xxxxx

DB

上 海 市 地 方 标 准

DB31/T XXXX—XXXX

土壤和地下水 石油烃（C_{10}-C_{40}）中脂肪族、芳香族分类及分段的测定气相色谱法

Soil and Underground Water-Determination of Aliphatic and Aromatic Classification and Segmentation in Petroleum Hydrocarbons (C_{10}-C_{40})-Gas Chromatography

（征求意见稿）

2023-XX-XX 发布　　023-XX-XX 实施

上海市市场监督管理局　　发布

目 次

前言 II
1 范围 1
2 规范性引用文件 1
3 术语与定义 1
4 方法原理 1
5 试剂和材料 2
6 仪器和设备 2
7 样品 3
8 分析步骤 3
9 结果计算与表示 5
10 准确度 7
11 质量保证和质量控制 8
12 废物处理 8
13 注意事项 9
附录 A (资料性附录) 芳香族标准溶液中化合物名称 10
附录 B (规范性附录) 方法的准确度 11

前言

本标准按照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。

本标准由上海市生态环境局提出并组织实施。

本标准起草单位：上海市环境监测中心。

本标准验证单位：上海市环境科学研究院、上海市浦东新区环境监测站、东方国际集团上海环境科技有限公司、上海华测品标检测技术有限公司、实朴检测技术（上海）股份有限公司、谱尼测试集团上海有限公司。

本标准主要起草人：张建萍、李忆馨、王臻、沈燕军。

土壤和地下水 石油烃（C_{10}-C_{40}）中脂肪族、芳香族分类及分段的测定 气相色谱法

1 范围

本标准规定了测定土壤和地下水中石油烃（C_{10}-C_{40}）中脂肪族、芳香族分类及分段的气相色谱法。

本标准适用于土壤和地下水中石油烃（C_{10}-C_{40}）中脂肪族、芳香族分类及分段的测定。

本标准适用于土壤中石油烃（C_{10}-C_{40}）浓度高于 826 mg/kg 和地下水中石油烃（C_{10}-C_{40}）浓度高于 0.6 mg/L 的样品测定。

本标准在土壤和地下水中的方法检出限、测定下限分别与 HJ 1021 和 HJ 894 相同。

2 规范性引用文件

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

HJ 894 水质 可萃取性石油烃（C_{10}-C_{40}）的测定 气相色谱法

HJ 1021 土壤和沉积物 石油烃（C_{10}-C_{40}）的测定 气相色谱法

3 术语与定义

下列术语和定义适用于本标准

3.1

石油烃（C_{10}-C_{40}）中脂肪族 Aliphatic in Petroleum Hydrocarbons (C_{10}-C_{40})

石油烃（C_{10}-C_{40}）中具有脂肪特性的混合物，包括烷烃、烯烃、炔烃和环烷烃及其衍生物。

3.2

石油烃（C_{10}-C_{40}）中芳香族 Aromatic in Petroleum Hydrocarbons (C_{10}-C_{40})

石油烃（C_{10}-C_{40}）中具有芳香特性的混合物，包括单环芳烃、多环芳烃及其衍生物。

4 方法原理

石油烃（C_{10}-C_{40}）提取液，经固相萃取柱吸附，依次用正己烷洗脱得到石油烃（C_{10}-C_{40}）中脂肪族，用二氯甲烷洗脱得到石油烃（C_{10}-C_{40}）中芳香族，洗脱液分别浓缩定容后，经色谱柱分离，氢火焰离子化检测器(FID)检测，保留时间定性，外标法定量。

