

中华人民共和国地质矿产行业标准

DZ/T ×××××—202X

土壤和沉积物有机物分析方法 第2部分：
17种有机氯农药及指示性多氯联苯的测定
气相色谱-质谱法

Analysis methods of organic compounds for soil and sediment — Part2:
Determination of 17 organochlorine pesticides and indicator polychlorinated
biphenyls by gas chromatography mass spectrometry

(报批稿)

(本稿完成日期：2021年6月)

××××-××-××发布

××××-××-××实施

目 次

前言	III
引言	IV
1 范围	1
2 规范性引用文件	1
3 术语和定义	1
4 原理	1
5 试剂或材料	1
6 仪器设备	3
7 样品	3
8 试验步骤	4
9 试验数据处理	6
10 精密度	7
11 质量保证和控制	8
附录 A（规范性） 目标化合物名称及方法检出限、测定下限	10
附录 B（资料性） 化合物中英文名称及 CAS 号表	11
附录 C（资料性） 化合物保留时间定性离子、定量离子及定量离子与定性离子丰度比值表	12
附录 D（资料性） 28 种标准物质的选择离子监测总离子流图	13
附录 E（资料性） 从实验室间试验结果得到的统计数据和其他数据	14
附录 F（资料性） 实验室间正确度试验数据统计结果	23

前 言

本文件按照GB/T 1.1—2020《标准化工作导则 第1部分：标准化文件的结构和起草规则》和GB/T 20001.4-2015《标准编写规则 第4部分 试验方法标准》的规定起草。

DZ/T XXXX-202X《土壤和沉积物有机物分析方法》分为以下3个部分：

- 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；
- 第2部分：17种有机氯农药及指示性多氯联苯的测定 气相色谱-质谱法；
- 第3部分：16种多环芳烃的测定 气相色谱-质谱法；

本文件为DZ/T XXXX-202X的第2部分。

本文件由中华人民共和国自然资源部提出。

本文件由全国自然资源与国土空间规划标准化技术委员会（SAC/TC93）归口。

本文件起草单位：国家地质实验测试中心。

本文件主要起草人：佟玲、田芹、宋淑玲、吴淑琪

引 言

有机氯农药和多氯联苯具有难降解性、生物毒性、生物蓄积性、较强的腐蚀性及远距离迁移性等特点，都属于半挥发或不挥发的持久性有机污染物。目前现行国家标准方法 (GB/T 14550-2003 土壤中六六六和滴滴涕测定的气相色谱法)，颁布时间较早，测定的目标化合物种类少，已经无法满足调查分析的需求。

本文件规定了土壤和沉积物中17种有机氯农药和7种指示性多氯联苯的气相色谱-质谱测定方法。样品的提取方法在传统的提取技术——索氏提取的基础上，增加了加速溶剂萃取技术，以便满足现代分析对于绿色、快速、高效的需求。同时针对不同基质类型的样品，推荐使用不同净化技术，如固相萃取技术和凝胶渗透色谱技术，能够基本覆盖各个类型土壤及沉积物样品的净化需求。采用气相色谱-质谱的选择离子扫描模式对目标化合物进行测定，质谱作为检测器排除背景干扰的能力较强，定性准确，能够作为阳性样品进一步确证的确认方法。

本次新制定《土壤和沉积物有机物分析方法》标准共3个部分。DZ/T XXXX的第1部分规定了17种有机氯农药及指示性多氯联苯的气相色谱测定方法，第2部分规定了17种有机氯农药及指示性多氯联苯的气相色谱-质谱测定方法，第3部分规定了16种多环芳烃的气相色谱-质谱测定方法。

土壤和沉积物有机物分析方法 第2部分：17种有机氯农药及指示性多氯联苯的测定 气相色谱-质谱法

警示——使用本标准的人员应有正规实验室工作的实践经验。本标准并未指出所有可能的安全问题。使用者有责任采取适当的安全和健康措施，并保证符合国家有关法规规定的条件。

1 范围

本文件规定了土壤和沉积物中17种有机氯农药及7种指示性多氯联苯（附录B）的气相色谱-质谱测定方法。

本文件适用于气相色谱-质谱法测定土壤和沉积物中17种有机氯农药及7种指示性多氯联苯。

当取样量为10.0 g时，方法检出限见附录A。

2 规范性引用文件

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

GB/T 6379.2 测量方法与结果的准确度（正确度与精密度） 第2部分：确定标准测量方法重复性再现性的基本方法

GB/T 6379.4 测量方法与结果的准确度（正确度与精密度） 第4部分：确定标准测量方法正确度的基本方法

GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法

GB 17378.3 海洋监测规范 第3部分 样品采集储存与运输

HJ 613 土壤干物质和水分的测定 重量法

3 术语和定义

本文件没有需要界定的术语和定义。

4 原理

样品采用正己烷和丙酮混合溶剂经索氏提取（SE）或加速溶剂提取（ASE），固相萃取（SPE）或凝胶渗透色谱（GPC）净化后，气相色谱-质谱测定，目标化合物由其色谱峰保留时间和特征离子定性，内标标准曲线法定量。

5 试剂或材料

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。

5.1 正己烷（C₆H₁₄）：色谱纯。

××/T ×××××—202X

5.2 丙酮 (CH_3COCH_3)：色谱纯。

5.3 乙酸乙酯 ($\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$)：色谱纯。

5.4 甲苯 (C_7H_8)：色谱纯。

5.5 环己烷 (C_6H_{12})：色谱纯。

5.6 硝酸。

5.7 硝酸溶液：使用前用硝酸（5.6）与实验用水等体积混合配制。

5.8 洗脱溶液

取20 mL乙酸乙酯（5.3）和80 mL正己烷（5.1）混合均匀后，再加入3 mL的甲苯（5.4），混合均匀后备用。

5.9 乙酸乙酯-环己烷流动相

取500 mL乙酸乙酯（5.3）和500 mL环己烷（5.5）混合均匀后备用。

5.10 标准溶液

5.10.1 有机氯农药和指示性多氯联苯标准储备液

5.10.1.1 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 [$\rho=200.0\sim 2000.0\mu\text{g/mL}$]。或单一液态有证标准物质。

5.10.1.2 异辛烷中灭蚁灵，单一液态有证标准物质 [$\rho=100.0\sim 1000.0\mu\text{g/mL}$]。

5.10.1.3 甲醇中反式-氯丹，单一液态有证标准物质 [$\rho=100.0\sim 1000.0\mu\text{g/mL}$]。

5.10.1.4 甲醇中顺式-氯丹，单一液态有证标准物质 [$\rho=100.0\sim 1000.0\mu\text{g/mL}$]。

5.10.1.5 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 [$\rho=10.0\sim 100.0\mu\text{g/mL}$]。

5.10.2 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（5.10.1.1-5.10.1.5）采用正己烷（5.1）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。

5.10.3 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 [$\rho=200.0\sim 2000.0\mu\text{g/mL}$]。

5.10.4 替代物中间使用液

取一定量替代物储备液（5.10.3）采用正己烷（5.1）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。

5.10.5 内标物储备液

PCB103和PCB204，单一溶液有证标准物质 [$\rho=200.0\sim 2000.0\mu\text{g/mL}$]。

5.10.6 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（5.10.5），用正己烷（5.1）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。

5.11 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 mg/500 mg），体积6 mL。

5.12 无水硫酸钠 (Na_2SO_4)

××/T ×××××—202X

使用前在600℃马弗炉中灼烧4 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。

5.13 硅藻土

粒状硅藻土。使用前在450℃马弗炉中灼烧4 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。

5.14 铜粉

使用前用硝酸溶液（5.7）浸泡去除表面氧化物，然后用去离子水洗去所有的酸，再用丙酮（5.2）清洗，然后用氮气吹干，放置在干燥器中备用。每次临用前进行处理，确保铜粉表面光亮。

5.15 石英砂（SiO₂）

粒径为150 μm~850 μm，使用前用丙酮（5.2）按照8.1的方法提取备用。

5.16 索氏提取套筒：天然纤维材料套筒使用前应采用和样品相同的提取溶剂进行清洗。

5.17 高纯氮气：纯度≥99.999%。

5.18 高纯氦气：纯度≥99.999%。

6 仪器设备

6.1 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。

6.2 质谱仪：电子轰击（EI）电离源。

6.3 色谱柱：石英毛细管柱，固定相为5%苯基95%甲基聚硅氧烷，长30 m，内径0.25 mm，膜厚0.25 μm，或其它等效色谱柱。

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

6.5 索氏提取仪：温控范围，室温~100℃，温控精度≤±0.5℃。

6.6 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）。

6.7 真空冷冻干燥仪：空载真空度<15Pa。

6.8 旋转蒸发器：或具有相当功能的设备。

6.9 氮吹浓缩仪。

6.10 分析天平：精度为0.01g。

6.11 固相萃取装置。

7 样品

7.1 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。

7.2 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（6.7）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。

