

团 体 标 准

T/CSES XXXX—XXXX

土壤 短链氯化石蜡的测定 气相色谱-质谱  
法

Soil-Determination of short chain chlorinated paraffins—Gas chromatography- mass  
spectrometry  
(征求意见稿)

XXXX-XX-XX 发布

XXXX-XX-XX 实施

## 目 次

前 言 .....	2
1 适用范围 .....	3
2 规范性引用文件 .....	3
3 方法原理 .....	3
4 术语和定义 .....	3
5 试剂和材料 .....	3
6 仪器与设备 .....	6
7 样品 .....	6
8 分析步骤 .....	7
9 结果计算与表示 .....	10
10 准确度 .....	12
11 质量保证和质量控制 .....	13
12 废物处置 .....	13
附录 A .....	14
附录 B（资料性附录）短链氯化石蜡标准贮备液及使用液系列参考氯含量及浓度 .....	14
附录 C（资料性附录）短链氯化石蜡的气相色谱 TIC 图 .....	15
附录 D（资料性附录）方法精密度 .....	16
附录 E（资料性附录）方法正确度 .....	17

## 前 言

本文件按照GB/T 1.1—2020《标准化工作导则 第1部分：标准化文件的结构和起草规则》的规定起草。

请注意本文件的某些内容可能涉及专利。本文件的发布机构不承担识别专利的责任。

本文件由中国科学院大连化学物理研究所提出。

本文件由中国环境科学学会归口。

本文件起草单位：中国环境监测总站、重庆市生态环境监测中心、山东省济南生态环境监测中心。

本文件验证单位：中国科学院生态环境研究中心，实朴检测技术（上海）股份有限公司，国检测试控股集团京诚检测有限公司、国家海洋环境监测中心。

本文件主要起草人：高媛，陈吉平，吴萌萌，付强，公华林，谭铃，霍晓芹，张海军，金静，卢宪波，李新宇，刘畅，郑璇，邓保军，唐厚全，马莉娟。

# 土壤 短链氯化石蜡的测定 气相色谱-质谱法

## 1 范围

本文件规定了测定土壤中五氯~十氯取代的短链氯化石蜡的气相色谱-质谱法。

本文件适用于土壤中五氯~十氯取代的短链氯化石蜡的测定。

本标准的方法检出限受仪器灵敏度、样品中短链氯化石蜡水平和干扰因素影响。当土壤取样量为 10.0 g，定容体积为 50  $\mu\text{L}$  时，本标准测定的短链氯化石蜡的方法检出限为 3  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ，测定下限为 11  $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。

## 2 规范性引用文件

本标准引用了下列文件或其中的条款。凡是注明日期的引用文件，仅注日期的版本适用于本标准。凡是未注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本标准。

HJ/T 166 土壤环境监测技术规范

HJ 613 土壤 干物质和水分的测定 重量法

HJ 783 土壤和沉积物 有机物的提取 加压流体萃取法

GB/T 8170 数值修约规则与极限数值的表示和判定

## 3 方法原理

土壤中短链氯化石蜡经提取、浓缩、净化、定容后，用气相色谱-质谱仪分离、检测，根据保留时间、质核比、特征离子丰度比定性，内标法定量。

## 4 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

### 4.1 短链氯化石蜡 short chain chlorinated paraffins (SCCPs)

碳链长度为 10-13，氯含量为 30-72%的正构烷烃的氯代衍生物的统称。

### 4.2 同类物 homologue

短链氯化石蜡所有化合物互为同类物。本方法测定短链氯化石蜡共有 24 种同类物（见附表 B.1）。

### 4.3 总响应因子 total response factor

指单位质量短链氯化石蜡在电子捕获负化学源低分辨质谱上的响应强度。

## 5 试剂和材料

除非另有说明，分析时均使用符合国家标准分析纯试剂，实验用水为新制备的不含目标化合物的蒸馏水或通过纯水设备制备的水。

5.1 正己烷（ $C_6H_{14}$ ）：农残级。

5.2 二氯甲烷（ $CH_2Cl_2$ ）：农残级。

5.3 壬烷（ $C_9H_{20}$ ）：农残级。

5.4 硫酸（ $H_2SO_4$ ）：优级纯， $\rho=1.84\text{ g/mL}$ 。

5.5 无水硫酸钠（ $Na_2SO_4$ ）：优级纯。

380℃灼烧4 h，冷却至150℃后转移至干燥器，待冷却至室温后装入玻璃试剂瓶，于干燥器中保存。

5.6 正己烷-二氯甲烷混合溶剂。

正己烷（5.1）和二氯甲烷（5.2）以1:1的体积比混合。

5.7 正己烷-二氯甲烷溶液混合溶剂。

正己烷（5.1）和二氯甲烷（5.2）以1:2的体积比混合。

5.8 短链氯化石蜡标准贮备液： $\rho=100\text{ }\mu\text{g/mL}$ ，氯含量=51.5%。

用壬烷（5.3）或其它溶剂配制的短链氯化石蜡标准溶液，参见附录A中表A.1。可直接购买市售有证标准溶液，4℃以下冷藏、密封、避光保存，或按照标准溶液证书要求保存。

