

附件 11

《环境空气 毒杀芬的测定 气相色谱
—质谱法》（征求意见稿）

编制说明

《环境空气 毒杀芬的测定 气相色谱质谱法》

标准编制组

二〇一四年四月

项目名称：环境空气 毒杀芬的测定 气相色谱质谱法

项目统一编号：869

项目承担单位：青岛市环境监测中心站

编制组主要成员：谭培功、房贤文、郭瑶、刘丽丽、蒋海威、褚春莹、

宣肇菲

标准所技术管理负责人：谭玉菲、王宗爽

标准处项目负责人：于 勇

目 录

1	项目背景	1
1.1	任务来源	1
1.2	工作过程	1
2	标准修订的必要性分析	2
2.1	毒杀芬的环境危害	2
2.2	相关环保标准和环保工作的需要	4
2.3	现行环境监测分析方法标准的实施情况和存在的问题	5
3	国内外相关分析方法研究	5
3.1	主要国家、地区及国际组织相关分析方法研究	5
3.2	国内相关分析方法研究	7
4	标准修订的基本原则和技术路线	8
4.1	标准修订的基本原则	8
4.2	标准修订的技术路线	8
5	方法研究报告	9
5.1	方法研究的内容	9
5.2	适用范围和目标化合物的选择	10
5.3	规范性引用文件	10
5.4	方法原理	10
5.5	试剂和材料	10
5.6	仪器和设备	12
5.7	样品	13
5.8	分析步骤	18
5.9	检出限的确定	25
5.10	精密度试验	26
5.11	准确度试验	27
5.12	结果计算与表示	30
5.13	质量保证和质量控制	31
6	方法验证	32
6.1	方法验证方案	32
6.2	方法验证过程	33
6.3	方法验证结论	33
7	与开题报告的差异说明	33
8	参考文献	33
附一	方法验证报告	39

《环境空气 毒杀芬的测定 气相色谱质谱法》编制说明

1 项目背景

1.1 任务来源

2008年3月，原国家环境保护总局公布了《关于开展2008年度国家环境保护标准制修订项目工作的通知》（环办函[2008]44号），下达了编制《环境空气 持久性有机污染物的测定 XAD-2 或 Tenax 或 C18 柱吸附/气相色谱-质谱、气相色谱-电子捕获检测器或高效液相色谱法》任务。该任务承担单位为青岛市环境监测中心站，项目统一编号为869。2010年1月在开题论证过程中将该标准更改为《环境空气 毒杀芬的测定 气相色谱质谱法》。

1.2 工作过程

（1）成立标准编制组，查询国内外资料

接到任务后，青岛市环境监测中心站立即成立标准编制组，标准编制组查阅大量国内外相关文献，根据资料确定了初步工作方案，在相关试验和资料的基础上，编写了开题论证报告和标准草案。

（2）组织专家开题论证

2010年1月18日，由环保部科技标准司组织在北京召开了《环境空气 持久性有机污染物的测定 XAD-2 或 Tenax 或 C18 柱吸附/气相色谱-质谱、气相色谱-电子捕获检测器或高效液相色谱法》(869)的开题论证会。论证委员会听取了标准主编单位所作的标准开题论证报告和标准初稿内容介绍，经质询、讨论，形成以下论证意见：

- 一、标准主编单位提供的材料齐全、内容较为详实完整、格式较规范；
- 二、标准主编单位对国内外相关标准及文献进行了充分调研；
- 三、本标准适用范围、主要内容及编制标准的技术路线较合理可行。

论证委员会通过了该标准的开题论证。提出了以下具体修改意见和建议：

- 1、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）的要求开展实验、验证和标准草案的编制工作；

- 2、鉴于本标准涉及的有机氯农药和多氯联苯项目的相关标准正在制定过程中，标准名称修改为《环境空气 毒杀芬的测定 气相色谱质谱法》。

3、研究内容包括采样效率、样品提取溶剂、提取方法、净化方法和仪器分析方法。

4、验证方法采用加标回收的方法验证精密度和准确度，尽量选择六家实验室验证。

5、细化质量控制和质量保证条款。

(3) 制定技术路线，进行方法研究

2010年2月~2012年10月，查阅国内外有关环境空气中毒杀芬的相关资料 and 标准，确定环境空气中毒杀芬的实验方案，制定总的技术路线，进行实验方法研究，确定出分析方法的最佳分析条件以及质量控制/质量保证的方法。

(4) 进行方法验证工作

2012年11月~2013年5月，根据《环境监测 分析方法标准制订技术导则》(HJ168-2010)的要求，选择6家有资质的实验室进行方法的验证，2013年5月，进行了数据的汇总和统计分析工作，并编写完成了《环境空气 毒杀芬的测定 PUF吸附/气相色谱-质谱法》验证汇总报告，验证汇总报告见附件二。

(5) 编写征求意见稿和编制说明

根据论证会的意见和建议，课题组重新查阅了国内外发布的相关标准和论文，在编制期间，也征求了一些专家的意见和建议。最后编写《环境空气 毒杀芬的测定 PUF吸附/气相色谱-质谱法》的标准征求意见稿及编制说明。

(6) 征求意见前函审

2013年11~12月，根据环保部科技标准司要求，编制组聘请了2名专家进行了函审。并对按照专家提出的意见进行了部分修改。

2 标准修订的必要性分析

2.1 毒杀芬的环境危害

毒杀芬(Toxaphene)是一种广谱性的有机氯杀虫剂,1945年作为滴滴涕等杀虫剂的替代品而问世,由美国Hercules Powder公司发明,产品名称为Hercules3956,是全世界应用最广泛的杀虫剂之一。工业产品是黄色或者琥珀色的蜡状固体,有轻微的松木味。最初毒杀芬主要用于防治棉花的病虫草害,后来也用于大豆、花生、马铃薯、高粱和其它作物,一些地方也用其去除家畜身上的寄生虫。截至目前为止,全球累计产量约 1.33×10^6 吨。

毒杀芬是由多氯代茛烷和多氯代茛烯组成的复杂混合物,化学式

$C_{10}H_{18-n}Cl_n$ ($n=5\sim 12$), 平均分子量 413.84, 化学登记号 (CAS) 为 8001-35-2, 联合国 (UN) 编号 2761, 比重 1.63, 25℃密度 1.65g/ml, 熔点 65~90℃, 分解温度为 155℃。毒杀芬不溶于水, 溶于正己烷、石油醚、氯仿、乙醇和丙酮等, 加热时会分解释放毒性较高的含氯物质。理论上计算, 毒杀芬可能存在 32768 种同类物, 工业毒杀芬主要包括 Cl_7 到 Cl_9 大约 6840 种同类物, 毒杀芬的主要结构有以下四种, 见图 1。

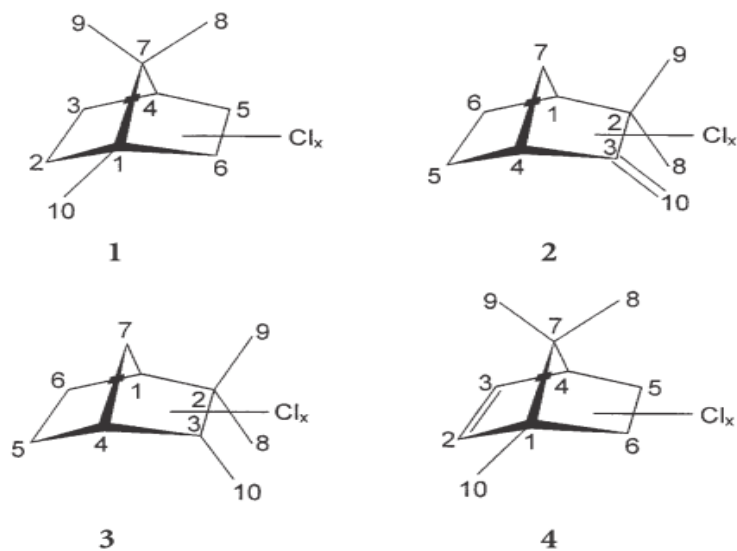


图 1 1 莰烷 bornane; 2 莰烯 camphene; 3 二氯化莰烯 dihydrocamphene; 4 2-莰烷 bornene

毒杀芬常用的名称为 Toxaphene。其它的名称还有: Alttox, Alltox, hemphene M5055, Chlorchem T590, Crestoxo, Estonox, Fascoterpene, Geniphene, Gyphene, Hercules 3956, Huilex, Penphene, Phenacide, Phenatox, Polychlorcamphen, Strobane T90, Toxakil, Toxon63。毒杀芬包括许多同类物, 这些同类物的命名方式有很多, 除了 IUPAC 名称外, 还有 Parlar, Wester 命名等等。

毒杀芬在环境中的存在也千变万化, 它具有自然降解或者选择性退化现象; 具有生物放大作用, 水体、底泥、生物体对毒杀芬有不同程度的富集作用, 同时容易与环境中的金属结合产生金属氯化物。由于以上原因导致环境中的毒杀芬与工业生产的毒杀芬原药结构存在一定的差别, 从而给毒杀芬的检测带来了很大的困难。

毒杀芬具有高毒性、高稳定性、容易被生物富集等特性, 目前已广泛存在并滞留于水体、土壤、大气和动植物体中, 给人类健康构成了极大的安全隐患。研究表明, 在南北极的水生生物体和湖泊中毒杀芬是最主要的有机氯类污染物。毒杀芬对人体作用的主要部位在大脑运动区和小脑, 中毒的症状为头晕、恶心, 严重的会

造成心脏和肾功能的损伤；自呼吸道进入机体可导致咳嗽和肺水肿；接触皮肤对黏膜有强烈的刺激作用。研究表明雌激素相关受体（ERRa-1）能被毒杀芬拮抗，干扰雌激素合成，影响内分泌功能，从而引起乳腺癌、甲状腺癌和其他癌症，甚至能诱变机体突变。国际癌症研究机构（IARC）已经将毒杀芬列为可能的人类致癌物。

2.2 相关环保标准和环保工作的需要

1982年，美国环境保护署（EPA）提出禁止使用毒杀芬。1993年2月Parlar研究小组在加拿大伯灵顿举办的“毒杀芬研讨会（Workshop on Toxaphene）”上提出了第一个关于毒杀芬的标准。2001年5月23日，在瑞典首都斯德哥尔摩通过的《关于持久性有机污染物的斯德哥尔摩公约》，确定了12种持久性有机污染物，毒杀芬是其中之一，公约于2004年生效，目前有124个成员国，中国也是缔约国之一。我国1983年开始生产和使用毒杀芬。1990年我国制订的68种水中优先控制污染物黑名单中包括毒杀芬。“全国地下水污染调查评价专项”等地质调查专项已将毒杀芬列为监测目标。2002年农业部颁布公告禁止毒杀芬的生产，这期间我国毒杀芬累积生产总量约为20吨左右。

我国目前尚没有在《环境空气质量标准》和《大气污染物综合排放标准》等标准中均未有毒杀芬的空气质量标准和废气排放的标准。因此，制定环境空气毒杀芬的监测分析方法对以后我国开展空气中毒杀芬的监测和履约具有重要作用，将填补我国环境空气中毒杀芬的研究空白。

作为国际斯德哥尔摩条约的缔约国，我国对国际履约工作非常重视，2005年4月22日，第十届全国人民代表大会常务委员会第十次会议决定：批准于2001年5月22日在斯德哥尔摩通过、同年5月23日中国政府签署的《关于持久性有机污染物的斯德哥尔摩公约》。2013年8月30日第十二届全国人民代表大会常务委员会第四次会议通过关于批准《〈关于持久性有机污染物的斯德哥尔摩公约〉新增列九种持久性有机污染物修正案》和《〈关于持久性有机污染物的斯德哥尔摩公约〉新增列硫丹修正案》的决定。

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

久性有机污染物(POPs)的斯德哥尔摩公约)国家实施计划》(以下简称“国家实施计划”)。

环境中持久性有机物的监测作为控制 POPs 污染成效的主要依据,是履约的主要组成部分。斯德哥尔摩公约组织多次发布《全球持久性有机物监测计划指南》

(Guidance on the global monitoring plan for persistent organic pollutants),该指南最新版是在 2013 年 2 月 4 日。指南中要求定期开展空气、土壤和生物体中持久性有机物的监测。并对监测的要求和数据报告提出了要求。因此开展我国环境空气中毒杀芬的监测,对履行国际公约具有重要的意义。

2.3 现行环境监测分析方法标准的实施情况和存在的问题

关于环境中毒杀芬的残留情况,国内的研究报道比较少,大部分是将毒杀芬和其他的有机氯农药(DDT、六六六、氯丹等)一起研究。单独对毒杀芬进行研究的主要有谢原利和饶竹等,但他们主要研究介质为土壤和水,研究对象为工业毒杀芬,目前国内没有关于空气介质中毒杀芬单体的研究报道。

尽管斯德哥尔摩公约组织发布的《全球持久性有机物监测计划指南》(Guidance on the global monitoring plan for persistent organic pollutants)对 POPs 有具体的要求,如毒杀芬的测定以 P26, P50, P62 做代表,但没有具体的监测方法。

3 国内外相关分析方法研究

3.1 主要国家、地区及国际组织相关分析方法研究

毒杀芬属于有机氯农药,因此许多标准是将毒杀芬作为有机氯农药进行采样和测定。由于毒杀芬是一种混合的有机物,国际上测定毒杀芬的定性定量分析方法有两种,一种是以工业品毒杀芬为标准,通过毒杀芬谱图的形状进行定性,选几个组份色谱峰(但不知道具体组份的名称)进行定量,然后取几个组份平均值为毒杀芬的含量。美国 EPA TO 系列的标准、500 系列、600 系列和 8000 系列的标准均是采用工业品做标准。毒杀芬的另一个测定方法是测定毒杀芬中几个单体,用几个单体来表征毒杀芬的污染状况,其主要代表是斯德哥尔摩组织颁布的《全球持久性有机物监测计划导则》。

EPA 颁布的测定环境空气中毒杀芬的有机氯农药的方法主要有以下几个:

EPA TO-4A:《用 PUF 吸附大流量采样 用气相色谱多种检测器测定环境其中农药和多氯联苯》。该方法用装有 PUF 和玻璃纤维滤膜的采样管采集环境空气中的

有机氯农药，采样时间 4~24h，样品采集后用 10%乙醚正己烷进行索氏提取来提取吸附剂中的有机氯农药和 PCBs。净化方法根据具体样品的情况可采用氧化铝。有机氯农药采用 GC/ECD 测定和使用 GC/MS SIM 方式测定杀虫剂和 PCB。方法适用于农药的浓度为 0.001~50 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 的空气样品的分析。

EPA TO-10A: 《用 PUF 吸附小流量采样 用气相色谱多种检测器测定环境其中农药和多氯联苯》。采用小流量采样器、样品采用 PUF 吸附剂采样，GC-MD 方法测定环境空气中的有机氯农药。该方法与 EPA TO-4A 除了采样方式和洗脱溶剂外，其他内容基本相同，它用到的洗脱溶剂为 5%乙醚正己烷。方法适用于农药的浓度为 0.001~50 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 的空气样品的分析。

EPA IP-8: 《测定室内空气中有机氯农药》，采样和分析方法与 EPA TO-10A 基本相同。

ASTMD4681-05 用于测定杀虫剂/PCB，使用 PUF 或 PUF/Tenax-TA 做吸附剂，用小流量进行采样，但该标准列出的化合物没有毒杀酚。

国外的大量权威机构也对有机氯农药进行了分析。加拿大环保署 Tom Harner 主持的全球大气被动监测计划（Global Atmospheric Passive Sampling, GAPS）以及依托于北美大湖区大气污染物沉降观测网络（Integrated Atmospheric Deposition Network, IADN）的湖区大气 PAS 观测工作和英国 Lancaster 大学组织实施的早期欧洲大气被动采样（PAS）观测。将以上各项目中采用 PUF 采样器的文献中对于 PUF 的预处理过程，提取和净化分析物的方法总结见表 1。

表 1 国际环境空气主要前处理方法

项目	PUF 预处理过程	提取过程	净化柱	分析仪器
全球大气环境监测 PAS 计划	丙酮索氏提取 24h, 然后石油醚索氏提取 24h	石油醚索氏提取 24h	氧化铝柱: 1g 氧化铝, 上层 1cm 无水硫酸钠	GC-MS
欧洲区域大气 PAS 观测	二氯甲烷-加速溶剂提取	二氯甲烷-加速溶剂提取 18h	净化柱下至上: 1g 中性氧化铝, 2g 硅胶, 5cm 无水硫酸钠	
美洲区域大气 PAS 观测	石油醚索氏提取 16h	石油醚索氏提取	氧化铝柱: 中性氧化铝, 上层 1cm 无水硫酸钠	
	丙酮索氏提取 24h, 再用石油醚提取 2 次, 每次 24h	石油醚索氏提取 18h	氧化铝柱: 1g 氧化铝, 上层 1cm 无水硫酸钠	

