

ICS 13.060.45

Z 16

SL

中华人民共和国水利行业标准

SL 497—2010

气相色谱法测定水中有机氯农药 和多氯联苯类化合物

**Determination of organic chlorinated pesticides(OCPs) and
polychlorinated biphenyls(PCBs) in water
by gas chromatography**

2010-09-17 发布

2010-12-17 实施

中华人民共和国水利部 发布

https://www.sljzjxx.com
水利造价信息网

中华人民共和国水利部

关于批准发布水利行业标准的公告

2010 年第 33 号

中华人民共和国水利部批准《气相色谱法测定水中氯代除草剂类化合物》(SL 495—2010) 等 3 项标准为水利行业标准，现予以公布。

序号	标准名称	标准编号	替代标准号	发布日期	实施日期
1	气相色谱法测定水中氯代除草剂类化合物	SL 495—2010		2010.09.17	2010.12.17
2	顶空气相色谱法 (HS-GC) 测定水中芳香族挥发性有机物	SL 496—2010		2010.09.17	2010.12.17
3	气相色谱法测定水中有机氯农药和多氯联苯类化合物	SL 497—2010		2010.09.17	2010.12.17

二〇一〇年九月十七日

目 次

前言

1	范围	5
2	规范性引用文件	5
3	术语和定义	5
4	方法概述	6
5	空白控制	6
6	装置及设备	7
7	试剂	7
8	样品采集与保存	8
9	样品前处理	8
10	气相色谱分析	9
11	校准与数据处理	10
12	质量控制与质量保证	11
13	方法的精密度、准确度和检出限	11
14	注意事项	13

<https://www.sizjxx.com>
 水利造价信息网

前 言

为满足我国当前水质监测的需要，按照 GB/T 1.1—2000《标准化工作导则 第1部分：标准的结构和编写规则》、GB/T 20001.4—2001《标准编写规则 第4部分：化学分析方法》和 SL 1—2002《水利技术标准编写规定》，编写制订本标准。

本标准包括以下内容：

- 范围；
- 规范性引用文件；
- 术语和定义；
- 方法概述；
- 空白控制；
- 装置及设备；
- 试剂；
- 样品采集与保存；
- 样品前处理；
- 气相色谱分析；
- 校准与数据处理；
- 质量控制与质量保证；
- 方法的精密度、准确度与检出限；
- 注意事项。

本标准为全文推荐性标准。

本标准批准部门：中华人民共和国水利部。

本标准主持机构：水利部水文局。

本标准解释单位：水利部水文局。

本标准主编单位：水利部水环境监测评价研究中心。

本标准出版、发行单位：中国水利水电出版社。

本标准主要起草人：周怀东、陆瑾、刘晓茹、高继军、高博、王永华、吴雷祥。

本标准审查会议技术负责人：齐文启。

本标准体例格式审查人：乐枚。

气相色谱法测定水中有机氯农药和多氯联苯类化合物

1 范围

本标准规定了水中有机氯农药 (OCPs) 和多氯联苯 (PCBs) 类化合物的气相色谱测定方法。本标准适用于地表水、地下水和饮用水中有机氯农药和多氯联苯类化合物的测定。本标准可检测的化合物见表 1。

表 1 本标准可检测的化合物

序号	化合物中文名称	化合物英文名称	化学文摘登记号
1	α -六六六	α -BHC (HCH)	319-84-6
2	γ -六六六 (林丹)	γ -BHC (HCH) (lindane)	58-89-9
3	β -六六六	β -BHC (HCH)	319-85-7
4	七氯	heptachlor	76-44-8
5	δ -六六六	δ -BHC (HCH)	319-86-8
6	艾氏剂	ALDRIN	309-00-2
7	环氧七氯	heptachlor epoxide	1024-57-3
8	硫丹 I	endosulfan I	969-98-8
9	4, 4'-滴滴伊	4, 4'-DDE	72-55-9
10	狄氏剂	dieldrin	60-57-1
11	异狄氏剂	endrin	72-20-8
12	硫丹 II	endosulfan II	38213-65-9
13	4, 4'-滴滴涕	4, 4'-DDD	72-54-8
14	4, 4'-滴滴涕	4, 4'-DDT	50-29-3
15	异狄氏剂醛	endrin aldehyde	7421-98-4
16	硫丹硫酸盐	endosulfan sulfate	1031-07-8
17	2, 4, 5-三氯联苯	2, 4, 5-Trichlorobiphenyl	15862-07-4
18	2, 2', 4, 4'-四氯联苯	2, 2', 4, 4'-Tetrachlorobiphenyl	2437-79-8
19	2, 2', 3', 4, 6-五氯联苯	2, 2', 3', 4, 6-Pentachlorobiphenyl	60233-25-2
20	2, 2', 4, 4', 5, 6-六氯联苯	2, 2', 4, 4', 5, 6-Hexachlorobiphenyl	60145-22-4
21	2, 2', 3, 3', 4, 4', 6-七氯联苯	2, 2', 3, 3', 4, 4', 6-Heptachlorobiphenyl	52663-71-5
22	2, 2', 3, 3', 4, 5', 6, 6'-八氯联苯	2, 2', 3, 3', 4, 5', 6, 6'-Octachlorobiphenyl	52663-73-7

