

附件 7

《土壤和沉积物 有机物的提取 微波萃取法（征求意见稿）》 编制说明

《土壤和沉积物 有机物的提取 微波萃取法》

标准编制组

二〇一八年三月

项目名称：土壤和沉积物 有机物的提取 微波萃取法

项目统一编号：1009

承担单位：江苏省环境监测中心

编制组主要成员：周春宏、丁曦宁、侯鹏、沈燕、赵永刚

环境标准研究所技术管理负责人：李 琴

环境监测司项目负责人：张宗祥

目 录

1 项目背景.....	1
1.1 任务来源.....	1
1.2 工作过程.....	1
2 标准制修订的必要性分析.....	2
2.1 土壤中有机污染物的环境危害.....	2
2.2 相关环保标准和环保工作的需要.....	4
3 国内外相关分析方法研究.....	6
3.1 国外有关微波萃取技术的应用.....	6
3.2 国内有关有机物提取方法的应用及发展趋势.....	6
4 标准制修订的基本原则和技术路线.....	13
4.1 标准制订的基本原则.....	13
4.2 标准制订的技术路线.....	13
5 方法研究报告.....	16
5.1 方法研究的目的.....	16
5.2 方法原理.....	19
5.3 试剂和材料.....	20
5.4 仪器和设备.....	20
5.5 样品.....	24
5.6 样品提取条件.....	25
5.7 方法的精密度和准确度.....	31
6 实验室内方法验证.....	40
6.1 方法验证方案.....	40
6.2 方法验证统计结果.....	41
7 与开题报告差异的说明.....	46
8 对实施本标准的建议.....	46
9 参考文献.....	46
附一：方法验证报告.....	50

《土壤和沉积物 有机物的提取 微波萃取法》编制说明

1 项目背景

1.1 任务来源

根据《“十一五”国家环境保护标准规划》（环发〔2006〕20号）和《国家环境保护标准制修订工作管理办法》（国家环境保护总局公告2006年第41号），2007年6月，国家环境保护总局科技标准司组织下达国家环保标准制修订计划，项目名称《土壤 测定有机污染物样品的预处理方法》，项目统一编为1009，项目主要任务将ISO 14507转化为国内标准。ISO 14507主要内容为：挥发有机污染物、半挥发有机污染物、复合有机污染物土壤样品的制备方法。2009年6月17日，在北京召开项目开题论证会，与会专家根据正在规划的国内土壤环境监测方法体系，将ISO 14507转化工作与其他标准相结合，建议将本研究任务调整为《土壤和沉积物 有机物的提取 微波萃取法》。

1.2 工作过程

1.2.1 成立标准编制组

江苏省环境监测中心于2007年2月，接到《土壤 测定有机污染物样品的预处理方法》的制订预研通知；2007年3月成立了标准编制组，成员中有从事多年有机污染物分析研究的技术人员。

1.2.2 查询国内外相关标准和文献资料

2007年3~12月，根据国家环保标准修订工作管理办法的相关规定，标准编制组检索、查询、收集了国内外相关标准和文献资料，明确方法存在的问题，土壤样品的制备方法中测定组分已不能满足当前工作需要，方法的前处理不够完善等。2010年后，针对《土壤和沉积物 有机物的提取 微波萃取法》标准研制，补充了土壤和沉积物、微波萃取前处理等相关标准和文献调研

1.2.3 组织专家论证，确定标准修订技术路线，修订原则

2009年6月17日，在北京召开了开题论证会，明确标准修订的技术路线、修订原则、内容。原任务要求通过不同实验方法、不同的验证单位，研究土壤样品的制备规范。此次论证会建议将原任务调整为《土壤和沉积物 有机物的提取 微波萃取法》，主要研究不同污染物的萃取条件和样品制备条件，以实验室内验证为主。

1.2.4 编写标准征求意见稿

2010年8月~2010年9月，在查询、收集国内外有关标准、文献和技术资料的基础上，标准编制组进行实验室内方法验证以及和经典索氏提取方法进行比对，编写《土壤和沉积物 有机物的提取 微波萃取法》标准征求意见稿文本草案和标准编制说明。

2010年9月、2012年7月、2015年4月及2017年6月先后四次根据环境保护部环境

标准所的修改意见，补充部分试验和验证试验，对标准文本和编制说明进行修改。最终完成了《土壤和沉积物 有机物的提取 微波萃取法》标准征求意见稿和标准编制说明的编写（第一次征求意见稿）。其中，第二次修改意见重点提出需要完善编制说明的方法内容和格式，并提出是否包含净化和浓缩内容。第三次修改意见重点提出编制说明中方法验证结果方式，标准编制组主要强化了验证方式的来源，补充了部分验证数据，并补充了方法验证报告。第四次根据修改意见，标准编制组对标准文本和编制说明作适当的补充和修改。

2017年7月11日，在北京召开第一次征求意见稿技术审查会，会议提出要求补充国内外文献方法、近期新发布标准的调研、主要仪器设备性能的调研等内容。

会后，编制组根据技术审查会意见，补充了与土壤中提取有机物以及与微波萃取相关的国内标准方法及近20年的主要文献报道；调研了目前国内市场销售的主要微波萃取设备性能；对文本内容作相关修改，使文本与《固体废物 有机物的提取 微波萃取法》（HJ 765-2015）和《土壤和沉积物 有机物的提取 加压流体萃取法》（HJ 783-2016），以及已发布的含有微波萃取内容的两个标准相衔接。

2017年9月21日，在北京召开第二次征求意见稿技术审查会，会议通过了征求意见稿。会议提出要求更新《土壤环境质量标准》修订后名称及标准限值，核实表11萃取溶剂混合比例对萃取效率的影响；在标准文本中增加HJ/T 91，HJ 494，核实样品保存期限，删除文本中质量保证和质量控制内容及相关的附录B、附录C。

会后，编制组根据专家意见逐条进行修改，并最终形成征求意见稿。

2 标准制修订的必要性分析

2.1 土壤中有机污染物的环境危害

土壤中许多有机污染化合物，具有生物积累性和三致（致癌、致畸、致突变）作用或慢性毒性，通过自然界的循环作用，进入生态环境体系中，使人类赖以生存的生态系统和人类自身的生态系统受到显著威胁，容易通过大气和地下水的扩散作用，影响我们的饮用水和空气。有机氯农药等（POPs）持久性有机污染物易通过食物富集，直接危害人类的身体健康；苯并（a）芘等多环芳烃，则以各种方式进入生态系统中影响人类的身体健康。土壤中常见的有机物有苯、氯仿等挥发性有机物和苯并（a）芘等半挥发性有机物及不挥发性有机物。下面分别叙述本项目拟开展的6类目标化合物的基本理化性质和环境危害。

2.1.1 多环芳烃

2.1.1.1 多环芳烃化合物的基本理化性质

多环芳烃大部分是无色或淡黄色的结晶，个别为深色，熔点及沸点较高，蒸气压很小，大多不溶于水，易溶于苯类芳香性溶剂中，微溶于其他有机溶剂中，辛醇-水分配系数较高。多环芳烃大多具有共轭体系，因此其溶液具有一定荧光性。一般说来，多环芳烃随分子量的增加，熔沸点升高，蒸气压减小。多环芳烃的颜色、荧光性和溶解性主要与多环芳烃的共轭体系和分子苯环的排列方式有关。

2.1.1.2 多环芳烃化合物的来源及环境危害

多环芳烃为分子中含有两个以上苯环的碳氢化合物，包括萘、蒽、菲、芘等 150 余种，有些多环芳烃还含有氮、硫和环戊烷。常见的具有致癌作用的多环芳烃多为四到六环的稠环化合物，是煤、石油、木材、烟草、有机高分子化合物等有机物不完全燃烧时产生的挥发性碳氢化合物，是重要的环境和食品污染物。

国际癌症研究中心（IARC）（1976 年）列出的 94 种对实验动物致癌的化合物，其中 15 种属于多环芳烃，苯并（a）芘是第一个被发现的环境化学致癌物，而且致癌性很强，故常以苯并（a）芘作为多环芳烃的代表，它占全部致癌性多环芳烃的 1%~20 %。

2.1.2 取代酚类化合物

2.1.2.1 取代酚类化合物的基本理化性质

取代酚类化合物是指芳香烃中苯环上的氢原子被羟基取代所生成的化合物，根据其分子所含的羟基数目，可分为一元酚和多元酚。由于苯酚的羟基在苯环上产生定位效应，使苯酚可以产生多种性质不同的酚类化合物。酚类化合物是一类重要的工业污染物，主要来自炼油、煤气洗涤、炼焦、造纸、合成氨、木材防腐和化工等废水，自来水中只要含有 $\mu\text{g/L}$ 级的氯酚就会导致明显的异味。

2.1.2.2 取代酚类化合物的环境危害

酚类化合物为原生质毒，属高毒物质。人体摄入一定量时，可出现急性中毒症状；长期饮用被酚污染的水，可引起头晕、出疹、瘙痒、贫血及各种神经系统症状。水中含低浓度（0.1~0.2 mg/L）酚类时，可使鱼肉有异味，高浓度（>5 mg/L）时则造成中毒死亡。含酚浓度高的废水不宜用于农田灌溉，否则会使农作物枯死或减产。水中含微量酚类，在加氯消毒时，可产生特异的氯酚臭。

2.1.3 酞酸酯类化合物

2.1.3.1 酞酸酯类化合物的基本理化性质

酞酸酯类是最常见的塑化剂，在日常生活及工业中被广泛使用，以邻苯二甲酸二（2-乙基己）酯（DEHP）为最大宗，占塑化剂产量的四分之三；其次是邻苯二甲酸二丁酯（DBP）。酞酸酯类化合物为具有芳香气味或无气味的无色液体，具有中等黏度、高稳定性、低挥发性、成本低廉、低水溶解度等特性，易溶于多数有机溶剂。

2.1.3.2 酞酸酯类化合物的环境危害

酞酸酯类化合物种类可达百余种，具有内分泌干扰作用，可造成生殖和发育障碍，并能诱发动物肝癌。

2.1.4 有机氯农药

2.1.4.1 有机氯农药的基本理化性质

有机氯农药是组成中含有氯元素的有机化合物，主要分为以苯为原料和以环戊二烯为原料的两大类，主要用于防治植物病、虫害。其主要特点：（1）使用后消失缓慢；（2）脂溶

性强，水中溶解度大多低于 1 ppm；（3）氯苯架构稳定，不易被体内酶降解，在生物体内消失缓慢；（4）土壤微生物作用的产物，存在着残留毒性，如 DDT 经还原后生成 DDD，经脱氯化氢后生成 DDE；（5）有些有机氯农药，如 DDT 能悬浮于水面，可随水分子一起蒸发。

2.1.4.2 有机氯农药的环境危害

对人的急性毒性主要是刺激神经中枢，慢性中毒表现为食欲不振、体重减轻，有时也可产生小脑失调、造血器官障碍等；部分有机氯农药对实验动物有致癌性。

2.1.5 有机磷农药

2.1.5.1 有机磷农药的基本理化性质

有机磷农药大多呈油状或结晶状，工业品呈淡黄色至棕色，除敌百虫和敌敌畏之外，大多是有蒜臭味，不溶于水，易溶于有机溶剂，如苯、丙酮、乙醚、三氯甲烷及油类，对光、热、氧均较稳定，遇碱易分解破坏。敌百虫例外，能溶于水，遇碱可转变为毒性较大的敌敌畏。

2.1.5.2 有机磷农药的环境危害

有机磷农药对人的危害毒性作用从剧毒到低毒不等，能抑制乙酰胆碱酯酶，使乙酰胆碱积聚，引起毒蕈碱样症状、烟碱样症状以及中枢神经系统症状，严重时可因肺水肿、脑水肿、呼吸麻痹而死亡，重度急性中毒者还会发生迟发性猝死。某些种类的有机磷中毒可在中毒后 8~14 天发生迟发性神经病，有机磷中毒者血胆碱酯酶活性降低。

2.1.6 多氯联苯

2.1.6.1 多氯联苯的基本理化性质

多氯联苯（PCB），别名：氯化联苯，按氯原子数或氯的百分含量分别加以标号。我国习惯上按联苯上被氯取代的个数（不论其取代位置）将 PCB 分为三氯联苯、四氯联苯、十氯联苯等。

熔点（℃）：PCB3（-19~-15℃）、PCB4（-8~-5℃）、PCB5（8~12℃）、PCB6（29~33℃）。

危险特性：遇明火、高热可燃，与氧化剂可发生反应；受高热分解放出有毒的气体。

溶解性：不溶于水，溶于多数有机溶剂。PCB 的纯化合物为结晶态，混合物则为油状液体。低氯化物呈液态，流动性好，随着氯原子数的增加，粘稠度相应增高，呈糖浆状乃至树脂状。

2.1.6.2 多氯联苯（PCB）的环境危害

多氯联苯属于致癌物质，容易累积在脂肪组织，造成脑部、皮肤及内脏的疾病，并影响神经、生殖及免疫系统。

2.2 相关环保标准和环保工作的需要

早在七十年代，欧美日等工业发达国家就已经注意到有机污染物对土壤环境的污染，与之相应地在各种土壤环境标准中增加了有机染物的标准；同时各国还颁布了各种标准监测分

析方法，方法由单纯的气相色谱检测发展到质谱检测，方法的准确度、灵敏度和选择性有了很大的提高。日本在八十年代发现土壤中卤代烃、油等有机污染物，并在 1994 年增加了有机氯化物等 15 项土壤环境限制标准。我国在 1995 年颁布的《土壤环境质量标准》中只有六六六、DDT 二类，该标准主要是针对农业方面。2008 年国家土壤污染源普查中有机污染物监测涉及指标有有机氯农药、多环芳烃等，主要的提取技术费时，不适合大规模应用调查分析。土壤沉积物中有机污染物的提取技术条件和工作基础都比较薄弱。

目前，我国土壤质量评价标准《展览会用地土壤环境质量评价标准》、国际公约及正在进行制修订的《土壤污染风险管控标准 农用地土壤污染风险筛选值和管制值》（GB 15618 征求意见稿）《土壤污染风险管控标准 建设用地土壤污染风险筛选指导值》（征求意见稿）等要求（见表 1），针对土壤、沉积物中有机污染物的提取缺乏国家标准，有必要建立《土壤和沉积物 有机物的提取 微波萃取法》标准，以满足当前土壤有机污染物监测手段的日益先进化、监测方法的多样化的要求。

表 1 土壤有机污染物质量（控制）标准

标准名称(标准号)		展览会用地土壤环境质量 评价标准 HJ 350-2007	是否 12 种 国际斯德哥 尔摩公约 --POPs	土壤污染风险 管控标准 (GB 15618 征求意见稿)	土壤污染风险管控标 准 建设用地土壤污染 风险筛选值（试行） (征求意见稿)	
化合物 类别	标准目标化合物	A 级标准控 制浓度 (mg/kg)	B 级标准控制 浓度(mg/kg)	农用地土壤污 染风险筛选值 和管制值 (mg/kg)	第一类用 地(mg/kg)	第二类用 地(mg/kg)
取代酚类	2-硝基苯酚	63	1600			
	2,4-二硝基酚				78	5621
	2,4-二氯苯酚	23	6100		117	843
	2-氯苯酚	39	1000		250	2256
	2,4-二硝基甲苯				1.7	4.9
	2,4,6-三氯苯酚	62	270		39	137
	4,6-二硝基 -2-甲酚	0.8	20			
	五氯酚				1.0	2.6
多环芳烃	荧蒽	310	8200			
	芘	230	6100			
	苯并（a）蒽	0.9	4		5.2	14
	蒽	9	40			
	芴	210	8200			
	苯并（b）荧蒽	0.9	4		5.2	14
	苯并（k）荧蒽	0.9	4		52	143
	苯并（a）芘*	0.3	0.66	0.52	0.524	1.4
	茚并（1,2,3-cd）芘	0.9	4		5.2	14
	二苯并（a, h）蒽	0.33	0.66		0.52	1.4
	苯并（ghi）芘	230	6100			
	菲	2300	61000			

	葱	2300	10000				
	咔唑	32	290				
	萘	54	530			23	62
邻苯二甲酸酯类总量*	邻苯二甲酸二正丁酯	100	100				
	邻苯二甲酸二(2-乙基己)酯	46	210			40	115
	邻苯二甲酸丁基苯酯					295	852
	邻苯二甲酸二正辛基酯					390	2812
六六六	α-六六六					0.09	0.25
	β-六六六	1		0.1		0.31	0.87
	γ-六六六					0.59	1.8
滴滴涕	PP'-DDD					2.3	6.7
	PP'-DDE	1		是	0.1	1.6	4.7
	PP'-DDT					2.0	6.4
其他有机氯农药	灭蚁灵					0.03	0.09
	氯丹					1.9	5.9
	硫丹					234	1687
	七氯					0.12	0.35
	六氯苯					0.32	0.91
	艾氏剂	0.04	0.17	是			
	狄氏剂	0.04	0.18	是			
	异狄氏剂	2.3	61	是			
有机磷农药	敌敌畏					1.7	4.7
	乐果					86	619
石油烃总量*	C6-C9					826	4500
	C10-C36			500		877	5400
挥发性有机物						是	是
多溴联苯(总量)						0.02	0.05
其他农药类	阿特拉津					2.4	7.0
	毒杀芬					0.51	1.5
二噁英						0.0001	0.0004
多氯联苯		0.2	1	是		0.13	0.36

3 国内外相关分析方法研究

3.1 国外有关微波萃取技术的应用

微波萃取技术已从环境分析扩展到食品、化工、农业等领域，此项技术被美国环保总局认定为标准方法 EPA 3546，应用于半挥发性有机物的萃取^[7]，与 ASE 快速溶剂萃取技术并行采用，同时微波技术也符合 ASTM D 5765^[8]和 ASTM D 6010^[9]。EPA 3546 方法适用范围为有机磷杀虫剂、有机氯杀虫剂、氯代除草剂、苯酸类除草剂、取代酚类、PCBs、PCDDs、

PCDFs；此方法适用于非挥发性、非极性的有机物，样品称重范围：2~20 g；萃取剂（淋洗液）：正己烷：丙酮（1:1）。微波萃取条件：温度范围：100~115 ℃，压力范围：50~175 psi，时间：10~20 min，萃取剂 25 ~30 ml。加拿大环保总局和美国 CEM 共同开发了 MARX 快速微波溶剂萃取系统。欧盟《关于限制全氟辛烷磺酸销售及使用的指令》2006/122/EC/76/769/EC 2006/122/EC PFOS 指令，微波萃取法为 3 个指定前处理方法之一。国际标准化组织土壤中总碳的测定方法 ISO 10694-1995，12914-2102 NF X31-011-2012 土质元素测定 用王水可溶物的微波萃取均运用了微波萃取技术。

3.2 国内有关有机物提取方法的应用及发展趋势

现阶段国内分析方法中，土壤和沉积物中有机污染物的提取主要采用经典索氏提取法、加压流体萃取法、微波萃取和超声溶剂萃取法。经典索氏提取法提取时间长，回收率高；加压流体萃取法提取时间较长、回收率较好；微波萃取批量处理能力高，回收率与前两者相当，设备价格优于加压流体萃取法；超声溶剂萃取法提取效率较低。

微波萃取作为预处理的新技术，起步时间不长，但已研究成果足以显示其优越性。它突破了传统萃取方法的瓶颈，适用于从多种固体、半固体试样中提取有机物，逐步成为国内分析工作者普遍采用的预处理技术之一，在土壤和沉积物中多氯联苯和酚类化合物的测定中已有应用，但尚未制定专门针对微波萃取法的提取标准方法。

3.2.1 相关国家标准方法^[6,43~45]

国内环境标准领域，使用微波萃取法的有 3 个方法，其中 HJ 765-2015 为专门针对固体废物，另外 2 个（HJ 743-2015 和 HJ 703-2014）为土壤和沉积物中特定有机物的监测分析方法中均应用了微波萃取法。针对土壤和沉积物提取建立的相关方法还有《土壤和沉积物 有机物的提取 加压流体萃取法》（HJ 783-2016）。

《固体废物 有机物的提取 微波萃取法》（HJ 765-2015）

该方法使用微波萃取法对固体废物中多环芳烃、酞酸酯类、有机氯农药、有机磷农药、多氯联苯等 110 种有机物进行提取。该方法取样量 5~10 g，使用体积比为 1:1 正己烷-丙酮混合溶液为萃取剂，在微波萃取设定条件下进行提取。

《土壤和沉积物 有机物的提取 加压流体萃取法》（HJ 783-2016）

该方法使用加压流体萃取法对土壤和沉积物中多环芳烃、酞酸酯类、有机氯农药、有机磷农药、多氯联苯等 109 种有机物进行提取。该方法取样 10~30 g，使用体积比为 1:1 正己烷-丙酮、丙酮-二氯甲烷、丙酮-二氯甲烷-磷酸等混合溶液为萃取剂，在设定条件下进行提取。

其余土壤和沉积物中具体有机物的监测分析方法特性汇总见表 2。

表 2 国内标准方法的相关特性

序号	方法	化合物种类	取样量 (g)	提取方法	萃取溶剂 / 体积	温度及时间	精密度控制 (%)	回收率控制 (%)	加标浓度水平 (mg/kg)	回收率测试 (%)
1	HJ 835-2017 土壤和沉积物 有机氯农药的测定 气相色谱-质谱 法*	23 种有机氯 农药	20	索氏萃取	1:1 正己烷-丙酮 100 ml	16~18 h, 4~6 次/h	35	40~150	0.5	62.6~109.9
2	HJ 834-2017 土壤和沉积物 半挥发性有机物的测定 气相色谱- 质谱法*	70 种半挥发 性有机物	20	索氏萃取	1:1 正己烷-丙酮 100 ml	16~18 h, 4~6 次/h	40		0.5	31~133%
3	HJ 784-2016 土壤和沉积物 多环芳烃的测定 高效液相色谱法	16 种多环 芳烃	20	索氏萃取	1:1 正己烷-丙酮 100 ml	16~18 h, 4~6 次/h	30	50~120	0.1~0.2	52.9~107.4
4	HJ 805-2016 土壤和沉积物 多环芳烃的测定 气相色谱质谱法*	16 种多环 芳烃	20	索氏萃取	1:1 正己烷-丙酮 100 ml	16~18 h, 4~6 次/h	30	40~150	1	34~148
5	HJ 743-2015 土壤和沉积物 多氯联苯的测定	18 种多氯联 苯(三氯到七 氯)	10	索氏萃取	1:1 正己烷-丙酮 30 ml	16~18 h, 10 次/h	30	土壤 60~130, 沉积物 55~135	0.02	57.8~130
			5~15	加压流体 萃取	1:1 正己烷-丙酮 30 ml	100 °C, 5 min			5	82.5~121
			5~15	超声波 提取	1:1 正己烷-丙酮 30 ml	5 min, 连续共 3 次				
			10	微波萃取	1:1 正己烷-丙酮 30 ml	110 °C, 10min				
6	HJ 703-2014 土壤和沉积物 酚类化合物的测定 气相色谱法	21 种酚类 化合物	10	索氏萃取	1:1 二氯甲烷-正己烷 100 ml	16~18 h, 10 次/h	30	50~140	1~4	59.1~95.9
				加压流体 萃取	1:1 二氯甲烷-正己烷	100 °C, 5 min				
				超声波 提取	1:1 二氯甲烷-正己烷	40 °C, 5 min, 连续 3 次				
				微波萃取	1:1 二氯甲烷-正己烷	75 °C, 10 min				
7	HJ 77.4—2008 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			索氏萃取	固体样品, 甲苯	16 h 以上				

8	GB/T 14550-2003 土壤中六六六和滴滴涕的测定	8 种六六六和滴滴涕	20	索氏萃取	1:1 石油醚-丙酮 100 ml	75~95℃, 4 h	0.004~0.2	90.0~97.5
9	GB/T 14552-2003 水、土中有机磷农药的测定相色谱法	10 有机磷农药	20	浸泡, 振荡	1:5 丙酮-水 100 ml	浸泡 6~8 h, 振荡 1 h	0.0056~2.86	80.9~98.4