	丙酮索氏提取 24h, 然后再用石油醚提 取 24h	石油醚索氏提取 24h	氧化铝柱: 1g 氧化铝	
	丙酮索氏提取 2 次, 每次 24h, 然后再用 石油醚提取 24h		氟罗里硅土柱	GC-ECD

目前毒杀芬的检测多采用气相色谱法或气相色谱质谱法。由于毒杀芬分子中含多个氯原子，具有很强的电负性，因此，GC-ECD在20世纪普遍应用于毒杀芬的检测中。美国EPA使用ECD检测毒杀芬的标准方法有EPA 505，EPA 508，EPA 608，EPA 617，EPA 625，EPA 8080A，EPA 8081，EPA8250A等。20世纪90年代，美国EPA推出的标准方法EPA 8081A检测毒杀芬，水体中检出限为8.6 μg/L及土壤中检出限5.7 g/kg，而相应的EPA 8081C检出限分别在亚μg/L及μg/kg水平。虽然GC-ECD对毒杀芬具有很高的灵敏度，但毒杀芬的同类物种类繁多，至使多个组分的色谱峰相互重叠，并不能完全分离。另外，其他有机氯农药类（如：DDT、氯丹、七氯等）和PCBs的性质与毒杀芬相近，在气相色谱中很容易对毒杀芬的测定产生干扰。

近年来，分析工作者更倾向于使用GC-MS对毒杀芬进行检测，尤其是负化学电离源质谱（NCI-MS），它可以避免分子离子进一步碎裂，所得质谱图中分子离子峰和准分子离子峰较强，形成碎片少，对毒杀芬具有较高的灵敏度和选择性。

《全球持久性有机物监测导则》（Guidance on the global monitoring plan for persist organic pollutants）是斯德哥尔摩条约委员会制定的指导国际开展POPs监测的指导性文件，该导则第一次在2007年发布，在2013年召开的斯德哥尔摩条约第六次会议上发布了新版。该导则对于空气中POPs的监测，推荐使用主动和被动两种采样方法，其中采样方法采用大体积采样，使用气相色谱负化学源质谱测定的毒杀芬P26、P50和P62三种单体。

3.2 国内相关分析方法研究

我国目前还没有环境空气中毒杀芬的监测分析标准，正式颁布的环境毒杀芬的方法主要针对纺织品、水产品和烟草中的毒杀芬等化合物，检测对象均为工业毒杀芬。如《纺织品 农药残留的测定 第七部分 毒杀芬的测定》（GB/T 18412.7-2006）中采用正己烷超声波提取，GC-ECD或GC-MS外标法测定纺织品中的毒杀芬。《出口水产品毒杀芬残留量检验方法》（SN0502-1995）中和《烟草及烟草制品 毒杀芬农药残留量的测定》（YC/T 180-2004）也均采用气相色谱法见表2。

表 2 国内现有标准情况

标准号	适用范围	测定对象	提取方法	净化方法	分析方法
GB/T 18412.7-2006	纺织材料及产品	工业毒杀芬	正己烷超声提取	—	GC-ECD/ GC-MS
SN 0502-1995	水产品	工业毒杀芬	石油醚提取	弗洛里硅土柱	GC-ECD
YC/T 180-2004	烟草及烟草制品	工业毒杀芬	正己烷索氏提取	—	GC-ECD

4 标准修订的基本原则和技术路线

4.1 标准修订的基本原则

- (1) 方法的检出限和测定范围满足相关环保标准和环保工作的要求。
- (2) 制订的方法应与国际检验方法接轨，参考国际检验标准方法。
- (3) 广泛征求、采纳使用者的意见。
- (4) 方法准确可靠，满足各项方法特性指标的要求。
- (5) 方法具有普遍适用性，适合我国国情，可操作性强，易于推广使用。

4.2 标准修订的技术路线

- (1) 收集国内外有关环境空气中毒杀芬的资料及最新研究报道。
 - (2) 制定总体技术路线，建立分析方法的最佳分析条件，包括样品提取条件、气相色谱/质谱的最佳条件、浓度范围、检出限、定量限、回收率以及质量控制/质量保证的方法。
 - (3) 根据《环境监测分析方法标准制订技术导则》(HJ/T168-2010)的要求，进行实验室间的比对及验证试验。
 - (4) 编写《环境空气 毒杀芬的测定 气相色谱-质谱法》的征求意见稿及编制说明，全国范围征求意见。
 - (5) 汇总征求的意见，对有关技术性问题进行更深入的实验确认，在次基础上编写送审稿及编制说明，送交专家评审。
 - (6) 根据专家评审意见进行改进，编写报批稿及编制说明。
- 《环境空气 毒杀芬的测定 气相色谱-质谱法》标准制订的技术路线图，见图 2。

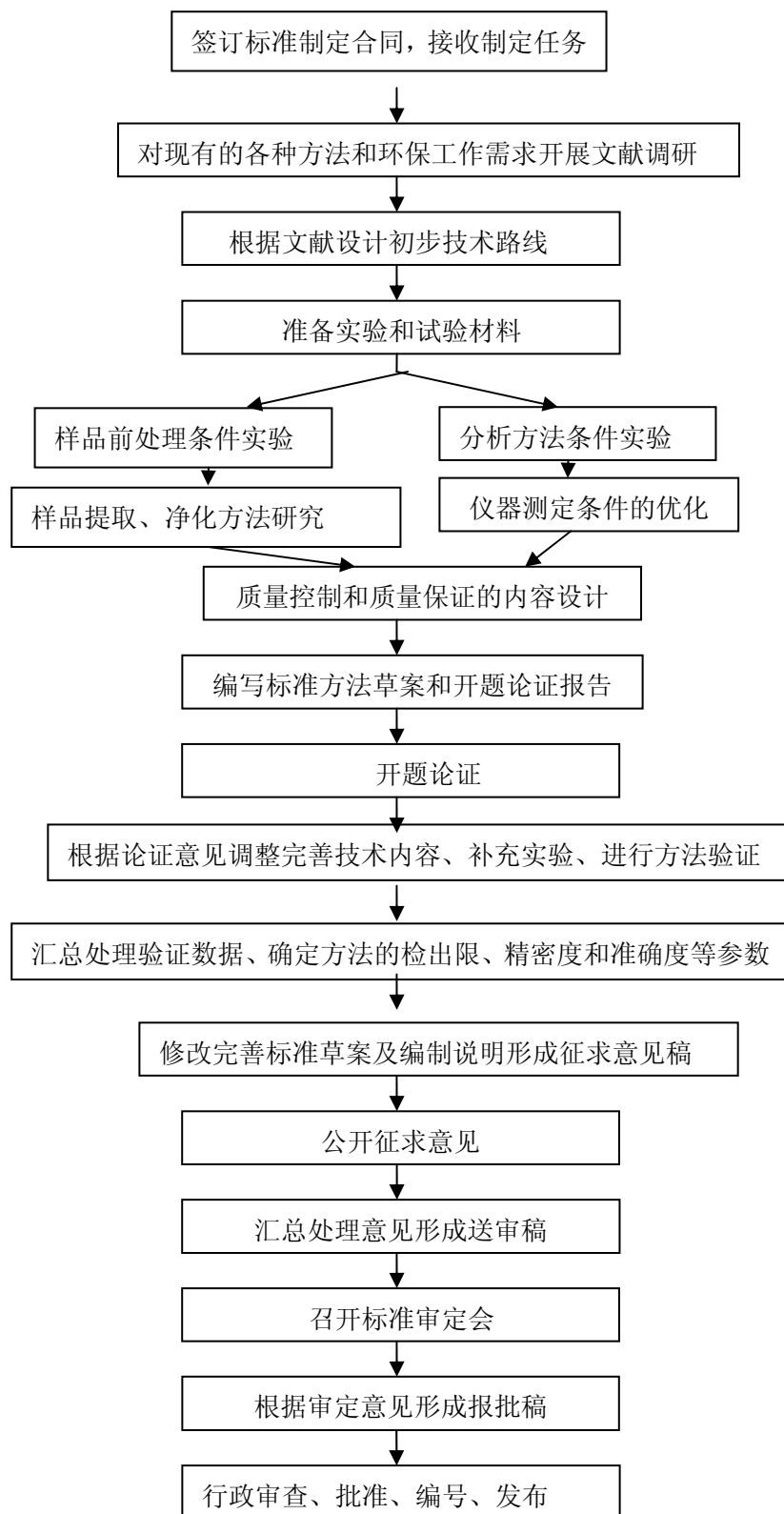


图 2 制定毒杀芬监测方法的技术路线图

5 方法研究报告

5.1 方法研究的内容

1) 确定方法的适用范围。

2) 确定方法的目标化合物。

3) 通过实验和验证确定方法的可行性和适用性。

4) 参照 EPA TO-4A、EPA3620c 和 EPA3630c 的技术内容，并依据《环境监测分析方法标准制修订技术导则》（HJ 168-2010）要求编写标准文本。

5.2 适用范围和目标化合物的选择

根据合同，本标准主要测定环境空气，由于我国目前环境空气质量标准中尚未包括毒杀芬，并且我国现已不生产和销售毒杀芬农药，该标准将来主要用于履约的监测工作，因此测定毒杀芬应与《全球持久性有机物监测导则》的要求一致。《全球持久性有机物监测导则》要求使用 GC/MS 负化学源测定毒杀芬的 P26、P50 和 P62 单体。另外，毒杀芬混合物所包括的化合物数量众多，环境空气中的毒杀芬均是来自于土壤和水环境中的毒杀芬长时间的蒸发迁移。由于各种单体在环境空气中的降解程度差别很大，如果使用工业品毒杀芬做标准，其环境空气中毒杀芬的谱图与标准工业毒杀芬的谱图差别是很大的，即无法通过谱图的形状来定性。另外，由于环境空气中毒杀芬的浓度很低，使用常规的 GC/MS EI 源其灵敏度满足不了测定的要求。如果用 GC-ECD 的测定，由于毒杀芬种类很多，色谱峰的重叠现象严重，无法进行准确测定。

根据以上分析，本标准的适用范围确定为用气相色谱-负化学源质谱法测定环境空气中毒杀芬中 P26、P50 和 P62 三种单体。

5.3 规范性引用文件

本文引用的标准有《环境空气质量手工监测技术规范》（HJ/T 194），该规范对环境空气手动采样在 QA/QC 等方面进行了要求。

标准引用的第二个标准是《环境空气 半挥发性有机物采样技术导则》。该《导则》与本标准密切相关，导则在采样设备、采样的准备及采样的 QA/QC 均有详细的要求。本标准的有关采样方法、仪器的校准将全部来自于《导则》，因此作为引用文件。这两个规范引用主要用于样品采集、采样器的校准和样品保存和及质量控制。

标准引用的第三个标准是《环境空气质量监测点位布设技术规范》（HJ664）。该标准对环境空气污染物监测点位的设置和要求有详细的规定。

5.4 方法原理

用滤膜和 PUF 吸附剂作为采样介质，样品经大流量采样器采样后，将滤膜和

PUF 吸附剂用索氏提取器提取，固相萃取柱净化、浓缩，试样用气相色谱分离用负化学源质谱进行检测。通过与待测目标物标准质谱图和保留时间比较进行定性，内标法定量。

5.5 试剂和材料

5.5.1 试剂

正己烷、丙酮、乙醚分析时均使用符合国家标准的色谱纯，并进行空白试验。

5.5.2 材料

石英玻璃纤维滤膜：使用前在 450℃ 马弗炉里烘烤 4h。

根据 EPA TO 系列标准的要求，采样环境空气中半挥发性有机物所用的聚氨酯泡沫（PUF）其密度为 0.02g/cm³，为此本标准规定了 PUF 的密度为 0.02g/cm³。

PUF 中杂质的含量直接影响着毒杀芬测定的准确度和检出限。购买 PUF 有两种途径，一种是购买预先净化好的商品，但价格昂贵。另一种是购买工业产品 PUF，然后再进行净化。

对于直接购买净化好的 PUF，使用前只进行空白检验即可。但购买工业品的 PUF，使用前需要净化，根据本实验室的研究及相关文献，本标准推荐了净化的方法如下：

使用前先用煮沸的热水烫洗，再放入温水中反复搓洗，自然风干后用丙酮索氏提取 16h，再用 5%乙醚正己烷索氏提取 16h，然后按样品预处理方法提取 PUF，提取液浓缩后进行气相色谱分析，色谱图见图 3。从色谱图上可知，17min，26min 和 33min 左右有杂质出现，但峰高在 13.2~42.0 之间，是仪器信噪比的三到五倍，对目标化合物的分析影响不大。PUF 净化后用铝箔包裹，存放于干燥器中保存。

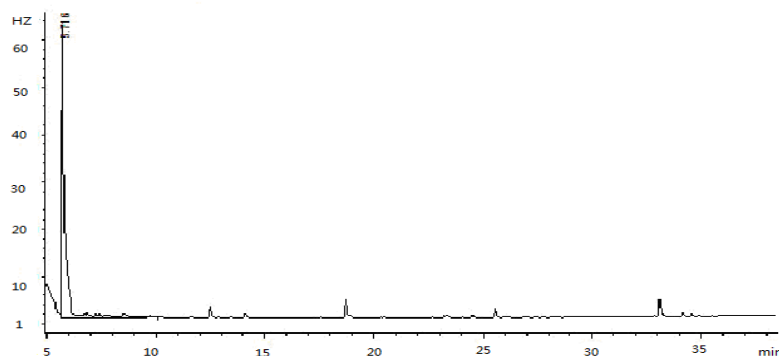


图 3 PUF 处理后色谱图

5.5.3 标准溶液

对于标准溶液、内标、替代物应直接购买市售有证标准溶液。毒杀芬标准 ($\rho=5.0\text{mg/L}$) 包括 P26、P50、P62 单体, 可直接购买有证标准溶液, 也可用标准物质配制; 内标 (八氯萘 $\rho=100\mu\text{g/ml}$) 和替代品 ($^{13}\text{C}_{10}\text{-}\gamma\text{-氯丹}$, $\rho=1.0\text{mg/L}$), 使用前需用正己烷稀释成适当浓度的使用液。

由于没有 P26、P50、P62 三种单体的标准溶液, 本标准购买的是 P26、P32、P50、P62 四单体的混合标准溶液。

目前所有有证标准均要求在 $4\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以下避光保存。使用前应恢复至室温、混匀。配制中间液、使用液时, 使用合适的微量注射器, 以正己烷为溶剂进行稀释。

5.6 仪器和设备

5.6.1 采样装置

空气中毒杀芬含量较低, 一般是 ng/m^3 级, 因此测定环境空气毒杀芬采样采用大流量空气采样器。采样器采样头前部为纤维滤膜, 后面为两块 PUF 吸附材料, 大气颗粒物中的毒杀芬主要被纤维滤膜所拦截, 气态的毒杀芬则被吸附剂所吸附。过滤材料支架尺寸应与滤膜匹配, 吸附材料容器应能够容纳大小适中的 PUF, 并保证系统的气密性。《环境空气 半挥发性有机物的采样技术导则》对半挥发性有机物的采样装置及要求有详细的说明, 本标准主要引用导则的要求。

5.6.2 气相色谱/质谱仪:

根据联合国环保署 (UNEP) 的全球 POPs 监测项目的要求, 测定环境空气中毒杀芬的方法应为气相色谱-负化学源质谱法, 三种单体和内标及替代物的最大质量数为 450amu 以下, 使用选择离子检测模式。选择离子检测可以提高信号强度并降低基线噪声, 从而提高检测的灵敏度, 排除干扰的能力很强。但在方法验证过程中发现, 一些离子阱质谱在数据采集过程中, 没有 SIM 模式, 只是全扫描后使用提取离子定量, 其结果与四级杆差别很大, 为此, 本标准要求质谱必须能进行 SIM 方式采集数据。

本标准采用 GC-MS 负化学源测定, 拟采用八氯萘作为进样内标进行定量分析。

色谱部分应具分流/不分流进样口, 自动进样器, 能对载气进行电子压力控制, 可程序升温。质谱部分具配有负化学源 (NCI); 至少应有 NIST 质谱图库、手动/自动调谐、数据采集、定量分析及谱库检索等功能。本标准的目标化合物碎片质量范围为 $70\sim 420\text{amu}$, 故本标准扫描范围设为质谱范围为 $50\sim 450\text{amu}$ 。全扫描确定化合物特征离子后采用选择离子方式进行分析。

5.6.3 毛细管柱：

毒杀芬极性弱，故毛细管气相色谱柱一般选用中等极性至非极性色谱柱，通过检索文献，大部分研究报道均应用 5%苯基-95%二甲基聚硅氧烷色谱柱，本标准的实验也证明该色谱柱可使易分离的毒杀芬单体实现满意分离。