5.9 短链氯化石蜡标准贮备液： $\rho=100\text{ }\mu\text{g/mL}$ ，氯含量=55.5%。

用壬烷（5.3）或其它溶剂配制的短链氯化石蜡标准溶液，参见附录A中表A.1。可直接购买市售有证标准溶液，4℃以下冷藏、密封、避光保存，或按照标准溶液证书要求保存。

5.10 短链氯化石蜡标准贮备液： $\rho=100\text{ }\mu\text{g/mL}$ ，氯含量=63%。

用壬烷（5.3）或其它溶剂配制的短链氯化石蜡标准溶液，参见附录A中表A.1。可直接购买市售有证标准溶液，4℃以下冷藏、密封、避光保存，或按照标准溶液证书要求保存。

5.11 短链氯化石蜡标准贮备液： $\rho=100\text{ }\mu\text{g/mL}$ ，氯含量=53.5%。

用短链氯化石蜡标准贮备液（5.8）和短链氯化石蜡标准贮备液（5.9）按照体积比1:1混合配制的短链氯化石蜡标准溶液。4℃以下冷藏、密封、避光保存。

5.12 短链氯化石蜡标准贮备液： $\rho=100\text{ }\mu\text{g/mL}$ ，氯含量=59%。

用短链氯化石蜡标准贮备液（5.9）和短链氯化石蜡标准贮备液（5.10）按照体积比1:1混合配制的短链氯化石蜡标准溶液。4℃以下冷藏、密封、避光保存。

5.13 短链氯化石蜡标准使用液： $\rho=20\text{ }\mu\text{g/mL}$ 。

用壬烷（5.3）分别稀释短链氯化石蜡标准贮备液（5.8~5.12），4℃以下冷藏、密封、避光保存 1 a。

5.14 提取内标贮备液： $\rho=100\ \mu\text{g/mL}$ 。

选择同位素标记的化合物作为提取内标，详见附录 A 中表 A.1。可直接购买市售有证标准溶液，4℃以下冷藏、密封、避光保存，或按照标准溶液证书要求保存。

5.15 提取内标使用液： $\rho=10\ \mu\text{g/mL}$ 。

用壬烷（5.3）稀释提取内标贮备液（5.14），4℃以下冷藏、密封、避光保存 1 a。

5.16 进样内标贮备液： $\rho=100\ \mu\text{g/mL}$ 。

选择同位素标记的化合物作为提取内标，详见附录 A 中表 A.1。可直接购买市售有证标准溶液，4℃以下冷藏、密封、避光保存，或按照标准溶液证书要求保存。

5.17 进样内标溶液： $\rho=0.5\ \mu\text{g/mL}$ 。

用壬烷（5.3）稀释进样内标贮备液（5.16），4℃以下冷藏、密封、避光保存 1 a。

5.18 硅胶：粒径  $75\ \mu\text{m}\sim 230\ \mu\text{m}$ （200 目~100 目）。

马弗炉中  $650^\circ\text{C}$  灼烧 4 h，冷却至  $150^\circ\text{C}$  后转移至干燥器，待冷却至室温后装入玻璃试剂瓶，于干燥器中保存。

5.19 硫酸硅胶。

取活化后硅胶（5.18）100 g，加入 78.6 g 硫酸（5.4），充分搅拌，使之呈流体粉末状。制备完成后装入玻璃试剂瓶中密封，于干燥器中保存。

5.20 碱性氧化铝： $\text{pH } 10$ ，Activity Super I，粒径  $63\ \mu\text{m}\sim 200\ \mu\text{m}$ 。

可以直接使用活性碱性氧化铝。必要时可以如下步骤活化，将氧化铝在烧杯中铺成厚度小于 10 mm 的薄层，在  $130^\circ\text{C}$  下处理 18 h，或者在培养皿中铺成厚度小于 5 mm 的薄层，在  $500^\circ\text{C}$  下处理 8 h，活化后的碱性氧化铝在干燥器内冷却 30 min 后，装入试剂瓶密封，保存在干燥器中。碱性氧化铝活化后应尽快使用。

