

附件 6

中华人民共和国国家环境保护标准

HJ □□□-20□□

环境空气 有机氯农药的测定 高分辨气相色谱-高分辨质谱法

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

(征求意见稿)

202□-□□-□□发布

202□-□□-□□实施

生态环境部 发布

目 次

前 言	ii
1 适用范围	1
2 规范性引用文件	1
3 方法原理	1
4 干扰和消除	1
5 试剂和材料	2
6 仪器和设备	2
7 样品	4
8 分析步骤	6
9 结果计算与表示	8
10 精密度和准确度	9
11 质量保证和质量控制.....	10
12 废物处理	11
附录 A（资料性附录） 有机氯农药一览表.....	12
附录 B（规范性附录） 方法检出限和测定下限.....	13
附录 C（资料性附录） 有机氯农药内标物质使用举例.....	14
附录 D（资料性附录） 高分辨质谱方法举例.....	17
附录 E（资料性附录） 方法的精密度和准确度.....	21

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》，保护生态环境，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有机氯农药的高分辨气相色谱-高分辨质谱法。

本标准的附录A、C~附录E为资料性附录，附录B为规范性附录。

本标准首次发布。

本标准由生态环境部生态环境监测司、法规与标准司组织制订。

本标准起草单位：中国环境监测总站。

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

本标准生态环境部2000年00月00日批准。

本标准自2000年00月00日起实施。

本标准由生态环境部解释。

环境空气 有机氯农药的测定

高分辨气相色谱-高分辨质谱法

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

1 适用范围

本标准规定了测定环境空气中有机氯农药的高分辨气相色谱-高分辨质谱法。

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

当采样体积为 30 m³(标准状态)，浓缩定容体积为 20 μ l 时，六氯苯的检出限为 0.9 pg/m³，测定下限为 3.6 pg/m³；当采样体积为 1200 m³（标准状态），浓缩定容体积为 20 μ l 时，除六氯苯外其他有机氯农药的检出限为 0.006 pg/m³~0.03 pg/m³，测定下限为 0.024 pg/m³~0.12 pg/m³。详见附录 B。

2 规范性引用文件

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

- HJ 194 环境空气质量手工监测技术规范
- HJ 664 环境空气质量监测点位布设技术规范
- HJ 691 环境空气 半挥发性有机物采样技术导则
- HJ 900-2017 环境空气 有机氯农药的测定 气相色谱-质谱法

3 方法原理

本方法利用大流量采样器将环境空气颗粒物和气相中的有机氯农药采集到滤膜和聚氨酯泡沫（PUF）上，向采样后的滤膜和 PUF 上加入同位素标记的提取内标后，用正己烷-二氯甲烷混合溶剂提取，提取液经浓缩、净化得到上机样品，向上机样品中加入同位素标记的进样内标，利用高分辨气相色谱-高分辨质谱分离检测，根据保留时间和特征离子丰度比定性，采用同位素稀释法定量。

4 干扰和消除

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

详见 7.3.4。

5 试剂和材料

除非另有说明，分析时均使用符合国家标准的优级纯试剂，实验用水为新制备的纯水。

- 5.1 丙酮 (C₃H₆O)：农残级。
- 5.2 正己烷 (C₆H₁₄)：农残级。
- 5.3 二氯甲烷 (CH₂Cl₂)：农残级。
- 5.4 壬烷 (C₉H₂₀)：农残级。
- 5.5 甲苯 (C₇H₈)：农残级。
- 5.6 无水硫酸钠 (Na₂SO₄)：在马弗炉中 400℃烘烤 4 h，冷却后装入具塞磨口玻璃瓶中密封，于干燥器中保存。
- 5.7 提取内标：有机氯农药内标物质（溶液），一般选择 ¹³C 标记化合物作为提取内标，参见附录 C.2。可直接购买市售有证标准物质（溶液）。
- 5.8 进样内标：有机氯农药内标物质（溶液），一般选择 ¹³C 标记化合物作为进样内标，参见附录 C.2。可直接购买市售有证标准物质（溶液）。
- 5.9 有机氯农药标准溶液：指用壬烷或其他溶剂配制的有机氯农药标准物质与相应内标物质的混合溶液。标准溶液的质量浓度精确已知，且质量浓度序列应涵盖高分辨气相色谱-高分辨质谱的定量线性范围，包括 5 种及以上质量浓度梯度，参见附录 C.1。
- 5.10 弗罗里硅土 (Florisil) 固相萃取小柱：1 g (100 目~200 目)，柱体积为 6 ml~10 ml。
- 5.11 石墨化碳黑 (ENVI-Carb) 固相萃取小柱：500 mg (120 目~400 目)，柱体积为 6 ml~10 ml。
- 5.12 石英/玻璃纤维滤膜：要求对粒径大于 0.3 μm 的颗粒物阻留效率超过 99.95%。使用前置于马弗炉中 400℃烘烤 5 h，冷却至室温后，用铝箔包好，放入真空干燥箱中密封保存。
- 5.13 聚氨酯泡沫 (PUF)：密度为 28 mg/cm³。使用前先用煮沸的水烫洗，再将其放入温水中反复搓洗 2 次以上，沥干水分后，放入烘箱中除水，然后采用下述方法对 PUF 进行提取清洗（也可采用其他等效方法进行处理）：

索氏提取清洗：提取条件参考 HJ 900-2017 中 7.3.1，清洗后的 PUF 置于真空干燥箱中 50℃加热 8 h，而后放在真空干燥箱中密封保存。

加速溶剂萃取清洗：提取溶剂为正己烷/二氯甲烷 (1:1，体积比)、提取温度 100℃、加热时间 5 min、静态时间 8 min、循环次数 3 次、吹扫时间 180 s、冲洗比例 60%。清洗后的 PUF 置于真空干燥箱中 50℃加热 8 h，而后放在真空干燥箱中密封保存。
- 5.14 高纯氮气：纯度≥99.999%。
- 5.15 高纯氦气：纯度≥99.999%。

6 仪器和设备

6.1 采样装置

6.1.1 采样器

满足 HJ 691 要求，具有自动累积采样体积的功能，以及自动定时、断电再启和自动补偿由于电压波动、阻力变化引起的流量变化的功能。

6.1.2 采样头

满足 HJ 691 要求，由滤膜夹和采样筒套筒两部分组成，详见图 1。采样头的材质选用聚四氟乙烯或不锈钢等不吸附有机物的材料。滤膜夹包括滤膜上压环、滤膜和滤膜支架。采样筒套筒内部装有玻璃采样筒，采样筒底部有不锈钢筛网支撑，采样筒内的吸附材料为 PUF（5.13）。采样筒用硅橡胶密封圈密封固定在滤膜夹和抽气泵之间。



1——气流入口；2——滤膜夹；3——采样筒套筒；4——气流出口；5——滤膜上压环；
6——硅橡胶密封圈；7——滤膜；8——不锈钢筛网；9——滤膜支架；10——玻璃采样筒。

