

HJ

中华人民共和国国家生态环境标准

HJ 1224—2021

环境空气 有机氯农药的测定 高分辨气相色谱-高分辨质谱法

Ambient air—Determination of organochlorine pesticides—High resolution
gas chromatography/high resolution mass spectrometry

本电子版为正式标准文本，由生态环境部环境标准研究所审校排版。

2021-12-16 发布

2022-03-01 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 干扰和消除	1
5 试剂和材料	1
6 仪器和设备	2
7 样品	4
8 分析步骤	6
9 结果计算与表示	9
10 准确度	10
11 质量保证和质量控制	10
12 废物处置	11
附录 A (资料性附录) 有机氯农药一览表	12
附录 B (规范性附录) 方法检出限和测定下限	13
附录 C (资料性附录) 有机氯农药标准物质使用示例	14
附录 D (资料性附录) 高分辨气相色谱-高分辨质谱测定参数示例	17
附录 E (资料性附录) 方法的准确度	20

前 言

为贯彻《中华人民共和国环境保护法》《中华人民共和国大气污染防治法》，防治生态环境污染，改善生态环境质量，规范环境空气中有机氯农药的测定方法，制定本标准。

本标准规定了测定环境空气中有机氯农药的高分辨气相色谱-高分辨质谱法。

本标准的附录 A、附录 C~附录 E 为资料性附录，附录 B 为规范性附录。

本标准为首次发布。

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：中国环境监测总站。

本标准验证单位：重庆市生态环境监测中心、湖北省生态环境监测中心站、中国计量科学研究院、中国检验检疫科学研究院、清华大学和中持依迪亚（北京）环境检测分析股份有限公司。

本标准生态环境部 2021 年 12 月 16 日批准。

本标准自 2022 年 3 月 1 日起实施。

本标准由生态环境部解释。



环境空气 有机氯农药的测定 高分辨气相色谱-高分辨质谱法

警告：实验中使用的溶剂和标准样品等具有毒性，试剂配制和样品前处理过程应在通风橱内进行；操作时应按要求佩戴防护器具，避免吸入呼吸道或接触皮肤和衣物。

1 适用范围

本标准规定了测定环境空气中有机氯农药的高分辨气相色谱-高分辨质谱法。

本标准适用于环境空气气相和颗粒物中六氯苯、 α -六六六、 γ -六六六、 β -六六六、 δ -六六六、七氯、艾氏剂、氧化氯丹、顺式-环氧七氯、反式-环氧七氯、反式-氯丹、2,4'-DDE、反式-九氯、顺式-氯丹、硫丹-I、4,4'-DDE、狄氏剂、2,4'-DDD、异狄氏剂、2,4'-DDT、顺式-九氯、4,4'-DDD、硫丹-II、4,4'-DDT和灭蚁灵共 25 种有机氯农药的测定。参见附录 A。

当采样体积为 30 m^3 （标准状态），浓缩定容体积为 $20\text{ }\mu\text{l}$ 时，六氯苯的检出限为 0.9 pg/m^3 ，测定下限为 3.6 pg/m^3 ；当采样体积为 1200 m^3 （标准状态），浓缩定容体积为 $20\text{ }\mu\text{l}$ 时，除六氯苯外其他有机氯农药的检出限为 $0.006\text{ pg/m}^3\sim 0.03\text{ pg/m}^3$ ，测定下限为 $0.024\text{ pg/m}^3\sim 0.12\text{ pg/m}^3$ 。详见附录 B。

2 规范性引用文件

本标准引用了下列文件或其中的条款。凡是注明日期的引用文件，仅注日期的版本适用于本标准。凡是未注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本标准。

HJ 194	环境空气质量手工监测技术规范
HJ 691	环境空气 半挥发性有机物采样技术导则
HJ 900	环境空气 有机氯农药的测定 气相色谱-质谱法

3 方法原理

本方法采用主动采样器将环境空气颗粒物和气相中的有机氯农药采集到滤膜和聚氨酯泡沫（PUF）上，向采样后的滤膜和 PUF 上加入同位素标记的提取内标，用正己烷-二氯甲烷混合溶剂提取，提取液经浓缩、净化等操作后，向其中加入同位素标记的进样内标，采用高分辨气相色谱-高分辨质谱分离检测，根据保留时间和监测离子丰度比定性，采用同位素稀释法定量。

4 干扰和消除

样品中的其他有机物可能会干扰测定，选择弗罗里硅土、石墨化碳黑等净化柱去除干扰，详见 7.3.4。

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优级纯试剂，实验用水为新制备的纯水。

5.1 丙酮（ $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ ）：农残级。

HJ 1224—2021

5.2 正己烷 (C₆H₁₄): 农残级。

5.3 二氯甲烷 (CH₂Cl₂): 农残级。

5.4 壬烷 (C₉H₂₀): 农残级。

5.5 甲苯 (C₇H₈): 农残级。

5.6 正己烷-二氯甲烷混合溶剂。

正己烷 (5.2) 和二氯甲烷 (5.3) 按 1:1 体积比混合。

5.7 无水硫酸钠 (Na₂SO₄): 在马弗炉中 400 ℃ 烘烤 4 h, 冷却后装入具塞磨口玻璃瓶中密封, 于干燥器中保存。

5.8 提取内标: 选择同位素标记的化合物作为提取内标, 参见附录 C.1。可直接购买市售有证标准物质 (溶液)。

5.9 进样内标: 选择同位素标记的化合物作为进样内标, 参见附录 C.1。可直接购买市售有证标准物质 (溶液)。

5.10 有机氯农药标准溶液系列: 指用壬烷或其它溶剂配制的有机氯农药标准物质与相应内标物质的混合溶液。标准溶液的质量浓度精确已知, 且质量浓度系列应涵盖高分辨气相色谱-高分辨质谱的定量线性范围, 包括 5 种及以上质量浓度梯度, 参见附录 C.2。可直接购买市售有证标准物质 (溶液)。

5.11 弗罗里硅土固相萃取柱: 1 g, 74 μm~150 μm (200 目~100 目), 柱体积为 6 ml~10 ml。

5.12 石墨化碳黑固相萃取柱: 500 mg, 38 μm~125 μm (400 目~120 目), 柱体积为 6 ml~10 ml。

5.13 石英/玻璃纤维滤膜: 对 0.3 μm 标准粒子的截留效率不低于 99%。使用前置于马弗炉中 400 ℃ 烘烤 5 h, 冷却至室温后, 放入真空干燥箱中真空保存。

5.14 聚氨酯泡沫 (PUF): 常用的密度为 0.022 g/cm³。使用前先用煮沸的水烫洗, 再将其放入温水中反复搓洗 2 次以上, 沥干水分后, 放入烘箱中除水, 然后采用下述方法对 PUF 进行提取清洗 (也可采用其他等效方法进行处理)。

索氏提取清洗: 提取溶剂为正己烷-二氯甲烷混合溶剂 (5.6), 其他提取条件参考 HJ 900 中的相关内容。清洗后的 PUF 置于真空干燥箱中 50 ℃ 加热至溶剂完全挥发, 而后置于真空干燥箱中真空保存。

加压流体萃取清洗: 提取溶剂为正己烷-二氯甲烷混合溶剂 (5.6); 提取温度 100 ℃; 加热时间 5 min; 静态提取时间 8 min; 循环次数 3 次; 吹扫时间 180 s; 淋洗体积 60%。清洗后的 PUF 置于真空干燥箱中 50 ℃ 真空加热至溶剂完全挥发, 而后置于真空干燥箱中真空保存。

5.15 氮气: 纯度 ≥ 99.999%。

5.16 氦气: 纯度 ≥ 99.999%。

6 仪器和设备

6.1 采样装置

6.1.1 采样器

满足 HJ 691 对采样器的相关要求, 具有自动累积采样体积, 且可根据气温、气压自动换算累积标况采样体积的功能, 应具有自动定时、断电再启、自动补偿由于电压波动和阻力变化引起的流量变化的功能。

6.1.2 采样头

满足 HJ 691 对采样头的相关要求。采样头主要由滤膜及滤膜支撑部分、装填吸附剂的采样筒、采样筒架及硅橡胶密封圈等组成，详见图 1。采样头的材料应选用不锈钢或聚四氟乙烯等不吸附有机物或不与被测污染物发生化学反应的惰性材料。滤膜及滤膜支撑部分包括滤膜上压环、密封垫圈、滤膜、滤膜支撑网和滤膜支撑架。采样筒架内部装有玻璃采样筒，玻璃采样筒底部有吸附剂固定网，吸附材料为 PUF。采样筒与滤膜支撑架之间、玻璃采样筒底部均有硅橡胶密封垫圈起密封作用。