本标准选用 30m×0.25mmi.d.×0.25um 膜厚毛细管色谱柱；也可使用其他等效毛细管柱。

5.7 样品

5.7.1 样品采集

样品采集主要参考《环境空气质量手工监测技术规范》(HJ/T 194)、《半挥发性有机物采样技术规范》和《环境空气质量监测点位布设技术规范进行》(HJ664)。

采样参数参照 EPA TO-4A 方法，采样流量设定为 225L/min，采集时间不少于 24 小时，使标准状态下采样体积大于 300m³。

5.7.2 样品保存

样品采集后应低温保存并尽快送至实验室分析。根据 EPA TO-4A 要求，采样后样品应在 4℃ 以下保存，7 日内提取，提取液在 40 日以内分析。

5.7.3 样品提取条件的选择

以工业毒杀芬为研究对象，分别研究了 10%乙醚/正己烷，正己烷/丙酮 (1:1) 和 5%乙醚/正己烷三种溶剂组合，以每小时 4 个循环进行索氏提取，提取时间 18h，实验结果见表 4。

表 4 不同提取溶剂回收率情况 (%)

分析物	平行号	10%乙醚正己烷	正己烷/丙酮 (1:1)	5%乙醚正己烷
工业毒杀芬	1	95.0	97.1	106
	2	88.0	101	103
	3	93.6	96.9	107
	平均值	92.2	98.5	105

通过对比实验可以看出，平均回收率大小依次为：10%乙醚正己烷 < 正己烷/丙酮 (1:1) < 5%乙醚正己烷。5%乙醚/正己烷最适合用来提取毒杀芬，此结果与 EPA TO-4 相同。

以四种毒杀芬单体为研究对象，提取液 5%乙醚/正己烷，以每小时 4 个循环索氏提取，提取时间 18h，P26、P50 和 P62 回收率情况见表 5。

表 5 5%乙醚/正己烷对毒杀芬单体回收率情况 (%)

测定次数 \ 化合物	P26	P50	P62
1	92.5	94.8	115
2	104	112	108
3	107	119	106
平均值	101	109	110

由上表可见，以 5%乙醚/正己烷为提取液的索氏提取法对 3 种毒杀芬单体的回收率在 92.5%~119%之间，提取效果良好。

本标准将采样后的 PUF 和滤膜置于索氏提取器中，加入 50 μ l 的替代品 $^{13}\text{C}_{10}$ - γ -氯丹，圆底烧瓶内加入 400ml 的 5%乙醚/正己烷，以每小时 4 个循环的速度提取 18h。提取结束后，使用旋转蒸发器（水浴 79 $^{\circ}\text{C}$ ）和氮吹仪将提取液浓缩至 1.0ml 转移到 K-D 浓缩瓶中，待净化。

5.7.4 样品净化

毒杀芬是有机氯农药的一种，在分析测定过程中其他有机氯农药如 DDT、艾氏剂、六六六等可能会对毒杀芬的测定产生影响，为消除干扰，本标准参考了 EPA3620c 和 EPA3630c，分别用硅胶和氟罗里硅土（Florisil）对毒杀芬、有机氯农药和多氯联苯的分离进行了研究。

5.7.4.1 多氯联苯 Aroclor1254、Aroclor1016 和 Aroclor1260 的净化：

3g Florisil 和 3g 硅胶柱，先用 20ml 正己烷预清洗，弃去，然后将样品通过柱子，再用正己烷润洗样品瓶 1 次，用 60ml 正己烷洗脱，收集洗脱液（F1），再用 10ml 乙醚/正己烷（50/50）洗脱，收集洗脱液（F2），洗脱速度保持在 5ml/min 左右。

3gFlorisil 和 3g 硅胶柱对三种多氯联苯的洗脱情况见表 6。

表 6 3g Florisil 和 3g 硅胶柱对三种多氯联苯的洗脱情况

净化柱		回收率%		
		Aroclor1254	Aroclor1016	Aroclor1260
3gFlorisil 柱	F1	97.7	93.8	72.2
	F2	0	0	0
3g 硅胶柱	F1	102	97.2	93.0
	F2	0	0	0

由表可见，多氯联苯主要集中在第一部分流出，并且两种方法的第二部分均没

有多氯联苯流出，说明 60ml 正己烷对于弗洛里柱和硅胶柱均能够完成对多氯联苯的洗脱。

5.7.4.2 有机氯农药的净化

3gFlorisoril 柱，先用 20ml 正己烷预清洗，弃去，然后将样品通过柱子，再用正己烷润洗样品瓶 1 次，用 80ml 乙醚/正己烷（6/94）洗脱，收集（F1），再用 50ml 乙醚/正己烷（15/85）洗脱，收集（F2），再用 20ml 乙醚/正己烷（50/50）洗脱，收集（F3），最后用 15ml 乙醚洗脱，收集（F4），洗脱速度保持在 5ml/min 左右。

3g 硅胶柱，先用 20ml 正己烷预清洗，弃去，然后将样品通过柱子，再用正己烷润洗样品瓶 1 次，用 80ml 正己烷洗脱，收集（F1），再用 50ml 正己烷洗脱，收集（F2），最后用 15ml 二氯甲烷洗脱，收集（F3），洗脱速度保持在 5ml/min 左右。

3gFlorisoril 和硅胶柱对毒杀芬和有机氯农药的回收情况见表 7。

表 7 3gFlorisoril 和硅胶柱对毒杀芬和有机氯农药的回收情况

化合物	3gFlorisoril 柱回收率 (%)				3g 硅胶柱回收率(%)		
	F1	F2	F3	F4	F1	F2	F3
毒杀芬	92.0	0	0	0	91.7	0	0
α -六六六	75.3	3.4	0	0	86.4	0.3	13.5
六氯苯	73.0	3.9	0	0	76.9	0	2.6
β -六六六	86.0	5.2	0	0	31.1	75.1	10.2
γ -六六六	71.7	4.9	0	0	75.9	7.5	7.0
七氯	84.4	5.2	0	0	87.3	0.5	4.0
艾氏剂	73.9	4.5	0	0	82.9	0.3	54.0
环氧七氯	77.7	5.7	0	0	1.9	76.8	10.4
硫丹 I	79.0	4.9	0	0	0	14.4	66.3
pp'-DDE	109	3	0	0	147	5.4	7.3
狄氏剂	72.7	3.5	0	0	0	0	69.7
异狄氏剂	124	5.3	0	0	0	0	165
硫丹 II	75.6	13.6	0	0	0	0	135
pp'-DDD	107	1.9	0	0	118	0	0
op'-DDT	94.5	2.3	0	0	97.9	0	9.8
pp'-DDT	125	2.2	0	0	123	0	22.0
甲氧滴滴涕	26.9	3.7	0	0	0	0	54.7

对于 3gFlorisoril 柱 17 种化合物在前两部分中就被安全洗脱，其中第一部分的回

收率在 71.7%~125%之间，第二部分在 1.9%~13.6%之间，该方法没能达到分离的目的。

对于 3g 硅胶柱第一部分完全洗脱的物质有毒杀芬和 p,p'-DDD，没有流出的有硫丹 I、狄氏剂、异狄氏剂、硫丹 II 和甲氧滴滴涕，剩余其他物质回收率在 1.9%~147%之间。第二部分流出的化合物有 α -六六六、 β -六六六、 γ -六六六、七氯、艾氏剂、环氧七氯、硫丹 I 和 pp'-DDE，回收率在 0.3%~76.8%之间。第三部分除了毒杀芬和 pp'-DDD 外，其他化合物的回收率在 2.6%~135%之间。

通过对比发现，硅胶的分离效果要好于 Florisil，但是采用这两种方法净化后样品仍呈黄色。

5.7.4.3 混合吸附剂的净化

为获得更好的净化效果，本标准参照了中科院生态环境研究中心的净化方法。具体净化步骤如下：

第一步：多层酸性硅胶柱净化

先用 50ml 正己烷淋洗硅胶柱（200mm×10mm，干法装柱，从上到下依次为 50 g 无水硫酸钠、10.0 g 22%酸性硅胶和 12.5g 44% 酸性硅胶），然后将浓缩好的提取液转移至多层酸性硅胶柱上，用 100ml 正己烷淋洗多层酸性柱，收集洗脱液，浓缩至 2 ml，准备过活化硅胶柱。

第二步：活化硅胶柱净化

先用 50ml 正己烷淋洗硅胶柱（200mm×10mm，干法装柱，从上到下依次为 50 g 无水硫酸钠、10.0 g 活化硅胶），将多层酸性硅胶柱淋洗浓缩液转移至活化硅胶柱上，用 35 ml 正己烷淋洗，弃去洗脱液，以去除多氯联苯及其他有机氯农药的干扰。再用 50ml 甲苯：正己烷（35：65，v/v）溶液淋洗，收集洗脱液，氮吹浓缩至 1.0ml 以下，然后加入 100ng 八氯萘作为进样内标。

采用该净化方法后，毒杀芬样品不再为黄色。为了验证该方法的净化效果，后面配制了 0.1mg/L 毒杀芬标准溶液对该净化方法的净化效果进行了测试。

在第一步骤中将 1ml 0.1mg/L 毒杀芬标准转移至多层酸性硅胶柱上，用 100ml 正己烷淋洗多层酸性柱，每 20ml 收集一次洗脱液，以总洗脱体积为横坐标，毒杀芬含量为纵坐标，绘制洗脱曲线如下：

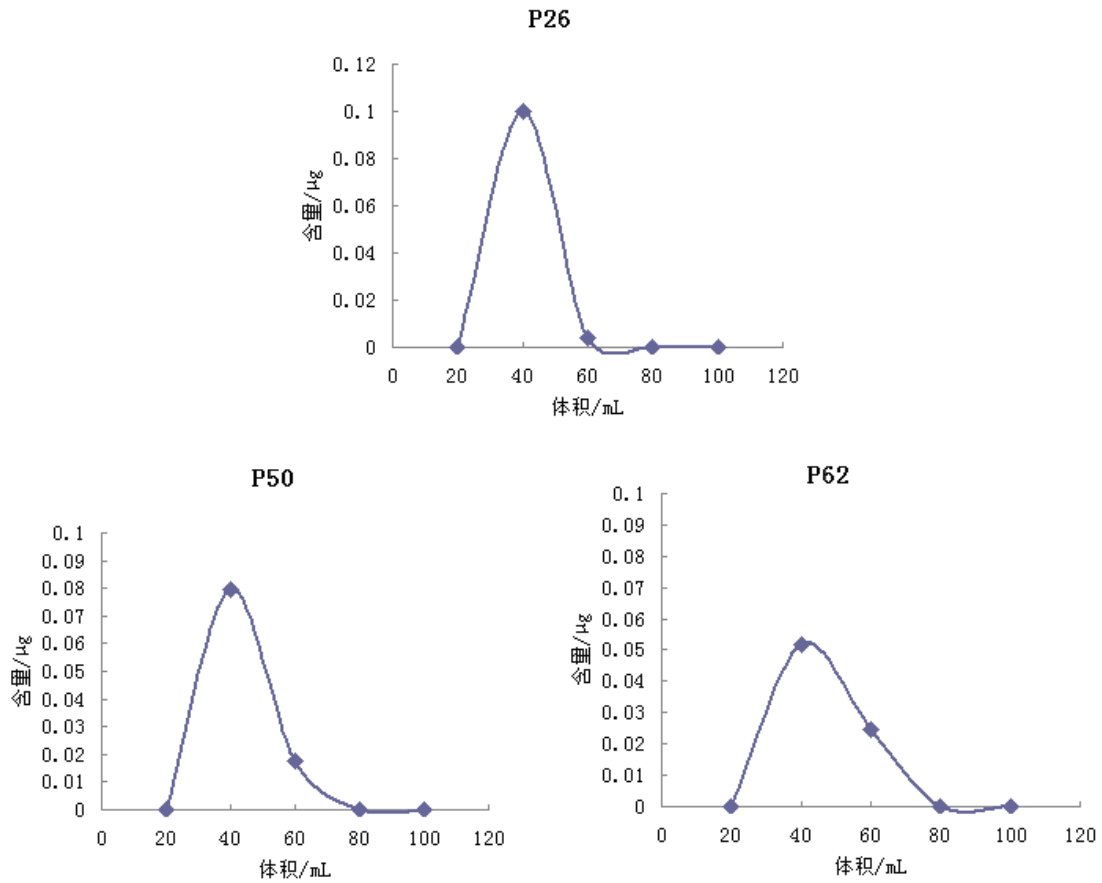


图 4 多层酸性硅胶柱洗脱曲线

从图 4 中可以看出 P26、P50、P62 在加入 80ml 正己烷后基本已经全部洗脱出来，因此选择洗脱溶剂的量为 100ml。

配制 0.1mg/L 毒杀芬标准溶液进行第二步骤净化效果测试。将 1ml 0.1mg/L 毒杀芬标准转移至活性硅胶柱上，先用 35 ml 正己烷淋洗，再用 50ml 甲苯：正己烷(35:65, v /v)溶液淋洗，每 10ml 收集一次洗脱液，以总洗脱体积为横坐标，毒杀芬含量为纵坐标，绘制洗脱曲线如下：

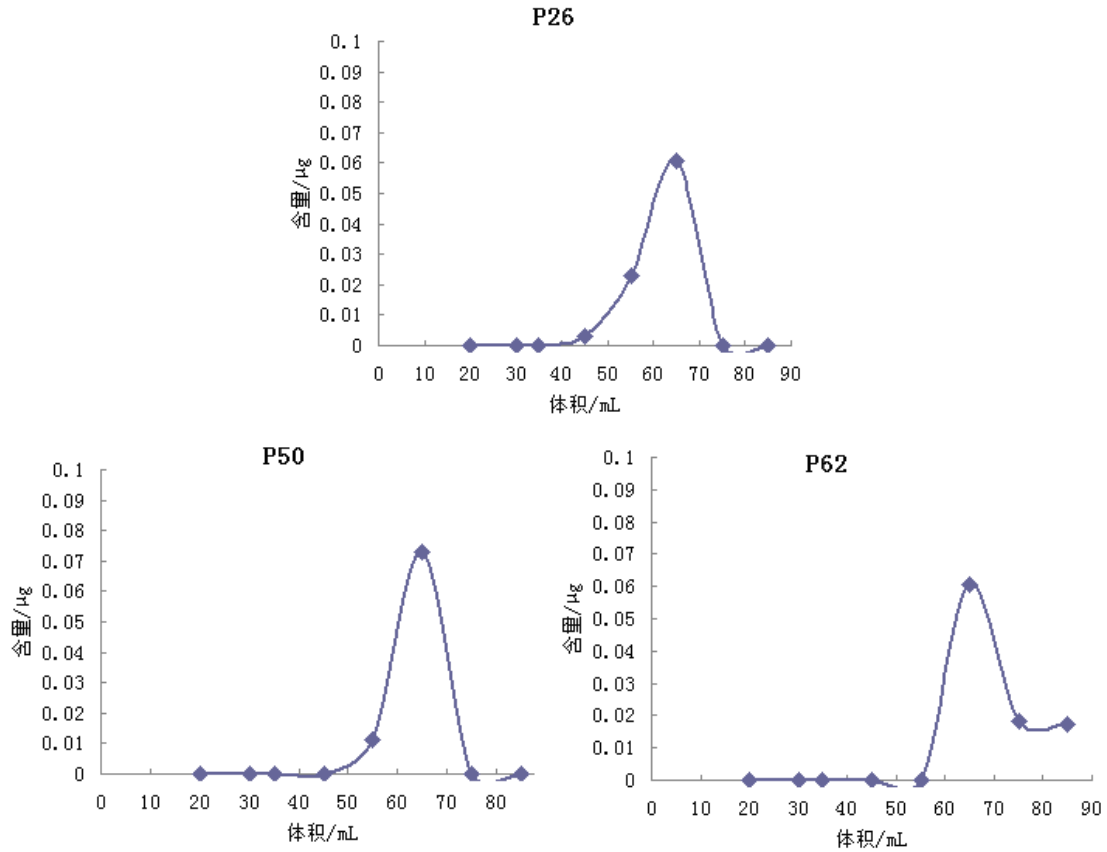


图 5 活性硅胶柱洗脱曲线

从图 5 中可以看出，前 35ml 正己烷洗脱液中均不含 3 种毒杀芬 P26、P50、P62，在加入甲苯：正己烷溶液淋洗后，P26、P50、P62 开始洗脱出来，加入 30ml 甲苯：正己烷溶液后大部分的毒杀芬被洗脱出来，加入 50ml 甲苯：正己烷溶液，毒杀芬基本已经全部洗脱出来，因此选择洗脱溶剂的量为 50ml。

5.8 分析步骤

5.8.1 仪器条件

5.8.1.1 气相色谱参考条件

选定以下五个进样口温度进行实验 210℃、230℃、250℃、270℃、290℃。五个温度对四种单体毒杀芬响应值的影响结果见图 6。由图 6 可见，250℃时，仪器对毒杀芬的响应最高，故选用的进样口温度为 250℃。

