

# 中华人民共和国国家环境保护标准

HJ 912-2017

## 固体废物 有机氯农药的测定 气相色谱-质谱法

**Solid waste—Determination of organochlorine pesticides  
—Gas chromatography mass spectrometry**  
(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。

2017-12-29 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.....	3
6 样品.....	4
7 分析步骤.....	8
8 结果计算与表示.....	10
9 精密度和准确度.....	11
10 质量保证和质量控制.....	12
11 废物处理.....	13
12 注意事项.....	13
附录 A (规范性附录) 方法检出限和测定下限.....	14
附录 B (资料性附录) 目标化合物的测定参考参数.....	16
附录 C (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《中华人民共和国固体废物污染环境防治法》，保护环境，保障人体健康，规范固体废物及其浸出液中有机氯农药的测定方法，制定本标准。

本标准规定了测定固体废物及其浸出液中23种有机氯农药的气相色谱-质谱法。

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。

本标准为首次发布。

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：河南省环境监测中心。

本标准验证单位：新乡市环境保护监测站、河南省环境科学研究院、郑州市环境保护监测中心站、开封市环境监测站、中国地质科学院水文地质环境地质研究所和河南省环境监测中心。

本标准环境保护部2017年12月29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。

# 固体废物 有机氯农药的测定 气相色谱-质谱法

警告：实验中所用的有机溶剂和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

本标准规定了测定固体废物及其浸出液中有机氯农药的气相色谱-质谱法。

本标准适用于固体废物及其浸出液中 $\alpha$ -六六六、六氯苯、 $\beta$ -六六六、 $\gamma$ -六六六、 $\delta$ -六六六、七氯、艾氏剂、环氧七氯 B、 $\alpha$ -氯丹、硫丹 I、 $\gamma$ -氯丹、狄氏剂、 $p,p'$ -滴滴伊、异狄氏剂、硫丹 II、 $p,p'$ -滴滴滴、 $o,p'$ -滴滴涕、异狄氏剂醛、硫丹硫酸酯、 $p,p'$ -滴滴涕、异狄氏剂酮、甲氧滴滴涕、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。

当灰渣固体废物取样量为 10 g，定容体积为 1.0 ml 时，23 种有机氯农药的方法检出限为 0.02~0.09 mg/kg，测定下限为 0.08~0.36 mg/kg。当污泥固体废物取样量为 2 g，定容体积为 1.0 ml 时，23 种有机氯农药的方法检出限为 0.2~0.8 mg/kg，测定下限为 0.8~3.2 mg/kg。

当浸出液取样体积为 100 ml，定容体积为 10 ml 时，23 种有机氯农药的方法检出限为 0.04~0.1 mg/L，测定下限为 0.16~0.4 mg/L。

固体废物及其浸出液的方法检出限和测定下限详见附录 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。

- HJ 765 固体废物 有机物的提取 微波萃取法
- HJ 782 固体废物 有机物的提取 加压流体萃取法
- HJ/T 20 工业固体废物采样制样技术规范
- HJ/T 298 危险废物鉴别技术规范
- HJ/T 299 工业固体废物 浸出毒性浸出方法 硫酸硝酸法
- HJ/T 300 工业固体废物 浸出毒性浸出方法 醋酸缓冲溶液法

## 3 方法原理

固体废物和浸出液中的有机氯农药经提取、净化、浓缩、定容后，用气相色谱分离、质谱检测。根据质谱图、保留时间、碎片离子质荷比及其丰度定性，内标法定量。

## 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 丙酮 ( $C_3H_6O$ ): 农残级。

4.2 正己烷 ( $C_6H_{14}$ ): 农残级。

4.3 二氯甲烷 ( $CH_2Cl_2$ ): 农残级。

4.4 乙酸乙酯 ( $C_4H_8O_2$ ): 农残级。

4.5 环己烷 ( $C_6H_{12}$ ): 农残级。

4.6 乙醚 ( $C_4H_{10}O$ ): 农残级。

4.7 正己烷-丙酮混合溶剂 I: 1+1。

用正己烷 (4.2) 和丙酮 (4.1) 按 1:1 体积比混合。

4.8 正己烷-丙酮混合溶剂 II: 9+1。

用正己烷 (4.2) 和丙酮 (4.1) 按 9:1 体积比混合。

4.9 二氯甲烷-丙酮混合溶剂: 1+1。

用二氯甲烷 (4.3) 和丙酮 (4.1) 按 1:1 体积比混合。

4.10 正己烷-乙醚混合溶剂 I: 94+6。

用正己烷 (4.2) 和乙醚 (4.6) 按 94:6 体积比混合。

4.11 正己烷-乙醚混合溶剂 II: 85+15。

用正己烷 (4.2) 和乙醚 (4.6) 按 85:15 体积比混合。

4.12 正己烷-乙醚混合溶剂 III: 1+1。

用正己烷 (4.2) 和乙醚 (4.6) 按 1:1 体积比混合。

4.13 正己烷-二氯甲烷混合溶剂 I: 1+1。

用正己烷 (4.2) 和二氯甲烷 (4.3) 按 1:1 体积比混合。

4.14 正己烷-二氯甲烷混合溶剂 II: 74+26。

用正己烷 (4.2) 和二氯甲烷 (4.3) 按 74:26 体积比混合。

4.15 凝胶渗透色谱流动相。

用乙酸乙酯 (4.4) 和环己烷 (4.5) 按 1:1 体积比混合, 或按仪器说明书配制其他溶剂体系。

4.16 硝酸:  $\rho$  ( $HNO_3$ ) = 1.42 g/ml, 优级纯。

4.17 硝酸溶液: 1+1。

用硝酸 (4.16) 和水按 1:1 体积比混合配制。

4.18 有机氯农药标准贮备液:  $\rho$ =1 000~5 000 mg/L。可直接购买市售有证标准溶液。

4.19 有机氯农药标准使用液:  $\rho$ =200~500 mg/L。

用正己烷-丙酮混合溶剂 I (4.7) 对有机氯农药标准贮备液 (4.18) 稀释配制, 并混匀。

4.20 内标贮备液:  $\rho$ =5 000 mg/L。

选用五氯硝基苯作为内标。可直接购买市售有证标准溶液。亦可选用菲-d<sub>10</sub>和䓛-d<sub>12</sub>做内标。

4.21 内标使用液:  $\rho$ =500 mg/L。

量取 1.0 ml 内标贮备液 (4.20) 于 10 ml 容量瓶中, 用正己烷-丙酮混合溶剂 I (4.7) 稀释至标线, 混匀。

4.22 替代物标准贮备液:  $\rho=1\ 000\sim5\ 000\ \text{mg/L}$ 。

选用十氯联苯或 2,4,5,6-四氯-间-二甲苯和氯茴酸二丁酯作为替代物。可直接购买市售有证标准溶液。

4.23 替代物标准使用液:  $\rho=200\sim400\ \text{mg/L}$ 。

用正己烷-丙酮混合溶剂 I (4.7) 对替代物标准贮备液 (4.22) 稀释配制，并混匀。

4.24 十氟三苯基膦 (DFTPP) 标准溶液:  $\rho=50\ \text{mg/L}$ 。

可直接购买市售有证标准溶液。其他浓度用二氯甲烷 (4.3) 稀释成 50 mg/L 浓度。

4.25 凝胶渗透色谱校准标准溶液。

含玉米油 (25 mg/ml)、邻苯二甲酸二 (2-二乙基己基) 酯 (1 mg/ml)、甲氧滴滴涕 (200 mg/L)、苊 (20 mg/L) 和硫 (80 mg/L) 的混合溶液。可直接购买市售有证标准溶液。

4.26 干燥剂: 优级纯无水硫酸钠 ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) 或粒状硅藻土 150~250  $\mu\text{m}$  (100~60 目)。

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。

4.27 氯化钠 ( $\text{NaCl}$ )。

置于马弗炉中 400℃ 烘烤 4 h，冷却后装入具塞磨口玻璃瓶中密封，置于干燥器中保存。

4.28 铜粉: 纯度  $\geq 99.5\%$ 。

使用前用硝酸溶液 (4.17) 去除铜粉表面的氧化物，用水冲洗除酸，再用丙酮 (4.1) 清洗，然后用高纯氮气 (4.35) 吹干待用，每次临用前处理，保持铜粉表面光亮。

