

中华人民共和国国家标准

GB/TXXXXX—XXXX

农产品产地土壤中挥发性有机物检测方法 双柱气相色谱法

Determination of volatile organic compounds in soil
of agricultural production area — Gas chromatography with two columns

(点击此处添加与国际标准一致性程度的标识)

(征求意见稿)

在提交反馈意见时，请将您知道的相关专利连同支持性文件一并附上。

XXXX-XX-XX 发布

XXXX-XX-XX 实施

国家市场监督管理总局
国家标准化管理委员会 发布

目 次

前言	II
1 范围	3
2 规范性引用文件	3
3 术语和定义	3
4 原理	3
5 试剂和材料	3
6 仪器和设备	4
7 样品	5
8 分析步骤	6
9 结果计算和表述	7
10 精密度和准确度	7
11 质量保证和控制	8
12 废物处理	8
附录 A (资料性) GC-FID 0.200 mg/L 浓度 56 种挥发性有机物谱图	9
附录 B (资料性) GC-ECD 0.100 mg/L 浓度 38 种挥发性有机物谱图	10

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。

本文件由农业农村部提出。

本文件由全国土壤质量标准化技术委员会归口。

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这些专利的责任。

本文件起草单位：浙江科技学院、中国标准化研究院、杭州希科检测技术有限公司、生态环境部土壤与农业农村生态环境监管技术中心、吉林省产品质量监督检验院、北京农林科学院、上海大学、杭州北南检测科技有限公司。

本文件主要起草人：

农产品产地土壤中挥发性有机物检测方法 双柱气相色谱法

1 范围

本文件规定了农产品产地土壤中挥发性有机物的气相色谱检测方法。

本文件适用于农产品产地及相关土壤中的烷烃、环烷烃、烯烃、卤代烃和芳香烃等挥发性有机物含量的检测。本文件方法氢火焰检测器的检出限平均值0.0109mg/kg、定量限平均值0.0438mg/kg及回收率平均值92.94%；电子捕获检测器的检出限平均值1.0503 μ g/kg、定量限平均值4.212 μ g/kg及回收率平均值97.82%。

2 规范性引用文件

下列文件中的内容通过文中的规范性引用而构成本文件必不可少的条款。其中，注日期的引用文件，仅该日期对应的版本适用于本文件；不注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本文件。

GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法

HJ 613 土壤 干物质和水分的测定 重量法

HJ 760 固体废物 挥发性有机物的测定 顶空-气相色谱法

HJ/T 166 土壤环境监测技术规范

3 术语和定义

本文件没有需要界定的术语和定义。

4 原理

在一定的温度条件下，顶空瓶内样品中的挥发性有机成分经过挥发，在气、固、液三相达到热力学动态平衡时，用顶空进样器进样，经气相色谱双进样口进样、双柱分离，进入氢火焰和电子捕获双检测器或其他离子化检测器检测分别记录，以保留时间定性，外标或内标定量，计算出目标物的含量。

5 试剂和材料

5.1 实验用水

符合GB/T 6682 二级水要求。使用前需经空白试验，确认在无目标化合物的保留时间区间内无干扰色谱峰出现或者其中的目标化合物浓度低于方法检出限。

5.2 载气

高纯氦气，纯度 99.999%，或高纯氮气，纯度 99.999%，分别通过装有分子筛、活性炭、硅胶的净化管净化。

5.3 挥发性有机混合物标准品

1,1-二氯乙烯；二氯甲烷；反-1,2-二氯乙烯；1,1-二氯乙烷；2,2-二氯丙烷；顺-1,2-二氯乙烯；氯仿；溴氯甲烷；1,1,1-三氯乙烷；四氯化碳；1,2-二氯乙烷；苯；三氯乙烯；1,2-二氯丙烷；溴二氯甲烷；二溴甲烷；顺-1,3-二氯丙烯；甲苯；反-1,3-二氯丙烯；1,1,2-三氯乙烷；1,3-二氯丙烷；四氯乙烯；二溴氯甲烷；1,2-二溴乙烷；氯苯；1,1,2-四氯乙烷；乙苯；间二甲苯；对二甲苯；邻二甲苯；苯乙烯；异丙苯；溴仿；1,1,2,2-四氯乙烷；1,2,3-三氯丙烷；正丙苯；溴苯；1,3,5-三甲苯；2-氯甲苯；4-氯甲苯；叔丁基苯；1,2,4-三甲苯；仲丁基苯；对异丙基苯；1,3-二氯苯；1,4-二氯苯；正丁苯；1,2-二氯苯；1,2-二溴-3-氯丙烷；1,2,4-三氯苯；六氯丁二烯；萘；1,2,3-三氯苯（不限于这些参数）。配置成各组分浓度为 1 mg/L 的贮备液。

