

HJ

中华人民共和国国家生态环境标准

HJ 1290—2023

土壤和沉积物 毒杀芬的测定 气相色谱-三重四极杆质谱法

Soil and sediment—Determination of toxaphene

—Gas chromatography-triple quadrupole mass spectrometry

本电子版为正式标准文本，由生态环境部环境标准研究所审校排版。

2023-02-09 发布

2023-08-01 实施

生态环境部 发布

目 次

前 言.....	ii
1 适用范围.....	1
2 规范性引用文件.....	1
3 方法原理.....	1
4 试剂和材料.....	1
5 仪器和设备.....	3
6 样品.....	3
7 分析步骤.....	5
8 结果计算与表示.....	7
9 准确度.....	8
10 质量保证和质量控制.....	9
11 废物处置.....	10
附录 A（资料性附录） 3 种指示性毒杀芬.....	11
附录 B（资料性附录） 方法准确度.....	12



前 言

为贯彻《中华人民共和国环境保护法》《中华人民共和国土壤污染防治法》，防治生态环境污染，改善生态环境质量，规范土壤和沉积物中毒杀芬的测定方法，制定本标准。

本标准规定了测定土壤和沉积物中 3 种指示性毒杀芬同类物 P26、P50 和 P62 的气相色谱-三重四极杆质谱法。

本标准的附录 A 和附录 B 为资料性附录。

本标准首次发布。

本标准由生态环境部生态环境监测司、法规与标准司组织制订。

本标准主要起草单位：中国科学院生态环境研究中心、中国环境监测总站。

本标准验证单位：浙江省生态环境监测中心、湖北省生态环境监测中心站、北京市生态环境监测中心、重庆市生态环境监测中心、浙江省宁波生态环境监测中心和广东省深圳生态环境监测中心站。

本标准生态环境部 2023 年 2 月 9 日批准。

本标准自 2023 年 8 月 1 日起实施。

本标准由生态环境部解释。

土壤和沉积物 毒杀芬的测定 气相色谱-三重四极杆质谱法

警告：实验中使用的有机溶剂和标准溶液为有毒有害物质，试剂配制和样品前处理过程应在通风橱内进行；操作时应按要求佩戴防护器具，避免吸入呼吸道或接触皮肤和衣物。

1 适用范围

本标准规定了测定土壤和沉积物中毒杀芬的气相色谱-三重四极杆质谱法。

本标准适用于土壤和沉积物中 3 种指示性毒杀芬同类物 P26、P50 和 P62（参见附录 A）的测定。

当取样量为 10.0 g，定容体积为 20 μl 时，3 种指示性毒杀芬方法检出限均为 0.003 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ，测定下限均为 0.012 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。

2 规范性引用文件

本标准引用了下列文件或其中的条款。凡是注明日期的引用文件，仅注日期的版本适用于本标准。凡是未注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本标准。

GB 17378.3	海洋监测规范 第 3 部分：样品采集、贮存与运输
GB 17378.5	海洋监测规范 第 5 部分：沉积物分析
HJ/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
HJ 783	土壤和沉积物 有机物的提取 加压流体萃取法

