

中华人民共和国国家环境保护标准

HJ □□□—201□

环境空气 气相和颗粒物中 有机氯农药的测定 气相色谱-质谱法

Ambient air—Determination of gas and particle-phase pesticides—Gas
chromatographic/mass spectrometry

(征求意见稿)

201XX—XX—发布

201XX—XX—实施

环 境 保 护 部 发 布

目 次

前 言.....	ii
1 适用范围.....	1
2 规范性引用文件.....	1
3 方法原理.....	1
4 干扰及消除.....	1
5 试剂和材料.....	2
6 仪器和设备.....	4
7 样品.....	5
8 分析步骤.....	7
9 结果计算与表示.....	9
10 精密度和准确度.....	10
11 质量控制和质量保证.....	10
12 废物处理.....	11
附录 A（规范性附录）方法检出限和测定下限.....	12
附录 B（资料性附录）目标化合物一览表.....	13
附录 C（资料性附录）有机氯农药的特征离子和选择离子扫描程序.....	14
附录 D（资料性附录）方法的精密度和准确度.....	17

前 言

为贯彻《中华人民共和国环境保护法》和《中华人民共和国大气污染防治法》，保护环境，保障人体健康，规范环境空气中有机氯农药的测定方法，制定本标准。

本标准规定了测定环境空气中的有机氯农药的气相色谱-质谱法。

本标准首次发布。

本标准的附录 A 为规范性附录，附录 B~附录 D 为资料性附录。

本标准由环境保护部科技标准司组织制订。

本标准起草单位：沈阳市环境监测中心站。

本标准验证单位：江苏省环境监测中心、河南省环境监测中心、辽宁省环境监测实验中心、大连市环境监测中心、鞍山市环境监测中心站和沈阳市环境保护局铁西分局环境监测站。

本标准环境保护部于 2010 年 00 月 00 日批准。

本标准自 2010 年 00 月 00 日起实施。

本标准由环境保护部解释。

环境空气 气相和颗粒物中有机氯农药的测定

气相色谱-质谱法

警告：本方法所用的溶剂和试剂均具有一定的毒性，对健康具有潜在的危害，应尽量避免与这些化学品的直接接触。样品前处理过程应在通风橱中进行，操作时应按规定要求佩带防护器具，避免接触皮肤和衣物。所用试剂及分析后的样品需回收并进行安全处理。

1 适用范围

本标准规定了测定环境空气中二十三种有机氯农药的气相色谱-质谱法。

本标准适用于环境空气的气相和颗粒物中六氯苯、 α -六六六、 γ -六六六、 β -六六六、 δ -六六六、七氯、艾氏剂、环氧七氯、 γ -氯丹、 α -氯丹、硫丹 I、4,4'-DDE、狄氏剂、异狄氏剂、4,4'-DDD、硫丹 II、2,4'-DDT、4,4'-DDT、异狄氏醛、硫丹硫酸盐、甲氧 DDT、异狄氏酮、灭蚁灵共二十三种有机氯农药的测定。若通过验证，本标准也适用于其他有机氯农药的测定。目标化合物一览表参见附表 B.1。

以 225 L/min 采集环境空气 24 h 时，采用选择离子扫描测定方式，方法检出限为 0.03~0.07 ng/m³，测定下限为 0.12~0.28 ng/m³。有机氯农药的检出限符合附表 A.1。

2 规范性引用文件

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

HJ 691 环境空气 半挥发性有机物采样技术导则

3 方法原理

气相和颗粒物中的有机氯农药分别收集于聚氨酯泡沫（PUF）采样筒与玻璃（或石英）纤维滤膜，采样筒和滤膜用 1+9（V/V）乙醚/正己烷的混合溶剂提取，提取液经过浓缩，弗罗里硅土柱、硅胶柱或浓硫酸等方式净化后，进行气相色谱-质谱联机（GC/MS）检测，根据保留时间、特征离子质荷比和离子丰度比定性，内标法定量。

4 干扰及消除

4.1 具有相同保留时间的干扰物出峰时，可以通过质谱监测辅助定性离子来加以区别。

4.2 样品中同时采集的其他有机物可能会干扰测定，采用弗罗里硅土固相柱、硅胶固相柱或浓硫酸净化去除其干扰，详见（7.3.3），特别要注意的是浓硫酸净化会造成部分有机氯农药分解。

5 试剂和材料

除非另有说明，分析时均使用符合国家标准分析纯化学试剂。实验用水为新制备的蒸馏水。

5.1 丙酮 (C₃H₆O)：色谱纯。

5.2 正己烷 (C₆H₁₄)：农残级。

5.3 乙醚 (C₄H₁₀O)：农残级。

5.4 二氯甲烷 (CH₂Cl₂)：农残级。

5.5 无水硫酸钠 (Na₂SO₄)

使用前在马弗炉中于 450 °C 烘烤 2 h，冷却后，贮于磨口玻璃瓶中密封保存。

5.6 浓硫酸 (H₂SO₄)：优级纯。

5.7 样品提取液：1+9 (V/V) 乙醚/正己烷混合溶液，临用现配。

5.8 淋洗液 1：1+9 (V/V) 丙酮/正己烷混合溶液，临用现配。

5.9 淋洗液 2：5+5 (V/V) 乙醚/正己烷混合溶液，临用现配。

5.10 硫酸钠溶液： $\rho=20\text{ g/L}$

于烧杯中称取 20.0 g 无水硫酸钠 (5.5)，加蒸馏水溶解并转移至 1000 ml 容量瓶中，定容混匀。

5.11 异狄氏剂和 p,p'-DDT 的混合液： $\rho=1.0\text{ mg/L}$ 。

直接购买市售有证标准溶液用正己烷 (5.2) 稀释。

5.12 替代物 1 贮备溶液： $\rho=2000\text{ }\mu\text{g/ml}$ 。

对三联苯-D₁₄ (P-Terphenyl-d₁₄)，纯度：98%以上。亦可采用其他氘代物或样品中不含有的类似物。可直接购买市售有证标准溶液。在样品提取前加入，用于跟踪样品前处理、分析过程的回收率。

称取对三联苯-D₁₄ 约 0.1 g，准确到 0.1 mg，于 50ml 容量瓶中，用少量二氯甲烷溶解后，用正己烷稀释至刻度。

5.13 替代物 1 中间液： $\rho=40\text{ }\mu\text{g/ml}$ 。

移取 500 μl 替代物 1 贮备溶液 (5.12) 于 25 ml 容量瓶中，用正己烷稀释至刻度。

5.14 替代物 1 使用溶液： $\rho=2.00\text{ }\mu\text{g/ml}$ 。

移取 100 μl 替代物 1 贮备溶液 (5.13) 于 100 ml 容量瓶中，用正己烷稀释至刻度，每个样品中加入 125 μl 。

5.15 替代物 2 贮备溶液： $\rho=2000\text{ }\mu\text{g/ml}$ 。

硫丹 I-D₄ 或 4,4'-DDT-D₈，纯度：98%以上。亦可采用其他氘代有机氯农药。可直接购买市售有证标准溶液。在采样前加到采样滤膜，用于跟踪包括采样过程的回收率。