7.3 样品中水分含量的测定

按照HJ 613的规定测定。

7.4 空白样品

采用石英砂或采集实际土壤经过7.2节方法制备后作为空白样品，并按与样品提取（8.1）相同步骤制备空白样品，确保空白样品中不含目标化合物。

8 试验步骤

8.1 提取及脱硫

8.1.1 方法一：索氏提取法

准确称取样品10.0 g（精确至0.01 g），与5 g无水硫酸钠（5.12）和3 g铜粉（5.14）混合均匀，转移至索氏提取套筒（5.16）内，置于索氏提取器中，加入校准曲线中浓度的替代物中间使用液（5.10.4）后采用索氏提取仪（6.5）进行提取。提取液用旋转蒸发仪（6.8）浓缩至2 mL~4 mL，供下一步净化用。

提取条件：

- a) 提取溶剂：正己烷（5.1）：丙酮（5.2）=1:1（体积比），150 mL；
- b) 提取时间：16 h~24 h；
- c) 回流速度：4 次/h ~ 6 次/h；
- d) 水浴温度：65 °C~70 °C。

8.1.2 方法二：加速溶剂萃取法

称取样品10.0 g（准确至0.01 g），与2 g硅藻土（5.13）混匀后转移至萃取池中，加入校准曲线中浓度的替代物中间使用液（5.8.4）后采用加速溶剂提取仪（6.4）进行提取。提取液用旋转蒸发仪（6.8）浓缩至2 mL~4 mL，供下一步净化用。

提取条件：

- a) 提取溶剂：正己烷（5.1）：丙酮（5.2）=1:1（体积比）；
- b) 压力：10.3 MPa（1500 psi）；
- c) 温度：110 °C；
- d) 冲洗体积：60%；
- e) 加热时间：5 min；静态提取时间：5 min；吹扫时间：1 min；
- f) 循环2次；
- g) 提取液收集于60 mL接收瓶中；
- h) 脱硫：分析沉积物样品时，提取液浓缩至3 mL~5 mL后，加入1 g铜粉（5.14），进行超声波处理，超声时间为10 min。若铜粉全部氧化变黑，可重复此步骤。提取液经过滤后去除铜粉。

8.2 净化

本方法推荐使用固相萃取小柱和凝胶渗透色谱2种净化方式。当样品基质复杂时，可选择凝胶渗透色谱结合固相萃取的方法对样品进行净化。

8.2.1 固相萃取净化

分别用正己烷（5.1）：丙酮（5.2）（体积比为1:1）的混合溶剂10 mL及正己烷10 mL预淋洗固相萃取柱（5.11）。将提取浓缩液（8.1.1或8.1.2）转移至固相萃取柱（5.11）中，打开柱阀。用约3 mL正己烷（5.1）分3次润洗浓缩瓶，合并转移样品至固相萃取柱（5.11）中。用20 mL洗脱溶液（5.8）对固相萃取柱（5.11）进行淋洗，洗脱液全部收集。

8.2.2 凝胶渗透色谱净化

校准及收集时间的确认：凝胶渗透色谱柱按照说明书要求进行校准。校准后，分别取1.0 mL有机氯农药及指示性多氯联苯混合标准中间使用液（5.10.2）和替代物中间使用液（5.10.4）混合后用流动相（5.9）定容至4.0 mL，注入仪器的定量环，根据标准物质谱图确定起始时间和停止时间，并测定其回

收率，当目标化合物分回收率均大于 90%时，即可按照此收集时间净化样品。

净化：凝胶渗透色谱仪（6.6）流动相（5.9）的流速为4.0 mL/min。提取浓缩液（8.1.1或8.1.2）经 0.45 μm有机滤膜过滤后注入仪器的定量环，收集目标化合物分时间段的洗脱液，供下一步净化或分析。

注：凝胶渗透色谱净化方法和固相萃取净化可选择或者结合使用。

8.3 浓缩及定容

洗脱液（8.2）用旋转蒸发仪（6.8）浓缩至2 mL~3 mL，转移到浓缩瓶中并在氮吹浓缩仪（6.9）上浓缩至0.5 mL~0.8 mL，加入50 μL内标中间使用液（5.10.6），用正己烷（5.1）定容到1.00 mL，进行气相色谱分析。

8.4 校准系列溶液的配制

分别移取适量的有机氯农药和指示性多氯联苯混合标准中间使用液（5.10.2）、替代物中间使用液（5.10.4）和内标中间使用液（5.10.6），用正己烷（5.1）定容或采用逐级稀释的方式，配制不少于5 个点的校准标准，使得有机氯农药和指示性多氯联苯的质量浓度分别为5.0 μg/L、10.0 μg/L、20.0 μg/L、50.0 μg/L、100.0 μg/L、200.0 μg/L，替代物和内标的质量浓度均为50.0 μg/L。也可根据仪器灵敏度或样品中目标化合物浓度配制其他浓度水平的校准系列。

8.5 测定

8.5.1 气相色谱条件

气相色谱条件主要包括：

- 进样口温度：250 °C。
- 进样方式：无分流模式。
- 进样体积：1.0 μL。
- 柱温：初始温度 80°C，保持 2.0min；30°C/min 升至 210°C；再以 2°C/min 升至 250°C，保持 8.0min；40°C/min 升至 300°C，保持 5min。
- 载气：高纯氦气（5.18），控制模式：恒流模式，流速 1.5 mL/min。

8.5.2 质谱条件

质谱条件主要包括：

- 电离方式：电子轰击电离（EI）。
- 扫描模式：选择离子监测（SIM）模式。
- 离子化能量：70 eV。
- 四级杆温度：150 °C。
- 离子源温度：230 °C。
- 接口温度：280°C。
- 溶剂延迟时间：5min。
- 质谱采集质量碎片类型：见附录 C 中表 C.1。

8.5.3 定性分析

分别取适量的8.4校正标准系列溶液及8.3定容后的样品溶液测定。定性可通过目标化合物的保留时间以及样品的质谱图与标准物质的质谱图比对进行。在扣除背景后的样品质谱图所选的离子均出现，且所选择的离子丰度比与标准样品的离子丰度比一致，则可判断样品中存在这种化合物。被测样品的监测离子的相对丰度与标准工作溶液的相对丰度两者之差不大于允许相对偏差见表1要求。

表1 定性测定时相对离子丰度的最大允许偏差

相对离子丰度/%	> 50	> 20 ~ 50	> 10 ~ 20	≤10
最大允许偏差/%	±10	±15	±20	±50

8.5.4 定量测定

本标准采用内标标准曲线法进行定量测定。对校准系列中目标化合物响应值（峰面积或峰高）与内标物响应值（峰面积或峰高）的比值和其浓度的比值进行线性校准，得到线性回归方程，计算样品含量。若样品测定浓度超过方法的线性范围，可采用正己烷（5.1）稀释后重新定量。

8.6 空白试验

空白试验应与测试平行进行，使用10.0 g空白样品（7.4）替代样品，采用相同的试验步骤，取相同量的所有试剂。

9 试验数据处理

9.1 样品中的目标化合物含量以质量分数 $w(X)$ 计，单位以微克每千克（ $\mu\text{g/kg}$ ）表示，按公式（1）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：

$w(X)$ ——样品中目标化合物含量，单位为微克每千克（ $\mu\text{g/kg}$ ）；

A_X ——样品溶液中目标化合物的色谱峰面积；

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 ）；

当测定结果小于 $1.00 \mu\text{g/kg}$ 时，计算结果表示到小数点后两位；当测定结果大于或等于 $1.00 \mu\text{g/kg}$ 时，结果最多保留三位有效数字。

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

式中：

ρ_s ——标准工作溶液中目标化合物的浓度，单位为微克每毫升（ $\mu\text{g/mL}$ ）；

A_s ——标准工作溶液中目标化合物的色谱峰面积；

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。

9.2 样品中替代物（5.10.4）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。

10 精密度

10.1 按 GB/T 6379.2 规定的方法，得到的重复性和再现性即方法精密度数据统计结果见表 2、表 3 和附录 E 表 E.1 ~ 表 E.24。

10.2 在重复性条件下获得的两次独立测试结果的测定值，在表 2 和表 3 给出的水平范围内，其绝对差值不超过重复性限(r)，超过重复性限(r)的情况不超过 5%，重复性限(r)按表 2 和表 3 所列方程式计算。

