

团 体 标 准

T/CSES □□-202□

土壤 喹啉类化合物的测定
气相色谱-质谱法

Soil —Determination of quinolines compounds

—Gas chromatography - mass spectrometry method

(征求意见稿)

202□-□□-□□发布

202□-□□-□□实施

中国环境科学学会

发布

目 次

前 言	II
1 范围	1
2 规范性引用文件	1
3 方法原理	1
4 干扰和消除	1
5 试剂和材料	1
6 仪器和设备	3
7 样品	3
8 分析步骤	4
9 结果计算与表示	6
10 准确度	8
11 质量保证和质量控制	9
12 废物处置	10
附 录 A（规范性附录）方法的检出限和测定下限	11
附 录 B（资料性附录）方法目标化合物的测定参考参数	12
附 录 C（资料性附录）方法的准确度	13

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。

本文件由重庆市生态环境监测中心提出。

本文件由中国科学环境学会归口

本文件起草单位：重庆市生态环境监测中心、□□□、□□□、□□□、□□□、□□□。

本文件主要起草人：□□□、□□□、□□□、□□□、□□□、□□□、□□□、□□□、□□□、□□□、□□□、□□□、□□□、□□□、□□□、□□□、□□□、□□□。

土壤 喹啉类化合物的测定

气相色谱-质谱法

警告：实验中所用的部分溶剂及标准物质为有毒有害物质，试剂配制及样品前处理应在通风橱内进行；操作时应按要求佩戴防护器具，避免直接接触皮肤和衣物。

1 范围

本文件规定了测定土壤中 8 种喹啉类化合物的气相色谱-质谱法。

本文件适用于土壤中喹啉、异喹啉、2-甲基喹啉、6-甲基喹啉、4-甲基喹啉、2, 6-二甲基喹啉、2, 4-二甲基喹啉、2, 3-二甲基喹啉的测定。

当取样量为10.0 g，采用选择离子扫描模式，定容体积为1.0 ml，进样体积为1 μ l 时，喹啉类化合物检出限均为0.02 mg/kg，测定下限均为0.08 mg/kg。

2 规范性引用文件

本文件引用了下列文件或其中的条款。凡是未注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本文件。

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
HJ 783	土壤和沉积物 有机物的提取 加压流体萃取法

3 方法原理

土壤中的喹啉类化合物采用加压流体萃取法提取。提取液经净化、浓缩、定容后，用气相色谱分离、质谱检测。根据保留时间、碎片离子质荷比及其丰度定性，内标法定量。

4 干扰和消除

当样品存在基质干扰时，可通过净化样品、优化色谱条件、减少取样量或进样体积等方式降低或消除干扰。

5 试剂和材料

除非另有说明，分析时均使用符合国家标准和分析纯试剂，实验用水为新制备的不含目标化合物的纯水。

5.1 正己烷（C₆H₁₄）：农残级。

5.2 丙酮 (CH_3COCH_3)：农残级。

5.3 二氯甲烷 (CH_2Cl_2)：农残级。

5.4 正己烷-丙酮混合溶剂。

将正己烷 (5.1) 和丙酮 (5.2) 按 1:1 的体积比混合。

5.5 8 种喹啉类化合物标准贮备液： $\rho=1000 \text{ mg/L} \sim 2000 \text{ mg/L}$ 。

可用标准物质配制，标准物质纯度大于 95.0%，用正己烷 (5.1) 溶解。也可购买有证标准溶液，溶剂为正己烷，在 $-18 \text{ }^\circ\text{C}$ 以下避光保存。标准物质或有证标准溶液的保存时间均参照标准证书。

5.6 喹啉类化合物标准使用液： $\rho=100 \text{ mg/L}$ 。

移取适量喹啉类化合物标准贮备液 (5.5)，用正己烷 (5.1) 配制成各目标物浓度均为 100 mg/L 的标准溶液，该溶液于 $-18 \text{ }^\circ\text{C}$ 以下冷冻、避光保存，可保存 2 个月。

5.7 替代物贮备液： $\rho=1000 \text{ mg/L}$ 。

选用喹啉-D₇ 为替代物。可直接购买标物质配制，标准物质纯度大于 95.0%，用正己烷 (5.1) 溶解， $-18 \text{ }^\circ\text{C}$ 以下冷冻、避光保存。也可购买有证标准溶液，参照产品说明书保存。

