

DB61

陕 西 省 地 方 标 准

DB 61/T 1423—2021

土壤 有机氯农药的测定 气相色谱-三重四极杆质谱法

Determination of organochlorine pesticides in soil by gas chromatography-triple quadrupole mass spectrometry

2021 - 01 - 19 发布

2021 - 02 - 19 实施



陕西省市场监督管理局 发布

目 次

前 言	II
1 范围	1
2 规范性引用文件	1
3 术语和定义	1
4 方法原理	1
5 试剂与材料	1
6 仪器与设备	2
7 样品	2
8 分析步骤	4
9 结果计算	5
10 精密度和准确度	7
11 质量保证和质量控制	7
12 废物处理	8
附录 A (规范性) 方法的检出限和测定下限	9
附录 B (资料性) 方法精密度和准确度	10
附录 C (资料性) 目标化合物多反应离子监测条件	14

前 言

本文件按照GB/T 1.1—2020《标准化工作导则 第1部分：标准化文件的结构和起草规则》的规定起草。

本文件由陕西省生态环境厅提出。

本文件由陕西省生态环境保护标准化技术委员会归口。

本文件起草单位：陕西省环境监测中心站、榆林市环境监测总站、陕西昌泽环保科技有限公司。

本文件主要起草人：和莹、张秦铭、许锋、张会强、马文鹏、白昭、任越、张鑫、李丹、何云勇、任静、任文祥、柴彦宏。

本文件为首次发布。

本文件由陕西省环境监测中心站负责解释。

联系信息如下：

单位：陕西省环境监测中心站

电话：029-85429112

地址：陕西省西安市雁塔区西影路106号

邮编：710054

土壤 有机氯农药的测定 气相色谱-三重四极杆质谱法

1 范围

本文件规定了土壤中包括六六六、滴滴涕等22种有机氯农药气相色谱-三重四极杆质谱法测定的方法原理、试剂与材料、仪器与设备、样品、分析步骤、结果计算、精密度和准确度、质量保证和质量控制、废物处理。

本文件适用于土壤中 α -六六六、六氯苯、 γ -六六六、 β -六六六、 δ -六六六、硫丹 I、艾氏剂、硫丹 II、环氧七氯、*o,p'*-滴滴伊、 γ -氯丹、 α -氯丹、反式-九氯、*p,p'*-滴滴伊、*o,p'*-滴滴滴、狄氏剂、异狄氏剂、*o,p'*-滴滴涕、*p,p'*-滴滴滴、顺式-九氯、*p,p'*-滴滴涕、灭蚁灵等22种有机氯农药的测定。

当称样量为10.0 g，定容体积为1.0 mL，进样体积为1.0 μ L时，22种有机氯农药的检出限为0.04 μ g/kg~0.44 μ g/kg，测定下限为0.16 μ g/kg~1.76 μ g/kg。详见附录A。

2 规范性引用文件

下列文件中的内容通过文中的规范性引用而构成本文件必不可少的条款。其中，注日期的引用文件，仅该日期的版本适用于本文件。不注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本文件。

HJ/T 166 土壤环境监测技术规范

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 术语和定义

本文件没有需要界定的术语和定义。

4 方法原理

采用符合技术规范要求的提取方法，如索氏提取或加压流体萃取法等提取土壤中的有机氯农药，提取液经凝胶色谱净化，浓缩、定容，经气相色谱分离、三重四极杆质谱检测，根据保留时间及特征离子对定性，内标法定量。