分别称取硫丹 I-D₄ 或 p,p'-DDT-D₈ 约 0.1 g，准确到 0.1 mg，于 50 ml 容量瓶中，用少量二氯甲烷溶解后，用正己烷稀释至刻度，混匀。

5.16 替代物 2 中间溶液： $\rho=40\text{ }\mu\text{g/ml}$ 。

取 500 μl 替代物 2 贮备溶液 (5.15) 于 25 ml 容量瓶中，用正己烷稀释至刻度，混匀。

5.17 替代物 2 使用溶液： $\rho=2.00\text{ }\mu\text{g/ml}$ 。

取 100 μl 替代物 2 贮备溶液 (5.15) 于 100 ml 容量瓶中, 用正己烷稀释至刻度, 混匀, 每个样品中加入 125 μl 。

5.18 分析内标贮备液: $\rho=750 \mu\text{g/ml}$

直接购买市售有证标准溶液, 含菲-D₁₀、屈-D₁₂或其它氘代多环芳烃。

5.19 分析内标中间液: $\rho=75 \mu\text{g/ml}$

取 1.00 ml 分析内标贮备液 (5.18) 于 10 ml 容量瓶中, 用正己烷稀释至刻度, 混匀。

5.20 分析内标使用液: $\rho=15 \mu\text{g/ml}$

取 2.00 ml 分析内标中间液 (5.19), 于 10 ml 容量瓶中, 用正己烷稀释至刻度, 混匀。每个样品浓缩至 1.0 ml 加入 10 μl 。

5.21 有机氯农药标准贮备液: $\rho=2000 \mu\text{g/ml}$

直接购买市售有证标准溶液, 包括 α -六六六、 γ -六六六、 β -六六六、 δ -六六六、七氯、艾氏剂、环氧七氯、 γ -氯丹、 α -氯丹、硫丹 I、4,4'-DDE、狄氏剂、异狄氏剂、4,4'-DDD、硫丹 II、4,4'-DDT、异狄氏醛、硫丹硫酸盐、甲氧 DDT、异狄氏酮二十种有机氯农药的混合溶液, 浓度 2000 mg/L。六氯苯、2,4'-DDT、灭蚊灵单标, 浓度 2000 $\mu\text{g/ml}$ 。亦可将 23 种有机氯农药配制为混合溶液。

5.22 有机氯农药标准中间液: $\rho=40 \mu\text{g/ml}$

取 1.00 ml 有机氯农药标准贮备液 (5.21) 于 50 ml 容量瓶中, 用正己烷稀释至刻度, 混匀。

5.23 有机氯农药标准使用液: $\rho=1.0 \mu\text{g/ml}$

分别取 250 μl 替代物 1 中间液 (5.13) 和有机氯农药中间液 (5.22) 于 10 ml 容量瓶中, 用正己烷稀释至刻度, 混匀。

注 1: 必要时, 需将替代物 2 (5.16) 一并配入标准使用液中。

注 2: 所有溶液 (5.10~5.23) 均转移至具有聚四氟乙烯衬垫的螺口玻璃瓶内, 密封, 4 $^{\circ}\text{C}$ 以下冷藏。

5.24 弗罗里硅土固相柱: 1000 mg/6 ml, 亦可根据杂质含量选择适宜容量的商业化固相柱。

5.25 硅胶固相柱: 1000 mg/6 ml, 亦可根据杂质含量选择适宜容量的商业化固相柱。

5.26 超细玻璃纤维滤膜 (或石英滤膜)

根据采样流量选择相应规格的滤膜。滤膜对 0.3 μm 标准粒子的截留效率不低于 99.7%, 在气流速度为 0.45 m/s 时, 单张滤膜阻力不大于 3.5 KPa, 在此气流速度下, 抽取经高效过滤器净化的空气 5 h, 每平方厘米的失重不大于 0.012 mg。使用前在马弗炉中于 400 $^{\circ}\text{C}$ 加热 5 h 以上, 冷却, 用铝箔包好, 保存于滤膜盒, 保证滤膜在采样前和采样后不受沾污, 并在采样前处于平展不受折状态。

5.27 聚氨酯泡沫 (PUF)

聚醚型, 密度为 22~25 mg/cm^3 , 切割成长 70 mm, 直径为 45~65 mm 的圆柱形 (直径大于玻璃采样筒)。首次使用前用蒸馏水清洗, 沥干水分, 用丙酮 (5.1) 清洗三次, 放入索氏提取器, 依次用丙酮回流提取 16 h, 1+9 的乙醚/正己烷混合溶液 (5.7) 回流提取 16 h, 更换新鲜的乙醚/正己烷混合溶液 (5.7) 回流 2~3 次, 每次回流提取 16 h 然后取出, 将溶剂挥干或氮气吹干 (亦可采用室温下真空干燥 2~3 h)。用铝箔包好放于合适的容器内密封保存。必

要时，用丙酮使 PUF 回型，再挥干溶剂备用。可购买市售经预处理的 PUF。

亦可使用加速溶剂萃取（ASE）、自动索氏提取等其他方式提取。

5.28 氮气：纯度 $\geq 99.999\%$ 。

6 仪器和设备

6.1 气相色谱质谱联机：气相色谱具有分流/不分流进样口，具有程序升温功能；质谱仪采用电子轰击电离源。

6.1.1 色谱柱：石英毛细管色谱柱，30 m（长） $\times 0.25$ mm（内径） $\times 0.25$ μm （膜厚），固定相为 5% 苯基甲基聚硅氧烷，或其它等效的低流失色谱柱。亦可采用固定相为(35%苯基)-甲基聚硅氧烷柱。

6.1.2 氮气：纯度 $\geq 99.999\%$

6.2 采样装置

采样装置由采样头、采样泵和流量计组成。采样装置满足 HJ 691 的要求。

6.2.1 大流量采样器：具有自动累计流量，自动定时，断电再启功能。正常采样情况下，大流量采样器负载可以达到 225 L/min 以上，能够将环境空气抽吸到滤膜（5.26）及其后面的吸附套筒内的吸附材料（5.27）上，在连续 24 h 期间至少能够采集到 324 m³ 的空气样品。

