

DZ

中华人民共和国地质矿产行业标准

DZ/T XXXXX—XXXX

地球化学土壤样品 15 种挥发性卤代烃的  
测定 顶空-气相色谱-质谱法

Determination of 15 volatile halo-organic compounds in soils  
gas chromatography-mass spectrometry

(点击此处添加与国际标准一致性程度的标识)

(报批稿)

XXXX - XX - XX 发布

XXXX - XX - XX 实施

中华人民共和国自然资源部 发布

## 目 次

|  |    |
|--|----|
| 前 言 .....                                | II |
| 1 范围 .....                               | 1  |
| 2 规范性引用文件 .....                          | 1  |
| 3 术语和定义 .....                            | 1  |
| 4 符号和缩略语 .....                           | 2  |
| 5 方法原理 .....                             | 2  |
| 6 试剂与材料 .....                            | 2  |
| 7 仪器与设备 .....                            | 2  |
| 8 样品 .....                               | 3  |
| 8.1 采样前准备 .....                          | 3  |
| 8.2 样品采集 .....                           | 3  |
| 8.3 样品保存 .....                           | 3  |
| 8.4 试样制备 .....                           | 3  |
| 8.5 质量控制样品制备 .....                       | 3  |
| 8.6 样品水分含量的测定 .....                      | 3  |
| 9 分析步骤 .....                             | 3  |
| 9.1 仪器参考条件 .....                         | 3  |
| 9.2 校准曲线绘制 .....                         | 4  |
| 9.3 测定 .....                             | 6  |
| 9.4 空白实验 .....                           | 6  |
| 10 结果计算 .....                            | 6  |
| 10.1 试样中目标物（或替代物）质量浓度 $\rho_i$ 的计算 ..... | 6  |
| 10.2 样品中目标物含量的计算 .....                   | 6  |
| 10.3 结果表示 .....                          | 7  |
| 11 精密度与正确度 .....                         | 7  |
| 11.1 精密度 .....                           | 7  |
| 11.2 正确度 .....                           | 7  |
| 12 质量保证和质量控制 .....                       | 8  |
| 12.1 目标物定性 .....                         | 8  |
| 12.2 仪器性能检查 .....                        | 8  |
| 12.3 校准要求 .....                          | 8  |
| 12.4 质量控制样品 .....                        | 9  |

## 前 言

本文件按照GB/T 1.1—2020《标准化工作导则 第1部分：标准化文件的结构和起草规则》和GB/T 20001.4-2015《标准编写规则 第4部分 试验方法标准》的规定起草。

本文件由中华人民共和国自然资源部提出。

本文件由全国自然资源与国土空间规划标准化技术委员会（SAC/TC93）归口。

本文件起草单位：中国地质大学（北京）、中国石油集团安全环保技术研究院有限公司、国家地质实验测试中心。

本文件主要起草人：罗锡明、刘玉龙、刘 菲、李 焯、马晗宇、付佳妮、阎 妮、董洪忠。

# 地球化学土壤样品 15 种挥发性卤代烃的测定 顶空-气相色谱-质谱法

**警示**——实验中使用的标准物质和有机溶剂为有毒有害物质，试剂配制和样品前处理过程应在通风橱内进行；操作时应按要求佩戴防护器具，避免接触皮肤和衣物。

## 1 范围

本文件规定了地球化学土壤样品中二氯甲烷、三氯甲烷、四氯化碳、1,2-二氯乙烷、1,2-二氯丙烷、1,1,1-三氯乙烷、1,1,2-三氯乙烷、氯乙烯、1,1-二氯乙烯、1,2-二氯乙烯、三氯乙烯、四氯乙烯、一溴二氯甲烷、二溴一氯甲烷、三溴甲烷等15种挥发性卤代烃物质含量的顶空-气相色谱-质谱测定方法。若通过验证，本文件也可适用于沉积物样品，也适用于其他挥发性卤代烃类物质含量的测定。

本文件适用于地球化学土壤样品中上述15种挥发性卤代烃的测定。当取样量为2.50 g时，上述目标化合物的方法检出限为0.60  $\mu\text{g/g}$  ~0.90  $\mu\text{g/g}$ ，方法定量限为2.40  $\mu\text{g/g}$  ~3.60  $\mu\text{g/g}$ ，见表1。

