

《土壤和沉积物有机物分析方法 第1部分：
17种有机氯农药及指示性多氯联苯的测定
气相色谱法》（报批稿）

编制说明

国家地质实验测试中心
二〇二一年六月二日

目 次

一、工作简况.....	1
1.1 任务来源.....	1
1.2 主要过程.....	1
1.3 协作单位.....	3
1.4 标准的主要起草人.....	4
二、标准编制原则和确定主要内容的论据.....	4
2.1 编制原则.....	4
2.2 技术路线.....	5
2.3 必要性.....	5
2.4 相关国家标准及生态环境地球化学评价的需要.....	8
2.5 标准主要技术内容及适用范围.....	9
三、主要实验的分析、综述报告、技术经济论证及预期的经济效果.....	11
3.1 方法研究的目标.....	11
3.2 方法原理.....	11
3.3 试剂和材料.....	12
3.4 仪器和设备.....	15
3.5 样品.....	15
3.6 试验步骤优化.....	16
3.7 结果计算与表示.....	26
3.8 方法测定范围及检出限.....	28
3.9 协作实验.....	31
四、采用国际标准和国外先进标准的程度及与国际、国外同类标准水平的对比.....	49
4.1 国内外相关分析方法.....	49
4.2 与同类标准水平对比情况.....	51
五、与有关的现行法律、法规和强制性国家标准的关系.....	53
六、重大分歧意见的处理经过和依据.....	53
七、标准作为强制性标准或推荐性标准的建议.....	53
八、贯彻标准的要求和措施建议.....	53
九、废止现行有关标准的建议.....	53
十、其他应予说明的事项.....	53
附件 A 原始数据汇总表.....	54
附件 B 作业指导书.....	102

《土壤和沉积物有机物分析方法 第 1 部分：17 种有机氯农药及指示性多氯联苯的测定 气相色谱法》 编制说明

一、工作简况

1.1 任务来源

项目来源：中国地质调查局工作内容

任务下达单位：中国地质调查局总工室

承担单位：国家地质实验测试中心

任务书编号：总[2013]02-038-003

所属计划项目名称：地质调查标准化建设与标准研制更新

所属工作项目名称：地质矿产实验测试标准方法研制

项目编号：12120113021500

起止时间：2013 年-2014 年

标准制修订计划的文件名称：《自然资源部办公厅关于印发 2019 年度

自然资源标准制修订工作计划的通知》，文号：自然资源办发〔2019〕

49 号

标准计划号：201913022

1.2 主要过程

1.2.1 方法调研及确认

编制组查阅大量资料，包括国内相关分析方法文献、国内外相

关的环境质量标准及污染物排放标准等等。在广泛阅读、认真研究相关资料的基础上，结合实际工作中遇到的问题和总结的相关经验，制定了工作方案。以美国环保署 U.S. EPA 8081A、U.S. EPA 8270 等标准分析方法为主要依据并结合我国实际情况，确认采用毛细管柱-气相色谱-电子捕获检测器分析体系检测土壤和沉积物中有机氯农药及多氯联苯分量。

1.2.2 开题设计审查

根据中国地质调查局下达的《中国地质调查局工作任务书，编号：总[2013]02-038-003》，中国地质调查局于 2013 年 3 月 1-2 日在北京组织了对《制定有机氯农药和多氯联苯标准方法》设计书的评审工作，并提出了具体修改意见：建议“将制定《土壤 有机氯农药及多氯联苯分量的测定 气相色谱法》和《沉积物 有机氯农药及多氯联苯分量的测定 气相色谱法》两项合并为一项，即《制定土壤（沉积物）有机氯农药及多氯联苯分量的测定 气相色谱法》。

1.2.3 形成方法草案

在比较系统地分析了国内外相关标准和持久性有机污染物检测的最新研究成果以及行业实验室工作的基础上，综合考虑各方法优缺点，形成了方法草案初稿。

1.2.4 实验室间协作实验

选择有资质经验的实验室进行实验室间协作实验，每家实验室按照作业指导书的要求进行分析测试，分析 5 个浓度水平的样品，每个样品重复分析 4 次，并进行数据的汇总分析。

1.2.5 项目组在 2014 年 6 月完成了方法征求意见稿，并邀请有机分析行业专家对方法征求意见稿进行广泛征求意见。

1.2.6 2014 年 11 月根据专家的意见，进行了意见汇总，并对标准方法征求意见稿进行修改，形成送审稿初稿。

1.2.7 项目验收。2015 年 12 月 15 日，地调局发展中心组织召开了项目成果评审会，经过专家的审核，一致同意通过，专家就细节部分提出了修改意见。项目组会后按照相关要求对标准文本进一步进行了修改完善。

1.2.8 国土资源地质测试领域推荐性标准集中审查。2016 年 11 月 24 日，全国国土资源标准化技术委员会组织召开了标准审查会。会上专家对本标准进行了审议，提出了相关完善意见。项目组会后按照相关意见对标准文本进行了完善。

1.2.9 2019 年，该标准列入标准制修订计划，文件名称为：《自然资源部办公厅关于印发 2019 年度自然资源标准制修订工作计划的通知》，文号：自然资源办发〔2019〕49 号；标准计划号 201913022。

1.2.10 根据全国自然资源与国土空间规划标准化技术委员会勘查技术与实验测试技术委员会（SAC/TC/SC）年度工作计划，2021 年 1 月 26 日召开标准审查会议（视频）。根据专家意见，进一步完善标准方法送审稿，形成标准方法报批稿。

1.3 协作单位

浙江省地质矿产研究所、江苏地质调查院测试研究所、中国农

科院农业质量标准与检测技术研究所、农业部环境保护科研监测所、中国检验检疫科学研究院、中国农业科学研究院茶叶研究所、北京市理化分析测试中心、北京市环境保护科学研究院，共 9 家单位负责协作样品测试工作。

1.4 标准的主要起草人

佟玲-负责项目的总体设计、实施和标准方法的送审稿、编制说明以及研究报告的编写。负责项目实验及项目数据统计处理。

田芹-参与样品采集、组织验证实验等工作。

宋淑玲-文字校对。

吴淑琪-统筹指导等工作。

二、标准编制原则和确定主要内容的论据

2.1 编制原则

(1) 根据目前国内土壤和沉积物环境质量标准和管理工作的需要以及已经具备研制标准方法的条件，确定验证目标物范围，满足目前和未来生态环境调查、环境质量标准或污染物排放等对污染物项目监测要求。

(2) 所建立的标准方法的检出限和测定范围满足相关工作的要求；方法准确可靠，满足各项方法特性指标的要求；方法具有普遍适用性，易于推广使用。

(3) 标准编写格式上合乎《标准编写规格》(GB/T20001.4-2015)，

所确定标准方法检出限应满足生态地球化学评价样品分析技术要求（DD2005-03）等相关要求。

2.2 技术路线

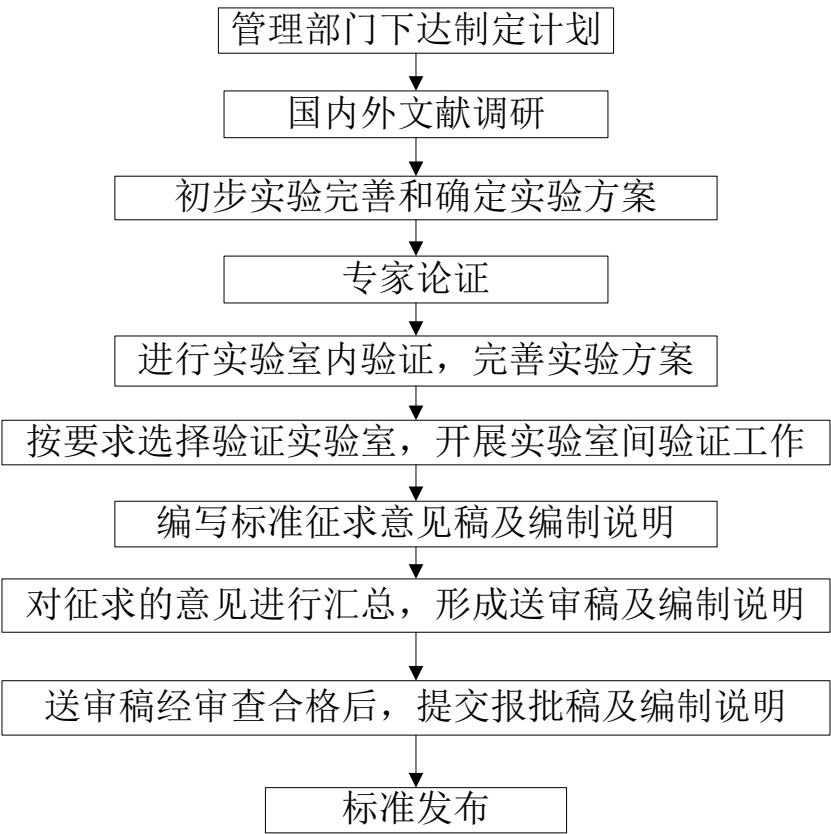


图 1 技术路线

2.3 必要性

有机氯农药是一类含氯有机化合物，脂溶性强，在环境中存留时间长，极易造成土壤、水体和空气的污染。主要分为以苯为原料和以环戊二烯为原料的两大类。前者如使用最早、应用最广的杀虫剂 DDT 和六六六，以及杀螨剂三氯杀螨砒、三氯杀螨醇等，杀菌剂五氯硝基

苯、百菌清、道丰宁等；后者如作为杀虫剂的氯丹、七氯、艾氏剂等。有机氯农药蒸气压低，挥发性小，使用后消失缓慢；脂溶性强，水中溶解度大多低于 $1\text{ }\mu\text{g/mL}$ ；氯苯架构稳定，不易被体内酶降解，在生物体内消失缓慢；被土壤微生物作用的产物，也像亲体一样存在着残留毒性，如 DDT 经还原生成 DDD，经脱氯化氢后生成 DDE；有些有机氯农药，如 DDT 能悬浮于水面，可随水分子一起蒸发。其对人的急性毒性主要是刺激神经中枢，慢性中毒表现为食欲不振，体重减轻，有时也可产生小脑失调、造血器官障碍等。文献报道，有的有机氯农药对实验动物有致癌性。有机氯农药结构较稳定，生物体内酶难于降解，所以积存在动、植物体内消失缓慢。因此，通过生物富集和食物链的作用，环境中的残留有机氯农药会进一步得到富集和扩散。通过食物链进入人体的有机氯农药能在肝、肾、心脏等组织中蓄积，特别是由于这类农药脂溶性大，所以在体内脂肪中的蓄积更为突出。中国于六十年代已开始禁止将 DDT、六六六用于蔬菜、茶叶、烟草等作物上。2001 年《斯德哥尔摩公约》禁用的 12 种持久性有机污染物中有 9 种属于有机氯农药，包括六氯苯、滴滴涕、六六六、艾氏剂、氯丹、狄氏剂、异狄氏剂、七氯、灭蚁灵、毒杀芬。

多氯联苯是也是一类持久性有机污染物，其同分异构体和同系物多达 209 种，通常简称 PCBs。PCBs 是人工合成的有机化合物，作为典型的 POPs，其具有难降解性、生物毒性、生物蓄积性、较强的腐蚀性，远距离迁移性的特征，属半挥发或不挥发物质。有文献研究表明极低浓度的 PCBs 能抑制甲状腺激素的活性，进而影响孩子的智

力发育。2004 年 6 月 11 日，联合国环境规划署在日内瓦召开会议，讨论消除使用持久性有机污染物 PCBs。PCBs 的主要分析方法，按标准物质可分为三类：第一类的标准样品是几十种至上百种的 PCBs 单体标准，该方法对研究 PCBs 的毒性，在环境中转移、富集等过程中含量的改变等，都具有非常重要的意义。但该方法在具体实施中仍存在一些问题，如购买标准物质费用昂贵、环境样品基质复杂、干扰很多，以及一般条件的实验室较难具备的技术人员和设备条件等。1994 年以后，在所有 PCBs 单体标准出现商品化样品后，单体 PCBs 分析方法的研究才逐渐多了起来。其中以分析 7 种指示性多氯联苯的方法居多，这 7 种指示性多氯联苯包括了三氯联苯至七氯联苯，能够反映出多氯联苯的污染状况。第二类标准样品是 Aroclor 标准样品，采用 GC-ECD 或 GC-MS 分析。通过对 7 种 Aroclor 系列商业 PCBs 的分析，来判断环境样品中是否含有该类 PCBs 污染物。该方法可以确定样品中是否含有 PCBs、每种 Aroclor 系列的含量，标准称为“总 PCBs 的含量”（total PCBs）。许多国家都制定了 PCBs 总量分析的标准方法，例如 EPA 502、EPA 608、EPA 8082 等，以及我国《地表水环境质量标准》（GB3838-2002）中关于多氯联苯的标准限值也是以 Aroclor 系列 PCBs 总量计。第三类标准品是将 Aroclor 和有代表性的 PCBs 单体标样混合，测定环境样品中的 PCBs 污染情况。针对有特殊要求的分析，可获得准确的定性与定量结果，对 PCBs 的迁移、转化和毒理学研究有重要的作用，可以分析样品中各种 Aroclor 含量的比例。但是，其步骤相对繁琐，需要实验室具备一定水准的仪器设备条件和人

员条件。

2001 年“斯德哥尔摩公约”公布的优先控制十二种有机污染物中就包括了有机氯农药和多氯联苯。这些持久性有机污染物最终会通过土壤、水、大气等进入食物链传递给人类,对人类是一个巨大的威胁。因此,建立可靠的土壤、沉积物中优先控制的有机氯农药及 7 种指示性多氯联苯的分析方法十分必要。

2.4 相关国家标准及生态环境地球化学评价的需要

随着国民经济水平的不断发展,生态环境问题越来越被人们所关注,生存环境的可持续发展及利用是人类赖以生存的关键。据初步统计,全国至少有 1300~1600 万公顷耕地受到农药等的污染。据悉每年因土壤污染减产粮食 1000 多万吨,因土壤污染而造成的各种农业经济损失合计约 200 亿元(摘自《生态环境》2004 年)。其中持久性有机污染物的污染问题越来越突出。

目前地调系统开展的多个项目中,也已经涉及了有机污染物的分析技术研究。但是我们已有的相关技术标准,如“多目标区域地球化学调查规范”、“生态地球化学评价样品分析技术要求”和“地下水污染地质调查评价规范”,大部分都是针对无机元素分析的技术标准,相关有机污染物分析及标准的内容很少,且没有统一的分析方法及考核指标。至今尚没有土壤、沉积物样品中有机氯农药和多氯联苯同时分析的标准方法。

目前现行国家标准方法 (GB/T 14550-2003 土壤中六六六和滴

滴滴涕测定的气相色谱法),测定的目标化合物仅有六六六、滴滴涕等 8 种。该方法颁布时间较早,技术落后、指标不先进、目标化合物种类少,已经无法满足现代分析的需求。

DD2005-03 生态地球化学评价样品分析技术要求中相关有机污染物技术指标要求如下表 1, 所示:

表1 土壤样品中部分有机污染物分析方法检出限

类别	组分	检出限 (μg/g)
有机氯农药	六六六 (包括 α 、 β 、 γ 、 δ -HCH四种异构体)	0.001~0.005
	滴滴涕 (包括DDE、DDT、DDD等四种异构体)	0.005~0.01
	氯丹	0.001
	艾氏剂	0.008
	七氯	0.008
	狄氏剂	0.005
	异狄氏剂	0.005
多氯联苯	二氯、三氯、四氯、五氯、六氯联苯	0.002~0.01

2.5 标准主要技术内容及适用范围

2.5.1 技术内容

本标准对样品分析中使用的试剂、仪器、样品提取、净化步骤及分析的参数、计算方法、质量保证与质量控制进行了详细说明。

2.5.2 适用范围

本标准规定了测定土壤(沉积物)中有机氯农药、多氯联苯(具体化合物名称见表 2)的气相色谱法。

表 2 化合物名称

序号	化合物中文名称	化合物英文名称及缩写	CAS 号
1	α -六六六	α -Hexachlorocyclohexane (α -HCH)	319-84-6
2	六氯苯	Hexachlorobenzene	118-74-1
3	β -六六六	β -Hexachlorocyclohexane (β -HCH)	319-85-7
4	γ -六六六	γ -Hexachlorocyclohexane (γ -HCH)	58-89-9
5	δ -六六六	δ -Hexachlorocyclohexane (δ -HCH)	319-86-8
6	2,4,4'-三氯联苯	2,4,4'-Trichlorobiphenyl (PCB28)	7012-37-5
7	七氯	Heptachlor	76-44-8
8	2,2',5,5'-四氯联苯	2,2',5,5'-Tetrachlorobiphenyl (PCB52)	35693-99-3
9	艾氏剂	Aldrin	309-00-2
10	环氧七氯	Heptachlor epoxide	1024-57-3
11	反式-氯丹	<i>trans</i> -Chlordane	5103-74-2
12	2,2',4,5,5'-五氯联苯	2,2',4,5,5'-Pentachlorobiphenyl (PCB101)	37680-73-2
13	顺式-氯丹	<i>cis</i> -Chlordane	5103-71-9
14	<i>p,p'</i> -滴滴伊	4,4'-Dichlorodiphenyldichloroethane (<i>p,p'</i> -DDE)	72-55-9
15	狄氏剂	Dieldrin	60-57-1
16	异狄氏剂	Endrin	72-20-8
17	2,3',4,4',5-五氯联苯	2,3',4,4',5-Pentachlorobiphenyl (PCB118)	31508-00-6
18	<i>p,p'</i> -滴滴滴	4,4'-Dichlorodiphenyldichloroethane (<i>p,p'</i> -DDD)	72-54-8
19	<i>o,p'</i> -滴滴涕	2,4'-Dichlorodiphenyltrichloroethane (<i>o,p'</i> -DDT)	789-02-6
20	2,2',4,4',5,5'-六氯联苯	2,2',4,4',5,5'-Hexachlorobiphenyl (PCB153)	35065-27-1
21	<i>p,p'</i> -滴滴涕	4,4'-Dichlorodiphenyltrichloroethane (<i>p,p'</i> -DDT)	50-29-3
22	2,2',3,4,4',5'-六氯联苯	2,2',3,4,4',5'-Hexachlorobiphenyl (PCB138)	35065-28-2
23	2,2',3,4,4',5,5'-七氯联苯	2,2',3,4,4',5,5'-Heptachlorobiphenyl (PCB180)	35065-29-3
24	灭蚁灵	Mirex	2385-85-5
25	2,4,5,6-四氯间二甲苯 (替代物)	2,4,5,6-Tetrachloro-m-xylene	877-09-8
26	二丁基氯菌酸酯 (替代物)	Dibutyl chlorendate	1770-80-5
27	2,2',4,5',6-五氯联苯 (内标)	2,2',4,5',6-Pentachlorobiphenyl (PCB103)	60145-21-3
28	2,2',3,4,4',5,6,6'-八氯联苯 (内标)	2,2',3,4,4',5,6,6'-Octachlorobiphenyl (PCB204)	74472-52-9

三、主要实验的分析、综述报告、技术经济论证及预期的经济效果

3.1 方法研究的目标

研究一种适合定性、定量检测土壤和沉积物样品中有机氯农药和多氯联苯单体的气相色谱法。推荐采用加速溶剂萃取技术，建立更为快速、准确、绿色环保的分析方法。

本标准建立了土壤和沉积物中 17 种有机氯农药和 7 种指示性多氯联苯的测定——气相色谱法。方法的适用性列出了有机氯农药类、多氯联苯类化合物，针对目前关注的持久性有机污染物选取了有代表性的目标化合物为研究对象，以便满足生态地球化学调查的需要。

本标准方法不限定某一种前处理方式，提取推荐使用索氏提取、加速溶剂萃取等方法，推荐针对不同基质类型的样品使用不同的净化技术，如固相萃取技术和凝胶渗透色谱技术。不同前处理方式将直接影响本方法的性能，包括检出限、精密度、准确度等。因此本方法实验室间验证采用两种净化技术，分别给出了相关数据，见附录 A。

3.2 方法原理

应用索氏提取（SE）或加速溶剂提取（ASE）技术提取样品中的有机氯农药和指示性多氯联苯。提取溶液为正己烷和丙酮混合溶剂，提取液经铜粉脱硫、固相萃取（SPE）或凝胶渗透色谱（GPC）净化、浓缩富集后，采用气相色谱（配有电子捕获检测器）进行分析。目标

化合物由其色谱峰保留时间定性，内标标准曲线法定量。

3.3 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和符合 GB/T 6682-2008 中规定的二级水。

3.3.1 正己烷 (C_6H_{14}): 色谱纯。

3.3.2 丙酮 (CH_3COCH_3): 色谱纯。

3.3.3 乙酸乙酯 ($CH_3COOC_2H_5$): 色谱纯。

3.3.4 甲苯 (C_7H_8): 色谱纯。

3.3.5 环己烷 (C_6H_{12}): 色谱纯。

3.3.6 洗脱溶液

取 200 mL 乙酸乙酯和 800 mL 正己烷混合均匀。取乙酸乙酯-正己烷混合溶液 100 mL，再加入 3 mL 的甲苯，混合均匀后得到洗脱溶液。

3.3.7 乙酸乙酯-环己烷流动相

取 500 mL 乙酸乙酯和 500 mL 环己烷混合均匀，得到乙酸乙酯-环己烷流动相。

3.3.8 标准溶液

3.3.8.1 有机氯农药和指示性多氯联苯标准储备液

3.3.8.1.1 正己烷中 14 种有机氯农药混合标准溶液： α -六六六、 β -六六六、 γ -六六六、 δ -六六六、p,p'-DDE、p,p'-DDD、o,p'-DDT、p,p'-DDT、六氯苯、艾氏剂、狄氏剂、异狄氏剂、七氯、环氧七氯，混合液态有

证标准物质[$\rho=200.0\sim2000.0\mu\text{g/mL}$]。或单一液态有证标准物质。

3.3.8.1.2 异辛烷中灭蚁灵，单一液态有证标准物质[$\rho=100.0\sim1000.0\mu\text{g/mL}$]。

3.3.8.1.3 甲醇中反式-氯丹，单一液态有证标准物质[$\rho=100.0\sim1000.0\mu\text{g/mL}$]。

3.3.8.1.4 甲醇中顺式-氯丹，单一液态有证标准物质[$\rho=100.0\sim1000.0\mu\text{g/mL}$]。

3.3.8.1.5 异辛烷中 7 种指示性多氯联苯单体（PCB28、PCB52、PCB101、PCB118、PCB138、PCB153、PCB180），混合液态有证标准物质[$\rho=10.0\sim100.0\mu\text{g/mL}$]。

3.3.8.2 有机氯农药和指示性多氯联苯混合标准中间使用液

分别取一定量标准储备液采用正己烷进行适当混合稀释，得到各单一组分浓度为 $1.0\mu\text{g/mL}$ 的混合标准中间使用液。确保量值准确可靠，并定期检查其稳定性。

3.3.8.3 替代物储备液

2,4,5,6-四氯间二甲苯，二丁基氯菌酸酯，混合液态有证标准物质[$\rho=200.0\sim2000.0\mu\text{g/mL}$]。

3.3.8.4 替代物中间使用液

取一定量替代物储备液采用正己烷进行适当稀释，得到各单一组分浓度为 $1.0\mu\text{g/mL}$ 的替代物中间使用液。确保量值准确可靠，并定期检查其稳定性。

3.3.8.5 内标物储备液

PCB103 和 PCB204, 单一溶液有证标准物质[$\rho=200.0\sim2000.0$ $\mu\text{g/mL}$]。

3.3.8.6 内标物中间使用液

分别取适量体积的 PCB103 和 PCB204 内标物储备液, 用正己烷进行稀释, 得到各单一组分浓度为 $1.0\ \mu\text{g/mL}$ 的内标物中间使用液。确保量值准确可靠, 并定期检查其稳定性。

3.3.9 固相萃取柱

复合填料固相萃取柱: 石墨化炭黑和氨基硅胶($500\ \text{mg}/500\ \text{mg}$), 体积 $6\ \text{mL}$ 。

3.3.10 干燥剂

无水硫酸钠(Na_2SO_4)或粒状硅藻土。使用前无水硫酸钠在 600°C 马弗炉中灼烧 $4\ \text{h}$, 冷却后装入磨口玻璃瓶中密封, 保存在干燥器中备用, 如果受潮需再次灼烧处理。

3.3.11 铜粉

使用前用稀硝酸(质量分数 10%)浸泡去除表面氧化物, 然后用清水洗去所有的酸, 再用丙酮清洗, 然后用氮气吹干, 放置在干燥器中备用。每次临用前处理, 保持铜粉表面光亮。

