

《土壤 地恩梯、梯恩梯、黑索金的测定
气相色谱法（征求意见稿）》
编制说明

《土壤 地恩梯、梯恩梯、黑索金的测定 气相色谱法》

标准编制组

二〇二三年八月

目 录

1 项目背景	1
1.1 任务来源	1
1.2 工作过程	1
2 与相关标准的关系分析	2
2.1 目标化合物的理化性质及环境危害	2
2.2 相关环保标准和环保工作的需要	5
2.3 国内外相关分析方法研究	8
2.4 上述方法与本标准的关系	12
3 标准制定的基本原则和技术路线	12
3.1 标准制定的基本原则	12
3.2 标准制定的技术路线	12
4 标准的主要条文	14
4.1 标准的方法原理	14
4.2 标准的研究内容	14
5 主要试验、验证及试行结果	14
5.1 目标物化合物确定的依据和理由	14
5.2 试剂和材料	14
5.3 仪器和设备	16
5.4 样品	16
5.5 样品的前处理	18
5.6 分析步骤	24
5.7 标准曲线及谱图	30
5.8 结果计算与表示	32
5.9 实验室内检出限及测定下限	32
5.10 实验室内精密度和正确度	33
5.11 质量保证与质量控制	34
5.12 废物处理	34
6 方法验证	34
6.1 方法验证方案	34
6.2 方法验证过程	37
6.3 方法验证结论	38
附件一 方法验证报告	39

《土壤 地恩梯、梯恩梯、黑索金的测定 气相色谱法》

编制说明

1 项目背景

1.1 任务来源

2019年6月，我单位与中国环境监测总站签署了《场地土壤污染物监测标准体系构建与现场监测技术应用示范》合同，任务之一就是构建有机污染物监测标准体系。我单位确定了构建土壤中地恩梯、梯恩梯、黑索金的监测标准，于2022年6月向中国环境科学学会申报了《土壤 地恩梯、梯恩梯、黑索金的测定 气相色谱法》团体标准，并于当年12月通过了形式审查、专家论证等程序，正式立项。

1.2 工作过程

1.1.1 成立工作小组

2019年6月，我单位与中国环境监测总站签署了《场地土壤污染物监测标准体系构建与现场监测技术应用示范》合同后，成立了以中心领导作为项目负责人、其他有机污染物研究人员和分析测试人员作为技术骨干的工作团队。根据项目研究内容和要求，拟构建《土壤 地恩梯、梯恩梯、黑索金的测定 气相色谱法》监测标准，并于2019年12月成立了以我单位从事样品前处理、气相色谱分析为主的工作小组。

1.1.2 查询国内外相关标准和文献资料

2020年1月~4月，工作小组广泛检索和收集了世界卫生组织（WHO）、国际标准化组织（ISO）、美国环境保护局（EPA）、日本标准化组织（JIS）以及欧盟等其他国家或地区的相关标准；并对国内卫生、地质、水利、环境等相关行业的控制标准、检测标准和方法等进行了全面深入研读；此外还检索和收集了国内外大量相关的文献材料。

通过这些资料收集整理和文献调研工作，工作小组对国内外土壤中地恩梯、梯恩梯、黑索金的各种检测方法、环境质量标准等多个方面有了较为全面的了解，工作小组结合检索和收集的文献资料确定了方法制订的方向和技术路线，进行试验方案设计。

1.1.3 研究建立标准方法

2020年5月~2022年5月，工作小组结合课题意见及其他标准制定的要求，参照《土壤和沉积物 半挥发性有机物的测定 气相色谱-质谱法》（HJ 834-2017）、《水质 梯恩梯、黑索金、地恩梯的测定 气相色谱法》（HJ 600-2011）、《水质 硝基苯类化合物的测定 液液萃取/固相萃取-气相色谱法》（HJ 648-2013）、《Soil quality - Determination of selected explosives and related compounds -Part3: Method using liquid chromatography-tandem Mass spectrometry (LC-MS/MS)》（ISO 11916-3）确定了实验方法，并进行方法前处理条件的选择、仪器分析条件的优化，方法精密度、正确度及检出限的测定等大量的实验研究，确定最佳实验条件。

1.1.4 申报中国环境科学学会团体标准

根据已有的方法研究成果及项目组的意见，我单位于 2022 年 6 月向中国环境科学学会申报了《土壤 地恩梯、梯恩梯、黑索金的测定 气相色谱法》团体标准，并于当年 12 月通过了形式审查、专家论证等程序，正式立项。

1.1.5 编写标准方法验证方案

2023 年 1 月~3 月，根据已经建立的监测方法，编写了《土壤 地恩梯、梯恩梯、黑索金的测定 气相色谱法》方法验证方案，并准备方法验证样品。

1.1.6 方法验证工作

2023 年 4 月，根据《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ 168-2020）的要求，组织了 6 家有资质的实验室进行方法验证，于 2023 年 6 月初收回了全部验证报告，在此基础上进行了数据汇总和分析整理工作，并编写完成了《土壤 地恩梯、梯恩梯、黑索金的测定 气相色谱法》验证汇总报告。

1.1.7 编写标准征求意见稿和编制说明

2023 年 5 月~6 月，编写《土壤 地恩梯、梯恩梯、黑索金的测定 气相色谱法》的标准征求意见稿和编制说明。

1.1.8 召开征求意见稿技术审查会

2023 年 6 月，中国环境科学学会组织召开征求意见稿技术审查会，专家组听取了标准编制组所作的标准文本和编制说明的内容介绍，经质询、讨论，一致通过该标准征求意见稿的技术审查，建议修改完善后，提请公开征求意见。

2 与相关标准的关系分析

2.1 目标化合物的理化性质及环境危害

2.1.1 理化性质

地恩梯（2,4-dinitrotoluene），CAS 号：121-14-2，化学式为 $C_7H_6N_2O_4$ ，相对分子量 182.14，浅黄色针状结晶，有苦杏仁味；微溶于水、乙醇、乙醚，易溶于苯、丙酮；相对密度 1.52（水=1）、6.27（空气=1），蒸气压 13.33 kPa（157.7℃），闪点 207℃，熔点 69.5℃，沸点 300℃。具有一定的化学活性，受热可分解，水体中的二硝基甲苯可发生水解。极易燃、易爆。有剧毒，具有致癌性。地恩梯广泛用于有机合成，染料、油漆、涂料的制备，也是生产炸药的主要原料。

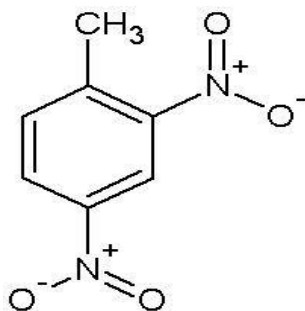


图1 地恩梯结构示意图

梯恩梯(2,4,6-trinitrotoluene), CAS 号: 118-96-7, 化学式为 $C_7H_5N_3O_6$, 分子量 227.13, 无色至黄色芳烃晶体; 难溶于水、乙醇、乙醚, 易溶于氯仿、苯、甲苯、丙酮; 相对密度 1.65 (水=1), 熔点 $81.8^{\circ}C$, 沸点 $240^{\circ}C$ 。梯恩梯的化学性质十分稳定, 它不会与金属发生化学反应或吸收水分。由于其良好的稳定性、相对较低的熔点和可塑性, 合成工艺相对简单和经济, 因此成为运用最为广泛的军用和民用炸药, 用于国防、采矿、开凿隧道的军火和爆破。除直接用作炸药外, 还是许多炸药及其中间体的原料。同时, 梯恩梯也是重要的化工原料, 用于制造染料、医药和试剂等。

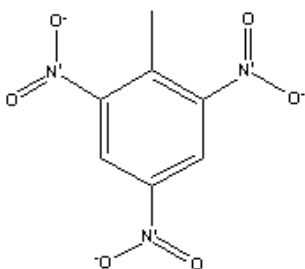


图2 梯恩梯结构示意图

黑索金 (1,3,5-trinitro-1,3,5-triazinane), CAS 号: 121-82-4, 化学式为 $C_3H_6N_6O_6$, 分子量 222.13, 纯品为白色结晶状固体, 不溶于水, 易溶于丙酮、醋酸, 微溶于乙醚、醋酸乙酯、甲醇等; 闪点 $405.6^{\circ}C$, 沸点 $747^{\circ}C$, 熔点 $205^{\circ}C$, 爆燃点 $230^{\circ}C$, 密度 $1.816g/cm^3$ 。黑索金的化学性质比较稳定, $50^{\circ}C$ 长期贮存不分解, 遇稀酸、稀碱无变化, 遇浓硫酸分解。黑索金原设想用于医药, 后来因为威力巨大 (TNT 的 1.5 倍) 被发展作炸药用途, 作为二次世界大战发展起来的重要高能单质炸药之一, 具有威力大、猛度高、化学稳定性好等特点, 已经被广泛用于军用武器装备和民用爆破器材。

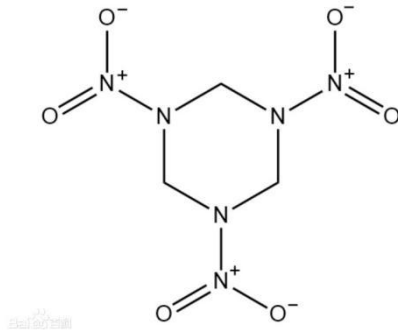


图 3 黑索金结构示意图

2.1.2 环境危害

地恩梯 (DNT)、梯恩梯 (TNT)、黑索金 (RDX) 同属于硝基芳香烃类化合物, 这类化合物因化学结构稳定, 在环境当中不易被分解转化, 其溶解性低、污染持久性与生物毒理性等特点, 一旦生产过程中产生的废水处理不当被排放进入环境后容易对土壤、地表水及地下水造成极大危害, 从而给环境污染治理工作造成巨大的挑战与困难。

梯恩梯 (TNT) 属高度危害毒物, 被列为一种可能致癌物, 可经皮肤、呼吸道、消化道进入人体, 主要危害是慢性中毒, 表现为中毒性胃炎、中毒性肝炎、再障贫血、中毒性白内障。有研究表明, 人长期暴露于 TNT 会增加患贫血症和肝功能不正常的几率。注射或吸入 TNT 的动物亦发现会影响血液和肝脏, 脾脏肿大和其他有关免疫系统的坏影响。亦有证据证明了 TNT 炸药对男性的生殖功能有不良影响。有一战期间, TNT 生产和装药工人中就有 2400 多人中毒, 其中 580 人死亡。由于 TNT 具有严重的危害性, 我国及美国等国家已将其列入优先控制物名单。美国上个世纪 80 年代就已经停止 TNT 的生产, 我国于 2005 年开始逐步淘汰铵炸药 (主要成分为硝酸铵和 TNT) 的生产。但自 TNT 被合成以来, 炸药军火的生产 and 旧军火的退役都在大规模的进行着, 到 1945 年, 美国每天每条军火生产线生产 TNT 的能力高达 65 吨, 德国每个月生产 2.36×10^4 吨 TNT。这种大规模的生产及其加工、使用和销毁导致了大量的 TNT 和硝基有机化合物进入环境。据估计, 美国有超过 120 万吨的土壤被炸药污染, 其污染物大部分是 TNT, 其他国家炸药污染土壤量估计在同一个数量级甚至更多。我国 TNT 所造成的环境污染也很严重, 工厂周围烟雾弥漫, 排放的废水和降尘对附近的河流和土壤造成了严重的污染, 对生态系统带来了毁灭性的打击; 此外, 在一些军事训练场, 遭受 TNT 污染的水、土壤及空气可通过皮肤接触、食物链、饮水链、呼吸链等途径对所在区域官兵的身体健康造成威胁。TNT 在表层污染土壤中的浓度可达 50-81g/kg。有些军事试验基地被 TNT 所污染, 军火所产生的污水会污染地面水和地下水, 污染的水呈粉红色, 这是因为水被 TNT 和黑索金所污染, 这些污染物被称为粉红水 (pinkwater), 要清理它十分困难和昂贵。

而地恩梯 (DNT) 则为 TNT 合成过程当中的中间产物, 其含量占整个产品中的 95% 以上。尽管上世纪 80 年代美国本土生产 TNT 的工业被基本终止, 但是在一些梯恩梯的污染场地, DNT 仍然是土壤和地下水中除梯恩梯之外的主要污染物。生产、使用 DNT 的工厂排放的废水、废气是主要污染源, 研究表明工厂附近空气中的 DNT 含量可以达到 2680mg/m^3 。该物质对环境有危害, 容易被沉积物、固体悬浮物吸附, 被其污染的水体

略带苦的金属味，呈淡黄色。由于 DNT 蒸气压较低，在水中溶解度较小，因此水中和土壤中的 DNT 不易挥发，存在时间较长，在地下水中有蓄积作用。可由吸入、食入、经皮吸收等途径进入人体，主要对中枢神经系统，以及心血管系统和循环系统造成毒性作用，急性中毒症状表现为头痛、头晕、兴奋、虚弱、恶心、呕吐、气短、倦睡、甚至神志丧失及死亡。

黑索金 (RDX) 在首次被叙述制造是被推荐作为医用药物，后面发现威力巨大 (TNT 的 1.5 倍)，才被发展作炸药用途，RDX 是乌洛托品经硝化而制成。RDX 的毒性远小于 TNT，但仍有毒，吸入后可中毒，误服可引起头晕、恶心、呕吐、流涎、多汗，重者发生抽搐，对人的毒性包括中枢神经系统、胃肠和肾脏损害，其中以中枢神经系统症状和体征最常见 RDX 主要通过呼吸道吸入或皮肤吸收而产生毒性作用，导致中枢神经系统、胃肠和肾脏受到损害。其中以中枢神经系统症状和体征最为常见。急性中毒主要表现为典型、反复的癫痫样发作。中毒途径主要通过吸入或口服，中毒症状主要表现为头晕、恶心、呕吐、流涎、多汗、重者发生抽搐。作为第三代含能物质，在建国以来国内军工企业大力生产黑索金，在军事、工业等方面大量使用，导致水体，土壤等污染严重。富含铅，因此对环境污染严重。

2.2 相关环保标准和环保工作的需要

梯恩梯和地恩梯属于我国水中 68 种优先控制污染物黑名单，地恩梯属于美国 EPA 水环境中 129 种优先污染物。国内外针对地恩梯、梯恩梯、黑索金的排放 (控制) 标准也大多是对水环境的要求。

我国现行的《土壤环境质量 建设用地土壤污染风险管控标准 (试行)》未对梯恩梯 (2,4,6-三硝基甲苯) 和黑索金 (RDX) 规定限值，只对地恩梯 (2,4-二硝基甲苯) 做出了规定。我国环境质量标准与排放标准对梯恩梯、地恩梯、黑索金的限值要求，见表 1。

国际上，美国、日本、欧盟各国等都制定了相应的土壤环境质量标准，但是各国在选取控制指标时有些许差异，美国、意大利等国家也仅将梯恩梯和地恩梯纳入土壤控制指标，见表 2、表 3、表 4。

表 1 梯恩梯、地恩梯、黑索金的环境质量标准与污染物排放标准

序号	标准号	标准名称	标准限制
1	GB 36600-2018	土壤环境质量 建设用地土壤污染风险管控标准 (试行)	2,4-二硝基甲苯： 筛选值：1.8 mg/kg (第一类用地) 5.2 mg/kg (第二类用地) 管制值：18 mg/kg (第一类用地) 52 mg/kg (第二类用地)
2	GB 3838-2002	地表水环境质量标准	2,4-二硝基甲苯：0.0003 mg/L 2,4,6-三硝基甲苯：0.5 mg/L
3	GB/T 14848-2017	地下水质量标准	2,4-二硝基甲苯： ≤ 0.1 μg/L (I类) ≤ 0.5 μg/L (II类) ≤ 5.0 μg/L (III类)

			$\leq 60.0\mu\text{g/L}$ (IV类) $> 60.0\mu\text{g/L}$ (V类)
4	GB 8978-1996	污水综合排放标准	硝基苯类: 一级标准: 2.0 mg/L 二级标准: 3.0 mg/L 三级标准: 5.0 mg/L
5	GB 14470.1-2002	兵器工业水污染物排放标准 火炸药	2003.6.30 前建成 2,4-二硝基甲苯: 3.0 mg/L (硝化甘油系火炸药) 10 mg/L (单质炸药) 15 mg/L (火炸药工业废酸浓缩 锅式) 2,4,6-三硝基甲苯: 3.0 mg/L (粉状铵梯炸药 年产量 > 6000t) 4.0 mg/L (粉状铵梯炸药 年产量 $\leq 6000\text{t}$) 10 mg/L (单质炸药 梯恩梯) 15 mg/L (火炸药工业废酸浓缩 锅式) 黑索金 (RDX) 5.0 mg/L (单质炸药) 2003.7.1 起建设 2,4-二硝基甲苯: 3.0 mg/L (硝化甘油系火炸药) 5.0 mg/L (单质炸药 梯恩梯) 5.0 mg/L (火炸药工业废酸浓缩 真空法) 2,4,6-三硝基甲苯: 0.5 mg/L (粉状铵梯炸药 年产量 > 6000t) 0.5 mg/L (粉状铵梯炸药 年产量 $\leq 6000\text{t}$) 5.0 mg/L (单质炸药 梯恩梯) 5.0 mg/L (火炸药工业废酸浓缩 真空法) 黑索金 (RDX) 3.0 mg/L (单质炸药 黑索金)
6	GB14470.3-2011	弹药装药行业水污染物排放标准	梯恩梯 (TNT): 0.5 mg/L 地恩梯 (DNT): 0.5 mg/L 黑索金 (RDX): 0.2 mg/L
7	GBZ 2.1-2019	工作场所有害因素职业接触限值 第1部分: 化学有害因素	2,4,6-三硝基甲苯: (PC-TWA) 0.2 mg/m ³ (皮) (PC-STEL) 0.5 mg/m ³ (皮) 黑索金(RDX): (PC-TWA) 1.5 mg/m ³ (皮)