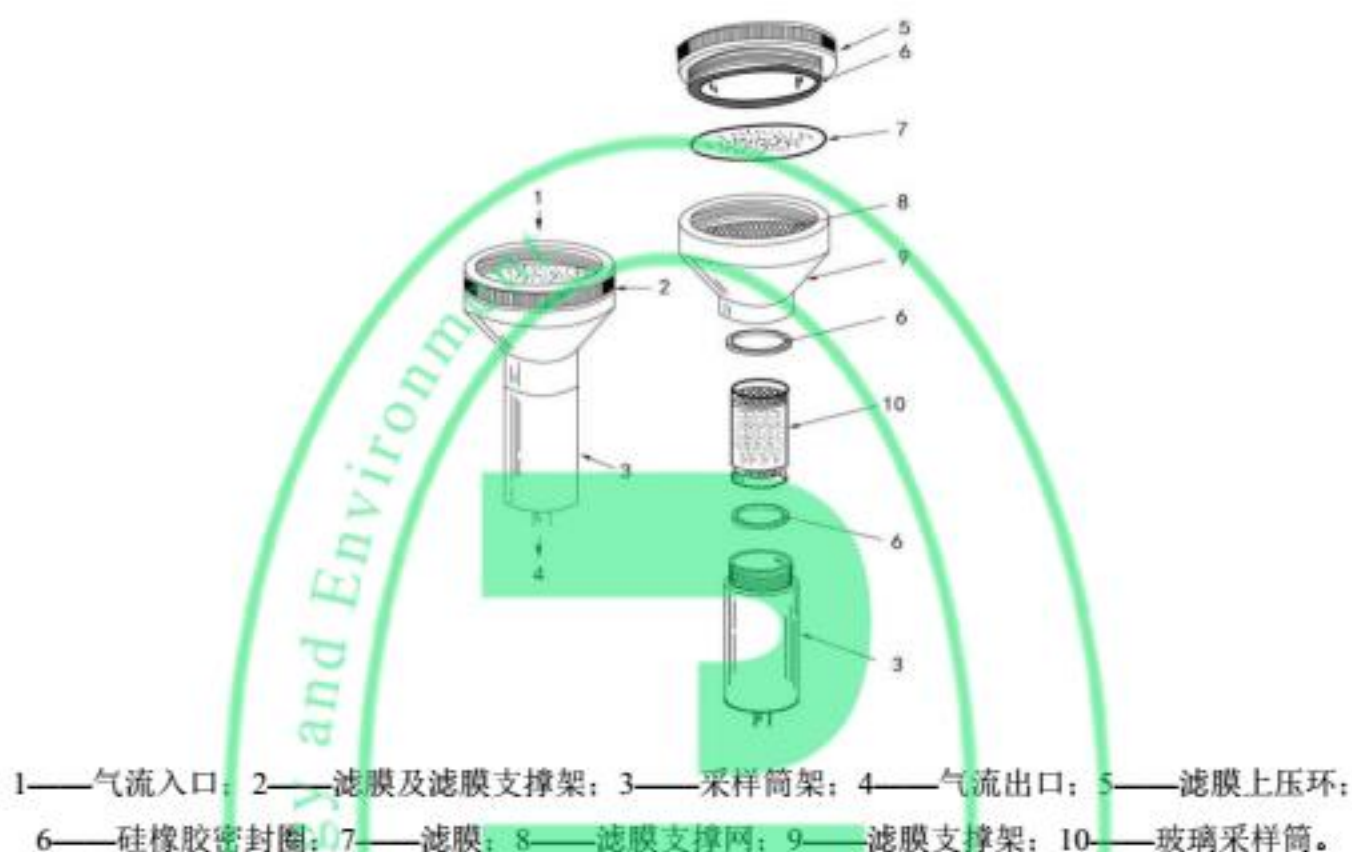


图 1 环境空气有机氯农药采样头结构示意图

6.2 分析仪器

6.2.1 高分辨气相色谱仪

6.2.1.1 进样口：具有分流/不分流进样功能，最高使用温度不低于 280 ℃。

6.2.1.2 柱温箱：具有程序升温功能，在 50 ℃~350 ℃ 范围可调节。

6.2.1.3 色谱柱：30 m×0.25 mm×0.2 μm，中等极性有机氯农药分析专用色谱柱或其他等效毛细管色谱柱。

6.2.1.4 载气：氮气（5.16）。

6.2.2 高分辨质谱仪

6.2.2.1 具有气质联机接口。

6.2.2.2 具有电子轰击离子源，电子能量可在 25 eV~70 eV 范围调节。

6.2.2.3 具有选择离子监测功能，并使用锁定质量模式（Lock mass）进行质量校正。

6.2.2.4 静态分辨率大于 8000（10%峰谷定义，下同）并至少可稳定 24 h 以上。

6.2.2.5 数据处理系统：能够实时采集、记录及存储质谱数据。

6.3 前处理装置

6.3.1 样品提取装置：索氏提取器、加压流体萃取装置或其他性能相当的提取装置。

- 6.3.2 带有加热功能的真空干燥箱：加热温度不低于 50 ℃。
- 6.3.3 浓缩装置：旋转蒸发器、氮吹浓缩仪或其他性能相当的浓缩装置。
- 6.3.4 固相萃取装置：带有流量控制功能。
- 6.3.5 一般实验室常用仪器设备。

7 样品

7.1 样品的采集

7.1.1 环境空气样品

按 HJ 194 和 HJ 691 要求采样。应测定采样现场的气温、气压、风速、风向等气象参数，记录采样过程中的技术参数。采样前确认石英/玻璃纤维滤膜 (5.13) 无破损后用镊子轻轻夹住滤膜边缘将其放置在滤膜支撑网上，将装有 PUF (5.14) 的玻璃采样筒安装到采样筒架，按图 1 依次组装采样头，然后将采样头安装在采样器上并确保仪器稳固。每次采样前应进行采样系统的气密性和仪器运行稳定性等检查，确保仪器符合要求后再进行采样。采样结束后，关闭电源，卸下采样头，在干净、无污染和避光的地方从采样头中取出滤膜，将尘面向内对折，从采样头中取出玻璃采样筒，用铝箔包好，放入保存盒中密封保存。采样后的滤膜和 PUF 为环境空气样品。

注：采样前滤膜不能有折痕；PUF 装入玻璃采样筒时，确保 PUF 之间以及 PUF 与玻璃采样筒内壁紧密接触无缝隙。

7.1.2 全程序空白样品

将密封保存的空白石英/玻璃纤维滤膜 (5.13) 和装有空白 PUF (5.14) 的玻璃采样筒带到采样现场，安装在采样头上不进行采样，之后取出滤膜和玻璃采样筒，与样品相同的方法进行保存，随样品一起运回实验室。

7.2 样品的保存

样品采集后置于密封袋中，避光冷藏保存，60 d 内提取完毕。样品提取液在 4 ℃ 以下避光冷藏保存，并在 40 d 内完成分析。

7.3 试样的制备

7.3.1 样品的提取

7.3.1.1 提取内标的添加

应在样品提取前添加提取内标 (5.8)。吸取一定体积的提取内标均匀加入到样品中，避光放置 1 h 后进行下一步处理。提取内标的添加量可根据样品溶液的分割比例适当增减，使上机样品中的提取内标与制作相对响应因子时提取内标的质量浓度相同。

7.3.1.2 提取和除水

7.3.1.2.1 采用索氏提取法对样品 (7.1) 进行提取：将 PUF 从玻璃采样筒中取出，同滤膜一起放入索氏提取器 (6.3.1) 中，用少量丙酮 (5.1) 清洗玻璃采样筒，清洗溶剂合并至样品中，按照 7.3.1.1 的方法添加提取内标。以正己烷-二氯甲烷混合溶剂 (5.6) 为提取溶剂，其他条件参照 HJ 900 中有关索氏提取的内容进行提取。提取完毕后，向接收瓶中加入无水硫酸钠 (5.7) 至硫酸钠颗粒可自由流动，放置

30 min 充分除水。

7.3.1.2.2 采用加压流体萃取法对样品(7.1)进行提取：将 PUF 从玻璃采样筒中取出，同滤膜一起放入加压流体萃取装置(6.3.1)中，用少量丙酮(5.1)清洗玻璃采样筒，清洗溶剂合并至样品中，按照 7.3.1.1 的方法添加提取内标后进行提取。提取条件：提取溶剂为正己烷-二氯甲烷混合溶剂(5.6)；提取温度 100 ℃；加热时间 5 min；静态提取时间 8 min；循环次数 3 次；吹扫时间 180 s；淋洗体积 60%。提取完毕后，向接收瓶中加入无水硫酸钠(5.7)至硫酸钠颗粒可自由流动，放置 30 min 充分除水。

注：若经过验证也可采用其他等效提取方法。

7.3.2 样品的浓缩

将样品提取液(7.3.1.2)转移至浓缩瓶中，选择旋转蒸发器(6.3.3)或其他浓缩装置，浓缩至 1 ml~2 ml。

注：应避免样品溶液被蒸干或吹干。

7.3.3 样品溶液的定容和分割

根据样品中有机氯农药的估算质量浓度，将浓缩样品(7.3.2)用正己烷(5.2)准确定容至一定体积，分取定容后的 10%~100% (整数比例) 的样品溶液作为净化样品溶液，剩余样品溶液避光冷藏贮存。

7.3.4 样品的净化

7.3.4.1 弗罗里硅土固相萃取柱净化

7.3.4.1.1 活化

将弗罗里硅土固相萃取柱(5.11)安装在固相萃取装置(6.3.4)上，加入 5 ml 甲苯(5.5)，打开阀门使之流出几滴甲苯以排出柱填料中的空气，关闭阀门使甲苯浸泡柱填料 5 min，打开阀门使甲苯流出，待柱填料上方保留 1 mm~2 mm 液面时关闭阀门，保持柱填料为润湿状态。弃去甲苯流出液。

7.3.4.1.2 上样

准确吸取一定体积的样品溶液(7.3.3)，加入到活化后的固相萃取柱中，打开阀门，控制流速在每秒 1 滴~2 滴，收集全部样品流出液。待柱填料上方保留 1 mm~2 mm 液面时关闭阀门。

注：应根据样品中有机氯农药和干扰物的情况，以及弗罗里硅土固相萃取柱规格、填料量等因素，适当增减上样体积。按照本标准的净化方式，加入的溶液体积(包括上样体积和洗涤样品瓶的溶液体积)应不大于 2 ml。各实验室在使用前需进行条件试验，只要能达到本标准规定的质量控制要求，亦可采用其他上样体积。

7.3.4.1.3 洗脱

吸取 10 ml 甲苯(5.5)，加入到上样后的固相萃取柱中，打开阀门，控制流速在每秒 1 滴~2 滴，收集全部洗脱液。合并洗脱液和样品流出液作为净化后的样品溶液。

