

中华人民共和国国家环境保护标准

HJ 997-2018

土壤和沉积物 醛、酮类化合物的测定 高效液相色谱法

Soil and sediment—Determination of carbonyl compounds

—High performance liquid chromatography

(发布稿)

本电子版为发布稿。请以中国环境出版集团出版的正式标准文本为准。

2018-12-26 发布

2019-06-01 实施

生态环境部 发布

目 次

前 言.....	ii
1 适用范围.....	1
2 规范性引用文件.....	1
3 方法原理.....	1
4 试剂和材料.....	1
5 仪器和设备.....	2
6 样品.....	3
7 分析步骤.....	4
8 结果计算与表示.....	5
9 精密度和准确度.....	6
10 质量保证和质量控制.....	7
11 废物处理.....	7
12 注意事项.....	7
附录 A（规范性附录）方法的检出限和测定下限.....	8
附录 B（资料性附录）15 种醛、酮类腈衍生物的参考色谱图.....	9
附录 C（资料性附录）方法的精密度和准确度.....	10
附录 D（资料性附录）2,4-二硝基苯肼（DNPH）的纯化及空白检验.....	16

前 言

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

本标准规定了测定土壤和沉积物中醛、酮类化合物的高效液相色谱法。

本标准的附录A为规范性附录，附录B～附录D为资料性附录。

本标准首次发布。

本标准由生态环境部生态环境监测司、法规与标准司组织制订。

本标准起草单位：天津市生态环境监测中心。

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

本标准生态环境部2018年12月26日批准。

本标准自2019年6月1日起实施。

本标准由生态环境部解释。

土壤和沉积物 醛、酮类化合物的测定 高效液相色谱法

警告：实验中使用的有机溶剂和标准物质为有毒有害物质，标准溶液配制及样品前处理过程应在通风橱中进行；操作时应按要求佩戴防护器具，避免直接接触皮肤和衣物。

1 适用范围

本标准规定了测定土壤和沉积物中醛、酮类化合物的高效液相色谱法。

本标准适用于土壤和沉积物中甲醛、乙醛、丙烯醛、丙酮、丙醛、丁烯醛、丁醛、苯甲醛、异戊醛、正戊醛、邻-甲基苯甲醛、间-甲基苯甲醛、对-甲基苯甲醛、正己醛、2,5-二甲基苯甲醛等 15 种醛、酮类化合物的测定。

当取样量为 10 g，定容体积为 10 ml 时，15 种醛、酮类化合物的方法检出限为 0.02 mg/kg~0.06 mg/kg，测定下限为 0.08 mg/kg~0.24 mg/kg。详见附录 A。

2 规范性引用文件

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

GB 17378.3 海洋监测规范 第 3 部分 样品采集、贮存与运输

GB 17378.5 海洋监测规范 第 5 部分：沉积物分析

HJ 494 水质 采样技术指导

HJ 613 土壤 干物质和水分的测定 重量法

HJ/T 166 土壤环境监测技术规范

3 方法原理

土壤和沉积物样品用醋酸-醋酸钠溶液振荡提取，提取液中醛、酮类化合物在一定温度和 pH 值下与 2,4-二硝基苯肼（DNPH）发生衍生化反应，生成稳定的腙类化合物，经萃取浓缩后，用高效液相色谱分离，紫外检测器检测，根据保留时间定性，外标法定量。

4 试剂和材料

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

4.1 氯化钠（NaCl）。

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

4.2 无水硫酸钠（Na₂SO₄）。

400℃灼烧 4 h，稍冷后置于干燥器中冷却至室温，转移至磨口玻璃瓶中，于干燥器中保

存。

4.3 醋酸钠 (CH_3COONa)。

4.4 冰醋酸 (CH_3COOH): 含量 $\geq 98\%$ 。

4.5 柠檬酸 ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$)。

4.6 柠檬酸钠 ($\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)。

4.7 2,4-二硝基苯肼 [$\text{NH}_2\text{NHC}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2$, DNPH]: 纯度 $\geq 99\%$ 。

