**《水质 16种有机氯农药的测定 气相色谱法》**

（征求意见稿）

**编制说明**

**《水质 16种有机氯农药的测定 气相色谱法》**

**标准编制组**

**2019年9月23日**

**项目名称：水质 16种有机氯农药的测定 气相色谱法**

**项目统一编号：XDBXM 27-2018**

**项目承担单位：西安市水环境监测中心**

**编制组主要成员：习羽、蔺凯、张坤、刘旭、李浩栋、宋雅琴**

**目录**

[1 项目背景 1](#_Toc20484722)

[1.1 任务来源 1](#_Toc20484723)

[1.2 工作过程 1](#_Toc20484724)

[1.2.1 成立标准编制组 1](#_Toc20484725)

[1.2.2 查询国内外相关标准和文献资料 1](#_Toc20484726)

[1.2.3 确定标准制订原则和技术路线 2](#_Toc20484727)

[1.2.4 开展实验研究，建立标准方法 2](#_Toc20484728)

[1.2.5 方法验证 2](#_Toc20484729)

[1.2.6 形成标准方法文本和编制说明的征求意见稿 2](#_Toc20484730)

[1.2.7 公开征求意见 3](#_Toc20484731)

[2 标准制订的必要性分析 3](#_Toc20484732)

[2.1 污染物的理化性质及环境危害 3](#_Toc20484733)

[2.2 相关环保标准和环保工作的需要 4](#_Toc20484734)

[2.3 现行方法实施情况及存在问题 6](#_Toc20484735)

[3 国内外相关分析方法研究 7](#_Toc20484736)

[4 标准制订的基本原则和技术路线 9](#_Toc20484737)

[4.1 标准制订的基本原则 9](#_Toc20484738)

[4.2 标准制订的技术路线 10](#_Toc20484739)

[4.3 标准的适用范围、主要技术内容和阶段性成果 11](#_Toc20484740)

[4.3.1 标准的适用范围 11](#_Toc20484741)

[4.3.2 主要技术内容 11](#_Toc20484742)

[4.3.3 阶段性成果 11](#_Toc20484743)

[5 方法研究报告 12](#_Toc20484744)

[5.1 方法研究的目标 12](#_Toc20484745)

[5.2 方法原理 13](#_Toc20484746)

[5.3 试剂和材料 13](#_Toc20484747)

[5.3.1 16种有机氯标准液，10µg/mL 13](#_Toc20484748)

[5.3.2 16种有机氯标准贮备液，1µg/mL 13](#_Toc20484749)

[5.3.3 无水硫酸钠（Na2SO4） 13](#_Toc20484750)

[5.3.4 氮气（N2） 13](#_Toc20484751)

[5.4 仪器和设备 13](#_Toc20484752)

[5.4.1 气相色谱仪的选择 13](#_Toc20484753)

[5.4.2 色谱柱的选择 14](#_Toc20484754)

[5.5 样品 14](#_Toc20484755)

[5.5.1 样品采集 14](#_Toc20484756)

[5.5.2 样品贮存 14](#_Toc20484757)

[5.6 分析步骤 16](#_Toc20484758)

[5.6.1 仪器条件 16](#_Toc20484759)

[5.6.2 水样的测定 16](#_Toc20484760)

[5.6.3 萃取剂的选择 17](#_Toc20484761)

[5.6.4 定性分析 18](#_Toc20484762)

[5.6.5 定量分析 18](#_Toc20484763)

[5.6.6 标准曲线的绘制 19](#_Toc20484764)

[5.7 实验室内方法的特性指标的确定 20](#_Toc20484765)

[5.7.1 方法检出限及测定下限 20](#_Toc20484766)

[5.7.2 方法的精密度 25](#_Toc20484767)

[5.7.3 方法的准确度 31](#_Toc20484768)

[5.8 质量保证与质量控制 36](#_Toc20484769)

[5.8.1 空白试验 36](#_Toc20484770)

[5.8.2 平行样测定 36](#_Toc20484771)

[5.8.3 校准曲线 37](#_Toc20484772)

[5.8.4 工作曲线核查 37](#_Toc20484773)

[5.8.5 基体加标 37](#_Toc20484774)

[6 方法验证 37](#_Toc20484775)

[6.1 方法验证方案 38](#_Toc20484776)

[6.1.1 验证单位及验证人员情况 38](#_Toc20484777)

[6.1.2 方法验证方案 38](#_Toc20484778)

[6.2 方法验证过程 38](#_Toc20484779)

[6.3 方法验证结论 39](#_Toc20484780)

[7 参考文献 39](#_Toc20484781)

[1 原始测试数据 42](#_Toc20484782)

《水质 16种有机氯农药的测定 气相色谱法》（征求意见稿）编制说明

# 项目背景

## 任务来源

2018年12月，西安市质量技术监督局下发《关于下达2018年第四批西安市地方标准制定项目计划的通知》（市质监发[2018]192号），市质监局下达了《水质 16种有机氯农药的测定 气相色谱法》标准制定任务，项目统一编号为XDBXM 27-2018，项目承担单位：西安市水环境监测中心。

## 工作过程

### 成立标准编制组

西安市水环境监测中心接到此项标准制订任务后，立即成立我中心质量控制室、技术组组成的标准编制组，承担此项标准的研究制定工作。

### 查询国内外相关标准和文献资料

根据《陕西省地方标准制修订程序》要求，编制组开展了前期调研工作，查阅收集国内外有关水中16种有机氯农药测定的标准方法及文献资料，了解了国内外相关分析方法的研究开展、相关质量标准，包括相关标准及控制要求，并在文献资料调研的基础上确定了本标准制订拟采用的原则、方法和技术依据，确定了本标准使用范围，即：地表水、地下水及生活饮用水，标准适用于我国大部分监测实验室和相关实验室的仪器设备、技术能力的要求。

### 确定标准制订原则和技术路线

编制组先后3次开展集中式会议讨论，分别就资料查询和制订需求分析、修订内容的可行性、探索性实验方案和结果、标准制订方案等内容进行讨论。初步确定了以检出限、高、中、低浓度精密度、高、中、低浓度准确度、样品保存时间等内容为主的制定内容和方向，并制定了初步探索性实验方案。

### 开展实验研究，建立标准方法

2018年11月至2019年8月，标准编制组在查询资料、方法修订需求调研、探索性实验、技术研讨和专家论证意见的基础上，进一步修改和完善了实验方案，并开展了大量的实验室内方法研究工作，包括方法前处理条件的选择，仪器条件的确定、样品保存时间和方法精密度、准确度、检出限和测定下限的测定等试验。

### 方法验证

2019年9月，组织了3家实验室进行方法验证。2019年9月底收回数据进行汇总、分析，形成了《方法验证报告》。

### 形成标准方法文本和编制说明的征求意见稿

2019年9月，根据实验研究结果、实验间验证结果，在总结分析国内外相关标准的基础上，编写完成了《水质 16种有机氯农药的测定 气相色谱法》（征求意见稿）编制说明和标准文本。

### 公开征求意见

待完成。

# 标准制订的必要性分析

## 污染物的理化性质及环境危害

有机氯农药是用于防治植物病、虫害的组成成分中含有有机氯元素的有机化合物。主要分为以苯为原料和以环戊二烯为原料的两大类。前者如使用最早、应用最广的杀虫剂DDT和六六六，以及杀螨剂三氯杀螨砜、三氯杀螨醇等，杀菌剂五氯硝基苯、百菌清、道丰宁等；后者如作为杀虫剂的氯丹、七氯、艾氏剂等。此外以松节油为原料的莰烯类杀虫剂、毒杀芬和以萜烯为原料的冰片基氯也属于有机氯农药。

农药不同于其他污染物，尤其是有机氯农药（OCPs）作为一类最早使用的广谱、高效、价廉的杀虫剂，因其在水中的溶解度小、化学性质稳定、半衰期长，易溶于脂肪和有机溶剂，易迁移和生物积累，可通过大气和水等环境介质迁移而使全球受到污染，并可通过食物链的生物放大作用，易造成慢性中毒，致癌、致畸、致突变等生理毒害，危害人类的健康。有机氯农药对人体的毒性，主要表现在侵犯神经和实质性器官。中毒者有强烈的刺激症状，主要表现为头痛、头晕、眼红充血、流泪怕光、咳嗽、咽痛、乏力、出汗、流涎、恶心、食欲不振、失眠以及头面部感觉异常等，中度中毒者除有以上述症状外，还有呕吐、腹痛、四肢酸痛、抽搐、紫绀、呼吸困难、心动过速等；重度中毒者除上述症状明显加重外，尚有高热、多汗、肌肉收缩、癫痫样发作、昏迷，甚至死亡。我国从1983年开始逐步禁止有机氯农药的使用。然而，由于20世纪60、70年代六六六、滴滴涕等有机氯农药大量使用，我国河、湖底泥和土壤中仍残留一定量的有机氯农药，同时，我国目前还保留滴滴涕农药登记和六氯苯的生产。所以，土壤环境中残留OCPs的二次释放和新的污染输入，导致以滴滴涕和六六六为特征的OCPs仍是我国地表水中主要的农药污染物。

