

附件五：

《固体废物 有机氯农药的测定
气相色谱-质谱法》（征求意见稿）
编制说明

《固体废物 有机氯农药的测定 气相色谱-质谱法》编制组

二〇一一年四月

项目名称：固体废物 有机氯农药的测定 气相色谱-质谱法

项目统一编号：1091

承担单位：河南省环境监测中心站

编制组主要成员：徐广华、多克辛、王玲玲、王潇磊、轩月兰、王泰、高燕哺、戎征、谢志广

标准所技术管理负责人：黄翠芳、周羽化

标准处项目负责人：何俊

目 录

1	项目背景	1
1.1	任务来源.....	1
1.2	工作过程.....	1
2	标准制修订的必要性分析	1
2.1	有机氯农药的环境危害.....	1
2.2	相关环保标准和环保工作的需要.....	2
2.3	污染物分析方法的最新进展.....	2
3	国内外相关分析方法研究	2
3.1	主要国家、地区及国际组织相关分析方法研究.....	2
3.2	国内相关分析方法研究.....	3
4	标准制修订的基本原则和技术路线	3
4.1	标准制修订的基本原则.....	3
4.2	标准制修订的技术路线.....	3
5	方法研究报告	4
5.1	方法研究的目标.....	4
5.2	方法原理.....	5
5.3	试剂和材料.....	5
5.4	仪器和设备.....	5
5.5	样品.....	5
5.6	分析步骤.....	13
5.7	结果计算.....	13
5.8	精密度、准确度和检出限.....	13
5.9	质量保证和质量控制.....	19
5.10	注意事项.....	19
6	方法验证	19
6.1	方法验证方案.....	19
6.2	方法验证过程.....	20
7	与开题报告的差异说明	20
8	标准实施建议	20
9	参考文献	20
	附一：方法验证报告	22

《固体废物 有机氯农药的测定 气相色谱-质谱法》

编制说明

1 项目背景

1.1 任务来源

2008年1月,国家环保部(原国家环境保护总局)公布了《关于下达2008年度国家环境保护标准制修订项目计划的通知》(环办函[2008]44)号,向河南省环境监测中心站下达了《固体废物 有机氯农药和多氯联苯的测定 加速溶剂萃取/气相色谱-电子捕获检测器或气相色谱-质谱法》标准制订计划,是《“十一五”期间需要制修订的国家环境保护标准名录》内容之一,项目统一编号为:1091。由河南省环境监测中心站承担该标准的制订工作。

1.2 工作过程

河南省环境监测中心站接到任务通知后,立即成立了标准编制组,完成了任务书和合同的填报。编制组成员迅速开展相关资料和标准的调查工作,包括国内外相关分析方法的调研,查阅相关分析方法文献以及国内外与有机氯农药相关的环境质量标准及污染物排放标准。在广泛阅读、认真研究相关资料的基础上,结合实际工作中遇到的问题和总结的相关经验,制定了工作方案,开展了实验室内有机氯农药萃取、浓缩及净化等内容的方法和条件试验。同时,编写了开题报告和标准草案。

2009年5月在北京组织开题论证,论证委员会通过了该标准的开题论证。提出了具体修改意见和建议:将原方法名称改为《固体废物 有机氯农药的测定 气相色谱-质谱法》;进一步明确目标化合物;实验室间验证重点选用一种净化方法(硅酸镁柱)进行方法全程序验证,验证样品选用实际样品或有证标准物质。开题论证之后,编制人员进一步对净化方法进行了研究并开展了实验室方法性能的验证。在此基础上组织了5家实验室进行验证,首先就本标准方法内容进行了培训和讲解,并提出了验证的要求,由于本标准方法没有明确规定提取方法,因此验证时规定了提取使用自动索氏提取和加压流体提取两种方法,净化采用硅酸镁柱净化。编制组对五家实验室的验证数据进行了统计,编写完成了本标准方法的验证报告。

2010年12月,标准所组织专家对包括本标准方法在内的我站承担的8个土壤和沉积物、固体废物的标准文本和编制说明及研究工作进行了研讨,进一步明确了方法的适用范围和部分技术问题。之后编制单位在标准所项目负责人协助下对标准文本和编制说明进行了认真修改,完成了本方法的征求意见稿。

2 标准制修订的必要性分析

2.1 有机氯农药的环境危害

(1) 污染物项目的基本理化性质

有机氯农药是第一代农药,是一类对环境构成严重威胁的人工合成环境激素,主要分为以苯为原料和以环戊二烯为原料的两大类。以苯为原料的有机氯农药是使用最早、应用最广的杀虫剂,包括六六六、滴滴涕及其类似物,如六氯苯、林丹、杀螨剂(如三氯杀螨砜、三氯杀螨醇、杀螨酯)和杀菌剂(如五氯硝基苯、百菌清、稻丰宁)等。以环戊二烯为原料的有机氯农药包括作为杀虫剂的氯丹、七氯、艾氏剂、狄氏剂、异狄氏剂、硫丹、碳氯特灵等。此外,以松节油为原料的萜烯类杀虫剂毒杀芬和以萜烯为原料的冰片基氯也属于有机氯农

药。

有机氯农药蒸气压低，挥发性小，使用后消失缓慢；脂溶性强，水中溶解度大多低于 1ppm；氯苯架构稳定，不易为体内酶降解，在生物体内消失缓慢；土壤微生物作用的产物，也像亲体一样存在着残留毒性，如 DDT 经还原生成 DDD，经脱氯化氢后生成 DDE；有些有机氯农药，如 DDT 能悬浮于水面，可随水分子一起蒸发。

(2) 污染物项目的环境危害

环境中有机氯农药，通过生物富集和食物链作用，危害生物。对人的急性毒性主要是刺激神经中枢，慢性中毒表现为食欲不振，体重减轻，有时也可产生小脑失调、造血器官障碍等。有的有机氯农药对实验动物有致癌性。有机氯农药虽禁用 20 多年，农药残留亦不断下降，但近年来，国内外仍有报道土壤中有 OCPs 检出。水体、沉积物、蔬果及人体中也不同程度检出了有机氯农药，且检出量为人乳>动物性食品>土壤>植物性食品>水体和沉积物。

2.2 相关环保标准和环保工作的需要

目前国内土壤中环境质量标准与污染物排放（控制）标准对污染物项目监测要求，具体情况见表 1。

表 1 环境质量标准/污染物排放标准对污染物项目监测要求

环境质量标准/污染物排放标准	污染物浓度限值	分析方法
固体废物		
《危险废物鉴别标准 浸出毒性鉴别》(GB5085.3-2007)	六六六: $\leq 0.5\text{mg/l}$	GB5085.3-2007 附录 H 气相色谱法
	滴滴涕: $\leq 0.1\text{mg/l}$	
《危险废物鉴别标准 毒性物质含量鉴别》(GB 5085.6-2007)	任何一种含量 $\geq 50\text{mg/kg}$	

2.3 污染物分析方法的最新进展

有机氯农药的前处理方法目前有索氏提取、自动索氏提取、超声提取、微波萃取、加速溶剂萃取、超临界流体提取等方法。

有机氯农药的检测可使用气相色谱法和气相色谱/质谱法。气相色谱配备电子捕获检测器是最常用的方法，其特点是检出限低，选择性强；气相色谱/质谱法具有定性准确、抗干扰强的特点，成为有机氯农药分析的重要手段。

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

目前，发达国家农药类的检测方法 GC-MS 较多，例如美国 EPA《水和污水监测分析方法》在 6000 方法系列中规定 GC 法外，还规定了 GC/MS 测定 566 种农药及其他有机污染物，EPA8000 系列中 8081B 规定了固体/半固体等样品中有机氯农药，8270C 可以用 GC/MS 法测定有机氯农药等。

1999 年日本工业标准 (JIS) 中的环境监测方法除 GC 法外，主要使用 GC-MS 法。

ISO 测定有机氯农药的标准方法主要有两个，一个是 ISO6468: 1996 (E) 是用液液萃取/GC-ECD 测定水中有机氯农药；一个是 ISO10382: 2002 (E) 使用 GC-ECD 测定土壤中 17 种有机氯农药的方法。因此，使用 GC 和 GC/MS 多种方法是有机氯农药检测方法的发展

趋势。没有固体废物的专用方法。

其他国家和地区未见有类似的有机氯农药的标准分析方法。

3.2 国内相关分析方法研究

我国农药类的标准分析方法以 GC 法为主，如：GB7492-87 中规定了水质用石油醚萃取进行前处理，GC-ECD 法测定六六六和滴滴涕等有机氯农药；GB/T14550-1993 规定了 GC-ECD 测定土壤中八种有机氯农药的方法。方法适用范围有限，样品前处理技术仅介绍了索氏提取方法和硫酸净化方法。目前国内还没有有关固体废物的有机氯农药标准分析方法。

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

根据目前国内环境质量标准和管理工作的需要以及已经具备研制标准方法的条件，经开题报告会确定验证目标物范围，分别为六六六、艾氏剂、七氯、 α -氯丹、 γ -氯丹、环氧七氯、硫丹 I、硫丹 II、狄氏剂、异狄氏剂、硫丹硫酸酯、异狄氏醛、4,4'-DDD、4,4'-DDD、4,4'-DDD、甲氧滴滴涕、异狄氏酮、灭蚁灵等有机氯农药。其他有机氯农药经验证后也可使用本方法。

本方法制修订过程中严格遵守 HT/J168-2004《环境监测分析方法标准制定技术导则》。以下为本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) 方法准确可靠，满足各项方法特性指标的要求
- (3) 方法具有普遍适用性，易于推广使用

4.2 标准制修订的技术路线

(1) 标准的适用范围

本方法选取六六六、艾氏剂、七氯、 α -氯丹、 β -氯丹、环氧七氯、硫丹 I、硫丹 II、狄氏剂、异狄氏剂、硫丹硫酸酯、异狄氏醛、4,4'-DDD、4,4'-DDD、4,4'-DDD、甲氧滴滴涕、异狄氏酮、六氯苯、灭蚁灵等有机氯农药做为目标物验证。

本标准适用于气相色谱/质谱 (GC/MS) 定性、定量分析固体废物中的有机氯农药化合物，提取技术不限定，推荐使用索氏提取、加压流体萃取、自动索氏提取等，净化方法推荐了硫酸磺化、硅酸镁净化和凝胶色谱净化。本方法选定常用的二十种有机氯农药和六氯苯、灭蚁灵等目标物进行方法性能试验，其他有机氯农药或其它净化方法经验证亦可使用此方法。

该方法中推荐了 GC/MS 仪器分析条件，其中程序升温等仪器条件并不是唯一的，其他仪器条件能达到所需要分析目的均可使用。

(2) 介绍标准的主要技术内容。

本标准对样品的采集、保存、制备，分析中使用的试剂、仪器，样品提取、净化及分析的参数、计算方法，质量保证与质量控制进行详细说明。

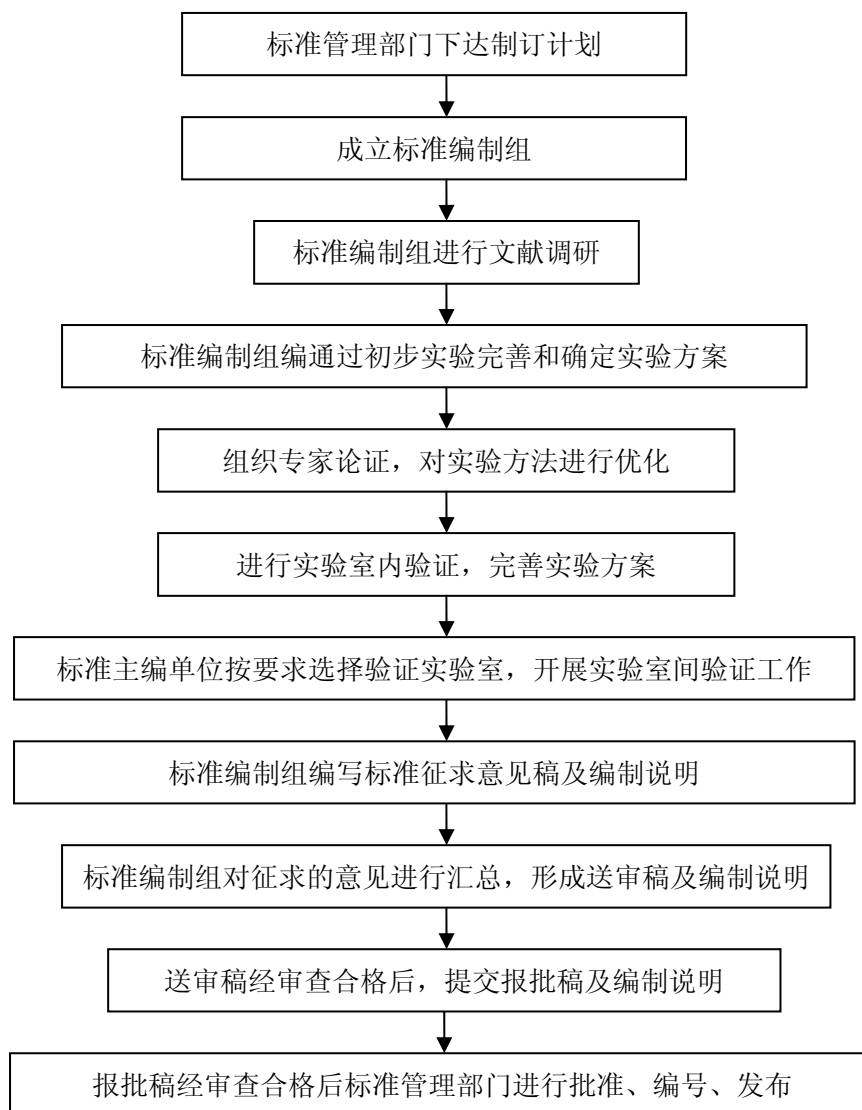


图 1 本标准制订的技术路线图

5 方法研究报告

5.1 方法研究的目标

(1) 研究一种适合定性、定量检测固体废物中有机氯农药的气相色谱/质谱法。

(2) 研究方法的关键技术要点，编制内容完整、易于实行的标准方法文本，实现气相色谱/质谱法定性、定量分析有机氯农药技术优势，适应环境监测需要。方法的适用范围列出了六六六、艾氏剂、七氯、环氧七氯、硫丹 I、硫丹 II、狄氏剂、异狄氏剂、硫丹硫酸酯、异狄氏剂醛、4,4'-DDE、4,4'-DDD、4,4'-DDT、甲氧滴滴涕、六氯苯、灭蚁灵等有机氯农药，方法验证上述目标物为重点。

(3) 由于固体废物有机物分析的复杂性，本标准方法不规定前处理方式，提取推荐使用索氏提取、加压流体萃取等方法，净化推荐针对不同目标物使用不同的技术，方法设计的目的在于和其他在研及即将设立的标准方法形成一个灵活使用的提取、净化、分析方法框架，增加方法的适用范围和兼容性。因此，不同前处理方式将直接影响本方法的性能，包括检出

限、准确度等。根据开题论证，方法将有侧重的选择几种前处理方式进行实验室间验证，实验室间验证采用加压流体萃取、自动索氏提取一两种技术，净化统一采用硅酸镁柱净化。

(4) 本标准方法根据 HJ168 对环境标准方法研制要求及实验室实际应用情况而编制，文本中净化部分、DFTPP 调谐参考了美国 EPA 有关标准。

5.2 方法原理

固体废物中有机氯农药 (Organic chlorine Pesticides 简称 OCPs) 采用适合的萃取方法 (索氏提取、加压流体萃取等) 提取，提取液用硅酸镁 (弗罗里硅土) 柱或 GPC (凝胶色谱) 等不同净化方法去除干扰物，浓缩后加入内标进气相色谱/质谱 (GC/MS) 定性、定量分析。

5.3 试剂和材料

列出了本标准使用到的所有标准物质及有机溶剂。

推荐了标准配置方法，列出了可以做为有机氯农药分析的内标和替代物的名单。在方法性能验证和实验室间验证试验中选取的是 20 种有机氯农药混标和灭蚁灵、六氯苯。

5.4 仪器和设备

在这部分内容中，给出了本标准直接涉及的必要仪器设备，气相色谱质谱仪、浓缩仪、净化设备、色谱柱等。由于样品的提取不包含在本方法操作范围内，因此不再列出提取设备。

5.5 样品

5.5.1 采集与保存

参照 HJ/T20 中有关要求采集有代表性的固体废物样品。HJ/T 20 中给出了固体废物一般性保存原则，没有具体要求，方法文本中参考 HJ/T166 详细说明了对样品保存的要求：样品的保存保存在事先清洗洁净，并用有机溶剂处理不存在干扰物的磨口棕色玻璃瓶中。运输过程中应密封避光、冷藏保存，途中避免干扰引入或样品的破坏，尽快运回实验室进行分析。如暂不能分析应在 4℃ 以下冷藏保存，有机氯农药归为半挥发性有机物，故参照 HJ/T166，样品保存时间定为 10d。

5.5.2 试样的制备

HJ/T20 中给出了固体废物和半固态废物制备的步骤和方法，但没有对样品水分的去除提出具体做法，因此方法文本中根据目标物的特点，对样品的脱水提出了要求。特别指出容易降解和挥发的有机氯农药如异狄氏剂和六六六等目标物，应采取冻干或掺加硅藻土的办法。