7.3.4.1.4 浓缩

将净化后的样品溶液(7.3.4.1.3)浓缩至 1 ml~2 ml 后进行石墨化碳黑固相萃取柱净化。

7.3.4.2 石墨化碳黑固相萃取柱净化

7.3.4.2.1 活化

将石墨化碳黑固相萃取柱(5.12)安装在固相萃取装置(6.3.4)上,按照7.3.4.1.1的方法进行活化。

7.3.4.2.2 上样

将7.3.4.1.4的浓缩样品溶液加入到活化后的固相萃取柱中,并用正己烷洗涤样品瓶,一并上样。打开阀门,控制流速在每秒1滴~2滴,收集全部样品流出液。待柱填料上方保留1mm~2mm液面时关闭阀门。

注:应根据样品中有机氯农药和干扰物的情况,以及石墨化碳黑固相萃取柱规格、填料量等因素,适当增减上样体积。按照本标准的净化方式,加入的溶液体积(包括上样体积和洗涤样品瓶的溶液体积)应不大于2ml。各实验室在使用前需进行条件试验,只要能达到本标准规定的质量控制要求,亦可采用其他上样体积。

7.3.4.2.3 洗脱

按照7.3.4.1.3的方法对上样后的石墨化碳黑固相萃取柱进行洗脱。

7.3.4.2.4 浓缩

将7.3.4.2.3的样品溶液浓缩至1ml~2ml。

7.3.5 上机样品的制备

向进样瓶中加入20 μ l壬烷(5.4),将浓缩样品溶液(7.3.4.2.4)转移至装有壬烷的进样瓶中,用氮气(5.15)吹扫浓缩至约20 μ l后,向进样瓶中添加进样内标(5.9)制备成上机样品,使上机样品中进样内标的质量浓度与制作相对响应因子时进样内标的质量浓度相同。混匀,待分析。

7.4 空白试样的制备

7.4.1 全程序空白

全程序空白样品(7.1.2)按照试样的制备(7.3)相同的操作步骤制备全程序空白试样。

7.4.2 实验室空白

将同一批次处理的石英/玻璃纤维滤膜(5.13)和PUF(5.14)不经过采样步骤,直接按照试样的制备(7.3)相同的操作步骤制备实验室空白试样。

8 分析步骤

8.1 仪器参考条件

8.1.1 高分辨气相色谱参考条件

进样口温度:250 $^{\circ}$ C。

进样方式:不分流。

进样量:1 μ l。

传输线温度：280 ℃。

质量校准物质：全氟煤油（PFK）或其他质量校准物质。

质量校准物质样品池温度：130 ℃。

升温程序：初始温度 110 ℃，保持 1 min，以 20 ℃/min 的速度升温至 210 ℃，以 1.5 ℃/min 的速度升温至 218 ℃，保持 1 min，以 2 ℃/min 的速度升温至 260 ℃，保持 1 min。

载气：氦气（5.16）。

柱流量（恒流模式）：1.0 ml/min。

8.1.2 高分辨质谱参考条件

离子源温度：280 ℃。

电子能量：35 eV。

捕获电流：650 μA。

检测器电压：350 V。

分辨率：大于 8000。

设置仪器参数，并使用标准溶液（5.10）确定保留时间窗口划分，使用选择离子监测模式（SIM）对目标化合物的两个监测离子峰（M1、M2）进行监测。定量参考物质、参考保留时间及窗口划分、监测离子质荷比、监测离子丰度比及其变化范围参见表 D.1。

8.2 校准

8.2.1 仪器调谐

按照 8.1.1 和 8.1.2 要求设置高分辨气相色谱-高分辨质谱条件。导入质量校准物质得到稳定的响应后，优化质谱仪器参数，使得质量校准物质监测离子的静态分辨率大于 8000。

8.2.2 质量校正

仪器调谐后用锁定质量模式进行质量校正。质量校准物质的所有监测离子的分辨率应大于 6000，并且同一时间窗口内处于中间质量数附近的监测离子的分辨率应大于 8000。各窗口对应的质量校准物质锁定离子参见表 D.1。

8.2.3 平均相对响应因子

吸取一定体积的有机氯农药标准溶液（5.10），注入到设定好的高分辨气相色谱-高分辨质谱中，分别对标准溶液中的目标化合物、提取内标、进样内标进行测定，应至少测定 5 个浓度。计算测定的标准溶液中各目标化合物相对于提取内标的相对响应因子（RRF_{es}）、提取内标相对于进样内标的相对响应因子（RRF_{is}），定量关系参见表 D.1。

RRF_{es} 按照公式（1）计算：

$$\text{RRF}_{\text{es}} = \frac{Q_{\text{es}}}{Q_{\text{s}}} \times \frac{A_{\text{s}}}{A_{\text{es}}} \quad (1)$$

式中：RRF_{es}——目标化合物相对于提取内标的相对响应因子；

Q_{es} ——标准溶液中提取内标的绝对量，pg；

Q_{s} ——标准溶液中目标化合物的绝对量，pg；

A_{s} ——标准溶液中目标化合物的监测离子峰面积之和；

A_{es} ——标准溶液中提取内标的监测离子峰面积之和。

RRF_{is}按照公式(2)计算:

$$\text{RRF}_{\text{is}} = \frac{Q_{\text{is}}}{Q_{\text{es}}} \times \frac{A_{\text{es}}}{A_{\text{is}}} \quad (2)$$

式中: RRF_{is}——提取内标相对于进样内标的相对响应因子;

Q_{is}——标准溶液中进样内标的绝对量, pg;

Q_{es}——标准溶液中提取内标的绝对量, pg;

A_{es}——标准溶液中提取内标的监测离子峰面积之和;

A_{is}——标准溶液中进样内标的监测离子峰面积之和。

由公式(3)和公式(5)计算不同浓度标准溶液的平均相对响应因子 $\overline{\text{RRF}}_{\text{es}}$ 和 $\overline{\text{RRF}}_{\text{is}}$,同时由公式(4)计算 $\overline{\text{RRF}}_{\text{es}}$ 的相对标准偏差,如相对标准偏差在30%以内(反式-环氧七氯和顺式-氯丹的相对标准偏差在35%以内),则可利用平均相对响应因子计算目标化合物的浓度,否则应重新进行相对响应因子的制作。

$$\overline{\text{RRF}}_{\text{es}} = \frac{\sum_{i=1}^n \text{RRF}_{\text{es}-i}}{n} \quad (3)$$

式中: $\overline{\text{RRF}}_{\text{es}}$ ——目标化合物相对于提取内标的平均相对响应因子;

RRF_{es-i}——第*i*个浓度的标准溶液中目标化合物相对于提取内标的相对响应因子;

n——标准溶液系列的浓度数。

$$\text{SD} = \frac{\sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (\text{RRF}_{\text{es}-i} - \overline{\text{RRF}}_{\text{es}})^2}{n-1}}}{\overline{\text{RRF}}_{\text{es}}} \times 100\% \quad (4)$$

式中: SD——RRF_{es}的相对标准偏差, %;

RRF_{es-i}——第*i*个浓度的标准溶液中目标化合物相对于提取内标的相对响应因子;

$\overline{\text{RRF}}_{\text{es}}$ ——目标化合物相对于提取内标的平均相对响应因子;

n——标准溶液系列的浓度数。

$$\overline{\text{RRF}}_{\text{is}} = \frac{\sum_{i=1}^n \text{RRF}_{\text{is}-i}}{n} \quad (5)$$

式中: $\overline{\text{RRF}}_{\text{is}}$ ——提取内标相对于进样内标的平均相对响应因子;

RRF_{is-i}——第*i*个浓度的标准溶液中提取内标相对于进样内标的相对响应因子;

n——标准溶液系列的浓度数。

8.3 试样测定

取得平均相对响应因子之后,对处理好的上机样品(7.3.5)按照与制作平均相对响应因子(8.2.3)相同的条件进行测定。

8.4 空白试验

按照与试样测定(8.3)相同的步骤进行空白试样(7.4)的测定。

9 结果计算与表示

9.1 定性分析

各化合物监测离子丰度比 (M1/M2) 应满足表 D.1 要求；色谱峰的信噪比 S/N 应 ≥ 3 ；试样中各目标化合物和提取内标的相对保留时间与制作平均相对响应因子时该化合物的相对保留时间的差值在 ± 0.03 以内。相对保留时间计算公式参照 HJ 900。在本标准规定的色谱参考条件下，25 种有机氯农药的总离子色谱图参见图 D.1。

9.2 定量分析

上机样品中目标化合物的绝对量，按照公式 (6) 计算：

$$Q = \frac{A'}{A_{es}'} \times \frac{Q_{es}'}{RRF_{es}} \quad (6)$$

式中： Q ——上机样品中目标化合物的绝对量，pg；
 A' ——上机样品中目标化合物的监测离子峰面积之和；
 A_{es}' ——上机样品中提取内标的监测离子峰面积之和；
 Q_{es}' ——上机样品中提取内标的添加量，pg；
 RRF_{es} ——目标化合物相对于提取内标的平均相对响应因子。
 环境空气样品中目标化合物的质量浓度，按照公式 (7) 计算：

$$\rho = \frac{Q}{V_{sd}} \times \frac{V_d}{V_r} \quad (7)$$

式中： ρ ——环境空气样品中目标化合物的质量浓度，pg/m³；
 Q ——上机样品中目标化合物的绝对量，pg；
 V_{sd} ——根据相关质量标准或排放标准采用相应状态下的采样体积，m³；
 V_d ——样品溶液定容体积，ml；
 V_r ——净化时样品的上样体积 (7.3.4.1.2)，ml。

9.3 提取内标回收率

根据提取内标相对于进样内标的平均相对响应因子 RRF_{is} ，计算样品中提取内标的绝对量，然后根据提取内标的添加量，按照公式 (8) 计算样品的提取内标回收率：

$$R = \frac{A_{es}'}{A_{is}'} \times \frac{Q_{is}'}{Q_{es}'} \times \frac{100\%}{RRF_{is}} \quad (8)$$

式中： R ——提取内标回收率，%；
 A_{es}' ——上机样品中提取内标的监测离子峰面积之和；
 A_{is}' ——上机样品中进样内标的监测离子峰面积之和；
 Q_{is}' ——上机样品中进样内标的添加量，pg；
 Q_{es}' ——上机样品中提取内标的添加量，pg；