2 规范性引用文件

下列文件对于本标准的应用是必不可少的。凡是注日期的引用文件，仅注日期的版本适用于本标准。凡是不注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本标准。

SL/Z 390 水环境监测实验室安全技术导则

SL 391 有机分析样品前处理方法

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本标准。

3.1

现场空白 field reagent blank (FRB)

在采样现场，按水样采集的方法与步骤、采用相同的装置和试剂，用高纯水充满采样瓶，密封后随样品一起运回实验室，运送、保存及分析方法与水样一致。

3.2

实验室试剂空白 laboratory reagent blank (LRB)

把一份高纯水或其它的空白基体按照样品的程序进行前处理和测定。

3.3

实验室加标空白 laboratory fortified blank (LFB)

在一份高纯水或其它空白基体中加入已知量的待测物，按照样品分析步骤进行前处理和测定。

3.4

实验室样品基质加标 laboratory fortified sample matrix (LFM)

在实测样品中加入已知量的待测物，按照样品分析步骤进行前处理和测定，基质加标实验用来检查样品基质中是否含有干扰物质。

3.5

现场平行样 field duplicates (FD)

同一时段、同一采样地点，在相同采样和保存条件下，采集平行双样送实验室，按照相同的分析步骤进行前处理和测定。

3.6

回收率指示物 surrogate (SUR)

在样品萃取前加入已知量的纯物质到样品中，并按照分析样品其它组分的程序进行处理和分析。

4 方法概述

本标准用液液萃取或固相萃取法对水样进行富集，萃取液经无水硫酸钠脱水，氮吹浓缩，溶剂置换为异辛烷后，用带有电子捕获检测器 (ECD) 的气相色谱对目标化合物进行分离和分析。

5 空白控制

5.1 方法干扰物可能由溶剂、试剂、玻璃器皿和其他样品处理仪器中的污染物所致，因此，对样品采集、前处理及分析过程中所用的溶剂、试剂 (包括高纯水)、玻璃器皿、固相萃取柱、色谱柱等应通过现场空白及实验室试剂空白分析，确保污染物不会干扰待测物的定性和定量分析。

5.2 当使用电子捕获检测器 (ECD) 时，酞酸酯类污染物对分析的干扰不容忽视。在采样及前处理过程中，应使用玻璃器皿，尽量避免使用塑料制品，特别是萃取柱应由惰性材料制成。

5.3 样品处理过程中所用的玻璃棉在使用前，应在 400℃ 下烘烤 4h，稍加冷却，放入密闭容器中自然冷却备用。

5.4 实验所用的无水硫酸钠使用前应先是在 500℃ 下烘烤 4 h 进行纯化。净化好的无水硫酸钠应保存在带有玻璃塞的玻璃瓶中。一般净化好的硫酸钠保存时间不能超过 14d。

5.5 所有玻璃器皿必须认真清洗。首先用重铬酸钾洗液清洗，然后依次用自来水、高纯水冲洗，最后用有机溶剂淋洗。非定量用玻璃器皿可在马弗炉中 400℃ 加热 2h 代替有机溶剂淋洗 (定量用的玻璃器皿不应在超过 120℃ 条件下加热)，冷却，铝箔封口，避免沾污。

5.6 高浓度、低浓度样品穿插分析时，可能造成沾污，因此，当高浓度样品分析结束后，应一次或多次注射正己烷溶剂，证明干扰达到可允许的程度后，方可分析下一个样品，以确保样品分析的准确性。