5.8 替代物使用液： $\rho=100 \text{ mg/L}$ 。

移取适量替代物贮备液 (5.7)，用正己烷 (5.1) 配制成浓度为 100 mg/L 的替代物使用液，该溶液于 $-18 \text{ }^\circ\text{C}$ 以下冷冻、避光保存。

5.9 内标贮备液： $\rho=1000 \text{ mg/L}$ 。

推荐内标为萘-D₈ 和萘-D₁₀。可直接购买标准物质配制，标准物质纯度大于 95.0%，用正己烷 (5.1) 溶解， $-18 \text{ }^\circ\text{C}$ 以下冷冻、避光保存。也可购买有证标准溶液，溶剂为正己烷，在 $-18 \text{ }^\circ\text{C}$ 以下避光保存。标准物质或有证标准溶液的保存时间均参照标准证书保存。

5.10 内标使用液： $\rho=200 \text{ mg/L}$ 。

用正己烷 (5.1) 稀释内标贮备液 (5.9)，各内标浓度均为 200 mg/L ， $-18 \text{ }^\circ\text{C}$ 以下冷冻、避光保存，可保存 3 个月。

5.11 十氟三苯基膦 (DFTPP)： $\rho=50 \text{ mg/L}$ 。

可直接购买市售有证标准溶液。其他浓度用正己烷 (5.1) 稀释成 50 mg/L 并混匀。

5.12 无水硫酸钠 (Na_2SO_4)：分析纯。

使用前应在马弗炉中 400°C 灼烧 6 h，以除去水分和干扰物，冷却后置于具塞磨口玻璃瓶中密封，于干燥器内保存。

5.13 粒状硅藻土： $150 \mu\text{m} \sim 250 \mu\text{m}$ (20 目 \sim 100 目) 之间。

使用前应在马弗炉中 400°C 灼烧 6 h，以除去水分和干扰物，冷却后置于具塞磨口玻璃瓶中密封，于干燥器内保存。

5.14 石英砂：粒径 $150 \mu\text{m} \sim 830 \mu\text{m}$ (20 目 \sim 100 目) 之间。

使用前在马弗炉中 400°C 灼烧 6 h，冷却后置于具塞磨口玻璃瓶中密封，于干燥器内保存。

5.15 硅酸镁净化柱：1 g/6 ml，或其他等效萃取柱。

5.16 玻璃棉或玻璃纤维滤膜：使用前用二氯甲烷 (5.3) 浸洗，待二氯甲烷 (5.3) 挥发干后，贮于磨口玻璃瓶中密封保存。

5.17 高纯氮气：纯度 $\geq 99.999\%$ 。

5.18 高纯氦气：纯度 $\geq 99.999\%$ 。

6 仪器和设备

6.1 采样瓶：500 ml 具塞棕色玻璃瓶。

6.2 气相色谱-质谱仪：具有电子轰击（EI）电离源。

6.3 色谱柱：长 30 m，内径 0.25 mm，膜厚 0.25 μm ，固定相为 5%-苯基-甲基聚硅氧烷，或其他等效色谱柱。

6.4 萃取池：34 ml 或更大容量。

6.5 真空冷冻干燥仪：空载真空度达 13 Pa 以下。

6.6 提取装置：加压流体萃取仪等性能相当的设备。

6.7 浓缩装置：旋转蒸发器、氮吹仪或其他同等性能的设备。

6.8 固相萃取装置：自动或手动，流速可调节。

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

按照 HJ/T 166 的相关要求采集和保存土壤样品。样品采集时应充满样品瓶（6.1），样品采集后，在 4 $^{\circ}\text{C}$ 以下避光、冷藏保存，7 d 内完成提取。提取液 4 $^{\circ}\text{C}$ 以下避光、冷藏保存，30 d 内完成分析。

7.2 样品的制备

将样品放在洁净的的搪瓷盘或不锈钢盘中，除去样品中的异物（石子、叶片等），混匀样品。按照 HJ/T 166 的要求进行样品缩分。可采用以下 2 种方式进行脱水干燥。

方法一：干燥剂法。称取 10 g（精确到 0.01 g）新鲜样品，加入适量无水硫酸钠（5.12），研磨均化成流沙状，全部转移至萃取池（6.4）中待用。

方法二：冷冻干燥法。称取适量样品，放入真空冷冻干燥仪（6.5）中进行干燥脱水。干燥后的样品直接研磨、过筛。然后称取 10 g（精确到 0.01 g）样品，全部转移至萃取池（6.4）中待用。

