

中华人民共和国国家环境保护标准

HJ 835-2017

土壤和沉积物 有机氯农药的测定 气相色谱-质谱法

Soil and sediment - 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。

2017-07-18发布

2017-09-01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.....	3
7 分析步骤.....	7
8 结果计算与表示.....	9
9 精密度和准确度.....	10
10 质量保证和质量控制.....	11
11 废弃物的处理.....	12
12 注意事项.....	12
附录 A（规范性附录） 方法检出限和测定下限.....	13
附录 B（资料性附录） 目标化合物的测定参考参数.....	14
附录 C（资料性附录） 方法的精密度和准确度.....	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-质谱法。

本标准为首次发布。

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。

本标准由环境保护部环境监测司、科技标准司组织制订。

本标准主要起草单位：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、河南省环境监测中心。

本标准环境保护部 2017 年 7 月 18 日批准。

本标准自 2017 年 9 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-质谱法

警告：试验中所用有机溶剂和标准物质为有毒有害物质，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-质谱法。

本标准适用于土壤和沉积物中 23 种有机氯农药的测定，目标物包括： α -六六六、六氯苯、 β -六六六、 γ -六六六、 δ -六六六、七氯、艾氏剂、环氧化七氯、 α -氯丹、 α -硫丹、 γ -氯丹、狄氏剂、 p,p' -DDE、异狄氏剂、 β -硫丹、 p,p' -DDD、硫丹硫酸酯、异狄氏剂醛、 o,p' -DDT、异狄氏剂酮、 p,p' -DDT、甲氧滴滴涕、灭蚁灵。通过验证，其他有机氯农药也可适用本标准。

当取样量为 20.0 g，浓缩后定容体积为 1.0 ml 时，采用全扫描方式测定，方法检出限为 0.02 mg/kg ~0.09 mg/kg，测定下限为 0.08 mg/kg ~0.36 mg/kg。详见附录 A。

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。

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 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 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采用适合的萃取方法（索氏提取、加压流体萃取等）提取，根据样品基体干扰情况选择合适的净化方法（铜粉脱硫、硅酸镁柱或凝胶渗透色谱），对提取液净化，再浓缩、定容，经气相色谱分离、质谱检测。根据标准物质质谱图、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和分析纯试剂。实验用水为新制备的超纯水或蒸馏水。

- 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: ρ (HNO_3) = 1.42 g/ml, 优级纯。
- 4.17 硝酸溶液: 1+1。
用优级纯硝酸 (4.16) 与实验用水按 1:1 体积比混合配置。
- 4.18 有机氯农药标准贮备液: ρ = 1000 mg/L ~ 5000 mg/L, 市售有证标准溶液。
- 4.19 有机氯农药标准中间液: ρ = 200 mg/L ~ 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) 稀释配置, 并混匀。
- 4.20 内标贮备液: ρ = 5000 mg/L
选用五氯硝基苯或菲- d_{10} 或蒽- d_{12} 作内标。市售有证标准溶液。亦可选用其他化合物做内标。
- 4.21 内标中间液: ρ = 500 mg/L
量取 1.0ml 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 替代物贮备液: ρ = 2000 mg/L ~ 4000 mg/L, 市售有证标准溶液。
宜选用十氯联苯或 2,4,5,6-四氯间二甲苯和氯茵酸二丁酯。
- 4.23 替代物中间液: ρ = 200 mg/L ~ 400 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) 稀释配置, 并混匀。
- 4.24 十氟三苯基膦 (DFTPP) 溶液: ρ = 50 mg/L, 市售标准溶液。
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)、茛 (20 mg/L) 和硫 (80 mg/L) 的混合溶液。市售。

注：4.18~4.25 中的所有标准贮备液均应参照制造商的产品说明保存方法，所有配置的中间液应于 -10℃ 以下避光保存。使用前应检查其变化情况，一旦蒸发或降解应重新配制，使用前应恢复至室温、混匀。

4.26 干燥剂：优级纯无水硫酸钠 (Na_2SO_4) 或粒状硅藻土 250 μm ~150 μm (60 目~100 目)。置于马弗炉中 400℃ 烘烤 4 h，冷却后装入磨口玻璃瓶中密封，于干燥器中保存。

4.27 铜粉 (Cu)：纯度为 99.5%

使用前用硝酸溶液 (4.17) 去除铜粉表面的氧化物，用实验室用水冲洗除酸，再用丙酮 (4.1) 清洗，然后用高纯氮气 (4.34) 吹干待用，每次临用前处理，保持铜粉表面光亮。