3 方法原理

土壤或沉积物中毒杀芬目标化合物经有机溶剂提取、净化、浓缩、定容后，用气相色谱分离，三重四极杆质谱仪检测。根据保留时间和特征离子定性，同位素稀释内标法定量。

4 试剂和材料

除非另有说明，分析时均使用符合国家标准和分析纯试剂，实验用水为不含目标化合物的纯水。

4.1 正己烷（ C_6H_{14} ）：农残级。

4.2 二氯甲烷（ CH_2Cl_2 ）：农残级。

4.3 丙酮（ $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ ）：农残级。

4.4 正己烷-丙酮混合溶剂。

用正己烷（4.1）和丙酮（4.3）按 1：1 体积比混合。

4.5 甲苯（ C_7H_8 ）：农残级。

4.6 甲苯-正己烷混合溶剂。

用甲苯（4.5）和正己烷（4.1）按 35：65 体积比混合。

4.7 盐酸（HCl）： $\rho=1.19\text{ g/ml}$ ，优级纯。

4.8 硫酸（H₂SO₄）： $\rho=1.84\text{ g/ml}$ ，优级纯。

4.9 壬烷（C₉H₂₀）：农残级。

4.10 盐酸溶液。

用盐酸（4.7）和纯水按体积比 1：5 混合。

4.11 毒杀芬标准贮备液： $\rho=2000\text{ }\mu\text{g/L}$ 。

市售有证标准溶液，包括 P26、P50 和 P62，溶剂为壬烷，4℃以下冷藏避光保存，保存期限参照标准溶液证书。

4.12 毒杀芬标准使用溶液： $\rho=100\text{ }\mu\text{g/L}$ 。

用甲苯（4.5）或壬烷（4.9）稀释毒杀芬标准贮备液（4.11），4℃以下冷藏避光保存，保存时间为 6 个月。

4.13 提取同位素内标贮备液： $\rho=2000\text{ }\mu\text{g/L}$ 。

市售有证标准溶液，包括 ¹³C₁₀-P26、¹³C₁₀-P50、¹³C₁₀-P62，保存期限参照标准溶液证书；或用 ¹³C₁₀-P26、¹³C₁₀-P50、¹³C₁₀-P62 标准溶液，以壬烷（4.9）为溶剂配制，4℃以下冷藏避光保存，保存时间为 6 个月。

4.14 提取同位素内标使用溶液： $\rho=200\text{ }\mu\text{g/L}$ 。

用甲苯（4.5）或壬烷（4.9）稀释提取同位素内标贮备液（4.13），4℃以下冷藏避光保存，保存时间为 6 个月。

4.15 进样内标贮备液： $\rho=100000\text{ }\mu\text{g/L}$ 。

市售有证标准溶液，包含 ¹³C₁₀-反式氯丹，溶剂为壬烷，4℃以下冷藏避光保存，保存期限参照标准溶液证书。

4.16 进样内标使用溶液： $\rho=400\text{ }\mu\text{g/L}$ 。

用甲苯（4.5）或壬烷（4.9）稀释进样内标贮备液（4.15），4℃以下冷藏避光保存，保存时间为 6 个月。

4.17 校准调谐标准溶液：全氟三丁胺。

市售有证标准溶液，4℃以下冷藏避光保存，保存期限参照标准溶液证书。

4.18 硫酸钠（Na₂SO₄）：优级纯。

在马弗炉中 450℃下灼烧 6 h，待冷却至室温后装入磨口玻璃瓶中，置于干燥器中保存。

4.19 铜粉（珠）：纯度≥99.5%。

使用前用盐酸溶液（4.10）、甲苯（4.5）分别淋洗，置于干燥器中保存。

4.20 活化硅胶：75 μm~150 μm（200 目~100 目）。

将硅胶用二氯甲烷（4.2）淋洗，弃去二氯甲烷。硅胶在蒸发皿中摊开，厚度小于 10 mm，待二氯甲烷完全挥发后，将硅胶置于干燥箱中 130℃的条件下活化 18 h，待冷却至室温后装入磨口玻璃瓶中，置于干燥器中保存。

4.21 硫酸硅胶 I。

取活化硅胶（4.20）78 g，加入 22 g 硫酸（4.8）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，置于干燥器中保存。

4.22 硫酸硅胶 II。

取活化硅胶（4.20）56 g，加入 44 g 硫酸（4.8）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，置于干燥器中保存。

4.23 石英砂：270 μm~830 μm（50 目~20 目）。

在马弗炉中 450 °C 下灼烧 4 h，冷却至室温后密封保存。

4.24 石英棉。

在马弗炉中 450 °C 下灼烧 4 h，冷却至室温后密封保存。

4.25 硅藻土：550 μm~830 μm（30 目~20 目）。

在马弗炉中 450 °C~600 °C 下灼烧 4 h，待冷却至室温后装入磨口玻璃瓶中，置于干燥器中保存。

4.26 高纯氮气：纯度≥99.999%。

4.27 索氏提取套筒：玻璃或纤维素滤纸筒。

5 仪器和设备

5.1 气相色谱-三重四极杆质谱仪：进样口具备分流/不分流和脉冲/高压进样功能；柱温箱可在 50 °C~350 °C 温度区间内程序升温；配有电子轰击离子源，具备多重反应监测功能。

5.2 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，最高使用温度不低于 350 °C，或选用其它等效毛细管色谱柱。

