

中华人民共和国国家生态环境标准

HJ □□□-202□

水质 半挥发性有机物的测定 气相色谱-质谱法

Water quality—Determination of semi-volatile organic compounds

—Gas chromatography mass spectrometry

(征求意见稿)

202□-□□-□□发布

202□-□□-□□实施

生态环境部 发布

目 次

前 言.....	ii
1 适用范围.....	1
2 规范性引用文件.....	1
3 方法原理.....	1
4 试剂和材料.....	1
5 仪器和设备.....	2
6 样品.....	3
7 分析步骤.....	3
8 结果计算与表示.....	5
9 准确度.....	6
10 质量保证和质量控制.....	6
11 废物处置.....	7
12 注意事项.....	7
附录 A（规范性附录） 目标化合物检出限及测定下限.....	9
附录 B（资料性附录） 目标化合物的总离子流色谱图.....	11
附录 C（资料性附录） 目标化合物测定参数表.....	13
附录 D（资料性附录） 方法的准确度汇总.....	16
附录 E（资料性附录） 净化方法.....	28

前 言

为贯彻《中华人民共和国环境保护法》《中华人民共和国水污染防治法》，防治生态环境污染，改善生态环境质量，规范水中半挥发性有机物的测定方法，制定本标准。

本标准规定了测定地表水、地下水、工业废水和生活污水中64种半挥发性有机物的气相色谱-质谱法。

本标准首次发布。

本标准由生态环境部生态环境监测司、法规与标准司组织制订。

本标准起草单位：上海市环境监测中心。

本标准验证单位：浙江省生态环境监测中心、浙江省杭州生态环境监测中心、上海市疾病预防控制中心、江苏省南京环境监测中心、上海市松江区环境监测站和上海市青浦区环境监测站。

本标准生态环境部202□年□□月□□日批准。

本标准自202□年□□月□□日起实施。

本标准由生态环境部解释。

水质 半挥发性有机物的测定 气相色谱-质谱法

警告：实验中使用的有机溶剂和标准物质为有毒有害化学品，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，避免直接接触皮肤和衣物。

1 适用范围

本标准规定了测定水中半挥发性有机物的气相色谱-质谱法。

本标准适用于地表水、地下水、工业废水和生活污水中 64 种半挥发性有机物的筛查鉴定和定量分析，对于特定类别的化合物，应在此筛选基础上选用专属的分析方法测定。

当取样体积为 1000 ml，试样体积为 1.0 ml，采用全扫描方式测定时，方法检出限为 0.1 $\mu\text{g/L}$ ~2 $\mu\text{g/L}$ ，测定下限为 0.4 $\mu\text{g/L}$ ~8 $\mu\text{g/L}$ ，详见附录 A。

2 规范性引用文件

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

- 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 164 地下水环境监测技术规范
- HJ 493 水质 样品的保存和管理技术规定

3 方法原理

用二氯甲烷分别在 $\text{pH}>11$ 和 $\text{pH}<2$ 的条件下，萃取样品中的半挥发性有机物。萃取液经脱水、浓缩和定容后，经气相色谱-质谱法（GC/MS）分离检测，根据保留时间和目标化合物的特征离子定性，内标法定量。

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不含目标化合物的纯水。

- 4.1 二氯甲烷（ CH_2Cl_2 ）：农残级。
- 4.2 硫酸： $\rho(\text{H}_2\text{SO}_4)=1.84 \text{ g/ml}$ ，优级纯。
- 4.3 氢氧化钠（ NaOH ）：优级纯。
- 4.4 无水硫酸钠（ Na_2SO_4 ）。

在 400 $^\circ\text{C}$ 下灼烧或烘烤 4 h，冷却后装入具塞磨口玻璃瓶中密封，于干燥器中保存。

- 4.5 硫酸溶液：体积分数为 50%。

将硫酸（4.2）与水按 1:1 体积比混合。

- 4.6 氢氧化钠溶液： $c(\text{NaOH})=10.0\text{ mol/L}$ 。
称取 40 g 氢氧化钠（4.3）溶于水中，定容至 100 ml。
- 4.7 半挥发性有机物混合标准贮备液： $\rho=1000\text{ }\mu\text{g/ml}$ 。
市售有证标准溶液，按照说明书要求保存。
- 4.8 色谱进样口检查液： $\rho=50.0\text{ }\mu\text{g/ml}$ 。
含有 4,4'-DDT、五氯苯酚和联苯胺浓度均为 50 $\mu\text{g/ml}$ 的混合溶液，市售。
- 4.9 内标化合物标准贮备液： $\rho=2000\text{ }\mu\text{g/ml}$ 。
1,4-二氯苯- d_4 ，萘- d_8 ，芘- d_{10} ，菲- d_{10} ，蒽- d_{12} ，茚- d_{12} ，市售有证标准溶液，按照说明书要求保存。亦可选用其他性质相近的半挥发性有机物做内标，并可以根据保留时间的范围和种类适当调整。
- 4.10 酸性替代物贮备液： $\rho=10000\text{ }\mu\text{g/ml}$ 。
2-氟苯酚，苯酚- d_6 ，2-氯苯酚- d_4 ，1,2-二氯苯- d_4 ，2,4,6-三溴苯酚，市售有证标准溶液，按照说明书要求保存。
- 4.11 碱性替代物贮备液： $\rho=5000\text{ }\mu\text{g/ml}$ 。
硝基苯- d_5 ，2-氟联苯，对三联苯- d_{14} ，市售有证标准溶液，按照说明书要求保存。
- 4.12 酸性替代物使用液： $\rho=1000\text{ }\mu\text{g/ml}$ 。
用二氯甲烷（4.1）稀释酸性替代物贮备液（4.10），临用现配。
- 4.13 碱性替代物使用液： $\rho=500\text{ }\mu\text{g/ml}$ 。
用二氯甲烷（4.1）稀释碱性替代物贮备液（4.11），临用现配。
- 4.14 十氟三苯基膦溶液（DFTPP）： $\rho=1000\text{ }\mu\text{g/ml}$ 。
市售有证标准品，一般以二氯甲烷为溶剂。
- 4.15 十氟三苯基膦使用液： $\rho=50.0\text{ }\mu\text{g/ml}$ 。
用微量注射器移取 500 μl 十氟三苯基膦溶液（4.14）至 10 ml 容量瓶中，用二氯甲烷（4.1）定容至标线，混匀。
- 4.16 高纯氮气：纯度 $\geq 99.999\%$ 。
- 4.17 高纯氮气：纯度 $\geq 99.999\%$ 。

5 仪器和设备

- 5.1 气相色谱-质谱仪：具有电子轰击（EI）离子源。
- 5.2 色谱柱：30 m \times 0.25 mm 的熔融石英毛细柱，膜厚 0.25 μm （5%苯基-95%二甲基聚硅氧烷固定液），或其它等效毛细管色谱柱。
- 5.3 浓缩装置：配有带 1.00 ml 刻度线浓缩管的氮吹仪，或其他同等性能的设备。
- 5.4 微量注射器：10 μl 、50 μl 、100 μl 、250 μl 、500 μl 。
- 5.5 分液漏斗：2000 ml，具聚四氟乙烯旋塞。
- 5.6 采样瓶：1 L 具聚四氟乙烯内衬盖或铝箔包裹瓶盖的玻璃磨口棕色瓶。
- 5.7 250 ml 具塞锥形瓶。
- 5.8 一般实验室常用仪器和设备。

6 样品

6.1 样品采集

按照 HJ/T 91、HJ 91.1 和 HJ 164 的相关规定进行样品的采集,将样品采集到采样瓶(5.6)中,每批样品应至少采集 1 个全程序空白样品,用同批次实验用水在现场装满采样瓶(5.6),采样结束后与样品一起带回实验室。

6.2 样品保存

将采集好的样品立即置于 4 °C 以下避光冷藏保存,于 7 d 内完成萃取。萃取后的浓缩液应在 40 d 内分析完毕。

6.3 试样的制备

取 1000 ml 均匀样品于分液漏斗(5.5)中,加入 20 μl 酸性替代物使用液(4.12)和 40 μl 碱性替代物使用液(4.13),使最终试样中替代物的浓度均为 20 $\mu\text{g/ml}$,混合均匀。用氢氧化钠溶液(4.6)调节样品 $\text{pH} > 11$,加入 30 ml 二氯甲烷(4.1),振摇萃取 10 min(萃取时注意周期性放气释放压力),静置分层,收集有机相,再重复以上萃取步骤两次,合并 3 次萃取液于 250 ml 具塞锥形瓶(5.7)中待用。用硫酸溶液(4.5)调节水相 $\text{pH} < 2$,分别用 30 ml 二氯甲烷(4.1)萃取 3 次,有机相全部收集合并于锥形瓶中。

将锥形瓶中的萃取液通过装有无水硫酸钠(4.4)的漏斗,脱水后转移至浓缩装置(5.3)的浓缩管中。用少量二氯甲烷(4.1)多次淋洗无水硫酸钠,淋洗液合并于同一根浓缩管中。将浓缩管置于氮吹仪中,在 40 °C 下用高纯氮气(4.17)将其浓缩至 0.5 ml~1 ml 之间。用二氯甲烷(4.1)定容至 1.0 ml,加入 5 μl 内标化合物标准贮备液(4.9),使试样中内标化合物的浓度为 10 $\mu\text{g/ml}$,混匀待测。