6.2.2 采样头

采样头由滤膜夹和吸附剂套筒两部分组成，详见图 1。采样头配备不同的切割器可采集 TSP、PM₁₀ 或 PM_{2.5} 颗粒物。

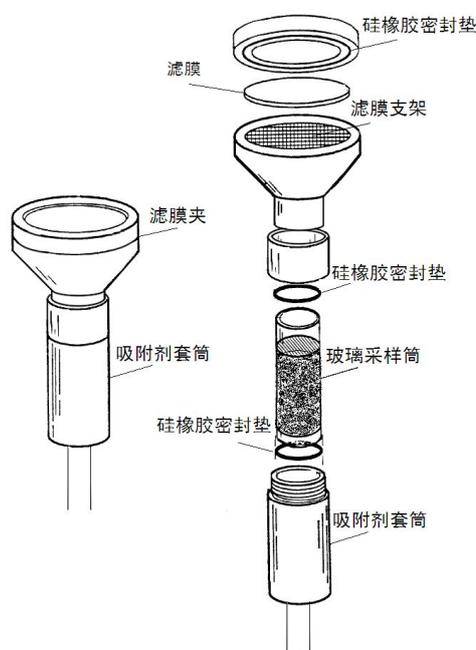


图 1 采样头示意图

滤膜夹包括滤膜固定架、滤膜、不锈钢筛网组成。滤膜固定架由金属材料制成，并能够通过一个不锈钢筛网支撑架固定滤膜。

吸附剂套筒外筒由聚四氟乙烯或不锈钢材料制成，内部装有玻璃采样筒，玻璃采样筒底部由玻璃筛板或不锈钢筛网支持，玻璃采样筒内为 PUF (5.27)。玻璃采样筒密封固定在滤膜架和抽气泵之间。采样时吸附剂套筒进气口与滤膜固定架连接，出气口与抽气泵端连接。采样后玻璃采样筒也可直接放入索氏提取器中回流提取。采样前、后将采样筒用铝箔纸包好，放于保存盒内，保证玻璃采样筒及其里面的吸附剂在采样前和采样后不受沾污。

6.2.3 流量计

可设定不低于 225 L/min 流量，流量计在采样泵正常使用状态下按照标准流量计进行校准。

6.3 索氏提取器：500 ml、1000 ml、2000 ml。亦可采用其他性能相当的提取装置。

6.4 恒温水浴：控制温度精度在 $\pm 5^{\circ}\text{C}$ 。

6.5 旋转蒸发装置，也可使用 K-D 浓缩器、有机样品浓缩仪等性能相当的设备。

6.6 固相萃取净化装置。

6.7 玻璃层析柱：长 350 mm，内径 20 mm，底部具 PTFE 活塞的玻璃柱。

6.8 微量注射器：10 μl 、50 μl 、100 μl 、250 μl 。

6.9 气密注射器：500 μl 、1000 μl 。

6.10 容量瓶：A 级，10 ml、25 ml、50 ml、100 ml。

6.11 其他实验室常用仪器设备。

7 样品

7.1 样品的采集

现场采样前要对采样器的流量进行校正，依次安装好滤膜夹、吸附剂套筒，连接于采样器，调节采样流量，开始采样。采样结束后打开滤膜夹，用镊子取下滤膜，采样面向里对折，从吸附剂套筒中取出采样筒，与对折的滤膜一同用铝箔纸包好，放入原盒中密封。采样后进行流量校正。样品的采集应符合 HJ 691 要求。

7.2 样品的保存

样品采集后避光常温保存，24 h 内进行提取；否则应避光于 4°C 以下冷藏，7 日内提取完毕。

7.3 试样的制备

7.3.1 样品提取

将滤膜和玻璃采样筒放在索氏提取器中（如果玻璃采样筒内的 PUF 转移到索氏提取器中，用一定量乙醚/正己烷提取液（5.7）冲洗玻璃采样筒，冲洗液转移到底瓶内），在 PUF 上加上 125 μl 替代物 1 使用液（5.17），加入适量乙醚/正己烷提取液（5.7）回流提取 16 h 以上，每小时回流 3~4 次。提取完毕，冷却至室温，取出底瓶，冲洗提取器及接口处，将清洗液一并转移入底瓶。加入少许无水硫酸钠（5.5）至硫酸钠颗粒可自由流动，放置 30 min 脱水干燥。

注 3：只要能达到本标准规定质量控制要求，亦可采用其他样品提取方式。自动索氏提取采用上述提取液（5.7）回流提取 40 个循环；加速溶剂萃取参考条件：温度 100°C ，压力 1500~2000 Psi，静态萃取时间 5 min，

淋洗体积 60 %池体积，氮气吹扫 60 s，静态萃取次数 2 次。

7.3.2 样品浓缩

提取液转移入浓缩瓶中，放入浓缩装置中，温度控制在 45 °C 以下浓缩至 5.0 ml 以下，加入 5~10 ml 正己烷，继续浓缩，将溶剂完全转为正己烷，浓缩至 1.0 ml 以下，如不需净化，加入 10.0 µl 内标（5.20），定容至 1.0 ml，装瓶以备分析。

7.3.3 样品的净化

7.3.3.1 弗罗里硅土固相柱净化

取 1 g 弗罗里硅土固相萃取柱（5.24），依次用 10 ml 丙酮（5.1）、10 ml 正己烷（5.2）冲洗柱床，待柱内充满正己烷后关闭流速控制阀浸润 5 min，打开控制阀，弃去流出液。待正己烷液面高于吸附床 1 mm 时关闭控制阀。将浓缩后的样品提取溶液（7.3.2）转移到柱内，打开控制阀，接收流出液于浓缩瓶中。用约 1 ml 的正己烷洗涤装样品的浓缩瓶两次，将洗涤液转移至固相柱，并用 10.0 ml 丙酮/正己烷淋洗液（5.8）继续洗脱，接收流出液至完全流出。流出液按 7.3.2 进行浓缩、装瓶。

7.3.3.2 硅胶固相柱净化

取 1 g 硅胶固相柱（5.25），加入 5 ml 正己烷（5.2）冲洗柱床，待柱内充满正己烷后关闭流速控制阀浸润 5 min，打开控制阀，弃去流出液。待正己烷液面高于吸附床 1 mm 时关闭控制阀。将浓缩后的样品提取溶液（7.3.2）转移到柱内，打开控制阀，接收流出液于浓缩瓶中。控制流速小于 2 ml/min，吸附柱床不能流干，将 1 ml 的正己烷洗涤浓缩瓶的洗涤液转移至固相柱，用 5 ml 正己烷（5.2）洗脱，待淋洗液流过柱床后关闭流速控制阀，浸润 1 min，再打开控制阀，继续接收流出液至液面到达吸附柱床表面，关闭控制阀，此部分作为第一级洗脱液。更换接收瓶，向固相柱内加入 5 ml 乙醚/正己烷淋洗液（5.9），打开控制阀，收集流出液作为第二级洗脱液。流出液按 7.3.2 进行浓缩、装瓶。