图 1 环境空气有机氯农药采样装置示意图

6.2 前处理装置

样品前处理所用相关玻璃器皿使用洗涤剂和水充分洗净，使用前依次用丙酮、正己烷等溶剂冲洗并定期进行空白试验。所有接口处严禁使用油脂。

6.2.1 索氏提取器、加速溶剂萃取装置或其他性能相当的提取装置。

6.2.2 带有加热功能的真空干燥箱。

6.2.3 浓缩装置：旋转蒸发器、氮吹浓缩仪或 K-D 浓缩装置等。

6.2.4 固相萃取装置：手动固相萃取装置，带有流量控制功能。

6.2.5 一般实验室常用仪器设备。

6.3 分析仪器

6.3.1 高分辨气相色谱。

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

6.3.1.2 柱温箱：具有程序升温功能，可在 50℃~350℃温度区间内进行调节。

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

6.3.1.4 载气：高纯氦气（5.15）。

6.3.2 高分辨质谱仪。

6.3.2.1 具有气质联机接口。

6.3.2.2 具有电子轰击离子源，电子轰击电压可在 25 V~70 V 范围调节。

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

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

6.3.2.5 数据处理系统：能够实时采集、记录及存储质谱数据。

7 样品

7.1 样品的采集

7.1.1 环境空气样品

按 HJ 194 和 HJ 691 要求采样，进行空气温度、湿度、风速、风向等气象参数的测定和样品采集。采集样品前对仪器进行安装和程序设定，并检查仪器预运行的稳定性。依次安装滤膜夹、采样筒套筒，连接采样器，调节采样流量，开始采样。采样结束后尽量在阴暗处拆卸采样装置，取下滤膜，采样尘面向里对折，从采样筒套筒中取出玻璃采样筒，用铝箔纸包好，放入保存盒中密封保存。

7.1.2 全程序空白样品

将密封保存的装有空白PUF的玻璃采样筒和石英/玻璃纤维滤膜（5.12）带到采样现场，安装在采样头上不进行采样，之后卸下采样筒和滤膜，与样品相同的方法进行保存，随样品一起运回实验室。

7.2 样品的保存

样品采集后常温避光保存，60 d 内提取完毕。样品提取液在 4℃ 以下避光冷藏保存，并在 40 d 内完成分析。

7.3 试样的制备

7.3.1 样品的提取

7.3.1.1 添加提取内标

一般情况下，应在样品提取前添加提取内标（5.7）。提取内标的添加量可根据样品溶液的分割比例适当增减，使上机样品中的提取内标与进样内标的质量浓度相同。

7.3.1.2 提取和脱水

7.3.1.2.1 将添加了提取内标的样品（7.3.1.1）转移至索氏提取器（6.2.1）中，按照

HJ 900-2017 中 7.3.1 的方法进行提取。提取完毕后，取出接收瓶，加入无水硫酸钠（5.6）至硫酸钠颗粒可自由流动，放置 30 min 脱水干燥。

7.3.1.2.2 利用加速溶剂萃取装置（6.2.1）对添加了提取内标的样品（7.3.1.1）进行提取，提取条件为：提取溶剂为正己烷/二氯甲烷（1:1，体积比）、提取温度 100℃、加热时间 5 min、静态时间 8 min、循环次数 3 次、吹扫时间 180 s、冲洗比例 60%。提取完毕后，取出接收瓶，加入无水硫酸钠（5.6）至硫酸钠颗粒可自由流动，放置 30 min 脱水干燥。

注：只要能达到本标准规定的质量控制要求，亦可采用其他样品提取方式。

7.3.2 样品的浓缩

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

7.3.3 样品溶液定容和分割

根据样品中有机氯农药的预期质量浓度，将 7.3.2 节的浓缩样品准确定容至一定体积，分取定容后的 10%~100%（整数比例）的样品溶液作为分析样品，剩余样品溶液避光冷藏贮存。

7.3.4 样品的净化

7.3.4.1 弗罗里硅土固相萃取柱净化

7.3.4.1.1 活化。将固相萃取柱（5.10）安装在固相萃取装置（6.2.4）上，加入 5 ml 甲苯（5.5），打开阀门使之流出几滴甲苯以赶走气泡，关闭阀门使甲苯浸泡柱填料 5 min，打开阀门，控制流速在每秒 1 滴~2 滴，待柱填料上方保留 1 mm~2 mm 液面时关闭阀门，保持柱填料为润湿状态。弃去甲苯流出液。

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

注：应根据样品中有机氯农药和干扰物质的含量，以及弗罗里硅土固相萃取柱规格、填料量等因素，适当增减样品加入体积。各实验室在使用前需进行条件实验，只要能达到本标准规定的质量控制要求，亦可采用其他上样体积。按照本标准的净化方式，样品体积应不大于 2 ml。

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

7.3.4.1.4 浓缩。将 7.3.4.1.3 节的样品溶液浓缩至 1 ml~2 ml 后进行石墨化碳黑固相萃取柱净化。

7.3.4.2 石墨化碳黑固相萃取柱净化

7.3.4.2.1 活化。将石墨化碳黑固相萃取柱（5.11）安装在固相萃取装置（6.2.4）上，按照 7.3.4.1.1 节的方法进行活化。

7.3.4.2.2 上样。加入 7.3.4.1.4 节的浓缩样品溶液到活化后的固相萃取柱中，并用正己烷

洗涤样品瓶。打开阀门，控制流速在每秒 1 滴~2 滴，收集全部样品流出液。待柱填料上方保留 1 mm~2 mm 液面时关闭阀门。

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

7.3.4.2.3 洗脱。按照 7.3.4.1.3 节的方法对上样后的石墨化碳黑固相萃取柱进行洗脱。

7.3.4.2.4 浓缩。将 7.3.4.2.3 节的样品溶液浓缩至 1 ml~2 ml。

7.3.5 上机样品的制备

向进样瓶中加入 20 μ l~100 μ l 壬烷(5.4)，将 7.3.4.2.4 节的浓缩样品溶液转移至壬烷中，用高纯氮气(5.14)吹扫浓缩后，添加 0.4 ng~2 ng 进样内标(5.8)，使上机样品中进样内标的质量浓度与制作相对响应因子标准曲线时进样内标的质量浓度相同。添加进样内标后的样品作为最终上机样品。

7.4 空白试样的制备

7.4.1 全程序空白样品溶液的制备

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

7.4.2 实验室空白样品溶液的制备

将同一批次处理的滤膜(5.12)和 PUF(5.13)不经过采样步骤，直接按照试样的制备(7.3)相同的操作步骤制备实验室空白样品溶液。

8 分析步骤

8.1 仪器参考条件

8.1.1 高分辨气相色谱参考条件

进样口温度：250℃；

进样方式：不分流；

进样量：1 μ l；

传输线温度：280℃；

标准参考物质：全氟煤油(PFK)；

标准参考物质样品池温度：130℃；

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

载气流量：1.0 ml/min。

8.1.2 高分辨质谱参考条件

离子源温度：280℃；

电子能量：35 eV；

捕获电流：650 μA；

检测器电压：350 V；

分辨率：8000。

设置仪器参数，并使用标准溶液确认时间窗口，使用选择离子监测模式（SIM）对待测化合物的两个监测离子峰（M1、M2）进行监测。窗口设定、定量关系和保留时间等高分辨质谱条件举例见附录 D。