5.3 提取装置：索氏提取器或加压流体萃取仪等性能相当的设备。

5.4 浓缩装置：旋转蒸发器、氮吹仪或其它功能相当的浓缩装置。

5.5 真空冷冻干燥仪：空载真空度达 13 Pa 以下。

5.6 玻璃层析柱：内径 10 mm~12 mm，长 200 mm~400 mm 的玻璃填充柱管。

5.7 样品瓶：棕色，广口玻璃瓶或聚四氟乙烯衬垫螺口玻璃瓶，50 ml~500 ml。

5.8 一般实验室常用仪器和设备。

6 样品

6.1 样品采集和保存

土壤样品按照 HJ/T 166 的相关规定采集和保存，水体沉积物样品按照 HJ 494、HJ 495 和 HJ/T 91 的相关要求采集，海洋沉积物样品按照 GB 17378.3 的相关要求采集。样品应于洁净的样品瓶（5.7）中保存，尽快运回实验室分析，运输过程中应密封避光。如不能及时分析，应在 4 °C 以下避光冷藏，保存时间为 14 d。

6.2 样品的制备

除去样品中的异物（植物、石子等），风干或用真空冷冻干燥仪（5.5）干燥，研磨。称取两份样品，每份重量约 10 g（精确至 0.01 g）。

6.3 干物质和水分的测定

土壤样品（6.2）干物质含量的测定按照 HJ 613 执行，沉积物样品（6.2）含水率的测定按照 GB 17378.5 执行。

6.4 试样的制备

6.4.1 提取

6.4.1.1 索氏提取法

称取约 10 g 样品（6.2），加入适量硫酸钠（4.18），研磨均化成流砂状，全部转移至索氏提取套筒（4.27），装入提取装置（5.3）中，加入 10.0 μl 的提取同位素内标使用溶液（4.14）。在圆底溶剂瓶中加入 250 ml 正己烷-丙酮混合溶剂（4.4），提取 16 h 以上，回流速度控制在 4 次/h~6 次/h。提取完毕，取出圆底溶剂瓶，利用浓缩装置（5.4）将提取液浓缩至 1 ml~2 ml，待净化。

6.4.1.2 加压流体萃取法

称取约 10 g（精确至 0.01 g）的样品（6.2），加入适量硅藻土（4.25）混匀，研磨均化成流砂状，放入加压流体萃取装置的萃取池中，加入 10.0 μl 的提取同位素内标使用溶液（4.14）。设定萃取条件，压力 10.3 MPa，温度 150 $^{\circ}\text{C}$ ，提取溶剂为正己烷-丙酮混合溶剂（4.4），100% 充满萃取池模式，静态萃取时间 7 min，循环三次，收集提取液。利用浓缩装置（5.4）将提取液浓缩至 1 ml~2 ml，待净化。或按照 HJ 783 进行萃取条件的设置和优化。

注 1：若经过验证也可使用其他等效提取方法。

注 2：样品浓缩液如不能尽快分析，应在 4 $^{\circ}\text{C}$ 以下避光冷藏保存，30 d 内完成分析。

6.4.2 净化

6.4.2.1 硫的净化

样品含硫时，应首先进行硫的去除。

在浓缩后的提取液（6.4.1）中添加 50 ml 的正己烷（4.1），再加入 15 g 铜粉（珠）（4.19），充分振荡，直至铜粉（珠）不变色，静置 30 min，用装有硫酸钠（4.18）的三角漏斗过滤，收集滤液，利用浓缩装置（5.4）浓缩至 1 ml~2 ml。

6.4.2.2 酸性硅胶柱净化

在玻璃层析柱（5.6）底部垫一些石英棉（4.24），由下而上依次装填 1.0 g 活化硅胶（4.20），12.5 g 硫酸硅胶 II（4.22）、10.0 g 硫酸硅胶 I（4.21）、2.5 g 活化硅胶（4.20）、5.0 g 硫酸钠（4.18）。填充后用 50 ml 正己烷（4.1）淋洗，保持液面在硫酸钠层。

转移浓缩后的提取液（6.4.1），或脱硫净化后的浓缩液（6.4.2.1）至酸性硅胶柱中，用 1 ml~2 ml 的正己烷（4.1）冲洗盛装提取液/浓缩液的容器壁，反复进行 2~3 次，洗涤液加到酸性硅胶柱中。继续用 100 ml 正己烷（4.1）以 3 ml/min（每秒 1 滴）的流速洗脱，收集洗脱液，利用浓缩装置（5.4）浓缩至 1 ml~2 ml。