注: “*” 该方法中均含 HJ 783 加压流体萃取法。

3.2.2 文献方法

使用微波萃取法对土壤中有有机污染物进行提取,国内有广泛的文献报道。钟爱国在微波辅助提取-紫外分光光度法检测土壤中的油脂总量^[15]时,使用丙酮-正己烷(1:1)萃取剂,发现微波萃取效率低于索氏提取。但王荟、彭英等在使用气相色谱-串联质谱法测定土壤中十氯酮^[24],范睿在使用气相色谱法对土壤中8种有机氯农药的提取研究^[25],夏新在土壤中多环芳烃监测方法的研究^[28];均对微波萃取法、加压流体萃取法、索氏提取法进行比较,认为三者之间不存在显著差异。申进朝等^[26,27]利用全国22个省的49个实验室(22个省级环境监测站、17个市级环境监测站、10个科研院所/商业实验室)对土壤中16种多环芳烃(60%数据来自加压流体萃取法、24%来自索氏提取)进行多环芳烃测定的准确度控制指标研究,指出当前国内主流实验室对多环芳烃测试的数据是可靠的,并提出多环芳烃的实际土壤样品的加标回收率建议控制范围为43.2%~130%之间,标准样品中16种多环芳烃测定的相对误差建议控制范围为18.1%~77.6%之间不等。吴瞻英^[33]在MARSX萃取仪以300 W、600 W、1200 W不同功率对多氯联苯Aroclor系列土壤样品进行提取,陈英^[21]在MARS5萃取仪对土壤中有机氯提取,均提出功率对提取结果有显著性影响。

表3为国内近20年主要文献报道使用微波萃取法进行有机物提取的方法内容。从表3中可以看出,使用微波萃取法进行有机物提取,文献报道主要集中在多环芳烃和有机氯农药,多环芳烃、有机氯农药各占1/3。对于萃取溶剂系统,63%的文献中提出使用的为正己烷-丙酮,其中94.1%的文献中提出正己烷-丙酮的比例为1:1;对于溶剂体积,70.6%的文献报道推荐萃取体积为30 ml;对于萃取温度,温度在90~120℃的文献报道占88.9%;对于萃取最终温度保留时间10 min、20 min、30 min,文献报道分别占21.7%、43.4%、13.0%;使用微波萃取,对于土壤有机物加标回收率90%的下限数据在50%以上,90%的上限数据在121%以下。这个数据稍优于申进朝利用全国22个省的49个实验室分析数据,每个指标200余个数据,统计出的16种多环芳烃加标回收率建议控制范围43.2%~130%。

表 3 国内文献报道使用微波萃取的方法特性

序号	化合物种类及名称	取样量 (g)	萃取溶剂	溶剂比例	溶剂体积 (ml)	温度 (℃)	时间 (min)	分析方法	加标浓度水平 (mg/kg)	回收率 (%)	文献 编号
1	7 种多环芳烃	2~4	正己烷-丙酮	1:1	30		6	HPLC	3	82.2~94.1	10
2	16 种多环芳烃		丙酮-二氯甲烷			10 ℃/min 升 至 120 ℃	30	GC/MS	0.005	66.6~120	13
3	15 种多环芳烃	5	丙酮-二氯甲烷	1:1	20	10 min 升温 至 100 ℃	20	GC	1	44.9~84.1	18
4	16 种多环芳烃									43.9~130	26
5	16 种多环芳烃	10	正己烷-丙酮		30	100	20			84.3~93.3	30
6	16 种多环芳烃		丙酮-环己烷	1:1	30			GC/MS		75.5~108	36
7	多环芳烃	10	二氯甲烷-正己烷		60		9~10			86.6	39
8	16 种多环芳烃	1	二氯甲烷-丙酮	1:1		60	30			61.3~129	40
9	15 种多环芳烃	2	二氯甲烷-丙酮	1:1		120	10			58.1~97.8	42
10	苯并[α]芘									55.8~115	27
11	六六六、滴滴涕		正己烷-丙酮	1.5:1	10~30		20	GC/MS	0.096	83.6~109	12
12	23 种有机氯农药	5	正己烷-丙酮	1:1	30	5 min 内升 温至 100℃	15	GC	0.02	50~120	19
13	21 种有机氯农药		正己烷-丙酮	1:1				GC		72~109	20
14	8 种有机氯农药	5	正己烷-丙酮	1:1	25	120	30			89.2~106	21
15	有机氯农药		正己烷-丙酮	1:1	30		20			86~97	23

16	8 种有机氯农药		正己烷-丙酮	1:1		115	20			72.7~109	25
17	六六六、滴滴涕		丙酮-环己烷	1:1				GC		82~104	31
			丙酮-环己烷	3:2						76~95	
18	18 种有机氯农药		优化正己烷-丙酮	1:1	30	120	20	GC/MS		89.6~114	32
19	15 种有机氯农药	10	丙酮-环己烷	1:1	30	100	20	GC/MS(SIM)		75.5~103	35
20	13 种有机氯农药		丙酮-环己烷	1:1			20			84.3~105	38
21	多氯联苯 Aroclor	2.5	正己烷-丙酮	1:1	15	100	15	GC		80.4~95.7	22
22	多氯联苯 Aroclor		优化正己烷-丙酮	1:1	30	115	20	GC/MS		92.2~115	33
23	多氯联苯 Aroclor	10	优化正己烷-丙酮	1:1	20	10 min 升至 120 °C		10		93.7~112	34
24	6 种多氯联苯单体		丙酮-环己烷	1:1	20	110	5			79.8 ~91.1	37
25	5 种酞酸酯		正己烷-丙酮	1:1	30	90	20			80.4~105	14
26	油脂	10	正己烷-丙酮	1:1	2 次, 共 30 mL		1		60.5	97.3	15
27	十溴联苯醚	10	正己烷-丙酮	1:1		100	20 min, 循环 2 次		GC/MS	94.8~103	16
28	十氯酮	5	二氯甲烷-丙酮	1:1	30	90	10	GC/MS 三重 四极杆	0.1 ng/kg	95.7~121	24
29	硝基苯	2						GC	0.1	92.4~99.4	29
30	阿特拉津		乙酸乙酯			80	10			71.3~91.9	41

4 标准制修订的基本原则和技术路线

4.1 标准制修订的基本原则

4.1.1 环境监测分析方法标准的制订应符合《国家环境保护标准制修订工作管理办法》。

4.1.2 环境监测分析方法标准的制订应符合《环境监测分析方法标准制修订技术导则》（HJ 168-2010）的要求。

4.1.3 参考 EPA 3546 方法，同时考虑国内现有监测机构的监测能力和实际情况，确保方法标准的科学性、先进性、可行性和可操作性。

4.1.4 方法准确可靠，满足各项方法特性指标的要求

本方法标准采用微波萃取法对土壤、沉积物中有机物进行提取，其提取效率应和当前的提取方法具有可比性。本标准中方法和经典方法索氏提取法进行可行性验证，以确保本标准方法采用的提取技术和规定的各项技术指标准确可靠。

4.1.5 方法具有普遍适用性，易于推广使用

采用微波萃取法对土壤、沉积物进行提取，在满足基本的提取效率下，应优化提取条件，控制萃取溶剂的种类，萃取溶剂易于取得。

4.2 标准制修订的技术路线

4.2.1 标准采用的技术方案

本标准制订，首先对比EPA 3546方法与现有国家相关的方法标准，确定制订的内容和方法研究的内容；进行试验，编制方法研究报告，开展标准方法验证等工作。本标准方法验证，采用实际土壤样品、标准样品测试评价方法的性能，并和索氏提取法进行比对验证。

本标准拟采用的样品提取方法是微波萃取法。目前国内主要采用索氏提取法和手工液体浸泡萃取法。前者优点是提取效率高，对不同有机污染物适用性好；缺点是溶剂耗量较大、耗时长、分析的速度慢。后者容易推广使用、对不同有机污染物容易进行调整，但提取效率低、同样溶剂耗量较大、耗时长、分析速度慢。

本标准采用微波萃取法对土壤、沉积物中有机物进行提取。由于土壤中的有机污染物种类多，有必要选择目前环境保护工作中常见的有机污染物开展研究，同时微波萃取法萃取并非适用所有的有机污染物。受制于污染物的特性，对于挥发性有机物的提取在实际操作中不具有可行性。微波萃取法与使用的溶剂组成、萃取温度、萃取时间有较大的关系，萃取效率的变化较大，因此提取条件的研究是本项目的重要内容。

有机污染物样品提取完成后，如何表征它的提取效率，准确的定量分析是必不可少的。本标准研究中采用气相色谱/质谱法、带有二极管阵列紫外检测器和荧光检测器高效液相色谱法、带有NPD、ECD检测器的气相色谱法等国内外先进的标准方法进行定量分析。

目前国内单独将提取方法列为标准的较少，如何验证方法的适用性缺少成熟的方法。国内在引用该类新技术时，常将该类技术与整个监测方法整合在一起制定方法标准。国内土壤、

沉积物有机物标准样品的研制也未跟上。与水质样品不同，实际土壤样品的均匀性也是难点。本项目拟采用美国EPA 3546方法中方法有效性研究的办法开展方法验证，主要采用与索氏提取法进行比对进行准确度研究。并寻找土壤和沉积物标准样品考察方法的准确性作为验证性补充。寻找均匀性较好的土壤样品开展方法的精密度等方法特性研究。

4.2.2 技术方案前景分析

微波萃取法与传统经典索氏提取法比较，具有提取时间短、萃取溶剂少的特点；但微波萃取法与使用的溶剂组成、萃取温度、萃取时间有较大的关系，不同条件下对不同有机污染物的萃取有较大的区别。因此随着微波萃取技术在国内的迅速发展和应用，建立简洁易行、提取效率高、提取效率稳定，针对土壤、沉积物中有机物的微波萃取法势在必行。

4.2.3 技术路线图

本标准制订的技术路线图见图 1。

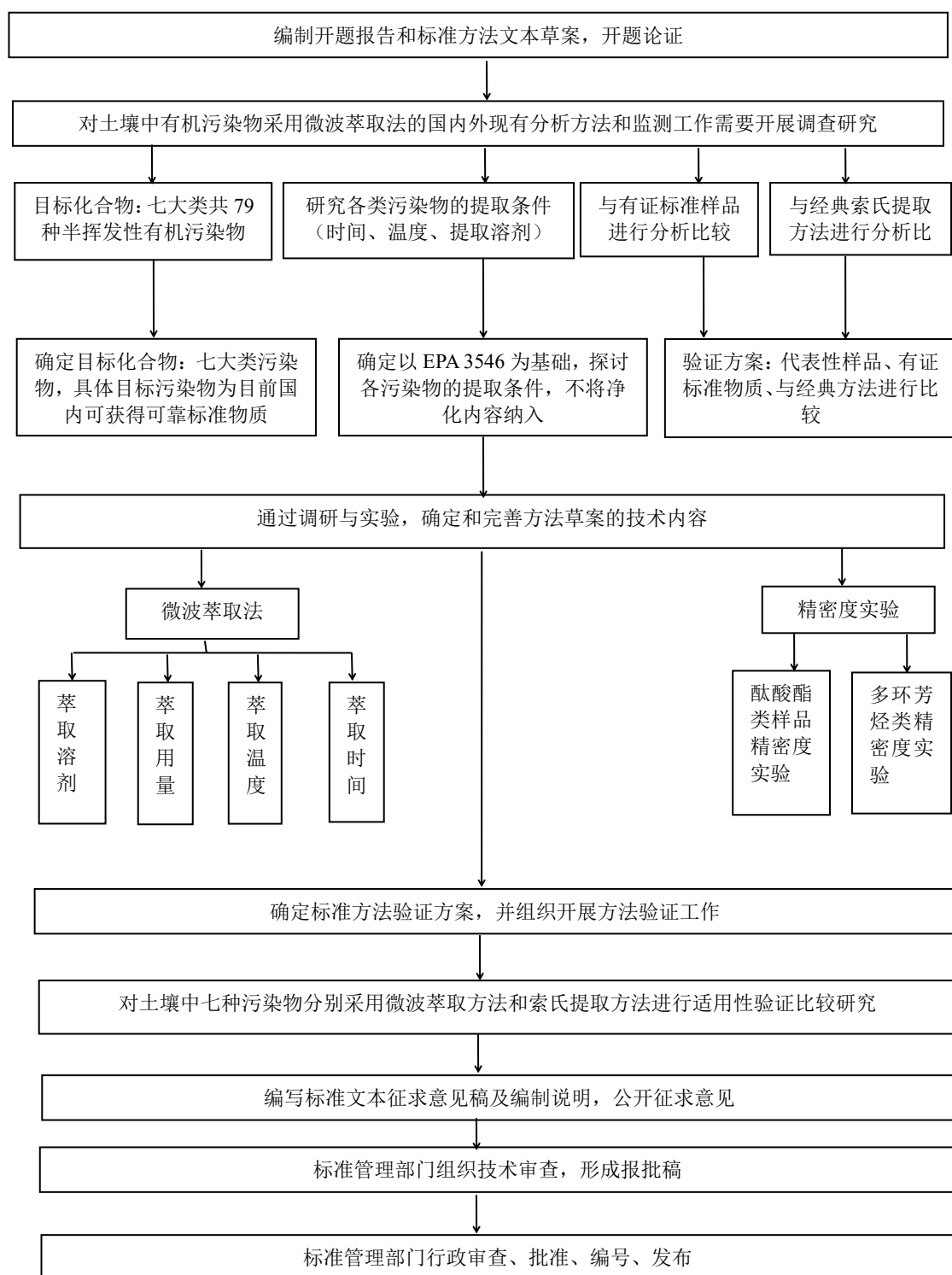


图 1 本方法标准制订的技术路线图

5 方法研究报告

5.1 方法研究的目的

本方法适用于土壤和沉积物中半挥发性有机物或不挥发性有机物的提取。

本方法主要参考美国 EPA 3546，是适用范围较广的前处理方法，是对土壤、沉积物中有机物（包括多环芳烃、取代酚类、酞酸酯类、有机氯农药、有机磷农药以及多氯联苯等）的提取处理。其他物质经过方法验证，各项性能指标符合要求，也可采用本方法进行提取处理。如果后续或已有土壤、沉积物中某种具体有机污染物环境监测方法标准中含有微波萃取法，则可按照具体目标物有机污染物环境监测方法标准执行。

适用本标准有机物污染物的选择。

选择指标主要参考的美国 EPA 3546 方法（具体检测指标种类见表 4），和国家 2008 年土壤污染源普查的监测指标种类（具体种类见表 5）。国家 2008 年土壤污染源普查检测指标种类中未入选本标准方法的原因及入选本标准方法的检测指标种类见表 6。编制组共选择了 16 种多环芳烃、10 种取代酚类、6 种酞酸酯、16 种有机氯农药、11 种有机磷农药以及 20 种 PCB 单体代表几类有机污染进行研究。其中，16 种多环芳烃已包含了《土壤和沉积物 多环芳烃的测定 高效液相色谱法》（HJ 784-2016）和《土壤和沉积物 多环芳烃的测定 气相色谱质谱法》（HJ 805-2016）中全部多环芳烃；10 种取代酚类，主要为常见的氯代酚、硝基酚、烷基酚类，各取几种作为代表；6 种酞酸酯，主要按照国家 2008 年土壤污染源普查检测指标选择；16 种有机氯农药覆盖了《土壤中六六六和滴滴涕的测定 气相色谱法》（GB/T 14550-2003）；11 种有机磷农药覆盖了《水、土中有机磷农药的测定 气相色谱法》（GB/T 14552-2003）中 60 % 的指标，同时兼顾了《地表水环境质量标准》（GB 3838-2003）中部分有机磷指标；20 种 PCB 单体，从二氯联苯到十氯联苯，每类各选几种作代表。详细项目清单见下表 7。

表 4 EPA 3546 方法中微波萃取法检测指标种类

序号	1	2	3	4	5	6	7
类别	半挥发 有机物	有机氯农药	苯氧酸 除草剂	取代酚类	二恶英	呋喃	多环芳烃

表 5 国家 2008 年土壤污染源普查检测指标种类

类 别	监测要求	有机物监测指标种类
土壤环境质量	必测项目	多环芳烃、酞酸酯类、有机氯农药
	选测项目	多氯联苯、石油烃总量
土壤典型剖面	监测项目	多环芳烃、酞酸酯类、有机氯农药
土壤主剖面	监测项目	多环芳烃、酞酸酯类、有机氯农药、多氯联苯
	必测项目	六六六、滴滴涕、多氯联苯、多环芳烃、石油烃总量
重点区域土壤风险评估 与安全划分	选测项目	挥发性有机物、有机氯农药、氯酚、苯酚、五氯酚、二恶英、多溴联苯醚、草甘磷、地亚农等有机磷农药、杀虫剂、丙烯酰胺、邻苯二甲酸酯等酞酸酯类、代森锌、代森锌锰、三氯乙醛、溴仿乙醛、乙二醇

表 6 本标准方法选择有机污染物指标种类

监测要求	指标种类	是否选用	未选原因
必测项目	多环芳烃	✓	
	酞酸酯类	✓	
	有机氯农药	✓	
	多氯联苯	✓	
	石油烃总量	×	石油烃中含沸点较低的有机物，使用微波萃取操作中容易挥发；当前国内尚无明确的石油烃的标准物质。
其他主要 选测项目	挥发性有机物	×	微波萃取操作中容易挥发。
	氯酚、五氯酚	✓	
	苯酚	×	考虑到极性较大，不适合通用型的提取溶剂，已有相应方法发布。
	二恶英、呋喃	×	该类项目有专用方法，且涉及同位素稀释等技术。
	多溴联苯醚	×	
	草甘磷、地亚农等 有机磷农药、杀虫剂	✓	
	丙烯酰胺	×	水溶性较强，有机溶剂萃取效果较差，不建议采用此方法。
	代森锌、代森锌锰	×	水溶性较强，有机溶剂萃取效果较差，不建议采用此方法。
	三氯乙醛、溴仿乙醛	×	水溶性较强，有机溶剂萃取效果较差，不建议采用此方法。
	乙二醇	×	水溶性较强，有机溶剂萃取效果较差，不建议采用此方法。

表 7 有机物污染物清单

序号	名称	英文名	CAS No.
1	萘	Naphthalene	91-20-3
2	萘烯	Acenaphthylene	208-96-8
3	萘	Acenaphthene	83-32-9
4	芴	Fluorene	86-73-7
5	菲	Phenanthrene	85-01-8
6	蒽	Anthracene	120-12-7
7	荧蒽	Fluoranthene	206-44-0
8	芘	Pyrene	129-00-0
9	苯并(a)蒽	Benz(a) anthracene	56-55-3
10	蒎	1,2-Benzophenanthracene	218-01-9
11	苯并(b)荧蒽	Benz(b)fluoranthene	205-99-2
12	苯并(k)荧蒽	Benz(k)fluoranthene	207-08-9
13	苯并(a)芘	Benz(a)pyrene	50-32-8
14	二苯并(a,h)蒽	Dibenz(a,h)anthracene	53-70-3
15	苯并(g,h,i)芘	1,12-Benzperylene	191-24-2
16	茚并(1,2,3-cd)芘	Indeno(1,2,3-cd)pyrene	193-39-5
17	邻苯二甲酸二(2-乙基己)酯	Bis(2-ethylhexyl)phthalate	117-81-7
18	邻苯二甲酸丁基苯酯	Benzyl butyl phthalate	85-68-7
19	邻苯二甲酸二正丁酯	Dibutyl phthalate	84-74-2
20	邻苯二甲酸二乙酯	Diethyl Phthalate	84-66-2
21	邻苯二甲酸二甲酯	Dimethyl phthalate	131-11-3
22	邻苯二甲酸二正辛基酯	Di-n-octyl phthalate	117-84-0
23	α -六六六	α -BHC	319-84-6
24	γ -六六六	γ -BHC	58-89-9
25	β -六六六	β -BHC	319-85-7
26	δ -六六六	δ -BHC	319-86-8
27	艾氏剂	Aldrin	309-00-2
28	七氯	Heptachlor	76-44-8
29	氯丹	γ - α -chlordane	5103-74-2 57-74-9
30	α -硫丹	α -Endosulfan I	1031-07-8
31	p,p' -滴滴伊	4,4'-DDE	72-55-9
32	狄氏剂	Dieldrin	60-57-1
33	异狄氏剂	Endrin	72-20-8
34	β -硫丹	β -Endosulfan II	33213-65-9
35	p,p' -滴滴滴	4,4'-DDD	72-54-8
36	o,p' -滴滴涕	2,4'-DDT	789-02-6
37	p,p' -滴滴涕	4,4'-DDT	50-29-3
38	灭蚁灵	Mirex	2385-85-5
39	敌敌畏	Dichlorvos	62-73-7
40	内吸磷	Demeton	8065-48-3
41	乐果	Dimethoate	60-51-5
42	马拉硫磷	Malathion	121-75-5

43	对硫磷	Parathion	56-38-2
44	甲基对硫磷	Parathion-methyl	298-00-0
45	速灭磷	Mevinphos	7786-34-7
46	甲拌磷	Phorate	298-02-2
47	杀螟硫磷	Fenitrothion	122-14-5
48	水胺硫磷	Isocarbophos	24353-61-5
49	杀扑磷	Methidathion	950-37-8
50	2,4'-二氯联苯	PCB 8	34883-43-7
51	2,2',5'-三氯联苯	PCB 18	37680-65-2
52	2,4,4'-三氯联苯	PCB 28	7012-37-5
53	2,2',3,5'-四氯联苯	PCB 44	41464-39-5
54	2,2',5,5'-四氯联苯	PCB 52	35693-99-3
55	2,3',4,4'-四氯联苯	PCB 66	32598-10-0
56	3,3',4,4'-四氯联苯	PCB 77	32598-13-3
57	2,2',4,5,5'-五氯联苯	PCB 101	37680-73-2
58	2,3,3',4,4'-五氯联苯	PCB 105	32598-14-4
59	2,3',4,4',5'-五氯联苯	PCB 118	31508-00-6
60	3,3',4,4',5'-五氯联苯	PCB 126	57465-28-8
61	2,2',3,3',4,4'-六氯联苯	PCB 128	38380-07-3
62	2,2',3,4,4',5'-六氯联苯	PCB 138	35065-28-2.
63	2,2',4,4',5,5'-六氯联苯	PCB 153	35065-27-1
64	2,2',3,3',4,4',5'-七氯联苯	PCB 170	35065-30-6
65	2,2',3,4,4',5,5'-七氯联苯	PCB 180	35065-29-3
66	2,2',3,4',5,5',6'-七氯联苯	PCB 187	52663-68-0
67	2,2',3,3',4,4',5,6-2,2',3,3',4,5,5',6'-八氯联苯	PCB 195	52663-78-2
68	2,2',3,3',4,4',5,5',6'-九氯联苯	PCB 206	40186-72-9
69	2,2',3,3',4,4',5,5',6,6'-十氯联苯	PCB 209	2051-24-3
70	五氯苯酚	Pentachlorophenol	87-86-5
71	2-氯苯酚	2-Chlorophenol	95-57-8
72	2-硝基苯酚	2-Nitrophenol	88-75-5
73	2,4-二氯苯酚	Phenol, 2,4-Dichloro-	120-83-2
74	4-氯-3-甲基酚	Phenol,4-chloro-3-methyl-	59-50-7
75	2,4,6-三氯苯酚	Phenol, 2,4,6-trichloro-	88-6-2
76	2,4-二硝基苯酚	2,4-Dinitrophenol	51-28-5
77	4-硝基苯酚	4-Nitrophenol	100-02-7
78	2,3,4,5-四氯苯酚	2,3,4,5-tetrachlorophenol	4901-51-3
79	2-甲基-4,6-二硝基酚	4,6-dinitro-2-methylphenol	534-52-1

5.2 方法原理

微波射线可自由透过对微波透明的萃取介质，深入样品基体内部。按照不同物质对微波能的吸收能力不同，可对体系中不同组分进行选择性地加热，从而使目标物从基体或体系中分离出来，进入萃取溶剂中。

方法原理参照《固体废物 有机物的提取 微波萃取法》（HJ 765-2015）。

5.3 试剂和材料

本方法标准中及后续研究中除非另有说明，所使用的试剂除另有规定外均为分析纯，应检查不同试剂的批号，应不含有被测试污染物。无水硫酸钠用于样品预处理过程中除水，要求无水硫酸钠中不含干扰目标测定化合物测定的杂质。

标准溶液可直接购买有证标准溶液，也可用标准物质制备。

萃取溶剂的选择见 5.6.2。

5.4 仪器和设备

按照《土壤环境监测技术规范》（HJ/T 166）和海洋监测规范 第 3 部分 样品采集 贮存与运输（GB 17378.3）等的要求。采样设备不再描述，样品容器使用对目标测定化合物无吸附作用的密封器具。

5.4.1 分析天平：用于土壤的称量。

5.4.2 微波萃取装置：具有防爆、密闭，温度可控装置、主罐控温精度小于 $\pm 1^{\circ}\text{C}$ ，萃取罐体积大于 100 ml，设备最大输出功率大于 1200 W。

