

《土壤 喹啉类化合物的测定 气相色谱-质谱法》
(征求意见稿)
编制说明

《土壤 喹啉类化合物的测定 气相色谱-质谱法》

标准编制组

二〇二三年八月

目 录

1	工作概况	3
1.1	任务来源	3
1.2	工作过程	3
1.3	主要起草人及所做的工作	4
1.4	目标物性质及危害	5
2	与相关标准的关系分析	5
2.1	国外相关管控要求	6
2.2	国内相关管控要求	6
2.3	国内相关标准方法	6
3	采用国际标准的程度及水平说明	6
4	标准制订的基本原则和技术路线	7
4.1	标准制订的基本原则	7
4.2	标准制订的技术路线	7
5	标准主要条文或技术内容的依据	9
5.1	主要技术内容	9
5.2	适用范围	9
5.3	方法原理	9
6	主要试验、验证及试行结果	9
6.1	目标物、内标及替代物确定依据	9
6.2	试剂和材料	11
6.3	仪器和设备	13
6.4	样品	14
6.5	样品的前处理	15
6.6	分析步骤	21
6.7	标准曲线及谱图	27
6.8	结果计算与表示	28
6.9	实验室内检出限及测定下限	31
6.10	实验室内精密度与正确度	33
6.11	质量保证和质量控制	35
7	方法验证	36
7.1	方法验证方案	36
7.2	方法验证过程	39
7.3	方法验证结论	39
8	贯彻措施及预期效果	40
8.1	推广应用	40
8.2	预期效果	40
9	其他应说明的事项	40

附件一 方法验证报告41

《土壤 喹啉类化合物的测定 气相色谱-质谱法》（征求意见稿）编制说明

1 工作概况

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。依托《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》重点专项项目，收集整理了国内外场地调查、土壤污染物风险评估等资料，明确了土壤中喹啉类化合物监测的目的和意义。在此基础上，标准编制组开展了土壤中新污染物监测技术及规范要求研究，并对重钢进行了现场调研和考察，实践了土壤中喹啉类化合物监测工作的全流程技术方案，进行了样品分析工作，最终确定了构建土壤中喹啉类化合物的监测标准，于2022年6月向中国环境科学学会申报了《土壤 喹啉类化合物的测定 气相色谱-质谱法》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

1.2.1 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 喹啉类化合物的测定 气相色谱-质谱法》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-质谱分析为主的工作小组。

1.2.2 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。

通过资料收集整理和文献调研工作，工作小组对国内外土壤中喹啉类化合物的各种检测方法、环境质量标准等多个方面有了较全面的了解，工作小组结合检索和收集的文献资料确定了标准制订的方向和技术路线，进行试验方案设计。主要针对《土壤 喹啉类化合物的测定 气相色谱-质谱法》的适用范围、方法原理、编制思路、各环节的技术需求等问题讨论，明确了技术路线、拟开展的主要工作和需要解决的重大问题，并开展研究。

1.2.3 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《直接水注射液相色谱/串联质谱法（DAI-LC/MS/MS）测定饮用水中有机污染物》（EPA 538）、《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）和《染料及纺织染整助剂产品中喹啉的测定》（GB/T 31531-2015）等确定了实验方法，并进行方法前处理条件的选择、仪器分析条件的优化，确定最佳实验条件，开展方法检出限、精密度及准确度等方法性能指标的研究。

1.2.4 申报中国环境科学团体标准

根据已有方法研究成果及项目组的意见，标准编制组形成《土壤 喹啉类化合物的测定 气相色谱-质谱法》方法文本（草案），并于2022年6月向中国环境科学学会申报了《土壤 喹啉类化合物的测定 气相色谱-质谱法》团体标准，于当年12月通过了形式审查、专家论证等程序，正式立项。

1.2.5 编写标准方法验证方案

2023年1月~3月，根据已经建立的标准方法，编写了《土壤 喹啉类化合物的测定 气相色谱-质谱法》方法验证方案，并开展方法验证样品的准备。

1.2.6 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，组织了六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 喹啉类化合物的测定 气相色谱-质谱法》验证报告。

1.2.7 编写标准征求意见稿和编制说明

2023年5月~6月，编写《土壤 喹啉类化合物的测定 气相色谱-质谱法》的标准文本和编制说明征求意见稿。

1.2.8 召开标准征求意见稿技术审查会

2023年6月，中国环境科学学会召开了征求意见稿技术审查会，专家委员会给出以下意见：（1）保持标准名称中英文的一致性；（2）确保标准文本中标注序号的准确性；（3）建议删除样品提取中的索氏提取法；（4）质控措施中增加内标的相关要求；（5）调整标准系列曲线点数，使其更合理；（6）核实标液保存时间的合理性；（7）核实标准文本和编制说明中的格式以及文字描述的准确性。

1.3 主要起草人及所做的工作

本标准编制任务由重庆市生态环境监测中心承担，方法验证单位包括实朴检测技术（上海）股份有限公司、重庆市华测检测技术有限公司、辽宁省生态环境监测中心、谱尼测试集团股份有限公司、石嘴山市生态环境监测站和南京大学环境学院六家实验室。

1.4 目标物性质及危害

喹啉类化合物是一类萘状含氮杂环化合物，是重要的生物碱，这类生物碱的生理活性极强，在工业、农业和生活中应用较广泛。可作为橡胶促进剂、染料和彩色胶片、香料原料、防腐剂、杀菌剂、润滑油抗氧剂、水果保鲜剂及橡胶防老剂等应用于农药、化工、医药、纺织产品及电影电视行业等行业中。常见的喹啉类化合物的理化性质见表 1。

表 1 目标物理化性质

化合物名称	分子量	闪点 (°C)	熔点 (°C)	沸点 (°C)	相对密度	溶解性
喹啉	129	99	-14.5	237.7	1.09	能与多种有机溶剂混溶，碱性较喹啉强
异喹啉	129	107	26.5	242.2	1.09	
2-甲基喹啉	143	79.4	-2	246	1.1	
6-甲基喹啉	143	104	-22	258	1.1	
4-甲基喹啉	143	106	10	262	1.1	
2, 6-甲基喹啉	157	106	58	266	1.0	
2, 4-甲基喹啉	157	107	/	263	1.0	
2, 3-甲基喹啉	157	110	/	267	1.0	

喹啉及其衍生物属于难降解有机物，多数微生物所具有的酶系统不能识别喹啉的结构，因此很难在生物处理构筑物中去除，同时含喹啉单元的化合物对许多微生物还会产生毒害作用，从而影响其他化合物的去除效果。大量研究证明，喹啉及其衍生物对动物和人体具有毒性、致癌和致突变作用，如研究发现喹啉是小鼠和大鼠的肝致癌物，Ames 实验显示喹啉及其衍生物具有间接的致突变作用，乙氧基喹啉摄入过量会损害人体多种组织器官，并有引起“三致”作用的潜在风险。

喹啉类化合物在环境及一些行业废水中有检出，比如在一些石化行业及木材加工业产生的废水中也含有大量喹啉，每年都有大量喹啉进入环境，异喹啉也是焦化废水异喹啉的重要污染物之一等。喹啉类化合物由于其本身所具有的毒害性和难于降解等特性，会部分或全部的转移到纺织品、包装物、土壤以及水体中去，无疑会对接触这些产品的人造成身体上的损害，而迁移至土壤中的喹啉类化合物，它们在环境中长期积累，不仅污染环境，而且影响人类生活，损害人体健康，对我们生存的环境造成破坏，因此，测定土壤中的喹啉类化合物是十分必要的。

2 与相关标准的关系分析

《中共中央国务院关于深入打好污染防治攻坚战的意见》对新污染治理做出明确部署，高度重视新污染治理工作。2022年《新污染物治理行动方案》的印发，提出“筛、评、控”全生命周期治理思路，在能力建设方面提出加快提升国家和地方新污染物监测能力，加强科学技术支撑等要求。为满足的新污染监测能力提升要求，有必要对排放到环境中的

具有生物毒性、环境持久性、生物累积性，对生态环境和人体健康存在较大风险，但尚未纳入管理或现有管理措施不足的有毒有害化学物质进行监测技术研究。

2.1 国外相关管控要求

美国环境保护署(EPA)已将喹啉列入半挥发性物质(SVOCs)名单中进行控制，欧洲化学品管理局(European Chemicals Agency, ECHA)把喹啉列为致癌、致突变或致生殖毒性物质。前苏联车间空气中有害物质的最高容许浓度 0.5 mg/m^3 ；前苏联(1975)水体中有害物质最高允许浓度 0.5 mg/L 。2018年，Oeko-Tex Standard 100将包含喹啉在内的众多有毒物质列入“其他化学残留物”参数中，这意味着国际环保纺织协会在授予“OEKO-TEX”标签的检测过程中，将随机检测喹啉含量。2020年，欧盟委员会发布的新规(EU) 2018/1513中，对喹啉的限值明确要求 $< 50 \text{ mg/kg}$ 。

2.2 国内相关管控要求

多种喹啉类化合物已被列入我国《危险化学品目录》(2015版)和《化学物质环境信息统计调查涉及化学物质和行业》中。

2.3 国内相关标准方法

国内其他行业中也有测定喹啉的标准方法，具体为：《染料及纺织染整助剂产品中喹啉的测定》(GB/T 31531-2015)采用气相色谱法测定了染料及纺织染整助剂产品中的喹啉；《表面活性剂 分散剂中喹啉含量的测定》(GB/T 37505-2019)采用气相色谱法测定了表面活性剂的分散剂中喹啉含量；《卷烟 主流烟气中半挥发性物质(吡啶、苯乙烯、喹啉)的测定 气相色谱-质谱联用法》(GB/T 27524-2011)采用气相色谱-质谱联用法测定了卷烟主流烟气中半挥发性物质(吡啶、苯乙烯、喹啉)；《焦化沥青类产品喹啉不溶物实验方法》(GB/T 2293-2019)和《出口煤焦油喹啉不溶物测定方法》(SN/T 0542-2010C)等均采用重量法测定了焦化沥青或煤焦油中的喹啉不溶物。

《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)提及了可用气质联用仪测定土壤中的喹啉类化合物，但后续列表中无喹啉类化合物相关的质谱信息和检出限，按规定仍不能采用HJ 837-2017进行喹啉的测定。本标准主要参照该方法进行前处理条件的摸索。

由于没有土壤中喹啉含量的标准方法。本标准研究参考了以上其他介质中喹啉化合物检测的仪器分析参数。而对于土壤中有机污染的监测，国内已发布的标准分析方法有：《土壤和沉积物 有机氯农药的测定 气相色谱-质谱法》(HJ 835-2017)、《土壤和沉积物 有机磷类和拟除虫菊酯类等47种农药的测定 气相色谱-质谱法》(HJ 1023-2019)、《土壤和沉积物 6种邻苯二甲酸酯类化合物的测定 气相色谱-质谱法》(HJ 1184—2021)等。本标准研究参考了我国已有土壤有机污染物监测方法中的前处理技术。

3 采用国际标准的程度及水平说明

国际上暂无专门的土壤中喹啉类化合物的监测分析标准，但已有地表水、地下水、空气中喹啉的监测标准方法，具体情况如下。

国际标准化组织的ISO 6791-1981、美国国家标准学会的ANSI/ASTMD 7280-2007、美国材料与试验协会的ASTMD 2318-2015和ASTMD 7280-2015，德国标准化学会的DIN 51921-2014、韩国标准的KSM ISO 691-2007、英国标准学会的BS 6043-1.5-1983等测定了煤焦油或沥青中的喹啉不溶物含量，但均采用重量法测定，故本标准均未上述采用相关技术。

EPA 538采用液相色谱/串联质谱法测定饮用水中的喹啉，因该方法为直接进样法，与本标准暂无相关性。

EPA600/R-94/098的TO方法索引——R-6采用气相色谱法测定空气中的喹啉，R-57采用气相色谱-质谱法测定空气中的喹啉。

综上，喹啉类化合物的检测方法，主要有气相色谱法、气相色谱-质谱法（GC-MS）、高效液相色谱法、高效液相色谱-质谱法等。GC-MS法作为一种通用的色谱检测方法，相比于其他色谱法，不仅能通过保留时间定性，还能通过质谱图，根据分子离子峰的准确质量、碎片离子峰强度比等定性，可降低化学噪声和干扰影响，具有定性可靠、定量准确的优势。本研究采用国际上惯用且优势明显的GC-MS法进行分析。

4 标准制订的基本原则和技术路线

4.1 标准制订的基本原则

按照《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ 168-2020）的要求，在参考国内外标准方法和技术研究的同时，结合我国监测工作实际情况和发展需求，在制订过程中，对优选技术开展了研究与验证，以确保方法标准的科学性、先进性、普适性和可操作性，并满足以下条件：

（1）方法准确可靠，满足各项方法特性指标的要求

通过实验室内及6家实验室间实际样品及加标回收测定的分析比对，确保本方法准确可靠，精密度和正确度能够满足各项方法特性指标的要求。

（2）方法具有普遍适用性，易于推广使用

本标准结合了国内监测机构能力现状，所制订的土壤中喹啉类化合物的测定方法操作简单易行，能适应我国环境监测机构及相关实验室的仪器设备条件及技术能力。

4.2 标准制订的技术路线

编制组参照国内外已发布的关于测定喹啉类化合物的标准方法，结合目标化合物的特点以及气相色谱-质谱法的检测范围，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1。

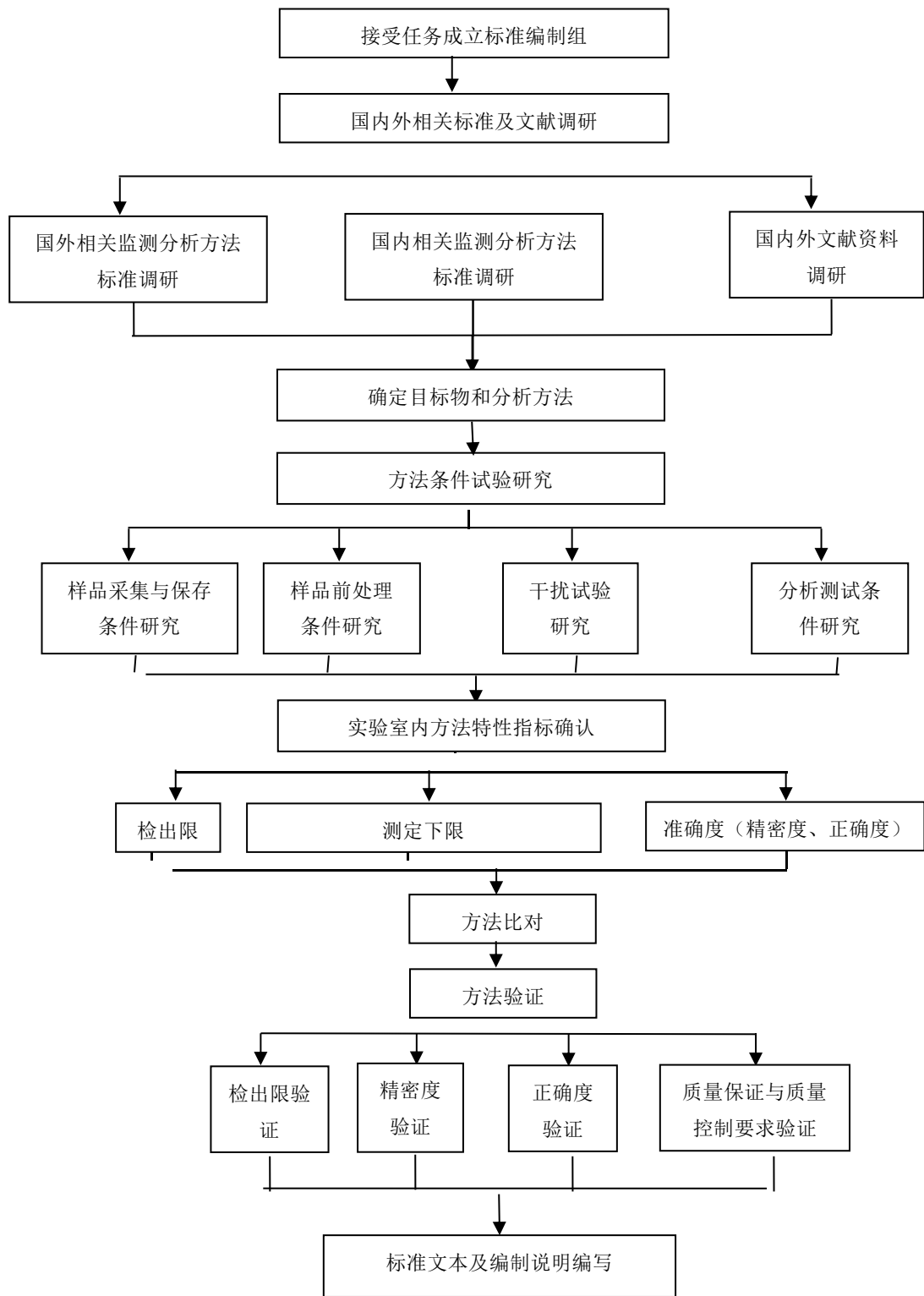


图 1 标准制订的技术路线图

5 标准主要条文或技术内容的依据

5.1 主要技术内容

主要技术内容有以下几方面：

- (1) 明确方法的适用范围，确定目标化合物的种类；
- (2) 研究喹啉类采样方法，包括采样参考条件、样品保存条件等；
- (3) 优化样品提取、净化及浓缩等前处理条件；
- (4) 选择合适的色谱柱、升温程序、进样口温度、扫描模式等气相色谱和质谱条件，优化出最佳的仪器参数；
- (5) 确定方法检出限、精密度、正确度等方法特性指标。

5.2 适用范围

本标准规定了测定土壤中喹啉、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 8 种喹啉类化合物的气相色谱-质谱法。

土壤中喹啉类化合物种类较多，本标准从喹啉类化合物的健康效应、环境风险、标准溶液的易获得性出发，同时满足相关环保工作的需要，确定了土壤中 8 种喹啉类化合物的测定方法。目标化合物名称见表 2。

表 2 目标化合物清单

序号	中文名	英文名	CAS 号
1	喹啉	Quinoline	91-22-5
2	异喹啉	Isoquinoline	119-65-3
3	2-甲基喹啉	2-Methyl quinoline	91-63-4
4	4-甲基喹啉	4-Methyl quinoline	491-35-0
5	6-甲基喹啉	6-Methyl quinoline	91-62-3
6	2,3-二甲基喹啉	2,3-Dimethyl quinoline	1721-89-7
7	2,4-二甲基喹啉	2,4-Dimethyl quinoline	1198-37-4
8	2,6-二甲基喹啉	2,6-Dimethyl quinoline	877-43-0

5.3 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。

6 主要试验、验证及试行结果

6.1 目标物、内标及替代物确定依据

6.1.1 目标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。国内外污染物排放标准和环境质量标准中均无喹啉类化合物的排放限值要求。

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，我国喹啉类化合物的污染状况不容忽视。喹啉类化合物在一些行业废水中有检出，如焦化废水中含有喹啉、异喹啉等喹啉类化合物；石化行业、木材加工业尤其是煤焦油提炼产生的废水中含有大量喹啉类化合物；纺织印染行业，喹啉类化合物会部分或全部转移到纺织品、包装物等。各类含喹啉类化合物的废水或产品最终迁移至土壤中，而报道较多的化合物主要有喹啉、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，结合目标物的环境危害，最终确定目标物为喹啉、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, 3-二甲基喹啉这8种喹啉类化合物，这类化合物结构中均有喹啉这种基本结构，喹啉的结构示意图见图2。

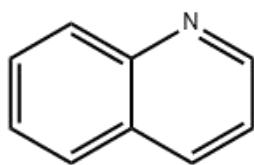


图2 喹啉的结构示意图

6.1.2 内标的确定

目前喹啉类化合物的测定基本上采用外标法定量，外标法无法消除实验间的偶然误差，且不同基质会对试验结果产生一定的误差，内标法可以减少基质所带来的影响。由于喹啉类化合物这类氮杂环类化合物属于半挥发性有机物，编制组参照HJ 834-2017的方法选用了常用的6种半挥发性有机物内标（1, 4-二氯苯-D₄、萘-D₈、苊-D₁₀、菲-D₁₀、蒽-D₁₂和花-D₁₂）进行测试，根据出峰时间和响应与目标化合物相近的原则，确定内标。

结果表明，结构与喹啉相似的萘-D₈和苊-D₁₀这两个化合物的响应及出峰时间与喹啉类化合物相近，且为同位素内标，可有效补偿基质效应，故本标准确定萘-D₈和苊-D₁₀为内标，结构示意图见图3。

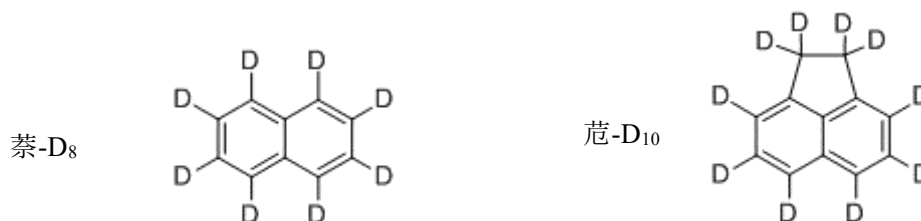


图3 萘-D₈与苊-D₁₀的结构示意图

6.1.3 替代物的确定

同位素与待测组分在样品预处理、色谱分离及质谱监测的全过程中具有相似的行为，受基质效应的响应也一致，以喹啉的同位素化合物作为本标准的替代物，可有效反映前处理过程的损耗。综合国内外标准方法、文献及同位素化合物购买情况，编制组对比了喹啉-D₇与异喹啉-D₇的响应和出峰情况，发现调整升温程序，始终无法分开异喹啉-D₇与异喹啉，两个峰重叠在一起，而喹啉-D₇与喹啉可有一定的分离，更便于定性和定量，故最终确定喹啉-D₇为本标准替代物，喹啉-D₇结构示意图见图 4。

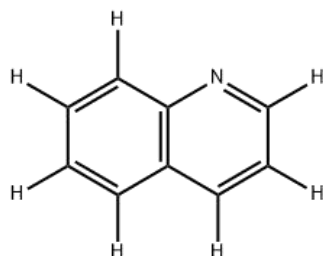


图 4 喹啉-D₇的结构示意图

6.2 试剂和材料

6.2.1 标准物质

(1) 8 种喹啉类化合物标准贮备液： $\rho=1000\text{ mg/L}\sim 2000\text{ mg/L}$ 。

可直接购买标准物质配制，标准物质纯度大于 95.0%，用正己烷溶解。也可购买有证标准溶液，溶剂为正己烷，在-18℃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。

(2) 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，用正己烷配制成各目标物浓度均为 100 mg/L 的标准溶液，该溶液于-18℃以下冷冻、避光保存，可保存 2 个月。

(1) 替代物贮备液： $\rho=1000\text{ mg/L}$ 。

选用喹啉-D₇作为替代物。可直接购买标准品配制，标准品纯度大于 95.0%，用正己烷溶解，-18℃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。

(2) 替代物使用液： $\rho=100\text{mg/L}$ 。

移取适量替代物贮备液，用正己烷配制成浓度为 100 mg/L 的替代物使用液，该溶液于-18℃以下冷冻、避光保存，可保存 3 个月。

(5) 内标贮备液： $\rho=1000\text{ mg/L}$ 。

推荐内标为萘-D₈和苊-D₁₀。可直接购买标准物质配制，标准物质纯度大于 95.0%，用正己烷溶解，-18℃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℃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。