注 1:如遇成分复杂的样品在萃取时发生乳化现象,可采取机械手段完成两相分离,包括搅动、离心、用玻璃棉过滤等方法破乳,也可采用冷冻方法破乳。

注 2:不同半挥发性有机化合物的定量分析时,可采用含有不同吸附剂的层析柱进行净化。不同目标化合物推荐使用的净化方法见附录 E。

6.4 空白试样的制备

用实验用水代替样品,按照和试样的制备(6.3)相同的步骤进行实验室空白试样的制备。

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: 280 °C; 不分流进样; 载气: 高纯氮气(4.16); 进样量: 1.0 μl ; 柱流量: 1 ml/min;

初始温度：40 °C，保持 4 min，以 8 °C/min 的速率升温至 300 °C，一直保持到最后一个目标化合物苯并[g,h,i]芘出峰后。

7.1.2 质谱参考条件

电子轰击源 (EI)；离子源温度：180 °C；传输线温度：280 °C；离子化能量：70 eV；质谱扫描范围：35 amu~500 amu；数据采集方式：全扫描(Scan)模式或选择离子扫描(SIM)。

7.1.3 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，通过气相色谱进样直接注入 1.0 μl 十氟三苯基膦使用液 (4.15)，对整个系统进行检查，每运行 12 h 检查一次，得到十氟三苯基膦质谱图，其质量碎片的离子的丰度应全部符合表 1 中的要求。否则须清洗质谱仪离子源。

表 1 十氟三苯基膦 (DFTPP) 离子丰度规范要求

质荷比 (<i>m/z</i>)	相对丰度规范	质荷比 (<i>m/z</i>)	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 校准

7.2.1 标准曲线的建立

取 5 个 5 ml 容量瓶，预先加入 2 ml 二氯甲烷 (4.1)，分别取适量的半挥发性有机物混合标准贮备液 (4.7)、酸性替代物使用液 (4.12)、碱性替代物使用液 (4.13) 和内标化合物标准贮备液 (4.9)，用二氯甲烷 (4.1) 定容后混匀，配制成至少 5 个浓度点的标准系列。半挥发性有机物和替代物的质量浓度分别为 5.0 μg/ml，20.0 μg/ml，50.0 μg/ml，80.0 μg/ml，100 μg/ml (此为参考浓度)，内标化合物的质量浓度均为 10.0 μg/ml。也可根据仪器灵敏度或样品中目标化合物浓度配制成其他气相色谱-质谱仪合适的浓度水平校准系列。

按照仪器参考条件 (7.1)，从低浓度到高浓度依次进样分析，得到不同目标化合物质谱图。

7.2.2 平均相对响应因子的计算

标准系列第 *i* 点的目标化合物 (或替代物) 的相对响应因子，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 ——标准系列第 i 点目标化合物（或替代物）的相对响应因子；
 A_i ——标准系列第 i 点目标化合物（或替代物）的定量离子的响应值；
 A_{ISi} ——标准系列第 i 点目标化合物（或替代物）的相对应内标定量离子的响应值；
 ρ_{IS} ——标准系列内标的质量浓度， $\mu\text{g/ml}$ ；
 ρ_i ——标准系列第 i 点目标化合物（或替代物）的质量浓度， $\mu\text{g/ml}$ 。
目标化合物或替代物的平均相对响应因子，按照公式（2）进行计算：

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

式中： \overline{RRF} ——目标化合物（或替代物）平均相对响应因子；
 RRF_i ——标准系列第 i 点目标化合物（或替代物）的相对响应因子；
 n ——标准系列点数。

7.3 试样的测定

按照与标准曲线的建立（7.2.1）相同的仪器条件进行试样（6.3）的测定。

7.4 空白试验

按照与试样的测定（7.3）相同的仪器条件进行实验室空白试样（6.4）的测定。

8 结果计算与表示

8.1 定性分析

通过样品目标化合物与标准系列中的目标化合物的保留时间、质谱图、碎片离子质荷比及其丰度等信息比较，对目标化合物进行定性分析。应多次分析标准溶液得到目标化合物的保留时间均值，以平均保留时间 $\pm 3\%$ 的标准偏差为保留时间窗口，样品中目标化合物的保留时间应在其范围内。目标化合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应在 $\pm 30\%$ 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。

对没有标准物质或纯品的半挥发性有机物，可通过获得的全扫描质谱图与 NIST 标准谱库谱图检索进行定性。（1）分子离子峰应出现在样品中；（2）标准质谱图中相对丰度高于 30%的特征离子应在样品质谱图中存在；（3）谱库检索可信度至少大于 70%。定性结果仅适用于污染初步筛查和未知物初步定性，并在报告中给出结果的可信度。

在本标准推荐的仪器参考条件下，目标化合物的总离子流色谱图参见附录 B。

8.2 结果计算

在对目标化合物定性的基础上，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 C。

当目标化合物（或替代物）采用平均相对响应因子进行校准时，样品中目标化合物（或替代物）的质量浓度（ $\mu\text{g/L}$ ），按照公式（3）进行计算：

$$\rho_i = \frac{A_x \times \rho_{IS}}{A_{IS} \times \overline{RRF}} \times \frac{V_{ex}}{V_0} \times D \quad (3)$$

式中： ρ_i ——样品中目标化合物（或替代物）的质量浓度， $\mu\text{g/L}$ ；

A_x ——目标化合物（或替代物）定量离子的响应值；

ρ_{IS} ——内标物的质量浓度， $\mu\text{g/ml}$ ；

A_{IS} ——目标化合物（或替代物）相对应内标定量离子的响应值；

\overline{RRF} ——目标化合物的平均相对响应因子；

V_{ex} ——试样体积， ml ；

V_0 ——取样体积， L ；

D ——稀释倍数。

8.3 结果表示

测定结果小数点后位数的保留与方法检出限一致，最多保留 3 位有效数字。

9 准确度

9.1 精密度

6 家实验室对含半挥发性有机物浓度为 $5 \mu\text{g/L}$ 、 $15 \mu\text{g/L}$ 和 $60 \mu\text{g/L}$ 的统一空白加标样品进行了 6 次重复测定：实验室内相对标准偏差分别为 $1.8\% \sim 18.9\%$ 、 $0.1\% \sim 17.7\%$ 和 $0.1\% \sim 17.6\%$ ；实验室间相对标准偏差分别为 $1.7\% \sim 39\%$ 、 $0.5\% \sim 50.3\%$ 和 $2.2\% \sim 40.9\%$ ；重复性限为： $0.4 \mu\text{g/L} \sim 1.1 \mu\text{g/L}$ 、 $0.2 \mu\text{g/L} \sim 2.1 \mu\text{g/L}$ 和 $2.1 \mu\text{g/L} \sim 12.2 \mu\text{g/L}$ ；再现性限为： $0.5 \mu\text{g/L} \sim 4.7 \mu\text{g/L}$ 、 $0.8 \mu\text{g/L} \sim 10.5 \mu\text{g/L}$ 和 $4.5 \mu\text{g/L} \sim 54.3 \mu\text{g/L}$ 。

方法精密度汇总数据参见附录 D。

9.2 正确度

6 家实验室分别对地表水样品和工业废水样品（加标浓度为 $20 \mu\text{g/L}$ ）进行了 6 次重复加标分析测定：加标回收率范围为 $43.5\% \sim 96.8\%$ 和 $43.0\% \sim 97.1\%$ ；实验室内对未检出目标化合物的地表水和工业废水样品（加标浓度为 $20 \mu\text{g/L}$ ）进行了 6 次重复加标分析测定：加标回收率范围分别为 $14.3\% \sim 95.5\%$ 和 $13.2\% \sim 96.9\%$ 。

方法正确度汇总数据参见附录 D。

10 质量保证和质量控制

10.1 仪器性能检查

用色谱进样口检查液（4.8）来检查气相色谱仪注射入口的惰性，滴滴涕（DDT）到滴滴伊（DDE）和滴滴滴（DDD）的降解率不应超过 15% ，滴滴涕的降解率按公式（4）进行计算。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，同时还应截取毛细管柱前段约 5 cm 。联苯胺和五氯苯酚等极性化合物在进样口易出现分解，峰形出现拖

尾分裂等现象，也应进行同样的处理。

$$\text{滴滴涕的降解率}\% = \frac{(DDE + DDD) \text{ 的检出量 (ng)}}{(DDT + DDE + DDD) \text{ 的检出量 (ng)}} \times 100\% \quad (4)$$

10.2 空白试验

每批样品应至少采集 1 个全程序空白，每 20 个样品或每批次（≤20 个/批）至少做 1 个实验室空白，测定结果中目标化合物浓度不应超过方法检出限。

10.3 校准

初始标准系列中目标化合物相对响应因子的相对标准偏差应不大于 30%。

每 24 h 分析 1 次标准系列中间浓度点溶液，其测定值和标准值的相对误差应在 ±30% 以内。

10.4 平行样

每 20 个样品或每批次（≤20 个/批）至少应分析 1 个平行样，浓度水平在测定下限以上的平行样测定结果的相对偏差应小于 40%。

10.5 基体加标

每 20 个样品或每批（≤20 个/批）至少做 1 个基体加标样，加标浓度为原样品浓度的 1~5 倍或曲线中间浓度点。目标化合物加标回收率的控制指标参见附录 D 表 D.2。