5.5.3 试样的萃取

将制备好的样品使用索氏提取、自动索氏提取、加压流体萃取和超声等适合的方法进行提取。有机氯农药提取选择正己烷-/丙酮 (1: 1) 或二氯甲烷-丙酮 (1: 1) 做为萃取溶剂。

制备的样品量根据方法及样品的情况而定，制备的样品量根据其有机碳含量及萃取方法而定，一般需要称量 20 克左右的样品，有机污染较重或有机碳含量较高的固体废物样品应适当减少样品量。

做为一个完整的有机物方法，不能没有提取步骤，提取方法已经做为独立方法在研，本标准在此仅提出几种供选择的提取技术，并对样品量有一个建议，但不排斥根据具体情况选择适当的样品量。这里不再列出不同提取技术效果比较结论。

关于提取溶剂的选择，美国环保标准方法 EPA8081 中提取溶剂为正己烷/丙酮 (1: 1) 或二氯甲烷/丙酮 (1: 1)，EPA3545 加压流体萃取法中有机氯取溶剂也为正己烷/丙酮 (1: 1) 或二氯甲烷/丙酮 (1: 1)，我国标准 GB/T14550-93 中使用的萃取溶剂为石油醚/丙酮 (1:

1), 综合文献, 本标准方法推荐使用萃取溶剂为正己烷/丙酮 (1: 1) 或二氯甲烷/丙酮 (1: 1), 其他萃取溶剂经验证也可使用。

5.5.4 萃取液过滤, 浓缩

目前浓缩技术主要有 KD 浓缩、氮气常压浓缩、负压旋转蒸发浓缩、负压平行震荡浓缩和负压结合氮吹浓缩等多种方式。原理分加热溶剂蒸发和加热减压加速溶剂蒸发, 每种浓缩技术浓缩效果不尽相同, 且每种方式参数的设置和操作细节均会对较易挥发的化合物带来损失。因此本方法在这部分仅提出了对浓缩的操作要点和注意事项。

方法验证过程中对各种浓缩方法的回收率进行了试验。结论是, 浓缩过程的损失有三个方面, 一是随着有机溶剂挥发、二是在浓缩过程中随着有机溶剂的挥发减少过程粘附在器壁上, 三是过大气流引起化合物溅出损失, 因此操作细节较为重要。有机氯农药中较易挥发的六六六会因损失, 其他有机氯农药等不易挥发的化合物损失主要是粘附, 因此文本中对不同的浓缩方式提出了操作注意要点, 例如氮吹, 一是气流要小不能在溶剂表面形成漩涡, 二是氮吹过程要不断清洗容器壁。操作适当、条件适当, 大部分有机氯农药在各种浓缩方式中的损失应可控制在 15%~5%以内。表 2 列出了三种浓缩方式对有机氯农药的回收率比较。

表 2 部分有机氯农药不同浓缩方式结果

序号	化合物名称	负压平行震荡浓缩 (水浴 45°C、真空 450Pa)		氮吹 (水浴 45°C, 低流量氮吹)		旋转蒸发结合氮吹 (水浴 45°C)	
		Ar* (%)	Ar* (%)	Ar* (%)	Ar* (%)	Rr* (%)	Ar* (%)
1	α-六六六	88~98	93	80~95	88	85~102	95
2	γ-六六六	90~98	96	78~92	85	82~98	93
3	β-六六六	87~95	93	82~92	85	85~100	93
4	δ-六六六	86~101	95	85~98	91	85~92	87
5	七氯	90~103	97	87~98	93	85~96	94
6	艾氏剂	88~112	98	94~105	97	87~103	101
7	环氧七氯	92~102	92	90~103	94	86~107	92
8	γ-氯丹	85~103	93	92~105	96	77~95	81
9	α-硫丹	87~98	92	85~96	90	88~97	92
10	α-氯丹	94~105	98	75~95	84	79~92	87
11	狄氏剂	82~96	89	85~98	91	88~98	93
12	4, 4' -DDE	91~105	96	80~100	87	77~102	86
13	异狄氏剂	93~98	95	83~87	85	82~96	89
14	β-硫丹	95~102	98	82~95	89	89~110	97
15	4, 4' -DDD	95~103	98	83~94	88	77~96	85
16	异狄氏剂醛	84~105	92	79~95	86	81~98	88
17	硫丹硫酸酯	96~106	100	83~96	90	87~96	92
18	4, 4' -DDT	95~116	103	82~98	88	79~99	88
19	异狄氏酮	97~110	102	91~96	93	92~97	95
20	甲氧滴滴涕	90~99	95	89~96	92	93~102	97
21	灭蚁灵	93~100	96	85~102	92	86~100	92
22	六氯苯	89~100	94	82~99	89	85~97	90

注*: Rr 回收率范围, Ar 回收率均值 (%), 4 个平行样。

5.5.4.1 净化

关于有机氯农药的净化主要有：硫酸磺化、硅酸镁柱净化、硅胶净化和 GPC 净化等方法。我国标准 GB/T14550-93 中使用的是硫酸磺化法，美国环保局标准 EPA8081 推荐净化方法有 GPC、硅胶和硅酸镁方法。美国环保局标准 EPA3620 有机氯农药推荐了 GPC(EPA3640)、脱硫（EPA3660）和硅酸镁（EPA3620）三种净化方案。本方法给出了硫酸磺化、硅酸镁柱净化（层析柱和固相萃取商品柱）和凝胶色谱净化 GPC（EPA3640）及脱硫（沉积物必须）。

编制组对有机氯农药的净化方面积累了一定经验和验证数据。固体废物千差万别，有些有机质含量很高，如污泥；有些含有大量脂肪类物质，如油渣等非常难提取和净化；而有的含有很少的有机质，如灰渣等，企业经过灼烧处理的固体废物一般含有的有机质也较少。那些含有较多有机质的固体废物一定要经过净化，而灼烧过的固体废物一般不需要净化。因此，并不是所有的固体废物提取物都需要净化。污染较重的需要吸附容量较大的玻璃层析柱，但耗费溶剂相对较多，硅酸镁柱净化还能分离有机氯农药和多氯联苯。GPC 净化可脱除大分子干扰物，但不能分离 PCB，试剂消耗较大。硫酸净化可以较为彻底降解有机物干扰除去色素，缺点是会破坏狄氏剂、异狄氏剂、异狄氏酮。

5.5.4.2 硫酸净化

提供了浓缩和不浓缩加硫酸两种方法，浓缩提取液后加入硫酸为 1:1；不浓缩直接加硫酸净化的操作方法参照了 GB/T14550-93《土壤质量 六六六和滴滴涕的测定 气相色谱法》。

硫酸净化效果的验证：同时取 5 份同一黄色提取浓缩液 2ml，按照本标准方法提供的方法加入 5ml 硫酸溶液（1+1），洗涤一次基本无色，中和后取出有机相，再用正己烷洗涤硫酸相分离出有机相合并，用无水硫酸钠溶液中中和，并过无水硫酸钠脱水后浓缩至 1ml，分析结果显示，狄氏剂回收率为 0、异狄氏剂和异狄氏剂醛净化浓缩回收率低于 50%，其它目标有机氯农药的净化浓缩回收率 70%~120%。结果见表 5

5.5.4.3 硅酸镁柱净化

5.5.4.3.1 硅酸镁层析柱

参照了美国环保局标准方法 EPA3620 中有机氯农药的净化操作方法，并对方法进行了验证。验证结果基本和 EPA3620 一致。表 3 列出了所用方法对各目标化合物净化回收率，图 2 和图 3 为标准采用方法中不同淋洗液对不同目标物的淋洗曲线。

表 3 硅酸镁填充柱不同阶段洗脱组分

序号	化合物名称	洗脱液 1	洗脱液 2	洗脱液 3
1	α-六六六	95.2%		
2	六氯苯	107.3%		
3	β-六六六	111.3%		
4	γ-六六六	105.5%		
5	δ-六六六	122.6%		
6	七氯	107.9%		
7	艾氏剂	109.5%		
8	环氧化七氯	105.6%		
9	α-氯丹	113.8%		

10	α -硫丹	114.5%		
11	γ -氯丹	108.4%		
12	狄氏剂	118.3%		
13	p,p'-DDE	104.4%		
14	异狄氏剂	123.8%		
15	β -硫丹	7.4%	60.9%	7.2%
16	p,p'-DDD	120.5%		
17	硫酸盐硫丹	5.8%	33.6%	40.0%
18	异狄氏剂醛	2.0%	31.2%	78.4%
19	o,p'-DDT	111.8%		
20	异狄氏剂酮	11.0%	79.1%	7.1%
21	p,p'-DDT	117.4%		
22	甲氧滴滴涕	121.8%		
23	灭蚁灵	99.8%		

洗脱液组分

洗脱液 1: 200 mL 乙醚: 正己烷混合液 (体积比 6: 94 1: 9)

洗脱液 2: 200 mL 乙醚: 正己烷混合液 (体积比 15: 85)

洗脱液 3: 200 mL 乙醚: 正己烷混合液 (体积比 1: 1)

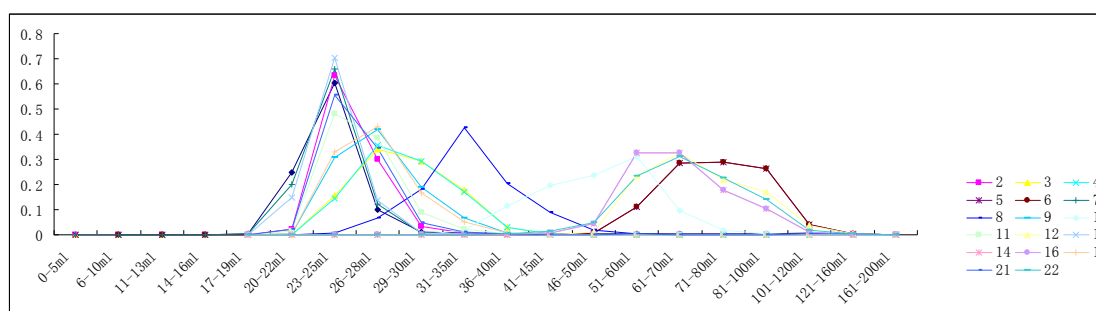


图 2 20 克硅酸镁层析柱洗脱液 1 对 18 项目标物的淋洗曲线

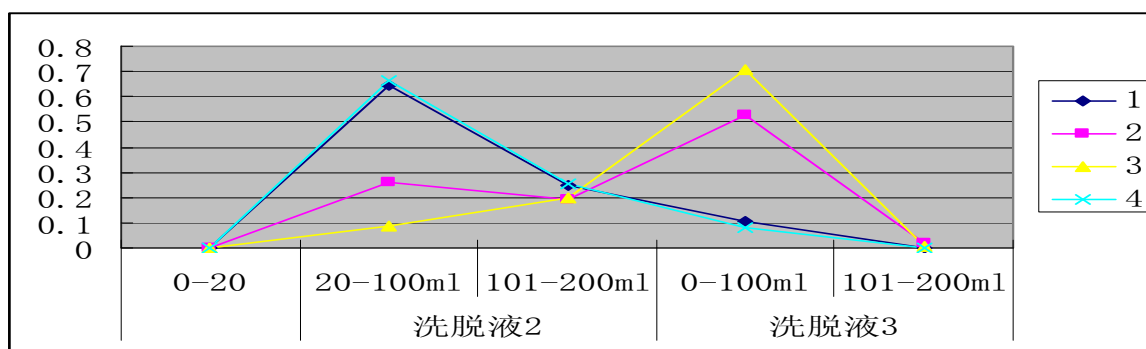


图 3 20 克硅酸镁层析柱洗脱液 2 和洗脱液 3 对其余四种化合物的淋洗曲线

5.5.4.3.2 硅酸镁固相萃取柱

编制组尝试了用不同溶剂组合和不同体积对加了标的浅黄色低干扰提取液进行净化, 结果, 无论是二氯甲烷或正己烷溶液均不能安全将目标物洗脱, 丙酮/正己烷或丙酮/二氯甲烷均能有效将全部目标物洗脱, 且消耗溶剂量较少。最终采用了美国环保局标准方法 EPA3620 中有机氯农药的固相萃取柱净化操作方法, 采用丙酮/正己烷(10/90, v/v)淋洗。通过淋洗曲线的绘制表明, 大部分目标物均在 5ml 左右被洗脱出来, 少量目标物在 6-9ml 淋洗完全。图 4 例出了固相萃取柱对部分目标物的淋洗曲线。

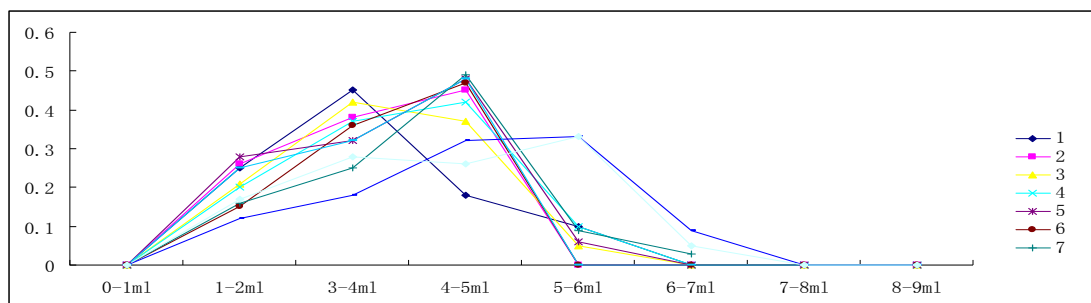


图 4 部分有机氯农药在 1 克固相萃取柱上用丙酮/正己烷(10/90, v/v)淋洗曲线

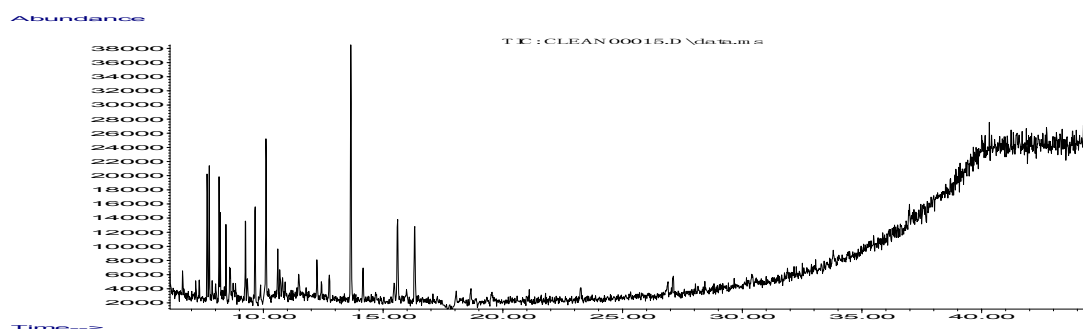


图 5 9ml 淋洗后继续淋洗 2ml 浓缩至 1ml 总离子流图（没有目标物）

5.5.4.3.3 GPC 净化

目前商品化的凝胶色谱净化设备已在国内实验室有一定的应用, 自动化减少了手工操作带来的不稳定, 有一定的优势, 故本标准将 GPC 做为一种推荐使用的净化方法, 给出了校准要求和注意事项。

5.5.4.4 几种净化方法的比较

编制组分别用实际样品萃取液加入 5 μ g 标准物做为试验样品进行硫酸磺化、硅酸镁净化柱和凝胶色谱净化 (GPC) 效果比较, 结果见表 4。对于一般污染情况的固体废物提取液, 硅酸镁固相萃取小柱净化回收率和精密度可以达到和 GPC 相当的效果, 硫酸磺化手工操作可能带来较大差异, 也会破坏狄氏剂等化合物。从谱图 (图) 观察, 在合适的收集条件下, GPC 对干扰去除的效果最为明显, 基线平稳度好与层析柱、固相柱和硫酸。硅酸镁层析柱净化效果好于固相萃取柱, 原因是前者较后者填料量更多增加了吸附能力, 10cm 以上的长度保证了目标物和干扰物的分离。故方法对固相萃取柱提出的使用条件是干扰较少, 初步判断可观察提取液的颜色为浅黄色至黄色时。高有机质含量的固体废物首选净化方法为硅酸镁玻璃层析柱。

表 4 三种净化方法回收率比较

序号	化合物名称	硅酸镁固相萃取柱		硫酸磺化		凝胶色谱柱	
		回收率	峰数	回收率	峰数	回收率	峰数
1	α -六六六	90~96	3	74~88	8	90~97	4
2	六氯苯	80~97	8	78~89	9	88~94	3
3	β -六六六	89~92	4	77~91	9	78~90	9
4	γ -六六六	92~98	3	75~90	10	75~103	15
5	δ -六六六	82~98	6	95~115	6	78~100	12
6	七氯	82~97	9	78~88	7	80~96	5
7	艾氏剂	92~101	4	75~87	8	85~96	4
8	环氧化七氯	82~95	6	71~87	10	80~90	4
9	α -氯丹	92~102	7	75~94	10	88~95	3
10	α -硫丹	95~101	6	78~85	6	86~98	6
11	γ -氯丹	96~103	8	72~89	7	86~97	6
12	狄氏剂	91~102	9	ND	/	86~98	6
13	p,p'-DDE	91~115	7	56~78	23	89~95	4
14	异狄氏剂	89~101	7	35~60	28	88~98	5
15	β -硫丹	95~106	7	76~95	12	86~97	5
16	p,p'-DDD	100~107	7	87~111	26	85~95	5
17	硫酸盐硫丹	75~99	8	82~105	3	85~96	6
18	异狄氏剂醛	89~102	7	27~29	16	85~106	12
19	o,p'-DDT	107~125	4	95~119	15	82~95	6
20	异狄氏剂酮	94~119	9	78~85	8	95~103	10
21	p,p'-DDT	85~95	9	74~88	9	90~97	3
22	甲氧滴滴涕	86~97	9	78~89	8	88~94	4
23	灭蚁灵	86~98	12	83~95	10	90~96	3

