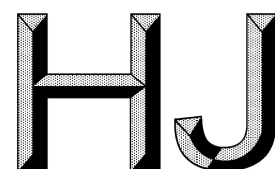


附件 6



中华人民共和国国家环境保护标准

HJ□□□-20□□

土壤和沉积物 醛、酮类化合物的 测定 高效液相色谱法

**Soil and sediment-Determination of carbonyl compounds-
High performance liquid chromatography**

(征求意见稿)

201□-□□-□□发布

201□-□□-□□实施

生态环境部 发布

目 次

前 言.....	ii
1 适用范围.....	1
2 规范性引用文件.....	1
3 方法原理.....	1
4 试剂和材料.....	1
5 仪器和设备.....	2
6 样品.....	3
7 分析步骤.....	4
8 结果计算与表示.....	5
9 精密度和准确度.....	6
10 质量保证和质量控制.....	6
11 废物处理.....	7
12 注意事项.....	7
附录 A（规范性附录） 方法检出限和测定下限.....	8
附录 B（资料性附录） 15 种醛、酮类腈衍生物的参考色谱图.....	9
附录 C（资料性附录） 方法的精密度和准确度.....	9
附录 D（资料性附录） DNPH 的纯化与空白检验.....	16

前 言

为贯彻《中华人民共和国环境保护法》，保护环境，保障人体健康，规范土壤和沉积物中醛、酮类化合物的测定方法，制定本标准。

本标准规定了测定土壤和沉积物中醛、酮类化合物的高效液相色谱法。

本标准附录 A 为规范性附录，附录 B~附录 D 为资料性附录。

本标准首次发布。

本标准由环境监测司和科技标准司组织制订。

本标准起草单位：天津市环境监测中心。

本标准验证单位：国家环境分析测试中心、上海市环境监测中心、沈阳市环境监测中心站、青岛市环境监测中心站、天津市产品质量监督检测技术研究院、天津市滨海新区环境保护监测站。

本标准生态环境部 20□□年□□月□□日批准。

本标准自 20□□年□□月□□日起实施。

本标准由生态环境部解释。

土壤和沉积物 醛、酮类化合物的测定 高效液相色谱法

警告：实验中所使用的有毒有害化学试剂和标准品，配制时应在通风良好的环境中进行，操作时应按规定佩戴防护器具，避免接触皮肤和衣服。

1 适用范围

本标准规定了测定土壤和沉积物中醛、酮类化合物的高效液相色谱法。

本标准适用于土壤和沉积物中甲醛、乙醛、丙烯醛、丙酮、丙醛、丁烯醛、丁醛、苯甲醛、异戊醛、正戊醛、对-甲基苯甲醛、间-甲基苯甲醛、邻-甲基苯甲醛、正己醛、2,5-二甲基苯甲醛等 15 种醛、酮类化合物的测定。其他醛、酮类化合物通过方法验证，也可采用本方法测定。

当取样量为 10 g，定容体积为 10 ml 时，方法检出限为 0.02 mg/kg~0.06 mg/kg，测定下限为 0.08 mg/kg~0.24 mg/kg。详见附录 A。

2 规范性引用文件

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

- GB 17378.3 海洋监测规范 第 3 部分 样品采集、贮存与运输
- GB 17378.5 海洋监测规范 第 5 部分：沉积物分析
- HJ 494 水质 采样技术指导
- HJ 613 土壤 干物质和水分的测定 重量法
- HJ/T 166 土壤环境监测技术规范

3 方法原理

土壤和沉积物中的醛、酮类化合物被弱酸性缓冲溶液振荡提取。提取液在一定温度和 pH 值下与 2,4-二硝基苯肼 (DNPH) 发生衍生化反应，生成稳定有色的腙类化合物，经萃取浓缩后，用高效液相色谱仪分离，紫外检测器检测，保留时间定性，外标法定量。

