

附件 7

《土壤和沉积物 醛、酮类化合物的测定
高效液相色谱法（征求意见稿）》
编制说明

《土壤和沉积物 醛、酮类化合物的测定 高效液相色谱法》
标准编制组
二〇一八年五月

项目名称：土壤和沉积物 醛、酮类化合物的测定 高效液相色谱法

项目统一编号：2016-21

项目承担单位：天津市环境监测中心

编制组主要成员：关玉春、李利荣、崔连喜、张肇元、吴宇峰、王效国、

赵志强、杨华、王艳丽、刘殿甲

标准所技术管理负责人：朱静

监测司项目负责人：赵国华

目 录

1 项目背景.....	1
1.1 任务来源.....	1
1.2 工作过程.....	1
2 标准制修订的必要性.....	3
2.1 醛、酮类化合物的理化性质和环境危害.....	3
2.2 相关环保标准和环保工作的需要.....	10
2.3 污染物分析方法的最新进展.....	11
3 国内外相关分析方法研究.....	11
3.1 主要国家、地区及国际组织相关分析方法研究.....	11
3.2 国内相关标准分析方法研究.....	12
3.3 国内外相关文献报道的分析方法.....	15
3.4 本标准与国内外标准的异同.....	19
4 标准制修订的基本原则和技术路线.....	20
4.1 标准制修订的基本原则.....	20
4.2 标准主要技术内容.....	20
4.3 标准制修订的技术路线.....	21
5 方法研究报告.....	22
5.1 方法研究报告的目标.....	22
5.2 方法适用范围.....	22
5.3 规范性引用文件.....	22
5.4 方法原理.....	22
5.5 试剂和材料.....	23
5.6 仪器和设备.....	25
5.7 样品.....	25
5.8 分析步骤.....	41
5.9 结果计算与表示.....	43
5.10 注意事项.....	44
5.11 检出限和测定下限.....	44
5.12 精密度和准确度.....	46
5.13 质量保证和质量控制.....	52
5.14 方法的适用性.....	56
6 方法验证.....	87
6.1 方法验证方案.....	87
6.2 方法验证过程.....	89
6.3 方法验证数据取舍.....	89
6.4 方法验证结论.....	89
7 与开题报告的差异说明.....	99
8 标准实施建议.....	99
9 参考文献.....	99
附一：方法验证报告.....	104

《土壤和沉积物 醛、酮类化合物的测定

高效液相色谱法》编制说明

1 项目背景

1.1 任务来源

根据《关于开展 2016 年度国家环境保护标准项目实施工作的通知》（环办科技函〔2016〕633 号），按照《国家环境保护标准制修订工作管理办法》（国环规科技〔2017〕1 号）的有关要求，天津市环境监测中心承担《土壤和沉积物 醛、酮类的测定 液相色谱法》标准制订任务。项目统一编号为：2016-21。

1.2 工作过程

1.2.1 成立标准编制组

2016 年 4 月天津市环境监测中心接到环境保护部下达的任务后，立即成立了由中心实验室有机分析技术骨干人员组成的标准编制组。

1.2.2 国内外相关标准和资料调研

2016 年 5~6 月标准编制组根据标准制修订项目计划的要求，搜集国、内外有关液相色谱法测定土壤和沉积物中醛、酮类化合物的相关文献，包括醛、酮类化合物的理化性质、环境危害、相关法律、法规限值标准、研究现状、检测方法等资料。研究分析标准制订的必要性，并制定了工作方案。

1.2.3 编制开题报告和标准文本初稿

2016 年 7~8 月，重点调研了液相色谱法测定醛、酮类化合物的应用情况。包括国内外相关分析方法比较、研究与分析；研究确定标准适用范围和制修订技术路线；由技术人员对方法进行条件试验研究，确定分析方法标准主要技术内容。

2016 年 10~12 月，开展实验室内标准方法关键技术研究实验，包括方法前处理条件、仪器分析条件和方法精密度、准确度、检出限和线性范围以及质量保证和质量控制方法，编制标准草案和开题论证报告。

1.2.4 召开标准开题论证会

2017 年 1 月 17 日，由环境保护部环境监测司组织召开开题论证会，专家组听取了标准主编单位关于开题论证报告和标准草案的内容介绍，经质询、讨论，形成以下论证意见：

- (1) 标准主编单位提供的材料齐全、内容详实完整，格式规范；
- (2) 标准主编单位对国内外相关标准及文献进行了充分调研；
- (3) 本标准目标物选择合理，适用范围、主要内容及编制标准的技术路线可行。

专家组通过该标准的开题论证。提出以下修改意见和建议：

- (1) 标准题目“土壤和沉积物 醛、酮类的测定 液相色谱法”变更为“土壤和沉积物 醛、酮类化合物的测定 高效液相色谱法”；
- (2) 在开题报告中完善目标物的污染来源；细化方法验证方案，选择有代表性的样品进行方法验证；
- (3) 按照《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》(HJ 168-2010)和《国家环境污染物监测方法标准制修订工作暂行要求》(环科函〔2009〕10号)的要求开展实验、验证和标准草案的编制工作。

1.2.5 完善方法草案和编制说明

2017年1~5月根据开题论证专家组的意见，完善方法草案和编制说明，制定方法验证方案。

1.2.6 召开方法验证方案专家研讨会

2017年5月天津市环境监测中心组织由中国环境监测总站、国家环境分析测试中心、南京市环境监测中心站和沈阳市环境监测中心站等单位专家组成的专家组，对标准研究过程中提出的问题及验证方案进行了充分讨论，明确了验证方案。提出具体的意见和建议：

- (1) 在标准文本附录中增加不同色谱柱的参考色谱图；
- (2) 补充增加萃取剂用量及减少萃取次数的实验；
- (3) 标准制定单位对不同类型土壤和沉积物进行适用性验证后，验证单位可只选择当地1种土壤和1种沉积物分别进行方法特性指标验证；
- (4) 鉴于液液萃取和固相萃取结果无显著性差异，可各选择3家实验室进行液液萃取或固相萃取方式进行验证；
- (5) 标准制定单位选择的方法验证单位合理可行。

1.2.7 组织方法验证

2017年6-10月组织6家具有相关资质的实验室进行方法验证。六家实验室分别为国家环境分析测试中心、上海市环境监测中心、沈阳市环境监测中心站、青岛市环境监测中心站、天津市产品质量监督检测技术研究院和天津市滨海新区环境保护监测站。2017年11月汇总验证结果，并形成方法验证报告、方法征求意见稿标准文本和编制说明。

1.2.8 召开征求意见稿技术审查会

2018年3月7日，由环境监测司组织召开征求意见稿技术审查会，审查委员会听取了标准主

编单位所作的标准方法研究报告和验证报告的内容介绍，经质询、讨论，形成以下审查意见：

- (1) 标准主编单位提供的材料齐全、内容完整；
- (2) 标准主编单位对国内外相关标准及文献进行了充分调研；
- (3) 标准定位准确，技术路线合理可行，研究内容充分，方法验证结果可靠。

审查委员会通过该标准征求意见稿的技术审查。建议按照以下意见修改完善后，提请公开征求意见：

(1) 编制说明中补充国内外相关标准方法与本标准的关系、检测波长的说明、超高效液相色谱仪的色谱图、提取时间条件实验的数据表；完善方法适用性中实际样品色谱图。

(2) 标准文本中完善方法原理的表述；根据实验数据适当延长样品保存时间；在质控指标中单独描述丙酮的准确度控制要求；规范方法检出限、重复性限、再现性限的有效数字保留。

(3) 按照《环境监测分析方法标准制订技术导则》(HJ 168-2010) 和《环境保护标准编制出版技术指南》(HJ 565-2010) 对标准文本和编制说明进行编辑性修改。

会后，编制组根据与会专家的修改意见对本标准征求意见稿进行了修改和完善，因为本方法主要针对普通高效液相色谱仪，编制组现有条件下无合适的超高效液相色谱柱，因此无法给出超高效液相色谱仪的色谱图，其他已按专家意见进行了修改和完善，待公开征求意见。

2 标准制修订的必要性

2.1 醛、酮类化合物的理化性质和环境危害

2.1.1 醛、酮类化合物的理化性质

醛、酮类化合物均为含羰基的有机物，在常温常压下，除甲醛为气体外，低级的饱和醛、酮均为液体，高级醛、酮为固体。低级的醛、酮多具有强烈的刺激气味。由于羰基的极性较大，所以醛、酮类化合物的沸点要比相对分子质量接近的烃类或醚类高，而由于分子间不能形成氢键，沸点又比相对分子质量接近的酸和醇低。由于醛、酮类化合物可以与水形成氢键，少于五个碳原子的醛、酮类化合物在水中溶解性都很强。

醛、酮类化合物化学性质活泼，羰基容易进行亲核加成反应，如可以和氨的衍生物加成生成肟；碱性条件下，醛酮类会自身发生羟醛缩合反应，使碳链增长。此外，醛、酮类化合物还具有一定的氧化还原性，可以被氧化生成酸或者还原生成醇。具体详见表 2-1。

2.1.2 土壤中醛、酮类化合物的来源

到目前为止，还没有发现土壤中大量产生醛、酮类污染物的天然来源，土壤中的醛、酮类污染物主要是人类生产活动造成的。2016 年，我国甲醛行业共有企业一百多家，产能 3200 万吨，占世界 50%以上，丙酮行业产能 192.55 万吨。其他醛、酮类化合物产能也在万吨级别以上。印染、制药、农药生产、化工等企业大量使用醛、酮类化合物，运输储存过程中泄露的污染物和排放的

废水进入土壤是醛、酮类化合物重要的污染源。此外，大气中甲醛、乙醛、丙酮、苯甲醛等化合物时有检出，这些污染物随干、湿沉降进入土壤，也是土壤醛、酮类化合物重要的污染源。具体详见表 2-1。

2.1.3 土壤中醛、酮类化合物的毒性和危害

醛、酮类化合物是重要的污染物之一。无论在大气还是在水体中，甚至在食物、植物等方面，均受到了广泛关注。醛、酮类化合物大多有刺激性和毒性，对人的眼睛、鼻子、皮肤、肺、呼吸道有强烈刺激作用，且有“三致”作用^[1~8]。实验室研究表明，高浓度的甲醛环境对老鼠有致癌作用；研究还表明，甲醛容易与细胞亲核物质发生化学反应，导致 DNA 损伤，甲醛对神经系统、免疫系统、肝脏等都有损害，长期吸入含甲醛的空气可导致慢性呼吸道疾病、妇科疾病患病率增加。其他的一些醛、酮类化合物，尤其是丙烯醛和丙醛，即使在浓度很低的情况下也可引起眼睛、皮肤和上呼吸道黏膜刺激作用^[9]。因此国际癌症机构已将甲醛列为一类致癌物，乙醛和丙烯醛已被联合国卫生组织认定为可疑致癌物。丙烯醛是 EPA 优先控制污染物。醛、酮类化合物对农业的危害较大，近 10 多年来在我国发生过几次较大的农业污染事故，主要原因是用含醛类超标的污水灌溉农田或是施用化工行业中的废酸制成的磷肥。

醛、酮类化合物的理化性质、用途和环境危害见表 2-1。

表 2-1 醛、酮类化合物的理化性质、用途和环境危害

序号	醛酮类化合物	CAS 号	化学式	理化性质	用途来源	毒性危害
1	甲醛 Formaldehyde	50-00-0	CH ₂ O	密度 0.815 g/cm ³ ，分子量 30.03，熔点 -92℃，沸点 -19.5℃。无色，有强烈刺激性气味。易溶于水、醇醚。在常温下是气态，通常以水溶液和气态形式出现。	甲醛广泛用于制造树脂、橡胶、塑料、农药、消毒剂等工业产品，其大量存在于建筑材料中。还存在于各类装饰材料如贴壁布、壁纸、化纤地毯、泡沫塑料、油漆、涂料和一些纺织品内。甲醛挥发释放到空气中，造成室内环境甲醛污染。甲醛水溶液又称为福尔马林，在工业、医学方面有着广泛的用途。	甲醛有刺激性气味，对皮肤黏膜有刺激作用，有致癌、致突变性。低浓度的甲醛会引起眼红、喉咙疼痛、胸闷、气喘、皮炎等不适症状；高浓度的甲醛会引起急性中毒，造成咽喉灼痛、呼吸困难、肺气肿、肝转氨酶升高等症状。长期接触甲醛会造成神经衰弱、呼吸功能障碍、肝中毒性病变。
2	乙醛 Acetaldehyde	75-07-0	CH ₃ CHO	又名醋醛，密度 0.783 g/cm ³ ，分子量 44.05，熔点 -121℃，沸点 20.8℃，无色易流动液体，有刺激性臭味，易燃易挥发。能跟水、乙醇、乙醚、氯仿等互溶。	乙醛是有机化学合成工业中一种重要的中间体。主要用途是制醋酸、醋酸乙酯、丁醇、2-乙基己醇以及季戊四醇、吡啶、三氯乙醛等。空气中碳氢化合物在光化学作用下也可以生成乙醛。	乙醛具有致畸性。慢性毒性类似于酒精中毒，表现有体重减轻、智力丧失、精神障碍、视听幻觉。乙醛具有刺激性，低浓度引起眼、鼻刺激症状和支气管炎。高浓度有麻醉性，表现有头痛、嗜睡、神志不清，可致死。
3	丙醛 Propionaldehyde	123-38-6	C ₃ H ₆ O	密度 0.80 g/cm ³ ，分子量 58.05，熔点 -81℃，沸点 48℃，无色易燃液体。有刺激性。可溶于水，可与乙醇和乙醚混溶。	丙醛主要用于生产丙酸、丙醇、三羟甲基乙烷以及丙酮肟等化工中间体，大量用于橡胶、油漆、塑料、除草剂、轻纺、橡胶助剂方面的精细化学品生产。	丙醛有刺激性，刺激眼睛、呼吸系统和皮肤。高浓度丙醛会造成支气管炎，肺炎，肺气肿。

序号	醛酮类化合物	CAS 号	化学式	理化性质	用途来源	毒性危害
4	丙酮 Acetone	67-64-1	C ₃ H ₆ O	密度 0.788 g/cm ³ ，分子量 58.08，熔点-94.6℃，沸点 56.5℃。无色透明液体，有特殊的辛辣气味。易溶于水和甲醇、乙醇、乙醚、氯仿、吡啶等有机溶剂。易燃、易挥发，化学性质较活泼。易燃，易制毒。	丙酮是重要的有机合成原料，用于生产环氧树脂、聚碳酸酯、有机玻璃、医药、农药等。也是良好溶剂，用于涂料、黏结剂、钢瓶乙炔等。也用作稀释剂、清洗剂、萃取剂。还是制造醋酐、双丙酮醇、氯仿、碘仿、环氧树脂、聚异戊二烯橡胶、甲基丙烯酸甲酯等的重要原料。在无烟火药、赛璐珞、醋酸纤维、喷漆等工业中用作溶剂；在油脂等工业中用作提取剂。	丙酮急性中毒对中枢神经系统有麻醉作用，出现乏力、恶心、头痛、头晕、易激动。重者发生呕吐、气急、痉挛，甚至昏迷。对眼、鼻、喉有刺激性。口服后，先有口唇、咽喉有烧灼感，后出现口干、呕吐、昏迷、酸中毒和酮症。长期接触丙酮会出现眩晕、灼烧感、咽炎、支气管炎、乏力、易激动等现象。皮肤长期反复接触可致皮炎。其蒸气与空气可形成爆炸性混合物，遇明火、高热极易燃烧爆炸。
5	丁醛 Butyraldehyde	123-72-8	C ₄ H ₈ O	密度 0.817 g/cm ³ ，分子量 72.11，熔点-96℃，沸点 75℃，无色透明液体，易燃烧，有窒息性醛味。微溶于水，能与乙醇、乙醚、乙酸乙酯、丙酮、甲苯及多种其他有机溶剂和油类混溶。	丁醛是重要的中间体，用于合成多种有机化合物。大量用作树脂、塑料增塑剂、硫化促进剂、杀虫剂等中间体。	丁醛具有刺激性，对眼、呼吸道粘膜及皮肤有强烈刺激性。吸入可引起喉和支气管的炎症、水肿和痉挛，化学性肺炎、肺水肿，并出现麻醉作用。长期或反复接触对个别敏感者可引起变态反应。
6	正戊醛 Valeraldehyde	110-62-3	C ₅ H ₁₀ O	密度 0.81 g/cm ³ ，分子量 86.13，熔点-91.1℃，沸点 103℃，无色液体，易燃，其蒸气与空气可形成爆炸性混合物。微溶于水，溶于乙醇、乙醚。	正戊醛是工业中的重要中间体，用于橡胶促进剂和润滑油添加剂二戊基二硫化磷酸盐的生产，在医药、农药行业的用量不断增加。	具有刺激性，对眼及上呼吸道粘膜有刺激作用。

序号	醛酮类化合物	CAS 号	化学式	理化性质	用途来源	毒性危害
7	异戊醛 3-Methyl butanal	590-86-3	C ₅ H ₁₀ O	密度 86.13 g/cm ³ ，沸点 92~93℃，分子量 0.797~0.798，易燃，可溶于水、乙醇、丙二醇和其他有机溶剂中。无色液体，具有强烈令人恶心的气息。	异戊醛是制造异戊酸的原料和中间体，重要的工业原料。尤其是做为维生素 E 的合成原料，用量极大。故制药等行业的工业废水为其主要污染源。	异戊醛对眼睛、粘膜和上呼吸道有刺激作用。中毒表现为胸部压迫感、头痛、食欲丧失、恶心、呕吐、软弱等。
8	己醛 Caproaldehyde	66-25-1	C ₆ H ₁₂ O	密度 0.816 g/cm ³ ，分子量 100.16，熔点-56.3℃，沸点 128.7℃，无色液体，极微量溶于水，溶于乙醇等有机溶剂，易燃，有刺激性。呈生的油脂和青草气及苹果香味。	己醛是合成香料的中间体，制药工业的重要原料，可用作增塑剂、橡胶、树脂、杀虫剂的有机合成。	己醛对眼睛、粘膜和上呼吸道有刺激作用，造成咳嗽、流泪、流涎以及恶心、头痛、胸骨后疼痛和呼吸困难等。
9	丙烯醛 Acrolein	107-02-8	C ₃ H ₄ O	密度 0.84 g/cm ³ ，分子量 56.06，熔点-87.7℃，沸点 52.5℃。无色透明液体，有恶臭味，易溶于水、乙醇、乙醚、石蜡烃、甲苯、二甲苯、氯仿、甲醇、乙二醚、乙醛、丙酮、乙酸、丙烯酸和乙酸乙酯。	丙烯醛是一种重要的有机化工产品及其原料，主要用于制备动物饲料添加剂蛋氨酸，在石油开采、造纸及水处理、甚至医疗行业也有广泛应用。	丙烯醛极度易燃，高毒，具强刺激性。蒸气会损害呼吸道，出现咽喉炎、胸部压迫感、支气管炎等症状；大量吸入可致肺炎、肺水肿，还可出现休克、肾炎及心力衰竭。可致死。

序号	醛酮类化合物	CAS 号	化学式	理化性质	用途来源	毒性危害
10	苯甲醛 Benzaldehyde	100-52-7	C ₇ H ₆ O	密度 1.04 g/cm ³ ，分子量 106.12，沸点 178~185℃，熔点-26℃。无色液体，具有特殊的杏仁气味。易燃，有毒，容易被空气氧化。微溶于水，能与乙醇、苯、氯仿等混溶。	苯甲醛是重要的化工原料，可以用于医药行业和染料工业的有机合成。此外还用作油漆消泡剂、氯乙烯悬浮聚合釜阻垢剂、抗摩润滑剂等。	苯甲醛可燃，有毒，具刺激性。对眼睛、呼吸道粘膜有一定的刺激作用。由于其挥发性低，其刺激作用不足以引致严重危害。
11	丁烯醛 Crotonaldehyde	4170-30-3	C ₄ H ₆ O	密度 0.850 g/cm ³ ，分子量 70.09，熔点-69℃。沸点 102.2℃。无色透明液体，有窒息性刺激气味。易燃，易氧化。	丁烯醛是重要的有机合成原料，用于制取丁醛、丁醇、2-乙基己醇、山梨酸、3-甲氧基丁醛、3-甲氧基丁醇、丁烯酸、喹哪啶、顺丁烯二酸酐及吡啶系产品。	丁烯醛皮肤接触有灼烧痛感，长期吸入使人记忆力衰退，对黏膜组织有破坏作用。其蒸气对眼及呼吸道有毒，为极强的催泪剂。
12	2,5-二甲基苯甲醛 2,5-Dimethyl Benzaldehyde	5779-94-2	C ₉ H ₁₀ O	密度 0.95 g/cm ³ ，分子量 134.18，无色液体有苦杏仁气味。熔点 -35℃，沸点 200℃。	2,5-二甲基苯甲醛是重要的化工原料，主要用作香精、医药、塑料助剂等有机合成中间体。	刺激眼睛、呼吸系统和皮肤。
13	2-甲基苯甲醛 o-Tolualdehyde	529-20-4	C ₈ H ₈ O	密度 1.039 g/cm ³ ，分子量 120.15，无色液体，沸点 200℃。具有苦杏仁香味。	2-甲基苯甲醛是合成医药、染料及添加剂等精细化学品的中间体。	刺激眼睛、呼吸系统和皮肤。

序号	醛酮类 化合物	CAS 号	化学式	理化性质	用途来源	毒性危害
14	3-甲基苯甲醛 m-Tolualdehyde	620-23-5	C ₈ H ₈ O	沸点 199℃，密度 1.019 g/cm ³ ，易溶于醇、醚，而难溶于水。具有苦杏仁香味。	主要用作有机合成中间体。	刺激眼睛、呼吸系统和皮肤。
15	4-甲基苯甲醛 p-Tolualdehyde	104-87-0	C ₈ H ₈ O	密度 1.019 g/cm ³ ，分子量 120.15，熔点 -6℃，沸点 204-205℃。无色液体，呈樱桃似香气。溶于乙醇、乙醚，微溶于水。	4-甲基苯甲醛是重要的有机合成中间体，用于香料、三苯甲烷染料等的合成。此外也是合成纤维、合成香料、医药和聚合物添加剂的原料。	刺激眼睛、呼吸系统和皮肤。

2.2 相关环保标准和环保工作的需要

在我国现行的土壤环境质量标准中，尚未涉及醛、酮类化合物的排放（控制）标准，但随着《土壤污染防治行动计划》的推进实施，土壤环境污染越来越受到重视，醛酮类作为重要的化工原料，使用量大，有很大的环境风险，有必要制定土壤和沉积物中醛、酮类化合物快速准确的测定方法，为污染物的测定提供依据，为环保工作的开展提供支持。

国内现有各质量标准限值详见表 2-2。

表 2-2 现有各相关质量标准限值

化合物名称		甲醛	乙醛	丙烯醛
《地表水环境质量标准》（GB3838-2002）		0.9 mg/L	0.05 mg/L	0.1 mg/L
《室内空气质量标准》（GB/T18883-2002）		0.10 mg/m ³	——	——
《居室空气中甲醛的卫生标准》 （GB/T1627-1995）		0.08 mg/m ³	——	——
《大气综合排放标准》 中（1997 年 1 月 1 日前 建成的单位）现有污染 源大气污染物排放限值	最高允许 排放浓度	30 mg/m ³	150 mg/m ³	20 mg/m ³
	无组织排放 浓度限值	0.25 mg/m ³	0.05 mg/m ³	0.75 mg/m ³
《大气综合排放标准》 中（1997 年 1 月 1 日后 建成的单位）新污染源 大气污染物排放限值	最高允许 排放浓度	25 mg/m ³	125 mg/m ³	16 mg/m ³
	无组织排放 浓度限值	0.02 mg/m ³	0.040 mg/m ³	0.40 mg/m ³

美国 EPA 规定了通用土壤的筛选值 Generic SSLs（organic），其中丙酮摄取浓度为 7800 mg/kg，土壤挥发吸入浓度为 10000 mg/kg。向地下水迁移值稀释因子为 20 时为 16 mg/kg，稀释因子为 1 时为 0.8 mg/kg。详见表 2-3。

表 2-3 美国 EPA 通用土壤筛选值

CAS NO.	化合物	摄取浓度 (mg/kg)	挥发性物质吸入 浓度 (mg/kg)	向地下水迁移浓度 (mg/kg)	
				稀释因子为 20 时	稀释因子为 1 时
67-64-1	丙酮	7800	1.0×10 ⁵	16	0.8

2.3 污染物分析方法的最新进展

随着环境监测事业的发展，有机污染物分析逐步成为当前重要的研究方向之一，近年来国家在环境保护方面的投入不断增加，分析测试仪器设备不断完备，新的科技手段不断应用到监测工作中，亟需开发新的检测分析方法以适应形势的需要。除 DNPH 衍生液相色谱法和液相色谱/质谱法外，目前用于测定土壤和沉积物中醛、酮类化合物的方法主要有吹扫捕集气相色谱法、吹扫捕集气相色谱质谱法等。这些方法的缺点主要是醛、酮类化合物在气相色谱和气相色谱质谱上峰型不好，响应较差；测定醛、酮类化合物种类少，只能测定低碳数化合物不能测定较高碳数的醛酮。液相色谱质谱法虽然在目标物定性方面较液相色谱法更加优异，但因其仪器价格昂贵，难以普及。目前测定土壤和沉积物中的醛、酮类化合物一般采用 DNPH 衍生-液相色谱法。该方法前处理过程通过浸泡或振荡将醛、酮类化合物提取到水相中，并加入 DNPH 衍生剂进行衍生，经萃取、浓缩后，进液相色谱分析。

环境土壤样品中被测物浓度一般较低，背景干扰大，使用高效液相色谱技术，不用高温加热，保证了被测物质的稳定性，同时大大减少了基体干扰对测定的影响，降低了分析方法检测限，提高了分析灵敏度和准确度。由于液相色谱在测定醛、酮类化合物方面具有无可比拟的优点，并且随着技术的发展，液相色谱的准确度和分析效率有了很大的提高。因此使用液相色谱技术测定土壤沉积物中醛酮类有机化合物可以提高测定的精密度、准确度和分析效率，对于完善土壤和沉积物监测分析方法体系的建立、保护环境、保障人民健康，具有重要的意义。

3 国内外相关分析方法研究

3.1 主要国家、地区及国际组织相关分析方法研究

国外对醛、酮类化合物的测定方法主要是美国 EPA 方法以及相关文献方法。美国 EPA 方法中水、土、气介质中醛酮类化合物的测定原理均为 DNPH 衍生化处理，二氯甲烷进行液液萃取或固相萃取，液相色谱法分析。其中 EPA8315A 只是提到该方法适用于土壤，但是土壤醛酮测试相关技术指标要求，如检出限、精密度和准确度等均未在方法中列出。本方法与 EPA 8315A 方法原理相同，编制组根据方法研究实验结论，得出了样品保存、提取、衍生以及仪器分析过程中的最佳条件，可以说是在 EPA 8315A 方法的基础上进行了一定的优化和补充，并确定了详细的方法技术指标，使得方法更加适合中国环境现状。主要国家、地区及国际组织关于醛、酮类化合物的标准方法见表 3-1。

表 3-1 国外标准方法

标准来源	标准编号	目标化合物	贮存条件	前处理	分析方法	检出限	适用范围
美国 EPA	8315A	甲醛、乙醛、丙酮、丙烯醛、苯甲醛、丁醛、丁烯醛、环己酮、癸醛、2,5-二甲基苯甲醛、庚醛、己醛、异戊醛、壬醛、辛醛、戊醛、丙醛、间甲基苯甲醛、邻甲基苯甲醛、对甲基苯甲醛	4℃以下， 避光保存	DNPH 衍生化处理，二氯甲烷进行液液萃取或固相萃取	液相色谱法	5.9-110.2 μg/L	水样、 土壤和 废弃物、 烟道气、室内 空气
美国 EPA	554	甲醛、乙醛、丙醛、丁醛、戊醛、壬醛、庚醛、己醛、癸醛、环己酮、丁烯醛	4℃以下， 避光保存	DNPH 衍生化处理，二氯甲烷进行液液萃取或固相萃取	液相色谱法	3.3-69.0 μg/L	饮用水
美国 EPA	TO-11	甲醛、乙醛、丙酮、丙烯醛、丙醛、苯甲醛、丁醛、丁烯醛、2,4-二甲基苯甲醛、己醛、异戊醛、戊醛、间甲基苯甲醛、邻甲基苯甲醛、对甲基苯甲醛	4℃以下， 避光保存	用预涂酸化 2,4-二硝基苯肼的硅胶管来采集空气，乙腈解吸附并洗脱	液相色谱法	-	环境空气
美国 CARB	1004	甲醛、乙醛、丙酮、丙烯醛、丙醛、苯甲醛、2-丁醛、异丁烯醛、丁醛、己醛、戊醛、间甲基苯甲醛、丁烯醛	4℃以下， 避光保存	用预涂酸化 2,4-二硝基苯肼的硅胶管来采集空气，乙腈解吸附并洗脱	液相色谱法	-	汽车尾气
美国 EPA	IP-6A, IP-6B, IP-6C	甲醛、乙醛、丙酮、丙烯醛、丙醛、苯甲醛、丁醛、丁烯醛、2,4-二甲基苯甲醛、己醛、异戊醛、戊醛、间甲基苯甲醛、邻甲基苯甲醛、对甲基苯甲醛	4℃以下， 避光保存	用预涂酸化 2,4-二硝基苯肼的硅胶管来采集空气，乙腈解吸附并洗脱	液相色谱法	-	室内空气

3.2 国内相关标准分析方法研究

国内出台的关于醛酮类化合物的标准主要针对水、气介质，涉及土壤和沉积物中醛酮类化合物测定的只有 HJ679-2013，但其涉及醛酮类目标物质只有丙烯醛，不能满足监测需求。目前测定气中多种醛酮化合物的方法有 HJ 683-2014 和 HJ/T 400-2007，均采用 DNPH 衍生柱采集醛酮类化合

物，衍生后经乙腈洗脱进入液相色谱分析的原理进行分析。我国关于醛、酮类化合物的标准方法见表 3-2。

表 3-2 国内标准方法

标准来源	标准名称及编号	目标化合物	储存条件	前处理	分析方法	检出限	适用范围
环境保护部	固体废物 丙烯醛、丙烯腈和乙腈的测定 顶空-气相色谱法 (HJ 874-2017)	丙烯醛	4℃以下 避光保存	——	顶空-气相色谱法	固体废物浸出液体积为 10ml 时，丙烯醛、的方法检出限为 0.05mg/L	固体废物
环境保护部	水质 丙烯腈和丙烯醛的测定 吹扫捕集/气相色谱法 (HJ 806-2016)	丙烯醛	4℃以下 避光保存	——	吹扫捕集/气相色谱法	0.003 mg/L	地表水、地下水、海水、工业废水、生活污水
环境保护部	土壤和沉积物 丙烯醛、丙烯腈、乙腈的测定 顶空-气相色谱法 (HJ 679-2013)	丙烯醛	4℃以下 避光保存	——	顶空-气相色谱法	0.4mg/kg	土壤、沉积物
环境保护部	空气醛、酮类化合物的测定 高效液相色谱法 (HJ 683-2014)	甲醛、乙醛、丙烯醛、丙酮、丙醛、丁烯醛、甲基丙烯醛、2-丁酮、正丁醛、苯甲醛、戊醛、间甲基苯甲醛、己醛	4℃以下 避光保存	预先预备的涂着酸化 2,4-二硝基苯肼的硅胶管来采集空气，生成稳定有颜色的腙类化合物，乙腈使醛和酮的衍生物从管上解吸附并洗脱出来	液相色谱法	0.28-1.69 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	环境空气

标准来源	标准名称及编号	目标化合物	储存条件	前处理	分析方法	检出限	适用范围
环境保护部	车内挥发性有机物和醛酮类物质采样测定方法 HJ/T 400-2007	甲醛、乙醛、丙烯醛、丙酮、丙醛、丁烯醛、丁酮、甲基丙烯醛、环己酮、丁醛、苯甲醛、戊醛、甲基苯甲醛、己醛	4℃以下，避光保存	预先预备的涂着酸化 2,4-二硝基苯肼的硅胶管来采集空气，生成稳定有颜色的腙类化合物，乙腈使醛和酮的衍生物从管上解吸附并洗脱出来	液相色谱法	-	车内空气

3.3 国内外相关文献报道的分析方法

根据国内外相关文献, 比较常用的测定醛酮类有机物的方法有光度法、荧光法、傅里叶变换红外光谱法、示波极谱法和色谱法等。

3.3.1 光度法

光度法常用于测定甲醛, 通常用的显色剂有酚试剂和乙酰丙酮。酚试剂分光光度法测定甲醛原理是用甲醛与酚试剂反应生成嗪, 在 Fe^{3+} 存在的条件下, 嗪与酚试剂的氧化产物反应生成蓝绿色化合物, 在波长 630 nm 下测定; 乙酰丙酮分光光度法基本原理是利用甲醛与乙酰丙酮及氨生成 2,6-二甲基-3,5-二乙酰基-1,4-二氢吡啶的黄色化合物, 然后在波长 414 nm 下测定^[10]。印楠^[11]利用此法测度了废水中的甲醛, 回收率为 92.6~116 %, 相对标准偏差小于 5 %。

近年来, 王小波等人^[12]发现在硫酸介质中甲醛对溴酸钾氧化甲基橙的反应具有明显的催化作用, 该催化反应具有一定的诱导期。基于这点, 他们建立了测定微量甲醛的催化动力学光度法。方法线性范围为 0.022~1.453 $\mu\text{g}/\text{ml}$, 在浓度水平为 0.727 $\mu\text{g}/\text{ml}$, 4 次平行测定的 RSD 为 4.48 %。利用此法测定了水发食品牛百叶和虾仁中甲醛的含量, 结果和国标的乙酰丙酮比色法所测结果一致。

光度法是测定醛类物质最简单的方法, 但它测定的组分少, 干扰严重, 易受酚以及胺的干扰, 造成假阳性, 灵敏度低, 准确度较差。

3.3.2 荧光法

荧光法测定醛类化合物是基于 Hantzsch 反应原理, 两分子的二酮与一分子的醛和一分子的胺在一定条件下反应生成吡啶衍生物。当二酮为乙酰丙酮时, 产物为二乙酰基二氢二甲基吡啶, 醛的反应实质上是醛基起作用, 故可用来测定一些体系的醛类化合物。甲醛衍生物的荧光最强, 而其它醛类衍生物产生的荧光很弱, 因此可用来选择性的检测甲醛。甲醛与乙酰丙酮在 95℃ 反应, 检出限可达 $30 \times 10^{-12} \phi$ ^[13] (ϕ : 体积分数, 是一种浓度的表示方法)。甲醛与 1,3-环己二酮(CHD)反应生成一个强荧光物, 甲醛的检出限可达到 $9 \times 10^{-12} \phi$ ^[14,15]。

段鸿莺等^[16]用乙酰丙酮荧光测定水溶液中的甲醛, 在钼酸铵、柠檬酸铵、醋酸铵的作用下, 乙酰丙酮和甲醛可快速进行反应, 24s 内生成稳定产物, 甲醛的检测线性范围为 0.4~1.0 $\mu\text{g}/\text{L}$ 。樊静等^[17]根据甲醛可催化溴酸钾氧化罗丹明 6 G, 使其荧光猝灭的性质, 建立了催化荧光动力学分析法测定痕量甲醛。以 348.4 nm 光为激发光, 548.3 nm 光为发射光, 测定溶液的荧光强度 F, F 与甲醛浓度有线性关系, 以此测定甲醛浓度, 方法的线性范围为 20-160 $\mu\text{g}/\text{L}$, 检出限 5.8 $\mu\text{g}/\text{L}$ 。该方法由于能实时检测甲醛, 灵敏度高, 被用在甲醛含量很低环境下的检测。

荧光法虽然快速, 简便, 但由于要受到吸收剂、pH、温度、波长和取代基等干扰因素的影响, 使得在测量低浓度醛、酮类化合物时, 灵敏度和精确度都很低。

3.3.3 傅里叶变换红外光谱法 (FTIR)

由于 FTIR 光谱法具有快速、方便等特点, 很适合于现场分析, 所以美国国家环保局将 FTIR 光谱法列为固定污染源大气毒物现场检测方法。在该法中, 甲醛的检测是通过特征 2779 和 2781.5 cm^{-1} 吸收峰来检测的, 红外光束经过近 2 km 的多级反射光程到达样品池, 方法的检出限约为 $4 \times 10^{-9} \phi$ 。最近, 也有人利用太阳光和月光作为光源来检测甲醛^[18]。张云等^[19]利用气相色谱进行醛酮类混合物的辅助定性和并验证了 FTIR 光谱法所得到的定量结果, 结果表明, 可以依靠 FTIR 光谱法来解决醛酮类混合物的定性问题, 9 种醛酮的 FTIR 光谱的特征峰吸光度值与浓度间存在良好的线性关系, FTIR 光谱法定量的百分误差在 0.9 %~6.2 %之间, 准确度可以满足一般分析工作的要求。但此方法只用于大气的检测, 无法进行水样和土样的检测。

3.3.4 示波极谱法

示波极谱法是一种快速的分析技术, 甲醛与乙酰丙酮反应产物的极谱波灵敏度高, 波形好, 甲醛的浓度在 0.002~1.0 mg/L 的范围内, 极谱峰电流和甲醛的含量呈良好的线性关系^[20]。醛类化合物与联氨生成的衍生物也可以用示波极谱法测定。在酸性介质中丙烯醛与硫酸联氨发生反应后, 其产物可在导数示波极谱仪上观察到一波形好, 灵敏度高的吸附还原波, 峰电位为 -0.67 V(vs.SCE)。其二阶导数峰高与浓度在 1.0×10^{-4} ~ 1.0×10^{-7} mol/L 范围内呈良好的线性关系, 检测限为 5.0×10^{-8} mol/L^[21]。此外, Zhang Z 等^[22]人利用极谱法测定了甲醛-DNPH, 最后得出甲醛的检出限为 2.0×10^{-10} mol/L。

此方法对多组分醛酮类化合物同时分离分析存在一定困难。

3.3.5 色谱法

色谱法测定水体中的醛酮类污染物主要是以 DNPH 的酸性溶液做为衍生化试剂, 使其与水体中的醛酮类物质反应生成腙。色谱法可分为气相色谱法、气相色谱质谱法、液相色谱法和液相色谱质谱法。

(1) 气相色谱法

气相色谱法早在 20 世纪 60 年代就被应用于测定醛、酮类化合物, 但因早期主要是使用填充柱, 其分离效果差, 同分异构体难以分离, 不易同时测定多组分^[23,24]。针对这个问题, 徐晓力等人^[25]将最常用的两根填充柱 GDX2101 和 PEG 220M 柱串联到一起作为分离柱, 用液上空间法处理样品^[26], 对废水中的乙醛、丙酮和甲醛等低分子量醛酮类有机物进行测定, 最低检出浓度均低于 0.060 mg/L。相对标准偏差为 4 %~8 %, 加标回收率为 83 %~92 %。这种方法简单、快速、分离效果好, 精密度和准确度均可满足环境监测的要求。

毛细管色谱柱分辨率高, 可用于测定多种醛、酮类化合物^[27,28]。祝惠英等人^[29]通过选择色谱柱和优化色谱条件, 筛选出了用毛细管气相色谱测定微量醛酮的分析方法, 九种低分子量醛酮化合物得到有效分离, 最低检出限为 0.01~0.13 mg/L。试验结果表明, 该法具有选择性强, 灵敏度、准确度和精密度较高的特点, 可同时测定多种醛酮化合物。由于许多醛酮类

腺的衍生物在高温下很不稳定,使气相色谱法分析高沸点醛、酮类腺衍生物受到一定的限制。

(2) 气相色谱/质谱法

气相色谱质谱联用仪由于同时具有定性和定量功能,在环境分析中得到广泛的应用。Lacheur 等^[30]对 PFBHA 衍生物进行甲基化和和硅烷化后再用 GC-MS 检测。比较了电离子源质谱(EI-MS)、电子捕获负化学离子源质谱(ECNCl-MS)和正化学离子源质谱(PCI-MS)在检测不同醛、酮类化合物的能力,PCI-MS 的灵敏度比 EI-MS 低,基峰离子为分子离子,能清晰的推断碳分子数,而 ECNCl-MS 灵敏度最高,能很好的提供分子离子和(M-20)的离子。含羟基和羧基的醛、酮类化合物在甲烷化和硅烷化后色谱能得到很好的分离,化学离子源质谱能很好的提供碳分子数信息,也能很好的鉴定羧基羧酸和羟基羧酸。但 GC-MS 同样不能分析高沸点醛酮类腺衍生物。

(3) 高效液相色谱法

高效液相色谱(HPLC)法不需要过高的柱温就能将醛酮类衍生物进行分离测定。检测波长在 360 nm,色谱柱一般使用 C₁₈ 反相柱,流动相为乙腈和水,为了提高分离效果,也有人用乙腈、水和四氢呋喃作为流动相^[31],还有用水和甲醇作流动相^[32]。该方法灵敏度高,能同时检测一系列的醛、酮类化合物,美国环保局将该方法作为分析醛、酮类化合物的标准方法。

用 HPLC 测定醛、酮类化合物的缺陷是一些相似或相近的化合物共流出,很难基线分离。另外,如果没有标准样品,就无法鉴定分析未知化合物。目前用于测定醛、酮类化合物的液相色谱方法一般使用 C₁₈ 柱进行二元等度分离,或多次改变分离条件进行分别测定^[33],后者对醛酮类几个难分离的物质对的分离效果较差;用四元等度分离方法分离 21 种醛、酮类化合物,只是理论上的探讨,并且分析时间长,也未用于实际样品的测定^[34]。于彦彬等人^[35]研究了用液相色谱法三元流动相甲醇(15%)、甲醇(100%)、乙腈(100%)三元梯度在 C₁₈ 短柱上分离 11 种醛酮的腺类化合物的最佳分离条件,并与二元梯度法作了比较,除丁酮和丁醛未达到基线分离外,其它 7 种组分均达到基线分离,也减少了未知小峰对定量的影响。11 种醛酮化合物的回收率在 98.3%~105%之间,相对标准偏差在 0.35%~7.2%之间。

(4) 高效液相色谱/质谱法

近年来,HPLC-UV-MS 和 HPLC-MS 技术在醛、酮类化合物的测定中得到应用^[36]。大气压化学离子源(APCI)负离子模式是最适合检测方法,因为质谱图中只有[M-H]⁻离子峰,质谱/质谱(MS/MS)可以有效的去除干扰,准确的分析待测组分。通过此方法,Grosjean 等^[37]在大气样中检出了 34 种醛、酮类化合物。但由于分析仪器价格昂贵,目前在方法普及范围方面存在一定难度。

3.3.6 样品前处理

样品前处理是色谱分析过程中非常重要的一步,由于污染物的种类繁多、含量低(通常在 μg/L、ng/L 数量级),一般检测方法的灵敏度达不到要求,且待测污染物易受基质中的杂质干扰,因此从环境中采集的样品大多不能直接进行气相、液相色谱分析。样品前处理的主要目的就是通过各种手段把预分析的物质净化、富集浓缩、预分离出来使之转变成符合色谱

分析仪器所要求的形式。一般来说,样品的前处理过程耗时占整个分析过程的 60 %以上,并且是引入分析误差的关键过程。因此样品的前处理是痕量分析的重点。

迄今为止,各种经典的样品前处理方法多达几十种,使用较多的也有十几种。对醛酮类污染物的分析,样品一般需要经过衍生化和富集两个主要的前处理步骤。

(1) 衍生化处理

由于醛、酮类化合物极性大,不易从基体介质中直接提取,因此待测样品中的醛、酮类化合物在提取之前需要进行衍生化处理。

目前测定醛酮类物质最广泛使用的方法是用 2,4-二硝基苯肼与醛酮反应生成 2,4-二硝基苯腙衍生物,然后用气相色谱或液相色谱测定生成的 2,4-二硝基苯腙。由于此反应灵敏度高,并具有高度的选择性,早在 20 世纪 30 年代就已被发现,并于 60 年代应用于衍生化气相色谱法定量测定醛酮化合物。

戴天有等^[38,39]将 DNPH 溶于 2 mol/L HCl 中制成饱和溶液,用此溶液吸收大气中的醛酮,然后用正己烷/二氯甲烷(7:3)萃取反应生成的腙,有机层再在氮气保护下于 40℃水浴中挥发至干,残留物加甲醇溶解,用 HPLC 测定 10 种醛酮,回收率在 91%~97%。此外,他们在吸收液中定量加入醛酮标准溶液,以不同的时间进行反应(5-60 min),并按上述方法回收测定醛酮浓度,回收率均在 95%±3%。由此证明了醛酮生成腙的反应在瞬间即可完成。

L.J.SALLY 等^[40]使用 DNPH 的酸性溶液来捕集大气中的醛、酮类化合物时发现,当采样时间过长时(>1d),酸性条件的选择对丙烯醛和巴豆醛与 DNPH 的回收率有很大的影响。若酸度选择不好,随着时间的增加,反应会向反方向进行,使生成的腙重新变为 DNPH 及相应的醛,使回收率减小。同时他们证明了向 DNPH 溶液中加入 pH=4 的柠檬酸/柠檬酸钠的缓冲溶液,会使丙烯醛和巴豆醛的回收率增加。

综上所述,当衍生反应时间<1 h 时,可以使用 DNPH 的无机酸(HCl/H₂SO₄)溶液进行衍生,且回收率高;当反应时间>1 d 时,可以考虑使用 DNPH 的柠檬酸/柠檬酸钠缓冲溶液进行衍生,来提高丙烯醛和巴豆醛的回收率。

胡冠九等^[41]采用 EPA554^[42]方法,用 1 mol/L 柠檬酸缓冲液将水样调节至酸性,加入 DNPH 于 40℃下反应 1 h,取出后再加入 10 ml 饱和 NaCl 溶液,在 C₁₈小柱上进行固相萃取,用乙腈淋洗后,进 HPLC 进行测定。测得 2,5-二甲基苯甲醛回收率为 92 %,相对标准偏差为 6 %。对某废水样品进行测定,测出甲醛浓度范围为 0.01 mg/L~20 mg/L,丙酮浓度范围为 0.05 mg/L~12 mg/L,还测出其他醛类如丁醛、苯甲醛等。

(2) 富集方法

由于环境介质中醛、酮类化合物的含量相对较低,直接测定达不到所需的灵敏度,因此在分析之前须先进行富集。测定水体中的醛酮类污染物时,常用的富集方法有液-液萃取(LLE)和液-固萃取(也叫固相萃取, SPE)。

①液液萃取

液液萃取是经典的样品前处理方法,也是国家标准中常采用的方法。该方法的基本原理

是在液体混合物中加入与其不完全混溶的液体溶剂（萃取剂），形成液-液两相，利用液体混合物中各组分在两液相中溶解度的差异而达到分离的目的。比较常用的萃取剂有正己烷、四氯化碳、环己烷、氯仿、二氯甲烷、乙醚及乙酸乙酯。较常用于富集醛、酮类化合物的有二氯甲烷和二硫化碳(CS₂)^[43]。Spaulding 等^[44]在比较了正己烷、甲基叔丁基醚和二氯甲烷萃取 PFBHA 衍生物的效率后，得出二氯甲烷的萃取效果最好，并且在 4℃ 条件下，各种醛酮类衍生物在二氯甲烷的溶液中能稳定 38 d。

该方法设备简单、分离富集的效果好。因此目前仍应用于醛酮类污染物的富集中。但因为需要使用大量的有机溶剂，污染环境，危害操作者健康，而且操作复杂，因此正逐渐被固相萃取法或其它方法所取代。

② 固相萃取

固相萃取是由液固萃取和液相色谱技术相结合发展而来的。从一次性商品固相萃取柱于 1978 年的首次出现算起，现代意义上的固相萃取技术已经有 30 多年的历史。该技术是通过颗粒细小的多孔固相吸附剂选择性地吸附溶液中的被测物质，被测物质被定量吸附后，用体积较小地另一种溶剂洗脱或用热解析的方法解析被测物质，在此过程中达到分离富集被测物质的目的。目前，键合硅胶类是最为广泛的固相吸附剂。其中，C₁₈是最常用的固定相。

该方法具有高回收率、高富集倍数，使用溶剂量少，操作简单、快速，易于实现自动化等特点，在国外已被广泛用于水体中有机污染物的测定。

综上，HPLC-UV 法具有不受沸点和高温下分子结构稳定性的影响，检测的灵敏度高，检测限低，测定范围宽，可以实现化合物较好的分离，高分子量的醛酮测定适用性好等优势，且目前高效液相色谱仪运用比较普及，人员操作也较为熟练，因此选择液相色谱法测定土壤和沉积物中醛酮类化合物。液液萃取和固相萃取法各有优点，目前均可以作为醛酮-胺衍生物的前处理方法。

3.4 本标准与国内外标准的异同

本标准方法研究主要参考美国 EPA 8315A，方法测定原理、实验过程基本相同。在样品保存、提取、衍生和萃取条件上有所不同。延长了样品保存时间，增加了翻转振荡提取方式和超声衍生方式，确定了 15 种醛酮类化合物均在 pH=3 条件下衍生，可操作性更强；优化了液液萃取的步骤，减少了萃取次数；确定了详细的方法技术指标，细化了质控措施及要求，方法更为科学严谨。具体差异见表 3-3。

表 3-3 本方法与 EPA 8315A 的差异

方法	目标化合物	适用范围	样品保存	提取方式	衍生方式	液液萃取步骤	性能指标	质控措施
EPA 8315A	甲醛、乙醛、丙酮、丙烯醛、苯甲醛、丁醛、丁烯醛、环己酮、癸醛、2,5-二甲基苯甲醛、庚醛、己醛、异戊醛、壬	水样、土壤和废弃物、烟道气、室内空气	样品 4℃，3d 内完成衍生，衍生液 3d	水平振荡	水浴衍生；甲醛在 pH=5.0± 0.1 条件下衍生，其他化	60ml 二氯甲烷分 3 次萃取，每次 20ml	未提供土壤和废弃物样品检出限、精密度和准确度数据	未明确具体质控措施和要求。

方法	目标化合物	适用范围	样品保存	提取方式	衍生方式	液液萃取步骤	性能指标	质控措施
	醛、辛醛、戊醛、丙醛、间甲基苯甲醛、邻甲基苯甲醛、对甲基苯甲醛		内完成检测		合物在 pH=3.0±0.1 条件下衍生			
本方法	甲醛、乙醛、丙酮、丙烯醛、丙醛、苯甲醛、丁醛、丁烯醛、2,5-二甲苯基苯甲醛、己醛、异戊醛、戊醛、间甲基苯甲醛、邻甲基苯甲醛、对甲基苯甲醛	土壤和沉积物	样品 4℃, 5d 内完成衍生, 衍生液 7d 内完成检测	水平振荡或翻转振荡	水浴或超声衍生, 15 种醛酮类化合物均在 pH=3 条件下衍生	15ml 和 10ml 二氯甲烷 2 次萃取	详细提供了土壤和沉积物样品检出限、精密度和准确度数据	明确空白试验、平行样品、加标回收样品测定的频次及要求。

4 标准制修订的基本原则和技术路线

4.1 标准制修订的基本原则

本标准严格遵守《国家环境保护标准制修订工作管理办法》、《标准编写规则 第4部分：化学分析方法》（GB/T20001.4-2001）、《标准化工作导则》（GB/T1.1-2000）、《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ/T 168-2010）的相关要求，兼顾国内监测分析实际情况，确保本标准的先进性、适用性、可操作性和实用性。

- （1）先进性：其准确度、精密度和灵敏度达到同类方法的同等水平。
- （2）适用性：满足当前我国各类土壤及沉积物的测定要求。
- （3）可操作性：符合我国目前检测仪器设备和试剂、材料的供应条件。
- （4）实用性：符合检测从业人员的技术水平，能被国内主要的环境分析实验室所使用并达到所规定的要求。

4.2 标准主要技术内容

- （1）土壤和沉积物样品提取方法研究，选择最佳提取条件，使样品中的醛酮类目标化合物最大程度地转移到提取液中。
- （2）提取液中醛、酮类化合物最佳衍生条件研究。
- （3）衍生液中醛酮类衍生物最佳萃取条件研究。分别确定固相萃取法和液液萃取两种萃取方法的最佳条件。
- （4）醛酮类衍生物最佳仪器分离测试条件研究及标准曲线各特性指标研究。
- （5）方法检出限、精密度和准确度研究。
- （6）方法的适用性研究。
- （7）质量保证和质量控制措施研究。

4.3 标准制修订的技术路线

4.3.1 技术路线

本标准技术路线图见图 4-1。

4.3.2 技术难点

本方法的主要技术难点是前处理条件的控制。温度、pH 值和时间对样品提取、衍生和萃取效率影响较大，因此，如何保证提取、衍生和萃取效率在本标准中需明确提出。

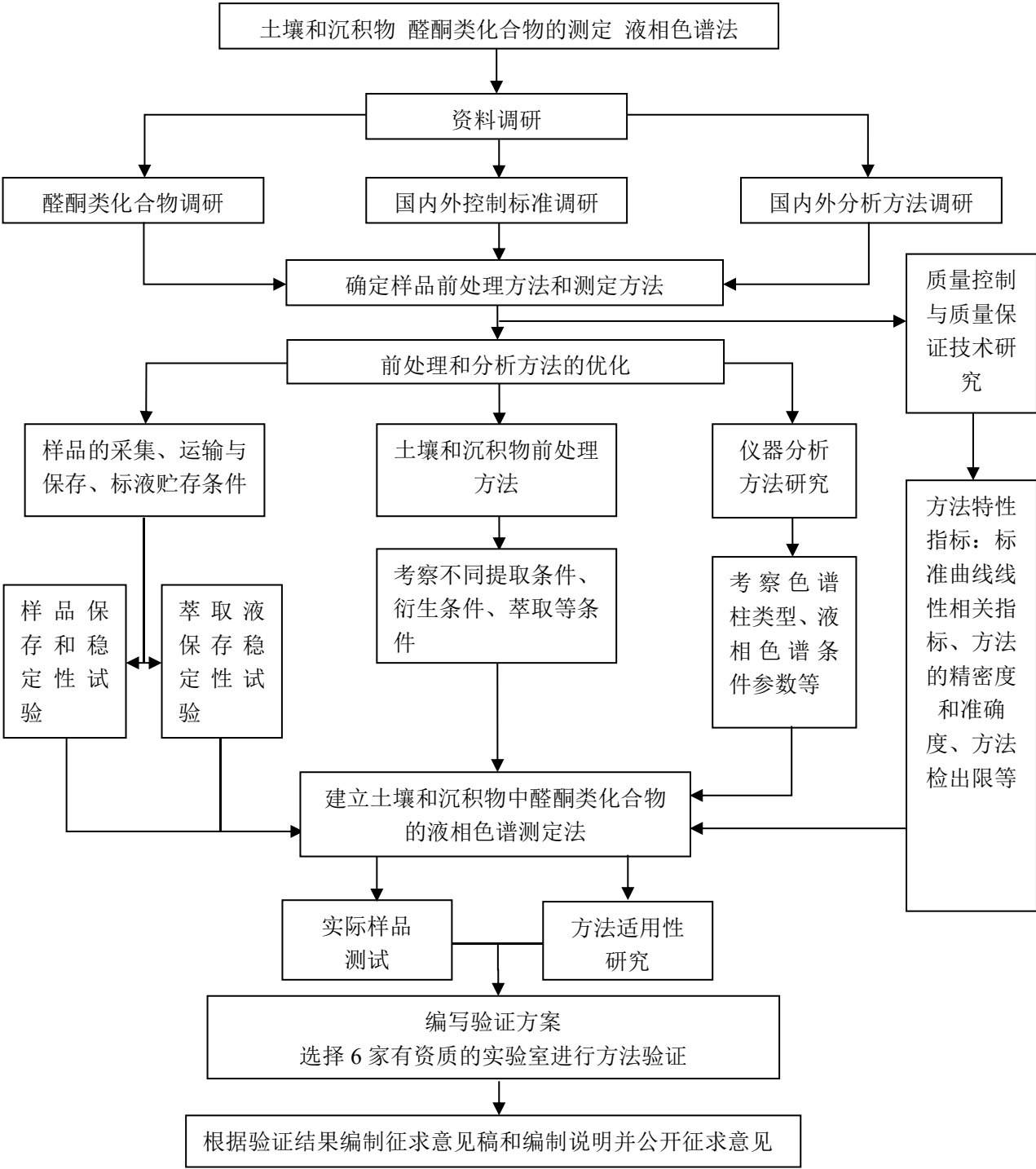


图 4-1 标准制修订的技术路线

5 方法研究报告

5.1 方法研究报告的目标

(1) 方法标准适用于土壤和沉积物中15种醛酮类化合物的测定。

本标准包括适用范围、方法原理、实验材料和试剂、仪器和设备、样品采集和保存、样品预处理与分析、定性定量方法、结果的表示、质量控制和质量保证等几方面的内容，研究的主要目的在于建立既适应当前环境保护工作的需要，又符合当前实验室仪器设备水平的标准分析方法。

(2) 方法标准测定的特性指标包括：确定方法检出限、测定下限、精密度（相对标准偏差）和准确度（加标回收率）等参数。

(3) 方法质量保证和质量控制技术的研究。

研究的主要目的在于从样品的采集、保存到处理分析严格执行质量保证和质量控制，做到既适应当前环境保护工作的需要又满足当前实验室仪器设备要求。

5.2 方法适用范围

本标准的适用范围借鉴了 EPA 8315A、EPA 554、EPA TO11、HJ683-2014、HJ/T400-2007 等标准检测方法，参考实际样品测定结果，规定了高效液相色谱法测定土壤和沉积物中 15 种醛、酮类目标化合物。国内标准 HJ683-2014 中甲基丙烯醛、2-丁酮和 HJ/T400-2007 中丁酮、甲基丙烯醛、环己酮，以及国外标准 EPA 8315A 中环己酮、癸醛、庚醛、壬醛和辛醛等化合物由于标准物质购买不便，且经过对我国各地区实际土壤和沉积物样品的测定，这几种目标化合物均未检出，考虑到方法的适用性及易操作性，最终确定方法适用目标物范围为 15 种醛、酮类化合物，包括甲醛、乙醛、丙酮、丙烯醛、丙醛、苯甲醛、丁醛、丁烯醛、2,5-二甲基苯甲醛、己醛、异戊醛、戊醛、间甲基苯甲醛、邻甲基苯甲醛、对甲基苯甲醛，其它醛酮类化合物经过方法验证，各项性能指标符合要求，也可采用本方法进行测定。

5.3 规范性引用文件

本标准样品采集和保存引用了《海洋监测规范 第 3 部分 样品采集储存与运输》（GB 17378.3）、《水质 采样技术指导》（HJ494）、《海洋监测规范 第 5 部分 沉积物分析》（GB 17378.5）以及《土壤环境监测技术规范》（HJ/T 166）中相关规定。水分含量的测定引用了《土壤 干物质和水分的测定 重量法》（HJ 613）测定土壤样品中干物质含量、《海洋监测规范 第 5 部分 沉积物分析》（GB 17378.5）测定沉积物样品含水率。

5.4 方法原理

本标准采用 2,4-二硝基苯肼衍生，固相萃取或液液萃取液相色谱法分析土壤和沉积物中醛、酮类化合物。土壤和沉积物中的醛、酮类化合物被弱酸性缓冲溶液振荡提取。提取液在一定温度和 pH 值下与 2,4-二硝基苯肼（DNPH）发生衍生化反应，生成稳定有色的腙类化

合物，经萃取浓缩后，用高效液相色谱仪分离，紫外检测器检测，保留时间定性，外标法定量。

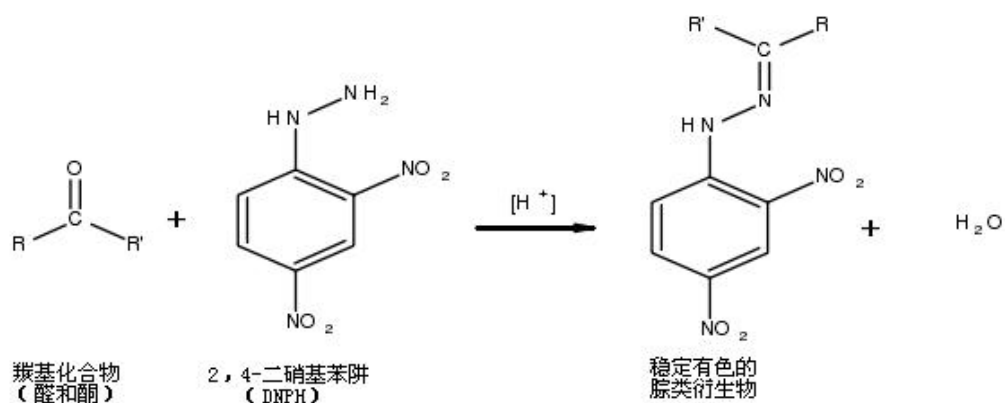


图 5-1 方法原理反应图

5.5 试剂和材料

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

5.5.1 氯化钠(NaCl)

在 400℃ 烘烤 4 h，置于干燥器中冷却至室温，转移至磨口玻璃瓶中，于干燥器中保存。用于破乳和提高萃取效率。

5.5.2 无水硫酸钠 (Na₂SO₄)

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

5.5.3 氢氧化钠 (NaOH)

用于调节 pH 值及配制提取剂，参考依据 EPA8315A。

5.5.4 柠檬酸 (C₆H₈O₇)

用于衍生时调节 pH 值，参考依据 EPA8315A。

5.5.5 柠檬酸钠 (Na₃C₆H₅O₇·2H₂O)

用于衍生时调节 pH 值，参考依据 EPA8315A。

5.5.6 2,4-二硝基苯肼{[2,4-(O₂N)₂C₆H₃]NHNH₂, DNPH}，纯度≥99%

用于配制衍生剂。

5.5.7 冰醋酸 (CH₃COOH)

含量≥98%，用于调节 pH 值及配制提取剂，参考依据 EPA8315A。

5.5.8 二氯甲烷 (CH₂Cl₂)，液相色谱纯。

用作液液萃取溶剂，依据溶剂选择实验 5.7.2.3 (3)。

5.5.9 乙腈 (CH₃CN)，液相色谱纯。

用作流动相和固相萃取洗脱溶剂以及样品进样前所用溶剂，参考依据 EPA8315A。

5.5.10 氯化钠溶液： $\rho(\text{NaCl})=0.365 \text{ g/ml}$ 。

称取 36.5 g 氯化钠(5.5.1)，用水溶解定容至 100 ml。用于破乳和提高萃取效率。

5.5.11 氢氧化钠溶液： $c(\text{NaOH})=1.0 \text{ mol/L}$ 。

称取 4.0 g 氢氧化钠(5.5.3)，用水溶解，冷却后用水定容至 100 ml。用于调节 pH 值及配制提取剂，参考依据 EPA8315A。

5.5.12 提取剂：量取 65.0 ml 氢氧化钠溶液（5.5.11）和 6.0 ml 冰醋酸（5.5.7），缓慢倒入水中，用水稀释定容至 1 L。

用于将土壤和沉积物中醛酮类目标物提取出来，参考依据 EPA8315A。

5.5.13 缓冲溶液：称取 84.0 g 柠檬酸（5.5.4），29.4 g 柠檬酸钠（5.5.5），用水溶解定容至 500 ml。

用于调节衍生时的 pH 值，根据衍生实验 5.7.2.2（3）①。

5.5.14 衍生剂： $\rho(\text{DNPH})=3.00 \text{ mg/ml}$ 。

称取 3.00 g 2,4-二硝基苯肼（5.5.6）于乙腈（5.5.9）中，用乙腈（5.5.9）溶解定容至 1 L。用于与醛酮类化合物发生衍生化反应生成腙，参考 5.7.2.2（1）。当 DNPH 经空白试验含有被测目标化合物时，需进行纯化处理，纯化方法参考 5.10。

5.5.15 醛、酮类化合物-DNPH 标准溶液： $\rho=100 \mu\text{g/ml}$ （以醛、酮类化合物计），包括甲醛-DNPH、乙醛-DNPH、丙烯醛-DNPH、丙酮-DNPH、丙醛-DNPH、丁烯醛-DNPH、丁醛-DNPH、苯甲醛-DNPH、异戊醛-DNPH、正戊醛-DNPH、邻-甲基苯甲醛-DNPH、间-甲基苯甲醛-DNPH、对-甲基苯甲醛-DNPH、正己醛-DNPH、2,5-二甲基苯甲醛-DNPH，购买市售有证标准溶液。

用于标准曲线绘制。

5.5.16 醛、酮类化合物标准贮备液： $\rho=1\ 000 \mu\text{g/ml}$ ，包括甲醛、乙醛、丙烯醛、丙酮、丙醛、丁烯醛、丁醛、苯甲醛、异戊醛、正戊醛、邻-甲基苯甲醛、间-甲基苯甲醛、对-甲基苯甲醛、正己醛、2,5-二甲基苯甲醛，购买市售有证标准溶液。

用于加标测定。

5.5.17 醛、酮类化合物标准使用溶液： $\rho=100 \mu\text{g/ml}$ 。量取 1.00 ml 醛、酮类化合物标准贮备液（5.5.16）于 10 ml 容量瓶中，用乙腈（5.5.9）稀释定容。

用于加标测定。

5.5.18 石英砂：0.297 mm ~0.84 mm，（50 目~20 目）：在 400℃烘烤 4 h，置于干燥器中冷却至室温，转移至磨口玻璃瓶中，于干燥器中保存。

用于空白实验和检出限测定。

5.5.19 氮气，纯度 $\geq 99.999\%$ 。

5.5.20 玻璃纤维滤膜：孔径 0.45 μm

5.6 仪器和设备

5.6.1 高效液相色谱仪 (HPLC): 具紫外检测器和梯度洗脱功能。超高效液相色谱仪 (UPLC) 经验证也可适用本方法。

5.6.2 色谱柱: 填料为 ODS (十八烷基硅烷键合硅胶, C₁₈), 250 mm (长) × 4.6 mm (内径), 粒径 5.0 μm, 或其他等效色谱柱。