6.4.2.3 活化硅胶柱净化

在玻璃层析柱（5.6）底部垫一些石英棉（4.24），由下而上依次装填 9.0 g 活化硅胶（4.20）、5.0 g 硫酸钠（4.18）。填充后用 50 ml 正己烷（4.1）淋洗，保持液面在硫酸钠层。

转移酸性硅胶柱净化后的浓缩液（6.4.2.2）至活化硅胶柱中，用 1 ml~2 ml 的正己烷（4.1）冲洗浓缩液的容器壁，反复进行 2 次~3 次，洗涤液加到活化硅胶柱中。继续用 45 ml 正己烷（4.1）以 3 ml/min（每秒 1 滴）的流速洗脱，洗脱液弃去。再用 50 ml 甲苯-正己烷混合溶剂（4.6），以 3 ml/min（每秒 1 滴）的流速洗脱，收集洗脱液，使用浓缩装置（5.4）将洗脱液浓缩至 1 ml~2 ml。将样品转移至进样瓶中，再使用浓缩装置（5.4）将洗脱液浓缩至近干，添加 5.0 μl 进样内标使用溶液（4.16），加入 15 μl 壬烷（4.9），密封，4 $^{\circ}\text{C}$ 以下避光保存，待测。

注：在满足本方法质量控制要求的前提下，经验证后可使用其它自动或者手动的净化方法。

6.5 空白试样的制备

用石英砂（4.23）代替实际样品，按与试样的制备（6.4）相同的步骤制备空白试样。

7 分析步骤

7.1 仪器参考条件

7.1.1 气相色谱仪条件

进样方式：脉冲不分流进样；进样量：1.0 μl ；进样口温度：250 $^{\circ}\text{C}$ ；传输线温度：290 $^{\circ}\text{C}$ ；
程序升温：100 $^{\circ}\text{C}$ 保持 1 min，以 15 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速度升至 160 $^{\circ}\text{C}$ 保持 2 min，以 5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速度升至 275 $^{\circ}\text{C}$ 保持 7 min，再以 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速度升至 300 $^{\circ}\text{C}$ ；
载气：高纯氦气（4.26）；载气流速：恒流模式 1.0 ml/min。

7.1.2 三重四极杆质谱仪条件

离子源温度：230 $^{\circ}\text{C}$ ；离子源电子能量：70 eV；数据采集方式：多反应监测（MRM）；分辨率 $R \geq 1000$ 。各目标化合物定量离子和定性离子的选择及碰撞电压的选择参数见表 1。

表 1 毒杀芬目标物及内标多反应监测模式的监测离子质荷比及碰撞电压

化合物	定量离子对 (m/z)	碰撞电压 (eV)	定性离子对 (m/z)	碰撞电压 (eV)
P26	327-219	20	329-221	20
P50	339-230	30	341-232	30
P62	339-232	25	341-234	25
$^{13}\text{C}_{10}$ -P26	238-202	25	240-204	25
$^{13}\text{C}_{10}$ -P50	238-202	20	240-204	20
$^{13}\text{C}_{10}$ -P62	238-202	20	240-204	20
$^{13}\text{C}_{10}$ -反式氯丹	385-276	30	387-278	30

7.2 校准

7.2.1 质谱性能校正

样品分析前对质谱仪系统进行调谐，导入全氟三丁胺（4.17）得到稳定的响应后，手动或自动优化质谱仪参数使表 1 中各质量范围内全氟三丁胺（4.17）峰离子的分辨率 $R \geq 1000$ 且峰形良好，调谐完成后保存调谐文件。

7.2.2 标准系列的制备

用毒杀芬标准贮备液（4.11）、毒杀芬标准使用溶液（4.12）、提取同位素内标使用溶液（4.14）和进样内标使用溶液（4.16）以甲苯（4.5）或壬烷（4.9）为溶剂配制 3 种指示性毒杀芬 P26、P50、P62 和反式氯丹的标准溶液，标准系列溶液浓度可参考表 2。

表 2 标准系列溶液参考浓度 (μg/L)