8.1.3 仪器调谐

按 8.1.1 节和 8.1.2 节要求设置高分辨气相色谱-高分辨质谱联用仪条件。导入标准参考物质得到稳定的响应后，优化质谱仪器参数，使得标准参考物质特征离子的静态分辨率大于 8000。

8.1.4 质量校正

仪器分析开始前需进行质量校正。对各时间窗口内的标准参考物质的特征离子进行扫描，每个特征离子的分辨率应在 6000 以上，并且同一时间窗口内处于中间质量数附近的特征离子的分辨率应在 8000 以上。标准参考物质的特征离子见表 D.1。

8.2 相对响应因子的制作

吸取一定体积的有机氯农药标准溶液（5.9），注入到设定好的高分辨气相色谱-高分辨质谱中，对标准溶液中的天然化合物、提取内标、进样内标分别进行测定，计算各天然化合物相对于提取内标的相对响应因子（ RRF_{es} ）、提取内标相对于进样内标的相对响应因子（ RRF_{rs} ）。同样对标准溶液浓度序列中其他浓度的标准溶液进行测定，应至少测定 5 个浓度，计算测定的不同浓度的标准溶液中的 RRF_{es} 和 RRF_{rs} 。

RRF_{es} 由式（1）计算。

$$RRF_{es} = \frac{Q_{es}}{Q_s} \cdot \frac{A_s}{A_{es}} \quad (1)$$

式中： RRF_{es} ——天然化合物相对于提取内标的相对响应因子；

Q_{es} ——标准溶液中提取内标物质的绝对量，pg；

Q_s ——标准溶液中待测化合物的绝对量，pg；

A_s ——标准溶液中待测化合物的监测离子峰面积之和；

A_{es} ——标准溶液中提取内标物质的监测离子峰面积之和。

RRF_{rs} 由式（2）计算。

$$RRF_{rs} = \frac{Q_{rs}}{Q_{es}} \cdot \frac{A_{es}}{A_{rs}} \quad (2)$$

式中： RRF_{rs} ——提取内标相对于进样内标的相对响应因子；

Q_{rs} ——标准溶液中进样内标物质的绝对量，pg；

Q_{es} ——标准溶液中提取内标物质的绝对量，pg；

A_{es} ——标准溶液中提取内标物质的监测离子峰面积之和；

A_{rs} ——标准溶液中进样内标物质的监测离子峰面积之和。

计算不同浓度的标准溶液的 RRF_{es} 和 RRF_{rs} 的平均值，得到平均相对响应因子 $\overline{RRF_{es}}$ 和 $\overline{RRF_{rs}}$ ，同时计算 RRF_{es} 的相对标准偏差，相对标准偏差应在±30%以内（反式-环氧七氯和顺式-氯丹的相对标准偏差应在±35%以内），否则应重新进行相对响应因子的制作。

8.3 试样测定

取得平均相对响应因子之后，对处理好的上机样品（7.3.5）按照与制作相对响应因子（8.2）相同的条件进行测定。

8.4 空白试验

按照与试样测定（8.3）相同的步骤进行空白试样（7.4）的测定。

9 结果计算与表示

9.1 定性分析

各化合物监测离子丰度比（M1/M2）与理论离子丰度比变化范围应在±0.25 以内；色谱峰的绝对保留时间与标准溶液一致（±15 s 以内）；试样中各化合物的相对保留时间与标准溶液序列中间点该化合物相对保留时间的差值控制在±0.03 以内，相对保留时间计算公式参照 HJ 900-2017。在本标准规定的色谱参考条件下，25 种有机氯农药的标准色谱图见图 D.1。

9.2 定量分析

9.2.1 采用内标法计算上机样品中有机氯农药的绝对量（ Q ），由（3）式计算。

$$Q = \frac{A}{A_{es}} \cdot \frac{Q_{es}}{RRF_{es}} \quad (3)$$

式中： Q ——上机样品中待测化合物的绝对量，pg；

A ——待测化合物的监测离子峰面积之和；

A_{es} ——样品中提取内标的监测离子峰面积之和；

Q_{es} ——样品中提取内标的添加量，pg；

$\overline{RRF_{es}}$ ——待测化合物相对于提取内标的平均相对响应因子。

9.2.2 按照（3）式计算的有机氯农药的绝对量 Q ，然后用（4）式计算出样品中待测化合物的质量浓度。

$$r = \frac{Q}{V_{sd}} \cdot \frac{V_d}{V_f} \quad (4)$$

式中： ρ ——环境空气样品中有机氯农药的质量浓度，pg/m³；

Q ——净化样品中待测化合物的绝对量，pg；

V_{sd} ——样品体积（标准状态）， m^3

V_d ——样品溶液定容体积，ml；

V_f ——净化样品体积，ml。

9.3 提取内标回收率确认

根据提取内标相对于进样内标的平均相对响应因子 \overline{RRF}_{rs} ，计算样品中提取内标的绝对量，然后根据提取内标的添加量，计算样品的提取内标回收率，见计算公式（5）。

$$R = \frac{A_{es}}{A_{rs}} \cdot \frac{Q_{rs}}{Q_{es}} \cdot \frac{100\%}{\overline{RRF}_{rs}} \quad (5)$$

式中： R ——提取内标回收率，%；

A_{es} ——样品中提取内标的监测离子峰面积之和；

A_{rs} ——样品中进样内标的监测离子峰面积之和；

Q_{rs} ——样品中进样内标的添加量，ng；

Q_{es} ——样品中提取内标的添加量，ng；

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

9.4 结果表示

测定结果小数点后位数的保留与方法检出限一致，最多保留3位有效数字。

10 精密度和准确度

10.1 精密度

六家实验室分别重复测定（ $n=6$ ）空白加标样品，加标量分别为100 pg、400 pg和15 ng，实验室内相对标准偏差分别为1.4%~30%、0.54%~23%和1.1%~19%；实验室间相对标准偏差分别为4.0%~31%、2.8%~22%和1.7%~20%；重复性限分别为0.013 pg/m^3 ~1.1 pg/m^3 、0.028 pg/m^3 ~2.3 pg/m^3 和1.27 pg/m^3 ~97.3 pg/m^3 ；再现性限分别为0.02 pg/m^3 ~3.1 pg/m^3 、0.048 pg/m^3 ~10.3 pg/m^3 和2.05 pg/m^3 ~154 pg/m^3 。详见表E.1。

六家实验室分别重复测定（ $n=6$ ）实际样品，实验室内相对标准偏差为1.5%~34%；实验室间相对标准偏差为0.2%~39%；重复性限为0.13~20.1 pg/m^3 ；再现性限分别为0.481 pg/m^3 ~112 pg/m^3 。同位素标记的提取标回收率为21%~187%。详见表E.2和表E.3。

10.2 准确度

六家实验室分别重复测定（ $n=6$ ）环境空气样品的加标回收率，六氯苯的加标量为3100 pg和2100 pg，其他有机氯农药的加标量为100 pg，加标回收率为60%~163%，加标回收率的最终值为98%±54%~111%±63%。详见表E.4。

11 质量保证和质量控制

11.1 仪器的性能检查

选择中间质量浓度的标准溶液，按一定周期（每 24 h 或每批次样品至少一次）直接上机测定。目标化合物的测定结果同标准值间的相对误差在±30%以内，否则应对仪器进行维护，重新测定或重新制作相对响应因子。