5.21 铜粉：分析纯，粒径 300 目。

于干燥器中保存。

5.22 石英砂。

在  $450^\circ\text{C}$  灼烧 4 h，置于干燥器中冷却至室温，转移至玻璃试剂瓶中，于干燥器中保存。

5.23 氦气：纯度  $\geq 99.999\%$ 。

5.24 甲烷：纯度  $\geq 99.999\%$ 。

## 6 仪器与设备

6.1 棕色螺口玻璃瓶：50 mL~500 mL。

6.2 气相色谱-质谱仪：配备不分流进样口，最高使用温度不低于280℃；可在50℃~350℃温度区间内进行调节的可程序升温柱温箱；具有电子捕获负化学电离源；具有选择离子监测功能。

6.3 色谱柱：15 m（柱长）×0.25 mm（内径）×0.25 μm（膜厚），固定相为5%苯基-95%甲基聚硅氧烷，或选用其它同等效果的色谱柱。

6.4 索氏提取器或具有相当功能的设备。

6.5 硅胶柱：内径8 mm~15 mm，长200 mm~300 mm的具砂板玻璃柱。由下而上依次添加5 g无水硫酸钠（5.5）、2 g硅胶（5.18）、4.5 g 硫酸硅胶（5.19）、6 g无水硫酸钠（5.5）。填充后硅胶柱用30 mL正己烷（5.1）淋洗，保持液面在无水硫酸钠层。若通过空白验证，也可购买市售硅胶柱进行样品净化。

6.6 碱性氧化铝柱：内径8 mm~15 mm，长200 mm~300 mm的具砂板玻璃柱。由下而上依次添加5.4 g无水硫酸钠（5.5）、5 g碱性氧化铝（5.20）、6 g无水硫酸钠（5.5）。填充后碱性氧化铝柱用30 mL正己烷（5.1）淋洗，保持液面在无水硫酸钠层。若通过空白验证，也可购买市售碱性氧化铝柱进行样品净化。

6.7 浓缩装置：旋转蒸发浓缩器、氮吹仪或性能相当的其它浓缩装置。

6.8 冷冻干燥仪。

6.9 一般实验室常用仪器和设备。

## 7 样品

### 7.1 样品采集和保存

土壤样品按照 HJ/T 166 的相关要求采集。样品采集后，应于棕色螺口玻璃瓶（6.1）中保存，运输过程中应冷藏、避光、密封。若不能及时分析，可冷冻、避光、密封保存 1 a。样品提取液在 4℃以下冷藏、避光、密封保存 30 天。

### 7.2 样品的制备

除去样品中的异物（枝棒、叶片、石子等），将样品完全混匀。样品可使用冷冻干燥仪（6.8）干燥。干燥后称取两份样品，每份重量约 10 g（精确至 0.01 g）。

分别按照 HJ/T 166 和 GB 17378.3 的相关要求制备风干土壤样品。土壤样品一份用于测定干物质含量，另一份用于提取。样品风干及筛分时应避免日光直射及样品间的交叉污染。

### 7.3 水分的测定

土壤样品干物质含量的测定按照 HJ 613 执行。

## 7.4 试样的制备

### 7.4.1 提取

称取 10 g 样品 (7.2) 放入索氏提取器 (6.4) 的提取杯中, 加入 10.0  $\mu\text{L}$  提取内标使用液 (5.15), 用 200 mL~300 mL 正己烷-二氯甲烷混合溶剂 (5.6) 提取 16 h 以上, 每小时回流 4~6 次。将提取液浓缩至 1 mL~2 mL, 待净化。

如果样品提取液需要分割使用 (如样品中短链氯化石蜡预期质量浓度过高需要加以控制或者需要预留保存样), 提取内标添加量则应适当增加。

### 7.4.2 净化

#### 7.4.2.1 除硫

样品含硫时, 应首先进行硫的去除。

在浓缩后的提取液 (7.4.1) 中添加 50 mL 正己烷 (5.1), 再加入适量铜粉 (5.21), 充分振荡, 直至铜粉不变色, 静置 30 min, 用装有无水硫酸钠 (5.5) 的三角漏斗过滤, 收集滤液, 浓缩至 1 mL~2 mL。

#### 7.4.2.2 酸化

索氏提取后溶液如果颜色较深, 需要进行酸化处理。经旋转蒸发浓缩至 1 mL 左右, 加入 3 mL 硫酸 (5.4) 充分振荡 8 h。再用正己烷 (5.1) 萃取三次, 收集萃取液, 浓缩至 1 mL~2 mL。