5.6.3 采样瓶: 60 ml 或 200 ml, 具聚四氟乙烯-硅胶衬垫螺旋盖棕色广口玻璃瓶。

5.6.4 恒温振荡器: 温度精度为 ±2℃。

5.6.5 萃取设备: 固相萃取装置或液液萃取装置。

5.6.6 浓缩设备: 旋转蒸发装置或 K-D 浓缩仪、氮吹浓缩仪等性能相当的设备。

5.6.7 天平: 感量为 0.01 g。

5.6.8 固相萃取柱: C₁₈ 或等效的萃取柱, 规格为 6 ml/1 000 mg 或更大容量规格。

5.6.9 分液漏斗: 250 ml, 玻璃活塞不涂润滑油。

5.6.10 提取瓶: 200 ml, 具塞平底棕色玻璃瓶。

5.6.11 平底烧瓶: 200 ml, 具塞平底棕色玻璃烧瓶。

5.6.12 便携式冷藏箱: 温度可达到 4℃ 以下。

5.6.13 一般实验室常用仪器和设备。

5.7 样品

5.7.1 样品的采集和保存

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

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

醛、酮类化合物对光、热、潮湿不稳定。针对醛、酮类化合物稳定性问题开展试验, 在土壤样品中加标, 加标后目标物含量为 1000 μg/kg, 之后分别置于常温和 4℃ 条件下避光保存, 每隔一段时间分析一次, 每次平行分析 3 份。测试结果如表 5-1 所示。15 种醛、酮类化合物在 4℃ 避光冷藏保存 11 d 内的平均测定准确度范围为 90.7 %~98.9 %, 常温 (25℃) 避光冷藏保存 11 d 内的测定准确度范围为 82.5 %~95.8 %, 趋势图见图 5-2。结果表明, 4℃ 避光冷藏保存效果优于常温避光保存。

在 4℃ 避光冷藏条件下, 从第 7 d 之后, 部分醛、酮类化合物浓度值开始下降, 趋势图见图 5-3。

表 5-1 醛、酮类化合物样品浓度随保存条件、保存时间的变化情况 （单位：μg/kg）

序号	储存时间（天）	0	3		5		7		9		11	
	保存方式	--	4℃	常 温	4℃	常 温	4℃	常 温	4℃	常 温	4℃	常 温
1	甲醛	847	799	818	796	822	851	793	719	701	685	648
2	乙醛	859	845	834	844	826	804	727	764	740	725	658
3	丙烯醛	861	854	813	843	792	857	774	848	801	837	795
4	丙酮	523	520	492	504	466	492	425	445	380	365	367
5	丙醛	787	772	767	729	707	746	694	729	702	685	690
6	丁烯醛	647	631	630	638	608	631	594	616	582	612	536
7	丁醛	859	866	812	787	823	828	788	761	745	731	716
8	苯甲醛	838	862	826	822	813	838	827	827	834	830	808
9	异戊醛	866	834	811	853	802	830	782	850	715	885	738
10	正戊醛	866	872	850	840	824	826	800	868	809	843	789
11	邻-甲基苯甲醛	764	753	747	758	749	743	726	644	692	647	624
12	间-甲基苯甲醛	866	864	861	824	840	835	826	848	870	827	813
13	对-甲基苯甲醛	776	783	747	758	716	765	746	752	677	734	626
14	正己醛	867	878	840	883	819	868	757	861	683	876	655
15	2,5-二甲基苯甲醛	720	720	701	724	675	703	666	718	710	713	715

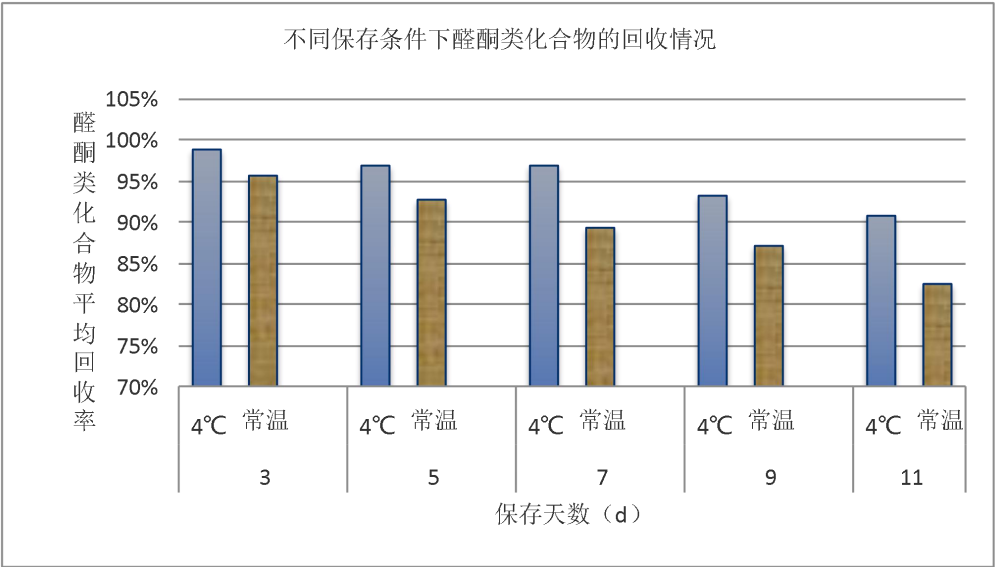


图 5-2 含醛、酮类化合物土样保存条件实验（n=3）

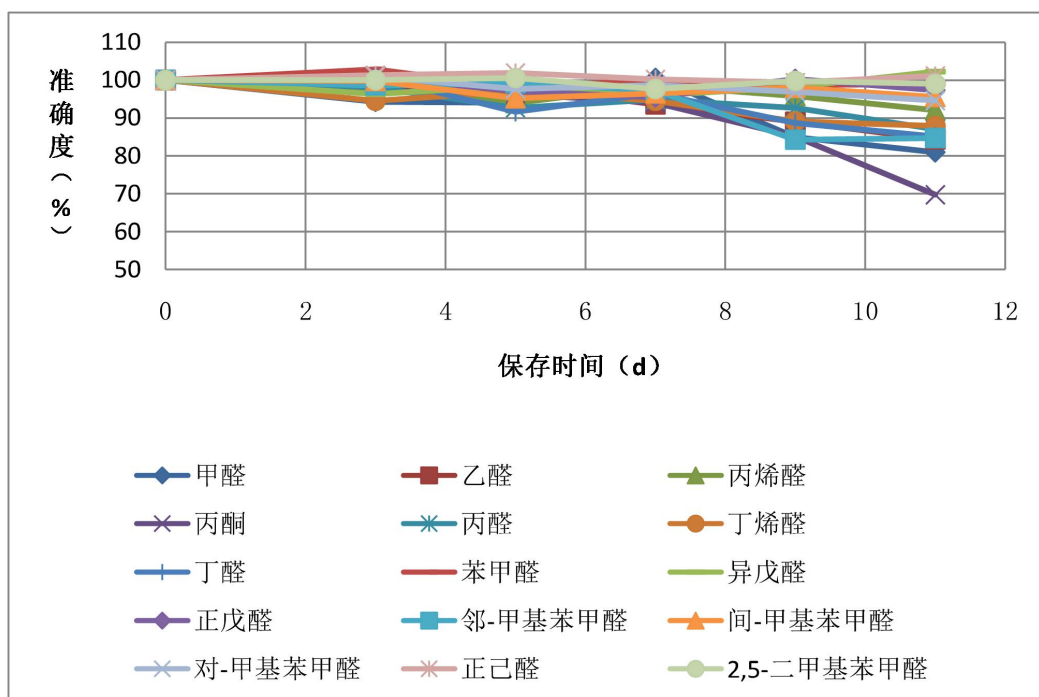


图 5-3 4℃冷藏条件下含醛、酮类化合物土样保存条件实验 (n=3)

将加标醛酮-DNPH 萃取液于 4℃避光冷藏，每隔一段时间，分析浓度变化，发现醛酮-DNPH 萃取液相对较稳定，在 10 d 之内，样品浓度变化不明显。趋势图见图 5-4。

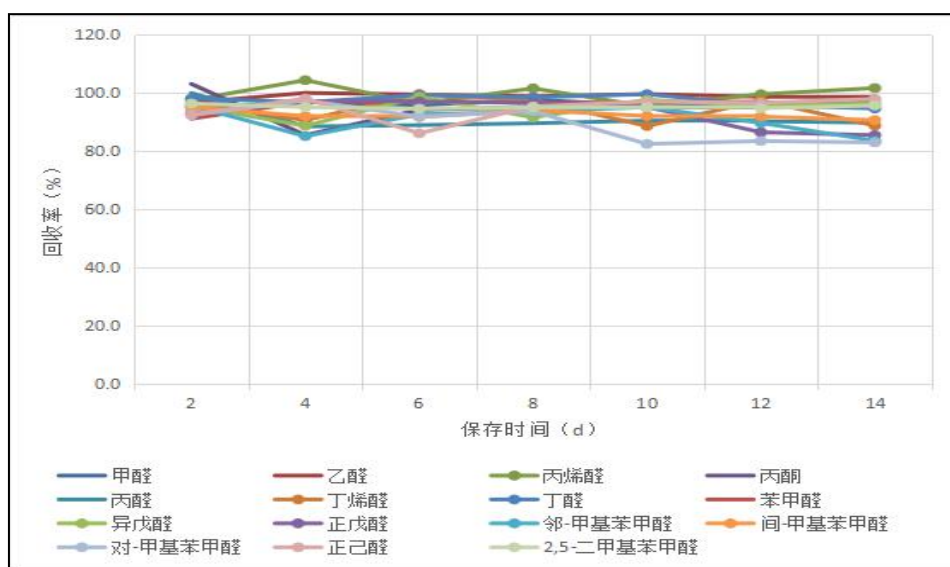


图 5-4 醛、酮类提取液浓度随保存时间的变化情况 (n=3)

可以看出，衍生完成后，生成的腙类化合物较稳定，可保存时间较长。考虑到 EPA8315A 方法中规定水样保存期为 3d，为防止样品因其他原因造成损失或污染，本方法选择 5 d 内完成衍生化及萃取，所有衍生化萃取液在前处理后 7 d 内分析完毕。

5.7.2 试样的制备

5.7.2.1 提取

(1) 提取试剂选择

参考 EPA Method 8315A 多介质中醛、酮类化合物测定方法, 采用醋酸-醋酸钠缓冲溶液作为提取溶剂。考虑到 pH 值可能对提取效率具有一定的影响, 故考察了 3.0、4.0、5.0、6.0、7.0 五种不同 pH 值提取溶剂对加标样品回收率的影响。取 10 μl 浓度为 1 000 $\mu\text{g/ml}$ 的醛酮类混标液加入到 10 g 土壤样品中, 计算加标浓度为 1.0 mg/kg, 制成 5 份平行加标样品。分别加入 200 ml 醋酸-醋酸钠缓冲溶液, 用盐酸或氢氧化钠溶液调节成不同 pH, 振荡 18 h, 离心, 取上清液 100 ml, 向其中加入 4 ml 柠檬酸/柠檬酸钠缓冲溶液, 调节 pH 值为 3, 加入 5 ml DNPH 衍生剂, 在 40 $^{\circ}\text{C}$ 水浴条件下衍生 60 min, 经固相萃取, 乙腈定容至 10 ml, 取 10 μl 注入液相色谱仪, Agilent C₁₈ 柱分离, 二极管阵列检测器检测, 计算平均回收率, 结果如下:

表 5-2 不同 pH 值提取溶剂对加标样品回收率对比 单位 (%), n=5

序号	pH 化合物	3.0	4.0	5.0	6.0	7.0
1	甲醛	76.2	75.2	74.7	72.5	73.8
2	乙醛	76.9	72.1	73.1	79.2	71.5
3	丙烯醛	86.5	85.8	85.4	84.8	82.5
4	丙酮	45.4	54.1	54.5	52.4	51.8
5	丙醛	83.2	80.2	82.5	80.2	79.0
6	丁烯醛	68.9	72.3	71.4	68.9	72.2
7	丁醛	84.1	83.5	86.2	85.1	84.7
8	苯甲醛	80.2	86.2	81.5	82.5	83.5
9	异戊醛	78.2	85.2	86.5	82.6	80.4
10	正戊醛	82.4	81.4	83.5	71.8	75.4
11	邻-甲基苯甲醛	83.0	81.8	84.5	80.9	77.4
12	间-甲基苯甲醛	82.1	82.8	83.5	80.2	78.4
13	对-甲基苯甲醛	83.0	82.7	84.0	81.9	75.4
14	正己醛	75.1	81.8	82.5	81.0	76.5
15	2,5-二甲基苯甲醛	85.0	86.2	88.6	80.1	85.2

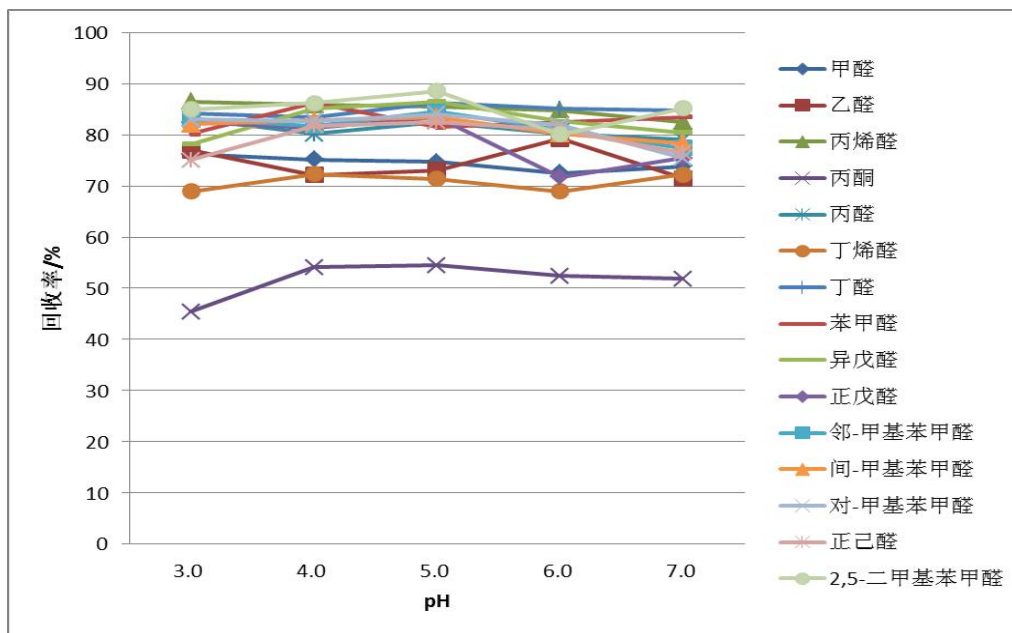


图 5-5 不同 pH 值提取溶剂对目标化合物的回收率 (n=5)

由表 5-2 和图 5-5 可见不同 pH 值提取溶剂对加标样品回收率的影响不明显。考虑不同土壤或沉积物的理化性质，选择 pH 为 5 的醋酸-醋酸钠缓冲液作为提取溶剂。

(2) 提取方式选择

参考 EPA8315A，结合醛、酮类化合物特性，对常用提取固体样品中目标物提取方式进行筛选，选取水平振荡、翻转振荡与超声萃取、微波萃取四种提取方式进行对比。

制备加标浓度为 1000 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 的石英砂样品，分别用水平振荡、翻转振荡、超声萃取、微波萃取进行提取。水平振荡和翻转振荡时按照提取-衍生-萃取步骤测定回收率，超声萃取和微波萃取时为防止目标物挥发损失，将提取剂和衍生剂一起加入到加标样品中，在提取的同时进行衍生化反应。测定结果发现超声萃取和微波萃取回收率均不理想，水平振荡和翻转振荡无明显差异，见表 5-3 和图 5-6 趋势图。所以可以选取水平振荡和翻转振荡作为提取方法。

表 5-3 不同提取方法测定醛、酮类化合物的对比 (单位: $\mu\text{g}/\text{kg}$), n=6

序号	提取方法	微波提取	超声提取	水平振荡	翻转振荡
1	甲醛	706	415	931	931
2	乙醛	718	512	913	979
3	丙烯醛	131	231	747	795
4	丙酮	N.D.	133	495	455
5	丙醛	707	675	795	799
6	丁烯醛	326	477	567	558
7	丁醛	303	613	795	808

序号	提取方法	微波提取	超声提取	水平振荡	翻转振荡
8	苯甲醛	259	352	798	865
9	异戊醛	175	266	822	844
10	正戊醛	296	351	763	892
11	邻-甲基苯甲醛	208	446	753	785
12	间-甲基苯甲醛	134	251	780	750
13	对-甲基苯甲醛	213	331	796	744
14	正己醛	195	165	705	738
15	2,5-二甲基苯甲醛	216	266	811	800

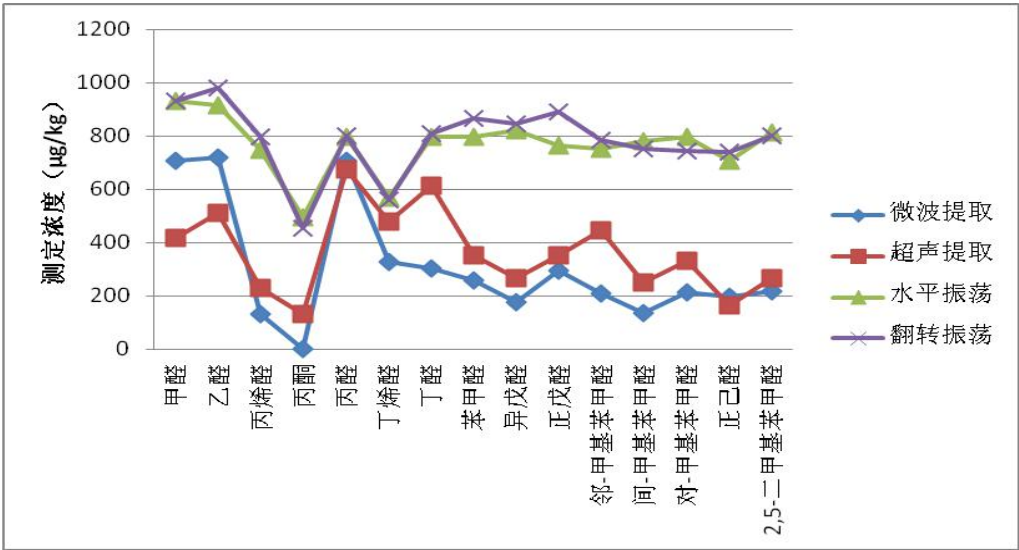


图 5-6 不同提取方法测定醛、酮类化合物的对比

(3) 提取温度的确定

向石英砂中加入等量的醛、酮类化合物，考察不同提取温度对回收率的影响，分别在 15℃、25℃、30℃、40℃、50℃、60℃、70℃条件进行试验，按照相同的条件测试。结果如表 5-4 和图 5-7 所示，室温下，15℃~30℃范围内，醛、酮类化合物的回收率较好，温度超过 40℃之后，温度越高，回收率越低。室内温度基本在 15℃~30℃之间，综合考虑确定提取温度为室温，不需水浴。

表 5-4 提取温度对回收率的影响 单位 (%), n=6

序号	化合物名称	15℃	25℃	30℃	40℃	50℃	60℃	70℃
1	甲醛	91.7	92.7	90.0	93.1	80.7	69.7	58.0
2	乙醛	90.4	91.3	92.6	91.3	81.4	71.2	64.7
3	丙烯醛	72.1	73.9	74.7	74.7	71.5	70.6	72.1
4	丙酮	50.7	52.1	51.4	49.5	46.9	48.9	46.9

序号	化合物名称	15℃	25℃	30℃	40℃	50℃	60℃	70℃
5	丙醛	76.5	78.4	82.2	79.5	81.3	77.9	76.7
6	丁烯醛	61.1	60.5	56.4	56.7	56.9	58.6	44.6
7	丁醛	90.9	93.5	81.9	79.5	78.6	73.1	71.5
8	苯甲醛	75.9	79.9	76.7	79.8	73.6	77.0	71.9
9	异戊醛	87.1	88.1	83.9	82.2	81.2	79.0	67.4
10	正戊醛	73.2	75.6	79.9	76.3	79.7	76.0	71.3
11	邻-甲基苯甲醛	78.3	79.9	78.9	78.0	74.7	76.9	61.0
12	间-甲基苯甲醛	76.5	79.5	78.3	77.8	74.3	76.7	60.3
13	对-甲基苯甲醛	77.3	78.9	77.9	76.8	73.6	74.8	60.7
14	正己醛	80.9	81.3	70.4	70.5	71.5	66.8	71.3
15	2,5-二甲基苯甲醛	93.8	93.4	80.9	81.1	78.8	79.2	81.2

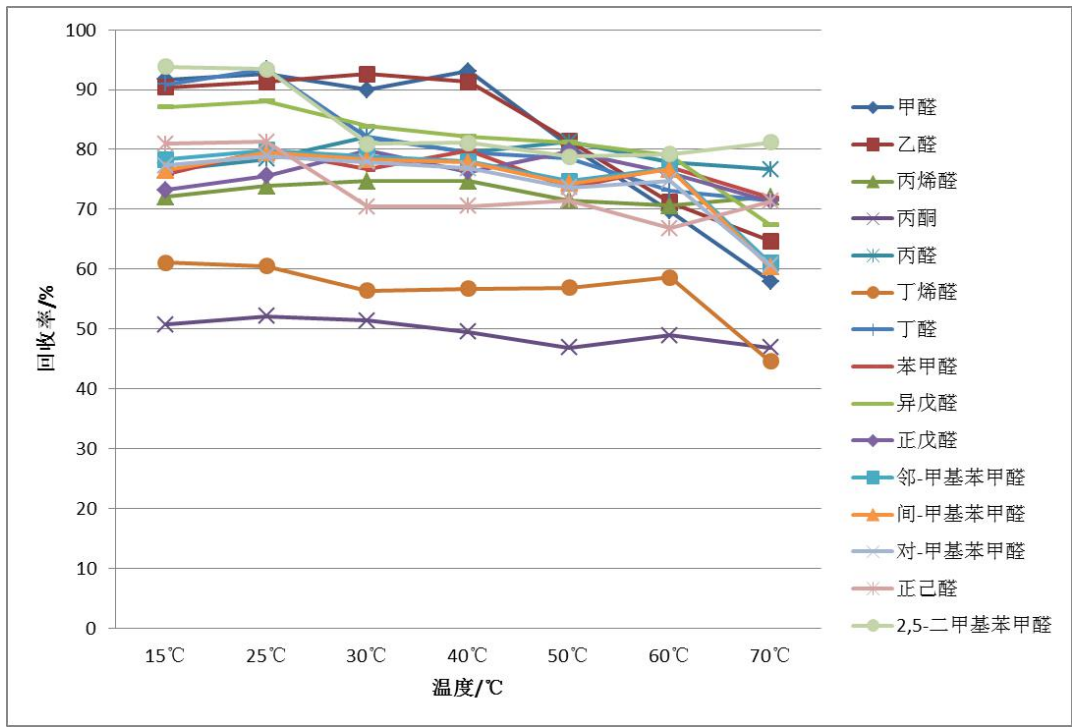


图 5-7 温度对提取效率的影响

(4) 提取时间的确定

向石英砂中加入 15 种醛酮类标准使用溶液，考察提取时间对回收率的影响，分别提取 2 h、4 h、6 h、10 h、15 h、18 h、20 h 后按照相同的条件测试。结果如表 5-5 和图 5-8 所示，提取 18 小时后，回收率达到最高，之后趋于稳定，综合考虑确定提取时间为 18 h。

表 5-5 提取时间对回收率的影响

单位 (%), n=6

序号	提取时间 (h)	2	4	6	10	15	18	20
1	甲醛	55.9	69.8	79.4	77.2	81.0	83.1	84.2
2	乙醛	64.4	67.1	72.0	75.5	85.4	87.6	86.6
3	丙烯醛	57.4	66.3	76.5	74.7	86.7	85.8	85.0
4	丙酮	47.1	44.7	50.2	61.7	59.5	53.8	49.3
5	丙醛	57.3	66.2	71.0	74.6	84.7	86.9	87.2
6	丁烯醛	40.0	49.3	54.3	58.0	69.6	64.7	65.0
7	丁醛	44.2	63.5	79.4	71.5	76.2	81.5	88.4
8	苯甲醛	31.5	70.0	70.4	78.8	79.2	81.3	80.7
9	异戊醛	54.6	57.9	81.3	80.9	87.1	89.4	88.9
10	正戊醛	59.9	55.6	71.9	75.5	78.8	80.9	81.0
11	邻-甲基苯甲醛	68.4	71.9	70.2	70.6	83.5	82.7	85.3
12	间-甲基苯甲醛	56.9	69.4	70.5	74.0	81.5	80.9	83.1
13	对-甲基苯甲醛	59.6	76.5	73.7	77.4	81.9	84.1	84.0
14	正己醛	67.3	69.8	73.5	64.7	81.0	83.1	83.3
15	2,5-二甲基苯甲醛	58.1	67.1	72.0	75.5	85.4	87.6	87.6

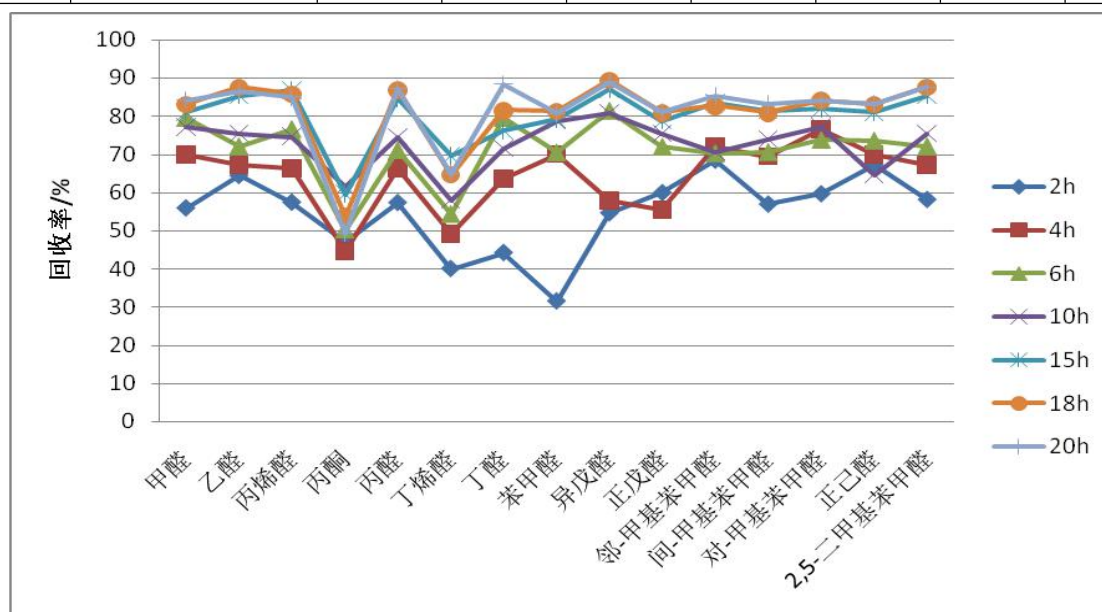


图 5-8 提取时间对回收率的影响

综合以上实验结果, 选择 pH 为 5 的醋酸-醋酸钠缓冲液作为提取溶剂, 用水平振荡法在室温下提取, 提取时间为 18 h, 即可取得良好的提取效果。

5.7.2.2 衍生

(1) 衍生溶剂选择

由于醛酮类化合物极性大，不易从土壤、沉积物以及水中直接提取，因此待测样品中的醛酮类化合物在提取之前需要进行衍生化处理。

目前用于水中醛酮类化合物分析的衍生试剂主要有 2,4-二硝基苯肼(DNPH)^[45-46]，邻-2,3,4,5,6-五氟苄基羟胺(PFBHA)^[47]，O-苄基胺^[48]，2-(2,2-二苯基乙酰基)-1,3-茛满二酮-1-脲^[49]，三氯苯肼(TCPH)^[50]，1-甲基-1-(2,4-二硝基)苯肼(MDNPH)^[51]，丹磺酰肼(DNSH)^[52]，N-甲基-4-肼-7-硝基苯并呋喃(MNBDH)^[53]和五氟苯肼(PFPH)^[54]。由于 2,4-DNPH 与醛酮类污染物的反应灵敏，并具有高度的选择性，因而被广泛地应用于醛酮类化合物的测定中。其他衍生试剂各有优缺点，且多用于气相色谱检测。因此选择 2,4-DNPH 作为本方法的衍生化试剂。

(2) 衍生溶剂的配制方法

2,4-二硝基苯肼 (DNPH)，又名二硝基苯肼，一种红色结晶性粉末状化学物质，熔点为 196~200℃，微溶于水、乙醇，溶于酸，CAS 号：19-26-6，分子式：C₆H₆N₄O₄，分子量为 198.14。主要用作检验醛、酮的试剂及色谱分析试剂及炸药。与醛类、酮类反应显红黄色。其分子结构式如下：

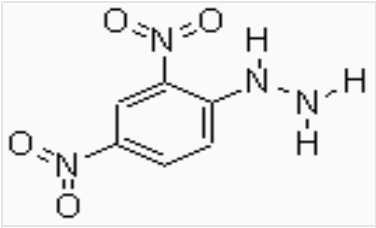


图 5-9 2,4-二硝基苯肼结构图

根据 DNPH 的性质，对比了 4 种 DNPH 衍生试剂配制方法，见下表 5-6。

表 5-6 标准贮备液溶剂选择研究

序号	配制 介质	配制过程	结果	优缺点
1	硫酸+水 ^[55]	准确称取 1.5 g DNPH 于 100 ml 烧杯中,加入 20 ml 浓硫酸,混匀,缓慢稀释到 60 ml 水中,转移至 100 ml 容量瓶中,加水定容至刻度,混匀。	DNPH 在溶剂中不能完全溶解,有较多的悬浮物存在,衍生时,衍生试剂用量不好掌握。	操作难度大,难混匀,无法确定溶液的准确浓度,衍生时,需要加入大量的 NaOH 调节 pH 值。
2	盐酸+水 ^[56]	准确称取 150 mgDNPH 于 250 ml 容量瓶中,加入 45 ml 浓盐酸,混匀,加水定容至刻度。		
3	磷酸+乙腈 ^[57]	准确称取 0.0400 g(精确至 0.0001 g) DNPH,用乙腈溶解,加入一定体积磷酸,用乙腈定容至 500 ml,配成一系列质量浓度为 80 mg/L 的不同酸性 DNPH 衍生化试剂,其中磷酸的浓度分别为 0.14、0.29、0.44、0.59、0.73 mol/L。		

序号	配制 介质	配制过程	结果	优缺点
4	乙腈 ^[58]	准确称取 600 mg DNPH 于 100 ml 容量瓶中，用乙腈稀释至刻度，混匀。	能够均匀溶解，易于控制衍生试剂的加入量。	操作简单，溶液均匀稳定。

根据上述四种 DNPH 衍生溶液的优缺点，选择使用乙腈作为 DNPH 的稀释溶剂配制成衍生试剂，方便后续与醛、酮类化合物发生衍生化反应。

(3) 衍生条件的选择

① pH 值的选择

由于醛、酮类化合物在碱性条件下容易发生缩合反应，DNPH 与醛、酮发生衍生化反应生成稳定的腙是在酸性条件下进行的，因此选择合适的 pH 值是衍生化反应的关键。考察了衍生反应的 pH 值对衍生效率影响。向 100 ml 提取液中加入 15 种醛酮类标准使用溶液，使加标浓度均为 100 $\mu\text{g/L}$ 。考察 pH 值对衍生结果的影响，调节 pH 值分别为 2.5、3.0、4.0、5.0、6.0、7.0 并进行试验，按照相同的条件测定。回收率结果如图 5-10 所示，实验发现随着反应 pH 的增大，衍生效率先增大后减小。甲醛在 pH 为 5.0 时效率最高，其余化合物在 pH 为 3.0 时效率最高；甲醛在 pH 为 3.0 时效率虽比 pH 为 5.0 时低，但仍在 80 % 以上。当 pH 为 3 时，除丁烯醛和丙酮外，其他化合物回收率均在 80 % 以上，故此选择所有 15 种醛、酮类化合物衍生 pH 值均为 3.0。

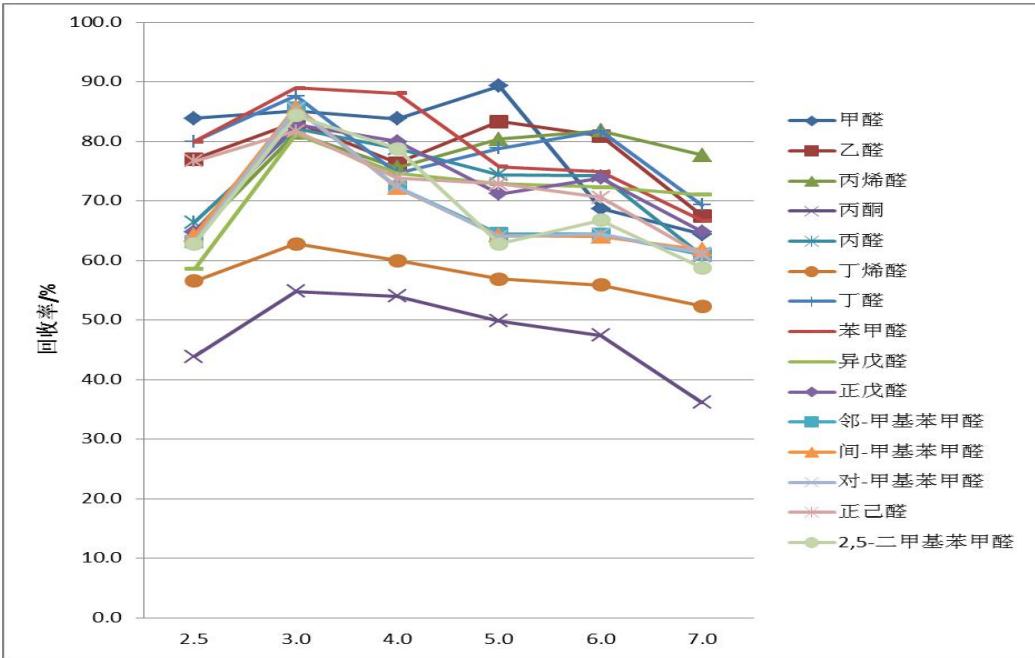


图 5-10 不同 pH 值下目标化合物的回收率 (n=5)

② 衍生温度的选择

温度影响反应活化分子数从而影响衍生反应的速率常数。取一系列 100 ml 提取液，加入 15 种醛酮类标准使用溶液，使加标浓度均为 100 $\mu\text{g/L}$ ，考察温度对衍生结果的影响，分别选取 7 个不同的衍生温度(20℃、30℃、40℃、50℃、60℃、70℃和 80℃)按照相同的条件测定。

水浴衍生法：由测定结果可知，当衍生温度小于 40℃时，随着温度升高，15 种醛、酮类化合物的测定回收率值不断升高。衍生温度为 40℃时，回收率达到最高值；之后随着温度继续升高回收率反而下降，这可能是在高温下醛酮化合物的挥发所致。因此，选用衍生温度 40℃。具体结果见图 5-11。

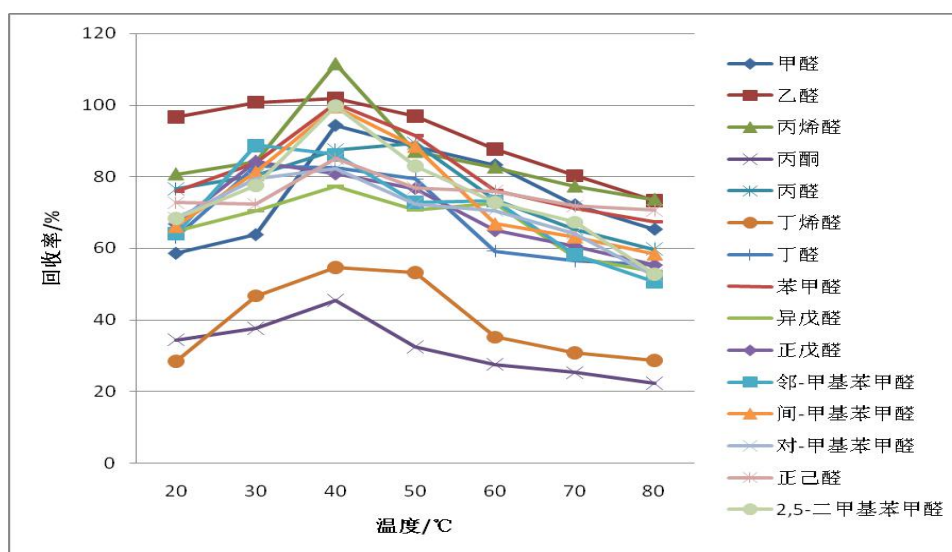


图 5-11 不同衍生温度下目标化合物的回收率 (n=5) (水浴)

超声衍生法：测定结果与水浴衍生法一致，因此，同样选用衍生温度为 40℃。具体测定结果见图 5-12。

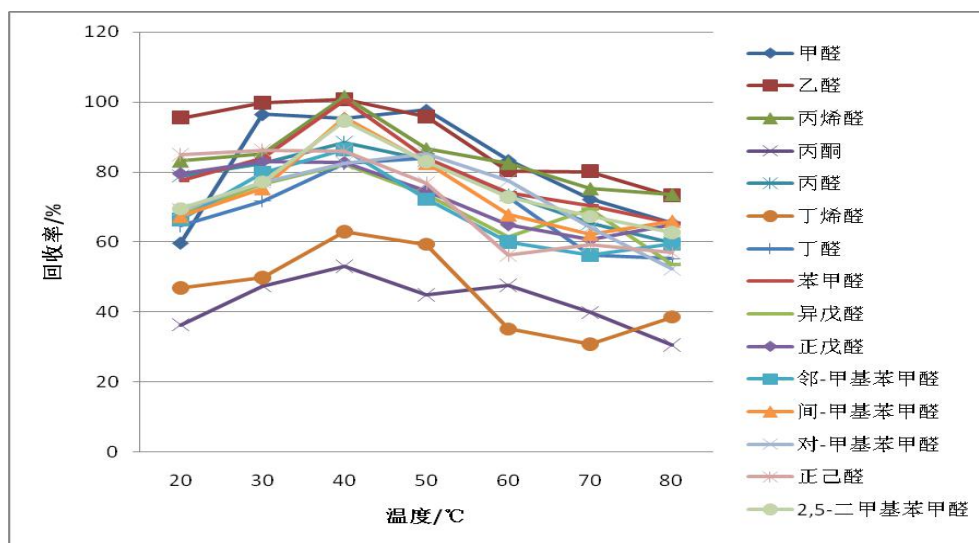


图 5-12 不同衍生温度下目标化合物的回收率 (n=5) (超声)

③ 衍生时间的选择

取一系列 100 ml 提取液, 加入 15 种醛酮类标准使用液, 使加标水样浓度均为 100 $\mu\text{g/L}$, 考察温度对衍生结果的影响。设置水浴温度为 40 $^{\circ}\text{C}$, 分别选水浴 10 min、20 min、30 min、40 min、50 min、60 min、70 min、80 min 进行了试验, 按照相同条件测定。

水浴衍生法: 测定结果如图 5-13 所示, 随着衍生反应时间的延长, 目标物的回收率也有所提高, 达到 60 min 后回收率变化不明显。因此选择 60 min 为水浴衍生时间。

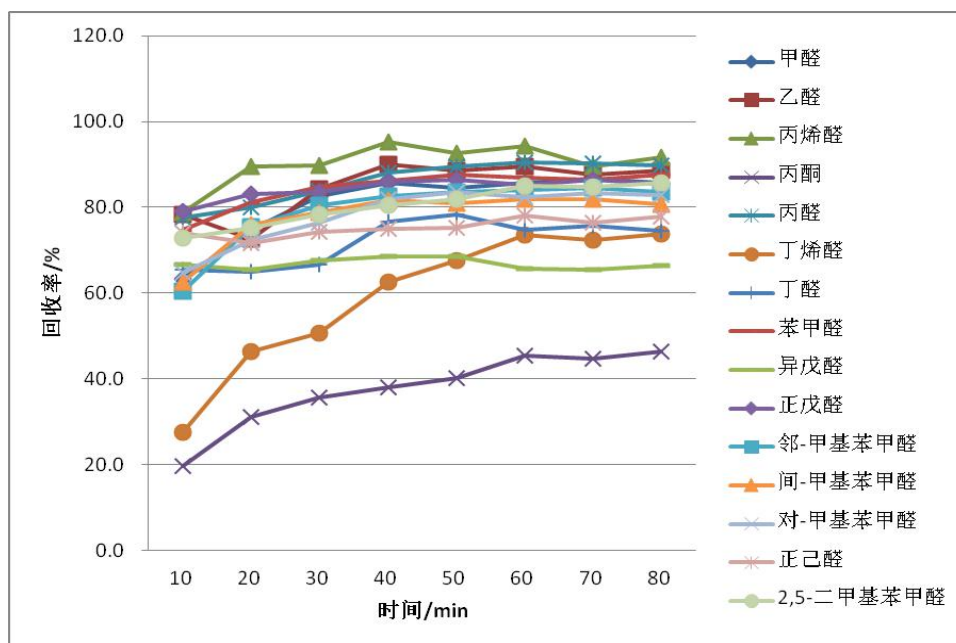


图 5-13 在不同衍生时间下目标化合物的回收率 (n=5) (水浴)

超声衍生法: 测定结果如图 5-14 所示, 随着衍生反应时间的延长, 目标物的回收率也有所提高, 达到 30 min 后回收率变化不明显。因此选择 30 min 为超声衍生时间。

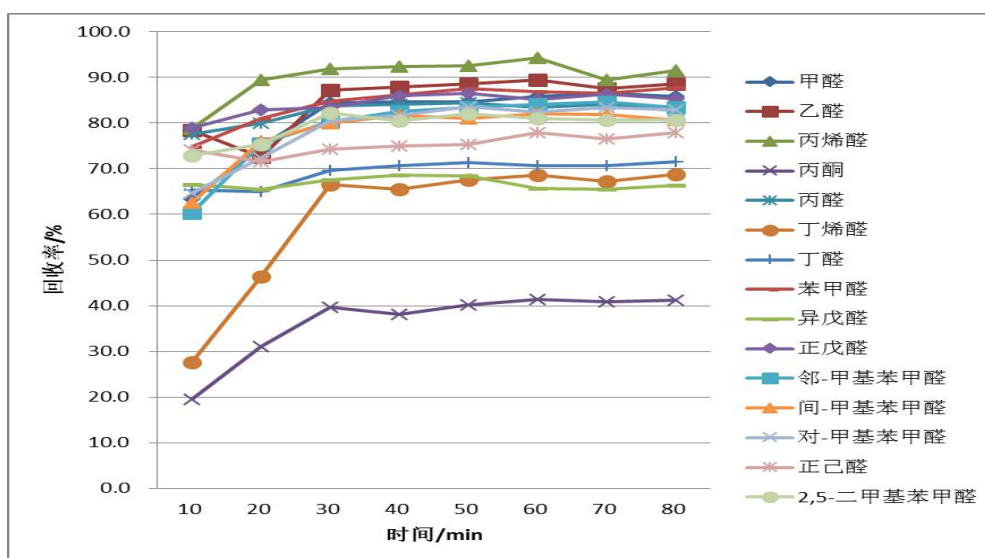


图 5-14 在不同衍生时间下目标化合物的回收率 (n=5) (超声)

④ 衍生试剂加入量的选择

向 100ml 模拟加标提取液（加标浓度为 100 $\mu\text{g/L}$ ）中分别选择加入 1 ml、2 ml、3 ml、4 ml、5 ml、6 ml、7 ml 的 DNPH 衍生试剂（浓度为 3 mg/ml），按照相同条件测定每种类型重复测定 5 次，计算其平均回收率，结果如图 5-15 所示。

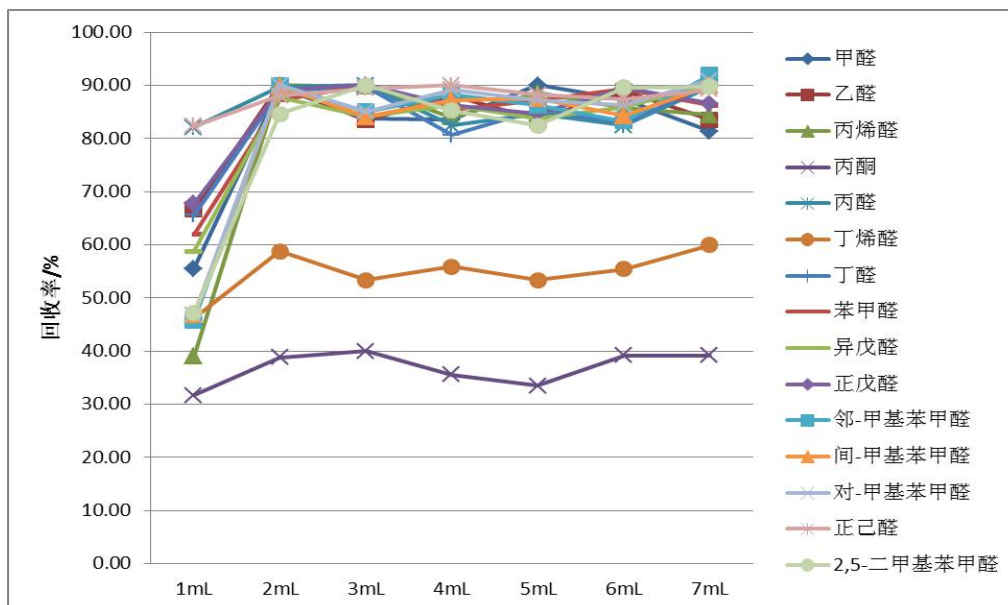


图 5-15 不同衍生试剂加入量平均萃取回收率 (%) (n=5)

向 100ml 模拟加标提取液（加标浓度为 500 $\mu\text{g/L}$ ）中分别选择加入 1 ml、2 ml、3 ml、4 ml、5 ml、6 ml、7 ml 的 DNPH 衍生试剂（浓度为 3 mg/ml），按照相同条件测定每种类型重复测定 5 次，计算其平均回收率，结果如图 5-16 所示。

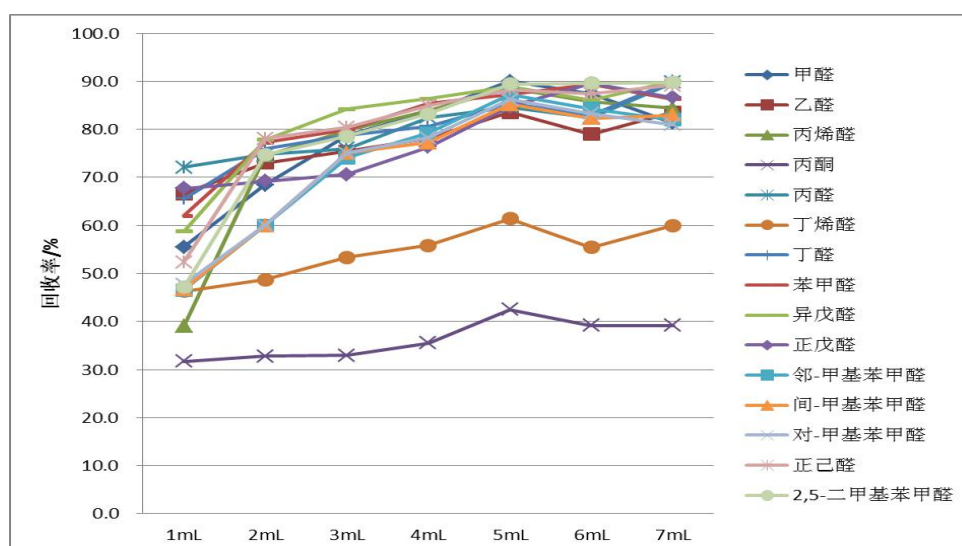


图 5-16 不同衍生试剂加入量对目标化合物的回收率 (n=5)

由图 5-15、5-16 可见加标浓度为 100 $\mu\text{g/L}$ 时，2-3 ml 衍生试剂的量就能达到较理想的回收率。而随着加标量的增加，需要加入更多的 DNPH 对其进行衍生化才能达到预期的回

收率。随着衍生化试剂加入量的增加，最终与醛酮化合物反应完全，回收率趋于平缓。在加标浓度为 500 $\mu\text{g/L}$ 的条件下，加入 5 ml 的衍生化试剂回收率能达到 80 % 以上。考虑到环境介质中醛酮化合物实际浓度的不确定性，故确定衍生化试剂加入量为 6 ml（如遇醛、酮类化合物污染场地，提取液浓度大于 5 mg/L 时，需稀释提取液后加入或减少取样量）。

综上，通过对衍生反应条件的选择，确定的最佳的反应条件为：100 ml 水样，加入 4 ml 柠檬酸/柠檬酸钠缓冲溶液，用 HCl 和 NaOH 调节溶液 pH=3，再加入 6 ml DNPH 乙腈溶液。在 40℃ 恒温水浴反应 1 h 或超声 30 min，冷却后，萃取浓缩，用液相色谱进行分析。

5.7.2.3 萃取和浓缩

（1）固相萃取法

将 C_{18} 固相萃取柱固定在固相萃取装置上，分别用 10 ml 乙腈和 10 ml 水活化萃取柱，向衍生液中加入 10 ml 氯化钠溶液（降低目标物在水相中的溶解度），并转移至萃取柱，上样速度为 3~5 ml/min，上样完成后再 10 ml 水冲洗容器和管路，完成后继续抽吸 1 min，用 9 ml 乙腈以 3~5 ml/min 的流速洗脱至 10 ml 容量瓶中，用乙腈稀释至刻度，混匀，待测。

（2）液液萃取法

将衍生后的提取液转移至 250 ml 分液漏斗中，加入 1.5 g NaCl，分别用 15 ml 和 10 ml 二氯甲烷分两次萃取，合并萃取液，萃取液经无水硫酸钠脱水，浓缩至近干，更换溶剂为乙腈，用乙腈准确定容至 10.0 ml，待测。高浓度样品可适当增加一次萃取。

（3）液液萃取溶剂选择

本实验考察了二氯甲烷、正己烷、环己烷、乙酸乙酯 4 种萃取溶剂对醛酮类-DNPH 的萃取效果。取一系列 100 ml 提取剂，加入 15 种醛酮类-DNPH 标准使用液，使加标水样中醛酮类浓度均为 500 $\mu\text{g/L}$ ，混匀，再向其中加入 4 ml 柠檬酸/柠檬酸钠缓冲溶液，调节 pH 值为 3，加入 6 ml DNPH 衍生剂，混匀，配制成醛酮类-DNPH 加标水样，分别用 10 ml、5 ml、5 ml 萃取溶剂萃取三次，合并萃取液，脱水，浓缩，转换溶剂为乙腈并定容至 10 ml，取 10 μl 注入液相色谱测定。每种萃取溶剂各重复测定 5 份加标样品，计算平均回收率，结果见下图 5-17。

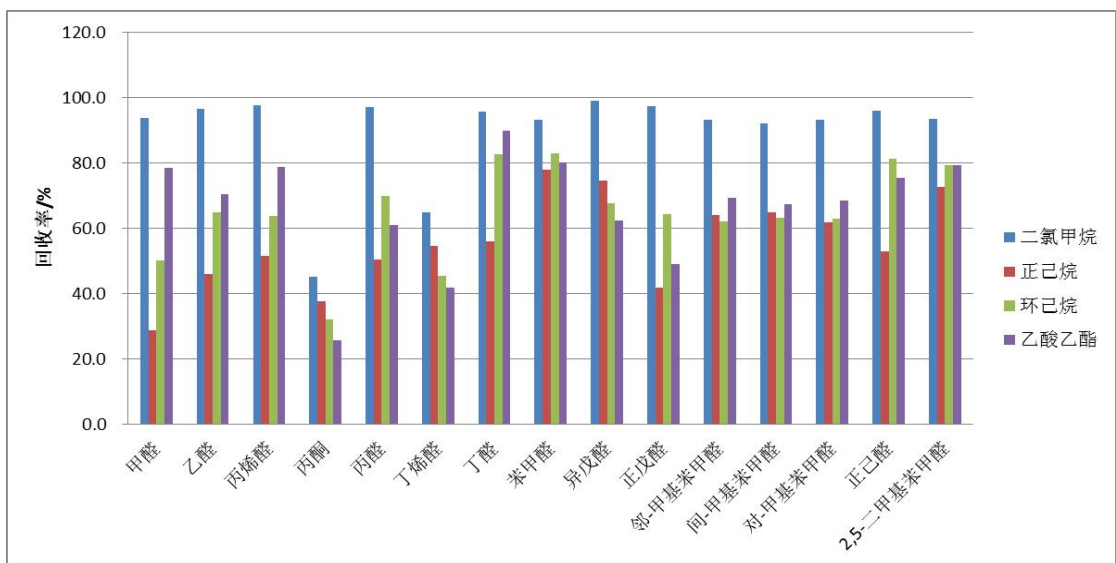


图 5-17 不同萃取溶剂对醛酮类化合物平均萃取回收率 (%) (n=5)

由图 5-17 发现，二氯甲烷的萃取效率远高于正己烷、环己烷和乙酸乙酯，目标化合物平均回收率均在 90 %以上，正己烷、环己烷和乙酸乙酯对大部分目标物的萃取效率只有 60~70 %左右，因此采用二氯甲烷作为醛酮类-DNPH 的萃取溶剂。

(4) 固相萃取填料的选择

取一系列 100 ml 提取液，加入 15 种醛酮类-DNPH 标准使用液，使加标水样中醛酮类浓度均为 500 µg/L，混匀，再向其中加入 4 ml 柠檬酸/柠檬酸钠缓冲溶液，调节 pH 值为 3，加入 6 ml DNPH 衍生剂，混匀，配制成醛酮类-DNPH 加标水样；选取常用固相萃取柱填料类型 Agilent C₁₈(1000 mg)、Thermo C₁₈(1000 mg 和 500 mg)、Oasis HLB(1000 mg)、Agela Cleanert PEP (Polar Enhanced Polymer) (1000 mg)作为固相萃取柱进行对比实验，每种类型重复测定 5 次，其平均回收率数据见表 5-7，趋势图见图 5-18。

表 5-7 不同种类固相萃取填料萃取柱萃取回收率对比 单位 (%), n=6

序号	化合物	Agilent C ₁₈ 1000 mg	Thermo C ₁₈ -1000 mg	Thermo C ₁₈ -500 mg	Oasis HLB 1000 mg	Agela PEP 500 mg
1	甲醛	96.4	92.4	93.8	90.6	88.8
2	乙醛	96.1	95.0	93.3	91.2	83.5
3	丙烯醛	95.0	102.0	93.0	82.9	80.0
4	丙酮	98.9	99.3	93.9	89.3	86.4
5	丙醛	93.2	94.3	92.1	84.3	77.9
6	丁烯醛	97.5	96.4	94.3	84.3	84.3
7	丁醛	101	101	96.4	91.4	87.9
8	苯甲醛	99.7	87.3	85.7	75.3	84.0
9	异戊醛	91.7	92.0	84.0	88.0	80.7

序号	化合物	Agilent C ₁₈ 1000 mg	Thermo C ₁₈ -1000 mg	Thermo C ₁₈ -500 mg	Oasis HLB 1000 mg	Agela PEP 500 mg
10	正戊醛	93.6	95.0	88.6	81.4	86.4
11	邻-甲基苯甲醛	95.0	88.5	90.4	81.9	86.0
12	间-甲基苯甲醛	95.1	88.4	91.4	82.7	86.4
13	对-甲基苯甲醛	95.0	88.6	91.5	82.9	85.4
14	正己醛	87.9	82.7	77.6	73.9	79.2
15	2,5-二甲基苯甲醛	95.0	89.3	85.0	73.6	79.3

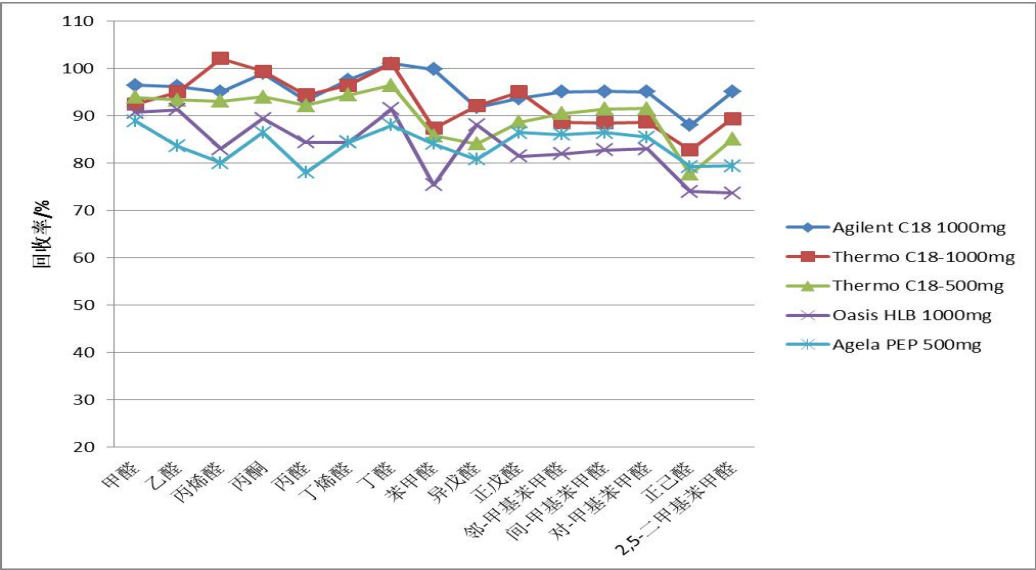


图 5-18 不同填料固相萃取柱对目标化合物的回收率 (n=6)

由表 5-7 和图 5-18 可见 1000 mg 的 C₁₈ 固相萃取柱萃取效率最高，目标物回收率均为 85 % 以上，Agilent 和 Thermo 的同类型萃取柱差别不明显；500 mg 的 C₁₈ 比 1000 mg 的 C₁₈ 柱回收率稍差；HLB 和 PEP 二者在作为固相萃取柱填料方面作用相似，Waters Oasis HLB 吸附剂是由亲脂性二乙烯苯和亲水性 N-乙基吡咯烷酮两种单体按一定比例聚合成的多孔共聚物；PEP 吸附剂是官能化聚苯乙烯和二乙烯苯聚合成的多孔共聚物。作为醛酮类固相萃取柱二者均可达到 75% 以上的萃取回收率，但对比 C₁₈ 柱，其回收率稍差，因此选择 1000 mg 的 C₁₈ 作为醛酮类测定的固相萃取柱。

(5) 萃取条件的选择

① 固相萃取条件的选择

通过查阅相关资料和多次试验，确定固相萃取最佳条件如下：上样速度 5.0 ml/min、洗脱溶剂为乙腈，洗脱速度 3.0 ml/min、洗脱体积 10.0 ml。配制浓度为 0.500 mg/L 的空白加标样品 100 ml 进行回收率实验，各目标组分回收率均在 85% 以上。

② 液液萃取条件的优化

取一系列 100 ml 提取液，加入醛酮类-DNPH 使用液使每种化合物浓度均为 100 $\mu\text{g/L}$ ，再向其中加入 4 ml 柠檬酸/柠檬酸钠缓冲溶液，调节 pH 值为 3.0，加入 6 ml DNPH 衍生剂，混匀，分别用以下三种萃取方式进行萃取：①10 ml 二氯甲烷萃取一次；②分别用 10 ml、5 ml 二氯甲烷萃取两次；③分别用 10 ml、5 ml、5 ml 二氯甲烷萃取三次；④分别用 15 ml、10 ml 二氯甲烷萃取两次，分别合并萃取液，脱水，浓缩，转换溶剂为乙腈并定容至 10 ml，取 10 μl 注入液相色谱测定。每种萃取溶剂各重复测定 5 份加标样品，计算平均回收率，结果见图 5-19。

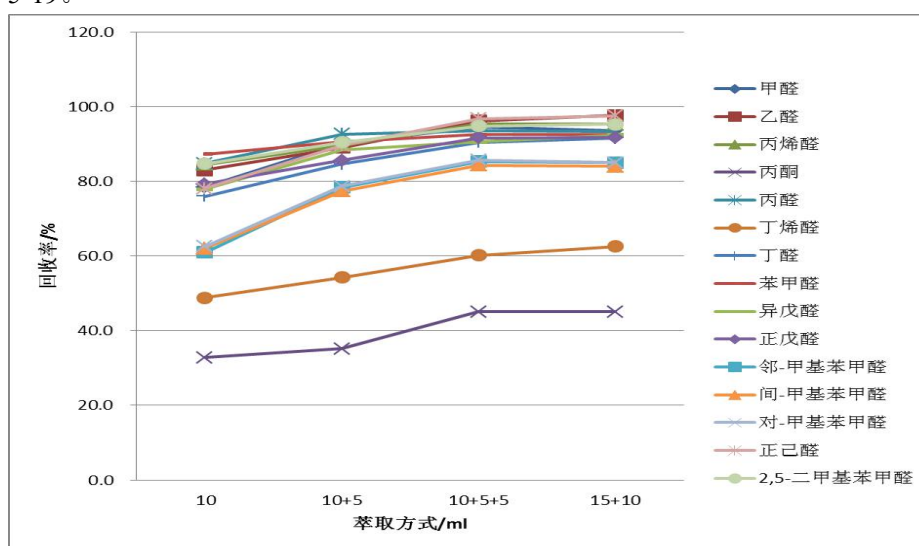


图 5-19 不同萃取方式下各目标组分的回收率 (n=5)

由上图可知，四种萃取方式中第三种和第四种比第一种和第二种加标回收率高，使用溶剂较少时，萃取两次后仍有醛酮-DNPH 残留，萃取三次时基本萃取完全。由于第四种萃取方式溶剂量增多，萃取效率与第三种无明显差别，因此为简化操作，选择④分别用 15 ml、10 ml 二氯甲烷萃取两次的萃取方式。

5.7.3 空白试样的制备

称取 10.0g 石英砂代替样品，按照试样制备方法制备空白试样。

5.8 分析步骤

5.8.1 色谱柱的选择及分离条件的优化

根据醛酮腈类化合物的特性，参考国内外使用液相色谱分析醛、酮类化合物选用的色谱柱类型，实验考察了 4 种类型的色谱柱，分别为色谱柱 1: Agilent ZORBAX SB-Aq (4.6×250 mm, 膜厚 5 μm)、色谱柱 2: Agilent Eclipse Plus C₁₈ (4.6×250 mm, 膜厚 5 μm)、色谱柱 3: Agilent ZORBAX Extend-C₁₈ (4.6×250 mm, 膜厚 5 μm)和色谱柱 4: 2 根串联 Agilent ZORBAX SB-Aq (4.6×250 mm, 膜厚 5 μm)。从分离效果看，色谱柱 1 对三种甲基苯甲醛的同分异构体不能实现分离；色谱柱 2 和两根串联色谱柱 4 对大多数目标物具有良好的响应和分离，但间

-甲基苯甲醛和对-甲基苯甲醛不能实现分离；色谱柱 3 虽然灵敏度稍差，但能同时将 15 种化合物实现分离，因此，选择色谱柱 3 作为分离色谱柱。结果如图 5-20 至 5-23 所示。

色谱柱 1 分离条件：

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

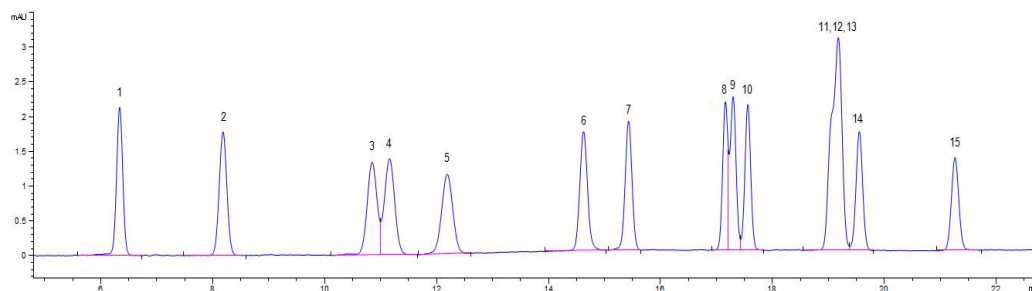


图 5-20 色谱柱 1 分离效果

色谱柱 2 分离条件：

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

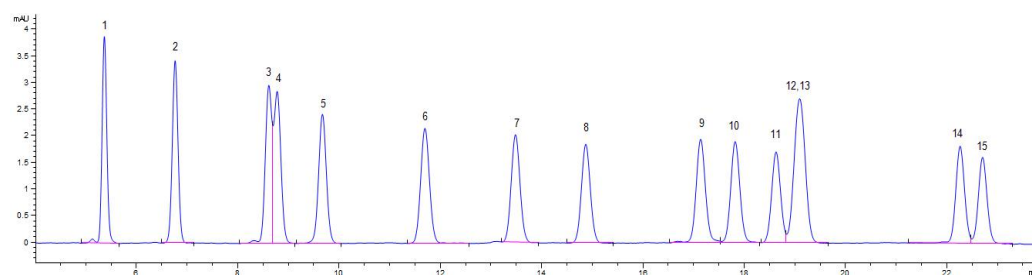


图 5-21 色谱柱 2 分离效果

色谱柱 3 分离条件：

流动相：60 %乙腈+40 %水；流速 1.0 ml/min；等度洗脱，60 %乙腈保持 30 min。

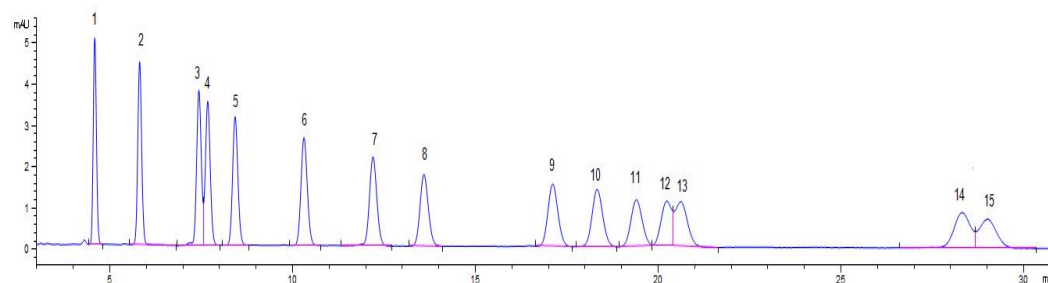


图 5-22 色谱柱 3 分离效果

色谱柱 4 分离条件:

流动相: 乙腈/水; 流速 0.5 ml/min; 梯度洗脱, 73 %乙腈保持 20 min, 20 min~25 min 内乙腈从 73 %线性增至 90 %, 保持 10 min, 35 min~36 min 内乙腈从 90 %线性降至 73 %, 保持 5 min。

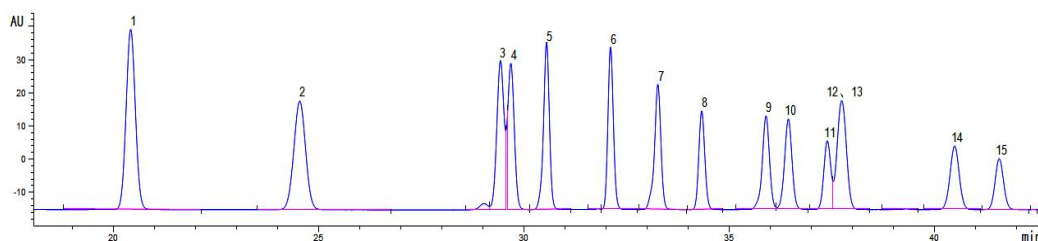


图 5-23 两根串联色谱柱 4 分离效果

注: 1.甲醛-DNPH; 2.乙醛-DNPH; 3.丙烯醛-DNPH; 4.丙酮-DNPH; 5.丙醛-DNPH; 6.丁烯醛-DNPH; 7.丁醛-DNPH; 8.苯甲醛-DNPH; 9.异戊醛-DNPH; 10.正戊醛-DNPH; 11.邻-甲基苯甲醛-DNPH; 12.间-甲基苯甲醛-DNPH; 13.对-甲基苯甲醛-DNPH; 14.正己醛-DNPH; 15. 2,5-二甲基苯甲醛-DNPH。

5.8.2 其它液相色谱条件确定

参照国内外醛、酮腈类衍生物分析方法标准, 选择乙腈/水二元混合溶剂作为流动相, 流速和进样量按照液相色谱一般条件设定, 分别为 1 ml/min、10 μ l。通过查阅国内外文献、对国内外方法进行研究以及本实验的验证, 确定 15 种醛、酮腈类衍生物在 360 nm 处有最大吸收峰, 故本标准将其定为检测波长。柱温对醛、酮腈类衍生物的分离效果和效应强度没有明显影响, 但为了保证醛、酮腈类衍生物保留时间的稳定性, 故本标准液相色谱柱温控制在 30 $^{\circ}$ C。

5.9 结果计算与表示

5.9.1 结果计算

5.9.1.1 土壤样品的结果计算

土壤中的目标物含量 w_i (mg/kg), 按公式 (1) 进行计算。

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

式中: w_i ——样品中目标化合物的含量, mg/kg;

ρ_i ——由标准曲线计算所得目标化合物的质量浓度, μ g/L;

V ——试样定容体积, ml;

V_{ex} ——提取剂体积, ml;

m ——土壤试样质量 (湿重), g;

w_{dm} ——土壤试样干物质含量, %;

V_0 ——提取液取样体积, ml。

5.9.1.2 沉积物样品的结果表示

沉积物中的目标物含量 w_i (mg/kg), 按公式 (2) 进行计算。

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

式中: w_i ——样品中目标化合物的含量, mg/kg;

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

V ——试样定容体积, ml;

V_{ex} ——提取剂体积, ml;

m ——沉积物试样质量 (湿重), g;

w ——沉积物试样含水率, %;

V_0 ——提取液取样体积, ml。

5.9.2 结果表示

结果保留至小数点后 2 位, 最多保留 3 位有效数字。

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

5.10 注意事项

(1) 清洗后的玻璃器皿, 在使用前应于 130°C 烘 2 h~3 h。

(2) 不得用丙酮、甲醇或乙醇清洗玻璃器皿, 以免对测定造成干扰。

(3) 当 DNPH 经空白试验含有被测目标化合物时, 需进行纯化处理。纯化方法参考 EPA 8315A, 具体如下:

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

②将烧杯中剩余的溶液倒入废液缸中, 再用多于上清液三倍以上体积的乙腈洗涤晶体二次。

③将晶体转移至另一个干净的烧杯中, 加 200 ml 乙腈, 加热沸腾, 然后放在 40°C ~ 60°C 电热板上冷却, 直至 95% 的溶剂蒸发。

④重复②洗涤过程和③重结晶过程一次。将纯化后的 DNPH 晶体放入 100ml 棕色玻璃瓶中, 用密封胶带密封后 4°C 冷藏保存。

⑤纯化后 2,4-二硝基苯肼空白检验

取最后一次洗涤液④, 用乙腈稀释 10 倍, 再加入 3.8 mol/L 高氯酸酸化后 (每 100 ml 洗涤溶液加 1 ml 3.8 mol/L 高氯酸), 用 HPLC 分析。

5.11 检出限和测定下限

根据 HJ/T 168-2010 空白实验中未检出目标物质的检出限测定方法, 本实验配制 7 份平

行空白加标样，加标浓度甲醛为 50.0 µg/kg，其余目标物为 100 µg/kg，经全过程分析，分别用液液萃取和固相萃取法萃取提取液，数据结果见表 5-8 和表 5-9。

表 5-8 液液萃取法方法检出限计算结果（取样量 10.0g，n=7）

序号	化合物	添加 浓度 (µg/kg)	测定值(µg/kg)							平均值 (µg/kg)	标准 偏差 (µg/kg)	检出限 (mg/kg)	测定 下限 (mg/kg)
			1	2	3	4	5	6	7				
1	甲醛	50.0	46.1	42.7	42.4	38.5	52.1	46.2	48.4	45.2	4.4	0.02	0.08
2	乙醛	100	86.3	88.3	80.1	70.7	86.2	82.4	78.3	81.8	6.1	0.02	0.08
3	丙烯醛	100	84.3	87.1	93.2	72.7	92.6	81.3	82.1	84.8	7.1	0.03	0.12
4	丙酮	100	69.5	45.2	73.1	68.2	64.3	64.6	52.3	62.5	10.0	0.04	0.16
5	丙醛	100	85.2	81.4	80.6	72.8	96.6	89.7	84.1	84.3	7.5	0.03	0.12
6	丁烯醛	100	91.4	80.2	81.7	70.8	93.4	76.1	86.2	82.8	8.1	0.03	0.12
7	丁醛	100	86.6	71.3	73.9	63.2	88.1	71.3	82.6	76.7	9.2	0.03	0.12
8	苯甲醛	100	82.9	71.3	86.8	64.2	89.7	84.2	90.8	81.4	10.0	0.04	0.16
9	异戊醛	100	81.5	71.5	82.7	62.4	93.2	71.6	87.6	78.6	10.7	0.04	0.16
10	正戊醛	100	81.7	73.8	81.8	62.7	91.2	72.6	93.5	79.6	10.8	0.04	0.16
11	邻-甲基苯甲醛	100	84.3	71.9	71.5	54.8	73.4	89.7	70.2	73.7	11.2	0.04	0.16
12	间-甲基苯甲醛	100	75.6	71.3	62.4	57.8	78.8	87.6	57.6	70.2	11.4	0.04	0.16
13	对-甲基苯甲醛	100	70.4	81.8	73.6	63.7	90.8	97.2	71.4	78.4	12.0	0.04	0.16
14	正己醛	100	75.2	65.6	83.2	62.8	82.8	50.1	58.2	68.3	12.6	0.04	0.16
15	2,5-二甲基苯甲醛	100	46.7	72.1	58.5	61.2	85.3	50.5	71.6	63.7	13.5	0.05	0.20

表 5-9 固相萃取法方法检出限计算结果（取样量 10.0 g，n=7）

序号	化合物	添加 浓度 (µg/kg)	测定值(µg/kg)							平均值 (µg/kg)	标准 偏差 (µg/kg)	检出限 (mg/kg)	测定 下限 (mg/kg)
			1	2	3	4	5	6	7				
1	甲醛	50.0	40.5	43.5	53.8	54.7	47.1	46.8	46.8	47.6	5.1	0.02	0.08
2	乙醛	100	86.6	90.7	93.6	95.0	82.2	75.6	82.2	86.6	7.0	0.03	0.12
3	丙烯醛	100	92.0	92.9	97.8	95.9	76.7	82.7	81.5	88.5	8.1	0.03	0.12
4	丙酮	100	61.1	53.5	70.3	63.4	65.8	43.9	63.7	60.2	8.8	0.03	0.12
5	丙醛	100	82.6	87.1	85.6	89.3	68.8	72.6	71.3	79.6	8.5	0.03	0.12
6	丁烯醛	100	76.0	83.2	80.5	60.1	63.3	69.3	67.1	71.4	8.8	0.03	0.12
7	丁醛	100	78.8	83.2	72.2	69.6	65.7	61.0	58.2	69.8	9.1	0.03	0.12
8	苯甲醛	100	81.2	87.6	86.2	84.4	61.7	73.0	71.8	78.0	9.5	0.03	0.12

序号	化合物	添加浓度 ($\mu\text{g/kg}$)	测定值($\mu\text{g/kg}$)							平均值 ($\mu\text{g/kg}$)	标准偏差 ($\mu\text{g/kg}$)	检出限 (mg/kg)	测定下限 (mg/kg)
			1	2	3	4	5	6	7				
9	异戊醛	100	80.1	75.2	73.1	70.7	58.4	82.7	90.9	75.9	10.3	0.04	0.16
10	正戊醛	100	80.6	76.0	72.7	70.0	58.8	63.3	93.6	73.6	11.5	0.04	0.16
11	邻-甲基苯甲醛	100	69.0	74.8	72.6	72.1	55.7	82.3	95.2	74.5	12.1	0.04	0.16
12	间-甲基苯甲醛	100	91.4	89.7	68.8	85.9	56.3	82.6	81.9	79.5	12.6	0.04	0.16
13	对-甲基苯甲醛	100	77.6	83.0	81.7	80.5	54.7	69.2	91.6	76.9	11.8	0.04	0.16
14	正己醛	100	75.2	80.7	53.5	50.9	77.4	60.5	54.6	64.7	12.7	0.04	0.16
15	2,5-二甲苯苯甲醛	100	82.9	88.3	66.4	85.2	46.9	73.6	72.0	73.6	14.2	0.05	0.20

由上表可知，液液萃取法检出限在 0.02 mg/kg~0.05 mg/kg 之间，测定下限在 0.08 mg/kg~0.20 mg/kg；固相萃取法检出限在 0.02 mg/kg~0.05 mg/kg 之间，测定下限在 0.08 mg/kg~0.20 mg/kg。

5.12 精密度和准确度

对高、中、低三个浓度水平醛、酮类化合物加标土壤进行了精密度测试，每个浓度水平配制 12 份平行样品，其中 6 份用液液萃取法处理提取液，另 6 份用固相萃取法处理提取液。测定结果见表 5-10 和 5-11。从表中可以看出，不同浓度的空白加标样品，测试的相对标准偏差液液萃取法为 2.0 %~18.4 %，固相萃取法为 3.2 %~21.0 %；液液萃取法加标回收率为 40.3 %~99.2 %，固相萃取法加标回收率为 40.1 %~95.5 %，说明该方法的精密度和准确度良好。

表 5-10 土壤加标测定精密度和准确度数据（称样量 10.0g，n=6）（液液萃取法）

序号	化合物	添加浓度 (mg/kg)	测定值(mg/kg)						平均值 (mg/kg)	标准偏差 (mg/kg)	相对标准偏差 (%)	回收率 (%)
			1	2	3	4	5	6				
1	甲醛	0.100	0.092	0.085	0.085	0.077	0.104	0.092	0.089	0.009	10.3	89.3
		0.200	0.164	0.203	0.207	0.191	0.183	0.175	0.187	0.016	8.8	93.5
		0.500	0.455	0.502	0.531	0.519	0.502	0.469	0.496	0.029	5.9	99.2
		2.00	1.82	2.07	1.75	2.02	1.76	1.78	1.87	0.14	7.5	93.5
		5.00	4.89	4.81	4.71	5.21	4.93	5.03	4.93	0.17	3.5	98.6

序号	化合物	添加浓度 (mg/kg)	测定值(mg/kg)						平均值 (mg/kg)	标准偏差 (mg/kg)	相对标准偏差 (%)	回收率 (%)
			1	2	3	4	5	6				
2	乙醛	0.100	0.086	0.088	0.080	0.071	0.086	0.082	0.082	0.006	7.8	82.3
		0.200	0.183	0.171	0.202	0.167	0.194	0.185	0.184	0.013	7.2	92.0
		0.500	0.429	0.468	0.482	0.480	0.462	0.448	0.462	0.020	4.4	92.4
		2.00	1.88	1.95	1.79	2.17	2.06	1.98	1.97	0.13	6.8	98.5
		5.00	5.03	4.78	4.81	5.13	4.93	4.89	4.93	0.13	2.7	98.6
3	丙烯醛	0.100	0.084	0.087	0.093	0.073	0.093	0.081	0.085	0.008	9.0	85.2
		0.200	0.173	0.192	0.175	0.187	0.176	0.168	0.179	0.009	5.1	89.5
		0.500	0.396	0.457	0.486	0.476	0.438	0.446	0.450	0.032	7.1	90.0
		2.00	1.45	1.67	1.71	1.76	1.79	1.62	1.67	0.12	7.4	83.5
		5.00	4.09	4.98	4.77	4.75	4.89	4.52	4.67	0.32	6.9	93.4
4	丙酮	0.100	0.090	0.085	0.073	0.078	0.095	0.085	0.084	0.008	9.1	84.2
		0.200	0.097	0.082	0.088	0.101	0.087	0.105	0.093	0.009	9.8	46.5
		0.500	0.170	0.197	0.192	0.191	0.210	0.174	0.189	0.015	7.8	40.5
		2.00	0.689	0.657	0.587	0.740	0.683	0.570	0.654	0.065	9.9	41.1
		5.00	1.71	1.74	1.76	1.52	1.52	1.74	1.66	0.12	6.9	40.3
5	丙醛	0.100	0.090	0.085	0.073	0.078	0.095	0.085	0.084	0.008	9.1	84.4
		0.200	0.097	0.082	0.088	0.101	0.087	0.105	0.093	0.009	9.8	84.0
		0.500	0.189	0.197	0.192	0.206	0.210	0.222	0.203	0.012	6.1	89.4
		2.00	0.689	0.909	0.996	0.740	0.838	0.762	0.822	0.115	14.0	87.5
		5.00	1.89	2.38	1.76	1.98	2.15	1.94	2.02	0.12	6.0	88.0
6	丁烯醛	0.100	0.090	0.085	0.073	0.078	0.095	0.085	0.084	0.008	9.1	82.3
		0.200	0.182	0.156	0.167	0.154	0.178	0.168	0.168	0.011	6.7	84.0
		0.500	0.303	0.354	0.363	0.338	0.323	0.333	0.336	0.022	6.4	67.2
		2.00	1.37	1.29	1.57	1.52	1.40	1.59	1.45	0.12	8.4	72.5
		5.00	3.58	3.44	3.42	2.98	3.41	3.52	3.39	0.21	6.3	67.8
7	丁醛	0.100	0.087	0.071	0.074	0.063	0.088	0.071	0.076	0.010	12.8	75.7
		0.200	0.194	0.179	0.154	0.166	0.157	0.156	0.168	0.016	9.5	84.0
		0.500	0.344	0.368	0.389	0.382	0.352	0.371	0.368	0.017	4.6	73.6
		2.00	1.68	1.52	1.61	1.65	1.76	1.61	1.64	0.08	4.8	82.0
		5.00	4.25	4.27	4.11	4.01	4.07	4.43	4.19	0.15	3.7	83.8

序号	化合物	添加浓度 (mg/kg)	测定值(mg/kg)						平均值 (mg/kg)	标准偏差 (mg/kg)	相对标准偏差 (%)	回收率 (%)
			1	2	3	4	5	6				
8	苯甲醛	0.100	0.083	0.071	0.087	0.064	0.090	0.084	0.080	0.010	12.4	79.9
		0.200	0.124	0.182	0.193	0.149	0.151	0.163	0.160	0.025	15.5	80.0
		0.500	0.356	0.408	0.420	0.407	0.353	0.413	0.393	0.030	7.6	78.6
		2.00	1.77	1.87	1.75	1.63	1.63	1.84	1.75	0.10	5.9	87.5
		5.00	4.00	4.78	4.66	4.46	4.51	4.64	4.51	0.27	6.1	90.2
9	异戊醛	0.100	0.082	0.072	0.083	0.062	0.093	0.072	0.077	0.011	14.1	77.2
		0.200	0.151	0.185	0.194	0.164	0.154	0.178	0.171	0.017	10.2	85.5
		0.500	0.385	0.394	0.433	0.426	0.390	0.411	0.406	0.020	4.9	81.2
		2.00	1.99	1.75	1.94	1.72	1.68	1.89	1.83	0.13	7.1	91.5
		5.00	4.04	4.74	4.98	4.17	4.56	4.68	4.53	0.36	7.9	90.6
10	正戊醛	0.100	0.082	0.091	0.073	0.082	0.074	0.082	0.081	0.007	8.4	80.5
		0.200	0.155	0.162	0.198	0.155	0.187	0.163	0.170	0.018	10.6	85.0
		0.500	0.355	0.378	0.408	0.403	0.358	0.402	0.384	0.024	6.2	76.8
		2.00	1.43	1.79	1.76	1.48	1.75	1.58	1.63	0.16	9.6	81.5
		5.00	4.29	4.39	4.46	4.08	3.95	4.48	4.28	0.22	5.1	85.6
11	邻-甲基苯甲醛	0.100	0.084	0.072	0.072	0.055	0.073	0.090	0.074	0.012	16.3	74.3
		0.200	0.137	0.146	0.159	0.152	0.167	0.145	0.151	0.011	7.1	75.5
		0.500	0.361	0.397	0.420	0.403	0.390	0.400	0.395	0.019	4.9	79.0
		2.00	1.60	1.67	1.68	1.75	1.65	1.72	1.68	0.05	3.2	84.0
		5.00	4.52	4.22	4.18	4.43	4.27	4.36	4.33	0.13	3.0	86.6
12	间-甲基苯甲醛	0.100	0.076	0.071	0.062	0.058	0.079	0.088	0.072	0.011	15.1	72.3
		0.200	0.167	0.143	0.166	0.154	0.178	0.131	0.157	0.017	11.1	78.5
		0.500	0.380	0.412	0.450	0.443	0.369	0.455	0.418	0.037	8.9	83.6
		2.00	1.67	1.64	1.66	1.58	1.67	1.64	1.65	0.03	2.0	82.5
		5.00	4.44	4.51	4.23	4.38	4.15	4.36	4.35	0.13	3.1	87.0
13	对-甲基苯甲醛	0.10	0.070	0.082	0.074	0.064	0.091	0.097	0.080	0.013	15.9	79.7
		0.20	0.179	0.153	0.121	0.139	0.153	0.162	0.151	0.020	13.1	75.6
		0.50	0.315	0.358	0.370	0.434	0.386	0.370	0.372	0.039	10.4	74.4
		2.00	1.98	1.66	1.65	1.61	1.77	1.94	1.77	0.16	9.0	88.5
		5.00	4.90	4.32	4.44	4.32	4.27	4.98	4.54	0.32	7.0	90.8

序号	化合物	添加浓度 (mg/kg)	测定值(mg/kg)						平均值 (mg/kg)	标准偏差 (mg/kg)	相对标准偏差 (%)	回收率 (%)
			1	2	3	4	5	6				
14	正己醛	0.10	0.075	0.066	0.083	0.063	0.083	0.050	0.070	0.013	18.4	70.0
		0.20	0.161	0.171	0.155	0.210	0.154	0.143	0.166	0.024	14.2	82.8
		0.50	0.398	0.424	0.442	0.353	0.356	0.452	0.404	0.043	10.5	80.8
		2.00	1.83	1.53	1.84	1.70	1.63	1.55	1.68	0.13	8.0	84.0
		5.00	4.39	4.67	4.36	4.35	4.59	4.53	4.48	0.13	3.0	89.6
15	2,5-二甲苯基苯甲醛	0.100	0.081	0.072	0.059	0.061	0.085	0.093	0.075	0.014	18.2	75.2
		0.200	0.176	0.128	0.159	0.194	0.160	0.150	0.161	0.023	14.0	80.5
		0.500	0.361	0.400	0.428	0.432	0.332	0.414	0.395	0.040	10.1	79.0
		2.00	1.99	1.67	1.63	1.46	1.95	1.79	1.75	0.20	11.6	87.5
		5.00	4.46	4.05	4.60	4.55	4.34	4.61	4.44	0.21	4.8	88.8

表 5-11 土壤加标测定精密度和准确度数据（称样量 10.0g, n=6）（固相萃取法）

序号	化合物	添加浓度 (mg/kg)	测定值(mg/kg)						平均值 (mg/kg)	标准偏差 (mg/kg)	相对标准偏差 (%)	回收率 (%)
			1	2	3	4	5	6				
1	甲醛	0.100	0.081	0.087	0.108	0.109	0.094	0.094	0.096	0.011	11.7	95.5
		0.200	0.166	0.193	0.163	0.153	0.178	0.170	0.170	0.014	8.0	85.0
		0.500	0.467	0.505	0.436	0.423	0.483	0.467	0.463	0.030	6.5	92.6
		2.00	1.87	1.62	1.66	1.69	1.88	1.64	1.73	0.12	6.8	86.5
		5.00	4.93	4.38	4.68	4.55	4.85	5.07	4.74	0.26	5.4	94.8
2	乙醛	0.100	0.087	0.091	0.094	0.095	0.082	0.076	0.087	0.007	8.5	87.3
		0.200	0.159	0.188	0.172	0.170	0.155	0.180	0.171	0.012	7.2	85.5
		0.500	0.435	0.448	0.417	0.399	0.488	0.430	0.436	0.030	7.0	87.2
		2.00	1.81	1.55	1.85	1.75	2.02	1.92	1.82	0.16	8.8	91.0
		5.00	4.45	4.47	4.55	4.68	4.77	5.04	4.66	0.22	4.8	93.2
3	丙烯醛	0.100	0.092	0.093	0.098	0.096	0.077	0.083	0.090	0.008	9.2	89.7
		0.200	0.179	0.137	0.156	0.161	0.174	0.164	0.162	0.015	9.1	81.0
		0.500	0.425	0.452	0.415	0.368	0.497	0.407	0.427	0.044	10.2	85.4
		2.00	1.55	1.59	1.57	1.35	1.64	1.67	1.56	0.11	7.2	78.0
		5.00	4.63	4.14	4.20	3.80	4.42	4.55	4.29	0.31	7.1	85.8

序号	化合物	添加浓度 (mg/kg)	测定值(mg/kg)						平均值 (mg/kg)	标准偏差 (mg/kg)	相对标准偏差 (%)	回收率 (%)
			1	2	3	4	5	6				
4	丙酮	0.100	0.081	0.084	0.080	0.073	0.066	0.063	0.075	0.009	11.5	74.5
		0.200	0.068	0.082	0.093	0.090	0.094	0.080	0.084	0.010	11.7	42.2
		0.500	0.183	0.179	0.222	0.243	0.177	0.198	0.200	0.027	13.4	40.1
		2.00	0.611	0.999	0.872	0.903	0.688	0.836	0.818	0.144	17.5	40.9
		5.00	1.62	1.87	2.13	2.39	2.14	2.28	2.07	0.28	13.6	41.4
5	丙醛	0.100	0.083	0.087	0.086	0.089	0.069	0.073	0.081	0.008	10.3	81.0
		0.200	0.176	0.139	0.143	0.165	0.154	0.177	0.159	0.016	10.2	79.5
		0.500	0.414	0.439	0.389	0.382	0.440	0.410	0.412	0.024	5.9	82.4
		2.00	1.51	1.75	1.63	1.49	1.52	1.77	1.61	0.12	7.7	80.5
		5.00	3.86	3.68	4.46	3.75	4.02	4.48	4.04	0.35	8.7	80.8
6	丁烯醛	0.100	0.076	0.083	0.081	0.060	0.063	0.069	0.072	0.009	13.0	72.1
		0.200	0.145	0.155	0.156	0.169	0.135	0.166	0.154	0.013	8.3	77.0
		0.500	0.329	0.345	0.310	0.282	0.314	0.300	0.313	0.022	7.1	62.6
		2.00	1.20	1.46	1.48	1.22	1.41	1.30	1.34	0.12	9.1	67.0
		5.00	3.20	3.18	3.27	3.33	3.37	3.46	3.30	0.11	3.2	66.0
7	丁醛	0.100	0.079	0.083	0.072	0.070	0.066	0.061	0.072	0.008	11.5	71.8
		0.200	0.166	0.143	0.135	0.180	0.154	0.146	0.154	0.017	10.8	77.0
		0.500	0.343	0.362	0.386	0.320	0.355	0.327	0.349	0.024	6.9	69.8
		2.00	1.42	1.50	1.50	1.56	1.54	1.63	1.53	0.07	4.8	76.3
		5.00	3.97	3.82	4.12	3.95	3.73	4.07	3.94	0.15	3.7	78.8
8	苯甲醛	0.100	0.081	0.088	0.086	0.084	0.062	0.073	0.079	0.010	12.6	79.0
		0.200	0.169	0.179	0.152	0.135	0.139	0.140	0.152	0.018	11.9	76.0
		0.500	0.379	0.391	0.384	0.322	0.378	0.328	0.364	0.030	8.3	72.8
		2.00	1.74	1.63	1.71	1.65	1.51	1.52	1.63	0.10	5.9	81.5
		5.00	4.44	4.34	3.89	3.72	4.14	4.20	4.12	0.27	6.6	82.4
9	异戊醛	0.100	0.080	0.075	0.073	0.071	0.058	0.083	0.073	0.009	11.7	73.4
		0.200	0.172	0.180	0.166	0.136	0.153	0.143	0.158	0.017	10.9	79.0
		0.500	0.366	0.403	0.382	0.322	0.397	0.363	0.372	0.029	7.8	74.4
		2.00	1.63	1.80	1.76	1.85	1.47	1.56	1.68	0.15	8.9	84.0
		5.00	4.41	4.63	4.36	3.75	3.88	4.03	4.18	0.34	8.2	83.6

序号	化合物	添加浓度 (mg/kg)	测定值(mg/kg)						平均值 (mg/kg)	标准偏差 (mg/kg)	相对标准偏差 (%)	回收率 (%)
			1	2	3	4	5	6				
10	正戊醛	0.100	0.081	0.076	0.073	0.070	0.059	0.063	0.070	0.008	11.5	70.2
		0.200	0.151	0.184	0.152	0.144	0.122	0.174	0.154	0.022	14.3	77.0
		0.500	0.352	0.380	0.374	0.330	0.375	0.303	0.352	0.030	8.6	70.4
		2.00	1.66	1.52	1.46	1.33	1.38	1.63	1.50	0.13	8.9	75.0
		5.00	4.08	4.15	4.23	3.99	3.79	3.57	3.97	0.25	6.2	79.4
11	邻-甲基苯甲醛	0.100	0.069	0.075	0.073	0.072	0.056	0.082	0.071	0.009	12.3	71.1
		0.200	0.136	0.148	0.135	0.122	0.141	0.161	0.140	0.013	9.4	70.0
		0.500	0.369	0.391	0.372	0.336	0.375	0.363	0.368	0.018	4.9	73.6
		2.00	1.55	1.56	1.60	1.34	1.63	1.53	1.54	0.10	6.7	77.0
		5.00	3.37	3.89	4.05	4.20	4.12	3.97	3.93	0.30	7.6	78.6
12	间-甲基苯甲醛	0.100	0.091	0.090	0.069	0.086	0.056	0.083	0.079	0.014	17.4	79.1
		0.200	0.133	0.154	0.122	0.155	0.143	0.156	0.144	0.014	9.8	72.0
		0.500	0.383	0.419	0.423	0.354	0.388	0.343	0.385	0.033	8.5	77.0
		2.00	1.36	1.55	1.53	1.56	1.23	1.55	1.46	0.14	9.3	73.0
		5.00	4.19	3.93	4.05	4.13	3.71	3.86	3.98	0.18	4.5	79.6
13	对-甲基苯甲醛	0.100	0.078	0.068	0.090	0.066	0.059	0.084	0.074	0.012	16.1	74.3
		0.200	0.143	0.107	0.150	0.167	0.129	0.142	0.140	0.020	14.5	70.0
		0.500	0.333	0.344	0.372	0.313	0.404	0.359	0.354	0.032	9.0	70.8
		2.00	1.55	1.34	1.81	1.85	1.50	1.65	1.61	0.19	11.9	80.5
		5.00	4.02	4.13	4.63	4.56	3.87	3.97	4.20	0.32	7.6	84.0
14	正己醛	0.100	0.075	0.081	0.054	0.051	0.077	0.061	0.066	0.013	19.6	66.4
		0.200	0.159	0.145	0.133	0.150	0.186	0.143	0.152	0.019	12.2	76.0
		0.500	0.394	0.411	0.421	0.371	0.328	0.331	0.376	0.040	10.5	75.2
		2.00	1.43	1.71	1.32	1.70	1.58	1.51	1.54	0.15	10.0	77.0
		5.00	4.34	3.68	4.22	4.08	3.89	4.26	4.08	0.25	6.2	81.6
15	2,5-二甲苯甲醛	0.100	0.083	0.088	0.066	0.085	0.047	0.074	0.074	0.016	21.0	73.9
		0.200	0.106	0.148	0.139	0.163	0.180	0.149	0.148	0.025	16.9	74.0
		0.500	0.372	0.398	0.334	0.336	0.402	0.309	0.358	0.038	10.6	71.6
		2.00	1.55	1.52	1.66	1.85	1.35	1.72	1.61	0.17	10.8	80.5
		5.00	3.77	4.28	4.29	4.15	3.82	4.04	4.06	0.22	5.5	81.2

5.13 质量保证和质量控制

5.13.1 标准曲线

5.13.1.1 标准使用液稳定性考察

对醛、酮类化合物标准使用液（4℃避光储存）进行了稳定性试验。每隔一段时间取一定量醛酮类化合物使用液直接加入 1ml 衍生剂中进行衍生，并进样分析。结果如表 5-12 和图 5-24 所示，在 2 个月的时间范围内，该浓度水平下相对误差均在±10%内。

表 5-12 醛、酮类化合物标准使用液贮存时间 单位：mg/L

序号	贮存时间（d）	0	10	20	30	40	50	60
1	甲醛	100	98.1	99.5	95.8	96.1	89.8	95.0
2	乙醛	100	97.9	99.3	95.5	96.9	92.5	93.7
3	丙烯醛	100	98.4	99.8	96.0	95.5	92.1	93.9
4	丙酮	100	98.0	99.4	94.5	97.1	90.7	95.9
5	丙醛	100	98.7	99.0	92.5	97.8	93.4	94.6
6	丁烯醛	100	98.4	99.8	95.2	96.5	93.0	94.8
7	丁醛	100	98.9	98.4	94.9	96.7	92.4	92.9
8	苯甲醛	100	97.3	98.7	94.3	94.7	91.9	95.6
9	异戊醛	100	95.3	96.6	93.7	97.5	93.4	95.2
10	正戊醛	100	98.1	99.5	95.2	97.1	92.8	94.6
11	邻-甲基苯甲醛	100	97.7	99.1	94.7	96.5	97.7	98.0
12	间-甲基苯甲醛	100	97.1	98.5	99.7	100	93.4	98.8
13	对-甲基苯甲醛	100	96.5	97.9	99.4	98.3	96.2	97.4
14	正己醛	100	98.1	99.5	99.9	99.4	95.8	97.7
15	2,5-二甲基苯甲醛	100	97.5	98.9	98.3	99.6	95.2	95.7

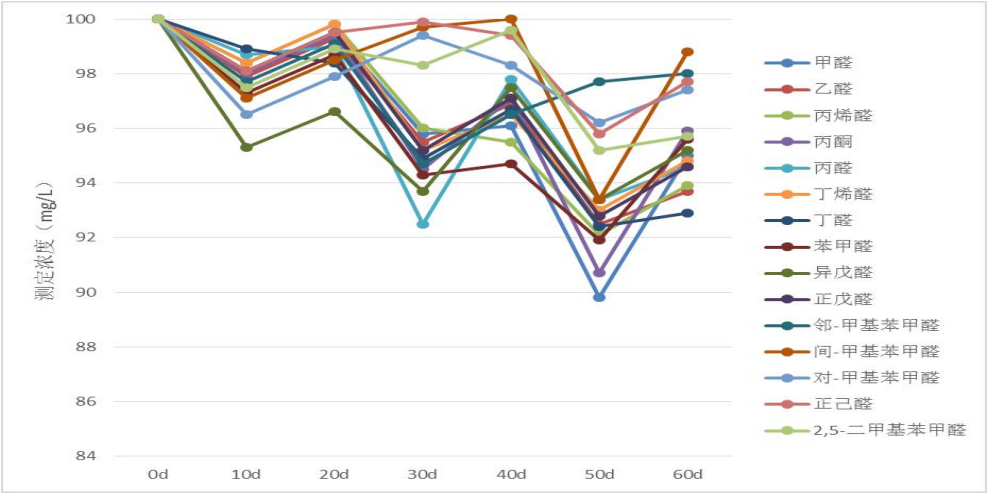


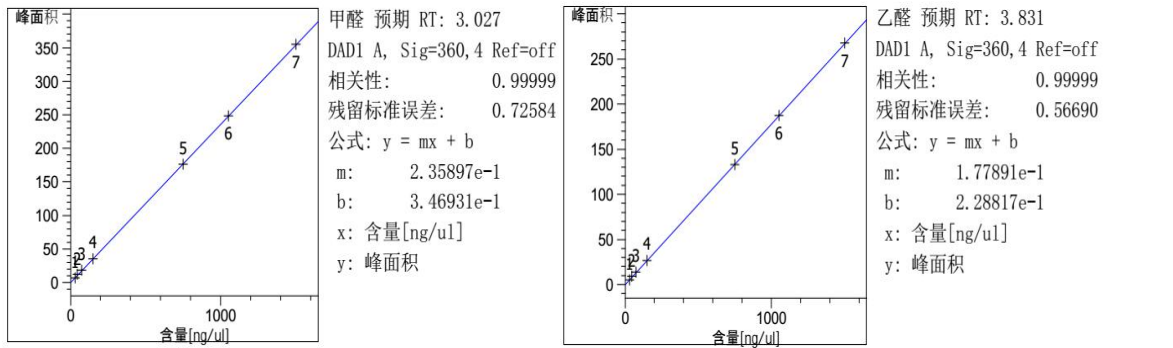
图 5-24 醛、酮类化合物标准使用液稳定性考察试验

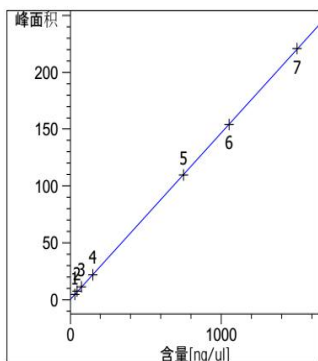
5.13.1.2 标准曲线的绘制

分别量取适量的标准溶液（4.15），用乙腈配制成质量浓度为 30.0 µg/L、50.0 µg/L、100 µg/L、500 µg/L、1.00×10³ µg/L 和 1.50×10³ µg/L 的标准系列。按照色谱参考条件进行测定，以标准系列浓度为横坐标，以其对应的峰面积或峰高为纵坐标，建立标准曲线。在浓度范围内醛、酮类化合物相关系数为 0.99993~0.99999。具体见表 5-13。

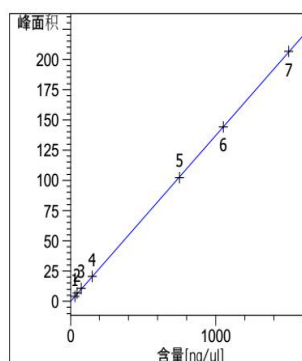
表 5-13 醛、酮类化合物-DNPH 标准曲线

序号	醛酮类物质	线性范围 (µg/L)	标准曲线	相关系数
1	甲醛	30.0~1.50×10 ³	y=0.236x+0.347	0.99999
2	乙醛	30.0~1.50×10 ³	y=0.178x+0.229	0.99999
3	丙烯醛	30.0~1.50×10 ³	y=0.147x+0.282	0.99999
4	丙酮	30.0~1.50×10 ³	y=0.137x+0.119	0.99999
5	丙醛	30.0~1.50×10 ³	y=0.135x+0.209	0.99999
6	丁烯醛	30.0~1.50×10 ³	y=0.119x+0.177	0.99999
7	丁醛	30.0~1.50×10 ³	y=0.102x+0.0746	0.99998
8	苯甲醛	30.0~1.50×10 ³	y=0.0797x+0.1534	0.99999
9	异戊醛	30.0~1.50×10 ³	y=0.0828x+0.1066	0.99999
10	正戊醛	30.0~1.50×10 ³	y=0.0813x+0.3141	0.99995
11	邻-甲基苯甲醛	30.0~1.50×10 ³	y=0.0576x+0.1481	0.99999
12	间-甲基苯甲醛	30.0~1.50×10 ³	y=0.0501x+0.12184	0.99998
13	对-甲基苯甲醛	30.0~1.50×10 ³	y=0.0704x-0.00488	0.99998
14	正己醛	30.0~1.50×10 ³	y=0.0700x-0.3902	0.99993
15	2,5-二甲基苯甲醛	30.0~1.50×10 ³	y=0.0589x-0.0214	0.99994

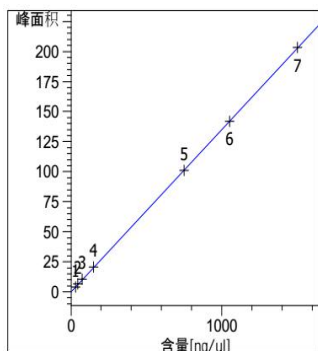




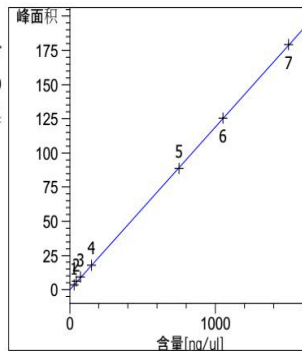
丙醛 预期 RT: 4.901
DAD1 A, Sig=360,4 Ref=off
相关性: 0.99999
残留标准误差: 0.44369
公式: $y = mx + b$
m: 1.46675×10^{-1}
b: 2.84223×10^{-1}
x: 含量[ng/ul]
y: 峰面积



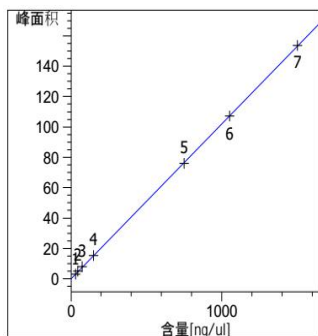
丙酮 预期 RT: 5.064
DAD1 A, Sig=360,4 Ref=off
相关性: 0.99999
残留标准误差: 0.44916
公式: $y = mx + b$
m: 1.37298×10^{-1}
b: 1.18928×10^{-1}
x: 含量[ng/ul]
y: 峰面积



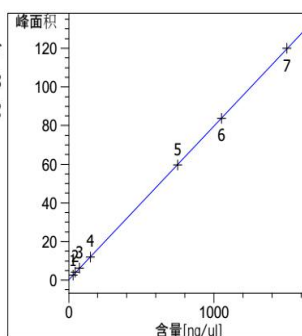
丙醛 预期 RT: 5.553
DAD1 A, Sig=360,4 Ref=off
相关性: 0.99999
残留标准误差: 0.39244
公式: $y = mx + b$
m: 1.35108×10^{-1}
b: 2.09486×10^{-1}
x: 含量[ng/ul]
y: 峰面积



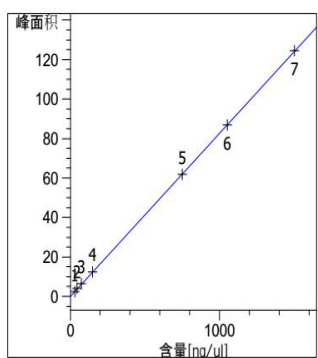
丁醛 预期 RT: 6.787
DAD1 A, Sig=360,4 Ref=off
相关性: 0.99999
残留标准误差: 0.39813
公式: $y = mx + b$
m: 1.19131×10^{-1}
b: 1.76746×10^{-1}
x: 含量[ng/ul]
y: 峰面积



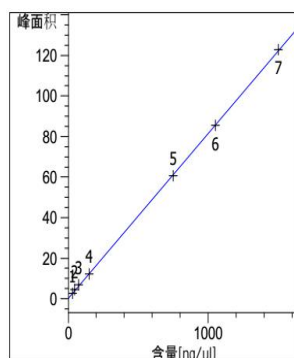
丁醛 预期 RT: 8.034
DAD1 A, Sig=360,4 Ref=off
相关性: 0.99998
残留标准误差: 0.40172
公式: $y = mx + b$
m: 1.02130×10^{-1}
b: 7.45689×10^{-2}
x: 含量[ng/ul]
y: 峰面积



苯甲醛 预期 RT: 8.948
DAD1 A, Sig=360,4 Ref=off
相关性: 0.99999
残留标准误差: 0.23930
公式: $y = mx + b$
m: 7.97219×10^{-2}
b: 1.53399×10^{-1}
x: 含量[ng/ul]
y: 峰面积



异戊醛 预期 RT: 11.266
DAD1 A, Sig=360,4 Ref=off
相关性: 0.99999
残留标准误差: 0.27988
公式: $y = mx + b$
m: 8.27548×10^{-2}
b: 1.06590×10^{-1}
x: 含量[ng/ul]
y: 峰面积



正戊醛 预期 RT: 12.061
DAD1 A, Sig=360,4 Ref=off
相关性: 0.99995
残留标准误差: 0.48725
公式: $y = mx + b$
m: 8.13362×10^{-2}
b: 3.14053×10^{-1}
x: 含量[ng/ul]
y: 峰面积

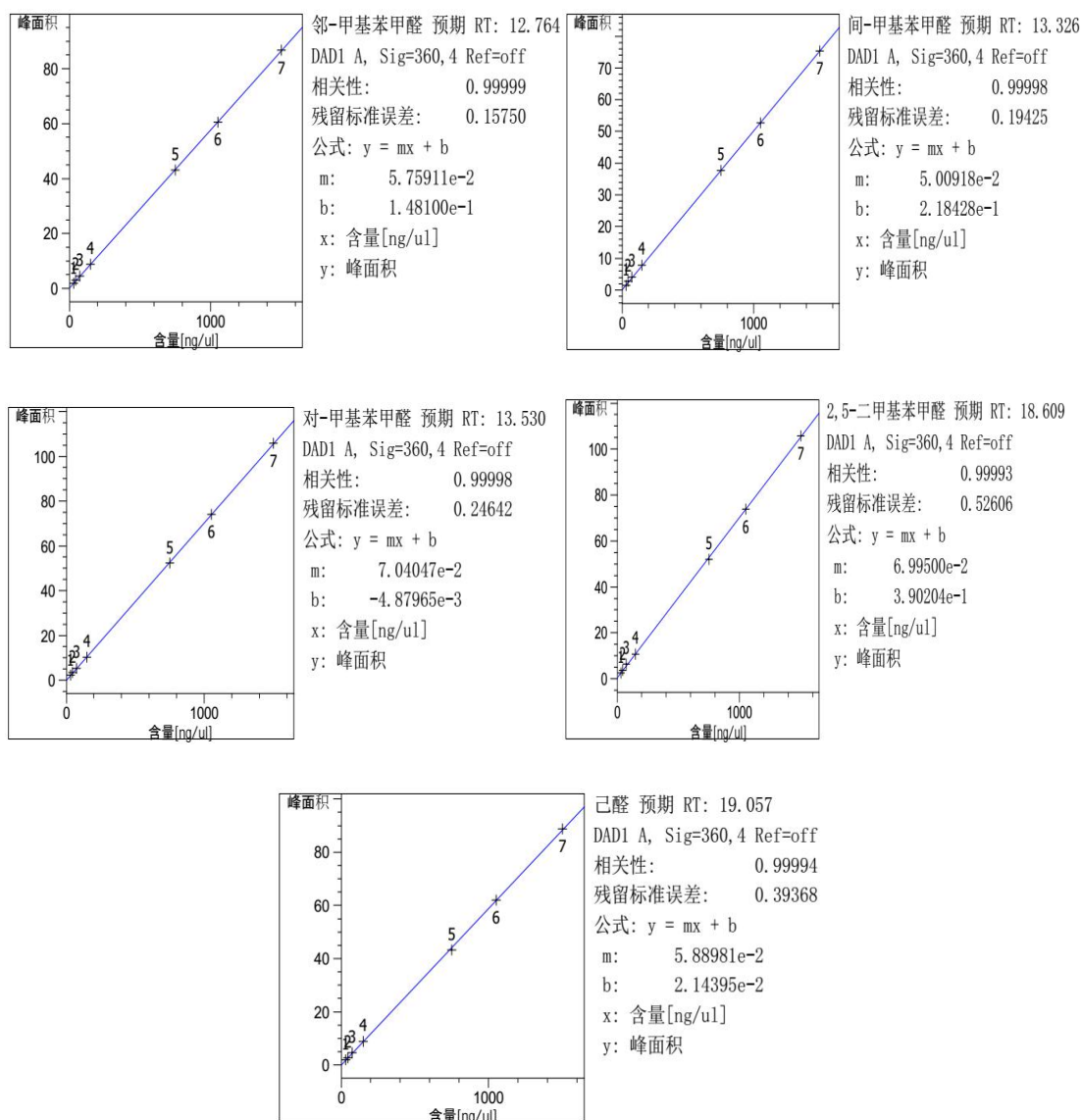


图 5-25 醛、酮类化合物-DNPH 标准曲线

5.13.2 校准确认

(1) 初始校准

本方法采用外标定量的方法，经对参与验证的六家实验室的标准曲线相关系数的统计，标准曲线相关系数均大于 0.9999，考虑到实验室间设备品牌、性能及人员操作熟练程度的差异，综合确定标准曲线相关系数应大于等于 0.999，否则需重新绘制标准曲线。

(2) 校准核查

为了保证标准曲线适用可靠，每 20 个样品或每批次（最多 20 个样品）分析一个标准曲线中间浓度点，其测定值与标准曲线该浓度点响应值的相对误差应在 $\pm 15\%$ 之内。已发布环保行业标准中液相色谱法曲线校准点测定值与标准值相对误差一般要求控制在 10%~20%之内，否则应重新绘制标准曲线。根据六家验证实验室的验证情况，以及液相色谱仪本身的稳定性，确定控制指标为 $\pm 15\%$ 之内。

5.13.3 样品

(1) 空白

空白实验是检验测试环境、试剂等是否对目标物检测存在影响的重要手段。因此每批样品（最多 20 个样品）应进行一次空白实验，空白测定结果中目标化合物浓度应低于方法检出限。

(2) 平行样测定

每批样品（最多 20 个样品）应至少进行 1 次平行测定。6 家方法验证实验室对不同含量的土壤和沉积物样品进行重复测定，实验室内相对标准偏差为 0.2%~33%；实验室间相对标准偏差为 6.4%~21%。考虑到不同实验室设备条件和人员操作等方面的因素，平行样测定结果相对偏差确定在 35%以内。

(3) 加标回收率的测定

每批样品（最多 20 个样品）应至少分析 1 个实际样品加标。6 家方法验证实验室分别进行了不同浓度的实际样品加标回收实验，由于丙酮极性很强，在水溶液中衍生效率较低，实验室验证结果表明，丙酮加标回收率在 40.8%~66.9%之间，而其他醛类化合物加标回收率在 47.0%~116%之间。考虑到实验室技术水平的差异，最终确定醛类加标回收率控制在 45%~120%之间，丙酮加标回收率在 40%~100%之间。

5.14 方法的适用性

5.14.1 仪器的适用性

为了验证本方法不同仪器的适用性，编制组对国产液相色谱仪的适用性进行了确认。使用国产液相色谱仪进行了方法性能的测试，结果表明，全部 15 种化合物从 30 $\mu\text{g/L}$ 到 1500 $\mu\text{g/L}$ 线性良好，相关系数均在 0.999 以上，仪器精密度、方法检出限均能满足方法要求。色谱图如图 5-26 所示。

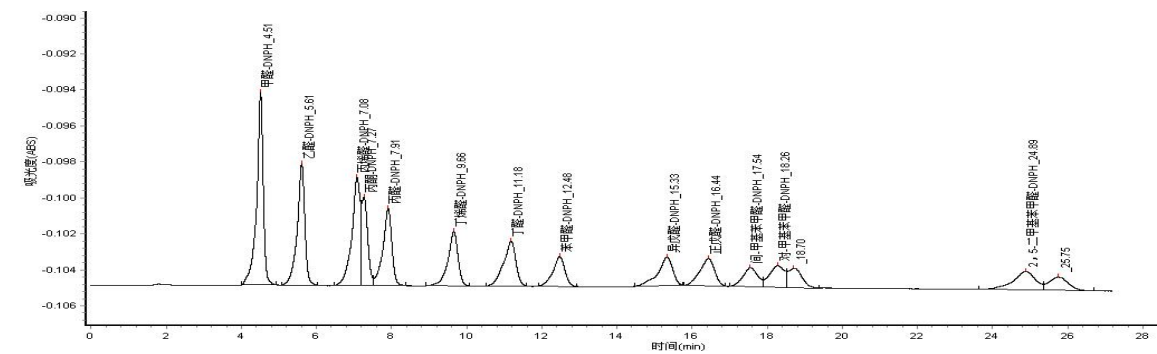


图 5-26 某国产液相色谱品牌 15 种醛酮分离图

表 5-14 某国产液相色谱醛、酮类化合物-DNPH 标准曲线及检出限

序号	醛酮类物质	线性范围 (μg/L)	标准曲线	相关系数	检出限 (mg/kg)
1	甲醛	30.0~1.50×10 ³	y=131.8x-94.34	0.99992	0.01
2	乙醛	30.0~1.50×10 ³	y=95.71x-150.87	0.99996	0.01
3	丙烯醛	30.0~1.50×10 ³	y=93.74x+40.16	0.99992	0.01
4	丙酮	30.0~1.50×10 ³	y=55.48x+11.67	0.99995	0.02
5	丙醛	30.0~1.50×10 ³	y=72.72x-37.62	0.99994	0.02
6	丁烯醛	30.0~1.50×10 ³	y=58.09x-57.74	0.99990	0.03
7	丁醛	30.0~1.50×10 ³	y=58.24x-46.02	0.99995	0.03
8	苯甲醛	30.0~1.50×10 ³	y=37.45x-45.23	0.99992	0.04
9	异戊醛	30.0~1.50×10 ³	y=44.94x-44.47	0.99990	0.04
10	正戊醛	30.0~1.50×10 ³	y=41.61x-25.06	0.99991	0.04
11	邻-甲基苯甲醛	30.0~1.50×10 ³	y=28.63x-25.61	0.99994	0.05
12	间-甲基苯甲醛	30.0~1.50×10 ³	y=33.23x-17.56	0.99997	0.03
13	对-甲基苯甲醛	30.0~1.50×10 ³	y=26.64x-28.86	0.99994	0.04
14	正己醛	30.0~1.50×10 ³	y=43.65x-67.96	0.99992	0.04
15	2,5-二甲基苯甲醛	30.0~1.50×10 ³	y=25.35x-14.11	0.99990	0.05

5.14.2 样品的适用性

为了全面考察不同性质的土壤和沉积物样品对本标准的适用性,本课题组经过调研和筛选,选取了天津土壤(棕壤、壤土,1#)、江西土壤(红壤、黏土,2#)、黑龙江土壤(黑壤、壤土,3#)、河南土壤(褐壤、沙土,4#)、西藏土壤(褐壤、壤土,5#)、海河沉积物(河流型,6#)、渤海沉积物(海洋型,7#)、于桥水库沉积物(湖库型,8#)等8种不同类型土壤和沉积物样品,并对不同浓度的加标样品进行了方法的适用性检验。八种样品测定色谱图如下 5-27~5-34。

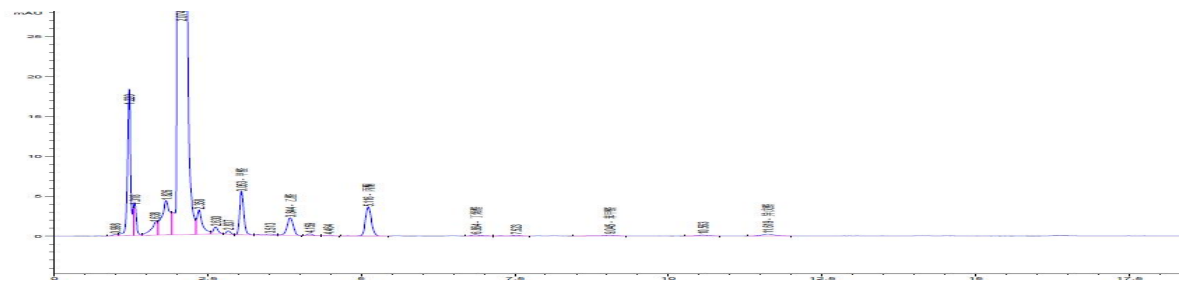


图 5-27 天津土壤实际样品测定色谱图

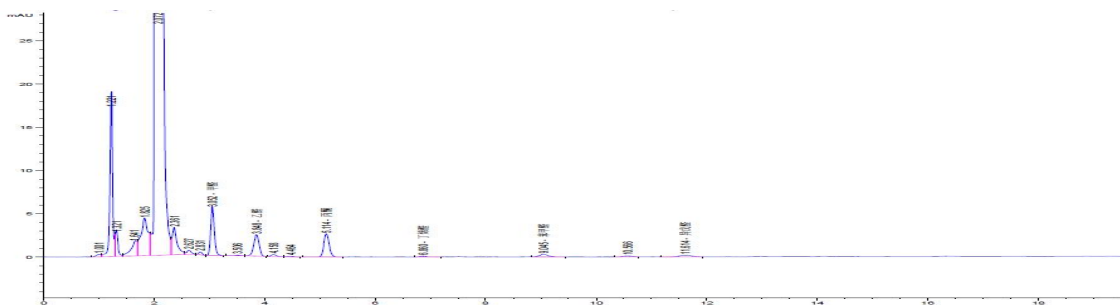


图 5-28 江西土壤实际样品测定色谱图

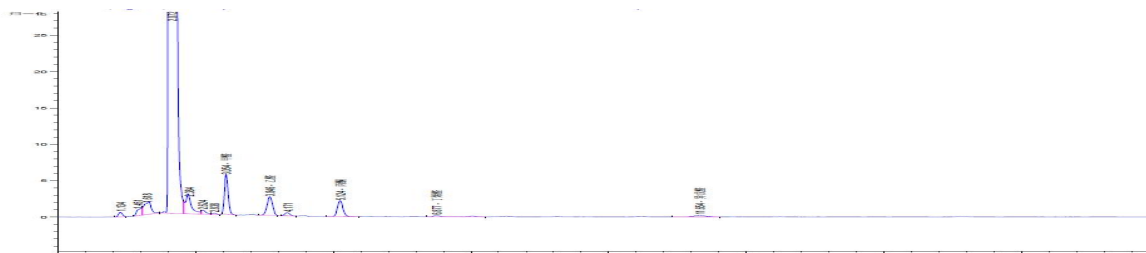


图 5-29 黑龙江土壤实际样品测定色谱图

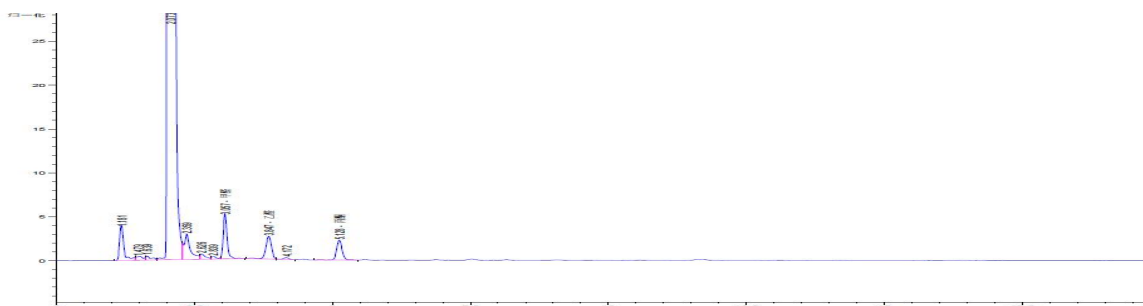


图 5-30 河南土壤实际样品测定色谱图

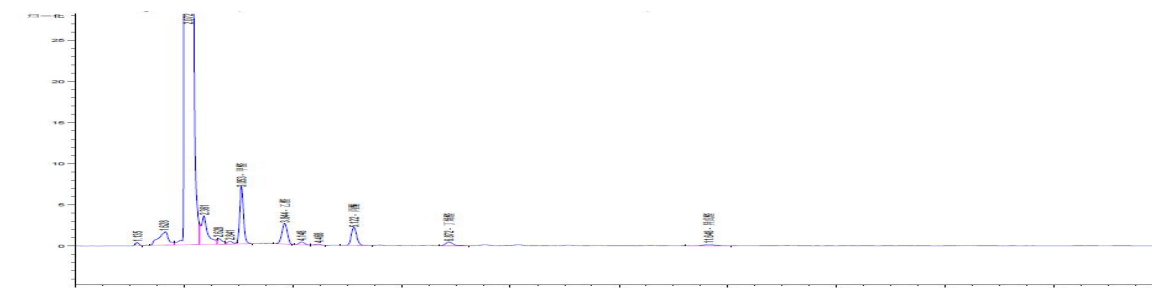


图 5-31 西藏土壤实际样品测定色谱图

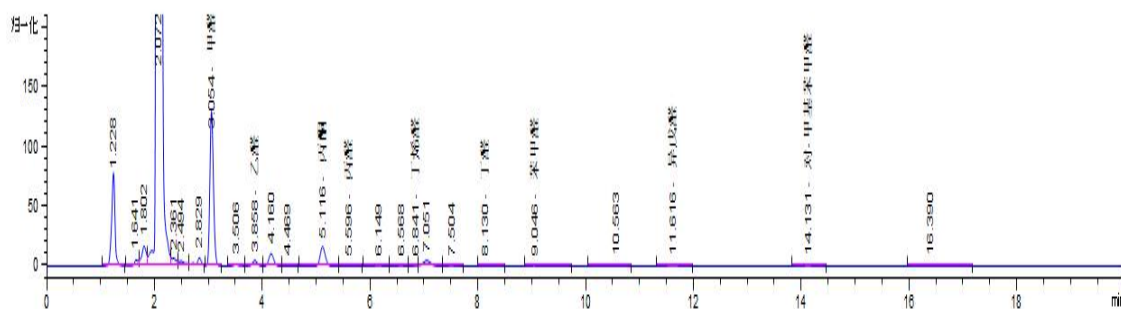


图 5-32 海河沉积物实际样品测定色谱图

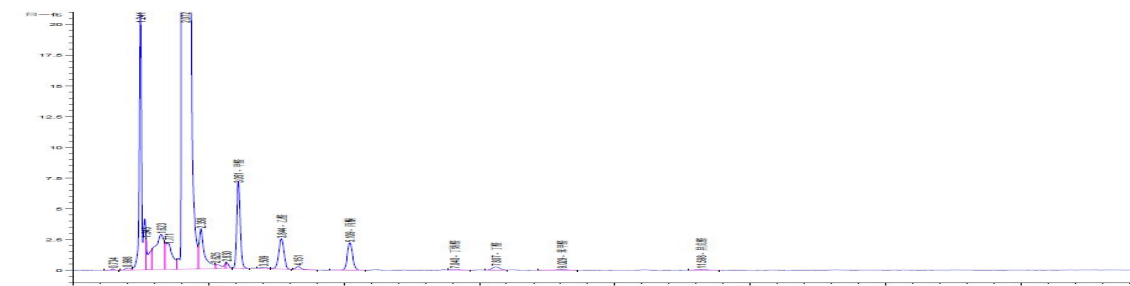


图 5-33 渤海沉积物实际样品测定色谱图

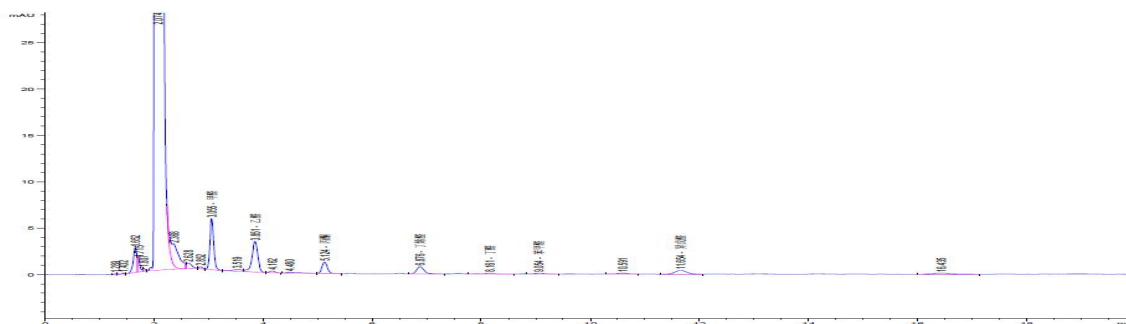


图 5-34 于桥水库沉积物实际样品测定色谱图

对八种基质实际样品进行了 6 次平行测定,并对不同浓度水平的实际样品加标样进行回收率测定,由于固相萃取法和液液萃取法测定醛酮类化合物结果相近,所以只对其中的天津土壤、海河沉积物和渤海沉积物进行了两种萃取方法的测定,对江西土壤、黑龙江土壤使用液液萃取法测定,河南土壤、西藏土壤和于桥水库沉积物使用固相萃取法测定,加标回收率及准确度分析结果见表 5-15~5-25。从表中看出,该土壤和沉积物样品中醛、酮类化合物均有检出,检出浓度为 0.02 mg/kg~1.15 mg/kg,主要目标物为甲醛、乙醛、丙酮、苯甲醛、异戊醛、丁烯醛、甲基苯甲醛等。

液液萃取法:土壤样品加标相对标准偏差在 2.6%~21.1%之间,回收率在 41.1%~102%之间;海洋沉积物样品加标相对标准偏差在 3.1%~19.7%之间,回收率在 45.2%~100%;河流沉积物样品加标回收相对标准偏差在 0.4%~19.0%之间,回收率在 40.9%~100%之间。

固相萃取法:土壤样品加标相对标准偏差在 2.8%~21.1%之间,回收率在 40.7%~101%

之间；海洋沉积物样品加标相对标准偏差在 3.2%~21.1%之间，回收率在 41.5%~95.2%之间；河流沉积物样品加标相对标准偏差在 3.1%~18.9%之间，回收率在 43.0%~97.4%之间；水库沉积物样品加标相对标准偏差在 4.1%~18.2%之间，回收率在 41.6%~82.2%之间

由此可见，所选不同类型土壤和沉积物样品的加标精密度和准确度能达到要求。因此本方法对不同类型土壤样品适用性均良好。详见表 5-15~5-25。

表 5-15 天津土壤实际样品及加标测定精密度和准确度数据 (n=6) (液液萃取法)

序号	化合物	添加浓度 (mg/kg)	测定值(mg/kg)						平均值 (mg/kg)	标准偏差 (mg/kg)	相对标准偏差 (%)	加标回收率 (%)
			1	2	3	4	5	6				
1	甲醛	0	0.278	0.296	0.337	0.325	0.261	0.383	0.313	0.044	14.2	—
		0.100	0.101	0.098	0.082	0.093	0.100	0.099	0.096	0.007	7.5	95.5
		0.200	0.177	0.194	0.162	0.183	0.207	0.185	0.185	0.015	8.3	92.3
		0.500	0.503	0.455	0.423	0.458	0.468	0.533	0.473	0.039	8.2	94.6
		2.00	2.20	2.10	1.90	1.80	1.90	2.00	1.98	0.15	7.4	99.2
		5.00	5.00	4.70	5.00	5.10	5.00	4.90	4.95	0.14	2.8	99.0
2	乙醛	0	0.246	0.307	0.225	0.276	0.268	0.365	0.281	0.050	17.6	—
		0.100	0.074	0.078	0.110	0.084	0.091	0.087	0.087	0.013	14.5	87.3
		0.200	0.169	0.174	0.185	0.158	0.151	0.187	0.171	0.014	8.4	85.3
		0.500	0.536	0.451	0.539	0.532	0.466	0.535	0.510	0.040	7.8	102
		2.00	2.28	2.07	1.94	1.74	1.98	2.01	2.00	0.18	8.8	100
		5.00	5.14	4.87	4.91	5.10	4.80	4.88	4.95	0.14	2.8	99.0
3	丙烯醛	0	ND	ND	ND	ND	ND	ND	—	—	—	—
		0.100	0.069	0.092	0.09	0.089	0.077	0.089	0.084	0.009	10.9	84.2
		0.200	0.143	0.151	0.213	0.163	0.176	0.168	0.169	0.025	14.5	84.5
		0.500	0.355	0.361	0.445	0.42	0.414	0.42	0.402	0.036	9.0	80.5
		2.00	1.69	1.74	1.37	1.54	1.66	1.64	1.61	0.14	8.4	80.4
		5.00	4.05	4.11	5.07	4.79	4.71	4.79	4.59	0.41	9.0	91.7
4	丙酮	0	0.039	0.042	0.034	0.029	0.031	0.023	0.033	0.007	20.9	—
		0.100	0.052	0.058	0.07	0.081	0.076	0.071	0.068	0.011	16.1	67.9
		0.200	0.08	0.071	0.085	0.077	0.094	0.107	0.086	0.013	15.2	42.7
		0.500	0.247	0.193	0.196	0.192	0.191	0.18	0.200	0.024	11.9	42.0
		2.00	0.831	0.812	0.898	0.916	0.762	0.998	0.87	0.085	9.7	43.5
		5.00	2.00	2.16	1.97	1.92	1.86	2.12	2.00	0.12	5.8	41.1