## 相关环保标准和环保工作的需要

目前，我国有5个质量标准规定了有机氯农药农药限值，见表2-1。

**表2-1 与有机氯相关的环境质量及排放标准一览表**

| **序号** | **标准号** | **标准名称** | **限值（mg/L）** | **测试方法** |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 1 | GB 3838-2002 | 地表水环境质量标准 | | |
| 六氯苯 | 0.05 | 《生活饮用水卫生标准》 |
| 滴滴涕 | 0.001 | GB/T 7492-1987 |
| 环氧七氯 | 0.0002 | 《生活饮用水卫生标准》 |
| 林丹 | 0.002 | GB/T 7492-1987 |
| 2 | GB/T 14848-2017 | 地下水质量标准 | | |
| 六六六（总量）  （µg/L） | Ⅰ≤0.01  Ⅱ≤0.50  Ⅲ≤5.00  Ⅳ≤300  Ⅴ＞300 | （1）气相色谱-电子捕获检测器法  （2）气相色谱-质谱法 |
| γ-六六六（林丹）  （µg/L） | Ⅰ≤0.20  Ⅲ≤2.00  Ⅳ≤150  Ⅴ＞150 | （1）气相色谱-电子捕获检测器法  （2）气相色谱-质谱法 |
| 2 | GB/T 14848-2017 | 滴滴涕（总量）（µg/L） | Ⅰ≤0.01  Ⅱ≤0.10  Ⅲ≤1.00  Ⅳ≤2.00  Ⅴ＞2.00 | （1）气相色谱-电子捕获检测器法  （2）气相色谱-质谱法 |
| 六氯苯  （µg/L） | Ⅰ≤0.01  Ⅱ≤0.10  Ⅲ≤1.00  Ⅳ≤2.00  Ⅴ＞2.00 | （1）气相色谱-电子捕获检测器法  （2）气相色谱-质谱法 |
| 七氯  （µg/L） | Ⅰ≤0.01  Ⅱ≤0.04  Ⅲ≤0.40  Ⅳ≤0.80  Ⅴ＞0.80 | （1）气相色谱-电子捕获检测器法  （2）气相色谱-质谱法 |
| 3 | GB 5749-2006 | 生活饮用水卫生标准 | | |
| 七氯 | 0.0004 | （1）GB/T 5750.9-2006（19.1） 《生活饮用水标准检验方法 农药指标 液液萃取气相色谱法》 |
| 六六六（总量） | 0.005 | （1）GB/T 5750.9-2006（2.1） 《生活饮用水标准检验方法 农药指标 填充柱气相色谱法》  （2）GB/T 5750.9-2006（2.2） 《生活饮用水标准检验方法 农药指标 毛细管柱气相色谱法》 |
| 六氯苯 | 0.001 | （1）GB/T 5750.8-2006（24.1.1） 《生活饮用水标准检验方法 有机物指标 气相色谱法》 |
| 滴滴涕 | 0.001 | （1）GB/T 5750.9-2006（1.1） 《生活饮用水标准检验方法 农药指标 填充柱气相色谱法》  （2）GB/T 5750.9-2006（1.2） 《生活饮用水标准检验方法 农药指标 毛细管柱气相色谱法》 |
| 3 | GB/T 11607-1989 | 渔业用水标准 | | |
| 六六六（丙体） | 0.002 | GB/T 7492-1987 气相色谱法 |
| 滴滴涕 | 0.001 | GB/T 7492-1987 气相色谱法 |
| 4 | GB 3097-1997 | 海水水质标准 | | |
| 六六六 | Ⅰ≤0.001  Ⅱ≤0.002  Ⅲ≤0.003  Ⅳ≤0.005 | HY 003-1991 海洋监测规范 |
| 滴滴涕 | Ⅰ≤0.00005  Ⅱ～Ⅳ≤0.0001 | HY 003-1991 海洋监测规范 |
| 5 | GJ/T 206-2005 | 城市供水水质标准 | | |
| 六氯苯 | 0.001 | （1）GB/T 5750.8-2006（24.1.1） 《生活饮用水标准检验方法 有机物指标 气相色谱法》 |
| 滴滴涕 | 0.001 | （1）GB/T 5750.9-2006（1.1） 《生活饮用水标准检验方法 农药指标 填充柱气相色谱法》  （2）GB/T 5750.9-2006（1.2） 《生活饮用水标准检验方法 农药指标 毛细管柱气相色谱法》 |

## 现行方法实施情况及存在问题

目前，涉水行业现行的标准为国家颁布的《地表水环境质量标准》（GB 3838-2002）、《地下水质量标准》（GB/T 14848-2017）、《生活饮用水卫生标准》（GB 5749-2006）等标准。测定水中有机氯农药的常见方法有GB/T 5750.9-2006（19.1） 《生活饮用水标准检验方法 农药指标 液液萃取气相色谱法》、GB/T 7492-1987 《水质 六六六、滴滴涕的测定 气相色谱法》等。

其中，2017年颁布的《地下水质量标准》（GB/T 14848-2017）为推荐检测仪器方法，无具体操作步骤，《地表水环境质量标准》（GB 3838-2002）、《生活饮用水卫生标准》（GB 5749-2006）两个标准已经10多年未曾修订，涉及的分析方法复杂，效能低。如气相色谱早已发展至使用毛细管柱色谱分离柱，分离效率高，定性定量准确，但国标方法GB/T 7492-1987 《水质 六六六、滴滴涕的测定 气相色谱法》仍在使用自制的填充柱，制备过程需使用大量有毒有害试剂，且分离柱效差，回收率不稳定。

另外，我国对农药残留污染方面的研究工作起步较晚，且有机氯农药研究也基本仅限于六六六、滴滴涕的研究，检测物质种类单一。这三大类现行国家标准均只囊括3～5种有机氯农药，而美国地表水环境质量标准中有机氯农药多达十几种，包括了硫丹，狄试剂、异狄试剂、艾氏剂、甲氧滴滴涕等项目。

# 国内外相关分析方法研究

编制组检索到水中有机氯分析测定方法共14个，其中我国8个，欧洲标准化委员会1个，美国4个，ISO 1个。

**表3-1 监测分析方法一览表**

| **序号** | **标准编号** | **标准名称** | **来源** | **方法原理** | **适用范围** |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 1 | GB/T 7492-1987 | 水质 六六六、滴滴涕的测定 相相色谱法 | 中国国标 | 用石油醚萃取水中六六六、滴滴涕，净化后用带电子捕获检测器的气相色谱仪测定。 | 地表水、地下水及部分污水 |
| 2 | GB/T 5750.9-2009（1.1） | 填充柱气相色谱法 | 中国国标 | 样品用环己烷或石油醚萃取净化后，用填充柱测定六六六和滴滴涕及各种异构体。 | 生活饮用水及其水源 |
| 3 | GB/T 5750.9-2009（1.2） | 毛细管柱气相色谱法 | 中国国标 | 样品用环己烷萃取净化后，用填充柱测定六六六和滴滴涕及各种异构体。 | 生活饮用水及其水源 |
| 4 | GB/T 5750.8-2009（24.1.1） | 气相色谱法 | 中国国标 | 样品用石油醚萃取净化后，用填充柱测定六氯苯。 | 生活饮用水及其水源 |
| 5 | HJ 699-2014 | 水质 有机氯农药和氯苯类化合物的测定 气相色谱-质谱法 | 中国行标 | 用正己烷液液萃取或固相萃取净化后，用气质联用仪测定。 | 地表水、地下水、生活污水、工业废水和海水 |
| 6 | 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 | 中国行标 | 样品用二氯甲烷萃取后，用异辛烷定容后带电子捕获检测器的气相色谱仪测定。 | 地表水、地下水和饮用水 |
| 7 | 《水和废水监测分析方法》（第四版） | 有机氯农药 毛细管柱气相色谱法（GC-ECD) | 中国行标 | 用正己烷做萃取剂，在中性条件下，萃取水中有机氯农药。萃取条件为：100mL水样，10mL正己烷，萃取1次，上机测定。 | 地表水、地下水及部分污水 |
| 8 | 《水和废水监测分析方法》（第四版） | 有机氯农药 毛细管柱气相色谱-质谱法 | 中国行标 | 使用正己烷液液萃取或固相萃取，净化后上级测定。 | 地表水、地下水及部分污水 |
| 9 | EN 16693-2015 | 水的质量.有机氯农药(OCP在整个水样品的测定).采用固相萃取法(SPE)与圆盘固相萃取结合气相色谱-质谱法(GC-MS) | 欧洲 | 使用固相萃取，然后使用SPE-盘通过气相色谱-质谱（GC-MS）。 | 饮用水和地下水 |
| 10 | ISO6468-1996 | 气相色谱法 | 国际标准 | 使用正己烷（或石油醚、或正庚烷等）萃取净化后上级测定。 | 地下水，地表水和废物  水域 |
| 11 | EPA 8081a | 气相色谱法 | 美国 | 二氯甲烷萃取样品后净化后测定。 | 固体或液体样品 |
| 12 | EPA 608 | 气相色谱法 | 美国 | 用二氯甲烷萃取后，转换溶剂为正己烷，净化浓缩后测定。 | 水和废水 |
| 13 | EPA 525.2 | 气相色谱-质谱法 | 美国 | 采用C18为填料的装置，提取有机氯农药，在经过浓缩检测。 | 水和废水 |
| 14 | EPA 8121 | 液液萃取-气相色谱法 | 美国 | 用二氯甲烷萃取，根据保留时间，外标法或内标法定量。 | 水和废水 |