5 试剂与材料

5.1 正己烷（ C_6H_{14} ）：农残级。

5.2 丙酮（ C_3H_6O ）：农残级。

5.3 乙酸乙酯（ $C_4H_8O_2$ ）：农残级。

5.4 环己烷（ C_6H_{12} ）：农残级。

5.5 正己烷-丙酮混合溶剂：用正己烷（5.1）和丙酮（5.2）按 1:1 体积比混合。

5.6 乙酸乙酯-环己烷混合溶剂：用乙酸乙酯（5.3）和环己烷（5.4）按 1:1 体积比混合。

- 5.7 玻璃棉:在马弗炉中 400 °C 烘烤 1 h, 冷却后置于具磨口塞的玻璃瓶中密封保存。
- 5.8 硅藻土: 粒径 20 目~50 目
在马弗炉中 450 °C 烘烤 4 h, 冷却后置于具磨口塞的玻璃瓶中, 放干燥器内保存。
- 5.9 石英砂: 粒径 20 目~50 目
在马弗炉中 450 °C 烘烤 4 h, 冷却后置于具磨口塞的玻璃瓶中, 放干燥器内保存。
- 5.10 无水硫酸钠 (Na_2SO_4): 优级纯
在马弗炉中 450 °C 烘烤 4 h, 冷却后置于具磨口塞的玻璃瓶中, 放干燥器内保存。
- 5.11 有机氯农药标准储备液: $\rho = 10 \text{ mg/L} \sim 100 \text{ mg/L}$
市售有证标准溶液, 在 4 °C 下避光密闭保存。使用时恢复至室温并摇匀。
- 5.12 有机氯农药标准使用液: $\rho = 1.0 \text{ mg/L}$
用正己烷 (5.1) 稀释有机氯农药标准储备液 (5.11)。在 4 °C 下避光密闭保存。保存期为 3 d。
- 5.13 内标储备液: $\rho = 2000 \text{ mg/L}$
苊- d_{10} 、菲- d_{10} 和蒽- d_{12} , 市售有证标准溶液。
- 5.14 内标使用液: $\rho = 10 \mu\text{g/mL}$
用正己烷 (5.1) 稀释内标物储备液 (5.13)。在 4 °C 下避光密闭保存。保存期为 30 d。
- 5.15 异狄氏剂和 p,p' -滴滴涕混合标准溶液: $\rho = 1.0 \text{ mg/L}$
异狄氏剂和 p,p' -滴滴涕, 市售有证标准溶液。用正己烷 (5.1) 稀释。在 4 °C 下避光密闭保存。保存期为 30 d。
- 5.16 玉米油溶液: $\rho = 20 \text{ mg/L}$
使用乙酸乙酯-环己烷混合溶剂 (5.6), 重量法配制。或购买市售标准溶液。
- 5.17 高纯氦气: 纯度 $\geq 99.999 \%$ 。
- 5.18 高纯氮气: 纯度 $\geq 99.999 \%$ 。
- 5.19 高纯氩气: 纯度 $\geq 99.999 \%$ 。
- 注: 除非另有说明, 所用试剂均为分析纯, 实验用水为新制纯水或蒸馏水。

6 仪器与设备

- 6.1 气相色谱-三重四极杆质谱仪, 具电子轰击电离源 (EI)。
- 6.2 色谱柱: 石英毛细柱, 长 30 m, 内径 0.25 mm, 膜厚 0.25 μm , 固定相为 5 %-苯基-甲基聚硅氧烷, 或其他等效毛细柱。
- 6.3 提取装置: 索氏提取装置、加压流体萃取仪或其他具有相当功能的装置。
- 6.4 凝胶色谱系统 (GPC): 配备紫外检测器, 检测波长为 254 nm; 净化柱: 柱长 400 mm, 直径 25 mm, 填料为 3 %交联度中性多孔聚苯乙烯二乙烯基苯微球或其他等效填料。
- 6.5 浓缩装置: 旋转蒸发仪、氮吹仪或其他等效装置。
- 6.6 实验室常用仪器设备。

7 样品

7.1 样品采集和保存

按照 HJ/T 166 的相关要求采集和保存, 样品现场采集完成后装入清洁的样品袋或棕色具塞玻璃瓶中, 运输过程中应避光。如暂不能分析, 应在 4 °C 以下冷藏保存, 保存期为 14 d。

7.2 样品制备

将样品置于搪瓷盘或不锈钢盘中，混匀，除去石子、植物根系等异物，摊成2 cm~3 cm的薄层，风干过程中不断翻动，并压碎大块样品。待样品风干后，将全部样品粗磨并过10目（2 mm）样品筛。粗磨的样品经四分法缩分后取一份用于测定干物质含量，另一份继续细磨并过60目（0.25 mm）样品筛，称取10 g（精确到0.01 g）待测。如土壤样品中水分含量较高（大于30 %），应先离心分离出水相，再进行干燥处理。

7.3 干物质含量的测定

按照HJ 613执行。

7.4 试样制备

7.4.1 提取

采用索氏提取、加压流体萃取或其他等效方法提取样品中目标化合物。样品提取液4℃以下避光冷藏保存，保存期为40 d。

7.4.1.1 索氏提取

将准确称取的试样转入索氏提取滤筒中，用200 mL正己烷-丙酮混合溶剂（5.5）提取16 h~18 h，回流速度为3次/h~4次/h。

7.4.1.2 加压流体萃取

按照HJ 783的要求进行萃取。

7.4.2 脱水

在玻璃漏斗上垫一层玻璃棉（5.7），加入5 g~10 g无水硫酸钠（5.10），将样品提取液（7.4.1）经漏斗过滤至浓缩器皿中，再用一定量的正己烷-丙酮混合溶剂（5.5）冲洗无水硫酸钠层2次~3次，合并有机相，待浓缩。

