

附件 7

《土壤和沉积物 毒杀芬的测定 气相色谱 -三重四极杆质谱法（征求意见稿）》 编制说明

《土壤和沉积物 毒杀芬的测定 气相色谱-三重四极杆质谱法》
标准编制组

二〇一九年十二月

项目名称：《土壤和沉积物 毒杀芬的测定 气相色谱-三重四极杆质谱法》

项目统一编号：2014-49

项目承担单位：中国科学院生态环境研究中心，中国环境监测总站

编制组主要成员：郑明辉，高丽荣，赵开，谭丽，邢冠华，吕怡兵，张兵，朱帅

标准所技术管理负责人：李琴

监测司项目负责人：李江、孙娟

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.....	2
2.1 毒杀芬环境危害.....	2
2.2 相关环保标准和环保工作的需要.....	10
3 国内外相关分析方法研究.....	12
3.1 主要国家、地区及国际组织相关分析方法研究.....	12
3.2 国内相关分析方法研究.....	14
4 标准制修订的基本原则和技术路线.....	18
4.1 标准制修订的基本原则.....	18
4.2 标准制修订的技术路线.....	18
5 方法研究报告	20
5.1 方法研究的目标.....	20
5.2 规范性引用文件.....	20
5.3 方法原理	21
5.4 仪器和试剂	21
5.5 样品	24
5.6 样品的前处理	24
5.7 分析步骤	30
5.8 结果计算与表示.....	43
5.9 方法的适应性	44
5.10 质量保证和质量控制.....	48
6 方法验证	49
6.1 方法验证方案	49

6.2 方法验证过程	50
6.3 方法验证结论	51
7 与开题报告的差异说明.....	51
8 标准实施建议	52
9 参考文献	52
附件一 方法验证报告.....	55
1 原始测试数据	56
1.1 实验室基本情况.....	56
1.2 方法检出限、测定下限测试数据.....	58
1.3 方法精密度测试数据.....	61
1.4 方法准确度测试数据.....	70
1.5 其他需要说明的问题.....	76
2 方法验证数据汇总	77
2.1 方法检出限、测定下限汇总.....	77
2.2 方法精密度数据汇总.....	77
2.3 方法准确度数据汇总.....	82
3 方法验证结论	90
3.1 方法的检出限和测定下限.....	90
3.2 精密度	90
3.3 准确度	90
3.4 整体结论	91

《土壤和沉积物 毒杀芬的测定 气相色谱-三重四极杆质谱法》

编制说明

1 项目背景

1.1 任务来源

2013 年，原环境保护部公布了《关于开展 2014 年度国家环境保护标准制修订项目工作的通知》，下达了编制《土壤/沉积物 毒杀芬 气相色谱-质谱法》任务。该任务承担单位为中国科学院生态环境研究中心和中国环境监测总站，项目统一编号为 2014-49。

1.2 工作过程

1.2.1 成立标准编制组，查询国内外资料

中国科学院生态环境研究中心和中国环境监测总站接到此任务后，于 2014 年 1 月成立了标准编制组，召开了标准制修订工作启动会。随后标准编制组开始查阅国内外相关文献资料，查阅的相关文献主要集中在毒杀芬的国内外分析方法和限值标准方面，重点考察了气相色谱-三重四极杆质谱法测定毒杀芬的应用情况。同时对该方法的适用范围、检出限等应用情况进行分析，编写了开题论证报告和标准草案。

1.2.2 标准开题论证会情况

2015 年 1 月，组织专家进行标准开题论证，论证委员会听取了标准主编单位所作的标准开题论证报告和标准初稿内容介绍，经质询、讨论，形成以下论证意见：1、标准主编单位提供的材料齐全，内容较为详实完整，格式较规范；2、标准主编单位对国内外相关标准及文献进行了充分调研；3、本标准适用范围、主要内容及编制标准的技术路线较为合理可行。并提出以下具体修改意见和建议：1、标准名称修改为“土壤和沉积物 毒杀芬的测定 同位素稀释/气相色谱-三重四极杆质谱法”；2、在方法技术路线中增加沉积物的相关内容；3、实验室内开展样品制备条件研究，以空白加标和基体加标开展实验室方法验证；4、依据多家验证实验室验证结果确定质量保证与质量控制指标要求。

1.2.3 项目研究工作

开题论证后，根据专家的建议和既定的技术路线，标准编制组进一步开展优化前处理条件、参数和样品分析仪器条件等，于 2015 年 9 月优化后完善编制说明和标准草案，并组织 6 家实验室进行方法验证，于 2016 年 6 月开始统计和编写验证报告，进行数据汇总和整理分析工作。

1.2.4 编写标准方法征求意见稿和方法验证

2017 年 4 月，根据环境保护部颁布的《环境监测分析方法标准制修订技术导则》(HJ 168-2010)，《国家环境保护标准制修订工作管理办法》(国环规科技〔2017〕1 号)的相关要求编写完成标准征求意见稿和编制说明，在编写过程中，发现验证方案在精密度实验中没

有覆盖到所有浓度,因此各标准验证单位添加了高浓度毒杀芬同类物添加到石英砂的精密度实验。之后标准编制组对各标准验证单位进行咨询,确保利用同位素稀释质谱法定值,在2017年5月补充了不同土壤和沉积物的适用性实验,2018年1月完成了各项实验,整理编写了方法的征求意见稿和编制说明,2018年9—10月方法的征求意见稿和编制说明通过了函审,2018年10月生态中心组织专家对函审后的修改稿进行了研讨,标准编制组根据研讨会专家意见进行了修改,进一步修改完善了征求意见稿。2018年11月方法的标准文本,编制说明等材料通过生态中心审查,于2018年12月上报环境标准研究所,并根据标准所的意见继续对征求意见稿文本和编制说明进行了修改完善。2019年3月通过征求意见稿技术审查会审查,并在会后根据专家意见对征求意见稿文本和编制说明进行了修改完善。

2 标准制修订的必要性分析

2.1 毒杀芬环境危害

2.1.1 毒杀芬的结构及命名

毒杀芬(CAS No. 8001-35-2)是一种组成复杂的混合物,其英文名称为Toxaphene,中文别名为氯化茨烯、八氯茨烯、氯化茨、3956。毒杀芬的纯品为无色晶体,工业品为淡黄色或琥珀色类似于蜡状固体,难溶于水,易溶于 CCl_4 、 CH_3COCH_3 、 CH_2Cl_2 、 C_6Cl_6 及其他芳香烃有机溶剂。毒杀芬具有萜类或松节油的气味,在常温下性质稳定,不易挥发、不易分解也不可燃,但当温度高于 155°C 时会逐渐分解生成脱氯产物。表2-1列出了工业毒杀芬和一些毒杀芬同类物理化性质数据。从表中可以看出,毒杀芬的辛醇-水分配系数的对数值($\log K_{ow}$)在5.23~6.64之间,与p,p'-DDT(4,4-滴滴涕)及其代谢产物相比略高,而比多氯联苯(PCBs)略低。生物富集因子(BCF)与 K_{ow} 有很好的相关性, $\log K_{ow}$ 是判断一种物质是否容易被生物富集的重要参数。因此,从 $\log K_{ow}$ 的数值上判断毒杀芬比p,p'-DDT及其代谢产物更易于被生物富集。毒杀芬的饱和蒸汽压在 $1.18 \times 10^{-4} \sim 3.05 \times 10^{-3}$ Pa之间(20°C),由此可以看出,毒杀芬属于半挥发性物质。

毒杀芬的种类繁多,结构复杂,一般工厂生产出的原药中就含有1000多种同类物,并且环境中残留的代谢物在紫外线、碱介质或金属的作用下会发生化学结构的变化,可生成3万余种同类物。针对毒杀芬混合物特殊的复杂性,只能给出四种具有代表性的碳骨架的化学结构式,如图2-1所示。根据理论计算就氯代茨烷而言,仅1至18个氯原子取代的同类物数目就可达为32768种。但是,在实际的生产工艺中由于空间位阻的原因,生成的工业毒杀芬主要为六氯代到九氯代毒杀芬约1000多种化合物。

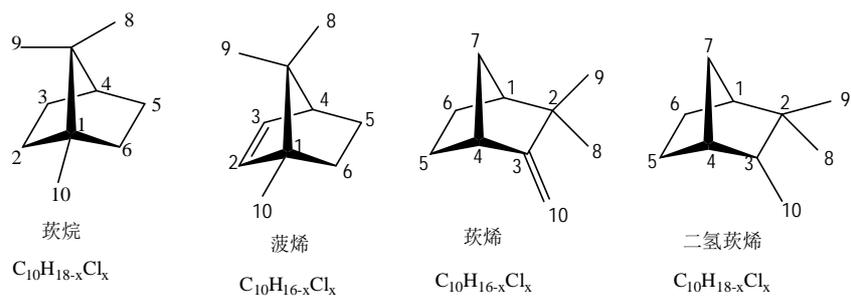


图 2-1 毒杀芬的四种主要碳骨架结构式

表 2-1 毒杀芬的结构和性质

	B6-923	B7-1001	B7- 499	B7-515	B8-1413	B8-1414	B8-1945	B8-806/ 809	B8-2229	B9-1679	B9-1025	B10-1110
命名			21	32	26	40	41	42	44	50	62	69
分子式	C ₁₀ H ₁₂ C ₁₆	C ₁₀ H ₁₁ C ₁₇	C ₁₀ H ₁₁ C ₁₇	C ₁₀ H ₁₁ C ₁₇	C ₁₀ H ₁₀ C ₁₈	C ₁₀ H ₉ C ₁₉	C ₁₀ H ₉ C ₁₉	C ₁₀ H ₈ C ₁₀				
分子量 (MW) (mmol ⁻¹)	345	380	390	380	414	414	414	414	414	488	488	483
蒸气压(Pa) ² 20°C	3.82×10 ⁻³	2.48×10 ⁻³	3.05×10 ⁻³	1.58×10 ⁻³	1.57×10 ⁻³	8.18×10 ⁻⁴	8.18×10 ⁻⁴	8.32×10 ⁻⁴	8.04×10 ⁻⁴	4.73×10 ⁻⁴	3.28×10 ⁻⁴	1.18×10 ⁻⁴
WS (mg·L ⁻¹) ³ 20°C	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Log K _{AW} 20°C	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Log K _{OW}	—	—	5.49	5.23	5.52	5.57	5.19	5.78	5.75	5.84	5.96	6.64
Log K _{OA} 20°C	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

毒杀芬的种类繁多,结构复杂及对映异构体的存在,都给毒杀芬的命名造成极大的困难,最常用的是纯粹国际联盟和应用化学(IUPAC)命名法,命名的原则详见表 2-2^[1]。现在常用的命名方法,简单来说以图 2-1 中的莰烷为例,首先对莰烷中的所有碳原子编号,位于莰烷的六圆环上方碳桥中心位置的 C 原子编号为 C₇,与 C₅ 和 C₆ 键同侧的碳原子为 C₈,在 C₂ 和 C₃ 键同侧的碳原子为 C₉,对映体由“endo (内)/exo (外)”来做前缀,加以区分。在环上 C₂、C₃、C₅ 和 C₆ 这四个碳上的氢被氯原子取代,氯原子的位置位于环下方的为“endo (内)”,氯原子的位置位于环上方的为“exo (外)”,按照上述原则对不同氯取的代莰烷进行命名,列如: 2-endo, 3-exo, 6-exo, 8, 9, 10, 10-heptachlorobornane 和 2-exo, 3-endo, 5-exo, 8, 9, 10, 10-heptachlorobornane。

除此之外,还有四种命名法: Parlar 序号法,这种命名法是基于毒杀芬在色谱柱上的出峰时间而定的,它是用 2 位数字对毒杀芬各个同类物进行编号命名,比如: P26、P40、P50、P62 等; Nikoforov 命名法,此命名法是用 13 位二进制代码描述氯原子和氢原子在分子结构上的位置,之后又被 Oehme 和 Kallenborn 转换为十进制的代码而修订; Wester 命名法,它是采用两套代码(二进制码和三级码),分别描述氯原子的数目和位置; Andrews-Vetter 命名法;它是利用计算机程序将毒杀芬同类物的结构转换为一个代码。

由于毒杀芬的结构相似,毒杀芬同类物的分离极其困难,现在可获得的是含有 23 种毒杀芬同类物的混合溶液,包括 P11, P12, P15, P21, P25, P26, P31, P32, P38, P39, P40, P41, P42a, P42b, P44, P50, P51, P56, P58, P59, P62, P63 和 P69。表 2-2 列出了这 23 种毒杀芬同类物和其他一些常见的毒杀芬同类物的命名方式。

表 2-2 毒杀芬同类物的系统命名以及文献中常用的命名方式

化合物	Parlar 序号	Andrews and Vetter 命名	Nikiforov 命名	Oehmeand Kallenborn 命名	Wester 命名
2,3,3-exo,8,9,10 (e)-hexachlorocamphene	11				C[032001]-(11)
2-exo,3-endo,8,8,9,10 (e)-hexachlorocamphene	12				C[021001]-(21)
2-exo,3-endo,7a,8,9,10 (e)-hexachlorocamphene	15				C[021011]-(11)
2,2,5,5,9,10,10-heptachlorobornane	21	B7-499	HpCB-6533	99-043	B[30030]-(012)
2,2,3-exo,8,8,9,10 (e)-heptachlorocamphene	25				C[032001]-(21)
2-endo,3-exo,5-endo,6-exo,8,8,10,10-octachlorobornane	26	B8-1413	OCB-4921	198-303	B[12012]-(202)
2,2,3-exo,8,8,9,10 (e)-octachlorocamphene	31				C[032001]-(22)
2,2,5-endo,6-exo,8,9,10-heptachlorobornane	32	B7-515	HpCB-6452	195-111	B[30012]-(111)
2,2,5,5,9,9,10,10-octachlorobornane	38	B8-789	OCB-6535	99-033	B[30030]-(022)
2,2,3-exo,5-endo,6-exo,8,9,10-octachlorobornane	39	B8-531	OCB-6964	199-111	B[32012]-(111)
2-endo,3-exo,5-endo,6-exo,8,9,10,10-octachlorobornane	40	B8-1414	OCB-4917	198-113	B[12012]-(112)
2,2,5-endo,6-exo,8,9,9,10-octachlorobornane	42	B8-806	OCB-6460	195-311	B[30012]-(121)
2-exo,5,5,8,9,9,10,10-octachlorobornane	44	B8-2229	OCB-2455	97-033	B[20030]-(122)
2-endo,3-exo,5-endo,6-exo,8,8,10,10-nonachlorobornane	50	B9-1679	NCB-4925	198-313	B[12012]-(212)
2,2,5,5,8,9,10,10-octachlorobornane	51	B-8786	OCB-6549	99-113	B[30030]-(112)
2,2,5-endo,6-exo,8,8,9,10,10-nonachlorobornane	56	B9-1049	NCB-6461	195-313	B[30012]-(212)
2,2,3-exo,5,5,8,9,10,10-nonachlorobornane	58	B9-715	NCB-7061	103-113	B[32030]-(112)
2,2,5-endo,6-exo,8,9,9,10,10-nonachlorobornane	59	B9-1049	NCB-6455	195-133	B[30012]-(122)
2,2,5,5,8,9,9,10,10-nonachlorobornane	62	B9-1025	NCB-6551	99-033	B[30030]-(122)
2-exo-,3-endo,5-exo,8,8,9,10,10-nonachlorobornane	63	B9-2206	NCB-3261	169-313	B[21022]-(212)
2,2,5,5,6-exo,8,9,9,10,10-decachlorobornane	69	B10-1110	DCB-6583	227-133	B[30032]-(122)
2-exo,3-endo,6-endo,8,9,10-hexachlorobornane		B6-913	HxCB-3156	265-111	B[21001]-(111)
2-exo,3-endo,6-exo,8,9,10-hexachlorobornane		B6-923	HxCB-3124	137-111	B[30030]-(012)
2,2,5-exo,8,9,10,10-heptachlorobornane		B7-560	HpCB-6293	35-113	B[30020]-(112)
2-endo,3-exo,5-exo,6-exo,8,10,10-heptachlorobornane		B7-1026	HpCB-4785	166-103	B[12022]-(102)
2-endo,3-exo,6-exo,8,9,10,10-heptachlorobornane		B7-1059	HpCB-4661	134-113	B[12002]-(112)
2-exo,3-endo,5-exo,8,9,10,10-heptachlorobornane		B7-1450	HpCB-3221	41-113	B[21020]-(112)
2-exo,3-endo,5-exo,9,9,10,10-heptachlorobornane		B7-1453	HpCB-3207	41-033	B[21020]-(022)
2-exo,3-endo,6-endo,8,9,10,10-heptachlorobornane		B7-1462	HpCB-3157	265-113	B[21001]-(112)
2-endo,3-endo,5-exo,6-exo,9,10,10-heptachlorobornane		B7-1572	HpCB-5285	170-013	B[11022]-(012)
2-exo,3-exo,5-endo,8,9,10,10-heptachlorobornane		B7-1584	HpCB-2837	69-113	B[22010]-(112)

化合物	Parlar 序号	Andrews and Vetter 命名	Nikiforov 命名	Oehmeand Kallenborn 命名	Wester 命名
2-endo,3-exo,5-exo,6-exo,9,10,10-heptachlorobornane		B7-1592	HpCB-4773	166-013	B[12022]-(012)
2-exo,5,5,8,9,10,10-heptachlorobornane		B7-1712	HpCB-2453	97-463	B[20030]-(112)
2-exo,5,5,9,9,10,10-heptachlorobornane		B7-1715	HpCB-2439	97-063	B[20030]-(022)
2-exo,3-exo,5,5,8,9,10,10-octachlorobornane		B8-2078	OCB-2965	101-113	B[22030]-(112)
2,2,5,5,6-endo,8,9,10-octachlorobornane		88-763	OCB-6612	355-111	B[30031]-(111)
2,2,5-endo,6-exo,8,9,10,10-octachlorobornane		B8-810	OCB-6453	195-423	B[30012]-(112)
2-endo,3,3,5-exo,6-exo,9,10,10-octachlorobornane		B8-1058	OCB-5797	174-013	B[13022]-(012)
2-endo,3-endo,5-exo,6-exo,8,9,10,10-octachlorobornane		B8-1252	OCB-5301	170-113	B[11022]-(112)
2-endo,3-exo,5-exo,6-exo,8,9,10,10-octachlorobornane		B8-1440	OCB-4789	166-113	B[12022]-(112)
2-exo,3-exo,5,5,8,8,10,10-octachlorobornane		B8-2075	OCB-2969	101-303	B[22030]-(202)
2-exo,3-exo,5,5,8,9,10,10-octachlorobornane		B8-2078	OCB-2965	101-113	B[22030]-(112)
2,2,3-exo,5-endo,6-exo,8,9,9,10-nonachlorobornane		B9-742	NCB-6966	103-033	B[32012]-(121)
2,2,3-exo,5-endo,6-exo,8,9,10,10-nonachlorobornane		B9-743	NCB-6965	199-461	B[32012]-(112)
2,2,5,5,6-exo,8,9,9,10-nonachlorobornane		B9-1011	NCB-6582	199-113	B[30032]-(121)
2-endo,3,3,5-exo,6-exo,8,9,10,10-nonachlorobornane		B9-1327	NCB-5813	195-463	B[13022]-(112)
2-endo,3-exo,5-endo,6-exo,8,9,9,10,10-nonachlorobornane		B9-2200	NCB-4919	198-643	B[12012]-(122)
2,2,3-exo,5,5,8,9,9,10,10-decachlorobornane		B10-831	DCB-7063	103-463	B[32030]-(122)
2,2,3-exo,5-endo,6-exo,8,9,9,10,10-decachlorobornane		B10-860	DCB-6967	199-463	B[32012]-(122)
2-endo,3,3,5-endo,6-endo,8,9,9,10,10-decachlorobornane		B10-1361	DCB-5975	334-133	B[13011]-(122)
2-exo,3,3,5-exo,6-endo,8,9,9,10,10-decachlorobornane		B10-1993	DCB-3799	301-133	B[23021]-(122)
3,6,6,8,9,10-hexachloroborn-2-ene					E[01003]-(111)
3,5-exo,6,6,8,9,10-heptachloroborn-2-ene					E[01023]-(111)
2,3,5-exo,6-exo,9,10,10-heptachloroborn-2-ene					E[11022]-(012)
2,3,5-exo,6-exo,8,9,10,10-octachloroborn-2-ene					E[11022]-(112)
2,5-endo,6-exo,8,9,9,10,10-octachloroborn-2-ene					E[10012]-(122)
2,3,5,8,9,10-hexachloroborn-2,5-diene					D[11010]-(111)
2,2,3-exo,8,9,10(E)-hexachlorocamphene					C[0320011]-(11)
2,2,3-exo,8,8,9,10(E)-heptachlorocamphene					C[0320011]-(21)
2,2,3-exo,8,8,9,9,10(E)-octachlorocamphene					C[0320011]-(22)
2-exo,3-exo,6-exo,8,9,10,10-heptachlorodihydrocamphene					DC[022020J]-(112)

2.1.2 毒杀芬的环境特性

毒杀芬进入环境后会发生一系列的物理、化学和生物反应，如吸附、挥发、光解、氧化、生物富集、水解和生物转化等。然而，毒杀芬作为一种持久性有机污染物（POPs）因自身具有独特的特性而区别于一般的有机污染物，其特性主要有持久性、半挥发性、生物富集性和高毒性。

（1）持久性。毒杀芬的化学性质稳定，一旦排放到环境中就很难被降解，并且能在各种环境介质中残留数年甚至更长的时间。研究表明：毒杀芬在土壤中的半衰期为约为 10 多年，在水体中为 8~14 年。

（2）半挥发性。毒杀芬的饱和蒸汽压（液相）为 26.7~53.3 Pa，亨利常数 K_H 为 $6.38 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{m}^3/\text{mol}$ ，很容易从水体或土壤中以蒸气形式进入大气环境。在大气中，它经过反复的蒸发、沉降，即所谓的“蚱蜢跳效应”，分散到地球各个角落。20 世纪 90 年代初期，南极和北极就已经检测到毒杀芬的存在。在日本、瑞典等从未使用过毒杀芬的国家，同样也发现了它的踪迹。

（3）生物富集性。生物富集作用是指生物体通过对环境中某种物质的积累，使该物质在生物体内的浓度升高的现象。毒杀芬的正辛醇/水分配系数（ $\log K_{ow}$ ）为 3.23~5.50，生物富集程度相当高。溪红点鲑的生物积累系数为 76000，水生生物食蚊鱼的生物积累系数为 4247。在农田喷洒使用毒杀芬后，测定附近水域中毒杀芬质量浓度达 0.001 mg/L，然后经过藻类、鱼类至食鱼鸟类可蓄积到 39 mg/kg，生物富集能力达数万倍。

（4）高毒性。毒杀芬的高毒性主要表现在刺激神经系统，中毒时中枢神经应激能显著增加。毒杀芬毒性比 DDT 高 2 倍，产生淋巴球姊妹染色体交换的剂量为 10 $\mu\text{mol/L}$ ，经口的最低致死剂量：狗为 49 mg/kg，人为 44 mg/kg。如果长时间暴露在 0.5 $\mu\text{g/L}$ 剂量的毒杀芬中，会使蛋类的发育率降低为零。毒杀芬对红鲟鱼、蓝色鲑鱼、鲫鱼、太阳鱼、鲈鱼的 96 h 致死浓度分别是 0.0022 mg/L、0.0025 mg/L、0.0056 mg/L、0.0018 mg/L、0.0072 mg/L。

2.1.3 毒杀芬的环境行为

自 1945 年毒杀芬农药面世后就得到了广泛的应用，特别是 DDT 及环戊二烯类农药的禁用，更大大增加了毒杀芬的使用量和应用范围。据统计，世界范围内受理的毒杀芬农药登记的品种超过 270 个，涉及可杀灭的害虫有 167 种。截止到 70 年代中期，毒杀芬已跃居成为万吨级的杀虫剂。随着毒杀芬使用量的增加，人们逐渐意识到毒杀芬对环境的污染及对人类健康的影响，并着手加以研究。到如今虽然毒杀芬已经禁用多年，但有资料表明，由于毒杀芬的持久性和难降解的特性，它在曾经使用区域的多种环境介质中仍广泛存在。

(1) 大气中的污染水平和迁移转化行为

大气是与人类生存密切相关的环境介质,对于大气中毒杀芬进行监测和评价具有十分重要的意义。从毒杀芬的饱和蒸汽压 (1.73×10^{-3} Pa, 25 °C) 可以看出为,它属于半挥发性物质,有研究表明,在 25 °C 时大气中的毒杀芬主要以气相形式存在,而在 -20 °C 时,90% 的毒杀芬会被吸附到气溶胶上,吸附在颗粒物上的毒杀芬能随着气温的变化以干湿沉降的方式从大气迁移到其它的环境介质中。美国是毒杀芬最大的生产国和消费国,因此该地区的对于毒杀芬研究起步较早。七十年代 Stanley 等^[2]研究发现,美国东部的奥兰多地区大气中的毒杀芬浓度高达 5.2~2520 ng/m³。但随着毒杀芬的禁用令的颁布,大气中的毒杀芬浓度明显下降,作为毒杀芬研究的热点区域——大湖盆地大气的污染水平由 10~1200 pg/m 下降到了 11~19 pg/m^[3]。另外有研究发现,毒杀芬的挥发速率随着气温的升高而增大,大气中的毒杀芬的浓度也呈现季节性变化^[4],而且在曾经高使用量地区,土壤中的毒杀芬会持续向大气中释放, Li 等^[5]根据土气交换模型推算,仅 2000 年美国本土向大气中释放的毒杀芬就高达 364 吨,其中的 30%~40% 来自于美国东南部地区,而后这一推论被 McDonald 等的研究所证实^[6]。

另外,大气中的毒杀芬还可以借助“全球蒸馏”效应迁移至更远距离,从热带和亚热带的高用量地区向处在寒带低温地区转移。有研究证明,在从未使用过毒杀芬的北极地区,大气中毒杀芬的含量竟高达 1.6~27 pg/m^[7]。大气中的毒杀芬还会通过干湿沉降作用,转移至水体中,并吸附在底泥内,从而对两极地区的水生系统产生持续的影响,在该地区采集的生物样品的分析结果就足以证实这一点。