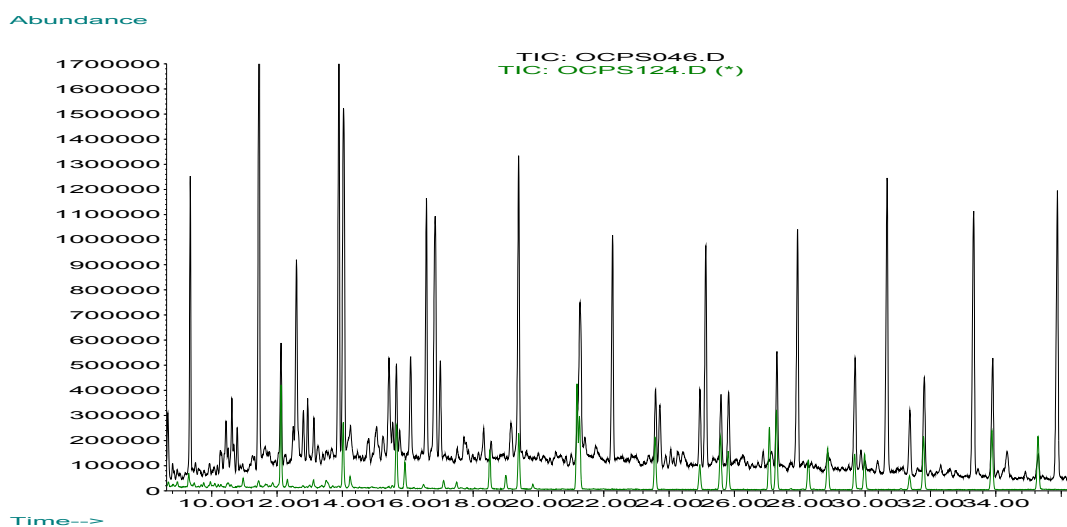


图 6 GPC 和硫酸磺化净化效果谱图比较

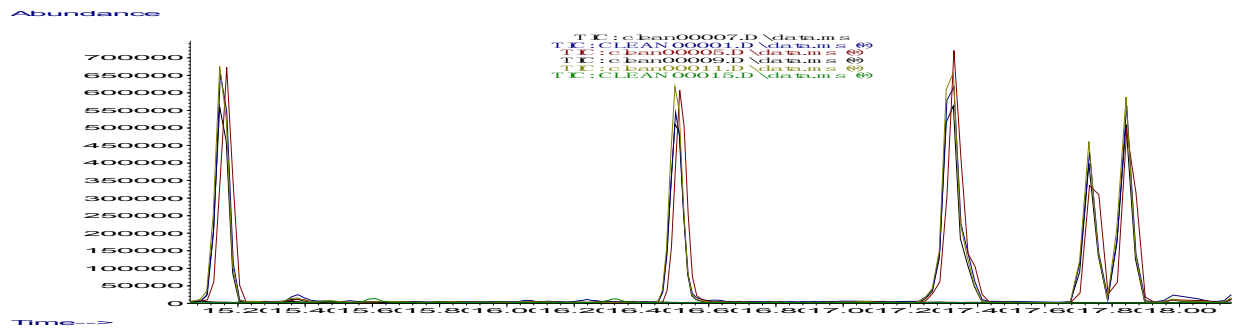


图7 硅酸镁固相萃取柱净化基质加 5 μ g 标准物多次平行样叠加图

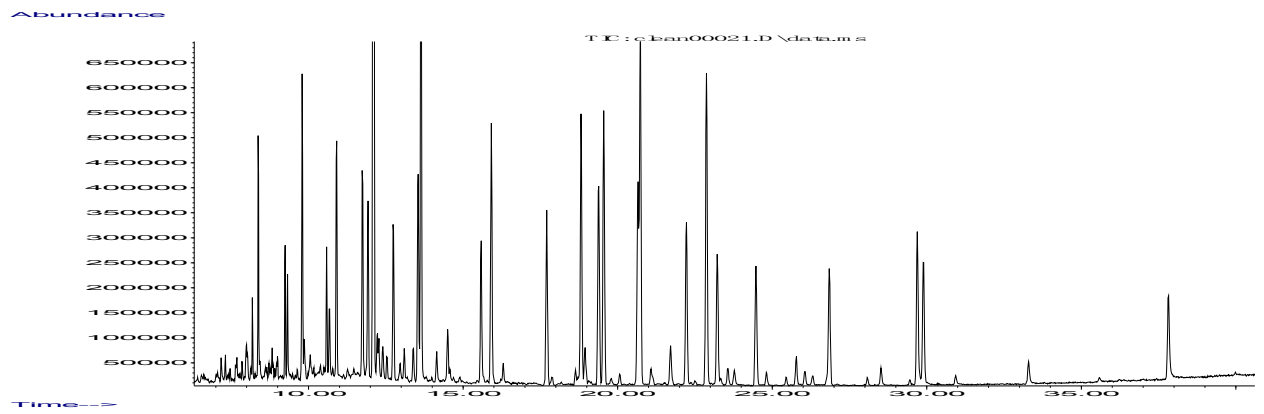


图8 硅酸镁固相萃取柱净化基质加 5 μ g 标准物效果图 (少量烃类集中在前端)

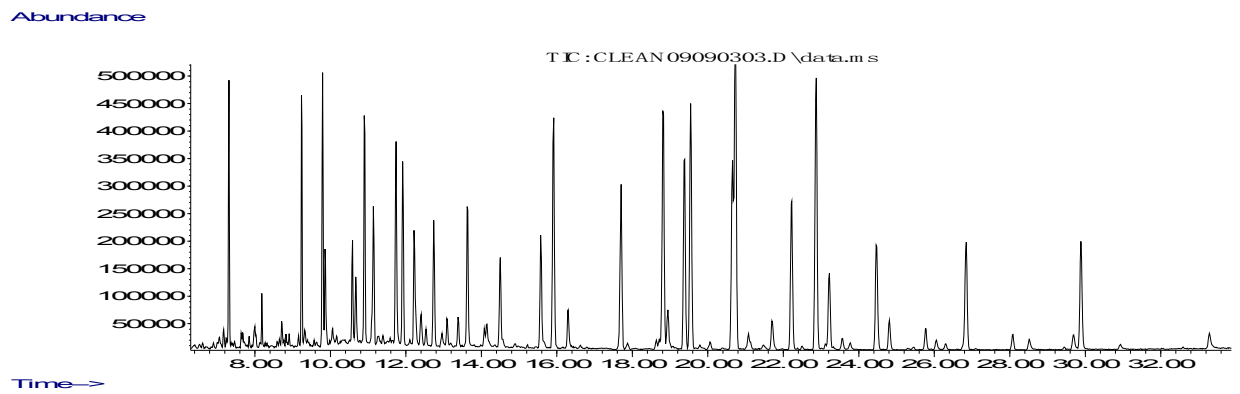


图9 硅酸镁玻璃层析柱净化基质加 5 μ g 标准物效果图 (较小柱干扰更少)

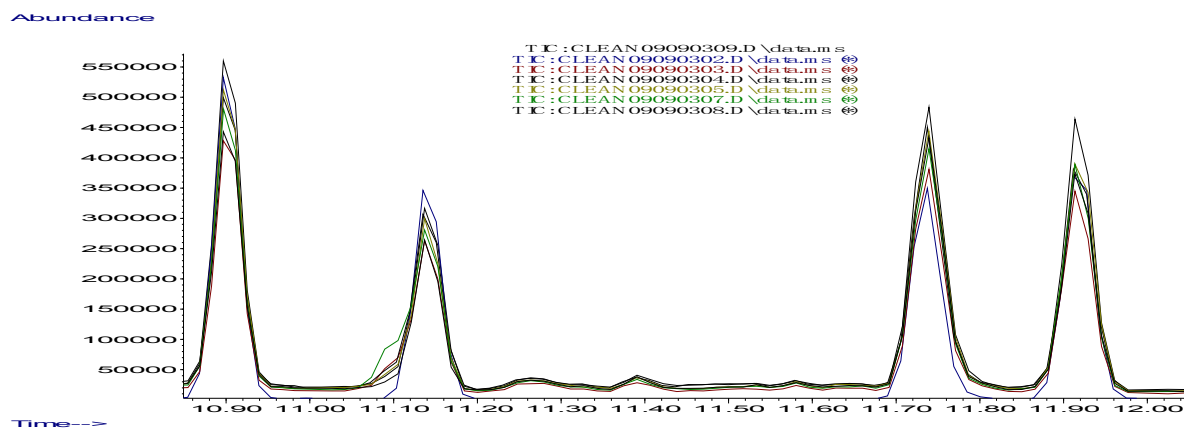


图 10 硅酸镁玻璃层析柱净化基质加 5 μg 标准物效果图 (较小柱干扰更少)

上述试验包括净化和浓缩两个步骤, GPC 为全进样模式, 硫酸洗涤一次。各做 5 个平行样。

5.5.5 脱硫

污泥等固体废物提取物中含有不同大小的硫环, 硫在各种有机溶剂中的溶解度与有机氯和有机磷农药非常相似。因此会贯穿整个提取和净化过程, 硫酸磺化和硅酸镁柱净化不能消除硫的干扰, 硫会随着目标物一起被洗脱。本标准方法参考了美国环保局标准方法 EPA3660, 选择了铜粉除硫方法并进行了方法验证。

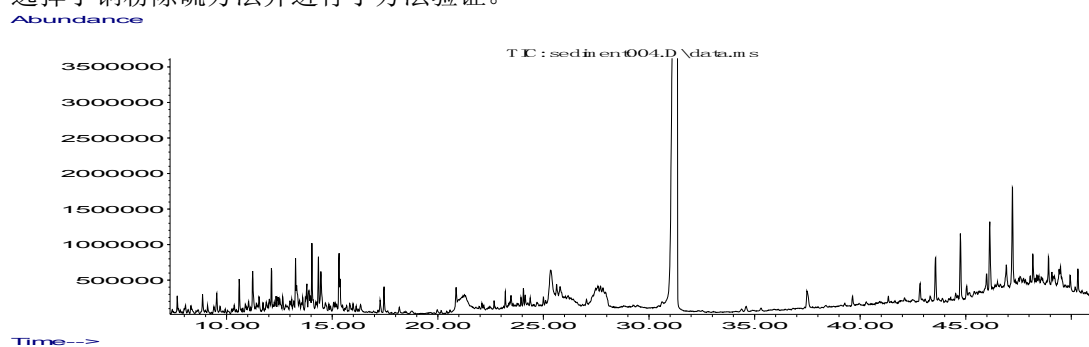


图 11 没有脱硫前的沉积物提取液的 TIC 谱图 (图中最大的峰为 8 硫环)

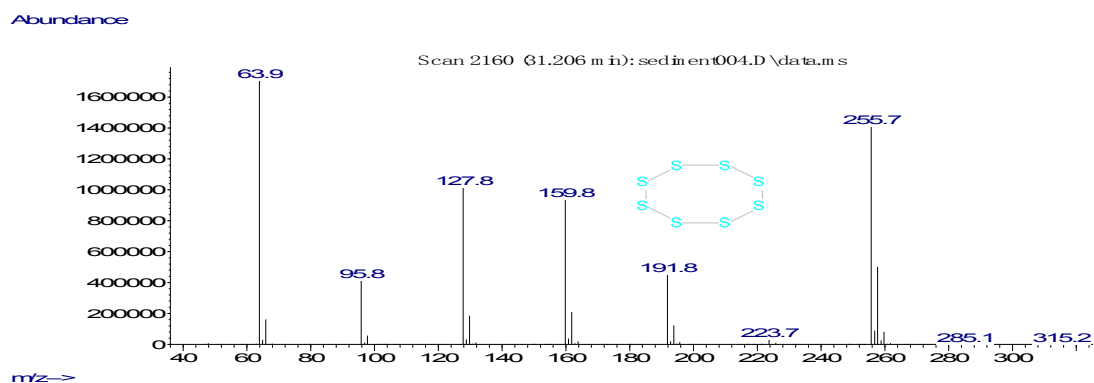


图 12 图 11 中 8 硫环的质谱图

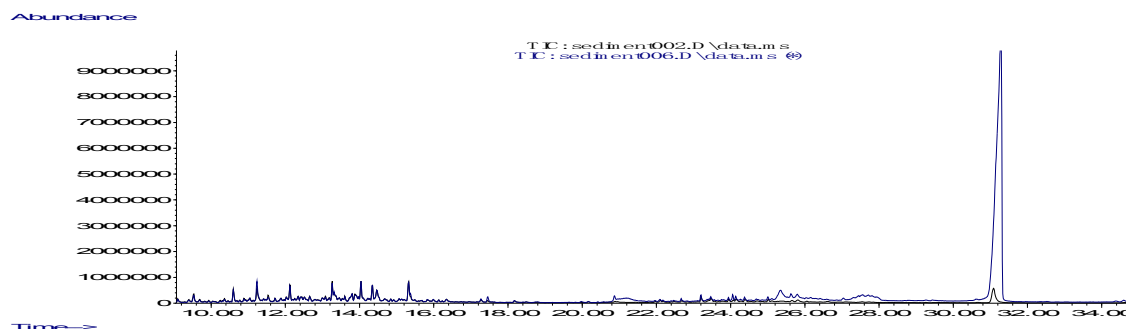


图 13 铜粉净化前后硫环的峰面积响应比较

5.6 分析步骤

在这一部分内容中，给出了标准系列配置方法、推荐气相色谱和质谱分析条件。根据有机氯农药质谱碎片的质量数分布。扫描质量范围定为（45--450 amu）。

推荐色谱柱：60m×0.25mm×1.4μm（6%腈丙苯基、94%二甲基聚硅氧烷固定液）DB-624 毛细柱。

标准给出了定性、定量的要求和方法。

校准曲线的制备

四极杆质谱电离源分析有机氯农药，全扫描（scan）模式下仪器的最低检出限应在 0.1ng 左右，选择离子模式 SIM 会更低。一般曲线最低点应为目标化合物检出限浓度的 2 倍 ~ 10 倍，本方法推荐标准配置系列从 0.5ng 开始。配置校准曲线的范围不是一个不可变得指标，实验室可以根据所测污染物可能的浓度范围来设置。

结果计算

本标准方法给出了内标法定量固体废物和固体废物浸出液中目标化合物的有关计算公式。实际应用中这些计算往往是通过仪器自动完成的。

5.7 精密度、准确度和检出限

5.8.1 精密度

参考 HJ168 的有关规定，本方法选择干净的砂子做为样品空白，选择低、中、高三个浓度加标试验，每个浓度做 6 个平行样，并统计其相对标准偏差，做为室内精密度。这种验证数据在土壤方法中已经获得（0.2μg/g 为 6%~16%，1.0μg/g 为 9%~23%）。

为进一步验证不同固体废物基质对方法性能的影响，选择了城市污水处理厂污泥和电厂灰渣两种基质，精密度和检出限将两种样品先提取除去干扰物质，再加标进行精密度和检出限试验。表 5、表 6 和表 7 列出了空白砂、空白污泥和灰渣加目标有机氯农药的精密度数据，从结果上看，三种空白加标试验的精密度为 0.2μg/g，砂子 2%~26%、污泥 5%~23%、灰渣 2%~28%；0.5μg/g，砂子 6%~16%、污泥 3%~18%、灰渣 2%~17%；1.0μg/g，砂子 8%~23%、污泥 6%~25%、灰渣 9%~22%；没有表现出一致的规律，总之，剔除个别离群值后，精密度在 30%内。

表 5 空白砂子加入有机氯农药精密度数据

化合物名称	0.2 $\mu\text{g/g}$		0.5 $\mu\text{g/g}$		1.0 $\mu\text{g/g}$	
	平均值	RSD (%)	平均值	RSD (%)	平均值 ($\mu\text{g/kg}$)	RSD (%)
四氯间二甲苯 (替代物)	0.16	4	0.50	7	0.60	13
α -六六六	0.19	6	0.51	10	0.62	13
六氯苯	0.17	2	0.51	8	0.61	8
β -六六六	0.20	6	0.51	7	0.65	10
γ -六六六	0.14	20	0.50	13	0.63	9
δ -六六六	0.16	14	0.52	8	0.71	13
七氯	0.14	15	0.55	7	0.72	13
艾氏剂	0.16	11	0.50	7	0.74	11
环氧化七氯	0.17	17	0.55	8	0.68	23
α -氯丹	0.19	6	0.51	7	0.74	17
α -硫丹	0.17	18	0.50	8	0.72	16
γ -氯丹	0.19	6	0.51	7	0.74	17
狄氏剂	0.20	6	0.50	9	0.73	18
p,p'-DDE	0.18	5	0.51	7	0.77	17
异狄氏剂	0.19	11	0.70	8	0.96	13
β -硫丹	0.17	14	0.50	7	0.75	14
o,p'-DDT	0.22	9	0.58	7	0.72	21
p,p'-DDD	0.22	13	0.51	8	0.60	15
异狄氏剂醛	0.14	22	0.41	14	0.78	18
硫酸盐硫丹	0.22	26	0.55	16	0.64	12
p,p'-DDT	0.25	12	0.61	6	0.82	17
异狄氏剂酮	0.22	8	0.50	9	0.73	22
甲氧滴滴涕	0.31	11	0.64	6	0.74	16
灭蚁灵	0.19	4	0.50	7	0.78	20
氯茵酸二丁酯 (替代物)	0.20	6	0.49	10	0.79	15