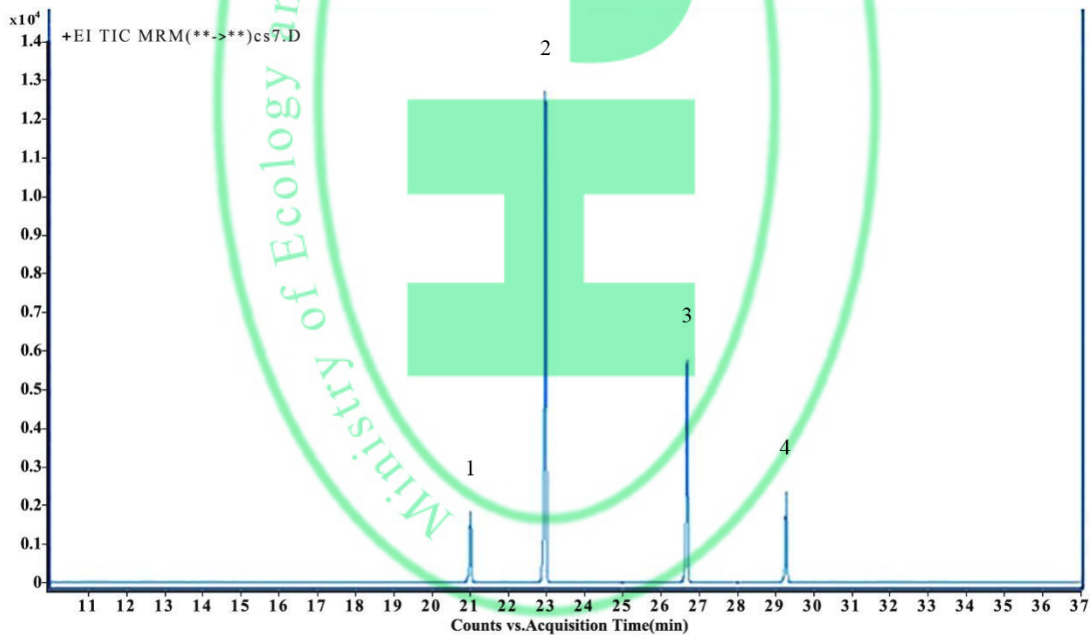
指示性毒杀芬	浓度 1	浓度 2	浓度 3	浓度 4	浓度 5
P26	5	20	100	500	2000
P50	5	20	100	500	2000
P62	5	20	100	500	2000
¹³ C ₁₀ -P26	100	100	100	100	100
¹³ C ₁₀ -P50	100	100	100	100	100
¹³ C ₁₀ -P62	100	100	100	100	100
¹³ C ₁₀ -反式氯丹	100	100	100	100	100

7.2.3 校准曲线的建立

按照仪器参考条件(7.1)，由低浓度到高浓度依次进行测定。以目标化合物浓度为横坐标，以目标化合物与提取同位素内标定量离子响应值的比值与提取同位素内标浓度的乘积为纵坐标，建立校准曲线。

7.2.4 总离子色谱图

在本标准规定条件下，目标化合物总离子色谱图见图 1。



1—¹³C₁₀-反式氯丹；2—P26/¹³C₁₀-P26；3—P50/¹³C₁₀-P50；4—P62/¹³C₁₀-P62

图 1 指示性毒杀芬和进样内标 (100 μg/L) 的色谱图

7.2.5 相对响应因子的计算

各质量浓度点目标化合物相对于提取同位素内标的相对响应因子 (RRF_{es}) 由公式 (1) 计算。

$$RRF_{es} = \frac{\rho_{es}}{\rho_s} \times \frac{A_s}{A_{es}} \quad (1)$$

式中： RRF_{es} ——目标化合物相对于提取同位素内标的相对响应因子；

ρ_s ——标准溶液中目标化合物的浓度， $\mu\text{g/L}$ ；

ρ_{es} ——标准溶液中提取同位素内标的浓度， $\mu\text{g/L}$ ；

A_s ——标准溶液中待测化合物的监测离子峰面积之和；

A_{es} ——标准溶液中提取同位素内标的监测离子峰面积之和。

提取同位素内标相对于进样内标的相对响应因子（ RRF_{rs} ）按公式（2）计算。

$$RRF_{rs} = \frac{\rho_{rs}}{\rho_{es}} \times \frac{A_{es}}{A_{rs}} \quad (2)$$

式中： RRF_{rs} ——提取同位素内标相对于进样内标的相对响应因子；

ρ_{es} ——标准溶液中提取同位素内标的浓度， $\mu\text{g/L}$ ；

ρ_{rs} ——标准溶液中进样内标的浓度， $\mu\text{g/L}$ ；

A_{es} ——标准溶液中提取同位素内标的监测离子峰面积之和；

A_{rs} ——标准溶液中进样内标的监测离子峰面积之和。

7.3 试样测定

按照与校准曲线的建立（7.2.3）相同的条件进行试样（6.4）的测定。当样品中 P26、P50 和 P62 含量高于 $4 \mu\text{g/kg}$ 时，可适当减少取样量，重新进行试样的制备。