4.29 硅酸镁: 75~150  $\mu\text{m}$  (200~100 目)。

置于表面皿中，以铝箔纸轻覆，130℃ 下在烘箱中烘烤 12 h，取出放入干燥器中冷却、待用。临用前处理。

4.30 层析柱: 内径 20 mm，长 10~20 cm，具聚四氟乙烯活塞，材质为玻璃或其他同等性能材料。

4.31 硅酸镁固相萃取柱: 1 000 mg/ 6 ml，或其他同等效果规格。

4.32 石英砂: 150~830  $\mu\text{m}$  (100~20 目)

置于马弗炉中 400℃ 烘烤 4 h，冷却后装入具塞磨口玻璃瓶中密封保存。

4.33 玻璃棉或玻璃纤维滤膜。

使用前用二氯甲烷-丙酮混合溶剂 (4.9) 浸洗，待溶剂挥发后，贮于具塞磨口玻璃瓶中密封保存。

4.34 玻璃纤维或天然纤维材质套筒。

使用前将玻璃纤维套筒置于马弗炉中 400℃ 烘烤 4 h，天然纤维材质套筒用和样品提取相同的溶剂处理。

4.35 高纯氮气: 纯度  $\geq 99.999\%$ 。

4.36 高纯氦气: 纯度  $\geq 99.999\%$ 。

## 5 仪器和设备

5.1 气相色谱-质谱仪: 具有电子轰击源 (EI 源)。

5.2 色谱柱: 石英毛细管柱， $30\ \text{m}\times0.25\ \text{mm}\times0.25\ \mu\text{m}$ ，固定相为 5% 苯基-95% 甲基聚硅氧烷，或其他等效的毛细管色谱柱。

- 5.3 提取装置：索氏提取器或加压流体萃取仪等性能相当的设备。
- 5.4 凝胶渗透色谱仪：具 254 nm 固定波长紫外检测器，填充凝胶填料的净化柱。
- 5.5 浓缩装置：氮吹浓缩仪、旋转蒸发仪或其他浓缩装置。
- 5.6 真空冷冻干燥仪：空载真空度达 13 Pa 以下。
- 5.7 翻转式振荡仪。
- 5.8 固相萃取装置。
- 5.9 一般实验室常用仪器和设备。

## 6 样品

### 6.1 样品采集和保存

按照 HJ/T 20 和 HJ/T 298 的相关规定进行固体废物样品的采集和保存。样品应于洁净的具塞磨口棕色玻璃瓶中保存。运输过程中应密封、避光、4℃以下冷藏。运至实验室后，若不能及时分析，应于 4℃以下冷藏、避光、密封保存，保存时间不超过 10 d。

### 6.2 样品的制备

#### 6.2.1 固体废物浸出液的制备

固体废物浸出液的制备按照 HJ/T 299 或 HJ/T 300 的相关规定执行。

#### 6.2.2 固体废物样品的制备

固体废物样品的制备按照 HJ 782 或 HJ 765 的相关规定执行。

### 6.3 试样的制备

#### 6.3.1 固体废物浸出液试样的制备

##### 6.3.1.1 萃取

取 100 ml 固体废物浸出液（6.2.1）转入合适体积的分液漏斗中，加入 10~20  $\mu\text{l}$  的替代物标准使用液（4.23）和适量氯化钠（4.27），再加入 20 ml 二氯甲烷（4.3），充分振荡、静置分层后，有机相经装有适量无水硫酸钠（4.26）的漏斗进行脱水，收集有机相于浓缩瓶中，再重复萃取一次，合并有机相，用少量二氯甲烷（4.3）反复洗涤漏斗和硫酸钠层 2~3 次，合并有机相，待浓缩。

注 1：如果浸出液浓度较高可适当减少取样量。

注 2：萃取过程如出现乳化现象，可通过冷冻和搅拌等方法破乳。

##### 6.3.1.2 浓缩

使用氮吹浓缩仪时应在室温条件下，开启氮气至溶剂表面有气流波动（避免形成气泡），用二氯甲烷（4.3）多次洗涤氮吹过程中已露出的浓缩器壁，将萃取液浓缩到 5 ml 左右，无需净化时，全部转移，加入适量内标使用液（4.21），定容至 10.0 ml，混匀，待测。如需净化，继续浓缩至 2 ml，加入约 5 ml 正己烷（4.2）并浓缩至约 1 ml，重复此浓缩过程 2 次，浓缩至 1 ml，待净化。亦可使用其他同等效果的浓缩方法。

### 6.3.1.3 净化

将硅酸镁固相萃取柱（4.31）固定在固相萃取装置（5.8）上，用 4 ml 正己烷（4.2）淋洗，再加入 5 ml 正己烷（4.2），关闭控制阀，浸润 5 min，然后缓慢打开控制阀。继续加入 5 ml 正己烷（4.2），在柱填料暴露于空气之前，关闭控制阀，弃去流出液。将浓缩后的萃取液（6.3.1.2）转移至硅酸镁固相萃取柱中，用 2 ml 正己烷（4.2）分次洗涤浓缩瓶，洗液全部转入硅酸镁固相萃取柱中。缓慢打开控制阀，在柱填料暴露于空气之前关闭控制阀。缓慢打开控制阀，用 9 ml 正己烷-丙酮混合溶剂 II（4.8）以 1 ml/min 的速度洗脱，收集全部洗脱液，加入适量内标使用液（4.21），定容至 10.0 ml，混匀，待测。

也可使用其他等效净化方法。

## 6.3.2 固体废物试样的制备

### 6.3.2.1 水性液态固体废物

称取 10.0 g（精确到 0.01 g）样品，加入 90 ml 水，混匀后全部转入分液漏斗中，其余步骤按照 6.3.1.1 至 6.3.1.3 步骤进行。

### 6.3.2.2 油状液态固体废物

称取适量或 10.0 g（精确到 0.01 g）样品，加入适量二氯甲烷（4.3）至样品完全溶解，混匀后全部转入分液漏斗中，加 100 ml 水，其余步骤按照 6.3.1.1 至 6.3.1.3 步骤进行。

### 6.3.2.3 固态和半固态固体废物

#### 6.3.2.3.1 提取

提取方法可选择索氏提取、加压流体萃取、微波萃取或其他等效萃取方法，萃取溶剂为正己烷-丙酮混合溶剂 I（4.7）或二氯甲烷-丙酮混合溶剂（4.9）。

a) 索氏提取：将脱水后固体废物样品（6.2.2）全部转入玻璃纤维或天然纤维材质套筒（4.34）中，加入曲线中间点附近浓度的替代物标准使用液（4.23），将套筒小心置于索氏提取器回流管中，在圆底溶剂瓶中加入 100 ml 正己烷-丙酮混合溶剂 I（4.7），提取 16~18 h，回流速度控制在 4~6 次/h。提取完毕，取出底瓶，待浓缩。

b) 加压流体萃取：按照 HJ 782 步骤进行提取。

c) 微波萃取：按照 HJ 765 步骤进行提取。

注 1：有机物含量较高的固体废物样品可适当减少取样量。

注 2：如果提取液存在明显水分，需要进一步过滤和脱水。在玻璃漏斗上垫一层玻璃棉或玻璃纤维滤膜（4.33），加入约 5 g 无水硫酸钠（4.26），将提取液过滤至浓缩器皿中。再用少量正己烷-丙酮混合溶剂 I（4.7）洗涤提取容器 3 次，洗涤液并入漏斗中过滤，最后再用少量正己烷-丙酮混合溶剂 I（4.7）冲洗漏斗，全部收集至浓缩器皿中，待浓缩。

#### 6.3.2.3.2 浓缩

推荐使用以下两种浓缩方法。其他方法经验证满足要求也可使用。

a) 氮吹

按照 6.3.1.2 中氮吹浓缩的操作步骤执行。

b) 旋转蒸发

加热温度根据溶剂沸点设置在 30~60℃，将提取液（6.3.2.3.1）浓缩至约 10 ml，停止

浓缩。用一次性滴管将浓缩液转移至具刻度浓缩器皿中，并用少量正己烷-丙酮混合溶剂 I (4.7) 将旋转蒸发瓶底部冲洗 2 次，合并全部的浓缩液，再用氮吹浓缩至 10 ml 以下，转移完全，加入适量内标使用液 (4.21)，定容于 10.0 ml，混匀后，待测。如需净化，继续浓缩至 1~2 ml，待净化。

注：当后续净化步骤选用凝胶渗透色谱法时，用氮吹将提取液浓缩至 5 ml 以下，加入约 10 ml 凝胶渗透色谱流动相 (4.15)，浓缩至 1~2 ml，待净化。

