

附件七：

《水质 有机氯农药和氯苯类化合物的测定
气相色谱-质谱法》（征求意见稿）
编 制 说 明

《水质 有机氯农药和氯苯类化合物的测定 气相色谱-质谱法》

标准编制组

二〇一一年十一月

项目名称：水质 有机氯农药和有机卤化物的测定 液液萃取或固相
萃取/气相色谱-质谱法

项目统一编号：923

承担单位：泰州市环境监测中心站

编制组主要成员：陈军、李江、张宗祥、杨文武、何娟、乐小亮

标准所技术管理负责人：黄翠芳、周羽化

标准处项目负责人：谷雪景

目 录

1	项目背景.....	1
1.1	任务来源.....	1
1.2	工作过程.....	1
2	标准制修订的必要性分析.....	1
2.1	有机氯农药和氯苯类化合物的环境危害.....	1
2.2	有机氯农药和氯苯类化合物的基本理化性质.....	2
2.3	有机氯农药和氯苯类化合物的使用情况.....	4
2.4	有机氯农药和氯苯类化合物的主要来源.....	5
2.5	有机氯农药和氯苯类化合物的环境特性.....	5
2.6	相关环保标准和环保工作的需要.....	5
2.7	有机氯农药和氯苯类化合物分析方法的最新进展.....	6
3	国内外相关分析方法研究.....	7
3.1	国外有机氯农药和氯苯类化合物分析方法研究.....	7
3.2	国内有机氯农药和氯苯类化合物分析方法研究.....	8
3.3	相关论文分析方法研究.....	8
4	标准制订的基本原则和技术路线.....	9
4.1	标准制订的基本原则.....	9
4.2	标准制订的技术路线.....	9
5	方法研究报告.....	11
5.1	方法研究的目标.....	11
5.2	方法原理.....	12
5.3	目标化合物的确定.....	12
5.4	试剂和材料.....	12
5.5	样品的采集和保存.....	15
5.6	试样的制备.....	16
5.7	样品的净化.....	18
5.8	色谱参数的设置和优化.....	18
5.9	方法检出限及测定下限.....	19
5.10	精密度和准确度.....	21
5.11	结果计算与表示.....	27
5.12	质量保证和质量控制.....	28
5.13	废物处理.....	29
6	方法验证.....	29
6.1	方法验证方案.....	29
6.2	方法验证过程.....	30
7	与开题报告的差异说明.....	30
8	参考文献.....	30
	附一：方法验证报告.....	32

《水质 有机氯农药和氯苯类化合物的测定 气相色谱-质谱法》编制说明

1 项目背景

1.1 任务来源

2008 年 1 月，原国家环境保护总局公布了《关于下达 2008 年国家环境保护标准制修订项目计划的通知》（环办函[2008]44 号），下达了编制《水质 有机氯农药和氯苯类化合物的测定 液液萃取或固相萃取/气相色谱-质谱法》（转化 ISO6468-1996）的项目计划，项目统一编号 923。由泰州市环境监测中心站承担《水质 有机氯农药和氯苯类化合物的测定 液液萃取或固相萃取/气相色谱-质谱法》（转化 ISO6468-1996）的编制工作。

1.2 工作过程

1.2.1 2008 年 1 月，任务下达后我单位组织相关人员成立了标准编制组，组织查阅国内外相关资料（包括 ISO、EPA、ASTM 等），拟定标准方法制修订的基本原则和技术路线，开展实验测试工作，确定了标准方法的各项特性参数。同时编写标准开题报告和标准草案。

1.2.2 2010 年 1 月，由科技标准司在北京组织召开了标准开题论证会，并且通过了开题论证。经开题论证会专家组讨论，建议将标准名称修改为“水质 有机氯农药和氯苯类化合物的测定 气相色谱-质谱法”。

1.2.3 根据开题论证会专家组的会议纪要，编制组开展了相关试验，依据试验方案，组织六家实验室进行了方法验证工作，在此基础上编写完成了标准征求意见稿及编制说明。

1.2.4 组织六家实验室进行标准的方法验证，编写方法验证报告。

2 标准制修订的必要性分析

2.1 有机氯农药和氯苯类化合物的环境危害

有机氯农药（organohchlorinepesticides, OCPs），是一类人工合成的毒性较低、残效期长的广谱性杀虫剂，主要分为以苯为原料和以环戊二烯为原料的两大类。第一类，以苯为原料的包括使用最早、应用最广的杀虫剂六六六、滴滴涕和六氯苯以及六六六的高丙体制品林丹、滴滴涕的类似物甲氧滴滴涕、乙滴滴涕，也包括从滴滴涕结构衍生而来、生产吨位小、品种繁多的杀螨剂，如三氯杀螨砒、三氯杀螨醇、杀螨酯等。另外还包括一些杀菌剂，如五氯硝基

苯、百菌清、稻丰宁等。第二类，以环戊二烯为原料的有机氯农药包括作为杀虫剂的氯丹、七氯、艾氏剂、狄氏剂、异狄氏剂、硫丹、碳氯特灵等。此外以松节油为原料的蒽烯类杀虫剂、毒杀芬和以萜烯为原料的冰片基氯也属于有机氯农药。我国过去使用的农药中，60%是有机氯农药。

2.2 有机氯农药和氯苯类化合物的基本理化性质

有机氯农药大多数为白色或淡黄色结晶或固体，不溶或难溶于水，易溶于脂肪及大多数有机溶剂，挥发性小，化学性质稳定，与酶和蛋白质有较高亲和力，故易吸附在生物体内，生物富集作用极强。

六六六（HCHs 或 BHC）即六氯环己烷，有 8 种不同的异构体，分别以希腊字母命名，其中的丙体（Y-HCH）为商品杀虫剂的主要活性成分，其他异构体为无效体。含丙体六六六达到 99%以上的称为林丹，为白色、淡黄色或淡褐色粉末，触之有滑腻感，有刺激性臭，并有挥发性；性质稳定，但遇碱则逐渐分解，不溶于水。

滴滴涕（DDTs）为白色或微黄色蜡状固体，一般为粒状或片状物质，主要成分是 p，p'-DDT 和它的异构体 o，p'-DDT，此外还有少量的 DDE（p，p'-DDE，o，p'-DDE）和 DDD（p，p'-DDD，o，p'-DDD），通常 DDTs 指的是这 6 种化合物的总和。

三氯杀螨醇（Dicofol）也称开乐散，纯品为白色固体，工业品为褐色粘稠状液体。不溶于水，能溶于多种有机溶剂，在酸性液中稳定，在碱性介质中易分解失效。对人、畜毒性低，对螨类天敌和作物均较安全，是一种广谱性杀螨剂，以触杀作用为主，无内吸性，残效期长。能有效地防治果树、花卉等作物上多种害螨。对各种红蜘蛛的成螨、幼若螨和卵均有很强杀伤作用，且杀伤作用迅速。该药分解较慢，施药 1 年后作物仍有少量残留，经数年使用后，能使某些害螨产生不同程度的抗药性。

艾氏剂（Aldrin）是一种高毒性的氯代环戊二烯类杀虫剂，1949 年最早作为农药登记，其使用形式是 0.025~0.05%乳液。艾氏剂在环境中一般缓慢降解生成狄氏剂（也是一种农药商品）。艾氏剂的生物降解在水体、土壤和作物中的生物降解或代谢过程是极为缓慢的，而一旦以气态进入大气中则会与羟基自由基（-OH）发生光化学反应而在数小时内就被降解。

狄氏剂（Dieldrin），其化学性质很稳定，遇碱、酸和光都不分解，半衰期为 5 年。狄氏剂对昆虫有极强的杀灭作用，主要用于控制白蚁及纺织品害虫，同时也用于控制昆虫引起的疾病以及农作物土壤中的昆虫。

异狄氏剂（Endrin）为白色晶体，不溶于水，是非内吸的、有特效的杀虫剂。用于大田

作物，在杀虫剂浓度范围内无药害，但对玉米可能有损害。

异狄氏剂醛（Endrin Aldehyde）和异狄氏剂酮（Endrin Ketone）是异狄氏剂在一定条件下的降解产物。

氯丹（Chlordane）无色或淡黄色液体，工业品为有杉木气味的琥珀色液体，不溶于水，溶于多数有机溶剂，常用作残留性杀虫剂。对环境有严重危害，对水体、土壤和大气可造成污染。

七氯（Heptachlor）是一种接触性杀虫剂，可以用于控制棉铃象虫、白蚁、蚂蚁、蝗虫、小麦切根虫、苍蝇、蚊子、地下害虫、居室害虫和田间害虫。它具有一定的熏蒸作用，可用于土壤和种子的处理，或直接用于植物本身。由于七氯的危害性，许多国家已经限制或取消了七氯的使用。

硫丹（Endosulfan）为高毒杀虫剂。无慢性毒性，无致癌、致畸、致突变作用，对鱼、蜜蜂有毒。硫丹具有触杀和胃毒作用，残效期长，对作物不易产生药害。适用于防治棉花、果树、蔬菜、烟草等作物上多种咀嚼式和刺吸式口器的害虫。遇明火、高热可燃。其粉体与空气可形成爆炸性混合物，受高热分解放出有毒的气体。

甲氧滴滴涕（Methoxychlor）是一种有机氯杀虫剂，属非内吸性触杀和胃毒杀虫剂，稍有杀蚜或杀螨活性。其生物活性范围与滴滴涕大体上相同。

三氯苯为白色结晶，用作高熔点物质重结晶用溶剂、电器设备冷却剂、润滑油添加剂、脱脂剂、油溶性染料溶剂、白蚁驱除剂等，也用作制造 2,5-二氯苯酚的原料。工业品为各种异构体（1,2,3-, 1,2,4-, 1,3,5-三氯苯）的混合物。

四氯苯为白色薄片，遇明火、高热可燃，与强氧化剂可发生反应，受高热分解产生有毒的腐蚀性气体。

五氯苯：无色针状晶体，由苯或二氯苯、三氯苯氯化制四氯苯时，作为副产物得到。也可由苯深度氯化得到的四氯苯、五氯苯和六氯苯的混合物经精馏、结晶分离得到。用于制备五氯硝基苯。

六氯苯（hexachlorobenzene, HCB），纯品为无色细针状或小片状晶体，工业品为淡黄色或淡棕色晶体，可用于杀死影响农作物根部的真菌，可用作种子的处理剂和防治小麦黑穗病，同时六氯苯也可作为生产五氯酚钠的中间体。

五氯硝基苯纯品为白色无味结晶。工业品为白色或灰白色粉末。不溶于水，溶于有机溶剂，化学性质稳定，不易挥发、氧化和分解，也不易受阳光和酸碱的影响，但在高温干燥的条件下会爆炸分解，降低药效。对人、畜、鱼低毒，土壤残效期长。

2.3 有机氯农药和氯苯类化合物的使用情况

我国自 20 世纪 40 年代开始使用有机氯农药, 由于它们防治面广, 药效比当时的其他农药好并且急性毒性低, 当时未发现其残留毒性, 因而被广泛用于防治作物、森林和牲畜的虫害。20 世纪 60 年代到 80 年代初, 有机氯农药的生产和使用量一直占我国农药总产量的一半以上。1970 年我国共使用 HCHs, DDTs, 毒杀芬等有机氯杀虫剂 19.17×10^4 吨, 占农药总产量的 80.1%, 在 20 世纪 70 年代达到高峰, 其后在 1983 年停止了有机氯农药 HCHs, DDTs 的生产和使用。目前我国存在着多种杀虫剂类 POPs 的生产、使用和废弃库存, 面临着有关 POPs 污染的严峻局面。在 9 种 POPs 杀虫剂中, 我国曾经大规模生产滴滴涕、毒杀芬、六氯苯、氯丹、七氯和灭蚁灵。至今, 滴滴涕、六氯苯、氯丹和灭蚁灵仍在少量地区生产和使用。其中使用量最广泛、用量最大的是滴滴涕和六六六。此外, 在我国仍然在大量使用的两种有机氯农药是氯丹和硫丹。

我国于 1950 年开始生产六六六, 到 1983 年禁用期止, 累计产量达到了 490 万吨。1983 禁止六六六在农业上使用后, 现在六六六作为农药中间体仍然在国内生产, 年产量达到了 1.4 万吨。六六六主要用于林业、果疏和拌种用杀虫剂, 在许多国家常用在家庭、商业、农业、林业等方面控制病虫害, 据估计全球的消费量高达 6×10^6 吨。

我国生产滴滴涕的历史长达 40 年, 自 20 世纪五十年代开始, 历史上共有滴滴涕原药生产企业 11 家, 最高产量曾达 21164 吨, 至 2004 年累计产量约为 46.4 万吨。1983 年国务院决定在全国范围内停止滴滴涕生产后, 仅有 2 家滴滴涕原药生产企业和 1 家滴滴涕制剂加工企业保留至今。1995 年以后, 我国滴滴涕原粉生产量大体维持在 5, 000-6, 000 吨/年水平, 2004 年的年产量为 3, 945 吨。

我国六氯苯的生产是伴随着有机氯农药六六六生产而发展的。1958 年开始生产六氯苯, 先后共 6 家生产企业, 这些企业主要采用生产林丹的无效体作为原料生产六氯苯。到 1965 年全国六六六生产量达到 150, 000 吨。1983 年国务院下令停止生产六六六以后, 由于卫生部门需要继续使用五氯酚钠杀灭钉螺, 防治血吸虫病。经原化工部批准, 全国仅保留天津大沽化工厂一家, 利用林丹生产后无效体生产六氯苯并加工生产五氯酚钠, 一直维持生产至 2003 年, 2004 年完全停止了生产。

我国自 1957 年开展氯丹试制研究, 1974 年国内氯丹最大产量达到 465 吨。1998 年氯丹原药和乳油产量达到 834.4 吨, 生产能力 1480 吨/年。2004 年共有 5 家企业具备生产氯丹原药和乳油的能力, 2004 年的生产量为 363 吨。

七氯在 1967-1978 年间累计生产约 20 吨，于 1978 年停产且拆除装置。七氯主要用于铁路枕木的白蚁防治。农药登记部门从未批准过七氯作为农药登记和使用。

艾氏剂、狄氏剂和异狄氏剂在我国仅进行过合成实验，没有进行过工业生产。

2.4 有机氯农药和氯苯类化合物的主要来源

环境水体中农药污染的主要来源有：(1) 农药生产工厂的废水排放；(2) 施用农药后的植物和土壤表面残留农药雨水冲淋和渗透；(3) 农药生产、加工过程的损失，如农药成品的挥发，废气、烟雾、粉尘的排放等。大气中的残留农药漂浮或被大气中的飘尘所吸附，或以气体或气溶胶的状态悬浮于空气中。空气中残留的农药，将随大气的运动而扩散，使大气污染的范围不断扩大，具有高稳定的有机氯农药能够进入大气对流层中，从而传播到很远的地方，使污染区域不断扩大。进入大气中的农药一部分由于蒸汽凝结而进入土壤和水体。

2.5 有机氯农药和氯苯类化合物的环境特性

环境中存在的有机氯农药对人类及其它生物都造成了严重的威胁，这主要是因为有机氯农药在环境不容易降解，通过生物的富集作用，然后再通过食物链进入人体或生物体内造成积累而发生作用。由于有机氯农药具有很高的脂溶性，在生物体内不易被代谢降解而排出体外，因此很容易在生物体内富集，特别是在水生生物（如鱼类）体内的富集倍数就更高。当人类再食用后便在体内积累从而对人类的健康产生危害。有机氯农药的危害主要：

a) 慢性毒作用。连续接触、吸入或食用较小量（低于急性中毒剂量）的农药，农药在人体组织内逐步蓄积，将引起慢性中毒。中毒者主要表现为食欲不振、上腹部和肋下疼痛、头晕、头痛、乏力、失眠、噩梦等。

b) 影响酶类。许多有机氯杀虫剂可以诱导肝细胞微粒体氧化酶类，从而改变体内某些生化过程。此外对其他一些酶类也有一定影响，如对多种三磷酸营酶具有抑制作用。

c) 影响内分泌系统。有机氯杀虫剂具有雌性激素的作用，可干扰人体内分泌系统的功能。

d) 影响生殖机能。有机氯杀虫剂对鸟类生殖机能的影响主要表现在使鸟类产蛋数目减少，蛋壳变薄和胚胎不易发育，明显影响鸟类的繁殖。此外，有机氯杀虫剂对哺乳动物的生殖能力也有一定影响。

2.6 相关环保标准和环保工作的需要

有机氯农药和氯苯类化合物相关的标准包括：

《生活饮用水卫生标准》（GB5749-2006）：七氯 $\leq 0.4\mu\text{g/L}$ ，滴滴涕 $\leq 1.0\mu\text{g/L}$ ，六六六 $\leq 5\mu\text{g/L}$ ，林丹 $\leq 2.0\mu\text{g/L}$ ，六氯苯 $\leq 1.0\mu\text{g/L}$ ，三氯苯 $\leq 20.0\mu\text{g/L}$ ；

《地表水环境质量标准》（GB3838-2002）：三氯苯（总量） $20.0\mu\text{g/L}$ ，四氯苯（总量） $20.0\mu\text{g/L}$ ，六氯苯 $50.0\mu\text{g/L}$ ，滴滴涕 $1.0\mu\text{g/L}$ ，林丹 $2.0\mu\text{g/L}$ ，环氧七氯 $\leq 0.2\mu\text{g/L}$ 。

《地下水质量标准》（GB/T 14848-93）：滴滴涕为 ND $\sim 1.0\mu\text{g/L}$ ，六六六 0.005 $\sim 5.0\mu\text{g/L}$ ；

《城市供水水质标准》（GJ/T 206-2005）：三氯苯（总量） $20.0\mu\text{g/L}$ ，六氯苯 $1.0\mu\text{g/L}$ 。

《海水水质标准》（GB3097-1997）：六六六 0.001 $\sim 0.005\text{mg/L}$ ，滴滴涕 0.00005 $\sim 0.0001\text{mg/L}$ 。

《渔业水质标准》（GB11607-89）：六六六（丙体） $\leq 0.002\text{mg/L}$ ，滴滴涕 $\leq 0.001\text{mg/L}$ 。

《土壤环境质量标准》（GB15618-1995）：滴滴涕（总量）0.05 $\sim 1.0\text{mg/kg}$ ，六六六（四总量）0.05 $\sim 1.0\text{mg/kg}$ ；

《工作场所有害因素职业接触限值》（GBZ 2-2002）中多氯联苯和有机氯农药的限值（表 1）。

表 1 GBZ 2-2002 中的有机氯农药和多氯联苯浓度限值

化合物名称	时间加权平均容许浓度（8h）TWA	短时接触浓度限值 STEL	单位
六六六	0.3	0.5	mg/m^3
γ -六六六	0.05	0.1	
DDT	0.2	0.6	

2.7 有机氯农药和氯苯类化合物分析方法的最新进展

有机氯农药由于在其分子结构中含有氯原子，而气相色谱中的电子捕获监测器（ECD）对卤族原子具有高的灵敏度，且气相色谱法具有高选择性、高分离效能、高灵敏度和快速等优点，因此目前检测有机氯农药常用的手段还是气相色谱法。但是，气相色谱法对有机氯农药定性测定有一定的困难，而且 ECD 容易受背景的干扰、对样品的净化也有很高的要求。故此，目前使用较多的是气相色谱和质谱（MS）技术联用，即 GC-MS 联用技术测定有机氯农药。GC-MS 法不仅根据样品中待测组分在图谱上的保留时间，更主要是根据在此保留时间内残留农药裂解的特征离子碎片，由质谱仪按其分子量和分子结构对农药准确定性，并以此作为定量的依据，从而克服了由于未净化掉的杂质峰与农药保留时间重叠而造成将杂质峰误判为农药的缺点。

氯苯类化合物的测定目前使用较多的是电子捕获检测器（ECD）和气相色谱质谱联用技术。但前处理方法因氯苯类化合物被氯取代数量的多少而有所不同：氯苯、二氯苯、三氯苯通常采用吹扫捕集方法；四氯苯、五氯苯、六氯苯、五氯硝基苯通常采用液液萃取的方法，近来也有使用固相萃取方法测定氯苯类的报告，但未见形成标准方法。

3 国内外相关分析方法研究

3.1 国外有机氯农药和氯苯类化合物分析方法研究

3.1.1 ISO6468-1996 方法

国际标准化组织（ISO）6468-1996 方法中，采用 GC/ECD 方法检测水中有机氯杀虫剂、多氯联苯和氯苯类，采用正己烷（或石油醚，或正庚烷等）作为萃取溶剂，萃取液经干燥、净化浓缩后，用气相色谱仪-电子捕获检测器进行检测。

有机氯农药、氯苯类的方法检出限范围为：1ng/L~10ng/L；多氯联苯单体的方法检出限范围为：1ng/L~50ng/L。

3.1.2 EPA 8081. a 方法

美国环保总署（EPA）8081.a 方法中，采用 GC/ECD 方法检测固体或液体样品中的有机氯农药。液体样品的萃取使用 EPA 3510 或 EPA 3520 方法，以二氯甲烷为萃取剂，萃取出液体中的有机氯农药，净化后（建议的净化方法包括 EPA 3610、3620、3630、3640、3660 方法），用带有电子捕获检测器的气相色谱仪进行分离和检测。

3.1.3 EPA 608 方法

EPA 608 方法采用二氯甲烷萃取出水中有机氯农药和多氯联苯，转换溶剂为正己烷，净化、浓缩后用带有电子捕获检测器的气相色谱仪进行分离和检测。

该方法中包含的有机氯农药的方法检出限范围为：0.003μg/L~0.083μg/L。

3.1.4 EPA525. 2 方法

EPA 525.2 采用 C18 为填料的 LSE（liquid-solid extraction）装置（小柱或圆盘），提取出饮用水中有机氯农药、多氯联苯等化合物，浓缩后进入气相色谱-质谱仪进行检测。根据保留时间和离子丰度比定性，内标法定量。各种目标化合物的方法检出限范围为：10⁻² 级别~10⁻¹μg/L 级别。

3.1.5 EPA 8121 方法

EPA 8121 采用液液萃取-气相色谱法测定水中氯苯类化合物，以二氯甲烷为萃取溶剂，根据保留时间定性，外标法或内标法定量。

3.2 国内有机氯农药和氯苯类化合物分析方法研究

3.2.1 《生活饮用水标准检验方法》(GB/T 5750.9-2006)

用环己烷萃取出水中六六六、滴滴涕等各种异构体，浓缩后用带有电子捕获检测器的气相色谱仪分离和检测。

用二氯甲烷萃取出水中七氯，氮吹后转换溶剂为正己烷，用带有电子捕获检测器的气相色谱仪分离和检测。

六六六各异构体的检出限为 0.008 $\mu\text{g/L}$ ，滴滴涕各异构体的方法检出限为：0.03 $\mu\text{g/L}$ ；七氯的方法检出限为：0.20 $\mu\text{g/L}$ 。

水样中氯苯类化合物经液液萃取（溶剂为：石油醚），用电子捕获检测器-气相色谱法进行检测，氯苯类化合物的方法检出限为 0.02~0.04 $\mu\text{g/L}$ 。

3.2.2 《生活饮用水标准检验方法》(GB/T 5750.8-2006)

水样中有机氯农药和多氯联苯单体用 C18 固相萃取柱吸附、用二氯甲烷和乙酸乙酯洗脱，洗脱液经浓缩，质谱检测器检测，有机氯农药方法检出限为 0.05~0.5 $\mu\text{g/L}$ ，多氯联苯单体检出限为 0.04~0.15 $\mu\text{g/L}$ 。

3.3 相关论文分析方法研究

3.3.1 俞是聃，《圆盘膜萃取、色质联用仪及选择离子法（SIM）定量分析水中有机氯农药》，质谱学报，2006年04期。

通过反相固相萃取圆盘膜萃取，提取水中有机氯农药，并用气质联用仪及选择离子（SIM）进行样品定量分析，测定检出限达到 ng/L 级水平。

3.3.2 谢振伟，杨坪，任朝辉等，《串联四极杆质谱（GC-QqQ-MS/MS）测定土壤中的有机氯农药和多氯联苯》，中国环境监测，2008年05期。

该文用加速溶剂萃取仪（ASE）萃取、凝胶渗透色谱（GPC）净化、气相色谱-串联四极杆质谱多反应监测、同时测定土壤中 17 种有机氯农药和 19 种多氯联苯的方法。在检测土壤样品中的有机氯农药和多氯联苯残留方面，GC-QqQ-MSPMS 相对于气相色谱 P 电子捕获检测器（GC-ECD）和 GC-MS 的选择离子检测（SIM）模式具有非常明显的优势，尤其是在低浓度水平的定性和定量方面。