10.6 替代物回收率

实验室应建立替代物加标回收率控制图，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及相对标准偏差，替代物回收率应控制在平均值加减 3 倍相对标准偏差范围内。参见附录 D 表 D.4 的替代物加标回收率的控制指标。

11 废物处置

实验中产生的废液和其它废弃物（包括检测后的残液）应分类收集，集中保管，并做好相应标识，依法委托有资质的单位进行处理。

12 注意事项

12.1 当分析高浓度样品后连续分析低浓度样品时，可能由于过载而产生污染，需用溶剂清洗注射器。分析完一个高浓度样品后，应考虑其对后续分析的样品可能存在的干扰，需对仪器和分析环境进行检查确认，以确保分析系统不被污染。

12.2 邻苯二甲酸酯类化合物在实验室普遍存在，样品制备过程中应避免接触塑料制品，并检查所有试剂空白，保证这类化合物在检出限以下。

12.3 六氯环戊二烯在气相色谱进样口易发生热分解，与溶剂发生化学反应及光化学分解；*N*-二甲基亚硝胺与溶剂共流出，与二苯胺难分离，且在气相色谱进样口易发生热分解，回收率不稳定。

12.4 当基体复杂有干扰时，针对相对应的目标化合物，可以先采取相应的方法净化，然后再进行试样的制备（6.3），但可能会对部分其他目标化合物的测定产生影响，适用的净化方法参见附录 E。

附录 A
(规范性附录)
目标化合物检出限及测定下限

表 A.1 给出了目标化合物的中英文名称、检出限及测定下限等。

表 A.1 目标化合物检出限及测定下限

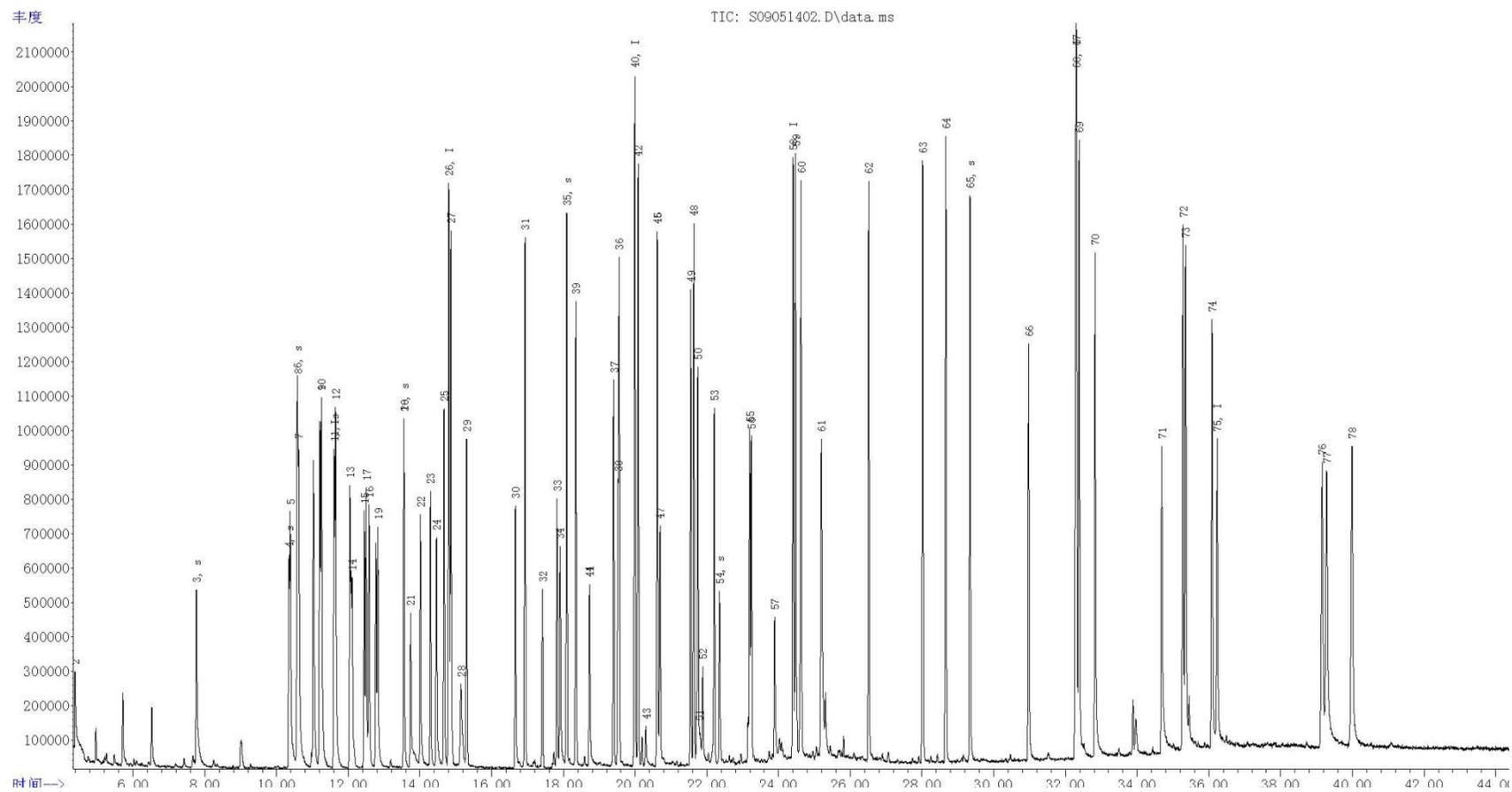
序号	名称	英文名	检出限 ($\mu\text{g/L}$)	测定下限 ($\mu\text{g/L}$)
1	N-亚硝基二甲胺	N-Nitrosodimethylamine	0.3	1.2
2	苯酚	Phenol	0.4	1.6
3	2-氯苯酚	2-Chlorophenol	0.3	1.2
4	双(2-氯乙基)醚	Bis(2-chloroethyl)ether	0.3	1.2
5	1,3-二氯苯	1,3-Dichlorobenzene	0.3	1.2
6	1,4-二氯苯	1,4-Dichlorobenzene	0.4	1.6
7	1,2-二氯苯	1,2-Dichlorobenzene	0.5	2.0
8	2-甲基苯酚	2-Methylphenol	0.3	1.2
9	双(2-氯异丙基)醚	Bis(2-chloro-1-methylethyl)ether	0.8	3.2
10	六氯乙烷	Hexachloroethane	0.5	2.0
11	4-甲基苯酚	4-Methylphenol	0.5	2.0
12	N-亚硝基二正丙胺	N-Nitrosodi-n-propylamine	0.5	2.0
13	硝基苯	Nitrobenzene	0.6	2.4
14	异佛尔酮	Isophorone	0.5	2.0
15	2-硝基苯酚	2-Nitrophenol	0.4	1.6
16	2,4-二甲基苯酚	2,4-Dimethylphenol	0.5	2.0
17	双(2-氯乙氧基)甲烷	Bis(2-chloroethoxy)methane	0.4	1.6
18	2,4-二氯苯酚	2,4-Dichlorophenol	0.4	1.6
19	1,2,4-三氯苯	1,2,4-Trichlorobenzene	0.4	1.6
20	萘	Naphthalene	0.2	0.8
21	4-氯苯胺	4-Chloroaniline	0.4	1.6
22	六氯丁二烯	Hexachlorobutadiene	0.4	1.6
23	4-氯-3-甲基苯酚	4-Chloro-3-methylphenol	0.6	2.4
24	2-甲基萘	2-Methylnaphthalene	0.2	0.8
25	六氯环戊二烯	Hexachlorocyclopentadiene	0.3	1.2
26	2,4,6-三氯苯酚	2,4,6-Trichlorophenol	0.4	1.6
27	2,4,5-三氯苯酚	2,4,5-Trichlorophenol	0.6	2.4
28	茚烯	Acenaphthylene	0.2	0.8