8	DB11/T 811-2011	北京市 场地土壤环境风险评价筛选值	2,4-二硝基甲苯： 0.6 mg/kg(住宅用地) 0.7 mg/kg (公园与绿地) 1 mg/kg (工业/商服用地)
9	DB11/ 307-2013	北京市 水污染物综合排放标准	排入地表水体： 2,4-二硝基甲苯： 0.2 mg/L (A 排放限值) 0.5 mg/L (B 排放限值) 2,4,6-三硝基甲苯： 0.2 mg/L (A 排放限值) 0.5 mg/L (B 排放限值) 黑索金 (RDX) 0.1 mg/L (A 排放限值) 0.2 mg/L (B 排放限值) 排入公共污水处理系统： 2,4-二硝基甲苯：0.5 mg/L 2,4,6-三硝基甲苯：0.5 mg/L 黑索金 (RDX)：0.2 mg/L

表 2 美国 EPA 土壤区域筛选值 (2020.5)

污染物	土壤区域筛选值 (mg/kg)		
	居住用地	工业用地	基于地下水保护
2,4-二硝基甲苯	1.7	7.4	0.00032
2,4,6-三硝基甲苯	21	96	0.015

表 3 加利福尼亚州内陆地表水和封闭海湾、河口的优先有毒污染物标准

污染物	人类健康 (致癌物风险为 10^{-6}) :	
	水和生物 ($\mu\text{g/L}$)	生物 ($\mu\text{g/L}$)
2,4-二硝基甲苯	0.11	9.1

表 4 意大利土壤质量限值

污染物	土壤质量限值		
	公共公园 (mg/Kg)	商业/工业用地 (mg/Kg)	地下水 ($\mu\text{g/L}$)
2,4-二硝基甲苯	0.05	5	10

2,4,6-三硝基甲苯	0.05	5	10
-------------	------	---	----

2.3 国内外相关分析方法研究

2.3.1 国内分析方法

硝基芳香烃类化合物是军事及化工行业的主要污染因子，大气和废水中的地恩梯、梯恩梯、黑索金通过干湿沉降，进入到土壤及沉积物当中并形成累积，但多年来对水质中梯恩梯、地恩梯、黑索金的研究及报道较多，而土壤中较少。目前国内土壤和沉积物中梯恩梯、地恩梯、黑索金的标准分析方法还不完善，分析方法很少且不全。

《土壤和沉积物 半挥发性有机物的测定 气相色谱-质谱法》（HJ 834-2017）规定了土壤和沉积物中半挥发性有机物的测定方法，该标准采用气相色谱分离，质谱检测器测定。当取样量为20.0 g时，在提取方法为加压流体萃取、浓缩方法为旋转蒸发和氮吹浓缩、净化方法为凝胶渗透色谱净化的条件下，2,4-二硝基甲苯的检出限为0.2 mg/kg、测定下限为0.8 mg/kg。

《水质 梯恩梯、黑索金、地恩梯的测定 气相色谱法》（HJ 600-2011）^[7]规定了弹药装药工业废水中梯恩梯、黑索金、地恩梯的测定方法。该标准利用苯萃取样品中的目标物，萃取液经气相色谱分离后，用电子捕获检测器测定。选用不同的色谱柱，方法检出限也不同。使用填充柱时的检出限为：梯恩梯0.02 mg/L、黑索金0.1 mg/L、地恩梯0.01 mg/L；使用毛细管柱时的检出限为：梯恩梯0.02 mg/L、黑索金0.05 mg/L、地恩梯0.01 mg/L。

我国已有的相关标准分析方法详见表5。

表 5 国内关于梯恩梯、地恩梯、黑索金测定的标准方法

标准编号	标准名称	适用范围	目标化合物	分析方法
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	土壤、沉积物	DNT	GC/MS
HJ 600-2011	水质 梯恩梯、黑索金、地恩梯的测定 气相色谱法	废水	DNT、TNT、 RDX	GC/ECD
HJ 599-2011	水质 梯恩梯的测定 N-氯代十六烷基吡啶- 亚硫酸钠分光光度法	废水	TNT	分光光度 法
HJ 598-2011	水质 梯恩梯的测定 亚硫酸钠分光光度法	废水	TNT	分光光度 法
HJ 648-2013	水质 硝基苯类化合物的测定 液液萃取/固相萃取-气相色谱法	水和废水	DNT、TNT	GC/ECD
GBZ/T 300.146-2017	工作场所空气有毒物质测定第 146 部分： 硝基苯、硝基甲苯和硝基氯苯	空气	DNT、TNT	GC/ECD
GBZ/T 300.159-2017	工作场所空气有毒物质测定第 159 部分： 硝化甘油、硝基胍、奥克托今和黑索金	空气	RDX	GC/ECD
GB/T 13901-92	水质 二硝基甲苯的测定 示波极谱法	废水	DNT	示波极谱 法
GB/T 13900-92	水质 黑索金的测定 分光光度法	废水	RDX	分光光度 法

HJ 716-2014	水质 硝基苯类化合物的测定 气相色谱-质谱法	水和废水	DNT、TNT	GC/MS
HJ 592-2010	水质 硝基苯类化合物的测定 气相色谱法	废水	DNT、TNT	GC/FID

2.3.2 国际分析方法

目前,国外各类标准方法中,EPA和ISO关于土壤中地恩梯、梯恩梯、黑索金的分析方法较为全面。

EPA Method 8095: 适用于水和土壤中爆炸物的测定,土壤样品用乙腈在超声波水浴或振荡器中提取后,使用GC/ECD进行分析。当土壤样品量为2.00 g、加标量为50 µg/kg时,在水冷超声浴中用10 mL乙腈通过18小时超声进行提取,地恩梯、梯恩梯和黑索金的回收率为93%~120%。

ISO 11916-2: 适用于土壤中选定爆炸物和相关化合物的测定,使用GC/ECD或GC/MS测定。该方法包含索氏提取、机械振荡、超声波萃取、加压流体萃取等四种提取方式。

国外已有的相关标准分析方法详见表6。

表6 国外关于梯恩梯、地恩梯、黑索金测定的标准方法

标准编号	标准名称	适用范围	目标化合物	分析方法
EPA Method 8091	Nitroaromatics and Cyclic Ketones By Gas Chromatography(GC/ECD)	液体及固体	DNT	GC/ECD 或 GC/NPD
EPA Method 8095	Explosives by Gas Chromatography	水和土壤	DNT、TNT、 RDX	GC/ECD
EPA Method 8270E	Semivolatle Organic Compounds by Gas Chromatography/Mass Spectrometry(GC/MS)	水、气、土壤和固体 废物浸出液	DNT	GC/MS
EPA Method 8330B	Nitroaromatics,Nitrimines,And Nitrate Esters by High Performance Liquid Chromatography(HPLC)	水、土壤和沉积物	DNT、TNT、 RDX	HPLC
ISO 11916-1	Soil quality - Determination of selected explosives and related compounds - Part 1: Method using high-performance liquid chromatography (HPLC) with ultraviolet detection	土壤	DNT、TNT、 RDX	HPLC
ISO 11916-2	Soil quality- Determination of selected explosives and related compounds - Part 2: Method using gas chromatography(GC) with electron capture detection(ECD) or mass spectrometric detection(MS)	土壤	DNT、TNT	GC/ECD 或 GC/MS

ISO 11916-3	Soil quality - Determination of selected explosives and related compounds - Part3: Method using liquid chromatography-tandem Mass spectrometry (LC-MS/MS)	土壤	DNT、TNT、RDX	LC-MS/MS
-------------	-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	----	-------------	----------

2.3.3 其他文献方法

国内研究梯恩梯和地恩梯的分析测定较多，涉及水、土壤和空气，分析方法主要有分光光度法、气相色谱法、气相色谱-质谱法等，但是涉及黑索金的测定方法研究较少。而土壤样品的前处理，是地恩梯、梯恩梯、黑索金分析测定至关重要的一步，是测定误差的主要来源、重点和难点。土壤样品的前处理中，提取方法有索氏萃取、超声波提取、加压流体萃取等，浓缩方法有氮吹浓缩、旋转蒸发浓缩等，净化方法有凝胶渗透色谱净化、层析柱净化等。

《ASE-气相色谱/质谱法测定土壤硝基苯类化合物》一文中，重点阐述了优化土壤中硝基苯类化合物加速溶剂萃取/净化方法的最佳条件，其结果表明：采用丙酮-二氯甲烷混合溶剂（1：1，V/V）为萃取溶剂，萃取温度 80℃，循环 2 次；经硅酸镁柱净化，气相色谱/质谱法进行分析，有良好的分离效果。2,4-二硝基甲苯：RRF 的 RSD 为 17.8%、检出限为 8 μg/kg；2,4,6-三硝基甲苯：RRF 的 RSD 为 16.3%、检出限为 8 μg/kg。

《超声提取气相色谱法测土壤中硝基苯类化合物》一文中，前处理方式采用超声波提取、旋转蒸发浓缩，再经气相色谱分离，电子捕获器（ECD）测定。结果表明该方法检测灵敏度高，定性定量准确。其中，2,4-二硝基甲苯：标准曲线相关系数 R=0.99996，检出限 0.0005 mg/kg；2,4,6-三硝基甲苯：标准曲线相关系数 R=0.99971，检出限 0.0001 mg/kg。以辽阳庆阳化工厂厂区内某点位采集到土壤实际样品做样品加标回收率实验，回收率 2,4-二硝基甲苯为 74%；2,4,6-三硝基甲苯为 120%。

《土壤中微量炸药的分散固相萃取-高效液相色谱检测方法研究》一文中，采用加速溶剂萃取、盐析萃取以及 QuEChERS EN 分散固相萃取方法进行样品前处理、液相色谱分离和 DAD 紫外检测器检测。其中，2,4,6-三硝基甲苯（TNT）的定性检出线为 0.05 μg/g，定量检出限为 0.2 μg/g；黑索金（RDX）的定性检出线为 0.05 μg/g，定量检出限为 0.2 μg/g。通过对采自某炸药工房附近区域地面土壤层的实际样品进行分析，表明该方法适合于实际土壤样品中对不同炸药含量的定量检测。

国内外关于梯恩梯、地恩梯、黑索金分析测定的部分文献情况，详见表 7。

表 7 国内测定地恩梯、梯恩梯、黑索金的分析方法及文献资料

文献来源	适用范围	目标化合物	前处理方法	分析方法
ASE-气相色谱/质谱法测定土壤硝基苯类化合物（王艳丽等 2019 年）	土壤	DNT、TNT	快速溶剂萃取	GC/MS
快速溶剂萃取-气相色谱-质谱法测定土壤中 15 种硝基苯类化合物（王桂珍 2018 年）	土壤	DNT、TNT	快速溶剂萃取	GC/MS

采用安捷伦 5977B GC/MS 测定土壤中硝基苯类化合物含量(孔晔等 2017 年)	土壤	DNT、TNT	快速溶剂萃取	GC/MS
超声提取气相色谱法测土壤中硝基苯类化合物(孙壮等 2016 年)	土壤	DNT、TNT	超声波提取、旋转蒸发浓缩	GC/ECD
土壤中微量炸药的分散固相萃取-高效液相色谱检测方法研究(杨秀兰等 2015 年)	土壤	TNT、RDX	加速溶剂与盐析效应萃取、分散固相萃取与纯化过滤	HPLC-UV
电化学方法在检测三硝基甲苯中的研究进展(吴淼等 2020 年)	水、土壤	TNT	/	电化学法
固相萃取-高效液相色谱法检测水中微量炸药组分(杨秀兰等 2017 年)	水	TNT、RDX	固相萃取	HPLC-DAD
吹扫捕集-气相色谱-质谱法测定地表水中 5 种硝基苯类化合物(刘淑容 2016 年)	水	DNT、TNT	吹扫捕集	GC/MS
高效液相色谱法测定地表水中硝基苯类化合物(余彬彬等 2016 年)	水	DNT、TNT	微孔滤膜过滤	HPLC
气相色谱-质谱法测定水和沉积物中 15 种硝基苯类化合物的固相萃取净化条件的比较(李利荣等 2013 年)	水、沉积物	DNT、TNT	固相萃取	GC/MS
环境中梯恩梯和黑索金的测定(金然 1993 年)	水、土壤、底泥及剥离物	TNT、RDX	有机溶剂直接萃取	HPLC-UV
气相色谱法同时测定工作场所空气中 7 种芳香族硝基化合物(王菲等 2017 年)	空气	DNT、TNT	/	GC/ECD
ASE-SPE-GC/MS 法测定皮革制品中 15 种硝基苯类化合物(潘建君等 2019 年)	皮革制品	DNT、TNT	快速溶剂萃取、固相萃取净化、旋转蒸发仪浓缩	GC/MS
Determination of nitroaromatic, nitramine, and nitrate ester explosives in soil by gas chromatography and an electron capture detector (Marianne E Walsh 2001 年)	水、土壤	DNT、TNT、RDX	乙腈超声提取	GC/ECD

2.4 上述方法与本标准的关系

综合国内外标准和分析方法，对于土壤中爆炸物的提取，使用较多的是超声波提取和快速溶剂萃取，快速溶剂萃取采用密闭系统，操作简便、速度快、回收率高。仪器分析方式，不论是国内外标准还是文献，均涉及到四种分析方法，气相色谱法、气相色谱/质谱法、液相色谱法和液相色谱/质谱法，这些方法原理均是科学可行的，但在仪器类型、操作难易、经济性等方面存在一定差异，其中 GC/ECD 操作简单、成本较低，目标化合物响应高、检出限低、分析周期短。综合上述研究，本标准采用快速溶剂萃取，经气相色谱分离，ECD 检测器测定。

3 标准制定的基本原则和技术路线

3.1 标准制定的基本原则

(1) 环境监测分析方法标准的制订符合《国家环境保护标准制修订工作管理办法》和《环境监测分析方法标准制修订技术导则》(HJ168-2020)的要求。

(2) 方法的检出限和测定范围必须满足相关环保标准和环保工作的要求。

(3) 制订的方法必须准确可靠，能够满足各项方法特性指标的要求。

(4) 制订的方法具有普遍适用性、可操作性，易于推广使用。

3.2 标准制定的技术路线

编制组参照国内外已发布的关于测定地恩梯、梯恩梯和黑索金化合物的标准方法，结合目标化合物的特点以及气相色谱法的检测范围，从中优选出适合该标准方法，并适应我国现有监测设备状况的目标化合物；探讨了样品采集、运输保存、样品前处理条件、仪器分析方法、质量控制与质量保证技术研究等内容，通过 6 家实验室间的方法验证，给出该方法的精密度、正确度、检出限及测定范围等技术特性指标及质量控制内容。本标准制订技术路线见图 4:

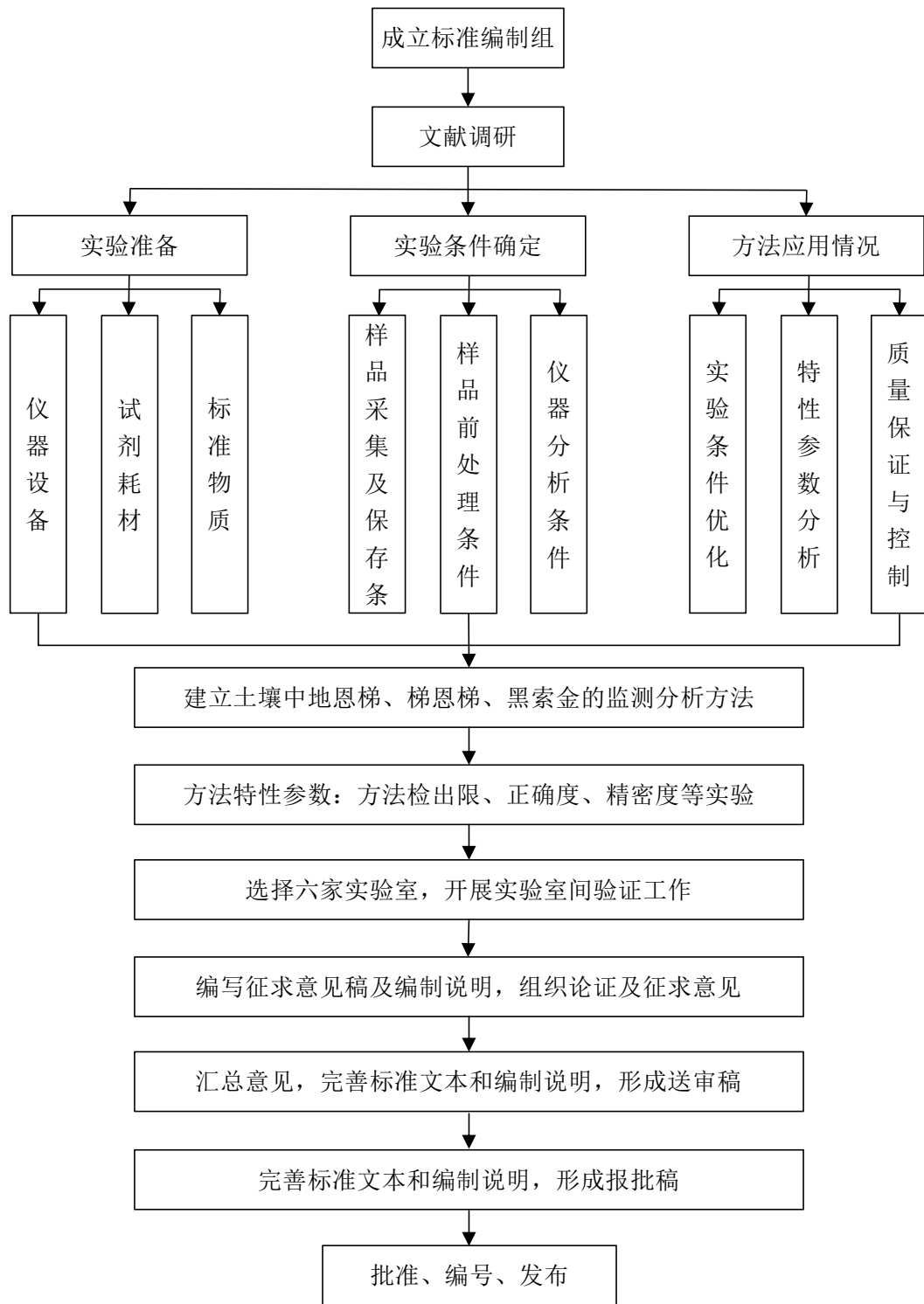


图 4 技术路线图

4 标准的主要条文

4.1 标准的方法原理

土壤中的地恩梯、梯恩梯和黑索金采用加压流体萃取法提取，提取液用氮吹或旋转蒸发浓缩、硅酸镁小柱净化后，经气相色谱分离，ECD 检测器测定，根据保留时间定性，外标法定量。