3.3.12 石英砂(SiO_2)

粒径为 $150\ \mu\text{m}\sim850\ \mu\text{m}$, 使用前用丙酮按照样品前处理的方法提取备用。

3.3.13 高纯氮气: 纯度 $\geq99.999\%$ 。

3.4 仪器和设备

3.4.1 气相色谱仪：具分流/不分流进样口，能对载气进行电子压力控制，柱温箱可程序升温。带电子捕获检测器。

3.4.2 色谱柱：石英毛细管柱，固定相为 5% 苯基 95% 甲基聚硅氧烷，长 50 m，内径 0.25 mm，膜厚 0.25 μm ，或其它等效色谱柱。

3.4.3 加速溶剂萃取仪：压力：3.45 MPa(500psi)~20.7 MPa(3000psi)；温度：40℃~200℃。

3.4.4 索氏提取仪：温控范围，室温~100℃，温控精度 $\leq\pm 0.5^\circ\text{C}$ 。

3.4.5 凝胶渗透色谱仪：具有 254 nm 固定波长紫外检测器，净化柱（内径 15 mm~20 mm），内装 70 g S-X3 凝胶（38 μm ~75 μm ）。

3.4.6 真空冷冻干燥仪：空载真空度<15Pa。

3.4.7 旋转蒸发器：或具有相当功能的设备。

3.4.8 氮吹浓缩仪。

3.4.9 分析天平：精度为 0.01g。

3.4.10 固相萃取装置。

3.5 样品

3.5.1 样品的保存

土壤和沉积物采集后，如暂时不能分析，应在 4℃ 以下冷藏、避光和密封保存，保存时间不超过 14 天。样品提取液保存时间不超过 40 天。

3.5.2 样品的制备

去除样品中的枝棒、草根、叶片、石子等异物。制备风干土壤及沉积物样品，可以参照 **GB17378.3** 相关部分进行操作。应避免日光直射及样品间的交叉污染。土壤及沉积物样品也可采用冷冻干燥法进行脱水：取适量混匀后的样品，放入真空冷冻干燥仪中进行干燥脱水。干燥后的样品需研磨、过 **0.25 mm** 孔径的筛子。

3.5.3 样品中水分含量的测定

按照 **HJ 613** 的规定测定。

3.5.4 空白样品

采用石英砂或采集实际土壤经过 3.5.2 节方法制备后作为空白样品，并按与样品提取（3.6.1）相同步骤制备空白样品，确保空白样品中不含目标化合物。

3.6 试验步骤优化

3.6.1 样品的提取

3.6.1.1 索氏提取法

称取试样 **10.0 g**（精确至 **0.01 g**），与 **5 g** 无水硫酸钠和 **3 g** 铜粉混合均匀，转移至滤筒内置于萃取容器中，加入替代物进行提取。提取液用旋转蒸发器浓缩至 **2 mL~4 mL**，供下一步净化用。

提取条件

(1)提取溶剂：正己烷：丙酮=1:1（体积比），**150mL**；

(2)提取时间：**16 h~24 h**；

(3)回流速度：**4 次/h ~ 6 次/h**。

3.6.1.2 加速溶剂萃取法

称取试样 10.0 g (精确至 0.01 g), 与 2 g 硅藻土和 3 g 铜粉混匀, 加入替代物后用进行提取。提取液用旋转蒸发器浓缩至 2 mL~4 mL, 供下一步净化用。

提取条件:

- (1)提取溶剂: 正己烷: 丙酮=1:1 (体积比);
- (2)压力: 10.3 MPa (1500 psi);
- (3)温度: 110℃;
- (4)冲洗体积: 60%;
- (5)加热时间: 5 min; 静态提取时间: 5 min; 吹扫时间: 1 min;
- (6)循环 2 次;
- (7)提取液收集于 60 mL 接收瓶中。
- (8)脱硫: 提取液浓缩至 3~5 mL 后, 加入 1 g 铜粉, 进行超声波处理, 超声时间为 10 min。提取液经过滤后去除铜粉。

3.6.2 提取条件的优化过程

3.6.2.1 提取技术的优化

研究比较了加速溶剂萃取 (ASE) 与索氏提取法 (SE) 对空白加标样品中目标物的提取回收率。从分析结果表 3 可以看出, SE 提取法各化合物的回收率在 79-110%之间, ASE 的回收率在 77-98%之间; 索氏提取法试剂用量为 150 mL, 用时 16 h; 而 ASE 每个样品仅用 40 mL 溶剂, 20 min 就能完成分析。

表 3 不同提取方法的回收率比较

化合物	空白加标回收率%	
	ASE	SE
α -六六六	82.7	91.9
β -六六六	82.3	84.1
γ -六六六	83.7	93.8
δ -六六六	77.9	87.6
PCB28	95.9	85.4
七氯	90.4	102.0
PCB52	94.5	99.5
艾氏剂	83.0	102.0
反式-氯丹	84.8	88.1
PCB101	87.8	80.9
顺式-氯丹	88.0	93.3
p,p' -DDE	84.7	83.2
狄氏剂	77.5	83.6
异狄氏剂	84.4	95.6
PCB118	90.4	99.8
p,p' -DDD	87.1	88.7
o,p' -DDT	85.8	90.3
p,p' -DDT	98.0	98.8
PCB138	87.8	83.9

3.6.2.2 提取温度的优化

根据 ASE 的提取方法原理，进一步优化了 ASE 提取温度。在同一提取条件下，对不同温度的提取回收率进行了研究。结果表明 110 °C 下进行提取，各个化合物的回收率最好。具体数据见图 2。

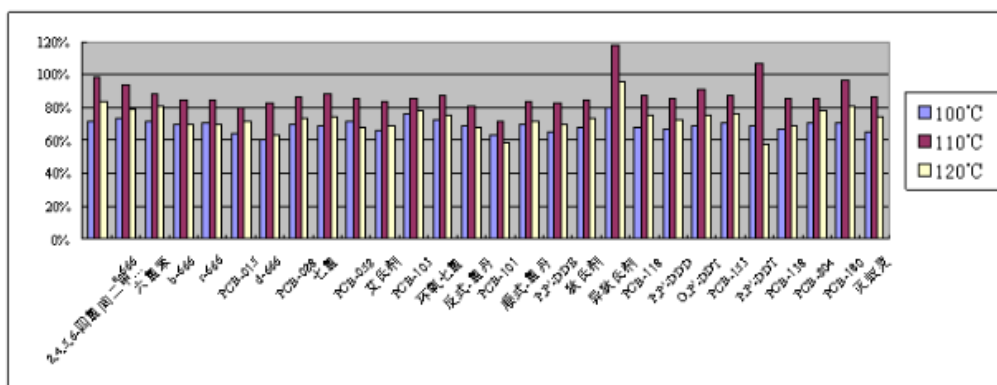


图2 不同温度下 ASE 的提取回收率比较

3.6.2.3 样品的脱硫处理

样品的脱硫：土壤样品萃取时加入 3 g 铜粉拌匀，提取过程中同时去除硫。沉积物样品萃取时加入 3 g 铜粉拌匀，提取过程中去除部分硫。同时，提取液经浓缩至 3 mL-5 mL 后，加入 1 g 铜粉，进行超声波处理，超声时间为 10 min，进一步除去提取液中的硫。提取液过滤除去铜粉，并用每次 1 mL 的正己烷多次淋洗铜粉合并滤液，待下一步净化。

有些样品（如沉积物）含有大量的硫元素，采用电子捕获检测器分析时会对样品的测定造成严重影响，索氏提取过程中加入铜粉会排除硫的干扰，如图 3（A 为提取过程中未加入铜粉，B 为提取过程中加入 3 g 铜粉）。

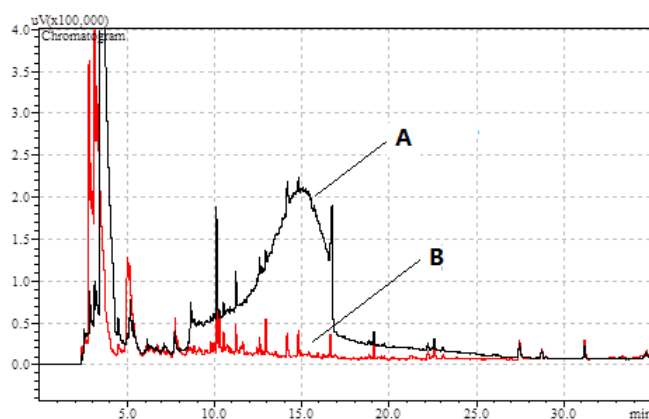


图 3 铜粉对沉积物样品除硫效果的影响

当一些沉积物样品含硫量较大时，ASE 提取过程中无法完全除去提取液的硫化物，需要进一步采取提取液与铜粉超声的办法进行除硫。因此，对超声的时间进行了研究。从图 4 可以明显看出，超声时间为 5 min 和 10 min 时，提取回收率没有显著区别。当超声时间为 20 min 时，化合物的回收率明显下降，所以超声提取时间选为 10 min。

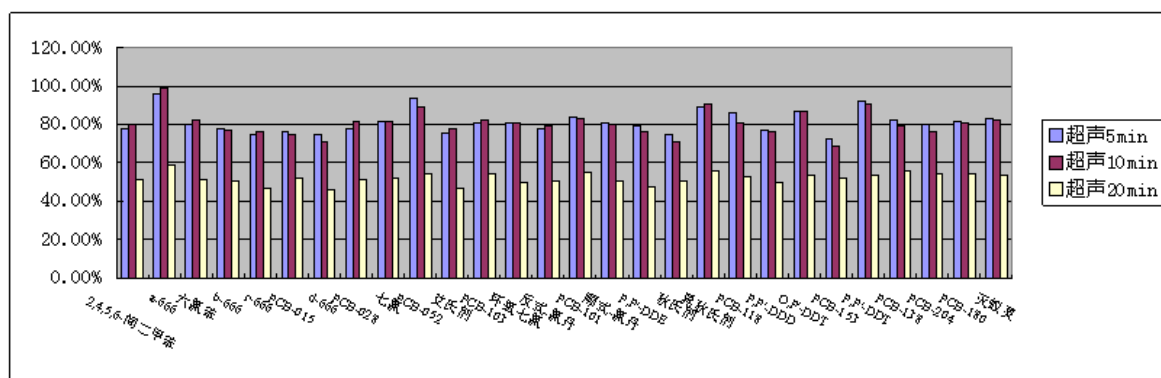


图4 不同超声时间对目标化合物回收率的影响

3.6.3 试样的净化

3.6.3.1 凝胶渗透色谱净化:

GPC 的校准: 将标准储备液、标准替代物储备液稀释成合适浓度（一般为标准曲线中间点），配制体积大于 GPC 定量环体积。用该标准样品分析目标化合物的流出曲线，检查目标物回收率，根据回收率情况调整收集时间，最后确定合适的收集时间，回收率满足方法要求后即可开始净化样品。

收集的提取溶液经浓缩后，用注射器过 0.45 μm 的有机滤膜并用环己烷/乙酸乙酯（V/V,1/1）的混合溶剂定容至 3 mL 待 GPC 净化。GPC 定量环为 2 mL(保证上样量相当于 10 g)，流动相为环己烷/乙酸乙酯(V/V,1/1)，流速为 4 mL/min，收集相应保留时间下的流出液。浓缩至 1 mL -2 mL，待下一步净化。

沉积物样品中含有大量动植物腐蚀质，使得样品的共提物中有大量的色素和脂肪类大分子干扰物质，采用 GC-ECD 进行检测时，含氧、含硫、含氮的化合物都会对目标化合物产生干扰，所以单独使用 SPE 小柱净化时不能较好除去杂质。样品提取后首先采用 GPC 净化

(GPC 紫外谱图见图 5)，去掉其中的大部分色素、脂肪等干扰物，再结合 SPE 净化除去小分子干扰物能够得到很好的净化效果。标准溶液经过 GPC 净化时的回收率见表 4。

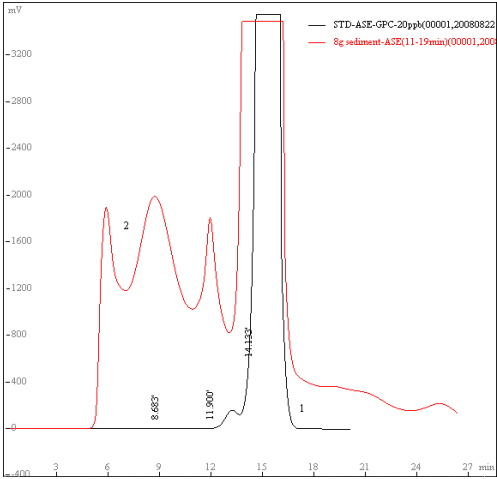


图 5 环己烷/乙酸乙酯为流动相时目标化合物（1）与沉积物样品（2）的 GPC 色谱图

表 4 GPC 回收率

化合物名称	回收率%	化合物名称	回收率%
α -六六六	89.2	顺式-氯丹	100.3
六氯苯	95.1	<i>p,p'</i> -DDE	92.7
β -六六六	86.9	狄氏剂	97.2
γ -六六六	91.9	异狄氏剂	99.8
δ -六六六	72.2	PCB118	97.8
PCB28	97.6	<i>p,p'</i> -DDD	96.7
七氯	97.2	<i>o,p'</i> -DDT	94.8
PCB52	103.0	PCB153	98.0
艾氏剂	97.5	<i>p,p'</i> -DDT	104.7
环氧七氯	90.7	PCB138	101.4
反式-氯丹	94.6	PCB180	106.4
PCB101	101.3	灭蚁灵	98.5
2,4,5,6-四氯间二甲苯	91.4	二丁基氯菌酸酯	104.5

3.6.3.2 固相萃取净化

分别用正己烷/丙酮（V/V,1/1）混合溶剂 10mL 及正己烷 10mL 预淋洗固相萃取柱，上样后用洗脱溶剂进行淋洗（3% 甲苯的正己烷/乙酸乙酯（V/V,8/2）），收集 20mL 的洗脱溶剂。

土壤样品的净化采用 SPE 净化方法。用 20mL 的正己烷/乙酸乙酯 (V/V,8/2) 进行淋洗时个别化合物回收率达不到要求,如六氯苯。加入适当的甲苯能够改善淋洗效果,研究了 1%、3%、5% 甲苯不同含量的淋洗液对目标化合物的淋洗体积,最终确定采用 20 mL 的 3% 甲苯的正己烷/乙酸乙酯 (V/V,8/2) 作为洗脱液,完全能够把目标化合物淋洗下来。标准溶液经过 SPE 净化时的回收率见表 5。

表 5 固相萃取柱净化回收率

化合物名称	回收率%	化合物名称	回收率%
α -六六六	88.1	顺式-氯丹	88.4
六氯苯	82.0	<i>p,p'</i> -DDE	95.8
β -六六六	89.7	狄氏剂	94.5
γ -六六六	81.9	异狄氏剂	96.6
δ -六六六	90.0	PCB118	97.2
PCB28	81.2	<i>p,p'</i> -DDD	93.6
七氯	91.2	<i>o,p'</i> -DDT	92.2
PCB52	111.0	PCB153	90.1
艾氏剂	82.6	<i>p,p'</i> -DDT	94.8
环氧七氯	90.9	PCB138	97.8
反式-氯丹	93.0	PCB180	90.6
PCB101	91.3	灭蚊灵	84.5
2,4,5,6-四氯间二甲苯	74.8	二丁基氯菌酸酯	97.7

3.6.3.3 不同净化方法的比较

分别采用 GPC、SPE、GPC 结合 SPE 的净化方法对基质较为复杂的样品（如含硫沉积物样品）进行了净化,浓缩后进行 GC-ECD 分析。其色谱图见图 6,从图中可以看出采用 GPC 结合 SPE 的净化方法对于沉积物这种复杂基质的样品其净化能力最好,基线干扰最小,更有利于目标物的准确确定性和定量。

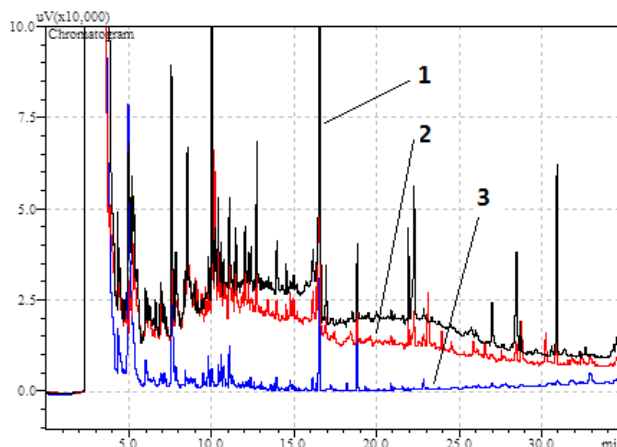


图 6 沉积物样品不同净化方法的比较

(1 为 SPE 净化后的色谱图, 2 为 GPC 净化后的色谱图, 3 为 GPC 结合 SPE 净化后的色谱图)

3.6.4 定容及添加内标

上述净化后的提取液, 用旋转蒸发浓缩至 2 mL-3 mL, 再次用氮气浓缩至 0.5 mL 左右, 加入一定量的内标, 再用正己烷定容到 1.00 mL, 进行气相色谱分析。

3.6.5 标准曲线的配制

配制至少 5 个不同浓度的校准标准溶液, 其中 1 个校准标准的浓度应相当于或低于样品浓度, 其余点应参考实际样品的浓度范围, 同时不超过气相色谱的定量范围。

采用正己烷稀释标准中间使用液和标准替代物中间使用液, 配制成正标准系列溶液, 线性范围为 5.0 $\mu\text{g/L}$ ~200.0 $\mu\text{g/L}$ 。系列浓度例如: 5.0 $\mu\text{g/L}$, 10.0 $\mu\text{g/L}$, 20.0 $\mu\text{g/L}$, 50.0 $\mu\text{g/L}$, 100.0 $\mu\text{g/L}$, 200.0 $\mu\text{g/L}$ 。同时, 向每个点中加入一定浓度的内标中间使用液, 使内标浓度为 50 ng/mL。参考线性范围见表 6。

表 6 标准曲线线性范围及参数

化合物名称	保留时间	校准曲线参数		
		斜率	截距	相关系数
α -六六六	17.205	1.564395e-004	-0.888	0.9973
六氯苯	18.713	1.71137e-004	-4.281	0.9932
β -六六六	19.085	2.808852e-004	-3.571	0.9942
γ -六六六	19.709	1.479824e-004	-1.889	0.9963
δ -六六六	20.052	1.875004e-004	-1.030	0.9968
PCB28	21.024	2.566372e-004	-3.512	0.9963
七氯	22.624	2.082417e-004	-2.916	0.9936
PCB52	23.614	1.974982e-004	-4.388	0.9936
艾氏剂	24.510	1.515042e-004	-1.737	0.9963
环氧七氯	25.792	2.060849e-004	-2.766	0.9964
反式-氯丹	27.289	2.008639e-004	-1.950	0.9961
PCB101	28.616	2.832094e-004	-4.416	0.9945
顺式-氯丹	30.651	1.955639e-004	-2.597	0.9964
<i>p,p'</i> -DDE	31.140	1.692888e-004	-1.354	0.9975
狄氏剂	32.089	2.156683e-004	-1.863	0.9966
异狄氏剂	34.098	3.009208e-004	-1.307	0.9955
PCB118	34.579	1.82307e-004	-3.328	0.9962
<i>p,p'</i> -DDD	37.209	2.654191e-004	-1.408	0.9988
<i>o,p'</i> -DDT	38.350	2.7667e-004	-1.906	0.9963
PCB153	39.458	2.197429e-004	-2.597	0.9958
<i>p,p'</i> -DDT	40.017	2.620061e-004	-0.855	0.9978
PCB138	41.663	1.521508e-004	-3.195	0.9967
PCB180	45.618	2.069739e-004	-3.523	0.9960
灭蚊灵	46.452	2.419107e-004	-3.916	0.9963

3.6.6 气相色谱条件优化

3.6.6.1 色谱柱的选择

由于气相色谱电子捕获检测器对目标化合物的定性仅靠保留时间确定，所以要求待测物要在色谱柱上能够完全分离。研究比较了 DM-5 的 30 m 和 50 m 色谱柱对目标化合物的分离情况，实验发现采用 GC-ECD 的分析时，溶剂的邻苯二甲酸酯类化合物会对目标物色谱峰产生干扰，例如采用 30 m 的色谱柱分析时 PCB52 与干扰物质未能达到基线分离，而采用 50 m 的色谱柱时目标物与干扰峰完全分离

(见图 7)，所以推荐采用 50 m 或其他较长的色谱柱进行分析。

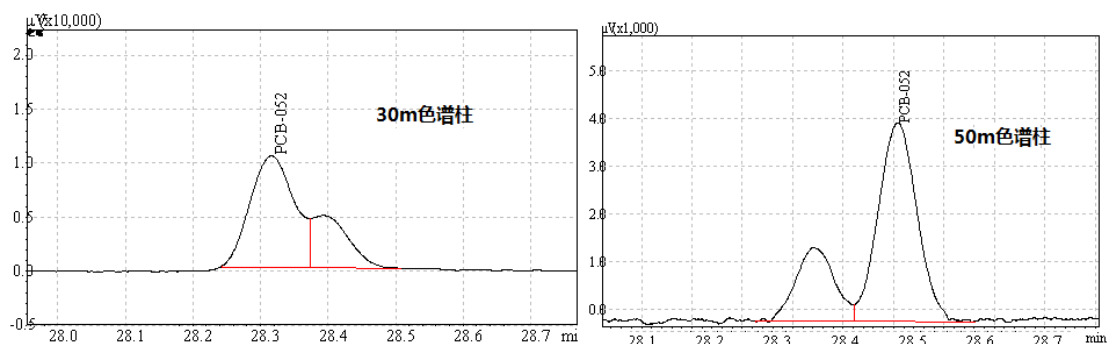


图 7 不同规格色谱柱比较

3.6.6.2 气相色谱参考条件

气相色谱柱：色谱柱：DM-5 柱（含 5% 苯基 95% 甲基聚硅氧烷），50 m × 0.25 mm（内径）× 0.25 μm（液膜厚度），或其他等效色谱柱。所有待测物均能达到基线分离。

推荐程序升温条件：可根据自身色谱柱情况适当调整。

初始温度 120℃；6℃/min 升至 220℃，保持 1.0min；再以 2℃/min 升至 265℃；20℃/min 升至 280℃，保持 8min；50℃/min 升至 300℃，保持 10 min。分析时长共 60 min。进样口温度为 250℃，电子捕获检测器温度为 320℃，电流为 0.05nA，尾吹流量为 40 mL/min。载气为氮气，恒流模式，柱流速 0.80 mL/min。进样体积 1.0 μL，不分流进样。

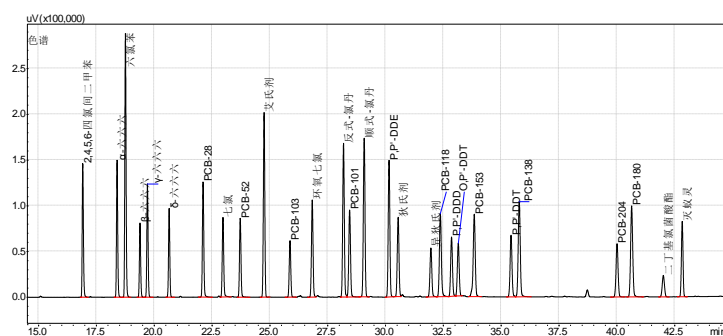


图 8 24 种目标化合物、2 种替代物及 2 种内标物的 GC-ECD 色谱图，浓度为 100 ng/mL

3.7 结果计算与表示

本标准采用内标标准曲线法进行定量测定。利用色谱工作站对标准、内标、替代物、样品等色谱峰峰面积（峰高）自动积分，并逐个检查各峰基线、分离度，对不合理基线、分离度进行手动修正。利用色谱工作站或计算机软件对校准系列中待测物的响应值（峰面积或峰高）与内标物的响应值（峰面积或峰高）比值和其浓度的比值进行线性回归，得到线性回归方程，计算样品含量。校准曲线线性相关系数应满足 $R^2 \geq 0.995$ 。

样品中的目标化合物含量 X ($\mu\text{g/kg}$)，按照公式 (1) 进行计算。

$$w(X) = \frac{A_X \times \rho_{IS}}{A_{IS} \times \overline{RF}} \times \frac{V}{m} \dots\dots\dots (1)$$