(2) 土壤中的污染水平和迁移转化行为

对于土壤中毒杀芬的残留,国外的研究人员曾对许多地区土壤中的毒杀芬的残留进行了调查,不同地区、不同时间的残留现状有很大差异。在 70 年代早期由于当时毒杀芬正大量使用,在美国农田土壤中毒杀芬含量较高,平均在 0.1~11.7 μg/g^[8]。而在毒杀芬被禁用多年后,Carvalho (2003 年) 等对尼加拉瓜棉花种植区的土壤样品分析发现,土壤中的毒杀芬的浓度仍在 17~44 ng/g 之间^[9]。由以上资料可知,毒杀芬在世界范围内禁用以来,土壤中的残留量在逐年下降,但在一些累计使用量较高的国家或地区,毒杀芬的残留还在较高水平。在毒杀芬已禁用多年的今天,毒杀芬的环境背景值在逐年下降,而对于毒杀芬的污染场地的研究应更具实际意义,这将有助于人体暴露的预防和污染场地的修复等工作的开展。

(3) 水和底泥中的污染水平和迁移转化行为

毒杀芬在生产和使用之初,渔民就利用它对鱼类的特有毒性,在渔场中杀灭没有经济价值的杂鱼,也正是因为毒杀芬的这一特殊用途,使得它可以直接进入水中造成水体的污染。

但毒杀芬的水溶性较差，它们一旦进入水体后，便被水中的颗粒物吸附，并沉降到底泥中停留在水体底层^[10]。有研究表明，毒杀芬在世界范围内已经虽已停止使用多年，但沉积物作为有机污染物环境迁移和转化的一个重要介质，其中累积的毒杀芬的残留浓度依然很高，而且有研究表明^[11,12]，当底泥中的污染物浓度远远高于土壤、水体和大气时，在没有新的污染来源的输入的前提下，底泥就成为向水体和大气中持续释放污染物的重要排放源。在 Looser 等^[13]对与大西洋不同水层生活的水生生物体内有机氯农药的残留研究证实，底栖水生生物体内的毒杀芬含量明显高于表层生物。另外，美国科研人员对于水生食物链的研究显示，在同一水域生长的浮游动物（0.16 μg/g）^[14]、鱼类（1.12 μg/g）^[15]和水生哺乳动物（83.6 μg/g）^[16]体内的毒杀芬含量呈明显上升趋势，这一研究也进一步证实，毒杀芬能通过食物链传递、富集和放大，并且会终威胁到人类的健康。

2.2 相关环保标准和环保工作的需要

1982 年，美国环境保护署（EPA）提出禁止使用毒杀芬。1993 年 2 月 Parlar 研究小组在加拿大伯灵顿举办的“毒杀芬研讨会（Workshop on Toxaphene）”上提出了第一个关于毒杀芬的标准。2001 年 5 月 23 日，在瑞典首都斯德哥尔摩通过的《关于持久性有机污染物的斯德哥尔摩公约》，确定了 12 种持久性有机污染物，毒杀芬是其中之一，公约于 2004 年生效，目前有 182 个国家和地区加入公约，中国也是缔约国之一。我国 1964 年开始生产和使用毒杀芬，1985 年停止生产毒杀芬。1990 年我国制订的 68 种水中优先控制污染物黑名单中包括毒杀芬。“全国地下水污染调查评价专项”等地质调查专项已将毒杀芬列为监测目标在 1964—1985 年间我国毒杀芬累积生产总量约为 2 万吨左右。

编制组查询了相关毒杀芬在土壤和沉积物的文献，发现大多数的文献针对毒杀芬的迁移模型，而只有少量文献报道了土壤和沉积物中毒杀芬的含量。对于土壤中毒杀芬的残留，国外的研究人员曾对一些地区土壤中的毒杀芬的残留进行了调查，不同地区、不同时间的残留现状有很大差异。在 70 年代早期美国农田土壤中毒杀芬含量平均在 0.1~11.7 μg/g^[8]。而在毒杀芬被禁用多年后，Carvalho 等在 2003 年等对尼加拉瓜棉花种植区的土壤中毒杀芬的浓度仍在 17~44 ng/g 之间^[9]。Wong 等测定了 2005 年墨西哥地区农田土壤中毒杀芬的含量为 ND-334 ng/g，平均值为 63 ng/g^[17]。Harner 等测定了阿拉巴马洲 36 个土壤中毒杀芬，其含量为 3~2423 ng/g^[18]。经查询文献，我国只有王荟等利用高分辨气相色谱-高分辨质谱法测定指示性毒杀芬的方法，测定了某地区表层土壤中的指示性毒杀芬，测得 P26, P50, P62 的含量分别为 0.08, 0.04, 0.03 ng/g^[19]。

沉积物是有机污染物的源和汇，Pearson 等测定了美国五大湖区的沉积物中的毒杀芬，含量在 15+4 ng/g 干重^[20]，Muir 等对多伦多地区和北极湖区的沉积物监测结果表明，总的毒杀芬含量在 0.01~17 ng/g 干重^[21]。1996 年 Carvalho 等人测定了尼亚拉瓜附近产棉地区沉积物中的毒杀芬，沉积物中总的毒杀芬含量在 370~44000ng/g 干重^[9]。研究表明，毒杀芬在世界范围内已经虽已停止使用多年，但沉积物作为有机污染物环境迁移和转化的一个重要介质，其中累积的毒杀芬的残留浓度依然很高^[22]。而且有研究表明，当底泥中的污染物浓度远远高于土壤、水体和大气时，在没有新的污染来源的输入的前提下，底泥就成为向水体和大气中持续释放污染物的重要排放源^[23,24]。

我国目前在《海洋沉积物质量标准》（GB18668-2002）未制定毒杀芬的沉积物的标准。在 2018 年颁布的《土壤环境质量 农用地土壤污染风险管控标准》（GB 15618-2018），《土壤环境质量 建设用地土壤污染风险管控标准》（GB 36600-2018）两个标准中，并没有毒杀芬的控制标准。在生活垃圾填埋污染控制标准（GB 16889-2008）中也没有相关的控制标准，只有在危险废物毒性标准浸出毒性鉴别（GB 5085.3-2007）中规定了毒杀芬的浸出限值是 3.0 mg/L。关于土壤中的毒杀芬的标准，只有前苏联规定了土壤中的限值是 0.5 mg/kg，本方法的检出限较低，远低于 0.5 mg/kg，能够满足环境中痕量毒杀芬分析的需求。

作为国际斯德哥尔摩公约的缔约国，我国对国际履约工作非常重视，2004 年 11 月 11 日，第十届全国人民代表大会常务委员会第十次会议决定：批准加入《关于持久性有机污染物的斯德哥尔摩公约》。

为履行公约，环境保护部在 2006 年至 2008 年全国持久性有机污染物（POPs）调查工作基础上，在 2009 年进行了全国 POPs 更新调查工作。2007 年国务院批准了由国家环保总局会同外交部、发改委、科技部、财政部、建设部、商务部、农业部、卫生部、海关总署和电监会共 11 个相关部门组织编制的《中国履行〈关于持久性有机污染物（POPs）的斯德哥尔摩公约〉国家实施计划》（以下简称“国家实施计划”）。

为履行《斯德哥尔摩公约》，斯德哥尔摩公约秘书处组织在 2007 年 2 月第一次发布了《全球持久性有机物监测计划指南》（Guidance on the global monitoring plan for persistent organic pollutants），2013 年 1 月对原指南进行了修订。指南中要求定期开展环境介质和人体中持久性有机物的监测。并对监测的要求和数据报告提出了要求。因此，制定土壤/沉积物毒杀芬的监测分析方法标准对我国开展土壤中毒杀芬的监测和履约具有重要作用。

3 国内外相关分析方法研究

3.1 主要国家、地区及国际组织相关分析方法研究

毒杀芬含有多个氯原子，具有很强的电负性，因此气相色谱电子捕获检测技术是毒杀芬分析常用的检测手段。但是他只用保留时间来定性，不能提供化合物的结构信息，选择性比较差，因此逐渐被气相色谱/质谱联用技术所取代。表 3-1 列举了常用的毒杀芬化学检测方法。从表中可以看出，气相色谱低分辨质谱配合负化学电离源（GC/NCI-MS）是毒杀芬分析最常用检测技术。该方法最早由 Jasson 等（1982 年）开发，后被 Swackhamer 等^[26]（1987 年）进一步优化，而成为毒杀芬检测最常用的方法。美国环保署（US-EPA）在有机氯农药气相色谱分析方法（EPA-8081）的基础上^[27]，于 2010 年 3 月推出了针对 8 种毒杀芬同类物的分析方法（EPA-8276）^[28]，该方法推荐使用的仪器是 GC/NCI-MS。但也有研究表明，NCI 的离子化模式对于毒杀芬的检测存在缺陷，首先，CI 模式下毒杀芬同类物之间的响应差异较大，特别是 2,2,5,5-位被氯取代的同类物的响应极低；其次，由于 NCI 只检测[M]⁻或[M-Cl]⁻离子，当在选择离子（SIM）模式检测时，PCB 的[M-OCI]⁻的离子会干扰毒杀芬的定量。

基于上述的原因，Buser 和 Muller^[29]利用离子阱质谱建立了生物体中指示性毒杀芬的分析方法。但是由于该设备对操作人员要求较高，定量方法繁琐而限制了它的发展。三重四极杆质谱仪，因为它的结构简单易于操作，近年来在 POPs 的分析领域的应用日益增多，相关研究报道呈逐年增加的趋势。

毒杀芬属于有机氯农药，因此 EPA 的分析方法均是将毒杀芬作为有机氯农药进行采样和测定。由于毒杀芬是一种混合的有机物，国际上测定毒杀芬的定性定量分析方法有两种，一种是以工业品毒杀芬为标准，通过毒杀芬同类物的气相色谱的色谱谱峰保留时间结合毒杀芬多种同类物的峰形进行定性，选几个组份的色谱峰（但不一定知道具体组份的名称）进行定量，然后取这几个组份平均值为毒杀芬的含量。美国 EPA TO 系列的标准、500 系列、600 系列和 8000 系列的标准均是采用工业品做标准。毒杀芬的另一个测定方法是测定毒杀芬中几个同类物，用几个同类物来表征毒杀芬的污染状况，其主要代表是斯德哥尔摩公约秘书处颁发的《全球持久性有机物监测计划导则》。

两种测定方法各具有其优缺点，对于毒杀芬混合物的测定，由于使用毒杀芬商业产品为标准，与实际进入环境中的毒杀芬具有相同的组分，更接近实际情况。但其缺点是毒杀芬的组成太复杂，并且各个组分在环境中的降解速度是不同的，因此当毒杀芬在环境中滞留一段时间后，实际样品的谱图与标准品的谱图有差异，尤其是土壤/沉积物中的毒杀芬由于浓度低，而使用三个组分进行定量，由于这三个组分是经过大量的研究证明了三个组分对毒杀芬的代表性，使定量工作大大地简化。

表 3-1 常用的毒杀芬检测方法

样品类型	目标物	仪器描述	色/质谱参数	检出限	定量方法
肌肉组织	P26、P50、P62	GC-EI-HRMS	DB-5MS: 30 m×0.25 mm×0.25 μm r: 10 000; EI: 37 eV	0.04~0.3 ng·g ⁻¹	内标 (¹³ C-PCB105)
肌肉组织	P26、P40/41、P44、P50、P62	GC-Ion trap	DB-5MS: 30 m×0.25 mm×0.25 μm EI: 70 eV	0.08~0.37 ng·g ⁻¹	内标 (¹³ C-PCB 101)
鱼	P26、P32、P39、P44、P50	GC-EI-LRMS	DB-5MS: 30 m×0.25 mm×0.25 μm EI: 70 eV	1.6~3.0 ng·g ⁻¹	外标
空气	Total toxaphene	GC-ECNI-LRMS	DB-5MS: 60 m×0.25 mm×0.25 μm CI	1 pg·m ⁻³	内标 (¹³ C-氯丹)
沉积物	Total toxaphene	GC-ECNI-LRMS	DB-5MS: 60 m×0.25 mm×0.25 μm CI	0.1 ng·extract ⁻¹	内标 (¹³ C-氯丹)
沉积物和肌肉组织	Total toxaphene	GC-ECNI-HRMS	DB-5MS: 60 m×0.25 mm×0.25 μm CI	0.2 ng·g ⁻¹	内标 (¹³ C-PCB180)
树皮	Total toxaphene	GC-ECNI-LRMS	DB-5MS: 60 m×0.25 mm×0.25 μm CI	0.1 ng·extract ⁻¹	内标 (¹³ C-氯丹)

近年来，分析工作者更倾向于使用 GC-MS 对毒杀芬进行检测，尤其是负化学电离源质谱（NCI-MS），它可以避免分子离子进一步碎裂，所得质谱图中分子离子峰和准分子离子峰较强，形成碎片少，对毒杀芬具有较高的灵敏度和选择性。但负化学电离源非常容易引起污染，需要定期清洗离子源，维护较 EI 源困难。三重四极杆采用多极反应模式，大大增加了测定的选择性，是一种高灵敏度的方法，本标准拟采用三重四极杆质谱法测定毒杀芬。根据《全球持久性有机物监测导则》（Guidance on the global monitoring plan for persist organic pollutants）对三种指示性毒杀芬 P26、P50 和 P62 进行检测。

3.2 国内相关分析方法研究

我国目前还没有土壤/沉积物中毒杀芬的监测分析标准，正式颁布的有关毒杀芬的方法主要针对纺织品、水产品 and 烟草中的毒杀芬等化合物，检测对象均为工业毒杀芬。如《纺织品 农药残留的测定 第七部分 毒杀芬的测定》（GB/T 18412.7-2006）中采用正己烷超声波提取，GC-ECD 或 GC-MS 外标法测定纺织品中的毒杀芬。《出口水产品毒杀芬残留量检验方法》（SN0502-1995）和《烟草及烟草制品 毒杀芬农药残留量的测定》（YC/T 180-2004）也均采用气相色谱法见表 3-2。生态环境部 2017 年颁布了空气中指示性毒杀芬的测定方法《环境空气 指示性毒杀芬的测定 气相色谱-质谱法》（HJ 852-2017）采用了气相色谱-负化学源质谱法。

表3-2 国内现有标准情况

标准号	适用范围	测定对象	提取方法	净化方法	分析方法
GB/T 18412.7-2006	纺织材料及产 品	工业毒杀芬	正己烷超声提取	—	GC-ECD/ GC-MS
SN 0502-1995	水产品	工业毒杀芬	石油醚提取	弗罗里硅土柱	GC-ECD
YC/T 180-2004	烟草及烟草制 品	工业毒杀芬	正己烷索氏提取	—	GC-ECD
HJ 852-2017	空气	指示性毒杀 芬	乙醚-正己烷	酸性硅胶柱和活化 硅胶柱	GC-NCI MS

3.2.1 前处理方法研究

由于土壤样品组成复杂、浓度含量较低，要准确测定土壤中毒杀芬的含量必须采用合适有效的前处理方法来消除基体干扰。

(1) 提取方法

对基质中目标化合物进行提取的主要方法有索氏提取法，超声波提取法和加速溶剂萃取

法等。索氏提取器又称脂肪提取器，是最经典的一种提取方法，被许多国家作为标准方法。索氏提取在萃取过程中能充分的把提取出来，提取效率高。缺点是操作费时，使用溶剂多，需进一步浓缩。加速溶剂萃取是在较高的温度(50~200 °C)和压力(1000~3000 PSI)下用有机溶剂萃取固体或半固体的自动化方法。提高的温度能极大地减弱由范德华力、氢键、目标物分子和样品基质活性位置的偶极吸引所引起的相互作用力。相对于索氏提取技术，加速溶剂萃取技术具有用时少、溶剂用量少、自动化程度高、操作安全、环境污染小等优点，是目前针对有机污染物提取常用的技术。常用的提取剂除了石油醚之外，还有二氯甲烷、正己烷、甲苯、丙酮等。超声波提取法是目前使用较多的提取方法，它利用超声波的空化作用，增加溶剂穿透力，提高目标化合物溶出速度和溶出次数。它的萃取时间比索氏提取短很多，常用的提取剂有：二氯甲烷、苯、甲苯、环己烷以及它们的混合物。超临界流体萃取本质上就是利用压力和温度对超临界流体溶解能力的影响而达到萃取分离的目的。它的优点是使用较少的溶剂（15~45 ml）、花费较短的时间（12~20 min），并且随着压力的升高，减少了易挥发性物质的挥发。

（2）净化方法

样品的提取液是一个复杂的混合物，其中的干扰物质除了会影响色谱柱的分离效率，还会在目标化合物周围产生干扰峰，导致无法准确分析。样品净化的目的就是将提取液中的杂质与待测有机物进行分离。净化的方法取决于被测组分的种类、基体的组成和使用的检测方法。常用的方法有磺化法、凝胶渗透色谱法和层析柱法等。

磺化法，又叫浓硫酸净化法，主要是利用浓硫酸的强氧化性，与脂肪、色素中的碳碳双键发生加成反应，生成的磺化产物能溶于硫酸相，从而使杂质与目标物分离，达到净化的目的。EPA 3665a 方法推荐磺化法作为净化多氯联苯（PCBs）样品的方法。但磺化法也存在操作繁杂，对环境污染较大，多次处理容易造成待测组分的损失，回收率低等缺点。

凝胶渗透色谱法，又称尺寸排阻色谱，它是按照溶质分子的大小进行化合物分离的一种色谱技术。首先将提取液注入到色谱中，再选用合适的淋洗液进行分离，通过控制凝胶孔径的大小，使样品中大分子先被洗脱出来，小分子后被洗脱出来。对于毒杀芬等有机氯农药来说，淋洗液多选用环己烷、乙酸乙酯等。Stalling 等^[30]使用凝胶渗透色谱法检测鱼样品中有有机氯农药和多氯联苯，方法回收率大于 95%。曾凡刚采用凝胶渗透色谱对牛奶中的 10 种有机氯农药进行了样品净化处理，利用 GC-ECD 定性、定量分析，结果显示：平均回收率在 85.8%~108.8%之间。李樱等研究了凝胶渗透色谱对有机氯农药，拟除虫菊酯农药、多氯联苯的基质分离情况，建立了一种可以同时测定糙米中的 35 种拟除虫菊酯农药、有机氯农药

和多氯联苯的方法，有机氯农药和多氯联苯的加标回收率在 70.1%~110%之间。

柱层析法是应用最广泛的一种方法，基本原理是根据溶质中各组分在吸附剂上的亲和力和在淋洗液中溶解度的不同，通过选择不同的吸附剂和淋洗液对不同化合物进行分离。常用的吸附剂主要有硅胶、氟罗里硅土（Florisil）和氧化铝。硅胶的主要成分是二氧化硅。酸性硅胶吸附剂还可以通过脱水、氧化及酸催化缩合反应等去除大量干扰物；中性硅胶可去除有机大分子干扰物。James 等^[31]将 1 g 用 1%水去活的硅胶装在玻璃柱中，来净化空气样品，最后计算毒杀芬和替代品的回收率分别为 107±19%和 66±22%。Florisil 又称硅酸镁吸附剂，它属于一种极性吸附剂，对极性化合物有吸附作用。这种吸附剂通常用来除去样品中的非极性干扰物质（如油脂），因此它适合于脂肪类样品的净化。Florisil 成本低，性质稳定，所以含 Florisil 的净化柱已成为一种商品柱，被广泛的应用于多种有机污染物的净化。Murphy 等^[32]使用 Florisil（60~100 目，600 °C 下活化）对空气和水体样品进行净化，研究毒杀芬在两相中的迁移转化情况。氧化铝俗称矾土，两性氧化物，分为酸性、中性和碱性，可根据分析物性质的不同选择不同性质的氧化铝。中性氧化铝对色素的吸附能力很好，对脂肪、蜡质的吸附效果不亚于 Florisil。Jantunen 等^[33]测定了阿拉巴马州空气中的毒杀芬、氯丹等有机氯农药，净化柱采用 3 g 酸性硅胶（3%水去活）和 1 g 中性氧化铝（6%水去活）组成的复合柱。

3.2.2 仪器分析方法研究

样品进行前处理后，需要对毒杀芬进行分析。常用的分析方法主要有：气相色谱法（GC），多维气相色谱-电子捕获检测器（MDGC-ECD），气相色谱/质谱（GC/MS）法。

（1）气相色谱法

毒杀芬结构中含有许多氯原子，具有很强的电负性，气相色谱分析中适合选用电子捕获检测器来进行测定。EPA 的许多检测有机氯农药（包含毒杀芬）的标准方法中均使用的气相色谱法，如：EPA8081a、EPA8080a、EPA625 和 EPA508 等。我国标准方法 GB/T 18412-2006 中制定了采用 GC-ECD 和 GC-MS 测定纺织品中毒杀芬残留量的方法。《出口水产品毒杀芬残留量检验方法》和《烟草及烟草制品 毒杀芬农药残留量的测定 气相色谱法》行业标准中毒杀芬的测定也均使用的 GC-ECD。Rice 等^[34]在 1981~1986 年间，用 GC-ECD 分析研究美国密西根州湖泊周围大气中毒杀芬迁移情况。虽然 GC-ECD 对毒杀芬具有很高的灵敏度，但毒杀芬的同类物种类繁多，单一气相色谱柱加 ECD 检测器，单独使用保留时间来无法来实现准确性。另外，其他有机氯农药类（如：DDT、氯丹、七氯等）和 PCBs 的性质与毒杀芬相近，在气相色谱中很容易对毒杀芬的测定产生干扰。

(2) 多维气相色谱法 (MDGC-ECD)

1984 年开发出的多维气相色谱方法-全二维气相色谱是气相色谱技术的一次突破性进展, 其具有分辨率高、峰容量大、灵敏度高 (比一维色谱提高 20~50 倍)、分析时间短、定性可靠等优点。针对一维色谱柱未完全分离的组分可以进入第二根色谱柱进一步分离, 排除其他组分的干扰, 并通过两根或多根柱子选择性的差异使难分离的物质得到很好的分离。对于毒杀芬的测定, MDGC 常用到的色谱柱组合是 DB-5/DX-4, DB-5/FFAP, Ultra2/DX-4, Ultra2/Rtx2330。De Boer 等^[35]用 MDGC-ECD 方法测定工业毒杀芬标准, 共分离出至少 246 种同类物, 另外, 对生物样品进行研究, 除了 P50 外, 其他的同类物使用单柱的气相色谱的分离效果均没有 MDGC 好。

(3) 气相色谱质谱法 (GC/MS)

GC-MS 联用技术把色谱法的高分离度与质谱法的高分辨率结合起来, 大大扩展了 GC 方法的应用, 提高了定性定量的准确性。对于质谱仪而言, 不同类型的质谱仪其灵敏度也不同。对于毒杀芬来说, 可以选用的质谱有: 电子轰击源四级杆质谱 (GC-EI-MS)、离子阱质谱 (GC-IT-MS) 和负化学源 (GC-NCI/ECNI-MS) 四级杆质谱。

最早使用 GC-MS 分析毒杀芬是在 1966 年, 第一次用其来测定毒杀芬同类物是在 1974。Fromberg 等^[36]分别用 GC-ECD 和 GC-ECNI-MS 检测鱼体内 P26, P50 和 P62 含量, 由于 ECD 排除干扰的能力弱于 ECNI, 发现用 ECD 测定的结果要高于 ECNI。Gouteux 等^[37]用 GC-IT-MS/MS 法测定生物样品中毒杀芬, 发现选择两种不同的核质比离子进行定量, 会产生不同的结果, P26、P40/41、P44 适合用较低核质比定量, P50、P62 适合用较高核质比定量。Chan 等^[38]用 GC-IT-MS/MS 分析生物样品, 同类物毒杀芬和工业毒杀芬的检出限分别为 0.02~0.06 ppb 和 5.6 ppb。Xia 等^[39]分别用 GC-EI-MS/MS 和 GC-ECNI-MS 分析五大湖中鱼体内的毒杀芬。Swackhamer 等用索氏提取-硅胶柱的前处理技术, GC-NCI-MS 法选择离子扫描 (SIM) 模式测定鱼体内的毒杀芬, 线性范围达到 104, 检出限 75 pg。

由于我国目前已不生产毒杀芬, 并且国家也没有制定毒杀芬的土壤/沉积物质量标准, 本标准最大的作用就是履约时开展土壤/沉积物中毒杀芬的测定。因此, 本标准所确定的测定毒杀芬的含量依据主要是《全球持久性有机物监测导则》(Guidance on the global monitoring plan for persist organic pollutants)。但是无论是 2007 版还是 2013 版, 两个导则均规定了测定毒杀芬的三个特征污染物, 但均没有列出具体详细的样品前处理方法。

4 标准制修订的基本原则和技术路线

4.1 标准制修订的基本原则

- (1) 方法的检出限和测定范围满足相关环保标准和环保工作的要求。
- (2) 制订的方法应与国际检验方法接轨。
- (3) 广泛征求、采纳使用者的意见。
- (4) 方法准确可靠，满足各项方法特性指标的要求。

六家方法验证实验室对空白石英砂高中浓度加标样品进行测试，精密度和准确度良好。同时进行实验室内或 6 家实验室方法适用性检验实验，对土壤和沉积物加标样品测试。

- (5) 方法具有普遍适用性，适合我国国情，可操作性强，易于推广使用。

本方法标准拟采用国内使用较多、耗时少、溶剂耗量少、提取效率高的前处理方法对土壤、沉积物中的毒杀芬进行提取；拟采用便捷、净化效果较好的层析柱毒杀芬提取液进行净化处理；拟采用气相色谱-三重四极杆质谱法内标法定量的方式，对指示性毒杀芬进行定性、定量分析；制定出适应我国大部分环境监测及相关实验室仪器设备、技术能力的土壤、沉积物中的指示性毒杀芬的气相色谱-三重四极杆质谱法监测方法标准。

4.2 标准制修订的技术路线

- (1) 收集国内外有关土壤/沉积物中毒杀芬的资料及最新研究报道。

- (2) 制定总体技术路线，确定目标化合物，建立分析方法的最佳分析条件，包括样品提取条件、气相色谱/质谱的最佳条件、浓度范围、检出限、定量限、回收率以及质量控制/质量保证的方法。

