

附件 6

HJ

中华人民共和国国家环境保护标准

HJ □□□-20□□

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 chromatographytriple quadrupole mass spectrometry

(征求意见稿)

202□-□□-□□发布

202□-□□-□□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 精密度和准确度	8
10 质量保证和质量控制.....	9
11 废物处理.....	10
附录 A（规范性附录）方法检出限和测定下限.....	11
附录 B（资料性附录）方法精密度和准确度	12

前 言

为贯彻《中华人民共和国环境保护法》和《中华人民共和国土壤污染防治法》，保护生态环境，保障人体健康，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（P26、P50、P62）的气相色谱-三重四极杆质谱法。

本标准的附录A为规范性附录，附录B为资料性附录。

本标准为首次发布。

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：浙江省环境监测中心、湖北省环境监测中心、北京市环境保护监测中心、重庆市环境监测中心、宁波市环境监测中心站和深圳市环境监测中心。

本标准生态环境部20□□年□□月□□日批准。

本标准自20□□年□□月□□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均为有毒物质，溶液配制和试样的制备应在通风橱内进行；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 3 种指示性毒杀芬（详见附录 A）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 P26、P50、P62 的测定。

当取样量为 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。凡是不注日期的引用文件，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、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、特征离子定性，同位素内标法定量。

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物的纯水。

- 4.1 正己烷 (C₆H₁₄): 农残级。
- 4.2 二氯甲烷 (CH₂Cl₂): 农残级。
- 4.3 丙酮 (C₃H₆O): 农残级。
- 4.4 正己烷丙酮混合溶剂: 1+1。
用正己烷 (4.1) 和丙酮 (4.3) 按 1:1 体积比混合。
- 4.5 甲苯 (C₇H₈): 农残级。
- 4.6 甲苯-正己烷混合溶剂: 35+65。
用甲苯 (4.5) 和正己烷 (4.1) 按 35:65 体积比混合。
- 4.7 盐酸: $r(\text{HCl}) = 1.19 \text{ g/ml}$, 优级纯。
- 4.8 硫酸: $r(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1.84 \text{ g/ml}$, 优级纯。
- 4.9 壬烷 (C₉H₂₀): 农残级。
- 4.10 无水硫酸钠 (Na₂SO₄): 优级纯。
在 450℃ 灼烧 6 h, 冷却后转移至干燥器, 待冷却后装入磨口玻璃瓶, 保存于干燥器中。
- 4.11 盐酸溶液: 1+5。
用盐酸 (4.7) 和纯水按体积比 1:5 混合。
- 4.12 毒杀芬贮备液 (包含 P26、P50 和 P62): $r = 2.00 \mu\text{g/ml}$ 。
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。
- 4.13 毒杀芬使用液: $r = 0.10 \mu\text{g/L}$ 。
用壬烷 (4.9) 稀释毒杀芬贮备液 (4.12), 4℃ 以下冷藏避光保存, 保存时间为 6 个月。
- 4.14 提取同位素内标贮备液: $r = 50 \mu\text{g/L}$ 。
市售有证标准溶液, 包括 ¹³C-P26、¹³C-P50、¹³C-P62。
- 4.15 提取同位素内标溶液: $r = 100 \text{ ng/ml}$ 。
用甲苯 (4.5) 或壬烷 (4.9) 稀释同位素内标贮备液 (4.14)。
- 4.16 进样内标贮备液: $r = 50 \mu\text{g/ml}$ 。
市售有证标准溶液, 包含 ¹³C-反式氯丹, 溶剂为壬烷。
- 4.17 进样内标使用溶液: $r = 200 \text{ ng/ml}$ 。
用甲苯 (4.5) 或壬烷 (4.9) 稀释进样内标贮备液 (4.16)。
- 4.18 全氟三丁胺校准调谐标准溶液: 高沸点, 纯度为 98%。
市售有证标准溶液。
- 4.19 铜粉: 纯度 ≥ 99.5%。
使用前用盐酸溶液 (4.11)、甲苯 (4.5) 分别淋洗, 放入干燥器中保存。
- 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, 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。

4.21 硫酸硅胶：22% (w/w)。

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，保存在干燥器内。

4.22 硫酸硅胶：44% (w/w)。

取活化后硅胶 (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，保存在干燥器内。

4.23 石英砂：粒径 297 μm~840 μm (50 目~20 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。

4.24 石英棉。

在 400℃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。

4.25 硅藻土：590 μm~840 μm (30 目~20 目)。

在 450℃~600℃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。

4.26 氦气：纯度≥99.999%。

4.27 索氏提取套筒

5 仪器和设备

5.1 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。

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，或选用其它同等效果的低流失色谱柱。

5.3 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。

5.4 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。

5.5 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)。

5.7 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，按照 HJ/T 91、HJ 494 和 HJ495 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。样品保存在事先清洗洁净的广口棕色玻璃瓶或聚四氟乙烯衬垫螺口玻璃瓶中，运输过程中应密封避光，尽快运回实验室分析。如暂不能分析，应在 4℃ 以下冷藏，保存时间为 14 d，样品提取溶液于 4℃ 以下避光冷藏，保存时间为 30 d。