4.28 硅酸镁吸附剂：75 μm ~150 μm 左右 (200 目-100 目)。

置于表面皿中，以铝箔或锡纸轻覆，130℃ 下活化 12 h 左右，取出放入干燥器中冷却、待用。临用前活化。

4.29 玻璃层析柱：内径 20 mm 左右，长 10 cm~20 cm，具聚四氟乙烯活塞。

4.30 硅酸镁净化小柱：填料为硅酸镁，1000 mg，柱体积为 6-10 ml。

4.31 石英砂：150 μm ~830 μm (100 目~20 目)

置于马弗炉中 400℃ 烘 4 h，冷却后装入具塞磨口玻璃瓶中密封保存。

4.32 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，待溶剂挥发干后，贮于具塞磨口玻璃瓶中密封保存。

4.33 索氏提取套筒：玻璃纤维或天然纤维材质套筒，玻璃纤维套筒置于马弗炉中 400℃ 烘烤 4 h，天然纤维材质套筒使用前应用和样品提取相同的溶剂清洗净化。

4.34 高纯氮气：纯度为 99.999%。

4.35 载气：高纯氮气，纯度为 99.999%。

5 仪器和设备

5.1 气相色谱/质谱仪：电子轰击 (EI) 电离源。

5.2 色谱柱：石英毛细管柱，长 30 m，内径 0.25 mm，膜厚 0.25 μm ，固定相为 5%-苯基-甲基聚硅氧烷，或其他等效的毛细管色谱柱。

5.3 提取装置：索氏提取等性能相当的设备。

5.4 凝胶渗透色谱仪 (GPC)：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：旋转蒸发仪、氮吹仪或其他同等性能的设备。

5.6 真空冷冻干燥仪：空载真空度达 13 Pa 以下。

5.7 固相萃取装置。

5.8 一般实验室常用仪器和设备。

6 样品

6.1 样品的采集与保存

土壤样品按照 HJ/T 166 的相关要求采集和保存，沉积物样品按照 GB 17378.3 的相关要求采集和保存。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 天。

6.2 水分的测定

土壤样品干物质和水分的测定按照 HJ 613 执行，沉积物样品含水率测定按照 GB 17378.5 执行。

6.3 试样的制备

6.3.1 样品准备

将样品放在搪瓷盘或不锈钢盘上，混匀，除去枝棒、叶片、石子等异物，按照 HJ/T 166 进行四分法粗分。一般情况下应对新鲜样品进行处理。自然干燥不影响分析目的时，也可将样品自然干燥。新鲜土壤或沉积物样品可采用冷冻干燥和干燥剂脱水干燥。如果土壤或沉积物样品中水分含量较高（大于 30%），应先进行离心分离出水相，再进行干燥处理。

方法一：冻干法。取适量混匀后样品，放入真空冷冻干燥仪（5.6）中干燥脱水。干燥后的样品需研磨、过 250 μm（60 目）孔径的筛子，均化处理成 250 μm（60 目）左右的颗粒。然后称取 20 g（精确到 0.01 g）样品进行提取。

方法二：干燥剂法。称取 20 g（精确到 0.01 g）的新鲜样品，加入一定量的干燥剂（4.26）混匀、脱水并研磨成细小颗粒，充分拌匀直到散粒状，全部转移至提取容器中待用。

6.3.2 提取

提取方法可选择索氏提取、加压流体萃取及其他等效萃取方法。

a) 索氏提取：将制备好的土壤或沉积物样品全部转入索氏提取套筒（4.33）中，加入曲线中间点以上浓度的替代物中间液（4.23），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 h~18 h，回流速度控制在 4-6 次/h。然后停止加热回流，取出圆底溶剂瓶，待浓缩。

b) 加压流体萃取按照 HJ 783 执行。

注：如果上述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（4.32），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。

6.3.3 浓缩

浓缩方法推荐使用以下两种方式。其他方法经验证效果优于或等效时也可使用。

a) 氮吹浓缩

在室温条件下，开启氮气至溶剂表面有气流波动（避免形成气涡），用正己烷-丙酮混合溶剂 I（4.7）多次洗涤氮吹过程中已露出的浓缩器管壁，浓缩至约 1 ml，待净化。

选用凝胶渗透色谱法净化时，当浓缩至 2 ml 左右时，继续加入约 5 ml 凝胶渗透色谱流动相（4.15）进行溶剂转换，再浓缩至约 1 ml，待净化。

b) 旋转蒸发浓缩

加热温度设置在 40℃ 左右，将提取液（6.3.2）浓缩至约 2 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，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，再用氮吹浓缩至约 1 ml，待净化。