\overline{RRF}_{is} ——提取内标相对于进样内标的平均相对响应因子。

9.4 结果表示

测定结果小数点后位数的保留与方法检出限一致，最多保留3位有效数字。

10 准确度

10.1 精密度

6家实验室对加标量分别为100 pg、400 pg和15 ng的空白样品进行了6次重复测定，25种有机氯农药的实验室内相对标准偏差分别为1.4%~30%、0.5%~23%和1.1%~19%；实验室间相对标准偏差分别为4.0%~31%、2.8%~22%和1.7%~20%；重复性限分别为0.013 pg/m³~1.1 pg/m³、0.028 pg/m³~2.3 pg/m³和1.27 pg/m³~97.3 pg/m³；再现性限分别为0.02 pg/m³~3.1 pg/m³、0.048 pg/m³~10.3 pg/m³和2.05 pg/m³~154 pg/m³。参见表E.1。

6家实验室分别对实际样品进行了6次重复测定，实验室内相对标准偏差为1.5%~34%；实验室间相对标准偏差为0.2%~39%；重复性限为0.13 pg/m³~20.1 pg/m³；再现性限为0.48 pg/m³~112 pg/m³。同位素标记的提取内标回收率为21%~187%。参见表E.2和表E.3。

10.2 正确度

6家实验室对六氯苯的加标量为3100 pg和2100 pg，其他有机氯农药的加标量为100 pg的实际样品分别重复测定6次，加标回收率为60%~163%，加标回收率的最终值为100%±58%~111%±62%。参见表E.4。

11 质量保证和质量控制

11.1 仪器的性能检查

选择中间质量浓度的标准溶液（5.10），按一定周期（每24 h或每批次样品至少一次）直接上机测定，测定结果中：各化合物的监测离子丰度比应满足表D.1要求；各化合物（天然化合物和¹³C标记的化合物）的回收率应在70%~130%。否则应对仪器进行维护，满足要求后进行样品测定。

注：应定期对仪器进行维护：适当切割色谱柱色谱端、老化色谱柱、更换隔垫或衬管等。特别是在制作平均相对响应因子时，应对仪器进行维护后再进行制作。

11.2 内标回收率

提取内标回收率应满足或优于表1规定的范围，否则应查找原因，重新进行样品提取和净化操作。

表 1 提取内标回收率

序号	提取内标	回收率 (%)	序号	提取内标	回收率 (%)
1	$^{13}\text{C}_6$ -六氯苯	22~97	13	$^{13}\text{C}_9$ -硫丹-I	24~112
2	$^{13}\text{C}_6$ - α -六六六	24~128	14	$^{13}\text{C}_{12}$ -4,4'-DDE	33~118
3	$^{13}\text{C}_6$ - γ -六六六	21~115	15	$^{13}\text{C}_{12}$ -狄氏剂	22~141
4	$^{13}\text{C}_6$ - β -六六六	42~130	16	$^{13}\text{C}_{12}$ -2,4'-DDD	35~183
5	$^{13}\text{C}_6$ - δ -六六六	41~101	17	$^{13}\text{C}_{12}$ -异狄氏剂	28~153
6	$^{13}\text{C}_{10}$ -七氯	22~175	18	$^{13}\text{C}_{12}$ -2,4'-DDT	47~179
7	$^{13}\text{C}_{12}$ -艾氏剂	27~97	19	$^{13}\text{C}_{10}$ -顺式-九氯	21~173
8	$^{13}\text{C}_{10}$ -氧化氯丹	26~116	20	$^{13}\text{C}_{12}$ -4,4'-DDD	46~185
9	$^{13}\text{C}_{10}$ -顺式-环氧七氯	31~112	21	$^{13}\text{C}_9$ -硫丹-II	34~130
10	$^{13}\text{C}_{10}$ -反式-氯丹	30~110	22	$^{13}\text{C}_{12}$ -4,4'-DDT	51~187
11	$^{13}\text{C}_{12}$ -2,4'-DDE	25~111	23	$^{13}\text{C}_{10}$ -灭蚊灵	27~165
12	$^{13}\text{C}_{10}$ -反式-九氯	22~111	—	—	—

11.3 空白试验

空白试验包括实验室空白和全程序空白。每批次处理好的石英/玻璃纤维滤膜和 PUF 应进行实验室空白测定；每次采样应按照采样总数的 10% 进行全程序空白测定，且每次采样至少做 1 个全程序空白。实验室空白和全程序空白的测定结果应低于 10 倍方法检出限。

11.4 平行样

用 2 台采样器同时采集相同的环境空气，得到平行样品。有条件时平行样的频次为样品总数的 5%。当测定结果不小于测定下限时，样品与平行样品间的相对标准偏差不超过 40%。

11.5 采样器校准

用于校准采样器的标准流量计应定期检定，采样器使用前应进行流量校准，流量的波动应在 $\pm 10\%$ 以内。

11.6 采样体积

采样前应通过预采样确定采样体积，避免穿透。玻璃采样筒中安装上、下 2 层 PUF 采集一定体积的样品。下层 PUF 吸附目标化合物的量占样品总量的比例不大于 5% 时，表明使用 1 块 PUF 采集该体积的样品未穿透。

12 废物处置

实验过程产生的废液和废弃物应分类存放，集中保管，并依法委托有资质单位进行处置。

附录 A
(资料性附录)
有机氯农药一览表

主要有有机氯农药参见表 A。

表 A 有机氯农药一览表

序号	化合物名称	英文名称	CAS 号	分子式	分子量
1	六氯苯	Hexachlorobenzene	118-74-1	C ₆ Cl ₆	284.78
2	α-六六六	alpha-BHC	319-84-6	C ₆ H ₆ Cl ₆	290.83
3	γ-六六六	gamma-BHC (Lindane)	58-89-9	C ₆ H ₆ Cl ₆	290.83
4	β-六六六	beta-BHC	319-85-7	C ₆ H ₆ Cl ₆	290.83
5	δ-六六六	delta-BHC	319-86-8	C ₆ H ₆ Cl ₆	290.83
6	七氯	Heptachlor	76-44-8	C ₁₀ H ₅ Cl ₇	373.32
7	艾氏剂	Aldrin	309-00-2	C ₁₂ H ₈ Cl ₆	364.91
8	氧化氯丹	Oxychlorane	27304-13-8	C ₁₀ H ₄ Cl ₅ O	423.76
9	顺式-环氧七氯	cis-Heptachlor Epoxide	1024-57-3	C ₁₀ H ₃ Cl ₇ O	389.32
10	反式-环氧七氯	trans-Heptachlor Epoxide	28044-83-9	C ₁₀ H ₃ Cl ₇ O	389.32
11	反式-氯丹	trans-Chlordane (gamma)	5103-74-2	C ₁₀ H ₆ Cl ₈	409.78
12	2,4'-DDE	2,4'-DDE	3424-82-6	C ₁₄ H ₈ Cl ₄	318.03
13	反式-九氯	trans-Nonachlor	39765-80-5	C ₁₀ H ₃ Cl ₉	444.22
14	顺式-氯丹	cis-Chlordane (alpha)	5103-71-9	C ₁₀ H ₆ Cl ₈	409.78
15	硫丹-I	Endosulfan-I	959-98-8	C ₉ H ₆ Cl ₆ O ₃ S	406.93
16	4,4'-DDE	4,4'-DDE	72-55-9	C ₁₄ H ₈ Cl ₄	318.03
17	狄氏剂	Dieldrin	60-57-1	C ₁₂ H ₈ Cl ₆ O	380.91
18	2,4'-DDD	2,4'-DDD	53-19-0	C ₁₄ H ₁₀ Cl ₄	320.04
19	异狄氏剂	Endrin	72-20-8	C ₁₂ H ₈ Cl ₆ O	380.91
20	2,4'-DDT	2,4'-DDT	789-02-6	C ₁₄ H ₉ Cl ₅	354.49
21	顺式-九氯	cis-Nonachlor	5103-73-1	C ₁₀ H ₃ Cl ₉	444.22
22	4,4'-DDD	4,4'-DDD	72-54-8	C ₁₄ H ₁₀ Cl ₄	320.04
23	硫丹-II	Endosulfan-II	33213-65-9	C ₉ H ₆ Cl ₆ O ₃ S	406.93
24	4,4'-DDT	4,4'-DDT	50-29-3	C ₁₄ H ₉ Cl ₅	354.49
25	灭蚊灵	Mirex	2385-85-5	C ₁₀ Cl ₁₂	545.54

原创力文档 附录 B

(规范性附录)

max.book118.com 方法检出限和测定下限

预览与源文档一致, 下载高清无水印

测定六氯苯时, 采样体积为 30 m³ (标准状态); 测定除六氯苯外其他有机氯农药时, 采样体积为 1200 m³ (标准状态)。采用弗罗里硅土和石墨化碳黑固相萃取柱净化, 浓缩定容体积为 20 μl 时, 方法检出限和测定下限见表 B。

表 B 有机氯农药的方法检出限

序号	化合物名称	检出限 (pg/m ³)	测定下限 (pg/m ³)
1	六氯苯	0.9	3.6
2	α-六六六	0.01	0.04
3	γ-六六六	0.01	0.04
4	β-六六六	0.01	0.04
5	δ-六六六	0.009	0.036
6	七氯	0.01	0.04
7	艾氏剂	0.01	0.04
8	氧化氯丹	0.01	0.04
9	顺式-环氧七氯	0.007	0.028
10	反式-环氧七氯	0.01	0.04
11	反式-氯丹	0.009	0.036
12	2,4'-DDE	0.007	0.028
13	反式-九氯	0.007	0.028
14	顺式-氯丹	0.02	0.08
15	硫丹-I	0.02	0.08
16	4,4'-DDE	0.02	0.08
17	狄氏剂	0.01	0.04
18	2,4'-DDD	0.009	0.036
19	异狄氏剂	0.01	0.04
20	2,4'-DDT	0.03	0.12
21	顺式-九氯	0.01	0.04
22	4,4'-DDD	0.02	0.08
23	硫丹-II	0.02	0.08
24	4,4'-DDT	0.02	0.08
25	灭蚁灵	0.006	0.024