5 试剂和材料

除非另有说明，分析时均使用符合国家标准的分析纯试剂，实验用水为新制备的蒸馏水或去离子水。

5.1 正己烷（C_6H_{14}）：HPLC 级。

5.2 二氯甲烷（CH_2Cl_2）：HPLC 级。

5.3 石油烃（C_{10}-C_{40}）中脂肪族标准溶液：ρ（C_{10}-C_{40}）=31000 mg/L

单组分正构烷烃质量浓度均为 1000 mg/L，溶剂为正己烷。可直接购买有证标准溶液。

5.4 石油烃（C_{10}-C_{40}）中芳香族标准溶液：ρ=32000 mg/L

16 种多环芳烃混合标准溶液，单组分芳香烃化合物质量浓度均为 2000 mg/L。可直接购买有证标准溶液。具体化合物种类见附录 A。

5.5 石油烃（C_{10}-C_{40}）中芳香族标准使用液：ρ=320 mg/L。

5.6 无水硫酸钠（Na_2SO_4）：

在 450□下灼烧 4 h，冷却后装入磨口玻璃瓶中，置于干燥器中保存。

5.7 氮气：纯度≥99.999%。

5.8 氢气：纯度≥99.99%。

5.9 空气：经变色硅胶除水和经除烃管除烃的空气，或经 5Å 分子筛净化的无油空气。

6 仪器和设备

6.1 气相色谱仪

具分流/不分流进样口，可程序升温，具有氢火焰离子化检测器（FID），能实现一定时间范围内峰面积加和功能。

6.2 色谱柱

石英毛细管色谱柱，30 m×0.32 mm×0.25μm，固定相为 5%苯基-95%甲基聚硅氧烷，或其它等效的色谱柱。

6.3 浓缩装置

氮吹浓缩仪或旋转蒸发装置，或其他等效浓缩装置。

6.4 固相萃取柱

混合型弱阴离子交换反相柱（含亲水基团的聚苯乙烯/二乙烯基苯共聚物上键合哌嗪基团，粒径 50μm、孔径 80 Å 、比表面积 800m^2/g），1500 mg/12ml。

6.5 微量注射器：10μl、100μl、1000μl。

6.6 一般实验室常用仪器和设备。

7 样品

7.1 样品保存

石油烃（C_{10}-C_{40}）提取液，4℃以下密封、避光保存，于 40 d 内完成分析。

7.2 试样的制备

7.2.1 石油烃（C_{10}-C_{40}）提取液的制备

按 HJ 1021 和 HJ 894 的相关规定进行土壤和地下水样品的提取和净化。

注 1：若提取液溶剂为非正己烷，需进行溶剂转换至正己烷，再定容到 1 ml，待下一步处理。

7.2.2 固相萃取柱活化

使用 15 ml 二氯甲烷（5.2），按每次 5 ml 共三次活化固相萃取柱（6.4），再使用 10 ml 正己烷（5.1），按每次 5 ml 共二次活化固相萃取柱。

7.2.3 石油烃（C_{10}-C_{40}）中脂肪族试样的收集

将 1 ml 石油烃（C_{10}-C_{40}）浓缩液全部转移至固相萃取柱（6.4）中，立即收集石油烃（C_{10}-C_{40}）中脂肪族流出液，待柱上浓缩液近干时，使用 6ml 正己烷(5.1)，按每次 2ml 共三次洗脱固相萃取柱(6.4)，在同一收集管中继续收集石油烃（C_{10}-C_{40}）中脂肪族流出液至近干。将石油烃（C_{10}-C_{40}）中脂肪族流出液浓缩，定容至 1.0 ml。

7.2.4 石油烃（C_{10}-C_{40}）中芳香族试样的收集

待柱上正己烷近干时，使用 10ml 二氯甲烷（5.2），按每次 5ml 共二次洗脱固相萃取柱（6.4），同时，收集全部石油烃（C_{10}-C_{40}）中芳香族流出液。将石油烃（C_{10}-C_{40}）中芳香族流出液浓缩，定容至 1.0 ml。

