

中华人民共和国国家环境保护标准

HJ 921-2017

土壤和沉积物 有机氯农药的测定 气相色谱法

Soil and sediment—Determination of organochlorine pesticides

—Gas chromatography

(发布稿)

本电子版为发布稿。请以中国环境出版社出版的正式标准文本为准。

2017-12-28 发布

2018-04-01 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 试剂和材料.....	1
5 仪器和设备.....	2
6 样品.....	3
7 分析步骤.....	4
8 结果计算与表示.....	6
9 精密度和准确度.....	7
10 质量保证和质量控制.....	7
11 废物处理.....	8
附录 A（规范性附录）方法的检出限和测定下限.....	9
附录 B（资料性附录）方法的精密度和准确度.....	10
附录 C（资料性附录）样品净化方法.....	15

前 言

为贯彻《中华人民共和国环境保护法》，保护环境，保障人体健康，规范土壤和沉积物中有机氯农药的测定方法，制定本标准。

本标准规定了测定土壤和沉积物中23种有机氯农药的气相色谱法。

本标准的附录A为规范性附录，附录B和附录C为资料性附录。

本标准首次发布。

本标准由环境保护部环境监测司和科技标准司组织制订。

本标准起草单位：江苏省环境监测中心。

本标准验证单位：泰州市环境监测中心站、河南省环境监测中心、南京市环境监测中心站、大连市环境监测中心、环境保护部南京环境保护科学研究所和南京市出入境检验检疫局电子产品实验室。

本标准环境保护部2017年12月28日批准。

本标准自2018年4月1日起实施。

本标准由环境保护部解释。

土壤和沉积物 有机氯农药的测定 气相色谱法

警告：实验中所用的有机溶剂及标准物质为有毒物质，标准溶液配制及样品前处理过程应在通风橱中进行；操作时应按规定佩戴防护器具，避免直接接触皮肤和衣物。

1 适用范围

本标准规定了测定土壤和沉积物中有机氯农药的气相色谱法。

本标准适用于土壤和沉积物中 α -六六六、六氯苯、 γ -六六六、 β -六六六、 δ -六六六、硫丹 I、艾氏剂、硫丹 II、环氧七氯、外环氧七氯、*o,p'*-滴滴伊、 γ -氯丹、 α -氯丹、反式-九氯、*p,p'*-滴滴伊、*o,p'*-滴滴滴、狄氏剂、异狄氏剂、*o,p'*-滴滴涕、*p,p'*-滴滴滴、顺式-九氯、*p,p'*-滴滴涕、灭蚁灵等 23 种有机氯农药的测定。其他有机氯农药若通过验证，也可采用本标准测定。

当取样量为 10.0 g 时，23 种有机氯农药的方法检出限为 0.04 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ~0.09 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ，测定下限为 0.16 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ~0.36 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。详见附录 A。