微波萃取装置：用于土壤样品和沉积物样品中有机物的提取。目前销售市场上，有该名称的设备种类繁多，国产、进口均有。各设备差异主要体现在微波萃取的微波原理设计差异、最大输出功率、温度压力监控方式、采样罐大小及数量、是否具有防爆、密封等内容。

在设计上有多模型号、单模型号、超声波/微波共用设备、有机合成与有机萃取共用设备等。多模型号主要通过密闭萃取罐、主罐或各罐测试温度，各罐在腔体内通过旋转方式消除各罐之间的差异，一般由几个到几十个萃取罐同时进行提取，为现行实验室主要采用的设备，价格适中。单模型号主要每次进行一个样品的提取，可进行的样品提取量大，密闭、控温提取，配置磁力搅拌系统，提高每个容器内温度的均匀性，每个样品所处的微波环境完全相同，同时通过自动进样器的方式，连续进行提取，微波萃取设备的功率小，但设备的价格偏高。超声波/微波共用设备、有机合成与有机萃取共用设备大部分为常压提取、非密闭方式，有一定量的文献报道，微波萃取设备的功率小，价格低，但非分析专用设备。

微波萃取设备的发展有几个方面：

（1）向高通量发展，即可同时提取更多的样品，部分设备可达 100 余个；但由于设备的腔体有限，造成萃取罐体积变小，样品的取样量变小。

（2）在多模型号中配置磁力搅拌系统，增强每个采样罐内样品温度的均匀性。但由于要将固体样品悬浮于溶液中，促使提取的样品量减少，降低了取样的代表性，这对新鲜样品中影响较大。如何平衡提取罐内样品温度均匀与提取的样品量，是设备商研发的内容。

（3）温度/压力控制系统，由脉冲式微波加热向自动变频控制技术与非脉冲式微波加热发展；前者反应罐内压力变化的幅度较大，压力控制的效果较差，产生的高阈值脉冲微波，可能改变萃取的有机分子形态；后者自动变频控制技术对温度和压力的控制效果和精度较

高。

（4）其他设备电子性能及设备材料的发展

在多型号设备中，部分国内厂商为追求销售，造成了比较突出的问题。现行设备中，同样 1600 w 的功率，配制提取罐从十几个到百余个皆有。EPA 3546 方法对温度控制有严格的要求，温度反馈控制对微波萃取方法提供主要的性能机制。但微波设备腔体内，微波的能量密度和场强度受诸多因素影响，比如功率大小、空间体积和形状、能量损耗情况等；即使功率大小相同，但是微波腔体体积、形状、微波源位置不同，微波场强度和能量密度也会产生微小的差异。设备的差异性过大，直接影响了微波场的密度和强度。微波场不均匀，会造成各罐内溶剂吸收差异，每个罐内各处温度会有差异。所以有必要对设备进行一定的限制。

首先通过具有密闭、防爆、温度可控装置规定微波萃取仪器，需要排除超声波/微波共用设备、有机合成与有机萃取共用设备等非分析专用设备，该类设备实际环境监测或社会检测机构不常用。

其次，与美国 CEM 公司沟通，调查历史资料，EPA 3546 方法研发时，使用 CEM 公司 MDS 这个型号，当时方法功率设定为 1200 W，机器内腔为 50 L，功率密度为 24 W/L。经调查，大部分设备功率密度均大于 24 W/L。

因此，本方法将最大功率设定为大于 1200 W。国内大部分设备能够满足此功率设定要求，但会排除单型号设备。型号设备价格高，且国内检测机构使用少。

再次，确定萃取罐体积应不小于 100 ml。由于本方法为土壤中有有机物的提取，样品取样量为 10 g，需要加入提取溶剂体积为 30 ml，参照美国 EPA 3546 方法及《固体废物 有机物的提取 微波萃取法》（HJ 765-2015），溶剂用量不超过制样杯的三分之一，确定萃取罐体积为不小于 100 ml。

国内销售市场微波萃取设备生产企业、生产设备性能情况见表 8，设备性能控制因素选取见表 9。

表 8 微波萃取设备主要性能表

生产厂家	美国 CEM 公司		意大利 MILESTONE 公司		安东帕		上海新仪微波化学 科技有限公司	上海屹尧仪器科技发展有限公司			北京祥鸽科技 发展有限公司	湖南金蓉园仪 器设备有限公司
产地	美国		意大利		奥地利		上海	上海			北京	湖南
型号	MARS6	SPD	Ethos X		Monowave 450 Multiwave PRO		MASTER-40	WX-6000	WX-8000	TOPEX	XH-300B 型 超声波组合合成 /萃取仪 微波频率： 2450MHz	
微波原理	多模	单模	多模	多模	单模	多模	多模，微波频率： 2450MHz	多模	多模	多模		
最大 功输出率	1800 W	300 W	1900 W		850 W	1700 W	2200 W	1000 W	2000 W	1800 W	1000 W	1000 W 以上
提取罐型号	55、75、100 ml	35、80 ml	SK-12HT\ Fastex \24\ 100 ml 100 ml		30 ml	50、56、100 ml	70 ml	100 ml	100 ml	60、100 ml	10~500 ml 异型 玻璃三口瓶	
提取罐数量	1~40	1~72	12	24	一次一个， 可连续做 24 个样品		40	6	15	40/24	1	
适宜萃取 固体量	55 ml:2~10 g, 100 ml:2~20 g	35ml:2~10 g,80ml;2~ 30g	2~30 g	2~20 g			5~10 g	5~10 g	5~10 g	5~10 g		
温度监 控方式	主控罐监控、 每个反应罐 单独监控，控 温精度±1℃ 或者±0.1℃	每个反应 罐单独监 控，控温精 度±1℃	主罐监控	红外全罐监 控	每个反应罐单 独监控，控温 精度±1℃	一个反应罐单独 监控，控温精度 ±1℃或者 ±0.1℃	主控罐监控、每 个反应罐单独 主罐控制，红外全罐 扫描，并与主控罐实 时对比	主罐监控	主罐监控	主控罐监控、 每个反应罐单 独监控，控温 精度±1℃或者 ±0.1℃	控温精度： ≤±1℃；	

是否具有防 爆、密封、 温度、压力 可控装置	具有防爆、密 封、温度、压 力可控装置	同前	同前	同前	同前	同前	同前	同前	同前	同前	非防爆、非密封、 温度可控、 压力不可控
最大温度、 压力	330℃、 2200psi	300℃、 1500psi	300℃、 100bar	140℃、 12bar	300℃、435psi	320℃、2200psi	250℃，4MPa	300℃、 1500psi	300℃、 1500psi	300℃、 1500psi	
价格区间 (万元)	20~35 万	30~50 万	30~35 万	33~37 万		20~35 万	20~30 万	5~10 万	15~20 万	20~30 万	
主要使用 单位类型							社会检测机构	华测\SGS\江苏理化测试中心、			
使用正己烷： 丙酮溶剂体 系设备是否 有影响	可以使用， 无影响	可以使用， 无影响	可以使用， 无影响	可以使用，无 影响			无影响	可以使用	可以使用	可以使用	
微波能量 密度	27.7 W/L		28.8 W/L	128.8 W/L				31 W/L	37 W/L	32 W/L	
建议对设备 的控制要求			配置磁力 搅拌系统	配置磁力 搅拌系统						配置磁力 搅拌系统	

表 9 设备性能控制因素选择原因表

序号	可能影响因素	现状	是否控制	是否控制原因	是否在标准文本中体现
1	生产产地	国产、进口	是	允许进口，鼓励国产设备	未文字体现，但技术领域已控制
2	微波最大输出功率	300~2200 w，单模设备最大输出功率低，多模最大输出功率高，部分多模设备性能低。最大输出功率对升温速度和微波能量密度有影响。	是	控制了一些非分析专用设备，但将单模设备排除在外，单模在国内应用较少，按照低要求进行多模设备控制。	体现，大于 1200 w
3	萃取罐体积	10~500 ml	是	参照 EPA3456EPA 3546 要求，溶剂体积应在萃取罐体积 1/3 左右，本项目溶剂体积在 30 ml，应为 100ml；国内厂家反映溶剂体积应在萃取罐体积 1/2 左右，且在社会检测机构大量应用，但考虑科学安全因素，将萃取罐体积控制为 100ml 以上。	体现，萃取罐体积至少 100 ml
4	温度监控方式 (主罐监控、每个罐单独监控)	温度均有主罐监控，部分每个萃取罐单独监控，控温精度±1℃	是	温度是提取方法主要性能机制，EPA 3546 控制要求 1℃，但不要主求每个萃取罐单独监控。大部分微波萃取分析设备只采用主罐监控方式，已大量投入使用。	体现，温度有主罐监控体现，控温精度±1℃
5	是否具有防爆、密封、温度、压力可控装置	部分不密封、无压力控制	是	参照 EPA 3546 要求，微波萃取应在密闭状态下提取，压力控制与操作安全有关	体现
6	最大温度、压力	140~330℃； 435 psi~2200 psi	否	前五项性能均满足情况下，温度、压力现设备均满足方法要求	不体现
7	最大微波能量密度	27.7~37 W/L	否	现行设备未标示	不体现
8	建议对设备的控制要求	配置磁力搅拌系统，提高每个萃取罐内样品温度的均匀性	否	应鼓励，但限制太多的主流微波萃取设备	不体现

5.5 样品

5.5.1 采集与保存

按照 HJ/T 166 的相关规定进行土壤样品的采集和保存。按照 GB 17378.3、HJ/T 91 和 HJ 494 的相关规定进行沉积物样品的采集和保存。将采集好的土壤和沉积物样品分装于清洁、无干扰的具塞棕色玻璃瓶中，加盖、密封。运输过程中应避光、冷藏保存，尽快运回实验室进行分析，应避免干扰引入或样品被破坏。如不能及时分析，应在 4℃ 以下冷藏、避光和密封保存。据《土壤和沉积物 有机物的提取 加压流体萃取法》（HJ 783-2016），测定半挥发性有机物的样品保存期为 10 天，不挥发性有机物为 14 天。

5.5.2 样品的制备

HJ/T 166 规定部分有机物可以不采用风干法进行试样的制备，新鲜的样品按特定方法进行处理。本部分内容基本参照《土壤和沉积物 有机物的提取 加压流体萃取法》（HJ 783-2016）中样品制备部分。但由于本标准为指导性标准，在其中加入“如果具体目标物监测分析方法中有规定，则按照具体目标物监测分析方法进行试样制备”。本标准不影响含有监测方法标准中样制备方法的应用。

5.5.3 样品干重的测定

土壤样品水分的测定按照 HJ 613 执行，沉积物样品含水率的测定按照 GB 17378.5 执行。

5.6 样品提取条件

5.6.1 样品取样量

样品取样量设定为 10 g。

参考美国 EPA 3546 微波萃取方法，土壤、沉积物或固废样品的取样量为 2~20 g，该方法是将土壤、沉积物或固废样品放在一个方法标准中。《固体废物 有机物的提取 微波萃取法》（HJ 765-2015）方法中样品的取样量为 5 g，该方法主要针对固体废物，样品中有机污染物浓度较高。《土壤和沉积物 有机物的提取 加压流体萃取法》（HJ 783-2016）方法中样品的取样量为 10~30 g。现行国内土壤和沉积物监测方法中绝大多数样品取样量均大于 10 g。我国在 2008 年国家土壤污染源普查及最近的国家土壤调查中，均将部分有机土壤样品的取样分析定为新鲜样品。考虑取样代表性、现行方法的实际加标回收率、微波萃取罐实际大小等因素，将样品取样量设定为 10 g。

5.6.2 微波萃取溶剂的选择

微波萃取溶剂应具有极性，极性分子可迅速吸收微波能量快速加热，如乙醇、甲醇、丙酮或水等。非极性溶剂不吸收微波能，不能用 100% 的非极性溶剂作微波萃取溶剂，一般在非极性溶

剂中加入一定比例的极性溶剂作为混合萃取溶剂，常见的萃取溶剂体系有正己烷（环己烷）-丙酮、甲醇（乙醇）-二氯甲烷、苯（甲苯）-乙腈；其中正己烷-丙酮溶剂体系占主导。不同的溶剂体系对特定污染物的提取效率稍有差异。综合考虑后两种溶剂体系的毒性大于第一种，对环境的危害较大，以及溶剂的价格因素。参考 EPA 3546，建议采用正己烷-丙酮作萃取溶剂。

5.6.3 萃取溶剂比例的选择

通过回收率试验选择萃取溶剂比例。参考 EPA 3546，用正己烷-丙酮作为萃取溶剂，并用不同配比的溶剂测定加标样品基体。在 10 g 石英砂模拟样品中，加标浓度范围为 0.05~1.0 mg/kg，温度 110 °C 下，溶剂体积 50 ml，萃取时间为 20 min，计算回收率。

试验步骤如下：

准确称取 10 g 待测样品，加入适量正己烷-丙酮混合溶剂 30 ml；溶剂用量不超过萃取罐体积的三分之一。把装有样品的萃取罐放到密封罐中，然后将密封罐放到微波萃取设备中，按要求设定微波萃取时间和萃取温度，开启微波仪器进行萃取。把萃取罐冷却至室温，取出萃取罐，在玻璃漏斗上垫上一层玻璃纤维滤膜，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管中，用少量萃取剂进行不少于 3 次洗涤萃取容器和滤残留物，合并萃取液。浓缩至 1.0 ml，根据方法进行溶剂替换，进仪器进行分析。各类物质分析所用仪器设备及方法见表 10。

结果表明，用 1:1 正己烷-丙酮作萃取剂，效果最好，与大多数文献的选择相吻合。表 11 列出了不同溶剂、不同配比的溶剂萃取有机物的效果比。

表 10 各类物质检测方法及检测设备表

分析项目类别	仪器设备	型号	检测方法
多环芳烃	液相色谱仪	Watre 2695	参照 US EPA 8310-1986
取代酚类	气质联用仪	Agilent 7890-5975C	EPA 8270C
酞酸酯类	气质联用仪	Agilent 7890-5975C	EPA 8270C
有机氯农药	气相色谱仪	Agilent 6890-双 ECD	参照 US EPA 8081
有机磷农药	气相色谱仪	Agilent 7890-NPD	参照 GB/T 13192/1991
多氯联苯	气质联用仪	Agilent 7890-5975C	EPA 8270C

表 11 萃取溶剂混合比例对萃取效率的影响

分析对象	不同萃取溶剂的各类平均回收率(%)					
	丙酮:正己烷 (2:3)	丙酮:正己烷 (1:1)	丙酮:正己烷 (3:2)	丙酮:正己烷 (9:1)	正己烷*	环己烷*
多环芳烃	85.1	100	90.2	75.9	44.0	20.8
取代酚类	82.4	85.9	72.3	52.9	46.8	30.0
酞酸酯类	84.5	90.3	75.2	60.2	33.6	28.3
有机氯农药	92.3	103	94.2	79.2	49.0	22.6
有机磷农药	85.2	89.7	70.2	55.9	51.3	26.9
多氯联苯	74.7	85.6	65.5	59.2	46.6	29.4

注：ND 未检出，“*”为空白石英砂加入数据。

萃取溶剂混合比例对萃取效率的影响分析见图 2。

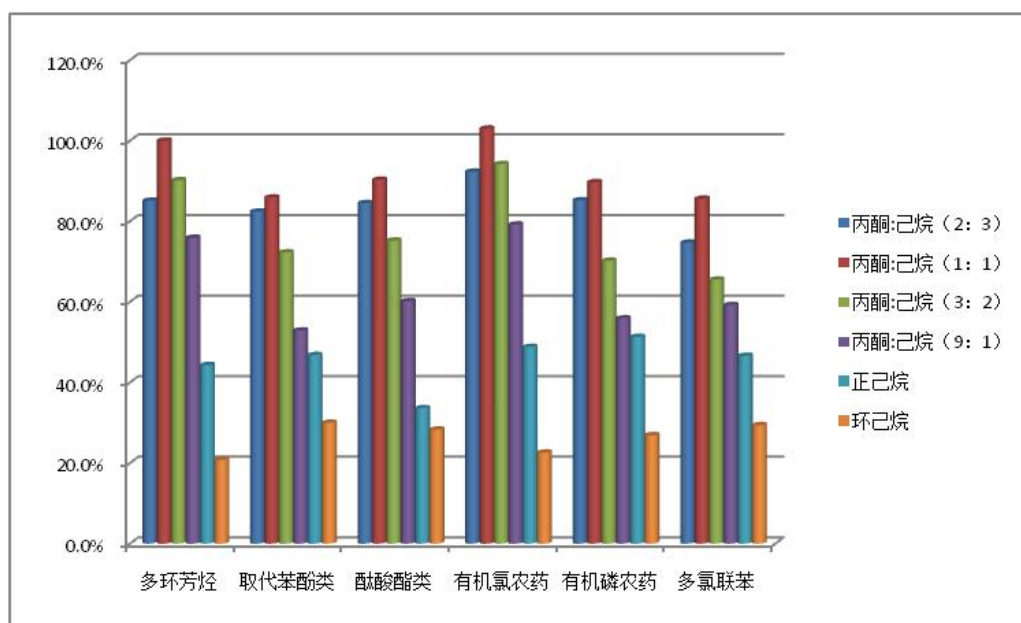


图 2 萃取溶剂混合比例影响分析

5.6.4 溶剂的用量

通过实测的组分平均含量高低来判断溶剂用量。参考美国 EPA 3546，在 110 °C 下，以 1:1 正己烷-丙酮作萃取剂，萃取时间为 20 min，称取 10 g 石英砂模拟样品，加入不同体积的萃取溶剂，其余试验步骤见 5.6.3 中试验步骤。溶剂用量不是越多越好，太多的溶剂不仅不会提高回收率，而且给“净化”带来困难。微波萃取溶剂用量少，适于大批量的样品处理。

结果表明，选择 30 ml 最为合适，与大多数文献报道吻合，结果见表 13。

表 13 萃取溶剂用量对萃取效率的影响

单位 mg/kg

分析对象	萃取溶剂用量 (ml)				
	10	15	20	30	50
多环芳烃	0.025	0.025	0.030	0.035	0.036
有机氯农药	0.039	0.042	0.045	0.050	0.052
有机磷农药	0.979	0.981	0.998	1.000	1.001
多氯联苯	0.024	0.030	0.032	0.035	0.037

5.6.5 萃取温度的选择

通过回收率试验，结合设备调研情况，选择萃取温度。

微波提取土壤、沉积物中的有机物要注意控制溶剂温度，使其不沸腾或在使用温度下不分解待测物。根据 EPA 3546 推荐的温度，在 50~150 °C 的温度范围内，以 1:1 正己烷-丙酮作萃取剂，萃取时间为 20 min，石英砂样品取样量为 10 g，浓度为 1000 µg/kg 的目标化合物样品，验证有机化合物的回收率变化，结果见表 14-1。取样量为 5 g，浓度为 500 µg/kg 的目标化合物样品，1:1 正己烷-丙酮作萃取剂，预加热时间：5 min，萃取时间为 10 min。（本数据来源于江苏省环境监测中心《固体废物 有机物的提取 微波萃取法》课题组），结果见表 14-2。数据表明，在 90~110 °C 回收率较好，而温度达到 150 °C 反而降低化合物回收率，萃取温度过高可能造成操作过程中组分的挥发与降解，同时溶剂挥发、罐内压力过大也产生影响，应严格控制萃取的温度。样品浓度较低时，由于提取、净化、分析等多重协同影响，提取效率会降低。

目前，市面上主要销售/微波萃取产品的公司有美国 CEM 公司、上海屹尧仪器科技发展有限公司、上海新仪微波化学科技有限公司等。美国 CEM 公司，在测试有机氯杀虫剂、半挥发有机物、PAHs、PCBs、除草剂的提取，建议的萃取温度为：100~115 °C；上海屹尧仪器科技发展有限公司参考《US EPA 8270D-2007 GC/MS 固体样品中半挥发性有机化合物检测》方法，通过定量加标，采用微波萃取-气相色谱串联质谱联法测定土壤中 2-氟苯酚、硝基苯 d5、2-氟联苯、2,4,6-三溴苯酚、对三联苯 d14 等有机替代物回收率，萃取温度设定为 115 °C；上海新仪微波化学科技有限公司在微波萃取仪器功率设定在 1200 W，萃取温度设定为 120 °C。以上几家公司，除温度稍有差异外，其余条件基本相近。

现行测定温度主要使用铂金电阻或红外测温，其设备使用一段时间后，温度与实际温度、初始温度稍有差异。因此，萃取温度的设定改为参考条件，允许依据实际情况进行微调。

表 14-1 条件 A 下, 萃取温度对萃取效率的影响

分析对象	同萃取温度下各类组分平均回收率(%)				
	50℃	70℃	90℃	110℃	150℃
多环芳烃	68.2	85.3	99.2	100	72.2
取代酚类	60.2	70.2	85.9	86.9	65
酞酸酯类	70.3	85.2	90.3	91.2	69.2
有机氯农药	59.2	71.2	102	103	72.3
有机磷农药	62.3	74.6	90.3	89.7	65
多氯联苯	60.9	77.5	87.5	85.6	70.2

表 14-2 条件 B 下, 萃取温度对萃取效率的影响

分析对象	不同目标组分在不同萃取温度下回收率(%)				
	50 ℃	70 ℃	90 ℃	110 ℃	150 ℃
多环芳烃	22.2~50.3	35.3~62.2	62.2~97.2	51.3~80.3	10.9~20.2
酞酸酯类	15.6~42.2	33.5~53.6	55.6~79.5	79.3~98.4	35.2~39.2
有机氯农药	20.3~26.2	29.2~57.2	51.5~91.2	85.2~118	39.2~45.3
有机磷农药	33.2~52.3	36.9~61.9	80.5~95.4	65.2~82.1	21.4~45.3
多氯联苯	10.5~31.2	29.3~55.2	82.5~91.5	89.2~107	36.2~49.6
其他有机物	19.3~29.3	26.5~50.9	64.9~86.9	75.4~101	39.4~45.2

萃取温度对萃取效率的影响分析见图 3。

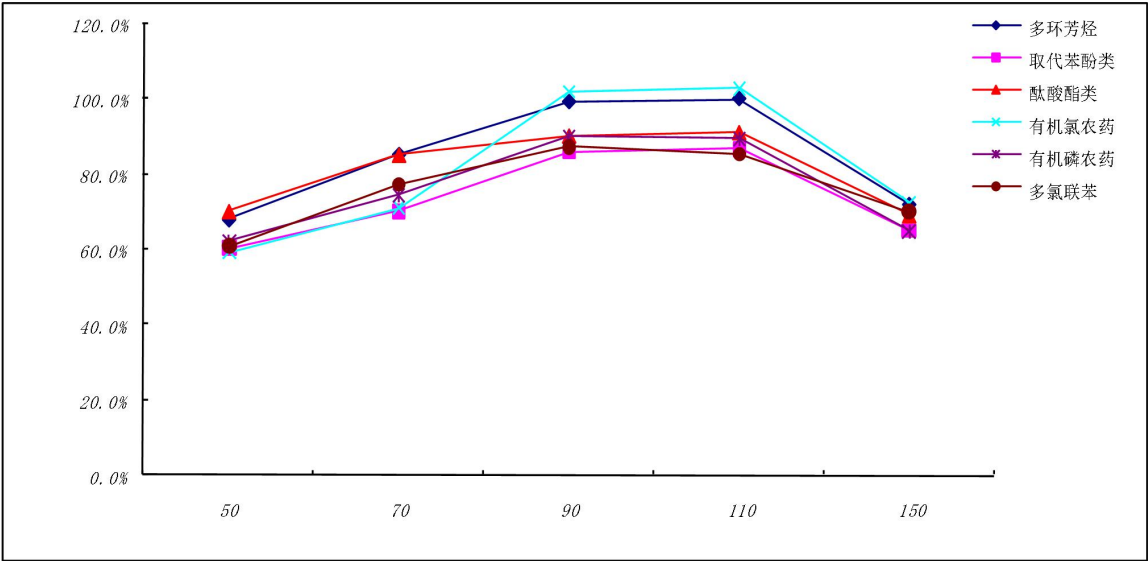


图 3 萃取温度影响分析

5.6.6 萃取时间

通过回收率试验选择萃取时间。参考 EPA 3546 的温度，使用 100 °C，正己烷-丙酮（1:1）作为萃取溶剂，土壤取样量为 10 g，添加浓度 1000 µg/kg 的目标化合物样品，进行不同时间的提取，验证有机化合物的回收率变化，结果见表 15-1。结表 15-2 为空白土壤取样量为 5 g，预加热时间 5 min，添加浓度为 500 µg/kg 的目标化合物样品，正己烷-丙酮（1:1）作为萃取溶剂，温度为 90~110 °C，有机化合物的回收率变化结果。（本数据来源于江苏省环境监测中心《固体废物 有机物的提取 微波萃取法》课题组）。