由于毒杀芬属于持久性有机物，因此土壤沉积物中毒杀芬的提取，目前多种适用于固体样品提取方法均可以选用，如索氏提取、快速溶剂萃取。各种提取方法的提取效率在国内外标准方法和文献中，均经验证有良好的提取效率。本标准拟选用加速溶剂萃取土壤/沉积物中毒杀芬进行提取。本标准的使用，允许使用者经过验证，在各项性能指标符合要求时，也可采用选用索氏提取提取方法。土壤沉积物样品分析中对分析灵敏度、定性定量准确性等方面影响较大的是背景干扰。因此本标准在毒杀芬净化方法上做了详细的方法性研究。在气相色谱-三重四极杆质谱法对毒杀芬测定的方法中，本方法选用气相色谱/质谱 MRM 选择离子扫描模式，对土壤/沉积物中毒杀芬进行测定。

- (3) 根据《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ 168-2010）的要求，进行实验室间的比对及验证试验。

(4) 编写《土壤/沉积物 毒杀芬的测定气相色谱-三重四极杆质谱法》的征求意见稿及编制说明，全国范围征求意见。

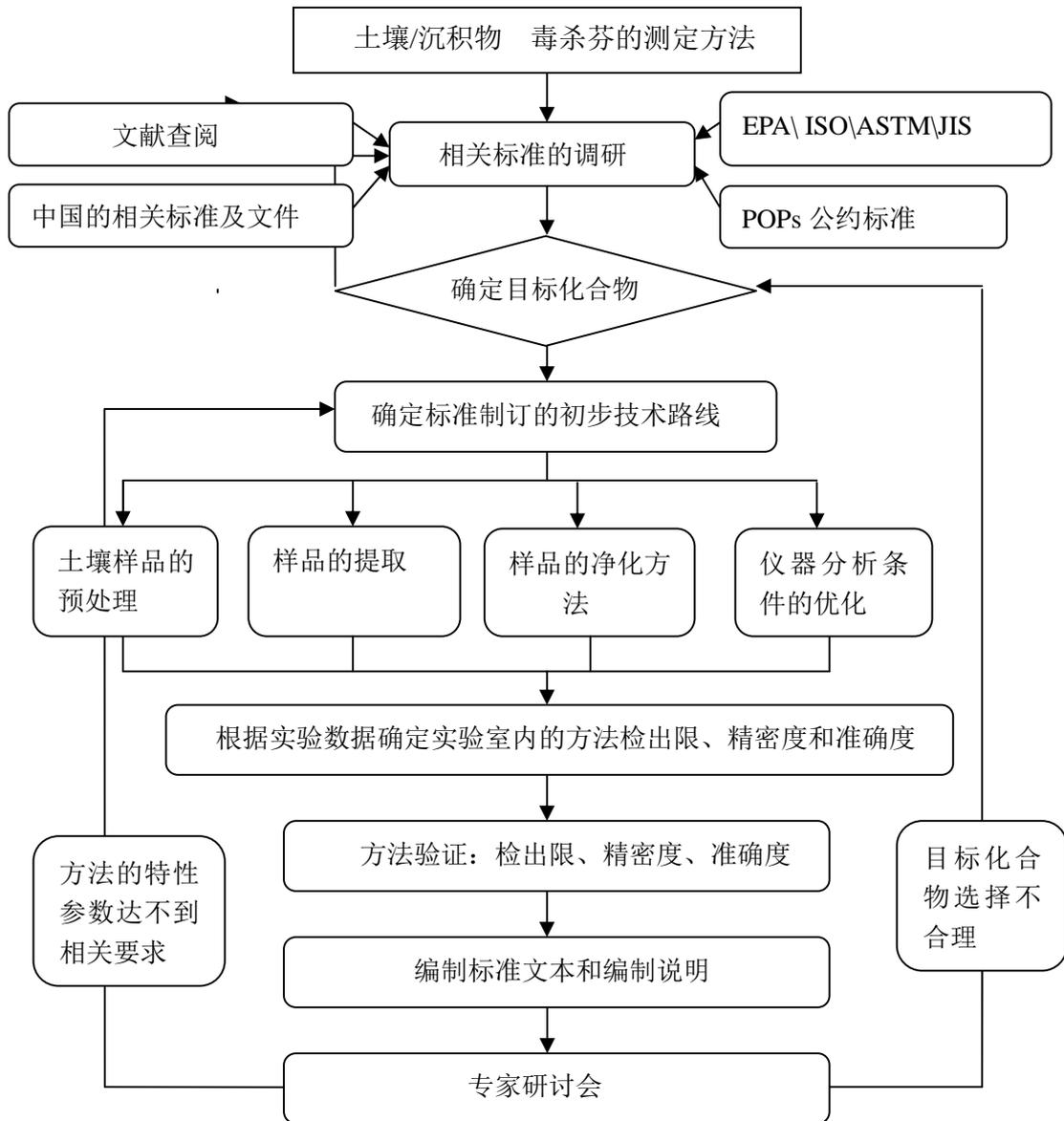


图 4-1 制定毒杀芬监测方法的技术路线

(5) 汇总征求的意见，对有关技术性问题进行更深入的实验确认，在此基础上编写送审稿及编制说明，送交专家评审。

(6) 根据专家评审意见进行改进，编写报批稿及编制说明。

《土壤/沉积物 毒杀芬的测定 气相色谱-三重四极杆质谱法》标准制订的技术路线图，见图 4-1。

5 方法研究报告

(1) 确定方法的适用范围。

(2) 确定方法的目标化合物。

(3) 通过实验和实验室间验证确定方法的精密度、准确度和适用性。

(4) 参照《全球持久性有机物监测导则》的技术内容，并依据《环境监测分析方法标准制订修订技术导则》（HJ 168-2010）要求编写标准文本。

5.1 方法研究的目标

5.1.1 适用范围和目标化合物的选择

本标准主要测定土壤/沉积物中的毒杀芬。由于我国目前土壤/沉积物质量标准中尚未包括毒杀芬，并且我国现已不生产和销售毒杀芬农药，该标准将来主要用于履约的监测工作，同时满足我国毒杀芬污染防治的要求，本标准毒杀芬监测与《全球持久性有机物监测导则》的要求一致。《全球持久性有机物监测导则》要求测定毒杀芬的 P26、P50 和 P62 同类物。由于各种同类物在土壤/沉积物中的降解程度差别很大，如果使用工业品毒杀芬做标准，其土壤/沉积物中毒杀芬的谱图与标准工业毒杀芬的谱图差别是很大的，即无法通过谱图形状来定性。由于土壤/沉积物中毒杀芬的浓度很低，使用常规的 GC/MS EI 源其灵敏度满足不了测定的要求。如果用 GC-ECD 的测定，由于毒杀芬种类很多，色谱峰的重叠现象严重，无法进行准确测定。

根据以上分析，本标准的适用范围确定为用气相色谱-三重四极杆质谱法测定土壤/沉积物中毒杀芬中 P26、P50 和 P62 三种同类物。

5.1.2 方法标准拟达到的特性指标要求

GB 5085.3-2007 中规定了毒杀芬的排放限值是 3.0 mg/L。关于土壤中的毒杀芬的标准，只有前苏联规定了土壤中的限值是 0.5 mg/kg，本方法的检出限较低，3 种指示性毒杀芬同类的检出限均为 0.003 μg/kg，远低于 0.5 mg/kg，能够满足环境中痕量毒杀芬分析的需求。同时本方法对 3 种指示性毒杀芬进行检测，满足《全球环境监测导则》的需求，符合我国履约的需求。

本标准的检出限、定量测定范围、精密度、准确度等特性指标见方法验证报告表格。

5.2 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 样品采集储存与运输

GB 17378.5 海洋监测规范 第5部分 沉积物分析

HJ/T 91 地表水和污水监测技术规范

HJ/T 166 土壤环境监测技术规范

HJ 494 水质 采样技术指导

HJ 495 水质 采样方案设计技术规定

HJ 613 土壤 干物质和水分的测定 重量法

本文引用的标准有《土壤环境监测技术规范》(HJ/T 166), 该规范对土壤采样在 QA/QC 等方面进行了要求。本文引用了《土壤 干物质和水分的测定 重量法》(HJ 613)对土壤中水分的测定进行了要求。

本文引用《水质 采样技术指导》(HJ 494), 水质采样方案设计技术规定 (HJ 495) 和《海洋监测规范 第3部分 样品采集储存与运输》(GB 17378.3)对沉积物的采样进行了要求。《海洋监测规范 第5部分 沉积物分析》(GB 17378.5)和《地表水和污水监测技术规范》(HJ/T 91)对沉积物中有机物分析的 QA 和 QC 进行了要求。

5.3 方法原理

土壤或沉积物中毒杀芬经有机溶剂提取、净化、浓缩定容后, 用气相色谱分离、三重四级杆质谱仪检测。根据保留时间、特征离子定性, 同位素内标法定量。

5.4 仪器和试剂

5.4.1 试剂和材料

本方法标准中使用的有机溶剂均为农残级, 包括正己烷、丙酮、二氯甲烷等。硝酸、无水硫酸钠为优级纯。标准溶液可直接购买有证标准溶液, 也可用标准物质制备。实验用水为不含目标物的纯水。所用到的具体试剂及材料如下(除非另有说明, 分析时均使用符合国家标准分析纯试剂, 实验用水为不含目标物的纯水):

- (1) 正己烷 (C_6H_{14}): 农残级。
- (2) 二氯甲烷 (CH_2Cl_2): 农残级。
- (3) 丙酮 (C_3H_6O): 农残级。
- (4) 正己烷丙酮混合溶液 (1+1)

用正己烷(1)和丙酮(3)按1:1体积比混合。

- (5) 甲苯 (C_7H_8): 农残级。
- (6) 甲苯-正己烷混合溶液 (35+65)

用甲苯（5）和正己烷（1）按 35：65 体积比混合。

（7）盐酸：优级纯，（HCl）=1.19 g/ml。

（8）硫酸：优级纯，（H₂SO₄）=1.84 g/ml。

（9）壬烷（C₉H₂₀）：农残级。

（10）无水硫酸钠（Na₂SO₄）：优级纯。

450℃灼烧 6 h，冷却后转移至干燥器，待冷却后装入试剂瓶，保存于干燥器中。

（11）盐酸溶液：1+5。

用盐酸（7）和纯水按体积比 1：5 混合。

（12）毒杀芬贮备液：=2.00 μg/ml。

市售有证标准溶液，溶剂为壬烷，4℃以下冷藏避光保存，或者参照标准溶液证书相关说明保存。

（13）毒杀芬使用液：=0.10 μg/ml。

用壬烷（9）稀释毒杀芬的贮备液（12），4℃以下冷藏避光保存，保存时间为 6 个月。

（14）同位素内标贮备液：=50.0 μg/ml。

市售有证标准溶液，包括 ¹³C-P26、¹³C-P50、¹³C-P62。

（15）提取内标溶液：=100 ng/ml。

用甲苯（5）或壬烷（9）稀释同位素内标贮备液（14）。

（16）进样内标贮备液：=50.0 μg/ml。

市售有证标准溶液，包含 ¹³C-反式氯丹，溶剂为壬烷。

（17）进样内标溶液：=200 ng/ml。

用甲苯（5）或壬烷（9）稀释进样内标贮备液（16）。

（18）全氟煤油（全氟三丁胺）校准调谐标准溶液：高沸点，纯度为 98%。

购买市售有证标准溶液。

（19）铜粉：纯度≥99.5%。

使用前用盐酸溶液（11）、甲苯（5）分别淋洗，放入干燥器中保存。

（20）活化硅胶：75 μm~150 μm（100 目~200 目）。

将硅胶用二氯甲烷（2）淋洗，待二氯甲烷全部挥发后，摊放在蒸发皿或烧杯中，厚度小于 10 mm，在 130℃的条件下活化 18 h，放在干燥器中冷却至室温，装入密闭容器放入干燥器中保存。

（21）硫酸硅胶：22%（w/w）。

取活化硅胶（20）78 g，加入 22 g 硫酸（8）充分搅拌并使之成流体粉末状。制备完成后装入试剂瓶中密封，保存在干燥器内。

（22）硫酸硅胶：44%（w/w）。

取活化后硅胶（20）56 g，加入 44 g 硫酸（8）充分搅拌并使之成流体粉末状。制备完成后装入试剂瓶中密封，保存在干燥器内。

（23）石英砂：297 μm~840 μm（20 目~50 目）。

在 450℃灼烧 4 h，置于干燥器中冷却至室温，转移至磨口玻璃瓶中，于干燥器中保存。

（24）石英棉：

在 200℃焙烧 4 h，置于干燥器中冷却至室温，转移至磨口玻璃瓶中，于干燥器中保存。

（25）硅藻土：0.6 mm~0.9 mm（30 目~20 目）。

（26）氦气：纯度≥99.999%。

5.4.2 仪器和设备

按照HJ/T 166和GB 17378.3的要求，采样工具使用对毒杀芬无吸附作用的不锈钢或铝合金材质器具，样品容器使用对毒杀芬无吸附作用的不锈钢或玻璃材质密封器具。根据本方法标准的分析技术要求，前处理提取装置加速溶剂提取装置或具有相当功能的提取设备，前处理浓缩装置为旋转蒸发浓缩，氮气浓缩仪或具有相当功能的浓缩设备，分析仪器为气相色谱/三重四极杆质谱仪。具体的仪器如下：

（1）气相色谱-三重四极杆质谱仪（GC-MS/MS），配备不分流进样口，也可使用柱上进样或程序升温大体积进样方式；可在50℃~350℃温度区间内可程序升温柱温箱；配有电子轰击离子源，具备多重反应监测功能。

（2）毛细管色谱柱：低流失石英毛细管柱。30 m（长）×0.25 mm（内径）×0.25 μm（膜厚），固定相为5%苯基-95%甲基聚硅氧烷，或选用其它同等效果的低流失色谱柱。

（3）提取装置：索氏提取器或加速溶剂萃取仪等性能相当的设备。

（4）浓缩装置：旋转蒸发浓缩器、氮吹仪或功能相当的其它浓缩装置。

（5）真空冷冻干燥仪：空载真空度达13 Pa以下。

（6）玻璃层析柱（内径10 mm~12 mm）。

（7）一般实验室常用仪器和设备。

5.5 样品

5.5.1 样品的采集

土壤样品按照HJ/T 166的相关规定采集和保存，按照HJ/T 91、HJ 494和HJ 495的相关要求采集水体沉积物样品，按照GB 17378.3的相关要求采集海洋沉积物样品。采样工具应保持清洁，采样前应使用水和有机溶剂清洗，避免采集样品间的交叉污染。

5.5.2 样品的保存

按照HJ/T 166 及GB 17378.3 要求，将采集后的土壤和沉积物样品在实验室中风干、破碎、过筛。保存在棕色玻璃瓶中。

本项目对采集到的土壤样品和沉积物样品进行了样品保存期实验，将采集到的样品在4℃以下冷藏。在0、3、7、14、30天进行了实验，对于土壤样品，1、3、7、14、30天P26，P50，P62三种同类物测定结果相对标准偏差为5.0%~11.2%，对于沉积物样品，1、3、7、14、30天P26，P50，P62三种同类物测定结果相对标准偏差为4.1%~13.5%，均在样品测试的误差范围内，样品中毒杀芬同类物的含量没有变化。为确保不同的样品的保存期限，本标准限定为如样品暂不能分析，应在4℃以下冷藏保存，保存时间为14 d。

对于提取后的样品，在在0、14、30、60天进行了实验，发现毒杀芬的含量测试结果均在误差范围内，没有变化，为确保分析的可靠性，设置提取液保存时间为30天。

5.5.3 样品的制备

土壤和沉积物样品风干及筛分参照HJ/T 166及GB 17378.5相关部分进行操作。除去样品中的异物（植物、石子等），将样品完全混匀。如样品水分含量较高，应先用真空冷冻干燥仪干燥。

5.6 样品的前处理

5.6.1 索氏提取

因为毒杀芬同类物繁多，不但包含3种指示性的毒杀芬，还含有多种毒杀芬的同类物。为了更好的考察毒杀芬的提取效率等，我们对工业毒杀芬的提取效率进行了研究。本研究所测定的目标物毒杀芬极性较弱，正己烷是非极性或弱极性的化合物并且毒性较小，对多数农药有良好的萃取效果，丙酮等极性较强的溶剂溶解能力较强，但用丙酮等极性较强的溶剂做提取溶剂时，提取目标物的同时会提取出多种干扰物质，除去这些干扰物质需要繁琐的净化除杂过程。本实验比较了相同体积250 ml的单一和混合溶剂正己烷-二氯甲烷(1:1, V:V)、正己烷-丙酮(1:1, V:V)、丙酮对土壤样品中毒杀芬的提取效果，并且提取时间均为24

h. 实验结果见表 5-1 及图 5-1。

表 5-1 不同提取溶剂回收率情况

分析物	平行号	正己烷-二氯甲烷 (%)	正己烷-丙酮(%)	丙酮 (%)	正己烷
工业毒杀芬	1	75	96	85	83
	2	78	95	82	85
	3	73	94	84	80
	4	75	96	85	82
	平均	76	95	84	83

通过实验可以看出，平均回收率大小依次为：正己烷-二氯甲烷<丙酮<正己烷-丙酮，因此正己烷-丙酮为提取土壤中毒杀芬最有效的提取溶剂。正己烷-二氯甲烷提取效率偏低可能因为混合溶剂的极性相对来说偏低，对目标物的溶解能力也小。丙酮的提取效率略低于正己烷-丙酮的混合溶液，但是用丙酮做提取溶剂时，提取液的颜色较正己烷-丙酮的混合溶液颜色深，共流出物太多，这会给后期的样品净化处理过程带来许多不便，故选择正己烷-丙酮（1：1，V：V）为提取溶剂做合适。

当取样量为 10g 时，对选定不同的提取溶剂体积 100 ml、150 ml、200 ml、250 ml、300 ml 进行优化，如表 5-2 所示，当提取体积设为 100 ml 时，回收率小于 50%，随着提取体积的增加，回收率逐渐变高，当提取体积为 250 ml 时，提取效率高达 96%，获得了满意的提取效果。而当提取溶剂体积增加到 300 ml，回收率增加不明显，约在 98%之间，并且较多的溶剂会溶解较多的干扰物质，增加后续净化过程的困难，故将提取体积设为 250 ml。

表 5-2 不同提取体积回收率情况

分析物	平行号	100 ml(%)	150 ml(%)	200 ml(%)	250 ml(%)	300 ml(%)
工业毒杀芬	1	45	65	88	93	90
	2	38	62	90	96	95
	3	43	64	85	93	97
	4	45	65	89	94	98
	平均	43	64	88	94	95

5.6.2 加速溶剂提取仪提取

对于 ASE 提取时涉及的溶剂、温度和循环次数等参数进行了优化。提取筒在提取之前，用分析纯二氯甲烷溶液超声三遍，除去可能杂扰的存在。

将空白土壤样品冷冻干燥后，研磨，取 10 g 土样加入浓度为 12.8 $\mu\text{g/ml}$ 的工业毒杀芬 1 ml 和 2 ml 农残级丙酮搅拌均匀，再与适量的硅藻土混合均匀后转至提取筒中，平衡 12 h 后用 ASE 提取。首先，对比研究了常用的混合溶剂正己烷-二氯甲烷、正己烷-丙酮和单一溶剂丙酮三种溶剂对毒杀芬同类物提取回收率的影响。接下来对比研究了不同的提取温度 80 $^{\circ}\text{C}$ 、100 $^{\circ}\text{C}$ 、120 $^{\circ}\text{C}$ 和 150 $^{\circ}\text{C}$ 及循环次数 1 次、2 次、3 次对毒杀芬同类物提取回收率的影响，见表 5-3。

表 5-3 不同溶剂对毒杀芬同类物提取回收率的影响

分析物	平行号	正己烷-二氯甲烷(%)	正己烷-丙酮(%)	丙酮(%)
工业毒杀芬	1	73	97	87
	2	75	96	89
	3	75	102	86
	4	74	98	86
	平均	74	98	87

实验结果表明，萃取溶剂在毒杀芬提取过程中起着关键性的作用，从表中及图中看出正己烷-二氯甲烷的回收率要比正己烷-丙酮做萃取剂时低得多，这是因为丙酮比二氯甲烷极性要强，相对的增强了对基质的穿透能力，也与丙酮的强溶解能力有一定的关系。并且当用正己烷-丙酮（V：V=1：1）为萃取溶剂时毒杀芬的平均回收率较高，为 98%，因此确定萃取溶剂为正己烷-丙酮（V：V=1：1）的混合溶液体系。

表 5-4 不同温度对毒杀芬同类物提取回收率的影响

目标物	平行号	80 $^{\circ}\text{C}$ (%)	100 $^{\circ}\text{C}$ (%)	120 $^{\circ}\text{C}$ (%)	150 $^{\circ}\text{C}$ (%)
工业毒杀芬	1	66	88	91	98
	2	70	86	88	97
	3	65	86	91	96
	4	66	83	90	97
	平均值	67	86	90	97

表 5-4 可以看出当温度从 80℃~150℃时，毒杀芬同类物的回收率逐渐提高，原因是高温提高了被分析物的溶解度；降低了溶剂粘度，使溶剂在进入样品使具有较强的穿透能力；降低了溶剂进入样品基质之间的阻力，增加了溶剂进入基体的扩散；降低了溶剂与基质之间的表面张力，使溶剂与目标物毒杀芬更好的接触。综合结果表明，当温度为 150℃时，各种毒杀芬相对稳定，回收率在 96%~98%，并且干扰物质较少，由此确定 ASE 萃取最佳萃取温度为 150℃。

表 5-5 不同循环次数对毒杀芬同类物提取回收率的影响

目标物	平行号	1 次 (%)	2 次 (%)	3 次 (%)
工业毒杀芬	1	80	87	94
	2	77	88	91
	3	75	86	93
	4	76	87	91
	平均值	77	87	92

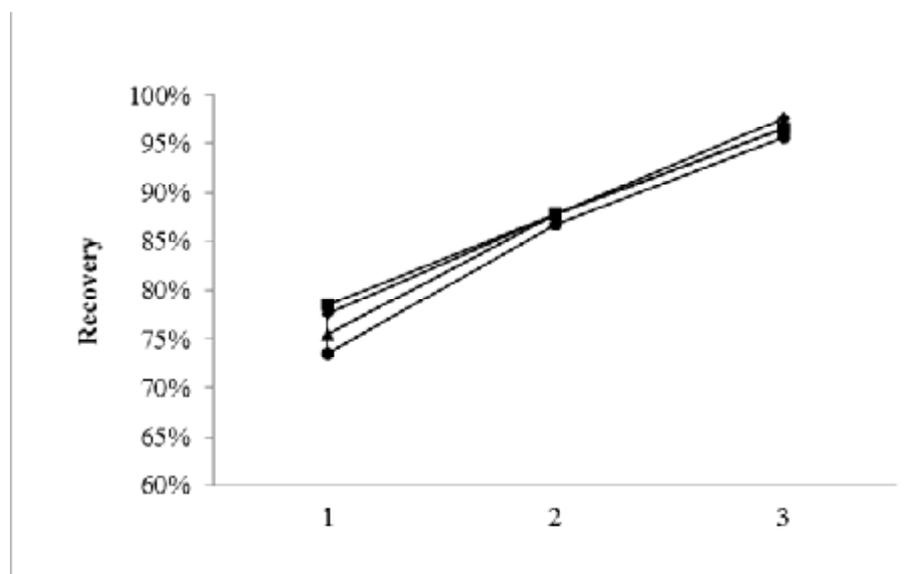


图 5-1 不同循环次数对毒杀芬同类物提取回收率的影响

除温度来提高提取效率外，静态提取的循环次数也是影响提取效率的一大因素，图 5-1 可以看出，毒杀芬在循环 1 次时回收率数值在 75%~80%左右，当循环次数为 2 次和 3 次时毒杀芬的回收率分别在 86%~88%、91%~94%，为了保证毒杀芬的提取效率，确定循环次数为 3 次。

经优化 ASE 萃取土壤中毒杀芬的萃取条件是：提取温度为 150 °C，系统压力为 1500 psi，提取试剂为正己烷 / 丙酮(1 : 1, V/V)，萃取循环次数为 3 次。

5.6.3 样品的净化

毒杀芬属于有机氯农药，在分析测定过程中其他有机氯农药如 DDT、艾氏剂、六六六等可能会对毒杀芬的测定产生影响，为消除干扰，本标准参考了 EPA3620C 和 EPA3630C，分别对用硅胶对毒杀芬、有机氯农药和毒杀芬的分离进行了研究。本标准样品净化的优化参考了《环境空气 指示性毒杀芬的测定 气相色谱-质谱法》(HJ 852-2017)。

(1) 样品的除硫

如样品含硫，需要首先进行脱硫净化。在浓缩后的提取液中添加 50 ml 的正己烷，再加入 15 g 铜粉 (4.20)，充分振荡，过滤，收集滤液浓缩至 1 ml~2 ml。

(2) 酸性硅胶柱净化

规格为 10 mm × 200 mm 为的多层酸性硅胶柱使用之前用分析纯的无水甲醇、丙酮、二氯甲烷三种溶剂洗涤。在填装多层酸性硅胶柱时采用干法装柱，用干净的铝箔准确称取填料，1g 活化硅胶，12.5 g 44% 硫酸硅胶、10.0 g 22% 硫酸硅胶、2.5 g 活化硅胶、5.0 g 无水硫酸钠，每种填料在加装完毕后，手拿洗耳球轻轻敲击多层酸性硅胶柱的外壁，使填料表面平整，填料分散均匀，无空隙，之后再加下一种填料。用 50 ml 的正己烷预淋洗装好的层析柱先用（淋洗液弃去），待填料表面近干时（不能干），将 ASE 的提取液转移至鸡心瓶中，在旋转蒸发仪上浓缩至大约 2 ml，将浓缩液迅速转移至层析柱，再用约 1 ml 正己烷清洗鸡心瓶后并转移上样（3 次，近干时上正己烷清洗液），待样品和清洗液全部转移完毕后，最后用 100 ml 正己烷淋洗层析柱，并用干净的鸡心瓶收集洗脱液，在旋转蒸发仪上浓缩至 2 ml，待过活化硅胶柱。本方法操作比较简单，对于样品中的基质具有很好的去除作用，适用于毒杀芬的净化。