### 6.3.2.3.3 净化

浓缩后提取液 (6.3.2.3.2) 可采用硅酸镁层析柱、凝胶渗透色谱或硅酸镁小柱净化。其他方法经验证满足要求也可使用。

#### a) 硅酸镁层析柱净化

##### 1) 硅酸镁层析柱制备

在层析柱 (4.30) 底部填入玻璃棉 (4.33)，依次加入约 1.5 cm 厚的无水硫酸钠 (4.26) 和 20 g 硅酸镁 (4.29)，轻敲层析柱壁，使硅酸镁 (4.29) 填充均匀。再添加约 1.5 cm 厚的无水硫酸钠 (4.26)。如需脱硫，在柱上端加入约 2 g 铜粉 (4.28)。加入 60 ml 正己烷 (4.2) 淋洗，同时轻敲层析柱壁，赶出气泡，使硅酸镁填实，保持填料充满正己烷 (4.2)，关闭活塞，浸泡填料至少 10 min。打开活塞的同时，继续加入 60 ml 正己烷 (4.2) 淋洗，在上端无水硫酸钠层暴露于空气之前，关闭活塞，待用。

##### 2) 净化

将浓缩后提取液 (6.3.2.3.2) 转至硅酸镁层析柱内，并用 2 ml 正己烷 (4.2) 分两次清洗浓缩器皿，全部移入制备好的硅酸镁层析柱，并将此溶液浸没在铜粉中约 5 min。

于硅酸镁层析柱下置一圆底烧瓶，打开活塞使提取液至液面刚没过硫酸钠层，关闭活塞。用 200 ml 正己烷-乙醚混合溶剂 I (4.10) 淋洗层析柱，洗脱液速度保持在 5 ml/min，收集全部淋洗液。此洗脱液包含多氯联苯及六六六、滴滴涕、氯丹等大部分有机氯农药。然后用 200 ml 正己烷-乙醚混合溶剂 II (4.11) 再次淋洗层析柱，此洗脱液包含硫丹 II、硫丹硫酸酯、异狄氏剂醛和异狄氏剂酮等有机氯农药。再用 200 ml 正己烷-乙醚混合溶剂 III (4.12) 淋洗层析柱，此洗脱液将剩余硫丹 II、硫酸盐硫丹、异狄氏剂醛和异狄氏剂酮等有机氯农药完全淋洗，参见表 1。合并全部淋洗液，待再次浓缩 (6.3.2.3.2) 后，加入适量内标使用液 (4.21)，定容至 10.0 ml，混匀，待测。

注：其他淋洗体系在被验证对目标物有较好的净化效果时也可采用。

表 1 各组分在硅酸镁层析柱不同阶段参考洗脱率

序号	化合物名称	正己烷-乙醚混合溶剂 I	正己烷-乙醚混合溶剂 II	正己烷-乙醚混合溶剂 III
1	$\alpha$ -六六六	95.2%		
2	六氯苯	107.3%		
3	$\beta$ -六六六	111.3%		
4	$\gamma$ -六六六	105.5%		
5	$\delta$ -六六六	122.6%		
6	七氯	107.9%		
7	艾氏剂	109.5%		
8	环氧七氯 B	105.6%		

9	α-氯丹	113.8%		
10	硫丹 I	114.5%		
11	γ-氯丹	108.4%		
12	狄氏剂	118.3%		
13	p,p'-滴滴伊	104.4%		
14	异狄氏剂	123.8%		
15	硫丹 II	7.4%	60.9%	7.2%
16	p,p'-滴滴滴	120.5%		
17	硫酸盐硫丹	5.8%	33.6%	40.0%
18	异狄氏剂醛	2.0%	31.2%	78.4%
19	o,p'-滴滴涕	111.8%		
20	异狄氏剂酮	11.0%	79.1%	7.1%
21	p,p'-滴滴涕	117.4%		
22	甲氧滴滴涕	121.8%		
23	灭蚊灵	99.8%		

### b) 凝胶渗透色谱净化

#### 1) 凝胶渗透色谱柱的校准

按照仪器说明书对凝胶渗透色谱柱进行校准，得到的色谱峰应满足以下条件：所有峰形均匀对称；玉米油和邻苯二甲酸二（2-二乙基己基）酯的色谱峰之间分辨率大于 85%；邻苯二甲酸二（2-二乙基己基）酯和甲氧滴滴涕的色谱峰之间分辨率大于 85%；甲氧滴滴涕和花的色谱峰之间分辨率大于 85%；花和硫的色谱峰不能重叠，基线分离大于 90%。

#### 2) 确定收集时间

有机氯农药的初步收集时间限定在玉米油出峰后至硫出峰前，花洗脱出以后，立即停止收集。然后用有机氯农药标准使用液（4.19）直接进样获得标准谱图，根据标准谱图确定起始和停止收集时间，测定其回收率。确定的收集时间应保证目标物回收率≥90%。

#### 3) 上机净化

按照确定后的收集时间将浓缩后提取液依次放置好，编程后开启仪器自动净化、收集流出液，再次浓缩（6.3.2.3.2）后，加入适量内标使用液（4.21），定容至 10.0 ml，混匀，待测。

#### c) 硅酸镁小柱净化

按照 6.3.1.3 中硅酸镁小柱净化的步骤进行。

## 6.4 空白试样的制备

### 6.4.1 固体废物浸出液空白试样

用石英砂（4.32）代替实际样品，按照与固体废物浸出液样品制备（6.2.1）和固体废物浸出液试样制备（6.3.1）的相同步骤制备空白试样。

### 6.4.2 固体废物空白试样

用石英砂（4.32）代替实际样品，按照与固体废物试样制备（6.3.2）的相同步骤制备空白试样。

## 7 分析步骤

### 7.1 仪器参考条件

#### 7.1.1 气相色谱参考条件

进样口：温度 250°C，不分流。

进样量：1.0 μl。

柱流量：1.0 ml/min（恒流）。

柱温：120°C 保持 2 min；以 12°C/min 速率升至 180°C，保持 5 min；再以 7°C/min 速率升至 240°C，保持 1 min；再以 1°C/min 速率升至 250°C，保持 2 min；再以 10°C/min 速率升至 280°C 保持 2 min。

#### 7.1.2 质谱参考条件

电子轰击源：EI；

离子源温度：230°C；

离子化能量：70 eV；

接口温度：280°C；

四级杆温度：150°C；

质量扫描范围：45~450 amu；

溶剂延迟时间：5 min。

数据采集方式：全扫描（SCAN）或选择离子模式（SIM）模式。

## 7.2 校准

### 7.2.1 质谱性能检查

每次分析前，应进行质谱自动调谐，再将气相色谱和质谱仪设定至分析方法要求的仪器条件，并处于待机状态，通过气相色谱进样口直接注入 1.0 μl 十氟三苯基膦（DFTPP）标准溶液（4.24），得到十氟三苯基膦质谱图，其质量碎片的离子丰度应全部符合表 2 中的要求，否则需清洗质谱仪离子源。

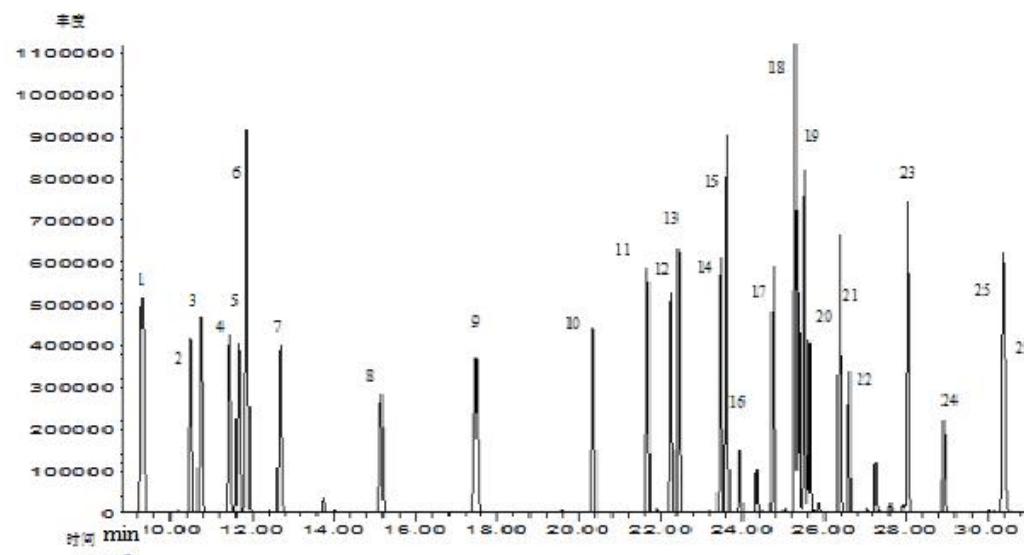
表 2 十氟三苯基膦（DFTPP）关键离子及离子丰度评价

质荷比 ( $m/z$ )	相对丰度规范	质荷比 ( $m/z$ )	相对丰度规范
51	198 峰（基峰）的 30%~60%	199	198 峰的 5%~9%
68	小于 69 峰的 2%	275	基峰的 10%~30%
70	小于 69 峰的 2%	365	大于基峰的 1%
127	基峰的 40%~60%	441	存在且小于 443 峰
197	小于 198 峰的 1%	442	基峰或大于 198 峰的 40%
198	基峰，丰度 100%	443	442 峰的 17%~23%