微波萃取中，从加热开始达到所要的萃取温度一般需要 1~5 min，这取决于微波仪器的最大功率。结果显示，萃取回收率随萃取时间延长而有所增长，但更长时间的萃取不会明显提高回收率，因为在高温条件下，有机物分子扩散迅速，在很短时间内即可达到分配平衡。

根据土壤中有机污染物样品浓度较低的特点，在选择萃取时间上与《固体废物 有机物的提取 微波萃取法》（HJ 765-2015）相比较，在可能的情况下，萃取时间按较长时间选取。

表 15-1 萃取时间对萃取效率的影响

分析对象	不同微波萃取时间各类组分平均回收率(%)				
	2 min	5 min	10 min	20 min	30 min
多环芳烃	37.5	55.9	102	100	99.5
取代酚类	29.2	52.9	87.9	86.9	85.9
酞酸酯类	30.2	50.2	91.5	90.2	95.2
有机氯农药	45.5	62.3	100	100	99.5
有机磷农药	50.2	63.2	91.2	89.7	89.5
多氯联苯	45.6	65.2	88.2	85.6	86.5

表 15-2 萃取时间对萃取效果的影响比较

分析对象	不同目标组分在不同萃取时间下回收率(%)			
	5 min	10 min	15 min	30 min
多环芳烃	15.4~50.2	65.9~98.9	55.9~72.3	30.2~32.9
酞酸酯类	20.2~45.3	72.9~101	62.3~82.2	20.5~25.2
有机氯农药	35.6~42.3	85.3~113	53.6~90.2	15.5~43.3
有机磷农药	10.2~38.9	69.4~95.4	42.8~51.9	20.5~32.6
多氯联苯	40.2~46.2	85.9~119	66.9~89.3	42.6~61.2
其他有机物	10.3~32.3	45.4~89.3	72.3~117	25.6~70.9

萃取时间对萃取效率的影响分析见图 4。

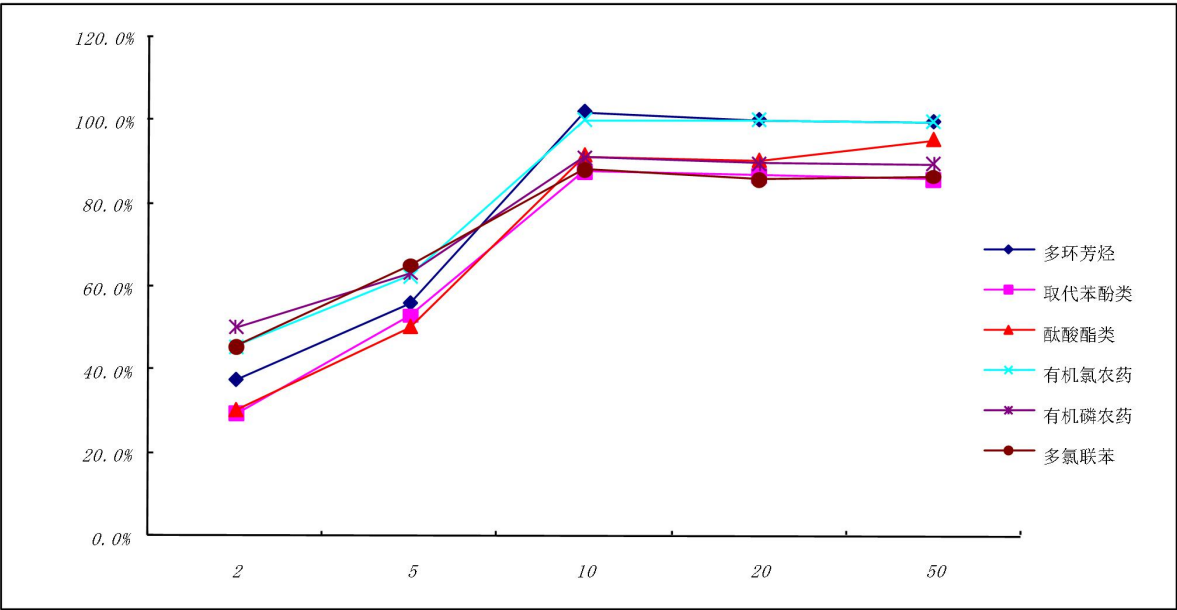


图 4 萃取时间影响分析

5.7 方法的精密度和准确度

实际土壤和沉积物样品的分析，方法误差来源于土壤和沉积物样品的制样、提取、净化、浓缩、仪器分析等系列过程。对多种土壤样品和沉积物样品（国家环境监测总站能力验证土壤样品和土壤标准样品、沉积物标准样品）进行了相关分析实验，具体内容详见验证报告，土壤样品实验结果见表 16~19，土壤标准样品见表 20~22，沉积物标准样品见表 23。由于使用微波萃取法提取土壤中有机物，只是分析的一个部分，不存在提取的精密度和准确度，同时使用的分析方法尚缺少国内标准方法，监测数据来源于一家实验室。参考《土壤和沉积物 有机物的提取 加压流体萃取法》（HJ 783-2016），本标准未将该 2 项内容列入，以免引起误解。

5.7.1 提取分析的精密度

土壤样品的多环芳烃，浓度水平在 0.0017~0.0652 mg/kg，6 次分析结果的精密度为 2.4%~50.3%，精密度与样品中多环芳烃的含量有密切的关系。土壤样品中酞酸酯浓度水平在 0.0149~0.206 mg/kg，6 次分析结果的精密度为 2.9%~7.3%。

土壤标准样品中多环芳烃，浓度水平在 0.4~9.4 mg/kg，6 次分析结果的精密度为 0.9%~11.3%。土壤样品中酞酸酯浓度水平在 0.465~1.34 mg/kg，3 次分析结果的精密度为 0.9%~3.1%。

5.7.2 提取分析的准确度

多环芳烃土壤样品，加标浓度水平为 0.025 mg/kg，6 次加标回收率平均值为 74.5%~113%，其加标回收率的相对标准偏差为 1.3%~7.3%。酞酸酯土壤样品，加标浓度水平为 0.05~0.2 mg/kg，

6 次加标回收率平均值为 74.3%~103%，其加标回收率的相对标准偏差为 1.2%~3.2%。

采用微波萃取法对标准土壤样品中 2 种多环芳烃类和 1 种酞酸酯类分析，以及 2 种多环芳烃类沉积物标准样品进行分析，分析结果均能满足要求。

采用微波萃取法与索氏提取法对土壤样品进行提取，比较如下：采用微波萃取法对有机污染物的提取，在数据的稳定性程度上要高于索氏提取法，其主要原因是微波萃取法是在密闭状态下对土壤、沉积物中的有机物进行提取，而索氏提取法在半封闭的状态下进行提取。大部分指标与索氏提取法相当，但针对沸点较高、化学性质较稳定的物质如多氯联苯，微波萃取法提取的效率稍差于索氏提取法。

表 16 国家环境监测总站土壤能力验证 6019 土壤样品中多环芳烃平行测定结果

序号	目标化合物名称	线性方程及相关系数	平行测试结果($\mu\text{g/kg}$)						平均值 ($\mu\text{g/kg}$)	相对标准 偏差(%)
			1#	2#	3#	4#	5#	6#		
1	萘	$Y=4.05\times 10^3+1.63\times 10^3$ $r=0.9996$	64.5	64.1	72.8	60.2	59.5	70.3	65.2	8.2
2	蒽烯	$Y=1.19\times 10^3-1.91\times 10^3$ $r=0.9993$	2.2	1.0	2.0	1.0	1.0	2.8	1.7	46.6
3	蒽	$Y=11.5\times 10^3+1.37\times 10^3$ $r=0.9997$	41.4	35.2	32.0	38.6	31.5	36.2	35.8	10.6
4	芴	$Y=2.57\times 10^3+1.02\times 10^3$ $r=0.9995$	6.4	5.9	5.2	5.0	6.8	6.0	5.9	11.7
5	菲	$Y=3.05\times 10^3+5.74\times 10^3$ $r=0.9994$	55.1	52.5	56.7	50.0	59.3	48.3	53.7	7.8
6	蒽	$Y=25.8\times 10^3+5.50\times 10^3$ $r=0.9996$	1.0	3.0	1.0	2.5	1.0	2.0	1.8	50.3
7	荧蒽	$Y=6.85\times 10^3+1.52\times 10^3$ $r=0.9995$	39.3	43.0	35.2	46.1	48.3	37.6	41.6	12.2
8	芘	$Y=4.11\times 10^3-2.85\times 10^3$ $r=0.9992$	10.7	10.4	11.2	10	9.5	11.5	10.6	7.1
9	苯并(a)蒽	$Y=3.40\times 10^3-1.79\times 10^3$ $r=0.9992$	3.7	5.6	4.3	5.0	3.0	5.5	4.5	23.0
10	屈	$Y=1.92\times 10^3-1.34\times 10^3$ $r=0.9994$	24.1	24.2	24.6	23.3	23.9	25.0	24.2	2.4
11	苯并(b)荧蒽	$Y=5.62\times 10^3-1.32\times 10^3$ $r=0.9998$	23.9	39.1	24.0	25.6	30.2	35.6	29.7	21.6
12	苯并(k)荧蒽	$Y=5.70\times 10^3-2.91\times 10^3$ $r=0.9997$	6.9	6.8	6.0	7.2	6.5	7.0	6.7	6.3
13	苯并(a)芘	$Y=2.27\times 10^3-1.13\times 10^3$ $r=0.9996$	10.9	12.6	11.6	10.5	12.2	11.5	11.6	6.8
14	二苯并(a,h)蒽	$Y=5.38\times 10^3-0.87\times 10^3$ $r=0.9998$	1.8	3.0	2.5	3.2	1.6	2.0	2.4	27.9
15	苯并[g,h,i]芘	$Y=3.20\times 10^3-1.28\times 10^3$ $r=0.9996$	15.0	14.5	14.0	15.2	14.6	15.7	14.8	4.0
16	茚并(1,2,3-cd)芘	$Y=0.36\times 10^3-0.15\times 10^3$ $r=0.9998$	11.7	13.0	12.0	13.3	11.0	12.5	12.3	7.0

表 17 国家环境监测总站土壤能力验证 6019 土壤样品中多环芳烃加标测定结果

序号	目标化合物名称	加标量 (mg/kg)	加标回收率测定结果(%)						加标回收 率平均值 (%)	相对标准 偏差 (%)
			1#	2#	3#	4#	5#	6#		
1	萘	0.025	82.5	76.9	88.2	80.0	75.2	84.0	81.1	5.9
2	蒽烯	0.025	77.2	76.8	87.6	82.0	72.6	85.3	79.6	6.5
3	蒽	0.025	69.6	73.0	68.7	82.5	79.7	75.1	80.3	7.1
4	芴	0.025	85.7	83.3	86.8	78.5	80.2	77.6	85.2	4.5
5	菲	0.025	86.6	90.6	82.7	78.6	75.0	85.5	74.8	7.3
6	蒽	0.025	68.3	72.5	78.6	69.2	81.5	76.6	73.3	6.6
7	荧蒽	0.025	82.2	88.6	78.0	85.2	81.9	76.0	82.0	4.7
8	芘	0.025	98.7	105	112	108	100	99.6	105	4.7
9	苯并(a)蒽	0.025	115	108	100	102	118	105	83.2	6.8
10	蒽	0.025	112	115	106	109	103	100	106	4.8
11	苯并(b)荧蒽	0.025	117	115	108	116	113	109	74.5	7.1
12	苯并(k)荧蒽	0.025	105	113	102	109	117	112	116	5.0
13	苯并(a)芘	0.025	100	99.7	106	112	118	105	82.0	5.6
14	二苯并(a,h)蒽	0.025	102	98.5	107	106	110	109	101	4.1
15	苯并[g,h,i]芘	0.025	97.2	99.0	99.5	96.8	98.0	100	104	5.2
16	茚并(1,2,3-cd)芘	0.025	98.8	105	96.2	95.7	102	99.3	95.7	3.6

表 18 国家环境监测总站土壤能力验证 6019 土壤样品中酞酸酯平行测定结果

序号	目标化合物名称	平均响应因子	平行测试结果($\mu\text{g/kg}$)						平均值 ($\mu\text{g/kg}$)	相对标准 偏差(%)
			1#	2#	3#	4#	5#	6#		
1	邻苯二甲酸二甲酯	0.207	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0
2	邻苯二甲酸二乙酯	0.199	14.3	13.2	14.6	16.1	15.4	15.8	14.9	7.3
3	邻苯二甲酸二正丁酯	0.579	103	109	99.4	101	110	105	105	4.1
4	邻苯二甲酸丁基苯酯	0.107	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0
5	邻苯二甲酸二(2-乙基 己)酯	0.108	197	205	209	214	208	202	206	2.9
6	邻苯二甲酸二正辛基 酯	0.149	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0

表 19 国家环境监测总站土壤能力验证 6019 土壤样品中酞酸酯加标测定结果

序号	目标化合物名称	加标量 (mg/kg)	加标回收率测定结果(%)						加标回收率 平均值(%)	相对标准偏差(%)
			1#	2#	3#	4#	5#	6#		
1	邻苯二甲酸二甲酯	0.05	76.2	77.0	74.3	70.2	73.2	75.1	74.3	3.2
2	邻苯二甲酸二乙酯	0.05	77.2	76.5	73.2	71.6	72.7	76.5	74.6	3.2
3	邻苯二甲酸二正丁酯	0.10	89.0	88.7	86.5	90.3	86.8	89.0	88.4	1.7
4	邻苯二甲酸丁基苯酯	0.05	83.5	82.0	84.8	86.2	83.9	83.6	84.0	1.2
5	邻苯二甲酸二(2-乙基 己)酯	0.20	102	98.7	105	108	105	101	103	3.2
6	邻苯二甲酸二正辛基酯	0.05	79.5	82.4	79.4	83.2	80.6	81.7	81.1	2.0

表 20 土壤标准样品 ULTRA-SCIENCE IRM-104A 中多环芳烃分析结果

序号	目标化合物名称	线性方程及相关系数	平行测试结果($\mu\text{g/kg}$)						平均值($\mu\text{g/kg}$)	相对标准偏差(%)	参考值($\mu\text{g/kg}$)
			1#	2#	3#	4#	5#	6#			
1	萘	$Y=4.05\times 10^3+1.63\times 10^3$ $r=0.9996$	596	520	559	567	539	572	559	4.8	513~617
2	蒽烯	$Y=1.19\times 10^3-1.91\times 10^3$ $r=0.9993$	/	/	/	/	/	/	/		/
3	蒽	$Y=11.5\times 10^3+1.37\times 10^3$ $r=0.9997$	489	537	624	509	645	545	558	11.3	501~587
4	芴	$Y=2.57\times 10^3+1.02\times 10^3$ $r=0.9995$	595	620	636	607	590	643	615	3.5	580~673
5	菲	$Y=3.05\times 10^3+5.74\times 10^3$ $r=0.9994$	4583	4609	4527	4530	4622	4566	4573	0.9	4360~4960
6	蒽	$Y=25.8\times 10^3+5.50\times 10^3$ $r=0.9996$	378	344	452	414	392	422	400	9.4	326~404
7	荧蒽	$Y=6.85\times 10^3+1.52\times 10^3$ $r=0.9995$	9688	9361	9298	9118	9400	9560	9404	2.1	8580~9820
8	芘	$Y=4.11\times 10^3-2.85\times 10^3$ $r=0.9992$	7216	7051	6992	7162	7330	6870	7104	2.3	6880~7970
9	苯并(a)蒽	$Y=3.40\times 10^3-1.79\times 10^3$ $r=0.9992$	5573	5141	4726	5674	5180	4947	5207	7.0	5010~5820
10	蒽	$Y=1.92\times 10^3-1.34\times 10^3$ $r=0.9994$	6764	6626	6690	6779	6890	6825	6763	1.4	6140~7050
11	苯并(b)荧蒽	$Y=5.62\times 10^3-1.32\times 10^3$ $r=0.9998$	5127	5068	4966	5228	5330	5165	5147	2.4	4860~5580
12	苯并(k)荧蒽	$Y=5.70\times 10^3-2.91\times 10^3$ $r=0.9997$	3376	3497	3352	3443	3568	3290	3421	3.0	3220~3760
13	苯并(a)芘	$Y=2.27\times 10^3-1.13\times 10^3$ $r=0.9996$	438	410	386	468	430	410	424	6.7	340~452
14	二苯并(a,h)蒽	$Y=5.38\times 10^3-0.87\times 10^3$ $r=0.9998$	984	1080	1127	980	1020	1069	1043	5.6	990~1170
15	苯并[g,h,i]芘	$Y=3.20\times 10^3-1.28\times 10^3$ $r=0.9996$	366	352	385	376	349	370	366	3.8	341~416
16	茚并(1,2,3-cd)芘	$Y=0.36\times 10^3-0.15\times 10^3$ $r=0.9998$	/	/	/	/	/	/	/	/	/

表 21 土壤标准样品 ULTRA-SCIENCE IRM-104A 中酞酸酯分析结果

序号	目标化合物名称	平均响应因子	平行测试结果(μg/kg)			平均值 (μg/kg)	相对标准 偏差(%)	标样 IRM-104A	
			1	2	3			参考值 (μg/kg)	不确定度 (μg/kg)
1	邻苯二甲酸二甲酯	0.207	ND	ND	ND	ND	ND	-	-
2	邻苯二甲酸二乙酯	0.199	6190	6038	6087	6105	1.3	6250	1500
3	邻苯二甲酸二正丁酯	0.579	486	479	498	488	2.0	465	104
4	邻苯二甲酸丁基苯酯	0.107	505	494	525	508	3.1	491	105
5	邻苯二甲酸二(2-乙基己)酯	0.108	1422	1410	1436	1423	0.9	1340	273
6	邻苯二甲酸二正辛基酯	0.149	711	732	747	730	2.5	764	183

表 22 土壤标准样品 SQC-01 中多环芳烃分析结果

序号	组分	美国 RTC 公司土壤标准样品 产品号 SQC-01 批号 010773		
		测定值 ($\mu\text{g/kg}$)	保证值 ($\mu\text{g/kg}$)	标准偏差 ($\mu\text{g/kg}$)
1	萘	5823	6810	1930
2	苊烯	3023	3890	997
3	苊	184	299	147
4	芴	5234	6680	1560
5	菲	3984	3820	423
6	蒽	645	683	170
7	荧蒽	1456	1360	349
8	芘	4324	4790	577
9	苯并(a)蒽	1895	2070	255
10	屈	543	527	71.5
11	苯并(b)荧蒽	576	656	103
12	苯并(k)荧蒽	456	467	30.2
13	苯并(a)芘	689	990	343
14	二苯并(a,h)蒽	673	581	183
15	苯并[g,h,i]芘	483	471	86.7
16	茚并(1,2,3-cd)芘	432	519	207

表 23 沉积物标准样品中多环芳烃分析结果

序号	组分	沉积物标准样品 1 分析结果		沉积物标准样品 2 分析结果	
		测定值 ($\mu\text{g/kg}$)	参考值范围 ($\mu\text{g/kg}$)	测定值($\mu\text{g/kg}$)	参考值范围 ($\mu\text{g/kg}$)
1	萘	2265	408~5270	448	290~841
2	蒽烯	206	0~826	0	无
3	蒽	459	0~10700	366	294~795
4	芴	626	542~1590	481	382~871
5	菲	4180	3110~5070	4375	3000~6310
6	蒽	22.3	0~617	262	162~569
7	荧蒽	7857	3290~10400	8340	5880~12500
8	芘	3596	1990~8950	6127	4360~10500
9	苯并(a)蒽	1640	831~3520	5217	3240~7590
10	蒽	2234	1010~2850	6265	4080~9110
11	苯并(b)荧蒽	867	11.4~1430	5268	3240~7200
12	苯并(k)荧蒽	3195	709~4430	3548	1940~5040
13	苯并(a)芘	109	167~1280	329	115~678
14	二苯并(a,h)蒽	1738	0~3400	1069	614~1540
15	苯并[g,h,i]芘	338	121~798	323	182~575
16	茚并(1,2,3-cd)芘	603	146~1130	0	无

注：沉积物标准物 1：美国 SQC-017 Lot 011253；沉积物标准物 2：欧盟 CRM 104-100 Lot 002500。

6 实验室内方法验证

按照《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ/T 168）和《国家环境污染物监测方法标准制修订工作暂行要求》（环科函〔2009〕10号）的要求，应组织6家有资质的实验室进行验证。但由于本标准后续的大部分分析方法标准尚未建立，依据2009年6月17日标准开题论证会议纪要要求：以实验室内部验证为主，验证试验采用有代表性的土壤和沉积物样品，并与经典萃取方法比较。根据影响方法的精密度和准确度的主要因素，编制方法验证报告。

6.1 方法验证方案

（1）验证单位及人员情况：

方法验证单位：江苏省环境监测中心。

参加验证人员见表24。

表 24 参加验证人员情况

姓名	性别	年龄	职务或职称	所学专业	从事分析 工作年限
丁曦宁	女	37	工程师	环境监测	7
赵永刚	男	39	高级工程师	环境资源	9
穆 肃	男	41	工程师	环境监测	14
李 娟	女	41	高级工程师	化学	11
章 勇	男	34	工程师	环境监测	7
张蓓蓓	女	30	工程师	药物分析	7

（2）验证方案

本方案主要采用微波萃取法与经典索氏提取法进行数据比对。由于收集的土壤、沉积物样品大多数只含少数几个浓度较高的目标化合物，所以采用土壤、沉积物添加标准物的方法进行比对验证，每个样品分析6次，重点比较其提取效果、加标回收率和回收率的相对标准偏差。

美国 EPA 3546 方法中方法有效性研究中，只有有机磷农药、苯氧酸除草剂来自5家实验室验证，其余6类有机物均来自单一实验室；只有有机氯农药、多环芳烃经过微波萃取法与经典索氏提取法进行数据比对，其余均只进行准确度验证。在选用基体中，只有多环芳烃类采用实际土壤、沉积物，半挥发有机物、有机氯农药的有效性研究采用玻璃纤维和砂砾基体开展有效性研究，其余5种采用模拟土壤方法（玻璃纤维和砂砾中加入少量实际土壤样品）开展有效性研究。

本验证研究中 6 类污染物均采用模拟土壤方法，开展与经典索氏提取法进行准确度（通过加标回收方法）数据比对研究。主要参照 EPA 3546，采用石英砂模拟样品，添加标准物质，开展方法的特性研究，为了减少制样、净化、分析的误差，使样品分析出的数据尽最大可能来表征方法的提取特性，与索氏提取法比对过程中减少了净化过程。对实际土壤样品的多环芳烃类、酞酸酯类，分别开展了 6 次加标回收准确度验证研究、精密度验证研究。为补充方法的准确性验证，对多环芳烃类土壤标准样品沉积物标准样品各开展了二次标准样品的准确度验证分析，对酞酸酯类开展了一次土壤标准样品的准确度验证分析。

6.2 方法验证统计结果

方法验证统计结果见表 25~30。

从表 25 中可以看出，对多环芳烃类样品，微波萃取法加标样品的加标回收率和回收率相对标准偏差均优于索氏提取法。

从表 26 中可以看出，对苯酚类样品，微波萃取法加标样品的标回收率和回收率相对标准偏差均优于索氏提取法。

从表 27 中可以看出，对酞酸酯类样品，微波萃取法加标样品加标回收率和回收率相对标准偏差大部分优于索氏提取法，但邻苯二甲酸丁基苯酯加标样品的加标回收率微波萃取法稍低于索氏提取法。

从表 28 中可以看出，对有机氯农药类样品，微波萃取法加标样品加标回收率和回收率相对标准偏差大部分优于索氏提取法，但 α -六六六、 β -六六六、艾氏剂、狄氏剂、灭蚁灵加标样品的加标回收率微波萃取法稍低于索氏提取法。

从表 29 中可以看出，对有机磷农药类样品，微波萃取法加标样品的加标回收率和回收率相对标准偏差大部分优于索氏提取法；但杀扑磷加标样品的加标回收率微波萃取法稍低于索氏提取法。

从表 30 中可以看出，对多氯联苯类样品，微波萃取法加标样品的回收率相对标准偏差大部分优于索氏提取法；但大部分的加标回收率微波萃取法低于索氏提取法，只有 PCB 206 和 PCB 209 提取加标回收加标优于索氏提取法。