第一级洗脱液包括全部的多氯联苯、六氯苯、七氯、艾氏剂、4,4'-DDE、2,4'-DDT、4,4'-DDT、灭蚁灵，少部分 α -氯丹；第二级洗脱液中含有大部分 α -氯丹和其他 15 种有机氯农药。

注 4：受固相柱和层析柱规格、弗罗里硅土用量的影响，洗脱剂的用量不同，各级分中有机氯农药的回收率不完全相同，各实验室在使用前需要进行条件实验。

7.3.3.3 浓硫酸净化

样品提取液浓缩至 2.0~5.0 ml，转移到 10 ml 浓缩瓶中，加入 1.0~2.0 ml 浓硫酸（5.6），充分混合均匀，静置，相分离后，硫酸层转移、弃去，再加入浓硫酸净化至硫酸层无色。将有机层转移至另一个干净浓缩瓶中，瓶内的硫酸层加入 1.0~2.0 ml 正己烷，充分混合均匀，静置，将正己烷与先前正己烷合并。

正己烷净化液加入硫酸钠溶液（5.10）5.0 ml，混合均匀，静置，弃去水层，有机层加入少许无水硫酸钠，转移至另外的浓缩瓶中，按 7.3.2 进行浓缩、装瓶。

此净化方法不适用于狄氏剂、异狄氏剂、硫丹 II、异狄氏醛、甲氧 DDT 的测定。

注 5：制备的样品在 4 °C 以下冷藏保存，30 日内完成分析。

注 6：只要能达到本标准规定质量控制要求，亦可采用其他样品净化方式。净化过程中固相柱内液体不能流干。

7.4 空白试样的制备

7.4.1 运输空白

每采集一批样品，至少保证一个运输空白。将采样筒和滤膜带到采样现场后，不打开包装，之后随样品运回实验室，按照 7.3 相同的操作步骤制备空白试样。

7.4.2 实验室空白

同批采样筒和滤膜按照 7.3 相同的步骤制备实验室空白试样。

8 分析步骤

8.1 仪器条件

8.1.1 气相色谱参考条件

进样口温度：250 °C；进样方式：不分流进样，在 0.75 min 分流，分流比 60:1。

程序升温：50°C(1min) $\xrightarrow{25^\circ\text{C}/\text{min}}$ 180°C(2min) $\xrightarrow{5^\circ\text{C}/\text{min}}$ 280°C(5min)；载气：氦气 (6.1.2)，流量：1.0 ml/min。进样量：2.0 μl 。

8.1.2 质谱参考条件

离子源：EI 源；离子源温度：230 °C；离子化能量：70 eV；电子倍增电压：与调谐电压一致；传输线温度：280 °C；其余参数参照仪器使用说明书进行设定；扫描方式：选择离子扫描 (SIM) 或全扫描。

8.1.3 选择离子扫描 (SIM) 程序

取 0.25 ml 有机氯农药中间液 (5.22)，加入正己烷 0.75 ml，加入 10 μl 内标贮备液 (5.18)，按(8.1)条件进行全扫描分析，根据保留时间确定选择离子程序，见附表 C.1。

8.2 校准

8.2.1 仪器的性能检查

每日分析前对仪器系统进行检查，注入异狄氏剂和 p,p'-DDT (5.11) 进行，测定化合物的降解程度，如果除检测到上述化合物以外，还检测到异狄氏醛、异狄氏酮和 p,p'-DDE、p,p'-DDD，则表明异狄氏剂和 p,p'-DDT 发生了分解，如果单一化合物的降解量 $\geq 20\%$ 或二者的降解量之和 $\geq 30\%$ ，则需对进样口和色谱柱头进行维护。系统检查合格后进行有机氯农药的测定。

8.2.2 标准系列的配制

在 5 个 2 ml 棕色样品瓶中，依次加入 950 μl 、900 μl 、800 μl 、700 μl 、500 μl 正己烷，再依次加入 50 μl 、100 μl 、200 μl 、300 μl 、500 μl 有机氯农药标准使用液 (5.23)，每个瓶中准确加入 10 μl 内标使用液 (5.20)，配制浓度分别为 50 $\mu\text{g/L}$ 、100 $\mu\text{g/L}$ 、200 $\mu\text{g/L}$ 、300 $\mu\text{g/L}$ 、500 $\mu\text{g/L}$ 标准系列。

8.2.3 平均相对响应因子的计算方法

按 (8.1) 的色谱条件和选择离子程序进行分析，得到不同浓度的标准溶液的质量色谱图，按公式 (1)、公式 (2) 计算不同浓度的待测物定量离子的相对响应因子及平均相对响应因子，并计算相对标准偏差，各浓度化合物相对响应因子的相对标准偏差不大于 30%。

相对响应因子 (RRF_i) 按式 (1) 计算：

$$RRF_i = \frac{A_s \rho_{is}}{A_{is} \rho_s} \quad (1)$$

平均相对响应因子 (\overline{RRF}) 按式 (2) 计算:

$$\overline{RRF}_i = \frac{\sum_{i=1}^n RRF_i}{n} \quad (2)$$

式中: RRF_i —— 相对响应因子

\overline{RRF}_i —— 平均相对响应因子

A_s —— 标准溶液中目标化合物的定量离子的峰面积

A_{is} —— 内标化合物定量离子的峰面积

ρ_s —— 标准溶液中目标化合物的浓度 ($\mu\text{g/L}$)

ρ_{is} —— 内标化合物的浓度 ($\mu\text{g/L}$)

8.2.4 标准曲线的建立

以 ($\frac{A_s \rho_{is}}{A_{is}}$) 为纵坐标, 标准溶液浓度 (ρ_s) 为横坐标, 用最小二乘法建立标准曲线,

标准曲线的相关系数 ≥ 0.990 。若标准曲线的相关系数 < 0.990 , 也可采用非线性拟合曲线进行校准, 但是应至少采用6个浓度点。

8.3 样品的测定

将处理好的并放至室温的样品注入气相色谱-质谱仪, 按照仪器参考条件 (8.1) 进行样品测定。记录色谱峰保留时间和峰面积。

当样品浓度超出标准曲线的线性范围时, 将样品稀释至校准曲线线性范围内, 适当补加内标, 再进行测定。

8.3.1 定性分析

以选择离子或全扫描方式采集数据, 以样品中相对保留时间 (RRT) 和辅助定性离子和定量离子峰面积比 (Q) 来定性。样品中目标化合物的相对保留时间与平均相对保留时间 (\overline{RRT}) 相比变化控制在 $\pm 3\%$ 以内。样品中目标化合物的辅助定性离子和定量离子峰面积比 ($Q_{\text{样品}}$) 与标准曲线目标化合物的辅助定性离子和定量离子峰面积比 ($Q_{\text{标准}}$) 相对偏差控制在 $\pm 30\%$ 以内。