4.8 乙腈 (CH_3CN): 液相色谱纯。

4.9 二氯甲烷 (CH_2Cl_2): 液相色谱纯。

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

称取 36.5 g 氯化钠(4.1), 用水溶解定容至 100 ml。

4.11 提取剂: 醋酸-醋酸钠溶液。

称取 5.3 g 醋酸钠 (4.3), 用水溶解后加入 2.0 ml 冰醋酸 (4.4), 用水稀释定容至 1 L。

4.12 缓冲溶液: $\text{pH} \approx 3$ 。

称取 84.0 g 柠檬酸 (4.5) 和 29.4 g 柠檬酸钠 (4.6), 用水溶解定容至 500 ml。

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

称取 3.00 g 2,4-二硝基苯肼 (4.7) 于乙腈 (4.8) 中, 用乙腈溶解定容至 1 L。

4.14 醛、酮类-DNPH 标准溶液: $\rho = 100 \mu\text{g/ml}$ (以醛、酮类化合物计)。

包括甲醛-DNPH、乙醛-DNPH、丙烯醛-DNPH、丙酮-DNPH、丙醛-DNPH、丁烯醛-DNPH、丁醛-DNPH、苯甲醛-DNPH、异戊醛-DNPH、正戊醛-DNPH、邻-甲基苯甲醛-DNPH、间-甲基苯甲醛-DNPH、对-甲基苯甲醛-DNPH、正己醛-DNPH、2,5-二甲基苯甲醛-DNPH。溶剂为乙腈 (4.8)。可购买市售有证标准溶液。

4.15 醛、酮类标准贮备液: $\rho = 1000 \mu\text{g/ml}$ 。

包括甲醛、乙醛、丙烯醛、丙酮、丙醛、丁烯醛、丁醛、苯甲醛、异戊醛、正戊醛、邻-甲基苯甲醛、间-甲基苯甲醛、对-甲基苯甲醛、正己醛、2,5-二甲基苯甲醛。溶剂为乙腈 (4.8)。可购买市售有证标准溶液。

4.16 醛、酮类标准使用液: $\rho = 100 \mu\text{g/ml}$ 。

移取 1.00 ml 醛、酮类标准贮备液 (4.15) 于 10 ml 容量瓶中, 用乙腈 (4.8) 稀释定容。4°C 以下可冷藏保存 2 个月。

4.17 石英砂: 粒径为 0.297 mm~0.84 mm (50 目~20 目)。

400°C 灼烧 4 h, 稍冷后置于干燥器中冷却至室温, 转移至磨口玻璃瓶中, 于干燥器中保存。

4.18 玻璃纤维滤膜: 孔径 0.45 μm 。

4.19 氮气: 纯度 $\geq 99.9\%$ 。

5 仪器和设备

5.1 高效液相色谱仪: 具紫外检测器或二极管阵列检测器。

5.2 色谱柱: 十八烷基硅烷键合硅胶柱 (C_{18}), 填料粒径 5.0 μm , 柱长 250 mm, 内径 4.6 mm, 或其他等效色谱柱。

- 5.3 样品瓶：不小于 60 ml 具聚四氟乙烯-硅胶衬垫螺旋盖的棕色广口玻璃瓶。
- 5.4 振荡器：水平振荡器或翻转振荡器。
- 5.5 恒温振荡器：温度精度为 $\pm 2^{\circ}\text{C}$ 。
- 5.6 萃取设备：固相萃取装置或液液萃取装置。
- 5.7 浓缩设备：旋转蒸发装置、K-D 浓缩仪或氮吹浓缩仪等性能相当的设备。
- 5.8 天平：感量为 0.01 g。
- 5.9 固相萃取柱： C_{18} 柱或其他等效固相萃取柱，规格为 1000 mg/6 ml 或更大容量规格。
- 5.10 分液漏斗：250 ml，聚四氟乙烯活塞或不涂润滑油的玻璃活塞。
- 5.11 提取瓶：200 ml，具聚四氟乙烯-硅胶衬垫螺旋盖的玻璃瓶。
- 5.12 平底烧瓶：200 ml，具塞平底玻璃烧瓶。
- 5.13 一般实验室常用仪器和设备。

6 样品

6.1 样品采集和保存

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。

用铁铲或不锈钢勺将样品尽快采集至样品瓶（5.3）中，并填满。快速清除掉样品瓶螺纹及外表面上黏附的样品，密封样品瓶，避光保存。如不能及时分析，于 4°C 以下冷藏，5 d 内完成衍生及萃取，衍生化提取物在 7 d 内分析完毕。

6.2 样品的制备

去除样品中的异物（石子、叶片等），称取 10 g（精确到 0.01 g）样品于提取瓶（5.11）中。同时称取另一份样品用于测定干物质含量或含水率。

6.3 水分的测定

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

6.4 试样的制备

6.4.1 提取

在装有样品（6.2）的提取瓶中，加入 200 ml 提取剂（4.11），密封，在振荡器（5.4）中振荡不少于 18 h，用玻璃纤维滤膜（4.18）过滤，收集提取液，待衍生。