注 2：每次活化和洗脱固相萃取柱时，应等柱上溶剂近干时再加入溶剂。

7.3 实验室空白试样的制备

取 1 ml 正己烷（5.1），按与试样制备相同的步骤进行实验室空白试样的制备。

8 分析步骤

8.1 气相色谱参考条件

进样口温度：300℃；进样方式：不分流进样。

柱温：初始温度 50℃保持 2 min，以每分钟 40℃的速率升至 230℃，以每分钟 20℃的速率升至 320℃保持 20 min。

气体流量：氮气（5.7）：1.5 ml/min，氢气（5.8）：30 ml/min，空气（5.9）：300 ml/min。

检测器温度：325℃；进样量：1.0 μl。

8.2 校准

8.2.1 保留时间窗的确定

石油烃（C_{10}-C_{40}）中脂肪族和石油烃（C_{10}-C_{40}）中芳香族各段的保留时间，见表 1、表 2。

表 1 石油烃（C_{10}-C_{40}）中脂肪族的保留时间

	第一段 C_{10}-C_{12}	第二段 C_{13}-C_{16}	第三段 C_{17}-C_{21}	第四段 C_{22}-C_{40}
开始时间	C_{10} 出峰开始	C_{13} 出峰开始	C_{17} 出峰开始	C_{22} 出峰开始
结束时间	C_{13} 出峰开始前	C_{17} 出峰开始前	C_{22} 出峰开始前	C_{40} 出峰结束

表 2 石油烃（C_{10}-C_{40}）中芳香族的保留时间

	第一段 C_{10}-C_{12}	第二段 C_{13}-C_{16}	第三段 C_{17}-C_{21}	第四段 C_{22}-C_{40}
开始时间	C_{10} 出峰开始	$\frac{1}{2}$（C_{12}~C_{13}）	$\frac{1}{2}$（C_{16}~C_{17}）	$\frac{1}{2}$（C_{21}~C_{22}）
结束时间	$\frac{1}{2}$（C_{12}~C_{13}）	$\frac{1}{2}$（C_{16}~C_{17}）	$\frac{1}{2}$（C_{21}~C_{22}）	C_{40} 出峰结束

注 3：$\frac{1}{2}$（C_i~C_j）为 C_i 出峰结束至 C_j 出峰开始的中间位置。

8.2.2 校准曲线的建立

用微量注射器（6.5）分别移取 8 μl、25 μl、50 μl、100 μl、300 μl 石油烃（C_{10}-C_{40}）脂肪族标准溶液（5.3），用正己烷（5.1） 定容到 1.0 ml，混匀，配制石油烃（C_{10}-C_{40}）中脂肪族标准系列，见表 3。

用微量注射器（6.5）分别移取 3 μl、5 μl、30 μl、50 μl、100 μl 石油烃（C_{10}-C_{40}）芳香族标准溶液（5.4、5.5），用正己烷（5.1）定容到 1.0 ml，混匀，配制成石油烃（C_{10}-C_{40}）中芳香族标准系列，见表 4。

表 3 石油烃（C_{10}-C_{40}）中脂肪族标准系列 单位（mg/L）

化合物 序列	C_{10}-C_{12}	C_{13}-C_{16}	C_{17}-C_{21}	C_{22}-C_{40}
1	24	32	40	152
2	75	100	125	475
3	150	200	250	950
4	300	400	500	1900
5	900	1200	1500	5700

表 4 石油烃（C_{10}-C_{40}）中芳香族标准系列 单位（mg/L）

化合物 序列	C_{10}-C_{12}	C_{13}-C_{16}	C_{17}-C_{21}	C_{22}-C_{40}
1	1.8	3	3	1.8
2	3	5	5	3
3	18	30	30	18
4	30	50	50	30
5	60	100	100	60

