac{A_{foo}}{A_{uoo}} \times 5$$

式中： R_{oo} ——稀释硬脂酸十八烷基酯的回收率，%；

A_{foo} ——经弗罗里硅土净化柱的硬脂酸十八烷基酯的峰面积；

A_{uoo} ——稀释 20 倍后的未经处理的硬脂酸十八烷基酯的峰面积。

9.3 如实验室无硬脂酸十八烷基酯，净化效率检测可参照如下：2 g 弗罗里硅土对石油烃的净化能力为 10 mg，若测试结果石油烃含量超过该范围，则需对提取液稀释，重新净化后测定。

4-1-10 注意事项

正四十烷的峰形和信号强度对由样品中的组分污染导致的进样器表面性质或前柱的变化非常敏感。因此可作为是否需要更换前柱的指示物。

4-1-11 附录

实际土壤样品色谱图见图 2-4-3。

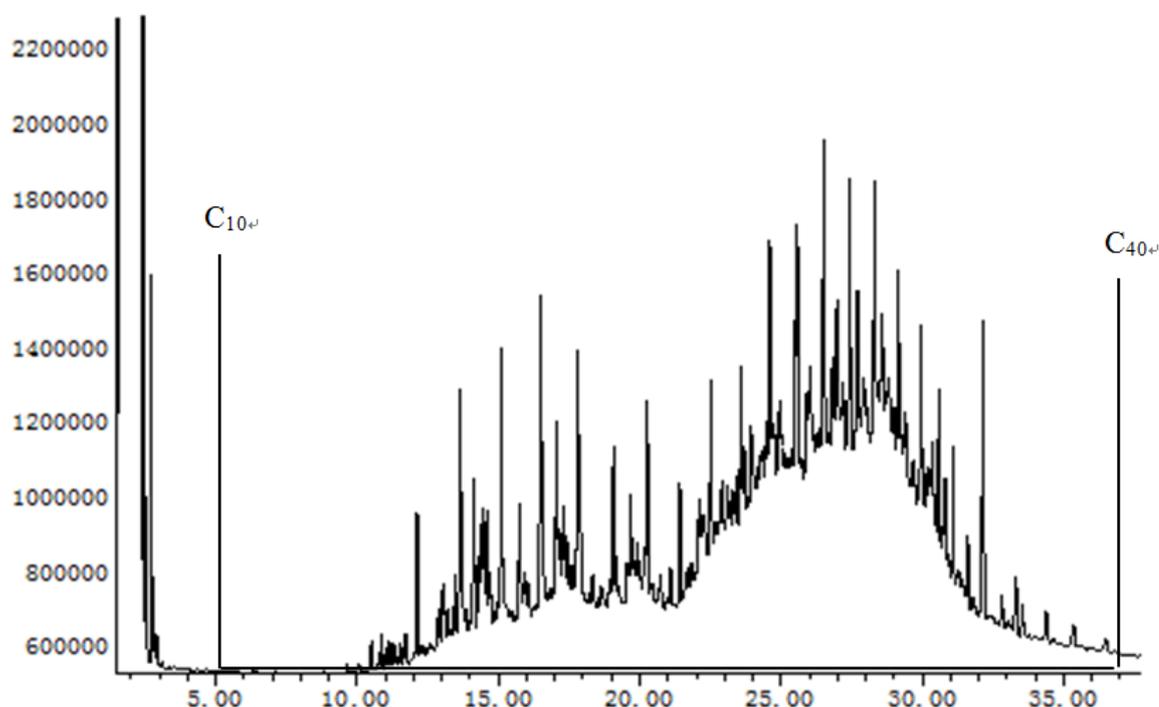


图 2-4-3 某污染土壤中石油烃气相色谱图

5 挥发性有机物 (VOCs)

5-1 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。

5-1-1 编制依据

本方法依据《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 642-2013) 编制。

5-1-2 适用范围

本方法规定了测定土壤中挥发性有机物的顶空/气相色谱-质谱法。

本方法适用于土壤中 36 种挥发性有机物的测定。若通过验证，本方法也可适用于其他挥发性有机物的测定。

当样品量为 2 g 时，36 种目标物的方法检出限为 0.8~4 µg/kg，测定下限为 3.2~14 µg/kg。详见表 2-5-1。

表 2-5-1 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	1,1,1,2,2-四氯乙烷	1,1,1,2,2-tetrachloroethane	1.0	4.0	0.3

序号	化合物名称	英文名	检出限 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	测定下限 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	相对最小响应因子
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。

5-1-3 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。

5-1-4 试剂和材料

4.1 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。

4.2 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。

4.3 氯化钠 (NaCl)：优级纯

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

4.4 磷酸 (H_3PO_4)：优级纯。

4.5 基体改性剂

量取 500 ml 实验用水 (4.1)，滴加几滴磷酸 (4.4) 调节 $\text{pH} \leq 2$ ，加入 180 g 氯化钠 (4.3)，溶解并混匀。于 4°C 下保存，可保存 6 个月。

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

可直接购买有证标准溶液，也可用标准物质配制。

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

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。

4.8 内标标准溶液： $\rho = 250 \text{ mg/L}$

选用氟苯、氯苯- d_5 和 1,4-二氯苯- d_4 作为内标。可直接购买有证标准溶液。

4.9 替代物标准溶液： $\rho = 250 \text{ mg/L}$

选用甲苯- d_8 和 4-溴氟苯作为替代物。可直接购买有证标准溶液。

4.10 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。

4.11 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。

4.12 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 30 d。使用前应恢复至室温、混匀。

5-1-5 仪器和设备

5.1 气相色谱仪：具有毛细管分流/不分流进样口，可程序升温。

5.2 质谱仪：具 70 eV 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。

5.3 毛细管柱：60 m \times 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。

5.4 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)。

5.5 往复式振荡器：振荡频率 150 次/min，可固定顶空瓶。

5.6 超纯水制备仪或亚沸蒸馏器。

5.7 天平：精度为 0.01 g 的天平。

5.8 微量注射器。

5.9 采样器材：铁铲和不锈钢药勺。

5.10 便携式冷藏箱：容积 20 L，温度 4℃ 以下。

5.11 棕色密实瓶：2 ml，具聚四氟乙烯衬垫和实芯螺旋盖。

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

5.13 一次性巴斯德玻璃吸液管。

5.14 一般实验室常用仪器和设备。

5-1-6 样品制备

6.1 样品的保存

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。

6.2 试样的制备

6.2.1 低含量试样

实验室内取出样品瓶，待恢复至室温后，称取 2 g 样品置于顶空瓶中，迅速向顶空瓶中加入 10 ml 基体改性剂 (4.5)、1.0 μl 替代物 (4.9) 和 2.0 μl 内标 (4.8)，立即密封，在振荡器上振荡以 150 次/min 的频率振荡 10 min，待测。

6.2.2 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 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 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 2 g 样品置于顶空瓶中，迅速加入 10 ml 甲醇（4.2），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 2 g 石英砂（4.11）、10 ml 基体改性剂（4.5）和 10~100 μl 甲醇提取液。加入 2.0 μl 内标（4.8）和替代物（4.9），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 2：若甲醇提取液中目标化合物浓度较高，可通过加入甲醇进行适当稀释。

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

6.3 空白试样的制备

6.3.1 低含量空白试样

以 2 g 石英砂代替样品，按照 6.2.1 步骤制备低含量空白试样。

6.3.2 高含量空白试样

以 2 g 石英砂（4.11）代替高含量样品，按照 6.2.2 步骤制备高含量空白试样。

6.4 干物质含量的测定

参照本技术规定第一部分 1-1 方法测定土壤样品中的干物质含量。

5-1-7 分析步骤

7.1 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进行操作。本方法推荐仪器参考条件如下。

7.1.1 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 1 min；进样时间 0.2 min；拨针时间 0.4 min；顶空瓶压力 23 psi。

7.1.2 气相色谱仪参考条件

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

7.1.3 质谱仪参考条件

扫描范围：35~300 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。

7.2 校准

7.2.1 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 μl 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 2-5-2 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 2-5-2 4-溴氟苯离子丰度标准

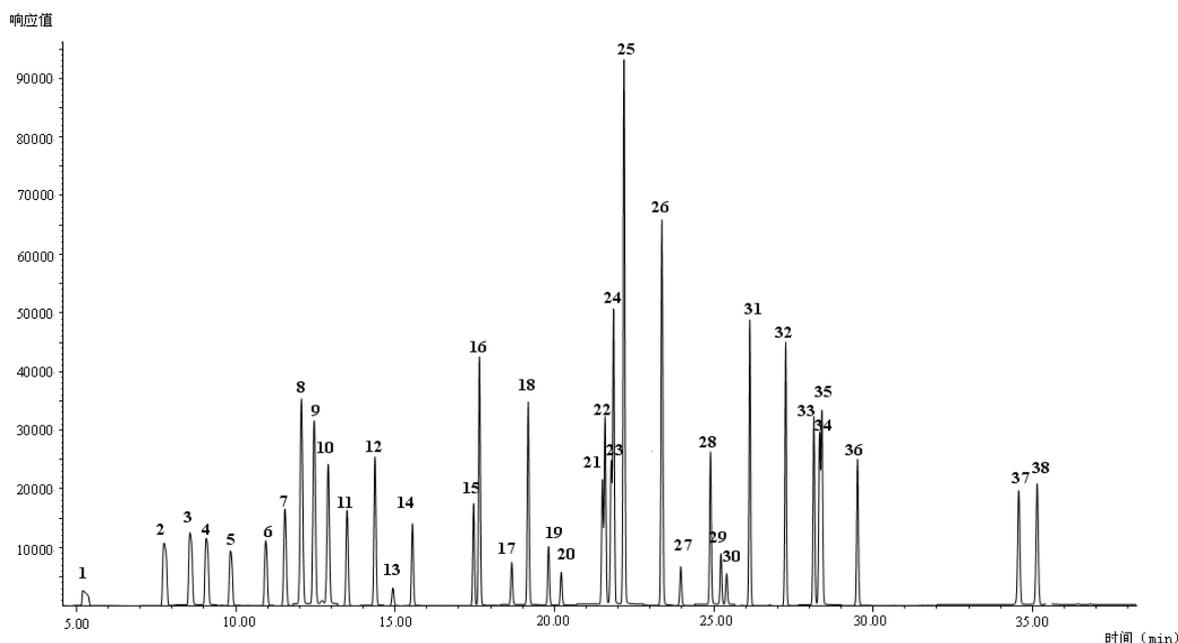
质荷比	离子丰度标准	质荷比	离子丰度标准
95	基峰, 100%相对丰度	175	质量 174 的 5%~9%
96	质量 95 的 5%~9%	176	质量 174 的 95%~105%
173	小于质量 174 的 2%	177	质量 176 的 5%~10%
174	大于质量 95 的 50%		

7.2.2 校准曲线的绘制

向 5 支顶空瓶中依次加入 2 g 石英砂 (4.11)、10 ml 基体改性剂 (4.5), 再向各瓶中分别加入一定量的标准使用液 (4.7), 配制目标化合物浓度分别为 5、10、20、50、100 $\mu\text{g/L}$; 再向每个顶空瓶分别一定量的加入替代物(4.9), 并各加入 2.0 μl 内标使用液(4.8), 立即密封。校准系列浓度见表 2-5-3。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。在本方法规定的条件下, 分析测定 36 种挥发性有机物的标准总离子流图, 见图 2-5-1。

表 2-5-3 校准系列浓度

校准系列浓度 ($\mu\text{g/L}$)	替代物浓度 ($\mu\text{g/L}$)	内标浓度 ($\mu\text{g/L}$)
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—1,1,1-三氯乙烯; 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—1,1,2-三氯乙烯; 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—1,1,1,2-四氯乙烯; 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—1,1,2,2-四氯乙烯; 30—1,2,3-三氯丙烷; 31—1,3,5-三甲苯;
 32—1,2,4-三甲苯; 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 2-5-1 36 种挥发性有机物标准总离子流图

(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 %。

（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。

7.3 测定

将制备好的试样（6.2）置于顶空进样器上，按照仪器参考条件（7.1）进行测定。

7.4 空白试验

将制备好的空白试样（6.3）置于顶空进样器上，按照仪器参考条件（7.1）进行测定。

5-1-8 结果计算与表示

8.1 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。

8.2 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，具体见表 2-5-4。

表 2-5-4 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

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)
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
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

8.2.1 试料中目标物（或替代物）质量浓度 ρ_{ex} 的计算

8.2.1.1 用平均相对响应因子计算

当目标物（或替代物）采用平均相对响应因子进行校准时，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。

8.2.1.2 用线性或非线性校准曲线计算

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

8.2.2 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。

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

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_{dm} ——土壤样品干物质的含量，%；

m ——样品量（湿重），g。

8.2.3 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。

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

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_{dm} ——土壤样品干物质的含量，%；

K ——萃取液的稀释比。

注 4：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。

8.3 结果表示

8.3.1 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

µg/kg 时保留 3 位有效数字。

8.3.2 当使用本方法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。

5-1-9 质量保证和质量控制

9.1 目标物定性

9.1.1 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。

9.1.2 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。

9.1.3 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%。

9.2 校准

9.2.1 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。

9.2.2 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 10 s，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。

9.3 样品

9.3.1 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。

9.3.2 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(9.3.1), 否则需查找原因, 排除干扰后重新采集样品分析。

9.3.3 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。

9.3.4 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 70%~130%之间, 否则应重复分析该样品。若重复测定替代物回收率仍不合格, 说明样品存在基体效应。此时应分析一个空白加标样品, 其中的目标物回收率应在 70%~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。

5-1-10 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。

5-1-11 注意事项

11.1 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。

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

11.3 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。

5-2 吹扫捕集/气相色谱-质谱法

警告:实验中所使用的内标、替代物和标准样品均为易挥发的有毒化学品, 其溶液配制应在通风橱中进行操作, 操作时应按规定要求佩戴防护器具, 避免接触皮肤和衣物。

5-2-1 编制依据

本方法依据《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 605-2011) 编制。

5-2-2 适用范围

本方法规定了测定土壤中挥发性有机物的吹扫捕集/气相色谱-质谱法。

本方法适用于土壤中 65 种挥发性有机物的测定。若通过验证本方法也可适用于其他挥发性有机物的测定。

当样品量为 5 g, 用标准四极杆质谱进行全扫描分析时, 目标物的方法检出限为 0.2 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ~3.2 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 测定下限为 0.8 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ~12.8 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 详见表 2-5-5。

表 2-5-5 目标物的检出限、测定下限和最小相对响应因子

序号	目标物中文名称	目标物英文名称	检出限($\mu\text{g}/\text{kg}$)	测定下限($\mu\text{g}/\text{kg}$)	最小相对响应因子
----	---------	---------	--------------------------------	---------------------------------	----------

序号	目标物中文名称	目标物英文名称	检出限(μg/kg)	测定下限(μg/kg)	最小相对响应因子
1	二氯二氟甲烷	dichlorodifluoromethane	0.4	1.6	0.1
2	氯甲烷	chloromethane	1.0	4.0	0.1
3	氯乙烯	Chloroethene	1.0	4.0	0.1
4	溴甲烷	bromomethane	1.1	4.4	0.1
5	氯乙烷	chloroethane	0.8	3.2	0.1
6	三氯氟甲烷	trichlorofluoromethane	1.1	4.4	0.1
7	1, 1-二氯乙烯	1,1-dichloroethene	1.0	4.0	0.1
8	丙酮	acetone	1.3	5.2	0.1
9	碘甲烷	iodo-methane	1.1	4.4	—
10	二硫化碳	carbon disulfide	1.0	4.0	0.1
11	二氯甲烷	methylene chloride	1.5	6.0	0.1
12	反式-1,2-二氯乙烯	Trans-1,2-dichloroethene	1.4	5.6	0.1
13	1,1-二氯乙烷	1,1-dichloroethane	1.2	4.8	0.2
14	2, 2-二氯丙烷	2,2-dichloropropane	1.3	4.2	—
15	顺式-1,2-二氯乙烯	cis-1,2-dichloroethene	1.3	4.2	0.1
16	2-丁酮	2-butanone	3.2	13	0.1
17	溴氯甲烷	bromochloromethane	1.4	5.2	—
18	氯仿	chloroform	1.1	4.4	0.2
19	二溴氟甲烷	dibromofluoromethane	—	—	—
20	1,1,1-三氯乙烷	1,1,1-trichloroethane	1.3	5.2	—
21	四氯化碳	carbon tetrachloride	1.3	5.2	0.1
22	1,1-二氯丙烯	1,1-dichloropropene	1.2	4.8	—
23	苯	benzene	1.9	7.6	0.5
24	1,2-二氯乙烷	1,2-dichloroethane	1.3	5.2	0.1
25	氟苯	fluorobenzene	—	—	—
26	三氯乙烯	trichloroethylene	1.2	4.8	0.2
27	1,2-二氯丙烷	1,2-dichloropropane	1.1	4.4	0.1
28	二溴甲烷	dibromomethane	1.2	4.8	—
29	一溴二氯甲烷	bromodichloromethane	1.1	4.4	—
30	4-甲基-2-戊酮	4-methyl-2-pentanone	1.8	7.2	—
31	甲苯-D8	toluene-d8	—	—	—
32	甲苯	toluene	1.3	5.2	0.4
33	1,1,2-三氯乙烷	1,1,2-trichloroethane	1.2	4.8	—
34	四氯乙烯	tetrachloroethylene	1.4	5.6	0.2
35	1,3-二氯丙烷	1,3-dichloropropane	1.1	4.4	—
36	2-己酮	2-hexanone	3.0	12	—
37	二溴氯甲烷	dibromochloromethane	1.1	4.4	0.1
38	1,2-二溴乙烷	1,2-dibromoethane	1.1	4.4	—
39	氯苯-D5	Chlorobenzene-d5	—	—	—
40	氯苯	Chlorobenzene	1.2	4.8	0.5
41	1,1,1,2-四氯乙烷	1,1,1,2-tetrachloroethane	1.2	4.8	—
42	乙苯	ethylbenzene	1.2	4.8	0.1
43	1,1,2-三氯丙烷	1,1,2-trichloropropane	1.2	4.8	—
44	间,对-二甲苯	m,p-xylene	1.2	4.8	0.1

序号	目标物中文名称	目标物英文名称	检出限 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	测定下限 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	最小相对响应因子
45	邻-二甲苯	o-xylene	1.2	4.8	0.3
46	苯乙烯	styrene	1.1	4.4	0.3
47	溴仿	bromoform	1.5	6.0	0.1
48	异丙苯	isopropylbenzene	1.2	4.8	0.1
49	4-溴氟苯	4-bromofluorobenzene	—	—	—
50	溴苯	bromobenzene	1.3	5.2	—
51	1,1,2,2-四氯乙烷	1,1,2,2-tetrachloroethane	1.2	4.8	0.3
52	1,2,3-三氯丙烷	1,2,3-trichloropropane	1.2	4.8	—
53	正丙苯	n-propylbenzene	1.2	4.8	—
54	2-氯甲苯	2-chlorotoluene	1.3	5.2	—
55	1,3,5-三甲基苯	1,3,5-trimethylbenzene	1.4	5.6	—
56	4-氯甲苯	4-chlorotoluene	1.3	5.2	—
57	叔丁基苯	Tert-butylbenzene	1.2	4.8	—
58	1,2,4-三甲基苯	1,2,4-trimethylbenzene	1.3	5.2	—
59	仲丁基苯	Sec-butylbenzene	1.1	4.4	—
60	1,3-二氯苯	1,3-dichlorobenzene	1.5	6.0	0.6
61	4-异丙基甲苯	p-isopropyltoluene	1.3	5.2	—
62	1,4-二氯苯-D4	1,4-dichlorobenzene-d4	—	—	—
63	1,4-二氯苯	1,4-dichlorobenzene	1.5	6.0	0.5
64	正丁基苯	n-butylbenzene	1.7	6.8	—
65	1,2-二氯苯	1,2-dichlorobenzene	1.5	6.0	0.4
66	1,2-二溴-3-氯丙烷	1,2-dibromo-3-chloropropane	1.9	7.6	0.05
67	1,2,4-三氯苯	1,2,4-trichlorobenzene	0.3	1.2	0.2
68	六氯丁二烯	hexachlorobutadiene	1.6	6.4	—
69	萘	naphthalene	0.4	1.6	—
70	1,2,3-三氯苯	1,2,3-trichlorobenzene	0.2	0.8	—
71	六氯乙烷	hexachloroethane	—	—	—

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。

5-2-3 方法原理

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

5-2-4 试剂和材料

4.1 空白试剂水：二次蒸馏水或通过纯水设备制备的水

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

4.2 甲醇（ CH_3OH ）：农药残留分析纯级。

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

可直接购买市售有证标准溶液，或用标准物质配制。

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

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

4.5 内标标准溶液： $\rho=25 \mu\text{g/ml}$

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

4.6 替代物标准溶液： $\rho=25 \mu\text{g/ml}$

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

4.7 4-溴氟苯（BFB）溶液： $\rho=25 \mu\text{g/ml}$

可直接购买市售有证标准溶液，或用高浓度标准溶液配制。

4.8 氦气：纯度为 99.999% 以上。

4.9 氮气：纯度为 99.999% 以上。

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

5-2-5 仪器和设备

5.1 样品瓶：具聚四氟乙烯-硅胶衬垫螺旋盖的 60 ml 棕色广口玻璃瓶（或大于 60 ml 其他规格的玻璃瓶）、40 ml 棕色玻璃瓶和无色玻璃瓶。

5.2 采样器：一次性塑料注射器或不锈钢专用采样器。

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

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

5.5 吹扫捕集装置

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

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

5.7 天平：精度为 0.01 g。

5.8 气密性注射器：5 ml。

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

5.10 棕色玻璃瓶：2 ml，具聚四氟乙烯-硅胶衬垫和实芯螺旋盖。

5.11 一次性巴斯德玻璃吸液管。

5.12 铁铲。

5.13 药勺：聚四氟乙烯或不锈钢材质。

5.14 一般实验室常用仪器和设备。

5-2-6 样品制备

6.1 样品的采集

土壤样品的采集使用 60 ml 样品瓶（或大于 60 ml 其他规格的样品瓶），同时另外采集一份样品，用于高含量样品和含水率的测定。

6.1.1 手工进样方式的采样方法

本采样方法适用于无自动进样器的吹扫捕集装置。

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

6.1.2 自动进样方式的采样方法

本采样方法适用于带有自动进样器的吹扫捕集装置。

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

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

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

6.2 样品的保存

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

6.3 干物质含量的测定

参照本技术规定第一部分 1-1 方法测定土壤样品中的干物质含量。

5-2-7 分析步骤

7.1 仪器参考条件

7.1.1 吹扫捕集装置参考条件

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

7.1.2 气相色谱参考条件

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

7.1.3 质谱参考条件

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

注3：为提高灵敏度，也可选用选择离子扫描方式进行分析，其特征离子选择参照表 2-5-6。

表 2-5-6 目标物的定量参数

序号	目标物中文名称	目标物英文名称	CAS No.	类型	定量内标	第一特征离子 (m/z)	第二特征离子 (m/z)
1	二氯二氟甲烷	dichlorodifluoromethane	75-71-8	目标物	1	85	87
2	氯甲烷	chloromethane	74-87-3	目标物	1	50	52
3	氯乙烯	Chloroethene	75-01-4	目标物	1	62	64
4	溴甲烷	bromomethane	74-83-9	目标物	1	94	96
5	氯乙烷	chloroethane	75-00-3	目标物	1	64	66
6	三氯氟甲烷	trichlorofluoromethane	75-69-4	目标物	1	101	103
7	1, 1-二氯乙烯	1,1-dichloroethene	75-35-4	目标物	1	96	61,63
8	丙酮	acetone	67-64-1	目标物	1	58	43
9	碘甲烷	iodo-methane	74-88-4	目标物	1	142	127,141
10	二硫化碳	carbon disulfide	75-15-0	目标物	1	76	78
11	二氯甲烷	methylene chloride	75-09-2	目标物	1	84	86,49
12	反式-1,2-二氯乙烯	Trans-1,2-dichloroethene	156-60-5	目标物	1	96	61,98
13	1,1-二氯乙烷	1,1-dichloroethane	75-34-3	目标物	1	63	65,83
14	2, 2-二氯丙烷	2,2-dichloropropane	594-20-7	目标物	1	77	97
15	顺式-1,2-二氯乙烯	cis-1,2-dichloroethene	156-59-2	目标物	1	96	61,98
16	2-丁酮	2-butanone	78-93-3	目标物	1	72	43
17	溴氯甲烷	bromochloromethane	74-97-5	目标物	1	128	49,130
18	氯仿	chloroform	67-66-3	目标物	1	83	85
19	二溴氟甲烷	dibromofluoromethane	1868-537	替代物	1	113	—
20	1,1,1-三氯乙烷	1,1,1-trichloroethane	71-55-6	目标物	1	97	99,61
21	四氯化碳	carbon tetrachloride	56-23-5	目标物	1	117	119
22	1,1-二氯丙烯	1,1-dichloropropene	563-58-6	目标物	1	75	110,77
23	苯	benzene	71-43-2	目标物	1	78	—
24	1,2-二氯乙烷	1,2-dichloroethane	107-06-2	目标物	1	62	98
25	氟苯	fluorobenzene	462-06-6	内标1	—	96	—
26	三氯乙烯	trichloroethylene	79-01-6	目标物	1	95	97, 130
27	1,2-二氯丙烷	1,2-dichloropropane	78-87-5	目标物	1	63	112
28	二溴甲烷	dibromomethane	74-95-3	目标物	1	93	95,174
29	一溴二氯甲烷	bromodichloromethane	75-27-4	目标物	1	83	85,127
30	4-甲基-2-戊酮	4-methyl-2-pentanone	108-10-1	目标物	1	100	43
31	甲苯-D8	toluene-d8	2037-265	替代物	2	98	—
32	甲苯	toluene	108-88-3	目标物	2	92	91
33	1,1,2-三氯乙烷	1,1,2-trichloroethane	79-00-5	目标物	2	83	97,85
34	四氯乙烯	tetrachloroethylene	127-18-4	目标物	2	164	129,131
35	1,3-二氯丙烷	1,3-dichloropropane	142-28-9	目标物	2	76	78
36	2-己酮	2-hexanone	591-78-6	目标物	2	43	58,57