从表3-1可看出，上述方法从原理上可以分为三类，（1）气相色谱法，通过液液萃取或者固相萃取处理样品，纯化浓缩后，使用带有电子捕获检测器的气相色谱仪测定。（2）通过液液萃取或固相萃取处理样品，纯化浓缩后，使用气相色谱-质谱测定。（3）其他方法，如使用C18填充柱或其他方式进行样品前处理，再进行测定。三类方法，有的检测项目没有囊括16种组分，有的前处理方法较复杂，本标准旨在建立一种简便可行，提高效率的前处理方法。

# 标准制订的基本原则和技术路线

## 标准制订的基本原则

本标准制订依据《国家环境保护标准制修订工作管理办法》和《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》（HJ 168-2010）的要求，以国内外相关标准为基础编制。

1、建立的标准分析方法能够满足各项方法特性指标的要求。方法的检出限和测定范围满足相关环保标准和环境监测工作的要求；

2、建立的标准分析方法的准确度、精密度方法准确可靠，满足各项方法特性指标的要求；

3、建立的标准分析方法符合我国目前检测设备仪器和试剂、材料的供应条件；

4、建立的标准分析方法符合监测行业人员的技术水平，能被国内主要的环境分析实验室所使用并达到所规定的要求；

5、建立的标准分析方法具有普遍适用性，易于推广使用。

## 标准制订的技术路线

本标准制订的技术路线见图1。

接受任务，成立标准编制组

调查研究国内外相关分析方法和监测工作需求

拟定技术路线，开展初期试验工作

开展气相色谱法测定水中16种有机氯农药相关实验条件的优化研究

仪器条件

选择

样品前处理

条件研究

测定范围和

方法性能研究

样品保存

时间研究

方法性能研究

质量控制措施

编写验证方案

开展方法验证

编写标准文本和编制说明（征求意见稿）

标准送审

标准报批

**图1 本标准制修订的技术路线图**

## 标准的适用范围、主要技术内容和阶段性成果

### 标准的适用范围

本标准适用于地表水、地下水、生活饮用水中16种有机氯农药的测定。

### 主要技术内容

本标准采用液-液萃取毛细管柱气相色谱法测定水中16种有机氯农药的含量。其中16种有机氯农药分别为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、狄试剂、异狄试剂、硫丹-Ⅱ、p-p´-DDD、o-p´-DDT、p-p´-DDT、甲氧滴滴涕。水样经过环己烷萃取，净化后进行色谱分析，保留时间定性，外标法定量。定性定量准确，线性相关性强，干扰小。

本标准主要优势在于：1、前处理方法简单，所有项目水中加标回收率在85.3%～100.9%之间；2、方法检出限低；3、可一次性检测16种有机氯农药，几乎囊括了水中所有常见有机氯农药；4、测定时间短；5、避免使用自制填充柱及较为复杂的前处理方法而涉及的大量有毒有害试剂；6、检测成本大大降低，检测周期缩短，大大提高了水质检测效率以及检测质量的稳定性。

### 阶段性成果

本项目已经取得一定的成果和阶段性成效：

1、2013.6~2013.8 与已取得相关项目实验室资质认定证书的国家城市供水水质监测网西安监测站进行六六六、滴滴涕、七氯、六氯苯等有机氯项目的实验室间比对，比对结果合格。并完成方法验证报告及五套练兵报告。

2、2013.9 通过省质监局专家评审组现场盲样考核，全套材料通过审查，取得地表水、地下水、生活饮用水六六六、DDT、七氯、环氧七氯、六氯苯、林丹等项目实验室资质认定证书（CMA）。

3、2013.10~至今 每月六六六、滴滴涕有机氯农药水质检测，包括国控井、水源地地下水等，及时准确的出具具有法律效力的检验报告，方法得到不断完善。

4、2016.8 发表国家级期刊论文《毛细管柱气相色谱法测定水中16种有机氯农药》。（习羽等. 毛细管柱气相色谱法测定水中16种有机氯农药[J].《工程技术》，2016，3：305-306.）

5、2018.5 ~2018.6 《地下水质量标准》（GB/T 14848-2017）于2018.5.1正式实施。完成其中六六六、滴滴涕、林丹、七氯、六氯苯等项目的方法验证报告及练兵报告，优化方法，进一步降低检出限。

# 方法研究报告

## 方法研究的目标

本标准规定了地表水、地下水、生活饮用水中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、狄试剂、异狄试剂、硫丹-Ⅱ、p-p´-DDD、o-p´-DDT、p-p´-DDT、甲氧滴滴涕等16种有机氯农药测定的气相色谱法。

通过实验确定样品保存时间、前处理方法及检测仪器，优化测定条件，明确方法检出限、测定范围、精密度、准确度等特性指标，规范操作步骤；通过外部实验室验证方法的正确度。

## 方法原理

水样采集后，用环己烷萃取，萃取液经净化后，用带电子捕获检测器的气相色谱测定，以保留时间定性，外标法定量。

## 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试剂和不含目标化合物的去离子水。

### 16种有机氯标准液，10µg/mL

### 16种有机氯标准贮备液，1µg/mL

### 无水硫酸钠（Na2SO4）

优级纯，于450℃烘烤2h，冷却后装入磨口玻璃瓶中，置于干燥器中保存保存。

### 氮气（N2）

纯度≥99.999%。

## 仪器和设备

### 气相色谱仪的选择

本方法标准对气相色谱仪的要求，带分流/不分流进样口和电子捕获检测器（ECD），无其他特殊要求，如配备自动进样器则更佳。

### 色谱柱的选择

色谱柱的选择是气相色谱操作条件确定的重要方面，主要涉及柱的固定液、柱长、内径、膜厚等。一般对于有机氯农药等弱极性非挥发性有机物，选用的色谱柱多为5%二苯基-95%二甲基聚硅氧烷毛细管柱。因此，在本方法标准中首先考虑商品化的HP-5毛细管色谱柱。经试验确认，该色谱柱能较好分离本方法中所有目标化合物，可以满足分析要求，而且作为通用柱，其在实验室间的方法验证时比较容易获得。

## 样品

### 样品采集

参照HJ/T 91-2002、HJ/T 164-2004和GB/T 5750.2-2006的相关规定进行水样的采集。用棕色玻璃瓶采集，在采样前要把采样瓶用待采水样荡洗2～3次。

采样时应记录样品的名称、来源、采样量、保存状况、采样点位、采样日期、采样人员等信息。采样人员应及时填写采样记录或采样报告。

### 样品贮存

为掌握样品贮存时间，我们考察了有机氯农药在实际水样中的稳定性。2018年5月1日实施的《地下水质量标准》（GB/T 14848-2017）附录A 表A.1地下水样品保存和送检要求中规定α-六六六、六氯苯、β-六六六、γ-六六六、七氯、p-p´-DDE、p-p´-DDD、o-p´-DDT、p-p´-DDT等有机氯农药保存方法为4℃冷藏，保存时间为7天内提取，40天内测定。

在纯水中加入有机氯农药标样，当天及放置7天后分别按样品分析全过程步骤测定，测得的加标回收率如表。对加标水样的萃取液，在当天及放置7天、15天、30天、40天分别测定，测得值如表5-1和5-2。由此可见，水样采集后应尽快测定，若水样不能及时测定，则4℃冷藏保存，7天内萃取。萃取液在4℃避光保存，40天内分析完毕。