5.7 如果样品中存在较多干扰分析的杂质，应对样品提取液进行净化处理，具体净化方法应符合 SL 391 的规定。

6 装置及设备

- 6.1** 采样瓶：1L、2.5L 或 5L，带聚四氟乙烯内衬螺旋盖的棕色玻璃瓶或棕色磨口玻璃瓶。若使用无色玻璃瓶，用铝箔包于瓶外，避免阳光照射。
- 6.2** 棕色玻璃小瓶：2mL，配有带聚四氟乙烯内衬的螺旋盖，用于盛装标准溶液和洗脱液。
- 6.3** 分液漏斗：500mL，带聚四氟乙烯旋塞，玻璃或聚四氟乙烯盖子。
- 6.4** 容量瓶：A 级，2mL、10mL。
- 6.5** 微量注射器：10 μ L、50 μ L、100 μ L。
- 6.6** 移液管：A 级，5mL、10mL。
- 6.7** 干燥柱：300mm \times 10mm (ID) 玻璃管，配有聚四氟乙烯旋塞阀，底端不配玻璃滤盘。
- 6.8** 玻璃试管：25mL，用于收集萃取柱的流出液。
- 6.9** K-D 浓缩瓶：25mL 梨形瓶下部联接有 1mL 刻度浓缩管，刻度应进行标定。
- 6.10** 量筒：1000mL、5mL。
- 6.11** 过滤装置：包括萃取缸、板式过滤器、抽滤瓶、0.45 μ m 的玻璃纤维或聚四氟乙烯微孔滤膜。
- 6.12** 固相萃取装置：包括萃取缸、聚四氟乙烯管线和真空泵。
- 6.13** 固相萃取柱：1g，硅胶基 C₁₈ 固相萃取柱和苯乙烯-二乙烯基苯高聚物固相萃取柱均适用。
- 6.14** 氮吹仪。
- 6.15** 天平：万分之一天平。
- 6.16** 带电子捕获检测器 (ECD) 的气相色谱仪 (GC)。

7 试剂

- 7.1** 高纯水：不含有机物的二次蒸馏水，将碱性高锰酸钾溶液加入水中再蒸馏，在再蒸馏的过程中应始终保持水中高锰酸钾的紫红色不得消褪，否则应及时补加高锰酸钾。蒸馏过程在全石英或玻璃容器中进行，承接冷凝水的容器也一定要用玻璃瓶。
- 7.2** 无水硫酸钠：在 500 $^{\circ}$ C 加热 4h，稍冷后，放入干燥器中备用。
- 7.3** 盐酸：优级纯，6mol/L。
- 7.4** 氢氧化钠溶液：分析纯，10mol/L。
- 7.5** 氯化钠：分析纯，450 $^{\circ}$ C 烘 4h，稍冷后，保存在玻璃瓶中。
- 7.6** 硫代硫酸钠：分析纯。
- 7.7** 有机溶剂：农残级。包括：异辛烷、二氯甲烷、甲醇、丙酮等。
- 7.8** 氮气：99.999%。
- 7.9** 标准储备液：1000mg/L。准确称取各化合物纯品 0.1g (准确至 0.1mg)，用异辛烷定容至 100mL，储存在棕色玻璃瓶中，4 $^{\circ}$ C 以下避光保存。
- 7.10** 回收率指示物标准溶液：500mg/L。分别称取 0.05g (准确至 0.1mg) 2, 4, 5, 6-四氯间二甲苯 (TCMX) 和十氯联苯 (PCB209)，用异辛烷溶解，定容于 100mL 容量瓶中，并转移至带聚四氟乙烯内衬垫的旋盖样品瓶中，4 $^{\circ}$ C 以下避光保存。
- 7.11** 标准工作液：用异辛烷溶剂稀释标准储备液 (见 7.9)，每种化合物需要至少五种不同的浓度，标准溶液应有一个浓度接近并高于方法检出限，其它的浓度应包括实际样品中化合物的预计浓度范围。推荐的标准曲线工作液浓度如下：0.05 μ g/mL、0.1 μ g/mL、0.5 μ g/mL、1.0 μ g/mL、2.0 μ g/mL 和 5.0 μ g/mL。向每个标准工作溶液中加入回收率指示物 (见 7.10)，使得每个标准工作溶液中回收率指示物的浓度均为 2.0 μ g/mL。将这些溶液储存在棕色玻璃瓶中，4 $^{\circ}$ C 以下避光保存。