序号	目标物中文名称	目标物英文名称	CAS No.	类型	定量内标	第一特征离子 (m/z)	第二特征离子 (m/z)
37	二溴氯甲烷	dibromochloromethane	124-48-1	目标物	2	129	127
38	1,2-二溴乙烷	1,2-dibromoethane	106-93-4	目标物	2	107	109,188
39	氯苯-D5	Chlorobenzene-d5	3114-554	内标2	—	117	—
40	氯苯	Chlorobenzene	108-90-7	目标物	2	112	77,114
41	1,1,1,2-四氯乙烷	1,1,1,2-tetrachloroethane	630-20-6	目标物	2	131	133,119
42	乙苯	ethylbenzene	100-41-4	目标物	2	106	91
43	1,1,2-三氯丙烷	1,1,2-trichloropropane	598-77-6	目标物	2	63	—
44	间,对-二甲苯	m,p-xylene	108-38-3/106-42-3	目标物	2	106	91
45	邻-二甲苯	o-xylene	95-47-6	目标物	2	106	91
46	苯乙烯	styrene	100-42-5	目标物	2	104	78
47	溴仿	bromoform	75-25-2	目标物	2	173	175,254
48	异丙苯	isopropylbenzene	98-82-8	目标物	3	105	120
49	4-溴氟苯	4-bromofluorobenzene	460-00-4	替代物	3	95	174,176
50	溴苯	bromobenzene	108-86-1	目标物	3	156	77,158
51	1,1,2,2-四氯乙烷	1,1,2,2-tetrachloroethane	79-34-5	目标物	3	83	131,85
52	1,2,3-三氯丙烷	1,2,3-trichloropropane	96-18-4	目标物	3	75	77
53	正丙苯	n-propylbenzene	103-65-1	目标物	3	91	120
54	2-氯甲苯	2-chlorotoluene	95-49-8	目标物	3	91	126
55	1,3,5-三甲基苯	1,3,5-trimethylbenzene	108-67-8	目标物	3	105	120
56	4-氯甲苯	4-chlorotoluene	106-43-4	目标物	3	91	126
57	叔丁基苯	Tert-butylbenzene	98-06-6	目标物	3	119	91,134
58	1,2,4-三甲基苯	1,2,4-trimethylbenzene	95-63-6	目标物	3	105	120
59	仲丁基苯	Sec-butylbenzene	135-98-8	目标物	3	105	134
60	1,3-二氯苯	1,3-dichlorobenzene	541-73-1	目标物	3	146	111,148
61	4-异丙基甲苯	p-isopropyltoluene	99-87-6	目标物	3	119	134,91
62	1,4-二氯苯-D4	1,4-dichlorobenzene-d4	3855821	内标3	—	152	115,150
63	1,4-二氯苯	1,4-dichlorobenzene	106-46-7	目标物	3	146	111,148
64	正丁基苯	n-butylbenzene	104-51-8	目标物	3	91	92,134
65	1,2-二氯苯	1,2-dichlorobenzene	95-50-1	目标物	3	146	111,148
66	1,2-二溴-3-氯丙烷	1,2-dibromo-3-chloropropane	96-12-8	目标物	3	75	155,157
67	1,2,4-三氯苯	1,2,4-trichlorobenzene	120-82-1	目标物	3	180	182,145
68	六氯丁二烯	hexachlorobutadiene	87-68-3	目标物	3	225	223,227
69	萘	naphthalene	91-20-3	目标物	3	128	—
70	1,2,3-三氯苯	1,2,3-trichlorobenzene	87-61-6	目标物	3	180	182,145
71	六氯乙烷	hexachloroethane	67-72-1	目标物	3	201	166,199,203

7.2 校准

7.2.1 仪器性能检查

用微量注射器移取 1~2 μl BFB 溶液 (4.7), 直接注入气相色谱仪进行分析或加入到 5 ml 空白试剂水 (4.1) 中通过吹扫捕集装置注入气相色谱仪进行分析。用四级杆质

谱得到的 BFB 关键离子丰度应符合表 2-5-7 中规定的标准, 否则需对质谱仪的参数进行调整或者考虑清洗离子源。若仪器软件不能自动判定 BFB 关键离子丰度是否符合表 2-5-7 标准时, 可通过取峰顶扫描点及其前后两个扫描点离子丰度的平均值扣除背景值后获得关键离子丰度, 并应符合表 1 标准。背景值的选取可以是 BFB 出峰前 20 次扫描点中的任意一点, 该背景值应是柱流失或仪器背景离子产生的。

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

表 2-5-7 BFB 关键离子丰度标准

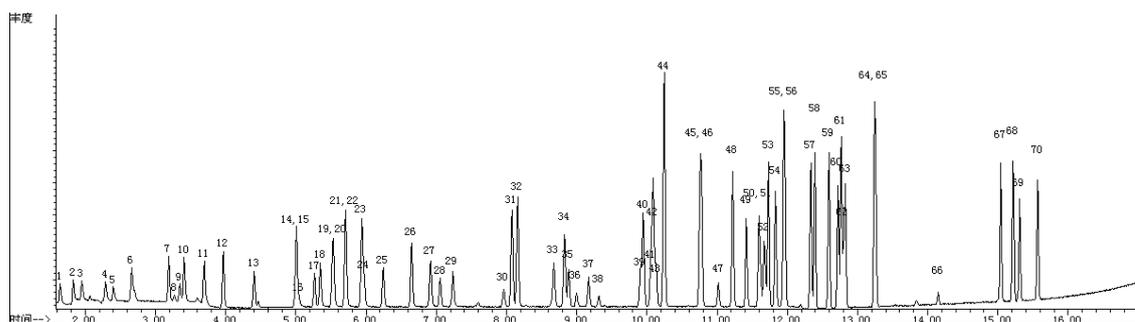
质量	离子丰度标准	质量	离子丰度标准
50	质量 95 的 8%~40%	174	大于质量 95 的 50%
75	质量 95 的 30%~80%	175	质量 174 的 5%~9%
95	基峰, 100% 相对丰度	176	质量 174 的 93%~101%
96	质量 95 的 5%~9%	177	质量 176 的 5%~9%
173	小于质量 174 的 2%	—	—

7.2.2 校准曲线的绘制

用微量注射器分别移取一定量的标准使用液 (4.4) 和替代物标准溶液 (4.6) 至空白试剂水 (4.1) 中, 配制目标物和替代物浓度分别为 5.00、20.0、50.0、100 和 200 $\mu\text{g/L}$ 的标准系列。

用气密性注射器分别量取 5.00 ml 上述标准系列至 40 ml 样品瓶中 (若无自动进样器, 则直接加入至吹扫管中), 分别加入 10.0 μl 内标标准溶液 (4.5), 使每点的内标浓度均为 50.0 $\mu\text{g/L}$ 。按照仪器参考条件 (7.1), 从低浓度到高浓度依次测定, 记录标准系列目标物及相对应内标的保留时间、定量离子 (第一或第二特征离子) 的响应值。

图 2-5-2 为在本方法规定的仪器条件下, 目标物的总离子流色谱图。



1—二氯二氟甲烷; 2—氯甲烷; 3—氯乙烯; 4—溴甲烷; 5—氯乙烷; 6—三氯氟甲烷; 7—1, 1-二氯乙烯; 8—丙酮; 9—碘甲烷; 10—二硫化碳; 11—二氯甲烷; 12—反式-1,2-二氯乙烯; 13—1,1-二氯乙烷; 14—2, 2-二氯丙烷; 15—顺式-1,2-二氯乙烯; 16—2-丁酮; 17—溴氯甲烷; 18—氯仿; 19—二溴氟甲烷; 20—1,1,1-三氯乙烷; 21—四氯化碳; 22—1,1-二氯丙烷; 23—苯; 24—1,2-二氯乙烷; 25—氟苯; 26—三氯乙烯; 27—1,2-二氯丙烷; 28—二溴甲烷; 29—一溴二氯甲烷; 30—4-甲基-2-戊酮; 31—甲苯-d8; 32—甲苯; 33—1,1,2-三氯乙烷; 34—四氯乙烯; 35—1,3-二氯丙烷; 36—2-己酮; 37—二溴氯甲烷; 38—1,2-二溴乙烷; 39—氯苯-d5; 40—氯苯; 41—1,1,1,2-四氯乙烷; 42—乙苯; 43—1,1,2-三氯丙烷; 44—间,对-二甲苯; 45—邻-二甲苯; 46—苯乙烯; 47—溴仿; 48—异丙苯; 49—4-溴氟苯; 50—溴苯; 51—1,1,2,2-四氯乙烷; 52—1,2,3-三氯丙烷; 53—正丙苯; 54—2-氯甲苯; 55—1,3,5-三甲基苯; 56—4-氯甲苯; 57—叔丁基苯; 58—1,2,4-三甲基苯; 59—仲丁基苯; 60—1,3-二氯苯; 61—4-异丙基甲苯; 62—1,4-二氯苯-d4; 63—1,4-二氯苯; 64—正丁基苯; 65—1,2-二氯苯; 66—1,2-二溴-3-氯丙烷; 67—1,2,4-三氯苯; 68—六氯丁二烯; 69—

萘：70—1,2,3-三氯苯。

图 2-5-2 目标物的总离子流色谱图

(1) 用平均相对响应因子绘制校准曲线

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

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

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（ SD ），按照公式（3）进行计算：

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

RRF 的相对标准偏差（ RSD ），按照公式（4）进行计算。

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

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

（2）用最小二乘法绘制校准曲线

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

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

7.3 测定

测定前，先将样品瓶从冷藏设备中取出，使其恢复至室温。

7.3.1 低含量样品的测定

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

（1）若吹扫捕集装置无自动进样器时，先将吹扫管称重，加入适量样品后再次称重（精确到 0.01 g），将吹扫管装入吹扫捕集装置。用气密性注射器量取 5.0 ml 空白试剂水（4.1）、用微量注射器分别加入 10.0 μl 内标（4.5）和 10.0 μl 替代物（4.6）作为试料放入吹扫管中，按照仪器参考条件（7.1）进行测定。

（2）若吹扫捕集装置带有自动进样器时，将 6.1.2 中的样品瓶轻轻摇动，确认样品瓶中的样品能够自由移动，称量并记录样品瓶重量（精确到 0.01 g）。按照 7.3.1.1 的条件进行测定。

注 6：当用 1 g 样品分析时，若目标物未检出，需重新分析 5 g 样品；若目标物浓度超过了标准系列最高点，应按照高含量样品测定方法（7.3.2）重新分析样品。

7.3.2 高含量样品的测定

对于目标物含量大于 1000 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 的样品，从 60 ml 样品瓶（或大于 60 ml 其他规格的样品瓶）中取 5 g 左右样品于预先称重的 40 ml 无色样品瓶中，称重（精确到 0.01 g）。迅速加入 10.0 ml 甲醇（4.2），盖好瓶盖并振摇 2 min。静置沉降后，用一次性巴斯德玻璃吸液管移取约 1 ml 提取液至 2 ml 棕色玻璃瓶中，必要时，提取液可进行离心分离。用微量注射器分别量取 10.0~100 μl 提取液、10.0 μl 内标（4.5）和 10.0 μl 替代物（4.6）加入用气密性注射器量取的 5.0 ml 空白试剂水（4.1）中作为试料，放入 40 ml 样品瓶中（若无自动进样器，则直接放入吹扫管中），按照仪器参考条件（7.1）进行测定。

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

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

7.3.3 空白试验

用微量注射器分别量取 10.0 μl 内标标准溶液(4.5)和 10.0 μl 替代物标准溶液(4.6)至用气密性注射器量取的 5.0 ml 空白试剂水(4.1)中,作为空白试料加入至 40 ml 样品瓶中(若无自动进样器,则直接放入吹扫管中),按照仪器参考条件(7.1)进行测定。

5-2-8 结果计算与表示

8.1 目标物的定性分析

目标物以相对保留时间(或保留时间)和质谱图比较进行定性。

8.2 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,具体见表 2-5-6。

8.2.1 试料中目标物(或替代物)质量浓度 ρ_{ex} 的计算

(1) 用平均相对响应因子计算

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

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

式中: ρ_{ex} ——试料中目标物(或替代物)的质量浓度, μg/L;

A_x ——目标物(或替代物)定量离子的响应值;

A_{IS} ——与目标物(或替代物)相对应内标定量离子的响应值;

ρ_{IS} ——内标物的浓度, 50 μg/L;

\overline{RRF} ——目标物(或替代物)的平均相对响应因子。

(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。

8.2.2 对于低含量样品,样品中目标物的含量(μg/kg)按照公式(6)进行计算。

$$\omega = \frac{\rho_{ex} \times 5 \times 100}{m \times W_{dm}} \quad (6)$$

式中: ω ——样品中目标物的含量, μg/kg;

5——试料体积, ml;

ρ_{ex} ——试料中目标物的质量浓度, μg/L;

W_{dm} ——土壤样品干物质的含量, %;

m——样品量, g。

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

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

式中： ω ——样品中目标物的含量， $\mu\text{g}/\text{kg}$ ；

5——试料体积，ml；

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

V_c ——提取液体积，ml；

m ——样品量，g；

V_s ——用于吹扫的提取液体积，ml；

W_{dm} ——土壤样品干物质的含量，%；

K ——提取液的稀释倍数。

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

8.3 结果表示

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

8.3.2 当使用本方法中规定的毛细管柱时，测定结果为间二甲苯和对二甲苯两者之和。

5-2-9 质量保证和质量控制

9.1 目标物定性

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

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

式中：RRT——目标物的相对保留时间；

x ——目标物的保留时间，min；

IS——与目标物相对应内标的保留时间，min。

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

注：特征离子指目标物质谱图中三个相对丰度最大的离子，若质谱图中没有三个相对丰度最大

的离子时，则指相对丰度超过 30 %的所有离子。

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

9.3 校准

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

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

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

9.4 样品

9.4.1 空白试验分析结果应满足如下任一条件的最大者：

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

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

9.4.2 每批样品应至少测定一个运输空白和一个全程序空白样品。若怀疑样品受到污染，则需分析该空白样品，其测定结果应满足空白试验的控制指标（9.4.1），否则需查找原因，采取措施排除污染后重新采集样品分析。

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

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

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

5-2-10 注意事项

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

10.2 在分析完高含量样品后，应分析一个或多个空白试验样品检查交叉污染。

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

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

10.5 酮类物质的吹扫温度升至80℃，吹扫捕集效率和回收率可明显提高。

6 酚类化合物

警告：实验中使用的试剂和标准溶液对人体健康有危害，操作过程应在通风柜中进行，按规定佩戴防护器具，避免接触皮肤。

6-1 气相色谱法

6-1-1 编制依据

本方法依据《土壤和沉积物 酚类化合物的测定 气相色谱法》(HJ 703-2014)编制。

6-1-2 适用范围

本方法规定了测定土壤中酚类化合物的气相色谱法。

本方法适用于土壤中 21 种酚类化合物的测定，其他酚类化合物如果通过验证也可适用于本方法。

当取样量为 10.0 g 时，21 种酚类化合物的方法检出限为 0.02~0.08 mg/kg，测定下限为 0.08~0.32 mg/kg。详见表 2-6-1。

表 2-6-1 方法检出限和测定下限

序号	组分名称	检出限 (mg/kg)	测定下限 (mg/kg)
1	苯酚	0.04	0.16
2	2-氯酚	0.04	0.16
3	邻-甲酚	0.02	0.08
4/5	对/间-甲酚	0.02	0.08
6	2-硝基酚	0.02	0.08
7	2,4-二甲酚	0.02	0.08
8	2,4-二氯酚	0.03	0.12
9	2,6-二氯酚	0.03	0.12
10	4-氯-3-甲酚	0.02	0.08
11	2,4,6-三氯酚	0.03	0.12

12	2,4,5-三氯酚	0.03	0.12
13	2,4-二硝基酚	0.08	0.32
14	4-硝基酚	0.04	0.16
15	2,3,4,6-四氯酚	0.02	0.08
16/17	2,3,4,5-四氯酚/2,3,5,6-四氯酚	0.03	0.12
18	2-甲基-4,6-二硝基酚	0.03	0.12
19	五氯酚	0.07	0.28
20	2-(1-甲基-正丙基)-4,6-二硝基酚	0.02	0.08
21	2-环己基-4,6-二硝基酚	0.02	0.08

6-1-3 方法原理

土壤样品用合适的有机溶剂提取，提取液经酸碱分配净化，酚类化合物进入水相后，将水相调节至酸性，用合适的有机溶剂萃取水相，萃取液经脱水、浓缩、定容后进气相色谱分离，氢火焰检测器测定。以保留时间定性，外标法定量。

6-1-4 试剂和材料

除非另有说明，分析时均使用符合国家标准的分析纯化学试剂，实验用水为二次蒸馏水或通过纯水设备制备的水。

4.1 氢氧化钠 (NaOH)。

4.2 盐酸 (HCl): $\rho = 1.19 \text{ g/ml}$ 。

4.3 无水硫酸钠 (Na_2SO_4): 在 $400 \text{ }^\circ\text{C}$ 烘烤 4 h, 置于干燥器中冷却至室温, 转移至磨口玻璃瓶中, 于干燥器中保存。

4.4 氢氧化钠溶液: $c(\text{NaOH}) = 5 \text{ mol/L}$ 。

称取 20 g NaOH 固体 (4.1), 用水溶解冷却后定容至 100 ml。

4.5 盐酸溶液: $c(\text{HCl}) = 3 \text{ mol/L}$ 。

量取 125 ml 盐酸 (4.2), 用水稀释至 500 ml。

4.6 二氯甲烷(CH_2Cl_2): 色谱纯。

4.7 乙酸乙酯($\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$): 色谱纯。

4.8 甲醇(CH_3OH): 色谱纯。

4.9 正己烷 (C_6H_{14}): 色谱纯。

4.10 二氯甲烷与乙酸乙酯混合溶剂: 4+1 (v/v)。

4.11 二氯甲烷与正己烷混和溶剂: 2+1 (v/v)。

4.12 标准贮备液: $\rho = 1000 \text{ mg/L}$ 。

可直接购买包括所有相关分析组分的有证标准溶液, 也可用纯标准物质制备。包括苯酚, 邻-甲酚, 对-甲酚, 间-甲酚, 2,4-二甲酚, 2-氯酚, 2,4-二氯酚, 2,6-二氯酚, 4-氯-3-甲酚, 2,4,6-三氯酚, 2,4,5-三氯酚, 2,3,4,6-四氯酚, 2,3,4,5-四氯酚, 2,3,5,6-四氯酚, 五氯酚, 2-硝基酚, 4-硝基酚, 2,4-二硝基酚, 2-甲基-4,6-二硝基酚, 2-(1-甲基-正丙基)-4,6-二硝基酚(地乐酚), 2-环己基-4,6 二硝基酚。

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

用甲醇（4.8）稀释标准贮备液（4.12），配制成浓度为 100 mg/L 的标准使用液，于 4 °C 冰箱避光保存，密闭可保存 1 个月。

4.14 石英砂（0.84~0.297 mm，20~50 目）：在 400 °C 烘烤 4 h，置于干燥器中冷却至室温，转移至磨口玻璃瓶中，于干燥器中保存。

4.15 硅藻土（0.15~0.038 mm，100~400 目）：在 400 °C 烘烤 4 h，置于干燥器中冷却至室温，转移至磨口玻璃瓶中，于干燥器中保存。

4.16 氮气（N₂）：纯度 ≥ 99.999%。

4.17 氢气（H₂）：纯度 ≥ 99.999%。

4.18 与索氏提取装置配套的纸质套筒：使用前应检查酚类化合物的残留量，避免干扰。

6-1-5 仪器和设备

5.1 气相色谱仪：具分流/不分流进样口，带氢火焰检测器（FID）。

5.2 色谱柱：30 m × 0.25 mm × 0.25 μm，100% 甲基聚硅氧烷毛细管柱；或 30 m × 0.25 mm × 0.25 μm，50% 苯基 50% 甲基聚硅氧烷毛细管柱，或其它等效毛细管柱。

5.3 提取设备：索氏提取装置，也可选用探针式超声波提取仪、加压流体萃取装置或微波提取装置。

5.4 分液漏斗：带聚四氟乙烯（PTFE）塞子。

5.5 浓缩装置：旋转蒸发装置或 K-D 浓缩仪、氮吹浓缩仪等性能相当的设备。

5.6 研钵：由玻璃、玛瑙或其他无干扰物的材质制成。

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

5.8 一般实验室常用仪器和设备。

6-1-6 样品制备

6.1 样品保存

样品采集后密闭储存于棕色玻璃瓶中，应尽快分析。若不能及时分析，应冷藏避光保存，保存期为 10 d。注意避免有机物干扰。样品提取液避光冷藏保存，保存期 40 d。

6.2 试样的制备

6.2.1 脱水

去除样品中的异物（石子、叶片等），称取约 10 g（精确到 0.01 g）样品双份，土壤样品一份按照本规定第一部分 1-1 进行干物质的测定，另一份加入适量无水硫酸钠（4.3），研磨均化成流砂状，如使用加压流体萃取，则用硅藻土（4.15）脱水。

6.2.2 提取

可选择索氏提取、加压流体萃取、超声波提取或微波提取等任意一种方式进行目标物的提取。

6.2.2.1 索氏提取

将 6.2.1 得到的试样全部转移至纸质套筒（4.18）中，加入 100 ml 二氯甲烷与正己

烷混合溶剂（4.11），提取 16~18 h，回流速率控制在 10 次/h 左右，冷却后收集所有提取液备净化用。

6.2.2.2 加压流体萃取

根据 6.2.1 得到的试样体积选择合适的萃取池，装入样品，以二氯甲烷与正己烷混合溶剂（4.11）为萃取溶剂，按以下参考条件进行萃取：萃取温度 100℃，萃取压力 1500 psi，静态萃取时间 5 min，淋洗体积为 60%池体积，氮气吹扫时间 60 s，萃取循环次数 2 次。也可参照仪器生产商说明书设定条件。收集提取液，待净化。

6.2.2.3 超声波提取

根据 6.2.1 得到的试样体积选择合适的锥形瓶，加入适量二氯甲烷与正己烷混合溶剂（4.11），使得液面至少高出固体 2 cm，将超声探头置于液面下，超声提取 3 次，每次 3 min，控制提取时温度不超过 40℃（可将锥形瓶放在冰水浴中），合并提取液，待净化。

6.2.2.4 微波提取

将 6.2.1 得到的试样转移至微波提取专用容器中，加入适量二氯甲烷与正己烷混合溶剂（4.11），液面高度须没过试样且低于容器深度的 2/3（样品过多可分多份单独提取，最后合并提取液）。微波提取参考条件：功率 800 W，5 min 内升温至 75℃，保持 10 min。待提取液冷却后过滤，用适量混合溶剂（4.11）洗涤容器内壁及试样，收集提取液，待净化。

6.2.3 净化

将 6.2.2 得到的提取液转入分液漏斗（5.4）中，加入 2 倍于提取液体积的水，用 NaOH 溶液（4.4）调节至 pH>12，充分振荡、静置，弃去下层有机相，保留水相部分。

注：若有机相颜色较深，可将净化次数适当增加至 2~3 次。

6.3 萃取和浓缩

将 6.2.3 得到的水相部分用盐酸溶液（4.5）调节 pH<2，加入 50 ml 二氯甲烷与乙酸乙酯混合溶剂（4.10），充分振荡、静置，弃去水相，有机相经过装有适量无水硫酸钠（4.3）的漏斗除水，用二氯甲烷与乙酸乙酯混合溶剂（4.10）充分淋洗硫酸钠，合并全部有机相，浓缩定容至 1.0 ml，待测。

6-1-7 分析步骤

7.1 气相色谱参考条件

进样口温度：260℃；进样方式：分流或不分流；进样体积：1.0 μl。柱箱升温程序：80℃保持 1.0 min，以 10 °C/min 的升温速率升至 250℃并保持 4.0 min；FID 检测器温度：280℃。色谱柱内载气流量：1.0 ml/min；尾吹气：氮气，流量：30 ml/min；氢气流量：35 ml/min；空气流量：300 ml/min。

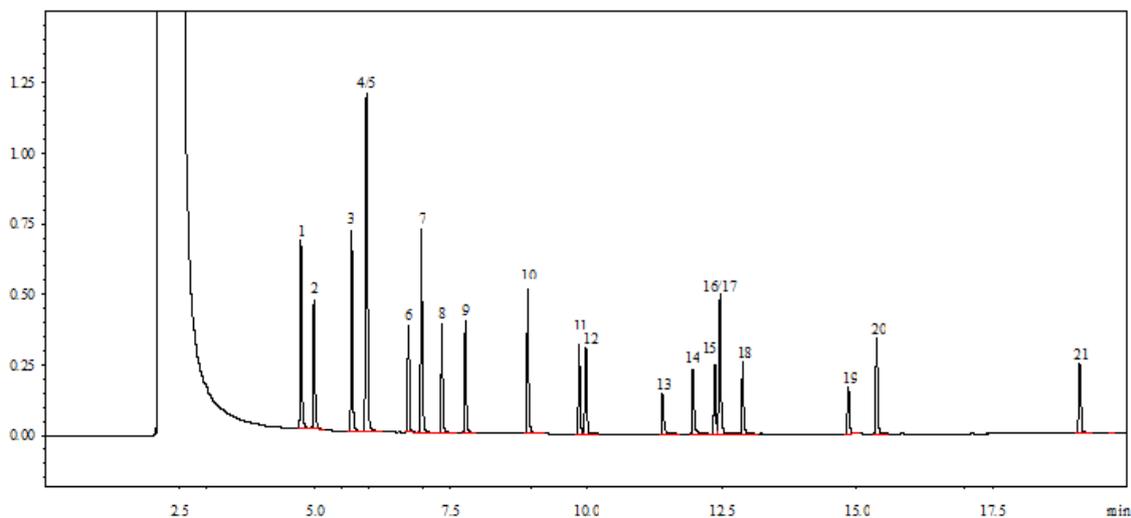
7.2 校准

精确移取标准贮备液（4.12）5.0 μl、25.0 μl、100 μl、250 μl 和 500 μl 于 5 ml 容量

瓶中，用二氯甲烷与乙酸乙酯混合溶剂（4.10）稀释至标线，配制校准系列，目标化合物浓度分别为 1.00、5.00、20.0、50.0 和 100 mg/L。在推荐仪器条件（7.1）下进行测定，以各组分的质量浓度为横坐标，以该组分色谱峰面积（或峰高）为纵坐标绘制校准曲线。