序号	化合物	添加浓度 (mg/kg)	测定值(mg/kg)						平均值 (mg/kg)	标准偏差 (mg/kg)	相对标准偏差 (%)	加标回收率 (%)
			1	2	3	4	5	6				
5	丙醛	0	ND	ND	ND	ND	ND	ND	—	—	—	—
		0.100	0.084	0.087	0.082	0.085	0.082	0.087	0.084	0.002	2.6	84.3
		0.200	0.13	0.146	0.174	0.202	0.189	0.178	0.17	0.027	15.9	84.8
		0.500	0.42	0.387	0.432	0.485	0.42	0.392	0.423	0.035	8.3	84.5
		2.00	1.45	1.58	1.95	1.77	1.92	1.63	1.72	0.20	11.5	85.9
		5.00	4.64	4.26	4.39	4.21	4.58	4.64	4.45	0.19	4.3	89.1
6	丁烯醛	0	ND	ND	ND	ND	ND	ND	—	—	—	—
		0.100	0.08	0.057	0.068	0.062	0.075	0.085	0.071	0.011	15.5	71.1
		0.200	0.144	0.158	0.166	0.174	0.134	0.125	0.150	0.019	12.7	75.1
		0.500	0.386	0.374	0.41	0.407	0.376	0.359	0.385	0.020	5.1	77.1
		2.00	1.59	1.76	1.43	1.18	1.63	1.74	1.55	0.22	14.0	77.7
		5.00	3.94	3.81	4.18	4.15	3.84	3.67	3.93	0.20	5.1	78.6
7	丁醛	0	ND	ND	ND	ND	ND	ND	—	—	—	—
		0.100	0.067	0.061	0.072	0.055	0.071	0.054	0.063	0.008	12.5	63.2
		0.200	0.144	0.132	0.158	0.132	0.178	0.201	0.158	0.028	17.5	78.8
		0.500	0.323	0.376	0.354	0.312	0.367	0.398	0.355	0.033	9.2	71.0
		2.00	1.33	1.60	1.64	1.37	1.42	1.67	1.51	0.15	9.7	75.3
		5.00	4.17	4.04	4.43	4.38	4.06	3.88	4.16	0.21	5.1	83.2
8	苯甲醛	0	0.035	0.03	0.042	0.036	0.029	0.037	0.035	0.005	13.6	—
		0.100	0.084	0.074	0.082	0.085	0.089	0.068	0.080	0.008	9.7	80.2
		0.200	0.144	0.136	0.158	0.128	0.175	0.188	0.155	0.023	15.0	77.4
		0.500	0.411	0.386	0.407	0.324	0.406	0.387	0.387	0.033	8.4	77.4
		2.00	1.67	1.32	1.65	1.44	1.63	1.44	1.53	0.14	9.5	76.3
		5.00	4.39	4.22	4.50	4.24	4.56	4.48	4.40	0.14	3.3	88.0
9	异戊醛	0	0.047	0.039	0.043	0.036	0.027	0.03	0.037	0.008	20.3	—
		0.100	0.048	0.062	0.058	0.061	0.053	0.064	0.058	0.006	10.6	57.5
		0.200	0.149	0.128	0.156	0.154	0.166	0.158	0.152	0.013	8.5	75.9
		0.500	0.402	0.387	0.328	0.451	0.399	0.415	0.397	0.04	10.2	79.4
		2.00	1.61	1.45	1.51	1.52	1.44	1.87	1.57	0.16	10.2	78.4
		5.00	4.43	4.17	4.25	4.40	4.02	4.51	4.30	0.18	4.3	85.9

序号	化合物	添加 浓度 (mg/kg)	测定值(mg/kg)						平均值 (mg/kg)	标准 偏差 (mg/kg)	相对标 准偏差 (%)	加标 回收率 (%)
			1	2	3	4	5	6				
10	正戊醛	0	ND	ND	ND	ND	ND	ND	—	—	—	—
		0.100	0.061	0.073	0.055	0.065	0.074	0.063	0.065	0.007	11.2	65.1
		0.200	0.165	0.132	0.137	0.125	0.183	0.172	0.152	0.024	15.8	76.2
		0.500	0.437	0.406	0.366	0.359	0.408	0.374	0.392	0.03	7.7	78.3
		2.00	1.76	1.37	1.75	1.42	1.31	1.61	1.54	0.20	12.7	76.9
		5.00	4.02	3.99	4.13	4.24	4.37	4.02	4.13	0.15	3.6	82.5
11	邻-甲基 苯甲醛	0	ND	ND	ND	ND	ND	ND	—	—	—	—
		0.100	0.052	0.052	0.057	0.074	0.068	0.077	0.063	0.011	17.7	63.4
		0.200	0.138	0.122	0.144	0.161	0.114	0.165	0.141	0.020	14.5	70.3
		0.500	0.327	0.35	0.389	0.371	0.397	0.366	0.367	0.026	7.0	73.3
		2.00	1.85	1.74	1.88	1.38	1.46	1.57	1.65	0.21	12.6	82.4
		5.00	4.02	4.13	4.22	3.98	3.88	3.85	4.01	0.14	3.5	80.3
12	间-甲基 苯甲醛	0	ND	ND	ND	ND	ND	ND	—	—	—	—
		0.100	0.066	0.051	0.065	0.057	0.088	0.054	0.063	0.013	21.1	63.2
		0.200	0.138	0.122	0.144	0.161	0.114	0.165	0.141	0.020	14.5	70.3
		0.500	0.344	0.278	0.402	0.328	0.422	0.377	0.359	0.053	14.7	71.7
		2.00	1.68	1.58	1.71	1.26	1.32	1.43	1.50	0.19	12.6	74.9
		5.00	4.32	4.16	4.47	4.03	4.25	4.01	4.21	0.18	4.2	84.2
13	对-甲基 苯甲醛	0	ND	ND	ND	ND	ND	ND	—	—	—	—
		0.100	0.051	0.062	0.064	0.052	0.057	0.077	0.061	0.009	15.9	60.5
		0.200	0.182	0.166	0.188	0.125	0.158	0.139	0.16	0.024	15.3	79.8
		0.500	0.376	0.368	0.335	0.427	0.386	0.403	0.383	0.031	8.2	76.5
		2.00	1.77	1.67	1.80	1.35	1.41	1.52	1.59	0.19	11.9	79.3
		5.00	4.37	4.20	4.52	4.08	4.30	4.05	4.25	0.18	4.2	85.1
14	正己醛	0	ND	ND	ND	ND	ND	ND	—	—	—	—
		0.100	0.053	0.065	0.064	0.069	0.064	0.053	0.061	0.007	10.9	61.2
		0.200	0.172	0.136	0.122	0.147	0.155	0.158	0.148	0.018	11.9	74.2
		0.500	0.435	0.374	0.35	0.393	0.406	0.411	0.395	0.030	7.6	79.0
		2.00	1.92	1.61	1.71	1.84	1.68	1.77	1.75	0.11	6.4	87.7
		5.00	4.10	4.21	4.31	4.07	3.97	3.94	4.10	0.14	3.4	82.0

序号	化合物	添加浓度 (mg/kg)	测定值(mg/kg)						平均值 (mg/kg)	标准偏差 (mg/kg)	相对标准偏差 (%)	加标回收率 (%)
			1	2	3	4	5	6				
15	2,5-二甲基苯甲醛	0	ND	ND	ND	ND	ND	ND	—	—	—	—
		0.100	0.059	0.061	0.072	0.081	0.057	0.043	0.062	0.013	21.1	62.0
		0.200	0.177	0.134	0.124	0.118	0.141	0.152	0.141	0.021	15.2	70.5
		0.500	0.45	0.413	0.405	0.4	0.419	0.428	0.419	0.018	4.3	83.8
		2.00	1.90	1.71	1.51	1.69	1.74	1.71	1.71	0.12	7.3	85.5
		5.00	4.18	4.26	4.52	4.48	4.77	4.66	4.48	0.23	5.1	89.6

表 5-16 天津土壤实际样品及加标测定精密度和准确度数据 (n=6) (固相萃取法)

序号	化合物	添加浓度 (mg/kg)	测定值(mg/kg)						平均值 (mg/kg)	标准偏差 (mg/kg)	相对标准偏差 (%)	加标回收率 (%)
			1	2	3	4	5	6				
1	甲醛	0	0.256	0.338	0.305	0.392	0.293	0.344	0.321	0.047	14.7	—
		0.100	0.097	0.104	0.079	0.103	0.106	0.086	0.096	0.011	11.6	95.8
		0.200	0.192	0.194	0.217	0.204	0.186	0.170	0.194	0.016	8.3	97.0
		0.500	0.481	0.560	0.491	0.478	0.528	0.444	0.497	0.041	8.2	99.4
		2.00	1.88	2.05	2.01	1.78	1.83	2.04	1.93	0.11	6.0	96.5
		5.00	5.01	5.17	4.86	4.97	5.24	5.12	5.06	0.14	2.8	101
2	乙醛	0	0.267	0.368	0.202	0.299	0.353	0.283	0.295	0.060	20.5	—
		0.100	0.082	0.085	0.089	0.076	0.091	0.108	0.089	0.011	12.4	88.7
		0.200	0.155	0.183	0.148	0.171	0.166	0.181	0.167	0.014	8.4	83.6
		0.500	0.436	0.476	0.513	0.459	0.505	0.482	0.478	0.029	6.0	95.7
		2.00	1.71	1.97	1.94	2.03	1.67	1.90	1.87	0.15	7.9	93.5
		5.00	4.43	4.78	4.57	4.77	4.86	4.81	4.70	0.17	3.6	94.1
3	丙烯醛	0	ND	ND	ND	ND	ND	ND	—	—	—	—
		0.100	0.067	0.087	0.085	0.070	0.088	0.088	0.081	0.010	12.1	80.8
		0.200	0.160	0.165	0.172	0.148	0.140	0.209	0.166	0.024	14.5	82.8
		0.500	0.412	0.412	0.406	0.354	0.348	0.436	0.394	0.035	9.0	78.9
		2.00	1.51	1.61	1.63	1.71	1.66	1.34	1.58	0.13	8.4	78.8
		5.00	4.69	4.69	4.62	4.03	3.97	4.97	4.49	0.40	9.0	89.9

序号	化合物	添加浓度 (mg/kg)	测定值(mg/kg)						平均值 (mg/kg)	标准 偏差 (mg/kg)	相对标 准偏差 (%)	加标 回收率 (%)
			1	2	3	4	5	6				
4	丙酮	0	0.042	0.036	0.033	0.027	0.033	0.026	0.033	0.006	17.6	—
		0.100	0.059	0.070	0.074	0.057	0.051	0.055	0.061	0.009	14.8	60.8
		0.200	0.076	0.105	0.092	0.070	0.078	0.083	0.084	0.013	15.2	42.0
		0.500	0.188	0.192	0.187	0.189	0.242	0.192	0.198	0.021	10.8	40.7
		2.00	0.898	0.978	0.879	0.796	0.762	0.880	0.865	0.077	8.9	43.3
		5.00	1.78	2.08	1.82	2.11	1.96	1.93	1.95	0.13	6.8	41.9
5	丙醛	0	ND	ND	ND	ND	ND	ND	—	—	—	—
		0.100	0.063	0.085	0.080	0.060	0.061	0.080	0.072	0.012	15.8	71.5
		0.200	0.169	0.174	0.185	0.143	0.127	0.171	0.162	0.022	13.5	80.8
		0.500	0.475	0.384	0.412	0.379	0.412	0.423	0.414	0.035	8.3	82.8
		2.00	1.73	1.60	1.88	1.55	1.56	1.64	1.66	0.13	7.7	83.0
		5.00	4.13	4.08	4.52	4.17	4.13	4.30	4.22	0.16	3.9	84.4
6	丁烯醛	0	ND	ND	ND	ND	ND	ND	—	—	—	—
		0.100	0.060	0.084	0.073	0.056	0.079	0.066	0.070	0.011	15.5	69.6
		0.200	0.171	0.123	0.131	0.155	0.141	0.163	0.147	0.019	12.7	73.6
		0.500	0.326	0.352	0.368	0.367	0.378	0.402	0.365	0.025	7.0	73.1
		2.00	1.36	1.32	1.60	1.33	1.56	1.40	1.43	0.12	8.4	71.4
		5.00	4.07	3.60	3.38	3.73	3.86	3.67	3.72	0.23	6.3	74.4
7	丁醛	0	ND	ND	ND	ND	ND	ND	—	—	—	—
		0.100	0.054	0.052	0.069	0.060	0.065	0.071	0.062	0.008	12.7	61.8
		0.200	0.129	0.197	0.174	0.129	0.141	0.155	0.154	0.027	17.5	77.2
		0.500	0.333	0.390	0.360	0.368	0.416	0.347	0.369	0.030	8.2	73.8
		2.00	1.34	1.64	1.39	1.57	1.30	1.61	1.47	0.15	9.9	73.7
		5.00	4.29	3.80	3.98	3.96	4.09	4.34	4.08	0.21	5.1	81.5
8	苯甲醛	0	0.033	0.030	0.039	0.041	0.027	0.039	0.035	0.006	16.7	—
		0.100	0.083	0.066	0.088	0.072	0.082	0.080	0.079	0.008	10.0	78.5
		0.200	0.145	0.184	0.172	0.153	0.141	0.155	0.158	0.016	10.4	79.1
		0.500	0.318	0.379	0.398	0.378	0.403	0.399	0.379	0.032	8.4	75.8
		2.00	1.41	1.71	1.60	1.43	1.64	1.62	1.57	0.12	7.6	78.4
		5.00	4.16	4.39	3.93	4.14	4.30	4.41	4.22	0.18	4.3	84.4

序号	化合物	添加浓度 (mg/kg)	测定值(mg/kg)						平均值 (mg/kg)	标准偏差 (mg/kg)	相对标准偏差 (%)	加标回收率 (%)
			1	2	3	4	5	6				
9	异戊醛	0	0.044	0.036	0.032	0.047	0.028	0.032	0.036	0.008	21.3	—
		0.100	0.060	0.066	0.052	0.061	0.060	0.068	0.061	0.006	9.2	60.9
		0.200	0.151	0.155	0.163	0.125	0.146	0.153	0.149	0.013	8.7	74.4
		0.500	0.442	0.407	0.391	0.379	0.394	0.371	0.397	0.025	6.3	79.5
		2.00	1.49	1.66	1.41	1.52	1.58	1.48	1.52	0.09	5.7	76.2
		5.00	4.31	4.11	3.94	4.09	4.34	4.17	4.16	0.15	3.6	83.2
10	正戊醛	0	ND	ND	ND	ND	ND	ND	—	—	—	—
		0.100	0.064	0.062	0.072	0.071	0.060	0.054	0.064	0.007	10.7	63.8
		0.200	0.123	0.169	0.179	0.129	0.162	0.134	0.149	0.024	15.8	74.6
		0.500	0.352	0.367	0.315	0.398	0.428	0.359	0.370	0.039	10.6	73.9
		2.00	1.39	1.58	1.38	1.34	1.52	1.72	1.49	0.14	9.6	74.4
		5.00	4.16	3.94	4.28	3.91	3.94	4.05	4.05	0.15	3.6	80.9
11	邻-甲基 苯甲醛	0	ND	ND	ND	ND	ND	ND	—	—	—	—
		0.100	0.073	0.076	0.067	0.051	0.051	0.056	0.062	0.011	17.7	62.2
		0.200	0.158	0.162	0.112	0.120	0.135	0.141	0.138	0.020	14.5	68.9
		0.500	0.364	0.359	0.389	0.343	0.303	0.381	0.356	0.031	8.7	71.3
		2.00	1.35	1.54	1.43	1.71	1.65	1.67	1.56	0.14	9.1	77.9
		5.00	3.90	3.77	3.80	4.05	3.94	4.14	3.93	0.14	3.6	78.7
12	间-甲基 苯甲醛	0	ND	ND	ND	ND	ND	ND	—	—	—	—
		0.100	0.056	0.053	0.086	0.050	0.064	0.063	0.062	0.013	21.0	62.0
		0.200	0.158	0.162	0.112	0.120	0.135	0.141	0.138	0.020	14.5	68.9
		0.500	0.321	0.369	0.414	0.272	0.337	0.394	0.351	0.052	14.7	70.3
		2.00	1.43	1.40	1.29	1.55	1.65	1.57	1.48	0.13	8.9	74.1
		5.00	3.56	3.93	4.17	4.08	4.23	4.15	4.02	0.25	6.2	80.4
13	对-甲基 苯甲醛	0	ND	ND	ND	ND	ND	ND	—	—	—	—
		0.100	0.051	0.075	0.056	0.064	0.047	0.063	0.059	0.010	17.1	59.1
		0.200	0.123	0.136	0.155	0.163	0.178	0.147	0.150	0.020	13.1	75.1
		0.500	0.418	0.395	0.378	0.361	0.368	0.328	0.375	0.031	8.2	75.0
		2.00	1.52	1.49	1.38	1.64	1.73	1.76	1.59	0.15	9.4	79.4
		5.00	4.00	3.97	4.21	4.12	4.28	3.76	4.06	0.19	4.7	81.1

序号	化合物	添加浓度 (mg/kg)	测定值(mg/kg)						平均值 (mg/kg)	标准偏差 (mg/kg)	相对标准偏差 (%)	加标回收率 (%)
			1	2	3	4	5	6				
14	正己醛	0	ND	ND	ND	ND	ND	ND	—	—	—	—
		0.100	0.067	0.052	0.062	0.064	0.052	0.063	0.060	0.007	10.7	60.0
		0.200	0.144	0.155	0.152	0.133	0.169	0.120	0.145	0.017	11.9	72.7
		0.500	0.385	0.403	0.398	0.367	0.426	0.343	0.387	0.029	7.6	77.4
		2.00	1.80	1.73	1.65	1.58	1.37	1.68	1.63	0.15	9.2	81.7
		5.00	3.99	3.86	3.89	4.13	4.02	4.22	4.02	0.14	3.4	80.4
15	2,5-二甲基苯甲醛	0	ND	ND	ND	ND	ND	ND	—	—	—	—
		0.100	0.079	0.042	0.056	0.060	0.058	0.071	0.061	0.013	21.0	60.8
		0.200	0.116	0.149	0.138	0.131	0.173	0.122	0.138	0.021	15.0	69.1
		0.500	0.392	0.419	0.411	0.405	0.415	0.357	0.400	0.023	5.8	80.0
		2.00	1.66	1.55	1.71	1.68	1.46	1.48	1.59	0.11	6.8	79.4
		5.00	4.06	3.67	4.03	4.17	4.10	4.43	4.08	0.25	6.0	81.5

表 5-17 江西土壤实际样品及加标测定精密度和准确度数据 (n=6) (液液萃取)

序号	化合物	添加浓度 (mg/kg)	测定值(mg/kg)						平均值 (mg/kg)	标准偏差 (mg/kg)	相对标准偏差 (%)	加标回收率 (%)
			1	2	3	4	5	6				
1	甲醛	0	0.311	0.237	0.216	0.264	0.272	0.221	0.042	0.007	16.6	—
		0.200	0.171	0.200	0.171	0.193	0.171	0.191	0.183	0.013	7.3	91.5
		0.500	0.458	0.521	0.478	0.456	0.501	0.435	0.475	0.032	6.7	95.0
		2.00	1.86	2.00	2.05	1.79	1.65	1.93	1.88	0.15	7.8	94.0
2	乙醛	0	0.323	0.365	0.252	0.436	0.355	0.328	0.343	0.006	17.6	—
		0.200	0.150	0.149	0.165	0.165	0.180	0.191	0.167	0.017	9.9	83.4
		0.500	0.412	0.436	0.503	0.415	0.485	0.477	0.455	0.039	8.5	90.9
		2.00	1.75	1.85	1.90	2.06	1.74	1.84	1.86	0.12	6.3	92.8
3	丙烯醛	0	ND	ND	ND	ND	ND	ND	—	—	—	—
		0.200	0.152	0.155	0.165	0.145	0.154	0.171	0.157	0.010	6.1	78.4
		0.500	0.396	0.452	0.485	0.369	0.335	0.347	0.397	0.060	15.1	79.5
		2.00	1.52	1.58	1.63	1.74	1.52	1.48	1.58	0.10	6.0	78.9

序号	化合物	添加 浓度 (mg/kg)	测定值(mg/kg)						平均值 (mg/kg)	标准 偏差 (mg/kg)	相对标 准偏差 (%)	加标 回收率 (%)
			1	2	3	4	5	6				
4	丙酮	0	0.144	0.175	0.209	0.156	0.146	0.162	0.165	0.024	14.6	—
		0.200	0.105	0.085	0.116	0.102	0.105	0.098	0.102	0.010	9.8	50.9
		0.500	0.175	0.196	0.178	0.186	0.253	0.186	0.196	0.029	14.8	42.1
		2.00	0.963	0.958	0.865	0.814	0.825	0.856	0.880	0.065	7.4	44.0
5	丙醛	0	ND	ND	ND	ND	ND	ND	—	—	—	—
		0.200	0.159	0.152	0.192	0.125	0.150	0.125	0.151	0.025	16.6	75.3
		0.500	0.458	0.396	0.426	0.485	0.455	0.411	0.439	0.033	7.6	87.7
		2.00	1.62	1.52	1.64	1.45	1.25	1.77	1.54	0.18	11.7	77.1
6	丁烯醛	0	0.094	0.102	0.076	0.080	0.076	0.091	0.087	0.011	12.5	—
		0.200	0.152	0.111	0.129	0.127	0.109	0.139	0.128	0.016	12.7	63.9
		0.500	0.356	0.348	0.316	0.302	0.403	0.385	0.352	0.039	11.0	70.3
		2.00	1.48	1.22	1.08	1.48	1.39	1.66	1.39	0.21	14.9	69.3
7	丁醛	0	ND	ND	ND	ND	ND	ND	—	—	—	—
		0.200	0.105	0.137	0.133	0.112	0.122	0.124	0.122	0.012	9.9	61.1
		0.500	0.352	0.385	0.355	0.341	0.452	0.402	0.381	0.042	10.9	76.2
		2.00	1.36	1.48	1.48	1.55	1.25	1.74	1.48	0.17	11.3	73.8
8	苯甲醛	0	ND	ND	ND	ND	ND	ND	—	—	—	—
		0.200	0.143	0.128	0.152	0.143	0.171	0.152	0.148	0.014	9.7	74.0
		0.500	0.365	0.344	0.405	0.416	0.435	0.389	0.392	0.034	8.6	78.5
		2.00	1.45	1.65	1.52	1.48	1.75	1.54	1.57	0.11	7.3	78.3
9	异戊醛	0	ND	ND	ND	ND	ND	ND	—	—	—	—
		0.200	0.126	0.153	0.147	0.132	0.123	0.150	0.139	0.013	9.5	69.3
		0.500	0.452	0.405	0.396	0.385	0.362	0.415	0.403	0.030	7.5	80.5
		2.00	1.35	1.59	1.58	1.42	1.57	1.36	1.48	0.11	7.7	73.9
10	正戊醛	0	ND	ND	ND	ND	ND	ND	—	—	—	—
		0.200	0.145	0.127	0.140	0.170	0.137	0.124	0.141	0.017	11.8	70.3
		0.500	0.365	0.385	0.325	0.345	0.415	0.405	0.373	0.035	9.3	74.7
		2.00	1.42	1.59	1.39	1.26	1.57	1.66	1.48	0.15	10.1	74.1

序号	化合物	添加 浓度 (mg/kg)	测定值(mg/kg)						平均值 (mg/kg)	标准 偏差 (mg/kg)	相对标 准偏差 (%)	加标 回收率 (%)
			1	2	3	4	5	6				
11	邻-甲基 苯甲醛	0	ND	ND	ND	ND	ND	ND	—	—	—	—
		0.200	0.145	0.125	0.127	0.106	0.105	0.132	0.123	0.016	12.6	61.6
		0.500	0.425	0.369	0.327	0.368	0.325	0.348	0.360	0.037	10.3	72.1
		2.00	1.25	1.62	1.58	1.58	1.59	1.57	1.53	0.14	9.1	76.6
12	间-甲基 苯甲醛	0	ND	ND	ND	ND	ND	ND	—	—	—	—
		0.200	0.130	0.118	0.138	0.152	0.119	0.124	0.130	0.013	9.9	65.1
		0.500	0.352	0.347	0.402	0.302	0.356	0.435	0.366	0.046	12.7	73.1
		2.00	1.52	1.45	1.36	1.56	1.66	1.25	1.47	0.15	10.0	73.3
13	对-甲基 苯甲醛	0	0.080	0.071	0.066	0.079	0.085	0.057	0.073	0.011	14.6	—
		0.200	0.113	0.131	0.125	0.145	0.103	0.105	0.120	0.016	13.7	60.1
		0.500	0.425	0.402	0.389	0.395	0.375	0.336	0.387	0.030	7.7	77.4
		2.00	1.65	1.53	1.75	1.52	1.36	1.59	1.57	0.13	8.4	78.3
14	正己醛	0	ND	ND	ND	ND	ND	ND	—	—	—	—
		0.200	0.125	0.119	0.127	0.125	0.142	0.136	0.129	0.008	6.5	64.5
		0.500	0.405	0.402	0.396	0.354	0.385	0.333	0.379	0.029	7.7	75.8
		2.00	1.65	1.66	1.52	1.48	1.63	1.55	1.58	0.08	4.8	79.1
15	2,5-二 甲基苯 甲醛	0	ND	ND	ND	ND	ND	ND	—	—	—	—
		0.200	0.132	0.143	0.133	0.145	0.127	0.145	0.137	0.008	5.8	68.7
		0.500	0.406	0.415	0.425	0.399	0.368	0.342	0.393	0.031	8.0	78.5
		2.00	1.62	1.45	1.58	1.44	1.26	1.77	1.52	0.18	11.6	76.0

表 5-18 黑龙江土壤实际样品及加标测定精密度和准确度数据 (n=6) (液液萃取)

序号	化合物	添加 浓度 (mg/kg)	测定值(mg/kg)						平均值 (mg/kg)	标准 偏差 (mg/kg)	相对标 准偏差 (%)	加标 回收率 (%)
			1	2	3	4	5	6				
1	甲醛	0	0.221	0.168	0.205	0.136	0.152	0.213	0.183	0.035	19.3	—
		0.200	0.158	0.197	0.171	0.187	0.177	0.193	0.181	0.015	8.3	90.3
		0.500	0.446	0.511	0.435	0.423	0.490	0.432	0.456	0.036	7.8	91.2
		2.00	1.76	1.96	2.01	1.87	1.65	1.89	1.86	0.13	7.1	92.8

序号	化合物	添加 浓度 (mg/kg)	测定值(mg/kg)						平均值 (mg/kg)	标准 偏差 (mg/kg)	相对标 准偏差 (%)	加标 回收率 (%)
			1	2	3	4	5	6				
2	乙醛	0	0.205	0.162	0.286	0.167	0.251	0.206	0.213	0.048	22.6	—
		0.200	0.198	0.175	0.157	0.159	0.191	0.171	0.175	0.016	9.4	87.5
		0.500	0.428	0.408	0.487	0.438	0.465	0.492	0.453	0.034	7.5	90.6
		2.00	1.87	1.76	1.85	1.76	1.92	1.79	1.83	0.07	3.6	91.3
3	丙烯醛	0	ND	ND	ND	ND	ND	ND	—	—	—	—
		0.200	0.131	0.153	0.175	0.156	0.165	0.144	0.154	0.015	10.0	77.1
		0.500	0.413	0.443	0.487	0.397	0.342	0.361	0.407	0.053	13.1	81.4
		2.00	1.65	1.43	1.72	1.62	1.49	1.63	1.59	0.11	6.8	79.5
4	丙酮	0	0.152	0.106	0.133	0.128	0.117	0.145	0.130	0.017	13.2	—
		0.200	0.097	0.091	0.088	0.104	0.100	0.106	0.098	0.007	7.1	48.8
		0.500	0.189	0.172	0.210	0.238	0.239	0.195	0.207	0.027	13.1	41.4
		2.00	0.876	0.937	0.856	0.823	0.816	0.822	0.855	0.046	5.4	42.8
5	丙醛	0	ND	ND	ND	ND	ND	ND	—	—	—	—
		0.200	0.165	0.145	0.182	0.153	0.162	0.145	0.159	0.014	8.9	79.4
		0.500	0.387	0.398	0.415	0.456	0.382	0.448	0.414	0.031	7.6	82.9
		2.00	1.56	1.65	1.69	1.52	1.28	1.45	1.53	0.15	9.7	76.3
6	丁烯醛	0	ND	ND	ND	ND	ND	ND	—	—	—	—
		0.200	0.131	0.125	0.153	0.164	0.126	0.142	0.140	0.016	11.2	70.1
		0.500	0.339	0.329	0.376	0.378	0.401	0.362	0.364	0.027	7.3	72.8
		2.00	1.32	1.28	1.63	1.53	1.47	1.38	1.44	0.13	9.3	71.8
7	丁醛	0	ND	ND	ND	ND	ND	ND	—	—	—	—
		0.200	0.158	0.131	0.113	0.153	0.148	0.144	0.141	0.016	11.6	70.6
		0.500	0.367	0.382	0.372	0.352	0.376	0.398	0.375	0.015	4.1	74.9
		2.00	1.45	1.36	1.52	1.37	1.38	1.67	1.46	0.12	8.2	72.9
8	苯甲醛	0	ND	ND	ND	ND	ND	ND	—	—	—	—
		0.200	0.165	0.153	0.131	0.153	0.165	0.128	0.149	0.016	10.8	74.5
		0.500	0.365	0.339	0.387	0.401	0.438	0.376	0.384	0.034	8.8	76.9
		2.00	1.54	1.76	1.39	1.42	1.56	1.73	1.57	0.15	9.8	78.3

序号	化合物	添加 浓度 (mg/kg)	测定值(mg/kg)						平均值 (mg/kg)	标准 偏差 (mg/kg)	相对标 准偏差 (%)	加标 回收率 (%)
			1	2	3	4	5	6				
9	异戊醛	0	ND	ND	ND	ND	ND	ND	—	—	—	—
		0.200	0.151	0.135	0.155	0.137	0.122	0.142	0.140	0.012	8.5	70.2
		0.500	0.413	0.425	0.403	0.392	0.352	0.366	0.392	0.028	7.2	78.4
		2.00	1.38	1.47	1.67	1.55	1.71	1.43	1.54	0.13	8.7	76.8
10	正戊醛	0	ND	ND	ND	ND	ND	ND	—	—	—	—
		0.200	0.165	0.147	0.151	0.164	0.142	0.131	0.150	0.013	8.8	75.1
		0.500	0.376	0.342	0.339	0.356	0.401	0.397	0.369	0.027	7.3	73.7
		2.00	1.43	1.65	1.56	1.33	1.66	1.43	1.51	0.13	8.9	75.5
11	邻-甲基 苯甲醛	0	ND	ND	ND	ND	ND	ND	—	—	—	—
		0.200	0.153	0.127	0.135	0.156	0.143	0.124	0.140	0.013	9.5	69.9
		0.500	0.433	0.378	0.337	0.377	0.339	0.348	0.369	0.036	9.9	73.7
		2.00	1.29	1.45	1.65	1.48	1.55	1.49	1.49	0.12	8.0	74.3
12	间-甲基 苯甲醛	0	ND	ND	ND	ND	ND	ND	—	—	—	—
		0.200	0.153	0.131	0.146	0.142	0.136	0.153	0.143	0.009	6.4	71.7
		0.500	0.356	0.338	0.423	0.387	0.319	0.367	0.365	0.037	10.1	73.0
		2.00	1.54	1.43	1.29	1.44	1.59	1.43	1.45	0.10	7.2	72.7
13	对-甲基 苯甲醛	0	ND	ND	ND	ND	ND	ND	—	—	—	—
		0.200	0.135	0.127	0.126	0.142	0.132	0.156	0.136	0.011	8.1	68.2
		0.500	0.399	0.419	0.376	0.389	0.362	0.328	0.379	0.032	8.3	75.8
		2.00	1.67	1.67	1.53	1.76	1.33	1.28	1.54	0.20	12.8	77.0
14	正己醛	0	ND	ND	ND	ND	ND	ND	—	—	—	—
		0.200	0.145	0.153	0.137	0.125	0.153	0.154	0.145	0.012	8.1	72.3
		0.500	0.413	0.409	0.398	0.378	0.406	0.356	0.393	0.022	5.6	78.7
		2.00	1.67	1.45	1.47	1.39	1.53	1.49	1.50	0.10	6.4	75.0
15	2,5-二 甲基苯 甲醛	0	ND	ND	ND	ND	ND	ND	—	—	—	—
		0.200	0.154	0.145	0.142	0.147	0.155	0.145	0.148	0.005	3.6	74.0
		0.500	0.409	0.411	0.398	0.376	0.355	0.342	0.382	0.029	7.6	76.4
		2.00	1.47	1.34	1.49	1.69	1.39	1.55	1.49	0.12	8.3	74.4

表 5-19 河南土壤实际样品及加标测定精密度和准确度数据 (n=6) (固相萃取)

序号	化合物	添加浓度 (mg/kg)	测定值(mg/kg)						平均值 (mg/kg)	标准偏差 (mg/kg)	相对标准偏差 (%)	加标回收率 (%)
			1	2	3	4	5	6				
1	甲醛	0	0.377	0.405	0.327	0.419	0.526	0.451	0.420	0.070	16.2	—
		0.200	0.178	0.200	0.182	0.189	0.187	0.202	0.190	0.010	5.0	94.8
		0.500	0.456	0.501	0.453	0.445	0.487	0.442	0.464	0.024	5.2	92.8
		2.00	1.87	1.89	1.96	1.96	1.87	1.72	1.88	0.09	4.7	93.9
2	乙醛	0	0.105	0.129	0.138	0.187	0.166	0.116	0.14	0.031	22.1	—
		0.200	0.199	0.185	0.165	0.164	0.197	0.198	0.185	0.017	9.0	92.4
		0.500	0.452	0.415	0.498	0.442	0.472	0.492	0.462	0.032	6.9	92.4
		2.00	1.88	1.72	1.86	1.89	1.93	1.92	1.87	0.08	4.1	93.3
3	丙烯醛	0	ND	ND	ND	ND	ND	ND	—	—	—	—
		0.200	0.156	0.156	0.164	0.165	0.157	0.146	0.157	0.007	4.5	78.7
		0.500	0.425	0.436	0.387	0.409	0.397	0.342	0.399	0.033	8.3	79.9
		2.00	1.76	1.43	1.67	1.78	1.52	1.78	1.66	0.15	9.0	82.8
4	丙酮	0	0.078	0.0700	0.053	0.060	0.072	0.065	0.066	0.009	13.4	—
		0.200	0.093	0.086	0.096	0.102	0.098	0.099	0.096	0.006	6.1	47.9
		0.500	0.198	0.208	0.229	0.217	0.189	0.217	0.210	0.014	6.9	41.9
		2.00	0.98	0.897	0.889	0.839	0.829	0.83	0.877	0.058	6.7	43.9
5	丙醛	0	ND	ND	ND	ND	ND	ND	—	—	—	—
		0.200	0.144	0.140	0.175	0.143	0.164	0.145	0.152	0.014	9.3	76.0
		0.500	0.367	0.378	0.401	0.443	0.372	0.42	0.397	0.030	7.6	79.4
		2.00	1.65	1.54	1.63	1.4	1.32	1.54	1.51	0.13	8.6	75.7
6	丁烯醛	0	0.042	0.049	0.053	0.072	0.064	0.056	0.056	0.011	19.5	—
		0.200	0.125	0.131	0.138	0.165	0.168	0.158	0.147	0.018	12.5	73.7
		0.500	0.389	0.322	0.342	0.372	0.411	0.327	0.361	0.036	10.0	72.1
		2.00	1.44	1.35	1.54	1.62	1.33	1.56	1.47	0.12	8.0	73.7
7	丁醛	0	ND	ND	ND	ND	ND	ND	—	—	—	—
		0.200	0.153	0.125	0.133	0.145	0.142	0.157	0.143	0.012	8.4	71.4
		0.500	0.354	0.376	0.337	0.387	0.328	0.376	0.360	0.024	6.6	71.9
		2.00	1.55	1.23	1.35	1.56	1.76	1.55	1.50	0.19	12.4	75.0
8	苯甲醛	0	0.052	0.061	0.059	0.056	0.049	0.047	0.054	0.006	10.7	—
		0.200	0.156	0.175	0.145	0.136	0.158	0.137	0.151	0.015	9.8	75.6

序号	化合物	添加 浓度 (mg/kg)	测定值(mg/kg)						平均值 (mg/kg)	标准 偏差 (mg/kg)	相对标 准偏差 (%)	加标 回收率 (%)
			1	2	3	4	5	6				
8	苯甲醛	0.500	0.367	0.356	0.372	0.402	0.422	0.399	0.386	0.025	6.5	77.3
		2.00	1.47	1.66	1.54	1.76	1.33	1.49	1.54	0.15	9.8	77.1
9	异戊醛	0	0.088	0.062	0.053	0.077	0.090	0.078	0.075	0.015	19.7	—
		0.200	0.179	0.145	0.142	0.140	0.145	0.148	0.150	0.015	9.8	75.0
		0.500	0.398	0.415	0.387	0.376	0.378	0.354	0.385	0.021	5.4	76.9
		2.00	1.45	1.35	1.76	1.59	1.67	1.44	1.54	0.16	10.1	77.2
10	正戊醛	0	ND	ND	ND	ND	ND	ND	—	—	—	—
		0.200	0.197	0.175	0.145	0.163	0.153	0.140	0.162	0.021	13.2	81.2
		0.500	0.387	0.367	0.389	0.366	0.388	0.338	0.373	0.020	5.3	74.5
		2.00	1.54	1.66	1.39	1.47	1.77	1.59	1.57	0.14	8.6	78.5
11	邻-甲基 苯甲醛	0	ND	ND	ND	ND	ND	ND	—	—	—	—
		0.200	0.176	0.153	0.158	0.154	0.140	0.126	0.151	0.017	11.2	75.5
		0.500	0.445	0.427	0.378	0.409	0.367	0.398	0.404	0.029	7.3	80.8
		2.00	1.33	1.56	1.62	1.52	1.39	1.68	1.52	0.13	8.9	75.8
12	间-甲基 苯甲醛	0	ND	ND	ND	ND	ND	ND	—	—	—	—
		0.200	0.157	0.145	0.157	0.145	0.142	0.153	0.150	0.007	4.6	74.9
		0.500	0.407	0.387	0.41	0.372	0.381	0.372	0.388	0.017	4.3	77.6
		2.00	1.66	1.54	1.39	1.55	1.76	1.52	1.57	0.13	8.1	78.5
13	对-甲基 苯甲醛	0	ND	ND	ND	ND	ND	ND	—	—	—	—
		0.200	0.155	0.125	0.131	0.144	0.137	0.156	0.141	0.013	9.0	70.7
		0.500	0.378	0.401	0.352	0.399	0.401	0.338	0.38	0.030	7.3	75.6
		2.00	1.54	1.45	1.56	1.78	1.42	1.67	1.57	0.14	8.6	78.5
14	正己醛	0	ND	ND	ND	ND	ND	ND	—	—	—	—
		0.200	0.158	0.144	0.134	0.122	0.153	0.160	0.145	0.015	10.2	72.6
		0.500	0.412	0.398	0.378	0.367	0.399	0.382	0.389	0.017	4.2	77.9
		2.00	1.65	1.54	1.67	1.89	1.39	1.53	1.61	0.169	10.5	80.6
15	2, 5-二 甲基苯 甲醛	0	ND	ND	ND	ND	ND	ND	—	—	—	—
		0.200	0.157	0.145	0.144	0.150	0.155	0.142	0.149	0.006	4.2	74.4
		0.500	0.419	0.406	0.387	0.367	0.366	0.377	0.387	0.022	5.6	77.4
		2.00	1.56	1.78	1.39	1.37	1.29	1.66	1.51	0.190	12.6	75.4

表 5-20 西藏土实际样品及加标测定精密度和准确度数据 (n=6) (固相萃取法)

序号	化合物	添加 浓度 (mg/kg)	测定值(mg/kg)						平均值 (mg/kg)	标准 偏差 (mg/kg)	相对标 准偏差 (%)	加标 回收 率(%)
			1	2	3	4	5	6				
1	甲醛	0	0.261	0.352	0.227	0.271	0.212	0.315	0.273	0.053	18.8	—
		0.500	0.407	0.280	0.386	0.410	0.412	0.405	0.383	0.052	13.5	76.6
2	乙醛	0	0.104	0.162	0.138	0.166	0.114	0.115	0.133	0.026	19.8	—
		0.500	0.298	0.367	0.392	0.320	0.400	0.402	0.363	0.044	12.1	72.6
3	丙烯醛	0	ND	ND	ND	ND	ND	ND	—	—	—	—
		0.500	0.234	0.367	0.286	0.381	0.351	0.285	0.317	0.058	18.2	63.5
4	丙酮	0	ND	ND	ND	ND	ND	ND	—	—	—	—
		0.500	0.230	0.232	0.301	0.208	0.211	0.249	0.238	0.034	14.3	47.7
5	丙醛	0	ND	ND	ND	ND	ND	ND	—	—	—	—
		0.500	0.308	0.236	0.362	0.336	0.316	0.331	0.315	0.043	13.5	63.0
6	丁烯醛	0	ND	ND	ND	ND	ND	ND	—	—	—	—
		0.500	0.266	0.351	0.295	0.292	0.368	0.350	0.321	0.041	12.9	64.1
7	丁醛	0	ND	ND	ND	ND	ND	ND	—	—	—	—
		0.500	0.297	0.280	0.259	0.406	0.362	0.361	0.327	0.057	17.5	65.5
8	苯甲醛	0	ND	ND	ND	ND	ND	ND	—	—	—	—
		0.500	0.351	0.350	0.338	0.292	0.291	0.381	0.334	0.036	10.7	66.8
9	异戊醛	0	ND	ND	ND	ND	ND	ND	—	—	—	—
		0.500	0.289	0.254	0.297	0.345	0.341	0.339	0.311	0.037	11.9	62.2
10	正戊醛	0	ND	ND	ND	ND	ND	ND	—	—	—	—
		0.500	0.399	0.389	0.300	0.315	0.412	0.379	0.365	0.046	12.7	73.1
11	邻-甲基 苯甲醛	0	ND	ND	ND	ND	ND	ND	—	—	—	—
		0.500	0.390	0.386	0.311	0.294	0.324	0.395	0.350	0.045	13.0	69.9
12	间-甲基 苯甲醛	0	ND	ND	ND	ND	ND	ND	—	—	—	—
		0.500	0.329	0.370	0.357	0.400	0.452	0.362	0.378	0.043	11.3	75.7
13	对-甲基 苯甲醛	0	ND	ND	ND	ND	ND	ND	—	—	—	—
		0.500	0.392	0.370	0.286	0.414	0.352	0.313	0.354	0.048	13.6	70.9
14	己醛	0	ND	ND	ND	ND	ND	ND	—	—	—	—
		0.500	0.359	0.326	0.300	0.413	0.471	0.325	0.366	0.064	17.6	73.1
15	2,5-二甲 基苯甲醛	0	ND	ND	ND	ND	ND	ND	—	—	—	—
		0.500	0.460	0.387	0.416	0.450	0.379	0.402	0.416	0.033	8.0	83.1

表 5-21 海河沉积物实际样品及加标测定精密度和准确度数据 (n=6) (液液萃取法)

序号	化合物	添加 浓度 (mg/kg)	测定值(mg/kg)						平均值 (mg/kg)	标准 偏差 (mg/kg)	相对标 准偏差 (%)	加标 回收率 (%)
			1	2	3	4	5	6				
1	甲醛	0	1.11	1.27	1.32	1.11	1.08	0.973	1.14	0.128	11.2	—
		0.100	0.092	0.112	0.121	0.089	0.105	0.083	0.100	0.015	14.7	100
		0.200	0.174	0.187	0.166	0.146	0.184	0.223	0.180	0.026	14.3	90.0
		0.500	0.485	0.512	0.505	0.476	0.453	0.407	0.473	0.039	8.2	94.6
		2.00	1.77	2.08	1.84	2.05	1.75	1.66	1.86	0.17	9.2	92.9
		5.00	4.69	4.80	4.89	5.04	5.12	4.87	4.90	0.16	3.3	98.0
2	乙醛	0	0.824	0.764	0.783	0.927	0.654	0.886	0.806	0.097	12.0	—
		0.100	0.091	0.107	0.121	0.087	0.093	0.089	0.098	0.013	13.7	97.9
		0.200	0.196	0.187	0.165	0.144	0.225	0.234	0.192	0.034	17.9	95.9
		0.500	0.446	0.482	0.465	0.481	0.414	0.491	0.463	0.029	6.2	92.6
		2.00	1.97	1.58	2.11	2.01	1.85	1.87	1.90	0.18	9.6	95.0
		5.00	4.96	4.85	4.97	5.07	4.77	4.65	4.88	0.15	3.1	97.6
3	丙烯醛	0	ND	ND	ND	ND	ND	ND	—	—	—	—
		0.100	0.076	0.069	0.085	0.070	0.092	0.089	0.080	0.010	12.2	80.4
		0.200	0.167	0.192	0.143	0.205	0.151	0.146	0.167	0.026	15.4	83.7
		0.500	0.466	0.441	0.473	0.406	0.453	0.386	0.438	0.035	7.9	87.5
		2.00	1.70	1.30	1.59	1.56	1.77	1.83	1.63	0.19	11.7	81.3
		5.00	4.33	4.37	4.17	4.57	4.66	4.02	4.35	0.24	5.5	87.1
4	丙酮	0	0.483	0.322	0.379	0.343	0.411	0.368	0.384	0.057	14.9	—
		0.100	0.063	0.085	0.053	0.067	0.055	0.076	0.067	0.013	18.9	66.5
		0.200	0.080	0.077	0.082	0.088	0.106	0.109	0.090	0.014	15.5	45.2
		0.500	0.222	0.253	0.271	0.264	0.314	0.207	0.255	0.038	14.9	51.0
		2.00	1.21	0.90	0.96	1.07	0.89	0.99	1.00	0.12	11.7	50.1
		5.00	2.90	2.77	3.22	2.89	2.84	2.69	2.89	0.18	6.3	57.7
5	丙醛	0	ND	ND	ND	ND	ND	ND	—	—	—	—
		0.100	0.076	0.059	0.082	0.066	0.053	0.077	0.069	0.011	16.4	68.9
		0.200	0.127	0.134	0.156	0.112	0.183	0.154	0.144	0.025	17.5	72.2
		0.500	0.314	0.372	0.382	0.347	0.328	0.396	0.357	0.032	9.0	71.3
		2.00	1.78	1.49	1.52	1.87	1.77	1.65	1.68	0.15	9.1	84.0
		5.00	4.13	4.03	4.04	3.89	4.37	4.26	4.12	0.17	4.2	82.4

序号	化合物	添加 浓度 (mg/kg)	测定值(mg/kg)						平均值 (mg/kg)	标准 偏差 (mg/kg)	相对标 准偏差 (%)	加标 回收率 (%)
			1	2	3	4	5	6				
6	丁烯醛	0	0.033	0.027	0.037	0.033	0.041	0.036	0.035	0.005	14.1	—
		0.100	0.060	0.058	0.067	0.053	0.074	0.083	0.066	0.011	17.0	65.9
		0.200	0.133	0.129	0.104	0.165	0.154	0.149	0.139	0.022	15.6	69.5
		0.500	0.362	0.371	0.415	0.422	0.363	0.426	0.393	0.031	7.8	78.6
		2.00	1.54	1.69	1.54	1.81	1.86	1.63	1.68	0.13	7.9	83.9
		5.00	4.02	3.90	4.16	4.27	3.95	3.80	4.01	0.17	4.3	80.3
7	丁醛	0	ND	ND	ND	ND	ND	ND	—	—	—	—
		0.100	0.071	0.066	0.060	0.081	0.072	0.062	0.069	0.008	11.5	68.5
		0.200	0.134	0.177	0.165	0.142	0.129	0.181	0.155	0.023	14.6	77.3
		0.500	0.369	0.326	0.399	0.378	0.323	0.323	0.353	0.033	9.4	70.6
		2.00	1.74	1.59	1.55	1.79	1.82	1.43	1.65	0.16	9.4	82.7
		5.00	4.42	4.10	4.06	3.92	3.87	4.08	4.08	0.19	4.7	81.5
8	苯甲醛	0	0.057	0.051	0.046	0.057	0.063	0.051	0.054	0.006	10.9	—
		0.100	0.063	0.053	0.066	0.051	0.062	0.068	0.060	0.007	11.7	60.4
		0.200	0.182	0.152	0.132	0.125	0.145	0.122	0.143	0.022	15.6	71.5
		0.500	0.323	0.351	0.362	0.402	0.396	0.315	0.358	0.036	10.1	71.6
		2.00	1.63	1.57	1.85	1.43	1.45	1.55	1.58	0.15	9.6	79.0
		5.00	4.56	4.31	4.01	4.13	3.93	4.06	4.17	0.23	5.6	83.3
9	异戊醛	0	0.068	0.048	0.056	0.056	0.060	0.047	0.056	0.008	14.4	—
		0.100	0.071	0.075	0.082	0.064	0.081	0.083	0.076	0.008	10.0	75.9
		0.200	0.138	0.117	0.109	0.165	0.157	0.182	0.145	0.028	19.7	72.3
		0.500	0.328	0.312	0.375	0.329	0.314	0.338	0.333	0.023	6.9	66.5
		2.00	1.43	1.52	1.53	1.32	1.62	1.48	1.49	0.10	6.9	74.3
		5.00	4.36	4.16	4.03	3.87	3.99	3.86	4.05	0.19	4.7	80.9
10	正戊醛	0	ND	ND	ND	ND	ND	ND	—	—	—	—
		0.100	0.051	0.063	0.070	0.063	0.062	0.064	0.062	0.006	10.3	62.1
		0.200	0.142	0.125	0.168	0.127	0.154	0.144	0.143	0.016	11.4	71.7
		0.500	0.321	0.296	0.361	0.267	0.372	0.323	0.323	0.039	12.1	64.7
		2.00	1.60	1.69	1.71	1.40	1.45	1.41	1.54	0.14	9.2	77.1
		5.00	4.19	4.07	3.95	3.90	4.35	4.13	4.10	0.17	4.1	81.9

序号	化合物	添加 浓度 (mg/kg)	测定值(mg/kg)						平均值 (mg/kg)	标准 偏差 (mg/kg)	相对标 准偏差 (%)	加标 回收率 (%)
			1	2	3	4	5	6				
11	邻-甲 基苯甲 醛	0	ND	ND	ND	ND	ND	ND	—	—	—	—
		0.100	0.068	0.064	0.076	0.070	0.069	0.060	0.068	0.006	8.3	67.7
		0.200	0.147	0.152	0.168	0.172	0.186	0.149	0.162	0.016	9.6	81.2
		0.500	0.342	0.335	0.351	0.310	0.345	0.357	0.340	0.017	4.9	68.0
		2.00	1.84	1.51	1.62	1.54	1.55	1.39	1.58	0.15	9.6	78.8
		5.00	4.37	4.12	4.32	3.93	3.88	3.74	4.06	0.25	6.2	81.2
12	间-甲 基苯甲 醛	0	ND	ND	ND	ND	ND	ND	—	—	—	—
		0.100	0.058	0.067	0.051	0.059	0.059	0.071	0.061	0.007	11.7	61.0
		0.200	0.133	0.128	0.136	0.147	0.177	0.132	0.142	0.018	12.8	71.1
		0.500	0.376	0.289	0.379	0.327	0.353	0.385	0.352	0.037	10.6	70.3
		2.00	1.53	1.44	1.54	1.70	1.43	1.58	1.54	0.10	6.5	76.9
		5.00	3.67	4.16	4.23	3.79	4.06	4.04	3.99	0.22	5.4	79.8
13	对-甲 基苯甲 醛	0	0.075	0.087	0.063	0.077	0.065	0.066	0.072	0.009	12.8	—
		0.100	0.052	0.051	0.073	0.051	0.068	0.069	0.061	0.010	17.0	60.6
		0.200	0.142	0.122	0.109	0.125	0.173	0.142	0.136	0.022	16.5	67.8
		0.500	0.313	0.287	0.334	0.376	0.326	0.274	0.318	0.036	11.4	63.7
		2.00	1.57	1.57	1.64	1.45	1.74	1.72	1.62	0.11	6.7	80.8
		5.00	4.25	4.03	4.33	4.06	4.01	4.27	4.16	0.14	3.4	83.2
14	正己醛	0	ND	ND	ND	ND	ND	ND	—	—	—	—
		0.100	0.067	0.068	0.056	0.061	0.061	0.051	0.061	0.007	10.9	60.7
		0.200	0.132	0.122	0.118	0.165	0.174	0.151	0.144	0.023	16.2	71.8
		0.500	0.305	0.299	0.378	0.352	0.353	0.372	0.343	0.034	9.8	68.6
		2.00	1.50	1.52	1.65	1.43	1.67	1.82	1.60	0.14	9.0	80.0
		5.00	4.37	4.05	3.80	4.00	4.04	3.88	4.02	0.20	4.9	80.5
15	2,5-二 甲基苯 甲醛	0	ND	ND	ND	ND	ND	ND	—	—	—	—
		0.100	0.075	0.070	0.078	0.064	0.071	0.078	0.072	0.005	7.4	72.5
		0.200	0.146	0.126	0.113	0.129	0.177	0.146	0.140	0.022	16.0	69.8
		0.500	0.366	0.341	0.355	0.328	0.362	0.358	0.352	0.014	4.1	70.3
		2.00	1.58	1.56	1.91	1.56	1.55	1.52	1.61	0.15	9.0	80.7
		5.00	4.16	4.23	4.23	4.87	4.33	4.17	4.33	0.27	6.3	86.6

表 5-22 海河沉积物实际样品及加标测定精密度和准确度数据 (n=6) (固相萃取法)

序号	化合物	添加 浓度 (mg/kg)	测定值(mg/kg)						平均值 (mg/kg)	标准 偏差 (mg/kg)	相对标 准偏差 (%)	加标 回收率 (%)
			1	2	3	4	5	6				
1	甲醛	0	1.05	1.12	1.31	1.26	1.02	1.15	1.15	0.114	9.9	—
		0.100	0.096	0.074	0.078	0.088	0.095	0.094	0.087	0.010	10.9	87.3
		0.200	0.168	0.184	0.154	0.174	0.197	0.212	0.181	0.021	11.5	90.7
		0.500	0.478	0.432	0.402	0.513	0.445	0.506	0.463	0.044	9.5	92.5
		2.00	2.09	1.98	1.84	1.70	1.81	1.85	1.88	0.14	7.2	94.0
		5.00	4.74	4.37	4.78	4.96	4.76	4.67	4.71	0.19	4.1	94.3
2	乙醛	0	0.639	0.817	0.736	0.897	0.664	0.815	0.761	0.099	13.1	—
		0.100	0.070	0.074	0.105	0.080	0.086	0.083	0.083	0.012	14.5	82.9
		0.200	0.161	0.206	0.176	0.150	0.143	0.178	0.169	0.023	13.4	84.5
		0.500	0.509	0.467	0.502	0.505	0.387	0.462	0.472	0.046	9.8	94.4
		2.00	2.17	1.97	1.78	1.65	1.88	1.91	1.89	0.17	9.2	94.6
		5.00	4.88	4.63	4.66	5.20	4.56	4.64	4.76	0.24	5.1	95.2
3	丙烯醛	0	ND	ND	ND	ND	ND	ND	—	—	—	—
		0.100	0.066	0.087	0.085	0.076	0.083	0.093	0.082	0.010	11.7	81.8
		0.200	0.157	0.143	0.202	0.155	0.167	0.160	0.164	0.020	12.4	82.0
		0.500	0.367	0.343	0.423	0.406	0.487	0.399	0.404	0.050	12.3	80.8
		2.00	1.61	1.72	1.89	1.46	1.58	1.56	1.64	0.15	9.1	81.9
		5.00	3.85	3.90	4.82	4.55	4.47	4.55	4.36	0.39	9.0	87.1
4	丙酮	0	0.397	0.382	0.435	0.329	0.453	0.388	0.397	0.044	11.0	—
		0.100	0.049	0.055	0.066	0.077	0.072	0.068	0.065	0.010	16.0	64.5
		0.200	0.076	0.068	0.081	0.073	0.089	0.102	0.081	0.012	15.2	42.7
		0.500	0.235	0.183	0.186	0.182	0.166	0.171	0.187	0.025	13.1	41.5
		2.00	0.789	0.771	0.853	0.870	0.863	0.948	0.849	0.063	7.5	42.5
		5.00	1.86	2.09	1.87	1.82	1.77	2.01	1.90	0.12	6.4	43.1
5	丙醛	0	ND	ND	ND	ND	ND	ND	—	—	—	—
		0.100	0.080	0.082	0.068	0.080	0.056	0.083	0.075	0.011	14.1	74.9
		0.200	0.124	0.139	0.165	0.192	0.180	0.169	0.161	0.026	15.9	80.7
		0.500	0.399	0.368	0.410	0.461	0.417	0.352	0.401	0.039	9.6	80.2
		2.00	1.58	1.50	1.85	1.68	1.82	1.55	1.66	0.15	8.8	83.2
		5.00	4.41	4.05	4.17	4.00	4.35	4.41	4.23	0.18	4.3	84.6

序号	化合物	添加 浓度 (mg/kg)	测定值(mg/kg)						平均值 (mg/kg)	标准 偏差 (mg/kg)	相对标 准偏差 (%)	加标 回收率 (%)
			1	2	3	4	5	6				
6	丁烯醛	0	0.041	0.030	0.035	0.035	0.038	0.029	0.035	0.005	13.6	—
		0.100	0.076	0.054	0.064	0.059	0.071	0.048	0.062	0.011	17.0	62.1
		0.200	0.137	0.150	0.158	0.165	0.127	0.119	0.143	0.018	12.7	71.3
		0.500	0.367	0.301	0.390	0.322	0.357	0.312	0.341	0.035	10.2	68.3
		2.00	1.51	1.24	1.36	1.32	1.55	1.65	1.44	0.16	10.9	71.9
		5.00	3.74	3.62	3.97	3.25	3.65	3.49	3.62	0.24	6.7	72.4
7	丁醛	0	ND	ND	ND	ND	ND	ND	—	—	—	—
		0.100	0.063	0.058	0.069	0.052	0.067	0.051	0.060	0.008	12.5	60.1
		0.200	0.137	0.125	0.150	0.125	0.169	0.133	0.140	0.017	12.1	70.0
		0.500	0.307	0.357	0.336	0.276	0.349	0.378	0.334	0.037	11.0	66.8
		2.00	1.26	1.52	1.56	1.30	1.35	1.59	1.43	0.14	9.9	71.5
		5.00	3.96	3.84	4.21	4.16	3.86	3.69	3.95	0.20	5.1	79.0
8	苯甲醛	0	0.054	0.041	0.048	0.048	0.051	0.040	0.047	0.006	12.2	—
		0.100	0.080	0.070	0.078	0.080	0.085	0.064	0.076	0.008	10.0	76.1
		0.200	0.137	0.129	0.150	0.122	0.166	0.179	0.147	0.022	15.0	73.5
		0.500	0.390	0.367	0.387	0.308	0.386	0.368	0.367	0.031	8.4	73.5
		2.00	1.59	1.25	1.57	1.37	1.55	1.37	1.45	0.14	9.5	72.4
		5.00	4.17	4.01	4.28	4.03	4.33	4.26	4.18	0.13	3.2	83.6
9	异戊醛	0	0.055	0.047	0.042	0.053	0.058	0.047	0.050	0.006	11.6	—
		0.100	0.045	0.059	0.055	0.058	0.050	0.061	0.055	0.006	11.0	54.7
		0.200	0.123	0.122	0.148	0.146	0.106	0.150	0.133	0.018	13.7	66.3
		0.500	0.382	0.368	0.312	0.428	0.379	0.394	0.377	0.038	10.2	75.4
		2.00	1.53	1.38	1.43	1.44	1.37	1.78	1.49	0.15	10.2	74.4
		5.00	4.21	3.96	4.04	4.18	3.82	4.28	4.08	0.17	4.3	81.6
10	正戊醛	0	ND	ND	ND	ND	ND	ND	—	—	—	—
		0.100	0.058	0.069	0.052	0.062	0.070	0.060	0.062	0.007	11.0	61.9
		0.200	0.157	0.125	0.130	0.119	0.174	0.163	0.145	0.023	15.8	72.4
		0.500	0.415	0.386	0.322	0.341	0.306	0.355	0.354	0.041	11.5	70.8
		2.00	1.67	1.30	1.66	1.56	1.44	1.53	1.53	0.14	9.2	76.4
		5.00	3.82	3.79	3.92	4.03	4.15	3.82	3.92	0.14	3.6	78.4

序号	化合物	添加 浓度 (mg/kg)	测定值(mg/kg)						平均值 (mg/kg)	标准 偏差 (mg/kg)	相对标 准偏差 (%)	加标 回收率 (%)
			1	2	3	4	5	6				
11	邻-甲 基苯甲 醛	0	ND	ND	ND	ND	ND	ND	—	—	—	—
		0.100	0.050	0.049	0.054	0.071	0.065	0.073	0.060	0.011	17.7	60.3
		0.200	0.131	0.116	0.137	0.153	0.108	0.157	0.134	0.019	14.5	66.8
		0.500	0.311	0.333	0.370	0.352	0.377	0.348	0.348	0.024	7.0	69.7
		2.00	1.76	1.65	1.79	1.52	1.39	1.49	1.60	0.16	9.9	80.0
		5.00	3.82	3.92	4.01	3.78	3.69	3.66	3.81	0.14	3.6	76.3
12	间-甲 基苯甲 醛	0	ND	ND	ND	ND	ND	ND	—	—	—	—
		0.100	0.062	0.049	0.061	0.054	0.083	0.051	0.060	0.013	21.0	60.1
		0.200	0.131	0.116	0.137	0.153	0.108	0.157	0.134	0.019	14.5	66.8
		0.500	0.327	0.264	0.382	0.312	0.401	0.358	0.341	0.050	14.7	68.1
		2.00	1.60	1.50	1.62	1.46	1.25	1.36	1.47	0.14	9.6	73.3
		5.00	4.10	3.95	3.16	3.83	4.04	3.81	3.82	0.34	8.9	76.3
13	对-甲 基苯甲 醛	0	0.080	0.057	0.067	0.067	0.072	0.056	0.067	0.009	13.9	—
		0.100	0.049	0.059	0.061	0.050	0.054	0.073	0.057	0.009	15.6	57.4
		0.200	0.173	0.158	0.179	0.119	0.150	0.132	0.152	0.023	15.3	75.8
		0.500	0.357	0.350	0.318	0.406	0.367	0.383	0.363	0.030	8.2	72.7
		2.00	1.68	1.59	1.71	1.47	1.34	1.44	1.54	0.15	9.4	76.9
		5.00	4.15	3.99	4.29	3.88	4.09	3.85	4.04	0.17	4.2	80.8
14	正己醛	0	ND	ND	ND	ND	ND	ND	—	—	—	—
		0.100	0.050	0.062	0.061	0.065	0.060	0.050	0.058	0.007	11.2	58.1
		0.200	0.163	0.129	0.116	0.140	0.147	0.150	0.141	0.017	11.9	70.5
		0.500	0.413	0.355	0.317	0.373	0.363	0.390	0.369	0.033	8.9	73.7
		2.00	1.82	1.53	1.62	1.75	1.52	1.68	1.65	0.12	7.3	82.7
		5.00	3.90	4.26	4.09	3.87	3.45	3.74	3.88	0.28	7.2	77.7
15	2,5-二 甲基苯 甲醛	0	ND	ND	ND	ND	ND	ND	—	—	—	—
		0.100	0.056	0.058	0.068	0.077	0.054	0.040	0.059	0.012	21.1	58.9
		0.200	0.168	0.127	0.118	0.112	0.134	0.144	0.134	0.020	15.2	67.0
		0.500	0.428	0.392	0.385	0.380	0.398	0.407	0.398	0.017	4.3	79.6
		2.00	1.81	1.62	1.43	1.61	1.65	1.62	1.62	0.12	7.3	81.2
		5.00	3.97	4.05	4.29	4.26	4.02	4.23	4.14	0.14	3.4	82.7

表 5-23 渤海沉积物实际样品及加标测定精密度和准确度数据 (n=6) (液液萃取法)