6.2 样品的制备

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（5.5）干燥。称取两份约 10 g（精确至 0.01 g）的样品。

土壤样品一份用于测定干物质含量；另一份用于提取。使用加速溶剂萃取法提取时，加入适量硅藻土（4.25）混匀，装入萃取池中。使用索氏提取时，加入适量无水硫酸钠（4.10），研磨呈流沙状，全部转移至索氏提取套筒，装入提取器中。

沉积物样品一份用于测定含水率；另一份用于提取，提取方法参照土壤样品。

6.3 水分的测定

按照 HJ 613 测定土壤样品干物质含量，按照 GB 17378.5 测定沉积物样品含水率。

6.4 试样的制备

6.4.1 提取

6.4.1.1 索氏提取法

将装有样品（6.2）的提取套筒放入索氏提取器的提取杯中，加入 10.0 μl 的提取同位素内标溶液（4.15）。将滤筒置于索氏提取器回流管中，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 4~6 次/h。提取完毕，取出圆底溶剂瓶，将提取液浓缩至 1 ml~2 ml，待净化。

6.4.1.2 加速溶剂萃取法

将装有样品（6.2）的提取筒放入加速溶剂萃取装置的萃取池中，加入 10.0 μl 的提取同位素内标溶液（4.15）。设定萃取条件，压力 1500 psi，温度 150℃，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。将提取液浓缩至 1 ml~2 ml，待净化。或按照 HJ783 进行萃取条件的设置和优化。

注：若经过验证也可使用其他等效提取方法。

6.4.2 净化

6.4.2.1 硫的净化

样品需要首先进行脱硫净化。

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（4.19），充分振荡，过滤，收集滤液浓缩至 1 ml~2 ml。

6.4.2.2 酸性硅胶柱净化

在玻璃层析柱（5.6）底部添加一些石英棉（4.24），由下而上依次添加 1 g 活化硅胶（4.20），12.5 g 44% 硫酸硅胶（4.22）、10.0 g 22% 硫酸硅胶（4.21）、2.5 g 活化硅胶（4.20）、5.0 g 无

水硫酸钠（4.10）。填充后多层硅胶柱用 50 ml 正己烷（4.1）淋洗，保持液面在无水硫酸钠层。

转移脱硫净化后的浓缩液 6.4.2.1 至净化柱中，用 1ml~2 ml 的正己烷（4.1）冲净提取液的容器壁，反复进行 2~3 次。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，洗脱液浓缩至 1 ml~2 ml。

6.4.2.3 活化硅胶柱净化

在玻璃层析柱(5.6)底部添加一些石英棉(4.24)，由下而上依次添加 9.0 g 活化硅胶(4.20)、5.0 g 无水硫酸钠（4.10）。填充后多层硅胶柱用 50 ml 正己烷（4.1）淋洗，保持液面在无水硫酸钠层。

转移酸性硅胶柱净化后的浓缩液 6.4.2.2 至净化柱中，用 1ml~2 ml 的正己烷（4.1）冲净提取液的容器壁，反复进行 2 次~3 次。用 45 ml 正己烷（4.1）以 3ml/min（每秒 1 滴）的流速洗脱，洗脱液弃去，除去多氯联苯及其他有机氯农药的干扰。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，洗脱液浓缩至 1 ml~2 ml。使用氮吹仪将洗脱液浓缩至近干，添加 5.0 μ l 进样内标溶液（4.17），加入 15 μ l 壬烷（4.9），密封，4 $^{\circ}$ C 以下避光保存。

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提取、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 气相色谱仪参考条件

程序升温模式：100 $^{\circ}$ C 保持 1 min，以 15 $^{\circ}$ C/min 的速度升至 160 $^{\circ}$ C 保持 2 min，以 5 $^{\circ}$ C/min 的速度升至 275 $^{\circ}$ C 保持 7 min，再以 10 $^{\circ}$ C/min 的速度升至 300 $^{\circ}$ C。载气：高纯氦气(>99.999%)；载气流速：恒流模式 1.0 ml/min。

进样方式：脉冲不分流进样；进样量：1.0 μ l；进样口温度：250 $^{\circ}$ C；传输线温度：290 $^{\circ}$ C。

7.1.2 三重四极杆质谱仪参考条件

离子源温度：230 $^{\circ}$ 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 \geq 1000。各毒杀芬同类物的监测离子质荷比及碰撞电压的选择参数见表 1。