式中：

$w(X)$ ——试样中待测物含量，单位为微克每千克 ($\mu\text{g/kg}$)；

A_X —— 样品溶液中待测物的色谱峰面积；

A_{IS} ——样品溶液中内标物的色谱峰面积；

ρ_{IS} —— 样品溶液中内标物的浓度，单位为微克每毫升 ($\mu\text{g/mL}$)；

\overline{RF} ——校准曲线的平均相对响应因子，按公式 2 计算；

V ——样品定容体积，单位为毫升 (mL)；

m ——样品称量质量，单位为千克 (kg)；

$$\text{其中: } \overline{RF} = \frac{\sum_{i=1}^n \frac{\rho_s \times A_{si}}{\rho_{si} \times A_s}}{n} \dots\dots\dots (2)$$

式中: ρ_s —— 标准工作溶液中待测物的浓度, 单位为微克每毫升
($\mu\text{g/mL}$);

A_s —— 标准工作溶液中待测物的色谱峰面积;

ρ_{si} —— 标准工作溶液中内标物的浓度, 单位为微克每毫升
($\mu\text{g/mL}$);

A_{si} —— 标准工作溶液中内标物的色谱峰面积;

n —— 标准工作曲线的水平数。

样品中替代物回收率以浓度比计算, 单位以%表示, 按公式 (3)

计算:

$$R = \frac{\rho_f}{\rho_a} \times 100\% \dots\dots\dots (3)$$

式中:

R —— 回收率, %;

ρ_f —— 样品中测试的替代物浓度, 按公式 (4) 计算;

ρ_a —— 样品中添加的替代物浓度。

$$\text{其中: } \rho_f = \frac{A_{XS} \times \rho_{IS}}{A_{IS} \times \overline{RF}} \dots\dots\dots (4)$$

式中: A_{XS} —— 样品溶液中替代物的色谱峰面积。

3.8 方法测定范围及检出限

3.8.1 检出限和测定下限

在实验室内，对实际空白土壤样品添加一定浓度水平的待测化合物，进行添加回收实验。准确称取 10.0g 样品，添加水平为 0.345ng/g（前处理 1：固相萃取净化法）、0.69ng/g（前处理 2：固相萃取结合凝胶渗透色谱净化法）。检出限：按照优化的前处理过程，测定 7 次最低添加浓度，并计算结果的标准偏差，采用以下公式计算出方法的检出限（MDL）。 $MDL=S \times t$ 。其中，S 为重复分析样本的标准偏差， $t(n-1, 1-\alpha=0.99)$ 为对于自由度为 n-1，可信度为 99% 时的研究值，n 为重复样品的数量（n=7 时，t=3.143）。原始数据汇总结果见表 7 和表 8。计算后的检出限和测定下限见表 9。

表 7 固相萃取净化法方法检出限原始数据

化合物名称	添加-1 ($\mu\text{g/kg}$)	添加-2 ($\mu\text{g/kg}$)	添加-3 ($\mu\text{g/kg}$)	添加-4 ($\mu\text{g/kg}$)	添加-5 ($\mu\text{g/kg}$)	添加-6 ($\mu\text{g/kg}$)	添加-7 ($\mu\text{g/kg}$)	S
α -六六六	0.29	0.27	0.32	0.27	0.29	0.25	0.28	0.023
六氯苯	0.21	0.23	0.19	0.21	0.28	0.24	0.24	0.030
β -六六六	0.26	0.26	0.22	0.20	0.28	0.24	0.24	0.027
γ -六六六	0.26	0.27	0.28	0.24	0.32	0.26	0.28	0.026
δ -六六六	0.24	0.23	0.26	0.24	0.27	0.21	0.25	0.021
PCB28	0.31	0.30	0.36	0.32	0.34	0.31	0.40	0.035
七氯	0.31	0.30	0.30	0.24	0.32	0.34	0.28	0.031
PCB52	0.27	0.27	0.36	0.29	0.30	0.29	0.30	0.030
艾氏剂	0.20	0.23	0.30	0.23	0.26	0.27	0.25	0.030
环氧七氯	0.28	0.29	0.34	0.28	0.28	0.26	0.28	0.026
反式-氯丹	0.28	0.26	0.34	0.27	0.29	0.26	0.28	0.026
PCB101	0.26	0.25	0.30	0.25	0.26	0.25	0.26	0.017
顺式-氯丹	0.28	0.25	0.31	0.28	0.31	0.29	0.29	0.021
<i>p,p'</i> -DDE	0.28	0.25	0.32	0.26	0.28	0.25	0.27	0.025
狄氏剂	0.27	0.26	0.32	0.27	0.26	0.25	0.27	0.021
异狄氏剂	0.30	0.26	0.37	0.31	0.40	0.31	0.36	0.049
PCB118	0.29	0.24	0.30	0.26	0.27	0.25	0.26	0.021
<i>p,p'</i> -DDD	0.26	0.24	0.30	0.25	0.27	0.25	0.26	0.018
<i>o,p'</i> -DDT	0.30	0.27	0.33	0.28	0.34	0.29	0.31	0.025
PCB153	0.27	0.25	0.30	0.26	0.36	0.28	0.31	0.037
<i>p,p'</i> -DDT	0.28	0.31	0.29	0.28	0.38	0.34	0.33	0.038
PCB138	0.28	0.25	0.31	0.26	0.21	0.35	0.23	0.045
PCB180	0.29	0.26	0.27	0.23	0.26	0.26	0.25	0.020
灭蚊灵	0.24	0.22	0.28	0.22	0.25	0.24	0.24	0.019

表 8 固相萃取结合凝胶渗透色谱净化法方法检出限原始数据

化合物名称	添加-1 ($\mu\text{g/kg}$)	添加-2 ($\mu\text{g/kg}$)	添加-3 ($\mu\text{g/kg}$)	添加-4 ($\mu\text{g/kg}$)	添加-5 ($\mu\text{g/kg}$)	添加-6 ($\mu\text{g/kg}$)	添加-7 ($\mu\text{g/kg}$)	S
α -六六六	0.38	0.45	0.58	0.54	0.49	0.57	0.53	0.071
六氯苯	0.40	0.47	0.50	0.46	0.49	0.52	0.51	0.040
β -六六六	0.40	0.72	0.65	0.58	0.61	0.64	0.62	0.099
γ -六六六	0.41	0.49	0.54	0.52	0.51	0.53	0.52	0.046
δ -六六六	0.50	0.48	0.49	0.53	0.51	0.59	0.55	0.037
PCB28	0.48	0.54	0.57	0.54	0.58	0.61	0.60	0.044
七氯	0.41	0.49	0.61	0.58	0.54	0.53	0.53	0.064
PCB52	0.51	0.61	0.61	0.58	0.63	0.64	0.63	0.045
艾氏剂	0.64	0.51	0.55	0.51	0.51	0.56	0.54	0.047
环氧七氯	0.46	0.61	0.73	0.69	0.64	0.66	0.65	0.086
反式-氯丹	0.45	0.53	0.56	0.55	0.58	0.62	0.60	0.057
PCB101	0.47	0.56	0.55	0.55	0.60	0.61	0.61	0.050
顺式-氯丹	0.58	0.56	0.59	0.58	0.61	0.64	0.49	0.048
p,p' -DDE	0.50	0.54	0.55	0.55	0.66	0.63	0.64	0.061
狄氏剂	0.49	0.53	0.54	0.54	0.60	0.62	0.61	0.047
异狄氏剂	0.50	0.74	0.82	0.82	0.72	0.74	0.73	0.106
PCB118	0.46	0.56	0.51	0.55	0.58	0.64	0.61	0.062
p,p' -DDD	0.44	0.49	0.51	0.52	0.60	0.63	0.62	0.071
o,p' -DDT	0.42	0.56	0.68	0.76	0.61	0.64	0.62	0.105
PCB153	0.45	0.56	0.41	0.45	0.59	0.62	0.60	0.086
p,p' -DDT	0.51	0.57	0.84	0.89	0.64	0.65	0.65	0.140
PCB138	0.48	0.56	0.58	0.58	0.63	0.66	0.64	0.061
PCB180	0.47	0.57	0.56	0.56	0.64	0.67	0.66	0.073
灭蚊灵	0.47	0.56	0.57	0.57	0.63	0.64	0.64	0.059

表 9 检出限和测定下限

化合物名称	内标物	前处理 1 (μg/kg)		前处理 2 (μg/kg)	
		检出限	定量限	检出限	定量限
α-六六六	PCB103	0.07	0.28	0.22	0.88
六氯苯		0.10	0.40	0.13	0.52
β-六六六		0.08	0.32	0.31	1.24
γ-六六六		0.08	0.32	0.15	0.60
δ-六六六		0.07	0.28	0.12	0.48
PCB28		0.11	0.44	0.14	0.56
七氯		0.10	0.40	0.20	0.80
PCB52		0.09	0.36	0.14	0.56
艾氏剂		0.10	0.40	0.15	0.60
环氧七氯		0.08	0.32	0.27	1.08
反式-氯丹		0.08	0.32	0.18	0.72
PCB101		0.05	0.20	0.16	0.64
顺式-氯丹		0.07	0.28	0.15	0.60
p,p'-DDE		0.08	0.32	0.19	0.76
狄氏剂		0.07	0.28	0.15	0.60
异狄氏剂	PCB204	0.16	0.64	0.33	1.32
PCB118		0.07	0.28	0.20	0.80
p,p'-DDD		0.06	0.24	0.22	0.88
o,p'-DDT		0.08	0.32	0.33	1.32
PCB153		0.12	0.48	0.27	1.08
p,p'-DDT		0.12	0.48	0.44	1.76
PCB138		0.14	0.56	0.19	0.76
PCB180		0.06	0.24	0.23	0.92
灭蚊灵		0.06	0.24	0.19	0.76

注：本标准方法中前处理 1 为固相萃取净化法，前处理 2 为凝胶渗透色谱结合固相萃取净化法。

b 测定下限：测定下限推荐为 4 倍的检出限。也可根据样品基质的复杂情况确定倍数。

3.8.2 测定上限

经实验验证，在线性范围内（5.0μg/L ~200 μg/L），校准曲线线性相关系数（ R^2 ）均大于 0.995。由于响应结果与仪器的灵敏度有很大关系，同时样品含量不同绘制的校准曲线范围也可不同，只要在仪器响应范围内线性相关系数达到要求即可。因此本方法不宜规定方法的测定上限。若试样浓度超过方法的线性范围，可以采用正己烷稀释后重新测定。

3.9 协作实验

3.9.1 协作实验方案

3.9.1.1 参与协作实验的单位

共有 9 个单位参与了本方法的协助验证工作。实验室涵盖了农业、环保、地矿等各个领域，并都具备相关的检测能力。具体见表 10。

表 10 参加协作实验的单位

编号	验证单位
01	国家地质实验测试中心
02	浙江省地质矿产研究所
03	江苏省地质调查院测试研究所
04	北京市理化分析测试中心
05	中国检验检疫科学研究院
06	中国农业科学院农业质量标准与检测技术研究所
07	北京市环境保护科学研究院
08	农业部环境保护科研监测所
09	中国农业科学研究院茶叶研究所

3.9.1.2 实验室协作实验方案

①精密度样品的使用说明

方法精密度样品：称取一定量的实际土壤样品（具体见表 11）加入混合标准溶液，配制成 $1.0 \mu\text{g/kg}$ ($2.0 \mu\text{g/kg}$)、 $5.0 \mu\text{g/kg}$ 、 $10.0 \mu\text{g/kg}$ 、 $50.0 \mu\text{g/kg}$ 、 $500 \mu\text{g/kg}$ 含量的样品，经过提取—浓缩—净化—浓缩—仪器分析全程序过程，并提出了准确度要求。要求每个样品每家实验室提供 4 个独立分析数据，并给出平均值，标准偏差，相对标准偏差等结果。

表 11 精密度样品说明

样品名称	添加水平 μg/kg	添加水平 μg/kg	备注	其他信息
	前处理 1	前处理 2		
样品 A	1.0	2.0	基质较为干净，不含待测物	来源：山西采集的空白土壤 有机质含量：0.24%
	5.0	5.0		
样品 B	10.0	10.0	基质略有干扰，不含待测物	来源：西藏采集的空白土壤 有机质含量：1.46%
	50.0	50.0		
样品 C	500.0	500.0	基质较为复杂，含有一定浓度的目标物。	来源：福建地区采集的土壤 有机质含量：3.32%

注：前处理 1 为固相萃取净化法，前处理 2 为凝胶渗透色谱结合固相萃取净化法。

②精密度样品均匀性、稳定性数据

对采集的实际样品按照前述步骤进行制备，并装入棕色玻璃瓶保存。制备后放入冰箱冷藏保存待测。在实验室内，取样品瓶中不同部位的样品，对样品重复测定 10 次进行均匀性检验，数据汇总见表 12。分别在不同的时间（0、15d、30d、60d）进行分析，得到稳定性的数据，见表 13。其中样品 A 和样品 B 不含待测物，因此仅列出了样品 C 有检出的分析结果数据。结果表明，样品在均匀性和稳定性方面均满足使用要求。

表 12 样品 C 均匀性数据（单位：μg/kg）

化合物名称	测定 1	测定 2	测定 3	测定 4	测定 5	测定 6	测定 7	测定 8	测定 9	测定 10	均值	RSD%
α-六六六	5.12	3.18	2.43	4.39	4.73	4.28	3.20	4.40	6.44	3.27	4.14	28.1
六氯苯	10.7	6.65	8.97	13.9	14.2	12.7	11.2	14.1	10.4	13.3	11.6	21.5
β-六六六	5.50	2.69	3.03	4.49	4.23	5.89	4.32	4.51	6.11	3.17	4.39	27.1
PCB28	60.9	57.0	58.6	66.0	66.1	62.3	62.1	65.6	55.2	64.8	61.9	6.31
PCB52	34.0	28.9	30.0	40.0	39.2	28.5	28.0	40.1	30.9	45.7	34.5	18.1
PCB101	6.21	5.78	3.36	4.12	4.06	4.32	4.18	4.89	7.71	3.04	4.77	29.8
p,p'-DDE	61.9	44.8	43.4	44.1	40.3	62.2	79.1	69.3	51.5	67.2	56.4	23.7
p,p'-DDD	33.5	24.0	27.9	38.8	38.1	45.6	43.0	35.3	24.4	37.5	34.8	21.2
o,p'-DDT	20.5	17.6	19.0	22.0	22.2	21.9	22.9	22.9	16.6	19.3	20.5	11.0
p,p'-DDT	155	142	152	151	148	160	155	160	188	157	157	7.81

表 13 样品 C 稳定性数据（单位：μg/kg）

化合物名称	测定 1 (0d)	测定 2 (15d)	测定 3 (30d)	测定 4 (60d)	均值	RSD%
α-六六六	3.86	4.45	4.40	4.13	4.21	0.27
六氯苯	11.3	9.18	14.13	12.69	11.81	2.12
β-六六六	3.00	2.53	4.51	4.06	3.53	0.91
PCB28	56.5	60.3	65.6	65.8	62.0	4.49
PCB52	29.7	31.6	40.1	39.2	35.1	5.26
PCB101	4.43	5.81	4.89	6.05	5.29	0.76
p,p'-DDE	65.7	87.2	89.3	90.2	83.1	11.7
PCB118	6.50	6.02	7.30	5.88	6.42	0.64
p,p'-DDD	37.8	40.4	35.3	35.9	37.3	2.32
o,p'-DDT	19.4	24.2	22.9	22.1	22.2	2.01
p,p'-DDT	152	156	160	149	154	4.55

③方法正确度样品

提供有证标准物质，作为质控样品，监控各个实验室分析结果的准确性。要求每个样品每家实验室按照提供的分析方法，重复分析 2 次，并提供平均值，标准偏差等数据。

表 14 准确度验证样品说明

样品名称	样品性状	检测内容	检测方法	样品来源及代码
质控样品一	沉积物	7 种多氯联苯分量	土壤(沉积物) 有机氯农药 多氯联苯的测定 GC-ECD	欧盟 (BCR536)
质控样品二	沉积物	17 种有机氯农药及 7 种多氯联苯分量	土壤(沉积物) 有机氯农药 多氯联苯的测定 GC-ECD	Sigma-Aldrich RTC CNS391
质控样品四	土壤	有机氯农药	土壤(沉积物) 有机氯农药 多氯联苯的测定 GC-ECD	欧盟 (ERM-CC007)

3.9.2 协作实验过程

通过书面和现场指导的方法对验证实验参加单位进行了指导培训，把样品和标准方法作业指导书一起分发给各个单位。作业指导书见附录 B。

收到精密度实验数据后，统计了 9 家实验室对 5 个浓度水平样品测定 4 次结果的重复性和再现性。具体原始数据见附件 A。

3.9.3 协作实验结果统计

①测量结果的离群值检查

根据对多个水平获得的数据,即可对重复性标准差和再现性标准差进行评估。由于个别实验室或数据可能与其他实验室或其他数据明显不一致,从而影响估计,必须对这些数据进行检查。本方法采用以下数值检验方法进行检查。

(1) 柯克伦检验 (Cochran)

$$\text{柯克伦检验统计量: } C = \frac{S_{\max}^2}{\sum_{i=1}^p S_i^2}$$

其中 S_{\max} 是这组标准差中的最大值。

- 如果 C 小于或者等于 5% 临界值,则接受被检验项目为正确值;
- 如果 C 大于 5% 临界值,但小于或等于 1% 临界值,则为歧离值,且用单星号 (*) 标出;
- 如果 C 大于 1% 临界值,则为离群值,且用双星号 (**)

(2) 格拉布斯检验 (Grubbs)

格拉布斯检验是检验最大观测值 $x_{(p)}$ 是否为离群值,计算格拉布斯统计量 G_p :

$$G_p = \frac{(x_{(p)} - \bar{x})}{s}$$
$$\bar{x} = \frac{1}{p} \sum_{i=1}^p x_i$$
$$s = \sqrt{\frac{1}{p-1} \sum_{i=1}^p (x_i - \bar{x})^2}$$

而为检验最小观测值 $x_{(l)}$ 是否为离群值, 计算格拉布斯统计量 G_l :

$$G_l = \frac{(\bar{x} - x_{(l)})}{s}$$

- 如果 G 小于或者等于 5% 临界值, 则接受被检验项目为正确值;
- 如果 G 大于 5% 临界值, 但小于或等于 1% 临界值, 则为歧离值, 且用单星号 (*) 标出;
- 如果 G 大于 1% 临界值, 则为离群值, 且用双星号 (**) 标出。

② 重复性标准差、重复性限

$$\text{重复性方差: } S^2_{rj} = \frac{\sum_{i=1}^p (n_{ij}-1)S^2_{ij}}{\sum_{i=1}^p (n_{ij}-1)}$$

$$\text{重复性标准差: } \sigma_{rj} = S_{rj} = \sqrt{S^2_{rj}}$$

$$\text{重复性限: } r_j = 2.8S_{rj}$$

③ 再现性标准差、再现性限

$$\text{实验室间方差: } S^2_{Lj} = \frac{S^2_{dj} - S^2_{rj}}{\bar{n}_j}$$

其中:

$$S^2_{dj} = \frac{1}{p-1} \sum_{i=1}^p n_{ij} (\bar{y}_{ij} - \bar{y}_j)^2 = \frac{1}{p-1} \left[\sum_{i=1}^p n_{ij} (\bar{y}_{ij})^2 - (\bar{y}_j)^2 \sum_{i=1}^p n_{ij} \right]$$

$$\bar{n}_j = \frac{1}{p-1} \left[\sum_{i=1}^p n_{ij} - \frac{\sum_{i=1}^p n_{ij}^2}{\sum_{i=1}^p n_{ij}} \right]$$

$$\text{再现性方差: } S^2_{Rj} = S^2_{rj} + S^2_{Lj}$$

$$\text{再现性标准差: } \sigma_{Rj} = S_{Rj} = \sqrt{S^2_{Rj}}$$

$$\text{再现性限: } R_j = 2.8S_{Rj}$$

④标准测量方法偏倚的估计

$$\hat{\delta} = \bar{y} - \mu$$
$$S_{\hat{\delta}} = \sqrt{\frac{S^2_R - \left(1 - \frac{1}{n}\right) S^2_r}{p}}$$

测量方法偏倚的近似 95%置信区间：

$$\hat{\delta} - AS_R \leq \delta \leq \hat{\delta} + AS_R$$

其中： $A = 1.96 \sqrt{\frac{n(\gamma^2-1)+1}{\gamma^2pn}}$, $\gamma = S_R/S_r$

若置信区间包含 0，则测量方法的偏倚在置信水平 $\alpha=5\%$ 下不显著；否则偏倚显著。

⑤有证标准物质测量结果汇总

有证标物作为质控样品发放给各个实验室，各家实验室对有证标准物质进行了测量，结果汇总如下表（表 15-表 17）。测试结果基本均在不确定度范围内，符合要求。（注：其中有个别超出范围的用黑体标出）

表 15 质控样品一数据汇总结果表

化合物	实验室代码	测定 1	测定 2	平均值	S	标准值
PCB28	1	41.4	42.7	42.0	0.92	44±5
	2	50.3	43.8	47.1	4.58	
	3	42.2	43.1	42.7	0.64	
	4	42.0	44.0	43.0	1.46	
	5	43.0	42.8	42.9	0.11	
	6	48.5	47.7	48.1	0.56	
	7	48.8	46.2	47.5	1.83	
	8	43.7	48.7	46.2	3.52	
	9	45.1	41.1	43.1	2.79	
PCB52	1	37.2	34.9	36.0	1.68	38±5
	2	34.8	36.8	35.8	1.43	
	3	41.7	40.2	41.0	1.06	
	4	35.1	41.9	38.5	4.84	
	5	38.3	36.6	37.5	1.23	
	6	40.7	38.4	39.5	1.63	
	7	37.8	36.0	36.9	1.24	

	8	36.5	39.6	38.0	2.21	
	9	42.8	40.4	41.6	1.67	
PCB101	1	47.5	45.9	46.7	1.13	44±4
	2	47.4	47.1	47.3	0.20	
	3	43.0	46.3	44.7	2.33	
	4	45.5	47.2	46.3	1.22	
	5	44.5	45.2	44.9	0.49	
	6	46.7	47.8	47.2	0.76	
	7	40.3	42.1	41.2	1.29	
	8	43.9	47.0	45.5	2.19	
	9	43.6	47.7	45.7	2.93	
PCB118	1	28.2	27.9	28.1	0.21	27.5±2.2
	2	28.9	25.0	27.0	2.75	
	3	28.6	29.7	29.2	0.78	
	4	28.0	26.9	27.4	0.77	
	5	29.1	28.5	28.8	0.40	
	6	28.7	29.6	29.1	0.62	
	7	27.9	26.1	27.0	1.26	
	8	26.8	29.0	27.9	1.56	
	9	29.6	26.8	28.2	1.94	
PCB153	1	53.4	51.1	52.2	1.61	50±4
	2	54.0	48.5	51.3	3.90	
	3	47.4	48.3	47.9	0.64	
	4	51.2	53.9	52.6	1.87	
	5	52.4	51.8	52.1	0.47	
	6	51.2	48.2	49.7	2.17	
	7	49.4	48.5	48.9	0.59	
	8	47.5	51.5	49.5	2.81	
	9	50.5	45.6	48.1	3.46	
PCB138	1	30.1	27.7	28.9	1.71	27±5
	2	27.8	28.8	28.3	0.71	
	3	28.3	28.8	28.6	0.35	
	4	27.6	24.0	25.8	2.49	
	5	29.5	28.6	29.1	0.65	
	6	31.7	29.7	30.7	1.41	
	7	28.6	24.9	26.8	2.58	
	8	27.3	30.3	28.8	2.11	
	9	26.8	24.8	25.8	1.39	
PCB180	1	24.2	23.0	23.6	0.84	22.4±2.1
	2	23.8	24.7	24.2	0.64	
	3	24.2	23.0	23.6	0.85	
	4	24.3	21.8	23.0	1.75	
	5	24.4	23.7	24.0	0.47	
	6	24.1	23.9	24.0	0.17	
	7	21.9	22.5	22.2	0.40	
	8	22.0	24.4	23.2	1.68	
	9	23.3	21.1	22.2	1.58	