(6) 内标使用液： $\rho=200\text{ mg/L}$ 。

用正己烷稀释内标贮备液，各内标的浓度均为 200 mg/L，-18℃以下冷冻、避光保存，可保存 3 个月。

6.2.2 标准使用液稳定性研究

为考查标准使用液的稳定性，编制组移取适量喹啉类化合物标准贮备液，用正己烷稀

释，得到浓度为 100 mg/L 的喹啉类化合物标准使用液，密封后置于 4 °C 的冰箱中保存，分别于 0 d、7 d、15 d、30 d、60 d、90 d 时，用正己烷稀释标准使用液进行跟踪测试，目标化合物浓度为 5 mg/L。结果如图 5 所示：在 0 d~60 d 时间范围内，8 种喹啉类化合物的平均浓度水平在 91.0%~104%，降解不明显，故标准使用液可在 4 °C 冷藏条件下避光保存 60 d。

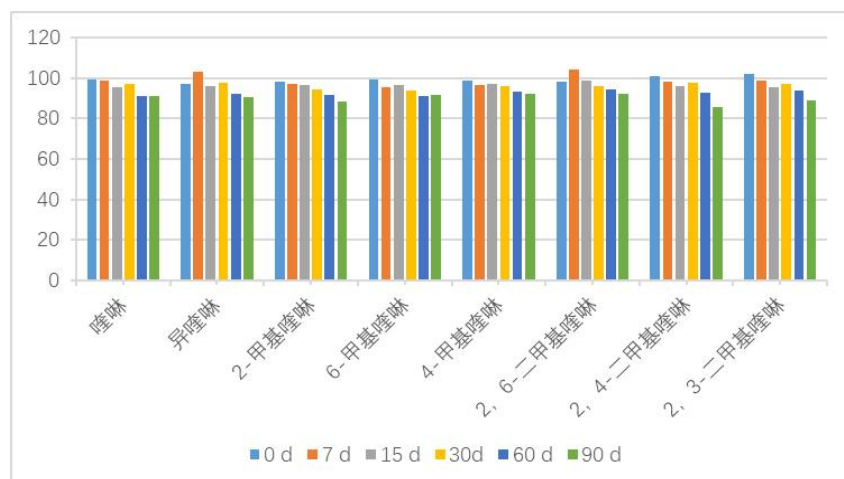


图 5 喹啉类化合物标准使用液稳定性研究

6.2.3 替代物使用液稳定性研究

为考查替代物使用液的稳定性，编制组移取适量喹啉-D₇ 标准贮备液，用正己烷稀释，得到浓度为 100 mg/L 的喹啉-D₇ 标准使用液，密封后置于 4 °C 的冰箱中保存，分别于 0 d、7 d、15 d、30 d、60 d、90 d 时，用正己烷稀释标准使用液进行跟踪测试，目标化合物浓度为 5 mg/L。结果如表 3 所示：在 0 d~90 d 时间范围内，8 种喹啉类化合物的平均浓度水平在 90.8%~103%，降解不明显，故标准使用液可在 4 °C 冷藏条件下避光保存 90 d。

表 3 替代物使用液平均浓度水平的时间变化表

平均浓度水平 (%)	0 d	7 d	15 d	30d	60 d	90 d
喹啉-D ₇	103	97.3	98.1	95.5	92.6	90.8

6.2.4 内标使用液稳定性研究

为考查内标使用液的稳定性，编制组移取适量内标贮备液，用正己烷稀释，得到浓度为 200 mg/L 的内标标准使用液，密封后置于 4 °C 的冰箱中保存，分别于 0 d、7 d、15 d、30 d、60 d、90 d 时，用正己烷稀释内标使用液进行跟踪测试。结果如表 4 所示：在 0 d~90 d 时间范围内，2 种内标的平均浓度水平范围分别为 90.3%~102%和 94.1%~105%，降解不明显，故内标使用液可在 4 °C 冷藏条件下避光保存 90 d。

表 4 内标使用液平均浓度水平的时间变化表

平均浓度水平 (%) 化合物名称	0 d	7 d	15 d	30d	60 d	90 d
萘-D ₈	99.5	102	97.7	93.9	91.5	90.3
蒎-D ₁₀	97.4	99.5	105	97.3	96.4	94.1

6.2.5 试剂

标准研究过程中主要试剂有正己烷、二氯甲烷和丙酮等，比较了不同溶剂及不同比例的混合溶剂对目标物的提取效率。

6.2.6 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°C 灼烧 6 h，检验确认无干扰。

6.2.7 干燥剂

分析纯的无水硫酸钠（Na₂SO₄）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°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。

6.2.8 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 HLB 柱、硅酸镁柱、硅胶柱、C₁₈ 柱、石墨化碳柱等 5 类固相萃取柱，比较同一浓度下，各固相萃取柱对目标物的净化效果。

6.3 仪器和设备

6.3.1 气质仪器的选择

近年来，随着仪器的快速发展，气相色谱质谱仪广泛应用于有机样品分析中。气相色谱中的色谱柱对各组分的吸附力不同，吸附力弱的组分易被解吸下来，最先从色谱柱离开进入检测器，吸附力最强的组分最不易被解吸下来，最后从色谱柱中离开，以此分离各组分；而质谱仪可根据不同离子荷质比准确定性，质谱对化合物的鉴定能力强，并且具有非常高的灵敏度。气相色谱质谱仪分离能力强大，能够准确定性、定量，是分离和检测复杂化合物的有力工具之一，适合于基质复杂的土壤样品分析，且全国环境监测行业市级及以上监测单位绝大多数单位均配备气相色谱质谱仪。综上，本标准选用气相色谱质谱仪进行样品分析。

6.4 样品

6.4.1 样品的采集

按照 HJ/T 166 的相关要求采集和保存土壤样品。样品应于洁净的棕色具塞磨口广口瓶保存，样品采集后，4 °C 以下密封、避光冷藏保存，7 d 内完成提取。提取液 4 °C 以下密封、避光保存，30 d 内完成分析。

6.4.2 样品的保存

6.4.2.1 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：浓度为 0.50 mg/kg 的土壤加标样品，密封后避光置于 4 °C 的冰箱中保存，分别于 0 d、1 d、3 d、7 d、14 d 时，样品经前处理后上机测定，以考查样品中喹啉类化合物浓度随时间的变化情况。结果如图 6 所示：喹啉类化合物含量在 0 d~7 d 内未发生明显下降，平均回收率在 75.1%~108%；14 d 后，2, 3-二甲基喹啉的平均回收率为 51.4%，其他目标化合物平均回收率均在 60% 以上。考虑所有目标化合物的浓度变化，本标准确定样品采集后应在 7 d 内完成提取。

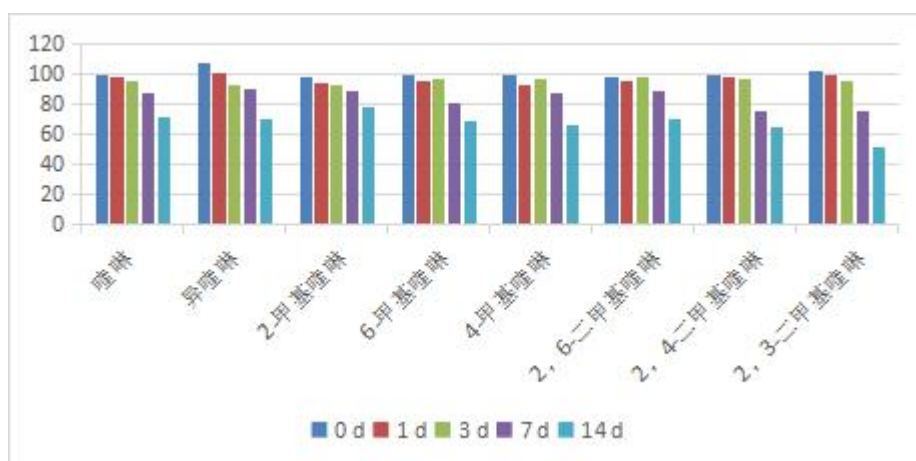


图 6 不同保存时间下各目标化合物的回收率

6.4.2.2 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，分别于 0 d、3 d、7 d、14 d、30 d、60 d 时，对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。结果如图 7 所示：8 种目标化合物的浓度在 0 d~30 d 内未发生明显下降，30 d 时，所有目标化合物平均回收率均仍在 70% 以上，60 d 时有一半的目标化合物的平均回收率低于 70%，其中最低平均回收率为 55.4%。考虑所有目标化合物的响应大小，提取液应在 30 d 内完成分析。

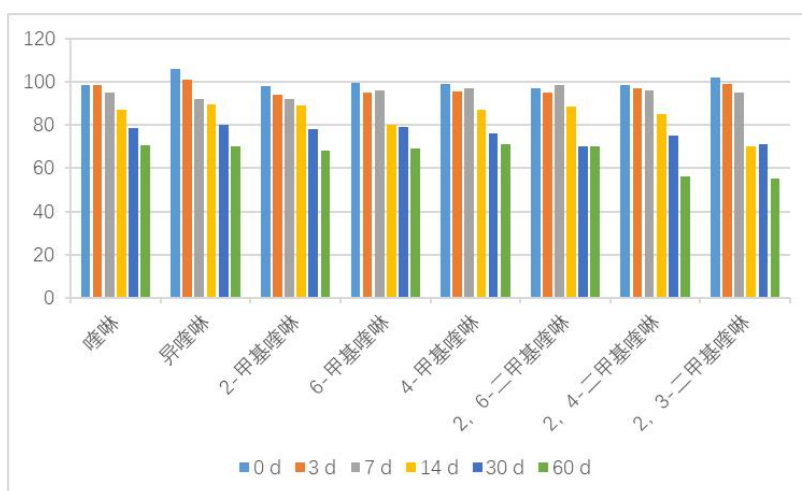


图 7 不同保存时间下提取液中各目标化合物的平均回收率

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，7 d 内完成萃取，若提取液不能及时分析，可在 4℃条件以下避光保存 30 d。

6.4.3 样品的制备

6.4.3.1 样品制备

将样品放在洁净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，研磨均化成流沙状，全部转移至萃取池中待用。

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，全部转移至萃取池中待用。

6.4.3.2 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。

6.5 样品的前处理

6.5.1 提取方法的选择

随着土壤样品提取技术的发展，在气相色谱质谱法分析中，最常用的提取方法有索氏提取法和加压流体萃取法(以下简称 ASE)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法对噻啉类化合物的提取效率，选择了常用的正己烷和丙酮溶剂进行提取效率的研究，具体提取方法为：

（一）索氏提取法。以 10 g 石英砂代替土壤样品，加入适量标准溶液和替代物，加标浓度均为 0.50 mg/kg，以 200 ml 正己烷-丙酮混合溶剂（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。

（二）加压流体萃取法。以 10 g 石英砂代替土壤样品，加入适量标准溶液和替代物，加标浓度均为 0.50 mg/kg，以正己烷-丙酮混合溶剂（1:1）为提取溶剂，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，收集提取溶液。

两种提取方式得到的提取液直接进行浓缩至约 0.5 ml 后，用正己烷定容至 1 ml，加入适量内标，上机测试，实验结果详见表 5。

表 5 不同提取方法回收率情况

目标化合物	不同提取方法	
	索氏提取法	加压流体萃取法
喹啉	84.9	94.6
异喹啉	87.2	83.3
2-甲基喹啉	85.7	89.2
6-甲基喹啉	85.7	84.5
4-甲基喹啉	89.5	86.1
2,6-二甲基喹啉	100	96.2
2,4-二甲基喹啉	102	94.3
2,3-二甲基喹啉	101	91.2

结果表明：2 种提取方式回收率均>80%，均能有效提取喹啉类化合物，故两种提取方式均适合土壤中喹啉类化合物的分析。由于索氏提取法相较于加压流体萃取法更复杂，耗时也更长，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。

6.5.2 萃取液的脱水

进如萃取液存在明显水分，需进行脱水。在玻璃漏斗上垫一层玻璃棉或玻璃纤维滤膜，铺加约 5 g 无水硫酸钠，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-丙酮混合溶剂充分洗涤萃取容器，将洗涤液也经漏斗过滤到浓缩器皿中。最后再用少许上述混合溶剂冲洗无水硫酸钠。

6.5.3 加压流体萃取法的条件优化

取 10 g 干燥后的空白样品加入适量标准溶液和替代物，加标浓度均为 0.50 mg/kg，再与适量硅藻土混合均匀后转至萃取池进行 ASE 提取。由于 ASE 提取时的溶剂、温度和循环次数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）对比了常用的正己烷、二氯甲烷、丙酮这 3 种单一溶剂和正己烷/丙酮（1/1）、二氯甲烷/丙酮（1/1）以及正己烷/二氯甲烷（1/1）这 3 种混合溶剂共 6 种溶剂对喹啉类化合物提取效率的影响；（2）对比研究了不同提取温度（50 °C、80 °C、100 °C、120 °C）对喹啉类化合物提取效率的影响；（3）对比研究了不同循环次数（1 次、2 次、3 次）对喹啉类化合物提取效率的影响，实验结果详见表 6~表 8。

表 6 不同溶剂对喹啉类化合物提取回收率的影响

平均回收率 (%) 目标化合物	不同溶剂					
	正己烷	二氯甲烷	丙酮	正己烷/丙酮 (1/1)	二氯甲烷/丙酮 (1/1)	正己烷/二氯甲烷 (1/1)
喹啉	2.4	5.1	92.1	94.6	45.3	2.2
异喹啉	4.9	8.1	85.3	93.3	39.6	4.7
2-甲基喹啉	3.0	6.5	95.2	89.2	35.5	2.8
6-甲基喹啉	3.0	7.5	91.3	94.5	45.8	2.9
4-甲基喹啉	3.6	8.6	86.1	86.1	26.9	3.4
2,6-二甲基喹啉	1.8	8.0	83.4	86.2	33.3	1.6
2,4-二甲基喹啉	3.2	4.3	85.9	84.3	16.0	2.9
2,3-二甲基喹啉	1.6	7.4	86.9	81.2	22.9	1.4

结果表明：当提取溶剂为正己烷、二氯甲烷以及正己烷/二氯甲烷（1/1）混合溶剂时，回收率均<10%；当提取溶剂为二氯甲烷/丙酮（1/1）混合溶剂时，回收率均<50%；当提取溶剂为丙酮时，回收率范围为 83.4%~95.2%；当提取溶剂为正己烷/丙酮（1/1）时，回收率范围为 84.3%~94.6%，由此可知萃取溶剂在喹啉类化合物提取过程中起着关键性的作用，当溶剂中有丙酮时，提取效率有明显提高，这可能是喹啉类化合物的极性与丙酮更相近，更易溶解于丙酮溶剂，提取溶剂为正己烷/丙酮（1/1）时，回收率远大于提取溶剂为二氯甲烷/丙酮（1/1）时，而与提取溶剂为丙酮相近，考虑到丙酮的毒性较大，最终确定提取溶剂为正己烷/丙酮（1/1）。

表 7 不同温度对喹啉类化合物提取回收率的影响

平均回收率 (%) 目标化合物	不同温度			
	50 (°C)	80 (°C)	100 (°C)	120 (°C)
喹啉	64.0	74.0	94.6	76.1
异喹啉	62.1	70.0	93.3	74.6
2-甲基喹啉	63.4	71.5	89.2	73.1
6-甲基喹啉	65.9	73.2	94.5	74.6
4-甲基喹啉	65.3	72.4	86.1	73.3
2,6-二甲基喹啉	70.4	76.8	86.2	84.6
2,4-二甲基喹啉	79.7	85.8	84.3	78.7
2,3-二甲基喹啉	79.9	86.1	81.2	76.1

结果表明：随着温度的提高，喹啉类化合物的回收率也逐渐提高，这可能是因为高温提高了目标物的溶解度，降低了溶剂粘度，从而降低了溶剂进入样品基质之间的阻力，增加了溶剂进入基体的扩散，使溶剂在进入样品时具有较强的穿透能力，但过高的温度，可

能会影响部分目标物的稳定性,从表 7 可看出,温度为 100℃时,回收率范围 83.3%~94.3%,回收率最高,故确定 ASE 提取最佳提取温度为 100℃。

表 8 不同循环次数对喹啉类化合物提取回收率的影响

目标化合物	平均回收率 (%)	不同循环次数		
		1 次	2 次	3 次
喹啉	79.0	79.0	94.6	89.5
异喹啉	70.7	70.7	93.3	78.3
2-甲基喹啉	70.6	70.6	89.2	80.2
6-甲基喹啉	75.2	75.2	94.5	85.2
4-甲基喹啉	75.9	75.9	86.1	84.1
2,6-二甲基喹啉	84.3	84.3	86.2	92.6
2,4-二甲基喹啉	83.8	83.8	84.3	96.4
2,3-二甲基喹啉	84.0	84.0	81.2	95.1

除温度可提高提取效率外,静态提取的循环次数也是影响提取效率的一大因素,表 8 结果表明:目标化合物在循环 1 次时的回收率范围为 70.6~84.3%,循环 2 次时的回收率范围为 83.3~96.2%,循环 3 次时的回收率范围为 78.3~96.4%,循环 1 次时的回收率低于循环 2 次和 3 次时的结果,循环 2 次和 3 次时的回收率基本相近,而循环 3 次所使用的的溶剂更多。为了保证目标物的提取效率,同时节约溶剂,最终确定循环次数为 2 次。

综上,本标准以正己烷-丙酮混合溶剂(1:1)为提取溶剂,提取温度为 100℃,循环次数为 2 次。提取压力、静态提取时间、池体积以及氮气吹扫时间均参照 ASE 提取一般方法,分别为 1500 psi、5 min、50%池体积以及 60 s。

6.5.4 样品的净化

6.5.4.1 净化柱的选择

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),常见的净化柱有硅酸镁柱(Florisil)、硅胶柱(Si)、HLB 柱、石墨化炭黑柱(Carb)和 C₁₈ 柱等类型。编制组采用土壤样品加标回收试验对硅酸镁柱(Florisil)、硅胶柱(Si)、HLB 柱、石墨化炭黑柱(Carb)和 C₁₈ 柱这 5 类固相萃取小柱进行研究,填料均为 1 g/6 ml,加标浓度为 0.5 mg/kg,结果见表 9。

5 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 5 ml 二氯甲烷、10 ml 正己烷活化净化柱,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 正己烷-丙酮混合溶剂(1/1)洗脱镁净化柱,收集洗脱液并浓缩至 1 ml,加入内标混匀待分析。

表 9 不同净化柱对喹啉类化合物净化效果的影响

目标化合物	平均回收率 (%)	不同净化柱			
		硅酸镁柱 (Florisol 柱)	硅胶柱 (Si 柱)	HLB 柱	石墨化炭黑柱 (Carb 柱)
喹啉	95.2	87.1	76.5	78.7	70.9
异喹啉	85.5	70.8	62.3	80.4	48.1
2-甲基喹啉	91.1	85.5	76.6	87.5	59.2
6-甲基喹啉	89.0	81.2	68.4	74.2	62.8
4-甲基喹啉	94.8	75.8	78.1	83.0	54.3
2,6-二甲基喹啉	85.5	71.6	70.1	63.9	51.0
2,4-二甲基喹啉	79.3	67.6	63.2	75.5	57.9
2,3-二甲基喹啉	75.9	63.9	71.3	61.0	64.0

结果表明：表 9 列出了 Florisol 柱、Si 柱、HLB 柱、Carb 柱和 C₁₈ 柱五种固相萃取柱富集净化的测定结果。由表数据得出，Florisol 柱、Si 柱、HLB 柱、Carb 柱和 C₁₈ 柱中喹啉类化合物的回收率范围分别为 75.9%~95.2%、63.9%~87.1%、62.3%~78.1%、61.0%~83.0%、48.1%~70.9%，其中 C₁₈ 柱中目标物回收率较低，故本标准不推荐使用 C₁₈ 柱作为富集净化柱；Florisol 柱中目标物的回收率高于 Si 柱、HLB 柱、Carb 柱，这可能是因为 Florisol 柱的极性与目标化合物更相近，更易吸附目标化合物，再经洗脱液洗脱出来，故推荐使用 Florisol 柱进行净化。

由于不同品牌净化柱的工艺略有不同，可能会对目标物的净化效率有影响，在确定净化柱类型后，选择了 3 种较常使用品牌的 Florisol 柱进行了净化效率对比，填料均为 1 g/6 ml，结果详见表 10。

表 10 不同品牌净化柱对喹啉类化合物净化效果的影响

目标化合物	平均回收率 (%)	净化柱不同品牌		
		Florisol 柱 1	Florisol 柱 2	Florisol 柱 3
喹啉	95.2	84.6	86.0	
异喹啉	85.5	94.3	90.9	
2-甲基喹啉	91.1	91.7	90.4	
6-甲基喹啉	89.0	92.5	89.1	
4-甲基喹啉	94.8	92.7	93.5	
2,6-二甲基喹啉	85.5	84.2	86.2	
2,4-二甲基喹啉	79.3	76.4	78.1	
2,3-二甲基喹啉	75.9	77.4	76.3	

结果表明：三种固相萃取柱富集净化回收率范围分别为 75.9%~95.2%、76.4%~94.3%、

76.3%~93.5%，结果相近。综上可知，目标物的净化效率受净化柱填料影响较大，本标准选择 Florisil 柱作为净化柱。

6.5.4.2 洗脱溶剂种类的确定

洗脱液的作用是为了尽可能将目标化合物从固相萃取柱中洗脱下来，为了达到较好的洗脱效果，通过加标回收率实验研究不同洗脱液对目标物加标回收率的影响，加标浓度为 0.5 mg/kg。根据提取溶剂对比可知，当提取溶剂中有丙酮存在时，可以更好的溶解目标物，且正己烷-丙酮混合溶剂体系的提取回收率大于二氯甲烷-丙酮混合溶剂的体系，故编制组主要对比了正己烷/二氯甲烷（1/1）、正己烷/丙酮（1/9）、正己烷/丙酮（1/1）、正己烷/丙酮（9/1）这 4 种混合溶剂的洗脱效果，结果见表 11。

表 11 不同洗脱溶剂对喹啉类化合物净化效果的影响

目标化合物	平均回收率 (%)	不同洗脱溶剂			
		正己烷/二氯甲烷 (1/1)	正己烷/丙酮 (1/9)	正己烷/丙酮 (1/1)	正己烷/丙酮 (9/1)
喹啉	4.0	94.6	95.2	39.5	
异喹啉	2.2	94.8	85.5	40.2	
2-甲基喹啉	3.3	88.2	91.1	29.9	
6-甲基喹啉	3.5	90.0	89.0	30.0	
4-甲基喹啉	2.0	93.7	94.8	32.0	
2,6-二甲基喹啉	3.7	84.2	85.5	23.2	
2,4-二甲基喹啉	3.3	78.2	79.3	23.1	
2,3-二甲基喹啉	4.6	76.3	75.9	24.6	

结果表明：洗脱溶剂为正己烷/二氯甲烷（1/1）和正己烷/丙酮（9/1）时，加标回收率均较低，回收率范围分别为 2.0%~4.6%，23.1%~40.2%，这两种溶剂不适合洗脱目标物。当洗脱溶剂为正己烷/丙酮（1/9）和正己烷/丙酮（1/1）时，回收率范围分别为 76.3%~94.8%、75.9%~95.2%，两者加标回收率范围相近。由于正己烷/丙酮（1/1）中丙酮的用量更小，毒性更小，故本标准推荐洗脱溶剂为正己烷/丙酮（1/1）。