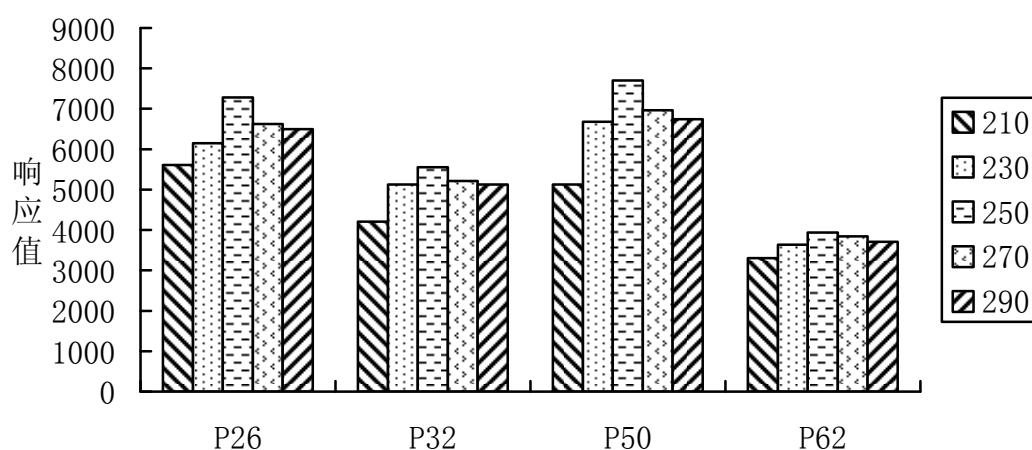


图 6 进样口温度对四种单体毒杀芬响应值的影响

当样品净化后，测定过程中常存在两种杂质，通过气相色谱质谱定性，确定杂质 1 邻苯二甲酸酯，杂质 2 角鲨烯，通过改变程序升温，可以将其与目标分析物分离。表 8 中是三种程序升温方式，得到谱图见图 7、图 8 和图 9，升温方式 1 和 2 对四种毒杀芬单体和杂质的分离效果很好，缺点是运行时间长。程序升温 3 在有效分离化合物和杂质的基础上，运行时间只有 33min。故程序升温选择第三种方法。

表 8 三种程序升温方式

程序升温	初始温度	第一阶段升温	第二阶段升温	时间
1	50 (2min)	15°C/min150 (8min)	10°C/min295 (5min)	36min
2	100 (2min)	15°C/min160 (8min)	5°C/min270 (4min)	41min
3	100 (1min)	15°C/min160 (2min)	5°C/min275 (7min)	37min

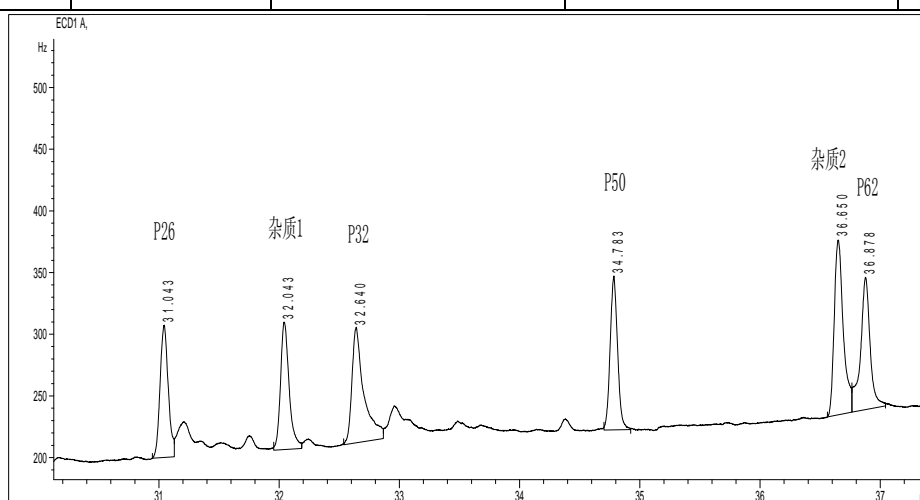


图 7 第一种程序升温方式色谱图

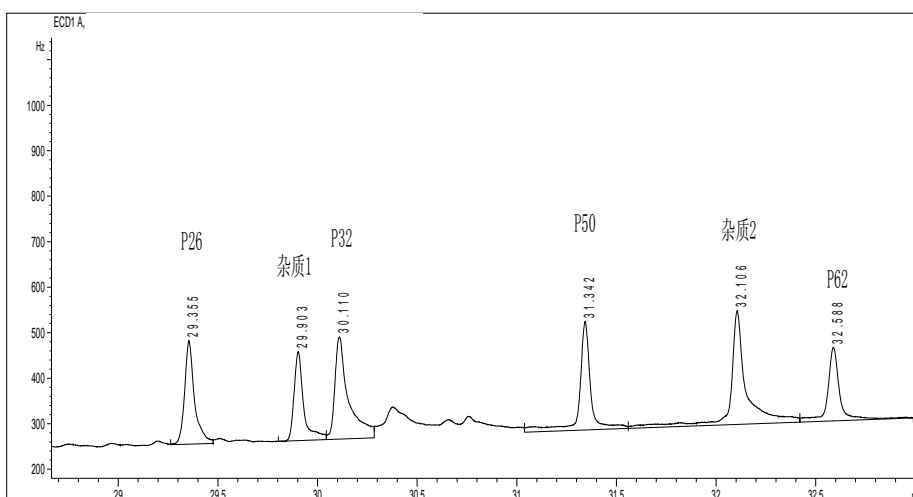


图 8 第二种程序升温方式色谱图

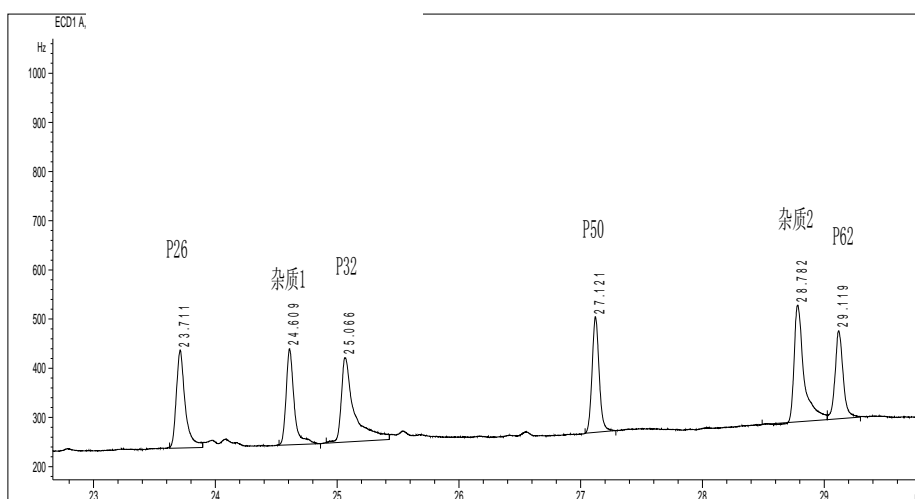


图 9 第三种程序升温方式色谱图

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

5.8.1.2 四极杆质谱仪参考条件

离子源：负化学源 (NCI)；离子化能量：70eV；离子源温度：150℃；扫描方式：全扫描 (SCAN) 或选择离子方式 (SIM)；甲烷气流速：1.5ml/min；溶剂延迟 6min。

按照以上的仪器条件，在全扫描模式下对三种毒杀芬 P26, P50, P62, OCN, ¹³C₁₀-γ-氯丹进行全扫描分析，色谱图见图 10。

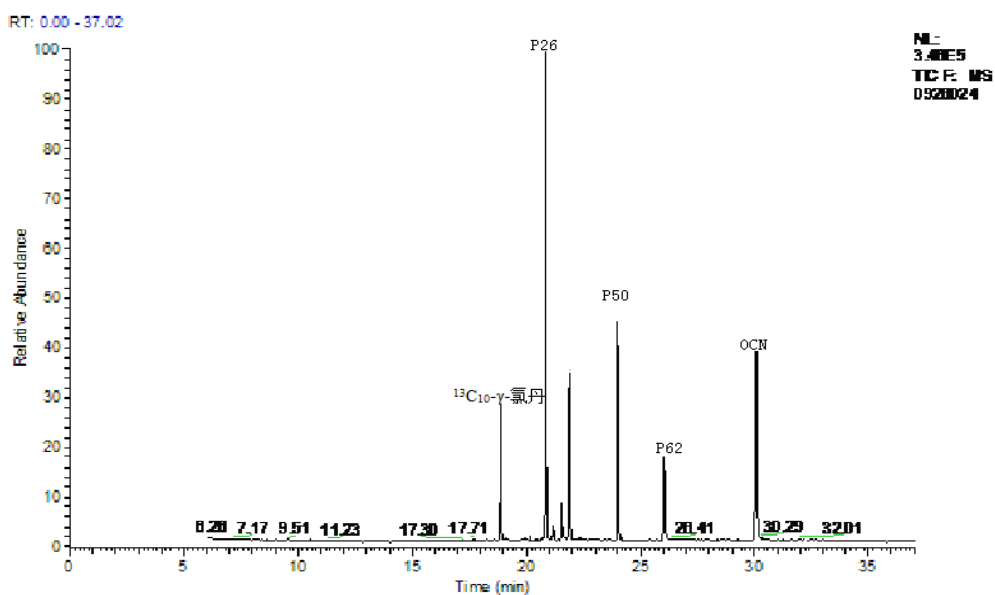


图 10 全扫描模式下 P26, P50, P62, OCN, $^{13}\text{C}_{10}\text{-}\gamma\text{-氯丹}$ 色谱图

根据以上六种化合物对应的质谱图，选择每个化合物其丰度较大的 3 个离子做为特征离子，结果见表 9。使用选择离子（SIM）模式对样品进行分析测定，能提高灵敏度，降低基线噪声，故使用选择离子模式测定样品，通过内标法定量。

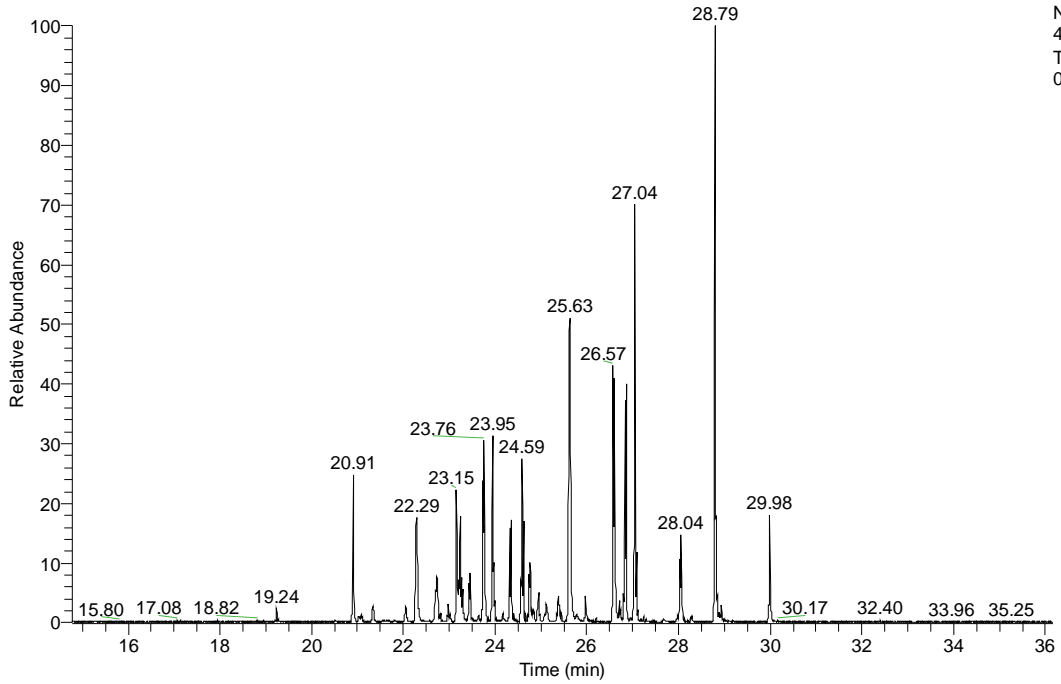
表 9 P26, P50, P62, OCN, $^{13}\text{C}_{10}\text{-}\gamma\text{-氯丹}$ 特征离子

保留时间(min)	定量离子	确认离子	扫描化合物
20.85	377	381, 343	P26
24.00	413	411, 341	P50
26.04	377	375, 412	P62
30.07	404	402, 368	OCN
18.88	420	276, 418	$^{13}\text{C}_{10}\text{-}\gamma\text{-氯丹}$

5.8.1.3 有机氯农药和多氯联苯对毒杀芬的干扰消除

按照以上确定的仪器条件，在 SIM 模式下分别对 Aroclor1254, Aroclor1016/1260 进行了扫描，色谱图分别为图 11 和图 12。毒杀芬三种单体 P26, P50, P62, 内标 OCN 和替代品 $^{13}\text{C}_{10}\text{-}\gamma\text{-氯丹}$ 的出峰时间分别是 20.85, 24.00, 26.04, 30.07, 18.88。对比两张色谱图，在 P26, P50, P62, 内标 OCN 和替代品 $^{13}\text{C}_{10}\text{-}\gamma\text{-氯丹}$ 的出峰时间内并没有峰出现，说明采用 SIM 模式 P26, P50, P62, 内标 OCN 和替代品 $^{13}\text{C}_{10}\text{-}\gamma\text{-氯丹}$ 不会受到 Aroclor1254 和 Aroclor1016/1260 的干扰。

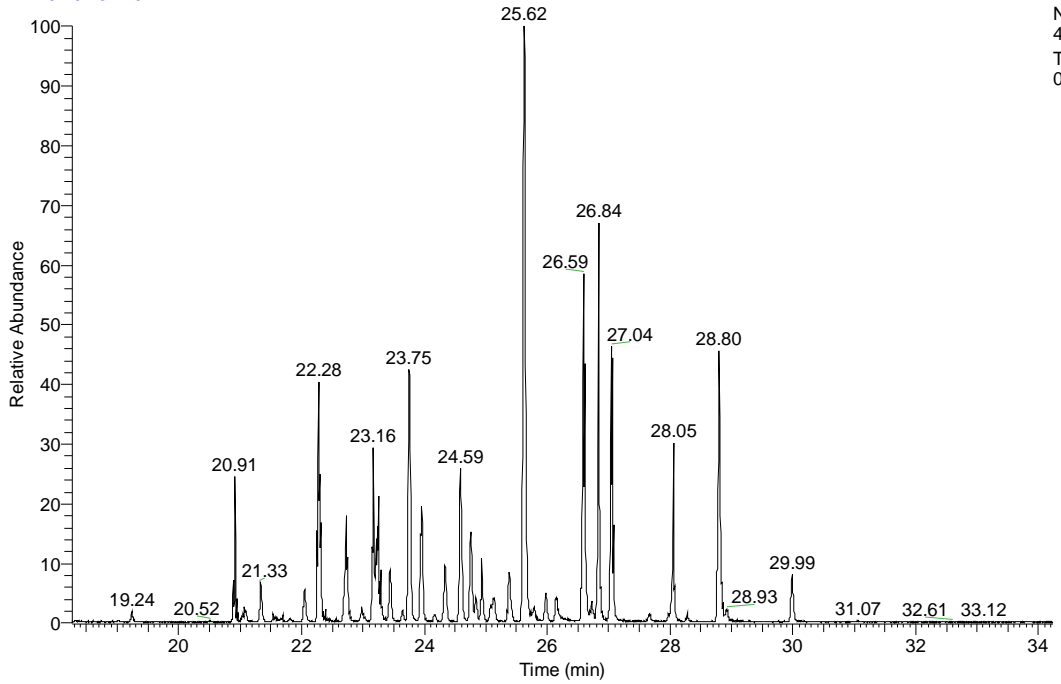
RT: 14.77 - 36.15



NL:
4.41E7
TIC F: MS
0928002

图 11 Aroclor1254

RT: 18.26 - 34.23



NL:
4.40E7
TIC F: MS
0928003

图 12 Aroclor1016 和 1260

此外，在 SIM 模式（图 13）下对含 16 种有机氯农药（ α -六六六，六氯苯， β -六六六， γ -六六六，七氯，艾氏剂，环氧七氯，硫丹 I，p,p'-DDE，狄氏剂，异狄氏剂，硫丹 II，p,p'-DDD，o,p'-DDT，p,p'-DDT，甲氧滴滴涕）进行了测定，从图

13 看，按照目标分析物的特征离子进行 SIM 扫描时，发现有五种有机氯农药响应较高，它们分别是硫丹 I，狄氏剂，异狄氏剂，硫丹 II，o,p'-DDT，但保留时间和目标分析物均不重合，不会影响到单体的分析。