4.2 标准的研究内容

标准规定了对土壤中的地恩梯、梯恩梯和黑索金的监测分析方法，包括适用范围、方法原理、试剂和材料、仪器和设备、样品采集和保存、样品制备、试样制备、定性定量方法、结果的表示、质量控制和质量保证等几方面的内容，研究的主要目的在于建立既适应当前环境保护工作的需要，又满足当前实验室仪器设备要求的标准分析方法。

主要技术内容有以下几方面：

- (1) 研究地恩梯、梯恩梯和黑索金采样方法，包括采样参考条件、样品保存条件等；
- (2) 优化样品提取、净化及浓缩等前处理条件；
- (3) 选择合适的色谱柱、升温程序、进样口温度等条件，优化出最佳的仪器参数条件；
- (4) 确定方法检出限、精密度、正确度等方法特性指标。

5 主要试验、验证及试行结果

5.1 目标物化合物确定的依据和理由

编制组主要从污染物排放限值和环境质量标准限值要求、国内外标准方法和相关文献研究现状、目标化合物的性质和环境危害、标准物质是否易于购买等方面出发，确定本标准的目标化合物。具体情况如下：

1、相关污染物排放限值和环境质量标准限值要求。我国现行的《土壤环境质量 建设用地土壤污染风险管控标准（试行）》未对梯恩梯（2,4,6-三硝基甲苯）和黑索金（RDX）规定限值，只规定了地恩梯（2,4-二硝基甲苯）限值要求；国际上，美国、日本、欧盟各国等都制定了相应的土壤环境质量标准，但是各国在选取控制指标时有些许差异，美国、意大利等国家也仅将梯恩梯和地恩梯纳入土壤控制指标。

2、国内外标准方法和相关文献研究现状。有关的研究报告和文献资料显示，硝基芳香烃类化合物是军事及化工行业的主要污染因子，大气和废水中的地恩梯、梯恩梯、黑索金通过干湿沉降，进入到土壤及沉积物当中并形成累积，其污染状况不容忽视，但目前国内土壤和沉积物中梯恩梯、地恩梯、黑索金的标准分析方法还不完善，分析方法很少且不全。结合目标物的环境危害，最终确定目标物为地恩梯、梯恩梯和黑索金。

5.2 试剂和材料

5.2.1 标准物质

(1) 地恩梯标准贮备液： $\rho=1000\text{ mg/L}$ 。2,4-二硝基甲苯，直接购买市售有证标准溶液。溶剂为甲醇，在 $-25\text{ }^{\circ}\text{C}\sim-15\text{ }^{\circ}\text{C}$ 冷冻避光保存。标准品或有证标准溶液的保存时间均参照标准证书。

(2) 梯恩梯标准贮备液： $\rho=1000\text{ mg/L}$ 。2,4,6-三硝基甲苯，直接购买市售有证标准溶液。溶剂为乙腈或甲醇，在 $-25\text{ }^{\circ}\text{C}\sim-15\text{ }^{\circ}\text{C}$ 冷冻避光保存。标准品或有证标准溶液的保存时间均参照标准证书。

(3) 黑索金标准贮备液： $\rho=1000\text{ mg/L}$ 。1,3,5-三硝基六氢-对称三氮杂苯或 1,3,5-三硝基杂环己烷，直接购买市售有证标准溶液。溶剂为乙腈，在 $-25\text{ }^{\circ}\text{C}\sim-15\text{ }^{\circ}\text{C}$ 冷冻避光保存。标准品或有证标准溶液的保存时间均参照标准证书。

(4) 混合标准使用溶液：用丙酮-正己烷混合溶剂稀释地恩梯、梯恩梯、黑索金标准贮备液，使地恩梯、梯恩梯浓度为 10.0 mg/L ，黑索金浓度为 20.0 mg/L 。该溶液于 $-25\text{ }^{\circ}\text{C}\sim-15\text{ }^{\circ}\text{C}$ 冷冻避光保存，可保存 30 d。

5.2.2 标准使用液的稳定性研究

为考查混合标准使用液的稳定性，编制组对配制的地恩梯、梯恩梯浓度为 10 mg/L ，黑索金浓度为 20 mg/L 的混合标准使用液，密封后置于 $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的冰箱中保存，分别于 0 d、3 d、7 d、15 d、30 d、45 d 时，用丙酮-正己烷混合溶剂稀释标准使用液进行跟踪测试，地恩梯、梯恩梯和黑索金浓度分别为 1.0 mg/L 、 1.0 mg/L 、 2.0 mg/L 。结果如图 4 所示：在 0 d~40 d 时间范围内，目标化合物的平均浓度水平降解率在 30 d 内均 $\leq 10\%$ ，45 d 时，地恩梯、梯恩梯的降解率大于 10%，黑索金的降解不明显，故标准使用液可在 $-25\text{ }^{\circ}\text{C}\sim-15\text{ }^{\circ}\text{C}$ 冷冻避光保存 30 d。

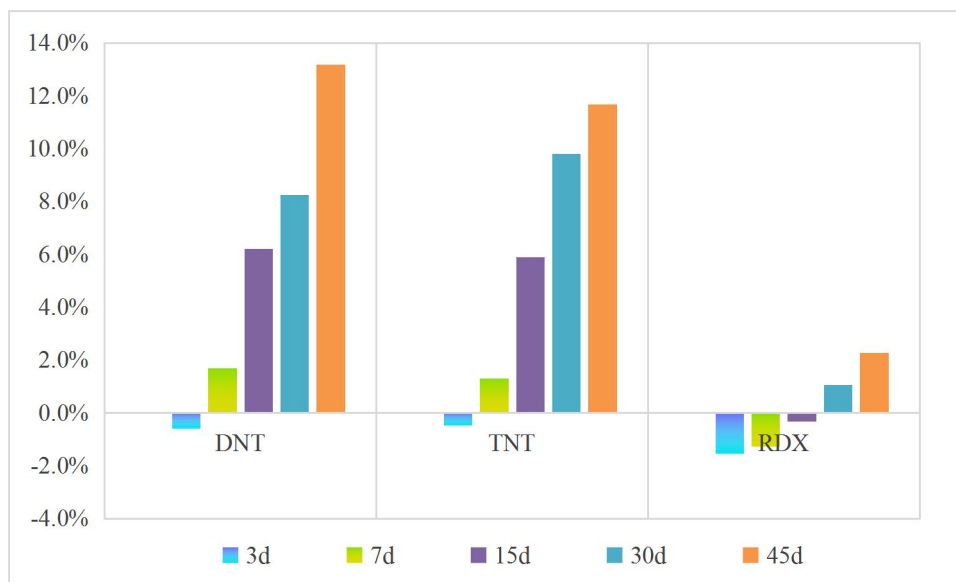


图 5 目标化合物混合标准使用溶液稳定性研究

5.2.3 试剂

标准研究过程中主要试剂有正己烷、丙酮、二氯甲烷及甲苯等，比较了不同比例的溶剂对目标物的提取效率。且目标化合物在丙酮当中的溶解度较高，因此本方法提取溶剂推荐使用丙酮-正己烷混合溶剂（1:1）。

5.2.4 石英砂

石英砂用于空白试样的制备，粒径在 150 μm ~830 μm （20 目~100 目）之间，要求不含影响目标物测定的干扰物，同时目标物含量低于方法检出限，使用前应在马弗炉中 400 $^{\circ}\text{C}$ 灼烧 6 h，检验确认无干扰。

5.2.5 干燥剂

分析纯的无水硫酸钠（ Na_2SO_4 ）或粒径在 150 μm ~250 μm （20 目~100 目）之间的粒状硅藻土，使用前应在马弗炉中 400 $^{\circ}\text{C}$ 灼烧 6 h，以出去水分和干扰物，冷却后置于具塞磨口玻璃瓶中密封，于干燥器内保存。

5.2.6 固相萃取小柱

土壤的基质复杂，干扰较多，参考标准及文献资料，标准编制组选择了硅酸镁小柱、硅胶小柱、 C_{18} 小柱、HLB 小柱等多种净化小柱，比较同一浓度下，各固相萃取柱对目标物的净化效果。

5.3 仪器和设备

气相色谱法是以气体为流动相的色谱分析方法，主要用于分离分析易挥发的物质。气相色谱法已成为极为重要的分离分析方法之一，它具有高灵敏度、高选择性、分析速度快、所需试样量少、应用范围广等优点，广泛应用在医药卫生、石油化工、环境监测、生物化学等领域。

虽然目前分析基质复杂的土壤样品一般选择气相色谱-质谱联用法，但本方法涉及到的硝基化合物容易发生裂解反应，而且在质谱分析过程中容易失去硝基基团，从而导致质谱信号弱或者无法检测到。特别是黑索金，因其初始分解温度为 201.8 $^{\circ}\text{C}$ ，在质谱检测器中无法检测到。因此，硝基化合物在质谱分析中导致质谱信号减弱或者无法匹配到目标化合物。

ECD 检测器的灵敏度高，检测量一般为 ng 级到 pg 级；选择性好，可测定大量非电活性物质；线性范围宽，通常为 4~5 个数量级；设备简单，成本较低，易于自动操作等优点，全国环境监测行业县级及以上监测单位绝大多数单位均配备气相色谱仪。综上，本标准选用气相色谱仪进行样品分析。

5.4 样品

5.4.1 样品的采集

参照《土壤环境监测技术规范》（HJ/T 166）中有关要求，采集有代表性的土壤样品，保存在事先清洗洁净，并用有机溶剂处理不存在干扰物的磨口棕色玻璃瓶中。运输过程中应密封避光、冷藏保存，途中避免干扰引入或样品的破坏，尽快运回实验室进行分析。如暂不能分析应在 4 $^{\circ}\text{C}$ 以下冷藏保存，地恩梯和梯恩梯为半挥发性有机物，黑索金为不挥发性有机物，参照 HJ/T 166，样品保存时间为 10 d，如只测定黑索金则保存时间为 14 d。样品于保存时间内完成萃取，萃取液于 20 d 内完成分析。

5.4.2 样品的保存

5.4.2.1 采集样品的保存时间研究

为确定样品的保存时限，编制组采用未检出的土壤样品加标来模拟实际样品的保存试验：平行配制 3 组地恩梯、梯恩梯浓度为 50 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 和黑索金浓度为 100 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 的土壤加标样品，密封后置于 4 $^{\circ}\text{C}$ 冰箱中保存，分别于 0 d、3 d、7 d、10 d、14 d 时，样品经前处理后上机测定，以考查样品中目标化合物浓度随时间的变化情况。具体结果见表 8：地恩梯、梯恩梯和黑索金的含量在 0 d~10 d 内未发生明显下降，平均回收率在 71.2%~93.2%；14 d 后，梯恩梯的回收率小于 70%，地恩梯的回收率也下降约 10 个百分点，黑索金的浓度变化不大。综合考虑以上变化趋势，本标准确定样品采集后应在 10 d 内完成提取。

表 8 样品保存期实验

回收率单位：%

目标化合物	样品编号	回收率（0 天）	回收率（3 天）	回收率（7 天）	回收率（10 天）	回收率（14 天）
地恩梯	1	93.2	92.4	91.6	91.2	86.4
	2	90.2	89.6	87.4	86.4	83.0
	3	93.2	92.0	91.2	88.4	84.6
	平均值	92.2	91.3	90.1	88.7	84.7
梯恩梯	1	80.6	79.6	77.0	75.0	71.4
	2	79.2	78.6	77.4	77.2	69.4
	3	79.0	76.6	74.6	71.2	69.0
	平均值	79.6	78.3	76.3	74.5	69.9
黑索金	1	90.1	90.5	89.5	88.2	87.9
	2	89.0	88.5	88.8	88.6	88.1
	3	89.5	88.4	86.9	85.6	84.6
	平均值	89.5	89.1	88.4	87.5	86.9

5.4.2.2 提取液的保存时间研究

为了确定提取液的保存时限，编制组将样品进行快速溶剂萃取，相应的萃取液经冷冻保存，分别于 3 d、7 d、14 d、20 d、30 d 时，对 3 组提取液进行跟踪测试，以考查提取液中目标化合物的浓度随时间的变化情况。结果如表 9 所示：目标化合物的浓度在 0 d~20 d 内降解率低于 10%；30 d 时，地恩梯和梯恩梯的降解率在 11%~25% 之间，黑索金的降解率也在 5.3%~13% 之间，且梯恩梯的回收率小于 60%。考虑到目标化合物的回收率测试结果及响应大小，本标准规定提取液应在 20 d 内完成分析。

表 9 萃取液保存期实验

样品编号	目标化合物	第一天测定值 (µg/kg)	第 3 天降解率 (%)	第 7 天降解率 (%)	第 14 天降解率 (%)	第 20 天降解率 (%)	第 30 天降解率 (%)
地恩梯	1	46.6	/	1.7	7.3	9.2	14.0
	2	45.1	1.3	2.0	4.2	6.2	11.0
	3	46.6	0.21	0.86	2.2	9.2	15.0
梯恩梯	1	40.3	/	1.7	4.5	7.9	13.0
	2	39.6	/	2.8	2.8	2.8	10.0
	3	39.5	1.0	2.5	5.8	9.6	25.0
黑索金	1	90.1	/	0.89	1.8	4.2	5.3
	2	89.0	/	0.22	0.56	3.6	5.4
	3	89.5	/	1.6	2.4	5.4	13

综合上述样品及提取液保存试验结果，编制组最终确定按照如下方式保存样品及萃取液：4℃冷藏、避光运输及保存，10 d 内完成萃取，若提取液不能及时分析，可在-25℃~-15℃冷冻避光条件下保存 20 d。

5.4.3 样品的制备

5.4.3.1 样品制备

样品的制备参考《土壤环境监测技术规范》（HJ/T 166）。

将样品置于聚四氟乙烯盘或不锈钢盘中，除去枝棒、叶片、石子等异物，混匀样品。按照 HJ/T 166 的要求进行样品缩分。可采用冷冻干燥或干燥剂脱水两种干燥方式脱水干燥。

冷冻干燥法：取适量混匀后样品，放入真空冷冻干燥仪中干燥脱水至少 12 h。干燥后的样品需研磨、过 1 mm 孔径的筛、混匀。称取 20 g（精确到 0.01 g）样品进行提取。

干燥剂法：20 g（精确到 0.01 g）的新鲜样品，加入适量的无水硫酸钠，混匀成流沙状，全部转移至提取容器中待用。如果使用加压流体萃取法萃取，则使用硅藻土代替无水硫酸钠脱水。

编制组通过文献查阅和实验，发现梯恩梯会被硅藻土吸附，所以当测定梯恩梯时，应使用冷冻干燥的方式制备土样。

5.4.3.2 干物质含量的测定

按照 HJ 613 进行土壤样品干物质含量的测定。

5.5 样品的前处理

5.5.1 提取方式的选择

随着土壤样品提取技术的发展，在有机化合物分析中，最常用的提取方式有索氏提取法和加压流体萃取法等。编制组参考了相关文献及标准方法，对比了这两种提取方式对目标物的提取效率。选择了常用的丙酮和正己烷溶剂进行研究，具体提取方法为：

索氏提取法：以 20 g 石英砂代替土壤样品，加入适量标准溶液，使地恩梯和梯恩梯质量浓度为 50 µg/kg、黑索金质量浓度为 100 µg/kg，以 200 ml 丙酮-正己烷混合溶剂（1:1）为提取溶剂，提取 16~18 h，回流速度约 8~10 次/h，收集提取溶液。

加压流体萃取法：以 20 g 石英砂代替土壤样品，加入适量标准溶液，使地恩梯和梯恩梯质量浓度为 50 µg/kg、黑索金质量浓度为 100 µg/kg，以丙酮-正己烷混合溶剂（1:1）为提取溶剂，提取温度为 100℃，提取压力为 10.34 MPa，静态提取时间为 6 min，淋洗体积为 60%池体积，氮气吹扫时间为 20 s，循环次数为 2 次，收集提取溶液。

对两种提取方式得到的各 6 组提取液直接进行浓缩至约 0.5 ml 后，用丙酮-正己烷混合溶剂（1:1）定容至 1 ml，上机测试。实验结果详见表 10：两种提取方式目标化合物的回收率范围在 70%以上，重现性在 10%以内，能满足定量分析要求。由于索氏提取法相较于加压流体萃取法溶剂使用量大、耗时更长、过程更繁琐，故各实验室可根据自己的仪器设备情况选用索氏提取法，本标准仅提供索氏提取法的参考条件，后续不再继续研究索氏提取法，仅对加压流体萃取法进行具体的提取条件的优化。

表 10 提取结果

序号	化合物名称	加压流体萃取		索氏提取	
		回收率范围 (%)	回收率均值 (%)	回收率范围 (%)	回收率均值 (%)
1	梯恩梯	83.4~92.5	85.4	78.9~98.1	88.4
2	地恩梯	72.5~89.3	80.3	79.1~91.1	83.9
3	黑索金	81.2~104	89.3	89.1~105	95.1