6.5.4.3 洗脱液体积的确定

为考查不同洗脱液体积对目标化合物的洗脱效果，编制组分别用 5 ml、8 ml、10 ml 和 15ml 的洗脱液对 0.5 mg/kg 的空白加标样品进行洗脱，以得到最佳的洗脱液体积。结果如表 12 所示：当洗脱液体积为 5 ml 时，平均回收率范围为 41.1%~66.8%；部分目标物的回收率<50%；当洗脱液体积为 8 ml 时，平均回收率范围为 65.3%~83.1%，略低于另外两种洗脱体积时的回收率；当洗脱液体积为 10 ml 和 15 ml 时，分别为：75.9%~95.2%和 75.4%~94.7%，两者回收率相近。由此可知当洗脱液达到 10 ml 时，继续增大洗脱液体积，

回收率没有明显提高，这可能是因为 10 ml 已将目标物全部洗脱下来。为了确保所有目标化合物都被洗脱，本标准最终确洗脱液体积为 10 ml。

表 12 洗脱溶剂不同体积对喹啉类化合物净化效果的影响

目标化合物	平均回收率 (%)	洗脱液不同体积			
		5 ml	8 ml	10 ml	15ml
喹啉	64.3	83.1	95.2	94.7	
异喹啉	60.3	76.1	85.5	90.3	
2-甲基喹啉	65.2	80.4	91.1	90.2	
6-甲基喹啉	59.4	76.2	89.0	91.2	
4-甲基喹啉	66.8	80.1	94.8	88.4	
2,6-二甲基喹啉	55.0	71.2	85.5	87.8	
2,4-二甲基喹啉	41.6	66.3	79.3	77.2	
2,3-二甲基喹啉	42.2	65.3	75.9	75.4	

6.5.5 样品的浓缩

参照 HJ834-2017 使用氮吹仪浓缩时，浓缩至 1.0 ml。亦可使用 K-D 浓缩、旋转蒸发浓缩等其他合适的浓缩方法，具体参数应根据实际情况进行调整。

6.5.6 前处理条件综述

取约 10.g 样品，加入一定量的替代物使用液，以加压流体萃取方式提取。提取液经浓缩后净化，净化具体方法为：依次用 5 ml 二氯甲烷、10 ml 正己烷活化硅酸镁净化柱，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 正己烷-丙酮混合溶剂洗脱硅酸镁净化柱，收集洗脱液，与流出液合并，将合并液浓缩至约 0.5 ml 后，转入 2 ml 棕色样品瓶中，用正己烷定容至 1.0 ml，加入 20.0 µl 内标使用液混匀，待分析。

6.6 分析步骤

6.6.1 气相色谱条件优化

本标准编制组在目标化合物确定以后，查阅了国内外已有的相关标准，根据喹啉类化合物的弱极性的特性，选取了弱极性的 DB-5 色谱柱进行测试，测试结果表明该色谱柱对目标物具有较好的响应，并进行了色谱条件的拟定、摸索和优化试验，主要对比了进样口温度升温程序等。

6.6.1.1 进样口温度的确定

不同的进样口温度可能会影响目标物的响应，编制组以5.0 mg/L的标准溶液进行进样口温度的测试，比较了210℃、230℃、250℃、270℃、290℃这5种不同进样口温度下的目标响应，结果见图8。由图8可知：5种进样口温度对目标物的分离没有影响，且目标物的响应均相近。这可能是由于目标物沸点较低，在最低温度210℃时已能够完全气化，但由于土壤样品基质复杂，升高温度可将基质中的杂质气化更完全，减少杂质在寸管和进样口的残留，从而降低进样口污染，所以编制组推荐使用常用的270℃作为进样口温度。各家也可根据仪器状况选择210℃~290℃这个范围内的进样口温度进行样品分析。

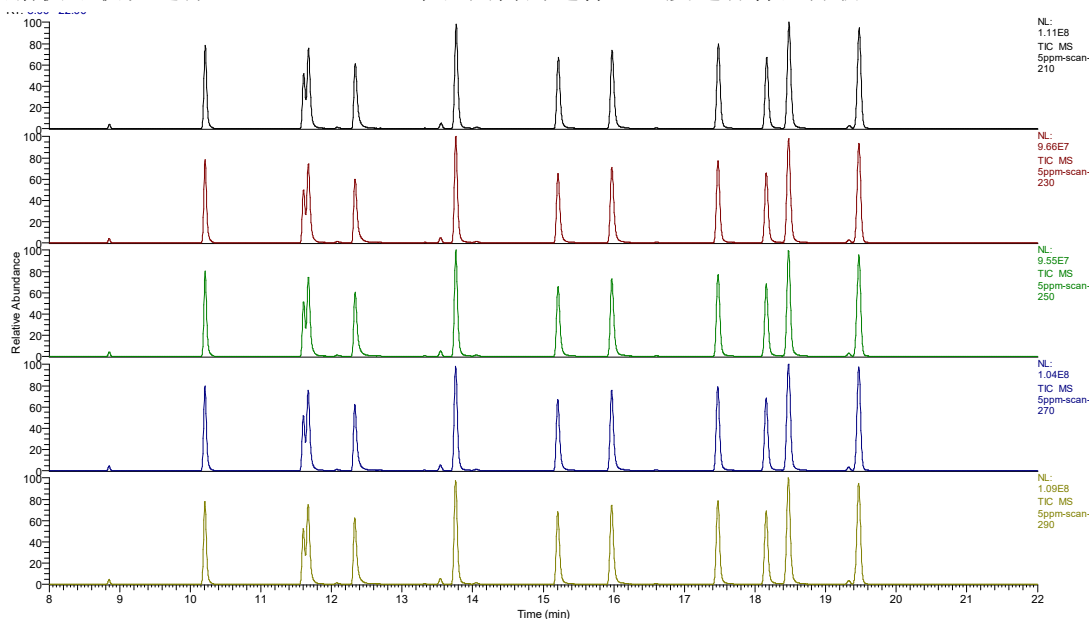


图8 不同进样口温度下各目标化合物响应情况

6.6.1.2 初始温度的确定

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，编制组对比了40℃、50℃、60℃、80℃这4种初始温度对目标物出峰情况的影响，结果如图9。结果表明：4种初始温度下，目标物的响应无明显变化；初始温度为80℃时，目标物拖尾较严重，大部分化合物均能有效分离，但替代物喹啉-D₇与目标物喹啉完全重合，此现象在质谱上不影响定性和定量，但谱图易误导为其中某物质未出峰，不易判断；随着温度的降低，目标物峰型更尖锐，且喹啉-D₇与喹啉分离更好，其中初始温度50℃与40℃下，目标物、替代物与内标的分离与峰型无明显差别，但在实际样品分析中，上一个样品分析完后再分析下一个样品时，初始温度越高，进样口降温需要的时间越短，在进行大量实际样品分析时，分析时间也越短。综上，编制组推荐初始温度为50℃。

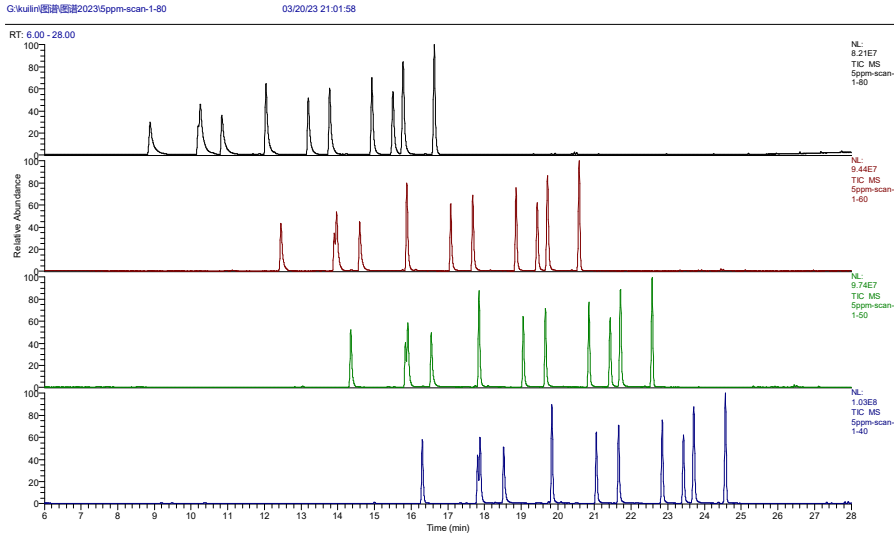


图 9 不同初始温度下各目标化合物响应情况

6.6.1.3 第二段升温程序的确定

在确定好初始温度后看，编制组对4种第二段度的升温情况进行了优化，4种升温程序如表13~表16），结果如图10。结果表明：第二段温度升温速率越慢，目标物的分离情况越好，故编制组推荐第二段温度的升温速率为以10 °C/min速率升到100 °C，保持0 min。

表 13 不同升温程序下喹啉类化合物的出峰情况

速率(°C/min)	温度(°C)	保持时间(min)
	50	0
40	100	0
10	150	0
30	300	2

表 14 不同升温程序下喹啉类化合物的出峰情况

速率(°C/min)	温度(°C)	保持时间(min)
	50	0
30	100	0
10	150	0
30	300	2

表 15 不同升温程序下喹啉类化合物的出峰情况

速率(°C/min)	温度(°C)	保持时间(min)
	50	0
20	100	0
10	150	0
30	300	2

表 16 不同升温程序下喹啉类化合物的出峰情况

速率(°C/min)	温度(°C)	保持时间(min)
	50	0
10	100	0
10	150	0
30	300	2

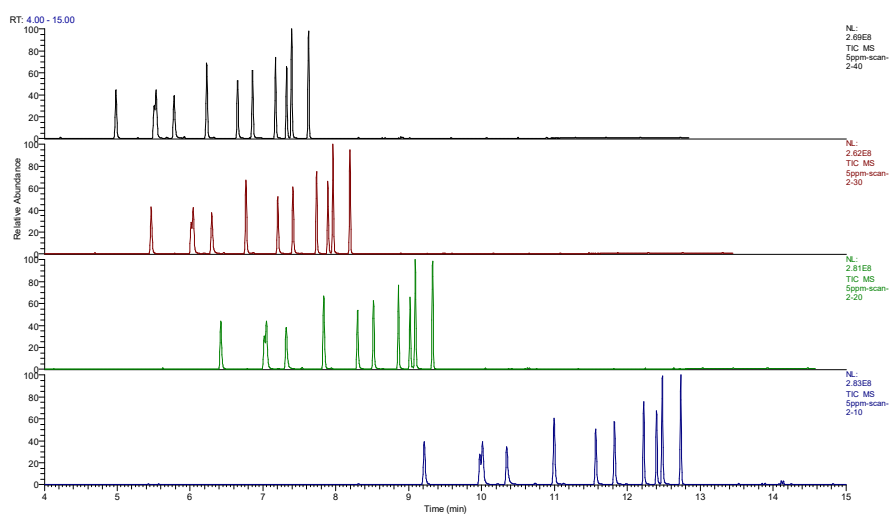


图 10 不同初始温度下各目标化合物响应情况

6.6.1.4 最终升温程序的确定

在初始温度和第二段升温程序确定后，为了确定最合适的升温程序，编制组对3种最终升温程序的对比，3种升温程序如表17~表19，结果如图11。结果表明：最后一种升温程序能有效分离各目标化合物，且分析时间最短。故编制组最终推荐升温程序为：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。

表 17 不同升温程序下喹啉类化合物的出峰情况

速率(°C/min)	温度(°C)	保持时间(min)
	50	0
10	100	0
5	150	0
30	300	0

表 18 不同升温程序下喹啉类化合物的出峰情况

速率(°C/min)	温度(°C)	保持时间(min)
	50	0
10	100	0
2	150	0
40	280	2

表 19 不同升温程序下喹啉类化合物的出峰情况

速率(°C/min)	温度(°C)	保持时间(min)
	50	0
10	100	0
3	150	0
50	280	2

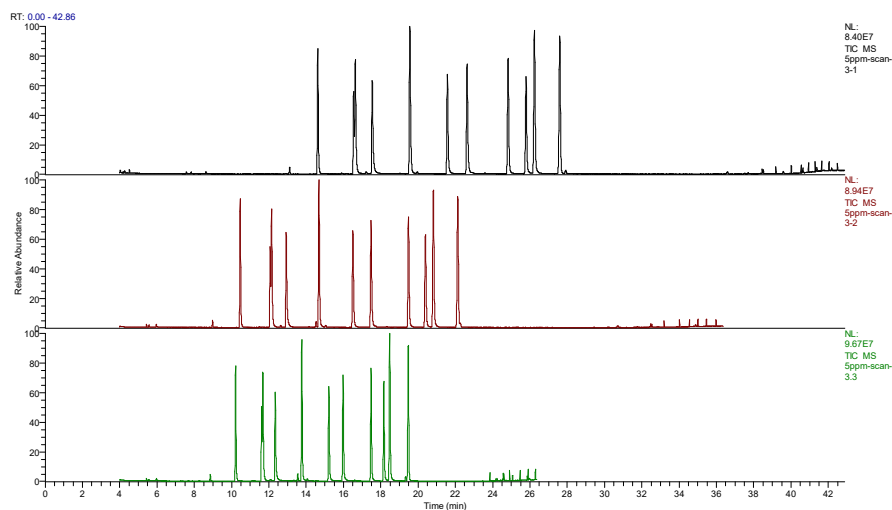


图 11 不同初始温度下各目标化合物响应情况

进样量和载气流速参照常用的气相色谱质谱仪中的参数设置。

综上,最终的气相色谱条件为:进样口温度:250℃,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℃保持0 min;以10℃/min速率升到100℃,保持0 min;再以3℃/min速率升到150℃,保持0 min;再以50℃/min速率升到280℃,保持2 min。

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。

6.6.2 质谱条件优化

为提高仪器灵敏度和定量准确性,参考离子数应当设置大于或等于2个m/z数,具体数值根据实验室仪器类型、调谐结果和标准溶液的全扫描结果确定。由于喹啉类化合物在环境中的浓度较低,而选择离子扫描的灵敏度略高于全扫描模式,为了准确定量,编制组以选择离子模式为本标准的扫描模式。

喹啉类化合物、替代物及内标的质谱条件参见常用质谱条件设置,详见表20,具体参考条件为:

离子源:电子抨击源(EI);传输线温度:280℃;离子源温度:300℃;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。

表 20 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	蔡-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	苁-D ₁₀	15067-26-2	162	164, 160	内标 2	/

6.6.3 质谱仪性能检查化

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), 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 21 的要求, 否则需清洗质谱仪离子源。

表 21 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%

6.7 标准曲线及谱图

6.7.1 标准系列的配制

移取适量的喹啉类化合物使用液和替代物使用液, 用正己烷稀释, 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、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, 使其质量浓度为 5.0 mg/L, 混匀待测。

也可根据仪器灵敏度或样品中目标物浓度配制其他适合气相色谱-质谱仪分析测试质量浓度水平。

6.7.2 标准曲线的建立

按照仪器参考条件, 由低浓度到高浓度依次对标准系列溶液进样分析, 以标准系列溶液中目标物的质量浓度为横坐标, 以目标物的峰面积与内标的峰面积比值和内标物浓度的乘积为纵坐标建立标准曲线。标准曲线的平均相对响应因子的相对标准偏差、相关系数及中间点偏差详见表 22。

表 22 喹啉类化合物标准系列

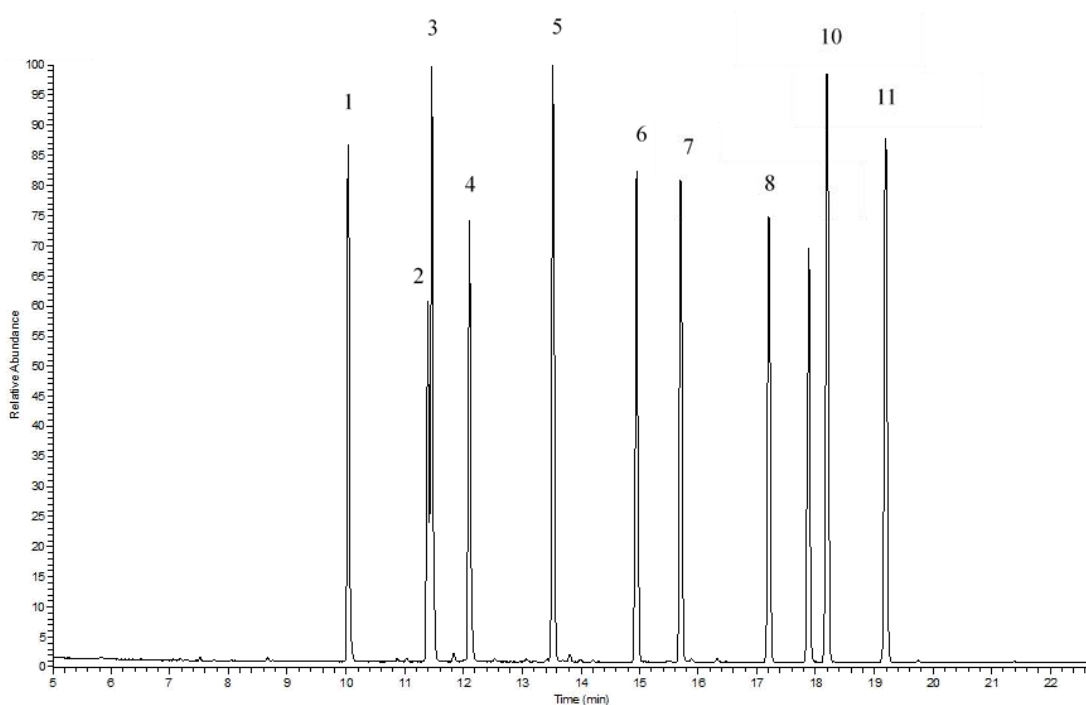
序号	目标化合物	固相萃取法		
		平均相对响应因子的相对标准偏差 RSD (%)	相关系数	中间浓度点偏差 (%)
1	喹啉	3.9	0.9996	6.8
2	异喹啉	4.3	0.9994	5.3
3	2-甲基喹啉	8.7	0.9996	4.8
4	6-甲基喹啉	6.6	0.9993	9.3
5	4-甲基喹啉	13	0.9992	11
6	2,6-二甲基喹啉	17	0.9993	15

序号	目标化合物	固相萃取法		
		平均相对响应因子的相对标准偏差 RSD (%)	相关系数	中间浓度点偏差 (%)
7	2,4-二甲基喹啉	16	0.997	3.5
8	2,3-二甲基喹啉	12	0.9990	4.8
9	喹啉-D ₇	9.1	0.9996	10

注：可根据实际样品情况调整线性浓度范围。

6.7.3 标准样品谱图

在本标准推荐的仪器参考条件下，目标化合物的总离子流图见图12。



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. 萘-D₁₀ (内标 2)

图 12 喹啉类化合物总离子流图

6.8 结果计算与表示

6.8.1 定性分析

以样品的保留时间和定性离子/定量离子的相对丰度定性。

选择 1 个母离子和 2 个子离子对目标化合物进行定性分析。在相同的实验条件下，试样中目标化合物的保留时间与标准样品中该目标化合物的保留时间比较，相对偏差的绝对值小于 2.5%；对试样中目标化合物定性离子的相对丰度 (K_{sam}) 与浓度接近的标准溶液中对应的定性离子相对丰度 (K_{std}) 进行比较，偏差不超过表 23 规定的范围，则可判定样品

中存在对应的目标化合物。 K_{sam} 和 K_{std} 分别按照式 (1) 和式 (2) 计算。

$$K_{\text{sam}} = \frac{A_{\text{sam}2}}{A_{\text{sam}1}} \times 100\% \quad (1)$$

式中： K_{sam} ——样品溶液中目标化合物定性离子的相对丰度，%；

$A_{\text{sam}2}$ ——样品溶液中目标化合物定性离子的响应值；

$A_{\text{sam}1}$ ——样品溶液中目标化合物定量离子的响应值。

$$K_{\text{std}} = \frac{A_{\text{std}2}}{A_{\text{std}1}} \times 100\% \quad (2)$$

式中： K_{std} ——标准溶液中目标化合物定性离子的相对丰度，%；

$A_{\text{std}2}$ ——标准溶液中目标化合物定性离子的响应值；

$A_{\text{std}1}$ ——标准溶液中目标化合物定量离子的响应值。

表 23 相对离子丰度的最大允许偏差

K_{std} (%)	K_{sam} 最大允许偏差 (%)
$K_{\text{std}} > 50$	±20
$20 < K_{\text{std}} \leq 50$	±25
$10 < K_{\text{std}} \leq 20$	±30
$K_{\text{std}} \leq 10$	±50

6.8.2 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，内标法定量。

6.8.3 结果计算

6.8.3.1 平均相对响应因子法

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 (3) 进行计算。

$$\text{RRF}_i = \frac{A_i}{A_{\text{IS}i}} \times \frac{\rho_{\text{IS}i}}{\rho_i} \quad (3)$$

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的峰面积；

$A_{\text{IS}i}$ ——标准系列中第 i 点与目标化合物相对应的内标化合物定量离子的峰面积；

$\rho_{\text{IS}i}$ ——标准系列中内标化合物的质量浓度， $\mu\text{g/L}$ ；

ρ_i ——标准系列中第 i 点目标化合物的质量浓度， $\mu\text{g/L}$ 。

标准系列中目标化合物的平均相对响应因子 ($\overline{\text{RRF}}$)，按照式 (4) 进行计算。

$$\overline{\text{RRF}} = \frac{\sum_{i=1}^n \text{RRF}_i}{n} \quad (4)$$

式中： $\overline{\text{RRF}}$ ——标准系列中目标化合物的平均相对响应因子；

RRF_i ——标准系列中第 i 点目标化合物的相对响应因子；

n ——标准系列点数。

标准系列中目标化合物的标准偏差（SD），按照式（5）进行计算。

$$SD = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (RRF_i - \overline{RRF})^2}{n-1}} \quad (5)$$

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。

标准系列中目标化合物的相对标准偏差（RSD），按照式（6）进行计算。

$$RSD = \frac{SD}{\overline{RRF}} \times 100\% \quad (6)$$

式中：RSD——相对标准偏差；

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。

土壤样品中的目标化合物含量 ω ，按照式（7）进行计算：

$$\omega = \frac{A_x \times \rho_{IS} \times V_x}{A_{IS} \times \overline{RRF} \times m \times w_{dm}} \times D \quad (7)$$

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；

m ——样品的称样量，g；

w_{dm} ——样品的干物质含量，%；

D ——稀释倍数。

6.8.3.2 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（8）进行计算：

$$\rho_x = \frac{\rho_i \times V}{m \times w_{dm}} \times D \quad (8)$$

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。

6.8.4 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。

6.9 实验室内检出限及测定下限

按照样品分析的全过程对空白加标样品进行 7 次重复测定，得到浓度值，计算其标准偏差 S ，按式（10）计算方法检出限。

$$MDL = S \times t_{(n-1,0.99)} \quad (10)$$

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。

测定结果的平均值与检出限的比值在 3~5 之间，表明检出限合理。测定下限以 4 倍检出限计。

以石英砂代替实际样品，按照样品的预处理制备空白加标样品：取 10 g 干燥后的石英砂，加入 10.0 μL 浓度为 50.0 mg/L 的喹啉类化合物标准溶液，此时加标量为 0.05 mg/kg，以加压流体萃取方式萃取，经浓缩、净化、氮吹后，最终定容至 1.0 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 5。

结果表明：空白样品均未检出，测定结果的平均值与检出限的比值均在 3~5 之间，检出限合理。检出限为 0.02 mg/kg，测定下限为 0.08 mg/kg，具体结果详见表 24。