6.4.2 衍生

取 100 ml 提取液（6.4.1）于平底烧瓶（5.12）中，加入 4 ml 缓冲溶液（4.12）、6 ml 衍生剂（4.13），置于恒温振荡器（5.5）中， 40°C 振荡 1 h。

注：可使用可控温超声清洗器或超声萃取仪代替恒温振荡器，超声时间不少于 30 min，超声温度不超过 $40^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ 。

6.4.3 萃取和浓缩

6.4.3.1 固相萃取法

将固相萃取柱（5.9）固定在固相萃取设备（5.6）上，分别用 10 ml 乙腈（4.8）和 10 ml 水活化萃取柱。向衍生后的溶液（6.4.2）中加入 10 ml 氯化钠溶液（4.10），并转移至萃取柱，上样速度为 3 ml/min~5 ml/min。再用 10 ml 水冲洗容器和管路，完成后继续抽吸 1 min。用 9 ml 乙腈（4.8）以 3 ml/min~5 ml/min 的流速洗脱萃取柱，收集洗脱液至 10 ml 容量瓶中，用乙腈（4.8）稀释至标线，混匀，待测。

6.4.3.2 液液萃取法

将衍生后的溶液（6.4.2）转移至分液漏斗（5.10）中，加入 1.5 g NaCl（4.1），分别用 15 ml 和 10 ml 二氯甲烷（4.9）分两次萃取，合并萃取液，萃取液经无水硫酸钠（4.2）脱水，用浓缩设备（5.7）浓缩至近干，更换溶剂为乙腈（4.8），用乙腈准确定容至 10 ml，混匀，待测。

注：高浓度样品可适当增加一次萃取。

6.5 空白试样的制备

以石英砂（4.17）代替样品，按照与试样的制备（6.4）相同的步骤进行空白试样的制备。

7 分析步骤

7.1 参考色谱条件

流动相：60%乙腈+40%水，等度洗脱，保持 30 min；

检测波长：360 nm；

流动相流速：1.0 ml/min；

柱温：30℃；

进样量：10 μl。

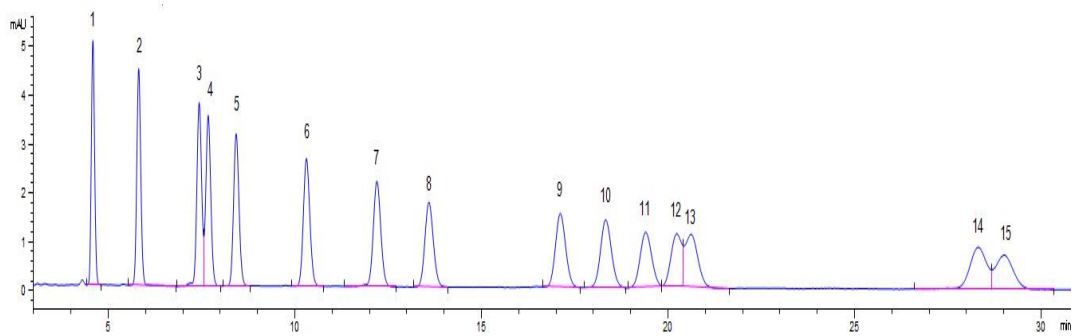
7.2 标准曲线的建立

分别移取适量的醛、酮类-DNPH 标准溶液（4.14），用乙腈（4.8）配制成质量浓度为 0.03 mg/L、0.05 mg/L、0.10 mg/L、0.50 mg/L、1.00 mg/L 和 1.50 mg/L 的标准系列。按照参考色谱条件（7.1）进行测定，以标准系列目标化合物浓度为横坐标，以其对应的峰面积或峰高为纵坐标，建立标准曲线。