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。

GB 17378.3 海洋监测规范 第 3 部分：样品采集、贮存与运输

GB 17378.5 海洋监测规范 第 5 部分：沉积物分析

HJ 494 水质 采样技术指导

HJ 613 土壤 干物质和水分的测定 重量法

HJ 783 土壤和沉积物 有机物的提取 加压流体萃取法

HJ/T 91 地表水和污水监测技术规范

HJ/T 166 土壤环境监测技术规范

3 方法原理

土壤或沉积物中的有机氯农药经提取、净化、浓缩、定容后，用具电子捕获检测器的气相色谱检测。根据保留时间定性，外标法定量。

4 试剂和材料

除非另有说明，分析时均使用符合国家标准的分析纯试剂。实验用水为新制备的纯水或蒸馏水。

4.1 正己烷 (C_6H_{14})：色谱纯。

4.2 丙酮 (CH_3COCH_3)：色谱纯。

4.3 二氯甲烷 (CH₂Cl₂) : 色谱纯。

4.4 无水硫酸钠 (Na₂SO₄) : 优级纯。

在马弗炉中 450℃ 烘烤 4 h, 冷却后置于具磨口塞的玻璃瓶中, 并放干燥器内保存。

4.5 丙酮-正己烷混合溶剂 I: 1+1。

用丙酮 (4.2) 和正己烷 (4.1) 按 1:1 的体积比混合。

4.6 丙酮-正己烷混合溶剂 II: 1+9。

用丙酮 (4.2) 和正己烷 (4.1) 按 1:9 的体积比混合。

4.7 有机氯农药标准贮备液: $\rho = 10 \text{ mg/L} \sim 100 \text{ mg/L}$ 。

购买市售有证标准溶液, 在 4℃ 下避光密闭冷藏保存, 或参照标准溶液证书进行保存。使用时应恢复至室温并摇匀。

4.8 有机氯农药标准使用液: $\rho = 1.0 \text{ mg/L}$ 。

用正己烷 (4.1) 稀释有机氯农药标准贮备液 (4.7)。在 4℃ 下避光密闭冷藏, 保存期为半年。

4.9 硅酸镁固相萃取柱: 市售, 1000 mg/6 ml。

4.10 石英砂: 270 μm ~ 830 μm (50 目 ~ 20 目)。

在马弗炉中 450℃ 烘烤 4 h, 冷却后置于具磨口塞的玻璃瓶中, 并放干燥器内保存。

4.11 硅藻土: 37 μm ~ 150 μm (400 目 ~ 100 目)。

在马弗炉中 450℃ 烘烤 4 h, 冷却后置于具磨口塞的玻璃瓶中, 并放干燥器内保存。

4.12 玻璃棉或玻璃纤维滤膜。

在马弗炉中 400℃ 烘烤 1 h, 冷却后置于具磨口塞的玻璃瓶中密封保存。

4.13 高纯氮气: 纯度 $\geq 99.999\%$ 。

4.14 异狄氏剂和 *p,p'*-滴滴涕混合标准溶液: $\rho = 1.0 \text{ mg/L}$ 。

购买市售有证异狄氏剂和 *p,p'*-滴滴涕标准溶液, 用正己烷 (4.1) 稀释。在 4℃ 下避光密闭冷藏。

5 仪器和设备

5.1 气相色谱仪: 具有电子捕获检测器 (ECD), 具分流/不分流进样口, 可程序升温。

5.2 色谱柱

5.2.1 色谱柱 1: 柱长 30 m, 内径 0.32 mm, 膜厚 0.25 μm , 固定相为 5% 聚二苯基硅氧烷和 95% 聚二甲基硅氧烷, 或其他等效的色谱柱。

5.2.2 色谱柱 2: 柱长 30 m, 内径 0.32 mm, 膜厚 0.25 μm , 固定相为 14% 聚苯基氰丙基硅氧烷和 86% 聚二甲基硅氧烷, 或其他等效的色谱柱。

5.3 提取装置: 微波萃取装置、索氏提取装置、加压流体萃取装置或具有相当功能的设备, 所有接口处严禁使用油脂润滑剂。

5.4 浓缩装置: 氮吹仪、旋转蒸发仪、K-D 浓缩仪或具有相当功能的设备。

5.5 采样瓶: 广口棕色玻璃瓶或聚四氟乙烯衬垫螺口玻璃瓶。

5.6 一般实验室常用仪器和设备。

6 样品

6.1 样品采集和保存

土壤样品按照 HJ/T 166 的相关要求采集和保存，海洋沉积物样品按照 GB 17378.3 的相关要求采集和保存，地表水沉积样品按照 HJ/T 91 和 HJ 494 的相关要求采集。样品保存在预先清洗洁净的采样瓶（5.5）中，尽快运回实验室分析，运输过程中应密封避光。如暂不能分析，应在 4℃ 以下冷藏保存，保存时间为 14 d。样品提取液（6.4.1）4℃ 以下避光冷藏保存，保存时间为 40 d。

6.2 样品的制备

除去样品中的异物（石子、叶片等），称取两份约 10 g（精确到 0.01 g）的样品。土壤样品一份用于测定干物质含量；另一份加入适量无水硫酸钠（4.4），研磨均化成流砂状脱水；如果使用加压流体萃取法提取，则用硅藻土（4.11）脱水。沉积物样品一份用于测定含水率，另一份参照土壤样品脱水。

6.3 水分的测定

土壤样品干物质含量的测定按照 HJ 613 执行，沉积物样品含水率的测定按照 GB 17378.5 执行。

6.4 试样的制备

6.4.1 提取

6.4.1.1 微波萃取

将样品（6.2）全部转移至萃取罐中，加入 30 ml 丙酮-正己烷混合溶剂 I（4.5），设置萃取温度为 110℃，微波萃取 10 min。离心或过滤后收集提取液。

6.4.1.2 索氏提取

将样品（6.2）全部转移至索氏提取器纸质套筒中，加入 100 ml 丙酮-正己烷混合溶剂 I（4.5），提取 16 h~18 h，回流速度约 3 次/h~4 次/h。离心或过滤后收集提取液。

6.4.1.3 加压流体萃取

按照 HJ 783 的要求进行萃取。

注：若经过验证也可使用其他等效提取方法。

6.4.2 脱水

在玻璃漏斗上垫一层玻璃棉或玻璃纤维滤膜（4.12），铺加约 5 g 无水硫酸钠（4.4），然后将提取液（6.4.1）经漏斗直接过滤到浓缩装置（5.4）中，再用约 5 ml~10 ml 丙酮-正己烷混合溶剂 I（4.5）充分洗涤盛装提取液的容器，经漏斗过滤到上述浓缩装置中。

6.4.3 浓缩

在 45℃ 以下将脱水后的提取液（6.4.2）浓缩到 1 ml，待净化。

如需更换溶剂体系，则将提取液浓缩至 1.5 ml~2.0 ml 后，用 5 ml~10 ml 正己烷（4.1）置换，再将提取液浓缩到 1 ml，待净化。

6.4.4 净化

用约 8 ml 正己烷（4.1）洗涤硅酸镁固相萃取柱（4.9），保持硅酸镁固相萃取柱内吸附剂表面浸润。用吸管将浓缩后的提取液（6.4.3）转移到硅酸镁固相萃取柱上停留 1 min 后，弃去流出液。加入 2 ml 丙酮-正己烷混合溶剂 II（4.6）并停留 1 min，用 10 ml 小型浓缩管接收洗脱液，继续用丙酮-正己烷混合溶剂 II（4.6）洗涤小柱，至接收的洗脱液体积到 10 ml 为止。