表1 方法检出限及方法定量限

| 组分         | 方法检出限 ( $\mu\text{g/kg}$ ) | 方法定量限 ( $\mu\text{g/kg}$ ) |
|------------|----------------------------|----------------------------|
| 氯乙烯        | 0.83                       | 3.32                       |
| 1,1-二氯乙烯   | 0.86                       | 3.44                       |
| 二氯甲烷       | 0.67                       | 2.68                       |
| 反-1,2-二氯乙烯 | 0.73                       | 2.92                       |
| 顺-1,2-二氯乙烯 | 0.77                       | 3.08                       |
| 三氯甲烷       | 0.74                       | 2.96                       |
| 1,2-二氯乙烷   | 0.75                       | 3.00                       |
| 1,1,1-三氯乙烷 | 0.75                       | 3.00                       |
| 四氯化碳       | 0.90                       | 3.60                       |
| 1,2-二氯丙烷   | 0.62                       | 2.48                       |
| 三氯乙烯       | 0.85                       | 3.40                       |
| 一溴二氯甲烷     | 0.73                       | 2.92                       |
| 1,1,2-三氯乙烷 | 0.60                       | 2.40                       |
| 二溴一氯甲烷     | 0.66                       | 2.64                       |
| 四氯乙烯       | 0.72                       | 2.88                       |
| 三溴甲烷       | 0.63                       | 2.52                       |

## 2 规范性引用文件

下列文件中的内容通过文中的规范性引用而构成本文件必不可少的条款。其中，注日期的引用文件，仅该日期对应的版本适用于本文件；不注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本文件。

GB/T 6379.2-2004 测量方法与结果的准确度（正确度与精密度）第2部分：确定标准测量方法重复性与再现性的基本方法

GB/T 6379.4 测量方法与结果的准确度（正确度与精密度）第4部分：确定标准测量方法正确度的基本方法

## 3 术语和定义

本文件没有需要界定的术语和定义。

## 4 符号和缩略语

下列缩略语适用于本文件。

|       |           |                                      |
|-------|-----------|--------------------------------------|
| BFB   | 4-溴氟苯     | 4-bromofluorobenzene                 |
| EI    | 电子轰击      | electron impact                      |
| GC-MS | 气相色谱质谱联用仪 | gas chromatography-mass spectrometry |
| SIM   | 选择离子检测扫描  | selected ion monitoring              |

## 5 方法原理

在一定的温度条件下，顶空瓶内样品中的挥发性卤代烃向液上空间挥发，产生一定的蒸气压，并达到气液两相平衡，取气相样品进入气相色谱分离后，用质谱仪进行检测。根据保留时间、碎片离子质荷比及不同离子丰度比定性，内标法定量。

## 6 试剂与材料

- 6.1 氯化钠：分析纯，使用前在 450 °C 马弗炉中灼烧 4 h，冷却后放置干燥器中备用。
- 6.2 甲醇：农残级。
- 6.3 空白试剂水：在欲测定化合物的方法检测限内检测不到待测组分的水。
- 6.4 卤代烃标准贮备液： $\rho=1000\text{ mg/L}\sim 5000\text{ mg/L}$ 。直接购买市售有证待测组分混合标准物质。
- 6.5 高浓度卤代烃标准使用液： $\rho=200\text{ mg/L}$ 。取卤代烃标准贮备液（6.4），采用体积稀释法稀释至 200 mg/L。用衬聚四氟乙烯垫的密封盖密封，冷冻（-18 °C）保存。有效期限 7 d。
- 6.6 低浓度卤代烃标准使用液： $\rho=20\text{ mg/L}$ 。取高浓度卤代烃标准使用液（6.5），采用体积稀释法稀释至 20 mg/L。用衬聚四氟乙烯垫的密封盖密封，冷冻（-18 °C）保存。有效期限 7 d。
- 6.7 替代物标准贮备液： $\rho=1000\text{ mg/L}\sim 5000\text{ mg/L}$ 。直接购买市售 BFB 和 1,2-二氯苯-d4 的有证混合标准物质。
- 6.8 替代物标准使用液： $\rho=200\text{ mg/L}$ 。取替代物标准贮备液（6.7），采用体积稀释法稀释至 200 mg/L。用衬聚四氟乙烯垫的密封盖密封，冷冻（-18 °C）保存。有效期限 7 d。
- 6.9 BFB 调谐标准使用液： $\rho=25\text{ mg/L}$ 。取替代物标准使用液（6.8），采用体积稀释法稀释至 25 mg/L。用衬聚四氟乙烯垫的密封盖密封，冷冻（-18 °C）保存。有效期限 7 d。
- 6.10 内标物标准贮备液： $\rho=1000\text{ mg/L}\sim 5000\text{ mg/L}$ 。直接购买市售氟苯的有证标准物质。
- 6.11 内标物标准使用液： $\rho=200\text{ mg/L}$ 。取内标物标准贮备液（6.10），采用体积稀释法稀释至 200 mg/L。用衬聚四氟乙烯垫的密封盖密封，冷冻（-18 °C）保存。有效期限 7 d。
- 6.12 土壤挥发性卤代烃有证标准物质：直接购买土壤挥发性卤代烃有证标准物质，目标物浓度在方法的定量限以上。
- 6.13 氦气：纯度大于 99.995%。
- 6.14 色谱柱：石英毛细管色谱柱，规格为 60 m（长） $\times$ 0.25 mm（内径） $\times$ 1.4  $\mu\text{m}$ （膜厚），固定相为 6% 氰丙基-94% 二甲基聚硅氧烷。或其它等效毛细管柱。
- 6.15 气密型注射器：10 mL。
- 6.16 微量注射器：10  $\mu\text{L}$ 、50  $\mu\text{L}$ 、100  $\mu\text{L}$ 、250  $\mu\text{L}$  和 1000  $\mu\text{L}$ 。
- 6.17 2 mL 棕色样品瓶：2 mL，具聚四氟乙烯衬垫的线型螺纹瓶盖。
- 6.18 60 mL 棕色样品瓶：60 mL，具聚四氟乙烯衬垫的线型螺纹瓶盖。
- 6.19 棕色顶空瓶：20 mL，钳口顶空瓶，具聚四氟乙烯衬垫的密封盖。
- 6.20 压盖器

