

DB4401

广 州 市 地 方 标 准

DB4401/T 94—2020
代替DBJ440100/T 75—2010

水质 半挥发性有机物的测定 液液萃取 —气相色谱/质谱法

Water quality—Determination of semi-volatile organic compounds by
liquid-liquid extraction—gas chromatography/mass
spectrometry (GC/MS)

2020-07-29 发布

2020-09-01 实施

广州市市场监督管理局 发布

目 次

前言.....	III
引言.....	V
1 范围.....	1
2 规范性引用文件.....	1
3 术语和定义.....	1
4 方法原理.....	2
5 干扰及消除.....	2
6 试剂和材料.....	2
7 仪器和设备.....	3
8 样品.....	4
9 分析步骤.....	5
10 结果与表示.....	7
11 精密度和准确度.....	8
12 质量保证和质量控制.....	8
13 废物处理.....	9
14 注意事项.....	9
附录 A（资料性附录） 本标准可检测的半挥发性有机物及参考检出限.....	10
附录 B（资料性附录） 方法的精密度和准确度.....	13
参考文献.....	16

前 言

本文件按 GB/T 1.1—2020 给出的规则起草。

本文件由 DBJ440100/T 75—2010《水质 半挥发性有机污染物（SVOCs）的测定 液液萃取-气相色谱/质谱分析法》修订转化而来，并代替 DBJ440100/T 75—2010《水质 半挥发性有机污染物（SVOCs）的测定 液液萃取-气相色谱/质谱分析法》。

本文件与DBJ440100/T 75—2010相比，除了编辑性修改外，主要技术变化如下：

- 修改了适用范围的表述，增加了海水样品类型（见第1章，2010年版的第1章）；
- 更新和增加了规范性引用文件（见第2章，2010年版的第2章）；
- 删除了术语和定义中的检出限，内标，回收率指示物，实验室空白，曲线校验（见2010年版3.2、3.3、3.4、3.5、3.6）；
- 增加了标准溶液储存条件和保存期限要求的备注（见6.8.5的注）；
- 修改了液液萃取操作步骤表述和添加相关备注（见8.2，2010年版的8.2）；
- 更新了十氟三苯基磷（DFTPP）离子丰度规范要求（见表3，2010年版的表3）；
- 增加了方法原理、定性分析、结果与表示、精密度和准确度、废物处理和注意事项章节（见第4章、9.4、第10章、第11章、第13章、第14章）；
- 修改质量保证和质量控制中空白，曲线校验、平行、加标和替代物的语言表述和要求（见12.1、12.2、12.3、12.4，2010年版的10.1、10.2、10.3、10.4）；
- 增加内标、方法性能质控要求（见12.6、12.7）；
- 更正了附录中的重复数据及前后化合物名称不一致的内容（见附录A、附录B）。

本文件由广州市生态环境局提出并归口，由广州市环境监测中心站负责解释，在实施过程中，如有疑问，联系电话 020-83193758。

本文件起草单位：广州市环境监测中心站。

本文件起草人：区晖、康美婷、贾成俊、周志洪、徐丽莉、朱建雄、伍莉莉、毛玲玲、郑海燕、罗嘉慧、刘菲妃。

DBJ440100/T 75—2010于2010年8月26日首次发布。

引 言

为贯彻《中华人民共和国环境保护法》和《中华人民共和国水污染防治法》，保护环境，保障人体健康，规范水中半挥发性有机化合物的测定方法，制定本标准。

水质 半挥发性有机物的测定 液液萃取-气相色谱/质谱法

警告：本方法所用的溶剂和试剂都具有一定的毒性，对健康具有潜在的危害，请尽量减少与这些化学品的直接接触。样品前处理过程请在通风橱中进行，所用试剂及分析后的样品需回收，进行安全处理。

1 范围

本文件规定了地表水、生活饮用水及其水源水、地下水、海水、生活污水和工业废水中半挥发性有机物（SVOCs）的液液萃取-气相色谱/质谱法。

本文件适用于地表水、生活饮用水及其水源水、地下水、海水、生活污水和工业废水中半挥发性有机物（SVOCs）的测定。

当样品量为 1.0 L 时，采用液液萃取，用全扫描方式测定，本标准测定的目标物及其参考检出限见附录 A 表 A.1。

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 5750.2 生活饮用水标准检验方法 水样的采集与保存

GB 17378.3 海洋监测规范 样品采集、贮存与运输

HJ/T 91 地表水和污水监测技术规范

HJ 91.1 污水监测技术规范

HJ/T 164 地下水环境监测技术规范

HJ 442 近岸海域环境监测技术规范

HJ 493 样品的保存和管理技术规定

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

3.1

半挥发性有机物（SVOCs） semi-volatile organic compounds

可在有机溶剂中分配，同时可进行气相色谱分析的一大类化合物，包括有机氯农药、多氯联苯、有机磷农药、多环芳烃类、氯苯类、硝基苯类、硝基甲苯类、邻苯二甲酸酯类、亚硝基胺类、苯胺类和氯代苯胺类、卤代烃类、卤代醚类、呋喃类、苯酚类（包括苯酚类、氯代苯酚类和硝基苯酚类）等。

4 方法原理

在特定的 pH 条件下，以二氯甲烷萃取水样中的半挥发性有机物，萃取液经浓缩（如有需要，可进一步净化），定容，气相色谱分离，质谱检测。根据保留时间，碎片离子质荷比及其丰度定性，内标法定量。

5 干扰及消除

5.1 所有的试剂要通过分析试剂空白以证明没有干扰，全程序空白、样品和加标样品所产生的 GC/MS 原始数据必须作干扰评价，以确定这些干扰源是否来自样品的制备和净化过程，并通过校正来消除这些影响。