续表

序号	名称	英文名	检出限 ($\mu\text{g/L}$)	测定下限 ($\mu\text{g/L}$)
29	邻苯二甲酸二甲基酯	Dimethyl phthalate	0.3	1.2
30	2,6-二硝基甲苯	2,6-Dinitrotoluene	0.3	1.2
31	2-氯萘	2-Chloronaphthalene	0.3	1.2
32	2-硝基苯胺	2-Nitroaniline	0.2	0.8
33	芴	Acenaphthene	0.1	0.4
34	2,4-二硝基苯酚	2,4-Dinitrophenol	0.4	1.6
35	3-硝基苯胺	3-Nitroaniline	0.3	1.2
36	二苯并呋喃	Dibenzofuran	0.4	1.6
37	4-硝基苯酚	4-Nitrophenol	0.4	1.6
38	2,4-二硝基甲苯	2,4-Dinitrotoluene	0.3	1.2
39	芴	Fluorene	0.2	0.8
40	邻苯二甲酸二乙基酯	Diethyl phthalate	0.4	1.6
41	4-氯联苯醚	4-Chlorophenyl phenyl ether	0.1	0.4
42	4-硝基苯胺	4-Nitroaniline	0.6	2.4
43	4,6-二硝基-2-甲苯酚	4,6-Dinitro-2-methylphenol	0.4	1.6
44	偶氮苯	Azobenzene	0.8	3.2
45	4-溴联苯醚	4-Bromophenyl phenyl ether	0.4	1.6
46	六氯苯	Hexachlorobenzene	2	8
47	五氯苯酚	Pentachlorophenol	2	8
48	菲	Phenanthrene	0.6	2.4
49	蒽	Anthracene	0.5	2.0
50	咔唑	Carbazole	0.8	3.2
51	邻苯二甲酸二正丁基酯	Di- <i>n</i> -butyl phthalate	0.8	3.2
52	荧蒽	Fluoranthene	0.4	1.6
53	芘	Pyrene	2	8
54	邻苯二甲酸丁基苄基酯	Butyl benzyl phthalate	0.8	3.2
55	苯并[a]蒽	Benzo(<i>a</i>)anthracene	0.7	2.8
56	蒽	Chrysene	0.5	2.0
57	邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯	Bis(2-ethylhexyl)phthalate	0.9	3.6
58	邻苯二甲酸二正辛基酯	Di- <i>n</i> -octyl phthalate	0.7	2.8
59	苯并[b]荧蒽	Benzo(<i>b</i>)fluoranthene	0.5	2.0
60	苯并[k]荧蒽	Benzo(<i>k</i>)fluoranthene	1	4
61	苯并[a]芘	Benzo(<i>a</i>)pyrene	0.7	2.8
62	茚并[1,2,3- <i>c,d</i>]芘	Indeno(1,2,3- <i>c,d</i>)pyrene	2	8
63	二苯并[a,h]蒽	Dibenz(<i>a,h</i>)anthracene	0.7	2.8
64	苯并[g,h,i]芘	Benzo(<i>g,h,i</i>)perylene	0.5	2.0

附录 B
(资料性附录)
目标化合物的总离子流色谱图

图 B.1 为本标准推荐的仪器参考条件下，目标化合物浓度为 20 $\mu\text{g/L}$ 的总离子流色谱图。



1—*N*-亚硝基二甲胺；2—2-氟苯酚（替代物）；3—苯酚-*d*₆（替代物）；4—苯酚；5—2-氯苯酚-*d*₄（替代物）；6—2-氯苯酚；7—双(2-氯乙基)醚；8—1,3-二氯苯；9—1,4-二氯苯-*d*₄（内标）；10—1,4-二氯苯；11—1,2-二氯苯-*d*₄（替代物）；12—1,2-二氯苯；13—2-甲基苯酚；14—双(2-氯异丙基)醚；15—*N*-亚硝基二正丙胺；16—六氯乙烷；17—4-甲基苯酚；18—硝基苯-*d*₅（替代物）；19—硝基苯；20—异佛尔酮；21—2-硝基苯酚；22—2,4-二甲基苯酚；23—双(2-氯乙氧基)甲烷；24—2,4-二氯苯酚；25—1,2,4-三氯苯；26—萘-*d*₈（内标）；27—萘；28—4-氯苯胺；29—六氯丁二烯；30—4-氯-3-甲苯酚；31—2-甲基萘；32—六氯环戊二烯；33—2,4,6-三氯苯酚；34—2,4,5-三氯苯酚；35—2-氟联苯（替代物）；36—萘烯；37—邻苯二甲酸二甲基酯；38—2,6-二硝基甲苯；39—2-氯萘；40—萘-*d*₁₀（内标）；41—2-硝基苯胺；42—萘；43—2,4-二硝基苯酚；44—3-硝基苯胺；45—二苯并呋喃；46—4-硝基苯酚；47—2,4-二硝基甲苯；48—茚；49—邻苯二甲酸二乙基酯；50—4-氯联苯醚；51—4-硝基苯胺；52—4,6-二硝基-2-甲苯酚；53—偶氮苯；54—2,4,6-三溴苯酚（替代物）；55—4-溴联苯醚；56—六氯苯；57—五氯苯酚；58—菲-*d*₁₀（内标）；59—菲；60—蒽；61—咔唑；62—邻苯二甲酸二正丁基酯；63—荧蒽；64—芘；65—对三联苯-*d*₁₄（替代物）；66—邻苯二甲酸丁基苄基酯；67—苯并[*a*]蒽；68—蒽-*d*₁₂（内标）；69—蒽；70—邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯；71—邻苯二甲酸二正辛基酯；72—苯并[*b*]荧蒽；73—苯并[*k*]荧蒽；74—苯并[*a*]芘；75—芘-*d*₁₂（内标）；76—茚并[1,2,3-*c,d*]芘；77—二苯并[*a,h*]蒽；78—苯并[*g,h,i*]芘。

图 B.1 半挥发性有机物标准样品的总离子流谱图

附录 C
(资料性附录)
目标化合物测定参数表

表 C.1 给出了目标化合物中英文名称、出峰顺序、定量离子、辅助离子等测定参数。

表 C.1 目标化合物测定参数

序号	名称	英文名	CAS No.	出峰顺序	定量内标	定量离子	辅助离子
1	N-亚硝基二甲胺	N-Nitrosodimethylamine	62-75-9	1	1	42	74、44
2	2-氟苯酚(替代物)	2-Fluorophenol	367-12-4	2	1	112	64
3	苯酚-d ₆ (替代物)	Phenol-d ₆	13127-88-3	3	1	99	42、71
4	苯酚	Phenol	108-95-2	4	1	94	66、65
5	2-氯苯酚-d ₄ (替代物)	2-Chlorophenol-d ₄	93951-73-6	5	1	132	68
6	2-氯苯酚	2-Chlorophenol	95-57-8	6	1	128	64、130
7	双(2-氯乙基)醚	Bis(2-chloroethyl)ether	111-44-4	7	1	93	63、95
8	1,3-二氯苯	1,3-Dichlorobenzene	541-73-1	8	1	146	148、111
9	1,4-二氯苯-d ₄ (内标1)	1,4-Dichlorobenzene-d ₄	3855-82-1	9		150	152
10	1,4-二氯苯	1,4-Dichlorobenzene	106-46-7	10	1	146	148、111
11	1,2-二氯苯-d ₄ (替代物)	1,2-Dichlorobenzene-d ₄	2199-69-1	11	1	152	115
12	1,2-二氯苯	1,2-Dichlorobenzene	95-50-1	12	1	146	148、111
13	2-甲基苯酚	2-Methylphenol	95-48-7	13	1	108	77
14	双(2-氯异丙基)醚	Bis(2-chloro-1-methylethyl) ether	108-60-1	14	1	45	77、121
15	N-亚硝基二正丙胺	N-Nitrosodi-n-propylamine	621-64-7	15	1	70	101
16	六氯乙烷	Hexachloroethane	67-72-1	16	1	117	199、201
17	4-甲基苯酚	4-Methylphenol	106-44-5	17	1	108	77
18	硝基苯-d ₅ (替代物)	Nitrobenzene-d ₅	4165-60-0	18	2	82	128
19	硝基苯	Nitrobenzene	98-95-3	19	2	77	65、123
20	异佛尔酮	Isophorone	78-59-1	20	2	82	95、138
21	2-硝基苯酚	2-Nitrophenol	88-75-5	21	2	139	109
22	2,4-二甲苯酚	2,4-Dimethylphenol	105-67-9	22	2	107	121、122
23	双(2-氯乙氧基)甲烷	Bis(2-chloroethoxy)methane	111-91-1	23	2	93	95
24	2,4-二氯苯酚	2,4-Dichlorophenol	120-83-2	24	2	162	164、98
25	1,2,4-三氯苯	1,2,4-Trichlorobenzene	120-82-1	25	2	180	182、145
26	萘-d ₈ (内标2)	Naphthalene-d ₈	1146-65-2	26		136	68
27	萘	Naphthalene	91-20-3	27	2	128	127、129