4 试剂和材料

除非另有说明，分析时均使用符合国家标准的分析纯化学试剂。实验用水为二次蒸馏水或纯水设备制备的水，使用前需经过空白检验，确认目标化合物浓度低于方法检出限。

4.1 氯化钠(NaCl)。

在 400℃ 烘烤 4 h，置于干燥器中冷却至室温，转移至磨口玻璃瓶中，于干燥器中保存。

4.2 无水硫酸钠 (Na₂SO₄)。

在 400℃ 烘烤 4 h，置于干燥器中冷却至室温，转移至磨口玻璃瓶中，于干燥器中保存。

4.3 氢氧化钠 (NaOH)。

- 4.4 柠檬酸 ($C_6H_8O_7$)。
- 4.5 柠檬酸钠 ($Na_3C_6H_5O_7 \cdot 2H_2O$)。
- 4.6 2,4-二硝基苯肼 $\{[2,4-(O_2N)_2C_6H_3]NHNH_2, DNPH\}$, 纯度 $\geq 99\%$ 。
- 4.7 冰醋酸 (CH_3COOH), 含量 $\geq 98\%$ 。
- 4.8 二氯甲烷 (CH_2Cl_2), 液相色谱纯。
- 4.9 乙腈 (CH_3CN), 液相色谱纯。
- 4.10 氯化钠溶液: $\rho(NaCl)=0.365 \text{ g/ml}$ 。
称取 36.5 g 氯化钠(4.1), 用水溶解定容至 100 ml。
- 4.11 氢氧化钠溶液: $c(NaOH)=1.0 \text{ mol/L}$ 。
称取 4.0 g 氢氧化钠(4.3), 用水溶解, 冷却后用水定容至 100 ml。
- 4.12 提取剂。
量取 65.0 ml 氢氧化钠溶液 (4.11) 和 6.0 ml 冰醋酸 (4.7), 缓慢倒入水中, 用水稀释定容至 1 L。
- 4.13 缓冲溶液: pH 值 ≈ 5 。
称取 84.0 g 柠檬酸 (4.4) 和 29.4 g 柠檬酸钠 (4.5), 用水溶解定容至 500 ml。
- 4.14 衍生剂: $\rho(DNPH)=3.00 \text{ mg/ml}$ 。
称取 3.00 g 2,4-二硝基苯肼 (4.6) 于乙腈 (4.9) 中, 用乙腈溶解定容至 1 L。
- 4.15 醛、酮类-DNPH 标准溶液: $\rho=100 \mu\text{g/ml}$ (以醛、酮类化合物计), 包括甲醛-DNPH、乙醛-DNPH、丙烯醛-DNPH、丙酮-DNPH、丙醛-DNPH、丁烯醛-DNPH、丁醛-DNPH、苯甲醛-DNPH、异戊醛-DNPH、正戊醛-DNPH、邻-甲基苯甲醛-DNPH、间-甲基苯甲醛-DNPH、对-甲基苯甲醛-DNPH、正己醛-DNPH、2,5-二甲基苯甲醛-DNPH。可购买市售有证标准溶液。
- 4.16 醛、酮类标准贮备液: $\rho=1000 \mu\text{g/ml}$, 包括甲醛、乙醛、丙烯醛、丙酮、丙醛、丁烯醛、丁醛、苯甲醛、异戊醛、正戊醛、邻-甲基苯甲醛、间-甲基苯甲醛、对-甲基苯甲醛、正己醛、2,5-二甲基苯甲醛。可购买市售有证标准溶液。
- 4.17 醛、酮类标准使用溶液: $\rho=100 \mu\text{g/ml}$ 。
量取 1.00 ml 醛、酮类标准贮备液 (4.16) 于 10 ml 容量瓶中, 用乙腈 (4.9) 稀释定容。保存期为 2 个月。
- 4.18 石英砂: 0.297 mm ~ 0.84 mm (50 目~20 目)。
在 400℃ 烘烤 4 h, 置于干燥器中冷却至室温, 转移至磨口玻璃瓶中, 于干燥器中保存。
- 4.19 氮气, 纯度 $\geq 99.999\%$ 。
- 4.20 玻璃纤维滤膜: 孔径 0.45 μm 。

5 仪器和设备

- 5.1 高效液相色谱仪 (HPLC): 具紫外检测器和梯度洗脱功能。
- 5.2 色谱柱: 填料为 ODS (十八烷基硅烷键合硅胶, C_{18}), 250 mm (长) \times 4.6 mm (内径), 粒径 5.0 μm , 或其他等效色谱柱。
- 5.3 采样瓶: 60 ml 或 200 ml, 具聚四氟乙烯-硅胶衬垫螺旋盖的棕色广口玻璃瓶。
- 5.4 恒温振荡器: 温度精度为 $\pm 2^\circ\text{C}$ 。
- 5.5 萃取设备: 固相萃取装置或液液萃取装置。

- 5.6 浓缩设备：旋转蒸发装置或 K-D 浓缩仪、氮吹浓缩仪等性能相当的设备。
- 5.7 天平：感量为 0.01 g。
- 5.8 固相萃取柱：C₁₈ 或等效的萃取柱，规格为 6 ml/1000 mg 或更大容量规格。
- 5.9 分液漏斗：250 ml，玻璃活塞不涂润滑油。
- 5.10 提取瓶：200 ml，具塞平底棕色玻璃瓶。
- 5.11 平底烧瓶：200 ml，具塞平底棕色玻璃烧瓶。
- 5.12 便携式冷藏箱：温度可达 4℃ 以下。
- 5.13 一般实验室常用仪器和设备。

6 样品

6.1 样品的采集和保存

按照 HJ/T 166 的相关规定进行土壤样品的采集和保存。按照 HJ 494 的相关规定进行水体沉积物样品的采集。按 GB 17378.3 的相关规定进行海洋沉积物样品的采集。

样品采集后密闭贮存于预先洗净烘干的采样瓶（5.3）中，避光保存。如不能及时分析，于 4℃ 以下冷藏，5 d 内完成衍生及萃取，衍生化提取物在 7 d 内分析完毕。

6.2 样品的制备

去除样品中的异物（石子、叶片等），称取 10 g（精确到 0.01 g）样品于提取瓶（5.10）中。

6.3 水分的测定

称取样品的同时，按照 HJ 613 测定土壤样品干物质含量；按照 GB 17378.5 测定沉积物样品含水率。

6.4 试样的制备

6.4.1 提取

在装有样品的提取瓶中，加入 200 ml 提取剂（4.12），密封，在恒温振荡器（5.4）中振荡 18 h，用玻璃纤维滤膜（4.20）过滤，收集提取液，待测。

注：可使用翻转振荡器代替恒温振荡器，振荡时间为 18 h。

6.4.2 衍生

取 100 ml 提取液（6.4.1）于平底烧瓶（5.11）中，加入 4 ml 缓冲溶液（4.13）、6 ml 衍生剂（4.14），置于恒温振荡器（5.4）中，40℃ 振荡 1 h。