3.3.3 杨丽莉，母应峰，胡恩宇，王丽媛，《固相萃取-GC/MS法测定水中有机氯农药》，环境监测管理与技术，2008年01期。

建立了固相萃取-气相色谱/质谱联用测定水中痕量六六六、滴滴涕和环氧七氯的方法。

采用 C-18 固相萃取柱富集水样，二氯甲烷/丙酮混合溶剂洗脱，加入氘代菲作为内标，利用气相色谱/质谱联用仪选择离子监测模式检测，内标法定量，定性、定量准确，线性响应良好，干扰小，按采样 1 L 计算，方法检出限为 4.26ng/L~19.2ng/L，RSD 0.4%~6.3%，平均加标回收率 77.7%~118%。

3.3.4 刘静，曾兴宇，烟卫，《固相萃取气相色谱法测定水中氯苯类化合物和有机氯农药》，环境化学，2010年05期。

建立了测定水中氯苯类化合物和有机氯农药的固相萃取-气相色谱方法。

3.3.5 何立志；阳智敏；周春义；《毛细管柱气相色谱法快速测定水中11种痕量氯苯类化合物》，广东化工，2010年11期。

采用毛细管柱气相色谱定量法同时测定水中 11 种痕量氯苯类化合物的方法。石油醚萃取富集水中氯苯类化合物，用电子捕获检测器检测，整个分析过程只需 25min,检出限可达 0.001~0.01μg/L，均都低于 GB/T5750.8-2006，每种化合物的回收率在 80%~105%，相对标准标准偏差在 1.5%~4.5%之间。

4 标准制订的基本原则和技术路线

4.1 标准制订的基本原则

- 1) 环境监测分析方法标准的制定符合《国家环境保护标准制修订工作管理办法》和《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》（HJ 168-2010）的要求。
- 2) 方法的检出限和测定范围应满足相关环保标准和环保工作的要求。
- 3) 制定的方法必须准确可靠，能够满足各项方法特性指标的要求。
- 4) 制定的方法具有普遍适用性、可操作型，易于推广使用。

4.2 标准制订的技术路线

通过查阅中国学术期刊网络出版总库、中国重要会议论全文数据库，检索了国际标准化组织、美国等标准分析方法，确定我国水中有机氯农药和氯苯类化合物标准分析方法的总体思路。技术路线详见图 1。

- 1) 查阅国内外标准。

包括 ISO6468-1996、EPA 8081a、EPA 608、EPA 525.2、EPA 8121，以及样品的预处理方法 EPA 3510c、EPA 3535a。

- 2) 编写开题报告，组织专家论证。

3) 确定方法框架。

根据开题报告会专家意见，确定采用液液萃取或固相萃取预处理方法，气相色谱质谱检测方法。

有机氯农药包括： α -六六六、 γ -六六六、 β -六六六、 δ -六六六、o, p'-DDE、p, p'-DDE、o, p'-DDD、p, p'-DDD、o, p'-DDT、p, p'-DDT、七氯、艾氏剂、外环氧七氯、环氧七氯、硫丹 I、硫丹 II、狄氏剂、异狄氏剂、甲氧滴滴涕、三氯杀螨醇、 α -氯丹、 γ -氯丹、异狄氏剂醛、异狄氏剂酮、硫丹硫酸酯。

氯苯类化合物包括：1,3,5-三氯苯、1,2,4-三氯苯、1,2,3-三氯苯、1,2,4,5-四氯苯、1,2,3,5-四氯苯、1,2,3,4-四氯苯、五氯苯、六氯苯、五氯硝基苯。

4) 按方法框架要求进行条件试验，撰写标准文本草案和编制说明，进行方法验证，形成标准征求意见稿。

5) 征求意见，意见汇总，修改完善文本，形成送审稿。

6) 召开审议会，收集专家意见，形成标准报批稿。

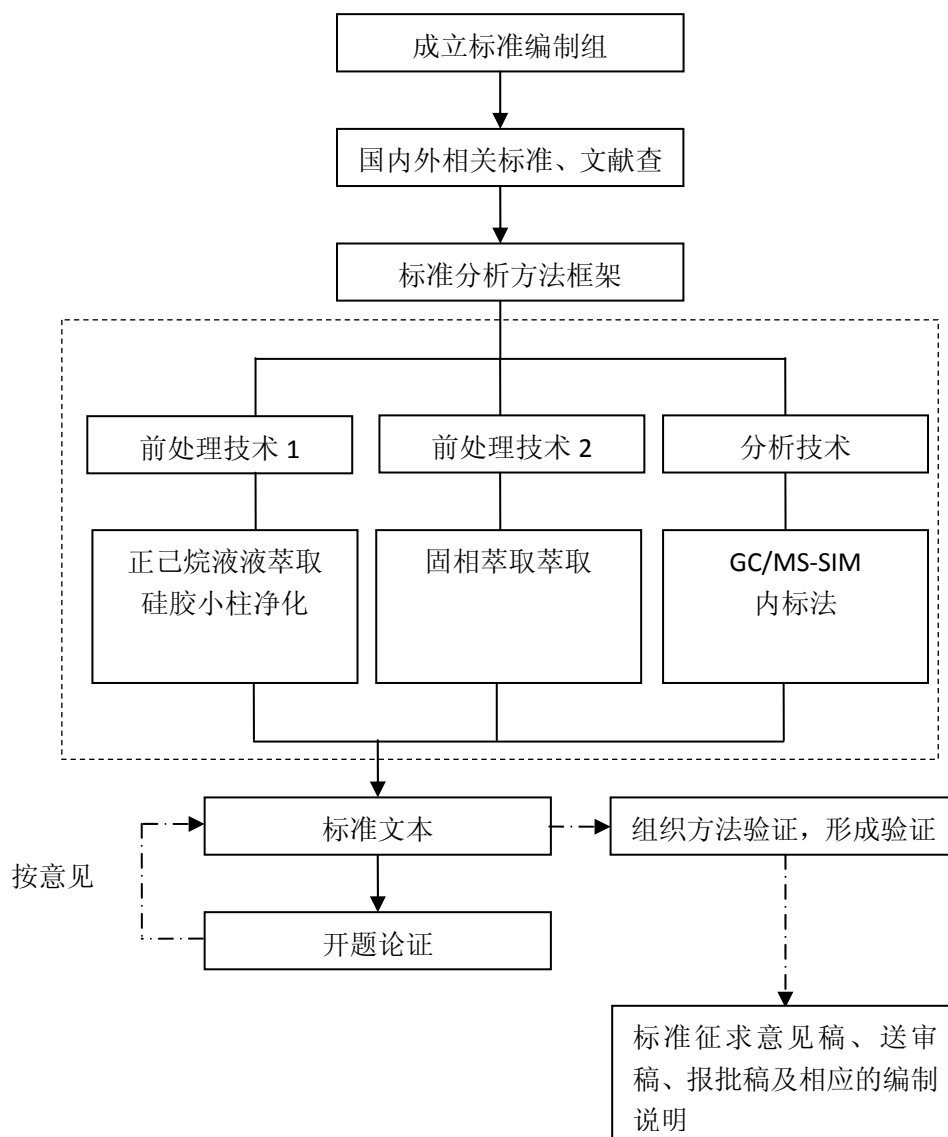


图 1 制订本标准的技术路线图

5 方法研究报告

5.1 方法研究的目标

5.1.1 方法研究的目的

建立适用于地表水、地下水、海水、生活污水、工业废水中有机氯农药和氯苯类化合物测定的液液萃取或固相萃取/气相色谱-质谱方法。

5.1.2 方法拟达到的方法特性指标

方法检出限、测定下限、精密度、准确度等指标。

5.2 方法原理

采用液液萃取或固相萃取方法,萃取出水中有机氯农药和氯苯类化合物,萃取液经脱水、浓缩、净化、定容后经气相色谱质谱仪分离、检测。根据保留时间、碎片离子质荷比及不同离子丰度比定性,内标法定量。

5.3 目标化合物的确定

2008 年 1 月,原国家环境保护总局公布了《关于下达 2008 年国家环境保护标准制修订项目计划的通知》(环办函[2008]44 号),下达了编制《水质 有机氯农药和氯苯类化合物的测定 液液萃取或固相萃取/气相色谱-质谱法》(转化 ISO6468-1996)的项目计划,拟定的目标化合物与 ISO 6468 相一致,包括:1,2,4-三氯苯,1,2,3,4-四氯苯,五氯苯,五氯硝基苯,六氯苯, α -六六六, β -六六六, γ -六六六, δ -六六六, ϵ -六六六,环氧七氯,艾氏剂,外环氧七氯, α -硫丹, β -硫丹,狄氏剂,异狄氏剂,甲氧滴滴涕,PCB101,PCB153,PCB138,PCB180,o,p'-DDE,p,p'-DDE,o,p'-DDT,p,p'-DDT,p,p'-TDE 等 27 种目标化合物。

由于已有“水质多氯联苯的测定”的标准制修订计划,故删除了目标化合物多氯联苯的测定;同时,由于 ISO 6468 方法中涉及的氯苯类仅包含 5 中氯苯类化合物的测定,而《集中式生活饮用水地表水源地特定项目标准限值》中规定了所有氯苯类化合物的标准限值,因此有必要将其他氯苯类化合物纳入本标准的制修订范围。

本标准编制组查阅了已经颁布的《有机氯类农药工业水污染物排放标准》(征求意见稿),对同属于有机氯农药的三氯杀螨醇规定了相应的排放标准,为更好满足环境保护工作的需要,有必要对三氯杀螨醇的测定方法进行规范。

异狄氏剂在环境中性质不稳定,在一定条件下易降解为异狄氏剂醛和异狄氏剂酮; α -硫丹, β -硫丹,硫丹硫酸酯合称总硫丹;氯丹为我国大量生产和使用的一种有机氯农药,对环境危害较大。

因此,基于以上原因,在 2010 年 1 月 27 日召开的专家论证委员会上,根据与会专家的建议,将标准名称更改为《水质 有机氯农药和氯苯类化合物的测定 气相色谱质谱法》,删除了多氯联苯的测定,增加了氯苯类化合物测定的种类,并将“异狄氏剂醛、异狄氏剂酮、硫丹硫酸酯、 α -氯丹、 β -氯丹、三氯杀螨醇”纳入了本标准的制修订范围。

5.4 试剂和材料

5.4.1 液液萃取所使用的溶剂的选择

本标准编制组在优化液液萃取方法条件时，对比了正己烷和二氯甲烷的萃取效率，结果表明：正己烷的萃取效率略优于二氯甲烷，见表 2。本标准编制组确定以正己烷作为液液萃取的溶剂。

表 2 正己烷二氯甲烷萃取效率对比

目标化合物	加标回收率 (%)	
	正己烷	二氯甲烷
1,2,3-三氯苯	78.5	73.4
甲体六六六	85.8	82.9
七氯	96.3	95.7
外环氧七氯	96.3	95.2
α -氯丹	93.1	94.4
o,p-DDD	97.6	94.5
p,p'-DDT	92.1	88.6
甲氧滴滴涕	106.7	111.3
异狄氏剂酮	98.9	99.1

注：（1）为减小随机因素造成数据的变化和波动，本标准编制组进行的所有的对比试验，均采用平行测定 3 次取平均值的方法进行比较；（2）在进行对比时，没有列出全部化合物的测试结果，仅选取部分化合物进行比较。

5.4.2 固相萃取洗脱溶剂的选择

本标准编制组在优化固相萃取的方法条件时，进行了分步洗脱，对比了甲醇、乙酸乙酯、二氯甲烷和正己烷四种不同溶剂的洗脱强度，结果见表 3。结果表明：甲醇仅能够洗脱一部分六六六；乙酸乙酯能够洗脱全部的目标化合物，但回收率较低；二氯甲烷有足够的洗脱强度，经二氯甲烷洗脱后，再用正己烷洗脱，仅能检测出极微量的有机氯农药（用正己烷洗脱时，其他未检出的目标化合物未在表中列出）。

因而，本标准编制组确定采用“乙酸乙酯-二氯甲烷”的洗脱体系。

表 3 四种溶剂分步洗脱加标回收情况

目标化合物	回收率 (%)			
	1: 甲醇	2: 乙酸乙酯	3: 二氯甲烷	4: 正己烷
1,2,3-三氯苯	3.1	4.6	20.9	0.0
甲体六六六	14.6	30.4	47.2	0.0
七氯	0.0	23.5	55.9	0.7
外环氧七氯	0.0	33.2	62.7	0.4
α -氯丹	0.0	10.7	47.5	0.0
o,p-DDD	0.0	30.3	57.2	0.0
p,p'-DDT	0.0	21.6	50.4	0.0
甲氧滴滴涕	0.0	43.7	78.9	1.4
异狄氏剂酮	0.0	44.8	52.7	0.0

5.4.3 固相萃取小柱的选择

本标准编制组使用不同厂家生产的三种固相萃取小柱进行对比试验，分别为：Waters Sep-Pak C-18、Varian Bond Elute Plexa、Waters Oasis HLB，在柱上直接加入目标化合物标准溶液，静置 1h 后，按照标准方法中的洗脱步骤进行洗脱，结果表明：不同类型固相萃取小柱的加标回收率相差较大。造成加标回收率较低的原因有：（1）固相萃取小柱的填料极性不适合，对目标化合物的吸附能力-洗脱能力不匹配；（2）在上样过程中，因上样体积过大或目标化合物的含量过高造成“穿透”。

本标准编制组进行了穿透体积和固相萃取小柱的柱容量测试试验，结果表明：当取样体积为 2000ml、萃取的有机氯农药和氯苯类化合物的总量为 0.17mg（对应的浓度为标准曲线最高点浓度的 5 倍）时，没有发生穿透现象。但当取样体积为 2000ml 时，每个样品的上样时间长达 200min，本标准编制组综合考量了目前国内各化合物的质量标准和排放标准，以及方法的适用性，最终选择固相萃取方法的取样量为 200ml。

试验结果表明：以 C-18 为填料的固相萃取小柱在萃取有机氯农药和氯苯类化合物时，效果更好，见表 4。

表 4 不同固相萃取小柱萃取效率对比

目标化合物	回收率（%）		
	Waters Sep-Pak C-18	Varian Bond Elute Plexa	Waters Oasis HLB
1,3,5-三氯苯	42.5	14.5	25.6
1,2,4-三氯苯	65.7	28.9	45.4
1,2,3-三氯苯	62.9	30.1	44.3
1,2,4,5-四氯苯	50.4	29.5	46.1
1,2,3,5-四氯苯	61.5	40.3	52.6
1,2,3,4-四氯苯	68.6	38.9	42.5
五氯苯	54.3	43.2	43.1
六氯苯	81.1	45.6	58.7
甲体六六六	91.2	89.6	85.6
五氯硝基苯	83.2	86.9	84.2
丙体六六六	91.9	90.5	93.7

目标化合物	回收率 (%)		
	Waters Sep-Pak C-18	Varian Bond Elute Plexa	Waters Oasis HLB
乙体六六六	95.4	87.7	90.5
七氯	79.8	74.5	73.5
丁体六六六	94.1	91.8	94.2
艾氏剂	52.7	38.6	41.2
三氯杀螨醇	76.4	77.1	71.2
外环氧七氯	94.2	93.1	90.5
环氧七氯	86.9	84.5	87.2
γ -氯丹	57.7	40.1	46.4
o,p'-DDE	90.4	83.8	76.7
α -氯丹	56.5	38.2	37.9
硫丹 1	91.2	92.3	90.4
p,p'-DDE	78.7	79.9	73.4
狄氏剂	88.7	87.6	86.3
o,p'-DDD	87.3	85.5	90.6
异狄氏剂	114.8	120.4	136.7
p,p'-DDD	72.4	75.4	81.4
o,p'-DDT	75.1	72.4	78.2
硫丹 2	90.0	83.6	86.2
p,p'-DDT	83.4	78.1	81.5
异狄氏剂醛	89.5	88.0	84.7
硫丹硫酸酯	92.7	91.3	95.5
甲氧滴滴涕	109.6	114.2	125.2
异狄氏剂酮	98.1	95.4	99.8

5.5 样品的采集和保存

5.5.1 样品的采集和保存

样品的采集和保存主要依据 ISO6468-1996 方法：用具有玻璃塞的棕色磨口瓶或具有聚

四氟乙烯衬垫的棕色螺口玻璃瓶采集样品。样品采集后立即用盐酸溶液调节 pH 至 5~7.5 (如果需测定硫丹, 应调节 pH<2), 4℃下保存, 24h 内完成萃取。

样品的酸碱度对于有机氯农药和氯苯类化合物的测定有至关重要的影响, 本标准编制组对比了酸性、中性、碱性条件下, 以及在各自条件下保存时间长短对加标回收率的影响, 试验结果表明: (1) 碱性条件下, 部分目标化合物的回收率比中性和酸性条件下的回收率偏低, 并随着保存时间的延长, 回收率逐步降低; 特别是硫丹 1 和硫丹 2 在碱性条件下回收率明显较低, 保存 3 小时后, 回收率降为 0; (2) 中性条件下各目标化合物的加标回收率与酸性条件下的加标回收率大致相当。具体结果见表 5 和表 6。

表 5 碱性条件下 (pH≈10) 硫丹加标回收率随保存时间长短变化情况 (固相萃取)

目标化合物	回收率 (%)			
	即时萃取	1 小时后萃取	2 小时后萃取	3 小时后萃取
硫丹 1	96.7	49.6	18.4	0.0
硫丹 2	92.4	37.6	0.0	0.0

表 6 不同酸碱度条件下目标化合物加标回收率对比表 (固相萃取)

目标化合物	回收率 (%)		
	pH≤5	5<pH<9	pH≥9
1,2,3-三氯苯	75.5	76.7	73.6
甲体六六六	89.8	88.1	84.4
七氯	78.9	80.1	73.4
外环氧七氯	94.4	92.3	80.8
α-氯丹	60.8	58.7	52.1
o,p-DDD	90.4	87.6	88.5
p,p'-DDT	81.7	80.2	77.5
甲氧滴滴涕	119.2	122.3	127.2
异狄氏剂酮	98.6	96.7	98.1

试验结果与 ISO6468-1996 方法的样品采集和保存相吻合。

5.5.2 海水样品的分析

在样品中加入氯化钠的目的和作用: (1) 减轻液液萃取时, 因样品的基质较为复杂造成的乳化现象; (2) 增强有机物在水样中的“盐析效应”, 从而提高有机溶剂的萃取效率。

因此, 对于含盐量较高的海水样品, 可适当减少氯化钠的添加量或不加。

5.6 试样的制备

5.6.1 液液萃取方法试样的制备试验

本标准编制组进行了分步萃取的萃取效率对比。试验结果表明：15ml 正己烷萃取一次即可达到较好的萃取效果，见表 7。

表 7 分步萃取的萃取效率对比表

目标化合物	回收率 (%)	
	第一次萃取	第二次萃取
1,2,3-三氯苯	76.8	1.2
甲体六六六	82.4	0.9
七氯	87.5	2.7
外环氧七氯	94.5	0.3
α -氯丹	90.7	0.0
o,p-DDD	94.1	1.1
p,p'-DDT	92.6	0.7
甲氧滴滴涕	109.4	0.0
异狄氏剂酮	98.5	0.0

因此，本标准编制组对 ISO 6468 方法的液液萃取步骤进行了优化，减少了萃取的次数，减少了大量萃取溶剂的使用。

5.6.2 固相萃取方法试样的制备试验

本标准编制组通过试验发现：采用固相萃取方法时，在样品中加入适量的甲醇，能够提高目标化合物的加标回收率。本标准编制组验证了加入不同体积百分比含量甲醇，对目标化合物加标回收率的影响，结果表明：当在样品中加入 10%甲醇时，目标化合物的加标回收率更为理想，见图 2。

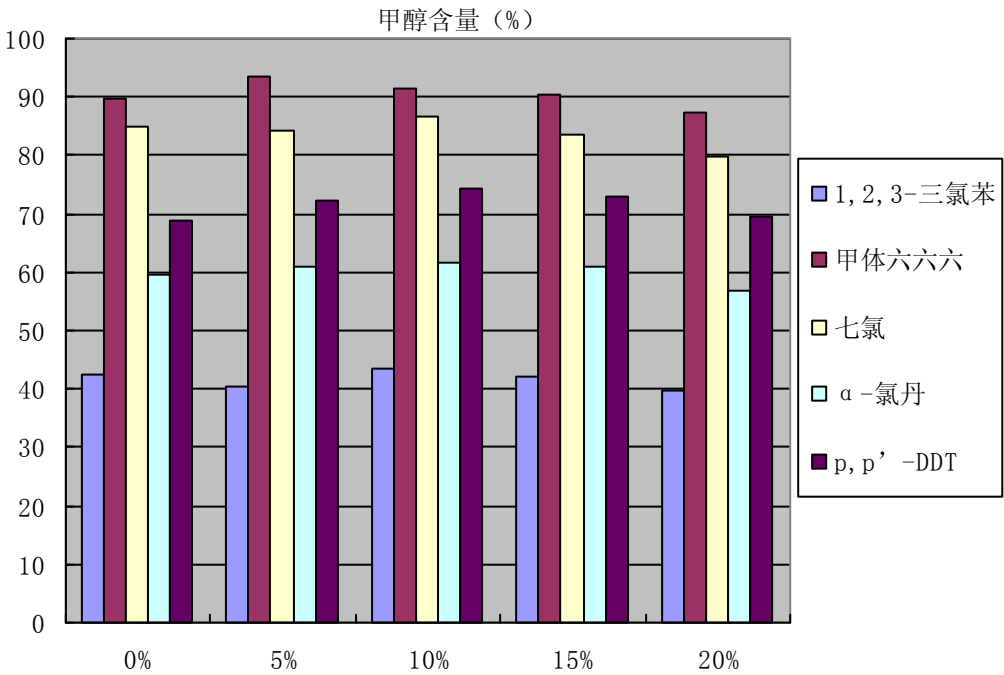


图 2 目标化合物加标回收率随甲醇含量不同变化图

5.7 样品的净化

ISO 6468 方法采用的净化方法包括：（1）氧化铝-氧化铝/硝酸银净化；（2）硅胶净化。本标准编制组对比了硅胶净化和 Florisil 硅藻土净化两种净化方法。试验结果表明，对于生活污水，两者的净化效果相当。

硅胶净化小柱的制备方法：（1）选择尺寸为 6ml 的空固相萃取小柱，下方临时用橡胶帽堵住；（2）加入适量的萃取溶剂正己烷；（3）加入 1g 硅胶（粒径 $63\mu\text{m}$ - $200\mu\text{m}$ ）；（4）剧烈震荡该小柱或用洗耳球加压，使硅胶压实，去除气泡；（5）取下橡胶帽，排出溶剂；（6）重复一次该过程，排出溶剂后供净化使用。

Florisil 硅藻土净化小柱可使用市售成品（使用前于 130°C 下活化过夜），也可按照下述方法制备：（1）选择尺寸为 6ml 的空固相萃取小柱，下方临时用橡胶塞堵住；（2）加入适量的萃取溶剂正己烷；（3）加入 500mg 的 Florisil 硅藻土（粒径 $40\mu\text{m}$ ）；（4）剧烈震荡该小柱或用洗耳球加压，使硅藻土压实，去除气泡；（5）取下橡胶帽，排出溶剂；（6）重复一次该过程，排出溶剂后供净化使用。

5.8 色谱参数的设置和优化

5.8.1 色谱条件的选择依据

本标准编制组在目标化合物确定以后，查阅了国内外已有的相关标准，并进行了色谱条件的拟定、摸索和优化试验。根据各种目标化合物自身的理化性质（主要包括：沸点、极性、溶解度等），选择合适的设备和色谱分析条件。

但由于各个实验室或分析机构的条件都不尽相同，在分析目标化合物时，不同品牌设备（例如：色谱柱、气相色谱仪、检测器等）的性能之间难免存在差异，因此，本标准中的色谱参数设置仅为推荐的条件，任何实验室或分析机构如果对色谱条件的适当修改，只要能够满足本标准的各项方法特性指标要求，应当可以被接受。