5.2 当含量高和含量低的样品交替分析时，会产生交叉污染，为减少交叉污染，在两次进样之间进样针必须用溶剂清洗。当遇到高浓度样品时，还需分析溶剂空白来检验系统是否受其污染。

5.3 N-亚硝基二甲胺在推荐的色谱条件下有时会出现与溶剂分不开的情况。若该化合物为待测化合物时可对色谱条件进行适当修改。

5.4 实验室、空气、试剂、去离子水、高纯水、玻璃器皿等都可能存在邻苯二甲酸酯类污染，特别是塑料制品的使用会使邻苯二甲酸酯类化合物在分析过程中极易受到干扰。分析邻苯二甲酸酯类化合物时，尽量避免使用塑料制品，橡胶手套等，所用的玻璃器皿临用前用溶剂洗涤或高温烘烤。

6 试剂和材料

6.1 二氯甲烷

农残级或色谱纯。

6.2 氯化钠

分析纯，在 400 °C 下加热 4 h，除去表面吸附的有机化合物，冷却后保存于干净的试剂瓶中。

6.3 无水硫酸钠

分析纯，在 400 °C 下加热 4 h，除去表面吸附的有机化合物，冷却后保存于干净的试剂瓶中，置于干燥器中保存。

6.4 硫酸溶液

优级纯硫酸配制成 1:1 的水溶液，用于调节 pH 值。

6.5 氢氧化钠溶液

优级纯氢氧化钠配制成 10 mol/L 水溶液，用于调节 pH 值。

6.6 实验用水

二次蒸馏水或通过纯水设备制备的水，要求水中目标化合物的浓度不得大于方法检出限。

6.7 标准储备液

6.7.1 待测化合物标准储备液：可直接购置有证标准溶液。

6.7.2 内标储备液：推荐使用 1,4-二氯苯-d₄、萘-d₈、苊-d₁₀、菲-d₁₀、蒽-d₁₂、茚-d₁₂ 作为内标物质；可直接购置有证标准溶液。

6.7.3 替代物标准储备液：推荐使用苯酚-d₅、2-氟苯酚、2,4,6-三溴苯酚、硝基苯-d₅、2-氟联苯和三联苯-d₁₄，亦可直接购置有证标准溶液。

6.7.4 十氟三苯基膦（DFTPP）储备液：可直接购置有证标准溶液或用纯物质配制。

6.8 标准使用液

6.8.1 内标使用液：将内标储备液（见 6.7.2）用二氯甲烷稀释配制成 20 μg/mL 或按需要的其他浓度。

6.8.2 替代物标准使用液：将替代物标准储备液（见 6.7.3）用二氯甲烷稀释配制成所需的浓度，在样品处理前加到水样中，保证在经过提取、浓缩等步骤后，替代物的浓度在校准曲线中点浓度附近。

6.8.3 待测化合物标准使用液：取一定量待测化合物标准储备液（见 6.7.1）和替代物储备液（见 6.7.3）至二氯甲烷中，使其浓度均为 100 μg/mL 或按需要配制其他浓度。

6.8.4 十氟三苯基膦使用液：取一定量十氟三苯基膦（DFTPP）储备液（见 6.7.4）至二氯甲烷中，使其浓度为 50 μg/mL。

6.8.5 SVOCs 校准溶液系列：取一定量测化合物标准使用液（见 6.8.3）和内标使用液（见 6.8.1）至二氯甲烷中，制备 5 点校准曲线，待测化合物、替代物和内标的浓度如表 1 所示（供参考）。

注：实验室配制的所有标准使用液 ≤6 °C 避光保存，长期不使用时推荐 ≤-10 °C 避光保存，有效期一年（标准证书有效期内），若质控检查指示有问题时，重新配制。

表 1 校准溶液系列各组分浓度（μg/mL）

名称	系列 1	系列 2	系列 3	系列 4	系列 5
待测化合物	1.5	3.0	7.5	15	30
内标	20	20	20	20	20
替代物	1.5	3.0	7.5	15	30

6.9 高纯氦气

纯度 ≥99.999%。

6.10 高纯氮气

纯度 ≥99.999%。

6.11 广泛 pH 试纸

1~14。

7 仪器和设备

7.1 气相色谱质谱联用仪：EI 源，可分流/不分流进样，具程序升温功能，1 s 或更短的扫描周期，质量范围 35 amu~500 amu。

7.2 色谱柱：30 m × 0.25 mm（或 0.32 mm）× 1 μm（或 0.5 μm、0.25 μm），固定相为 5%-苯基-甲基聚硅氧烷；或其它类似的毛细管柱。

7.3 浓缩装置：平衡浓缩仪、旋转蒸发仪、氮吹仪或其他同等性能的设备。

7.4 分液漏斗：玻璃，2 L，具聚四氟乙烯活塞。

7.5 锥形瓶：250 mL。

- 7.6 微量注射针：10 μL 、50 μL 、100 μL 、1000 μL 。
- 7.7 干燥柱： ϕ 15 mm~20 mm 层析柱，底部有玻璃棉，具聚四氟乙烯旋塞，或类似其他的干燥设备。
- 7.8 净化柱： ϕ 10 mm~12 mm 层析柱，底部有玻璃棉，具聚四氟乙烯旋塞，或商业化的净化小柱。
- 7.9 样品瓶：1.5 mL 或 2 mL。
- 7.10 一般实验室常用仪器和设备。

8 样品

8.1 采集与保存

地表水样品采集执行HJ/T 91，废水和污水样品采集执行HJ 91.1，生活饮用水样品采集执行GB/T 5750.2，地下水样品采集执行HJ/T 164，海水样品采集执行HJ 442或GB 17378.3。样品采集后的保存执行HJ 493，所有样品应在采集后7天内萃取，样品萃取液在 ≤ 4 $^{\circ}\text{C}$ 低温保存，样品萃取液最长可保存30天。