注1：可使用超声清洗器代替恒温振荡器，超声时间不少于 30 min。

注2：如果样品含量高，可适当稀释提取液，或减少样品的取样量。

6.4.3 萃取和浓缩

6.4.3.1 固相萃取法

将固相萃取柱（5.8）固定在固相萃取装置（5.5）上，分别用 10 ml 乙腈（4.9）和 10 ml 水活

化萃取柱。向衍生后的溶液（6.4.2）中加入 10 ml 氯化钠溶液（4.10），并转移至萃取柱，上样速度为 3 ml/min ~5 ml/min。再用 10 ml 水冲洗容器和管路，完成后继续抽吸 1 min。用 9 ml 乙腈（4.9）以 3 ml/min ~5 ml/min 的流速洗脱萃取柱，收集洗脱液至 10 ml 容量瓶中，用乙腈（4.9）稀释至刻度，混匀，待测。

6.4.3.2 液液萃取法

将衍生后的溶液（6.4.2）转移至分液漏斗（5.9）中，加入 1.5 g NaCl（4.1），分别用 15 ml 和 10 ml 二氯甲烷（4.8）分两次萃取，合并萃取液，萃取液经无水硫酸钠（4.2）脱水，用浓缩设备（5.6）浓缩至近干，更换溶剂为乙腈（4.9），用乙腈准确定容至 10 ml，待测。

注：高浓度样品可适当增加一次萃取。

6.5 空白试样的制备

以石英砂（4.18）代替样品，按照与试样的制备（6.4）相同的步骤进行空白试样的制备。

7 分析步骤

7.1 参考色谱条件

流动相：60%乙腈+40%水，等度洗脱，保持 30 min。

检测波长：360 nm；

流动相流速：1.0 ml/min；

柱温：30℃；

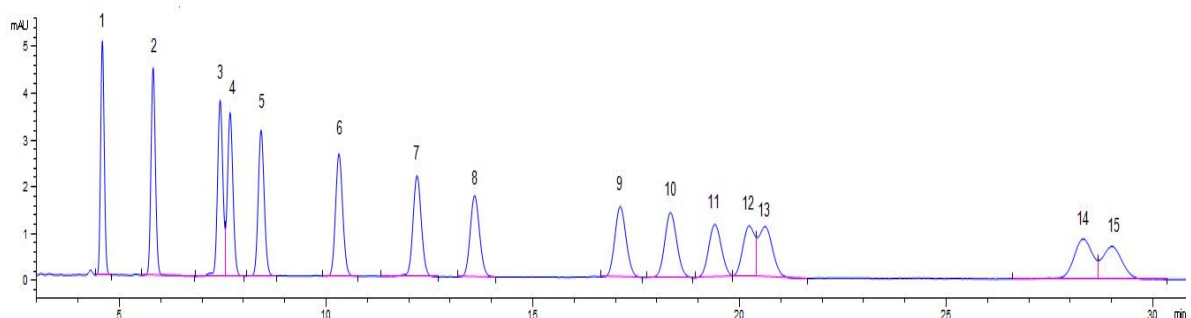
进样量：10 μl。

7.2 标准曲线的建立

分别量取适量的醛、酮类-DNPH 标准溶液（4.15），用乙腈配制成质量浓度为 30.0 μg/L、50.0 μg/L、100 μg/L、500 μg/L、1.00×10³ μg/L 和 1.50×10³ μg/L 的标准系列。按照参考色谱条件（7.1）进行测定，以标准系列浓度为横坐标，以其对应的峰面积或峰高为纵坐标，建立标准曲线。

7.3 参考色谱图

15 种醛、酮类衍生生物在 C₁₈ 柱（5.2）上的色谱图见图 1。



注：1.甲醛-DNPH；2.乙醛-DNPH；3.丙烯醛-DNPH；4.丙酮-DNPH；5.丙醛-DNPH；6.丁烯醛-DNPH；

7.丁醛-DNPH；8.苯甲醛-DNPH；9.异戊醛-DNPH；10.正戊醛-DNPH；11.邻-甲基苯甲醛-DNPH；

12.间-甲基苯甲醛-DNPH；13.对-甲基苯甲醛-DNPH；14.正己醛-DNPH；15.2,5-二甲基苯甲醛-DNPH。

图 1 15 种醛、酮类腙衍生物的参考色谱图

注：其他不同类型色谱柱分离情况参见附录B。

7.4 试样测定

按照与标准曲线的建立（7.2）相同的步骤进行试样（6.4）的测定。

7.5 空白试验

按照与试样测定（7.4）相同的步骤进行空白试样（6.5）的测定。

8 结果计算及表示

8.1 定性分析

根据目标化合物的保留时间定性。必要时采用标准加入法、不同波长下的吸收比、紫外谱图扫描等方法辅助定性。

8.2 定量分析

根据建立的标准曲线（7.2），按照目标物的峰面积或峰高，采用外标法定量。

8.3 结果计算

8.3.1 土壤样品的结果计算

土壤中的目标物含量 w_i (mg/kg)，按公式（1）进行计算。

$$w_i = \frac{\rho_i \times V \times V_{ex}}{1000 \times m \times w_{dm} \times V_0} \quad (1)$$