**表5-1 实际加标水样保存试验 单位：%**

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| **加标回收率** | **第1天** | **第7天** |
| α-六六六 | 93.6 | 83.0 |
| 六氯苯 | 96.6 | 85.5 |
| β-六六六 | 94.8 | 84.9 |
| γ-六六六 | 93.3 | 83.4 |
| 七氯 | 92.9 | 89.8 |
| 艾氏剂 | 94.4 | 83.2 |
| 环氧七氯 | 95.1 | 85.4 |
| 硫丹-Ⅰ | 94.5 | 84.6 |
| p-p’-DDE | 93.9 | 83.9 |
| 狄试剂 | 93.9 | 84.0 |
| 异狄试剂 | 92.4 | 78.8 |
| 硫丹-Ⅱ | 93.8 | 84.3 |
| p-p’-DDD | 93.4 | 83.3 |
| o-p’-DDT | 91.6 | 82.4 |
| p-p’-DDT | 89.3 | 81.2 |
| 甲氧  滴滴涕 | 88.3 | 79.7 |

**表5-2 实际加标水样萃取液保存试验 单位：%**

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| **加标回收率** | **第1天** | **第7天** | **第15天** | **第30天** | **第40天** |
| α-六六六 | 93.6 | 87.6 | 82.9 | 80.3 | 75.2 |
| 六氯苯 | 96.6 | 91.6 | 86.5 | 84.0 | 79.0 |
| β-六六六 | 94.8 | 91.4 | 83.4 | 81.1 | 76.2 |
| γ-六六六 | 93.3 | 88.6 | 83.0 | 80.7 | 75.4 |
| 七氯 | 92.9 | 92.9 | 85.1 | 76.9 | 73.5 |
| 艾氏剂 | 94.4 | 89.0 | 85.5 | 83.9 | 76.1 |
| 环氧七氯 | 95.1 | 92.7 | 84.8 | 81.6 | 77.2 |
| 硫丹-Ⅰ | 94.5 | 92.2 | 84.3 | 81.1 | 77.8 |
| p-p’-DDE | 93.9 | 92.7 | 84.0 | 81.5 | 77.8 |
| 狄试剂 | 93.9 | 92.1 | 83.8 | 81.0 | 77.0 |
| 异狄试剂 | 92.4 | 86.7 | 82.6 | 74.0 | 71.5 |
| 硫丹-Ⅱ | 93.8 | 92.2 | 83.5 | 80.3 | 77.2 |
| p-p’-DDD | 93.4 | 91.7 | 83.8 | 80.8 | 77.9 |
| o-p’-DDT | 91.6 | 91.4 | 83.2 | 80.0 | 76.6 |
| p-p’-DDT | 89.3 | 90.4 | 82.6 | 77.3 | 74.9 |
| 甲氧  滴滴涕 | 88.3 | 87.9 | 82.8 | 74.7 | 75.2 |

## 分析步骤

### 仪器条件

1、进样口温度为250℃；

2、毛细管色谱柱为石英毛细管柱，型号：HP-5，30m×0.32mm× 0.25µm；

3、检测器温度为300℃；

4、载气流量为1.0mL/min；

5、进样量为1μL；

6、分流比为1:190；

7、程序升温：160℃为起始温度，以10℃/min升温至200℃保持3min，再以20℃/min升温至240℃保持8min。

### 水样的测定

用容量瓶准确量取200mL水样，加入到250mL分液漏斗中，再加入1mL环己烷，手动摇匀液液萃取5min，过程中注意放气。静置，有机相经无水硫酸钠脱水后，定容至1mL，转移到自动进样瓶中，待分析。

### 萃取剂的选择

用于萃取有机氯农药的溶剂有：石油醚、二氯甲烷、环己烷、正己烷。采用纯化水进行实验，选取以上四种溶剂做萃取剂。取200mL纯化水加入1mL萃取剂，手动摇匀液液萃取5min，过程中注意放气。静置，有机相经无水硫酸钠脱水后，定容至1mL，转移到自动进样瓶中进行测定。

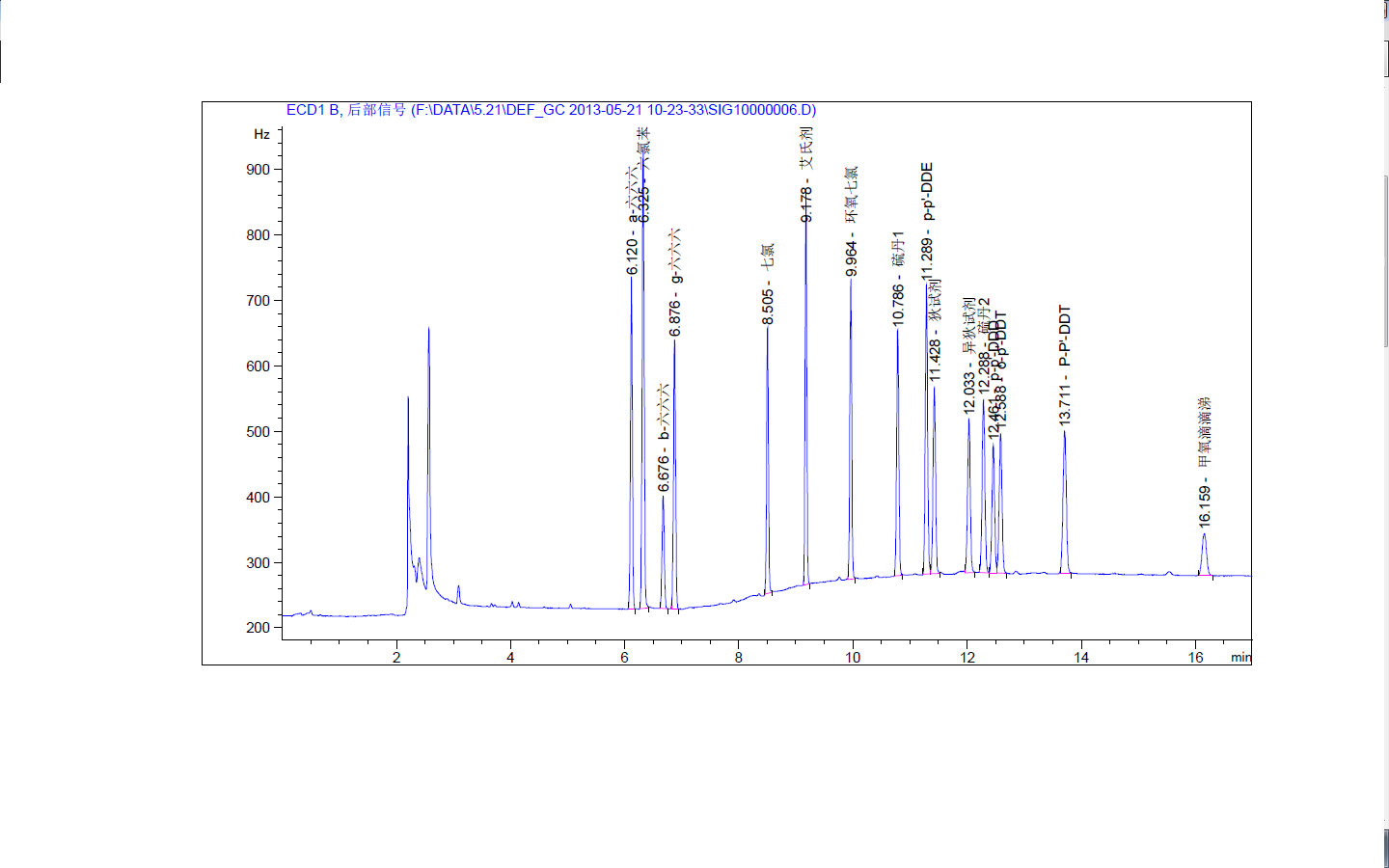
结果表明，该前处理方法只有环己烷做萃取剂时回收率达到要求。石油醚和二氯甲烷做萃取剂回收率均较低。使用进口农残级环己烷或正己烷时，不需要净化处理，进样时溶剂响应不高，可以直接进样检测，但正己烷回收率偏低，因而选用环己烷做萃取溶剂。具体结果见表5-3。

