

中华人民共和国国家环境保护标准

HJ □□□—201□

环境空气 气相和颗粒物中 有机氯农药的测定 气相色谱法

Ambient air — Determination of gas and particle-phase pesticides—Gas chromatography

（征求意见稿）

201□-□□-□□发布

201□-□□-□□实施

环 境 保 护 部 发 布

目 次

前 言.....	163
1 适用范围.....	164
2 规范性引用文件.....	164
3 方法原理.....	164
4 干扰及消除.....	164
5 试剂和材料.....	164
6 仪器和设备.....	166
7 样品.....	168
8 分析步骤.....	169
9 结果计算与表示.....	172
10 精密度和准确度.....	172
11 质量控制和质量保证.....	172
12 废物处理.....	173
附录 A（规范性附录）方法的检出限和测定下限.....	174
附录 B（资料性附录）目标化合物一览表.....	175
附录 C（资料性附录）方法的精密度和准确度.....	176

前 言

为贯彻《中华人民共和国环境保护法》和《中华人民共和国大气污染防治法》，保护环境，保障人体健康，规范环境空气中有机氯农药的测定方法，制定本标准。

本标准规定了测定环境空气中有机氯农药的气相色谱法。

本标准首次发布。

本标准的附录 A 为规范性附录，附录 B 和附录 C 为资料性附录。

本标准由环境保护部科技标准司组织制订。

本标准起草单位：沈阳市环境监测中心站。

本标准验证单位：江苏省环境监测中心、河南省环境监测中心、辽宁省环境监测实验中心、大连市环境监测中心、鞍山市环境监测中心站和沈阳市环境保护局铁西分局环境监测站。

本标准由环境保护部于 201□年□□月□□日批准。

本标准自 201□年□□月□□日起实施。

本标准由环境保护部解释。

环境空气 气相和颗粒物中有机氯农药的测定

气相色谱法

警告：本方法所用的溶剂和试剂均具有一定的毒性，对健康具有潜在的危害，应尽量避免与这些化学品的直接接触。样品前处理过程应在通风橱中进行，操作时应按规定要求佩带防护器具，避免接触皮肤和衣物。所用试剂及分析后的样品需回收并进行安全处理。

1 适用范围

本标准规定了测定二十三种有机氯农药的气相色谱法。

本标准适用于环境空气中气相和颗粒物中环境空气中气相和颗粒物中的 α -六六六、 γ -六六六、 β -六六六、 δ -六六六、七氯、艾氏剂、环氧七氯、 γ -氯丹、 α -氯丹、硫丹 I、4,4'-DDE、狄氏剂、异狄氏剂、4,4'-DDD、2,4'-DDT、硫丹 II、4,4'-DDT、异狄氏醛、硫丹硫酸盐、甲氧 DDT、异狄氏酮、六氯苯、灭蚁灵共二十三种有机氯农药的测定。若通过验证，本标准也适用于其他种类的有机氯农药的测定。目标化合物一览表详见附表 B.1。

当以 225 L/min 采集环境空气 24h 时，有机氯农药的检出限为 0.03~0.06 ng/m³，测定下限 0.12~0.24 ng/m³ 有机氯农药的检出限符合附表 A.1。

2 规范性引用文件

本标准内容引用了下列文件中的条款。凡是不注日期的引用文件，其有效版本适用于本标准。

HJ 691 环境空气 半挥发性有机物采样技术导则

3 方法原理

环境空气中气相和颗粒物中的有机氯农药分别收集于聚氨酯泡沫(PUF)采样筒与玻璃(或石英)纤维滤膜，采样筒和滤膜用 1+9 (V/V) 乙醚/正己烷的混合溶剂提取，提取液经过浓缩，弗罗里硅土柱、硅胶柱、浓硫酸等方式净化后，进行气相色谱电子捕获检测器检测，内标法定量。

4 干扰及消除

4.1 具有相同保留时间的干扰物出峰时，可以通过双柱定性离子减少其干扰。

4.2 样品中同时采集的其他有机物可能会干扰测定，采用弗罗里硅土固相柱、硅胶固相柱或浓硫酸净化去除其干扰，详见 (7.3.3)，特别要注意的是浓硫酸净化会造成部分有机氯农药分解。

5 试剂和材料

除非另有说明，分析时均使用符合国家标准的分析纯化学试剂。实验用水为新制备的蒸

馏水。

5.1 丙酮 (C₃H₆O): 色谱纯。

5.2 正己烷 (C₆H₁₄): 农残级。

5.3 乙醚 (C₄H₁₀O): 色谱纯。

5.4 二氯甲烷 (CH₂Cl₂): 农残级。

5.5 无水硫酸钠 (Na₂SO₄)