7.3 参考色谱图

15 种醛、酮类腈衍生物在 C₁₈ 柱（5.2）上的色谱图见图 1。

注：其他不同类型色谱柱分离情况参见附录 B。



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

图 1 15 种醛、酮类踪衍生物的参考色谱图

7.4 试样测定

按照与标准曲线的建立（7.2）相同的步骤进行试样（6.4）的测定。

7.5 空白试验

按照与试样测定（7.4）相同的步骤进行空白试样（6.5）的测定。

8 结果计算与表示

8.1 定性分析

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

8.2 结果计算

8.2.1 土壤样品的结果计算

土壤样品中的目标物含量 w ，按照公式（1）进行计算。

$$w = \frac{\rho \times V \times V_1}{m \times W_{dm} \times V_2} \quad (1)$$

式中： w ——样品中目标化合物含量，mg/kg；

ρ ——由标准曲线计算所得试样中目标化合物质量浓度，mg/L；

V ——试样定容体积，ml；

V_1 ——提取剂体积，ml；

V_2 ——提取液取样体积，ml；

m ——样品称取量，g；

W_{dm} ——样品干物质含量，%。

8.2.2 沉积物样品的结果计算

沉积物样品中的目标物含量 w ，按照公式（2）进行计算。

$$w = \frac{\rho \times V \times V_1}{m \times (1-W) \times V_2} \quad (2)$$

式中： w ——样品中目标化合物含量，mg/kg；

ρ ——由标准曲线计算所得试样中目标化合物质量浓度，mg/L；

V ——试样定容体积，ml；

V_1 ——提取剂体积，ml；

V_2 ——提取液取样体积，ml；

m ——样品称取量，g；

W ——样品含水率，%。

8.3 结果表示

测定结果小数点后位数的保留与方法检出限一致，最多保留3位有效数字。

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

9 精密度和准确度

9.1 精密度

六家实验室分别对醛、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，实验室内相对标准偏差分别为：4.8%~29%，4.3%~33%，0.20%~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 ~0.72mg/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。

六家实验室分别对醛、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，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：0.05mg/kg ~0.09mg/kg，0.10 mg/kg ~0.25 mg/kg，0.33 mg/kg ~0.65 mg/kg；再现性限分别为：0.07mg/kg ~0.11 mg/kg，0.15 mg/kg ~0.38 mg/kg，0.47 mg/kg ~1.02 mg/kg。

精密度结果参见附录 C。

9.2 准确度

六家实验室分别对醛、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，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%~77.2%±35.2%、50.8%±26.6%~88.7%±14.8%。

六家实验室分别对醛、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，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%、45.2%±20.6%~94.7%±32.0%。

准确度结果参见附录 C。

10 质量保证和质量控制

- 10.1 每批样品至少分析一个实验室空白，其目标物的测定结果应低于方法检出限。
- 10.2 标准曲线相关系数应 ≥ 0.999 ，否则应重新进行校准。
- 10.3 每 20 个样品或每批次（少于 20 个样品/批）至少分析 1 个标准曲线中间浓度点，其测定值与标准值相对误差在 $\pm 20\%$ 之内，否则应重新绘制标准曲线。
- 10.4 每 20 个样品或每批次（少于 20 个样品/批）至少测定 1 个平行样，平行样测定结果相对偏差应 $\leq 45\%$ 。
- 10.5 每 20 个样品或每批次（少于 20 个样品/批）至少分析 1 个基体加标样，醛类化合物回收率应在 45%~120%之间，丙酮回收率应在 40%~100%之间。

11 废物处理

实验中产生的废物应集中收集分类保管，并送具有资质的单位统一处置。

12 注意事项

- 12.1 清洗后的玻璃器皿，在使用前应于 130℃烘 2 h~3 h。
- 12.2 不得用丙酮、甲醇或乙醇清洗玻璃器皿，以免对测定造成干扰。
- 12.3 DNPH 含有目标物时，需进行纯化处理。纯化方法参见附录 D。

附录 A
 (规范性附录)
 方法的检出限和测定下限

表 A.1 给出了目标物的方法检出限和测定下限。

表 A.1 方法检出限和测定下限

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

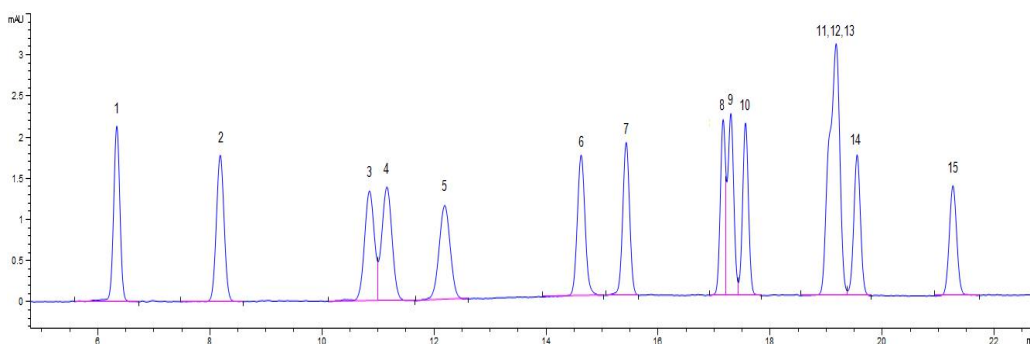
附录 B
(资料性附录)