**表5-3不同萃取剂提取的回收率（%）**

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| **萃取剂**  **化合物** | **二氯甲烷** | **石油醚** | **环己烷** | **正己烷** |
| α-六六六 | 32.6 | 29.0 | 92.6 | 62.7 |
| 六氯苯 | 36.2 | 32.1 | 99.0 | 68.6 |
| β-六六六 | 29.1 | 25.0 | 87.8 | 58.8 |
| γ-六六六 | 33.5 | 29.7 | 93.7 | 53.2 |
| 七氯 | 34.7 | 30.7 | 95.4 | 66.4 |
| 艾氏剂 | 34.9 | 30.6 | 95.6 | 66.0 |
| 环氧七氯 | 31.4 | 26.5 | 91.3 | 62.6 |
| 硫丹-Ⅰ | 29.7 | 25.4 | 91.2 | 63.4 |
| p-p’-DDE | 27.7 | 22.5 | 86.1 | 58.1 |
| 狄试剂 | 27.9 | 23.2 | 87.2 | 58.6 |
| 异狄试剂 | 27.6 | 23.0 | 86.3 | 58.0 |
| 硫丹-Ⅱ | 25.8 | 22.2 | 88.8 | 60.6 |
| p-p’-DDD | 25.2 | 20.4 | 83.7 | 55.2 |
| o-p’-DDT | 27.4 | 22.2 | 86.1 | 57.7 |
| p-p’-DDT | 27.0 | 21.6 | 84.8 | 55.6 |
| 甲氧  滴滴涕 | 23.1 | 17.9 | 79.9 | 50.3 |

### 定性分析

取一定量的16种有机氯农药标准液（5.3.1），用色谱柱（5.6.1）定性，按照5.6.1方法进行分析。16种有机氯农药标准使用液标准色谱图见图2。



**图2 16种有机氯农药气相色谱图**

### 定量分析

绘制标准曲线工作液中各组分浓度对该组分峰面积（Ei）或峰高（Ai）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（Ci）。

样品中16种有机氯农药的原始浓度（Xi）按公式（1）计算：

Xi=Ciq/Q （1）

式中：

Xi——水样中组分i的浓度，单位为微克每升（µg/L）；

Ci——萃取浓缩液中组分i的检出浓度，单位为微克每升（µg/L）；

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，单位为毫升（mL）。

### 标准曲线的绘制

一般而言，地表水、地下水和生活饮用水的有机氯农药基本均为未检出。以方法检出限2~5倍浓度值为本方法标准曲线最低点浓度，确定为1.5µg/L。标准曲线范围为1.5µg/L～100µg/L，基本可以满足各类实际水样测定的需要。配制七个浓度点标准曲线，绘制标准曲线。16种有机氯农药的回归方程、相关系数见下表5-4。

**表5-4 16种有机氯农药回归方程**

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| **序号** | **化合物名称** | **曲线范围** | **回归方程** | **相关系数r** |
| 1 | α-六六六 | 1.5µg/L～100µg/L | y=9.21224x+1.12451 | 0.9988 |
| 2 | 六氯苯 | 1.5µg/L～100µg/L | y=8.34267x+10.43584 | 0.9986 |
| 3 | β-六六六 | 1.5µg/L～100µg/L | y=4.10236x+14.45508 | 0.9977 |
| 4 | γ-六六六 | 1.5µg/L～100µg/L | y=8.85346x+3.17484 | 0.9989 |
| 5 | 七氯 | 1.5µg/L～100µg/L | y=8.83616x+7.34464 | 0.9989 |
| 6 | 艾氏剂 | 1.5µg/L～100µg/L | y=8.40868x+6.59461 | 0.998 |
| 7 | 环氧七氯 | 1.5µg/L～100µg/L | y=8.19111x+24.42041 | 0.9978 |
| 8 | 硫丹-Ⅰ | 1.5µg/L～100µg/L | y=5.95353x+17.53473 | 0.9980 |
| 9 | p-p’-DDE | 1.5µg/L～100µg/L | y=7.71599x+32.49837 | 0.9967 |
| 10 | 狄试剂 | 1.5µg/L～100µg/L | y=7.77394x+28.02601 | 0.9974 |
| 11 | 异狄试剂 | 1.5µg/L～100µg/L | y=8.17265x+30.92669 | 0.9975 |
| 12 | 硫丹-Ⅱ | 1.5µg/L～100µg/L | y=3.89858x+16.64757 | 0.9985 |
| 13 | p-p’-DDD | 1.5µg/L～100µg/L | y=6.24898x+25.16812 | 0.9968 |
| 14 | o-p’-DDT | 1.5µg/L～100µg/L | y=6.07968x+25.16812 | 0.9969 |
| 15 | p-p’-DDT | 1.5µg/L～100µg/L | y=11.12626x+44.59175 | 0.9969 |
| 16 | 甲氧  滴滴涕 | 1.5µg/L～100µg/L | y=4.53953x+23.35567 | 0.9974 |

## 实验室内方法的特性指标的确定

### 方法检出限及测定下限

按照《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》（HJ 168-2010）中附录A1.1所示方法确定16种有机氯农药测定的检出限。即，以实验室纯水为空白样品，加入一定量16种有机氯农药混合标准溶液，配制成浓度为预计方法检出限2~5倍浓度值的空白加标样品。按照样品分析的全部步骤，平行测定7份空白加标样品，计算方法检出限。以4倍检出限作为方法测定下限。

测定步骤：

1.将样品加到空白中配制成约为0.0075μg/L的水样，该浓度值约为估计检出限的2~5倍所对应的浓度值。按水样前处理方法浓缩至1mL，上机测定。

2.按照样品分析的全过程连续分析7次样品，用所得的结果来计算方法检出限。

3.计算平行测定的标准偏差。

4.计算公式： （2）

式中：MDL——方法检出限（μg/L）

S——平行测定（批内）的标准偏差；

n——重复分析的样品数；

t(n-1,0.99)——置信度为99%、自由度为n-1时的t值；

MDL——检出限（μg/L）

本方法检出限、测定下限的测试结果见下表5-5～表5-20。

**表5-5 α-六六六方法检出限、测定下限测定结果**

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| **浓度(μg/L)** | **测定值(μg/L)** | **均值（X）** | **标准偏差** | **t(n-1,0.99)S** | **检出限(μg/L)** | **测定下限(μg/L)** |
| 0.0075 | 1.88 | 1.99 | 0.1189 | 0.36 | 0.002 | 0.008 |
| 1.84 |
| 2.07 |
| 2.00 |
| 1.91 |
| 2.18 |
| 2.02 |

**表5-6 六氯苯方法检出限、测定下限测定结果**

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| **浓度(μg/L)** | **测定值(μg/L)** | **均值（X）** | **S** | **t(n-1,0.99)S** | **MDL(μg/L)** | **测定下限(μg/L)** |
| 0.0075 | 1.69 | 1.79 | 0.1274 | 0.38 | 0.002 | 0.008 |
| 1.81 |
| 1.72 |
| 2.03 |
| 1.77 |
| 1.65 |
| 1.81 |

**表5-7 β-六六六方法检出限、测定下限测定结果**

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| **浓度(μg/L)** | **测定值(μg/L)** | **均值（X）** | **S** | **t(n-1,0.99)S** | **MDL(μg/L)** | **测定下限(μg/L)** |
| 0.0075 | 1.57 | 1.79 | 0.2231 | 0.67 | 0.004 | 0.016 |
| 1.90 |
| 1.98 |
| 2.11 |
| 1.66 |
| 1.60 |
| 1.74 |

**表5-8 γ-六六六方法检出限、测定下限测定结果**

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| **浓度(μg/L)** | **测定值(μg/L)** | **均值（X）** | **S** | **t(n-1,0.99)S** | **MDL(μg/L)** | **测定下限(μg/L)** |
| 0.0075 | 1.76 | 1.93 | 0.1800 | 0.54 | 0.003 | 0.012 |
| 2.06 |
| 2.00 |
| 2.19 |
| 1.73 |
| 1.83 |
| 1.95 |

**表5-9 七氯方法检出限、测定下限测定结果**

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| **浓度(μg/L)** | **测定值(μg/L)** | **均值（X）** | **S** | **t(n-1,0.99)S** | **MDL(μg/L)** | **测定下限(μg/L)** |
| 0.0075 | 2.08 | 1.81 | 0.3955 | 1.19 | 0.006 | 0.024 |
| 1.95 |
| 1.42 |
| 1.24 |
| 2.04 |
| 1.36 |
| 2.18 |

**表5-10 艾氏剂方法检出限、测定下限测定结果**

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| **浓度(μg/L)** | **测定值(μg/L)** | **均值（X）** | **S** | **t(n-1,0.99)S** | **MDL(μg/L)** | **测定下限(μg/L)** |
| 0.0075 | 1.69 | 1.90 | 0.1565 | 0.47 | 0.003 | 0.012 |
| 1.98 |
| 2.04 |
| 2.10 |
| 1.78 |
| 1.83 |
| 1.90 |