式中： w_i ——样品中目标化合物的含量，mg/kg；

ρ_i ——由标准曲线计算所得目标化合物的质量浓度， $\mu\text{g/L}$ ；

V ——试样定容体积，ml；

V_{ex} ——提取剂体积，ml；

m ——土壤试样质量（湿重），g；

w_{dm} ——土壤试样干物质含量，%；

V_0 ——提取液取样体积，ml。

8.3.1 沉积物样品的结果计算

沉积物中的目标物含量 w_i (mg/kg)，按公式（2）进行计算。

$$w_i = \frac{\rho_i \times V \times V_{ex}}{1000 \times m \times (1 - w) \times V_0} \quad (2)$$

式中： w_i ——样品中目标化合物的含量，mg/kg；

ρ_i ——由标准曲线计算所得目标化合物的质量浓度， $\mu\text{g/L}$ ；

V ——试样定容体积，ml；

V_{ex} ——提取剂体积, ml;
 m ——沉积物试样质量(湿重), g;
 w ——沉积物试样含水率, %;
 V_0 ——提取液取样体积, ml。

8.4 结果表示

测定结果保留至小数点后 2 位, 最多保留 3 位有效数字。

注: 间-甲基苯甲醛-DNPH 和对-甲基苯甲醛-DNPH 为难分离物质对, 当色谱柱不能将二者分离时, 测定结果为难分离物质对之和。

9 精密度和准确度

9.1 精密度

6家实验室对醛、酮类化合物加标浓度为0.20 mg/kg、0.50 mg/kg、2.00 mg/kg的土壤样品进行6次重复测定, 测定结果如下: 实验室内相对标准偏差分别为: 4.8%~29%, 4.3%~33%, 0.2%~29%; 实验室间相对标准偏差分别为: 10%~20%, 6.4%~20%, 6.6%~20%; 重复性限分别为: 0.05 mg/kg ~0.09 mg/kg, 0.14 mg/kg ~0.22 mg/kg, 0.37 mg/kg ~0.88 mg/kg; 再现性限分别为: 0.07 mg/kg ~0.10 mg/kg, 0.18 mg/kg ~0.25 mg/kg, 0.66 mg/kg ~0.90 mg/kg。

6家实验室对醛、酮类化合物加标浓度为0.20 mg/kg、0.50 mg/kg、2.00 mg/kg的沉积物样品进行6次重复测定, 测定结果如下: 实验室内相对标准偏差分别为: 2.8%~32%, 2.5%~29%, 1.7%~22%; 实验室间相对标准偏差分别为: 7.9%~21%, 11%~19%, 6.7%~21%; 重复性限分别为: 0.07 mg/kg ~0.10mg/kg, 0.10 mg/kg ~0.25 mg/kg, 0.33 mg/kg ~0.65 mg/kg; 再现性限分别为: 0.05 mg/kg ~0.11mg/kg, 0.15 mg/kg ~0.38 mg/kg, 0.47 mg/kg ~1.02 mg/kg。

9.2 准确度

6家实验室对加标浓度为0.20 mg/kg、0.50 mg/kg、2.00 mg/kg的土壤样品进行6次重复测定, 加标回收率范围分别为: 43.5%~101%、41.5%~99.0%、42.0%~104%, 加标回收率最终值分别为: 56.3%±19.0%~87.0%±20.4%、51.2%±21.4%~85.6%±17.6%、50.8%±26.6%~88.7%±14.8%。

6家实验室对加标浓度为0.20 mg/kg、0.50 mg/kg、2.00 mg/kg的沉积物样品进行6次重复测定, 加标回收率范围分别为: 46.3%~112%、40.8%~112%、41.3%~116%, 加标回收率最终值分别为: 54.5%±15.4%~91.2%±30.4%、47.9%±22.8%~90.5%±26.2%、45.4%±20.6%~94.7%±32.0%。