8 样品采集与保存

8.1 若采集自来水，打开水龙头，让水流出至水温稳定（通常需要 3~5min）后，调整流速至大约 500mL/min，采集水样至满瓶。

8.2 若从开放水体采集水样，选择有代表性的区域采集水样至样品瓶中。若用采样器采集样品，采样器与水接触部分必须是惰性材料，如不锈钢或聚四氟乙烯材料等，不能含有塑料管、橡胶垫片等。采样器及样品瓶应在使用前清洗干净备用，采样时不应用水样淋洗样品瓶。

8.3 如果水样中含余氯等氧化性物质，应先往每升水样中加 50mg 硫代硫酸钠，待完全溶解后，向水样中加入数滴 6mol/L 盐酸，使水样的 pH<2，防止某些待测组分的生物降解。

8.4 采集的样品，在富集之前应保持样品瓶密封，并在 4℃ 以下避光冷藏保存。所有样品必须在采集后 7d 内完成富集萃取，并在 30d 内完成最终的分析。

8.5 现场空白样和现场平行样：每批水样应至少采集一个现场空白样，并采集约 10% 的现场平行样。若要向采集的样品中加入硫代硫酸钠和盐酸，空白样品和平行样品也要按相同的步骤操作。

9 样品前处理

样品处理前平衡至室温，并用氢氧化钠溶液（见 7.4）调节水样 pH 值至 5~7。根据需要，采用液液萃取或固相萃取法进行前处理。

9.1 液液萃取

9.1.1 样品萃取

准确量取 200mL 水样转至分液漏斗（见 6.3）中，加入 4μL 回收率指示物标准溶液（见 7.10），再加入 5g 氯化钠（见 7.5），振摇使其溶解，混合均匀。

向装有水样的分液漏斗中加入 10mL 二氯甲烷，振摇分液漏斗 2min，振摇过程中注意放气，静置 10~30min 分层，分层后将二氯甲烷有机层转移至玻璃离试管（见 6.8）中，重复上述萃取步骤 1 次，将萃取液一并收集至玻璃离试管中。若出现乳化现象，可用搅拌、过滤、离心或其它物理方法破除乳化液。

9.1.2 萃取液脱水

萃取液中含有水分，在浓缩前应进行干燥脱水。在层析柱底部放置少许玻璃棉（见 5.3），然后填入 8~12cm 高的无水硫酸钠，用二氯甲烷预淋洗无水硫酸钠柱，弃去这部分溶液，在干燥柱下方放置 K-D 浓缩瓶（见 6.9），将萃取液加入干燥柱（见 6.7）中，然后用 5~10mL 二氯甲烷分两次淋洗玻璃离试管（见 9.1.1）和干燥柱，收集这部分溶液。

9.1.3 净化处理

如果样品存在较多干扰分析的杂质，就要进行相应的净化处理，净化方法应符合 SL 391 的规定。

9.1.4 浓缩定容

将盛装洗脱液的 K-D 浓缩瓶（见 9.1.2）或是经净化处理以后的净化液（见 9.1.3）放在不高于 40℃ 的水浴锅中，用氮气缓慢吹脱浓缩至 0.5mL 以下，加入 5mL 异辛烷，混匀后继续用氮气吹脱，最后用异辛烷定容至 1.0mL。立即将其转移至 2mL 样品瓶中密封，放置冰箱中低温保存，待测定。

9.2 固相萃取法

9.2.1 水样的预处理

若水样中的悬浮物较多，应先用微孔滤膜（见 6.11）过滤水样，再用约 10mL 甲醇清洗样品瓶内壁和滤膜，并将清洗液合并到过滤后的水样中。

用量筒测量过滤后水样的体积（准确至 5mL），重新转移至样品瓶中，向样品中加入 4μL 回收率指示物，混匀，用铝薄纸密封。

9.2.2 固相萃取柱的清洗

将固相萃取柱（见 6.13）安装在固相萃取装置上，分别向每个萃取柱中加入 5mL 二氯甲烷，让二氯甲烷自然流出。再用二氯甲烷重复上述清洗过程 1 次，接着用 5mL 丙酮清洗 1 次，清洗结束后，放掉所有的溶剂。