表 6 空白污泥 10 克加入有机氯农药精密度数据

化合物名称	0.2 $\mu\text{g/g}$		0.5 $\mu\text{g/g}$		1.0 $\mu\text{g/g}$	
	平均值	RSD (%)	平均值	RSD (%)	平均值 ($\mu\text{g/kg}$)	RSD (%)
四氯间二甲苯 (替代物)	0.20	7	0.43	7	1.07	7
α -六六六	0.21	10	0.45	3	1.10	6
六氯苯	0.18	6	0.44	4	1.06	6

β-六六六	0.21	8	0.46	4	1.11	7
γ-六六六	0.18	7	0.45	3	1.10	7
δ-六六六	0.21	8	0.49	3	1.12	7
七氯	0.18	5	0.42	8	1.13	12
艾氏剂	0.20	11	0.43	4	1.03	8
环氧化七氯	0.22	9	0.47	4	1.14	7
α-氯丹	0.21	7	0.48	4	1.12	8
α-硫丹	0.19	10	0.46	5	1.15	6
g-氯丹	0.20	7	0.47	6	1.12	7
狄氏剂	0.23	9	0.49	4	1.14	7
p,p'-DDE	0.21	9	0.48	11	1.14	7
异狄氏剂	0.22	12	0.54	7	0.78	20
β-硫丹	0.18	23	0.49	5	1.05	9
o,p'-DDT	0.25	13	0.44	7	1.18	7
p,p'-DDD	0.16	14	0.33	15	1.15	20
异狄氏剂醛	0.17	15	0.21	15	0.84	8
硫酸盐硫丹	0.24	13	0.48	6	0.64	8
p,p'-DDT	0.16	11	0.38	18	1.19	25
异狄氏剂酮	0.20	10	0.40	6	1.19	8
甲氧滴滴涕	0.23	17	0.45	17	1.10	24
灭蚁灵	0.19	6	0.44	4	1.37	7
氯茵酸二丁酯 (替代物)	0.20	17	0.49	5	1.12	7

表 6 空白灰渣 10 克加入有机氯农药精密度数据

化合物名称	0.2μg/g		0.5μg/g		1.0μg/g	
	平均值	RSD (%)	平均值	RSD (%)	平均值 (μg/kg)	RSD (%)
四氯间二甲苯 (替代物)	0.16	4	0.50	7	0.58	14
α-六六六	0.19	6	0.51	9	0.62	13
六氯苯	0.17	2	0.51	7	0.54	18
β-六六六	0.20	6	0.51	6	0.62	19
γ-六六六	0.18	16	0.47	4	0.64	9
δ-六六六	0.17	16	0.51	7	0.67	17
七氯	0.15	11	0.55	7	0.72	13
艾氏剂	0.15	25	0.48	8	0.72	18
环氧化七氯	0.18	16	0.52	12	0.71	17
α-氯丹	0.19	6	0.51	7	0.74	17

α -硫丹	0.14	28	0.50	8	0.72	16
γ -氯丹	0.19	6	0.51	7	0.74	17
狄氏剂	0.20	6	0.50	8	0.73	18
p,p'-DDE	0.18	5	0.51	6	0.77	17
异狄氏剂	0.18	12	0.43	5	0.91	21
β -硫丹	0.18	11	0.49	8	0.75	14
o,p'-DDT	0.22	9	0.53	11	0.75	13
p,p'-DDD	0.16	13	0.50	7	0.78	18
异狄氏剂醛	0.19	14	0.51	14	0.72	11
硫酸盐硫丹	0.18	19	0.51	17	0.82	17
p,p'-DDT	0.25	12	0.51	6	0.73	22
异狄氏剂酮	0.22	8	0.47	8	0.74	16
甲氧滴滴涕	0.31	11	0.51	5	0.78	20
灭蚁灵	0.19	4	0.55	7	0.79	15
氯茵酸二丁酯 (替代物)	0.20	6	0.48	9	0.84	14

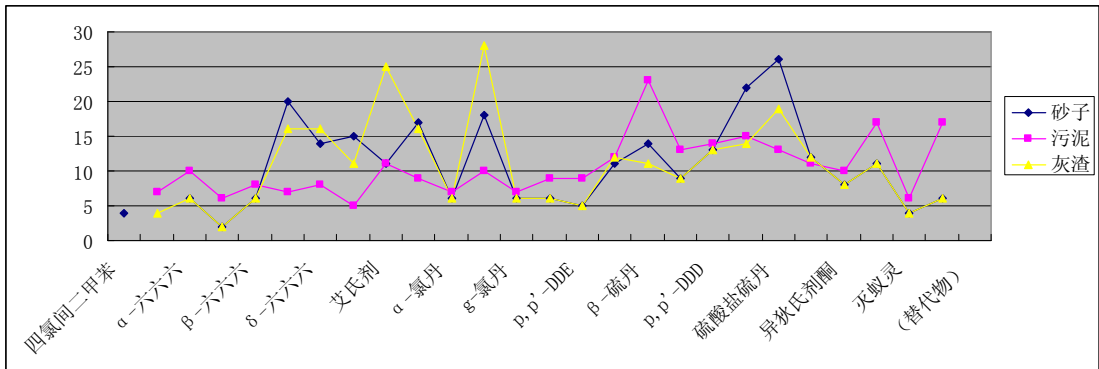


图 14 砂子、污泥和灰渣 0.2 μ g/g 加标量精密度比较

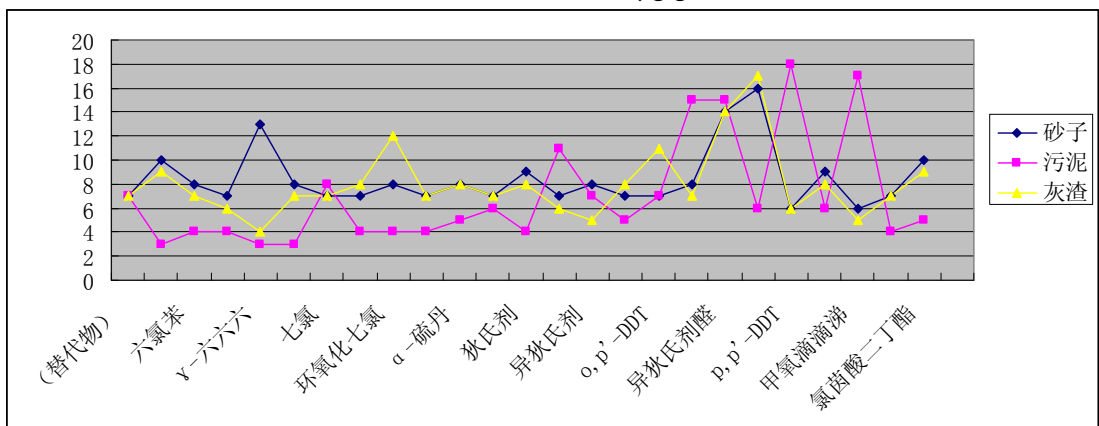


图 14 砂子、污泥和灰渣 0.5 μ g/g 加标量精密度比较

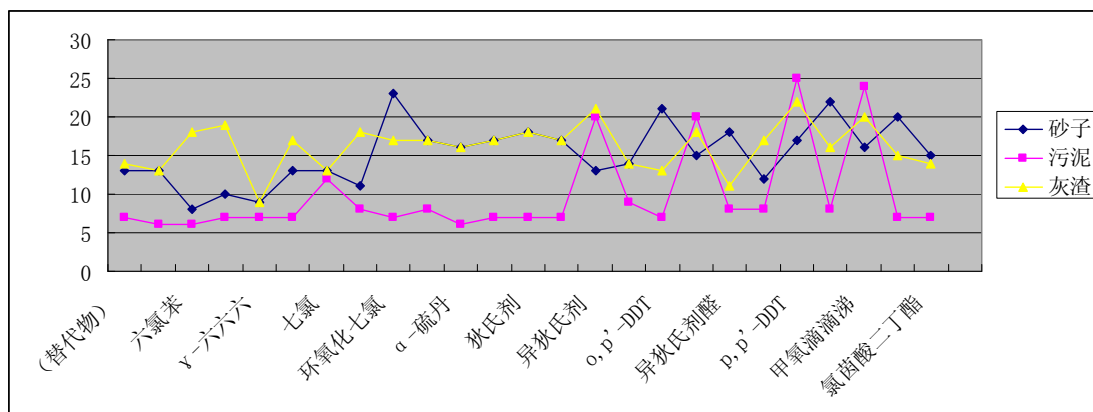


图 14 砂子、污泥和灰渣 1.0μg/g 加标量精密度比较

5.8.2 准确度

选取两种实际固体废物进行加标回收率试验，试验过程污泥为提取—浓缩—净化（硅酸镁柱）—浓缩全程序，灰渣不用净化直接浓缩。加标量为 5μg/kg，污泥回收率范围 71%~122%，灰渣为 82%~148%，见表 6。

表 6 有机氯农药实际样品加标回收率数据（加标量 5μg）

化合物名称	污泥		灰渣	
	平均回收率 %	RSD (%)	平均回收率 %	RSD (%)
四氯间二甲苯 (替代物)	106	11	102	6
α-六六六	97	12	104	6
六氯苯	102	14	102	5
β-六六六	109	13	86	8
γ-六六六	113	12	148	18
δ-六六六	118	9	130	22
七氯	93	8	108	7
艾氏剂	100	10	85	20
环氧化七氯	116	6	137	21
α-氯丹	113	6	107	9
α-硫丹	113	9	85	9
g-氯丹	110	6	107	9
狄氏剂	114	7	108	22
p,p'-DDE	111	7	110	8
异狄氏剂	102	11	142	21
β-硫丹	104	8	84	20
o,p'-DDT	122	3	106	8
p,p'-DDD	71	14	82	10
异狄氏剂醛	77	9	86	8

硫酸盐硫丹	112	6	105	14
p,p'-DDT	75	11	105	6
异狄氏剂酮	100	7	86	12
甲氧滴滴涕	74	16	114	5
灭蚁灵	107	6	99	6
氯茵酸二丁酯 (替代物)	99	18	104	8

5.8.3 检出限

分别测定 7 个含量为 0.25 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 和 0.5 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 的实验室空白加标样品, 剔除离群值后将各自的 6 次测定结果计算其标准偏差 S, 此时检出限 $\text{MDL} = S \times 3.365$ 。检出限及测定下限见表 7。从结果来看, 空白砂子、空白污泥和空白灰渣检出限提取液态的标准偏差均在一个数量级, 如果按同样的固体质量计算其检出限也在一个数量级, 但考虑到基质干扰因素, 污泥的称样量定为 2 克, 其它两种基质均定为 10 克。如何将基体干扰因素考虑到方法检出限中是一个值得探讨的问题。

表 7 检出限及测定下限

化合物名称	(10 克) 空白砂子加标		(2 克) 污泥加标		(10 克) 灰渣加标	
	检出限 ($\mu\text{g}/\text{g}$)	测定下限 ($\mu\text{g}/\text{g}$)	检出限 ($\mu\text{g}/\text{g}$)	测定下限 ($\mu\text{g}/\text{g}$)	检出限 ($\mu\text{g}/\text{g}$)	测定下限 ($\mu\text{g}/\text{g}$)
四氯间二甲苯 (替代物)	0.04	0.15	0.2	0.9	0.03	0.12
α -六六六	0.04	0.15	0.3	1.3	0.03	0.12
六氯苯	0.04	0.17	0.2	0.7	0.03	0.12
β -六六六	0.05	0.19	0.2	1.0	0.07	0.28
γ -六六六	0.08	0.33	0.2	0.8	0.03	0.12
δ -六六六	0.06	0.26	0.3	1.1	0.1	0.4
七氯	0.08	0.30	0.2	0.6	0.07	0.28
艾氏剂	0.04	0.15	0.3	1.4	0.03	0.12
环氧化七氯	0.12	0.47	0.3	1.2	0.07	0.28
α -氯丹	0.03	0.12	0.2	0.9	0.07	0.28
α -硫丹	0.03	0.10	0.3	1.2	0.07	0.28
γ -氯丹	0.03	0.12	0.2	0.9	0.07	0.28
狄氏剂	0.03	0.13	0.3	1.3	0.03	0.12
p,p'-DDE	0.04	0.16	0.3	1.3	0.03	0.12
异狄氏剂	0.06	0.24	0.4	1.5	0.07	0.28
β -硫丹	0.09	0.35	0.5	2.1	0.1	0.4

o,p'-DDT	0.06	0.23	0.5	1.9	0.03	0.12
p,p'-DDD	0.04	0.15	0.3	1.3	0.03	0.12
异狄氏剂醛	0.04	0.15	0.3	1.3	0.1	0.4
硫酸盐硫丹	0.07	0.28	0.5	2.0	0.1	0.4
p,p'-DDT	0.10	0.41	0.4	1.4	0.1	0.4
异狄氏剂酮	0.11	0.46	0.3	1.3	0.1	0.4
甲氧滴滴涕	0.09	0.34	0.6	2.4	0.1	0.4
灭蚁灵	0.05	0.21	0.2	0.7	0.03	0.12
氯茵酸二丁酯 (替代物)	0.09	0.38	0.7	2.9	0.03	0.12

5.8 质量保证和质量控制

方法根据 GC/MS 定性、定量分析特点和分析过程技术关键点，参考美国环保局标准方法 EPA8270 和 EPA8081，从空白干扰消除、仪器性能、校准曲线检查和基体干扰几个方面制定了质量保证和质量控制的建议和要求。

这些措施和要求是关系到分析数据质量的影响因素。

5.9 注意事项

本标准在方法研制过程中发现的一些问题和解决办法放在了该部分内容中，以便帮助用户提高分析质量。

6 方法验证

6.1 方法验证方案

6.1.1 参与方法验证的实验室、验证人员的基本情况。

有实验室资质的五家单位参加了方法验证工作，具体情况如下表。

表 8 验证实验室及验证人员的基本情况

姓名	性别	年龄	职务或职称	所学专业	参加分析工作年限	所在单位名称
赵一帆	女	27	工程师	环境工程	16 年	新乡市环境监测站
吴红	女	33	工程师	分析化学	10 年	郑州市环境保护监测站
李舒	女	48	高级工程师	环境科学	26 年	河南省环境科学研究院
桂建业	男	31	工程师	工业分析	8 年	中国地质科学院水文地质环境地质研究所
蔡晓强	男	28	工程师	环境科学	2 年	开封市环境监测站

按照《环境监测分析方法标准制订技术导则》(HJ/T168)和《国家环境污染物监测方法标准制修订工作暂行要求》(环科函[2009]10号)的要求,组织5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的要求,编制方法验证报告,验证数据主要包括检出限、测定下限、精密度以及加标回收率等。

使用统一空白基质样品的检出限试验将得到和土壤一样的结果,为验证固体废物的特殊性,仍选取灰渣和污泥两种典型固体来进行各项指标验证。方法验证方案如下

方法检出限:灰渣10克、污泥2克提取除去干扰得到空白样。分别加入2 μ g有机氯农药混合标准(购置于美国色谱科),配置成0.2 μ g/g和1 μ g/g含量,经过提取—浓缩—净化—浓缩—仪器分析全程序过程,定量至1ml提取液中理论浓度为2 μ g/mL,剔除离群值后将各自的7次测定结果计算其标准偏差S,此时检出限MDL=S \times 3.143(6次时为3.365)。

方法的测定下限:参照HJ168,以4倍方法检出限确定为本方法目标物的测定下限。

方法精密度:称取空白灰渣10克、空白污泥2克,分别加入2 μ g、5 μ g和10 μ g的有机氯农药混合标准及替代物标准溶液(购置于美国色谱科),配置成不同含量样品,经过提取—浓缩—净化—浓缩—仪器分析全程序过程,对上述两种溶液测定结果按照GB/T 6379中规定的Grubbs检验剔除离群值后将各平行测定5-6次的结果计算平均值,标准偏差,相对标准偏差等,如果一组结果离群值。

加标回收率:选取1个实际污泥和1个灰渣样品,每一个样品平行测定2次取其平均值,再向6个实际样品中加入5 μ g上述标准溶液,进行全程序分析,剔除离群值后将6次测定结果,分别计算平均值、标准偏差、相对标准偏差、加标回收率等。

6.2 方法验证过程

(1) 确定方法验证单位,按照方法验证方案由编制单位统一准备实验用品。与验证单位确定验证时间。在方法验证前,组织参加验证的操作人员熟悉和掌握方法原理、操作步骤及流程。方法验证过程中所用的试剂和材料、仪器和设备及分析步骤应符合方法相关要求。

(2) 《方法验证报告》见附一。

7 与开题报告的差异说明

(1) 本方法开题时名称为《固体废物 有机氯农药和多氯联苯的测定 加速溶剂萃取/气相色谱-电子捕获检测器或气相色谱-质谱法(转化ISO10382-2002)》(1046),经开题论证标准实施建议将方法改为“固体废物 有机氯农药和多氯联苯的测定 气相色谱-质谱法”,侧重净化方法和分析方法条件的建立;方法验证过程中拆成《固体废物 有机氯农药的测定 气相色谱-质谱法》和《固体废物 多氯联苯的测定 气相色谱-质谱法》两个方法进行研制。