5.5.2 加压流体萃取法的条件优化

空白土壤样品冷冻干燥后，取 20 g 空白样品加入适量标准溶液，使地恩梯和梯恩梯质量浓度为 50 µg/kg、黑索金质量浓度为 100 µg/kg，混匀后转至萃取池进行加压流体萃取。编制组在实验时参照 ISO 11916-2、EPA 3545、HJ 783 等标准，选用加压流体萃取方式进行提取，为获取理想的回收率，对加压流体萃取条件进行了优化：由于加压流体萃取时的溶剂、温度和氮气吹扫时间等参数均可能影响目标物的提取效率，故进行了这 3 种不同条件下的提取效率的比较，具体为：（1）对比了常用的丙酮、二氯甲烷单一溶剂和正己烷/丙酮（1/1）、二氯甲烷/丙酮（1/1）混合溶剂共 4 种溶剂对目标化合物提取效率的影响；（2）对比研究了不同提取温度（60℃、80℃、100℃）对目标化合物提取效率的影响；（3）对比研究了不同氮气吹扫时间（20sec、30sec、40sec、60sec）对目标化合物提取效率的影响。

5.5.2.1 萃取溶剂的影响

编制组在选用加压流体萃取方式提取样品时,对不同的溶剂提取效率进行了验证(详见图6),每组设置6个平行样品。实验表明:丙酮作为提取溶剂时,黑索金的提取效率最高,平均回收率为98.4%,但梯恩梯的提取效率不太理想,平均回收率仅为70.1%;二氯甲烷作为提取溶剂时,三种目标化合物的平均回收率较低,仅在74.4%~78.4%之间;丙酮-二氯甲烷(1+1)、丙酮-正己烷(1+1)作为提取溶剂时,三种目标物的提取效率差别不大。编制组考虑到溶剂置换带来的损失,目标化合物在丙酮当中的溶解度较高,最终推荐了提取溶剂,选择丙酮-正己烷混合溶剂(1+1)做为萃取溶剂。

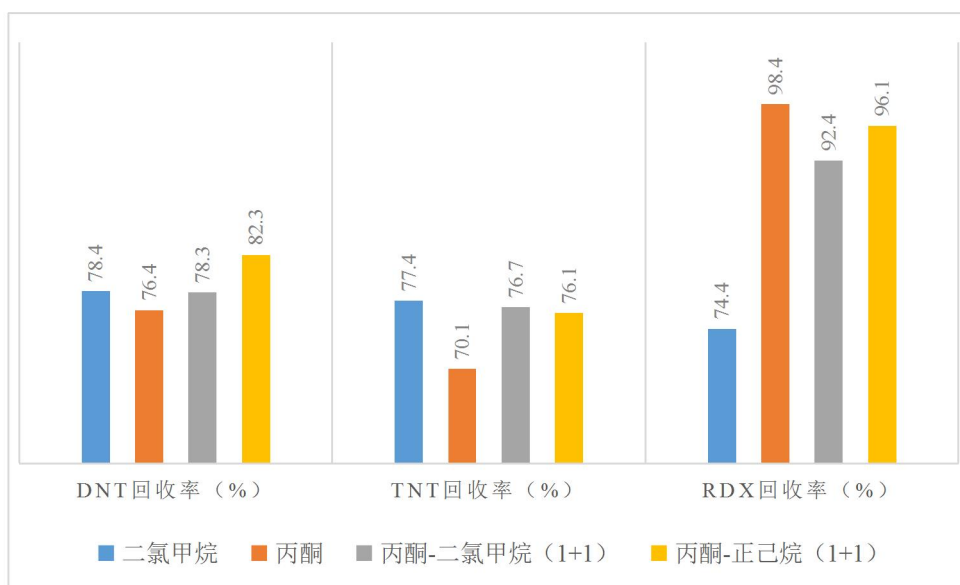


图6 不同溶剂萃取效率比较

5.5.2.2 萃取温度对回收率的影响

在其他参数不变的情况下,分别在60°C、80°C、100°C对每组6个空白加标样品进行了加压流体萃取,并按方法的其他步骤进行浓缩、净化和测试。温度对梯恩梯的回收率影响并不显著,平均回收率在70.5%~77.2%之间;但随着温度升高,地恩梯的回收率显著提升,升高约26个百分点。总的来说,随着温度的升高,3种目标化合物的回收率均有所提升,因此,本方法将提取温度设为100°C。萃取温度对回收率的影响详见图7。

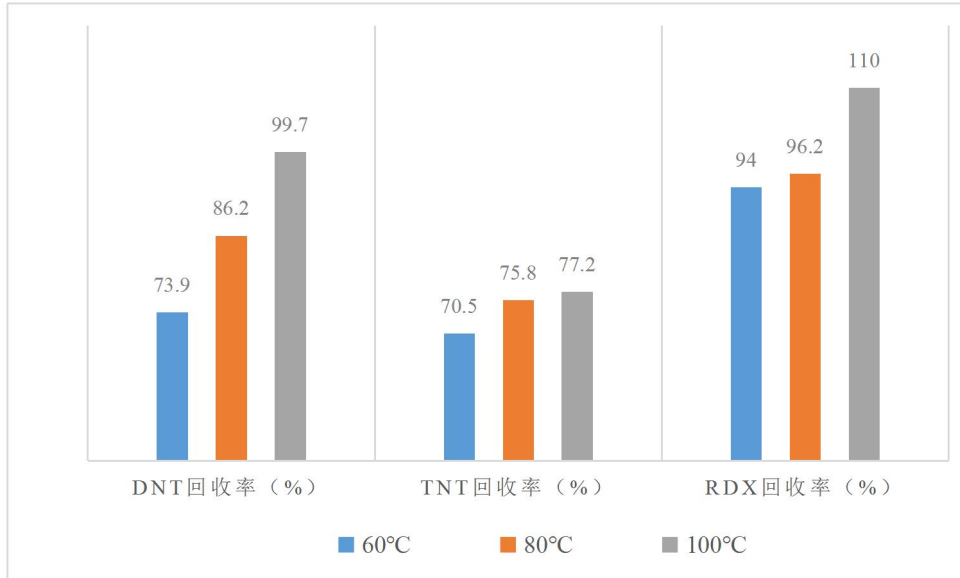


图 7 不同萃取温度下的回收率

5.5.2.3 氮气吹扫时间对回收率的影响

在其他条件不变的情况下，分别在氮吹时间为 60s、40s、30s、20s 对每组 6 个空白加标样品进行了加压流体萃取，并按方法的其他步骤进行浓缩、净化和测试。实验表明：氮气吹扫时间对地恩梯和黑索金加标回收率的影响不大，但随着氮气吹扫时间增加，梯恩梯的加标回收率明显降低，降低约 20 个百分点。因此，当测定样品中的梯恩梯含量时，宜适当减少氮气吹扫时间。氮气吹扫时间对回收率的影响详见图 8。

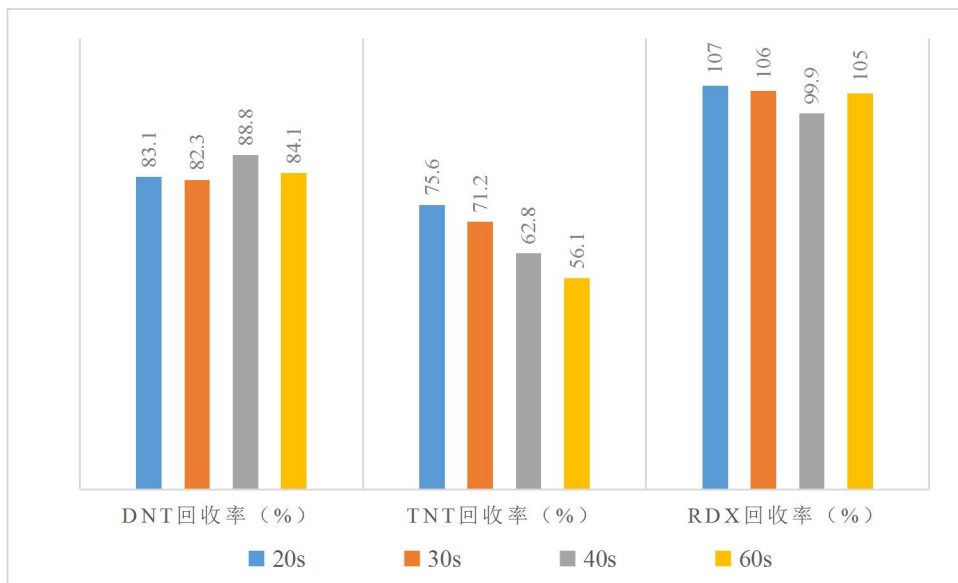


图 8 不同氮气吹扫时间下的回收率

综上所述，本标准以丙酮-正己烷混合溶剂（1:1）为提取溶剂，提取温度为 100°C，循环次数为 2 次，氮气吹扫时间为 20sec。提取压力、静态提取时间、池体积均参照加压流体萃取一般方法，本方法建立了相应仪器参考条件，详见表 11。

表 11 加压流体萃取仪的参数要求

参数	要求
萃取池尺寸	34ml
溶剂	正己烷-丙酮混合溶剂：1+1
载气压力	0.8MPa
加热平衡	4min
萃取温度	100℃
萃取压力	10.34MPa
静态萃取时间	6min
溶剂淋洗体积	60%
氮气吹扫时间	20s
静态萃取次数	2 次

5.5.3 样品的净化

通过文献查阅，同时考虑难易性、操作性和经济性，本标准推荐柱净化。由于土壤样品基质复杂，干扰较多，提取液不经净化直接上机易造成色谱柱堵塞和污染，有机样品净化常选用固相萃取方法（SPE），常见的净化柱有 Florisil（硅酸镁）、硅胶小柱、HLB 小柱、C₁₈ 等类型。

柱净化根据吸附剂不同及洗脱溶剂不同会有多种方法，本标准在验证过程中对较为规范、已形成标准操作文本的美国 EPA 3600 净化方法系列进行了验证，同时为了寻找一种能够适用方法中列出的目标化合物而查找了大量文献，并对硅酸镁小柱、硅胶小柱、C₁₈ 小柱、HLB 小柱等多种净化柱进行了对比实验（填料均为 2000 mg/12 ml）：为了排除提取和浓缩阶段的影响，实验组取 1.0 ml 浓度为 10.0 mg/L（地恩梯）、10.0 mg/L（梯恩梯）和 20 mg/L（黑索金）的标准溶液，加入 20 g 的土壤实际样品中，经加压流体萃取后，将萃取液定容至 50 ml，取 10 ml 提取液作为一个样品，对净化前后的萃取液分别测定，以净化前目标化合物的峰面积为基准，计算净化后目标物的回收率。

4 种净化柱净化过程：将净化柱固定在固相萃取装置上，依次用 10 ml 丙酮-二氯甲烷混合溶剂（1:1）、10 ml 丙酮-正己烷混合溶剂（1:1）活化净化柱，保持柱吸附剂表面浸润。用巴氏玻璃吸液管将上述提取液转移至净化柱，收集流出液。每种净化柱按上述方式平行分析测定 4 次，结果见表 12。

表 12 目标化合物使用不同净化柱净化后的回收率范围

净化柱种类	地恩梯		梯恩梯		黑索金	
	回收率范围 (%)	回收率均值 (%)	回收率范围 (%)	回收率均值 (%)	回收率范围 (%)	回收率均值 (%)
硅酸镁小柱	94.2~98.6	95.3	90.4~95.4	92.8	98.1~99.4	99.1
硅胶小柱	95.6~97.7	96.1	92.6~95.4	93.7	95.4~96.8	96.4

C ₁₈ 小柱	95.4~96.7	96.1	93.4~96.7	95.2	86.4~88.4	87.5
HLB小柱	60.4~86.4	82.5	70.5~80.4	75.3	70.1~86.1	82.3

实验组发现：硅胶小柱、C₁₈小柱净化后，目标物的回收率虽然高，但是谱图前后无较大差别、杂峰多且相应高，杂质会随着淋洗液和目标物一起被洗脱，净化效果较差，同时 C₁₈小柱净化后，黑索金的回收率较低，可能是受黑索金极性的影响；而 HLB 小柱净化后，虽能大幅度减少杂峰，但目标物被吸附难于洗脱，回收率低，故本标准不推荐使用 HLB 小柱作为富集净化柱。最终通过文献查阅并结合实际验证试验，EPA 3620 硅酸镁（净化）对目标化合物较为适合。

5.5.4 样品的浓缩

目前浓缩技术主要有 KD 浓缩、氮气常压浓缩、负压旋转蒸发浓缩、负压平行震荡浓缩和负压结合氮吹浓缩等多种方式。原理分为加热溶剂蒸发和加热减压加速溶剂蒸发，每种浓缩技术浓缩效果不尽相同，且每种方式参数的设置和操作细节均会对较易挥发的化合物带来损失。这些浓缩方法在实验室中已经有一定的应用，浓缩对整个分析也是较为重要的内容，因此本方法在这部分内容中推荐了几种常用方式，并对浓缩的操作要点和注意事项有所说明。

方法验证过程中对试验过程中每一步都进行了大量试验，包括提取效率、浓缩的损失和各种浓缩方法的回收率。结论是：浓缩方式和操作不当均会造成目标化合物的损失。浓缩过程的损失有三个方面，一是目标物随着有机溶剂挥发，二是在浓缩过程中随着有机溶剂的挥发减少过程粘附在器壁上，三是过大气流引起化合物溅出损失，因此操作细节较为重要。

编制组选用氮吹（直吹）、旋转蒸发、真空平行浓缩仪三种浓缩方式，分别对 60 ml 标准溶液（地恩梯、梯恩梯浓度为 1.0 mg/L，黑索金浓度为 2.0 mg/L）进行浓缩试验，每组设置 6 个平行样品。实验表明：浓缩方式对地恩梯和黑索金的影响较小，但梯恩梯在选用旋转蒸发浓缩和真空平行浓缩时比选用氮吹（直吹）浓缩的回收率约高出 9%~16%。此外，编制组在浓缩试验中发现：选用氮吹（直吹）浓缩样品时，浓缩速度快时，地恩梯回收率不理想；浓缩时间延长，则梯恩梯回收率下降。因此，本实验优先选用旋转蒸发或者真空平行浓缩仪进行样品浓缩。除此之外，现在市售的涡旋式氮吹仪浓缩过程也能有效避免溶剂挥发带来的损失，编制组因设备限制，未对该类设备进行验证，在实际工作中，如经过验证实验，也可采用此类浓缩装置。表 13 列出了三种浓缩方式对目标化合物的浓缩结果。

表 13 目标化合物使用氮吹和旋转蒸发浓缩的结果

化合物名称	氮吹（水浴 40℃）		旋转蒸发浓缩（水浴 40℃）		真空平行浓缩仪（水浴 40℃）	
	回收率范围（%）	回收率均值（%）	回收率范围（%）	回收率均值（%）	回收率范围（%）	回收率均值（%）
地恩梯	76.3~98.1	87.1	84.1~97.3	91.4	78.6~97.5	89.3
梯恩梯	58.5~68.4	64.4	67.4~83.9	78.2	63.5~81.7	74.1
黑索金	81.3~103	92.5	85.4~106	96.2	83.7~103	96.7

5.5.5 前处理条件综述

取约 20.0 g 样品，以索氏提取或加压流体萃取方式提取。

索氏提取方法具体为：200 ml 丙酮-正己烷混合溶剂（1:1）为提取溶剂，提取 16 h~18 h，回流速度约 8~10 次/h。收集提取溶液。

加压流体萃取方法具体为：以丙酮-正己烷混合溶剂（1:1）为提取溶剂，提取温度为 100℃，提取压力为 10.34 MPa，静态提取时间为 6 min，淋洗体积为 60%池体积，氮气吹扫时间为 20 s，循环次数为 2 次。收集提取液。提取液如有水分，需用无水硫酸钠脱水。

提取液经浓缩后净化，净化具体方法为：依次用 10 ml 丙酮-二氯甲烷混合溶剂（1:1）、10 ml 丙酮-正己烷混合溶剂（1:1）活化硅酸镁净化柱，保持柱吸附剂表面浸润。用巴氏玻璃吸液管将浓缩后的提取液转移至硅酸镁净化柱，用约 2 ml 正己烷洗涤浓缩液收集瓶，转移至净化柱，停留 1 min 后，开始收集流出液。用 10 ml 丙酮-正己烷混合溶剂（1:1）洗脱硅酸镁净化柱，收集洗脱液，与流出液合并，将合并液浓缩至约 0.5 ml 后，用丙酮-正己烷混合溶剂（1:1）定容至 1.0 ml，待分析。

5.6 分析步骤

5.6.1 色谱柱的选择

5.6.1.1 色谱柱的选择原则

气相色谱柱的选择基本原则是目标物与固定相有相似化学性质时才会相互作用。色谱柱适用范围及分析本方法目标物的优劣势见表 14。

表 14 色谱柱适用范围及分析本方法目标物的优劣势

色谱柱类型	色谱柱特性	对本分析的优劣势
DB-1	100% 二甲基聚硅氧烷，非极性、低流失，具有高温度限，相似固定相：SPB-1、Rtx-1、BP-1、OV-1、OV-101、007-1(MS)、SP-2100、SE-30、ZB-1、AT-1、MDN-1 和 ZB-1	对黑索金分析优势明显，但地恩梯、梯恩梯峰面积较小
Rtx-5 或 DB-5	（5%二苯基/95%二甲基聚硅氧烷）：特性：低极性，用于半挥发性污染物、农药、PCBs、香精油、残留溶剂、芳香族烃类化合物的分析。	/
DB-210	50%三氟丙基甲基聚硅氧烷固定相（极性），适用于 EPA 方法 8140 和 609。	黑索金出峰时间较长
DB-17	50%苯基甲基聚硅氧烷色谱柱（中等极性），相似的固定相有：Rtx-50，007-17（MPS-50），SP-2250，SPB-50，ZB-50，AT-50。	/
QF-1	三氟丙基甲基聚硅氧烷固定相（强极性柱），对于硅烷类分析效果较好，对易挥发性硅烷类化合物具有高容量、强保留的有点。适用于沸点在 200℃以下的复杂样品。	/

梯恩梯和地恩梯属于硝基芳香烃类化合物，黑索金属于亚硝胺类化合物，均可归类为弱极性 or 可极化组分，能够在中极性和可极化固定相色谱柱上进行分析。其次，膜厚也对化合物的