#### 7.4.2.3 硅胶柱净化

转移浓缩后的提取液 (7.4.1), 或除硫净化后的浓缩液 (7.4.2.1), 或酸化净化后的浓缩液 (7.4.2.2) 至硅胶柱 (6.5) 中, 用 1 mL~2 mL 正己烷 (5.1) 冲洗容器壁, 反复进行 2~3 次。用 50 mL 正己烷 (5.1) 以 2.5 mL/min (每秒 1 滴) 的流速进行洗脱, 弃液。然后依次用 100 mL 1: 1 正己烷-二氯甲烷混合溶剂 (5.6)、50 mL 1: 2 正己烷-二氯甲烷混合溶剂 (5.7) 进行洗脱, 合并收集洗脱液, 洗脱液浓缩至 1 mL~2 mL。

#### 7.4.2.4 碱性氧化铝柱净化

转移硅胶柱净化后的洗脱液 (7.4.2.3) 至碱性氧化铝柱 (6.6) 中, 用 1 mL~2 mL 正己烷 (5.1) 冲洗容器壁, 反复进行 2~3 次。用 60 mL 正己烷 (5.1) 以 2.5 mL/min (每秒 1 滴) 的流速进行洗脱, 弃液。然后用 90 mL 二氯甲烷 (5.2) 进行洗脱, 收集洗脱液, 洗脱液浓缩至 1 mL~2 mL。使用浓缩装置 (6.7) 进一步对洗脱液浓缩至近干, 添加 10.0  $\mu\text{L}$  进样内标溶液 (5.17) 混匀后待测。

#### 7.4.2.5 其他净化方法

在满足本方法质量控制要求的前提下, 经验证后可使用其他自动或手动提取、净化方法。

## 7.5 空白试样的制备

以石英砂 (5.22) 代替实际样品, 按照与试样制备 (7.4) 相同的步骤进行空白试样的制备。

## 8 分析步骤

### 8.1 仪器参考条件



### 8.1.1 气相色谱仪参考条件

柱温箱升温程序：100℃保持2 min，以20 °C/min升至160℃，保持2 min，以30 °C/min升至310℃，保持15 min。载气：氦气（5.23），流量：1.0 mL/min。

进样方式：不分流进样。进样量：1.0 μL，进样口温度：280℃，传输线温度：280℃。

### 8.1.2 质谱仪参考条件

离子源温度：200℃；反应气：甲烷（5.24），流量：2.0 mL/min；数据采集方式：选择离子扫描检测。各目标化合物定量离子和定性离子的选择参见表 1；短链氯化石蜡的气相色谱 TIC 图见附录 B。

## 8.2 校准

样品分析前对质谱仪系统进行调谐和质量校正，手动或自动优化质谱仪参数，调谐完成后保存调谐文件。校正结果应满足仪器规定标准，否则需对质谱仪的一些参数进行调整或清洗离子源。

## 8.3 选择离子扫描检测

按 8.2 要求进行仪器调谐与质量校正后分析试样。

各监测离子的色谱图，确认同位素峰离子丰度比在理论值的相对偏差±20%以内。

注：若同位素离子丰度比不满足要求或者色谱图存在干扰峰，应对仪器进行维护。维护后应重新制作标准曲线、计算相对响应因子等，并重新进行仪器性能检查直到满足要求。

## 8.4 标准曲线的建立

### 8.4.1 标准系列的配制和测定

用短链氯化石蜡标准使用液（5.13）、提取内标使用液（5.15）和进样内标溶液（5.17）以壬烷（5.3）为溶剂配制标准系列溶液，可参考附录 A 中表 A.1。

按照仪器参考条件（8.1）进行分析，得到不同氯含量各目标化合物的总离子色谱图，记录各目标化合物的保留时间和定量离子质谱峰的峰面积。参见表 1。

表 1 短链氯化石蜡同类物的特征离子

序号	同类物名称	分子式	m/z 类型	定量离子 (m/z) (100% 相对 丰度)	定性离子 (m/z) (%) 相对丰度)
1	五氯癸烷	C <sub>10</sub> H <sub>17</sub> Cl <sub>5</sub>	(M-Cl+2); (M-Cl)	279	277 (76.9%)
2	六氯癸烷	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> Cl <sub>6</sub>	(M-Cl+2); (M-Cl+4)	313	315 (65.0%)
3	七氯癸烷	C <sub>10</sub> H <sub>15</sub> Cl <sub>7</sub>	(M-Cl+2); (M-Cl+4)	347	349 (81.3%)
4	八氯癸烷	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> Cl <sub>8</sub>	(M-Cl+2); (M-Cl+4)	381	383 (97.5%)
5	九氯癸烷	C <sub>10</sub> H <sub>13</sub> Cl <sub>9</sub>	(M-Cl+4); (M-Cl+2)	417	415 (87.9%)
6	十氯癸烷	C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> Cl <sub>10</sub>	(M-Cl+4); (M-Cl+2)	451	449 (76.9%)