10.3 在再现性条件下获得的两次独立测试结果的测定值，在表 2 和表 3 给出的水平范围内，其绝对差值不超过再现性限(R)，超过再现性限(R)的情况不超过 5%，再现性限(R)按表 2 和表 3 所列方程式计算。

表2 固相萃取净化法精密度

单位为微克每千克

化合物	水平范围 m	重复性限 r	再现性限 R
α -六六六	0.96 ~ 461	$r = -0.021\ 84 + 0.143\ 3\ m$	$R = -0.011\ 41 + 0.34\ 82\ m$
六氯苯	0.94 ~ 463	$r = 0.056\ 9 + 0.120\ 9\ m$	$R = 0.149\ 22 + 0.368\ 2\ m$
β -六六六	0.95 ~ 468	$r = 0.112\ 77 + 0.176\ 6\ m$	$R = 0.088\ 81 + 0.374\ 9\ m$
γ -六六六	1.03 ~ 469	$r = -0.002\ 93 + 0.159\ 9\ m$	$R = 0.189\ 94 + 0.291\ 5\ m$
δ -六六六	1.02 ~ 490	$r = 0.234\ 8\ m^{0.8553}$	$R = -0.131\ 88 + 0.470\ 9\ m$
PCB28	0.99 ~ 438	$r = 0.031\ 67 + 0.113\ 3\ m$	$R = 0.087\ 79 + 0.328\ 5\ m$
七氯	1.03 ~ 486	$r = 0.014\ 86 + 0.154\ 1\ m$	$R = 0.153\ 89 + 0.357\ 3\ m$
PCB52	0.98 ~ 451	$r = -0.010\ 99 + 0.115\ 6\ m$	$R = 0.118\ 51 + 0.272\ 5\ m$
艾氏剂	0.91 ~ 453	$r = 0.057\ 7 + 0.131\ 9\ m$	$R = 0.135\ 35 + 0.337\ 4\ m$
环氧七氯	1.00 ~ 464	$r = -0.025\ 89 + 0.175\ 4\ m$	$R = 0.065\ 93 + 0.383\ 8\ m$
反式-氯丹	0.98 ~ 458	$r = 0.038\ 31 + 0.138\ 1\ m$	$R = 0.029\ 86 + 0.359\ 7\ m$
PCB101	0.97 ~ 467	$r = 0.035\ 16 + 0.118\ 0\ m$	$R = 0.084\ 7 + 0.252\ 9\ m$
顺式-氯丹	1.01 ~ 468	$r = 0.015\ 5 + 0.141\ 1\ m$	$R = -0.083\ 1 + 0.413\ 6\ m$
p,p' -DDE	1.06 ~ 436	$r = -0.039\ 97 + 0.146\ 8\ m$	$R = -0.171\ 25 + 0.463\ 5\ m$
狄氏剂	1.04 ~ 446	$r = 0.034\ 76 + 0.172\ 8\ m$	$R = -0.093\ 47 + 0.384\ 4\ m$
异狄氏剂	1.09 ~ 568	$r = 0.019\ 75 + 0.154\ 3\ m$	$R = -0.029\ 07 + 0.360\ 4\ m$
PCB118	0.99 ~ 520	$r = 0.072\ 3 + 0.129\ 5\ m$	$R = -0.034\ 32 + 0.430\ 6\ m$
p,p' -DDD	1.07 ~ 419	$r = 0.043\ 67 + 0.179\ 6\ m$	$R = -0.016\ 54 + 0.407\ 0\ m$
o,p' -DDT	1.07 ~ 453	$r = 0.050\ 72 + 0.188\ 7\ m$	$R = 0.105\ 64 + 0.354\ 5\ m$
PCB153	0.93 ~ 522	$r = -0.060\ 99 + 0.139\ 2\ m$	$R = -0.111\ 72 + 0.417\ 3\ m$
p,p' -DDT	1.09 ~ 435	$r = -0.044\ 68 + 0.197\ 1\ m$	$R = -0.011\ 55 + 0.289\ 2\ m$
PCB138	0.97 ~ 507	$r = 0.000\ 1 + 0.142\ 4\ m$	$R = -0.172 + 0.42\ m$
PCB180	0.99 ~ 477	$r = 0.168\ 5\ m^{0.901}$	$R = -0.023\ 3 + 0.335\ 2\ m$
灭蚁灵	0.92 ~ 472	$r = 0.030\ 38 + 0.133\ 0\ m$	$R = -0.010 + 0.358\ 5\ m$
注：精密度数据是依据 GB/T 6379.2，由 9 家实验室对加标浓度为 1.00 $\mu\text{g/kg}$ 、5.00 $\mu\text{g/kg}$ 、10.0 $\mu\text{g/kg}$ 、50.0 $\mu\text{g/kg}$ 、500 $\mu\text{g/kg}$ 的 5 个样品，分别在重复性条件下测定 4 次，对数据统计剔除离群后计算得到。			

表3 凝胶渗透色谱结合固相萃取净化法精密度

单位为微克每千克

化合物	水平范围 m	重复性限 r	再现性限 R
α -六六六	1.89 ~ 523	$r = -0.002\ 22 + 0.130\ 5\ m$	$R = -0.021\ 58 + 0.297\ 6\ m$
六氯苯	1.74 ~ 439	$r = -0.089\ 93 + 0.196\ 1\ m$	$R = -0.012\ 47 + 0.339\ 5\ m$
β -六六六	1.87 ~ 454	$r = 0.032\ 57 + 0.166\ 4\ m$	$R = 0.138\ 82 + 0.306\ 4\ m$
γ -六六六	2.00 ~ 465	$r = -0.089\ 68 + 0.192\ 0\ m$	$R = 0.046\ 96 + 0.352\ 0\ m$
δ -六六六	2.06 ~ 482	$r = -0.169\ 47 + 0.202\ 3\ m$	$R = 0.123\ 03 + 0.344\ 7\ m$
PCB28	1.92 ~ 466	$r = 0.001\ 79 + 0.110\ m$	$R = 0.094\ 77 + 0.284\ 4\ m$
七氯	2.10 ~ 522	$r = 0.143\ 52 + 0.119\ 5\ m$	$R = 0.337\ 68 + 0.278\ 2\ m$
PCB52	1.87 ~ 480	$r = -0.048\ 21 + 0.133\ 3\ m$	$R = 0.481\ 61 + 0.210\ 7\ m$
艾氏剂	1.89 ~ 498	$r = 0.196\ 52 + 0.121\ 8\ m$	$R = 0.434\ 99 + 0.217\ 6\ m$
环氧七氯	2.05 ~ 506	$r = 0.040\ 98 + 0.147\ 7\ m$	$R = 0.04737 + 0.3096m$
反式-氯丹	2.00 ~ 522	$r = -0.046\ 41 + 0.1382\ m$	$R = -0.109\ 35 + 0.258\ 8\ m$
PCB101	1.94 ~ 485	$r = -0.038\ 12 + 0.0961\ m$	$R = -0.089\ 13 + 0.270\ 6\ m$
顺式-氯丹	1.98 ~ 518	$r = 0.293\ 94 + 0.082\ 5\ m$	$R = -0.128\ 49 + 0.291\ 8\ m$
p,p' -DDE	2.05 ~ 489	$r = -0.147\ 65 + 0.147\ 5\ m$	$R = -0.090\ 86 + 0.277\ 8\ m$
狄氏剂	1.98 ~ 518	$r = -0.066\ 72 + 0.168\ 0\ m$	$R = -0.000\ 81 + 0.271\ 4\ m$
异狄氏剂	2.21 ~ 545	$r = 0.039\ 07 + 0.141\ 1\ m$	$R = 0.430\ 78 + 0.255\ 9\ m$
PCB118	1.94 ~ 490	$r = -0.044\ 62 + 0.136\ 3\ m$	$R = 0.100\ 37 + 0.213\ 4\ m$
p,p' -DDD	2.05 ~ 485	$r = 0.036\ 38 + 0.131\ 2\ m$	$R = -0.118\ 76 + 0.339\ 2\ m$
o,p' -DDT	2.13 ~ 512	$r = -0.037\ 6 + 0.157\ 8\ m$	$R = 0.144\ 77 + 0.307\ 6\ m$
PCB153	1.89 ~ 488	$r = 0.023\ 09 + 0.132\ 3\ m$	$R = 0.353\ 2\ m^{0.8735}$
p,p' -DDT	2.16 ~ 422	$r = 0.132\ 85 + 0.156\ 0\ m$	$R = 0.114\ 31 + 0.328\ 8\ m$
PCB138	1.99 ~ 496	$r = 0.042\ 92 + 0.116\ 9\ m$	$R = 0.098\ 04 + 0.213\ 0\ m$
PCB180	1.92 ~ 478	$r = 0.170\ 78 + 0.101\ 2\ m$	$R = -0.019\ 33 + 0.360\ 7\ m$
灭蚊灵	1.80 ~ 481	$r = 0.021\ 47 + 0.130\ 0\ m$	$R = -0.051\ 79 + 0.357\ 9\ m$