出峰有影响,薄膜比厚膜洗脱组分快、峰分离好、升温低。一般而言,色谱柱的膜厚为 0.25 μm ~0.5 μm ,对于流出达 300 $^{\circ}\text{C}$ 的大多数样品能够很好的分离,厚膜对于低沸点化合物有利,对于流出温度在 100 $^{\circ}\text{C}$ ~200 $^{\circ}\text{C}$ 之间的物质,用 1.0 μm ~1.5 μm 的膜效果较好。但厚膜的注流失较大,且厚膜一般适用大口径柱。再次,柱长度虽然在柱性能上不是一个重要参数,但分析活性极强的组分时,样品与柱材质接触,峰拖尾严重。一般情况,15 m 柱用于快速筛选简单混合物或分子量极高的化合物,30 m 柱时最普遍的柱长,超长柱用于非常复杂的样品。最后,色谱柱内径增加意味着需要更多的固定相,即使厚度不增加,也有较大的柱容量,同时也意味着降低了分离能力且柱流失较大。小口径柱为复杂样品提供了所需的分离,但通常柱容量低需要分流进样。此时分离度的降低在可接受范围内时,大口径柱可以有效避免柱容量低这一缺陷。

综合考虑此类因素,验证组选择了 30 m \times 0.32 mm \times 0.25 μm 的色谱柱进行验证。

5.6.1.2 色谱柱验证实验

编制组选择了非极性、弱极性、中极性、强极性中具有代表性的色谱柱对地恩梯、梯恩梯、黑索金的保留时间和峰面积进行了比较。当进样口温度:220 $^{\circ}\text{C}$,100 $^{\circ}\text{C}$ (1min),以 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温至 185 $^{\circ}\text{C}$ (25min),检测器温度 250 $^{\circ}\text{C}$ 时,几种目标物在各色谱柱上的色谱图见图 9~图 12。

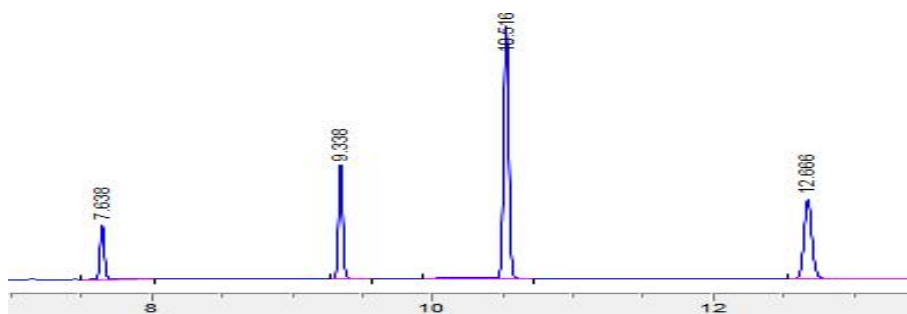


图 9 目标物在色谱柱 (DB-1) 出峰顺序 (依次为地恩梯、梯恩梯、黑索金、1,5-二硝基萘)

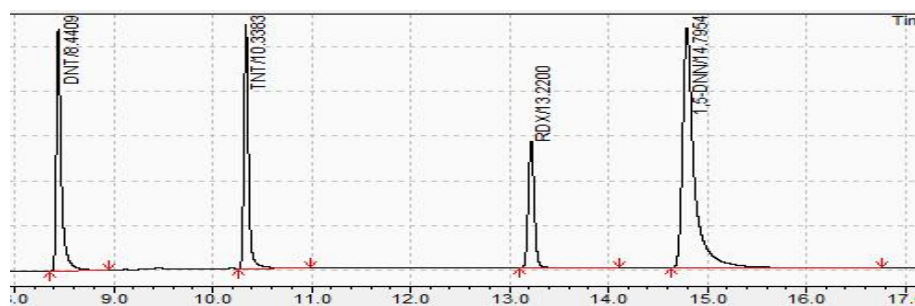


图 10 目标物在色谱柱 (Rtx-5) 出峰顺序 (依次为地恩梯、梯恩梯、黑索金、1,5-二硝基萘)

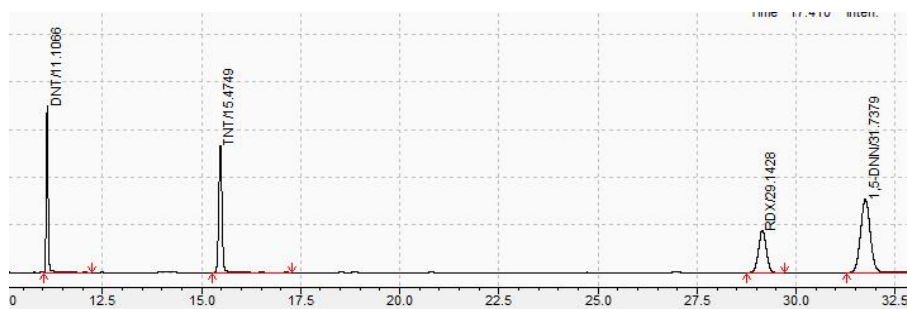


图 11 目标物在色谱柱 (DB-17) 出峰顺序 (依次为地恩梯、梯恩梯、黑索金、1,5-二硝基萘)

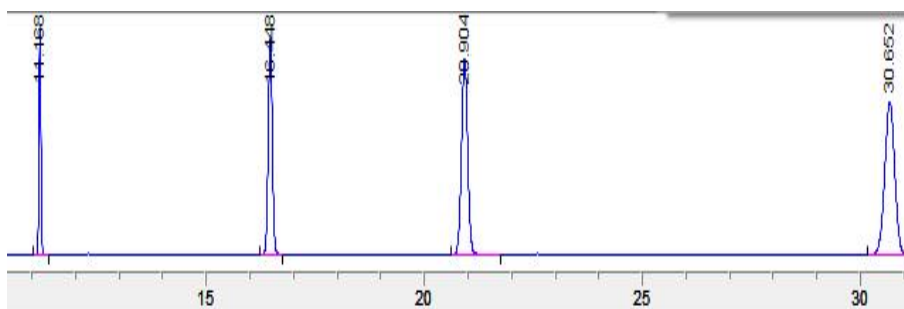


图 12 目标物在色谱柱 (DB-210) 出峰顺序 (依次为地恩梯、梯恩梯、1,5-二硝基萘、黑索金)

由图 9-图 12 可看出：分析地恩梯、梯恩梯、黑索金时，因这几种化合物均属极性分子，色谱柱极性越强，出峰时间越滞后，尤以黑索金最为明显。因此，分析此类化合物推荐选择弱极性或非极性的色谱柱，如 DB-5、Rtx-5、DB-1 或与此极性相似的色谱柱。其次，色谱柱的极性越强，黑索金的峰面积相对较小；分析黑索金时，非极性色谱柱（如 DB-1）较其他类型的色谱柱优势明显，但地恩梯、梯恩梯的峰面积较弱极性或中极性色谱柱小。此外，色谱柱相对化合物出峰时间影响也比较大，故在分析此类化合物时，选择膜厚较薄的色谱柱分析。因此，编制组在分析此类化合物时，选用 DB-5 色谱柱作为主分析柱，DB-17 色谱柱作为验证柱。

5.6.1.3 推荐色谱柱

色谱柱 1：30 m×0.32 mm×0.25 μm，DB-5，固定相为 5%-苯基-95%聚二甲基硅氧烷；

色谱柱 2：30 m×0.32 mm×0.25 μm，DB-17，固定相为(50%-苯基)-甲基聚硅氧烷。

5.6.2 进样口温度优化

进样口温度对样品峰形和柱效影响较大。为保证目标化合物都能完全气化，一般气化室温度比柱温高 30°C~70°C或比目标化合物中最高沸点高 30°C~50°C。且不同的进样口温度可能会影响目标物的响应，编制组以地恩梯和梯恩梯浓度为 1.0 mg/L、黑索金浓度为 2.0mg/L 的标准溶液进行进样口温度的测试。当选择 DB-5 色谱柱作为主分析柱，DB-17 色谱柱作为验证柱分析目标化合物时，固定检测器温度 250°C，升温程序：100°C（1min），以 10°C/min 升温至 185°C（16 min），从 190°C到 240°C变化进样口温度，对地恩梯、梯恩梯、黑索金的混标进行分析，化合物随进样口温度响应曲线见图 13-图 15。

DNT

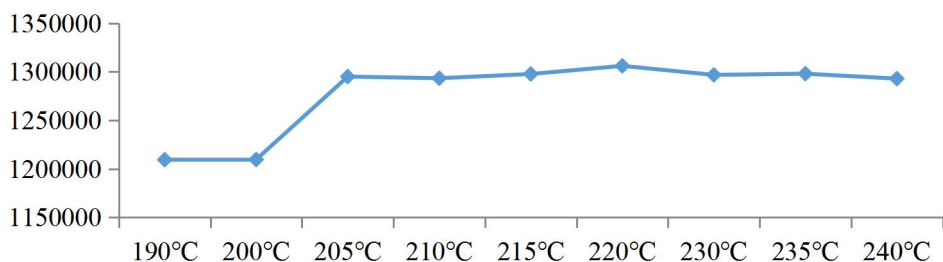


图 13 地恩梯随进样口温度变化的响应曲线图

TNT

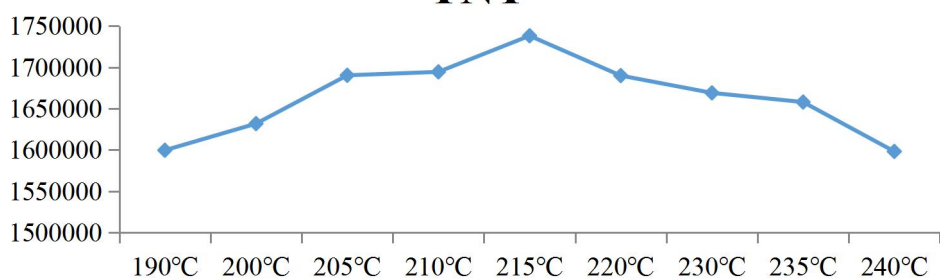


图 14 梯恩梯随进样口温度变化的响应曲线图

RDX

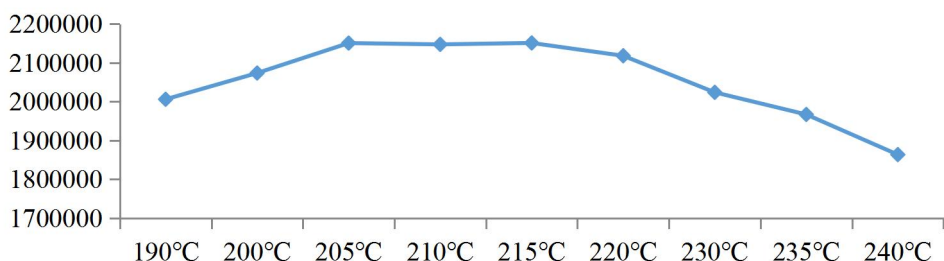


图 15 黑索金随进样口温度变化的响应曲线图

由图 12-图 15 可看出：进样口温度大于 205°C，地恩梯出峰较稳定；梯恩梯随进样口温度升高，响应逐渐升高，在 215°C 达到最高，继续升高进样口温度，其响应逐渐降低；进样口温度在 205°C~220°C 时，黑索金响应较稳定。因此，分析地恩梯、梯恩梯和黑索金时，进样口温度可设置在 205°C~220°C 之间；为兼顾柱效和黑索金的出峰情况，进样口温度选择 220°C。

5.6.3 检测器温度优化

检测器的温度要高于柱温，且最好高于气化室温度的 10°C~50°C，以防止高沸点的物质残留在检测器内，影响检测器的使用。编制组以地恩梯和梯恩梯浓度为 1.0 mg/L、黑索金浓度为 2.0mg/L 的标准溶液进行检测器温度的测试，固定进样口温度 220°C，升温程序：100°C(1min)，

以 10°C/min 升温至 185°C（16min），从 220°C到 265°C变化检测器温度，对地恩梯、梯恩梯、黑索金的混标进行分析，化合物随检测器温度响应曲线见图 15-图 17。

由图 16-图 18 可看出：检测器温度大于 225°C时，地恩梯、梯恩梯出峰较稳定，随检测器温度升高几乎无变化，但当温度升至 260°C以上时，均有下降趋势；黑索金随着检测器温度攀升，在 230°C~245°C响应较好，当检测器温度大于 245°C，黑索金分解加剧，响应降低明显。因此，分析地恩梯、梯恩梯和黑索金时，检测器温度宜设置在 230°C~260°C，编制组在实际分析中检测器温度设置为 250°C。

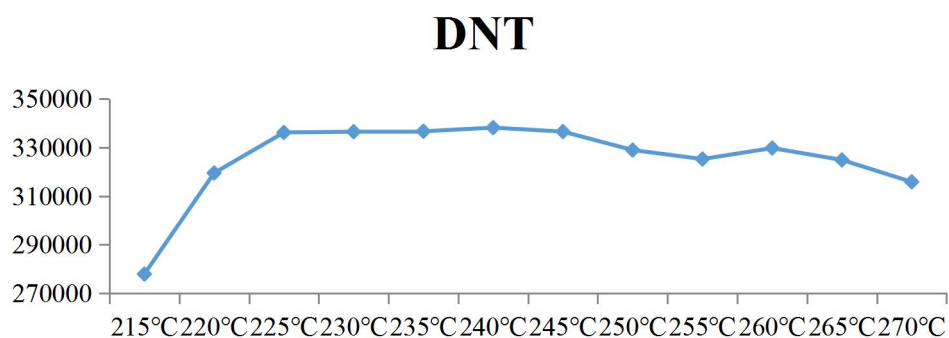


图 16 地恩梯随检测器温度变化的响应曲线图

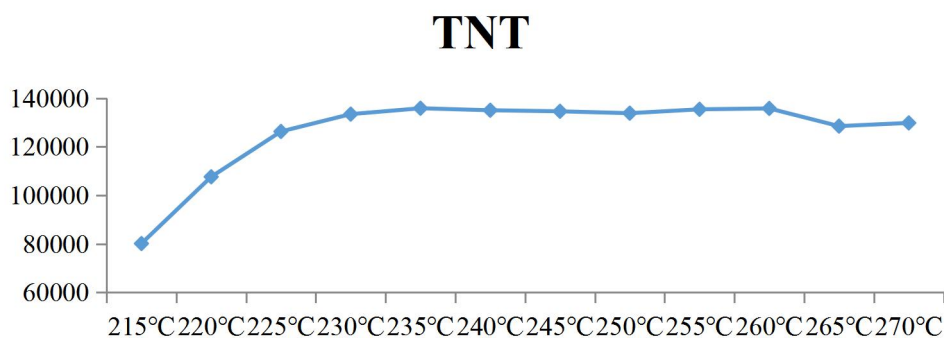


图 17 梯恩梯随检测器温度变化的响应曲线图

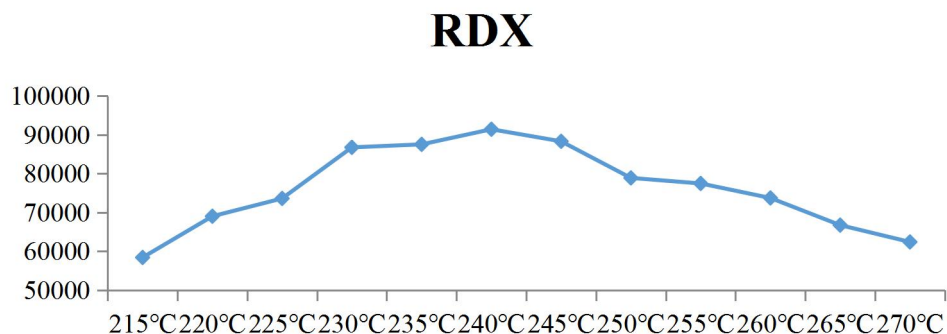


图 18 黑索金随检测器温度变化的响应曲线图

5.6.4 升温程序的优化

5.6.4.1 初始温度的选择

初始温度对目标物的分离影响较大，尤其是不易被色谱柱吸附，出峰较早的物质受影响最大。初始温度一般根据溶剂的最低沸点确定，通常设定为比溶剂沸点低 10°C 左右，有利于解决峰形拖尾。验证组实验选择的溶剂为丙酮-正己烷混合溶剂（1:1），其中丙酮的沸点为 56.5°C，正己烷的沸点为 68°C，因此验证组选择 50°C 为初始温度。

此外，气相色谱升温程序有等度模式和梯度模式。等度模式由于流动相比比例无变化，所以滞留（延迟）体积对分离度没有影响；梯度模式滞留（延迟）体积的大小会直接影响梯度的变化，从而影响到出峰时间和分离度。编制组在实验过程中发现：本实验中涉及到的梯恩梯化合物受进样口材质影响极易被吸附，如采用双柱进样时，进样口的三通为不锈钢，则目标化合物拖尾严重，峰形较宽，此时可以选择较高的初始温度（如 100°C 以上）或直接选择等度模式，选择玻璃三通可有效避免峰形拖尾严重、出鬼峰等情况。

5.6.4.2 柱箱终温的选择

本实验涉及的目标化合物沸点相差较大，升温速率可以设置大于 20°C/min。编制组以地恩梯和梯恩梯浓度为 1.0 mg/L、黑索金浓度为 2.0mg/L 的标准溶液进行最终升温程序的测试，固定进样口温度 220°C，检测器温度 250°C，升温程序：100°C（1min），以 20°C/min 升温至 180°C（16 min）~210°C（16 min），对地恩梯、梯恩梯、黑索金的混标进行分析，化合物随柱箱终温响应曲线见图 19-图 21。