按公式 (3) 计算相对保留时间 RRT

$$RRT = \frac{RT_c}{RT_{is}} \quad (3)$$

式中: RT_c —— 目标化合物的保留时间, min

RT_{is} —— 内标物的保留时间, min

平均相对保留时间 (\overline{RRT}): 标准系列中同一目标化合物的相对保留时间平均值
按公式 (4) 计算辅助定性离子和定量离子峰面积比 (Q)

$$Q = \frac{A_q}{A_t} \quad (4)$$

式中: A_t ——定量离子峰面积

A_q ——辅助定性离子峰面积

8.3.2 定量分析

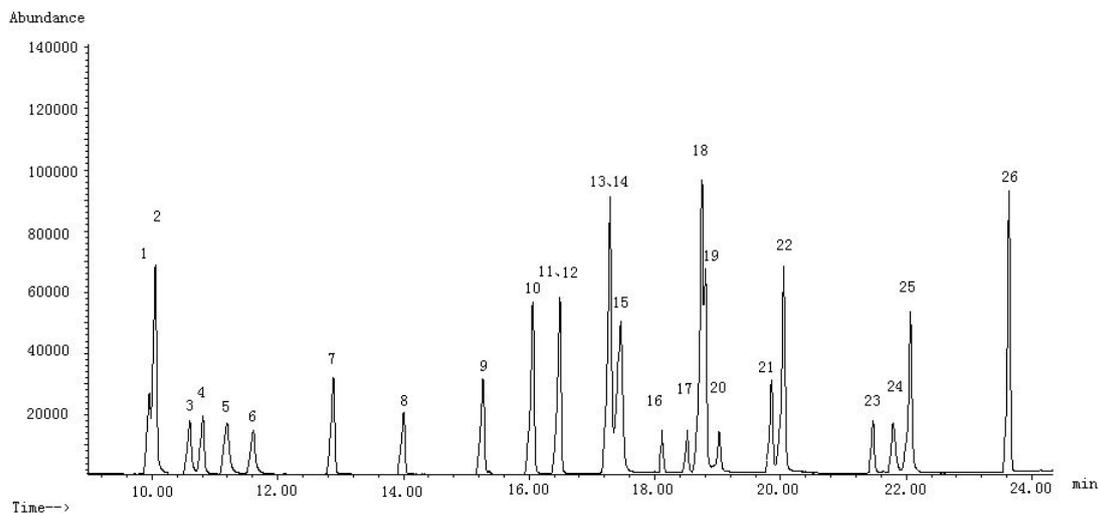
按 (8.1) 确定的色谱条件和选择离子扫描程序进行分析, 得到有机氯农药的选择离子质量色谱图,

见图 2。根据定量离子的峰面积, 采用内标法定量。

附录 C 列出了采用 35%-苯基-甲基聚硅氧烷色谱柱的谱图, 选择离子程序及各目标化合物的内标, 供参考。

8.4 空白试验

空白试样 (7.4) 按照 (8.1) 的色谱条件进行测定。



1— α -六六六; 2—六氯苯; 3— β -六六六; 4— γ -六六六; 5—菲- d_{10} ; 6— δ -六六六; 7—七氯; 8—艾氏剂; 9—环氧七氯; 10— γ -氯丹; 11—硫丹 I; 12— α -氯丹; 13—4,4'-DDE; 14—狄氏剂; 15—对三联苯- D_{14} ; 16—异狄氏剂; 17—硫丹 II; 18—4,4'-DDD; 19—2,4'-DDT; 20—异狄氏醛; 21—硫丹硫酸盐; 22—4,4'-DDT; 23—异狄氏酮; 24—屈- d_{12} ; 25—甲氧 DDT; 26—灭蚊灵

图 2 有机氯农药标准 SIM 色谱图 (5%-苯基-甲基聚硅氧烷色谱柱)

9 结果计算与表示

9.1 结果计算

样品中有机氯农药的质量浓度 (ρ) 按式 (5) 计算。

$$\rho = \frac{\rho_i \times V \times F}{V_s} \quad (5)$$

$$\rho_i = \frac{\rho_{is} \times A_i}{RRF_i \times A_{is}} \quad (6)$$

式中： ρ ——样品中目标化合物的质量浓度，ng/m³

ρ_i ——从平均相对响应因子或标准曲线得到目标化合物的质量浓度，μg/L

A_i ——目标化合物的定量离子峰面积

V ——样品的浓缩体积，ml

V_s ——标准状况下的采样总体积，m³

F ——稀释因子（如果目标化合物的浓度超出曲线，进行稀释）

9.2 结果表示

当环境空气样品大于等于 1.00 ng/m³ 时，结果保留三位有效数字；小于 1.00 ng/m³ 时，结果保留至小数点后二位。

10 精密度和准确度

10.1 精密度

六家实验室分别测定加标量为 100 ng 和 300 ng 的有机氯农药样品（n=6），实验室内相对标准偏差分别为 1.3%~16.6% 和 0.9%~14.0%，实验室间相对标准偏差分别为 2.4%~15.9% 和 2.3%~8.5%；重复性限分别为 8.9~22.6 ng 和 20.0~60.0 ng，再现性限分别为 9.9~38.1 ng 和 25.2~66.1 ng。详见附表 D.1。

10.2 准确度

经过六家实验室验证，实际样品加标 100 ng 和 300 ng 的有机氯农药，加标回收率分别为 53.5%~119% 和 52.0%~128%，加标回收率的最终值详见附表 D.2。

11 质量控制和质量保证

11.1 仪器的性能检查

分析有机氯农药前注入 p,p'-DDT 或异狄氏剂，如果单一样品的降解量 ≥ 20% 或二者的降解量之和 ≥ 30%，必须进行系统维护，详见（8.2.1）。

11.2 采样过程替代物

使用替代物 2 作为采样过程替代物。当采样体积超过 350m³，采集样品前向滤膜表面逐滴均匀定量加入采样替代物 2 溶液（5.17）（加入量以不超过曲线上限为宜），避光放置 1 小时，启动采样泵开始采样。样品分析的同时测定采样过程替代物的含量，采样过程替代物的回收率为 50%~150%。