注：精密度数据是依据GB/T 6379.2，由9家实验室对加标浓度为2.00 $\mu\text{g/kg}$ 、5.00 $\mu\text{g/kg}$ 、10.0 $\mu\text{g/kg}$ 、50.0 $\mu\text{g/kg}$ 、500 $\mu\text{g/kg}$ 的5个样品，分别在重复性条件下测定4次，对数据统计剔除离群后计算得到。

11 质量保证和控制

11.1 空白试验

每分析批次（最多20个样品）至少进行一次空白试验。空白试验分析结果应低于方法检出限。

11.2 全流程空白加标试验

每分析批次（最多20个样品）要进行一次实验室全程空白加标试验。各目标化合物的加标浓度为标准曲线中间点浓度。按回收率的百分数来计算准确度。假如目标化合物的回收率不在70% ~ 130%，必须查找问题原因并加以解决，否则不能继续分析样品。

11.3 平行样分析

每分析批次（最多20个样品）要随机抽取一个样品作为平行样进行重复分析。当测定结果小于等于10倍的测定下限时，平行样测定结果相对偏差应小于等于50%；当测定结果大于10倍的测定下限时，平行样测定结果相对偏差应小于等于30%。

11.4 替代物回收率的控制要求

实际样品检测时均应添加一定浓度的替代物（5.8.4），进行样品回收率的质量控制。如果2,4,5,6-四氯间二甲苯回收率在60% ~ 130%，二丁基氯菌酸酯回收率在70% ~ 130%，则可认为该样品分析数据可靠。

11.5 校准曲线

用线性拟合曲线进行校准，其相关系数应大于等于0.995。连续分析时，每24小时分析一次校准曲线中间浓度点，其测定结果与实际浓度值相对标准偏差应小于或等于20%。否则，需重新绘制校准曲线。

11.6 仪器性能检查

在每12个小时分析后，应检查 p,p' -DDT和异狄氏剂的降解情况。当从 p,p' -DDT到 p,p' -DDE、 p,p' -DDD的降解，和从异狄氏剂到异狄氏剂醛、异狄氏剂酮的降解率超过15%时应停止分析，进行仪器的维护（清洗或者更换进样口衬管，同时还要截取毛细管色谱柱前端约5cm并重新绘制校准曲线）。

附 录 A
(规范性)
目标化合物名称及方法检出限、测定下限

表A.1 方法检出限、测定下限

单位为微克每千克

化合物	检出限 ^a	测定下限 ^b	化合物	检出限 ^a	测定下限 ^b
α-六六六	0.24	0.96	顺式-氯丹	0.14	0.56
六氯苯	0.13	0.52	<i>p,p'</i> -DDE	0.26	1.04
β-六六六	0.23	0.92	狄氏剂	0.22	0.88
γ-六六六	0.25	1.00	异狄氏剂	0.50	2.00
δ-666	0.14	0.56	PCB118	0.23	0.92
PCB28	0.26	1.04	<i>p,p'</i> -DDD	0.29	1.16
七氯	0.22	0.88	<i>o,p'</i> -DDT	0.35	1.40
PCB52	0.21	0.84	PCB153	0.12	0.48
艾氏剂	0.26	1.04	<i>p,p'</i> -DDT	0.15	0.60
环氧七氯	0.25	1.00	PCB138	0.36	1.44
反式-氯丹	0.23	0.92	PCB180	0.40	1.60
PCB101	0.19	0.76	灭蚊灵	0.12	0.48
^a 方法检出限：7 次最低添加浓度的测定结果，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 为重复测定的数量（n=7 时，t=3.143）。					
^b 测定下限：推荐为 4 倍的检出限。					

附 录 B
(资料性)
化合物中英文名称及 CAS 号表

表B.1 化合物中英文名称及 CAS 号

序号	化合物 中文名称	化合物 英文名称 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	PCB28	2,4,4'-Trichlorobiphenyl	7012-37-5
7	七氯	Heptachlor	76-44-8
8	PCB52	2,2',5,5'-Tetrachlorobiphenyl	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	PCB101	2,2',4,5,5'-Pentachlorobiphenyl	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	PCB118	2,3',4,4',5'-Pentachlorobiphenyl	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	PCB153	2,2',4,4',5,5'-Hexachlorobiphenyl	35065-27-1
21	<i>p,p'</i> -滴滴涕	4,4'-Dichlorodiphenyltrichloroethane (<i>p,p'</i> -DDT)	50-29-3
22	PCB138	2,2',3,4,4',5'-Hexachlorobiphenyl	35065-28-2
23	PCB180	2,2',3,4,4',5,5'-Heptachlorobiphenyl	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	PCB103 (内标)	2,2',4,5',6-Pentachlorobiphenyl	60145-21-3
28	PCB204 (内标)	2,2',3,4,4',5,6,6'-Octachlorobiphenyl	74472-52-9

附 录 C

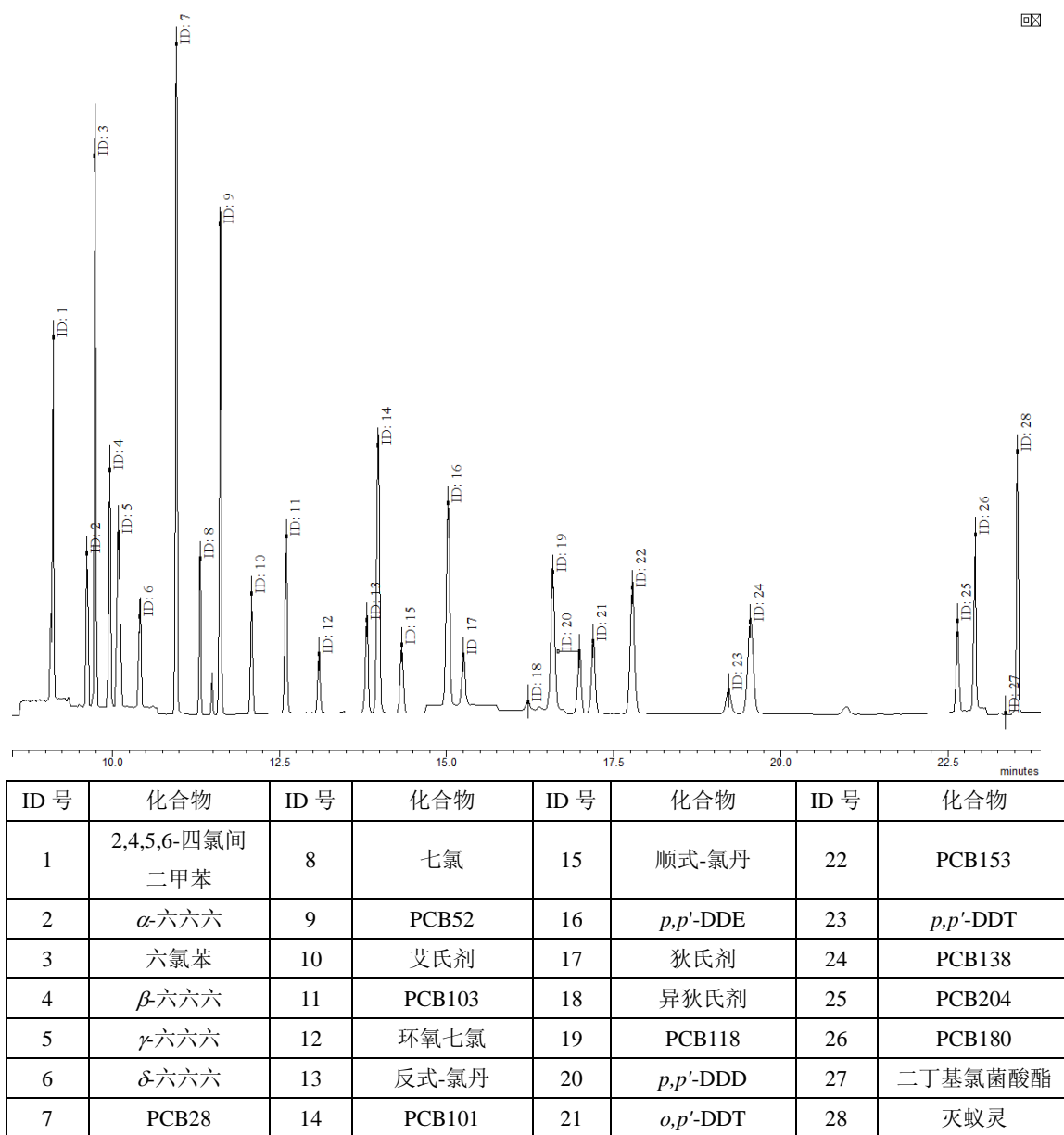
(资料性)