5.4 甲醇 (CH_3OH)

色谱纯。使用前，需通过检验，确认无目标化合物或目标化合物浓度低于方法检出限。

5.5 石英毛细管柱

60 m（长） \times 250 μm （内径） \times 1.4 μm （膜厚）固定相为聚乙二醇或其他等效色谱柱。

5.6 氯化钠 (NaCl)

优级纯。在马弗炉中400°C下烘烤 4 h，置于干燥器中冷却至室温，转移至磨口玻璃瓶中保存。

5.7 磷酸 (H_3PO_4)

优级纯。

5.8 饱和氯化钠溶液。

在烧杯中加入180 g氯化钠（5.6），加入约450 mL实验用水（5.1），溶解并混匀。滴加几滴磷酸（5.7）调节 pH≤2，转移至500 mL容量瓶中，以实验用水（5.1）定容，于4 °C下保存，可保存6个月。

5.9 石英砂 (SiO_2)

分析纯，20目-50目。使用前需通过检验，确认无目标化合物或目标化合物浓度低于方法检出限。可以采用马弗炉高温烘烤的方式除可能存在的有机物。

6 仪器和设备

6.1 气相色谱仪

具氢火焰检测器（FID）和电子捕获检测器（ECD）或其他离子化检测器。

6.2 电子天平

精度 0.0001 g。

6.3 采样器

聚四氟乙烯或不锈钢材质铁铲和不锈钢药勺。

6.4 棕色密实瓶

2 mL 具聚四氟乙烯衬垫和实心螺旋盖。

6.5 采样瓶

40 mL 棕色玻璃瓶，螺旋盖（带聚四氟乙烯涂层密封垫）。

6.6 顶空进样装置

顶空瓶（22 mL）、密封垫（聚四氟乙烯/硅氧烷材料）、瓶盖（螺旋盖或一次性使用的压盖）。

6.7 气密性注射器。

6.8 微量注射器

10 μL 、100 μL 。

6.9 马弗炉

6.10 便携式冷藏箱。

6.11 振荡器

振荡频率 150 次/ min，可固定顶空瓶。

7 样品

7.1 样品的采集与保存

7.1.1 样品采集

按照 HJ/T 166 的相关规定进行土壤样品的采集和保存。采集样品的工具应用金属制品，用前应经过净化处理。可在采样现场使用挥发性有机物测定的便携式仪器对样品进行浓度高低的初筛。所有样品均应至少采集 3 份平行样品。用铁铲或药勺将样品尽快采集到样品瓶（6.5）中，并尽量填满。快速清除掉样品瓶螺纹及外表面上粘附的样品，密封样品瓶。置于便携式冷藏箱内，带回实验室。

注 1：当样品中挥发性有机物浓度大于 1000 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 时，视该样品为高含量样品。

注 2：样品采集时切勿搅动土壤及沉积物，以免造成土壤及沉积物中有机物的挥发。

7.1.2 样品保存

样品送入实验室后应尽快分析。若不能立即分析，在4 °C以下密封保存，保存期限不超过7 d。样品存放区域应无有挥发性机物干扰。

7.2 试样的制备

7.2.1 低含量试样

实验室内取出样品瓶，待恢复至室温后，称取 2 g 样品置于顶空瓶中，迅速向顶空瓶中加入 10.0 mL 饱和氯化钠溶液（5.8）立即密封，在振荡器上振荡以 150 次/ min 的频率振荡 10 min，静置待测。

7.2.2 高含量试样

如果现场初步筛选挥发性有机物为高含量或低含量测定，结果大于 $1000 \mu\text{g/kg}$ 时应视为高含量试样。高含量试样制备如下，取出用于高含量样品测试的样品瓶，使其恢复至室温。称取 2g 样品置于顶空瓶中，迅速加入 10 mL 甲醇（5.4），密封，在振荡器上振荡以 150 次/ min 的频率振荡 10 min。静置沉降后，用一次性巴斯德玻璃吸液管移取约 1 mL 提取液至 2 mL 棕色玻璃瓶中，必要时，提取液可进行离心分离。该提取液可置于冷藏箱内 4℃下保存，保存期为 14 d。在分析之前将提取液恢复到室温后，向空的顶空瓶中加入 2 g 石英砂（5.9）、10mL 饱和氯化钠溶液（5.8）和 10~100 μL 甲醇提取液，立即密封，在振荡器上振荡以 150 次/ min 的频率振荡 10 min，静置待测。