(2) 按照开题会议纪要有机氯农药方法目标物为21种有机氯农药、六氯苯和灭蚁灵共23种目标物。

8 标准实施建议

本标准的制定可以为固体废物中有机污染的监测提供方法支持,应尽快建立和本标准配套使用的前处理方法包括净化和提取。

9 参考文献

- [1]美国环保局标准 U. S. EPA 3540C, SOXHLET EXTRACTION
- [2]美国环保局标准 U. S. EPA 3545, ASE EXTRACTION
- [3]美国环保局标准 U. S. EPA 3630C, SILICA GEL CLEANUP

- [4] 美国环保局标准 U. S. EPA 8081 Organochlorine Pesticides by Gas Chromatography
- [5] 美国环保局标准 .U. S. EPA 8270 Semivolatile Organic Compounds by Gas Chromatography/Mass Spectrometry (GC/MS)
- [6]美国环保局标准. U. S. EPA 3620, METHOD 3620C FLORISIL CLEANUP
- [7] 朱雪梅, 崔艳红, 郭立青等. 用加速溶剂提取仪提取污染土壤中的有机氯农药[J]. 环境科学, 2002, 23 (5) :113~115.
- [8] 陈伟琪,张珞平. 沉积物(土壤)中有机氯农药和多氯联苯的测定[J]. 福建环境, 1995, 12 (3) : 30~31.
- [9]杨曼君,农药残留分析中的提取新技术,农药科学与管理。2000. 21 (1) : 13~15
- [10] 游远航,祁士华,叶琴,温礼琴. 土壤环境有机氯农药残留的研究进展[J]资源环境与工程, 2005,(02) .
- [11] 张敏,张付海,汤传生. 土壤和河流沉积物中六六六和滴滴涕残留的测定[J]中国环境监测, 2008,(05) .
- [12] 谢振伟,杨坪,廖翀,任朝辉,郭重华,吴小清,廖激. 串联四极杆质谱(GC-QqQ-MS/MS)测定土壤中的有机氯农药和多氯联苯[J]中国环境监测, 2008,(05) .
- [13] 张焯, 董亮等.土壤样品有机氯农药残留 GC/MS 测定方法的优化, 环境科学研究。2010.23 (8)

附一：

方法验证报告

方法名称：固体废物 有机氯农药的测定 气相色谱-质谱法

项目主编单位：河南省环境监测中心站

验证单位：郑州市环境保护监测站、开封市环境监测站、新乡市环境监测站、河南省环境科学研究院、中国地质科学院水文地质环境地质研究所

项目负责人及职称：多克辛 教授级高级工程师

通讯地址：郑州市顺河路 1 号电话 0371-66309327

报告编写人及职称轩月兰 助理工程师

报告日期 2010 年 11 月 25 日

本方法的 5 家验证实验室依次为：郑州市环境保护监测站、开封市环境监测站、新乡市环境监测站、河南省环境科学研究院、中国地质科学院水文地质环境地质研究所。对《固体废物 有机氯农药的测定 气相色谱-质谱法》进行方法验证的结果进行汇总及统计分析，其结果如下。

1、目标化合物的检出限汇总结果

按照 HJ168 的检出限确定方法，5 家实验室测定《固体废物 有机氯农药的测定 气相色谱-质谱法》中目标化合物的检出限数据汇总，见附表 1。

附表 1 方法检出限、测定下限汇总表

序号	化合物名称	灰渣 (10 克) (ug/kg)										污泥 (2 克) (ug/g)									
		第一家实验室		第二家实验室		第三家实验室		第四家实验室		第五家实验室		第一家实验室		第二家实验室		第三家实验室		第四家实验室		第五家实验室	
		MDL	RQL	MDL	RQL	MDL	RQL	MDL	RQL	MDL	RQL	MDL	RQL	MDL	RQL	MDL	RQL	MDL	RQL	MDL	RQL
1.	四氯间二甲苯	11.6	46.4	9.74	38.8	16.5	66.0	8.50	34.0	13.0	52.0	0.22	0.88	0.19	0.76	0.25	1.00	0.36	1.44	0.33	1.32
2.	α -六六六	10.1	40.4	10.5	42.0	12.7	50.8	11.5	46.0	13.6	54.4	0.33	1.32	0.25	1.00	0.53	2.12	0.35	1.40	0.19	0.76
3.	六氯苯	6.91	27.6	9.33	37.2	8.99	36.0	7.60	30.4	13.2	52.8	0.17	0.68	0.19	0.76	0.22	0.88	0.36	1.44	0.13	0.52
4.	β -六六六	9.93	39.6	15.6	62.4	13.3	53.2	12.8	51.2	20.4	81.6	0.24	0.96	0.20	0.80	0.28	1.12	0.46	1.84	0.16	0.64
5.	γ -六六六	14.6	58.4	16.8	67.2	19.0	76.0	6.60	26.4	24.7	98.8	0.19	0.76	0.22	0.88	0.19	0.76	0.49	1.96	0.19	0.76
6.	δ -六六六	17.9	71.6	18.2	72.8	15.8	63.2	10.1	40.4	14.7	58.8	0.28	1.12	0.25	1.00	0.27	1.08	0.20	0.80	0.30	1.20
7.	七氯	14.8	59.2	15.0	60.0	11.5	46.0	10.6	42.4	15.7	62.8	0.19	0.76	0.19	0.76	0.35	1.40	0.61	2.44	0.30	1.20
8.	艾氏剂	11.2	44.8	8.83	35.2	15.9	63.6	6.70	26.8	18.2	72.8	0.35	1.40	0.19	0.76	0.44	1.76	0.25	1.00	0.27	1.08
9.	环氧化七氯	13.5	54.0	9.24	36.8	13.4	53.6	8.10	32.4	14.3	57.2	0.30	1.20	0.50	2.00	0.19	0.76	0.38	1.52	0.22	0.88
10.	α -氯丹	8.20	32.8	8.23	32.8	10.9	43.6	9.80	39.2	11.7	46.8	0.24	0.96	0.22	0.88	0.25	1.00	0.20	0.80	0.22	0.88
11.	α -硫丹	12.2	48.8	14.7	58.8	15.1	60.4	9.50	38.0	22.2	88.8	0.28	1.12	0.31	1.24	0.57	2.28	0.24	0.96	0.28	1.12
12.	γ -氯丹	7.89	31.6	10.3	41.2	10.6	42.4	7.50	30.0	18.2	72.8	0.22	0.88	0.22	0.88	0.25	1.00	0.20	0.80	0.20	0.80
13.	狄氏剂	11.6	46.4	12.7	50.8	12.0	48.0	9.70	38.8	15.6	62.4	0.33	1.32	0.28	1.12	0.28	1.12	0.35	1.40	0.28	1.12
14.	p,p'-DDE	10.9	43.6	11.8	47.2	14.4	57.6	9.00	36.0	15.7	62.8	0.31	1.24	0.28	1.12	0.31	1.24	0.22	0.88	0.19	0.76
15.	异狄氏剂	16.4	65.6	12.1	48.4	12.3	49.2	31.0	124	15.2	60.8	0.24	0.96	0.28	1.12	1.01	4.04	1.41	5.64	0.82	3.28
16.	β -硫丹	19.1	76.4	20.0	80.0	17.1	68.4	5.40	21.6	37.4	150	0.75	3.00	0.53	2.12	0.41	1.64	0.33	1.32	0.24	0.96
17.	p,p'-DDD	14.5	58.0	14.0	56.0	21.8	87.2	7.90	31.6	29.7	119	0.49	1.96	0.38	1.52	0.28	1.12	0.39	1.56	0.24	0.96
18.	o,p'-DDT	24.5	98.0	13.2	52.8	19.7	78.8	6.10	24.4	24.6	98.4	0.22	0.88	0.22	0.88	0.27	1.08	0.28	1.12	0.28	1.12
19.	异狄氏剂醛	12.4	49.6	9.81	39.2	8.14	32.4	6.60	26.4	15.1	60.4	0.31	1.24	0.38	1.52	0.75	3.00	0.36	1.44	0.24	0.96
20.	硫酸盐硫丹	14.3	57.2	14.1	56.4	15.9	63.6	7.80	31.2	18.5	74.0	0.49	1.96	0.41	1.64	0.66	2.64	0.39	1.56	0.42	1.68

序号	化合物名称	灰渣 (10 克) (ug/kg)										污泥 (2 克) (ug/g)									
		第一家实验室		第二家实验室		第三家实验室		第四家实验室		第五家实验室		第一家实验室		第二家实验室		第三家实验室		第四家实验室		第五家实验室	
		MDL	RQL	MDL	RQL	MDL	RQL	MDL	RQL	MDL	RQL	MDL	RQL	MDL	RQL	MDL	RQL	MDL	RQL	MDL	RQL
21.	p,p'-DDT	38.0	152	5.59	22.4	22.5	90.0	7.80	31.2	12.5	50.0	0.36	1.44	0.16	0.64	0.19	0.76	0.57	2.28	0.33	1.32
22.	异狄氏剂酮	12.7	50.8	11.5	46.0	23.3	93.2	11.4	45.6	16.5	66.0	0.31	1.24	0.19	0.76	0.57	2.28	0.36	1.44	0.30	1.20
23.	甲氧滴滴涕	42.1	168	23.4	93.6	18.2	72.8	11.8	47.2	34.0	136	0.61	2.44	0.31	1.24	0.28	1.12	1.07	4.28	0.33	1.32
24.	灭蚁灵	14.2	56.8	12.3	49.2	22.1	88.4	14.9	59.6	24.4	97.6	0.17	0.68	0.09	0.36	0.19	0.76	0.11	0.44	0.19	0.76
25.	氯茵酸二丁酯	33.1	132	9.24	36.8	13.2	52.8	9.80	39.2	14.0	56.0	0.72	2.88	0.38	1.52	0.41	1.64	1.15	4.60	0.52	2.08

2、精密度汇总结果

称取灰渣 10 克和 2 克污泥样品，添加目标物含量为 2.0 μ g、5.0 μ g 和 10 μ g 的基体加标样品进行精密度测定，5 家实验室测试数据汇总，见附表 2。

附表 2精密度测试数据汇总表

1. 四氯间二甲苯

实验室号	浓度 1						浓度 2						浓度 3					
	灰渣 (0.2 $\mu\text{g/g}$)			污泥 (1.0 $\mu\text{g/g}$)			灰渣 (0.5 $\mu\text{g/g}$)			污泥 (2.5 $\mu\text{g/g}$)			灰渣 (1.0 $\mu\text{g/g}$)			污泥 (5.0 $\mu\text{g/g}$)		
	\bar{x}_i	S_i	RSD _i	\bar{x}_i	S_i	RSD _i	\bar{x}_i	S_i	RSD _i	\bar{x}_i	S_i	RSD _i	\bar{x}_i	S_i	RSD _i	\bar{x}_i	S_i	RSD _i
1	0.18	0.01	6	1.00	0.08	8	0.52	0.04	8	2.22	0.09	4	0.48	0.11	23	5.35	0.39	7
2	0.16	0.01	6	0.84	0.06	7	0.5	0.03	6	2.24	0.06	3	0.53	0.09	17	5.75	0.19	3
3	0.22	0.06	28	0.97	0.08	8	0.43	0.10	24	1.98	0.39	20	0.58	0.06	11	4.41	0.19	4
4	0.20	0.02	10	1.10	0.15	14	0.41	0.02	5	2.15	0.09	4	0.53	0.11	21	4.89	0.41	9
5	0.18	0.02	12	0.88	0.05	6	0.45	0.05	12	1.98	0.08	4	0.68	0.07	11	4.74	0.36	8
\bar{x}	0.19			0.96			0.46			2.11			0.56			5.03		
S'	0.02			0.10			0.05			0.13			0.08			0.53		
RSD'	11			11			11			6.2			15			11		
重复性限 r	0.08			0.25			0.16			0.53			0.25			0.90		
再现性限 R	0.10			0.37			0.19			0.60			0.31			1.69		

2. α -六六六

实验室号	浓度 1						浓度 2						浓度 3					
	灰渣 (0.2 $\mu\text{g/g}$)			污泥 (1.0 $\mu\text{g/g}$)			灰渣 (0.5 $\mu\text{g/g}$)			污泥 (2.5 $\mu\text{g/g}$)			灰渣 (1.0 $\mu\text{g/g}$)			污泥 (5.0 $\mu\text{g/g}$)		
	\bar{x}_i	S_i	RSD _i	\bar{x}_i	S_i	RSD _i	\bar{x}_i	S_i	RSD _i	\bar{x}_i	S_i	RSD _i	\bar{x}_i	S_i	RSD _i	\bar{x}_i	S_i	RSD _i
1	0.21	0.01	4.8	1.05	0.11	11	0.52	0.05	9.7	2.25	0.07	3.2	0.56	0.1	17	5.49	0.38	7.0
2	0.19	0.01	5.3	0.94	0.08	8.6	0.51	0.05	9.8	2.38	0.06	2.6	0.61	0.12	20	6.01	0.21	3.5
3	0.19	0.01	5.3	0.99	0.16	17	0.51	0.04	7.8	2.25	0.48	22	0.58	0.05	9	4.52	0.26	5.8
4	0.24	0.03	13	1.19	0.18	16	0.42	0.03	7.2	2.24	0.05	2.3	0.52	0.05	10	4.99	0.42	8.5
5	0.19	0.01	5.3	0.88	0.06	6.9	0.46	0.06	14	2.04	0.07	3.5	0.6	0.08	14	4.73	0.37	7.9

\bar{x}	0.20	1.01	0.48	2.23	0.57	5.15
S'	0.02	0.12	0.04	0.12	0.04	0.60
RSD'	10	12	8.4	5.4	7.0	12
重复性限 r	0.05	0.35	0.13	0.62	0.24	0.94
再现性限 R	0.07	0.46	0.17	0.66	0.24	1.90

3. 六氯苯

实验室号	浓度 1						浓度 2						浓度 3					
	灰渣 (0.2 $\mu\text{g/g}$)			污泥 (1.0 $\mu\text{g/g}$)			灰渣 (0.5 $\mu\text{g/g}$)			污泥 (2.5 $\mu\text{g/g}$)			灰渣 (1.0 $\mu\text{g/g}$)			污泥 (5.0 $\mu\text{g/g}$)		
	\bar{x}_i	S_i	RSD_i	\bar{x}_i	S_i	RSD_i	\bar{x}_i	S_i	RSD_i	\bar{x}_i	S_i	RSD_i	\bar{x}_i	S_i	RSD_i	\bar{x}_i	S_i	RSD_i
1	0.17	0.02	12	0.91	0.05	5.5	0.51	0.04	7.9	2.22	0.08	3.6	0.49	0.11	23	5.28	0.35	6.7
2	0.17	0.01	8	0.88	0.07	8.0	0.51	0.04	7.9	2.32	0.07	3.1	0.54	0.10	19	5.82	0.19	3.3
3	0.17	0.02	12	0.93	0.07	7.6	0.51	0.04	7.8	2.28	0.08	3.6	0.64	0.05	7.9	4.38	0.25	5.8
4	0.18	0.01	5.6	1.07	0.15	15	0.42	0.02	4.8	2.16	0.07	3.3	0.56	0.11	20	4.86	0.41	8.5
5	0.19	0.02	11	0.88	0.04	4.6	0.44	0.05	12	1.91	0.08	4.2	0.57	0.08	15	4.68	0.35	7.5
\bar{x}	0.18			0.93			0.48			2.18			0.56			5.00		
S'	0.01			0.08			0.04			0.16			0.05			0.56		
RSD'	5.6			8.6			8.4			7.4			9.0			12		
重复性限 r	0.05			0.24			0.11			0.21			0.26			0.90		
再现性限 R	0.05			0.31			0.16			0.49			0.28			1.77		

4. β -六六六

实验室号	浓度 1						浓度 2						浓度 3					
	灰渣 (0.2 $\mu\text{g/g}$)			污泥 (1.0 $\mu\text{g/g}$)			灰渣 (0.5 $\mu\text{g/g}$)			污泥 (2.5 $\mu\text{g/g}$)			灰渣 (1.0 $\mu\text{g/g}$)			污泥 (5.0 $\mu\text{g/g}$)		
	\bar{x}_i	S_i	RSD_i	\bar{x}_i	S_i	RSD_i	\bar{x}_i	S_i	RSD_i	\bar{x}_i	S_i	RSD_i	\bar{x}_i	S_i	RSD_i	\bar{x}_i	S_i	RSD_i

1	0.21	0.02	9.6	1.04	0.08	7.7	0.52	0.05	9.7	2.31	0.11	4.8	0.68	0.11	17	5.56	0.42	7.6
2	0.20	0.01	5.0	0.95	0.04	4.3	0.51	0.03	5.9	2.08	0.56	27	0.62	0.12	20	5.74	0.25	4.4
3	0.19	0.03	16	0.85	0.14	17	0.68	0.04	5.9	2.27	0.18	8.0	0.67	0.05	7.5	4.44	0.30	6.8
4	0.23	0.03	14	1.19	0.20	17	0.44	0.03	6.9	2.34	0.07	3.0	0.74	0.15	21	5.07	0.45	8.9
5	0.19	0.01	5.3	0.85	0.05	5.9	0.46	0.06	14	1.91	0.10	5.3	0.61	0.07	12	4.67	0.36	7.8
\bar{x}	0.20			0.98			0.52			2.18			0.66			5.10		
S'	0.02			0.14			0.09			0.18			0.05			0.56		
RSD'	10			15			18			8.3			7.6			11		
重复性限 r	0.06			0.33			0.12			0.76			0.30			1.02		
再现性限 R	0.07			0.50			0.29			0.87			0.31			1.82		