化合物保留时间定性离子、定量离子及定量离子与定性离子丰度比值表

表C.1 28种化合物保留时间窗口、定性离子、定量离子及定量离子与定性离子丰度比值

化合物名称	保留时间窗口	定量离子 (丰度比)	定性离子 (丰度比)
α -六六六	9.37 ~ 10.69	217 (100)	181 (289), 183 (265)
六氯苯		284 (100)	286 (78), 142 (56)
β -六六六		217 (100)	181 (177), 183 (193)
γ -六六六		217 (100)	181 (144), 183 (185)
δ -六六六		217 (100)	181 (180), 183 (200)
PCB28	10.69 ~ 11.15	256 (100)	186 (125), 258 (86)
七氯	11.15 ~ 11.49	272 (100)	274 (82), 237 (56)
PCB52	11.49 ~ 11.85	292 (100)	290 (80), 220 (165)
艾氏剂	11.85 ~ 12.34	263 (100)	265 (72), 66 (662)
环氧七氯	12.85 ~ 13.47	353 (100)	351 (50), 81 (642)
反式-氯丹	13.47 ~ 14.70	373 (100)	375 (90), 377 (62)
PCB101		326 (100)	328 (61), 254 (109)
顺式-氯丹		373 (100)	375 (84), 377 (63)
p,p' -DDE	14.70 ~ 15.78	246 (100)	318 (36), 248 (69)
狄氏剂		263 (100)	265 (67), 79 (476)
异狄氏剂	15.78 ~ 16.81	263 (100)	265 (77), 81 (385)
PCB118		326 (100)	328 (56), 256 (64)
p,p' -DDD	16.81 ~ 17.50	235 (100)	165 (98), 237 (63)
o,p' -DDT		235 (100)	165 (99), 237 (63)
PCB153	17.50 ~ 20.50	360 (100)	362 (94), 290 (111)
p,p' -DDT		235 (100)	165 (86), 237 (64)
PCB138		360 (100)	362 (88), 290 (139)
PCB180	20.50 ~ 23.10	394 (100)	396 (91), 324 (130)
灭蚊灵	23.47 ~ 24.00	272 (100)	274 (74), 237 (75)
替代物			
2,4,5,6-四氯间二甲苯	8.6 ~ 9.37	244 (100)	242 (79), 246 (47)
二丁基氯菌酸酯	23.10 ~ 23.47	388 (100)	371 (61), 390 (51)
内标			
PCB103	12.34 ~ 12.85	326 (100)	328 (66), 254 (131)
PCB204	20.50 ~ 23.10	430 (100)	358 (76), 428 (77)

附录 D
(资料性)
28 种标准物质的选择离子监测总离子流图



图D.1 24 种目标化合物、2 种替代物及 2 种内标物的 GC-SIM-MS 总离子流色谱图, 浓度为 100 ng/mL。

附 录 E

(资料性)

从实验室间试验结果得到的统计数据和其他数据

通过精密度协作试验得到的方法与结果的精密度统计参数结果见表E.1 ~ 表E.24。

表E.1 α -六六六含量重复性限与再现性限统计结果

单位为微克每千克

统计参数	水平 (固相萃取净化法)					水平 (凝胶渗透色谱结合固相萃取净化法)				
	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5
可接受实验室数 (p)	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9
总平均值 (\bar{y})	0.96	5.04	8.65	41.9	461	1.89	4.86	9.25	48.1	523
重复性标准差 (S_r)	0.06	0.21	0.63	2.81	12.8	0.09	0.21	0.58	1.87	23.1
重复性变异系数 (%)	6.25	4.17	7.28	6.71	2.77	4.76	4.32	6.27	3.89	4.42
再现性标准差 (S_R)	0.12	0.74	1.14	5.23	48.0	0.20	0.50	0.79	4.73	70.1
再现性变异系数 (%)	12.5	14.7	13.2	12.5	10.4	10.6	10.3	8.54	9.83	13.4
重复性限 (r) ($2.8 \times S_r$)	0.17	0.59	1.76	7.87	35.8	0.25	0.59	1.62	5.24	64.7
再现性限 (R) ($2.8 \times S_R$)	0.34	2.07	3.19	14.6	134	0.56	1.40	2.21	13.2	196

表E.2 六氯苯含量重复性限与再现性限统计结果

单位为微克每千克

统计参数	水平 (固相萃取净化法)					水平 (凝胶渗透色谱结合固相萃取净化法)				
	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5
可接受实验室数 (p)	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9
总平均值 (\bar{y})	0.94	4.43	7.69	41.7	463	1.74	4.48	8.52	41.7	439
重复性标准差 (S_r)	0.06	0.22	0.27	2.51	16.9	0.10	0.22	0.64	2.39	37.9
重复性变异系数 (%)	6.38	4.97	3.51	6.02	3.65	5.75	4.91	7.51	5.73	8.64
再现性标准差 (S_R)	0.20	0.50	0.62	9.72	49.0	0.20	0.60	1.10	4.90	49.7
再现性变异系数 (%)	21.3	11.3	8.06	23.3	10.6	11.5	13.4	12.9	11.8	11.3
重复性限 (r) ($2.8 \times S_r$)	0.17	0.62	0.76	7.03	47.3	0.28	0.62	1.79	6.69	106
再现性限 (R) ($2.8 \times S_R$)	0.56	1.40	1.74	27.22	137	0.56	1.68	3.08	13.7	139

表E.3 β -六六六含量重复性限与再现性限统计结果

单位为微克每千克

统计参数	水平 (固相萃取净化法)					水平 (凝胶渗透色谱结合固相萃取净化法)				
	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5
可接受实验室数 (p)	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9
总平均值 (\bar{y})	0.95	4.99	8.79	42.8	468	1.87	4.86	9.83	48.2	454
重复性标准差 (S_r)	0.10	0.26	0.86	3.45	18.0	0.12	0.24	0.86	2.41	25.4
重复性变异系数 (%)	10.53	5.21	9.78	8.06	3.84	6.42	4.94	8.75	5.00	5.60
再现性标准差 (S_R)	0.16	0.78	1.20	5.79	59.4	0.24	0.62	1.36	2.49	66.6
再现性变异系数 (%)	16.8	15.6	13.7	13.5	12.7	12.8	12.8	13.8	5.17	14.7
重复性限 (r) ($2.8 \times S_r$)	0.28	0.73	2.41	9.66	50.3	0.34	0.67	2.41	6.75	71.2
再现性限 (R) ($2.8 \times S_R$)	0.45	2.18	3.36	16.2	166	0.67	1.74	3.81	6.97	186

表E.4 γ -六六六含量重复性限与再现性限统计结果

单位为微克每千克

统计参数	水平 (固相萃取净化法)					水平 (凝胶渗透色谱结合固相萃取净化法)				
	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5
可接受实验室数 (p)	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9
总平均值 (\bar{y})	1.03	4.89	8.70	43.3	469	2.00	4.92	9.64	47.3	465
重复性标准差 (S_r)	0.06	0.25	0.70	3.14	13.2	0.11	0.24	0.80	2.72	34.5
重复性变异系数 (%)	5.83	5.11	8.05	7.25	2.82	5.50	4.88	8.30	5.75	7.43
再现性标准差 (S_R)	0.17	0.64	1.05	4.09	48.8	0.27	0.65	1.30	4.96	66.2
再现性变异系数 (%)	16.5	13.1	12.1	9.45	10.4	13.50	13.2	13.5	10.5	14.2
重复性限 (r) ($2.8 \times S_r$)	0.17	0.70	1.96	8.79	37.0	0.31	0.67	2.24	7.62	96.7
再现性限 (R) ($2.8 \times S_R$)	0.48	1.79	2.94	11.5	137	0.76	1.82	3.64	13.9	185