使用前在马弗炉中于 450℃ 烘烤 2h, 冷却后, 贮于磨口玻璃瓶中密封保存。

5.6 浓硫酸 (H₂SO₄): 优级纯。

5.7 样品提取液: 1+9 (V/V) 乙醚/正己烷混合溶液, 临用现配。

5.8 淋洗液 1: 1+9 (V/V) 丙酮/正己烷混合溶液, 临用现配。

5.9 淋洗液 2: 24+76 (V/V) 二氯甲烷/正己烷混合溶液, 临用现配。

5.10 淋洗液 3: 5+5 (V/V) 乙醚/正己烷混合溶液, 临用现配。

5.11 硫酸钠溶液: $\rho=20$ g/L

于烧杯中称取 20.0 g 硫酸钠 (5.5), 加蒸馏水溶解并转移至 1000 ml 容量瓶中, 定容后混匀。

5.12 异狄氏剂和 p,p'-DDT 的混合液: $\rho=100$ μ g/L。

直接购买市售有证标准溶液, 用正己烷 (5.2) 进行稀释。

5.13 替代物贮备液: $\rho=500$ μ g/ml。

直接购买市售有证标准溶液, 含 2,4,5,6-四氯间二甲苯 (TCX) 和十氯联苯 (DCBP) 混合液或单标溶液。

5.14 替代物中间溶液: $\rho=50$ μ g/ml

移取 1.00 ml 替代物贮备溶液 (5.13) 于 10 ml 容量瓶中, 用正己烷稀释至刻度, 混匀。

5.15 替代物使用溶液: $\rho=1.00$ μ g/ml。

移取 100 μ l 替代物中间溶液 (5.14) 于 50 ml 容量瓶中, 用正己烷稀释至刻度, 混匀。每个样品中加入 200 μ l。

5.16 分析内标贮备液: $\rho=1000$ μ g/ml

直接购买市售有证标准溶液, 含 1-溴-2-硝基苯 (BNB)。

5.17 分析内标中间液: $\rho=100$ μ g/ml

移取 1.00ml 分析内标贮备液 (5.16) 于 10 ml 容量瓶中, 用正己烷稀释至刻度, 混匀。

5.18 分析内标使用液: $\rho=10.0$ μ g/ml

移取 1.00 ml 分析内标中间液 (5.17) 于 10 ml 容量瓶中, 用正己烷稀释至刻度, 混匀。每个样品浓缩至 1.0 ml 加入 10.0 μ L。

5.19 有机氯农药标准贮备液: $\rho=2000$ μ g/ml

直接购买市售有证标准溶液, 包括 α -六六六、 γ -六六六、 β -六六六、 δ -六六六、七氯、艾氏剂、环氧七氯、 γ -氯丹、 α -氯丹、硫丹 I、4,4'-DDE、狄氏剂、异狄氏剂、4,4'-DDD、硫丹 II、4,4'-DDT、异狄氏醛、硫丹硫酸盐、甲氧 DDT、异狄氏酮二十种有机氯农药的混合溶液, 浓度 2000 μ g/ml。六氯苯、2,4'-DDT、灭蚁灵单标, 浓度 2000 mg/L。亦可将 23 种有机氯农药

配制为混合溶液。4℃以下、密封、避光保存，或参考生产商推荐的保存条件。

5.20 有机氯农药标准中间液： $\rho=40.0 \mu\text{g/ml}$

移取 1.00 ml 有机氯农药标准贮备液（5.19）于 50 ml 容量瓶中，用正己烷稀释至刻度，混匀。

5.21 有机氯农药标准使用液： $\rho=1.00 \mu\text{g/ml}$

分别移取 250 μl 有机氯农药中间液（5.20）和 200 μl 替代物中间液（5.14）于 10 ml 容量瓶中，用正己烷稀释至刻度，混匀。

注 1：所有溶液（5.10~5.21）均转移至具有聚四氟乙烯衬垫的螺口玻璃瓶内，密封，4℃以下冷藏。

5.22 弗罗里硅土固相柱：1000 mg/6ml，亦可根据杂质含量选择适宜容量的商业化固相柱。

5.23 硅胶固相柱：1000 mg/6ml，亦可根据杂质含量选择适宜容量的商业化固相柱。

5.24 超细玻璃纤维滤膜（或石英滤膜）

根据采样流量选择相应规格的滤膜。滤膜对 0.3 μm 标准粒子的截留效率不低于 99.7%，在气流速度为 0.45 m/s 时，单张滤膜阻力不大于 3.5 KPa，在此气流速度下，抽取经高效过滤器净化的空气 5h，每平方厘米的失重不大于 0.012 mg。使用前在马弗炉中于 400 ℃加热 5 h 以上，冷却，用铝箔包好，保存于滤膜盒，保证滤膜在采样前和采样后不受沾污，并在采样前处于平展不受折状态。

5.25 聚氨酯泡沫(PUF)

聚醚型，密度为 22~25 mg/cm^3 ，切割成长 70 mm，直径为 45~65 mm 的圆柱形（直径根据玻璃采样筒的规格确定）。首次使用前用蒸馏水清洗，沥干水分，用丙酮（5.1）清洗三次，放入索氏提取器，依次用丙酮回流提取 16 h，1+9 的乙醚/正己烷混合溶液（5.7）回流提取 16 h，更换新鲜的乙醚/正己烷混合溶液（5.7）回流 2~3 次，每次回流提取 16h 然后取出，将溶剂挥干或氮气吹干（亦可采用室温下真空干燥 2~3 h）。用铝箔包好放于合适的容器内密封保存。必要时，用丙酮使 PUF 回型，再挥干溶剂备用。可购买市售经预处理的 PUF。

亦可使用加速溶剂萃取（ASE）、自动索氏提取等其他方式提取。

5.26 氮气：纯度 $\geq 99.999\%$ 。

5.27 玻璃棉

使用前用二氯甲烷回流提取，挥去溶剂，密封保存。

6 仪器和设备

6.1 气相色谱仪：气相色谱具有分流/不分流进样口，具有程序升温功能，具有双 Ni^{63} 电子捕获检测器。

6.2 色谱柱：石英毛细管色谱柱，30 m \times 0.25 mm \times 0.25 μm ，选择两根固定相极性不同的色谱柱，推荐固定相为（5%-苯基）甲基聚硅氧烷、（35%-苯基）甲基聚硅氧烷或（14%氰丙基-苯基）甲基聚硅氧烷，或其它等效色谱柱。