7.4.3 浓缩及溶剂置换

将脱水后的提取液（7.4.2）浓缩至1 mL左右，再加入10 mL乙酸乙酯-环己烷混合溶剂（5.6），反复浓缩置换溶剂2次~3次后，用乙酸乙酯-环己烷混合溶剂（5.6）定容至5 mL。

7.4.4 凝胶色谱净化

用有机氯农药标准储备液（5.11）、玉米油溶液（5.16）及样品提取液（7.4.1）确定凝胶色谱收集时间。确保玉米油与有机氯农药色谱峰基线分离，其他干扰物质与有机氯农药色谱峰尽可能分离。将浓缩后的提取液（7.4.3）按照确定后的条件经凝胶色谱净化，收集洗脱液。

7.4.5 浓缩定容

将洗脱液（7.4.4）浓缩后，加入一定体积内标使用液（5.14），定容至1.0 mL待测。

7.5 空白试样制备

用硅藻土（5.8）或石英砂（5.9）代替实际样品，按与试样制备（7.4）相同的步骤制备空白试样。

8 分析步骤

8.1 仪器参考条件

8.1.1 凝胶色谱参考条件

泵流速：5 mL/min；进样体积：5 mL；收集时间：20 min~30 min。

8.1.2 气相色谱参考条件

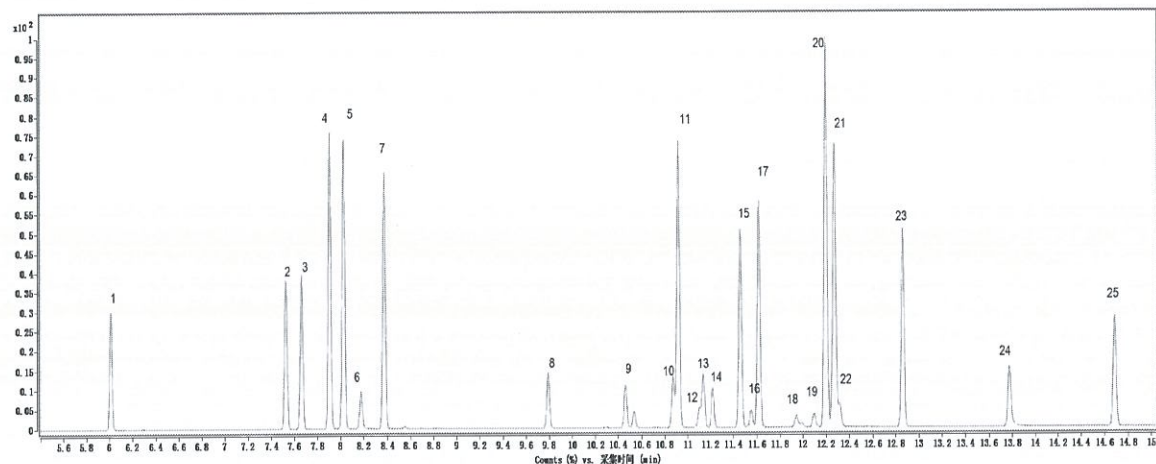
进样口温度：270 °C；进样方式：不分流，不分流时间 0.75 min；进样量：1.0 μL；载气：高纯氮气；载气流速：1.0 mL/min（恒流）；程序升温：初始温度60 °C，保持1.0 min，以40 °C/min升温至170 °C，再以10 °C/min升温至310 °C，保持3.0 min。

8.1.3 质谱参考条件

离子源温度：250 °C；传输线温度：280 °C；溶剂延迟：3 min。扫描方式：多离子反应监测；碰撞气：高纯氮气（5.18）或高纯氩气（5.19）。化合物离子对及碰撞电压，参见附录C。

8.2 校准曲线建立

用有机氯农药标准使用液（5.12）配制标准系列，目标化合物参考浓度为1.0 μg/L、2.0 μg/L、5.0 μg/L、10.0 μg/L、20.0 μg/L、50.0 μg/L和100.0 μg/L，加入一定体积内标物使用液（5.14），试样内标加入体积与校准曲线保持一致。按照仪器参考条件（8.1）进行分析。以目标物与内标物浓度比值为横坐标，以目标物峰面积与内标物峰面积比值为纵坐标，建立校准曲线。