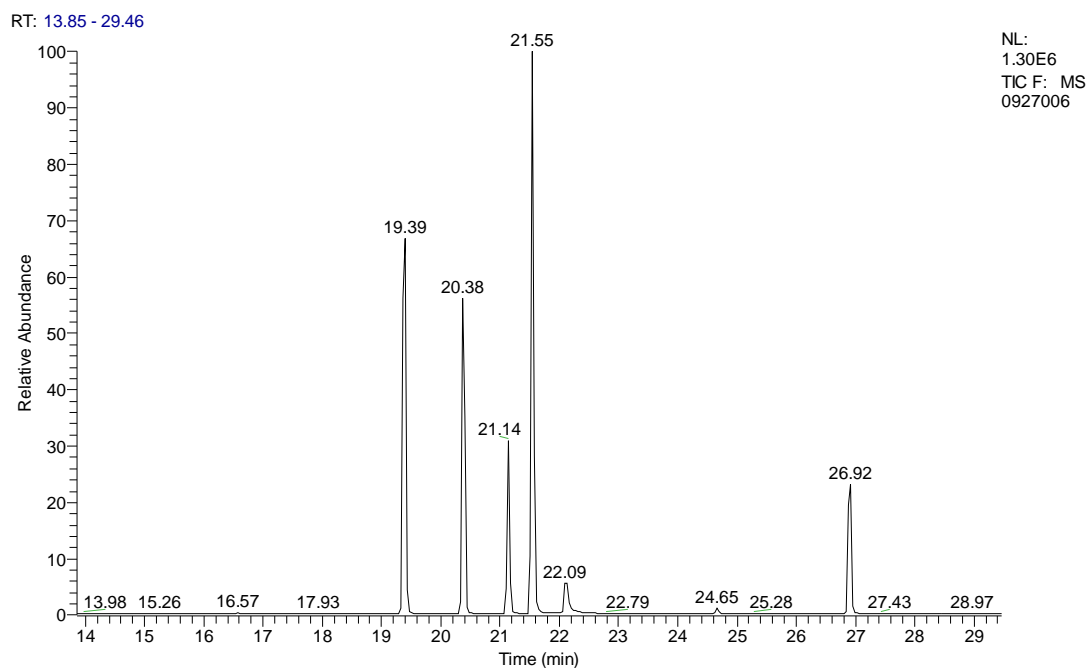


图 13 16 种有机氯农药 SIM 色谱图

综上所述，虽然利用不同的程序升温和扫描模式，可以将三种毒杀芬单体与有机氯农药和多氯联苯进行有效分离，但随着分析样品的增多，会对毛细管柱和检测器造成污染，影响使用寿命。所以推荐净化方法和质谱方法联合使用，尽量减少干扰物质的存在，然后使用质谱进行分析。

5.8.2 标准曲线的绘制

EPA524.2 规定曲线最低点应为目标物检出限浓度的 2 倍~10 倍。可以根据分析仪器的性能不同而改变校准曲线范围，但最高点浓度值不能使检测器饱和或者系统有残留，即随后分析空白样不得检出目标物。

用微量注射器分别取适量毒杀芬混合标准使用液，配制浓度分别为 5.0 $\mu\text{g/L}$ 、20.0 $\mu\text{g/L}$ 、50.0 $\mu\text{g/L}$ 、100 $\mu\text{g/L}$ 、200 $\mu\text{g/L}$ 的校准系列，并向校准曲线中各点均添加 10 μl 的内标使用溶液，按照仪器的参考条件依次浓度从低到高进行测定。记录标准系列中目标化合物和相对应内标的保留时间、定量离子的响应值，建立校准曲线的回归方程或平均相对响应因子。

5.8.2.1 平均相对响应因子的计算方法

标准系列第 i 点中目标化合物的相对响应因子 (RRF_i)，按照公式 (1) 进行计算。

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

式中：

RRF_i —标准系列中第 i 点目标化合物的相对响应因子；

A_i —标准系列中第 i 点目标化合物定量离子的响应值；

A_{ISi} —标准系列中第 i 点与目标化合物相对应内标定量离子的响应值；

ρ_{ISi} —标准系列中内标物的质量浓度， $\mu\text{g/L}$ ；

ρ_i —标准系列中第 i 点目标化合物的质量浓度， $\mu\text{g/L}$ 。

目标化合物的平均相对响应因子 \overline{RRF} ，按照公式 (2) 进行计算。

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

式中：

\overline{RRF} —目标化合物的平均相对响应因子；

RRF_i —标准系列中第 i 点目标化合物的相对响应因子；

n —标准系列点数。

用相对响应因子计算时，标准系列目标化合物相对响应因子 (RRF) 的相对标准偏差 (RSD) 应小于等于 20%。

RRF 的相对标准偏差 (RSD)，按照公式 (4) 进行计算。

$$RSD = \frac{SD}{\overline{RRF}} \times 100\% \quad (4)$$

RRF 的标准偏差 (SD)，按照公式 (5) 进行计算。

$$SD = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (RRF_i - \overline{RRF})^2}{n-1}} \quad (5)$$

5.8.2.2 使用回归方程的计算方法

以目标化合物和内标响应值的比值为纵坐标，浓度比值为横坐标，用最小二乘法建立校准曲线，校准曲线的相关系数应大于 0.995 以上。

当目标物采用线性或非线性校准曲线进行校准时，试料中毒杀芬的绝对量 (m_x) 通过相应的校准曲线计算。

5.9 检出限的确定

本标准的检出限确定方法参照《环境监测分析方法标准制修订技术导则》（HJ 168-2010）的相关规定，连续分析7个接近于检出限浓度的实验室空白加标样品，计算其标准偏差S。用公式： $MDL=S t_{(n-1, 0.99)}$ （连续分析7个样品，在99%的置信区间， $t_{6, 0.99}=3.143$ ）进行计算。其中： $t_{(n-1, 0.99)}$ 为置信度为99%、自由度为n-1时的t值；n为重复分析的样品数。

本标准的测定下限规定为4倍MDL。

方法的检出限及测定下限见表 10。

表 10 方法检出限、测定下限（n=7）

平行号		P26	P50	P62
测定结果(μg/L)	1	4.57	6.28	7.78
	2	4.55	6.83	6.83
	3	4.42	6.37	6.72
	4	4.97	7.59	7.38
	5	5.14	7.22	8.89
	6	4.80	7.05	8.96
	7	5.44	7.03	7.26
平均值 \bar{x} (μg/L)		4.84	6.91	7.69
标准偏差 S (μg/L)		0.366	0.463	0.915
t 值		3.143	3.143	3.143
方法检出限(μg/L)		1.15	1.46	2.88
平均值/检出限		4.2	4.7	2.7
测定下限(μg/L)		4.60	5.82	11.5

当采气量为 300m³ 时，换算为气体中的浓度表示结果如下：

表 11 方法检出限、测定下限（n=7）

平行号		P26	P50	P62
测定结果 (pg/m ³)	1	15.2	20.9	25.9
	2	15.2	22.8	22.8

	3	14.7	21.2	22.4
	4	16.6	25.3	24.6
	5	17.1	24.1	29.6
	6	16.0	23.5	29.9
	7	18.1	23.4	24.2
平均值 \bar{x} (pg/m ³)		16.1	23.0	25.6
标准偏差 S (pg/m ³)		1.22	1.54	3.05
t 值		3.143	3.143	3.143
方法检出限(pg/m ³)		4	5	10
平均值/检出限		4.2	4.7	2.7
测定下限(pg/m ³)		16	20	40

5.10 方法的精密度

于空白 PUF 中分别加入 3 种不同浓度的毒杀芬标准溶液,使样品中 3 种毒杀芬单体的标准浓度分别为 10 μ g/L、50 μ g/L、100 μ g/L,按上述方法进行索氏提取,净化化后进行质谱分析。对三个不同浓度水平的毒杀芬进行了测定。3 种毒杀芬单体的相对标准偏差在 1.3%~15.0%之间,方法重现性较好,具体结果见表 12。

表 12 精密度测试数据表 (n=6)

平行号		P26			P50			P62			¹³ C ₁₀ -γ-氯丹		
		10 μg/L	50 μg/L	100 μg/L	10 μg/L	50 μg/L	100 μg/L	10 μg/L	50 μg/L	100 μg/L	10 μg/L	50 μg/L	100 μg/L
测定结果 (μg/L)	1	10.3	42.4	88.9	9.54	43.3	91.4	11.1	46.4	88.5	9.15	46.4	87.8
	2	9.30	41.9	93.6	8.24	54.3	96.5	9.63	41.3	91.5	8.83	43.8	88.6
	3	10.6	40.1	93.4	9.20	40.6	95.6	12.3	41.8	91.6	9.49	51.6	95.4
	4	10.7	45.3	98.3	10.1	48.4	101	9.02	40.3	90.9	9.88	54.2	95.0
	5	8.72	44.7	101	8.64	52.1	103	8.93	42.4	90.8	8.45	47.3	104
	6	8.36	43.9	98.4	8.23	48.0	100	12.4	41.8	89.7	8.67	43.2	102
平均值 \bar{x}_i (μg/L)		9.66	43.1	95.5	9.00	47.8	97.9	10.6	42.3	90.5	9.08	47.8	95.5
标准偏差 S_i (μg/L)		1.00	1.94	4.33	0.76	5.17	4.17	1.59	2.12	1.18	0.54	4.35	6.66
相对标准偏差 RSD (%)		10.4	4.5	4.5	8.4	10.8	4.3	15.0	5.0	1.3	5.9	9.1	7.0

5.11 方法的准确度

5.11.1 空白加标

于空白 PUF 中分别加入 3 种不同浓度的毒杀芬标准溶液, 使样品中 3 种毒杀芬单体的标准浓度分别为 10μg/L、50μg/L、100 μg/L, 按上述方法进行索氏提取, 净化化后进行质谱分析。对三个不同浓度水平的毒杀芬进行了测定。3 种毒杀芬单体的回收率在 84.7%~106%之间, 方法重现性较好, 具体结果见表 13。

表 13 准确度测试数据表 (n=6)

平行号		P26			P50			P62			¹³ C ₁₀ -γ-氯丹		
测定结果 (μg/L)	1	10.3	42.4	88.9	9.54	43.3	91.4	11.1	46.4	88.5	9.15	46.4	87.8
	2	9.30	41.9	93.6	8.24	54.3	96.5	9.63	41.3	91.5	8.83	43.8	88.6
	3	10.6	40.1	93.4	9.20	40.6	95.6	12.3	41.8	91.6	9.49	51.6	95.4
	4	10.7	45.3	98.3	10.1	48.4	101	9.02	40.3	90.9	9.88	54.2	95.0
	5	8.72	44.7	101	8.64	52.1	103	8.93	42.4	90.8	8.45	47.3	104
	6	8.36	43.9	98.4	8.23	48.0	100	12.4	41.8	89.7	8.67	43.2	102

平均值 \bar{x}_i ($\mu\text{g/L}$)	9.66	43.1	95.5	9.00	47.8	97.9	10.6	42.3	90.5	9.08	47.8	95.5
加标量 μ ($\mu\text{g/L}$)	10	50	100	10	50	100	10	50	100	10	50	100
加标回收率 $\bar{P}\%$	96.6	86.1	95.5	90.0	95.6	97.9	106	84.7	90.5	90.8	95.5	95.5

5.11.2 动态保留效率

为测定实际样品的动态保留效率，取清洗干净的 PUF，放到大流量采样器中，采集实际空气样品，采样地点为青岛市环境监测中心站（样品 1），采集实际样品 3 次。在实验室里，向干净的 PUF 中加入 16 μl 单体标准和 50 μl 替代品 $^{13}\text{C}_{10}\text{-}\gamma\text{-氯丹}$ (1mg/L) 溶液，再装入采样器中进行样品采集，进行样品 1 的动态保留效率测定，平行测定 3 次。此外，为了模拟受污染的空气，在采集实际样品前加入 6 μl 的单体标准（样品 2），采集 4 小时，再加入 16 μl 标准和 50 μl 替代品 $^{13}\text{C}_{10}\text{-}\gamma\text{-氯丹}$ (1mg/L) 溶液，也分别平行做 3 次，对样品 2 进行动态保留效率，以上样品在实验室按照确定的前处理和分析方法进行实验。

上机之前加入内标物 OCN，计算实际样品和加标回收率，三种单体和替代物的结果见表 14~表 17。

在样品 1 中四种单体 P26、P50、P62 均未检出，加标回收率在 87.5%~110%之间，在样品 2 中，加标回收率在 95.0%~109%之间。替代品 $^{13}\text{C}_{10}\text{-}\gamma\text{-氯丹}$ 的回收率在 71.9%~102%之间。

表 14 P26 实际样品加标

平行号		样品 1		样品 2	
		样品	加标样品	样品	加标样品
测定结果 ($\mu\text{g/L}$)	现场空白	0.0	0.0	0.0	0.0
	1	0.0	71.4	22.6	110
	2	0.0	70.3	23.2	93.5
	3	0.0	69.6	27.5	98.7
平均值 \bar{x} 、 \bar{y} ($\mu\text{g/L}$)		0.0	70.4	24.4	101
加标量 μ ($\mu\text{g/L}$)		80.0		80.0	

加标回收率 $P\%$	88.0	95.8
-------------	------	------

表 15 P50 实际样品加标

平行号		样品 1		样品 2	
		样品	加标样品	样品	加标样品
测定结果 (mg/L)	现场空白	0.0	0.0	0.0	0.0
	1	0.0	75.6	22.5	105
	2	0.0	71.9	29.4	97
	3	0.0	72.4	27.8	106
平均值 \bar{x} 、 \bar{y} ($\mu\text{g/L}$)		0.0	73.3	26.6	103
加标量 μ ($\mu\text{g/L}$)		80.0		80.0	
加标回收率 $P\%$		91.6		95.5	

表 16 P62 实际样品加标

平行号		样品 1		样品 2	
		样品	加标样品	样品	加标样品
测定结果 ($\mu\text{g/L}$)	现场空白	0.0	0.0	0.0	0.0
	1	0.0	89.1	31.2	103
	2	0.0	90.3	26.8	114
	3	0.0	84.8	33.5	111
平均值 \bar{x} 、 \bar{y} ($\mu\text{g/L}$)		0.0	88.1	30.5	109
加标量 μ ($\mu\text{g/L}$)		80.0		80.0	
加标回收率 $P\%$		110		98.1	

表 17 $^{13}\text{C}_{10}\text{-}\gamma$ -氯丹的平均回收率 (%)

平行号		样品 1 (加标样品)	样品 2 (加标样品)
回收率 $P\%$	1	77.2	87.9
	2	83.3	71.9
	3	102	82.5
平均值 $P\%$		87.5	80.8

上表的数据表明,在实际采样过程中,毒杀芬在吸附剂中没有发生穿透现象,本标准建立的方法完全可以从吸附剂提取毒杀芬。

5.12 结果计算与表示

5.12.1 目标化合物的定量分析

样品定性定量分析参考 EPA524.2 和 EPA8260 方法。目标物化合物的定性分析采用相对保留时间和质谱图比较两种方式。样品中目标化合物的相对保留时间与校准曲线该化合物的相对保留时间的差值应在±0.03min 以内。

5.12.2 目标化合物的定量分析

5.12.2.1 试样中毒杀芬的绝对量 (m_x) 的计算:

使用平均相对响应因子法用公式 (5) 进行计算。

$$m_x = \frac{A_x \times \rho_{IS} \times V_t}{A_{IS} \times \overline{RRF}} \quad (5)$$

使用回归曲线法用公式 (6) 进行计算

$$m_x = \frac{(\frac{A_x}{A_{IS}} - a) \times \rho_{IS} \times V_t}{b} \quad (6)$$

式中: m_x —试样中目标化合物的量, ng;

A_x —目标物定量离子的响应值;

A_{IS} —内标定量离子的响应值;

ρ_{IS} —试样中内标物的质量浓度, $\mu\text{g/L}$;

V_t —净化浓缩后试样的定容体积, ml;

\overline{RRF} —目标物的平均相对响应因子;

a—标准曲线的截距;

b—标准曲线的斜率;

5.12.2.2 环境空气中毒杀芬的浓度 ρ_x 用 (7) 式进行计算。

$$\rho_x = \frac{m_x}{V_{nd}} \times 10^3 \quad (7)$$

式中:

ρ_x —环境空气中毒杀芬的浓度, pg/m^3 ;

m_x —试料中目标化合物的含量，ng，由公式（3）或（6）计算得出；

V_{nd} —标准状况下的采样体积， m^3 ；

5.12.3 结果表示

由于按照《全球持久性有机物监测导则》的要求，毒杀芬的报出数据应分别报 P26、P50、P62 三种单体的数据，为此本标准在毒杀芬数据表示时，应报出三种单体的浓度。本方法毒杀芬的测定结果应分别报出 P26、P50、P62 三种单体的浓度值。当测定结果小于 $100\text{pg}/\text{m}^3$ 时，保留小数点后 1 位；当测定结果大于等于 $100\text{pg}/\text{m}^3$ 时，保留三位有效数字。

5.13 质量保证和质量控制

在 EPA TO-4A 中，质量控制和质量保证主要包括的内容有：

基本按照分析程序，规定了包括调谐、初始校准、连续校准、内标、替代物回收率、空白及空白加标、平行样、基体加标八个方面的质量保证和质量控制内容，涵盖了毒杀芬全部分析过程。