表 16 质控样品二数据汇总结果表

质控样品二	实验室代码	测定 1	测定 2	平均值	S	标准值
α -六六六	1	41.9	41.3	41.6	0.45	32.3-41.9
	2	32.4	35.8	34.1	2.43	
	3	36.5	37.3	36.9	0.57	
	4	34.1	33.9	34.0	0.19	
	5	41.5	41.0	41.3	0.39	
	6	39.9	38.8	39.4	0.75	
	7	32.9	36.7	34.8	2.71	
	8	40.5	38.9	39.7	1.16	
	9	41.5	37.1	39.3	3.13	
六氯苯	1	36.1	39.5	37.8	2.38	32.6-40.5
	2	33.4	32.0	32.7	1.00	
	3	35.9	32.7	34.3	2.26	
	4	31.9	31.9	31.9	0.01	
	5	38.9	40.0	39.5	0.79	
	6	34.8	34.5	34.6	0.21	
	7	34.5	38.4	36.4	2.71	
	8	37.9	34.7	36.3	2.29	
	9	32.9	37.0	34.9	2.91	
β -六六六	1	24.1	23.4	23.7	0.50	18.2-24.1
	2	23.5	20.2	21.8	2.36	
	3	19.7	20.9	20.3	0.85	
	4	19.1	19.6	19.3	0.34	
	5	23.3	23.4	23.4	0.06	
	6	20.7	21.1	20.9	0.30	
	7	19.5	20.5	20.0	0.71	
	8	23.3	22.9	23.1	0.28	
	9	21.4	23.4	22.4	1.41	
γ -六六六	1	11.0	10.3	10.6	0.47	8.5-10.5
	2	8.97	9.32	9.14	0.25	
	3	8.00	8.68	8.34	0.48	
	4	8.91	9.63	9.27	0.51	
	5	10.2	10.4	10.3	0.16	
	6	10.1	9.7	9.9	0.27	
	7	10.2	10.4	10.3	0.15	
	8	9.22	9.50	9.4	0.20	
	9	8.80	10.0	9.4	0.82	
PCB28	1	41.4	44.9	43.2	2.52	40.3-49.5
	2	44.4	44.9	44.7	0.30	
	3	45.1	44.6	44.9	0.35	
	4	45.7	42.8	44.2	2.12	
	5	44.4	45.5	44.9	0.75	
	6	42.4	42.5	42.5	0.12	
	7	48.4	43.6	46.0	3.37	
	8	48.5	46.3	47.4	1.54	
	9	47.8	41.4	44.6	4.51	
七氯	1	9.33	8.94	9.13	0.28	3.7-9.4

	2	6.28	5.87	6.08	0.29	
	3	8.11	7.18	7.65	0.66	
	4	6.89	6.02	6.45	0.62	
	5	8.46	9.42	8.94	0.68	
	6	6.73	7.27	7.00	0.39	
	7	5.20	5.55	5.38	0.25	
	8	6.64	6.45	6.55	0.13	
	9	4.86	6.22	5.54	0.96	
PCB52	1	67.2	62.1	64.7	3.62	58.7-70.5
	2	66.2	67.5	66.9	0.95	
	3	59.5	59.8	59.7	0.21	
	4	65.3	64.1	64.7	0.81	
	5	63.5	60.6	62.1	2.06	
	6	61.8	64.1	63.0	1.65	
	7	64.6	60.3	62.4	3.02	
	8	62.8	60.0	61.4	1.98	
	9	66.2	63.6	64.9	1.81	
艾氏剂	1	17.3	17.9	17.6	0.47	14.3-18
	2	15.7	17.0	16.3	0.96	
	3	15.2	16.1	15.7	0.64	
	4	15.1	15.7	15.4	0.45	
	5	17.8	18.1	17.9	0.19	
	6	16.5	16.1	16.3	0.28	
	7	15.2	16.4	15.8	0.82	
	8	17.2	15.5	16.4	1.20	
	9	15.4	16.9	16.1	1.04	
环氧七氯	1	36.8	33.3	35.0	2.51	29.5-36.7
	2	35.2	34.6	34.9	0.46	
	3	30.2	30.9	30.6	0.49	
	4	35.0	34.9	34.9	0.03	
	5	30.6	35.9	33.3	3.79	
	6	34.4	34.5	34.4	0.11	
	7	33.7	36.6	35.2	2.10	
	8	32.0	30.9	31.5	0.75	
	9	32.8	31.6	32.2	0.88	
PCB101	1	50.7	47.1	48.9	2.54	41.4-50
	2	51.4	48.4	49.9	2.12	
	3	42.5	40.9	41.7	1.13	
	4	45.6	47.2	46.4	1.09	
	5	43.9	50.2	47.1	4.47	
	6	46.6	47.8	47.2	0.80	
	7	48.4	42.3	45.4	4.30	
	8	46.4	45.0	45.7	0.99	
	9	47.5	50.9	49.2	2.45	
<i>p,p'</i> -DDE	1	21.0	20.3	20.6	0.49	17.1-20.5
	2	18.4	18.0	18.2	0.23	
	3	19.9	17.8	18.9	1.48	
	4	19.0	19.9	19.5	0.65	

	5	20.2	20.4	20.3	0.19	
	6	18.2	19.5	18.8	0.86	
	7	17.7	18.0	17.9	0.21	
	8	19.2	18.2	18.7	0.71	
	9	19.0	19.4	19.2	0.33	
狄氏剂	1	28.7	27.8	28.3	0.64	22.9-28.5
	2	25.3	27.5	26.4	1.60	
	3	23.7	25.2	24.5	1.06	
	4	24.4	26.5	25.4	1.49	
	5	27.3	28.3	27.8	0.74	
	6	24.2	23.9	24.1	0.17	
	7	26.8	24.6	25.7	1.56	
	8	26.9	24.9	25.9	1.45	
	9	24.5	27.6	26.0	2.24	
异狄氏剂	1	12.1	12.8	12.4	0.48	7.3-13.5
	2	9.81	11.8	10.8	1.40	
	3	11.3	10.2	10.8	0.78	
	4	11.5	13.4	12.5	1.35	
	5	12.7	12.9	12.8	0.16	
	6	11.0	9.8	10.4	0.84	
	7	10.1	11.7	10.9	1.14	
	8	11.0	10.0	10.5	0.68	
	9	8.67	11.4	10.0	1.93	
PCB118	1	25.6	25.4	25.5	0.11	22.2-25.8
	2	26.6	24.6	25.6	1.38	
	3	25.7	24.8	25.3	0.64	
	4	24.1	25.1	24.6	0.71	
	5	25.2	25.6	25.4	0.32	
	6	25.7	24.6	25.1	0.79	
	7	24.0	24.7	24.4	0.53	
	8	24.4	22.9	23.6	1.06	
	9	23.7	25.1	24.4	0.98	
<i>p,p'</i> -DDD	1	14.1	14.7	14.4	0.40	12.6-15.3
	2	12.2	14.5	13.3	1.64	
	3	13.3	14.1	13.7	0.57	
	4	12.9	14.8	13.9	1.31	
	5	14.9	14.4	14.7	0.39	
	6	13.7	12.9	13.3	0.56	
	7	13.3	14.9	14.1	1.11	
	8	14.4	14.7	14.6	0.21	
	9	13.3	14.8	14.0	1.03	
<i>o,p'</i> -DDT	1	47.0	46.3	46.6	0.54	37.7-48.4
	2	45.0	45.2	45.1	0.18	
	3	44.0	42.7	43.4	0.92	
	4	44.1	38.9	41.5	3.70	
	5	44.7	47.8	46.3	2.23	
	6	40.6	35.0	37.8	3.98	
	7	40.2	43.9	42.0	2.58	

	8	44.8	47.7	46.3	2.05	
	9	41.7	44.9	43.3	2.29	
PCB153	1	42.1	43.7	42.9	1.10	38.2-44.3
	2	48.1	38.1	43.1	7.05	
	3	39.3	38.7	39.0	0.42	
	4	43.9	43.0	43.4	0.61	
	5	44.2	43.2	43.7	0.69	
	6	44.0	41.1	42.6	2.08	
	7	43.3	41.8	42.5	1.07	
	8	43.3	40.6	42.0	1.92	
	9	38.8	40.6	39.7	1.32	
<i>p,p'</i> -DDT	1	11.6	11.3	11.5	0.19	8.4-11.9
	2	8.53	13.2	10.9	3.32	
	3	8.69	9.1	8.9	0.32	
	4	9.76	10.0	9.9	0.20	
	5	11.6	11.1	11.3	0.34	
	6	11.2	11.2	11.2	0.01	
	7	10.4	10.9	10.7	0.32	
	8	10.8	10.1	10.5	0.49	
	9	10.0	11.5	10.7	1.05	
PCB138	1	64.1	59.1	61.6	3.50	58-68
	2	61.7	63.7	62.7	1.39	
	3	59.5	62.5	61.0	2.12	
	4	61.1	60.6	60.8	0.35	
	5	59.0	59.3	59.1	0.24	
	6	63.3	60.1	61.7	2.24	
	7	64.6	67.7	66.2	2.18	
	8	66.2	62.1	64.2	2.94	
	9	63.5	64.0	63.8	0.37	
PCB-180	1	55.5	55.4	55.4	0.13	50.5-58.9
	2	56.3	55.5	55.9	0.58	
	3	51.1	53.8	52.5	1.91	
	4	55.1	56.8	55.9	1.21	
	5	55.6	55.1	55.4	0.31	
	6	53.0	51.8	52.4	0.83	
	7	51.0	55.3	53.1	3.02	
	8	56.6	52.1	54.4	3.21	
	9	57.1	57.7	57.4	0.41	

表 17 质控样品四数据汇总结果表

化合物	实验室代码	测定 1	测定 2	平均值	S	标准值
α -六六六	1	198	199	199	0.55	219 \pm 23
	2	212	208	210	2.23	
	3	199	202	201	2.12	
	4	199	216	208	12.56	
	5	198	201	199	2.43	
	6	199	198	199	0.71	
	7	212	200	206	8.92	
	8	204	198	201	4.04	
	9	201	194	197	4.93	
β -六六六	1	1394	1372	1383	15.96	1570 \pm 210
	2	1643	1622	1633	14.85	
	3	1471	1452	1462	13.44	
	4	1372	1425	1399	37.41	
	5	1363	1371	1367	5.67	
	6	1460	1566	1513	74.95	
	7	1449	1365	1407	58.93	
	8	1543	1427	1485	82.65	
	9	1416	1405	1411	7.78	
γ -六六六	1	18.8	23.8	21.3	3.52	21.4 \pm 2.6
	2	19.7	19.6	19.7	0.10	
	3	18.9	19.2	19.1	0.21	
	4	22.7	20.5	21.6	1.59	
	5	23.6	22.8	23.2	0.58	
	6	19.7	19.0	19.4	0.46	
	7	19.9	20.0	20.0	0.07	
	8	20.7	22.4	21.5	1.20	
	9	20.0	21.7	20.9	1.23	

δ -六六六	1	18.9	18.1	18.5	0.54	16.5 \pm 2.5
	2	14.6	14.3	14.5	0.23	
	3	15.0	16.6	15.8	1.13	
	4	16.3	14.3	15.3	1.47	
	5	16.7	15.2	15.9	1.06	
	6	14.7	16.0	15.4	0.88	
	7	16.4	17.2	16.8	0.59	
	8	16.0	15.2	15.6	0.59	
	9	15.5	14.1	14.8	1.00	
P,P'-DDE	1	424	380	402	30.63	380 \pm 60
	2	380	378	379	1.39	
	3	346	352	349	4.24	
	4	430	407	419	16.19	
	5	391	412	402	14.65	
	6	385	394	390	6.36	
	7	410	396	403	9.40	
	8	344	329	336	10.86	
	9	359	352	356	4.63	
O,P'-DDT	1	337	314	326	16.29	340 \pm 50
	2	354	344	349	6.57	
	3	308	294	301	9.90	
	4	327	299	313	19.87	
	5	334	383	359	34.58	
	6	295	291	293	2.90	
	7	354	334	344	14.27	
	8	304	293	299	7.16	
	9	316	320	318	3.20	
P,P'-DDT	1	1064	1099	1081	24.44	960 \pm 140
	2	1067	1047	1057	14.14	

	3	1095	1084	1090	7.78	
	4	969	892	931	53.98	
	5	1097	1012	1054	59.80	
	6	1002	989	996	9.11	
	7	967	926	946	29.20	
	8	970	1049	1010	55.83	
	9	953	985	969	22.63	

⑥ 替代物回收率汇总

SPE 净化法

项目	实验室	水平（q=5）（替代物回收率，单位：%）				
		1	2	3	4	5
2, 4, 5, 6- 四氯间二甲苯	1	88.9	94.2	93.5	87.4	109.3
		85.1	100.1	90.8	97.0	115.8
		98.6	94.7	93.2	90.4	122.4
		92.4	95.6	95.9	85.1	116.9
	2	68.9	74.9	82.8	85.4	83.2
		71.3	70.3	77.1	86.3	83.1
		70.5	73.8	78.8	84.7	77.0
		74.3	80.1	80.3	83.0	87.7
	3	71.7	79.8	75.7	66.1	74.2
		70.4	82.0	77.8	65.4	74.2
		71.7	67.4	73.2	62.3	86.7
		72.1	66.9	75.5	62.0	82.1
	4	71.9	76.2	104.0	84.9	117.5
		66.1	78.7	89.5	80.9	116.5
		72.7	73.7	93.5	93.7	122.7
		68.9	81.1	102.5	85.5	123.4
	5	73.7	83.2	75.8	95.5	94.6
		102.1	76.3	84.2	102.0	95.3
		104.0	76.6	75.6	106.6	99.0
		85.6	85.6	90.2	109.2	102.5
	6	87.9	96.8	66.1	97.4	115.4
		102.6	92.3	66.0	104.1	107.1
		95.2	91.7	67.7	93.5	107.1
		103.7	89.2	62.6	100.8	115.5
	7	97.8	105.0	83.1	96.8	87.8
		92.4	109.5	92.4	87.7	93.9
		92.9	110.5	81.2	92.9	92.8
		96.4	106.6	83.7	84.4	98.1
	8	102.8	116.6	99.5	66.0	90.1
		104.8	117.0	100.5	67.7	119.5
		104.0	106.6	85.5	68.2	117.1
		131.0	105.8	86.8	68.6	94.9
回收率平均值%		87.3	89.3	83.9	85.7	100.7
标准偏差S		15.7	14.8	11.0	13.6	15.6
平均标准偏差 \bar{S}		14.1				
总体平均回收率% \bar{R}		89.4				
替代物回收率控制限 $\bar{R} \pm 3\bar{S}$		89.4±42.3				

SPE 净化法

项目	实验室	水平（q=5）（替代物回收率，单位：%）				
		1	2	3	4	5
二丁基氯 菌酸酯	1	94.4	95.4	73.8	93.0	91.0
		95.6	93.1	73.5	86.8	94.0
		93.3	92.5	76.5	77.0	85.2
		96.6	103.0	79.4	81.7	100.3
	2	96.1	96.7	91.6	100.4	99.9
		93.8	94.7	102.7	101.0	97.6
		95.8	98.3	101.4	97.6	97.8
		90.5	101.9	93.2	104.4	95.9
	3	72.4	89.3	85.4	78.8	89.5
		73.5	87.1	87.8	76.6	104.0
		75.1	89.3	86.5	76.5	93.2
		80.5	86.6	83.8	76.5	96.4
	4	72.5	93.8	68.4	74.6	91.6
		78.5	79.4	86.2	73.3	94.3
		76.0	81.8	73.3	81.9	91.0
		76.4	92.1	74.6	76.0	100.3
	5	91.7	94.4	80.7	77.3	113.1
		94.0	90.0	77.4	104.1	113.1
		98.7	93.1	75.7	109.6	107.9
		109.2	96.7	99.8	97.7	103.9
	6	81.6	81.2	79.7	76.0	122.8
		87.4	81.2	72.8	76.9	117.0
		115.6	83.7	71.7	73.7	115.4
		98.6	82.8	70.9	79.6	121.5
	7	96.4	103.4	81.9	81.6	80.7
		86.8	94.6	104.4	74.3	88.3
		91.8	105.9	90.3	95.1	87.7
		95.7	95.6	96.8	84.8	91.1
	8	100.8	92.4	127.0	100.4	113.2
		101.2	93.0	128.0	102.8	118.4
		101.2	84.7	116.2	103.8	128.9
		102.0	100.0	118.2	104.8	119.9
回收率平均值%		91.1	92.1	88.4	87.5	102.0
标准偏差S		11.0	7.0	16.4	12.2	12.7
平均标准偏差 \bar{S}		11.9				
总体平均回收率% \bar{R}		92.2				
替代物回收率控制限 $\bar{R} \pm 3\bar{S}$		92.2±35.7				

GPC 结合 SPE 净化法

项目	实验室	水平（q=5）（替代物回收率，单位：%）				
		1	2	3	4	5
2, 4, 5, 6- 四氯间二 甲苯	1	91.5	80.4	70.2	107.6	103.4
		91.7	80.5	99.5	107.1	103.4
		90.5	94.1	85.6	111.4	103.1
		108.3	84.7	88.7	105.3	101.9
	2	84.1	73.2	80.0	69.6	72.4
		71.3	77.2	72.2	76.2	79.4
		74.9	76.1	83.8	79.4	72.9
		77.1	72.8	82.0	80.4	76.1
	3	81.0	87.9	79.5	66.1	72.4
		80.2	95.4	85.4	65.4	74.2
		80.2	82.5	79.7	62.3	77.3
		82.9	86.6	79.7	62.0	72.6
	4	70.8	79.0	79.5	100.4	99.0
		67.7	73.1	92.5	108.4	102.9
		74.6	72.9	75.7	104.6	99.2
		79.7	75.6	87.2	109.0	100.4
	5	73.7	83.2	75.8	95.5	94.6
		102.1	76.3	84.2	102.0	95.3
		104.0	76.6	75.6	106.6	99.0
		85.6	85.6	90.2	109.2	102.5
	6	85.0	108.2	120.3	91.2	119.5
		68.0	89.2	93.7	102.0	128.1
		71.6	96.4	92.1	119.4	123.1
		74.6	92.8	115.0	129.9	127.6
	7	88.1	92.8	100.6	98.3	95.4
		94.9	89.1	103.5	99.2	91.2
		99.7	93.3	104.8	81.6	101.2
		95.4	84.7	95.7	80.3	100.6
	9	75.2	82.4	85.3	68.7	98.7
		67.1	93.4	96.9	68.3	99.4
		74.2	87.1	94.8	63.7	96.5
		71.7	84.6	87.6	61.7	96.0
回收率平均值%		82.4	84.6	88.7	90.4	96.2
标准偏差S		11.4	8.5	11.8	19.7	15.5
平均标准偏差 \bar{S}		13.3				
总体平均回收率% \bar{R}		88.5				
替代物回收率控制限 $\bar{R} \pm 3\bar{S}$		88.5±33.9				

GPC 结合 SPE 净化法

项目	实验室	水平（q=5）（替代物回收率，单位：%）				
		1	2	3	4	5
二丁基氯 菌酸酯	1	91.1	94.7	90.6	95.9	102.8
		97.2	91.6	91.0	94.1	105.7
		95.3	95.4	79.6	101.4	104.7
		99.2	95.9	86.2	99.6	103.1
	2	97.7	104.8	90.0	97.9	98.2
		100.8	102.2	96.6	87.5	101.3
		96.3	104.9	103.4	91.9	96.6
		98.9	110.2	101.6	92.3	97.8
	3	81.2	71.6	89.6	78.8	106.0
		82.2	70.9	92.7	76.6	114.0
		82.2	73.1	85.2	76.5	108.0
		81.7	74.9	81.7	76.5	104.0
	4	70.1	98.1	88.4	88.5	107.9
		79.3	92.7	85.3	96.8	104.8
		75.8	82.0	78.2	99.1	108.9
		73.3	92.9	88.6	105.5	105.5
	5	91.7	94.4	80.7	77.3	113.1
		94.0	90.0	77.4	104.1	113.1
		98.7	93.1	75.7	109.6	107.9
		109.2	96.7	99.8	97.7	103.9
	6	102.2	122.6	101.2	70.6	125.5
		98.2	106.2	85.0	70.3	128.5
		70.5	101.0	106.1	80.3	128.9
		81.2	94.6	75.7	85.6	125.3
	7	81.9	73.4	110.9	90.3	73.8
		84.1	72.9	92.4	88.0	94.3
		83.5	75.6	100.7	79.9	100.5
		83.7	76.1	92.6	87.7	100.5
	9	93.2	114.8	102.6	96.7	103.7
		89.9	100.1	111.2	96.2	97.4
		93.9	102.5	114.7	96.6	102.3
		90.1	98.5	112.1	92.5	96.8
回收率平均值%		89.0	92.8	92.7	90.1	105.8
标准偏差S		9.9	13.5	11.3	10.3	10.8
平均标准偏差 \bar{S}		11.2				
总体平均回收率% \bar{R}		94.1				
替代物回收率控制限 $\bar{R} \pm 3\bar{S}$		94.1±33.6				

四、采用国际标准和国外先进标准的程度及与国际、国外同类标准水平的对比

4.1 国内外相关分析方法

针对固体样品，如土壤、沉积物、生物等，美国等少数几个发达国家对挥发性、半挥发性有机污染物分析方法较早的进行过系统研究。其中美国环境保护署（EPA）的分析方法在国际上公认度最高。EPA8081 (有机氯农药气相色谱法)涵盖了 28 种有机氯农药；EPA8082 (多氯联苯气相色谱法)；EPA8270d (半挥发性有机物的气相色谱—质谱（毛细管柱技术）)是 2007 最新版的土壤、沉积物和固体废物中半挥发性有机物的分析方法，其目标物包括美国《资源保护及恢复法》RCRA 中 241 种半挥发性有机毒物的分析。其他相关的国外标准还包括，国际标准“土壤质量.有机氯农药和多氯化联苯的测定.电子俘获探测气相色谱法（ISO 10382-2002）”、德国的“土壤质量.有机氯农药和多氯化联苯的测定.电子俘获检测仪气相色谱法（DIN ISO 10382-2003(原 ISO 10382-2002)）”等。

我国土壤中类似有机物的检测标准方法较少。现行国家标准方法《GB/T 14550-2003 土壤中六六六和滴滴涕测定的气相色谱法》，测定的目标化合物仅有六六六、滴滴涕等 8 种，且净化步骤采用浓硫酸磺化法比较复杂。《GB17378.5-2007 海洋监测规范 第五部分 沉积物分析》附录 E 中，规定了海洋沉积物样品中有机氯农药的气相色谱分析方法和 PCBs 的气相色谱分析方法。该方法提取需要进行液液分

配，净化采用的是浓硫酸磺化法，操作步骤比较费时。多氯联苯通常检测二氯到七氯总量或代表性化合物，目前多氯联苯分析方法的国家标准有：“GB/T 5009.190-2006 食品中指示性多氯联苯含量的测定”及“GB/T 22331-2008 水产品中多氯联苯残留量的测定 气相色谱法”。

国家标准最新颁布的 GB 5085-2007 危险废物鉴别标准中，有两个附录文件设计到固体废物中有机物提取和分析方法，如《GB 5085.3-2007 危险废物鉴别标准 浸出毒性鉴别》，附录 H 是“固体废物 有机氯农药的测定 气相色谱法”，涉及到了艾氏剂、 α -六六六、 β -六六六、 γ -六六六、 δ -六六六、乙酯杀螨醇、 α -氯丹、 γ -氯丹、氯丹其他异构体、1,2-二溴-3-氯丙烷、4,4'-DDD、4,4'-DDE、4,4'-DDT、二氯烯丹、狄氏剂、硫丹 I、硫丹 II、硫丹硫酸盐、异狄氏剂、异狄氏醛、异狄氏酮、七氯、环氧七氯、六氯苯、六氯环戊二烯、异艾氏剂、甲氧氯、毒杀芬的测定。附录 K 是“固体废物 半挥发性有机物的测定 气相色谱/质谱法”，该方法涉及到了有机氯农药和多氯联苯的分析。附录 N 是“固体废物 多氯联苯的测定(PCBs) 气相色谱法”，该方法规定了 PCBs 总量及单体的分析方法，泥土中的检测限为 57-70 $\mu\text{g/kg}$ 。我国环保部的行业标准“HJ350-2007 展会用地土壤环境质量评价标准”中也规定了相关半挥发有机物的分析方法，如附录 D 是“土壤中半挥发性有机物的测定 气相色谱—质谱法（毛细管柱技术）”，也涉及到了有机氯农药及多氯联苯总量的测定，其检出限相对较高。

国内外已有相关标准归纳如下：

标准	样品	目标化合物	分析方法
EPA8081B	固体和液体	有机氯农药	GC
EPA8270C	水、土壤、沉积物	半挥发性有机物	GC-MS
EPA8082A	水、土壤、沉积物	多氯联苯总量	GC
ISO 10382-2002	土壤	有机氯农药、多氯联苯总量	GC
GB/T 14550-2003	土壤	六六六、滴滴涕	GC
GB5085.3-2007	固体废物	有机氯农药、多氯联苯	GC/GC-MS
GB17378.5-2007	海洋沉积物	有机氯农药、多氯联苯	GC
HJ350-2007	土壤	有机氯农药、多氯联苯总量	GC