11.2 内标回收率

同位素稀释提取内标回收率应满足表 1 规定的范围，否则应查找原因，重新进行提取和净化操作。

表 1 提取内标回收率

提取内标	回收率范围 (%)	提取内标	回收率范围 (%)
¹³ C ₆ -六氯苯	22~97	¹³ C ₉ -硫丹- I	24~112
¹³ C ₆ -α-六六六	24~128	¹³ C ₁₂ -4,4'-DDE	33~118
¹³ C ₆ -γ-六六六	21~115	¹³ C ₁₂ -狄氏剂	22~141
¹³ C ₆ -β-六六六	42~130	¹³ C ₁₂ -2,4'-DDD	35~183
¹³ C ₆ -δ-六六六	41~101	¹³ C ₁₂ -异狄氏剂	28~153
¹³ C ₁₀ -七氯	22~175	¹³ C ₁₂ -2,4'-DDT	47~179
¹³ C ₁₂ -艾氏剂	27~97	¹³ C ₁₀ -顺式-九氯	21~173
¹³ C ₁₀ -氧化氯丹	26~116	¹³ C ₁₂ -4,4'-DDD	46~185
¹³ C ₁₀ -顺式-环氧七氯	31~112	¹³ C ₉ -硫丹- II	34~130
¹³ C ₁₀ -反式-氯丹	30~110	¹³ C ₁₂ -4,4'-DDT	51~187
¹³ C ₁₂ -2,4'-DDE	25~111	¹³ C ₁₀ -灭蚁灵	27~165
¹³ C ₁₀ -反式-九氯	22~111		

11.3 空白实验

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

11.4 平行实验

用 2 台采样器同时采集相同的环境空气，得到平行样品。当测定结果不小于测定下限时，样品与平行样品间的相对标准偏差不超过 40%。

11.5 采样器校准

用于校准采样器的标准流量计应定期检定，采样器使用前应进行流量校准，流量的波

动应不大于±10%。

11.6 采样体积

采样前先在采样点进行穿透试验确定采样体积，下层 PUF 吸附的目标物占比应不大于上下两层 PUF 吸附总量的 5%。

12 废物处理

实验过程产生的废液和废弃物应分类存放，集中保管，并委托有资质单位进行处置。

附录 A
(资料性附录)
有机氯农药一览表

表 A.1 有机氯农药一览表

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

附录 B
(规范性附录)
方法检出限和测定下限

测定六氯苯时，采样体积为 30 m³ (标准状态)；测定除六氯苯外其他有机氯农药时，采样体积为 1200 m³ (标准状态)。采用弗罗里硅土和石墨化碳黑固相萃取柱净化，浓缩定容体积为 20 μl 时，方法检出限和测定下限见表 B.1。

表 B.1 有机氯农药的方法检出限

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

附录 C

(资料性附录)

有机氯农药内标物质使用举例

表 C.1 标准溶液质量浓度序列举例

化合物名称	质量浓度/ (ng/ml)					
	CS1	CS2	CS3	CS4	CS5	CS6
六氯苯	0.4	2	10	40	200	800
α -六六六	0.4	2	10	40	200	800
γ -六六六	0.4	2	10	40	200	800
β -六六六	0.4	2	10	40	200	800
δ -六六六	0.4	2	10	40	200	800
七氯	0.4	2	10	40	200	800
艾氏剂	0.4	2	10	40	200	800
氧化氯丹	0.4	2	10	40	200	800
顺式-环氧七氯	0.4	2	10	40	200	800
反式-环氧七氯	0.4	2	10	40	200	800
反式-氯丹	0.4	2	10	40	200	800
2,4'-DDE	0.4	2	10	40	200	800
反式-九氯	0.4	2	10	40	200	800
顺式-氯丹	0.4	2	10	40	200	800
硫丹- I	0.4	2	10	40	200	800
4,4'-DDE	0.4	2	10	40	200	800
狄氏剂	0.4	2	10	40	200	800
2,4'-DDD	0.4	2	10	40	200	800
异狄氏剂	0.4	2	10	40	200	800
2,4'-DDT	0.4	2	10	40	200	800
顺式-九氯	0.4	2	10	40	200	800
4,4'-DDD	0.4	2	10	40	200	800
硫丹- II	0.4	2	10	40	200	800
4,4'-DDT	0.4	2	10	40	200	800
灭蚁灵	0.4	2	10	40	200	800
$^{13}\text{C}_6$ -六氯苯	20	20	20	20	20	20
$^{13}\text{C}_6$ - α -六六六	20	20	20	20	20	20
$^{13}\text{C}_6$ - γ -六六六	20	20	20	20	20	20
$^{13}\text{C}_6$ - β -六六六	20	20	20	20	20	20
$^{13}\text{C}_6$ - δ -六六六	20	20	20	20	20	20

续表

化合物名称	质量浓度/ (ng/ml)					
	CS1	CS2	CS3	CS4	CS5	CS6
$^{13}\text{C}_{10}$ -七氯	20	20	20	20	20	20
$^{13}\text{C}_{12}$ -艾氏剂	20	20	20	20	20	20
$^{13}\text{C}_{10}$ -氧化氯丹	20	20	20	20	20	20
$^{13}\text{C}_{10}$ -顺式-环氧七氯	20	20	20	20	20	20
$^{13}\text{C}_{10}$ -反式-氯丹	20	20	20	20	20	20
$^{13}\text{C}_{12}$ -2,4'-DDE	20	20	20	20	20	20
$^{13}\text{C}_{10}$ -反式-九氯	20	20	20	20	20	20
$^{13}\text{C}_9$ -硫丹- I	20	20	20	20	20	20
$^{13}\text{C}_{12}$ -4,4'-DDE	20	20	20	20	20	20
$^{13}\text{C}_{12}$ -狄氏剂	20	20	20	20	20	20
$^{13}\text{C}_{12}$ -2,4'-DDD	20	20	20	20	20	20
$^{13}\text{C}_{12}$ -异狄氏剂	20	20	20	20	20	20
$^{13}\text{C}_{12}$ -2,4'-DDT	20	20	20	20	20	20
$^{13}\text{C}_{10}$ -顺式-九氯	20	20	20	20	20	20
$^{13}\text{C}_{12}$ -4,4'-DDD	20	20	20	20	20	20
$^{13}\text{C}_9$ -硫丹- II	20	20	20	20	20	20
$^{13}\text{C}_{12}$ -4,4'-DDT	20	20	20	20	20	20
$^{13}\text{C}_{10}$ -灭蚁灵	20	20	20	20	20	20
$^{13}\text{C}_{12}$ -异艾氏剂	20	20	20	20	20	20
$^{13}\text{C}_{12}$ -4,4'-CB15	20	20	20	20	20	20
$^{13}\text{C}_{12}$ -2,3',4',5-CB70	20	20	20	20	20	20