以上所述修改仅对于色谱条件的设定而言，使用本标准进行样品分析时，“样品的采集和保存、样品的制备”等其他方法内容应与本标准相一致。

5.8.2 色谱条件的优化

由于一部分目标化合物在高温下易分解，因而进样口温度设定不宜过高，经试验以 250°C 为宜，见表 8。

表 8 进样口温度设置对部分目标化合物的影响（标准值为 100.0 μg/L）

目标化合物	同一标准物质进样时与曲线点的相对误差（%）		
	250℃	280℃	300℃
艾氏剂	-0.59	-0.91	-1.68
异狄氏剂	0.41	-0.37	-2.04
o,p'-DDT	-0.45	-0.41	-0.77
p,p'-DDT	-0.95	-0.87	-2.59

所使用的衬管应优先选用不填玻璃毛的不分流衬管，可以减少暴露的活性点，从而略微降低滴滴涕和异狄氏剂的降解率；

样品分析前应检查整个色谱质谱系统的性能和稳定性。

当滴滴涕和异狄氏剂降解率大于方法规定的范围时，表明系统受到了污染，应及时进行维护。维护的方法包括：更换进样口衬管、截去色谱柱的前端部分（不小于 30cm）等。试验结果表明：截去色谱柱前端（至少 30cm）效果更为显著。如果条件许可，应在色谱柱前加接一段保护柱。

5.9 方法检出限及测定下限

按照《水质 有机氯农药和氯苯类化合物的测定 气相色谱-质谱法》样品分析的全部步骤，以产生仪器信噪比 2~5 倍响应值所对应浓度（含量）的样品进行重复 7 次平行测定，计算测定结果的标准偏差，按照公式（1）计算方法检出限。

$$MDL = t_{(n-1,0.99)} \times S \quad (1)$$

式中：

MDL——方法检出限；

n——样品平行测定的次数；

t——自由度为 n-1，置信度为 99%时的 t 分布（单侧）；

S——n 次平行测定的标准偏差。

其中，当自由度为 n-1，置信度为 99%时的 t 值可参考表 9 取值。

表 2 t 值表

平行测定次数（n）	自由度（n-1）	t _(n-1,0.99)
7	6	3.143
8	7	2.998
9	8	2.896
10	9	2.821
11	10	2.764

16	15	2.602
21	20	2.528

如果样品的浓度（含量）超过计算出的方法检出限 10 倍，或者样品浓度（含量）低于计算出的方法检出限，则都需要调整样品浓度重新进行测定。

液液萃取：配制含各目标化合物浓度为 0.250µg/L 的纯水加标样品，完全按照方法中规定的分析步骤，平行测定 7 次。

固相萃取：配制含各目标化合物浓度为 0.125µg/L 的纯水加标样品，完全按照方法中规定的分析步骤，平行测定 7 次，结果见表 10。

表 3 方法检出限、测定下限表

单位：µg/L

目标化合物	液液萃取		固相萃取	
	取样量为 100ml		取样量为 200ml	
	方法检出限	测定下限	方法检出限	测定下限
1,3,5-三氯苯	0.035	0.140	0.011	0.044
1,2,4-三氯苯	0.036	0.144	0.012	0.048
1,2,3-三氯苯	0.047	0.188	0.011	0.044
1,2,4,5-四氯苯	0.044	0.176	0.015	0.06
1,2,3,5-四氯苯	0.038	0.152	0.014	0.056
1,2,3,4-四氯苯	0.047	0.188	0.014	0.056
五氯苯	0.041	0.164	0.012	0.048
六氯苯	0.042	0.168	0.018	0.072
甲体六六六	0.035	0.140	0.019	0.076
五氯硝基苯	0.023	0.092	0.021	0.084
丙体六六六	0.032	0.128	0.018	0.072
乙体六六六	0.025	0.100	0.023	0.092
七氯	0.037	0.148	0.020	0.080
丁体六六六	0.028	0.112	0.021	0.084
艾氏剂	0.035	0.140	0.018	0.072
三氯杀螨醇	0.037	0.148	0.019	0.076
外环氧七氯	0.029	0.116	0.016	0.064

目标化合物	液液萃取 取样量为 100ml		固相萃取 取样量为 200ml	
	方法检出限	测定下限	方法检出限	测定下限
环氧七氯	0.027	0.108	0.022	0.088
γ -氯丹	0.034	0.136	0.018	0.072
o,p'-DDE	0.037	0.148	0.017	0.068
α -氯丹	0.028	0.112	0.019	0.076
硫丹 1	0.025	0.100	0.021	0.084
p,p'-DDE	0.039	0.156	0.016	0.064
狄氏剂	0.030	0.120	0.019	0.076
o,p-DDD	0.029	0.116	0.020	0.080
异狄氏剂	0.043	0.172	0.026	0.104
p,p'-DDD	0.033	0.132	0.025	0.100
o,p'-DDT	0.038	0.152	0.031	0.124
硫丹 2	0.027	0.108	0.027	0.108
p,p'-DDT	0.023	0.092	0.017	0.068
异狄氏剂醛	0.022	0.088	0.022	0.088
硫丹硫酸酯	0.028	0.112	0.021	0.084
甲氧滴滴涕	0.024	0.096	0.038	0.152
异狄氏剂酮	0.018	0.072	0.023	0.092

5.10 精密度和准确度

5.10.1 精密度试验（液液萃取）

配制含各目标化合物浓度分别为 0.500 μ g/L；2.00 μ g/L；8.00 μ g/L 的样品，各平行测定 6 次，结果见表 11。

表 4 液液萃取精密度表

化合物名称	浓度（含量）1		浓度（含量）2		浓度（含量）3	
	平均值	RSD（%）	平均值	RSD（%）	平均值	RSD（%）
1,3,5-三氯苯	0.366	2.9	1.50	3.5	5.83	1.7

化合物名称	浓度（含量）1		浓度（含量）2		浓度（含量）3	
	平均值	RSD（%）	平均值	RSD（%）	平均值	RSD（%）
1,2,4-三氯苯	0.374	3.6	1.55	3.3	5.89	1.6
1,2,3-三氯苯	0.377	3.8	1.56	4.2	6.01	1.3
1,2,4,5-四氯苯	0.420	3.2	1.75	3.7	7.07	1.4
1,2,3,5-四氯苯	0.429	2.1	1.81	3.6	7.23	2.1
1,2,3,4-四氯苯	0.441	2.8	1.80	4.4	7.17	2.2
五氯苯	0.469	2.7	1.90	3.3	7.69	1.9
六氯苯	0.529	2.5	2.02	2.8	7.96	0.9
甲体六六六	0.382	4.8	1.91	3.7	6.66	3.0
五氯硝基苯	0.507	4.4	2.05	3.8	8.01	1.2
丙体六六六	0.364	6.0	1.75	4.7	6.63	2.6
乙体六六六	0.365	4.2	1.87	4.2	6.68	3.1
七氯	0.390	4.8	1.99	3.2	7.10	2.2
丁体六六六	0.437	7.1	1.77	4.0	6.55	3.3
艾氏剂	0.457	4.5	1.87	3.2	7.12	3.5
三氯杀螨醇	0.528	6.1	2.19	2.8	8.30	2.1
外环氧七氯	0.540	3.5	2.08	2.8	7.80	2.7
环氧七氯	0.513	5.0	2.04	3.2	7.84	3.3
γ -氯丹	0.475	6.3	2.20	3.7	7.46	3.2
o,p'-DDE	0.494	4.1	1.91	5.3	7.69	3.8
α -氯丹	0.487	4.5	1.73	4.0	7.51	3.1
硫丹 1	0.476	4.0	1.85	3.9	7.21	2.9
p,p'-DDE	0.480	5.6	1.76	3.1	7.27	2.8
狄氏剂	0.464	6.1	1.82	2.9	7.80	3.2
o,p'-DDD	0.473	5.9	1.80	3.0	7.59	2.7
异狄氏剂	0.451	6.3	1.98	3.1	5.88	3.4
p,p'-DDD	0.483	5.7	1.85	2.7	7.28	3.9
o,p'-DDT	0.434	8.8	1.78	3.7	6.94	3.8

化合物名称	浓度（含量）1		浓度（含量）2		浓度（含量）3	
	平均值	RSD（%）	平均值	RSD（%）	平均值	RSD（%）
硫丹 2	0.468	5.5	1.76	3.5	6.63	3.9
p,p'-DDT	0.475	4.9	1.78	3.4	7.39	3.8
异狄氏剂醛	0.508	4.0	1.72	2.4	7.33	4.2
硫丹硫酸酯	0.473	5.0	1.76	3.4	7.61	2.9
甲氧滴滴涕	0.463	7.1	1.84	3.1	8.26	3.2
异狄氏剂酮	0.468	7.7	1.84	2.6	8.08	2.6

5.10.2 精密度试验（固相萃取）

配制含各目标化合物浓度分别为 0.250μg/L；1.00μg/L；4.00μg/L 的样品，各平行测定 6 次，结果见表 12。

表 5 固相萃取精密度表

化合物名称	浓度（含量）1		浓度（含量）2		浓度（含量）3	
	平均值	RSD（%）	平均值	RSD（%）	平均值	RSD（%）
1,3,5-三氯苯	0.107	8.4	0.412	3.5	1.64	3.3
1,2,4-三氯苯	0.163	6.3	0.639	3.5	2.57	5.7
1,2,3-三氯苯	0.152	7.4	0.616	4.6	2.31	4.2
1,2,4,5-四氯苯	0.124	5.5	0.511	2.5	2.03	4.1
1,2,3,5-四氯苯	0.151	5.9	0.589	3.9	2.28	3.7
1,2,3,4-四氯苯	0.162	5.4	0.623	3.0	2.53	2.2
五氯苯	0.135	6.2	0.552	3.5	2.17	3.4
六氯苯	0.197	4.4	0.815	2.3	3.39	3.3
甲体六六六	0.211	2.2	0.901	2.3	3.55	2.4
五氯硝基苯	0.199	5.3	0.787	2.1	3.43	3.3
丙体六六六	0.213	4.9	0.904	2.2	3.40	3.9
乙体六六六	0.214	5.1	0.912	3.0	3.73	2.6
七氯	0.177	3.4	0.743	1.6	2.85	2.9
丁体六六六	0.229	3.2	1.031	6.7	3.67	2.1
艾氏剂	0.123	6.2	0.432	3.2	1.96	5.0
三氯杀螨醇	0.202	7.3	0.757	1.6	2.69	2.4

化合物名称	浓度（含量）1		浓度（含量）2		浓度（含量）3	
	平均值	RSD（%）	平均值	RSD（%）	平均值	RSD（%）
外环氧七氯	0.205	3.3	0.886	2.3	3.98	2.7
环氧七氯	0.208	5.5	0.862	2.4	3.76	2.0
γ -氯丹	0.136	3.7	0.584	3.0	1.99	4.7
o,p'-DDE	0.194	5.5	0.888	3.2	3.81	1.9
α -氯丹	0.159	6.1	0.727	6.5	2.89	4.0
硫丹 1	0.203	4.9	0.894	2.1	3.58	5.0
p,p'-DDE	0.165	4.5	0.787	2.2	2.91	3.8
狄氏剂	0.211	3.5	0.816	1.9	3.37	4.8
o,p-DDD	0.195	6.7	0.798	3.1	3.33	2.3
异狄氏剂	0.225	6.4	1.056	6.0	4.40	2.4
p,p'-DDD	0.199	5.2	0.889	1.9	3.16	4.8
o,p'-DDT	0.192	4.0	0.790	5.1	2.97	4.7
硫丹 2	0.200	3.5	0.827	1.4	3.13	2.2
p,p'-DDT	0.176	6.1	0.763	2.6	3.02	3.2
异狄氏剂醛	0.199	4.2	0.858	2.6	3.70	2.8
硫丹硫酸酯	0.222	4.5	0.887	2.8	3.42	3.1
甲氧滴滴涕	0.243	5.7	1.27	6.3	4.36	4.3
异狄氏剂酮	0.228	4.5	0.901	1.3	3.78	4.4

5.10.3 准确度试验（液液萃取）

配制含各目标化合物浓度分别为 0.500 μ g/L、2.00 μ g/L、8.00 μ g/L 的不同基体的加标样品，完全按照方法中规定的分析步骤，各平行测定 6 次，结果见表 13。

表 6 液液萃取方法实际样品加标回收试验数据表

化合物名称	生活污水		工业废水		海水	
	平均值	回收率（%）	平均值	回收率（%）	平均值	回收率（%）
1,3,5-三氯苯	0.385	77.0	1.56	78.1	6.18	77.3
1,2,4-三氯苯	0.375	75.0	1.58	78.8	6.36	79.5
1,2,3-三氯苯	0.380	76.0	1.62	80.8	6.22	77.8
1,2,4,5-四氯苯	0.433	86.5	1.64	82.1	6.90	86.3

化合物名称	生活污水		工业废水		海水	
	平均值	回收率 (%)	平均值	回收率 (%)	平均值	回收率 (%)
1,2,3,5-四氯苯	0.427	85.5	1.81	90.4	7.34	91.8
1,2,3,4-四氯苯	0.437	87.5	1.83	91.6	7.10	88.8
五氯苯	0.455	91.0	1.85	92.5	7.50	93.8
六氯苯	0.492	98.5	2.02	101.1	7.68	96.0
甲体六六六	0.395	79.0	1.60	80.0	6.68	83.5
五氯硝基苯	0.527	105.5	2.18	109	8.26	103.3
丙体六六六	0.423	84.6	1.62	81.0	6.63	82.9
乙体六六六	0.419	83.8	1.58	79.0	6.88	86.0
七氯	0.446	89.2	1.67	83.5	7.10	88.8
丁体六六六	0.427	85.4	1.61	80.5	6.69	83.6
艾氏剂	0.451	90.2	1.76	88.0	7.49	93.6
三氯杀螨醇	0.544	108.8	2.27	113.5	8.96	98.1
外环氧七氯	0.455	91.0	1.86	93.0	7.90	98.8
环氧七氯	0.443	88.6	1.82	91.0	7.69	96.1
γ -氯丹	0.447	89.4	1.85	92.5	8.62	96.1
o,p'-DDE	0.451	90.2	1.87	93.5	7.24	90.5
α -氯丹	0.448	89.6	1.85	92.5	8.26	91.7
硫丹 1	0.426	85.2	1.73	86.5	7.16	89.5
p,p'-DDE	0.448	89.6	1.82	91.0	6.99	87.4
狄氏剂	0.479	95.8	2.04	102	7.38	92.3
o,p'-DDD	0.455	91.0	1.91	95.5	7.34	91.8
异狄氏剂	0.392	78.4	1.6	80.0	6.19	77.4
p,p'-DDD	0.454	90.8	1.78	89.0	7.31	91.4
o,p'-DDT	0.515	103	2.04	102	8.53	106.6
硫丹 2	0.491	98.2	1.93	96.5	7.40	92.5
p,p'-DDT	0.510	102	1.86	93.0	7.08	88.5
异狄氏剂醛	0.461	92.2	1.90	95.0	8.32	92.4

化合物名称	生活污水		工业废水		海水	
	平均值	回收率 (%)	平均值	回收率 (%)	平均值	回收率 (%)
硫丹硫酸酯	0.498	99.6	1.97	98.5	8.61	95.2
甲氧滴滴涕	0.529	105.8	2.24	112	7.78	97.3
异狄氏剂酮	0.483	96.6	1.94	97.0	9.08	101.4

5.10.4 准确度试验（固相萃取）

配制含各目标化合物浓度分别为 0.250μg/L、1.00μg/L、4.00μg/L 的不同基体的加标样品，完全按照方法中规定的分析步骤，各平行测定 6 次，结果见表 14。

表 7 固相萃取方法实际样品加标回收试验数据表

化合物名称	生活污水		工业废水		海水	
	平均值	回收率 (%)	平均值	回收率 (%)	平均值	回收率 (%)
1,3,5-三氯苯	0.111	44.5	0.396	39.6	1.49	37.2
1,2,4-三氯苯	0.167	66.7	0.654	65.4	2.28	57.1
1,2,3-三氯苯	0.161	64.3	0.678	67.8	2.36	59.1
1,2,4,5-四氯苯	0.127	50.9	0.487	48.7	1.90	47.6
1,2,3,5-四氯苯	0.147	58.7	0.546	54.6	2.12	52.9
1,2,3,4-四氯苯	0.169	67.4	0.649	64.9	2.43	60.7
五氯苯	0.139	55.6	0.532	53.2	1.99	49.7
六氯苯	0.197	79.0	0.780	78.0	3.31	82.5
甲体六六六	0.224	89.6	0.88	88.0	3.56	89.0
五氯硝基苯	0.195	78.0	0.788	78.8	3.34	83.5
丙体六六六	0.236	94.4	0.915	91.5	3.62	90.5
乙体六六六	0.245	98.0	0.934	93.4	3.77	94.3
七氯	0.202	80.8	0.779	77.9	3.02	75.5
丁体六六六	0.220	88.0	0.886	88.6	3.73	93.3
艾氏剂	0.124	49.6	0.534	53.4	1.98	49.5
三氯杀螨醇	0.192	76.8	0.777	77.7	3.75	81.7
外环氧七氯	0.243	97.2	0.946	94.6	3.26	81.5

化合物名称	生活污水		工业废水		海水	
	平均值	回收率 (%)	平均值	回收率 (%)	平均值	回收率 (%)
环氧七氯	0.239	95.6	0.875	87.5	3.37	84.3
γ-氯丹	0.152	60.8	0.592	59.2	2.76	63.7
o,p'-DDE	0.232	92.8	0.913	91.3	3.90	97.5
α-氯丹	0.148	59.2	0.586	58.6	2.77	63.5
硫丹 1	0.245	98.0	0.916	91.6	3.70	92.5
p,p'-DDE	0.177	70.8	0.724	72.4	3.24	81.0
狄氏剂	0.216	86.4	0.900	90.0	3.49	87.3
o,p'-DDD	0.235	94.0	0.896	89.6	3.87	96.8
异狄氏剂	0.285	114	1.342	134.2	4.77	119.3
p,p'-DDD	0.190	76.0	0.709	70.9	2.88	72.0
o,p'-DDT	0.179	71.6	0.778	77.8	2.89	72.3
硫丹 2	0.233	93.2	0.896	89.6	3.89	97.3
p,p'-DDT	0.197	78.8	0.802	80.2	3.37	84.3
异狄氏剂醛	0.226	90.4	0.903	90.3	3.96	87.0
硫丹硫酸酯	0.221	88.4	0.954	95.4	4.22	93.1
甲氧滴滴涕	0.279	111.6	1.208	120.8	4.44	111
异狄氏剂酮	0.241	96.4	0.982	98.2	4.39	97.6

5.11 结果计算与表示

5.11.1 样品中有机氯农药和氯苯类化合物浓度 (μg/L) 计算

样品在测定前加入规定浓度的内标，通过校准曲线并根据公式（2）计算实际样品浓度 ρ 。

$$\rho_i = \frac{\rho_{is} \times V}{V_s} \quad (2)$$

式中：

ρ_i ——样品中有机氯农药或氯苯类化合物的浓度，μg/L；

ρ_{is} ——根据标准曲线查得的有机氯农药和氯苯类化合物的浓度， $\mu\text{g/L}$ ；

V ——样品浓缩后的体积， ml ；

V_s ——水样体积， ml 。

5.11.2 结果表示

计算结果保留三位有效数字。

5.12 质量保证和质量控制

5.12.1 仪器的性能检测

气相色谱-质谱联机经过全氟三丁胺自动调谐，使其分辨率和灵敏度达到最佳匹配。

样品分析前及每运行 12 小时，注入 50ng DFTPP、1ng p,p'-DDT、1ng 异狄氏剂，DFTPP 的离子丰度符合下表的要求。

表 8 DFTPP 关键离子及离子丰度评价

质量离子 m/z	丰度评价	质量离子 m/z	丰度评价
51	强度为 198 碎片的 30-60%	199	强度为 198 碎片的 5-9%
68	强度小于 69 碎片的 2%	275	强度为 198 碎片的 10-30%
70	强度小于 69 碎片的 2%	365	强度大于 198 碎片的 1%
127	强度为 198 碎片的 40-60%	441	存在但不超过 443 碎片的强度
197	强度小于 198 碎片的<1%	442	强度大于 198 碎片的 40%
198	基峰，相对强度 100%	443	强度为 442 碎片的 17-23%

p,p'-DDT 的降解率 $\leq 20\%$ ，DDT 和异狄氏剂的总降解率 $\leq 30\%$ ，否则应对色谱系统进行维护。

5.12.2 空白试验

每分析一批（20 个）样品至少做一个实验室空白，如果化合物有检出，应查明原因。

5.12.3 校准

标准曲线相关系数均应大于 0.995。

利用标准曲线中间浓度点进行标准曲线核查，目标化合物的测定值与期望值间的偏差应在 $\pm 10\%$ 以内，否则分析样品前必要时重新绘制标准曲线。计算 ρ_c 与初始校准曲线 ρ_i 的偏差（%D）。公式如下：

$$D\% = \frac{\rho_c - \rho_i}{\rho_i} \times 100\%$$

式中：

$D\%$ ——校准物的计算浓度与标准浓度的相对偏差；

ρ_i ——校准物的标准浓度；

ρ_c ——用所选择的定量方法测定的该校准物浓度。

5.12.4 平行样测定

每批样品应进行 10% 的平行样品测定，水样平行双样测定结果相对偏差应在 20% 以内。

5.12.5 样品加标回收率测定

每批样品至少做一次加标回收率测定，实际样品加标回收率应在允许的范围内，与本法性能指标相符。

5.12.6 替代回收物测定

5.12.6.1 液液萃取

四氯间二甲苯、十氯联苯的回收率（%）应在 80%~120% 范围内，否则应重新处理样品。

5.12.6.2 固相萃取

四氯间二甲苯的回收率（%）应在 30%~70% 范围内，十氯联苯的回收率（%）应在 60%~100% 范围内，否则应重新处理样品。

5.13 废物处理

实验过程中产生了大量有机废液，应放置于适当的密闭容器中保存，实验结束后，妥善处理。

6 方法验证

6.1 方法验证方案

6.1.1 验证单位及参加验证人员情况

具有实验室资质的 6 家实验室参加了方法验证：江苏省环境监测中心、湖南省环境监测中心、南京市环境监测中心站、无锡市环境监测中心站、苏州市环境监测中心站、常州市环境监测中心站。

参加验证的实验室及人员基本情况、仪器使用情况及试剂使用情况，见附一。

6.1.2 方法验证方案

按照《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》（HJ 168-2010）的规定，组织六家有资质的实验室进行方法验证。根据影响方法的精密度和准确度的主要因素和数理统计学的要求，编制方法验证报告，确定样品类型、含量水平、分析人员、分析设备、分析时间及重复测试次数等，验证单位按照要求完成方法验证报告。

方法检出限、精密度、准确度等结果均按照 HJ168-2010 的规定进行验证，验证结果符合方法特性的要求。

6.2 方法验证过程

通过筛选确定方法验证单位。按照方法验证方案准备实验用品，与验证单位确定验证时间。在方法验证前，参加验证的操作人员应熟悉和掌握方法原理、操作步骤及流程。方法验证过程中所用的试剂和材料、仪器和设备及分析步骤应符合方法相关要求。

方法精密度和准确度统计结果能满足方法特性指标要求。具体的方法验证报告，见附一《方法验证报告》。

7 与开题报告的差异说明

- 1) 将标准的名称改为：《水质 有机氯农药和氯苯类化合物的测定 气相色谱-质谱法》；
- 2) 增加了海水样品的测定；
- 3) 增加了 α -氯丹、 γ -氯丹、三氯杀螨醇、硫丹硫酸酯、异狄氏剂醛和异狄氏剂酮六种目标化合物的测定；
- 4) 删除了多氯联苯项目的测定；
- 5) 增加了气相色谱质谱系统性能检查及如何维护的内容；
- 6) 增加了针对复杂基质样品的样品净化步骤；
- 7) 增加了固相萃取方法条件的试验内容。