序号	化合物	添加 浓度 (mg/kg)	测定值(mg/kg)						平均值 (mg/kg)	标准 偏差 (mg/kg)	相对标 准偏差 (%)	加标 回收率 (%)
			1	2	3	4	5	6				
1	甲醛	0	0.438	0.372	0.295	0.444	0.307	0.509	0.394	0.084	21.4	—
		0.100	0.080	0.095	0.076	0.090	0.079	0.097	0.086	0.009	10.7	86.2
		0.200	0.168	0.152	0.178	0.199	0.207	0.202	0.184	0.022	11.9	92.2
		0.500	0.527	0.506	0.489	0.492	0.473	0.506	0.499	0.018	3.7	99.8
		2.00	1.77	1.71	1.85	1.79	1.97	1.88	1.83	0.09	4.9	91.4
		5.00	4.87	4.95	5.02	5.13	4.93	4.69	4.93	0.15	3.0	98.6
2	乙醛	0	0.235	0.202	0.294	0.331	0.237	0.205	0.251	0.051	20.5	—
		0.100	0.083	0.093	0.088	0.091	0.074	0.099	0.088	0.009	9.8	87.8
		0.200	0.196	0.187	0.225	0.215	0.192	0.187	0.200	0.016	7.9	100
		0.500	0.465	0.503	0.504	0.454	0.457	0.479	0.477	0.022	4.7	95.4
		2.00	1.97	1.92	1.71	1.86	2.13	2.06	1.94	0.15	7.7	97.1
		5.00	4.76	5.04	4.82	4.94	4.76	4.96	4.88	0.11	2.4	97.6
3	丙烯醛	0	ND	ND	ND	ND	ND	ND	—	—	—	—
		0.100	0.070	0.062	0.065	0.082	0.059	0.073	0.068	0.009	12.4	68.4
		0.200	0.146	0.135	0.122	0.192	0.178	0.165	0.156	0.027	17.1	78.2
		0.500	0.328	0.374	0.382	0.368	0.381	0.369	0.367	0.020	5.4	73.4
		2.00	1.59	1.68	1.81	1.67	1.56	1.60	1.65	0.09	5.5	82.7
		5.00	4.16	4.22	4.83	4.83	4.32	4.02	4.39	0.35	7.9	87.9
4	丙酮	0	0.034	0.029	0.026	0.038	0.041	0.038	0.034	0.006	16.5	—
		0.100	0.054	0.065	0.061	0.080	0.058	0.061	0.063	0.009	14.4	63.3
		0.200	0.088	0.073	0.090	0.119	0.111	0.100	0.097	0.017	17.3	48.4
		0.500	0.196	0.210	0.191	0.205	0.282	0.234	0.220	0.034	15.5	43.9
		2.00	0.772	0.814	0.925	0.749	0.972	0.886	0.853	0.089	10.4	42.7
		5.00	1.99	2.03	2.16	2.11	1.98	2.00	2.05	0.07	3.6	40.9
5	丙醛	0	ND	ND	ND	ND	ND	ND	—	—	—	—
		0.100	0.068	0.062	0.061	0.060	0.064	0.066	0.064	0.003	4.9	63.7
		0.200	0.162	0.143	0.175	0.152	0.144	0.179	0.159	0.015	9.7	79.6
		0.500	0.402	0.422	0.415	0.385	0.324	0.405	0.392	0.036	9.1	78.4
		2.00	1.59	1.37	1.85	1.69	1.63	1.56	1.62	0.16	9.8	80.8
		5.00	4.02	4.13	4.36	4.57	3.92	3.84	4.14	0.28	6.7	82.8

序号	化合物	添加 浓度 (mg/kg)	测定值(mg/kg)						平均值 (mg/kg)	标准 偏差 (mg/kg)	相对标 准偏差 (%)	加标 回收率 (%)
			1	2	3	4	5	6				
6	丁烯醛	0	ND	ND	ND	ND	ND	ND	—	—	—	—
		0.100	0.077	0.061	0.057	0.073	0.054	0.068	0.065	0.009	14.4	65.1
		0.200	0.137	0.109	0.182	0.155	0.162	0.134	0.147	0.025	17.3	73.3
		0.500	0.416	0.331	0.385	0.373	0.309	0.407	0.370	0.042	11.4	74.0
		2.00	1.55	1.40	1.85	1.68	1.43	1.58	1.58	0.17	10.6	79.0
		5.00	4.13	4.33	4.37	4.01	3.92	3.92	4.11	0.20	4.8	82.3
7	丁醛	0	ND	ND	ND	ND	ND	ND	—	—	—	—
		0.100	0.063	0.057	0.064	0.064	0.057	0.065	0.062	0.004	6.1	61.6
		0.200	0.167	0.121	0.135	0.187	0.165	0.156	0.155	0.024	15.3	77.6
		0.500	0.406	0.387	0.392	0.319	0.433	0.382	0.387	0.038	9.8	77.3
		2.00	1.49	1.64	1.32	1.81	1.58	1.49	1.55	0.17	10.7	77.7
		5.00	4.11	4.04	4.14	3.88	3.99	4.14	4.05	0.10	2.5	81.0
8	苯甲醛	0	ND	ND	ND	ND	ND	ND	—	—	—	—
		0.100	0.076	0.062	0.074	0.056	0.067	0.080	0.069	0.009	13.1	69.2
		0.200	0.165	0.132	0.128	0.112	0.168	0.178	0.147	0.027	18.1	73.6
		0.500	0.436	0.458	0.435	0.327	0.304	0.358	0.386	0.065	16.8	77.3
		2.00	1.39	1.70	1.43	1.32	1.43	1.57	1.47	0.14	9.2	73.7
		5.00	4.14	4.03	3.88	3.91	3.92	4.01	3.98	0.10	2.4	79.7
9	异戊醛	0	0.041	0.033	0.031	0.048	0.043	0.046	0.040	0.007	16.9	—
		0.100	0.061	0.068	0.067	0.085	0.085	0.065	0.072	0.010	14.2	71.9
		0.200	0.136	0.157	0.159	0.124	0.178	0.114	0.145	0.024	16.7	72.3
		0.500	0.361	0.391	0.371	0.359	0.433	0.349	0.377	0.031	8.2	75.5
		2.00	1.56	1.40	1.58	1.65	1.71	1.80	1.62	0.14	8.6	80.9
		5.00	4.11	4.10	3.91	3.98	3.96	4.03	4.01	0.08	2.0	80.3
10	正戊醛	0	ND	ND	ND	ND	ND	ND	—	—	—	—
		0.100	0.070	0.057	0.074	0.063	0.073	0.076	0.069	0.007	10.6	68.7
		0.200	0.139	0.122	0.115	0.169	0.178	0.127	0.142	0.026	18.4	70.8
		0.500	0.318	0.353	0.339	0.413	0.386	0.314	0.354	0.039	11.0	70.8
		2.00	1.38	1.46	1.63	1.53	1.74	1.56	1.55	0.13	8.2	77.5
		5.00	4.33	4.02	3.97	3.90	3.87	4.11	4.03	0.17	4.2	80.7

序号	化合物	添加 浓度 (mg/kg)	测定值(mg/kg)						平均值 (mg/kg)	标准 偏差 (mg/kg)	相对标 准偏差 (%)	加标 回收率 (%)
			1	2	3	4	5	6				
11	邻-甲基 苯甲醛	0	ND	ND	ND	ND	ND	ND	—	—	—	—
		0.100	0.072	0.063	0.067	0.058	0.065	0.072	0.066	0.006	8.3	66.1
		0.200	0.177	0.126	0.132	0.154	0.122	0.143	0.142	0.021	14.5	71.2
		0.500	0.396	0.408	0.363	0.315	0.360	0.319	0.360	0.038	10.6	72.0
		2.00	1.34	1.51	1.42	1.71	1.36	1.52	1.48	0.14	9.2	73.8
		5.00	3.89	3.92	3.89	3.91	3.89	3.92	3.91	0.02	0.4	78.1
12	间-甲基 苯甲醛	0	ND	ND	ND	ND	ND	ND	—	—	—	—
		0.100	0.073	0.059	0.072	0.046	0.060	0.073	0.064	0.011	17.0	63.8
		0.200	0.154	0.130	0.127	0.116	0.156	0.163	0.141	0.019	13.6	70.6
		0.500	0.324	0.347	0.329	0.383	0.295	0.417	0.349	0.044	12.6	69.8
		2.00	1.49	1.80	1.53	1.42	1.62	1.67	1.59	0.13	8.5	79.4
		5.00	4.19	4.08	3.93	3.96	3.97	4.06	4.03	0.10	2.4	80.6
13	对-甲基 苯甲醛	0	ND	ND	ND	ND	ND	ND	—	—	—	—
		0.100	0.066	0.046	0.067	0.055	0.070	0.082	0.064	0.012	19.0	64.4
		0.200	0.163	0.139	0.112	0.154	0.167	0.182	0.153	0.025	16.1	76.4
		0.500	0.437	0.487	0.421	0.344	0.383	0.359	0.405	0.054	13.2	81.0
		2.00	1.81	1.54	1.49	1.65	1.67	1.51	1.61	0.12	7.5	80.5
		5.00	4.19	4.07	4.37	4.39	3.92	3.88	4.14	0.22	5.3	82.7
14	正己醛	0	ND	ND	ND	ND	ND	ND	—	—	—	—
		0.100	0.072	0.063	0.070	0.053	0.056	0.062	0.062	0.008	12.0	62.4
		0.200	0.133	0.168	0.124	0.127	0.125	0.152	0.138	0.018	13.0	69.1
		0.500	0.301	0.338	0.343	0.347	0.356	0.373	0.343	0.024	7.0	68.6
		2.00	1.33	1.45	1.68	1.49	1.48	1.65	1.51	0.13	8.6	75.7
		5.00	4.02	4.11	4.33	3.98	3.73	3.78	3.99	0.22	5.5	79.8
15	2,5-二甲 基苯甲醛	0	ND	ND	ND	ND	ND	ND	—	—	—	—
		0.100	0.068	0.061	0.066	0.051	0.063	0.068	0.063	0.007	10.4	62.6
		0.200	0.117	0.152	0.138	0.107	0.161	0.171	0.141	0.025	17.8	70.5
		0.500	0.445	0.460	0.446	0.325	0.307	0.362	0.391	0.068	17.3	78.2
		2.00	1.76	1.60	1.56	1.29	1.50	1.56	1.55	0.15	9.8	77.3
		5.00	4.58	4.24	3.97	4.32	3.96	3.95	4.17	0.26	6.2	83.4

表 5-24 渤海沉积物实际样品及加标测定精密度和准确度数据 (n=6) (固相萃取法)

序号	化合物	添加 浓度 (mg/kg)	测定值(mg/kg)						平均值 (mg/kg)	标准 偏差 (mg/kg)	相对标 准偏差 (%)	加标 回收率 (%)
			1	2	3	4	5	6				
1	甲醛	0	0.327	0.382	0.392	0.464	0.327	0.443	0.389	0.057	14.6	—
		0.100	0.089	0.108	0.116	0.086	0.101	0.079	0.096	0.014	14.7	96.3
		0.200	0.167	0.180	0.199	0.176	0.177	0.214	0.185	0.018	9.5	92.7
		0.500	0.466	0.492	0.485	0.457	0.435	0.434	0.461	0.024	5.3	92.3
		2.00	1.70	2.00	1.77	1.97	1.77	1.76	1.83	0.12	6.8	91.3
		5.00	4.50	4.61	4.69	4.84	4.92	4.68	4.71	0.15	3.2	94.1
2	乙醛	0	0.337	0.295	0.409	0.367	0.453	0.399	0.377	0.056	14.9	—
		0.100	0.087	0.103	0.116	0.083	0.089	0.086	0.094	0.013	13.7	94.0
		0.200	0.188	0.180	0.174	0.187	0.216	0.225	0.195	0.021	10.5	97.4
		0.500	0.428	0.463	0.446	0.462	0.397	0.471	0.445	0.028	6.2	88.9
		2.00	1.89	1.52	2.03	1.93	1.78	1.80	1.82	0.18	9.6	91.1
		5.00	4.76	4.66	4.77	4.87	4.58	4.46	4.68	0.15	3.1	93.7
3	丙烯醛	0	ND	ND	ND	ND	ND	ND	—	—	—	—
		0.100	0.073	0.067	0.082	0.067	0.088	0.086	0.077	0.009	12.2	77.1
		0.200	0.160	0.184	0.167	0.197	0.155	0.182	0.174	0.016	9.2	87.1
		0.500	0.447	0.423	0.454	0.390	0.435	0.371	0.420	0.033	7.9	84.0
		2.00	1.63	1.56	1.53	1.50	1.70	1.76	1.61	0.10	6.3	80.6
		5.00	4.16	4.20	4.00	4.39	4.47	3.86	4.18	0.23	5.5	83.6
4	丙酮	0	0.049	0.046	0.042	0.052	0.056	0.046	0.048	0.005	10.8	—
		0.100	0.061	0.082	0.051	0.065	0.052	0.073	0.064	0.012	18.9	63.9
		0.200	0.077	0.074	0.078	0.085	0.102	0.105	0.087	0.014	15.5	43.3
		0.500	0.213	0.243	0.196	0.253	0.187	0.199	0.215	0.027	12.6	43.0
		2.00	1.06	0.86	0.92	1.03	0.82	0.95	0.94	0.09	9.9	47.0
		5.00	2.37	2.66	2.09	2.17	2.23	2.18	2.28	0.21	9.0	45.7
5	丙醛	0	ND	ND	ND	ND	ND	ND	—	—	—	—
		0.100	0.073	0.056	0.079	0.064	0.051	0.074	0.066	0.011	16.4	66.1
		0.200	0.122	0.129	0.150	0.108	0.176	0.148	0.139	0.024	17.5	69.3
		0.500	0.301	0.357	0.367	0.333	0.315	0.380	0.342	0.031	9.0	68.4
		2.00	1.71	1.43	1.63	1.80	1.70	1.58	1.64	0.13	7.7	82.1
		5.00	3.96	3.87	3.88	4.34	4.20	4.09	4.06	0.19	4.6	81.1

序号	化合物	添加 浓度 (mg/kg)	测定值(mg/kg)						平均值 (mg/kg)	标准 偏差 (mg/kg)	相对标 准偏差 (%)	加标 回收率 (%)
			1	2	3	4	5	6				
6	丁烯醛	0	ND	ND	ND	ND	ND	ND	—	—	—	—
		0.100	0.058	0.055	0.065	0.051	0.071	0.080	0.063	0.011	17.0	63.2
		0.200	0.128	0.124	0.100	0.158	0.148	0.143	0.133	0.021	15.6	66.7
		0.500	0.348	0.356	0.398	0.405	0.348	0.409	0.377	0.030	7.8	75.5
		2.00	1.48	1.62	1.67	1.74	1.46	1.56	1.59	0.11	6.9	79.4
		5.00	3.86	3.74	3.99	4.10	3.79	3.65	3.86	0.17	4.3	77.1
7	丁醛	0	ND	ND	ND	ND	ND	ND	—	—	—	—
		0.100	0.068	0.063	0.057	0.078	0.069	0.059	0.066	0.008	11.5	65.8
		0.200	0.129	0.170	0.158	0.136	0.124	0.174	0.148	0.022	14.6	74.2
		0.500	0.354	0.313	0.383	0.363	0.338	0.310	0.344	0.029	8.4	68.7
		2.00	1.67	1.53	1.49	1.72	1.75	1.37	1.59	0.15	9.3	79.4
		5.00	4.24	3.94	3.90	3.76	3.72	3.92	3.91	0.19	4.7	78.2
8	苯甲醛	0	ND	ND	ND	ND	ND	ND	—	—	—	—
		0.100	0.061	0.051	0.063	0.078	0.059	0.066	0.063	0.009	14.4	62.9
		0.200	0.175	0.146	0.127	0.169	0.139	0.117	0.145	0.023	15.7	72.7
		0.500	0.310	0.337	0.348	0.386	0.380	0.358	0.353	0.028	8.0	70.6
		2.00	1.56	1.51	1.78	1.62	1.39	1.49	1.56	0.13	8.4	77.9
		5.00	4.38	4.14	3.85	3.96	3.77	3.90	4.00	0.22	5.6	80.0
9	异戊醛	0	0.040	0.049	0.035	0.043	0.036	0.031	0.039	0.006	15.8	—
		0.100	0.068	0.072	0.078	0.061	0.077	0.080	0.073	0.007	10.0	72.8
		0.200	0.132	0.132	0.135	0.158	0.151	0.175	0.147	0.017	11.7	73.6
		0.500	0.315	0.300	0.360	0.316	0.301	0.324	0.319	0.022	6.9	63.9
		2.00	1.37	1.46	1.47	1.27	1.56	1.42	1.42	0.10	6.9	71.2
		5.00	4.19	3.99	3.87	3.72	3.83	3.71	3.88	0.18	4.7	77.7
10	正戊醛	0	ND	ND	ND	ND	ND	ND	—	—	—	—
		0.100	0.049	0.060	0.067	0.066	0.059	0.062	0.061	0.007	11.1	60.6
		0.200	0.136	0.120	0.161	0.122	0.148	0.138	0.138	0.016	11.4	68.8
		0.500	0.308	0.284	0.347	0.256	0.357	0.310	0.310	0.038	12.1	62.1
		2.00	1.54	1.62	1.64	1.34	1.39	1.35	1.48	0.14	9.1	74.1
		5.00	4.02	3.91	3.79	3.74	4.18	3.96	3.93	0.16	4.0	78.7

序号	化合物	添加 浓度 (mg/kg)	测定值(mg/kg)						平均值 (mg/kg)	标准 偏差 (mg/kg)	相对标 准偏差 (%)	加标 回收率 (%)
			1	2	3	4	5	6				
11	邻-甲基 苯甲醛	0	ND	ND	ND	ND	ND	ND	—	—	—	—
		0.100	0.065	0.056	0.073	0.067	0.061	0.058	0.063	0.007	10.3	63.3
		0.200	0.141	0.120	0.161	0.125	0.129	0.143	0.137	0.015	11.1	68.3
		0.500	0.328	0.349	0.337	0.298	0.331	0.363	0.334	0.022	6.6	66.9
		2.00	1.77	1.45	1.56	1.48	1.49	1.33	1.51	0.14	9.5	75.6
		5.00	4.20	3.96	4.15	3.77	3.72	3.59	3.90	0.24	6.2	78.0
12	间-甲基 苯甲醛	0	ND	ND	ND	ND	ND	ND	—	—	—	—
		0.100	0.055	0.064	0.049	0.057	0.057	0.068	0.059	0.007	11.7	58.6
		0.200	0.128	0.123	0.131	0.141	0.170	0.127	0.137	0.018	12.8	68.2
		0.500	0.361	0.277	0.364	0.314	0.339	0.370	0.337	0.036	10.6	67.5
		2.00	1.47	1.38	1.48	1.63	1.37	1.52	1.48	0.10	6.5	73.8
		5.00	3.52	3.99	4.06	3.64	3.90	3.88	3.83	0.21	5.4	76.6
13	对-甲基 苯甲醛	0	ND	ND	ND	ND	ND	ND	—	—	—	—
		0.100	0.050	0.049	0.070	0.049	0.065	0.066	0.058	0.010	17.0	58.2
		0.200	0.136	0.117	0.105	0.120	0.166	0.136	0.130	0.021	16.5	65.0
		0.500	0.300	0.276	0.321	0.361	0.313	0.263	0.306	0.035	11.4	61.1
		2.00	1.51	1.51	1.57	1.39	1.67	1.65	1.55	0.10	6.7	77.5
		5.00	4.08	3.87	4.16	3.90	3.85	4.10	3.99	0.13	3.4	79.8
14	正己醛	0	ND	ND	ND	ND	ND	ND	—	—	—	—
		0.100	0.065	0.065	0.054	0.059	0.058	0.049	0.058	0.006	10.9	58.2
		0.200	0.127	0.117	0.113	0.158	0.167	0.145	0.138	0.022	16.2	69.0
		0.500	0.293	0.287	0.363	0.338	0.339	0.357	0.329	0.032	9.8	65.9
		2.00	1.44	1.46	1.58	1.46	1.60	1.75	1.55	0.12	7.7	77.4
		5.00	4.20	3.89	3.65	3.84	3.88	3.72	3.86	0.19	4.9	77.2
15	2, 5-二 甲基苯 甲醛	0	ND	ND	ND	ND	ND	ND	—	—	—	—
		0.100	0.072	0.067	0.075	0.051	0.068	0.075	0.068	0.009	13.2	67.9
		0.200	0.140	0.131	0.108	0.124	0.152	0.140	0.133	0.015	11.4	66.3
		0.500	0.361	0.289	0.341	0.315	0.348	0.306	0.327	0.028	8.4	65.3
		2.00	1.45	1.50	1.83	1.50	1.49	1.46	1.54	0.15	9.5	76.9
		5.00	3.99	4.06	3.67	4.23	4.16	4.03	4.02	0.19	4.8	80.5

表 5-25 于桥水库沉积物实际样品及加标测定精密度和准确度数据 (n=6) (固相萃取法)

序号	化合物	添加 浓度 (mg/kg)	测定值(mg/kg)						平均值 (mg/kg)	标准 偏差 (mg/kg)	相对标 准偏差 (%)	加标 回收率 (%)
			1	2	3	4	5	6				
1	甲醛	0	0.335	0.281	0.375	0.263	0.392	0.337	0.331	0.051	15.3	—
		0.500	0.417	0.474	0.316	0.406	0.392	0.461	0.411	0.056	13.7	82.2
2	乙醛	0	0.231	0.138	0.181	0.158	0.202	0.173	0.181	0.033	18.2	—
		0.500	0.368	0.439	0.364	0.305	0.445	0.442	0.394	0.058	14.6	78.8
3	丙烯醛	0	ND	ND	ND	ND	ND	ND	—	—	—	—
		0.500	0.372	0.320	0.450	0.382	0.379	0.345	0.375	0.044	11.7	74.9
4	丙酮	0	0.040	0.033	0.036	0.035	0.030	0.032	0.034	0.004	10.4	—
		0.500	0.232	0.220	0.202	0.191	0.209	0.195	0.208	0.016	7.5	41.6
5	丙醛	0	ND	ND	ND	ND	ND	ND	—	—	—	—
		0.500	0.359	0.307	0.451	0.468	0.357	0.401	0.390	0.061	15.7	78.1
6	丁烯醛	0	0.043	0.031	0.046	0.051	0.037	0.041	0.048	0.007	14.5	—
		0.500	0.335	0.339	0.311	0.335	0.354	0.340	0.336	0.014	4.1	67.2
7	丁醛	0	ND	ND	ND	ND	ND	ND	—	—	—	—
		0.500	0.297	0.280	0.359	0.436	0.380	0.406	0.360	0.061	17.0	71.9
8	苯甲醛	0	ND	ND	ND	ND	ND	ND	—	—	—	—
		0.500	0.306	0.316	0.407	0.354	0.438	0.411	0.372	0.055	14.7	74.4
9	异戊醛	0	ND	ND	ND	ND	ND	ND	—	—	—	—
		0.500	0.356	0.366	0.385	0.418	0.341	0.407	0.379	0.030	8.0	75.8
10	正戊醛	0	ND	ND	ND	ND	ND	ND	—	—	—	—
		0.500	0.314	0.317	0.376	0.360	0.337	0.476	0.363	0.060	16.6	72.6
11	邻-甲基苯甲醛	0	ND	ND	ND	ND	ND	ND	—	—	—	—
		0.500	0.381	0.357	0.396	0.342	0.384	0.426	0.381	0.030	7.8	76.2
12	间-甲基苯甲醛	0	ND	ND	ND	ND	ND	ND	—	—	—	—
		0.500	0.339	0.332	0.317	0.399	0.372	0.430	0.365	0.043	11.9	73.0
13	对-甲基苯甲醛	0	ND	ND	ND	ND	ND	ND	—	—	—	—
		0.500	0.464	0.382	0.373	0.391	0.368	0.406	0.397	0.035	8.9	79.5
14	己醛	0	ND	ND	ND	ND	ND	ND	—	—	—	—
		0.500	0.410	0.394	0.341	0.337	0.312	0.346	0.356	0.037	10.5	71.3
15	2,5-二甲基苯 甲醛	0	ND	ND	ND	ND	ND	ND	—	—	—	—
		0.500	0.325	0.324	0.378	0.378	0.372	0.426	0.367	0.038	10.4	73.4

6 方法验证

6.1 方法验证方案

6.1.1 参与方法验证的实验室、验证人员的基本情况

六家有资质的实验室参加了方法验证工作，具体名单如表 6-1。

表 6-1 参与方法验证的实验室、验证人员基本情况

姓名	性别	年龄	职称或职务	所学专业	从事分析 工作年限	单位
郭婧	女	33	工程师	环境科学	11	国家环境分析测试中心
董亮	男	44	研究员	环境科学	17	
张欢燕	女	35	工程师	化学	10	上海市环境监测中心
李哲	男	31	工程师	化学	3	沈阳市环境监测中心站
卢迎红	女	46	高级工程师	环境化学	23	
段利丽	女	43	高级工程师	化学工程与工艺	20	天津市滨海新区环境保护 监测站
苗瑞青	男	35	工程师	环境工程	12	
王海超	女	27	助理工程师	化学工程与工艺	5	
梅连瑞	女	36	工程师	有机化学	6	天津市产品质量检测技术 研究院
金钥	女	27	助理工程师	水产养殖	2	
于彦彬	女	53	研究员	分析化学	27	青岛市环境监测中心站

按照《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》(HJ168-2010)的要求，组织六家有资质的实验室进行验证，编制方法验证报告，验证数据主要包括方法检出限、精密度及准确度等特性指标。

6.1.2 分析条件

流动相：60%乙腈+40%水，等度洗脱，60 %乙腈保持 30 min。

检测波长：360 nm；

流动相流速：1.0 ml/min；

柱温：30℃；

进样量：10 µl。

6.1.3 标准系列配制

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

线。

6.1.4 标准品和实际样品的准备

验证过程中使用的醛、酮类化合物标准溶液由天津市环境监测中心统一提供；实际样品由验证单位自行准备，为各自所在地典型且新鲜的土壤和沉积物样品各一个。其他所需仪器、试剂及材料由验证单位自行提供。

6.1.5 方法检出限和测定下限

方法检出限：按 HJ 168-2010 附录 A.1.1②中检出限的确定方法测定方法检出限。按照样品分析的全部步骤，分别测定 50 µg/kg~200 µg/kg 的空白加标样品，样品提取液分别用液液萃取法和固相萃取法萃取测定，剔除离群值后将各自的 7 次测定结果计算其标准偏差 S，方法检出限 MDL= $t(n-1,0.99) \times S$ 。

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（单侧）；
S—n 次平行测定的标准偏差。

其中，当自由度为 n-1，置信度为 99%时的 t 值可参考下表取值。

次平行测定次数(n)	自由度为(n-1)	$t_{(n-1,0.99)}$
7	6	3.143
8	7	2.998
9	8	2.896
10	9	2.821
11	10	2.764
16	15	2.602
21	20	2.528

方法测定下限：以 4 倍方法检出限确定为本方法目标化合物的测定下限。

最终方法检出限为各实验室所得数据的最高值。

6.1.6 方法精密度

6 家实验室分别对新鲜的土壤和沉积物样品实际浓度以及加标浓度分别为 0.20 mg/kg、0.50 mg/kg、2.00 mg/kg 的实际样品加标样各进行 6 次平行测定，用醛、酮类标准使用液作为加标溶液，加标量分别为 20.0 µl、50.0 µl、200 µl，按照方法(草案)中样品分析的全部步骤进行分析。结果剔除离群值后计算平均值、标准偏差、相对标准偏差。

6.1.7 方法准确度

6 家实验室分别对新鲜的土壤和沉积物样品实际浓度以及加标浓度分别为 0.20 mg/kg、0.50 mg/kg、2.00 mg/kg 的实际样品加标样各进行 6 次平行测定用醛、酮类标准使用液作为加标溶液，加标量分别为 20.0 µl、50.0 µl、200 µl，按照方法(草案)中样品分析的全部步骤进行分析。结果剔除离群值后计算加标回收率。

6.2 方法验证过程

（1）首先，通过筛选确定有资质方法验证单位。按照方法验证方案准备实验用品，与验证单位确定验证时间。在方法验证前，参加验证的操作人员应熟悉和掌握方法原理、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应符合方法相关要求。

（2）按照标准文本和《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ 168-2010）的要求进行方法检出限、精密度和准确度测定和统计分析。

《方法验证报告》见附件一。

6.3 方法验证数据取舍

（1）验证过程中异常值的解释、更正或剔除的情况及理由：异常值的检验和处理按照 GB/T6379 标准进行。在统计分析时未发现异常值，所有数据全部采用，未进行取舍。

（2）方法检出限：本标准验证方案中推荐测定加标浓度为 50 µg/kg~200 µg/kg 的实验室空白加标样品计算方法检出限。按照 HJ168-2010 的要求，针对多组分目标物的测定方法，一般要求至少有 50 % 的被分析物样品浓度在 3~5 倍于计算出的方法检出限的范围内，同时，至少 90 % 的被分析物样品浓度在 1~10 倍于计算出的方法检出限的范围内，其余不多于 10 % 的被分析物样品浓度不应超过 20 倍于计算出的方法检出限。6 家验证单位的测定结果均满足上述条件，将 6 家检出限中的最大值，定为该化合物的方法检出限。

（3）方法精密度和准确度统计结果能满足方法特性指标要求。

6.4 方法验证结论

6 家实验室对液相色谱法测定土壤和沉积物中醛酮类化合物的方法验证结果总结如下：

6.4.1 方法检出限

液液萃取法和固相萃取法检出限都取 6 家实验室测定方法检出限的最大值。汇总结果如下表 6-2。

表 6-2 方法检出限和测定下限

序号	组分名称	英文名称	检出限(mg/kg)		测定下限(mg/kg)	
			液液 萃取法	固相 萃取法	液液 萃取法	固相 萃取法
1	甲醛	Formaldehyde	0.02	0.08	0.02	0.08
2	乙醛	Acetaldehyde	0.04	0.16	0.04	0.16
3	丙烯醛	Acrolein	0.04	0.16	0.04	0.16
4	丙酮	Actone	0.04	0.16	0.04	0.16
5	丙醛	Propanal(Propioaldehyde)	0.04	0.16	0.04	0.16
6	丁烯醛	Crotonaldehyde	0.04	0.16	0.04	0.16

序号	组分名称	英文名称	检出限(mg/kg)		测定下限(mg/kg)	
			液液萃取法	固相萃取法	液液萃取法	固相萃取法
7	丁醛	Butanal(Butylaldehyde)	0.04	0.16	0.04	0.16
8	苯甲醛	Benzaldehyde	0.05	0.20	0.06	0.24
9	异戊醛	Isovaleraldehyde	0.05	0.20	0.06	0.24
10	正戊醛	Pentanal(Valeraldehyde)	0.06	0.24	0.05	0.20
11	邻-甲基苯甲醛	o-Tolualdehyde	0.05	0.20	0.05	0.20
12	间-甲基苯甲醛	m-Tolualdehyde	0.06	0.24	0.06	0.24
13	对-甲基苯甲醛	p-Tolualdehyde	0.06	0.24	0.06	0.24
14	正己醛	Hexanal(Hexaldehyde)	0.06	0.24	0.06	0.24
15	2,5-二甲基苯甲醛	2,5-Dimethylbenzaldehyde	0.06	0.24	0.06	0.24

由于液液萃取和固相萃取法萃取的提取液最终测定结果不存在明显差异,因此方法检出限将液液萃取和固相萃取法合并,取二者较高值作为方法检出限。具体结果如下表 6-3。

表 6-3 方法检出限和测定下限

序号	组分名称	英文名称	检出限(mg/kg)	测定下限(mg/kg)
1	甲醛	Formaldehyde	0.02	0.08
2	乙醛	Acetaldehyde	0.04	0.16
3	丙烯醛	Acrolein	0.04	0.16
4	丙酮	Actone	0.04	0.16
5	丙醛	Propanal(Propioaldehyde)	0.04	0.16
6	丁烯醛	Crotonaldehyde	0.04	0.16
7	丁醛	Butanal(Butylaldehyde)	0.04	0.16
8	苯甲醛	Benzaldehyde	0.06	0.24
9	异戊醛	Isovaleraldehyde	0.06	0.24
10	正戊醛	Pentanal(Valeraldehyde)	0.06	0.24
11	邻-甲基苯甲醛	o-Tolualdehyde	0.06	0.24
12	间-甲基苯甲醛	m-Tolualdehyde	0.06	0.24
13	对-甲基苯甲醛	p-Tolualdehyde	0.06	0.24
14	正己醛	Hexanal(Hexaldehyde)	0.06	0.24
15	2,5-二甲基苯甲醛	2,5-Dimethylbenzaldehyde	0.06	0.24

因此,当取样量为 10 g,定容体积为 10 ml 时,方法检出限在 0.02~0.06 mg/kg 之间,测定下限在 0.08~0.24 mg/kg 之间。

6.4.2 方法精密度和准确度

6家实验室对醛、酮类化合物浓度为0.20 mg/kg、0.50 mg/kg、2.00 mg/kg的实际样品加标样,使用液液萃取法和固相萃取法分别前处理测定,汇总结果如下表6-4~6-6:

表 6-4 方法的精密度（液液萃取法）

序号	化合物名称	样品类型	加标浓度 (mg/kg)	总均值 (mg/kg)	实验室内相对标准偏差 (%)	实验室间相对标准偏差 (%)	重复性限 r (mg/kg)	再现性限 R (mg/kg)
1	甲醛	土壤	0.20	0.17	6.0~14	5.3	0.05	0.05
			0.50	0.42	13~19	6.5	0.21	0.20
			2.00	1.85	0.2~6.7	5.3	0.24	0.35
		沉积物	0.20	0.17	8.6~25	9.1	0.09	0.10
			0.50	0.45	5.8~24	8.5	0.19	0.20
			2.00	1.90	3.1~11	5.8	0.37	0.46
2	乙醛	土壤	0.20	0.16	5.5~12	18	0.04	0.09
			0.50	0.38	5.0~14	10	0.12	0.16
			2.00	1.60	5.1~15	7.5	0.43	0.52
		沉积物	0.20	0.17	9.1~24	9.6	0.09	0.10
			0.50	0.40	6.5~22	12	0.17	0.21
			2.00	1.83	4.2~12	12	0.43	0.71
3	丙烯醛	土壤	0.20	0.13	9.9~19	12	0.06	0.07
			0.50	0.33	7.1~20	5.9	0.14	0.14
			2.00	1.36	12~26	11	0.71	0.77
		沉积物	0.20	0.14	13~18	7.9	0.07	0.07
			0.50	0.34	13~18	6.5	0.12	0.12
			2.00	1.42	11~22	9.6	0.65	0.70
4	丙酮	土壤	0.20	0.13	7.0~28	12	0.05	0.07
			0.50	0.25	8.5~25	13	0.13	0.15
			2.00	1.05	2.3~14	20	0.31	0.66
		沉积物	0.20	0.11	4.4~32	8.3	0.07	0.07
			0.50	0.22	2.5~23	16	0.13	0.15
			2.00	0.84	5.4~9.7	14	0.33	0.46
5	丙醛	土壤	0.20	0.13	9.6~23	12	0.05	0.07
			0.50	0.37	13~31	6.4	0.22	0.21
			2.00	1.68	5.2~27	7.1	0.67	0.70
		沉积物	0.20	0.17	4.6~12	12	0.05	0.07
			0.50	0.40	3.5~29	12	0.19	0.22
			2.00	1.91	1.7~10	9.3	0.24	0.54
6	丁烯醛	土壤	0.20	0.14	8.8~20	20	0.05	0.09
			0.50	0.31	10~21	16	0.13	0.18
			2.00	1.40	2.0~25	18	0.55	0.86
		沉积物	0.20	0.16	4.7~29	13	0.07	0.09
			0.50	0.33	6.0~27	12	0.18	0.20
			2.00	1.39	6.9~20	9.2	0.64	0.68

序号	化合物名称	样品类型	加标浓度 (mg/kg)	总均值 (mg/kg)	实验室内 相对标准 偏差 (%)	实验室间相 对标准偏差 (%)	重复性限 r (mg/kg)	再现性限 R (mg/kg)
7	丁醛	土壤	0.20	0.14	5.8~12	19	0.04	0.08
			0.50	0.36	7.1~22	15	0.17	0.22
			2.00	1.63	2.1~12	9.3	0.32	0.52
		沉积物	0.20	0.16	3.7~17	11	0.05	0.07
			0.50	0.41	6.4~22	17	0.24	0.38
			2.00	1.88	2.4~6.1	8.9	0.19	0.50
8	苯甲醛	土壤	0.20	0.14	6.5~22	18	0.06	0.09
			0.50	0.36	9.6~16	17	0.14	0.21
			2.00	1.62	2.3~7.0	9.9	0.25	0.50
		沉积物	0.20	0.20	6.1~27	10	0.08	0.10
			0.50	0.42	7.7~25	7.7	0.21	0.21
			2.00	1.86	6.1~11	8.6	0.45	0.61
9	异戊醛	土壤	0.20	0.14	6.9~15	14	0.05	0.07
			0.50	0.34	13~20	15	0.16	0.20
			2.00	1.54	4.2~12	5.1	0.32	0.36
		沉积物	0.20	0.15	6.2~21	12	0.08	0.09
			0.50	0.38	5.7~17	15	0.12	0.20
			2.00	1.78	2.7~3.9	6.3	0.17	0.35
10	戊醛	土壤	0.20	0.14	5.7~16	10	0.04	0.06
			0.50	0.34	8.3~21	8.8	0.15	0.16
			2.00	1.52	4.8~11	8.7	0.30	0.46
		沉积物	0.20	0.15	6.2~21	18	0.05	0.09
			0.50	0.38	2.9~13.2	15	0.09	0.18
			2.00	1.81	3.3~9.9	9.4	0.26	0.53
11	邻-甲基苯甲 醛	土壤	0.20	0.16	5.0~8.8	15	0.07	0.09
			0.50	0.36	9.9~17	8.2	0.15	0.16
			2.00	1.70	5.0~17	2.7	0.40	0.39
		沉积物	0.20	0.18	5.5~26	9.0	0.07	0.08
			0.50	0.40	7.2~21	16	0.16	0.23
			2.00	1.87	7.3~13	6.0	0.48	0.54
12	间-甲基苯甲 醛	土壤	0.20	0.14	9.5~20	5.5	0.05	0.05
			0.50	0.35	7.9~20	18	0.12	0.20
			2.00	1.58	4.3~7.6	14	0.27	0.68
		沉积物	0.20	0.16	9.6~24	9.3	0.08	0.08
			0.50	0.37	11~16	14	0.15	0.20
			2.00	1.78	6.5~19	9.2	0.58	0.70

序号	化合物名称	样品类型	加标浓度 (mg/kg)	总均值 (mg/kg)	实验室内 相对标准 偏差 (%)	实验室间相 对标准偏差 (%)	重复性限 r (mg/kg)	再现性限 R (mg/kg)
13	对-甲基苯甲 醛	土壤	0.20	0.15	9.5~20	7.6	0.05	0.06
			0.50	0.40	8.2~15	16	0.12	0.21
			2.00	1.66	5.2~12	12	0.41	0.67
		沉积物	0.20	0.17	5.0~23	10	0.05	0.07
			0.50	0.41	7.0~21	9.4	0.18	0.19
			2.00	1.73	8.1~20	8.6	0.64	0.72
14	己醛	土壤	0.20	0.14	8.5~17	13	0.05	0.07
			0.50	0.35	11~33	12	0.19	0.21
			2.00	1.48	5.5~16	9.5	0.49	0.59
		沉积物	0.20	0.16	5.8~25	18	0.06	0.09
			0.50	0.39	5.0~15	14	0.12	0.19
			2.00	1.79	3.7~11	11	0.34	0.62
15	2,5- 二甲基苯甲 醛	土壤	0.20	0.15	6.3~29	11	0.07	0.08
			0.50	0.40	4.3~18	15	0.15	0.22
			2.00	1.73	4.4~17	12	0.38	0.68
		沉积物	0.20	0.19	4.1~27	6.8	0.08	0.08
			0.50	0.42	6.0~14	9.9	0.14	0.18
			2.00	1.91	5.0~17	15	0.50	0.91

表 6-5 方法的精密度（固相萃取法）

序号	化合物名称	样品类型	加标浓度 (mg/kg)	总均值 (mg/kg)	实验室内 相对标准 偏差 (%)	实验室间 相对标准 偏差 (%)	重复性限 r (mg/kg)	再现性限 R (mg/kg)
1	甲醛	土壤	0.20	0.18	5.9~25	10	0.09	0.10
			0.50	0.44	4.8~28	8.4	0.16	0.18
			2.00	1.70	5.0~29	6.6	0.88	0.86
		沉积物	0.20	0.17	6.2~27	11	0.10	0.10
			0.50	0.46	11.0~23	12	0.25	0.27
			2.00	1.89	4.4~12	12	0.37	0.69
2	乙醛	土壤	0.20	0.16	9.7~24	11	0.08	0.09
			0.50	0.38	10~26	8.5	0.17	0.18
			2.00	1.51	7.3~28	8.5	0.63	0.68
		沉积物	0.20	0.16	8.8~29	17	0.09	0.11
			0.50	0.44	7.9~19	9.7	0.14	0.18
			2.00	1.83	5.0~12	12	0.39	0.70

序号	化合物名称	样品类型	加标浓度 (mg/kg)	总均值 (mg/kg)	实验室内 相对标准 偏差 (%)	实验室间 相对标准 偏差 (%)	重复性限 r (mg/kg)	再现性限 R (mg/kg)
3	丙烯醛	土壤	0.20	0.13	9.6~22	15	0.06	0.08
			0.50	0.35	8.5~26	14	0.14	0.19
			2.00	1.46	4.3~23	18	0.57	0.89
		沉积物	0.20	0.15	7.4~29	6.0	0.08	0.10
			0.50	0.33	5.4~17	12	0.10	0.15
			2.00	1.47	1.7~13	14	0.25	0.63
4	丙酮	土壤	0.20	0.11	7.6~24	13	0.05	0.06
			0.50	0.26	9.5~27	16	0.15	0.18
			2.00	0.98	5.8~24	16	0.37	0.56
		沉积物	0.20	0.12	12.1~22	11	0.05	0.06
			0.50	0.26	8.1~18	17	0.10	0.16
			2.00	0.97	4.7~16	17	0.29	0.53
5	丙醛	土壤	0.20	0.15	6.3~20	7.8	0.06	0.06
			0.50	0.38	6.8~23	6.4	0.12	0.13
			2.00	1.56	6.2~24	6.4	0.72	0.72
		沉积物	0.20	0.18	4.9~13	8.2	0.04	0.05
			0.50	0.42	5.3~7.1	4.8	0.08	0.09
			2.00	1.87	3.2~12	14	0.38	0.82
6	丁烯醛	土壤	0.20	0.15	4.8~20	15	0.06	0.08
			0.50	0.37	5.1~21	20	0.15	0.25
			2.00	1.44	5.9~19	16	0.52	0.78
		沉积物	0.20	0.17	6.4~22	15	0.06	0.09
			0.50	0.40	5.5~17	17	0.10	0.21
			2.00	1.76	3.7~19	18	0.51	0.99
7	丁醛	土壤	0.20	0.13	7.0~20	14	0.05	0.07
			0.50	0.37	7.5~22	14	0.16	0.20
			2.00	1.48	5.6~20	14	0.53	0.76
		沉积物	0.20	0.17	2.8~16	20	0.04	0.10
			0.50	0.40	5.4~9.9	9.3	0.09	0.13
			2.00	1.68	4.2~14	21	0.36	1.02
8	苯甲醛	土壤	0.20	0.14	9.9~19	13	0.06	0.07
			0.50	0.36	10~26	15	0.20	0.24
			2.00	1.49	4.9~26	15	0.68	0.88
		沉积物	0.20	0.16	12~27	14	0.09	0.11
			0.50	0.38	11~15	12	0.13	0.18
			2.00	1.65	7.4~13.7	5.1	0.56	0.56

序号	化合物名称	样品类型	加标浓度 (mg/kg)	总均值 (mg/kg)	实验室内 相对标准 偏差 (%)	实验室间 相对标准 偏差 (%)	重复性限 r (mg/kg)	再现性限 R (mg/kg)
9	异戊醛	土壤	0.20	0.15	7.3~18	18	0.05	0.09
			0.50	0.40	8.0~23	13	0.16	0.21
			2.00	1.45	4.7~18	13	0.51	0.70
		沉积物	0.20	0.19	4.8~13	11	0.05	0.07
			0.50	0.42	6.7~14	4.5	0.12	0.12
			2.00	1.75	5.0~12	6.7	0.37	0.47
10	戊醛	土壤	0.20	0.15	6.4~18	12	0.05	0.07
			0.50	0.39	9.1~25	17	0.18	0.25
			2.00	1.52	7.0~23	14	0.63	0.83
		沉积物	0.20	0.16	6.4~18	16	0.04	0.08
			0.50	0.40	6.7~11	8.0	0.10	0.13
			2.00	1.75	5.9~9.2	5.6	0.35	0.42
11	邻-甲基苯甲醛	土壤	0.20	0.14	11~20	18	0.06	0.09
			0.50	0.39	5.8~18	14	0.14	0.20
			2.00	1.52	9.3~23	15	0.68	0.90
		沉积物	0.20	0.16	7.1~13	18	0.04	0.09
			0.50	0.39	6.5~14	19	0.11	0.23
			2.00	1.64	8.6~14	8.2	0.53	0.61
12	间-甲基苯甲醛	土壤	0.20	0.14	5.3~21	20	0.07	0.10
			0.50	0.37	5.2~27	18	0.16	0.23
			2.00	1.68	4.4~15	15	0.48	0.83
		沉积物	0.20	0.16	6.9~27	11	0.06	0.08
			0.50	0.39	7.5~18	12	0.15	0.19
			2.00	1.58	6.2~14	12	0.52	0.71
13	对-甲基苯甲醛	土壤	0.20	0.15	4.8~24	14	0.07	0.09
			0.50	0.40	8.3~25	13	0.16	0.20
			2.00	1.62	5.5~18	12	0.52	0.72
		沉积物	0.20	0.15	4.8~24	21	0.05	0.10
			0.50	0.40	8.1~16	11	0.14	0.18
			2.00	1.65	7.6~20	12	0.64	0.79
14	己醛	土壤	0.20	0.14	6.9~17	14	0.05	0.07
			0.50	0.37	7.5~21	15	0.17	0.22
			2.00	1.50	5.6~21	13	0.57	0.76
		沉积物	0.20	0.16	4.9~18	15	0.06	0.09
			0.50	0.40	5.5~14	14	0.11	0.18
			2.00	1.54	7.9~12	9.3	0.42	0.56

序号	化合物名称	样品类型	加标浓度 (mg/kg)	总均值 (mg/kg)	实验室内 相对标准 偏差 (%)	实验室间 相对标准 偏差 (%)	重复性限 r (mg/kg)	再现性限 R (mg/kg)
15	2,5- 二甲基苯甲醛	土壤	0.20	0.15	11~19	13	0.06	0.08
			0.50	0.40	10.0~20	18	0.14	0.24
			2.00	1.59	5.8~18	11	0.55	0.71
		沉积物	0.20	0.16	6.2~9.6	11	0.03	0.06
			0.50	0.39	4.6~15	12	0.12	0.17
			2.00	1.74	4.2~13	7.4	0.51	0.58

表 6-6 方法的准确度

序号	化合物名称	样品类型	加标浓度 (mg/kg)	液液萃取法				固相萃取法			
				加标回收率范围 (%)	$\bar{P}$ (%)	$S_{\bar{P}}$ (%)	$\bar{P} \pm 2S_{\bar{P}}$ (%)	加标回收率范围 (%)	$\bar{P}$ (%)	$S_{\bar{P}}$ (%)	$\bar{P} \pm 2S_{\bar{P}}$ (%)
1	甲醛	土壤	0.20	79.0~89.2	84.6	4.4	84.6±8.8	80.1~101	89.4	9.2	89.4±18.4
			0.50	76.7~89.0	83.2	4.8	83.2±9.6	80.6~98.7	87.9	7.4	87.9±14.8
			2.00	85.0~100	92.5	4.9	92.5±9.8	78.1~93.3	84.9	5.5	84.9±11.0
		沉积物	0.20	74.894.6	86.1	7.9	86.1±15.8	74.1~98.3	86.9	9.7	86.9±19.4
			0.50	81.2~101	89.2	7.6	89.2±15.2	83.5~112	91.8	10.7	91.8±21.4
			2.00	86.2~101	95.1	5.5	95.1±11.0	80.7~110	93.8	10.8	93.8±21.6
2	乙醛	土壤	0.20	62.0~93.5	78.4	13.9	78.4±27.8	69.0~94.3	80.6	8.4	80.6±16.8
			0.50	66.3~89.4	76.7	7.7	76.7±15.4	67.6~85.0	75.7	6.4	75.7±12.8
			2.00	72.5~88.3	80.1	5.9	80.1±11.8	64.0~81.7	77.6	6.4	77.6±12.8
		沉积物	0.20	76.5~96.9	85.4	8.0	85.4±16.0	61.2~95.2	82.0	13.5	82.0±27.0
			0.50	61.7~88.2	79.4	9.4	79.4±18.8	73.5~96.1	87.6	8.6	87.6±17.2
			2.00	74.9~104	91.1	10.4	91.1±20.8	74.2~103	91.4	10.8	91.4±21.6
3	丙烯醛	土壤	0.20	64.8~75.6	67.0	8.1	67.0±16.2	50.7~75.5	64.1	9.9	64.1±19.8
			0.50	62.3~71.2	65.3	3.9	65.3±7.8	56.7~84.6	69.7	9.9	69.7±19.8
			2.00	61.1~79.9	68.0	7.5	68.0±15.0	53.3~89.8	72.8	13.1	72.8±26.2
		沉积物	0.20	65.1~81.3	71.9	5.6	71.9±11.2	60.4~93.8	73.3	11.7	73.3±23.4
			0.50	61.2~73.1	67.2	4.4	67.2±8.8	51.2~76.6	65.1	8.2	65.1±16.4
			2.00	63.3~83.5	71.0	6.8	71.0±13.6	58.0~83.3	73.5	10.5	73.5±21.0
4	丙酮	土壤	0.20	50.1~66.9	56.7	6.1	56.7±12.2	43.5~65.3	55.9	7.3	55.9±14.6
			0.50	41.5~59.2	50.0	6.5	50.0±13.0	42.3~64.7	52.4	8.5	52.4±17.0
			2.00	44.5~60.8	52.4	10.6	52.4±21.2	42.0~61.1	49.1	8.0	49.1±16.0
		沉积物	0.20	46.3~57.5	51.3	4.1	51.3±8.2	47.3~65.9	57.7	6.5	57.7±13.0
			0.50	40.8~55.9	43.8	6.9	43.8±13.8	42.3~64.3	52.0	9.1	52.0±18.2
			2.00	41.3~52.2	42.1	6.1	42.1±12.2	41.3~59.6	48.7	8.3	49.7±16.6

序号	化合物名称	样品类型	加标浓度 (mg/kg)	液液萃取法				固相萃取法			
				加标回收率范围 (%)	$\bar{P}$ (%)	$S_{\bar{P}}$ (%)	$\bar{P} \pm 2S_{\bar{P}}$ (%)	加标回收率范围 (%)	$\bar{P}$ (%)	$S_{\bar{P}}$ (%)	$\bar{P} \pm 2S_{\bar{P}}$ (%)
5	丙醛	土壤	0.20	60.8~81.6	66.0	8.2	66.0±16.4	64.4~81.5	72.5	5.8	72.5±11.6
			0.50	65.3~78.6	73.5	4.6	73.5±9.2	69.6~81.4	75.9	4.8	75.9±9.6
			2.00	77.4~94.2	84.4	6.0	84.4±12.0	70.9~84.7	78.0	5.1	78.0±10.2
		沉积物	0.20	70.7~100	85.6	10.4	85.6±20.8	78.8~99.3	88.4	7.3	88.4±14.6
			0.50	64.7~88.3	79.5	9.6	79.5±19.2	79.4~90.1	84.4	4.1	84.4±8.2
			2.00	84.0~103	95.7	8.9	95.7±17.8	74.8~106	93.6	13.3	93.6±26.6
6	丁烯醛	土壤	0.20	56.0~85.7	69.2	14.1	69.2±28.2	61.1~89.3	73.0	10.6	73.0±21.2
			0.50	49.7~74.6	79.5	9.6	79.5±19.2	60.0~99.0	74.8	14.8	74.8±29.6
			2.00	50.9~88.7	69.9	12.5	69.9±25.0	55.1~84.5	72.1	11.1	72.1±22.2
		沉积物	0.20	64.5~93.9	79.4	10.3	79.4±20.6	65.7~102	83.3	12.8	83.3±25.6
			0.50	52.3~76.1	65.9	8.3	65.9±16.6	56.8~96.0	80.6	13.5	80.6±27.0
			2.00	64.1~79.4	69.6	6.3	69.6±12.6	63.4~108	87.7	15.7	87.7±31.4
7	丁醛	土壤	0.20	58.3~88.3	71.5	13.3	71.5±26.6	63.2~82.2	67.0	9.2	67.0±18.4
			0.50	61.3~90.0	71.9	10.9	71.9±21.8	67.9~87.0	73.5	10.3	73.5±20.6
			2.00	70.4~92.4	81.5	7.6	81.5±15.2	68.2~85.8	74.1	10.3	74.1±20.6
		沉积物	0.20	71.0~94.3	81.9	8.6	81.9±17.2	64.3~106	82.5	16.2	82.5±32.4
			0.50	47.0~105	81.7	22.1	81.7±44.2	66.9~88.4	79.9	7.5	79.9±15.0
			2.00	80.6~102	93.9	8.3	93.9±16.6	70.0~101	83.9	17.3	83.9±34.6
8	苯甲醛	土壤	0.20	52.7~84.8	71.2	12.9	71.2± 25.8	62.3~82.3	69.5	9.1	69.5±18.2
			0.50	60.4~92.9	72.6	11.9	72.6±23.8	53.2~81.9	71.4	10.9	71.4±21.8
			2.00	74.6~96.5	81.0	8.0	81.0± 16.0	62.6~93.6	74.7	11.3	74.7±22.6
		沉积物	0.20	86.6~112	101.2	10.1	101±20.2	67.2~101	81.2	11.4	81.2±22.8
			0.50	79.5~97.2	84.3	6.5	84.3±13.0	64.3~85.8	75.8	9.1	75.8±18.2
			2.00	82.8~101	92.9	8.1	92.9±16.2	78.2~88.3	82.7	4.3	82.7±8.6
9	异戊醛	土壤	0.20	57.1~82.6	69.2	9.7	69.2± 19.4	59.3~93.3	75.8	13.5	75.8±27.0
			0.50	60.5~87.5	68.3	10.3	68.3±20.6	68.4~95.6	80.0	10.1	80.0±20.2
			2.00	73.7~84.7	77.3	3.9	77.3± 7.8	60.6~81.1	72.4	9.4	72.4±18.8
		沉积物	0.20	65.0~93.4	76.5	9.4	76.5±18.8	76.2~106	93.1	10.0	93.1±20.0
			0.50	65.6~84.1	74.4	8.2	74.4±16.4	77.8~88.4	93.1	10.0	93.1±20.0
			2.00	81.5~94.7	89.1	5.6	89.1±11.2	77.3~93.0	87.5	5.9	87.5±11.8
10	戊醛	土壤	0.20	61.3~81.5	69.7	7.3	69.7±14.6	61.7~81.2	72.8	8.9	72.8±17.8
			0.50	61.7~77.7	74.4	8.2	74.4±16.4	60.3~95.4	77.7	13.1	77.7±26.2
			2.00	67.1~87.1	76.2	6.6	76.2±13.2	58.7~89.9	76.1	11.0	76.1±22.0
		沉积物	0.20	65.5~104	77.1	14.1	77.1±28.2	64.5~102	81.0	12.6	81.0±25.2
			0.50	68.0~93.3	76.9	11.3	76.9±22.6	69.4~86.5	79.7	6.4	79.7±12.8
			2.00	79.0~101	90.8	8.6	90.8±17.2	80.2~94.2	87.4	4.8	87.4±9.6

序号	化合物名称	样品类型	加标浓度 (mg/kg)	液液萃取法				固相萃取法			
				加标回收率范围 (%)	$\bar{P}$ (%)	$S_{\bar{P}}$ (%)	$\bar{P} \pm 2S_{\bar{P}}$ (%)	加标回收率范围 (%)	$\bar{P}$ (%)	$S_{\bar{P}}$ (%)	$\bar{P} \pm 2S_{\bar{P}}$ (%)
11	邻-甲基苯甲醛	土壤	0.20	63.0~93.2	77.5	11.8	77.5±23.6	61.9~97.2	72.3	12.8	72.3±25.6
			0.50	64.1~79.6	72.1	5.8	72.1±11.6	63.5~87.5	77.8	11.1	77.8±22.2
			2.00	83.0~88.3	84.8	2.2	84.8±4.4	61.5~89.3	76.1	11.5	76.1±23.0
		沉积物	0.20	79.8~100	90.1	8.1	90.1±16.2	63.4~93.6	78.1	14.4	78.1±28.8
			0.50	66.4~97.7	80.9	12.7	80.9±25.4	56.5~97.1	76.9	14.8	76.9±29.6
			2.00	86.0~102	93.7	5.4	93.7±10.8	74.5~92.3	81.8	6.7	81.8±13.4
12	间-甲基苯甲醛	土壤	0.20	65.1~75.2	69.2	3.8	69.2±7.6	56.0~96.1	71.1	14.0	71.1±28.0
			0.50	60.8~92.7	69.5	12.2	69.5±24.4	62.1~96.3	74.8	13.1	74.8±26.2
			2.00	69.8~101	78.8	11.2	78.8±22.4	68.3~103	84.1	12.8	84.1±25.6
		沉积物	0.20	73.7~94.0	80.3	7.4	80.3±14.8	65.4~92.3	77.7	8.8	77.7±17.6
			0.50	59.8~89.7	74.7	10.3	74.7±20.6	63.0~90.5	78.7	9.4	78.7±18.8
			2.00	78.7~98.4	89.2	8.1	89.2±16.2	68.0~93.3	79.0	9.4	79.0±18.8
13	对-甲基苯甲醛	土壤	0.20	65.9~84.0	75.9	5.8	75.9±11.6	61.9~89.8	74.2	10.5	74.2±21.0
			0.50	66.1~96.6	80.3	12.8	80.3±25.6	62.4~88.1	79.0	10.2	79.0±20.4
			2.00	70.5~96.6	81.2	10.1	81.2±20.2	70.4~95.4	81.2	9.8	81.2±19.6
		沉积物	0.20	68.3~88.9	82.2	8.7	82.2±17.4	51.2~96.8	73.3	15.2	73.3±30.4
			0.50	73.4~95.3	81.2	7.6	81.2±15.2	63.1~86.6	79.6	8.9	79.6±17.8
			2.00	73.8~93.9	86.5	7.5	86.5±15.0	71.3~94.5	82.4	9.7	82.4±19.4
14	己醛	土壤	0.20	53.7~76.5	67.8	8.4	67.8±16.8	60.6~86.7	71.2	10.4	71.2±20.8
			0.50	60.7~78.8	69.0	8.0	69.0±16.0	62.6~88.8	73.6	11.4	73.6±22.8
			2.00	64.5~83.9	74.0	7.1	74.0±14.2	62.9~87.6	75.2	10.0	75.2±20.0
		沉积物	0.20	61.3~104	80.1	14.3	80.1±28.6	62.6~93.9	81.2	12.2	81.2±24.4
			0.50	66.1~90.3	77.6	10.6	77.6±21.2	62.0~92.3	79.4	10.9	79.4±21.8
			2.00	78.1~105	89.6	9.5	89.6±19.0	67.1~88.0	76.9	7.2	76.9±14.4
15	2,5-二甲苯甲醛	土壤	0.20	61.8~85.3	73.7	8.2	73.7±16.4	67.5~93.7	75.2	9.7	75.2±19.4
			0.50	58.2~90.3	79.2	11.8	79.2±23.6	64.0~95.9	79.5	14.3	79.5±28.6
			2.00	77.5~105	86.5	10.2	86.5±20.4	67.3~91.0	79.6	8.9	79.6±17.8
		沉积物	0.20	81.2~97.9	92.9	6.2	92.9±12.4	71.8~93.5	79.9	8.6	79.9±17.2
			0.50	70.5~92.0	84.7	8.4	84.7±16.8	67.8~91.7	77.9	9.1	77.9±18.2
			2.00	77.6~120	95.6	13.9	95.6±27.8	78.4~93.5	87.1	6.7	87.1±13.4

由汇总结果可见，液液萃取和固相萃取的测定结果差异不大，因此将二者合并计算方法精密度和准确度结果，具体结果如下：

方法精密度：6家实验室对醛、酮类化合物浓度为0.20 mg/kg、0.50 mg/kg、2.00 mg/kg的土壤加标样品进行6次重复测定，测定结果如下：实验室内相对标准偏差分别为：4.8%~29%，4.3%~33%，0.2%~29%；实验室间相对标准偏差分别为：10%~20%，6.4%~20%，6.6%~20%；重复性限分别为：0.05 mg/kg ~0.09 mg/kg，0.14 mg/kg ~0.22 mg/kg，0.37 mg/kg ~0.88 mg/kg；再现性限分别为：0.07 mg/kg ~0.10 mg/kg，0.18 mg/kg ~0.25 mg/kg，0.66 mg/kg ~0.90 mg/kg。6家实验室对醛、酮类化合物浓度为0.20 mg/kg、0.50 mg/kg、2.00 mg/kg的沉积物加标样品进行了6次重复测定，测定结果如下：实验室内相对标准偏差分别为：2.8%~32%，2.5%~29%，1.7%~22%；实验室间相对标准偏差分别为：7.9%~21%，11%~19%，6.7%~21%；重复性限分别为：0.07 mg/kg ~0.10mg/kg，0.10 mg/kg ~0.25 mg/kg，0.33 mg/kg ~0.65 mg/kg；再现性限分别为：0.05 mg/kg ~0.11mg/kg，0.15 mg/kg ~0.38 mg/kg，0.47 mg/kg ~1.02 mg/kg。

方法准确度：六家实验室对含量为0.20 mg/kg、0.50 mg/kg、2.00 mg/kg的土壤加标样品进行了6次重复测定，加标回收率范围分别为：43.5%~101%、41.5%~99.0%、42.0%~104%，加标回收率最终值分别为：56.3%±19.0%~87.0%±20.4%、51.2%±21.4%~85.6%±17.6%、50.8%±26.6%~88.7%±14.8%。六家实验室对含量为0.20 mg/kg、0.50 mg/kg、2.00 mg/kg的沉积物加标样品进行了6次重复测定，加标回收率范围分别为：46.3%~112%、40.8%~112%、41.3%~116%，加标回收率最终值分别为：54.5%±15.4%~91.2%±30.4%、47.9%±22.8%~90.5%±26.2%、45.4%±20.6%~94.7%±32.0%。

该方法具有较好的重复性和再现性，方法各项特性指标达到预期要求。

7 与开题报告的差异说明

标准下达任务时的名称为“土壤和沉积物 醛、酮类的测定 液相色谱法”。2017年1月17日召开了标准的开题论证会，专家委员会建议将标准名称改为“土壤和沉积物 醛、酮类化合物的测定 高效液相色谱法”。

8 标准实施建议

国内现行的标准中，没有土壤和沉积物中醛酮类的质量标准和排放标准，建议国家制定相关控制标准，把醛酮类的限值纳入标准中。

9 参考文献

- [1] CARLIER P, HANNACHI H, MOUVIER G. The Chemistry of Carbonyl compounds in the Atmosphere-A review [J]. Atmospheric Environment, 1986, 20(11): 2079—2099.
- [2] CARTER W P L, WINER A M, PITTS JR J N. Effect of peroxyacetyl nitrate on the initiation of photochemical smog [J]. Environmental Science and Technology, 1981, 15(77): 831—837.

- [3] GROSJEAN D, WILLIAM II E L, GROSJEAN E. Atmospheric chemistry of isoprene and of its carbonyl products [J]. Environmental Science and Technology, 1993, 27(55) : 830—840.
- [4] GROSJEAN D . Formaldehyde and other carbonyls in Los Angeles ambient air [J]. Environmental Science and Technology, 1982, 16(5) : 254—262
- [5] AMDUR M O. Air pollutants [M] // AMDUR M O. OULL J, KLASSENCD, et al. Casarett and doull's toxicology: the basic science of poisons. 4th ed. New York: Pergamon Press, 1991.
- [6] SHEPSON P B, KLELNDLENST T E, EDNEY E O, et al. Acetaldehyde: The Mutagenic Activity of Its Photooxidation Products[J]. Environmental Science and Technology, 1986, 20(10) : 1008—1013.
- [7] WHO(World Health Organization), Air quality guidelines for Europe [G]. Copenhagen, Denmark: WHO European Series No. 23, 1987.
- [8] ANDREINI B P, BARONI R, GALIMBERTI E, et al. Aldehydes in the atmospheric environment: evaluation of human exposure in the north-west area of Milan [J]. Microchemical Journal, 2000, 67(1 /3) : 11—19.
- [9] National Research Council. Formaldehyde and other aldehydes . Board on Toxicology and Environmental Health Hazards [G]. Washington, DC: National Academy Press, 1981.
- [10] 崔九思, 王钦源, 王汉平. 大气污染检测方法(第二版) [M].北京: 化学工业出版社, 1997, 532-535, 547.
- [11] 印楠. 废水中甲醛的测度. 山东环境. 1999, 91(3): 10~11.
- [12] 王小波, 李国强, 孟建新. 甲基橙-溴酸钾体系催化光度法测定微量甲醛. 分析科学学报. 2004, 20(3): 335~336 .
- [13] Serves de C. Gas phase formaldehyde and peroxide measurements in the Arctic atmosphere. J. Geophy. Res. 1994, 99(D12): 25391~25398.
- [14] Sumner A L, Shepson P B, Grannas A M. et al. Atmospheric chemistry of formaldehyde in the Arctic troposphere at Polar Sunrise, and the influence of the snowpack. Atmos. Environ. 2002, 36: 2553~2562.
- [15] Sumner A L, Shepson P B. Snow-pack production of formaldehyde and its effect on the Arctic troposphere. Nature, 1999, 398: 230~233.
- [16] 段鸿莺, 王建林, 向国强, 等. 荧光光度法快速测定水溶液中甲醛的研究[J]. 华中师范大学学报. 2001, 35(2):185~188.
- [17] 樊静, 唐晓基, 冯素玲. 催化荧光动力学法测定织物中痕量甲醛[J]. 分析化学. 2002, 30(8):942~945.
- [18] Albrecht T, Notholt J, Wolke R. et al. Variations of CH_2O and C_2H_2 determined from groundbased FTIR measurements and comparison with model results. Adv. Space Res. 2002, 29: 1713~1718.