注 3：若甲醇提取液中目标化合物浓度较高，可通过加入甲醇进行适当稀释。

注 4：若用高含量方法分析浓度值过低或未检出，应采用低含量方法重新分析样品。

7.3 空白试样的制备

7.3.1 低含量空白试样

以 2g 石英砂代替样品，按照 7.2.1 步骤制备低含量空白试样。

7.3.2 高含量空白试样

以 2g 石英砂（5.9）代替高含量样品，按照 7.2.2 步骤制备高含量空白试样。

7.4 干物质的测定

土壤样品干物质的测定按照 HJ 613 执行。

8 分析步骤

8.1 气相色谱条件

8.1.1 顶空进样器参考工作条件

加热平衡温度 85℃；加热平衡时间 50 min；取样针温度 100 ℃；传输线温度 110 ℃；传输线为经过惰性处理；内径为 0.32 mm 的石英毛细管柱；压力化平衡时间 1 min；进样时间为 0.2 min；拔针时间为 0.4 min。

8.1.2 气相色谱仪参考工作条件

升温程序：35℃（保持 5min） $\xrightarrow{4^\circ\text{C}/\text{min}}$ 150℃ $\xrightarrow{2^\circ\text{C}/\text{min}}$ 175℃ $\xrightarrow{10^\circ\text{C}/\text{min}}$ 230℃。进样口温度：220 ℃。检测器温度：250 ℃。载气：氮气；载气流量：1 mL/min；氢气流量：30 mL/min；空气流量：400 mL/min。进样方式为分流进样，分流比为 10:1。

8.1.3 标准曲线绘制

取 7 支顶空瓶，分别加入 2.00 g 石英砂、10.0 mL 饱和氯化钠溶液和一定量的标准使用液，立即密封，FID 配置目标化合物的加入量分别为 0、0.10 、0.20 、0.50、0.75、1.00 和 2.00 μg 7 个点的浓度，ECD 配置目标化合物的加入量分别为 0、0.05、0.10、0.20、0.50、0.75 和 1.00 μg 7 个点的浓度。将上

述配置好的标准系列样品在振荡器上以 150 次/ min 的频率振荡 10min，静置 10min 后进样。以峰面积为纵坐标，浓度为横坐标制做标准曲线。

8.2 样品检测

标准工作溶液和样液中各种 VOCs 的响应值均应在仪器的线性范围内。标准工作溶液和样液等体积分别进样测定。在上述色谱条件的参考保留时间见附录A和附录B。

8.3 空白试验

除不加试样外，均按上述操作步骤进行。

9 结果计算和表述

9.1 低含量样品结果计算

用色谱数据处理或按式（1）计算试样中各种VOCs的含量，计算结果需扣除空白值：

$$X_i = \frac{A_i \times c_{is} \times V}{A_{is} \times m \times w_{dm}} \quad (1)$$

式中：

X_i —试样中 VOCs(目标物)的含量，单位为微克每克 ($\mu\text{g/g}$)；

A_i —样液中 VOCs(目标物)的峰面积；

A_{is} —标准工作液中 VOCs(目标物)的峰面积；

c_{is} —标准工作液中 VOCs(目标物)的浓度，单位为微克每毫升 $\mu\text{g/mL}$ ；

V —样液最终定容体积，单位为毫升 (mL)；

m —最终样液代表的试样质量，单位为克 (g)。

w_{dm} —样品的干物质含量，%。

9.2 高含量样品结果计算

用色谱数据处理或按式（2）计算试样中各种 VOCs 的含量，计算结果需扣除空白值：

$$X_i = \frac{A_i \times c_{is} \times V}{A_{is} \times m \times w_{dm} \times V_i} \times 10 \quad (2)$$