7.3 参考色谱图

按照气相色谱参考条件（7.1）分析，21 种酚类化合物在 100% 甲基聚硅氧烷（非极性）色谱柱上的参考色谱图见图 2-6-1。



出峰顺序：1—苯酚、2—2-氯酚、3—邻-甲酚、4/5—对/间-甲酚、6—2-硝基酚、7—2,4-二甲酚、8—2,4-二氯酚、9—2,6-二氯酚、10—4-氯-3-甲酚、11—2,4,6-三氯酚、12—2,4,5-三氯酚、13—2,4-二硝基酚、14—4-硝基酚、15—2,3,4,6-四氯酚、16/17—2,3,4,5-四氯酚/2,3,5,6-四氯酚、18—2-甲基-4,6-二硝基酚、19—五氯酚、20—2-(1-甲基-正丙基)-4,6-二硝基酚(地乐酚)、21—2-环己基-4,6-二硝基酚

图 2-6-1 21 种酚类化合物参考色谱图

7.4 测定

将制备好的试样（6.3）按照气相色谱参考条件（7.1）进行测定。

7.5 空白试验

称取 10.0 g 石英砂(4.14)，按照 6.2~6.3 步骤制备试样，按照气相色谱参考条件(7.1)测定。

6-1-8 结果计算与表示

8.1 目标化合物定性

样品分析前，应建立保留时间窗口 $t \pm 3S$ 。 t 为初次校准时各浓度标准物质保留时间的平均值， S 为初次校准时各标准物质保留时间的标准偏差。当样品分析时，目标化合物保留时间应在保留时间窗口内。目标化合物在分析色谱柱（非极性）上的保留时间参见表 2-6-2。

表 2-6-2 酚类化合物在非极性色谱柱上的参考保留时间

序号	组分名称	英文名称	保留时间* (min)
1	苯酚	Phenol	4.76
2	2-氯酚	2-Chlorophenol	5.05
3	邻-甲酚	2-Methylphenol	5.70
4/5	对/间-甲酚	4-Methylphenol/3-Methylphenol	6.05
6	2-硝基酚	2-Nitrophenol	6.80
7	2,4-二甲酚	2,4-Dimethylphenol	6.99
8	2,4-二氯酚	2,4-Dichlorophenol	7.38
9	2,6-二氯酚	2,6-Dichlorophenol	7.82
10	4-氯-3-甲酚	4-Chloro-3-methylphenol	8.89
11	2,4,6-三氯酚	2,4,6-Trichlorophenol	9.89
12	2,4,5-三氯酚	2,4,5-Trichlorophenol	9.98
13	2,4-二硝基酚	2,4-Dinitrophenol	11.43
14	4-硝基酚	4-Nitrophenol	11.82
15	2,3,4,6-四氯酚	2,3,4,6-Tetrachlorophenol	12.05
16/17	2,3,4,5-四氯酚/2,3,5,6-四氯酚	2,3,4,5-Tetrachlorophenol/2,3,5,6-Tetrachlorophenol	12.52
18	2-甲基-4,6-二硝基酚	2-Methyl-4,6-dinitrophenol	13.03
19	五氯酚	Pentachlorophenol	14.95
20	2-(1-甲基-正丙基)-4,6-二硝基酚 (地乐酚)	2-sec-butyl-4,6-dinitrophenol (Dinoseb)	15.49
21	2-环己基-4,6-二硝基酚	2-Cyclohexyl-4,6-dinitrophenol	19.18

*注：表中保留时间为按照 7.1 推荐条件下获得。

8.2 结果计算

目标化合物用外标法定量，土壤中酚类化合物的含量 (mg/kg)按公式 (1) 进行计算。

$$\omega_i = \frac{\rho_i \times V}{m \times w_{dm}} \quad (1)$$

式中： ω_i ——样品中目标化合物的含量，mg/kg；

ρ_i ——由校准曲线计算所得目标化合物的质量浓度，mg/L；

V ——试样定容体积，ml；

m ——土壤试样质量（湿重），g；

w_{dm} ——土壤试样干物质含量，%。

8.3 结果表示

8.3.1 当结果大于等于 1.00 mg/kg 时，结果保留三位有效数字；小于 1.00 mg/kg 时，结果保留至小数点后两位。

8.3.2 间-甲酚和对-甲酚、2,3,4,5-四氯酚和 2,3,5,6-四氯酚为难分离物质对，测定结果为难分离物质对两者之和。

6-1-9 质量保证和质量控制

9.1 校准曲线

用线性拟合曲线进行校准，其相关系数应大于等于 0.995，否则需重新绘制校准曲线。

9.2 校准核查

每次分析样品前应选择校准曲线中间浓度进行校准曲线核查，其测定结果相对偏差应 $\leq 30\%$ ，否则应重新绘制校准曲线。

9.3 空白

每批样品应同时进行一次空白试验。空白结果中目标化合物浓度应小于方法检出限。

9.4 平行样测定

每批样品（最多 20 个样品）应至少进行 1 次平行测定，平行双样测定结果相对偏差应在 30% 以内。

9.5 实际样品加标和加标平行

每一批样品（最多 20 个样品）应至少分析 1 个实际样品加标和一个加标平行。实际样品加标回收率应在 50%~140% 之间，加标平行样的测定结果相对偏差应在 30% 以内。若加标回收率达不到要求，而加标平行符合要求，说明样品存在基体效应，在结果中注明。

6-1-10 废物处理

实验产生含有机试剂的废物应集中保管，送具有资质的单位集中处理。

6-1-11 注意事项

11.1 校准曲线范围

校准曲线浓度范围可根据实际样品浓度作适当调整。低浓度曲线可用标准使用液配制。

11.2 实际样品

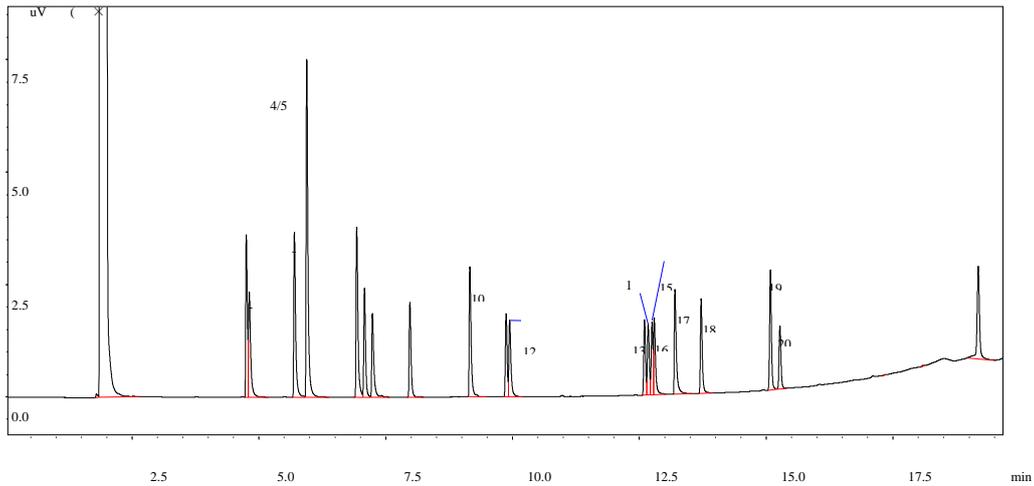
对于样品中超过校准曲线上限的目标化合物，可进行稀释或减少取样量重新分析。

含酚类化合物浓度较高的样品会对仪器产生记忆效应，随后应分析一个或多个空白样品，直至空白试验结果满足质控要求后才能分析下一个样品。

必要时可用 30 m \times 0.25 mm \times 0.25 μm ，50% 苯基 50% 甲基聚硅氧烷（中等极性）毛细管柱做辅助定性确认，也可用质谱做进一步确认。辅助定性色谱柱的色谱参考条件见 7.1，色谱图参见图 2-6-2。

11.3 辅助定性参考色谱图

按照气相色谱参考条件（7.1），使用 50% 苯基 50% 甲基聚硅氧烷（中等极性）毛细管柱分离 21 种酚类化合物的参考色谱图如下图。



出峰顺序及保留时间：1—苯酚(4.75min)、2—2-氯酚(4.81min)；3—邻-甲酚(5.7min)、4/5—对/间-甲酚(5.94min)、6—2,4-二甲酚(7.08min)、7—2-硝基酚(6.93min)、8—2,4-二氯酚(7.24min)、9—2,6-二氯酚(7.98min)、10—4-氯-3-甲酚(9.16min)、11—2,4,6-三氯酚(9.88min)、12—2,4,5-三氯酚(9.95min)、13—2,3,4,6-四氯酚(12.8min)、14—2,3,4,5-四氯酚(13.2min)、15—2,3,5,6-四氯酚(12.60min)、16—2,4-二硝基酚(12.68min)、17—4-硝基酚(12.75min)、18—2-甲基-4,6-二硝基酚(13.72min)、19—2-(1-甲基-正丙基)-4,6-二硝基酚(地乐酚)(15.27min)、20—五氯酚(15.08min)、21—2-环己基-4,6-二硝基酚(19.26min)

图 2-6-2 21 种酚类化合物参考色谱图（辅助定性）

7 多氯联苯

7-1 气相色谱-质谱法

警告：试验中所使用的溶剂和试剂均有一定的毒性，部分多氯联苯属于强致癌物，样品前处理过程应在通风橱中进行，操作时应按规定要求佩带防护器具，避免溶剂和试剂直接接触皮肤和衣物。

7-1-1 编制依据

本方法依据《土壤和沉积物 多氯联苯的测定 气相色谱-质谱法》(HJ 743-2015) 编制。

7-1-2 适用范围

本方法规定了测定土壤中多氯联苯的气相色谱-质谱法。

本方法适用于土壤中 7 种指示性多氯联苯和 12 种共平面多氯联苯的测定。其他多氯联苯如果通过验证也可用本方法测定。

当取样量为 10.0 g，采用选择的离子扫描模式时，多氯联苯的方法检出限为 0.4~0.6 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ，测定下限为 1.6~2.4 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ，详见表 2-7-1。

表 2-7-1 方法检出限和测定下限

序号	目标物中文名称	目标物简称	检出限	测定下限
----	---------	-------	-----	------

			($\mu\text{g}/\text{kg}$)	($\mu\text{g}/\text{kg}$)
1	2,4,4'-三氯联苯 *	PCB 28	0.4	1.6
2	2,2',5,5'-四氯联苯 *	PCB 52	0.4	1.6
3	2,2',4,5,5'-五氯联苯 *	PCB 101	0.6	2.4
4	3,4,4',5-四氯联苯	PCB81	0.5	2.0
5	3,3',4,4'-四氯联苯	PCB 77	0.5	2.0
6	2',3,4,4',5-五氯联苯	PCB 123	0.5	2.0
7	2,3',4,4',5-五氯联苯 * *	PCB 118	0.6	2.4
8	2,3,4,4',5-五氯联苯	PCB 114	0.5	2.0
9	2,2',4,4',5,5'-六氯联苯 *	PCB 153	0.6	2.4
10	2,3,3',4,4'-五氯联苯	PCB 105	0.4	1.6
11	2,2',3,4,4',5'-六氯联苯 *	PCB 138	0.4	1.6
12	3,3',4,4',5-五氯联苯	PCB 126	0.5	2.0
13	2,3',4,4',5,5'-六氯联苯	PCB 167	0.4	1.6
14	2,3,3',4,4',5'-六氯联苯	PCB 156	0.4	1.6
15	2,3,3',4,4',5'-六氯联苯	PCB 157	0.4	1.6
16	2,2',3,4,4',5,5'-七氯联苯 *	PCB 180	0.6	2.4
17	3,3',4,4',5,5'-六氯联苯	PCB 169	0.5	2.0
18	2,3,3',4,4',5,5'-七氯联苯	PCB 189	0.4	1.6

注：“*”为指示性多氯联苯；未标识为共平面多氯联苯；“* *”既为指示性多氯联苯，又为共平面多氯联苯。

7-1-3 方法原理

采用合适的萃取方法（微波萃取、超声波萃取等）提取土壤样品中的多氯联苯，根据样品基体干扰情况选择合适的净化方法（浓硫酸磺化、铜粉脱硫、弗罗里硅土柱、硅胶柱等凝胶渗透净化小柱），对提取液净化、浓缩、定容后，用气相色谱—质谱仪分离、检测，内标法定量。

7-1-4 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试剂和实验用水。

- 4.1 甲苯 (C_7H_8): 色谱纯
- 4.2 正己烷 (C_6H_{14}): 色谱纯。
- 4.3 丙酮 (CH_3COCH_3): 色谱纯。
- 4.4 无水硫酸钠 (Na_2SO_4): 优级纯。
- 4.5 碳酸钾 (K_2CO_3): 优级纯。
- 4.6 硝酸: $\rho(\text{HNO}_3) = 1.42 \text{ g/ml}$ 。
- 4.7 硝酸溶液: 1+9。
- 4.8 硫酸: $\rho(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1.84 \text{ g/ml}$ 。
- 4.9 正己烷-丙酮混合溶剂: 1+1。

用正己烷 (4.2) 和丙酮 (4.3) 按 1:1 的体积比混合。

- 4.10 正己烷-丙酮混合溶剂: 9+1。

用正己烷 (4.2) 和丙酮 (4.3) 按 9:1 的体积比混合。

4.11 碳酸钾溶液： $\rho=0.1$ g/ml。

称取 1.0 g 碳酸钾（4.5）溶于水中，定容至 10.0 ml。

4.12 铜粉（Cu）：99.5%。

使用前用硝酸溶液（4.7）去除铜粉表面的氧化物，用蒸馏水洗去残留酸，再用丙酮清洗，并在氮气流下干燥铜粉，使铜粉具光亮的表面。临用前处理。

4.13 多氯联苯标准贮备液： $\rho=10\sim 100$ mg/L。

用正己烷稀释纯标准物质制备，该标准溶液在 4℃ 下避光密闭冷藏，可保存半年。也可直接购买有证标准溶液（多氯联苯混合标准溶液或单个组分多氯联苯标准溶液），保存时间参见标准溶液证书的相关说明。

4.14 多氯联苯标准使用液： $\rho=1.0$ mg/L（参考浓度）。

用正己烷（4.2）稀释多氯联苯标准贮备液（4.13）。

4.15 内标贮备液： $\rho=40.0$ mg/L。

推荐使用 13C-PCB105 作为进样内标，可直接购买有证标准溶液。

4.16 内标使用液： $\rho=1.0$ mg/L（参考浓度）。

用正己烷（4.2）稀释内标贮备液（4.15）。

4.17 替代物贮备液： $\rho=40.0$ mg/L。

推荐使用 13C-PCB52 和 13C-PCB180 作为替代物，可直接购买有证标准溶液。

4.18 替代物使用液： $\rho=1.0$ mg/L（参考浓度）。

用丙酮（4.3）稀释替代物贮备液（4.17）。

4.19 十氟三苯基磷（DFTPP）溶液： $\rho=1000$ mg/L，溶剂为甲醇

4.20 十氟三苯基磷使用液： $\rho=50.0$ mg/L

移取 500 μ l 十氟三苯基磷（DFTPP）溶液（4.19）至 10 ml 容量瓶中，用正己烷（4.2）定容至标线，混匀。

4.21 弗罗里硅土柱：1000 mg，6 ml。

4.22 硅胶柱：1 000 mg，6 ml。

4.23 石墨碳柱：1000 mg，6 ml。

4.24 石英砂：20~50 目

在马弗炉中 450℃ 烘烤 4 h 后冷却，置于玻璃瓶中干燥器内保存。

4.25 硅藻土（100~400 目）

在马弗炉中 450℃ 烘烤 4 h 后冷却，置于玻璃瓶中干燥器内保存。

7-1-5 仪器和设备

5.1 气相色谱-质谱仪：具毛细管分流/不分流进样口，具有恒流或恒压功能；柱温箱可程序升温；具 EI 源。

5.2 色谱柱：石英毛细管柱，长 30 m，内径 0.25 mm，膜厚 0.25 μ m，固定相为 5%-苯基-甲基聚硅氧烷，或等效的色谱柱。

5.3 提取装置：微波萃取装置、索氏提取装置、探头式超声提取装置或具有相当功能的设备。需在临用前及使用中进行空白试验，所有接口处严禁使用油脂润滑剂。

5.4 浓缩装置：氮吹浓缩仪、旋转蒸发仪、K-D 浓缩仪或具有相当功能的设备。

5.5 采样瓶：广口棕色玻璃瓶或聚四氟乙烯衬垫螺口玻璃瓶。

5.6 一般实验室常用仪器和设备。

7-1-6 样品制备

6.1 样品的保存

样品保存在事先清洗洁净的广口棕色玻璃瓶或聚四氟乙烯衬垫螺口玻璃瓶中，运输过程中应密封避光，尽快运回实验室分析。如暂不能分析，应在 4℃ 以下冷藏保存，保存时间为 14 d，样品提取溶液 4℃ 以下避光冷藏保存时间为 40 d。

6.2 试样的制备

去除样品中的异物（石子、叶片等），称取约 10 g（精确到 0.01 g）样品双份，土壤样品一份测定土壤样品中的干物质含量，另一份加入适量无水硫酸钠，研磨均化成流砂状，如使用加压流体萃取，则用硅藻土脱水。

6.3 干物质含量的测定

参照本技术规定第一部分 1-1 方法测定土壤样品中的干物质含量。

6.4 试样的预处理

6.4.1 提取

采用微波萃取或超声萃取，也可采用索氏提取、加压流体萃取。如需用替代物指示试样全程回收效率，则可在称取好待萃取的试样中加入一定量的替代物使用液（4.18），使替代物浓度在标准曲线中间浓度点附近。

6.4.1.1 微波萃取

称取试样 10.0 g（可根据试样中待测化合物浓度适当增加或减少取样量）于萃取罐中，加入 30 ml 正己烷-丙酮混合溶剂（4.9）。萃取温度为 110℃，微波萃取时间 10 min。收集提取溶液。

6.4.1.2 超声波萃取

称取 5.0~15.0 g 试样（可根据试样中待测化合物浓度适当增加或减少取样量），置于玻璃烧杯中，加入 30 ml 正己烷-丙酮混合溶剂（4.9），用探头式超声波萃取仪，连续超声萃取 5 min，收集萃取溶液。上述萃取过程重复三次，合并提取溶液。

6.4.1.3 索氏提取

用纸质套筒称取制备好的试样约 10.0 g（可根据试样中待测化合物浓度适当增加或减少取样量），加入 100 ml 正己烷-丙酮混合溶剂（4.9），提取 16~18 h，回流速度约 10 次/h。收集提取溶液。

6.4.1.4 加压流体萃取

称取 5.0~15.0 g 试样（可根据试样中待测化合物浓度适当增加或减少取样量），根

据试样量选择体积合适的萃取池，装入试样，以正己烷-丙酮混合溶剂（4.9）为提取溶液，按以下参考条件进行萃取：萃取温度 100℃，萃取压力 1500 psi，静态萃取时间 5 min，淋洗为 60%池体积，氮气吹扫时间 60 s，萃取循环次数 2 次。收集提取溶液。

6.4.2 过滤和脱水

如萃取液未能完全和固体样品分离，可采取离心后倾出上清液或过滤等方式分离。

如萃取液存在明显水分，需进行脱水。在玻璃漏斗上垫一层玻璃棉或玻璃纤维滤膜，铺加约 5 g 无水硫酸钠，将萃取液经上述漏斗直接过滤到浓缩器皿中，用约 5~10 ml 正己烷-丙酮混合溶剂充分洗涤萃取容器，将洗涤液也经漏斗过滤到浓缩器皿中。最后再用少许上述混合溶剂冲洗无水硫酸钠。

6.4.3 浓缩和更换溶剂

采用氮吹浓缩法，也可采用旋转蒸发浓缩、K-D 浓缩等其它浓缩方法。

氮吹浓缩仪设置温度 30℃，小流量氮气将提取液浓缩到所需体积。如需更换溶剂体系，则将提取液浓缩至 1.5~2.0 ml，用约 5~10 ml 溶剂洗涤浓缩器管壁，再用小流量氮气浓缩至所需体积。

6.4.4 净化

如提取液颜色较深，可首先采用浓硫酸净化，可去除大部分有机化合物包括部分有机氯农药。样品提取液中存在杀虫剂及多氯碳氢化合物干扰时，可采用氟罗里硅土柱或硅胶柱净化。存在明显色素干扰时，可用石墨碳柱净化。

6.4.4.1 浓硫酸净化

浓硫酸净化前，须将萃取液的溶剂更换为正己烷。按 6.4.3 步骤，将萃取液的溶剂更换为正己烷，并浓缩至 10~50 ml。将上述溶液置于 150 ml 分液漏斗中，加入约十分之一萃取液体积的硫酸，振摇 1 min，静置分层，弃去硫酸层。按上述步骤重复数次，至两相层界面清晰并均呈无色透明为止。在上述正己烷萃取液中加入相当于其一半体积的碳酸钾溶液，振摇后，静置分层，弃去水相。可重复上述步骤 2~4 次直至水相呈中性，再按 6.4.2 步骤对正己烷萃取液进行脱水。

注 1：在浓硫酸净化过程中，须防止发热爆炸，加浓硫酸后先慢慢振摇，不断放气，再稍剧烈振摇。

6.4.4.2 脱硫

将萃取液体积预浓缩至 10~50 ml。若浓缩时产生硫结晶，可用离心方式使晶体沉降在玻璃容器底部，再用滴管小心转移出全部溶液。在上述萃取浓缩液中加入大约 2 g 活化后的铜粉，振荡混合至少 1~2 min，将溶液吸出使其与铜粉分离，转移至干净的玻璃容器内，待进一步净化或浓缩。

6.4.4.3 氟罗里柱净化

氟罗里柱用约 8 ml 正己烷洗涤，保持柱吸附剂表面浸润。萃取液按照 6.4.3 步骤预浓缩至约 1.5~2 ml，用吸管将其转移到氟罗里柱上停留 1 min 后，让溶液流出小柱并弃

去，保持柱吸附剂表面浸润。加入约 2 ml 正己烷-丙酮混合溶剂并停留 1 min，用 10 ml 小型浓缩管接收洗脱液，继续用正己烷/丙酮溶液洗涤小柱，至接收的洗脱液体积到 10 ml 为止。

6.4.4.4 硅胶柱净化

用约 10 ml 正己烷洗涤硅胶柱。萃取液浓缩并替换至正己烷，用硅胶柱对其进行净化，具体步骤参见 6.4.4.3。

6.4.4.5 石墨碳柱净化

用约 10 ml 正己烷洗涤石墨碳柱。萃取液浓缩并替换至正己烷，分析多氯联苯时，用甲苯溶剂为洗脱溶液，具体洗脱步骤参见 6.4.4.3，收集甲苯洗脱液体积为 12 ml；分析除 PCB81、PCB77、PCB126 和 PCB169 以外的多氯联苯时，也可采用正己烷-丙酮混合溶液为洗脱溶液，具体步骤参见 6.4.4.3，收集的洗脱液体积为 12 ml。

注 2：每批次新购买的弗罗里硅土柱、硅胶柱、石墨碳柱等净化柱，均需做空白检验确定其不含影响测定的杂质干扰时，方可使用。

6.4.5 浓缩定容和加内标

净化后的洗脱液按 6.4.3 的步骤浓缩并定容至 1.0 ml。取 20 µl 内标使用液，加入浓缩定容后的试样中，混匀后转移至 2 ml 样品瓶中，待分析。

6.5 空白试样制备

用石英砂代替实际样品，按与试样的预处理（6.4）相同步骤制备空白试样。

7-1-7 分析步骤

7.1 仪器参考条件

7.1.1 气相色谱条件

进样口温度：270℃，不分流进样；柱流量：1.0 ml/min；柱箱温度：40℃，以 20℃/min 升温至 280℃，保持 5 min；进样量：1.0 µl。

7.1.2 质谱分析条件

四极杆温度：150℃；离子源温度：230℃；传输线温度：280℃；扫描模式：选择离子扫描（SIM），多氯联苯的主要选择离子参见表 2-7-2；溶剂延迟时间：5 min。

表 2-7-2 目标物的测定参考参数

序号	目标物中文名称	CAS No.	特征离子 (m/z)
1	2,4,4'-三氯联苯 *	7012-37-5	256/258/186/188
2	2,2',5,5'-四氯联苯 *	35693-99-3	292/290/222/220
3	2,2',4,5,5'-五氯联苯 *	37680-73-2	326/328/254/256
4	3,4,4',5-四氯联苯	70362-50-4	292/290/220/222
5	3,3',4,4'-四氯联苯	32598-13-3	292/290/220/222
6	2',3,4,4',5-五氯联苯	65510-44-3	326/328/254/256
7	2,3',4,4',5-五氯联苯 * *	31508-00-6	326/328/254/256
8	2,3,4,4',5-五氯联苯	74472-37-0	326/328/254/256
9	2,2',4,4',5,5'-六氯联苯 *	35065-27-1	360/362/290/288
10	2,3,3',4,4'-五氯联苯	32598-14-4	326/328/254/256

11	2,2',3,4,4',5'-六氯联苯 *	35065-28-2	360/362/290/288
12	3,3',4,4',5-五氯联苯	57465-28-8	326/328/254/256
13	2,3',4,4',5,5'-六氯联苯	52663-72-6	360/362/290/288
14	2,3,3',4,4',5'-六氯联苯	38380-08-4	360/362/290/288
15	2,3,3',4,4',5'-六氯联苯	69782-90-7	360/362/290/288
16	2,2',3,4,4',5,5'-七氯联苯 *	35065-29-3	394/396/324/326
17	3,3',4,4',5,5'-六氯联苯	32774-16-6	360/362/290/288
18	2,3,3',4,4',5,5'-七氯联苯	39635-31-9	394/396/326/324

注：“*”为指示性多氯联苯；未标识为共平面多氯联苯；“* *”既为指示性多氯联苯，又为共平面多氯联苯。

7.2 校准

7.2.1 仪器性能检查

样品分析前，用 1 μl 十氟三苯基膦（DFTPP）溶液（4.20）对气相色谱-质谱系统进行仪器性能检查，所得质量离子的丰度应满足表 2-7-3 的要求。

表 2-7-3 DFTPP 关键离子及离子丰度评价表

质量离子 m/z	丰度评价	质量离子 m/z	丰度评价
51	强度为 198 碎片的 30~60%	199	强度为 198 碎片的 5~9%
68	强度小于 69 碎片的 2%	275	强度为 198 碎片的 10~30%
70	强度小于 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	强度小于 198 碎片的 1%	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%

7.2.2 标准曲线的绘制

用多氯联苯标准使用液配制标准系列，如样品分析时采用了替代物指示全程回收效率则同步加入替代物标准使用液，多氯联苯目标化合物及替代物标准系列浓度为：1.0、2.0、5.0、10.0、20.0、100 $\mu\text{g/L}$ ；分别加入内标使用液，使其浓度均为 20.0 $\mu\text{g/L}$ 。