15 种醛、酮类衍生物的参考色谱图

图 B.1~B.2 给出了不同色谱柱在相应色谱分离条件下的参考色谱图。

色谱柱 1: 填料为亲水型烷基键合多孔硅胶, 粒径 5.0 μm , 柱长 250 mm, 内径 4.6 mm。

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。

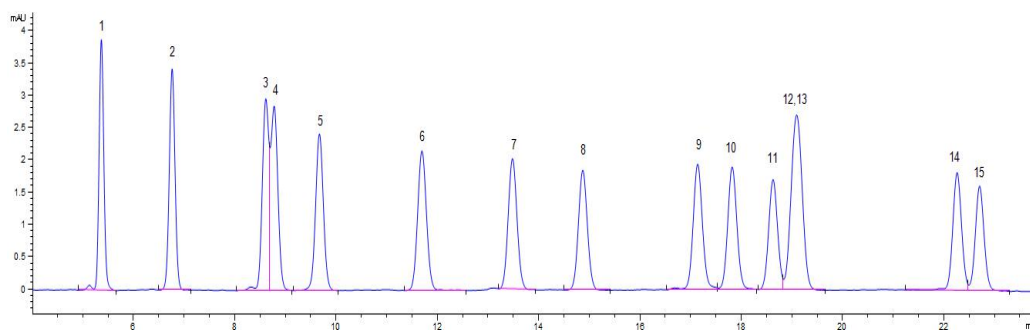


1. 甲醛-DNPH; 2. 乙醛-DNPH; 3. 丙烯醛-DNPH; 4. 丙酮-DNPH; 5. 丙醛-DNPH; 6. 丁烯醛-DNPH; 7. 丁醛-DNPH;
8. 苯甲醛-DNPH; 9. 异戊醛-DNPH; 10. 正戊醛-DNPH; 11. 邻-甲基苯甲醛-DNPH; 12. 间-甲基苯甲醛-DNPH;
13. 对-甲基苯甲醛-DNPH; 14. 正己醛-DNPH; 15. 2,5-二甲基苯甲醛-DNPH。

图 B. 1 色谱柱 1 参考色谱图

色谱柱 2: 填料为十八烷基硅烷键合多孔硅胶, 粒径 5.0 μm , 柱长 250 mm, 内径 4.6 mm。

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。



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

图 B. 2 色谱柱 2 参考色谱图

附录 C
(资料性附录)
方法的精密度和准确度

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

表 C.1 方法的精密度汇总表

序号	化合物名称	样品类型	加标浓度 (mg/kg)	均值 (mg/kg)	实验室内相对标准偏差 (%)	实验室间相对标准偏差 (%)	重复性限 r (mg/kg)	再现性限 R (mg/kg)
1	甲醛	土壤	0.20	0.17	5.9~25	10	0.09	0.10
			0.50	0.43	4.8~28	8.4	0.19	0.20
			2.00	1.78	0.20~29	6.6	0.57	0.86
		沉积物	0.20	0.17	6.2~27	11	0.09	0.10
			0.50	0.45	5.8~24	12	0.25	0.27
			2.00	1.90	3.1~12	12	0.37	0.69
2	乙醛	土壤	0.20	0.16	5.5~24	18	0.08	0.09
			0.50	0.38	5.0~26	10	0.17	0.18
			2.00	1.56	5.1~29	8.5	0.63	0.68
		沉积物	0.20	0.17	8.8~29	17	0.09	0.11
			0.50	0.42	6.5~22	12	0.17	0.21
			2.00	1.83	4.2~12	12	0.43	0.71
3	丙烯醛	土壤	0.20	0.13	9.6~22	15	0.06	0.08
			0.50	0.34	7.1~26	14	0.14	0.19
			2.00	1.41	4.3~26	18	0.71	0.89
		沉积物	0.20	0.15	7.4~29	7.9	0.08	0.10
			0.50	0.33	5.4~18	12	0.12	0.15
			2.00	1.45	1.7~22	14	0.65	0.70
4	丙酮	土壤	0.20	0.12	7.0~28	13	0.05	0.07
			0.50	0.26	8.5~27	16	0.15	0.18
			2.00	1.02	2.3~24	20	0.37	0.66
		沉积物	0.20	0.11	4.4~32	11	0.06	0.07
			0.50	0.24	2.5~23	17	0.13	0.16
			2.00	0.91	4.7~16	17	0.33	0.53
5	丙醛	土壤	0.20	0.14	6.3~23	12	0.06	0.07
			0.50	0.37	6.8~31	6.4	0.22	0.21
			2.00	1.62	5.2~27	7.1	0.72	0.72
		沉积物	0.20	0.17	4.6~13	12	0.05	0.07
			0.50	0.41	3.5~29	12	0.19	0.22