## 7 仪器与设备

7.1 GC-MS: GC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。MS具EI电离源,具标准质谱图库、手动/自动调谐、数据采集、定量分析及谱库检索等功能。

7.2 自动顶空进样器:温度控制范围在35℃~210℃,其它参数按仪器说明设置。

7.3 振荡器:可调速、控温。

## 8 样品

### 8.1 采样前准备

每个取样点准备2个60 mL棕色样品瓶(6.18),3个棕色顶空瓶(6.19),并对带盖棕色顶空瓶(6.19)进行编号和称重。

### 8.2 样品采集

用药匙取约2.5 g土壤样品于已称重的棕色顶空瓶(6.19)中,迅速压盖密封,避免搅动,平行采集三份;用药匙取土壤样品于60 mL的棕色样品瓶(6.18)中,尽量加满,迅速拧盖,用于测定样品的水分含量等指标。所采样品冷藏运输至实验室。

### 8.3 样品保存

采集的样品于4℃保存,有效期14 d。

### 8.4 试样制备

8.4.1 准确称量含有样品的棕色顶空瓶(6.19),确定样品质量。

8.4.2 用10 mL气密型注射器(6.15)将4.00 mL甲醇(6.2)准确加入到含有样品的棕色顶空瓶(6.19)中,用10 μL的微量注射器(6.16)将10 μL的替代物标准使用液(6.8)准确加入到含有样品的棕色顶空瓶(6.19)中。将样品瓶置于振荡器(7.3),在温度为25℃、175 rpm条件下振荡30 min。静置沉淀(沉淀不完全时离心处理),获得土壤样品提取液。

8.4.3 将9.50 mL空白试剂水(6.3)和3.60 g的氯化钠(6.1)置于棕色顶空瓶(6.19)中,取0.50 mL土壤样品提取液(8.4.2)于棕色顶空瓶(6.19)中,加入20 μL的内标物标准使用液(6.11)。压盖密封,上机测试。不能及时测试的试样,于4℃保存。

8.4.4 同时按照8.4.2~8.4.3步骤,不加入土壤样品,随同样品进行双份全程序空白实验。

### 8.5 质量控制样品制备

准确称取2.5 g(精确至0.01 g)土壤挥发性卤代烃有证标准物质(6.12),以下操作同8.4.2和8.4.3。

### 8.6 样品水分含量的测定

称取5 g(精确至0.01 g)土壤样品,在105℃±5℃下干燥至恒重,以烘干前后样品质量差值除以烘干前样品的质量,再乘以100,按式(1)计算样品的水分含量 $w_{\text{H}_2\text{O}}$ (%),精确至0.1%。

$$w_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{(m_1 - m_2)}{(m_1 - m_0)} \times 100 \dots \dots \dots (1)$$

式中:

$w_{\text{H}_2\text{O}}$  ——土壤样品中的水分含量,单位为%;

$m_0$  ——带盖容器的质量,单位为g;