7.3 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。

7.4 试样制备

7.4.1 提取

采用加压流体萃取法进行喹啉类化合物的提取。

称取 10 g 试样(可根据试样中待测化合物浓度适当增加或减少取样量)于萃取池(6.4)中,加入一定量的替代物使用液(5.8),将萃取池(6.4)至于提取装置(6.6)中,以正己烷-丙酮混合溶剂(5.4)为提取溶剂,按以下参考条件进行提取:提取温度为 100℃,提取压力为 1500 psi,静态提取时间为 5 min,淋洗体积为 50%池体积,氮气吹扫时间为 60 s,循环次数为 2 次,收集提取液。

7.4.2 脱水

如提取液存在明显水分,需进行脱水处理。在玻璃漏斗上垫一层玻璃棉或玻璃纤维滤膜(5.16),铺加约 5 g 无水硫酸钠(5.12),将萃取液经上述漏斗直接过滤到浓缩器皿中,用约 5 ml~10 ml 正己烷-丙酮混合溶剂(5.4)充分洗涤提取容器,洗涤液经漏斗过滤至浓缩器皿中,再用适量正己烷-丙酮混合溶剂(5.4)冲洗无水硫酸钠。

7.4.3 浓缩

将提取液(7.4.1)转移至浓缩装置(6.7),浓缩至约 1 ml,待净化。

7.4.4 净化

将硅酸镁净化柱(5.15)固定在固相萃取装置(6.8)上,依次用 5 ml 二氯甲烷(5.3)、10 ml 正己烷(5.1)活化硅酸镁净化柱(5.15),保持柱吸附剂表面浸润。将浓缩后的提取液转移至硅酸镁净化柱(5.15)中,用约 2 ml 正己烷(5.1)洗涤浓缩瓶,转移至净化柱,停留 1 min 后,开始收集流出液。用 10 ml 正己烷-丙酮混合溶剂(5.4)洗脱硅酸镁净化柱(5.15),收集洗脱液,与流出液合并,待浓缩。

7.4.5 浓缩定容

净化后的洗脱液浓缩至约 0.5 ml 后,用正己烷(5.1)定容至 1.0 ml,加入 20.0 μl 内标使用液(5.10)混匀,待分析。

7.5 空白试样制备

用石英砂(5.14)代替实际样品,按照与试样制备(7.4)相同步骤制备空白试样。

8 分析步骤

8.1 仪器参考条件

8.1.1 气相色谱参考条件

进样口温度: 270 °C, 不分流进样;

载气流速: 1.0 ml/min;

进样量: 1.0 μl;

色谱柱升温程序: 50 °C 保持 0 min; 以 10 °C/min 速率升到 100 °C, 保持 0 min; 再以 3 °C/min

速率升到150 °C，保持0 min；再以50 °C/min速率升到280 °C，保持2 min。

8.1.2 质谱参考条件

离子源：电子抨击源（EI）；
 传输线温度：280°C；
 离子源温度：300°C；
 电离电压：70 eV；
 溶剂延迟时间：4 min；
 数据采集模式：选择离子扫描（SIM）模式；
 扫描范围：50 amu-450 amu。

8.2 校准

8.2.1 质谱仪性能检查

每次分析前，应进行质谱自动调谐，再将气相色谱-质谱仪设定到分析方法要求的仪器条件，并处于待机状态，通过气相色谱进样口直接注入 1.0 μl 十氟三苯基膦(DFTPP)(5.11)，得到十氟三苯基膦质谱图，其质量碎片的离子丰度应全部符合表 1 的要求，否则需清洗质谱仪离子源。

表 1 十氟三苯基膦（DFTPP）关键离子及离子丰度评价

质荷比 (m/z)	相对丰度评价	质荷比 (m/z)	相对丰度评价
51	198 峰(基峰)的 30%~60%	199	198 峰的 5%~9%
68	小于 69 峰的 2%	275	基峰的 10%~30%
70	小于 69 峰的 2%	365	大于基峰的 1%
127	基峰的 40%~60%	441	存在且小于 443 峰
197	小于 198 峰的 1%	442	基峰或大于 198 峰的 40%
198	基峰，丰度 100%	443	442 峰的 17%~23%