选用凝胶渗透色谱法净化时，当上述浓缩液浓缩至 2 ml 左右时，继续加入约 5 ml 凝胶渗透色谱流动相（4.15）进行溶剂转换，再用氮吹浓缩至约 1 ml，待净化。

6.3.4 净化

净化推荐使用以下方式。其他方法经验证效果优于或等效时也可使用。

6.3.4.1 硅酸镁层析柱净化法

a) 硅酸镁层析柱制备

在玻璃层析柱(4.29)底部填入玻璃棉(4.32),依次加入约 1.5 cm 厚的无水硫酸钠(4.26)和 20 g 硅酸镁吸附剂(4.28),轻敲层析柱壁,使硅酸镁吸附剂(4.28)填充均匀。再添加约 1.5 cm 厚的无水硫酸钠(4.26)。加入 60 ml 正己烷(4.2)淋洗,同时轻敲层析柱壁,赶出气泡,使硅酸镁吸附剂(4.28)填实,保持填料充满正己烷(4.2),关闭活塞,浸泡填料至少 10min,此时在层析柱上端加入约 2 g 铜粉(4.27)用于脱除提取液中的硫。打开活塞的同时,继续加入正己烷 60 ml 淋洗,当上端无水硫酸钠层恰好暴露于空气之前,关闭活塞待用。如果填料干枯,需要重新处理。

b) 净化

将浓缩后的提取液转至硅酸镁层析柱内,并用 2 ml 正己烷(4.2)分两次清洗浓缩管,全部移入层析柱,应将此溶液浸没在铜粉(4.27)中约 5 min。

1) 不需要分离样品中多氯联苯和有机氯农药时,可直接使用 200 ml 正己烷-二氯甲烷混合溶剂 I(4.13)淋洗层析柱,收集全部洗脱液。待再次浓缩(6.3.5)后测定。

2) 需要分离样品中多氯联苯和有机氯农药时,于硅酸镁层析柱下置一圆底烧瓶,打开活塞使浓缩液(6.3.3)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、氯丹等大部分有机氯农药(见表 1)。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 β -硫丹、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)再次淋洗层析柱,此洗脱液将剩余 β -硫丹、硫丹硫酸酯、异狄氏剂醛和异狄氏剂酮等有机氯农药淋洗完全,不需要独立测试多氯联苯时合并全部淋洗液,需要独立测试多氯联苯时,不要将第一部分淋洗合并在一起。待再次浓缩(6.3.5)后测定。

注 1: 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 硅酸镁层析柱不同阶段洗脱组分

序号	化合物名称	洗脱液 1	洗脱液 2	洗脱液 3
1	α -六六六	95.2%		
2	六氯苯	107.3%		
3	β -六六六	111.3%		
4	γ -六六六	105.5%		
5	δ -六六六	122.6%		
6	七氯	107.9%		
7	艾氏剂	109.5%		
8	环氧化七氯	105.6%		
9	α -氯丹	113.8%		
10	α -硫丹	114.5%		
11	γ -氯丹	108.4%		
12	狄氏剂	118.3%		
13	p,p'-DDE	104.4%		
14	异狄氏剂	123.8%		
15	β -硫丹	7.4%	60.9%	7.2%

16	p,p'-DDD	120.5%		
17	硫丹硫酸酯	5.8%	33.6%	40.0%
18	异狄氏剂醛	2.0%	31.2%	78.4%
19	o,p'-DDT	111.8%		
20	异狄氏剂酮	11.0%	79.1%	7.1%
21	p,p'-DDT	117.4%		
22	甲氧滴滴涕	121.8%		
23	灭蚊灵	99.8%		

注2: 洗脱液组分

洗脱液 1: 200 ml 乙醚: 正己烷混合液 (体积比 6: 94)

洗脱液 2: 200 ml 乙醚: 正己烷混合液 (体积比 15: 85)

洗脱液 3: 200 ml 乙醚: 正己烷混合液 (体积比 1: 1)

6.3.4.2 硅酸镁净化小柱

浓缩后的提取液 (6.3.3) 颜色较浅时, 可采用硅酸镁净化小柱 (4.30) 净化。操作步骤如下:

将硅酸镁净化小柱 (4.30) 固定在固相萃取装置 (5.7) 上, 用 4 ml 正己烷 (4.2) 淋洗净化小柱, 再加入 5 ml 正己烷 (4.2), 待柱充满后关闭流速控制阀浸润 5 min, 缓慢打开控制阀, 此时在层析柱上端加入约 2 g 铜粉 (4.27) 用于脱除提取液中的硫。继续加入 5 ml 正己烷 (4.2), 在铜粉 (4.27) 暴露于空气之前, 关闭控制阀, 弃去流出液。将浓缩液 (6.3.3) 转移至小柱中, 用 2 ml 正己烷 (4.2) 分次洗涤浓缩器皿, 洗液全部转入小柱中 (若须脱硫, 应将此溶液浸没在铜粉中约 5 min)。缓慢打开控制阀, 在铜粉 (4.27) 暴露于空气之前关闭控制阀。

不需要分离样品中多氯联苯和有机氯农药时, 打开控制阀, 用 9 ml 正己烷-丙酮混合溶剂 II (4.8) 洗脱, 缓慢打开控制阀, 使洗脱液浸没填料层, 关闭控制阀约 1min, 再打开收集全部洗脱液, 待再次浓缩加入内标 (6.3.5) 后测定。

6.3.4.3 凝胶色谱净化

a) 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, 凝胶渗透色谱校准溶液 (4.25) 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%; 甲氧滴滴涕和芘的色谱峰之间分辨率大于 85%; 芘和硫的色谱峰不能重叠, 基线分离大于 90%。

b) 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, 芘洗脱出以后, 立即停止收集。然后用有机氯农药标准中间液 (4.19) 进样形成标准物谱图, 根据标准物质谱图确定起始和停止收集时间, 并测定其回收率, 当目标物回收率均大于 90%时, 即可按此收集时间和仪器条件净化样品, 否则需继续调整收集时间和其他条件。

c) 提取液净化

用凝胶渗透色谱流动相 (4.15) 将浓缩液 (6.3.3) 定容至凝胶渗透色谱仪定量环需要的体积, 按照确定后的收集时间自动净化、收集流出液, 再次浓缩。

6.3.5 浓缩、加内标

净化后的试液（6.3.4）再次按照氮吹浓缩或旋转蒸发浓缩（6.3.3）的步骤进行浓缩、加入适量内标中间液（4.21），并定容至 1.0 ml，混匀后转移至 2 ml 样品瓶中，待测。

6.4 空白试样的制备

用石英砂（4.31）代替实际样品，按照与试样的制备（6.3）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℃，不分流。

进样量：1.0 μl，柱流量：1.0 ml/min（恒流）。

柱温：120 ℃保持 2 min；以 12 ℃/min 速率升至 180 ℃，保持 5 min；再以 7 ℃/min 速率升至 240 ℃，保持 1 min；再以 1 ℃/min 速率升至 250 ℃，保持 2 min；后程序升温至 280 ℃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 ℃。

离子化能量：70 eV。

接口温度：280 ℃。

四级杆温度：150 ℃。

质量扫描范围：45 amu~450 amu。

溶剂延迟时间：5min。

扫描模式：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）(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。否则须清洗质谱仪离子源。