11.3 空白

11.3.1 采样筒空白检查：每批大约 20 个采样筒和玻璃纤维滤膜测定一个空白，空白值不得

大于方法的检出浓度。

11.3.2 每次采样至少带一个运输空白，空白要求同 11.3.1。

11.3.3 每批样品至少带一个实验室空白，空白要求同11.3.1。

11.4 标准曲线核查

每个工作日至少测定 1 次曲线中间浓度的标准溶液，按公式（7）计算目标化合物的测定结果（ RRF_c 或 ρ_i ）与标准曲线（ $\overline{RRF_i}$ 或 ρ_s ）间的相对偏差（ RD ）：

$$RD = \frac{RRF_c - \overline{RRF_i}}{\overline{RRF_i}} \times 100\% \quad (7)$$

如果 $RD \leq \pm 20\%$ ，则初始标准曲线仍能继续使用。如果 $RD > \pm 20\%$ ，重新配制曲线中间浓度进行测定或进行系统维护后再测定；否则，就要绘制新的标准曲线。

11.5 分析内标

标准曲线核查的内标与曲线中间点的内标比较，样品的内标与同批标准曲线核查的内标比较，保留时间变化不超过 10 s，峰面积变化-50%~100%。

11.6 分析替代物的控制范围

经过提取、净化、浓缩、分析过程，对三联苯- d_{14} 和十氯联苯的回收率控制范围为 70%~130%。

11.7 空白加标

空白加标的回收率一般控制在 70%~130%（六氯苯、艾氏剂、DDT、异狄氏醛除外），但不得超出 50%~150%范围。

12 废物处理

实验室应遵守各级管理部门的废物管理法律规定，避免废物排放对周边环境的污染。含有机氯农药的废液统一收集，送交有资质单位进行处理。

附录A
(规范性附录)
方法检出限和测定下限

附表 A.1 是环境空气以 225L/min 采集环境空气 24h 计，采用选择离子扫描方式测得的方法检出限和测定下限。

附表 A.1 有机氯农药分析方法检出限和测定下限

序号	化合物名称	方法检出量 (ng)	方法测定量下 限 (ng)	方法检出限 (ng/m ³)	方法测定下限 (ng/m ³)
1	α-六六六	13.0	52.0	0.04	0.16
2	六氯苯	13.3	53.2	0.04	0.16
3	β-六六六	15.6	62.4	0.05	0.20
4	γ-六六六	9.3	37.2	0.03	0.12
5	δ-六六六	24.1	96.4	0.07	0.28
6	七氯	17.2	68.8	0.05	0.20
7	艾氏剂	16.3	65.2	0.05	0.20
8	环氧七氯	16.7	66.8	0.05	0.20
9	γ-氯丹	11.1	44.4	0.03	0.12
10	硫丹 I	9.9	39.6	0.03	0.12
11	α-氯丹	12.9	51.6	0.04	0.16
12	4,4'-DDE	14.2	56.8	0.04	0.16
13	狄氏剂	11.8	47.2	0.04	0.16
14	异狄氏剂	16.3	65.2	0.05	0.20
15	硫丹 II	14.3	57.2	0.04	0.16
16	4,4'-DDD	20.5	82.0	0.06	0.24
17	2,4'-DDT	15.0	60.0	0.05	0.20
18	异狄氏醛	17.7	70.8	0.05	0.20
19	硫丹硫酸盐	16.2	64.8	0.05	0.20
20	4,4'-DDT	18.6	74.4	0.06	0.24
21	异狄氏酮	13.5	54.0	0.04	0.16
22	甲氧 DDT	13.4	53.6	0.04	0.16
23	灭蚁灵	8.9	35.6	0.03	0.12

附录B
(资料性附录)
目标化合物一览表
附表 B.1 目标化合物一览表

序号	化合物名称	英文名称	化学登记号	分子式	分子量
替代物					
1	对三联苯-D ₁₄	P-Terphenyl-d ₁₄	1718-51-0	C ₁₈ D ₁₄	244.39
2	硫丹 I-D ₄	Endosulfan I -D ₄	203645-57-2	C ₉ H ₂ Cl ₆ D ₄ O ₃ S	410.95
3	4,4'-DDT-D ₈	4,4'-DDT-D ₈	93952-18-2	C ₁₄ HCl ₅ D ₈	362.54
内标					
1	菲-d ₁₀	Phenanthrene-d ₁₀	1517-22-2	C ₁₄ D ₁₀	188.29
2	屈-d ₁₂	Chrysene- d ₁₂	1719-03-5	C ₁₈ D ₁₂	240.36
有机氯农药					
1	六氯苯	Hexachlorobenzene	118-74-1	C ₆ Cl ₆	284.78
2	α-六六六	alpha-BHC	319-84-6	C ₆ H ₆ Cl ₆	290.83
3	γ-六六六	gamma-BHC (Lindane)	58-89-9	C ₆ H ₆ Cl ₆	290.83
4	β-六六六	beta-BHC	319-85-7	C ₆ H ₆ Cl ₆	290.83
5	七氯	heptachlor	76-44-8	C ₁₀ H ₅ Cl ₇	373.32
6	δ-六六六	delta-BHC	319-86-8	C ₆ H ₆ Cl ₆	290.83
7	艾氏剂	Aldrin	309-00-2	C ₁₂ H ₈ Cl ₆	364.91
8	环氧七氯	Heptachlor epoxide B	1024-57-3	C ₁₀ H ₅ Cl ₇ O	373.32
9	γ-氯丹	gamma-Chlordane	5103-74-2	C ₁₀ H ₆ Cl ₈	409.78
10	α-氯丹	alpha-Chlordane	5103-71-9	C ₁₀ H ₆ Cl ₈	409.78
11	硫丹 I	Endosulfan I	959-98-8	C ₉ H ₆ Cl ₆ O ₃ S	406.93
12	4,4'-DDE	4,4'-DDE	72-55-9	C ₁₄ H ₈ Cl ₄	318.03
13	狄氏剂	Dieldrin	60-57-1	C ₁₂ H ₈ Cl ₆ O	380.91
14	异狄氏	Endrin	72-20-8	C ₁₂ H ₈ Cl ₆ O	380.91
15	4,4'-DDD	4,4'-DDD	72-54-8	C ₁₄ H ₁₀ Cl ₄	320.04
16	硫丹 II	Endosulfan II	33213-65-9	C ₉ H ₆ Cl ₆ O ₃ S	406.93
17	2,4'-DDT	2,4'-DDT	789-02-6	C ₁₄ H ₉ Cl ₅	354.49
18	4,4'-DDT	4,4'-DDT	50-29-3	C ₁₄ H ₉ Cl ₅	354.49
19	异狄氏醛	Endrin aldehyde	7421-93-4	C ₁₂ H ₈ Cl ₆ O	380.91
20	硫丹硫酸盐	Endosulfan sulfate	1031-07-8	C ₉ H ₆ Cl ₆ O ₄ S	422.92
21	甲氧 DDT	Mthoxychlor	72-43-5	C ₁₆ H ₁₅ Cl ₃ O ₂	345.65
22	异狄氏酮	Endrin ketone	53494-70-9	C ₁₂ H ₉ Cl ₅ O	346.46
23	灭蚁灵	Mirex	2385-85-5	C ₁₀ HCl ₁₂	545.54