8 参考文献

- [1] ISO6468-1996, Water quality-Determination of certain organochlorine insecticides, polychlorinated biphenyls and chlorobenzenes-Gas chromatographic method after liquid-liquid extraction, 1996.12.15
- [2] EPA Method 8081a, Organochlorine Pesticides By Gas Chromatography
- [3] Method 8082, Polychlorinated Biphenyls (PCBs) By Gas Chromatography
- [4] EPA Method 608, Organochlorine Pesticides And PCBs
- [5] 《生活饮用水标准检验方法》(GB/T 5750-2006)
- [6] 圆盘膜萃取、色质联用仪及选择离子法(SIM)定量分析水中有机氯农药, 质谱学报, 2006年04期
- [7] 谢振伟, 杨坪, 任朝辉, 串联四极杆质谱(GC-QqQ-MS/MS)测定土壤中的有机氯农药和多氯联苯, 中国环境监测, 2008年05期
- [8] 王凯雄, 气相色谱-离子阱质谱法测定海洋贝类中多残留有机氯农药、多氯联苯和多环芳

烃，分析化学，2007年11期

[9] 何立志，阳志敏，周春义，毛细管柱气相色谱法快速测定水中11种痕量氯苯类化合物，
广东化工，2010年11期

[10] 姑丽各娜·买买提依明； 海日沙·阿不来提； 阿布力孜·伊米提； 氯苯类化合物检测方法
的研究进展，环境工程，2010年S1期

[11] 刘静； 曾兴宇； 烟卫； 固相萃取气相色谱法测定水中氯苯类化合物和有机氯农药； 环
境化学，2010年05期

附一：

方法验证报告

方法名称：水质 有机氯农药和氯苯类化合物的测定 气相色谱-质谱法

项目主编单位：泰州市环境监测中心站

验证单位：江苏省环境监测中心、湖南省环境监测中心站、南京市环境监测中心站、无锡市环境监测中心站、苏州市环境监测中心站、常州市环境监测中心站

项目负责人及职称：陈军 高级工程师

通讯地址：泰州市人民东路 31 号 电话：0523-86195705

报告编写人及职称：陈军 高级工程师

报告日期：2011 年 03 月 21 日

按照《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》（HJ 168-2010）的规定，组织 6 家有资质的实验室进行方法验证。根据影响方法的精密度和准确度的主要因素和数理统计学的要求，编制方法验证报告。

1 原始测试数据

1.1 实验室基本情况

参加验证的实验室及人员基本情况、仪器使用情况及试剂使用情况，见附表 1-附表 3。

附表 1 参加验证的人员情况登记表

单位	姓名	性别	年龄	职务或职称	所学专业	从事相关分析 工作年限
江苏省环境监测中心	周春宏	男	40	部长/高工	药物分析	18
	赵永刚	男	36	高工	农药分析	14
	张蓓蓓	女	29	助理工程师	药物分析	4
	章勇	男	31	助理工程师	环境监测	8
湖南省环境监测中心站	宋冰冰	女	28	助理工程师	分析化学	1
	甘杰	男	30	助理工程师	分析化学	3
	田耘	男	32	工程师	分析化学	3
苏州市环境监测中心站	顾海东	男	38	高级工程师	环境化学	16
	孙欣阳	男	36	高级工程师	生物化学	14
	秦宏兵	男	37	高级工程师	有机化学	12
南京市环境监测中心站	杨丽莉	女	43	研究员高工	环境监测	19
	胡恩宇	女	33	工程师	环境监测	6
	母应锋	男	32	工程师	环境监测	5
无锡市环境监测中	苏晓燕	女	39	主任/高工	环境工程	16
	沈明	男	32	工程师	环境科学	9

心站	许燕娟	女	31	工程师	环境工程	5
常州市环境监测中心站	戴玄吏	男	35	室主任	环境化学	7
	陈克锋	男	30	工程师	环境工程	3
	张霖之	男	29	助理工程师	环境科学	2

附表 2 仪器使用情况登记表

仪器名称	规格型号	仪器出厂编号	性能状况（计量/校准状态、量程、灵敏度等）	备注
气相色谱质谱仪	Agilent7890A5975C	CN10751035/US20138248	良好	
气相色谱质谱仪	Agilent6890N5973I	CN10408021/US40620422	良好	
气相色谱质谱仪	Agilent6890N5973I	US00025745/US10360341	良好	
气相色谱质谱仪	Agilent7890A5975C	CN10403049/US20462091	良好	
气相色谱质谱仪	Agilent7890A5975C	CN10804118	良好	
气相色谱质谱仪	Agilent6890/5973	US00034816	计量状态良好	

附表 3 使用试剂及溶剂登记表

名称	生产厂家、规格	纯化处理方法	备注
正己烷	CNW，农残级	无	
二氯甲烷	CNW，农残级	无	
乙酸乙酯	CNW，农残级	无	
甲醇	CNW，农残级	无	
丙酮	CNW，农残级	无	

2 方法验证数据汇总

2.1 方法检出限、测定下限汇总结果

按照《水质 有机氯农药的测定 气相色谱法》中样品分析的全部步骤，进行 7 次平行测定。计算 7 次平行测定的标准偏差，计算方法检出限，当自由度为 6，置信度为 99%时，t 值为 3.143。六家实验室对方法检出限和测定下限进行了验证，方法检出限和测定下限的汇总情况，见附表 4 和附表 5。

附表 4 方法检出限、测定下限汇总结果（液液萃取）

化合物名称	第一家实验室		第二家实验室		第三家实验室		第四家实验室		第五家实验室		第六家实验室	
	MDL	RQL	MDL	RQL	MDL	RQL	MDL	RQL	MDL	RQL	MDL	RQL
1,3,5-三氯苯	0.036	0.144	0.030	0.120	0.027	0.108	0.028	0.112	0.037	0.148	0.028	0.112
1,2,4-三氯苯	0.030	0.120	0.033	0.132	0.027	0.108	0.036	0.144	0.038	0.152	0.029	0.116
1,2,3-三氯苯	0.037	0.148	0.032	0.128	0.042	0.168	0.037	0.148	0.046	0.184	0.034	0.136
1,2,4,5-四氯苯	0.031	0.124	0.029	0.116	0.025	0.100	0.038	0.152	0.035	0.140	0.031	0.124
1,2,3,5-四氯苯	0.032	0.128	0.032	0.128	0.033	0.132	0.038	0.152	0.035	0.140	0.032	0.128
1,2,3,4-四氯苯	0.029	0.116	0.036	0.144	0.037	0.148	0.037	0.148	0.031	0.124	0.038	0.152
五氯苯	0.029	0.116	0.031	0.124	0.041	0.164	0.043	0.172	0.037	0.148	0.023	0.092
六氯苯	0.037	0.148	0.035	0.140	0.043	0.172	0.037	0.148	0.032	0.128	0.028	0.112
甲体六六六	0.056	0.224	0.021	0.084	0.018	0.072	0.022	0.088	0.027	0.108	0.052	0.208
五氯硝基苯	0.031	0.124	0.029	0.116	0.026	0.104	0.036	0.144	0.022	0.088	0.023	0.092
丙体六六六	0.025	0.100	0.017	0.068	0.021	0.084	0.022	0.088	0.020	0.080	0.023	0.092
乙体六六六	0.024	0.096	0.036	0.144	0.016	0.064	0.027	0.108	0.028	0.112	0.037	0.148
七氯	0.042	0.168	0.025	0.100	0.024	0.096	0.021	0.084	0.019	0.076	0.035	0.140
丁体六六六	0.047	0.188	0.030	0.120	0.018	0.072	0.023	0.092	0.020	0.080	0.060	0.240
艾氏剂	0.035	0.14	0.018	0.072	0.021	0.084	0.030	0.120	0.025	0.100	0.032	0.128
三氯杀螨醇	0.013	0.042	0.021	0.084	0.018	0.072	0.031	0.124	0.025	0.100	0.020	0.080
外环氧七氯	0.041	0.164	0.023	0.092	0.019	0.076	0.029	0.116	0.017	0.068	0.053	0.212
环氧七氯	0.040	0.160	0.019	0.076	0.017	0.068	0.018	0.072	0.019	0.076	0.028	0.112
γ -氯丹	0.044	0.176	0.020	0.080	0.018	0.072	0.021	0.084	0.017	0.068	0.039	0.156
o,p'-DDE	0.046	0.184	0.037	0.148	0.022	0.088	0.022	0.088	0.016	0.064	0.034	0.136
α -氯丹	0.055	0.220	0.015	0.060	0.018	0.072	0.025	0.100	0.017	0.068	0.050	0.200
硫丹 1	0.032	0.128	0.019	0.076	0.018	0.072	0.023	0.092	0.019	0.076	0.025	0.100
p,p'-DDE	0.036	0.144	0.023	0.092	0.020	0.080	0.017	0.068	0.017	0.068	0.027	0.108
狄氏剂	0.043	0.172	0.019	0.076	0.021	0.084	0.020	0.080	0.024	0.096	0.034	0.136
o,p'-DDD	0.030	0.120	0.028	0.112	0.017	0.068	0.018	0.072	0.021	0.084	0.038	0.152
异狄氏剂	0.044	0.176	0.017	0.068	0.020	0.080	0.021	0.084	0.019	0.076	0.046	0.184

化合物名称	第一家实验室		第二家实验室		第三家实验室		第四家实验室		第五家实验室		第六家实验室	
	MDL	RQL	MDL	RQL	MDL	RQL	MDL	RQL	MDL	RQL	MDL	RQL
p,p'-DDD	0.048	0.192	0.020	0.080	0.025	0.100	0.026	0.104	0.021	0.084	0.041	0.164
o,p'-DDT	0.031	0.124	0.016	0.064	0.020	0.080	0.020	0.080	0.025	0.100	0.028	0.112
硫丹 2	0.039	0.156	0.023	0.092	0.023	0.092	0.022	0.088	0.018	0.072	0.044	0.176
p,p'-DDT	0.035	0.140	0.016	0.064	0.028	0.112	0.015	0.060	0.018	0.072	0.043	0.172
异狄氏剂醛	0.051	0.153	0.022	0.088	0.022	0.088	0.020	0.080	0.017	0.068	0.036	0.144
硫丹硫酸酯	0.034	0.136	0.019	0.076	0.014	0.056	0.015	0.060	0.019	0.076	0.043	0.172
甲氧滴滴涕	0.035	0.105	0.020	0.080	0.033	0.132	0.017	0.068	0.019	0.076	0.039	0.156
异狄氏剂酮	0.041	0.123	0.024	0.096	0.028	0.112	0.020	0.080	0.017	0.068	0.046	0.184

附表 5 方法检出限、测定下限汇总结果（固相萃取）

化合物名称	第一家实验室		第二家实验室		第三家实验室		第四家实验室		第五家实验室		第六家实验室	
	MDL	RQL	MDL	RQL	MDL	RQL	MDL	RQL	MDL	RQL	MDL	RQL
1,3,5-三氯苯	0.013	0.052	0.013	0.052	0.030	0.120	0.014	0.056	0.012	0.048	0.011	0.044
1,2,4-三氯苯	0.015	0.060	0.014	0.056	0.027	0.108	0.016	0.064	0.015	0.060	0.012	0.048
1,2,3-三氯苯	0.018	0.072	0.019	0.076	0.028	0.112	0.015	0.060	0.014	0.056	0.016	0.064
1,2,4,5-四氯苯	0.015	0.060	0.019	0.076	0.021	0.084	0.015	0.060	0.016	0.064	0.013	0.052
1,2,3,5-四氯苯	0.017	0.068	0.016	0.064	0.024	0.096	0.014	0.056	0.015	0.060	0.016	0.064
1,2,3,4-四氯苯	0.021	0.084	0.018	0.072	0.025	0.100	0.014	0.056	0.017	0.068	0.012	0.048
五氯苯	0.014	0.056	0.019	0.076	0.030	0.120	0.017	0.068	0.016	0.064	0.013	0.052
六氯苯	0.016	0.064	0.020	0.080	0.026	0.104	0.017	0.068	0.014	0.056	0.011	0.044
甲体六六六	0.020	0.080	0.019	0.076	0.025	0.100	0.018	0.072	0.019	0.076	0.023	0.092
五氯硝基苯	0.011	0.044	0.013	0.052	0.021	0.084	0.015	0.060	0.019	0.076	0.014	0.056
丙体六六六	0.018	0.072	0.014	0.056	0.014	0.056	0.022	0.088	0.018	0.072	0.019	0.076
乙体六六六	0.025	0.100	0.020	0.080	0.020	0.080	0.013	0.052	0.023	0.092	0.034	0.136
七氯	0.031	0.124	0.018	0.072	0.018	0.072	0.030	0.120	0.020	0.080	0.022	0.088
丁体六六六	0.033	0.132	0.023	0.092	0.023	0.092	0.020	0.080	0.021	0.084	0.028	0.112
艾氏剂	0.021	0.084	0.069	0.276	0.069	0.276	0.023	0.092	0.018	0.072	0.019	0.076

化合物名称	第一家实验室		第二家实验室		第三家实验室		第四家实验室		第五家实验室		第六家实验室	
	MDL	RQL	MDL	RQL	MDL	RQL	MDL	RQL	MDL	RQL	MDL	RQL
三氯杀螨醇	0.025	0.100	0.025	0.100	0.025	0.100	0.021	0.084	0.019	0.076	0.026	0.104
外环氧七氯	0.031	0.124	0.023	0.092	0.023	0.092	0.014	0.056	0.016	0.064	0.026	0.104
环氧七氯	0.024	0.096	0.025	0.100	0.025	0.100	0.020	0.080	0.022	0.088	0.026	0.104
γ -氯丹	0.025	0.100	0.021	0.084	0.021	0.084	0.022	0.088	0.018	0.072	0.032	0.128
o,p'-DDE	0.023	0.092	0.027	0.108	0.027	0.108	0.017	0.068	0.017	0.068	0.017	0.068
α -氯丹	0.027	0.108	0.026	0.104	0.026	0.104	0.024	0.096	0.019	0.076	0.022	0.088
硫丹 1	0.033	0.132	0.028	0.112	0.028	0.112	0.025	0.100	0.021	0.084	0.032	0.128
p,p'-DDE	0.021	0.084	0.020	0.080	0.020	0.080	0.021	0.084	0.016	0.064	0.027	0.108
狄氏剂	0.023	0.092	0.027	0.108	0.027	0.108	0.019	0.076	0.019	0.076	0.022	0.088
o,p'-DDD	0.021	0.084	0.021	0.084	0.021	0.084	0.020	0.080	0.020	0.080	0.025	0.100
异狄氏剂	0.056	0.224	0.043	0.172	0.043	0.172	0.031	0.124	0.026	0.104	0.050	0.200
p,p'-DDD	0.028	0.112	0.018	0.072	0.018	0.072	0.019	0.076	0.025	0.100	0.019	0.076
o,p'-DDT	0.020	0.080	0.023	0.092	0.023	0.092	0.017	0.068	0.031	0.124	0.023	0.092
硫丹 2	0.037	0.148	0.017	0.068	0.017	0.068	0.028	0.112	0.027	0.108	0.036	0.144
p,p'-DDT	0.026	0.104	0.026	0.104	0.026	0.104	0.030	0.120	0.017	0.068	0.032	0.128
异狄氏剂醛	0.018	0.072	0.018	0.072	0.018	0.072	0.029	0.116	0.022	0.088	0.018	0.072
硫丹硫酸酯	0.024	0.096	0.018	0.072	0.018	0.072	0.024	0.096	0.021	0.084	0.022	0.088
甲氧滴滴涕	0.065	0.260	0.049	0.196	0.049	0.196	0.037	0.148	0.038	0.152	0.053	0.212
异狄氏剂酮	0.031	0.124	0.020	0.080	0.020	0.080	0.023	0.092	0.023	0.092	0.024	0.096

2.2 方法精密度数据汇总

2.2.1 液液萃取

六家实验室进行了方法精密度的验证工作，数据汇总见附表 6~附表 39。

附表 6 1,3,5-三氯苯

实验 室号	浓度（含量）1			浓度（含量）2			浓度（含量）3		
	$\bar{x}_i$	S_i	RSD_i	$\bar{x}_i$	S_i	RSD_i	$\bar{x}_i$	S_i	RSD_i
1	0.356	0.0086	2.4	1.31	0.0403	3.1	5.61	0.165	2.9

2	0.374	0.0134	3.6	1.49	0.0374	2.5	5.88	0.107	1.8
3	0.369	0.0141	3.8	1.45	0.0528	3.6	5.72	0.235	4.1
4	0.378	0.0175	4.6	1.39	0.0486	3.5	5.87	0.204	3.5
5	0.361	0.0138	3.8	1.46	0.0343	2.3	5.91	0.278	4.7
6	0.352	0.0127	3.6	1.54	0.0482	3.1	5.83	0.212	3.6
$\bar{x}$	0.365			1.44			5.80		
S'	0.0103			0.0805			0.1155		
RSD'	2.82			5.59			1.99		
重复性限 r	0.038			0.123			0.580		
再现性限 R	0.045			0.252			0.621		

附表 7 1,2,4-三氯苯

实验 室号	浓度（含量）1			浓度（含量）2			浓度（含量）3		
	$\bar{x}_i$	S_i	RSD_i	$\bar{x}_i$	S_i	RSD_i	$\bar{x}_i$	S_i	RSD_i
1	0.356	0.0169	4.7	1.67	0.0616	3.7	5.73	0.092	1.6
2	0.384	0.0084	2.2	1.49	0.0408	2.7	5.91	0.103	1.7
3	0.378	0.0091	2.4	1.55	0.081	5.2	5.84	0.121	2.1
4	0.366	0.0139	3.8	1.64	0.0819	5.0	5.76	0.165	2.9
5	0.376	0.0136	3.6	1.65	0.0558	3.4	5.89	0.099	1.7
6	0.367	0.0099	2.7	1.56	0.0488	3.1	5.95	0.102	1.7
$\bar{x}$	0.371			1.59			5.85		
S'	0.0101			0.0706			0.0869		
RSD'	2.72			4.44			1.49		
重复性限 r	0.035			0.178			0.326		
再现性限 R	0.042			0.256			0.384		

附表 8 1,2,3-三氯苯

实验 室号	浓度（含量）1			浓度（含量）2			浓度（含量）3		
	$\bar{x}_i$	S_i	RSD_i	$\bar{x}_i$	S_i	RSD_i	$\bar{x}_i$	S_i	RSD_i
1	0.365	0.0065	1.8	1.61	0.0419	2.6	6.16	0.097	1.6
2	0.386	0.0121	3.1	1.57	0.0659	4.2	5.98	0.154	2.6
3	0.374	0.0092	2.5	1.47	0.0508	3.5	6.03	0.136	2.3
4	0.387	0.0105	2.7	1.65	0.041	2.5	5.87	0.143	2.4

5	0.378	0.0141	3.7	1.54	0.0515	3.3	6.03	0.102	1.7
6	0.372	0.0127	3.4	1.57	0.0422	2.7	5.76	0.168	2.9
$\bar{x}$	0.377			1.57			5.97		
S'	0.0085			0.0615			0.1396		
RSD'	2.25			3.92			2.34		
重复性限 r	0.031			0.139			0.380		
再现性限 R	0.037			0.214			0.523		

附表 9 1, 2, 4, 5-四氯苯

实验 室号	浓度（含量）1			浓度（含量）2			浓度（含量）3		
	$\bar{x}_i$	S_i	RSD_i	$\bar{x}_i$	S_i	RSD_i	$\bar{x}_i$	S_i	RSD_i
1	0.413	0.0069	1.7	1.78	0.0508	2.9	6.89	0.0992	1.4
2	0.427	0.0141	3.3	1.84	0.075	4.1	7.04	0.175	2.5
3	0.438	0.0179	4.1	1.67	0.0754	4.5	7.22	0.211	2.9
4	0.421	0.0148	3.5	1.75	0.0827	4.7	7.14	0.193	2.7
5	0.416	0.0099	2.4	1.65	0.0820	5.0	7.03	0.131	1.9
6	0.429	0.0076	1.8	1.79	0.0609	3.4	6.97	0.184	2.6
$\bar{x}$	0.424			1.75			7.05		
S'	0.0092			0.0734			0.1179		
RSD'	2.17			4.19			1.67		
重复性限 r	0.035			0.202			0.476		
再现性限 R	0.041			0.276			0.546		

附表 10 1, 2, 3, 5-四氯苯

实验 室号	浓度（含量）1			浓度（含量）2			浓度（含量）3		
	$\bar{x}_i$	S_i	RSD_i	$\bar{x}_i$	S_i	RSD_i	$\bar{x}_i$	S_i	RSD_i
1	0.431	0.0069	1.6	1.68	0.0508	3.0	7.29	0.0992	1.4
2	0.417	0.0092	2.2	1.84	0.075	4.1	7.09	0.0588	0.8
3	0.428	0.0106	2.5	1.67	0.0457	2.7	6.78	0.154	2.3
4	0.445	0.0184	4.1	1.65	0.0827	5.0	6.95	0.128	1.8
5	0.416	0.0199	4.8	1.86	0.082	4.4	7.1	0.196	2.8
6	0.405	0.0176	4.3	1.76	0.0609	3.5	7.07	0.187	2.6

$\bar{x}$	0.424	1.74	7.05
S'	0.014	0.0909	0.1703
RSD'	3.30	5.22	2.42
重复性限 r	0.041	0.190	0.407
再现性限 R	0.054	0.308	0.604

附表 11 1, 2, 3, 4-四氯苯

实验 室号	浓度（含量）1			浓度（含量）2			浓度（含量）3		
	$\bar{x}_i$	S_i	RSD_i	$\bar{x}_i$	S_i	RSD_i	$\bar{x}_i$	S_i	RSD_i
1	0.445	0.0192	4.3	1.73	0.0495	2.9	7.45	0.093	1.2
2	0.436	0.0073	1.7	1.95	0.0534	2.7	7.05	0.064	0.9
3	0.411	0.0094	2.3	1.81	0.0534	3.0	7.26	0.164	2.3
4	0.431	0.0218	5.1	1.61	0.0581	3.6	7.33	0.196	2.7
5	0.408	0.0099	2.4	1.76	0.082	4.7	7.01	0.1038	1.5
6	0.459	0.0175	3.8	1.81	0.0412	2.3	7.13	0.145	2.0
$\bar{x}$	0.432			1.78			7.21		
S'	0.0197			0.112			0.171		
RSD'	4.56			6.28			2.37		
重复性限 r	0.043			0.161			0.379		
再现性限 R	0.067			0.346			0.591		

附表 12 五氯苯

实验 室号	浓度（含量）1			浓度（含量）2			浓度（含量）3		
	$\bar{x}_i$	S_i	RSD_i	$\bar{x}_i$	S_i	RSD_i	$\bar{x}_i$	S_i	RSD_i
1	0.496	0.0169	3.4	1.78	0.0622	3.5	7.76	0.145	1.9
2	0.471	0.0115	2.4	2.03	0.0393	1.9	7.45	0.201	2.7
3	0.469	0.0121	2.6	1.79	0.0951	5.3	7.84	0.106	1.4
4	0.456	0.0125	2.7	1.98	0.0849	4.3	7.45	0.198	2.7
5	0.448	0.0107	2.4	1.87	0.0763	4.1	7.64	0.119	1.6
6	0.487	0.0182	3.7	1.94	0.0562	2.9	7.67	0.097	1.3
$\bar{x}$	0.471			1.90			7.64		

S'	0.018	0.102	0.160
RSD'	3.84	5.38	2.09
重复性限 r	0.039	0.200	0.421
再现性限 R	0.062	0.340	0.589

附表 13 六氯苯

实验 室号	浓度（含量）1			浓度（含量）2			浓度（含量）3		
	$\bar{x}_i$	S_i	RSD_i	$\bar{x}_i$	S_i	RSD_i	$\bar{x}_i$	S_i	RSD_i
1	0.544	0.0187	3.4	2.21	0.0402	1.8	8.14	0.076	0.9
2	0.518	0.0037	0.7	1.83	0.0544	3.0	7.72	0.178	2.3
3	0.521	0.0097	1.9	1.92	0.0611	3.2	7.84	0.144	1.8
4	0.502	0.0156	3.1	2.12	0.1018	4.8	7.85	0.165	2.1
5	0.531	0.0087	1.6	2.04	0.0512	2.5	8.25	0.257	3.1
6	0.528	0.0047	0.9	2.11	0.0778	3.7	7.68	0.0687	0.9
$\bar{x}$	0.524			2.04			7.91		
S'	0.0141			0.140			0.231		
RSD'	2.69			6.89			2.92		
重复性限 r	0.032			0.189			0.452		
再现性限 R	0.049			0.430			0.766		