4.2 与同类标准水平对比情况

本方法土壤（沉积物）样品采用加速溶剂萃取技术，比传统索氏抽提的提取方法，节省了分析成本，缩短了前处理的分析时间，提高了分析效率。净化方法采用固相萃取柱净化技术，比传统的浓硫酸磺化法省时省力，目标化合物回收率高。研究建立的土壤及沉积物样品中有机氯农药、多氯联苯分量的气相色谱分析方法，具有快速、灵敏、准确的特点，分析指标均满足地质调查的需要，部分技术指标优于国家标准和美国 EPA 方法。本标准建立的方法检出限与同类标准比较见表 18。

表 18 与同类标准检出限比较

化合物 名称	本研究建立的方法		GB/T 14550-2003 (ng/g)	EPA8270 PQL (ng/g)	EPA8081 EQL (μg/L)	GB 17378.5-2007 (ng/g)	设计指标 DD2005-03 (ng/g)
	前处理 1 (ng/g)	前处理 2 (ng/g)					
α-六六六	0.07	0.22	0.049			0.027	1~5
六氯苯	0.10	0.13		660			
β-六六六	0.08	0.31	0.08		0.91	0.052	1~5
γ-六六六	0.08	0.15	0.074		1.4	0.026	1~5
δ-六六六	0.07	0.12	0.18		0.93	0.024	1~5
PCB28	0.11	0.14				0.05	2~10
七氯	0.10	0.20			1.7	0.028	8
PCB52	0.09	0.14				0.068	2~10
艾氏剂	0.10	0.15			1.4	0.025	8
环氧七氯	0.08	0.27			1.5	0.026	
反式-氯丹	0.08	0.18			1.5		1
PCB101	0.05	0.16				0.05	2~10
顺式-氯丹	0.07	0.15			1.8		1
p,p'-DDE	0.08	0.19	0.17		1.0	0.028	
狄氏剂	0.07	0.15			0.9	0.029	5
异狄氏剂	0.16	0.33			1.7	0.038	5
PCB118	0.07	0.20				0.052	2~10
p,p'-DDD	0.06	0.22	0.48		1.4	0.041	
o,p'-DDT	0.08	0.33	1.9				
PCB153	0.12	0.27				0.049	2~10
p,p'-DDT	0.12	0.44	4.87		0.6	0.041	
PCB138	0.14	0.19				0.038	2~10
PCB180	0.06	0.23				0.029	2~10
灭蚊灵	0.06	0.19					

注：本标准方法中前处理 1 为固相萃取净化法，前处理 2 为凝胶渗透色谱结合固相萃取净化法。

GB/T 14550-2003 土壤中六六六和滴滴涕测定的气相色谱法

EPA 8081 方法分析水和土壤中有机氯农药

EPA 8270 半挥发性有机物的气相色谱—质谱（毛细管柱技术）

GB 17378.5-2007 海洋监测规范 第五部分 沉积物分析（附录 E、F 毛细管气相色谱测定法）

DD2005-03 生态地球化学评价样品分析技术要求

五、与有关的现行法律、法规和强制性国家标准的关系

该标准立项为地质调查标准,拟作为土壤(沉积物)多目标调查、生态环境地质调查有机氯农药和多氯联苯的检测依据。现行国家标准《GB/T 14550-2003 土壤中六六六和滴滴涕测定的气相色谱法》,测定的目标化合物仅有六六六、滴滴涕等 8 种,采用浓硫酸磺化法净化,前处理方法过程复杂。因此,无论是技术还是检出限都无法满足土壤质量调查的需要。建议尽快实施该标准,填补地质调查标准的空缺。

六、重大分歧意见的处理经过和依据

不存在重大意见分歧。

七、标准作为强制性标准或推荐性标准的建议

建议本标准作为推荐性标准。

八、贯彻标准的要求和措施建议

建议标准发布后,由自然资源标准化委员会提请自然资源部办公厅适时发布贯标通知,并委托起草单位组织培训,增进对标准的认识和理解,切实推动该行业标准的贯彻实施。

九、废止现行有关标准的建议

无。

十、其他应予说明的事项

无。

附件 A 原始数据汇总表

A-1 SPE 净化法原始数据

项目	实验室	水平 (q=5) (单位: $\mu\text{g/kg}$)				
		1	2	3	4	5
α -六六六	1	0.874	4.27	7.86	38.4	500
		0.784	4.26	8.09	38.1	476
		0.797	4.50	7.84	38.5	491
		0.820	4.69	7.18	38.2	490
	2	0.843	3.67	7.35	36.7	402
		0.850	3.57	7.68	37.8	381
		0.678	4.25	7.55	36.5	408
		0.689	3.86	7.73	42.5	391
	3	1.09	3.66	7.58	35.4	381
		1.05	3.69	7.49	37.5	384
		1.05	3.56	7.55	36.1	384
		1.04	3.54	7.56	35.6	384
	4	0.829	3.89	8.37	37.8	524
		0.940	3.82	7.53	39.2	479
		0.840	3.83	7.82	38.3	490
		0.720	4.17	7.31	37.0	482
	5	0.810	4.27	8.44	33.7	473
		0.829	4.27	7.07	35.8	488
		0.808	4.38	7.80	41.7	482
		0.797	4.48	8.88	41.0	548
	6	1.27	3.77	7.76	43.5	601
		1.02	4.04	7.67	44.2	572
		1.26	4.00	7.41	39.1	574
		1.30	3.77	7.15	37.9	601
	7	1.07	4.26	8.59	43.1	491
		0.943	4.39	8.73	38.2	531
		1.071	4.66	8.23	48.7	524
		1.02	4.34	8.99	40.9	557
	8	0.990	4.00	9.23	36.0	365**
		1.00	4.01	9.26	36.9	476
		1.00	4.00	8.25	37.1	468
		1.00	4.00	8.34	37.3	372**

项目	实验室	水平 (q=5) (单位: µg/kg)				
		1	2	3	4	5
六氯苯	1	0.732	4.53	7.03	41.3	470
		0.752	4.54	7.08	40.9	443
		0.755	4.80	7.23	40.9	450
		0.724	4.66	7.42	39.5	440
	2	0.742	4.16	7.42	40.3	382
		0.735	3.99	7.80	37.4	405
		0.615	3.76	7.48	40.3	436
		0.743	4.00	7.71	37.7	414
	3	0.996	3.86	7.37	35.7	351
		1.01	3.75	7.48	35.5	352
		1.01	3.72	7.35	36.2	357
		1.06	3.70	7.35	35.7	356
	4	0.698	3.72	6.86	37.1	465
		0.741	3.96	6.40	38.0	433
		0.803	3.77	6.15	40.9	432
		0.704	4.17	7.05	37.8	424
	5	0.725	4.84	8.68	36.7	421
		0.742	4.69	7.72	36.1	428
		0.740	4.67	7.27	39.6	437
		0.739	4.60	7.70	41.1	473
	6	1.15	3.64	7.15	44.3	601
		1.27	4.23	7.12	46.3	572
		0.955**	4.20	8.77	40.7	574
		1.25	3.81	8.97	41.3	601
	7	1.09	4.80	8.33	45.5	444
		1.12	5.14	8.43	41.5	476
		1.00	5.01	8.98	47.6	470
		1.20	5.05	9.15	42.8	494
	8	1.27	5.43	10.0	44.8	538
		1.30	5.39	10.0	45.9	610**
		1.29	5.31	9.20	46.2	634**
		1.29	5.32	10.3	46.5	528

项目	实验室	水平 (q=5) (单位: $\mu\text{g/kg}$)				
		1	2	3	4	5
β -六六六	1	1.00	5.02	7.13	38.8	477
		0.879	4.05	8.84	40.5	460
		1.13	5.03	7.31	39.1	490
		1.16	4.62	7.46	41.0	476
	2	0.877	4.38	9.14	49.3	466
		0.790	4.19	9.75	49.7	448
		0.916	4.99	9.4	45.5	471
		0.845	4.96	9.77	46.5	448
	3	1.03	4.95	7.56	41.5	402
		1.00	4.95	7.45	40.5	412
		1.00	4.09	7.48	39.3	419
		0.999	3.99	7.58	39.2	414
	4	0.755	4.19	8.46	37.4	472
		0.731	3.87	7.60	40.7	458
		0.821	4.09	8.21	39.8	475
		0.696	4.32	7.76	38.5	461
	5	0.829	4.99	8.05	38.8	451
		0.940	5.00	7.37	36.0	463
		1.14	4.54	9.10	40.8	461
		0.854	4.82	9.79	42.2	471
	6	1.24	4.78	7.18	40.4	644
		1.11	4.39	7.03	45.5	610
		1.04	4.34	7.74	40.6	612
		1.16	4.02	7.06	36.7	642
	7	0.916	4.48	8.34	41.5	449
		1.02	4.42	9.81	37.5	480
		0.738	4.57	9.20	45.0	478
		1.07	4.42	9.51	42.5	513
	8	0.920	4.25	9.42	36.1	457**
		0.940	4.23	9.45	37.0	574
		0.940	4.14	8.85	37.2	601**
		0.950	4.14	8.96	37.5	593

项目	实验室	水平 (q=5) (单位: µg/kg)				
		1	2	3	4	5
γ-六六六	1	0.797	4.34	7.93	42.2	503
		0.729	3.94	7.05	38.3	478
		0.754	4.35	7.10	39.5	493
		0.811	4.34	7.27	38.5	487
	2	0.946	4.55	9.28	50.8	492
		0.937	4.03	9.52	47.6	481
		0.864	5.21	9.30	46.6	487
		0.840	4.97	9.66	49.5	476
	3	1.04	3.86	7.06	36.9	390
		0.993	4.05	7.01	36.4	391
		0.995	3.83	7.04	37.5	393
		0.987	4.07	7.05	37.9	395
	4	0.753	4.09	8.08	38.3	518
		0.804	3.86	6.45	38.9	477
		0.932	3.92	6.50	38.9	489
		0.756	4.16	6.89	38.0	478
	5	0.796	4.37	7.91	35.5	469
		0.763	4.36	7.85	37.6	485
		0.782	4.14	7.89	44.1	475
		0.762	4.34	8.24	41.4	534
	6	1.19	4.05	7.31	42.3	633
		1.04	4.45	7.20	44.6	599
		1.26	4.53	8.31	39.2	600
		1.27	3.63	9.43	39.0	632
	7	0.941	4.48	9.53	44.7	488
		1.07	4.65	9.30	39.9	527
		0.749	4.92	8.55	47.4	521
		1.08	4.57	9.24	41.3	552
	8	1.10	5.87	12.2	45.3	533
		1.11	5.81	12.2	46.0	540
		1.10	5.56	11.1	46.1	520
		1.11	5.56	11.2	46.5	484

项目	实验室	水平 (q=5) (单位: µg/kg)				
		1	2	3	4	5
δ-六六六	1	0.741	4.28	7.48	38.7	491
		0.756	4.24	7.59	41.3	484
		0.755	4.73	7.13	43.6	498
		0.915	4.48	7.01	39.2	483
	2	1.08	5.27	9.09	45.0	469
		1.13	5.25	9.35	47.4	446
		1.12	5.20	9.86	41.4	447
		1.14	4.72	9.57	47.2	416
	3	0.991	4.09	7.49	37.3	397
		0.965	3.80	7.51	37.6	397
		0.970	3.71	7.37	38.6	397
		0.960	3.72	7.33	38.6	403
	4	0.699	3.87	7.87	36.2	499
		0.831	3.81	7.06	39.9	471
		0.723	3.76	6.82	38.9	482
		0.715	4.15	7.29	37.3	466
	5	0.914	4.10	8.58	38.0	449
		0.748	4.19	7.53	35.4	466
		0.835	4.49	7.50	40.8	459
		0.835	4.38	8.26	41.7	507
	6	1.29	4.97	8.97	41.2	602
		1.07	4.54	8.47	45.2	561
		1.18	4.60	9.03	38.8	563
		1.08	4.05	10.8**	35.6	604
	7	0.828	4.84	8.17	39.4	510
		0.967	5.04	8.86	34.6	549
		0.968	5.06	8.13	45.9	548
		0.940	5.07	8.81	40.7	586
	8	0.980	4.43	10.7	37.6	425
		0.980	4.38	10.8	38.5	545
		0.980	4.64	10.4	38.8	534
		0.990	4.65	10.5	39.1	525

项目	实验室	水平 (q=5) (单位: $\mu\text{g/kg}$)				
		1	2	3	4	5
PCB28	1	1.00	5.08	8.21	45.3	393
		0.977	4.13	8.48	41.1	385
		1.07	4.88	8.43	43.1	404
		0.759	4.79	9.04	44.5	444
	2	0.950	4.69	8.07	50.3	485
		0.995	4.66	6.12**	42.0	400
		1.01	4.18	9.11	40.1	430
		1.01	5.06	9.43	42.5	425
	3	1.02	4.07	8.39	40.0	370
		1.04	4.18	8.59	41.2	368
		1.01	4.01	8.64	40.8	375
		1.16	4.24	8.71	41.3	383
	4	0.903	4.21	9.16	45.0	394
		0.760	3.75	9.58	42.9	372
		0.779	4.00	8.86	42.1	384
		0.706	4.22	8.90	44.7	399
	5	1.02	5.08	8.75	36.4	366
		0.990	5.08	10.7	44.8	376
		0.915	4.50	9.30	44.3	372
		1.00	4.94	10.1	42.1	406
	6	1.13	4.72	7.68	46.1	540
		0.947	4.97	7.61	52.9	511
		1.24	4.93	7.26	43.6	514
		1.03	4.23	7.02	46.4	540
	7	1.01	5.36	8.21	47.2	399
		0.920	5.51	8.38	43.3	427
		0.986	5.70	8.16	47.2	423
		1.00	5.43	8.24	43.1	443
	8	1.24	6.94	11.5	44.3	438
		1.25	5.75	11.6	45.3	587**
		1.27	6.04	11.9	45.7	578**
		1.18	6.07	11.6	46.0	450

项目	实验室	水平 (q=5) (单位: $\mu\text{g/kg}$)				
		1	2	3	4	5
七氯	1	1.08	5.40	7.21	45.2	488
		1.02	5.20	7.41	43.6	489
		1.03	5.57	7.19	44.6	482
		1.14	5.62	7.03	42.5	498
	2	1.09	5.19	11.1	50.8	402
		1.07	5.41	11.3	52.0	463
		1.13	4.79	10.3	46.3	486
		1.10	4.96	10.2	48.3	470
	3	1.07	3.58	7.22	38.1	394
		1.05	3.59	7.12	37.8	396
		1.03	3.65	7.18	37.9	397
		1.03	3.64	7.23	38.0	395
	4	0.885	4.39	7.62	43.9	510
		1.03	4.13	7.04	41.6	481
		0.991	4.16	7.01	44.1	487
		0.913	4.46	8.24	42.8	484
	5	1.07	5.53	9.45	41.9	470
		1.05	5.47	7.67	43.0	492
		1.09	5.39	7.04	44.8	472
		1.04	5.51	8.02	44.4	531
	6	1.24	3.58	7.13	42.4	640
		1.05	3.73	7.90	44.6	601
		0.938	3.75	7.08	39.5	601
		1.03	3.67	7.21	40.9	638
	7	0.805	4.82	8.15	50.0**	506
		0.853	4.82	9.17	41.3	561
		0.763	5.19	8.76	48.8**	550
		0.919	4.68	9.21	40.2	597
	8	1.19	5.40**	11.5	38.6	467
		1.20	4.63	11.9	39.3	596**
		1.11	4.53	11.6	39.5	572
		1.18	5.55**	11.8	39.8	468

项目	实验室	水平 (q=5) (单位: $\mu\text{g/kg}$)				
		1	2	3	4	5
PCB52	1	0.956	4.42	7.64	47.5	454
		0.921	4.52	8.03	45.2	414
		1.08	4.74	8.04	45.9	482
		0.962	4.77	8.27	44.0	467
	2	0.800	4.79	7.78	51.1	487
		0.853	4.91	8.00	50.5	491
		0.863	4.54	8.26	50.1	484
		0.890	4.88	8.03	41.0	487
	3	1.04	3.80	8.07	42.6	397
		1.04	3.73	8.43	42.8	398
		1.01	3.82	8.71	43.5	396
		1.03	3.95	8.49	42.8	404
	4	0.775	4.41	8.18	41.8	441
		0.876	4.10	7.59	41.9	419
		0.927	4.21	8.48	45.5	455
		0.998	4.52	9.05	43.3	453
	5	1.09	4.67	9.82	41.1	462
		0.939	4.55	7.15	42.7	450
		1.02	4.63	8.92	46.5	447
		1.01	4.59	8.73	45.3	451
	6	1.14	5.08	9.40	52.7	582
		0.970	5.35	9.30	60.8	545
		0.804	5.14	9.98	48.6	548
		1.18	5.23	10.9	58.1	579
	7	1.12	5.11	8.82	50.7	426
		0.875	4.78	8.17	48.0	440
		0.754	5.32	8.64	48.5	451
		0.884	4.88	9.67	44.9	444
	8	1.16	5.65	10.8	58.3	436
		1.15	5.05	10.7	60.4	588**
		1.12	5.54	10.7	61.2	578**
		1.10	5.26	10.9	61.8	450

项目	实验室	水平 (q=5) (单位: $\mu\text{g/kg}$)				
		1	2	3	4	5
艾氏剂	1	1.03	5.43	8.81	42.1	514
		1.02	5.28	9.25	41.7	512
		1.02	5.55	8.95	43.3	518
		1.08	5.53	8.98	41.0	526
	2	1.01	5.17	9.60	50.8	511
		1.01	5.17	8.71	51.1	512
		0.994	4.66	8.26	48.0	517
		1.01	5.17	8.35	52.2	516
	3	1.03	4.11	7.51	35.3	389
		1.00	4.04	7.43	36.2	390
		1.00	3.91	7.41	36.4	389
		0.993	3.85	7.38	35.6	390
	4	0.790	4.36	9.95	41.7	550
		1.03	4.09	8.98	41.1	516
		0.872	4.20	9.19	42.5	524
		0.845	4.45	9.98	40.9	519
	5	1.06	5.46	11.0	39.2	512
		1.02	5.45	8.70	40.7	530
		1.05	5.42	9.44	42.8	520
		1.04	5.48	10.1	43.3	587
	6	1.27	3.57	7.39	42.4	619
		1.02	4.22	7.35	44.6	584
		1.19	4.20	7.98	39.3	630
		1.00	3.79	7.00	41.0	647
	7	0.856	4.55	8.54	46.8	495
		1.01	4.63	9.38	41.9	536
		1.10	4.91	8.96	47.1	532
		1.04	4.53	9.42	41.1	557
	8	1.20	5.53**	12.1	39.0	434
		1.21	4.65	11.3	40.0	562**
		1.18	5.55**	10.4	40.3	541**
		1.18	4.56	10.5	40.7	441

项目	实验室	水平 (q=5) (单位: µg/kg)				
		1	2	3	4	5
环氧七氯	1	1.05	5.36	8.17	42.1	589
		1.03	5.38	8.57	41.4	578
		1.03	5.99	8.58	41.5	602
		1.08	5.67	8.43	42.1	584
	2	0.858	4.76	9.17	41.3	481
		0.904	4.92	9.18	42.0	494
		0.956	4.73	8.70	41.7	496
		1.00	4.97	9.07	39.4	494
	3	0.960	3.82	7.12	38.9	392
		0.965	3.83	7.24	38.5	394
		0.969	3.99	7.22	38.8	404
		0.967	3.93	7.25	38.7	402
	4	0.804	4.42	9.19	39.5	588
		0.907	4.18	8.64	40.6	568
		0.840	4.31	9.44	41.4	591
		0.790	4.54	9.86	40.8	575
	5	1.15	5.09	11.3	37.5	566
		1.04	5.23	8.70	39.6	580
		1.05	5.68	10.30	43.3	557
		1.09	5.51	10.22	42.8	587
	6	1.28	3.64	7.49	41.2	609
		1.17	3.68	7.41	42.3	586
		1.13	3.63	7.09	38.0	578
		1.20	3.70	7.94	37.1	607
	7	0.901	4.94	9.01	43.8	494
		0.928	4.95	11.0	39.4	527
		0.914	5.30	10.1	48.3	531
		1.06	5.04	10.8	41.8	562
	8	1.25	5.43	12.3	43.8	438
		1.25	5.39	12.5	44.4	576**
		1.22	5.16	11.5	45.2	538**
		1.22	5.54	11.7	45.7	423

项目	实验室	水平 (q=5) (单位: µg/kg)				
		1	2	3	4	5
反式-氯丹	1	1.01	5.32	8.90	41.0	500
		1.01	5.17	9.57	39.6	500
		1.05	5.75	9.30	38.9	515
		1.09	5.59	8.32	39.5	507
	2	1.05	5.12	9.60	46.4	497
		1.06	5.12	9.43	40.8	476
		1.06	4.95	8.90	38.8	490
		1.06	4.86	9.31	47.6	475
	3	0.980	3.68	7.67	35.6	394
		0.970	3.50	7.71	35.9	395
		0.966	3.60	7.13	35.9	391
		0.964	3.66	7.32	36.2	392
	4	0.815	4.40	10.2	37.7	532
		0.980	4.01	9.22	39.2	501
		0.804	4.17	9.62	39.2	513
		0.743	4.48	9.68	38.4	500
	5	1.22	5.16	11.0	39.9	492
		1.01	5.24	8.87	37.4	511
		1.07	5.46	9.94	42.7	502
		1.12	5.46	11.6	40.8	564
	6	1.25	3.74	7.44	40.1	617
		1.21	3.83	7.29	40.1	565
		1.08	3.63	7.01	36.6	572
		1.14	3.89	7.84	41.9	606
	7	0.932	4.95	8.35	43.8	488
		0.949	4.94	10.2	39.5	526
		0.951	5.31	9.41	49.5	524
		1.03	5.01	10.03	42.0	551
	8	1.19	5.10	11.8	43.0	490
		1.20	5.15	12.0	43.9	628**
		1.14	5.63	11.2	44.7	624**
		1.15	4.82	11.3	44.8	503

项目	实验室	水平 (q=5) (单位: $\mu\text{g/kg}$)				
		1	2	3	4	5
PCB101	1	0.967	4.86	8.44	42.2	460
		0.982	4.82	9.32	38.2	459
		1.00	5.33	9.74	42.8	483
		0.972	5.42	9.32	39.8	482
	2	0.807	4.24	8.42	44.8	467
		0.852	3.93	8.27	39.0	421
		0.792	4.49	8.28	41.3	424
		0.798	4.34	8.27	48.8	394
	3	0.835	4.65	9.51	38.4	527
		0.756	4.57	9.32	37.4	529
		0.740	4.59	9.36	37.3	531
		0.651	4.66	9.36	35.6	520
	4	0.762	4.33	10.2	39.8	477
		0.974	3.93	9.49	40.4	460
		0.835	4.07	10.4	40.5	484
		0.742	4.49	10.2	38.9	477
	5	1.06	4.94	11.0	39.4	467
		0.975	4.90	9.66	38.0	480
		0.985	5.08	11.0	40.4	456
		1.02	5.14	11.9	41.4	489
	6	1.18	3.76	8.13	44.7	588
		1.04	4.08	8.07	48.9	560
		0.903	3.99	7.53	43.6	561
		1.09	4.20	8.91	45.0	594
	7	0.953	5.65	8.18	46.8	418
		0.961	5.70	9.19	43.1	444
		1.01	5.97	8.54	47.0	442
		1.05	5.73	8.93	43.7	449
	8	1.07	5.57	12.1	48.5	481
		1.07	5.80	12.3	49.4	619**
		1.00	5.25	11.6	49.8	614**
		1.02	5.66	11.8	51.2	493

项目	实验室	水平 (q=5) (单位: $\mu\text{g/kg}$)				
		1	2	3	4	5
顺式-氯丹	1	1.03	5.26	8.72	40.7	493
		1.01	5.26	9.32	39.5	493
		1.01	5.90	9.26	39.1	514
		1.09	5.56	8.05	39.3	502
	2	0.937	4.66	7.67	50.4	459
		0.951	4.56	9.52	48.7	387
		0.939	4.68	9.26	44.5	413
		0.951	4.80	9.46	50.5	384
	3	0.970	3.86	7.21	35.4	389
		0.944	3.79	7.04	35.5	389
		0.949	3.81	7.17	35.7	391
		0.943	3.75	7.08	35.4	394
	4	0.804	4.30	10.1	37.7	524
		0.870	4.02	9.03	39.1	494
		0.760	4.18	9.51	39.3	507
		0.734	4.51	9.53	38.0	492
	5	1.27	5.23	11.0	39.9	483
		1.02	5.25	8.73	36.8	501
		1.05	5.58	9.76	42.4	496
		1.14	5.41	11.6	40.3	554
	6	1.20	3.63	7.43	40.5	607
		1.08	3.71	7.38	40.9	571
		1.14	3.59	7.06	37.0	575
		1.25	3.91	7.92	35.7	605
	7	0.920	4.80	8.45	42.1	474
		0.926	4.93	10.3	37.9	511
		1.00	5.32	9.48	47.2	508
		1.04	5.02	10.11	39.9	531
	8	1.14	4.98	11.8	43.2	477
		1.15	5.05	11.8	44.2	614**
		1.01	5.32	11.0	44.5	610**
		1.10	4.32	11.2	45.4	490