8.2 预处理

8.2.1 将1 L（地表水通常取1 L，高浓度样品可根据情况稀释，极低浓度样品可适当增大取样体积）自然沉降清澈的水样加入到2 L分液漏斗中。加入30 g氯化钠，轻轻振摇，直至氯化钠完全溶解，往样品中加入适量替代物标准使用液（见6.8.2），加标的样品中加入适量待测化合物的标准使用液（见6.8.3）。

8.2.2 用硫酸溶液（见6.4，浓度更低的硫酸溶液也可以使用，但是需确保调节pH过程中引入的萃取液体积变化 $<1\%$ ）调节样品使 $\text{pH}<2$ 。

8.2.3 加入60 mL二氯甲烷（其他合适的溶剂在证明能达到方法的性能要求时可以选用），液液萃取2 min以上，并周期性的放气释放溶剂产生的压力。萃取后静置10 min，让有机相和水相分离，若两相之间的乳化液体积大于有机溶剂相体积的 $1/3$ ，必须应用机械方法（如搅拌、过滤、离心分离、冷冻等）破乳。收集溶剂萃取液于锥形烧瓶中，重复萃取1次，合并萃取液。

8.2.4 用氢氧化钠溶液（见6.5，更高浓度的氢氧化钠溶液不建议使用，因为过度调节pH容易造成目标化合物的损失）调节水样使 $\text{pH}>11$ 。

8.2.5 重复上述萃取步骤（见8.2.3），合并萃取液。

8.2.6 可以选择用含无水硫酸钠（ >3 g）的干燥柱对萃取液脱水。也可以直接加入无水硫酸钠至有流动的无水硫酸钠存在，放置30 min以上，脱水干燥。

8.2.7 收集干燥后的萃取液进行浓缩，推荐在 35 $^{\circ}\text{C}$ ~ 40 $^{\circ}\text{C}$ 温度条件下浓缩到至0.8 mL左右，加入内标，定容到所需的体积（通常是1 mL），不能及时分析时， ≤ 4 $^{\circ}\text{C}$ 冷藏保存。

8.2.8 地表水和地下水等干扰较小的样品萃取液一般不需要净化。如果有需要可根据待测化合物的种类选择合适的净化方法见表2。

注：本前处理方法参考US EPA 3510C。实验室若只分析表A.1中部分化合物时，可根据待测化合物性质选择上述调酸（见8.2.2）、调碱（见8.2.4）或调节其他特定pH值后进行萃取操作。其他半挥发性有机物经验证能满足方法性能要求的，可选用该预处理方法。

表2 待测分析物及净化方法

待测化合物	净化方法			
	氧化铝	佛罗里硅土	硅胶	凝胶色谱
苯胺和苯胺类		√		
苯酚类			√	√
邻苯二甲酸酯类	√	√		√
亚硝基胺类	√	√		√
有机氯农药和多氯联苯	√	√	√	
硝基芳烃和环酮类		√		√
多环芳烃	√		√	√
卤代醚		√		√
氯代烃类化合物		√		√
有机磷农药		√		

9 分析步骤

9.1 仪器条件设置

气相色谱和质谱推荐分析条件（仅供参考，可根据实际情况加以调整）：

- a) 质量范围：35 amu~500 amu；
- b) 扫描时间：≤1秒；
- c) 柱温条件：40 °C，保持4 min，以8 °C/min上升至280 °C，保持15 min；
- d) 进样口温度：270 °C；
- e) 传输线温度：280 °C；
- f) 离子源温度：250 °C或根据仪器使用说明设定；
- g) 进样方式：不分流进样（若灵敏度足够，也可采用分流方式）或脉冲不分流进样；
- h) 进样体积：1 μL；
- i) 载气流速：氮气1 mL/min；
- j) 数据采集方式：全扫描模式(SCAN)。如果不能满足检出限要求，可选择选择离子扫描模式(SIM)。

9.2 质谱性能检查

分析前用上述的仪器条件（见9.1）分析十氟三苯基磷使用液1 μL（见6.8.4），得到的质谱图应符合表3的要求，否则需对系统进行检查和维护。

表3 十氟三苯基磷（DFTPP）离子丰度规范要求

质荷比 (m/z)	相对丰度规范	质荷比 (m/z)	相对丰度规范
68	小于 69 峰的 2%	199	198 峰的 5%~9%
69	存在	365	大于基峰的 1%
70	小于 69 峰的 2%	441	小于 443 峰的 150%
197	小于 198 峰的 2%	442	基峰或存在
198	基峰，或存在	443	442 峰的 15%~24%

9.3 校准曲线

校准曲线至少有 5 个浓度点（见表 1）。按照仪器参考条件（见 9.1），从低浓度到高浓度依次进行分析；按公式（1）计算每个化合物的相对响应因子 RF 值：

$$RF = \frac{A_s}{A_{is}} \times \frac{C_{is}}{C_s} \dots\dots\dots (1)$$

式中：

RF ——相对响应因子；

A_s ——待测化合物或替代物特征离子峰面积；

C_{is} ——内标化合物浓度或量；

A_{is} ——相对应的内标化合物特征离子峰面积；

C_s ——待测化合物或替代物的浓度或量。

取 5 个浓度 RF 值的平均值和标准偏差，计算得的化合物和替代物 RF 的相对标准偏差（%RSD）需 $\leq 20\%$ ，若少量化合物（不能超过总目标化合物的 10%）的 RF 值的 %RSD 不能达到此要求，可以用线性回归绘制曲线，相关系数至少要达到 0.99。用内标定量的，按公式（2）进行线性回归：

$$\frac{A_s C_{is}}{A_{is}} = a C_s + b \dots\dots\dots (2)$$

式中：

A_s ——待测化合物或替代物特征离子峰面积；

C_{is} ——内标化合物浓度或量；

A_{is} ——相对应的内标化合物特征离子峰面积；

a ——线性回归方程的斜率；

C_s ——待测化合物或替代物的浓度或量；

b ——线性回归方程的截距。

注：如果超过 10% 的目标化合物无法满足 RF 的相对标准偏差（%RSD） $\leq 20\%$ 时，说明气相色谱系统活性太高，需要进行系统维护（如进样口维护，色谱柱前端截除等）。