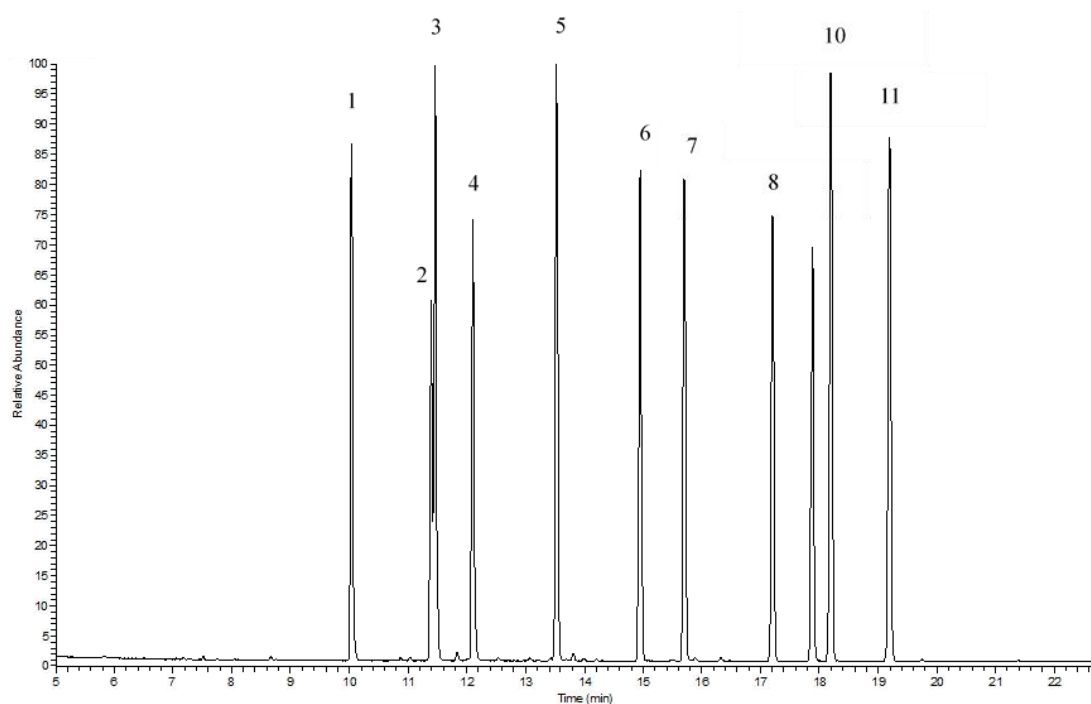
8.2.2 标准曲线的建立

移取适量的喹啉类化合物使用液（5.6）和替代物使用液（5.8），用正己烷（5.1）稀释，配制标准系列溶液，标准溶液中喹啉类化合物和替代物的质量浓度分别为 0.2 mg/L、0.5 mg/L、1.0 mg/L、2.0 mg/L、5.0 mg/L、10.0 mg/L 和 20.0 mg/L（此为参考浓度）。每毫升标准系列溶液中加入 20.0 μl 内标使用液（5.10），使质量浓度为 5.0 mg/L，混匀待测。

按照仪器参考条件（8.1），由低浓度到高浓度依次测定标准系列溶液，以目标化合物质量浓度（mg/L）为横坐标，以目标化合物与内标化合物定量离子峰面积的比值和内标化合物质量浓度的乘积为纵坐标，建立标准曲线。

8.2.3 目标物参考谱图

以仪器参考条件（8.1）进行测试，目标化合物的总离子色谱图见图1。



1. 萘-D₈ (内标 1)；2. 喹啉-D₇ (替代物)；3. 喹啉；4. 异喹啉；5. 2-甲基喹啉；6. 6-甲基喹啉；7. 4-甲基喹啉；8. 2, 6-二甲基喹啉；9. 2, 4-二甲基喹啉；10. 2, 3-二甲基喹啉；11. 苊-D₁₀ (内标 2)

图 1 目标化合物总离子色谱图

8.3 试样测定

按照与标准曲线的建立 (8.2.2) 相同的仪器条件进行试样 (7.4) 测定。当样品浓度超出标准曲线线性范围时, 应适当减少取样量或将样品稀释, 按照 (7.4) 重新制备样品并测定。