注：若经过验证也可使用其他等效方法净化。参见附录 C。

6.4.5 浓缩定容

将净化后的洗脱液（6.4.4）按 6.4.3 的步骤浓缩并定容至 1.0 ml，再转移至 2 ml 样品瓶中，待分析。

6.5 空白试样制备

用石英砂（4.10）代替实际样品，按与试样制备（6.4）的相同步骤制备空白试样。

7 分析步骤

7.1 气相色谱仪参考条件

进样口温度：220℃；

进样方式：不分流进样至 0.75 min 后打开分流，分流出口流量为 60 ml/min；

载气：高纯氮气（4.13），2.0 ml/min，恒流；

尾吹气：高纯氮气（4.13），20 ml/min；

柱温升温程序：初始温度 100℃，以 15℃/min 升温至 220℃，保持 5 min，以 15℃/min 升温至 260℃，保持 20 min；

检测器温度：280℃；

进样量：1.0 μl。

7.2 校准

7.2.1 标准曲线的建立

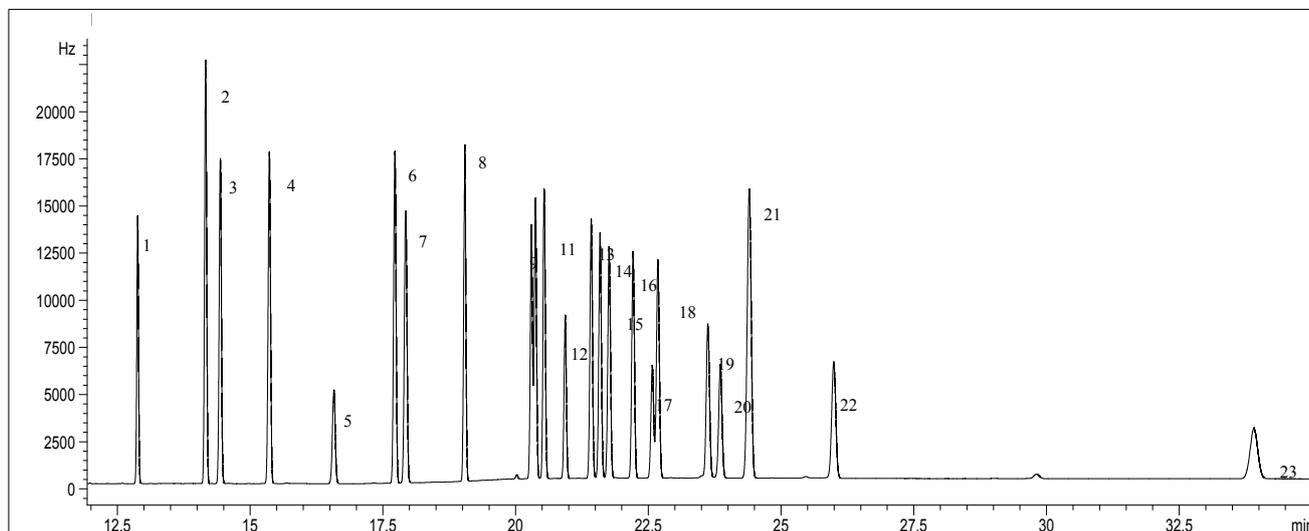
分别量取适量的有机氯农药标准使用液（4.8），用正己烷（4.1）稀释，配制标准系列，有机氯农药的质量浓度分别为 5.0 μg/L、10.0 μg/L、20.0 μg/L、50.0 μg/L、100 μg/L、200 μg/L 和 500 μg/L（此为参考浓度）。