$m_1$  ——带盖容器及阴干土壤试样或带盖容器及新鲜土壤试样的总质量,单位为g;

$m_2$  ——带盖容器及烘干土壤的总质量,单位为g。

## 9 分析步骤

### 9.1 仪器参考条件

### 9.1.1 顶空参考条件

瓶区温度：80 °C；LOOP环温度：90 °C；传输线温度：150 °C；摇瓶时间：30.00 min；注射时间：1.00 min。

### 9.1.2 GC 参考条件

进样口温度：150 °C；分流比：10:1；柱流量：1.00 mL/min；载气：氦气（6.13）；升温程序：初始40 °C，保持5.00 min，以6 °C/min升温至140 °C，再以5 °C/min升温至210 °C。MS接口温度：235 °C。

### 9.1.3 MS 参考条件

EI离子源：70 eV；离子源温度：230 °C；四极杆温度：150 °C；扫描方式：SIM。目标物的CAS号、保留时间、特征离子参数见表2。

表2 化合物的测量参数

| 组分              | 英文名称                             | CAS 号     | 保留时间 min | 主定量离子 | 辅助定量离子   |
|-----------------|----------------------------------|-----------|----------|-------|----------|
| 氟苯（内标物）         | fluorobenzene                    | 462-06-6  | 15.294   | 96    | 77       |
| 氯乙烯             | vinyl chloride                   | 75-01-4   | 5.441    | 62    | 64       |
| 1,1-二氯乙烯        | 1,1-dichloroethene               | 75-35-4   | 9.285    | 96    | 61, 63   |
| 二氯甲烷            | methylene chloride               | 75-09-2   | 9.449    | 84    | 86, 49   |
| 反-1,2-二氯乙烯      | <i>trans</i> -1,2-dichloroethene | 156-60-5  | 10.614   | 96    | 61, 98   |
| 顺-1,2-二氯乙烯      | <i>cis</i> -1,2-dichloroethene   | 156-59-2  | 12.202   | 96    | 61, 98   |
| 三氯甲烷            | chloroform                       | 67-66-3   | 12.611   | 83    | 85       |
| 1,2-二氯乙烷        | 1,2-dichloroethane               | 107-06-2  | 13.881   | 62    | 98       |
| 1,1,1-三氯乙烷      | 1,1,1-trichloroethane            | 71-55-6   | 14.045   | 97    | 99, 61   |
| 四氯化碳            | carbon tetrachloride             | 56-23-5   | 14.750   | 117   | 119      |
| 1,2-二氯丙烷        | 1,2-dichloropropane              | 78-87-5   | 16.060   | 63    | 112      |
| 三氯乙烯            | trichloroethene                  | 79-01-6   | 16.143   | 95    | 130      |
| 一溴二氯甲烷          | bromodichloromethane             | 75-27-4   | 16.242   | 83    | 85, 127  |
| 1,1,2-三氯乙烷      | 1,1,2-trichloroethane            | 79-00-5   | 18.791   | 83    | 97, 85   |
| 二溴一氯甲烷          | dibromochloromethane             | 124-48-1  | 19.838   | 129   | 127      |
| 四氯乙烯            | tetrachloroethene                | 127-18-4  | 20.760   | 166   | 168, 129 |
| 三溴甲烷            | bromoform                        | 75-25-2   | 23.289   | 173   | 175, 252 |
| 4-溴氟苯（替代物）      | 4-bromofluorobenzene             | 460-00-4  | 24.909   | 95    | 174, 176 |
| 1,2-二氯苯-d4（替代物） | 1,2-dichlorobenzene-d4           | 3855-82-1 | 28.917   | 152   | 115, 150 |

## 9.2 校准曲线绘制

### 9.2.1 仪器性能检查（BFB 调谐）

用微量注射器移取1 μL的BFB调谐标准使用液（6.9），从GC进样口导入至质谱仪，在全扫描模式下进行检测，提取BFB的各个特征离子丰度并与BFB调谐验证标准（表3）比较，要求所有项都满足规定。

表3 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%   |     |                |

### 9.2.2 校准溶液的配制

将3.60 g的氯化钠(6.1)、0.50 mL甲醇(6.2)和9.50 mL空白试剂水(6.3)置于棕色顶空瓶(6.19)中,摇匀,让氯化钠尽可能溶解。之后加入相应的卤代烃标准使用液(6.5或6.6)、替代物标准使用液(6.8)和内标标准使用液(6.11),配制标准溶液系列。标准系列中15种卤代烃的浓度分别为40 μg/L、80 μg/L、200 μg/L、400 μg/L、800 μg/L和2000 μg/L;替代物和内标物浓度均为400 μg/L。