7.2.3 标准曲线的绘制

按照仪器参考条件进行分析，得到不同浓度各目标化合物的质谱图，记录各目标化合物的保留时间和定量离子质谱峰的峰面积（或峰高）。

7.3 测定

取待测试样，按照与绘制标准曲线相同的分析步骤进行测定。

7.4 空白试验

取空白试样，按照与绘制标准曲线相同的分析步骤进行测定。

7-1-8 结果计算与表示

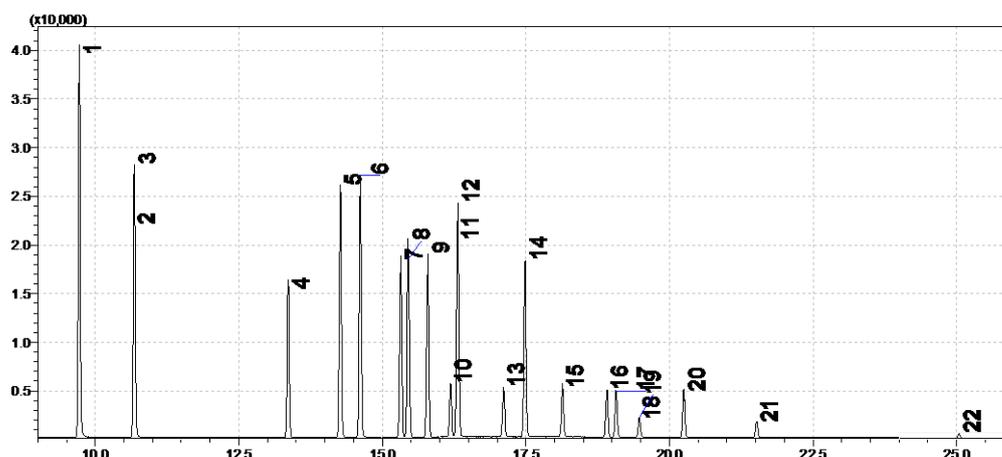
8.1 定性分析

以样品中目标物的保留时间（RRT）、辅助定性离子和目标离子峰面积比（Q）与标准样品比较来定性。多氯联苯化合物的特征离子，见表 2-8-2。

样品中目标化合物的保留时间与期望保留时间（即标准样品中的平均相对保留时间）的相对标准偏差应控制在 $\pm 3\%$ 以内；样品中目标化合物的辅助定性离子和目标离子峰面积比与期望 Q 值（即标准曲线中间点辅助定性离子和目标离子的峰面积比）的相对偏差

应控制在±30%。

多氯联苯化合物标准物质的选择离子扫描总离子流图，见图 2-7-1。



1-PCB28; 2-13C-PCB52 (替代物); 3- PCB52; 4- PCB101; 5- PCB81; 6- PCB77; 7- PCB123; 8- PCB118; 9- PCB114; 10- PCB138; 11- 13C-PCB105 (进样内标); 12- PCB105; 13-PCB153; 14- PCB126; 15- PCB167; 16- PCB156; 17- PCB157; 18- 13C-PCB180(替代物); 19- PCB180; 20- PCB169; 21- PCB189

图 2-7-1 多氯联苯选择离子扫描总离子流图

8.2 定量分析

以选择离子扫描方式采集数据，内标法定量。

8.3 计算结果

8.3.1 平均相对响应因子结果计算

平均相对响应因子 RF ，按照公式 (1) 进行计算。

$$RF = \frac{A_X}{A_{IS}} \times \frac{\rho_{IS}}{\rho_X} \quad (1)$$

式中： A_X ——目标化合物定量离子峰面积；

A_{IS} ——内标化合物特征离子峰面积；

ρ_{IS} ——内标化合物的质量浓度，mg/L；

ρ_X ——目标化合物的质量浓度，mg/L。

8.3.2 土壤样品的结果计算

土壤中的目标化合物含量 ω_1 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)，按照公式 (2) 进行计算。

$$\omega_1 = \frac{A_X \times \rho_{IS} \times V_X}{A_{IS} \times RF \times m \times W_{dm}} \times 1000 \quad (2)$$

式中： ω_1 ——样品中的目标物含量， $\mu\text{g}/\text{kg}$ ；

A_x ——测试试样中目标化合物定量离子的峰面积；

A_{IS} ——测试试样中内标化合物定量离子的峰面积；

ρ_{IS} ——测试液中内标化合物的质量浓度，mg/L；

RF——校准曲线的平均相对响应因子；

V_x ——样品提取液的定容体积，ml；

w_{dm} ——样品的干物质含量，%；

m ——称取样品的质量，g。

8.4 结果表示

测定结果小于 100 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 时，结果保留小数点后一位；测定结果大于等于 100 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 时，结果保留三位有效数字。

7-1-9 质量保证和质量控制

9.1 空白实验

每批次样品（不超过 20 个样品）至少应做一个实验室空白，空白中目标化合物浓度均应低于方法检出限，否则应查找原因，至实验室空白检验合格后，才能继续进行样品分析。

9.2 校准曲线

每批样品应绘制校准曲线。内标法定量时，内标峰面积应不低于标准曲线内标峰面积的 $\pm 50\%$ ，各目标化合物平均响应因子的相对标准偏差 $\leq 15\%$ ，否则应重新绘制校准曲线。

每 20 个样品或每批次（少于 20 个样品/批）应分析一个曲线中间浓度点标准溶液，其测定结果与初始曲线在该点测定浓度的相对偏差应 $\leq 20\%$ ，否则应查找原因，重新绘制校准曲线。

9.3 平行样品的测定

每 20 个样品或每批次（少于 20 个样品/批）分析一个平行样，单次平行样品测定结果相对偏差一般不超过 30%。

9.4 空白加标样品的测定

每 20 个样品或每批次（少于 20 个样品/批）分析一个空白加标样品，回收率应在 60%~130% 之间，否则应查明原因，直至回收率满足质控要求后，才能继续进行样品分析。

9.5 样品加标的测定

每 20 个样品或每批次（少于 20 个样品/批）分析一个加标样品，土壤样品加标回收率应在 60%~130% 之间。

9.6 替代物的回收率

如需采取加入替代物指示全程样品回收效率，可抽取同批次 25~30 个样品的替代物加标回收率，计算其平均加标回收率 p 及相对标准偏差 s ，则替代物的回收率须控制

在 $p \pm 3s$ 内。

7-1-10 废物处理

实验室产生含有机试剂的废物应集中保管，送具有资质的单位统一处理。

8 硝基苯类

8-1 气相色谱-质谱法

8-1-1 编制依据

本方法依据《GC-MS 测定半挥发性有机物》(EPA method 8270D) 编制。

8-1-2 适用范围

本方法规定了测定土壤中硝基苯类的气相色谱-质谱法。本方法适用于测定土壤样品萃取溶液中硝基苯类化合物的浓度。方法目标物包括：硝基苯、2,6-二硝基甲苯、2,4-二硝基甲苯和 3,4-二硝基甲苯。当取样量为 10.0 g，采用选择离子模式时方法检出限为 0.4~2 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ，测定下限为 1.6~8 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ，详见表 2-8-1。

表 2-8-1 方法检出限和测定下限

化合物	检出限 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	测定下限 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)
硝基苯	0.4	1.6
2,6-二硝基甲苯	0.9	3.6
2,4-二硝基甲苯	2	8
3,4-二硝基甲苯	2	8

8-1-3 方法原理

采用加压流体萃取土壤中的硝基苯类化合物，根据样品基体干扰情况选择弗罗里硅土柱对提取液净化、浓缩、定容后，用气相色谱—质谱仪分离、检测，内标法定量。

8-1-4 试剂和材料

除非另有说明，分析时均使用符合国家标准的分析纯试剂和实验用水。

4.1 溶剂

丙酮、正己烷、二氯甲烷、异辛烷、甲苯或其他合适的溶剂。所有的溶剂都必须符合农残级或同级别。溶剂在使用前可能需要去气处理。

4.2 无水硫酸钠 (Na_2SO_4): 优级纯。

在马弗炉中 450℃ 烘烤 4 h 后冷却，置于干燥器内玻璃瓶中备用。

4.3 标准溶液贮备液 (1000 mg/L): 标准溶液可由纯标准物质或有证标准物质加以配制。

4.3.1 将标准贮备液转移至配有 PTFE 内衬的螺纹盖子的玻璃瓶中存储，6℃ 避光保存，或按照标准品制造商的规定。标准储备液需要经常检查，是否有降解或挥发的迹象，尤其是在配制校准标准之前。

4.3.2 标准贮备液放置时间超过一年，或与质控样品对比出现问题时，必须更换。

4.4 内标标准溶液：推荐的内标有萘-d₈和蒎-d₁₀（见表 2-8-2）。

表 2-8-2 定量时内标物质及其相应的分析化合物

萘-d ₈	硝基苯
蒎-d ₁₀	2,4-二硝基甲苯
硝基苯-d ₈ （替代物）	2,6-二硝基甲苯
2-氟联苯（替代物）	3,4-二硝基甲苯

4.4.1 使用预先混合的有证标准溶液时，应根据生产商文件的要求选择合适的放置时间和储存温度进行保存。

4.4.2 为达到更低的检测限而使用更灵敏的质谱仪时，可能需要更稀释的内标溶液。内标物质的峰面积应为处于中点校正分析的目标物面积的 50-200% 之间。内标中间使用液： $\rho = 10 \text{ mg/L}$ 。

4.5 GC/MS 调试标准溶液

配制含有十氟三苯基磷（DFTPP）浓度为 $50 \text{ ng}/\mu\text{L}$ 的二氯甲烷溶液。此标准溶液中也含有 4,4'-DDT、五氯苯酚和联苯胺，浓度均为 $50 \text{ ng}/\mu\text{L}$ ，以检验进样口的惰性及气相色谱柱的性能。当进样量 $\leq 50 \text{ ng}$ 时，可使用交替浓度用于补偿不同进样体积的损失。该标准溶液应置于 $\leq 6^\circ\text{C}$ 避光保存（推荐温度 -10°C ）。使用预先混合的有证溶液时，应根据生产商文件的要求选择合适的放置时间和储存温度进行保存。

4.6 校准标准溶液

至少配制浓度不同的 6 个校准标准溶液，且其中至少含有一个等于或低于样品浓度的标准溶液浓度。其余的标准溶液浓度范围应与实际样品的浓度范围一致，但不能超过 GC/MS 系统的工作范围。每一标准溶液中都含有使用本方法定量和定性检测的各个分析物。

在分析前每 1 ml 的校准标准溶液中应加入 $10 \mu\text{L}$ 的内标溶液。所有的标准溶液都必须于 $\leq 6^\circ\text{C}$ 下避光保存（推荐温度 -10°C ），并一年配制一次，或当检验标准溶液发现问题时，应立即配制。校准验证标准溶液按所需配制并于 $\leq 6^\circ\text{C}$ 保存。当使用预先混合的有证溶液时，应根据生产商文件的要求选择合适的放置时间和储存温度进行保存。

4.7 替代物标准溶液

推荐的替代物有硝基苯-d₅，2-氟代苯及对三联苯-d₁₄，标准贮备液可直接购买有证标准溶液。

4.7.1 替代物中间使用液： $\rho = 100 \sim 200 \text{ mg/L}$ 。用正己烷-丙酮混合溶剂对替代物标准贮备液进行适当稀释。

4.7.2 替代物使用液： $\rho = 5.0 \text{ mg/L}$ （参考浓度）。用丙酮（4.1）稀释替代物贮备液。

4.7.3 替代物溶液的检验

在萃取、提纯、浓缩步骤后确定空白萃取物的合适浓度，将此浓度溶液注入 GC/MS

测试回收率指示物溶液的回收率。每当配制新的回收率指示物溶液时，建议采取此检验步骤。

4.8 基质加标及实验室控制标准溶液

基质添加溶液需与初始校准标准溶液相同以减少标准溶液在前处理及分析中对回收率准确定量的影响。

4.8.1 基质添加溶液的检验

在萃取、提纯、浓缩步骤后确定空白萃取物的合适基质添加浓度，将此浓度溶液注入 GC/MS 测试回收率。每当配制新的基质添加溶液时，建议采取此检验步骤。

4.8.2 为了达到更低的检出限而使用更灵敏的质谱仪时，可能需要更稀释的基质添加溶液及实验室控制标准溶液。

4.8.3 基质添加标准溶液和实验室控制标准溶液应在甲醇中配制，溶液中每种化合物的浓度适合此分析项目。

4.9 干燥剂：优级纯无水硫酸钠（ Na_2SO_4 ）或粒状硅藻土。

置于马弗炉中 400°C 烘 4 h，冷却后装入磨口玻璃瓶中密封保存。

4.10 铜粉（Cu）：纯度为 99.5%

使用前用硝酸溶液去除铜粉表面的氧化物，用超纯水或蒸馏水冲洗除酸，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。

4.11 石英砂：150~ 830 μm （100 ~20 目）

置于马弗炉中 400°C 烘 4 h，冷却后装入磨口玻璃瓶中密封，于干燥器中保存。

4.12 载气：高纯氦气，纯度为 99.999% 以上。

8-1-5 仪器和设备

5.1 气相色谱/质谱系统

5.1.1 气相色谱仪：分析系统包括有程序升温和不分流进样的气相色谱仪，配备自动进样器。

5.1.2 熔融石英毛细管色谱柱：长 30 m 长，内径 0.25 mm（或 0.32 mm），固定相液膜厚度 0.25 μm （或 0.5 μm 、或 1 μm ），固定相为固定相为 5%-苯基-甲基聚硅氧烷，或等效的色谱柱。

5.1.3 质谱仪

在电子轰击电离模式下，使用 70 V 的电子能量，能够在 1 sec 或更短时间内从 35 amu 扫描到 500 amu。

5.1.4 GC/MS 接口

任何气相到质谱接口均可使用，但要给出目标物可接受的校准点，且能够获得可接受的调谐性能指标。对于细径毛细管柱，接口通常是毛细管直接连到质谱离子源。

5.1.5 数据系统

计算机系统与质谱仪相连。在色谱运行的整个过程中，该计算机系统必须能够联系

采集和储存所有质谱的机器可读信号。同时计算机配备相应软件，该软件可搜索任意指定质量数离子的 GC/MS 文件，可以绘出离子丰度与时间或扫描数的图。这种类型的图定义为提取离子流图（EICP）。软件也能够对任意 EICP 指定时间段或扫描数进行丰度积分。

5.2 萃取装置：微波萃取装置、索氏提取装置、探头式超声提取装置或具有相当功能的设备。需在临用前及使用中进行空白试验，所有接口处严禁使用油脂润滑剂。

5.3 浓缩装置：氮吹浓缩仪、旋转蒸发仪、K-D 浓缩仪或具有相当功能的设备。

5.4 真空冷冻干燥仪：空载真空度达 13Pa 以下。

5.5 固相萃取装置。

5.6 分析天平：可精确称量到 0.001 g。

5.7 微量进样针：10 μ l。

5.8 容量瓶：A 级，配备有尺寸一致的磨口玻璃塞。

5.9 样品瓶：配有聚四氟乙烯（PTFE）垫片的盖子

5.10 一般实验室常用仪器和设备。

8-1-6 样品制备

6.1 样品的保存

样品采集后密闭储存于棕色玻璃瓶中，应尽快分析。若不能及时分析，应冷藏避光保存，保存期为 10 d。注意避免有机物干扰。样品提取液避光冷藏保存，保存期 40 d。

6.2 试样的制备

6.2.1 脱水

将所采土壤样品置于搪瓷或玻璃托盘中，除去枝棒、叶片、石子等异物，充分混匀。称取 10~20 g（精确到 0.01 g）新鲜样品进行脱水，加入适量无水硫酸钠，和样品掺拌均匀，研磨成细粒状。如果使用加压流体萃取，则用粒状硅藻土（4.9）代替无水硫酸钠（4.9）掺拌脱水、研磨成散装细颗粒。

注 1：也可采用冷冻干燥的方式对样品进行脱水，将冷冻后的样品进行充分研磨、均化成 1 mm 左右的细小颗粒。

制备详细步骤按照《土壤和沉积物 有机物的提取 加压流体萃取法》（HJ 783-2016）执行。

6.2.2 提取

可选择索氏提取、加压流体萃取、超声波提取或微波提取等任意一种方式进行目标物的提取。

索氏提取：在制备好的土壤样品中加入 80.0 μ l 替代物中间使用液（4.7.2），所有样品小心转入纸质套筒中，小心置于索氏提取器回流管中，在圆底溶剂瓶中加入 100 ml 正己烷-丙酮混合溶剂（1:1），提取 16~18 h，回流速度控制在 4~6 次/h。收集提取液。

加压流体萃取：称取制备好的土壤样品于 34 ml 萃取池中，萃取溶剂 1:1 的丙酮和

正己烷混合溶液；温度 100℃；压力 1500 psi；加热时间 5 min；静态萃取时间 5 min；溶剂淋洗体积：60%池体积；循环 2 次；吹扫时间 60 s。

6.2.3 浓缩

萃取液选择以下两种方式先进行浓缩，当浓缩液剩余 10 ml 左右，加入 10 ml 正己烷交换溶剂，继续浓缩至约 2 ml 左右进行过滤和脱水。浓缩方法推荐使用以下两种方式，也可采用其他浓缩方法。

(1) 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（4.1）反复洗涤多次。

(2) 旋转蒸发浓缩：将萃取液转入合适体积的圆底烧瓶，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 40℃左右，正己烷/丙酮（1+1）可设定 40℃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。

注 2：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。

6.2.4 过滤和脱水

如果提取液（6.2.3）存在明显水分，需要过滤和脱水。在玻璃漏斗上垫上一层玻璃棉或玻璃纤维滤膜，加入约 5 g 无水硫酸钠，将提取液过滤到浓缩器皿中。再用少量丙酮-正己烷混合溶剂（1:1）洗涤提取容器 3 次，再将洗涤液倒入漏斗中过滤，最后再用少许混合溶剂冲洗漏斗，全部收集至浓缩器，待浓缩，浓缩后净化。

6.2.5 脱硫

一般被污染的土壤样品提取液需要脱硫。脱硫方法有以下两种方式。

6.2.5.1 将上述萃取液转移至 5 ml 离心管，加入 2 g 铜粉(4.10)，混合震荡至少 5 min。用一次性移液管将萃取液吸出，待下一步净化。

6.2.5.2 在制备好的硅胶层析柱或活化后的固相萃取柱上端加入 2g 左右铜粉(4.10)，加入全部提取液停留 5 min，然后进入淋洗程序。

6.2.6 净化

先用 12 ml 10% 正己烷/二氯甲烷淋洗佛罗里硅土柱（1g/6ml），再用 12 ml 正己烷淋洗，在液面消失前，将萃取液的浓缩液转移至净化柱中，用少量正己烷洗涤浓缩瓶，洗涤液一并转移至净化柱上（注意：应始终保持填料上方留有液面），再用 12 ml 10% 正己烷/二氯甲烷洗脱样品，收集于试管中。

6.2.7 浓缩、加内标

将上述净化后的试液按照 6.2.3 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(4.4.2)使其浓度和校准曲线中内标浓度保持一致，混匀后定容至 1.0 ml，移至 2 ml 样品瓶中，待测。

8-1-7 分析步骤

7.1 仪器参考条件

使用表 2-8-3 作为指导推荐条件，设置 GC/MS 的运行条件。

表 2-8-3 半挥发性有机物 GC-MS 分析参考条件

质量范围	35~500amu
扫描时间	1 秒/每次扫描
初始温度	60℃，保持 1 min
升温程序	60℃ (1 min) → 4℃/min → 140℃ → 15℃/min → 250℃ → 20℃/min → 300℃ (5 min)
最终温度	300℃，保持 5 min
进样口温度	250℃
传输线温度	300℃
离子源温度	根据制造商的说明
进样器	Grob-型，不分流式
进样量	1 μl
载气	氦气为 39.4 cm/ sec

7.2 校准

7.2.1 质谱性能检查

每次分析前，先进行质谱自动调谐。然后将气相色谱和质谱仪设定到分析方法要求的仪器条件并处于待机状态，通过气相色谱进样口直接注入 1 μl 十氟三苯基磷(DFTPP)溶液 (4.5)，运行方法，得到十氟三苯基磷质谱图，其质量碎片的离子丰度应全部符合表 2-8-4 中的要求。否则需对质谱仪清洗离子源。

表 2-8-4 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%

7.2.2 GC / MS 调谐后，还需要对色谱柱性能和进样口惰性进行评估。DDT 到 DDE 和 DDD 的降解率应不超过 15%。

DDT 和异狄氏剂降解率的计算公式如下：

$$DDT\% = \frac{(DDE + DDD) \text{ 的检出量 (ng)}}{DDT \text{ 的进样量 (ng)}} \times 100$$

$$\text{异狄氏剂}\% = \frac{(\text{异狄氏醛} + \text{异狄氏酮}) \text{的检出量 (ng)}}{\text{异狄氏剂的进样量 (ng)}} \times 100$$

若发现 DDT 降解率较高,说明进样口需要清洁。也许还需要将色谱柱的前 0.5~2 cm 截取,重新校准。

7.2.3 绘制校准曲线

分别取适量的硝基苯类标准中间使用液和 80 μl 替代物中间使用液(4.7.2),加入到 2 ml 样品瓶中配制 5 个不同浓度的标准系列(见表 2-8-5),加入 10 μl 10 $\mu\text{g/ml}$ 内标使用液(4.4.2),配制成 1ml 标准溶液系列。按照仪器参考条件(7.1)依次进行分析,目标化合物总离子流图见图 2-8-1,根据结果绘制校准曲线。

表 2-8-5 各化合物不同浓度的标准系列

	1	2	3	4	5
硝基苯 (ng/ml)	20	50	100	500	1000
2,6-二硝基甲苯	50	100	200	500	1000
2,4-二硝基甲苯	50	100	200	500	1000
3,4-二硝基甲苯	50	100	200	500	1000
萘-d ₈ 和 苊-d ₁₀ (内标, ng)	100				
硝基苯-d ₅ (替代物, ng)	400				

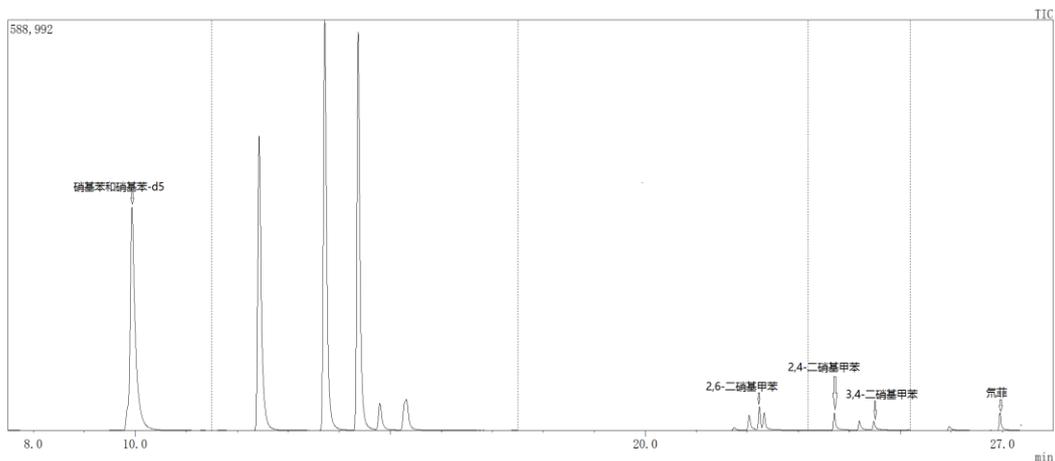


图 2-8-1 硝基苯化合物的总离子流图

按照仪器参考条件(7.1),从低浓度到高浓度依次进样分析,以目标化合物浓度和内标化合物浓度比值(ρ_i)为横坐标,以目标化合物定量离子的响应值和内标化合物定量离子的响应值比值与内标化合物浓度的乘积为纵坐标,绘制标准曲线。

参照下述方程计算每个目标物对应其内标指示物的校正因子(RFs):

$$RF = \frac{A_S \times C_{is}}{A_{is} \times C_S}$$

式中： A_S ——目标物或回收率指示物的峰面积(或峰高)；

A_{is} ——内标指示物的峰面积(或峰高)；

C_S ——目标物或回收率指示物的浓度， $\mu\text{g/L}$ ；

C_{is} ——内标指示物的浓度， $\mu\text{g/L}$ 。

计算每个目标物的校正因子平均值和校正因子的相对标准偏差(RSD)，其校正因子的 $RSD \leq 20\%$ 。最低浓度点的标准溶液满足最低校正因子的要求是至关重要的。

$$\overline{RF} = \frac{\sum_{i=1}^n RF_i}{n}$$

$$SD = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (RF_i - \overline{RF})^2}{n - 1}}$$

$$RSD = \frac{SD}{\overline{RF}} \times 100$$

式中： RF_i ——每个标准物质的校正因子；

\overline{RF} ——基础校准中每个物质的校正因子平均值；

n ——校正曲线浓度数，如 6 个。

如果校准样品中超过 10% 的目标物的校正因子的 RSD 大于 20%，并且校准曲线线性相关系数不能达到 0.99，则认为仪器条件不宜用于分析。清洗或更换进样口部件或者色谱柱，并参照 7.2 重新建立校正程序。

7.2.4 保留时间的评估

标准曲线的每个浓度中每个目标物的相对保留时间需在 0.06 RRT 单位内。出峰晚的目标物相对保留时间更稳定。

$$RRT = \frac{\text{目标物保留时间}}{\text{内标指示物保留时间}}$$

7.2.5 GC/MS 系统校准验证

校准验证包含 3 个步骤，在每 12h 分析周期的开始展开。

(1) 标准样品和测定样品分析前，先用 GC/MS 系统分析 DFTPP，进样的绝对量 ≤ 50 ng。DFTPP 的质谱图必须满足 11.3.1 中的要求，然后才能进行样品分析。样品每连续分析 12 h 后，重复 DFTPP 分析，并满足上述要求。

(2) 定量校准分析后，立刻用同批次首次分析的标准曲线中间浓度点对定量校准样品中的每个目标物进行校准，定量校准样品不同于标准曲线中间浓度点样品。定量校准样品中各目标物的定量浓度偏差应不超出预期的 30%。