5. γ -六六六

实验室号	浓度 1						浓度 2						浓度 3					
	灰渣 (0.2 $\mu\text{g/g}$)			污泥 (1.0 $\mu\text{g/g}$)			灰渣 (0.5 $\mu\text{g/g}$)			污泥 (2.5 $\mu\text{g/g}$)			灰渣 (1.0 $\mu\text{g/g}$)			污泥 (5.0 $\mu\text{g/g}$)		
	\bar{x}_i	S_i	RSD_i	\bar{x}_i	S_i	RSD_i	\bar{x}_i	S_i	RSD_i	\bar{x}_i	S_i	RSD_i	\bar{x}_i	S_i	RSD_i	\bar{x}_i	S_i	RSD_i
1	0.19	0.01	5.3	0.86	0.06	7.0	0.53	0.04	7.6	2.25	0.08	3.6	0.59	0.12	21	5.49	0.40	7.3
2	0.16	0.04	25	1.30	0.29	22	0.51	0.06	12	2.48	0.70	29	0.56	0.13	24	5.80	0.35	6.1
3	0.19	0.05	27	0.77	0.10	13	0.46	0.06	12	2.57	0.20	7.8	0.71	0.13	19	6.94	1.78	26
4	0.23	0.03	14	1.13	0.17	16	0.43	0.03	7.0	2.22	0.05	2.3	0.64	0.14	22	4.97	0.39	7.9
5	0.19	0.01	5.3	0.86	0.04	4.7	0.46	0.06	14	1.91	0.10	5.3	0.59	0.06	11	4.67	0.36	7.8
\bar{x}	0.19			0.98			0.48			2.29			0.62			5.57		
S'	0.02			0.22			0.04			0.26			0.06			0.88		
RSD'	11			23			8.3			12			9.7			16		
重复性限 r	0.09			0.45			0.14			0.93			0.33			2.42		
再现性限 R	0.11			0.75			0.17			1.11			0.35			3.31		

6. δ-六六六

实验室号	浓度 1						浓度 2						浓度 3					
	灰渣 (0.2μg/g)			污泥 (1.0μg/g)			灰渣 (0.5μg/g)			污泥 (2.5μg/g)			灰渣 (1.0μg/g)			污泥 (5.0μg/g)		
	\bar{x}_i	S_i	RSD _i	\bar{x}_i	S_i	RSD _i	\bar{x}_i	S_i	RSD _i	\bar{x}_i	S_i	RSD _i	\bar{x}_i	S_i	RSD _i	\bar{x}_i	S_i	RSD _i
1	0.21	0.02	9.6	1.05	0.09	8.6	0.54	0.04	7.5	2.42	0.06	2.5	0.68	0.12	18	5.58	0.43	7.8
2	0.17	0.03	18	0.60	0.11	19	0.58	0.05	9.4	3.25	0.61	19	0.68	0.12	18	6.19	0.37	6.0
3	0.17	0.03	18	0.79	0.20	26	0.54	0.09	17	2.41	0.18	7.5	0.77	0.07	9.1	5.84	0.95	17
4	0.18	0.02	12	0.92	0.07	7.7	0.52	0.04	7.7	2.29	0.14	6.2	0.73	0.13	18	5.61	0.36	6.5
5	0.18	0.02	12	0.95	0.10	11	0.48	0.06	13	2.20	0.09	4.1	0.62	0.07	12	4.88	0.39	8.0
\bar{x}	0.18			0.86			0.53			2.51			0.70			5.62		
S'	0.02			0.17			0.04			0.42			0.06			0.48		
RSD'	12			20			8			17			9			9		
重复性限 r	0.07			0.34			0.17			0.83			0.29			1.54		
再现性限 R	0.08			0.58			0.18			1.40			0.31			1.94		

7. 七氯

实验室号	浓度 1						浓度 2						浓度 3					
	灰渣 (0.2μg/g)			污泥 (1.0μg/g)			灰渣 (0.5μg/g)			污泥 (2.5μg/g)			灰渣 (1.0μg/g)			污泥 (5.0μg/g)		
	\bar{x}_i	S_i	RSD _i	\bar{x}_i	S_i	RSD _i	\bar{x}_i	S_i	RSD _i	\bar{x}_i	S_i	RSD _i	\bar{x}_i	S_i	RSD _i	\bar{x}_i	S_i	RSD _i
1	0.15	0.03	20	0.89	0.05	5.7	0.62	0.04	6.5	2.12	0.17	8.1	0.67	0.16	24	5.63	0.72	13
2	0.12	0.04	34	0.84	0.15	18	0.55	0.04	7.3	1.93	0.48	25	0.69	0.15	22	5.35	0.27	5.1
3	0.14	0.02	14	0.73	0.11	16	0.65	0.05	7.7	1.66	0.25	16	0.46	0.08	18	3.73	0.52	14
4	0.14	0.02	15	1.19	0.20	17	0.57	0.03	5.3	2.63	0.11	4.2	0.73	0.18	25	6.05	0.41	6.8
5	0.13	0.02	15.4	0.64	0.10	16	0.46	0.06	14	1.33	0.11	8.3	0.53	0.09	17	3.88	0.56	15
\bar{x}	0.14			0.86			0.57			1.93			0.62			4.93		

S'	0.01	0.21	0.07	0.49	0.12	1.06
RSD'	7.2	25	13	26	20	22
重复性限 r	0.08	0.37	0.13	0.74	0.39	1.45
再现性限 R	0.08	0.68	0.24	1.53	0.48	3.24

8. 艾氏剂

实验室号	浓度 1						浓度 2						浓度 3					
	灰渣 (0.2 $\mu\text{g/g}$)			污泥 (1.0 $\mu\text{g/g}$)			灰渣 (0.5 $\mu\text{g/g}$)			污泥 (2.5 $\mu\text{g/g}$)			灰渣 (1.0 $\mu\text{g/g}$)			污泥 (5.0 $\mu\text{g/g}$)		
	\bar{x}_i	S_i	RSD_i	\bar{x}_i	S_i	RSD_i	\bar{x}_i	S_i	RSD_i	\bar{x}_i	S_i	RSD_i	\bar{x}_i	S_i	RSD_i	\bar{x}_i	S_i	RSD_i
1	0.22	0.02	9.1	1.00	0.11	11	0.53	0.04	7.6	2.18	0.09	4.2	0.69	0.12	18	5.14	0.40	7.8
2	0.15	0.04	27	0.62	0.13	21	0.47	0.06	13	1.69	0.42	25	0.72	0.13	19	4.73	0.70	15
3	0.17	0.03	18	0.84	0.08	9.6	0.67	0.07	11	2.16	0.11	5.1	0.52	0.15	29	4.20	0.39	10
4	0.18	0.01	5.6	0.81	0.08	10	0.51	0.04	7.9	2.17	0.13	6.0	0.73	0.13	18	5.24	0.55	11
5	0.19	0.01	5.3	0.82	0.09	11	0.46	0.06	14	1.94	0.07	3.7	0.58	0.07	13	4.30	0.36	8.4
\bar{x}	0.18			0.82			0.53			2.03			0.65			4.72		
S'	0.03			0.13			0.08			0.21			0.09			0.47		
RSD'	17			16			16			11			14			10		
重复性限 r	0.07			0.28			0.15			0.59			0.34			1.39		
再现性限 R	0.10			0.46			0.28			0.80			0.41			1.83		

9. 环氧化七氯

实验室号	浓度 1						浓度 2						浓度 3					
	灰渣 (0.2 $\mu\text{g/g}$)			污泥 (1.0 $\mu\text{g/g}$)			灰渣 (0.5 $\mu\text{g/g}$)			污泥 (2.5 $\mu\text{g/g}$)			灰渣 (1.0 $\mu\text{g/g}$)			污泥 (5.0 $\mu\text{g/g}$)		
	\bar{x}_i	S_i	RSD_i	\bar{x}_i	S_i	RSD_i	\bar{x}_i	S_i	RSD_i	\bar{x}_i	S_i	RSD_i	\bar{x}_i	S_i	RSD_i	\bar{x}_i	S_i	RSD_i

1	0.20	0.05	25	1.11	0.10	9.1	0.52	0.04	7.7	2.32	0.09	3.9	0.70	0.12	18	5.69	0.43	7.6
2	0.18	0.03	17	0.87	0.16	18	0.53	0.04	7.5	2.35	0.48	20	0.69	0.15	22	5.93	0.30	5.1
3	0.18	0.04	23	0.88	0.05	5.7	0.71	0.05	7.0	2.24	0.08	3.6	0.57	0.10	18	4.44	0.27	6.1
4	0.21	0.02	9.6	1.04	0.13	13	0.53	0.05	9.5	2.53	0.09	3.6	0.76	0.14	19	5.72	0.3	5.3
5	0.17	0.01	5.9	0.82	0.07	8.6	0.47	0.06	13	2.15	0.07	3.3	0.61	0.07	12	4.79	0.39	8.2
\bar{x}	0.19			0.94			0.55			2.32			0.67			5.31		
S'	0.02			0.12			0.09			0.14			0.08			0.66		
RSD'	11			13			17			6.1			12			13		
重复性限 r	0.09			0.31			0.14			0.64			0.33			0.96		
再现性限 R	0.10			0.45			0.29			0.70			0.37			2.04		

10. α -氯丹

实验室号	浓度 1						浓度 2						浓度 3					
	灰渣 (0.2 $\mu\text{g/g}$)			污泥 (1.0 $\mu\text{g/g}$)			灰渣 (0.5 $\mu\text{g/g}$)			污泥 (2.5 $\mu\text{g/g}$)			灰渣 (1.0 $\mu\text{g/g}$)			污泥 (5.0 $\mu\text{g/g}$)		
	\bar{x}_i	S_i	RSD_i	\bar{x}_i	S_i	RSD_i	\bar{x}_i	S_i	RSD_i	\bar{x}_i	S_i	RSD_i	\bar{x}_i	S_i	RSD_i	\bar{x}_i	S_i	RSD_i
1	0.20	0.01	5.0	1.03	0.08	7.8	0.53	0.04	7.6	2.39	0.09	3.8	0.70	0.11	16	5.59	0.46	8.3
2	0.19	0.01	5.3	0.92	0.07	7.7	0.51	0.04	7.9	2.34	0.05	2.2	0.74	0.12	17	5.59	0.19	3.4
3	0.19	0.01	5.3	0.95	0.06	6.4	0.72	0.04	5.6	2.29	0.08	3.5	0.56	0.09	17	4.43	0.22	5.0
4	0.17	0.01	5.9	0.91	0.07	7.7	0.51	0.04	7.9	2.30	0.09	4.0	0.75	0.13	18	5.50	0.33	6.0
5	0.17	0.01	5.9	0.84	0.07	8.4	0.47	0.06	13	2.04	0.08	4.0	0.61	0.06	9.9	4.78	0.39	8.2
\bar{x}	0.18			0.93			0.55			2.27			0.67			5.18		
S'	0.01			0.07			0.10			0.14			0.08			0.54		
RSD'	5.6			7.6			19			6.2			12			11		
重复性限 r	0.03			0.20			0.13			0.22			0.29			0.93		
再现性限 R	0.05			0.26			0.30			0.43			0.36			1.73		

11. α -硫丹

实验室号	浓度 1						浓度 2						浓度 3					
	灰渣 (0.2 $\mu\text{g/g}$)			污泥 (1.0 $\mu\text{g/g}$)			灰渣 (0.5 $\mu\text{g/g}$)			污泥 (2.5 $\mu\text{g/g}$)			灰渣 (1.0 $\mu\text{g/g}$)			污泥 (5.0 $\mu\text{g/g}$)		
	\bar{x}_i	S_i	RSD _i	\bar{x}_i	S_i	RSD _i	\bar{x}_i	S_i	RSD _i	\bar{x}_i	S_i	RSD _i	\bar{x}_i	S_i	RSD _i	\bar{x}_i	S_i	RSD _i
1	0.19	0.02	11	0.97	0.10	11	0.51	0.05	9.8	2.27	0.07	3.1	0.74	0.13	18	5.74	0.37	6.5
2	0.08	0.01	13	0.64	0.19	30	0.46	0.11	24	2.26	0.20	8.9	0.72	0.12	17	5.61	0.21	3.8
3	0.20	0.01	5.0	0.79	0.14	7.9	0.69	0.04	5.8	2.29	0.08	3.5	0.58	0.10	18	4.41	0.23	5.3
4	0.19	0.02	11	0.88	0.07	8.0	0.53	0.05	9.5	2.39	0.09	3.8	0.74	0.13	18	5.40	0.31	5.8
5	0.18	0.01	5.6	0.87	0.09	11	0.47	0.06	13	2.11	0.07	3.4	0.62	0.06	9.7	4.76	0.38	8.0
\bar{x}	0.17			0.83			0.53			2.26			0.68			5.18		
S'	0.05			0.12			0.09			0.10			0.07			0.57		
RSD'	30			14			17			4.5			11			11		
重复性限 r	0.04			0.35			0.19			0.32			0.31			0.86		
再现性限 R	0.14			0.47			0.31			0.40			0.35			1.79		

12. g-氯丹

实验室号	浓度 1						浓度 2						浓度 3					
	灰渣 (0.2 $\mu\text{g/g}$)			污泥 (1.0 $\mu\text{g/g}$)			灰渣 (0.5 $\mu\text{g/g}$)			污泥 (2.5 $\mu\text{g/g}$)			灰渣 (1.0 $\mu\text{g/g}$)			污泥 (5.0 $\mu\text{g/g}$)		
	\bar{x}_i	S_i	RSD _i	\bar{x}_i	S_i	RSD _i	\bar{x}_i	S_i	RSD _i	\bar{x}_i	S_i	RSD _i	\bar{x}_i	S_i	RSD _i	\bar{x}_i	S_i	RSD _i
1	0.20	0.01	5.0	0.99	0.08	8.1	0.52	0.05	9.7	2.31	0.13	5.7	0.69	0.11	16	5.61	0.40	7.2
2	0.19	0.01	5.3	0.92	0.07	7.7	0.51	0.04	7.9	2.34	0.05	2.2	0.74	0.12	17	5.59	0.19	3.4
3	0.19	0.01	5.3	0.95	0.05	5.3	0.68	0.06	8.8	2.27	0.10	4.5	0.56	0.09	17	4.41	0.21	4.8
4	0.18	0.01	5.6	0.89	0.06	6.8	0.49	0.04	8.2	2.22	0.09	4.1	0.75	0.12	16	5.46	0.31	5.7
5	0.17	0.01	5.9	0.84	0.06	7.2	0.46	0.06	13	1.99	0.08	4.1	0.6	0.06	10	4.78	0.39	8.2
\bar{x}	0.19			0.92			0.53			2.23			0.67			5.17		

S'	0.01	0.06	0.09	0.14	0.08	0.54
RSD'	5.3	6.6	17	6.3	12	11
重复性限 r	0.03	0.18	0.14	0.26	0.29	0.88
再现性限 R	0.04	0.23	0.27	0.46	0.35	1.72

13. 狄氏剂

实验室号	浓度 1						浓度 2						浓度 3					
	灰渣 (0.2 $\mu\text{g/g}$)			污泥 (1.0 $\mu\text{g/g}$)			灰渣 (0.5 $\mu\text{g/g}$)			污泥 (2.5 $\mu\text{g/g}$)			灰渣 (1.0 $\mu\text{g/g}$)			污泥 (5.0 $\mu\text{g/g}$)		
	\bar{x}_i	S_i	RSD $_i$	\bar{x}_i	S_i	RSD $_i$	\bar{x}_i	S_i	RSD $_i$	\bar{x}_i	S_i	RSD $_i$	\bar{x}_i	S_i	RSD $_i$	\bar{x}_i	S_i	RSD $_i$
1	0.22	0.01	4.6	1.13	0.12	11	0.53	0.04	7.6	2.41	0.11	4.6	0.74	0.12	17	5.70	0.43	7.6
2	0.20	0.01	5.0	0.98	0.10	11	0.50	0.04	8.0	2.21	0.06	2.8	0.73	0.13	18	5.75	0.27	4.7
3	0.19	0.01	5.3	0.93	0.06	6.5	0.70	0.07	10	2.28	0.10	4.4	0.57	0.09	16	4.47	0.21	4.7
4	0.19	0.02	11	1.05	0.13	13	0.54	0.05	9.3	2.55	0.08	3.2	0.8	0.14	18	5.78	0.3	5.2
5	0.18	0.01	5.6	0.90	0.10	12	0.48	0.06	13	2.17	0.07	3.3	0.62	0.08	13	4.81	0.37	7.7
\bar{x}	0.20			1.00			0.55			2.32			0.69			5.30		
S'	0.02			0.09			0.09			0.16			0.09			0.62		
RSD'	10			9.0			17			6.9			14			12		
重复性限 r	0.04			0.29			0.15			0.24			0.32			0.91		
再现性限 R	0.05			0.37			0.28			0.49			0.39			1.92		