### 9.2.3 校准曲线的绘制

将配制好的标准系列,按照仪器参考条件(9.1),由低浓度到高浓度依次放入自动顶空进样器进行测定,记录标准系列目标物及相对应内标物的保留时间、定量离子的响应值。图1为在本文件规定的仪器条件下,目标物的总离子流色谱图。

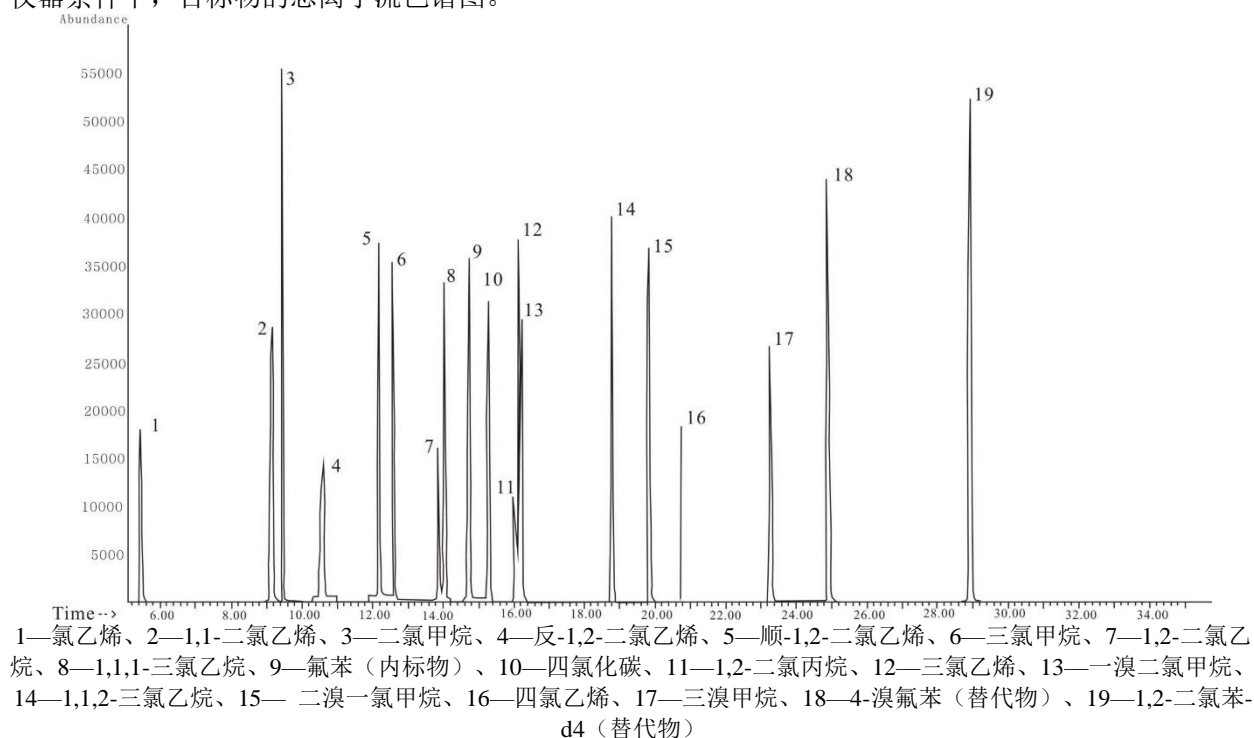


图1 目标物的总离子流色谱图

#### 9.2.3.1 平均相对响应因子法

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(2)进行计算。

$$RRF_i = \frac{A_i}{A_{IS,i}} \times \frac{\rho_{IS,i}}{\rho_i} \dots \dots \dots (2)$$

式中:

$RRF_i$ ——标准系列中第*i*个浓度点目标物(或替代物)的相对响应因子;

$A_i$ ——标准系列中第*i*个浓度点目标物(或替代物)定量离子的响应值;

$A_{IS,i}$ ——标准系列中第*i*个浓度点与目标物(或替代物)相对应内标物定量离子的响应值;

$\rho_{IS,i}$ ——标准系列中内标物的质量浓度,单位为μg/L;

$\rho_i$ ——标准系列中第*i*个浓度点目标物(或替代物)的质量浓度,单位为μg/L。

目标物(或替代物)的平均相对响应因子 $\overline{RRF}$ ,按照公式(3)进行计算。

$$\overline{RRF} = \frac{\sum_{i=1}^n RRF_i}{n} \dots \dots \dots (3)$$

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*个浓度点目标物(或替代物)的相对响应因子;