表 24 检出限、测定下限测试数据表

目标化 合物	测定结果 (mg/kg)								平均值 \bar{x}_i (mg/kg)	标准偏差 s_i (mg/kg)	t 值	计算的方 法检出限 (mg/kg)	仪器检出 限 (mg/kg)	方法检 出限 (mg/kg)	测定 下限 (mg/kg)
	空白	1	2	3	4	5	6	7							
喹啉	ND	0.054	0.055	0.059	0.052	0.047	0.051	0.048	0.052	0.0042	3.143	0.013	0.0008	0.02	0.08
异喹啉	ND	0.057	0.047	0.055	0.050	0.043	0.045	0.047	0.049	0.0052	3.143	0.016	0.0012	0.02	0.08
2-甲基喹啉	ND	0.052	0.043	0.054	0.049	0.043	0.043	0.044	0.047	0.0047	3.143	0.015	0.0007	0.02	0.08
6-甲基喹啉	ND	0.056	0.051	0.059	0.054	0.045	0.046	0.049	0.051	0.0052	3.143	0.016	0.0009	0.02	0.08
4-甲基喹啉	ND	0.049	0.054	0.053	0.048	0.040	0.042	0.044	0.047	0.0054	3.143	0.017	0.0011	0.02	0.08
2, 6-二甲基喹啉	ND	0.048	0.051	0.051	0.047	0.050	0.057	0.055	0.051	0.0036	3.143	0.011	0.0007	0.02	0.08
2, 4-二甲基喹啉	ND	0.047	0.051	0.050	0.046	0.040	0.041	0.044	0.046	0.0042	3.143	0.013	0.0014	0.02	0.08
2, 3-二甲基喹啉	ND	0.048	0.051	0.050	0.047	0.042	0.043	0.045	0.047	0.0034	3.143	0.011	0.0016	0.02	0.08

注：ND 为未检出。

6.10 实验室内精密度与正确度

编制组选取空白样品和土壤样品，对浓度为 0.10 mg/kg、0.50 mg/kg 和 1.80 mg/kg 的加标样品进行了分析，平行制备 6 份同一浓度的空白加标样品，考查实验室内的精密度和正确度。测定结果详见表 25~表 30。

浓度为 0.10 mg/kg、0.50 mg/kg 和 1.80 mg/kg 的空白加标样品，相对标准偏差范围分别为 2.7%~9.4%、3.5%~15%和 1.7%~12%，空白样品加标回收率范围分别为 77.3%~94.0%、76.6%~99.3%和 73.1%~99.2%。

浓度为 0.10 mg/kg、0.50 mg/kg 和 1.80 mg/kg 的土壤加标样品，对标准偏差范围分别为 1.5%~13%、5.9%~12%和 3.8%~11%，空白样品加标回收率范围分别为 72.7%~89.3%、68.9%~94.0%和 58.1%~79.6%。

表 25 空白样品低浓度加标精密度和正确度数据表（加标浓度为 0.10 mg/kg）

目标化合物	空白样品 测定值 (mg/kg)	测定结果 (mg/kg)						平均值 x_i (mg/kg)	标准偏差 S_i (mg/kg)	相对标准 偏差 (%)	回收 率 (%)
		1	2	3	4	5	6				
喹啉	ND	0.084	0.085	0.080	0.081	0.085	0.085	0.083	0.0023	2.7	83.3
异喹啉	ND	0.093	0.090	0.091	0.091	0.099	0.100	0.094	0.0044	4.7	94.0
2-甲基喹啉	ND	0.091	0.097	0.078	0.079	0.078	0.083	0.084	0.0079	9.4	84.3
6-甲基喹啉	ND	0.088	0.087	0.091	0.091	0.074	0.097	0.088	0.0077	8.7	88.0
4-甲基喹啉	ND	0.085	0.084	0.087	0.087	0.093	0.093	0.088	0.0039	4.4	88.2
2, 6-二甲基喹啉	ND	0.080	0.076	0.078	0.083	0.084	0.085	0.081	0.0036	4.4	81.0
2, 4-二甲基喹啉	ND	0.073	0.087	0.074	0.079	0.080	0.081	0.079	0.0051	6.5	79.0
2, 3-二甲基喹啉	ND	0.072	0.084	0.074	0.078	0.078	0.078	0.077	0.0041	5.3	77.3

注：ND 为未检出。

表 26 空白样品中浓度加标精密度和正确度数据表（加标浓度：0.50 mg/kg）

目标化合物	空白样品 测定值 (mg/kg)	测定结果 (mg/kg)						平均值 x_i (mg/kg)	标准偏差 S_i (mg/kg)	相对标准 偏差 (%)	回收 率 (%)
		1	2	3	4	5	6				
喹啉	ND	0.422	0.431	0.396	0.400	0.415	0.398	0.410	0.014	3.5	82.1
异喹啉	ND	0.411	0.422	0.389	0.511	0.532	0.509	0.462	0.062	13	92.5
2-甲基喹啉	ND	0.406	0.437	0.351	0.407	0.545	0.401	0.425	0.065	15	84.9
6-甲基喹啉	ND	0.501	0.498	0.434	0.513	0.52	0.512	0.496	0.032	6.4	99.3
4-甲基喹啉	ND	0.434	0.52	0.415	0.491	0.441	0.487	0.465	0.041	8.7	92.9
2, 6-二甲基喹啉	ND	0.415	0.430	0.347	0.422	0.443	0.422	0.413	0.034	8.2	82.6
2, 4-二甲基喹啉	ND	0.347	0.400	0.377	0.396	0.416	0.401	0.390	0.024	6.2	77.9
2, 3-二甲基喹啉	ND	0.382	0.404	0.323	0.389	0.409	0.39	0.383	0.031	8.1	76.6

注：ND 为未检出。

表 27 空白样品高浓度加标精密度和正确度数据表（加标浓度：1.80 mg/kg）

目标化合物	空白样品 测定值 (mg/kg)	测定结果 (mg/kg)						平均值 x_i (mg/kg)	标准偏差 S_i (mg/kg)	相对标准 偏差 (%)	回收 率 (%)
		1	2	3	4	5	6				
喹啉	ND	1.49	1.39	1.34	1.37	1.36	1.41	1.39	0.053	3.8	77.4
异喹啉	ND	1.69	1.32	1.50	1.72	1.56	1.77	1.59	0.17	11	88.5
2-甲基喹啉	ND	1.37	1.41	1.36	1.42	1.39	1.41	1.39	0.024	1.7	77.4
6-甲基喹啉	ND	1.85	1.72	1.79	1.88	1.82	1.65	1.79	0.086	4.8	99.2
4-甲基喹啉	ND	1.73	1.73	1.68	1.75	1.72	1.70	1.72	0.025	1.4	95.5
2, 6-二甲基喹啉	ND	1.50	1.51	1.46	1.07	1.50	1.49	1.42	0.17	12	79.0
2, 4-二甲基喹啉	ND	1.45	1.47	1.44	1.28	1.45	1.49	1.43	0.076	5.3	79.4
2, 3-二甲基喹啉	ND	1.36	1.37	1.34	1.110	1.36	1.36	1.32	0.10	7.7	73.1

注：ND 为未检出。

表 28 土壤样品低浓度加标精密度和正确度数据表（加标浓度：0.10 mg/kg）

目标化合物	土壤样品 测定值 (mg/kg)	测定结果 (mg/kg)						平均值 x_i (mg/kg)	标准偏差 S_i (mg/kg)	相对标准 偏差 (%)	回收 率 (%)
		1	2	3	4	5	6				
喹啉	ND	0.091	0.088	0.089	0.091	0.088	0.089	0.089	0.0014	1.5	89.3
异喹啉	ND	0.082	0.076	0.080	0.082	0.076	0.080	0.079	0.0027	3.4	79.3
2-甲基喹啉	ND	0.081	0.087	0.078	0.080	0.086	0.091	0.084	0.0050	5.9	83.8
6-甲基喹啉	ND	0.078	0.064	0.071	0.079	0.082	0.063	0.073	0.0081	11	72.7
4-甲基喹啉	ND	0.066	0.063	0.070	0.079	0.089	0.069	0.073	0.0096	13	72.7
2, 6-二甲基喹啉	ND	0.072	0.084	0.074	0.076	0.081	0.087	0.079	0.0059	7.5	79.0
2, 4-二甲基喹啉	ND	0.073	0.076	0.071	0.089	0.085	0.091	0.081	0.0086	11	80.8
2, 3-二甲基喹啉	ND	0.065	0.070	0.071	0.082	0.073	0.079	0.073	0.0062	8.5	73.3

注：ND 为未检出。

表 29 土壤样品中浓度加标精密度和正确度数据表（加标浓度：0.50 mg/kg）

目标化合物	土壤样品 测定值 (mg/kg)	测定结果 (mg/kg)						平均值 x_i (mg/kg)	标准偏差 S_i (mg/kg)	相对标准 偏差 (%)	回收 率 (%)
		1	2	3	4	5	6				
喹啉	ND	0.416	0.496	0.496	0.496	0.458	0.459	0.470	0.032	6.9	94.0
异喹啉	ND	0.424	0.453	0.443	0.487	0.356	0.497	0.443	0.051	11	88.7
2-甲基喹啉	ND	0.401	0.382	0.367	0.398	0.434	0.415	0.400	0.024	5.9	79.9

6-甲基喹啉	ND	0.407	0.476	0.398	0.411	0.434	0.387	0.419	0.032	7.7	83.8
4-甲基喹啉	ND	0.427	0.410	0.431	0.442	0.341	0.438	0.415	0.038	9.1	83.0
2, 6-二甲基喹啉	ND	0.372	0.337	0.380	0.392	0.405	0.385	0.379	0.023	6.1	75.7
2, 4-二甲基喹啉	ND	0.304	0.330	0.347	0.403	0.423	0.359	0.361	0.045	12	72.2
2, 3-二甲基喹啉	ND	0.311	0.318	0.355	0.365	0.360	0.359	0.345	0.024	6.9	68.9
注：ND 为未检出。											

表 30 土壤样品高浓度加标精密度和正确度数据表（加标浓度：1.80 mg/kg）

目标化合物	土壤样品 测定值 (mg/kg)	测定结果 (mg/kg)						平均值 \bar{x}_i (mg/kg)	标准偏差 S_i (mg/kg)	相对标准 偏差 (%)	回收 率 (%)
		1	2	3	4	5	6				
喹啉	ND	1.34	1.37	1.60	1.27	1.49	1.53	1.43	0.13	8.8	79.6
异喹啉	ND	1.31	1.43	1.58	1.52	1.28	1.34	1.41	0.12	8.6	78.3
2-甲基喹啉	ND	1.20	1.48	1.24	1.18	1.32	1.27	1.28	0.11	8.5	71.2
6-甲基喹啉	ND	1.31	1.28	1.34	1.64	1.43	1.55	1.43	0.14	10	79.2
4-甲基喹啉	ND	1.31	1.35	1.24	1.58	1.45	1.61	1.42	0.15	11	79.1
2, 6-二甲基喹啉	ND	1.29	1.33	1.22	1.26	1.20	1.28	1.26	0.048	3.8	70.2
2, 4-二甲基喹啉	ND	1.24	1.02	1.29	1.15	1.39	1.21	1.22	0.13	10	67.6
2, 3-二甲基喹啉	ND	1.12	1.03	1.18	1.00	0.967	0.983	1.05	0.085	8.1	58.1
注：ND 为未检出。											

6.11 质量保证和质量控制

6.11.1 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。

6.11.2 校准

参考 HJ 168-2020 的要求，标准系列至少配制 6 个校准点（包括零浓度），所有定量的目标物相对响应因子（RRF）的 RSD 应 $\leq 20\%$ ；标准曲线的相关系数 $r \geq 0.999$ ，否则应重新绘制标准曲线；由于 6 家实验室的目标物相对响应因子（RRF）的 RSD 最大为 18%，相关系数只能达到 $r \geq 0.995$ ，因此规定：目标化合物相对响应因子（RRF）的 RSD $\leq 25\%$ ，或者标准曲线相关系数 $r \geq 0.995$ 。

由于六家实验室标准曲线中间浓度点，其测定结果相对误差最大为 18%，其它浓度点，其测定结果相对误差最大为 25.8%，故规定每 20 个样品或每批次（ ≤ 20 个样品/批）应测定 1 个标准曲线中间浓度点，其测定结果相对误差应 $\leq 25\%$ ，同时其他浓度点测定偏差 $\leq 30\%$ 。

6.11.3 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。

6.11.4 平行样

六家实验室内各目标物相对标准偏差范围为 0.64%~18%，参照《化学分析方法验证确认和内部质量控制要求》（GB/T 32465-2015）的要求，因此规定：每 20 个样品或每批次（≤20 个样品/批）应至少测定 1 个平行样，平行样的相对偏差应≤25%。

6.11.5 基体加标

六家实验室内各目标物加标回收率范围为 43.5%~123%，参照《化学分析方法验证确认和内部质量控制要求》（GB/T 32465-2015）的要求，因此规定：每 20 个样品或每批次（≤20 个样品/批）应至少测定 1 个基体加标样，基体加标回收率范围应在 40%~130%。

6.11.6 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 $\bar{P} \pm 2S_p$ 。

7 方法验证

7.1 方法验证方案

7.1.1 验证单位及验证人员情况

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，选择六家有资质的实验室进行方法验证，参与方法验证的实验室分别是：1、实朴检测技术（上海）股份有限公司，2、重庆市华测检测技术有限公司，3、辽宁省生态环境监测中心，4、谱尼测试集团股份有限公司，5、石嘴山市生态环境监测站，6、南京大学环境学院（以下编号同）。具体验证实验室及验证人员的基本情况，见表 31。

表 31 参与方法验证的实验室、验证人员的基本情况

单位	姓名	性别	年龄	职称或职务	所学专业	从事分析 工作年限（年）
实朴检测技术（上海） 股份有限公司	张大为	男	40	高级工程师	应用化学	18
	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
重庆市华测检测技术有 限公司	胥斌	男	37	实验室经理/中 级工程师	生物化学	15
辽宁省生态环境监测中	杨冬雷	男	33	工程师	应用化学	11

心	孙佳妮	女	30	工程师	高分子材料与工程	7
谱尼测试集团股份有限 公司	王明彦	男	34	工程师	应用化工	10
	武原原	女	34	工程师	中药学	8
石嘴山市生态环境监测 站	姜文娟	女	33	站长	环境工程	7
	张敬鼎	男	41	副站长 (工程师)	环境科学与工程	19
	董海波	男	32	助理工程师	应用化学	9
	普聿	女	29	工程师	环境科学	3
	吴佳羽	女	29	助理工程师	环境科学	5
南京大学环境学院	鲜啟鸣	男	57	教授	环境化学	31
	王鋈葶	女	32	博士后	环境化学	6
	李梦婷	女	25	硕士生	环境化学	3
	张雪琪	女	23	硕士生	环境化学	1

7.1.2 方法验证方案

按照《环境监测分析方法标准制订技术导则》(HJ 168-2020)的规定,组织6家有资质的实验室进行方法验证。根据影响方法的精密度和正确度的主要因素和数理统计学的要求,编制方法验证方案,确定样品类型、含量水平、分析人员、分析设备、分析时间及重复测试次数等,其中样品类型主要为空白(石英砂)和土壤(重庆某壤土)的统一样品。验证单位按HJ 168-2020要求完成方法验证报告,方法验证报告主要包括检出限、精密度、正确度等验证数据。

方法验证前,由标准编制组编写方法验证的作业指导书,使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(必要时提供培训)。由标准制订承担单位统一准备及发放高中低浓度的标准样品和实际样品。参加验证的操作人员及标准编制组应按照要求如实填写《方法验证报告》中的“原始测试数据表”。标准编制组根据方法验证数据及统计、分析、评估结果,最终形成《方法验证报告》。

(1) 分析条件

a、气相色谱参考条件

进样口温度: 250 °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。

b、质谱仪参考条件

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；范围：50amu-450 amu。

目标物定量参数见表32。

表 32 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	/

(2) 标准系列溶液配制

移取适量的喹啉类化合物使用液和替代物使用液，用正己烷稀释，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、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，使其质量浓度为 5.0 mg/L，混匀待测。

(3) 方法检出限、测定下限

采用加标浓度为0.05 mg/kg的空白加标样品平行测定7次，测定结果的平均值与检出限的比值应在3~5之间。

计算平均值、标准偏差、相对标准偏差等，得到检出限和测定下限等各项参数。检出限按式（11）计算。

$$MDL = S \times t_{(n-1,0.99)} \quad (11)$$

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。

方法检出限为六家实验室中各目标化合物检出限的最大值。

测定下限为方法检出限的 4 倍。

(4) 精密度

选取空白和土壤样品，对浓度为 0.10 mg/kg、0.50 mg/kg 和 1.80 mg/kg 的加标样品进行了分析，每个浓度分别做 6 次平行测定，测定结果剔除离群值后，计算平均值、标准偏

差、相对标准偏差、重复性限和再现性限等。

(5) 正确度

选取空白和土壤样品，对浓度为 0.10 mg/kg、0.50 mg/kg 和 1.80 mg/kg 的加标样品进行了分析，每个浓度分别做 6 次平行测定，对测定结果剔除离群值后，计算平均值、加标回收率。

编制组对六家实验室的数据进行汇总统计分析，得到方法检出限、测定下限、精密度和正确度。

7.2 方法验证过程

7.2.1 方法验证的主要工作过程

(1) 方法验证单位的确定。不同品牌、不同型号的液相色谱-质谱仪的灵敏度可能会有差异。编制组综合考虑资质、仪器配备情况，筛选了不同品牌仪器、南北不同区域、不同行业、不同地域级别的六家有资质的实验室进行方法验证。在方法验证前，对参加验证的实验人员进行了必要的培训，培训内容主要为方法原理、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均符合标准的相关要求。6 家验证实验室依据《土壤 喹啉类化合物的测定 气相色谱-质谱法》验证方案，进行检出限、测定下限、精密度和正确度的验证试验，并按照约定的时间提交了验证报告。

(2) 《方法验证报告》见附件。

7.2.2 方法验证数据的取舍

(1) 方法检出限：方法检出限为六家实验室中各目标化合物检出限的最大值。

(2) 测定下限：方法检出限的 4 倍。

(3) 编制组在统计六家实验室的方法验证数据时，依照《测量方法与结果的准确度》(GB/T 6379.2-2004) 进行格拉布斯检验，所有数据均无离群值，所有数据均被保留。

(4) 精密度和正确度的统计结果能满足方法特性指标要求。

7.3 方法验证结论

编制组统计了六家实验室的方法验证数据，结果如下：

(1) 检出限及测定下限

汇总了六家实验室方法验证的检出限测试数据，检出限为 0.02 mg/kg，测定下限为 0.08 mg/kg。

(2) 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、0.50 mg/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

室内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。

(3) 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%。

本方法各项特性指标均达到预期要求，《方法验证报告》见附件。

8 贯彻措施及预期效果

8.1 推广应用

本标准现阶段指导性技术规范，首次制定。建议标准发布实施后，根据标准实施情况适时对本标准进行修订，同步加强相关科学研究。

8.2 预期效果

(1) 填补喹啉化合物检测技术空白

目前，国内外暂无土壤中喹啉类化合物的现行标准方法。但因其致癌性、致突变性、致生殖毒性对动物和人体造成危害以及难降解性在环境中长期累计存在，已成为土壤、地表水及地下水中常见的污染物。本标准研究将填补我国喹啉类化合物检测技术空白，为完善土壤环境监测提供技术支持。

(2) 丰富土壤中有毒有害物质监测的标准体系

《新污染物治理行动方案》的印发对完善新污染物环境监测技术体系提出了更高的要求，喹啉类化合物虽未列入《重点管控新污染物清单》，但也属于有毒有害化学物质，本标准的建立将进一步丰富土壤中有毒有害物质监测的标准体系，为新污染物环境监测技术体系建设拓宽广度。

9 其他应说明的事项

无。

方法验证报告

方法名称：《土壤 喹啉类化合物的测定 气相色谱-质谱法》

项目主编单位：重庆市生态环境监测中心

验证单位：实朴检测技术（上海）股份有限公司、重庆市华测检测技术有限公司、辽宁省生态环境监测中心、谱尼测试集团股份有限公司、石嘴山市生态环境监测站、南京大学环境学院

项目负责人及职称：李新宇 正高级工程师

通讯地址：重庆市渝北区冉家坝旗山路252号 电话：

报告编写人及职称：邹志芬（高级工程师）、吴晓妍（工程师）

报告日期：2023 年 5 月 30 日

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，选择六家有资质的实验室进行方法验证，参与方法验证的实验室分别是：1、实朴检测技术（上海）股份有限公司，2、重庆市华测检测技术有限公司，3、辽宁省生态环境监测中心，4、谱尼测试集团股份有限公司，5、石嘴山市生态环境监测站，6、南京大学环境学院（以下编号同）。具体验证实验室及验证人员的基本情况，见附表1~附表3。

附表1 参与方法验证的实验室、验证人员的基本情况

单位	姓名	性别	年龄	职称或职务	所学专业	从事分析 工作年限（年）
实朴检测技术（上海）股份有限公司	张大为	男	40	高级工程师	应用化学	18
	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
重庆市华测检测技术有限公司	胥斌	男	37	实验室经理/中级工程师	生物化学	15
辽宁省生态环境监测中心	杨冬雷	男	33	工程师	应用化学	11
	孙佳妮	女	30	工程师	高分子材料与工程	7
谱尼测试集团股份有限公司	王明彦	男	34	工程师	应用化工	10
	武原原	女	34	工程师	中药学	8
石嘴山市生态环境监测站	姜文娟	女	33	站长	环境工程	7
	张敬鼎	男	41	副站长（工程师）	环境科学与工程	19
	董海波	男	32	助理工程师	应用化学	9
	普聿	女	29	工程师	环境科学	3
	吴佳羽	女	29	助理工程师	环境科学	5
南京大学环境学院	鲜啟鸣	男	57	教授	环境化学	31
	王鋈葶	女	32	博士后	环境化学	6
	李梦婷	女	25	硕士生	环境化学	3
	张雪琪	女	23	硕士生	环境化学	1

附表2 本方法验证所用超高效液相色谱质谱仪一览表

序号	规格型号	仪器出厂编号	性能状况	验证单位
1	7890A/5977B	CN18523215	良好	实朴检测技术（上海）股份

序号	规格型号	仪器出厂编号	性能状况	验证单位
				有限公司
2	QP2010Ultra	225-20010-46	良好	重庆市华测检测技术有限公司
3	TRACE1300 ISQLT	716100650	良好	辽宁省生态环境监测中心
4	GC-MS-QP2020NX	225-38110-46	良好	谱尼测试集团股份有限公司
5	GCMS-QP2010 ultra	20252480065AE	良好	石嘴山市生态环境监测站
6	Thermo Trace 1310 -ISQ 7000	S/N 719101028	良好	南京大学环境学院

附表 3 使用试剂及溶剂登记表

名称	生产厂家、规格	纯化处理方法	验证单位
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	/	
丙酮	上海安谱实验科技股份有限公司 农残级 4L	/	重庆市华测检测技术有限公司
正己烷	上海安谱实验科技股份有限公司 农残级 4L	/	
二氯甲烷	西格玛奥德里奇(上海)贸易有限公司农残级 4L	/	
丙酮	安谱、农残级 4L	/	辽宁省生态环境监测中心
正己烷	安谱、农残级 4L	/	
二氯甲烷	安谱、农残级 4L	/	
丙酮	CNW/GC	/	谱尼测试集团股份有限公司
正己烷	CNW/GC	/	
二氯甲烷	CNW/GC	/	
丙酮	默克、农残级	/	石嘴山市生态环境监测站
正己烷	默克、农残级	/	
二氯甲烷	ROE、农残级	/	
丙酮	南京化学试剂股份有限公司	/	南京大学环境学院
正己烷	Merck KGaA	/	
二氯甲烷	ROE SCIENTIFIC INC.	/	