8.4 空白试验

按照与试样测定 (8.3) 相同的仪器条件进行空白试样 (7.5) 的测定。

9 结果计算与表示

9.1 定性分析

通过样品中目标物与标准系列中目标物的保留时间 (RRT)、质谱图、碎片离子质荷比及其丰度信息与标准样品详图比较, 对目标物进行定性。

样品中目标化合物的保留时间与标准样品中的保留时间的相对标准偏差应控制在 $\pm 3\%$ 以内; 目标物化合物标准质谱图中相对丰度高于 30% 的所有离子应在样品质谱图中存在, 样品质谱图和标准质谱图中上述特征离子的相对丰度偏差应在 $\pm 30\%$ 之间。如果实际样品中存在明显的背景干扰, 应扣除背景影响。

9.2 定量分析

目标化合物经定性鉴别后,根据定量离子的峰面积,采用内标法进行定量。当样品中目标化合物的定量离子有干扰时,可以使用辅助离子定量。

喹啉类化合物的定量离子、辅助离子参见附录 B。

9.3 结果计算

9.3.1 平均相对响应因子的计算

标准系列中第 i 点目标化合物的相对响应因子 (RRF_i),按照式 (1) 进行计算。

$$RRF_i = \frac{A_i}{A_{ISi}} \times \frac{\rho_{ISi}}{\rho_i} \quad (1)$$

式中: RRF_i ——标准系列中第 i 点目标化合物的相对响应因子;

A_i ——标准系列中第 i 点目标化合物定量离子峰面积;

A_{ISi} ——标准系列中第 i 点与目标化合物相对应内标化合物定量离子的峰面积;

ρ_{ISi} ——标准系列中内标化合物的质量浓度, mg/L;

ρ_i ——标准系列中第 i 点目标化合物的质量浓度, mg/L。

标准系列中目标化合物的平均相对响应因子 (\overline{RRF}),按照式 (2) 进行计算。

$$\overline{RRF} = \frac{\sum_{i=1}^n RRF_i}{n} \quad (2)$$

式中: RRF_i ——标准系列中第 i 点目标化合物的相对响应因子;

\overline{RRF} ——标准系列中目标化合物的平均相对响应因子;

n ——标准系列点数。

$$SD = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (RRF_i - \overline{RRF})^2}{n-1}} \quad (3)$$

式中: SD ——标准偏差;

RRF_i ——标准系列中第 i 点目标化合物的相对响应因子;

\overline{RRF} ——标准系列中目标化合物的平均相对响应因子;

n ——标准系列点数。

$$RSD = \frac{SD}{\overline{RRF}} \times 100\% \quad (4)$$

式中: RSD ——标准偏差;

SD ——标准偏差;

\overline{RRF} ——标准系列中目标化合物的平均相对响应因子。

9.3.2 标准曲线法

当采用标准曲线进行校准时，样品中目标化合物的质量浓度 ρ_x ，按照式（5）进行计算：

$$\rho_x = \frac{\rho_i \times V}{m \times w_{dm}} \times D \quad (5)$$

式中： ρ_x ——样品中的目标化合物含量，mg/kg；
 ρ_i ——标准曲线中第*i*种目标化合物浓度；
 V ——定容体积，ml；
 m ——样品的称样量，g；
 w_{dm} ——样品的干物质含量，%；
 D ——稀释倍数。

9.3.3 土壤样品的结果计算

土壤样品中的目标化合物含量 ω ，按照式（6）进行计算：

$$\omega = \frac{A_x \times \rho_{IS} \times V_x}{A_{IS} \times \overline{RRF} \times m \times w_{dm}} \quad (6)$$

式中： ω ——样品中的目标化合物含量，mg/kg；
 A_x ——试样中目标化合物定量离子峰面积；
 A_{IS} ——试样中内标化合物定量离子峰面积；
 ρ_{IS} ——测试液中内标化合物的质量浓度，mg/L；
 \overline{RRF} ——标准系列中目标化合物的平均相对响应因子；
 V_x ——试样提取液的体积，ml；
 w_{dm} ——样品的干物质含量，%；
 m ——样品的称样量，g。

9.4 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。

10 准确度

10.1 精密度

六家实验室分别对加标浓度为0.10 mg/kg、0.50 mg/kg和1.80 mg/kg的空白样品进行了6次重复测定：实验室内相对标准偏差分别为1.9%~11%、1.4%~8.5%和0.64%~5.9%；实验室间相对标准偏差分别为3.2%~11%、2.5%~12%和7.0%~15%；重复性限分别为0.011 mg/kg~0.016 mg/kg、0.033 mg/kg~0.067 mg/kg和0.053 mg/kg~0.11 mg/kg；再现性限分别为0.013 mg/kg~0.029 mg/kg、0.052 mg/kg~0.15 mg/kg和0.23 mg/kg~0.60 mg/kg。