(3) 校准曲线需要每隔 12 h 在分析样品前再次进行验证，即每 12 h 分析一个一定浓度的标准溶液（包含所有化合物），这个浓度可以是 GC/MS 分析时标准曲线的中间浓度，也可以是项目考察的有效浓度。

7.2.6 样品分析前首先要进行方法空白实验，以确定整个分析流程和系统（包括前处理设备、提取液转移以及 GC/MS 系统）中不会有干扰物。如果方法空白显示受到污染，则需要进行溶剂空白试验，用于分析干扰物的来源是标准物质还是样品。

7.3 测定

7.3.1 样品提取液净化后定容至 1 ml，仪器分析前，将准备进样分析的样品平衡至室温，并加 10 μ l 内标指示物溶液。

7.3.2 采用与分析标准曲线样品相同的分析条件进行样品分析。样品中回收率指示物的浓度应该适中，在校准曲线的浓度范围之内，样品进样体积必须和标准曲线样品进样量保持一致。

7.3.3 如果某样品中任何目标物的定量离子响应值超出了 GC/MS 的标准曲线范围，这个样品提取必须被稀释再分析。分析前加入额外的内标指示物，加入量需要与标准溶液保持相同的浓度。只有当主离子受到干扰时，才选用参考离子定量。

注：所有样品（包括样品、加标样品、空白和标准溶液）中的内标指示物（面积计算）必须严格测定。如果任何样品（包括样品、加标样品、空白和标准溶液）中的内标指示物的峰面积相较于当日的基础校准样品中内标指示物峰面积变化超出两倍(-50% + 100%)，说明分析出现问题，必须采取纠正措施。这些样品、加标样品和空白都需要重新分析。

7.3.4 当样品中某化合物的离子污染了检测器时，需要增加溶剂空白来核实仪器空白。如果仪器空白显示仪器受到了干扰，系统必须进行清洁。在仪器空白不能证实仪器中干扰已经去除之前，不能进行样品分析。这种污染很有可能是由于进样针受到污染引起的。如果对进样针进行充分有效的清洗，高浓度样品分析后造成残留的可能性将会避免。

7.3.5 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，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。复杂基质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。

7.3.6 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。具体见表 2-8-6。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。

表 2-8-6 硝基苯类化合物的特征离子

化合物	定量离子	定性离子
硝基苯	123	77, 65
2,6-二硝基甲苯	165	63, 89
2,4-二硝基甲苯	165	63, 89
3,4-二硝基甲苯	182	63, 89
2-氟联苯（替代物）	172	171
硝基苯-d ₅ （替代物）	82	128, 98
萘-d ₈ （内标）	136	68
蒽-d ₁₀ （内标）	164	162, 160

7.4 空白试验

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

8-1-8 结果计算与表示

8.1 结果计算

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

$$\omega = \frac{A_x \times \rho_{IS} \times V_x}{A_{IS} \times RF \times m \times W_{dm}} \times 1000 \quad (1)$$

式中： ω ——样品中的目标物含量， $\mu\text{g}/\text{kg}$ ；

A_x ——测试液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_{dm} ——土壤样品干物质的含量，%。

8.2 结果表示

测定结果保留三位有效数字。

8-1-9 质量保证和质量控制

9.1 试剂空白

所使用的有机试剂均应浓缩后（浓缩倍数视分析过程中最大浓缩倍数而定）进行空白检查，试剂空白测试结果中目标物浓度应低于方法检出限。

9.2 全程序空白

每批样品（不超过 20 个样品）应做一个空白试验，前处理条件或试剂变化时均要重新做全程序空白，全程序空白测定结果中目标物浓度应不超过方法检出限。

全程序空白中每个内标特征离子的峰面积要在同批连续校准点中内标特征离子的峰面积的-50%~100%。其每个内标的保留时间与在同批连续校准点中相应内标保留时间相比，偏差要求在 30 s 以内。

9.3 基体加标

每批样品（不超过 20 个样品）应分析 1 对基体加标样品，加标浓度为原样品浓度的 1~5 倍或曲线中间浓度点，加标回收率范围可参考 50%~140%之间。

9.4 仪器性能检查

9.4.1 用 2 ml 试剂瓶装入未经浓缩的己烷、丙酮，按照样品分析的仪器条件走一个空白，TIC 谱图中应没有干扰物。干扰较多或样品浓度较高的进针后也应做一个这样的空白检查，如果出现较多的干扰峰或高温区出现干扰峰或流失过多，应检查污染来源，必要时采取更换衬管、清洗离子源或保养、更换色谱柱等措施。

9.4.2 仪器真空度检查：应保证质谱系统保持 10^{-5} - 10^{-6} Torr 的真空，水和空气的质量碎片峰低于 69 质量碎片的 20%。

9.4.3 质谱检查：配置 50mg/ml 十氟三苯基磷（DFTPP）直接进 1 μ l 入色谱，得到的质谱图应全部符合表 3-10-3 中的标准。

9.4.4 校准曲线检查

(1) 计算每种目标化合物的平均相对响应因子，如果校准化合物的相对标准偏差超过 30%，说明系统活跃而不能分析，应进行必要的维护。

(2) 每 12h 重新检查校准曲线，如果校准化合物的响应因子相对偏差大于 20%，则需要重新校准。

(3) 样品中内标的保留时间应和最近校准中内标的保留时间偏差不能大于 30 sec，否则需要检查色谱系统或重新校准，最近两次内标的响应值偏差大于 50%要进行仪器系统检查，维护仪器后，期间分析的样品需重新分析。

8-1-10 废物处理

实验中产生的所有废液和废物（包括检测后的残液）应置于密闭容器中保存，委托相关单位进行处理。

8-1-11 注意事项

11.1 所有有机试剂均有一定毒性，应在通风罩或通风橱内操作，并做好个人防护。

11.2 所用到的标准物质中含有剧毒和致癌物，操作时应按规定要求佩带防护器具，避免皮肤和衣服接触；配制应在通风柜内进行；检测后的残液应做妥善的安全处理，不可随意丢弃。

11.3 不同产地、公司甚至不同批号的产品在性能上都有可能存在一定的差异。因此，净化样品前，需用标准样品对同一批固相萃取柱条件进行校正。

11.4 彻底清洗所用的任何玻璃器皿，以消除干扰物质。先用热水加清洁剂清洗，再用自来水和不含有机物的试剂水淋洗，在 130℃ 下烘 2~3h，或用甲醇淋洗后晾干。干燥的玻璃器皿应在干净的环境中保存。

9 二噁英类和呋喃

9-1 气相色谱-高分辨质谱法

9-1-1 编制依据

本方法依据《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 77.4-2008)编制。

9-1-2 适用范围

本方法方法规定了采用同位素稀释高分辨气相色谱-高分辨质谱联用法(HRGC-HRMS)对 2,3,7,8-位有氯取代的四氯至八氯取代的多氯代二苯并-对-二噁英(PCDDs)和多氯代二苯并呋喃(PCDFs)进行定性和定量分析。

本方法适用于土壤中的二噁英类测定。

方法检出限取决于所使用的分析仪器的灵敏度、样品中的二噁英类浓度以及干扰水平等多种因素。2,3,7,8-T4CDD 仪器检出限应低于 0.1 pg, 当土壤取样量为 100 g 时, 本方法对 2,3,7,8-T4CDD 的最低检出限应低于 0.05 ng/kg。

9-1-3 方法原理

本方法采用同位素稀释高分辨气相色谱-高分辨质谱法测定土壤中的二噁英类, 规定了土壤中二噁英类的采样、样品处理及仪器分析等过程的操作步骤以及整个分析过程的质量管理措施。按相应采样规范采集样品并干燥。加入提取内标后使用盐酸处理。分别对盐酸处理液和盐酸处理后样品进行液液萃取和索氏提取, 萃取液和提取液溶剂置换为正己烷后合并, 进行净化、分离及浓缩操作。加入进样内标后使用高分辨色谱-高分辨质谱法(HRGC-HRMS)进行定性和定量分析见“二噁英类分析流程图”。

9-1-4 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, 并进行空白试验。有机溶剂浓缩 10000 倍不得检出二噁英类。

4.1 甲醇

4.2 丙酮

4.3 甲苯

4.4 正己烷

4.5 二氯甲烷

4.6 壬烷或癸烷

4.7 水: 用正己烷(4.4)充分洗涤过的蒸馏水。除非另有说明, 本方法本方法中涉及的水均指经过上述处理的蒸馏水。

4.8 25%二氯甲烷—正己烷溶液: 二氯甲烷(4.5)与正己烷(4.4)以体积比 1:3 混合。

4.9 提取内标: 二噁英类内标物质(溶液), 一般选择 ^{13}C 标记或 ^{37}Cl 标记化合物作为提取内标见表 2-9-3, 每样品添加量一般为: 四氯-七氯取代化合物 0.4~2.0 ng, 八氯

取代化合物 0.8~4.0 ng，并且以不超过定量线性范围为宜。

4.10 进样内标：二噁英类内标物质(溶液)，一般选择 ^{13}C 标记或 ^{37}Cl 标记化合物作为进样内标，每样品添加量为 0.4~2.0 ng。

4.11 标准溶液：指以壬烷(或癸烷、甲苯等)为溶剂配制的二噁英类标准物质与相应内标物质的混合溶液。标准溶液的浓度精确已知，且浓度序列应涵盖 HRGC—HRMS 的定量线性范围，包括 5 种浓度梯度。

4.12 盐酸：优级纯。

4.13 浓硫酸：优级纯。

4.14 无水硫酸钠：分析纯以上，在 380°C 温度下处理 4 h，密封保存。

4.15 氢氧化钾：优级纯。

4.16 硝酸银：优级纯。

4.17 硅胶：层析填充柱用硅胶 (0.063~0.212 mm，70 目~230 目)，在烧杯中用甲醇(4.1)洗净，甲醇挥发完全后，在蒸发皿中摊开，厚度小于 10 mm。 130°C 下干燥 18 h，然后放入干燥器冷却 30 min，装入试剂瓶中密封，保存在干燥器中。

4.18 2%氢氧化钾硅胶：取硅胶(4.17)98 g，加入用氢氧化钾(4.15)配制的 50 g/L 氢氧化钾溶液 40 ml，在旋转蒸发装置中约 50°C 温度下减压脱水，去除大部分水分后，继续在 $50\sim 80^{\circ}\text{C}$ 减压脱水 1 h，硅胶变成粉末状。所制成的硅胶含有 2%(w/w)的氢氧化钾，将其装入试剂瓶密封，保存在干燥器内中。

4.19 22%硫酸硅胶：取硅胶(4.17)78 g，加入浓硫酸(4.13)22 g，充分震荡后变成粉末状。将所制成的硅胶装入试剂瓶密封，保存在干燥器中。

4.20 44%硫酸硅胶：取硅胶(4.17)56 g，加入浓硫酸(4.13)44 g，充分震荡后变成粉末状。将所制成的硅胶装入试剂瓶密封，保存在干燥器中。

4.21 10%硝酸银硅胶：取硅胶(4.17)90 g，加入用硝酸银(4.16)配制的 400 g/L 硝酸银溶液 28 ml，在旋转蒸发装置中约 50°C 温度下减压充分脱水。配制过程中应使用棕色遮光板或铝箔遮挡光线。所制成的硅胶含有 10%(w/w)的硝酸银，将其装入棕色试剂瓶密封，保存在干燥器中。

4.22 氧化铝：层析填充柱用氧化铝(碱性，活性度 I)，可以直接使用活性氧化铝。必要时可以如下步骤活化。将氧化铝在烧杯中铺成厚度小于 10 mm 的薄层，在 130°C 温度下处理 18 h，或者在培养皿中铺成厚度小于 5 mm 的薄层，在 500°C 下处理 8 h，活化后的氧化铝在干燥器内冷却 30 min 后，装入试剂瓶密封，保存在干燥器中。氧化铝活化后应尽快使用。

4.23 活性炭或活性炭硅胶：

活性炭可选用下述二种配制方法，或使用市售活性炭硅胶成品。

4.23.1 Carbopack C/Celite 545 (18%)。混合 9.0 g 的 Carbopack C 活性炭与 41 g 的 Celite545 于附聚四氟乙烯内衬螺帽的 250 ml 玻璃瓶中混合均匀，使用前于 130°C 活化 6

h, 冷却后储于干燥箱内保存备用。

4.23.2 AX-21/Celite 545 (8%)。混合 10.7 g 的 AX-21 活性碳与 124 g 的 Celite545 于附聚四氟乙烯内衬螺帽的 250 ml 玻璃瓶中, 充分震荡搅拌, 使其完全混合, 使用前于 130°C 活化 6 h, 冷却后储于干燥箱内保存备用。

使用前, 以甲苯为溶剂索氏提取 48 h 以上, 确认甲苯不变色, 若甲苯变色, 重复索氏提取。索氏提取后, 在 180°C 温度下干燥 4 h, 再用旋转蒸发装置干燥 1 h(50°C)。在干燥器中密封保存备用。

4.24 石英棉: 使用前在 200°C 下处理 2 h, 密封保存。

以上材料均可选择符合二噁英类分析要求的市售商业产品。

9-1-5 仪器和设备

5.1 采样装置

使用对二噁英类无吸附作用的不锈钢或铝合金材质器具。

5.2.2 样品容器: 使用对二噁英类无吸附作用的不锈钢或玻璃材质可密封器具。

5.2 前处理装置

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

5.2.1 索氏提取器或性能相当的设备。

5.2.2 浓缩装置: 旋转蒸发装置、氮吹仪以及 K-D 浓缩装置等。

5.2.3 填充柱: 内径 8~15 mm, 长 200~300 mm 的玻璃填充柱管。

5.3 分析仪器

使用高分辨毛细管柱气相色谱-高分辨质谱法(HRGC-HRMS)对二噁英类进行分析。

5.3.1 高分辨毛细管柱气相色谱: 应满足 11.1.1 要求并具有下述功能:

5.3.1.1 进样口: 具有不分流进样功能, 最高使用温度不低于 280°C。也可使用柱上进样或程序升温大体积进样方式。

5.3.1.2 柱温箱: 具有程序升温功能, 可在 50~350°C 温度区间内进行调节。

5.3.1.3 毛细管色谱柱: 内径 0.10~0.32 mm, 膜厚 0.10~0.25 μm, 柱长 25~60 m。可对 2,3,7,8-位氯代二噁英类化合物进行良好的分离, 并能判明这些化合物的色谱峰流出顺序。

5.3.1.4 载气: 高纯氦气, 99.999%。

5.3.2 高分辨质谱仪: 应为双聚焦磁质谱, 满足 11.1.2 的要求并具有下述功能:

5.3.2.1 具有气质联机接口。

5.3.2.2 具有电子轰击离子源, 电子轰击电压可在 25~70 V 范围调节。

5.3.2.3 具有选择离子检测功能, 并使用锁定质量模式(Lock mass)进行质量校正。

5.3.2.4 动态分辨率大于 10000(10%峰谷定义, 下同)并至少可稳定 24 h 以上。当使用的内标包含 13C-O8CDF 时, 动态分辨率应大于 12000。

5.3.2.5 高分辨状态(分辨率>10000)下能够在 1 s 内重复监测 12 个选择离子。

5.3.2.6 数据处理系统：能够实时采集、记录及存储质谱数据。

9-1-6 样品

样品应尽快送至实验室进行样品制备和样品分析。

9-1-7 分析步骤

7.1 样品的风干及筛分

土壤样品风干及筛分参照 HJ/T 166 相关部分进行操作。采集样品风干及筛分时应避免日光直接照射及样品间的交叉污染。

7.2 干物质含量的测定

参照本技术规定第一部分 1-1 方法测定土壤样品中的干物质含量。

7.3 添加提取内标

在样品处理之前添加 0.5~2.0 ng 提取内标。如果样品提取液需要分割使用(如样品中二噁英类预期浓度过高需要加以控制或者需要预留保存样),则提取内标添加量应适当增加。

7.4 盐酸处理

称取一定量样品,用 2 mol/L 的盐酸处理。盐酸的用量为每 1 g 样品至少加 20 mmol HCl。搅拌样品,使其与盐酸充分接触并观察发泡情况,必要时再添加盐酸,直到不再发泡为止。用布氏漏斗过滤盐酸处理液,并用水充分冲洗滤筒,再用少量甲醇(或丙酮)淋洗去除滤筒及样品中的水分,将冲洗好的滤筒放入烧杯中转移至洁净的干燥器中充分干燥。

7.5 样品提取

7.5.1 液液萃取

将样品前处理的处理液合并,按照每 1 L 盐酸处理液使用 100 ml 二氯甲烷的比例进行震荡萃取,重复 3 次,萃取液使用无水硫酸钠脱水干燥。

7.5.2 样品提取

滤筒及样品充分干燥后以甲苯为溶剂进行索氏提取,提取时间应在 16 h 以上。

将 7.5.1 和 7.5.2 各部分萃取液和提取液溶剂置换为正己烷后合并。

若样品中不含碳状物,可以省略盐酸处理,直接进行提取操作。实验室可以通过分析有证参考物质或参加国际能力验证的方法对快速溶剂萃取等其他提取方法的使用进行评估。

7.6 提取液的分割

可根据样品中二噁英类预期浓度的高低分取 25~100%(整数比例)的提取液作为样品储备液,样品储备液应转移至棕色密封储液瓶中冷藏贮存。

样品净化可以选择硫酸处理-硅胶柱净化或多层硅胶柱净化方法。对干扰物的分离净化可以选择氧化铝柱净化或活性炭硅胶柱净化方法。

7.7 硫酸处理-硅胶柱净化

7.7.1 将样品溶液浓缩至 1~2 ml。

7.7.2 将浓缩液用 50~150 ml 正己烷洗入分液漏斗，每次加入适量（10~20 ml）浓硫酸，轻微振荡，静置分层，弃去硫酸层。根据硫酸层颜色的深浅重复操作 1~3 次，直到硫酸层的颜色变浅或无色为止。

7.7.3 正己烷层每次加入适量的水洗涤，重复洗至中性。正己烷层经无水硫酸钠脱水后，浓缩至 1~2 ml。

7.7.4 层析填充柱底部垫一小团石英棉，用 10 ml 正己烷冲洗内壁。在烧杯中加入 3 g 硅胶和 10 ml 正己烷，用玻璃棒缓缓搅动赶掉气泡，倒入层析填充柱，让正己烷流出，待硅胶层稳定后，再充填约 10 mm 厚的无水硫酸钠，用正己烷冲洗管壁上的硫酸钠粉末。

7.7.5 用 50 ml 正己烷淋洗硅胶柱，然后将浓缩液定量转移到硅胶柱上。用 150 ml 正己烷淋洗，调节淋洗速度约为 2.5 ml/min(大约 1 滴/s)。

7.7.6 洗出液浓缩至 1~2 ml。

7.8 多层硅胶柱净化

7.8.1 在层析填充柱底部垫一小团石英棉，用 10 ml 正己烷冲洗内壁。依次装填无水硫酸钠 4 g，硅胶 0.9 g，2%氢氧化钾硅胶 3 g，硅胶 0.9 g，44%硫酸硅胶 4.5 g，22%硫酸硅胶 6 g，硅胶 0.9 g，10%硝酸银硅胶 3 g，无水硫酸钠 6 g，用 100 ml 正己烷淋洗硅胶柱。

7.8.2 将样品溶液浓缩至 1~2 ml。

7.8.3 将浓缩液定量转移到多层硅胶柱上。

7.8.4 用 200 ml 正己烷淋洗，调节淋洗速度约为 2.5 ml/min(大约 1 滴/s)。

7.8.5 洗出液浓缩至 1~2 ml。若多层硅胶柱颜色加深较多，应重复上述 7.8.1~7.8.5 净化操作。样品含硫量较高时，可在索氏提取器的蒸馏烧瓶中加入 5~10 g 铜珠或在多层硅胶柱上端加入适量铜粉。

7.9 氧化铝柱净化

7.9.1 在层析填充柱底部垫一小团石英棉，用 10 ml 正己烷冲洗内壁。在烧杯中加入 10 g 氧化铝和 10 ml 正己烷，用玻璃棒缓缓搅动赶掉气泡，倒入层析填充柱，让正己烷流出，待硅胶层稳定后，再充填约 10 mm 厚的无水硫酸钠，用正己烷冲洗管壁上的硫酸钠粉末。用 50 ml 正己烷淋洗硅胶柱。

7.9.2 将经过初步净化的样品浓缩液定量转移到氧化铝柱上。首先用 100 ml 的 2% 二氯甲烷-正己烷溶液淋洗，调节淋洗速度约为 2.5 ml/min(大约 1 滴/s)。洗出液为第一组分。

7.9.3 然后用 150 ml 的 50%二氯甲烷-正己烷溶液淋洗氧化铝柱(淋洗速度约为 2.5 ml/min)，得到的洗出液为第二组分，该组分含有分析对象二噁英类。

7.9.4 将第二组分洗出液浓缩至 1~2 ml。

7.10 活性炭硅胶柱净化

7.10.1 在层析填充柱底部垫一小团石英棉，用 10 ml 正己烷冲洗内壁。干法充填约 10 mm 厚的无水硫酸钠和 1.0 g 活性炭硅胶。注入 10 ml 正己烷，敲击层析填充柱赶掉气泡，再充填约 10 mm 厚的无水硫酸钠，用正己烷冲洗管壁上的硫酸钠粉末。用 20 ml 正己烷淋洗硅胶柱。

7.10.2 将经过初步净化的样品浓缩液定量转移到活性炭硅胶柱上。首先用 200 ml 的 25% 二氯甲烷-正己烷溶液淋洗，调节淋洗速度约为 2.5 ml/min(大约 1 滴/s)。洗出液为第一组分。

7.10.3 然后用 200 ml 甲苯溶液淋洗活性炭硅胶柱(淋洗速度约为 2.5 ml/min)，得到的洗出液为第二组分，该组分含有分析对象二噁英类。

7.10.4 将第二组分洗出液浓缩至 1~2 ml。

7.11 其他样品净化方法

可以使用凝胶渗透色谱 (GPC)、高压液相色谱 (HPLC)、自动样品处理装置以及其他净化方法或装置等进行样品的净化处理。使用前应用标准样品或标准溶液进行分离和净化效果试验，并确认满足本方法质量控制/质量保证要求。

7.12 上机样品制备

7.12.1 样品的浓缩

由 7.9.4 或 7.10.4 所得的第二组分洗出液用高纯氮吹除多余的溶剂，浓缩至微湿。

7.12.2 添加进样内标

添加 0.4~2.0 ng 进样内标，加入壬烷(或癸烷、甲苯)定容至适当体积，使进样内标浓度同制作相对响应因子的标准曲线进样内标浓度相同，转移至进样瓶后作为上机样品。

7.13 仪器条件

7.13.1 分辨气相色谱条件设定

选择适当操作条件来分离 2,3,7,8-位氯代二噁英类化合物，推荐条件为：

进样方式：不分流进样 1 μ l

进样口温度： 270 $^{\circ}$ C

载气流量： 1.0 ml/min

色谱接口温度： 270 $^{\circ}$ C

色谱柱： 固定相 5% 苯基 95% 聚甲基硅氧烷，柱长 60 m，内径 0.25 mm，膜厚 0.25 μ m

程序升温： 初始温度 140 $^{\circ}$ C,保持 1 min 后以 20 $^{\circ}$ C/ min 的速度升温至 200 $^{\circ}$ C，停留 1 min 后以 5 $^{\circ}$ C/ min 的速度升温至 220 $^{\circ}$ C,停留 16 min 后以 5 $^{\circ}$ C/ min 的速度升温至 235 $^{\circ}$ C后停留 7 min。以 5 $^{\circ}$ C/ min 的速度升温至 310 $^{\circ}$ C停留 10 min。

7.13.2 高分辨质谱条件设定

设置仪器满足如下条件，并使用标准溶液或标准参考物质确认保留时间窗口。

7.13.2.1 使用 SIM 法选择待测化合物的两个监测峰离子进行监测，如表 2-11-1 所示 (37Cl-T4CDD 仅有一个监测峰离子)。

7.13.2.2 导入 PFK 得到稳定的响应后，优化质谱仪器参数使得表 4-11-1 中各质量范围内 PFK 峰离子的分辨率大于 10000，当使用的内标包含 13C-O8CDF 时，分辨率应大于 12000。

7.14 质量校正

仪器分析开始前需进行质量校正。监测表 2-9-1 中各质量范围内 PFK 峰离子的荷质比及分辨率，分辨率应全部达到 10000 以上，通过锁定质量模式进行质量校正。校正过程完成后保存质量校正文件。

7.15 SIM 检测

7.15.1 按 7.13 节要求设置高分辨气相色谱—高分辨质谱联用仪条件。

7.15.2 注入 PFK，响应稳定后，按 7.13 及 7.14 节要求进行仪器调谐与质量校正后进行样品分析。每 12 h 对分辨率及质量校正进行验证。不符合 7.13 及 7.14 节要求时应重新进行调谐及质量校正。

7.15.3 完成测定后，取得各监测离子的色谱图，确认 PFK 峰离子丰度差异小于 20%，检查是否存在干扰以及 2,3,7,8-氯代二噁英类的分离效果，最后进行数据处理。按各化合物的离子荷质比记录谱图。

7.16 相对响应因子制作

7.16.1 标准溶液测定

标准溶液浓度序列应有 5 种以上浓度，对每个浓度应重复 3 次进样测定。

表 2-9-1 质量数设定(监测离子和锁定质量数)

同类物	M ⁺	(M+2) ⁺	(M+4) ⁺
T ₄ CDDs	319.8965	321.8936	
P ₅ CDDs		355.8546	357.8517*
H ₆ CDDs		389.8157	391.8127*
H ₇ CDDs		423.7767	425.7737
O ₈ CDD		457.7377	459.7348
T ₄ CDFs	303.9016	305.8987	
P ₅ CDFs		339.8597	341.8568
H ₆ CDFs		373.8207	375.8178
H ₇ CDFs		407.7818	409.7788
O ₈ CDF		441.7428	443.7398
¹³ C ₁₂ -T ₄ CDDs	331.9368	333.9339	
³⁷ Cl ₄ -T ₄ CDD	327.8847		
¹³ C ₁₂ -P ₅ CDDs		367.8949	369.8919
¹³ C ₁₂ -H ₆ CDDs		401.8559	403.8530
¹³ C ₁₂ -H ₇ CDDs		435.8169	437.8140
¹³ C ₁₂ -O ₈ CDD		469.7780	471.7750
¹³ C ₁₂ -T ₄ CDFs	315.9419	317.9389	
¹³ C ₁₂ -P ₅ CDFs		351.9000	353.8970