9.2.3 固相萃取柱的活化

向每个萃取柱中加入 5mL 甲醇，让甲醇浸泡柱中吸附剂 30s，打开出口阀，让甲醇慢慢流出，在吸附剂上方暴露于空气之前，用甲醇重复上述活化步骤 3 次，接着再用高纯水重复上述活化步骤 2 次。活化结束后，加入 3/4 柱体积的高纯水，关闭出口阀，准备开始上样富集。从萃取柱的活化开始直到样品萃取结束，不要让萃取柱变干，即萃取柱中要始终充满溶液。

9.2.4 样品的吸附萃取

通过聚四氟乙烯管线将水样（见 9.2.1）与萃取柱（见 9.2.3）相连，聚四氟乙烯管线带重物端放入样品瓶底部。打开真空泵，调节水样的流出速度约为 10mL/min。当所有的样品穿过萃取柱后，加入 10mL 高纯水到每个样品瓶中洗涤内壁，继续抽吸 10min，至柱子干燥后，关闭真空泵。

9.2.5 萃取柱的洗脱

保持连接管线相连，打开真空歧管装置的顶部，将收集用的试管或收集瓶放在萃取缸中。加 5mL 丙酮到样品瓶中，摇晃样品瓶，清洗瓶子内壁，打开真空泵，让丙酮流过聚四氟乙烯连接管线，并让丙酮浸泡萃取柱中的吸附剂 2min。控制真空度，让洗脱液慢慢滴流至收集管中；接着再用 5mL 二氯甲烷清洗瓶子内壁，收集洗脱液；然后去掉连接管线，用 5mL 二氯甲烷洗脱萃取柱，收集洗脱液。

9.2.6 萃取液脱水

在层析柱底部放置少许玻璃棉，然后填入 5~10cm 高的无水硫酸钠，用 10mL 二氯甲烷分两次预淋洗无水硫酸钠干燥柱，弃去这部分溶液。在干燥柱下方放置 K-D 浓缩瓶，将萃取柱洗脱液（见 9.2.5）加入干燥柱中，然后用 4mL 二氯甲烷清洗干燥柱两次，一并收集洗脱液至 K-D 浓缩瓶中。

9.2.7 净化处理

如果样品存在较多干扰分析的杂质，应进行相应的净化处理，具体方法应符合 SL 391 的规定。

9.2.8 浓缩定容

将盛装洗脱液的 K-D 浓缩瓶（见 9.2.6）或是经净化处理以后的净化液（见 9.2.7）放在不高于 40℃ 的水浴锅中，用氮气缓慢吹脱浓缩至 0.5mL 以下，加入 5mL 异辛烷，混匀后继续用氮气吹脱，最后用异辛烷定容至 1.0mL。将浓缩后的洗脱液转移到带聚四氟乙烯内衬螺旋盖的棕色小瓶中，4℃ 或以下温度保存，待测。

10 气相色谱分析

10.1 毛细管色谱柱

10.1.1 宜使用 2 根毛细管色谱柱，柱 1 作为首选的分析柱，柱 2 作为辅助柱用于样品未知色谱峰的再证实。

10.1.2 柱 1（分析柱）固定相为 5% 苯基-甲基聚硅氧烷，膜厚 0.25 μ m，内径 0.32mm，长 30m 的熔融二氧化硅毛细管气相色谱柱或相当物。

10.1.3 柱 2（辅助柱）固定相为二甲基聚硅酮和聚乙烯二醇的 1:1 混合相，膜厚 0.25 μ m，内径 0.32mm、长 30m 的熔融二氧化硅毛细管气相色谱柱或相当物。

10.2 气相色谱—电子捕获检测器（GC—ECD）分析条件

进样量：1 μ L。

进样方式：无分流进样。

进样口温度：280℃。

检测器温度：300℃。

载气（氮气）柱流速：1.0mL/min。

尾吹气流速：60mL/min。

色谱柱升温程序：初温 150℃，保持 2.5min，然后以 5℃/min 程序升温至 300℃，保持 4min。

11 校准与数据处理

11.1 建立标准工作曲线：将各个浓度的标准工作液分别进样 1μL 于气相色谱中，用各测定物质的峰面积（峰高）制作各待测组分的标准曲线。

11.2 定性分析：图 1 为所检测化合物的标准气相色谱图，色谱分析条件见气相色谱分析（见 10）。通过比较样品的保留时间和参考谱图中的保留时间，来确定样品中的组分。