按仪器条件（7.1）由低浓度到高浓度依次对标准系列溶液进行进样、检测，记录目标物

的保留时间、峰高或峰面积。以标准系列溶液中目标物浓度为横坐标，以其对应的峰高或峰面积为纵坐标，建立标准曲线。

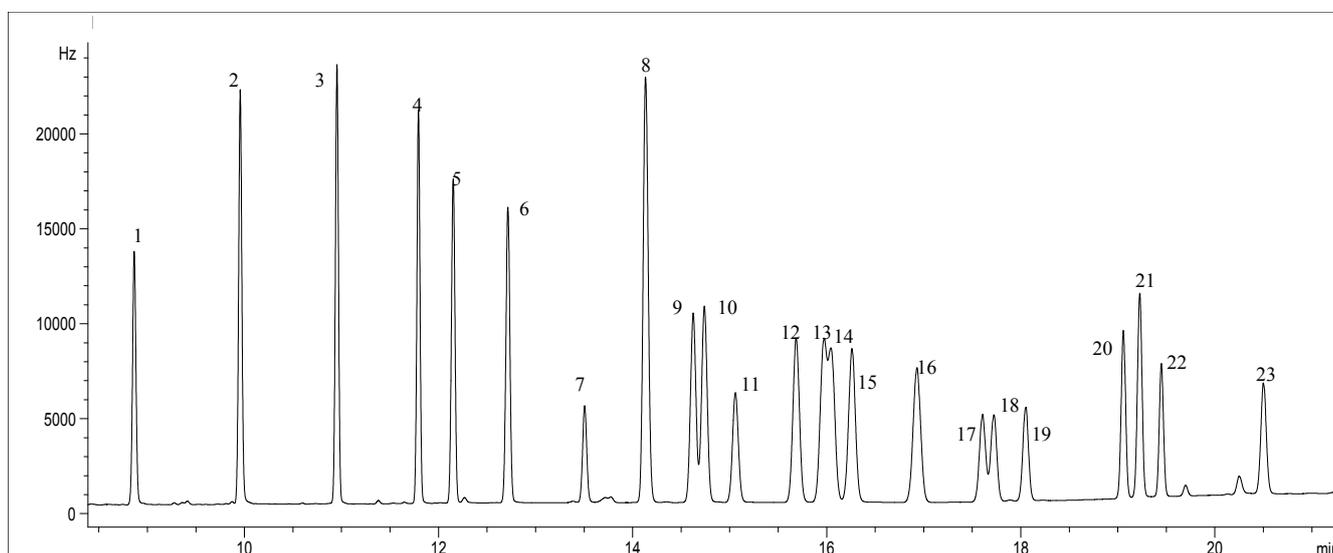
7.2.2 标准样品的色谱图

在推荐的仪器参考条件下，目标物在色谱柱 1 和色谱柱 2 的色谱图分别见图 1、图 2。



1. α -六六六; 2.六氯苯; 3. γ -六六六; 4. β -六六六; 5. δ -六六六; 6.硫丹 I; 7.艾氏剂; 8.硫丹 II; 9.环氧七氯;
10.外环氧七氯; 11.*o,p'*-滴滴伊; 12. γ -氯丹; 13. α -氯丹; 14.反式-九氯; 15.*p,p'*-滴滴伊; 16.*o,p'*-滴滴涕; 17.
狄氏剂; 18.异狄氏剂; 19.*o,p'*-滴滴涕; 20.*p,p'*-滴滴涕; 21.顺式-九氯; 22.*p,p'*-滴滴涕; 23.灭蚁灵。

图 1 23 种有机氯农药标准样品参考气相色谱图 (色谱柱 1, $\rho=100 \mu\text{g/L}$)



1.六氯苯; 2. α -六六六; 3. γ -六六六; 4.硫丹 I; 5.艾氏剂; 6. β -六六六; 7. δ -六六六; 8.硫丹 II; 9.环氧七氯;
10.外环氧七氯; 11.*o,p'*-滴滴伊; 12. γ -氯丹; 13. α -氯丹; 14.反式-九氯; 15.*p,p'*-滴滴伊; 16.狄氏剂; 17.*o,p'*-
滴滴涕; 18.异狄氏剂; 19.*o,p'*-滴滴涕; 20.*p,p'*-滴滴涕; 21.顺式-九氯; 22.*p,p'*-滴滴涕; 23.灭蚁灵。

图 2 23 种有机氯农药标准样品参考气相色谱图 (色谱柱 2, $\rho=100 \mu\text{g/L}$)

7.3 试样的测定

按照与标准曲线建立（7.2.1）相同的仪器分析条件进行试样（6.4）的测定。

7.4 空白试样的测定

按照与试样测定（7.3）相同的仪器分析条件进行空白试样（6.5）的测定。

8 结果计算与表示

8.1 定性分析

根据目标物的保留时间定性。样品分析前，应建立保留时间窗口 $t \pm 3S$ ， t 为 72 h 内标准系列溶液中某目标物保留时间的平均值， S 为标准系列溶液中某目标物保留时间平均值的标准偏差。当分析样品时，目标物保留时间应在保留时间窗口内。

当分析色谱柱上有目标物检出时，须用另一根极性不同的色谱柱辅助定性。目标物在双柱上均检出时，视为检出，否则视为未检出。

8.2 定量分析

根据建立的标准曲线（7.2.1），按照目标物的峰面积或峰高，采用外标法定量。

8.3 结果计算

8.3.1 土壤样品的结果计算

土壤中的目标物含量 ω_1 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)，按照公式（1）进行计算。

$$\omega_1 = \frac{\rho \times V}{m \times w_{dm}} \quad (1)$$

式中： ω_1 ——土壤样品中的目标物含量， $\mu\text{g}/\text{kg}$ ；

ρ ——由标准曲线计算所得试样中目标物的质量浓度， $\mu\text{g}/\text{L}$ ；

V ——试样的定容体积， ml ；

m ——称取样品的质量， g ；

w_{dm} ——样品中的干物质含量， $\%$ 。

8.3.2 沉积物样品的结果计算

沉积物中目标物含量 ω_2 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)，按照公式（2）进行计算。

$$\omega_2 = \frac{\rho \times V}{m \times (1 - w_{H_2O})} \quad (2)$$

式中： ω_2 ——沉积物样品中目标物含量， $\mu\text{g}/\text{kg}$ ；

ρ ——由标准曲线计算所得试样中目标物的质量浓度， $\mu\text{g}/\text{L}$ ；

V ——试样的定容体积， ml ；

m ——称取样品的质量，g；
 w_{H_2O} ——样品的含水率，%。

8.4 结果表示

当测定结果小于 1.00 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 时，结果保留小数点后二位；当测定结果大于等于 1.00 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 时，结果保留三位有效数字。

9 精密度和准确度

9.1 精密度

六家实验室分别对加标浓度为 2.00 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 、20.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 和 80.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 的石英砂样品进行了 6 次重复测定，实验室内相对标准偏差范围分别为 2.1%~10%、1.5%~7.7%、0.47%~5.7%；实验室间相对标准偏差范围分别为 4.7%~15%、1.3%~8.5%、0.90%~3.6%；重复性限分别为 0.27 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ~0.42 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 、1.9 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ~2.8 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 、3.7 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ~8.8 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ；再现性限分别为 0.41 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ~0.80 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 、2.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ~4.3 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 、4.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ~10.3 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。参见附录 B。