续表

序号	名称	英文名	CAS No.	出峰 顺序	定量 内标	定量 离子	辅助 离子
28	4-氯苯胺	4-Chloroaniline	106-47-8	28	2	127	129、65、92
29	六氯丁二烯	Hexachlorobutadiene	87-68-3	29	2	225	223、227
30	4-氯-3-甲苯酚	4-Chloro-3-methylphenol	59-50-7	30	2	107	142、144
31	2-甲基萘	2-Methylnaphthalene	91-57-6	31	2	142	141
32	六氯环戊二烯	Hexachlorocyclopentadiene	77-47-4	32	3	237	235、272
33	2,4,6-三氯苯酚	2,4,6-Trichlorophenol	88-06-2	33	3	196	198、200
34	2,4,5-三氯苯酚	2,4,5-Trichlorophenol	95-95-4	34	3	196	198、97、132
35	2-氟联苯（替代物）	2-Fluorobipenyl	321-60-8	35	3	172	171
36	萘烯	Acenaphthylene	208-96-8	36	3	152	151
37	邻苯二甲酸二甲基酯	Dimethylphthalate	131-11-3	37	3	163	164、196
38	2,6-二硝基甲苯	2,6-Dinitrotoluene	606-20-2	38	3	165	89、182
39	2-氯萘	2-Chloronaphthalene	91-58-7	39	3	162	164、127
40	萘- <i>d</i> ₁₀ （内标3）	Acenaphthene- <i>d</i> ₁₀	15067-26-2	40		164	162、160
41	2-硝基苯胺	2-Nitroaniline	88-74-4	41	3	65	92、138
42	萘	Acenaphthene	83-32-9	42	3	153	154
43	2,4-二硝基苯酚	2,4-Dinitrotoluene	51-28-5	43	3	184	154、63
44	3-硝基苯胺	3-Nitroaniline	99-09-2	44	3	138	92、108
45	二苯并呋喃	Dibenzofuran	132-64-9	45	3	168	139
46	4-硝基苯酚	4-Nitrophenol	100-02-7	46	3	138	139、65
47	2,4-二硝基甲苯	2,4-Dinitrotoluene	121-14-2	47	3	165	63、182
48	芴	Fluorene	86-73-7	48	3	166	165
49	邻苯二甲酸二乙基酯	Diethylphthalate	84-66-2	49	3	149	177、150
50	4-氯联苯醚	4-Chlorophenyl phenyl ether	7005-72-3	50	3	204	206、141
51	4-硝基苯胺	4-Nitroaniline	100-01-6	51	3	138	108
52	4,6-二硝基-2-甲苯酚	4,6-Dinitro-2-methylphenol	534-52-1	52	4	198	182、77
53	偶氮苯	Azobenzene	103-33-3	53	4	77	182
54	2,4,6-三溴苯酚（替代物）	2,4,6-Tribromophenol	118-79-6	54	4	330	332
55	4-溴联苯醚	4-Bromophenyl phenyl ether	101-55-3	55	4	248	250、414
56	六氯苯	Hexachlorobenzene	118-74-1	56	4	284	142、249
57	五氯苯酚	Pentachlorophenol	87-86-5	57	4	266	264
58	菲- <i>d</i> ₁₀ （内标4）	Phenanthrene- <i>d</i> ₁₀	1517-22-2	58		188	94
59	菲	Phenanthrene	85-01-8	59	4	178	179、176
60	蒽	Anthracene	120-12-7	60	4	178	179、176

续表

序号	名称	英文名	CAS No.	出峰 顺序	定量 内标	定量 离子	辅助 离子
61	咔唑	Carbazole	86-74-8	61	4	167	139
62	邻苯二甲酸二正丁基酯	Di- <i>n</i> -butyl phthalate	84-74-2	62	5	149	150、104
63	荧蒹	Fluoranthene	206-44-0	63	5	202	101、203
64	芘	Pyrene	129-00-0	64	5	202	200、203
65	对三联苯- <i>d</i> ₁₄ (替代物)	4-Terphenyl- <i>d</i> ₁₄	1718-51-0	65	5	244	122
66	邻苯二甲酸丁基苄基酯	Butyl benzyl phthalate	85-68-7	66	5	149	91、206
67	苯并[<i>a</i>]蒽	Benzo(<i>a</i>)anthracene	56-55-3	67	5	228	229、226
68	蒽- <i>d</i> ₁₂ (内标5)	Chrysene- <i>d</i> ₁₂	1719-03-5	68		240	120、236
69	蒽	Chrysene	218-01-9	69	6	228	226、229
70	邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯	Bis(2-ethylhexyl)phthalate	117-81-7	70	6	149	167、279
71	邻苯二甲酸二正辛基酯	Di- <i>n</i> -octylphthalate	117-84-0	71	6	149	167、43
72	苯并[<i>b</i>]荧蒹	Benzo(<i>b</i>)fluoranthene	205-99-2	72	6	252	253、125
73	苯并[<i>k</i>]荧蒹	Benzo(<i>k</i>)fluoranthene	207-08-9	73	6	252	253、125
74	苯并[<i>a</i>]芘	Benzo(<i>a</i>)pyrene	50-32-8	74	6	252	253、125
75	芘- <i>d</i> ₁₂ (内标6)	Perylene- <i>d</i> ₁₂	1520-96-3	75		264	260、265
76	茚并[1,2,3- <i>c,d</i>]芘	Indeno(1,2,3- <i>c,d</i>)pyrene	193-39-5	76	6	276	138、277
77	二苯并[<i>a,h</i>]蒽	Dibenz (<i>a,h</i>)anthracene	53-70-3	77	6	278	139、279
78	苯并[<i>g,h,i</i>]芘	Benzo(<i>g,h,i</i>)perylene	191-24-2	78	6	276	138、277

附录 D
(资料性附录)
方法的准确度汇总

表 D.1 中给出了方法精密度、重复性和再现性指标；表 D.2 给出了方法正确度指标，表 D.3 给出了方法实际样品加标回收率指标；表 D.4 给出了替代物加标回收率指标。

表 D.1 方法的精密度指标

化合物名称	加标浓度 ($\mu\text{g/L}$)	测定均值 ($\mu\text{g/L}$)	实验室内相对 标准偏差 (%)	实验室间相对 标准偏差 (%)	重复性限 ($\mu\text{g/L}$)	再现性限 ($\mu\text{g/L}$)
N-亚硝基二甲胺	5	3.9	2.4~16.4	35	0.6	3.8
	15	8.4	0.8~12.9	22.2	2.1	5.6
	60	38.4	0.7~14.6	39.7	6.8	43.1
苯酚	5	4.3	2.6~9.4	9.8	0.6	1.3
	15	10.1	0.1~10.9	16.4	1.1	4.7
	60	49.0	0.2~0.9	9.7	6.8	14.7
2-氯苯酚	5	4.2	2.6~10.9	12	0.7	1.6
	15	10.1	0.2~12.8	16.1	1.4	4.8
	60	47.8	0.2~10.7	12.3	7.6	17.8
双(2-氯乙基)醚	5	4.4	2.6~8.7	11	0.6	1.5
	15	9.9	0.9~7.1	19.1	0.8	5.4
	60	46.9	0.4~8.1	11.8	6.5	16.6
1,3-二氯苯	5	4.5	2.7~9.3	10	0.7	1.4
	15	10.0	0.4~10.6	15.9	1.2	4.4
	60	51.8	0.2~8.6	9.9	7.8	16.1
1,4-二氯苯	5	4.4	2.6~9.4	10	0.7	1.6
	15	10.0	0.3~10.9	17	1.2	5.0
	60	49.3	0.3~8.6	10.3	7.5	15.8
1,2-二氯苯	5	4.4	2.6~9.0	9.7	0.7	1.4
	15	10.2	0.5~11.0	15.5	1.2	4.5
	60	50.4	0.3~8.6	9.7	7.7	15.3
2-甲基苯酚	5	4.5	2.9~11.6	12	0.8	1.7
	15	8.6	0.3~12.5	41.8	1.3	10.1
	60	49.4	0.2~11.1	12.5	8.5	19.0
双(2-氯异丙基)醚	5	4.6	2.8~8.4	14	0.7	1.9
	15	10.1	0.4~5.8	18.5	1.0	5.2
	60	52.3	0.1~7.5	13.7	7.8	21.3

续表

化合物名称	加标浓度 ($\mu\text{g/L}$)	测定均值 ($\mu\text{g/L}$)	实验室内相对 标准偏差 (%)	实验室间相对 标准偏差 (%)	重复性限 ($\mu\text{g/L}$)	再现性限 ($\mu\text{g/L}$)
六氯乙烷	5	4.6	1.8~9.7	11	0.7	1.5
	15	10.4	0.5~10.3	14.8	1.4	4.5
	60	51.8	2.2~9.2	10.6	8.2	17.1
4-甲基苯酚	5	4.5	2.9~10.4	16	0.8	2.1
	15	9.9	0.4~10.5	16.9	1.2	4.8
	60	50.9	0.3~9.5	16.1	8.5	24.2
N-亚硝基二正丙胺	5	4.5	4.3~14.6	7.2	1.1	1.4
	15	9.9	0.5~3.5	14.3	0.7	3.9
	60	51.3	2.2~15	7.5	12.2	15.5
硝基苯	5	4.5	2.6~9.1	7.9	0.7	1.2
	15	9.8	0.4~8.2	8.5	0.9	2.6
	60	50.7	0.4~8.1	7.8	7.6	13.1
异佛尔酮	5	4.6	3.0~14.3	9.6	1.0	1.5
	15	9.8	0.3~1.8	5.4	0.3	1.9
	60	50.0	0.4~14.3	10.3	10.7	17.4
2-硝基苯酚	5	4.7	2.4~8.3	9.3	0.6	1.4
	15	9.5	0.9~4.1	8.6	0.7	2.7
	60	54.0	0.7~7.5	9.2	7.7	15.5
2,4-二甲基苯酚	5	4.6	3.2~11.5	7.1	0.7	1.1
	15	10.2	0.2~1.9	5.4	0.3	1.4
	60	51.6	0.5~10.7	7.2	8.4	12.9
双(2-氯乙氧基)甲烷	5	4.6	3.0~10.8	12	0.7	1.7
	15	10.1	0.5~1.2	2.5	0.2	0.8
	60	52.2	0.3~9.5	12	8.5	19.2
2,4-二氯苯酚	5	4.6	2.9~8.8	8.4	0.7	1.2
	15	9.8	0.3~2.9	5.9	0.5	2.2
	60	52.0	0.3~9.3	8.5	8.3	14.5
1,2,4-三氯苯	5	4.6	2.7~10.2	9.3	0.7	1.4
	15	10.2	0.5~2.6	4.5	0.5	2.2
	60	52.8	0.6~9.5	6.4	8.2	12.1
萘	5	4.6	2.7~5.2	8.7	0.5	1.2
	15	10.9	0.1~3.3	5.9	0.6	2.7
	60	51.8	0.4~5.5	7.2	4.5	11.2