7	五氯十一烷	C <sub>11</sub> H <sub>19</sub> Cl <sub>5</sub>	(M-Cl+2); (M-Cl)	293	291 (76.9%)
8	六氯十一烷	C <sub>11</sub> H <sub>18</sub> Cl <sub>6</sub>	(M-Cl+2); (M-Cl+4)	327	329 (65.0%)
9	七氯十一烷	C <sub>11</sub> H <sub>17</sub> Cl <sub>7</sub>	(M-Cl+2); (M-Cl+4)	361	363 (81.3%)
10	八氯十一烷	C <sub>11</sub> H <sub>16</sub> Cl <sub>8</sub>	(M-Cl+2); (M-Cl+4)	395	397 (97.5%)
11	九氯十一烷	C <sub>11</sub> H <sub>15</sub> Cl <sub>9</sub>	(M-Cl+4); (M-Cl+2)	431	429 (87.9%)
12	十氯十一烷	C <sub>11</sub> H <sub>14</sub> Cl <sub>10</sub>	(M-Cl+4); (M-Cl+2)	465	463 (76.9%)
13	五氯十二烷	C <sub>12</sub> H <sub>21</sub> Cl <sub>5</sub>	(M-Cl+2); (M-Cl)	307	305 (76.9%)
14	六氯十二烷	C <sub>12</sub> H <sub>20</sub> Cl <sub>6</sub>	(M-Cl+2); (M-Cl+4)	341	343 (65.0%)
15	七氯十二烷	C <sub>12</sub> H <sub>19</sub> Cl <sub>7</sub>	(M-Cl+2); (M-Cl+4)	375	377 (81.3%)
16	八氯十二烷	C <sub>12</sub> H <sub>18</sub> Cl <sub>8</sub>	(M-Cl+2); (M-Cl+4)	409	411 (97.5%)
17	九氯十二烷	C <sub>12</sub> H <sub>17</sub> Cl <sub>9</sub>	(M-Cl+4); (M-Cl+2)	445	443 (87.9%)
18	十氯十二烷	C <sub>12</sub> H <sub>16</sub> Cl <sub>10</sub>	(M-Cl+4); (M-Cl+2)	479	477 (76.9%)
19	五氯十三烷	C <sub>13</sub> H <sub>23</sub> Cl <sub>5</sub>	(M-Cl+2); (M-Cl)	321	319 (76.9%)
20	六氯十三烷	C <sub>13</sub> H <sub>22</sub> Cl <sub>6</sub>	(M-Cl+2); (M-Cl+4)	355	357 (65.0%)
21	七氯十三烷	C <sub>13</sub> H <sub>21</sub> Cl <sub>7</sub>	(M-Cl+2); (M-Cl+4)	389	391 (81.3%)
22	八氯十三烷	C <sub>13</sub> H <sub>20</sub> Cl <sub>8</sub>	(M-Cl+2); (M-Cl+4)	423	425 (97.5%)
23	九氯十三烷	C <sub>13</sub> H <sub>19</sub> Cl <sub>9</sub>	(M-Cl+4); (M-Cl+2)	459	457 (87.9%)
24	十氯十三烷	C <sub>13</sub> H <sub>18</sub> Cl <sub>10</sub>	(M-Cl+4); (M-Cl+2)	493	491 (76.9%)
25	<sup>13</sup> C <sub>6</sub> -六氯环己烷 (提取内标)	<sup>13</sup> C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> Cl <sub>6</sub>	(M-Cl+2); (M-Cl)	261	259
26	<sup>13</sup> C <sub>6</sub> -六氯苯(进样 内标)	<sup>13</sup> C <sub>6</sub> Cl <sub>6</sub>	(M+2); M	290	288