- [19] 张云, 洪群发, 许国旺等. 色谱法辅助傅里叶变换红外光谱法用于固定源大气醛酮毒物现场检测, 分析化学, 1998, 26(8): 950~954.
- [20] 黎源倩, 牟文萱. 甲醛极谱吸附波的研究及分析应用[J]. 分析化学. 1993, 21(7): 804~807.
- [21] 张利华, 韦进宝, 肖玫. 丙稀醛的极谱法测定[J]. 上海环境科学. 1999, 18(3): 142~143.
- [22] Zhang Z, Zhang H, He G. Preconcentration with membrane cell and adsorptive polarographic determination of formaldehyde in air. *Talanta*. 2002, 57: 317~322.
- [23] Smith R A, Drummond I. Trace determination of carbonyl compounds in air by gas chromatography of their 2,4-dinitrophenylhydrazones[J]. *Analyst*. 1979, 104: 875.
- [24] 朱汉昌, 戴天有, 卢大远. 空气和废气中挥发性醛酮的气相色谱法分析[C]. 第十一次全国色谱学术报告会文集, GC-096, 1997.
- [25] 徐晓力, 徐晓虹, 王宣. 气相色谱法测定废水中的 7 种低分子量醛、酮和醇[J]. 甘肃环境研究与监测, 2000, 13(4): 193~194.
- [26] 国家环保局. 水和废水监测分析方法[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1988. 376~378.
- [27] 裘著革, 张林, 戴树佳, 等. 毛细管气相色谱法测定空气中三种醛类污染物[J]. 环境化学, 1998, 17(3): 293.
- [28] 戴天有, 魏复盛, 谭培功, 等. 空气和废气中醛酮污染物的气相色谱测定[J]. 中国环境监测, 1999, 15(5): 15.
- [29] 祝惠英, 郭素荣, 石磊. 毛细管气相色谱法测定空气中低分子醛酮化合物[J]. 青岛大学学报, 2002, 17(1): 90~92, 96.
- [30] Le Lacheur R M, Sonnenberg L B, Singer P C. et al. Identification of Carbonyl and Polyfunctional Carbonyl Compounds in Environmental Samples. *Environ. Sci. Technol.* 1993, 27: 2745~2753.
- [31] Sakuragawa A, Yoneno T, Inoue K, Okutani T. Trace analysis of carbonyl compounds by liquid chromatography-mass spectrometry after collection as 2,4-dinitrophenyl-hydrazine derivatives. *Chromatogr. A*, 1999, 844: 403~408.
- [32] Lee Y N, Zhou X, Hallock K. Atmospheric carbonyl compounds at a rural southeastern United States site. *J. Geophys. Res.*, 1995, 100(D12): 25933~25944.
- [33] Grosjean D. Formaldehyde and other carbonyls in Los Angeles ambient air[J]. *Environ. Sci. Technol.* 1982, 16(5): 254~262.
- [34] 李瑞江, 邹汉法, 张玉奎. 醛酮化合物的液相色谱保留行为的考察及其多元分离条件的优化[J]. 色谱, 1996, 14(5): 334~339.
- [35] 于彦彬, 谭培功, 刘赞, 等. 高效液相色谱三元梯度分离法测定大气中 11 种醛、酮类化合物的研究[J]. 分析测试学报, 2000, 19(3): 43~46.
- [36] Kölliker S, Oehme M. Structure elucidation of 2,4-dinitrophenylhydrazone derivatives of carbonyl compounds in ambient air by HPLC-MS and multiple MS/MS using atmospheric chemical ionization in the negative ion mode. *Anal. Chem.*, 1998, 70: 1979~1985.

- [37] Grosjean E , Green P G , Grosjean D. Liquid Chromatography Analysis of Carbonyl (2,4-Dinitrophenyl) Hydrazones with Detection by Diode Array Ultraviolet Spectroscopy and by Atmospheric Pressure Negative Chemical Ionization Mass Spectrometry. *Anal. Chem.*, 1999, 71: 1851~1861.
- [38] 戴天有, 魏复盛, 彭清涛, 等. 空气和废气中 10 种醛酮污染物的高效液相色谱测定[J]. 环境科学研究. 1996, 9(6): 29~33.
- [39] 戴天有, 魏复盛, 谭培功, 等. 空气和废气中醛酮污染物的气相色谱测定[J]. 环境化学. 1998, 17(3): 293~298.
- [40] Sally L. J., Russell L. Dills, Mike Paulsen. Evaluation of Media and Derivation Chemistry for Six Aldehydes in a Passive Sampler. *Environ. Sci. Technol.* 2001, 35(11): 2301~2308.
- [41] 胡冠九. HPLC 法测定水和废水中的醛、酮类化合物[J]. 环境监测管理与技术. 2004, 16(2): 25~27.
- [42] EPA554: Determination of carbonyl compounds in drinking water by dinitrophenyl -hydrazine derivatization and high performance liquid chromatography. 1992.
- [43] Prosen H, Zupancic-Kralj L. Solid-phase microextraction [J]. *Trends Anal. Chem.*, 1999, 18 (4) : 272~282.
- [44] Spaulding R S , Charles M J. Comparison of methods for extraction, storage and silylation of pentafluorobenzyl derivatives of carbonyl compounds and multifunctional carbonyl compounds. *Anal. Bioanal. Chem.*, 2002, 372: 808~816.
- [45] Kuwata K., Uebori M., Yamasaki H., Kuge Y., Kiso Y. Determination of aliphatic aldehydes in air by liquid chromatography [J]. *Anal. Chem.* 1983, 55: 2013~2016.
- [46] Soukup R. J., Scarpellino R. J., Danielczik E. Gas chromatographic separation of 2,4 - dinitrophenylhydrazone derivatives of carbonyl compounds [J]. *Anal. Chem.*, 1964, 36: 2255.
- [47] Kobayashi K., Tanaka M., Kawai S. Gas chromatographic determination of lowmolecular -weight carbonyl compounds in aqueous solution as their O-(2,3,4,5,6-pentafluorobenzyl) oximes [J]. *Chromatogr.* 1980, 187: 413~417.
- [48] Magin D. F. Derivatization of ketones for chromatography [J]. *Chromatogr.* 1979, 178: 219~227.
- [49] Swarin S. J., Lipari F. Determination of formaldehyde and other aldehydes by high performance liquid chromatography with fluorescence detection [J]. *Liq. Chromatogr.* 1983, 6: 425~444.
- [50] Lehmpuhl D. W., Birks J. W. New GC/ECD Method for the Determination of Atmospheric Aldehydes and Ketones Based on Cartridge Sampling and Derivatization with 2,4,6-Trichlorophenyl -hydrazine [J]. *Chromatogr. A.*, 1996, 740: 71~81.
- [51] Büldt A., Karst U. N-Methyl-4-hydrazino-7-nitrobenzofurazan as a reagent for air monitoring of aldehydes and ketones [J]. *Anal. Chem.*, 1999, 71: 1893~1898.
- [52] Binding N, Kläning H, Karst U. et al. Analytical reliability of carbonyl compound determination

using 1,5-dansylhydrazine-derivatization. Anal. Chem., 1998, 362: 270~273

[53] Büldt A., Lindahl R., Levin J. O., Karst U. A diffusive sampling device for the determination of formaldehyde in air using N-Methyl-4-hydrazino-7-nitrobenzofurazan (MNBDH) as reagent [J]. Environ. Monit. 1999, 1: 39~43

[54] Cecinato A., Di-Palo V., Mabilia R., Possanzini M. Pentafluorophenylhydrazine as a coating reagent for the HRGC-MS determination of semi-volatile carbonyl compounds in air [J]. Chromatogr. 2001, 54, 263~269.

[55] 《中国药典》2010 年版二部附录.

[56] 安彩秀, 刘金巍, 王磊, 等. 反相高效液相色谱法测定水中醛、酮类化合物[J]. 分析试验室, 2010, 29 (5): 29.

[57] 万小红, 吴名剑, 蒋新宇, 等. 直接衍生-离子液体富集-高效液相色谱法分析水基胶中脂肪族醛酮[J]. 色谱, 2011, 29 (12): 1183-1187.

[58] EPA8315a: Determination of carbonyl compounds by high performance liquid chromatography (HPLC), 1996.

附一

方法验证报告

方法名称：土壤和沉积物 醛、酮类化合物的测定 高效液相色谱法

项目主编单位：天津市环境监测中心

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

项目负责人及职称：关玉春 正高级工程师

通讯地址：天津市南开区复康路19号

电 话：022-87671972

报告编写人及职称：崔连喜 工程师

报告日期：2017 年 12 月 8 日

按照《环境监测 分析方法标准制定技术导则》（HJ168-2010）的规定，组织 6 家有资质的实验室进行方法验证。其中实验室 1 为国家环境分析测试中心、实验室 2 为上海市环境监测中心、实验室 3 为沈阳市环境监测中心站、实验室 4 为天津市滨海新区环境保护监测站、实验室 5 为天津市产品质量监督检测技术研究院、实验室 6 为青岛市环境监测中心站。

A.1 原始验证数据

A.1.1 实验室基本情况

表 A.1-1 参与方法验证的实验室、验证人员基本情况

姓名	性别	年龄	职称或职务	所学专业	从事分析工作年限	单位
郭婧	女	33	工程师	环境科学	11	国家环境分析测试中心
董亮	男	44	研究员	环境科学	17	
张欢燕	女	35	工程师	化学	10	上海市环境监测中心
李哲	男	31	工程师	化学	3	沈阳市环境监测中心站
卢迎红	女	46	高级工程师	环境化学	23	
段利丽	女	43	高级工程师	化学工程与工艺	20	天津市滨海新区环境保护监测站
苗瑞青	男	35	工程师	环境工程	12	
王海超	女	27	助理工程师	化学工程与工艺	5	
梅连瑞	女	36	工程师	有机化学	6	天津市产品质量检测技术研究院
金钥	女	27	助理工程师	水产养殖	2	
于彦彬	女	53	研究员	分析化学	27	青岛市环境监测中心站

表 A.1-2 使用仪器情况登记表

仪器名称	规格型号	仪器出厂编号	性能状况 (计量/校准状态、 量程、灵敏度等)	单位
液相色谱仪	Agilent1200	JP94174973	良好	国家环境分析测试中心
液相色谱柱	Agilent zorbax eclipse-c18	USUXA02393	良好	

仪器名称	规格型号	仪器出厂编号	性能状况 (计量/校准状态、 量程、灵敏度等)	单位
液相色谱仪	Agilent1260LC	DEAB712817	良好	上海市环境监测中心
液相色谱柱	Agilent zorbax eclipse-c18	USUXA02393	良好	
液相色谱仪	Waters e2695	186247500/ 186248900	良好	沈阳市环境监测中心 站
液相色谱柱	Agilent zorbax80a extend-c18	USHR002724	良好	
液相色谱仪	Agilent1200	AgilentDE7345874 3	良好	青岛市环境监测中心 站
液相色谱柱	Agilent poroshell 120 EC-C18	USCFS05169	良好	
高效液相色谱仪	Agilent 1200	DE62959080	良好	天津市滨海新区环境 保护监测站
液相色谱柱	Agilent zorbax extend-c18	USHR016999	良好	
超高效液相 色谱仪	ACQUITY UPLC H-Class	M13QSM607A	良好	天津市产品质量检测 技术研究院
液相色谱柱	Agilent zorbax extend-c18	USHR016999	良好	

表 A.1-3 使用试剂及溶剂登记表

名称	生产厂家、规格	纯化处理方法	备注	单位
DNPH	百灵威	重结晶	—	国家环境分析测 试中心
二氯甲烷	JTbaker, 色谱纯	—	—	
乙腈	JTbaker, 色谱纯	—	—	
醛酮腈标准溶液	AccuStandard 公司, M-8315-R2 100µg/ml, 乙腈为溶剂	—	—	
醛酮标准溶液	AccuStandard 公司, M-8315-R2 1.0mg/ml, 乙腈为溶剂	—	—	
DNPH	百灵威	重结晶	—	上海市环境监测 中心
二氯甲烷	Dikma 色谱纯	—	—	
乙腈	Dikma 色谱纯	—	—	
醛酮腈标准溶液	AccuStandard 公司, M-8315-R2 100µg/ml, 乙腈为溶剂	—	—	

名称	生产厂家、规格	纯化处理方法	备注	单位
醛酮标准溶液	AccuStandard 公司， M-8315-R2 1.0mg/ml， 乙腈为溶剂	—	—	上海市环境监测中心
DNPH	百灵威	重结晶	—	沈阳市环境监测中心站
二氯甲烷	Dikma 色谱纯	—	—	
乙腈	Dikma 色谱纯	—	—	
醛酮肟标准溶液	Supelco 47285-U and M7285-U 15µg/ml， 乙腈为溶剂	—	—	
醛酮标准溶液	AccuStandard M-8315-R2 1.0mg/ml， 乙腈为溶剂	—	—	
DNPH	百灵威	重结晶	—	天津市滨海新区环境保护监测站
二氯甲烷	德国默克公司 4L/瓶	—	—	
乙腈	德国默克公司 4L/瓶	—	—	
醛酮肟标准溶液	AccuStandard 公司， M-8315-R2 100µg/ml， 乙腈为溶剂	—	—	
醛酮标准溶液	AccuStandard 公司， M-8315-R2 1.0mg/ml， 乙腈为溶剂	—	—	
DNPH	百灵威， 25g/瓶	重结晶	—	天津市产品质量检测技术研究院
二氯甲烷	安普科学仪器有限公司， 4L/瓶	—	—	
乙腈	天津市康科德科技有限公司， 4L/瓶	—	—	
醛酮肟标准溶液	AccuStandard 公司， M-8315-R2 100µg/ml， 乙腈为溶剂	—	—	
醛酮标准溶液	AccuStandard 公司， M-8315-R2 1.0mg/ml， 乙腈为溶剂	—	—	
DNPH	百灵威， 25g/瓶	重结晶	—	青岛市环境监测中心站
二氯甲烷	迪马公司， 4L/瓶	—	—	
乙腈	迪马公司， 4L/瓶	—	—	
醛酮肟标准溶液	AccuStandard 公司， M-8315-R2 100µg/ml， 乙腈为溶剂	—	—	
醛酮标准溶液	AccuStandard 公司， M-8315-R2 1.0mg/ml， 乙腈为溶剂	—	—	

A.1.2 方法检出限和测定下限

按 HJ 168-2010 中检出限的计算公式得出方法检出限。按照样品分析的全部步骤,对浓度或含量估计为方法检出限 3~5 倍的样品进行不少于 7 次平行测定,计算平行测定的标准偏差 S , 方法检出限 $MDL = t_{(n-1,0.99)} \times S$ 。

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 (单侧);

S — n 次平行测定的标准偏差。

其中, 当自由度为 $n-1$, 置信度为 99%时的 t 值可参考下表取值。

次平行测定次数(n)	自由度为($n-1$)	$t_{(n-1,0.99)}$
7	6	3.143
8	7	2.998
9	8	2.896
10	9	2.821
11	10	2.764
16	15	2.602
21	20	2.528

方法的测定下限: 参照 HJ168-2010, 以 4 倍方法检出限确定为本方法目标物的测定下限。

按照样品分析的全部步骤, 分别测定 $50\mu\text{g/kg}$ ~ $200\mu\text{g/kg}$ 的空白加标样品, 样品提取液分别用液液萃取法和固相萃取法萃取测定, 剔除离群值后将各自的 7 次测定结果计算其标准偏差 S , 此时检出限 $MDL = S \times 3.143$ 。方法测定下限: 以 4 倍方法检出限确定为本方法目标化合物的测定下限。

表 A.1-4 方法检出限和测定下限的测试数据

验证单位 1: (液液萃取法)

单位: (mg/kg)

序号	化合物名称	测定结果							平均值	标准偏差	t 值	检出限	测定下限
		1	2	3	4	5	6	7					
1	甲醛	0.048	0.054	0.052	0.042	0.042	0.044	0.051	0.048	0.005	3.143	0.02	0.08
2	乙醛	0.111	0.102	0.112	0.106	0.102	0.099	0.086	0.103	0.009	3.143	0.03	0.12
3	丙烯醛	0.078	0.098	0.101	0.095	0.087	0.108	0.096	0.095	0.010	3.143	0.04	0.16
4	丙酮	0.107	0.112	0.118	0.120	0.102	0.100	0.112	0.110	0.008	3.143	0.03	0.12
5	丙醛	0.120	0.109	0.092	0.115	0.102	0.103	0.106	0.107	0.009	3.143	0.03	0.12

序号	化合物名称	测定结果							平均值	标准偏差	t 值	检出限	测定下限
		1	2	3	4	5	6	7					
6	丁烯醛	0.106	0.107	0.102	0.116	0.111	0.086	0.114	0.106	0.010	3.143	0.04	0.16
7	丁醛	0.111	0.115	0.115	0.115	0.103	0.096	0.093	0.107	0.010	3.143	0.03	0.12
8	苯甲醛	0.115	0.124	0.107	0.107	0.113	0.104	0.123	0.113	0.008	3.143	0.03	0.12
9	异戊醛	0.108	0.103	0.092	0.083	0.090	0.104	0.084	0.095	0.010	3.143	0.04	0.16
10	正戊醛	0.117	0.120	0.098	0.116	0.099	0.098	0.118	0.109	0.010	3.143	0.04	0.16
11	邻-甲基苯甲醛	0.093	0.114	0.107	0.112	0.116	0.111	0.105	0.108	0.008	3.143	0.03	0.12
12	间-甲基苯甲醛	0.101	0.118	0.097	0.098	0.115	0.108	0.117	0.108	0.009	3.143	0.03	0.12
13	对-甲基苯甲醛	0.098	0.114	0.107	0.115	0.123	0.098	0.111	0.109	0.009	3.143	0.03	0.12
14	己醛	0.104	0.111	0.114	0.112	0.104	0.097	0.117	0.109	0.007	3.143	0.03	0.12
15	2,5-二甲基苯甲醛	0.092	0.101	0.105	0.111	0.093	0.091	0.115	0.101	0.010	3.143	0.03	0.12

验证单位 1：（固相萃取法）
 单位:(mg/kg)

序号	化合物名称	测定结果							平均值	标准偏差	t 值	检出限	测定下限
		1	2	3	4	5	6	7					
1	甲醛	0.044	0.051	0.051	0.048	0.058	0.056	0.047	0.051	0.005	3.143	0.02	0.08
2	乙醛	0.096	0.086	0.081	0.074	0.085	0.073	0.078	0.082	0.008	3.143	0.03	0.12
3	丙烯醛	0.082	0.055	0.063	0.075	0.064	0.070	0.064	0.067	0.009	3.143	0.03	0.12
4	丙酮	0.101	0.100	0.117	0.093	0.095	0.110	0.108	0.103	0.009	3.143	0.03	0.12
5	丙醛	0.105	0.095	0.097	0.087	0.109	0.092	0.088	0.096	0.008	3.143	0.03	0.12
6	丁烯醛	0.087	0.092	0.088	0.073	0.097	0.080	0.075	0.085	0.009	3.143	0.03	0.12
7	丁醛	0.094	0.109	0.107	0.105	0.106	0.090	0.109	0.103	0.008	3.143	0.03	0.12
8	苯甲醛	0.098	0.119	0.099	0.112	0.106	0.111	0.104	0.107	0.007	3.143	0.03	0.12
9	异戊醛	0.119	0.103	0.109	0.095	0.099	0.103	0.094	0.103	0.009	3.143	0.03	0.12
10	正戊醛	0.102	0.110	0.097	0.109	0.108	0.100	0.118	0.106	0.007	3.143	0.03	0.12
11	邻-甲基苯甲醛	0.097	0.098	0.091	0.106	0.105	0.081	0.097	0.096	0.008	3.143	0.03	0.12
12	间-甲基苯甲醛	0.090	0.100	0.097	0.117	0.100	0.089	0.085	0.097	0.011	3.143	0.04	0.16
13	对-甲基苯甲醛	0.092	0.087	0.088	0.103	0.110	0.092	0.083	0.094	0.010	3.143	0.03	0.12
14	己醛	0.093	0.109	0.095	0.110	0.101	0.094	0.116	0.103	0.009	3.143	0.03	0.12
15	2,5-二甲基苯甲醛	0.084	0.090	0.085	0.093	0.098	0.092	0.076	0.088	0.007	3.143	0.03	0.12

验证单位 2：（液液萃取法）
 单位:(mg/kg)

序号	化合物名称	测定结果							平均值	标准偏差	t 值	检出限	测定下限
		1	2	3	4	5	6	7					
1	甲醛	0.039	0.040	0.045	0.038	0.042	0.038	0.048	0.041	0.004	3.143	0.02	0.08
2	乙醛	0.096	0.106	0.084	0.107	0.098	0.087	0.086	0.095	0.010	3.143	0.04	0.16
3	丙烯醛	0.084	0.102	0.091	0.103	0.087	0.082	0.080	0.090	0.010	3.143	0.03	0.12
4	丙酮	0.099	0.108	0.085	0.087	0.093	0.096	0.103	0.096	0.008	3.143	0.03	0.12
5	丙醛	0.117	0.110	0.098	0.100	0.089	0.091	0.096	0.100	0.010	3.143	0.04	0.16

序号	化合物名称	测定结果							平均值	标准偏差	t 值	检出限	测定下限
		1	2	3	4	5	6	7					
6	丁烯醛	0.093	0.104	0.088	0.103	0.091	0.087	0.112	0.097	0.010	3.143	0.03	0.12
7	丁醛	0.106	0.102	0.088	0.103	0.092	0.089	0.115	0.099	0.010	3.143	0.04	0.16
8	苯甲醛	0.103	0.126	0.102	0.110	0.117	0.097	0.103	0.108	0.010	3.143	0.04	0.16
9	异戊醛	0.088	0.093	0.076	0.100	0.080	0.078	0.082	0.085	0.009	3.143	0.03	0.12
10	正戊醛	0.118	0.116	0.099	0.095	0.090	0.099	0.108	0.104	0.011	3.143	0.04	0.16
11	邻-甲基苯甲醛	0.117	0.121	0.102	0.103	0.113	0.094	0.103	0.108	0.010	3.143	0.03	0.12
12	间-甲基苯甲醛	0.110	0.098	0.092	0.107	0.091	0.108	0.110	0.102	0.008	3.143	0.03	0.12
13	对-甲基苯甲醛	0.096	0.088	0.082	0.097	0.079	0.076	0.082	0.086	0.008	3.143	0.03	0.12
14	己醛	0.091	0.115	0.087	0.087	0.089	0.098	0.102	0.096	0.010	3.143	0.04	0.16
15	2,5-二甲基苯甲醛	0.101	0.112	0.110	0.121	0.111	0.111	0.126	0.113	0.008	3.143	0.03	0.12

验证单位 2：（固相萃取法）

单位: (mg/kg)

序号	化合物名称	测定结果							平均值	标准偏差	t 值	检出限	测定下限
		1	2	3	4	5	6	7					
1	甲醛	0.072	0.072	0.067	0.072	0.057	0.073	0.064	0.068	0.006	3.143	0.02	0.08
2	乙醛	0.104	0.114	0.130	0.099	0.119	0.107	0.109	0.112	0.010	3.143	0.04	0.16
3	丙烯醛	0.083	0.072	0.097	0.085	0.089	0.084	0.092	0.086	0.008	3.143	0.03	0.12
4	丙酮	0.086	0.107	0.110	0.091	0.101	0.107	0.097	0.100	0.009	3.143	0.03	0.12
5	丙醛	0.114	0.117	0.107	0.092	0.110	0.115	0.119	0.111	0.009	3.143	0.03	0.12
6	丁烯醛	0.146	0.151	0.162	0.141	0.135	0.140	0.149	0.146	0.009	3.143	0.03	0.12
7	丁醛	0.148	0.141	0.155	0.140	0.156	0.129	0.132	0.143	0.011	3.143	0.04	0.16
8	苯甲醛	0.124	0.118	0.123	0.136	0.116	0.115	0.102	0.119	0.010	3.143	0.04	0.16
9	异戊醛	0.152	0.145	0.137	0.159	0.132	0.130	0.142	0.142	0.010	3.143	0.04	0.16
10	正戊醛	0.144	0.158	0.142	0.139	0.154	0.143	0.131	0.144	0.009	3.143	0.03	0.12
11	邻-甲基苯甲醛	0.098	0.092	0.089	0.103	0.112	0.088	0.097	0.097	0.009	3.143	0.03	0.12
12	间-甲基苯甲醛	0.086	0.109	0.109	0.092	0.100	0.109	0.107	0.102	0.009	3.143	0.03	0.12
13	对-甲基苯甲醛	0.125	0.124	0.126	0.101	0.117	0.124	0.105	0.117	0.011	3.143	0.04	0.16
14	己醛	0.110	0.107	0.101	0.081	0.107	0.088	0.098	0.099	0.011	3.143	0.04	0.16
15	2,5-二甲基苯甲醛	0.074	0.068	0.063	0.082	0.082	0.067	0.074	0.073	0.007	3.143	0.03	0.12

验证单位 3：（液液萃取法）

单位: (mg/kg)

序号	化合物名称	测定结果							平均值	标准偏差	t 值	检出限	测定下限
		1	2	3	4	5	6	7					
1	甲醛	0.058	0.050	0.054	0.047	0.050	0.054	0.051	0.052	0.004	3.143	0.02	0.08
2	乙醛	0.083	0.083	0.077	0.081	0.076	0.096	0.079	0.082	0.007	3.143	0.03	0.12
3	丙烯醛	0.092	0.081	0.076	0.069	0.072	0.073	0.076	0.077	0.008	3.143	0.03	0.12
4	丙酮	0.057	0.061	0.038	0.061	0.073	0.057	0.057	0.058	0.010	3.143	0.04	0.16
5	丙醛	0.090	0.096	0.086	0.086	0.072	0.079	0.082	0.084	0.008	3.143	0.03	0.12

序号	化合物名称	测定结果							平均值	标准偏差	t 值	检出限	测定下限
		1	2	3	4	5	6	7					
6	丁烯醛	0.057	0.068	0.069	0.076	0.058	0.090	0.070	0.070	0.011	3.143	0.04	0.16
7	丁醛	0.086	0.080	0.061	0.064	0.052	0.072	0.066	0.069	0.012	3.143	0.04	0.16
8	苯甲醛	0.146	0.138	0.116	0.124	0.128	0.158	0.146	0.137	0.015	3.143	0.05	0.20
9	异戊醛	0.135	0.130	0.129	0.147	0.168	0.150	0.133	0.1417	0.014	3.143	0.05	0.20
10	正戊醛	0.132	0.136	0.147	0.119	0.172	0.140	0.137	0.1404	0.016	3.143	0.06	0.24
11	邻-甲基苯甲醛	0.128	0.170	0.128	0.153	0.135	0.140	0.127	0.140	0.016	3.143	0.05	0.20
12	间-甲基苯甲醛	0.131	0.168	0.149	0.158	0.161	0.173	0.133	0.153	0.016	3.143	0.06	0.24
13	对-甲基苯甲醛	0.124	0.126	0.158	0.153	0.164	0.149	0.131	0.144	0.016	3.143	0.06	0.24
14	己醛	0.125	0.148	0.120	0.123	0.137	0.148	0.165	0.1380	0.016	3.143	0.06	0.24
15	2,5-二甲基苯甲醛	0.147	0.125	0.176	0.145	0.166	0.156	0.171	0.1551	0.018	3.143	0.06	0.24

验证单位 3：（固相萃取法）

单位：(mg/kg)

序号	化合物名称	测定结果							平均值	标准偏差	t 值	检出限	测定下限
		1	2	3	4	5	6	7					
1	甲醛	0.038	0.044	0.053	0.042	0.049	0.051	0.047	0.046	0.005	3.143	0.02	0.08
2	乙醛	0.077	0.089	0.083	0.092	0.084	0.104	0.089	0.088	0.009	3.143	0.03	0.12
3	丙烯醛	0.081	0.068	0.054	0.068	0.072	0.051	0.062	0.065	0.010	3.143	0.04	0.16
4	丙酮	0.067	0.058	0.041	0.039	0.043	0.032	0.050	0.047	0.012	3.143	0.04	0.16
5	丙醛	0.093	0.085	0.063	0.070	0.082	0.064	0.081	0.077	0.011	3.143	0.04	0.16
6	丁烯醛	0.087	0.091	0.072	0.073	0.062	0.067	0.069	0.074	0.011	3.143	0.04	0.16
7	丁醛	0.069	0.091	0.076	0.061	0.074	0.059	0.064	0.070	0.011	3.143	0.04	0.16
8	苯甲醛	0.162	0.158	0.143	0.138	0.121	0.137	0.119	0.140	0.017	3.143	0.06	0.24
9	异戊醛	0.134	0.152	0.144	0.125	0.176	0.152	0.138	0.146	0.016	3.143	0.06	0.24
10	正戊醛	0.158	0.149	0.118	0.154	0.128	0.131	0.152	0.141	0.015	3.143	0.05	0.20
11	邻-甲基苯甲醛	0.162	0.154	0.134	0.140	0.121	0.122	0.133	0.138	0.015	3.143	0.05	0.20
12	间-甲基苯甲醛	0.167	0.147	0.114	0.145	0.124	0.130	0.136	0.138	0.018	3.143	0.06	0.24
13	对-甲基苯甲醛	0.151	0.135	0.112	0.148	0.124	0.131	0.103	0.129	0.018	3.143	0.06	0.24
14	己醛	0.151	0.163	0.178	0.139	0.182	0.145	0.139	0.157	0.018	3.143	0.06	0.24
15	2,5-二甲基苯甲醛	0.137	0.162	0.121	0.105	0.142	0.138	0.132	0.134	0.018	3.143	0.06	0.24

验证单位 4：（液液萃取法）

单位：(mg/kg)

序号	化合物名称	测定结果							平均值	标准偏差	t 值	检出限	测定下限
		1	2	3	4	5	6	7					
1	甲醛	0.041	0.046	0.042	0.035	0.042	0.047	0.040	0.042	0.004	3.143	0.02	0.08
2	乙醛	0.096	0.092	0.092	0.086	0.110	0.096	0.092	0.095	0.007	3.143	0.03	0.12
3	丙烯醛	0.054	0.040	0.060	0.060	0.040	0.058	0.046	0.051	0.009	3.143	0.03	0.12
4	丙酮	0.085	0.069	0.070	0.076	0.071	0.063	0.074	0.072	0.007	3.143	0.03	0.12
5	丙醛	0.079	0.106	0.102	0.087	0.104	0.092	0.096	0.095	0.010	3.143	0.04	0.16

序号	化合物名称	测定结果							平均值	标准偏差	t 值	检出限	测定下限
		1	2	3	4	5	6	7					
6	丁烯醛	0.116	0.121	0.093	0.098	0.104	0.110	0.102	0.106	0.010	3.143	0.04	0.16
7	丁醛	0.091	0.097	0.094	0.085	0.091	0.075	0.079	0.087	0.008	3.143	0.03	0.12
8	苯甲醛	0.137	0.134	0.153	0.127	0.141	0.144	0.133	0.138	0.009	3.143	0.03	0.12
9	异戊醛	0.102	0.096	0.116	0.091	0.103	0.111	0.118	0.105	0.010	3.143	0.04	0.16
10	正戊醛	0.094	0.090	0.102	0.088	0.100	0.110	0.111	0.099	0.009	3.143	0.03	0.12
11	邻-甲基苯甲醛	0.104	0.101	0.102	0.113	0.123	0.119	0.107	0.110	0.009	3.143	0.03	0.12
12	间-甲基苯甲醛	0.084	0.084	0.105	0.083	0.089	0.098	0.094	0.091	0.008	3.143	0.03	0.12
13	对-甲基苯甲醛	0.078	0.081	0.094	0.076	0.088	0.080	0.074	0.082	0.007	3.143	0.03	0.12
14	己醛	0.131	0.113	0.121	0.134	0.134	0.129	0.138	0.128	0.009	3.143	0.03	0.12
15	2,5-二甲基苯甲醛	0.123	0.101	0.113	0.100	0.121	0.107	0.119	0.112	0.009	3.143	0.03	0.12

验证单位：4（固相萃取法）

单位：(mg/kg)

序号	化合物名称	测定结果							平均值	标准偏差	t 值	检出限	测定下限
		1	2	3	4	5	6	7					
1	甲醛	0.042	0.039	0.039	0.028	0.041	0.038	0.042	0.038	0.005	3.143	0.02	0.08
2	乙醛	0.107	0.088	0.109	0.100	0.096	0.088	0.082	0.096	0.010	3.143	0.04	0.16
3	丙烯醛	0.075	0.062	0.084	0.082	0.066	0.072	0.072	0.073	0.008	3.143	0.03	0.12
4	丙酮	0.091	0.080	0.074	0.072	0.067	0.076	0.069	0.076	0.008	3.143	0.03	0.12
5	丙醛	0.080	0.074	0.081	0.074	0.077	0.055	0.067	0.073	0.009	3.143	0.03	0.12
6	丁烯醛	0.103	0.095	0.106	0.104	0.105	0.100	0.086	0.100	0.007	3.143	0.03	0.12
7	丁醛	0.050	0.068	0.055	0.056	0.046	0.064	0.070	0.059	0.009	3.143	0.03	0.12
8	苯甲醛	0.086	0.078	0.095	0.069	0.082	0.080	0.084	0.082	0.008	3.143	0.03	0.12
9	异戊醛	0.038	0.027	0.044	0.038	0.029	0.024	0.052	0.036	0.010	3.143	0.04	0.16
10	正戊醛	0.070	0.094	0.078	0.090	0.078	0.066	0.074	0.079	0.010	3.143	0.04	0.16
11	邻-甲基苯甲醛	0.099	0.116	0.113	0.092	0.096	0.098	0.104	0.103	0.009	3.143	0.03	0.12
12	间-甲基苯甲醛	0.077	0.086	0.089	0.104	0.085	0.094	0.091	0.089	0.008	3.143	0.03	0.12
13	对-甲基苯甲醛	0.098	0.113	0.095	0.096	0.088	0.104	0.096	0.099	0.008	3.143	0.03	0.12
14	己醛	0.092	0.088	0.089	0.074	0.098	0.085	0.082	0.087	0.008	3.143	0.03	0.12
15	2,5-二甲基苯甲醛	0.094	0.098	0.088	0.108	0.096	0.100	0.114	0.100	0.009	3.143	0.03	0.12

验证单位：5（液液萃取法）

单位：(mg/kg)

序号	化合物名称	测定结果							平均值	标准偏差	t 值	检出限	测定下限
		1	2	3	4	5	6	7					
1	甲醛	0.049	0.049	0.049	0.051	0.041	0.04	0.044	0.046	0.004	3.143	0.02	0.08
2	乙醛	0.081	0.088	0.086	0.090	0.095	0.091	0.113	0.092	0.010	3.143	0.04	0.16
3	丙烯醛	0.207	0.223	0.209	0.214	0.195	0.199	0.198	0.206	0.010	3.143	0.04	0.16
4	丙酮	0.213	0.208	0.211	0.224	0.199	0.199	0.206	0.209	0.009	3.143	0.03	0.12
5	丙醛	0.097	0.109	0.086	0.084	0.092	0.088	0.095	0.093	0.008	3.143	0.03	0.12

序号	化合物名称	测定结果							平均值	标准偏差	t 值	检出限	测定下限
		1	2	3	4	5	6	7					
6	丁烯醛	0.116	0.109	0.093	0.101	0.089	0.099	0.101	0.101	0.009	3.143	0.03	0.12
7	丁醛	0.07	0.073	0.052	0.061	0.049	0.057	0.064	0.061	0.009	3.143	0.03	0.12
8	苯甲醛	0.113	0.108	0.103	0.089	0.105	0.096	0.090	0.101	0.009	3.143	0.03	0.12
9	异戊醛	0.113	0.096	0.087	0.097	0.086	0.094	0.094	0.095	0.009	3.143	0.03	0.12
10	正戊醛	0.107	0.085	0.081	0.078	0.081	0.084	0.091	0.087	0.010	3.143	0.04	0.16
11	邻-甲基苯甲醛	0.091	0.116	0.103	0.095	0.112	0.098	0.117	0.105	0.011	3.143	0.04	0.16
12	间-甲基苯甲醛	0.143	0.152	0.129	0.139	0.128	0.147	0.143	0.140	0.009	3.143	0.03	0.12
13	对-甲基苯甲醛	0.151	0.149	0.132	0.142	0.125	0.137	0.147	0.140	0.010	3.143	0.03	0.12
14	己醛	0.084	0.097	0.101	0.111	0.092	0.089	0.108	0.097	0.010	3.143	0.04	0.16
15	2,5-二甲基苯甲醛	0.075	0.076	0.093	0.087	0.077	0.086	0.083	0.082	0.007	3.143	0.03	0.12

验证单位：5（固相萃取法）

单位：(mg/kg)

序号	化合物名称	测定结果							平均值	标准偏差	t 值	检出限	测定下限
		1	2	3	4	5	6	7					
1	甲醛	0.031	0.033	0.024	0.028	0.028	0.032	0.037	0.030	0.004	3.143	0.02	0.08
2	乙醛	0.078	0.056	0.074	0.085	0.083	0.075	0.075	0.075	0.009	3.143	0.03	0.12
3	丙烯醛	0.061	0.070	0.080	0.083	0.073	0.090	0.072	0.076	0.009	3.143	0.03	0.12
4	丙酮	0.066	0.086	0.087	0.075	0.070	0.071	0.065	0.074	0.009	3.143	0.03	0.12
5	丙醛	0.075	0.072	0.070	0.088	0.069	0.085	0.077	0.076	0.007	3.143	0.03	0.12
6	丁烯醛	0.084	0.103	0.097	0.081	0.082	0.100	0.086	0.090	0.009	3.143	0.03	0.12
7	丁醛	0.077	0.088	0.076	0.086	0.066	0.076	0.070	0.077	0.008	3.143	0.03	0.12
8	苯甲醛	0.039	0.054	0.048	0.055	0.041	0.041	0.029	0.044	0.009	3.143	0.03	0.12
9	异戊醛	0.065	0.056	0.052	0.061	0.046	0.043	0.038	0.052	0.010	3.143	0.03	0.12
10	正戊醛	0.055	0.077	0.070	0.079	0.064	0.062	0.053	0.066	0.010	3.143	0.04	0.16
11	邻-甲基苯甲醛	0.067	0.061	0.073	0.061	0.051	0.060	0.077	0.064	0.009	3.143	0.03	0.12
12	间-甲基苯甲醛	0.081	0.072	0.074	0.078	0.080	0.085	0.054	0.075	0.010	3.143	0.04	0.16
13	对-甲基苯甲醛	0.078	0.074	0.071	0.065	0.074	0.077	0.060	0.071	0.007	3.143	0.03	0.12
14	己醛	0.088	0.086	0.083	0.087	0.070	0.060	0.079	0.079	0.010	3.143	0.04	0.16
15	2,5-二甲基苯甲醛	0.066	0.053	0.068	0.067	0.050	0.078	0.065	0.064	0.009	3.143	0.03	0.12

验证单位：6（液液萃取法）

单位：(mg/kg)

序号	化合物名称	测定结果							平均值	标准偏差	t 值	检出限	测定下限
		1	2	3	4	5	6	7					
1	甲醛	0.058	0.054	0.052	0.061	0.059	0.056	0.048	0.055	0.004	3.143	0.02	0.08
2	乙醛	0.087	0.102	0.090	0.101	0.114	0.088	0.106	0.098	0.010	3.143	0.04	0.16
3	丙烯醛	0.087	0.086	0.089	0.102	0.105	0.078	0.096	0.092	0.010	3.143	0.03	0.12
4	丙酮	0.120	0.098	0.118	0.110	0.102	0.110	0.102	0.109	0.008	3.143	0.03	0.12
5	丙醛	0.120	0.109	0.092	0.115	0.102	0.103	0.106	0.107	0.009	3.143	0.03	0.12

序号	化合物名称	测定结果							平均值	标准偏差	t 值	检出限	测定下限
		1	2	3	4	5	6	7					
6	丁烯醛	0.106	0.117	0.102	0.116	0.111	0.086	0.104	0.106	0.011	3.143	0.04	0.16
7	丁醛	0.111	0.115	0.115	0.115	0.103	0.096	0.093	0.107	0.010	3.143	0.03	0.12
8	苯甲醛	0.115	0.124	0.107	0.107	0.113	0.104	0.123	0.113	0.008	3.143	0.03	0.12
9	异戊醛	0.108	0.103	0.092	0.083	0.090	0.104	0.084	0.095	0.010	3.143	0.04	0.16
10	正戊醛	0.117	0.120	0.098	0.116	0.099	0.098	0.118	0.109	0.010	3.143	0.04	0.16
11	邻-甲基苯甲醛	0.093	0.114	0.107	0.112	0.116	0.111	0.105	0.108	0.008	3.143	0.03	0.12
12	间-甲基苯甲醛	0.100	0.106	0.104	0.102	0.118	0.088	0.118	0.105	0.010	3.143	0.04	0.16
13	对-甲基苯甲醛	0.099	0.112	0.102	0.106	0.116	0.098	0.112	0.106	0.007	3.143	0.03	0.12
14	己醛	0.104	0.111	0.114	0.112	0.104	0.097	0.117	0.109	0.007	3.143	0.03	0.12
15	2,5-二甲基苯甲醛	0.092	0.101	0.105	0.111	0.093	0.091	0.115	0.101	0.010	3.143	0.03	0.12

验证单位：6（固相萃取法）

单位：(mg/kg)

序号	化合物名称	测定结果							平均值	标准偏差	t 值	检出限	测定下限
		1	2	3	4	5	6	7					
1	甲醛	0.044	0.051	0.051	0.047	0.058	0.056	0.047	0.051	0.005	3.143	0.02	0.08
2	乙醛	0.096	0.096	0.081	0.074	0.085	0.073	0.078	0.083	0.009	3.143	0.03	0.12
3	丙烯醛	0.082	0.055	0.063	0.075	0.064	0.070	0.064	0.067	0.009	3.143	0.03	0.12
4	丙酮	0.121	0.120	0.137	0.123	0.115	0.110	0.128	0.122	0.009	3.143	0.03	0.12
5	丙醛	0.105	0.095	0.097	0.087	0.099	0.092	0.108	0.098	0.007	3.143	0.03	0.12
6	丁烯醛	0.117	0.112	0.108	0.113	0.097	0.110	0.115	0.110	0.007	3.143	0.03	0.12
7	丁醛	0.094	0.109	0.107	0.105	0.106	0.090	0.109	0.103	0.008	3.143	0.03	0.12
8	苯甲醛	0.098	0.099	0.119	0.112	0.106	0.101	0.101	0.105	0.008	3.143	0.03	0.12
9	异戊醛	0.099	0.103	0.109	0.095	0.099	0.113	0.094	0.102	0.007	3.143	0.03	0.12
10	正戊醛	0.102	0.120	0.097	0.099	0.108	0.100	0.098	0.104	0.008	3.143	0.03	0.12
11	邻-甲基苯甲醛	0.097	0.098	0.091	0.116	0.105	0.081	0.097	0.098	0.011	3.143	0.04	0.16
12	间-甲基苯甲醛	0.090	0.097	0.085	0.114	0.100	0.093	0.088	0.095	0.010	3.143	0.03	0.12
13	对-甲基苯甲醛	0.090	0.096	0.087	0.112	0.102	0.092	0.086	0.095	0.009	3.143	0.03	0.12
14	己醛	0.093	0.119	0.095	0.090	0.101	0.094	0.096	0.098	0.010	3.143	0.04	0.16
15	2,5-二甲基苯甲醛	0.084	0.090	0.085	0.093	0.098	0.092	0.076	0.088	0.007	3.143	0.03	0.12

A.1.3 方法精密度和准确度测试数据

6 家实验室分别对新鲜的土壤和沉积物样品实际浓度以及加标浓度分别为 0.20 mg/kg、0.00 mg/kg、2.00 mg/kg 的实际样品加标样各进行 6 次平行测定（液液萃取和固相萃取法萃取提取液应分别验证），用醛、酮类标准使用液作为加标溶液，加标量分别为 20.0 μ l、50.0 μ l、200 μ l，按照方法中样品分析的全部步骤进行分析。结果剔除离群值后计算平均值、标准偏差、相对标准偏差、加标回收率。

表 A.1-5 精密度和准确度测试数据

序号	化合物名称	样品种类		测定结果						平均值	RSD %	加标回收率 (%)
				1	2	3	4	5	6			
1	甲醛	土壤	0.200	0.168	0.139	0.161	0.181	0.165	0.134	0.158	11.4	79.0
			0.500	0.407	0.279	0.345	0.414	0.434	0.503	0.397	19.4	79.4
			2.00	1.77	1.71	1.58	1.74	1.76	1.64	1.70	4.4	85.0
		沉积物	0.200	0.201	0.236	0.136	0.153	0.238	0.170	0.189	22.7	94.5
			0.500	0.392	0.390	0.478	0.402	0.441	0.332	0.406	12.2	81.2
			2.00	1.93	1.89	1.88	1.75	1.75	1.88	1.85	4.2	92.3
2	乙醛	土壤	0.200	0.165	0.152	0.133	0.180	0.145	0.132	0.151	12.4	75.6
			0.500	0.329	0.309	0.441	0.401	0.342	0.402	0.371	13.9	74.1
			2.00	1.87	1.68	1.60	1.56	1.78	1.47	1.66	8.9	83.0
		沉积物	0.200	0.206	0.120	0.169	0.111	0.164	0.191	0.160	23.7	80.1
			0.500	0.355	0.393	0.387	0.448	0.504	0.426	0.419	12.6	83.8
			2.00	1.78	1.72	1.88	1.94	1.72	1.55	1.76	7.8	88.2
3	丙烯醛	土壤	0.200	0.125	0.116	0.107	0.149	0.132	0.151	0.130	13.6	65.0
			0.500	0.364	0.318	0.253	0.439	0.371	0.328	0.346	18.0	69.1
			2.00	1.54	1.66	1.37	1.28	1.63	1.29	1.46	11.6	73.0
		沉积物	0.200	0.131	0.156	0.114	0.113	0.176	0.125	0.136	18.5	67.9
			0.500	0.387	0.320	0.253	0.346	0.275	0.324	0.318	15.2	63.5
			2.00	1.68	1.47	1.51	1.34	1.39	1.20	1.43	11.4	71.5
4	丙酮	土壤	0.200	0.112	0.109	0.128	0.113	0.102	0.147	0.119	13.8	59.2
			0.500	0.229	0.290	0.225	0.330	0.261	0.266	0.267	14.7	53.4
			2.00	1.17	1.28	1.31	0.953	1.06	0.951	1.12	14.1	55.9
		沉积物	0.200	0.113	0.150	0.079	0.120	0.095	0.133	0.115	22.3	57.5
			0.500	0.168	0.190	0.232	0.248	0.199	0.183	0.213	15.0	42.7
			2.00	0.873	0.776	0.987	0.810	0.719	0.745	0.826	12.0	41.3
5	丙醛	土壤	0.200	0.127	0.091	0.126	0.155	0.120	0.113	0.122	17.1	61.0
			0.500	0.306	0.231	0.293	0.546	0.368	0.408	0.359	30.8	71.7
			2.00	1.53	1.64	1.41	1.61	1.60	1.49	1.55	5.6	77.4
		沉积物	0.200	0.149	0.146	0.122	0.131	0.133	0.167	0.141	11.4	70.7
			0.500	0.331	0.329	0.337	0.384	0.329	0.404	0.352	9.4	70.5
			2.00	1.76	1.42	1.82	1.54	1.76	1.85	1.69	10.2	84.6
6	丁烯醛	土壤	0.200	0.144	0.159	0.164	0.120	0.160	0.155	0.150	10.9	75.2
			0.500	0.299	0.281	0.266	0.188	0.271	0.326	0.272	17.1	54.4
			2.00	1.14	0.741	1.36	0.927	1.09	0.855	1.02	21.9	50.9
		沉积物	0.200	0.105	0.214	0.090	0.103	0.125	0.137	0.129	34.8	64.5
			0.500	0.358	0.390	0.139	0.267	0.119	0.296	0.262	42.7	52.3
			2.00	1.48	1.26	1.68	1.07	0.964	1.38	1.30	20.3	65.2

序号	化合物名称	样品种类		测定结果						平均值	RSD %	加标回收率 (%)
				1	2	3	4	5	6			
7	丁醛	土壤	0.200	0.186	0.164	0.180	0.139	0.156	0.167	0.165	10.2	82.7
			0.500	0.340	0.289	0.318	0.469	0.306	0.344	0.344	18.7	68.9
			2.00	1.39	1.38	1.33	1.48	1.49	1.38	1.41	4.5	70.4
		沉积物	0.200	0.126	0.133	0.176	0.184	0.133	0.135	0.148	17.1	73.9
			0.500	0.404	0.380	0.335	0.340	0.419	0.366	0.374	9.0	74.8
			2.00	1.80	1.76	1.76	1.69	1.70	1.73	1.74	2.4	87.1
8	苯甲醛	土壤	0.200	0.170	0.144	0.135	0.169	0.213	0.115	0.158	21.7	78.8
			0.500	0.357	0.415	0.451	0.333	0.480	0.350	0.398	15.1	79.5
			2.00	1.51	1.47	1.34	1.54	1.54	1.54	1.49	5.3	74.6
		沉积物	0.200	0.187	0.229	0.170	0.187	0.210	0.212	0.199	10.8	99.6
			0.500	0.369	0.267	0.469	0.447	0.338	0.496	0.398	22.1	79.5
			2.00	1.85	1.70	1.56	1.56	1.87	1.40	1.66	11.1	82.8
9	异戊醛	土壤	0.200	0.169	0.146	0.182	0.171	0.162	0.121	0.159	13.8	79.3
			0.500	0.438	0.387	0.435	0.275	0.297	0.337	0.362	19.2	72.3
			2.00	1.33	1.34	1.60	1.42	1.44	1.70	1.47	10.1	73.7
		沉积物	0.200	0.162	0.151	0.086	0.131	0.113	0.137	0.130	21.0	65.0
			0.500	0.311	0.291	0.322	0.348	0.298	0.397	0.328	12.0	65.6
			2.00	1.68	1.64	1.66	1.55	1.60	1.64	1.63	2.9	81.5
10	正戊醛	土壤	0.200	0.136	0.167	0.182	0.166	0.160	0.167	0.163	9.3	81.5
			0.500	0.282	0.264	0.356	0.291	0.377	0.399	0.328	17.1	65.6
			2.00	1.33	1.32	1.27	1.42	1.42	1.30	1.34	4.7	67.1
		沉积物	0.200	0.127	0.129	0.189	0.122	0.176	0.122	0.144	20.9	72.1
			0.500	0.398	0.288	0.367	0.326	0.293	0.369	0.340	13.2	68.0
			2.00	1.36	1.42	1.75	1.62	1.64	1.69	1.58	9.8	79.0
11	邻-甲基苯甲醛	土壤	0.200	0.182	0.182	0.207	0.177	0.186	0.184	0.186	5.7	93.2
			0.500	0.380	0.298	0.359	0.417	0.395	0.457	0.384	14.0	76.9
			2.00	1.68	1.60	1.53	1.76	1.72	1.66	1.66	5.0	83.0
		沉积物	0.200	0.178	0.188	0.237	0.157	0.137	0.149	0.174	20.6	87.2
			0.500	0.442	0.431	0.450	0.493	0.326	0.528	0.445	15.4	89.0
			2.00	1.98	1.88	1.67	1.76	1.95	1.72	1.82	7.0	91.3
12	间-甲基苯甲醛	土壤	0.200	0.127	0.122	0.155	0.126	0.122	0.129	0.130	9.6	65.1
			0.500	0.264	0.324	0.349	0.354	0.304	0.349	0.324	10.8	64.8
			2.00	1.39	1.36	1.28	1.45	1.45	1.45	1.40	4.9	69.8
		沉积物	0.200	0.160	0.197	0.134	0.193	0.182	0.119	0.164	19.6	82.1
			0.500	0.371	0.360	0.419	0.353	0.284	0.450	0.373	15.4	74.6
			2.00	1.35	1.74	1.49	1.58	1.80	1.48	1.57	10.8	78.7
13	对-甲基苯甲醛	土壤	0.200	0.133	0.137	0.168	0.140	0.178	0.168	0.154	12.6	77.0
			0.500	0.404	0.355	0.393	0.444	0.428	0.484	0.418	10.7	83.6
			2.00	1.60	1.73	1.59	1.46	1.79	1.78	1.66	7.8	82.9

序号	化合物名称	样品种类		测定结果						平均值	RSD %	加标回收率 (%)
				1	2	3	4	5	6			
13	对-甲基苯甲醛	沉积物	0.200	0.181	0.181	0.163	0.185	0.167	0.179	0.176	5.0	88.0
			0.500	0.387	0.379	0.432	0.385	0.248	0.474	0.384	19.8	76.8
			2.00	1.62	1.72	1.90	1.27	1.62	1.75	1.65	12.8	82.4
14	己醛	土壤	0.200	0.142	0.140	0.175	0.156	0.147	0.158	0.153	8.5	76.5
			0.500	0.358	0.324	0.358	0.320	0.428	0.371	0.360	10.9	72.0
			2.00	1.56	1.86	1.71	1.25	1.25	1.61	1.54	16.0	77.0
		沉积物	0.200	0.166	0.126	0.143	0.156	0.178	0.166	0.156	12.0	77.9
			0.500	0.350	0.380	0.297	0.289	0.395	0.351	0.344	12.5	68.7
			2.00	1.61	1.56	1.64	1.49	1.52	1.56	1.56	3.5	78.1
15	2,5-二甲苯甲醛	土壤	0.200	0.130	0.148	0.149	0.167	0.220	0.209	0.171	21.2	85.3
			0.500	0.388	0.320	0.397	0.430	0.426	0.479	0.407	13.1	81.3
			2.00	1.70	1.64	1.57	1.78	1.74	1.71	1.69	4.4	84.4
		沉积物	0.200	0.202	0.216	0.160	0.168	0.193	0.178	0.186	11.4	93.1
			0.500	0.435	0.448	0.506	0.448	0.379	0.531	0.458	11.8	91.6
			2.00	1.98	1.92	2.05	1.76	1.94	1.99	1.94	5.1	97.1

验证单位 1: (固相萃取法)

单位: mg/kg

序号	化合物名称	样品种类		测定结果						平均值	RSD %	加标回收率 (%)
				1	2	3	4	5	6			
1	甲醛	土壤	0.200	0.192	0.174	0.117	0.206	0.111	0.177	0.163	24.3	81.4
			0.500	0.542	0.457	0.440	0.546	0.513	0.463	0.494	9.3	98.7
			2.00	1.69	1.03	2.04	1.97	2.05	1.91	1.78	21.9	89.1
		沉积物	0.200	0.166	0.170	0.246	0.149	0.213	0.236	0.197	20.6	98.3
			0.500	0.298	0.426	0.416	0.472	0.593	0.520	0.454	22.1	90.8
			2.00	1.55	1.64	1.59	1.93	1.76	2.08	1.76	11.9	87.9
2	乙醛	土壤	0.200	0.118	0.218	0.199	0.137	0.166	0.136	0.162	24.3	81.2
			0.500	0.440	0.374	0.357	0.473	0.468	0.438	0.425	11.4	85.0
			2.00	1.50	0.919	1.72	1.76	1.78	1.62	1.55	21.0	77.5
		沉积物	0.200	0.156	0.144	0.209	0.187	0.157	0.243	0.183	20.8	91.3
			0.500	0.458	0.512	0.461	0.560	0.449	0.440	0.480	9.7	96.0
			2.00	1.96	1.96	1.88	1.91	1.96	1.73	1.90	4.7	95.0
3	丙烯醛	土壤	0.200	0.159	0.158	0.104	0.165	0.122	0.113	0.137	19.6	68.4
			0.500	0.415	0.394	0.385	0.455	0.412	0.478	0.423	8.5	84.6
			2.00	1.98	1.63	1.36	1.46	1.36	0.972	1.46	22.7	73.0
		沉积物	0.200	0.146	0.188	0.165	0.100	0.187	0.092	0.146	28.7	73.2
			0.500	0.330	0.313	0.322	0.326	0.296	0.348	0.323	5.4	64.5
			2.00	1.16	1.22	1.21	1.59	1.388	1.16	1.29	13.1	64.4

序号	化合物名称	样品种类		测定结果						平均值	RSD %	加标回收率 (%)
				1	2	3	4	5	6			
4	丙酮	土壤	0.200	0.127	0.101	0.123	0.135	0.111	0.083	0.113	16.9	56.7
			0.500	0.178	0.233	0.295	0.143	0.265	0.243	0.226	24.9	45.2
			2.00	0.844	0.830	1.04	1.17	0.821	0.815	0.920	16.2	46.0
		沉积物	0.200	0.111	0.094	0.126	0.096	0.084	0.151	0.110	22.4	55.2
			0.500	0.213	0.238	0.278	0.257	0.294	0.214	0.249	13.4	49.8
			2.00	0.928	0.895	0.917	0.830	0.964	0.832	0.894	6.0	44.7
5	丙醛	土壤	0.200	0.116	0.116	0.195	0.137	0.147	0.139	0.142	20.5	70.8
			0.500	0.442	0.389	0.370	0.320	0.376	0.339	0.373	11.4	74.5
			2.00	1.66	1.05	1.80	1.80	1.83	1.64	1.63	18.0	81.5
		沉积物	0.200	0.199	0.183	0.162	0.174	0.178	0.189	0.181	7.0	90.4
			0.500	0.422	0.417	0.401	0.432	0.475	0.474	0.437	7.1	87.4
			2.00	1.57	1.77	1.82	1.63	2.10	2.07	1.83	12.0	91.4
6	丁烯醛	土壤	0.200	0.159	0.131	0.119	0.127	0.093	0.104	0.122	18.8	61.1
			0.500	0.208	0.249	0.353	0.330	0.350	0.309	0.300	19.6	60.0
			2.00	0.989	1.34	1.06	1.04	0.984	1.19	1.10	12.8	55.1
		沉积物	0.200	0.182	0.140	0.135	0.098	0.114	0.119	0.131	22.1	65.7
			0.500	0.315	0.267	0.316	0.322	0.288	0.196	0.284	16.9	56.8
			2.00	1.62	1.16	1.16	1.48	0.986	1.20	1.27	18.6	63.4
7	丁醛	土壤	0.200	0.154	0.113	0.137	0.124	0.121	0.170	0.137	16.0	68.3
			0.500	0.368	0.338	0.318	0.334	0.276	0.455	0.348	17.3	69.6
			2.00	1.55	1.41	1.11	1.55	1.63	1.42	1.44	12.8	72.2
		沉积物	0.200	0.126	0.106	0.111	0.172	0.110	0.146	0.129	20.2	64.3
			0.500	0.304	0.325	0.385	0.326	0.317	0.351	0.335	8.7	66.9
			2.00	1.12	1.21	1.60	1.33	1.53	1.70	1.41	16.2	70.0
8	苯甲醛	土壤	0.200	0.163	0.196	0.178	0.153	0.140	0.127	0.160	15.8	79.8
			0.500	0.283	0.285	0.456	0.426	0.480	0.475	0.401	23.1	80.2
			2.00	1.70	1.84	1.46	1.44	1.53	1.68	1.61	9.7	80.5
		沉积物	0.200	0.179	0.239	0.148	0.150	0.150	0.154	0.170	21.0	85.0
			0.500	0.346	0.401	0.411	0.315	0.445	0.396	0.386	12.2	77.1
			2.00	1.84	1.99	1.93	1.78	1.32	1.66	1.75	13.7	87.7
9	异戊醛	土壤	0.200	0.157	0.187	0.155	0.157	0.169	0.165	0.165	7.3	82.5
			0.500	0.404	0.354	0.351	0.479	0.454	0.437	0.413	12.8	82.6
			2.00	1.51	1.81	1.52	1.94	1.71	1.23	1.62	15.6	81.1
		沉积物	0.200	0.202	0.218	0.165	0.205	0.173	0.191	0.192	10.5	96.2
			0.500	0.422	0.399	0.389	0.425	0.470	0.463	0.428	7.7	85.6
			2.00	1.96	1.64	1.86	1.74	1.91	1.93	1.84	6.8	92.1
10	正戊醛	土壤	0.200	0.174	0.169	0.149	0.195	0.128	0.158	0.162	14.1	81.1
			0.500	0.305	0.293	0.367	0.456	0.477	0.503	0.400	22.7	80.0
			2.00	1.83	1.97	1.44	2.13	1.42	1.16	1.66	22.6	82.9

序号	化合物名称	样品种类		测定结果						平均值	RSD %	加标回收率 (%)
				1	2	3	4	5	6			
10	正戊醛	沉积物	0.200	0.177	0.164	0.152	0.154	0.152	0.160	0.160	6.1	79.9
			0.500	0.374	0.448	0.348	0.376	0.424	0.418	0.398	9.5	79.6
			2.00	1.93	2.00	2.02	1.69	1.81	1.86	1.88	6.7	94.2
11	邻-甲基苯甲醛	土壤	0.200	0.187	0.184	0.211	0.141	0.211	0.232	0.194	16.2	97.2
			0.500	0.370	0.451	0.315	0.447	0.497	0.521	0.434	17.9	86.7
			2.00	1.45	2.19	1.63	1.58	1.67	1.91	1.74	15.3	86.9
		沉积物	0.200	0.209	0.187	0.179	0.193	0.166	0.174	0.185	8.3	92.3
			0.500	0.479	0.526	0.527	0.430	0.531	0.420	0.486	10.4	97.1
			2.00	1.90	2.05	1.98	1.80	1.67	1.67	1.85	8.6	92.3
12	间-甲基苯甲醛	土壤	0.200	0.189	0.240	0.158	0.229	0.186	0.151	0.192	18.8	96.1
			0.500	0.469	0.521	0.439	0.502	0.477	0.481	0.482	5.8	96.3
			2.00	1.91	2.16	1.85	1.94	1.55	1.98	1.90	10.6	94.9
		沉积物	0.200	0.162	0.145	0.191	0.143	0.133	0.179	0.159	14.2	79.4
			0.500	0.335	0.479	0.300	0.468	0.387	0.372	0.390	18.3	78.0
			2.00	1.79	1.96	1.84	1.80	1.29	1.66	1.72	13.5	86.1
13	对-甲基苯甲醛	土壤	0.200	0.199	0.170	0.188	0.231	0.103	0.187	0.180	23.7	89.8
			0.500	0.401	0.410	0.525	0.380	0.454	0.447	0.436	11.9	87.2
			2.00	2.27	1.83	1.73	1.70	1.82	2.10	1.91	12.0	95.4
		沉积物	0.200	0.171	0.182	0.238	0.147	0.230	0.193	0.194	18.1	96.8
			0.500	0.381	0.517	0.449	0.491	0.330	0.430	0.433	16.0	86.6
			2.00	1.79	1.93	2.09	1.67	1.94	1.91	1.89	7.6	94.5
14	己醛	土壤	0.200	0.159	0.181	0.227	0.150	0.146	0.177	0.173	17.2	86.7
			0.500	0.299	0.407	0.364	0.455	0.511	0.540	0.429	21.2	85.9
			2.00	1.62	1.80	1.68	1.94	1.82	1.64	1.75	7.0	87.6
		沉积物	0.200	0.161	0.143	0.177	0.233	0.219	0.194	0.188	18.3	93.9
			0.500	0.415	0.381	0.388	0.501	0.343	0.451	0.413	13.6	82.6
			2.00	2.04	1.58	1.65	1.78	1.59	1.92	1.76	10.7	88.0
15	2,5-二甲基苯甲醛	土壤	0.200	0.150	0.194	0.228	0.157	0.212	0.183	0.187	16.3	93.7
			0.500	0.459	0.359	0.502	0.455	0.510	0.435	0.453	12.0	90.7
			2.00	1.60	1.87	1.73	1.67	1.81	1.51	1.70	7.9	84.9
		沉积物	0.200	0.210	0.189	0.189	0.178	0.176	0.180	0.187	6.7	93.5
			0.500	0.400	0.431	0.452	0.412	0.408	0.434	0.423	4.6	84.6
			2.00	1.97	2.12	2.02	1.92	1.42	1.75	1.87	13.4	93.5

验证单位 2: (液液萃取法)