表E.5 δ -六六六含量重复性限与再现性限统计结果

单位为微克每千克

统计参数	水平 (固相萃取净化法)					水平 (凝胶渗透色谱结合固相萃取净化法)				
	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5
可接受实验室数 (p)	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9
总平均值 (\bar{y})	1.02	5.22	8.92	44.5	490	2.06	5.09	9.72	48.8	482
重复性标准差 (S_r)	0.09	0.28	0.40	4.48	12.9	0.09	0.23	0.90	2.75	37.2
重复性变异系数 (%)	8.82	5.36	4.48	10.1	2.64	4.37	4.52	9.26	5.64	7.72
再现性标准差 (S_R)	0.13	0.74	1.69	7.83	76.5	0.34	0.53	1.14	6.50	68.0
再现性变异系数 (%)	12.8	14.2	19.0	17.6	15.6	16.5	10.4	11.7	13.3	14.1
重复性限 (r) ($2.8 \times S_r$)	0.25	0.78	1.12	12.5	36.2	0.25	0.64	2.52	7.70	104
再现性限 (R) ($2.8 \times S_R$)	0.36	2.07	4.73	21.9	214	0.95	1.48	3.19	18.2	190

表E.6 PCB28 含量重复性限与再现性限统计结果

单位为微克每千克

统计参数	水平 (固相萃取净化法)					水平 (凝胶渗透色谱结合固相萃取净化法)				
	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5
可接受实验室数 (p)	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9
总平均值 (\bar{y})	0.99	4.77	8.22	41.7	438	1.91	5.00	8.51	45.5	466
重复性标准差 (S_r)	0.05	0.19	0.24	2.69	13.8	0.07	0.19	0.47	1.60	15.6
重复性变异系数 (%)	5.10	3.98	2.92	6.45	3.16	3.66	3.80	5.52	3.52	3.34
再现性标准差 (S_R)	0.15	0.49	1.24	5.99	38.1	0.22	0.65	0.86	4.22	490
再现性变异系数 (%)	15.3	10.3	15.1	14.4	8.70	11.5	13.0	10.1	9.27	10.5
重复性限 (r) ($2.8 \times S_r$)	0.14	0.53	0.67	7.53	38.7	0.20	0.53	1.32	4.48	43.6
再现性限 (R) ($2.8 \times S_R$)	0.42	1.37	3.47	16.8	107	0.62	1.82	2.41	11.8	137

表E.7 七氯含量重复性限与再现性限统计结果

单位为微克每千克

统计参数	水平 (固相萃取净化法)					水平 (凝胶渗透色谱结合固相萃取净化法)				
	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5
可接受实验室数 (p)	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9
总平均值 (\bar{y})	1.03	5.22	9.12	47.6	486	2.10	5.48	9.57	49.2	522
重复性标准差 (S_r)	0.06	0.27	0.70	3.01	16.4	0.13	0.24	0.76	1.88	17.4
重复性变异系数 (%)	5.83	5.17	7.68	6.32	3.37	6.19	4.38	7.94	3.82	3.33
再现性标准差 (S_R)	0.18	0.86	1.22	5.51	61.4	0.28	0.75	1.40	5.69	32.9
再现性变异系数 (%)	17.5	16.5	13.4	11.6	12.6	13.3	13.7	14.6	11.6	6.30
重复性限 (r) ($2.8 \times S_r$)	0.17	0.76	1.96	8.43	45.8	0.36	0.67	2.13	5.26	48.6
再现性限 (R) ($2.8 \times S_R$)	0.50	2.41	3.42	15.4	172	0.78	2.10	3.92	15.9	92.0

表E.8 PCB52 含量重复性限与再现性限统计结果

单位为微克每千克

统计参数	水平 (固相萃取净化法)					水平 (凝胶渗透色谱结合固相萃取净化法)				
	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5
可接受实验室数 (p)	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9
总平均值 (\bar{y})	0.98	4.75	7.83	40.5	451	1.87	4.81	8.66	45.6	480
重复性标准差 (S_r)	0.04	0.14	0.32	2.71	12.2	0.07	0.14	0.66	2.87	8.98
重复性变异系数 (%)	4.08	2.95	4.09	6.69	2.70	3.74	2.91	7.62	6.29	1.87
再现性标准差 (S_R)	0.14	0.47	0.70	5.26	38.9	0.24	0.74	0.86	3.54	31.1
再现性变异系数 (%)	14.3	9.89	8.94	13.0	8.62	12.8	15.4	9.93	7.76	6.48
重复性限 (r) ($2.8 \times S_r$)	0.11	0.39	0.90	7.59	34.1	0.20	0.39	1.85	8.04	25.1
再现性限 (R) ($2.8 \times S_R$)	0.39	1.32	1.96	14.7	109	0.67	2.07	2.41	9.91	87.1

表E.9 艾氏剂含量重复性限与再现性限统计结果

单位为微克每千克

统计参数	水平 (固相萃取净化法)					水平 (凝胶渗透色谱结合固相萃取净化法)				
	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5
可接受实验室数 (p)	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9
总平均值 (\bar{y})	0.91	4.82	8.12	42.1	453	1.89	4.71	8.86	45.5	498
重复性标准差 (S_r)	0.07	0.19	0.32	3.23	16.74	0.13	0.23	0.77	2.21	12.4
重复性变异系数 (%)	7.69	3.94	3.94	7.67	3.70	6.88	4.88	8.69	4.86	2.50
再现性标准差 (S_R)	0.17	0.56	0.77	6.35	60.1	0.27	0.49	1.25	3.45	31.3
再现性变异系数 (%)	18.7	11.6	9.48	15.1	13.3	14.3	10.4	14.1	7.58	6.28
重复性限 (r) ($2.8 \times S_r$)	0.20	0.53	0.90	9.04	46.9	0.36	0.64	2.16	6.19	34.8
再现性限 (R) ($2.8 \times S_R$)	0.48	1.57	2.16	17.8	168	0.76	1.37	3.50	9.66	87.5

表E.10 环氧七氯含量重复性限与再现性限统计结果

单位为微克每千克

统计参数	水平 (固相萃取净化法)					水平 (凝胶渗透色谱结合固相萃取净化法)				
	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5
可接受实验室数 (p)	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9
总平均值 (\bar{y})	1.00	5.12	8.44	43.4	464	2.05	5.14	9.80	45.7	506
重复性标准差 (S_r)	0.07	0.36	0.60	3.30	19.0	0.13	0.20	0.78	2.35	23.8
重复性变异系数 (%)	7.00	7.03	7.11	7.60	4.10	6.34	3.89	7.96	5.14	4.70
再现性标准差 (S_R)	0.16	0.80	0.96	6.26	67.9	0.23	0.63	1.17	6.53	37.1
再现性变异系数 (%)	16.0	15.6	11.4	14.4	14.6	11.2	12.3	11.9	14.3	7.33
重复性限 (r) ($2.8 \times S_r$)	0.20	1.01	1.68	9.24	53.3	0.36	0.56	2.18	6.58	66.6
再现性限 (R) ($2.8 \times S_R$)	0.45	2.24	2.69	17.5	190	0.64	1.76	3.28	18.3	104

表E.11 反式-氯丹含量重复性限与再现性限统计结果

单位为微克每千克

统计参数	水平 (固相萃取净化法)					水平 (凝胶渗透色谱结合固相萃取净化法)				
	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5
可接受实验室数 (p)	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9
总平均值 (\bar{y})	0.98	5.09	8.10	42.0	458	2.00	4.96	9.28	44.2	521
重复性标准差 (S_r)	0.07	0.20	0.30	3.53	18.0	0.08	0.18	0.63	2.77	14.4
重复性变异系数 (%)	7.14	3.93	3.70	8.40	3.93	4.00	3.63	6.79	6.27	2.77
再现性标准差 (S_R)	0.14	0.68	0.94	5.25	67.4	0.14	0.45	0.79	5.11	37.1
再现性变异系数 (%)	14.3	13.4	11.6	12.5	14.7	7.00	9.07	8.51	11.6	7.12
重复性限 (r) ($2.8 \times S_r$)	0.20	0.56	0.84	9.88	50.5	0.22	0.50	1.76	7.76	40.4
再现性限 (R) ($2.8 \times S_R$)	0.39	1.90	2.63	14.7	188	0.39	1.26	2.21	14.3	104