注：M表示质量数最低的同位素。

#### 8.4.2 相对响应因子的计算

与各氯含量对应的短链氯化石蜡相对提取内标的总响应因子用公式(1)计算。

$$TRF_{es,j} = \frac{RTA(std)}{Q(std)} \quad (1)$$

式中：TRF<sub>es,j</sub>——标准系列中第j点氯含量水平的短链氯化石蜡相对提取内标的总响应因子，μg<sup>-1</sup>；

RTA(std)——标准系列中第j点氯含量水平的短链氯化石蜡同类物相对提取内标的相对总峰面积；

Q(std)——标准系列中第j点氯含量水平的短链氯化石蜡的总质量，μg。

RTA(std)用公式(2)计算。

$$RTA(std) = \sum_i \frac{A(i)}{A_{ES}} \quad (2)$$

式中：A(i)——各同类物的峰面积，i是短链氯化石蜡的各类物；

A<sub>ES</sub>——提取内标的峰面积。

同样，提取内标相对进样内标的相对响应因子用公式（3）计算。

$$RRF_j = \frac{Q_{is,j}}{Q_{es,j}} \times \frac{A_{es,j}}{A_{is,j}} \quad (3)$$

式中： $RRF_j$ ——标准系列中第j点氯含量水平的提取相对进样内标相对响应因子；

$A_{es,j}$ ——标准系列中第j点氯含量水平的提取内标的峰面积；

$A_{is,j}$ ——标准系列中第j点氯含量水平的进样内标的峰面积；

$Q_{es,j}$ ——标准系列中第j点氯含量水平的提取内标的质量， $\mu\text{g}$ ；

$Q_{is,j}$ ——标准系列中第j点氯含量水平的进样内标的质量， $\mu\text{g}$ 。

提取内标相对进样内标平均相对响应因子（ $\overline{RRF}$ ）按照公式（4）计算。

$$\overline{RRF} = \frac{\sum_{j=1}^n RRF_j}{n} \quad (4)$$

式中： $\overline{RRF}$ ——提取内标相对进样内标的平均相对响应因子；

$RRF_j$ ——标准系列中第j点氯含量水平的提取相对进样内标相对响应因子；

$n$ ——标准系列点数。

短链氯化石蜡的计算氯含量用公式（5）计算。

$$Cl\% = \sum \frac{RA(i) \times f}{RTA} \quad (5)$$

式中： $RA(i)$ ——短链氯化石蜡同类物i相对于提取内标的相对峰面积；

$f$ ——同类物i通过分子式计算的氯含量。

## 8.5 试样测定

按照与标准曲线建立（8.4）相同的仪器条件（8.1）进行试样（7.4）的测定。

## 8.6 空白试验

按照与试样测定（8.5）相同的仪器条件（8.1）进行空白试样（7.5）的测定。

## 9 结果计算与表示

### 9.1 定性分析

以样品中目标化合物的保留时间、定量离子和定性离子丰度比与标准样品比较来定性（表1）。

样品中目标化合物的保留时间与标准系列溶液中该化合物的相对保留时间差值应在 $\pm 10$  s之内；并通过比较样品与标准溶液中短链氯化石蜡的色谱峰形状对色谱峰进行确认；样品中目标化合物的定性离子与定量离子的丰度比与标准溶液中定性离子与定量离子丰度比相对偏差应在 $\pm 20\%$ 以内。短链氯化石蜡的总离子色谱图见图1。