原创力文档
max.book118.com
预览与源文档一致, 下载高清无水印

附录 C
(资料性附录)
有机氯农药标准物质使用示例

有机氯农药标准物质使用示例参见表 C.1。

表 C.1 内标物质使用示例

序号	内标物质名称	质量浓度 (ng/ml)	内标类别
1	$^{13}\text{C}_6$ -六氯苯	100	提取内标
2	$^{13}\text{C}_6$ - α -六六六	100	
3	$^{13}\text{C}_6$ - γ -六六六	100	
4	$^{13}\text{C}_6$ - β -六六六	100	
5	$^{13}\text{C}_6$ - δ -六六六	100	
6	$^{13}\text{C}_{10}$ -七氯	100	
7	$^{13}\text{C}_{12}$ -艾氏剂	100	
8	$^{13}\text{C}_{10}$ -氧化氯丹	100	
9	$^{13}\text{C}_{10}$ -顺式-环氧七氯	100	
10	$^{13}\text{C}_{10}$ -反式-氯丹	100	
11	$^{13}\text{C}_{12}$ -2,4'-DDE	100	
12	$^{13}\text{C}_{10}$ -反式-九氯	100	
13	$^{13}\text{C}_9$ -硫丹-I	100	
14	$^{13}\text{C}_{12}$ -4,4'-DDE	100	
15	$^{13}\text{C}_{12}$ -狄氏剂	100	
16	$^{13}\text{C}_{12}$ -2,4'-DDD	100	
17	$^{13}\text{C}_1$ -异狄氏剂	100	
18	$^{13}\text{C}_{12}$ -2,4'-DDT	100	
19	$^{13}\text{C}_{10}$ -顺式-九氯	100	
20	$^{13}\text{C}_{12}$ -4,4'-DDD	100	
21	$^{13}\text{C}_9$ -硫丹-II	100	
22	$^{13}\text{C}_{12}$ -4,4'-DDT	100	
23	$^{13}\text{C}_{10}$ -灭蚊灵	100	
24	$^{13}\text{C}_{12}$ -PCB15	100	进样内标
25	$^{13}\text{C}_{12}$ -PCB70	100	

表 C.2 标准溶液质量浓度系列示例

序号	化合物名称	质量浓度 (ng/ml)					
		CS1	CS2	CS3	CS4	CS5	CS6
1	六氯苯	0.4	2	10	40	200	800
2	α -六六六	0.4	2	10	40	200	800
3	γ -六六六	0.4	2	10	40	200	800
4	β -六六六	0.4	2	10	40	200	800
5	δ -六六六	0.4	2	10	40	200	800
6	七氯	0.4	2	10	40	200	800
7	艾氏剂	0.4	2	10	40	200	800
8	氧化氯丹	0.4	2	10	40	200	800
9	顺式-环氧七氯	0.4	2	10	40	200	800
10	反式-环氧七氯	0.4	2	10	40	200	800
11	反式-氯丹	0.4	2	10	40	200	800
12	2,4'-DDE	0.4	2	10	40	200	800
13	反式-九氯	0.4	2	10	40	200	800
14	顺式-氯丹	0.4	2	10	40	200	800
15	硫丹-I	0.4	2	10	40	200	800
16	4,4'-DDE	0.4	2	10	40	200	800
17	狄氏剂	0.4	2	10	40	200	800
18	2,4'-DDD	0.4	2	10	40	200	800
19	异狄氏剂	0.4	2	10	40	200	800
20	2,4'-DDT	0.4	2	10	40	200	800
21	顺式-九氯	0.4	2	10	40	200	800
22	4,4'-DDD	0.4	2	10	40	200	800
23	硫丹-II	0.4	2	10	40	200	800
24	4,4'-DDT	0.4	2	10	40	200	800
25	灭蚊灵	0.4	2	10	40	200	800
26	$^{13}\text{C}_6$ -六氯苯	20	20	20	20	20	20
27	$^{13}\text{C}_6$ - α -六六六	20	20	20	20	20	20
28	$^{13}\text{C}_6$ - γ -六六六	20	20	20	20	20	20
29	$^{13}\text{C}_6$ - β -六六六	20	20	20	20	20	20
30	$^{13}\text{C}_6$ - δ -六六六	20	20	20	20	20	20
31	$^{13}\text{C}_{10}$ -七氯	20	20	20	20	20	20
32	$^{13}\text{C}_{12}$ -艾氏剂	20	20	20	20	20	20
33	$^{13}\text{C}_{10}$ -氧化氯丹	20	20	20	20	20	20
34	$^{13}\text{C}_{10}$ -顺式-环氧七氯	20	20	20	20	20	20
35	$^{13}\text{C}_{10}$ -反式-氯丹	20	20	20	20	20	20
36	$^{13}\text{C}_{12}$ -2,4'-DDE	20	20	20	20	20	20
37	$^{13}\text{C}_{10}$ -反式-九氯	20	20	20	20	20	20
38	$^{13}\text{C}_9$ -硫丹-I	20	20	20	20	20	20
39	$^{13}\text{C}_{12}$ -4,4'-DDE	20	20	20	20	20	20
40	$^{13}\text{C}_{12}$ -狄氏剂	20	20	20	20	20	20
41	$^{13}\text{C}_{12}$ -2,4'-DDD	20	20	20	20	20	20

续表

序号	化合物名称	质量浓度 (ng/ml)					
		CS1	CS2	CS3	CS4	CS5	CS6
42	¹³ C ₁₂ -异狄氏剂	20	20	20	20	20	20
43	¹³ C ₁₂ -2,4'-DDT	20	20	20	20	20	20
44	¹³ C ₁₀ -顺式-九氯	20	20	20	20	20	20
45	¹³ C ₁₂ -4,4'-DDD	20	20	20	20	20	20
46	¹³ C ₉ -硫丹-II	20	20	20	20	20	20
47	¹³ C ₁₂ -4,4'-DDT	20	20	20	20	20	20
48	¹³ C ₁₀ -灭蚊灵	20	20	20	20	20	20
49	¹³ C ₁₂ -PCB15	20	20	20	20	20	20
50	¹³ C ₁₂ -PCB70	20	20	20	20	20	20

注：CS 为标准溶液浓度系列。

附录 D

(资料性附录)

高分辨气相色谱-高分辨质谱测定参数示例

25 种有机氯农药对应的定量参考物质、参考保留时间及窗口划分、监测离子质荷比、监测离子丰度比及其变化范围见表 D.1；SIM 扫描总离子色谱图参见图 D.1。

表 D.1 高分辨气相色谱-高分辨质谱测定参数示例

窗口	化合物名称	参考保留时间 (min)	监测离子 M1, M2	丰度比 M1/M2	变化范围	定量参考物质
1	目标化合物					
	六氯苯	6.85	283.8102, 285.8073	1.24	±25%	¹³ C ₆ -六氯苯
	α-六六六	7.10	180.9379, 182.9349	1.04		¹³ C ₆ -α-六六六
	γ-六六六	7.69	180.9379, 182.9349	1.04		¹³ C ₆ -γ-六六六
	β-六六六	7.84	180.9379, 182.9347	1.04		¹³ C ₆ -β-六六六
	δ-六六六	8.42	180.9379, 182.9349	1.04		¹³ C ₆ -δ-六六六
	七氯	8.53	271.8102, 273.8072	1.24		¹³ C ₁₀ -七氯
	PFK	—	242.9856 (锁定离子)	—	—	—
	提取内标					
	¹³ C ₆ -六氯苯	6.85	289.8303, 291.8273	1.24	±25%	¹³ C ₁₂ -PCB15
	¹³ C ₆ -α-六六六	7.08	186.9580, 188.9550	1.04		
	¹³ C ₆ -γ-六六六	7.69	186.9580, 188.9550	1.04		
	¹³ C ₆ -β-六六六	7.84	186.9580, 188.9550	1.04		
	¹³ C ₆ -δ-六六六	8.42	186.9580, 188.9550	1.04		
¹³ C ₁₀ -七氯	8.53	276.8269, 278.8240	1.24			
进样内标						
¹³ C ₁₂ -PCB15	7.60	234.0406, 236.0376	1.56	±25%	—	
2	目标化合物					
	艾氏剂	9.26	262.8570, 264.8541	1.55	±25%	¹³ C ₁₂ -艾氏剂
	PFK	—	280.9825 (锁定离子)	—	—	—
	提取内标					
¹³ C ₁₂ -艾氏剂	9.25	269.8804, 271.8775	1.55	±25%	¹³ C ₁₂ -PCB70	
3	目标化合物					
	氧化氯丹	10.53	386.8053, 388.8024	1.05	±25%	¹³ C ₁₀ -氧化氯丹
	顺式-环氧七氯	10.80	352.8442, 354.8413	1.24		¹³ C ₁₀ -顺式-环氧七氯
	反式-环氧七氯	10.86	352.8442, 354.8413	1.24		¹³ C ₁₀ -反式-环氧七氯
PFK	—	330.9792 (锁定离子)	—	—	—	