从统计结果上看，采用微波萃取法对有机污染物的提取，在数据的稳定性程度上要高于索氏提取法，其主要原因是微波萃取法是在密闭状态下对土壤、沉积物中的有机物进行提取，而索氏提取法在半封闭的状态下进行提取。但针对沸点较高、化学性质较稳定的物质如多氯联苯，微波萃取法提取的效率稍差于索氏提取法。

表 25 多环芳烃分析比较结果

序号	化合物名称	添加浓度 (mg/kg)	微波萃取		索氏萃取	
			回收率 (%)	相对标准 偏差(%)	回收率 (%)	相对标准 偏差(%)
1	萘	0.025	95.2	0.6	80.7	5.8
2	蒽	0.025	94.5	0.8	75.5	5.9
3	苊	0.025	99.2	1.2	80.7	6.5
4	芴	0.025	105	1.2	87.3	9.2
5	菲	0.025	104	0.9	90.3	6.5
6	蒽	0.025	95.6	1.5	82.7	5.7
7	荧蒽	0.025	99.2	1.5	85.8	8.8
8	芘	0.025	100	2.1	88.9	7.6
9	苯并(a)蒽	0.025	94.5	3.5	85.7	6.4
10	蒽	0.025	96.6	4.0	89.2	7.4
11	苯并(b)荧蒽	0.025	98.8	2.8	90.3	5.7
12	苯并(k)荧蒽	0.025	105	2.8	88.1	6.9
13	苯并(a)芘	0.025	110	2.2	89.3	7.4
14	二苯并(a,h)蒽	0.025	95.3	0.8	85.7	7.0
15	苯并[g,h,i]芘	0.025	94.3	0.9	84.2	8.0
16	茚并(1,2,3-cd)芘	0.025	94.5	1.8	88.9	8.8

表 26 取代酚类分析比较结果

序号	化合物名称	添加浓度 (mg/kg)	微波萃取		索氏萃取	
			回收率 (%)	相对标准 偏差(%)	回收率 (%)	相对标准 偏差(%)
1	五氯苯酚	1.0	95.2	2.0	80.4	4.8
2	2-氯苯酚	1.0	94.5	8.9	79.4	4.7
3	2-硝基酚	1.0	80.2	7.5	76.9	10.8
4	2,4-二氯苯酚	1.0	99.2	1.6	57.4	10.8
5	4-氯-3-甲基酚	1.0	98.5	1.5	65.4	15.8
6	蒽 2,4,6-三氯苯酚	1.0	98.2	0.5	79.9	9.8
7	2,4-二硝基酚	1.0	85.2	1.6	72.9	10.3
8	4-硝基酚	1.0	90.1	2.5	77.6	11.8
9	2,3,4,5-四氯苯酚	1.0	105	2.5	74.8	9.9
10	2-甲基-4,6-二硝基酚	1.0	90.7	1.2	78.9	7.9

表 27 酞酸酯类分析比较结果

序号	化合物名称	添加浓度 (mg/kg)	微波萃取		索氏萃取	
			回收率 (%)	相对标准 偏差(%)	回收率 (%)	相对标准 偏差(%)
1	邻苯二甲酸二(2-乙基己)酯	0.05	80.4	0.5	70.6	3.0
2	邻苯二甲酸丁基苯酯	0.05	85.2	1.2	89.6	5.7
3	邻苯二甲酸二正丁酯	0.05	90.3	0.3	58.6	9.7
4	邻苯二甲酸二乙酯	0.05	105	1.2	95.6	6.7
5	邻苯二甲酸二甲酯	0.05	91.3	0.9	90.1	7.9
6	邻苯二甲酸二正辛基酯	0.05	95.2	1.1	89.2	8.2

表 28 有机氯农药类分析比较结果

序号	化合物名称	添加浓度 (mg/kg)	微波萃取		索氏萃取	
			回收率 (%)	相对标准 偏差(%)	回收率 (%)	相对标准 偏差(%)
1	α -六六六	0.035	63.7	0.9	65.4	7.4
2	γ -六六六	0.035	61.7	1.9	60.4	7.6
3	β -六六六	0.035	55.0	2.4	55.5	7.1
4	δ -六六六	0.035	75.3	2.3	72.4	7.2
5	艾氏剂	0.035	48.7	1.7	59.9	5.2
6	七氯	0.035	62.1	2.6	59.4	6.4
7	氯丹	0.035	87.0	1.9	84.8	10.1
8	α -硫丹	0.035	69.0	2.2	68.4	9.0
9	<i>pp'</i> -滴滴伊	0.035	97.3	2.0	90.3	7.3
10	狄氏剂	0.035	75.6	2.3	76.9	7.5
11	异狄氏剂	0.035	64.7	1.6	60.4	7.1
12	β -硫丹	0.035	96.5	1.6	89.1	5.7
13	<i>pp'</i> -滴滴滴	0.035	98.5	3.1	88.3	9.8
14	<i>o,p'</i> -滴滴涕	0.035	86.5	2.0	85.3	8.1
15	<i>pp'</i> -滴滴涕	0.035	71.5	1.5	69.9	8.4
16	灭蚁灵	0.035	54.5	1.1	56.5	8.1

表 29 有机磷农药类分析比较结果

序号	化合物名称	添加浓度 (mg/kg)	微波萃取		索氏萃取	
			回收率 (%)	相对标准 偏差(%)	回收率 (%)	相对标准 偏差(%)
1	敌敌畏	1.0	65.5	0.2	59.2	5.6
2	内吸磷	1.0	70.2	0.1	57.8	5.9
3	乐果	1.0	75.2	0.2	68.6	3.9
4	马拉硫磷	1.0	80.9	0.5	76.0	7.0
5	对硫磷	1.0	90.8	1.0	83.6	6.3
6	甲基对硫磷	1.0	90.1	0.1	86.6	5.6
7	速灭磷	1.0	89.2	0.9	85.1	4.4
8	甲拌磷	1.0	85.6	1.2	82.3	5.1
9	杀螟硫磷	1.0	84.5	1.1	79.8	4.8
10	水胺硫磷	1.0	80.2	0.8	77.3	6.9
11	杀扑磷	1.0	75.2	0.9	87.9	7.1

表 30 多氯联苯类分析比较结果

序号	化合物名称	化合物别名	添加浓度 (mg/kg)	微波萃取		索氏萃取	
				回收率(%)	相对标准偏差(%)	回收率(%)	相对标准偏差(%)
1	2,4'-二氯联苯	PCB 8	0.035	94.9	2.8	98.6	2.7
2	2,2',5-三氯联苯	PCB 18	0.035	76.6	3.4	85.9	3.3
3	2,4,4'-三氯联苯	PCB 28	0.035	68.9	3.2	72.0	3.9
4	2,2',3,5'-四氯联苯	PCB 44	0.035	81.5	3.4	83.6	4.4
5	2,2',5,5'-四氯联苯	PCB 52	0.035	85.3	3.0	88.6	10.6
6	2,3',4,4'-四氯联苯	PCB 66	0.035	88.8	3.5	96.9	9.6
7	3,3',4,4'-四氯联苯	PCB 77	0.035	88.1	3.1	94.7	8.5
8	2,2',4,5,5'-五氯联苯	PCB 101	0.035	93.0	3.1	96.5	7.4
9	2,3,3',4,4'-五氯联苯	PCB 105	0.035	72.5	3.3	78.1	2.8
10	2,3',4,4',5-五氯联苯	PCB 118	0.035	68.6	3.3	72.6	8.3
11	3,3',4,4',5-五氯联苯	PCB 126	0.035	60.0	3.4	61.5	8.8
12	2,2',3,3',4,4'-六氯联苯	PCB 128	0.035	71.3	2.6	78.1	8.3
13	2,2',3,4,4',5-六氯联苯	PCB 138	0.035	80.4	2.5	89.2	10.5
14	2,2',4,4',5,5'-六氯联苯	PCB 153	0.035	63.1	2.3	67.1	9.8
15	2,2',3,3',4,4',5-七氯联苯	PCB 170	0.035	62.9	1.1	65.5	6.3
16	2,2',3,4,4',5,5'-七氯联苯	PCB 180	0.035	60.0	1.5	66.0	6.9
17	2,2',3,4',5,5',6-七氯联苯	PCB 187	0.035	74.2	2.7	72.6	6.5
18	2,2',3,3',4,5,5',6-八氯联苯	PCB 195	0.035	75.0	2.4	79.7	8.0
19	2,2',3,3',4,4',5,5',6-九氯联苯	PCB 206	0.035	79.4	1.8	77.5	7.4
20	2,2',3,3',4,4',5,5',6,6'-十氯联苯	PCB 209	0.035	57.0	1.1	56.0	8.0

7 与开题报告差异的说明

2009年6月17日在北京的开题报告会上，与会专家提出：将转化ISO 14507国际标准的制修订转入其他课题中，并确定本标准研究内容。原课题主要为研究建立一套的有机污染物土壤样品制备标准。本标准《土壤和沉积物 有机物的提取 微波萃取法》，重点研究土壤和沉积物不同有机污染物的萃取条件和样品制备条件。

8 对实施本标准的建议

《土壤和沉积物 有机物的提取 微波萃取法》与现阶段国内土壤、沉积物中有机污染物分析标准方法相比，具有萃取速度快、提取效率高的特点，能适应我国现有环境监测工作的需要。同时，将其从分析方法中提出，单独列为标准，有助于建立完整的监测方法体系，建议加快相关配套标准（如净化方法标准）的建设。

9 参考文献

- (1) HJ 168-2010 环境监测 分析方法标准制修订技术导则
- (2) HJ 613-2011 土壤 干物质和水分的测定 重量法
- (3) 美国 US EPA 8310-1986 方法 水中多环芳烃 高效液相色谱法测定
- (4) 美国 EPA 8270D-2007 方法 气相色谱/质谱法测定半挥发性有机物
- (5) 美国 US EPA 8081-2007 方法 有机氯农药 气相色谱法测定
- (6) GB/T 13192-1991 水质 有机磷农药的测定 气相色谱法
- (7) 美国 EPA 3546-2007 微波萃取法萃取有机污染物
- (8) ASTM D5765-1995 微波加热法从土壤和沉积物中溶剂萃取全部石油
- (9) ASTM D6010-1996 固体基质有机化合物用封闭容器微波溶剂萃取
- (10) 熊国华 梁今明等 微波萃取土壤中 PAHs 的研究 高等学校化学学报 1998 年, Vol. 19, No.1560~1565
- (11) 周宁孙 林玉清等 微波萃取技术在分析土壤中有机污染物的应用, 干旱环境监测, 1999 年 6 月
- (12) 高 岩 周德祥等 气相色谱质谱联用检测土壤中有机氯农药的残留, 浙江树人大学学报, 2009 年 12 月
- (13) 杨坪 赵云芝等 串联四极杆质谱 GC-MS/MS 测定土壤中的邻苯二甲酸酯与多环芳烃, 四川省第十一次环境监测学术交流会论文集
- (14) 李娟 赵永刚等 微波萃取-高效液相色谱法测定土壤中的酞酸酯类化合物, 科技资讯,

2010 NO.31

- (15) 钟爱国 微波辅助提取—紫外分光光度法检测土壤中的油脂总量 光谱实验室, 其他类
2001, 18(6):768~770
- (16) 史双昕 卢婉云等 气相色谱-质谱法分析土壤中十溴联苯醚.岩矿测试, Vol.27, No.4 274
~278
- (17) 陈金花 宋春生 张建华 乙酸乙酯加速溶剂萃取-高效液相色谱法 测定土壤中的多环芳
烃, 福建分析测试, 2010, 19 (1)
- (18) 宋盼盼 黄满红等 高效液相色谱-DAD 检测法分离 测定土壤中的多环芳烃, 环境工程,
2014 年第 32 卷增刊
- (19) 朱恒怡 柳文媛等 气相色谱-双柱双电子捕获检测器测定土壤及沉积物中 23 种有机氯
农药, Chinese Journal of Chromatography, 2011 年 8 月
- (20) 李敬玖 谢洪勇等 微波萃取-固相萃取净化-气相色谱法测定土壤中有机氯农药, 上海第
二工业大学学报, 2016 年 3 月
- (21) 陈 英 鲍浩然 邱 学 微波萃取-气相色谱法测定土壤 8 种有机氯农药, 江苏农业科学,
2015 年第 43 卷第 11 期
- (22) 赵丽娟 微波萃取-气相色谱法测定土壤中多氯联苯, 农业与技术, 2013 年 3 月
- (23) 姜 靖 微波萃取-气相色谱法测定土壤有机氯农药, 环境与健康
- (24) 王 芸 彭 英等 气相色谱-串联质谱法测定土壤中十氯酮, 中国环境监测, 2015 年 10
月
- (25) 范 睿 土壤有机氯前处理方法的比较, 河北环境科学, 2011 增刊
- (26) 申进朝 多克辛等 土壤中 16 种多环芳烃测定的准确度控制指标研究, 环境科学与技
术, 2012 年 12 月
- (27) 申进朝 多克辛等 土壤中苯并 [α] 芘测定的准确度控制指标研究, 环境监控与预警,
2012 年 10 月
- (28) 夏 新 土壤中多环芳烃监测方法, 三峡环境与生态, 2011 年 11 月
- (29) 张永娟 刘琳等 土壤环境中硝基苯的微波萃取-气相色谱法检测技术的研究, 环境科
学与管理, 2010 年 4 月
- (30) 杨 杰 微波萃取—高效液相色谱 (HPLC) 法测定 土壤中 16 种多环芳烃的研究, 干
旱环境监测, 2006 年 3 月

- (31) 戴 晖 微波萃取-毛细管气相色谱法快速分析土壤中有机氯农药, 分析仪器, 2004 年第 2 期
- (32) 李庆霞 刘亚轩等 微波萃取-气相色谱/气相色谱-质谱法测定土壤中 18 种有机氯农药, 岩矿测试, 2010 年 4 月
- (33) 吴瞻英 饶 竹 微波萃取 气相色谱-质谱测定土壤中的多氯联苯, 分析试验室, 2008 年 6 月
- (34) 马云云 王斌之 时杰等 微波萃取-气相色谱法测定土壤中有机氯残留, 环境监测管理 与技术, 2009 年 8 月
- (35) 李 娟 丁曦宁等 微波萃取-气相色谱质谱法测定土壤中的有机氯农药, 中国环境监测, 2005 年 8 月
- (36) 李海燕 李 楠等 微波萃取-气质联用测定土壤中的 16 种多环芳烃, 环境监控与预警, 2010 年 2 月
- (37) 邵超英 张 琢等 微波辅助萃取-气相色谱测定土壤中多氯联苯, 分析试验室, 2009 年 9 月
- (38) 汪 雨 张玲金 常压微波技术萃取土壤中有机氯农药, 岩矿测试, 2006 年 3 月
- (39) 邹世春 帅率等 超声-微波协同萃取装置用于土壤中多环芳烃的分析, 分析化学 (FENXIHUAXUE), 仪器装置与实验技术, 2006 年 6 月
- (40) 徐 晖 吕丽丽等 微波辅助萃取-高效液相色谱法测定土壤中多环芳烃, 华中师范大学 学报(自然科学版), 2008 年 12 月
- (41) 林 琳 王 海等 微波提取-高效液相色谱法测定土壤中痕量阿特拉津, 中国卫生检验杂 志, 2009 年 11 月
- (42) 林 琳 王海等 微波提取高效液相色谱法测定土壤中 15 种痕量多环芳烃, 中国环境监 测, 2009 年 4 月
- (43) HJ 765-2015 固体废物 有机物的提取 微波萃取法
- (44) HJ 783-2016 土壤和沉积物 有机物的提取 加压流体萃取法
- (45) HJ 784-2016 土壤和沉积物 多环芳烃的测定 高效液相色谱法
- (46) HJ 805-2016 土壤和沉积物 多环芳烃的测定 气相色谱质谱法
- (47) HJ 835-2017 土壤和沉积物 有机氯农药的测定 气相色谱质谱法
- (48) HJ 743-2015 土壤和沉积物 多氯联苯的测定
- (49) HJ 834-2017 土壤和沉积物 半挥发性有机物的测定 气相色谱-质谱法

- (50) HJ 703-2014 土壤和沉积物 酚类化合物的测定 气相色谱法
- (51) HJ 77.4-2008 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
- (52) GB/T 14550-2003 土壤中六六六和滴滴涕的测定
- (53) GB/T 14552-2003 水、土中有磷农药的测定相色谱法

方法验证报告

方法名称：土壤和沉积物 有机物的提取 微波萃取法

项目主编单位：	江苏省环境监测中心
验证单位：	江苏省环境监测中心（实验室内验证）
项目负责人及职称：	周春宏（高工）
通讯地址：	南京市凤凰西街 241 号
电话：	025-86575348
报告编写人及职称：	周春宏（高工）
报告日期：	2017 年 6 月 2 日

1 原始测试数据

1.1 实验室基本情况

江苏省环境监测中心成立于 1979 年，隶属于江苏省环境保护厅，是从事环境监测和科研，为环境管理和社会经济服务的环境监测机构，是具有独立法人资格和技术监督管理职能的社会公益性事业单位。中心占地面积 6667 平方米，实验室、电脑网络机房和办公用房共 5600 平方米，拥有各类仪器设备约 750 台套，其中国内一流的仪器设备 400 余台套，现有大气、水质应急、流动监测车共 6 辆，监测船和巡测艇共 4 艘，固定资产价值上亿元。

1992 年在全国率先通过国家级计量认证（CMA），出具的数据、报告具有法律效力。2002 年在全国省级环境监测站中率先通过中国实验室国家认可委员会认可（CNAL），数据有效性与国际接轨。第一批被中国国家认证认可监督管理委员会授予室内空气质量监测机构。已通过计量认证和实验室认可的检测能力包括：水和废水、空气和废气、土壤等固体物、生物、机动车尾气、噪声和振动、室内空气、室内装饰装修材料、环保产品等 23 类共 728 项。具备环境质量监测、污染源监测、环境影响现状评价监测、环保工程设施验收监测、污染事故与纠纷仲裁监测、环保产品检测、委托样品监测和科研监测等能力。

本方法的验证主要为实验室内验证，方法验证工作的具体参加人员名单、仪器、试剂、样品处理后的分析方法见表 1-1~1-4。

表 1-1 参加验证的人员情况登记表

姓名	性别	年龄	职务或职称	所学专业	参加分析 工作年份	验证单位
丁曦宁	女	37	工程师	环境监测	2003 年	江苏省环境监测中心
赵永刚	男	39	高级工程师	环境资源	2005 年	江苏省环境监测中心
穆 肃	男	41	工程师	环境监测	1996 年	江苏省环境监测中心
李 娟	女	41	高级工程师	化学	1999 年	江苏省环境监测中心
章 勇	男	34	工程师	环境监测	2003 年	江苏省环境监测中心
张蓓蓓	女	30	工程师	药物分析	2006 年	江苏省环境监测中心

表 1-2 验证单位仪器情况登记表

序号	名称	仪器型号	生产厂家	性能状况
1	气相色谱	7890A US 10731002	美国安捷伦公司	良好
2	气相色谱	US 10810024	美国安捷伦公司	良好
3	气相色谱	Aglient 7890A	美国安捷伦公司	良好
4	气相色谱/质谱仪	Aglient 6890N-5973	美国安捷伦公司	良好
5	气相色谱/质谱仪	Trace ISQ	美国赛默飞世尔科技有限公司	良好
6	高效液相色谱仪	WATERS E2695	美国 WATERS 公司	良好

7	电化学检测器	2465	美国 WATERS 公司	正常
8	微波消解器	ETHOS900	美国 Milestone 公司	正常
9	针式氮吹仪	NEVP-12	美国 Organomation 公司	正常
10	氮吹浓缩仪	caliper turbovap II	美国 CEM 公司	正常
11	氮吹浓缩仪	caliper turbovap II	美国 CEM 公司	正常
12	索氏提取装置	2055 SOXTEC	美国 FOSS TECATOR 公司	正常
13	微波萃取仪	MARS	美国 CEM 公司	正常
14	样品前处理真空浓缩系统	ACCUVAP	美国 J2Scientific	正常
15	电子天平	BP221S	德国赛多利丝公司	良好
16	IKA 摇分液漏斗振荡器	IKA HS501	德国 IKA 集团	正常
17	分液漏斗振荡器	MMV-1000W	日本	正常
18	低温水循环装置	SH150D-1500W	LAB TECH	正常
19	冷冻干燥机	FD-1	北京博医康技术公司	正常
20	液质超纯水系统	ELIX5-elementA10	美国密理博公司	正常
21	超纯水机	QYYS-30A	重庆前沿水处理设备有限公司	正常
22	洗瓶机	G7883CD	德国 MIELE 公司	正常
23	超低温冰箱	MDF-U5386S	日本三洋公司	正常
24	超滤装置	2000A	美国密理博公司	正常

表 1-3 验证单位试剂及溶剂情况登记表

名称	厂家、规格	纯化处理方法	验证单位
二氯甲烷	CNW 公司, 农残级	/	江苏省环境监测中心
正己烷	CNW 公司, 色谱纯	/	江苏省环境监测中心
丙酮	Merk 公司, 色谱纯	/	江苏省环境监测中心
甲醇	Merk 公司, 色谱纯		江苏省环境监测中心
乙酸乙酯	Sigma-Aldrich 公司, 色谱纯	/	江苏省环境监测中心
氢氧化钠	国药集团化学试剂有限公司, 分析纯	/	江苏省环境监测中心
硫酸	南京化学实际有限公司, 分析纯	/	江苏省环境监测中心
乙酸乙酯	农残级		江苏省环境监测中心
氢氧化钠	分析纯		江苏省环境监测中心
盐酸	分析纯		江苏省环境监测中心
无水硫酸钠	分析纯	4500℃烘 4 h	江苏省环境监测中心
石英砂		400℃加热 4 h	江苏省环境监测中心

表 1-4 验证单位试使用方法情况表

序号	组分类别	使用分析仪器名称	分析方法来源
1	多环芳烃	高效液相色谱仪	美国 US EPA 8310-1986
2	酞酸酯类	气相色谱/质谱联机	美国 EPA 8270C-1996
3	取代酚类	气相色谱/质谱联机	美国 EPA 8270C-1996
4	多氯联苯类	气相色谱/质谱联机	美国 EPA 8270C-1996
5	有机氯农药	气相色谱仪	美国 EPA 8081A
6	有机磷农药	气相色谱仪	中国 GB/T 14552-2003
			中国 GB/T 13192-1991

(1) 多环芳烃分析方法

取土壤样品 10 g，加硅藻土与样品混匀，放入微波萃取罐中，按文本中条件，正己烷-丙酮（1:1），100℃下进行萃取，用约 12 ml 正己烷洗涤活化氟罗里硅土柱，活化后氟罗里硅土柱留有一定量的正己烷。将样品提取液 1.0 ml 转移至净化小柱上，同时用 0.5 ml 正己烷洗涤后一并转移。缓慢打开阀门使溶液流出小柱并弃去，并停留 5 min 后，用正己烷/丙酮混合溶液（9:1）淋洗小柱，并用小型浓缩管接收洗脱液至 10 ml。氮吹浓缩、甲醇定容到 1.0 ml。

仪器分析条件：液相色谱柱 WATERS PAHS C18, S-5 μ m, 4.6 mm $\times$ 250 mm，流动相（A：纯化水、B：乙腈），0~12 min，60 %乙腈；12~23 min，100 %乙腈；23~30 min，60%乙腈。

紫外检测器：二极管阵列检测器，200~380 nm，定量 254 nm。

荧光检测器：0~10.2 min，激发波长 275 nm，发射波长 350 nm；10.2~13.1 min，激发波长 250 nm，发射波长 390 nm；13.1~14.1 min，激发波长 350 nm，发射波长 450 nm；14.1~15.1 min，激发波长 280 nm，发射波长 400 nm；15.1~16.7 min，激发波长 270 nm，发射波长 385 nm；16.7~22.6 min，激发波长 280 nm，发射波长 400 nm；22.6~30 min，激发波长 305 nm，发射波长 480 nm。

(2) 酞酸酯类、取代酚类、多氯联苯类分析方法

取土壤样品 10 g，加硅藻土与样品混匀，放入微波萃取罐中，按文本中条件，正己烷-丙酮（1:1），根据文本不同温度条件下进行萃取，用约 12 ml 正己烷洗涤活化氟罗里硅土柱，活化后氟罗里硅土柱留有一定量的正己烷。将样品提取液 1.0 ml 转移至净化小柱上，同时用 0.5 ml 正己烷洗涤一并转移。缓慢打开阀门使溶液流出小柱并弃去。并停留 5 min 后，用正己烷/丙酮混合溶液（9:1）淋洗小柱，并用小型浓缩管接收洗脱液至 10 ml。氮吹浓缩，二氯甲烷定容到 1.0 ml。