**表5-11 环氧七氯方法检出限、测定下限测定结果**

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| **浓度(μg/L)** | **测定值(μg/L)** | **均值（X）** | **S** | **t(n-1,0.99)S** | **MDL(μg/L)** | **测定下限(μg/L)** |
| 0.0075 | 1.59 | 1.79 | 0.1587 | 0.48 | 0.003 | 0.012 |
| 1.93 |
| 1.82 |
| 2.03 |
| 1.66 |
| 1.69 |
| 1.80 |

**表5-12 硫丹-Ⅰ方法检出限、测定下限测定结果**

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| **浓度(μg/L)** | **测定值(μg/L)** | **均值（X）** | **S** | **t(n-1,0.99)S** | **MDL(μg/L)** | **测定下限(μg/L)** |
| 0.0075 | 1.66 | 1.78 | 0.1966 | 0.59 | 0.003 | 0.012 |
| 1.90 |
| 1.90 |
| 2.05 |
| 1.52 |
| 1.66 |
| 1.77 |

**表5-13 p-p’-DDE方法检出限、测定下限测定结果**

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| **浓度(μg/L)** | **测定值(μg/L)** | **均值（X）** | **S** | **t(n-1,0.99)S** | **MDL(μg/L)** | **测定下限(μg/L)** |
| 0.0075 | 1.52 | 1.79 | 0.1498 | 0.45 | 0.003 | 0.012 |
| 1.84 |
| 1.80 |
| 1.97 |
| 1.74 |
| 1.77 |
| 1.85 |

**表5-14 狄试剂方法检出限、测定下限测定结果**

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| **浓度(μg/L)** | **测定值(μg/L)** | **均值（X）** | **S** | **t(n-1,0.99)S** | **MDL(μg/L)** | **测定下限(μg/L)** |
| 0.0075 | 1.54 | 1.81 | 0.1284 | 0.38 | 0.002 | 0.008 |
| 1.84 |
| 1.86 |
| 1.94 |
| 1.77 |
| 1.82 |
| 1.86 |

**表5-15 异狄试剂方法检出限、测定下限测定结果**

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| **浓度(μg/L)** | **测定值(μg/L)** | **均值（X）** | **S** | **t(n-1,0.99)S** | **MDL(μg/L)** | **测定下限(μg/L)** |
| 0.0075 | 1.54 | 1.86 | 0.1908 | 0.57 | 0.003 | 0.012 |
| 1.93 |
| 1.85 |
| 2.15 |
| 1.78 |
| 1.87 |
| 1.90 |

**表5-16 硫丹-Ⅱ方法检出限、测定下限测定结果**

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| **浓度(μg/L)** | **测定值(μg/L)** | **均值（X）** | **S** | **t(n-1,0.99)S** | **MDL(μg/L)** | **测定下限(μg/L)** |
| 0.0075 | 1.61 | 1.78 | 0.1276 | 0.38 | 0.002 | 0.008 |
| 1.83 |
| 1.81 |
| 2.01 |
| 1.75 |
| 1.72 |
| 1.77 |

**表5-17 p-p’-DDD方法检出限、测定下限测定结果**

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| **浓度(μg/L)** | **测定值(μg/L)** | **均值（X）** | **S** | **t(n-1,0.99)S** | **MDL(μg/L)** | **测定下限(μg/L)** |
| 0.0075 | 1.62 | 1.78 | 0.1166 | 0.35 | 0.002 | 0.008 |
| 1.79 |
| 1.81 |
| 1.97 |
| 1.72 |
| 1.73 |
| 1.78 |

**表5-18 o-p’-DDT方法检出限、测定下限测定结果**

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| **浓度(μg/L)** | **测定值(μg/L)** | **均值（X）** | **S** | **t(n-1,0.99)S** | **MDL(μg/L)** | **测定下限(μg/L)** |
| 0.0075 | 1.80 | 1.88 | 0.1016 | 0.30 | 0.002 | 0.008 |
| 1.99 |
| 1.88 |
| 2.04 |
| 1.75 |
| 1.81 |
| 1.86 |

**表5-19 p-p’-DDT方法检出限、测定下限测定结果**

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| **浓度(μg/L)** | **测定值(μg/L)** | **均值（X）** | **S** | **t(n-1,0.99)S** | **MDL(μg/L)** | **测定下限(μg/L)** |
| 0.0075 | 1.60 | 1.84 | 0.1554 | 0.47 | 0.003 | 0.012 |
| 2.02 |
| 1.77 |
| 2.06 |
| 1.84 |
| 1.72 |
| 1.84 |

**表5-20 甲氧滴滴涕方法检出限、测定下限测定结果**

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| **浓度(μg/L)** | **测定值(μg/L)** | **均值（X）** | **S** | **t(n-1,0.99)S** | **MDL(μg/L)** | **测定下限(μg/L)** |
| 0.0075 | 1.78 | 1.99 | 0.1990 | 0.60 | 0.002 | 0.008 |
| 2.22 |
| 2.03 |
| 1.99 |
| 2.09 |
| 1.89 |
| 1.96 |

### 方法的精密度

按《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》（HJ 168-2010）中规定，本实验采集了地表水（黑河金盆水库）、地下水（临潼第一水厂汇流井）和生活饮用水（西安市某小区，排水口）三种实际环境水样，按照样品分析全过程进行前处理和测定，三个水样检测值均小于检出限。

对三种实际环境水样进行三个浓度水平（校准曲线范围内低浓度、中浓度、高浓度）加标，每个浓度制备和分析7个加标平行样品，对加标水样进行精密度测试。计算每个组分的测定浓度、平均浓度、标准偏差和相对标准偏差。结果见表5-21～5-29。

计算说明：

1、测定均值计算公式为： 

2、标准偏差SD计算公式为： 

3、变异系数V计算公式： %

**表5-21 地表水样加标低浓度精密度测定结果**

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| **化合物** | **测定值(μg/L)** | | | | | | **平均值**  **(μg/L)** | **标准偏差(μg/L)** | **变异系数(%)** |
| **1** | **2** | **3** | **4** | **5** | **6** |
| α-六六六 | 3.66 | 3.68 | 3.68 | 3.56 | 3.71 | 3.74 | 3.67 | 0.06 | 1.63 |
| 六氯苯 | 3.77 | 3.75 | 3.70 | 3.60 | 3.78 | 3.83 | 3.74 | 0.08 | 1.63 |
| β-六六六 | 3.50 | 3.62 | 4.11 | 3.72 | 3.92 | 3.82 | 3.78 | 0.22 | 5.82 |
| γ-六六六 | 3.72 | 3.82 | 4.02 | 3.85 | 3.75 | 3.86 | 3.84 | 0.10 | 2.60 |
| 七氯 | 3.89 | 3.84 | 3.98 | 3.98 | 3.99 | 4.00 | 3.95 | 0.06 | 1.52 |
| 艾氏剂 | 3.30 | 3.89 | 3.49 | 3.56 | 4.05 | 3.40 | 3.62 | 0.29 | 8.01 |
| 环氧七氯 | 3.57 | 3.59 | 4.15 | 3.86 | 3.76 | 3.91 | 3.81 | 0.22 | 5.77 |
| 硫丹-Ⅰ | 3.81 | 3.74 | 3.80 | 3.62 | 4.02 | 3.78 | 3.80 | 0.13 | 3.42 |
| p-p’-DDE | 3.58 | 3.86 | 3.74 | 3.62 | 3.68 | 3.74 | 3.70 | 0.10 | 2.70 |
| 狄试剂 | 3.68 | 3.76 | 3.80 | 3.46 | 3.55 | 3.57 | 3.64 | 0.13 | 3.57 |
| 异狄试剂 | 3.82 | 3.93 | 4.01 | 4.01 | 3.85 | 4.14 | 3.96 | 0.12 | 3.03 |
| 硫丹-Ⅱ | 3.88 | 3.74 | 3.84 | 3.81 | 3.94 | 3.78 | 3.83 | 0.07 | 1.83 |
| p-p’-DDD | 3.75 | 3.79 | 3.92 | 3.75 | 3.91 | 3.82 | 3.82 | 0.08 | 2.09 |
| o-p’-DDT | 3.96 | 3.92 | 3.90 | 3.95 | 3.91 | 3.89 | 3.92 | 0.03 | 0.76 |
| p-p’-DDT | 3.76 | 4.07 | 4.09 | 3.81 | 4.13 | 4.02 | 3.98 | 0.16 | 4.02 |
| 甲氧  滴滴涕 | 4.09 | 3.83 | 3.88 | 4.13 | 3.79 | 4.24 | 3.99 | 0.18 | 4.51 |