(3) 活化硅胶柱净化

活化硅胶柱的规格为 10 mm × 200 mm，同样采用干法装柱，从下到上依次填充 9g 硅胶和 5 g 无水硫酸钠（约 2 cm），将装好的活化硅胶柱用 50 ml 的正己烷预淋洗（洗脱液弃去），待液面近干后，将酸性硅胶柱净化后浓缩的洗脱液转移至活化硅胶柱上后，用 45 ml 正己烷淋洗（洗脱液弃去，此步是为了除去 PCBs 等其他有机氯农药的干扰），再用农残级的甲苯 / 正己烷（35 : 65, V/V）淋洗活化硅胶柱，液洗脱 10 ml 收集一次，所收集的洗脱液用旋转蒸发仪将其浓缩至 2 ml 后，转移至 K-D 管中，在氮吹至 1 ml，进样检测。收集结果列于表 5-6 和图 5-2。

表 5-6 不同体积洗脱液对毒杀芬回收率的影响

体积 (ml)	10	20	30	40	50	60
回收率 (%)	1	3	13	82	83	83

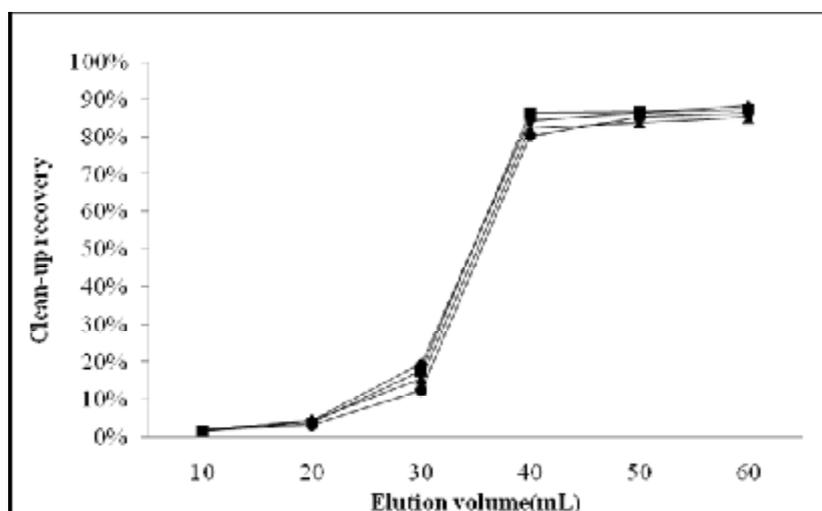


图 5-2 不同体积洗脱液对毒杀芬回收率的影响

由表中数据可以看出，当淋洗液的体积从 10 ml 增加至 40 ml 时，洗脱液中毒杀芬的含量明显升高，但当淋洗液的体积从 40 ml 增加至 60 ml 时，毒杀芬的回收率基本不再升高，但洗脱体积加大，会有共流出的干扰物质流出，影响实验的测定，考虑到既要保证目标物洗脱完全，又要保证干扰物质尽可能的少，将淋洗液的体积定位 50 ml。

(4) 其他净化条件的尝试

1) 浓硫酸净化

酸净化法是一种反应比较剧烈的方法，它通过浓硫酸的强氧化性将样品提取液中的油脂，色素等杂质具有很好的去除作用，但它可能同时对稳定性不强的目标物也有一定的破坏性，并且此法操作过程复杂、回收率低、污染环境大。本实验室将用 100 ml 提取液在分液漏斗中，每次加 10 ml 浓硫酸，振荡，静置分层，共需加 4~5 次，上层液清澈，下层呈乳白色，略微浑浊；每次加 50 ml 10% 无水硫酸钠，振荡，静置分层，共需加 4~5 次，直至下层液 PH 接近中性。加无水硫酸钠吸水。此方法操作比较复杂，且利用浓硫酸可能危险，而且毒杀芬是一种多氯代产物，分子结构不是很稳定，当采用浓硫酸进行净化时，回收率偏低，这可能是因为浓硫酸破坏了不稳定的毒杀芬所致，本验证了酸性净化法不适合毒杀芬样品的净化。

2) 弗罗里硅土的净化

使用前，须活化弗罗里硅土，弗罗里土柱的装填与活化：将 150 mm × 5 mm ID 小柱底

部用玻璃棉轻轻塞住，装 1 g 弗罗里土于柱中，并轻轻拍动柱子让填料均匀沉降，在上层再装约 1~2 cm 的无水硫酸钠。用 50 ml 二氯甲烷淋洗小柱后，卸去四氟阀，放于通风厨中让溶剂挥发干。然后再将整个柱子置于干燥烘箱中，140℃活化至少 24 h。如不使用则在 140℃下存放。使用时将柱取出降至室温，90 min 内使用，否则重新活化。

先用 20 ml 正己烷预清洗，弃去，然后将样品通过柱子，再用正己烷润洗样品瓶 1 次，用乙醚/正己烷（5/95）洗脱，每 20 ml 收集一次，测定收集液中的毒杀芬，发现收集 80 ml 以上回收率在 90% 以上。但利用佛罗里硅土柱净化佛罗里土处理比较麻烦，且使用条件比较苛刻，本标准不选用佛罗里硅土净化。

3) 氧化铝柱的净化

碱性氧化铝柱（层析用），660℃焙烧 6 h，待冷却至 150℃后，转入干燥器中，待冷却后，装入试剂瓶中密封，保存在干燥器中。在内径 8 mm,长 200 mm 的层析柱内用湿法填装 8g 氧化铝和 10 mm 无水硫酸钠），用 100 ml 正己烷预淋洗,加入浓缩样品，用 100 ml 5% 二氯甲烷/正己烷淋洗，洗脱溶液为 50 ml 时，毒杀芬回收率大于 90%。由于碱性氧化铝在夏天使用不稳定，很容易失水，造成测定结果不稳定，且氧化铝的效果与硅胶柱相差不多，本研究拟采用活化硅胶柱进行净化。

5.7 分析步骤

5.7.1 仪器条件

(1) 气相色谱参考条件

1) 进样口温度的选择

选定以下五个进样口温度进行实验：210℃、230℃、250℃、270℃和 290℃。五个温度对三种同类物毒杀芬响应值的影响结果见图 5-3。由图 5-3 可见，250℃时，仪器对毒杀芬的响应最高，故选用的进样口温度为 250℃。

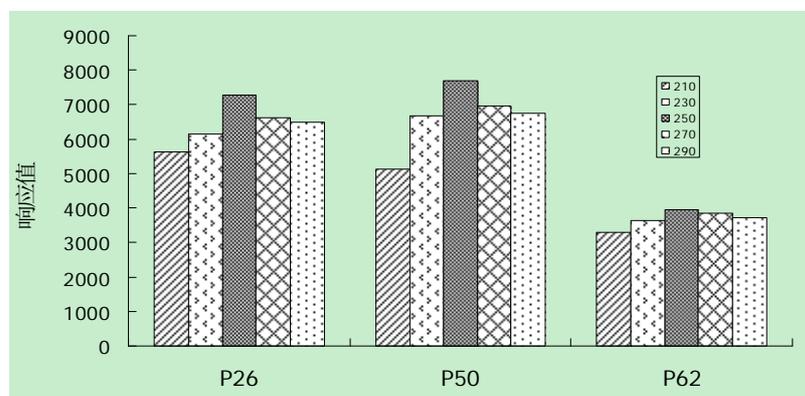


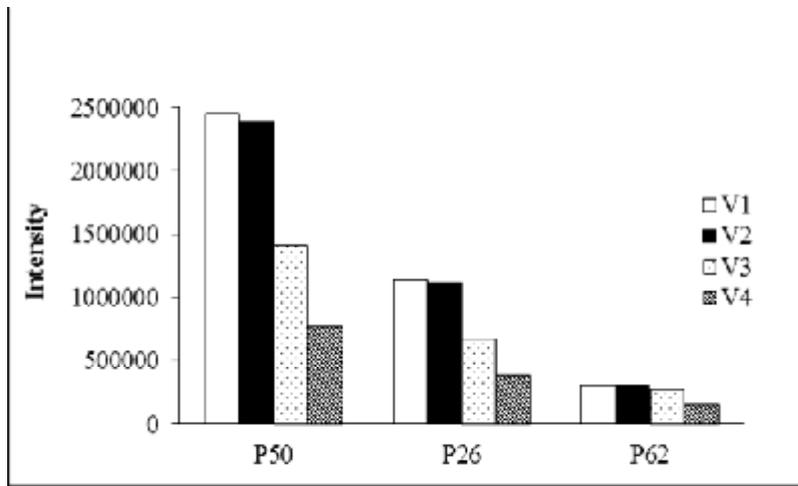
图 5-3 进样口温度对三种同类物毒杀芬响应值的影响

2) 升温速率的选择与优化

表 5-7 不同的升温程序

序号	初始温度 (°C)	保持时间 (min)	升温阶段一		升温阶段二		升温阶段三	
			升温速率 (°C/min)	最终温度 (°C)	升温速率 (°C/min)	最终温度 (°C)	升温速率 (°C/min)	最终温度 (°C)
程序升温一	100	1	15	160	1	250	5	280
程序升温二	100	1	15	160	2	260	5	280
程序升温三	100	1	15	160	5	275	10	300
程序升温四	100	1	15	160	10	280	10	300

在选定的色谱柱情况下，本实验对 4 种不同的升温程序进行了研究比较，见图 5-4。



升温速率：V1: 1°C/min, V2: 2°C/min, V3: 5°C/min, V4: 10°C/min。

图 5-4 程序升温速率对指示性毒杀芬响应值的影响

我们选择表 5-7 的条件进行了优化，由图 5-4 可以看出：升温速率对指示性毒杀芬的分离度影响不大，在四种升温速率条件下，指示性毒杀芬色谱峰都没有重合，虽然升温速率为 1 °C/min 和 2 °C/min 时，P26 和 P50 的响应值更高，但考虑到 P62 1 °C/min、2 °C/min 和 5 °C/min 时，P62 的响应值相当。而升温速率 5 °C/min 分析时间大大缩短。考虑分析时间的原因，将程序升温速率选用 5 °C/min。

3) 初始温度的选择与优化

初始温度的高低会影响先流出组分的分离，基本不影响后流出组分的分离度。考虑到选用较低的初始温度时，样品的分析时间较长。本论文拟选定以下四个初始温度 60 °C、80 °C、100 °C、120 °C 进行实验。四个温度对三种单体毒杀芬响应值的影响结果见图 5-5，由图可见，初始温度无论对指示性毒杀芬的分离效果还是响应值都影响不大，但考虑到实际样品存在的干扰问题，将初始温度设为 100 °C，这样不仅能保证低沸点目标物和高沸点的目标物都

能获得很好的分离，同时也能保证样品的分析时间较短。

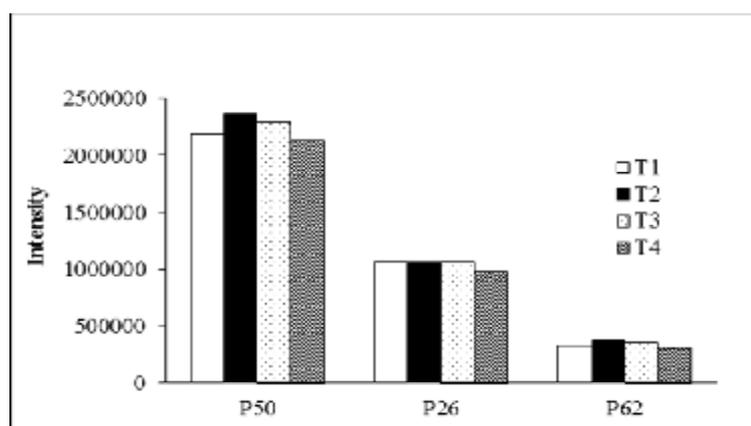


图 5-5 初始温度对指示性毒杀芬响应的影响

4) 进样方式的选择与优化

进样方式对样品分析的影响是不容忽视的关键因素。色谱中常用的进样方式有：分流进样、不分流进样、脉冲不分流进样。脉冲不分流进样是在进样时，进样口具有较高的柱头压，将样品快速吹入色谱柱之后，在一个指定时间后又将压力恢复柱流量对应的压力。考虑到指示性毒杀芬的热不稳定性，我们比较了普通的不分流方式和脉冲不分流方式的区别，从图 5-6 可以看出，采用脉冲不分流方式在进样量相同的情况下，P50 的相应能提高 2 倍，这可能是因为，在压力脉冲下样品迅速进入进样口，减少了热分解的机会，同时，也能提高检测的灵敏度，从而确定基于脉冲不分流方式建立的进样方法。

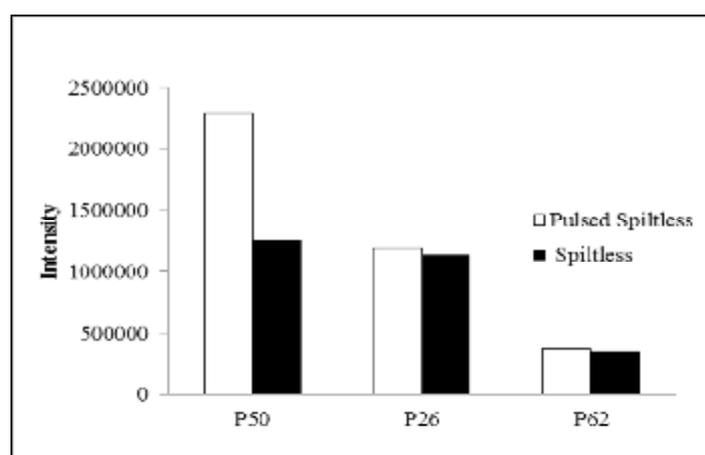


图 5-6 进样方式对指示性毒杀芬响应值的影响

恒流模式下设定四个载气流速：0.6 ml/min、0.8 ml/min、1.0 ml/min、1.2 ml/min；观察不同的载气流速对分离效果的影响。从分析结果看，柱流量的变换对色谱分离效果不明显，但是在较高的线速度时，为了获得恒定的柱流量，当运行到高温时，柱头压就会升高，对整个色谱系统不利，因此最终确定柱流量为 1.0 ml/min。

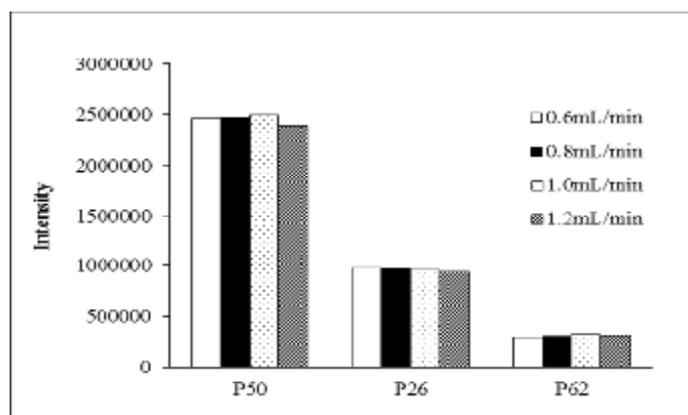


图 5-7 载气流速对指示性毒杀芬响应值的影响

确定气相色谱条件为：进样口：250℃；程序升温：初始温度 100℃保持 1 min，以 15℃/min 升到 160℃保持 2 min，以 5℃/min 升到 275℃保持 7 min；色谱柱：30 m×0.25 mm i.d.×0.25 μm 膜厚毛细管色谱柱；载气：99.999%高纯氦气；载气流速：20 ml/min，尾吹气流速：60 ml/min；进样方式：不分流进样；进样量：1.0 μl。

(2) 三重四极杆质谱仪参考条件

质谱离子源为 EI 源，电离能量为 70 eV，离子源温度设定为 230℃。方法采用多重反应监测方式 (MRM)，为使目标化合物的响应值达到最大，对主要质谱参数进行了优化。当运行多重反应监测 (MRM) 方式时，三重四极杆质谱仪的六极杆碰撞反应池中充满氮气和氦气的混合气体，其中氮气用作碰撞气体，氦气用作抑制气体以减少亚稳态氮原子引起的中性噪音。氮气流速的设置会影响母离子碎裂过程的效率，从而影响质谱参数中碰撞电压的设置。恰当地设置与氮气流速相匹配的氦气流速将有助于降低仪器检测过程中的噪音。

根据质谱裂解一般规律对指示性毒杀芬从分子离子碎裂至监测离子的裂解途径进行分析，推测待测物分子在电子轰击源中可经化学键断裂脱除 Cl、HCl 后产生碎片离子，而碎片离子作为母离子再次经过六极杆中氮气的碰撞裂解而产生子离子，图 5-8 以 P26 为例推测了指示性毒杀芬可能的裂解途径。

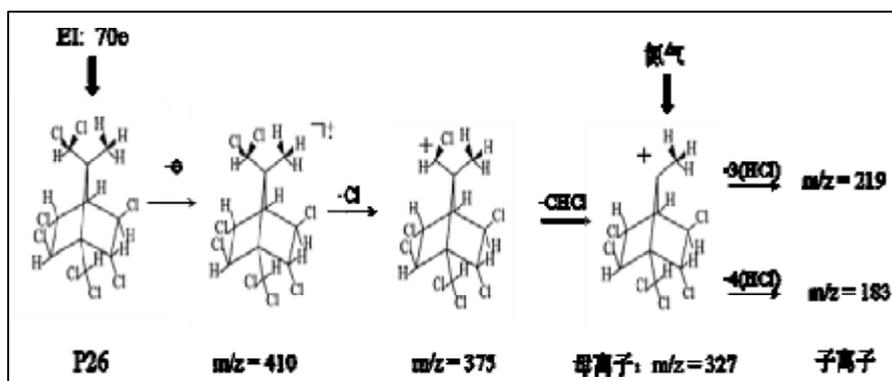


图 5-8 指示性毒杀芬 P26 可能的裂解途径

首先运行单级质谱全扫描方式，选择丰度高没有干扰的特征离子作为母离子。图 5-9 给出了三种指示性毒杀芬的质谱全扫描总离子流图。因为三种指示性毒杀芬均是 8-9 个氯原子取代的苄烷，因此同位素峰组成复杂，为了避免 ^{13}C 同位素标记的毒杀芬对 ^{12}C 的毒杀芬同类物产生干扰，本方法对母离子的选择进行了优化，对同一化合物最终选定一个丰度最强的分子离子作为母离子。因氯原子 ^{35}Cl 和 ^{37}Cl 同位素的存在，对含不同氯原子的毒杀芬同类物选择了不同的碎片离子峰。

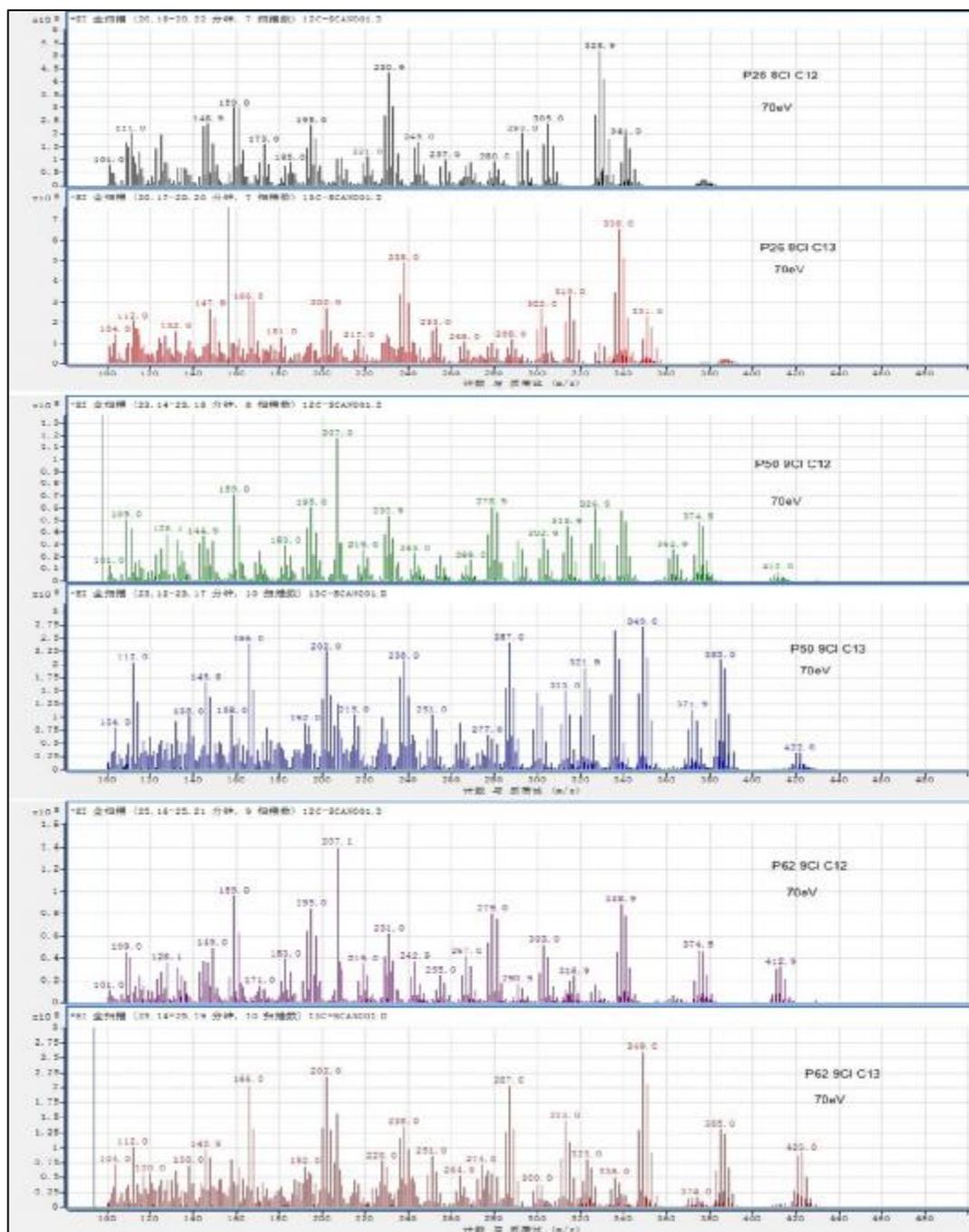


图 5-9 三种指示性毒杀芬的质谱全扫描总离子流图

在获取目标物的母离子后,运行子离子扫描方式,在六极杆碰撞反应池中,母离子主要特征丢失 $H^{35}Cl$ 基团。经实验比较发现,当母离子丢失 3 个 HCl 基团后,其所得子离子的丰度最高。在不同碰撞电压下所得的子离子扫描谱图不同,设定不同碰撞电压运行序列(10eV, 15eV, 20eV, 25eV, 30eV, 35eV, 40eV),通过碰撞电压的优化,使每一子离子的响应值达到最大。同时从同一化合物所得的两个子离子中选择响应值最大的子离子作为定量离子,另一作为定性离子。在经优化后的 MRM 方法中,每一目标化合物有两组一一对应的母离子和子离子,其定量离子和定性离子均有良好的响应值。优化后的主要质谱参数详见表 5-8。

表 5-8 经优化后三重四极杆质谱法测定指示性毒杀芬的主要 MRM 参数

同类物	母离子(m/z)	子离子(m/z)		电压(eV)
		子离子	子离子	
P26	327	219.0	183.0	20
P50	339	219.0	230.0	30
P62	339	193.0	232.0	25
$^{13}C_{10}$ -P26	238	202.0	166.0	25
$^{13}C_{10}$ -P50	238	202.0	166.0	20
$^{13}C_{10}$ -P62	238	202.0	166.0	20
^{13}C -反式氯丹	385	276	242	30

(3) 定量方法的选择

同位素稀释质谱法是对有机污染定性定量更准确的方法,通过国际权威的国际比对可以看出,针对复杂的二恶英类和二恶英类多氯联苯,各实验室因为利用同位素稀释质谱法能得到较为准确的结果,而针对指示性多氯联苯和有机氯农药,有些实验室使用外标法和内标法定量,各实验室测定误差较大。本方法针对环境中痕量的指示性毒杀芬进行分析,需要进行较繁琐的样品预处理过程。样品预处理的目的是排除其它基质对目标分析物的干扰,同时还要将目标分析物稀释或浓缩或转变成分析测定所要求的状态,使目标分析物的量及存在形式适应所选分析方法的要求,从而使分析检测顺利进行,并保证分析测定结果的准确性和可靠性。然而,通常的样品预处理通常需要多个复杂的操作,包括提取、纯化、浓缩和复溶等,导致目标分析物的损失和较低的回收率。本方法针对土壤和沉积物进行分析,样品基质复杂,经过预处理之后不同样品的毒杀芬的回收率不同,不同指示性毒杀芬的回收率也不同,利用同位素稀释质谱法进行定量不受回收率的影响。而且样品浓缩的体积较小,利用同位素稀释质谱消除了体积对定量的影响,在复杂基质下,利用同位素毒杀芬同类物的保留时间定性定量更准确,综上所述本文使用了同位素稀释质谱法。为了满足痕量毒杀芬测定的要求,本方法

采用更低的体积来降低检出限，每次进样体积为 20 μ l。

5.7.2 标准校正曲线

(1) 相对响应因子计算

按式 (1)、式 (2) 计算标准系列目标化合物定量离子的相对响应因子及平均相对响应因子，并计算相对响应因子的相对标准偏差。

相对响应因子 (RRF_i) 按式 (1) 计算。

$$RRF_i = \frac{A_i r_{IS}}{A_{IS} r_i} \dots\dots\dots (1)$$

式中：

- RRF_i —相对响应因子；
- A_i —标准溶液中目标化合物的定量离子峰面积；
- r_{IS} —内标的浓度，ng/ml；
- A_{IS} —内标定量离子的峰面积；
- r_i —标准溶液中目标化合物的浓度，ng/ml。

平均相对响应因子 (\overline{RRF}_i) 按式 (2) 计算。

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

式中：

- RRF_i —相对响应因子；
- \overline{RRF}_i —平均相对响应因子；
- n —校准系列浓度点数量。

运行所建立的三重四极杆质谱 MRM 方法，配制校正曲线 (CS1-CS7) 7 个不同浓度的标准校正溶液分别进样。参照同位素稀释质谱法的规则，利用所得校正曲线分别计算 3 种指示性毒杀芬同类物的平均相对响应 (\overline{RRF}_i)。计算结果表明每一目标同类物平均的相对标准偏差 (RSD) 均小于 15%，校正曲线显示了良好的线性。此外，在 6 个月内使用标准校正溶液 CS3 校正仪器的运行状况，仪器测定结果均满足此类方法的质量控制要求。