$n$  ——标准系列点数。

RRF的相对标准偏差（RSD），按照公式（4）进行计算。

$$RSD = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (RRF_i - \overline{RRF})^2}{n-1}} \times 100\% \dots\dots\dots (4)$$

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%。

### 9.2.3.2 线性回归法

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%，则此目标物需用线性回归校准曲线进行校准。即以目标物和相对应内标物的响应值比为纵坐标，浓度比为横坐标绘制校准曲线，校准曲线相关系数 $r$ 大于等于0.99。

## 9.3 测定

将试样（8.4）按照仪器参考条件（9.1）进行测定，记录保留时间和色谱峰高（或峰面积）。

### 9.3.1 定性分析

根据挥发性卤代烃标准色谱图的保留时间和定量离子的匹配度进行定性。

### 9.3.2 定量分析

用内标法定量计算样品中的挥发性卤代烃浓度。

## 9.4 空白实验

将空白试样（8.4.4）按照仪器参考条件（9.1）进行测定。

## 10 结果计算

### 10.1 试样中目标物（或替代物）质量浓度 $\rho_i$ 的计算

#### 10.1.1 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，试样中目标物的质量浓度 $\rho_i$ 按照公式（5）进行计算。

$$\rho_i = \frac{A_i \times \rho_{IS}}{A_{IS} \times \overline{RRF}} \dots\dots\dots (5)$$

式中：

$\rho_i$  ——试样中目标物（或替代物）的质量浓度，单位为 $\mu\text{g/L}$ ；

$A_i$  ——目标物（或替代物）定量离子的响应值；

$\rho_{IS}$  ——内标物的质量浓度，单位为 $\mu\text{g/L}$ ；

$A_{IS}$  ——与目标物（或替代物）相对应内标物定量离子的响应值；

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

#### 10.1.2 用线性回归校准曲线计算

当目标物采用线性回归校准曲线进行校准时，试样中目标物质量浓度 $\rho_i$ 通过相应的校准曲线计算。

### 10.2 样品中目标物含量的计算

样品中目标物含量（ $\mu\text{g/g}$ ）按照公式（6）进行计算。.....

$$w = \frac{\rho_i \times V_2 \times K}{m \times \frac{V_1}{V_0} \times (1 - w_{H_2O})} \times 10^{-3} \dots\dots\dots (6)$$

式中：

$w$  ——样品中目标物的含量，单位为 $\mu\text{g/g}$ ；

- $\rho_i$  ——试样中目标物的质量浓度，单位为 $\mu\text{g/L}$ ；  
 $V_0$  ——提取时加入甲醇的体积，单位为 $\text{mL}$ ；  
 $V_1$  ——分取的提取液体积，单位为 $\text{mL}$ ；  
 $V_2$  ——顶空测试时试样体积，单位为 $\text{mL}$ ；  
 $m$  ——试样质量，单位为 $\text{g}$ ；  
 $w_{\text{H}_2\text{O}}$  ——试样含水率，单位为 $\%$ ；  
 $K$  ——提取液的稀释倍数。

### 10.3 结果表示

当测定结果小于 $1\ \mu\text{g/g}$ 时，保留小数点后2位；当测定结果大于等于 $1\ \mu\text{g/g}$ 时，保留3位有效数字。

## 11 精密度与正确度

### 11.1 精密度

按GB/T 6379.2-2004规定的方法，得到地球化土壤样品中15种挥发性卤代烃的分析方法(GC-MS)的重复性和再现性即方法精密度数据统计结果见表4。

在重复性条件下，在同一实验室，由同一操作者使用相同设备，按相同的测试方法，并在短时间内对同一被测对象相互独立进行测试获得的两次独立测试结果的绝对差值不超过重复性限( $r$ )，超过重复性限( $r$ )的情况不超过5%，重复性限( $r$ )按表5所列方程式计算。

在再现性条件下，在不同的实验室，由不同的操作者使用不同的设备，按相同的测试方法，对同一被测对象相互独立进行测试获得的两次独立测试结果的测定值，在以下给出的平均值的范围内，这两个测试结果的绝对差值不超过再现性限( $R$ )，超过再现性限( $R$ )的情况不超过5%，再现性限( $R$ )按表4所列方程式计算。