6.3 采样装置

环境空气采样装置由采样头、采样泵和流量计组成。

6.3.1 大流量采样器：具有自动累计流量，自动定时，断电再启功能。正常采样情况下，大流量采样器负载可以达到 225 L/min 以上，能够将环境空气抽吸到玻璃纤维滤膜（5.24）及其后面的吸附套筒内的吸附材料上(5.25)，在连续 24h 期间至少能够采集到 324 m³ 的空气样品。

6.3.2 采样头

采样头由滤膜夹和吸附剂套筒两部分组成，详见图 1。采样头配备不同的切割器可采集 TSP、PM₁₀ 或 PM_{2.5} 颗粒物。

滤膜夹包括滤膜固定架、滤膜、不锈钢筛网组成。滤膜固定架为金属材质，不锈钢筛网支架固定玻璃纤维/石英滤膜。

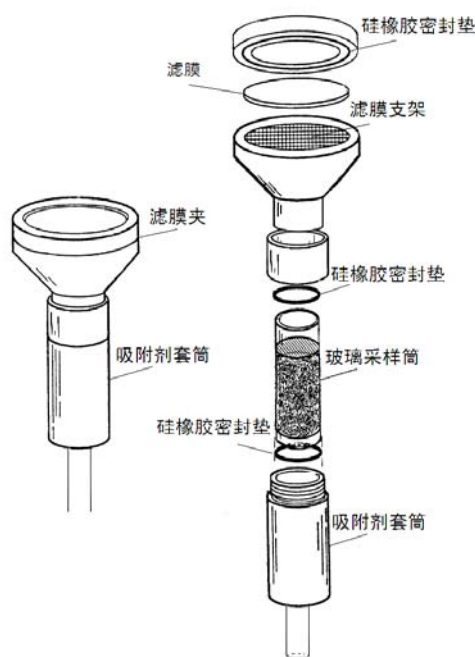


图 1 采样头示意图

吸附剂套筒外筒由聚四氟乙烯或不锈钢材料制成，内部装有玻璃采样筒，玻璃采样筒底部由玻璃筛板或不锈钢筛网支持，玻璃采样筒内为 PUF（5.25）。玻璃采样筒密封固定在滤膜夹和抽气泵之间。采样时吸附剂套筒进气口与滤膜固定架连接，出气口与抽气泵端连接。采样后玻璃采样筒可直接放入索氏提取器中回流提取。采样前、后将采样筒用铝箔纸包裹，放于保存盒内，保证玻璃采样筒及吸附剂在采样前和采样后不受沾污。

6.3.3 流量计

可设定不低于 225 L/min 流量，流量计在采样泵正常使用状态下按照标准流量计进行校准。

6.4 索氏提取器：500 ml、1000 ml、2000 ml。亦可采用其他性能相当的提取装置。

6.5 恒温水浴：控制温度精度在±5℃。

6.6 旋转蒸发装置，也可使用 K-D 浓缩器、有机样品浓缩仪等性能相当的设备。

6.7 固相萃取净化装置。

6.8 微量注射器：10 μl、50 μl、100 μl、250 μl。

6.9 气密注射器：500 μl、1000 μl。

6.10 容量瓶：A级，10 ml、25 ml、50 ml、100 ml。

6.11 其他实验室常用仪器设备。

7 样品

7.1 样品的采集

现场采样前要对采样器的流量进行校正，依次安装滤膜夹、吸附剂套筒，连接于采样器，调节采样流量，开始采样。采样结束后打开滤膜夹，用镊子取下滤膜，采样面向里对折，从吸附剂套筒中取出采样筒，与对折的滤膜用铝箔纸包好，放入盒中密封。采样后进行流量校正。样品的采集应符合 HJ 691 的要求。

7.2 样品的保存

样品采集后避光常温保存，24 h 内进行提取；否则应避光于 4 °C 以下冷藏，7 日内提取完毕。

7.3 试样的制备

7.3.1 样品提取

将滤膜和玻璃采样筒放在索氏提取器中（如果玻璃采样筒内的 PUF 转移到索氏提取器中，用乙醚/正己烷提取液（5.7）冲洗玻璃采样筒，冲洗液转移到底瓶内），在 PUF 上加 200 μ l 替代物使用液（5.15），加入适量乙醚/正己烷提取液（5.7）回流提取 16 h 以上，每小时回流 3~4 次。提取完毕，冷却至室温，取出底瓶，冲洗提取器及接口处，将清洗液一并转移入底瓶。加入少许无水硫酸钠（5.5）

至硫酸钠颗粒可自由流动，放置 30 min 脱水干燥。

注 2：只要能达到本标准规定质量控制要求，亦可采用其他样品提取方式。自动索氏提取采用上述提取液（5.7）回流提取 40 个循环；加速溶剂萃取参考条件：温度 100 °C，压力 1500~2000 Psi，静态萃取时间 5 min，淋洗体积 60%池体积，氮气吹扫 60 s，静态萃取次数 2 次。

7.3.2 样品浓缩

提取液转移入浓缩瓶中，放入浓缩装置中，温度控制在 45 °C 以下浓缩至 5.0 ml 以下，加入 5~10 ml 正己烷，继续浓缩，将溶剂完全转为正己烷，浓缩至 1.0 ml 以下，如不需净化，加入 10.0 μ l 内标（5.18），定容至 1.0 ml，装瓶以备分析。

7.3.3 样品的净化

7.3.3.1 弗罗里硅土固相柱净化

取 1g 弗罗里硅土固相萃取柱（5.22），依次用 10 ml 丙酮（5.1）、10 ml 正己烷（5.2）冲洗柱床，待柱内充满正己烷后关闭流速控制阀浸润 5 min，打开控制阀，弃去流出液。待正己烷液面高于吸附床 1 mm 时关闭控制阀。将浓缩后的样品提取溶液（7.3.2）转移到柱内，打开控制阀，接收流出液于浓缩瓶中。用约 1 ml 的正己烷洗涤装样品的浓缩瓶两次，将洗涤液转移至固相柱，并用 10.0 ml 丙酮/正己烷淋洗液（5.8）继续洗脱，待淋洗液流过柱床后关闭流速控制