5.7.3 样品检出限

按 HJ 168 的规定，连续分析 7 个接近于检出限浓度的实验室空白加标样品，计算其标准偏差 S。t(n-1, 0.99) (如果连续分析 7 个样品，在 99% 的置信区间，七个值均是一样的，此时 t(6, 0.99)=3.143，其中：t(n-1,0.99) 为置信度为 99%、自由度为 n-1 时的 t 值，n 为重复分析的样品数，相当于是 3.143 倍低浓度样品 7 次测定的标准偏差，即方法检出限 MDL=3.143S，测定下限为检出限的 4 倍。本实验以 5.0 ng/kg 作为检测限测定的浓度，实验及计算结果见表

5-9。通过6家实验室的验证试验，3种毒杀芬同类物的检出限均为0.03 μg/kg。其中所有的毒杀芬加标浓度满足在3~5倍计算出的方法检出限范围内，因此采用0.005 μg/kg加标浓度计算最小检出限符合HJ 168对确定方法最小检测限的规定。

本标准的检出限确定方法参照《环境监测分析方法标准制修订技术导则》(HJ 168-2010)的相关规定，由于本实验的实际空白不含毒杀芬，因此本标准采用连续分析7个接近于检出限浓度的实验室空白加标样品。

表5-9 标准校正溶液和检出限标准溶液中不同化合物的浓度值

化合物	浓度 (μg/L)							
	CS-1	CS-2	CS-3	CS-4	CS-5	CS-6	CS-7	
天然指示性毒杀芬	P26	2	20	100	200	500	1000	2000
	P50	2	20	100	200	500	1000	2000
	P62	2	20	100	200	500	1000	2000
同位素指示性毒杀芬	¹³ C-P26	100	100	100	100	100	100	100
	¹³ C-P50	100	100	100	100	100	100	100
	¹³ C-P26	100	100	100	100	100	100	100
	¹³ C-P50	100	100	100	100	100	100	100

表 5-10 指示性毒杀芬同类物的相对响应及其相应的检出限

化合物	线性相关系数	平均相对响应	相对标准偏差(%)
P26	0.997	0.42	4
P50	0.998	0.38	15
P62	0.997	0.24	4

表 5-11 方法检出限、测定下限 (n=7)

平行号	P26	P50	P62	
测定结果 (ng/g)	1	5.2	3.9	6.4
	2	5.6	4.5	5.7
	3	5.1	6.0	6.2
	4	6.1	3.8	6.0
	5	4.4	4.5	6.4
	6	4.8	3.9	4.1
	7	4.6	4.2	3.7
平均值 \bar{x} (ng/g)	5.1	4.4	5.4	
SD	0.51	0.65	0.88	
方法检出限(ng/g)	2	2	3	
测定下限(ng/g)	8	8	12	

5.7.4 方法的精密度

于提取土壤中分别加入 3 种不同浓度的毒杀芬标准溶液,相当于土壤/沉积物中浓度 0.02 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 、0.20 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 、5.00 $\mu\text{g}/\text{kg}$ (以 10 g 土壤计算),按上述方法进行加速溶剂提取,净化后进行质谱分析。对三个不同浓度水平的毒杀芬进行了测定。3 种毒杀芬同类物的相对标准偏差在 7.9%~13.6%之间,方法重现性较好,具体结果见表 5-12。

表 5-12 精密度测试数据表 (n=6)

平行号	P26						P50						P62						
	20 ng/kg	回收率 (%)	200 ng/kg	回收 率(%)	5000 ng/kg	回收 率(%)	20 ng/kg	回收 率(%)	200 ng/kg	回收 率(%)	5000 ng/kg	回收 率(%)	20 ng/kg	回收 率(%)	200 ng/kg	回收 率(%)	5000 ng/kg	回收 率(%)	
1	16	80	181	91	5854	117	22	110	205	103	4687	94	19	95	236	118	4503	90	
2	19	95	242	121	4367	87	19	95	248	124	5235	105	23	115	189	95	5240	105	
测定结果 (ng/g)	3	25	125	178	89	4623	92	25	125	196	98	5932	119	21	105	165	83	5875	118
4	21	105	192	96	4850	97	16	80	182	91	5102	102	18	90	172	86	4816	96	
5	24	120	196	98	5532	111	21	105	237	119	4621	92	17	85	208	104	4320	86	
6	18	90	221	111	4789	96	18	90	173	87	4978	100	24	120	217	109	4677	94	
平均值 \bar{X}_i	20.3		202		5003		20.2		207		5093		20.3		198		4905		
标准偏差 S_i	2.8		21.1		481		2.7		25.3		400		2.4		23.1		481		
相对标准偏差 RSD (%)	14		11		9.6		13		12		7.9		12		12		9.8		

5.7.5 方法的准确度

(1) 空白加标

在实验室内,在提取过的土壤中分别加入3种不同浓度的毒杀芬标准溶液,相当于土壤/沉积物中浓度0.02 μg/kg、0.20 μg/kg、5 μg/kg(以10 g土壤计算),按上述方法进行加速溶剂提取,净化后进行质谱分析。对三个不同浓度水平的毒杀芬进行了测定。对三个不同浓度水平的毒杀芬进行了测定。3种毒杀芬同类物的回收率在80%~125%之间,方法重现性较好,具体结果见表5-12。

并开展了六家实验室的验证,六家实验室对分别采集的土壤(毒杀芬含量低于测定下限的土壤)样品进行了加标实验,加标量为0.01 μg/kg,0.1 μg/kg,加标回收率范围分别为75%~116%,80%~115%,加标回收率最终值为91%±32%~99%±30%,89%±24%~95%±20%。

六家实验室对分别采集的沉积物(毒杀芬含量低于测定下限的沉积物)样品进行了加标实验,加标量为0.01 μg/kg,0.1 μg/kg,加标回收率范围分别为75%~111%,76%~111%,加标回收率最终值为93%±22%~96%±28%,94%±18%~97%±18%。

六家实验室对标准编制单位提供的含毒杀芬的土壤样品进行了加标实验,加标量为5 μg/kg,加标回收率范围分别为61%~102%,加标回收率最终值为84%±30%~91%±23%。

六家实验室对标准编制单位提供的含毒杀芬的沉积物样品进行了加标实验,加标量为5 μg/kg,加标回收率范围分别为69%~110%,加标回收率最终值为84%±25%~88%±23%。

(2) 参加联合国环境规划署组织的国家比对

实验室于2016年4月参加了联合国环境规划署组织的环境中POPs分析的国际比对,(The Bi-ennial Global Interlaboratory Assessment on Persistent Organic Pollutants, -Third Round 2016),我们参加了标准溶液,沉积物和空气提取物中毒杀芬同类物的分析比对,报名的信息如图5-10所示。

REGISTRATION FORM FOR TEST SAMPLES

My laboratory is interested in analyzing the following matrices and POPs and provide the analytical results according to the reporting scheme and timetable (latest submission of results on 9 September 2016):

Standard solution									
OCP	<input type="checkbox"/>	PCB ₆	<input checked="" type="checkbox"/>	PCDD/PCDF	<input checked="" type="checkbox"/>	dl-PCB	<input checked="" type="checkbox"/>	PBDE	<input checked="" type="checkbox"/>
		HxBB	<input type="checkbox"/>	Toxaphene	<input checked="" type="checkbox"/>	HBCD	<input type="checkbox"/>	PFAS	<input checked="" type="checkbox"/>
Sediment									
OCP	<input type="checkbox"/>	PCB ₆	<input checked="" type="checkbox"/>	PCDD/PCDF	<input checked="" type="checkbox"/>	dl-PCB	<input checked="" type="checkbox"/>	PBDE	<input checked="" type="checkbox"/>
		HxBB	<input type="checkbox"/>	Toxaphene	<input checked="" type="checkbox"/>	HBCD	<input type="checkbox"/>	PFAS	<input checked="" type="checkbox"/>
Fish									
OCP	<input type="checkbox"/>	PCB ₆	<input checked="" type="checkbox"/>	PCDD/PCDF	<input checked="" type="checkbox"/>	dl-PCB	<input checked="" type="checkbox"/>	PBDE	<input checked="" type="checkbox"/>
		HxBB	<input type="checkbox"/>	Toxaphene	<input type="checkbox"/>	HBCD	<input type="checkbox"/>	PFAS	<input checked="" type="checkbox"/>
Human milk									
OCP	<input type="checkbox"/>	PCB ₆	<input checked="" type="checkbox"/>	PCDD/PCDF	<input checked="" type="checkbox"/>	dl-PCB	<input checked="" type="checkbox"/>	PBDE	<input checked="" type="checkbox"/>
		HxBB	<input type="checkbox"/>	Toxaphene	<input type="checkbox"/>	HBCD	<input type="checkbox"/>	PFAS	<input type="checkbox"/>
Air extract									
OCP	<input type="checkbox"/>	PCB ₆	<input checked="" type="checkbox"/>	PCDD/PCDF	<input checked="" type="checkbox"/>	dl-PCB	<input checked="" type="checkbox"/>	PBDE	<input checked="" type="checkbox"/>
		HxBB	<input type="checkbox"/>	Toxaphene	<input checked="" type="checkbox"/>	HBCD	<input type="checkbox"/>	PFAS	<input type="checkbox"/>
Human blood									
PFOS	<input checked="" type="checkbox"/>	PFAS	<input checked="" type="checkbox"/>						
Water									
PFOS	<input type="checkbox"/>								

Abbreviations and explanations:

- OCPs: Organochlorine pesticides: All pesticides listed in annexes of the Stockholm Convention until 2013, except toxaphene
- PCB₆: Six indicator PCB (28, 52, 101, 138, 153, 180)
- PCDD/PCDF: 17 congeners of 2,3,7,8-substituted polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins and dibenzofurans
- dl-PCB: 12 congeners of polychlorinated biphenyls that have assigned a TEF by WHO (77, 81, 105, 114, 118, 123, 126, 156, 157, 167, 169, 189)
- PBDE: 8 congeners of polybrominated diphenyl ethers (17, 28, 47, 99, 100, 153, 154, 183) and PBB-153
- HxBB: Congener PBB-153
- HBCD: 3 stereoisomers of hexabromocyclododecane (α -, β -, γ -)
- Toxaphene: 3 Parlar congeners (26, 50, 62)

图 5-10 参加 UNEP 国际比对报名表

Dr. Lirong Gao
Dioxin laboratory, Research Center for Eco-environmental Sciences Chinese Academy of Sciences
No. 18 Shuangqing Road, Haidian District
100085 Beijing
China

DATE
20 June 2016

E-MAIL	TELEPHONE	FAX	ENCLOSURE(S)	PAGE
ike.vander.veen@vu.nl	+31 (0)20-5982793	+31 (0)20-5989553		1 of 1

Subject: **Your participation in the „Bi-ennial Global Interlaboratory Assessment on Persistent Organic Pollutants“, 3rd Round – ILS2016-POP**

Dear Lirong Gao,

With this letter, we wish to confirm your participation in the above-mentioned „Bi-ennial Global Interlaboratory Assessment on Persistent Organic Pollutants“ as follows:

Shipment address:
Dr. Lirong Gao
Dioxin laboratory, Research Center for Eco-environmental Sciences Chinese Academy of Sciences
No. 18 Shuangqing Road, Haidian District
100085 Beijing
China
Tel.: +86 (10) 628 493 56

Your labcode for the study is 

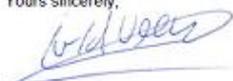
To make sure you receive the right solutions and materials, we want to confirm that according to our documents, your laboratory has registered for the following test materials:

- Standard solution: PCB, Toxaphene
- Test samples: Sediment, Fish

Shipments will be made from 4 July 2016. Please note that Örebro University, Sweden, will distribute the standard solutions PCDD/PCDF, di-PCB, PBDE and PFAS and the test samples human blood, air.

It is essential to communicate your phone number to us, if not shown above. For all other inquiries – corrections or questions – please contact us by e-mail at ike.vander.veen@vu.nl.

Yours sincerely,



Ike van der Veen
Institute for Environmental Studies (IVM)
VU University Amsterdam

www.ivm.vu.nl

VISITING ADDRESS De Boelelaan 1085 1081 HV Amsterdam The Netherlands	MAILING ADDRESS De Boelelaan 1087 1081 HV Amsterdam The Netherlands
--------------------------------------------------------------------------------------	-------------------------------------------------------------------------------------

图 5-11 参加国际比对证明

我们取 20 μL 的比对用的标准溶液，加入 5 μL 的同位素标准溶液，按照国际比对的要求，报告每种溶液中毒杀芬同类物的浓度单位为 ng/g 。我们测得标准溶液中 P26, P50 和 P62 的含量分别为 69、136 和 50 ng/g ，三种指示性毒杀芬的含量合计 255 ng/g ，按照我们编制的标准方法，对沉积物和空气提取物未检出毒杀芬同类物。对于毒杀芬的标准溶液，参加国际比对的 200 多个实验室，我们实验室的 Z 得分是最低的，证明了我们的测定值和指定值最相近，取得了非常优秀的结果（L004 是我们的测试结果）。

Region	Asia															
Test solution R	L001	L002	L003	L004	L005	L007	L008	L009	L011	L012	L013	L015	L016	L017	L018	L020
Toxaphene congeners																
Parlar 26	NA	NA	NA	0.33	NA											
Parlar 50	NA	NA	NA	0.38	NA											
Parlar 62	NA	NA	NA	1.09	NA											
Sum toxaphenes LB (ND=0)	NA	NA	NA	0.49	NA											
Sum toxaphenes UB (ND=LOD)	NA	NA	NA	0.49	NA											

Region	Asia	Asia	Asia	Asia	Asia	Asia	Asia	Asia	Asia	Asia	Asia	Asia	Asia	Asia	Asia	Asia
Test solution R	L022	L023	L025	L027	L030	L039	L041	L042	L064	L073	L076	L120	L121	L123	L137	L153
Toxaphene congeners																
Parlar 26	NA	NA	-0.65	0.33	-2.98	NA	-1.23									
Parlar 50	NA	NA	-0.44	1.45	-3.15	NA	-1.57									
Parlar 62	NA	NA	-1.47	1.09	-1.05	NA	0.35									
Sum toxaphenes LB (ND=0)	NA	NA	-0.92	0.92	-2.51	NA	-0.97									
Sum toxaphenes UB (ND=LOD)	NA	NA	-0.92	0.92	-2.51	NA	-0.97									

Region	Asia															
Test solution R	L156	L157	L158	L159	L166	L167	L169	L173	L178	L181	L185	L187	L190	L198	L200	L206
Toxaphene congeners																
Parlar 26	NA															
Parlar 50	NA															
Parlar 62	NA															
Sum toxaphenes LB (ND=0)	NA															
Sum toxaphenes UB (ND=LOD)	NA															

Region	Asia															
Test solution R	L207	L221	L222	L225	L226	L227	L234	L235	L243	L244	L247	L248	L249	L250	L251	L252
Toxaphene congeners																
Parlar 26	NA															
Parlar 50	NA															
Parlar 62	NA															
Sum toxaphenes LB (ND=0)	NA															
Sum toxaphenes UB (ND=LOD)	NA															

图 5-12 标准溶液中毒杀芬各实验室测定结果

对于沉积物和空气提取液，按照我们编制的标准方法未检出毒杀芬，而组织国际比对的实验室也未检出毒杀芬，证明了我们实验室的测定结果的准确性。

5.8 结果计算与表示

5.8.1 结果计算

(1) 样品中毒杀芬同类物的量

样品中各毒杀芬同类物的量 (Q)，按照公式 (3) 进行计算：

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

式中： Q ——分析样品中待测化合物的量，ng；

A ——色谱图待测化合物的定量离子峰面积；

A_{es} ——对应同位素内标物质的峰面积；

Q_{es} ——对应同位素内标物质的添加量，ng；

RRF_i ——对应同位素内标物质的相对响应因子。

(2) 样品中毒杀芬的浓度 (ng/g)

土壤样品中目标物的质量浓度，按照公式 (4) 进行计算：

$$w_{li} = \frac{Q_{li}}{m_1 \cdot w_{dm}} \quad (4)$$

式中： w_{li} ——土壤样品中第 i 种目标物浓度，ng/g；

Q_{li} ——分析样品中待测化合物的量，ng；

m_1 ——土壤样品湿重，g；

w_{dm} ——土壤干物质含量，%。

沉积物样品中目标物的质量浓度，按照公式（5）进行计算：

$$w_{2i} = \frac{Q_{2i}}{m_2 \cdot (1 - w_{H_2O})} \quad (5)$$

式中： w_{2i} ——沉积物样品中第 i 种目标物浓度，ng/g；

Q_{2i} ——分析样品中待测化合物的量，ng；

m_2 ——沉积物样品湿重，g；

w_{H_2O} ——沉积物水分含量，%。

5.8.2 结果表示

测定结果小数点位数与方法检出限保持一致，最多保留 3 位有效数字。

5.9 方法的适应性

5.9.1 不同性质土壤的方法适用性检验

土壤的质地大致可以分为砂土、壤土和粘土，其中砂土中粘土成分为 20%，粘壤土中粘土成分为 60%。因此我们选用了四种能比较完全代表不同性质土壤的空白土壤样品，见表 5-13。

表5-13 不同类型空白土壤

序号	土壤名称	特征含量
1	沙质土1	粘土成分20%
2	沙质壤土2	粘土成分40%
3	粘土	粘土成分60%
4	沙子	二氧化硅

用上述四种不同类型空白土壤作为基体，应用本标准方法进行不同浓度的加标实验，进行适用性检验。结果见表 5-14~表 5-17。分别对其进行三种不同浓度的基体加标检验，由

表 5-14 可见, 沙质土 1 加标 0.02 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ~5.00 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 平均加标回收率在 80%~103%, 精密度在 3.3%~8.9%之间; 砂土加标 0.02 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ~5.00 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 平均加标回收率在 69.0%~107%, 精密度在 3.5%~10.5%之间; 粘土加标 0.02 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ~5.00 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 平均加标回收率在 65%~109%, 精密度在 2.8%~11.2%之间; 沙土加标 0.02 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ~5.00 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 平均加标回收率在 76%~112%, 精密度在 2.8%~12.1%之间。

从分析结果可见, 四种不同性质土壤基体加标平均加标回收率在 65%~112%, 变异系数在 2.8%~11.2%之间。由此可见, 本方法对不同性质样品适用性均良好。

表5-14 沙质土1的加标回收率和相对标准偏差

毒杀芬同类物	含量	加标 (0.02 $\mu\text{g}/\text{kg}$)		加标 (0.20 $\mu\text{g}/\text{kg}$)		加标 (5.00 $\mu\text{g}/\text{kg}$)	
		回收率	RSD (%)	回收率	RSD (%)	回收率	RSD (%)
P26	ND	74	6.6	85	7.7	103	4.1
P50	ND	96	3.8	102	3.3	88	7.9
P62	ND	84	8.2	93	8.9	80	5.6

表5-15 沙质土2的加标回收率和相对标准偏差

毒杀芬同类物	含量	加标 (0.02 $\mu\text{g}/\text{kg}$)		加标 (0.20 $\mu\text{g}/\text{kg}$)		加标 (5.00 $\mu\text{g}/\text{kg}$)	
		回收率	RSD (%)	回收率	RSD (%)	回收率	RSD (%)
P26	ND	69	4.6	97	2.8	98	7.8
P50	ND	99	3.5	106	5.2	81	8.5
P62	ND	107	8.7	82	9.6	76	10.2

表5-16 粘土及加标回收率、相对标准偏差

毒杀 芬同 类物	含量	加标 (0.02 µg/kg)		加标 (0.20 µg/kg)		加标 (5.00 µg/kg)		
		测定值	RSD (%)	回收率 (%)	RSD (%)	回收率 (%)	RSD (%)	回收率 (%)
P26	72	5.3	77	7.8	83	3.5	65	8.2
P50	63	2.8	92	8.5	109	6.8	74	7.6
P62	92	11.2	95	9.4	68	9.0	93	9.5

表5-17 沙子及加标回收率、相对标准偏差

毒杀 芬同 类物	含量	加标 (0.02 µg/kg)		加标 (0.20 µg/kg)		加标 (5.00 µg/kg)	
		回收率 (%)	RSD (%)	回收率 (%)	RSD (%)	回收率 (%)	RSD (%)
P26	ND	104	2.8	90	4.3	112	6.9
P50	ND	76	5.8	81	6.0	98	4.6
P62	ND	82	12.1	84	8.9	84	5.8

5.9.2 不同类型沉积物的方法适用性检验

选用国内5个不同流域的沉积物样品，包括长江沉积物（北纬30°77′ 东经111°61′）、黄河沉积物（东经 113°75′ 北纬 34°94′）、海河沉积物（东经117°90′ 北纬37°57′）、白洋淀（北纬38°62′ 东经 115°60′）、黄海沉积物（北纬35°69′ 东经120°31′）进行检测，并加0.02 µg/kg~5 µg/kg浓度的加标实验，进行适用性检验。结果见表5-18~表5-21。

在加标的测定结果中，4个不同流域的沉积物样品中并未检出毒杀芬同类物，分别对其进行浓度为0.02 µg/kg~5 µg/kg 的样品加标测定，平均回收率66%~117%，精密度2.9%~13.6%。由此可见，本方法对不同流域沉积物样品适用性均良好。

表5-18 长江沉积物的加标回收率和相对标准偏差

同类物	含量 (ng/kg)	加标 (0.02 µg/kg)		加标 (0.20 µg/kg)		加标 (5.00 µg/kg)	
		回收率 (%)	RSD (%)	回收率 (%)	RSD (%)	回收率 (%)	RSD (%)
P26	ND	67	4.5	106	9.2	93	6.5
P50	ND	94	10.0	117	13.6	89	3.8
P62	ND	82	5.2	101	4.7	102	10.3

表5-19 海河沉积物及加标回收率、相对标准偏差

同类物	含量 (ng/kg)	加标 (0.02 µg/kg)		加标 (0.20 µg/kg)		加标 (5.00 µg/kg)	
		回收率 (%)	RSD (%)	回收率 (%)	RSD (%)	回收率 (%)	RSD (%)
P26	ND	101	8.0	68	6.6	79	4.1
P50	ND	69	4.7	87	7.5	89	5.8
P62	ND	93	11.3	82	8.1	73	3.9

表5-20 白洋淀沉积物的加标回收率和相对标准偏差

同类物	含量 (ng/kg)	加标 (0.02 µg/kg)		加标 (0.20 µg/kg)		加标 (5.00 µg/kg)	
		回收率 (%)	RSD (%)	回收率 (%)	RSD (%)	回收率 (%)	RSD (%)
P26	ND	78	4.8	92	8.2	93	7.2
P50	ND	92	5.3	108	3.5	79	6.5
P62	ND	109	9.6	81	9.3	83	10.8

表5-21 黄海沉积物的加标回收率和相对标准偏差

同类物	含量 (ng/kg)	加标 (0.02 µg/kg)		加标 (0.20 µg/kg)		加标 (5.00 µg/kg)	
		回收率 (%)	RSD (%)	回收率 (%)	RSD (%)	回收率 (%)	RSD (%)
P26	ND	101	2.9	80	3.4	110	9.6
P50	ND	66	6.2	91	7.2	90	4.5
P62	ND	85	10.3	74	9.8	82	6.7

5.10 质量保证和质量控制

5.10.1 空白试验

(1) 试剂空白：任何样品的仪器分析都应该同时分析待测样品溶液所使用的溶剂作为试剂空白。所有试剂空白测试结果应低于方法检出限。

(2) 全程序空白：为评价实验环境的污染干扰水平，应定期进行全程序空白实验。除不使用实际样品外，全程序空白试验的样品制备、前处理、净化、仪器分析和数据处理步骤与实际样品分析步骤相同，结果应低于评价质量分数的 1/10。

若空白试验未满足以上要求，则应采取措施排除污染并重新分析同批样品。

每批样品应至少进行一次全程序空白，样品数量多于 20 个时，每 20 个样品应分析一个试剂空白。

5.10.2 校准

采用平均相对响应因子进行校准时，标准系列各点相对响应因子的相对标准偏差 \leq 20%。并选择标准曲线的中间浓度点，每天至少一次进行多反应监测的测定，计算各个异构体对应的净化内标相对响应因子 RRF_{es} 和进样内标相对响应因子 RRF_{rs} ，将此结果与计算结果进行对比，确认变化值在 20% 以内。如果超过这个范围，应查找原因，重新测定。如果保留时间在一天内变化超过 5%，或者与内标物的相对保留时间在 2% 以上，应查找原因，重新测定。

本校准参考其他同位素稀释质谱法测定 POPs 的方法，例如美国 EPA 1613 同位素稀释高分辨气相色谱，高分辨质谱法测定二恶英的方法，及美国 EPA1668 同位素稀释高分辨气相色谱-高分辨质谱测定多氯联苯的方法，确认变化值在 20% 以内。如果超过这个范围，应查找原因，重新测定。如果保留时间在一天内变化超过 5%，或者与内标物的相对保留时间在 2% 以上，应查找原因，重新测定。

5.10.3 平行样

每批样品应进行一次平行样分析，样品数量多于 20 个时，每 20 个样品应进行一次平行样分析。平行样分析时目标化合物的相对偏差应小于 30%。本方法对石英砂不同浓度加标，土壤和沉积物不同浓度加标，不同实验室间的相对标准偏差为 4.5%~28%。本标准并参考其他同位素稀释质谱法测定 POPs 的方法，例如美国 EPA 1613 同位素稀释高分辨气相色谱，高分辨质谱法测定二恶英的方法，及美国 EPA1668 同位素稀释高分辨气相色谱-高分辨质谱测定多氯联苯的方法，平行样分析时目标化合物的相对偏差应小于 30%。

5.10.4 回收率

按照公式（6）确认净化内标的回收率。本实验多次对石英砂、土壤和沉积物做不同浓度的加标实验，以及验证实验室对土壤、沉积物做低、中、高不同浓度的加标实验，实验的回收率在 38%~126%之间，我们参考其他同位素稀释测定 POPs 的方法，例如美国 EPA 1613 同位素稀释高分辨气相色谱，高分辨质谱法测定二恶英的方法，及美国 EPA1668 同位素稀释高分辨气相色谱-高分辨质谱测定多氯联苯的方法，毒杀芬 3 种同类物的回收率设定为 30%~130%。如果净化内标的回收率在要求的范围以外，要重新进行前处理。

$$R_e = \frac{A_{esi}}{A_{rsi}} \cdot \frac{Q_{rsi}}{RRF_{rs}} \cdot \frac{100\%}{Q_{esi}} \dots\dots\dots (6)$$