9.4 定性分析

通过样品中待测化合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。保留时间偏移量需在 24 h 内测定的连续校准曲线中对应化合物的 ± 10 s 范围内（或相对该化合物对应的内标保留时间变化的 ± 10 s 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。

9.5 标准样品的色谱图

在本标准推荐的仪器参考条件（见 9.1）下，目标物的总离子流色谱图见图 1。

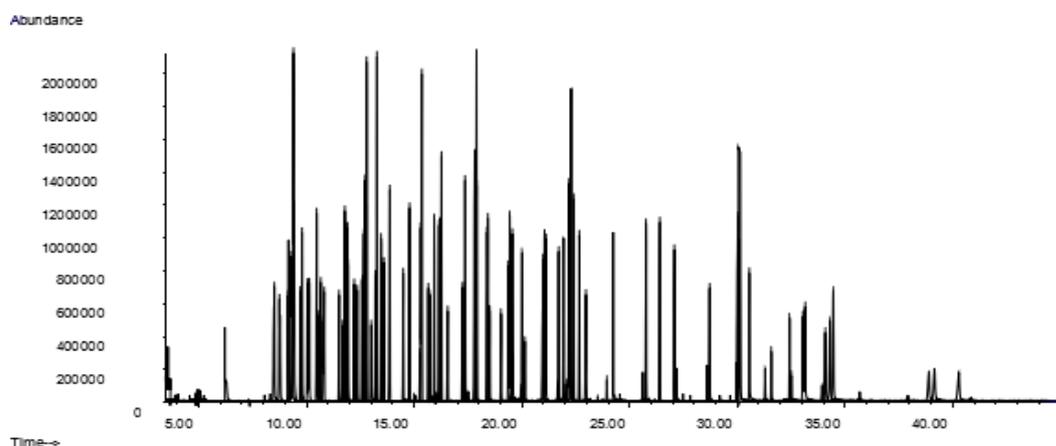


图 1 SVOCs 的标准色谱图

9.6 定量分析

按制作校准曲线的仪器条件(见9.1)对试样进行测定。在对待测化合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、辅助离子参见附录 A 表A.1,依据公式(3)计算水样中待测化合物的含量。

$$C = \frac{(A_x)(C_{is})(D)}{(A_{is})(\overline{RF})} \dots\dots\dots (3)$$

式中:

- C ——待测化合物浓度, $\mu\text{g/L}$;
- A_x ——待测化合物特征离子的峰面积;
- C_{is} ——样品中内标的浓度或量, $\mu\text{g/L}$;
- D ——稀释倍数=1(L) \div 样品量(L);
- A_{is} ——相对应的内标特征离子的峰面积;
- \overline{RF} ——校准曲线平均相对响应因子。

如果待测化合物是用公式(2)进行线性回归,则依据公式(4)计算水样中待测化合物的含量。

$$C = \left(\frac{A_x C_{is}}{A_{is}} - b \right) / a \times D \dots\dots\dots (4)$$

式中:

- C —— 被测化合物浓度, $\mu\text{g/L}$;
- A_x —— 待测化合物特征离子的峰面积;
- C_{is} —— 样品中内标的浓度或量, $\mu\text{g/L}$;
- A_{is} —— 相对应的内标特征离子的峰面积;
- b —— 线性回归方程的截距;
- a —— 线性回归方程的斜率;
- D —— 稀释倍数=1(L) \div 样品量(L)。

10 结果与表示

测定结果小数位数的保留与方法检出限一致，最多保留三位有效数字。

11 精密度和准确度

将一定量标准溶液加入到1L水样中配制标准样品，使得每种待测化合物和替代物的浓度为7.5 μg/L，与样品分析步骤相同，在样品预处理之后进行GC/MS测定。计算7次结果的相对标准偏差以及平均回收率，参见附录B表B.1。实际地表水样品和废水样品分析样品加标和加标平行（加标浓度为7.5 μg/L），计算回收率，参见附录B表B.1。

12 质量保证和质量控制

12.1 空白

12.1.1 每批样品分析时需带一个实验室空白，试剂等有所变动时也必须分析实验室空白。实验室空白中检出每个待测化合物的浓度不得超过方法的检出限。

12.1.2 实验室空白任何指标超出允许标准都需要进行原因查找和相应的纠正措施，之后重新分析样品。

12.2 曲线校验

初始校准曲线完成超过24 h，进行分析样品前应分析一定浓度的SVOCs标准溶液（一般选初始校准曲线的中间浓度点）。如果连续分析样品超过24 h，每24 h须分析中间浓度的SVOCs标准溶液，评价仪器的灵敏度和线性变化情况。内标定量离子的峰面积或峰高的不应该超过的初始校准曲线中点的-50%~+200%，待测化合物和替代物的浓度与初始校准曲线中点相对误差在30%以内。如果达不到要求，应采取校正措施。若校正措施无效，则应重新绘制校准曲线。