5.13.1 初始校准

校准曲线需至少 5 个浓度系列，标准系列目标化合物相对响应因子（RRF）的相对标准偏差（RSD）应小于等于 20%。否则需更换色谱柱或采取其它措施，然后重新制备校准曲线。

5.13.2 连续校准

连续校准的浓度为曲线中间点，其测定结果与最近一次校准曲线该点浓度的相对偏差应 $\leq 20\%$ ，内标峰面积应不低于初始校准时内标峰面积的 $\pm 50\%$ ，否则应重新校准。

5.13.3 替代物回收率

所有空白和样品中都需加入替代物，替代物的回收率要在 70~130% 以内。

5.13.4 空白实验

以实验用空白 PUF 和空白滤膜作为实验室空白，采样时每批样品应采集全程序空白，每批样品应做至少一个实验室空白和一个全程序空白，空白与样品分析过程完全相同，空白中目标化合物的测定值应低于化合物的检出限。

5.13.5 平行样

每批样品（ $n \leq 20$ ）至少应做一个平行样分析，平行样相对偏差应 $\leq 20\%$

5.13.6 基体加标回收

每批样品应做至少一个基体加标分析，样品中三种毒杀芬的加标回收率应在65%~125%范围内，否则应查找原因，重新分析。

5.13.7 替代物回收率

所有空白和样品中都需加入替代物，替代物的回收率要在70~130%以内。

5.13.8 进样口降解情况

在样品分析之前及每12个小时测定轮次刚开始时通过注入只含有4, 4'-滴滴涕和异狄氏剂的标准检验进样端口是否存在降解问题。如果任何一种化合物的降解超过了15%，则进样口设备需要进行维护和重新校准。

$$\text{滴滴涕的降解}\% = \frac{\text{降解峰面积之和 (DDT + DDE)}}{\text{全部峰面积的和 (DDT + DDD + DDE)}} \times 100$$

$$\text{异狄氏剂的降解}\% = \frac{\text{降解峰面积之和 (醛 + 酮)}}{\text{全部峰面积的和 (异狄氏剂 + 醛 + 酮)}} \times 100$$

6 方法验证

按照《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》(HJ 168-2010)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6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。

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

编号	验证单位	验证人员	验证人员 职称	参加分析 工作年限
1	农业部农产品检测中心(青岛)	于彦彬	研究员	24
2	山东检验检疫技术中心	王建华	研究员	22
3	中科院青岛生物能源与过程研究所	王聪	工程师	5
4	青岛海洋地质研究所	贺行良	助理研究员	8
5	青岛理工大学	马继平	教授	18
6	国家环境分析测试中心	史双昕	高工	13
		杨文龙	工程师	3

6.1.2 方法的验证方案

(1) 检出限及测定下限的确定

分别测定浓度为 5.0 $\mu\text{g/L}$ 的实验室空白加标样品，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 $\text{MDL} = S \times 3.143$ 。本方法以 4 倍检出限为目标物的测定下限。

(2) 精密度的测定

向空白 PUF 中加入 3 种毒杀芬标准溶液，按照标准方法提取、净化处理后使浓缩液中毒杀芬浓度为 10 $\mu\text{g/L}$ 、50 $\mu\text{g/L}$ 、100 $\mu\text{g/L}$ 三个浓度级别，每个浓度做 6 个平行样，得到的结果分别计算每个浓度级别 6 次的平均值、标准偏差、相对标准偏差。

(3) 实际样品的测定及加标回收率测定

由于没有合适的实际样品，且本标准测定的为环境空气样品，基体干扰相对较小，故认为空白加标回收率能代表该方法的准确度验证的实际样品确定为环境空气。加标浓缩后毒杀芬浓度为 10 $\mu\text{g/L}$ 、50 $\mu\text{g/L}$ 、100 $\mu\text{g/L}$ ，样品及加标后均平行测定 6 个，计算加标回收率。

6.2 方法验证过程

(1) 筛选有资质的 6 家验证单位。向验证单位提供方法草案、验证方案、标准溶液和验证报告格式。验证单位按照方法草案准备实验用品，在规定时间内完成验证实验并反馈验证结果报告。在方法验证前，参加验证的操作人员应熟悉和掌握方法原理、操作步骤及流程。提供。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) 验证数据收集、确认、汇总和统计。

6.3 方法验证结论

本标准制定的《方法验证报告》见附件二。

各实验室验证结果表明：方法精密度和准确度统计即如果能够满足方法特性指标的要求。方法各项特性指标达到预期要求。

7 与开题报告的差异说明

与开题报告无明显差异。

8 参考文献

[1] Korte F, Scheunert I, Parlar H. Toxaphene (camphechlor). A special report. Pure and Applied

Chemistry.1979.51:1583-1601

- [2] Roper,W.H.Toxicological profile for toxaphene.US Department of health and human services,Public health service,Agency for toxic substances and disease registry,TP-90-26.1990
- [3] Wauchope R.D,Buttler T.M,Hornsby A.G,Augustijn-Beckers P.W.N,Burt J.P. The SCS/ARS/CES pesticide properties database for environmental decision-making Rev.Environ Contam Toxicol.1992.23:1-155
- [4] Van Jaarsveld,J.A.Schutter M.A.A. Modelling the long-range transport and deposition of dioxins; First results for NW Europe. Chemosphere.1993.27:131-139
- [5] Walter Vetter,Michael Oehme.Toxaphene.Analysis and environmental fate of congeners.The Handbook of Environmental Chemistry.2000.3:237-287
- [6] Bidleman T.F,Muir D.C.G.Analytical and environmental chemistry of toxaphene. Chemosphere.1993.27:1825-1826
- [7] Hooper N.K,Ames B.N,Saleh M.A,Casida J.E.Toxaphene, a complex mixture of polychloroterenes and a major insecticide, is mutagenic.Science.1979.205:591-593
- [8] 谢原利, 饶竹, 王晓华, 王沫. 加速溶剂萃取/气相色谱-负化学电离质谱法对土壤中毒杀芬的测定研究. 分析测试学报, 2009,28:804-808
- [9] Khalifa S,Mon TR, Engel J.L, Casida J.E. Isolation of 2,2,5-endo,6-exo,8,9,10-heptachlorobornane and an octachloro toxicant from technical toxaphene.J Agric Food Chem1974.22:653-658
- [10] Carlin F.J Jr,Hoffman J.M.The Effect on Calculated Results of Analysis Caused by the Variability Among Toxaphene Reference Standards.Organohalogen Compounds.1997.33:70-75
- [11] UNEP.Guidance on the Global Monitoring Plan for Persistent Organic Pollutants.Preliminary versionFebruary 2007
- [12] Wideqvist U, Jansson B, Reutergårdh L, Sundström G.The evaluation of an analytical method for polychlorinated terpenes (PCC) in biological samples using an internal standard.Chemosphere.1984.13:367-379
- [13] US Environmental Protection Agency.Toxaphene.Rev Environ Cont Toxicol.1988.104-203
- [14] Bidleman T.F,Walla M.D,Muir D.C.G,Stern G.A. Selective accumulation of polychlorocamphenes in aquatic biota from the canadian Arctic .Environ Toxicol Chem 1993.4:701-709
- [15] Luckas B,Vetter W,Fischer P,Heidemann G,Plötz J. Characteristic chlorinated hydrocarbon patterns in the blubber of seals from different marine regions.Chemosphere.1990.21:13-19
- [16] Imanishi Katsuya,Kawakami Manabu,Shimada Azusa.Toxaphene and Mirex Residues in Cetaceans from Japanese Waters. Journal of Environmental Chemistry,2005,15:429-443
- [17] Voldner E.C.,Schroeder W.H.Modelling of atmospheric transport and deposition of toxaphene into the great lakes ecosystem.Atmospheric Environment.1976.23:1949-1961
- [18] Passivirta J.,Sinkkonen S.,Nikiforov V.,Kryuchkov F.,Kolehmainen E.,Laihia K.,Valkonen A.,Lanhtinen M.Long-range atmospheric transport of three toxaphene congeners across Europe. Modeling by chained single-box FATEMOD program.Environ.Sci.Pollut Res.2009.16:191-205
- [19] McConnell L.L.,Kucklick J.R.,Bidleman T.F.,Walla M.D.Long-range atmospheric transport of toxaphene to Lake Baikal.Chemosphere.1993.27:2027-2036
- [20] Bidleman T.F.,Falconer R.L.Walla M.D.Toxaphene and other organochlorine compounds in air and water at Resolute Bay, N.W.T., Canada.Science of the total Environment 1995.160-161:55-63
- [21] Glassmeyer S.T.,Brice K.A.,Hites R.A.Atmospheric Concentrations of Toxaphene on the Coast of Lake

- Superior. *Journal of Great Lakes Research*. 1999.25:492-499
- [22] Alegria H., Bidleman T.F., Figueroa M.S. Organochlorine pesticides in the ambient air of Chiapas, Mexico. *Environmental Pollution*. 2006.140:483-491
- [23] Patton G.W., Hinckley D.A., Walla M.D., Bidleman T.F., Hargrave B.T. Airborne organochlorines in the Canadian high Arctic. *Tellus B*. 1989.41B:243-255
- [24] Haseltine S.D., Finley M.T., Cromartie E. Reproduction and residue accumulation in black ducks fed toxaphene. *Environ. Contam. Toxicol.* 1980.9:461-471
- [25] Veith G.D., Lee G.F. Water Chemistry of Toxaphene-Role of Lake Sediments. *Environ. Sci. Technol.* 1971.5:230-234
- [26] Rose N. An Historical Record of Toxaphene and Its Congeners in a Remote Lake in Western Europe. *Environ. Sci. Technol.* 2001.35:1312-1319
- [27] Vetter W., Bartha R., Stern G., Tomy G. Enantioselective determination of two persistent chlorobornane congeners in sediment from a toxaphene-treated Yukon lake. *Environ. Toxicol. Chem.* 1999.18:2775-2781
- [28] Pearson R.F., Swackhamer D.L., Eisenreich S.J., Long D.T. Concentrations, accumulations, and inventories of toxaphene in sediments of the Great Lakes. *Environ. Sci. Technol.* 1997.31:3523-3529
- [29] Stern G.A., Tomy G. T., Billeck B., Lockhart W. L., Muir D.C.G., Wilkinson P. Chlorinated bornanes (toxaphene) in Yukon Lakes: Atmospheric or Non-Atmospheric source. *Organohalogen Compounds*. 1998.35:299-302
- [30] Miskimmin B.M., Muir D.C.G., Schindler D.W., Stern G.A., Grift N.P. Chlorobornanes in Sediments and Fish 30 Years after Toxaphene Treatment of Lakes. *Environ. Sci. Technol.* 1995.29:2490-2495
- [31] Bidleman T.F., Leone A.D. Soil-air exchange of organochlorine pesticides in the Southern United States. *Environ. Pollut.* 2004.128:49-57
- [32] Muir D.C.G., Swackhamer D.L., Bidleman T.F., Jantunen L.M. Toxaphene in the Great Lakes. *Hdb. Env. Chem.* 2006.5:201-265
- [33] Krock B., Vetter W., Luckas B. PCB/Toxaphene group separation on silica prior to congener specific determination of toxaphene residues in fish and other samples by GC/ECD. *Chemosphere*. 1997.35:1519-1530
- [34] Skopp S., Oehme M., Chu F.L., Yeboah F., Chan G.M. Analysis of "Total Toxaphene" and Selected Single Congeners in Biota by Ion Trap RGC-EI-MS/MS Using Congener-Optimized Parent Ion Dissociations. *Environ. Sci. Technol.* 2002.36:2729-2735
- [35] Alder L., Vieth B. A congener-specific method for the quantification of camphechlor (toxaphene) residues in fish and other foodstuffs. *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*. 1996.354:81-92
- [36] Chan H. M., Zhu J., Yeboah F. Determination of toxaphene in biological samples using high resolution GC coupled with ion trap MS/MS. *Chemosphere*. 1998.36:2135-2148
- [37] 谢原利, 饶竹, 王沫, 李松, 宋淑玲, 田芹. 毒杀芬的环境行为及检测研究进展. *岩矿测试*, 2008, 27: 363-370
- [38] Gouteux B., Lebeuf M., Trottier S., Gagné J.P. Analysis of six relevant toxaphene congeners in biological samples using ion trap MS/MS. *Chemosphere*. 2002.49:183-191
- [39] Fowler B., Hoover D., Hamilton M.C. The quantification of toxaphene in environmental samples. *Chemosphere*. 1993.27:1891-1905
- [40] Andersen G., Foreid S., Skaare J.U., Jenssen B.M., Lydersen C., Kovacs K.M. Levels of toxaphene congeners in white whales (*Delphinapterus leucas*) from Svalbard, Norway. *Science of the total environment*. 2006.357:128-137

- [41] Vetter W.,Klobes U.,Luckas B.Distribution and levels of eight toxaphene congeners in different tissues of marine mammals,bird and cod livers.Chemosphere.2001.43:611-621
- [42] Witte J.,Büthe A.,Ternes W.Congener-specific analysis of toxaphene in eggs of seabirds from Germany by HRGC-NCI-MS using a carborane-siloxane copolymer phase(HT-8).Chemosphere,2000,41:529-539
Technol.2003,37:1352-1359
- [43] Jantunen L.M.M.,Bidleman T.F.,Harner T.,Parkhurst W.J.Toxaphene, Chlordane, and Other Organochlorine Pesticides in Alabama Air.Environmental Science Technology.2004.34:5097-5105
- [44] Bohlin P.,Jones K.C.,Tovalin H.,Strandberg B.Observation on persistent organic pollutant in indoor and outdoor using passive polyurethane foam samplers.Atmospheric Environment,2008,42:7234-7241
- [45] GB/T 18412.7-2006..纺织品 农药残留的测定 第七部分 毒杀芬的测定 [s]
- [46]田绍琼, 苗水, 毛秀红, 王柯, 季申. 毒杀芬残留量检测方法研究进展.理化检验.2012, 48: 75-879
- [47]SN 0502-1995, 出口水产品中毒杀芬残留量检验方法 [s].
- [48]YC/T180-2004.烟草及烟草制品毒杀芬农药残留的测定气相色谱法 [s].
- [49] Lammel.G.,Ghim.Y.S.,Grados.A,Gao.H.W.,Huhnerfuss.H.,Lohmann.R.Levels of persistent organic pollutants in air in China and over the Yellow Sea.Atmospheric Environment, 2007,41:452-464
- [50] Mari M.,Schuhmacher M.,Feliubadalo J.,Domingo J.L.Air concentrations of PCDD/Fs, PCBs and PCNs using active and passive air samplers.Chemosphere,2008,70:1637-1643.
- [51] Stalling D L,Tindle R C,Johnson J L.Cleanup of Pesticide and Polychlorinated Biphenyl Residues in Fish Extracts by Gel Permeation Chromatography.JAOAC,1972,55:32-38
- [52] James R.R.,Hites R.A.Atmospheric Transport of Toxaphene from the Southern United States to the Great Lakes Region.Environmental Science Technology.2002.36:3474-3481
- [53] Murphy T.J.,Mullin M.D.,Meyer J.A.Equilibration of polychlorinated biphenyls and toxaphene with air and water.Enviroin.Sci. Technol.1987.21:155-162
- [54] Rice C.P.,Samaon P.J.,Noguchi G. E.Atmospheric transport of toxaphene to lake Michigan.Enviroin.Sci. Technol.1986.20:1109-1116
- [55] Holmstead R.L.,Khalifa S.,Casida J.E.Toxaphene composition analyzed by combined gas chromatography-chemical ionization mass spectrometry.Journal Agricultural Food Chemistry.1974.22:939
- [56] de Boer J.,de Geus H.J.Multidimensional Gas Chromatographic Analysis of Toxaphene.Enviroin.Sci. Technol.1997.31:873-879
- [57] Fromberg A.,Cederberg T.,Hilbert G.,Büchert A.Levels of toxaphene congeners in fish from Danish waters.Chemosphere.2000.40:1227-1232
- [58] Xia X.Y.,Crimmins B.S.,Hopke P.K.,Pagano J.J.,Milligan M.S.,Holsen T.M.Toxaphene analysis in Great Lakes fish: a comparison of GC-EI/MS/MS and GC-ECNI-MS, individual congener standard and technical mixture for quantification of toxaphene. Anal Bioanal Chem 2009.395:457-463
- [59] Deborah L.,Swackhamer,M.,Charles J.Hites R.A.Quantitation of Toxaphene in Environmental Samples Using Negative Ion Chemical Ionization Mass Spectrometry. Anal. Chem. 1987.59:913-917