7.4 空白试验

按照与试样测定（7.3）相同的条件进行空白试样（6.5）的测定。

8 结果计算与表示

8.1 定性分析

根据指示性毒杀芬同类物与其碳标记同类物的保留时间、碎片离子质荷比定性。试样中目标物的保留时间应该与提取同位素内标的保留时间一致，如果保留时间在一天内变化超过 5%，或者与提取同位素内标的相对保留时间变化在 2% 以上，应查找原因，重新测定。

8.2 定量分析

8.2.1 目标化合物的量

对于本标准规定的毒杀芬目标化合物的量（ m_j ），按照公式（3）进行计算：

$$m_j = \frac{A_j}{A_{es,j}} \times \frac{m_{es,j}}{RRF_{es}} \quad (3)$$

式中： m_j ——分析样品中目标化合物 j 的量， μg ；

A_j ——目标化合物 j 的监测离子峰面积之和；

$A_{es,j}$ ——提取同位素内标的监测离子峰面积之和；

$m_{es,j}$ ——提取同位素内标的添加量， μg ；

$\overline{RRF_{es}}$ ——目标化合物相对提取同位素内标的平均相对响应因子。

8.2.2 结果计算

土壤样品中目标化合物的质量浓度（ $\mu\text{g}/\text{kg}$ ），按照公式（4）进行计算：

$$w_{1,j} = \frac{m_j}{m_1 \times w_{dm}} \times 1000 \quad (4)$$

式中： $w_{1,j}$ ——土壤样品中目标化合物 j 浓度， $\mu\text{g}/\text{kg}$ ；

m_j ——试样中目标化合物 j 的量， μg ；

m_1 ——土壤样品质量， g ；

w_{dm} ——土壤干物质含量， $\%$ 。

沉积物样品中目标化合物的质量浓度（ $\mu\text{g}/\text{kg}$ ），按照公式（5）进行计算：

$$w_{2,j} = \frac{m_j}{m_2 \times (1 - w_{H_2O})} \times 1000 \quad (5)$$

式中： $w_{2,j}$ ——沉积物样品中目标化合物 j 浓度， $\mu\text{g}/\text{kg}$ ；

m_j ——试样中目标化合物 j 的量， μg ；

m_2 ——沉积物样品质量， g ；

w_{H_2O} ——沉积物水分含量， $\%$ 。

8.3 结果表示

测定结果小数点后位数的保留与方法检出限一致，最多保留 3 位有效数字。

9 准确度

9.1 精密度

6 家实验室分别对加标浓度为 $0.500 \mu\text{g}/\text{kg}$ 和 $9.00 \mu\text{g}/\text{kg}$ 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 $1.1\% \sim 10\%$ 和 $0.9\% \sim 15\%$ ；实验室间相对标准偏差分别为 $10\% \sim 13\%$ 和 $11\% \sim 15\%$ ；重复性限分别为： $0.058 \mu\text{g}/\text{kg} \sim 0.074 \mu\text{g}/\text{kg}$ 和 $1.1 \mu\text{g}/\text{kg} \sim 1.7 \mu\text{g}/\text{kg}$ ；再现性限分别为： $0.15 \mu\text{g}/\text{kg} \sim 0.19 \mu\text{g}/\text{kg}$ 和 $3.1 \mu\text{g}/\text{kg} \sim 4.0 \mu\text{g}/\text{kg}$ 。

6 家实验室对加标浓度为 $0.010 \mu\text{g}/\text{kg}$ 和 $0.100 \mu\text{g}/\text{kg}$ 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 $1.5\% \sim 19\%$ 和 $1.0\% \sim 16\%$ ；实验室间相对标准偏差分别为 $19\% \sim 26\%$ 和 $10\% \sim 15\%$ ；重复性限分别为： $0.003 \mu\text{g}/\text{kg}$ 和 $0.016 \mu\text{g}/\text{kg} \sim 0.021 \mu\text{g}/\text{kg}$ ；再现性限分别为： $0.006 \mu\text{g}/\text{kg} \sim 0.008 \mu\text{g}/\text{kg}$ 和 $0.033 \mu\text{g}/\text{kg} \sim 0.046 \mu\text{g}/\text{kg}$ 。