¹³ C ₁₂ -H ₆ CDFs	383.8369	385.8610	
¹³ C ₁₂ -H ₇ CDFs	417.8253	419.8220	
¹³ C ₁₂ -O ₈ CDF	451.7860	453.7830	
PFK (Lock mass)	292.9825(四氯代二噁英类定量用) 354.9792(五氯代二噁英类定量用) 392.9760(六氯代二噁英类定量用) 430.9729(七氯代二噁英类定量用) 442.9729(八氯代二噁英类定量用)		

注：* 可能存在 PCBs 干扰

7.16.2 离子丰度比确认

标准溶液中化合物对应的两个检测离子的离子丰度比应与理论离子丰度比一致，见表 2-9-2，变化范围应在±15%以内。

7.16.3 信噪比确认

标准溶液浓度序列中最低浓度的化合物信噪比(S/N)应大于 10。取谱图基线测量值标准偏差的 2 倍作为噪声值 N。也可以取噪声最大值和最小值之差的 2/5 作为噪声值 N。以噪声中线为基准，到峰顶的高度为峰高(信号 S)。

表 2-9-2 根据氯原子同位素丰度比推算的理论离子丰度比

	M	M+2	M+4	M+6	M+8	M+10	M+12	M+14
T ₄ CDDs	77.43	100.0	48.74	10.72	0.94	0.01		
P ₅ CDDs	62.06	100.0	64.69	21.08	3.50	0.25		
H ₆ CDDs	51.79	100.0	80.66	34.85	8.54	1.14	0.07	
H ₇ CDDs	44.43	100.0	96.64	52.03	16.89	3.32	0.37	0.02
O ₈ CDD	34.54	88.80	100.0	64.48	26.07	6.78	1.11	0.11
T ₄ CDFs	77.55	100.0	48.61	10.64	0.92			
P ₅ CDFs	62.14	100.0	64.57	20.98	3.46	0.24		
H ₆ CDFs	51.84	100.0	80.54	34.72	8.48	1.12	0.07	
H ₇ CDFs	44.47	100.0	96.52	51.88	16.80	3.29	0.37	0.02
O ₈ CDF	34.61	88.89	100.0	64.39	25.98	6.74	1.10	0.11

注：(1)M 表示质量数最低的同位素；

(2)以最大离子丰度作为 100%。

7.16.4 相对响应因子计算

各浓度点待测化合物相对于提取内标的相对响应因子(RRF_{es})由下式计算，并计算其平均值和相对标准偏差，相对标准偏差应在±20%以内，否则应重新制作。

$$RRF_{es} = \frac{Q_{es}}{Q_s} \times \frac{A_s}{A_{es}}$$

式中： Q_s — 标准溶液中待测化合物的绝对量，pg

Q_{es} — 标准溶液中提取内标物质的绝对量，pg

A_s — 标准溶液中待测化合物的监测离子峰面积之和

A_{es} — 标准溶液中提取内标物质的监测离子峰面积之和

提取内标相对于进样内标的相对响应因子 (RRF_{rs}) 由下式计算。

$$RRF_{rs} = \frac{Q_{rs}}{Q_{es}} \times \frac{A_{es}}{A_{rs}}$$

式中： Q_{es} — 标准溶液中提取内标物质的绝对量，pg
 Q_{rs} — 标准溶液中进样内标物质的绝对量，pg
 A_{es} — 标准溶液中提取内标物质的监测离子峰面积之和
 A_{rs} — 标准溶液中进样内标物质的监测离子峰面积之和

7.17 样品测定

取得相对响应因子之后，对处理好的分析样品按下述步骤测定：

7.17.1 标准溶液确认

选择中间浓度的标准溶液，按一定周期或频次(每 12 h 或每批样品测定至少 1 次)测定。浓度变化不应超过 $\pm 35\%$ ，否则应查找原因，重新测定或重新制作相对响应因子。

7.17.2 测定样品

将空白样品和分析样品按照 7.15 所述的程序进行测定，得到二噁英类各监测离子的色谱图。

7.18 色谱峰确认

7.18.1 进样内标确认

分析样品中进样内标的峰面积应不低于标准溶液中进样内标峰面积的 70%。否则应查找原因，重新测定。

7.18.2 色谱峰确认

在色谱图上，对信噪比 S/N 大于 3 的色谱峰视为有效峰。

7.18.3 峰面积：计算 7.18.2 中确认的色谱峰的峰面积。

7.19 定性

7.19.1 二噁英类同类物

二噁英类同类物的两个监测离子在指定保留时间窗口内，并同时存在且其离子丰度比与表 4-11-2 所列理论离子丰度比一致，相对偏差小于 15%。同时满足上述条件的色谱峰定性为二噁英类物质。

7.19.2 2,3,7,8-位氯代二噁英类

除满足 7.19.1 节要求外，色谱峰的保留时间应与标准溶液一致($\pm 3s$ 以内)，同内标的相对保留时间亦与标准溶液一致($\pm 0.5\%$ 以内)。同时满足上述条件的色谱峰被定性为 2,3,7,8-位氯代二噁英类。

7.20 定量

7.20.1 采用内标法计算分析样品中被检出的二噁英类化合物的绝对量(Q)，按下式计算 2,3,7,8-位氯代二噁英类化合物的 Q。对于非 2,3,7,8-氯代二噁英类，采用具有相同氯取代原子数的 2,3,7,8-位氯代二噁英类 RRF_{es} 均值计算。

$$Q = \frac{A}{A_{es}} \times \frac{Q_{es}}{RRF_{es}}$$

式中： Q — 分析样品中待测化合物的量， ng

A — 色谱图待测化合物的监测离子峰面积之和

A_{es} — 提取内标的监测离子峰面积之和

Q_{es} — 提取内标的添加量， ng

RRF_{es} — 待测化合物相对提取内标的相对响应因子

7.20.2 用下式计算样品中的待测化合物浓度，结果修约为 2 位有效数字。

$$\rho = \frac{Q}{m \times W_{dm}}$$

式中： ρ — 样品中待测化合物的浓度， ng/kg；

Q — 样品中待测化合物总量， ng；

m — 样品量， kg；

W_{dm} — 土壤样品干物质的含量， %。

7.21 提取内标的回收率

根据提取内标峰面积与进样内标峰面积的比以及对应的相对响应因子(RRF_{rs})均值，按公式计算提取内标的回收率并确认提取内标的回收率在表 2-9-3 规定的范围之内。若提取内标的回收率不符合表 2-9-3 规定的范围，应查找原因，重新进行提取和净化操作。

$$R = \frac{A_{es}}{A_{rs}} \times \frac{Q_{rs}}{RRF_{rs}} \times \frac{100\%}{Q_{es}}$$

式中： R — 提取内标回收率， %

A_{es} — 提取内标的监测离子峰面积之和

A_{rs} — 进样内标的监测离子峰面积之和

Q_{rs} — 进样内标的添加量， ng

RRF_{rs} — 提取内标相对于进样内标的相对响应因子

Q_{es} — 提取内标的添加量， ng

7.22 检出限

7.22.1 仪器检出限

选择制作相对响应因子的系列浓度标准溶液中最低浓度的标准溶液进行 5 次重复测定，对溶液中二噁英类的 2,3,7,8-位氯代二噁英类进行定量，计算测定值的标准偏差 s，取标准偏差的 3 倍(3s)，修约为 1 位有效数字作为仪器检出限。仪器检出限值规定为四氯~五氯代二噁英类 0.1 pg，六氯~七氯代二噁英类 0.2 pg，八氯代二噁英类 0.5 pg。当测得仪器检出限高于限值时，应查找原因，重新测定使其满足标准限值的要求。实验室应定期对仪器的检出限进行检验和确认。

7.22.2 方法检出限

使用与实际采样操作相同的试剂，按照本方法进行提取，提取液中添加标准物质，

添加量为仪器检出限的 3~10 倍；然后进行与样品处理相同的净化、仪器分析、定性和定量操作。重复上述操作空白测定，共计 5 次。计算测定值的标准偏差，取标准偏差的 3 倍修约为 1 位有效数字作为方法检出限。

表 2-9-3 提取内标回收率

内标		范围	内标		范围
四氯代	¹³ C-2378-T ₄ CDD	25%~164%	¹³ C-2378-T ₄ CDF		24%~169%
五氯代	¹³ C-12378-P ₅ CDD	25%~181%	¹³ C-12378-P ₅ CDF		24%~185%
			¹³ C-23478-P ₅ CDF		21%~178%
六氯代	¹³ C-123478-H ₆ CDD	32%~141%	¹³ C-123478-H ₆ CDF		32%~141%
	¹³ C-123678-H ₆ CDD	28%~130%	¹³ C-123678-H ₆ CDF		28%~130%
			¹³ C-234678-H ₆ CDF		28%~136%
			¹³ C-123789-H ₆ CDF		29%~147%
七氯代	¹³ C-1234678-H ₇ CDD	23%~140%	¹³ C-1234678-H ₇ CDF		28%~143%
八氯代	¹³ C-O ₈ CDD	17%~157%	¹³ C-1234789-H ₇ CDF		26%~138%

9-1-8 结果计算与表示

8.1 样品检出限

按下式计算样品检出限，样品检出限应在评价浓度的 1/10 以下。

$$\rho_{DL} = \frac{D_L}{1000} \times \frac{1}{m \times W_{dm}}$$

式中： ρ_{DL} — 样品检出限，ng/kg；

D_L — 方法检出限，pg；

m — 称取样品量，kg；

W_{dm} — 土壤样品干物质的含量，%。

8.2 报告格式

结果报告宜采用表格的形式，表中应包括测定对象、实测浓度、采用的毒性当量因子以及毒性当量浓度等内容。

8.3 测定对象

测定对象包括 17 种 2,3,7,8-位氯代二噁英类、四氯代~八氯代二噁英类(T₄CDDs~O₈CDD 和 T₄CDFs~O₈CDF)的同类物及其总和，见表 2-9-4。

8.4 计算

8.4.1 实测浓度

大于样品检出限的二噁英类同类物浓度直接记录，低于样品检出限的浓度记为低于样品检出限(N.D.)。同类物总量浓度根据各异构体浓度累加计算，二噁英类总量浓度则根据各同类物浓度累加计算。

8.4.2 等价毒性当量

2,3,7,8-位氯代二噁英类的实测浓度进一步换算为等价毒性当量浓度(TEQ)，毒性当量浓度为实测浓度与该同类物的毒性当量因子(表 2-9-5)的乘积。对于低于样品检出限的

测定结果如无特别指明，使用样品检出限的二分之一计算毒性当量。

表 2-9-4 二噁英类测定对象的表示方法

氯取代数	PCDDs		PCDFs	
四氯	T ₄ CDDs	2,3,7,8-T ₄ CDD T ₄ CDDs 总量	T ₄ CDFs	2,3,7,8-T ₄ CDF T ₄ CDFs 总量
五氯	P ₅ CDDs	1,2,3,7,8-P ₅ CDD P ₅ CDDs 总量	P ₅ CDFs	1,2,3,7,8-P ₅ CDF 2,3,4,7,8-P ₅ CDF P ₅ CDFs 总量
六氯	H ₆ CDDs	1,2,3,4,7,8-H ₆ CDD 1,2,3,6,7,8-H ₆ CDD 1,2,3,7,8,9-H ₆ CDD H ₆ CDDs 总量	H ₆ CDFs	1,2,3,4,7,8-H ₆ CDF 1,2,3,6,7,8-H ₆ CDF 1,2,3,7,8,9-H ₆ CDF 2,3,4,6,7,8-H ₆ CDF H ₆ CDFs 总量
七氯	H ₇ CDDs	1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDD H ₇ CDDs 总量	H ₇ CDFs	1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDF 1,2,3,4,7,8,9-H ₇ CDF H ₇ CDFs 总量
八氯	O ₈ CDD	1,2,3,4,6,7,8,9-O ₈ CDD	O ₈ CDF	1,2,3,4,6,7,8,9-O ₈ CDF
Σ(四氯~八氯)	总 PCDDs		总 PCDFs	
	Σ(PCDDs+PCDFs)			

8.4.3 浓度单位

实测浓度单位以 ng/kg 表示，毒性当量浓度单位以 ng TEQ/kg 表示。

8.4.4 数值修约与表达

报告检出限按数值修约规则(GB 8170)修约为 1 位有效数字。浓度结果位数应不多于检出限位数，按数值修约规则(GB 8170)修约为 2 位或 1 位有效数字。

9-1-9 质量保证和质量控制

使用本方法的实验室应具备合乎要求的样品分析能力、标准物质和空白操作以及数据评价和质量控制能力，所有分析结果应符合本方法所规定的质量保证要求。

9.1 数据可靠性保证

9.1.1 内标回收率

提取内标的回收率：应对所有样品提取内标的回收率进行确认。

表 2-9-5 二噁英类的毒性当量因子(TEF)

	异构体	WHO-TEF(2005)	I-TEF
PCDDs	2,3,7,8-T ₄ CDD	1	1
	1,2,3,7,8-P ₅ CDD	1	0.5
	1,2,3,4,7,8-H ₆ CDD	0.1	0.1
	1,2,3,6,7,8-H ₆ CDD	0.1	0.1
	1,2,3,7,8,9-H ₆ CDD	0.1	0.1
	1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDD	0.01	0.01
	O ₈ CDD	0.0003	0.001
	其他 PCDDs	0	0
PCDFs	2,3,7,8-T ₄ CDF	0.1	0.1
	1,2,3,7,8-P ₅ CDF	0.03	0.05
	2,3,4,7,8-P ₅ CDF	0.3	0.5

	1,2,3,4,7,8-H ₆ CDF	0.1	0.1
	1,2,3,6,7,8-H ₆ CDF	0.1	0.1
	1,2,3,7,8,9-H ₆ CDF	0.1	0.1
	2,3,4,6,7,8-H ₆ CDF	0.1	0.1
	1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDF	0.01	0.01
	1,2,3,4,7,8,9-H ₇ CDF	0.01	0.01
	O ₈ CDF	0.0003	0.001
	其他 PCDFs	0	0

可以根据监测的要求使用不同的 TEF 来计算二噁英类的浓度,在监测报告中须注明使用的 TEF 的版本。

9.1.2 检出限确认

针对二噁英类分析的特殊性,本方法规定了三种检出限,即仪器检出限、方法检出限和样品检出限。应对三种检出限进行检验和确认。

9.1.2.1 仪器检出限

定期进行检查和调谐仪器,当改变测量条件时应重新确认仪器检出限。

9.1.2.2 方法检出限

定期检查和确认方法检出限,当样品制备或测试条件改变时应重新确认方法检出限。需要注意的是不同的实验条件或操作人员可能得到的方法检出限不同。

9.1.2.3 样品检出限

样品检出限应低于评价浓度的 1/10。对每一个样品都要计算样品检出限。如果排放标准或质量标准中规定了分析方法的检出限,则本方法的样品检出限应满足相关规定要求。

9.1.3 空白实验

空白实验分为试剂空白与操作空白。试剂空白用于检查分析仪器的污染情况;操作空白用于检查样品制备过程的污染程度。

9.1.3.1 试剂空白

任何样品的仪器分析都应该同时分析待测样品溶液所使用的溶剂作为试剂空白。所有试剂空白测试结果应低于方法检出限。

9.1.3.2 操作空白

为评价实验环境的污染干扰水平,应定期进行操作空白实验。除不添加实际样品外,操作空白试验的样品制备、前处理、仪器分析和数据处理步骤与实际样品分析步骤相同,结果应低于评价浓度的 1/10。在样品制备过程有重大变化时(如使用新的试剂或仪器设备,或者仪器维修后再次使用时)或样品间可能存在交叉污染时(如高浓度样品)应进行操作空白的分析。

9.1.4 平行实验

平行实验频度取样品总数的 10%左右。对于 17 种 2,3,7,8-位氯代二噁英类,对大于检出限 3 倍以上的平行实验结果取平均值,单次平行实验结果应在平均值的 ±30% 以内。

9.1.5 标准溶液

标准溶液应当在密封的玻璃容器中避光冷藏保存，以避免由于溶液挥发引起的浓度变化。建议在每次使用前后称量并记录标准溶液的重量。

9.2 操作要求

9.2.1 采样

9.2.1.1 采样器材的准备和保存：采样设备和材料在使用之前应充分洗净避免污染。

9.2.1.2 采样器的使用：采样工具应冲洗干净以减少引起污染的可能性，可使用水和有机溶剂清洗，从而避免样品间的交叉污染。

9.2.1.3 样品的代表性：应根据相应样品的采样标准或规范确认样品的代表性。

9.2.1.4 样品的贮存和运输：样品采集后应贮存在密闭容器内以避免损失及污染。应在避光条件下运输或贮存样品。

9.2.2 样品制备

9.2.2.1 样品提取

使用液液萃取时，应严格控制萃取条件，确认萃取完全。使用索氏提取时，提取之前应充分干燥，条件允许时应选择带有水分分离功能的索氏提取器。

9.2.2.2 硫酸处理-硅胶柱净化或多层硅胶柱净化

应确认淋洗后的样品溶液无明显着色。改变净化柱的填充材料的类型或用量时，以及改变淋洗溶剂的种类或用量时，应通过制作淋洗曲线等方法优化实验条件，避免样品中的二噁英类在净化过程中的损失。

9.2.2.3 氧化铝柱净化

在氧化铝活性较低时，可能发生 1,3,6,8-T4CDD 和 1,3,6,8-T4CDF 被淋洗到第一组分以及第二组分中的 O8CDD 和 O8CDF 未被淋洗出来等异常情况。生产批次以及开启封口后的贮存时间和贮存条件的不同对氧化铝的活性会产生较大影响。上述问题产生时，应通过制作淋洗曲线等方法优化实验条件。

9.2.2.4 活性炭硅胶柱

活性炭硅胶使用前应通过制作淋洗曲线等方法确认分离效果，优化实验条件。

9.2.3 定性和定量

9.2.3.1 气相色谱

应定期确认响应因子是否稳定、待测化合物的保留时间是否在合理的范围内以及色谱峰是否能够有效分离。如果出现异常，可以尝试把色谱柱的一端或两端截掉 10cm~30cm 或重新老化色谱柱；如果问题仍没有解决，则应更换新的色谱柱。

9.2.3.2 质谱仪

使用质量校准物质(PFK) 调谐并进行质量校正，确认动态分辨率满足要求。定期检查并纪录仪器的基本参数。

9.2.3.3 参数设置

根据标准溶液的色谱峰保留时间对时间窗口进行分组,使得待测化合物以及相应内标的色谱峰在适当的时间窗口中出现。每组时间窗口中的选择离子的检测周期应小于 1s。

9.2.3.4 仪器维护

为保证气相色谱/质谱联用仪的工作性能,应定期检查和维护 HRGC-HRMS 系统,定期清洗和更换进样口以及离子源等易受到污染的部件。

9.2.3.5 仪器稳定性

定期测定并计算相对响应因子,同使用的相对响应因子值比较,变化范围应在 $\pm 35\%$ 范围内,否则应查找原因,重新制作相对响应因子。

9.3 分析记录

实验室应记录、整理并保存下列信息:

9.3.1 采样工具、采样材料和试剂的准备、处理和贮存条件等。

9.3.2 采样记录:包括采样日期、采样方法、采样点位信息、采样量、样品编号及名称等信息。

9.3.3 样品处理:包括分析时间、提取和净化、提取液分取比例、内标添加记录等信息

9.3.4 分析仪器记录:包括仪器调谐、操作条件等信息。

9.3.5 质控记录:内标回收率、空白结果等。

9.3.6 结果报告

9.3.7 色谱文件、数据计算表格等电子文档。

9.4 质量管理报告

记录下列与质量管理有关的信息,必要时提交含有下述文件的报告。

9.4.1 气相色谱/质谱联用仪的例行检查、调谐和校准记录。

9.4.2 标准物质的生产商和溯源。

9.4.3 检出限结果及确认。

9.4.4 空白实验结果及确认。

9.4.5 回收率结果及确认。

9.4.6 分析操作的原始记录(全过程)。

9-1-10 废物处理

10.1 实验室应遵守各级管理部门的废物管理法律规定,避免废物排放对周边环境的污染。

10.2 气相色谱分流口及质谱机械泵废气应通过活性炭柱、含油或高沸点醇的吸收管排出。

10.3 实验过程中产生的 $\text{pH} < 2$ 的含盐酸样品应进行中和后排放。

10.4 液体及可溶性废弃物可溶解于甲醇或乙醇中并以紫外灯(波长低于 290 nm)照射处理,若无二噁英类检出后可按普通废物处置。

10.5 二噁英类在 800℃以上可以有效降解。口罩、塑料手套和滤纸等低浓度水平废弃物可委托具有资质的设施进行焚化处置。

10.6 实验室产生的废弃物属于危险废物时，按有关法律规定进行处置。

9-1-11 注意事项

11.1 分析人员应了解二噁英类分析操作以及相关的风险，并接受相关的专业培训。建议实验室的分析人员定期进行日常体检。

11.2 实验室应选用可直接使用的低浓度标准物质，减少或避免对高浓度标准物质的操作。

11.3 实验室应配备手套、实验服，安全眼镜或面具、可用于放射性物质处理的手套箱及通风橱等保护措施。

第三部分 土壤理化性质分析测试方法

1 pH值

1-1 玻璃电极法

1-1-1 编制依据

本方法依据《土壤检测 第2部分：pH的测定》(NY/T 1121.2-2006)编制。

1-1-2 适用范围

本方法适用于各类土壤的 pH 测定。

1-1-3 方法原理

当把 pH 玻璃电极和甘汞电极浸入土壤悬浊液时，构成一电池反应，两者之间产生一个电位差，由于参比电极和电位是固定，因而该电位差的大小决定于试液中的氢离子活度，其负对数即为 pH，在 pH 计上直接读出。

1-1-4 试剂和材料

4.1 去除 CO₂ 的蒸馏水：

将水注入烧瓶中（水量不超过烧瓶体积的 2/3），煮沸 10min，放置冷却，用装有碱石灰干燥管的橡皮塞塞紧。如制备 10L~20L 较大体积的不含二氧化碳的水，可插入一玻璃管到容器底部，通氮气到水中 1 小时~2 小时，以除去被水吸收的二氧化碳。

4.2 pH 4.01（25℃）标准缓冲溶液：

称取 10.21g 于 110℃~120℃干燥 2~3 小时的邻苯二甲酸氢钾（C₆H₄CO₂HCO₂K），溶于水，转移至 1L 容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀，贮于塑料瓶。

4.3 pH 6.87（25℃）标准缓冲溶液：

称取 3.39g 于 110℃~120℃烘干 2~3 小时的磷酸二氢钾（KH₂PO₄）和 3.53g 磷酸氢二钠（Na₂HPO₄）溶于水，转移到 1L 容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀，贮于塑料瓶。

4.4 pH 9.18（25℃）标准缓冲溶液：

将硼砂($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$)放在盛有蔗糖和食盐饱和水溶液的干燥器内平衡 48 小时,称取 3.80g 溶于无 CO_2 水中,转移到 1L 容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀,贮于塑料瓶。

亦可使用市售的 pH 标准缓冲溶液。

1-1-5 仪器和设备

5.1 仪器校准

将仪器温度补偿器调节到试液、标准缓冲溶液同一温度值。将电极插入 pH4.01 的标准缓冲溶液中,调节仪器,使标准溶液的 pH 值与仪器标示值一致。移出电极,用水冲洗,以滤纸吸干,插入 pH6.87 标准缓冲溶液中,检查仪器读数,两校准溶液之间允许绝对差值 0.1pH 单位。反复几次,直至仪器稳定。如超过规定允许差,则要检查仪器电极或标准液是否有问题。当仪器校准无误后,方可用于样品测定。

5.2 土壤水浸 pH 的测定

5.2.1 称取通过 2mm 孔径筛的风干样品 $10.0\text{g} \pm 0.1\text{g}$ 于 50ml 的高型烧杯,加去 CO_2 除入 25ml 水(土液比为 1: 2.5),用搅拌器 1 分钟,使土粒充分分散,放置 30 分钟后进行测定。

5.2.2 将电极插入试样悬液中(注意玻璃电极球泡下部位于土液界面处,甘汞电极插下上部清液),轻轻转动烧杯以除去电极的水膜,促使快速平衡,静置片刻,按下读数开关,待读数稳定时记下 pH 值。放开读数开关,取出电极,以水洗净,用滤纸条吸干水分后即可进行第二个样品的测定。每测 5~6 个样品后需用标准溶液检查定位。

1-1-6 结果计算与表示

用酸度计测定 pH 时,可直接读取 pH 值,不需计算。

1-1-7 质量保证和质量控制

重复试验结果允许绝对差值:中性、酸性土壤 $\leq 0.1\text{pH}$ 单位,碱性土壤 $\leq 0.2\text{pH}$ 单位。

1-1-8 注意事项

8.1 电极在悬液中所处的位置对测定结果有影响,要求将甘汞电极插入上部清液中,尽量避免与泥将接触。

8.2 pH 读数时摇动烧杯会使读数偏低,要在摇动后稍加静止再读数。

8.3 操作过程避免酸碱蒸汽侵入。

8.4 温度影响电极电位和水的电离平衡,测定时,要用温度补偿调节至与标准缓冲液、待测式液温度保持一致。标准溶液 pH 随温度稍有变化,校准仪器时可参照表 3-1-1。

表 3-1-1 不同温度下各标准缓冲溶液的 pH

温度	pH		
	标准液 4.01	标准液 6.87	标准液 9.18
10℃	3.998	6.923	9.332
15℃	3.999	6.900	9.276

20℃	4.002	6.881	9.225
25℃	4.008	6.865	9.180
30℃	4.015	6.853	9.139
35℃	4.042	6.844	9.102

8.5 在连续测量 pH>7.5 以上的样品后, 建议将玻璃电极在 0.1mol/L 盐酸溶液中浸泡一下, 防止电极由碱引起的响应迟钝。

2 有机质

2-1 重铬酸钾容量法

2-1-1 编制依据

本方法依据《森林土壤有机质的测定及碳氮比的计算》(LY/T 1237—1999) 编制。

2-1-2 适用范围

本方法规定了采用重铬酸钾氧化—外加热法测定土壤有机质的方法, 本方法适用于土壤有机质的测定。

2-1-3 方法原理

重铬酸钾氧化—外加热法是利用油浴加热消煮的方法来加速有机质的氧化, 使土壤有机质中的碳氧化成二氧化碳, 而重铬酸离子被还原成二价铬离子, 剩余的重铬酸钾用二价铁的标准溶液滴定, 根据有机碳被氧化前后重铬酸离子数量的变化, 就可算出有机碳或有机质的含量。本法采用氧化校正系数 1.1 来计算有机质含量。