附表一：征求意见前函审意见汇总

函审专家		意见	是否采纳
专家 1	1	将“本标准适用于环境空气中 P26、P50、P62 三种单体的测定”改为“本标准适用于环境空气中三种指示性毒杀芬（P26、P50、P62）的测定。”单体是可与同种或其他种分子通过共价键连接生成聚合物的小分子的统称。标准文本和编制说明中应避免使用“单体”。	采纳
	2	进一步完善方法原理的表述。	采纳
	3	在试剂和材料中增加“提取液”。“淋洗液”改为“洗脱液”排序放在后。	采纳
	4	明确采样装置为“大流量或中流量半挥发性有机物采样装置”。	采纳
	5	7.4 平均响应因子的计算”和“7.5 回归方程的计算”均属于“7.3 校准”的一部分，建议改为 7.3.1 和 7.3.2，并将其中最后结果的计算公式放在“8 结果的计算和表示”部分。另外几个公式中的注解重复，建议合并。	采纳
	6	标准编制说明中“准确度（采样效率）试验”改为“方法的准确度”，“实际样品加标”改为“动态保留效率”编制说明中补充实际样品测定的谱图、净化前的谱图与净化后的比较。如果采集不到含毒杀芬的环境空气样品，最好采集含有机氯农药的空气样品或用工业品毒杀芬代替做动态保留效率实验。工业品毒杀芬中 P26、P50、P62 的浓度可以用本方法预先测定。	部分采纳。实际样品加标和动态保留效率的做法相同。HJ □□《环境空气 半挥发性有机物采样技术导则》中就是向空白样品中进行加标进行测定，在实际中很难采到含有毒杀芬及有机氯农药的大气样品。
	7	分别给出 P26、P50、P62 的方法检出限。方法检出限（pg/m ³ ）保留至整数位，重复性限和再现性限有效数字的保留应与方法检出限一致。	采纳
	8	在编制说明中补充其他验证单位的原始数据。	未采纳。验证单位原始数据都在附件一（方法

			验证报告) 中列出。
	9	具体修改意见详见标准文本批注	采纳
专家 2	1	建议在适用范围中列出测定的 3 种目标化合物的检出限和测定下限, 删除附录 A。	部分采纳, 在适用范围内列出, 并保留附录 A
	2	建议重新对 5.2 毛细管柱进行描述。	采纳
	3	建议将“5.8 载气: 氦气, 纯度 99.999% 和 5.9 甲烷气: 纯度 99.999%。”移至试剂和材料中。	未采纳。大多数标准中载气和助燃气都是放在仪器设备下列出。
	4	建议在 6.3 样品提取中明确索氏提取器的规格, 规格不同提取液的用量应当不同。	采纳
	5	建议在 6.4.1 多层酸性硅胶柱净化和 6.4.2 活化硅胶柱净化中增加洗脱的流量要求。	采纳
	6	建议对 7.1.1 中程序升温条件进行重新描述。	采纳
	7	10.5 中平行样的数量应重新进行规定。	未采纳。每批样品 (n≤20) 需做一个平行样
	8	增加废物处理内容。	采纳

附一：

方法验证报告

方法名称： 环境空气 毒杀芬的测定 气相色谱-质谱法

项目承担单位： 青岛市环境监测中心站

验证单位： 山东检验检疫技术中心、农业部农产品检测中心（青岛）、中科院青岛生物能源与过程研究所、青岛海洋地质研究所、青岛理工大学、国家环境分析测试中心

项目负责人及职称： 谭培功 研究员

通讯地址： 青岛市延安一路 39 号

电话： 0532-82869261

报告编写人及职称： 谭培功 研究员

报告日期： 2013 年 7 月 15 日

按照《环境监测分析方法标准制修订技术导则》(HJ/T168-2010)的规定,组织6家有资质的实验室进行对《环境空气 毒杀芬的测定 PUF 吸附/气相色谱-质谱法》进行方法验证,其中实验室1为山东检验检疫技术中心,实验室2为农业部农产品检测中心(青岛),实验室3中科院青岛生物能源与过程研究所,实验室4为青岛海洋地质研究所,实验室5青岛理工大学,实验室6为国家环境分析测试中心。对验证数据进行汇总及统计分析,其结果如下:

1 原始测试数据

1.1 实验室基本情况

表 1-1 参加验证的人员情况登记表

编号	单位	姓名	性别	年龄	职务或职称	所学专业	从事相关工作年限
1	农业部农产品检测中心 (青岛)	于彦彬	女	51	研究员	分析化学	24
2	山东检验检疫技术中心	王建华	男	44	研究员	化学	22
3	中科院青岛生物能源与 过程研究所	王聪	女	31	工程师	生物化工	5
4	青岛海洋地质研究所	贺行良	男	32	助理研究员	海洋化学	8
5	青岛理工大学	马继平	女	41	教授	分析化学	18
6	国家环境分析测试中心	史双昕	男	41	高工	环境科学	13
	国家环境分析测试中心	杨文龙	男	27	工程师	分析化学	3

表 1-2 使用仪器情况登记表

验证实验室	仪器名称	规格型号	仪器出厂编号	性能状况	备注
山东检验检疫技术中心	Agilent 气相色谱质谱仪	5973	US21883989	良好	
中科院青岛生物能源与过程研究所	Agilent 气相色谱质谱仪	5975	US80648479	正常	
青岛海洋地质研究所实验检测中心	气相色谱质谱仪	7890A-5975C	CN10904123	正常	

青岛理工大学	美国 Thermo Finigan 气相色谱质谱仪	Trace DSQ2003	MS200547	正常	
国家环境分析测试中心	岛津气相色谱质谱仪	QP2010plus	020504779050	良好	
农业部农产品检测中心（青岛）	气相色谱三重四级杆串质谱联用仪	TSQ QuantumGC	TQUO2138	良好	

表 1-3 使用试剂及溶剂登记表

名称	厂家、规格	纯化处理方法	备注
正己烷	色谱纯，美国 TEDIA 公司		
丙酮	色谱纯，美国 TEDIA 公司		
乙醚	色谱纯，美国 TEDIA 公司		

1.2 方法检出限、测定下限测试数据

表 1-4 检出限、测定下限测试数据表

验证单位： 农业部农产品检测中心（青岛）

测试日期： 2013-01-21

平行样品编号		化合物		
		P26	P50	P62
测定结果 ($\mu\text{g/L}$)	1	7.13	6.67	4.91
	2	6.70	5.75	3.16
	3	8.38	6.83	4.58
	4	7.18	6.39	3.85
	5	8.10	6.83	6.32
	6	7.25	6.38	5.90
	7	7.53	7.11	5.85
平均值 \bar{x}_i ($\mu\text{g/L}$)		7.47	6.56	4.94
标准偏差 S_i ($\mu\text{g/L}$)		0.586	0.443	1.16
t 值		3.143	3.143	3.143

方法检出限 ($\mu\text{g/L}$)	1.84	1.39	3.66
测定下限 ($\mu\text{g/L}$)	7.36	5.57	14.6

表 1-5 检出限、测定下限测试数据表

验证单位： 山东检验检疫技术中心

测试日期： 2013-03-01

平行样品编号		化合物		
		P26	P50	P62
测定结果 ($\mu\text{g/L}$)	1	2.79	3.04	2.77
	2	2.40	2.32	1.05
	3	3.52	3.58	2.01
	4	2.87	2.95	2.11
	5	3.37	3.44	2.20
	6	3.21	3.35	2.86
	7	3.99	3.71	1.89
平均值 \bar{x}_i ($\mu\text{g/L}$)		3.16	3.20	2.13
标准偏差 S_i ($\mu\text{g/L}$)		0.527	0.474	0.604
t 值		3.143	3.143	3.143
方法检出限 ($\mu\text{g/L}$)		1.66	1.49	1.90
测定下限 ($\mu\text{g/L}$)		6.64	5.96	7.60

表 1-6 检出限、测定下限测试数据表

验证单位： 中科院青岛生物能源与过程研究所

测试日期： 2013-03-23

平行样品编号		化合物		
		P26	P50	P62
测定结果 ($\mu\text{g/L}$)	1	2.57	3.08	7.78
	2	5.77	6.48	11.8
	3	5.17	5.70	10.7
	4	4.94	5.53	10.4

	5	3.57	4.26	8.89
	6	3.82	4.41	8.96
	7	6.41	7.10	12.3
平均值 \bar{x}_i ($\mu\text{g/L}$)		4.61	5.22	10.1
标准偏差 S_i ($\mu\text{g/L}$)		1.35	1.39	1.65
t 值		3.143	3.143	3.143
方法检出限 ($\mu\text{g/L}$)		4.23	4.37	5.17
测定下限 ($\mu\text{g/L}$)		16.9	17.5	20.7

表 1-7 检出限、测定下限测试数据表

验证单位： 青岛海洋地质研究所

测试日期： 2013-05-06

平行样品编号		化合物		
		P26	P50	P62
测定结果 ($\mu\text{g/L}$)	1	8.70	9.24	11.7
	2	9.18	10.2	14.2
	3	8.69	9.53	13.4
	4	9.37	10.4	13.4
	5	9.56	10.5	14.8
	6	9.64	10.6	15.9
	7	9.22	9.92	14.6
平均值 \bar{x}_i ($\mu\text{g/L}$)		9.19	10.1	14.0
标准偏差 S_i ($\mu\text{g/L}$)		0.379	0.519	1.32
t 值		3.143	3.143	3.143
方法检出限 ($\mu\text{g/L}$)		1.19	1.63	4.16
测定下限 ($\mu\text{g/L}$)		4.77	6.53	16.7

表 1-8 检出限、测定下限测试数据表

验证单位： 青岛理工大学

测试日期： 2013-05-18

平行样品编号		化合物		
		P26	P50	P62
测定结果 ($\mu\text{g/L}$)	1	9.36	10.2	10.3
	2	10.4	11.0	9.15
	3	9.30	10.1	9.89
	4	10.4	11.4	10.6
	5	9.99	11.1	10.4
	6	10.6	11.6	10.2
	7	10.6	11.3	11.4
平均值 \bar{x}_i ($\mu\text{g/L}$)		10.1	11.0	10.3
标准偏差 S_i ($\mu\text{g/L}$)		0.570	0.574	0.675
t 值		3.143	3.143	3.143
方法检出限 ($\mu\text{g/L}$)		1.79	1.80	2.12
测定下限 ($\mu\text{g/L}$)		7.16	7.21	8.47

表 1-9 检出限、测定下限测试数据表

验证单位： 国家环境分析测试中心

测试日期： 2013-05-29

平行样品编号		化合物		
		P26	P50	P62
测定结果 ($\mu\text{g/L}$)	1	3.84	3.33	3.33
	2	3.54	3.51	2.87
	3	3.54	3.09	3.24
	4	4.08	3.91	3.33
	5	3.47	3.70	3.39
	6	4.13	3.99	3.37
	7	3.82	3.63	3.57

平均值 \bar{x}_i ($\mu\text{g/L}$)	3.77	3.59	3.30
标准偏差 S_i ($\mu\text{g/L}$)	0.267	0.316	0.215
t 值	3.143	3.143	3.143
方法检出限 ($\mu\text{g/L}$)	0.840	0.994	0.674
测定下限 ($\mu\text{g/L}$)	3.36	3.98	2.70

1.3 方法精密度测试数据

表 1-10 精密度测试数据表

验证单位: 农业部农产品检测中心(青岛)

测试日期: 2013-01-21

平行号	P26			P50			P62			
	10 $\mu\text{g/L}$	50 $\mu\text{g/L}$	100 $\mu\text{g/L}$	10 $\mu\text{g/L}$	50 $\mu\text{g/L}$	100 $\mu\text{g/L}$	10 $\mu\text{g/L}$	50 $\mu\text{g/L}$	100 $\mu\text{g/L}$	
测定结果 ($\mu\text{g/L}$)	1	9.42	40.8	94.3	9.61	46.4	93.8	7.69	54.1	86.2
	2	8.89	44.9	84.7	8.51	48.8	83.1	8.29	48.5	76.7
	3	9.72	42.3	85.4	9.44	43.1	90.4	7.60	48.8	98.2
	4	9.97	37.6	93.1	9.17	37.6	96.2	7.96	36.4	117
	5	8.83	40.6	84.6	8.57	39.8	82.1	7.38	42.1	78.7
	6	8.29	37.3	98.9	7.46	38.8	93.8	8.12	46.0	116
平均值 \bar{x}_i ($\mu\text{g/L}$)	9.19	40.6	90.2	8.79	42.4	89.9	7.84	46.0	95.5	
标准偏差 S_i ($\mu\text{g/L}$)	0.63	2.87	6.16	0.79	4.50	6.36	0.34	6.12	15.5	
相对标准偏差 RSD (%)	6.84	7.06	6.75	9.00	10.6	6.63	4.37	13.3	18.8	

表 1-11 精密度测试数据表

验证单位: 山东检验检疫技术中心

测试日期: 2013-03-01

平行号		P26			P50			P62		
		10 μg/L	50 μg/L	100 μg/L	10 μg/L	50 μg/L	100 μg/L	10 μg/L	50 μg/L	100 μg/L
测定结果 (μg/L)	1	13.0	45.7	104	13.5	49.8	88.9	12.6	55.3	91.2
	2	11.3	45.4	92.5	12.2	47.1	100	13.1	48.6	95.4
	3	11.6	46.9	91.8	12.5	51.2	102	11.8	54.2	98.4
	4	11.9	39.5	80.1	12.7	41.8	110	12.4	58.5	88.4
	5	12.2	46.0	96.4	11.8	50.5	107	12.9	48.8	79.5
	6	11.4	42.7	97.8	12.5	44.6	109	11.2	52.1	92.5
平均值 \bar{x}_i (μg/L)		11.9	44.4	93.7	12.5	47.5	103	12.3	52.9	90.9
标准偏差 S_i (μg/L)		0.64	2.78	7.89	0.59	3.71	7.96	0.71	3.85	6.58
相对标准偏差 RSD (%)		5.36	6.26	8.43	4.72	7.82	7.74	5.79	7.28	7.24

表 1-12 精密度测试数据表

验证单位：中科院青岛生物能源与过程研究所

测试日期：2013-03-23

平行号		P26			P50			P62		
		10 μg/L	50 μg/L	100 μg/L	10 μg/L	50 μg/L	100 μg/L	10 μg/L	50 μg/L	100 μg/L
测定结果 (μg/L)	1	9.07	51.7	74.8	10.9	31.8	88.8	13.6	36.1	75.5
	2	11.2	38.4	74.8	10.1	34.8	79.5	12.8	38.5	83.8
	3	10.3	45.2	75.8	10.9	44.5	75.6	13.5	30.7	60.6
	4	9.44	30.2	63.8	10.1	46.3	89.8	11.8	35.7	62.9
	5	9.39	42.9	68.6	11.3	37.6	76.2	14.8	29.6	67.0
	6	8.35	44.0	73.1	12.6	44.5	75.4	11.7	32.2	70.6
平均值 \bar{x}_i (μg/L)		9.62	42.1	71.80	11.0	39.9	80.87	13.0	33.8	70.1
标准偏差 S_i		1.00	7.25	4.70	0.92	6.00	6.71	1.19	3.49	8.58

($\mu\text{g/L}$)									
相对标准偏差 RSD (%)	10.4	17.2	6.55	8.38	15.0	8.29	9.17	10.3	12.2

表 1-13 精密度测试数据表

验证单位: 青岛海洋地质研究所

测试日期: 2013-05-06

平行号		P26			P50			P62		
		10 $\mu\text{g/L}$	50 $\mu\text{g/L}$	100 $\mu\text{g/L}$	10 $\mu\text{g/L}$	50 $\mu\text{g/L}$	100 $\mu\text{g/L}$	10 $\mu\text{g/L}$	50 $\mu\text{g/L}$	100 $\mu\text{g/L}$
测定结果 ($\mu\text{g/L}$)	1	10.7	30.3	72.2	11.9	34.0	80.2	12.8	37.1	90.5
	2	9.7	43.4	94.6	10.9	49.7	105	13.1	50.2	118
	3	10.5	33.2	109	11.7	32.3	117	13.9	25.5	130
	4	10.6	43.0	97.1	11.8	46.8	107	11.6	47.9	117
	5	9.7	30.0	101	10.9	33.1	110	13.5	36.4	118
	6	9.36	39.7	76.1	10.4	33.7	87.2	12.5	38.0	104
平均值 \bar{x}_i ($\mu\text{g/L}$)		10.1	36.6	91.7	11.3	38.3	101	12.9	39.2	113
标准偏差 S_i ($\mu\text{g/L}$)		0.55	6.18	14.4	0.61	7.79	14.2	0.81	8.91	13.6
相对标准偏差 RSD (%)		5.48	16.9	15.7	5.41	20.4	14.0	6.25	22.7	12.0

表 1-14 精密度测试数据表

验证单位: 青岛理工大学

测试日期: 2013-05-18

平行号		P26			P50			P62		
		10 $\mu\text{g/L}$	50 $\mu\text{g/L}$	100 $\mu\text{g/L}$	10 $\mu\text{g/L}$	50 $\mu\text{g/L}$	100 $\mu\text{g/L}$	10 $\mu\text{g/L}$	50 $\mu\text{g/L}$	100 $\mu\text{g/L}$
测定结果 ($\mu\text{g/L}$)	1	12.4	53.2	90.2	10.6	52.8	85.3	12.3	57.9	83.0
	2	11.9	59.1	80.2	13.6	62.2	78.2	13.3	52.8	70.9