1. 萘-d₁₀（内标物）；2. α-六六六；3. 六氯苯；4. β-六六六；5. γ-六六六；6. 菲-d₁₀（内标物）；7. δ-六六六；8. 艾氏剂；9. 环氧七氯；10. α-氯丹；11. o,p'-滴滴伊；12. 硫丹 I；13. γ-氯丹；14. 顺式九氯；15. p,p'-滴滴伊；16. 狄氏剂；17. o,p'-滴滴涕；18. 异狄氏剂；19. 硫丹 II；20. p,p'-滴滴涕；21. o,p'-滴滴涕；22. 反式-九氯；23. p,p'-滴滴涕；24. 蒎-d₁₂（内标物）；25. 灭蚁灵。

2. 此谱图内标物浓度为20.0 μg/L，目标物浓度为40.0 μg/L。

图 1 22 种有机氯农药色谱图

8.3 试样测定

按照与标准曲线测定（8.2）相同的步骤，进行试样（7.4）的测定。

8.4 空白试验

按照与标准曲线测定（8.2）相同的步骤，进行空白试样（7.5）的测定。

9 结果计算

9.1 定性分析

在相同的实验条件下，试样中目标物的保留时间与标准溶液中目标物的保留时间相比较，相对误差应在±2.5%之内。同时，在扣除背景后的样品质谱图中，目标化合物的质谱定量和定性离子均出现，而且同一检测批次，对同一化合物，样品中目标化合物的定性离子和定量离子的相对丰度比与质量浓度相当的标准物质相比，其允许偏差不超过表1规定的范围，则可判断样品中存在目标化合物。

表1 目标化合物多反应离子监测信息表

单位：%

相对丰度	>50	20~50（包含）	10~20（包含）	≤10
允许相对偏差	±20	±25	±30	±50

9.2 定量分析

9.2.1 平均相对响应因子（ $\overline{RRF}$ ）法

9.2.1.1 校准系列第*i*点中目标化合物的相对响应因子（ RRF_i ），按照公式（1）计算：

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

式中：

RRF_i -校准曲线系列中第*i*点目标化合物的相对响应因子；

A_i -校准曲线系列中第*i*点目标化合物定量离子的响应值；

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

ρ_{ISi} -校准曲线系列中内标物的质量浓度，单位为：μg/L；

ρ_i -校准曲线系列中第*i*点目标化合物的质量浓度，单位为：μg/L。

9.2.1.2 校准曲线系列中目标化合物的平均响应因子（ $\overline{RRF}$ ），按照公式（2）计算：

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

式中：

$\overline{RRF}$ -校准曲线系列中目标化合物的平均响应因子，无量纲；

RRF_i -校准曲线系列中第*i*点目标化合物的相对响应因子，无量纲；

n -校准曲线系列点数。

9.2.1.3 土壤样品中的目标化合物含量 w_i （μg/kg），按照公式（3）进行计算：

$$w_i = \frac{A_x \times \rho_{IS} \times V_x}{A_{IS} \times \overline{RRF} \times m \times w_{dm}} \dots\dots\dots (3)$$

式中：

w_i -土壤样品中第*i*种目标物的浓度，单位为：μg/kg；

A_x -试样中目标化合物定量离子的峰面积；

A_{IS} -试样中内标化合物定量离子的峰面积;
 ρ_{IS} -试样中内标物的浓度, 单位为: $\mu\text{g/L}$;
 $\overline{RRF}$ -校准曲线系列中目标化合物的平均响应因子;
 V_x -土壤试样定容体积, 单位为: mL ;
 m -土壤样品湿重, 单位为: g ;
 w_{dm} -土壤干物质含量, 单位为: %。

9.2.2 内标曲线法

按照8.2建立的内标校准曲线, 土壤中目标物的质量浓度按照公式(4)进行计算:

$$w_i = \frac{\rho_i \times V}{m \times w_{dm}} \dots\dots\dots (4)$$

式中:

w_i -土壤样品中第*i*种目标物的浓度, 单位为: $\mu\text{g/kg}$;
 ρ_i -土壤试样中第 *i* 种目标物浓度, 单位为: $\mu\text{g/L}$;
 V -土壤试样定容体积, 单位为: mL ;
 m -土壤样品湿重, 单位为: g ;
 w_{dm} -土壤干物质含量, 单位为: %。

9.3 结果表示

测定结果有效位数与方法检出限保持一致, 最多保留3位有效数字。

10 精密度和准确度

10.1 精密度

精密度结果参见附录B表B.1。

10.2 准确度

准确度结果参见附录B表B.2。

11 质量保证和质量控制

11.1 空白试验

每20个样品或每批次(少于20个样品/批)进行1个空白试验, 空白测定结果应低于方法检出限。

11.2 校准曲线

校准曲线的相关系数 $r \geq 0.995$ 。校准曲线中目标化合物相对响应因子的相对标准偏差应 $\leq 20\%$ 。每分析20个样品或者每批次(少于20个样品/批)进行一次校准, 选择标准曲线中间浓度点进行校准, 测定结果相对偏差应 $\leq 20\%$, 否则需要重新建立校准曲线。