式中：

10—提取液甲醇的体积；

V_i —用于顶空瓶测定的甲醇提取液体积，计算式中的其他符号表达同（1）

注：计算结果须扣除空白值，测定结果用平行测定的算术平均值表示，保留两位有效数字。

10 精密度和准确度

10.1 FID 精密度

实验室分别对浓度水平 0.100mg/kg、0.500mg/kg、0.900mg/kg 的土壤样品进行了精密度测定：实验室内相对标准偏差范围分别为 2.3%-12.0%、3.7%-9.6%、2.0%-9.1%。

10.2 ECD 精密度

实验室分别对浓度水平 0.050mg/kg、0.250mg/kg、0.450mg/kg 的土壤样品进行了精密度测定：实验室内相对标准偏差范围分别为 2.1%-15.5%、1.5%-13.9%、2.7%-14.8%。

10.3 FID 准确度

实验室分别对土壤样品加标浓度为 0.100mg/kg、0.500mg/kg、0.900mg/kg 进行了测定，38 种挥发性有机物的加标回收率范围分别为 76.0-117%、70.8-116%、53.2-100%。

10.4 ECD 准确度

实验室分别对土壤基体加标样品浓度为 0.050mg/kg、0.250mg/kg、0.450mg/kg 进行了测定，38 种挥发性有机物的加标回收率范围分别为 46.1%-147%、13.3%-152%、10.5%-145%。

11 质量保证和控制

11.1 空白实验

每批样品须至少测定 2 个空白试样，空白值应低于方法检测下限，否则应检查试验用水质量、试剂纯度、器皿洁净程度及仪器性能等。

11.2 校准有效性检查

每批样品分析均须绘制标准曲线，校准曲线的平均相关系数 $R^2 \geq 0.999$ 。

每分析 20 个样品需用一个校准曲线的中间浓度校准溶液进行校准核查，其测定结果与最近一次校准曲线该点浓度的平均相对偏差应 $\leq 10\%$ ，否则应重新绘制校准曲线。