六家实验室分别对加标浓度为0.10 mg/kg、0.50mg/kg和1.80 mg/kg的土壤样品进行了6次重复测定：实验室内相对标准偏差分别为1.4%~18%、1.2%~14%和2.7%~14%；实验室

间相对标准偏差分别为6.5%~14%、9.3%~17%和7.7%~16%；重复性限分别为0.017 mg/kg~0.027 mg/kg、0.024 mg/kg~0.095 mg/kg和0.20 mg/kg~0.39 mg/kg；再现性限分别为0.022 mg/kg~0.039 mg/kg、0.11 mg/kg~0.19 mg/kg和0.38 mg/kg~0.73 mg/kg。

精密度数据参见附录C.1。

10.2 正确度

六家实验室分别对加标浓度为 0.10 mg/kg、0.50 mg/kg 和 1.80 mg/kg 的空白样品进行了 6 次重复测定：加标回收率范围分别为 67.7%~99.0%、67.7%~102%和 62.0%~103%，加标回收率最终值分别为 79.2%±14.2%~87.1%±18.1%、85.8%±20.4%~90.9%±17.0% 和 80.1%±23.6%~83.8%±21.4%。

六家实验室分别对加标浓度为 0.10 mg/kg、0.50mg/kg 和 1.80 mg/kg 的土壤样品进行了 6 次重复测定：加标回收率范围分别为 64.1%~117%、58.7%~109%和 54.4%~108%，加标回收率最终值分别为 75.5%±21.7%~103%±19.5%、68.5%±24.0%~98.3%±23.0%和 61.1%±17.7%~91.3%±26.8%。

正确度数据参见附录C.2。

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（≤20 个样品/批）至少做一个空白样品，测定结果中目标物浓度应低于方法检出限。

11.2 校准

标准系列至少配制 6 个校准点（包括零浓度），目标化合物相对响应因子的相对标准偏差≤25%，或者相关系数≥0.995。

每 20 个样品或每批次（≤20 个样品/批）分析 1 个标准曲线中间浓度点，测定结果与初始测定值的相对误差应≤25%，否则需重新绘制标准曲线。

11.3 内标

连续校准时，内标与校准曲线中间点内标的保留时间变化不超过 10 s，定量离子峰面积在 50%~200%之间。

11.4 平行样

每 20 个样品或每批次（≤20 个样品/批）分析 1 个平行样，平行样品测定结果的相对偏差应≤25%。

11.5 基体加标

每 20 个样品或每批次（≤20 个样品/批）分析 1 个基体加标样品，加标回收率范围应在 40%~130%之间。

11.6 替代物加标

实验室应建立替代物加标回收率控制图，按同一批样品（20~30 个样品）进行统计，删除离群值，计算替代物的平均回收率 \bar{P} 及标准偏差 S_p ，替代物回收率应控制在 $\bar{P} \pm 2S_p$ 。。。。。。

12 废物处置

实验中产生的废物应分类收集，统一保管，并做好相应标识，依法委托有资质的单位进行处理。

附 录 A

(规范性附录)

方法的检出限和测定下限

采用加压流体萃取和硅酸镁柱净化的方法，当取样量为 10.0 g（精确至 0.1 g），定容体积为 1.0 ml 时，8 种目标化合物的方法检出限和测定下限见表 A.1。

表A.1 方法检出限和测定下限

出峰顺序	目标化合物中文名称	目标化合物英文名称	检出限/ (mg/kg)	测定下限/ (mg/kg)
1	喹啉	Quinoline	0.02	0.08
2	异喹啉	Isoquinoline	0.02	0.08
3	2-甲基喹啉	2-methylquinoline	0.02	0.08
4	6-甲基喹啉	6-methylquinoline	0.02	0.08
5	4-甲基喹啉	4-methylquinoline	0.02	0.08
6	2,6-二甲基喹啉	2,6-dimethylquinoline	0.02	0.08
7	2,4-二甲基喹啉	2,4-dimethylquinoline	0.02	0.08
8	2,3-二甲基喹啉	2,3-dimethylquinoline	0.02	0.08

附 录 B
(资料性附录)