	3	12.4	50.1	84.0	11.6	48.5	81.7	12.4	41.5	85.0
	4	12.3	52.5	100	13.2	49.0	95.5	14.5	51.3	99.2
	5	11.5	54.9	82.0	12.0	50.6	79.7	13.6	57.5	71.8
	6	11.5	57.1	119	13.5	54.2	120	13.1	49.3	111
平均值 \bar{x}_i ($\mu\text{g/L}$)		12.0	54.5	92.6	12.4	52.9	90.1	13.2	51.7	86.8
标准偏差 S_i ($\mu\text{g/L}$)		0.42	3.25	14.8	1.19	5.05	16.0	0.82	6.04	15.6
相对标准偏差 RSD (%)		3.54	5.97	16.0	9.58	9.5	17.8	6.18	11.7	18.0

表 1-15 精密度测试数据表

验证单位： 国家环境分析测试中心

测试日期： 2013-05-29

平行号		P26			P50			P62		
		10 $\mu\text{g/L}$	50 $\mu\text{g/L}$	100 $\mu\text{g/L}$	10 $\mu\text{g/L}$	50 $\mu\text{g/L}$	100 $\mu\text{g/L}$	10 $\mu\text{g/L}$	50 $\mu\text{g/L}$	100 $\mu\text{g/L}$
测定结果 ($\mu\text{g/L}$)	1	7.84	44.9	90.8	8.04	45.6	82.4	7.95	44.8	73.3
	2	8.37	45.0	89.9	7.24	45.5	90.3	7.33	45.4	83.5
	3	6.27	46.8	88.5	7.61	47.2	86.2	6.47	44.7	74.3
	4	7.13	46.7	91.2	7.55	48.0	89.7	7.21	45.7	78.3
	5	6.44	46.7	98.8	7.82	47.8	91.8	6.74	45.6	81.2
	6	6.71	44.5	93.6	7.89	48.9	92.0	6.89	48.0	81.3
平均值 \bar{x}_i ($\mu\text{g/L}$)		7.13	45.8	92.1	7.69	47.2	88.7	7.95	45.7	78.6
标准偏差 S_i ($\mu\text{g/L}$)		12.4	0.98	3.69	3.62	1.23	3.72	7.33	1.07	4.11
相对标准偏差 RSD (%)		11.6	2.34	4.01	3.71	2.85	4.19	6.47	2.56	5.22

1.4 方法准确度测试数据

表 1-16 样品加标回收测试数据表

验证单位： 农业部农产品检测中心（青岛）

测试日期： 2013-01-21

平行号		P26			P50			P62		
测定结果 ($\mu\text{g/L}$)	1	9.42	40.8	94.3	9.61	46.4	93.8	7.69	54.1	86.2
	2	8.89	44.9	84.7	8.51	48.8	83.1	8.29	48.5	76.7
	3	9.72	42.3	85.4	9.44	43.1	90.4	7.60	48.8	98.2
	4	9.97	37.6	93.1	9.17	37.6	96.2	7.96	36.4	117
	5	8.83	40.6	84.6	8.57	39.8	82.1	7.38	42.1	78.7
	6	8.29	37.3	98.9	7.46	38.8	93.8	8.12	46.0	116.3
平均值 \bar{x}_i ($\mu\text{g/L}$)		9.19	40.6	90.2	8.8	42.4	89.9	7.84	46.0	95.5
加标量 μ ($\mu\text{g/L}$)		10	50	100	10	50	100	10	50	100
加标回收率 $\bar{P}\%$		91.9	81.2	90.2	87.9	84.8	89.9	78.4	92.0	95.5

表 1-17 样品加标回收测试数据表

验证单位： 山东检验检疫技术中心

测试日期： 2013-03-01

平行号		P26			P50			P62		
测定结果 ($\mu\text{g/L}$)	1	13.0	45.7	104	13.5	49.8	88.9	12.6	55.3	91.2
	2	11.3	45.4	92.5	12.2	47.1	100	13.1	48.6	95.4
	3	11.6	46.9	91.8	12.5	51.2	102	11.8	54.2	98.4
	4	11.9	39.5	80.1	12.7	41.8	110	12.4	58.5	88.4
	5	12.2	46.0	96.4	11.8	50.5	107	12.9	48.8	79.5
	6	11.4	42.7	97.8	12.5	44.6	109	11.2	52.1	92.5
平均值 \bar{x}_i ($\mu\text{g/L}$)		11.9	44.4	93.7	12.5	47.5	103	12.3	52.9	90.9
加标量 μ ($\mu\text{g/L}$)		10	50	100	10	50	100	10	50	100
加标回收率 $\bar{P}\%$		119	88.7	93.7	125	95.0	103	123	106	90.9

表 1-18 样品加标回收测试数据表

验证单位： 中科院青岛生物能源与过程研究所

测试日期： 2013-03-23

平行号		P26			P50			P62		
测定结果 ($\mu\text{g/L}$)	1	9.07	51.7	74.8	10.9	31.8	88.8	13.6	36.1	75.5
	2	11.2	38.4	74.8	10.1	34.8	79.5	12.8	38.5	83.8
	3	10.3	45.2	75.8	10.9	44.5	75.6	13.5	30.7	60.6
	4	9.44	30.2	63.8	10.1	46.3	89.8	11.8	35.7	62.9
	5	9.39	42.9	68.6	11.3	37.6	76.2	14.8	29.6	67.0
	6	8.35	44.0	73.1	12.6	44.5	75.4	11.7	32.2	70.6
平均值 \bar{x}_i ($\mu\text{g/L}$)		9.62	42.1	71.80	11.0	39.9	80.87	13.0	33.8	70.1
加标量 μ ($\mu\text{g/L}$)		10	50	100	10	50	100	10	50	100
加标回收率 $\bar{P}\%$		96.2	84.1	71.8	110	79.8	80.9	130	67.6	70.1

表 1-19 样品加标回收测试数据表

验证单位： 青岛海洋地质研究所

测试日期： 2013-05-06

平行号		P26			P50			P62		
测定结果 ($\mu\text{g/L}$)	1	10.7	30.3	72.2	11.9	34.0	80.2	12.8	37.1	90.5
	2	9.7	43.4	94.6	10.9	49.7	105	13.1	50.2	118
	3	10.5	33.2	109	11.7	32.3	117	13.9	25.5	130
	4	10.6	43.0	97.1	11.8	46.8	107	11.6	47.9	117
	5	9.7	30.0	101	10.9	33.1	110	13.5	36.4	118
	6	9.36	39.7	76.1	10.4	33.7	87.2	12.5	38.0	104
平均值 \bar{x}_i ($\mu\text{g/L}$)		10.1	36.6	91.7	11.3	38.3	101	12.9	39.2	113
加标量 μ ($\mu\text{g/L}$)		10	50	100	10	50	100	10	50	100
加标回收率 $\bar{P}\%$		101	73.2	91.7	113	76.5	101	129	78.4	113

表 1-20 样品加标回收测试数据表

验证单位： 青岛理工大学

测试日期： 2013-05-18

平行号		P26			P50			P62		
测定结果 ($\mu\text{g/L}$)	1	12.4	53.2	90.2	10.6	52.8	85.3	12.3	57.9	83.0
	2	11.9	59.1	80.2	13.6	62.2	78.2	13.3	52.8	70.9
	3	12.4	50.1	84.0	11.6	48.5	81.7	12.4	41.5	85.0
	4	12.3	52.5	100	13.2	49.0	95.5	14.5	51.3	99.2
	5	11.5	54.9	82.0	12.0	50.6	79.7	13.6	57.5	71.8
	6	11.5	57.1	119	13.5	54.2	120	13.1	49.3	111
平均值 \bar{x}_i ($\mu\text{g/L}$)		12.0	54.5	92.6	12.4	52.9	90.1	13.2	51.7	86.8
加标量 μ ($\mu\text{g/L}$)		10	50	100	10	50	100	10	50	100
加标回收率 $\bar{P}\%$		120	109	92.6	124	106	90.1	132	103	86.8

表 1-21 样品加标回收测试数据表

验证单位： 国家环境分析测试中心

测试日期： 2013-05-29

平行号		P26			P50			P62		
测定结果 ($\mu\text{g/L}$)	1	7.84	44.9	90.8	8.04	45.6	82.4	7.95	44.8	73.3
	2	8.37	45.0	89.9	7.24	45.5	90.3	7.33	45.4	83.5
	3	6.27	46.8	88.5	7.61	47.2	86.2	6.47	44.7	74.3
	4	7.13	46.7	91.2	7.55	48.0	89.7	7.21	45.7	78.3
	5	6.44	46.7	98.8	7.82	47.8	91.8	6.74	45.6	81.2
	6	6.71	44.5	93.6	7.89	48.9	92.0	6.89	48.0	81.3
平均值 \bar{x}_i ($\mu\text{g/L}$)		7.13	45.8	92.1	7.69	47.2	88.7	7.95	45.7	78.6
加标量 μ ($\mu\text{g/L}$)		10	50	100	10	50	100	10	50	100
加标回收率 $\bar{P}\%$		71.3	91.5	92.1	76.9	94.3	88.7	79.5	91.4	78.6

2 方法验证数据汇总

2.1 方法检测限、测定下限汇总

表 2-1 方法检出限、测定下限汇总表

单位: $\mu\text{g/L}$

实验 室号	P26		P50		P62	
	检出限	测定下限	检出限	测定下限	检出限	测定下限
1	1.66	6.64	1.49	5.96	1.90	9.60
2	1.84	7.36	1.39	5.57	3.66	14.6
3	4.23	16.9	4.37	17.5	5.17	20.7
4	1.19	4.77	1.63	6.53	4.16	16.7
5	0.840	3.36	0.994	3.98	0.674	2.70
6	1.79	7.16	1.80	7.21	2.12	8.47
最终 结果	4.23	16.9	4.37	17.5	5.17	20.7

当采样体积为 300 m^3 时, 该方法的检出限及测定下限为下表:

表 2-2 方法检出限、测定下限汇总表

单位: pg/m^3

实验 室号	P26		P50		P62	
	检出限	测定下限	检出限	测定下限	检出限	测定下限
1	6	24	5	20	6	24
2	6	24	5	20	12	48
3	14	56	15	60	17	68
4	4	16	5	22	14	56
5	3	12	3	12	2	8
6	6	24	6	24	7	28
最终 结果	14	56	15	60	17	68

2.2 方法精密度数据汇总

表 2-3 $10 \mu\text{g/L}$ 标准溶液的方法精密度测试数据汇总表

单位: $\mu\text{g/L}$

化合物	实验室号	\bar{x}_i	S_i	RSD_i	\bar{x}	S'	RSD'	重复性限 r	再现性限 R
P26	1	9.19	0.63	6.84	10.0	1.82	18.3	14	14
	2	11.9	0.64	5.36					
	3	9.62	1.00	10.4					
	4	10.1	0.55	5.48					
	5	7.13	12.4	11.6					
	6	12.0	0.42	3.54					
P50	1	8.79	0.79	9.00	10.6	1.97	18.6	5	7
	2	12.5	0.59	4.72					
	3	11.0	0.92	8.38					
	4	11.3	0.61	5.41					
	5	7.69	3.62	3.71					
	6	12.4	1.19	9.58					
P62	1	7.84	0.34	4.37	11.1	2.81	25.4	9	11
	2	12.3	0.71	5.79					
	3	13.0	1.19	9.17					
	4	12.9	0.81	6.25					
	5	7.10	7.56	7.34					
	6	13.2	0.82	6.18					

表 2-4 50 $\mu\text{g/L}$ 标准溶液的方法精密度测试数据汇总表

单位: $\mu\text{g/L}$

化合物	实验室号	\bar{x}_i	S_i	RSD_i	\bar{x}	S'	RSD'	重复性限 r	再现性限 R
P26	1	40.6	2.87	7.06	44.0	6.06	13.8	12	20
	2	44.4	2.78	6.26					
	3	42.1	7.25	17.2					
	4	36.6	6.18	16.9					

	5	45.8	1.07	2.34					
	6	54.5	3.25	5.97					
P50	1	42.4	4.50	10.6	44.7	5.49	12.3	14	20
	2	47.5	3.71	7.82					
	3	39.9	6.00	15.0					
	4	38.3	7.79	20.4					
	5	47.2	1.34	2.85					
	6	52.9	5.05	9.54					
P62	1	46.0	6.12	13.3	44.9	7.33	16.3	15	25
	2	52.9	3.85	7.28					
	3	33.8	3.49	10.3					
	4	39.2	8.91	22.7					
	5	45.7	1.17	2.56					
	6	51.7	6.04	11.7					

表 2-5 100 $\mu\text{g/L}$ 标准溶液的方法精密度测试数据汇总表

单位: $\mu\text{g/L}$

化合物	实验室号	\bar{x}_i	S_i	RSD_i	\bar{x}	S'	RSD'	重复性限 r	再现性限 R
P26	1	90.2	6.16	6.75	88.7	8.35	9.4	27	34
	2	93.7	7.89	8.43					
	3	71.8	4.70	6.55					
	4	91.7	14.4	15.7					
	5	92.1	3.69	4.01					
	6	92.6	14.8	16.0					
P50	1	89.9	6.36	6.63	92.2	8.26	9.0	28	35
	2	103	7.96	7.74					
	3	80.9	6.71	8.29					
	4	101	14.2	14.0					
	5	88.7	3.72	4.19					

	6	90.1	16.0	17.8					
P62	1	95.5	15.5	18.8	89.1	14.7	16.5	32	51
	2	90.9	6.58	7.24					
	3	70.1	8.58	12.2					
	4	113	13.6	12.0					
	5	78.6	4.11	5.22					
	6	86.8	15.6	18.0					

2.3 方法准确度数据汇总

表 2-6 空白样品加标测试数据汇总表

单位: $\mu\text{g/L}$

化合物	加标量 ($\mu\text{g/L}$)	6 个验证实验室所测加标回收率 $P_i\%$						$\bar{P}\%$	$S_{\bar{P}}$	$\bar{P}\% \pm 2S_{\bar{P}}$
		1	2	3	4	5	6			
P26	10.0	91.9	119	96.2	101	120	71.3	99.9	18.3	99.9 ± 36.5
	50.0	81.2	88.7	84.1	73.2	109	91.5	88.0	12.1	88.0 ± 24.2
	100	90.2	93.7	71.8	91.7	92.6	92.1	88.7	8.35	88.7 ± 16.7
P50	10.0	87.9	125	110	113	124	76.9	106	19.6	106 ± 39.2
	50.0	84.8	95.0	79.8	76.5	106	94.3	89.4	11.1	89.4 ± 22.1
	100	89.9	103	80.9	101	90.1	88.7	92.3	8.29	92.3 ± 16.6
P62	10.0	78.4	123	130	129	132	79.5	112	25.8	112 ± 51.5
	50.0	92.0	106	67.6	78.4	103	91.4	89.7	14.6	89.7 ± 29.2
	100	95.5	90.9	70.1	113	86.8	78.6	89.2	14.8	89.2 ± 29.6

2.4 方法验证结论

(1) 验证过程中 6 家验证实验室未报告异常值的情况。

(2) 6 家验证实验室对 3 种毒杀芬化合物进行测定, 当标准状况下采气量为 300m^3 时, 目标化合物的方法检出限为 $2.25\sim 17.2\text{pg/m}^3$, 测定下限为 $9.00\sim 69.0\text{pg/m}^3$ 。

6 家验证实验室分别对浓度为 $10.0\mu\text{g/L}$ 、 $50.0\mu\text{g/L}$ 、 $100\mu\text{g/L}$ 的 3 种毒杀芬化合物的统一样品进行了平行 6 次的精密度测试, 实验室内相对标准偏差为: $3.54\%\sim 11.6\%$ 、 $2.34\%\sim 22.1\%$ 、 $4.19\%\sim 18.8\%$; 实验室间相对标准偏差分别为: $18.3\%\sim 25.4\%$ 、 $12.3\%\sim 16.3\%$ 、 $9.0\%\sim 16.5\%$; 重复性限 r 分别为: $5\mu\text{g/L}\sim 14\mu\text{g/L}$ 、 $12\mu\text{g/L}$

~15 $\mu\text{g/L}$ 、27 $\mu\text{g/L}$ ~32 $\mu\text{g/L}$ ；再现性限 R 分别为：7 $\mu\text{g/L}$ ~14 $\mu\text{g/L}$ 、20 $\mu\text{g/L}$ ~25 $\mu\text{g/L}$ 、34 $\mu\text{g/L}$ ~51 $\mu\text{g/L}$ 。

6 家验证实验室对空白样品分别加标 10.0 $\mu\text{g/L}$ 、50.0 $\mu\text{g/L}$ 、100 $\mu\text{g/L}$ 时，3 种毒杀芬化合物的平均加标回收率范围分别为：99.9%~112%、88.0%~89.7%、88.7%~92.3%。

(3) 方法各项特性指标达到预期要求。