9.2 准确度

六家实验室分别对加标浓度水平为 2.00 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 、20.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 和 80.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 的石英砂样品测定，加标回收率范围 77.0%~116%、73.6%~105%、92.0%~105%，加标回收率最终值分别为 84.9% \pm 25.4%~102% \pm 18.8%、77.5% \pm 13.2%~96.4% \pm 11.2%、94.4% \pm 4.8%~104% \pm 2.0%。加标浓度为 20.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 的砂质土壤、太湖沉积物样品进行了 6 次重复测定，加标回收率范围分别为 60.5%~108%和 58.5%~119%，加标回收率最终值分别为 67.4% \pm 9.2%~108% \pm 4.2%和 68.1% \pm 19.6%~109% \pm 34.4%。参见附录 B。

10 质量保证和质量控制

10.1 空白实验

每20个样品或每批次（少于20个样品/批）至少分析一个实验室空白，其目标物的测定值应低于方法的检出限。

10.2 标准曲线

标准曲线的相关系数 ≥ 0.995 。

每20个样品或每批次（少于20个样品/批）应分析一个曲线中间浓度点标准溶液，其测定结果与初始曲线在该点测定浓度的相对偏差应 $\leq 20\%$ ，否则应重新绘制标准曲线。

10.3 平行样品的测定

每20个样品或每批次（少于20个样品/批）至少分析一个平行样，单次平行样品测定结果的相对偏差应在20%以内。

10.4 空白加标样品的测定

每20个样品或每批次（少于20个样品/批）至少分析一个空白加标样品，回收率应在75%~105%之间。

10.5 基体加标的测定

每20个样品或每批次（少于20个样品/批）至少分析一个加标样品，加标浓度为原样品浓度的1~5倍，土壤、沉积物加标样品的回收率应在60%~120%之间。

10.6 仪器性能检查

分析前或每运行 24 h 应对色谱系统进行检查。注入 1.0 μl 异狄氏剂和 *p, p'*-滴滴涕混合标准溶液（4.14），测定其降解率，按公式（3）~公式（5）计算。如果除检测到上述化合物以外，还检测到异狄氏剂醛、异狄氏剂酮和 *p, p'*-滴滴伊、*p, p'*-滴滴滴，则表明异狄氏剂和 *p, p'*-滴滴涕发生分解，如果单一组分的降解率 $\geq 15\%$ 或二者的降解率之和 $\geq 30\%$ ，需对进样口和色谱柱头进行维护。系统检查合格后，方可进行样品的测定。

$$\text{滴滴涕的降解率}\% = \frac{\text{峰面积(滴滴伊 + 滴滴滴)}}{\text{峰面积(滴滴伊 + 滴滴滴 + 滴滴涕)}} \times 100\% \quad (3)$$

$$\text{异狄氏剂的降解率}\% = \frac{\text{峰面积(异狄氏剂醛 + 异狄氏剂酮)}}{\text{峰面积(异狄氏剂 + 异狄氏剂醛 + 异狄氏剂酮)}} \times 100\% \quad (4)$$

$$\text{总降解率}\% = \text{滴滴涕降解率}\% + \text{异狄氏剂降解率}\% \quad (5)$$

11 废物处理

实验中产生的废物应集中收集，并送具有资质的单位统一处置。

附录 A
(规范性附录)
方法的检出限和测定下限

表 A.1 给出了目标物的方法检出限和测定下限。

表 A.1 方法的检出限和测定下限

序号	化合物名称	CAS 号	检出限 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	测定下限 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)
1	α -六六六	319-84-6	0.06	0.24
2	六氯苯	118-74-1	0.07	0.28
3	γ -六六六	58-89-9	0.06	0.24
4	β -六六六	319-85-7	0.05	0.20
5	δ -六六六	319-86-8	0.06	0.24
6	硫丹 I	959-98-8	0.07	0.28
7	艾氏剂	309-00-2	0.09	0.36
8	硫丹 II	33213-65-9	0.05	0.20
9	环氧七氯	1024-57-3	0.05	0.20
10	外环氧七氯	28044-83-9	0.06	0.24
11	o,p' -滴滴伊	3424-82-6	0.06	0.24
12	α -氯丹	5103-71-9	0.05	0.20
13	γ -氯丹	5103-74-2	0.05	0.20
14	反式-九氯	39765-80-5	0.05	0.20
15	p,p' -滴滴伊	72-55-9	0.05	0.20
16	o,p' -滴滴滴	53-19-0	0.06	0.24
17	狄氏剂	60-57-1	0.04	0.16
18	异狄氏剂	72-20-8	0.07	0.28
19	o,p' -滴滴涕	789-02-6	0.09	0.36
20	p,p' -滴滴滴	72-54-8	0.06	0.24
21	顺式-九氯	5103-73-1	0.05	0.20
22	p,p' -滴滴涕	50-29-3	0.06	0.24
23	灭蚁灵	2385-85-5	0.07	0.28