附录 C.2 内标物质使用举例

内标物质名称	质量浓度/ (ng/ml)	内标类别
¹³ C ₆ -六氯苯	20	提取内标
¹³ C ₆ -α-六六六	20	
¹³ C ₆ -γ-六六六	20	
¹³ C ₆ -β-六六六	20	
¹³ C ₆ -δ-六六六	20	
¹³ C ₁₀ -七氯	20	
¹³ C ₁₂ -艾氏剂	20	
¹³ C ₁₀ -氧化氯丹	20	
¹³ C ₁₀ -顺式-环氧七氯	20	
¹³ C ₁₀ -反式-氯丹	20	
¹³ C ₁₂ -2,4'-DDE	20	
¹³ C ₁₀ -反式-九氯	20	
¹³ C ₉ -硫丹- I	20	
¹³ C ₁₂ -4,4'-DDE	20	
¹³ C ₁₂ -狄氏剂	20	
¹³ C ₁₂ -2,4'-DDD	20	
¹³ C ₁₂ -异狄氏剂	20	
¹³ C ₁₂ -2,4'-DDT	20	
¹³ C ₁₀ -顺式-九氯	20	
¹³ C ₁₂ -4,4'-DDD	20	
¹³ C ₉ -硫丹- II	20	
¹³ C ₁₂ -4,4'-DDT	20	
¹³ C ₁₀ -灭蚁灵	20	
¹³ C ₁₂ -4,4'-CB15	20	
¹³ C ₁₂ -2,3',4',5'-CB70	20	

附录 D
(资料性附录)
高分辨质谱方法举例

25 种有机氯农药对应的参考保留时间、特征离子质荷比、丰度比和变化范围见表 D.1；SIM 扫描总离子流图见图 D.1。

表 D.1 高分辨质谱方法举例

窗口	化合物名称	类别	参考保留时间/ (min)	特征离子 M1, M2 /(m/z)	丰度比 M1/M2	变化范围 (±)
1	六氯苯	目标化合物	6.85	283.8102, 285.8073	1.24	0.25
	¹³ C ₆ -六氯苯	定量内标	6.85	289.8303, 291.8273	1.24	
1	α-六六六	目标化合物	7.10	180.9379, 182.9349	1.04	
	¹³ C ₆ -α-六六六	定量内标	7.08	186.9580, 188.9550	1.04	
1	¹³ C ₁₂ -4,4'-CB15	进样内标	7.60	234.0406, 236.0376	1.56	
1	γ-六六六	目标化合物	7.69	180.9379, 182.9349	1.04	
	¹³ C ₆ -γ-六六六	定量内标	7.69	186.9580, 188.9550	1.04	
1	β-六六六	目标化合物	7.84	180.9379, 182.9347	1.04	
	¹³ C ₆ -β-六六六	定量内标	7.84	186.9580, 188.9550	1.04	
1	δ-六六六	目标化合物	8.42	180.9379, 182.9349	1.04	
	¹³ C ₆ -δ-六六六	定量内标	8.42	186.9580, 188.9550	1.04	
1	七氯	目标化合物	8.53	271.8102, 273.8072	1.24	
	¹³ C ₁₀ -七氯	定量内标	8.53	276.8269, 278.8240	1.24	
1	PFK	标准参考物质	—	168.9888, 180.9888, 192.9888, 204.9888, 218.9856, 230.9856, 242.9856 (锁定离子), 254.9856, 268.9824, 280.9824, 292.9824	—	
2	艾氏剂	目标化合物	9.26	262.8570, 264.8541	1.55	0.25
	¹³ C ₁₂ -艾氏剂	定量内标	9.25	269.8804, 271.8775	1.55	
2	PFK	标准参考物质	—	254.9856, 268.9824, 280.9825 (锁定离子), 292.9824	—	—
3	¹³ C ₁₂ -异艾氏剂	采样内标	10.26	269.8804, 271.8775	1.55	0.25
3	¹³ C ₁₂ -艾氏剂	定量内标	9.25	269.8804, 271.8775	1.55	
3	氧化氯丹	目标化合物	10.53	386.8053, 388.8024	1.05	
	¹³ C ₁₀ -氧化氯丹	定量内标	10.51	396.8387, 398.8358	1.05	