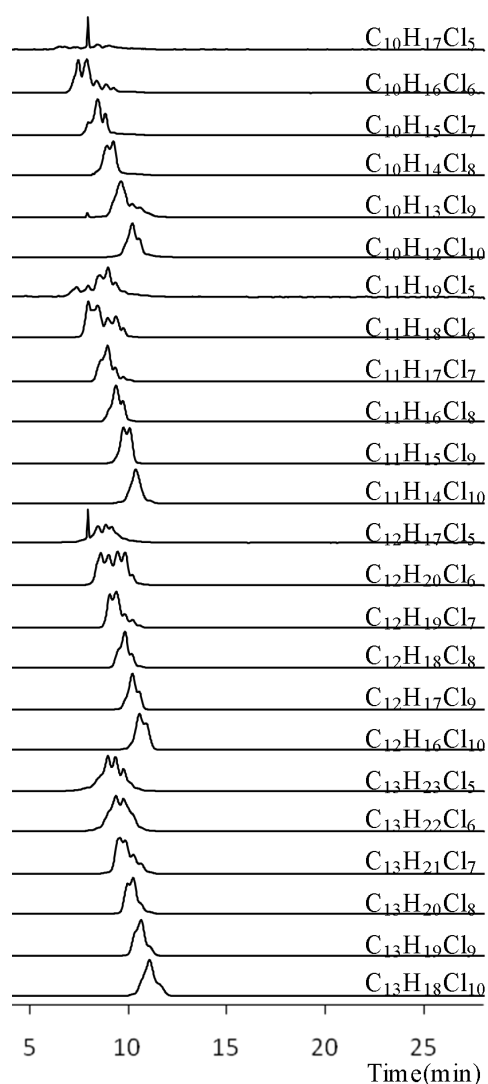


图1 短链氯化石蜡 24 种同类物总离子色谱图（以氯含量为 55.5% 的标准溶液为例）

## 9.2 定量分析

根据定量离子的峰面积，采用内标法定量。

### 9.2.1 短链氯化石蜡质量

对于本标准规定的短链氯化石蜡总质量，按照公式（6）计算。

$$m(\text{sample}) = \frac{RTA(\text{sample})}{TRF(\text{sample})} \quad (6)$$

式中：m(sample)——样品中短链氯化石蜡的总质量， $\mu\text{g}$ ；

TRF(sample)——样品中短链氯化石蜡相对提取内标的总响应因子， $\mu\text{g}^{-1}$ ；

RTA(sample)——样品中短链氯化石蜡同类物相对提取内标的相对总峰面积。

### 9.2.2 结果计算

土壤样品中短链氯化石蜡的质量浓度按照公式（7）计算。

$$w = \frac{m(\text{sample})}{M \times w_{dm}} \quad (7)$$

式中：w——土壤中短链氯化石蜡的浓度， $\mu\text{g}/\text{kg}$ ；

m(sample)——样品中短链氯化石蜡的总质量， $\mu\text{g}$ ；

M——土壤样品的质量，kg；

$w_{dm}$ ——土壤样品的干物质含量，%。

### 9.2.3 提取内标回收率

提取内标回收率按照公式（8）计算。

$$R = \frac{A_{es}}{A_{is}} \times \frac{Q_{is}}{Q_{es}} \times \frac{1}{RRF} \times 100\% \quad (8)$$

式中：R——样品中提取内标的回收率，%；

$A_{es}$ ——样品中提取内标的峰面积；

$A_{is}$ ——样品中进样内标的峰面积；

$Q_{es}$ ——样品中提取内标的质量， $\mu\text{g}$ ；

$Q_{is}$ ——样品中进样内标的质量， $\mu\text{g}$ ；

$\overline{RRF}$ ——标准系列中第i点提取内标相对进样内标相对响应因子。

## 9.3 结果表示

测定结果最多保留3位有效数字，小数点位数与方法检出限保持一致。

## 10 准确度

### 10.1 精密度

5家实验室分别对加标浓度为20  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ，40  $\mu\text{g}/\text{kg}$ 和100  $\mu\text{g}/\text{kg}$ 的短链氯化石蜡样品进行了测定：实验室内相对标准偏差分别为2.8%~18.8%，1.5%~17.6%，7.2%~24.5%；实验室间相对标准偏差分别为47%，61%，40%；重复性限分别为41.7  $\mu\text{g}/\text{kg}$  65.9  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ，250.9  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ；再现性限分别为50.6  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ，81.4  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ，247.3  $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。

方法精密度数据参见附录C。

### 10.2 正确度

5家实验室分别对加标浓度为20  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ，40  $\mu\text{g}/\text{kg}$ 和100  $\mu\text{g}/\text{kg}$ 的短链氯化石蜡样品进行了测定，加标回收率范围分别为72%~130%，74%~129%，69%~127%。

方法正确度数据参见附录D。

## 11 质量保证和质量控制

### 11.1 空白试验

每 20 个样品或每批次（少于 20 个样品/批）至少分析一个实验室空白。测定结果应低于测定下限。

### 11.2 平行样

每 20 个样品或每批次（少于 20 个样品/批）至少分析一个平行样。平行样测定结果的相对偏差应在 $\pm 40\%$ 以内。

### 11.3 提取内标回收率

按照公式（8）计算提取内标的回收率。回收率应在 50%~150%。如果提取内标的回收率达不到要求，应重新进行前处理。

### 11.4 初始校准

采用的平均相对响应因子进行校准时，标准系列各点相对响应的相对标准偏差应 $\leq 30\%$ 。

### 11.5 连续校准

选择中间氯含量的标准溶液，按一定周期或频次（每 12 小时或每批样品测定至少 1 次）测定。目标化合物的测定结果与标准值间的相对误差应在 $\pm 35\%$ 以内。

## 12 废物处置

实验中产生的所有废液和废物（包括检测后的残液）应置于密闭容器中保存，委托有资质的单位处理。

附录 A  
(资料性附录)