附录 B
(资料性附录)
方法的精密度和准确度

表 B.1 和表 B.2 中给出了方法的重复性限、再现性限和加标回收率等精密度和准确度指标。

表 B.1 方法的精密度汇总表

序号	化合物名称	加标水平 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	测定结果 平均值 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	实验室内相对 标准偏差范围 (%)	实验室间相 对标准偏差 (%)	重复性限 r ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	再现性限 R ($\mu\text{g}/\text{kg}$)
1	α -六六六	2.00	1.93	3.1~7.4	13	0.33	0.75
		20.0	18.5	2.6~4.7	2.3	1.9	2.1
		80.0	79.9	0.47~2.5	1.6	4.3	5.3
2	六氯苯	2.00	1.83	4.9~9.0	12	0.35	0.67
		20.0	18.3	1.5~6.3	1.9	2.7	2.7
		80.0	81.1	0.82~2.0	0.90	3.8	4.1
3	γ -六六六	2.00	1.88	3.3~7.9	14	0.34	0.80
		20.0	18.2	2.6~6.2	5.7	2.3	3.6
		80.0	79.8	0.83~3.0	3.2	4.6	8.3
4	β -六六六	2.00	1.95	2.1~7.7	8.3	0.33	0.54
		20.0	17.9	3.2~7.5	7.1	2.7	4.3
		80.0	75.6	0.78~3.6	2.6	4.2	6.7
5	δ -六六六	2.00	1.92	6.3~10	7.8	0.41	0.56
		20.0	17.1	2.8~7.7	4.6	2.4	3.1
		80.0	76.7	0.49~2.6	1.1	4.6	4.8
6	硫丹 I	2.00	1.89	4.4~8.6	4.7	0.36	0.41
		20.0	18.0	3.6~6.1	3.9	2.4	3.0
		80.0	78.0	0.84~2.0	1.0	3.8	4.0
7	艾氏剂	2.00	2.05	3.3~6.8	9.1	0.33	0.60
		20.0	18.6	3.3~4.8	2.3	2.1	2.3
		80.0	78.2	0.86~2.6	2.3	3.7	6.1
8	硫丹 II	2.00	1.87	4.2~10	8.5	0.38	0.56
		20.0	18.2	3.4~6.1	4.6	2.4	3.2
		80.0	79.9	0.68~3.7	1.0	4.9	5.1
9	环氧七氯	2.00	2.05	3.7~6.1	7.3	0.27	0.49
		20.0	18.8	2.5~6.1	6.3	2.1	3.8
		80.0	82.1	0.76~5.7	1.3	6.7	6.7
10	外环氧七氯	2.00	1.88	5.5~9.1	7.5	0.38	0.52
		20.0	18.6	3.4~5.3	3.9	2.2	2.9
		80.0	80.8	0.51~5.4	2.1	8.1	8.7

序号	化合物名称	加标水平 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	测定结果 平均值 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	实验室内相对 标准偏差范围 (%)	实验室间相 对标准偏差 (%)	重复性限 r ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	再现性限 R ($\mu\text{g}/\text{kg}$)
11	<i>o,p'</i> -滴滴伊	2.00	1.90	4.5~9.4	9.4	0.40	0.62
		20.0	19.3	2.5~5.0	5.8	2.0	3.6
		80.0	81.6	2.9~4.4	1.8	8.5	8.8
12	α -氯丹	2.00	1.83	3.9~10	6.6	0.39	0.49
		20.0	15.5	3.7~7.5	8.5	2.1	4.2
		80.0	77.3	1.8~5.2	3.6	7.5	10.3
13	γ -氯丹	2.00	1.99	3.1~8.3	8.3	0.35	0.56
		20.0	18.7	3.1~4.4	1.9	2.1	2.1
		80.0	77.6	0.74~5.7	3.0	6.9	9.1
14	反式-九氯	2.00	1.83	4.9~9.0	12	0.34	0.68
		20.0	18.7	2.3~4.4	1.3	2.0	2.0
		80.0	79.7	0.73~4.1	0.9	4.3	4.5
15	<i>p,p'</i> -滴滴伊	2.00	1.83	3.0~8.7	12	0.35	0.69
		20.0	18.4	2.3~5.5	4.2	2.1	2.9
		80.0	79.7	0.81~4.2	1.6	5.4	6.0
16	<i>o,p'</i> -滴滴滴	2.00	1.94	3.0~7.3	13	0.30	0.74
		20.0	18.1	2.6~6.3	3.2	2.7	2.9
		80.0	80.2	0.94~3.1	1.1	4.5	4.8
17	狄氏剂	2.00	1.95	4.7~8.4	11	0.34	0.68
		20.0	18.2	1.5~6.2	5.7	2.3	3.6
		80.0	80.1	3.2~5.0	1.6	8.8	8.9
18	异狄氏剂	2.00	1.76	4.5~10	5.9	0.39	0.46
		20.0	17.0	3.2~7.7	4.8	2.8	3.4
		80.0	79.4	1.8~3.7	3.3	6.6	9.5
19	<i>o,p'</i> -滴滴涕	2.00	2.02	3.9~8.3	6.9	0.36	0.51
		20.0	17.4	2.8~6.1	3.5	2.2	2.7
		80.0	82.2	0.70~5.5	1.9	6.0	7.0
20	<i>p,p'</i> -滴滴滴	2.00	1.76	3.1~9.0	6.4	0.33	0.44
		20.0	18.3	2.7~6.4	2.2	2.6	2.7
		80.0	82.9	0.83~3.9	1.0	5.2	5.2
21	顺式-九氯	2.00	1.70	4.5~7.8	15	0.30	0.76
		20.0	17.9	1.5~6.2	4.2	2.4	3.0
		80.0	79.9	0.73~5.7	3.3	6.1	9.3
22	<i>p,p'</i> -滴滴涕	2.00	1.87	3.9~10	5.8	0.42	0.49
		20.0	18.4	2.8~5.1	5.7	2.1	3.5
		80.0	79.8	0.85~4.1	1.0	4.5	4.7
23	灭蚁灵	2.00	1.94	3.1~7.4	13	0.33	0.76
		20.0	17.7	2.0~5.0	1.7	2.0	2.0
		80.0	79.5	0.81~4.2	1.5	5.3	5.8