续表

化合物名称	加标浓度 ($\mu\text{g/L}$)	测定均值 ($\mu\text{g/L}$)	实验室内相对 标准偏差 (%)	实验室间相对 标准偏差 (%)	重复性限 ($\mu\text{g/L}$)	再现性限 ($\mu\text{g/L}$)
4-氯苯胺	5	4.5	2.6~6.9	13.0	0.5	1.6
	15	10.4	1~3.4	10.8	0.7	3.5
	60	53.2	0.6~7.6	8.6	5.8	13.8
六氯丁二烯	5	4.4	2.7~5.8	1.7	0.4	0.5
	15	10.4	0.4~3.1	0.5	0.5	0.8
	60	49.4	0.5~6.6	2.7	4.1	5.3
4-氯-3-甲苯酚	5	4.5	2.6~6.5	11.0	0.5	1.5
	15	10.1	0.4~3.1	6.3	0.5	2.6
	60	52.1	0.3~5.9	9.6	4.2	14.5
2-甲基萘	5	4.3	2.5~6.4	5.6	0.5	0.8
	15	10.5	0.5~3.1	4.8	0.5	1.2
	60	49.7	0.4~2.5	5.0	2.1	7.2
六氯环戊二烯	5	4.4	2.6~9.9	8.3	0.6	1.2
	15	8.3	0.4~5.4	30.2	0.7	7.3
	60	51.0	0.4~10.9	11.0	8.3	17.4
2,4,6-三氯苯酚	5	4.6	2.5~6.4	2.2	0.5	0.5
	15	9.7	0.4~4.0	9.8	0.6	2.7
	60	51.5	0.2~8.4	2.2	5.2	5.7
2,4,5-三氯苯酚	5	4.5	2.5~8.3	4.1	0.6	0.8
	15	9.8	0.6~4.9	12.1	0.7	3.3
	60	52.9	0.6~6.2	3.4	5.0	6.7
2-氯萘	5	4.5	2.7~10.1	8.2	0.6	1.2
	15	10.5	0.5~3.1	3.2	0.5	0.8
	60	49.7	0.2~3.1	4.4	2.6	6.5
2-硝基苯胺	5	4.9	2.5~14.9	7.7	1.0	1.4
	15	9.2	0.8~6.5	19.6	0.8	5.0
	60	54.2	0.5~8.7	8.1	6.5	13.6
萘烯	5	4.7	2.5~9.1	25.0	0.6	3.4
	15	12.4	0.5~5.3	18.0	1.0	6.2
	60	55.8	0.4~7.5	22.6	4.4	35.5
邻苯二甲酸二甲基酯	5	4.6	2.4~12.7	6.4	0.7	1.1
	15	9.8	0.6~3.7	7.7	0.5	3.6
	60	51.2	0.4~6.7	3.6	4.5	6.6

续表

化合物名称	加标浓度 ($\mu\text{g/L}$)	测定均值 ($\mu\text{g/L}$)	实验室内相对 标准偏差 (%)	实验室间相对 标准偏差 (%)	重复性限 ($\mu\text{g/L}$)	再现性限 ($\mu\text{g/L}$)
2,4-二硝基甲苯	5	4.6	2.4~5.1	11	0.5	1.5
	15	9.9	0.6~5.2	6.5	0.8	2.1
	60	51.6	0.7~9.7	11.9	5.6	18.0
3-硝基苯胺	5	4.5	2.4~6.7	4.2	0.5	0.7
	15	10	1.1~5.4	8.4	0.8	2.7
	60	51.3	0.4~6.1	5.0	4.9	8.4
茈	5	4.2	2.4~5.9	4.0	0.4	0.6
	15	10.5	0.4~3.3	2.5	0.5	0.8
	60	50.2	0.5~3.3	3.5	2.9	5.6
2,4-二硝基苯酚	5	4.0	2.6~17	25	0.7	2.8
	15	6.7	0.4~14.1	50.3	0.8	10.5
	60	45.3	0.5~17.6	28.0	9.8	36.6
二苯并呋喃	5	4.4	2.4~6.8	18	0.4	2.2
	15	9.3	0.6~4.6	38.2	0.5	10.0
	60	45.4	0.5~8.1	19.2.2	4.4	24.7
4-硝基苯酚	5	4.7	2.6~18.2	23	1.0	2.8
	15	8.8	0.6~14.3	11	1.4	2.8
	60	52.8	0.4~16.8	21.4	10.2	33.0
2,6-二硝基甲苯	5	4.7	2.4~6.5	4.3	0.5	0.7
	15	9.5	0.5~3.6	9.1	0.6	2.7
	60	52.1	0.6~7.7	4.2	5.2	7.7
芴	5	4.7	2.5~6	15	0.5	2.0
	15	10.3	0.4~1.9	9.0	0.3	2.5
	60	54.8	0.4~4.6	14.6	4.2	22.8
邻苯二甲酸二乙基酯	5	4.6	2.4~5	4.9	0.4	0.7
	15	10.3	0.5~2.6	3.2	0.4	1.2
	60	52.1	0.5~5.1	4.8	3.4	7.7
4-氯联苯醚	5	4.8	2.5~3.8	2.2	0.4	0.5
	15	10.4	0.4~2.2	3.9	0.4	1.1
	60	50.8	0.4~5.1	2.3	3.5	4.5
4-硝基苯胺	5	4.6	2.4~11.2	12	0.8	1.7
	15	10.7	1.1~12.9	29.4	2.0	9.0
	60	53.5	0.3~10.4	15.3	8.1	24.0

续表

化合物名称	加标浓度 ($\mu\text{g/L}$)	测定均值 ($\mu\text{g/L}$)	实验室内相对 标准偏差 (%)	实验室间相对 标准偏差 (%)	重复性限 ($\mu\text{g/L}$)	再现性限 ($\mu\text{g/L}$)
4,6-二硝基-2-甲苯酚	5	4.4	3~17	17.0	0.9	2.3
	15	7.6	0.5~17.7	46.3	1.3	9.0
	60	47.1	0.4~17.6	18.2	9.8	25.6
偶氮苯	5	4.6	2.3~5.2	13.0	0.5	1.8
	15	9.8	0.4~1.4	8.4	0.3	2.7
	60	52.0	0.6~2.9	14.3	3.2	21.0
4-溴联苯醚	5	4.6	2.6~9.5	2.7	0.6	0.7
	15	10.4	0.5~3.6	5.3	0.5	1.6
	60	52.8	0.6~7.9	3.8	6.5	8.2
六氯苯	5	4.3	2.3~5.7	2.4	0.5	0.5
	15	10.5	0.8~2.9	8.1	0.5	2.4
	60	51.5	0.2~7.7	2.5	5.2	6.0
五氯苯酚	5	4.3	2.4~12.5	39	0.4	4.7
	15	9.2	0.6~6.6	18.4	0.7	4.4
	60	47.2	1~14.2	40.9	4.5	54.3
菲	5	4.6	2.1~5.8	3.5	0.5	0.7
	15	11	0.6~2.4	6.1	0.4	2.0
	60	51	0.1~4.2	2.7	3.5	5.0
蒽	5	4.6	2.4~8.6	7.3	0.6	1.1
	15	10.3	0.5~3.3	7.2	0.5	2.5
	60	53.4	0.2~4.3	5.6	4.1	9.1
咪唑	5	4.6	2.1~9.5	5.4	0.7	0.9
	15	10.9	0.4~6.6	4.0	1.2	1.8
	60	50.2	0.8~7.5	6.0	5.8	9.9
邻苯二甲酸二正丁基酯	5	4.7	2.8~5.2	5.3	0.5	0.8
	15	10.7	0.6~8.4	6.4	1.2	2.2
	60	52.9	0.2~5.3	6.1	4.2	9.8
荧蒽	5	4.7	2.6~9.5	8.0	0.8	1.3
	15	10.1	1.4~2.9	7.4	0.6	3.6
	60	51.1	0.5~4.6	6.2	4.4	9.8
芘	5	4.5	3~5.7	8.4	0.5	1.2
	15	10.3	0.7~3.6	6.1	0.6	2.1
	60	52.1	0.5~4	8.2	3.5	12.3