14. p,p'-DDE

实验室号	浓度 1						浓度 2						浓度 3					
	灰渣 (0.2 $\mu\text{g/g}$)			污泥 (1.0 $\mu\text{g/g}$)			灰渣 (0.5 $\mu\text{g/g}$)			污泥 (2.5 $\mu\text{g/g}$)			灰渣 (1.0 $\mu\text{g/g}$)			污泥 (5.0 $\mu\text{g/g}$)		
	\bar{x}_i	S_i	RSD _i	\bar{x}_i	S_i	RSD _i	\bar{x}_i	S_i	RSD _i	\bar{x}_i	S_i	RSD _i	\bar{x}_i	S_i	RSD _i	\bar{x}_i	S_i	RSD _i
1	0.21	0.02	9.6	1.06	0.11	11	0.52	0.04	7.7	2.42	0.28	12	0.72	0.12	17	5.72	0.42	7.4
2	0.18	0.01	5.6	0.88	0.09	11	0.51	0.04	7.9	2.32	0.08	3.5	0.77	0.13	17	5.72	0.22	3.9
3	0.20	0.01	5.0	0.97	0.08	8.3	0.72	0.04	5.6	2.32	0.10	4.4	0.62	0.1	17	4.55	0.25	5.5
4	0.17	0.01	5.9	0.92	0.08	8.7	0.51	0.04	7.9	2.29	0.09	4.0	0.77	0.12	16	5.49	0.31	5.7
5	0.18	0.02	12	0.88	0.06	6.9	0.46	0.06	13	2.00	0.07	3.5	0.62	0.06	9.7	4.74	0.39	8.3
\bar{x}	0.19			0.94			0.54			2.27			0.70			5.24		
S'	0.02			0.08			0.10			0.16			0.08			0.56		
RSD'	11			8.6			19			7.1			12			11		
重复性限 r	0.04			0.24			0.13			0.41			0.30			0.92		
再现性限 R	0.06			0.30			0.31			0.58			0.35			1.77		

15. 异狄氏剂

实验室号	浓度 1						浓度 2						浓度 3					
	灰渣 (0.2 $\mu\text{g/g}$)			污泥 (1.0 $\mu\text{g/g}$)			灰渣 (0.5 $\mu\text{g/g}$)			污泥 (2.5 $\mu\text{g/g}$)			灰渣 (1.0 $\mu\text{g/g}$)			污泥 (5.0 $\mu\text{g/g}$)		
	\bar{x}_i	S_i	RSD _i	\bar{x}_i	S_i	RSD _i	\bar{x}_i	S_i	RSD _i	\bar{x}_i	S_i	RSD _i	\bar{x}_i	S_i	RSD _i	\bar{x}_i	S_i	RSD _i
1	0.24	0.02	8.4	1.21	0.09	7.5	0.67	0.04	6.0	2.67	0.20	7.5	1.22	0.09	7.4	5.46	0.31	5.7
2	0.17	0.04	24	1.03	0.14	14	0.70	0.05	7.1	2.78	0.16	5.8	0.91	0.19	21	7.54	0.42	5.6
3	0.22	0.02	9.1	1.10	0.18	17	1.03	0.09	8.7	4.09	0.18	4.5	0.70	0.09	12	7.03	0.55	7.9
4	0.22	0.02	9.1	1.82	0.48	27	0.82	0.08	9.8	4.59	0.36	7.9	1.07	0.13	13	8.35	0.56	6.8
5	0.29	0.05	18	1.50	0.28	19	0.70	0.12	18	3.52	0.16	4.6	1.17	0.22	20	6.93	1.01	15
\bar{x}	0.23			1.33			0.78			3.53			1.01			7.06		
S'	0.04			0.33			0.15			0.83			0.21			1.06		

<i>RSD'</i>	18	25	20	24	21	15
重复性限 <i>r</i>	0.09	0.76	0.23	0.63	0.43	1.73
再现性限 <i>R</i>	0.15	1.15	0.47	2.39	0.71	3.36

16. β -硫丹

实验室号	浓度 1						浓度 2						浓度 3					
	灰渣 (0.2 $\mu\text{g/g}$)			污泥 (1.0 $\mu\text{g/g}$)			灰渣 (0.5 $\mu\text{g/g}$)			污泥 (2.5 $\mu\text{g/g}$)			灰渣 (1.0 $\mu\text{g/g}$)			污泥 (5.0 $\mu\text{g/g}$)		
	\bar{x}_i	S_i	RSD _{<i>i</i>}	\bar{x}_i	S_i	RSD _{<i>i</i>}	\bar{x}_i	S_i	RSD _{<i>i</i>}	\bar{x}_i	S_i	RSD _{<i>i</i>}	\bar{x}_i	S_i	RSD _{<i>i</i>}	\bar{x}_i	S_i	RSD _{<i>i</i>}
1	0.36	0.05	14	1.66	0.25	15	0.56	0.04	7.2	2.48	0.13	5.3	0.71	0.08	12	5.26	0.61	12
2	0.22	0.06	28	1.47	0.34	24	0.46	0.11	24	2.30	0.12	5.3	0.75	0.11	15	5.74	0.23	4.1
3	0.20	0.01	5.0	1.05	0.11	11	0.69	0.05	7.2	2.31	0.15	6.5	0.59	0.09	16	4.47	0.22	5.0
4	0.20	0.02	10	1.04	0.10	10	0.52	0.05	9.7	2.44	0.12	5.0	0.55	0.09	17	5.62	0.27	4.8
5	0.18	0.01	5.6	0.86	0.08	9.3	0.48	0.06	13	2.14	0.08	3.8	0.64	0.06	9.4	4.86	0.34	7.0
\bar{x}	0.23			1.22			0.54			2.33			0.65			5.19		
S'	0.07			0.33			0.09			0.13			0.08			0.53		
<i>RSD'</i>	31			27			17			5.6			13			11		
重复性限 <i>r</i>	0.10			0.57			0.19			0.34			0.25			1.02		
再现性限 <i>R</i>	0.22			1.07			0.31			0.49			0.32			1.75		

17. p,p'-DDD

实验室号	浓度 1						浓度 2						浓度 3					
	灰渣 (0.2 $\mu\text{g/g}$)			污泥 (1.0 $\mu\text{g/g}$)			灰渣 (0.5 $\mu\text{g/g}$)			污泥 (2.5 $\mu\text{g/g}$)			灰渣 (1.0 $\mu\text{g/g}$)			污泥 (5.0 $\mu\text{g/g}$)		
	\bar{x}_i	S_i	RSD _{<i>i</i>}	\bar{x}_i	S_i	RSD _{<i>i</i>}	\bar{x}_i	S_i	RSD _{<i>i</i>}	\bar{x}_i	S_i	RSD _{<i>i</i>}	\bar{x}_i	S_i	RSD _{<i>i</i>}	\bar{x}_i	S_i	RSD _{<i>i</i>}
1	0.22	0.03	14	1.27	0.15	12	0.51	0.04	7.9	2.19	0.16	7.4	0.80	0.10	13	5.88	0.47	8.0

2	0.23	0.03	13	1.18	0.12	11	0.51	0.04	7.9	2.36	0.08	3.4	0.78	0.14	18	5.88	0.24	4.1
3	0.21	0.02	9.5	0.91	0.08	8.8	0.75	0.05	6.7	2.19	0.10	4.6	0.55	0.07	13	4.30	0.32	7.5
4	0.21	0.03	15	1.26	0.22	18	0.50	0.04	8.0	2.56	0.07	2.8	0.80	0.12	15	5.73	0.38	6.7
5	0.15	0.02	14	0.87	0.11	13	0.56	0.06	11	2.20	0.07	3.2	0.69	0.07	11	5.10	0.41	8.1
\bar{x}	0.20			1.10			0.57			2.30			0.72			5.38		
S'	0.03			0.19			0.11			0.16			0.11			0.68		
RSD'	15			18			20			7.0			16			13		
重复性限 r	0.07			0.40			0.13			0.28			0.29			1.04		
再现性限 R	0.11			0.66			0.32			0.52			0.40			2.14		

18. o,p'-DDT

实验室号	浓度 1						浓度 2						浓度 3					
	灰渣 (0.2 $\mu\text{g/g}$)			污泥 (1.0 $\mu\text{g/g}$)			灰渣 (0.5 $\mu\text{g/g}$)			污泥 (2.5 $\mu\text{g/g}$)			灰渣 (1.0 $\mu\text{g/g}$)			污泥 (5.0 $\mu\text{g/g}$)		
	\bar{x}_i	S_i	RSD_i	\bar{x}_i	S_i	RSD_i	\bar{x}_i	S_i	RSD_i	\bar{x}_i	S_i	RSD_i	\bar{x}_i	S_i	RSD_i	\bar{x}_i	S_i	RSD_i
1	0.27	0.03	12	0.58	0.12	21	0.74	0.04	5.5	1.69	0.27	16	0.78	0.16	21	5.75	1.28	23
2	0.22	0.02	9.1	0.71	0.08	11	0.58	0.04	6.9	1.71	0.24	15	0.72	0.15	21	4.44	0.58	14
3	0.19	0.02	11	0.89	0.09	11	0.68	0.07	11	2.18	0.11	5.1	0.51	0.07	14	4.27	0.33	7.8
4	0.20	0.02	10	0.85	0.10	12	0.56	0.04	7.2	2.01	0.12	6.0	0.83	0.15	19	5.69	0.57	11
5	0.15	0.02	14	0.89	0.10	12	0.49	0.06	13	2.19	0.10	4.6	0.66	0.06	9.1	5.09	0.40	7.9
\bar{x}	0.21			0.78			0.61			1.96			0.70			5.05		
S'	0.04			0.14			0.10			0.24			0.12			0.69		
RSD'	20			18			17			13			18			14		
重复性限 r	0.06			0.28			0.14			0.51			0.35			2.01		
再现性限 R	0.14			0.46			0.31			0.83			0.47			2.65		

19. 异狄氏剂醛

实验室号	浓度 1						浓度 2						浓度 3					
	灰渣 (0.2 $\mu\text{g/g}$)			污泥 (1.0 $\mu\text{g/g}$)			灰渣 (0.5 $\mu\text{g/g}$)			污泥 (2.5 $\mu\text{g/g}$)			灰渣 (1.0 $\mu\text{g/g}$)			污泥 (5.0 $\mu\text{g/g}$)		
	\bar{x}_i	S_i	RSD _i	\bar{x}_i	S_i	RSD _i	\bar{x}_i	S_i	RSD _i	\bar{x}_i	S_i	RSD _i	\bar{x}_i	S_i	RSD _i	\bar{x}_i	S_i	RSD _i
1	0.12	0.02	17	0.41	0.11	27	0.30	0.05	17	1.01	0.06	6.0	0.52	0.07	14	1.96	0.51	26
2	0.17	0.04	24	0.84	0.12	15	0.35	0.09	26	1.69	0.06	3.6	0.39	0.11	29	4.19	0.41	9.8
3	0.24	0.02	8.4	0.64	0.07	11	0.46	0.04	8.7	1.47	0.09	6.2	0.53	0.05	9.5	2.86	0.63	23
4	0.17	0.02	12	0.54	0.11	21	0.37	0.05	14	1.72	0.07	4.1	0.38	0.10	27	4.15	0.55	14
5	0.12	0.02	7	0.41	0.06	15	0.31	0.04	13	1.28	0.07	5.5	0.55	0.05	9.1	3.14	0.40	13
\bar{x}	0.16			0.57			0.36			1.43			0.47			3.26		
S'	0.05			0.18			0.06			0.30			0.08			0.94		
RSD'	31			32			17			21			18			29		
重复性限 r	0.07			0.27			0.16			0.20			0.22			1.42		
再现性限 R	0.15			0.56			0.23			0.85			0.31			2.93		

20. 硫酸盐硫丹

实验室号	浓度 1						浓度 2						浓度 3					
	灰渣 (0.2 $\mu\text{g/g}$)			污泥 (1.0 $\mu\text{g/g}$)			灰渣 (0.5 $\mu\text{g/g}$)			污泥 (2.5 $\mu\text{g/g}$)			灰渣 (1.0 $\mu\text{g/g}$)			污泥 (5.0 $\mu\text{g/g}$)		
	\bar{x}_i	S_i	RSD _i	\bar{x}_i	S_i	RSD _i	\bar{x}_i	S_i	RSD _i	\bar{x}_i	S_i	RSD _i	\bar{x}_i	S_i	RSD _i	\bar{x}_i	S_i	RSD _i
1	0.25	0.02	8	1.27	0.17	14	0.52	0.05	9.7	2.36	0.13	5.6	0.78	0.11	15	5.94	0.49	8.3
2	0.22	0.06	27	1.23	0.27	22	0.53	0.10	19	3.15	0.14	4.5	0.82	0.14	18	6.25	0.25	4.0
3	0.21	0.03	15	1.10	0.22	20	0.61	0.12	20	2.53	0.13	5.2	0.58	0.09	16	4.58	0.35	7.7
4	0.23	0.02	8.7	1.09	0.13	12	0.53	0.06	12	2.46	0.1	4.1	0.81	0.12	15	5.73	0.30	5.3
5	0.17	0.03	18	0.91	0.14	16	0.53	0.07	14	2.60	0.05	2.0	0.73	0.07	9.6	5.17	0.40	7.8
\bar{x}	0.22			1.12			0.54			2.62			0.74			5.53		
S'	0.03			0.14			0.04			0.31			0.10			0.66		
RSD'	14			13			7.5			12			14			12		

重复性限 r	0.10	0.54	0.24	0.32	0.30	1.03
再现性限 R	0.12	0.63	0.24	0.91	0.39	2.08

21. p,p'-DDT

实验室号	浓度 1						浓度 2						浓度 3					
	灰渣 (0.2 $\mu\text{g/g}$)			污泥 (1.0 $\mu\text{g/g}$)			灰渣 (0.5 $\mu\text{g/g}$)			污泥 (2.5 $\mu\text{g/g}$)			灰渣 (1.0 $\mu\text{g/g}$)			污泥 (5.0 $\mu\text{g/g}$)		
	\bar{x}_i	S_i	RSD $_i$	\bar{x}_i	S_i	RSD $_i$	\bar{x}_i	S_i	RSD $_i$	\bar{x}_i	S_i	RSD $_i$	\bar{x}_i	S_i	RSD $_i$	\bar{x}_i	S_i	RSD $_i$
1	0.36	0.06	17	0.61	0.13	22	0.69	0.14	20	1.97	0.36	19	0.84	0.21	25	4.61	0.72	16
2	0.25	0.03	12	0.68	0.04	5.9	0.61	0.04	7	1.55	0.32	21	0.73	0.16	22	4.37	0.69	16
3	0.20	0.03	15	0.23	0.05	22	0.60	0.18	29	1.25	0.27	22	0.43	0.11	26	3.59	0.09	2.6
4	0.21	0.03	15	0.85	0.15	18	0.63	0.04	6	2.05	0.13	6.4	0.90	0.18	20	5.93	0.68	12
5	0.21	0.04	20	0.60	0.08	14	0.42	0.07	17	0.43	0.09	21	0.61	0.10	17	3.19	0.28	9
\bar{x}	0.25			0.59			0.59			1.45			0.70			4.34		
S'	0.07			0.23			0.10			0.66			0.19			1.06		
RSD'	28			39			17			46			28			24		
重复性限 r	0.11			0.28			0.30			0.72			0.44			1.56		
再现性限 R	0.21			0.68			0.40			1.95			0.66			3.29		

22. 异狄氏剂酮

实验室号	浓度 1						浓度 2						浓度 3					
	灰渣 (0.2 $\mu\text{g/g}$)			污泥 (1.0 $\mu\text{g/g}$)			灰渣 (0.5 $\mu\text{g/g}$)			污泥 (2.5 $\mu\text{g/g}$)			灰渣 (1.0 $\mu\text{g/g}$)			污泥 (5.0 $\mu\text{g/g}$)		
	\bar{x}_i	S_i	RSD $_i$	\bar{x}_i	S_i	RSD $_i$	\bar{x}_i	S_i	RSD $_i$	\bar{x}_i	S_i	RSD $_i$	\bar{x}_i	S_i	RSD $_i$	\bar{x}_i	S_i	RSD $_i$
1	0.24	0.02	8.4	0.96	0.10	11	0.51	0.04	7.9	1.99	0.12	6.1	0.76	0.11	15	5.51	0.45	8.2
2	0.22	0.02	9.1	0.91	0.06	6.6	0.50	0.04	8.0	2.04	0.08	4.0	0.74	0.12	17	5.14	0.29	5.7
3	0.20	0.01	5.0	0.67	0.11	17	0.66	0.12	19	1.83	0.16	8.8	0.53	0.14	27	4.08	0.38	9.4

4	0.21	0.03	15	1.01	0.10	10	0.51	0.04	7.9	2.25	0.11	4.9	0.76	0.10	14	5.34	0.31	5.9
5	0.16	0.02	13	0.71	0.09	13	0.52	0.06	12	1.72	0.12	7.0	0.67	0.07	11	4.61	0.44	9.6
\bar{x}	0.21			0.85			0.54			1.97			0.69			4.94		
S'	0.03			0.15			0.07			0.20			0.10			0.59		
RSD'	15			18			13			11			15			12		
重复性限 r	0.06			0.26			0.19			0.34			0.31			1.06		
再现性限 R	0.10			0.49			0.26			0.65			0.39			1.91		