## 7.2.2 校准曲线的建立

取5个5ml容量瓶，预先加入2ml正己烷-丙酮混合溶剂I（4.7），分别移取适量的有机氯农药标准使用液（4.19）、替代物标准使用液（4.23）和内标使用液（4.21），用正己烷-丙酮混合溶剂I（4.7）定容后，混匀，配制成5个质量浓度点的标准系列，目标物及替代物的质量浓度依次为1.00 μg/ml、5.00 μg/ml、10.0 μg/ml、20.0 μg/ml、50.0 μg/ml，内标质量浓度均为40.0 μg/ml。按照仪器参考条件（7.1），从低浓度到高浓度依次进样分析。以目标化合物质量浓度为横坐标；以目标化合物与内标化合物定量离子响应值的比值和内标化合物质量浓度的乘积为纵坐标，建立校准曲线。

在本标准推荐的仪器参考条件下，目标物的总离子流谱图见图1。



1. 2,4,5,6-四氯间二甲苯（替代物）；2.  $\alpha$ -六六六；3. 六氯苯；4.  $\beta$ -六六六；5.  $\gamma$ -六六六；6. 五氯硝基苯（内标）；7.  $\delta$ -六六六；8. 七氯；9. 艾氏剂；10. 环氧七氯B；11.  $\alpha$ -氯丹；12. 硫丹I；13.  $\gamma$ -氯丹；14. 狄氏剂；15.  $p,p'$ -滴滴伊；16. 异狄氏剂；17. 硫丹II；18.  $p,p'$ -滴滴滴；19.  $o,p'$ -滴滴涕；20. 异狄氏剂醛；21. 硫丹硫酸酯；22.  $p,p'$ -滴滴涕；23. 异狄氏剂酮；24. 甲氧滴滴涕；25. 灭蚊灵；26. 氯菌酸二丁酯（替代物）。

图1 23种有机氯农药参考标准的总离子流图

## 7.3 试样测定

按照与校准曲线的建立（7.2.2）相同的仪器分析条件进行试样（6.3）的测定。

## 7.4 空白试验

按照与试样测定（7.3）相同的仪器分析条件进行空白试样（6.4）的测定。

## 8 结果计算与表示

### 8.1 定性分析

通过样品中目标物与标准系列中目标物的保留时间、质谱图、碎片离子质荷比及其丰度等信息比较，对目标物进行定性。应多次分析标准溶液得到目标物的保留时间均值，以平均保留时间 $\pm 3$  倍的标准偏差为保留时间窗口，样品中目标物的保留时间应在其范围内。

目标物标准质谱图中相对丰度高于 30% 的所有离子应在样品质谱图中存在，样品质谱图和标准质谱图中上述特征离子的相对丰度偏差要在 $\pm 30\%$ 之内。分子离子峰，即使其相对丰度低于 30%，也应该作为判别化合物的依据。如果实际样品存在明显的背景干扰，应扣除背景影响。

### 8.2 定量分析

在对目标物定性判断的基础上，根据定量离子的峰面积或峰高，采用内标法进行定量。当样品中目标化合物的定量离子有干扰时，可使用辅助离子定量。定量离子、辅助离子参见附录 B。

### 8.3 结果计算

#### 8.3.1 平均相对响应因子 ( $\overline{RRF}$ ) 的计算

校准曲线系列第  $i$  点中目标化合物的相对响应因子 ( $RRF_i$ )，按式 (1) 计算。

$$RRF_i = \frac{A_i}{A_{ISi}} \times \frac{\rho_{ISi}}{\rho_i} \quad (1)$$

式中： $RRF_i$ ——校准曲线系列中第  $i$  点目标化合物的相对响应因子；

$A_i$ ——校准曲线系列中第  $i$  点目标化合物定量离子的响应值；

$A_{ISi}$ ——校准曲线系列中第  $i$  点与目标化合物相对应内标定量离子的响应值；

$\rho_{ISi}$ ——校准曲线系列中内标物的质量浓度， $\mu\text{g}/\text{ml}$ ；

$\rho_i$ ——校准曲线系列中第  $i$  点目标化合物的质量浓度， $\mu\text{g}/\text{ml}$ 。

校准系列中目标化合物的平均相对响应因子  $\overline{RRF}$ ，按式 (2) 计算。

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

式中： $\overline{RRF}$ ——校准曲线系列中目标化合物的平均相对响应因子；

$RRF_i$ ——校准曲线系列中第  $i$  点目标化合物的相对响应因子；

$n$ ——校准曲线系列点数。

### 8.3.2 固体废物浸出液结果计算

固体废物浸出液中的目标化合物质量浓度 $\rho$  ( $\mu\text{g/L}$ )，按式(3)进行计算。

$$\rho = \frac{A_x \times \rho_{IS} \times V_i}{A_{IS} \times \overline{RRF} \times V_x} \quad (3)$$

式中： $\rho$ ——固体废物浸出液中目标化合物的质量浓度， $\mu\text{g/L}$ ；

$A_x$ ——试样中目标化合物定量离子的峰面积；

$A_{IS}$ ——试样中内标化合物定量离子的峰面积；

$\rho_{IS}$ ——试样中内标的质量浓度， $\mu\text{g/ml}$ ；

$\overline{RRF}$ ——校准曲线系列中目标化合物的平均相对响应因子；

$V_i$ ——试样定容体积， $\text{ml}$ ；

$V_x$ ——浸出液取样体积， $\text{L}$ 。

### 8.3.3 固体废物结果计算

固体废物中的目标化合物含量 $\omega$  ( $\text{mg/kg}$ )，按式(4)进行计算。

$$\omega = \frac{A_x \times \rho_{IS} \times V_x}{A_{IS} \times \overline{RRF} \times m} \quad (4)$$

式中： $\omega$ ——固体废物中的目标化合物含量， $\text{mg/kg}$ ；

$A_x$ ——试样中目标化合物定量离子的峰面积；

$A_{IS}$ ——试样中内标化合物定量离子的峰面积；

$\rho_{IS}$ ——试样中内标的质量浓度， $\mu\text{g/ml}$ ；

$\overline{RRF}$ ——校准曲线系列中目标化合物的平均相对响应因子；

$V_x$ ——试样定容体积， $\text{ml}$ ；

$m$ ——样品的称取量(湿重)， $\text{g}$ 。

## 8.4 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，最多保留三位有效数字。

## 9 精密度和准确度

### 9.1 精密度

6家实验室分别对10 g灰渣添加液态标准物质制成含量为0.20 mg/kg、0.50 mg/kg和1.00 mg/kg的固体废物样品进行了6次重复测定，实验室内相对标准偏差范围分别为3.0%~40%，3.6%~29%和7.4%~29%；实验室间相对标准偏差范围分别为5.2%~32%，6.5%~27%和4.0%~26%；重复性限范围分别为0.02~0.14 mg/kg，0.10~0.29 mg/kg，0.22~0.55 mg/kg；再现性限范围分别为0.03~0.23 mg/kg，0.15~0.49 mg/kg和0.26~0.88 mg/kg。

6家实验室分别对2g污泥添加液态标准物质制成含量为1.0 mg/kg、2.5 mg/kg和5.0 mg/kg的固体废物样品进行了6次重复测定，实验室内相对标准偏差范围分别为3.5%~30%，1.9%~29%和2.6%~26%；实验室间相对标准偏差范围分别为6.2%~35%，4.3%~26%和6.7%~28%；重复性限范围分别为0.2~0.5 mg/kg，0.2~0.9 mg/kg和0.9~2.4 mg/kg，再现性限范围分别为0.2~0.7 mg/kg，0.4~1.5 mg/kg和1.0~3.1 mg/kg。