11.3 平行样

每20个样品或者每批次(少于20个样品/批)至少分析1个平行样, 平行样相对偏差 $\leq 30\%$ 。

11.4 基体加标

每20个样品或者每批次（少于20个样品/批）至少分析1个基体加标样品，低浓度样品回收率应在40%~160%之间，中浓度样品回收率应在50 %~150 %之间，高浓度样品回收率应在70 %~130 %之间。

11.5 气相色谱性能检查

分析前或每连续分析40个样品后应对色谱系统进行检查。注入1.0 μL异狄氏剂和p,p'-滴滴涕混合标准溶液（5.15），测定其降解率，按公式（5）~公式（7）计算。如果除检测到异狄氏剂和p,p'-滴滴涕以外，还检测到异狄氏剂醛、异狄氏剂酮和p,p'-滴滴伊、p,p'-滴滴滴，则表明异狄氏剂和p,p'-滴滴涕发生分解，如果单一组分的降解率≥15%或二者的降解率之和≥30 %，需对进样口和色谱柱头进行维护。检查合格后，方可进行样品的测定。

注：按照本文件给出的仪器参考条件（8.1），p,p'-滴滴涕、p,p'-滴滴伊、p,p'-滴滴滴、异狄氏剂、异狄氏剂醛和异狄氏剂酮的保留时间为：12.92 min、11.52 min、12.26 min、12.00 min、12.53 min和13.75 min。

$$dr_1 = \frac{m_1 + m_2}{m_1 + m_2 + m_3} \times 100\% \quad \dots\dots\dots (5)$$

式中：

dr₁-滴滴涕的降解率，单位为： %；

m₁-p,p'-滴滴伊的检出量，单位为： ng；

m₂-p,p'-滴滴滴的检出量，单位为： ng；

m₃-p,p'-滴滴涕的检出量，单位为： ng；

$$dr_2 = \frac{m_4 + m_5}{m_4 + m_5 + m_6} \times 100\% \quad \dots\dots\dots (6)$$

式中：

dr₂-异狄氏剂的降解率，单位为： %；

m₄-异狄氏剂的检出量，单位为： ng；

m₅-异狄氏剂醛的检出量，单位为： ng；

m₆-异狄氏剂酮的检出量，单位为： ng；

$$dr = dr_1 + dr_2 \quad \dots\dots\dots (7)$$

式中：

dr-总降解率，单位位%。

12 废物处理

实验室中产生的废物应集中收集，应交有资质的单位统一处理。

附 录 A
(规范性)
方法的检出限和测定下限

A.1 表A.1 给出了目标化合物的检出限和测定下限

表 A.1 方法的检出限和测定下限

序号	化合物名称	英文名称	CAS 号	检出限 (μg/kg)	测定下限 (μg/kg)
1	α-六六六	Alpha-BHCa	319-84-6	0.04	0.16
2	六氯苯	Hexachlorobenzene	118-74-1	0.06	0.24
3	β-六六六	Beta-BHC	319-85-7	0.06	0.24
4	γ-六六六	Gamma-BHC	58-89-9	0.04	0.16
5	δ-六六六	Delta-BHC	319-86-8	0.06	0.24
6	艾氏剂	Aldrin	309-00-2	0.39	1.55
7	环氧七氯	Heptachlor epoxide	1024-57-3	0.25	1.02
8	α-氯丹	Chlordane alpha-cis	5103-71-9	0.44	1.77
9	o,p'-滴滴伊	o,p'-DDE	3424-82-6	0.04	0.16
10	硫丹 I	Endosulfan peak 1	959-98-8	0.29	1.16
11	γ-氯丹	Chlordane gamma-trans	5103-74-2	0.05	0.20
12	顺式-九氯	Nonachlor-cis	5103-73-1	0.05	0.20
13	p,p'-滴滴伊	p, p'-DDE	72-55-9	0.06	0.24
14	狄氏剂	Dieldrin	60-57-1	0.34	1.35
15	o,p'-滴滴滴	o, p'-DDD	53-19-0	0.06	0.24
16	异狄氏剂	Endrin	72-20-8	0.31	1.23
17	硫丹 II	Endosulfan peak 2	33213-65-9	0.39	1.56
18	p,p'-滴滴滴	p,p'-DDD	72-54-8	0.06	0.24
19	o,p'-滴滴涕	o,p'-DDT	789-02-6	0.07	0.28
20	反式-九氯	Nonachlor-trans	39765-80-5	0.26	1.06
21	p,p'-滴滴涕	p,p'-DDT	50-29-3	0.06	0.24
22	灭蚁灵	Mirex	2385-85-8	0.04	0.16