阀，浸润1 min，再打开控制阀，继续接收流出液至完全流出。流出液按7.3.2进行浓缩、装瓶。

7.3.3.2 硅胶固相柱净化

取1g硅胶固相柱（5.23），加入5 ml正己烷（5.2）冲洗柱床，待柱内充满正己烷后关闭流速控制阀浸润5 min，打开控制阀，弃去流出液。待正己烷液面高于吸附床1 mm时关闭控制阀。将浓缩后的样品提取溶液（7.3.2）转移到柱内，打开控制阀，接收流出液于浓缩瓶中。控制流速小于2 ml/min，吸附柱床不能流干，将1 ml的正己烷洗涤浓缩瓶的洗涤液转移至固相柱，用5 ml正己烷（5.2）洗脱，待淋洗液流过柱床后关闭流速控制阀，浸润1 min，再打开控制阀，继续接收流出液至液面到达吸附柱床表面，关闭控制阀，此部分作为第一级洗脱液。更换接收瓶，向固相柱内加入5 ml乙醚/正己烷淋洗液（5.10），打开控制阀，收集流出液作为第二级洗脱液。流出液按7.3.2进行浓缩、装瓶。

第一级洗脱液中包括全部的多氯联苯、六氯苯、七氯、艾氏剂、4,4'-DDE、2,4'-DDT、4,4'-DDT、灭蚁灵，少部分 α -氯丹；第二级洗脱液中含有大部分 α -氯丹和其他15种有机氯农药。

注3：受固相柱和层析柱规格、弗罗里硅土或硅胶用量的影响，洗脱剂的用量不同，各级分中有机氯农药和多氯联苯的回收率不完全相同，各实验室在使用前需要进行条件实验。

7.3.3.3 浓硫酸净化

样品提取液浓缩至2.0 ml~5.0 ml，转移到10 ml浓缩瓶中，加入1.0~2.0 ml浓硫酸（5.6），充分混合均匀，静置，相分离后，硫酸层转移、弃去，再加入浓硫酸净化至硫酸层无色。

将有机层转移至另一个干净浓缩瓶中，瓶内的硫酸层加入1.0~2.0 ml正己烷，充分混合均匀，静置，将正己烷与先前正己烷合并。

正己烷净化液加入硫酸钠溶液（5.10）5.0 ml，混合均匀，静置，弃去水层，有机层加入少许无水硫酸钠，转移至另外的浓缩瓶中，浓缩至1.0 ml备用。

此净化方法不适用于狄氏剂、异狄氏剂、硫丹II、异狄氏醛、甲氧DDT的测定。

注4：制备的样品在4℃以下冷藏保存，30日内完成分析。

注5：只要能达到本标准规定质量控制要求，亦可采用其他样品净化方式。净化过程中固相柱内液体不能流干。

7.4 空白试样的制备

7.4.1 运输空白

每采集一批样品，至少保证一个运输空白。将采样筒和滤膜带到采样现场后，不打开包装，之后随样品运回实验室，按照7.3相同的操作步骤制备空白试样。

7.4.2 实验室空白

同批采样筒和滤膜按照7.3相同的步骤制备实验室空白试样。

8 分析步骤

8.1 气相色谱仪的参考条件

选用（6.1）中的两根不同极性的色谱柱

程序升温：50℃(1min) $\xrightarrow{25^\circ\text{C}/\text{min}}$ 180℃(2min) $\xrightarrow{5^\circ\text{C}/\text{min}}$ 280℃(5min)。载气：氮气，

流量：1.0 ml/min。进样口温度：250 °C；进样方式：不分流进样，在时间 0.75 min 分流，分流比 60:1。电子捕获检测器（ECD）温度，300 °C。进样量：2.0 μ l。