23. 甲氧滴滴涕

实验室号	浓度 1						浓度 2						浓度 3					
	灰渣 (0.2 $\mu\text{g/g}$)			污泥 (1.0 $\mu\text{g/g}$)			灰渣 (0.5 $\mu\text{g/g}$)			污泥 (2.5 $\mu\text{g/g}$)			灰渣 (1.0 $\mu\text{g/g}$)			污泥 (5.0 $\mu\text{g/g}$)		
	\bar{x}_i	S_i	RSD_i	\bar{x}_i	S_i	RSD_i	\bar{x}_i	S_i	RSD_i	\bar{x}_i	S_i	RSD_i	\bar{x}_i	S_i	RSD_i	\bar{x}_i	S_i	RSD_i
1	0.29	0.05	17	1.16	0.21	19	0.49	0.08	16	2.31	0.40	18	1.03	0.26	26	5.03	0.76	15
2	0.31	0.04	13	0.88	0.11	13	0.64	0.04	6.3	1.75	0.26	15	0.78	0.15	20	4.65	0.60	13
3	0.24	0.04	17	0.82	0.10	13	0.58	0.11	19	1.35	0.27	20	0.53	0.13	25	3.70	0.49	13
4	0.23	0.05	22	1.16	0.30	26	0.74	0.05	6.8	2.73	0.14	5.2	1.03	0.23	23	5.70	0.90	16
5	0.21	0.05	24	0.34	0.11	33	0.48	0.08	17	1.62	0.11	7	0.75	0.13	18	3.39	0.28	8.0
\bar{x}	0.26			0.87			0.59			1.95			0.82			4.49		
S'	0.04			0.34			0.11			0.56			0.21			0.95		
RSD'	15			39			19			29			26			21		
重复性限 r	0.13			0.51			0.21			0.72			0.53			1.80		
再现性限 R	0.17			1.05			0.36			1.70			0.76			3.13		

24. 灭蚁灵

实验室号	浓度 1						浓度 2						浓度 3					
	灰渣 (0.2 $\mu\text{g/g}$)			污泥 (1.0 $\mu\text{g/g}$)			灰渣 (0.5 $\mu\text{g/g}$)			污泥 (2.5 $\mu\text{g/g}$)			灰渣 (1.0 $\mu\text{g/g}$)			污泥 (5.0 $\mu\text{g/g}$)		
	\bar{x}_i	S_i	RSD _i	\bar{x}_i	S_i	RSD _i	\bar{x}_i	S_i	RSD _i	\bar{x}_i	S_i	RSD _i	\bar{x}_i	S_i	RSD _i	\bar{x}_i	S_i	RSD _i
1	0.20	0.01	5.0	0.93	0.05	5.4	0.51	0.03	5.9	2.18	0.10	4.6	0.74	0.10	14	5.61	0.43	7.7
2	0.19	0.01	5.3	0.83	0.03	3.7	0.50	0.04	8.0	2.22	0.09	4.1	0.79	0.12	16	5.60	0.16	2.9
3	0.20	0.01	5.0	0.85	0.05	5.9	0.70	0.04	5.7	2.07	0.11	5.4	0.58	0.09	16	4.32	0.23	5.4
4	0.18	0.02	10	0.88	0.03	3.5	0.49	0.04	8.2	2.17	0.08	3.7	0.78	0.11	15	5.41	0.29	5.4
5	0.18	0.01	5.6	0.95	0.17	18	0.45	0.06	14	2.53	0.07	2.8	0.61	0.09	15	5.00	0.43	8.6
\bar{x}	0.19			0.89			0.53			2.23			0.70			5.19		
S'	0.01			0.05			0.10			0.17			0.10			0.54		
RSD'	5.3			5.7			19			7.7			15			11		
重复性限 r	0.04			0.24			0.12			0.26			0.29			0.91		
再现性限 R	0.04			0.26			0.29			0.54			0.38			1.74		

25. 氯茵酸二丁酯

实验室号	浓度 1						浓度 2						浓度 3					
	灰渣 (0.2 $\mu\text{g/g}$)			污泥 (1.0 $\mu\text{g/g}$)			灰渣 (0.5 $\mu\text{g/g}$)			污泥 (2.5 $\mu\text{g/g}$)			灰渣 (1.0 $\mu\text{g/g}$)			污泥 (5.0 $\mu\text{g/g}$)		
	\bar{x}_i	S_i	RSD _i	\bar{x}_i	S_i	RSD _i	\bar{x}_i	S_i	RSD _i	\bar{x}_i	S_i	RSD _i	\bar{x}_i	S_i	RSD _i	\bar{x}_i	S_i	RSD _i
1	0.33	0.04	13	1.89	0.25	14	0.52	0.05	9.7	2.45	0.11	4.5	0.88	0.15	17	6.07	0.45	7.5
2	0.20	0.01	5.0	0.98	0.13	14	0.49	0.05	11	2.22	0.13	5.9	0.84	0.12	15	6.02	0.27	4.5
3	0.17	0.01	5.9	1.08	0.09	8.4	0.72	0.05	6.9	2.39	0.16	6.7	0.65	0.08	13	4.72	0.26	5.6
4	0.24	0.04	17	1.62	0.40	25	0.56	0.06	11	2.77	0.08	2.9	0.92	0.14	16	5.94	0.34	5.8
5	0.17	0.03	18	0.76	0.06	7.9	0.52	0.07	14	1.74	0.09	5.2	0.81	0.22	28	4.61	0.40	8.7
\bar{x}	0.22			1.27			0.56			2.31			0.82			5.47		
S'	0.07			0.47			0.09			0.38			0.10			0.74		
RSD'	32			37			17			17			13			14		

重复性限 r	0.08	0.63	0.16	0.33	0.42	0.98
再现性限 R	0.20	1.44	0.29	1.10	0.48	2.26

3 5家实验室样品加标的测试数据结果

对同一实际灰渣和污泥样品及加标浓度为 $5\mu\text{g/g}$ 的样品测定，平行测定 5 次取其平均值。污泥及灰渣样品加标结果的汇总，见附表 3。

附表 3 实际样品加标测试数据汇总表

物质名称	灰渣								污泥							
	第一家实验室	第二家实验室	第三家实验室	第四家实验室	第五家实验室	\bar{P} (%)	$S_{\bar{P}}$ (%)	加标回收率 $\bar{P} \pm 2S_{\bar{P}}$ (%)	第一家实验室	第二家实验室	第三家实验室	第四家实验室	第五家实验室	\bar{P} (%)	$S_{\bar{P}}$ (%)	加标回收率 $\bar{P} \pm 2S_{\bar{P}}$ (%)
	P_1 (%)	P_2 (%)	P_3 (%)	P_4 (%)	P_5 (%)				P_1 (%)	P_2 (%)	P_3 (%)	P_4 (%)	P_5 (%)			
四氯间二甲苯	68	64	70	64	72	68	3.6	68±7.2	106	105	99	100	105	103	3.24	103±6.5
α -六六六	68	72	72	62	68	68	4.1	68±8.2	117	116	112	96	120	112	9.50	112±19
六氯苯	60	66	68	60	64	64	3.6	64±7.2	110	102	106	89	114	104	9.60	104±19
β -六六六	70	68	82	66	68	71	6.4	71±13	117	106	110	106	117	111	5.54	111±11
γ -六六六	60	70	66	66	68	66	3.7	66±7.4	113	122	107	98	117	111	9.29	111±19
δ -六六六	68	76	82	86	76	78	6.8	78±14	118	153	125	121	126	129	14.0	129±28
七氯	58	76	68	90	58	70	14	70±28	93	105	75	110	81	93	15.0	93±30
艾氏剂	70	74	66	86	70	73	7.7	73±15	100	101	79	104	103	97	10.4	97±21
环氧化七氯	72	84	74	96	72	80	10	80±20	116	63	110	121	117	105	24.0	105±48
α -氯丹	70	74	68	86	68	73	7.6	73±15	113	113	101	118	117	112	6.77	112±14
α -硫丹	82	84	70	82	72	78	6.5	78±13	113	121	113	118	119	117	3.63	117±7.3
γ -氯丹	68	74	66	84	68	72	7.4	72±15	110	113	110	117	119	114	4.09	114±8.2
狄氏剂	70	72	68	88	70	74	8.2	74±16	114	116	112	122	118	116	3.85	116±7.7

p,p'-DDE	70	76	74	86	68	75	7.0	75±14	111	116	111	120	118	115	4.09	115±8.2
异狄氏剂	132	136	158	126	116	134	16	134±32	124	157	150	170	129	146	19.3	146±39
β-硫丹	74	108	66	88	70	81	17	81±34	104	125	114	86	116	109	14.9	109±30
p,p'-DDD	78	68	64	100	82	78	14	78±28	122	126	98	131	118	119	12.7	119±26
o,p'-DDT	68	72	64	74	74	70	4.3	70±8.6	71	91	98	103	118	96	17.2	96±35
异狄氏剂醛	68	60	62	78	56	65	8.6	65±17	77	75	79	87	88	81	5.93	81±12
硫酸盐硫丹	74	84	92	90	84	85	7.0	85±14	112	130	118	126	124	122	7.07	122±14
p,p'-DDT	68	66	64	70	60	66	3.8	66±7.6	67	94	40	100	52	71	26.0	71±52
异狄氏剂酮	74	72	62	84	74	73	7.8	73±16	100	110	98	117	100	105	8.19	105±16
甲氧滴滴涕	70	68	74	86	54	70	12	70±24	70	98	46	109	60	77	26.3	77±53
灭蚁灵	68	68	66	84	68	71	7.4	71±15	107	102	108	118	123	112	8.62	112±17
氯茵酸二丁酯	90	80	76	110	84	88	13	88±26	123	135	124	51	108	108	33.4	108±67

4 方法验证结论

附表 4 方法特性汇总表

化合物名称	检出限		测定下限		加标水平 (ug)	重复性限r(μg/g)		再现性限R(μg/g)		土壤加标回收率 $\bar{P} \pm 2S_p$ (%)	
	灰渣 (μg/kg)	污泥 (μg/g)	灰渣 (μg/kg)	污泥 (μg/g)		灰渣	污泥	灰渣	污泥	灰渣	污泥
四氯间二甲苯	16.5	0.36	66	1.44	2.0	0.08	0.25	0.10	0.37	68±7.2	103±6.5
					5.0	0.16	0.53	0.19	0.60		
					10.0	0.25	0.90	0.31	1.69		
α-六六六	13.6	0.53	54.4	2.12	2.0	0.05	0.35	0.07	0.46	68±8.2	112±19
					5.0	0.13	0.62	0.17	0.66		

化合物名称	检出限		测定下限		加标水平 (ug)	重复性限r(μg/g)		再现性限R(μg/g)		土壤加标回收率 $P \pm 2S_p$ (%)	
	灰渣 (μg/kg)	污泥 (μg/g)	灰渣 (μg/kg)	污泥 (μg/g)		灰渣	污泥	灰渣	污泥	灰渣	污泥
六氯苯	13.2	0.36	52.8	1.44	10.0	0.24	0.94	0.24	1.90	64±7.2	104±19
					2.0	0.05	0.24	0.05	0.31		
					5.0	0.11	0.21	0.16	0.49		
					10.0	0.26	0.90	0.28	1.77		
β-六六六	20.4	0.46	81.6	1.84	2.0	0.06	0.33	0.07	0.50	71±13	111±11
					5.0	0.12	0.76	0.29	0.87		
					10.0	0.30	1.02	0.31	1.82		
γ-六六六	24.7	0.49	98.8	1.96	2.0	0.09	0.45	0.11	0.75	66±7.4	111±19
					5.0	0.14	0.93	0.17	1.11		
					10.0	0.33	2.42	0.35	3.31		
δ-六六六	18.2	0.30	72.8	1.20	2.0	0.07	0.34	0.08	0.58	78±14	129±28
					5.0	0.17	0.83	0.18	1.40		
					10.0	0.29	1.54	0.31	1.94		
七氯	15.7	0.61	62.8	2.44	2.0	0.10	0.37	0.13	0.68	70±28	93±30
					5.0	0.13	0.74	0.24	1.53		
					10.0	0.39	1.45	0.48	3.24		
艾氏剂	18.2	0.44	72.8	1.76	2.0	0.07	0.28	0.10	0.46	73±15	97±21
					5.0	0.15	0.59	0.28	0.80		
					10.0	0.34	1.39	0.41	1.83		
环氧化七氯	14.3	0.50	57.2	2.00	2.0	0.09	0.31	0.10	0.45	80±20	105±48
					5.0	0.14	0.64	0.29	0.70		
					10.0	0.33	0.96	0.37	2.04		
α-氯丹	11.7	0.25	46.8	1.00	2.0	0.03	0.20	0.05	0.26	73±15	112±14
					5.0	0.13	0.22	0.30	0.43		
					10.0	0.29	0.93	0.36	1.73		
α-硫丹	22.2	0.57	88.8	2.28	2.0	0.04	0.35	0.14	0.47	78±13	117±7.3
					5.0	0.19	0.32	0.31	0.40		

化合物名称	检出限		测定下限		加标水平 (ug)	重复性限r(μg/g)		再现性限R(μg/g)		土壤加标回收率 $P \pm 2S_p$ (%)	
	灰渣 (μg/kg)	污泥 (μg/g)	灰渣 (μg/kg)	污泥 (μg/g)		灰渣	污泥	灰渣	污泥	灰渣	污泥
g-氯丹	18.2	0.25	72.8	1.00	10.0	0.31	0.86	0.35	1.79	72±15	114±8.2
					2.0	0.03	0.18	0.04	0.23		
					5.0	0.14	0.26	0.27	0.46		
					10.0	0.29	0.88	0.35	1.72		
狄氏剂	15.6	0.35	62.4	1.40	2.0	0.04	0.29	0.05	0.37	74±16	116±7.7
					5.0	0.15	0.24	0.28	0.49		
					10.0	0.32	0.91	0.39	1.92		
p,p'-DDE	15.7	0.31	62.8	1.24	2.0	0.04	0.24	0.06	0.30	75±14	115±8.2
					5.0	0.13	0.41	0.31	0.58		
					10.0	0.30	0.92	0.35	1.77		
异狄氏剂	31	1.41	124	5.64	2.0	0.09	0.76	0.15	1.15	134±32	146±39
					5.0	0.23	0.63	0.47	2.39		
					10.0	0.43	1.73	0.71	3.36		
β-硫丹	37.4	0.75	150	3.00	2.0	0.10	0.57	0.22	1.07	81±34	109±30
					5.0	0.19	0.34	0.31	0.49		
					10.0	0.25	1.02	0.32	1.75		
p,p'-DDD	29.7	0.49	119	1.96	2.0	0.07	0.40	0.11	0.66	78±28	119±26
					5.0	0.13	0.28	0.32	0.52		
					10.0	0.29	1.04	0.40	2.14		
o,p'-DDT	24.6	0.28	98.4	1.12	2.0	0.06	0.28	0.14	0.46	70±8.6	96±35
					5.0	0.14	0.51	0.31	0.83		
					10.0	0.35	2.01	0.47	2.65		
异狄氏剂醛	15.1	0.75	60.4	3.00	2.0	0.08	0.15	0.17	0.56	65±17	81±12
					5.0	0.16	0.20	0.23	0.85		
					10.0	0.22	1.42	0.31	2.93		
硫酸盐硫丹	18.5	0.66	74.0	2.64	2.0	0.10	0.54	0.12	0.63	85±14	122±14
					5.0	0.24	0.32	0.24	0.91		
					10.0	0.30	1.03	0.39	2.08		

化合物名称	检出限		测定下限		加标水平 (ug)	重复性限r(μg/g)		再现性限R(μg/g)		土壤加标回收率 $P \pm 2S_p$ (%)	
	灰渣 (μg/kg)	污泥 (μg/g)	灰渣 (μg/kg)	污泥 (μg/g)		灰渣	污泥	灰渣	污泥	灰渣	污泥
p,p'-DDT	38.0	0.57	152	2.28	2.0	0.11	0.28	0.21	0.68	66±7.6	71±52
					5.0	0.14	0.72	0.68	1.95		
					10.0	0.44	2.56	0.66	4.78		
异狄氏剂酮	23.3	0.57	93.2	2.28	2.0	0.06	0.26	0.10	0.49	73±16	105±16
					5.0	0.19	0.34	0.26	0.65		
					10.0	0.31	1.06	0.39	1.91		
甲氧滴滴涕	42.1	1.07	168	4.28	2.0	0.13	0.51	0.17	1.05	70±24	77±53
					5.0	0.21	0.72	0.36	1.70		
					10.0	0.53	1.80	0.76	3.13		
灭蚁灵	24.4	0.19	97.6	0.76	2.0	0.03	0.24	0.04	0.26	71±15	112±17
					5.0	0.12	0.26	0.29	0.54		
					10.0	0.29	0.91	0.38	1.74		
氯茵酸二丁酯	33.1	1.15	132	4.60	2.0	0.08	0.63	0.20	1.44	88±26	108±67
					5.0	0.16	0.33	0.29	1.10		
					10.0	0.42	0.98	0.48	2.26		

5. 方法验证结论

经过实验室内和 5 家实验室间的验证得到如下结论：

方法中有机氯农药目标物的检出限能满足，能满足《危险废物鉴别标准 毒性物质含量鉴别》(GB 5085.6-2007) 和《危险废物鉴别标准 浸出毒性鉴别》(GB5085.3-2007) 要求。