6 家实验室对加标浓度为 $0.010 \mu\text{g}/\text{kg}$ 和 $0.100 \mu\text{g}/\text{kg}$ 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： $1.0\% \sim 22\%$ 和 $2.4\% \sim 14\%$ ；实验室间相对标准偏差分别为： $24\% \sim 28\%$ 和 $4.1\% \sim 9.1\%$ ；重复性限分别为： $0.002 \mu\text{g}/\text{kg} \sim 0.003 \mu\text{g}/\text{kg}$ 和 $0.008 \mu\text{g}/\text{kg} \sim 0.018 \mu\text{g}/\text{kg}$ ；再现性限分别为： $0.007 \mu\text{g}/\text{kg} \sim 0.009 \mu\text{g}/\text{kg}$ 和 $0.018 \mu\text{g}/\text{kg} \sim 0.030 \mu\text{g}/\text{kg}$ 。

9.2 正确度

6 家实验室分别对采集的土壤（毒杀芬含量低于测定下限的土壤）样品进行了加标实验：加标浓度为 $0.010 \mu\text{g}/\text{kg}$ 、 $0.100 \mu\text{g}/\text{kg}$ ；加标回收率范围分别为 $75\% \sim 116\%$ 、 $80\% \sim 115\%$ ；加标回收率最终值分别为 $91\% \pm 32\% \sim 99\% \pm 30\%$ 、 $89\% \pm 24\% \sim 95\% \pm 20\%$ 。

6家实验室分别对采集的沉积物（毒杀芬含量低于测定下限的沉积物）样品进行了加标实验：加标浓度为0.010 μg/kg、0.100 μg/kg；加标回收率范围分别为75%~111%、76%~111%；加标回收率最终值分别为93%±22%~96%±28%、94%±18%~97%±18%。

6家实验室对含毒杀芬的土壤样品进行了加标实验：加标浓度为5.00 μg/kg；加标回收率范围为54%~114%；加标回收率最终值为79%±24%~107%±10%。

6家实验室对含毒杀芬的沉积物样品进行了加标实验：加标浓度为5.00 μg/kg；加标回收率范围分别为53%~116%；加标回收率最终值为76%±28%~101%±34%。

精密度和正确度数据参见附录B。

10 质量保证和质量控制

10.1 空白试验

10.1.1 试剂空白

每20个样品或每批次（≤20个）应至少分析1个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。

10.1.2 实验室空白

每20个样品或每批次（≤20个）应至少分析1个实验室空白试样，测试结果中的目标化合物浓度不应超过方法的检出限。否则，应检查试剂空白、仪器系统以及前处理过程。

10.2 初始校准

采用目标化合物相对提取同位素内标的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应≤20%。

10.3 连续校准

选择中间质量浓度的标准溶液，每12 h或每批次（≤20个）样品至少测定1次。目标化合物的测定结果与标准值间的相对误差应在±35%以内。

10.4 平行样

每20个样品或每批次（≤20个）应至少分析一个平行样，平行样测定结果的相对偏差绝对值小于30%。

10.5 基体加标

每20个样品或每批次（≤20个）应至少分析一个基体加标样，毒杀芬同类物的回收率应在50%~120%之间。

10.6 提取同位素内标回收率

毒杀芬同类物提取同位素内标回收率应在30%~130%，否则须重新取样进行处理。毒杀芬同类物提取同位素内标的回收率按照公式（6）计算。

$$R = \frac{A_{es}}{A_{rs}} \times \frac{m_{rs}}{RRF_{rs}} \times \frac{100\%}{m_{es}} \quad (6)$$

式中： R ——提取同位素内标的回收率，%；

A_{es} ——提取同位素内标的监测离子峰面积之和；

A_{rs} ——进样内标的监测离子峰面积之和；

m_{rs} ——进样内标的添加量， μg ；

\overline{RRF}_{rs} ——提取同位素内标相对进样内标的平均相对响应因子；

m_{es} ——提取同位素内标的添加量， μg 。

11 废物处置

实验中产生的废液和废物应集中收集，分类保管，并做好相应标识，依法委托有资质的单位进行处理。



附 录 A
(资料性附录)
3 种指示性毒杀芬

表 A.1 3 种指示性毒杀芬

序号	毒杀芬同类物	英文名称	CAS 号
1	P26	2-endo,3-exo,5-endo,6-exo,8,8,10,10-octachlorobornane	142534-71-2
2	P50	2-endo,3-exo,5-endo,6-exo,8,8,9,10,10-nonachlorobornane	66860-80-8
3	P62	2,2,5,5,8,9,9,10,10-nonachlorobornane	154159-06-5