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%

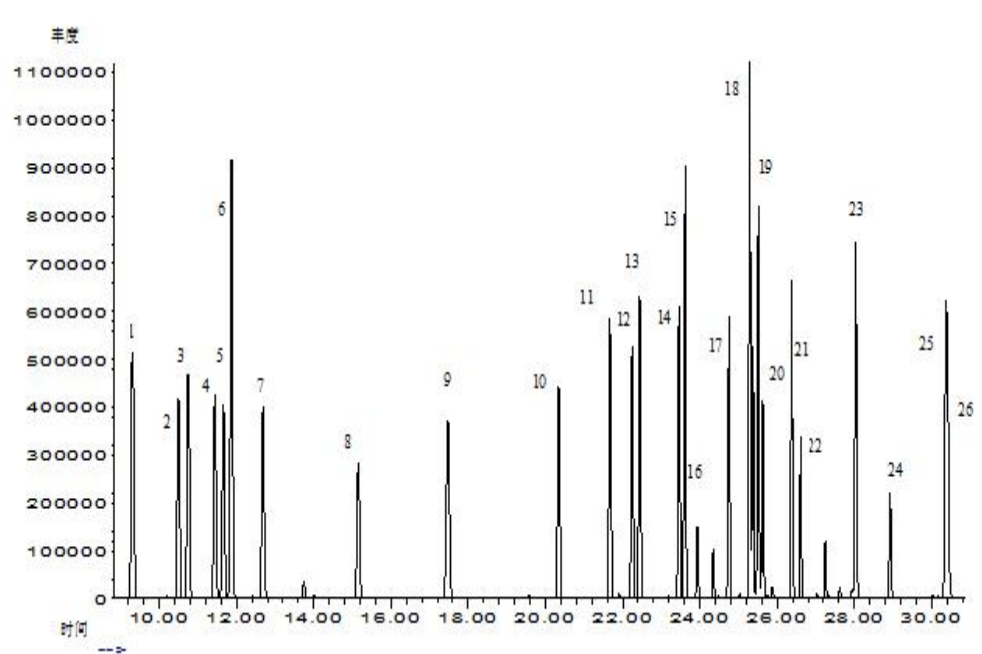
7.2.2 校准曲线的绘制

取 5 个 5 ml 容量瓶，预先加入 2 ml 正己烷-丙酮混合溶剂 I (4.7)，分别量取适量的有机氯农药标准中间液 (4.19)、替代物中间液 (4.23) 和内标中间液 (4.21)，用正己烷-丙酮混合溶剂 I (4.7) 定容后混匀，配制成至少 5 个浓度点的标准系列，有机氯农药和替代物的质量浓度均分别为 1.00 $\mu\text{g/ml}$ 、5.00 $\mu\text{g/ml}$ 、10.0 $\mu\text{g/ml}$ 、20.0 $\mu\text{g/ml}$ 、50.0 $\mu\text{g/ml}$ ，添加的内标质量浓度均为 40.0 $\mu\text{g/ml}$ 。也可根据仪器灵敏度或样品中目标物浓度配制成其他气相色谱-质谱仪适合浓度水平的标准系列。

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，绘制校准曲线。

7.2.3 标准样品的气相色谱/质谱图

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. α -六六六; 3. 六氯苯; 4. β -六六六; 5. γ -六六六; 6. 五氯硝基苯 (内标); 7. δ -六六六; 8. 七氯; 9. 艾氏剂; 10. 环氧化七氯; 11. α -氯丹; 12. α -硫丹; 13. γ -氯丹; 14. 狄氏剂; 15. p,p'-DDE; 16. 异狄氏剂; 17. β -硫丹; 18. p,p'-DDD; 19. o,p'-DDT; 20. 异狄氏剂醛; 21. 硫丹硫酸酯; 22. p,p'-DDT; 23. 异狄氏剂酮; 24. 甲氧滴滴涕; 25. 灭蚁灵; 26. 氯茵酸二丁酯 (替代物)

图 1 23 种有机氯农药标准样品的总离子流图

7.2 试样的测定

按照与校准曲线绘制相同的仪器分析条件 (7.1) 测定待测的试样 (6.3.5)。

7.3 空白试验

按照与试样测定相同的仪器分析条件 (7.1) 测定空白试样 (6.4)。

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±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±30%之内。一些特殊的离子如分子离子峰,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,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

校准系列第*i*点中目标化合物的相对响应因子(RRF_i),按照公式(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;

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

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

校准曲线系列中目标化合物的平均相对响应因子 \overline{RRF} ,按照公式(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,无量纲;

RRF_i ——校准曲线系列中第*i*点目标化合物的相对响应因子,无量纲;

n ——校准曲线系列点数。

8.3.2 土壤样品的结果计算

土壤样品中的目标化合物含量 ω (mg/kg),按照公式(3)进行计算。

$$\omega = \frac{A_x \times \rho_{IS} \times V_x}{A_{IS} \times \overline{RRF} \times m \times W_{dm}} \quad (3)$$

式中：

- ω ——样品中的目标物含量，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；
- ρ_{IS} ——试样中内标的浓度， $\mu\text{g/ml}$ ；
- \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 ——试样的定容体积，ml；
- m ——样品的称取量，g；
- W_{dm} ——样品干物质含量，%。

8.3.3 沉积物样品的结果计算

沉积物样品中的目标化合物含量 ω (mg/kg)，按照公式 (4) 计算。

$$\omega = \frac{A_x \times \rho_{IS} \times V_x}{A_{IS} \times \overline{RRF} \times m \times (1-w)} \quad (4)$$

式中：

- ω ——样品中的目标物含量，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；
- ρ_{IS} ——试样中内标的浓度， $\mu\text{g/ml}$ ；
- \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 ——试样的定容体积，ml；
- m ——样品的称取量，g；
- w ——样品的含水率，%。