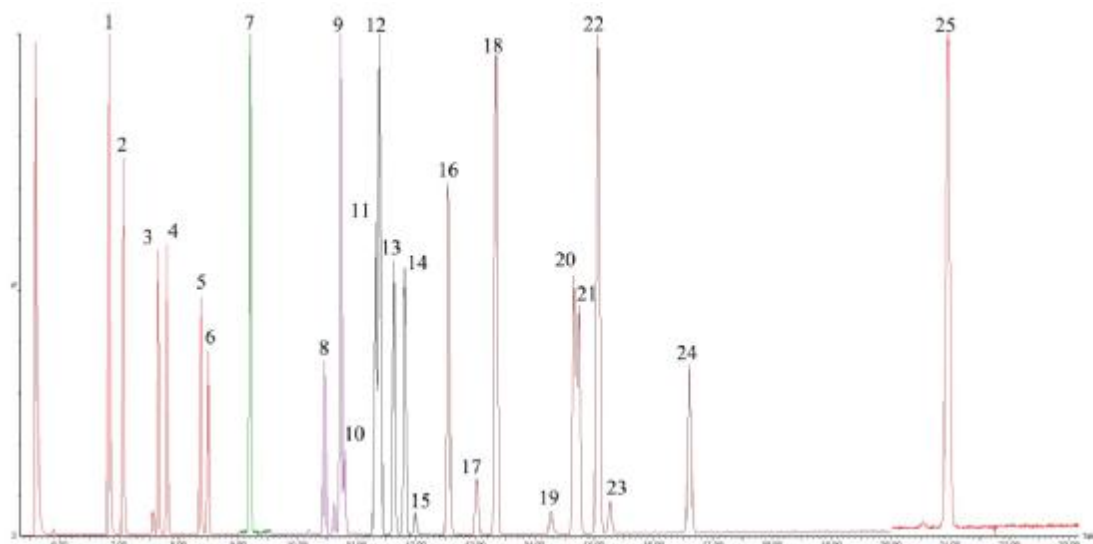
续表

窗口	化合物名称	类别	参考保留时间/ (min)	特征离子 M1, M2 /(m/z)	丰度比 M1/M2	变化范围 (±)
3	¹³ C ₁₂ -2,3',4',5-CB70	进样内标	10.69	301.9626, 303.9597	0.77	0.25
3	顺式-环氧七氯	目标化合物	10.80	352.8442, 354.8413	1.24	
	¹³ C ₁₀ -顺式-环氧七氯	定量内标	10.78	362.8777, 364.8748	1.24	
3	反式-环氧七氯	目标化合物	10.86	352.8442, 354.8413	1.24	
	¹³ C ₁₀ -顺式-环氧七氯	定量内标	10.78	362.8777, 364.8748	1.24	
3	PFK	标准参考物质	—	268.9824, 280.9824, 292.9824, 304.9824, 318.9792, 330.9792 (锁 定离子), 342.9792, 354.9792, 366.9792, 380.9760, 392.9760, 404.9760	—	
4	反式-氯丹	目标化合物	11.39	372.8260, 374.8231	1.05	0.25
	¹³ C ₁₀ -反式-氯丹	定量内标	11.38	382.8595, 384.8565	1.05	
4	2,4'-DDE	目标化合物	11.46	246.0003, 247.9975	1.56	
	¹³ C ₁₂ -2,4'-DDE	定量内标	11.46	258.0405, 260.0376	1.56	
4	反式-九氯	目标化合物	11.70	406.7870, 408.7841	0.89	
	¹³ C ₁₀ -反式-九氯	定量内标	11.70	416.8205, 418.8175	0.89	
4	顺式-氯丹	目标化合物	11.89	372.8260, 374.8231	1.05	
	¹³ C ₁₀ -反式-氯丹	定量内标	11.38	382.8595, 384.8565	1.05	
4	硫丹- I	目标化合物	12.06	240.9145, 242.9116	0.75	
	¹³ C ₉ -硫丹- I	定量内标	12.06	248.9414, 250.9384	0.75	
4	PFK	标准参考物质	—	230.9856, 242.9856, 254.9856, 268.9824, 280.9825 (锁定离子), 292.9824, 304.9824, 318.9792, 330.9792, 342.9792, 354.9792, 366.9792, 380.9760, 392.9760, 404.9760, 416.9760, 430.9728	—	—
5	4,4'-DDE	目标化合物	12.63	246.0003, 247.9975	1.56	0.25
	¹³ C ₁₂ -4,4'-DDE	定量内标	12.61	258.0405, 260.0376	1.56	
5	狄氏剂	目标化合物	13.12	262.8570, 264.8541	1.55	
	¹³ C ₁₂ -狄氏剂	定量内标	13.09	269.8804, 271.8775	1.55	
5	2,4'-DDD	目标化合物	13.43	235.0081, 237.0053	1.56	
	¹³ C ₁₂ -2,4'-DDD	定量内标	13.43	247.0483, 249.0454	1.56	

续表

窗口	化合物名称	类别	参考保留时间/(min)	特征离子 M1, M2 /(m/z)	丰度比 M1/M2	变化范围 (±)	
5	异狄氏剂	目标化合物	14.38	262.8570, 264.8541	1.55	0.25	
	¹³ C ₁₂ -异狄氏剂	定量内标	14.36	269.8804, 271.8775	1.55		
5	2,4'-DDT	目标化合物	14.76	235.0081, 237.0053	1.55		
	¹³ C ₁₂ -2,4'-DDT	定量内标	14.76	247.0483, 249.0454	1.55		
5	顺式-九氯	目标化合物	14.84	406.7870, 408.7841	0.89		
	¹³ C ₁₀ -顺式-九氯	定量内标	14.82	416.8205, 418.8175	0.89		
5	4,4'-DDD	目标化合物	15.18	235.0081, 237.0053	1.56		
	¹³ C ₁₂ -4,4'-DDD	定量内标	15.16	247.0483, 249.0454	1.56		
5	硫丹-II	目标化合物	15.37	240.9145, 242.9116	0.75		
	¹³ C ₉ -硫丹-II	定量内标	15.35	248.9414, 250.9384	0.75		
5	4,4'-DDT	目标化合物	16.72	235.0081, 237.0053	1.55		
	¹³ C ₁₂ -4,4'-DDT	定量内标	16.70	247.0483, 249.0454	1.55		
5	PFK	标准参考物质	—	230.9856, 242.9856, 254.9856, 268.9824, 280.9825 (锁定离子), 292.9824, 304.9824, 318.9792, 330.9792, 342.9792, 354.9792, 366.9792, 380.9760, 392.9760, 404.9760, 416.9760, 430.9728	—		—
6	灭蚁灵	目标化合物	21.10	271.8102, 273.8072	1.24		0.25
	¹³ C ₁₀ -灭蚁灵	定量内标	21.07	276.8269, 278.8240	1.24		
6	PFK	标准参考物质	—	268.9824, 280.9824 (锁定离子), 292.9824	—	—	

注：—表示无此项内容。



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

图 D.1 有机氯农药 SIM扫描总离子流图

附录 E
(资料性附录)
方法的精密度和准确度

空白加标精密度见表 E.1；实际样品精密度见表 E.2；提取内标回收率见表 E.3；方法准确度见表 E.4。

表 E.1 空白加标精密度

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

续表

化合物名称	试验类别	实验室内相对标准偏差 (%)	实验室间相对标准偏差 (%)	重复性限/ (pg/m ³)	再现性限/ (pg/m ³)
反式-氯丹	低浓度	1.9~16	8.9	0.016	0.026
	中浓度	3.4~9.4	6.5	0.050	0.074
	高浓度	2.8~13	15	2.40	5.52
2,4'-DDE	低浓度	2.1~11	5.8	0.016	0.021
	中浓度	1.6~8.2	11	0.046	0.110
	高浓度	2.4~7.2	6.5	1.70	2.73
反式-九氯	低浓度	4.5~8.7	11	0.015	0.030
	中浓度	3.0~9.2	7.5	0.051	0.082
	高浓度	1.6~12	11	2.12	4.27
顺式-氯丹	低浓度	4.5~30	11	0.03	0.04
	中浓度	2.2~11	8.1	0.05	0.08
	高浓度	3.6~11	8.4	2.22	3.38
硫丹- I	低浓度	2.7~11	5.5	0.02	0.02
	中浓度	2.9~11	18	0.08	0.22
	高浓度	1.5~9.2	18	1.92	6.05
4,4'-DDE	低浓度	3.5~17	11	0.02	0.03
	中浓度	1.4~5.8	18	0.04	0.19
	高浓度	3.4~10	7.0	2.11	3.15
狄氏剂	低浓度	3.8~22	11	0.03	0.04
	中浓度	1.9~15	8.9	0.06	0.09
	高浓度	1.2~10	3.0	2.09	2.20
2,4'-DDD	低浓度	3.2~8.5	9.4	0.015	0.027
	中浓度	1.2~9.1	7.0	0.057	0.082
	高浓度	1.8~13	6.9	2.33	3.19
异狄氏剂	低浓度	3.1~27	8.9	0.03	0.04
	中浓度	1.2~12	3.6	0.06	0.06
	高浓度	1.7~13	5.3	2.52	2.94
2,4'-DDT	低浓度	1.9~8.7	7.9	0.01	0.02
	中浓度	1.7~12	10	0.05	0.10
	高浓度	2.1~13	5.8	2.16	2.75
顺式-九氯	低浓度	2.3~19	10	0.02	0.03
	中浓度	2.5~16	6.2	0.08	0.09
	高浓度	1.3~9.2	10	2.03	3.80
4,4'-DDD	低浓度	3.5~24	9.0	0.03	0.04
	中浓度	0.7~8.6	6.7	0.058	0.080
	高浓度	1.4~9.4	6.2	1.97	2.77

续表

化合物名称	试验类别	实验室内相对标准偏差 (%)	实验室间相对标准偏差 (%)	重复性限/ (pg/m ³)	再现性限/ (pg/m ³)
硫丹-II	低浓度	5.2~14	7.9	0.02	0.03
	中浓度	2.5~16	7.1	0.08	0.10
	高浓度	2.6~19	9.3	2.97	3.93
4,4'-DDT	低浓度	5.3~20	4.0	0.03	0.03
	中浓度	1.2~9.3	7.3	0.05	0.08
	高浓度	2.6~9.4	5.6	2.17	2.80
灭蚁灵	低浓度	1.4~12	13.7	0.016	0.036
	中浓度	0.5~5.1	6.7	0.028	0.070
	高浓度	1.2~15	1.7	2.48	2.61