附 录 B
(资料性附录)
方法准确度

当取样量为 10.0 g，采用索氏提取或加压流体萃取，萃取液经脱硫、酸性硅胶柱和活化硅胶柱净化处理，定容体积为 20 μl 时，方法的精密度见表 B.1，方法的正确度见表 B.2。

表 B.1 方法的精密度

样品类型	序号	化合物	平均值 (μg/kg)	实验室内 相对标准 偏差(%)	实验室间相对 标准偏差(%)	重现性限 (μg/kg)	再现性限 (μg/kg)
空白	0.500 μg/kg						
	1	P26	0.49	2.0~10	13	0.074	0.19
	2	P50	0.50	1.3~6.2	13	0.066	0.19
	3	P62	0.49	1.1~7.1	10	0.058	0.15
	9.00 μg/kg						
	4	P26	9.8	1.1~15	11	1.7	3.1
5	P50	9.2	2.1~6.7	15	1.1	4.0	
6	P62	9.1	0.9~9.5	11	1.5	3.2	
土壤	0.010 μg/kg						
	1	P26	0.010	1.9~16	26	0.003	0.008
	2	P50	0.010	1.5~19	19	0.003	0.006
	3	P62	0.010	1.7~18	23	0.003	0.007
	0.100 μg/kg						
	4	P26	0.094	3.3~12	15	0.016	0.042
5	P50	0.099	1.0~12	10	0.021	0.033	
6	P62	0.092	3.4~16	15	0.019	0.046	
沉积物	0.010 μg/kg						
	1	P26	0.010	1.0~15	28	0.002	0.009
	2	P50	0.011	2.1~19	21	0.003	0.007
	3	P62	0.011	1.0~22	24	0.003	0.008
	0.100 μg/kg						
	4	P26	0.091	2.5~13	9.1	0.008	0.030
5	P50	0.093	2.7~14	4.5	0.018	0.020	
6	P62	0.092	2.4~10	4.1	0.016	0.018	

表 B.2 方法的正确度

样品类型	序号	化合物	样品浓度 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	加标回收率范围 $P(\%)$	加标回收率平均值 $\bar{P}(\%)$	加标回收率最终值 $\bar{P} \pm 2S_{\bar{P}}(\%)$
加标浓度0.010 $\mu\text{g}/\text{kg}$						
土壤	4	P26	<0.012	82~116	91	91 \pm 32
	5	P50	<0.012	83~111	94	94 \pm 22
	6	P62	<0.012	75~115	99	99 \pm 30
沉积物	1	P26	<0.012	75~106	96	96 \pm 28
	2	P50	<0.012	82~111	93	93 \pm 22
	3	P62	<0.012	82~109	95	95 \pm 20
加标浓度0.100 $\mu\text{g}/\text{kg}$						
土壤	4	P26	<0.012	83~115	89	89 \pm 24
	5	P50	<0.012	89~111	95	95 \pm 20
	6	P62	<0.012	80~111	92	92 \pm 24
沉积物	1	P26	<0.012	82~96	89	89 \pm 10
	2	P50	<0.012	86~111	97	97 \pm 18
	3	P62	<0.012	76~105	94	94 \pm 18
加标浓度5.00 $\mu\text{g}/\text{kg}$						
土壤	1	P26	9.64~10.8	54~111	82	82 \pm 32
	2	P50	9.94~10.6	60~98	79	79 \pm 24
	3	P62	9.85~10.7	59~114	89	89 \pm 30
	4	P26	2.37~2.52	100~113	107	107 \pm 10
	5	P50	6.59~7.14	79~108	91	90 \pm 22
	6	P62	15.7~17.8	78~100	89	89 \pm 18
沉积物	1	P26	9.54~11.2	58~96	79	79 \pm 22
	2	P50	9.96~10.7	53~94	76	76 \pm 28
	3	P62	10.1~10.8	56~95	76	76 \pm 24
	4	P26	1.02~1.56	74~116	102	101 \pm 34
	5	P50	2.41~3.44	83~112	94	94 \pm 20
	6	P62	3.51~4.93	80~105	88	88 \pm 18