续表

化合物名称	加标浓度 ($\mu\text{g/L}$)	测定均值 ($\mu\text{g/L}$)	实验室内相对 标准偏差 (%)	实验室间相对 标准偏差 (%)	重复性限 ($\mu\text{g/L}$)	再现性限 ($\mu\text{g/L}$)
邻苯二甲酸丁基苄基 酯	5	4.3	2.4~7	5.3	0.6	0.8
	15	10.3	0.4~3.6	2.0	0.8	0.8
	60	50.4	0.5~9.2	4.2	6.6	8.5
苯并[a]蒽	5	4.5	2.7~8.9	11.0	0.6	1.5
	15	10.2	0.3~4.3	7.1	0.7	1.7
	60	49.3	0.3~8.9	12.2	5.4	17.6
蒽	5	4.7	2.7~5.6	7.9	0.5	1.2
	15	9.4	0.6~4.2	36.6	0.8	9.8
	60	51.4	0.2~6.1	8.3	4.8	12.8
邻苯二甲酸二(2-乙基 己基)酯	5	4.7	2.5~5.9	12.0	0.6	1.7
	15	10.7	0.3~4.1	10.5	0.6	3.2
	60	55.0	0.4~5.8	11.3	5.7	18.1
邻苯二甲酸二正辛基 酯	5	4.4	2.7~6	8.9	0.6	1.2
	15	11.5	0.5~8.9	10.9	1.3	3.6
	60	53.4	0.2~6.2	9.6	5.9	15.4
苯并[b]荧蒽	5	4.5	2.5~11.9	13.0	0.7	1.8
	15	9.4	0.7~4.4	21.0	0.7	8.8
	60	47.4	0.3~8.7	13.6	4.6	18.5
苯并[k]荧蒽	5	4.5	2.6~6.8	26.0	0.6	3.3
	15	9.8	0.3~4.0	20.7	0.7	8.6
	60	51.7	0.3~7.6	27.3	5.2	39.8
苯并[a]芘	5	4.0	2.4~6.6	12.0	0.4	1.4
	15	9.5	0.5~4.4	20.0	0.6	8.8
	60	46.8	0.2~6.6	11.1	4.9	15.2
茚并[1,2,3-c,d]芘	5	4.0	2.8~16.4	37.0	0.8	4.3
	15	9.9	0.6~12.7	23.1	1.1	9.4
	60	42.4	0.1~14.6	37.8	10.1	45.8
二苯并[a,h]蒽	5	4.2	1.8~18.9	13.0	1.1	1.8
	15	9.2	0.5~5.4	23.4	0.8	8.8
	60	46.5	0.1~17.4	12.1	11.8	19.1
苯并[g,h,i]花	5	4.3	2.9~16	14.0	0.7	1.8
	15	9.0	0.3~6.0	16.1	0.6	7.4
	60	47.3	0.3~14.5	12.2	7.3	17.5

表 D.2 方法正确度指标

序号	化合物名称	加标回收率范围 (%)	加标回收率 (%)	加标回收率最终值 (%)
1	N-亚硝基二甲胺	23.8~63.0	43.5	43.5±33.1
2	苯酚	21.9~113	52.6	52.6±66.7
3	2-氯苯酚	36.8~106	70.1	70.1±48.4
4	双(2-氯乙基)醚	34.5~99.6	66.8	66.8±47.2
5	1,3-二氯苯	32.6~67.7	46.2	46.2±29.2
6	1,4-二氯苯	31.8~75.2	51.8	51.8±38.9
7	1,2-二氯苯	32.4~99.2	64.2	64.2±61.5
8	2-甲基苯酚	26.5~103	60.6	60.6±53.7
9	双(2-氯异丙基)醚	28.9~106	67.3	67.3±51.2
10	六氯乙烷	30.0~84.5	53.3	53.3±49.5
11	4-甲基苯酚	25.4~110	64.1	64.1±61.9
12	N-亚硝基二正丙胺	34.2~113	74.2	74.2±55.4
13	硝基苯	30.8~99.5	69.1	69.1±50.4
14	异佛尔酮	37.5~114	79.0	79.0±55.2
15	2-硝基苯酚	41.3~91.8	73.4	73.4±36.6
16	2,4-二甲基苯酚	5.5~106	59.1	59.1±73.4
17	双(2-氯乙氧基)甲烷	41.2~90.1	67.6	67.6±34.4
18	2,4-二氯苯酚	46.3~109	74.1	74.1±46.2
19	1,2,4-三氯苯	36.3~87.0	56.3	56.3±38.4
20	萘	46.2~92.8	64.9	64.9±36.3
21	4-氯苯胺	32.1~104	59.5	59.5±56.3
22	六氯丁二烯	26.8~78.3	53.5	53.5±41.4
23	4-氯-3-甲酚	56.9~110	78.4	78.4±36.7
24	2-甲基萘	50.0~105	71.9	71.9±43.9
25	六氯环戊二烯	14.0~82.5	53.5	53.5±56.0
26	2,4,6-三氯苯酚	62.4~108	80.7	80.7±32.5
27	2,4,5-三氯苯酚	66.3~111	89.5	89.5±32.4
28	2-氯萘	55.0~96.5	80.4	80.4±15.5
29	2-硝基苯胺	52.4~99.6	78.3	78.3±20.1
30	萘烯	56.9~99.1	72.0	72.0±31.3
31	邻苯二甲酸二甲基酯	66.9~89.9	74.9	74.9±32.2
32	2,4-二硝基甲苯	67.8~93.1	81.9	81.9±29.4
33	3-硝基苯胺	51.9~105	75.4	75.4±38.0

续表

序号	化合物名称	加标回收率范围 (%)	加标回收率 (%)	加标回收率最终值 (%)
34	萘	53.6~76.6	75.4	75.4±38.0
35	2,4-二硝基苯酚	16.4~81.1	68.4	68.4±18.4
36	二苯并呋喃	61.8~92.1	74.5	74.5±22.3
37	4-硝基苯酚	44.3~74.2	59.4	59.4±22.9
38	2,6-二硝基甲苯	66.5~90.5	77.6	77.6±19.8
39	芴	62.7~93.3	78.1	78.1±20.8
40	邻苯二甲酸二乙基酯	64.7~96.2	79.1	79.1±25.4
41	4-氯联苯醚	60.9~86.3	73.7	73.7±19.7
42	4-硝基苯胺	61.2~102	79.0	79.0±30.6
43	4,6-二硝基-2-甲苯酚	20.5~95.7	61.8	61.8±59.1
44	偶氮苯	53.4~87.2	71.9	71.9±25.4
45	4-溴联苯醚	65.3~93.5	78.3	78.3±20.0
46	六氯苯	67.3~94.2	77.3	77.3±21.2
47	五氯苯酚	15.8~77.0	61.6	61.6±46.2
48	菲	63.4~94.5	78.7	78.7±22.6
49	蒽	62.6~98.3	77.9	77.9±26.8
50	咪唑	62.6~108	82.7	82.7±30.8
51	邻苯二甲酸二正丁基酯	64.4~99.1	78.8	78.8±29.4
52	荧蒽	45.2~92.6	76.0	76.0±34.3
53	芘	67.7~88.5	81.5	81.5±14.7
54	邻苯二甲酸丁基苄基酯	65.0~87.1	75.2	75.2±18.4
55	苯并[a]蒽	45.8~83.2	72.7	72.7±27.5
56	蒎	69.9~107	83.3	83.3±25.4
57	邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯	74.1~110	83.5	83.5±26.8
58	邻苯二甲酸二正辛基酯	73.6~122	91.3	91.3±34.9
59	苯并[b]荧蒽	47.7~101	74.3	74.3±35.7
60	苯并[k]荧蒽	66.5~105	82.2	82.2±35.7
61	苯并[a]芘	69.5~114	93.2	93.2±30.7
62	茚并[1,2,3-c,d]芘	74.9~125	96.8	96.8±36.7
63	二苯并[a,h]蒽	68.1~106	90.1	90.1±25.0
64	苯并[g,h,i]花	66.1~115	93.5	93.5±33.8

注：样品类型为地表水，均未检出目标化合物，加标浓度为 20 µg/L。

表 D.3 方法实际样品加标回收率

序号	化合物名称	类型	加标回收率范围 (%)	加标回收率 (%)	加标回收率最终值 (%)
1	N-亚硝基二甲胺	地表水	23.8~63.0	43.5	43.5±33.1
		废水	23.8~56.5	43.0	43.0±24.2
2	苯酚	地表水	21.9~113	52.6	52.6±66.7
		废水	18.1~93.4	52.4	52.4±55.3
3	2-氯苯酚	地表水	36.8~106	70.1	70.1±48.4
		废水	44.6~92.7	71.4	71.4±46.8
4	双(2-氯乙基)醚	地表水	34.5~99.6	66.8	66.8±47.2
		废水	44.3~97.7	67.5	67.5±45.4
5	1,3-二氯苯	地表水	32.6~67.7	46.2	46.2±29.2
		废水	28.3~67.0	47.0	47.0±28.3
6	1,4-二氯苯	地表水	31.8~75.2	51.8	51.8±38.9
		废水	28.4~81.2	53.1	53.1±40.8
7	1,2-二氯苯	地表水	32.4~99.2	64.2	64.2±61.5
		废水	30.1~108	65.5	65.5±63.2
8	2-甲基苯酚	地表水	26.5~103	60.6	60.6±53.7
		废水	22.0~83.0	61.1	61.1±47.6
9	双(2-氯异丙基)醚	地表水	28.9~106	67.3	67.3±51.2
		废水	49.9~91.8	67.2	67.2±45.1
10	N-亚硝基二正丙胺	地表水	34.2~113	74.2	74.2±55.4
		废水	25.0~86.0	75.1	75.1±53.5
11	六氯乙烷	地表水	30.0~84.5	53.3	53.3±49.5
		废水	21.2~95.0	54.4	54.4±49.6
12	4-甲基苯酚	地表水	25.4~110	64.1	64.1±61.9
		废水	46.1~105	65.1	65.1±57.5
13	硝基苯	地表水	30.8~99.5	69.1	69.1±50.4
		废水	44.5~103	70.0	70.0±51.4
14	异佛尔酮	地表水	37.5~114	79.0	79.0±55.2
		废水	50.2~110	79.8	79.8±55.2
15	2-硝基苯酚	地表水	41.3~91.8	73.4	73.4±36.6
		废水	57.1~103	74.5	74.5±40.8
16	2,4-二甲基苯酚	地表水	5.5~106	59.1	59.1±73.4
		废水	4.6~99.8	60.9	60.9±70.9