12.3 平行样和质控样

每20个样品或每批次（少于20个样品）应分析至少一个平行样，目标化合物的相对偏差应小于30%。如果条件允许，可增加分析一个质控样。

12.4 样品加标

每20个样品或每批次（少于20个样品）应分析至少一个加标样品。样品加标和样品加标平行在与原始样品相同的测试条件下进行分析。

12.5 回收率指示化合物质控值

对所有样品加入替代物进行回收率检验，加入的替代物的回收率要达到表4的要求。如果替代物超过表4要求范围，需重新分析样品。如果重新分析样品的替代物回收率合格，则报告重新分析的样品结果。如果重新分析样品的回收率和第一个样品一样，则两个结果都需报出，说明是基体效应。

表4 回收率质控要求

测定组分化合物	名称	回收率要求 (%)
SVOC酸性	苯酚-d ₅	10~110
SVOC酸性	2-氟酚	21~110
SVOC酸性	2, 4, 6-三溴酚	10~123

表4 回收率质控要求（续）

测定组分化合物	名称	回收率要求（%）
SVOC碱性	硝基苯-d ₅	35~114
SVOC碱性	2-氟联苯	43~116
SVOC碱性	三联苯-d ₁₄	33~110

12.6 内标

所有样品（实际样品，质控、加标及空白样品）中的每一个内标化合物的响应（特征离子的峰面积）和绝对保留时间（RT），需在24 h内完成的初始校准曲线中间点或曲线校验的对应内标特征离子峰面积的-50%~200%之间，每个内标的保留时间偏差要求在30秒以内。

12.7 方法性能

本方法中提供的性能测试数据仅作为案例和资料性参考，建议使用本方法的实验室根据分析测试的具体项目，建立该方法的内部质量控制和实验室性能标准。

13 废物处理

实验室产生含有有机试剂的废物应置于密闭容器中集中收集和保管，做好标记，配送有资质的单位统一处理

14 注意事项

下列化合物如果要用此方法分析，需要特别的处理：

- 六氯环戊二烯会在气相色谱的进样口产生热分解，在丙酮溶液中产生化学反应，以及会发生光解，如需分析该化合物，建议在萃取和浓缩等步骤中避免光照及使用丙酮；
- 五氯酚、2,4-二硝基酚、4-硝基酚、4,6-二硝基-2-甲基酚、4-氯-3-甲基酚、2-硝基苯胺、3-硝基苯胺、4-硝基苯胺色谱行为不规则，特别是气相色谱系统被高沸点的物质污染后；
- 在碱性条件下萃取， α -六六六（ α -BHC）、林丹（ γ -BHC）、硫丹 I、硫丹 II 和异狄氏剂等有机氯农药会分解，邻苯二甲酸酯类化合物有可能会发生转化；分析这些化合物时，建议在中性条件下萃取；酚类化合物有可能会发生转化，反应发生的几率随着 pH 值的升高而升高，萃取时间缩短可以降低发生反应的几率；
- 容易在水介质中电离的物质不能自行在水体中恢复，需在提取前将水样 pH 调节到相应的酸碱条件，如苯酚需要在酸性条件下萃取，苯胺和吡啶要在碱性条件下萃取；
- 挥发性比较强的物质，如萘、1,2-二氯苯和吡啶，可能在样品制备和浓缩过程中损失严重，导致回收率较低，即使整个前处理过程很小心处理也不一定能避免。为更好地评价强挥发性分析物的制备过程，建议使用其类似理化性质替代物（如 1,2-二氯苯-d₄）的回收率修正。

附 录 A
(资料性附录)

本标准可检测的半挥发性有机物及参考检出限

方法检出限的确定：配制和分析 7 个低浓度 (0.5 μg/L) 标准样品，按照样品的分析步骤进行萃取、干燥、浓缩等处理，并进行 GC/MS 分析，按公式 (A.1) 计算方法检出限 (检出限仅供参考。其他半挥发性有机化合物在方法验证后证实可以满足分析要求也能用此法分析)：

$$MDL = S t_{(n-1, 1-\alpha=0.99)} \dots\dots\dots (A.1)$$

式中：

MDL ——检出限；

S ——重复分析的标准偏差；

$t_{(n-1, 1-\alpha=0.99)}$ ——自由度为 *n*-1，置信度为 99% 时的 *t* 值，取 3.14；

n ——重复分析的次数。

表 A.1 本标准可检测的半挥发性有机物及参考检出限

序号	中文名	英文名	CAS No.	定量离子	辅助定量离子	检出限(μg/L)
1	萘	Acenaphthene	83-32-9	154	153, 152	0.2
2	萘烯	Acenaphthylene	208-96-8	152	151, 153	0.2
3	蒽	Anthracene	120-12-7	178	179, 176	0.1
4	偶氮苯	Azobenzene	103-33-3	77	51, 182	0.2
5	苯并(a)蒽	Benzo(a)anthracene	56-55-3	228	229, 226	0.1
6	苯并(a)芘	Benzo(a)pyrene	50-32-8	252	253, 125	0.1
7	苯并(b)荧蒽	Benzo(b)fluoranthene	205-99-2	252	253, 125	0.1
8	苯并(k)荧蒽	Benzo(k)fluoranthene	207-08-9	252	253, 125	0.1
9	苯并(g, h, i)花	Benzo[g, h, i]perylene	191-24-2	276	277, 274, 138	0.1
10	α-六六六	α-BHC	319-84-6	181	183, 219, 217	0.4
11	β-六六六	β-BHC	319-85-7	219	181, 109, 183	0.4
12	林丹(γ-六六六)	Lindane(γ-BHC)	58-89-9	181	183, 219, 109	0.4
13	δ-六六六	δ-BHC	319-86-8	181	183, 219, 109	0.4
14	邻苯二甲酸丁基苄基酯	Butyl benzyl phthalate	85-68-7	149	91, 206	0.1
15	双(2-氯乙氧基)甲烷	Bis(2-chloroethoxy) methane	111-91-1	93	95, 123	0.2
16	双(2-氯乙基)醚	Bis(2-chloroethyl) ether	111-44-4	93	63, 95	0.2
17	双(2-氯异丙基)醚	Bis(2-chloroisopropyl) ether	108-60-1	45	77, 79	0.2
18	邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯	Bis(2-ethylhexyl) phthalate	117-81-7	149	167, 279	1.0
19	4-溴苯基-苯基醚	4-Bromophenyl phenyl ether	101-55-3	248	250, 141	0.2
20	咪唑	Carbazole	86-74-8	143	171, 170	0.1
21	4-氯苯胺	4-Chloroaniline	106-47-8	127	129, 65, 92	0.1