1家实验室对有机氯农药含量为0.50 mg/L和2.00 mg/L的污泥浸出液进行了6次重复测定，实验室内相对标准偏差范围分别为2.3%~8.8%和2.7%~8.0%。

## 9.2 准确度

6家实验室分别对加标量为5.0 μg的10 g灰渣进行了6次重复测定，加标回收率范围为48.0%~158%，加标回收率最终值为 $63.0\%\pm16.0\%\sim129\%\pm38.0\%$ 。

6家实验室分别对加标量为10.0 μg的2 g污泥样品进行了6次重复测定，加标回收率范围为40.0%~170%，加标回收率最终值为 $71.2\%\pm46.0\%\sim147\%\pm34.0\%$ 。

1家实验室分别对加标浓度为0.50 mg/L和2.00 mg/L的污泥浸出液进行6次重复测定，加标回收率范围分别为74.2%~110%和70.5%~98.1%。

精密度和准确度数据参见附录C。

## 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）须做一个空白试验，测定结果中目标物浓度不应超过方法检出限。

### 10.2 校准

校准曲线中目标化合物相对响应因子的相对标准偏差应≤20%。

连续分析时，每24 h分析一次校准曲线中间浓度点，其测定结果与理论浓度值相对误差应在±20%内。否则，须重新绘制校准曲线。

### 10.3 平行样

每20个样品或每批次（少于20个样品/批）应分析一个平行样，平行样测定结果相对偏差应小于40%。

### 10.4 基体加标

每20个样品或每批次（少于20个样品/批）应分析一个基体加标样品。固体废物加标样品回收率控制范围为40.0%~170%。浸出液加标样品回收率控制范围为60.0%~110%。

### 10.5 替代物的回收率

实验室应建立替代物加标回收控制图，按同一批样品（20至30个样品）进行统计，剔除离群值，计算替代物的平均回收率p及相对标准偏差s，应控制在 $p\pm3s$ 内。

### 10.6 仪器性能检查

10.6.1 用 2 ml 试剂瓶装入未经浓缩的二氯甲烷 (4.3), 按照样品分析的仪器条件做一个空白, TIC 谱图中应没有干扰物。干扰较多或浓度较高的样品分析后也应做一个这样的空白检查, 如果出现较多的干扰峰或高温区出现干扰峰或流失过多, 应检查污染来源, 必要时采取更换衬管、清洗离子源或保养、更换色谱柱等措施。

10.6.2 进样口惰性检查: 滴滴涕 (DDT) 到滴滴伊 (DDE) 和滴滴滴 (DDD) 的降解率或异狄氏剂的降解率应不超过 15%。如果 DDT 衰减过多或出现较差的色谱峰, 则需要清洗或更换进样口, 同时还要截取毛细管前端的 5 cm, 重新校准。

DDT 和异狄氏剂的降解率, 按式 (5)、式 (6) 进行计算:

$$\text{滴滴涕的降解率 \%} = \frac{(\text{DDE} + \text{DDD}) \text{ 的检出量 (ng)}}{(\text{DDT} + \text{DDE} + \text{DDD}) \text{ 的检出量 (ng)}} \times 100\% \quad (5)$$

$$\text{异狄氏剂的降解率 \%} = \frac{(\text{异狄氏剂醛} + \text{异狄氏剂酮}) \text{ 的检出量 (ng)}}{(\text{异狄氏剂} + \text{异狄氏剂醛} + \text{异狄氏剂酮}) \text{ 的检出量 (ng)}} \times 100\% \quad (6)$$

## 11 废物处理

实验中产生的废物应分类收集, 并送具有资质的单位集中处理。

## 12 注意事项

12.1 试验过程应避免接触和使用塑料制品, 并且应检查所有溶剂空白, 保证空白样品中目标物在检出限以下。

12.2 彻底清洗所用的玻璃器皿, 以消除干扰物质。先用热水加清洁剂清洗, 再用铬酸洗液浸泡清洗, 再用自来水和实验用水淋洗, 在 130°C 下烘 2~3 h。

附录 A  
(规范性附录)  
方法检出限和测定下限

表 A.1 和表 A.2 给出了目标化合物的出峰顺序、方法检出限和测定下限。

表 A.1 典型固体废物的方法检出限和测定下限

出峰顺 序	名称	灰渣 (10 g)		污泥 (2 g)	
		检出限/(mg/kg)	测定下限/ (mg/kg)	检出限/(mg/kg)	测定下限/ (mg/kg)
1	2,4,5,6-四氯间二甲苯(替代物)	0.02	0.08	0.4	1.6
2	$\alpha$ -六六六	0.03	0.12	0.5	2.0
3	六氯苯	0.02	0.08	0.4	1.6
4	$\beta$ -六六六	0.02	0.08	0.5	2.0
5	$\gamma$ -六六六	0.03	0.12	0.5	2.0
6	$\delta$ -六六六	0.04	0.16	0.3	1.2
7	七氯	0.05	0.20	0.6	2.4
8	艾氏剂	0.04	0.16	0.4	1.6
9	环氧七氯 B	0.02	0.08	0.5	2.0
10	$\alpha$ -氯丹	0.02	0.08	0.2	0.8
11	硫丹 I	0.03	0.12	0.6	2.4
12	$\gamma$ -氯丹	0.02	0.08	0.2	0.8
13	狄氏剂	0.02	0.08	0.4	1.6
14	<i>p,p'</i> -滴滴伊	0.02	0.08	0.3	1.2
15	异狄氏剂	0.03	0.12	0.8	3.2
16	硫丹 II	0.04	0.16	0.8	3.2
17	<i>p,p'</i> -滴滴滴	0.03	0.12	0.5	2.0
18	<i>o,p'</i> -滴滴涕	0.03	0.12	0.3	1.2
19	异狄氏剂醛	0.03	0.12	0.8	3.2
20	硫丹硫酸酯	0.04	0.16	0.7	2.8
21	<i>p,p'</i> -滴滴涕	0.04	0.16	0.6	2.4
22	异狄氏剂酮	0.03	0.12	0.6	2.4
23	甲氧滴滴涕	0.09	0.36	0.6	2.4
24	灭蚁灵	0.02	0.08	0.2	0.8
25	氯菌酸二丁酯 (替代物)	0.04	0.16	0.7	2.8

注：上述数据为使用提取后灰渣和污泥样品加标，经加压流体萃取，氮吹浓缩，凝胶渗透色谱净化，旋转蒸发和氮吹浓缩前处理步骤后，气相色谱-质谱分析获得；灰渣仅提取-浓缩处理。

表 A.2 典型固体废物浸出液的方法检出限和测定下限

出峰顺序	名称	检出限/ (mg/L)	测定下限/ (mg/L)	出峰顺序	名称	检出限/ (mg/L)	测定下限/ (mg/L)
1	2,4,5,6-四氯间二甲苯(替代物)	0.05	0.20	14	<i>p,p'</i> -滴滴伊	0.1	0.4
2	$\alpha$ -六六六	0.06	0.24	15	异狄氏剂	0.07	0.28
3	六氯苯	0.05	0.20	16	硫丹 II	0.05	0.20
4	$\beta$ -六六六	0.05	0.20	17	<i>p,p'</i> -滴滴滴	0.05	0.20
5	$\gamma$ -六六六	0.04	0.16	18	<i>o,p'</i> -滴滴涕	0.06	0.24
6	$\delta$ -六六六	0.06	0.24	19	异狄氏剂醛	0.04	0.16
7	七氯	0.05	0.20	20	硫丹硫酸酯	0.05	0.20
8	艾氏剂	0.06	0.24	21	<i>p,p'</i> -滴滴涕	0.06	0.24
9	环氧七氯 B	0.04	0.16	22	异狄氏剂酮	0.05	0.20
10	$\alpha$ -氯丹	0.06	0.16	23	甲氧滴滴涕	0.06	0.24
11	硫丹 I	0.06	0.16	24	灭蚊灵	0.05	0.20
12	$\gamma$ -氯丹	0.05	0.20	25	氯菌酸二丁酯(替代物)	0.05	0.20
13	狄氏剂	0.1	0.4				