附 录 B
(资料性)
方法精密度和准确度

B.1 表B.1 给出方法精密度指标, 表B.2 给出方法准确度指标

表 B.1 方法精密度汇总表

序号	化合物名称	加标水平 ($\mu\text{g/kg}$)	测定结果均值 ($\mu\text{g/kg}$)	实验室内相对标准 偏差范围 (%)	实验室间相对 标准偏差 (%)	重复性限 r ($\mu\text{g/kg}$)	再现性限 R ($\mu\text{g/kg}$)
1	α -六六六	1.00	0.69	4.2~16.8	13.0	0.4	0.5
		8.00	5.55	4.0~10.2	14.4	2.9	3.5
		80.0	43.7	3.7~8.3	4.8	6.7	6.9
2	六氯苯	1.00	0.58	2.9~18.8	17.2	0.4	0.5
		8.00	4.62	3.7~8.4	14.5	2.0	2.9
		80.0	36.6	2.1~9.0	3.4	4.8	5.6
3	β -六六六	1.00	0.81	4.8~9.6	9.9	0.4	0.5
		8.00	6.06	3.3~11.2	13.0	12.8	13.7
		80.0	59.7	3.1~8.7	8.7	5.2	9.1
4	γ -六六六	1.00	0.74	4.4~11.5	10.0	0.4	0.4
		8.00	5.49	3.0~10.8	10.0	12.6	13.0
		80.0	50.2	3.2~7.5	11.5	7.8	9.3
5	δ -六六六	1.00	0.80	3.6~8.3	10.0	0.3	0.4
		8.00	6.11	2.9~13.3	9.5	2.8	3.3
		80.0	57.9	3.8~9.5	11.1	12.2	13.2
6	艾氏剂	1.00	0.69	3.3~17.8	8.7	0.5	0.5
		8.00	5.45	4.6~15.8	11.0	3.1	3.5
		80.0	37.4	3.2~13.5	9.3	9.7	10.2
7	环氧七氯	1.00	0.73	4.8~13.4	11.0	0.5	0.5
		8.00	6.12	4.4~13.0	13.1	3.4	4.1
		80.0	49.8	2.3~6.4	9.0	10.3	11.4
8	α -氯丹	1.00	0.74	3.1~16.9	4.5	0.4	0.6
		8.00	5.81	3.4~13.0	6.2	3.1	4.6
		80.0	54.2	2.8~7.4	9.1	11.2	13.8
9	o,p'-滴滴伊	1.00	0.78	4.5~7.4	12.5	0.3	0.4
		8.00	6.28	3.5~12.6	12.4	3.2	3.9
		80.0	55.2	3.2~5.2	6.2	14.8	17.8
10	硫丹 I	1.00	0.66	9.0~15.8	18.8	0.5	0.7
		8.00	6.44	7.2~16.9	12.0	4.4	4.8
		80.0	38.8	3.8~11.9	18.0	19.7	21.7

表 B.1 方法精密度汇总表(续)