表 E.2 实际样品精密度

化合物名称	实验室编号	实验室内相对标准偏差 (%)	实验室间相对标准偏差 (%)	重复性限/ (pg/m ³)	再现性限/ (pg/m ³)
六氯苯	1	2.7	39	20.1	112
	2	1.7			
	3	2.2			
	4	2.2			
	5	4.8			
	6	2.7			
α -六六六	1	3.0	4.3	2.87	12.2
	2	3.3			
	3	2.2			
	4	4.2			
	5	23			
	6	4.4			
γ -六六六	1	5.2	1.62	1.00	4.65
	2	2.8			
	3	2.2			
	4	3.5			
	5	16			
	6	12			

续表

化合物名称	实验室编号	实验室内相对标准 偏差 (%)	实验室间相对标准 偏差 (%)	重复性限/ (pg/m ³)	再现性限/ (pg/m ³)
β-六六六	1	2.0	0.55	0.39	1.60
	2	2.4			
	3	7.9			
	4	7.5			
	5	20			
	6	11			
δ-六六六	1	2.6	0.22	0.191	0.651
	2	4.3			
	3	7.0			
	4	8.7			
	5	12			
	6	18			
七氯	1	5.1	0.34	0.20	0.96
	2	3.3			
	3	34			
	4	25			
	5	27			
	6	16			
艾氏剂	1	5.9	1.3	1.18	3.72
	2	2.7			
	3	21			
	4	15			
	5	28			
	6	11			
氧化氯丹	1	9.1	0.2	0.13	0.55
	2	5.3			
	3	13			
	4	16			
	5	10			
	6	12			

续表

化合物名称	实验室编号	实验室内相对标准 偏差 (%)	实验室间相对标准 偏差 (%)	重复性限/ (pg/m ³)	再现性限/ (pg/m ³)
顺式-环氧 七氯	1	7.5	0.2	0.144	0.696
	2	2.9			
	3	5.9			
	4	12			
	5	18			
	6	11			
反式-环氧 七氯	1	7.2	—	—	—
	2	2.1			
	3	—			
	4	—			
	5	20			
	6	—			
反式-氯丹	1	5.7	0.3	0.221	0.766
	2	4.9			
	3	6.1			
	4	4.1			
	5	25			
	6	12			
2,4'-DDE	1	5.9	0.3	0.422	0.946
	2	2.8			
	3	4.4			
	4	4.1			
	5	30			
	6	18			
反式-九氯	1	5.5	0.2	0.171	0.481
	2	6.7			
	3	11			
	4	4.1			
	5	26			
	6	16			

续表

化合物名称	实验室编号	实验室内相对标准 偏差 (%)	实验室间相对标准 偏差 (%)	重复性限/ (pg/m ³)	再现性限/ (pg/m ³)
顺式-氯丹	1	5.1	0.3	0.15	0.86
	2	5.0			
	3	6.2			
	4	8.7			
	5	19			
	6	16			
硫丹- I	1	6.0	2.0	3.10	6.39
	2	2.2			
	3	3.9			
	4	4.8			
	5	22			
	6	7.5			
4,4'-DDE	1	7.7	0.7	1.06	2.30
	2	1.6			
	3	3.6			
	4	11			
	5	6.0			
	6	4.3			
狄氏剂	1	6.2	0.3	0.25	0.89
	2	9.3			
	3	17			
	4	15			
	5	19			
	6	18			
2,4'-DDD	1	5.6	—	—	—
	2	6.4			
	3	31			
	4	—			
	5	—			
	6	—			

续表

化合物名称	实验室编号	实验室内相对标准 偏差 (%)	实验室间相对标准 偏差 (%)	重复性限/ (pg/m ³)	再现性限/ (pg/m ³)
异狄氏剂	1	5.1	—	—	—
	2	—			
	3	—			
	4	—			
	5	—			
	6	—			
2,4'-DDT	1	3.4	0.8	0.26	2.37
	2	2.4			
	3	9.4			
	4	16			
	5	18			
	6	24			
顺式-九氯	1	2.3	—	—	—
	2	—			
	3	—			
	4	—			
	5	—			
	6	—			
4,4'-DDD	1	6.4	—	—	—
	2	2.8			
	3	—			
	4	21			
	5	24			
	6	16			
硫丹-II	1	2.5	1.2	0.86	3.55
	2	9.1			
	3	14			
	4	7.0			
	5	24			
	6	15			

续表

化合物名称	实验室编号	实验室内相对标准 偏差 (%)	实验室间相对标准 偏差 (%)	重复性限/ (pg/m ³)	再现性限/ (pg/m ³)
4,4'-DDT	1	4.4	1.5	0.64	4.23
	2	3.9			
	3	19			
	4	28			
	5	28			
	6	10			
灭蚊灵	1	7.1	0.5	0.130	1.29
	2	1.5			
	3	2.4			
	4	4.7			
	5	23			
	6	7.4			

注：——表示样品中存在未检出的情况，无法计算。

表 E.3 提取内标回收率

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

表 E.4 方法准确度

化合物名称	实验室 编号	本底值/ (pg)	样品平均测 定值/ (pg)	实验室内相对 标准偏差 (%)	加标量/ (pg)	回收率 (%)	平均回收 率 \bar{P} (%)	标准偏差 S_p (%)	加标回收率 最终值 (%)
六氯苯	1	1.10×10^4	1.49×10^4	1.1	3100	126	105	28	105±56
	2	1.41×10^4	1.69×10^4	3.3	3100	92			
	3	1.18×10^4	1.65×10^4	3.6	3100	151			
	4	8.84×10^3	1.15×10^4	3.0	3100	86			
	5	1.22×10^4	1.46×10^4	7.1	3100	77			
	6	1.14×10^4	1.35×10^4	2.3	2100	98			
α -六六六	1	1.30×10^3	1.43×10^3	3.2	100	129	101	15	101±30
	2	1.54×10^3	1.64×10^3	1.1	100	99			
	3	1.71×10^3	1.80×10^3	6.3	100	88			
	4	1.02×10^3	1.11×10^3	13	100	88			
	5	978	1.08×10^3	4.9	100	100			
	6	1.45×10^3	1.55×10^3	5.0	100	101			
γ -六六六	1	490	609	1.3	100	119	99	24	99±48
	2	533	634	1.0	100	101			
	3	507	640	3.4	100	133			
	4	417	491	9.1	100	74			
	5	348	419	16	100	71			
	6	548	646	8.3	100	98			
β -六六六	1	99.7	225	5.7	100	125	100	29	100±58
	2	142	236	2.5	100	94			
	3	138	278	2.6	100	140			
	4	179	278	10	100	99			
	5	97.9	158	31	100	60			
	6	129	210	13	100	81			
δ -六六六	1	90.8	209	1.6	100	118	111	31	111±62
	2	97.0	197	1.5	100	100			
	3	73.6	237	6.6	100	163			
	4	42.9	163	5.6	100	120			
	5	67.8	137	23	100	69			
	6	75.2	172	7.5	100	97			
七氯	1	38	146	3.3	100	108	107	4.5	107±10
	2	20.8	123	1.7	100	102			
	3	14.6	129	8.5	100	114			
	4	13.1	115	5.1	100	102			
	5	23.4	134	25	100	111			
	6	21.7	124	8.4	100	102			