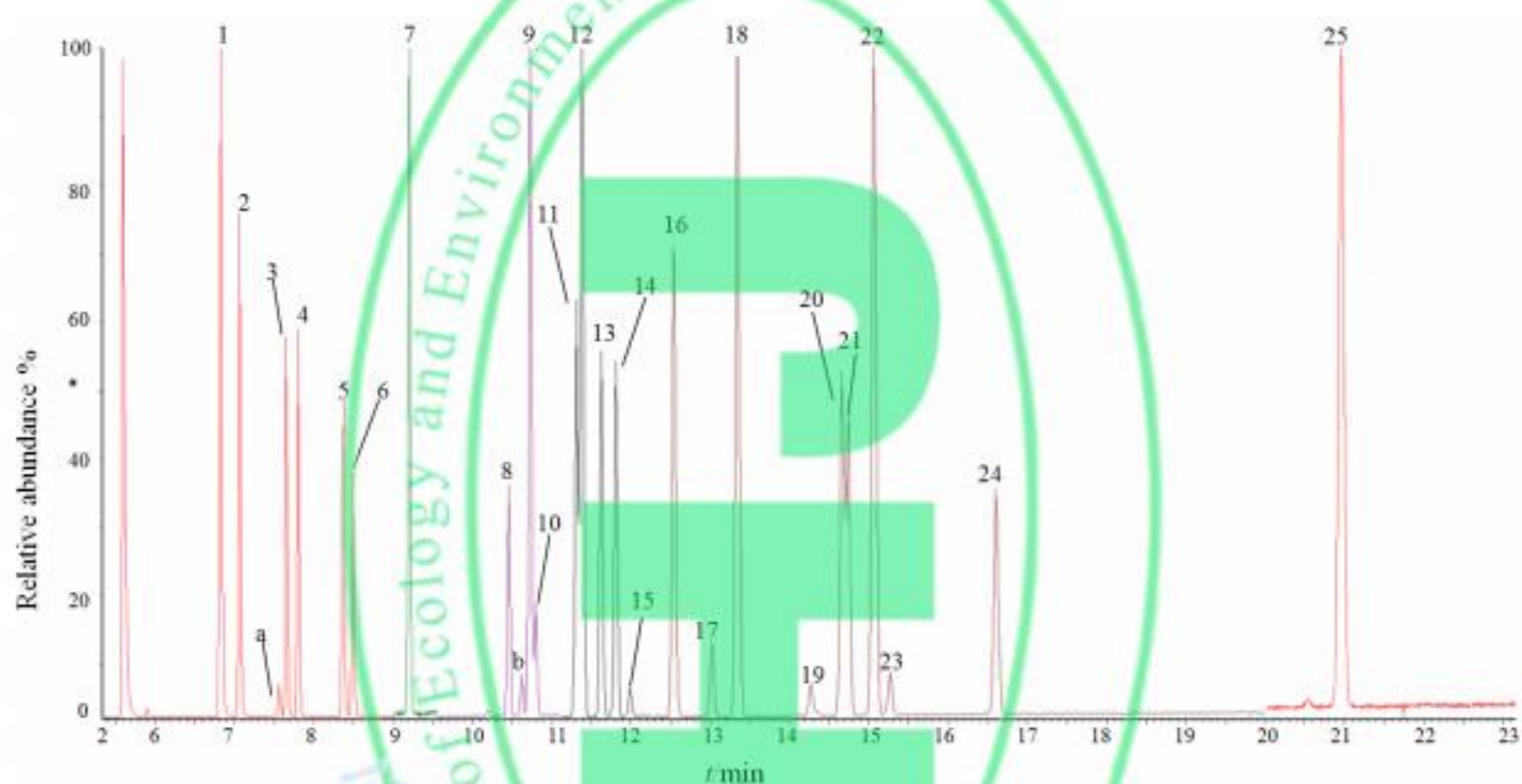
续表

窗口	化合物名称	参考保留时间 (min)	监测离子 M1, M2	丰度比 M1/M2	变化范围	定量参考物质
3	提取内标					
	¹³ C ₁₀ -氧化氯丹	10.51	396.8387, 398.8358	1.05	±25%	¹³ C ₁₂ -PCB70
	¹³ C ₁₀ -顺式-环氧七氯	10.78	362.8777, 364.8748	1.24		
	进样内标					
¹³ C ₁₂ -PCB70	10.69	301.9626, 303.9597	0.77	±25%	—	
4	目标化合物					
	反式-氯丹	11.39	372.8260, 374.8231	1.05	±25%	¹³ C ₁₀ -反式-氯丹
	2,4'-DDE	11.46	246.0003, 247.9975	1.56		¹³ C ₁₂ -2,4'-DDE
	反式-九氯	11.70	406.7870, 408.7841	0.89		¹³ C ₁₀ -反式-九氯
	顺式-氯丹	11.89	372.8260, 374.8231	1.05		¹³ C ₁₀ -反式-氯丹
	硫丹-I	12.06	240.9145, 242.9116	0.75		¹³ C ₉ -硫丹-I
	PFK	—	280.9825 (锁定离子)	—	—	—
	提取内标					
	¹³ C ₁₀ -反式-氯丹	11.38	382.8595, 384.8565	1.05	±25%	¹³ C ₁₂ -PCB70
	¹³ C ₁₂ -2,4'-DDE	11.46	258.0405, 260.0376	1.56		
	¹³ C ₁₀ -反式-九氯	11.70	416.8205, 418.8175	0.89		
¹³ C ₉ -硫丹-I	12.06	248.9414, 250.9384	0.75			
5	目标化合物					
	4,4'-DDE	12.63	246.0003, 247.9975	1.56	±25%	¹³ C ₁₂ -4,4'-DDE
	狄氏剂	13.12	262.8570, 264.8541	1.55		¹³ C ₁₂ -狄氏剂
	2,4'-DDD	13.43	235.0081, 237.0053	1.56		¹³ C ₁₂ -2,4'-DDD
	异狄氏剂	14.38	262.8570, 264.8541	1.55		¹³ C ₁₂ -异狄氏剂
	2,4'-DDT	14.76	235.0081, 237.0053	1.55		¹³ C ₁₂ -2,4'-DDT
	顺式-九氯	14.84	406.7870, 408.7841	0.89		¹³ C ₁₀ -顺式-九氯
	4,4'-DDD	15.18	235.0081, 237.0053	1.56		¹³ C ₁₂ -4,4'-DDD
	硫丹-II	15.37	240.9145, 242.9116	0.75		¹³ C ₉ -硫丹-II
	4,4'-DDT	16.72	235.0081, 237.0053	1.55	¹³ C ₁₂ -4,4'-DDT	
	PFK	—	280.9825 (锁定离子)	—	—	—
	提取内标					
	¹³ C ₁₂ -4,4'-DDE	12.61	258.0405, 260.0376	1.56	±25%	¹³ C ₁₂ -PCB70
	¹³ C ₁₂ -狄氏剂	13.09	269.8804, 271.8775	1.55		
¹³ C ₁₂ -2,4'-DDD	13.43	247.0483, 249.0454	1.56			
¹³ C ₁₂ -异狄氏剂	14.36	269.8804, 271.8775	1.55			
¹³ C ₁₂ -2,4'-DDT	14.76	247.0483, 249.0454	1.55			
¹³ C ₁₀ -顺式-九氯	14.82	416.8205, 418.8175	0.89			
¹³ C ₁₂ -4,4'-DDD	15.16	247.0483, 249.0454	1.56	±25%	¹³ C ₁₂ -PCB70	
¹³ C ₉ -硫丹-II	15.35	248.9414, 250.9384	0.75			
¹³ C ₁₂ -4,4'-DDT	16.70	247.0483, 249.0454	1.55			

续表

窗口	化合物名称	参考保留时间 (min)	监测特征离子 M1, M2	丰度比 M1/M2	变化范围	定量参考物质
6	目标化合物					
	灭蚊灵	21.10	271.8102, 273.8072	1.24	±25%	¹³ C ₁₀ -灭蚊灵
	PFK	—	280.9825 (锁定离子)	—	—	—
	提取内标					
	¹³ C ₁₀ -灭蚊灵	21.07	276.8269, 278.8240	1.24	±25%	¹³ C ₁₂ -PCB70

注：—表示无此项内容。



1—6.85 min 六氯苯; 2—7.10 min α -六六六; 3—7.69 min γ -六六六; 4—7.84 min β -六六六; 5—8.42 min δ -六六六; 6—8.53 min 七氯; 7—9.26 min 艾氏剂; 8—10.53 min 氧化氯丹; 9—10.80 min 顺式-环氧七氯; 10—10.86 min 反式-环氧七氯; 11—11.39 min 反式-氯丹; 12—11.46 min 2,4'-DDE; 13—11.70 min 反式-九氯; 14—11.89 min 顺式-氯丹; 15—12.06 min 硫丹-I; 16—12.63 min 4,4'-DDE; 17—13.12 min 狄氏剂; 18—13.43 min 2,4'-DDD; 19—14.38 min 异狄氏剂; 20—14.76 min 2,4'-DDT; 21—14.84 min 顺式-九氯; 22—15.18 min 4,4'-DDD; 23—15.37 min 硫丹-II; 24—16.72 min 4,4'-DDT; 25—21.10 min 灭蚊灵; a—7.60min ¹³C₁₂-PCB15; b—10.69min ¹³C₁₂-PCB70。