附表 14 甲体六六六

实验 室号	浓度（含量）1			浓度（含量）2			浓度（含量）3		
	$\bar{x}_i$	S_i	RSD_i	$\bar{x}_i$	S_i	RSD_i	$\bar{x}_i$	S_i	RSD_i
1	0.382	0.0149	3.9	2.01	0.0634	3.2	6.98	0.1547	2.2
2	0.368	0.0112	3.0	1.77	0.0894	5.1	6.69	0.0867	1.3
3	0.39	0.0059	1.5	1.86	0.0752	4.0	6.76	0.0475	0.7
4	0.407	0.01	2.5	1.77	0.0677	3.8	6.67	0.1526	2.3
5	0.365	0.0074	2.0	1.97	0.0632	3.2	7.06	0.056	0.8
6	0.361	0.0175	4.8	1.91	0.0782	4.1	6.59	0.1557	2.4
$\bar{x}$	0.379			1.88			6.79		

S'	0.0176	0.1005	0.1867
RSD'	4.64	5.35	2.75
重复性限 r	0.033	0.206	0.332
再现性限 R	0.058	0.388	0.604

附表 15 五氯硝基苯

实验 室号	浓度（含量）1			浓度（含量）2			浓度（含量）3		
	$\bar{x}_i$	S_i	RSD_i	$\bar{x}_i$	S_i	RSD_i	$\bar{x}_i$	S_i	RSD_i
1	0.511	0.0084	1.6	2.23	0.06	2.7	8.21	0.1138	1.4
2	0.491	0.0083	1.7	2.04	0.0581	2.8	8.02	0.0437	0.5
3	0.518	0.0214	4.1	2.16	0.0756	3.5	7.76	0.2279	2.9
4	0.528	0.0203	3.8	1.95	0.0927	4.8	7.95	0.147	1.8
5	0.502	0.0153	3.0	2.09	0.0744	3.6	8.09	0.0997	1.2
6	0.489	0.0096	2.0	1.92	0.0553	2.9	7.85	0.0205	0.3
$\bar{x}$	0.507			2.07			7.98		
S'	0.0154			0.1198			0.163		
RSD'	3.04			5.79			2.04		
重复性限 r	0.042			0.198			0.359		
再现性限 R	0.058			0.381			0.562		

附表 16 丙体六六六

实验 室号	浓度（含量）1			浓度（含量）2			浓度（含量）3		
	$\bar{x}_i$	S_i	RSD_i	$\bar{x}_i$	S_i	RSD_i	$\bar{x}_i$	S_i	RSD_i
1	0.382	0.0149	3.9	1.92	0.0634	3.3	6.58	0.1547	2.3
2	0.375	0.0142	3.8	1.71	0.0926	5.3	6.60	0.0897	1.4
3	0.377	0.007	1.9	1.77	0.0911	5.2	6.63	0.0833	1.3
4	0.398	0.0155	3.9	1.76	0.0571	3.2	6.91	0.1737	2.5
5	0.378	0.0081	2.1	1.92	0.0427	2.2	6.93	0.0824	1.2
6	0.361	0.0105	2.9	1.75	0.1061	6.1	6.76	0.1657	2.5
$\bar{x}$	0.378			1.81			6.73		

S'	0.012	0.089	0.146
RSD'	3.15	4.95	4.95
重复性限 r	0.034	0.220	0.367
再现性限 R	0.046	0.321	0.552

附表 17 乙体六六六

实验 室号	浓度（含量）1			浓度（含量）2			浓度（含量）3		
	$\bar{x}_i$	S_i	RSD_i	$\bar{x}_i$	S_i	RSD_i	$\bar{x}_i$	S_i	RSD_i
1	0.360	0.0186	5.2	1.83	0.1107	6.0	6.70	0.1732	2.6
2	0.377	0.0160	4.2	1.65	0.0618	3.7	6.77	0.0993	1.5
3	0.396	0.0100	2.5	1.68	0.0248	1.5	6.83	0.1021	1.5
4	0.411	0.0167	4.1	1.72	0.0734	4.3	6.85	0.1691	2.5
5	0.368	0.0083	2.3	1.91	0.0387	2.0	6.87	0.0701	1.0
6	0.361	0.0177	4.9	1.87	0.0756	4.0	6.76	0.1359	2.0
$\bar{x}$	0.379			1.78			6.80		
S'	0.021			0.108			0.064		
RSD'	5.44			6.06			0.947		
重复性限 r	0.042			0.196			0.365		
再现性限 R	0.069			0.350			0.379		

附表 18 七氯

实验 室号	浓度（含量）1			浓度（含量）2			浓度（含量）3		
	$\bar{x}_i$	S_i	RSD_i	$\bar{x}_i$	S_i	RSD_i	$\bar{x}_i$	S_i	RSD_i
1	0.366	0.0132	3.6	1.91	0.1211	6.3	7.10	0.1126	1.6
2	0.45	0.0103	2.3	1.89	0.0624	3.3	6.79	0.066	1.0
3	0.455	0.0067	1.5	1.87	0.0621	3.3	6.82	0.0435	0.6
4	0.505	0.0144	2.9	1.98	0.0854	4.3	7.13	0.1672	2.3
5	0.395	0.0076	1.9	1.99	0.0321	1.6	7.01	0.0478	0.7
6	0.362	0.012	3.3	1.92	0.1064	5.5	7.11	0.1688	2.4
$\bar{x}$	0.422			1.927			6.993		

S'	0.057	0.048	0.152
RSD'	13.5	2.51	2.17
重复性限 r	0.031	0.234	0.319
再现性限 R	0.162	0.253	0.515

附表 19 丁体六六六

实验 室号	浓度（含量）1			浓度（含量）2			浓度（含量）3		
	$\bar{x}_i$	S_i	RSD_i	$\bar{x}_i$	S_i	RSD_i	$\bar{x}_i$	S_i	RSD_i
1	0.468	0.0196	4.2	1.64	0.1169	7.1	6.44	0.1867	2.9
2	0.378	0.011	2.9	1.83	0.0525	2.9	6.54	0.1136	1.7
3	0.376	0.009	2.4	1.85	0.0423	2.3	6.6	0.0705	1.1
4	0.448	0.0133	3.0	1.70	0.0828	4.9	6.72	0.1249	1.9
5	0.405	0.0046	1.1	1.95	0.0562	2.9	6.84	0.0579	0.8
6	0.470	0.014	3.0	1.7	0.0699	4.1	6.49	0.2053	3.2
$\bar{x}$	0.424			1.78			6.61		
S'	0.043			0.117			0.150		
RSD'	10.2			6.59			2.28		
重复性限 r	0.036			0.208			0.386		
再现性限 R	0.126			0.379			0.549		

附表 20 艾氏剂

实验 室号	浓度（含量）1			浓度（含量）2			浓度（含量）3		
	$\bar{x}_i$	S_i	RSD_i	$\bar{x}_i$	S_i	RSD_i	$\bar{x}_i$	S_i	RSD_i
1	0.471	0.0116	2.5	1.87	0.0547	2.9	7.11	0.186	2.6
2	0.477	0.017	3.6	1.94	0.0478	2.5	6.85	0.0946	1.4
3	0.49	0.0146	3.0	1.93	0.0605	3.1	6.8	0.0677	1.0
4	0.498	0.0179	3.6	1.95	0.0776	4.0	7.06	0.1551	2.2
5	0.466	0.0172	3.7	1.92	0.0495	2.6	7.03	0.0741	1.1
6	0.472	0.0112	2.4	1.88	0.0804	4.3	7.18	0.2192	3.1
$\bar{x}$	0.479			1.91			7.01		

S'	0.012	0.033	0.149
RSD'	2.59	1.71	2.13
重复性限 r	0.042	0.177	0.405
再现性限 R	0.052	0.185	0.558

附表 21 三氯杀螨醇

实验 室号	浓度（含量）1			浓度（含量）2			浓度（含量）3		
	$\bar{x}_i$	S_i	RSD_i	$\bar{x}_i$	S_i	RSD_i	$\bar{x}_i$	S_i	RSD_i
1	0.526	0.0299	5.70	2.19	0.1334	6.10	8.28	0.1646	2.00
2	0.572	0.0136	2.40	2.37	0.0537	2.30	8.25	0.1947	2.40
3	0.579	0.0093	1.60	2.37	0.0558	2.40	8.43	0.0593	0.700
4	0.578	0.0124	2.10	2.44	0.0799	3.30	8.35	0.1135	1.400
5	0.505	0.0092	1.80	2.09	0.0379	1.80	8.16	0.0709	0.900
6	0.529	0.0247	4.70	2.28	0.1608	7.10	8.36	0.1871	2.200
$\bar{x}$	0.548			2.290			8.305		
S'	0.032			0.131			0.095		
RSD'	5.80			5.707			1.147		
重复性限 r	0.0513			0.274			0.398		
再现性限 R	0.101			0.443			0.451		

附表 22 外环氧七氯

实验 室号	浓度（含量）1			浓度（含量）2			浓度（含量）3		
	$\bar{x}_i$	S_i	RSD_i	$\bar{x}_i$	S_i	RSD_i	$\bar{x}_i$	S_i	RSD_i
1	0.536	0.0167	3.1	2.11	0.1285	6.1	7.85	0.1725	2.2
2	0.511	0.0147	2.9	1.99	0.0963	4.8	7.89	0.1232	1.6
3	0.504	0.0078	1.5	1.99	0.069	3.5	7.9	0.1247	1.6
4	0.531	0.0145	2.7	2.03	0.1185	5.8	8.09	0.1925	2.4
5	0.55	0.0089	1.6	2.05	0.0615	3.0	7.96	0.0673	0.8
6	0.552	0.0208	3.8	2.17	0.1351	6.2	7.89	0.1259	1.6
$\bar{x}$	0.531			2.057			7.930		
S'	0.020			0.071			0.086		

RSD'	3.73	3.46	1.09
重复性限 r'	0.041	0.295	0.393
再现性限 R	0.067	0.335	0.432

附表 23 环氧七氯

实验 室号	浓度（含量）1			浓度（含量）2			浓度（含量）3		
	$\bar{x}_i$	S_i	RSD_i	$\bar{x}_i$	S_i	RSD_i	$\bar{x}_i$	S_i	RSD_i
1	0.506	0.0241	4.80	2.05	0.1017	5.00	7.87	0.1413	1.80
2	0.494	0.0132	2.70	1.97	0.0451	2.30	7.87	0.1699	2.20
3	0.491	0.0153	3.10	1.96	0.0482	2.50	7.86	0.1448	1.80
4	0.508	0.016	3.10	1.94	0.069	3.60	8.16	0.1944	2.40
5	0.495	0.0085	1.70	2.01	0.0404	2.00	7.93	0.1216	1.50
6	0.517	0.0276	5.40	2.01	0.1841	9.20	7.86	0.1448	1.80
$\bar{x}$	0.500			1.990			7.925		
S'	0.008			0.040			0.118		
RSD'	1.53			2.04			1.49		
重复性限 r'	0.052			0.268			0.433		
再现性限 R	0.055			0.270			0.515		

附表 24 γ -氯丹

实验 室号	浓度（含量）1			浓度（含量）2			浓度（含量）3		
	$\bar{x}_i$	S_i	RSD_i	$\bar{x}_i$	S_i	RSD_i	$\bar{x}_i$	S_i	RSD_i
1	0.467	0.0208	4.50	2.26	0.1611	7.1	7.42	0.2298	3.10
2	0.477	0.0112	2.30	1.76	0.0591	3.4	7.64	0.1019	1.30
3	0.488	0.0121	2.50	1.83	0.0222	1.2	7.57	0.0666	0.90
4	0.486	0.0123	2.50	1.80	0.0811	4.5	7.92	0.1533	1.90
5	0.491	0.011	2.20	2.04	0.0267	1.3	7.19	0.0552	0.80
6	0.468	0.0233	5.00	2.33	0.181	7.8	7.46	0.2475	3.30
$\bar{x}$	0.480			2.003			7.533		
S'	0.010			0.247			0.244		

RSD'	2.17	12.3	3.24
重复性限 r'	0.045	0.302	0.451
再现性限 R	0.050	0.744	0.798

附表 25 o,p'-DDE

实验 室号	浓度（含量）1			浓度（含量）2			浓度（含量）3		
	$\bar{x}_i$	S_i	RSD_i	$\bar{x}_i$	S_i	RSD_i	$\bar{x}_i$	S_i	RSD_i
1	0.500	0.0194	3.9	1.95	0.0596	3.1	7.68	0.1521	2.0
2	0.424	0.0143	3.4	1.75	0.0711	4.1	7.69	0.0951	1.2
3	0.422	0.0164	3.9	1.79	0.0725	4.1	7.78	0.0609	0.8
4	0.424	0.0232	5.5	1.86	0.0614	3.3	7.86	0.1409	1.8
5	0.495	0.006	1.2	1.98	0.0337	1.7	7.93	0.0727	0.9
6	0.504	0.0205	4.1	1.92	0.0862	4.5	7.66	0.1301	1.7
$\bar{x}$	0.461			1.87			7.77		
S'	0.0419			0.0914			0.110		
RSD'	9.08			4.87			1.41		
重复性限 r'	0.0491			0.185			0.319		
再现性限 R	0.126			0.307			0.424		

附表 26 α -氯丹

实验 室号	浓度（含量）1			浓度（含量）2			浓度（含量）3		
	$\bar{x}_i$	S_i	RSD_i	$\bar{x}_i$	S_i	RSD_i	$\bar{x}_i$	S_i	RSD_i
1	0.497	0.022	4.4	1.8	0.1023	5.7	7.8	0.0999	1.3
2	0.441	0.009	2.0	1.75	0.0689	3.9	7.51	0.16	2.1
3	0.448	0.0101	2.3	1.82	0.0452	2.5	7.74	0.0673	0.9
4	0.441	0.0128	2.9	1.74	0.0867	5.0	7.92	0.1651	2.1
5	0.495	0.0108	2.2	1.81	0.0386	2.1	7.99	0.0724	0.9
6	0.502	0.0207	4.1	1.81	0.0841	4.6	7.78	0.1012	1.3
$\bar{x}$	0.471			1.788			7.79		
S'	0.030			0.034			0.166		
RSD'	6.40			1.92			2.13		

重复性限 r	0.042	0.209	0.329
再现性限 R	0.093	0.213	0.554

附表 27 硫丹 1

实验 室号	浓度（含量）1			浓度（含量）2			浓度（含量）3		
	$\bar{x}_i$	S_i	RSD_i	$\bar{x}_i$	S_i	RSD_i	$\bar{x}_i$	S_i	RSD_i
1	0.478	0.0162	3.4	1.90	0.0983	5.2	7.47	0.4865	6.5
2	0.355	0.0124	3.5	1.64	0.0573	3.5	6.95	0.0954	1.4
3	0.355	0.0133	3.7	1.64	0.0635	3.9	6.97	0.0718	1.0
4	0.375	0.0128	3.4	1.67	0.0802	4.8	7.14	0.1902	2.7
5	0.493	0.0098	2.0	1.91	0.0302	1.6	7.04	0.0692	1.0
6	0.485	0.0165	3.4	1.91	0.1334	7.0	7.50	0.4390	5.9
$\bar{x}$	0.423			1.78			7.18		
S'	0.0683			0.141			0.247		
RSD'	16.1			7.93			3.44		
重复性限 r	0.0383			0.235			0.796		
再现性限 R	0.194			0.449			1.003		

附表 28 p,p'-DDE

实验 室号	浓度（含量）1			浓度（含量）2			浓度（含量）3		
	$\bar{x}_i$	S_i	RSD_i	$\bar{x}_i$	S_i	RSD_i	$\bar{x}_i$	S_i	RSD_i
1	0.488	0.0240	4.9	1.74	0.1057	6.1	7.36	0.2947	4.0
2	0.406	0.0092	2.3	1.78	0.066	3.7	7.43	0.1157	1.6
3	0.416	0.0105	2.6	1.79	0.0561	3.1	7.23	0.1097	1.5
4	0.405	0.0116	2.9	1.74	0.0687	3.9	7.36	0.122	1.7
5	0.496	0.0101	2.0	1.95	0.0452	2.3	7.83	0.0897	1.1
6	0.491	0.0232	4.7	1.75	0.0565	3.2	7.44	0.2935	3.9
$\bar{x}$	0.450			1.79			7.44		
S'	0.0455			0.0804			0.205		
RSD'	10.1			4.48			2.75		
重复性限 r	0.045			0.193			0.538		

再现性现 R	0.134	0.286	0.754
----------	-------	-------	-------

附表 29 狄氏剂

实验 室号	浓度（含量）1			浓度（含量）2			浓度（含量）3		
	$\bar{x}_i$	S_i	RSD_i	$\bar{x}_i$	S_i	RSD_i	$\bar{x}_i$	S_i	RSD_i
1	0.452	0.0352	7.8	1.84	0.0723	3.9	7.90	0.0901	1.1
2	0.409	0.0151	3.7	1.85	0.0403	2.2	7.77	0.1356	1.7
3	0.403	0.0079	2.0	1.83	0.0636	3.5	7.78	0.0927	1.2
4	0.417	0.0136	3.3	1.79	0.0962	5.4	7.85	0.1811	2.3
5	0.507	0.0088	1.7	1.98	0.0389	2.0	7.98	0.0852	1.1
6	0.454	0.0345	7.6	1.83	0.1024	5.6	7.96	0.139	1.7
$\bar{x}$	0.440			1.85			7.87		
S'	0.0392			0.0653			0.0889		
RSD'	8.90			3.52			1.13		
重复性限 r	0.0624			0.205			0.351		
再现性现 R	0.124			0.262			0.406		

附表 30 o,p-DDD

实验 室号	浓度（含量）1			浓度（含量）2			浓度（含量）3		
	$\bar{x}_i$	S_i	RSD_i	$\bar{x}_i$	S_i	RSD_i	$\bar{x}_i$	S_i	RSD_i
1	0.496	0.0254	5.1	1.81	0.1018	5.6	7.82	0.1026	1.3
2	0.473	0.0278	5.9	1.74	0.0544	3.1	7.59	0.1356	1.8
3	0.491	0.0092	1.9	1.81	0.0403	2.2	7.57	0.0614	0.8
4	0.466	0.0253	5.4	1.85	0.0680	3.7	7.83	0.1435	1.8
5	0.496	0.0064	1.3	1.98	0.0340	1.7	7.79	0.0914	1.2
6	0.505	0.0270	5.3	1.83	0.0759	4.1	7.83	0.1075	1.4
$\bar{x}$	0.488			1.84			7.74		
S'	0.0151			0.0794			0.124		
RSD'	3.09			4.32			1.60		
重复性限 r	0.0617			0.186			0.309		
再现性现 R	0.0704			0.280			0.447		

附表 31 异狄氏剂

实验 室号	浓度（含量）1			浓度（含量）2			浓度（含量）3		
	$\bar{x}_i$	S_i	RSD_i	$\bar{x}_i$	S_i	RSD_i	$\bar{x}_i$	S_i	RSD_i
1	0.468	0.0217	4.6	1.94	0.1204	6.2	5.85	0.1922	3.3
2	0.353	0.0109	3.1	1.43	0.0279	2.0	5.86	0.1831	3.1
3	0.354	0.0063	1.8	1.46	0.0195	1.3	5.70	0.0787	1.4
4	0.369	0.0091	2.5	1.47	0.0622	4.2	5.89	0.1832	3.1
5	0.420	0.0060	1.4	1.98	0.0437	2.2	5.91	0.1229	2.1
6	0.471	0.0193	4.1	1.99	0.174	8.7	5.85	0.1851	3.2
$\bar{x}$	0.406			1.71			5.843		
S'	0.055			0.284			0.074		
RSD'	13.6			16.6			1.27		
重复性限 r	0.0383			0.260			0.454		
再现性限 R	0.158			0.829			0.466		

附表 32 p,p'-DDD

实验 室号	浓度（含量）1			浓度（含量）2			浓度（含量）3		
	$\bar{x}_i$	S_i	RSD_i	$\bar{x}_i$	S_i	RSD_i	$\bar{x}_i$	S_i	RSD_i
1	0.479	0.0306	6.4	1.88	0.0353	1.9	7.10	0.1322	1.9
2	0.393	0.0131	3.3	1.85	0.0453	2.4	6.92	0.0896	1.3
3	0.397	0.0056	1.4	1.86	0.0364	2.0	6.89	0.0790	1.1
4	0.394	0.0119	3.0	1.94	0.0832	4.3	7.02	0.1746	2.5
5	0.495	0.0081	1.6	1.98	0.0566	2.9	7.00	0.1098	1.6
6	0.477	0.0346	7.3	1.87	0.0742	4.0	7.08	0.1355	1.9
$\bar{x}$	0.439			1.90			7.00		
S'	0.0492			0.0516			0.0840		
RSD'	11.2			2.72			1.20		
重复性限 r	0.0576			0.163			0.348		
再现性限 R	0.147			0.207			0.395		

附表 33 o,p'-DDT

实验	浓度（含量）1		浓度（含量）2		浓度（含量）3	
----	---------	--	---------	--	---------	--

室号	$\bar{x}_i$	S_i	RSD_i	$\bar{x}_i$	S_i	RSD_i	$\bar{x}_i$	S_i	RSD_i
1	0.404	0.0306	7.6	1.79	0.1064	5.9	7.02	0.1554	2.2
2	0.433	0.0133	3.1	1.84	0.0422	2.3	6.93	0.1153	1.7
3	0.430	0.0058	1.3	1.83	0.0687	3.8	6.96	0.096	1.4
4	0.458	0.0184	4.0	1.97	0.0877	4.5	7.21	0.1554	2.2
5	0.472	0.0088	1.9	1.93	0.0496	2.6	6.97	0.1102	1.6
6	0.414	0.0400	9.7	1.83	0.0912	5.0	7.04	0.1602	2.3
$\bar{x}$	0.435			1.86			7.02		
S'	0.026			0.069			0.101		
RSD'	5.93			3.71			1.43		
重复性限 r	0.064			0.218			0.377		
再现性限 R	0.093			0.278			0.445		

附表 34 硫丹 2

实验 室号	浓度（含量）1			浓度（含量）2			浓度（含量）3		
	$\bar{x}_i$	S_i	RSD_i	$\bar{x}_i$	S_i	RSD_i	$\bar{x}_i$	S_i	RSD_i
1	0.476	0.0232	4.9	1.86	0.0826	4.4	6.76	0.1709	2.5
2	0.38	0.0078	2.1	1.84	0.0657	3.6	6.44	0.0836	1.3
3	0.377	0.0066	1.8	1.84	0.0702	3.8	6.48	0.0499	0.8
4	0.419	0.0154	3.7	1.84	0.0613	3.3	6.68	0.1777	2.7
5	0.491	0.0126	2.6	1.76	0.0324	1.8	6.87	0.09	1.3
6	0.477	0.022	4.6	1.83	0.0897	4.9	6.79	0.1105	1.6
$\bar{x}$	0.437			1.828			6.67		
S'	0.051			0.035			0.174		
RSD'	11.8			1.91			2.61		
重复性限 r	0.045			0.194			0.344		
再现性限 R	0.149			0.203			0.580		

附表 35 p,p'-DDT

实验 室号	浓度（含量）1			浓度（含量）2			浓度（含量）3		
	$\bar{x}_i$	S_i	RSD_i	$\bar{x}_i$	S_i	RSD_i	$\bar{x}_i$	S_i	RSD_i
1	0.481	0.0225	4.7	1.76	0.0778	4.4	6.90	0.1727	2.5

2	0.433	0.0133	3.1	1.84	0.0422	2.3	6.93	0.1153	1.7
3	0.446	0.0112	2.5	1.82	0.0275	1.5	7.49	0.1314	1.8
4	0.469	0.0151	3.2	1.95	0.0732	3.8	7.69	0.1702	2.2
5	0.499	0.0098	2.0	1.92	0.0423	2.2	7.03	0.0993	1.4
6	0.477	0.0221	4.6	1.81	0.0634	3.5	6.95	0.1679	2.4
$\bar{x}$	0.467			1.85			7.16		
S'	0.024			0.071			0.338		
RSD'	5.17			3.87			4.72		
重复性限 r	0.046			0.161			0.408		
再现性限 R	0.080			0.248			1.02		