单位: mg/kg

序号	化合物名称	样品种类		测定结果						平均值	RSD %	加标回收率 (%)
				1	2	3	4	5	6			
1	甲醛	土壤	0.200	0.172	0.138	0.166	0.183	0.155	0.134	0.158	12.3	79.0
			0.500	0.420	0.298	0.366	0.433	0.462	0.454	0.405	15.5	81.1
			2.00	1.90	1.82	1.70	1.89	1.92	1.80	1.84	4.6	91.9
		沉积物	0.200	0.134	0.184	0.152	0.132	0.160	0.161	0.154	12.6	76.9
			0.500	0.442	0.470	0.373	0.461	0.371	0.479	0.433	11.2	86.5
			2.00	2.08	2.10	2.11	1.90	1.89	2.08	2.03	5.1	101
2	乙醛	土壤	0.200	0.111	0.162	0.118	0.110	0.126	0.118	0.124	15.6	62.0
			0.500	0.313	0.302	0.292	0.320	0.351	0.412	0.332	13.4	66.3
			2.00	1.44	1.36	1.34	1.58	1.52	1.47	1.45	6.4	72.5
		沉积物	0.200	0.185	0.246	0.172	0.176	0.188	0.196	0.194	13.9	96.9
			0.500	0.390	0.432	0.383	0.381	0.435	0.432	0.409	6.5	81.8
			2.00	1.87	2.06	2.02	1.92	1.78	2.02	1.95	5.4	97.3
3	丙烯醛	土壤	0.200	0.150	0.129	0.124	0.171	0.145	0.188	0.151	16.1	75.6
			0.500	0.264	0.371	0.259	0.342	0.381	0.268	0.314	18.1	62.9
			2.00	1.12	1.36	1.12	1.12	1.14	1.47	1.22	12.6	61.1
		沉积物	0.200	0.178	0.124	0.191	0.169	0.171	0.143	0.163	15.2	81.3
			0.500	0.397	0.315	0.410	0.364	0.361	0.346	0.366	9.4	73.1
			2.00	1.28	1.21	1.33	1.08	1.78	1.58	1.38	18.7	68.8
4	丙酮	土壤	0.200	0.100	0.092	0.110	0.117	0.095	0.088	0.100	11.1	50.1
			0.500	0.214	0.213	0.310	0.208	0.238	0.253	0.239	16.2	47.9
			2.00	0.957	0.862	0.812	0.812	0.923	0.970	0.889	7.9	44.5
		沉积物	0.200	0.122	0.102	0.086	0.094	0.096	0.093	0.099	12.5	49.4
			0.500	0.297	0.215	0.216	0.238	0.263	0.196	0.238	15.6	47.5
			2.00	0.917	0.861	0.887	0.834	0.810	1.08	0.898	10.6	44.9
5	丙醛	土壤	0.200	0.129	0.104	0.144	0.128	0.123	0.129	0.126	10.2	63.1
			0.500	0.321	0.259	0.319	0.340	0.388	0.331	0.326	12.7	65.3
			2.00	1.59	1.58	1.48	1.73	1.67	1.61	1.61	5.2	80.5
		沉积物	0.200	0.177	0.184	0.161	0.173	0.176	0.181	0.175	4.6	87.6
			0.500	0.390	0.385	0.408	0.445	0.383	0.446	0.409	7.2	81.8
			2.00	2.06	2.05	2.07	1.93	1.92	2.03	2.01	3.3	100
6	丁烯醛	土壤	0.200	0.119	0.108	0.111	0.106	0.100	0.128	0.112	8.8	56.0
			0.500	0.292	0.305	0.300	0.223	0.356	0.350	0.304	15.8	60.9
			2.00	1.31	1.08	1.35	1.43	1.36	1.35	1.31	9.2	65.7
		沉积物	0.200	0.166	0.201	0.158	0.165	0.167	0.177	0.172	8.9	86.1
			0.500	0.324	0.318	0.309	0.360	0.363	0.314	0.331	7.2	66.3
			2.00	1.31	1.41	1.51	1.93	1.37	1.50	1.50	14.8	75.2
7	丁醛	土壤	0.200	0.128	0.100	0.143	0.127	0.123	0.121	0.124	11.1	61.8
			0.500	0.297	0.246	0.303	0.416	0.372	0.411	0.341	20.2	68.2
			2.00	1.60	1.95	1.50	1.70	1.69	1.59	1.67	9.3	83.5

序号	化合物名称	样品种类		测定结果						平均值	RSD %	加标回收率 (%)
				1	2	3	4	5	6			
7	丁醛	沉积物	0.200	0.180	0.194	0.174	0.172	0.155	0.177	0.175	7.2	87.7
			0.500	0.382	0.370	0.716	0.714	0.393	0.546	0.520	31.5	104
			2.00	2.06	2.03	2.04	1.88	1.91	1.99	1.99	3.6	99.3
8	苯甲醛	土壤	0.200	0.129	0.132	0.128	0.102	0.100	0.110	0.117	12.5	58.5
			0.500	0.349	0.314	0.360	0.298	0.289	0.358	0.328	9.6	65.6
			2.00	1.54	1.48	1.40	1.64	1.58	1.59	1.54	5.7	76.8
		沉积物	0.200	0.178	0.196	0.163	0.179	0.182	0.220	0.186	10.5	93.2
			0.500	0.382	0.367	0.407	0.395	0.443	0.441	0.406	7.7	81.2
			2.00	1.94	1.83	2.12	1.62	1.93	2.00	1.91	8.7	95.3
9	异戊醛	土壤	0.200	0.110	0.121	0.132	0.106	0.107	0.111	0.114	8.7	57.1
			0.500	0.265	0.282	0.277	0.315	0.341	0.384	0.311	14.7	62.1
			2.00	1.52	1.53	1.48	1.62	1.63	1.49	1.54	4.2	77.2
		沉积物	0.200	0.169	0.172	0.153	0.140	0.141	0.149	0.154	9.1	76.9
			0.500	0.351	0.327	0.370	0.427	0.344	0.441	0.377	12.4	75.3
			2.00	1.91	1.90	1.94	1.75	1.82	1.88	1.87	3.9	93.4
10	正戊醛	土壤	0.200	0.122	0.138	0.127	0.108	0.110	0.131	0.123	9.5	61.3
			0.500	0.342	0.373	0.256	0.304	0.326	0.369	0.328	13.4	65.7
			2.00	1.50	1.49	1.42	1.61	1.60	1.48	1.52	4.9	75.8
		沉积物	0.200	0.151	0.163	0.140	0.142	0.137	0.150	0.147	6.5	73.6
			0.500	0.341	0.327	0.365	0.380	0.344	0.417	0.362	9.0	72.5
			2.00	1.96	1.94	2.01	1.81	1.85	1.90	1.91	3.9	95.6
11	邻-甲基苯甲醛	土壤	0.200	0.123	0.120	0.149	0.120	0.121	0.123	0.126	8.8	63.0
			0.500	0.308	0.344	0.303	0.339	0.324	0.394	0.335	9.9	67.1
			2.00	1.66	1.59	1.53	1.79	1.72	1.70	1.67	5.7	83.3
		沉积物	0.200	0.159	0.167	0.152	0.175	0.169	0.175	0.166	5.5	83.1
			0.500	0.361	0.361	0.384	0.346	0.369	0.423	0.374	7.2	74.8
			2.00	1.95	1.87	2.11	1.68	1.93	2.01	1.93	7.5	96.3
12	间-甲基苯甲醛	土壤	0.200	0.143	0.149	0.123	0.148	0.144	0.103	0.135	13.6	67.5
			0.500	0.296	0.321	0.280	0.300	0.284	0.343	0.304	7.9	60.8
			2.00	1.53	1.47	1.36	1.60	1.54	1.56	1.51	5.7	75.5
		沉积物	0.200	0.176	0.191	0.169	0.174	0.227	0.191	0.188	11.3	94.0
			0.500	0.359	0.359	0.396	0.380	0.257	0.433	0.364	16.3	72.8
			2.00	1.92	1.84	2.09	1.66	1.89	1.97	1.90	7.7	94.8
13	对-甲基苯甲醛	土壤	0.200	0.135	0.154	0.173	0.157	0.146	0.153	0.153	8.3	76.4
			0.500	0.308	0.276	0.301	0.351	0.362	0.384	0.330	12.6	66.1
			2.00	1.89	1.70	1.86	1.54	1.60	1.46	1.67	10.4	83.7
		沉积物	0.200	0.151	0.166	0.177	0.189	0.207	0.152	0.174	12.6	86.9
			0.500	0.409	0.432	0.367	0.391	0.347	0.426	0.395	8.5	79.1
			2.00	1.97	1.64	2.06	2.05	1.72	1.70	1.86	10.3	92.8

序号	化合物名称	样品种类		测定结果						平均值	RSD %	加标回收率 (%)
				1	2	3	4	5	6			
14	己醛	土壤	0.200	0.128	0.098	0.115	0.119	0.092	0.093	0.107	14.1	53.7
			0.500	0.300	0.373	0.310	0.277	0.278	0.337	0.313	11.8	62.5
			2.00	1.36	1.35	1.30	1.49	1.47	1.32	1.38	5.7	69.2
		沉积物	0.200	0.122	0.122	0.115	0.133	0.115	0.128	0.123	5.8	61.3
			0.500	0.300	0.294	0.340	0.353	0.321	0.375	0.330	9.5	66.1
			2.00	1.84	1.83	1.92	1.68	1.73	1.79	1.80	4.7	90.0
15	2,5-二甲基苯甲醛	土壤	0.200	0.114	0.130	0.141	0.109	0.107	0.140	0.124	12.4	61.8
			0.500	0.276	0.215	0.278	0.309	0.308	0.361	0.291	16.7	58.2
			2.00	1.55	1.49	1.42	1.65	1.60	1.60	1.55	5.5	77.5
		沉积物	0.200	0.156	0.167	0.157	0.168	0.157	0.170	0.162	4.1	81.2
			0.500	0.327	0.342	0.395	0.377	0.272	0.403	0.353	14.0	70.5
			2.00	1.86	1.84	1.98	1.64	1.81	1.89	1.84	6.2	91.8

验证单位 2：（固相萃取法）

单位：mg/kg

序号	化合物名称	样品种类		测定结果						平均值	RSD %	加标回收率 (%)
				1	2	3	4	5	6			
1	甲醛	土壤	0.200	0.191	0.192	0.177	0.164	0.135	0.128	0.164	16.8	82.1
			0.500	0.376	0.417	0.368	0.379	0.458	0.419	0.403	8.6	80.6
			2.00	1.68	1.66	1.59	2.00	1.14	1.91	1.66	18.1	83.2
		沉积物	0.200	0.160	0.125	0.120	0.149	0.166	0.169	0.148	14.2	74.1
			0.500	0.409	0.462	0.353	0.457	0.460	0.383	0.421	11.0	84.1
			2.00	1.67	1.92	1.85	1.65	1.52	1.74	1.73	8.4	86.3
2	乙醛	土壤	0.200	0.145	0.145	0.205	0.225	0.209	0.202	0.189	18.3	94.3
			0.500	0.474	0.357	0.437	0.417	0.341	0.305	0.389	16.6	77.7
			2.00	1.40	1.34	1.64	1.50	1.58	1.34	1.47	8.8	73.4
		沉积物	0.200	0.132	0.170	0.175	0.189	0.132	0.157	0.159	14.7	79.6
			0.500	0.567	0.373	0.467	0.381	0.377	0.367	0.422	19.0	84.4
			2.00	1.54	1.68	1.55	1.34	1.22	1.57	1.48	11.5	74.2
3	丙烯醛	土壤	0.200	0.182	0.138	0.136	0.128	0.136	0.186	0.151	17.0	75.5
			0.500	0.304	0.393	0.405	0.312	0.359	0.330	0.351	12.0	70.1
			2.00	1.46	1.42	0.974	1.24	1.35	1.19	1.27	14.1	63.7
		沉积物	0.200	0.171	0.268	0.164	0.161	0.183	0.180	0.188	21.4	93.8
			0.500	0.353	0.347	0.318	0.505	0.403	0.371	0.383	17.3	76.6
			2.00	1.66	1.69	1.70	1.54	1.64	1.59	1.64	3.80	81.7
4	丙酮	土壤	0.200	0.120	0.079	0.074	0.078	0.086	0.086	0.087	19.3	43.5
			0.500	0.230	0.189	0.240	0.193	0.186	0.230	0.212	11.6	42.3
			2.00	0.958	0.923	0.647	0.741	0.854	1.01	0.856	16.2	42.8

序号	化合物名称	样品种类		测定结果						平均值	RSD %	加标回收率 (%)
				1	2	3	4	5	6			
4	丙酮	沉积物	0.200	0.087	0.077	0.114	0.111	0.083	0.096	0.095	16.1	47.3
			0.500	0.282	0.249	0.177	0.255	0.299	0.214	0.246	18.2	49.2
			2.00	1.10	0.877	0.989	0.873	0.851	0.887	0.930	10.5	46.5
5	丙醛	土壤	0.200	0.146	0.153	0.162	0.183	0.192	0.143	0.163	12.4	81.5
			0.500	0.396	0.394	0.457	0.414	0.384	0.366	0.402	7.8	80.3
			2.00	1.71	1.65	1.72	1.76	1.82	1.51	1.69	6.2	84.7
		沉积物	0.200	0.132	0.186	0.184	0.177	0.200	0.175	0.176	13.2	87.8
			0.500	0.381	0.392	0.438	0.371	0.428	0.406	0.403	6.6	80.5
			2.00	1.52	1.64	1.58	1.31	1.38	1.54	1.50	8.5	74.8
6	丁烯醛	土壤	0.200	0.141	0.141	0.153	0.148	0.171	0.207	0.160	15.8	80.1
			0.500	0.361	0.352	0.361	0.484	0.376	0.365	0.383	13.1	76.6
			2.00	1.65	1.68	1.48	1.70	1.61	2.03	1.69	10.8	84.5
		沉积物	0.200	0.175	0.133	0.126	0.175	0.182	0.142	0.156	15.8	77.8
			0.500	0.463	0.363	0.461	0.374	0.446	0.411	0.420	10.5	83.9
			2.00	1.69	1.27	1.31	1.99	1.81	1.90	1.66	18.3	83.1
7	丁醛	土壤	0.200	0.144	0.142	0.171	0.205	0.172	0.152	0.164	14.4	82.2
			0.500	0.466	0.392	0.490	0.459	0.405	0.366	0.430	11.4	86.0
			2.00	1.72	1.71	1.63	1.54	1.64	2.05	1.71	10.3	85.7
		沉积物	0.200	0.139	0.141	0.198	0.201	0.173	0.189	0.174	16.0	86.8
			0.500	0.374	0.452	0.431	0.405	0.371	0.473	0.417	9.9	83.5
			2.00	1.37	1.49	1.84	1.63	1.88	1.36	1.59	14.3	79.6
8	苯甲醛	土壤	0.200	0.182	0.167	0.167	0.143	0.191	0.137	0.165	13.0	82.3
			0.500	0.426	0.429	0.370	0.448	0.264	0.243	0.363	24.5	72.7
			2.00	1.33	1.32	2.19	2.17	2.31	1.92	1.87	23.6	93.6
		沉积物	0.200	0.158	0.166	0.149	0.132	0.175	0.187	0.161	12.0	80.6
			0.500	0.425	0.447	0.479	0.477	0.363	0.383	0.429	11.2	85.8
			2.00	1.74	1.92	1.86	1.63	1.97	1.47	1.76	10.8	88.3
9	异戊醛	土壤	0.200	0.121	0.198	0.212	0.194	0.190	0.204	0.187	17.6	93.3
			0.500	0.428	0.432	0.524	0.468	0.354	0.337	0.424	16.4	84.8
			2.00	1.66	1.67	1.40	1.38	1.64	1.89	1.61	11.9	80.3
		沉积物	0.200	0.197	0.198	0.160	0.170	0.177	0.180	0.180	8.4	90.2
			0.500	0.463	0.383	0.475	0.366	0.369	0.469	0.421	12.7	84.2
			2.00	1.84	1.79	1.82	1.76	1.98	1.55	1.79	7.8	89.5
10	正戊醛	土壤	0.200	0.110	0.149	0.197	0.174	0.173	0.172	0.162	18.3	81.2
			0.500	0.433	0.494	0.449	0.476	0.339	0.326	0.419	16.8	83.9
			2.00	1.59	1.64	1.72	2.26	1.83	1.75	1.80	13.4	89.9
		沉积物	0.200	0.160	0.150	0.168	0.167	0.158	0.197	0.167	9.6	83.4
			0.500	0.371	0.472	0.422	0.467	0.479	0.383	0.432	10.9	86.5
			2.00	1.68	1.66	1.52	1.72	1.85	1.98	1.73	9.2	86.7

序号	化合物名称	样品种类		测定结果						平均值	RSD %	加标回收率 (%)
				1	2	3	4	5	6			
11	邻-甲基苯甲醛	土壤	0.200	0.158	0.162	0.166	0.143	0.120	0.121	0.145	14.1	72.6
			0.500	0.483	0.446	0.389	0.484	0.376	0.448	0.438	10.5	87.5
			2.00	1.42	1.44	1.34	1.26	1.40	1.88	1.46	14.8	72.9
		沉积物	0.200	0.172	0.212	0.197	0.196	0.170	0.177	0.187	9.0	93.6
			0.500	0.478	0.399	0.427	0.410	0.420	0.434	0.428	6.5	85.6
			2.00	1.73	1.91	1.82	1.58	1.98	1.38	1.73	13.0	86.7
12	间-甲基苯甲醛	土壤	0.200	0.124	0.182	0.128	0.156	0.131	0.138	0.143	15.6	71.6
			0.500	0.373	0.364	0.315	0.385	0.339	0.271	0.341	12.5	68.2
			2.00	1.37	1.34	1.69	1.66	1.83	1.99	1.65	15.4	82.3
		沉积物	0.200	0.207	0.201	0.176	0.177	0.170	0.176	0.185	8.4	92.3
			0.500	0.475	0.389	0.423	0.387	0.505	0.536	0.453	13.8	90.5
			2.00	1.75	1.94	1.86	1.70	1.95	1.98	1.86	6.2	93.3
13	对-甲基苯甲醛	土壤	0.200	0.143	0.125	0.183	0.140	0.156	0.178	0.154	14.7	77.1
			0.500	0.382	0.401	0.353	0.349	0.439	0.356	0.380	9.2	76.0
			2.00	1.62	1.50	1.53	1.64	1.44	1.46	1.53	5.5	76.5
		沉积物	0.200	0.172	0.163	0.158	0.155	0.150	0.147	0.158	5.8	78.8
			0.500	0.430	0.435	0.382	0.375	0.455	0.358	0.406	9.7	81.2
			2.00	1.84	1.45	1.71	1.74	1.40	1.35	1.58	13.0	79.1
14	己醛	土壤	0.200	0.099	0.121	0.155	0.116	0.113	0.122	0.121	15.4	60.6
			0.500	0.364	0.360	0.301	0.452	0.352	0.357	0.365	13.4	72.9
			2.00	1.27	1.37	1.79	1.70	1.68	1.06	1.48	19.6	73.9
		沉积物	0.200	0.163	0.150	0.182	0.193	0.201	0.153	0.174	12.4	86.9
			0.500	0.495	0.459	0.450	0.473	0.395	0.360	0.439	11.6	87.7
			2.00	1.48	1.55	1.67	1.28	1.23	1.53	1.46	11.5	72.8
15	2,5-二甲基苯甲醛	土壤	0.200	0.163	0.143	0.136	0.133	0.174	0.145	0.149	10.9	74.5
			0.500	0.388	0.372	0.298	0.389	0.427	0.293	0.361	14.9	72.2
			2.00	1.43	1.41	1.67	1.80	1.37	1.96	1.61	14.8	80.3
		沉积物	0.200	0.169	0.147	0.147	0.139	0.133	0.141	0.146	8.5	72.9
			0.500	0.421	0.350	0.365	0.320	0.443	0.480	0.397	15.4	79.3
			2.00	1.61	1.81	1.67	1.54	1.83	1.93	1.73	8.6	86.6

验证单位 3: (液液萃取法)

单位: mg/kg

序号	化合物名称	样品种类		测定结果						平均值	RSD %	加标回收率 (%)
				1	2	3	4	5	6			
1	甲醛	土壤	0.200	0.185	0.153	0.177	0.199	0.181	0.147	0.174	11.4	86.8
			0.500	0.447	0.307	0.379	0.455	0.477	0.553	0.436	19.4	87.3
			2.00	1.95	1.88	1.73	1.64	1.94	1.80	1.82	6.7	91.1
		沉积物	0.200	0.153	0.185	0.218	0.155	0.203	0.221	0.189	15.9	94.6
			0.500	0.453	0.496	0.567	0.563	0.527	0.427	0.506	11.4	101
			2.00	2.14	2.10	1.84	1.95	1.65	2.09	1.96	9.6	98.0
2	乙醛	土壤	0.200	0.122	0.152	0.136	0.128	0.160	0.146	0.174	8.4	87.0
			0.500	0.362	0.481	0.334	0.417	0.376	0.442	0.402	13.6	80.4
			2.00	1.50	1.91	1.43	1.72	1.82	1.61	1.67	11.1	83.3
		沉积物	0.200	0.166	0.214	0.232	0.160	0.160	0.182	0.186	16.5	92.8
			0.500	0.362	0.404	0.398	0.517	0.526	0.440	0.441	15.2	88.2
			2.00	2.26	1.71	2.04	2.32	1.87	2.33	2.09	12.4	104
3	丙烯醛	土壤	0.200	0.123	0.147	0.134	0.149	0.127	0.158	0.140	9.9	69.8
			0.500	0.317	0.334	0.366	0.298	0.276	0.315	0.318	9.7	63.5
			2.00	1.03	1.38	1.22	1.18	1.43	1.09	1.22	12.9	61.1
		沉积物	0.200	0.117	0.167	0.141	0.162	0.157	0.104	0.141	18.2	70.7
			0.500	0.366	0.381	0.306	0.311	0.426	0.317	0.351	13.7	70.2
			2.00	1.21	1.43	1.28	1.38	1.57	1.64	1.42	11.6	70.9
4	丙酮	土壤	0.200	0.140	0.108	0.098	0.175	0.156	0.126	0.134	21.7	66.9
			0.500	0.302	0.290	0.218	0.254	0.258	0.154	0.246	21.9	49.2
			2.00	0.952	1.024	0.844	0.911	0.980	0.810	0.920	14.3	46.0
		沉积物	0.200	0.118	0.104	0.082	0.125	0.132	0.076	0.106	21.7	53.1
			0.500	0.179	0.151	0.249	0.227	0.294	0.152	0.209	27.6	41.7
			2.00	0.821	0.829	0.785	0.840	0.725	0.910	0.848	14.2	42.4
5	丙醛	土壤	0.200	0.124	0.100	0.138	0.114	0.132	0.124	0.122	11.1	61.0
			0.500	0.336	0.254	0.322	0.455	0.404	0.448	0.370	21.4	74.0
			2.00	1.68	2.90	1.55	1.77	1.76	1.64	1.88	26.9	94.2
		沉积物	0.200	0.156	0.160	0.134	0.144	0.146	0.184	0.154	11.3	77.0
			0.500	0.364	0.362	0.370	0.422	0.362	0.664	0.424	28.3	84.8
			2.00	2.04	2.00	2.01	1.92	1.93	2.03	1.99	2.6	99.4
6	丁烯醛	土壤	0.200	0.108	0.124	0.130	0.082	0.126	0.120	0.115	15.5	57.5
			0.500	0.278	0.258	0.242	0.156	0.248	0.308	0.248	20.6	49.7
			2.00	1.64	0.76	1.67	1.74	1.69	1.66	1.53	24.6	76.3
		沉积物	0.200	0.215	0.145	0.199	0.119	0.164	0.141	0.164	22.4	81.9
			0.500	0.383	0.419	0.349	0.283	0.296	0.315	0.341	15.5	68.2
			2.00	1.61	1.37	1.84	1.16	1.71	1.84	1.59	17.1	79.4

序号	化合物名称	样品种类		测定结果						平均值	RSD %	加标回收率 (%)
				1	2	3	4	5	6			
7	丁醛	土壤	0.200	0.121	0.114	0.110	0.137	0.122	0.096	0.117	11.7	58.3
			0.500	0.264	0.302	0.262	0.296	0.336	0.378	0.306	14.5	61.3
			2.00	1.53	1.52	1.46	1.62	1.63	1.52	1.55	4.4	77.4
		沉积物	0.200	0.138	0.146	0.138	0.136	0.146	0.148	0.142	3.7	71.0
			0.500	0.334	0.330	0.368	0.374	0.350	0.402	0.360	7.6	71.9
			2.00	1.98	1.94	1.93	1.86	1.87	1.90	1.91	2.5	95.7
8	苯甲醛	土壤	0.200	0.088	0.092	0.126	0.120	0.102	0.104	0.105	14.3	52.7
			0.500	0.260	0.306	0.254	0.344	0.286	0.362	0.302	14.6	60.4
			2.00	1.64	1.59	1.45	1.68	1.67	1.68	1.62	5.3	80.9
		沉积物	0.200	0.178	0.224	0.160	0.178	0.204	0.316	0.210	27.0	105
			0.500	0.378	0.376	0.488	0.464	0.234	0.518	0.410	25.3	81.9
			2.00	2.01	1.85	2.13	1.68	2.03	2.06	1.96	8.4	97.9
9	异戊醛	土壤	0.200	0.137	0.125	0.144	0.116	0.108	0.152	0.130	13.0	65.2
			0.500	0.262	0.298	0.258	0.302	0.326	0.370	0.303	13.8	60.5
			2.00	1.47	1.48	1.43	1.56	1.58	1.43	1.49	4.3	74.6
		沉积物	0.200	0.178	0.166	0.094	0.144	0.124	0.150	0.143	21.2	71.3
			0.500	0.342	0.320	0.354	0.382	0.328	0.436	0.360	11.9	72.1
			2.00	1.84	1.80	1.83	1.70	1.76	1.80	1.79	2.9	89.5
10	正戊醛	土壤	0.200	0.125	0.132	0.167	0.138	0.109	0.114	0.131	15.9	65.4
			0.500	0.301	0.338	0.292	0.276	0.304	0.340	0.309	8.3	61.7
			2.00	1.46	1.45	1.39	1.56	1.56	1.43	1.47	4.8	73.7
		沉积物	0.200	0.140	0.142	0.120	0.134	0.116	0.134	0.131	8.1	65.5
			0.500	0.328	0.316	0.348	0.358	0.322	0.406	0.346	9.6	69.3
			2.00	1.93	1.89	1.92	1.78	1.80	1.86	1.86	3.3	93.2
11	邻-甲基苯甲醛	土壤	0.200	0.142	0.142	0.170	0.136	0.146	0.144	0.147	8.1	73.3
			0.500	0.360	0.270	0.336	0.400	0.376	0.444	0.364	16.2	72.9
			2.00	1.79	1.70	1.63	1.88	1.83	1.77	1.77	5.2	88.3
		沉积物	0.200	0.145	0.135	0.133	0.155	0.243	0.147	0.160	26.1	79.8
			0.500	0.359	0.347	0.367	0.305	0.231	0.453	0.344	21.4	68.7
			2.00	2.05	1.94	1.45	1.81	2.01	1.63	1.81	12.9	90.7
12	间-甲基苯甲醛	土壤	0.200	0.140	0.134	0.170	0.138	0.134	0.142	0.143	9.5	71.5
			0.500	0.290	0.246	0.296	0.334	0.334	0.384	0.314	15.1	62.8
			2.00	1.53	1.49	1.40	1.60	1.59	1.60	1.54	5.1	76.7
		沉积物	0.200	0.106	0.157	0.202	0.155	0.200	0.133	0.159	23.6	79.4
			0.500	0.408	0.396	0.460	0.388	0.312	0.494	0.410	15.4	81.9
			2.00	2.03	1.91	2.08	1.74	1.98	2.07	1.97	6.5	98.4
13	对-甲基苯甲醛	土壤	0.200	0.156	0.160	0.194	0.164	0.162	0.172	0.168	8.2	84.0
			0.500	0.444	0.390	0.432	0.488	0.470	0.532	0.459	10.7	91.9
			2.00	1.97	1.90	1.75	2.04	1.96	1.96	1.93	5.2	96.6

序号	化合物名称	样品种类		测定结果						平均值	RSD %	加标回收率 (%)
				1	2	3	4	5	6			
13	对-甲基苯甲醛	沉积物	0.200	0.189	0.129	0.169	0.193	0.173	0.187	0.173	13.7	86.7
			0.500	0.415	0.407	0.465	0.413	0.263	0.511	0.412	20.2	82.5
			2.00	2.21	2.10	1.37	1.94	1.43	1.62	1.78	19.9	88.9
14	己醛	土壤	0.200	0.122	0.153	0.171	0.157	0.137	0.136	0.146	10.0	73.0
			0.500	0.297	0.276	0.265	0.302	0.383	0.298	0.304	13.7	60.7
			2.00	1.28	1.27	1.22	1.37	1.38	1.22	1.29	5.5	64.5
		沉积物	0.200	0.166	0.189	0.172	0.173	0.152	0.188	0.173	8.0	86.7
			0.500	0.368	0.408	0.326	0.418	0.424	0.386	0.388	9.5	77.7
			2.00	1.77	1.72	1.80	1.63	1.67	1.71	1.72	3.7	85.9
15	2,5-二甲基苯甲醛	土壤	0.200	0.143	0.128	0.174	0.138	0.162	0.113	0.143	15.5	71.5
			0.500	0.426	0.352	0.436	0.472	0.468	0.526	0.447	13.0	89.3
			2.00	1.87	1.80	1.72	1.95	1.91	1.88	1.86	4.4	92.8
		沉积物	0.200	0.151	0.192	0.186	0.194	0.186	0.194	0.184	9.0	91.9
			0.500	0.478	0.492	0.417	0.492	0.416	0.408	0.451	9.1	90.1
			2.00	2.18	2.11	1.36	1.94	1.58	1.77	1.82	17.4	91.2

验证单位 3: (固相萃取法)

单位: mg/kg

序号	化合物名称	样品种类		测定结果						平均值	RSD %	加标回收率 (%)
				1	2	3	4	5	6			
1	甲醛	土壤	0.200	0.168	0.170	0.300	0.199	0.204	0.172	0.202	24.9	101
			0.500	0.505	0.427	0.411	0.455	0.459	0.487	0.457	7.7	91.5
			2.00	1.55	0.95	1.87	1.80	1.88	1.74	1.63	21.7	81.6
		沉积物	0.200	0.148	0.131	0.159	0.253	0.225	0.155	0.178	27.2	89.2
			0.500	0.388	0.596	0.405	0.638	0.657	0.681	0.561	23.2	112
			2.00	2.16	2.34	2.29	2.14	2.08	2.19	2.20	4.4	110
2	乙醛	土壤	0.200	0.112	0.112	0.187	0.130	0.157	0.129	0.138	21.0	69.0
			0.500	0.405	0.345	0.475	0.382	0.419	0.381	0.401	11.0	80.2
			2.00	1.71	1.82	1.57	1.60	1.63	1.48	1.63	7.3	81.7
		沉积物	0.200	0.190	0.218	0.102	0.173	0.191	0.269	0.190	28.8	95.2
			0.500	0.464	0.514	0.467	0.437	0.462	0.539	0.480	7.9	96.1
			2.00	1.67	1.79	1.86	2.14	2.10	1.64	1.87	11.4	93.4
3	丙烯醛	土壤	0.200	0.105	0.132	0.109	0.100	0.151	0.145	0.124	17.7	61.8
			0.500	0.338	0.464	0.438	0.308	0.377	0.362	0.381	15.6	76.2
			2.00	1.27	1.83	1.77	1.68	1.52	1.79	1.643	13.0	82.2
		沉积物	0.200	0.096	0.143	0.098	0.137	0.121	0.130	0.121	16.4	60.4
			0.500	0.295	0.308	0.342	0.350	0.302	0.363	0.327	8.7	65.3
			2.00	1.56	1.36	1.40	1.43	1.52	1.39	1.44	5.5	72.2

序号	化合物名称	样品种类		测定结果						平均值	RSD %	加标回收率 (%)
				1	2	3	4	5	6			
4	丙酮	土壤	0.200	0.140	0.100	0.136	0.105	0.125	0.177	0.13	21.4	65.3
			0.500	0.328	0.200	0.360	0.280	0.190	0.203	0.26	28.1	52.0
			2.00	0.897	0.715	1.07	1.06	0.694	0.598	0.84	23.9	42.0
		沉积物	0.200	0.114	0.144	0.099	0.139	0.144	0.150	0.132	15.5	65.9
			0.500	0.207	0.229	0.175	0.239	0.281	0.208	0.223	16.1	44.6
			2.00	0.857	0.827	0.847	0.768	0.889	0.769	0.826	5.9	41.3
5	丙醛	土壤	0.200	0.106	0.106	0.178	0.125	0.133	0.126	0.129	20.5	64.4
			0.500	0.402	0.354	0.336	0.367	0.352	0.338	0.358	6.8	71.6
			2.00	1.51	0.96	1.63	1.63	1.66	1.49	1.48	18.0	74.1
		沉积物	0.200	0.181	0.167	0.148	0.158	0.162	0.172	0.165	7.0	82.3
			0.500	0.384	0.379	0.365	0.392	0.432	0.431	0.397	7.0	79.4
			2.00	2.07	2.16	2.11	1.94	2.00	2.07	2.06	3.8	103
6	丁烯醛	土壤	0.200	0.160	0.163	0.251	0.159	0.173	0.165	0.179	20.2	89.3
			0.500	0.451	0.397	0.400	0.421	0.430	0.402	0.417	5.1	83.3
			2.00	1.80	1.21	1.86	1.84	1.79	1.53	1.67	15.3	83.6
		沉积物	0.200	0.205	0.173	0.195	0.225	0.158	0.154	0.185	15.2	92.5
			0.500	0.449	0.497	0.451	0.486	0.474	0.524	0.480	6.0	96.0
			2.00	1.92	1.97	2.29	2.24	2.33	2.25	2.16	8.2	108
7	丁醛	土壤	0.200	0.139	0.126	0.170	0.113	0.110	0.100	0.126	20.2	63.2
			0.500	0.335	0.307	0.289	0.388	0.359	0.378	0.343	11.5	68.5
			2.00	1.41	1.37	1.46	1.50	1.49	1.29	1.42	5.6	70.9
		沉积物	0.200	0.169	0.160	0.146	0.156	0.155	0.160	0.158	4.7	78.8
			0.500	0.367	0.359	0.350	0.388	0.415	0.410	0.382	7.1	76.3
			2.00	1.92	2.01	2.00	1.75	1.85	1.91	1.91	5.1	95.3
8	苯甲醛	土壤	0.200	0.123	0.126	0.147	0.122	0.127	0.109	0.126	9.9	62.9
			0.500	0.295	0.292	0.300	0.329	0.336	0.376	0.321	10.1	64.3
			2.00	1.59	1.34	1.50	1.30	1.38	1.49	1.43	7.7	71.5
		沉积物	0.200	0.160	0.214	0.131	0.133	0.133	0.137	0.151	21.4	75.7
			0.500	0.311	0.296	0.340	0.283	0.369	0.357	0.326	10.6	65.2
			2.00	1.67	1.80	1.75	1.62	1.20	1.50	1.59	13.7	79.5
9	异戊醛	土壤	0.200	0.127	0.130	0.114	0.143	0.126	0.107	0.124	10.1	62.2
			0.500	0.367	0.322	0.319	0.344	0.382	0.319	0.342	8.0	68.4
			2.00	1.38	1.55	1.38	1.40	1.38	1.43	1.42	4.7	71.0
		沉积物	0.200	0.211	0.198	0.186	0.186	0.193	0.192	0.194	4.8	97.2
			0.500	0.384	0.362	0.354	0.386	0.427	0.421	0.389	7.7	77.8
			2.00	1.79	1.43	1.26	1.55	1.68	1.57	1.55	12.0	77.3

序号	化合物名称	样品种类		测定结果						平均值	RSD %	加标回收率 (%)
				1	2	3	4	5	6			
10	正戊醛	土壤	0.200	0.122	0.118	0.136	0.124	0.121	0.150	0.128	9.5	64.2
			0.500	0.277	0.266	0.426	0.322	0.343	0.298	0.322	18.1	64.4
			2.00	1.30	1.43	1.61	1.55	1.29	1.46	1.44	8.9	72.0
		沉积物	0.200	0.161	0.149	0.138	0.140	0.138	0.145	0.145	6.0	72.6
			0.500	0.340	0.317	0.317	0.342	0.385	0.380	0.347	8.6	69.4
			2.00	1.76	1.82	1.84	1.53	1.64	1.69	1.71	6.7	85.7
11	邻-甲基苯甲醛	土壤	0.200	0.131	0.131	0.192	0.128	0.119	0.120	0.137	20.1	68.4
			0.500	0.336	0.319	0.287	0.322	0.307	0.335	0.318	5.8	63.5
			2.00	1.32	0.90	1.49	1.44	1.52	1.19	1.31	17.9	65.4
		沉积物	0.200	0.139	0.119	0.121	0.124	0.146	0.131	0.130	8.2	65.0
			0.500	0.261	0.315	0.335	0.368	0.304	0.331	0.319	11.2	63.8
			2.00	1.68	1.81	1.75	1.59	1.23	1.47	1.59	13.4	79.4
12	间-甲基苯甲醛	土壤	0.200	0.109	0.117	0.144	0.138	0.125	0.134	0.128	10.4	63.9
			0.500	0.345	0.239	0.316	0.351	0.287	0.325	0.310	13.5	62.1
			2.00	1.19	1.55	1.32	1.47	1.41	1.26	1.37	9.9	68.3
		沉积物	0.200	0.148	0.132	0.128	0.130	0.121	0.126	0.131	6.9	65.4
			0.500	0.333	0.308	0.272	0.324	0.316	0.338	0.315	7.5	63.0
			2.00	1.62	1.78	1.67	1.64	1.17	1.51	1.57	13.5	78.3
13	对-甲基苯甲醛	土壤	0.200	0.123	0.130	0.145	0.087	0.118	0.140	0.124	16.6	61.9
			0.500	0.259	0.301	0.357	0.297	0.324	0.333	0.312	10.9	62.4
			2.00	1.42	0.93	1.56	1.54	1.65	1.35	1.41	18.2	70.4
		沉积物	0.200	0.158	0.141	0.128	0.136	0.121	0.133	0.136	9.4	68.0
			0.500	0.349	0.291	0.320	0.267	0.273	0.393	0.315	15.5	63.1
			2.00	2.00	2.12	2.09	1.89	1.40	1.74	1.87	14.3	93.6
14	己醛	土壤	0.200	0.125	0.117	0.115	0.131	0.129	0.138	0.126	6.9	62.9
			0.500	0.322	0.287	0.336	0.351	0.319	0.296	0.319	7.5	63.7
			2.00	1.02	1.32	1.44	1.52	1.27	1.21	1.30	13.6	64.8
		沉积物	0.200	0.146	0.130	0.133	0.121	0.108	0.113	0.125	11.3	62.6
			0.500	0.287	0.328	0.341	0.274	0.312	0.319	0.310	8.2	62.0
			2.00	1.40	1.44	1.50	1.17	1.26	1.29	1.34	9.2	67.1
15	2,5-二甲基苯甲醛	土壤	0.200	0.137	0.131	0.208	0.133	0.153	0.144	0.151	19.2	75.5
			0.500	0.326	0.326	0.275	0.308	0.317	0.380	0.322	10.6	64.4
			2.00	1.45	0.98	1.57	1.52	1.64	1.37	1.42	16.7	71.1
		沉积物	0.200	0.191	0.172	0.172	0.162	0.160	0.163	0.170	6.7	84.9
			0.500	0.364	0.301	0.320	0.283	0.371	0.395	0.339	12.9	67.8
			2.00	1.79	1.93	1.83	1.75	1.29	1.59	1.70	13.4	85.0

验证单位 4: (液液萃取法)

单位: mg/kg

序号	化合物名称	样品种类		测定结果						平均值	RSD %	加标回收率 (%)
				1	2	3	4	5	6			
1	甲醛	土壤	0.200	0.185	0.158	0.179	0.191	0.171	0.148	0.172	9.6	86.0
			0.500	0.429	0.405	0.372	0.449	0.471	0.543	0.445	13.3	85.6
			2.00	1.92	1.86	1.7	1.89	1.91	1.76	1.84	4.9	92.2
		沉积物	0.200	0.199	0.183	0.010	0.099	0.239	0.168	0.150	55.0	74.8
			0.500	0.327	0.442	0.486	0.585	0.494	0.538	0.479	18.6	95.7
			2.00	1.91	1.74	1.97	1.58	2.17	1.93	1.88	10.8	94.1
2	乙醛	土壤	0.200	0.168	0.153	0.177	0.170	0.206	0.164	0.173	10.5	86.5
			0.500	0.356	0.348	0.332	0.378	0.405	0.457	0.379	12.1	75.9
			2.00	1.49	1.45	1.41	1.62	1.57	1.49	1.50	5.1	75.2
		沉积物	0.200	0.166	0.112	0.163	0.154	0.149	0.174	0.153	14.5	76.5
			0.500	0.298	0.263	0.348	0.387	0.275	0.281	0.309	15.8	61.7
			2.00	1.76	1.46	1.66	1.97	1.86	1.58	1.72	10.9	85.8
3	丙烯醛	土壤	0.200	0.136	0.112	0.150	0.178	0.181	0.128	0.148	18.7	73.8
			0.500	0.367	0.234	0.297	0.344	0.387	0.253	0.314	19.9	62.8
			2.00	1.07	1.77	1.48	1.19	1.11	1.60	1.37	20.9	68.5
		沉积物	0.200	0.152	0.112	0.178	0.144	0.163	0.121	0.145	17.3	72.6
			0.500	0.328	0.381	0.322	0.308	0.280	0.418	0.340	15.0	67.9
			2.00	1.08	1.39	1.16	1.63	1.80	1.13	1.36	21.5	68.3
4	丙酮	土壤	0.200	0.114	0.123	0.110	0.125	0.104	0.120	0.116	7.0	58.0
			0.500	0.319	0.316	0.250	0.291	0.293	0.306	0.296	8.5	59.2
			2.00	1.36	1.03	1.16	1.28	1.06	1.03	1.15	12.1	57.7
		沉积物	0.200	0.084	0.182	0.094	0.068	0.073	0.080	0.097	44.2	48.3
			0.500	0.240	0.253	0.379	0.246	0.360	0.199	0.279	26.0	55.9
			2.00	0.946	0.987	0.475	0.845	0.872	0.984	0.851	22.7	42.6
5	丙醛	土壤	0.200	0.140	0.116	0.157	0.139	0.133	0.138	0.137	9.6	68.5
			0.500	0.342	0.268	0.333	0.459	0.415	0.459	0.379	20.5	75.9
			2.00	1.67	2.04	1.54	1.80	1.76	1.65	1.74	9.9	87.2
		沉积物	0.200	0.184	0.205	0.164	0.165	0.168	0.206	0.182	10.8	90.9
			0.500	0.232	0.229	0.443	0.441	0.246	0.349	0.323	31.7	64.7
			2.00	2.08	2.03	2.08	1.96	1.96	2.06	2.03	2.7	102
6	丁烯醛	土壤	0.200	0.176	0.193	0.105	0.158	0.188	0.186	0.168	19.8	83.9
			0.500	0.315	0.395	0.379	0.432	0.386	0.331	0.373	11.6	74.6
			2.00	1.30	1.57	1.30	1.40	1.32	1.31	1.37	7.9	68.3
		沉积物	0.200	0.157	0.153	0.140	0.144	0.145	0.155	0.149	4.7	73.4
			0.500	0.281	0.279	0.377	0.291	0.261	0.372	0.310	16.3	61.5
			2.00	1.28	1.09	1.52	0.94	1.39	1.48	1.28	17.9	64.1

序号	化合物名称	样品种类		测定结果						平均值	RSD %	加标回收率 (%)
				1	2	3	4	5	6			
7	丁醛	土壤	0.200	0.123	0.096	0.139	0.120	0.113	0.118	0.118	11.8	59.2
			0.500	0.280	0.232	0.291	0.324	0.366	0.405	0.316	19.7	63.3
			2.00	1.58	1.56	1.48	1.70	1.66	1.56	1.59	4.9	79.4
		沉积物	0.200	0.172	0.173	0.164	0.163	0.171	0.150	0.165	5.4	82.7
			0.500	0.223	0.217	0.232	0.245	0.229	0.263	0.235	7.1	47.0
			2.00	1.99	2.00	2.05	1.90	1.92	1.98	1.97	2.7	98.6
8	苯甲醛	土壤	0.200	0.153	0.199	0.182	0.163	0.133	0.187	0.170	14.4	84.8
			0.500	0.362	0.337	0.265	0.321	0.300	0.372	0.326	12.3	65.2
			2.00	1.47	1.45	1.42	1.66	1.60	1.60	1.53	6.6	76.7
		沉积物	0.200	0.223	0.263	0.203	0.209	0.213	0.226	0.223	9.6	111
			0.500	0.429	0.441	0.477	0.395	0.357	0.399	0.416	10.1	83.3
			2.00	1.96	1.86	2.17	1.68	2.02	2.05	1.95	8.6	97.7
9	异戊醛	土壤	0.200	0.133	0.111	0.161	0.106	0.133	0.137	0.130	15.1	65.2
			0.500	0.297	0.231	0.282	0.346	0.342	0.390	0.315	17.9	62.9
			2.00	1.51	1.52	1.44	1.61	1.60	1.47	1.53	4.3	76.3
		沉积物	0.200	0.212	0.163	0.199	0.186	0.180	0.181	0.187	9.1	93.4
			0.500	0.335	0.305	0.343	0.371	0.318	0.296	0.328	8.4	65.6
			2.00	1.87	1.87	1.91	1.73	1.83	1.87	1.85	3.4	92.3
10	正戊醛	土壤	0.200	0.126	0.115	0.160	0.118	0.121	0.139	0.130	13.2	65.0
			0.500	0.300	0.243	0.299	0.377	0.380	0.438	0.340	20.9	67.9
			2.00	1.48	1.47	1.38	1.60	1.57	1.45	1.49	5.3	74.5
		沉积物	0.200	0.170	0.144	0.157	0.166	0.147	0.161	0.158	6.6	78.8
			0.500	0.332	0.304	0.351	0.357	0.327	0.396	0.345	9.1	68.9
			2.00	1.92	1.89	1.99	1.78	1.85	1.89	1.8	3.7	94.2
11	邻-甲基苯甲醛	土壤	0.200	0.127	0.123	0.149	0.123	0.146	0.129	0.133	8.8	66.4
			0.500	0.308	0.245	0.302	0.349	0.323	0.395	0.320	15.7	64.1
			2.00	1.67	1.60	1.53	1.79	1.71	1.67	1.66	5.5	83.1
		沉积物	0.200	0.182	0.191	0.174	0.230	0.194	0.203	0.196	10.0	98.0
			0.500	0.335	0.332	0.355	0.348	0.229	0.391	0.332	16.4	66.4
			2.00	1.93	1.86	2.12	1.71	1.96	2.01	1.93	7.3	96.7
12	间-甲基苯甲醛	土壤	0.200	0.119	0.122	0.160	0.127	0.133	0.132	0.132	11.1	66.0
			0.500	0.273	0.239	0.285	0.330	0.335	0.414	0.313	19.7	62.5
			2.00	1.50	1.44	1.34	1.59	1.54	1.56	1.49	6.1	74.7
		沉积物	0.200	0.108	0.162	0.139	0.169	0.168	0.157	0.150	15.6	75.2
			0.500	0.302	0.301	0.321	0.283	0.231	0.355	0.299	13.9	59.8
			2.00	1.92	1.86	2.07	1.69	1.94	1.98	1.91	6.7	95.5

序号	化合物名称	样品种类		测定结果						平均值	RSD %	加标回收率 (%)
				1	2	3	4	5	6			
13	对-甲基苯甲醛	土壤	0.200	0.136	0.142	0.146	0.121	0.135	0.111	0.132	10.1	65.9
			0.500	0.308	0.267	0.306	0.367	0.344	0.403	0.332	14.7	66.5
			2.00	1.42	1.38	1.28	1.50	1.44	1.45	1.41	5.4	70.5
		沉积物	0.200	0.126	0.135	0.125	0.154	0.123	0.156	0.137	11.0	68.3
			0.500	0.443	0.395	0.455	0.355	0.265	0.495	0.402	20.6	80.3
			2.00	1.72	1.68	1.94	1.53	1.76	1.83	1.74	8.1	87.2
14	己醛	土壤	0.200	0.127	0.125	0.166	0.136	0.100	0.132	0.131	16.2	65.5
			0.500	0.315	0.233	0.297	0.409	0.470	0.582	0.384	33.3	76.9
			2.00	1.43	1.60	1.54	1.76	1.72	1.35	1.56	10.3	78.2
		沉积物	0.200	0.169	0.146	0.164	0.184	0.136	0.081	0.147	24.8	73.4
			0.500	0.299	0.294	0.380	0.388	0.390	0.429	0.364	15.0	72.7
			2.00	2.21	1.95	2.31	1.82	2.12	2.16	2.10	8.7	105
15	2,5-二甲基苯甲醛	土壤	0.200	0.144	0.073	0.197	0.140	0.131	0.139	0.137	28.7	68.7
			0.500	0.393	0.285	0.394	0.428	0.437	0.511	0.408	18.2	81.6
			2.00	2.10	2.06	1.96	2.25	2.15	2.03	2.09	4.9	105
		沉积物	0.200	0.212	0.218	0.211	0.235	0.209	0.090	0.196	26.9	97.9
			0.500	0.377	0.383	0.479	0.443	0.340	0.489	0.419	14.5	83.7
			2.00	2.47	2.31	2.11	2.09	2.45	2.02	2.32	7.7	116

验证单位 4: (固相萃取法)

单位: mg/kg

序号	化合物名称	样品种类		测定结果						平均值	RSD %	加标回收率 (%)
				1	2	3	4	5	6			
1	甲醛	土壤	0.200	0.188	0.177	0.181	0.210	0.219	0.176	0.192	9.5	96.0
			0.500	0.528	0.435	0.418	0.461	0.461	0.466	0.461	8.1	92.3
			2.00	2.09	1.92	1.83	1.78	1.85	1.73	1.87	6.8	93.3
		沉积物	0.200	0.181	0.147	0.146	0.148	0.151	0.193	0.161	12.8	80.5
			0.500	0.399	0.400	0.312	0.449	0.458	0.487	0.417	14.9	83.5
			2.00	1.93	2.07	2.03	1.88	1.84	1.97	1.95	4.5	97.7
2	乙醛	土壤	0.200	0.190	0.130	0.140	0.145	0.178	0.142	0.154	15.5	77.2
			0.500	0.416	0.351	0.340	0.373	0.351	0.310	0.357	10.0	71.4
			2.00	1.48	1.74	1.45	1.50	1.55	1.42	1.52	7.5	76.2
		沉积物	0.200	0.130	0.111	0.131	0.114	0.147	0.101	0.122	13.6	61.2
			0.500	0.411	0.451	0.406	0.497	0.472	0.467	0.451	7.9	90.2
			2.00	2.10	2.18	2.10	1.96	1.91	2.12	2.06	5.0	103

序号	化合物名称	样品种类		测定结果						平均值	RSD %	加标回收率 (%)
				1	2	3	4	5	6			
3	丙烯醛	土壤	0.200	0.110	0.102	0.118	0.093	0.093	0.092	0.101	10.5	50.7
			0.500	0.322	0.269	0.251	0.326	0.266	0.265	0.283	11.4	56.7
			2.00	1.44	1.47	1.53	1.56	1.57	1.42	1.50	4.3	75.0
		沉积物	0.200	0.154	0.138	0.126	0.132	0.136	0.147	0.139	7.4	69.4
			0.500	0.320	0.304	0.307	0.324	0.364	0.354	0.329	7.5	65.7
			2.00	1.70	1.74	1.72	1.52	1.64	1.67	1.67	4.6	83.3
4	丙酮	土壤	0.200	0.119	0.125	0.123	0.134	0.107	0.113	0.120	7.8	60.1
			0.500	0.276	0.336	0.325	0.265	0.285	0.292	0.296	9.5	59.3
			2.00	1.14	1.01	1.18	1.28	1.08	1.11	1.14	8.0	56.7
		沉积物	0.200	0.109	0.113	0.106	0.092	0.121	0.132	0.112	12.1	56.1
			0.500	0.346	0.366	0.308	0.292	0.259	0.358	0.322	13.1	64.3
			2.00	1.10	1.27	1.02	1.21	1.35	1.20	1.19	9.9	59.6
5	丙醛	土壤	0.200	0.146	0.121	0.141	0.145	0.149	0.137	0.140	7.3	69.9
			0.500	0.442	0.375	0.357	0.404	0.396	0.366	0.390	8.0	78.0
			2.00	1.08	1.46	1.69	1.72	1.74	1.55	1.54	16.2	77.0
		沉积物	0.200	0.200	0.182	0.172	0.175	0.181	0.191	0.184	5.7	91.8
			0.500	0.415	0.404	0.389	0.422	0.457	0.455	0.423	6.5	84.7
			2.00	2.14	2.20	2.17	1.97	2.05	2.14	2.11	4.0	105
6	丁烯醛	土壤	0.200	0.135	0.128	0.140	0.122	0.135	0.130	0.132	4.8	65.9
			0.500	0.548	0.470	0.485	0.567	0.452	0.446	0.495	10.3	99.0
			2.00	1.32	1.45	1.51	1.50	1.46	1.22	1.41	8.2	70.5
		沉积物	0.200	0.176	0.166	0.150	0.155	0.163	0.182	0.165	7.4	82.7
			0.500	0.369	0.347	0.368	0.374	0.414	0.416	0.381	7.2	76.3
			2.00	1.92	1.97	2.00	1.79	1.92	1.85	1.91	4.1	95.5
7	丁醛	土壤	0.200	0.134	0.110	0.129	0.129	0.133	0.125	0.126	7.0	63.2
			0.500	0.378	0.336	0.316	0.365	0.316	0.352	0.344	7.5	68.8
			2.00	1.52	1.41	1.54	1.53	1.56	1.35	1.49	5.8	74.5
		沉积物	0.200	0.198	0.183	0.175	0.179	0.178	0.182	0.183	4.5	91.3
			0.500	0.396	0.386	0.413	0.413	0.443	0.438	0.415	5.4	83.0
			2.00	2.00	2.06	2.06	1.80	1.91	1.99	1.97	5.0	98.7
8	苯甲醛	土壤	0.200	0.131	0.131	0.156	0.130	0.116	0.122	0.131	10.3	65.5
			0.500	0.397	0.382	0.342	0.402	0.445	0.490	0.410	12.6	81.9
			2.00	1.34	1.36	1.30	1.29	1.37	1.15	1.30	6.4	65.3
		沉积物	0.200	0.172	0.182	0.133	0.149	0.146	0.150	0.156	11.8	77.8
			0.500	0.330	0.282	0.289	0.300	0.359	0.368	0.321	11.4	64.3
			2.00	1.65	1.75	1.73	1.58	1.18	1.48	1.56	13.5	78.2
9	异戊醛	土壤	0.200	0.133	0.100	0.118	0.110	0.136	0.116	0.119	11.5	59.3
			0.500	0.390	0.336	0.335	0.403	0.445	0.440	0.392	12.3	78.3
			2.00	1.05	0.984	1.38	1.37	1.38	1.11	1.21	15.1	60.6

序号	化合物名称	样品种类		测定结果						平均值	RSD %	加标回收率 (%)
				1	2	3	4	5	6			
9	异戊醛	沉积物	0.200	0.211	0.207	0.161	0.183	0.152	0.196	0.185	13.2	92.6
			0.500	0.394	0.382	0.389	0.369	0.453	0.443	0.405	8.5	81.0
			2.00	1.81	1.85	1.87	1.57	1.74	1.79	1.77	6.0	88.7
10	正戊醛	土壤	0.200	0.166	0.147	0.175	0.156	0.158	0.150	0.159	6.4	79.4
			0.500	0.482	0.448	0.418	0.507	0.541	0.466	0.477	9.1	95.4
			2.00	1.62	1.60	1.35	1.32	1.33	1.43	1.44	9.5	72.1
		沉积物	0.200	0.190	0.174	0.160	0.166	0.152	0.168	0.169	7.6	84.3
			0.500	0.376	0.353	0.359	0.346	0.414	0.420	0.378	8.4	75.6
			2.00	1.78	1.83	1.85	1.55	1.64	1.73	1.73	6.8	86.7
11	邻-甲基苯甲醛	土壤	0.200	0.135	0.159	0.157	0.141	0.122	0.129	0.140	10.6	70.1
			0.500	0.446	0.409	0.359	0.433	0.361	0.339	0.391	11.3	78.2
			2.00	1.62	1.36	1.81	2.05	2.16	1.70	1.78	16.3	89.3
		沉积物	0.200	0.146	0.136	0.125	0.125	0.112	0.117	0.127	10.1	63.4
			0.500	0.297	0.248	0.262	0.257	0.307	0.324	0.282	10.9	56.5
			2.00	1.63	1.73	1.67	1.51	1.17	1.41	1.52	13.5	76.3
12	间-甲基苯甲醛	土壤	0.200	0.131	0.115	0.121	0.097	0.110	0.097	0.112	12.0	56.0
			0.500	0.342	0.334	0.298	0.336	0.323	0.345	0.330	5.2	65.9
			2.00	2.09	2.14	2.01	1.99	2.17	1.94	2.06	4.4	103
		沉积物	0.200	0.189	0.165	0.140	0.155	0.136	0.164	0.158	12.3	79.0
			0.500	0.431	0.337	0.415	0.346	0.432	0.465	0.404	12.7	80.9
			2.00	1.61	1.73	1.67	1.59	1.12	1.50	1.54	14.3	76.9
13	对-甲基苯甲醛	土壤	0.200	0.116	0.136	0.161	0.145	0.162	0.117	0.140	14.5	69.8
			0.500	0.472	0.474	0.385	0.467	0.431	0.414	0.440	8.3	88.1
			2.00	1.71	1.75	1.88	1.86	1.99	1.65	1.81	6.9	90.3
		沉积物	0.200	0.112	0.112	0.103	0.089	0.102	0.096	0.102	8.8	51.2
			0.500	0.358	0.407	0.364	0.366	0.359	0.455	0.385	10.1	77.0
			2.00	1.55	1.64	1.59	1.47	1.09	1.22	1.43	15.7	71.3
14	己醛	土壤	0.200	0.162	0.177	0.145	0.145	0.167	0.145	0.157	8.9	78.4
			0.500	0.327	0.336	0.263	0.383	0.382	0.331	0.337	13.2	67.4
			2.00	1.42	1.46	1.95	1.85	1.61	1.75	1.67	12.7	83.6
		沉积物	0.200	0.155	0.118	0.157	0.131	0.148	0.157	0.144	11.3	72.1
			0.500	0.361	0.325	0.359	0.372	0.400	0.371	0.364	6.7	72.9
			2.00	1.79	1.63	1.69	1.39	1.43	1.59	1.59	9.6	79.4
15	2,5-二甲苯甲醛	土壤	0.200	0.132	0.134	0.176	0.129	0.117	0.122	0.135	15.7	67.5
			0.500	0.520	0.502	0.399	0.526	0.455	0.473	0.479	10.0	95.9
			2.00	1.60	1.70	2.00	1.93	2.02	1.66	1.82	10.2	91.0
		沉积物	0.200	0.152	0.154	0.132	0.150	0.168	0.131	0.148	9.6	73.9
			0.500	0.330	0.369	0.369	0.295	0.393	0.391	0.358	10.7	71.6
			2.00	1.61	1.40	1.98	1.92	1.70	1.73	1.72	12.2	86.2

验证单位 5: (液液萃取法)

单位: mg/kg

序号	化合物名称	样品种类		测定结果						平均值	RSD %	加标回收率 (%)
				1	2	3	4	5	6			
1	甲醛	土壤	0.200	0.183	0.166	0.180	0.186	0.174	0.159	0.175	6.0	87.3
			0.500	0.431	0.404	0.405	0.475	0.289	0.296	0.383	19.6	76.7
			2.00	1.99	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	0.2	100
		沉积物	0.200	0.146	0.175	0.140	0.147	0.162	0.164	0.156	8.6	77.8
			0.500	0.397	0.432	0.427	0.418	0.464	0.401	0.423	5.8	84.6
			2.00	1.78	1.78	1.70	1.67	1.66	1.75	1.72	3.1	86.2
2	乙醛	土壤	0.200	0.186	0.174	0.189	0.186	0.205	0.182	0.187	5.5	93.5
			0.500	0.442	0.432	0.424	0.453	0.443	0.488	0.447	5.0	89.4
			2.00	1.51	1.52	1.76	1.65	2.12	2.03	1.77	14.7	88.3
		沉积物	0.200	0.153	0.176	0.144	0.151	0.156	0.180	0.160	9.1	80.0
			0.500	0.382	0.317	0.412	0.298	0.444	0.443	0.383	16.4	76.5
			2.00	1.54	1.52	1.52	1.55	1.37	1.49	1.50	4.5	74.9
3	丙烯醛	土壤	0.200	0.101	0.157	0.109	0.141	0.113	0.156	0.130	19.2	64.8
			0.500	0.358	0.332	0.389	0.354	0.379	0.325	0.356	7.1	71.2
			2.00	1.99	0.958	1.24	1.58	2.00	1.80	1.60	26.5	79.9
		沉积物	0.200	0.162	0.102	0.122	0.146	0.121	0.128	0.130	16.2	65.1
			0.500	0.306	0.342	0.331	0.388	0.298	0.356	0.337	9.9	67.4
			2.00	1.61	2.18	1.88	1.56	1.44	1.35	1.67	18.5	83.5
4	丙酮	土壤	0.200	0.101	0.107	0.109	0.101	0.099	0.106	0.104	3.9	51.9
			0.500	0.248	0.240	0.178	0.162	0.179	0.277	0.207	18.6	41.5
			2.00	1.08	1.02	1.02	1.08	1.05	1.05	1.05	2.3	52.5
		沉积物	0.200	0.090	0.100	0.090	0.094	0.089	0.092	0.093	4.4	46.3
			0.500	0.223	0.182	0.212	0.186	0.219	0.202	0.204	8.4	40.8
			2.00	1.01	1.08	1.05	1.03	1.03	1.05	1.04	2.5	52.2
5	丙醛	土壤	0.200	0.146	0.184	0.192	0.151	0.162	0.144	0.163	12.5	81.6
			0.500	0.446	0.392	0.482	0.322	0.394	0.322	0.393	16.4	78.6
			2.00	1.59	1.47	1.86	1.61	1.72	1.99	1.71	11.3	85.5
		沉积物	0.200	0.163	0.164	0.187	0.197	0.166	0.168	0.174	8.2	87.1
			0.500	0.425	0.424	0.423	0.455	0.426	0.452	0.434	3.5	86.8
			2.00	1.66	1.65	1.67	1.68	1.68	1.73	1.68	1.7	84.0
6	丁烯醛	土壤	0.200	0.173	0.184	0.164	0.182	0.151	0.174	0.171	7.2	85.7
			0.500	0.417	0.321	0.327	0.319	0.333	0.438	0.359	14.9	71.8
			2.00	1.76	1.71	1.80	1.82	1.77	1.78	1.77	2.0	88.7
		沉积物	0.200	0.153	0.162	0.136	0.153	0.177	0.134	0.153	10.6	76.3
			0.500	0.378	0.393	0.343	0.382	0.375	0.412	0.381	6.0	76.1
			2.00	1.26	1.14	1.39	1.33	1.31	1.38	1.30	6.9	65.1

序号	化合物名称	样品种类		测定结果						平均值	RSD %	加标回收率 (%)
				1	2	3	4	5	6			
7	丁醛	土壤	0.200	0.187	0.161	0.189	0.174	0.173	0.175	0.177	5.8	88.3
			0.500	0.468	0.414	0.501	0.457	0.429	0.431	0.450	7.1	90.0
			2.00	1.84	1.80	1.82	1.90	1.88	1.84	1.85	2.1	92.4
		沉积物	0.200	0.163	0.193	0.178	0.152	0.143	0.152	0.164	11.5	81.8
			0.500	0.404	0.416	0.424	0.444	0.426	0.483	0.433	6.4	86.6
			2.00	1.57	1.76	1.59	1.50	1.71	1.55	1.61	6.1	80.6
8	苯甲醛	土壤	0.200	0.152	0.154	0.168	0.178	0.158	0.153	0.161	6.5	80.3
			0.500	0.444	0.357	0.450	0.512	0.498	0.527	0.465	13.4	92.9
			2.00	1.94	1.90	1.87	1.99	1.96	1.93	1.93	2.3	96.5
		沉积物	0.200	0.157	0.207	0.154	0.160	0.161	0.200	0.173	13.7	86.6
			0.500	0.458	0.436	0.301	0.488	0.320	0.478	0.414	19.8	82.7
			2.00	1.67	1.61	1.79	1.49	1.68	1.70	1.66	6.1	82.9
9	异戊醛	土壤	0.200	0.161	0.183	0.171	0.168	0.151	0.157	0.165	6.9	82.6
			0.500	0.402	0.411	0.503	0.411	0.515	0.384	0.438	12.9	87.5
			2.00	1.63	1.74	1.91	1.47	1.50	1.90	1.69	11.5	84.7
		沉积物	0.200	0.180	0.157	0.132	0.147	0.137	0.152	0.151	11.3	75.4
			0.500	0.429	0.427	0.425	0.376	0.443	0.405	0.418	5.7	83.5
			2.00	1.68	1.67	1.72	1.61	1.67	1.60	1.66	2.7	83.0
10	正戊醛	土壤	0.200	0.147	0.134	0.160	0.145	0.149	0.147	0.147	5.7	73.5
			0.500	0.390	0.366	0.325	0.473	0.451	0.326	0.389	16.1	77.7
			2.00	1.88	1.87	1.85	1.45	1.53	1.87	1.74	11.3	87.1
		沉积物	0.200	0.143	0.108	0.127	0.137	0.161	0.140	0.136	13.0	68.0
			0.500	0.435	0.441	0.436	0.454	0.441	0.468	0.446	2.9	89.2
			2.00	1.66	1.64	1.72	1.52	1.60	1.65	1.63	4.0	81.7
11	邻-甲基苯甲醛	土壤	0.200	0.166	0.169	0.188	0.165	0.168	0.170	0.171	5.0	85.5
			0.500	0.328	0.432	0.355	0.322	0.328	0.387	0.359	12.1	71.7
			2.00	2.02	1.58	1.41	1.55	1.48	2.07	1.69	16.8	84.4
		沉积物	0.200	0.195	0.195	0.170	0.181	0.195	0.175	0.185	6.1	92.6
			0.500	0.444	0.440	0.481	0.458	0.355	0.479	0.443	10.5	88.6
			2.00	1.72	1.37	1.93	1.65	1.80	1.86	1.72	11.6	86.0
12	间-甲基苯甲醛	土壤	0.200	0.117	0.129	0.145	0.162	0.171	0.178	0.150	16.1	75.2
			0.500	0.392	0.375	0.412	0.317	0.336	0.365	0.366	9.6	73.2
			2.00	1.52	1.46	1.39	1.57	1.54	1.51	1.50	4.3	75.0
		沉积物	0.200	0.161	0.147	0.151	0.121	0.158	0.146	0.147	9.6	73.7
			0.500	0.358	0.369	0.375	0.305	0.388	0.285	0.347	12.0	69.3
			2.00	1.83	1.76	1.06	1.65	1.86	1.92	1.68	18.8	84.0
13	对-甲基苯甲醛	土壤	0.200	0.138	0.141	0.162	0.155	0.164	0.149	0.152	7.1	75.8
			0.500	0.421	0.374	0.336	0.401	0.419	0.360	0.385	8.9	77.0
			2.00	1.50	1.32	1.35	1.49	1.64	1.55	1.48	8.1	73.8