项目	实验室	水平 (q=5) (单位: µg/kg)				
		1	2	3	4	5
<i>p,p'</i> -DDE	1	0.936	4.85	8.23	41.5	453
		0.946	4.74	7.74	40.7	449
		0.906	5.33	8.54	40.6	468
		1.01	5.05	7.94	42.6	445
	2	1.11	5.43	8.90	52.1	514
		1.12	5.07	9.73	54.6	518
		1.11	4.55	9.31	50.2	527
		1.11	5.35	9.92	54.0	537
	3	1.11	3.50	7.16	35.1	379
		1.14	3.61	7.09	36.1	380
		1.13	3.63	7.18	35.9	384
		1.12	3.62	7.37	35.6	387
	4	0.801	4.50	9.63	39.5	409
		0.901	4.04	8.05	40.9	388
		0.897	4.25	9.05	40.6	400
		0.848	4.54	9.33	40.4	386
	5	1.14**	5.06	10.7	35.0	410
		0.941	4.95	8.36	38.3	415
		0.956	5.04	9.56	43.4	409
		1.04	4.95	9.02	41.9	449
	6	1.21	3.59	7.58	41.4	590
		0.971**	3.78	7.54	44.0	556
		1.23	3.63	7.10	38.4	558
		1.25	3.84	7.00	37.4	588
	7	0.819	4.45	9.05	43.0	471
		0.808	4.30	9.36	38.4	517
		0.897	4.76	8.34	48.2	513
		0.895	4.44	8.91	41.2	544
	8	1.11	4.98	11.8	42.5	528
		1.12	4.98	11.7	43.4	555
		1.08	5.09	11.1	43.6	567
		1.09	4.99	11.2	44.9	530

项目	实验室	水平 (q=5) (单位: $\mu\text{g/kg}$)				
		1	2	3	4	5
狄氏剂	1	1.09	5.38	8.32	40.9	482
		1.13	5.62	8.42	41.9	477
		1.11	6.07	8.47	40.8	482
		1.10	5.77	7.55	43.1	472
	2	0.937	4.87	8.10	49.8	493
		0.994	5.04	10.1	54.2	490
		1.00	5.15	9.79	52.8	490
		1.03	5.52	10.1	49.3	491
	3	0.970	3.73	7.01	35.7	395
		0.921	3.87	7.07	36.2	394
		0.920	3.91	7.07	36.0	404
		0.915	3.84	7.00	35.8	401
	4	0.795	4.40	9.60	39.2	490
		0.932	3.91	8.20	41.0	465
		0.809	4.08	8.60	41.4	470
		0.726	4.48	9.31	41.0	461
	5	1.20	5.41	11.1	35.4	449
		1.11	5.39	7.98**	38.9	458
		1.10	5.85	8.73	42.6	454
		1.17	5.57	10.9	41.9	498
	6	1.09	3.65	7.56	39.9	613
		0.891	3.91	7.48	41.7	579
		1.08	3.72	7.15	37.7	583
		1.07	3.88	8.04	35.1	611
	7	0.892	4.79	8.06	41.9	497
		0.880	4.69	8.95	37.7	539
		0.985	5.11	8.08	47.2	537
		0.984	4.80	8.72	41.5	570
	8	1.02	5.13	12.8	45.6	588
		1.03	5.21	12.7	46.6	608
		1.00	5.02	11.9	46.7	565
		1.01	5.11	12.0	48.2	575

项目	实验室	水平 (q=5) (单位: µg/kg)				
		1	2	3	4	5
异狄氏剂	1	1.29	6.31	9.55	60.5	607
		1.28	6.42	9.10	56.7	503
		1.31	6.48	10.1	51.7	548
		1.28	6.66	7.87	56.4	609
	2	1.16	5.30	10.5	55.0	542
		1.17	5.35	11.1	56.0	483
		1.14	5.65	10.8	48.7	481
		1.05	5.71	11.3	52.4	433
	3	1.17	5.94	11.3	46.2	460
		1.15	5.73	10.7	48.0	464
		1.10	6.03	10.7	48.0	471
		1.16	5.88	10.7	47.1	470
	4	0.863	4.86	9.86	53.6	575
		0.916	3.94	9.82	54.3	524
		0.765	4.11	10.3	54.2	580
		0.725	4.49	9.89	55.0	621
	5	1.26	6.34	11.9	48.2	633
		1.29	6.57	10.5	53.7	612
		1.29	6.45	10.5	61.2	544
		1.12	7.24	10.2	58.5	543
	6	1.29	3.52	7.08	40.0	617
		1.03	3.66	7.01	41.1	580
		1.13	3.63	7.26	37.4	577
		1.18	3.98	8.21	44.5	615
	7	0.850	5.18	8.17	41.8	532
		0.851	5.13	8.78	37.9	588
		0.963	5.57	8.26	48.1	567
		0.940	5.06	8.48	41.4	506
	8	1.07	5.81	12.3	38.8	579
		1.08	5.78	12.3	38.8	602
		1.05	5.21	12.1	38.1	582
		1.07	5.35	12.0	40.0	563

项目	实验室	水平 (q=5) (单位: $\mu\text{g/kg}$)				
		1	2	3	4	5
PCB118	1	1.11	4.56	8.73	44.5	522
		0.890	3.97	8.92	40.5	470
		1.05	4.63	10.9	39.0	522
		0.849	4.56	8.35	38.2	560
	2	1.03	5.17	7.66	47.8	425
		1.09	5.14	8.57	48.3	443
		1.07	5.09	8.3	43.9	453
		1.07	5.19	8.58	46.6	408
	3	1.13	4.06	8.17	36.9	428
		1.15	3.94	8.11	37.8	428
		1.14	4.11	8.0	38.3	435
		1.15	4.02	7.91	38.4	431
	4	0.839	5.19	9.76	36.8	498
		1.08	4.26	9.81	37.7	473
		1.06	4.58	11.2	39.7	520
		0.895	5.30	8.70	39.4	548
	5	0.992	4.28	9.05	39.8	537
		1.00	4.42	10.7	40.6	518
		0.949	4.30	11.6	48.8	474
		0.941	4.56	10.8	38.9	473
	6	1.15	3.53	7.48	44.3	601
		0.963	3.92	7.44	50.0	563
		0.975	4.24	7.84	43.1	568
		1.27	4.13	8.37	43.4	599
	7	1.00	5.54	8.17	45.6	421
		0.956	5.54	9.00	42.1	448
		0.995	5.75	8.19	47.3	445
		1.07	5.64	8.66	42.8	454
	8	0.790	5.22	11.4	45.4	481
		0.800	5.22	11.5	45.8	508
		0.760	5.51	10.8	46.1	517
		0.790	5.31	10.7	50.2	498

项目	实验室	水平 (q=5) (单位: $\mu\text{g/kg}$)				
		1	2	3	4	5
<i>p,p'</i> -DDD	1	1.00	4.47	7.92	42.7	527
		0.798	4.12	7.67	38.5	510
		0.909	4.47	8.25	37.6	481
		0.932	4.67	7.34	34.8	525
	2	1.07	4.06	10.1	48.4	494
		1.12	4.04	9.77	45.5	526
		0.871	5.01	9.55	38.6	524
		1.08	4.80	9.78	48.4	494
	3	0.970	4.04	7.78	36.5	368
		0.982	3.99	7.61	37.8	367
		0.980	4.08	7.66	38.1	368
		0.978	4.15	7.65	37.9	375
	4	0.758	4.29	7.95	36.8	482
		0.877	4.01	8.04	38.2	469
		0.777	4.17	8.46	38.1	480
		0.729	4.51	7.77	40.4	519
	5	1.29	4.12	9.20	38.3	539
		0.897	4.29	8.41	35.9	505
		0.921	4.30	8.66	42.2	454
		1.04	4.57	7.99	36.3	462
	6	1.29	4.10	8.42	38.7	589
		1.16	4.34	8.31	42.5	557
		1.27	4.26	7.74	37.8	560
		1.05	4.35	7.08	38.5	587
	7	0.912	4.47	8.97	38.5	477
		0.846	4.25	10.2	34.6	525
		0.969	4.73	9.05	46.3	518
		0.937	4.49	9.75	41.6	550
	8	1.16	4.70	12.4	47.3	542
		1.18	4.74	12.5	48.0	546
		1.13	5.03	12.1	48.8	539
		1.18	5.33	11.9	53.3	527

项目	实验室	水平 (q=5) (单位: $\mu\text{g/kg}$)				
		1	2	3	4	5
<i>o,p'</i> -DDT	1	1.17	6.12	9.07	48.2	519
		1.00	5.65	8.89	41.8	490
		1.15	5.89	9.50	38.1	490
		1.31	5.87	7.47	38.8	534
	2	1.01	5.00	7.86	49.4	487
		1.13	4.80	10.6	50.5	514
		1.12	4.74	10.1	46.2	502
		1.29	5.73	10.1	40.9	487
	3	1.07	3.64	7.62	36.6	368
		1.05	3.61	7.62	35.8	368
		1.01	3.73	7.56	35.5	378
		1.03	3.82	6.27	35.4	377
	4	0.882	4.21	9.23	40.5	496
		0.860	3.78	9.22	37.1	482
		0.770	3.93	9.76	40.0	508
		0.713	4.28	8.93	38.0	543
	5	1.21	6.00	10.4	37.9	552
		1.08	6.06	9.54	37.2	528
		1.23	5.77	10.0	46.4	475
		1.10	5.99	9.40	38.9	475
	6	1.04	4.23	8.08	38.5	552
		0.885	4.04	7.01	39.1	608
		1.18	3.89	7.00	40.8	603
		0.938	3.92	8.27	35.2	546
	7	0.981	5.00	8.40	43.7	482
		0.948	4.83	9.11	38.7	524
		1.00	5.33	8.17	49.9	520
		1.07	4.96	8.74	41.9	549
	8	1.03	5.51	12.3	40.8	593
		1.04	5.53	12.2	40.7	612
		0.930	5.64	11.4	40.9	596
		0.980	5.57	11.1	45.5	579

项目	实验室	水平 (q=5) (单位: $\mu\text{g/kg}$)				
		1	2	3	4	5
PCB153	1	0.985	4.79	10.2	42.7	543
		0.857	4.08	9.55	40.2	478
		0.927	5.27	11.2	37.8	520
		0.964	4.91	8.82	37.8	592
	2	0.890	5.36	7.58	54.1	469
		0.960	5.37	9.18	44.5	383
		0.926	4.15	8.49	44.2	414
		0.976	5.15	9.10	44.4	377
	3	1.04	4.15	7.19	40.6	392
		1.02	3.86	7.27	40.8	396
		1.01	3.94	7.30	40.5	405
		1.01	3.97	7.65	40.6	404
	4	0.785	4.79	10.8	41.4	530
		0.969	4.21	10.7	36.9	497
		0.979	4.41	11.5	39.0	541
		0.852	4.83	9.52	37.4	596
	5	0.954	4.09	10.2	36.8	599
		0.921	4.44	11.9	37.0	562
		0.946	4.67	11.8	43.5	516
		0.905	4.85	11.4	37.9	516
	6	1.19	3.58	8.19	43.8	605
		0.938	3.94	8.16	48.1	563
		1.09	4.02	7.58	43.0	569
		0.939	3.93	7.04	44.4	601
	7	0.972	5.94	8.25	46.4	431
		0.940	5.71	8.88	42.8	459
		0.948	5.17	8.20	47.5	458
		1.02	5.90	8.58	43.5	463
	8	1.35	5.96	10.9	44.0	517
		1.37	5.81	11.2	44.0	522
		1.10	5.43	10.5	44.3	529
		1.18	5.67	10.3	50.0	510

项目	实验室	水平 (q=5) (单位: µg/kg)				
		1	2	3	4	5
<i>p,p'</i> -DDT	1	1.19	6.13	9.58	50.4	422
		1.23	5.43	7.51	47.4	433
		1.12	6.22	7.5	38.2	386
		1.58	6.43	7.51	42.5	445
	2	1.12	4.20	9.87	41.2	415
		1.07	4.07	9.41	45.2	413
		1.07	4.35	7.90	42.5	406
		0.865	4.60	9.19	44.8	373
	3	1.13	4.13	7.66	36.1	362
		1.10	4.05	7.77	38.0	360
		1.01	4.11	7.66	37.9	368
		1.09	4.13	7.68	38.1	377
	4	0.819	4.24	8.60	45.0	374
		0.878	4.06	7.60	39.6	433
		1.03	4.00	7.75	42.8	392
		0.812	4.49	7.74	39.7	425
	5	1.29	6.30	8.98	39.6	430
		1.21	6.97	7.69	36.9	423
		1.35	5.82	7.98	44.6	359
		1.41	6.78	7.62	41.1	352
	6	1.26	3.79	7.07	35.4	481
		1.02	4.60	7.09	37.5	459
		1.26	3.56	7.92	36.4	444
		1.14	3.53	8.37	35.1	474
	7	0.883	4.82	8.14	38.3	543
		0.817	4.50	9.58	32.9	515
		1.04	5.11	8.34	44.7	501
		0.943	4.76	9.06	40.5	464
	8	1.22	5.83	12.1	37.5	462
		1.22	5.73	11.9	36.8	480
		0.985	5.22	11.1	36.9	465
		1.03	5.11	10.9	41.3	447

项目	实验室	水平 (q=5) (单位: $\mu\text{g/kg}$)				
		1	2	3	4	5
PCB138	1	0.801	4.12	8.55	49.1	521
		0.905	4.00	8.39	40.4	448
		0.908	3.91	10.0	39.7	514
		0.739	4.04	7.74	42.8	550
	2	0.864	4.34	7.90	50.7	494
		0.855	4.12	9.31	45.3	481
		0.779	4.29	9.32	40.2	471
		0.730	4.06	9.64	46.6	464
	3	1.14	4.01	7.27	36.6	423
		1.13	4.01	7.20	36.4	427
		1.12	4.14	7.33	36.7	425
		1.11	4.17	7.35	36.4	430
	4	0.798	5.18	9.69	37.0	497
		0.836	4.29	9.59	38.9	464
		1.11	4.51	10.7	40.1	525
		1.00	5.03	8.59	40.7	552
	5	0.912	3.64	9.44	37.9	555
		0.853	3.63	10.8	38.6	536
		0.824	3.96	11.4	49.4	479
		0.908	4.08	10.8	38.0	474
	6	1.10	3.74	7.63	41.8	595
		1.02	3.81	7.59	46.0	577
		0.860	4.23	7.12	39.9	577
		0.953	4.13	7.03	39.7	597
	7	0.909	5.52	8.04	44.9	441
		0.853	5.27	9.37	41.3	471
		0.911	5.76	8.50	48.1	468
		0.954	5.47	9.02	43.5	478
	8	0.860	5.22	11.2	42.0	531
		0.860	5.15	11.3	42.1	520
		0.780	5.23	10.4	44.0	525
		0.810	5.72	10.3	48.4	512

项目	实验室	水平 (q=5) (单位: $\mu\text{g/kg}$)				
		1	2	3	4	5
PCB180	1	0.909	5.18	7.08	42.2	523
		0.936	4.85	7.61	37.8	458
		0.994	5.37	7.48	36.6	451
		1.03	4.74	7.74	38.3	496
	2	0.904	5.20	9.49	50.0	463
		0.968	5.26	9.71	50.4	449
		0.957	5.26	9.0	46.7	444
		1.00	5.35	9.45	49.1	419
	3	0.755	4.28	7.52	39.0	519
		0.752	4.35	7.54	41.3	541
		0.779	4.36	7.65	41.0	522
		0.796	4.30	7.54	40.6	526
	4	0.854	4.49	7.31	38.9	486
		0.905	4.18	8.00	39.4	464
		0.831	4.36	7.83	42.2	469
		0.790	4.59	7.59	37.0	503
	5	1.10	5.32	9.44	35.3	510
		0.922	5.25	8.39	35.8	486
		1.01	5.11	8.17	40.9	469
		1.02	4.96	7.55	37.5	449
	6	1.15	3.86	7.90	41.5	605
		1.03	4.03	7.72	45.0	576
		1.18	4.00	7.18	40.3	574
		1.21	4.17	8.20	39.4	602
	7	1.01	5.43	8.60	45.1	442
		0.930	5.09	10.7	41.4	474
		0.979	5.60	9.57	47.2	471
		1.02	5.33	10.2	43.1	480
	8	0.900	5.91	11.3	47.3	510
		0.880	5.68	11.6	48.4	521
		0.880	5.34	10.5	48.6	509
		0.880	5.82	10.6	48.9	499

项目	实验室	水平 (q=5) (单位: $\mu\text{g/kg}$)				
		1	2	3	4	5
灭蚁灵	1	0.979	4.52	7.50	42.4	427
		0.930	4.24	7.16	39.0	362**
		0.776	4.65	7.55	36.5	391
		0.840	4.55	7.10	39.4	444
	2	0.944	4.84	8.09	42.7	444
		0.961	4.74	8.59	42.5	422
		0.904	4.91	7.95	42.1	432
		0.912	5.09	8.05	42.0	421
	3	0.751	3.62	7.79	35.5	371
		0.745	3.69	7.88	36.1	391
		0.748	3.70	7.96	36.2	373
		0.766	3.89	8.12	36.3	385
	4	0.691	4.38	7.04	41.2	417
		0.811	4.09	7.05	38.5	390
		0.726	4.35	6.99	37.8	414
		0.708	4.59	7.85	37.7	430
	5	0.945	5.01	7.70	38.5	416
		0.955	4.76	7.23	36.0	436
		0.808	4.45	7.44	40.1	417
		0.938	4.54	7.59	36.8	407
	6	1.18	3.76	7.59	38.4	608
		0.921	4.08	7.23	35.2	590
		1.10	4.05	7.92	40.0	579
		1.03	4.45	7.07	35.1	607
	7	0.913	4.93	8.22	46.2	470
		0.855	4.67	9.35	42.6	505
		0.923	5.10	8.50	47.1	502
		0.987	4.77	8.97	43.3	509
	8	0.980	5.56	10.2	46.0	478
		0.980	5.57	11.3	47.5	490
		0.980	5.13	9.49	47.9	484
		0.990	5.88	10.6	48.3	472

A-2 GPC+SPE 净化法原始数据

项目	实验室	水平 (q=5) (单位: µg/kg)				
		1	2	3	4	5
α -六六六	1	1.75	4.00	8.70	47.8	543
		2.25	4.19	11.2	45.7	564
		1.69	4.32	10.3	52.1	563
		1.93	3.88	10.4	48.7	561
	2	1.56	4.24	7.76	37.3	390
		1.58	4.19	8.02	36.8	399
		1.50	3.82	7.78	37.0	388
		1.59	3.97	7.88	38.4	412
	3	1.44	3.77	7.65	35.4	365
		1.49	3.69	7.63	37.5	363
		1.52	3.74	7.78	36.1	361
		1.50	3.80	7.92	35.6	366
	4	1.41	4.41	9.54	42.4	576
		1.55	4.00	10.7	48.4	563
		1.65	3.83	7.92	48.3	563
		1.67	4.07	10.2	52.0	568
	5	1.58	4.50	7.84	36.2	608
		1.63	4.42	9.76	50.9	563
		1.90	4.29	8.00	51.8	576
		2.01	4.70	10.7	48.9	561
	6	1.88	6.03**	11.4	39.1	625
		1.82	6.16**	10.3	54.2	593
		1.88	4.59	11.4	52.4	632
		1.92	4.12	7.25	58.6	594
	7	1.63	4.03	7.17	42.3	437
		1.71	3.88	7.72	42.4	412
		1.76	4.02	7.46	45.4	473
		1.93	3.72	7.76	38.4	474
	9	1.76	3.89	7.79	30.0	521
		1.77	3.77	6.92	30.4	489
		2.08	4.19	6.87	32.6	498
		1.70	3.51	6.46	31.9	475

项目	实验室	水平 (q=5) (单位: µg/kg)				
		1	2	3	4	5
六氯苯	1	1.61	4.14	7.76	44.3	524
		1.86	4.11	8.56	43.0	528
		1.51	4.14	9.70	46.4	514
		1.77	3.84	8.92	43.5	516
	2	1.66	4.75	7.56	35.7	430
		1.47	4.20	8.93	38.5	428
		1.53	4.05	7.36	39.3	417
		1.53	4.13	7.41	40.8	436
	3	1.73	3.71	8.26	35.7	356
		1.74	3.84	8.28	35.5	355
		1.79	3.74	8.01	36.2	357
		1.82	3.80	7.97	35.7	357
	4	1.41	4.26	8.34	40.0	495
		1.34	3.82	9.13	44.5	515
		1.52	3.59	7.48	43.6	488
		1.45	3.67	9.05	45.7	502
	5	1.45	4.44	7.42	36.5	480
		1.51	4.56	8.87	44.2	475
		1.66	4.49	7.54	45.0	502
		1.70	4.46	9.23	44.7	515
	6	1.69	5.51	10.9	40.6	627
		1.84	5.30	10.2	47.1	591
		2.06	4.22	10.3	52.4	622
		1.97	4.62	7.08	61.0**	612
	7	2.03	3.88	7.56	44.7	436
		2.09	4.28	8.17	45.0	413
		2.01	4.63	7.26	47.9	467
		2.07	3.97	7.26	43.3	467
	9	1.40	3.73	7.64	36.4	500
		1.52	3.55	7.45	36.8	467
		1.79	3.21	7.47	33.8	485
		1.42	3.71	6.60	33.3	459

项目	实验室	水平 (q=5) (单位: $\mu\text{g/kg}$)				
		1	2	3	4	5
β -六六六	1	2.18	4.88	8.68	43.9	516
		2.00	4.94	11.0	44.4	527
		1.98	4.28	10.6	46.7	522
		2.11	4.15	9.64	47.9	544
	2	1.96	4.70	9.43	43.9	421
		1.85	4.73	7.72	43.8	427
		2.00	4.67	9.42	41.7	403
		2.05	4.50	9.46	42.8	427
	3	1.68	3.95	8.21	41.5	418
		1.66	3.76	8.20	40.5	425
		1.66	3.78	8.34	39.3	422
		1.71	3.70	8.27	39.2	414
	4	1.76	6.37	9.16	41.6	543
		1.67	5.14	10.8	44.7	528
		1.86	4.52	8.21	46.2	534
		1.87	4.77	9.76	47.9	543
	5	2.04	5.50	7.99	35.2	572
		1.99	4.58	9.66	48.0	547
		1.88	4.59	8.42	49.1	544
		1.69	4.93	9.86	45.6	532
	6	2.08	6.45	13.3	39.6	659
		2.07	6.33	9.36	42.7	716
		2.06	5.88	9.94	49.1	700
		2.26	5.40	9.43	51.4	649
	7	2.23	3.70	8.40	39.4	428
		2.05	4.33	8.47	38.9	410
		2.14	3.64	8.38	41.0	507
		2.09	4.04	8.06	38.8	476
	9	1.66	5.08	7.47	46.9	531
		1.62	4.41	8.09	43.7	488
		2.02	4.98	7.80	47.4	513
		1.69	4.28	7.55	44.9	479

项目	实验室	水平 (q=5) (单位: $\mu\text{g/kg}$)				
		1	2	3	4	5
γ -六六六	1	1.53	3.74	7.21	47.2	541
		1.51	3.65	8.67	45.0	554
		1.34	3.55	7.84	51.0	557
		1.52	3.84	8.13	48.6	570
	2	2.02	4.63	9.62	49.0	437
		2.00	4.53	10.3	50.1	447
		1.85	4.59	9.73	46.4	482
		2.04	4.38	9.71	47.6	452
	3	1.69	3.88	7.56	36.9	387
		1.68	3.94	7.42	36.4	388
		1.69	3.97	7.22	37.5	387
		1.67	3.97	7.05	37.9	392
	4	1.47	4.63	7.67	42.8	583
		1.50	4.17	8.26	47.6	559
		1.55	3.87	6.16	48.5	572
		1.58	4.25	7.89	52.5	577
	5	1.43	4.16	7.87	36.9	626
		1.57	3.97	7.38	52.1	588
		1.57	3.57	7.45	53.9	583
		1.36	4.71	8.41	48.0	564
	6	2.46	6.28*	11.0	39.0	637
		2.34	5.61	9.18	44.6	626
		1.68**	5.00	7.88	50.0	595
		2.07	5.34	7.74	56.7	647
	7	1.81	4.15	8.91	44.8	438
		1.76	4.21	9.35	44.5	413
		1.82	4.30	8.11	43.6	484
		1.84	3.91	7.95	45.7	487
	9	1.63	4.06	8.20	33.4	531
		1.78	4.10	6.27	33.3	500
		1.88	4.50	6.50	36.0	515
		1.62	3.87	6.49	35.4	482