方法目标化合物的测定参考参数

表 B.1 按出峰顺序给出了目标化合物、内标、替代物的中文名称, CAS No.、定量离子和辅助离子等测定参数。

表B.1 目标化合物的定量参数

序号	目标化合物中文名称	CAS No.	定量离子 (m/z)	辅助离子 (m/z)	类型	定量内标
1	萘-D ₈	1146-65-2	136	108, 137	内标 1	/
2	喹啉	91-22-5	129	128, 102	目标化合物	内标 1
3	喹啉-D ₇	34071-94-8	136	134, 108	替代物	内标 2
4	异喹啉	119-65-3	129	128, 102	目标化合物	内标 1
5	2-甲基喹啉	91-63-4	143	128, 115	目标化合物	内标 1
6	6-甲基喹啉	91-62-3	143	142, 115	目标化合物	内标 1
7	4-甲基喹啉	491-35-0	143	142, 115	目标化合物	内标 1
8	2,6-二甲基喹啉	877-43-0	157	156, 158	目标化合物	内标 2
9	2,4-二甲基喹啉	1198-37-4	157	156, 158	目标化合物	内标 2
10	2,3-二甲基喹啉	1721-89-7	157	156, 158	目标化合物	内标 2
11	蒽-D ₁₀	15067-26-2	162	164, 160	内标 2	/

附 录 C
(资料性附录)
方法的准确度

采用加压流体萃取和硅酸镁柱净化的方法，测定 3 种不同浓度样品的精密度，以基体加标回收率表示正确度。表 C.1~表 C.2 给出了方法的精密度和正确度。

表C.1 方法的精密度汇总表

序号	目标化合物	样品类型	实际样品测定值(mg/kg)	加标浓度(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(mg/kg)	再现性限(mg/kg)
1	喹啉	空白	ND	0.10	3.6~7.2	4.9	0.012	0.016
			ND	0.50	2.1~6.7	6.1	0.050	0.079
			ND	1.80	2.0~3.4	7.0	0.092	0.26
		土壤	ND	0.10	1.4~13	13	0.019	0.037
			ND	0.50	3.1~6.9	9.7	0.048	0.12
			ND	1.80	5.8~11	12	0.32	0.54
2	异喹啉	空白	ND	0.10	3.8~11	10.4	0.016	0.029
			ND	0.50	3.1~7.0	9.3	0.067	0.13
			ND	1.80	1.9~4.6	15	0.11	0.60
		土壤	ND	0.10	1.5~12	9.1	0.021	0.030
			ND	0.50	3.1~9.4	13	0.060	0.16
			ND	1.80	7.6~14	11	0.39	0.57
3	2-甲基喹啉	空白	ND	0.10	3.1~5.8	3.2	0.012	0.013
			ND	0.50	2.3~7.1	5.2	0.050	0.073
			ND	1.80	1.3~5.9	5.8	0.10	0.23
		土壤	ND	0.10	2.8~12	7.2	0.017	0.022
			ND	0.50	4.4~6.3	9.3	0.055	0.11
			ND	1.80	6.5~11	7.7	0.29	0.38
4	6-甲基喹啉	空白	ND	0.10	3.4~6.1	7.0	0.013	0.021
			ND	0.50	2.2~7.6	9.3	0.064	0.13
			ND	1.80	1.2~2.8	13	0.079	0.54
		土壤	ND	0.10	1.8~11	9.5	0.019	0.032
			ND	0.50	2.0~5.8	12	0.055	0.17
			ND	1.80	2.7~9.2	15	0.31	0.73
5	4-甲基喹啉	空白	ND	0.10	1.9~8.2	11	0.014	0.029
			ND	0.50	2.2~7.5	12	0.062	0.15
			ND	1.80	0.64~2.6	14	0.074	0.55
		土壤	ND	0.10	2.8~10	11	0.019	0.034
			ND	0.50	1.3~4.8	15	0.033	0.15
			ND	1.80	6.9~12	12	0.37	0.60
6	2,6-二甲基	空白	ND	0.10	2.1~5.4	6.8	0.011	0.018
			ND	0.50	1.4~8.5	3.8	0.061	0.070