仪器分析条件：色谱柱 DB-5MS (30 m×0.25 mm×0.25 μm)，进样口温度 270 °C，不分流进样(0.75 min 后打开分流,分流流量 60 ml/min),柱流量 1.0 ml/min。柱温 40 °C,以 20 °C/min 升温至 280 °C，保持 30 min。进样量：1.0 μl。

质谱分析条件：四极杆：150 °C；离子源：230 °C；传输线温度：280 °C；全扫描 (SCAN) 模式；溶剂延迟时间：3 min。

(3) 有机氯农药分析方法

取土壤样品各 10 g，根据文本温度条件下进行萃取，氮吹浓缩到 1ml，更换溶剂为正己烷。

仪器分析条件：使用 DB-XLB 毛细管柱 (30 m×0.25 mm×0.5 μm) 和 DB-1701 毛细管柱 (30 m×0.32 mm×0.25 μm) 气相色谱条件：进样口温度：250 °C；分流进样 15：1，柱流量：1.0 ml/min；柱箱温度：100 °C，以 10 °C/min 升温至 220 °C，保持 5 min 后；以 15 °C/min 升温至 260 °C，保持 10 min；进样量：1.0 μl。

检测器温度 280 °C。

(4) 有机磷农药分析方法

取土壤样品各 10.0 g，根据文本温度条件下进行萃取，氮吹浓缩到 1.0ml。

仪器分析条件：进样口温度 250 °C,不分流进样，DB-1701 毛细管柱 (30 m×0.25 mm×0.25 μm)，柱流量 1.0 ml/min；柱箱温度 80 °C，以 12 °C/min 升温至 260 °C，保持 12 min；进样量：1.0 μl。

检测器温度 280 °C，空气 60 mL/min，氢气 2.3 ml/min。

1.2 目标化合物的实际样品精密度原始测试数据

实验室对土壤样品（国家环境监测总站能力验证土壤样品）中 16 种多环芳烃类和 6 种酞酸酯类经微波萃取后,再通过固相萃取净化处理后,分别使用高效液相色谱法(美国 US EPA 8310-1986)和气相色谱/质谱联机(美国 EPA 8270C-1996)进行实际样品的分析测试,各类目标化合物精密度的原始测试数据见表 1-5~1-6。

表 1-5 国家环境监测总站土壤能力验证 6019 土壤样品中多环芳烃平行测定结果

序号	目标化合物名称	线性方程及相关系数	平行测试结果 (µg/kg)						平均值 (µg/kg)	相对标准 偏差(%)
			1#	2#	3#	4#	5#	6#		
1	苯	$Y=4.05 \times 10^3 X + 1.63 \times 10^3$ $r=0.9996$	64.5	64.1	72.8	60.2	59.5	70.3	65.2	8.2
2	萘	$Y=1.19 \times 10^3 X - 1.91 \times 10^3$ $r=0.9993$	2.2	1.0	2.0	1.0	1.0	2.8	1.7	46.6
3	苊	$Y=11.5 \times 10^3 X + 1.37 \times 10^3$ $r=0.9997$	41.4	35.2	32.0	38.6	31.5	36.2	35.8	10.6
4	芴	$Y=2.57 \times 10^3 X + 1.02 \times 10^3$ $r=0.9995$	6.4	5.9	5.2	5.0	6.8	6.0	5.9	11.7
5	菲	$Y=3.05 \times 10^3 X + 5.74 \times 10^3$ $r=0.9994$	55.1	52.5	56.7	50.0	59.3	48.3	53.7	7.8
6	蒽	$Y=25.8 \times 10^3 X + 5.50 \times 10^3$ $r=0.9996$	1.0	3.0	1.0	2.5	1.0	2.0	1.8	50.3
7	荧蒽	$Y=6.85 \times 10^3 X + 1.52 \times 10^3$ $r=0.9995$	39.3	43.0	35.2	46.1	48.3	37.6	41.6	12.2
8	䟽	$Y=4.11 \times 10^3 X - 2.85 \times 10^3$ $r=0.9992$	10.7	10.4	11.2	10.0	9.5	11.5	10.6	7.1
9	苯并(a)蒽	$Y=3.40 \times 10^3 X - 1.79 \times 10^3$ $r=0.9992$	3.7	5.6	4.3	5.0	3.0	5.5	4.5	23.0
10	屈	$Y=1.92 \times 10^3 X - 1.34 \times 10^3$ $r=0.9994$	24.1	24.2	24.6	23.3	23.9	25.0	24.2	2.4
11	苯并(b)荧蒽	$Y=5.62 \times 10^3 X - 1.32 \times 10^3$ $r=0.9998$	23.9	39.1	24.0	25.6	30.2	35.6	29.7	21.6
12	苯并(k)荧蒽	$Y=5.70 \times 10^3 X - 2.91 \times 10^3$ $r=0.9997$	6.9	6.8	6.0	7.2	6.5	7.0	6.7	6.3
13	苯并(a)䟽	$Y=2.27 \times 10^3 X - 1.13 \times 10^3$ $r=0.9996$	10.9	12.6	11.6	10.5	12.2	11.5	11.6	6.8
14	二苯并(a,h)蒽	$Y=5.38 \times 10^3 X - 0.87 \times 10^3$ $r=0.9998$	1.8	3.0	2.5	3.2	1.6	2.0	2.4	27.9
15	苯并[g,h,i]䟽	$Y=3.20 \times 10^3 X - 1.28 \times 10^3$ $r=0.9996$	15.0	14.5	14.0	15.2	14.6	15.7	14.8	4.0
16	茚并(1,2,3-cd)䟽	$Y=0.36 \times 10^3 X - 0.15 \times 10^3$ $r=0.9998$	11.7	13.0	12.0	13.3	11.0	12.5	12.3	7.0

表 1-6 国家环境监测总站土壤能力验证 6019 土壤样品中酞酸酯平行测定结果

序号	目标化合物名称	平均响应因子	平行测试结果(μg/kg)						平均值 (μg/kg)	相对标准 偏差(%)
			1#	2#	3#	4#	5#	6#		
1	邻苯二甲酸二甲酯	0.207	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/
2	邻苯二甲酸二乙酯	0.199	14.3	13.2	14.6	16.1	15.4	15.8	14.9	7.3
3	邻苯二甲酸二正丁酯	0.579	103	109	99.4	101	110	105	105	4.1
4	邻苯二甲酸丁基苯酯	0.107	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/
5	邻苯二甲酸二(2-乙基 己)酯	0.108	197	205	209	214	208	202	206	2.9
6	邻苯二甲酸二正辛基 酯	0.149	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/

1.3 目标化合物的准确度原始测试数据

实验室对国家环境监测总站土壤能力验证 6019 土壤样品中 16 种多环芳烃类目标化合物添加液体标样，折算后添加量为 0.025 mg/kg，对酞酸酯类目标化合物邻苯二甲酸二(2-乙基己)酯、邻苯二甲酸丁基苯酯、邻苯二甲酸二乙酯、邻苯二甲酸二正辛基酯添加量为 0.05 mg/kg，邻苯二甲酸二正丁酯为 0.1 mg/kg，邻苯二甲酸二甲酯为 0.2 mg/kg，经微波萃取后，再通过净化处理后，分别使用高效液相色谱法（美国 US EPA 8310-1986）和气相色谱/质谱联机（美国 EPA 8270C-1996）进行实际样品的测试，各类目标化合物准确度的原始测试数据见表 1-7~1-8。

表 1-7 微波萃取法国家环境监测总站土壤能力验证 6019 土壤样品中多环芳烃类加标回收率的测试数据表

序号	目标化合物 名称	添加浓度 (mg/kg)	原始浓度 (mg/kg)	类别	加标回收率测定结果(%)						加标回收率 平均值(%)	相对标准 偏差(%)
					1#	2#	3#	4#	5#	6#		
1	萘	0.025	0.0652	样品+添加物	0.0858	0.0844	0.0873	0.0852	0.0840	0.0862	81.1	5.9
				回收率	82.5	76.9	88.2	80.0	75.2	84.0		
2	茚烯	0.025	0.0017	样品+添加物	0.0210	0.0209	0.0236	0.0222	0.0199	0.0230	80.3	7.1
				回收率	77.2	76.8	87.6	82.0	72.6	85.3		
3	苊	0.025	0.0358	样品+添加物	0.0532	0.0541	0.0530	0.0564	0.0557	0.0546	74.8	7.3
				回收率	69.6	73.0	68.7	82.5	79.7	75.1		
4	芴	0.025	0.0059	样品+添加物	0.0273	0.0267	0.0276	0.0255	0.0260	0.0253	82.0	4.7
				回收率	85.7	83.3	86.8	78.5	80.2	77.6		
5	菲	0.025	0.0537	样品+添加物	0.0754	0.0764	0.0744	0.0734	0.0725	0.0751	83.2	6.8
				回收率	86.6	90.6	82.7	78.6	75.0	85.5		
6	蒽	0.025	0.0018	样品+添加物	0.0189	0.0199	0.0215	0.0191	0.0222	0.0210	74.5	7.1
				回收率	68.3	72.5	78.6	69.2	81.5	76.6		

7	荧蒽	0.025	0.0416	样品+添加物	0.0622	0.0638	0.0611	0.0629	0.0621	0.0606	82.0	5.6
				回收率	82.2	88.6	78.0	85.2	81.9	76.0		
8	芘	0.025	0.0106	样品+添加物	0.0353	0.0369	0.0386	0.0376	0.0356	0.0355	104	5.2
				回收率	98.7	105	112	108	100	99.6		
9	苯并(a)蒽	0.025	0.0045	样品+添加物	0.0333	0.0315	0.0295	0.0300	0.0340	0.0308	108	6.7
				回收率	115	108	100	102	118	105		
10	蒽	0.025	0.0242	样品+添加物	0.0522	0.0530	0.0507	0.0515	0.0500	0.0492	108	5.2
				回收率	112	115	106	109	103	100		
11	苯并(b)荧蒽	0.025	0.0297	样品+添加物	0.0590	0.0585	0.0567	0.0587	0.0580	0.0570	113	3.3
				回收率	117	115	108	116	113	109		
12	苯并(k)荧蒽	0.025	0.0067	样品+添加物	0.0330	0.0350	0.0322	0.0340	0.0360	0.0347	110	5.0
				回收率	105	113	102	109	117	112		
13	苯并(a)芘	0.025	0.0116	样品+添加物	0.0366	0.0365	0.0381	0.0396	0.0411	0.0379	107	6.7
				回收率	100	99.7	106	112	118	105		
14	二苯并(a,h)蒽	0.025	0.0024	样品+添加物	0.0279	0.0270	0.0292	0.0289	0.0299	0.0297	105	4.2
				回收率	102	98.5	107	106	110	109		
15	苯并[g,h,i]芘	0.025	0.0148	样品+添加物	0.0391	0.0396	0.0397	0.0390	0.0393	0.0398	98.4	1.3
				回收率	97.2	99	99.5	96.8	98.0	100		
16	茚并(1,2,3-cd)芘	0.025	0.0123	样品+添加物	0.0370	0.0386	0.0364	0.0362	0.0378	0.0371	99.5	3.5
				回收率	98.8	105	96.2	95.7	102	99.3		

表 1-8 微波萃取法国家环境监测总站土壤能力验证 6019 土壤样品中酞酸酯类加标回收率的测试数据表

序号	化合物名称	添加浓度 (mg/kg)	原始浓度 (mg/kg)	类别	测定值(mg/kg)						微波萃取	
					1	2	3	4	5	6	回收率 (%)	相对标准 偏差(%)
1	邻苯二甲酸二(2-乙基己)酯	0.05	ND	样品+添加物	0.03655	0.03750	0.03740	0.03580	0.03640	0.03920	74.3	3.2
				回收率	73.1	75.0	74.8	71.6	72.8	78.4		
2	邻苯二甲酸丁基苯酯	0.05	0.0149	样品+添加物	0.05155	0.05255	0.05200	0.05060	0.05120	0.05400	74.6	3.2
				回收率	73.3	75.3	74.2	71.4	72.6	78.2		
3	邻苯二甲酸二正丁酯	0.1	0.105	样品+添加物	0.1939	0.1934	0.1943	0.1913	0.1922	0.1955	88.4	1.7
				回收率	88.9	88.4	89.3	86.3	87.2	90.5		
4	邻苯二甲酸二乙酯	0.05	ND	样品+添加物	0.04160	0.04215	0.04210	0.04120	0.04215	0.04265	84.0	1.2
				回收率	83.2	84.3	84.2	82.4	84.3	85.3		
5	邻苯二甲酸二甲酯	0.2	0.206	样品+添加物	0.4042	0.4130	0.4150	0.4086	0.4082	0.4230	103	3.2
				回收率	99.1	103	104	101	101	108		
6	邻苯二甲酸二正辛基酯	0.05	ND	样品+添加物	0.03990	0.04075	0.03995	0.04005	0.04060	0.04205	81.1	2.0
				回收率	79.8	81.5	79.9	80.1	81.2	84.1		

1.4 目标化合物的模拟土壤样品微波萃取法和索氏萃取法平行样原始测试数据

实验室对多环芳烃类、酞酸酯类、有机氯农药类、有机磷农药类、多氯联苯（PCBs）类、取代苯酚类模拟土壤样品添加液体标样，然后分别采用微波萃取法和索氏萃取法进行提取后，分别进行仪器分析，各类目标化合物基体加标的原始测试数据见附表 1-9~1-20。

表 1-9 微波萃取模拟土壤样品加标回收率的测试数据表

序号	化合物名称	添加浓度 (mg/kg)	原始浓度 (mg/kg)	类别	测定值(mg/kg)						微波萃取	
					1	2	3	4	5	6	平均回收 率(%)	相对标准 偏差(%)
1	萘	0.025	ND	样品+添加物	0.0241	0.0239	0.0238	0.0238	0.0237	0.0237	95.2	0.6
				回收率	96.2	95.5	95.2	95.2	94.6	94.6		
2	茚烯	0.025	ND	样品+添加物	0.0239	0.0236	0.0236	0.0238	0.0237	0.0233	94.5	0.8
				回收率	95.5	94.2	94.2	95.0	94.8	93.2		
3	茚	0.025	ND	样品+添加物	0.0250	0.0247	0.0248	0.0244	0.0248	0.0253	99.2	1.2
				回收率	99.8	98.6	99.0	97.6	99	101		
4	芴	0.025	ND	样品+添加物	0.0262	0.0258	0.0268	0.0263	0.0262	0.0264	105	1.2
				回收率	105	103	107	105	105	106		
5	菲	0.025	ND	样品+添加物	0.0261	0.0256	0.0264	0.0260	0.0259	0.0260	104	0.9
				回收率	104	102	106	104	104	104		
6	蒽	0.025	ND	样品+添加物	0.0246	0.0239	0.0239	0.0238	0.0234	0.0239	95.6	1.5
				回收率	98.2	95.5	95.4	95.2	93.7	95.6		
7	荧蒽	0.025	ND	样品+添加物	0.0253	0.0248	0.0242	0.0249	0.0249	0.0248	99.2	1.5

8	芘	0.025	ND	回收率	101	99.2	96.6	99.6	99.6	99.2	100	2.1
				样品+添加物	0.0250	0.0248	0.0243	0.0250	0.0250	0.0259		
9	苯并(a)蒽	0.025	ND	回收率	100	99.2	97.0	100	100	104	94.5	3.5
				样品+添加物	0.0238	0.0237	0.0229	0.0237	0.0227	0.0251		
10	蒽	0.025	ND	回收率	95.2	94.8	91.5	94.8	90.8	100	96.6	4
				样品+添加物	0.0249	0.0241	0.0240	0.0228	0.0237	0.0256		
11	苯并(b)荧蒽	0.025	ND	回收率	99.7	96.2	96.0	91.1	94.6	102	98.8	2.8
				样品+添加物	0.0246	0.0248	0.0248	0.0243	0.0260	0.0239		
12	苯并(k)荧蒽	0.025	ND	回收率	98.2	99.2	99.2	97.0	104	95.6	105	2.8
				样品+添加物	0.0262	0.0259	0.0276	0.0254	0.0261	0.0264		
13	苯并(a)芘	0.025	ND	回收率	105	103	110	101	104	106	110	2.2
				样品+添加物	0.0276	0.0267	0.0271	0.0273	0.0284	0.0280		
14	二苯并(a,h)蒽	0.025	ND	回收率	111	107	108	109	113	112	95.3	0.8
				样品+添加物	0.0238	0.0237	0.0240	0.0241	0.0236	0.0239		
15	苯并[g,h,i]芘	0.025	ND	回收率	95.0	94.8	96.0	96.3	94.2	95.7	94.3	0.9
				样品+添加物	0.0238	0.0236	0.0236	0.0237	0.0237	0.0232		
16	茚并(1,2,3-cd)芘	0.025	ND	回收率	95.0	94.2	94.2	94.8	94.8	92.6	94.5	1.8
				样品+添加物	0.0229	0.0237	0.0235	0.0238	0.0242	0.0237		
				回收率	91.6	94.8	94.0	95.0	96.8	94.8		
				样品+添加物								

表 1-10 索氏萃取模拟土壤样品加标回收率的测试数据表

序号	化合物名称	添加浓度 (mg/kg)	原始浓度 (mg/kg)	类别	测定值(mg/kg)						索氏萃取	
					1	2	3	4	5	6	回收率 (%)	相对标准 偏差(%)
1	萘	0.025	ND	样品+添加物	0.0217	0.0201	0.0205	0.0183	0.0209	0.0197	80.7	5.8
				回收率	86.8	80.5	81.8	73.0	83.6	78.6		
2	蒎烯	0.025	ND	样品+添加物	0.0189	0.0196	0.0178	0.0207	0.0187	0.0177	75.5	5.9
				回收率	75.5	78.2	71.2	82.6	74.8	70.8		
3	蒎	0.025	ND	样品+添加物	0.0200	0.0197	0.0205	0.0181	0.0218	0.0211	80.7	6.5
				回收率	79.8	78.6	82.0	72.2	87.3	84.4		
4	芴	0.025	ND	样品+添加物	0.0212	0.0208	0.0193	0.0213	0.0237	0.0248	87.3	9.2
				回收率	84.7	83.2	77.0	85.1	94.6	99		
5	菲	0.025	ND	样品+添加物	0.0227	0.0227	0.0245	0.0238	0.0206	0.0213	90.3	6.5
				回收率	90.7	90.6	98.0	95.1	82.4	85.2		
6	蒽	0.025	ND	样品+添加物	0.0216	0.0196	0.0214	0.0210	0.0218	0.0189	82.7	5.7
				回收率	86.2	78.2	85.4	84.0	87.0	75.5		
7	荧蒽	0.025	ND	样品+添加物	0.0223	0.0198	0.0189	0.0222	0.0214	0.0242	85.8	8.8
				回收率	89.3	79.2	75.5	88.6	85.6	96.6		
8	芘	0.025	ND	样品+添加物	0.0221	0.0224	0.0216	0.0195	0.0246	0.0232	88.9	7.6
				回收率	88.4	89.5	86.5	78.0	98.4	92.6		
9	苯并(a)蒽	0.025	ND	样品+添加物	0.0206	0.0211	0.0198	0.0237	0.0211	0.0223	85.7	6.4
				回收率	82.4	84.3	79.2	94.8	84.4	89.2		

10	蒽	0.025	ND	样品+添加物	0.0227	0.0224	0.0192	0.0241	0.0226	0.0228	89.2	7.4
				回收率	90.7	89.5	76.7	96.4	90.4	91.3		
11	苯并(b)荧蒽	0.025	ND	样品+添加物	0.0226	0.0223	0.0223	0.0219	0.0251	0.0214	90.3	5.7
				回收率	90.2	89.2	89.2	87.4	100	85.6		
12	苯并(k)荧蒽	0.025	ND	样品+添加物	0.0212	0.0206	0.0216	0.0247	0.0212	0.0229	88.1	6.9
				回收率	84.8	82.4	86.2	98.8	84.8	91.7		
13	苯并(a)芘	0.025	ND	样品+添加物	0.0227	0.0224	0.0192	0.0241	0.0228	0.0229	89.3	7.4
				回收率	90.8	89.4	76.8	96.5	91.0	91.4		
14	二苯并(a,h)蒽	0.025	ND	样品+添加物	0.0215	0.0206	0.0196	0.0237	0.0207	0.0226	85.7	7.0
				回收率	85.9	82.4	78.2	94.7	82.8	90.4		
15	苯并[g,h,i]芘	0.025	ND	样品+添加物	0.0210	0.0201	0.0190	0.0241	0.0212	0.0210	84.2	8
				回收率	83.9	80.3	76.0	96.2	84.8	83.8		
16	茚并(1,2,3-cd)芘	0.025	ND	样品+添加物	0.0215	0.0195	0.0218	0.0254	0.0221	0.0232	88.9	8.8
				回收率	85.8	77.9	87.2	101	88.5	92.7		

表 1-11 微波萃取模拟土壤样品加标回收率的测试数据表

序号	化合物名称	添加浓度 (mg/kg)	原始浓度 (mg/kg)	类别	测定值(mg/kg)						微波萃取	
					1	2	3	4	5	6	回收率 (%)	相对标准 偏差(%)
1	邻苯二甲酸二(2-乙基己)酯	0.05	ND	样品+添加物	0.04025	0.03995	0.04015	0.04020	0.04010	0.04055	80.4	0.5
				回收率	80.5	79.9	80.3	80.4	80.2	81.1		
2	邻苯二甲酸丁基苯酯	0.05	ND	样品+添加物	0.04280	0.04180	0.04260	0.004235	0.04270	0.04330	85.2	1.2
				回收率	85.6	83.6	85.2	84.7	85.4	86.6		
3	邻苯二甲酸二正丁酯	0.05	ND	样品+添加物	0.04520	0.04495	0.04515	0.04530	0.04520	0.04510	90.3	0.3
				回收率	90.4	89.9	90.3	90.6	90.4	90.2		
4	邻苯二甲酸二乙酯	0.05	ND	样品+添加物	0.05210	0.05170	0.05215	0.05350	0.05270	0.05280	105	1.2
				回收率	104	103	104	107	105	106		
5	邻苯二甲酸二甲酯	0.05	ND	样品+添加物	0.04615	0.04570	0.04490	0.04565	0.04590	0.04560	91.3	0.9
				回收率	92.3	91.4	89.8	91.3	91.8	91.2		
6	邻苯二甲酸二正辛基酯	0.05	ND	样品+添加物	0.04825	0.04710	0.004700	0.04790	0.04800	0.04735	95.2	1.1
				回收率	96.5	94.2	94.0	95.8	96.0	94.7		

表 1-12 索氏萃取模拟土壤样品加标回收率的测试数据表

序号	化合物名称	添加浓度 (mg/kg)	原始浓度 (mg/kg)	类别	测定值(mg/kg)						索氏萃取	
					1	2	3	4	5	6	回收率 (%)	相对标准 偏差(%)
1	邻苯二甲酸二(2-乙基己)酯	0.05	ND	样品+添加物	0.0358	0.037	0.03435	0.0356	0.0341	0.03495	70.6	3.0
				回收率	71.6	74.0	68.7	71.2	68.2	69.9		
2	邻苯二甲酸丁基苯酯	0.05	ND	样品+添加物	0.04685	0.0457	0.04115	0.0426	0.04455	0.04785	89.6	5.7
				回收率	93.7	91.4	82.3	85.2	89.1	95.7		
3	邻苯二甲酸二正丁酯	0.05	ND	样品+添加物	0.0263	0.02665	0.03285	0.03065	0.03185	0.02745	58.6	9.7
				回收率	52.6	53.3	65.7	61.3	63.7	54.9		
4	邻苯二甲酸二乙酯	0.05	ND	样品+添加物	0.0457	0.0482	0.05305	0.04965	0.04445	0.0457	95.6	6.7
				回收率	91.4	96.4	106.1	99.3	88.9	91.4		
5	邻苯二甲酸二甲酯	0.05	ND	样品+添加物	0.04885	0.04965	0.0423	0.0416	0.04225	0.0457	90.1	7.9
				回收率	97.7	99.3	84.6	83.2	84.5	91.4		
6	邻苯二甲酸二正辛基酯	0.05	ND	样品+添加物	0.04175	0.04775	0.0403	0.0422	0.04635	0.04925	89.2	8.2
				回收率	83.5	95.5	80.6	84.4	92.7	98.5		