表 A.1 本标准可检测的半挥发性有机物及参考检出限（续）

序号	中文名	英文名	CAS No.	定量离子	辅助定量离子	检出限(μg/L)
22	2-氯萘	2-Chloronaphthalene	91-58-7	162	164, 127	0.2
23	4-氯-3-甲基苯酚	4-Chloro-3-methylphenol	59-50-7	107	144, 142	0.2
24	2-氯苯酚	2-Chlorophenol	95-57-8	128	64, 130	0.2
25	4-氯苯基-苯基醚	4-Chlorophenyl phenyl ether	7005-72-3	204	206, 141	0.2
26	1-氯-3-硝基-苯	1-Chloro-3-nitro-benzene	121-73-3	111	157, 159, 75	0.3
27	1-氯-4-硝基-苯	1-Chloro-4-nitro-benzene	100-00-5	111	157, 50, 75	0.3
28	1-氯-2-硝基-苯	1-Chloro-2-nitro-benzene	88-73-3	111	157, 159, 75	0.3
29	蒽	Chrysene	218-01-9	228	226, 229	0.1
30	二苯并(a, h)蒽	Dibenzo(a, h) anthracene	53-70-3	278	139, 279	0.2
31	二苯并呋喃	Dibenzofuran	132-64-9	168	139	0.2
32	邻苯二甲酸二正丁酯	Dibutyl phthalate	84-74-2	149	150, 104	1.0
33	邻苯二甲酸二正辛酯	Di-n-octyl phthalate	117-84-0	149	167, 43	0.1
34	1,2-二氯苯	1,2-Dichlorobenzene	95-50-1	146	148, 113	0.2
35	1,3-二氯苯	1,3-Dichlorobenzene	541-73-1	146	148, 113	0.2
36	1,4-二氯苯	1,4-Dichlorobenzene	106-46-7	146	148, 113	0.2
37	2,4-二氯苯酚	2,4-Dichlorophenol	120-83-2	162	164, 98	0.2
38	邻苯二甲酸二乙酯	Diethyl phthalate	84-66-2	149	177, 150	0.1
39	2,4-二硝基苯酚	2,4-Dinitrophenol	51-28-5	184	63, 154	0.2
40	4,6-二硝基-2-甲酚	4,6-Dinitro-2-methylphenol	534-52-1	198	51, 105	0.2
41	2,4-二甲基苯酚	2,4-Dimethylphenol	105-67-9	122	107, 121	0.2
42	邻苯二甲酸二甲酯	Dimethyl phthalate	131-11-3	163	194, 164	0.1
43	2,4-二硝基甲苯	2,4-Dinitrotoluene	121-14-2	165	63, 182	0.1
44	2,6-二硝基甲苯	2,6-Dinitrotoluene	606-20-2	165	89, 121	0.1
45	1,4-二硝基苯	1,4-Dinitrobenzene	100-25-4	168	75, 50, 76, 93	0.3
46	1,3-二硝基苯	1,3-Dinitrobenzene	99-65-0	168	75, 50, 75, 92	0.3
47	1,2-二硝基苯	1,2-Dinitrobenzene	528-29-0	168	50, 63, 74	0.3
48	荧蒽	Fluoranthene	206-44-0	202	101, 100	0.1
49	芴	Fluorene	86-73-7	166	165, 167	0.1
50	六氯苯	Hexachlorobenzene	118-74-1	284	142, 249	0.2
51	六氯丁二烯	Hexachlorobutadiene	87-68-3	225	223, 227	0.2
52	六氯环戊二烯	Hexachlorocyclopentadiene	77-47-4	237	272, 235	0.1
53	六氯乙烷	Hexachloroethane	67-72-1	117	201, 199	0.2
54	茚并(1,2,3-cd)芘	Indeno(1,2,3-cd)pyrene	193-39-5	276	138, 277	0.1
55	异佛尔酮	Isophorone	78-59-1	82	95, 138	0.2
56	2-甲基萘	2-Methylnaphthalene	91-57-6	142	141	0.2
57	2-甲基苯酚	2-Methylphenol	95-48-7	107	108, 77, 79, 90	0.2