表 B.2 方法的准确度汇总表

序号	化合物名称	样品类型	加标水平 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	加标回收率范围 (%)	加标回收率最终值 (%)
1	α -六六六	空白石英砂	2.00	77.0~109	96.2 \pm 24.8
			20.0	88.9~94.5	92.3 \pm 4.2
			80.0	98.5~103	99.6 \pm 3.2
		砂质土壤	20.0	77.5~83.8	80.6 \pm 4.6
		太湖沉积物	20.0	85.1~90.0	87.5 \pm 3.8
2	六氯苯	空白石英砂	2.00	77.7~110	91.3 \pm 21.2
			20.0	89.4~93.3	91.2 \pm 3.4
			80.0	99.9~102	101 \pm 1.8
		砂质土壤	20.0	85.6~92.4	86.9 \pm 7.8
		太湖沉积物	20.0	86.6~91.7	89.1 \pm 4.0
3	γ -六六六	空白石英砂	2.00	77.3~107	93.7 \pm 26.4
			20.0	83.0~98.5	91.3 \pm 10.4
			80.0	94.2~104	99.7 \pm 6.4
		砂质土壤	20.0	83.9~91.0	87.6 \pm 5.6
		太湖沉积物	20.0	83.6~89.9	87.1 \pm 5.2
4	β -六六六	空白石英砂	2.00	88.0~110	97.1 \pm 16.2
			20.0	82.3~98.5	89.4 \pm 12.8
			80.0	92.0~99.1	94.4 \pm 4.8
		砂质土壤	20.0	85.8~94.0	90.7 \pm 5.6
		太湖沉积物	20.0	73.8~119	85.1 \pm 34.8
5	δ -六六六	空白石英砂	2.00	90.7~111	95.9 \pm 15
			20.0	81.0~91.7	85.4 \pm 7.8
			80.0	94.7~97.5	95.8 \pm 2.0
		砂质土壤	20.0	86.7~92.5	89.4 \pm 4.8
		太湖沉积物	20.0	81.5~112	101 \pm 22.0
6	硫丹 I	空白石英砂	2.00	89.3~100	94.5 \pm 9.0
			20.0	84.3~93.5	89.7 \pm 7.0
			80.0	96.1~98.6	97.5 \pm 1.8
		砂质土壤	20.0	88.3~94.1	91.1 \pm 5.8
		太湖沉积物	20.0	75.3~103	81.9 \pm 21.6
7	艾氏剂	空白石英砂	2.00	90.1~115	102 \pm 18.8
			20.0	90.9~98.7	92.9 \pm 4.2
			80.0	94.5~101	97.8 \pm 4.6
		砂质土壤	20.0	85.6~92.4	87.1 \pm 5.8
		太湖沉积物	20.0	58.5~87.4	68.4 \pm 22.6

序号	化合物名称	样品类型	加标水平 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	加标回收率范围 (%)	加标回收率最终值 (%)
8	硫丹 II	空白石英砂	2.00	83.7~107	93.2 \pm 15.8
			20.0	87.8~99.3	91.0 \pm 8.4
			80.0	98.0~101	99.8 \pm 2.0
		砂质土壤	20.0	82.5~90.8	87.4 \pm 6.2
		太湖沉积物	20.0	60.8~74.7	68.6 \pm 10.8
9	环氧七氯	空白石英砂	2.00	93.3~112	102 \pm 15.0
			20.0	87.3~105	94.0 \pm 11.8
			80.0	101~104	103 \pm 2.6
		砂质土壤	20.0	85.1~91.3	88.0 \pm 4.2
		太湖沉积物	20.0	65.0~103	86.8 \pm 28.8
10	外环氧七氯	空白石英砂	2.00	89.1~108	93.8 \pm 17.8
			20.0	88.8~98.8	92.8 \pm 7.2
			80.0	99.0~104	101 \pm 4.2
		砂质土壤	20.0	81.8~89.5	85.6 \pm 5.8
		太湖沉积物	20.0	87.6~92.5	89.6 \pm 3.4
11	<i>o,p'</i> -滴滴伊	空白石英砂	2.00	79.8~108	94.7 \pm 17.8
			20.0	90.3~104	96.4 \pm 11.2
			80.0	99.0~104	102 \pm 3.8
		砂质土壤	20.0	82.3~93.5	86.2 \pm 9.4
		太湖沉积物	20.0	89.6~94.2	92.1 \pm 3.2
12	α -氯丹	空白石英砂	2.00	85.4~101	91.2 \pm 12.0
			20.0	73.6~90.7	77.5 \pm 13.2
			80.0	92.2~100	96.6 \pm 6.8
		砂质土壤	20.0	75.2~87.6	80.8 \pm 9.2
		太湖沉积物	20.0	86.1~98.7	90.7 \pm 9.0
13	γ -氯丹	空白石英砂	2.00	90.2~109	99.2 \pm 16.6
			20.0	91.3~95.9	93.2 \pm 3.4
			80.0	93.9~100	97.0 \pm 5.8
		砂质土壤	20.0	84.4~92.7	87.4 \pm 6.2
		太湖沉积物	20.0	87.6~92.5	90.3 \pm 3.4
14	反式-九氯	空白石英砂	2.00	77.0~110	91.1 \pm 21.6
			20.0	92.0~95.7	93.4 \pm 2.4
			80.0	98.1~101	99.6 \pm 1.8
		砂质土壤	20.0	76.3~82.7	79.3 \pm 4.8
		太湖沉积物	20.0	85.1~88.8	86.9 \pm 2.6
15	<i>p,p'</i> -滴滴伊	空白石英砂	2.00	77.7~107	91.3 \pm 21.6
			20.0	84.2~94.5	91.9 \pm 7.8
			80.0	97.7~102	99.6 \pm 3.2
		砂质土壤	20.0	75.7~108	80.2 \pm 10.4
		太湖沉积物	20.0	83.6~91.7	88.8 \pm 5.8