注：上述数据为取 100 ml 浸出液，经萃取-浓缩-定容体积为 10 ml 时，气相色谱-质谱分析获得。

附录 B  
(资料性附录)  
目标化合物的测定参考参数

表 B.1 按出峰顺序给出了目标化合物、内标、替代物的 CAS 号、定量离子、辅助离子等测定参考参数。

表 B.1 目标化合物的测定参考参数

编号	名称	CAS 号	定量离子 ( <i>m/z</i> )	辅助离子 ( <i>m/z</i> )
1	2,4,5,6-四氯间二甲苯(替代物)	877-09-8	207	201、244、242
2	α-六六六	319-84-6	183	181、109
3	六氯苯	118-74-1	284	286、282
4	β-六六六	319-85-7	181	183、109
5	γ-六六六	58-89-9	183	181、109
6	五氯硝基苯(内标)	82-68-8	237	249、214、142
7	δ-六六六	319-86-8	183	181、109
8	七氯	76-44-8	100	272、274
9	艾氏剂	309-00-2	66	263、220
10	环氧七氯 B	1024-57-3	353	355、351
11	α-氯丹	5103-71-9	373	375、377
12	硫丹 I	959-98-8	195	339、341
13	γ-氯丹	5103-74-2	375	237、272
14	狄氏剂	60-57-1	79	263、279
15	<i>p,p'</i> -滴滴伊	72-55-9	246	248、176
16	异狄氏剂	72-20-8	263	82、81
17	硫丹 II	33213-65-9	337	339、341
18	<i>p,p'</i> -滴滴滴	72-54-8	235	237、165
19	菲-d <sub>10</sub> (内标)	--	188	189、160、94
20	<i>o,p'</i> -滴滴涕	789-02-6	235	237、165
21	异狄氏剂醛	7421-93-4	67	345、250
22	硫丹硫酸酯	1031-07-8	272	387、422
23	䓛-d <sub>12</sub> (内标)	1719-03-5	240	236、241
24	<i>p,p'</i> -滴滴涕	50-29-3	235	237、165
25	异狄氏剂酮	53494-70-5	67	317、147
26	甲氧滴滴涕	72-43-5	227	228、152、274
27	灭蚁灵	2385-85-5	272	274、270
28	氯菌酸二丁酯(替代物)	1770-80-5	57	99、388

附录 C  
(资料性附录)

方法的精密度和准确度

表 C.1、表 C.2 和表 C.3 给出了方法的精密度汇总数据；表 C.4、表 C.5 和表 C.6 给出了方法的准确度汇总数据。

表 C.1 固体废物方法精密度（灰渣）

序号	组分名称	加标水平/ (mg/kg)	实验室内相 对标准偏差/ %	实验室间相对 标准偏差/%	重复性限 <i>r</i> / (mg/kg)	再现性限 <i>R</i> / (mg/kg)
1	2,4,5,6-四氯间二 甲苯(替代物)	0.20	5.6~28	11	0.08	0.09
		0.50	4.9~24	9.1	0.15	0.18
		1.00	11~23	13	0.25	0.30
2	$\alpha$ -六六六	0.20	4.8~13	11	0.04	0.07
		0.50	6.3~14	12	0.14	0.22
		1.00	8.6~24	4.0	0.28	0.30
3	六氯苯	0.20	4.1~12	6.0	0.04	0.04
		0.50	4.8~12	8.9	0.10	0.15
		1.00	7.9~23	9.0	0.25	0.26
4	$\beta$ -六六六	0.20	5.0~16	10	0.06	0.07
		0.50	4.5~14	16	0.11	0.26
		1.00	7.5~21	9.3	0.26	0.28
5	$\gamma$ -六六六	0.20	5.3~27	11	0.09	0.10
		0.50	7.0~16	18	0.12	0.29
		1.00	11~24	8.2	0.30	0.31
6	$\delta$ -六六六	0.20	9.2~18	6.0	0.07	0.07
		0.50	7.5~29	17	0.29	0.36
		1.00	9.1~18	8.0	0.28	0.29
7	七氯	0.20	14~34	8.0	0.07	0.08
		0.50	5.3~14	13	0.12	0.22
		1.00	18~25	17	0.39	0.46
8	艾氏剂	0.20	5.3~27	12	0.07	0.09
		0.50	7.6~14	16	0.15	0.25
		1.00	13~25	13	0.34	0.39
9	环氧七氯 B	0.20	5.9~25	6.2	0.09	0.09
		0.50	5.4~13	15	0.13	0.26
		1.00	12~22	11	0.33	0.36
10	$\alpha$ -氯丹	0.20	4.5~5.9	6.0	0.03	0.04
		0.50	5.6~13	17	0.12	0.27
		1.00	9.9~18	12	0.29	0.34
11	硫丹 I	0.20	5.0~13	24	0.03	0.13
		0.50	5.8~24	15	0.18	0.29
		1.00	10~18	11	0.31	0.34
12	$\gamma$ -氯丹	0.20	4.9~5.9	5.3	0.03	0.04
		0.50	5.2~13	17	0.14	0.27
		1.00	10~17	12	0.29	0.35
13	狄氏剂	0.20	4.6~11	5.2	0.03	0.05
		0.50	5.4~13	15	0.14	0.26
		1.00	13~18	12	0.32	0.38

序号	组分名称	加标水平/ (mg/kg)	实验室内相 对标准偏差 / %	实验室间相对 标准偏差/%	重复性限 <i>r</i> / (mg/kg)	再现性限 <i>R</i> / (mg/kg)
14	<i>p,p'</i> -滴滴伊	0.20	5.0~12	6.3	0.04	0.06
		0.50	5.6~13	17	0.12	0.28
		1.00	9.7~17	10	0.30	0.34
15	异狄氏剂	0.20	8.4~24	19	0.09	0.14
		0.50	4.9~18	15	0.21	0.33
		1.00	7.4~24	26	0.55	0.88
16	硫丹 II	0.20	5.0~28	30	0.10	0.21
		0.50	7.2~24	15	0.18	0.28
		1.00	9.4~17	13	0.24	0.31
17	<i>p,p'</i> -滴滴滴	0.20	9.5~15	15	0.07	0.10
		0.50	6.0~11	16	0.13	0.29
		1.00	11~18	14	0.29	0.38
18	<i>o,p'</i> -滴滴涕	0.20	9.1~14	20	0.06	0.13
		0.50	3.6~13	15	0.13	0.28
		1.00	9.1~21	16	0.35	0.45
19	异狄氏剂醛	0.20	8.4~40	32	0.08	0.16
		0.50	8.7~26	17	0.15	0.21
		1.00	9.1~29	15	0.22	0.29
20	硫丹硫酸酯	0.20	8.0~27	14	0.09	0.11
		0.50	4.3~20	6.5	0.22	0.23
		1.00	9.6~18	12	0.31	0.37
21	<i>p,p'</i> -滴滴涕	0.20	11~20	24	0.11	0.20
		0.50	4.0~17	27	0.13	0.49
		1.00	17~26	24	0.43	0.62
22	异狄氏剂酮	0.20	5.0~15	15	0.06	0.09
		0.50	7.9~19	12	0.19	0.24
		1.00	11~27	13	0.30	0.37
23	甲氧滴滴涕	0.20	13~24	26	0.14	0.23
		0.50	3.7~17	24	0.17	0.49
		1.00	18~26	23	0.51	0.71
24	灭蚁灵	0.20	3.0~5.6	5.8	0.02	0.03
		0.50	5.7~14	17	0.12	0.27
		1.00	14~16	13	0.29	0.36
25	氯菌酸二丁酯 (替代物)	0.20	5.0~18	28	0.08	0.18
		0.50	6.9~14	15	0.15	0.27
		1.00	13~28	11	0.41	0.46
注：上述数据为 10 g 灰渣样品，经加压流体萃取，氮吹浓缩前处理步骤后，气相色谱-质谱分析获得。						

表 C.2 固体废物方法精密度（污泥）

序号	组分名称	加标水平/ (mg/kg)	实验室内相 对标准偏差 / %	实验室间相对 标准偏差/%	重复性限 <i>r</i> / (mg/kg)	再现性限 <i>R</i> / (mg/kg)
1	四氯间二甲苯 (替代物)	1.0	5.7~14	10	0.3	0.3
		2.5	2.7~20	6.0	0.5	0.6
		5.0	3.3~8.4	10	0.9	1.6
2	<i>α</i> -六六六	1.0	6.9~17	11	0.3	0.4
		2.5	2.3~5.7	6.1	0.6	0.6
		5.0	4.2~8.5	6.7	0.9	1.0
3	六氯苯	1.0	4.6~15	8.0	0.2	0.3
		2.5	2.0~4.2	7.3	0.2	0.5
		5.0	3.3~8.5	11	0.9	1.6
4	β-六六六	1.0	4.3~17	14	0.3	0.5