按照气相色谱参考条件（8.1），从低浓度到高浓度依次测定。以浓度为横坐标，以确定的保留时间窗（8.2.1）内总峰面积为纵坐标，建立校准曲线。

8.3 试样测定

按照与校准曲线的建立（8.2.2）相同仪器参考条件进行试样（7.2）的测定。

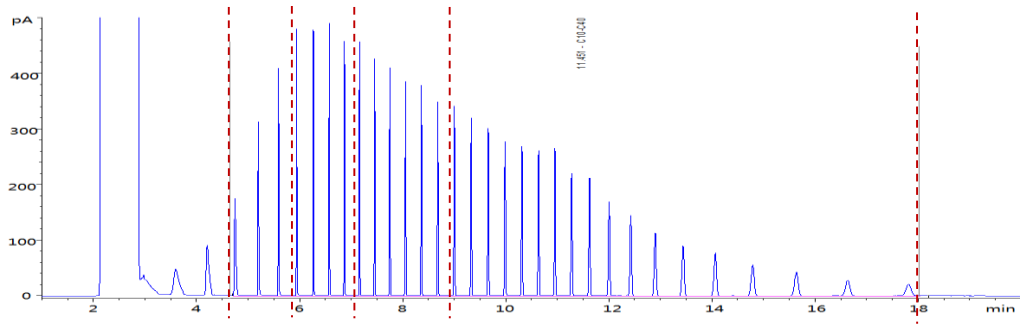
8.4 实验室空白试验

按照与试样测定（8.3）相同的步骤进行实验室空白试样（8.4）的测定。

9 结果计算与表示

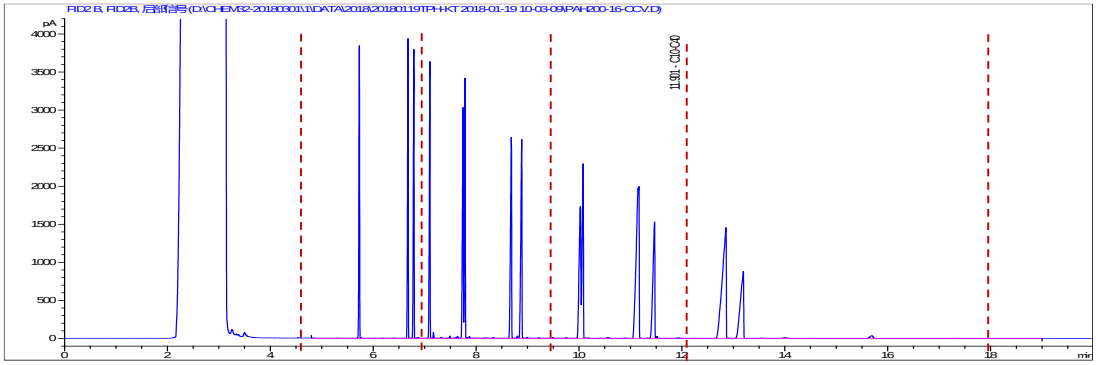
9.1 定性分析

根据 8.2.1 确定的保留时间窗对目标化合物进行定性，即从 C_i 出峰开始至 C_j 出峰结束连接一条水平基线进行积分。在本标准规定的参考色谱条件下，石油烃（C_{10}-C_{40}）中脂肪族参考色谱图见图 1，石油烃（C_{10}-C_{40}）中芳香族参考色谱图见图 2。



石油烃（C_{10}-C_{40}）中脂肪族（C_{10}-C_{12}）、（C_{13}-C_{16}）、（C_{17}-C_{21}）、（C_{22}-C_{40}）。

图 1 石油烃（C_{10}-C_{40}）中脂肪族四段参考色谱图



石油烃（C_{10}-C_{40}）中芳香族（C_{10}-C_{12}）、（C_{13}-C_{16}）、（C_{17}-C_{21}）、（C_{22}-C_{40}）。

图 2 石油烃（C_{10}-C_{40}）中芳香族四段参考色谱图

9.2 定量分析

根据建立的校准曲线（8.2.2），石油烃（C_i-C_j）定性时间窗内总峰面积，外标法定量。

注 4：由于分析石油烃（C_{10}-C_{40}）的气相色谱条件会引起显著的柱流失，使基线上升，因此石油烃（C_{10}-C_{40}）的总峰面积应扣除柱流失的面积。