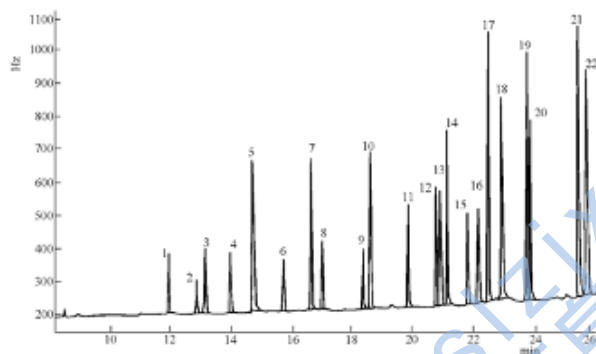


图 1 各化合物的 GC-ECD 气相色谱图

- 1—α-六六六，2—γ-六六六，3—β-六六六，4—七氯，5—三氯联苯，6—δ-六六六，7—四氯联苯，
 8—艾氏剂，9—环氧七氯，10—五氯联苯，11—硫丹 I，12—4，4'-滴滴伊，13—狄氏剂，
 14—六氯联苯，15—异狄氏剂，16—硫丹 II，17—4，4'-滴滴涕，18—4，4'-滴滴涕，
 19—异狄氏剂醛，20—硫丹硫酸盐，21—七氯联苯，22—八氯联苯

注：使用柱 1（见 10.1.2）进行分析时，α-六六六与二氯联苯不能有效分离，对这两个化合物的定性分析应选用柱 2（见 10.1.3）；异狄氏剂醛与硫丹硫酸盐分离不完全，应使用峰高进行定量分析。

11.3 对某化合物的检出有疑问时，宜使用双柱定性，或利用其他合适的技术来帮助确定峰的鉴定。

11.4 定量分析

绘制标准曲线工作液中各组分浓度（ B_i ）对该组分峰面积或峰高（ A_i ）的标准曲线，用线性回归方程得出的标准曲线方程进行定量计算，得到样品中目标化合物的上机检测浓度（ C_i ），若线性达不到 0.999 以上，宜使用两点校准方法进行定量分析。

则样品中目标化合物的原始浓度（ X_i ）按公式（1）计算：

$$X_i = C_i q / Q \dots\dots\dots (1)$$

式中：

X_i ——水样中组分 i 的浓度，单位为微克每升（μg/L）；

C_i ——萃取浓缩液中组分 i 的检出浓度，单位为微克每毫升（μg/mL）；

q ——萃取液浓缩后定容体积，单位为毫升（mL）；

Q ——萃取用水样体积，单位为升（L）。

12 质量控制与质量保证

12.1 实验室质量控制的要求是首先证明实验室的分析能力，并在实验室例行检验中进行现场空白、实验室试剂空白、实验室加标空白、实验室样品基质加标、现场重复样和质量控制样分析，空白分析要采用平行双样测定。对于每一种目标化合物都要测定回收率、相对标准偏差和最低方法检出限(MDL)，验证方法的准确度、精密度和灵敏度，并且对所获得数据应做数据质量文档记录。

12.1.1 现场空白

每批样品需要分析一个现场空白，以确定样品在采样、运输、保存及分析的过程中是否受到沾污。要求现场空白分析值低于方法检出限。如果测定结果表明有不可忽略的沾污，必须查明污染源进行消除，重新采样。

12.1.2 实验室试剂空白

在处理样品之前，必须分析试剂空白，确保分析系统和玻璃器皿没有污染，每处理一批样品或更换试剂，都要进行试剂空白分析，如果试剂空白在待测物的保留时间附近出现杂峰，影响了待测物的分析，在分析之前，要找出污染原因，并消除之。