**表5-22 地表水样加标中浓度精密度测定结果**

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| **化合物** | **测定值(μg/L)** | | | | | | **平均值**  **(μg/L)** | **标准偏差(μg/L)** | **变异系数(%)** |
| **1** | **2** | **3** | **4** | **5** | **6** |
| α-六六六 | 39.17 | 38.74 | 38.93 | 38.80 | 39.24 | 38.14 | 38.84 | 0.39 | 1.00 |
| 六氯苯 | 40.64 | 40.63 | 41.03 | 40.64 | 41.08 | 39.94 | 40.66 | 0.41 | 1.01 |
| β-六六六 | 40.38 | 39.85 | 40.46 | 40.11 | 40.13 | 39.15 | 40.01 | 0.48 | 1.20 |
| γ-六六六 | 39.19 | 38.84 | 39.05 | 39.06 | 39.27 | 38.27 | 38.95 | 0.36 | 0.96 |
| 七氯 | 39.96 | 39.86 | 39.85 | 38.89 | 40.59 | 39.14 | 39.72 | 0.61 | 1.54 |
| 艾氏剂 | 39.30 | 39.17 | 39.04 | 39.03 | 39.49 | 39.47 | 39.25 | 0.20 | 0.51 |
| 环氧七氯 | 40.91 | 40.62 | 40.69 | 39.97 | 40.96 | 39.58 | 40.46 | 0.56 | 1.38 |
| 硫丹-Ⅰ | 39.81 | 39.61 | 39.73 | 40.17 | 40.40 | 38.84 | 39.76 | 0.54 | 1.36 |
| p-p’-DDE | 39.85 | 39.84 | 40.03 | 39.72 | 40.00 | 38.96 | 39.73 | 0.40 | 1.01 |
| 狄试剂 | 39.64 | 39.74 | 40.02 | 38.98 | 39.91 | 38.66 | 39.49 | 0.55 | 1.39 |
| 异狄试剂 | 39.24 | 39.19 | 39.09 | 38.99 | 39.17 | 37.96 | 38.94 | 0.49 | 1.26 |
| 硫丹-Ⅱ | 39.96 | 39.74 | 39.82 | 39.79 | 39.96 | 38.88 | 39.69 | 0.41 | 1.03 |
| p-p’-DDD | 39.66 | 39.59 | 39.74 | 39.68 | 40.02 | 38.83 | 39.59 | 0.40 | 1.01 |
| o-p’-DDT | 39.38 | 39.40 | 39.57 | 39.46 | 39.75 | 38.46 | 39.34 | 0.45 | 1.14 |
| p-p’-DDT | 39.12 | 39.28 | 38.87 | 38.96 | 39.02 | 37.85 | 38.85 | 0.51 | 1.31 |
| 甲氧  滴滴涕 | 40.97 | 40.47 | 40.36 | 39.86 | 40.49 | 39.23 | 40.23 | 0.60 | 1.49 |

**表5-23 地表水样加标高浓度精密度测定结果**

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| **化合物** | **测定值(μg/L)** | | | | | | **平均值**  **(μg/L)** | **标准偏差(μg/L)** | **变异系数(%)** |
| **1** | **2** | **3** | **4** | **5** | **6** |
| α-六六六 | 71.91 | 71.52 | 72.12 | 71.34 | 70.80 | 71.58 | 71.54 | 0.46 | 0.64 |
| 六氯苯 | 73.12 | 72.82 | 73.42 | 72.90 | 72.32 | 73.10 | 72.45 | 0.37 | 0.51 |
| β-六六六 | 71.85 | 71.65 | 72.68 | 71.34 | 70.92 | 71.69 | 71.69 | 0.59 | 0.82 |
| γ-六六六 | 71.89 | 71.50 | 72.38 | 71.34 | 70.80 | 71.58 | 71.58 | 0.53 | 0.74 |
| 七氯 | 72.04 | 71.37 | 72.13 | 71.18 | 71.11 | 71.93 | 71.43 | 0.46 | 0.64 |
| 艾氏剂 | 72.68 | 72.84 | 72.00 | 71.07 | 71.80 | 71.16 | 71.92 | 0.74 | 1.03 |
| 环氧七氯 | 73.15 | 72.66 | 73.75 | 72.79 | 71.91 | 72.87 | 72.85 | 0.60 | 0.82 |
| 硫丹-Ⅰ | 71.79 | 71.69 | 72.81 | 71.19 | 71.59 | 71.98 | 71.84 | 0.54 | 0.75 |
| p-p’-DDE | 72.33 | 72.21 | 73.02 | 71.82 | 70.12 | 72.15 | 71.94 | 0.97 | 1.35 |
| 狄试剂 | 71.45 | 71.95 | 72.79 | 71.42 | 70.65 | 71.97 | 71.70 | 0.72 | 1.00 |
| 异狄试剂 | 70.86 | 70.56 | 71.58 | 70.11 | 69.71 | 70.41 | 70.54 | 0.64 | 0.91 |
| 硫丹-Ⅱ | 72.29 | 72.07 | 72.76 | 71.67 | 71.31 | 72.04 | 72.02 | 0.50 | 0.69 |
| p-p’-DDD | 72.26 | 72.19 | 72.99 | 71.82 | 71.45 | 72.12 | 72.14 | 0.51 | 0.71 |
| o-p’-DDT | 71.69 | 71.85 | 72.67 | 71.53 | 71.14 | 71.78 | 71.78 | 0.50 | 0.70 |
| p-p’-DDT | 71.66 | 71.43 | 72.36 | 71.09 | 71.13 | 71.73 | 71.57 | 0.47 | 0.66 |
| 甲氧  滴滴涕 | 73.21 | 72.79 | 72.66 | 72.61 | 71.51 | 72.57 | 72.56 | 0.56 | 0.77 |

**表5-24 地下水样加标低浓度精密度测定结果**

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| **化合物** | **测定值(μg/L)** | | | | | | **平均值**  **(μg/L)** | **标准偏差(μg/L)** | **变异系数(%)** |
| **1** | **2** | **3** | **4** | **5** | **6** |
| α-六六六 | 3.60 | 3.66 | 3.52 | 3.59 | 3.50 | 3.56 | 3.57 | 0.06 | 1.68 |
| 六氯苯 | 3.63 | 3.90 | 3.57 | 3.81 | 3.56 | 3.65 | 3.69 | 0.14 | 3.79 |
| β-六六六 | 3.76 | 3.61 | 3.47 | 3.85 | 3.80 | 3.52 | 3.67 | 0.16 | 4.36 |
| γ-六六六 | 3.66 | 3.74 | 3.62 | 3.86 | 3.76 | 3.71 | 3.72 | 0.84 | 2.26 |
| 七氯 | 3.83 | 4.44 | 4.73 | 3.74 | 4.55 | 4.08 | 4.23 | 0.40 | 9.40 |
| 艾氏剂 | 3.26 | 3.27 | 3.79 | 3.80 | 3.22 | 3.79 | 3.52 | 0.30 | 8.52 |
| 环氧七氯 | 3.85 | 3.82 | 3.50 | 3.66 | 3.60 | 3.50 | 3.66 | 0.15 | 4.10 |
| 硫丹-Ⅰ | 3.68 | 3.67 | 3.69 | 3.38 | 3.34 | 3.76 | 3.59 | 0.18 | 5.01 |
| p-p’-DDE | 3.92 | 3.68 | 3.72 | 3.74 | 3.52 | 3.58 | 3.69 | 0.14 | 3.79 |
| 狄试剂 | 3.88 | 3.58 | 3.72 | 3.75 | 3.28 | 3.65 | 3.64 | 0.20 | 5.49 |
| 异狄试剂 | 3.62 | 3.74 | 3.58 | 3.70 | 3.42 | 3.58 | 3.61 | 0.11 | 3.05 |
| 硫丹-Ⅱ | 3.72 | 3.56 | 3.53 | 3.68 | 3.61 | 3.6 | 3.62 | 0.07 | 1.93 |
| p-p’-DDD | 3.68 | 3.60 | 3.52 | 3.76 | 3.78 | 3.6 | 3.66 | 0.10 | 2.73 |
| o-p’-DDT | 3.72 | 3.63 | 3.51 | 3.74 | 3.59 | 3.68 | 3.64 | 0.09 | 2.47 |
| p-p’-DDT | 3.73 | 3.65 | 3.56 | 3.82 | 3.73 | 3.72 | 3.70 | 0.09 | 2.43 |
| 甲氧  滴滴涕 | 3.25 | 3.53 | 4.25 | 3.95 | 3.74 | 3.52 | 3.71 | 0.36 | 9.70 |