注 5：测定石油烃（C_i-C_j）时，一些化合物不能色谱分离导致在色谱图上出现“驼峰”，这些“驼峰”是不同油品的特征峰。

9.3 结果计算

土壤中石油烃（C_{10}-C_{40}）中脂肪族、石油烃（C_{10}-C_{40}）中芳香族含量，按公式（1）进行计算：

$$w_{(C_i-C_j)} = \frac{\rho_{(C_i-C_j)} \times V}{m \times W_{dm}} \qquad (1)$$

式中：

$W_{(C_i-C_j)}$ ——土壤中石油烃（C_{10}-C_{40}）中脂肪族、石油烃（C_{10}-C_{40}）中芳香族的含量，mg/kg；

$\rho_{(C_i-C_j)}$ ——由校准曲线计算所得石油烃（C_i-C_j）的浓度，mg/L；

V ——提取液浓缩定容后的体积，ml；

m ——样品量（湿重），g；

W_{dm} ——土壤干物质含量，%。

地下水中石油烃（C_{10}-C_{40}）中脂肪族、石油烃（C_{10}-C_{40}）中芳香族含量，按公式（2）进行计算：

$$\rho_{(C_i-C_j)} = \frac{\rho'_{(C_i-C_j)} \times V'}{V} \qquad (2)$$

式中：

$\rho_{(C_i-C_j)}$ ——地下水中石油烃（C_{10}-C_{40}）中脂肪族和石油烃（C_{10}-C_{40}）中芳香族的浓度，mg/L；

$\rho'_{(C_i-C_j)}$ ——由校准曲线计算所得（C_i-C_j）的浓度，mg/L；

V′ ——提取液浓缩定容后的体积，ml；

V ——样品取样体积，ml。

9.4 结果表示

测定结果小数点后位数的保留与 HJ 1021 和 HJ 894 方法检出限一致，最多保留 3 位有效数字。

10 准确度

10.1 精密度

六家实验室分别对空白加标样品（采用石英砂作为空白样品基质，石油烃（C_{10}-C_{40}）中脂肪族总浓度 135 mg/kg、388 mg/kg，石油烃（C_{10}-C_{40}）中芳香族总浓度 9.6 mg/kg、32 mg/kg）、编制组自制实际土壤样品（石油烃（C_{10}-C_{40}）中脂肪族总浓度 1302 mg/kg，石油烃（C_{10}-C_{40}）中芳香族总浓度 32 mg/kg）、市售有证标准土壤样品（石油烃（C_{10}-C_{40}）中脂肪族总浓度 509 mg/kg，石油烃（C_{10}-C_{40}）中芳香族总浓度 20 mg/kg）、地下水样品（石油烃（C_{10}-C_{40}）中脂肪族总浓度 0.70 mg/L，石油烃（C_{10}-C_{40}）中芳香族总浓度 0.06 mg/L），进行了 6 次重复测定：

石油烃（C_{10}-C_{40}）中脂肪族的样品相对标准偏差的范围分别为：8.1%~17%、8.9%~21%、11%~28%；石油烃（C_{10}-C_{40}）中芳香族的样品相对标准偏差的范围分别为：9.2%~20%、3.8%~14%、5.8%~12%。

石油烃（C_{10}-C_{40}）中脂肪族重复性限 11 mg/kg，56 mg/kg，191 mg/kg，81 mg/kg，0.09 mg/L；芳香族重复性限 2 mg/kg，4 mg/kg，4 mg/kg，2 mg/kg，0.01 mg/L。

石油烃（C_{10}-C_{40}）中脂肪族再现性限 40 mg/kg，120 mg/kg，436 mg/kg，164 mg/kg，0.27 mg/L；石油烃（C_{10}-C_{40}）中芳香族再现性限 5 mg/kg，9 mg/kg，5 mg/kg，3 mg/kg，0.02 mg/L。

精密度数据参见附录 B。

10.2 正确度

六家实验室分别对空白加标样品（采用石英砂作为空白样品基质，石油烃（C_{10}-C_{40}）中脂肪族总浓度 135 mg/kg、388 mg/kg，石油烃（C_{10}-C_{40}）中芳香族总浓度 9.6 mg/kg、32 mg/kg）、编制组自制实际土壤样品（石油烃（C_{10}-C_{40}）中脂肪族总浓度 1302 mg/kg，石油烃（C_{10}-C_{40}）中芳香族总浓度 32 mg/kg）、市售有证标准土壤样品（石油烃（C_{10}-C_{40}）中脂肪族总浓度 509 mg/kg，石油烃（C_{10}-C_{40}）中芳香族总浓度 20 `mg/kg）、地下水样品（石油烃（C_{10}-C_{40}）中脂肪族总浓度 0.70 mg/L，石油烃（C_{10}-C_{40}）中芳香族总浓度 0.06 mg/L），进行了 6 次重复测定：

石油烃（C_{10}-C_{40}）中脂肪族空白加标的回收率范围为 82.3%~106%；土壤标准品的相对误差范围为-14%~-2.5%；地下水样品的加标回收率范围为 73.3%~87.9%。

石油烃（C_{10}-C_{40}）中芳香族空白加标回收率的范围为92.5%~115%；土壤标准品的相对误差范围为-25%~-3.4%；地下水样品的加标回收率范围为 91.5%~113%。