表4 土壤中15种挥发性卤代烃含量范围及重复性和再现性方程

| 组分         | 水平范围 ( $\mu\text{g/g}$ ) | 重复性限 $r$ ( $\mu\text{g/g}$ ) | 再现性限 $R$ ( $\mu\text{g/g}$ ) |
|------------|--------------------------|------------------------------|------------------------------|
| 二氯甲烷       | 2.56 ~ 25.6              | $r=0.1415m-0.3393$           | $R=0.1522m-0.1313$           |
| 三氯甲烷       | 2.56 ~ 25.6              | $r=0.0753m+0.1682$           | $R=0.0848m+0.1372$           |
| 四氯化碳       | 2.56 ~ 25.6              | $r=0.0994m+0.0811$           | $R=0.1457m-0.1678$           |
| 氯乙烯        | 2.56 ~ 25.6              | $r=0.0767m+0.1543$           | $R=0.1386m+0.5891$           |
| 1,1-二氯乙烯   | 2.56 ~ 25.6              | $r=0.1088m-0.0099$           | $R=0.1267m+0.0218$           |
| 反-1,2-二氯乙烯 | 2.56 ~ 25.6              | $r=0.1077m-0.0336$           | $R=0.1153m+0.0856$           |
| 顺-1,2-二氯乙烯 | 2.56 ~ 25.6              | $r=0.0625m+0.2489$           | $R=0.0785m+0.4048$           |
| 三氯乙烯       | 2.56 ~ 25.6              | $r=0.0881m+0.0492$           | $R=0.0954m+0.1925$           |
| 四氯乙烯       | 2.56 ~ 25.6              | $r=0.0769m+0.1666$           | $R=0.1678m-0.0294$           |
| 1,2-二氯乙烷   | 2.56 ~ 25.6              | $r=0.0503m+0.4068$           | $R=0.0713m+0.2993$           |
| 1,2-二氯丙烷   | 2.56 ~ 25.6              | $r=0.0863m+0.1024$           | $R=0.0971m+0.1756$           |
| 1,1,1-三氯乙烷 | 2.56 ~ 25.6              | $r=0.0822m+0.1258$           | $R=0.1243m+0.0032$           |
| 1,1,2-三氯乙烷 | 2.56 ~ 25.6              | $r=0.0960m+0.0932$           | $R=0.1488m-0.1067$           |
| 一溴二氯甲烷     | 2.56 ~ 25.6              | $r=0.0814m+0.1881$           | $R=0.1049m+0.1435$           |
| 二溴一氯甲烷     | 2.56 ~ 25.6              | $r=0.0920m+0.0659$           | $R=0.1295m-0.1154$           |
| 三溴甲烷       | 2.56 ~ 25.6              | $r=0.0873m+0.0417$           | $R=0.0998m+0.1630$           |

注： $m$ 表示两次测定结果的算术平均值，单位为 $\mu\text{g/g}$ 。如果两次测定的差值超过重复性限 $r$ ，应舍弃实验结果并重新完成两次单个实验的测定。

### 11.2 正确度

按GB/T 6379.4规定的方法，6家实验室分别对土壤中挥发性有机物标准物质CRM628-030进行了测定，正确度结果见表5。

表5 重复性与再现性标准差及测量方法偏倚的估计

| 组分                           | 二氯甲烷  | 三氯甲烷  | 一溴二氯甲烷 | 二溴一氯甲烷 | 三溴甲烷  | 三氯乙烯    | 1,2-二氯乙烷 | 1,2-二氯丙烷 | 1,1,2-三氯乙烷 |
|------------------------------|-------|-------|--------|--------|-------|---------|----------|----------|------------|
| <i>N</i>                     | 4     | 4     | 4      | 4      | 4     | 4       | 4        | 4        | 4          |
| <i>P</i>                     | 6     | 6     | 6      | 6      | 5     | 6       | 6        | 6        | 6          |
| <i>S<sub>r</sub></i><br>μg/g | 0.52  | 0.63  | 0.35   | 0.28   | 0.14  | 0.15    | 0.37     | 0.55     | 0.57       |
| <i>S<sub>R</sub></i><br>μg/g | 0.54  | 1.08  | 0.51   | 0.66   | 0.22  | 0.20    | 0.70     | 1.00     | 0.78       |
| <i>R</i>                     | 1.04  | 1.71  | 1.45   | 2.37   | 1.53  | 1.37    | 1.89     | 1.81     | 1.37       |
| <i>A</i>                     | 0.44  | 0.69  | 0.64   | 0.74   | 0.72  | 0.62    | 0.71     | 0.70     | 0.62       |
| $\bar{y}$<br>μg/g            | 0.81  | 4.18  | 3.46   | 2.92   | 2.71  | 0.694   | 2.74     | 4.45     | 6.88       |
| $\mu$<br>μg/g                | 0.85  | 6.39  | 4.82   | 3.67   | 3.62  | (0.697) | 3.86     | 6.01     | 8.61       |
| $\delta$<br>μg/g             | -0.04 | -2.21 | -1.36  | -0.75  | -0.91 | -0.003  | -1.12    | -1.56    | -1.73      |
| $\delta-A*S_R$<br>μg/g       | -0.28 | -2.95 | -1.69  | -1.25  | -1.07 | -0.128  | -1.61    | -2.26    | -2.22      |
| $\delta+A*S_R$<br>μg/g       | 0.19  | -1.46 | -1.04  | -0.26  | -0.75 | 0.122   | -0.62    | -0.85    | -1.25      |