续表

序号	化合物名称	类型	加标回收率范围 (%)	加标回收率 (%)	加标回收率最终值 (%)
17	双(2-氯乙氧基)甲烷	地表水	41.2~90.1	67.6	67.6±34.4
		废水	50.7~88.2	69.3	69.3±34.4
18	2,4-二氯苯酚	地表水	46.3~109	74.1	74.1±46.2
		废水	58.0~103	75.3	75.3±40.0
19	1,2,4-三氯苯	地表水	36.3~87.0	56.3	56.3±38.4
		废水	32.6~97.3	58.5	58.5±45.8
20	萘	地表水	46.2~92.8	64.9	64.9±36.3
		废水	41.8~85.3	66.7	66.7±36.3
21	4-氯苯胺	地表水	32.1~104	59.5	59.5±56.3
		废水	26.8~96.1	61.2	61.2±54.5
22	六氯丁二烯	地表水	26.8~78.3	53.5	53.5±41.4
		废水	29.2~93.2	55.5	55.5±48.1
23	4-氯-3-甲苯酚	地表水	56.9~110	78.4	78.4±36.7
		废水	56.4~101	79.9	79.9±34.0
24	2-甲基萘	地表水	50.0~105	71.9	71.9±43.9
		废水	56.3~104	72.3	72.3±38.4
25	六氯环戊二烯	地表水	14.0~82.5	53.5	53.5±56.0
		废水	11.7~92.5	55.9	55.9±60.5
26	2,4,6-三氯苯酚	地表水	62.4~108	80.7	80.7±32.5
		废水	68.1~98.5	81.2	81.2±23.6
27	2,4,5-三氯苯酚	地表水	66.3~111	89.5	89.5±32.4
		废水	85.5~102	90.1	90.1±20.7
28	萘烯	地表水	56.9~99.1	72.0	72.0±31.3
		废水	53.5~91.1	72.9	72.9±29.3
29	邻苯二甲酸二甲基酯	地表水	66.9~89.9	74.9	74.9±32.2
		废水	66.0~88.8	75.1	75.1±21.3
30	2,4-二硝基甲苯	地表水	67.8~93.1	77.6	77.6±19.8
		废水	70.2~111	78.5	78.5±11.7
31	2-氯萘	地表水	55.0~96.5	80.4	80.4±15.5
		废水	70.7~92.1	81.5	81.5±18.0
32	2-硝基苯胺	地表水	52.4~99.6	78.3	78.3±20.1
		废水	51.5~88.7	78.9	78.9±12.2
33	萘	地表水	53.6~76.6	75.4	75.4±38.0
		废水	64.7~118	76.5	76.5±42.4

续表

序号	化合物名称	类型	加标回收率范围 (%)	加标回收率 (%)	加标回收率最终值 (%)
34	2,4-二硝基苯酚	地表水	16.4~81.1	68.4	68.4±18.4
		废水	63.8~82.6	69.4	69.4±17.4
35	3-硝基苯胺	地表水	51.9~105	57.0	57.0±45.0
		废水	18.3~69.5	56.3	56.3±37.9
36	二苯并呋喃	地表水	61.8~92.1	74.5	74.5±22.3
		废水	65.5~87.6	75.3	75.3±16.6
37	4-硝基苯酚	地表水	44.3~74.2	59.4	59.4±22.9
		废水	44.3~71.4	59.9	59.9±17.2
38	2,6-二硝基甲苯	地表水	66.5~90.5	81.9	81.9±29.4
		废水	68.1~88.3	83.3	83.3±35.6
39	芴	地表水	62.7~93.3	78.1	78.1±20.8
		废水	69.7~89.6	79.0	79.0±16.2
40	邻苯二甲酸二乙基酯	地表水	64.7~96.2	79.1	79.1±25.4
		废水	75.1~88.3	79.5	79.5±11.7
41	4-氯联苯醚	地表水	60.9~86.3	73.7	73.7±19.7
		废水	69.1~82.4	74.4	74.4±12.4
42	4-硝基苯胺	地表水	61.2~102	79.0	79.0±30.6
		废水	62.4~114	80.5	80.5±37.1
43	4,6-二硝基-2-甲酚	地表水	20.5~95.7	61.8	61.8±59.1
		废水	20.5~90.5	60.7	60.7±51.7
44	偶氮苯	地表水	53.4~87.2	71.9	71.9±25.4
		废水	60.2~87.8	72.6	72.6±21.1
45	4-溴联苯醚	地表水	65.3~93.5	78.3	78.3±20.0
		废水	59.4~104	80.0	80.0±31.3
46	六氯苯	地表水	67.3~94.2	77.3	77.3±21.2
		废水	57.1~105	79.2	79.2±32.0
47	五氯苯酚	地表水	15.8~77.0	61.6	61.6±46.2
		废水	15.8~29.5	63.1	63.1±47.6
48	菲	地表水	63.4~94.5	78.7	78.7±22.6
		废水	65.1~106	80.2	80.2±31.9
49	蒽	地表水	62.6~98.3	77.9	77.9±26.8
		废水	68.1~110	79.1	79.1±32.0
50	喹唑	地表水	62.6~108	82.7	82.7±30.8
		废水	59.8~96.4	84.0	84.0±30.5

续表

序号	化合物名称	类型	加标回收率范围 (%)	加标回收率 (%)	加标回收率最终值 (%)
51	邻苯二甲酸二正丁基酯	地表水	64.4~99.1	78.8	78.8±29.4
		废水	57.8~103	80.2	80.2±32.0
52	荧蒽	地表水	45.2~92.6	76.0	76.0±34.3
		废水	50.6~104	77.3	77.3±36.9
53	芘	地表水	67.7~88.5	81.5	81.5±14.7
		废水	71.3~93.3	82.8	82.8±20.1
54	邻苯二甲酸丁基苄基酯	地表水	65.0~87.1	75.2	75.2±18.4
		废水	54.0~97.0	77.1	77.1±30.1
55	苯并[a]蒽	地表水	45.8~83.2	72.7	72.7±27.5
		废水	45.8~89.0	73.9	73.9±32.6
56	蒽	地表水	69.9~107	83.3	83.3±25.4
		废水	57.9~120	86.1	86.1±43.6
57	邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯	地表水	74.1~110	83.5	83.5±26.8
		废水	61.9~124	86.2	86.2±43.6
58	邻苯二甲酸二正辛基酯	地表水	73.6~122	91.3	91.3±34.9
		废水	61.0~136	93.8	93.8±49.1
59	苯并[b]荧蒽	地表水	47.7~101	74.3	74.3±35.7
		废水	47.7~113	76.5	76.5±49.5
60	苯并[k]荧蒽	地表水	66.5~105	82.2	82.2±35.7
		废水	55.5~118	85.4	85.4±54.3
61	苯并[a]芘	地表水	69.5~114	93.2	93.2±30.7
		废水	58.0~128	96.8	96.8±53.5
62	茚并[1,2,3-c,d]芘	地表水	74.9~125	96.8	96.8±36.7
		废水	67.6~129	97.1	97.1±50.0
63	二苯并[a,h]蒽	地表水	68.1~106	90.1	90.1±25.0
		废水	56.3~103	92.9	92.9±43.6
64	苯并[g,h,i]芘	地表水	66.1~115	93.5	93.5±33.8
		废水	55.2~110	96.3	96.3±49.6

附录 E
(资料性附录)
净化方法

当分析目的为某一类半挥发性有机化合物的定量分析时,可采用含有不同吸附剂的层析柱进行净化。

不同目标化合物推荐使用的净化方法见表 E.1。其他方法验证效果优于或等效时也可使用。

表 E.1 目标化合物类别及适用净化方法

目标化合物	氧化铝柱	硅酸镁柱	硅胶柱	凝胶渗透色谱
苯胺与苯胺衍生物		√		
苯酚类			√	√
邻苯二甲酸酯类	√	√		√
亚硝基胺类	√	√		
有机氯农药	√	√	√	√
硝基芳烃和环酮类		√		√
多环芳烃类	√	√	√	√
卤代醚类		√		√
氯代烃类		√		√
其他半挥发性有机物				√