表 1 指示性毒杀芬多反应监测模式的监测离子质荷比及碰撞电压

目标物	母离子(m/z)	子离子(m/z)		碰撞电压 (eV)
		子离子	子离子	
P26	327	219	183	20
P50	339	219	230	30
P62	339	193	232	25

¹³ C ₁₀ -P26	238	202	166	25
¹³ C ₁₀ -P50	238	202	166	20
¹³ C ₁₀ -P62	238	202	166	20
¹³ C-反式氯丹	385	276	242	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（4.18）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峰离子的分辨率 $R \geq 1000$ 且峰型良好，调谐完成后保存调谐文件。

7.2.2 标准系列的制备

用毒杀芬贮备液（4.12）、同位素内标贮备液（4.14）和进样内标贮备液（4.16）以壬烷（4.9）为溶剂配制 3 种指示性毒杀芬（P26、P50、P62）的标准溶液，标准系列溶液浓度可参考表 2，由低浓度到高浓度依次对标准系列溶液进样。

表 2 标准系列参考浓度 (μg/L)

指示性毒杀芬	CS-1	CS-2	CS-3	CS-4	CS-5	CS-6	CS-7
P26	5	20	100	200	500	1000	2000
P50	5	20	100	200	500	1000	2000
P62	5	20	100	200	500	1000	2000
¹³ C-P26	100	100	100	100	100	100	100
¹³ C-P50	100	100	100	100	100	100	100
¹³ C ₁₀ -P62	100	100	100	100	100	100	100
¹³ C-反式氯丹	100	100	100	100	100	100	100

7.2.3 平均相对响应因子的计算

标准系列目标物 i 的相对响应因子 RRF_i ，按照公式（1）计算：

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

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} ——提取内标的浓度，μg/L；

A_{IS} ——提取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，μg/L。

平均相对响应因子 (\overline{RRF}_i)，按照公式（2）进行计算：

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

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。

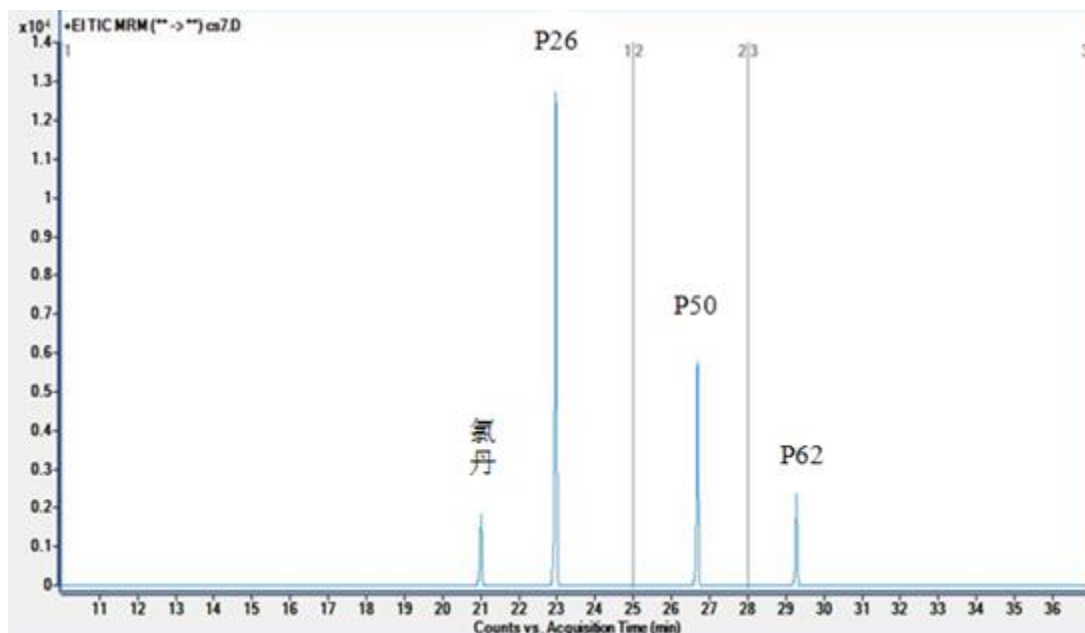


图 1 3 种毒杀芬指示物和进样内标的色谱图

7.3 试样测定

按照与校准曲线的建立(7.2)相同的条件进行试样(6.4)的测定。当样品含量高于 $4 \mu\text{g}/\text{kg}$ 时，将样品(6.2)的取样量减少至 1 g。

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

毒杀芬指示性同类物的保留时间应与与保留时间一致，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。

8.2 定量分析

8.2.1 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 ——试样中待测化合物的量， μg ；

A ——色谱图待测化合物的定量离子峰面积；
 A_{es} ——对应提取同位素内标物质的峰面积；
 Q_{es} ——对应提取同位素内标物质的添加量， μg ；
 \overline{RRF}_i ——对应同位素内标物质的相对响应因子。