图 D.1 有机氯农药 SIM 扫描总离子色谱图

附 录 E
(资料性附录)
方法的准确度

空白加标精密度参见表 E.1；实际样品精密度参见表 E.2；提取内标回收率参见表 E.3；方法正确度参见表 E.4。

表 E.1 空白加标精密度

序号	化合物名称	实验类别	实验室内相对标准偏差 (%)	实验室间相对标准偏差 (%)	重复性限 (pg/m ³)	再现性限 (pg/m ³)
1	六氯苯	低浓度	3.9~12	31	1.1	3.1
		中浓度	2.5~8.8	22	2.3	10.3
		高浓度	1.1~13	8.4	97.3	154
2	α -六六六	低浓度	4.5~20	17	0.02	0.05
		中浓度	1.6~21	8.3	0.08	0.11
		高浓度	1.6~11	8.3	1.91	3.35
3	γ -六六六	低浓度	4.2~22	12	0.02	0.04
		中浓度	3.6~16	10	0.08	0.12
		高浓度	2.1~19	5.1	3.00	3.26
4	β -六六六	低浓度	3.7~16	10	0.02	0.03
		中浓度	3.0~21	12	0.08	0.13
		高浓度	2.4~12	9.5	1.87	3.84
5	δ -六六六	低浓度	2.9~11	12	0.013	0.032
		中浓度	2.4~11	11	0.063	0.117
		高浓度	2.3~17	9.2	2.46	3.91
6	七氯	低浓度	5.4~18	5.3	0.02	0.03
		中浓度	2.2~11	7.6	0.05	0.08
		高浓度	2.6~7.0	6.7	1.70	2.80
7	艾氏剂	低浓度	2.5~21	11	0.02	0.04
		中浓度	1.9~7.4	3.5	0.04	0.05
		高浓度	2.9~10	6.7	2.65	3.42
8	氧化氯丹	低浓度	4.4~14	5.1	0.02	0.02
		中浓度	1.7~21	6.6	0.10	0.11
		高浓度	3.0~7.6	7.7	2.04	3.38
9	顺式-环氧七氯	低浓度	2.9~11	8.4	0.013	0.023
		中浓度	1.8~9.8	2.8	0.044	0.048
		高浓度	1.9~6.4	4.9	1.27	2.05
10	反式-环氧七氯	低浓度	4.3~21	18	0.02	0.05
		中浓度	1.9~23	19	0.06	0.16
		高浓度	2.9~11	20	2.06	6.30
11	反式-氯丹	低浓度	1.9~16	8.9	0.016	0.026
		中浓度	3.4~9.4	6.5	0.050	0.074
		高浓度	2.8~13	15	2.40	5.52

续表

序号	化合物名称	实验类别	实验室内相对标准偏差 (%)	实验室间相对标准偏差 (%)	重复性限 (pg/m ³)	再现性限 (pg/m ³)
12	2,4'-DDE	低浓度	2.1~11	5.8	0.016	0.021
		中浓度	1.6~8.2	11	0.046	0.110
		高浓度	2.4~7.2	6.5	1.70	2.73
13	反式-九氯	低浓度	4.5~8.7	11	0.015	0.030
		中浓度	3.0~9.2	7.5	0.051	0.082
		高浓度	1.6~12	11	2.12	4.27
14	顺式-氯丹	低浓度	4.5~30	11	0.03	0.04
		中浓度	2.2~11	8.1	0.05	0.08
		高浓度	3.6~11	8.4	2.22	3.38
15	硫丹-I	低浓度	2.7~11	5.5	0.02	0.02
		中浓度	2.9~11	18	0.08	0.22
		高浓度	1.5~9.2	18	1.92	6.05
16	4,4'-DDE	低浓度	3.5~17	11	0.02	0.03
		中浓度	1.4~5.8	18	0.04	0.19
		高浓度	3.4~10	7.0	2.11	3.15
17	狄氏剂	低浓度	3.8~22	11	0.03	0.04
		中浓度	1.9~15	8.9	0.06	0.09
		高浓度	1.2~10	3.0	2.09	2.20
18	2,4'-DDD	低浓度	3.2~8.5	9.4	0.015	0.027
		中浓度	1.2~9.1	7.0	0.057	0.082
		高浓度	1.8~13	6.9	2.33	3.19
19	异狄氏剂	低浓度	3.1~27	8.9	0.03	0.04
		中浓度	1.2~12	3.6	0.06	0.06
		高浓度	1.7~13	5.3	2.52	2.94
20	2,4'-DDT	低浓度	1.9~8.7	7.9	0.01	0.02
		中浓度	1.7~12	10	0.05	0.10
		高浓度	2.1~13	5.8	2.16	2.75
21	顺式-九氯	低浓度	2.3~19	10	0.02	0.03
		中浓度	2.5~16	6.2	0.08	0.09
		高浓度	1.3~9.2	10	2.03	3.80
22	4,4'-DDD	低浓度	3.5~24	9.0	0.03	0.04
		中浓度	0.7~8.6	6.7	0.058	0.080
		高浓度	1.4~9.4	6.2	1.97	2.77
23	硫丹-II	低浓度	5.2~14	7.9	0.02	0.03
		中浓度	2.5~16	7.1	0.08	0.10
		高浓度	2.6~19	9.3	2.97	3.93
24	4,4'-DDT	低浓度	5.3~20	4.0	0.03	0.03
		中浓度	1.2~9.3	7.3	0.05	0.08
		高浓度	2.6~9.4	5.6	2.17	2.80
25	灭蚊灵	低浓度	1.4~12	13.7	0.016	0.036
		中浓度	0.5~5.1	6.7	0.028	0.070
		高浓度	1.2~15	1.7	2.48	2.61

表 E.2 实际样品精密度

序号	化合物名称	实验室编号	实验室内相对标准偏差 (%)	实验室间相对标准偏差 (%)	重复性限 (pg/m ³)	再现性限 (pg/m ³)
1	六氯苯	1	2.7	39	20.1	112
		2	1.7			
		3	2.2			
		4	2.2			
		5	4.8			
		6	2.7			
2	α -六六六	1	3.0	4.3	2.87	12.2
		2	3.3			
		3	2.2			
		4	4.2			
		5	23			
		6	4.4			
3	γ -六六六	1	5.2	1.62	1.00	4.65
		2	2.8			
		3	2.2			
		4	3.5			
		5	16			
		6	12			
4	β -六六六	1	2.0	0.55	0.39	1.60
		2	2.4			
		3	7.9			
		4	7.5			
		5	20			
		6	11			
5	δ -六六六	1	2.6	0.22	0.191	0.651
		2	4.3			
		3	7.0			
		4	8.7			
		5	12			
		6	18			
6	七氯	1	5.1	0.34	0.20	0.96
		2	3.3			
		3	34			
		4	25			
		5	27			
		6	16			
7	艾氏剂	1	5.9	1.3	1.18	3.72
		2	2.7			
		3	21			
		4	15			
		5	28			
		6	11			

续表

序号	化合物名称	实验室编号	实验室内相对标准偏差 (%)	实验室间相对标准偏差 (%)	重复性限 (pg/m ³)	再现性限 (pg/m ³)
8	氧化氯丹	1	9.1	0.2	0.13	0.55
		2	5.3			
		3	13			
		4	16			
		5	10			
		6	12			
9	顺式-环氧七氯	1	7.5	0.2	0.144	0.696
		2	2.9			
		3	5.9			
		4	12			
		5	18			
		6	11			
10	反式-环氧七氯	1	7.2	—	—	—
		2	2.1			
		3	—			
		4	—			
		5	20			
		6	—			
11	反式-氯丹	1	5.7	0.3	0.221	0.766
		2	4.9			
		3	6.1			
		4	4.1			
		5	25			
		6	12			
12	2,4'-DDE	1	5.9	0.3	0.422	0.946
		2	2.8			
		3	4.4			
		4	4.1			
		5	30			
		6	18			
13	反式-九氯	1	5.5	0.2	0.171	0.481
		2	6.7			
		3	11			
		4	4.1			
		5	26			
		6	16			
14	顺式-氯丹	1	5.1	0.3	0.15	0.86
		2	5.0			
		3	6.2			
		4	8.7			
		5	19			
		6	16			

续表

序号	化合物名称	实验室编号	实验室内相对标准偏差 (%)	实验室间相对标准偏差 (%)	重复性限 (pg/m ³)	再现性限 (pg/m ³)
15	硫丹-I	1	6.0	2.0	3.10	6.39
		2	2.2			
		3	3.9			
		4	4.8			
		5	22			
		6	7.5			
16	4,4'-DDE	1	7.7	0.7	1.06	2.30
		2	1.6			
		3	3.6			
		4	11			
		5	6.0			
		6	4.3			
17	狄氏剂	1	6.2	0.3	0.25	0.89
		2	9.3			
		3	17			
		4	15			
		5	19			
		6	18			
18	2,4'-DDD	1	5.6	—	—	—
		2	6.4			
		3	31			
		4	—			
		5	—			
		6	—			
19	异狄氏剂	1	5.1	—	—	—
		2	—			
		3	—			
		4	—			
		5	—			
		6	—			
20	2,4'-DDT	1	3.4	0.8	0.26	2.37
		2	2.4			
		3	9.4			
		4	16			
		5	18			
		6	24			
21	顺式-九氯	1	2.3	—	—	—
		2	—			
		3	—			
		4	—			
		5	—			
		6	—			

续表

序号	化合物名称	实验室编号	实验室内相对标准偏差 (%)	实验室间相对标准偏差 (%)	重复性限 (pg/m ³)	再现性限 (pg/m ³)
22	4,4'-DDD	1	6.4	—	—	—
		2	2.8			
		3	—			
		4	21			
		5	24			
		6	16			
23	硫丹-II	1	2.5	1.2	0.86	3.55
		2	9.1			
		3	14			
		4	7.0			
		5	24			
		6	15			
24	4,4'-DDT	1	4.4	1.5	0.64	4.23
		2	3.9			
		3	19			
		4	28			
		5	28			
		6	10			
25	灭蚊灵	1	7.1	0.5	0.130	1.29
		2	1.5			
		3	2.4			
		4	4.7			
		5	23			
		6	7.4			