序号	化合物名称	加标水平 (μg/kg)	测定结果均值 (μg/kg)	实验室内相对标准 偏差范围 (%)	实验室间相对 标准偏差 (%)	重复性限 r (μg/kg)	再现性限 R (μg/kg)
11	γ-氯丹	1.00	0.72	6.9~13.6	10.9	0.4	0.4
		8.00	5.94	5.0~14.8	9.4	3.6	3.8
		80.0	58.8	3.1~7.3	15.9	15.5	16.4
12	顺式-九氯	1.00	0.65	6.4~15	12.5	0.4	0.5
		8.00	5.72	3.1~15	13.0	3.4	4.0
		80.0	53.9	2.9~4.5	10.6	13.2	14.7
13	p, p'-滴滴伊	1.00	0.78	4.2~7.4	10.8	0.3	0.4
		8.00	6.63	4.8~12.2	5.6	3.6	4.2
		80.0	55.0	2.6~12.5	11.0	14.9	15.9
14	狄氏剂	1.00	0.76	3.3~15.8	13.7	0.5	0.6
		8.00	6.28	3.0~10.6	6.8	3.3	3.4
		80.0	56.0	2.9~12.3	11.1	13.5	14.9
15	o, p'-滴滴滴	1.00	0.83	2.2~11.6	12.0	0.4	0.5
		8.00	7.08	3.1~12.3	5.6	3.3	3.3
		80.0	58.8	1.9~13.6	8.8	17.1	18.1
16	异狄氏剂	1.00	0.93	7.4~11.4	8.2	0.5	0.5
		8.00	6.61	2.0~11.2	4.7	3.3	4.5
		80.0	72.3	2.9~11.8	4.4	4.3	5.6
17	硫丹 II	1.00	0.67	8.0~22.0	13.2	0.6	0.6
		8.00	7.39	3.7~11.9	12.0	4.2	4.8
		80.0	40.2	2.7~12.6	10.4	14.3	15.7
18	p, p'-滴滴滴	1.00	0.87	2.5~15.3	8.0	0.5	0.5
		8.00	7.00	4.4~13.1	8.4	4.2	4.4
		80.0	60.4	2.1~12.0	9.3	15.8	17.3
19	o, p'-滴滴涕	1.00	0.99	2.1~8.9	9.1	0.4	0.5
		8.00	7.78	2.9~12.0	6.4	3.9	4.0
		80.0	59.3	3.6~12.9	7.2	10.0	12.4
20	反式-九氯	1.00	0.74	3.1~12.6	18.4	0.5	0.6
		8.00	5.99	2.8~12.6	13.4	3.5	4.3
		80.0	52.8	1.8~12.1	15.6	18.7	19.4
21	p, p'-滴滴涕	1.00	0.68	1.7~15.7	10.2	0.4	0.4
		8.00	5.50	2.6~18.0	10.6	3.3	3.6
		80.0	62.6	1.4~13.5	9.6	17.6	18.6
22	灭蚁灵	1.00	0.67	3.1~16	13.2	0.5	0.6
		8.00	5.54	5.0~14.0	11.4	3.7	4.1
		80.0	52.3	1.6~9.6	5.6	7.9	8.4
注：以上数据由六家实验室分别对22种有机氯农药加标浓度为1.00 μg/kg、8.00 μg/kg和80.0 μg/kg的土壤样品进行了6次重复性测定。							

表 B.2 方法准确度汇总表

序号	化合物名称	加标水平 (μg/kg)	加标回收率范围 (%)	加标回收率最终值 (%)
1	α-六六六	1.00	47~81	69±18
		8.00	55~80	70±20
		80.0	51~57	55±6
2	六氯苯	1.00	45~69	58±20
		8.00	46~67	58±18
		80.0	43~48	46±4
3	β-六六六	1.00	71~91	81±16
		8.00	63~88	76±20
		80.0	66~83	75±14
4	γ-六六六	1.00	60~81	71±14
		8.00	59~77	69±14
		80.0	53~70	63±14
5	δ-六六六	1.00	72~90	80±16
		8.00	70~89	77±14
		80.0	63~86	72±16
6	艾氏剂	1.00	57~75	66±12
		8.00	59~80	68±16
		80.0	43~53	47±8
7	环氧七氯	1.00	63~82	73±16
		8.00	67~95	77±20
		80.0	53~69	62±12
8	α-氯丹	1.00	64~89	71±18
		8.00	68~80	73±8
		80.0	58~74	68±12
9	o,p'-滴滴伊	1.00	66~87	75±18
		8.00	68~95	79±20
		80.0	63~74	69±8
10	硫丹 I	1.00	50~76	65±18
		8.00	71~99	81±20
		80.0	43~55	49±10
11	γ-氯丹	1.00	58~74	64±12
		8.00	68~84	74±14
		80.0	56~71	63±10
12	顺式-九氯	1.00	52~82	65±20
		8.00	57~86	72±22
		80.0	55~76	68±16

表 B.2 方法准确度汇总表(续)

序号	化合物名称	加标水平 (μg/kg)	加标回收率范围 (%)	加标回收率最终值 (%)
13	p, p'-滴滴伊	1.00	66~87	74±16
		8.00	76~89	83±10
		80.0	58~76	69±14
14	狄氏剂	1.00	61~87	73±20
		8.00	72~85	79±10
		80.0	59~83	74±16
15	o, p'-滴滴滴	1.00	65~92	83±20
		8.00	80~93	89±10
		80.0	64~82	75±16
16	异狄氏剂	1.00	77~95	85±14
		8.00	77~89	83±8
		80.0	87~98	93±8
17	硫丹 II	1.00	54~76	68±18
		8.00	71~97	87±20
		80.0	44~58	50±10
18	p, p'-滴滴滴	1.00	80~98	89±14
		8.00	73~102	90±22
		80.0	65~85	78±14
19	o, p'-滴滴涕	1.00	89~115	99±18
		8.00	92~108	97±12
		80.0	65~79	72±10
20	反式-九氯	1.00	56~81	72±18
		8.00	63~82	75±16
		80.0	51~74	66±18
21	p, p'-滴滴涕	1.00	51~67	59±12
		8.00	51~69	64±14
		80.0	64~87	78±16
22	灭蚊灵	1.00	52~78	68±18
		8.00	61~86	74±18
		80.0	65~77	73±8
注：以上数据由六家实验室分别对22种有机氯农药加标浓度为1.00 μg/kg、8.00 μg/kg和80.0 μg/kg的样品进行了加标回收测定。				