11.3 精密度控制

每批样品应至少测定 10% 的平行双样，样品数量少于 10 个时，应至少测定一个平行双样，两次平行测定结果的相对偏差应 $\leq 10\%$ 。

11.4 准确度控制

每批样品至少分析两个有证标准物质质控样，有证标准物质测定结果与质控样指定值相差不得超过两倍不确定度，否则应重新制备样品。

12 废物处理

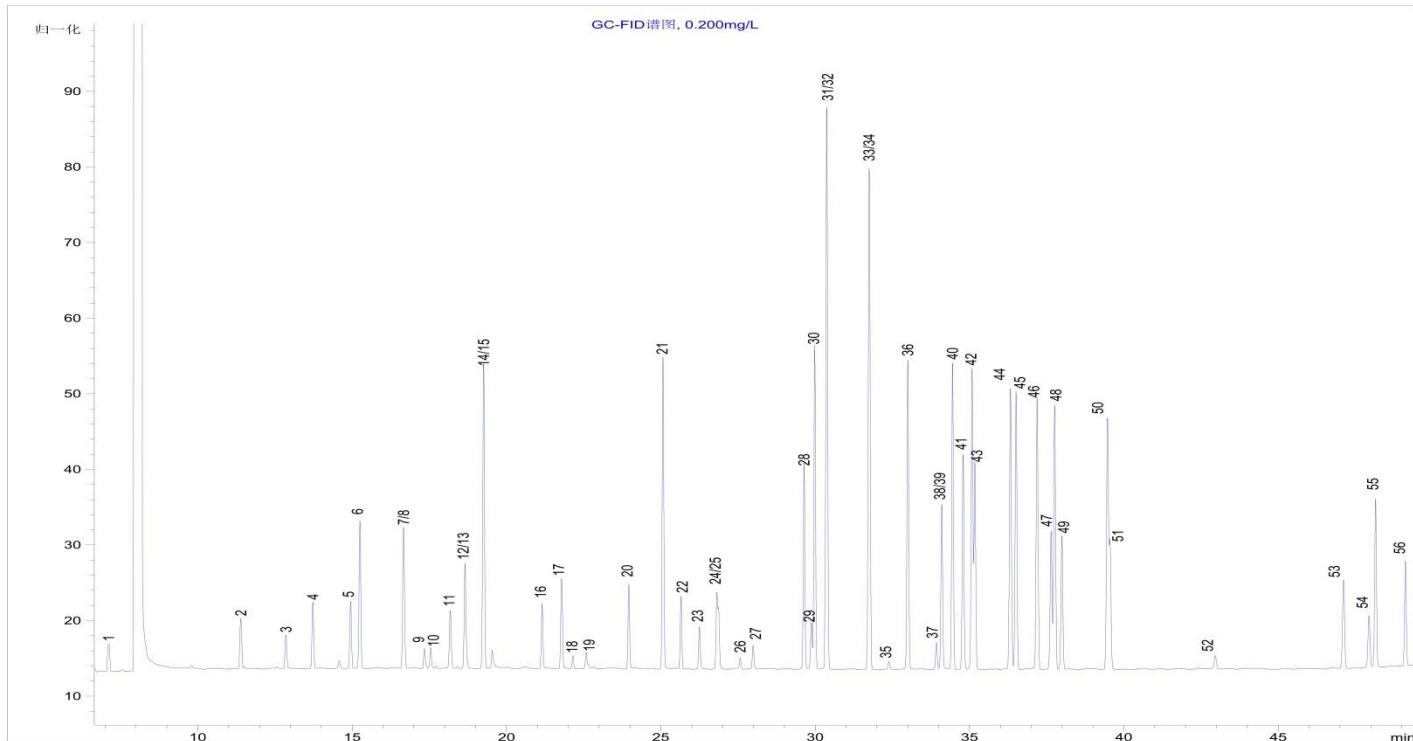
实验过程中产生的废液和废物应分类收集和保管，并送具有资质的单位统一处置。

附录 A

(资料性)