附录C
(资料性附录)
有机氯农药的特征离子和选择离子扫描程序

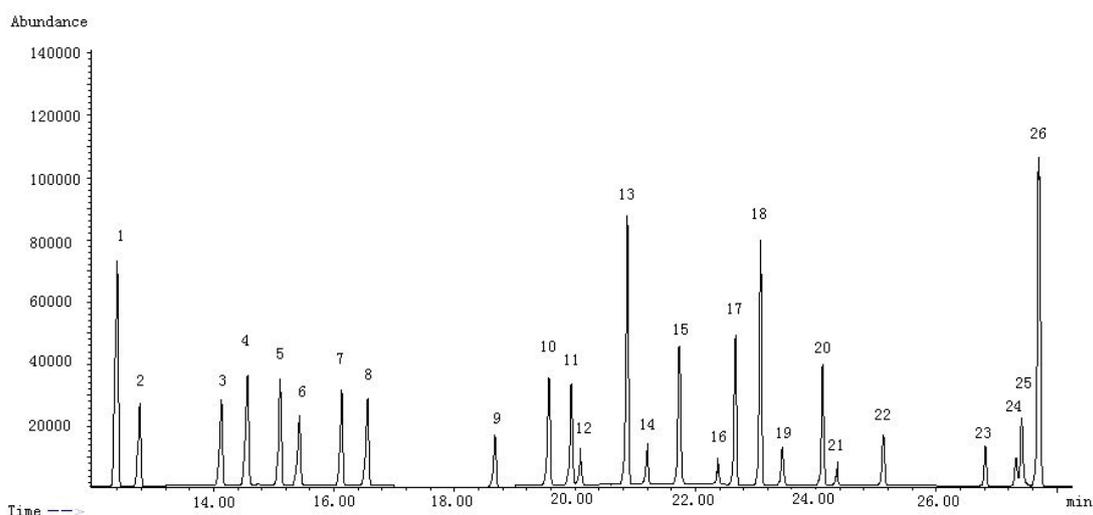
采用 5%苯基-甲基聚硅氧烷色谱柱测定有机氯农药的特征离子及选择离子扫描程序见附表 C.1；采用 35%苯基-甲基聚硅氧烷色谱柱测定有机氯农药的色谱图见附图 C.1，特征离子及选择离子扫描程序见附表 C.2。

附表 C.1 有机氯农药特征离子及 SIM 程序(5%苯基-甲基聚硅氧烷色谱柱)

序号	化合物名称	主离子	辅助离子	扫描开始时间	备注
1	α -六六六	217	219、221	α -六六六出峰前	目标化合物
2	六氯苯	284	286、249		目标化合物
3	β -六六六	217	219、221	β -六六六出峰前	目标化合物
4	γ -六六六	217	219、221		目标化合物
5	菲-d ₁₀	188			内标
6	δ -六六六	217	219、221		目标化合物
7	七氯	272	100、274	七氯出峰前	目标化合物
8	艾氏剂	263	265、261		目标化合物
9	环氧七氯	353	355、351	环氧七氯出峰前	目标化合物
10	γ -氯丹	375	373、377	γ -氯丹出峰前	目标化合物
11	硫丹 I	241	243、277、275		目标化合物
12	α -氯丹	375	373、377		目标化合物
13	4,4'-DDE	246	248、316、318	4,4'-DDE 出峰前	目标化合物
14	狄氏剂	263	265、277		目标化合物
15	对三联苯-D ₁₄	244			替代物
16	异狄氏剂	263	265、277		目标化合物
17	硫丹 II	241	243、277、275	硫丹 II 出峰前	目标化合物
18	4,4'-DDD	235	237、165		目标化合物
19	2,4'-DDT	235	237、165		目标化合物
20	异狄氏醛	345	343、347		目标化合物
21	硫丹硫酸盐	272	274、387、389	硫丹硫酸盐出峰前	目标化合物
22	4,4'-DDT	235	237、165		目标化合物
23	异狄氏酮	317	319、345	异狄氏酮出峰前	目标化合物
24	屈-d ₁₂	240			内标
25	甲氧 DDT	227			目标化合物
26	灭蚁灵	272	274、270、237	灭蚁灵出峰前	目标化合物

附表 C.2 有机氯农药特征离子及 SIM 程序 (35%苯基-甲基聚硅氧烷色谱柱)

组别	峰序	扫描开始时间	化合物名称	主离子	辅助离子
第一组	1	六氯苯出峰前	六氯苯	284	286、249
	2		α -六六六	217	219、221
第二组	3	γ -六六六出峰前	γ -六六六	217	219、221
	4		菲-d ₁₀	188	
	5		β -六六六	217	219、221
	6		七氯	272	100、274
第三组	7	δ -六六六出峰前	δ -六六六	217	219、221
	8		艾氏剂	263	265、261
第四组	9	环氧七氯出峰前	环氧七氯	353	355、351
第五组	10	γ -氯丹出峰前	γ -氯丹	375	373、377
	11		α -氯丹	375	373、377
	12		硫丹 I	241	243、277、275
第六组	13	4,4'-DDE 出峰前	4,4'-DDE	246	248、316、318
	14		狄氏剂	263	265、277
	15		对三联苯-D ₁₄	244	
第七组	16	4,4'-DDD 出峰前	异狄氏剂	263	265、277
	17		4,4'-DDD	235	237、165
	18		2,4'-DDT	235	237、165
	19		硫丹 II	241	243、277、275
第八组	20	4,4'-DDT 出峰前	4,4'-DDT	235	237、165
	21		异狄氏醛	345	343、347
	22		硫丹硫酸盐	272	274、387、389
第九组	23	26.0min (甲氧 DDT 出峰前)	甲氧 DDT	227	
	24		异狄氏酮	317	319、345
	25		屈-d ₁₂	240	
	26		灭蚁灵	272	274、270、237



1—六氯苯；2— α -六六六；3— γ -六六六；4—菲-d₁₀；5— β -六六六；6—七氯；7— δ -六六六；8—艾氏剂；9—环氧七氯；10— γ -氯丹；11— α -氯丹；12—硫丹 I；13—4,4'-DDE；14—狄氏剂；15—对三联苯-D₁₄；16—异狄氏剂；17—2,4'-DDT；18—4,4'-DDD；19—硫丹 II；20—4,4'-DDT；21—异狄氏醛；22—硫丹硫酸盐；23—甲氧 DDT；24—异狄氏酮；25—屈-D₁₂；26—灭蚁灵