石油烃（C_{10}-C_{40}）中脂肪族总量的加标回收率最终值： 92.3%±21%，88.5%±20%，84.4%±26%；石油烃（C_{10}-C_{40}）中芳香族总量的加标回收率最终值： 102%±22%，98.3%±18%，102%±12%。

石油烃（C_{10}-C_{40}）中脂肪族总量的实验室内相对标准误差为-29%~-0.3%、-15%~16%，相对误差最终值分别为-13%±21%、-2.5%±21%；

石油烃（C_{10}-C_{40}）中芳香族总量的实验室内相对标准误差为-26%~-14%、-16%~-6.3%，相对误差最终值分别为-18%±7.8%、-11%±6.6%。

正确度数据参见附录 B。

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。实验室空白测定结果应低于方法检出限。

11.2 校准

校准曲线的相关系数应≥0.999。每分析 20 个样品或每批次（少于 20 个样品/批）进行一次校准，校准点测定值的相对误差应在±10%以内。

当校准时目标物的保留时间窗与建立校准曲线时目标物的保留时间窗不一致时，需重新按（9.1）确定保留时间窗。

11.3 平行样

土壤按 HJ 1021、地下水按 HJ 894 方法执行。

11.4 空白加标

取 1 ml 正己烷（5.1），加入校准曲线中间点附近浓度的石油烃（C_{10}-C_{40}）中脂肪族（5.3）与石油烃（C_{10}-C_{40}）中芳香族标准溶液（5.4），按与试样制备相同的步骤进行实验室空白加标测定，每分析 20 个样品或每批次（少于 20 个样品/批）进行一次空白加标，加标回收率应在 70%~120%。

12 废物处理

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

13 注意事项

13.1 分析样品前应检查柱补偿，避免柱流失变化带来误差。如扣除柱补偿后基线仍然维持在较高的水平，则应查明原因，必要时更换进样口、老化色谱柱以及烘烤检测器，重新进行柱补偿分析。

13.2 每批次固相萃取柱应做空白和空白加标验收，空白测定结果不得超过 HJ 1021 和 HJ 894 规定的方法检出限，空白加标回收率应满足本方法要求。

13.3 如样品测定值超过校准曲线，应减少取样量，重新按 HJ 1021 和 HJ 894 进行样品制备，不得稀释测定。

附录 A
（资料性附录）
芳香族标准溶液中化合物名称

表 A.1 给出了石油烃（C_{10}-C_{40}）中芳香族标准溶液所含 16 种化合物中英文名称。

表 A.1　芳香族标准溶液中化合物名称

序号	名称	英文名
1	萘	Naphthalene
2	苊烯	Acenaphthylene
3	苊	Acenaphthene
4	芴	Fluorene
5	荧蒽	Fluoranthene
6	菲	Phenanthrene
7	蒽	Anthracene
8	芘	Pyrene
9	苯并[*a*]蒽	Benzo(*a*)anthracene
10	䓛	Chrysene
11	苯并[*b*]荧蒽	Benzo(*b*)fluoranthene
12	苯并[*k*]荧蒽	Benzo(*k*)fluoranthene
13	苯并[*a*]芘	Benzo(*a*)pyrene
14	茚并[1,2,3-*cd*]芘	Indeno(1,2,3-*cd*)pyrene
15	二苯并[*a*,*h*]蒽	Dibenz (*a*,*h*)anthracene
16	苯并[*g*,*h*,*i*]苝	Benzo(*g*,*h*,*i*)perylene