2 原始测试数据

2.1 方法检出限和测定下限数据

附表 4~附表 9 为六家验证实验室对《土壤 喹啉类化合物的测定 气相色谱-质谱法》中目标化合物检出限与测定下限的测试数据。

附表 4 检出限、测定下限测试数据表

验证单位： 实朴检测技术（上海）股份有限公司

验证时间： 2023 年 4 月 30 日

目标化合物	测定结果 (mg/kg)								平均值 \bar{x}_i (mg/kg)	标准偏差 s_i (mg/kg)	t 值	计算的方法检出限 (mg/kg)	仪器检出限 (mg/kg)	方法检出限 (mg/kg)	测定下限 (mg/kg)
	空白	1	2	3	4	5	6	7							
喹啉	ND	0.044	0.038	0.038	0.044	0.045	0.038	0.048	0.042	0.0041	3.143	0.013	0.0003	0.02	0.08
异喹啉	ND	0.043	0.042	0.045	0.050	0.051	0.042	0.053	0.047	0.0046	3.143	0.015	0.0001	0.02	0.08
2-甲基喹啉	ND	0.038	0.036	0.041	0.044	0.046	0.037	0.047	0.041	0.0045	3.143	0.014	0.0002	0.02	0.08
6-甲基喹啉	ND	0.042	0.041	0.048	0.050	0.044	0.043	0.051	0.046	0.0040	3.143	0.013	0.0002	0.02	0.08
4-甲基喹啉	ND	0.047	0.044	0.047	0.051	0.054	0.043	0.055	0.049	0.0047	3.143	0.015	0.0004	0.02	0.08
2, 6-二甲基喹啉	ND	0.036	0.035	0.039	0.043	0.045	0.036	0.043	0.040	0.0041	3.143	0.013	0.0005	0.02	0.08
2, 4-二甲基喹啉	ND	0.040	0.039	0.044	0.047	0.050	0.040	0.050	0.044	0.0048	3.143	0.015	0.0006	0.02	0.08
2, 3-二甲基喹啉	ND	0.038	0.036	0.041	0.044	0.044	0.037	0.043	0.040	0.0034	3.143	0.011	0.0004	0.02	0.08

注：ND 为未检出。

附表 5 检出限、测定下限测试数据表

验证单位：重庆市华测检测技术有限公司

验证时间：2023 年 4 月 12 日

目标化 合物	测定结果 (mg/kg)								平均值 \bar{x}_i (mg/kg)	标准偏差 S_i (mg/kg)	t 值	计算的方 法检出限 (mg/kg)	仪器检出 限 (mg/kg)	方法检 出限 (mg/kg)	测定 下限 (mg/kg)
	空 白	1	2	3	4	5	6	7							
喹啉	ND	0.048	0.047	0.048	0.052	0.054	0.056	0.056	0.052	0.0039	3.143	0.012	0.0009	0.02	0.08
异喹啉	ND	0.054	0.052	0.052	0.057	0.058	0.060	0.059	0.056	0.0033	3.143	0.010	0.0004	0.02	0.08
2-甲基喹啉	ND	0.046	0.044	0.046	0.05	0.052	0.053	0.052	0.049	0.0036	3.143	0.011	0.0008	0.02	0.08
6-甲基喹啉	ND	0.055	0.054	0.056	0.061	0.063	0.064	0.063	0.059	0.0043	3.143	0.013	0.0007	0.02	0.08
4-甲基喹啉	ND	0.052	0.051	0.054	0.057	0.059	0.06	0.059	0.056	0.0037	3.143	0.011	0.0013	0.02	0.08
2,6-二甲基喹啉	ND	0.044	0.043	0.045	0.049	0.051	0.051	0.051	0.048	0.0036	3.143	0.011	0.0007	0.02	0.08
2,4-二甲基喹啉	ND	0.048	0.046	0.050	0.052	0.055	0.056	0.055	0.052	0.0039	3.143	0.012	0.0014	0.02	0.08
2,3-二甲基喹啉	ND	0.045	0.043	0.047	0.049	0.052	0.052	0.052	0.049	0.0037	3.143	0.012	0.0011	0.02	0.08

注：ND 为未检出。

附表 6 检出限、测定下限测试数据表

验证单位：辽宁省生态环境监测中心

验证时间：2023 年 4 月 20 日

目标化	测定结果 (mg/kg)	\bar{x}_i	标准偏差	t 值	计算的方	仪器检出	方法检	测定
-----	--------------	-------------	------	-------	------	------	-----	----

	空白	1	2	3	4	5	6	7							
喹啉	ND	0.049	0.049	0.049	0.054	0.054	0.058	0.058	0.053	0.0041	3.143	0.013	0.0013	0.020	0.08
异喹啉	ND	0.043	0.044	0.045	0.050	0.050	0.057	0.055	0.049	0.0055	3.143	0.017	0.0011	0.020	0.08
2-甲基喹啉	ND	0.043	0.043	0.044	0.048	0.048	0.052	0.051	0.047	0.0037	3.143	0.012	0.0010	0.020	0.08
6-甲基喹啉	ND	0.044	0.046	0.049	0.054	0.054	0.056	0.059	0.052	0.0055	3.143	0.017	0.0016	0.020	0.08
4-甲基喹啉	ND	0.040	0.042	0.044	0.048	0.049	0.054	0.053	0.047	0.0054	3.143	0.017	0.0013	0.020	0.08
2, 6-二甲基喹啉	ND	0.041	0.041	0.043	0.047	0.048	0.051	0.051	0.046	0.0044	3.143	0.014	0.0013	0.020	0.08
2, 4-二甲基喹啉	ND	0.040	0.041	0.044	0.046	0.047	0.051	0.050	0.046	0.0042	3.143	0.013	0.0012	0.020	0.08
2, 3-二甲基喹啉	ND	0.042	0.043	0.045	0.047	0.048	0.051	0.050	0.047	0.0034	3.143	0.011	0.0014	0.020	0.08

注：ND 为未检出。

附表 7 检出限、测定下限测试数据表

验证单位：谱尼测试集团股份有限公司

验证时间：2023 年 4 月 26 日

目标化 合物	测定结果 (mg/kg)								平均值 \bar{x}_i (mg/kg)	标准偏差 s_i (mg/kg)	t 值	计算的方 法检出限 (mg/kg)	仪器检出 限 (mg/kg)	方法检 出限 (mg/kg)	测定 下限 (mg/kg)
	空白	1	2	3	4	5	6	7							
喹啉	ND	0.035	0.034	0.037	0.034	0.041	0.043	0.042	0.038	0.0039	3.143	0.012	0.00003	0.02	0.08
异喹啉	ND	0.037	0.034	0.039	0.033	0.041	0.043	0.041	0.038	0.0038	3.143	0.012	0.00004	0.02	0.08
2-甲基喹啉	ND	0.033	0.038	0.035	0.032	0.04	0.041	0.04	0.037	0.0037	3.143	0.011	0.00002	0.02	0.08

6-甲基喹啉	ND	0.038	0.037	0.038	0.041	0.046	0.047	0.046	0.042	0.0044	3.143	0.014	0.00003	0.02	0.08
4-甲基喹啉	ND	0.033	0.036	0.035	0.039	0.041	0.042	0.041	0.038	0.0035	3.143	0.011	0.00003	0.02	0.08
2, 6-二甲基喹啉	ND	0.034	0.034	0.036	0.039	0.042	0.043	0.041	0.038	0.0038	3.143	0.012	0.00005	0.02	0.08
2, 4-二甲基喹啉	ND	0.037	0.037	0.039	0.036	0.045	0.046	0.045	0.041	0.0044	3.143	0.014	0.00006	0.02	0.08
2, 3-二甲基喹啉	ND	0.035	0.035	0.037	0.039	0.043	0.044	0.043	0.039	0.0039	3.143	0.012	0.00005	0.02	0.08

注：ND 为未检出。

附表 8 检出限、测定下限测试数据表

验证单位：石嘴山市生态环境监测站

验证时间：2023 年 4 月 22 日

目标化合物	测定结果 (mg/kg)								平均值 \bar{x}_i (mg/kg)	标准偏差 S_i (mg/kg)	t 值	计算的方法检出限 (mg/kg)	仪器检出限 (mg/kg)	方法检出限 (mg/kg)	测定下限 (mg/kg)
	空白	1	2	3	4	5	6	7							
喹啉	ND	0.039	0.039	0.038	0.043	0.045	0.048	0.047	0.043	0.0042	3.143	0.013	0.0004	0.02	0.08
异喹啉	ND	0.051	0.049	0.040	0.044	0.042	0.047	0.045	0.045	0.0040	3.143	0.012	0.002	0.02	0.08
2-甲基喹啉	ND	0.038	0.038	0.038	0.043	0.045	0.047	0.045	0.042	0.0038	3.143	0.012	0.0002	0.02	0.08
6-甲基喹啉	ND	0.045	0.046	0.046	0.052	0.055	0.055	0.055	0.051	0.0047	3.143	0.015	0.0007	0.02	0.08
4-甲基喹啉	ND	0.032	0.031	0.032	0.036	0.037	0.040	0.038	0.035	0.0036	3.143	0.011	0.001	0.02	0.08
2, 6-二甲基喹啉	ND	0.036	0.036	0.038	0.042	0.043	0.045	0.043	0.040	0.0037	3.143	0.012	0.0003	0.02	0.08
2, 4-二甲基喹啉	ND	0.038	0.038	0.040	0.044	0.047	0.048	0.047	0.043	0.0043	3.143	0.014	0.0006	0.02	0.08
2, 3-二甲基喹啉	ND	0.038	0.036	0.039	0.043	0.046	0.046	0.044	0.042	0.0039	3.143	0.012	0.0004	0.02	0.08

注：ND 为未检出。

附表 9 检出限、测定下限测试数据表

验证单位：__南京大学环境学院

验证时间：__2023 年 4 月 28 日

目标化 合物	测定结果 (mg/kg)								平均值 \bar{x}_i (mg/kg)	标准偏差 s_i (mg/kg)	t 值	计算的方 法检出限 (mg/kg)	仪器检出 限 (mg/kg)	方法检 出限 (mg/kg)	测定 下限 (mg/kg)
	空 白	1	2	3	4	5	6	7							
喹啉	ND	0.030	0.038	0.035	0.037	0.036	0.040	0.042	0.037	0.0037	3.143	0.012	0.0013	0.02	0.08
异喹啉	ND	0.044	0.043	0.045	0.053	0.052	0.056	0.049	0.049	0.0051	3.143	0.016	0.0012	0.02	0.08
2-甲基喹啉	ND	0.033	0.041	0.034	0.032	0.033	0.034	0.037	0.035	0.0032	3.143	0.010	0.0014	0.02	0.08
6-甲基喹啉	ND	0.047	0.047	0.052	0.050	0.051	0.053	0.056	0.051	0.0032	3.143	0.010	0.0021	0.02	0.08
4-甲基喹啉	ND	0.034	0.033	0.038	0.045	0.036	0.038	0.041	0.038	0.0040	3.143	0.013	0.0013	0.02	0.08
2, 6-二甲基喹啉	ND	0.034	0.035	0.040	0.046	0.037	0.037	0.041	0.039	0.0039	3.143	0.012	0.0021	0.02	0.08
2, 4-二甲基喹啉	ND	0.036	0.038	0.044	0.049	0.042	0.042	0.044	0.042	0.0043	3.143	0.013	0.0015	0.02	0.08
2, 3-二甲基喹啉	ND	0.039	0.040	0.035	0.040	0.042	0.044	0.045	0.041	0.0033	3.143	0.010	0.0014	0.02	0.08

注：ND 为未检出。

2.2 方法检出限和测定下限数据

六家验证实验室采用统一实际样品，样品类型包括空白样品和土壤样品。由于实际样品均未检出，因此采取实际样品基体加标进行验证，空白样品和土壤样品加标浓度均 0.10 mg/kg、0.50 mg/kg 和 1.80 mg/kg。按全程序每个样品平行测定 6 次，分别计算各浓度样品测定的平均值、标准偏差、相对标准偏差、加标回收率等参数，测定结果见附表 10-附表 45。

附表 10 空白低浓度加标样品（0.10 mg/kg）精密度和正确度验证数据

验证单位： 实朴检测技术（上海）股份有限公司

验证时间： 2023 年 4 月 30 日

目标化合 物	空白样品 测定值 (mg/kg)	测定结果 (mg/kg)						平均值 \bar{x}_i (mg/kg)	标准偏差 S_i (mg/kg)	相对标准 偏差 (%)	回收 率(%)
		1	2	3	4	5	6				
喹啉	ND	0.074	0.069	0.075	0.071	0.071	0.082	0.074	0.0046	6.3	73.7
异喹啉	ND	0.084	0.083	0.09	0.088	0.086	0.099	0.088	0.0058	6.6	88.3
2-甲基喹啉	ND	0.082	0.077	0.082	0.079	0.077	0.089	0.081	0.0045	5.6	81.0
6-甲基喹啉	ND	0.093	0.086	0.092	0.089	0.086	0.099	0.091	0.0050	5.5	90.8
4-甲基喹啉	ND	0.097	0.091	0.098	0.095	0.091	0.103	0.096	0.0046	4.8	95.8
2, 6-二甲基喹啉	ND	0.08	0.074	0.08	0.077	0.074	0.085	0.078	0.0042	5.4	78.3
2, 4-二甲基喹啉	ND	0.081	0.077	0.083	0.08	0.077	0.088	0.081	0.0041	5.1	81.0
2, 3-二甲基喹啉	ND	0.077	0.071	0.077	0.074	0.071	0.082	0.075	0.0042	5.6	75.3

附表 11 空白中浓度加标样品（0.50 mg/kg）精密度和正确度验证数据

验证单位： 实朴检测技术（上海）股份有限公司

验证时间： 2023 年 4 月 30 日

目标化合 物	空白样品 测定值 (mg/kg)	测定结果 (mg/kg)						平均值 \bar{x}_i (mg/kg)	标准偏差 S_i (mg/kg)	相对标准 偏差 (%)	回收 率(%)
		1	2	3	4	5	6				
喹啉	ND	0.382	0.403	0.397	0.398	0.401	0.406	0.398	0.0084	2.1	79.6
异喹啉	ND	0.432	0.463	0.457	0.461	0.457	0.476	0.458	0.014	3.1	91.5
2-甲基喹啉	ND	0.402	0.417	0.423	0.407	0.416	0.428	0.416	0.010	2.3	83.1
6-甲基喹啉	ND	0.463	0.481	0.475	0.456	0.493	0.504	0.479	0.018	3.8	95.7
4-甲基喹啉	ND	0.493	0.499	0.492	0.466	0.501	0.524	0.496	0.019	3.8	99.2
2, 6-二甲基喹啉	ND	0.403	0.408	0.406	0.399	0.407	0.416	0.407	0.0057	1.4	81.3
2, 4-二甲基喹啉	ND	0.405	0.417	0.422	0.41	0.424	0.428	0.418	0.0088	2.1	83.5
2, 3-二甲基喹啉	ND	0.384	0.403	0.388	0.376	0.404	0.403	0.393	0.012	3.0	78.6

附表 12 空白高浓度加标样品 (1.80 mg/kg) 精密度和正确度验证数据

验证单位: 实朴检测技术(上海)股份有限公司

验证时间: 2023年4月30日

目标化合 物	空白测定 值 (mg/kg)	测定结果 (mg/kg)						平均值 x_i (mg/kg)	标准偏差 S_i (mg/kg)	相对标 准偏差 (%)	回收 率(%)
		1	2	3	4	5	6				
喹啉	ND	1.24	1.27	1.26	1.18	1.20	1.25	1.23	0.036	2.9	68.5
异喹啉	ND	1.44	1.47	1.47	1.38	1.40	1.45	1.44	0.037	2.6	79.7
2-甲基喹啉	ND	1.32	1.30	1.33	1.27	1.26	1.31	1.30	0.028	2.1	72.1
6-甲基喹啉	ND	1.57	1.52	1.58	1.51	1.49	1.54	1.54	0.035	2.3	85.3
4-甲基喹啉	ND	1.63	1.54	1.62	1.58	1.53	1.59	1.58	0.041	2.6	87.9
2, 6-二甲基喹啉	ND	1.31	1.29	1.32	1.27	1.27	1.30	1.29	0.021	1.6	71.9
2, 4-二甲基喹啉	ND	1.35	1.33	1.36	1.32	1.31	1.34	1.34	0.019	1.4	74.2
2, 3-二甲基喹啉	ND	1.24	1.22	1.25	1.21	1.20	1.24	1.23	0.020	1.6	68.1

附表 13 土壤低浓度加标样品 (0.10 mg/kg) 精密度和正确度验证数据

验证单位: 实朴检测技术(上海)股份有限公司

验证时间: 2023年4月30日

目标化合 物	土壤样品 测定值 (mg/kg)	测定结果 (mg/kg)						平均值 x_i (mg/kg)	标准偏差 S_i (mg/kg)	相对标 准偏差 (%)	回收 率(%)
		1	2	3	4	5	6				
喹啉	ND	0.088	0.093	0.095	0.092	0.092	0.099	0.093	0.0037	3.9	93.2
异喹啉	ND	0.084	0.091	0.089	0.088	0.088	0.097	0.090	0.0043	4.8	89.5
2-甲基喹啉	ND	0.078	0.087	0.081	0.079	0.083	0.089	0.083	0.0044	5.3	82.8
6-甲基喹啉	ND	0.109	0.118	0.115	0.117	0.115	0.125	0.117	0.0052	4.5	117
4-甲基喹啉	ND	0.089	0.102	0.09	0.091	0.098	0.103	0.096	0.0063	6.6	95.5
2, 6-二甲基喹啉	ND	0.067	0.077	0.069	0.068	0.073	0.079	0.072	0.0050	6.9	72.2
2, 4-二甲基喹啉	ND	0.065	0.070	0.064	0.077	0.070	0.074	0.070	0.0050	7.2	70.0
2, 3-二甲基喹啉	ND	0.084	0.095	0.083	0.084	0.088	0.095	0.088	0.0056	6.3	88.2

附表 14 土壤中浓度加标样品 (0.50 mg/kg) 精密度和正确度验证数据

验证单位: 实朴检测技术(上海)股份有限公司

验证时间: 2023年4月30日

目标化合 物	土壤样品 测定值 (mg/kg)	测定结果 (mg/kg)						平均值 x_i (mg/kg)	标准偏差 S_i (mg/kg)	相对标 准偏差 (%)	回收 率(%)
		1	2	3	4	5	6				

目标化合 物	土壤样品 测定值 (mg/kg)	测定结果 (mg/kg)						平均值 x_i (mg/kg)	标准偏差 S_i (mg/kg)	相对标准 偏差 (%)	回收 率(%)
		1	2	3	4	5	6				
喹啉	ND	0.417	0.423	0.437	0.441	0.446	0.452	0.436	0.014	3.1	87.2
异喹啉	ND	0.402	0.389	0.422	0.428	0.428	0.431	0.417	0.017	4.1	83.3
2-甲基喹啉	ND	0.373	0.358	0.398	0.412	0.404	0.408	0.392	0.022	5.5	78.4
6-甲基喹啉	ND	0.525	0.533	0.541	0.550	0.547	0.561	0.543	0.013	2.4	109
4-甲基喹啉	ND	0.392	0.373	0.416	0.425	0.407	0.417	0.405	0.019	4.8	81.0
2, 6-二甲基喹啉	ND	0.312	0.288	0.323	0.332	0.322	0.317	0.316	0.015	4.8	63.1
2, 4-二甲基喹啉	ND	0.316	0.287	0.293	0.326	0.287	0.268	0.296	0.021	7.2	59.2
2, 3-二甲基喹啉	ND	0.353	0.344	0.352	0.347	0.343	0.347	0.348	0.004	1.2	69.5

附表 15 土壤高浓度加标样品 (1.80 mg/kg) 精密度和正确度验证数据

验证单位: 实朴检测技术(上海)股份有限公司

验证时间: 2023年4月30日

目标化合 物	土壤样品 测定值 (mg/kg)	测定结果 (mg/kg)						平均值 x_i (mg/kg)	标准偏差 S_i (mg/kg)	相对标准 偏差 (%)	回收 率(%)
		1	2	3	4	5	6				
喹啉	ND	1.55	1.35	1.33	1.36	1.42	1.53	1.42	0.095	6.7	79.1
异喹啉	ND	1.49	1.28	1.25	1.28	1.34	1.47	1.35	0.10	7.7	75.1
2-甲基喹啉	ND	1.42	1.23	1.15	1.23	1.21	1.39	1.27	0.11	8.5	70.6
6-甲基喹啉	ND	2.03	1.78	1.64	1.84	1.68	2.03	1.83	0.17	9.2	102
4-甲基喹啉	ND	1.71	1.55	1.40	1.56	1.40	1.68	1.55	0.13	8.5	86.1
2, 6-二甲基喹啉	ND	1.17	1.12	1.15	1.08	1.16	1.15	1.14	0.033	2.9	63.2
2, 4-二甲基喹啉	ND	1.19	1.16	1.20	1.12	1.37	1.16	1.20	0.088	7.3	66.7
2, 3-二甲基喹啉	ND	0.993	0.987	1.03	0.923	1.03	0.987	0.992	0.039	4.0	55.1

附表 16 空白低浓度加标样品 (0.10 mg/kg) 精密度和正确度验证数据

验证单位: 重庆市华测检测技术有限公司

验证时间: 2023年4月12日

目标化合 物	空白样品 测定值 (mg/kg)	测定结果 (mg/kg)						平均值 x_i (mg/kg)	标准偏差 S_i (mg/kg)	相对标准 偏差 (%)	回收 率(%)
		1	2	3	4	5	6				
喹啉	ND	0.076	0.073	0.079	0.075	0.075	0.085	0.077	0.0043	5.7	76.9
异喹啉	ND	0.088	0.088	0.091	0.089	0.088	0.099	0.091	0.0043	4.7	90.5
2-甲基喹啉	ND	0.079	0.076	0.080	0.077	0.076	0.086	0.079	0.0039	4.9	79.0
6-甲基喹啉	ND	0.090	0.085	0.091	0.087	0.086	0.095	0.089	0.0038	4.3	89.0

目标化合 物	空白样品 测定值 (mg/kg)	测定结果 (mg/kg)						平均值 x_i (mg/kg)	标准偏差 S_i (mg/kg)	相对标准 偏差 (%)	回收 率(%)
		1	2	3	4	5	6				
4-甲基喹啉	ND	0.088	0.084	0.090	0.086	0.084	0.094	0.088	0.0038	4.4	87.6
2, 6-二甲基喹啉	ND	0.079	0.074	0.080	0.077	0.075	0.085	0.078	0.0037	4.7	78.4
2, 4-二甲基喹啉	ND	0.082	0.076	0.084	0.079	0.078	0.087	0.081	0.0040	4.9	81.0
2, 3-二甲基喹啉	ND	0.077	0.073	0.079	0.075	0.073	0.083	0.077	0.0037	4.8	76.8