附表 36 异狄氏剂醛

实验 室号	浓度（含量）1			浓度（含量）2			浓度（含量）3		
	$\bar{x}_i$	S_i	RSD_i	$\bar{x}_i$	S_i	RSD_i	$\bar{x}_i$	S_i	RSD_i
1	0.506	0.0169	3.3	1.76	0.0732	4.2	7.27	0.1423	2.0
2	0.500	0.0145	2.9	1.83	0.0528	2.9	7.50	0.2038	2.7
3	0.501	0.0120	2.4	1.84	0.0398	2.2	7.73	0.0543	0.7
4	0.520	0.0156	3.0	1.84	0.0645	3.5	7.54	0.2582	3.4
5	0.502	0.0115	2.3	1.95	0.0515	2.6	7.08	0.1008	1.4
6	0.508	0.0223	4.4	1.73	0.0637	3.7	7.26	0.1432	2.0
$\bar{x}$	0.506			1.825			7.40		
S'	0.00744			0.0766			0.236		
RSD'	1.47			4.20			3.18		
重复性限 r	0.0445			0.164			0.460		
再现性限 R	0.0456			0.262			0.782		

附表 37 硫丹硫酸酯

实验 室号	浓度（含量）1			浓度（含量）2			浓度（含量）3		
	$\bar{x}_i$	S_i	RSD_i	$\bar{x}_i$	S_i	RSD_i	$\bar{x}_i$	S_i	RSD_i
1	0.493	0.0228	4.6	1.84	0.0867	4.7	7.47	0.1271	1.7
2	0.467	0.0105	2.2	1.75	0.0394	2.3	7.70	0.0904	1.2
3	0.469	0.0129	2.8	1.8	0.0419	2.3	7.76	0.0837	1.1
4	0.485	0.0176	3.6	1.96	0.0650	3.3	7.79	0.1939	2.5

5	0.493	0.0047	1.0	1.89	0.0706	3.7	7.06	0.0761	1.1
6	0.49	0.017	3.5	1.76	0.1391	7.9	7.5	0.1487	2.0
$\bar{x}$	0.483			1.83			7.55		
S'	0.0119			0.0809			0.273		
RSD'	2.46			4.41			3.62		
重复性限 r	0.0430			0.227			0.356		
再现性限 R	0.0515			0.307			0.831		

附表 38 甲氧滴滴涕

实验 室号	浓度（含量）1			浓度（含量）2			浓度（含量）3		
	$\bar{x}_i$	S_i	RSD_i	$\bar{x}_i$	S_i	RSD_i	$\bar{x}_i$	S_i	RSD_i
1	0.465	0.0241	5.2	1.8	0.0910	5.1	8.29	0.1570	1.9
2	0.502	0.0219	4.4	1.86	0.0534	2.9	8.41	0.1285	1.5
3	0.501	0.0192	3.8	1.9	0.0558	2.9	8.51	0.0793	0.9
4	0.517	0.0304	5.9	1.91	0.0645	3.4	8.77	0.2011	2.3
5	0.476	0.0251	5.3	1.91	0.0502	2.6	8.04	0.0717	0.9
6	0.467	0.0151	3.2	1.83	0.0773	4.2	8.36	0.1664	2.0
$\bar{x}$	0.488			1.87			8.40		
S'	0.0215			0.0462			0.242		
RSD'	4.41			2.47			2.88		
重复性限 r	0.0648			0.187			0.397		
再现性限 R	0.0845			0.215			0.768		

附表 39 异狄氏剂酮

实验 室号	浓度（含量）1			浓度（含量）2			浓度（含量）3		
	$\bar{x}_i$	S_i	RSD_i	$\bar{x}_i$	S_i	RSD_i	$\bar{x}_i$	S_i	RSD_i
1	0.462	0.0202	4.4	1.91	0.0537	2.8	7.82	0.1791	2.3
2	0.514	0.0116	2.3	1.86	0.0473	2.5	7.76	0.1612	2.1
3	0.515	0.0078	1.5	1.87	0.0681	3.6	7.73	0.0647	0.8
4	0.506	0.0207	4.1	1.99	0.0801	4.0	7.77	0.2361	3.0
5	0.490	0.0151	3.1	1.89	0.0585	3.1	8.02	0.0803	1.0
6	0.475	0.0141	3.0	1.88	0.0754	4.0	7.88	0.2272	2.9

$\bar{x}$	0.494	1.90	7.83
S'	0.0218	0.047	0.107
RSD'	4.42	2.49	1.37
重复性限 r	0.0436	0.182	0.480
再现性限 R	0.0730	0.212	0.530

2.2.2 固相萃取

六家实验室进行了方法精密度的验证工作，数据汇总见附表 40~附表 73。

附表 40 1,3,5-三氯苯

实验 室号	浓度（含量）1			浓度（含量）2			浓度（含量）3		
	$\bar{x}_i$	S_i	RSD_i	$\bar{x}_i$	S_i	RSD_i	$\bar{x}_i$	S_i	RSD_i
1	0.104	0.0045	4.3	0.408	0.0253	6.2	1.69	0.076	4.5
2	0.093	0.0056	6.0	0.414	0.0216	5.2	1.71	0.061	3.6
3	0.101	0.0045	4.4	0.389	0.0233	6.0	1.59	0.067	4.2
4	0.106	0.0054	5.1	0.395	0.0227	5.7	1.65	0.075	4.5
5	0.098	0.0060	6.1	0.396	0.0191	4.8	1.62	0.071	4.4
6	0.109	0.0053	4.9	0.386	0.0177	4.6	1.68	0.067	4.0
$\bar{x}$	0.102			0.398			1.66		
S'	0.00527			0.00995			0.0415		
RSD'	5.18			2.50			2.50		
重复性限 r	0.0147			0.0609			0.195		
再现性限 R	0.0210			0.0635			0.219		

附表 41 1,2,4-三氯苯

实验 室号	浓度（含量）1			浓度（含量）2			浓度（含量）3		
	$\bar{x}_i$	S_i	RSD_i	$\bar{x}_i$	S_i	RSD_i	$\bar{x}_i$	S_i	RSD_i
1	0.158	0.0102	6.5	0.634	0.00982	1.5	2.54	0.107	3.9
2	0.163	0.0114	7.0	0.606	0.00942	1.5	2.38	0.104	4.4
3	0.154	0.0119	7.7	0.593	0.0102	1.7	2.57	0.096	3.7
4	0.151	0.0109	7.2	0.612	0.0119	1.9	2.46	0.108	4.4

5	0.161	0.0104	6.5	0.623	0.0123	2.0	2.39	0.095	4.0
6	0.155	0.0103	6.6	0.613	0.0129	2.1	2.42	0.083	3.4
$\bar{x}$	0.157			0.613			2.46		
S'	0.00412			0.0128			0.0723		
RSD'	2.63			2.09			2.94		
重复性限 r'	0.0304			0.0313			0.278		
再现性限 R	0.0305			0.0486			0.337		

附表 42 1,2,3-三氯苯

实验 室号	浓度（含量）1			浓度（含量）2			浓度（含量）3		
	$\bar{x}_i$	S_i	RSD_i	$\bar{x}_i$	S_i	RSD_i	$\bar{x}_i$	S_i	RSD_i
1	0.163	0.0099	6.1	0.592	0.0134	2.3	2.97	0.107	3.6
2	0.154	0.0102	6.6	0.632	0.0156	2.5	2.78	0.097	3.5
3	0.169	0.0114	6.7	0.645	0.0121	1.9	3.21	0.085	2.6
4	0.162	0.0086	5.3	0.602	0.0125	2.1	3.04	0.124	4.1
5	0.151	0.0075	5.0	0.617	0.0165	2.7	2.95	0.085	2.9
6	0.157	0.0082	5.2	0.619	0.0148	2.4	2.79	0.107	3.8
$\bar{x}$	0.159			0.618			2.96		
S'	0.00602			0.0176			0.147		
RSD'	3.78			2.85			4.98		
重复性限 r'	0.0263			0.0399			0.285		
再现性限 R	0.0303			0.0651			0.522		

附表 43 1,2,4,5-四氯苯

实验 室号	浓度（含量）1			浓度（含量）2			浓度（含量）3		
	$\bar{x}_i$	S_i	RSD_i	$\bar{x}_i$	S_i	RSD_i	$\bar{x}_i$	S_i	RSD_i
1	0.121	0.00847	7.0	0.489	0.0147	3.0	1.62	0.0812	5.0
2	0.102	0.00656	6.6	0.448	0.0166	3.7	1.71	0.0624	3.6

3	0.126	0.00932	7.4	0.466	0.0124	2.7	1.65	0.0671	4.1
4	0.118	0.00941	8.0	0.515	0.0134	2.6	1.74	0.0607	3.5
5	0.132	0.00712	5.4	0.486	0.0115	2.4	1.49	0.0637	4.3
6	0.126	0.00658	5.2	0.471	0.0131	2.8	1.52	0.0458	3.0
$\bar{x}$	0.121			0.479			1.62		
S'	0.00949			0.0210			0.0915		
RSD'	7.86			4.38			5.64		
重复性限 r	0.0224			0.0384			0.180		
再现性限 R	0.0356			0.0733			0.325		

附表 44 1,2,3,5-四氯苯

实验 室号	浓度（含量）1			浓度（含量）2			浓度（含量）3		
	$\bar{x}_i$	S_i	RSD_i	$\bar{x}_i$	S_i	RSD_i	$\bar{x}_i$	S_i	RSD_i
1	0.175	0.0076	4.3	0.683	0.0207	3.0	2.55	0.061	2.4
2	0.162	0.0085	5.2	0.705	0.0289	4.1	2.72	0.054	2.0
3	0.178	0.0072	4.0	0.691	0.0156	2.3	2.58	0.052	2.0
4	0.171	0.0068	4.0	0.654	0.0133	2.0	2.49	0.039	1.6
5	0.166	0.0084	5.1	0.716	0.0214	3.0	2.67	0.058	2.2
6	0.163	0.0061	3.7	0.708	0.0195	2.7	2.64	0.082	3.1
$\bar{x}$	0.169			0.693			2.61		
S'	0.00598			0.0205			0.0769		
RSD'	3.54			2.96			2.95		
重复性限 r	0.0209			0.0574			0.165		
再现性限 R	0.0265			0.0819			0.280		

附表 45 1,2,3,4-四氯苯

实验 室号	浓度（含量）1			浓度（含量）2			浓度（含量）3		
	$\bar{x}_i$	S_i	RSD_i	$\bar{x}_i$	S_i	RSD_i	$\bar{x}_i$	S_i	RSD_i
1	0.159	0.0121	7.6	0.673	0.0271	4.0	2.77	0.0831	3.0
2	0.149	0.0101	6.8	0.639	0.0223	3.5	2.54	0.0518	2.0

3	0.164	0.0096	5.8	0.695	0.0314	4.5	2.98	0.107	3.3
4	0.169	0.0105	6.2	0.691	0.0247	3.6	2.79	0.0893	3.2
5	0.152	0.0081	5.3	0.674	0.0212	3.1	2.81	0.0568	2.0
6	0.163	0.0099	6.1	0.678	0.0254	3.7	2.66	0.0526	2.0
$\bar{x}$	0.159			0.675			2.76		
S'	0.00694			0.0181			0.136		
RSD'	4.36			2.68			4.92		
重复性限 r	0.0283			0.0716			0.214		
再现性限 R	0.0335			0.0858			0.459		

附表 46 五氯苯

实验 室号	浓度（含量）1			浓度（含量）2			浓度（含量）3		
	$\bar{x}_i$	S_i	RSD_i	$\bar{x}_i$	S_i	RSD_i	$\bar{x}_i$	S_i	RSD_i
1	0.119	0.00712	6.0	0.546	0.0219	4.0	2.12	0.0423	2.0
2	0.125	0.00562	4.5	0.563	0.0163	2.9	2.28	0.0971	4.3
3	0.112	0.00783	7.0	0.539	0.0187	3.5	2.04	0.0451	2.2
4	0.117	0.00634	5.4	0.541	0.0254	4.7	2.09	0.0404	1.9
5	0.109	0.00412	3.8	0.517	0.0171	3.3	1.93	0.0336	1.7
6	0.124	0.00647	5.2	0.562	0.0168	3.0	2.21	0.0389	1.8
$\bar{x}$	0.118			0.545			2.11		
S'	0.00582			0.0155			0.113		
RSD'	4.95			2.85			5.35		
重复性限 r	0.0178			0.0550			0.151		
再现性限 R	0.0241			0.0692			0.373		

附表 47 六氯苯

实验 室号	浓度（含量）1			浓度（含量）2			浓度（含量）3		
	$\bar{x}_i$	S_i	RSD_i	$\bar{x}_i$	S_i	RSD_i	$\bar{x}_i$	S_i	RSD_i
1	0.195	0.0094	4.8	0.787	0.00551	0.5	3.22	0.058	1.8

2	0.204	0.0061	3.0	0.809	0.00776	1.0	3.32	0.060	1.8
3	0.205	0.010	5.0	0.796	0.01122	1.4	3.24	0.137	4.2
4	0.192	0.0051	2.7	0.775	0.00858	1.1	3.11	0.046	1.5
5	0.194	0.0049	2.5	0.777	0.00778	1.0	3.14	0.020	0.6
6	0.188	0.0051	2.7	0.772	0.01687	2.2	3.19	0.038	1.2
$\bar{x}$	0.196			0.786			3.203		
S'	0.007			0.014			0.075		
RSD'	3.449			1.824			2.342		
重复性限 r	0.020			0.029			0.197		
再现性限 R	0.026			0.048			0.276		

附表 48 甲体六六六

实验 室号	浓度（含量）1			浓度（含量）2			浓度（含量）3		
	$\bar{x}_i$	S_i	RSD_i	$\bar{x}_i$	S_i	RSD_i	$\bar{x}_i$	S_i	RSD_i
1	0.225	0.0138	6.1	0.919	0.0167	1.8	3.51	0.0819	2.3
2	0.220	0.0092	4.2	0.917	0.0136	1.5	3.63	0.1178	3.2
3	0.214	0.0077	3.6	0.912	0.0096	1.1	3.59	0.1198	3.3
4	0.230	0.0106	4.6	0.912	0.0174	1.9	3.54	0.0896	2.5
5	0.211	0.0046	2.2	0.901	0.0119	1.3	3.55	0.0839	2.4
6	0.223	0.0066	3.0	0.929	0.0075	0.8	3.48	0.1712	4.9
$\bar{x}$	0.221			0.915			3.55		
S'	0.007			0.009			0.054		
RSD'	3.20			1.01			1.52		
重复性限 r	0.026			0.037			0.322		
再现性限 R	0.031			0.043			0.331		

附表 49 五氯硝基苯

实验 室号	浓度（含量）1			浓度（含量）2			浓度（含量）3		
	$\bar{x}_i$	S_i	RSD_i	$\bar{x}_i$	S_i	RSD_i	$\bar{x}_i$	S_i	RSD_i

1	0.196	0.0087	4.4	0.770	0.0085	1.1	3.28	0.053	1.6
2	0.207	0.0095	4.6	0.800	0.0091	1.1	3.38	0.062	1.8
3	0.207	0.0130	6.3	0.802	0.0267	3.3	3.25	0.122	3.8
4	0.188	0.0061	3.2	0.769	0.0118	1.5	3.24	0.035	1.1
5	0.190	0.0046	2.4	0.768	0.0109	1.4	3.12	0.034	1.1
6	0.185	0.0080	4.3	0.764	0.0194	2.5	3.22	0.059	1.8
$\bar{x}$	0.196			0.779			3.248		
S'	0.010			0.017			0.084		
RSD'	4.914			2.222			2.601		
重复性限 r	0.024			0.044			0.189		
再现性限 R	0.035			0.063			0.293		

附表 50 丙体六六六

实验 室号	浓度（含量）1			浓度（含量）2			浓度（含量）3		
	$\bar{x}_i$	S_i	RSD_i	$\bar{x}_i$	S_i	RSD_i	$\bar{x}_i$	S_i	RSD_i
1	0.220	0.0119	5.4	0.91	0.0152	1.7	3.41	0.1347	4.0
2	0.236	0.0117	5.0	0.917	0.0265	2.9	3.65	0.1972	5.4
3	0.238	0.0072	3.0	0.912	0.0187	2.1	3.73	0.083	2.2
4	0.216	0.0094	4.4	0.901	0.0102	1.1	3.45	0.1297	3.8
5	0.213	0.0105	4.9	0.902	0.0065	2.2	3.4	0.132	3.9
6	0.221	0.0157	7.1	0.917	0.0052	0.6	3.43	0.1172	3.4
$\bar{x}$	0.224			0.91			3.51		
S'	0.010			0.007			0.141		
RSD'	4.68			0.772			4.03		
重复性限 r	0.032			0.044			0.382		
再现性限 R	0.041			0.044			0.528		

附表 51 乙体六六六

实验	浓度（含量）1	浓度（含量）2	浓度（含量）3
----	---------	---------	---------

室号	$\bar{x}_i$	S_i	RSD_i	$\bar{x}_i$	S_i	RSD_i	$\bar{x}_i$	S_i	RSD_i
1	0.212	0.0116	5.5	0.912	0.0433	4.7	3.77	0.118	3.1
2	0.237	0.0089	3.8	0.885	0.0295	3.3	3.72	0.1798	4.8
3	0.235	0.0056	2.4	0.907	0.0166	1.8	3.97	0.081	20
4	0.221	0.0107	4.8	0.901	0.0143	1.6	3.71	0.1686	4.5
5	0.214	0.011	5.1	0.912	0.0276	3.0	3.73	0.0964	2.6
6	0.207	0.0083	4.0	0.919	0.0054	0.6	3.77	0.1009	2.7
$\bar{x}$	0.221			0.906			3.78		
S'	0.012			0.012			0.097		
RSD'	5.64			1.31			2.58		
重复性限 r	0.0268			0.072			0.327		
再现性限 R	0.043			0.074			0.411		

附表 52 七氯

实验 室号	浓度（含量）1			浓度（含量）2			浓度（含量）3		
	$\bar{x}_i$	S_i	RSD_i	$\bar{x}_i$	S_i	RSD_i	$\bar{x}_i$	S_i	RSD_i
1	0.186	0.0042	2.3	0.709	0.0451	6.4	2.91	0.1215	4.2
2	0.182	0.0125	6.9	0.706	0.0353	5	2.95	0.1332	4.5
3	0.177	0.0065	3.7	0.705	0.0131	1.9	2.57	0.0962	3.7
4	0.167	0.0098	5.5	0.729	0.0275	3.8	2.86	0.1316	4.6
5	0.197	0.006	3.4	0.743	0.012	1.6	2.85	0.0821	2.9
6	0.176	0.0089	5.1	0.694	0.0328	4.7	2.93	0.1358	4.6
$\bar{x}$	0.180			0.714			2.84		
S'	0.0102			0.018			0.14		
RSD'	5.67			2.53			4.93		
重复性限 r	0.024			0.084			0.332		
再现性限 R	0.036			0.092			0.496		

附表 53 丁体六六六

实验 室号	浓度（含量）1			浓度（含量）2			浓度（含量）3		
	$\bar{x}_i$	S_i	RSD_i	$\bar{x}_i$	S_i	RSD_i	$\bar{x}_i$	S_i	RSD_i
1	0.241	0.0136	5.6	0.982	0.0544	5.5	3.56	0.0435	1.2
2	0.246	0.0113	4.6	0.920	0.0480	5.2	3.67	0.1423	3.9
3	0.249	0.0074	3.0	0.911	0.0346	3.8	3.70	0.1037	2.8
4	0.252	0.0100	4.0	0.965	0.0561	5.8	3.65	0.1607	4.4
5	0.229	0.0074	3.2	1.031	0.0692	6.7	3.67	0.0785	2.1
6	0.237	0.0098	4.1	0.982	0.0592	6.0	3.69	0.0932	2.5
$\bar{x}$	0.242			0.965			3.66		
S'	0.008			0.044			0.0505		
RSD'	3.50			4.60			1.38		
重复性限 r	0.028			0.153			0.310		
再现性限 R	0.035			0.187			0.316		

附表 54 艾氏剂

实验 室号	浓度（含量）1			浓度（含量）2			浓度（含量）3		
	$\bar{x}_i$	S_i	RSD_i	$\bar{x}_i$	S_i	RSD_i	$\bar{x}_i$	S_i	RSD_i
1	0.128	0.0159	12.4	0.424	0.0281	6.6	1.96	0.1077	5.5
2	0.125	0.0087	7.0	0.462	0.0258	5.6	2.2	0.1316	6.0
3	0.115	0.0075	6.5	0.468	0.0096	2.1	2.17	0.1051	4.8
4	0.133	0.0093	7.0	0.423	0.0248	5.9	1.99	0.1714	8.6
5	0.123	0.0076	6.2	0.432	0.0139	3.2	1.96	0.0982	5.0
6	0.126	0.0104	8.3	0.422	0.0321	7.6	1.96	0.1226	6.3
$\bar{x}$	0.125			0.438			2.04		
S'	0.006			0.021			0.113		
RSD'	4.78			4.77			5.55		
重复性限 r	0.029			0.066			0.350		
再现性限 R	0.032			0.084			0.451		

附表 55 三氯杀螨醇

实验 室号	浓度（含量）1			浓度（含量）2			浓度（含量）3		
	$\bar{x}_i$	S_i	RSD_i	$\bar{x}_i$	S_i	RSD_i	$\bar{x}_i$	S_i	RSD_i
1	0.208	0.0186	8.9	0.76	0.0085	1.1	2.58	0.0481	1.9
2	0.238	0.0094	3.9	0.73	0.015	2.1	2.64	0.1265	4.8
3	0.237	0.0064	2.7	0.74	0.0091	1.2	2.73	0.1019	3.7
4	0.216	0.0141	6.5	0.732	0.031	4.2	2.72	0.1778	6.5
5	0.202	0.0147	7.3	0.757	0.0122	1.6	2.69	0.0651	2.4
6	0.205	0.0142	6.9	0.734	0.0487	6.6	2.63	0.1614	6.1
$\bar{x}$	0.218			0.742			2.665		
S'	0.0168			0.0131			0.0582		
RSD'	7.38			1.77			2.18		
重复性限 r	0.038			0.0710			0.344		
再现性限 R	0.057			0.0745			0.354		

附表 56 外环氧七氯

实验 室号	浓度（含量）1			浓度（含量）2			浓度（含量）3		
	$\bar{x}_i$	S_i	RSD_i	$\bar{x}_i$	S_i	RSD_i	$\bar{x}_i$	S_i	RSD_i
1	0.213	0.0115	5.4	0.879	0.0324	3.7	3.95	0.1932	4.9
2	0.211	0.0106	5.0	0.864	0.0095	1.1	3.82	0.1621	4.2
3	0.207	0.0097	4.7	0.889	0.0172	1.9	3.82	0.1288	3.4
4	0.213	0.0081	3.8	0.893	0.0311	3.5	3.81	0.2043	5.4
5	0.221	0.0077	3.5	0.886	0.0207	2.3	3.98	0.1092	2.7
6	0.212	0.0086	4.1	0.881	0.0295	3.3	3.96	0.2021	5.1
$\bar{x}$	0.213			0.882			3.89		
S'	0.005			0.010			0.081		
RSD'	2.15			1.16			2.08		
重复性限 r	0.027			0.070			0.478		
再现性限 R	0.027			0.070			0.492		

附表 57 环氧七氯

实验 室号	浓度（含量）1			浓度（含量）2			浓度（含量）3		
	$\bar{x}_i$	S_i	RSD_i	$\bar{x}_i$	S_i	RSD_i	$\bar{x}_i$	S_i	RSD_i
1	0.222	0.0089	4.0	0.846	0.0392	4.6	3.56	0.1483	4.2
2	0.210	0.0095	4.5	0.868	0.0283	3.3	3.59	0.1749	4.9
3	0.208	0.0064	3.1	0.873	0.0232	2.7	3.66	0.0799	2.2
4	0.214	0.0151	7.1	0.880	0.0333	3.8	3.51	0.1411	4.0
5	0.208	0.0115	5.5	0.862	0.0207	2.4	3.76	0.0762	2.0
6	0.214	0.0152	7.1	0.847	0.0392	4.6	3.56	0.1641	4.6
$\bar{x}$	0.213			0.863			3.61		
S'	0.00532			0.014			0.09		
RSD'	2.50			1.61			2.49		
重复性限 r	0.0324			0.088			0.382		
再现性限 R	0.0331			0.089			0.430		