序号	化合物名称	样品类型	加标水平 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	加标回收率范围 (%)	加标回收率最终值 (%)
16	<i>o,p'</i> -滴滴涕	空白石英砂	2.00	80.7~113	96.9±24.8
			20.0	88.9~93.3	91.2±3.6
			80.0	99.0~102	100±2.2
		砂质土壤	20.0	70.8~92.4	81.5±23.2
		太湖沉积物	20.0	61.1~86.4	68.1±19.6
17	狄氏剂	空白石英砂	2.00	83.0~116	97.1±21.6
			20.0	83.0~98.5	91.2±10.4
			80.0	97.3~102	100±3.2
		砂质土壤	20.0	60.5~74.2	67.4±9.2
		太湖沉积物	20.0	67.4~77.3	71.8±8.6
18	异狄氏剂	空白石英砂	2.00	79.8~95.8	87.6±10.4
			20.0	81.0~92.5	84.7±8.2
			80.0	96.0~104	99.3±6.6
		砂质土壤	20.0	75.8~83.8	79.8±5.8
		太湖沉积物	20.0	76.4~118	109±34.4
19	<i>o,p'</i> -滴滴涕	空白石英砂	2.00	90.8~109	101±14.0
			20.0	83.3~91.7	86.9±6.2
			80.0	98.9~104	103±4.0
		砂质土壤	20.0	77.5~88.4	82.8±8.6
		太湖沉积物	20.0	73.8~119	85.1±34.8
20	<i>p,p'</i> -滴滴涕	空白石英砂	2.00	77.0~92.5	87.8±11.4
			20.0	88.3~93.5	91.3±4.0
			80.0	102~105	104±2.0
		砂质土壤	20.0	65.9~92.4	108±4.2
		太湖沉积物	20.0	81.5~112	99.4±24.8
21	顺式-九氯	空白石英砂	2.00	77.3~110	84.9±25.4
			20.0	82.4~93.2	89.3±7.6
			80.0	95.0~105	99.9±6.6
		砂质土壤	20.0	67.8~80.8	73.8±9.6
		太湖沉积物	20.0	83.3~112	87.8±6.2
22	<i>p,p'</i> -滴滴涕	空白石英砂	2.00	88.2~102	93.4±10.8
			20.0	84.8~98.2	92.0±10.6
			80.0	98.1~101	99.7±2.0
		砂质土壤	20.0	78.7~84.0	81.5±4.2
		太湖沉积物	20.0	81.2~104	93.4±20.6
23	灭蚊灵	空白石英砂	2.00	77.5~110	96.8±24.8
			20.0	86.6~90.8	88.6±3.0
			80.0	97.7~102	99.3±3.0
		砂质土壤	20.0	78.4~93.2	85.8±11.2
		太湖沉积物	20.0	87.6~100	96.0±9.2

附录 C
(资料性附录)
样品净化方法

C.1 脱硫净化

沉积物样品含有大量单质硫时，可采用铜粉去除。将脱水后的样品提取液体积浓缩至 10 ml~50 ml。若浓缩时产生硫结晶，可以采用离心使晶体沉降在浓缩器皿底部，再用吸管小心转移出全部溶液。在上述浓缩后的提取液中加入约 2 g 铜粉，振荡混合 1 min~2 min，将溶液吸出使其与铜粉分离，转移至干净的玻璃容器内，待进一步净化或浓缩定容。

C.2 硅胶柱净化

样品提取液中存在杀虫剂及多氯碳氢化合物时，可采用硅胶柱净化。用约 10 ml 正己烷洗涤硅胶柱，保持硅胶柱内吸附剂表面浸润。利用浓缩装置将脱水后的样品提取液浓缩至 1.5 ml~2 ml，溶剂置换为正己烷。用吸管将上述浓缩液转移到硅胶柱上，停留 1 min 后，让溶液流出小柱。加入约 2 ml 丙酮-正己烷混合溶剂（1+9）并停留 1 min，用 10 ml 小型浓缩管接收洗脱液，继续用丙酮-正己烷混合溶剂（1+9）洗涤小柱，至接收的洗脱液体积到 10 ml 为止，待浓缩定容。

C.3 石墨碳柱净化

样品提取液颜色较深时，可用石墨碳柱净化。用约 10 ml 正己烷洗涤石墨碳柱，保持柱内吸附剂表面浸润。利用浓缩装置将脱水后的样品提取液浓缩至 1.5 ml~2 ml，溶剂置换为正己烷。用吸管将上述浓缩液转移到石墨碳柱上，停留 1 min 后，让溶液流出小柱。加入约 2 ml 甲苯并停留 1 min，用 10 ml 小型浓缩管接收洗脱液，继续用甲苯洗涤小柱，至接收的洗脱液体积到 10 ml 为止，待浓缩定容。

注：石墨碳柱不适用于六氯苯的净化。