表E. 12 PCB101 含量重复性限与再现性限统计结果

单位为微克每千克

统计参数	水平 (固相萃取净化法)					水平 (凝胶渗透色谱结合固相萃取净化法)				
	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5
可接受实验室数 (p)	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9
总平均值 (\bar{y})	0.97	4.91	8.10	41.3	467	1.94	4.93	8.45	45.4	485
重复性标准差 (S_r)	0.06	0.18	0.37	2.64	12.9	0.05	0.13	0.34	2.12	9.75
重复性变异系数 (%)	6.19	3.67	4.57	6.39	2.76	2.58	2.64	4.02	4.67	2.01
再现性标准差 (S_R)	0.12	0.41	0.98	4.83	26.1	0.14	0.57	0.88	5.25	26.6
再现性变异系数 (%)	12.4	8.35	12.1	11.7	5.58	7.22	11.6	10.4	11.6	5.41
重复性限 (r) ($2.8 \times S_r$)	0.17	0.50	1.04	7.39	36.0	0.14	0.36	0.95	5.94	27.3
再现性限 (R) ($2.8 \times S_R$)	0.34	1.15	2.74	13.5	73.0	0.39	1.60	2.46	14.7	73.5

表E. 13 顺式-氯丹含量重复性限与再现性限统计结果

单位为微克每千克

统计参数	水平 (固相萃取净化法)					水平 (凝胶渗透色谱结合固相萃取净化法)				
	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5
可接受实验室数 (p)	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9
总平均值 (\bar{y})	1.01	5.15	8.17	42.4	468	1.98	5.06	9.55	45.5	518
重复性标准差 (S_r)	0.06	0.29	0.32	3.31	14.4	0.15	0.18	0.63	1.96	7.01
重复性变异系数 (%)	5.94	5.63	3.92	7.81	3.07	7.58	3.56	6.60	4.31	0.14
再现性标准差 (S_R)	0.12	0.81	1.13	5.27	78.5	0.16	0.46	0.95	6.23	40.2
再现性变异系数 (%)	11.9	15.7	13.8	12.4	16.8	8.08	9.09	9.95	13.7	0.78
重复性限 (r) ($2.8 \times S_r$)	0.17	0.81	0.90	9.27	40.3	0.42	0.50	1.76	5.49	19.6
再现性限 (R) ($2.8 \times S_R$)	0.34	2.27	3.16	14.8	220	0.45	1.29	2.66	17.5	113

表E. 14 p, p' -DDE 含量重复性限与再现性限统计结果

单位为微克每千克

统计参数	水平 (固相萃取净化法)					水平 (凝胶渗透色谱结合固相萃取净化法)				
	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5
可接受实验室数 (p)	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9
总平均值 (\bar{y})	1.06	5.06	8.31	42.3	436	2.05	5.09	9.21	44.7	489
重复性标准差 (S_r)	0.04	0.19	0.31	3.67	19.2	0.06	0.18	0.55	2.81	18.2
重复性变异系数 (%)	3.77	3.75	3.73	8.68	4.40	2.93	3.54	5.97	6.29	3.71
再现性标准差 (S_R)	0.12	0.70	1.37	7.25	75.1	0.17	0.52	0.88	4.68	44.1
再现性变异系数 (%)	11.3	13.8	16.5	17.1	17.2	8.29	10.2	9.55	10.5	9.01
重复性限 (r) ($2.8 \times S_r$)	0.11	0.53	0.87	10.3	53.8	0.17	0.50	1.54	7.87	50.8
再现性限 (R) ($2.8 \times S_R$)	0.34	1.96	3.84	20.3	210	0.48	1.46	2.46	13.1	123

表E. 15 狄氏剂含量重复性限与再现性限统计结果

单位为微克每千克

统计参数	水平 (固相萃取净化法)					水平 (凝胶渗透色谱结合固相萃取净化法)				
	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5
可接受实验室数 (p)	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9
总平均值 (\bar{y})	1.04	5.27	8.91	42.2	446	1.98	4.94	9.60	47.2	518
重复性标准差 (S_r)	0.08	0.25	0.84	2.93	19.4	0.09	0.25	0.75	2.98	23.2
重复性变异系数 (%)	7.69	4.74	9.43	6.94	4.34	4.55	5.06	7.81	6.31	4.48
再现性标准差 (S_R)	0.11	0.68	1.28	5.75	60.0	0.21	0.31	1.21	5.88	36.6
再现性变异系数 (%)	10.6	12.9	14.4	13.6	13.5	10.6	6.28	12.6	12.5	7.06
重复性限 (r) ($2.8 \times S_r$)	0.22	0.70	2.35	8.20	54.2	0.25	0.70	2.10	8.34	65.0
再现性限 (R) ($2.8 \times S_R$)	0.31	1.90	3.58	16.1	168	0.59	0.87	3.39	16.5	102

表E. 16 异狄氏剂含量重复性限与再现性限统计结果

单位为微克每千克

统计参数	水平 (固相萃取净化法)					水平 (凝胶渗透色谱结合固相萃取净化法)				
	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5
可接受实验室数 (p)	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9
总平均值 (\bar{y})	1.09	5.45	10.7	52.2	568	2.21	5.90	11.0	48.3	545
重复性标准差 (S_r)	0.07	0.25	0.81	3.35	22.6	0.09	0.49	0.80	1.99	15.3
重复性变异系数 (%)	6.42	4.59	7.56	6.41	3.98	4.07	8.31	7.29	4.12	2.81
再现性标准差 (S_R)	0.14	0.55	1.37	7.27	81.9	0.27	1.02	1.18	5.63	28.3
再现性变异系数 (%)	12.8	10.1	12.8	13.9	14.4	12.2	17.3	10.8	11.7	5.19
重复性限 (r) ($2.8 \times S_r$)	0.20	0.70	2.27	9.38	63.2	0.25	1.37	2.24	5.57	42.9
再现性限 (R) ($2.8 \times S_R$)	0.39	1.54	3.84	20.4	229	0.76	2.86	3.30	15.8	79.2

表E. 17 PCB118 含量重复性限与再现性限统计结果

单位为微克每千克

统计参数	水平 (固相萃取净化法)					水平 (凝胶渗透色谱结合固相萃取净化法)				
	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5
可接受实验室数 (p)	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9
总平均值 (\bar{y})	0.99	4.97	8.41	43.2	520	1.94	5.20	9.09	44.6	490
重复性标准差 (S_r)	0.08	0.23	0.33	3.06	19.0	0.08	0.18	0.57	2.02	23.7
重复性变异系数 (%)	8.08	4.63	3.92	7.08	3.66	4.12	3.46	6.27	4.53	4.84
再现性标准差 (S_R)	0.14	0.69	1.65	8.29	48.0	0.21	0.20	1.02	4.90	23.7
再现性变异系数 (%)	14.1	13.9	19.6	19.2	9.22	10.8	3.85	11.2	11.0	4.84
重复性限 (r) ($2.8 \times S_r$)	0.22	0.64	0.92	8.57	53.3	0.22	0.50	1.60	5.66	66.5
再现性限 (R) ($2.8 \times S_R$)	0.39	1.93	4.62	23.2	134	0.59	0.56	2.86	13.7	66.5

表E. 18 p, p' -DDD 含量重复性限与再现性限统计结果

单位为微克每千克

统计参数	水平 (固相萃取净化法)					水平 (凝胶渗透色谱结合固相萃取净化法)				
	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5
可接受实验室数 (p)	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9
总平均值 (\bar{y})	1.07	5.42	9.55	45.4	419	2.05	5.22	10.1	47.0	485
重复性标准差 (S_r)	0.09	0.24	0.71	4.05	21.5	0.09	0.24	0.88	1.99	12.3
重复性变异系数 (%)	8.41	4.43	7.43	8.92	5.13	4.39	4.60	8.70	4.23	2.54
再现性标准差 (S_R)	0.16	0.66	1.35	6.45	73.7	0.20	0.60	1.47	7.73	27.5
再现性变异系数 (%)	15.0	12.2	14.1	14.2	17.6	9.76	11.5	14.5	16.5	5.67
重复性限 (r) ($2.8 \times S_r$)	0.25	0.67	1.99	11.3	60.2	0.25	0.67	2.46	5.57	34.5
再现性限 (R) ($2.8 \times S_R$)	0.45	1.85	3.78	18.1	206	0.56	1.68	4.12	21.6	77.0