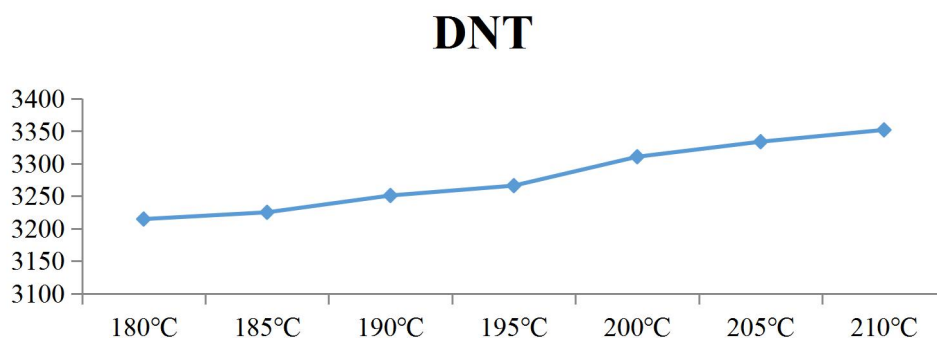


图 19 地恩梯随柱箱终温变化的响应曲线图

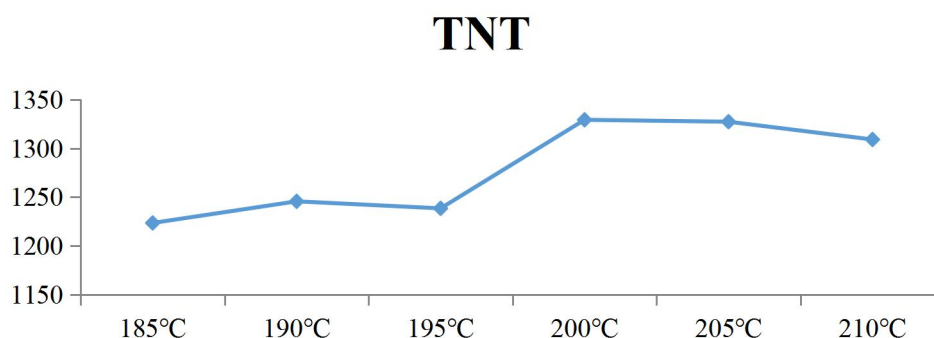


图 20 梯恩梯随柱箱终温变化的响应曲线图

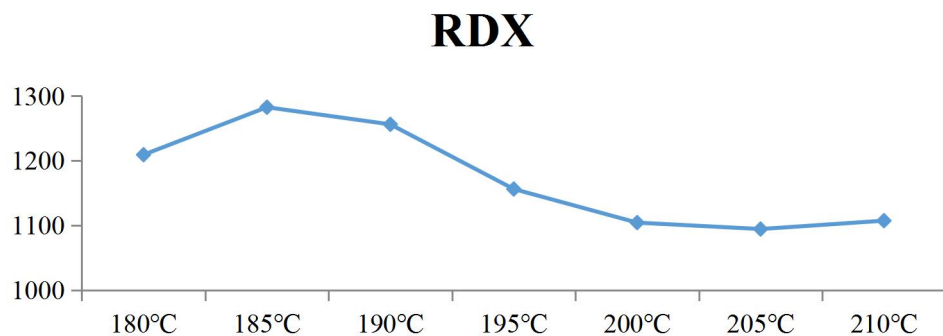


图 21 黑索金随柱箱终温变化的响应曲线图

由图 19-图 21 可看出：地恩梯、梯恩梯随柱箱终温升高，响应有所增加，但梯恩梯在 200°C 响应达到峰值后会逐渐降低；黑索金在 185°C 响应达到最大，但随柱箱终温升高响应反而会降低，这可能是黑索金的初始分解温度为 201.8°C，在大于此温度时黑索金分解所致。因此，根据几种化合物的热分解性质，柱箱终温可设在 180°C~190°C 之间。编制组在实际分析过程中，为兼顾黑索金出峰情况，选择 185°C 作为柱箱终温。

5.6.4.3 升温程序的确定

综上，最终的气相色谱条件为：

进样口温度 220°C；进样方式：分流进样；分流比：20:1；进样量：1.0 μl。

柱温：初始温度 50°C 保持 1 min，以 30°C/min 的速率升至 185°C，保持 16 min。

载气：高纯氮气；柱流量：3 ml/min。

检测器温度：250°C。

由于各个实验室或分析机构的条件都不尽相同，在分析目标化合物时，不同品牌设备（如气相色谱仪、检测器等）的性能之间难免存在差异，故本标准中的色谱参数设置仅为推荐的条件，实验室或分析机构也可适当改变色谱条件，选择合适的设备和色谱分析条件，分析结果满足本标准的各项方法特性指标要求即可。

5.7 标准曲线及谱图

5.7.1 标准系列的配制

分取一定量的混合标准使用溶液，用丙酮-正己烷混合溶剂（1:1）稀释成 6 个不同浓度的标准系列（具体质量浓度水平见表 15，此为参考浓度）。

表 15 标准系列质量浓度（单位：mg/L）

目标物	质量浓度1	质量浓度2	质量浓度3	质量浓度4	质量浓度5	质量浓度6
地恩梯	0.1	0.2	0.5	1.0	2.0	5.0
梯恩梯	0.1	0.2	0.5	1.0	2.0	5.0
黑索金	0.2	0.4	1.0	2.0	4.0	10.0

5.7.2 标准曲线的建立

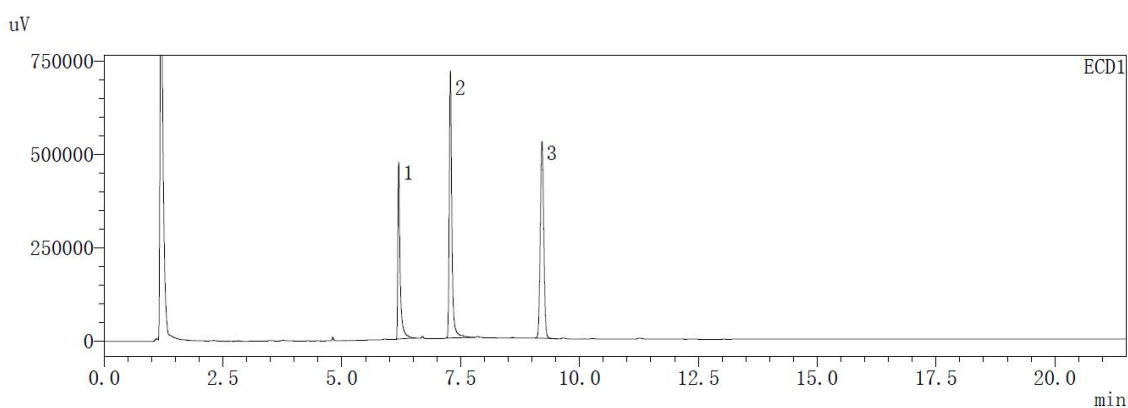
在推荐仪器条件下进行测定，由低浓度到高浓度依次对标准系列溶液进样分析，以各组分的质量浓度（mg/L）为横坐标，以其对应色谱峰的峰高或峰面积为纵坐标，建立标准曲线。标准曲线相关系数及中间点偏差详见表 16。

表16 目标化合物标准曲线

目标化合物	校准曲线相关系数	校准曲线各点测定偏差（%）					
		0.1/0.1//0.2 (mg/L)	0.2/0.2/0.4 (mg/L)	0.5/0.5/1.0 (mg/L)	1.0/1.0/2.0 (mg/L)	2.0/2.0/4.0 (mg/L)	5.0/5.0/10.0 (mg/L)
地恩梯	0.9996	25	24	17	11	4.2	1.4
梯恩梯	0.9999	5.0	1.5	6.0	0.3	1.6	0.2
黑索金	0.9993	16	17	12	8.6	7.4	1.7

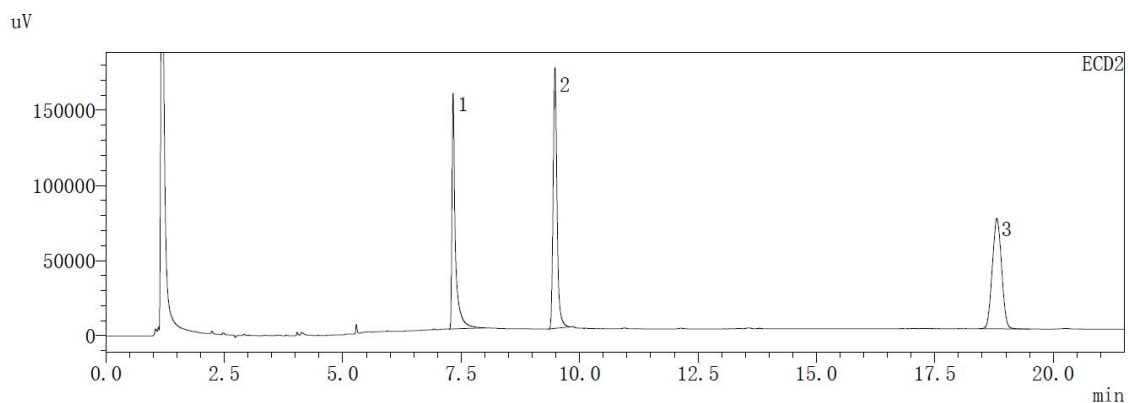
5.7.3 标准样品参考色谱图

按照气相色谱参考条件（9.1）分析，目标化合物在色谱柱1和色谱柱2的色谱图分别见图22和图23。



1.地恩梯； 2.梯恩梯； 3.黑索金。

图22 目标化合物参考气相色谱图（色谱柱1， $\rho_{(DNT, TNT)}=1.0 \text{ mg/L}$ 、 $\rho_{(RDX)}=2.0 \text{ mg/L}$ ）



1.地恩梯； 2.梯恩梯； 3.黑索金。

图23 目标化合物参考气相色谱图（色谱柱2， $\rho_{(DNT, TNT)}=1.0 \text{ mg/L}$ 、 $\rho_{(RDX)}=2.0 \text{ mg/L}$ ）

5.8 结果计算与表示

5.8.1 定性分析

根据目标物的保留时间定性。样品分析前，应建立保留时间窗口 $t \pm 3S$ 。t 为初次校准时各浓度标准物质保留时间的平均值，S 为初次校准时各标准物质保留时间的标准偏差。当样品分析时，目标化合物保留时间应在保留时间窗口内。

当目标化合物在色谱柱1检出时，需用色谱柱2进行验证。如果验证柱也检出，视为该组分检出；如果验证柱未检出，视为该组分未检出。

5.8.2 定量分析

根据建立的标准曲线（8.2.1），按照目标物的峰面积或峰高，采用外标法定量。

5.8.3 结果计算

目标化合物按外标法定量，土壤中目标化合物的质量浓度 ω_i 按公式（1）进行计算。

$$\omega_i = \frac{\rho_i \times V}{m \times W_{dm}} \times 1000 \quad (1)$$

式中： ω_i ——样品中目标化合物的含量， $\mu\text{g}/\text{kg}$ ；

ρ_i ——由校准曲线计算所得目标化合物的质量浓度， mg/L ；

V——试样定容体积， mL ；

m——土壤试样质量， g ；

W_{dm} ——土壤试样干物质含量， $\%$ 。

5.8.4 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。

5.9 实验室内检出限及测定下限

本标准按照 HJ 168-2020 的规定，对空白加标样品进行全过程 7 次重复测定，得到浓度值，计算其标准偏差 S，按式（1）计算方法检出限，测定下限以 4 倍检出限计。

$$MDL = St_{(n-1,0.99)} \quad (1)$$

式中：MDL——方法检出限；

n——样品的平行测定次数；

t——自由度为 n-1，置信度为 99% 时的 t 分布值（单侧）；

S——n 次平行测定的标准偏差。

分析方法：取 20 g 干燥后的石英砂，加入 10.0 μL 浓度为 10.0 mg/L 地恩梯、10.0 mg/L 梯恩梯、20 mg/L 黑索金标准溶液，此时加标量为 5.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$ （地恩梯、梯恩梯）和 10.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$ （黑索金），以加压流体萃取方式萃取，经浓缩、净化、氮吹后，最终定容至 1.00 mL。平行制备 7 份同一浓度的空白加标样品，按照仪器方法条件进行样品的测定和数据处理，方法检出限和测

定下限测试数据结果见表 17。

表17 方法检出限及测定下限

化合物名称	平均值: \bar{x} ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	标准偏差: ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	t 值	计算的方 法检出限 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	方法 检出限 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	测定下限 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	测定平均 值与检出 限比值
地恩梯	5.4	0.36	3.143	1.13	1.2	4.8	4.8
梯恩梯	3.3	0.30	3.143	0.94	1.0	4.0	3.5
黑索金	8.9	0.57	3.143	1.79	1.8	7.2	4.9

5.10 实验室内精密度和正确度

分别取 10.0 μL 、100 μL 、450 μL 浓度为 10.0 mg/L 地恩梯、10.0 mg/L 梯恩梯、20 mg/L 黑索金标准溶液，加入 20 g 的空白石英砂中，平行制备 6 份同一浓度的空白加标样品。

分别取 20.0 μL 、100 μL 、450 μL 浓度为 10.0 mg/L 地恩梯、10.0 mg/L 梯恩梯、20 mg/L 黑索金标准溶液，加入 20 g 的土壤实际样品中，平行制备 6 份同一浓度的土壤加标样品。

按照仪器方法条件进行样品的精密度和正确度测定，测定结果见表 18~表 19。

表18 空白样品加标的精密度和正确度数据

目标化 合物	5/5/10 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)			50/50/100 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)			225/225/450 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)		
	平均值 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	RSD (%)	回收率 (%)	平均值 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	RSD (%)	回收率 (%)	平均值 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	RSD (%)	回收率 (%)
地恩梯	5.5	7.2	108	46.6	13	93.2	176	5.2	78.2
梯恩梯	3.3	9.2	66.7	39.7	10	79.4	150	7.4	66.9
黑索金	8.8	6.3	88.0	89.0	12	89.0	385	10	85.5

表19 实际样品加标的精密度和正确度数据

目标化 合物	10/10/20 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)			50/50/100 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)			225/225/450 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)		
	平均值 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	RSD (%)	回收率 (%)	平均值 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	RSD (%)	回收率 (%)	平均值 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	RSD (%)	回收率 (%)
地恩梯	11.8	5.4	118	48.7	2.5	97.5	166	7.3	73.9
梯恩梯	8.3	3.3	82.6	38.2	1.6	76.5	140	6.9	62.3
黑索金	16.4	3.0	82.2	86.2	2.6	86.2	360	4.1	80.1

注：实际样品所有目标化合物均未检出。

5.11 质量保证与质量控制

结合标准编制实验室的实验和六家实验室的验证数据统计制定质量保证和质量控制。

5.11.1 空白试验

每 20 个样品或每批样品（少于 20 个样品/批）应做一个实验室空白。实验室空白测定结果应低于方法检出限。

5.11.2 校准曲线

用线性拟合曲线进行校准，相关系数应 ≥ 0.995 。

每批次分析样品前配制校准曲线中间点附近浓度做常规校准试验，校准点测定值的相对误差应 $\leq \pm 10\%$ 。

5.11.3 平行样品的测定

每 20 个样品或每批次（少于 20 个样品/批）应至少分析一个平行样，平行样测定结果的相对偏差应 $\leq \pm 20\%$ 。

5.11.4 空白加标样品的测定

每 20 个样品或每批次（少于 20 个样品/批）应至少分析一个空白加标样品，空白加标样品中目标物的加标回收率应在 60%~130%。

5.11.5 基体加标样品的测定

每 20 个样品或每批次（少于 20 个样品/批）应至少分析一个实际加标样品，实际加标样品中目标物的回收率应在 60%~130%。

5.12 废物处理

实验中产生的废液和废物应集中收集，并做好相应标识，委托有资质的单位进行处理。

6 方法验证

6.1 方法验证方案

6.1.1 参与方法验证的实验室、验证人员的基本情况

参加了本标准方法验证工作的 6 家单位，具体参加人员名单、仪器、试剂见表 20~表 22。

表20 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	从事相关分析工作年限	验证单位
严葵	女	40	高级工程师	环境工程	17	江苏省环境监测中心
孙佳妮	女	29	工程师	高分子材料与工程	7	辽宁省生态环境监测中心
杨冬雷	男	32	工程师	应用化学	11	
孙震	男	35	工程师	环境科学	13年	大连生态环境监测中

						心
胥斌	男	37	实验室经理/ 技术总监	生物化学技术	15	重庆市华测检测技术有限公司
周吉霞	女	27	/	化学工程与工艺	5	
武原原	女	34	主管/工程师	中药学	8	谱尼测试集团股份有限公司
刘垒	男	31	组长	应用化学	8	
张大为	男	40	高级工程师	应用化学	18	实朴检测技术(上海)股份有限公司
邓高松	男	34	中级工程师	环境工程	9	
胡然	女	29	中级工程师	环境工程	7	

表21 参加验证单位仪器情况登记表

仪器名称	规格型号	仪器编号	性能状况	验证单位
气相色谱仪	Agilent8890	CN1932A078	检测限：0.7pg/mL 定性重复性：0.0% 定量重复性：0.2%	江苏省环境监测中心
加压流体萃取仪	BUCHI Speed Extractor E-916	1000347110	/	
多通道平行定量蒸发仪	caliper turbvapII	TV1025N15900	/	
气相色谱仪	安捷伦 8890GC	CN2144A135	检测限：0.1pg/mL 定性重复性：/ 定量重复性：1.2%	辽宁省生态环境监测中心
加压流体萃取仪	赛默飞 ASE350	18040609	/	
多通道平行定量蒸发仪	caliper turbvapII	TV1025N15900	/	
气相色谱仪	安捷伦 7890B	CN14323008	检测限：0.01pg/mL、 0.01pg/mL 定性重复性：0.1%、0.1% 定量重复性：1.6%、1.2%	大连生态环境监测中心
加压流体萃取仪	APLE-3500	1804023	/	
多通道平行定量蒸发仪	Auto EVA 12E	1640120072	/	
气相色谱仪	安捷伦 7890B	US6473020	检测限：1.6pg/mL 定性重复性：0.03% 定量重复性：1.09%	重庆市华测检测技术有限公司
加压流体萃取仪	步琦 Speed Extractor E-916	1000345291	/	