附录 C

(资料性)

目标化合物多反应离子监测条件

C.1 目标化合物多反应离子监测条件

表 C.1 目标化合物多反应离子监测条件

序号	化合物名称	保留时间 (min)	前级离子 (M/Z)	产物离子(M/Z)	碰撞能量 (eV)	化合物类型
1	蒎-d ₁₀	6.04	164.1	162.1 ^a	15	内标物
			162.1	160.1	20	
			160.1	158.1	20	
2	α -六六六	7.57	218.9	183.0*	5	目标物
			216.9	181.0	5	
			180.9	145.0	15	
3	六氯苯	7.71	283.8	213.9*	15	目标物
			283.8	248.8	30	
			281.8	211.9	30	
4	β -六六六	7.95	218.9	183.1*	5	目标物
			216.9	181.1	5	
			181.0	145.0	15	
5	γ -六六六	8.07	216.9	181.0	5	目标物
			218.9	183.1	5	
			181.0	145.0	15	
6	菲-d ₁₀	8.18	188.2	160.1*	30	内标物
			188.2	136.0	40	
			184.1	156.0	30	
7	δ -六六六	8.42	181.1	145.1*	5	目标物
			217.0	181.1	5	
			219.0	183.1	15	
8	艾氏剂	9.84	262.9	192.9*	35	目标物
			262.9	190.9	35	
			254.9	220.0	20	
9	环氧七氯	10.52	352.8	262.9*	15	目标物
			354.8	264.9	15	
			262.9	193.0	35	

表 C.1 目标化合物多反应离子监测条件 (续)

序号	化合物名称	保留时间 (min)	前级离子 (M/Z)	产物离子(M/Z)	碰撞能量 (eV)	化合物类型
10	α -氯丹	10.93	271.7	236.9*	15	目标物
			372.8	265.8	15	
			374.8	265.8	15	
11	o,p'-滴滴伊	10.98	246.0	176.2*	15	目标物
			248.0	176.2	30	
			317.8	248.0	30	
12	硫丹 I	11.16	194.9	159.0*	5	目标物
			194.9	160.0	5	
			194.9	125.0	20	
13	γ -氯丹	11.19	372.8	265.9*	10	目标物
			372.8	300.9	25	
			271.8	236.9	15	
14	顺式-九氯	11.28	271.8	236.9*	15	目标物
			406.8	299.8	15	
			408.8	301.8	15	
15	p, p'-滴滴伊	11.52	246.1	176.2*	15	目标物
			188.2	136.0	40	
			184.1	156.0	30	
16	狄氏剂	11.61	262.9	193.0*	5	目标物
			277.0	241.0	35	
			262.9	191.0	35	
17	o, p'-滴滴滴	11.68	235.0	165.1*	10	目标物
			235.0	165.1	25	
			199.1	200.1	20	
18	异狄氏剂	12.00	262.8	193.0*	5	目标物
			316.7	280.8	35	
			244.8	173.0	30	
19	硫丹 II	12.15	206.9	172.0*	15	目标物
			194.9	158.9	10	
			194.9	124.9	25	
20	p, p'-滴滴滴	12.26	237.0	165.1*	15	目标物
			237.0	200.1	25	
			165.1	115.0	35	
21	o, p'-滴滴涕	12.33	235.0	165.2*	20	目标物
			235.0	199.1	15	
			237.0	165.2	20	

表 C.1 目标化合物多反应离子监测条件（续）

序号	化合物名称	保留时间 (min)	前级离子 (M/Z)	产物离子(M/Z)	碰撞能量（eV）	化合物类型
22	反式-九氯	12.38	406.8	299.8*	15	目标物
			408.8	299.8	15	
			406.8	108.8	15	
23	p, p'-滴滴涕	12.92	235.0	165.2*	20	目标物
			235.0	199.2	15	
			237.0	165.2	20	
24	蒎-d ₁₂	13.90	240.2	236.2*	35	内标物
			240.2	212.2	30	
			236.1	232.1	40	
25	灭蚊灵	14.75	271.8	236.8*	20	目标物
			236.9	142.9	30	
			236.9	118.9	30	
注：标*为定量离子对。						