附录 B
（规范性附录）
方法的准确度

表 B.1~B.2 中给出了方法的精密度和正确度汇总数据

表 B. 1-1　方法的精密度

样品		化合物	总均值 (mg/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 (mg/kg)	再现性限 R (mg/kg)
空白加标1	脂肪族	C_{10}-C_{12}	11	1.3~6.2	17	1	6
		C_{13}-C_{16}	17	2.1~6.8	8.1	2	4
		C_{17}-C_{21}	23	2.1~7.0	12	3	8
		C_{22}-C_{40}	73	1.7~3.7	12	6	26
		总量	125	1.8~4.9	11	11	40
	芳香族	C_{10}-C_{12}	2	4.5~9.1	17	0.5	1
		C_{13}-C_{16}	3	3.8~8.6	14	1	1
		C_{17}-C_{21}	3	2.5~7.9	19	0.5	2
		C_{22}-C_{40}	2	3.7~14	20	0.5	1
		总量	11	3.0~7.8	15	2	5
空白加标2	脂肪族	C_{10}-C_{12}	31	1.9~8.3	12	4	11
		C_{13}-C_{16}	43	2.4~8.5	11	6	14
		C_{17}-C_{21}	55	2.2~8.6	14	9	23
		C_{22}-C_{40}	214	2.6~8.9	11	39	74
		总量	343	3.0~8.5	11	56	120
	芳香族	C_{10}-C_{12}	6	3.1~7.9	16	1	3
		C_{13}-C_{16}	10	3.7~7.7	10	1	3
		C_{17}-C_{21}	9	3.1~7.8	17	2	5
		C_{22}-C_{40}	6	3.2~7.6	14	1	3
		总量	31	2.7~6.3	9.2	4	9
自制土壤	脂肪族	C_{10}-C_{12}	92	0.3~14	10	20	32
		C_{13}-C_{16}	243	0.4~15	19	35	136
		C_{17}-C_{21}	190	0.5~15	21	29	115
		C_{22}-C_{40}	601	0.8~14	17	118	308
		总量	1127	0.6~14	13	191	436
	芳香族	C_{10}-C_{12}	5	1.0~7.1	8.4	0.4	1
		C_{13}-C_{16}	9	1.1~7.1	5.5	0.9	2
		C_{17}-C_{21}	7	1.1~7.8	13	1.0	3
		C_{22}-C_{40}	5	1.5~25	10	1.6	2
		总量	26	1.0~8.8	4.8	3.5	5
标准土	脂肪族	C_{10}-C_{12}	ND	/	/	/	/
		C_{13}-C_{16}	ND	/	/	/	/
		C_{17}-C_{21}	ND	/	/	/	/
		C_{22}-C_{40}	482	0.5~10	8.9	84	143
		总量	496	0.5~10	11	81	164
	芳香族	C_{10}-C_{12}	3	0.6~14	6.1	0.5	1
		C_{13}-C_{16}	6	0.6~12	4.4	0.9	1
		C_{17}-C_{21}	5	0.7~12	14	0.9	2
		C_{22}-C_{40}	3	0.6~8.9	12	0.5	1
		总量	18	0.6~11	3.8	2.5	3

表 B.1-2　方法的精密度

样品		化合物	总均值 (mg/L)	实验室内相对标准偏差(%)	实验室间相对标准偏差 (%)	重复性限 r (mg/L)	再现性限 R (mg/L)
地下水	脂肪族	C_{10}-C_{12}	0.06	0.8~9.8	11	0.01	0.02
		C_{13}-C_{16}	0.13	1.1~9.1	14	0.02	0.05
		C_{17}-C_{21}	0.10	1.6~8.7	17	0.01	0.05
		C_{22}-C_{40}	0.30	1.1~14	28	0.06	0.24
		总量	0.59	1.0~10	15	0.09	0.27
	芳香族	C_{10}-C_{12}	0.01	1.1~16	10	0.002	0.004
		C_{13}-C_{16}	0.02	2.3~16	8.4	0.005	0.007
		C_{17}-C_{21}	0.02	2.9~14	10	0.005	0.007
		C_{22}-C_{40}	0.01	3.3~13	12	0.002	0.004
		总量	0.06	2.4~14	5.8	0.01	0.02