精密度和准确度结果参见附录 C。

10 质量保证和质量控制

10.1 空白

每批样品(最多 20 个样品)至少分析一个实验室空白, 其目标物的测定结果应低于方法检出限。

10.2 校准

标准曲线相关系数应 ≥ 0.999 ，否则应重新进行校准。

每 20 个样品或每批次（最多 20 个样品）分析一个标准曲线中间浓度点，其测定值与标准值相对误差在 $\pm 15\%$ 之内，否则应重新绘制标准曲线。

10.3 平行样测定

每批样品（最多 20 个样品）至少测定一个平行样，平行样测定结果相对偏差应 $\leq 35\%$ 。

10.4 加标回收测定

每批样品（最多 20 个样品）至少分析一个实际样品加标，醛类回收率应在 45%~120%之间，丙酮回收率应在 40%~100%之间。

11 废物的处理

实验中产生的废物应集中收集，并送具有资质的单位统一处置。

12 注意事项

12.1 清洗后的玻璃器皿，在使用前应于 130℃烘 2 h~3 h。

12.2 不得用丙酮、甲醇或乙醇清洗玻璃器皿，以免对测定造成干扰。

12.3 DNPH 经空白检验含有目标物时，需进行纯化处理。纯化方法参见附录 D。

附录 A
(规范性附录)
方法的检出限和测定下限

表 A.1 给出了目标物的方法检出限和测定下限。

表 A.1 方法检出限和测定下限

序号	组分名称	英文名称	化学登记号	检出限 (mg/kg)	测定下限 (mg/kg)
1	甲醛	Formaldehyde	50-00-0	0.02	0.08
2	乙醛	Acetaldehyde	75-07-0	0.04	0.16
3	丙烯醛	Acrolein	107-02-8	0.04	0.16
4	丙酮	Actone	67-64-1	0.04	0.16
5	丙醛	Propanal(Propionaldehyde)	123-38-6	0.04	0.16
6	丁烯醛	Crotonaldehyde	123-73-9	0.04	0.16
7	丁醛	Butanal(Butylaldehyde)	123-72-8	0.04	0.16
8	苯甲醛	Benzaldehyde	100-52-7	0.06	0.24
9	异戊醛	Isovaleraldehyde	590-86-3	0.06	0.24
10	正戊醛	Pentanal(Valeraldehyde)	110-62-3	0.06	0.24
11	邻-甲基苯甲醛	o-Tolualdehyde	529-20-4	0.05	0.20
12	间-甲基苯甲醛	m-Tolualdehyde	620-23-5	0.06	0.24
13	对-甲基苯甲醛	p-Tolualdehyde	104-87-0	0.06	0.24
14	正己醛	Hexanal(Hexaldehyde)	66-25-1	0.06	0.24
15	2,5-二甲基苯甲醛	2,5-Dimethylbenzaldehyde	5779-94-2	0.06	0.24

附录 B

(资料性附录)

15 种醛、酮类衍生物的参考色谱图

图 B.1~B.2 给出了不同色谱柱，在相应的色谱分离条件下的参考色谱图。

色谱柱 1: 5.0 μm 粒径亲水型烷基键合多孔硅胶固定相

流动相: 乙腈/水。流速 1.5 ml/min, 梯度洗脱, 60%乙腈保持 8 min, 8 min~18 min 内乙腈从 60%线性增至 70%, 18 min~25 min 内乙腈从 70%线性增至 80%, 25 min~26 min 内乙腈从 80%线性降至 60%, 保持 5 min。

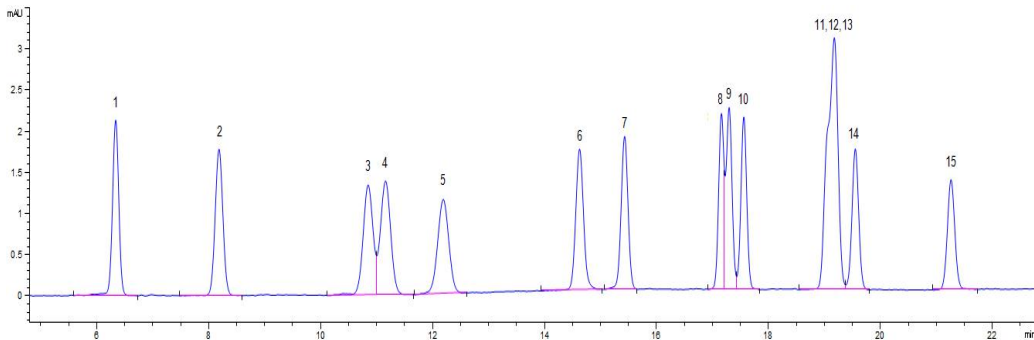


图 B.1 色谱柱 1 参考色谱图

色谱柱 2: 5.0 μm 粒径十八烷基硅烷键合多孔硅胶固定相

流动相: 乙腈/水。流速 1.5 ml/min, 梯度洗脱, 60%乙腈保持 8 min, 8 min~18 min 内乙腈从 60%线性增至 70%, 18 min~25 min 内乙腈从 70%线性增至 80%, 25 min~26 min 内乙腈从 80%线性降至 60%, 保持 5 min。

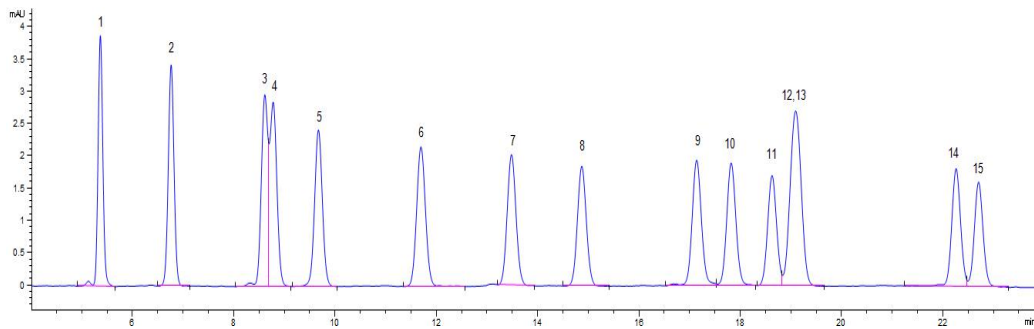


图 B.2 色谱柱 2 参考色谱图

注: 1.甲醛-DNPH; 2.乙醛-DNPH; 3.丙烯醛-DNPH; 4.丙酮-DNPH; 5.丙醛-DNPH; 6.丁烯醛-DNPH;
7.丁醛-DNPH; 8.苯甲醛-DNPH; 9.异戊醛-DNPH; 10.正戊醛-DNPH; 11.邻-甲基苯甲醛-DNPH;
12.间-甲基苯甲醛-DNPH; 13.对-甲基苯甲醛-DNPH; 14.正己醛-DNPH; 15.2,5-二甲基苯甲醛-DNPH。