序号	目标化合物	样品类型	实际样品测定值(mg/kg)	加标浓度(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(mg/kg)	再现性限(mg/kg)
	喹啉	土壤	ND	1.80	0.74~2.4	9.0	0.056	0.33
			ND	0.10	5.3~14	6.5	0.018	0.022
			ND	0.50	4.2~6.0	13	0.048	0.13
				ND	1.80	2.9~9.1	16	0.27
7	2,4-二甲基喹啉	空白	ND	0.10	2.1~9.0	8.3	0.012	0.021
			ND	0.50	2.1~4.0	3.7	0.033	0.052
			ND	1.80	0.83~2.4	8.2	0.053	0.31
		土壤	ND	0.10	7.2~18	14	0.027	0.039
			ND	0.50	6.9~14	17	0.095	0.19
			ND	1.80	6.9~11	14	0.30	0.54
8	2,3-二甲基喹啉	空白	ND	0.10	2.1~6.7	5.5	0.011	0.015
			ND	0.50	2.4~8.4	2.5	0.058	0.060
			ND	1.80	0.77~2.9	7.3	0.054	0.26
		土壤	ND	0.10	4.9~15	12	0.022	0.035
			ND	0.50	1.2~3.7	11	0.024	0.11
			ND	1.80	4.0~8.6	14	0.20	0.48

表C.2 方法的正确度汇总表

序号	目标化合物	样品类型	实际样品测定值(mg/kg)	加标浓度(mg/kg)	加标回收率范围(%)	$\bar{P} \pm 2S_{\bar{P}}$ (mg/kg)
1	喹啉	空白	ND	0.10	72.5~81.3	77.5±7.6
			ND	0.50	67.7~79.6	75.5±9.3
			ND	1.80	64.0~76.8	70.1±9.9
		土壤	ND	0.10	72.3~101	87.2±23.5
			ND	0.50	69.2~89.8	80.8±15.7
			ND	1.80	64.1~79.1	73.4±18.2
2	异喹啉	空白	ND	0.10	71.2~96.7	87.1±18.1
			ND	0.50	78.0~102	89.0±16.5
			ND	1.80	74.6~103	80.1±23.6
		土壤	ND	0.10	80.8~103	92.3±16.7
			ND	0.50	66.9~96.6	81.4±20.9
			ND	1.80	66.7~90.5	79.2±17.8
3	2-甲基喹啉	空白	ND	0.10	76.8~84.4	79.8±5.2
			ND	0.50	73.0~83.1	78.3±8.1
			ND	1.80	68.4~78.0	72.1±8.4
		土壤	ND	0.10	72.3~87.9	80.2±11.6
			ND	0.50	63.6~78.4	71.8±13.4
			ND	1.80	65.4~81.4	70.9±11.0
4	6-甲基喹啉	空白	ND	0.10	80.2~99.0	89.4±12.4

序号	目标化合物	样品类型	实际样品测定值 (mg/kg)	加标浓度 (mg/kg)	加标回收率范围 (%)	$\bar{P} \pm 2S_p$ (mg/kg)
			ND	0.50	78.5~101	90.9±17.0
			ND	1.80	73.9~102	83.8±21.4
			ND	1.80	73.9~102	83.8±21.4
		土壤	ND	0.10	88.3~117	103±19.5
			ND	0.50	83.0~109	98.3±23.0
5	4-甲基喹啉	空白	ND	0.10	71.3~95.8	84.8±18.4
			ND	0.50	75.8~99.2	85.8±20.4
			ND	1.80	67.7~95.5	78.4±21.7
		土壤	ND	0.10	78.0~103	92.4±20.5
			ND	0.50	58.7~86.3	72.3±21.6
			ND	1.80	67.4~93.1	79.0±19.7
6	2,6-二甲基喹啉	空白	ND	0.10	71.0~87.6	79.0±10.7
			ND	0.50	75.7~83.1	80.4±6.2
			ND	1.80	65.2~83.2	73.2±13.1
		土壤	ND	0.10	69.8~81.7	74.6±9.7
			ND	0.50	61.4~84.4	69.0±18.0
7	2,4-二甲基喹啉	空白	ND	0.10	67.7~89.5	79.2±14.2
			ND	0.50	77.4~86.1	82.2±7.0
			ND	1.80	70.8~85.6	77.9±11.1
		土壤	ND	0.10	64.1~90.3	75.5±21.7
			ND	0.50	59.2~90.8	68.5±24.0
			ND	1.80	59.2~85.3	68.3±18.5
8	2,3-二甲基喹啉	空白	ND	0.10	71.7~84.7	76.9±8.5
			ND	0.50	74.5~79.6	77.5±3.9
			ND	1.80	62.0~75.7	69.7±10.2
		土壤	ND	0.10	71.6~99.9	84.4±20.8
			ND	0.50	60.2~81.0	69.4±15.0
			ND	1.80	54.4~73.6	61.1±17.7