续表

化合物名称	实验室 编号	本底值/ (pg)	样品平均测 定值/ (pg)	实验室内相对 标准偏差 (%)	加标量/ (pg)	回收率 (%)	平均回收 率 \bar{P} (%)	标准偏差 S_p (%)	加标回收率 最终值 (%)
艾氏剂	1	209	324	1.7	100	115	104	25	104±50
	2	346	448	2.9	100	102			
	3	248	385	6.6	100	137			
	4	2.31	110	4.6	100	108			
	5	156	259	27	100	103			
	6	255	315	4.5	100	60			
氧化氯丹	1	11.8	123	5.1	100	111	106	16	106±32
	2	8.76	100	4.5	100	91			
	3	8.94	130	5.1	100	121			
	4	7.67	105	2.3	100	97			
	5	19.7	108	22	100	88			
	6	N.D.	128	5.7	100	128			
顺式-环氧 七氯	1	17.1	127	1.9	100	110	104	12	104±24
	2	16.8	115	1.5	100	98			
	3	14.8	140	6.0	100	125			
	4	13.6	116	1.8	100	102			
	5	14.3	104	19	100	90			
	6	15.1	116	5.5	100	101			
反式-环氧 七氯	1	9.8	106	6.8	100	96	100	22	100±44
	2	2.20	89	6.6	100	87			
	3	1.67	124	9.4	100	122			
	4	N.D.	114	6.9	100	114			
	5	29.9	145	12	100	115			
	6	N.D.	64.1	15	100	64			
反式-氯丹	1	40.1	152	2.9	100	112	99	16	99±32
	2	31.4	110	3.2	100	79			
	3	26.6	146	6.0	100	119			
	4	27.4	129	5.1	100	102			
	5	44.5	126	14	100	82			
	6	52.2	151	3.2	100	99			
2,4'-DDE	1	72.2	190	1.3	100	118	114	11	114±22
	2	89.5	215	1.5	100	126			
	3	62.8	185	3.8	100	122			
	4	60.3	161	17	100	101			
	5	27.7	145	17	100	117			
	6	68.9	169	4.7	100	100			

续表

化合物名称	实验室 编号	本底值/ (pg)	样品平均测 定值/ (pg)	实验室内相对 标准偏差 (%)	加标量/ (pg)	回收率 (%)	平均回收 率 \bar{P} (%)	标准偏差 S_p (%)	加标回收率 最终值 (%)
反式-九氯	1	24.8	141	4.5	100	116	100	16	100±32
	2	27.5	114	3.7	100	87			
	3	20.3	140	8.3	100	120			
	4	20.1	122	3.9	100	102			
	5	38.9	116	7.8	100	77			
	6	27.5	128	3.7	100	101			
顺式-氯丹	1	24.3	119	3.9	100	95	95	13	95±26
	2	21.3	97.5	3.7	100	76			
	3	20.9	133	7.2	100	112			
	4	21.5	124	5.7	100	103			
	5	18.5	103	21	100	85			
	6	32.1	133	3.6	100	101			
硫丹- I	1	2738	2869	1.0	100	131	102	29	102±58
	2	2645	2769	2.1	100	124			
	3	1922	2039	5.4	100	117			
	4	1846	1954	2.5	100	108			
	5	1625	1688	1.9	100	63			
	6	2090	2160	1.6	100	70			
4,4'-DDE	1	888	1001	1.1	100	113	109	12	109±24
	2	1109	1227	0.65	100	118			
	3	849	964	3.1	100	115			
	4	799	913	2.5	100	114			
	5	778	887	7.6	100	109			
	6	945	1030	1.9	100	85			
狄氏剂	1	41.1	151	5.5	100	110	101	18	101±36
	2	49.2	142	2.4	100	93			
	3	30.6	160	5.9	100	129			
	4	31.2	140	2.8	100	109			
	5	40.2	119	23	100	79			
	6	47.3	136	12	100	89			
2,4'-DDD	1	24.6	137	2.9	100	112	113	20	113±40
	2	30.0	131	9.1	100	101			
	3	13.9	156	12	100	142			
	4	14.6	96.1	35	100	82			
	5	N.D.	119	17	100	119			
	6	N.D.	120	3.2	100	120			

续表

化合物名称	实验室 编号	本底值/ (pg)	样品平均测 定值/ (pg)	实验室内相对 标准偏差 (%)	加标量/ (pg)	回收率 (%)	平均回收 率 \bar{P} (%)	标准偏差 S_p (%)	加标回收率 最终值 (%)
异狄氏剂	1	12.2	117	7.3	100	105	102	12	102±24
	2	2.73	95.9	3.2	100	93			
	3	4.15	129	5.3	100	125			
	4	N.D.	93.8	7.7	100	94			
	5	18.0	112	18	100	94			
	6	N.D.	99.7	20	100	100			
2,4'-DDT	1	154	242	6.1	100	88	103	18	103±36
	2	126	227	2.7	100	101			
	3	86.8	212	8.5	100	125			
	4	107	184	15	100	77			
	5	20.1	138	12	100	118			
	6	11	120	7.2	100	109			
顺式-九氯	1	1.91	116	4.4	100	114	105	14	105±28
	2	4.86	83.6	4.6	100	79			
	3	0.930	118	8.1	100	117			
	4	1.72	102	2.8	100	100			
	5	N.D.	102	19	100	102			
	6	N.D.	115	7.9	100	115			
4,4'-DDD	1	16.6	136	2.0	100	119	108	10	108±20
	2	44.0	145	1.6	100	101			
	3	8.76	124	9.0	100	115			
	4	N.D.	108	6.9	100	108			
	5	101	212	9.5	100	111			
	6	82.8	174	4.2	100	91			
硫丹-II	1	249	369	4.5	100	120	103	13	103±26
	2	274	381	4.2	100	107			
	3	181	285	6.9	100	104			
	4	102	195	11	100	93			
	5	167	276	25	100	109			
	6	229	313	16	100	84			
4,4'-DDT	1	110	227	3.8	100	117	110	20	110±40
	2	124	228	1.5	100	104			
	3	66.1	193	3.8	100	127			
	4	46.4	178	15	100	132			
	5	141	219	21	100	78			
	6	92.9	193	6.1	100	100			

续表

化合物名称	实验室 编号	本底值/ (pg)	样品平均测 定值/ (pg)	实验室内相对 标准偏差 (%)	加标量/ (pg)	回收率 (%)	平均回收 率 \bar{P} (%)	标准偏差 S_p (%)	加标回收率 最终值 (%)
灭蚊灵	1	23	136	2.2	100	113	104	10	104±20
	2	25.0	125	1.6	100	100			
	3	11.8	129	5.4	100	117			
	4	12.1	117	2.8	100	105			
	5	11.7	102	24	100	90			
	6	15.9	113	6.1	100	97			
注：N.D.为未检出。									