表 1-13 微波萃取模拟土壤样品加标回收率的测试数据表

序号	化合物名称	添加浓度 (mg/kg)	原始浓度 (mg/kg)	类别	测定值(mg/kg)						微波萃取	
					1	2	3	4	5	6	回收率 (%)	相对标准 偏差(%)
1	五氯苯酚	1.0	ND	样品+添加物	0.962	0.985	0.95	0.942	0.93	0.945	95.2	2.0
				回收率	96.2	98.5	95.0	94.2	93.0	94.5		
2	2-氯苯酚	1.0	ND	样品+添加物	0.822	0.962	0.922	1.00	0.899	1.066	94.5	8.9
				回收率	82.2	96.2	92.2	100.0	89.9	107		
3	2-硝基酚	1.0	ND	样品+添加物	0.72	0.756	0.79	0.816	0.84	0.889	80.2	7.5
				回收率	72.0	75.6	79.0	81.6	84.0	88.9		
4	2,4-二氯苯酚	1.0	ND	样品+添加物	0.998	0.986	0.995	0.963	0.998	1.01	99.2	1.6
				回收率	99.8	98.6	99.5	96.3	99.8	101		
5	4-氯-3-甲基酚	1.0	ND	样品+添加物	0.987	1.002	0.97	0.964	0.988	0.997	98.5	1.5
				回收率	98.7	100	97.0	96.4	98.8	99.7		
6	2,4,6-三氯苯酚	1.0	ND	样品+添加物	0.972	0.984	0.982	0.985	0.982	0.987	98.2	0.5
				回收率	97.2	98.4	98.2	98.5	98.2	98.7		
7	2,4-二硝基酚	1.0	ND	样品+添加物	0.85	0.852	0.864	0.84	0.834	0.87	85.2	1.6
				回收率	85.0	85.2	86.4	84.0	83.4	87.0		
8	4-硝基酚	1.0	ND	样品+添加物	0.894	0.893	0.89	0.912	0.876	0.94	90.1	2.5
				回收率	89.4	89.3	89.0	91.2	87.6	94.0		
9	2,3,4,5-四氯苯酚	1.0	ND	样品+添加物	1.04	1.06	1.058	1.065	1.001	1.074	105	2.5
				回收率	104	106	106	107	100	107		
10	2-甲基-4,6-二硝基酚	1.0	ND	样品+添加物	0.904	0.906	0.897	0.906	0.899	0.928	90.7	1.2
				回收率	90.4	90.6	89.7	90.6	89.9	92.8		

表 1-14 索氏萃取模拟土壤样品加标回收率的测试数据表

序号	化合物名称	添加浓度 (mg/kg)	原始浓度 (mg/kg)	类别	测定值(mg/kg)						索氏萃取	
					1	2	3	4	5	6	回收率 (%)	相对标准 偏差(%)
1	五氯苯酚	1.0	ND	样品+添加物	0.784	0.814	0.798	0.8284	0.744	0.856	80.4	4.8
				回收率	78.4	81.4	79.8	82.84	74.4	85.6		
2	2-氯苯酚	1.0	ND	样品+添加物	0.776	0.768	0.754	0.832	0.785	0.848	79.4	4.7
				回收率	77.6	76.8	75.4	83.2	78.5	84.8		
3	2-硝基酚	1.0	ND	样品+添加物	0.678	0.748	0.806	0.714	0.753	0.914	76.9	10.8
				回收率	67.8	74.8	80.6	71.4	75.3	91.4		
4	2,4-二氯苯酚	1.0	ND	样品+添加物	0.584	0.633	0.546	0.526	0.498	0.656	57.4	10.8
				回收率	58.4	63.3	54.6	52.6	49.8	65.6		
5	4-氯-3-甲基酚	1.0	ND	样品+添加物	0.689	0.68	0.588	0.704	0.484	0.78	65.4	15.8
				回收率	68.9	68.0	58.8	70.4	48.4	78.0		
6	2,4,6-三氯苯酚	1.0	ND	样品+添加物	0.797	0.777	0.846	0.71	0.737	0.927	79.9	9.8
				回收率	79.7	77.7	84.6	71.0	73.7	92.7		
7	2,4-二硝基酚	1.0	ND	样品+添加物	0.756	0.663	0.634	0.814	0.7	0.808	72.9	10.3
				回收率	75.6	66.3	63.4	81.4	70.0	80.8		
8	4-硝基酚	1.0	ND	样品+添加物	0.659	0.706	0.745	0.787	0.866	0.894	77.6	11.8
				回收率	65.9	70.6	74.5	78.7	86.6	89.4		
9	2,3,4,5-四氯苯酚	1.0	ND	样品+添加物	0.712	0.703	0.77	0.735	0.886	0.683	74.8	9.9
				回收率	71.2	70.3	77.0	73.5	88.6	68.3		
10	2-甲基-4,6-二硝基酚	1.0	ND	样品+添加物	0.722	0.71	0.864	0.833	0.782	0.823	78.9	7.9
				回收率	72.2	71.0	86.4	83.3	78.2	82.3		

表 1-15 微波萃取模拟土壤样品加标回收率的测试数据表

序号	化合物名称	添加浓度 (mg/kg)	原始浓度 (mg/kg)	类别	测定值(mg/kg)						微波萃取	
					1	2	3	4	5	6	回收率 (%)	相对标准 偏差(%)
1	α -六六六	0.035	ND	样品+添加物	0.0224	0.0225	0.0221	0.0225	0.0221	0.0222	63.7	0.9
				回收率	64.0	64.3	63.1	64.3	63.1	63.4		
2	γ -六六六	0.035	ND	样品+添加物	0.0218	0.0216	0.0212	0.0210	0.0221	0.0218	61.7	1.9
				回收率	62.3	61.7	60.6	60.0	63.1	62.3		
3	β -六六六	0.035	ND	样品+添加物	0.0188	0.0189	0.0194	0.0199	0.0189	0.0197	55	2.4
				回收率	53.7	54.0	55.4	56.9	54.0	56.3		
4	δ -六六六	0.035	ND	样品+添加物	0.026	0.027	0.026	0.027	0.026	0.027	75.3	2.3
				回收率	73.7	77.1	72.9	75.7	75.1	77.1		
5	艾氏剂	0.035	ND	样品+添加物	0.0174	0.0172	0.0171	0.0168	0.0166	0.0172	48.7	1.7
				回收率	49.7	49.1	48.9	48.0	47.4	49.1		
6	七氯	0.035	ND	样品+添加物	0.0218	0.0216	0.0224	0.0208	0.0216	0.0222	62.1	2.6
				回收率	62.3	61.7	64.0	59.4	61.7	63.4		
7	氯丹	0.035	ND	样品+添加物	0.0304	0.0296	0.0308	0.0304	0.0313	0.0301	87	1.9
				回收率	86.9	84.6	88.0	86.9	89.4	86.0		
8	α -硫丹	0.035	ND	样品+添加物	0.0239	0.0246	0.0245	0.0245	0.0242	0.0232	69	2.2
				回收率	68.3	70.3	70.0	70.0	69.1	66.3		
9	<i>p,p'</i> -滴滴伊	0.035	ND	样品+添加物	0.0341	0.0350	0.0333	0.0332	0.0344	0.0343	97.3	2.0
				回收率	97.4	100.0	95.1	94.9	98.3	98.0		
10	狄氏剂	0.035	ND	样品+添加物	0.0262	0.0269	0.0258	0.0273	0.0258	0.0267	75.6	2.3

11	异狄氏剂	0.035	ND	回收率	74.9	76.9	73.7	78.0	73.7	76.3	64.7	1.6
				样品+添加物	0.0228	0.0226	0.0228	0.0220	0.0231	0.0226		
				回收率	65.1	64.6	65.1	62.9	66.0	64.6		
12	β-硫丹	0.035	ND	样品+添加物	0.0341	0.0336	0.0340	0.0345	0.0333	0.0331	96.5	1.6
				回收率	97.4	96.0	97.1	98.6	95.1	94.6		
				样品+添加物	0.0344	0.0338	0.0353	0.0349	0.0328	0.0357		
13	p,p'-滴滴滴	0.035	ND	回收率	98.3	96.6	101	99.7	93.7	102.0	98.5	3.1
				样品+添加物	0.0309	0.0310	0.0300	0.0294	0.0301	0.0302		
				回收率	88.3	88.6	85.7	84.0	86.0	86.3		
14	o,p'-滴滴涕	0.035	ND	样品+添加物	0.0246	0.0256	0.0247	0.0249	0.0253	0.0251	86.5	2.0
				回收率	70.3	73.1	70.6	71.1	72.3	71.7		
				样品+添加物	0.0194	0.0192	0.0191	0.0189	0.0190	0.0188		
15	p,p'-滴滴涕	0.035	ND	回收率	55.4	54.9	54.6	54.0	54.3	53.7	71.5	1.5
				样品+添加物	0.0194	0.0192	0.0191	0.0189	0.0190	0.0188		
				回收率	70.3	73.1	70.6	71.1	72.3	71.7		
16	灭蚁灵	0.035	ND	样品+添加物	0.0194	0.0192	0.0191	0.0189	0.0190	0.0188	54.5	1.1
				回收率	55.4	54.9	54.6	54.0	54.3	53.7		

表 1-16 索氏萃取模拟土壤样品加标回收率的测试数据表

序号	化合物名称	添加浓度 (mg/kg)	原始浓度 (mg/kg)	类别	测定值(mg/kg)						索氏萃取	
					1	2	3	4	5	6	回收率 (%)	相对标准 偏差(%)
1	α-六六六	0.035	ND	样品+添加物	0.0238	0.0213	0.0242	0.0242	0.0202	0.0237	65.4	7.4
				回收率	67.9	60.8	69.2	69	57.8	67.6		
2	γ-六六六	0.035	ND	样品+添加物	0.0194	0.0203	0.0210	0.0241	0.0206	0.0214	75.6	7.6
				回收率	55.6	58.0	60.0	68.9	58.8	61.2		

3	β -六六六	0.035	ND	样品+添加物	0.0181	0.0212	0.0207	0.0177	0.0194	0.0195	64.7	7.1
				回收率	51.8	60.7	59.2	50.6	55.3	55.6		
4	δ -六六六	0.035	ND	样品+添加物	0.0262	0.0227	0.0266	0.0271	0.0260	0.0234	96.5	7.2
				回收率	74.8	64.9	76.1	77.5	74.3	66.9		
5	艾氏剂	0.035	ND	样品+添加物	0.0203	0.0217	0.0198	0.0225	0.0201	0.0216	98.5	5.2
				回收率	57.9	62.1	56.5	64.2	57.3	61.7		
6	七氯	0.035	ND	样品+添加物	0.0193	0.0209	0.0200	0.0232	0.0207	0.0205	86.5	6.4
				回收率	55.2	59.6	57.1	66.3	59.2	58.7		
7	氯丹	0.035	ND	样品+添加物	0.0276	0.0275	0.0302	0.0319	0.0266	0.0343	75.6	10.1
				回收率	78.8	78.6	86.3	91.0	76.0	98.1		
8	α -硫丹	0.035	ND	样品+添加物	0.0222	0.0265	0.0214	0.0266	0.0234	0.0236	64.7	9.0
				回收率	63.4	75.6	61.3	75.9	66.8	67.3		
9	p,p' -滴滴伊	0.035	ND	样品+添加物	0.0310	0.0290	0.0296	0.0354	0.0326	0.0320	96.5	7.3
				回收率	88.5	82.9	84.6	101.1	93.1	91.5		
10	狄氏剂	0.035	ND	样品+添加物	0.0247	0.0285	0.0269	0.0246	0.0271	0.0297	98.5	7.5
				回收率	70.7	81.4	76.9	70.2	77.3	84.8		
11	异狄氏剂	0.035	ND	样品+添加物	0.0211	0.0233	0.0190	0.0221	0.0203	0.0211	86.5	7.1
				回收率	60.2	66.6	54.2	63.2	57.9	60.3		
12	β -硫丹	0.035	ND	样品+添加物	0.0300	0.0301	0.0292	0.0329	0.0312	0.0337	75.6	5.7
				回收率	85.8	86.0	83.5	93.9	89.1	96.4		
13	p,p' -滴滴滴	0.035	ND	样品+添加物	0.0286	0.0333	0.0315	0.0307	0.0265	0.0348	64.7	9.8
				回收率	81.7	95.1	90.1	87.7	75.9	99.4		

14	<i>o,p'</i> -滴滴涕	0.035	ND	样品+添加物	0.0325	0.0292	0.0276	0.0322	0.0309	0.0267	96.5	8.1
				回收率	92.9	83.6	78.8	91.9	88.2	76.3		
15	<i>p,p'</i> -滴滴涕	0.035	ND	样品+添加物	0.0247	0.0270	0.0261	0.0219	0.0248	0.0221	98.5	8.4
				回收率	70.7	77.2	74.5	62.6	70.9	63.3		
16	灭蚁灵	0.035	ND	样品+添加物	0.0186	0.0221	0.0187	0.0185	0.0193	0.0215	86.5	8.1
				回收率	53.1	63.2	53.5	53.0	55.0	61.5		

表 1-17 微波萃取模拟土壤样品加标回收率的测试数据表

序号	化合物名称	添加浓度 (mg/kg)	原始浓度 (mg/kg)	类别	测定值(mg/kg)						微波萃取	
					1	2	3	4	5	6	回收率 (%)	相对标准 偏差(%)
1	敌敌畏	1.0	ND	样品+添加物	0.656	0.655	0.653	0.655	0.654	0.655	65.5	0.2
				回收率	65.6	65.5	65.3	65.5	65.4	65.5		
2	内吸磷	1.0	ND	样品+添加物	0.703	0.701	0.702	0.703	0.701	0.702	70.2	0.1
				回收率	70.3	70.1	70.2	70.3	70.1	70.2		
3	乐果	1.0	ND	样品+添加物	0.749	0.754	0.753	0.753	0.752	0.751	75.2	0.2
				回收率	74.9	75.4	75.3	75.3	75.2	75.1		
4	马拉硫磷	1.0	ND	样品+添加物	0.812	0.804	0.808	0.812	0.813	0.806	80.9	0.5
				回收率	81.2	80.4	80.8	81.2	81.3	80.6		
5	对硫磷	1.0	ND	样品+添加物	0.900	0.924	0.906	0.898	0.911	0.910	90.8	1.0
				回收率	90.0	92.4	90.6	89.8	91.1	91.0		
6	甲基对硫磷	1.0	ND	样品+添加物	0.900	0.901	0.902	0.901	0.903	0.900	90.1	0.1

7	速灭磷	1.0	ND	回收率	90.0	90.1	90.2	90.1	90.3	90.0	89.2	0.9
				样品+添加物	0.891	0.902	0.883	0.890	0.900	0.885		
				回收率	89.1	90.2	88.3	89.0	90.0	88.5		
8	甲拌磷	1.0	ND	样品+添加物	0.865	0.850	0.869	0.862	0.843	0.848	85.6	1.2
				回收率	86.5	85.0	86.9	86.2	84.3	84.8		
				样品+添加物	0.849	0.831	0.853	0.848	0.852	0.836		
9	杀螟硫磷	1.0	ND	回收率	84.9	83.1	85.3	84.8	85.2	83.6	84.5	1.1
				样品+添加物	0.803	0.801	0.805	0.792	0.800	0.812		
				回收率	80.3	80.1	80.5	79.2	80.0	81.2		
10	水胺硫磷	1.0	ND	样品+添加物	0.759	0.749	0.759	0.748	0.743	0.756	80.2	0.8
				回收率	75.9	74.9	75.9	74.8	74.3	75.6		
				回收率	75.9	74.9	75.9	74.8	74.3	75.6		
11	杀扑磷	1.0	ND	样品+添加物	0.759	0.749	0.759	0.748	0.743	0.756	75.2	0.9
				回收率	75.9	74.9	75.9	74.8	74.3	75.6		
				回收率	75.9	74.9	75.9	74.8	74.3	75.6		

表 1-18 索氏萃取模拟土壤样品加标回收率的测试数据表

序号	化合物名称	添加浓度 (mg/kg)	原始浓度 (mg/kg)	类别	测定值(mg/kg)						索氏萃取	
					1	2	3	4	5	6	回收率 (%)	相对标准 偏差(%)
1	敌敌畏	1.0	ND	样品+添加物	0.618	0.532	0.605	0.601	0.619	0.578	59.2	5.6
				回收率	61.8	53.2	60.5	60.1	61.9	57.8		
2	内吸磷	1.0	ND	样品+添加物	0.605	0.551	0.550	0.626	0.589	0.545	57.8	5.9
				回收率	60.5	55.1	55.0	62.6	58.9	54.5		
3	乐果	1.0	ND	样品+添加物	0.663	0.668	0.710	0.703	0.656	0.718	68.6	3.9
				回收率	66.3	66.8	71.0	70.3	65.6	71.8		

4	马拉硫磷	1.0	ND	样品+添加物	0.704	0.804	0.825	0.705	0.788	0.731	76.0	7.0
				回收率	70.4	80.4	82.5	70.5	78.8	73.1		
5	对硫磷	1.0	ND	样品+添加物	0.839	0.745	0.865	0.809	0.888	0.869	83.6	6.3
				回收率	83.9	74.5	86.5	80.9	88.8	86.9		
6	甲基对硫磷	1.0	ND	样品+添加物	0.924	0.784	0.870	0.842	0.900	0.875	86.6	5.6
				回收率	92.4	78.4	87.0	84.2	90.0	87.5		
7	速灭磷	1.0	ND	样品+添加物	0.885	0.881	0.862	0.853	0.781	0.844	85.1	4.4
				回收率	88.5	88.1	86.2	85.3	78.1	84.4		
8	甲拌磷	1.0	ND	样品+添加物	0.868	0.869	0.817	0.808	0.821	0.755	82.3	5.1
				回收率	86.8	86.9	81.7	80.8	82.1	75.5		
9	杀螟硫磷	1.0	ND	样品+添加物	0.743	0.853	0.808	0.808	0.766	0.808	79.8	4.8
				回收率	74.3	85.3	80.8	80.8	76.6	80.8		
10	水胺硫磷	1.0	ND	样品+添加物	0.800	0.810	0.783	0.711	0.704	0.831	77.3	6.9
				回收率	80.0	81.0	78.3	71.1	70.4	83.1		
11	杀扑磷	1.0	ND	样品+添加物	0.875	0.886	0.919	0.791	0.833	0.968	87.9	7.1
				回收率	87.5	88.6	91.9	79.1	83.3	96.8		

表 1-19 微波萃取模拟土壤样品加标回收率的测试数据表

序号	化合物名称	添加浓度 (mg/kg)	原始浓度 (mg/kg)	类别	测定值(mg/kg)						微波萃取	
					1	2	3	4	5	6	回收率 (%)	相对标准 偏差(%)
1	2,4'-二氯联苯	0.035	ND	样品+添加物	0.0328	0.0347	0.0329	0.0325	0.0339	0.0324	94.9	2.8
				回收率	93.6	99.2	94.1	92.9	96.9	92.5		
2	2,2',5-三氯联苯	0.035	ND	样品+添加物	0.0282	0.0269	0.0264	0.0257	0.0262	0.0275	76.6	3.4
				回收率	80.6	76.9	75.4	73.5	74.7	78.5		
3	2,4,4'-三氯联苯	0.035	ND	样品+添加物	0.0244	0.0251	0.0235	0.0246	0.0242	0.0230	68.9	3.2
				回收率	69.8	71.6	67.2	70.4	69.0	65.7		
4	2,2',3,5'-四氯联苯	0.035	ND	样品+添加物	0.0274	0.0291	0.0294	0.0285	0.0294	0.0273	81.5	3.4
				回收率	78.2	83.2	83.9	81.5	84.0	78.1		
5	2,2',5,5'-四氯联苯	0.035	ND	样品+添加物	0.0295	0.0295	0.0307	0.0288	0.0312	0.0295	85.3	3.0
				回收率	84.2	84.2	87.8	82.4	89.2	84.2		
6	2,3',4,4'-四氯联苯	0.035	ND	样品+添加物	0.0298	0.0308	0.0309	0.0316	0.0330	0.0304	88.8	3.5
				回收率	85.1	87.9	88.4	90.3	94.1	86.9		
7	3,3',4,4'-四氯联苯	0.035	ND	样品+添加物	0.0311	0.0315	0.0323	0.0301	0.0301	0.0299	88.1	3.1
				回收率	88.8	89.9	92.2	86.1	85.9	85.5		
8	2,2',4,5,5'-五氯联苯	0.035	ND	样品+添加物	0.0323	0.0324	0.0327	0.0336	0.0321	0.0343	93.0	3.1
				回收率	92.3	92.6	93.3	96.1	91.7	98.0		
9	2,3,3',4,4'-五氯联苯	0.035	ND	样品+添加物	0.0259	0.0245	0.0257	0.0257	0.0242	0.0263	72.5	3.3
				回收率	73.9	70.1	73.4	73.3	69.0	75.2		
10	2,3',4,4',5-五氯联苯	0.035	ND	样品+添加物	0.0241	0.0253	0.0240	0.0237	0.0242	0.0228	68.6	3.3
				回收率	68.9	72.2	68.6	67.8	69.0	65.1		

11	3,3',4,4',5-五氯联苯	0.035	ND	样品+添加物	0.0214	0.0202	0.0205	0.0216	0.0204	0.0218	60.0	3.4
				回收率	61.2	57.6	58.6	61.8	58.4	62.3		
12	2,2',3,3',4,4'-六氯联苯	0.035	ND	样品+添加物	0.0243	0.0259	0.0243	0.0250	0.0249	0.0253	71.3	2.6
				回收率	69.3	74.1	69.3	71.5	71.1	72.2		
13	2,2',3,4,4',5'-六氯联苯	0.035	ND	样品+添加物	0.0274	0.0273	0.0283	0.0288	0.0290	0.0281	80.4	2.5
				回收率	78.3	78.0	80.9	82.2	82.9	80.3		
14	2,2',4,4',5,5' 六氯联苯	0.035	ND	样品+添加物	0.0225	0.0217	0.0212	0.0222	0.0225	0.0224	63.1	2.3
				回收率	64.2	62.0	60.7	63.4	64.3	64.1		
15	2,2',3,3',4,4',5-七氯联苯	0.035	ND	样品+添加物	0.0221	0.0217	0.0223	0.0218	0.0221	0.0221	62.9	1.1
				回收率	63.1	61.9	63.8	62.3	63.1	63.1		
16	2,2',3,4,4',5,5' 七氯联苯	0.035	ND	样品+添加物	0.0210	0.0216	0.0210	0.0208	0.0207	0.0210	60.0	1.5
				回收率	59.9	61.6	60.1	59.3	59.2	59.9		
17	2,2',3,4',5,5',6-七氯联苯	0.035	ND	样品+添加物	0.0273	0.0261	0.0257	0.0259	0.0252	0.0255	74.2	2.7
				回收率	77.9	74.5	73.6	74.0	72.1	72.9		
18	2,2',3,3',4,4',5,6-八氯联苯	0.035	ND	样品+添加物	0.0254	0.0256	0.0270	0.0262	0.0268	0.0265	75.0	2.4
				回收率	72.5	73.2	77.0	74.9	76.5	75.7		
19	2,2',3,3',4,4',5,5',6-九氯联苯	0.035	ND	样品+添加物	0.0276	0.0282	0.0273	0.0282	0.0272	0.0283	79.4	1.8
				回收率	78.8	80.5	77.9	80.7	77.8	80.8		
20	2,2',3,3',4,4',5,5',6,6'-十氯联苯	0.035	ND	样品+添加物	0.0200	0.0195	0.0200	0.0200	0.0201	0.0201	57.0	1.1
				回收率	57.2	55.7	57.2	57.0	57.4	57.3		