表 A.1 本标准可检测的半挥发性有机物及参考检出限（续）

序号	中文名	英文名	CAS No.	定量离子	辅助定量离子	检出限(μg/L)
58	4-甲基苯酚	4-Methylphenol	106-44-5	107	108, 77, 79, 90	0.2
59	萘	Naphthalene	91-20-3	128	129, 127	0.2
60	2-硝基苯胺	2-Nitroaniline	88-74-4	65	92, 138	0.1
61	3-硝基苯胺	3-Nitroaniline	1999/9/2	138	108, 92	0.2
62	4-硝基苯胺	4-Nitroaniline	100-01-6	138	65, 108, 92, 80,	0.2
63	硝基苯	Nitrobenzene	98-95-3	77	123, 65	0.2
64	2-硝基苯酚	2-Nitrophenol	88-75-5	139	109, 65	0.2
65	4-硝基苯酚	4-Nitrophenol	100-02-7	139	109, 65	0.2
66	N-亚硝基二甲胺	N-Nitrosodimethylamine	62-75-9	42	74, 44	0.1
67	N-亚硝基二正丙胺	N-Nitrosodi-n-propylamine	621-64-7	130	42, 101	0.2
68	五氯代苯	Pentachlorobenzene	608-93-5	250	252, 248, 108	0.2
69	五氯苯酚	Pentachlorophenol	87-86-5	266	264, 268	0.2
70	菲	Phenanthrene	1985/1/8	178	179, 176	0.1
71	苯酚	Phenol	108-95-2	94	65, 66	0.1
72	芘	Pyrene	129-00-0	202	101, 100	0.1
73	1,2,4-三氯苯	1,2,4-Trichlorobenzene	120-82-1	180	182, 145	0.2
74	2,4,5-三氯苯酚	2,4,5-Trichlorophenol	95-95-4	196	198, 97, 132, 99	0.2
75	2,4,6-三氯苯酚	2,4,6-Trichlorophenol	1988/6/2	196	198, 200	0.2
76	1,3,5-三氯苯	1,3,5-Trichloro-benzene	108-70-3	180	182, 184, 145	0.2
77	1,2,3-三氯苯	1,2,3-Trichlorobenzene	87-61-6	180	182, 145, 109	0.2
78	1,2,3,4-四氯苯	1,2,3,4-Tetrachloro-benzene	634-66-2	216	214, 218, 179	0.2
79	1,2,3,5-四氯苯	1,2,3,5-Tetrachloro-benzene	634-90-2	216	214, 179, 218	0.2
80	2,4,6-三硝基甲苯	2,4,6-Trinitrotoluene	118-96-7	210	89, 63	0.3
81	2-氟酚 (surr) ^a	2-Fluorophenol	367-12-4	112	64, 63, 92	—
82	苯酚-d ₆ (surr)	Phenol-d ₆	13127-88-3	99	71	—
83	硝基苯-d ₅ (surr)	Nitrobenzene-d ₅	4165-60-0	82	128, 54, 98	—
84	2-氟联苯 (surr)	2-Fluoro-1,1-biphenyl	321-60-8	172	171, 170, 173	—
85	2,4,6-三溴酚 (surr)	2,4,6-Tribromophenol	118-79-6	332	330, 328, 334	—
86	三联苯-d ₁₄ (surr)	p-Terphenyl-d ₁₄	1718-51-0	244	245, 243, 122	—
87	萘-d ₈ (IS) ^b	Naphthalene-d ₈	1146-65-2	136		—
88	茚-d ₁₀ (IS)	Acenaphthene-d ₁₀	15067-26-2	164		—
89	菲-d ₁₀ (IS)	Phenanthrene-d ₁₀	1517-22-2	188		—
90	蒽-d ₁₂ (IS)	Chrysene-d ₁₂ (IS)	1719-03-5	240		—
91	芘-d ₁₂ (IS)	Perylene-d ₁₂	1520-96-3	264		—
^a surr 替代物。						
^b IS 为内标化合物。						

附 录 B
(资料性附录)
方法的精密度和准确度

将一定量标准溶液加入到1 L水样中配制标准样品，使得每种待测化合物和替代物的浓度为7.5 $\mu\text{g/L}$ ，与样品分析步骤相同，在样品预处理之后进行GC/MS测定。计算7次结果的相对标准偏差以及平均回收率，参见表B.1。实际地表水样品和废水样品分析加标和加标平行（加标浓度为7.5 $\mu\text{g/L}$ ），计算回收率，参见表B.1。加标浓度可按仪器或样品实际情况而定。

表 B.1 方法的精密度和准确度

序号	化合物	7次分析测定的平均值 ($\mu\text{g/L}$)	7次分析相对标准偏差(%)	7次分析平均回收率(%)	地表水加标平均回收率(%)	废水加标平均回收率(%)
1	N-亚硝基二甲胺	1.62	15.5	21.6	22.8	24.9
2	2-氟酚(surr)	2.25	20.6	29.9	24.3	23.2
3	苯酚-d ₆ (surr)	2.04	23.9	27.1	24.4	26
4	苯酚	2.15	21.9	28.7	24.1	22.1
5	双(2-氯乙基)醚	3.38	16.6	45.1	42.3	44
6	2-氯酚	3.32	19.7	44.3	33.0	32.3
7	1,3-二氯苯	3.30	18.1	43.9	38.5	32.1
8	1,4-二氯苯	3.45	17.2	46	38.7	38.3
9	1,2-二氯苯	3.44	18.2	45.8	39.7	34.9
10	2-甲基酚	3.42	20.4	45.6	33.3	34.5
11	双(2-氯异丙基)醚	3.64	16.3	48.6	45.9	43.8
12	4-甲基酚	3.31	17.0	44.1	33.6	32.3
13	N-亚硝基二正丙胺	4.09	12.9	54.6	47.2	44.1
14	六氯乙烷	3.28	19.4	43.7	33.4	36.2
15	硝基苯-d ₅ (surr)	3.77	17.1	50.3	46.2	52.2
16	硝基苯	3.76	15.6	50.2	46.3	48.8
17	异佛尔酮	4.31	9.30	57.5	46.1	48.2
18	2-硝基酚	3.55	20.1	47.3	48.5	46.1
19	2,4-二甲基酚	3.22	20.2	42.9	46.0	44.5
20	双(2-氯乙氧基)甲烷	4.1	12.4	54.7	44.1	47.5
21	2,4-二氯酚	3.72	16.9	49.6	47.1	46
22	1,2,4-三氯苯	3.65	15.8	48.7	44.9	44.8
23	萘	3.63	15.1	48.4	45.2	43.6
24	1,3-六氯丁二烯	3.41	17.0	45.5	31.9	36.7
25	4-氯苯胺	3.60	16.8	47.9	38.1	21.7
26	1-氯-3-硝基-苯	3.90	19.6	52.1	51.3	46.3
27	1-氯-4-硝基-苯	4.30	11.8	57.4	26.3	46.7
28	1-氯-2-硝基-苯	4.10	15.9	54.6	30.1	50.5