序号	化合物名称	样品类型	加标浓度 (mg/kg)	均值 (mg/kg)	实验室内相对标准偏差 (%)	实验室间相对标准偏差 (%)	重复性限 r (mg/kg)	再现性限 R (mg/kg)
			2.00	1.89	1.7~12	14	0.38	0.82
6	丁烯醛	土壤	0.20	0.14	4.8~20	20	0.06	0.09
			0.50	0.34	5.1~21	20	0.15	0.25
			2.00	1.42	2.0~25	18	0.55	0.86
		沉积物	0.20	0.16	4.7~29	15	0.07	0.09
			0.50	0.37	5.5~27	17	0.18	0.21
			2.00	1.58	3.7~20	18	0.64	0.99
7	丁醛	土壤	0.20	0.14	5.8~20	19	0.05	0.08
			0.50	0.36	7.5~22	15	0.17	0.22
			2.00	1.56	2.1~20	14	0.53	0.76
		沉积物	0.20	0.17	2.8~17	20	0.05	0.10
			0.50	0.40	5.4~22	17	0.24	0.38
			2.00	1.78	2.4~14	21	0.36	1.02
8	苯甲醛	土壤	0.20	0.14	6.5~22	18	0.06	0.09
			0.50	0.36	9.6~26	17	0.20	0.24
			2.00	1.56	2.3~26	15	0.68	0.88
		沉积物	0.20	0.18	6.1~27	14	0.09	0.11
			0.50	0.40	7.7~25	12	0.14	0.21
			2.00	1.76	6.1~14	8.6	0.56	0.61
9	异戊醛	土壤	0.20	0.15	6.9~18	18	0.05	0.09
			0.50	0.37	8.0~23	15	0.16	0.21
			2.00	1.50	4.4~18	13	0.51	0.70
		沉积物	0.20	0.17	4.8~21	12	0.08	0.09
			0.50	0.40	5.7~17	15	0.12	0.20
			2.00	1.77	2.7~12	6.7	0.37	0.47
10	戊醛	土壤	0.20	0.14	5.7~18	12	0.05	0.07
			0.50	0.37	8.3~25	17	0.18	0.25
			2.00	1.52	4.8~23	14	0.63	0.83
		沉积物	0.20	0.16	6.2~21	18	0.05	0.09
			0.50	0.39	2.9~13	15	0.10	0.18
			2.00	1.78	3.3~10	9.4	0.35	0.53
11	邻-甲基苯甲醛	土壤	0.20	0.15	5.0~20	18	0.07	0.09
			0.50	0.38	5.8~18	14	0.15	0.20
			2.00	1.61	5.0~23	15	0.68	0.90
		沉积物	0.20	0.17	5.5~26	18	0.07	0.09
			0.50	0.40	6.5~21	19	0.16	0.23

序号	化合物名称	样品类型	加标浓度 (mg/kg)	均值 (mg/kg)	实验室内相对标准偏差 (%)	实验室间相对标准偏差 (%)	重复性限 r (mg/kg)	再现性限 R (mg/kg)
			2.00	1.76	7.3~14	8.2	0.53	0.61
12	间-甲基苯甲醛	土壤	0.20	0.14	5.3~21	20	0.07	0.10
			0.50	0.36	5.2~27	18	0.16	0.23
			2.00	1.63	4.3~15	15	0.48	0.83
		沉积物	0.20	0.16	6.9~27	11	0.07	0.08
			0.50	0.38	7.5~18	14	0.15	0.20
			2.00	1.68	6.2~19	12	0.58	0.71
13	对-甲基苯甲醛	土壤	0.20	0.15	4.8~24	14	0.07	0.09
			0.50	0.40	8.2~25	16	0.16	0.21
			2.00	1.64	5.2~18	12	0.52	0.72
		沉积物	0.20	0.16	4.8~24	21	0.05	0.10
			0.50	0.40	7.0~21	11	0.18	0.19
			2.00	1.69	7.6~20	12	0.64	0.79
14	己醛	土壤	0.20	0.14	6.9~17	14	0.05	0.07
			0.50	0.36	7.5~33	15	0.19	0.22
			2.00	1.49	5.5~21	13	0.57	0.76
		沉积物	0.20	0.16	4.9~25	18	0.06	0.09
			0.50	0.39	5.0~15	14	0.12	0.19
			2.00	1.67	3.7~12	11	0.42	0.62
15	2,5-二甲基苯甲醛	土壤	0.20	0.15	6.3~29	13	0.07	0.08
			0.50	0.40	4.3~20	18	0.15	0.24
			2.00	1.66	4.4~18	12	0.55	0.71
		沉积物	0.20	0.17	4.1~27	11	0.06	0.08
			0.50	0.41	4.6~15	12	0.14	0.18
			2.00	1.83	4.2~17	15	0.51	0.91