式中：

- R_e —同位素内标的回收率，%；
- A_{esi} —同位素内标的峰面积；
- A_{rsi} —对应的进样内标的峰面积；
- Q_{rsi} —对应的进样内标的添加量，ng；
- RRF_{rs} —对应的进样内标的相对响应因子。

我们参考其他同位素稀释测定 POPs 的方法，例如美国 EPA 1613 同位素稀释高分辨气相色谱，高分辨质谱法测定二恶英的方法，及美国 EPA1668 同位素稀释高分辨气相色谱-高分辨质谱测定多氯联苯的方法，按不少于样品数的 10%进行样品加标回收率测定，毒杀芬的回收率应 30%~130%之间。

5.10.5 废物处理

实验室产生的废物应分类存放，集中保管，委托有资质单位进行处置。

6 方法验证

6.1 方法验证方案

6.1.1 基本情况

按照《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》（HJ 168-2010），组织六家有资质的实验室进行验证。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要求，编制方法验证报告，验证数据主要包括检出限、测定下限、精密度、准确度及实际样品加标回收率等。六家实验室分别为：浙江省环境监测中心、湖北省环境监测中心站、北京市环境保护监测中心、重庆市生态环境监测中心、宁波市环境监测中心、深圳市环境监测中心站。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，见附件一《方法验证报告》。

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，按照“土壤和沉积物 毒杀芬的测定 同位素稀释/气相色谱-三重四极杆质谱法”（草案）中样品分析的全部步骤进行分析和方法验证。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、测定下限、精密度、准确度等方法特性指标均按照 HJ 168-2010 附录A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

通过筛选确定有有机物污染物分析经验丰富的单位方法验证方案是按照《土壤和沉积物 毒杀芬的测定 气相色谱-三重四极杆质谱法》（标准草案）准备实验用品，与验证单位确定验证时间。在方法验证前，参加验证的分析人员了解并掌握了方法原理、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符合方法相关要求。各个实验室所用的毒杀芬标准溶液、毒杀芬同位素标准溶液均为编制组所在单位统一发放。不含毒杀芬的土壤和沉积物由各单位采集，含有毒杀芬的土壤和沉积物由编制组发放。每种实际样品按照标准编制组提供的统一方法测试三遍，其平均值为各实验室测定实际样品中毒杀芬的含量。

6.2.1 方法检出限、检出下限验证

方法检出限的验证是选取不含目标物的基质样品进行加标，加标浓度依据本实验室获取的方法检出限浓度的 5~10 倍，最终确定的加标浓度为 0.005 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。各验证实验室按照“土壤和沉积物 毒杀芬的测定 同位素稀释/气相色谱-三重四极杆质谱法”（草案）中样品分析全部步骤对空白石英砂加入 0.005 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 的标准溶液的进行分析，按 HJ 168-2010 附录 A 中检出限的计算公式得出方法检出限。最终方法的检出限为各实验室所得检出限数据的最高值。测定下限为检出限值的 4 倍。

6.2.2 精密度验证

以空白石英砂，土壤和沉积物作为代表性品，进行加标回收实验，对于石英砂样品，并且每个验证单位添加中浓度 0.50 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 和高浓度 9.00 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 的标准溶液，按照“土壤和沉积物 毒杀芬的测定 同位素稀释/气相色谱-三重四极杆质谱法”（草案）中全部步骤进行样品分析，每个样品测定 6 次，按照 HJ 168-2010 计算相对标准偏差，再现性限和重复性限。

参加验证实验的 6 家实验室，分别采集土壤样品，并进行低浓度 0.01 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 和中浓度 0.1 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 的加标实验，按照“土壤和沉积物 毒杀芬的测定 同位素稀释/气相色谱-三重四极杆质谱法”（草案）中全部步骤进行样品分析，每个样品测定 6 次，按照 HJ 168-2010 计算相对标准偏差，再现性限和重复性限。

参加验证实验的 6 家实验室，分别采集沉积物样品，并进行低浓度 0.01 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 和中浓度 0.1 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 的加标实验，按照“土壤和沉积物 毒杀芬的测定 同位素稀释/气相色谱-三重四极杆质谱法”（草案）中全部步骤进行样品分析，每个样品测定 6 次，按照 HJ 168-2010 计算相对标准偏差，再现性限和重复性限。

6.2.3 准确度验证

参加验证实验的 6 家实验室，分别采集土壤样品，并进行 0.01 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 和 0.1 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 的加标实验，按照“土壤和沉积物 毒杀芬的测定 同位素稀释/气相色谱-三重四极杆质谱法”（草案）中全部步骤进行样品分析，每个样品测定 6 次，计算加标回收率范围及加标最终回收率。

参加验证实验的 6 家实验室，分别采集沉积物样品，并进行 0.01 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 和 0.1 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 的加标实验，按照“土壤和沉积物 毒杀芬的测定 同位素稀释/气相色谱-三重四极杆质谱法”（草案）中全部步骤进行样品分析，每个样品测定 6 次，计算加标回收率范围及加标最终回收率。

标准编制单位选取污染区样品，于 2014 年 10 月进行采集，在周边 1 公里范围内采集土壤，在该地区土壤样品中检测出毒杀芬同类物。标准编制单位将土壤样品分发给 6 家验证实验室。参加验证实验的 6 家实验室，对土壤样品进行分析，并进行 5.00 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 的加标实验，按照“土壤和沉积物 毒杀芬的测定 同位素稀释/气相色谱-三重四极杆质谱法”（草案）中全部步骤进行样品分析，每个样品测定 6 次，计算加标回收率范围及加标最终回收率。

标准编制单位选取污染区样品，于 2014 年 12 月进行采集，在周边 1 公里范围内采集沉积物，在该地区沉积物样品中检测出毒杀芬同类物。标准编制单位将沉积物样品分发给 6 家验证实验室。参加验证实验的 6 家实验室，对沉积物样品进行分析，并进行 5.00 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 的加标实验，按照“土壤和沉积物 毒杀芬的测定 同位素稀释/气相色谱-三重四极杆质谱法”（草案）中全部步骤进行样品分析，每个样品测定 6 次，计算加标回收率范围及加标最终回收率。

6.3 方法验证结论

见附件一《方法验证报告》。

7 与开题报告的差异说明

2015 年 1 月开题论证会上，标准题目由《土壤/沉积物 毒杀芬的测定 气相色谱-质谱法》

改为《土壤和沉积物 毒杀芬的测定 同位素稀释/气相色谱-三重四极杆质谱法》，其他与开题报告无差异。

8 标准实施建议

在方法检出限和测定下限方面，三种指示性毒杀芬的方法检出限为 0.003 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ，检出限较低，能够满足履约痕量分析的需求。

9 参考文献

- [1] Stanley C W, Barney J E, Helton M R, et al. Measurement of Atmospheric Levels of Pesticides [J]. *Environmental Science & Technology*, 1971, 5(5): 430-435.
- [2] James R R, Mcdonald J G, Symonik D M, et al. Volatilization of toxaphene from Lakes Michigan and Superior [J]. *Environmental Science & Technology*, 2001, 35(18): 3653-3660.
- [3] James R R, Mcdonald J G, Symonik D M, et al. Volatilization of toxaphene from Lakes Michigan and Superior [J]. *Environmental Science & Technology*, 2001, 35(18): 3653-3660.
- [4] James R R, Hites R A. Atmospheric transport of toxaphene from the southern united states to the great lakes region [J]. *Environmental Science & Technology*, 2002, 36(16): 3474-3481.
- [5] Li Y F, Bidleman T F, Barrie L A. Toxaphene in the United States 2. Emissions and residues [J]. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, 2001, 106(D16): 17929-17938.
- [6] Mcdonald J G, Hites R A. Radial dilution model for the distribution of toxaphene in the United States and Canada on the basis of measured concentrations in tree bark [J]. *Environmental Science & Technology*, 2003, 37(3): 475-481.
- [7] Barrie L, Bidleman T, Dougherty D, et al. Atmospheric Toxaphene in the High Arctic [J]. *Chemosphere*, 1993, 27(10): 2037-2046.
- [8] Carey A E, Wiersma G B, Tai H. Pesticide residues in urban soils from 14 United States cities, 1970 [J]. *Pesticides Monitoring Journal*, 1976, 10(2): 54-60.
- [9] Carvalho F P, Montenegro-Guillen S, Villeneuve J P, et al. Toxaphene residues from cotton fields in soils and in the coastal environment of Nicaragua [J]. *Chemosphere*, 2003, 53(6): 627-636.
- [10] Veith G D, Lee G F. Water Chemistry of Toxaphene-Role of Lake Sediments [J]. *Environmental Science & Technology*, 1971, 5(3): 230-234.
- [11] Hughes R A, Veith G D, Lee G F. Gas Chromatographic Analysis of Toxaphene in Natural Waters, Fish and Lake Sediments [J]. *Water Research*, 1970, 4(8): 547-558.
- [12] Williams R R, Bidleman T F. Toxaphene Degradation in Estuarine Sediments [J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 1978, 26(1): 280-282.
- [13] Looser R, Froescheis O, Cailliet G M, et al. The deep-sea as a final global sink of semivolatile persistent organic pollutants? Part II: organochlorine pesticides in surface and deep-sea dwelling fish of the North and South Atlantic and the Monterey Bay Canyon (California) [J]. *Chemosphere*, 2000, 40(6): 661-670.
- [14] Bidleman T F, Patton G W, Walla M D, et al. Toxaphene and Other Organochlorines in Arctic Ocean Fauna - Evidence for Atmospheric Delivery [J]. *Arctic*, 1989, 42(4): 307-313.
- [15] Paasivirta J, Rantio T, Koistinen J, et al. Studies on Toxaphene in the Environment .2. Pccs in Baltic and Arctic Sea and Lake Fish [J]. *Chemosphere*, 1993, 27(10): 2011-2015.
- [16] Muir D C G, Wagemann R, Grift N P, et al. Organochlorine Chemical and Heavy-Metal

Contaminants in White-Beaked Dolphins (*Lagenorhynchus-Albirostris*) and Pilot Whales (*Globicephala-Melaena*) from the Coast of Newfoundland, Canada [J]. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 1988, 17(5): 613-629.

- [17] Wong F, Alegria H A, Bidleman T F. Organochlorine pesticides in soils of Mexico and the potential for soil-air exchange, *Environmental Pollution*, 2010, 158: 749-755.
- [18] Harner T, Wideman JL, Jantunen LM M, et al. Residues of organochlorine pesticides in Alabama soils, *Environmental Pollution* 1999, 106: 323-332.
- [19] 王荟, 高占啟, 章勇, 等. 同位素稀释 气相色谱—高分辨双聚焦磁质谱法测定土壤中毒杀芬的含量 理化检验[J]. 2016, 52: 7-10.
- [20] Pearson R. F., D. L. Swackhamer, S. J. Eisenreich, et al. Concentrations, accumulations, and inventories of toxaphene in sediments of the Great Lakes[J]. *Environ. Sci. Technol*, 1997, 31(12): 3523-3529.
- [21] Derek C.G. Muir, Norbert P. Grift, W. Lyle Lockhart, et al. Spatial trends and historical profiles of organochlorine pesticides in Arctic lake sediments[J]. *The Science of the Total Environment*, 1995, 160/161: 447-457
- [22] RAFF J D, HITES R A. Transport of suspended-sediment-bound toxaphene in the Mississippi River [J]. *Environmental Science & Technology*, 2004, 38(10): 2785-2791.
- [23] Miskimmin B M, Muir D C G, Schindler D W, et al. Chlorobornanes in Sediments and Fish 30 Years after Toxaphene Treatment of Lakes [J]. *Environmental Science & Technology*, 1995, 29(10): 2490-2495.
- [24] Donald D B, Stern G A, Muir D C G, et al. Chlorobornanes in water, sediment and fish from toxaphene treated and untreated lakes in western Canada [J]. *Environmental Science & Technology*, 1998, 32(10): 1391-1397.
- [25] Jansson B, Wideqvist U. Analysis of Toxaphene (Pcc) and Chlordane in Biological SamASEs by Ncl Mass-Spectrometry [J]. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 1983, 13(4): 309-321.
- [26] Swackhamer D L, Charles M J, Hites R A. Quantitation of Toxaphene in Environmental-Samples Using Negative-Ion Chemical Ionization Mass-Spectrometry [J]. *Analytical Chemistry*, 1987, 59(6): 913-917.
- [27] US EPA Method 8081. Organochlorine Pesticicides by Gas Chromatography [S]. 2000.
- [28] US EPA Method 8276. Toxaphene and Toxaphene Congeners by Gas Chromatography -Negative Ion Mass Spectrometry (GC/NIMS) [S]. 2010.
- [29] Lau B, Weber D, Andrews P. GC/MS analysis of toxaphene: A comparative study of different mass spectrometric techniques[J]. *Chemosphere*, 1996, 32(6): 1021-1041.
- [30] Stalling D L, Tindle R C, Johnson J L. Cleanup of Pesticide and Polychlorinated Biphenyl Residues in Fish Extracts by Gel Permeation Chromatography[J]. *JAOAC*, 1972, 55: 32-38.
- [31] United States to the Great Lakes Region[J]. *Environmental Science Technology*, 2002, 36: 3474-3481.
- [32] Murphy T.J., Mullin M.D., Meyer J.A. Equilibration of polychlorinated biphenyls and toxaphene with air and water. *Environ. Sci. Technol*[J]. 1987, 21: 155-162.
- [33] Jantunen L.M.M., Bidleman T.F., Harner T., et al. Toxaphene, Chlordane, and Other Organochlorine Pesticides in Alabama Air[J]. *Environmental Science Technology*, 2004, 34: 5097-5105.
- [34] Rice C.P., Samaon P.J., Noguchi G. E. Atmospheric transport of toxaphene to lake

- Michigan[J]. Environ.Sci.Technol, 1986, 20: 1109-1116.
- [35] de Boer J., de Geus H.J. Multidimensional Gas Chromatographic Analysis of Toxaphene[J]. Environ. Sci. Technol, 1997, 31: 873-879.
- [36] Fromberg A., Cederberg T., Hilbert G., et al. Levels of toxaphene congeners in fish from Danish waters[J]. Chemosphere, 2000, 40: 1227-1232.
- [37] Gouteux B., Lebeuf M., Trottier S., et al. Analysis of six relevant toxaphene congeners in biological samples using ion trap MS/MS[J]. Chemosphere, 2002, 49: 183-191.
- [38] Chan H. M., Zhu J., Yeboahaion F. Determination of toxaphene in biological samples using high resolution GC coupled with ion trap MS/MS[J]. Chemosphere, 1998, 36: 2135-2148.
- [39] Xia X.Y., Crimmins B.S., Hopke P.K., et al. Toxaphene analysis in Great Lakes fish: a comparison of GC-EI/MS/MS and GC-ECNI-MS, individual congener standard and technical mixture for quantification of toxaphene[J]. Anal Bioanal Chem, 2009, 395: 457-463.

附件一

方法验证报告

方法名称：土壤和沉积物 毒杀芬的测定 气相色谱-三重四极杆质谱法

项目主编单位：中国科学院生态环境研究中心、中国环境监测总站

验证单位：浙江省环境监测中心、湖北省环境监测中心站、北京市环境保护监测中心、重庆市生态环境监测中心、宁波市环境监测中心、深圳市环境监测中心站

项目负责人及职称：郑明辉 研究员

通讯地址：北京市海淀区双清路 18 号 电话：(010) 62849356

报告编写人及职称：高丽荣 研究员

报告日期：2019 年 3 月 10 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。

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 1-1-1~附表 1-1-3。

附表 1-1-1 参加验证的人员情况登记表

编号	单位	姓名	性别	年龄	职务或职称	所学专业	从事相关分析年限
1	浙江省环境监测中心	刘劲松	男	46	教授级高工	环境科学	23
		朱国华	男	33	工程师	环境科学	21
		李沐霏	女	26	工程师	环境科学	3
2	湖北省环境监测中心站	李爱民	男	37	高级工程师	分析化学	15
		郭丽	女	35	高级工程师	环境科学	7
		梁翰	女	28	助理工程师	分析化学	2
		张瑶	男	23	助理工程师	环境监察	1
3	北京市环境保护监测中心	赵红帅	女	36	高级工程师	分析化学	10
		董瑞	女	26	技术人员	环境科学与工程	1
4	重庆市生态环境监测中心	张晓岭	男	37	教授级高工	环境科学	7
		郭志顺	男	34	高级工程师	环境科学	10
5	宁波市环境监测中心	钱飞中	男	41	高级工程师	环境化学	19
		陈钟隼	男	33	工程师	应用化学	6
6	深圳市环境监测中心站	郑品梅	女	35	中级工程师	应用化学	9
		林庆华	女	53	高级工程师	应用化学	32

附表 1-1-2 参加验证单位仪器情况登记表

仪器名称	规格型号	仪器出厂编号	性能状况	验证单位
气相色谱/三重四极杆质谱联用仪	Scion-MS-45GC	GTQA1206F15	检定合格	湖北省环境监测中心站

气相色谱/三重四极杆质谱联用仪	waters quattro micro GC		检定合格	浙江省环境监测中心
气相色谱/三重四极杆质谱联用仪	Quattro micro gc/ms	RAB239	检定合格	重庆市生态环境监测中心
气相色谱/三重四极杆质谱联用仪	7000 (G7001B)	US10456402	检定合格	北京市环境保护监测中心站
气相色谱/三重四极杆质谱联用仪	7890A/7000B	US11361014/US11355503	检定合格	宁波市环境监测中心
气相色谱/三重四极杆质谱联用仪	SCION TQ	1J0012013004	检定合格	深圳市环境监测中心站

附表 1-1-3 参加验证单位的溶剂登记表

名称	厂家、规格	纯化处理方法	验证单位
壬烷	SIGMA-ALDRICH、农残级	/	重庆市生态环境监测中心
正己烷	TEDIA、农残级	/	重庆市生态环境监测中心
丙酮	DIMA、农残级	/	重庆市生态环境监测中心
丙酮	J.T.Baker/mreda、农残级	无	湖北省环境监测中心站
正己烷	Tedia、农残级	无	湖北省环境监测中心站
二氯甲烷	J.T.Baker/mreda、农残级	无	湖北省环境监测中心站
硅胶	青岛海洋化工厂、试剂级	甲醇、二氯甲烷淋洗、马弗炉焙烧	湖北省环境监测中心站
浓硫酸	国药集团化学试剂有限公司、优级纯	无	湖北省环境监测中心站
甲苯	J.T.Baker/mreda、农残级	无	湖北省环境监测中心站
无水硫酸钠	国药集团化学试剂有限公司、优级纯	马弗炉 660℃ 灼烧 8h	湖北省环境监测中心站
硅藻土	国药集团化学试剂有限公司	无	湖北省环境监测中心站
壬烷	SIGMA-ALDRICH、农残级	/	深圳市环境监测中心站
正己烷	SupraSolv、农残级	/	深圳市环境监测中心站
丙酮	Honeywell、农残级	/	深圳市环境监测中心站
二氯甲烷	J.T.Baker/mreda、农残级	无	北京市环境保护监测中心
正己烷	J.T.Baker/mreda、农残级	无	北京市环境保护监测中心
进口硅胶	MERCK	550℃ 马弗炉活化	宁波市环境监测中心
二氯甲烷	J.T.BAKER GC	/	宁波市环境监测中心
丙酮	J.T.BAKER GC	/	宁波市环境监测中心
正己烷	J.T.BAKER GC	/	宁波市环境监测中心
甲苯	TEDIA GC	/	宁波市环境监测中心
甲醇	TEDIA GC	/	宁波市环境监测中心

浓硫酸	北京精细化工厂 优级纯	/	宁波市环境监测中心
无水硫酸钠	北京精细化工厂 优级纯	/	宁波市环境监测中心

1.2 方法检出限、测定下限测试数据

附表 1-2-1 浙江省环境监测中心方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位：浙江省环境监测中心

测试日期：2016年4月21日

平行样品编号		试样（加标浓度为 5 ng/kg）			备注
		P26	P50	P62	
测定结果 (ng/kg)	1	5.0	4.9	4.9	
	2	4.9	5.0	4.9	
	3	4.8	4.9	4.9	
	4	4.9	4.9	4.9	
	5	5.0	5.0	5.0	
	6	4.9	4.9	4.8	
	7	4.8	4.9	4.9	
平均值 \bar{x}_i (ng/kg)		4.9	4.9	4.9	
标准偏差 S_i (ng/kg)		0.7	0.5	0.5	
t 值		3.143	3.143	3.143	
检出限 (ng/kg)		2.2	1.6	1.6	
测定下限 (ng/kg)		8.8	6.4	6.4	

附表 1-2-2 湖北省环境监测中心站方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位：湖北省环境监测中心站

测试日期：2015年11月12日

平行样品编号		试样(加标浓度 5 ng/kg)			备注
		P26	P50	P62	
测定结果 (ng/kg)	1	7.5	7.4	5.6	
	2	6.7	6.7	6.3	
	3	6.9	7.2	5.6	
	4	7.8	7.7	6.4	
	5	7.5	6.6	5.5	
	6	6.6	7.5	6.4	
	7	6.8	6.6	6.6	
平均值 \bar{x}_i (ng/kg)		7.1	7.1	6.0	
标准偏差 S_i (ng/kg)		0.54	0.62	0.69	
t 值		3.14	3.14	3.14	

检出限 (ng/kg)	1.7	1.9	2.2	
测定下限 (ng/kg)	6.8	7.6	8.8	

附表 1-2-3 北京市环境保护监测中心站方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位：北京市环境保护监测中心

测试日期：2016年4月18日

		试样			
平行样品编号		P26	P50	P62	备注
测定结果 (ng/kg)	1	4.9	4.7	5.1	
	2	4.9	5.3	3.9	
	3	5.2	5.1	4.3	
	4	4.2	4.7	4.7	
	5	5.8	6.9	5.3	
	6	4.1	5.1	3.3	
	7	4.3	4.9	5.0	
平均值 \bar{x}_i (ng/kg)		4.8	5.2	4.5	
标准偏差 S_i (ng/kg)		0.63	0.75	0.71	
t 值		3.14	3.14	3.14	
检出限 (ng/kg)		2.0	2.4	2.2	
测定下限 (ng/kg)		8.0	9.6	8.8	

附表 1-2-4 重庆市生态环境监测中心站方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位：重庆市生态环境监测中心

测试日期：2016年1月4日

平行样品编号		P26	P50	P62	备注
测定结果 (ng/kg)	1	7.5	7.6	5.8	
	2	6.3	6.9	6.7	
	3	7.6	7.1	7.0	
	4	7.4	6.2	5.6	
	5	6.3	7.9	6.3	
	6	6.1	6.6	5.5	
	7	6.9	7.5	5.8	
平均值 \bar{x}_i (ng/kg)		6.9	7.1	6.1	
标准偏差 S_i (ng/kg)		0.63	0.61	0.58	
t 值		3.143	3.143	3.143	
检出限 (ng/kg)		2.0	1.9	1.8	
测定下限 (ng/kg)		8.0	7.6	7.2	

附表 1-2-5 宁波市环境监测中心站方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位：宁波市市环境监测中心

测试日期：2016年2月18日

平行样品编号		试样			备注
		P26	P50	P62	
测定结果 (ng/kg)	1	7.5	7.4	5.6	
	2	6.7	6.7	6.3	
	3	6.9	7.2	5.6	
	4	7.8	7.7	6.4	
	5	7.5	6.6	5.5	
	6	6.6	7.5	6.4	
	7	6.8	6.6	6.6	
平均值 \bar{x}_i (ng/kg)		7.1	7.1	6.0	
标准偏差 S_i (ng/kg)		0.54	0.62	0.69	
t 值		3.143	3.143	3.143	
检出限 (ng/kg)		1.7	1.9	2.2	
测定下限 (ng/kg)		6.8	7.6	8.8	

附表 1-2-6 深圳市环境监测中心站方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位：深圳市环境监测中心站

测试日期：2016年3月1日

平行样品编号		P26	P50	P62	备注
测定结果 (ng/kg)	1	5.6	4.6	6.7	
	2	5.2	3.9	5.7	
	3	4.8	6.0	6.7	
	4	4.6	4.3	6.1	
	5	5.1	3.8	6.4	
	6	6.1	4.9	6.5	
	7	4.4	4.7	6.4	
平均值 \bar{x}_i (ng/kg)		5.1	4.6	6.3	
标准偏差 S_i (ng/kg)		0.61	0.72	0.35	
t 值		3.143	3.143	3.143	
检出限 (ng/kg)		1.9	2.3	1.1	
测定下限 (ng/kg)		7.6	9.2	4.4	

1.3 方法精密度测试数据

附表 1-3-1 浙江省环境监测中心空白石英砂加标精密度测试数据

验证单位：浙江省环境监测中心

测试日期：2016年4月21日

平行号		空白石英砂						备注
		含量 1 (加标浓度为 500 ng/kg)			含量 2 (加标浓度为 9000 ng/kg)			
		P26	P50	P62	P26	P50	P62	
测定结果 (ng/kg)	1	482	490	487	8900	8922	9012	
	2	521	527	512	9013	9248	9346	
	3	499	509	524	8863	9255	8797	
	4	489	502	508	8963	9026	8955	
	5	521	524	513	8754	8752	8989	
	6	478	515	513	9015	9245	9221	
平均值 \bar{x}_i (ng/kg)		498	511	509	8918	9075	9053	
标准偏差 S_i (ng/kg)		19.1	13.9	12.3	101	210	198	
相对标准偏差 RSD _i		3.8%	2.7%	2.4%	1.1%	2.3%	2.2%	

附表 1-3-2 浙江省环境监测中心沉积物精密度测试数据

验证单位：浙江省环境监测中心站

测试日期：2016年4月21日

平行号		沉积物						备注
		含量 1 (加标浓度为 10 ng/kg)			含量 2 (加标浓度为 100 ng/kg)			
		P26	P50	P62	P26	P50	P62	
测定结果 (ng/kg)	1	11.0	10.7	10.4	99.1	94.6	98.2	
	2	10.3	11.0	10.5	92.2	98.0	90.2	
	3	10.3	11.1	11.7	91.3	94.1	94.1	
	4	10.9	11.2	11.4	101.4	91.1	101.1	
	5	10.2	11.4	11.1	94.8	94.8	89.5	
	6	9.9	10.9	10.2	95.0	90.5	92.4	
平均值 \bar{x}_i (ng/kg)		10.4	11.1	10.9	95.6	93.8	94.3	
标准偏差 S_i (ng/kg)		0.4	0.2	0.6	3.9	2.7	4.6	
相对标准偏差 RSD _i (%)		4.2%	2.1%	5.5%	4.1%	2.9%	4.9%	