表 B.1 方法的精密度和准确度 (续)

序号	化合物	7次分析测定的平均值 ($\mu\text{g/L}$)	7次分析相对标准偏差 (%)	7次分析平均回收率 (%)	地表水加标平均回收率 (%)	废水加标平均回收率 (%)
29	4-氯-3-甲基酚	4.21	11.0	56.1	49.7	58.8
30	2-甲基萘	3.85	13.9	51.4	45.8	46.8
31	六氯环戊二烯	3.23	16.6	43.1	32.7	33.8
32	2,4,6-三氯酚	4.10	11.4	54.6	47.1	58.6
33	2,4,5-三氯酚	4.29	11.9	57.2	48.5	67.3
34	2-氟联苯 (surr)	3.92	13.9	52.3	51.3	55.1
35	2-氯萘	3.99	11.6	53.2	46.3	47.4
36	2-硝基苯胺	4.34	5.20	57.9	52.2	61.6
37	1,4-二硝基苯	3.41	12.2	45.5	58.7	57.5
38	1,3-二硝基苯	3.62	10.5	48.3	60.2	61.1
39	1,2-二硝基苯	3.51	11.2	46.8	64.5	61.5
40	萘烯	4.16	9.4	55.5	47.9	52.8
41	邻苯二甲酸二甲酯	4.73	4.7	63.0	55.7	64.6
42	2,6-二硝基甲苯	2.97	5.4	39.6	37.3	41.9
43	3-硝基苯胺	4.27	8.5	56.9	47.6	38.5
44	萘	4.21	9	56.2	50.1	50.5
45	2,4-二硝基酚	1.62	8.7	21.7	69.0	68.8
46	二苯并呋喃	4.35	7.6	58.1	51.7	58.5
47	4-硝基酚	3.85	7.4	51.4	41.0	52.8
48	2,4-二硝基甲苯	4.98	4.8	66.4	60.8	66.6
49	2,4-二硝基氯苯	4.20	19.0	56.0	73.9	64
50	芴	4.42	6.5	58.9	52.9	59.8
51	邻苯二甲酸二乙基酯	4.91	4.9	65.4	55.1	68.2
52	4-氯苯基-苯基醚	4.40	6.5	58.6	51.7	59.7
53	4-硝基苯胺	6.09	13.0	81.2	78.1	63.9
54	2-甲基-4,6-二硝基酚	5.86	6.6	78.2	72.1	102.5
55	偶氮苯	4.49	6.7	59.9	52.7	57.6
56	2,4,6-三溴酚 (surr)	4.72	6.7	63.0	91.1	84.7
57	4-溴苯基-苯基醚	4.55	5.5	60.7	53.5	63.9
58	2,4,6-三硝基甲苯	4.05	18.0	54.0	68.9	72.5
59	六氯苯	4.85	5.4	64.6	57.6	66.2
60	五氯酚	5.35	10.5	71.3	59.3	90.4
61	菲	5.02	4.0	66.9	60.7	71.8
62	蒽	4.77	5.7	63.6	61.6	66.9
63	咪唑	6.33	1.8	84.4	79.3	82.3
64	邻苯二甲酸二丁酯	7.14	5.0	95.2	67.0	53
65	荧蒽	6.33	2.3	84.4	79.9	77.6

表 B.1 方法的精密度和准确度 (续)

序号	化合物	7次分析测定的 平均值 (µg/L)	7次分析相对 标准偏差 (%)	7次分析平均 回收率 (%)	地表水加标平 均回收率 (%)	废水加标平均 回收率 (%)
66	芘	6.34	2.4	84.5	80.7	75.9
67	三联苯-d ₁₄ (surr)	6.54	19.2	87.2	80.8	80.1
68	邻苯二甲酸丁基苄基酯	6.86	5.1	91.5	85.1	78.4
69	苯并 (a) 蒽	6.5	7.1	86.7	79.5	67.7
70	蒽	6.64	2.0	88.6	82.6	75.1
71	邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯	7.25	3.7	96.6	96.2	76.5
72	邻苯二甲酸酯二正辛酯	6.64	5.8	88.5	80.7	78.6
73	苯并 (b) 荧蒽	6.41	7.0	85.4	79.1	72.8
74	苯并 (k) 荧蒽	6.66	6.8	88.7	78.9	73.3
75	苯并 (a) 芘	6.22	8.3	83	80.9	69.9
76	茚并 (1, 2, 3-cd) 芘	6.41	6.9	85.5	82.4	81.7
77	二苯并 (a, h) 蒽	6.25	5.8	83.4	82.3	79.8
78	苯并 (g, h, i) 芘	6.45	7.5	86	82.1	80.5

参考文献

- [1] USEPA 3510C 分液漏斗液液萃取 (Separatory Funnel Liquid-Liquid Extraction)
 - [2] USEPA 8270E 气相色谱/质谱 (GC/MS) 法测定半挥发性有机物 (Semivolatile Organic Compounds by Gas Chromatography/Mass Spectrometry (GC-MS))
-