12.1.3 实验室样品基质加标

每批不同来源样品都应做基质加标实验。每一种加标化合物的回收率按公式(2)计算：

$$R = \frac{A-B}{C} \times 100\% \dots\dots\dots (2)$$

式中：

A——加标样品检出浓度，单位为微克每升(μg/L)；

B——样品背景浓度，单位为微克每升(μg/L)；

C——加标浓度，单位为微克每升(μg/L)。

样品计算结果对真值的偏离应在±40%的范围内，对痕量或基质复杂样品可适当放宽要求。

12.1.4 现场重复样

每批样品应至少采一个现场平行样，用来检查与采样和实验室分析有关的精度。现场重复样(FD1, FD2)分析结果相对偏差的计算，按公式(3)计算：

$$RD = \frac{FD1 - FD2}{FD1 + FD2} \times 100\% \dots\dots\dots (3)$$

相对偏差计算结果应在±30%范围内，对痕量或基质复杂样品可适当放宽要求。

12.1.5 仪器进样系统检查

进样系统和色谱柱的某些活性点可能会引起的 DDT 和异狄氏剂降解，每天应向气相色谱中注射降解检查液。查找 4, 4'-DDT 的降解产物(4, 4'-DDE 和 4, 4'-DDD)。如果 4, 4'-DDT 的降解超过了 20%，则需要对气相色谱进样口及色谱柱进行维护(更换进样垫并割去一段柱子头)。根据总离子流(TIC)图的峰面积，按公式(4)计算降解率：

$$4, 4'\text{-DDT 降解率} = \frac{\sum \text{DDT 降解产物 (DDE+DDD) 的 TIC 峰面积}}{\sum \text{总 DDT (DDT+DDE+DDD) 的 TIC 峰面积}} \times 100\% \dots\dots\dots (4)$$

12.2 每天分析样品前，选取标准曲线的中间浓度点，进行标准曲线校核，用于评价仪器的灵敏度和线性，确认标准曲线的适用性，校核结果要符合初始标准曲线的允许标准，否则要重新绘制标准曲线。

13 方法的精密度、准确度和检出限

13.1 每种化合物均准备和分析 5~7 个加标平行空白样，其浓度 *C* 宜在校准曲线的低点范围，加标

水平宜是噪音信号的 3~5 倍,按水样的操作步骤进行萃取、脱水和浓缩等前处理后,进行 GC-ECD 分析。最低检出限 (MDL) 按公式 (5) 计算:

$$MDL = S \cdot t_{(n-1, 1-\alpha=0.99)} \quad \text{..... (5)}$$

式中:

- $t_{(n-1, 1-\alpha=0.99)}$ ——自由度为 $n-1$, 置信度为 99% 时的 t -分布的单边临界值 (单边 t 值);
 n ——重复分析的数目;
 S ——重复分析的标准偏差。

计算得到的各目标化合物方法检测限应满足下列条件:

$$\frac{1}{10} C < MDL < C \quad \text{..... (6)}$$

式中:

C ——加标浓度, 单位为微克每升 ($\mu\text{g/L}$)。

各目标化合物方法检出限应满足公式 (6) 要求, 若不满足, 说明加标浓度不合适, 应重新选择加标浓度, 再进行平行空白实验, 以得到方法检出限。

13.2 精密度和准确度: 制备和分析 5~7 个加标平行空白样品, 其浓度宜在校准曲线中间范围。计算每个组分的测定浓度、平均浓度、精密性 (相对标准偏差) 和准确度 (回收率)。

13.3 多家实验室液液萃取方法及固相萃取方法的精密性 (相对标准偏差)、准确度 (回收率) 和检出限数据分别见表 2 和表 3。 各实验室实用检出限很大程度上取决于所使用的气相色谱系统的特性 (如柱子的种类、使用寿命、合适的条件、检测器条件、进样器的模式和条件等), 分析者应通过对加标的样品进行方法验证, 来证明此方法的可行性。