附表 17 空白中浓度加标样品 (0.50 mg/kg) 精密度和正确度验证数据

验证单位: 重庆市华测检测技术有限公司

验证时间: 2023 年 4 月 12 日

目标化合 物	空白样品 测定值 (mg/kg)	测定结果 (mg/kg)						平均值 x_i (mg/kg)	标准偏差 S_i (mg/kg)	相对标准 偏差 (%)	回收 率(%)
		1	2	3	4	5	6				
喹啉	ND	0.354	0.374	0.374	0.373	0.371	0.383	0.372	0.010	2.6	74.3
异喹啉	ND	0.391	0.430	0.428	0.422	0.420	0.437	0.421	0.016	3.8	84.3
2-甲基喹啉	ND	0.363	0.384	0.383	0.376	0.379	0.388	0.379	0.0088	2.3	75.8
6-甲基喹啉	ND	0.400	0.421	0.417	0.409	0.416	0.425	0.415	0.0090	2.2	82.9
4-甲基喹啉	ND	0.389	0.408	0.404	0.394	0.406	0.412	0.402	0.0088	2.2	80.4
2, 6-二甲基喹啉	ND	0.365	0.380	0.381	0.372	0.382	0.391	0.378	0.0090	2.4	75.7
2, 4-二甲基喹啉	ND	0.375	0.388	0.389	0.378	0.393	0.399	0.387	0.0090	2.3	77.4
2, 3-二甲基喹啉	ND	0.360	0.375	0.375	0.365	0.377	0.385	0.373	0.0088	2.4	74.5

附表 18 空白高浓度加标样品 (1.80 mg/kg) 精密度和正确度验证数据

验证单位: 重庆市华测检测技术有限公司

验证时间: 2023 年 4 月 12 日

目标化合 物	空白样品 测定值 (mg/kg)	测定结果 (mg/kg)						平均值 x_i (mg/kg)	标准偏差 S_i (mg/kg)	相对标准 偏差 (%)	回收 率(%)
		1	2	3	4	5	6				
喹啉	ND	1.19	1.20	1.20	1.13	1.15	1.22	1.18	0.031	2.6	65.6
异喹啉	ND	1.36	1.37	1.37	1.30	1.31	1.38	1.35	0.035	2.6	75.0
2-甲基喹啉	ND	1.24	1.23	1.25	1.20	1.20	1.26	1.23	0.028	2.2	68.5
6-甲基喹啉	ND	1.39	1.36	1.40	1.34	1.35	1.40	1.37	0.027	1.9	76.4
4-甲基喹啉	ND	1.35	1.32	1.36	1.31	1.31	1.37	1.34	0.027	2.0	74.3
2, 6-二甲基喹啉	ND	1.24	1.22	1.25	1.21	1.20	1.24	1.23	0.018	1.5	68.2
2, 4-二甲基喹啉	ND	1.28	1.27	1.30	1.26	1.26	1.29	1.28	0.018	1.4	70.8
2, 3-二甲基喹啉	ND	1.21	1.19	1.22	1.19	1.18	1.21	1.20	0.017	1.4	66.7

附表 19 土壤低浓度加标样品 (0.10 mg/kg) 精密度和正确度验证数据

验证单位: 重庆市华测检测技术有限公司

验证时间: 2023 年 4 月 12 日

目标化合 物	土壤样品 测定值 (mg/kg)	测定结果 (mg/kg)						平均值 x_i (mg/kg)	标准偏差 S_i (mg/kg)	相对标 准偏差 (%)	回收 率(%)
		1	2	3	4	5	6				
喹啉	ND	0.083	0.085	0.064	0.067	0.087	0.086	0.079	0.010	13	78.8
异喹啉	ND	0.095	0.097	0.073	0.079	0.096	0.098	0.090	0.011	12	89.6
2-甲基喹啉	ND	0.080	0.082	0.060	0.067	0.079	0.083	0.075	0.0094	12	75.2
6-甲基喹啉	ND	0.102	0.103	0.080	0.089	0.104	0.105	0.097	0.010	11	97.2
4-甲基喹啉	ND	0.098	0.099	0.077	0.088	0.099	0.101	0.094	0.0093	9.9	93.7
2, 6-二甲基喹啉	ND	0.075	0.079	0.054	0.064	0.071	0.079	0.070	0.010	14	70.3
2, 4-二甲基喹啉	ND	0.063	0.068	0.049	0.056	0.070	0.079	0.064	0.011	17	64.1
2, 3-二甲基喹啉	ND	0.075	0.080	0.054	0.064	0.074	0.082	0.072	0.011	15	71.6

附表 20 土壤中浓度加标样品 (0.50 mg/kg) 精密度和正确度验证数据

验证单位: 重庆市华测检测技术有限公司

验证时间: 2023 年 4 月 12 日

目标化合 物	土壤样品 测定值 (mg/kg)	测定结果 (mg/kg)						平均值 x_i (mg/kg)	标准偏差 S_i (mg/kg)	相对标 准偏差 (%)	回收 率(%)
		1	2	3	4	5	6				
喹啉	ND	0.358	0.363	0.373	0.388	0.387	0.380	0.37	0.013	3.4	75.0
异喹啉	ND	0.351	0.349	0.356	0.377	0.370	0.366	0.36	0.011	3.1	72.3
2-甲基喹啉	ND	0.303	0.298	0.322	0.335	0.334	0.322	0.32	0.015	4.8	63.8
6-甲基喹啉	ND	0.412	0.410	0.416	0.428	0.433	0.428	0.42	0.010	2.3	84.3
4-甲基喹啉	ND	0.302	0.297	0.303	0.315	0.317	0.311	0.31	0.0080	2.6	61.5
2, 6-二甲基喹啉	ND	0.303	0.280	0.310	0.330	0.312	0.308	0.31	0.016	5.2	61.4
2, 4-二甲基喹啉	ND	0.313	0.291	0.283	0.330	0.285	0.328	0.30	0.021	7.0	61.0
2, 3-二甲基喹啉	ND	0.310	0.299	0.294	0.302	0.298	0.302	0.30	0.0055	1.8	60.2

附表 21 土壤高浓度加标样品 (1.80 mg/kg) 精密度和正确度验证数据

验证单位: 重庆市华测检测技术有限公司

验证时间: 2023 年 4 月 12 日

目标化	土壤样品	测定结果 (mg/kg)						平均值 x_i	标准偏差	相对标	回收
-----	------	--------------	--	--	--	--	--	-----------	------	-----	----

		1	2	3	4	5	6				
喹啉	ND	1.32	1.18	1.18	1.24	1.16	1.32	1.23	0.071	5.8	68.5
异喹啉	ND	1.34	1.22	1.52	1.40	1.51	1.50	1.41	0.12	8.5	78.6
2-甲基喹啉	ND	1.23	1.12	1.29	1.14	1.30	1.30	1.23	0.080	6.5	68.4
6-甲基喹啉	ND	1.47	1.32	1.37	1.43	1.37	1.55	1.42	0.081	5.7	78.8
4-甲基喹啉	ND	1.24	1.11	1.30	1.35	1.32	1.50	1.30	0.13	9.8	72.4
2, 6-二甲基喹啉	ND	1.16	1.08	1.15	1.30	1.23	1.25	1.19	0.078	6.6	66.4
2, 4-二甲基喹啉	ND	1.13	1.04	0.921	1.08	1.06	1.17	1.07	0.086	8.1	59.2
2, 3-二甲基喹啉	ND	1.00	0.929	0.968	0.903	1.02	1.05	0.979	0.056	5.8	54.4

附表 22 空白低浓度加标样品 (0.10 mg/kg) 精密度和正确度验证数据

验证单位: 辽宁省生态环境监测中心

验证时间: 2023 年 4 月 20 日

目标化合物	空白样品测定值 (mg/kg)	测定结果 (mg/kg)						平均值 x_i (mg/kg)	标准偏差 S_i (mg/kg)	相对标准偏差 (%)	回收率 (%)
		1	2	3	4	5	6				
喹啉	ND	0.079	0.078	0.080	0.081	0.085	0.085	0.081	0.0030	3.7	81.3
异喹啉	ND	0.091	0.090	0.087	0.091	0.099	0.100	0.093	0.0053	5.6	93.0
2-甲基喹啉	ND	0.077	0.076	0.075	0.079	0.083	0.083	0.079	0.0035	4.4	78.8
6-甲基喹啉	ND	0.088	0.087	0.087	0.091	0.096	0.097	0.091	0.0045	5.0	91.0
4-甲基喹啉	ND	0.085	0.084	0.083	0.087	0.093	0.093	0.088	0.0045	5.1	87.5
2, 6-二甲基喹啉	ND	0.078	0.078	0.078	0.083	0.084	0.085	0.081	0.0033	4.1	81.0
2, 4-二甲基喹啉	ND	0.074	0.074	0.074	0.079	0.080	0.081	0.077	0.0033	4.3	77.0
2, 3-二甲基喹啉	ND	0.074	0.074	0.074	0.078	0.080	0.081	0.077	0.0033	4.2	76.8

附表 23 空白中浓度加标样品 (0.50 mg/kg) 精密度和正确度验证数据

验证单位: 辽宁省生态环境监测中心

验证时间: 2023 年 4 月 20 日

目标化合物	空白样品测定值 (mg/kg)	测定结果 (mg/kg)						平均值 x_i (mg/kg)	标准偏差 S_i (mg/kg)	相对标准偏差 (%)	回收率 (%)
		1	2	3	4	5	6				
喹啉	ND	0.399	0.427	0.349	0.4	0.415	0.398	0.398	0.027	6.7	79.6
异喹啉	ND	0.503	0.547	0.444	0.511	0.532	0.509	0.508	0.035	7.0	102
2-甲基喹啉	ND	0.406	0.437	0.351	0.407	0.417	0.401	0.403	0.029	7.1	80.6
6-甲基喹啉	ND	0.501	0.545	0.434	0.513	0.528	0.512	0.506	0.038	7.6	101
4-甲基喹啉	ND	0.48	0.52	0.415	0.491	0.505	0.487	0.483	0.036	7.5	96.6
2, 6-二甲基喹啉	ND	0.418	0.441	0.347	0.422	0.443	0.422	0.416	0.035	8.5	83.1

目标化合 物	空白样品 测定值 (mg/kg)	测定结果 (mg/kg)						平均值 x_i (mg/kg)	标准偏差 S_i (mg/kg)	相对标准 偏差 (%)	回收 率(%)
		1	2	3	4	5	6				
2, 4-二甲基喹啉	ND	0.399	0.422	0.377	0.396	0.416	0.401	0.402	0.016	4.0	80.4
2, 3-二甲基喹啉	ND	0.393	0.411	0.323	0.389	0.409	0.39	0.386	0.032	8.4	77.2

附表 24 空白高浓度加标样品 (1.80 mg/kg) 精密度和正确度验证数据

验证单位: 辽宁省生态环境监测中心

验证时间: 2023 年 4 月 20 日

目标化合 物	空白样品 测定值 (mg/kg)	测定结果 (mg/kg)						平均值 x_i (mg/kg)	标准偏差 S_i (mg/kg)	相对标准 偏差 (%)	回收 率(%)
		1	2	3	4	5	6				
喹啉	ND	1.42	1.39	1.34	1.37	1.36	1.41	1.38	0.031	2.2	76.8
异喹啉	ND	1.91	1.88	1.78	1.85	1.81	1.86	1.85	0.047	2.5	103
2-甲基喹啉	ND	1.43	1.41	1.36	1.42	1.39	1.41	1.40	0.025	1.8	78.0
6-甲基喹啉	ND	1.85	1.84	1.79	1.85	1.82	1.84	1.83	0.023	1.3	102
4-甲基喹啉	ND	1.73	1.73	1.68	1.75	1.72	1.70	1.72	0.025	1.4	95.5
2, 6-二甲基喹啉	ND	1.50	1.51	1.46	1.53	1.50	1.49	1.50	0.023	1.5	83.2
2, 4-二甲基喹啉	ND	1.45	1.47	1.44	1.48	1.45	1.49	1.46	0.020	1.3	81.3
2, 3-二甲基喹啉	ND	1.36	1.37	1.34	1.39	1.36	1.36	1.36	0.016	1.2	75.7

附表 25 土壤低浓度加标样品 (0.10 mg/kg) 精密度和正确度验证数据

验证单位: 辽宁省生态环境监测中心

验证时间: 2023 年 4 月 20 日

目标化合 物	土壤样品 测定值 (mg/kg)	测定结果 (mg/kg)						平均值 x_i (mg/kg)	标准偏差 S_i (mg/kg)	相对标准 偏差 (%)	回收 率(%)
		1	2	3	4	5	6				
喹啉	ND	0.101	0.103	0.087	0.102	0.103	0.110	0.101	0.0076	7.5	101
异喹啉	ND	0.104	0.103	0.101	0.099	0.102	0.111	0.103	0.0041	4.0	103
2-甲基喹啉	ND	0.081	0.087	0.078	0.080	0.086	0.091	0.084	0.0050	5.9	83.8
6-甲基喹啉	ND	0.101	0.105	0.111	0.092	0.102	0.112	0.104	0.0074	7.1	104
4-甲基喹啉	ND	0.103	0.105	0.100	0.099	0.102	0.109	0.103	0.0036	3.5	103
2, 6-二甲基喹啉	ND	0.072	0.084	0.074	0.076	0.081	0.087	0.079	0.0059	7.5	79.0
2, 4-二甲基喹啉	ND	0.075	0.079	0.077	0.089	0.085	0.091	0.083	0.0066	8.0	82.7
2, 3-二甲基喹啉	ND	0.084	0.096	0.082	0.088	0.093	0.099	0.090	0.0068	7.5	90.3

附表 26 土壤中浓度加标样品 (0.50 mg/kg) 精密度和正确度验证数据

验证单位: 辽宁省生态环境监测中心

验证时间: 2023 年 4 月 20 日

目标化合 物	土壤样品 测定值 (mg/kg)	测定结果 (mg/kg)						平均值 x_i (mg/kg)	标准偏差 S_i (mg/kg)	相对标准 偏差 (%)	回收 率 (%)
		1	2	3	4	5	6				
喹啉	ND	0.432	0.429	0.456	0.459	0.458	0.459	0.449	0.014	3.2	89.8
异喹啉	ND	0.461	0.459	0.487	0.498	0.496	0.497	0.483	0.018	3.8	96.6
2-甲基喹啉	ND	0.366	0.353	0.392	0.403	0.403	0.401	0.386	0.022	5.6	77.3
6-甲基喹啉	ND	0.494	0.575	0.496	0.511	0.513	0.506	0.516	0.030	5.8	103
4-甲基喹啉	ND	0.427	0.410	0.431	0.442	0.441	0.438	0.432	0.012	2.8	86.3
2, 6-二甲基喹啉	ND	0.365	0.337	0.380	0.399	0.394	0.382	0.376	0.023	6.0	75.2
2, 4-二甲基喹啉	ND	0.375	0.344	0.352	0.403	0.404	0.332	0.368	0.031	8.3	73.7
2, 3-二甲基喹啉	ND	0.370	0.349	0.358	0.365	0.360	0.361	0.361	0.0071	2.0	72.1

附表 27 土壤高浓度加标样品 (1.80 mg/kg) 精密度和正确度验证数据

验证单位: 辽宁省生态环境监测中心

验证时间: 2023 年 4 月 20 日

目标化合 物	土壤样品 测定值 (mg/kg)	测定结果 (mg/kg)						平均值 x_i (mg/kg)	标准偏差 S_i (mg/kg)	相对标准 偏差 (%)	回收 率 (%)
		1	2	3	4	5	6				
喹啉	ND	1.56	1.84	1.48	1.44	1.59	1.46	1.56	0.15	9.5	86.8
异喹啉	ND	1.67	1.86	1.58	1.52	1.58	1.56	1.63	0.12	7.6	90.5
2-甲基喹啉	ND	1.27	1.48	1.24	1.18	1.22	1.20	1.27	0.11	8.7	70.3
6-甲基喹啉	ND	2.04	1.91	1.96	1.92	1.89	1.95	1.95	0.053	2.7	108
4-甲基喹啉	ND	1.68	1.94	1.64	1.59	1.60	1.61	1.68	0.13	7.9	93.1
2, 6-二甲基喹啉	ND	1.33	1.48	1.32	1.19	1.27	1.28	1.31	0.10	7.3	72.9
2, 4-二甲基喹啉	ND	1.24	1.42	1.29	1.15	1.39	1.21	1.28	0.11	8.2	71.3
2, 3-二甲基喹啉	ND	1.26	1.47	1.32	1.14	1.27	1.23	1.28	0.11	8.6	71.2

附表 28 空白低浓度加标样品 (0.10 mg/kg) 精密度和正确度验证数据

验证单位: 谱尼测试集团股份有限公司

验证时间: 2023 年 4 月 26 日

目标化合 物	空白样品 测定值 (mg/kg)	测定结果 (mg/kg)						平均值 x_i (mg/kg)	标准偏差 S_i (mg/kg)	相对标准 偏差 (%)	回收 率 (%)
		1	2	3	4	5	6				

目标化合 物	空白样品 测定值 (mg/kg)	测定结果 (mg/kg)						平均值 x_i (mg/kg)	标准偏差 S_i (mg/kg)	相对标 准偏差 (%)	回收 率(%)
		1	2	3	4	5	6				
喹啉	ND	0.073	0.079	0.086	0.077	0.087	0.086	0.081	0.0058	7.2	81.3
异喹啉	ND	0.085	0.072	0.063	0.067	0.073	0.067	0.071	0.0077	11	71.2
2-甲基喹啉	ND	0.071	0.078	0.075	0.078	0.085	0.087	0.079	0.0060	7.6	79.0
6-甲基喹啉	ND	0.086	0.085	0.077	0.076	0.076	0.081	0.080	0.0045	5.7	80.2
4-甲基喹啉	ND	0.073	0.076	0.071	0.070	0.086	0.081	0.076	0.0062	8.2	76.2
2, 6-二甲基喹啉	ND	0.065	0.070	0.071	0.078	0.070	0.072	0.071	0.0042	5.9	71.0
2, 4-二甲基喹啉	ND	0.061	0.066	0.074	0.075	0.061	0.069	0.068	0.0061	9.0	67.7
2, 3-二甲基喹啉	ND	0.071	0.065	0.075	0.076	0.067	0.076	0.072	0.0048	6.7	71.7

附表 29 空白中浓度加标样品 (0.50 mg/kg) 精密度和正确度验证数据

验证单位： 谱尼测试集团股份有限公司

验证时间： 2023 年 4 月 26 日

目标化合 物	空白样品 测定值 (mg/kg)	测定结果 (mg/kg)						平均值 x_i (mg/kg)	标准偏差 S_i (mg/kg)	相对标 准偏差 (%)	回收 率(%)
		1	2	3	4	5	6				
喹啉	ND	0.342	0.361	0.298	0.332	0.355	0.343	0.339	0.022	6.6	67.7
异喹啉	ND	0.393	0.415	0.346	0.385	0.408	0.394	0.390	0.024	6.2	78.0
2-甲基喹啉	ND	0.364	0.393	0.325	0.365	0.381	0.363	0.365	0.023	6.3	73.0
6-甲基喹啉	ND	0.393	0.415	0.346	0.390	0.416	0.395	0.393	0.025	6.5	78.5
4-甲基喹啉	ND	0.376	0.408	0.333	0.373	0.400	0.383	0.379	0.026	6.9	75.8
2, 6-二甲基喹啉	ND	0.394	0.411	0.336	0.384	0.409	0.385	0.387	0.027	7.1	77.3
2, 4-二甲基喹啉	ND	0.392	0.412	0.396	0.392	0.413	0.392	0.400	0.010	2.6	79.9
2, 3-二甲基喹啉	ND	0.387	0.403	0.334	0.377	0.405	0.375	0.380	0.026	6.8	76.0

附表 30 空白高浓度加标样品 (1.80 mg/kg) 精密度和正确度验证数据

验证单位： 谱尼测试集团股份有限公司

验证时间： 2023 年 4 月 26 日

目标化合 物	空白样品 测定值 (mg/kg)	测定结果 (mg/kg)						平均值 x_i (mg/kg)	标准偏差 S_i (mg/kg)	相对标 准偏差 (%)	回收 率(%)
		1	2	3	4	5	6				
喹啉	ND	1.16	1.15	1.12	1.15	1.14	1.19	1.15	0.023	2.0	64.0
异喹啉	ND	1.34	1.34	1.31	1.34	1.34	1.39	1.34	0.026	1.9	74.6
2-甲基喹啉	ND	1.25	1.24	1.22	1.25	1.24	1.27	1.25	0.016	1.3	69.2

目标化合 物	空白样品 测定值 (mg/kg)	测定结果 (mg/kg)						平均值 x_i (mg/kg)	标准偏差 S_i (mg/kg)	相对标准 偏差 (%)	回收 率(%)
		1	2	3	4	5	6				
6-甲基喹啉	ND	1.35	1.36	1.35	1.38	1.36	1.39	1.37	0.016	1.2	75.8
4-甲基喹啉	ND	1.31	1.32	1.31	1.34	1.33	1.34	1.33	0.014	1.0	73.6
2, 6-二甲基喹啉	ND	1.31	1.31	1.28	1.32	1.31	1.32	1.31	0.015	1.1	72.7
2, 4-二甲基喹啉	ND	1.34	1.34	1.33	1.35	1.33	1.36	1.34	0.012	0.87	74.5
2, 3-二甲基喹啉	ND	1.28	1.28	1.26	1.29	1.28	1.28	1.28	0.010	0.77	71.0

附表 31 土壤低浓度加标样品 (0.10 mg/kg) 精密度和正确度验证数据

验证单位： 谱尼测试集团股份有限公司

验证时间： 2023 年 4 月 26 日

目标化合 物	土壤样品 测定值 (mg/kg)	测定结果 (mg/kg)						平均值 x_i (mg/kg)	标准偏差 S_i (mg/kg)	相对标准 偏差 (%)	回收 率(%)
		1	2	3	4	5	6				
喹啉	ND	0.072	0.073	0.074	0.072	0.071	0.072	0.072	0.0010	1.4	72.3
异喹啉	ND	0.083	0.087	0.076	0.075	0.080	0.084	0.081	0.0047	5.8	80.8
2-甲基喹啉	ND	0.073	0.077	0.067	0.066	0.076	0.075	0.072	0.0047	6.5	72.3
6-甲基喹啉	ND	0.084	0.099	0.082	0.087	0.087	0.091	0.088	0.0061	6.9	88.3
4-甲基喹啉	ND	0.085	0.084	0.076	0.075	0.088	0.085	0.082	0.0053	6.5	82.2
2, 6-二甲基喹啉	ND	0.072	0.076	0.067	0.066	0.065	0.073	0.070	0.0044	6.4	69.8
2, 4-二甲基喹啉	ND	0.056	0.064	0.068	0.058	0.066	0.075	0.065	0.0069	11	64.5
2, 3-二甲基喹啉	ND	0.074	0.078	0.082	0.082	0.075	0.086	0.080	0.0046	5.8	79.5

附表 32 土壤中浓度加标样品 (0.50 mg/kg) 精密度和正确度验证数据

验证单位： 谱尼测试集团股份有限公司

验证时间： 2023 年 4 月 26 日

目标化合 物	土壤样品 测定值 (mg/kg)	测定结果 (mg/kg)						平均值 x_i (mg/kg)	标准偏差 S_i (mg/kg)	相对标准 偏差 (%)	回收 率(%)
		1	2	3	4	5	6				
喹啉	ND	0.332	0.332	0.342	0.352	0.362	0.356	0.346	0.013	3.7	69.2
异喹啉	ND	0.325	0.325	0.325	0.345	0.345	0.343	0.335	0.011	3.2	66.9
2-甲基喹啉	ND	0.300	0.297	0.312	0.336	0.336	0.326	0.318	0.017	5.5	63.6
6-甲基喹啉	ND	0.406	0.405	0.406	0.422	0.422	0.429	0.415	0.011	2.5	83.0
4-甲基喹啉	ND	0.282	0.282	0.282	0.306	0.305	0.303	0.293	0.012	4.2	58.7
2, 6-二甲基喹啉	ND	0.313	0.297	0.325	0.343	0.322	0.322	0.320	0.015	4.7	64.1