序号	组分名称	加标水平/ (mg/kg)	实验室内相 对标准偏差/ %	实验室间相对 标准偏差/ %	重复性限 <i>r</i> / (mg/kg)	再现性限 <i>R</i> / (mg/kg)
		2.5	3.0~27	7.3	0.7	0.8
		5.0	4.4~8.9	11	1.0	1.7
5	$\gamma$ -六六六	1.0	4.7~22	21	0.4	0.7
		2.5	2.3~29	11	0.9	1.0
		5.0	6.1~26	15	2.4	3.1
6	$\delta$ -六六六	1.0	7.7~26	19	0.3	0.5
		2.5	4.1~19	15	0.8	1.3
		5.0	6.0~17	8.0	1.5	1.8
7	七氯	1.0	5.7~18	22	0.4	0.6
		2.5	4.2~25	23	0.7	1.4
		5.0	5.1~15	21	1.5	3.0
8	艾氏剂	1.0	9.6~21	15	0.3	0.4
		2.5	3.7~25	10	0.6	0.7
		5.0	7.8~15	10	1.3	1.7
9	环氧七氯 B	1.0	5.7~18	12	0.3	0.4
		2.5	3.3~20	6.5	0.6	0.7
		5.0	5.1~8.2	12	1.0	1.9
10	$\alpha$ -氯丹	1.0	6.4~8.4	7.0	0.2	0.3
		2.5	2.2~4.0	5.6	0.2	0.4
		5.0	3.4~8.3	10	0.9	1.6
11	硫丹 I	1.0	7.9~30	15	0.3	0.4
		2.5	3.1~8.9	4.3	0.3	0.4
		5.0	3.8~8.0	11	0.9	1.7
12	$\gamma$ -氯丹	1.0	5.3~8.1	6.6	0.2	0.2
		2.5	2.2~5.7	6.3	0.3	0.4
		5.0	3.4~8.2	11	0.9	1.7
13	狄氏剂	1.0	6.5~13	8.5	0.3	0.4
		2.5	2.8~4.6	7.5	0.2	0.4
		5.0	4.7~7.7	11	0.9	1.8
14	<i>p,p'</i> -滴滴伊	1.0	6.9~11	8.2	0.2	0.3
		2.5	3.5~12	7.5	0.4	0.5
		5.0	3.9~8.3	10	0.9	1.7
15	异狄氏剂	1.0	7.5~27	23	0.3	0.6
		2.5	4.6~18	14	0.5	0.8
		5.0	5.6~15	15	1.4	2.3
16	硫丹 II	1.0	9.3~24	25	0.5	0.7
		2.5	3.5~6.5	6.0	0.3	0.4
		5.0	4.1~12	10	1.0	1.6
17	<i>p,p'</i> -滴滴滴	1.0	8.8~18	16	0.4	0.6
		2.5	2.8~7.4	7.0	0.3	0.5
		5.0	4.1~8.1	12	1.0	2.0
18	<i>o,p'</i> -滴滴涕	1.0	4.9~21	16	0.3	0.4
		2.5	4.6~16	12	0.5	0.8
		5.0	7.8~23	13	2.0	2.5
19	异狄氏剂醛	1.0	5.1~27	25	0.3	0.5
		2.5	1.9~6.0	20	0.2	0.8
		5.0	9.8~26	28	1.4	2.8
20	硫丹硫酸酯	1.0	12~22	12	0.5	0.6
		2.5	2.0~5.6	11	0.3	0.8
		5.0	4.0~8.3	12	1.0	1.9
21	<i>p,p'</i> -滴滴涕	1.0	5.9~22	35	0.3	0.6
		2.5	6.4~22	18	0.8	1.1
		5.0	2.6~16	23	1.4	3.0

序号	组分名称	加标水平/ (mg/kg)	实验室内相 对标准偏差/ %	实验室间相对 标准偏差/ %	重复性限 <i>r</i> / (mg/kg)	再现性限 <i>R</i> / (mg/kg)
22	异狄氏剂酮	1.0	6.6~17	17	0.2	0.4
		2.5	4.0~8.8	10	0.3	0.6
		5.0	5.7~9.6	11	1.1	1.8
23	甲氧滴滴涕	1.0	9.7~26	15	0.5	0.6
		2.5	5.2~20	26	0.7	1.5
		5.0	6.6~16	20	1.7	2.9
24	灭蚁灵	1.0	3.5~18	6.2	0.2	0.2
		2.5	2.8~5.4	8.5	0.2	0.5
		5.0	2.9~8.6	10	0.9	1.6
25	氯菌酸二丁酯 (替代物)	1.0	7.9~25	34	0.5	0.6
		2.5	2.9~6.7	15	0.3	1.0
		5.0	4.5~8.7	13	1.0	2.1

注：上述数据为 2 g 空白污泥样品，经加压流体萃取，氮吹浓缩，凝胶渗透色谱净化，旋转蒸发和氮吹浓缩前处理步骤后，气相色谱-质谱分析获得。

表 C.3 固体废物浸出液方法精密度（污泥）

序号	化合物名称	加标水平 (mg/L)	实验室内相对 标准偏差 (%)	序号	化合物名称	加标水平 (mg/L)	实验室内相 对标准偏差 (%)
1	2,4,5,6-四氯 间二甲苯(替 代物)	0.50	3.3	14	<i>p,p'</i> -滴滴伊	0.50	8.5
		2.00	6.9			2.00	5.6
2	$\alpha$ -六六六	0.50	4.1	15	异狄氏剂	0.50	4.3
		2.00	7.2			2.00	5.9
3	六氯苯	0.50	3.0	16	硫丹 II	0.50	3.4
		2.00	5.4			2.00	6.9
4	$\beta$ -六六六	0.50	3.0	17	<i>p,p'</i> -滴滴滴	0.50	3.0
		2.00	4.8			2.00	4.9
5	$\gamma$ -六六六	0.50	2.3	18	<i>o,p'</i> -滴滴涕	0.50	3.3
		2.00	6.2			2.00	2.7
6	$\delta$ -六六六	0.50	4.2	19	异狄氏剂醛	0.50	2.9
		2.00	5.5			2.00	5.0
7	七氯	0.50	3.3	20	硫酸盐硫丹	0.50	3.0
		2.00	7.9			2.00	4.9
8	艾氏剂	0.50	4.0	21	<i>p,p'</i> -滴滴涕	0.50	3.5
		2.00	8.0			2.00	4.7
9	环氧七氯 B	0.50	2.7	22	异狄氏剂酮	0.50	3.3
		2.00	5.5			2.00	4.3
10	$\alpha$ -氯丹	0.50	3.8	23	甲氧滴滴涕	0.50	4.1
		2.00	5.5			2.00	4.5
11	硫丹 I	0.50	3.6	24	灭蚁灵	0.50	3.0
		2.00	5.8			2.00	3.8
12	$\gamma$ -氯丹	0.50	3.4	25	氯菌酸二丁 酯(替代物)	0.50	3.0
		2.00	5.3			2.00	5.1
13	狄氏剂	0.50	8.8				
		2.00	5.9				

注：上述数据为取 100 ml 污泥浸出液，澄清过滤，经液液萃取-氮吹浓缩至 10 ml 后，气相色谱-质谱分析获得。

表 C.4 固体废物方法准确度(灰渣)