表 2 液液萃取方法的精密性、准确度和检出限

化合物名称	加标浓度 1.0 $\mu\text{g/L}$			加标浓度 20.0 $\mu\text{g/L}$	
	精密性 (%)	准确度 (%)	方法检出限 ($\mu\text{g/L}$)	精密性 (%)	准确度 (%)
α -六六六	5~10	81~92	0.30	2~5	90~112
γ -六六六	4~7	79~90	0.22	3~7	99~119
β -六六六	6~9	84~100	0.28	4~6	92~102
七氯	2~11	87~105	0.32	4~9	106~121
三氯联苯	5~8	76~91	0.25	2~5	89~102
δ -六六六	4~10	89~99	0.31	1~4	83~118
四氯联苯	4~9	76~83	0.29	2~5	87~96
艾氏剂	5~10	71~83	0.30	2~6	80~109
环氧七氯	3~7	72~88	0.14	2~5	104~115
五氯联苯	2~6	89~96	0.19	1~3	79~84
硫丹 I	3~7.4	82~100	0.23	2~7	87~111
4, 4'-滴滴伊	7~12	94~107	0.36	5~9	85~112
狄氏剂	6~9	98~108	0.30	3~6	75~91
六氯联苯	6~10	89~96	0.30	3~4	99~113
异狄氏剂	5~16	74~99	0.49	4~9	88~107
硫丹 II	4~7	83~104	0.22	4~8	86~110
4, 4'-滴滴涕	3~15	77~92	0.48	5~8	81~99
4, 4'-滴滴涕	6~13	73~85	0.39	5~7	75~89
异狄氏剂醛	5~8	72~88	0.25	4~7	81~98
硫丹硫酸盐	6~9	73~87	0.30	2~6	85~105
七氯联苯	5~8	82~89	0.25	2~5	95~106
八氯联苯	5~10	80~98	0.31	1~3	96~109

表 3 固相萃取方法的精密度、准确度和检出限

化合物名称	加标浓度 0.2 $\mu\text{g/L}$			加标浓度 5.0 $\mu\text{g/L}$	
	精密度 (%)	准确度 (%)	方法检出限 ($\mu\text{g/L}$)	精密度 (%)	准确度 (%)
α -六六六	4~10	87~109	0.06	3~7	88~119
γ -六六六	5~9	94~111	0.06	1~6	95~107
β -六六六	7~15	79~91	0.07	5~8	109~118
七氯	2~6	83~94	0.04	1~5	89~108
三氯联苯	2~7	85~113	0.04	1~6	95~128
δ -六六六	5~9	101~120	0.06	3~4	89~104
四氯联苯	2~4	78~88	0.03	1~6	80~115
艾氏剂	3~7	70~82	0.03	3~6	79~91
环氧七氯	5~6	100~110	0.04	1~3	108~125
五氯联苯	1~3	75~91	0.02	1~5	87~98
硫丹 I	4~8	86~102	0.05	2~4	107~130
4, 4'-滴滴伊	5~13	91~95	0.09	1~5	97~127
狄氏剂	3~7	82~101	0.03	4~6	101~133
六氯联苯	2~7	99~112	0.05	3~4	84~98
异狄氏剂	5~16	97~111	0.11	5~9	82~98
硫丹 II	4~7	91~106	0.04	1~6	110~132
4, 4'-滴滴涕	2~15	108~118	0.10	3~4	99~110
4, 4'-滴滴涕	3~15	78~116	0.09	1~3	91~129
异狄氏剂醛	4~15	94~120	0.10	2~9	88~96
硫丹硫酸盐	4~9	99~117	0.04	2~5	90~127
七氯联苯	1~5	83~112	0.03	1~6	108~132
八氯联苯	1~4	80~106	0.03	1~5	79~97

14 注意事项

14.1 本标准中仅选用了部分多氯联苯类化合物进行方法验证，并不代表监测待测水体中多氯联苯总量时仅需涵盖这 6 个化合物。

14.2 有机氯农药和多氯联苯类化合物及实验中所用的各种有机溶剂均具有毒性或潜在致癌性，试验人员必须尽可能减少对这些化合物的暴露，使用适当的防护设备（如通风厨、防护服、抗溶剂手套等），以确保试验人员安全。实验室日常防护应符合 SL/Z 390 的规定。

14.3 艾氏剂等化合物很快会被氯氧化，因此，水样采集时应用硫代硫酸钠或抗坏血酸除去余氯。

14.4 进样系统和色谱柱的某些活性点可能会引起的 DDT 和异狄氏剂降解，应定期进行检查和维护。

14.5 水溶液中痕量的有机氯农药和多氯联苯类化合物可粘附于玻璃表面，应尽量减少样品的转移，并且要对玻璃表面进行充分的冲洗。

14.6 由于有机氯农药和多氯联苯类化合物的疏水性，易吸附到水样的悬浮颗粒物中，水样过滤时，应使用甲醇溶剂清洗滤膜，并将清洗液合并到过滤后的水样中。