8.4 结果表示

当测定结果小于 1 mg/kg 时，小数位数的保留与方法检出限一致；当测定结果大于或等于 1 mg/kg 时，结果最多保留三位有效数字。

9 精密度和准确度

9.1 精密度

6 家实验室分别对加标浓度为 0.2 mg/kg、0.5 mg/kg 和 1.0 mg/kg 的统一样品进行了测定，实验室内相对标准偏差分别为：5.0%~25%，5.0%~30%，8.0%~29%；实验室间相对标准偏差分别为：5.0%~32%，2.0%~31%，6.0%~34%；重复性限分别为：0.03 mg/kg~0.11 mg/kg，0.12 mg/kg~0.24 mg/kg，0.21 mg/kg~0.53 mg/kg；再现性限分别为：0.04 mg/kg~0.25 mg/kg，0.13 mg/kg~0.34 mg/kg，0.21 mg/kg~0.76 mg/kg。

9.2 准确度

6家实验室分别对20g实际土壤和沉积物加标样品（加标后浓度为0.5 mg/kg）分析测定。目标物的加标回收率平均值范围分别为：65.8%~109.9%，62.6%~105.6%。

精密度和准确度数据详见附录C。

10 质量保证和质量控制

10.1 空白实验

每批样品（不超过20个样品）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。否则，应检查试剂空白、仪器系统以及前处理过程。

10.2 校准曲线

校准曲线中目标化合物相对响应因子的相对标准偏差应小于或等于20%。否则，说明进样口或色谱柱存在干扰，应进行必要的维护。

连续分析时，每24h分析一次校准曲线中间浓度点，其测定结果与实际浓度值相对标准偏差应小于或等于20%。否则，须重新绘制校准曲线。

10.3 平行样品

每批样品（最多20个样品）应分析平行样，平行样测定结果相对偏差应小于35%。

10.4 基体加标

每批样品（最多20个样品）应分析基体加标平行样品。土壤和沉积物加标样品回收率控制范围为40%~150%。

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 \bar{p} 及相对标准偏差 s ，应控制在 $\bar{p}\pm 3s$ 内。

10.6 仪器性能检查

10.6.1 用2ml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：DDT到DDE和DDD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5cm，重新校准。

DDT和异狄氏剂降解率的计算公式如下：

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

$$异狄氏剂的降解率 \% = \frac{(\text{异狄氏醛} + \text{异狄氏酮}) \text{的检出量 (ng)}}{异狄氏剂的进样量 (ng)} \times 100 \quad (6)$$

11 废弃物的处理

试验中所产生的所有废液和其它废弃物（包括检测后的残液）应集中密封存放，并附警示标志，委托有资质单位集中处置。

12 注意事项

12.1 邻苯二甲酸酯类是有机氯农药检测的重要干扰物，样品制备过程会引入邻苯二甲酸酯类的干扰。应避免接触和使用任何塑料制品，并且检查所有溶剂空白，保证这类污染在检出限以下。

12.2 彻底清洗所用的任何玻璃器皿，以消除干扰物质。先用热水加清洁剂清洗，或用铬酸洗液浸泡清洗，再用自来水和不含有机物的试剂水淋洗，在 130 °C 下烘 2~3 h，或用甲醇淋洗后晾干。干燥的玻璃器皿应在干净的环境中保存。

附录 A

(规范性附录)

方法检出限和测定下限

表 A.1 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 方法检出限和测定下限

单位: mg/kg

序号	化合物	全扫描	
		检出限	测定下限
1	α -六六六	0.07	0.28
2	六氯苯	0.03	0.12
3	β -六六六	0.06	0.24
4	γ -六六六	0.06	0.24
5	δ -六六六	0.10	0.40
6	七氯	0.04	0.16
7	艾氏剂	0.04	0.16
8	环氧化七氯	0.09	0.36
9	α -氯丹	0.02	0.08
10	α -硫丹	0.06	0.24
11	γ -氯丹	0.02	0.08
12	狄氏剂	0.02	0.08
13	p,p'-DDE	0.04	0.16
14	异狄氏剂	0.06	0.24
15	β -硫丹	0.09	0.36
16	p,p'-DDD	0.08	0.32
17	硫丹硫酸酯	0.07	0.28
18	异狄氏剂醛	0.08	0.32
19	o,p'-DDT	0.08	0.32
20	异狄氏剂酮	0.05	0.20
21	p,p'-DDT	0.09	0.36
22	甲氧滴滴涕	0.08	0.32
23	灭蚁灵	0.06	0.24