项目	实验室	水平 (q=5) (单位: $\mu\text{g/kg}$)				
		1	2	3	4	5
δ -六六六	1	2.01	4.48	9.54	43.7	527
		2.26	4.46	11.0	42.4	523
		2.07	4.86	11.0	38.6	541
		2.21	5.68	10.4	37.8	555
	2	1.85	5.52	9.29	43.1	458
		1.94	4.82	9.22	47.4	466
		2.04	4.85	9.46	45.6	468
		2.01	4.66	10.1	48.4	452
	3	2.03	4.03	7.55	37.3	410
		2.06	4.38	8.04	37.6	410
		2.03	3.96	8.26	38.6	407
		1.98	4.04	8.24	38.6	414
	4	1.47	5.11	9.96	40.4	575
		1.53	4.39	11.0	44.6	535
		1.70	4.09	8.91	45.2	557
		1.42	4.63	10.5	50.1	565
	5	1.71	5.14	9.33	43.0	623
		2.18	4.85	10.2	48.0	573
		2.43	5.25	8.48	51.6	575
		2.41	5.79	10.8	45.5	548
	6	2.39	6.20	13.0**	39.4	639
		2.77	5.11	11.6	44.1	607
		2.07	6.08	15.7	49.6	619
		1.83	5.85	10.5	53.8	620
	7	1.91	4.52	8.25	48.2	414
		1.89	4.45	9.12	48.3	384
		2.27	4.80	8.87	44.6	487
		1.91	4.18	10.3	37.3	477
	9	1.81	4.11	8.00	45.1	532
		1.76	4.51	7.73	42.5	479
		2.19	4.90	8.37	46.1	522
		1.82	4.44	8.34	43.8	481

项目	实验室	水平 (q=5) (单位: µg/kg)				
		1	2	3	4	5
PCB28	1	2.26	4.89	10.8	44.4	476
		2.14	5.65	12.2	42.6	468
		2.38	4.38	11.8	45.1	475
		2.07	5.61	11.8	43.3	474
	2	1.79	4.74	9.61	42.1	445
		2.06	4.81	7.69	44.8	434
		2.03	4.50	9.72	42.1	389
		2.04	4.29	9.67	42.8	436
	3	2.01	4.61	8.33	40.0	335
		1.99	4.73	8.12	41.2	333
		2.01	4.51	8.49	40.8	346
		2.12	4.54	8.45	41.3	352
	4	1.69	4.49	11.3	41.1	446
		1.58	4.16	12.0	44.1	464
		1.77	3.90	10.8	43.5	441
		1.66	4.22	11.7	44.7	456
	5	1.67	4.23	9.78	38.9	429
		2.07	3.89	11.5	44.3	420
		2.23	4.64	11.8	44.2	451
		2.11	4.64	12.0	43.9	471
	6	1.91	5.73	11.9	45.1	567
		2.34	6.24	9.51	53.5	548
		2.56	5.79	9.50	43.2	600
		2.33	6.48	10.0	54.6	599
	7	1.81	4.83	9.41	44.2	399
		1.91	4.43	9.84	43.8	370
		1.95	4.58	10.4	35.8	442
		1.88	4.31	8.66	36.7	444
	9	1.74	3.92	8.49	38.2	518
		1.83	4.14	8.06	40.9	484
		2.07	4.64	7.89	40.7	505
		1.76	4.04	7.42	39.4	473

项目	实验室	水平 (q=5) (单位: $\mu\text{g/kg}$)				
		1	2	3	4	5
七氯	1	1.95	5.66	9.41	42.5	547
		2.00	5.96	11.3	41.3	569
		1.81	5.90	11.0	45.2	578
		1.95	5.28	11.0	42.4	561
	2	1.87	5.10	11.4	51.9	449
		2.23	5.22	10.7	54.2	448
		2.05	5.42	10.5	47.5	432
		2.00	5.11	10.5	49.7	453
	3	2.05	4.40	8.36	38.1	462
		2.04	4.22	8.23	37.8	457
		2.00	4.58	8.49	37.9	462
		1.99	4.55	8.31	38.0	461
	4	1.55	5.10	10.2	39.9	568
		1.69	4.53	11.1	42.9	569
		1.55	4.31	8.78	42.7	565
		1.78	4.47	11.0	45.6	565
	5	1.74	6.18	8.78	37.4	589
		1.70	5.62	10.6	44.1	553
		1.82	5.88	8.77	45.9	568
		1.95	5.98	11.4	43.2	570
	6	1.81	5.33	11.9	39.7**	607
		1.65	4.67	9.4	44.8	640
		1.76	4.35	10.9	49.9	610
		1.94	4.35	7.85	55.9	648
	7	2.19	4.72	7.85	47.3	442**
		2.09	5.12	8.55	44.9	393**
		1.69	5.37	7.72	40.1	530
		2.14	4.60	7.15	41.3	561
	9	1.67	4.58	8.45	36.4	541
		1.75	4.02	7.98	40.0	512
		2.09	4.80	7.83	39.3	529
		1.87	4.01	7.19	37.5	499

项目	实验室	水平 (q=5) (单位: µg/kg)				
		1	2	3	4	5
PCB52	1	1.97	4.00	8.45	49.9	486
		2.35	5.26	9.64	47.7	489
		2.83	5.32	8.33	54.6	487
		2.41	4.76	10.6	51.3	487
	2	1.98	5.00	7.66	49.0	430
		1.71	4.61	8.66	47.1	420
		1.88	4.62	9.59	45.8	414
		1.88	4.31	7.95	47.2	428
	3	1.75	4.99	7.78	42.6	351
		1.77	4.78	7.86	42.8	356
		1.75	5.36	7.77	43.5	363
		1.81	5.40	7.73	42.8	367
	4	1.82	4.93	9.54	47.5	451
		1.68	4.50	8.98	50.5	471
		1.84	4.25	8.08	48.9	448
		1.77	4.54	9.24	55.1	461
	5	1.93	5.06	8.70	43.7	439
		2.10	4.99	9.38	50.1	433
		2.44	4.72	7.47	55.5	457
		1.92	4.42	9.10	51.2	476
	6	2.38	5.97	12.4	52.2	594
		2.21	5.44	9.24	56.6	628
		2.06	5.42	9.46	61.2	627
		2.40	5.51	12.3	67.2	583
	7	1.82	5.04	10.4	59.6	456
		1.77	4.99	11.0	58.3	401**
		1.78	5.75	11.4	49.0	492
		1.79	5.11	9.78	49.5	498
	9	1.71	4.16	8.11	42.6	528
		1.77	4.31	7.98	42.9	485
		1.99	4.82	7.93	43.4	515
		1.72	4.26	7.81	41.9	473

项目	实验室	水平 (q=5) (单位: $\mu\text{g/kg}$)				
		1	2	3	4	5
艾氏剂	1	1.97	5.62	9.41	42.0	522
		2.14	5.28	11.9	39.3	528
		2.02	5.39	10.8	43.2	531
		2.19	5.13	11.1	40.6	532
	2	1.72	5.61	10.2	51.7	518
		2.09	5.21	9.86	50.4	491
		1.72	5.17	9.89	49.1	504
		2.13	5.12	10.2	51.0	505
	3	1.74	3.97	8.00	35.3	373
		1.73	4.12	8.01	36.2	375
		1.74	3.88	8.21	36.4	379
		1.72	3.86	8.13	35.6	381
	4	1.48	4.82	10.3	38.4	516
		1.47	4.08	11.3	41.6	530
		1.63	3.81	8.13	40.9	520
		1.59	4.14	10.9	43.0	524
	5	1.89	5.74	8.85	36.3	510
		1.91	5.09	10.4	42.4	509
		2.19	5.80	7.42	42.9	516
		2.15	5.73	11.3	41.3	532
	6	1.75	5.45	11.5	39.6	623
		1.72	4.20	9.40	45.1	643
		1.66	4.62	11.3	50.4	619
		1.80	4.52	8.18	46.4	639
	7	2.28	3.98	8.07	42.6	418**
		2.08	3.86	8.48	41.8	429**
		2.18	4.22	8.24	42.1	479
		2.12	3.89	7.29	44.2	484
	9	2.02	4.74	7.99	37.3	510
		1.81	4.13	8.05	39.7	478
		2.15	4.83	8.01	38.1	496
		1.84	4.35	7.18	39.4	467

项目	实验室	水平 (q=5) (单位: µg/kg)				
		1	2	3	4	5
环氧七氯	1	2.11	5.57	11.2	43.3	499
		2.29	5.71	12.7	40.9	513
		2.11	5.70	11.9	45.9	516
		2.09	4.93	12.6	43.8	528
	2	1.85	4.83	10.2	47.1	502
		2.02	4.76	9.08	45.2	491
		1.50	4.77	10.0	45.1	484
		1.63	4.68	10.0	46.0	503
	3	1.47	4.42	7.58	38.9	416
		1.67	4.51	7.60	38.5	414
		1.66	4.25	7.73	38.8	415
		1.67	4.29	7.66	38.7	414
	4	1.85	5.06	11.9	39.5	538
		2.01	4.67	12.3	43.3	517
		1.93	4.33	9.46	43.6	544
		2.12	4.74	12.4	46.9	533
	5	2.03	5.99	10.5	35.2	577
		2.07	6.01	12.0	46.3	573
		2.16	5.74	8.40	48.0	538
		2.05	5.64	12.8	43.4	522
	6	1.94	5.52	12.2	38.0	629
		2.01	5.56	9.50	42.6	587
		1.76	4.82	9.03	48.6	601
		2.19	4.54	8.39	54.5	633
	7	2.13	3.76	8.36	42.9	409
		2.02	3.86	8.27	41.9	425
		2.00	3.84	7.29	40.4	479
		2.06	3.86	8.79	42.9	484
	9	2.57	5.12	7.19	38.4	519
		2.54	5.56	10.2	43.2	500
		2.21	4.49	7.85	38.6	538
		2.14	4.61	7.58	40.7	488

项目	实验室	水平 (q=5) (单位: $\mu\text{g/kg}$)				
		1	2	3	4	5
反式-氯丹	1	2.28	5.74	10.4	41.7	527
		2.44	5.96	12.4	37.7	523
		2.17	6.16	11.2	42.9	539
		2.45	5.45	12.6	39.9	547
	2	2.21	5.04	10.7	47.6	550
		2.16	4.95	9.62	41.6	535
		2.12	4.69	10.3	43.6	535
		2.23	4.93	9.67	46.3	544
	3	1.45	3.85	7.31	35.6	418
		1.66	3.82	7.04	35.9	415
		1.61	3.81	7.01	35.9	416
		1.61	3.83	6.96	36.2	421
	4	1.69	4.73	11.5	36.8	539
		1.59	4.52	11.8	41.0	533
		1.81	4.11	8.28	40.4	544
		1.61	4.52	11.6	43.5	543
	5	2.44	6.37	8.91	38.8	552
		2.36	5.98	11.3	43.0	549
		2.35	6.21	7.65	44.1	539
		2.26	6.10	10.9	40.3	543
	6	1.67	5.20	11.7	35.9	630
		1.72	5.42	8.31	40.5	542
		2.08	4.33	11.6	44.3	623
		1.82	5.44	8.66	50.3**	647
	7	2.09	3.88	9.40	40.9	415
		2.02	3.76	9.00	39.7	433
		2.06	3.70	8.30	39.6	495
		2.14	3.50	7.74	36.1	499
	9	1.79	4.03	8.50	47.2	534
		1.76	4.60	8.48	45.7	490
		1.98	4.87	8.42	47.4	519
		1.81	4.43	8.43	45.4	480

项目	实验室	水平 (q=5) (单位: $\mu\text{g/kg}$)				
		1	2	3	4	5
PCB101	1	2.02	4.55	9.86	44.2	499
		2.18	5.00	11.5	42.0	488
		1.72	4.81	10.6	44.6	497
		1.99	4.23	12.5	43.8	499
	2	1.78	5.25	8.98	46.1	464
		1.85	4.75	8.29	49.5	438
		1.62	4.93	7.97	44.5	432
		1.70	5.26	9.56	45.1	436
	3	1.84	3.60	9.21	38.4	461
		1.81	3.54	9.11	37.4	455
		1.84	3.76	9.21	37.3	477
		1.89	3.83	9.40	35.6	462
	4	1.74	4.79	11.2	41.8	488
		1.58	4.51	11.0	43.8	496
		1.77	4.20	8.91	43.0	479
		1.59	4.53	11.4	44.4	495
	5	1.93	5.15	8.74	39.8	472
		1.97	5.33	11.1	43.9	455
		2.28	4.95	9.08	44.1	485
		2.15	5.14	11.8	43.3	498
	6	2.49	5.91	10.7	43.1	609
		2.22	4.64	7.08	48.0	604
		1.79	4.94	8.65	56.3**	648
		2.07	4.65	7.34	50.2	590
	7	1.97	3.61	9.80	43.6	421
		1.95	3.56	9.49	42.8	441
		2.00	3.65	8.93	37.6	486
		2.01	3.42	8.43	36.6	487
	9	1.75	4.37	8.79	48.5	531
		1.76	4.57	8.76	47.1	492
		1.97	5.12	8.76	48.6	519
		1.76	4.50	8.79	46.6	482

项目	实验室	水平 (q=5) (单位: $\mu\text{g/kg}$)				
		1	2	3	4	5
顺式-氯丹	1	2.30	5.92	10.6	42.0	505
		2.48	6.15	12.8	37.8	507
		2.32	6.34	11.2	43.0	520
		2.45	5.37	12.7	39.9	526
	2	2.17	5.29	10.6	46.6	543
		2.17	4.96	10.2	49.7	529
		2.16	4.66	10.1	46.5	527
		2.14	4.92	9.60	46.3	536
	3	1.53	3.68	7.14	35.4	415
		1.45	3.62	7.47	35.5	420
		1.42	3.72	7.63	35.7	419
		1.42	3.76	7.56	35.4	419
	4	1.78	4.99	11.7	37.1	511
		1.68	4.59	12.0	41.2	515
		1.86	4.20	8.39	40.3	517
		1.71	4.60	12.0	43.3	519
	5	2.47	5.66	8.84	39.4	518
		2.27	6.19	11.3	42.8	515
		2.44	5.57	7.93	43.6	511
		2.54	5.50	11.8	40.4	523
	6	1.90	5.20	11.3	46.8	529
		1.83	5.47	9.28	41.8	590
		1.56	4.41	12.1	46.5	613
		1.64	4.82	7.67	52.9	516
	7	1.94	3.75	9.57	42.2	408
		1.69	3.70	9.16	41.1	436
		1.84	3.72	8.73	38.8	488
		2.00	3.46	7.94	39.7	492
	9	1.82	4.01	8.65	47.6	536
		1.81	4.67	8.36	45.9	493
		2.05	4.93	8.23	47.6	522
		1.82	4.39	8.44	45.6	485

项目	实验室	水平 (q=5) (单位: µg/kg)				
		1	2	3	4	5
<i>p,p'</i> -DDE	1	2.27	5.77	10.6	41.3	471
		2.44	5.94	12.9	35.8	559
		2.38	5.94	11.9	40.0	488
		2.43	5.11	13.0	38.1	503
	2	2.21	5.58	10.9	52.3	473
		2.23	5.00	9.9	49.0	459
		2.23	5.39	10.3	48.7	491
		2.10	5.09	9.75	51.3	467
	3	1.56	4.49	7.48	35.1	394
		1.78	4.52	7.43	36.1	395
		1.77	4.63	7.73	35.9	397
		1.77	4.70	7.75	35.6	396
	4	1.90	5.08	11.8	35.8	434
		1.59	4.65	12.4	39.6	435
		1.82	4.10	9.07	38.3	441
		1.60	4.55	12.6	40.5	447
	5	2.23	5.99	9.36	38.4	481
		2.42	6.00	11.9	40.9	477
		2.54	5.94	8.77	41.0	474
		2.59	5.35	10.3	37.9	493
	6	1.83	6.34	11.9	48.9	618
		1.90	6.14	8.10	45.1	582
		1.70	4.67	10.5	51.3	565
		1.83	5.69	8.08	48.0	512
	7	1.89	4.02	9.61	40.9	442
		1.82	3.95	9.02	39.4	438
		1.76	3.77	8.54	45.1	442
		1.99	3.66	7.88	41.9	446
	9	1.73	4.16	8.74	49.4	495
		1.73	4.59	8.69	47.8	460
		1.95	5.14	8.85	50.0	486
		1.75	4.60	8.73	47.4	449

项目	实验室	水平 (q=5) (单位: $\mu\text{g/kg}$)				
		1	2	3	4	5
狄氏剂	1	2.24	6.49	11.4	44.5	504
		2.46	6.49	12.2	41.2	505
		2.32	6.34	13.0	45.4	528
		2.43	5.30	13.1	44.5	550
	2	2.10	5.01	10.8	39.6	425
		1.99	4.44	9.84	46.9	462
		1.68	4.22	10.2	45.9	414
		1.84	4.38	9.52	48.3	438
	3	1.59	4.30	7.40	35.7	480
		1.67	4.27	7.73	36.2	485
		1.70	4.34	7.75	36.0	483
		1.69	4.39	7.71	35.8	482
	4	1.74	4.97	12.2	40.3	548
		1.57	4.52	10.1	43.9	522
		1.80	4.09	9.92	44.0	559
		1.58	4.54	12.2	47.0	549
	5	2.57	6.18	10.1	36.2	592
		2.40	6.08	12.6	46.7	590
		2.47	5.92	9.70	48.5	548
		2.67	6.04	10.8	43.3	539
	6	2.32	6.09	11.6	37.4	633
		2.20	5.80	8.64	40.7	617
		2.13	4.83	11.5	47.2	618
		2.34	6.34	7.81	52.4	526
	7	2.01	4.29	8.76	41.7	398
		2.22	4.24	8.42	40.4	428
		2.05	4.40	7.92	41.2	486
		2.07	3.97	7.22	37.9	490
	9	1.57	5.64	8.55	47.6	534
		1.60	4.77	7.90	47.2	489
		1.75	5.70	8.35	47.7	518
		1.62	4.82	8.36	45.4	477

项目	实验室	水平 (q=5) (单位: $\mu\text{g/kg}$)				
		1	2	3	4	5
异狄氏剂	1	2.49	6.22	10.5	48.3	594
		2.55	6.41	11.5	45.1	612
		2.30	6.45	11.4	45.6	635
		2.57	6.32	11.8	45.0	626
	2	2.09	4.77	11.6	52.3	441
		2.13	5.71	10.5	55.4	466
		1.83	5.52	10.9	50.8	382
		1.96	5.25	11.3	53.8	430
	3	2.15	5.16	9.79	46.2	533
		2.20	5.21	9.75	48.0	541
		2.20	5.26	9.42	48.0	557
		2.26	5.23	9.42	47.1	557
	4	2.08	6.93	11.1	40.8	623
		2.36	6.62	11.4	46.8	621
		2.14	5.86	11.3	47.7	635
		2.37	6.15	11.5	47.7	625
	5	2.53	6.34	12.4	36.6	652
		2.57	6.06	11.5	50.4	634
		2.46	5.83	10.3	49.7	623
		2.45	6.29	11.6	45.4	630
	6	1.71	5.33	11.9	38.6	642
		1.94	4.44	9.11	41.4	606
		1.80	4.56	12.1	47.4	580
		1.98	4.66	8.17**	54.0	528
	7	2.02	5.49	10.2	54.9	438
		2.08	5.43	9.79	51.9	412
		2.07	5.25	8.60	44.3	515
		2.01	4.95	7.84	49.7	501
	9	1.74	4.83	8.94	48.8	553
		1.61	4.98	8.34	46.4	523
		2.04	4.55	8.67	48.4	536
		1.66	4.38	8.82	47.2	504

项目	实验室	水平 (q=5) (单位: $\mu\text{g/kg}$)				
		1	2	3	4	5
PCB118	1	2.19	4.66	10.3	46.6	518
		2.13	4.71	10.9	44.9	535
		2.21	4.90	10.2	46.9	535
		2.29	3.83	10.2	45.8	526
	2	1.80	4.46	10.4	50.7	527
		2.06	4.73	8.46	53.3	539
		1.97	4.58	10.0	50.7	478
		1.93	4.42	9.89	51.1	515
	3	1.97	5.14	8.62	36.9	504
		1.97	5.14	8.57	37.8	506
		1.92	4.44	8.62	38.3	498
		1.93	4.48	8.73	38.4	494
	4	1.67	4.73	10.3	41.9	515
		1.60	4.50	10.5	46.2	533
		1.87	4.27	11.1	46.3	539
		1.49	4.52	10.4	46.5	521
	5	2.24	4.43	11.9	38.0	511
		1.85	4.34	10.7	47.7	542
		2.20	4.01	10.3	46.1	515
		2.35	4.56	10.0	45.9	531
	6	2.06	5.47	9.31	44.2	622
		1.83	4.39	7.52	50.0	598
		1.94	4.50	11.2**	58.4**	628
		1.74	6.18	7.79	64.3**	505
	7	2.07	4.03	9.21	45.3	404
		2.01	4.01	8.72	42.1	432
		2.05	3.90	8.23	41.0	482
		2.04	3.87	7.90	43.6	482
	9	1.75	3.95	8.73	49.5	526
		1.91	4.57	8.72	48.2	489
		1.96	4.94	8.72	49.6	521
		1.73	4.61	8.99	47.8	483

项目	实验室	水平 (q=5) (单位: $\mu\text{g/kg}$)				
		1	2	3	4	5
<i>p,p'</i> -DDD	1	2.23	4.65	11.9	47.1	524
		2.33	4.37	12.2	45.5	543
		2.63	4.58	12.0	47.8	558
		2.50	4.49	12.5	48.0	563
	2	2.00	5.33	11.1	49.1	457
		2.03	5.31	9.26	51.7	458
		2.12	4.70	9.71	47.3	415
		2.05	5.15	10.7	47.8	433
	3	1.82	4.58	9.25	36.5	458
		1.87	4.48	9.02	37.8	461
		1.82	4.57	9.15	38.1	469
		1.83	4.59	9.12	37.9	460
	4	1.74	4.27	12.2	41.3	558
		1.52	4.27	12.1	46.9	539
		1.83	3.92	11.5	47.7	547
		1.49	4.26	12.2	49.0	554
	5	1.86	4.19	12.2	39.6	619
		2.06	4.68	12.3	49.9	561
		2.11	4.59	10.8	50.3	571
		2.56	4.63	12.0	46.6	560
	6	2.21	6.08	12.0**	38.5	606
		2.15	6.24	8.73	41.5	617
		1.81	5.04**	10.1	49.3	655
		2.08	6.10	8.05	54.3	501**
	7	2.06	3.73	8.85	37.6	458
		2.02	3.68	8.28	36.6	373
		2.14	3.66	7.94	40.9	447
		2.14	3.59	7.34	36.0	445
	9	2.07	4.84	6.79	50.3	476
		1.65	4.66	8.25	48.7	432
		2.01	5.38	7.50	47.1	453
		1.71	4.94	7.65	45.8	408

项目	实验室	水平 (q=5) (单位: µg/kg)				
		1	2	3	4	5
o,p'-DDT	1	1.51	5.72	7.94	44.7	535
		1.52	6.46	8.13	42.9	559
		1.58	6.13	8.10	46.9	555
		1.65	6.45	7.82	44.3	548
	2	2.29	5.14	10.7	39.1	499
		2.13	4.69	8.80	51.9	484
		1.98	4.87	9.50	44.3	458
		2.19	4.66	10.5	47.4	484
	3	1.42	3.76	7.98	36.6	462
		1.67	3.63	7.53	35.8	462
		1.64	3.80	7.46	35.5	462
		1.65	3.75	7.42	35.4	469
	4	1.78	5.24	7.88	39.5	550
		2.20	5.39	8.11	44.8	553
		1.85	4.79	7.97	45.1	557
		1.98	5.49	8.00	47.3	548
	5	2.12	6.30	8.36	39.7	568
		1.49	6.03	7.98	47.2	561
		1.71	5.98	7.59	47.7	550
		1.58	5.98	8.01	44.9	549
	6	2.02	4.28	10.1**	35.6	628
		1.84	3.69	7.20	35.6	627
		1.78	4.16	9.64	35.3	621
		1.97	4.28	7.33	41.1	568
	7	1.97	4.90	9.44	48.4	396**
		1.79	4.81	8.91	45.4	405**
		2.04	4.69	8.18	41.7	471
		1.95	4.43	7.35	39.3	495
	9	1.82	3.90	8.58	50.3	539
		1.87	4.69	8.46	48.7	498
		1.98	4.78	8.63	50.4	531
		1.82	4.69	8.89	48.0	495