附图 C.1 有机氯农药标准 SIM 图(35%苯基-甲基聚硅氧烷色谱柱)

附录D
(资料性附录)
方法的精密度和准确度

附表 D.1 给出测定有机氯农药方法重复性、再现性的精密度指标。

四台大气采样器平行采集 4 个样品，采集二天为一组，供 1 家实验室验证使用，每天选用其中 1 个样品为本底，另外 3 个在样品提取前加标。附表 D.2 给出测定有机氯农药方法加标回收率的准确度，加标回收率的测定不包括采样过程。

附表 D.1 方法的精密度

化合物名称	平均值 (ng)	实验室内相对标准偏差%	实验室间相对标准偏差%	重复性限 r(ng)	再现性限 R(ng)
α-六六六	72.2	3.5~8.7	6.5	13.7	18.1
	202	3.3~7.3	2.3	26.9	27.9
六氯苯	65.3	2.9~7.3	4.0	8.9	10.9
	194	2.3~6.2	2.8	22.0	25.2
β-六六六	77.9	2.6~8.3	10.1	13.6	25.2
	202	4.0~7.3	3.1	30.2	32.7
γ-六六六	71.4	2.7~6.3	2.4	9.5	9.9
	205	3.3~7.9	2.3	27.5	28.5
δ-六六六	76.6	6.3~11.7	9.0	20.1	26.7
	184	8.2~14.0	6.2	60.0	63.5
七氯	77.6	2.6~9.7	3.7	13.9	15.0
	229	3.4~11.4	6.2	36.7	51.8
艾氏剂	67.1	5.9~12.2	9.1	16.7	22.9
	190	2.9~9.5	4.4	34.5	39.2
环氧七氯	77.6	4.1~7.7	5.0	13.2	16.2
	221	3.1~7.0	8.5	28.8	58.9
γ-氯丹	79.2	4.0~9.7	5.4	14.9	18.2
	228	2.7~6.1	5.7	25.3	42.9
硫丹 I	82.9	4.7~9.2	3.5	15.3	16.1
	228	2.7~8.2	4.1	33.6	40.3
α-氯丹	80.5	3.8~8.6	4.5	13.6	16.0
	226	2.3~6.6	8.1	25.2	55.9
4,4'-DDE	86.9	3.5~6.3	5.4	12.2	17.3
	242	2.3~7.0	7.8	26.0	57.8
狄氏剂	84.9	2.9~8.8	4.0	14.5	16.3
	236	1.4~6.1	6.1	24.4	45.9
异狄氏剂	93.2	4.7~16.6	12.1	22.6	37.8
	251	3.1~5.6	8.4	31.0	65.3

化合物名称	平均值 (ng)	实验室内相对标准偏差%	实验室间相对标准偏差%	重复性限 r(ng)	再现性限 R(ng)
硫丹 II	90.5	2.3 ~14.1	4.8	17.6	20.2
	268	0.9 ~7.0	4.2	31.6	42.8
4,4'-DDD	99.9	4.1 ~13.8	3.8	20.3	21.4
	269	3.4 ~5.6	7.2	34.5	62.3
4,4'-DDT	97.6	4.0 ~11.1	8.8	18.8	29.6
	262	3.1 ~6.3	8.1	31.0	66.1
异狄氏醛	73.5	7.5 ~14.4	15.9	21.4	38.1
	196	3.2 ~13.6	4.4	40.2	44.0
硫丹硫酸酯	95.5	4.0 ~9.9	5.6	17.6	21.9
	254	1.8 ~6.0	2.9	28.0	33.0
4,4'-DDT	96.0	5.6 ~9.2	6.0	19.2	23.9
	269	2.6 ~9.1	7.6	31.7	63.9
异狄氏酮	87.2	3.1 ~6.6	10.5	11.1	27.6
	268	1.2 ~4.1	2.5	20.0	26.0
甲氧 DDT	96.8	2.7 ~7.2	6.0	14.4	21.0
	288	3.0 ~5.5	2.6	35.9	38.8
灭蚁灵	79.9	1.3 ~9.9	10.2	13.5	25.9
	230	2.3 ~5.3	3.4	24.3	31.1

附表 D.2 方法的准确度

化合物名称	加标量 100ng		加标量 300ng	
	加标回收率范围 (%)	加标回收率最终值 (%)	加标回收率范围 (%)	加标回收率最终值 (%)
α -六六六	68.1~81.4	74.3±9.8	72.3~82.0	77.3±8.2
六氯苯	53.5~100	74.0±30.2	59.6~70.5	63.5±7.9
β -六六六	61.7~93.4	75.4±22.4	66.3~80.1	74.0±9.8
γ -六六六	65.3~85.8	75.7±16.4	63.1~87.4	73.8±18.0
δ -六六六	64.9~105.	84.5±31.5	73.6~93.0	86.0±13.3
七氯	80.4~104.	95.4±16.6	79.3~98.9	89.1±14.7
艾氏剂	60.6~87.6	73.5±20.0	52.0~72.2	63.2±15.4
环氧七氯	81.2~101.	88.6±15.5	71.1~89.9	79.9±12.6
γ -氯丹	84.0~98.1	90.1±10.2	76.7~87.6	81.8±8.6
硫丹 I	75.1~124	93.5±33.7	75.9~97.7	84.5±17.1
α -氯丹	78.3~105	91.9±18.3	78.8~93.6	84.8±10.8
4,4'-DDE	78.7~101	91.7±16.6	78.5~87.0	83.1±5.7
狄氏剂	89.8~100	95.8±8.1	82.7~93.4	86.9±8.3
异狄氏剂	71.3~107	85.6±28.8	78.7~107	89.0±21.0
硫丹 II	94.3~112	104±12.9	77.7~87.1	82.2±6.7
4,4'-DDD	81.2~108	94.5±19.7	88.6~109	97.3±17.5
2,4'-DDT	79.6~108	89.7±21.1	83.4~107	96.3±17.8
异狄氏醛	60.8~93.2	69.7±25.6	53.3~66.6	60.7±9.4
硫丹硫酸酯	95.3~115	108±14.1	81.9~92.7	87.5±7.8
4,4'-DDT	61.8~103	93.4±31.2	78.8~96.2	86.5±15.4
异狄氏酮	80.8~108	90.2±18.5	75.4~89.2	81.5±9.5
甲氧 DDT	90.5~119	100±23.6	89.1~128	106±28.4
灭蚊灵	83.6~92.3	88.4±6.3	73.7~84.7	80.4±9.0