注: 试验采用 20 克空白样品, 加压流体萃取、旋转蒸发、氮吹浓缩、凝胶渗透色谱等前处理方法。

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、替代物的化学文摘登记号 CAS、定量离子和辅助离子。

表 B.1 目标化合物的测定参考参数

编号	名称	CAS	定量离子 (m/z)	辅助离子 (m/z)
1	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	环氧化七氯	1024-57-3	353	355、351
11	α -氯丹	5103-71-9	373	375、377
12	α -硫丹	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	p,p'-DDE	72-55-9	246	248、176
16	异狄氏剂	72-20-8	263	82、81
17	β -硫丹	33213-65-9	337	339、341
18	p,p'-DDD	72-54-8	235	237、165
19	菲-d ₁₀	--	188	189、160、94
20	o,p'-DDT	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	p,p'-DDT	50-29-3	235	237、165
24	异狄氏剂酮	53494-70-5	67	317、147
25	甲氧滴滴涕	72-43-5	227	228、152、274
26	灭蚊灵	2385-85-5	272	274、270
27	氯茵酸二丁酯 (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、C.2 给出了方法的精密度、准确度汇总数据。

表 C.1 方法的精密度汇总表

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 r (mg/kg)	再现性限 R (mg/kg)
α-六六六	0.20	5.0~13	10	0.05	0.07
	0.50	8.0~14	9	0.13	0.17
	1.00	9.0~26	6	0.20	0.21
六氯苯	0.20	6.0~12	6	0.05	0.05
	0.50	5.0~12	9	0.11	0.16
	1.00	8.0~23	9	0.26	0.28
β-六六六	0.20	5.0~16	10	0.06	0.07
	0.50	6.0~14	7	0.12	0.15
	1.00	8.0~21	8	0.30	0.31
γ-六六六	0.20	6.0~25	16	0.09	0.11
	0.50	7.0~23	31	0.16	0.25
	1.00	11~24	10	0.33	0.35
δ-六六六	0.20	10~18	12	0.07	0.08
	0.50	7.0~16	11	0.16	0.20
	1.00	9.0~18	9	0.29	0.31
七氯	0.20	14~20	8	0.10	0.13
	0.50	5.0~14	11	0.12	0.19
	1.00	17~25	20	0.39	0.48
艾氏剂	0.20	5.0~18	12	0.07	0.10
	0.50	8~15	7	0.15	0.16
	1.00	18~29	14	0.34	0.41
环氧化七氯	0.20	6.0~12	11	0.09	0.10
	0.50	8.0~13	4	0.14	0.14
	1.00	12~22	12	0.33	0.37
α-氯丹	0.20	5.0~6	6	0.03	0.05
	0.50	8.0~13	4	0.13	0.13
	1.00	10~18	12	0.29	0.36
α-硫丹	0.20	5~13	30	0.04	0.14
	0.50	8~24	6	0.19	0.19
	1.00	10~18	11	0.31	0.35
γ-氯丹	0.20	5.0~6	6	0.03	0.04
	0.50	8.0~13	4	0.13	0.14
	1.00	10~17	12	0.29	0.35

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 r (mg/kg)	再现性限 R (mg/kg)
狄氏剂	0.20	5.0~11	10	0.04	0.05
	0.50	8.0~13	4	0.13	0.14
	1.00	16~24	14	0.32	0.39
p,p'-DDE	0.20	5.0~10	11	0.04	0.06
	0.50	6.0~13	6	0.13	0.13
	1.00	15~17	12	0.30	0.35
异狄氏剂	0.20	8.0~15	10	0.07	0.09
	0.50	6.0~18	17	0.23	0.30
	1.00	9.0~14	14	0.32	0.39
β-硫丹	0.20	5.0~17	15	0.10	0.22
	0.50	6.0~22	8	0.18	0.20
	1.00	9.0~21	9	0.29	0.32
p,p'-DDD	0.20	10~14	15	0.07	0.11
	0.50	7.0~16	6	0.13	0.14
	1.00	13~18	16	0.29	0.40
o,p'-DDT	0.20	9.0~13	20	0.06	0.13
	0.50	6.0~13	16	0.13	0.29
	1.00	11~21	18	0.35	0.47
异狄氏剂醛	0.20	7.0~16	23	0.08	0.17
	0.50	5.0~16	17	0.16	0.23
	1.00	10~20	14	0.23	0.28
硫丹硫酸酯	0.20	9.0~18	10	0.07	0.25
	0.50	12~30	10	0.24	0.26
	1.00	10~18	14	0.30	0.39
p,p'-DDT	0.20	9.0~15	5	0.11	0.21
	0.50	5.0~17	19	0.13	0.34
	1.00	15~28	28	0.44	0.66
异狄氏剂酮	0.20	5.0~15	10	0.06	0.10
	0.50	8.0~18	6	0.16	0.16
	1.00	11~27	15	0.31	0.39
甲氧滴滴涕	0.20	12~19	6	0.08	0.09
	0.50	5.0~17	20	0.17	0.37
	1.00	18~25	26	0.53	0.76
灭蚁灵	0.20	3.0~8	6	0.04	0.05
	0.50	6.0~14	4	0.12	0.13
	1.00	13~16	13	0.38	0.44
四氯间二甲 苯 (替代物)	0.20	5.0~12	12	0.04	0.06
	0.50	5.0~24	9	0.15	0.18
	1.00	11~21	6	0.24	0.31
氯茵酸二丁 酯 (替代物)	0.20	3.0~16	28	0.07	0.18
	0.50	9.0~14	8	0.15	0.17