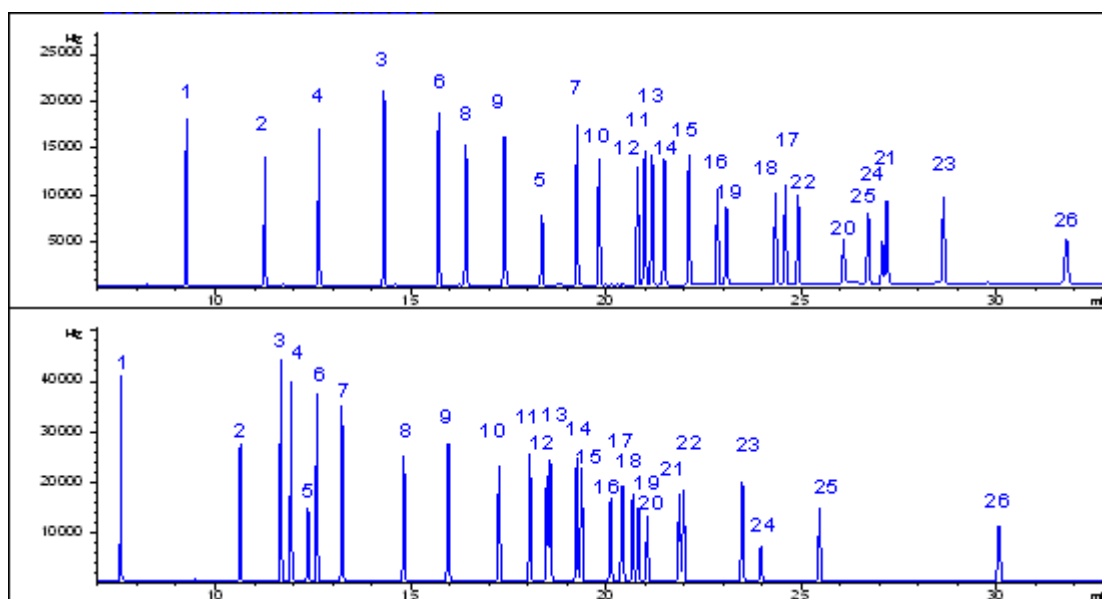
8.2 校准

8.2.1 仪器的性能检查

测定有机氯农药时，每日分析前对仪器系统进行检查，注入异狄氏剂和p,p'-DDT（5.12），测定化合物的降解程度，如果除检测到上述化合物以外，还检测到异狄氏醛、异狄氏酮和p,p'-DDE、p,p'-DDD，则表明异狄氏剂和p,p'-DDT发生了分解，如果单一样品的降解量 \geq 20%或二者的降解量之和 \geq 30%，对进样口和色谱柱头进行维护。系统检查合格后方可进行有机氯农药的测定。

8.2.2 标准系列的配制

移取一定量有机氯农药标准使用液（5.21）于适量正己烷中，配制有机氯农药质量浓度依次为 20、50、100、200、300 μ g/L 的标准系列。每 1.0 ml 标准溶液准确加入 10 μ L 内标使用溶液（5.18）。



- 1、BNB(内标)；2、TCX(替代物)；3、 α -六六六；4、六氯苯；5、 β -六六六；6、 γ -六六六；7、 δ -六六六；8、七氯；9、艾氏剂；10、环氧七氯；11、 γ -氯丹；12、硫丹 I；13、 α -氯丹；14、4,4'-DDE；15、狄氏剂；16、异狄氏剂；17、硫丹 II；18、4,4'-DDD；19、2,4'-DDT；20、异狄氏醛；21、硫丹硫酸盐；22、4,4'-DDT；23、异狄氏酮；24、甲氧 DDT；25、灭蚁灵；26、十氯联苯(替代物)

上图色谱柱固定液为（14%氰丙基-苯基）甲基聚硅氧烷，下图色谱柱固定液为（5%-苯基）甲基聚硅氧烷

图 2 有机氯农药标准谱图

8.2.3 平均相对响应因子的计算方法

按（8.1）的色谱条件进行分析，得到不同浓度的标准溶液的色谱图，按公式（1）、公式

(2) 计算不同浓度的待测物的相对响应因子及平均相对响应因子，并计算相对标准偏差，各浓度化合物相对响应因子的相对标准偏差应不大于 20%。

相对响应因子 (RRF_i) 按式 (1) 计算：

$$RRF_i = \frac{A_s \rho_{is}}{A_{is} \rho_s} \quad (1)$$

平均相对响应因子 (\overline{RRF}) 按式 (2) 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

A_s ——标准溶液中待测化合物的峰面积

A_{is} ——内标化合物的峰面积

ρ_s ——标准溶液中目标化合物的浓度 ($\mu\text{g/L}$)

ρ_{is} ——内标化合物的浓度 ($\mu\text{g/L}$)

8.2.4 标准曲线的建立

以 ($\frac{A_s \rho_{is}}{A_{is}}$) 为纵坐标，标准溶液浓度 (ρ_s) 为横坐标，用最小二乘法建立标准曲线，

标准曲线的相关系数 ≥ 0.995 。若标准曲线的相关系数小于 0.995，也可采用非线性拟合曲线进行校准，但是应至少采用 6 个浓度点。

8.3 样品的测定

将处理好的并放至室温的样品注入气相色谱仪，按照仪器参考条件 (8.1) 进行样品测定。记录保留时间和峰面积。

当样品浓度超出标准曲线的线性范围时，将样品稀释至校准曲线线性范围内，适当补加内标量保持与标准曲线一致，再进行测定。

8.3.1 定性分析

依据目标化合物的绝对保留时间进行定性，曲线各点中对应化合物的绝对保留时间与标准曲线中间保留时间相比变化不超过 ± 0.05 min；样品中对应化合物的绝对保留时间与曲线核查点相比变化不超过 ± 0.05 min。

目标化合物在双柱均检出，视为检出，只在其中一根色谱柱检出，视为该组分未检出。

8.3.2 定量分析

根据峰面积，采用内标法定量。如果双柱的定量结果的相对偏差 (RPD) 小于 40%，报告双柱结果的平均值。如果双柱的定量结果的相对偏差大于 40%，报告双柱结果中的低值。

当样品中内标峰受到干扰，峰面积异常时，使用外标法定量。

8.4 空白试验

空白试样（7.4）按照（8.1）的色谱条件进行测定。

9 结果计算与表示

9.1 结果计算

样品中有机氯农药的质量浓度（ ρ ）按式（3）计算。

$$\rho = \frac{\rho_i \times V \times F}{V_s} \quad (3)$$

$$\rho_i = \frac{\rho_{is} \times A_i}{RRF_i \times A_{is}} \quad (4)$$

式中： ρ ——样品中目标化合物的质量浓度，ng/m³；

ρ_i ——从平均相对响应因子或标准曲线得到目标化合物的质量浓度，ng/ml；

A_i ——目标化合物的峰面积；

V ——样品的浓缩体积，ml；

V_s ——标准状况下的采样总体积，m³；

F ——稀释因子（如果目标化合物的浓度超出曲线，进行稀释）。

9.2 结果表示

当环境空气样品大于等于 1.00 ng/m³ 时，结果保留三位有效数字；小于 1.00 ng/m³ 时，结果保留至小数点后两位。

10 精密度和准确度

10.1 精密度

六家实验室分别测定加标量为 50 ng、100 ng 和 300 ng 的有机氯农药样品（n=6），实验室内相对标准偏差为 1.4%~29.6%、2.4%~17.5%、1.1%~19.3%，实验室间相对标准偏差为 3.7%~11.3%、2.9%~12.4%、1.5%~10.1%；重复限分别为 5.4~17.2 ng、11.1~25.3 ng、23.3~90.6 ng，再现性限分别为 6.9~20.6 ng、17.6~32.3 ng、13.5~96.0 ng。详细结果参见附表 C.1。