附录 C
(资料性附录)
方法的精密度和准确度

附表 C.1 和附表 C.2 给出了方法的重复性限、再现性限和加标回收率等精密度和准确度指标。

附表 C.1 方法的精密度汇总表

序号	化合物名称	样品类型	浓度 (mg/kg)	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)
1	甲醛	土壤	0.20	0.17	5.9~25	10	0.09	0.10
			0.50	0.43	4.8~28	8.4	0.21	0.20
			2.00	1.78	0.2~29	6.6	0.88	0.86
		沉积物	0.20	0.17	6.2~27	11	0.10	0.10
			0.50	0.45	5.8~24	12	0.25	0.27
			2.00	1.90	3.1~12	12	0.37	0.69
2	乙醛	土壤	0.20	0.16	5.5~24	18	0.08	0.09
			0.50	0.38	5.0~26	10	0.17	0.18
			2.00	1.56	5.1~29	8.5	0.63	0.68
		沉积物	0.20	0.17	8.8~29	17	0.09	0.11
			0.50	0.42	6.5~22	12	0.17	0.21
			2.00	1.83	4.2~12	12	0.43	0.71
3	丙烯醛	土壤	0.20	0.13	9.6~22	15	0.06	0.08
			0.50	0.34	7.1~26	14	0.14	0.19
			2.00	1.41	4.3~26	18	0.71	0.89
		沉积物	0.20	0.15	7.4~29	7.9	0.08	0.10
			0.50	0.33	5.4~18	12	0.12	0.15
			2.00	1.45	1.7~22	14	0.65	0.70
4	丙酮	土壤	0.20	0.12	7.0~28	13	0.05	0.07
			0.50	0.26	8.5~27	16	0.15	0.18
			2.00	1.02	2.3~24	20	0.37	0.66
		沉积物	0.20	0.11	4.4~32	11	0.07	0.07
			0.50	0.24	2.5~23	17	0.13	0.16
			2.00	0.91	4.7~16	17	0.33	0.53
5	丙醛	土壤	0.20	0.14	6.3~23	12	0.06	0.07
			0.50	0.37	6.8~31	6.4	0.22	0.21
			2.00	1.62	5.2~27	7.1	0.72	0.72
		沉积物	0.20	0.17	4.6~13	12	0.05	0.07
			0.50	0.41	3.5~29	12	0.19	0.22
			2.00	1.89	1.7~12	14	0.38	0.82
6	丁烯醛	土壤	0.20	0.14	4.8~20	20	0.06	0.09

序号	化合物名称	样品类型	浓度 (mg/kg)	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)
			0.50	0.34	5.1~21	20	0.15	0.25
			2.00	1.42	2.0~25	18	0.55	0.86
			0.20	0.16	4.7~29	15	0.07	0.09
		沉积物	0.50	0.37	5.5~27	17	0.18	0.21
			2.00	1.58	3.7~20	18	0.64	0.99
7	丁醛	土壤	0.20	0.14	5.8~20	19	0.05	0.08
			0.50	0.36	7.5~22	15	0.17	0.22
			2.00	1.56	2.1~20	14	0.53	0.76
		沉积物	0.20	0.17	2.8~17	20	0.05	0.10
			0.50	0.40	5.4~22	17	0.24	0.38
			2.00	1.78	2.4~14	21	0.36	1.02
8	苯甲醛	土壤	0.20	0.14	6.5~22	18	0.06	0.09
			0.50	0.36	9.6~26	17	0.20	0.24
			2.00	1.56	2.3~26	15	0.68	0.88
		沉积物	0.20	0.18	6.1~27	14	0.09	0.11
			0.50	0.40	7.7~25	12	0.21	0.21
			2.00	1.76	6.1~14	8.6	0.56	0.61
9	异戊醛	土壤	0.20	0.15	6.9~18	18	0.05	0.09
			0.50	0.37	8.0~23	15	0.16	0.21
			2.00	1.50	4.4~18	13	0.51	0.70
		沉积物	0.20	0.17	4.8~21	12	0.08	0.09
			0.50	0.40	5.7~17	15	0.12	0.20
			2.00	1.77	2.7~12	6.7	0.37	0.47
10	戊醛	土壤	0.20	0.14	5.7~18	12	0.05	0.07
			0.50	0.37	8.3~25	17	0.18	0.25
			2.00	1.52	4.8~23	14	0.63	0.83
		沉积物	0.20	0.16	6.2~21	18	0.05	0.09
			0.50	0.39	2.9~13	15	0.10	0.18
			2.00	1.78	3.3~10	9.4	0.35	0.53
11	邻-甲基苯甲醛	土壤	0.20	0.15	5.0~20	18	0.07	0.09
			0.50	0.38	5.8~18	14	0.15	0.20
			2.00	1.61	5.0~23	15	0.68	0.90
		沉积物	0.20	0.17	5.5~26	18	0.07	0.09
			0.50	0.40	6.5~21	19	0.16	0.23
			2.00	1.76	7.3~14	8.2	0.53	0.61
12	间-甲基苯甲醛	土壤	0.20	0.14	5.3~21	20	0.07	0.10
			0.50	0.36	5.2~27	18	0.16	0.23