表 B.2-1　方法的正确度

样品		化合物	加标浓度 (mg/kg)	加标回收率 (%)	$\overline{P}$ (%)	$S_{\overline{P}}$(%)	$\overline{P}\pm2S_{\overline{P}}$ (%)
空白加标1	脂肪族	C_{10}-C_{12}	13	57.9~99.2	87.5	15	87.5±31
		C_{13}-C_{16}	17	87.6~105	96.9	7.9	96.9±16
		C_{17}-C_{21}	22	91.7~120	106	13	106±25
		C_{22}-C_{40}	83	71.3~101	88.6	11	88.6±22
		总量	135	78.6~104	92.3	10	92.3±21
	芳香族	C_{10}-C_{12}	1.8	95.8~139	115	17	115±34
		C_{13}-C_{16}	3.0	81.6~115	100	12	100±23
		C_{17}-C_{21}	3.0	78.2~113	95.5	15	95.5±29
		C_{22}-C_{40}	1.8	85.3~119	100	14	100±28
		总量	9.6	85.3~116	102	11	102±22
空白加标2	脂肪族	C_{10}-C_{12}	38	68.8~95	82.3	9.7	82.3±19
		C_{13}-C_{16}	50	71.4~97.7	85.8	9.4	85.8±19
		C_{17}-C_{21}	63	74.3~104	88.6	12	88.6±25
		C_{22}-C_{40}	238	75.5~101	90.1	9.8	90.1±20
		总量	388	74.1~100	88.5	10	88.5±20
	芳香族	C_{10}-C_{12}	6.0	84.9~138	108	18	108±36
		C_{13}-C_{16}	10	82.2~104	95.7	9.2	95.7±18
		C_{17}-C_{21}	10	66.3~110	92.5	16	92.5±32
		C_{22}-C_{40}	6.0	80.3~124	103	15	103±30
		总量	32	82.7~108	98.3	9.0	98.3±18
地下水	脂肪族	C_{10}-C_{12}	0.08	65.5~84.6	73.3	8.2	73.3±16
		C_{13}-C_{16}	0.16	63.0~93.9	81.5	11	81.5±22
		C_{17}-C_{21}	0.12	64.3~103	85.3	14	85.3±28
		C_{22}-C_{40}	0.34	55.5~116	87.9	25	87.9±49
		总量	0.70	68.1~100	84.4	13	84.4±26
	芳香族	C_{10}-C_{12}	0.01	99.3~130	113	11	113±23
		C_{13}-C_{16}	0.02	97.8~121	108	9.1	108±18
		C_{17}-C_{21}	0.02	73.3~99.0	91.5	9.6	91.5±19
		C_{22}-C_{40}	0.01	80.9~114	99.0	12	99.0±24
		总量	0.06	91.0~107	102	5.9	102±12

表 B.2-2　方法的正确度

样品		化合物	标准值 (mg/kg)	相对误差 (RE)	相对误差平均值 ($\overline{RE}$)	相对误差标准偏差 $S_{\overline{RE}}$	相对误差最终值 ($\overline{RE}$ ±2 $S_{\overline{RE}}$)
自制土壤	脂肪族	C_{10}-C_{12}	104	-19~1.8	-11	9.0	-11±18
		C_{13}-C_{16}	273	-39~7.1	-11	17	-11±34
		C_{17}-C_{21}	221	-43~3.5	-14	18	-14±36
		C_{22}-C_{40}	703	-34~-1.2	-15	15	-15±29
		总量	1302	-29~-0.3	-13	11	-13±21
	芳香族	C_{10}-C_{12}	6	-31~-16	-21	6.6	-21±13
		C_{13}-C_{16}	10	-17~-2.3	-9.1	5.0	-9.1±10
		C_{17}-C_{21}	10	-42~-17	-25	9.5	-25±19
		C_{22}-C_{40}	6	-30~-8.8	-19	8.3	-19±17
		总量	32	-26~-14	-18	3.9	-18±7.8
标准土	脂肪族	C_{10}-C_{12}	/	/	/	/	/
		C_{13}-C_{16}	/	/	/	/	/
		C_{17}-C_{21}	/	/	/	/	/
		C_{22}-C_{40}	509	-18~7.5	-5.3	8.4	-5.3±17
		总量	509	-15~16	-2.5	10	-2.5±21
	芳香族	C_{10}-C_{12}	4	-22~-8.9	-15	5.2	-15±10
		C_{13}-C_{16}	6	-10~2.6	-3.4	4.2	-3.4±8.4
		C_{17}-C_{21}	6	-36~-1.2	-13	12	-13±23
		C_{22}-C_{40}	4	-26~-4.5	-15	10	-15±20
		总量	20	-16~-6.3	-11	3.3	-11±6.6