10.2 准确度

经过六家实验室验证，实际样品加标 100 和 300 ng 的有机氯农药，加标回收率分别为 60.1%~106%、55.1%~106%。加标回收率的最终值详细结果参见附表 C.2。

11 质量控制和质量保证

11.1 仪器的性能检查

分析有机氯农药前注入 p,p'-DDT 或异狄氏剂，如果单一样品的降解量 ≥ 20% 或二者的降解量之和 ≥ 30%，必须进行系统维护。

11.2 空白

每批样品至少测定一个运输空白和实验室空白试样，空白值不得大于方法的检出限。

11.3 标准曲线核查

每个工作日至少测定 1 次曲线中间浓度的标准溶液，如果测定结果与实际浓度值相对偏差 $\leq\pm 20\%$ ，则初始标准曲线仍能继续使用，否则，应查找原因或重新绘制新的标准曲线。

11.4 分析内标

标准曲线核查的内标与曲线中间点的内标比较，样品的内标与同批标准曲线核查的内标比较，峰面积变化 $-50\%\sim 100\%$ ；

11.5 分析替代物的控制范围

四氯间二甲苯和十氯联苯回收率控制范围应在 $50\%\sim 110\%$ 和 $70\%\sim 130\%$ 。也可以采用其他适宜的化合物做替代物，控制标准参照执行，不得低于 50% 。

11.6 空白加标

空白加标的回收率一般控制在 $70\%\sim 130\%$ （六氯苯、艾氏剂、DDT、异狄氏醛除外），但不得超出 $50\%\sim 150\%$ 范围。

12 废物处理

实验室应遵守各级管理部门的废物管理法律规定，避免废物排放对周边环境的污染。含有机氯农药的废液统一收集，送交有资质单位进行处理。

附录A
(规范性附录)
方法的检出限和测定下限

以225 L/min采集环境空气24 h计算方法方法检出限和测定下限，详见附表A.1。

附表 A.1 方法检出限、测定下限结果表

序号	化合物名称	方法检出量 (ng)	方法测定量 下限 (ng)	方法检出限 (ng/m ³)	方法测定下 限 (ng/m ³)
1	α-六六六	11.0	44.0	0.04	0.16
2	六氯苯	12.9	51.6	0.04	0.16
3	β-六六六	18.3	73.2	0.06	0.24
4	γ-六六六	13.6	54.4	0.05	0.20
5	δ-六六六	17.8	71.2	0.06	0.24
6	七氯	16.9	67.6	0.06	0.24
7	艾氏剂	13	52.0	0.05	0.20
8	环氧七氯	14.1	56.4	0.05	0.20
9	γ-氯丹	6.7	26.8	0.03	0.12
10	硫丹 I	9.3	37.2	0.03	0.12
11	α-氯丹	14.3	57.2	0.05	0.20
12	4,4'-DDE	8.4	33.6	0.03	0.12
13	狄氏剂	7.1	28.4	0.03	0.12
14	异狄氏剂	16.4	65.6	0.06	0.24
15	硫丹 II	12.3	49.2	0.04	0.16
16	4,4'-DDD	15.2	60.8	0.05	0.20
17	2,4'-DDT	9.2	36.8	0.03	0.12
18	异狄氏醛	18.3	73.2	0.06	0.24
19	硫丹硫酸酯	16	64.0	0.05	0.20
20	4,4'-DDT	11.1	44.4	0.04	0.16
21	异狄氏酮	11.8	47.2	0.04	0.16
22	甲氧 DDT	14.2	56.8	0.05	0.20
23	灭蚁灵	8.1	32.4	0.03	0.12