序号	化合物名称	样品类型	浓度 (mg/kg)	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)
		沉积物	2.00	1.63	4.3~15	15	0.48	0.83
			0.20	0.16	6.9~27	11	0.08	0.08
			0.50	0.38	7.5~18	14	0.15	0.20
			2.00	1.68	6.2~19	12	0.58	0.71
13	对-甲基苯甲醛	土壤	0.20	0.15	4.8~24	14	0.07	0.09
			0.50	0.40	8.2~25	16	0.16	0.21
			2.00	1.64	5.2~18	12	0.52	0.72
		沉积物	0.20	0.16	4.8~24	21	0.05	0.10
			0.50	0.40	7.0~21	11	0.18	0.19
			2.00	1.69	7.6~20	12	0.64	0.79
14	己醛	土壤	0.20	0.14	6.9~17	14	0.05	0.07
			0.50	0.36	7.5~33	15	0.19	0.22
			2.00	1.49	5.5~21	13	0.57	0.76
		沉积物	0.20	0.16	4.9~25	18	0.06	0.09
			0.50	0.39	5.0~15	14	0.12	0.19
			2.00	1.67	3.7~12	11	0.42	0.62
15	2,5-二甲基苯甲醛	土壤	0.20	0.15	6.3~29	13	0.07	0.08
			0.50	0.40	4.3~20	18	0.15	0.24
			2.00	1.66	4.4~18	12	0.55	0.71
		沉积物	0.20	0.17	4.1~27	11	0.08	0.08
			0.50	0.41	4.6~15	12	0.14	0.18
			2.00	1.83	4.2~17	15	0.51	0.91

附表 C.2 方法的准确度汇总表

序号	化合物名称	样品类型	加标浓度 (mg/kg)	加标回收率范围 (%)	\bar{P} (%)	$S_{\bar{P}}$ (%)	$\bar{P} \pm 2S_{\bar{P}}$ (%)
1	甲醛	土壤	0.20	79.0~101	87.0	10.2	87.0±20.4
			0.50	76.7~98.7	85.6	8.8	85.6±17.6
			2.00	78.1~100	88.7	7.4	88.7±14.8
		沉积物	0.20	74.1~98.3	86.5	12.5	86.5±25.0
			0.50	81.2~112	90.5	13.1	90.5±26.2
			2.00	80.7~110	94.5	12.1	94.5±24.2
2	乙醛	土壤	0.20	55.3~94.3	79.5	16.2	79.5±32.4
			0.50	66.3~89.4	76.2	10.0	76.2±20.0
			2.00	64.0~88.3	78.9	8.7	78.9±17.4
		沉积物	0.20	61.2~96.9	83.7	15.7	83.7±31.4

序号	化合物名称	样品类型	加标浓度 (mg/kg)	加标回收率范围 (%)	\bar{P} (%)	$S_{\bar{P}}$ (%)	$\bar{P} \pm 2S_{\bar{P}}$ (%)
			0.50	61.7~96.1	83.5	12.7	83.5±25.4
			2.00	74.2~104	91.3	15.0	91.3±30.0
3	丙烯醛	土壤	0.20	50.7~75.6	65.6	12.8	65.6±25.6
			0.50	56.7~84.6	67.5	10.6	67.5±21.2
			2.00	53.3~89.8	70.4	15.1	70.4±30.2
		沉积物	0.20	60.4~93.8	72.6	13.0	72.6±26.0
			0.50	51.2~76.6	66.2	9.3	66.2±18.6
			2.00	52.4~83.5	72.3	12.5	72.3±25.0
4	丙酮	土壤	0.20	43.5~66.9	56.3	9.5	56.3±19.0
			0.50	41.5~64.7	51.2	10.7	51.2±21.4
			2.00	42.0~64.4	50.8	13.3	50.8±26.6
		沉积物	0.20	46.3~65.9	54.5	7.7	54.5±15.4
			0.50	40.8~64.3	47.9	11.4	47.9±22.8
			2.00	41.3~59.6	45.4	10.3	45.2±20.6
5	丙醛	土壤	0.20	60.8~81.6	69.3	10.0	69.3±20.0
			0.50	65.3~81.4	74.7	6.6	74.7±13.2
			2.00	70.9~94.2	81.2	7.9	81.2±15.8
		沉积物	0.20	70.7~100	87.0	12.7	87.0±25.4
			0.50	64.7~90.1	82.0	10.4	82.0±20.8
			2.00	74.8~106	94.7	16.0	94.7±32.0
6	丁烯醛	土壤	0.20	56.0~89.3	71.1	17.6	71.1±35.2
			0.50	49.7~99.0	77.2	17.6	77.2±35.2
			2.00	50.9~88.7	71.0	16.7	71.0±33.4
		沉积物	0.20	64.5~102	81.4	16.4	81.4±32.8
			0.50	52.3~96.0	73.3	15.8	73.3±31.6
			2.00	63.4~108	78.7	16.9	78.7±33.8
7	丁醛	土壤	0.20	58.3~88.3	69.3	16.2	69.3±32.4
			0.50	61.3~90.0	72.7	15.0	72.7±30.0
			2.00	68.2~92.4	77.8	12.8	77.8±25.6
		沉积物	0.20	64.3~106	82.2	18.3	82.2±36.6
			0.50	47.0~106	80.8	23.3	80.8±46.6
			2.00	58.2~102	88.9	19.2	88.9±38.4
8	苯甲醛	土壤	0.20	52.7~84.8	70.4	15.8	70.4± 31.6
			0.50	53.2~92.9	72.0	16.1	72.0±32.2
			2.00	62.6~96.5	77.9	13.8	77.9± 27.6
		沉积物	0.20	67.2~112	91.2	15.2	91.2±30.4
			0.50	64.3~97.2	80.1	11.2	80.1±22.4
			2.00	78.2~101	87.8	9.2	87.8±18.4