多通道平行定量蒸发仪	步琦 VacuumPump V-300	100034497	/	
气相色谱仪	8890 GC ,Agilent	CN2301A119	检测限: ECD(前) 0.021pg/ml ECD(后) 0.042pg/ml 定性重复性: ECD(前) 0.01% ECD(后) 0.02% 定量重复性: ECD(前) 1.4% ECD(后) 2.3%	谱尼测试集团股份有限公司
快速溶剂萃取仪	E-916,BUCHI	1100025640	/	
旋转蒸发仪	N-1300D-WB,EYELA	61919539	/	
平行氮吹浓缩仪	MultiVap-10,北京莱伯泰科	/	/	
气相色谱仪	Agilent1 7890B	CN18213092	检测限: 0.038pg/mL 定性重复性: 0.01% 定量重复性: 0.19%	实朴检测技术(上海)股份有限公司
加压流体萃取仪	步琦 Speed Extractor E-196	1100012934	/	
多通道平行定量蒸发仪	步琦 Q-101(R-12)	1100027875	/	
全自动氮吹浓缩仪	Auto Vap S8P	AV1908N34114	/	

表22 参加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	备注	验证单位
丙酮	默克 HPLC	/	/	江苏省环境监测中心
正己烷	默克 HPLC	/	/	
二氯甲烷	默克 HPLC	/	/	
丙酮	百灵威(农残级)	/	/	辽宁省生态环境监测中心
正己烷	百灵威(农残级)	/	/	
二氯甲烷	百灵威(农残级)	/	/	
丙酮	MERCK 农残级	/	/	大连生态环境监测中心
正己烷	MERCK 农残级	/	/	
二氯甲烷	MERCK 农残级	/	/	
丙酮	Knowles 诺尔施 HPLC-4L	/	/	重庆市华测检测技术有限公司
正己烷	CINC 农残级-4L	/	/	
二氯甲烷	CINC 农残级-4L	/	/	

正己烷	CNW、GC、4L	/	/	谱尼测试集团股份 有限公司
丙酮	CNW、GC、4L	/	/	
二氯甲烷	CNW、GC、4L	/	/	
丙酮	ACS、农残级 4L	/	/	实朴检测技术(上海) 股份有限公司
正己烷	弗霓 农残级 4L	/	/	
二氯甲烷	弗霓 农残级 4L	/	/	

6.1.2 方法验证的方案

方法检出限：分别测定含量为 5.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$ （地恩梯、梯恩梯）和 10.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$ （黑索金）的空白加标样品，剔除离群值后将各自的 7 次测定结果计算其标准偏差 S，此时检出限 $\text{MDL}=\text{S}\times 3.143$ 。

方法的测定下限：参照 HJ 168，以 4 倍方法检出限确定为本方法目标物的测定下限。

方法精密度和正确度：称取 20 g 空白石英砂，配制成本目标物（地恩梯/梯恩梯/黑索金）含量为 5/5/10 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)、50/50/100 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)、225/225/450 ($\mu\text{g}/\text{kg}$) 的空白加标样品，每一浓度平行制备 6 份，全过程分析测定，计算平均值，标准偏差，相对标准偏差，回收率等。

加标回收率：称取 20g 实际土壤样品，平行测定 2 次取其平均值，再向实际样品中加入标准溶液，配制成含量为 10/10/20 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)、50/50/100 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)、225/225/450 ($\mu\text{g}/\text{kg}$) 的实际土壤加标样品，每一浓度平行制备 6 份，全过程分析测定，计算平均值，标准偏差，相对标准偏差，回收率等。

6.2 方法验证过程

6.2.1 主要工作过程

(1) 确定方法验证单位，按照方法验证方案由编制单位统一准备实验用品。与验证单位确定验证时间。在方法验证前，组织参加验证的操作人员熟悉和掌握方法原理、操作步骤及流程。方法验证过程中所用的试剂和材料、仪器和设备及分析步骤应符合方法相关要求。

(2) 《方法验证报告》见附件一。

6.2.2 数据的取舍

- (1) 检出限：考虑到实验室间差异，检出限选取 6 家实验室测定的结果中的最大值。
- (2) 以本方法确定的 4 倍检出限为目标物的测定下限。
- (3) 本课题组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。
- (4) 方法精密度和准确度统计结果能满足方法特性指标要求。

6.3 方法验证结论

编制组统计了 6 家实验室的方法验证数据，结果如下：

- (1) 检出限和测定下限

地恩梯、梯恩梯和黑索金的方法检出限分别为 2 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 、2 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 和 4 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ，测定下限分别为 8 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 、8 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 和 16 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。

(2) 精密度

6 家实验室分别对地恩梯、梯恩梯为 5.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 、50.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 和 225 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ，黑索金为 10.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 、100 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 、450 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 的空白加标样品进行了 6 次重复测试：实验室内相对标准偏差分别为：3.2%~9.3%、1.5%~8.9%、1.8%~13%；实验室间相对标准偏差分别为：21%~28%、3.0%~9.0%、5.8%~10%；重复性限分别为：1.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ~1.9 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 、6.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ~16.7 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 、20.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ~75.8 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ；再现性限分别为：2.6 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ~7.3 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 、7.4 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ~24.5 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 、36.8 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ~143 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。

6 家实验室分别对地恩梯、梯恩梯为 10.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 、50.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 和 225 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ，黑索金为 20.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 、100 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 、450 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 的土壤加标样品进行了 6 次重复测试：实验室内相对标准偏差分别为：0.97%~8.4%、2.6%~15%、1.6%~11%；实验室间相对标准偏差分别为：10%~12%、9.3%~11%、9.6%~13%；重复性限分别为：0.9 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ~2.3 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 、5.1 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ~19.8 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 、27.5 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ~29.1 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ；再现性限分别为：2.7 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ~7.5 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 、12.5 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ~37.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 、50.6 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ~139 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。

(1) 正确度

6 家实验室分别对地恩梯、梯恩梯为 5.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 、50.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 和 225 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ，黑索金为 10.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 、100 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 、450 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 的空白加标样品进行了 6 次重复测试：加标回收率分别为：68.3%~130%、65.4%~105%、65.6%~109%；加标回收率最终值分别为：87.7% \pm 34.6%~99.1% \pm 50.6%、71.8% \pm 13.0%~99.9% \pm 13.8%、73.6% \pm 11.2%~94.4% \pm 19.8%。

6 家实验室分别对地恩梯、梯恩梯为 10.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 、50.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 和 225 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ，黑索金为 20.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 、100 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 、450 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 的土壤加标样品进行了 6 次重复测试：加标回收率分别为：77.0%~118%、67.3%~123%、64.4%~118%；加标回收率最终值分别为：87.9% \pm 21.8%~105% \pm 25.8%、76.7% \pm 17.6%~107% \pm 23.0%、71.1% \pm 13.8%~99.6% \pm 22.0%。

1 实验室基本情况

本标准按照《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ 168-2020）的规定，选择 6 家有资质的实验室进行方法验证，本方法的 6 家验证实验室依次为：1-江苏省环境监测中心、2-辽宁省生态环境监测中心、3-大连生态环境监测中心 4-、重庆市华测检测技术有限公司、5-谱尼测试集团股份有限公司、6-实朴检测技术(上海)股份有限公司。对《土壤 地恩梯、梯恩梯、黑索金的测定 气相色谱法》进行方法验证的结果进行汇总及统计分析，具体验证实验室及验证人员的基本情况，见表 1-1～附表 1-3。

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	从事相关分析 工作年限	验证单位
严堯	女	40	高级工程师	环境工程	17	江苏省环境监测中心
孙佳妮	女	29	工程师	高分子材料与工程	7	辽宁省生态环境监测中心
杨冬雷	男	32	工程师	应用化学	11	
孙震	男	35	工程师	环境科学	13年	大连生态环境监测中心
胥斌	男	37	实验室经理/技术总监	生物化学技术	15	重庆市华测检测技术有限公司
周吉霞	女	27	/	化学工程与工艺	5	
武原原	女	34	主管/工程师	中药学	8	谱尼测试集团股份有限公司
刘垒	男	31	组长	应用化学	8	
张大为	男	40	高级工程师	应用化学	18	实朴检测技术(上海)股份有限公司
邓高松	男	34	中级工程师	环境工程	9	
胡然	女	29	中级工程师	环境工程	7	

表1-2 参加验证单位仪器情况登记表

仪器名称	规格型号	仪器编号	性能状况	验证单位
气相色谱仪	Agilent8890	CN1932A078	检测限：0.7pg/mL 定性重复性：0.0% 定量重复性：0.2%	江苏省环境监测中心
加压流体萃取仪	BUCHI Speed Extractor E-916	1000347110	/	
多通道平行定量蒸发仪	caliper turbvapII	TV1025N15900	/	

气相色谱仪	安捷伦 8890GC	CN2144A135	检测限：0.1pg/mL 定性重复性：/ 定量重复性：1.2%	辽宁省生态环境 监测中心
加压流体萃取仪	赛默飞 ASE350	18040609	/	
多通道平行定量蒸发仪	caliper turbopapII	TV1025N15900	/	
气相色谱仪	安捷伦 7890B	CN14323008	检测限：0.01pg/mL、0.01pg/mL 定性重复性：0.1%、0.1% 定量重复性：1.6%、1.2%	大连生态环境 监测中心
加压流体萃取仪	APLE-3500	1804023	/	
多通道平行定量蒸发仪	Auto EVA 12E	1640120072	/	
气相色谱仪	安捷伦 7890B	US6473020	检测限：1.6pg/mL 定性重复性：0.03% 定量重复性：1.09%	重庆市华测检 测技术有限公司
加压流体萃取仪	步琦 Speed Extractor E-916	1000345291	/	
多通道平行定量蒸发仪	步琦 VacuumPump V-300	100034497	/	
气相色谱仪	8890 GC ,Agilent	CN2301A119	检测限：ECD(前) 0.021pg/ml ECD(后) 0.042pg/ml 定性重复性：ECD(前) 0.01% ECD(后) 0.02% 定量重复性：ECD(前) 1.4% ECD(后) 2.3%	谱尼测试集团 股份有限公司
快速溶剂萃取仪	E-916,BUCHI	1100025640	/	
旋转蒸发仪	N-1300D-WB,EYELA	61919539	/	
平行氮吹浓缩仪	MultiVap-10,北京莱伯 泰科	/	/	
气相色谱仪	Agilent1 7890B	CN18213092	检测限：0.038pg/mL 定性重复性：0.01% 定量重复性：0.19%	实朴检测技术 (上海)股份有 限公司
加压流体萃取仪	步琦 Speed Extractor E-196	1100012934	/	
多通道平行定量蒸发仪	步琦 Q-101(R-12)	1100027875	/	
全自动氮吹浓缩仪	Auto Vap S8P	AV1908N34114	/	

表1-3 参加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	备注	验证单位
----	-------	--------	----	------

丙酮	默克 HPLC	/	/	江苏省环境监测中心
正己烷	默克 HPLC	/	/	
二氯甲烷	默克 HPLC	/	/	
丙酮	百灵威（农残级）	/	/	辽宁省生态环境监测中心
正己烷	百灵威（农残级）	/	/	
二氯甲烷	百灵威（农残级）	/	/	
丙酮	MERCK 农残级	/	/	大连生态环境监测中心
正己烷	MERCK 农残级	/	/	
二氯甲烷	MERCK 农残级	/	/	
丙酮	Knowles 诺尔施 HPLC-4L	/	/	重庆市华测检测技术有限公司
正己烷	CINC 农残级-4L	/	/	
二氯甲烷	CINC 农残级-4L	/	/	
正己烷	CNW、GC、4L	/	/	谱尼测试集团股份有限公司
丙酮	CNW、GC、4L	/	/	
二氯甲烷	CNW、GC、4L	/	/	
正己烷	ACS、农残级 4L	/	/	实朴检测技术(上海)股份有限公司
丙酮	弗霓 农残级 4L	/	/	
二氯甲烷	弗霓 农残级 4L	/	/	

2 原始测试数据

2.1 方法检出限及测定下限测试数据

表 2-1 是 6 家实验室对《土壤 地恩梯、梯恩梯、黑索金的测定 气相色谱法》中目标化合物检出限的原始测试数据。

表2-1 方法检出限及测定下限的测试数据表

目标化合物	实验室号	平行测定结果 (µg/kg)							平均值 (µg/kg)	标准偏差 (µg/kg)	检出限 (µg/kg)	测定下限 (µg/kg)
		1	2	3	4	5	6	7				
地恩梯	1	4.5	4.5	4.7	4.4	4.2	4.1	3.8	4.3	0.29	1.0	4.0
	2	3.9	3.4	4.1	4.2	3.4	3.6	3.3	3.7	0.37	1.2	4.8
	3	6.4	5.7	6.9	6.8	6.9	5.8	6.6	6.4	0.51	1.6	6.4

目标化合物	实验室号	平行测定结果 (µg/kg)							平均值 (µg/kg)	标准偏差 (µg/kg)	检出限 (µg/kg)	测定下限 (µg/kg)
		1	2	3	4	5	6	7				
	4	5.9	6.1	6.3	5.8	5.6	5.4	5.2	5.8	0.39	1.3	5.2
	5	5.8	5.6	5.9	5.0	5.1	5.8	5.8	5.5	0.36	1.2	4.8
	6	3.3	3.3	3.8	4.0	3.8	3.7	3.6	3.6	0.26	0.9	3.6
梯恩梯	1	3.8	3.6	3.5	3.5	3.2	3.0	2.9	3.3	0.35	1.1	4.4
	2	3.9	3.8	3.5	3.9	4.1	3.3	3.2	3.7	0.34	1.1	4.4
	3	5.5	4.6	5.6	5.7	5.4	4.8	5.2	5.3	0.42	1.4	5.6
	4	6.1	6.0	5.7	5.6	5.3	4.9	4.6	5.5	0.56	1.8	7.2
	5	4.8	4.2	4.3	4.1	4.6	4.3	4.1	4.3	0.26	0.9	3.6
	6	4.1	3.8	4.0	3.7	3.6	4.4	3.9	3.9	0.27	0.9	3.6
黑索金	1	10.3	10.5	10.4	10.3	8.8	8.8	8.3	9.6	0.96	3.1	12.4
	2	10.9	11.2	11.1	10.6	11.1	10.9	9.2	10.7	0.70	2.2	8.8
	3	13.2	11.4	13.7	13.6	13.8	12.3	13.1	13.0	0.87	2.8	11.2
	4	13.3	11.6	11.4	11.6	11.5	11.4	10.7	11.6	0.79	2.5	10.0
	5	6.5	7.2	7.2	7.1	6.1	7.1	6.9	6.8	0.43	1.4	5.6
	6	7.6	6.6	7.5	7.2	6.3	7.0	6.3	6.9	0.54	1.7	6.8

2.2 方法精密度和正确度测试数据

表 2-2 至表 2-7 是 6 家实验室对《土壤 地恩梯、梯恩梯、黑索金的测定 气相色谱法》中目标化合物精密度和正确度的原始测试数据。

表2-2 低浓度 (5/5/10µg/kg) 空白加标样品的精密度和正确度原始测试数据

目标化合物	实验室号	平行测定结果 (µg/kg)						平均值 (µg/kg)	标准偏差 (µg/kg)	相对标准偏差 (µg/kg)	回收率 (%)
		1	2	3	4	5	6				
地恩梯	1	4.5	4.5	4.7	4.4	4.2	4.1	4.4	0.20	4.6	87.7
	2	3.9	3.4	4.1	4.2	3.4	3.6	3.8	0.35	9.3	75.3
	3	6.4	5.7	6.9	6.8	6.9	5.8	6.4	0.55	8.6	128
	4	5.9	6.1	6.3	5.8	5.6	5.4	5.8	0.33	5.6	117
	5	5.8	5.6	5.9	5.0	5.1	5.8	5.5	0.39	6.9	110
	6	3.3	3.3	3.8	4.0	3.8	3.7	3.6	0.29	7.9	73.0

目标化合物	实验室号	平行测定结果 (µg/kg)						平均值 (µg/kg)	标准偏差 (µg/kg)	相对标准偏差 (µg/kg)	回收率 (%)
		1	2	3	4	5	6				
梯恩梯	1	3.8	3.6	3.5	3.5	3.2	3.0	3.4	0.30	8.8	68.5
	2	3.9	3.8	3.5	3.9	4.1	3.3	3.8	0.29	7.9	75.0
	3	5.5	4.6	5.6	5.7	5.4	4.8	5.3	0.46	8.6	105
	4	6.1	6	5.7	5.6	5.3	4.9	5.6	0.45	8.0	112
	5	4.8	4.2	4.3	4.1	4.6	4.3	4.4	0.26	6.0	87.2
	6	4.1	3.8	4.0	3.7	3.6	4.4	3.9	0.29	7.5	78.7
黑索金	1	10.3	10.5	10.4	10.3	8.8	8.8	9.8	0.83	8.4	98.2
	2	10.9	11.2	11.1	10.6	11.1	10.9	11.0	0.22	2.0	110
	3	13.2	11.4	13.7	13.6	13.8	12.3	13.0	0.96	7.4	130
	4	13.3	11.6	11.4	11.6	11.5	11.4	11.8	0.74	6.3	118
	5	6.5	7.2	7.2	7.1	6.1	7.1	6.9	0.46	6.7	68.3
	6	7.6	6.6	7.5	7.2	6.3	7.0	7.0	0.51	7.2	70.3