## 12 质量保证和质量控制

### 12.1 目标物定性

12.1.1 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（7）进行计算。

$$RRT = \frac{RT_x}{RT_{IS}} \dots \dots \dots (7)$$

式中：

RRT——目标物的相对保留时间；

RT<sub>x</sub>——目标物的保留时间，单位为min；

RT<sub>IS</sub>——与目标物相对应内标物的保留时间，单位为min。

12.1.2 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质谱图中三个相对丰度大的离子，若质谱图中没有三个相对离子时，则指相对丰度超过30%的所有离子。

### 12.2 仪器性能检查

每批样品分析之前或24 h之内，需进行仪器性能检查，测定连续校准标准溶液和空白试验样品。

### 12.3 校准要求

#### 12.3.1 初始校准

12.3.1.1 当采用平均响应因子定量时，要求所要定量的目标物相对响应因子（RRF）的 RSD 小于等于 20%；当采用线性回归校准时，要求线性回归的相关系数大于等于 0.99。

12.3.1.2 在仪器维修、换柱、连续校准不合格时，需要重新进行初始校准。

#### 12.3.2 连续校准

12.3.2.1 采用校准曲线的中间浓度点进行连续校准，要求目标物的测定值与加入浓度值的比值在 85%~115%之间。

12.3.2.2 每 12 h 和分析结束时，应作连续校准。与初始校准相比，内标物和替代物定量离子的峰面积变化在 50%~200%之间，保留时间的变化不超过 10 s。如果超出此标准，说明仪器的性能明显下降，需对仪器进行维护和/或重新进行初始校准。

## 12.4 质量控制样品

### 12.4.1 实验室空白

每一批分析样品（最多 20 个）应首先测试一个实验室空白。高浓度样品与低浓度样品交替分析会造成干扰，分析高浓度样品后应分析一个空白以防止交叉污染。目标物浓度应低于方法检出限。替代物回收率为 70%~130%。

### 12.4.2 实验室空白加标

每一批样品（最多 20 个）应进行一个实验室空白加标分析。目标物加标回收率均应在 70%~130% 之间。替代物回收率为 70%~130%。

### 12.4.3 实验室平行样

每一批样品（最多 20 个）应选择一个样品进行平行分析，平行样的分析间隔可随机确定或大于 5 个样品间隔，应避免连续分析。

平行样的替代物回收率应在 70%~130% 之间。否则应确认是否存在基体效应，以确定是否需要重复分析。

样品中目标化合物浓度在 5 倍方法检出限或以下，平行样相对偏差 $\leq$ 75%；在 5 倍方法检测限以上 20 倍方法检测限（含）以下，平行样相对偏差 $\leq$ 50%；在 20 倍方法检测限以上，平行样相对偏差 $\leq$ 20%。平行样相对偏差按公式（8）计算：

$$RD = \frac{|A-B|}{|A+B|} \times 100\% \dots\dots\dots (8)$$

式中：

RD——平行样相对偏差；

A、B 分别为两个平行样对应的目标化合物浓度。

### 12.4.4 实验室基体加标

每一批样品（最多 20 个）应选择一个样品进行基体加标分析。所有样品中替代物回收率均应在 70%~130% 之间，否则应重新分析该样品。若重新测定替代物回收率仍不合格，说明样品存在基体效应。

### 12.4.5 实验室质量控制样品

每一批样品（最多 20 个）应进行一个实验室质量控制样品分析。目标物回收率均应在 70%~130% 之间。替代物回收率为 70%~130%。

### 12.4.6 样品替代物回收率

样品的替代物回收率应在 70%~130% 之间，否则应重复分析以确认是否存在基体效应。