附表 1-3-3 浙省环境监测中心土壤精密度测试数据

验证单位：浙省环境监测中心站

测试日期：2016年4月21日

平行号		土壤						备注
		含量 1 (加标浓度为 10 ng/kg)			含量 2 (加标浓度为 100 ng/kg)			
		P26	P50	P62	P26	P50	P62	
测定结果 (ng/kg)	1	10.9	10.5	9.8	112	112	119	
	2	11.7	11.6	10.6	118	114	115	
	3	10.8	11.2	10.8	107	107	101	
	4	10.9	11.9	10.9	122	98.6	114	
	5	12.1	10.1	9.8	117	106	111	
	6	11.9	11.5	11.5	113	119	109	
平均值 \bar{x}_i (ng/kg)		11.4	11.1	10.6	115	109	111	
标准偏差 S_i (ng/kg)		0.6	0.7	0.6	5.3	7.1	6.1	
相对标准偏差 RSD_i (%)		5.0%	6.5%	6.1%	4.6%	6.5%	5.5%	

附表 1-3-4 湖北省环境监测中心站空白石英砂加标精密度和准确度测试数据

验证单位：湖北省环境监测中心站

测试日期：2016年4月20日

平行号		空白石英砂						备注
		含量 1 (加标浓度为 500 ng/kg)			含量 2 (加标浓度为 9000 ng/kg)			
		P26	P50	P62	P26	P50	P62	
测定结果 (ng/kg)	1	479	465	472	9133	8730	9157	
	2	473	499	512	9047	8786	9754	
	3	454	535	483	8423	9512	9404	
	4	514	463	476	9325	9648	10662	
	5	499	483	469	9539	8327	9062	
	6	488	476	514	8630	9865	9108	
平均值 \bar{x}_i (ng/kg)		485	487	488	9016	9144	9525	
标准偏差 S_i (ng/kg)		20.9	27.0	20.2	421	613	614	
相对标准偏差 RSD_i (%)		4.3%	5.5%	4.1%	4.7%	6.7%	6.4%	
注 1：浓度（含量）1<浓度（含量）2。								
注 2：i 为实验室编号。								

附表 1-3-5 湖北省环境监测中心站沉积物精密度和准确度测试数据

验证单位: 湖北省环境监测中心站

测试日期: 2015 年 12 月 1 日

平行号		沉积物									备注
		含量 1 未加标			含量 2 (加标浓度 10 ng/kg)			含量 3 (加标浓度 100 ng/kg)			
		P26	P50	P62	P26	P50	P62	P26	P50	P62	
测定结果 (ng/kg)	1	6.7	4.5	4.8	16.1	14.8	15.0	93.7	89.0	90.7	
	2	6.5	4.4	5.2	16.4	14.4	14.9	92.0	88.1	92.9	
	3	6.3	4.7	4.8	16.6	14.4	14.8	97.8	94.0	94.1	
	4	6.2	4.4	4.8	16.3	14.9	14.9	98.1	89.6	90.9	
	5	6.4	4.5	4.7	16.3	14.7	14.6	98.5	92.4	92.0	
	6	6.6	4.8	4.3	16.3	15.1	14.7	90.1	93.2	102	
平均值 \bar{x}_i (ng/kg)		6.4	4.5	4.8	16.3	14.7	14.8	95.0	91.1	93.8	
标准偏差 S_i (ng/kg)		0.2	0.2	0.3	0.2	0.3	0.1	3.6	2.5	4.2	
相对标准偏差 $RSD_i(\%)$		3.0	3.8	5.9	1.0	1.8	0.9	3.8	2.7	4.5	

注 1: 浓度 (含量) 1 < 浓度 (含量) 2。 注 2: i 为实验室编号。

附表 1-3-6 湖北省环境监测中心站沉积物精密度和准确度测试数据

验证单位: 湖北省环境监测中心站

测试日期: 2015 年 12 月 11 日

平行号		土壤									备注
		含量 1 未加标			含量 2 (加标浓度为 10 ng/kg)			含量 3 (加标浓度为 100 ng/kg)			
		P26	P50	P62	P26	P50	P62	P26	P50	P62	
测定结果 (ng/kg)	1	9.5	4.7	5.8	14.1	14.4	15.5	107	94.4	93.8	
	2	9.8	4.6	5.6	14.3	14.4	15.4	116	94.9	97.4	
	3	9.7	4.8	5.5	15.8	11.5	13.2	109	94.3	91.4	
	4	9.6	4.9	5.6	15.5	11.8	12.8	107	93.3	88.8	
	5	9.8	4.5	5.6	15.5	15.1	12.8	107	91.2	89.7	
	6	9.5	4.4	5.5	13.2	11.4	15.0	107	92.3	91.4	
平均值 \bar{x}_i (ng/kg)		9.7	4.6	5.6	14.7	13.1	14.1	109	93.4	92.1	
标准偏差 S_i (ng/kg)		0.1	0.2	0.1	1.0	1.7	1.3	3.6	1.4	3.1	
相对标准偏差 $RSD_i(\%)$		1.1	4.3	2.1	7.0	13.0	9.4	3.3	1.5	3.4	

注 1: 浓度 (含量) 1 < 浓度 (含量) 2。 注 2: i 为实验室编号。

附表 1-3-7 北京市环境保护监测中心空白石英砂精密度和准确度测试

验证单位：北京市环境保护监测中心

测试日期：2016 年 4 月 18 日

平行号		空白石英砂						备注
		含量 1 (加标浓度为 500 ng/kg)			含量 2 (加标浓度为 9000 ng/kg)			
		P26	P50	P62	P26	P50	P62	
测定结果 (ng/kg)	1	454	485	461	11568	9584	12042	
	2	428	515	477	9197	8282	10273	
	3	457	441	538	8712	9537	9416	
	4	445	473	490	7633	9593	9734	
	5	506	519	466	9359	9108	11461	
	6	557	484	540	8297	9243	10532	
平均值 \bar{x}_i (ng/kg)		475	486	495	9127	9225	10577	
标准偏差 S_i (ng/kg)		47.8	28.7	35.2	1351	28.7	1008	
相对标准偏差 $RSD_i(\%)$		10.1	5.9	7.11	14.8	5.9	9.5	

附表 1-3-8 北京市环境保护监测中心土壤精密度和准确度测试数据

验证单位：北京市环境保护监测中心

测试日期：2016 年 4 月 18 日

平行号		土壤									备注
		含量 1 未加标			含量 2 (加标浓度为 10 ng/kg)			含量 3 (加标浓度为 100 ng/kg)			
		P26	P50	P62	P26	P50	P62	P26	P50	P62	
测定结果 (ng/kg)	1	ND	ND	ND	9.2	7.0	10.7	104	82.8	97.4	
	2	ND	ND	ND	9.6	11.4	12.4	117	90.6	95.3	
	3	ND	ND	ND	8.4	10.6	13.8	92	90.6	101	
	4	ND	ND	ND	7.6	10.6	13.8	114	81.3	100	
	5	ND	ND	ND	11.1	12.4	11.5	80.7	116	83.3	
	6	ND	ND	ND	10.5	9.2	7.1	103	99.7	95.6	
平均值 \bar{x}_i (ng/kg)		\	\	\	9.4	10.2	11.5	102	93.4	95.4	
标准偏差 S_i (ng/kg)		\	\	\	1.3	1.9	2.5	13.5	12.7	6.4	
相对标准偏差 $RSD_i(\%)$		\	\	\	13.8	18.5	21.6	13.2	13.6	6.7	
注 1：浓度（含量）1 < 浓度（含量）2。 注 2：i 为实验室编号。											

附表 1-3-9 北京市环境保护监测中心沉积物精密度和准确度测试数据

验证单位: 北京市环境保护监测中心

测试日期: 2016年4月18日

平行号		沉积物									备注
		含量 1 未加标			含量 2 (加标浓度为 10 ng/kg)			含量 3 (加标浓度为 100 ng/kg)			
		P26	P50	P62	P26	P50	P62	P26	P50	P62	
测定结果 (ng/kg)	1	ND	ND	ND	7.3	11.4	7.9	70.7	113	68.6	
	2	ND	ND	ND	9.0	8.5	9.4	94.1	109	69.3	
	3	ND	ND	ND	6.4	8.1	7.4	84.5	102	100.3	
	4	ND	ND	ND	6.4	10.7	9.0	90.1	87.9	72.1	
	5	ND	ND	ND	9.2	7.3	11.8	80.8	99.5	72.4	
	6	ND	ND	ND	7.7	11.1	10.9	70.5	82.0	74.9	
平均值 \bar{x}_i (ng/kg)		\	\	\	7.7	9.5	9.4	81.8	99.0	76.3	
标准偏差 S_i (ng/kg)		\	\	\	1.2	1.8	1.7	9.8	12.1	12.0	
相对标准偏差 RSD _i (%)		\	\	\	15.9	18.7	18.0	12.0	12.2	15.0	
注 1: 浓度 (含量) 1 < 浓度 (含量) 2。 注 2: i 为实验室编号。											

附表 1-3-10 重庆市生态环境监测中心空白石英砂加标精密度和准确度测试数据

验证单位: 重庆市生态环境监测中心

测试日期: 2016年5月4日

平行号		空白石英砂						备注
		含量 1 (浓度为 500 ng/kg)			含量 2 (浓度为 9000 ng/kg)			
		P26	P50	P62	P26	P50	P62	
测定结果 (ng/kg)	1	530	490	540	7768	8414	7896	
	2	526	532	490	7252	8676	8930	
	3	486	502	534	7586	8488	8332	
	4	528	530	522	7344	8816	7992	
	5	508	574	526	7460	8550	8276	
	6	484	508	534	7600	7976	7684	
平均值 \bar{x}_i (ng/kg)		510	523	524	7502	8487	8185	
标准偏差 S_i (ng/kg)		21.1	30.0	18.0	188	288	437	
相对标准偏差 RSD _i (%)		4.14	5.73	3.43	2.51	3.39	5.34	
注 1: 浓度 (含量) 1 < 浓度 (含量) 2。 注 2: i 为实验室编号。								

附表 1-3-11 重庆市生态环境监测中心沉积物精密度和准确度测试数据

验证单位：重庆市生态环境监测中心

测试日期：2016年1月4日

平行号		沉积物									备注
		含量 1 (未加标)			含量 2 (浓度为 10 ng/kg)			含量 3 (浓度为 100 ng/kg)			
		P26	P50	P62	P26	P50	P62	P26	P50	P62	
测定结果 (ng/kg)	1	ND	ND	ND	8.16	8.01	8.16	88.6	92.3	95.6	
	2	ND	ND	ND	8.45	8.57	8.27	90.4	98.4	89.4	
	3	ND	ND	ND	7.98	8.28	7.97	87.5	89.4	93.7	
	4	ND	ND	ND	8.33	8.64	8.29	91.6	89.8	92.8	
	5	ND	ND	ND	8.34	8.43	8.32	86.7	94.5	94.6	
	6	ND	ND	ND	8.28	8.61	8.17	92.1	92.6	95.1	
平均值 \bar{x}_i (ng/kg)					8.26	8.42	8.20	89.5	92.8	93.5	
标准偏差 S_i (ng/kg)					0.165	0.243	0.129	2.22	3.32	2.26	
相对标准偏差 RSD_i (%)					2.00	2.88	1.57	2.48	3.58	2.42	
注 1：浓度（含量）1<浓度（含量）2。 注 2：i 为实验室编号。注 3：ND 表示未检出。											

附表 1-3-12 重庆市生态环境监测中心土壤精密度和准确度测试数据

验证单位：重庆市生态环境监测中心

测试日期：2016年1月4日

平行号		土壤									备注
		含量 1 (未加标)			含量 2 (浓度为 10 ng/kg)			含量 3 (浓度为 100 ng/kg)			
		P26	P50	P62	P26	P50	P62	P26	P50	P62	
测定结果 (ng/kg)	1	ND	ND	ND	8.2	8.4	8.5	82.5	88.9	88.7	
	2	ND	ND	ND	8.3	8.3	8.9	81.9	90.1	86.5	
	3	ND	ND	ND	7.9	8.3	8.6	84.4	89.7	87.4	
	4	ND	ND	ND	8.1	8.3	8.6	86.7	91.2	84.8	
	5	ND	ND	ND	8.3	8.2	8.5	82.9	90.7	86.4	
	6	ND	ND	ND	8.2	8.1	8.6	81.6	91.2	84.0	
平均值 \bar{x}_i (ng/kg)					8.2	8.3	8.6	83.3	90.30	86.30	
标准偏差 S_i (ng/kg)					0.16	0.12	0.15	1.9	0.91	1.7	
相对标准偏差 RSD_i (%)					1.9	1.5	1.7	2.3	1.0	2.0	
注 1：浓度（含量）1<浓度（含量）2。注 2：i 为实验室编号。注 3：ND 表示未检出。											

附表 1-3-13 宁波市环境监测中心空白石英砂加标精密度和准确度测试数据

验证单位:宁波市环境监测中心

测试日期:2016年2月18日

平行号		空白石英砂						备注
		含量 1 (加标浓度为 500 ng/kg)			含量 2 (加标浓度为 9000 ng/kg)			
		P26	P50	P62	P26	P50	P62	
测定结果 (ng/kg)	1	373	381	386	7652	7996	8023	
	2	401	409	408	7892	8023	8123	
	3	388	398	400	7485	7236	8008	
	4	411	421	412	7235	7123	7569	
	5	398	399	402	7105	7523	7326	
	6	345	351	355	7453	7756	7485	
平均值 \bar{x}_i (ng/kg)		386	393	394	7470	7610	7756	
标准偏差 S_i (ng/kg)		24	25	21	283	381	335	
相对标准偏差 RSD _i (%)		6.18%	6.24%	5.33%	3.79%	5.01%	4.33%	

附表 1-3-14 宁波市环境监测中心沉积物精密度和准确度测试数据

验证单位:宁波市环境监测中心

测试日期:2016年2月18日

平行号		沉积物									备注
		含量 1 未加标			含量 2 (加标浓度为 10 ng/kg)			含量 3 (加标浓度为 100 ng/kg)			
		P26	P50	P62	P26	P50	P62	P26	P50	P62	
测定结果 (ng/kg)	1	ND	ND	ND	7.5	9.0	10.7	82.9	81.3	85.6	
	2	ND	ND	ND	7.0	8.7	10.0	96.3	98.9	96.9	
	3	ND	ND	ND	7.0	8.6	9.81	85.9	90.6	98.9	
	4	ND	ND	ND	7.6	9.0	10.6	81.6	79.5	81.3	
	5	ND	ND	ND	7.9	9.4	11.3	91.6	85.4	105	
	6	ND	ND	ND	8.2	9.6	11.5	79.6	82.4	84.5	
平均值 \bar{x}_i (ng/kg)					7.5	9.0	10.7	86.3	86.4	92.0	
标准偏差 S_i (ng/kg)					0.49	0.38	0.68	6.4	7.3	9.5	
相对标准偏差 RSD _i (%)					0.065	0.042	0.064	0.075	0.084	0.10	
注 1: 浓度(含量)1<浓度(含量)2。 注 2: i 为实验室编号。											

附表 1-3-15 宁波市环境监测中心土壤精密度和准确度测试数据

验证单位：宁波市环境监测中心

测试日期：2016年2月18日

平行号		土壤									备注
		含量 1 未加标			含量 2 (加标浓度为 10 ng/kg)			含量 3 (加标浓度为 100 ng/kg)			
		P26	P50	P62	P26	P50	P62	P26	P50	P62	
测定结果 (ng/kg)	1	ND	ND	ND	9.0	10.0	8.0	96.9	103	85.9	
	2	ND	ND	ND	8.5	9.2	7.9	91.5	93.6	82.3	
	3	ND	ND	ND	7.7	8.1	7.0	85.6	89.8	78.3	
	4	ND	ND	ND	8.1	8.4	7.4	80.6	82.5	77.1	
	5	ND	ND	ND	9.1	10.1	8.0	90.1	88.4	83.5	
	6	ND	ND	ND	7.9	8.4	7.1	77.9	80.1	70.9	
平均值 \bar{x}_i (ng/kg)					8.4	9.0	7.5	87.1	89.6	79.7	
标准偏差 S_i (ng/kg)					0.57	0.89	0.45	7.1	8.2	5.4	
相对标准偏差 RSD _i (%)					0.069	0.098	0.060	0.082	0.092	0.068	
注 1：浓度（含量）1<浓度（含量）2。 注 2：i 为实验室编号。											

附表 1-3-16 深圳市环境监测中心站空白石英砂精密度和准确度测试数据

验证单位：深圳市环境监测中心站

测试日期：2016年4月20日

平行号		空白石英砂						备注
		含量 1 (浓度为 500 ng/kg)			含量 2 (浓度为 9000 ng/kg)			
		P26	P50	P62	P26	P50	P62	
测定结果 (ng/kg)	1	577.6	593.1	534.2	9772.4	11937.1	9714.6	
	2	573.9	579.6	546.2	9815.0	11535.7	9661.7	
	3	559.6	580.5	533.7	9679.2	12036.4	9541.8	
	4	581.0	592.7	533.3	9892.2	11427.1	9743.8	
	5	585.4	597.6	529.6	9896.7	11776.9	9808.4	
	6	592.9	581.0	530.4	9725.4	11513.7	9720.2	
平均值 \bar{x}_i (ng/kg)		578.4	587.4	534.6	9796.8	11704.5	9698.4	
标准偏差 S_i (ng/kg)		11.3	7.9	6.0	88.2	250	90.3	
相对标准偏差 RSD _i (%)		2.0	1.3	1.1	0.9	2.1	0.9	
注 1：浓度（含量）1<浓度（含量）2。 注 2：i 为实验室编号。								

附表 1-3-17 深圳市环境监测中心站沉积物精密度和准确度测试数据

验证单位: 深圳市环境监测中心站

测试日期: 2016年4月20日

平行号		沉积物									备注
		含量 1 (未加标)			含量 2 (浓度为 10 ng/kg)			含量 3 (浓度为 100 ng/kg)			
		P26	P50	P62	P26	P50	P62	P26	P50	P62	
测定结果 (ng/kg)	1	ND	ND	ND	10.4	8.9	10.9	86.4	98.9	88.8	
	2	ND	ND	ND	9.3	11.5	9.1	72.5	101.2	82.8	
	3	ND	ND	ND	8.6	10.7	10.8	72.6	96.4	82.8	
	4	ND	ND	ND	11.9	11.3	10.5	88.6	99.8	85.5	
	5	ND	ND	ND	9.1	9.6	10.6	74.5	94.7	80.2	
	6	ND	ND	ND	8.0	9.1	9.0	73.4	105.2	89.8	
平均值 \bar{x}_i (ng/kg)					9.5	10.2	10.1	78.0	99.4	85.0	
标准偏差 S_i (ng/kg)					1.4	1.1	0.9	7.4	3.7	3.7	
相对标准偏差 RSD _i (%)					14.5	11.0	8.5	9.5	3.7	4.4	
注 1: 浓度 (含量) 1 < 浓度 (含量) 2 < 浓度 (含量) 3。 注 2: i 为实验室编号。 注 3: ND 表示未检出。											

附表 1-3-18 深圳市环境监测中心站土壤精密度和准确度测试数据

验证单位: 深圳市环境监测中心站

测试日期: 2016年4月20日

平行号		土壤									备注
		含量 1 (未加标)			含量 2 (浓度为 10 ng/kg)			含量 3 (浓度为 100 ng/kg)			
		P26	P50	P62	P26	P50	P62	P26	P50	P62	
测定结果 (ng/kg)	1	ND	ND	ND	9.9	8.6	9.8	86.3	112.5	95.5	
	2	ND	ND	ND	8.9	7.7	10.1	91.6	103.3	99.4	
	3	ND	ND	ND	8.9	9.3	9.8	93.2	119.0	109.5	
	4	ND	ND	ND	12.3	8.6	10.5	96.1	125.6	109.3	
	5	ND	ND	ND	12.0	8.0	9.0	86.9	106.6	110.4	
	6	ND	ND	ND	11.5	8.1	11.1	87.7	100.6	106.9	
平均值 \bar{x}_i (ng/kg)					10.6	8.4	10.0	90.3	111.2	105.2	
标准偏差 S_i (ng/kg)					1.5	0.6	0.7	4.0	9.7	6.2	
相对标准偏差 RSD _i (%)					14.5	7.0	7.1	4.4	8.7	5.9	
注 1: 浓度 (含量) 1 < 浓度 (含量) 2。 注 2: i 为实验室编号。 注 3: ND 表示未检出。											

1.4 方法准确度测试数据

附表 1-4-1 浙江省环境监测中心实际样品加标测试数据

平行号		实际样品											备注	
		沉积物						土壤						
		未加标			加标量 (5000 ng/kg)			未加标			加标量 (5000 ng/kg)			
		P26	P50	P62	P26	P50	P62	P26	P50	P62	P26	P50		P62
测定结果 (ng/ml)	1	10244	10788	10831	14813	14914	13221	10848	10547	10124	13244	14743	13455	
	2	11179	10669	10054	14871	13089	13912	10290	10605	10661	13739	13522	14900	
	3	10947	10501	10753	14518	13142	14613	10695	10457	10660	14259	14271	13619	
	4	10790	10692	10229	14984	15380	13041	10075	10420	10385	14259	13414	15090	
	5	10968	10820	10446	14254	14624	12050	10347	10703	10732	13690	13776	15104	
	6	10400	10466	10790	14760	13313	14587	10646	10005	10071	14423	14270	15026	
平均值 \bar{x}_i (ng/kg)		10755	10656	10517	14700	14077	13571	10483	10456	10439	13936	13999	14532	
加标量 μ (ng/kg)					5000	5000	5000				5000	5000	5000	
加标回收率 P_i (%)					79	89	61				69	71	82	

附表 1-4-2 湖北省环境监测中心站实际样品加标测试数据

验证单位：湖北省环境监测中心站

测试日期：2015年12月15日

平行号		实际样品											备注	
		沉积物						土壤						
		未加标			加标量(5000 ng/kg)			未加标			加标量(5000 ng/kg)			
		P26	P50	P62	P26	P50	P62	P26	P50	P62	P26	P50		P62
测定结果 (ng/ml)	1	10228	10492	10034	14210	14551	14765	9644	9937	9853	14084	14285	15541	
	2	10582	9908	10117	14861	14341	14678	9931	10271	10292	14716	14129	14501	
	3	9767	10312	10734	14032	12692	14369	9959	10015	10299	14468	14494	14465	
	4	10475	10503	10516	12554	15146	12428	9677	10220	10021	15219	15102	14605	
	5	9549	9963	10221	14342	14514	14726	10035	10197	10288	14593	14515	15079	
	6	10009	10499	10741	13556	13937	14690	9921	10179	10032	14462	14343	15373	
平均值 \bar{x}_i (ng/kg)		10102	10280	10394	13926	14197	14276	9861	10137	10131	14590	14478	14927	
加标量 μ (ng/kg)		—	—	—	5000	5000	5000	—	—	—	5000	5000	5000	
加标回收率 P_i (%)		—	—	—	77	78	78	—	—	—	95	87	96	

附表 1-4-3 北京市环境保护监测中心实际样品加标测试数据

验证单位：北京市环境保护监测中心站

测试日期：2015 年 12 月 15 日

平行号		实际样品											备注	
		沉积物						土壤						
		未加标			加标量 (5000 ng/kg)			未加标			加标量 (5000 ng/kg)			
		P26	P50	P62	P26	P50	P62	P26	P50	P62	P26	P50		P62
测定结果 (ng/kg)	1	1561	2815	4936	6857	8435	10176	11205	12227	37654	15958	17011	42504	加标回收率 为平均加标 回收率 此定容体积 为 100 uL
	2	1354	3056	3879	7480	8138	8727	13209	16382	59783	17904	20699	63619	
	3	1641	2653	4396	7574	6798	8565	14712	13979	53965	19942	19667	59775	
	4	1023	3035	3677	5298	7606	7808	13946	14772	39611	19036	19476	43621	
	5	1204	3442	4239	4924	8228	8256	10669	12098	40907	14927	17651	45796	
	6	1187	2407	3519	6426	6537	7514	9445	14016	39966	15542	18169	44152	
平均值 \bar{x}_i (ng/kg)		1329	2901	4108	6426	7624	8507	12198	13912	45314	17218	18779	49911	
加标量 μ (ng/kg)		\	\	\	5000	5000	5000	\	\	\	5000	5000	5000	
加标回收率 P_i (%)		\	\	\	102	94	88	\	\	\	100	97	92	

附表 1-4-4 重庆市生态环境监测中心实际样品加标测试数据

验证单位：重庆市生态环境监测中心站

测试日期：2016年1月4日

平行号		实际样品									备注
		沉积物			沉积物加标量 (1000 ng/kg)			沉积物加标量 (5000 ng/kg)			
		P26	P50	P62	P26	P50	P62	P26	P50	P62	
测定结果 (ng/ml)	1	353	796	1975	1264	1842	2966	5413	5974	7018	
	2	379	805	1976	1144	1970	2978	5380	5796	6978	
	3	365	832	1969	1188	1882	3116	5391	5912	7084	
	4	385	791	1936	1226	1892	2966	5422	5962	7038	
	5	375	813	1959	1246	1824	3064	5389	5772	6996	
	6	390	802	1965	1188	1920	3116	5380	5890	7002	
平均值 \bar{x}_i (ng/kg)		375	807	1964	1209	1888	3034	5396	5884	7019	
加标量 μ (ng/kg)					1000	1000	1000	5000	5000	5000	
加标回收率 P_i					84	108	107	100	102	101	

附表 1-4-5 重庆市生态环境监测中心实际样品加标测试数据

验证单位：重庆市生态环境监测中心站

测试日期：2016年1月4日

平行号		实际样品						备注
		土壤			土壤加标量 (5000 ng/kg)			
测定结果 (ng/ml)		P26	P50	P62	P26	P50	P62	
	1	4345	5227	19641	10031	9718	24072	
	2	4353	5156	19537	10045	9693	24022	
	3	4338	5245	19644	10119	9688	25964	
	4	4330	5239	19609	10149	9659	24056	
	5	4355	5178	19579	10019	9822	25988	
	6	4324	5264	19589	10071	9779	24094	
平均值 \bar{x}_i (ng/kg)		4341	5218	19600	10072	9726	24699	
加标量 μ (ng/kg)					5000	5000	5000	
加标回收率 P_i					114.6	90.2	102.0	