表 1-20 索氏萃取模拟土壤样品加标回收率的测试数据表

序号	化合物名称	添加浓度 (mg/kg)	原始浓度 (mg/kg)	类别	测定值(mg/kg)						索氏萃取	
					1	2	3	4	5	6	回收率 (%)	相对标准 偏差(%)
1	2,4'-二氯联苯	0.035	ND	样品+添加物	0.0349	0.0334	0.0340	0.0361	0.0347	0.0341	98.6	2.7
				回收率	99.7	95.5	97.1	103.2	99.2	97.3		
2	2,2',5-三氯联苯	0.035	ND	样品+添加物	0.0294	0.0295	0.0294	0.0296	0.0319	0.0306	85.9	3.3
				回收率	84.1	84.2	84.0	84.7	91.1	87.4		
3	2,4,4'-三氯联苯	0.035	ND	样品+添加物	0.0258	0.0255	0.0242	0.0267	0.0245	0.0245	72	3.9
				回收率	73.8	72.9	69.1	76.2	69.9	69.9		
4	2,2',3,5'-四氯联苯	0.035	ND	样品+添加物	0.0297	0.0309	0.0281	0.0300	0.0274	0.0296	83.6	4.4
				回收率	84.7	88.3	80.2	85.6	78.4	84.5		
5	2,2',5,5'-四氯联苯	0.035	ND	样品+添加物	0.0350	0.0281	0.0301	0.0313	0.0270	0.0346	88.6	10.6
				回收率	99.9	80.4	85.9	89.3	77.2	99.0		
6	2,3',4,4'-四氯联苯	0.035	ND	样品+添加物	0.0346	0.0350	0.0290	0.0380	0.0312	0.0358	96.9	9.6
				回收率	98.8	100.0	83.0	108.5	89.2	102.2		
7	3,3',4,4'-四氯联苯	0.035	ND	样品+添加物	0.0309	0.0331	0.0338	0.0340	0.0377	0.0294	94.7	8.5
				回收率	88.4	94.5	96.5	97.1	107.6	84.1		
8	2,2',4,5,5'-五氯联苯	0.035	ND	样品+添加物	0.0350	0.0354	0.0325	0.0353	0.0292	0.0353	96.5	7.4
				回收率	100	101	92.8	100.8	83.6	101		
9	2,3,3',4,4'-五氯联苯	0.035	ND	样品+添加物	0.0274	0.0259	0.0280	0.0271	0.0277	0.0279	78.1	2.8
				回收率	78.2	74.1	80.1	77.5	79.0	79.7		
10	2,3',4,4',5-五氯联苯	0.035	ND	样品+添加物	0.0264	0.0259	0.0261	0.0268	0.0259	0.0211	72.6	8.3
				回收率	75.5	74.1	74.5	76.5	74.1	60.3		

11	3,3',4,4',5-五氯联苯	0.035	ND	样品+添加物	0.0208	0.0190	0.0230	0.0224	0.0239	0.0200	61.5	8.8
				回收率	59.4	54.1	65.8	64.1	68.3	57.1		
12	2,2',3,3',4,4'-六氯联苯	0.035	ND	样品+添加物	0.0284	0.0296	0.0245	0.0273	0.0247	0.0295	78.1	8.3
				回收率	81.2	84.6	70.1	78.0	70.7	84.3		
13	2,2',3,4,4',5'-六氯联苯	0.035	ND	样品+添加物	0.0270	0.0319	0.0329	0.0280	0.0359	0.0315	89.2	10.5
				回收率	77.1	91.1	93.9	80.1	103	90.1		
14	2,2',4,4',5,5' 六氯联苯	0.035	ND	样品+添加物	0.0204	0.0242	0.0210	0.0263	0.0251	0.0239	67.1	9.8
				回收率	58.4	69.1	60.1	75.0	71.7	68.3		
15	2,2',3,3',4,4',5-七氯联苯	0.035	ND	样品+添加物	0.0215	0.0247	0.0222	0.0247	0.0228	0.0217	65.5	6.3
				回收率	61.5	70.5	63.5	70.6	65.2	62.0		
16	2,2',3,4,4',5,5' 七氯联苯	0.035	ND	样品+添加物	0.0235	0.0236	0.0236	0.0217	0.0254	0.0209	66.0	6.9
				回收率	67.3	67.3	67.5	62.0	72.5	59.6		
17	2,2',3,4',5,5',6-七氯联苯	0.035	ND	样品+添加物	0.0252	0.0231	0.0250	0.0268	0.0246	0.0277	72.6	6.5
				回收率	71.9	65.9	71.5	76.7	70.4	79.1		
18	2,2',3,3',4,4',5,6-八氯联苯	0.035	ND	样品+添加物	0.0274	0.0295	0.0266	0.0278	0.0312	0.0248	79.7	8.0
				回收率	78.2	84.2	75.9	79.5	89.2	71.0		
19	2,2',3,3',4,4',5,5',6-九氯联苯	0.035	ND	样品+添加物	0.0284	0.0271	0.0283	0.0295	0.0247	0.0248	77.5	7.4
				回收率	81.2	77.5	80.9	84.3	70.6	70.8		
20	2,2',3,3',4,4',5,5',6,6'-十氯联苯	0.035	ND	样品+添加物	0.0173	0.0208	0.0185	0.0187	0.0208	0.0211	56.0	8.0
				回收率	49.5	59.6	52.9	53.5	59.5	60.2		

1.5 目标化合物的土壤标准样品原始测试数据

实验室采用微波萃取提取土壤标准样品，对土壤标准样品 ULTRA-SCIENCE IRM-104A 中 16 种多环芳烃的 6 次测定结果、土壤标准样品 ULTRA-SCIENCE IRM-104A 中 6 种酞酸酯的 3 次测定结果、土壤标准样品 SQC-01 中 16 种多环芳烃的测定结果分别见表 1-21~1-23。

表 1-21 土壤标准样品 ULTRA-SCIENCE IRM-104A 中多环芳烃分析结果

序号	目标化合物名称	线性方程及相关系数	平行测试结果($\mu\text{g/kg}$)						平均值 ($\mu\text{g/kg}$)	相对标准 偏差(%)	参考值 ($\mu\text{g/kg}$)
			1#	2#	3#	4#	5#	6#			
1	萘	$Y=4.05\times 10^3+1.63\times 10^3 r=0.9996$	596	520	559	567	539	572	559	4.75	513~617
2	苊烯	$Y=1.19\times 10^3\sim 1.91\times 10^3 r=0.9993$	/	/	/	/	/	/	/	/	/
3	苊	$Y=11.5\times 10^3+1.37\times 10^3 r=0.9997$	489	537	624	509	645	545	558	11.27	501~587
4	芴	$Y=2.57\times 10^3+1.02\times 10^3 r=0.9995$	595	620	636	607	590	643	615	3.52	580~673
5	菲	$Y=3.05\times 10^3+5.74\times 10^3 r=0.9994$	4583	4609	4527	4530	4622	4566	4573	0.86	4360~4960
6	蒽	$Y=25.8\times 10^3+5.50\times 10^3 r=0.9996$	378	344	452	414	392	422	400	9.39	326~404
7	荧蒽	$Y=6.85\times 10^3+1.52\times 10^3 r=0.9995$	9688	9361	9298	9118	9400	9560	9404	2.13	8580~9820
8	芘	$Y=4.11\times 10^3-2.85\times 10^3 r=0.9992$	7216	7051	6992	7162	7330	6870	7104	2.33	6880~7970
9	苯并(a)蒽	$Y=3.40\times 10^3-1.79\times 10^3 r=0.9992$	5573	5141	4726	5674	5180	4947	5207	6.96	5010~5820
10	蒽	$Y=1.92\times 10^3-1.34\times 10^3 r=0.9994$	6764	6626	6690	6779	6890	6825	6763	1.39	6140~7050
11	苯并(b)荧蒽	$Y=5.62\times 10^3-1.32\times 10^3 r=0.9998$	5127	5068	4966	5228	5330	5165	5147	2.45	4860~5580
12	苯并(k)荧蒽	$Y=5.70\times 10^3-2.91\times 10^3 r=0.9997$	3376	3497	3352	3443	3568	3290	3421	2.98	3220~3760
13	苯并(a)芘	$Y=2.27\times 10^3-1.13\times 10^3 r=0.9996$	438	410	386	468	430	410	424	6.68	340~452
14	二苯并(a,h)蒽	$Y=5.38\times 10^3-0.87\times 10^3 r=0.9998$	984	1080	1127	980	1020	1069	1043	5.60	990~1170
15	苯并[g,h,i]芘	$Y=3.20\times 10^3-1.28\times 10^3 r=0.9996$	366	352	385	376	349	370	366	3.79	341~416
16	茚并(1,2,3-cd)芘	$Y=0.36\times 10^3-0.15\times 10^3 r=0.9998$	/	/	/	/	/	/	/	/	/

表 1-22 土壤标准样品 ULTRA-SCIENCE IRM-104A 中酞酸酯分析结果

序号	目标化合物名称	平均响应因子	平行测试结果(μg/kg)			平均值 (μg/kg)	相对标准 偏差(%)	标样 IRM-104A	
			1	2	3			参考值 (μg/kg)	不确定度 (μg/kg)
1	邻苯二甲酸二甲酯	0.207	ND	ND	ND	ND	ND	-	-
2	邻苯二甲酸二乙酯	0.199	6190	6038	6087	6105	1.3	6250	1500
3	邻苯二甲酸二正丁酯	0.579	486	479	498	488	2.0	465	104
4	邻苯二甲酸丁基苯酯	0.107	505	494	525	508	3.1	491	105
5	邻苯二甲酸二(2-乙基己)酯	0.108	1422	1410	1436	1423	0.9	1340	273
6	邻苯二甲酸二正辛基酯	0.149	711	732	747	730	2.5	764	183

表 1-23 土壤标准样品 SQC-01 中多环芳烃分析结果

序号	组分	美国 RTC 公司土壤标准样品 产品号 SQC-01 批号 010773		
		测定值 ($\mu\text{g/kg}$)	保证值 ($\mu\text{g/kg}$)	标准偏差 ($\mu\text{g/kg}$)
1	萘	5823	6810	1930
2	芴烯	3023	3890	997
3	芴	184	299	147
4	芴	5234	6680	1560
5	菲	3984	3820	423
6	蒽	645	683	170
7	荧蒽	1456	1360	349
8	芘	4324	4790	577
9	苯并(a)蒽	1895	2070	255
10	蒽	543	527	71.5
11	苯并(b)荧蒽	576	656	103
12	苯并(k)荧蒽	456	467	30.2
13	苯并(a)芘	689	990	343
14	二苯并(a,h)蒽	673	581	183
15	苯并[g,h,i]芘	483	471	86.7
16	茚并(1,2,3-cd)芘	432	519	207

1.6 目标化合物的沉积物标准样品原始测试数据

沉积物标准样品分析结果见表 1-24。

表 1-24 沉积物中多环芳烃标准物分析结果

序号	组分	沉积物标准样品 1 分析结果		沉积物标准样品 2 分析结果	
		测定值 ($\mu\text{g/kg}$)	参考值范围 ($\mu\text{g/kg}$)	测定值 ($\mu\text{g/kg}$)	参考值范围 ($\mu\text{g/kg}$)
1	萘	2265	408~5270	448	290~841
2	苊烯	206	0~826	0	无
3	苊	459	0~10700	366	294~795
4	芴	626	542~1590	481	382~871
5	菲	4180	3110~5070	4375	3000~6310
6	蒽	22.3	0~617	262	162~569
7	荧蒽	7857	3290~10400	8340	5880~12500
8	芘	3596	1990~8950	6127	4360~10500
9	苯并(a)蒽	1640	831~3520	5217	3240~7590
10	蒎	2234	1010~2850	6265	4080~9110
11	苯并(b)荧蒽	867	11.4~1430	5268	3240~7200
12	苯并(k)荧蒽	3195	709~4430	3548	1940~5040
13	苯并(a)芘	109	167~1280	329	115~678
14	二苯并(a,h)蒽	1738	0~3400	1069	614~1540
15	苯并[g,h,i]芘	338	121~798	323	182~575
16	茚并(1,2,3-cd)芘	603	146~1130	0	无

注：沉积物标准样品 1：美国 SQC-017 Lot 011253；沉积物标准物 2：欧盟 CRM 104-100 Lot 002500。

2 方法验证数据汇总

2.1 方法精密度、准确度数据汇总

采用实际土壤样品进行方法精密度、加标回收率的统计见表 2-1~2-2。

表 2-1 多环芳烃类 方法精密度、加标回收率测试数据汇总表

序号	目标化合物名称	平均值 ($\mu\text{g/kg}$)	相对标准 偏差(%)	加标回收率 范围(%)	加标回收率 平均值(%)	相对标准 偏差(%)
1	萘	65.2	8.2	75.2~88.2	81.1	5.9
2	芴烯	1.7	46.6	72.6~87.6	80.3	7.1
3	芴	35.8	10.6	68.7~82.5	74.8	7.3
4	芴	5.9	11.7	77.6~86.8	82.0	4.7
5	菲	53.7	7.8	75.0~90.6	83.2	6.8
6	蒽	1.8	50.3	68.3~81.5	74.5	7.1
7	荧蒽	41.6	12.2	76.0~88.6	82.0	5.6
8	芘	10.6	7.1	98.7~112	104	5.2
9	苯并(a)蒽	4.5	23	100~118	108	6.7
10	蒽	24.2	2.4	100~115	108	5.2
11	苯并(b)荧蒽	29.7	21.6	108~117	113	3.3
12	苯并(k)荧蒽	6.7	6.3	102~117	107	5.0
13	苯并(a)芘	11.6	6.8	99.7~118	107	6.7
14	二苯并(a,h)蒽	2.4	27.9	98.5~110	105	4.2
15	苯并[g,h,i]芘	14.8	4.0	96.8~99.5	98.4	1.3
16	茚并(1,2,3-cd)芘	12.3	7.0	95.7~105	99.5	3.5

表 2-2 酞酸酯类 方法精密度、加标回收率测试数据汇总表

序号	目标化合物名称	平均值 ($\mu\text{g/kg}$)	相对标准 偏差(%)	加标回收率 范围(%)	加标回收率 平均值(%)	相对标准 偏差(%)
1	邻苯二甲酸二(2-乙基己)酯	ND	/	/	74.3	3.2
2	邻苯二甲酸丁基苯酯	14.9	7.3	71.4~78.2	74.6	3.2
3	邻苯二甲酸二正丁酯	105	4.1	86.3~90.5	88.4	1.7
4	邻苯二甲酸二乙酯	ND	/	/	84.0	1.2
5	邻苯二甲酸二甲酯	206	2.9	99.1~109	103	3.2
6	邻苯二甲酸二正辛基酯	ND	/	/	81.1	2.0

2.2 与经典索氏萃取方法比较数据汇总

表 2-3~2-8 分别为对模拟土壤样品分别采用微波萃取和索氏萃取，对多环芳烃、酞酸酯

类、有机氯农药、取代苯酚类、有机磷农药、多氯联苯进行加标回收率与加标回收率相对标准偏差的比较。

表 2-3 多环芳烃分析比较结果

序号	化合物名称	添加浓度 (mg/kg)	微波萃取		索氏萃取	
			回收率 (%)	相对标准 偏差(%)	回收率 (%)	相对标准 偏差(%)
1	萘	0.025	95.2	0.6	80.7	5.8
2	蒽	0.025	94.5	0.8	75.5	5.9
3	苊	0.025	99.2	1.2	80.7	6.5
4	芴	0.025	105	1.2	87.3	9.2
5	菲	0.025	104	0.9	90.3	6.5
6	蒽	0.025	95.6	1.5	82.7	5.7
7	荧蒽	0.025	99.2	1.5	85.8	8.8
8	芘	0.025	100	2.1	88.9	7.6
9	苯并(a)蒽	0.025	94.5	3.5	85.7	6.4
10	蒽	0.025	96.6	4.0	89.2	7.4
11	苯并(b)荧蒽	0.025	98.8	2.8	90.3	5.7
12	苯并(k)荧蒽	0.025	105	2.8	88.1	6.9
13	苯并(a)芘	0.025	110	2.2	89.3	7.4
14	二苯并(a,h)蒽	0.025	95.3	0.8	85.7	7.0
15	苯并[g,h,i]芘	0.025	94.3	0.9	84.2	8.0
16	茚并(1,2,3-cd)芘	0.025	94.5	1.8	88.9	8.8

表 2-4 取代酚类分析比较结果

序号	化合物名称	添加浓度 (mg/kg)	微波萃取		索氏萃取	
			回收率 (%)	相对标准 偏差(%)	回收率 (%)	相对标准 偏差(%)
1	五氯苯酚	1.0	95.2	2	80.4	4.8
2	2-氯苯酚	1.0	94.5	8.9	79.4	4.7
3	2-硝基酚	1.0	80.2	7.5	76.9	10.8
4	2,4-二氯苯酚	1.0	99.2	1.6	57.4	10.8
5	4-氯-3-甲基酚	1.0	98.5	1.5	65.4	15.8
6	蒽 2,4,6-三氯苯酚	1.0	98.2	0.5	79.9	9.8
7	2,4-二硝基酚	1.0	85.2	1.6	72.9	10.3
8	4-硝基酚	1.0	90.1	2.5	77.6	11.8
9	2,3,4,5-四氯苯酚	1.0	105.0	2.5	74.8	9.9

10	2-甲基-4,6-二硝基酚	1.0	90.7	1.2	78.9	7.9
----	---------------	-----	------	-----	------	-----

表 2-5 酞酸酯类分析比较结果

序号	化合物名称	添加浓度 (mg/kg)	微波萃取		索氏萃取	
			回收率 (%)	相对标准 偏差(%)	回收率 (%)	相对标准 偏差(%)
	邻苯二甲酸二(2-乙基己)					
1	酯	0.05	80.4	0.5	70.6	3.0
2	邻苯二甲酸丁基苯酯	0.05	85.2	1.2	89.6	5.7
3	邻苯二甲酸二正丁酯	0.05	90.3	0.3	58.6	9.7
4	邻苯二甲酸二乙酯	0.05	105	1.2	95.6	6.7
5	邻苯二甲酸二甲酯	0.05	91.3	0.9	90.1	7.9
6	邻苯二甲酸二正辛基酯	0.05	95.2	1.1	89.2	8.2

表 2-6 有机氯农药类分析比较结果

序号	化合物名称	添加浓度 (mg/kg)	微波萃取		索氏萃取	
			回收率 (%)	相对标准 偏差(%)	回收率 (%)	相对标准 偏差(%)
1	α -六六六	0.035	63.7	0.9	65.4	7.4
2	γ -六六六	0.035	61.7	1.9	60.4	7.6
3	β -六六六	0.035	55.0	2.4	55.5	7.1
4	δ -六六六	0.035	75.3	2.3	72.4	7.2
5	艾氏剂	0.035	48.7	1.7	59.9	5.2
6	七氯	0.035	62.1	2.6	59.4	6.4
7	氯丹	0.035	87.0	1.9	84.8	10.1
8	α -硫丹	0.035	69.0	2.2	68.4	9.0
9	<i>p,p'</i> -滴滴伊	0.035	97.3	2.0	90.3	7.3
10	狄氏剂	0.035	75.6	2.3	76.9	7.5
11	异狄氏剂	0.035	64.7	1.6	60.4	7.1
12	β -硫丹	0.035	96.5	1.6	89.1	5.7
13	<i>p,p'</i> -滴滴滴	0.035	98.5	3.1	88.3	9.8
14	<i>o,p'</i> -滴滴涕	0.035	86.5	2.0	85.3	8.1
15	<i>p,p'</i> -滴滴涕	0.035	71.5	1.5	69.9	8.4
16	灭蚁灵	0.035	54.5	1.1	56.5	8.1

表 2-7 有机磷农药类分析比较结果

序号	化合物名称	添加浓度 (mg/kg)	微波萃取		索氏萃取	
			回收率 (%)	相对标准 偏差(%)	回收率 (%)	相对标准 偏差(%)
1	敌敌畏	1.0	65.5	0.2	59.2	5.6
2	内吸磷	1.0	70.2	0.1	57.8	5.9
3	乐果	1.0	75.2	0.2	68.6	3.9
4	马拉硫磷	1.0	80.9	0.5	76.0	7.0
5	对硫磷	1.0	90.8	1.0	83.6	6.3
6	甲基对硫磷	1.0	90.1	0.1	86.6	5.6
7	速灭磷	1.0	89.2	0.9	85.1	4.4
8	甲拌磷	1.0	85.6	1.2	82.3	5.1
9	杀螟硫磷	1.0	84.5	1.1	79.8	4.8
10	水胺硫磷	1.0	80.2	0.8	77.3	6.9
11	杀扑磷	1.0	75.2	0.9	87.9	7.1

表 2-8 多氯联苯类分析比较结果

序号	化合物名称	化合物别名	添加浓度 (mg/kg)	微波萃取		索氏萃取	
				回收率(%)	相对标准偏差(%)	回收率(%)	相对标准偏差(%)
1	2,4'-二氯联苯	PCB 8	0.035	94.9	2.8	98.6	2.7
2	2,2',5-三氯联苯	PCB 18	0.035	76.6	3.4	85.9	3.3
3	2,4,4'-三氯联苯	PCB 28	0.035	68.9	3.2	72.0	3.9
4	2,2',3,5'-四氯联苯	PCB 44	0.035	81.5	3.4	83.6	4.4
5	2,2',5,5'-四氯联苯	PCB 52	0.035	85.3	3.0	88.6	10.6
6	2,3',4,4'-四氯联苯	PCB 66	0.035	88.8	3.5	96.9	9.6
7	3,3',4,4'-四氯联苯	PCB 77	0.035	88.1	3.1	94.7	8.5
8	2,2',4,5,5'-五氯联苯	PCB 101	0.035	93.0	3.1	96.5	7.4
9	2,3,3',4,4'-五氯联苯	PCB 105	0.035	72.5	3.3	78.1	2.8
10	2,3',4,4',5-五氯联苯	PCB 118	0.035	68.6	3.3	72.6	8.3
11	3,3',4,4',5-五氯联苯	PCB 126	0.035	60.0	3.4	61.5	8.8
12	2,2',3,3',4,4'-六氯联苯	PCB 128	0.035	71.3	2.6	78.1	8.3
13	2,2',3,4,4',5-六氯联苯	PCB 138	0.035	80.4	2.5	89.2	10.5
14	2,2',4,4',5,5'-六氯联苯	PCB 153	0.035	63.1	2.3	67.1	9.8
15	2,2',3,3',4,4',5-七氯联苯	PCB 170	0.035	62.9	1.1	65.5	6.3
16	2,2',3,4,4',5,5'-七氯联苯	PCB 180	0.035	60.0	1.5	66.0	6.9
17	2,2',3,4',5,5',6-七氯联苯	PCB 187	0.035	74.2	2.7	72.6	6.5
18	2,2',3,3',4,5,5',6-八氯联苯	PCB 195	0.035	75.0	2.4	79.7	8.0
19	2,2',3,3',4,4',5,5',6-九氯联苯	PCB 206	0.035	79.4	1.8	77.5	7.4
20	2,2',3,3',4,4',5,5',6,6'-十氯联苯	PCB 209	0.035	57.0	1.1	56.0	8.0

3 方法验证结论

(1) 在进行方法验证报告数据统计时，所有数据全部采用，未进行取舍。

(2) 对多环芳烃类样品，微波萃取法加标样品的加标回收率和回收率相对标准偏差均优于索氏提取法；对苯酚类样品，微波萃取法加标样品的加标回收率和回收率相对标准偏差均优于索氏提取法；对酞酸酯类样品，微波萃取法加标样品的加标回收率和回收率相对标准偏差大部分优于索氏提取法；但邻苯二甲酸丁基苯酯加标样品的加标回收率微波萃取法稍低于索氏提取法；对有机氯农药类样品，微波萃取法加标样品的加标回收率和回收率相对标准偏差大部分优于索氏提取法；但 α -六六六、 β -六六六、艾氏剂、狄氏剂、灭蚁灵加标样品的加标回收率微波萃取法稍低于索氏提取法；对有机磷农药类样品，微波萃取法加标样品的加标回收率和回收率相对标准偏差大部分优于索氏提取法；但杀扑磷加标样品的加标回收率微波萃取法稍低于索氏提取法；对多氯联苯类样品，微波萃取法加标样品的回收率相对标准偏差大部分优于索氏提取法；但大部分加标回收率微波萃取法低于索氏提取法，只有 PCB 206 和 PCB 209 提取加标回收加标优于索氏提取法。

从统计结果上看，采用微波萃取法对有机污染物的提取，在数据的稳定性程度上要高于索氏提取法，其主要原因是微波萃取法是在密闭状态下对土壤、沉积物中的有机物进行提取，而索氏提取法是采用半封闭的状态下进行提取。但针对沸点较高、化学性质较稳定的物质如多氯联苯，微波萃取法提取的效率稍差于索氏提取法。

(3) 从采用微波萃取法对标准土壤样品中多环芳烃类和酞酸酯类分析，沉积物标准样品多环芳烃类分析，分析结果均能满足要求。

(4) 实际土壤样品中的多环芳烃分析结果的精密度为2.4%~50.3%，与样品中多环芳烃的含量有密切的关系，其加标回收率的相对标准偏差为1.3%~7.3%，加标回收率为74.5%~113%；实际土壤样品酞酸酯分析结果的精密度为2.9%~7.3%，加标回收率的相对标准偏差为1.2%~3.2%，加标回收率为74.3%~103%。