序号	化合物名称	样品类型	加标浓度 (mg/kg)	加标回收率范围 (%)	\bar{P} (%)	$S_{\bar{P}}$ (%)	$\bar{P} \pm 2S_{\bar{P}}$ (%)
9	异戊醛	土壤	0.20	57.1~93.3	72.5	16.6	72.5±33.2
			0.50	60.5~95.6	74.2	14.4	74.2±28.8
			2.00	60.6~84.7	74.9	10.2	74.9±20.4
		沉积物	0.20	65.0~106	84.8	13.7	84.8±27.4
			0.50	65.6~88.4	83.8	12.9	83.8±25.8
			2.00	77.3~94.7	88.3	8.1	88.3±16.2
10	戊醛	土壤	0.20	61.3~81.5	71.3	11.5	71.3±23.0
			0.50	60.3~95.4	76.1	15.5	76.1±31.0
			2.00	58.7~89.9	76.2	12.8	76.2±25.6
		沉积物	0.20	64.5~104	79.1	18.9	79.1±37.8
			0.50	68.0~93.3	78.3	13.0	78.3±26.0
			2.00	79.0~101	89.1	9.8	89.1±19.6
11	邻-甲基苯甲醛	土壤	0.20	61.9~97.2	74.9	17.4	74.9±34.8
			0.50	63.5~87.5	75.0	12.5	75.0±25.0
			2.00	61.5~89.3	80.5	11.7	80.5±23.4
		沉积物	0.20	63.4~100	84.1	16.5	84.1±33.0
			0.50	56.5~97.7	78.9	19.5	78.9±39.0
			2.00	74.5~102	87.8	8.6	87.8±17.2
12	间-甲基苯甲醛	土壤	0.20	56.0~96.1	70.2	14.5	70.2±29.0
			0.50	60.8~96.3	72.2	17.9	72.2±35.8
			2.00	68.3~103	81.5	17.0	81.5±34.0
		沉积物	0.20	65.4~94.0	79.0	11.5	79.0±23.0
			0.50	59.8~90.5	76.7	13.9	76.7±27.8
			2.00	68.0~98.4	84.1	12.4	84.1±24.8
13	对-甲基苯甲醛	土壤	0.20	61.9~89.8	75.1	12.0	75.1±24.0
			0.50	62.4~96.6	79.7	16.4	79.7±32.8
			2.00	70.4~96.6	81.2	14.1	81.2±28.2
		沉积物	0.20	51.2~96.8	77.8	17.5	77.8±35.0
			0.50	63.1~95.3	80.4	11.7	80.4±23.4
			2.00	71.3~94.5	84.5	12.3	84.5±24.6
14	己醛	土壤	0.20	53.7~86.7	69.5	13.4	69.5±26.8
			0.50	60.7~88.8	71.3	13.9	71.3±27.8
			2.00	62.9~87.6	74.6	12.3	74.6±24.6
		沉积物	0.20	61.3~104	80.7	18.8	80.7±37.6
			0.50	62.0~92.3	78.5	15.2	78.5±30.4
			2.00	67.1~105	83.3	11.9	83.3±23.8
15	2,5-二甲基苯甲醛	土壤	0.20	61.8~93.7	74.5	12.7	74.5±25.4
			0.50	58.2~95.9	79.4	18.5	79.4±37.0

序号	化合物名称	样品类型	加标浓度 (mg/kg)	加标回收率范围 (%)	\bar{P} (%)	$S_{\bar{P}}$ (%)	$\bar{P} \pm 2S_{\bar{P}}$ (%)
			2.00	67.3~104	83.1	13.5	83.1±27.0
		沉积物	0.20	71.8~97.9	86.4	10.6	86.4±21.2
			0.50	67.8~92.0	81.3	12.4	81.3±24.8
			2.00	77.6~116	91.4	15.4	91.4±30.8

附录 D
(资料性附录)

2,4-二硝基苯肼 (DNPH) 的纯化及空白检验

D.1 2,4-二硝基苯肼的纯化

D.1.1 在通风橱中，向盛有 200 ml 乙腈的烧杯中加入 100 g 的 DNPH，煮沸 1 h 后，将上清液转移至干净的烧杯中，盖上表面皿后，把烧杯放在 40℃~60℃ 电热板上，使溶液逐步冷却，温度保持在 40℃~60℃，直至 95% 的溶剂蒸发。

D.1.2 将烧杯中剩余的溶液倒入废液缸中，再用多于上清液三倍以上体积的乙腈洗涤晶体二次。

D.1.3 将晶体转移至另一个干净的烧杯中，加 200 ml 乙腈，加热沸腾，然后放在 40℃~60℃ 电热板上冷却，直至 95% 的溶剂蒸发。

D.1.4 重复 D.1.2 洗涤过程和 D.1.3 重结晶过程一次。将纯化后的 DNPH 晶体放入 100ml 棕色玻璃瓶中，用密封胶带密封后 4℃ 冷藏保存。

D.2 纯化后 2,4-二硝基苯肼空白检验

取最后一次洗涤液 (D.1.4)，用乙腈稀释 10 倍，再加入 3.8 mol/L 高氯酸酸化后 (每 100 ml 洗涤溶液加 1 ml 3.8 mol/L 高氯酸)，用 HPLC 分析。