附录B
(资料性附录)
目标化合物一览表

附表 B.1 目标化合物一览表

化合物名称	英文名称	化学登记号	分子式	分子量
替代物				
2,4,5,6-四氯间二甲苯	2,4,5,6-Tetrachloro-m-xylene	877-09-8	C ₈ H ₆ Cl ₄	243.95
十氯联苯	Decachlorobiphenyl	2051-24-3	C ₁₂ Cl ₁₀	498.66
内标				
1-溴-4-硝基苯	1-Bromo-4-nitrobenzene	586-78-7	C ₆ H ₄ BrNO ₂	202.01
有机氯农药				
六氯苯	Hexachlorobenzene	118-74-1	C ₆ Cl ₆	284.78
α-六六六	alpha-BHC	319-84-6	C ₆ H ₆ Cl ₆	290.83
γ-六六六	gamma-BHC (Lindane)	58-89-9	C ₆ H ₆ Cl ₆	290.83
β-六六六	beta-BHC	319-85-7	C ₆ H ₆ Cl ₆	290.83
七氯	heptachlor	76-44-8	C ₁₀ H ₅ Cl ₇	373.32
δ-六六六	delta-BHC	319-86-8	C ₆ H ₆ Cl ₆	290.83
艾氏剂	Aldrin	309-00-2	C ₁₂ H ₈ Cl ₆	364.91
环氧七氯	Heptachlor epoxide B	1024-57-3	C ₁₀ H ₅ Cl ₇ O	373.32
γ-氯丹	gamma-Chlordane	5103-74-2	C ₁₀ H ₆ Cl ₈	409.78
α-氯丹	alpha-Chlordane	5103-71-9	C ₁₀ H ₆ Cl ₈	409.78
硫丹 I	Endosulfan I	959-98-8	C ₉ H ₆ Cl ₆ O ₃ S	406.93
4,4'-DDE	4,4'-DDE	72-55-9	C ₁₄ H ₈ Cl ₄	318.03
狄氏剂	Dieldrin	60-57-1	C ₁₂ H ₈ Cl ₆ O	380.91
异狄氏	Endrin	72-20-8	C ₁₂ H ₈ Cl ₆ O	380.91
4,4'-DDD	4,4'-DDD	72-54-8	C ₁₄ H ₁₀ Cl ₄	320.04
硫丹 II	Endosulfan II	33213-65-9	C ₉ H ₆ Cl ₆ O ₃ S	406.93
2,4'-DDT	2,4'-DDT	789-02-6	C ₁₄ H ₉ Cl ₅	354.49
4,4'-DDT	4,4'-DDT	50-29-3	C ₁₄ H ₉ Cl ₅	354.49
异狄氏醛	Endrin aldehyde	7421-93-4	C ₁₂ H ₈ Cl ₆ O	380.91
硫丹硫酸盐	Endosulfan sulfate	1031-07-8	C ₉ H ₆ Cl ₆ O ₄ S	422.92
甲氧 DDT	Mthoxychlor	72-43-5	C ₁₆ H ₁₅ Cl ₃ O ₂	345.65
异狄氏酮	Endrin ketone	53494-70-9	C ₁₂ H ₉ Cl ₅ O	346.46
灭蚊灵	Mirex	2385-85-5	C ₁₀ HC ₁₂	545.54

附录C
(资料性附录)
方法的精密度和准确度

附表 C.1 给出六家实验室测定有机氯农药的重复性、再现性的精密度验证结果。

四台大气采样器平行采集 4 个样品，采集二天为一组，供 1 家实验室验证使用，每天选用其中 1 个样品为本底，另外 3 个在样品提取前加标。附表 C.2 给出六家实验室测定有机氯农药加标回收率的准确度验证结果。加标回收率的测定不包括采样过程。

附表 C.1 方法精密度

化合物名称	测定均值 (ng)	实验室内 RSD (%)	实验室间 RSD (%)	重复性限 r (ng)	再现性限 R (ng)
α-六六六	40.0	3.9 ~ 16.3	10.6	9.9	14.9
	78.0	2.5 ~ 14.1	12.4	19.0	32.3
	204	3.2 ~ 4.6	6.1	23.3	41.0
六氯苯	36.3	7.6 ~ 29.6	6.8	16.4	16.5
	87.7	2.4 ~ 17.5	6.9	20.7	25.4
	234	2.6 ~ 6.2	3.7	26.4	34.3
β-六六六	53.7	9.8 ~ 17.6	8.8	17.2	20.6
	91.7	5.1 ~ 10.1	7.6	17.7	25.0
	266	3.3 ~ 8.2	3.3	47.7	49.9
γ-六六六	42.7	6.3 ~ 18.3	5.6	16.1	16.2
	79.1	5.4 ~ 9.2	6.2	16.3	20.3
	209	2.9 ~ 5.8	5.9	26.2	42.2
δ-六六六	32.4	4.3 ~ 17.9	5.7	10.2	10.7
	79.2	4.7 ~ 12.9	9.9	18.6	27.8
	232	1.2 ~ 6.5	10.1	26.5	70.1
七氯	48.4	4.8 ~ 19.4	8.7	13.7	17.2
	81.8	3.7 ~ 6.7	8.1	11.1	21.1
	211	3.4 ~ 9.7	6.0	33.3	46.9
艾氏剂	38.8	2.2 ~ 20.0	6.6	11.5	12.7
	79.7	4.1 ~ 13.2	11.1	16.2	28.9
	236	2.6 ~ 16.2	5.1	45.5	53.3
环氧七氯	42.4	6.6 ~ 19.0	11.3	16.0	19.8
	74.7	5.9 ~ 13.6	8.6	20.4	26.1
	236	5.2 ~ 7.1	2.5	38.9	39.3
γ-氯丹	38.8	2.9 ~ 7.1	4.4	5.4	6.9
	78.6	4.9 ~ 9.3	6.6	14.1	19.5
	235	3.2 ~ 6.9	3.5	29.0	34.9
硫丹 I	40.5	3.7 ~ 17.0	5.2	12.5	12.9