目标化合 物	土壤样品 测定值 (mg/kg)	测定结果 (mg/kg)						平均值 x_i (mg/kg)	标准偏差 S_i (mg/kg)	相对标准 偏差 (%)	回收 率(%)
		1	2	3	4	5	6				
2, 4-二甲基喹啉	ND	0.325	0.306	0.280	0.336	0.293	0.344	0.314	0.025	8.0	62.8
2, 3-二甲基喹啉	ND	0.326	0.303	0.304	0.312	0.315	0.313	0.312	0.008	2.7	62.4

附表 33 土壤高浓度加标样品 (1.80 mg/kg) 精密度和正确度验证数据

验证单位: 谱尼测试集团股份有限公司

验证时间: 2023 年 4 月 26 日

目标化合 物	土壤样品 测定值 (mg/kg)	测定结果 (mg/kg)						平均值 x_i (mg/kg)	标准偏差 S_i (mg/kg)	相对标准 偏差 (%)	回收 率(%)
		1	2	3	4	5	6				
喹啉	ND	1.25	1.12	1.12	1.15	1.09	1.24	1.16	0.067	5.8	64.5
异喹啉	ND	1.32	1.19	1.48	1.31	1.46	1.45	1.37	0.11	8.3	76.0
2-甲基喹啉	ND	1.26	1.14	1.31	1.15	1.32	1.31	1.25	0.083	6.6	69.4
6-甲基喹啉	ND	1.50	1.33	1.38	1.42	1.38	1.54	1.43	0.080	5.6	79.2
4-甲基喹啉	ND	1.26	1.12	1.31	1.33	1.32	1.48	1.30	0.12	8.9	72.4
2, 6-二甲基喹啉	ND	1.23	1.15	1.24	1.36	1.30	1.33	1.27	0.077	6.1	70.5
2, 4-二甲基喹啉	ND	1.19	1.10	1.02	1.13	1.09	1.24	1.13	0.078	6.9	62.7
2, 3-二甲基喹啉	ND	1.05	0.980	1.02	0.940	1.07	1.11	1.03	0.062	6.0	57.1

附表 34 空白低浓度加标样品 (0.10 mg/kg) 精密度和正确度验证数据

验证单位: 石嘴山市生态环境监测站

验证时间: 2023 年 4 月 22 日

目标化合 物	空白样品 测定值 (mg/kg)	测定结果 (mg/kg)						平均值 x_i (mg/kg)	标准偏差 S_i (mg/kg)	相对标准 偏差 (%)	回收 率(%)
		1	2	3	4	5	6				
喹啉	ND	0.071	0.070	0.070	0.073	0.075	0.076	0.073	0.0026	3.6	72.5
异喹啉	ND	0.083	0.079	0.079	0.084	0.086	0.086	0.083	0.0032	3.8	82.8
2-甲基喹啉	ND	0.077	0.073	0.075	0.078	0.079	0.079	0.077	0.0024	3.1	76.8
6-甲基喹啉	ND	0.085	0.082	0.084	0.089	0.088	0.089	0.086	0.0029	3.4	86.2
4-甲基喹啉	ND	0.071	0.071	0.070	0.070	0.073	0.073	0.071	0.0014	1.9	71.3
2, 6-二甲基喹啉	ND	0.076	0.079	0.076	0.078	0.079	0.080	0.078	0.0017	2.1	78.0
2, 4-二甲基喹啉	ND	0.077	0.079	0.078	0.080	0.081	0.081	0.079	0.0016	2.1	79.3
2, 3-二甲基喹啉	ND	0.074	0.076	0.076	0.076	0.077	0.079	0.076	0.0016	2.1	76.3

附表 35 空白中浓度加标样品 (0.50 mg/kg) 精密度和正确度验证数据

验证单位: 石嘴山市生态环境监测站

验证时间: 2023 年 4 月 22 日

目标化合 物	空白样品 测定值 (mg/kg)	测定结果 (mg/kg)						平均值 x_i (mg/kg)	标准偏差 S_i (mg/kg)	相对标 准偏差 (%)	回收 率(%)
		1	2	3	4	5	6				
喹啉	ND	0.393	0.415	0.375	0.386	0.401	0.378	0.391	0.015	3.8	78.3
异喹啉	ND	0.425	0.450	0.403	0.425	0.444	0.406	0.426	0.019	4.5	85.1
2-甲基喹啉	ND	0.411	0.436	0.385	0.403	0.419	0.398	0.409	0.018	4.3	81.7
6-甲基喹啉	ND	0.466	0.497	0.438	0.461	0.482	0.457	0.467	0.021	4.4	93.4
4-甲基喹啉	ND	0.378	0.398	0.353	0.381	0.399	0.374	0.381	0.017	4.5	76.1
2, 6-二甲基喹啉	ND	0.416	0.436	0.372	0.409	0.431	0.407	0.412	0.023	5.5	82.4
2, 4-二甲基喹啉	ND	0.423	0.444	0.440	0.422	0.439	0.416	0.431	0.012	2.7	86.1
2, 3-二甲基喹啉	ND	0.401	0.421	0.360	0.394	0.417	0.394	0.398	0.022	5.5	79.6

附表 36 空白高浓度加标样品 (1.80 mg/kg) 精密度和正确度验证数据

验证单位: 石嘴山市生态环境监测站

验证时间: 2023 年 4 月 22 日

目标化合 物	空白样品 测定值 (mg/kg)	测定结果 (mg/kg)						平均值 x_i (mg/kg)	标准偏差 S_i (mg/kg)	相对标 准偏差 (%)	回收 率(%)
		1	2	3	4	5	6				
喹啉	ND	1.32	1.30	1.26	1.29	1.30	1.34	1.30	0.027	2.1	72.3
异喹啉	ND	1.47	1.45	1.38	1.43	1.44	1.48	1.44	0.035	2.5	80.1
2-甲基喹啉	ND	1.39	1.37	1.33	1.39	1.37	1.40	1.38	0.025	1.8	76.4
6-甲基喹啉	ND	1.62	1.60	1.57	1.63	1.60	1.64	1.61	0.025	1.6	89.4
4-甲基喹啉	ND	1.29	1.28	1.29	1.29	1.27	1.28	1.28	0.0082	0.64	71.3
2, 6-二甲基喹啉	ND	1.40	1.39	1.41	1.42	1.40	1.40	1.40	0.010	0.74	78.0
2, 4-二甲基喹啉	ND	1.45	1.44	1.47	1.47	1.45	1.46	1.46	0.012	0.83	80.9
2, 3-二甲基喹啉	ND	1.33	1.33	1.35	1.36	1.33	1.33	1.34	0.013	1.0	74.4

附表 37 土壤低浓度加标样品 (0.10 mg/kg) 精密度和正确度验证数据

验证单位: 石嘴山市生态环境监测站

验证时间: 2023 年 4 月 22 日

目标化	土壤样品	测定结果 (mg/kg)						平均值 x_i	标准偏差	相对标	回收
-----	------	--------------	--	--	--	--	--	-----------	------	-----	----

		1	2	3	4	5	6				
喹啉	ND	0.077	0.079	0.081	0.081	0.080	0.080	0.080	0.0015	1.9	79.7
异喹啉	ND	0.091	0.090	0.088	0.091	0.088	0.089	0.090	0.0014	1.5	89.5
2-甲基喹啉	ND	0.077	0.080	0.080	0.082	0.076	0.080	0.079	0.0022	2.8	79.2
6-甲基喹啉	ND	0.100	0.102	0.103	0.105	0.103	0.105	0.103	0.0019	1.8	103
4-甲基喹啉	ND	0.079	0.079	0.074	0.077	0.080	0.079	0.078	0.0022	2.8	78.0
2, 6-二甲基喹啉	ND	0.073	0.078	0.070	0.079	0.071	0.078	0.075	0.0040	5.3	74.8
2, 4-二甲基喹啉	ND	0.102	0.109	0.074	0.077	0.104	0.076	0.090	0.016	18	90.3
2, 3-二甲基喹啉	ND	0.073	0.079	0.073	0.081	0.074	0.080	0.077	0.0037	4.9	76.7

附表 38 土壤中浓度加标样品 (0.50 mg/kg) 精密度和正确度验证数据

验证单位: 石嘴山市生态环境监测站

验证时间: 2023 年 4 月 22 日

目标化合 物	土壤样品 测定值 (mg/kg)	测定结果 (mg/kg)						平均值 x_i (mg/kg)	标准偏差 S_i (mg/kg)	相对标 准偏差 (%)	回收 率(%)
		1	2	3	4	5	6				
喹啉	ND	0.395	0.451	0.391	0.441	0.453	0.403	0.422	0.029	6.9	84.5
异喹啉	ND	0.414	0.456	0.363	0.433	0.464	0.386	0.419	0.040	9.4	83.9
2-甲基喹啉	ND	0.354	0.387	0.362	0.402	0.415	0.369	0.382	0.024	6.3	76.3
6-甲基喹啉	ND	0.500	0.56	0.493	0.544	0.563	0.518	0.530	0.030	5.7	106
4-甲基喹啉	ND	0.353	0.352	0.353	0.353	0.364	0.358	0.356	0.0047	1.3	71.1
2, 6-二甲基喹啉	ND	0.426	0.387	0.437	0.426	0.43	0.426	0.422	0.018	4.2	84.4
2, 4-二甲基喹啉	ND	0.451	0.409	0.575	0.435	0.400	0.453	0.454	0.063	14	90.8
2, 3-二甲基喹啉	ND	0.429	0.405	0.404	0.382	0.404	0.407	0.405	0.015	3.7	81.0

附表 39 土壤高浓度加标样品 (1.80 mg/kg) 精密度和正确度验证数据

验证单位: 石嘴山市生态环境监测站

验证时间: 2023 年 4 月 22 日

目标化合 物	土壤样品 测定值 (mg/kg)	测定结果 (mg/kg)						平均值 x_i (mg/kg)	标准偏差 S_i (mg/kg)	相对标 准偏差 (%)	回收 率(%)
		1	2	3	4	5	6				
喹啉	ND	1.42	1.26	1.28	1.68	1.29	1.41	1.39	0.16	11	77.2
异喹啉	ND	1.43	1.31	1.61	1.95	1.67	1.58	1.59	0.22	14	88.4
2-甲基喹啉	ND	1.42	1.28	1.49	1.54	1.54	1.52	1.47	0.10	6.9	81.4
6-甲基喹啉	ND	1.82	1.59	1.69	2.03	1.73	1.91	1.80	0.16	8.9	99.7
4-甲基喹啉	ND	1.31	1.44	1.37	1.78	1.39	1.65	1.49	0.18	12	82.8
2, 6-二甲基喹啉	ND	1.49	1.67	1.50	1.89	1.58	1.69	1.64	0.15	9.1	90.9

目标化合 物	土壤样品 测定值 (mg/kg)	测定结果 (mg/kg)						平均值 x_i (mg/kg)	标准偏差 S_i (mg/kg)	相对标准 偏差 (%)	回收 率(%)
		1	2	3	4	5	6				
2, 4-二甲基喹啉	ND	1.52	1.61	1.32	1.71	1.45	1.60	1.54	0.14	8.9	85.3
2, 3-二甲基喹啉	ND	1.30	1.43	1.26	1.30	1.28	1.38	1.33	0.07	5.0	73.6

附表 40 空白低浓度加标样品 (0.10 mg/kg) 精密度和正确度验证数据

验证单位: 南京大学环境学院

验证时间: 2023 年 4 月 28 日

目标化合 物	空白样品 测定值 ($\mu\text{g/L}$)	测定结果 (mg/kg)						平均值 x_i (mg/kg)	标准偏差 S_i (mg/kg)	相对标准 偏差 (%)	回收 率(%)
		1	2	3	4	5	6				
喹啉	ND	0.081	0.076	0.076	0.077	0.076	0.089	0.079	0.0052	6.6	79.3
异喹啉	ND	0.107	0.096	0.097	0.100	0.094	0.087	0.097	0.0066	6.8	96.7
2-甲基喹啉	ND	0.089	0.081	0.084	0.081	0.080	0.092	0.084	0.0049	5.8	84.4
6-甲基喹啉	ND	0.106	0.096	0.097	0.096	0.092	0.107	0.099	0.0060	6.1	99.0
4-甲基喹啉	ND	0.100	0.090	0.086	0.086	0.084	0.097	0.090	0.0066	7.3	90.3
2, 6-二甲基喹啉	ND	0.093	0.084	0.087	0.086	0.082	0.094	0.088	0.0047	5.4	87.6
2, 4-二甲基喹啉	ND	0.096	0.086	0.089	0.088	0.083	0.095	0.090	0.0050	5.5	89.5
2, 3-二甲基喹啉	ND	0.090	0.081	0.085	0.083	0.079	0.090	0.085	0.0046	5.5	84.7

附表 41 空白中浓度加标样品 (0.50 mg/kg) 精密度和正确度验证数据

验证单位: 南京大学环境学院

验证时间: 2023 年 4 月 28 日

目标化合 物	空白样品 测定值 (mg/kg)	测定结果 (mg/kg)						平均值 x_i (mg/kg)	标准偏差 S_i (mg/kg)	相对标准 偏差 (%)	回收 率(%)
		1	2	3	4	5	6				
喹啉	ND	0.345	0.376	0.378	0.380	0.345	0.383	0.368	0.018	4.8	73.6
异喹啉	ND	0.438	0.484	0.484	0.477	0.426	0.491	0.467	0.027	5.9	93.3
2-甲基喹啉	ND	0.369	0.384	0.383	0.377	0.366	0.390	0.378	0.0093	2.5	75.6
6-甲基喹啉	ND	0.457	0.480	0.474	0.469	0.452	0.488	0.470	0.014	2.9	94.0
4-甲基喹啉	ND	0.421	0.444	0.439	0.433	0.415	0.454	0.434	0.015	3.3	86.9
2, 6-二甲基喹啉	ND	0.393	0.420	0.415	0.409	0.402	0.432	0.412	0.014	3.3	82.4
2, 4-二甲基喹啉	ND	0.408	0.440	0.434	0.426	0.418	0.449	0.429	0.015	3.5	85.8
2, 3-二甲基喹啉	ND	0.377	0.403	0.398	0.391	0.390	0.414	0.396	0.013	3.2	79.1

附表 42 空白高浓度加标样品 (1.80 mg/kg) 精密度和正确度验证数据

验证单位: 南京大学环境学院

验证时间: 2023 年 4 月 28 日

目标化合 物	空白样品 测定值 (mg/kg)	测定结果 (mg/kg)						平均值 x_i (mg/kg)	标准偏差 S_i (mg/kg)	相对标准 偏差 (%)	回收 率 (%)
		1	2	3	4	5	6				
喹啉	ND	1.38	1.34	1.34	1.26	1.28	1.35	1.33	0.045	3.4	73.6
异喹啉	ND	1.25	1.28	1.23	1.13	1.25	1.29	1.24	0.057	4.6	68.8
2-甲基喹啉	ND	1.15	1.34	1.26	1.26	1.23	1.15	1.23	0.073	5.9	68.4
6-甲基喹啉	ND	1.34	1.31	1.35	1.27	1.33	1.38	1.33	0.037	2.8	73.9
4-甲基喹啉	ND	1.24	1.20	1.22	1.17	1.22	1.26	1.22	0.031	2.6	67.7
2, 6-二甲基喹啉	ND	1.18	1.18	1.17	1.12	1.19	1.20	1.17	0.028	2.4	65.2
2, 4-二甲基喹啉	ND	1.58	1.54	1.54	1.46	1.54	1.58	1.54	0.044	2.8	85.6
2, 3-二甲基喹啉	ND	1.14	1.11	1.11	1.06	1.13	1.15	1.12	0.032	2.9	62.0

附表 43 土壤低浓度加标样品 (0.10 mg/kg) 精密度和正确度验证数据

验证单位: 南京大学环境学院

验证时间: 2023 年 4 月 28 日

目标化合 物	土壤样品 测定值 (mg/kg)	测定结果 (mg/kg)						平均值 x_i (mg/kg)	标准偏差 S_i (mg/kg)	相对标准 偏差 (%)	回收 率 (%)
		1	2	3	4	5	6				
喹啉	ND	0.086	0.095	0.095	0.115	0.096	0.101	0.098	0.010	10	98.0
异喹啉	ND	0.086	0.098	0.094	0.125	0.098	0.104	0.101	0.013	13	101
2-甲基喹啉	ND	0.079	0.090	0.080	0.099	0.086	0.094	0.088	0.0079	9.0	87.9
6-甲基喹啉	ND	0.113	0.106	0.119	0.113	0.105	0.101	0.110	0.007	6.1	110
4-甲基喹啉	ND	0.089	0.102	0.094	0.119	0.101	0.106	0.102	0.010	10	102
2, 6-二甲基喹啉	ND	0.077	0.085	0.068	0.091	0.082	0.086	0.082	0.0081	10	81.7
2, 4-二甲基喹啉	ND	0.071	0.080	0.076	0.093	0.084	0.086	0.081	0.0078	9.6	81.4
2, 3-二甲基喹啉	ND	0.093	0.106	0.080	0.112	0.102	0.106	0.100	0.011	11	99.9

附表 44 土壤中浓度加标样品 (0.50 mg/kg) 精密度和正确度验证数据

验证单位: 南京大学环境学院

验证时间: 2023 年 4 月 28 日

目标化合 物	土壤样品 测定值 (mg/kg)	测定结果 (mg/kg)						平均值 x_i (mg/kg)	标准偏差 S_i (mg/kg)	相对标准 偏差 (%)	回收 率 (%)
		1	2	3	4	5	6				

目标化 合物	土壤样品 测定值 (mg/kg)	测定结果 (mg/kg)						平均值 x_i (mg/kg)	标准偏差 S_i (mg/kg)	相对标 准偏差 (%)	回收 率(%)
		1	2	3	4	5	6				
喹啉	ND	0.378	0.378	0.398	0.404	0.404	0.410	0.395	0.014	3.5	79.1
异喹啉	ND	0.402	0.403	0.431	0.442	0.436	0.442	0.426	0.019	4.4	85.2
2-甲基喹啉	ND	0.341	0.335	0.361	0.368	0.368	0.373	0.358	0.016	4.4	71.5
6-甲基喹啉	ND	0.511	0.516	0.523	0.525	0.536	0.537	0.525	0.010	2.0	105
4-甲基喹啉	ND	0.369	0.366	0.376	0.382	0.384	0.386	0.377	0.0083	2.2	75.4
2, 6-二甲基喹啉	ND	0.321	0.304	0.330	0.347	0.341	0.328	0.329	0.015	4.6	65.7
2, 4-二甲基喹啉	ND	0.333	0.311	0.309	0.355	0.315	0.292	0.319	0.022	6.9	63.8
2, 3-二甲基喹啉	ND	0.366	0.355	0.352	0.363	0.356	0.351	0.357	0.0060	1.7	71.4

附表 45 土壤高浓度加标样品 (1.80 mg/kg) 精密度和正确度验证数据

验证单位： 南京大学环境学院

验证时间： 2023 年 4 月 28 日

目标化 合物	土壤样品 测定值 (mg/kg)	测定结果 (mg/kg)						平均值 x_i (mg/kg)	标准偏差 S_i (mg/kg)	相对标 准偏差 (%)	回收 率(%)
		1	2	3	4	5	6				
喹啉	ND	1.23	1.01	1.31	1.07	1.15	1.15	1.15	0.11	9.3	64.1
异喹啉	ND	1.28	1.05	1.38	1.10	1.19	1.20	1.20	0.12	10	66.7
2-甲基喹啉	ND	1.03	1.15	1.03	1.24	1.35	1.26	1.18	0.13	11	65.4
6-甲基喹啉	ND	1.52	1.32	1.50	1.38	1.45	1.47	1.44	0.076	5.3	80.0
4-甲基喹啉	ND	1.29	1.09	1.32	1.16	1.21	1.21	1.21	0.084	6.9	67.4
2, 6-二甲基喹啉	ND	1.12	0.970	1.24	0.990	1.07	1.06	1.08	0.10	9.1	59.7
2, 4-二甲基喹啉	ND	1.18	1.03	1.35	1.05	1.28	1.09	1.16	0.13	11	64.6
2, 3-二甲基喹啉	ND	0.953	0.971	1.10	1.06	0.968	0.917	0.99	0.070	7.0	55.3

2.3 其他需要说明的问题

无。

3 方法验证数据汇总

3.1 方法检出限、测定下限汇总

方法检出限为六家实验室检出限的最大值，测定下限为方法检出限的4倍，结果如附表46。

附表 46 方法检出限、测定下限汇总表

序号	目标化合物	检出限 (mg/kg)	测定下限 (mg/kg)
1	喹啉	0.02	0.08
2	异喹啉	0.02	0.08
3	2-甲基喹啉	0.02	0.08
4	6-甲基喹啉	0.02	0.08
5	4-甲基喹啉	0.02	0.08
6	2, 6-二甲基喹啉	0.02	0.08
7	2, 4-二甲基喹啉	0.02	0.08
8	2, 3-二甲基喹啉	0.02	0.08

结论：通过对六家实验室检出限数据进行汇总，使用 Grubbs 进行检验后，发现没有离群值，因此所有值都保留，该方法检出限为 0.02 mg/kg，测定下限为 0.08 mg/kg。

3.2 方法精密度数据汇总

附表47-附表48为六家实验室方法验证结果的精密度测试数据汇总表，具体如下：

附表 47 方法精密度测试数据汇总表（空白样品加标）

单位：mg/kg

目标化合物	实验室号	低浓度（加标 0.10）			中浓度（加标 0.50）			高浓度（加标 1.80）		
		\bar{x}_i	S_i	RSD _i (%)	\bar{x}_i	S_i	RSD _i (%)	\bar{x}_i	S_i	RSD _i (%)
喹啉	第一家	0.074	0.0046	6.3	0.398	0.0084	2.1	1.23	0.036	2.9
	第二家	0.077	0.0043	5.7	0.372	0.0096	2.6	1.18	0.031	2.6
	第三家	0.081	0.0030	3.7	0.398	0.027	6.7	1.38	0.031	2.2
	第四家	0.081	0.0058	7.2	0.339	0.022	6.6	1.15	0.023	2.0
	第五家	0.073	0.0026	3.6	0.391	0.015	3.8	1.30	0.027	2.1
	第六家	0.079	0.0052	6.6	0.368	0.018	4.8	1.33	0.045	3.4
\bar{x}		0.077			0.378			1.26		
S'		0.0038			0.023			0.089		
RSD' (%)		4.9			6.1			7.0		
重复性限 r		0.012			0.050			0.092		
再现性限 R		0.016			0.079			0.26		
异喹啉	第一家	0.088	0.0058	6.6	0.458	0.014	3.1	1.44	0.037	2.6
	第二家	0.091	0.0043	4.7	0.421	0.016	3.8	1.35	0.035	2.6
	第三家	0.093	0.0053	5.6	0.508	0.035	7.0	1.85	0.047	2.5
	第四家	0.071	0.0077	11	0.390	0.024	6.2	1.34	0.026	1.9
	第五家	0.083	0.0032	3.8	0.426	0.019	4.5	1.44	0.035	2.5
	第六家	0.097	0.0066	6.8	0.467	0.027	5.9	1.24	0.057	4.6
\bar{x}		0.087			0.445			1.44		
S'		0.0091			0.041			0.21		