序号	化合物名称	样品种类		测定结果						平均值	RSD %	加标回收率 (%)
				1	2	3	4	5	6			
13	对-甲基苯甲醛	沉积物	0.200	0.142	0.155	0.164	0.138	0.129	0.164	0.149	9.8	74.3
			0.500	0.358	0.354	0.400	0.405	0.388	0.298	0.367	10.9	73.4
			2.00	1.83	1.70	1.36	1.27	1.36	1.33	1.48	15.6	73.8
14	己醛	土壤	0.200	0.105	0.152	0.099	0.146	0.128	0.139	0.128	17.1	64.1
			0.500	0.352	0.432	0.334	0.399	0.364	0.482	0.394	14.1	78.8
			2.00	1.71	1.53	1.80	1.24	1.72	2.06	1.68	16.4	83.9
		沉积物	0.200	0.149	0.138	0.176	0.156	0.144	0.163	0.154	8.9	77.2
			0.500	0.483	0.440	0.425	0.452	0.437	0.473	0.452	5.0	90.3
			2.00	1.69	1.72	1.78	1.64	1.33	1.87	1.67	11.1	83.6
15	2,5-二甲基苯甲醛	土壤	0.200	0.171	0.155	0.143	0.161	0.149	0.153	0.155	6.3	77.7
			0.500	0.456	0.425	0.456	0.459	0.479	0.433	0.451	4.3	90.3
			2.00	1.34	1.40	1.37	1.76	2.02	1.64	1.59	16.9	79.5
		沉积物	0.200	0.192	0.161	0.208	0.237	0.169	0.185	0.192	14.4	96.0
			0.500	0.392	0.385	0.421	0.405	0.372	0.438	0.402	6.0	80.4
			2.00	1.62	1.59	1.72	1.48	1.54	1.36	1.55	8.0	77.6

验证单位 5: (固相萃取法)

单位: mg/kg

序号	化合物名称	样品种类		测定结果						平均值	RSD %	加标回收率 (%)
				1	2	3	4	5	6			
1	甲醛	土壤	0.200	0.161	0.170	0.150	0.153	0.173	0.154	0.160	5.9	80.1
			0.500	0.434	0.433	0.410	0.412	0.389	0.389	0.411	4.8	82.3
			2.00	1.78	1.59	1.66	1.58	1.76	1.71	1.68	5.0	84.1
		沉积物	0.200	0.164	0.161	0.183	0.164	0.161	0.153	0.164	6.2	82.1
			0.500	0.460	0.510	0.463	0.448	0.368	0.380	0.438	12.3	87.6
			2.00	1.66	1.71	1.53	1.66	1.43	1.69	1.61	6.8	80.7
2	乙醛	土壤	0.200	0.168	0.164	0.136	0.173	0.142	0.150	0.156	9.7	77.8
			0.500	0.426	0.399	0.391	0.388	0.270	0.300	0.362	17.1	72.5
			2.00	1.81	1.72	1.57	1.56	1.44	1.56	1.61	8.2	80.5
		沉积物	0.200	0.155	0.136	0.131	0.138	0.141	0.164	0.144	8.8	72.1
			0.500	0.366	0.389	0.362	0.298	0.388	0.403	0.368	10.2	73.5
			2.00	1.61	1.80	1.60	1.70	1.52	1.77	1.67	6.5	83.3
3	丙烯醛	土壤	0.200	0.147	0.159	0.155	0.120	0.141	0.149	0.145	9.6	72.6
			0.500	0.302	0.304	0.368	0.329	0.378	0.342	0.337	9.4	67.4
			2.00	1.77	1.63	1.64	1.92	1.87	1.95	1.80	7.8	89.8
		沉积物	0.200	0.137	0.136	0.144	0.184	0.155	0.175	0.155	13.0	77.6
			0.500	0.364	0.298	0.301	0.373	0.325	0.358	0.337	9.9	67.3
			2.00	1.62	1.61	1.65	1.60	1.66	1.59	1.62	1.7	81.2

序号	化合物名称	样品种类		测定结果						平均值	RSD %	加标回收率 (%)
				1	2	3	4	5	6			
4	丙酮	土壤	0.200	0.119	0.108	0.125	0.106	0.102	0.113	0.112	7.6	56.1
			0.500	0.314	0.404	0.300	0.326	0.301	0.295	0.323	12.7	64.7
			2.00	1.17	1.33	1.25	1.17	1.16	1.26	1.22	5.8	61.1
		沉积物	0.200	0.105	0.126	0.119	0.106	0.148	0.147	0.125	15.2	62.6
			0.500	0.307	0.319	0.316	0.276	0.286	0.346	0.308	8.1	61.7
			2.00	1.02	1.05	1.39	1.41	1.03	1.12	1.17	15.7	58.6
5	丙醛	土壤	0.200	0.153	0.136	0.149	0.142	0.164	0.152	0.149	6.3	74.7
			0.500	0.422	0.412	0.395	0.457	0.380	0.375	0.407	7.5	81.4
			2.00	1.78	1.37	1.45	1.46	1.55	1.99	1.60	14.9	80.1
		沉积物	0.200	0.155	0.165	0.157	0.168	0.152	0.148	0.158	4.9	78.8
			0.500	0.424	0.439	0.425	0.447	0.393	0.395	0.421	5.3	84.1
			2.00	1.42	1.45	1.60	1.67	1.90	1.69	1.62	10.8	81.2
6	丁烯醛	土壤	0.200	0.123	0.119	0.149	0.113	0.152	0.141	0.133	12.4	66.5
			0.500	0.324	0.353	0.352	0.339	0.257	0.254	0.313	14.7	62.6
			2.00	1.37	1.34	1.49	1.49	1.57	1.47	1.46	5.9	72.9
		沉积物	0.200	0.156	0.143	0.149	0.162	0.167	0.168	0.158	6.4	78.8
			0.500	0.430	0.417	0.425	0.422	0.385	0.377	0.409	5.5	81.9
			2.00	1.64	1.49	1.50	1.72	1.65	1.55	1.60	5.8	79.7
7	丁醛	土壤	0.200	0.123	0.100	0.134	0.127	0.143	0.136	0.127	12.0	63.5
			0.500	0.540	0.485	0.360	0.321	0.461	0.442	0.435	18.6	87.0
			2.00	1.65	1.88	1.41	1.84	1.88	1.64	1.72	10.8	85.8
		沉积物	0.200	0.150	0.145	0.143	0.147	0.149	0.155	0.148	2.8	74.1
			0.500	0.343	0.433	0.426	0.444	0.401	0.392	0.407	9.0	81.3
			2.00	1.37	1.39	1.33	1.39	1.44	1.58	1.42	6.2	70.8
8	苯甲醛	土壤	0.200	0.107	0.106	0.155	0.112	0.154	0.115	0.125	18.7	62.3
			0.500	0.379	0.472	0.432	0.384	0.356	0.257	0.380	19.3	76.0
			2.00	1.39	1.43	1.54	1.55	1.46	1.55	1.49	4.9	74.4
		沉积物	0.200	0.132	0.103	0.155	0.130	0.124	0.164	0.134	16.5	67.2
			0.500	0.388	0.479	0.458	0.357	0.395	0.323	0.400	14.8	80.0
			2.00	1.49	1.57	1.59	1.67	1.83	1.72	1.64	7.4	82.2
9	异戊醛	土壤	0.200	0.147	0.153	0.115	0.165	0.139	0.148	0.145	11.6	72.3
			0.500	0.404	0.464	0.529	0.490	0.551	0.429	0.478	11.9	95.6
			2.00	1.41	1.58	1.62	1.67	1.66	1.63	1.59	6.1	79.7
		沉积物	0.200	0.139	0.144	0.152	0.161	0.172	0.146	0.152	8.1	76.2
			0.500	0.452	0.442	0.425	0.442	0.301	0.390	0.409	14.0	81.7
			2.00	1.52	1.68	1.61	1.72	1.86	1.70	1.68	6.8	84.2

序号	化合物名称	样品种类		测定结果						平均值	RSD %	加标回收率 (%)
				1	2	3	4	5	6			
10	正戊醛	土壤	0.200	0.107	0.148	0.139	0.147	0.125	0.166	0.139	14.8	69.3
			0.500	0.420	0.428	0.398	0.459	0.338	0.417	0.410	9.9	82.0
			2.00	1.55	1.49	1.57	1.65	1.82	1.62	1.62	7.0	80.9
		沉积物	0.200	0.103	0.106	0.142	0.138	0.147	0.139	0.129	15.2	64.5
			0.500	0.436	0.393	0.419	0.424	0.368	0.462	0.417	7.9	83.4
			2.00	1.67	1.49	1.48	1.52	1.69	1.77	1.60	7.6	80.2
11	邻-甲基苯甲醛	土壤	0.200	0.135	0.101	0.106	0.104	0.144	0.152	0.124	18.1	61.9
			0.500	0.477	0.453	0.437	0.379	0.377	0.453	0.429	9.7	85.9
			2.00	1.50	1.85	1.54	1.45	1.72	1.63	1.62	9.3	80.8
		沉积物	0.200	0.138	0.139	0.143	0.152	0.102	0.133	0.135	12.7	67.3
			0.500	0.441	0.426	0.338	0.330	0.447	0.439	0.404	13.5	80.7
			2.00	1.47	1.43	1.33	1.35	1.67	1.69	1.49	10.4	74.5
12	间-甲基苯甲醛	土壤	0.200	0.133	0.124	0.130	0.125	0.119	0.138	0.128	5.3	64.1
			0.500	0.377	0.353	0.354	0.304	0.357	0.398	0.357	8.8	71.4
			2.00	1.34	1.61	1.68	1.55	1.62	1.30	1.52	10.4	75.9
		沉积物	0.200	0.154	0.155	0.162	0.130	0.142	0.155	0.150	7.8	74.8
			0.500	0.421	0.377	0.415	0.381	0.257	0.404	0.376	16.2	75.2
			2.00	1.54	1.34	1.38	1.45	1.50	1.32	1.42	6.2	71.2
13	对-甲基苯甲醛	土壤	0.200	0.124	0.132	0.138	0.129	0.137	0.123	0.131	4.8	65.3
			0.500	0.371	0.363	0.325	0.368	0.357	0.430	0.369	9.3	73.8
			2.00	1.40	1.30	1.37	1.65	1.63	1.50	1.48	9.8	73.9
		沉积物	0.200	0.130	0.122	0.140	0.150	0.148	0.125	0.136	8.7	67.9
			0.500	0.450	0.406	0.365	0.396	0.453	0.421	0.415	8.1	83.0
			2.00	1.60	1.54	1.46	1.35	1.33	1.73	1.50	10.2	75.1
14	己醛	土壤	0.200	0.134	0.145	0.153	0.165	0.166	0.133	0.149	9.7	74.7
			0.500	0.522	0.448	0.550	0.389	0.435	0.321	0.444	19.0	88.8
			2.00	1.47	1.62	1.60	1.57	1.45	1.67	1.56	5.6	78.2
		沉积物	0.200	0.155	0.157	0.168	0.149	0.157	0.169	0.159	4.9	79.6
			0.500	0.465	0.426	0.439	0.461	0.493	0.484	0.461	5.5	92.3
			2.00	1.50	1.62	1.52	1.88	1.50	1.51	1.59	9.4	79.6
15	2,5-二甲基苯甲醛	土壤	0.200	0.109	0.134	0.157	0.166	0.157	0.147	0.145	14.3	72.5
			0.500	0.492	0.478	0.393	0.381	0.469	0.476	0.448	10.7	89.6
			2.00	1.70	1.61	1.78	1.55	1.57	1.74	1.66	5.8	82.9
		沉积物	0.200	0.139	0.124	0.156	0.145	0.148	0.149	0.144	7.7	71.8
			0.500	0.424	0.512	0.487	0.405	0.449	0.474	0.459	8.8	91.7
			2.00	1.56	1.69	1.65	1.60	1.76	1.66	1.65	4.2	82.7

验证单位 6: (液液萃取法)

单位: mg/kg

序号	化合物名称	样品种类		测定结果						平均值	RSD %	加标回收率 (%)
				1	2	3	4	5	6			
1	甲醛	土壤	0.200	0.197	0.161	0.189	0.211	0.167	0.145	0.178	13.9	89.2
			0.500	0.449	0.307	0.441	0.443	0.481	0.549	0.445	17.7	89.0
			2.00	1.97	1.91	1.75	1.91	1.98	1.81	1.89	4.9	94.5
		沉积物	0.200	0.124	0.154	0.188	0.156	0.162	0.220	0.167	19.7	83.7
			0.500	0.394	0.582	0.378	0.504	0.282	0.444	0.431	24.3	86.1
			2.00	2.04	1.99	2.08	1.85	1.88	2.00	1.98	4.6	98.8
2	乙醛	土壤	0.200	0.140	0.130	0.152	0.146	0.174	0.124	0.144	12.3	72.2
			0.500	0.366	0.324	0.392	0.342	0.384	0.420	0.371	9.4	74.3
			2.00	1.55	1.49	1.47	1.67	1.64	1.55	1.56	5.1	78.3
		沉积物	0.200	0.170	0.204	0.192	0.186	0.150	0.128	0.172	16.6	85.8
			0.500	0.334	0.416	0.356	0.592	0.404	0.420	0.420	21.6	84.1
			2.00	2.00	1.94	1.98	1.88	1.79	1.99	1.93	4.2	96.6
3	丙烯醛	土壤	0.200	0.126	0.165	0.102	0.126	0.146	0.134	0.133	15.8	66.6
			0.500	0.290	0.276	0.326	0.389	0.230	0.358	0.312	18.6	62.3
			2.00	1.11	1.61	1.49	1.24	1.15	1.14	1.29	16.3	64.5
		沉积物	0.200	0.131	0.129	0.174	0.165	0.150	0.134	0.147	12.8	73.6
			0.500	0.310	0.294	0.282	0.325	0.275	0.350	0.306	9.3	61.2
			2.00	1.19	1.11	1.29	1.54	1.20	1.25	1.26	11.7	63.3
4	丙酮	土壤	0.200	0.050	0.112	0.134	0.126	0.108	0.116	0.108	27.7	53.8
			0.500	0.174	0.270	0.314	0.262	0.328	0.182	0.255	25.4	51.0
			2.00	1.22	1.36	1.32	1.11	1.22	1.08	1.22	8.8	60.8
		沉积物	0.200	0.065	0.122	0.142	0.087	0.107	0.115	0.106	25.5	53.2
			0.500	0.278	0.336	0.202	0.226	0.186	0.262	0.245	17.2	46.3
			2.00	1.252	1.030	0.802	0.856	0.890	0.992	0.888	19.0	44.4
5	丙醛	土壤	0.200	0.115	0.103	0.175	0.127	0.101	0.108	0.122	22.9	60.8
			0.500	0.346	0.250	0.370	0.392	0.426	0.484	0.378	20.9	75.6
			2.00	1.63	1.56	1.48	1.75	1.69	1.63	1.62	5.7	81.3
		沉积物	0.200	0.176	0.216	0.204	0.238	0.185	0.182	0.200	11.9	100
			0.500	0.480	0.458	0.418	0.434	0.396	0.462	0.441	7.1	88.3
			2.00	2.08	2.09	2.14	1.98	1.98	2.07	2.06	3.0	103
6	丁烯醛	土壤	0.200	0.112	0.133	0.125	0.089	0.106	0.115	0.113	13.6	56.6
			0.500	0.302	0.258	0.288	0.258	0.260	0.326	0.282	10.0	56.4
			2.00	1.41	1.19	1.40	1.52	1.43	1.41	1.39	8.0	69.7
		沉积物	0.200	0.208	0.181	0.174	0.177	0.189	0.197	0.188	7.0	93.9
			0.500	0.442	0.408	0.244	0.284	0.391	0.364	0.356	21.5	71.1
			2.00	1.37	1.19	1.62	1.02	1.46	1.59	1.37	16.8	68.8

序号	化合物名称	样品种类		测定结果						平均值	RSD %	加标回收率 (%)
				1	2	3	4	5	6			
7	丁醛	土壤	0.200	0.167	0.152	0.175	0.147	0.131	0.172	0.157	10.9	78.7
			0.500	0.352	0.266	0.376	0.506	0.414	0.474	0.398	21.8	79.6
			2.00	1.64	2.08	1.49	1.76	1.73	1.62	1.72	11.6	86.1
		沉积物	0.200	0.172	0.166	0.200	0.236	0.178	0.181	0.189	13.7	94.3
			0.500	0.456	0.428	0.534	0.736	0.418	0.592	0.527	23.2	105
			2.00	2.06	2.06	2.13	1.94	1.97	2.06	2.04	3.4	102
8	苯甲醛	土壤	0.200	0.122	0.131	0.165	0.152	0.146	0.149	0.144	10.7	72.1
			0.500	0.330	0.292	0.352	0.418	0.328	0.436	0.359	15.6	71.9
			2.00	1.65	1.60	1.40	1.73	1.66	1.63	1.61	7.0	80.6
		沉积物	0.200	0.230	0.232	0.208	0.206	0.240	0.224	0.223	6.1	112
			0.500	0.512	0.486	0.478	0.496	0.354	0.590	0.486	15.7	97.2
			2.00	2.01	1.97	2.24	1.74	2.04	2.13	2.02	8.3	101
9	异戊醛	土壤	0.200	0.147	0.119	0.161	0.120	0.110	0.135	0.132	14.6	66.0
			0.500	0.294	0.238	0.294	0.362	0.326	0.420	0.322	19.5	64.5
			2.00	1.53	1.55	1.45	1.62	1.64	1.49	1.55	4.7	77.5
		沉积物	0.200	0.150	0.143	0.156	0.161	0.154	0.158	0.154	4.1	76.9
			0.500	0.392	0.352	0.380	0.540	0.392	0.468	0.421	16.6	84.1
			2.00	1.92	1.91	2.00	1.78	1.86	1.89	1.89	3.8	94.7
10	正戊醛	土壤	0.200	0.143	0.142	0.161	0.113	0.148	0.150	0.143	11.4	71.5
			0.500	0.364	0.306	0.344	0.394	0.364	0.462	0.372	14.1	74.5
			2.00	1.57	1.57	1.44	1.66	1.66	1.52	1.57	5.3	78.7
		沉积物	0.200	0.214	0.206	0.184	0.214	0.218	0.216	0.209	6.2	104
			0.500	0.458	0.436	0.450	0.494	0.436	0.526	0.467	7.7	93.3
			2.00	2.04	2.05	2.14	1.90	1.94	1.99	2.01	4.2	101
11	邻-甲基苯甲醛	土壤	0.200	0.147	0.173	0.172	0.145	0.183	0.185	0.168	10.3	83.8
			0.500	0.420	0.312	0.362	0.442	0.356	0.496	0.398	16.8	79.6
			2.00	1.75	1.68	1.57	1.84	1.81	1.72	1.73	5.6	86.4
		沉积物	0.200	0.222	0.184	0.194	0.208	0.187	0.208	0.200	7.3	100
			0.500	0.450	0.440	0.472	0.562	0.448	0.558	0.488	11.6	97.7
			2.00	2.03	1.97	2.26	1.79	2.03	2.10	2.03	7.6	102
12	间-甲基苯甲醛	土壤	0.200	0.148	0.112	0.174	0.114	0.168	0.124	0.140	19.5	70.0
			0.500	0.442	0.486	0.404	0.494	0.498	0.456	0.463	7.9	92.7
			2.00	2.08	1.98	1.74	2.16	2.12	2.10	2.03	7.6	101
		沉积物	0.200	0.180	0.116	0.168	0.124	0.154	0.184	0.154	18.6	77.2
			0.500	0.428	0.400	0.450	0.416	0.540	0.458	0.449	11.1	89.7
			2.00	1.85	1.73	1.29	1.38	1.84	1.94	1.67	16.3	83.7
13	对-甲基苯甲醛	土壤	0.200	0.133	0.123	0.187	0.145	0.194	0.133	0.153	19.9	76.3
			0.500	0.542	0.455	0.500	0.432	0.466	0.503	0.483	8.2	96.6
			2.00	1.88	1.77	1.99	2.08	1.45	1.81	1.83	12.0	91.6

序号	化合物名称	样品种类		测定结果						平均值	RSD %	加标回收率 (%)
				1	2	3	4	5	6			
13	对-甲基苯甲醛	沉积物	0.200	0.165	0.159	0.123	0.177	0.243	0.200	0.178	22.9	88.9
			0.500	0.433	0.456	0.528	0.478	0.466	0.498	0.477	7.0	95.3
			2.00	2.06	1.97	1.87	1.56	1.77	2.03	1.88	9.9	93.9
14	己醛	土壤	0.200	0.143	0.160	0.151	0.121	0.149	0.161	0.148	9.8	73.8
			0.500	0.288	0.240	0.264	0.376	0.326	0.390	0.314	19.3	62.8
			2.00	1.42	1.41	1.32	1.52	1.52	1.35	1.43	5.8	71.3
		沉积物	0.200	0.192	0.216	0.204	0.232	0.200	0.204	0.208	6.8	104
			0.500	0.402	0.384	0.424	0.480	0.544	0.474	0.451	13.2	90.3
			2.00	1.90	1.90	2.06	1.80	1.82	1.89	1.90	4.8	94.9
15	2,5-二甲基苯甲醛	土壤	0.200	0.163	0.162	0.182	0.145	0.148	0.127	0.154	12.3	77.1
			0.500	0.360	0.304	0.338	0.444	0.356	0.428	0.372	14.5	74.3
			2.00	1.64	1.57	1.45	1.68	1.68	1.65	1.61	5.3	80.6
		沉积物	0.200	0.226	0.193	0.170	0.226	0.169	0.184	0.195	13.2	97.4
			0.500	0.390	0.386	0.570	0.460	0.480	0.474	0.460	14.8	92.0
			2.00	1.88	1.88	2.13	1.73	1.88	1.99	1.92	7.0	95.8

验证单位 6: (固相萃取法)

单位: mg/kg

序号	化合物名称	样品种类		测定结果						平均值	RSD %	加标回收率 (%)
				1	2	3	4	5	6			
1	甲醛	土壤	0.200	0.139	0.204	0.172	0.232	0.224	0.178	0.191	18.4	95.7
			0.500	0.540	0.455	0.440	0.480	0.301	0.242	0.410	27.7	82.0
			2.00	1.04	0.934	1.89	1.81	1.91	1.80	1.56	28.7	78.1
		沉积物	0.200	0.241	0.132	0.252	0.203	0.172	0.165	0.194	24.0	97.1
			0.500	0.358	0.556	0.364	0.410	0.610	0.470	0.461	22.5	92.3
			2.00	2.03	1.85	2.15	2.01	1.93	2.05	2.00	5.1	100
2	乙醛	土壤	0.200	0.139	0.183	0.146	0.171	0.204	0.163	0.168	14.3	83.9
			0.500	0.433	0.377	0.351	0.404	0.241	0.222	0.338	25.8	67.6
			2.00	0.871	0.752	1.48	1.52	1.58	1.47	1.28	28.7	64.0
		沉积物	0.200	0.159	0.210	0.163	0.162	0.201	0.213	0.185	14.0	92.4
			0.500	0.377	0.410	0.369	0.491	0.450	0.457	0.426	11.3	85.1
			2.00	2.07	1.84	2.02	1.96	1.91	2.11	1.99	5.2	99.4
3	丙烯醛	土壤	0.200	0.131	0.076	0.087	0.134	0.114	0.124	0.111	21.8	55.4
			0.500	0.229	0.393	0.282	0.228	0.332	0.425	0.315	26.4	63.0
			2.00	0.954	0.896	1.01	1.34	1.25	0.952	1.07	17.0	53.3
		沉积物	0.200	0.124	0.170	0.116	0.114	0.137	0.124	0.131	16.1	65.4
			0.500	0.248	0.235	0.242	0.247	0.294	0.269	0.256	8.5	51.2
			2.00	1.18	1.20	1.19	1.08	1.14	1.16	1.16	3.9	58.0

序号	化合物名称	样品种类		测定结果						平均值	RSD %	加标回收率 (%)
				1	2	3	4	5	6			
4	丙酮	土壤	0.200	0.115	0.106	0.140	0.081	0.127	0.073	0.107	24.4	53.5
			0.500	0.227	0.273	0.378	0.218	0.260	0.175	0.255	27.2	51.0
			2.00	0.863	0.979	0.950	1.06	0.838	0.771	0.910	11.5	45.5
		沉积物	0.200	0.107	0.138	0.100	0.122	0.131	0.109	0.118	12.7	59.0
			0.500	0.251	0.208	0.176	0.191	0.248	0.196	0.212	14.7	42.3
			2.00	0.850	0.815	0.861	0.795	0.865	0.771	0.826	4.7	41.3
5	丙醛	土壤	0.200	0.106	0.136	0.166	0.160	0.156	0.162	0.148	15.4	73.8
			0.500	0.419	0.384	0.371	0.416	0.252	0.245	0.348	22.8	69.6
			2.00	1.04	0.950	1.63	1.66	1.69	1.53	1.42	23.5	70.9
		沉积物	0.200	0.208	0.216	0.181	0.196	0.204	0.187	0.199	6.6	99.3
			0.500	0.439	0.431	0.424	0.446	0.485	0.478	0.450	5.6	90.1
			2.00	2.13	2.18	2.16	2.00	2.05	2.13	2.11	3.2	106
6	丁烯醛	土壤	0.200	0.113	0.158	0.163	0.150	0.168	0.151	0.151	13.0	75.3
			0.500	0.402	0.346	0.347	0.416	0.259	0.246	0.336	21.1	67.2
			2.00	1.01	0.972	1.51	1.51	1.46	1.46	1.32	19.3	66.1
		沉积物	0.200	0.209	0.232	0.187	0.191	0.212	0.198	0.205	8.0	102
			0.500	0.420	0.448	0.415	0.427	0.480	0.470	0.443	6.1	88.7
			2.00	1.95	1.99	2.03	1.84	1.90	1.88	1.93	3.7	96.6
7	丁醛	土壤	0.200	0.115	0.146	0.154	0.155	0.160	0.150	0.147	11.0	73.3
			0.500	0.408	0.367	0.353	0.414	0.253	0.242	0.340	22.1	67.9
			2.00	1.03	0.962	1.56	1.57	1.58	1.48	1.36	21.0	68.2
		沉积物	0.200	0.228	0.216	0.200	0.212	0.198	0.214	0.211	5.2	106
			0.500	0.428	0.416	0.412	0.444	0.480	0.472	0.442	6.5	88.4
			2.00	2.04	2.08	2.10	1.87	1.97	2.02	2.01	4.2	101
8	苯甲醛	土壤	0.200	0.154	0.136	0.139	0.120	0.105	0.119	0.129	13.5	64.4
			0.500	0.307	0.300	0.301	0.331	0.187	0.169	0.266	26.0	53.2
			2.00	0.929	0.764	1.38	1.61	1.37	1.45	1.25	26.3	62.6
		沉积物	0.200	0.191	0.310	0.170	0.158	0.206	0.179	0.202	27.2	101
			0.500	0.482	0.391	0.356	0.358	0.472	0.412	0.412	13.3	82.4
			2.00	1.69	1.76	1.75	1.62	1.27	1.51	1.60	11.7	80.1
9	异戊醛	土壤	0.200	0.138	0.173	0.169	0.168	0.180	0.191	0.170	10.4	84.9
			0.500	0.428	0.366	0.360	0.438	0.264	0.251	0.351	22.6	70.2
			2.00	1.00	0.953	1.43	1.44	1.42	1.16	1.24	18.4	61.8
		沉积物	0.200	0.224	0.228	0.190	0.209	0.211	0.214	0.213	6.4	106
			0.500	0.424	0.397	0.472	0.431	0.470	0.458	0.442	6.7	88.4
			2.00	1.89	1.92	1.96	1.69	1.83	1.86	1.86	5.0	93.0
10	正戊醛	土壤	0.200	0.106	0.131	0.134	0.119	0.127	0.122	0.123	8.1	61.7
			0.500	0.364	0.316	0.280	0.406	0.210	0.234	0.301	25.0	60.3
			2.00	0.940	0.918	1.42	1.36	1.34	1.06	1.18	19.4	58.7

序号	化合物名称	样品种类		测定结果						平均值	RSD %	加标回收率 (%)
				1	2	3	4	5	6			
10	正戊醛	沉积物	0.200	0.217	0.221	0.181	0.197	0.202	0.202	0.203	7.1	102
			0.500	0.416	0.386	0.389	0.427	0.455	0.444	0.420	6.7	83.9
			2.00	1.87	1.89	1.95	1.66	1.74	1.79	1.82	5.9	90.8
11	邻-甲基苯甲醛	土壤	0.200	0.111	0.140	0.124	0.146	0.113	0.126	0.127	11.2	63.4
			0.500	0.376	0.325	0.301	0.370	0.281	0.287	0.323	12.7	64.7
			2.00	0.880	0.908	1.51	1.40	1.45	1.23	1.23	22.6	61.5
		沉积物	0.200	0.186	0.192	0.169	0.167	0.161	0.168	0.174	7.1	86.9
			0.500	0.385	0.398	0.356	0.344	0.419	0.434	0.390	9.0	77.9
			2.00	1.71	1.79	1.76	1.63	1.40	1.49	1.63	9.5	81.6
12	间-甲基苯甲醛	土壤	0.200	0.125	0.134	0.185	0.111	0.160	0.186	0.150	21.1	75.0
			0.500	0.494	0.415	0.451	0.588	0.313	0.280	0.423	27.1	84.7
			2.00	1.66	1.56	1.64	1.61	1.77	1.38	1.60	8.2	80.2
		沉积物	0.200	0.113	0.104	0.190	0.184	0.184	0.125	0.150	26.8	75.1
			0.500	0.459	0.384	0.444	0.465	0.374	0.401	0.421	9.4	84.3
			2.00	1.37	1.53	1.45	1.28	1.51	1.01	1.36	14.3	68.0
13	对-甲基苯甲醛	土壤	0.200	0.155	0.204	0.135	0.133	0.154	0.193	0.162	18.3	81.1
			0.500	0.567	0.521	0.411	0.475	0.326	0.298	0.433	24.8	86.6
			2.00	1.54	1.52	1.77	1.88	1.66	1.30	1.61	12.7	80.6
		沉积物	0.200	0.131	0.122	0.165	0.177	0.159	0.173	0.155	14.7	77.3
			0.500	0.376	0.453	0.382	0.478	0.496	0.408	0.432	11.7	86.4
			2.00	1.27	1.87	1.34	1.98	1.35	1.88	1.61	20.2	80.7
14	己醛	土壤	0.200	0.096	0.138	0.142	0.126	0.124	0.142	0.128	13.8	63.9
			0.500	0.320	0.294	0.293	0.385	0.308	0.279	0.313	12.1	62.6
			2.00	1.08	0.822	1.27	1.40	1.50	1.46	1.26	20.8	62.9
		沉积物	0.200	0.199	0.185	0.176	0.180	0.164	0.200	0.184	7.5	92.1
			0.500	0.395	0.347	0.372	0.394	0.427	0.430	0.394	8.1	78.8
			2.00	1.55	1.57	1.65	1.38	1.35	1.44	1.49	7.9	74.5
15	2,5-二甲基苯甲醛	土壤	0.200	0.107	0.131	0.152	0.151	0.137	0.132	0.135	12.2	67.6
			0.500	0.312	0.331	0.420	0.355	0.235	0.267	0.320	20.5	64.0
			2.00	1.36	0.913	1.52	1.55	1.44	1.28	1.35	17.5	67.3
		沉积物	0.200	0.178	0.161	0.162	0.175	0.150	0.162	0.165	6.2	82.3
			0.500	0.337	0.312	0.361	0.341	0.433	0.384	0.361	11.8	72.3
			2.00	1.61	1.71	1.64	1.67	1.34	1.44	1.57	9.4	78.4

A. 2 方法验证数据汇总

A.2.1 方法检出限和测定下限数据汇总

表 A.2-1 液液萃取法检出限、测定下限汇总表

单位: mg/kg

序号	化合物名称	实验室编号												汇总结果	
		1		2		3		4		5		6			
		检出 限	测定 下限	检出 限	测定 下限	检出 限	测定 下限	检出 限	测定 下限	检出 限	测定 下限	检出 限	测定 下限	检出 限	测定 下限
1	甲醛	0.02	0.08	0.02	0.08	0.02	0.08	0.02	0.08	0.02	0.08	0.02	0.08	0.02	0.08
2	乙醛	0.03	0.12	0.04	0.16	0.03	0.12	0.03	0.12	0.04	0.16	0.04	0.16	0.04	0.16
3	丙烯醛	0.04	0.16	0.03	0.12	0.03	0.12	0.03	0.12	0.04	0.16	0.03	0.12	0.04	0.16
4	丙酮	0.03	0.12	0.03	0.12	0.04	0.16	0.03	0.12	0.03	0.12	0.03	0.12	0.04	0.16
5	丙醛	0.03	0.12	0.04	0.16	0.03	0.12	0.04	0.16	0.03	0.12	0.03	0.12	0.04	0.16
6	丁烯醛	0.04	0.16	0.03	0.12	0.04	0.16	0.04	0.16	0.03	0.12	0.04	0.16	0.04	0.16
7	丁醛	0.03	0.12	0.04	0.16	0.04	0.16	0.03	0.12	0.03	0.12	0.03	0.12	0.04	0.16
8	苯甲醛	0.03	0.12	0.04	0.16	0.05	0.20	0.03	0.12	0.03	0.12	0.03	0.12	0.05	0.20
9	异戊醛	0.04	0.16	0.03	0.12	0.05	0.20	0.04	0.16	0.03	0.12	0.04	0.16	0.05	0.20
10	正戊醛	0.04	0.16	0.04	0.16	0.06	0.24	0.03	0.12	0.04	0.16	0.04	0.16	0.06	0.24
11	邻-甲基苯甲醛	0.03	0.12	0.03	0.12	0.05	0.20	0.03	0.12	0.04	0.16	0.03	0.12	0.05	0.20
12	间-甲基苯甲醛	0.03	0.12	0.03	0.12	0.06	0.24	0.03	0.12	0.03	0.12	0.04	0.16	0.06	0.24
13	对-甲基苯甲醛	0.03	0.12	0.03	0.12	0.06	0.24	0.03	0.12	0.03	0.12	0.03	0.12	0.06	0.24
14	己醛	0.03	0.12	0.04	0.16	0.06	0.24	0.03	0.12	0.04	0.16	0.03	0.12	0.06	0.24
15	2,5-二甲基苯 醛	0.03	0.12	0.03	0.12	0.06	0.24	0.03	0.12	0.03	0.12	0.03	0.12	0.06	0.24

表 A.2-2 固相萃取法检出限、测定下限汇总表

单位: mg/kg

序号	化合物名称	实验室编号												汇总结果	
		1		2		3		4		5		6			
		检出 限	测定 下限	检出 限	测定 下限	检出 限	测定 下限	检出 限	测定 下限	检出 限	测定 下限	检出 限	测定 下限	检出 限	测定 下限
1	甲醛	0.02	0.08	0.02	0.08	0.02	0.08	0.02	0.08	0.02	0.08	0.02	0.08	0.02	0.08
2	乙醛	0.03	0.12	0.04	0.16	0.03	0.12	0.04	0.16	0.03	0.12	0.03	0.12	0.04	0.16
3	丙烯醛	0.03	0.12	0.03	0.12	0.04	0.16	0.03	0.12	0.03	0.12	0.03	0.12	0.04	0.16
4	丙酮	0.03	0.12	0.03	0.12	0.04	0.16	0.03	0.12	0.03	0.12	0.03	0.12	0.04	0.16
5	丙醛	0.03	0.12	0.03	0.12	0.04	0.16	0.03	0.12	0.03	0.12	0.03	0.12	0.04	0.16
6	丁烯醛	0.03	0.12	0.03	0.12	0.04	0.16	0.03	0.12	0.03	0.12	0.03	0.12	0.04	0.16
7	丁醛	0.03	0.12	0.04	0.16	0.04	0.16	0.03	0.12	0.03	0.12	0.03	0.12	0.04	0.16
8	苯甲醛	0.03	0.12	0.04	0.16	0.06	0.24	0.03	0.12	0.03	0.12	0.03	0.12	0.06	0.24
9	异戊醛	0.03	0.12	0.04	0.16	0.06	0.24	0.04	0.16	0.03	0.12	0.03	0.12	0.06	0.24
10	正戊醛	0.03	0.12	0.03	0.12	0.05	0.20	0.04	0.16	0.04	0.16	0.03	0.12	0.05	0.20

11	邻-甲基苯甲醛	0.03	0.12	0.03	0.12	0.05	0.20	0.03	0.12	0.03	0.12	0.04	0.16	0.05	0.20
12	间-甲基苯甲醛	0.04	0.16	0.03	0.12	0.06	0.24	0.03	0.12	0.04	0.16	0.03	0.12	0.06	0.24
13	对-甲基苯甲醛	0.03	0.12	0.04	0.16	0.06	0.24	0.03	0.12	0.03	0.12	0.03	0.12	0.06	0.24
14	己醛	0.03	0.12	0.04	0.16	0.06	0.24	0.03	0.12	0.04	0.16	0.04	0.16	0.06	0.24
15	2,5-二甲基苯 甲醛	0.03	0.12	0.03	0.12	0.06	0.24	0.03	0.12	0.03	0.12	0.03	0.12	0.06	0.24

A.2.2 液液萃取法精密度和准确度数据汇总

表 A.2-3 方法的精密度（液液萃取法）

序号	化合物名称	样品 类型	加标 浓度 (mg/kg)	总均值 (mg/kg)	实验室内 相对标准 偏差（%）	实验室间 相对标准 偏差（%）	重复性限 r (mg/kg)	再现性限 R（mg/kg）
1	甲醛	土壤	0.20	0.17	6.0~14	5.3	0.05	0.05
			0.50	0.42	13.3~19	6.5	0.21	0.20
			2.00	1.85	0.2~6.7	5.3	0.24	0.35
		沉积物	0.20	0.17	8.6~25	9.1	0.09	0.10
			0.50	0.45	5.8~24	8.5	0.19	0.20
			2.00	1.90	3.1~11	5.8	0.37	0.46
2	乙醛	土壤	0.20	0.16	5.5~12	18	0.04	0.09
			0.50	0.38	5.0~14	10	0.12	0.16
			2.00	1.60	5.1~15	7.5	0.43	0.52
		沉积物	0.20	0.17	9.1~24	9.6	0.09	0.10
			0.50	0.40	6.5~22	12	0.17	0.21
			2.00	1.83	4.2~12	12	0.43	0.71
3	丙烯醛	土壤	0.20	0.13	9.9~19	12	0.06	0.07
			0.50	0.33	7.1~20	5.9	0.14	0.14
			2.00	1.36	12~26	11	0.71	0.77
		沉积物	0.20	0.14	13~18	7.9	0.07	0.07
			0.50	0.34	13~18	6.5	0.12	0.12
			2.00	1.42	11~22	9.6	0.65	0.70
4	丙酮	土壤	0.20	0.13	7.0~28	12	0.05	0.07
			0.50	0.25	8.5~25	13	0.13	0.15
			2.00	1.05	2.3~14	20	0.31	0.66
		沉积物	0.20	0.11	4.4~32	8.3	0.07	0.07
			0.50	0.22	2.5~23	16	0.13	0.15
			2.00	0.84	5.4~9.7	14	0.33	0.46

序号	化合物名称	样品类型	加标浓度 (mg/kg)	总均值 (mg/kg)	实验室内 相对标准 偏差 (%)	实验室间 相对标准 偏差 (%)	重复性限 r (mg/kg)	再现性限 R (mg/kg)
5	丙醛	土壤	0.20	0.13	9.6~23	12	0.05	0.07
			0.50	0.37	12.7~31	6.4	0.22	0.21
			2.00	1.68	5.2~27	7.1	0.67	0.70
		沉积物	0.20	0.17	4.6~12	12	0.05	0.07
			0.50	0.40	3.5~29	12	0.19	0.22
			2.00	1.91	1.7~10	9.3	0.24	0.54
6	丁烯醛	土壤	0.20	0.14	8.8~20	20	0.05	0.09
			0.50	0.31	10~21	16	0.13	0.18
			2.00	1.40	2.0~25	18	0.55	0.86
		沉积物	0.20	0.16	4.7~29	13	0.07	0.09
			0.50	0.33	6.0~27	12	0.18	0.20
			2.00	1.39	6.9~20	9.2	0.64	0.68
7	丁醛	土壤	0.20	0.14	5.8~12	19	0.04	0.08
			0.50	0.36	7.1~22	15	0.17	0.22
			2.00	1.63	2.1~1	9.3	0.32	0.52
		沉积物	0.20	0.16	3.7~17	11	0.05	0.07
			0.50	0.41	6.4~22	17	0.24	0.38
			2.00	1.88	2.4~6.1	8.9	0.19	0.50
8	苯甲醛	土壤	0.20	0.14	6.5~22	18	0.06	0.09
			0.50	0.36	9.6~16	17	0.14	0.21
			2.00	1.62	2.3~7.0	9.9	0.25	0.50
		沉积物	0.20	0.20	6.1~27	10	0.08	0.10
			0.50	0.42	7.7~25	7.7	0.21	0.21
			2.00	1.86	6.1~11	8.6	0.45	0.61
9	异戊醛	土壤	0.20	0.14	6.9~15	14	0.05	0.07
			0.50	0.34	13~20	15	0.16	0.20
			2.00	1.54	4.2~12	5.1	0.32	0.36
		沉积物	0.20	0.15	6.2~21	12	0.08	0.09
			0.50	0.38	5.7~17	15	0.12	0.20
			2.00	1.78	2.7~3.9	6.3	0.17	0.35
10	戊醛	土壤	0.20	0.14	5.7~16	10	0.04	0.06
			0.50	0.34	8.3~21	8.8	0.15	0.16
			2.00	1.52	4.8~11	8.7	0.30	0.46
		沉积物	0.20	0.15	6.2~21	18	0.05	0.09
			0.50	0.38	2.9~13	15	0.09	0.18
			2.00	1.81	3.3~9.9	9.4	0.26	0.53

序号	化合物名称	样品类型	加标浓度 (mg/kg)	总均值 (mg/kg)	实验室内 相对标准 偏差 (%)	实验室间 相对标准 偏差 (%)	重复性限 r (mg/kg)	再现性限 R (mg/kg)
11	邻-甲基苯甲醛	土壤	0.20	0.16	5.0~8.8	15	0.07	0.09
			0.50	0.36	9.9~17	8.2	0.15	0.16
			2.00	1.70	5.0~17	2.7	0.40	0.39
		沉积物	0.20	0.18	5.5~26	9.0	0.07	0.08
			0.50	0.40	7.2~21	16	0.16	0.23
			2.00	1.87	7.3~13	6.0	0.48	0.54
12	间-甲基苯甲醛	土壤	0.20	0.14	9.5~20	5.5	0.05	0.05
			0.50	0.35	7.9~20	18	0.12	0.20
			2.00	1.58	4.3~7.6	14	0.27	0.68
		沉积物	0.20	0.16	9.6~24	9.3	0.08	0.08
			0.50	0.37	11~16	14	0.15	0.20
			2.00	1.78	6.5~19	9.2	0.58	0.70
13	对-甲基苯甲醛	土壤	0.20	0.15	9.5~20	7.6	0.05	0.06
			0.50	0.40	8.2~15	16	0.12	0.21
			2.00	1.66	5.2~12	12	0.41	0.67
		沉积物	0.20	0.17	5.0~23	10	0.05	0.07
			0.50	0.41	7.0~21	9.4	0.18	0.19
			2.00	1.73	8.1~20	8.6	0.64	0.72
14	己醛	土壤	0.20	0.14	8.5~17	13	0.05	0.07
			0.50	0.35	11~33	12	0.19	0.21
			2.00	1.48	5.5~16	9.5	0.49	0.59
		沉积物	0.20	0.16	5.8~25	18	0.06	0.09
			0.50	0.39	5.0~15	14	0.12	0.19
			2.00	1.79	3.7~11	11	0.34	0.62
15	2,5- 二甲基苯甲醛	土壤	0.20	0.15	6.3~29	11	0.07	0.08
			0.50	0.40	4.3~18	15	0.15	0.22
			2.00	1.73	4.4~17	12	0.38	0.68
		沉积物	0.20	0.19	4.1~27	6.8	0.08	0.08
			0.50	0.42	6.0~14	9.9	0.14	0.18
			2.00	1.91	5.0~17	15	0.50	0.91

表 A.2-4 方法的精密度（固相萃取法）

序号	化合物名称	样品类型	加标浓度 (mg/kg)	总均值 (mg/kg)	实验室内 相对标准 偏差 (%)	实验室间 相对标准 偏差 (%)	重复性限 r (mg/kg)	再现性限 R (mg/kg)
1	甲醛	土壤	0.20	0.18	5.9~25	10	0.09	0.10
			0.50	0.44	4.8~28	8.4	0.16	0.18
			2.00	1.70	5.0~29	6.6	0.88	0.86
		沉积物	0.20	0.17	6.2~27	11	0.10	0.10
			0.50	0.46	11~23	12	0.25	0.27
			2.00	1.89	4.4~12	12	0.37	0.69
2	乙醛	土壤	0.20	0.16	9.7~24	11	0.08	0.09
			0.50	0.38	10~26	8.5	0.17	0.18
			2.00	1.51	7.3~29	8.5	0.63	0.68
		沉积物	0.20	0.16	8.8~29	17	0.09	0.11
			0.50	0.44	7.9~19.0	9.7	0.14	0.18
			2.00	1.83	5.0~12	12	0.39	0.70
3	丙烯醛	土壤	0.20	0.13	9.6~22	15	0.06	0.08
			0.50	0.35	8.5~26	14	0.14	0.19
			2.00	1.46	4.3~23	18	0.57	0.89
		沉积物	0.20	0.15	7.4~29	6.0	0.08	0.10
			0.50	0.33	5.4~17	12	0.10	0.15
			2.00	1.47	1.7~13	14	0.25	0.63
4	丙酮	土壤	0.20	0.11	7.6~24	13	0.05	0.06
			0.50	0.26	9.5~27	16	0.15	0.18
			2.00	0.98	5.8~24	16	0.37	0.56
		沉积物	0.20	0.12	12~22	11	0.05	0.06
			0.50	0.26	8.1~18	17	0.10	0.16
			2.00	0.97	4.7~16	17	0.29	0.53
5	丙醛	土壤	0.20	0.15	6.3~20	7.8	0.06	0.06
			0.50	0.38	6.8~23	6.4	0.12	0.13
			2.00	1.56	6.2~24	6.4	0.72	0.72
		沉积物	0.20	0.18	4.9~13	8.2	0.04	0.05
			0.50	0.42	5.3~7.1	4.8	0.08	0.09
			2.00	1.87	3.2~12	14	0.38	0.82
6	丁烯醛	土壤	0.20	0.15	4.8~20	15	0.06	0.08
			0.50	0.37	5.1~21	20	0.15	0.25
			2.00	1.44	5.9~19	16	0.52	0.78
		沉积物	0.20	0.17	6.4~22	15	0.06	0.09
			0.50	0.40	5.5~17	17	0.10	0.21
			2.00	1.76	3.7~19	18	0.51	0.99

序号	化合物名称	样品类型	加标浓度 (mg/kg)	总均值 (mg/kg)	实验室内 相对标准 偏差 (%)	实验室间 相对标准 偏差 (%)	重复性限 r (mg/kg)	再现性限 R (mg/kg)
7	丁醛	土壤	0.20	0.13	7.0~20	14	0.05	0.07
			0.50	0.37	7.5~22	14	0.16	0.20
			2.00	1.48	5.6~20	14	0.53	0.76
		沉积物	0.20	0.17	2.8~16	20	0.04	0.10
			0.50	0.40	5.4~9.9	9.3	0.09	0.13
			2.00	1.68	4.2~14	21	0.36	1.02
8	苯甲醛	土壤	0.20	0.14	9.9~19	13	0.06	0.07
			0.50	0.36	10.1~26	15	0.20	0.24
			2.00	1.49	4.9~26	15	0.68	0.88
		沉积物	0.20	0.16	12~27	14	0.09	0.11
			0.50	0.38	11~15	12	0.13	0.18
			2.00	1.65	7.4~14	5.1	0.56	0.56
9	异戊醛	土壤	0.20	0.15	7.3~18	18	0.05	0.09
			0.50	0.40	8.0~23	13	0.16	0.21
			2.00	1.45	4.7~18	13	0.51	0.70
		沉积物	0.20	0.19	4.8~13	11	0.05	0.07
			0.50	0.42	6.7~14	4.5	0.12	0.12
			2.00	1.75	5.0~12	6.7	0.37	0.47
10	戊醛	土壤	0.20	0.15	6.4~18	12	0.05	0.07
			0.50	0.39	9.1~25	17	0.18	0.25
			2.00	1.52	7.0~23	14	0.63	0.83
		沉积物	0.20	0.16	6.4~18	16	0.04	0.08
			0.50	0.40	6.7~11	8.0	0.10	0.13
			2.00	1.75	5.9~9.2	5.6	0.35	0.42
11	邻-甲基苯甲醛	土壤	0.20	0.14	10.6~20	18	0.06	0.09
			0.50	0.39	5.8~18	14	0.14	0.20
			2.00	1.52	9.3~23	15	0.68	0.90
		沉积物	0.20	0.16	7.1~13	18	0.04	0.09
			0.50	0.39	6.5~14	19	0.11	0.23
			2.00	1.64	8.6~14	8.2	0.53	0.61
12	间-甲基苯甲醛	土壤	0.20	0.14	5.3~21	20	0.07	0.10
			0.50	0.37	5.2~27	18	0.16	0.23
			2.00	1.68	4.4~15	15	0.48	0.83
		沉积物	0.20	0.16	6.9~27	11	0.06	0.08
			0.50	0.39	7.5~18	12	0.15	0.19
			2.00	1.58	6.2~14	12	0.52	0.71

序号	化合物名称	样品类型	加标浓度 (mg/kg)	总均值 (mg/kg)	实验室内 相对标准 偏差 (%)	实验室间 相对标准 偏差 (%)	重复性限 r (mg/kg)	再现性限 R (mg/kg)
13	对-甲基苯甲醛	土壤	0.20	0.15	4.8~24	14	0.07	0.09
			0.50	0.40	8.3~25	13	0.16	0.20
			2.00	1.62	5.5~18	12	0.52	0.72
		沉积物	0.20	0.15	4.8~24	21	0.05	0.10
			0.50	0.40	8.1~16	11	0.14	0.18
			2.00	1.65	7.6~20	12	0.64	0.79
14	己醛	土壤	0.20	0.14	6.9~17	14	0.05	0.07
			0.50	0.37	7.5~21	15	0.17	0.22
			2.00	1.50	5.6~21	13	0.57	0.76
		沉积物	0.20	0.16	4.9~18	15	0.06	0.09
			0.50	0.40	5.5~14	14	0.11	0.18
			2.00	1.54	7.9~12	9.3	0.42	0.56
15	2,5-二甲苯甲醛	土壤	0.20	0.15	11~19	13	0.06	0.08
			0.50	0.40	10~20	18	0.14	0.24
			2.00	1.59	5.8~18	11	0.55	0.71
		沉积物	0.20	0.16	6.2~9.6	11	0.03	0.06
			0.50	0.39	4.6~15	12	0.12	0.17
			2.00	1.74	4.2~13	7.4	0.51	0.58

表 A.2-5 方法的准确度

序号	化合物名称	样品类型	加标浓度 (mg/kg)	液液萃取法				固相萃取法			
				加标回收率范围 (%)	$\bar{P}$ (%)	$S_{\bar{P}}$ (%)	$\bar{P} \pm 2S_{\bar{P}}$ (%)	加标回收率范围 (%)	$\bar{P}$ (%)	$S_{\bar{P}}$ (%)	$\bar{P} \pm 2S_{\bar{P}}$ (%)
1	甲醛	土壤	0.20	79.0~89.2	84.6	4.4	84.6±8.8	80.1~101	89.4	9.2	89.4±18.4
			0.50	76.7~89.0	83.2	4.8	83.2±9.6	80.6~98.7	87.9	7.4	87.9±14.8
			2.00	85.0~100	92.5	4.9	92.5±9.8	78.1~93.3	84.9	5.5	84.9±11.0
		沉积物	0.20	74.8~94.6	86.1	7.9	86.1±15.8	74.1~98.3	86.9	9.7	86.9±19.4
			0.50	81.2~101	89.2	7.6	89.2±15.2	83.5~112	91.8	10.7	91.8±21.4
			2.00	86.2~101	95.1	5.5	95.1±11.0	80.7~110	93.8	10.8	93.8±21.6
2	乙醛	土壤	0.20	62.0~93.5	78.4	13.9	78.4±27.8	69.0~94.3	80.6	8.4	80.6±16.8
			0.50	66.3~89.4	76.7	7.7	76.7±15.4	67.6~85.0	75.7	6.4	75.7±12.8
			2.00	72.5~88.3	80.1	5.9	80.1±11.8	64.0~81.7	77.6	6.4	77.6±12.8

序号	化合物名称	样品类型	加标浓度 (mg/kg)	液液萃取法				固相萃取法			
				加标回收率范围 (%)	$\bar{P}$ (%)	$S_{\bar{P}}$ (%)	$\bar{P} \pm 2S_{\bar{P}}$ (%)	加标回收率范围 (%)	$\bar{P}$ (%)	$S_{\bar{P}}$ (%)	$\bar{P} \pm 2S_{\bar{P}}$ (%)
2	乙醛	沉积物	0.20	76.5~96.9	85.4	8.0	85.4±16.0	61.2~95.2	82.0	13.5	82.0±27.0
			0.50	61.7~88.2	79.4	9.4	79.4±18.8	73.5~96.1	87.6	8.6	87.6±17.2
			2.00	74.9~104	91.1	10.4	91.1±20.8	74.2~103	91.4	10.8	91.4±21.6
3	丙烯醛	土壤	0.20	64.8~75.6	67.0	8.1	67.0±16.2	50.7~75.5	64.1	9.9	64.1±19.8
			0.50	62.3~71.2	65.3	3.9	65.3±7.8	56.7~84.6	69.7	9.9	69.7±19.8
			2.00	61.1~79.9	68.0	7.5	68.0±15.0	53.3~89.8	72.8	13.1	72.8±26.2
		沉积物	0.20	65.1~81.3	71.9	5.6	71.9±11.2	60.4~93.8	73.3	11.7	73.3±23.4
			0.50	61.2~73.1	67.2	4.4	67.2±8.8	51.2~76.6	65.1	8.2	65.1±16.4
			2.00	63.3~83.5	71.0	6.8	71.0±13.6	58.0~83.3	73.5	10.5	73.5±21.0
4	丙酮	土壤	0.20	50.1~66.9	56.7	6.1	56.7±12.2	43.5~65.3	55.9	7.3	55.9±14.6
			0.50	41.5~59.2	50.0	6.5	50.0±13.0	42.3~64.7	52.4	8.5	52.4±17.0
			2.00	44.5~60.8	52.4	10.6	52.4±21.2	42.0~61.1	49.1	8.0	49.1±16.0
		沉积物	0.20	46.3~57.5	51.3	4.1	51.3±8.2	47.3~65.9	57.7	6.5	57.7±13.0
			0.50	40.8~55.9	43.8	6.9	43.8±13.8	42.3~64.3	52.0	9.1	52.0±18.2
			2.00	41.3~52.2	42.1	6.1	42.1±12.2	41.3~59.6	48.7	8.3	49.7±16.6
5	丙醛	土壤	0.20	60.8~81.6	66.0	8.2	66.0±16.4	64.4~81.5	72.5	5.8	72.5±11.6
			0.50	65.3~78.6	73.5	4.6	73.5±9.2	69.6~81.4	75.9	4.8	75.9±9.6
			2.00	77.4~94.2	84.4	6.0	84.4±12.0	70.9~84.7	78.0	5.1	78.0±10.2
		沉积物	0.20	70.7~100	85.6	10.4	85.6±20.8	78.8~99.3	88.4	7.3	88.4±14.6
			0.50	64.7~88.3	79.5	9.6	79.5±19.2	79.4~90.1	84.4	4.1	84.4±8.2
			2.00	84.0~103	95.7	8.9	95.7±17.8	74.8~106	93.6	13.3	93.6±26.6
6	丁烯醛	土壤	0.20	56.0~85.7	69.2	14.1	69.2±28.2	61.1~89.3	73.0	10.6	73.0±21.2
			0.50	49.7~74.6	79.5	9.6	79.5±19.2	60.0~99.0	74.8	14.8	74.8±29.6
			2.00	50.9~88.7	69.9	12.5	69.9±25.0	55.1~84.5	72.1	11.1	72.1±22.2
		沉积物	0.20	64.5~93.9	79.4	10.3	79.4±20.6	65.7~102	83.3	12.8	83.3±25.6
			0.50	52.3~76.1	65.9	8.3	65.9±16.6	56.8~96.0	80.6	13.5	80.6±27.0
			2.00	64.1~79.4	69.6	6.3	69.6±12.6	63.4~108	87.7	15.7	87.7±31.4
7	丁醛	土壤	0.20	58.3~88.3	71.5	13.3	71.5±26.6	63.2~82.2	67.0	9.2	67.0±18.4
			0.50	61.3~90.0	71.9	10.9	71.9±21.8	67.9~87.0	73.5	10.3	73.5±20.6
			2.00	70.4~92.4	81.5	7.6	81.5±15.2	68.2~85.8	74.1	10.3	74.1±20.6
		沉积物	0.20	71.0~94.3	81.9	8.6	81.9±17.2	64.3~106	82.5	16.2	82.5±32.4
			0.50	47.0~105	81.7	22.1	81.7±44.2	66.9~88.4	79.9	7.5	79.9±15.0
			2.00	80.6~102	93.9	8.3	93.9±16.6	70.0~101	83.9	17.3	83.9±34.6

序号	化合物名称	样品类型	加标浓度 (mg/kg)	液液萃取法				固相萃取法			
				加标回收率范围 (%)	$\bar{P}$ (%)	$S_{\bar{P}}$ (%)	$\bar{P} \pm 2S_{\bar{P}}$ (%)	加标回收率范围 (%)	$\bar{P}$ (%)	$S_{\bar{P}}$ (%)	$\bar{P} \pm 2S_{\bar{P}}$ (%)
8	苯甲醛	土壤	0.20	52.7~84.8	71.2	12.9	71.2±25.8	62.3~82.3	69.5	9.1	69.5±18.2
			0.50	60.4~92.9	72.6	11.9	72.6±23.8	53.2~81.9	71.4	10.9	71.4±21.8
			2.00	74.6~96.5	81.0	8.0	81.0±16.0	62.6~93.6	74.7	11.3	74.7±22.6
		沉积物	0.20	86.6~112	101.2	10.1	101±20.2	67.2~101	81.2	11.4	81.2±22.8
			0.50	79.5~97.2	84.3	6.5	84.3±13.0	64.3~85.8	75.8	9.1	75.8±18.2
			2.00	82.8~101	92.9	8.1	92.9±16.2	78.2~88.3	82.7	4.3	82.7±8.6
9	异戊醛	土壤	0.20	57.1~82.6	69.2	9.7	69.2±19.4	59.3~93.3	75.8	13.5	75.8±27.0
			0.50	60.5~87.5	68.3	10.3	68.3±20.6	68.4~95.6	80.0	10.1	80.0±20.2
			2.00	73.7~84.7	77.3	3.9	77.3±7.8	60.6~81.1	72.4	9.4	72.4±18.8
		沉积物	0.20	65.0~93.4	76.5	9.4	76.5±18.8	76.2~106	93.1	10.0	93.1±20.0
			0.50	65.6~84.1	74.4	8.2	74.4±16.4	77.8~88.4	93.1	10.0	93.1±20.0
			2.00	81.5~94.7	89.1	5.6	89.1±11.2	77.3~93.0	87.5	5.9	87.5±11.8
10	戊醛	土壤	0.20	61.3~81.5	69.7	7.3	69.7±14.6	61.7~81.2	72.8	8.9	72.8±17.8
			0.50	61.7~77.7	74.4	8.2	74.4±16.4	60.3~95.4	77.7	13.1	77.7±26.2
			2.00	67.1~87.1	76.2	6.6	76.2±13.2	58.7~89.9	76.1	11.0	76.1±22.0
		沉积物	0.20	65.5~104	77.1	14.1	77.1±28.2	64.5~102	81.0	12.6	81.0±25.2
			0.50	68.0~93.3	76.9	11.3	76.9±22.6	69.4~86.5	79.7	6.4	79.7±12.8
			2.00	79.0~101	90.8	8.6	90.8±17.2	80.2~94.2	87.4	4.8	87.4±9.6
11	邻-甲基苯甲醛	土壤	0.20	63.0~93.2	77.5	11.8	77.5±23.6	61.9~97.2	72.3	12.8	72.3±25.6
			0.50	64.1~79.6	72.1	5.8	72.1±11.6	63.5~87.5	77.8	11.1	77.8±22.2
			2.00	83.0~88.3	84.8	2.2	84.8±4.4	61.5~89.3	76.1	11.5	76.1±23.0
		沉积物	0.20	79.8~100	90.1	8.1	90.1±16.2	63.4~93.6	78.1	14.4	78.1±28.8
			0.50	66.4~97.7	80.9	12.7	80.9±25.4	56.5~97.1	76.9	14.8	76.9±29.6
			2.00	86.0~102	93.7	5.4	93.7±10.8	74.5~92.3	81.8	6.7	81.8±13.4
12	间-甲基苯甲醛	土壤	0.20	65.1~75.2	69.2	3.8	69.2±7.6	56.0~96.1	71.1	14.0	71.1±28.0
			0.50	60.8~92.7	69.5	12.2	69.5±24.4	62.1~96.3	74.8	13.1	74.8±26.2
			2.00	69.8~101	78.8	11.2	78.8±22.4	68.3~103	84.1	12.8	84.1±25.6
		沉积物	0.20	73.7~94.0	80.3	7.4	80.3±14.8	65.4~92.3	77.7	8.8	77.7±17.6
			0.50	59.8~89.7	74.7	10.3	74.7±20.6	63.0~90.5	78.7	9.4	78.7±18.8
			2.00	78.7~98.4	89.2	8.1	89.2±16.2	68.0~93.3	79.0	9.4	79.0±18.8
13	对-甲基苯甲醛	土壤	0.20	65.9~84.0	75.9	5.8	75.9±11.6	61.9~89.8	74.2	10.5	74.2±21.0
			0.50	66.1~96.6	80.3	12.8	80.3±25.6	62.4~88.1	79.0	10.2	79.0±20.4
			2.00	70.5~96.6	81.2	10.1	81.2±20.2	70.4~95.4	81.2	9.8	81.2±19.6

序号	化合物名称	样品类型	加标浓度 (mg/kg)	液液萃取法				固相萃取法			
				加标回收率范围 (%)	$\bar{P}$ (%)	$S_{\bar{P}}$ (%)	$\bar{P} \pm 2S_{\bar{P}}$ (%)	加标回收率范围 (%)	$\bar{P}$ (%)	$S_{\bar{P}}$ (%)	$\bar{P} \pm 2S_{\bar{P}}$ (%)
13	对-甲基苯甲醛	沉积物	0.20	68.3~88.9	82.2	8.7	82.2±17.4	51.2~96.8	73.3	15.2	73.3±30.4
			0.50	73.4~95.3	81.2	7.6	81.2±15.2	63.1~86.6	79.6	8.9	79.6±17.8
			2.00	73.8~93.9	86.5	7.5	86.5±15.0	71.3~94.5	82.4	9.7	82.4±19.4
14	己醛	土壤	0.20	53.7~76.5	67.8	8.4	67.8±16.8	60.6~86.7	71.2	10.4	71.2±20.8
			0.50	60.7~78.8	69.0	8.0	69.0±16.0	62.6~88.8	73.6	11.4	73.6±22.8
			2.00	64.5~83.9	74.0	7.1	74.0±14.2	62.9~87.6	75.2	10.0	75.2±20.0
		沉积物	0.20	61.3~104	80.1	14.3	80.1±28.6	62.6~93.9	81.2	12.2	81.2±24.4
			0.50	66.1~90.3	77.6	10.6	77.6±21.2	62.0~92.3	79.4	10.9	79.4±21.8
			2.00	78.1~105	89.6	9.5	89.6±19.0	67.1~88.0	76.9	7.2	76.9±14.4
15	2,5-二甲基苯甲醛	土壤	0.20	61.8~85.3	73.7	8.2	73.7±16.4	67.5~93.7	75.2	9.7	75.2±19.4
			0.50	58.2~90.3	79.2	11.8	79.2±23.6	64.0~95.9	79.5	14.3	79.5±28.6
			2.00	77.5~105	86.5	10.2	86.5±20.4	67.3~91.0	79.6	8.9	79.6±17.8
		沉积物	0.20	81.2~97.9	92.9	6.2	92.9±12.4	71.8~93.5	79.9	8.6	79.9±17.2
			0.50	70.5~92.0	84.7	8.4	84.7±16.8	67.8~91.7	77.9	9.1	77.9±18.2
			2.00	77.6~116	95.6	13.9	95.6±27.8	78.4~93.5	87.1	6.7	87.1±13.4

A. 3 方法验证结论

A.3.1 验证过程中异常值的解释、更正或删除的情况及理由

异常值的检验和处理按照 GB/T6379 标准进行。在统计分析时未发现异常值。

A.3.2 方法性能的描述

本验证方法采用液相色谱法，方法验证结果归属如下：

(1) 方法检出限

由于液液萃取和固相萃取法萃取的提取液最终测定结果不存在明显差异，因此方法检出限将液液萃取和固相萃取法合并，取二者较高值作为方法检出限。即当取样量为 10 g，定容体积为 10 ml 时，方法检出限在 0.02~0.06 mg/kg 之间，测定下限在 0.08~0.24 mg/kg 之间。

(2) 方法精密度和准确度

6 家实验室对醛、酮类化合物浓度为 0.20 mg/kg、0.50 mg/kg、2.00 mg/kg 的实际样品加标样，使用液液萃取法和固相萃取法分别测定，由汇总结果可见，液液萃取和固相萃取的测定结果差异不大，因此将二者合并计算方法精密度和准确度结果，具体结果如下：

① 方法精密度：

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

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

② 方法准确度：

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

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

该方法具有较好的重复性和再现性，方法各项特性指标达到预期要求。