附表 1-4-6 宁波市环境监测中心实际沉积物样品加标测试数据

验证单位：宁波市环境监测中心

测试日期：2016年2月18日

平行号		实际样品												备注
		沉积物						土壤						
		未加标			加标量 (5000 ng/kg)			未加标			加标量 (5000 ng/kg)			
		P26	P50	P62	P26	P50	P62	P26	P50	P62	P26	P50	P62	
测定结果 (ng/ml)	1	453	1251	2328	3755	5367	7102	2367	7140	17790	7346	11216	22765	
	2	446	1159	2301	3798	5103	6438	2663	6984	17590	8188	12096	22095	
	3	401	1002	2106	3963	5696	7069	2515	7006	16953	7586	10956	21956	
	4	486	1369	2458	4102	5941	6215	2496	6587	17542	7894	11986	21989	
	5	491	1384	2596	3685	4980	6011	2208	6902	16096	7841	11523	20056	
	6	422	1111	2198	4213	6002	7269	2369	6661	15689	7723	10699	19569	
平均值 \bar{x}_i (ng/kg)		450	1213	2331	3919	5515	6684	2436	6880	16943	7763	11413	21405	
加标量 μ (ng/kg)					5000	5000	5000				5000	5000	5000	
加标回收率 P_1					69	86	87				107	91	89	

附表 1-4-7 深圳市环境监测中心站实际沉积物样品加标测试

验证单位：深圳市环境监测中心站

测试日期：2016 年 4 月 20 日

平行号		实际样品						备注
		沉积物			加标量 (5000 ng/kg)			
		P26	P50	P62	P26	P50	P62	
测定结果 (ng/kg)	1	1545	1238	1822	5493	6270	6666	
	2	1421	1198	1715	5454	6056	6145	
	3	1496	1254	1840	5451	6399	6494	
	4	1370	1181	1859	5415	6113	6315	
	5	1337	1262	1790	5377	5973	6104	
	6	1330	1229	1757	5328	6074	6290	
平均值 \bar{x}_i (ng/kg)		1416	1227	1797	5420	6148	6336	
加标量 μ (ng/kg)		—	—	—	5000	5000	5000	
加标回收率 P_i (%)		—	—	—	80	98	91	

附表 1-4-8 深圳市环境监测中心站实际土壤样品加标测试数据

验证单位：深圳市环境监测中心站

测试日期：2016 年 3 月 1 日

平行号		实际样品						备注
		土壤			土壤加标量 (5000 ng/kg)			
		P26	P50	P62	P26	P50	P62	
测定结果 (ng/kg)	1	24455	8628	16742	27816	14425	20816	
	2	24919	8501	17355	28091	13772	20838	
	3	22860	8040	16658	28382	14133	20061	
	4	24337	8683	16071	28043	14373	20747	
	5	22070	8851	16211	28332	13884	20374	
	6	24428	8821	16598	27799	14010	20101	
平均值 \bar{x}_i (ng/kg)		23845	8587	16606	28077	14099	20489	
加标量 μ (ng/kg)		—	—	—	5000	5000	5000	
加标回收率 P_i (%)		—	—	—	85	110	78	

1.5 其他需要说明的问题

对方法适用性、分析步骤、干扰消除等方面的意见和建议：六家实验室对方法适用性、分析步骤、干扰消除等方面无意见和建议。

2 方法验证数据汇总

2.1 方法检出限、测定下限汇总

按照《土壤/沉积物 指示性毒杀芬的测定 气相色谱-质谱法》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。实验室编号 1 为浙江省环境监测中心，实验室编号 2 湖北省环境监测中心站，实验室编号 3 北京市环境保护监测中心，实验室编号 4 重庆市环境保护监测中心，实验室编号 5 宁波市环境监测中心站，实验室编号 6 深圳市环境监测中心站。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 2-1-1。

附表 2-1-1 方法检出限、测定下限汇总结果（单位：ng/kg）

化合物名称	实验室编号												MDL	RQL
	1		2		3		4		5		6			
	MDL	RQL	MDL	RQL	MDL	RQL	MDL	RQL	MDL	RQL	MDL	RQL		
P26	2.2	8.8	1.7	6.8	2.0	8.0	2.0	8.0	1.7	6.8	1.9	7.6	3	12
P50	1.6	6.4	1.9	7.6	2.4	8.8	1.9	7.6	1.9	7.6	2.3	9.2	3	12
P62	1.6	6.4	2.2	8.8	2.2	8.8	1.8	7.2	2.2	8.8	1.1	4.4	3	12

结论：六家实验室按照“《土壤/沉积物 指示性毒杀芬的测定 气相色谱-三重四极杆质谱法》”（草案）中样品分析的全部步骤进行分析，按 HJ 168-2010 中检出限的计算公式得出方法检出限（MDL）及测定下限（RQL）。该标准的检出限为各实验室所得检出限数据的最高值，方法检出限为 0.003 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 测定测定下限为 12 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。

2.2 方法精密度数据汇总

2.2.1 石英砂空白加标数据汇总

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 2-2-1 至附表 2-2-3。实验室编号 1 为浙江省环境监测中心，实验室编号 2 湖北省环境监测中心站，实验室编号 3 北京市环境保护监测中心，实验室编号 4 重庆市生态环境监测中心，实验室编号 5 宁波市环境监测中心，实验室编号 6 深圳市环境监测中心站。

附表 2-2-1 P26 空白石英砂精密度试验数据

实验室编号	浓度 1 (ng/kg)			浓度 2 (ng/kg)		
	\bar{X}_i	S_i	RSD _i (%)	\bar{X}_i	S_i	RSD _i (%)
1	498	19.1	3.8	8918	101	1.1
2	485	20.9	4.3	9016	421	4.66
3	475	47.8	10.1	9127	1350	14.79
4	510	21.1	4.1	7502	188	2.51
5	386	24.0	6.2	7470	283	3.79
6	578	11.3	2.0	9799	88	0.9
— 总 \bar{X}_i	489			8638		
S	62.2			944		
RSD	12.7			10.9		
重复性限 r	74.4			1669		
再现性限 R	187			3052		

附表 2-2-2 P50 空白石英砂精密度试验数据

实验室编号	浓度 1 (ng/kg)			浓度 2 (ng/kg)		
	\bar{X}_i	S_i	RSD _i (%)	\bar{X}_i	S_i	RSD _i (%)
1	511	13.9	2.7	9075	201.3	2.3
2	487	27.0	5.5	9144	613	6.7
3	486	28.7	5.9	9225	545	5.9
4	523	30.0	5.7	8487	288	3.4
5	393	25.0	6.2	7610	381	5.0
6	587	7.9	1.3	11704	250	2.1
— 总 \bar{X}_i	498			9207		
S	63.4			1366		
RSD	12.7			14.8		
重复性限 r	66.0			1145		
再现性限 R	187			3964		

附表 2-2-3 P62 空白石英砂精密度试验数据

实验室编号	浓度 1 (ng/kg)			浓度 2 (ng/kg)		
	\bar{X}_i	S_i	RSD _i (%)	\bar{X}_i	S_i	RSD _i (%)
1	509	12.3	2.4	9053	197.5	2.2

2	488	20.2	4.1	9525	614	6.4
3	495	35.2	7.1	10577	1009	9.5
4	524	18.0	3.4	8185	437	5.3
5	394	21.0	5.3	7756	335	4.3
6	534	6.0	1.1	9698	90.3	0.9
\bar{X}_i	491			9132		
S	50.5			1035		
RSD	10.3			11.3		
重复性限 r	58.3			1510		
再现性限 R	151			3210		

2.2.2 沉积物及加标数据汇总

六家实验室利用采集的沉积物进行了方法精密度的验证工作，数据汇总见附表 2-2-4 至附表 2-2-6。实验室编号 1 为浙江省环境监测中心，实验室编号 2 湖北省环境监测中心站，实验室编号 3 北京市环境保护监测中心，实验室编号 4 重庆市生态环境监测中心，实验室编号 5 宁波市环境监测中心，实验室编号 6 深圳市环境监测中心站。

附表 2-2-4 P26 沉积物精密度试验数据

实验室编号	浓度 1 (ng/kg)			浓度 2 (ng/kg)		
	\bar{X}_i	S_i	RSD _i (%)	\bar{X}_i	S_i	RSD _i (%)
1	10.4	0.4	4.2	95.6	3.9	4.1
2	16.3	0.2	1.0	95.0	3.6	3.8
3	9.4	1.3	13.8	101.8	13.5	13.2
4	8.3	0.2	2.00	89.5	2.2	2.5
5	7.5	0.5	6.47	86.3	6.4	7.5
6	9.5	1.4	14.5	78.0	7.4	9.5
\bar{X}_i	10.2			91.0		
S	2.87			8.3		
RSD	28			9.1		
重复性限 r	2.3			20.2		
再现性限 R	9.0			29.7		

附表 2-2-5 P50 沉积物英砂精密度试验数据

实验室编号	浓度 1 (ng/kg)			浓度 2 (ng/kg)		
	\bar{X}_i	S_i	RSD _i (%)	\bar{X}_i	S_i	RSD _i (%)
1	11.1	0.2	2.1	93.8	2.7	2.9
2	14.7	0.3	1.8	91.1	2.5	2.7

3	10.2	1.9	18.5	93.4	12.7	13.6
4	8.4	0.29	2.9	92.8	3.3	3.6
5	9.0	0.4	4.2	86.4	7.3	8.4
6	10.2	1.1	11.0	99.4	3.7	3.7
\bar{X}_i	10.6			92.8		
S	2.2			4.2		
RSD	20.9			4.5		
重复性限 r	2.6			18.2		
再现性限 R	6.7			20.3		

附表 2-2-6 P62 沉积物砂精密度试验数据

实验室编号	浓度 1 (ng/kg)			浓度 2 (ng/kg)		
	\bar{X}_i	S_i	RSD _i (%)	\bar{X}_i	S_i	RSD _i (%)
1	10.9	0.6	5.5	94.3	4.6	4.9
2	16.3	0.2	1.0	93.8	4.2	4.5
3	11.5	2.5	21.6	95.4	6.4	6.7
4	8.20	0.1	1.6	93.5	2.3	2.4
5	10.7	0.7	6.4	92.0	9.5	10.3
6	10.1	0.9	8.5	85.0	3.74	4.4
\bar{X}_i	11.3			92.3		
S	2.7			3.8		
RSD	24.0			4.1		
重复性限 r	3.2			15.7		
再现性限 R	8.1			17.8		

2.2.3 土壤及加标数据汇总

六家实验室利用采集的土壤进行了方法精密度的验证工作，数据汇总见附表 2-2-7 至附表 2-2-9。实验室编号 1 为浙江省环境监测中心，实验室编号 2 湖北省环境监测中心站，实验室编号 3 北京市环境保护监测中心，实验室编号 4 重庆市生态环境监测中心，实验室编号 5 宁波市环境监测中心，实验室编号 6 深圳市环境监测中心站。

附表 2-2-7 P26 土壤精密度试验数据

实验室编号	浓度 1 (ng/kg)			浓度 2 (ng/kg)		
	\bar{X}_i	S_i	RSD _i (%)	\bar{X}_i	S_i	RSD _i (%)
1	11.4	0.6	5.0	115	5.3	4.6
2	14.7	1.0	7.0	109	3.6	3.3

3	7.7	1.2	15.6	81.8	9.8	12.0
4	8.2	0.2	1.9	83.3	1.9	2.3
5	8.4	0.6	6.9	87.1	7.1	8.2
6	10.6	1.5	14.5	90.3	4.0	4.4
\bar{X}_i	10.1			94.4		
S	2.7			14.0		
RSD	26.4			14.9		
重复性限 r	2.7			16.4		
再现性限 R	7.9			42.1		

附表 2-2-8 P50 土壤精密度试验数据

实验室编号	浓度 1 (ng/kg)			浓度 2 (ng/kg)		
	\bar{X}_i	S_i	RSD _i (%)	\bar{X}_i	S_i	RSD _i (%)
1	11.1	0.7	6.5	109.4	7.1	6.5
2	13.1	1.7	13.0	93.4	1.4	1.5
3	9.5	1.8	18.7	99.0	12.1	12.2
4	8.3	0.19	1.5	90.3	0.9	1.0
5	9.0	0.9	9.8	89.6	8.2	9.2
6	8.4	0.6	7.0	111.2	9.6	8.7
\bar{X}_i	9.9			98.8		
S	1.9			9.5		
RSD	19.0			9.6		
重复性限 r	3.2			21.7		
再现性限 R	6.0			33.2		

附表 2-2-9 P62 土壤精密度试验数据

实验室编号	浓度 1 (ng/kg)			浓度 2 (ng/kg)		
	\bar{X}_i	S_i	RSD _i (%)	\bar{X}_i	S_i	RSD _i (%)
1	10.6	0.6	6.1	111.2	6.1	5.5
2	14.1	1.3	9.4	92.1	3.1	3.4
3	9.4	1.7	18.0	76.3	12.0	15.7
4	8.6	0.2	1.7	86.3	1.7	2.0
5	7.5	0.5	6.0	79.7	5.4	6.8
6	10.0	0.7	7.1	105.2	6.2	5.9
\bar{X}_i	10.0			91.8		
S	2.26			13.9		

RSD	22.5	15.2
重复性限 r	2.7	18.5
再现性限 R	6.8	42.5

2.3 方法准确度数据汇总

六家实验室各自采集的土壤样品和沉积物样品,以及对中国科学院生态环境研究中心采集的污染物区沉积物和土壤进行了方法准确度的验证工作,数据汇总见附表 2-3-1 至附表 2-3-13。实验室编号 1 为浙江省环境监测中心,实验室编号 2 湖北省环境监测中心站,实验室编号 3 北京市环境保护监测中心,实验室编号 4 重庆市生态环境监测中心,实验室编号 5 宁波市环境监测中心,实验室编号 6 深圳市环境监测中心站。对数据汇总后发现,在对含毒杀芬土壤和沉积物的土壤中,部分样品的含量不在加标浓度的 0.5~3 倍之间,针对样品在 0.5~3 倍之间的样品进一步进行数据处理,计算准确度。

附表 2-3-1 各验证单位采集沉积物 P26 准确度测试

实验室编号	沉积物				
	沉积物	加标 10 ng/g	加标回收率 $P_i(\%)$	加标 100 ng/g	加标回收率 $P_i(\%)$
1	ND	10.4	104	95.6	96
2	6.4	16.3	99	95.0	89
3	ND	7.7	77	81.8	82
4	ND	8.3	83	89.5	90
5	ND	7.5	75	86.3	86
6	ND	10.6	106	90.3	90
平均 $P_i(\%)$	75~106			82~96	
标准偏差 $S_p(\%)$	14			4.8	

附表 2-3-2 各验证单位采集沉积物 P50 准确度测试

实验室编号	沉积物				
	沉积物	加标 10 ng/g	加标回收率 $P_i(\%)$	加标 100 ng/g	加标回收率 $P_i(\%)$
1	ND	11.1	111	93.8	94
2	4.5	14.7	102	91.1	87
3	ND	9.5	95	99.0	99
4	ND	8.2	82	93.5	94
5	ND	9.0	90	86.4	86
6	ND	8.4	84	111.2	111
平均 $P_i(\%)$	82~111			86~111	
标准偏差 $S_p(\%)$	11			7.8	

附表 2-3-3 各验证单位采集沉积物 P62 准确度测试

实验室编号	沉积物				
	沉积物	加标 10 ng/kg	加标回收率 $P_i(\%)$	加标 100 ng/kg	加标回收率 $P_i(\%)$
1	ND	10.9	109	94	94
2	4.8	14.8	100	94	89
3	ND	9.4	94	76	76
4	ND	8.2	82	94	94
5	ND	10.7	107	92	92
6	ND	10.0	100	105	105
平均 $P_i(\%)$	82~109			76~105	
标准偏差 $S_p(\%)$	10			8.5	

附表 2-3-4 各验证单位采集土壤 P26 准确度测试

实验室编号	土壤				
	土壤 (ng/kg)	加标 10ng/kg	加标回收率 $P_i(\%)$	加标 100ng/kg	加标回收率 $P_i(\%)$
1	ND	11.4	114	114.9	115
2	6.4	14.7	83	109	103
3	ND	9.4	94	102	102
4	ND	8.2	82	83	83
5	ND	8.4	84	87	87
6	ND	11.6	116	90	90
平均 $P_i(\%)$	82~116			83~115	
标准偏差 $S_p(\%)$	16			12	

附表 2-3-5 各验证单位采集土壤 P50 准确度测试

实验室编号	土壤				
	土壤 (ng/kg)	加标 10 ng/kg	加标回收率 $P_i(\%)$	加标 100 ng/kg	加标回收率 $P_i(\%)$
1	ND	11.1	111	109	109
2	4.6	13.1	85	93.4	89
3	ND	10.2	102	93.4	93
4	ND	8.3	83	90.3	90
5	ND	9.0	90	89.6	90
6	ND	8.4	84	111	111
平均 $P_i(\%)$	83~111			89~111	
标准偏差 $S_p(\%)$	11			10	

附表 2-3-6 各验证单位采集土壤 P62 准确度测试

实验室编号	土壤				
	土壤 (ng/kg)	加标 10 ng/kg	加标回收率 $P_i(\%)$	加标 100 ng/kg	加标回收率 $P_i(\%)$
1	ND	10.6	106	111.2	111
2	5.6	14.1	85	92.1	87
3	ND	11.5	115	95.4	95
4	ND	8.6	86	86.3	86
5	ND	7.5	75	79.7	80
6	ND	10.0	100	105.7	106
平均 $P_i(\%)$	75~115			80~111	
标准偏差 $S_p(\%)$	15			12	

附表 2-3-7 P26 含毒杀芬土壤和沉积物准确度测试

实验室编号	沉积物			土壤		
	沉积物 (ng/kg)	加标 (ng/kg)	加标回收率 $P_i(\%)$	土壤测试 (ng/kg)	加标 (ng/kg)	加标回收率 $P_i(\%)$
1	10755	14700	79	10483	13935	69
2	10102	13926	77	9861	14590	95
3	1329	6426	102	12198	17218	100
4	375	5396	100	4341	10072	115
5	450	3919	69	2436	7763	107
6	1417	5420	80	23845	28077	85
平均 $P_i(\%)$	84.5			83.6		
标准偏差 $S_p(\%)$	12.3			15.0		

附表 2-3-8 P50 含毒杀芬土壤和沉积物准确度测试

实验室编号	沉积物			土壤		
	沉积物 (ng/kg)	加标 (ng/kg)	加标回收率 $P_i(\%)$	土壤 (ng/kg)	加标 (ng/kg)	加标回收率 $P_i(\%)$
1	10656	14077	68	10456	13999	71
2	10280	14197	78	10137	14478	87
3	2901	7624	95	13912	18779	97
4	807	5884	102	5218	9726	90
5	1213	5515	86	6880	11414	91
6	1226.92	6148	98	8587	14099	110

平均 $P_i(\%)$	87.9	90.1
标准偏差 $S_p(\%)$	11.7	11.7

附表 2-3-9 P62 含毒杀芬土壤和沉积物准确度测试

实验室编号	沉积物			土壤		
	沉积物 (ng/kg)	加标试 (ng/kg)	加标回收率 $P_i(\%)$	土壤 (ng/kg)	加标 (ng/kg)	加标回收率 $P_i(\%)$
1	10517	13571	61	104389	14532	82
2	10394	14276	78	10131	14927	96
3	4108	8507	88	45314	49911	92
4	1964	7019	101	19600	24699	102
5	2331	6684	87	16943	11413	91
6	1798	6336	91	16606	20489	78
平均 $P_i(\%)$	84			90		
标准偏差 $S_p(\%)$	12			8.2		

附表 2-3-10 实验室 1 和 2 含毒杀芬沉积物准确度的测试

实验室编号		未加标沉积物			沉积物加标量 (5000 ng/kg)			加标回收率		
		P26	P50	P62	P26	P50	P62	P26	P50	P62
1	1	10244	10788	10831	14813	14914	13221	91	83	48
	2	11179	10669	10054	14871	13089	13912	74	48	77
	3	10947	10501	10753	14518	13142	14613	71	53	77
	4	10790	10692	10229	14984	15380	13041	84	94	56
	5	10968	10820	10446	14254	14624	12050	66	76	32
	6	10400	10466	10790	14760	13313	14587	87	57	76
2	1	10228	10492	10034	14210	14551	14765	80	81	95
	2	10582	9908	10117	14861	14341	14678	86	89	91
	3	9767	10312	10734	14032	12692	14369	85	48	73
	4	10475	10503	10516	12554	15146	12428	42	93	38
	5	9549	9963	10221	14342	14514	14726	96	91	90
	6	10009	10499	10741	13556	13937	14690	71	69	79
平均 P_i (%)								78	73	69
标准偏差 S_p (%)								14	17	20

附表 2-3-11 实验室 3 含毒杀芬沉积物准确度的测试

实验室编号		未加标沉积物			沉积物加标量 (5000 ng/kg)			加标回收率		
		P26	P50	P62	P26	P50	P62	P26	P50	P62
3	1	1561	2815	4936	6857	8435	10176	106	112	105
	2	1354	3056	3879	7480	8138	8727	123	102	97
	3	1641	2653	4396	7574	6798	8565	119	83	83
	4	1023	3035	3677	5298	7606	7808	86	91	83
	5	1204	3442	4239	4924	8228	8256	74	96	80
	6	1187	2407	3519	6426	6537	7514	105	83	80
平均 P_i (%)								102	94	88
标准偏差 S_p (%)								17	10	9

附表 2-3-12 实验室 1 和 2 含毒杀芬土壤准确度的测试

实验室 编号		未加标土壤			土壤加标量 (5000 ng/kg)			加标回收率		
		P26	P50	P62	P26	P50	P62	P26	P50	P62
1	1	10848	10547	10124	13244	14743	13455	48	84	67
	2	10290	10605	10661	13739	13522	14900	69	58	85
	3	10695	10457	10660	14259	14271	13619	71	76	59
	4	10075	10420	10385	14259	13414	15090	84	60	94
	5	10347	10703	10732	13690	13776	15104	67	61	87
	6	10646	10005	10071	14423	14270	15026	76	85	99
2	1	9644	9937	9853	14084	14285	15541	89	87	114
	2	9931	10271	10292	14716	14129	14501	96	77	84
	3	9959	10015	10299	14468	14494	14465	90	90	83
	4	9677	10220	10021	15219	15102	14605	111	98	92
	5	10035	10197	10288	14593	14515	15079	91	86	96
	6	9921	10179	10032	14462	14343	15373	91	83	107
平均 $P_i(\%)$								82	79	89
标准偏差 $S_p(\%)$								16	12	15

附表 2-3-13 实验室 3 含毒杀芬土壤准确度的测试

实验室编号		未加标沉积物			沉积物加标量 (5000 ng/kg)			加标回收率		
		P26	P50	P62	P26	P50	P62	P26	P50	P62
3	1	2367	7140	17790	7346	11216	22765	100	82	100
	2	2663	6984	17590	8188	12096	22095	111	102	90
	3	2515	7006	16953	7586	10956	21956	101	79	100
	4	2496	6587	17542	7894	11986	21989	108	108	89
	5	2208	6902	16096	7841	11523	20056	113	92	79
	6	2369	6661	15689	7723	10699	19569	107	81	78
平均 P_i (%)								107	91	89
标准偏差 S_p (%)								5	11	9

3 方法验证结论

3.1 方法的检出限和测定下限

当土壤取样量为 10.0 g，定容体积为 20 μl 时，本标准测定的三种指示性毒杀芬 P26，P50 和 P62 的方法检出限分别为 3 ng/kg，3 ng/kg，3 ng/kg，测定下限为 12 ng/kg，12 ng/kg，12 ng/kg。

3.2 精密度

六家实验室分别对加标浓度为 0.5 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 和 9 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 的石英砂样品进行了 6 次重复测定；实验室内相对标准偏差分别为 1.1%~10% 和 0.9%~15%，实验室间相对标准偏差为 10%~13% 和 0.9%~15%；重复性限 (r) 分别为：0.058 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ~0.074 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 和 1.1 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ~1.7 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ；再现性限 (R) 分别为：0.15 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ~0.18 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 和 3.1 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ~3.9 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。

六家实验室对加标浓度为 0.01 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 和 0.1 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 土壤样品进行了 6 次重复测定，实验室内相对标准偏差分别为 1.5%~19% 和 1.0%~16%，实验室间相对标准偏差为 19%~26% 和 9.6%~15%；重复性限 (r) 分别为：0.0027 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ~0.0032 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 和 0.016 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ~0.022 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ；再现性限 (R) 分别为：0.0060 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ~0.0079 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 和 0.033 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ~0.043 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。

六家实验室对加标浓度为 0.01 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 和 0.1 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 沉积物样品进行了 6 次重复测定，实验室内相对标准偏差分别为：1.0%~19% 和 2.4%~14%，实验室间相对标准偏差为：24%~31% 和 16%~20%，重复性限 (r) 分别为：0.0023 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ~0.0032 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 和 0.016 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ~0.020 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ，再现性限 (R) 分别为：0.0067 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ~0.0090 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 和 0.018 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ~0.030 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。

3.3 准确度

六家实验室对分别采集的土壤（毒杀芬含量低于测定下限的土壤）样品进行了加标实验，加标量为 0.010 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ，0.100 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ，加标回收率范围分别为 75%~116%，80%~115%，加标回收率最终值为 91% \pm 32%~99% \pm 30%，89% \pm 24%~95% \pm 20%。

六家实验室对分别采集的沉积物（毒杀芬含量低于测定下限的沉积物）样品进行了加标实验，加标量为 0.010 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ，0.100 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ，加标回收率范围分别为 75%~111%，76%~111%，加标回收率最终值为 93% \pm 22%~96% \pm 28%，94% \pm 18%~97% \pm 18%。

六家实验室对含毒杀芬的土壤样品进行了加标实验，加标量为 5.00 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ，加标回收率范围分别为 48%~113%，加标回收率最终值为 79% \pm 24%~107% \pm 10%。

六家实验室对含毒杀芬的沉积物样品进行了加标实验，加标量为 5.00 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ，加标回收率范围分别为

38%~126%，加标回收率最终值为 69%±40%~101%±34%。

3.4 整体结论

在方法检出限和测定下限方面，三种指示性毒杀芬的方法检出限为 0.003 μg/kg，检出限较低，能够满足履约痕量分析的需求。