8.2.2 样品中毒杀芬的浓度 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)

土壤样品中目标物的质量浓度，按照公式 (4) 进行计算：

$$w_{1i} = \frac{Q_{1i}}{m_1 \cdot w_{dm}} \quad (4)$$

式中： w_{1i} ——土壤样品中第 i 种目标物浓度， $\mu\text{g}/\text{kg}$ ；

Q_{1i} ——试样中目标化合物的量， μg ；

m_1 ——土壤样品质量， kg ；

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：

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

式中： w_{2i} ——沉积物样品中第 i 种目标物浓度， $\mu\text{g}/\text{g}$ ；

Q_{2i} ——试样中目标化合物的量， 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

测定结果小数点位数与方法检出限保持一致，最多保留 3 位有效数字。

9 精密度和准确度

9.1 精密度

六家实验室分别对加标浓度为 $0.50 \mu\text{g}/\text{kg}$ 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为 $10\% \sim 13\%$ 和 $0.9\% \sim 15\%$ ；重复性限 (r) 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 (R) 分别为： $0.15 \mu\text{g}/\text{kg} \sim 0.18 \mu\text{g}/\text{kg}$ 和 $3.1 \mu\text{g}/\text{kg} \sim 3.9 \mu\text{g}/\text{kg}$ 。

六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为 $19\% \sim 26\%$ 和 $9.6\% \sim 15\%$ ；重复性限 (r) 分别为： $0.003 \mu\text{g}/\text{kg}$ 和 $0.02 \mu\text{g}/\text{kg}$ ；再现性限 (R) 分别为： $0.006 \mu\text{g}/\text{kg} \sim 0.008 \mu\text{g}/\text{kg}$ 和 $0.03 \mu\text{g}/\text{kg} \sim 0.04 \mu\text{g}/\text{kg}$ 。

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: 0.002 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ~0.003 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 和 0.02 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 再现性限 (R) 分别为: 0.007 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ~0.0097 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 和 0.02 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ~0.03 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。

9.2 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% \pm 40%~101% \pm 34%。

10 质量保证和质量控制

10.1 空白试验

10.1.1 试剂空白

样品的仪器分析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。

10.1.2 全程序空白

为评价实验环境的污染干扰水平, 应定期进行操作全程序空白实验。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, 结果应低于评价标准的 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 个样品应分析一个全程序空白。

10.2 校准

采用 7.2.2 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 \leq 20%。每批样品(\leq 20 个)应测定一次标准系列中间浓度点, 计算各个异构体对应的提取同位素内标相对响应因子 RRF_{es} 和进样内标相对响应因子 RRF_{is} , 将此结果与 7.4 的计算结果进行对比, 确认变化值在 \pm 20%以内。如果超过这个范围, 应查找原因, 重新进行试样

的制备。

10.3 平行样

每批样品（≤20 个）应进行一个平行样分析。平行测定结果的相对偏差应小于 30%。

10.4 同位素的回收率

按照公式（6）确认同位素内标的回收率。毒杀芬同类物的回收率应在 30%~130%，如果提取同位素内标的回收率在要求的范围以外，要重新进行前处理。

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

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， μg ；

Q_{esi} ——同位素内标的添加量， μg ；

RRF_{rs} ——对应的进样内标的相对响应因子。

11 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。

附录 A
(规范性附录)
3 种指示性毒杀芬

表 A.1 3 种指示性毒杀芬

序号	化合物	英文名称	CAS
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)
方法精密度和准确度

当取样量为 10.0 g，采用索式提取萃取，提取液用多层硅胶柱和硅胶柱净化处理，定容体积为 20 μl 时，方法精密度见表 B.1，方法准确度见表 B.2。

表 B.1 方法精密度

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 r (μg/kg)	再现性限 R (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
			9.000 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	
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	
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	

表 B.2 方法准确度

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 $P(\%)$	$\bar{P}(\%)$	加标回收率最终值 $\bar{P} \pm 2S_p(\%)$
加标浓度0.010 $\mu\text{g}/\text{kg}$						
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
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
加标浓度0.100 $\mu\text{g}/\text{kg}$						
沉积物	1	P26	<0.012	82~96	97	97 \pm 10
	2	P50	<0.012	86~111	97	97 \pm 18
	3	P62	<0.012	76~105	94	94 \pm 18
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
加标浓度5.00 $\mu\text{g}/\text{kg}$						
沉积物	1	P26	9.54~11.2	41~96	78	78 \pm 28
	2	P50	9.96~10.7	48~94	73	73 \pm 34
	3	P62	10.1~10.8	38~95	69	69 \pm 40
	4	P26	1.02~1.56	74~126	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
土壤	1	P26	9.64~10.8	48~111	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