附表 58 γ -氯丹

实验 室号	浓度（含量）1			浓度（含量）2			浓度（含量）3		
	$\bar{x}_i$	S_i	RSD_i	$\bar{x}_i$	S_i	RSD_i	$\bar{x}_i$	S_i	RSD_i
1	0.139	0.0087	6.3	0.572	0.0318	5.6	2.16	0.1055	4.9
2	0.156	0.0116	7.4	0.539	0.0198	3.7	2.06	0.1477	7.2
3	0.150	0.0068	4.5	0.551	0.0106	1.9	2.05	0.0707	3.4
4	0.141	0.0101	7.2	0.578	0.0410	7.1	2.02	0.1779	8.8
5	0.136	0.0050	3.7	0.584	0.0177	3.0	1.99	0.0930	4.7
6	0.140	0.0093	6.6	0.572	0.0324	5.7	2.01	0.1613	8.0
$\bar{x}$	0.144			0.566			2.05		
S'	0.008			0.017			0.0605		
RSD'	5.33			3.05			2.95		
重复性限 r	0.026			0.077			0.369		
再现性限 R	0.031			0.085			0.377		

附表 59 o,p'-DDE

实验 室号	浓度（含量）1			浓度（含量）2			浓度（含量）3		
	$\bar{x}_i$	S_i	RSD_i	$\bar{x}_i$	S_i	RSD_i	$\bar{x}_i$	S_i	RSD_i
1	0.191	0.0054	2.8	0.853	0.0233	2.7	3.68	0.0674	1.8
2	0.209	0.0132	6.3	0.871	0.0300	3.4	3.70	0.1117	3.0
3	0.198	0.0115	5.8	0.888	0.0138	1.6	3.68	0.0652	1.8
4	0.193	0.0066	3.4	0.875	0.0436	5.0	3.69	0.2004	5.4
5	0.196	0.0106	5.5	0.888	0.0282	3.2	3.81	0.0709	1.9
6	0.190	0.0067	3.5	0.868	0.0347	4.0	3.74	0.1222	3.3
$\bar{x}$	0.196			0.874			3.72		
S'	0.007			0.0133			0.0509		
RSD'	3.55			1.52			1.37		
重复性限 r	0.026			0.085			0.326		
再现性限 R	0.031			0.0860			0.330		

附表 60 α -氯丹

实验 室号	浓度（含量）1			浓度（含量）2			浓度（含量）3		
	$\bar{x}_i$	S_i	RSD_i	$\bar{x}_i$	S_i	RSD_i	$\bar{x}_i$	S_i	RSD_i
1	0.160	0.0145	9.1	0.741	0.0368	5.0	2.80	0.0613	2.2
2	0.180	0.0083	4.6	0.710	0.0210	3.0	2.96	0.1324	4.5
3	0.173	0.0047	2.7	0.716	0.0164	2.3	2.92	0.1076	3.7
4	0.151	0.0117	7.7	0.690	0.0404	5.9	2.83	0.1634	5.8
5	0.159	0.0097	6.1	0.727	0.0469	6.5	2.89	0.1161	4.0
6	0.162	0.0149	9.2	0.695	0.0643	9.3	2.89	0.1679	5.8
$\bar{x}$	0.164			0.713			2.88		
S'	0.010			0.0192			0.0584		
RSD'	6.39			2.698			2.03		
重复性限 r	0.031			0.114			0.364		
再现性限 R	0.041			0.118			0.370		

附表 61 硫丹 1

实验 室号	浓度（含量）1			浓度（含量）2			浓度（含量）3		
	$\bar{x}_i$	S_i	RSD_i	$\bar{x}_i$	S_i	RSD_i	$\bar{x}_i$	S_i	RSD_i
1	0.203	0.0159	7.8	0.876	0.0364	4.2	3.38	0.1969	5.8
2	0.210	0.007	3.3	0.896	0.0233	2.6	3.64	0.2201	6.0
3	0.212	0.0058	2.8	0.901	0.0166	1.8	3.74	0.1024	2.7
4	0.219	0.0056	2.6	0.888	0.0365	4.1	3.54	0.2109	6.0
5	0.203	0.01	4.9	0.894	0.0187	2.1	3.58	0.1803	5.0
6	0.202	0.0163	8.1	0.867	0.0118	1.4	3.34	0.2189	6.6
$\bar{x}$	0.208			0.887			3.54		
S'	0.006			0.013			0.153		
RSD'	3.15			1.47			4.33		
重复性限 r	0.031			0.071			0.539		
再现性限 R	0.034			0.074			0.653		

附表 62 p,p'-DDE

实验 室号	浓度（含量）1			浓度（含量）2			浓度（含量）3		
	$\bar{x}_i$	S_i	RSD_i	$\bar{x}_i$	S_i	RSD_i	$\bar{x}_i$	S_i	RSD_i
1	0.164	0.0114	7.0	0.766	0.0567	7.4	3	0.1187	4.0
2	0.190	0.0092	4.8	0.712	0.02	2.8	3.19	0.1576	4.9
3	0.193	0.0065	3.4	0.713	0.0177	2.5	3.17	0.0594	1.9
4	0.163	0.0105	6.4	0.745	0.0406	5.4	2.88	0.1978	6.9
5	0.165	0.0075	4.5	0.787	0.0172	2.2	2.91	0.1118	3.8
6	0.169	0.0097	5.8	0.763	0.0524	6.9	2.97	0.1345	4.5
$\bar{x}$	0.173			0.748			3.02		
S'	0.014			0.030			0.131		
RSD'	8.07			4.06			4.34		
重复性限 r	0.026			0.106			0.383		
再现性限 R	0.046			0.129			0.507		

附表 63 狄氏剂

实验 室号	浓度（含量）1			浓度（含量）2			浓度（含量）3		
	$\bar{x}_i$	S_i	RSD_i	$\bar{x}_i$	S_i	RSD_i	$\bar{x}_i$	S_i	RSD_i
1	0.212	0.0107	5.0	0.851	0.0298	3.5	3.42	0.1802	5.3
2	0.201	0.0056	2.8	0.853	0.0316	3.7	3.4	0.1712	5.0
3	0.204	0.0062	3.0	0.827	0.0173	2.1	3.22	0.0734	2.3
4	0.211	0.0097	4.6	0.853	0.0287	3.4	3.48	0.2282	6.6
5	0.211	0.0073	3.5	0.816	0.0158	1.9	3.37	0.1607	4.8
6	0.214	0.0096	4.5	0.852	0.0298	3.5	3.4	0.1659	4.9
$\bar{x}$	0.209			0.842			3.38		
S'	0.005			0.016			0.087		
RSD'	2.60			1.93			2.58		
重复性限 r	0.023			0.074			0.475		
再现性限 R	0.026			0.081			0.498		

附表 64 o,p-DDD

实验 室号	浓度（含量）1			浓度（含量）2			浓度（含量）3		
	$\bar{x}_i$	S_i	RSD_i	$\bar{x}_i$	S_i	RSD_i	$\bar{x}_i$	S_i	RSD_i
1	0.189	0.0112	5.9	0.813	0.0298	3.7	3.38	0.1957	5.8
2	0.176	0.0117	6.6	0.837	0.0393	4.7	3.6	0.1221	3.4
3	0.182	0.0055	4.0	0.847	0.0368	4.3	3.64	0.1146	3.1
4	0.194	0.0089	4.7	0.802	0.0251	3.1	3.44	0.1786	5.2
5	0.195	0.0131	6.7	0.798	0.025	3.1	3.33	0.0774	2.3
6	0.192	0.013	6.8	0.812	0.0318	3.9	3.37	0.2077	6.2
$\bar{x}$	0.188			0.818			3.46		
S'	0.007			0.019			0.129		
RSD'	3.86			2.39			3.74		
重复性限 r	0.031			0.089			0.439		
再现性限 R	0.035			0.098			0.540		

附表 65 异狄氏剂

实验 室号	浓度（含量）1			浓度（含量）2			浓度（含量）3		
	$\bar{x}_i$	S_i	RSD_i	$\bar{x}_i$	S_i	RSD_i	$\bar{x}_i$	S_i	RSD_i
1	0.226	0.0053	2.3	1.048	0.0624	6.0	4.39	0.1414	3.2
2	0.232	0.0124	5.3	0.933	0.0443	4.7	4.57	0.207	4.5
3	0.234	0.0061	2.6	0.907	0.0105	1.2	4.62	0.1272	2.8
4	0.231	0.0101	4.4	1.011	0.0554	5.5	4.68	0.1869	4.0
5	0.225	0.0144	6.4	1.056	0.0636	6.0	4.4	0.1076	2.4
6	0.238	0.013	5.5	1.052	0.0674	6.4	4.4	0.1382	3.1
$\bar{x}$	0.231			1.00			4.51		
S'	0.00490			0.065			0.129		
RSD'	2.12			6.53			2.86		
重复性限 r	0.0302			0.152			0.435		
再现性限 R	0.0308			0.230			0.537		

附表 66 p,p'-DDD

实验 室号	浓度（含量）1			浓度（含量）2			浓度（含量）3		
	$\bar{x}_i$	S_i	RSD_i	$\bar{x}_i$	S_i	RSD_i	$\bar{x}_i$	S_i	RSD_i
1	0.190	0.0062	3.3	0.886	0.0249	2.8	3.16	0.2166	6.9
2	0.204	0.0093	4.6	0.899	0.0232	2.6	3.34	0.1597	4.8
3	0.204	0.0074	3.6	0.908	0.0194	2.1	3.46	0.09	2.6
4	0.202	0.011	5.4	0.884	0.0233	2.6	3.16	0.1875	5.9
5	0.199	0.0103	5.2	0.889	0.0173	1.9	3.16	0.1502	4.8
6	0.201	0.0133	6.6	0.885	0.0276	3.1	3.09	0.1634	5.3
$\bar{x}$	0.2			0.892			3.23		
S'	0.00525			0.01			0.141		
RSD'	2.63			1.08			4.36		
重复性限 r	0.0276			0.064			0.464		
再现性限 R	0.0292			0.064			0.579		

附表 67 o,p'-DDT

实验 室号	浓度（含量）1			浓度（含量）2			浓度（含量）3		
	$\bar{x}_i$	S_i	RSD_i	$\bar{x}_i$	S_i	RSD_i	$\bar{x}_i$	S_i	RSD_i
1	0.195	0.011	5.6	0.737	0.039	5.3	2.97	0.0748	2.5
2	0.200	0.0088	4.4	0.782	0.0241	3.1	3.22	0.1506	4.7
3	0.203	0.0084	4.1	0.791	0.0173	2.2	3.38	0.1072	3.2
4	0.195	0.0108	5.6	0.736	0.0387	5.3	2.95	0.1786	6.1
5	0.189	0.0077	4.0	0.79	0.0405	5.1	2.97	0.1391	4.7
6	0.194	0.0132	6.8	0.74	0.0373	5.0	2.96	0.1065	3.6
$\bar{x}$	0.196			0.763			3.07		
S'	0.004			0.028			0.182		
RSD'	2.30			3.62			5.91		
重复性限 r	0.028			0.095			0.366		
再现性限 R	0.029			0.116			0.608		

附表 68 硫丹 2

实验 室号	浓度（含量）1			浓度（含量）2			浓度（含量）3		
	$\bar{x}_i$	S_i	RSD_i	$\bar{x}_i$	S_i	RSD_i	$\bar{x}_i$	S_i	RSD_i
1	0.211	0.0059	2.8	0.852	0.0268	3.1	3.35	0.2371	4.3
2	0.200	0.008	4	0.820	0.0288	3.5	3.57	0.1064	3.2
3	0.204	0.0093	4.6	0.819	0.0284	3.5	3.58	0.0845	2.5
4	0.206	0.0136	6.6	0.858	0.0275	3.2	3.28	0.2251	4.5
5	0.201	0.007	3.5	0.827	0.0115	1.4	3.13	0.0685	5.6
6	0.203	0.0087	4.3	0.855	0.0276	3.2	3.39	0.2405	3.1
$\bar{x}$	0.204			0.838			3.38		
S'	0.00415			0.0184			0.173		
RSD'	2.03			2.19			5.11		
重复性限 r	0.0254			0.072			0.495		
再现性限 R	0.0260			0.084			0.663		

附表 69 p,p'-DDT

实验 室号	浓度（含量）1			浓度（含量）2			浓度（含量）3		
	$\bar{x}_i$	S_i	RSD_i	$\bar{x}_i$	S_i	RSD_i	$\bar{x}_i$	S_i	RSD_i
1	0.176	0.0116	6.6	0.740	0.0125	1.7	2.99	0.1366	4.6
2	0.172	0.0071	4.0	0.738	0.0195	2.5	2.94	0.1039	3.5
3	0.189	0.0057	3.0	0.790	0.0143	1.9	2.97	0.0846	2.8
4	0.187	0.0081	4.3	0.756	0.0312	4.1	2.82	0.1946	6.9
5	0.191	0.0107	6.1	0.763	0.0199	2.6	3.02	0.0971	3.2
6	0.177	0.0112	6.3	0.765	0.0286	3.7	3.01	0.1108	3.7
$\bar{x}$	0.180			0.760			2.96		
S'	0.0079			0.0191			0.074		
RSD'	4.39			2.51			2.49		
重复性限 r	0.026			0.062			0.354		
再现性限 R	0.033			0.078			0.384		

附表 70 异狄氏剂醛

实验 室号	浓度（含量）1			浓度（含量）2			浓度（含量）3		
	$\bar{x}_i$	S_i	RSD_i	$\bar{x}_i$	S_i	RSD_i	$\bar{x}_i$	S_i	RSD_i
1	0.198	0.0071	3.6	0.853	0.0323	3.8	3.23	0.1653	5.1
2	0.178	0.0082	4.6	0.865	0.0189	2.2	3.56	0.2135	6.0
3	0.187	0.0059	3.2	0.892	0.0118	1.3	3.56	0.1497	4.2
4	0.200	0.0098	4.9	0.850	0.0262	3.1	3.30	0.1638	5.0
5	0.199	0.0084	4.2	0.862	0.0226	2.6	3.70	0.1032	2.8
6	0.217	0.0084	3.9	0.852	0.0324	3.8	3.27	0.1886	5.8
$\bar{x}$	0.200			0.862			3.44		
S'	0.132			0.0155			0.1934		
RSD'	6.60			1.80			5.62		
重复性限 r	0.023			0.0703			0.469		
再现性限 R	0.042			0.0776			0.690		

附表 71 硫丹硫酸酯

实验 室号	浓度（含量）1			浓度（含量）2			浓度（含量）3		
	$\bar{x}_i$	S_i	RSD_i	$\bar{x}_i$	S_i	RSD_i	$\bar{x}_i$	S_i	RSD_i
1	0.228	0.0107	4.7	0.841	0.0192	2.3	3.50	0.1293	3.7
2	0.220	0.0148	6.7	0.866	0.0272	3.1	3.54	0.1901	5.4
3	0.213	0.0079	3.7	0.867	0.0160	1.8	3.61	0.0713	2.0
4	0.226	0.0073	3.2	0.886	0.0377	4.3	3.53	0.1634	4.6
5	0.224	0.0099	4.4	0.887	0.0249	2.8	3.42	0.1075	3.1
6	0.228	0.0092	4.0	0.878	0.0357	4.1	3.48	0.1212	3.5
$\bar{x}$	0.223			0.871			3.51		
S'	0.00567			0.0172			0.0638		
RSD'	2.54			1.97			1.82		
重复性限 r	0.0287			0.0782			0.381		
再现性限 R	0.0307			0.0860			0.391		

附表 72 甲氧滴滴涕

实验 室号	浓度（含量）1			浓度（含量）2			浓度（含量）3		
	$\bar{x}_i$	S_i	RSD_i	$\bar{x}_i$	S_i	RSD_i	$\bar{x}_i$	S_i	RSD_i
1	0.247	0.0189	7.7	1.20	0.0399	3.3	4.38	0.2132	4.9
2	0.243	0.0131	5.4	1.17	0.0445	3.8	4.30	0.1321	3.1
3	0.229	0.0059	2.6	1.20	0.0624	4.9	4.44	0.0851	1.9
4	0.244	0.0134	5.5	1.26	0.0890	7.1	4.22	0.0795	1.9
5	0.233	0.0138	5.9	1.27	0.0798	6.3	4.36	0.1865	4.3
6	0.256	0.0207	8.1	1.28	0.1346	10.5	4.31	0.1936	4.5
$\bar{x}$	0.240			1.24			4.335		
S'	0.0098			0.0454			0.0758		
RSD'	4.08			3.66			1.75		
重复性限 r	0.042			0.228			0.441		
再现性限 R	0.047			0.244			0.455		

附表 73 异狄氏剂酮

实验 室号	浓度（含量）1			浓度（含量）2			浓度（含量）3		
	$\bar{x}_i$	S_i	RSD_i	$\bar{x}_i$	S_i	RSD_i	$\bar{x}_i$	S_i	RSD_i
1	0.230	0.0139	6.0	0.902	0.0419	4.6	3.87	0.1845	4.8
2	0.233	0.0136	5.8	0.856	0.0241	2.8	3.92	0.1371	3.5
3	0.242	0.0068	2.8	0.881	0.0114	1.3	3.95	0.1224	3.1
4	0.240	0.0110	4.6	0.892	0.0299	3.4	3.72	0.2730	7.3
5	0.228	0.0103	4.5	0.901	0.0117	1.3	3.78	0.1682	4.4
6	0.230	0.0124	5.4	0.905	0.0375	4.1	3.89	0.1845	4.7
$\bar{x}$	0.234			0.8895			3.855		
S'	0.00581			0.0186			0.0878		
RSD'	2.49			2.09			2.28		
重复性限 r	0.0324			0.0800			0.517		
再现性限 R	0.0338			0.0897			0.532		

2.3 方法准确度的试验结果

2.3.1 液液萃取

六家实验室对海水、生活污水和工业废水等实际样品进行了加标回收试验，数据汇总见附表 74~附表 107。

附表 74 1,3,5-三氯苯

实验室号	生活污水加标	工业废水加标	海水加标
	P_i	P_i	P_i
1	76.5	79.6	75.7
2	74.3	76.1	77.0
3	77.5	81.5	78.3
4	78.0	78.1	80.6
5	79.8	80.1	77.5
6	78.5	77.9	75.5
$\bar{P}\%$	77.4	78.9	77.4
$S_{\bar{P}}$	1.88	1.91	1.88

附表 75 1,2,4-三氯苯

实验室号	生活污水加标	工业废水加标	海水加标
	P_i	P_i	P_i
1	76.0	79.4	77.3
2	75.5	76.5	77.0
3	79.4	78.6	80.0
4	76.5	81.4	76.3
5	77.2	78.6	81.4
6	73.8	77.2	79.0
$\bar{P}\%$	76.4	78.6	78.5
$S_{\bar{P}}$	1.86	1.72	1.97

附表 76 1,2,3-三氯苯

实验室号	生活污水加标	工业废水加标	海水加标
	P_i	P_i	P_i
1	75.0	80.9	79.7
2	78.3	79.6	77.3
3	76.0	82.1	76.4
4	73.6	79.8	78.5
5	76.5	77.5	75.9
6	74.9	79.2	77.8
$\bar{P}\%$	75.7	79.8	77.6
$S_{\bar{P}}$	1.61	1.56	1.39

附表 77 1,2,4,5-四氯苯

实验室号	生活污水加标	工业废水加标	海水加标
	P_i	P_i	P_i
1	85.0	81.4	85.0
2	83.7	83.1	82.8
3	86.5	84.5	86.0
4	88.6	82.0	88.2
5	87.0	80.7	84.7
6	85.9	82.3	85.8

$\bar{P}\%$	86.1	82.3	85.4
$S_{\bar{P}}$	1.69	1.34	1.78

附表 78 1,2,3,5-四氯苯

实验室号	生活污水加标	工业废水加标	海水加标
	P_i	P_i	P_i
1	84.5	87.7	89.5
2	87.0	89.3	90.8
3	88.6	90.4	93.5
4	86.5	90.8	91.8
5	87.0	88.0	86.5
6	85.5	90.1	87.5
$\bar{P}\%$	86.5	89.4	89.9
$S_{\bar{P}}$	1.41	1.29	2.64

附表 79 1,2,3,4-四氯苯

实验室号	生活污水加标	工业废水加标	海水加标
	P_i	P_i	P_i
1	86.4	89.2	87.8
2	89.0	92.4	90.5
3	88.0	91.4	87.5
4	87.5	93.9	89.3
5	89.3	90.3	89.5
6	92.1	91.4	93.0
$\bar{P}\%$	88.7	91.4	89.6
$S_{\bar{P}}$	1.96	1.63	2.01

附表 80 五氯苯

实验室号	生活污水加标	工业废水加标	海水加标
	P_i	P_i	P_i
1	92.0	90.3	86.8
2	89.7	91.0	88.3

3	92.5	92.5	93.3
4	90.8	94.4	89.6
5	94.3	92.3	92.3
6	91.5	95.5	91.2
$\bar{P}\%$	91.8	92.7	90.3
$S_{\bar{P}}$	1.57	1.98	2.47

附表 81 六氯苯

实验室号	生活污水加标	工业废水加标	海水加标
	P_i	P_i	P_i
1	96.0	100.6	95.5
2	100.4	97.6	98.3
3	95.8	101.4	96.0
4	99.0	103.4	95.8
5	97.4	99.1	94.5
6	98.3	96.2	97.1
$\bar{P}\%$	97.8	99.7	96.2
$S_{\bar{P}}$	1.78	2.62	1.33

附表 82 甲体六六六

实验室号	生活污水加标	工业废水加标	海水加标
	P_i	P_i	P_i
1	79.8	81.5	85.4
2	76.2	82.5	80.6
3	75.6	85.0	83.8
4	81.2	82.5	84.3
5	77.8	84.5	82.5
6	80.0	86.4	78.5
$\bar{P}\%$	78.4	83.7	82.5
$S_{\bar{P}}$	2.25	1.86	2.57

附表 83 五氯硝基苯

实验室号	生活污水加标	工业废水加标	海水加标
------	--------	--------	------

	P_i	P_i	P_i
1	103.0	109.0	101.8
2	102.8	112.3	102.5
3	104.0	108.9	105.3
4	106.0	105.7	104.0
5	103.5	109.5	100.8
6	101.4	107.4	98.5
$\bar{P}\%$	103.5	108.8	102.2
$S_{\bar{P}}$	1.53	2.21	2.40

附表 84 丙体六六六

实验室号	生活污水加标	工业废水加标	海水加标
	P_i	P_i	P_i
1	79.8	81.5	81.4
2	81.8	86.5	83.9
3	83.4	89.5	87.1
4	80.2	79.5	85.0
5	81.4	82.5	82.8
6	82.8	82.0	83.8
$\bar{P}\%$	81.6	83.6	84.0
$S_{\bar{P}}$	1.41	3.69	1.94

附表 85 乙体六六六

实验室号	生活污水加标	工业废水加标	海水加标
	P_i	P_i	P_i
1	84.8	80.0	86.1
2	78.2	81.5	82.2
3	79.2	82.0	82.1
4	80.4	86.0	83.0
5	82.6	80.5	86.5
6	85.6	81.5	86.3
$\bar{P}\%$	81.8	81.9	84.3
$S_{\bar{P}}$	3.02	2.13	2.16

附表 86 七氯

实验室号	生活污水加标	工业废水加标	海水加标
	P_i	P_i	P_i
1	89.6	83.0	89.6
2	87.0	91.5	91.0
3	81.4	92.5	97.0
4	89.8	89.5	93.9
5	87.0	83.0	87.9
6	90.6	82.5	89.4
$\bar{P}\%$	87.6	87.0	91.5
$S_{\bar{P}}$	3.38	4.67	3.38

附表 87 丁体六六六

实验室号	生活污水加标	工业废水加标	海水加标
	P_i	P_i	P_i
1	85.8	81.5	84.1
2	79.8	81.9	85.4
3	79.0	82.1	88.3
4	82.2	78.0	85.5
5	84.0	80.0	82.8
6	86.8	80.5	84.5
$\bar{P}\%$	82.9	80.7	85.1
$S_{\bar{P}}$	3.17	1.54	1.85