2-1-4 主要仪器设备

4.1 调温电炉 (1000 W)。

4.2 硬质试管 ($\phi 25\text{ mm} \times 100\text{ mm}$)。

4.3 油浴锅:

用紫铜皮做成或用高度约为 15~20 cm 的铝锅代替, 内装固体石蜡或植物油。

4.4 铁丝笼:

大小和形状与油浴锅配套, 内有若干小格, 每格内可插入一支试管。

4.5 锥形瓶 (250 ml)。

4.6 温度计 (250℃)。

4.7 一般实验室仪器。

2-1-5 试剂

5.1 重铬酸钾标准溶液 [$c(\frac{1}{6}\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 0.8000\text{ mol/L}$]:

称取 39.2245 g 重铬酸钾 ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, 分析纯) 溶于 400 ml 水中, 加热使溶解, 冷却后用水定容至 1 L。

5.2 0.2 mol/L 硫酸亚铁溶液:

称取 56.0g 硫酸亚铁($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 化学纯)或 80.0 g 硫酸亚铁铵($\text{Fe}(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 化学纯)溶解于水中, 加浓硫酸(化学纯) 15 ml, 用水定容至 1 L。

5.3 N-苯基邻胺基苯甲酸指示剂:

称取 0.2 g N-苯基邻胺基苯甲酸($\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}$)指示剂于 100 ml 2g/L 碳酸钠溶液中, 稍加热并不断搅拌, 促使浮于表面的的指示剂溶解。

5.4 邻菲罗啉指示剂:

称取 1.485 g 邻菲罗啉($\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$)及 0.695 g 硫酸亚铁($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)溶于 100 ml 水中, 形成红棕色络合物 $[\text{Fe}(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)_2]^{2+}$ 。此指示剂易变质, 应密闭保存于棕色瓶中。

5.5 浓硫酸 ($\rho=1.84$ g/ml, 化学纯)。

5.6 硫酸银(化学纯): 研成粉末。

2-1-6 测定步骤

6.1 称样:

用减量法准确称取通过 0.149 mm(100 目)孔径筛风干试样 0.1~0.5 g(精确至 0.0001 g, 称样量根据有机质含量范围而定), 放入硬质试管中, 加入粉末状的硫酸银 0.1 g, 用吸管加入 5 ml 0.8000 mol/L 重铬酸钾标准溶液, 然后用注射器注入 5 ml 浓硫酸, 并小心旋转摇匀。

6.2 消煮:

预先将油浴锅加热至 185~190°C, 将盛土样的大试管插入铁丝笼架中, 然后将其放入油浴锅中加热, 此时应控制锅内温度 170~180°C, 并使溶液保持沸腾 5 min, 然后取出铁丝笼架, 待试管稍冷后, 用干净纸擦净试管外部的油液, 如煮沸后的溶液呈绿色, 表示重铬酸钾用量不足, 应再称取较少的土样重做。

6.3 滴定:

如果溶液呈橙黄色或黄绿色, 则冷却后将试管内的消煮液及土壤残渣无损地转入 250 ml 三角瓶中, 用水冲洗试管及小漏斗, 洗液并入三角瓶中, 使三角瓶内溶液的总体积控制在 60~80ml。加 3~4 滴邻菲罗啉指示剂, 用 0.2 mol/L 硫酸亚铁标准溶液滴定剩余的 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, 溶液的变色过程是橙黄—蓝绿—棕红为终点; 如用 N-苯基邻胺基苯甲酸指示剂, 变色过程由棕红色经紫至蓝绿色为终点。记录硫酸亚铁用量 (V)。

每批分析时, 必须同时做 2-3 个空白试样标定: 空白标定不加土样, 但加入大约 0.1~0.5 g 石英砂, 其他步骤与土样测定完全相同, 记录硫酸亚铁用量 (V_0)。

2-1-7 结果计算与表示

$$W_{c.o} = \frac{\frac{0.8000 \times 5.0}{V_0} \times (V_0 - V) \times 0.003 \times 1.1}{m_1 \times K_2} \times 1000$$

$$W_{om} = W_{c.o} \times 1.724$$

式中： $W_{c.o}$ —有机碳含量， g/kg；

W_{om} —有机质含量， g/kg；

0.8000—重铬酸钾标准溶液的浓度， mol/L；

5.0—重铬酸钾标准溶液的体积， ml

V_0 —空白标定用去硫酸亚铁标准溶液体积， ml；

V —滴定土样用去硫酸亚铁标准溶液体积， ml；

0.003—1/4 碳原子的毫摩尔质量， g；

1.10—氧化校正系数；

1.724—由有机碳换算成有机质的系数；

m_1 —风干土样的质量， g；

K_2 —将风干土换算到烘干的水分换算系数。

1000—换算成每千克含量。

2-1-8 精密度和准确度

表 3-2-1 允许偏差

测定值， g/kg	绝对相差， g/kg
<10	≤0.5
10~40	0.5-2.0
40~70	2.0-3.5
70-100	3.5-5
>100	>5

2-1-9 注意事项

(1) 为了保证有机碳氧化完全，如样品测定时所用硫酸亚铁溶液体积小于空白标定时所消耗硫酸亚铁体积的三分之一时，需减少称样量重做。

(2) 空白标定同时得硫酸亚铁的精确浓度。

$$C_{FeSO_4} = \frac{0.8000(mol/L) \times 5(mL)}{V_0(mL)}$$

(3) 如样品的有机质含量大于 150 g/kg 时，可用固体稀释法来测定。方法如下：称以磨细的样品 1 份(准确到 1 mg)和经过高温灼烧并磨细的矿质土壤 9 份(准确度同上)，使之充分混合均匀后，再从中称样分析，分析结果以称量的十分之一计算。

重铬酸钾容量法不宜用于测定含氯化物的土壤，如土样中含 Cl⁻量不多，加此硫酸银可消除部分干扰，但效果并不理想，凡遇到含 Cl⁻多的土壤，可考虑用水洗的办法来克服，经水洗处理后测出的土壤有机质总量不包括水溶性有机质组分，应加以说明。

3 机械组成

3-1 吸管法

3-1-1 编制依据

本方法依据《森林土壤颗粒组成（机械组成）的测定》（LY/T 1225-1999）编制。

3-1-2 适用范围

本方法规定了采用吸管法测定土壤颗粒组成的方法。

本方法适用于土壤颗粒组成的测定。

3-1-3 方法原理

本方法是由筛分及静水沉降结合进行的，通过 2 mm 筛孔的土样经化学及物理处理成悬浮液定容后，根据司笃克斯(Stokes)定律和土粒在静水中沉降的规律，大于 0.25 mm 的各级颗粒由一定孔径的筛子筛分，小于 0.25 mm 的粒级颗粒则用吸管从其中吸取一定量的各级颗粒（见表 3-3-1），烘干称其质量，计算各级颗粒含量的百分数，确定土壤的颗粒组成及土壤质地名称。

表 3-3-1 制土壤颗粒分级标准

颗粒直径, mm	颗粒分级命名	颗粒直径, mm	颗粒分级命名
>250	石块	0.25-0.1	细砂
250.0-2.0	石砾	0.1-0.05	极细砂
2.0-1.0	极粗砂	0.05-0.02, 0.02-0.002	粉(砂)粒
1.0-0.5	粗砂	<0.002	粘粒
0.5-0.25	中砂		

3-1-4 试剂和材料

4.1 0.2 mol/L 盐酸溶液：17 ml 浓盐酸（密度 1.18 g/ml，化学纯），用水定容到 1L。

4.2 0.05 mol/L 盐酸溶液：250 ml 0.2 mol/L 盐酸溶液，加水 750 ml。

4.3 0.5 mol/L 氢氧化钠溶液：20 g 氢氧化钠（化学纯），加水溶解并定容到 1L。

4.4 1:1 氨水。

4.5 钙红（钙指示剂）：0.5 g 钙指示剂[2-羟基-1-(2-羟基-4-磺酸-1-萘偶氮苯)-3-苯甲酸]与 50 g 烘干的氯化钠共研至极细，贮于密闭瓶中，用毕塞紧。

4.6 1:9 硝酸溶液：10 ml 浓硝酸（化学纯）与 90 ml 水混合而成。

4.7 50 g/L 硝酸银溶液：5 g 硝酸银（化学纯）溶于 100 ml 水中。

4.8 1:4 过氧化氢溶液：10 ml 浓过氧化氢（化学纯）与 40 ml 水混合而成。

4.9 1:9 乙酸溶液：10 ml 冰乙酸（化学纯）与 90 ml 水混合而成。

4.10 0.5 mol/L 1/2 草酸钠溶液：33.5 g 草酸钠（化学纯），加水溶解，定容到 1 L。

4.11 0.5 mol/L 1/6 六偏磷酸钠溶液：51 g 六偏磷酸钠（化学纯），加水溶解，定容到 1 L。

4.12 异戊醇[(CH₃)₂CHCH₂OH]（化学纯）。

3-1-5 仪器和设备

- 5.1 土壤颗粒分析吸管 (图 3-3-1)。
- 5.2 搅拌棒 (图 3-3-2)。
- 5.3 沉降筒 (1L 平口量筒)。
- 5.4 土壤筛 (孔径分别为 2、1、0.5 mm)。
- 5.5 洗筛 (直径 6 cm, 孔径 0.25 mm)。
- 5.6 硬质烧杯 (50 ml)。
- 5.7 温度计 ($\pm 0.1^{\circ}\text{C}$)。
- 5.8 真空干燥器。
- 5.9 电热板。
- 5.10 电烘箱。
- 5.11 秒表。

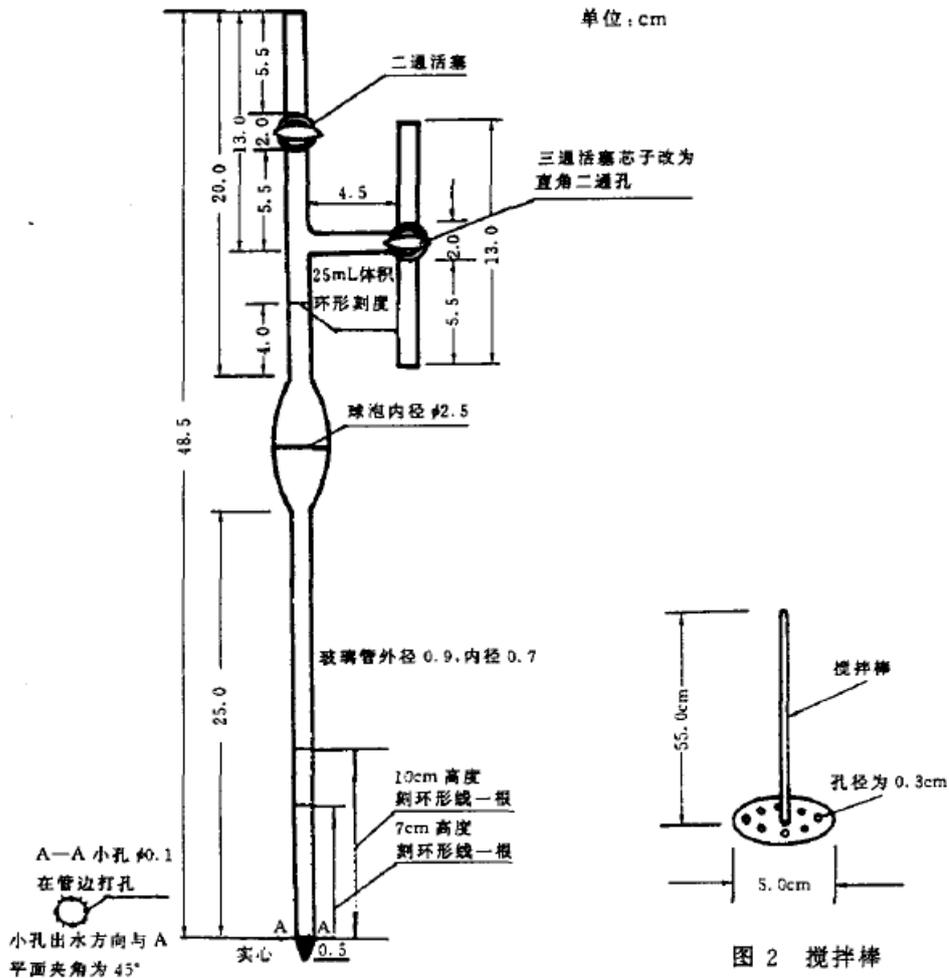


图 1 土壤颗粒分析吸管

图 3-3-1 土壤颗粒分析吸管和图 3-3-2 搅拌棒

3-1-6 样品制备

6.1 称样

称取通过 2 mm 筛孔的 10.000 g 风干土样（已全部取出粗有机质）三份，其中一份放在一致质量的铝盒中作土壤水分换算系数的测定，另两份分别放入 50 ml 烧杯中作测定盐酸洗失量、有机质洗失量及颗粒分析用。

6.2 土壤水分换算系数的测定

把已知质量的铝盒盛土样称量后，放入烘箱内于 105℃ 烘 6 h 后称量，算出土壤水分换算系数（K₂）。

6.3 脱钙及盐酸洗失量的测定

用稀盐酸处理土样所失去的质量，称为盐酸洗失量。含有碳酸盐的土壤，先用 0.2 mol/L 盐酸洗，无碳酸盐的土壤可直接用 0.05 mol/L 盐酸洗。在盛土样的烧杯中慢慢地加入 0.2 mol/L 盐酸 10 ml，用玻璃棒充分搅拌，静置片刻，让土粒沉降。于漏斗中放一已知质量的快速滤纸，倒烧杯内上部清液入漏斗过滤，再加 10 ml 0.2 mol/L 盐酸于烧杯中，如前搅拌、静置、过滤，如此反复多次，直到土样中无二氧化碳气泡发生，然后改用 0.05 mol/L 盐酸洗土样，直到滤液中无钙离子存在，然后再用水洗 2~3 次。除氯化物和盐酸，直至无氯离子为止。

检查钙离子：于白瓷比色板凹孔中接 1~2 滴滤液，加 1:1 氨水 1 滴，轻轻摇动比色板，加钙指示剂少量（似绿豆大），再轻摇比色板，当滤液呈红色则表示该有钙离子存在，蓝色表示钙离子已洗净。

检查氯离子：用试管收集少量（约 5 ml）滤液，滴加 1:9 硝酸酸化滤液，然后滴加 50 g/L 硝酸银溶液 1~2 滴，若有白色沉淀物（氯化银）即显示尚有氯离子存在，如无白色沉淀物，则显示样品中已无氯离子。

用水将烧杯中测定洗失量的土样全部洗入漏斗中，等漏斗内的土样滤干后连同滤纸一起移入已知质量的铝盒内，放在烘箱中于 105℃ 烘干至恒定质量（前后两次称量相差小于 0.003 g 为恒定质量），计算盐酸洗失量。（样品如还需去除有机质，其洗失量计算，可到去尽有机质后，一并进行。）

6.4 去除有机质

对于含有较多有机质需去除的样品，则将上述 2 份去除尽碳酸盐的样品，从漏斗中分别转移到 250 ml 高型烧杯中，加入 10~20 ml 1:4 过氧化氢溶液，并用玻璃板搅动，促进有机质氧化（当氧化强烈时，产生大量气泡，为避免样品逸出杯外，可滴加 2~3 滴异戊醇来消泡，也可将杯移到冷水盆中降温制止）。有时虽猛烈反应，但不是有机质氧化，可滴加 1:9 乙酸溶液来起缓冲作用。样品需用过氧化氢反复多次处理，直至土色变淡，有机质完全被氧化为止。过量的过氧化氢可用加热法排除。（如样品不需要去除碳酸盐，只需去除有机质，则称样倒入 250 ml 高型烧杯，加少量湿润后，直接去除有机质。）

将上述一份样品测定盐酸、过氧化氢洗失量。

6.5 悬液的制备

6.5.1 分散土样：洗盐及去除有机质后的另一份测颗粒分析的土样用水洗入 500 ml 锥形瓶中，把滤纸移到蒸发皿内，用橡皮头玻璃棒及水冲洗滤纸，直到洗下的水透明为止，一并将洗下的水倒入锥形瓶中，加 0.5 mol/L 氢氧化钠 10 ml 于锥形瓶中，然后加水使悬液体积达 250 ml 左右，充分摇匀。锥形瓶上放一小漏斗，并放在电热板上加热，煮沸 1 h，并经常摇动锥形瓶，以防土粒沉积瓶底成硬块，使样品充分分散。

6.5.2 分离 2~0.25 mm 粒级与制成悬液：在 1 L 量筒上放一大漏斗，把孔径 0.25 mm 的洗筛放在大漏斗内，待悬液冷却后，充分摇动锥形瓶中悬液，通过 0.25 mm 孔径筛，用水洗入 1 L 量筒中。留在瓶内的土粒，用水全部洗入筛子内，筛子内的土粒用橡皮头玻璃棒轻轻地洗擦及用水冲洗，直到滤下的水不在混浊为止，同时应注意勿使量筒内的悬液体积超过 1 L。最后将量筒内的悬液用水加到 1 L 标度。把留在筛内的砂粒洗入已知质量的铝盒中，把铝盒放在电热板上蒸去水分，然后放入烘箱内于 105℃ 烘 6 h 后称量。

对于不需去除碳酸盐及有机质的样品，在测定土壤水分换算系数的同时，则可直接称样放入于 500 ml 锥形瓶中，加 250 ml 水，充分浸泡（8 h 以上），然后，根据样品的 pH 值，加入不同的分散剂煮沸分散（中性加 10 ml 0.5 mol/L 1/2 草酸钠溶液，酸性加 10 ml 0.5 mol/L 氢氧化钠溶液，对于石灰性土样加 10 ml 0.5 mol/L 1/6 六偏磷酸钠溶液）指标悬液。

3-1-7 分析步骤

7.1 测定悬液的温度：将摄氏温度计悬挂在有水的 1 L 量筒内，并把它与待测液放在一起，记录水温（℃），即代表悬液的温度。

7.2 吸取悬液样品：将盛选择的量筒放在温度变化小的平稳桌上，并避免阳光直接照射。根据悬液温度、土壤密度与颗粒直径，按美国制土壤颗粒分析吸管法吸取各自己的时间表（表 3-3-2），吸取各级颗粒。

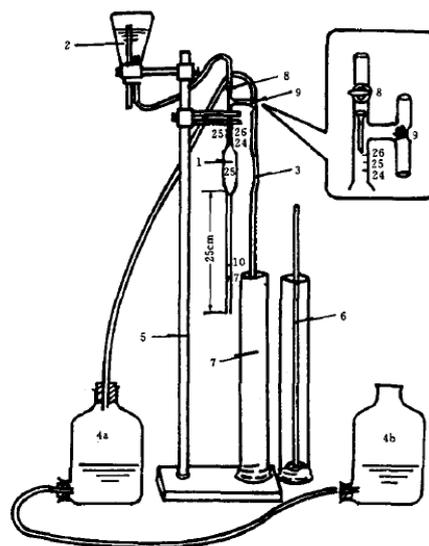
表 3-3-2 制土壤颗粒分析吸管法吸取各粒及时间表

土壤密度	粒径 mm	吸液深度 cm	在不同温度下吸取悬液所需时间														
			10℃			12.5℃			15℃			17.5℃			20℃		
			h	min	s	h	min	s	h	min	s	h	min	s	h	min	s
2.40	0.05	25		2	51		2	39		2	29		2	20		2	12
	0.02	25		17	50		16	38		15	33		14	35		13	42
	0.002	8	9	31	15	8	53	7	8	17	42	7	47	1	7	18	27
2.45	0.05	25		2	15		2	34		2	24		2	15		2	7
	0.02	25		17	13		16	4		15	1		14	5		13	14
	0.002	8	9	11	39	8	34	24	8	0	29	7	30	54	7	3	25
2.50	0.05	25		2	39		2	28		2	19		2	11		2	3
	0.02	25		16	39		15	31		14	31		13	37		12	47
	0.002	8	8	53	7	8	17	17	7	44	34	7	15	55	6	49	18
2.55	0.05	25		2	34		2	24		2	15		2	7		1	59
	0.02	25		16	7		15	2		14	2		13	11		12	23
	0.002	8	8	36	2	8	1	16	7	29	34	7	1	52	6	36	6
2.60	0.05	25		2	29		2	19		2	10		2	2		1	55
	0.02	25		15	36		14	33		13	36		12	46		12	0
	0.002	8	8	19	54	7	46	13	7	15	32	6	48	42	6	23	44
2.65	0.05	25		2	25		2	15		2	7		1	59		1	52
	0.02	25		15	8		14	7		13	11		12	23		11	38
	0.002	8	8	4	45	7	32	5	7	2	21	6	36	19	6	12	8
2.70	0.05	25		2	20		2	11		2	3		1	55		1	45
	0.02	25		14	41		13	42		12	48		12	1		11	17
	0.002	8	7	50	31	7	18	48	6	49	56	6	24	40	6	1	11
2.75	0.05	25		2	16		2	7		1	59		1	52		1	49
	0.02	25		14	16		13	19		12	26		11	40		10	59
	0.002	8	7	37	4	7	6	16	6	38	13	6	13	41	5	50	55
2.80	0.05	25		2	13		2	4		1	56		1	49		1	43
	0.02	25		13	53		12	57		12	6		11	21		10	40
	0.002	8	7	24	22	6	54	26	6	27	10	6	3	19	5	46	9

土壤密度	粒径 mm	吸液深度 cm	在不同温度下吸取悬液所需时间														
			22.5℃			25℃			27.5℃			30℃			32.5℃		
			h	min	s	h	min	s	h	min	s	h	min	s	h	min	s
2.40	0.05	25		2	4		1	57		1	51		1	45		1	39
	0.02	25		12	55		12	11		11	32		10	55		10	20
	0.002	8	6	53	3	6	29	38	6	8	19	5	48	46	5	30	51
2.45	0.05	25		2	6		1	53		1	47		1	41		1	36
	0.02	25		12	28		11	46		11	8		10	32		9	59
	0.002	8	6	38	43	6	16	13	5	55	39	5	36	42	5	19	31
2.50	0.05	25		1	56		1	49		1	43		1	38		1	33
	0.02	25		12	3		11	22		10	45		10	11		9	39
	0.002	8	6	25	31	6	3	42	5	43	51	5	25	33	5	8	51
2.55	0.05	25		1	51		1	46		1	40		1	35		1	30
	0.02	25		11	40		11	0		10	25		9	52		9	20
	0.002	8	6	13	5	5	51	59	5	32	47	5	15	4	4	58	57
2.60	0.05	25		1	48		1	43		1	37		1	32		1	27
	0.02	25		11	18		10	40		10	5		9	33		9	3
	0.002	8	6	1	27	5	41	1	5	22	24	5	5	15	4	49	50
2.65	0.05	25		1	45		1	40		1	34		1	29		1	24
	0.02	25		10	57		10	20		9	47		9	16		8	44
	0.002	8	5	50	30	5	30	42	5	12	39	4	56	2	4	40	53
2.70	0.05	25		1	42		1	37		1	31		1	26		1	22
	0.02	25		10	38		10	2		9	30		9	0		8	31
	0.002	8	5	40	13	5	20	59	5	3	29	4	47	21	4	32	40
2.75	0.05	25		1	39		1	34		1	29		1	24		1	19
	0.02	25		10	20		9	45		9	13		8	44		8	17
	0.002	8	5	30	30	5	11	50	4	54	49	4	39	9	4	24	52
2.80	0.05	25		1	37		1	31		1	26		1	22		1	17
	0.02	25		10	3		9	29		8	58		8	30		8	3
	0.002	8	5	21	20	5	3	11	4	46	39	4	31	25	4	17	32

吸悬液的装置如图 3-3-3，将三通活塞(9)放在上下流通位置。4a 及 4b 两瓶内所装的水不超过一个瓶的总体积。两瓶的联接管用夹子夹住；让 4a 放试验台上，而把 4b 放在地板上。

用搅拌棒垂直搅拌悬液 1 min，上下各 30 次，搅拌棒的多孔片不要提出液面，以免产生泡沫(含有机质多，对未经去除的样品，在搅拌时会引起气泡，影响吸管深度的刻度线的观察，可加 1~2 滴异戊醇消泡。)，搅拌完毕的时间即为开始沉降的时间，按规定时间静置后吸液，在吸液前 10 s 将吸管自悬液中央轻轻插至所需吸取悬液深度，随即打开 4a 与 4b 联接管上的夹子，这时 4a 内的水就流向 4b，这样就使 4a 内的空气减压，然后把(9)转到吸液的位置，吸取悬液，当悬液上升到 25 ml 标度处，立刻(9)转回到上下流通的位置，停止吸液，吸液的时间尽可能控制在 20 s 内。把吸管从量筒中取出，转(9)到放液的位置，放悬液于已知质量的铝盒中。记录吸取悬液的体积。打开(8)塞，用少量水冲洗吸管并放入铝盒中，关(8)塞。按照以上步骤，分别吸取小于 0.05、小于 0.02、小于 0.002 mm 各粒级的悬液。



1—颗粒分析吸管；2—盛水锥形瓶(250 mL)；3—通气橡皮管；
4—抽气装置，包括两个容量为 1 L 以上的下口瓶(4a 及 4b)；
5—支架；6—搅拌棒；7—沉降筒(1 L 量筒，直径约 6 cm，
高约 45 cm)；8—活塞；9—三通活塞

图 3-3-3 土壤颗粒分析吸管仪示意图

7.3 称各粒级质量：把盛有各粒级悬液的铝盒，放在电热板上烘干，然后移入烘箱中在 105℃烘 6 h 后称量。

7.4 各砂粒的分级并称量：把 0.25 mm 以上的砂粒，通过 1.0 及 0.5 mm 的筛孔，并分别称出它们的烘干质量。

3-1-8 结果计算与表示

8.1 土壤水分换算系数 K_2 按式(1)计算：

$$K_2 = \frac{m}{m_1} \quad (1)$$

式中: m — 烘干土质量, g;

m_1 — 风干土质量, g;

$$\text{烘干土质量(g)} = \text{风干土质量(g)} \times K_2 \quad (2)$$

$$\text{洗失量(g/kg)} = \frac{m'_2}{m} \times 1000 \quad (3)$$

$m'_2 =$ 洗盐及去除有机质前烘干土质量(g)+ 铝盒质量(g)+滤纸质量(g)

$$- (\text{铝盒} + \text{滤纸} + \text{洗盐及去除有机质后烘干土质量})(g) \quad (4)$$

式中: m'_2 — 洗失质量, g。

8.2 2.0~1.0, 1.0~0.5, 0.5~0.25mm 粒级含量(g/kg):

$$2.0 \sim 1.0 \text{mm 粒级含量(g/kg)} = \frac{m'}{m} \times 1000 \quad (5)$$

式中: m' — 2.0~1.0 mm 粒级烘干土质量, g。

$$1.0 \sim 0.5 \text{mm 粒级含量(g/kg)} = \frac{m''}{m} \times 1000 \quad (6)$$

式中: m'' — 1.0~0.5mm 粒级烘干土质量, g。

$$0.5 \sim 0.25 \text{mm 粒级含量(g/kg)} = \frac{m'''}{m} \times 1000 \quad (7)$$

式中: m''' — 0.5~0.25mm 粒级烘干土质量, g。

$$0.05 \text{mm 粒级以下, 小于某粒级含量(g/kg)} = \frac{m_2}{m} \times \frac{1000}{V} \times 1000 \quad (8)$$