表2-3 中浓度 (50/50/100µg/kg) 空白加标样品的精密度和正确度原始测试数据

目标化合物	实验室号	平行测定结果 (µg/kg)						平均值 (µg/kg)	标准偏差 (µg/kg)	相对标准偏差 (µg/kg)	回收率 (%)
		1	2	3	4	5	6				
地恩梯	1	41.8	38.7	43.4	44.3	41.9	44.9	42.5	2.2	5.3	84.9
	2	41.1	40.8	48.7	40.4	41.2	39.8	42.0	3.3	7.9	84.0
	3	42.8	40.9	42.6	41.0	38.9	40.9	41.2	1.4	3.4	82.4
	4	44.3	42.7	51.6	43.1	43.6	42.6	44.6	3.5	7.8	89.3
	5	40.9	42.4	47.2	42.1	45.7	40.6	43.1	2.68	6.2	86.2
	6	44.6	43.9	43.5	45.4	44.0	44.0	44.2	0.67	1.5	88.5
梯恩梯	1	33.5	31.1	33.8	34.2	32.5	34.8	33.3	1.3	4.0	66.6
	2	33.5	31.8	38.2	31.3	31.4	30.0	32.7	2.9	8.9	65.4
	3	36.0	38.2	36.4	35.0	37.8	34.7	36.4	1.4	3.9	72.7
	4	40.2	40.0	46.9	39.6	39.1	38.6	40.7	3.1	7.6	81.5
	5	31.5	35.9	36.4	33.1	34.1	32.2	33.8	1.98	5.9	67.7

目标化合物	实验 室号	平行测定结果 (µg/kg)						平均值 (µg/kg)	标准偏差 (µg/kg)	相对标准偏差 (µg/kg)	回收率 (%)
		1	2	3	4	5	6				
	6	40.7	38.1	37.6	38.8	38.8	37.5	38.6	1.2	3.1	77.2
黑索金	1	97.6	89.8	99.8	102	96.4	104	98.3	5.0	5.1	98.3
	2	96.3	95.5	114	94.4	96.4	92.9	98.2	7.8	8.0	98.2
	3	86.2	88.0	90.5	92.0	89.0	87.6	88.9	2.1	2.4	88.9
	4	97.2	94.6	118	97.1	98.6	94.8	100	8.9	8.9	100
	5	105	108	119	107	114	103	109	5.90	5.4	109
	6	110	105	101	106	103	105	105	3.0	2.9	105

表2-4 高浓度 (225/225/450µg/kg) 空白加标样品的精密度和正确度原始测试数据

目标化合物	实验 室号	平行测定结果 (µg/kg)						平均值 (µg/kg)	标准偏差 (µg/kg)	相对标准偏差 (µg/kg)	回收率 (%)
		1	2	3	4	5	6				
地恩梯	1	196	199	216	211	223	204	208	10	4.9	92.5
	2	185	185	187	184	169	177	181	6.9	3.8	80.5
	3	202	206	199	200	202	195	201	3.7	1.8	89.2
	4	198	204	201	198	186	194	197	6.3	3.2	87.4
	5	175	191	181	174	190	185	183	7.33	4.0	81.2
	6	214	211	205	202	192	205	205	7.7	3.7	91.0
梯恩梯	1	156	155	156	158	162	165	159	4.1	2.6	70.5
	2	161	153	147	135	147	143	148	8.8	6.0	65.6
	3	188	186	172	166	175	172	176	8.7	4.9	78.4
	4	178	177	164	157	165	166	168	8.1	4.8	74.6
	5	153	176	136	138	186	176	161	21.7	13	71.6
	6	201	189	172	163	177	194	183	14	7.9	81.2
黑索金	1	402	437	411	460	467	444	437	26	5.9	97.0
	2	388	414	372	405	368	402	392	19	4.8	87.0
	3	350	396	329	358	384	373	365	24	6.7	81.1
	4	452	538	449	508	468	530	491	40	8.1	109
	5	394	386	424	384	449	460	416	33.2	8.0	92.5

目标化合物	实验 室号	平行测定结果 (µg/kg)						平均值 (µg/kg)	标准偏差 (µg/kg)	相对标准偏差 (µg/kg)	回收率 (%)
		1	2	3	4	5	6				
	6	463	457	437	458	453	443	452	9.9	2.2	100

表2-5 表1-7 低浓度 (10/10/20µg/kg) 实际加标样品的精密度和正确度原始测试数据

目标化合物	实验 室号	平行测定结果 (µg/kg)						平均值 (µg/kg)	标准偏差 (µg/kg)	相对标准偏差 (µg/kg)	回收率 (%)
		1	2	3	4	5	6				
地恩梯	1	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/
		8.7	8.4	8.6	8.5	9.0	9.0	8.7	0.27	3.1	86.8
	2	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/
		7.8	7.7	8.0	7.8	8.3	8.1	8.0	0.23	2.8	80.0
	3	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/
		8.6	9.2	9.6	9.3	9.5	8.9	9.2	0.38	4.1	91.8
	4	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/
		8.9	9.4	9.1	9.3	9.4	9.6	9.3	0.25	2.7	92.8
	5	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/
		10.9	10.4	10.9	10.3	11.4	10.9	10.8	0.38	3.5	108
	6	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/
		9.0	8.8	8.3	9.1	9.0	9.3	8.9	0.31	3.5	89.1
梯恩梯	1	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/
		7.8	7.8	7.9	7.6	8.0	7.9	7.8	0.15	2.0	78.1
	2	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/
		7.3	7.8	7.9	7.2	8.0	7.7	7.7	0.33	4.3	77.0
	3	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/
		8.3	8.0	8.4	8.1	8.0	8.2	8.2	0.16	2.0	81.7
	4	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/
		9.7	10.8	10.5	9.9	10.3	10.1	10.2	0.40	3.9	102
	5	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/
		10.0	9.7	10.3	9.1	11.2	9.9	10.0	0.70	7.0	100
	6	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/

目标化合 物	实验 室号	平行测定结果 (µg/kg)						平均值 (µg/kg)	标准偏差 (µg/kg)	相对标 准偏差 (µg/kg)	回收率 (%)
		1	2	3	4	5	6				
		8.6	9.0	8.9	8.4	8.9	9.3	8.8	0.33	3.7	88.4
黑索金	1	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/
		19.3	18.0	18.6	18.4	19.5	19.4	18.9	0.61	3.2	94.3
	2	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/
		23.5	23.0	23.8	23.3	24.5	23.8	23.6	0.52	2.2	118
	3	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/
		18.7	18.2	18.5	18.3	18.4	18.3	18.4	0.18	0.97	92.0
	4	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/
		21.8	23.9	24.0	23.8	23.6	23.8	23.5	0.84	3.6	117
	5	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/
		22.9	23.1	23.0	23.2	23.3	23.6	23.2	0.26	1.1	116
	6	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/
		19.1	17.7	18.7	17.1	18.9	21.7	18.9	1.6	8.4	94.3

注：每家实验室六次测定值有两行，上面一行为原样品测定值，下面一行为加标后样品测定值，ND表示未检出。

表2-6 中浓度（50/50/100µg/kg）实际加标样品的精密度和正确度原始测试数据

目标化合 物	实验 室号	平行测定结果 (µg/kg)						平均值 (µg/kg)	标准偏差 (µg/kg)	相对标 准偏差 (µg/kg)	回收率 (%)
		1	2	3	4	5	6				
地恩梯	1	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/
		49.1	47.5	48.5	51.1	50.7	52.3	49.8	1.8	3.6	99.7
	2	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/
		39.4	40.2	40.3	41.5	42.6	43.5	41.2	1.6	3.8	82.5
	3	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/
		44.3	42.9	40.8	43.6	41.5	42.0	42.5	1.3	3.1	85.0
	4	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/
		39.1	42.0	42.3	42.4	43.2	44.8	42.3	1.9	4.4	84.6
	5	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/
		37.7	41.0	42.2	38.7	42.0	44.6	41.0	2.49	6.1	82.0

目标化合 物	实验 室号	平行测定结果 (µg/kg)						平均值 (µg/kg)	标准偏差 (µg/kg)	相对标 准偏差 (µg/kg)	回收率 (%)	
		1	2	3	4	5	6					
	6	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	
		48.6	46.9	49.2	50.0	51.9	50.1	49.5	1.7	3.4	98.9	
梯恩梯	1	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	
		35.0	35.5	36.1	37.9	37.3	39.3	36.8	1.6	4.4	73.7	
	2	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	
		33.4	35.2	35.4	35.7	37.0	39.0	36.0	1.9	5.3	72.0	
	3	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	
		35.0	34.5	37.6	38.0	39.2	36.9	36.9	1.8	4.9	73.7	
	4	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	
		38.0	39.8	41.4	40.3	41.7	43.1	40.7	1.8	4.3	81.4	
	5	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	
		30.6	34.9	34.8	30.1	34.8	36.8	33.6	2.69	8.0	67.3	
	6	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	
		43.9	43.8	45.5	47.3	47.6	47.9	46.0	1.9	4.1	92.0	
	黑索金	1	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/
			104	102	103	110	108	110	106	3.6	3.4	106
2		ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	
		106	110	109	113	116	118	112	4.5	4.0	112	
3		ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	
		91.5	87.0	88.2	93.0	92.0	90.4	90.4	2.3	2.6	90.4	
4		ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	
		106	111	113	114	116	118	113	4.2	3.7	113	
5		ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	
		108	116	82.4	113	83.8	89.1	98.6	15.2	15	98.6	
6		ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/	
		121	118	120	125	129	126	123	4.2	3.4	123	

注：每家实验室六次测定值有两行，上面一行为原样品测定值，下面一行为加标后样品测定值，ND表示未检出。

表2-7 高浓度（225/225/450 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ）实际加标样品的精密度和正确度原始测试数据

目标化合物	实验室号	平行测定结果（ $\mu\text{g}/\text{kg}$ ）						平均值（ $\mu\text{g}/\text{kg}$ ）	标准偏差（ $\mu\text{g}/\text{kg}$ ）	相对标准偏差（ $\mu\text{g}/\text{kg}$ ）	回收率（%）
		1	2	3	4	5	6				
地恩梯	1	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/
		218	222	206	205	202	222	213	9.2	4.3	94.5
	2	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/
		168	170	155	152	151	161	160	8.2	5.1	70.9
	3	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/
		178	178	164	161	158	172	168	8.7	5.2	74.9
	4	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/
		173	171	158	161	153	168	164	7.9	4.8	72.9
	5	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/
		162	152	149	146	138	143	148	8.11	5.5	65.9
	6	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/
		202	195	159	188	182	178	184	15	8.2	81.8
梯恩梯	1	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/
		173	174	165	162	163	152	165	8.1	4.9	73.2
	2	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/
		156	155	146	140	143	130	145	9.8	6.7	64.4
	3	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/
		176	172	162	147	159	127	157	18	11	69.9
	4	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/
		170	168	159	158	154	147	159	8.6	5.4	70.8
	5	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/
		154	136	146	152	143	143	146	6.37	4.4	64.8
	6	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/
		198	188	190	187	184	177	187	6.9	3.7	83.3
黑索金	1	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/
		441	451	435	440	435	458	443	9.3	2.1	98.5

目标化合物	实验室号	平行测定结果 (µg/kg)						平均值 (µg/kg)	标准偏差 (µg/kg)	相对标准偏差 (µg/kg)	回收率 (%)
		1	2	3	4	5	6				
	2	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/
		419	429	412	409	412	423	417	7.7	1.8	92.7
	3	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/
		401	404	388	384	367	376	387	14	3.7	85.9
	4	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/
		533	524	538	530	516	532	529	7.8	1.5	118
	5	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/
		447	440	445	437	432	429	438	6.97	1.6	97.4
	6	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	/	/
		453	474	478	470	473	489	473	12	2.5	105

注：每家实验室六次测定值有两行，上面一行为原样品测定值，下面一行为加标后样品测定值，ND 表示未检出。

3 方法验证数据汇总

表 3-1 至表 3-3 为对 6 家实验室方法验证结果中检出限、测定下限、精密度及正确度的统计分析，其结果如下：

表3-1 方法检出限和测定下限数据汇总表

目标化合物	检出限 (µg/kg)	测定下限 (µg/kg)
地恩梯	2	8
梯恩梯	2	8
黑索金	4	16

表3-2 方法精密度数据汇总表

化合物	样品	加标浓度 (µg/kg)	实验室内相对标准偏差 (%)	实验室间相对标准偏差 (%)	重复性限 r (µg/kg)	再现性限 R (µg/kg)
地恩梯 (DNT)	空白加标	5.0	3.2~9.3	23	1.0	3.3
		50.0	1.5~7.9	3.0	7.0	7.4
		225	1.8~4.9	5.8	20.2	36.8
	土壤加标	10.0	2.8~4.1	10	0.9	2.7
		50.0	3.1~6.1	9.3	5.1	12.5

		225	4.3~8.2	13	27.5	68.9
梯恩梯 (TNT)	空白加标	5.0	5.8~8.8	20	1.0	2.6
		50.0	3.1~8.9	9.0	6.0	10.5
		225	2.6~13	7.6	34.6	47.3
	土壤加标	10.0	2.0~7.0	12	1.1	3.2
		50.0	4.1~8.0	11	5.5	13.3
		225	3.7~11	9.6	29.1	50.6
黑索金 (RDX)	空白加标	10.0	2.0~8.4	25	1.9	7.3
		100	2.4~8.9	6.9	16.7	24.5
		450	2.2~8.1	10	75.8	143
	土壤加标	20.0	0.97~8.4	12	2.3	7.5
		100	2.6~15	11	19.8	37.0
		450	1.6~3.7	11	27.9	139

表3-3 方法正确度汇总表

化合物	样品	加标浓度 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	加标回收率 (%)	\bar{P} (%)	$S_{\bar{P}}$ (%)	\bar{P} (%) $\pm 2S_{\bar{P}}$ (%)
地恩梯 (DNT)	空白加标	5.0	73.0~128	99.5	23.7	99.5 \pm 47.4
		50.0	82.4~89.3	85.9	2.7	85.9 \pm 5.4
		225	80.5~92.5	87.0	5.0	87.0 \pm 10.0
	土壤加标	10.0	80.0~108	91.4	9.3	91.4 \pm 18.6
		50.0	82.0~99.7	88.8	8.2	88.8 \pm 16.4
		225	65.9~94.5	76.8	10.1	76.8 \pm 20.2
梯恩梯 (TNT)	空白加标	5.0	68.5~112	87.7	17.3	87.7 \pm 34.6
		50.0	65.4~81.5	71.8	6.5	71.8 \pm 13.0
		225	65.6~81.2	73.6	5.6	73.6 \pm 11.2
	土壤加标	10.0	77.0~102	87.9	10.9	87.9 \pm 21.8
		50.0	67.3~92.0	76.7	8.8	76.7 \pm 17.6
		225	64.4~83.3	71.1	6.9	71.1 \pm 13.8
黑索金 (RDX)	空白加标	10.0	68.3~130	99.1	25.3	99.1 \pm 50.6
		100	88.9~105	99.9	6.9	99.9 \pm 13.8

		450	81.1~109	94.4	9.9	94.4±19.8
	土壤加标	20.0	92.0~118	105	12.9	105±25.8
		100	90.4~123	107	11.5	107±23.0
		450	85.9~118	99.6	11.0	99.6±22.0

4 方法验证结论

(2) 本课题组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。

(3) 检出限和测定下限

地恩梯、梯恩梯和黑索金的方法检出限分别为 2 µg/kg、2 µg/kg 和 4 µg/kg，测定下限分别为 8 µg/kg、8 µg/kg 和 16 µg/kg

(4) 精密度

6 家实验室分别对地恩梯、梯恩梯为 5.0 µg/kg、50.0 µg/kg 和 225 µg/kg，黑索金为 10.0 µg/kg、100 µg/kg、450 µg/kg 的空白加标样品进行了 6 次重复测试：实验室内相对标准偏差分别为：3.2%~9.3%、1.5%~8.9%、1.8%~13%；实验室间相对标准偏差分别为：21%~28%、3.0%~9.0%、5.8%~10%；重复性限分别为：1.0 µg/kg~1.9 µg/kg、6.0 µg/kg~16.7 µg/kg、20.0 µg/kg~75.8 µg/kg；再现性限分别为：2.6 µg/kg~7.3 µg/kg、7.4 µg/kg~24.5 µg/kg、36.8 µg/kg~143 µg/kg。

6 家实验室分别对地恩梯、梯恩梯为 10.0 µg/kg、50.0 µg/kg 和 225 µg/kg，黑索金为 20.0 µg/kg、100 µg/kg、450 µg/kg 的土壤加标样品进行了 6 次重复测试：实验室内相对标准偏差分别为：0.97%~8.4%、2.6%~15%、1.6%~11%；实验室间相对标准偏差分别为：10%~12%、9.3%~11%、9.6%~13%；重复性限分别为：0.9 µg/kg~2.3 µg/kg、5.1 µg/kg~19.8 µg/kg、27.5 µg/kg~29.1 µg/kg；再现性限分别为：2.7 µg/kg~7.5 µg/kg、12.5 µg/kg~37.0 µg/kg、50.6 µg/kg~139 µg/kg。

(5) 正确度

6 家实验室分别对地恩梯、梯恩梯为 5.0 µg/kg、50.0 µg/kg 和 225 µg/kg，黑索金为 10.0 µg/kg、100 µg/kg、450 µg/kg 的空白加标样品进行了 6 次重复测试：加标回收率分别为：68.3%~130%、65.4%~105%、65.6%~109%；加标回收率最终值分别为：87.7%±34.6%~99.1%±50.6%、71.8%±13.0%~99.9%±13.8%、73.6%±11.2%~94.4%±19.8%。

6 家实验室分别对地恩梯、梯恩梯为 10.0 µg/kg、50.0 µg/kg 和 225 µg/kg，黑索金为 20.0 µg/kg、100 µg/kg、450 µg/kg 的土壤加标样品进行了 6 次重复测试：加标回收率分别为：77.0%~118%、67.3%~123%、64.4%~118%；加标回收率最终值分别为：87.9%±21.8%~105%±25.8%、76.7%±17.6%~107%±23.0%、71.1%±13.8%~99.6%±22.0%。

(6) 从方法验证结果可以看出，本方法所涉及的目标化合物中检出限最大值为 4 µg/kg，而目前国内环境质量标准中目标物的控制标准为 0.6 mg/kg~52 mg/kg。所以本方法检出限满足环保标准的要求，方法各项特性指标能达到预期要求。