化合物名称	测定均值 (ng)	实验室内 RSD (%)	实验室间 RSD (%)	重复性限 r (ng)	再现性限 R (ng)
	78.5	3.9 ~ 16.0	9.2	18.3	26.2
	248	1.4 ~ 5.5	1.8	28.0	28.4
α-氯丹	39.0	3.0 ~ 19.3	5.9	10.7	11.7
	79.7	4.8 ~ 9.5	6.4	14.0	19.1
	239	2.6 ~ 6.5	3.3	28.0	33.8
4,4'-DDE	44.7	1.4 ~ 13.5	7.2	10.5	13.1
	87.4	3.8 ~ 11.2	3.1	17.4	17.6
	267	2.3 ~ 11.4	3.8	54.3	57.0
狄氏剂	45.1	4.0 ~ 17.5	5.7	13.0	13.9
	89.7	5.6 ~ 13.2	8.3	24.1	30.3
	252	2.4 ~ 7.4	4.5	31.5	42.9
异狄氏剂	54.1	6.1 ~ 12.9	4.8	14.2	14.9
	92.5	6.1 ~ 9.7	3.7	19.5	20.2
	250	3.2 ~ 6.7	2.4	31.9	33.4
硫丹 II	50.6	4.2 ~ 9.5	4.7	8.8	10.4
	102	4.5 ~ 10.4	4.5	20.4	22.6
	279	2.5 ~ 4.9	2.9	28.0	34.2
4,4'-DDD	55.0	3.8 ~ 9.4	5.2	11.0	12.8
	105	4.5 ~ 7.8	2.9	18.2	18.7
	301	2.4 ~ 5.5	1.5	29.8	30.1
2,4'-DDT	57.5	5.1 ~ 15.5	7.4	15.6	18.6
	96.3	4.2 ~ 14.5	5.4	22.1	24.9
	264	2.4 ~ 8.8	2.8	40.3	42.4
异狄氏醛	31.1	13.4 ~ 19.5	7.9	14.2	14.7
	67.1	8.1 ~ 16.2	7.0	21.8	23.8
	213	11.9 ~ 19.3	8.2	90.6	96.0
硫丹硫酸盐	54.7	7.3 ~ 14.9	6.7	17.0	18.6
	112	4.9 ~ 13.5	5.3	25.3	28.4
	298	3.3 ~ 7.8	2.1	39.3	39.8
4,4'-DDT	51.6	4.9 ~ 15.9	5.7	13.5	14.8
	98.5	3.2 ~ 9.5	3.4	18.1	19.0
	284	1.1 ~ 7.1	3.0	42.2	45.2
异狄氏酮	45.5	5.4 ~ 11.3	3.7	10.2	10.4
	109	4.0 ~ 12.4	5.8	21.0	26.1
	305	1.1 ~ 5.7	1.5	24.9	26.1
甲氧 DDT	53.2	4.5 ~ 13.6	4.3	12.8	13.3
	113	3.7 ~ 13.5	4.7	23.0	25.7

化合物名称	测定均值 (ng)	实验室内 RSD (%)	实验室间 RSD (%)	重复性限 r (ng)	再现性限 R (ng)
	286	1.5 ~5.3	2.6	25.7	31.4
灭蚁灵	45.9	5.7 ~7.9	7.0	9.0	12.2
	98.4	3.3 ~ 14.5	6.5	25.3	29.2
	284	5.4 ~10.3	5.2	62.4	70.5

附表 C.2 方法准确度

化合物名称	加标量 (ng)	回收率范围 (%)	回收率最终结果 (%)
α -六六六	100	71.9 ~ 92.0	80.9±15.7
	300	65.8 ~ 77.0	71.9±7.7
六氯苯	100	63.8 ~ 83.0	73.0±16.2
	300	62.8 ~ 87.6	71.0±18.1
β -六六六	100	68.0 ~ 89.3	74.3±15.9
	300	77.7 ~ 88.9	82.6±9.4
γ -六六六	100	71.1 ~ 89.3	79.9±13.5
	300	75.9 ~ 86.4	81.7±10.2
δ -六六六	100	72.9 ~ 86.9	82.3±11.2
	300	63.9 ~ 79.5	70.6±10.6
七氯	100	67.8 ~ 96.5	83.5±19.7
	300	81.8 ~ 98.4	89.0±13.8
艾氏剂	100	78.9 ~ 97.0	89.2±13.0
	300	80.0 ~ 96.3	87.3±12.3
环氧七氯	100	70.2 ~ 102	87.8±24.4
	300	73.2 ~ 102	86.0±20.9
γ -氯丹	100	81.4 ~ 101	88.8±13.4
	300	77.5 ~ 94.8	84.8±14.9
硫丹 I	100	74.5 ~ 88.9	84.9±10.6
	300	65.0 ~ 90.9	77.1±20.9
α -氯丹	100	82.1 ~ 95.0	89.2±9.4
	300	75.7 ~ 98.7	84.3±15.7
4,4'-DDE	100	77.8 ~ 94.3	86.5±15.0
	300	73.9 ~ 93.5	81.0±14.9
狄氏剂	100	80.2 ~ 94.4	87.3±10.9
	300	75.0 ~ 91.9	82.9±12.5
异狄氏剂	100	88.8 ~ 103	94.9±10.0
	300	85.2 ~ 103	93.8±16.4
硫丹 II	100	80.9 ~ 106	92.5±18.4
	300	82.6 ~ 101	89.5±12.9

化合物名称	加标量 (ng)	回收率范围 (%)	回收率最终结果 (%)
4,4'-DDD	100	77.2 ~ 90.4	84.1±9.9
	300	78.8 ~ 96.8	90.3±12.9
2,4'-DDT	100	84.3 ~ 97.5	91.4±10.7
	300	83.0 ~ 93.6	87.9±9.4
异狄氏醛	100	60.1 ~ 83.7	70.1±16.9
	300	55.1 ~ 95.3	72.6±29.7
硫丹硫酸盐	100	83.3 ~ 103	90.7±14.7
	300	79.7 ~ 103	94.9±17.6
4,4'-DDT	100	70.2 ~ 90.4	82.6±15.6
	300	79.8 ~ 87.4	84.2±7.1
异狄氏酮	100	80.8 ~ 106	97.3±18.1
	300	82.7 ~ 95.6	90.3±9.8
甲氧 DDT	100	78.2 ~ 105	96.9±20.0
	300	87.4 ~ 106	94.2±13.3
灭蚁灵	100	83.7 ~ 99.3	93.0±11.1
	300	78.8 ~ 103	92.3±22.5