GC-FID 0.200 mg/L 浓度 56 种挥发性有机物谱图

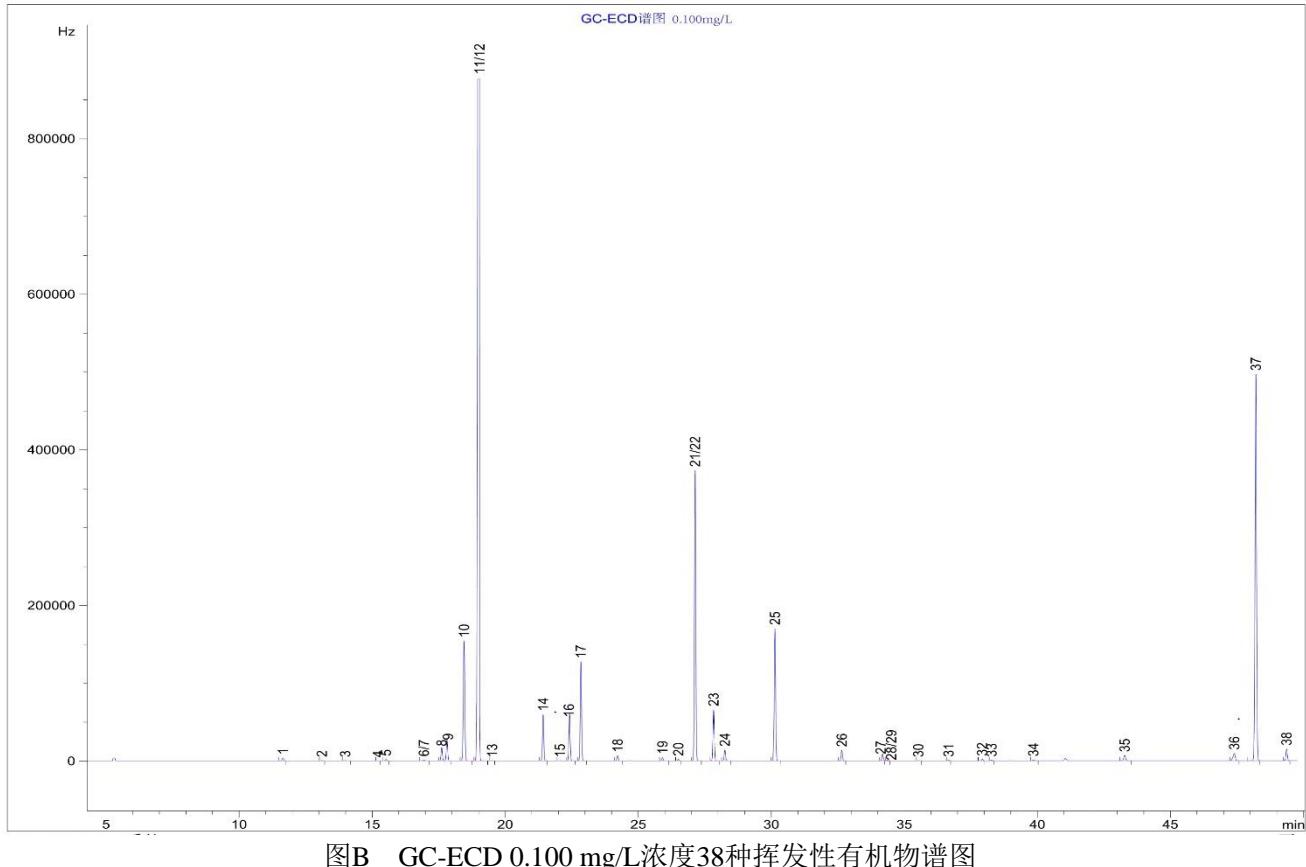
图A GC-FID 0.200 mg/L 浓度 56 种挥发性有机物谱图



说明:

出峰顺序: 1-氯乙烯; 2-1,1-二氯乙烯; 3-二氯甲烷; 4-反式-1,2-二氯乙烯; 5-1,1-二氯乙烷; 6-2-氯-1,3-丁二烯; 7/8-顺式-1,2-二氯乙烯/2,2-二氯丙烷; 9-溴氯甲烷; 10-三氯甲烷; 11-1,1,1-三氯乙烷; 12/13-1,1-二氯丙烯/四氯化碳; 14/15: 1,2-二氯乙烷/苯; 16-三氯乙烯; 17-1,2-二氯丙烷; 18-二溴甲烷; 19-一溴二氯甲烷; 20-顺式-1,3-二氯丙烯; 21-甲苯; 22-反式-1,3-二氯丙烯; 23-1,1,2-三氯乙烷; 24-四氯乙烯; 25-1,3-二氯丙烷; 26-二溴一氯甲烷; 27-1,2-二溴乙烷; 28-氯苯; 29-四氯乙烷; 30-乙苯; 31/32: 对/间-二甲苯; 33/34-邻-二甲苯/苯乙烯; 35-三溴甲烷; 36-异丙苯; 37-1,1,2,2-四氯乙烷; 38/39-溴苯/1,2,3-三氯丙烷; 40-正丙苯; 41-2-氯甲苯; 42-1,3,5-三甲基苯; 43-4-氯甲苯; 44-叔丁基苯; 45-1,2,4-三甲基苯; 46-仲丁基苯; 47-1,3-二氯苯; 48-4-异丙基甲苯; 49-1,4-二氯苯; 50-正丁基苯; 51-1,2-二氯苯; 52-1,2-二溴-3-氯丙烷; 53-1,2,4-三氯苯; 54-六氯丁二烯; 55-萘; 56-1,2,3-三氯苯。必要时可通过气相色谱质谱仪确认并标记56种挥发性有机物的出峰位置。

附录 B
(资料性)
GC-ECD 0.100 mg/L 浓度 38 种挥发性有机物谱图



图B GC-ECD 0.100 mg/L浓度38种挥发性有机物谱图

说明：

出峰顺序：1-1,1-二氯乙烯；2-二氯甲烷；3-反式-1,2-二氯乙烯；4-1,1-二氯乙烷；5-2-氯-1,3-丁二烯；6/7-顺式-1,2-二氯乙烯/2,2-二氯丙烷；8-溴氯甲烷；9-三氯甲烷；10-1,1,1-三氯乙烷；11/12-1,1-二氯丙烯/四氯化碳；13-1,2-二氯乙烷；14-三氯乙烯；15-1,2-二氯丙烷；16-二溴甲烷；17-一溴二氯甲烷；18-顺式-1,3-二氯丙烯-；19-反式-1,3-二氯丙烯；20-1,1,2-三氯乙烷；21/22-四氯乙烯/1,3-二氯丙烷；23-二溴一氯甲烷；24-1,2-二溴乙烷；25-1,1,1,2-四氯乙烷；26-三溴甲烷；27-1,1,2,2-四氯乙烷；28/29-溴苯/1,2,3-三氯丙烷；30-2-氯甲苯；31-4-氯甲苯；32-1,3-二氯苯；33-1,4-二氯苯；34-1,2-二氯苯；35-1,2-二溴-3-氯丙烷；36-1,2,4-三氯苯；37-六氯丁二烯；38-1,2,3-三氯苯。必要时可通过气相色谱质谱仪确认并标记38种挥发性有机物的出峰位置。