表E. 19 α, p' -DDT 含量重复性限与再现性限统计结果

单位为微克每千克

统计参数	水平 (固相萃取净化法)					水平 (凝胶渗透色谱结合固相萃取净化法)				
	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5
可接受实验室数 (p)	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9
总平均值 (\bar{y})	1.07	5.36	9.20	44.0	453	2.13	5.31	9.35	47.6	512
重复性标准差 (S_r)	0.09	0.39	0.59	3.98	22.8	0.11	0.24	0.59	3.35	22.6
重复性变异系数 (%)	8.41	7.28	6.41	9.05	5.02	5.16	4.52	6.31	7.04	4.41
再现性标准差 (S_R)	0.18	0.70	1.03	6.94	54.4	0.30	0.44	1.34	8.04	29.4
再现性变异系数 (%)	16.8	13.1	11.2	15.8	12.0	14.1	8.29	14.3	16.9	5.74
重复性限 (r) ($2.8 \times S_r$)	0.25	1.09	1.65	11.1	63.7	0.31	0.67	1.65	9.38	63.3
再现性限 (R) ($2.8 \times S_R$)	0.50	1.96	2.88	19.4	152.3	0.84	1.23	3.75	22.5	82.3

表E. 20 PCB153 含量重复性限与再现性限统计结果

单位为微克每千克

统计参数	水平 (固相萃取净化法)					水平 (凝胶渗透色谱结合固相萃取净化法)				
	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5
可接受实验室数 (p)	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9
总平均值 (\bar{y})	0.93	4.81	8.22	41.6	522	1.89	5.10	8.72	44.1	488
重复性标准差 (S_r)	0.02	0.22	0.28	3.39	16.7	0.09	0.26	0.51	2.09	19.5
重复性变异系数 (%)	2.70	4.57	3.41	8.15	3.20	4.76	5.10	5.85	4.74	3.99
再现性标准差 (S_R)	0.10	0.60	1.34	7.68	59.9	0.21	0.42	0.85	5.84	22.1
再现性变异系数 (%)	10.8	12.5	16.3	18.5	11.5	11.1	8.24	9.75	13.2	4.53
重复性限 (r) ($2.8 \times S_r$)	0.06	0.62	0.78	9.49	46.7	0.25	0.73	1.43	5.85	54.5
再现性限 (R) ($2.8 \times S_R$)	0.28	1.68	3.75	21.5	168	0.59	1.18	2.38	16.4	61.9

表E. 21 p, p' -DDT 含量重复性限与再现性限统计结果

单位为微克每千克

统计参数	水平 (固相萃取净化法)					水平 (凝胶渗透色谱结合固相萃取净化法)				
	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5
可接受实验室数 (p)	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9
总平均值 (\bar{y})	1.09	5.45	10.4	43.7	435	2.16	5.23	9.79	44.1	422
重复性标准差 (S_r)	0.06	0.43	0.64	3.63	24.8	0.15	0.39	0.77	2.14	20.5
重复性变异系数 (%)	5.50	7.89	6.14	8.31	5.70	6.94	7.46	7.87	4.85	4.86
再现性标准差 (S_R)	0.11	0.51	0.82	6.82	36.6	0.31	0.63	0.95	7.41	39.9
再现性变异系数 (%)	10.1	9.36	7.87	15.6	8.42	14.4	12.05	9.70	16.8	9.46
重复性限 (r) ($2.8 \times S_r$)	0.17	1.20	1.79	10.2	69.4	0.42	1.09	2.16	5.99	57.4
再现性限 (R) ($2.8 \times S_R$)	0.31	1.43	2.30	19.1	102.5	0.87	1.76	2.66	20.8	112

表E. 22 PCB138 含量重复性限与再现性限统计结果

单位为微克每千克

统计参数	水平 (固相萃取净化法)					水平 (凝胶渗透色谱结合固相萃取净化法)				
	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5
可接受实验室数 (p)	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9
总平均值 (\bar{y})	0.97	4.97	8.40	41.5	507	1.99	5.17	8.91	43.2	496
重复性标准差 (S_r)	0.05	0.33	0.24	3.34	15.8	0.11	0.18	0.39	2.65	14.9
重复性变异系数 (%)	5.15	6.64	2.86	8.05	3.12	5.53	3.48	4.38	6.13	3.01
再现性标准差 (S_R)	0.08	0.59	1.83	6.90	41.7	0.19	0.31	0.96	4.85	18.8
再现性变异系数 (%)	8.25	11.9	21.8	16.6	8.22	9.55	6.00	10.8	11.2	3.79
重复性限 (r) ($2.8 \times S_r$)	0.14	0.92	0.67	9.35	44.4	0.31	0.50	1.09	7.42	41.8
再现性限 (R) ($2.8 \times S_R$)	0.22	1.65	5.12	19.3	117	0.53	0.87	2.69	13.6	52.6

表E. 23 PCB180 含量重复性限与再现性限统计结果

单位为微克每千克

统计参数	水平 (固相萃取净化法)					水平 (凝胶渗透色谱结合固相萃取净化法)				
	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5
可接受实验室数 (p)	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9
总平均值 (\bar{y})	0.99	4.84	8.28	42.0	477	1.92	4.72	8.50	44.7	478
重复性标准差 (S_r)	0.06	0.19	0.44	2.96	12.1	0.11	0.22	0.59	1.57	12.7
重复性变异系数 (%)	6.12	3.93	5.31	7.05	2.54	5.73	4.66	6.94	3.51	2.65
再现性标准差 (S_R)	0.11	0.64	1.23	5.70	33.4	0.24	0.64	1.03	6.40	57.4
再现性变异系数 (%)	11.2	13.2	14.9	13.6	7.00	12.5	13.6	12.1	14.3	12.0
重复性限 (r) ($2.8 \times S_r$)	0.17	0.53	1.23	8.29	33.9	0.31	0.62	1.65	4.40	35.4
再现性限 (R) ($2.8 \times S_R$)	0.31	1.79	3.44	16.0	93.5	0.67	1.79	2.88	17.9	161

表E. 24 灭蚁灵含量重复性限与再现性限统计结果

单位为微克每千克

统计参数	水平 (固相萃取净化法)					水平 (凝胶渗透色谱结合固相萃取净化法)				
	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5
可接受实验室数 (p)	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9
总平均值 (\bar{y})	0.92	4.83	8.41	39.7	472	1.80	4.55	8.48	42.2	481
重复性标准差 (S_r)	0.05	0.24	0.45	1.96	20.6	0.09	0.17	0.56	1.94	19.2
重复性变异系数 (%)	5.43	4.97	5.35	4.94	4.37	5.00	3.74	6.60	4.60	4.00
再现性标准差 (S_R)	0.11	0.62	1.33	4.94	51.3	0.21	0.62	1.10	5.75	54.1
再现性变异系数 (%)	12.0	12.8	15.8	12.4	10.9	11.7	13.6	13.0	13.6	11.3
重复性限 (r) ($2.8 \times S_r$)	0.14	0.67	1.26	5.49	57.8	0.25	0.48	1.57	5.43	53.8
再现性限 (R) ($2.8 \times S_R$)	0.31	1.74	3.72	13.8	144	0.59	1.74	3.08	16.1	152

附 录 F

(资料性)

实验室间正确度试验数据统计结果

参加协作验证的9家实验室，采用本标准测定了欧盟土壤中有机氯农药有证标准物质(ERM-CC007a)和欧盟淡水沉积物中7种多氯联苯有证标准物质(BCR-536)，结果见表F1和表F.2。

表F.1 ERM-CC007a 方法正确度统计结果

单位为微克每千克

序号	化合物	最小测量值	最大测量值	平均测量值	标准偏差	RE%	推荐值
1	α -六六六	200	216	207	5.33	-5.48	219±23
2	β -六六六	1376	1736	1563	108	-0.45	1570±210
3	γ -六六六	19.6	22.3	20.6	1.00	-3.74	21.4±2.6
4	δ -六六六	14.2	18.6	15.9	1.57	-3.64	16.5±2.5
5	<i>p,p'</i> -DDE	331	397	355	20.3	-6.58	380±60
6	<i>o,p'</i> -DDT	298	361	322	20.0	-5.29	340±50
7	<i>p,p'</i> -DDT	914	1081	1023	50.6	6.56	960±140

表F.2 BCR-536 方法正确度统计结果

单位为微克每千克

序号	化合物	最小测量值	最大测量值	平均测量值	标准偏差	RE%	推荐值
1	PCB28	43.5	47.56	45.7	1.38	3.86	44±5
2	PCB52	35.5	41.76	38.2	2.47	0.53	38±5
3	PCB101	42.8	47.62	45.5	1.97	3.41	44±4
4	PCB118	25.7	28.73	27.0	1.18	-1.82	27.5±2.2
5	PCB153	46.3	52.90	49.4	2.31	-1.20	50±4
6	PCB138	25.1	31.86	28.8	2.46	6.67	27±5
7	PCB180	22.1	26.17	23.1	1.32	3.13	22.4±2.1