表 C.2 方法的准确度汇总表

序号	化合物名称	样品类型	加标浓度 (mg/kg)	加标回收率范围 (%)	\bar{P} (%)	$S_{\bar{P}}$ (%)	$\bar{P} \pm 2S_{\bar{P}}$ (%)
1	甲醛	土壤	0.20	79.0~101	87.0	10.2	87.0±20.4
			0.50	76.7~98.7	85.6	8.8	85.6±17.6
			2.00	78.1~100	88.7	7.4	88.7±14.8
		沉积物	0.20	74.1~98.3	86.5	12.5	86.5±25.0
			0.50	81.2~112	90.5	13.1	90.5±26.2
			2.00	80.7~110	94.5	12.1	94.5±24.2
2	乙醛	土壤	0.20	55.3~94.3	79.5	16.2	79.5±32.4
			0.50	66.3~89.4	76.2	10.0	76.2±20.0
			2.00	64.0~88.3	78.9	8.7	78.9±17.4
		沉积物	0.20	61.2~96.9	83.7	15.7	83.7±31.4
			0.50	61.7~96.1	83.5	12.7	83.5±25.4
			2.00	74.2~104	91.3	15.0	91.3±30.0
3	丙烯醛	土壤	0.20	50.7~75.6	65.6	12.8	65.6±25.6
			0.50	56.7~84.6	67.5	10.6	67.5±21.2
			2.00	53.3~89.8	70.4	15.1	70.4±30.2
		沉积物	0.20	60.4~93.8	72.6	13.0	72.6±26.0
			0.50	51.2~76.6	66.2	9.3	66.2±18.6
			2.00	52.4~83.5	72.3	12.5	72.3±25.0
4	丙酮	土壤	0.20	43.5~66.9	56.3	9.5	56.3±19.0
			0.50	41.5~64.7	51.2	10.7	51.2±21.4
			2.00	42.0~64.4	50.8	13.3	50.8±26.6
		沉积物	0.20	46.3~65.9	54.5	7.7	54.5±15.4
			0.50	40.8~64.3	47.9	11.4	47.9±22.8
			2.00	41.3~59.6	45.4	10.3	45.2±20.6
5	丙醛	土壤	0.20	60.8~81.6	69.3	10.0	69.3±20.0
			0.50	65.3~81.4	74.7	6.6	74.7±13.2
			2.00	70.9~94.2	81.2	7.9	81.2±15.8
		沉积物	0.20	70.7~100	87.0	12.7	87.0±25.4
			0.50	64.7~90.1	82.0	10.4	82.0±20.8
			2.00	74.8~106	94.7	16.0	94.7±32.0
6	丁烯醛	土壤	0.20	56.0~89.3	71.1	17.6	71.1±35.2
			0.50	49.7~99.0	77.2	17.6	77.2±35.2
			2.00	50.9~88.7	71.0	16.7	71.0±33.4
		沉积物	0.20	64.5~102	81.4	16.4	81.4±32.8
			0.50	52.3~96.0	73.3	15.8	73.3±31.6