附表 88 艾氏剂

实验室号	生活污水加标	工业废水加标	海水加标
	P_i	P_i	P_i
1	90.6	88.0	96.4
2	89.8	94.5	95.1
3	84.4	90.5	96.5
4	93.6	91.5	94.9
5	83.2	87.5	91.0
6	91.8	86.5	96.5

$\bar{P}\%$	88.9	89.7	95.1
$S_{\bar{P}}$	4.17	2.99	2.12

附表 89 三氯杀螨醇

实验室号	生活污水加标	工业废水加标	海水加标
	P_i	P_i	P_i
1	108.4	111.5	98.6
2	109.0	101.0	109.9
3	106.4	109.0	110.6
4	110.8	109.5	105.9
5	108.2	107.5	103.5
6	107.8	112.5	98.4
$\bar{P}\%$	108.0	109.0	104.0
$S_{\bar{P}}$	1.45	4.09	5.32

附表 90 外环氧七氯

实验室号	生活污水加标	工业废水加标	海水加标
	P_i	P_i	P_i
1	91.0	92.5	98.5
2	96.2	96.5	97.3
3	95.4	96.5	97.3
4	97.2	93.5	95.9
5	91.8	89.5	94.0
6	90.6	90.5	99.1
$\bar{P}\%$	93.7	93.2	97.0
$S_{\bar{P}}$	2.90	2.94	1.85

附表 91 环氧七氯

实验室号	生活污水加标	工业废水加标	海水加标
	P_i	P_i	P_i
1	95.1	93.0	89.0
2	96.8	92.5	89.6

3	97.8	94.5	91.6
4	96.3	96.0	93.0
5	90.9	90.5	87.2
6	95.1	92.0	88.0
$\bar{P}\%$	95.3	93.1	89.7
$S_{\bar{P}}$	2.41	1.93	2.20

附表 92 γ -氯丹

实验室号	生活污水加标	工业废水加标	海水加标
	P_i	P_i	P_i
1	90.6	91.5	95.8
2	88.0	91.0	93.8
3	87.0	94.0	96.7
4	92.8	89.5	94.3
5	87.2	90.0	91.7
6	91.6	90.5	95.6
$\bar{P}\%$	89.5	91.1	94.7
$S_{\bar{P}}$	2.46	1.59	1.79

附表 93 o,p'-DDE

实验室号	生活污水加标	工业废水加标	海水加标
	P_i	P_i	P_i
1	90.4	90.5	90.9
2	92.0	87.0	93.3
3	88.0	91.5	92.0
4	94.8	91.5	97.3
5	92.4	92.0	90.0
6	90.2	89.0	91.1
$\bar{P}\%$	91.3	90.3	92.4
$S_{\bar{P}}$	2.32	1.92	2.63

附表 94 α -氯丹

实验室号	生活污水加标	工业废水加标	海水加标
------	--------	--------	------

	P_i	P_i	P_i
1	89.2	91.0	92.4
2	90.8	92.0	90.1
3	87.4	92.5	91.0
4	94.2	92.0	92.6
5	91.8	94.0	93.4
6	89.8	91.0	92.3
$\bar{P}\%$	90.5	92.1	92.0
$S_{\bar{P}}$	2.33	1.11	1.20

附表 95 硫丹 1

实验室号	生活污水加标	工业废水加标	海水加标
	P_i	P_i	P_i
1	89.5	86.0	85.8
2	90.3	91.0	94.8
3	89.9	90.3	93.6
4	92.9	98.5	93.0
5	89.5	87.5	85.6
6	89.5	85.5	86.0
$\bar{P}\%$	90.3	89.8	89.8
$S_{\bar{P}}$	1.33	4.81	4.42

附表 96 p,p'-DDE

实验室号	生活污水加标	工业废水加标	海水加标
	P_i	P_i	P_i
1	89.4	88.5	87.3
2	87.0	100.5	93.5
3	84.6	97.5	92.3
4	91.2	94.0	93.0
5	90.6	91.0	86.4
6	90.6	89.0	87.3
$\bar{P}\%$	88.9	93.4	90.0
$S_{\bar{P}}$	2.59	4.83	3.29

附表 97 狄氏剂

实验室号	生活污水加标	工业废水加标	海水加标
	P_i	P_i	P_i
1	90.4	89.0	95.9
2	94.6	98.0	93.0
3	91.8	91.0	97.6
4	95.2	88.5	92.3
5	101.4	91.5	94.0
6	96.8	95.5	94.5
$\bar{P}\%$	95.0	92.3	94.6
$S_{\bar{P}}$	3.89	3.75	1.94

附表 98 o,p-DDD

实验室号	生活污水加标	工业废水加标	海水加标
	P_i	P_i	P_i
1	93.9	95.5	92.8
2	93.7	104.5	97.0
3	95.8	104.5	96.9
4	95.4	95.8	96.0
5	91.2	95.0	91.0
6	93.6	96.2	92.4
$\bar{P}\%$	93.9	98.6	94.4
$S_{\bar{P}}$	1.63	4.60	2.60

附表 99 异狄氏剂

实验室号	生活污水加标	工业废水加标	海水加标
	P_i	P_i	P_i
1	78.2	81.5	78.3
2	75.0	75.5	76.3
3	74.2	76.0	76.6
4	76.8	82.5	79.1
5	75.4	78.0	78.1
6	78.2	83.0	78.9

$\bar{P}\%$	76.3	79.4	77.9
$S_{\bar{P}}$	1.70	3.34	1.17

附表 100 p,p'-DDD

实验室号	生活污水加标	工业废水加标	海水加标
	P_i	P_i	P_i
1	92.0	89.5	91.9
2	83.4	85.5	90.1
3	84.0	89.0	89.1
4	88.4	92.5	91.6
5	90.4	89.5	90.6
6	92.8	87.5	92.6
$\bar{P}\%$	88.5	88.9	91.0
$S_{\bar{P}}$	4.01	2.33	1.29

附表 101 o,p'-DDT

实验室号	生活污水加标	工业废水加标	海水加标
	P_i	P_i	P_i
1	104.4	100.5	107.1
2	87.8	89.5	95.0
3	87.2	90.0	95.1
4	89.0	94.5	96.3
5	101.0	100.5	104.4
6	104.8	99.5	107.6
$\bar{P}\%$	95.7	95.7	100.9
$S_{\bar{P}}$	8.56	5.15	6.09

附表 102 硫丹 2

实验室号	生活污水加标	工业废水加标	海水加标
	P_i	P_i	P_i
1	97.8	95.5	91.3
2	97.0	97.4	92.6

3	95.4	100.0	95.0
4	97.8	96.5	94.1
5	100.4	96.0	92.5
6	98.8	95.5	90.3
$\bar{P}\%$	97.9	96.8	92.6
$S_{\bar{P}}$	1.68	1.72	1.73

附表 103 p,p'-DDT

实验室号	生活污水加标	工业废水加标	海水加标
	P_i	P_i	P_i
1	103.6	92.0	88.1
2	87.6	82.5	87.1
3	91.0	90.4	88.1
4	89.0	90.6	89.6
5	99.8	98.0	91.4
6	104.2	89.5	88.5
$\bar{P}\%$	95.9	90.5	88.8
$S_{\bar{P}}$	7.53	4.97	1.51

附表 104 异狄氏剂醛

实验室号	生活污水加标	工业废水加标	海水加标
	P_i	P_i	P_i
1	92.6	95.5	91.5
2	95.8	95.0	92.4
3	97.6	98.0	86.6
4	92.4	94.5	93.5
5	94.4	96.0	92.4
6	91.8	94.0	90.1
$\bar{P}\%$	94.1	95.5	91.1
$S_{\bar{P}}$	2.27	1.41	2.47

附表 105 硫丹硫酸酯

实验室号	生活污水加标	工业废水加标	海水加标
	P_i	P_i	P_i
1	100.6	97.5	97.8
2	100.0	92.5	95.4
3	96.0	97.0	98.2
4	97.0	93.0	95.0
5	99.6	98.0	94.9
6	102.0	96.5	96.7
$\bar{P}\%$	99.2	95.7	96.3
$S_{\bar{P}}$	2.23	2.38	1.45

附表 106 甲氧滴滴涕

实验室号	生活污水加标	工业废水加标	海水加标
	P_i	P_i	P_i
1	107.0	116.0	101.4
2	108.4	116.5	99.0
3	105.8	111.0	108.8
4	111.6	105.5	99.1
5	102.8	108.0	103.8
6	103.4	115.5	98.4
$\bar{P}\%$	106.5	112.1	101.8
$S_{\bar{P}}$	3.28	4.64	4.00

附表 107 异狄氏剂酮

实验室号	生活污水加标	工业废水加标	海水加标
	P_i	P_i	P_i
1	94.8	98.5	103.5
2	101	101.5	98.2
3	99.6	102.5	99.0
4	98.4	102.0	97.3
5	97.6	98.0	101.0
6	94.6	98.0	103.6
$\bar{P}\%$	97.7	100.1	100.4

$S_{\bar{P}}$	2.57	2.13	2.71
---------------	------	------	------

2.3.2 固相萃取

六家实验室对海水、生活污水和工业废水等实际样品进行了加标回收试验，数据汇总见附表 108~附表 141。

附表 108 1,3,5-三氯苯

实验室号	生活污水加标	工业废水加标	海水加标
	P_i	P_i	P_i
1	40.6	39.8	37.6
2	42.5	38.3	37.2
3	43.6	40.9	39.7
4	40.9	37.6	38.7
5	41.8	40.2	36.6
6	43.1	40.5	40.1
$\bar{P}\%$	42.1	39.5	38.3
$S_{\bar{P}}$	1.20	1.31	1.41

附表 109 1,2,4-三氯苯

实验室号	生活污水加标	工业废水加标	海水加标
	P_i	P_i	P_i
1	65.7	64.3	63.9
2	68.7	65.3	61.8
3	66.7	62.9	60.7
4	67.1	66.7	59.8
5	65.9	63.8	58.8
6	68.4	65.2	66.5
$\bar{P}\%$	67.1	64.7	61.9
$S_{\bar{P}}$	1.25	1.33	2.85

附表 110 1,2,3-三氯苯

实验室号	生活污水加标	工业废水加标	海水加标
	P_i	P_i	P_i

1	67.3	63.5	64.1
2	63.8	57.7	56.7
3	61.9	56.9	59.6
4	66.5	60.6	63.4
5	64.8	62.1	62.5
6	64.6	61.4	57.1
$\bar{P}\%$	64.8	60.4	60.1
$S_{\bar{P}}$	1.93	2.57	3.23

附表 111 1,2,4,5-四氯苯

实验室号	生活污水加标	工业废水加标	海水加标
	P_i	P_i	P_i
1	50.2	52.1	44.7
2	45.8	46.7	40.6
3	49.6	44.9	39.8
4	44.6	50.7	47.6
5	47.7	48.6	46.5
6	50.9	47.9	44.3
$\bar{P}\%$	48.1	48.5	43.9
$S_{\bar{P}}$	2.54	2.62	3.13

附表 112 1,2,3,5-四氯苯

实验室号	生活污水加标	工业废水加标	海水加标
	P_i	P_i	P_i
1	59.8	62.8	52.7
2	55.4	54.1	55.6
3	53.7	59.7	50.1
4	62.9	55.6	57.6
5	58.7	57.0	54.4
6	56.2	58.2	56.2
$\bar{P}\%$	57.8	57.9	54.4
$S_{\bar{P}}$	3.34	3.09	2.69

附表 113 1,2,3,4-四氯苯

实验室号	生活污水加标	工业废水加标	海水加标
	P_i	P_i	P_i
1	69.7	70.4	62.7
2	73.2	62.5	58.9
3	66.7	67.8	67.8
4	69.1	66.5	63.7
5	64.8	64.9	64.4
6	66.5	69.2	59.9
$\bar{P}\%$	68.3	66.9	62.9
$S_{\bar{P}}$	2.99	2.89	3.22

附表 114 五氯苯

实验室号	生活污水加标	工业废水加标	海水加标
	P_i	P_i	P_i
1	54.8	51.3	47.5
2	50.8	51.1	50.8
3	53.2	53.4	54.5
4	53.2	55.0	47.3
5	48.0	51.0	48.5
6	49.6	56.0	45.8
$\bar{P}\%$	51.6	52.9	49.1
$S_{\bar{P}}$	2.57	2.18	3.13

附表 115 六氯苯

实验室号	生活污水加标	工业废水加标	海水加标
	P_i	P_i	P_i
1	83.6	80.6	83.8
2	79.2	82.0	78.8
3	82.0	82.7	83.0
4	78.8	79.0	81.8
5	82.8	80.0	85.0
6	78.0	77.0	84.8

$\bar{P}\%$	80.73	80.22	82.88
$S_{\bar{P}}$	2.352	2.067	2.317

附表 116 甲体 六六六

实验室号	生活污水加标	工业废水加标	海水加标
	P_i	P_i	P_i
1	88.8	90.0	86.5
2	92.0	92.1	88.3
3	89.2	88.7	89.3
4	90.4	90.5	86.8
5	89.7	88.0	89.0
6	89.5	89.2	85.0
$\bar{P}\%$	89.9	89.8	87.5
$S_{\bar{P}}$	1.14	1.46	1.66

附表 117 五氯硝基苯

实验室号	生活污水加标	工业废水加标	海水加标
	P_i	P_i	P_i
1	85.2	83.3	83.0
2	77.6	78.5	84.0
3	82.4	82.8	81.0
4	89.6	80.3	82.0
5	83.6	82.0	84.0
6	85.2	80.5	79.5
$\bar{P}\%$	83.93	81.23	82.25
$S_{\bar{P}}$	3.94	1.80	1.78

附表 118 丙体六六六

实验室号	生活污水加标	工业废水加标	海水加标
	P_i	P_i	P_i
1	93.2	91.6	89.8
2	94.0	93.2	90.0

3	90.4	90.9	91.3
4	90.0	92.4	93.5
5	94.4	91.5	90.5
6	93.2	88.7	88.8
$\bar{P}\%$	92.5	91.4	90.6
$S_{\bar{P}}$	1.87	1.54	1.62

附表 119 乙体六六六

实验室号	生活污水加标	工业废水加标	海水加标
	P_i	P_i	P_i
1	97.2	92.2	91.0
2	91.4	92.9	96.5
3	89.2	90.7	97.0
4	97.6	92.6	92.5
5	93.0	94.4	94.3
6	96.8	92.5	92.3
$\bar{P}\%$	94.2	92.6	93.9
$S_{\bar{P}}$	3.51	1.19	2.43

附表 120 七氯

实验室号	生活污水加标	工业废水加标	海水加标
	P_i	P_i	P_i
1	83.6	75.3	76.8
2	82.8	75.3	79.3
3	76.4	73.3	76.5
4	82.8	75.9	78.0
5	80.8	77.9	75.5
6	79.4	75.1	76.0
$\bar{P}\%$	81.0	75.5	77.0
$S_{\bar{P}}$	2.72	1.48	1.40

附表 121 丁体六六六

实验室号	生活污水加标	工业废水加标	海水加标
	P_i	P_i	P_i
1	91.6	91.5	87.6
2	88.8	96.3	89.6
3	87.4	94.8	87.9
4	91.6	92.8	90.2
5	88.0	93.3	86.6
6	91.6	92.8	85.8
$\bar{P}\%$	89.8	93.6	88.0
$S_{\bar{P}}$	1.99	1.70	1.69

附表 122 艾氏剂

实验室号	生活污水加标	工业废水加标	海水加标
	P_i	P_i	P_i
1	45.6	52.4	47.0
2	50.8	53.6	51.3
3	50.4	50.6	49.0
4	46.4	52.5	47.3
5	49.6	49.4	49.5
6	46.0	51.3	46.8
$\bar{P}\%$	48.1	51.6	48.5
$S_{\bar{P}}$	2.38	1.51	1.77

附表 123 三氯杀螨醇

实验室号	生活污水加标	工业废水加标	海水加标
	P_i	P_i	P_i
1	83.1	78.0	76.8
2	77.4	76.1	73.2
3	79.3	77.5	75.2
4	83.4	75.9	76.8
5	81.7	77.7	76.8
6	82.9	79.2	76.8

$\bar{P}\%$	81.3	77.4	75.9
$S_{\bar{P}}$	2.43	1.24	1.48

附表 124 外环氧七氯

实验室号	生活污水加标	工业废水加标	海水加标
	P_i	P_i	P_i
1	95.6	92.6	86.5
2	97.2	93.8	92.3
3	93.2	95.7	94.5
4	94.1	91.3	88.3
5	95.5	90.6	87.5
6	92.6	92.9	89.8
$\bar{P}\%$	94.7	92.8	89.8
$S_{\bar{P}}$	1.72	1.82	3.06

附表 125 环氧七氯

实验室号	生活污水加标	工业废水加标	海水加标
	P_i	P_i	P_i
1	96.8	87.2	88.8
2	95.2	87.0	91.8
3	92.4	84.8	93.2
4	97.2	86.4	86.8
5	95.6	87.5	88.3
6	96.6	88.9	89.7
$\bar{P}\%$	95.6	87.0	89.8
$S_{\bar{P}}$	1.75	1.35	2.36

附表 126 γ -氯丹

实验室号	生活污水加标	工业废水加标	海水加标
	P_i	P_i	P_i
1	62.8	56.4	59.1
2	64.4	57.2	59.4

3	58.0	56.7	63.3
4	62.8	52.7	61.7
5	60.9	59.2	63.7
6	62.7	56.0	59.3
$\bar{P}\%$	61.9	56.4	61.1
$S_{\bar{P}}$	2.24	2.08	2.06

附表 127 o,p'-DDE

实验室号	生活污水加标	工业废水加标	海水加标
	P_i	P_i	P_i
1	96.8	92.5	96.5
2	93.1	93.1	90.5
3	92.4	90.6	92.8
4	96.4	94.1	90.5
5	92.8	91.3	95.5
6	96.8	92.7	97.3
$\bar{P}\%$	94.7	92.4	93.9
$S_{\bar{P}}$	2.15	1.24	3.01

附表 128 α -氯丹

实验室号	生活污水加标	工业废水加标	海水加标
	P_i	P_i	P_i
1	61.6	58.8	61.7
2	57.2	59.6	56.1
3	55.2	58.4	57.9
4	60.8	54.5	58.9
5	59.2	58.6	63.5
6	60.8	56.7	61.3
$\bar{P}\%$	59.1	57.8	59.9
$S_{\bar{P}}$	2.48	1.86	2.74

附表 129 硫丹 1

实验室号	生活污水加标	工业废水加标	海水加标
------	--------	--------	------

	P_i	P_i	P_i
1	97.2	92.0	94.5
2	92.8	89.4	88.9
3	91.6	91.0	90.5
4	96.2	92.2	92.0
5	98.0	93.6	92.5
6	94.7	90.5	95.3
$\overline{P}\%$	95.1	91.5	92.3
$S_{\overline{P}}$	2.52	1.47	2.40

附表 130 p,p'-DDE

实验室号	生活污水加标	工业废水加标	海水加标
	P_i	P_i	P_i
1	73.6	72.2	79.9
2	77.6	69.2	75.5
3	82.0	70.4	76.8
4	74.0	73.9	80.7
5	76.8	72.4	81.5
6	74.4	71.0	80.5
$\overline{P}\%$	76.4	71.5	79.2
$S_{\overline{P}}$	3.18	1.65	2.40

附表 131 狄氏剂

实验室号	生活污水加标	工业废水加标	海水加标
	P_i	P_i	P_i
1	92.8	90.6	88.1
2	91.3	93.2	89.4
3	93.0	89.7	84.2
4	92.3	91.1	87.1
5	87.3	90.0	84.4
6	92.5	87.4	86.9
$\overline{P}\%$	91.5	90.3	86.7
$S_{\overline{P}}$	2.16	1.90	2.02

附表 132 o,p-DDD

实验室号	生活污水加标	工业废水加标	海水加标
	P_i	P_i	P_i
1	92.4	87.5	89.8
2	88.0	87.5	87.5
3	89.8	89.6	85.2
4	94.0	90.1	90.5
5	93.7	89.6	96.7
6	92.8	87.9	90.8
$\bar{P}\%$	91.8	88.7	90.1
$S_{\bar{P}}$	2.38	1.19	3.87

附表 133 异狄氏剂

实验室号	生活污水加标	工业废水加标	海水加标
	P_i	P_i	P_i
1	122	110	116
2	119	111	119
3	124	112	119
4	133	124	116
5	125	118	119
6	128	115	113
$\bar{P}\%$	125	115	117
$S_{\bar{P}}$	4.88	4.65	2.45

附表 134 p,p'-DDD

实验室号	生活污水加标	工业废水加标	海水加标
	P_i	P_i	P_i
1	74.8	71.5	74.0
2	73.8	74.5	78.5
3	74.4	71.3	75.8
4	76.0	72.5	73.3
5	75.0	70.9	72.0
6	78.8	73.7	75.3

$\bar{P}\%$	75.5	72.4	74.8
$S_{\bar{P}}$	1.79	1.44	2.27

附表 135 o,p'-DDT

实验室号	生活污水加标	工业废水加标	海水加标
	P_i	P_i	P_i
1	70.0	72.9	72.3
2	73.6	73.3	67.8
3	72.4	72.5	65.5
4	70.4	73.1	66.8
5	71.6	77.8	72.3
6	73.2	74.4	73.0
$\bar{P}\%$	71.9	74.0	69.6
$S_{\bar{P}}$	1.47	1.95	3.29

附表 136 硫丹 2

实验室号	生活污水加标	工业废水加标	海水加标
	P_i	P_i	P_i
1	92.4	93.5	89.8
2	90.4	94.0	88.9
3	94.0	90.5	90.7
4	91.6	92.3	90.2
5	89.2	97.3	87.6
6	93.2	91.8	91.9
$\bar{P}\%$	91.8	93.2	89.9
$S_{\bar{P}}$	1.78	2.35	1.48

附表 137 p,p'-DDT

实验室号	生活污水加标	工业废水加标	海水加标
	P_i	P_i	P_i
1	82.3	80.6	78.9
2	82.5	84.3	79.5

3	88.0	86.7	78.1
4	92.0	81.5	80.0
5	84.3	80.2	79.5
6	83.3	80.9	80.0
$\bar{P}\%$	85.4	82.4	79.3
$S_{\bar{P}}$	3.85	2.58	0.546

附表 138 异狄氏剂醛

实验室号	生活污水加标	工业废水加标	海水加标
	P_i	P_i	P_i
1	90.8	90.6	86.2
2	92.8	87.2	88.9
3	88.4	89.8	87.7
4	91.2	92.4	90.6
5	90.4	90.3	89.0
6	89.6	90.7	90.4
$\bar{P}\%$	90.5	90.2	88.8
$S_{\bar{P}}$	1.49	1.70	1.66

附表 139 硫丹硫酸酯

实验室号	生活污水加标	工业废水加标	海水加标
	P_i	P_i	P_i
1	90.4	93.1	93.6
2	93.7	88.2	91.1
3	87.4	89.2	88.1
4	90.8	93.7	90.2
5	89.4	95.4	92.4
6	92.2	94.1	90.9
$\bar{P}\%$	90.7	92.3	91.1
$S_{\bar{P}}$	2.19	2.89	1.89

附表 140 甲氧滴滴涕

实验室号	生活污水加标	工业废水加标	海水加标
------	--------	--------	------

	P_i	P_i	P_i
1	125.8	111.2	110.0
2	118.3	113.6	115.3
3	124.2	112.8	111.5
4	123.2	114.4	104.5
5	120.8	110.5	108.0
6	119.0	113.7	109.5
$\bar{P}\%$	121.9	112.5	109.8
$S_{\bar{P}}$	2.99	1.04	3.59

附表 141 异狄氏剂酮

实验室号	生活污水加标	工业废水加标	海水加标
	P_i	P_i	P_i
1	102.4	95.9	94.1
2	100.0	99.9	96.0
3	97.6	101.7	98.5
4	98.0	99.5	102.6
5	96.4	96.2	97.6
6	99.6	97.4	97.1
$\bar{P}\%$	99.0	98.4	97.7
$S_{\bar{P}}$	2.13	2.30	2.86

3 方法验证结论

经过实验室内和六家实验室间的验证得到如下结论:

- 3.1 方法中涉及的 34 种有机氯农药和氯苯类化合物的测定具有较好的重复性和再现性, 能够满足方法特性指标要求。
- 3.2 方法中目标化合物的检出限能够满足相关环保标准的监测要求。