项目	实验室	水平 (q=5) (单位: µg/kg)				
		1	2	3	4	5
PCB153	1	2.22	4.96	9.09	46.8	515
		2.43	4.05	9.61	47.4	533
		2.10	4.42	8.44	49.5	520
		2.43	4.65	9.52	48.8	518
	2	1.91	5.30	10.8	45.5	484
		1.76	5.23	8.96	48.8	544
		1.97	5.09	9.68	46.3	464
		2.14	4.94	10.9	45.7	504
	3	1.46	3.76	8.10	40.6	392
		1.63	3.68	8.33	40.8	393
		1.59	3.70	8.38	40.5	401
		1.58	3.69	8.38	40.6	399
	4	1.70	4.11	9.30	44.3	511
		1.52	3.84	9.02	47.6	526
		1.80	3.46	9.47	48.0	528
		1.69	3.71	8.92	48.9	515
	5	1.91	3.61	10.2	39.8	508
		2.38	3.71	8.43	48.7	536
		2.56	3.81	8.75	48.3	511
		2.35	3.86	9.41	48.4	519
	6	2.05	5.76	10.7	42.9	612
		2.14	4.73	8.55	47.5	635
		1.72	4.84	10.7	55.4	609
		1.85	5.31	7.34**	63.8**	597
	7	2.16	4.33	7.67	45.4	417
		2.07	4.28	7.26	44.0	435
		2.04	4.12	7.06	40.3	504
		2.13	4.16	7.46	36.7	506
	9	1.72	4.20	8.75	50.0	526
		1.73	4.71	8.80	48.8	488
		1.88	5.28	8.87	50.0	522
		1.75	4.71	8.89	47.9	486

项目	实验室	水平 (q=5) (单位: $\mu\text{g/kg}$)				
		1	2	3	4	5
<i>p,p'</i> -DDT	1	1.61	6.43	8.35	42.4	440
		2.13	5.27	8.23	41.7	449
		1.57	5.94	7.97	42.3	465
		1.59	6.13	8.05	43.5	464
	2	2.22	4.48	10.5	43.6	351
		1.63	5.04	10.5	45.0	355
		1.73	4.80	8.67	39.8	362
		1.84	5.31	9.26	44.8	382
	3	1.56	4.09	7.99	36.1	366
		1.74	4.01	7.81	38.0	275
		1.74	4.03	7.22	37.9	365
		1.75	4.07	7.15	38.1	357
	4	2.06	6.13	8.20	38.5	440
		2.58	6.04	8.10	42.2	442
		1.89	5.19	7.59	41.9	450
		2.45	6.18	8.12	42.1	445
	5	2.52	6.49	8.15	38.5	466
		2.04	6.15	8.09	42.2	460
		1.82	6.00	7.03	41.8	452
		1.81	5.95	8.14	42.0	461
	6	1.77	5.34	9.41	42.3	420
		1.98	4.72	7.23	35.4	494
		1.72	3.57	7.54	45.4	492
		1.67	3.74	7.09	45.1	494
	7	2.03	5.33	11.0	50.2	429
		2.02	5.28	10.2	56.9	359
		2.06	5.08	9.24	47.3	420
		2.05	4.85	8.26	42.1	388
	9	1.56	5.50	9.4	49.7	522
		1.75	4.82	8.9	48.4	483
		1.69	5.34	9.18	51.6	531
		1.75	4.78	9.26	48.0	493

项目	实验室	水平 (q=5) (单位: $\mu\text{g/kg}$)				
		1	2	3	4	5
PCB138	1	1.78	3.69	7.26	44.6	523
		1.65	4.08	7.65	42.6	531
		1.98	4.02	7.59	43.2	533
		1.51	3.69	10.6	42.9	526
	2	1.95	4.82	10.2	48.1	506
		1.83	4.58	9.09	48.7	498
		2.15	4.06	9.90	45.9	474
		2.22	5.12	10.4	48.3	487
	3	1.84	4.80	9.39	36.6	452
		1.83	4.89	9.08	36.4	452
		1.89	3.85	9.03	36.7	448
		1.86	3.84	8.89	36.4	449
	4	1.82	4.83	8.95	39.9	515
		1.68	4.69	7.62	43.7	530
		1.91	4.27	9.15	43.8	533
		1.67	4.71	8.60	43.9	521
	5	1.45	3.82	9.81	36.9	508
		1.57	3.72	8.68	45.0	533
		1.65	3.78	8.49	44.7	515
		1.51	3.59	8.51	42.9	529
	6	1.77	5.63	11.0	42.7	631
		1.72	4.69	8.08	46.5	608
		1.64	4.48	9.84	44.1	604
		1.53	4.81	7.19	47.8	616
	7	2.21	3.99	9.79	43.0	401**
		2.16	3.97	9.15	41.7	437
		2.12	3.86	8.71	39.2	492
		2.23	3.87	8.29	42.1	491
	9	1.48	4.14	8.72	50.3	523
		1.46	4.73	8.80	49.0	483
		1.60	5.24	8.77	49.9	516
		1.49	4.87	8.81	48.0	482

项目	实验室	水平 (q=5) (单位: $\mu\text{g/kg}$)				
		1	2	3	4	5
PCB180	1	2.29	5.24	9.99	44.1	510
		2.31	5.13	11.1	41.4	512
		2.26	5.02	9.98	43.2	526
		2.26	5.24	10.4	42.9	519
	2	1.98	5.46	10.8	53.9	464
		1.97	5.73	9.81	53.6	465
		2.14	5.21	10.2	50.1	422
		1.89	5.23	10.2	52.8	446
	3	1.87	5.05	8.73	39.0	467
		1.86	5.33	8.71	41.3	459
		1.87	5.11	8.54	41.0	455
		1.94	5.13	8.43	40.6	460
	4	1.87	5.04	10.2	40.3	510
		1.61	4.81	10.5	43.2	518
		1.95	4.33	8.53	42.7	529
		1.63	4.69	10.5	43.8	515
	5	1.62**	5.22	9.82	37.7	510
		2.18	4.87	9.87	44.0	531
		2.44	5.17	7.24	44.5	510
		2.19	5.72	11.1	42.3	523
	6	1.86	5.85	11.3	50.1	625
		1.78	5.83	8.05	43.3	581
		1.59	4.62	9.43	50.6	571
		1.64	4.70	7.55	54.1	615
	7	2.39	3.95	9.42	42.4	380**
		2.33	3.94	8.51	41.2	431
		2.35	3.83	8.79	39.1	486
		2.39	3.92	8.01	42.1	482
	9	1.91	3.77	8.92	50.1	519
		1.86	4.60	8.63	49.1	483
		2.02	4.79	8.87	50.3	515
		1.87	4.74	9.01	48.2	481

项目	实验室	水平 (q=5) (单位: $\mu\text{g/kg}$)				
		1	2	3	4	5
灭蚁灵	1	1.51	5.30	7.46	42.3	551
		1.46	4.89	7.27	42.9	569
		1.60	5.14	7.03	45.5	568
		1.62	4.99	6.72	44.6	564
	2	2.11	4.69	9.42	49.8	429
		2.09	4.32	9.12	51.3	432
		1.74	4.19	9.19	41.5	441
		2.19	4.72	9.42	42.4	432
	3	1.49	3.66	7.73	35.5	473
		1.45	3.58	7.42	36.1	474
		1.50	3.75	7.72	36.2	480
		1.50	3.78	7.53	36.3	472
	4	1.83	4.90	7.09	40.8	564
		1.66	4.62	7.15	43.2	568
		1.86	4.16	7.16	44.2	577
		1.66	4.64	7.16	46.2	564
	5	1.77	4.93	7.75	37.1	576
		1.64	4.82	7.08	45.5	585
		1.61	4.67	7.58	46.9	564
		1.63	4.97	7.24	44.2	566
	6	2.12	5.36	9.53	37.1	617
		2.17	4.19	7.07**	35.8	561
		1.84	4.59	9.94	38.0	525
		1.90	4.53	6.86**	41.4	624
	7	2.33	3.68	9.44**	43.0	388**
		2.36	3.67	8.51	41.4	414
		2.08	3.62	8.69	40.9	502
		2.39	3.58	7.94	37.3	504
	9	2.02	3.86	8.68	48.9	517
		2.09	4.28	8.66	48.8	480
		1.99	4.60	8.81	49.1	513
		1.94	4.58	8.91	47.8	482

附件 B 作业指导书

制定土壤(沉积物)有机污染物分析标准方法

实验室协作验证



作业指导书

国家地质实验测试中心

2013 年 5 月

目 录

[（一）协作验证要求](#) 104

[（二）方法流程及简介](#) 107

[（三）其他说明](#) 109

[（四）报告格式及要求](#) 110

[备注](#) 错误!未定义书签。

(一) 协作验证要求

1. 样品分析

参与协作验证的实验室应通过计量认证认可或实验室认可、具备验证实验条件、检测能力和水平。验证的内容包括方法测定下限、实验室间精密度和准确度。

每个方法进行 5 个浓度水平样品的分析，每个水平样品重复分析不少于 3 次（要求给出 4 组数据）。项目组提供 3 个实际土壤样品（简称样品 A、样品 B，样品 C），样品进行添加回收实验前要先测定样品本身的目标化合物含量，并给出测定结果数据，回收率数据需要减去空白值计算。具体添加浓度和方案见下表。

表 1 有机氯农药、多氯联苯添加实验方案

方法名称	样品 A		样品 B		样品 C	前处理及上机说明
	添加浓度 (μg/kg)		添加浓度 (μg/kg)		添加浓度 (μg/kg)	
土壤(沉积物) 有机氯农药 多氯联苯的测定 气相色谱法	1.0	5.0	10.0	50.0	500.0	SPE 柱净化
						GC-ECD/ GC-MS 分析
土壤(沉积物) 有机氯农药多氯联苯的测定 气相色谱-质谱法	2.0	5.0	10.0	50.0	500.0	GPC+SPE 柱净化
						GC-ECD/ GC-MS 分析
备注说明						
土壤/沉积物 取样量(g)	10.0	10.0	10.0	5.0	2.0	GPC 净化时要考虑上样量，计算相应称样量及标准溶液加入体积。（如 GPC 定量环为 2ml,样品定容 3ml, 则需称样/加标为 1.5 倍）
加入替代物（1μg/mL）体积 μL	50μL	50μL	50μL	250	500	
加入相关标准品溶液（1μg/mL）体积 μL	10.0or20.0	50.0	100.0	250.0	1000.0	
定容体积（mL）	1.0	1.0	1.0	5.0	10.0	
定容说明及说明	加入内标后定容至 1.0ml 上机	加入内标后定容至 1.0ml 上机	加入内标后定容至 1.0ml 上机	取 950μL 样品，加入 50μL 内标后混匀上机。	取 950μL 样品，加入 50μL 内标后混匀上机。	
理论上机浓度（ng/mL）	10.0or20.0	50.0	100.0	50.0	100.0	

样品前处理、及仪器测定条件按照相应方法中的介绍进行操作(详见后面章节)。最终样品按照内标标准曲线法进行定量。超出线性范围的样品按一定比例稀释后再进行分析。

2. 有证标准物质的分析

项目组提供 3 个有证标准物质，用于考察方法的准确性。每个样品按照提供的分析方法重复分析 2 次，并给出数据。具体要求见下表。

样品名称	检测内容	前处理方法	样品净化	取样量(g)	检测方法	备注
样品 1 (沉积物)	7 种多氯联苯分量	土壤(沉积物)有机氯农药多氯联苯的测定	根据样品提取液情况可选用 SEP 小柱净化	1.0 (最终定容 1.0ml)	土壤(沉积物)有机氯农药多氯联苯的测定 GC-ECD/GC-MS	BCR536(PCB28, PCB52, PCB101, PCB118, PCB153, PCB138, PCB180)
样品 2 (沉积物)	17 种有机氯农药及 7 种多氯联苯分量	土壤质量多环芳烃的测定	根据样品提取液情况可选用 SEP 小柱净化	1.0 (最终定容 1.0ml, 分取 0.5ml 测 OCPs 和 PCBs)	土壤(沉积物)有机氯农药多氯联苯的测定 GC-ECD/GC-MS	CNS391(六氯苯、艾氏剂、p,p'-DDT、p,p'-DDD、p,p'-DDE、狄氏剂、异狄氏剂、 α -666、 β -666、 γ -666、七氯、环氧七氯、o,p'-DDT, PCB28, PCB52, PCB101, PCB118, PCB153, PCB138, PCB180)
样品 4 (土壤)	有机氯农药	土壤(沉积物)有机氯农药多氯联苯的测定	根据样品提取液情况可选用 SEP 小柱净化	1.0 (最终定容 2.0ml, 再稀释 5 倍进样)	土壤(沉积物)有机氯农药多氯联苯的测定 GC-ECD/GC-MS	ERM-CC007(α -666、 β -666、 γ -666、 δ -666、p,p'-DDE、o,p'-DDT、p,p'-DDT)

3. 标准溶液

项目组提供各实验室用于前期方法开发及研究用的标准溶液 6 只。样品最终检测分析时请各参与协作验证的实验室采用自己的有证标准物质进行定量分析。

提供的标准溶液为：

17 种有机氯农药(α -六六六、 β -六六六、 γ -六六六、 δ -六六六、p,p'-DDT、o,p'-DDT、p,p'-DDD、p,p'-DDE、六氯苯、艾氏剂、狄氏剂、异狄氏剂、氯丹的 2 个异构体、灭蚁灵、七氯、环氧七氯)混合标准溶液浓度为：10.0 $\mu\text{g/mL}$ 。

7 种多氯联苯(PCB28、PCB52、PCB101、PCB118、PCB138、PCB153、PCB180)混合标准溶液浓度为：10.0 $\mu\text{g/mL}$ 。使用前建议与 17 种有机氯农药稀释配置为 1.0 $\mu\text{g/mL}$ 的混合标准工作液。

4. 替代物及内标物

① 替代物:

24 种有机氯农药、多氯联苯分析时推荐采用的替代物为: 2,4,5,6-四氯间二甲苯, 二丁基氯菌酸酯、。提供的混合替代物溶液浓度为: $10.0\mu\text{g/mL}$ 。使用前建议稀释为 $1.0\mu\text{g/mL}$ 。

② 内标物:

有机氯农药、多氯联苯的测定和 16 种多环芳烃的测定均采用内标标准曲线法进行定量分析。

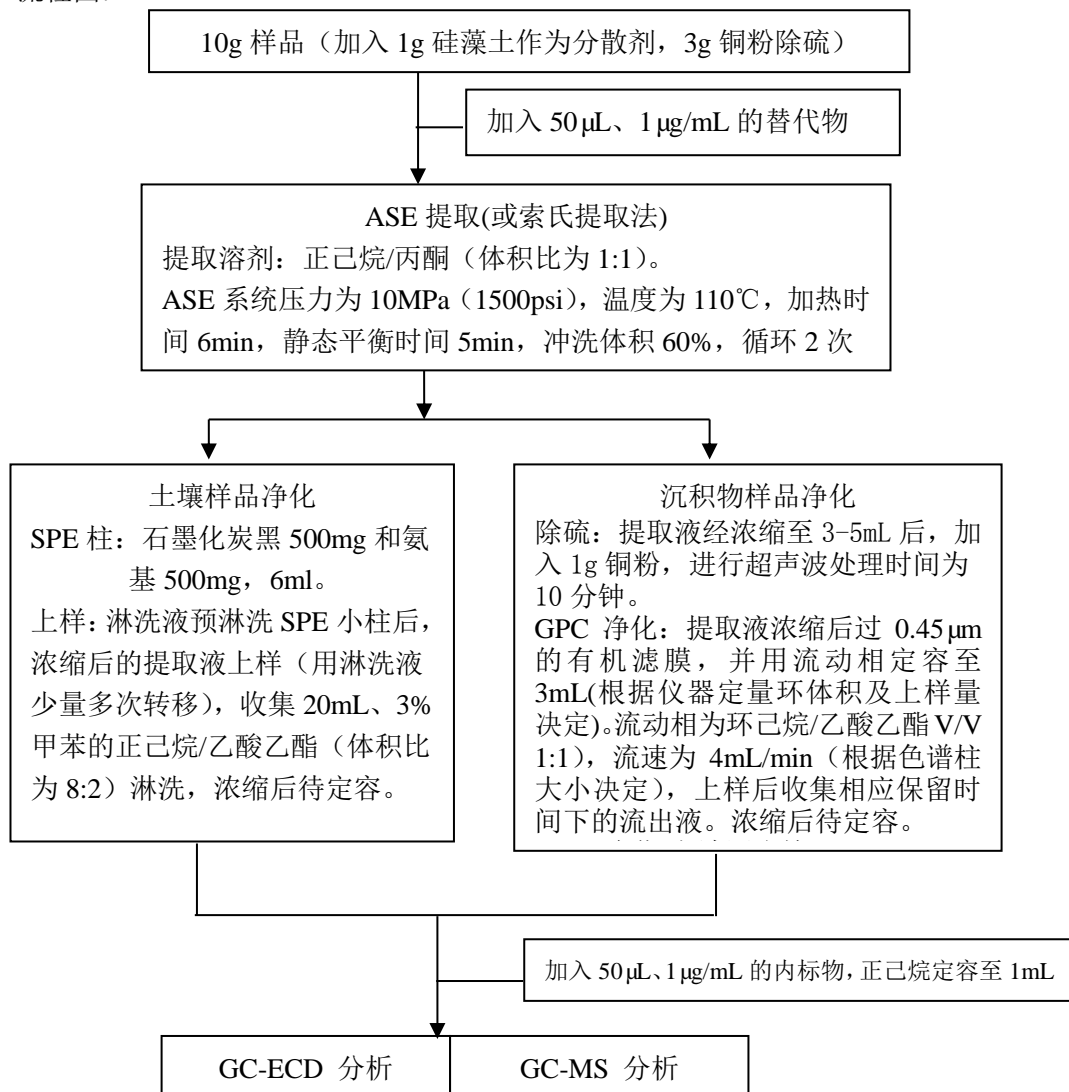
24 种有机氯农药、多氯联苯分析时推荐采用的内标物为: PCB103 和 PCB204。提供的混合内标物溶液浓度为: $1.0\mu\text{g/mL}$ 。

5. 标准曲线的配置

24 种有机氯农药、多氯联苯分析时: 系列浓度例如: 5.0, 10.0, 20.0, 50.0, 100.0, 150.0, 200.0 $\mu\text{g/L}$ 。同时, 向每个点中加入各 50 μL 内标及替代物, 使其浓度为 50ng/mL。

(二) 方法流程及简介

1. 土壤（沉积物）有机氯农药 多氯联苯的测定 气相色谱法/气相色谱-质谱法流程图：



注:沉积物样品根据 GPC 上样情况增加取样克数，如 15g，替代物体积也同时加倍。

参考仪器参数:

气相色谱-电子捕获检测器 (GC-ECD)

DM-5 毛细管色谱柱: (50m×0.25mm×0.25μm)。载气氮气。

初始温度 120℃, 保持 1.0min; 6℃/min 升至 220℃, 保持 2.0min; 再以 2℃/min 升至 265℃; 30℃/min 升至 300℃, 保持 7.67min。分析时长共 51min。进样口温度为 250℃, 电子捕获检测器温度为 305℃。载气为氮气, 恒线速度, 柱流速 0.8ml/min。进样体积 1.0μL, 不分流进样。

表 1 目标化合物的出峰顺序(50m 色谱柱 GC-ECD)及质谱参数

化合物名称	保留时间 min	定性离子 (m/z)	定量离子 (m/z)
2,4,5,6-四氯间二甲苯 ^a	17.148	242+244+246	244
α-六六六	18.664	181+183+217	217
六氯苯	19.029	284+286+142	284
β-六六六	19.655	181+183+217	217
γ-六六六	20.003	181+183+217	217
δ-六六六	20.948	181+183+217	217
PCB-28	22.431	186+ 256+258	256
七氯	23.317	272+274+100	272
PCB-52	24.074	292+290+220	292
艾氏剂	25.142	66+263+265	265
PCB-103 ^b	26.274	326+328+254	326
环氧七氯	27.258	353+351+81	351
反式-氯丹	28.618	373+375+377	373
PCB-101	28.899	326+328+254	326
顺式-氯丹	29.527	373+375+377	373
P,P'-DDE	30.643	246+248+318	246
狄氏剂	31.036	79+263+265	263
异狄氏剂	32.471	81+263+265	263
PCB-118	32.884	326+328+254	326
P,P'-DDD	33.378	165+235+237	235
O,P'-DDT	33.673	165+235+237	235
PCB-153	34.380	360+362+290	360
P,P'-DDT	35.993	165+235+237	235
PCB-138	36.355	360+362+290	360
PCB-204 ^b	40.656	428+430+358	358
PCB-180	41.289	394+396+324	394
二丁基氯菌酸酯 ^a	42.625	386+388+390+371	388
灭蚊灵	43.283	272+274+237	272

注: a 为替代物, b 为内标物(根据保留时间分组, 确定化合物所用内标)。

(三) 其他说明

1. 进样口惰性检查

有机氯农药、多氯联苯的测定时应进行进样口惰性检查。

在每个批次样品测定之前,用 p,p' -DDT 和异狄氏剂标准溶液检查 GC 进样口。

从 DDT 到 DDE、DDD 的降解,从异狄氏剂到异狄氏剂醛、异狄氏剂酮的降解均不应超过 20%。如果降解得过多,要进行进样口清洁或惰性化处理。同时还要截取毛细管前端的 4-15cm。

化合物分解率计算公式:

$$p,p'\text{DDT降解率}\% = \frac{\text{峰面积}\sum DDE + DDD}{\text{峰面积}\sum DDT + DDE + DDD} \times 100$$
$$\text{异狄氏剂降解率}\% = \frac{\text{峰面积}\sum \text{异狄氏剂醛} + \text{异狄氏剂酮}}{\text{峰面积}\sum \text{异狄氏剂} + \text{异狄氏剂醛} + \text{异狄氏剂酮}} \times 100$$

2. 质控要求

① 每批次样品应进行全流程试剂空白的测试。

② 空白加标及替代物回收率的控制:

有机氯农药、多氯联苯的测定,空白加标及其替代物回收率控制在 70% ~ 130% 之间(其中 2,4,5,6-四氯间二甲苯为 60% ~ 130% 之间)。

3. 数据要求

每个样品重复进样多次,以免仪器不稳定造成的误差。积分要求:尽量手动积分,把数据调整到合理范围内。4 组数据的添加回收率的 $RSD < 20\%$ 。

(四) 报告格式及要求

1. 报告内容

[1] 原始记录

包括：标准曲线原始数据、标准曲线绘制结果、样品原始数据、样品色谱图（标明化合物出峰顺序）。

提供**原始记录报告**。

[2] 前处理方法

请简述样品的前处理方法。

包括：提取方法，提取所用溶剂；净化方法，净化所用试剂，SPE 型号；浓缩方法等。

提供**前处理报告**。

[3] 检测结果

包括：样品测试结果（化合物名称及浓度 $\mu\text{g/kg}$ ）、RSD%（注明 $n=?$ ）；

其中报告包括**检测报告**，**质控报告**等。

电子版本数据汇总报告格式示例

样品名称	测定项目	样品含量 ($\mu\text{g/kg}$)	加标浓度 ($\mu\text{g/kg}$)	D1		D2		D3		D4		S (标准偏差)	平均值 ($\mu\text{g/kg}$)
				测量值 ($\mu\text{g/kg}$)	回收率%	测量值 ($\mu\text{g/kg}$)	回收率%	测量值 ($\mu\text{g/kg}$)	回收率%	测量值 ($\mu\text{g/kg}$)	回收率%		
样品	α -六六六												
	β -六六六												
												
	替代物.....												

注：样品含量为样品空白测试值，测量值为加标后的测定值，回收率需减去空白值计算。同时给出替代物的加标回收率。

[4] 实验说明

仪器分析报告包括：仪器型号（GC-ECD、GC-MS）、色谱柱型号、分离条件、实验人员等。

2. 发报告时间及形式

2013 年 12 月 31 日前将加盖单位公章的报告单寄出(地址：国家地址实验测试中心，百万庄大街 26 号，邮编 100037，接收人佟玲)，同时将**电子版报告**发送至：

winter_tl@sina.com。