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 r (mg/kg)	再现性限 R (mg/kg)
	1.00	5.0~15	15	0.28	0.40

注：试验采用 20 g 空白样品，加压流体萃取，氮吹浓缩，凝胶渗透色谱净化，旋转蒸发等前处理方法。

表 C.2 方法的准确度汇总表

组分名称	样品类型	加标浓度 (mg/kg)	回收率平均 值范围 (%)	回收率均值 (%)	$S_{\bar{p}}\%$	$\bar{p} \pm 2S_{\bar{p}}\%$
α -六六六	土壤	0.5	60~98	84	14	84±28
	沉积物	0.5	60~80	75	8	75±16
六氯苯	土壤	0.5	66~94	86	11	86±22
	沉积物	0.5	52~70	65	7	65±14
β -六六六	土壤	0.5	72~124	95	17	95±34
	沉积物	0.5	66~82	77	7	77±14
γ -六六六	土壤	0.5	68~114	91	15	91±30
	沉积物	0.5	60~118	81	20	81±40
δ -六六六	土壤	0.5	84~119	99	11	99±22
	沉积物	0.5	78~102	86	8	86±16
七氯	土壤	0.5	84~128	99	16	99±32
	沉积物	0.5	62~102	80	17	80±34
艾氏剂	土壤	0.5	76~118	89	16	89±32
	沉积物	0.5	56~92	76	12	76±24
环氧化七氯	土壤	0.5	88~122	97	13	97±26
	沉积物	0.5	70~104	81	13	81±26
α -氯丹	土壤	0.5	88~116	97	10	97±20
	沉积物	0.5	78~100	82	9	82±18
α -硫丹	土壤	0.5	90~112	97	8	97±16
	沉积物	0.5	64~84	79	8	79±16
γ -氯丹	土壤	0.5	86~116	96	11	96±22
	沉积物	0.5	78~96	81	7	81±14
狄氏剂	土壤	0.5	94~120	99	11	99±22
	沉积物	0.5	80~102	84	9	84±18
p,p'-DDE	土壤	0.5	94~116	100	9	100±18
	沉积物	0.5	80~96	84	6	84±12
异狄氏剂	土壤	0.5	104~148	138	33	138±66
	沉积物	0.5	102~162	121	23	121±46
β -硫丹	土壤	0.5	84~104	93	8	93±16
	沉积物	0.5	72~94	86	9	86±18
p,p'-DDD	土壤	0.5	92~122	102	12	102±24
	沉积物	0.5	70~104	84	12	84±24
o,p'-DDT	土壤	0.5	92~124	101	12	101±24

组分名称	样品类型	加标浓度 (mg/kg)	回收率平均值范围 (%)	回收率均值 (%)	S_p %	$(\bar{p} \pm 2S_p)$ %
	沉积物	0.5	52~94	71	17	71±34
异狄氏剂醛	土壤	0.5	70~86	79	7	79±14
	沉积物	0.5	60~78	66	7	66±14
硫丹硫酸酯	土壤	0.5	88~124	104	17	104±34
	沉积物	0.5	76~106	86	11	86±22
p,p'-DDT	土壤	0.5	82~136	100	22	100±44
	沉积物	0.5	62~116	87	20	87±40
异狄氏剂酮	土壤	0.5	86~116	97	12	97±24
	沉积物	0.5	60~106	77	18	77±36
甲氧滴滴涕	土壤	0.5	92~160	124	34	124±68
	沉积物	0.5	60~116	80	27	80±54
灭蚁灵	土壤	0.5	88~108	95	7	95±14
	沉积物	0.5	66~88	74	8	74±16

注：试验结果为 20 g 实际样品加标 10 μg，加压流体萃取、氮吹浓缩、凝胶渗透色谱净化和旋转蒸发等前处理步骤后，气相色谱-质谱分析获得。