式中: m_2 — 吸取悬液中小于某粒级的质量, g;

m — 烘干土质量, g;

V — 吸取小于某粒级的悬液体积, ml;

1000 — 悬液总体积, ml,

8.3 分散剂质量校正

加入的分散剂在计算时必须予以校正。各粒级含量(g/kg)是由小于某粒级含量(g/kg)依次相减而得。由于小于某粒级含量中都包含着等量的分散剂, 实际上在依次相减时已将分散剂量扣除, 分散剂量(g/kg)只需在最后一级粘粒(小于 0.002mm)含量(g/kg)中减去。

分散剂占烘干土质量, 按式(9)计算:

$$A(g/kg) = \frac{c \times V \times 0.040}{m} \times 1000 \dots \dots \dots (9)$$

式中：A——分散剂氢氧化钠占烘干土质量,g/kg;

C——分散剂氢氧化钠溶液的浓度, mol/L;

V——分散剂氢氧化钠溶液的体积, ml;

m——烘干土质量, g;

0.040——氢氧化钠分子的摩尔质量,g/mol。

8.4 各粒级含量(g/kg)的计算

$$\begin{aligned} & \text{粉(砂)粒 (0.05 ~ 0.02mm)粒级含量(g/kg)} \\ & = \text{小于 0.05mm 粒级含量(g/kg)} - \text{小于 0.02mm 粒级含量(g/kg)} \quad \dots \dots \dots (10) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} & \text{粉(砂)粒 (0.02 ~ 0.002mm)粒级含量(g/kg)} \\ & = \text{小于 0.02mm 粒级含量(g/kg)} - \text{小于 0.002mm 粒级含量(g/kg)} \quad \dots \dots \dots (11) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} & \text{粘粒(小于 0.002mm)粒级含量(g/kg)} \\ & = \text{小于 0.002mm 粒级含量(g/kg)} - A(g/kg) \quad \dots \dots \dots (12) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} & \text{细砂+极细砂(0.25 ~ 0.05mm)粒级含量(g/kg)} \\ & = 100 - [2.0\sim 1.0\text{mm 粒级含量(g/kg)} + 1.0\sim 0.5 \text{mm 粒级含量(g/kg)} \\ & + 0.5 \sim 0.25\text{mm 粒级含量(g/kg)} + 0.05\sim 0.02\text{mm 粒级含量(g/kg)} \\ & + 0.02\sim 0.002\text{mm 粒级含量(g/kg)} + \text{小于 0.002mm 粒级含量(g/kg)} \\ & + \text{盐酸洗失量 (g/kg)}] \quad \dots \dots \dots (13) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} & \text{砂粒(2.0 ~0.05 mm)粒级含量(g/kg)} \\ & = 2.0 \sim 1.0 \text{mm 粒级含量(g/kg)} + 1.0\sim 0.5 \text{mm 粒级含量(g/kg)} \\ & + 0.5\sim 0.25 \text{mm 粒级含量(g/kg)} + 0.25\sim 0.05\text{mm 粒级含量(g/kg)} \\ & + \text{盐酸洗失量 (g/kg)} \quad \dots \dots \dots (14) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} & \text{粉(砂)粒(0.05~ 0.002 mm) 粒级含量(g/kg)} \\ & = 0.05\sim 0.02 \text{mm 粒级含量(g/kg)} + 0.02\sim 0.002\text{mm 粒级含量(g/kg)} \quad \dots \dots \dots (15) \end{aligned}$$

8.5 确定土壤质地名称

8.5.1 根据砂粒(2.0~0.05 mm)、粉(砂)粒(0.05~0.002 mm)及粘粒(小于 0.002 mm)粒级含量(g/kg), 在美国制土壤质地分类三角坐标图上查得土壤质地名称(图 4).

例:某土壤含粘粒 150g /kg, 粉(砂)粒 200g /kg, 砂粒 650g /kg, 则此土样的质地名称为“砂质壤土”。

8.5.2 根据森林土坡含砾石较多的特点, 在土壤质地命名时, 应根据砾石含量及大小冠以“石”或“砾”字样(如表 3-3-3), 这部分砾石含量及大小应在野外土壤剖面调查时加以测定。

表 3-3-3 按砾石大小及含量的质地分级

砾石含量 g/kg	砾石大小, mm		
	20~75	75~250	>250
50~150	少砾	少砾石	少石
150~300	中砾	中砾石	中石
300~700	多砾	多砾石	多石
>700	全砾	全砾石	全石
1) 不与质地分级连用			

例:某砂壤土的砾石含量在 300~500 g/kg, 其中以大于 250 mm 的为主, 则命名为多石砾坡土; 如以 75~250 mm 的砾石为主时, 则命名为多砾石砂壤土。

3-1-9 质量保证和质量控制

平行测定结果的允许绝对偏差: 粘粒级小于 10 g/kg; 粉(砂)粒级小 20 g/kg。

3-1-10 注意事项

10.1 未分解、半分解及已分解的森林枯枝落叶层不做土城顺较组成的测定。

10.2 土坡颗粒分析在处理土样时可不需除去有机质, 因为有机质是土坡的重要组成部分, 计算各粒级含量 (g/kg)以烘干土为基数。土壤矿质颗粒分析在处理样品时要除去有机质, 计算各粒级含量, 以除去有机质及盐酸洗失量后的烘干矿质土为基数。

3-2 密度计法

3-2-1 编制依据

本方法依据《森林土壤颗粒组成(机械组成)的测定》(LY/T 1225-1999)编制。

3-2-2 适用范围

本方法规定了采用密度计法测定土壤颗粒组成的方法。

本方法适用于土壤颗粒组成的测定。

3-2-3 方法原理

土样经化学及物理处理成悬液定容后, 根据司笃克斯定律及土壤密度计浮泡在悬液中所处的平均有效深度, 静置不同时间后, 用土壤密度计直接读出每升悬液中所含各级颗粒的质量 (g), 计算他们的含量 (g/kg), 并定出土壤质地名称。

3-2-4 试剂和材料

4.1 0.5mol/L 多聚偏磷酸钠溶液: 51 g 多聚偏磷酸钠 $[(NaPO_3)_n]$, 化学纯]或六偏磷酸钠 $[(NaPO_3)_6]$, 化学纯], 加水 400 ml, 加热溶解, 用水定容至 1L。如没有市售多聚偏磷酸钠, 可自己制备, 方法如下: 把磷酸二氢钠 (NaH_2PO_4 , 化学纯) 放于大坩埚中, 于马弗炉中 650℃灼烧 15 min, 使完全熔融。冷却后形成玻璃状非晶形的偏磷酸钠。

4.2 0.25 mol/L 草酸钠溶液: 33.5 g 草酸钠 ($Na_2C_2O_4$, 化学纯), 加水 700 ml, 加热使溶解, 冷却, 用水定容至 1L。

4.3 0.5 mol/L 氢氧化钠溶液: 20 g 氢氧化钠 (化学纯), 加水溶解并定容到 1L。

3-2-5 仪器和设备

5.1 土壤密度计（又称甲种密度计或鲍氏密度计，刻度为 0~60g/L）。

5.2 沉降筒（1L 平口量筒）。

5.3 洗筛（0.25 mm 筛孔）。

5.4 土壤筛（孔径分别为 2.0、1.0 和 0.5 mm）。

3-2-6 样品制备

6.1 土壤水分换算系数的测定：同 3-1-6 6.2。

6.2 称样：称取通过 2 mm 筛孔的均匀风干土样 50 g（粘土或壤土 50 g，砂土 100 g）于 500ml 锥形瓶中。

6.3 分散土样：根据土壤 pH，分别选用下列分散剂：石灰性土样 50 g，加 0.5 mol/L 多聚偏磷酸钠 60 ml；中性土样 50 g，加 0.25 mol/L 草酸钠 50 ml；酸性土样 50 g，加 0.5 mol/L 氢氧化钠 50 ml。

于锥形瓶中加水 250 ml，加入分散剂，摇匀后静置 2 h。摇动锥形瓶，瓶口放一小漏斗，在电热板上加热，煮沸 1 h。在煮沸过程中要经常摇动锥形瓶，以防土粒沉积瓶底结成硬块。

6.4 分离 2~0.25 mm 粒级及指标悬液：在 1L 量筒上放置大漏斗，在其上放一孔径 0.25 mm 的洗筛。待悬液冷却后，充分摇动锥形瓶，使下沉的土粒分散于悬液中，将悬液通过 0.25 mm 洗筛流至 1L 量筒中，留在锥形瓶内的土粒用水全部洗入筛内，筛内的土粒用橡皮头玻璃棒轻轻地洗擦及用水冲洗，直洗到筛内留下的水不再混浊为止。同时应注意切勿使量筒内的液体超过 1L。最后向量筒内加水到 1L 标度。

留在筛内的为 2~0.25 mm 的砂粒，用水把它洗入已知质量的铝盒中，把铝盒放在电热板上烘去水分，移入烘箱中在 105℃烘 6 h 后称量。再把 0.25 mm 以上的砂粒，通过 1.0 及 0.5 mm 筛孔，分别称出它们的烘干质量。

3-2-7 分析步骤

7.1 测定悬液温度：同 3-1-7 中的 7.1。

7.2 测定悬液的土壤密度计读数：将盛有悬液的量筒放在温度变化小的平稳桌上，并避免阳光直接照射。测定小于 0.05 mm 粒级的密度计读数，在搅拌完毕静置 1 min 后放入土壤密度计；测定小于 0.02 mm 粒级，搅拌完毕静置 5 min 后放入土壤密度计；测定小于 0.002 mm 粒级，搅拌完毕静置 8 h 后放入土壤密度计。用搅拌棒搅动悬液 1 min，上下各 30 次。搅拌时，搅拌棒的多孔片不要提出液面，以免产生泡沫。搅拌结束的时间也是开始静置的时间（有机质含量较多的悬液，搅拌时会产生泡沫，影响密度计读数，因此放密度计之前，可在悬液面上加异戊醇数滴），在选定的时间前 30 s，将土壤密度计轻轻放入悬液中央，尽量勿使其左右摇摆及上下浮沉，记下土壤密度计与弯液面相平的标度读数。查土壤密度计温度校正表（表 4），得土壤密度计校正后读数，此值代表直径小于所选定粒径毫米数的颗粒累积含量(g)，按照上述步骤分别测得小于 0.05、小于 0.01

及小于 0.002 mm 各粒级的土壤密度计读数。

表 4 土壤密度计校正表

温度, °C	校正值	温度, °C	校正值	温度, °C	校正值
6.0	-2.2	17.5	-0.7	25.0	+1.7
8.0	-2.1	18.0	-0.5	25.5	+1.9
10.0	-2.0	18.5	-0.4	26.0	+2.1
11.0	-1.9	19.0	-0.3	26.5	+2.3
11.5	-1.8	19.5	-0.1	27.0	+2.5
12.5	-1.7	20.0	0	27.5	+2.7
13.0	-1.6	20.5	+0.2	28.0	+2.9
13.5	-1.5	21.0	+0.3	28.5	+3.1
14.0	-1.4	21.5	+0.5	29.0	+3.3
14.5	-1.3	22.0	+0.6	29.5	+3.5
15.0	-1.2	22.5	+0.8	30.0	+3.7
15.5	-1.1	23.0	+0.9	30.5	+3.8
16.0	-1.0	23.5	+1.1	31.0	+4.0
16.5	-0.9	24.0	+1.3	31.5	+4.2
17.0	-0.8	24.5	+1.5	32.0	+4.6

3-2-8 结果计算与表示

8.1 土壤水分换算系数 K_2 与烘干土质量计算：同 3-1-8 中 8.1。

8.2 2.0~1.0, 1.0~0.5, 0.5~0.25mm 粒级含量(g/kg)：同 3-1-8 中 8.2。

$$0.05 \text{ mm 粒级以下, 小于某粒级含量(g/kg)} = \frac{m_1}{m} \times 1000 \quad \dots\dots\dots(16)$$

式中： m_1 —— 小于某毫米粒级的土壤密度计校正后读数；

m —— 烘干土样质量，g。

8.3 分散剂占烘干土质量(g/kg)计算：

$$A(\text{g/kg}) = \frac{c \times V \times m_A}{m} \times 1000 \quad \dots\dots(17)$$

式中：A——分散剂占烘干土质量，g/kg；

C—— 分散剂浓度，mol/L；

V—— 分散剂体积，ml；

m_A ——分散剂的摩尔质量，g/mol；

m —— 烘干土样质量，g。

0.5 mol/L 氢氧化钠溶液 50 ml 质量为 1g (0.5X50X0.04=1)；0.25 mol/L 草酸钠溶液 50 mL 质量为 1.68 g (0.25X 50X0.134=1.68)；0.5 mol/L 偏磷酸钠溶液 60 ml 质量为 3.06 g (0.5 X60X1.02=3.06)。

8.4 各粒级含最(g/kg)的计算：除不计算盐酸洗失量外，其他全同 3-1-8 中 8.4。

8.5 确定土壤质地名称：同 3-1-8 中 8.5。

3-2-9 质量保证和质量控制

平行测定结果的允许绝对偏差：粘粒级小于 10 g/kg；粉(砂)粒级小 20 g/kg。

3-2-10 注意事项

10.1 未分解、半分解及已分解的森林枯枝落叶层不做土城顺较组成的测定。

10.2 土坡颗粒分析在处理土样时可不需除去有机质,因为有机质是土坡的重要组成部分,计算各粒级含量(g/kg)以烘干土为基数。土壤矿质颗粒分析在处理样品时要除去有机质,计算各粒级含量,以除去有机质及盐酸洗失量后的烘干矿质土为基数。

4 阳离子交换量

4-1 1mol/L 乙酸铵交换法

4-1-1 编制依据

本方法依据《中性土壤阳离子交换量和交换性盐基的测定》(NY/T 295-1995)编制。

4-1-2 适用范围

本方法规定了采用乙酸铵交换法和氯化铵—乙酸铵交换法测定土壤阳离子交换量的方法。

本方法适用于酸性与中性土壤中阳离子交换的测定。

4-1-3 方法原理

用 1 mol/L 乙酸铵溶液 (pH7.0) 反复处理土壤,使土壤成为 NH_4^+ 饱和土。用乙醇洗去多余的乙酸铵后,用水将土壤洗入凯氏瓶中,加固体氧化镁蒸馏。蒸馏出的氨用硼酸溶液吸收,然后用盐酸标准溶液滴定。根据 NH_4^+ 的量计算阳离子交换量。

4-1-4 试剂和材料

4.1 1mol/L 乙酸铵溶液 (pH7.0):

77.09 g 乙酸铵 ($\text{CH}_3\text{COONH}_4$, 化学纯) 用水溶解,稀释至近 1L。如 pH 不在 7.0, 则用 1:1 氨水或稀乙酸调节至 pH7.0, 然后稀释至 1 L。

4.2 乙醇溶液 (工业用, 必须无 NH_4^+)。

4.3 液体石蜡 (化学纯)。

4.4 甲基红—溴甲酚绿混合指示剂:

0.099 g 溴甲酚绿和 0.066 g 甲基红于玛瑙研钵中, 加少量乙醇, 研磨至指示剂完全溶解为止, 最后加乙醇至 100 ml。

4.5 20g/L 硼酸指示剂溶液:

20g 硼酸 (H_3BO_3 , 化学纯) 溶于 1L 水中。每升硼酸溶液中加入甲基红—溴甲酚绿混合指示剂 20 ml, 并用稀酸或稀碱调节至紫红色(葡萄酒色), 此时该溶液的 pH 为 4~5。

4.6 0.05mol/L 盐酸标准溶液:

每升水中注入 4.5 ml 浓盐酸, 充分混匀, 用硼砂标定。标定剂硼砂 ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, 分析纯) 必须保存于相对湿度 60%-70% 的空气中, 以确保硼砂含 10 个水合水, 通常可

在干燥器的底部放置氯化钠和蔗糖的饱和溶液（并有二者的固体存在），密闭容器中空气的相对湿度即为 60%~70%。

0.05 mol/L 盐酸标准溶液标定方法：

称取 2.3825 g 硼砂溶于水中，定容至 250 ml，得 0.05 mol/L 硼砂标准溶液 [$C(\frac{1}{2}Na_2B_4O_7)$ = 0.05 mol/L]。吸取上述溶液 25.00 ml 于 250 ml 锥形瓶中，加 2 滴溴甲酚绿—甲基红指示剂（或 2 g/L 甲基红指示剂），用配好的 0.05 mol/L 盐酸溶液滴定至溶液变酒红色为终点（甲基红的终点为由黄突变为微红色）。同时做空白试验。盐酸标准溶液的浓度按式（1）计算，取三次标定结果的平均值。

$$c_1 = \frac{c_2 \times V_2}{V_1 - V_0}$$

式中： C_1 ——盐酸标准溶液的浓度，mol/L；

V_1 ——盐酸标准溶液的体积，ml；

V_0 ——空白试验用去盐酸标准溶液的体积，ml；

C_2 ——硼砂标准溶液的浓度，mol/L；

V_2 ——用去硼砂标准溶液的体积，ml。

4.7 pH10 缓冲溶液：

67.5 g 氯化铵溶于无二氧化碳水，加入新开瓶的浓氨水（密度 0.9 g/ml，含氨 250 g/L）570 ml，用水稀释至 1 L，贮于塑料瓶。

4.8 K-B 指示剂：

0.5 g 酸性铬蓝 K 和 0.1 g 萘酚绿，与 100 g、105℃ 烘干的 NaCl 一同研细磨匀，越细越好，贮于棕色瓶。

4.9 固体氧化镁：

将氧化镁（化学纯）放于镍蒸发器内，在 500~600℃ 高温电炉中灼烧半小时，冷后贮藏在密闭的玻璃器皿内。

4.10 纳氏试剂：

134 g 氢氧化钾（KOH，分析纯）溶于 460 ml 水中；20 g 碘化钾（KI 分析纯），溶于 50 ml 水中，加入大约 32 g 碘化汞（ HgI_2 ，分析纯），使溶解至饱和状态。然后将两溶液混合即成。

4-1-5 仪器和设备

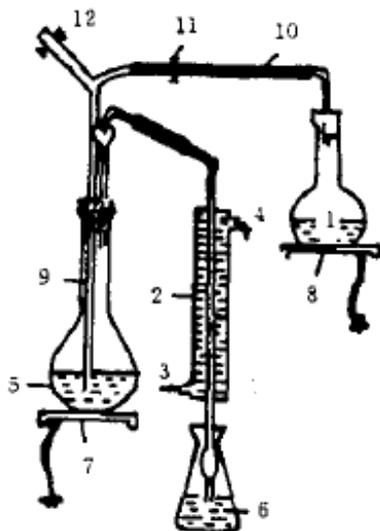
5.1 电动离心机（转速 3000~4000 r/min）。

5.2 离心管，100 ml。

5.3 凯氏瓶，150 ml。

5.4 蒸馏装置（如图 1）。

5.5 一般实验室仪器。



1—蒸气发生器;2—冷凝系统;3—冷凝水进口;4—冷凝水出口;5—凯氏瓶;
6—吸收瓶;7、8—电炉;9—Y形管;10—橡皮管;11—螺丝夹;12—弹簧夹

图 1 蒸馏装置示意图

4-1-6 分析步骤

6.1 称取通过 2 mm 筛孔的风干样 2.0 g，质地较轻的土壤称 5.0 g，放入 100 ml 离心管中，沿离心管壁加入少量 1 mol/L 乙酸铵溶液，用橡皮头玻璃棒搅拌土样，使其成为均匀的泥浆状态。再加 1 mol/L 乙酸铵溶液至总体积约 60 ml，并充分搅拌均匀，然后用 1 mol/L 乙酸铵溶液洗净橡皮头玻璃棒，溶液收入离心管内。

6.2 将离心管成对放在粗天平的两盘上，用乙酸铵溶液使之质量平衡。平衡好的离心管对称地放入离心机中，离心 3~5 min，转速 3000~4000 r/min，如不测定交换性盐基，离心后的清液即弃去，如需要测定交换性盐基时，每次离心后的清液收集在 250ml 容量瓶中，如此用 1 mol/L 乙酸铵溶液处理 3~5 次，直到最后浸出液中无钙离子反应为止。最后用 1 mol/L 乙酸铵溶液定容，用于测定交换性盐基。

6.3 向载土的离心管中加入少量工业用乙醇，用橡皮头玻璃棒搅拌土样，使其成为泥浆状态，再加乙醇约 60 ml，用橡皮头玻璃棒充分搅匀，以便洗去土粒表面多余的乙酸铵，切不可有小土团存在。然后将离心管成对放在粗天平的两盘上，用乙醇溶液使之质量平衡，并对称放入离心机中，离心 3~5 min，转速 3000~4000 r/min，弃去乙醇溶液。如此反复用乙醇洗 3-4 次，直至最后一次乙醇溶液中无铵离子为止，用甲基红—溴甲酚绿混合指示剂检查铵离子。

6.4 洗净多余的铵离子，用水冲洗离心管的外壁，往离心管内加少量水，并搅拌成糊状，用水把泥浆洗入 150 ml 凯氏瓶中，并用橡皮头玻璃棒擦洗离心管的内壁，使全部土样转入凯氏瓶内，洗入水的体积应控制在 50~80 ml，蒸馏前往凯氏瓶内加 2 ml 液

状石蜡和 1 g 氧化镁，立即把凯氏瓶装上在蒸馏装置上。

6.5 将盛有 25 ml 20 g/L 硼酸指示剂吸收液的锥形瓶（250 ml）用缓冲管连接在冷凝管的下端。打开螺丝夹（蒸气发生器内的水要先加热至沸），通入蒸气，随后摇动凯氏瓶内的溶液使其混合均匀。打开凯氏瓶下的电炉，接通冷凝系统的流水。用螺丝夹调节蒸气流速度，使其一致，蒸馏约 20 min，馏出液约达 80 ml 以后，用甲基红—溴甲酚绿混合指示剂（或纳氏试剂）检查蒸馏是否完全。检查方法：取下缓冲管，在冷凝管下端取几滴馏出液于白瓷比色板的凹孔中，立即往馏出液内加 1 滴甲基红—溴甲酚绿混合指示剂。若呈紫红色，则表示氨已蒸完，若呈蓝色，需继续蒸馏（如加一滴纳氏试剂，无黄色反应，即表示蒸馏完全）。

6.6 将缓冲管连同锥形瓶内的吸收液一起取下，用水冲洗缓冲管的内外壁（洗入锥形瓶内），然后用盐酸标准溶液滴定。同时做空白试验。

4-1-7 结果计算与表示

$$CEC = \frac{c \times (V - V_0)}{m_1 \times K_2 \times 10} \times 1000$$

式中：CEC——阳离子交换量，cmol (+) /kg；

C——盐酸标准溶液的浓度，mol/L；

V——盐酸标准溶液的用量，ml；

V₀——空白试验盐酸标准溶液的用量，ml；

m₁——风干土样质量，g；

K₂——将风干土换算成烘干土的水分换算系数；

10——将 mmol 换算成 cmol 的倍数。

4-1-8 精密度和准确度

按表 3-4-1 规定。

表 3-4-1 允许偏差

测定值 cmol (+) /kg	绝对偏差 cmol (+) /kg
>30	>1.5
30~10	1.5~0.5
<10	<0.5

注：1 如没有离心机也可改用淋洗法。

2 检查钙离子的方法：取最后一次乙酸铵浸出液 5 ml 放在试管中，加 pH10 缓冲液 1 ml，加少许 K-B 指示剂。如溶液呈蓝色，表示无钙离子；如呈红色，表示有钙离子，还要用乙酸铵继续浸提。

4-2 氯化铵—乙酸铵交换法

4-2-1 编制依据

本方法依据《森林土壤阳离子交换量的测定》(LYT 1243-1999)编制。

4-2-2 适用范围

本方法规定了采用乙酸铵交换法和氯化铵—乙酸铵交换法测定土壤阳离子交换量的方法。

本方法适用于碳酸钙较少的石灰性土壤中阳离子交换量的测定。

4-2-3 方法原理

土样样品先用 1 mol/L 氯化铵溶液加热处理, 分解除去土壤中的碳酸钙, 然后用 1 mol/L 乙酸铵交换法测定阳离子交换量。

4-2-4 试剂和材料

4.1 1 mol/L 氯化铵溶液: 53.5 g 氯化铵 (NH_4Cl , 化学纯) 溶于水中, 稀释至 1 L。

4.2 其他试剂同 4-1-4, 4.2。

4-2-5 仪器和设备

同 4-1-5。

4-2-6 分析步骤

称取通过 2 mm 筛孔的风干土样 5.0 g, 放入 200 ml 烧杯中, 加入 1 mol/L 氯化铵溶液约 50 ml, 盖上表面皿, 放在电炉上低温煮沸, 直到无氨味为止 (如烧杯内剩余溶液较少而仍有氨味时, 则补加一些 1 mol/L 氯化铵溶液继续煮沸), 烧杯内的土样用 1 mol/L 氯化铵溶液洗入 100 ml 离心管中, 将离心管放在粗天平两盘上, 用 1 mol/L 氯化铵溶液使之质量平衡。平衡好的离心管对称放入离心机中, 离心 3~5 min, 转速 3000~4000 r/min, 弃去离心管中的清液。以下操作同 4-1-6。

4-2-7 结果计算与表示

同 4-1-7。

4-2-8 精密度和准确度

同 4-1-8。

编制单位：国家环境分析测试中心
中国环境监测总站
国家地质实验测试中心
农业部环境保护科研监测所
农业部农业生态与资源保护总站