序号	组分名称	加标浓度 / (mg/kg)	回收率平均值 范围/%	回收率均值 /%	$S_{\bar{P}}/\%$	$(\bar{p} \pm 2S_{\bar{P}})/\%$
1	2,4,5,6-四氯间二甲苯(替代物)	0.50	64.0~72.0	68.0	3.0	68.0±6.0
2	$\alpha$ -六六六	0.50	62.0~72.0	68.0	4.0	68.0±8.0
3	六氯苯	0.50	60.0~68.0	64.0	4.0	64.0±8.0
4	$\beta$ -六六六	0.50	66.0~82.0	70.0	6.0	70.0±12
5	$\gamma$ -六六六	0.50	60.0~70.0	65.0	4.0	65.0±8.0
6	$\delta$ -六六六	0.50	68.0~86.0	76.0	7.0	76.0±14
7	七氯	0.50	58.0~90.0	68.0	13	68.0±26
8	艾氏剂	0.50	66.0~86.0	73.0	7.0	73.0±14
9	环氧七氯 B	0.50	72.0~96.0	78.0	10	78.0±20
10	$\alpha$ -氯丹	0.50	68.0~86.0	73.0	7.0	73.0±14
11	硫丹 I	0.50	70.0~84.0	79.0	6.0	79.0±12
12	$\gamma$ -氯丹	0.50	66.0~84.0	71.0	7.0	71.0±14
13	狄氏剂	0.50	70.0~88.0	73.0	7.0	73.0±14
14	$p,p'$ -滴滴伊	0.50	68.0~86.0	74.0	7.0	74.0±7.0
15	异狄氏剂	0.50	102~158	129	19	129±38
16	硫丹 II	0.50	62.0~108	78.0	17	78.0±34
17	$p,p'$ -滴滴涕	0.50	64.0~100	78.0	13	78.0±26
18	$o,p'$ -滴滴涕	0.50	48.0~74.0	67.0	10	67.0±20
19	异狄氏剂醛	0.50	56.0~78.0	65.0	8.0	65.0±16
20	硫丹硫酸酯	0.50	72.0~92.0	83.0	8.0	83.0±16
21	$p,p'$ -滴滴涕	0.50	48.0~70.0	63.0	8.0	63.0±16
22	异狄氏剂酮	0.50	62.0~84.0	73.0	7.0	73.0±14
23	甲氧滴滴涕	0.50	54.0~86.0	70.0	10	70.0±20
24	灭蚁灵	0.50	66.0~84.0	70.0	7.0	70.0±14
25	氯菌酸二丁酯(替代物)	0.50	76.0~110	88.0	12	88.0±24

注: 上述数据为 10 g 灰渣实际样品加标 5.00  $\mu\text{g}$ , 经加压流体萃取, 氮吹浓缩前处理步骤后, 气相色谱-质谱分析获得。

表 C.5 固体废物方法准确度(污泥)

序号	组分名称	加标浓度/ (mg/kg)	回收率平均值 范围/%	回收率均值 /%	$S_{\bar{P}}/\%$	$(\bar{p} \pm 2S_{\bar{P}})/\%$
1	2,4,5,6-四氯间二甲苯(替代物)	5.0	99.0~106	103	3.0	103±6.0
2	$\alpha$ -六六六	5.0	96.0~120	112	9.0	112±18
3	六氯苯	5.0	89.0~114	104	9.0	104±18

序号	组分名称	加标浓度/ (mg/kg)	回收率平均值 范围/%	回收率均值 /%	$S_{\bar{P}}/\%$	$(\bar{p} \pm 2S_{\bar{P}})/\%$
4	$\beta$ -六六六	5.0	106~117	111	5.0	111±10
5	$\gamma$ -六六六	5.0	98.0~122	111	8.0	111±16
6	$\delta$ -六六六	5.0	118~153	129	13	129±26
7	七氯	5.0	75.0~110	93.0	13	93.0±26
8	艾氏剂	5.0	79.0~104	97.0	9.0	97.0±18
9	环氧七氯 B	5.0	63.0~121	105	22	105±44
10	$\alpha$ -氯丹	5.0	101~118	112	6.0	112±12
11	硫丹 I	5.0	113~121	117	3.0	117±6.0
12	$\gamma$ -氯丹	5.0	110~119	114	4.0	114±8.0
13	狄氏剂	5.0	114~122	116	3.0	116±6.0
14	$p,p'$ -滴滴伊	5.0	111~120	115	4.0	115±8.0
15	异狄氏剂	5.0	124~170	147	17	147±34
16	硫丹 II	5.0	86.0~125	109	13	109±26
17	$p,p'$ -滴滴滴	5.0	98.0~131	119	11	119±22
18	$o,p'$ -滴滴涕	5.0	71.0~118	97.0	16	97.0±32
19	异狄氏剂醛	5.0	75.0~88.0	81.0	5.0	81.0±10
20	硫丹硫酸酯	5.0	112~130	122	6.0	122±12
21	$p,p'$ -滴滴涕	5.0	40.0~100	71.0	23	71.2±46
22	异狄氏剂酮	5.0	98.0~117	105	7.0	105±14
23	甲氧滴滴涕	5.0	46.0~109	76.7	24	76.7±48
24	灭蚁灵	5.0	102~123	112	8.0	112±16
25	氯菌酸二丁酯 (替代物)	5.0	89.0~135	116	18	116±36

注：上述数据为 2 g 污泥实际样品加标 10.0  $\mu\text{g}$ ，经加压流体萃取，氮吹浓缩，净化-浓缩前处理步骤后，气相色谱-质谱分析获得。

表 C.6 固体废物浸出液方法准确度

序号	化合物名称	加标水平 (mg/L)	测定均值 (mg/L)	回收率范围 (%)	回收率均值 (%)
1	2,4,5,6-四氯间二甲苯(替 代物)	0.50	0.44	86.4~91.2	89.8
		2.00	1.59	69.0~84.0	79.7
2	$\alpha$ -六六六	0.50	0.43	82.0~90.4	86.8
		2.00	1.62	70.5~87.7	80.8
3	六氯苯	0.50	0.45	89.0~95.6	92.2
		2.00	1.65	73.8~86.6	82.4
4	$\beta$ -六六六	0.50	0.47	93.0~100	96.8
		2.00	1.61	74.2~84.3	80.2
5	$\gamma$ -六六六	0.50	0.49	99.0~104	100.6
		2.00	1.60	70.8~83.8	80.0
6	$\delta$ -六六六	0.50	0.46	86.0~91.8	91.2
		2.00	1.63	75.8~85.4	81.6
7	七氯	0.50	0.45	87.0~94.4	90.8
		2.00	1.64	73.1~87.3	81.7
8	艾氏剂	0.50	0.47	88.6~97.6	94.4
		2.00	1.62	72.2~86.1	81.0

9	环氧七氯 B	0.50	0.46	88.4~94.6	91.4
		2.00	1.68	76.8~87.8	83.9
10	$\alpha$ -氯丹	0.50	0.45	86.4~93.8	89.6
		2.00	1.69	78.3~89.2	84.3
11	硫丹 I	0.50	0.46	87.0~94.6	91.0
		2.00	1.67	76.4~88.5	83.3
12	$\gamma$ -氯丹	0.50	0.46	88.0~97.0	92.6
		2.00	1.68	77.8~88.6	84.0
13	狄氏剂	0.50	0.5	89.0~107	96.8
		2.00	1.7	78.8~89.6	84.8
14	<i>p,p'</i> -滴滴伊	0.50	0.4	74.2~94.8	87.0
		2.00	1.7	77.3~88.2	84.2
15	异狄氏剂	0.50	0.45	84.2~95.2	90.4
		2.00	1.78	81.8~95.0	88.8
16	硫丹 II	0.50	0.44	85.8~92.6	88.4
		2.00	1.68	75.6~88.8	84.2
17	<i>p,p'</i> -滴滴滴	0.50	0.48	91.2~99.4	95.0
		2.00	1.72	78.6~88.8	85.9
18	<i>o,p'</i> -滴滴涕	0.50	0.51	97.2~107	102
		2.00	1.68	80.4~86.1	83.9
19	异狄氏剂醛	0.50	0.45	86.4~93.4	90.0
		2.00	1.64	74.1~85.3	81.9
20	硫酸盐硫丹	0.50	0.53	103~110	105
		2.00	1.72	79.7~90.7	85.9
21	<i>p,p'</i> -滴滴涕	0.50	0.52	99.6~108	105
		2.00	1.84	86.3~97.2	92.0
22	异狄氏剂酮	0.50	0.45	86.4~93.2	89.8
		2.00	1.72	79.7~89.3	85.7
23	甲氧滴滴涕	0.50	0.43	82.0~89.8	86.8
		2.00	1.85	86.9~98.1	92.7
24	灭蚁灵	0.50	0.46	89.0~95.6	92.2
		2.00	1.82	87.3~93.9	90.7
25	氯菌酸二丁酯（替代物）	0.50	0.48	93.0~100	96.8
		2.00	1.77	86.4~91.2	89.8

注：上述数据为取 100 ml 澄清的污泥加入 50  $\mu\text{g}$  和 200  $\mu\text{g}$  标准物质，经液液萃取-氮吹浓缩后，定容至 10 ml，气相色谱-质谱分析获得。