序号	化合物名称	样品类型	加标浓度 (mg/kg)	加标回收率范围 (%)	\bar{P} (%)	$S_{\bar{P}}$ (%)	$\bar{P} \pm 2S_{\bar{P}}$ (%)
			2.00	63.4~108	78.7	16.9	78.7±33.8
7	丁醛	土壤	0.20	58.3~88.3	69.3	16.2	69.3±32.4
			0.50	61.3~90.0	72.7	15.0	72.7±30.0
			2.00	68.2~92.4	77.8	12.8	77.8±25.6
		沉积物	0.20	64.3~106	82.2	18.3	82.2±36.6
			0.50	47.0~106	80.8	23.3	80.8±46.6
			2.00	58.2~102	88.9	19.2	88.9±38.4
8	苯甲醛	土壤	0.20	52.7~84.8	70.4	15.8	70.4± 31.6
			0.50	53.2~92.9	72.0	16.1	72.0±32.2
			2.00	62.6~96.5	77.9	13.8	77.9± 27.6
		沉积物	0.20	67.2~112	91.2	15.2	91.2±30.4
			0.50	64.3~97.2	80.1	11.2	80.1±22.4
			2.00	78.2~101	87.8	9.2	87.8±18.4
9	异戊醛	土壤	0.20	57.1~93.3	72.5	16.6	72.5± 33.2
			0.50	60.5~95.6	74.2	14.4	74.2±28.8
			2.00	60.6~84.7	74.9	10.2	74.9± 20.4
		沉积物	0.20	65.0~106	84.8	13.7	84.8±27.4
			0.50	65.6~88.4	83.8	12.9	83.8±25.8
			2.00	77.3~94.7	88.3	8.1	88.3±16.2
10	戊醛	土壤	0.20	61.3~81.5	71.3	11.5	71.3±23.0
			0.50	60.3~95.4	76.1	15.5	76.1±31.0
			2.00	58.7~89.9	76.2	12.8	76.2±25.6
		沉积物	0.20	64.5~104	79.1	18.9	79.1±37.8
			0.50	68.0~93.3	78.3	13.0	78.3±26.0
			2.00	79.0~101	89.1	9.8	89.1±19.6
11	邻-甲基苯甲醛	土壤	0.20	61.9~97.2	74.9	17.4	74.9±34.8
			0.50	63.5~87.5	75.0	12.5	75.0±25.0
			2.00	61.5~89.3	80.5	11.7	80.5±23.4
		沉积物	0.20	63.4~100	84.1	16.5	84.1±33.0
			0.50	56.5~97.7	78.9	19.5	78.9±39.0
			2.00	74.5~102	87.8	8.6	87.8±17.2
12	间-甲基苯甲醛	土壤	0.20	56.0~96.1	70.2	14.5	70.2±29.0
			0.50	60.8~96.3	72.2	17.9	72.2±35.8
			2.00	68.3~103	81.5	17.0	81.5±34.0
		沉积物	0.20	65.4~94.0	79.0	11.5	79.0±23.0
			0.50	59.8~90.5	76.7	13.9	76.7±27.8

序号	化合物名称	样品类型	加标浓度 (mg/kg)	加标回收率范围 (%)	\bar{P} (%)	$S_{\bar{P}}$ (%)	$\bar{P} \pm 2S_{\bar{P}}$ (%)
			2.00	68.0~98.4	84.1	12.4	84.1±24.8
13	对-甲基苯甲醛	土壤	0.20	61.9~89.8	75.1	12.0	75.1±24.0
			0.50	62.4~96.6	79.7	16.4	79.7±32.8
			2.00	70.4~96.6	81.2	14.1	81.2±28.2
		沉积物	0.20	51.2~96.8	77.8	17.5	77.8±35.0
			0.50	63.1~95.3	80.4	11.7	80.4±23.4
			2.00	71.3~94.5	84.5	12.3	84.5±24.6
14	己醛	土壤	0.20	53.7~86.7	69.5	13.4	69.5±26.8
			0.50	60.7~88.8	71.3	13.9	71.3±27.8
			2.00	62.9~87.6	74.6	12.3	74.6±24.6
		沉积物	0.20	61.3~104	80.7	18.8	80.7±37.6
			0.50	62.0~92.3	78.5	15.2	78.5±30.4
			2.00	67.1~105	83.3	11.9	83.3±23.8
15	2,5-二甲基苯甲醛	土壤	0.20	61.8~93.7	74.5	12.7	74.5±25.4
			0.50	58.2~95.9	79.4	18.5	79.4±37.0
			2.00	67.3~104	83.1	13.5	83.1±27.0
		沉积物	0.20	71.8~97.9	86.4	10.6	86.4±21.2
			0.50	67.8~92.0	81.3	12.4	81.3±24.8
			2.00	77.6~116	91.4	15.4	91.4±30.8
注：加标方法为移取一定量的醛、酮类标准使用液（4.16），加入到称量好的土壤或沉积物样品中，按照样品分析的全部步骤进行分析。							

附录 D
(资料性附录)

2,4-二硝基苯肼 (DNPH) 的纯化及空白检验

D.1 2,4-二硝基苯肼的纯化

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

D.1.2 将烧杯中剩余的溶液倒入废液缸中，再用 100 ml 乙腈洗涤晶体二次。

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

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

D.2 纯化后 2,4-二硝基苯肼空白检验

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