目标化 合物	实验 室号	低浓度（加标 0.10）			中浓度（加标 0.50）			高浓度（加标 1.80）		
		\bar{x}_i	S_i	RSD _i (%)	\bar{x}_i	S_i	RSD _i (%)	\bar{x}_i	S_i	RSD _i (%)
RSD' (%)		10			9.3			15		
重复性限 r		0.016			0.067			0.11		
再现性限 R		0.029			0.13			0.60		
2-甲基 喹啉	第一家	0.081	0.0045	5.6	0.416	0.010	2.3	1.30	0.028	2.1
	第二家	0.079	0.0039	4.9	0.379	0.0088	2.3	1.23	0.028	2.2
	第三家	0.079	0.0035	4.4	0.403	0.029	7.1	1.40	0.025	1.8
	第四家	0.079	0.0060	7.6	0.365	0.023	6.3	1.25	0.016	1.3
	第五家	0.077	0.0024	3.1	0.409	0.018	4.3	1.38	0.025	1.8
	第六家	0.084	0.0049	5.8	0.378	0.0093	2.5	1.23	0.073	5.9
\bar{x}		0.080			0.392			1.30		
S'		0.0026			0.020			0.075		
RSD' (%)		3.2			5.2			5.8		
重复性限 r		0.012			0.050			0.10		
再现性限 R		0.013			0.073			0.23		
6-甲基 喹啉	第一家	0.091	0.0050	5.5	0.479	0.018	3.8	1.54	0.035	2.3
	第二家	0.089	0.0038	4.3	0.415	0.0090	2.2	1.37	0.027	1.9
	第三家	0.091	0.0045	5.0	0.506	0.038	7.6	1.83	0.023	1.3
	第四家	0.080	0.0045	5.7	0.393	0.025	6.5	1.37	0.016	1.2
	第五家	0.086	0.0029	3.4	0.467	0.021	4.4	1.61	0.025	1.6
	第六家	0.099	0.0060	6.1	0.470	0.014	2.9	1.33	0.037	2.8
\bar{x}		0.089			0.455			1.51		
S'		0.0062			0.042			0.19		
RSD' (%)		7.0			9.3			13		
重复性限 r		0.013			0.064			0.079		
再现性限 R		0.021			0.13			0.54		
4-甲基 喹啉	第一家	0.096	0.0046	4.8	0.496	0.019	3.8	1.58	0.041	2.6
	第二家	0.088	0.0038	4.4	0.402	0.0088	2.2	1.34	0.027	2.0
	第三家	0.088	0.0045	5.1	0.483	0.036	7.5	1.72	0.025	1.4
	第四家	0.076	0.0062	8.2	0.379	0.026	6.9	1.33	0.014	1.0
	第五家	0.071	0.0014	1.9	0.381	0.017	4.5	1.28	0.0082	0.64
	第六家	0.090	0.0066	7.3	0.434	0.015	3.3	1.22	0.031	2.6
\bar{x}		0.085			0.429			1.41		
S'		0.0092			0.051			0.19		
RSD' (%)		11			12			14		
重复性限 r		0.014			0.062			0.074		

目标化合 物	实验 室号	低浓度 (加标 0.10)			中浓度 (加标 0.50)			高浓度 (加标 1.80)		
		\bar{x}_i	S_i	RSD _i (%)	\bar{x}_i	S_i	RSD _i (%)	\bar{x}_i	S_i	RSD _i (%)
再现性限 R		0.029			0.15			0.55		
2, 6-甲 基喹啉	第一家	0.078	0.0042	5.4	0.407	0.0057	1.4	1.29	0.021	1.6
	第二家	0.078	0.0037	4.7	0.378	0.0090	2.4	1.23	0.018	1.5
	第三家	0.081	0.0033	4.1	0.416	0.035	8.5	1.50	0.023	1.5
	第四家	0.071	0.0042	5.9	0.387	0.027	7.1	1.31	0.015	1.1
	第五家	0.078	0.0017	2.1	0.412	0.023	5.5	1.40	0.010	0.74
	第六家	0.088	0.0047	5.4	0.412	0.014	3.3	1.17	0.028	2.4
\bar{x}		0.079			0.402			1.32		
S'		0.0054			0.015			0.12		
RSD' (%)		6.8			3.8			9.0		
重复性限 r		0.011			0.061			0.056		
再现性限 R		0.018			0.070			0.33		
2, 4-甲 基喹啉	第一家	0.081	0.0041	5.1	0.418	0.0088	2.1	1.34	0.019	1.4
	第二家	0.081	0.0040	4.9	0.387	0.0090	2.3	1.28	0.018	1.4
	第三家	0.077	0.0033	4.3	0.402	0.016	4.0	1.46	0.020	1.3
	第四家	0.068	0.0061	9.0	0.400	0.010	2.6	1.34	0.012	0.87
	第五家	0.079	0.0016	2.1	0.431	0.012	2.7	1.46	0.012	0.83
	第六家	0.088	0.0047	5.4	0.412	0.014	3.3	1.17	0.028	2.4
\bar{x}		0.079			0.408			1.34		
S'		0.0065			0.015			0.11		
RSD' (%)		8.3			3.7			8.2		
重复性限 r		0.012			0.033			0.053		
再现性限 R		0.021			0.052			0.31		
2, 3-甲 基喹啉	第一家	0.075	0.0042	5.6	0.393	0.012	3.0	1.23	0.020	1.6
	第二家	0.077	0.0037	4.8	0.373	0.0088	2.4	1.20	0.017	1.4
	第三家	0.077	0.0033	4.2	0.386	0.032	8.4	1.36	0.016	1.2
	第四家	0.072	0.0048	6.7	0.380	0.026	6.8	1.28	0.010	0.77
	第五家	0.076	0.0016	2.1	0.398	0.022	5.5	1.34	0.013	0.99
	第六家	0.085	0.0046	5.5	0.396	0.013	3.2	1.12	0.032	2.9
\bar{x}		0.077			0.387			1.25		
S'		0.0043			0.0098			0.092		
RSD' (%)		5.5			2.5			7.3		
重复性限 r		0.011			0.058			0.054		
再现性限 R		0.015			0.060			0.26		

附表 48 方法精密度测试数据汇总表（土壤样品加标）

单位：mg/kg

目标化 合物	实验 室号	低浓度（加标 0.10）			中浓度（加标 0.50）			高浓度（加标 1.80）		
		\bar{x}_i	S_i	RSD _i (%)	\bar{x}_i	S_i	RSD _i (%)	\bar{x}_i	S_i	RSD _i (%)
喹啉	第一家	0.093	0.0037	3.9	0.436	0.014	3.1	1.42	0.095	6.7
	第二家	0.079	0.010	13	0.375	0.013	3.4	1.23	0.071	5.8
	第三家	0.101	0.0076	7.5	0.449	0.014	3.2	1.56	0.15	9.5
	第四家	0.072	0.0010	1.4	0.346	0.013	3.7	1.16	0.067	5.8
	第五家	0.080	0.0015	1.9	0.422	0.029	6.9	1.39	0.16	11
	第六家	0.098	0.010	9.9	0.395	0.014	3.5	1.15	0.11	9.3
\bar{x}		0.087			0.404			1.32		
S'		0.012			0.039			0.16		
RSD' (%)		13			9.7			12		
重复性限 r		0.019			0.048			0.32		
再现性限 R		0.037			0.12			0.54		
异喹啉	第一家	0.090	0.0043	4.8	0.417	0.017	4.1	1.35	0.10	7.7
	第二家	0.090	0.0107	12	0.361	0.011	3.1	1.41	0.12	8.5
	第三家	0.103	0.0041	4.0	0.483	0.018	3.8	1.63	0.12	7.6
	第四家	0.081	0.0047	5.8	0.335	0.011	3.2	1.37	0.11	8.3
	第五家	0.090	0.0014	1.5	0.419	0.040	9.4	1.59	0.22	14
	第六家	0.101	0.013	13	0.426	0.019	4.4	1.20	0.12	10
\bar{x}		0.092			0.407			1.43		
S'		0.0084			0.052			0.16		
RSD' (%)		9.1			13			11		
重复性限 r		0.021			0.060			0.39		
再现性限 R		0.030			0.16			0.57		
2-甲基 喹啉	第一家	0.083	0.0044	5.3	0.392	0.022	5.5	1.27	0.11	8.5
	第二家	0.075	0.0094	12	0.319	0.015	4.8	1.23	0.080	6.5
	第三家	0.084	0.0050	5.9	0.386	0.022	5.6	1.27	0.11	8.7
	第四家	0.072	0.0047	6.5	0.318	0.017	5.5	1.25	0.083	6.6
	第五家	0.079	0.0022	2.8	0.382	0.024	6.3	1.47	0.10	6.9
	第六家	0.088	0.0079	9.0	0.358	0.016	4.4	1.18	0.13	11
\bar{x}		0.080			0.359			1.28		
S'		0.0058			0.034			0.10		
RSD' (%)		7.2			9.3			7.7		
重复性限 r		0.017			0.055			0.29		
再现性限 R		0.022			0.11			0.38		
6-甲基	第一家	0.117	0.0052	4.5	0.543	0.013	2.4	1.83	0.17	9.2

目标化 合物	实验 室号	低浓度 (加标 0.10)			中浓度 (加标 0.50)			高浓度 (加标 1.80)		
		\bar{x}_i	S_i	RSD _i (%)	\bar{x}_i	S_i	RSD _i (%)	\bar{x}_i	S_i	RSD _i (%)
喹啉	第二家	0.097	0.010	11	0.421	0.010	2.3	1.42	0.081	5.7
	第三家	0.104	0.0074	7.1	0.516	0.030	5.8	1.95	0.053	2.7
	第四家	0.088	0.0061	6.9	0.415	0.011	2.5	1.43	0.080	5.6
	第五家	0.103	0.0019	1.8	0.530	0.030	5.7	1.80	0.16	8.9
	第六家	0.110	0.0066	6.1	0.525	0.010	2.0	1.44	0.076	5.3
\bar{x}		0.103			0.492			1.64		
S'		0.010			0.058			0.24		
RSD' (%)		9.5			12			15		
重复性限 r		0.019			0.055			0.31		
再现性限 R		0.032			0.17			0.73		
4-甲基 喹啉	第一家	0.096	0.0063	6.6	0.405	0.019	4.8	1.55	0.13	8.5
	第二家	0.094	0.0093	9.9	0.308	0.0080	2.6	1.30	0.13	9.8
	第三家	0.103	0.0036	3.5	0.432	0.012	2.8	1.68	0.13	7.9
	第四家	0.082	0.0053	6.5	0.293	0.012	4.2	1.30	0.12	8.9
	第五家	0.078	0.0022	2.8	0.356	0.0047	1.3	1.49	0.18	12
	第六家	0.102	0.010	10	0.377	0.0083	2.2	1.21	0.084	6.9
\bar{x}		0.092			0.362			1.42		
S'		0.010			0.054			0.18		
RSD' (%)		11			15			12		
重复性限 r		0.019			0.033			0.37		
再现性限 R		0.034			0.15			0.60		
2, 6-甲 基喹啉	第一家	0.072	0.0050	6.9	0.316	0.015	4.8	1.14	0.033	2.9
	第二家	0.070	0.0098	14	0.307	0.016	5.2	1.19	0.078	6.6
	第三家	0.079	0.0059	7.5	0.376	0.023	6.0	1.31	0.096	7.3
	第四家	0.070	0.0044	6.4	0.320	0.015	4.7	1.27	0.077	6.1
	第五家	0.075	0.0040	5.3	0.422	0.018	4.2	1.64	0.15	9.1
	第六家	0.082	0.0081	9.9	0.329	0.015	4.6	1.08	0.098	9.1
\bar{x}		0.075			0.345			1.27		
S'		0.0048			0.045			0.20		
RSD' (%)		6.5			13			16		
重复性限 r		0.018			0.048			0.27		
再现性限 R		0.022			0.13			0.61		
2, 4-甲 基喹啉	第一家	0.070	0.0050	7.2	0.296	0.021	7.2	1.20	0.088	7.3
	第二家	0.064	0.011	17	0.305	0.021	7.0	1.07	0.086	8.1
	第三家	0.083	0.0066	8.0	0.368	0.031	8.3	1.28	0.11	8.2

目标化合物	实验室号	低浓度（加标 0.10）			中浓度（加标 0.50）			高浓度（加标 1.80）		
		\bar{x}_i	S_i	RSD _i (%)	\bar{x}_i	S_i	RSD _i (%)	\bar{x}_i	S_i	RSD _i (%)
	第四家	0.065	0.0069	11	0.314	0.025	8.0	1.13	0.078	6.9
	第五家	0.090	0.016	18	0.454	0.063	14	1.54	0.14	8.9
	第六家	0.081	0.0078	9.6	0.319	0.022	6.9	1.16	0.13	11
\bar{x}		0.075			0.343			1.23		
S'		0.011			0.060			0.17		
RSD' (%)		14			17			14		
重复性限 r		0.027			0.095			0.30		
再现性限 R		0.039			0.19			0.54		
2, 3-甲基噁啉	第一家	0.088	0.0056	6.3	0.348	0.0041	1.2	0.992	0.039	4.0
	第二家	0.072	0.011	15	0.301	0.0055	1.8	0.979	0.056	5.8
	第三家	0.090	0.0068	7.5	0.361	0.0071	2.0	1.28	0.11	8.6
	第四家	0.080	0.0046	5.8	0.312	0.0084	2.7	1.03	0.062	6.0
	第五家	0.077	0.0037	4.9	0.405	0.015	3.7	1.33	0.066	5.0
	第六家	0.100	0.011	11	0.357	0.0060	1.7	0.995	0.070	7.0
\bar{x}		0.084			0.347			1.10		
S'		0.010			0.037			0.16		
RSD' (%)		12			11			14		
重复性限 r		0.022			0.024			0.20		
再现性限 R		0.035			0.11			0.48		

结论：

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。

3.3 方法正确度数据汇总

附表 49 为六家实验室方法验证结果的正确度测试数据汇总表，具体如下：

附表 49 方法正确度数据汇总表

单位：mg/kg

目标化合物	实验室编号	加标回收率 P_i (%)					
		空白			土壤		
		低浓度 (加标 0.10)	中浓度 (加标 0.50)	高浓度 (加标 1.80)	低浓度 (加标 0.10)	中浓度 (加标 0.50)	高浓度 (加标 1.80)
喹啉	第一家	73.7	79.6	68.5	93.2	87.2	79.1
	第二家	76.9	74.3	65.6	78.8	75.0	68.5
	第三家	81.3	79.6	76.8	101	89.8	86.8
	第四家	81.3	67.7	64.0	72.3	69.2	64.5
	第五家	72.5	78.3	72.3	79.7	84.5	77.2
	第六家	79.3	73.6	73.6	98.0	79.1	64.1
\bar{P} (%)		77.5	75.5	70.1	87.2	80.8	73.4
S_p (%)		3.8	4.6	4.9	11.8	7.8	9.1
$2S_p$ (%)		7.6	9.3	9.9	23.5	15.7	18.2
异喹啉	第一家	88.3	91.5	79.7	89.5	83.3	75.1
	第二家	90.5	84.3	75.0	89.6	72.3	78.6
	第三家	93.0	102	103	103	96.6	90.5
	第四家	71.2	78.0	74.6	80.8	66.9	76.0
	第五家	82.8	85.1	80.1	89.5	83.9	88.4
	第六家	96.7	93.3	68.8	101	85.2	66.7
\bar{P} (%)		87.1	89.0	80.1	92.3	81.4	79.2
S_p (%)		9.1	8.2	11.8	8.4	10.5	8.9
$2S_p$ (%)		18.1	16.5	23.6	16.7	20.9	17.8
2-甲基喹啉	第一家	81.0	83.1	72.1	82.8	78.4	70.6
	第二家	79.0	75.8	68.5	75.2	63.8	68.4
	第三家	78.8	80.6	78.0	83.8	77.3	70.3
	第四家	79.0	73.0	69.2	72.3	63.6	69.4
	第五家	76.8	81.7	76.4	79.2	76.3	81.4
	第六家	84.4	75.6	68.4	87.9	71.5	65.4
\bar{P} (%)		79.8	78.3	72.1	80.2	71.8	70.9
S_p (%)		2.6	4.0	4.2	5.8	6.7	5.5
$2S_p$ (%)		5.2	8.1	8.4	11.6	13.4	11.0
6-甲基喹啉	第一家	90.8	95.7	85.3	117	109	102
	第二家	89.0	82.9	76.4	97.2	84.3	78.8
	第三家	91.0	101	102	104	103	108
	第四家	80.2	78.5	75.8	88.3	83.0	79.2
	第五家	86.2	93.4	89.4	103	106	99.7

目标化合物	实验室编号	加标回收率 P_i (%)					
		空白			土壤		
		低浓度 (加标 0.10)	中浓度 (加标 0.50)	高浓度 (加标 1.80)	低浓度 (加标 0.10)	中浓度 (加标 0.50)	高浓度 (加标 1.80)
	第六家	99.0	94.0	73.9	110	105	80.0
	\bar{P} (%)	89.4	90.9	83.8	103	98.3	91.3
	$S_{\bar{P}}$ (%)	6.2	8.5	10.7	9.7	11.5	13.4
	$2S_{\bar{P}}$ (%)	12.4	17.0	21.4	19.5	23.0	26.8
4-甲基喹啉	第一家	95.8	99.2	87.9	95.5	81.0	86.1
	第二家	87.6	80.4	74.3	93.7	61.5	72.4
	第三家	87.5	96.6	95.5	103	86.3	93.1
	第四家	76.2	75.8	73.6	82.2	58.7	72.4
	第五家	71.3	76.1	71.3	78.0	71.1	82.8
	第六家	90.3	86.9	67.7	102	75.4	67.4
	\bar{P} (%)	84.8	85.8	78.4	92.4	72.3	79.0
	$S_{\bar{P}}$ (%)	9.2	10.2	10.8	10.2	10.8	9.9
	$2S_{\bar{P}}$ (%)	18.4	20.4	21.7	20.5	21.6	19.7
2, 6-甲基喹啉	第一家	78.3	81.3	71.9	72.2	63.1	63.2
	第二家	78.4	75.7	68.2	70.3	61.4	66.4
	第三家	81.0	83.1	83.2	79.0	75.2	72.9
	第四家	71.0	77.3	72.7	69.8	64.1	70.5
	第五家	78.0	82.4	78.0	74.8	84.4	90.9
	第六家	87.6	82.4	65.2	81.7	65.7	59.7
	\bar{P} (%)	79.0	80.4	73.2	74.6	69.0	70.6
	$S_{\bar{P}}$ (%)	5.4	3.1	6.6	4.8	9.0	11.0
	$2S_{\bar{P}}$ (%)	10.7	6.2	13.1	9.7	18.0	22.1
2, 4-甲基喹啉	第一家	81.0	83.5	74.2	70.0	59.2	66.7
	第二家	81.0	77.4	70.8	64.1	61.0	59.2
	第三家	77.0	80.4	81.3	82.7	73.7	71.3
	第四家	67.7	79.9	74.5	64.5	62.8	62.7
	第五家	79.3	86.1	80.9	90.3	90.8	85.3
	第六家	89.5	85.8	85.6	81.4	63.8	64.6
	\bar{P} (%)	79.2	82.2	77.9	75.5	68.5	68.3
	$S_{\bar{P}}$ (%)	7.1	3.5	5.6	10.8	12.0	9.2
	$2S_{\bar{P}}$ (%)	14.2	7.0	11.1	21.7	24.0	18.5
2, 3-甲基喹啉	第一家	75.3	78.6	68.1	88.2	69.5	55.1
	第二家	76.8	74.5	66.7	71.6	60.2	54.4

目标化合物	实验室编号	加标回收率 P_i (%)					
		空白			土壤		
		低浓度 (加标 0.10)	中浓度 (加标 0.50)	高浓度 (加标 1.80)	低浓度 (加标 0.10)	中浓度 (加标 0.50)	高浓度 (加标 1.80)
	第三家	76.8	77.2	75.7	90.3	72.1	71.2
	第四家	71.7	76.0	71.0	79.5	62.4	57.1
	第五家	76.3	79.6	74.4	76.7	81.0	73.6
	第六家	84.7	79.1	62.0	99.9	71.4	55.3
	\bar{P} (%)	76.9	77.5	69.7	84.4	69.4	61.1
	$S_{\bar{P}}$ (%)	4.3	2.0	5.1	10.4	7.5	8.8
	$2S_{\bar{P}}$ (%)	8.5	3.9	10.2	20.8	15.0	17.7

结论:

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%。

附表 50 校准控制指标数据汇总表

目标化合物	实验室编号	校准曲线相关系数	平均相对响应因子相对标准偏差 (RSD /%)	中间点浓度测定偏差 (%)
喹啉	第一家	0.9995	3.7	2.6
	第二家	0.9997	6.5	0.5
	第三家	0.9999	2.4	12
	第四家	0.9994	3.7	3.4
	第五家	0.9999	5.9	0.4
	第六家	0.9991	4.3	3.6
异喹啉	第一家	0.9994	5.5	7.3
	第二家	0.9993	4.9	13
	第三家	0.9992	3.7	14
	第四家	0.9995	16	10
	第五家	0.9992	6.8	5.3
	第六家	0.9992	5.8	1.9

目标化合物	实验室编号	校准曲线相关系数	平均相对响应因子相对标准偏差 (<i>RSD</i> /%)	中间点浓度测定偏差 (%)
2-甲基喹啉	第一家	0.9997	4.4	3.7
	第二家	0.9996	12	0.5
	第三家	0.9996	6.6	7.1
	第四家	0.9993	4.4	5.2
	第五家	0.9993	12	2.9
	第六家	0.9990	10	7.2
6-甲基喹啉	第一家	0.9998	7.8	8.8
	第二家	0.9993	8.9	12
	第三家	0.9993	5.1	1.4
	第四家	0.9991	19	0.9
	第五家	0.9991	10	1.5
	第六家	0.9993	4.7	6.1
4-甲基喹啉	第一家	0.9998	14	11
	第二家	0.9993	11	9.8
	第三家	0.9997	8.0	0.6
	第四家	0.998	15	7.2
	第五家	0.9995	17	5.4
	第六家	0.9995	12	8.0
2,6-甲基喹啉	第一家	0.9998	16	1.4
	第二家	0.9997	13	10
	第三家	0.9999	8.9	2.6
	第四家	0.9992	16	5.6
	第五家	0.9990	10	2.1
	第六家	0.9990	5.3	1.5
2,4-甲基喹啉	第一家	0.9998	8.8	10
	第二家	0.9997	6	6.4
	第三家	0.9992	8.6	3.6
	第四家	0.998	18	3.6
	第五家	0.998	8.7	6.9
	第六家	0.9996	12	5.9
2,3-甲基喹啉	第一家	0.9998	12	1.3
	第二家	0.9997	6.8	13
	第三家	0.9999	11	22
	第四家	0.997	6.9	5.1
	第五家	0.9992	6.3	16

目标化合物	实验室编号	校准曲线相关系数	平均相对响应因子相对标准偏差 (RSD /%)	中间点浓度测定偏差 (%)
	第六家	0.9992	7.7	1.0

结论：六家实验室校准曲线的相关系数均 ≥ 0.995 ，平均相对响应因子相对标准偏差均 $\leq 25\%$ ，中间浓度点测定偏差均 $\leq 25\%$ 。

4 方法验证结论

编制组在统计六家方法验证数据时，所有数据全部采用，未取舍。6家实验室验证结果如下：

(1) 检出限及测定下限

汇总了六家实验室方法验证的检出限测试数据，可得各目标化合物检出限为0.02 mg/kg，测定下限为0.08 mg/kg。

(2) 精密度

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。

(3) 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% \pm 14.2%~87.1% \pm 18.1%、85.8% \pm 20.4%~90.9% \pm 17.0%和80.1% \pm 23.6%~83.8% \pm 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% \pm 21.7%~103% \pm 19.5%、68.5% \pm 24.0%~98.3% \pm 23.0%和61.1% \pm 17.7%~91.3% \pm 26.8%。