短链氯化石蜡标准贮备液及使用液系列参考氯含量及浓度

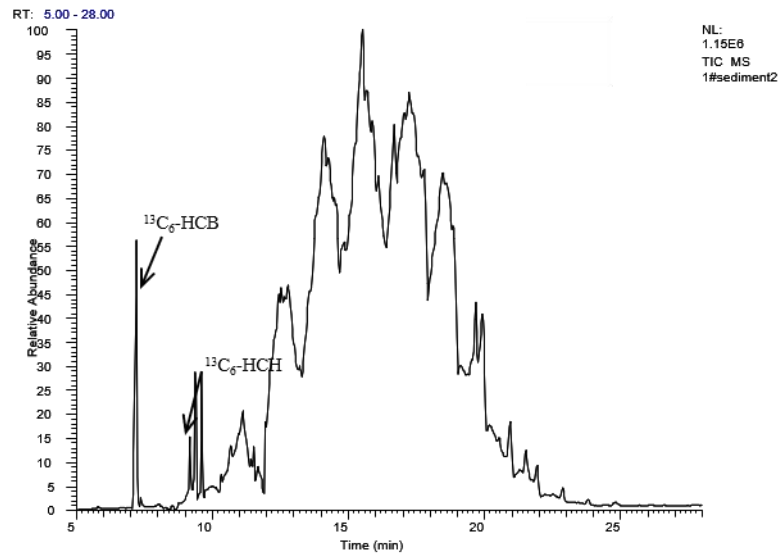
表 A.1 短链氯化石蜡标准贮备液及使用液系列参考氯含量及浓度

序号	溶液名称	贮备液参考浓度 ( $\mu\text{g/mL}$ )	贮备液参考氯含量 (%)	类型
1	短链氯化石蜡标准贮备液	100	51.5	未标记物质
2	短链氯化石蜡标准贮备液	100	55.5	
3	短链氯化石蜡标准贮备液	100	63	
4	短链氯化石蜡标准贮备液	100	53.5	
5	短链氯化石蜡标准贮备液	100	59	
6	短链氯化石蜡标准使用液	20	51.5	
7	短链氯化石蜡标准使用液	20	55.5	
8	短链氯化石蜡标准使用液	20	63	
9	短链氯化石蜡标准使用液	20	53.5	
10	短链氯化石蜡标准使用液	20	59	
11	$^{13}\text{C}_6$ -六氯环己烷贮备液	100	-	提取内标 1
12	$^{13}\text{C}_6$ -六氯环己烷使用液	10	-	进样内标 1
13	$^{13}\text{C}_6$ -六氯苯贮备液	100	-	
14	$^{13}\text{C}_6$ -六氯苯使用液	0.5	-	提取内标 2
15	$^{13}\text{C}_{10}$ -反式氯丹贮备液	100	-	
16	$^{13}\text{C}_{10}$ -反式氯丹使用液	10	-	进样内标 2
17	$^{13}\text{C}_6$ -六氯环己烷贮备液	100	-	
18	$^{13}\text{C}_6$ -六氯环己烷使用液	10	-	

附录 B

(资料性附录)

图 B.1 短链氯化石蜡的气相色谱 TIC 图





附录 C  
(资料性附录)  
方法精密度

土壤样品取样量为 10.0 g，采用索氏提取，硅胶柱和碱性氧化铝柱联合净化，浓缩定容体积为 10  $\mu$ L 时，方法精密度 (n=5) 见表 C.1。

表C.1 方法精密度汇总表

化合物	加标浓度 ( $\mu$ g/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 ( $\mu$ g/kg)	再现性限 ( $\mu$ g/kg)
短链氯化石蜡	20	2.8~18.8	47	41.9	53.8
	40	1.5~17.6	61	66.9	86.7
	100	7.2~24.5	40	253.2	244.1

附录 D  
(资料性附录)  
方法正确度

样品取样量为 10.0 g，采用索氏提取，硅胶柱和碱性氧化铝柱联合净化，浓缩定容体积为 10  $\mu$ L 时，样品的加标回收率等正确度指标见表 D.1。

表D.1 方法正确度汇总表

化合物	加标浓度 ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	加标回收率范围 (%)	回收率平均值 (%)	加标回收率标准偏差 (%)	平均值 $\pm$ 2SD (%)
短链氯 化石蜡	20	72~130	106	20	106 $\pm$ 40
	40	74~129	112	10	112 $\pm$ 15
	100	69~127	101	20	101 $\pm$ 40