注：—表示样品中存在未检出的情况，无法计算。

表 E.3 提取内标回收率

序号	提取内标	回收率 (%)	序号	提取内标	回收率 (%)
1	¹³ C ₆ -六氯苯	22~97	13	¹³ C ₉ -硫丹-I	24~112
2	¹³ C ₆ -α-六六六	24~128	14	¹³ C ₁₂ -4,4'-DDE	33~118
3	¹³ C ₆ -γ-六六六	21~115	15	¹³ C ₁₂ -狄氏剂	22~141
4	¹³ C ₆ -β-六六六	42~130	16	¹³ C ₁₂ -2,4'-DDD	35~183
5	¹³ C ₆ -δ-六六六	41~101	17	¹³ C ₁₂ -异狄氏剂	28~153
6	¹³ C ₁₀ -七氯	22~175	18	¹³ C ₁₂ -2,4'-DDT	47~179
7	¹³ C ₁₂ -艾氏剂	27~97	19	¹³ C ₁₀ -顺式-九氯	21~173
8	¹³ C ₁₀ -氧化氯丹	26~116	20	¹³ C ₁₂ -4,4'-DDD	46~185
9	¹³ C ₁₀ -顺式-环氧七氯	31~112	21	¹³ C ₉ -硫丹-II	34~130
10	¹³ C ₁₀ -反式-氯丹	30~110	22	¹³ C ₁₂ -4,4'-DDT	51~187
11	¹³ C ₁₂ -2,4'-DDE	25~111	23	¹³ C ₁₀ -灭蚊灵	27~165
12	¹³ C ₁₀ -反式-九氯	22~111	—	—	—

表 E.4 方法正确度

序号	化合物名称	实验室编号	本底值 (pg)	样品平均测定值 (pg)	实验室内相对标准偏差 (%)	加标量 (pg)	回收率 (%)	平均回收率 (%)	标准偏差 (%)	加标回收率最终值 (%)
1	六氯苯	1	1.10×10^4	1.49×10^4	1.1	3100	126	105	28	105 ± 56
		2	1.41×10^4	1.69×10^4	3.3	3100	92			
		3	1.18×10^4	1.65×10^4	3.6	3100	151			
		4	8.84×10^3	1.15×10^4	3.0	3100	86			
		5	1.22×10^4	1.46×10^4	7.1	3100	77			
		6	1.14×10^4	1.35×10^4	2.3	2100	98			
2	α -六六六	1	1.30×10^3	1.43×10^3	3.2	100	129	101	15	101 ± 30
		2	1.54×10^3	1.64×10^3	1.1	100	99			
		3	1.71×10^3	1.80×10^3	6.3	100	88			
		4	1.02×10^3	1.11×10^3	13	100	88			
		5	978	1.08×10^3	4.9	100	100			
		6	1.45×10^3	1.55×10^3	5.0	100	101			
3	γ -六六六	1	490	609	1.3	100	119	99	24	99 ± 48
		2	533	634	1.0	100	101			
		3	507	640	3.4	100	133			
		4	417	491	9.1	100	74			
		5	348	419	16	100	71			
		6	548	646	8.3	100	98			
4	β -六六六	1	99.7	225	5.7	100	125	100	29	100 ± 58
		2	142	236	2.5	100	94			
		3	138	278	2.6	100	140			
		4	179	278	10	100	99			
		5	97.9	158	31	100	60			
		6	129	210	13	100	81			
5	δ -六六六	1	90.8	209	1.6	100	118	111	31	111 ± 62
		2	97.0	197	1.5	100	100			
		3	73.6	237	6.6	100	163			
		4	42.9	163	5.6	100	120			
		5	67.8	137	23	100	69			
		6	75.2	172	7.5	100	97			
6	七氯	1	38.0	146	3.3	100	108	107	4.5	107 ± 10
		2	20.8	123	1.7	100	102			
		3	14.6	129	8.5	100	114			
		4	13.1	115	5.1	100	102			
		5	23.4	134	25	100	111			
		6	21.7	124	8.4	100	102			
7	艾氏剂	1	209	324	1.7	100	115	104	25	104 ± 50
		2	346	448	2.9	100	102			
		3	248	385	6.6	100	137			
		4	2.31	110	4.6	100	108			
		5	156	259	27	100	103			
		6	255	315	4.5	100	60			

续表

序号	化合物名称	实验室编号	本底值 (pg)	样品平均测定值 (pg)	实验室内相对标准偏差 (%)	加标量 (pg)	回收率 (%)	平均回收率 (%)	标准偏差 (%)	加标回收率最终值 (%)
8	氧化氯丹	1	11.8	123	5.1	100	111	106	16	106±32
		2	8.76	100	4.5	100	91			
		3	8.94	130	5.1	100	121			
		4	7.67	105	2.3	100	97			
		5	19.7	108	22	100	88			
		6	N.D.	128	5.7	100	128			
9	顺式-环氧七氯	1	17.1	127	1.9	100	110	104	12	104±24
		2	16.8	115	1.5	100	98			
		3	14.8	140	6.0	100	125			
		4	13.6	116	1.8	100	102			
		5	14.3	104	19	100	90			
		6	15.1	116	5.5	100	101			
10	反式-环氧七氯	1	9.80	106	6.8	100	96	100	22	100±44
		2	2.20	89.0	6.6	100	87			
		3	1.67	124	9.4	100	122			
		4	N.D.	114	6.9	100	114			
		5	29.9	145	12	100	115			
		6	N.D.	64.1	15	100	64			
11	反式-氯丹	1	40.1	152	2.9	100	112	99	16	99±32
		2	31.4	110	3.2	100	79			
		3	26.6	146	6.0	100	119			
		4	27.4	129	5.1	100	102			
		5	44.5	126	14	100	82			
		6	52.2	151	3.2	100	99			
12	2,4'-DDE	1	72.2	190	1.3	100	118	114	11	114±22
		2	89.5	215	1.5	100	126			
		3	62.8	185	3.8	100	122			
		4	60.3	161	17	100	101			
		5	27.7	145	17	100	117			
		6	68.9	169	4.7	100	100			
13	反式-九氯	1	24.8	141	4.5	100	116	100	16	100±32
		2	27.5	114	3.7	100	87			
		3	20.3	140	8.3	100	120			
		4	20.1	122	3.9	100	102			
		5	38.9	116	7.8	100	77			
		6	27.5	128	3.7	100	101			
14	顺式-氯丹	1	24.3	119	3.9	100	95	95	13	95±26
		2	21.3	97.5	3.7	100	76			
		3	20.9	133	7.2	100	112			
		4	21.5	124	5.7	100	103			
		5	18.5	103	21	100	85			
		6	32.1	133	3.6	100	101			

续表

序号	化合物名称	实验室编号	本底值 (pg)	样品平均测定值 (pg)	实验室内相对标准偏差 (%)	加标量 (pg)	回收率 (%)	平均回收率 (%)	标准偏差 (%)	加标回收率最终值 (%)
15	硫丹-I	1	2.74×10 ³	2.87×10 ³	1.0	100	131	102	29	102±58
		2	2.65×10 ³	2.77×10 ³	2.1	100	124			
		3	1.92×10 ³	2.04×10 ³	5.4	100	117			
		4	1.85×10 ³	1.95×10 ³	2.5	100	108			
		5	1.63×10 ³	1.69×10 ³	1.9	100	63			
		6	2.09×10 ³	2.16×10 ³	1.6	100	70			
16	4,4'-DDE	1	888	1.00×10 ³	1.1	100	113	109	12	109±24
		2	1.11×10 ³	1.23×10 ³	0.65	100	118			
		3	849	964	3.1	100	115			
		4	799	913	2.5	100	114			
		5	778	887	7.6	100	109			
		6	945	1.03×10 ³	1.9	100	85			
17	狄氏剂	1	41.1	151	5.5	100	110	101	18	101±36
		2	49.2	142	2.4	100	93			
		3	30.6	160	5.9	100	129			
		4	31.2	140	2.8	100	109			
		5	40.2	119	23	100	79			
		6	47.3	136	12	100	89			
18	2,4'-DDD	1	24.6	137	2.9	100	112	113	20	113±40
		2	30.0	131	9.1	100	101			
		3	13.9	156	12	100	142			
		4	14.6	96.1	35	100	82			
		5	N.D.	119	17	100	119			
		6	N.D.	120	3.2	100	120			
19	异狄氏剂	1	12.2	117	7.3	100	105	102	12	102±24
		2	2.73	95.9	3.2	100	93			
		3	4.15	129	5.3	100	125			
		4	N.D.	93.8	7.7	100	94			
		5	18.0	112	18	100	94			
		6	N.D.	99.7	20	100	100			
20	2,4'-DDT	1	154	242	6.1	100	88	103	18	103±36
		2	126	227	2.7	100	101			
		3	86.8	212	8.5	100	125			
		4	107	184	15	100	77			
		5	20.1	138	12	100	118			
		6	11.0	120	7.2	100	109			
21	顺式-九氯	1	1.91	116	4.4	100	114	105	14	105±28
		2	4.86	83.6	4.6	100	79			
		3	0.93	118	8.1	100	117			
		4	1.72	102	2.8	100	100			
		5	N.D.	102	19	100	102			
		6	N.D.	115	7.9	100	115			

续表

序号	化合物名称	实验室编号	本底值 (pg)	样品平均测定值 (pg)	实验室内相对标准偏差 (%)	加标量 (pg)	回收率 (%)	平均回收率 (%)	标准偏差 (%)	加标回收率最终值 (%)
22	4,4'-DDD	1	16.6	136	2.0	100	119	108	10	108±20
		2	44.0	145	1.6	100	101			
		3	8.76	124	9.0	100	115			
		4	N.D.	108	6.9	100	108			
		5	101	212	9.5	100	111			
		6	82.8	174	4.2	100	91			
23	硫丹-II	1	249	369	4.5	100	120	103	13	103±26
		2	274	381	4.2	100	107			
		3	181	285	6.9	100	104			
		4	102	195	11	100	93			
		5	167	276	25	100	109			
		6	229	313	16	100	84			
24	4,4'-DDT	1	110	227	3.8	100	117	110	20	110±40
		2	124	228	1.5	100	104			
		3	66.1	193	3.8	100	127			
		4	46.4	178	15	100	132			
		5	141	219	21	100	78			
		6	92.9	193	6.1	100	100			
25	灭蚊灵	1	23	136	2.2	100	113	104	10	104±20
		2	25.0	125	1.6	100	100			
		3	11.8	129	5.4	100	117			
		4	12.1	117	2.8	100	105			
		5	11.7	102	24	100	90			
		6	15.9	113	6.1	100	97			

注：N.D.为未检出。