**表5-25 地下水样加标中浓度精密度测定结果**

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| **化合物** | **测定值(μg/L)** | | | | | | **平均值**  **(μg/L)** | **标准偏差(μg/L)** | **变异系数(%)** |
| **1** | **2** | **3** | **4** | **5** | **6** |
| α-六六六 | 39.20 | 39.20 | 39.07 | 38.93 | 39.44 | 39.18 | 39.17 | 0.17 | 0.43 |
| 六氯苯 | 41.03 | 41.09 | 41.15 | 40.75 | 41.37 | 41.04 | 41.07 | 0.20 | 0.49 |
| β-六六六 | 40.62 | 40.48 | 40.66 | 40.37 | 40.85 | 40.26 | 40.54 | 0.21 | 0.52 |
| γ-六六六 | 39.38 | 39.52 | 39.33 | 39.15 | 39.50 | 39.18 | 39.34 | 0.16 | 0.41 |
| 七氯 | 40.56 | 40.15 | 40.41 | 40.15 | 40.32 | 40.24 | 40.30 | 0.16 | 3.80 |
| 艾氏剂 | 39.70 | 40.88 | 39.26 | 39.19 | 39.84 | 39.40 | 39.71 | 0.62 | 1.69 |
| 环氧七氯 | 40.98 | 40.53 | 40.54 | 40.02 | 41.26 | 40.76 | 40.68 | 0.43 | 1.06 |
| 硫丹-Ⅰ | 40.20 | 40.10 | 40.08 | 39.74 | 40.31 | 40.38 | 40.14 | 0.22 | 0.55 |
| p-p’-DDE | 40.32 | 40.01 | 39.98 | 40.07 | 40.07 | 40.04 | 40.08 | 0.12 | 0.30 |
| 狄试剂 | 40.37 | 39.62 | 39.86 | 40.18 | 39.60 | 39.75 | 39.90 | 0.31 | 0.78 |
| 异狄试剂 | 39.52 | 39.44 | 39.13 | 38.54 | 39.22 | 38.92 | 39.13 | 0.36 | 0.92 |
| 硫丹-Ⅱ | 40.34 | 40.52 | 40.23 | 39.73 | 40.33 | 40.06 | 40.20 | 0.28 | 0.70 |
| p-p’-DDD | 40.09 | 40.38 | 40.08 | 39.87 | 40.32 | 40.12 | 40.14 | 0.18 | 0.45 |
| o-p’-DDT | 39.91 | 39.71 | 39.42 | 39.24 | 39.68 | 39.60 | 39.59 | 0.24 | 0.61 |
| p-p’-DDT | 39.43 | 39.22 | 39.22 | 38.80 | 39.47 | 38.81 | 39.16 | 0.29 | 0.74 |
| 甲氧  滴滴涕 | 40.44 | 40.32 | 40.12 | 40.60 | 40.28 | 39.90 | 40.28 | 0.24 | 0.60 |

**表5-26 地下水样加标高浓度精密度测定结果**

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| **化合物** | **测定值(μg/L)** | | | | | | **平均值**  **(μg/L)** | **标准偏差(μg/L)** | **变异系数(%)** |
| **1** | **2** | **3** | **4** | **5** | **6** |
| α-六六六 | 71.16 | 71.10 | 70.62 | 70.97 | 70.53 | 71.04 | 70.90 | 0.26 | 0.37 |
| 六氯苯 | 72.66 | 72.63 | 71.89 | 72.18 | 71.77 | 72.50 | 72.27 | 0.38 | 0.52 |
| β-六六六 | 71.07 | 71.55 | 70.80 | 70.84 | 70.55 | 71.22 | 71.00 | 0.35 | 0.49 |
| γ-六六六 | 71.00 | 71.06 | 70.95 | 71.02 | 70.65 | 71.18 | 70.98 | 0.18 | 0.25 |
| 七氯 | 71.26 | 71.55 | 71.02 | 71.76 | 71.40 | 71.69 | 71.45 | 0.28 | 0.39 |
| 艾氏剂 | 72.42 | 70.67 | 71.71 | 70.66 | 70.19 | 70.85 | 71.08 | 0.82 | 1.15 |
| 环氧七氯 | 72.50 | 72.34 | 71.78 | 72.32 | 71.90 | 72.46 | 72.22 | 0.30 | 0.42 |
| 硫丹-Ⅰ | 71.20 | 71.79 | 70.60 | 70.83 | 70.59 | 71.40 | 71.07 | 0.48 | 0.68 |
| p-p’-DDE | 71.59 | 71.65 | 71.01 | 71.30 | 71.13 | 71.63 | 71.38 | 0.28 | 0.39 |
| 狄试剂 | 71.32 | 71.26 | 70.67 | 70.91 | 70.73 | 71.17 | 71.01 | 0.28 | 0.39 |
| 异狄试剂 | 69.43 | 69.37 | 68.45 | 68.88 | 68.55 | 69.08 | 68.96 | 0.41 | 0.59 |
| 硫丹-Ⅱ | 71.88 | 71.38 | 71.10 | 71.48 | 71.15 | 71.77 | 71.46 | 0.32 | 0.45 |
| p-p’-DDD | 71.93 | 71.64 | 71.11 | 71.68 | 70.98 | 71.78 | 71.52 | 0.38 | 0.53 |
| o-p’-DDT | 71.71 | 71.50 | 70.82 | 71.27 | 70.79 | 71.56 | 71.28 | 0.39 | 0.55 |
| p-p’-DDT | 71.35 | 71.08 | 70.84 | 71.12 | 70.71 | 71.38 | 71.08 | 0.27 | 0.38 |
| 甲氧  滴滴涕 | 71.92 | 71.64 | 71.06 | 71.56 | 71.44 | 72.52 | 71.69 | 0.49 | 0.68 |

**表5-27 生活饮用水样加标低浓度精密度测定结果**

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| **化合物** | **测定值(μg/L)** | | | | | | **平均值**  **(μg/L)** | **标准偏差(μg/L)** | **变异系数(%)** |
| **1** | **2** | **3** | **4** | **5** | **6** |
| α-六六六 | 3.63 | 3.58 | 3.72 | 3.70 | 3.51 | 3.68 | 3.64 | 0.08 | 2.20 |
| 六氯苯 | 3.64 | 3.62 | 3.92 | 4.07 | 3.53 | 3.78 | 3.76 | 0.20 | 5.32 |
| β-六六六 | 3.56 | 3.64 | 3.50 | 3.55 | 3.61 | 3.66 | 3.59 | 0.06 | 1.67 |
| γ-六六六 | 3.79 | 3.72 | 3.69 | 3.67 | 3.65 | 3.82 | 3.72 | 0.07 | 1.88 |
| 七氯 | 3.46 | 3.76 | 3.63 | 3.74 | 3.37 | 4.10 | 3.68 | 0.26 | 7.06 |
| 艾氏剂 | 3.71 | 3.17 | 3.36 | 3.28 | 3.34 | 3.64 | 3.42 | 0.21 | 6.14 |
| 环氧七氯 | 3.94 | 3.64 | 3.7 | 3.57 | 3.60 | 3.67 | 3.69 | 0.13 | 3.52 |
| 硫丹-Ⅰ | 3.66 | 3.59 | 3.65 | 3.68 | 3.61 | 3.60 | 3.63 | 0.04 | 1.10 |
| p-p’-DDE | 3.48 | 3.70 | 3.71 | 3.46 | 3.63 | 3.54 | 3.59 | 0.11 | 3.06 |
| 狄试剂 | 3.42 | 3.59 | 3.66 | 3.71 | 3.89 | 3.62 | 3.65 | 0.15 | 4.11 |
| 异狄试剂 | 3.77 | 3.57 | 3.66 | 3.50 | 3.66 | 3.62 | 3.63 | 0.09 | 2.48 |
| 硫丹-Ⅱ | 3.64 | 3.52 | 3.62 | 3.67 | 3.89 | 3.68 | 3.67 | 0.12 | 3.27 |
| p-p’-DDD | 3.55 | 3.55 | 3.64 | 3.60 | 3.68 | 3.64 | 3.61 | 0.05 | 1.38 |
| o-p’-DDT | 3.54 | 3.42 | 3.69 | 3.40 | 3.69 | 3.61 | 3.56 | 0.13 | 3.65 |
| p-p’-DDT | 3.88 | 3.53 | 3.67 | 3.71 | 3.67 | 3.74 | 3.70 | 0.11 | 2.97 |
| 甲氧  滴滴涕 | 3.35 | 4.69 | 4.80 | 3.86 | 3.31 | 4.11 | 4.02 | 0.64 | 15.9 |

**表5-28 生活饮用水样加标中浓度精密度测定结果**

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| **化合物** | **测定值(μg/L)** | | | | | | **平均值**  **(μg/L)** | **标准偏差(μg/L)** | **变异系数(%)** |
| **1** | **2** | **3** | **4** | **5** | **6** |
| α-六六六 | 39.00 | 39.60 | 38.81 | 39.70 | 39.45 | 39.13 | 39.28 | 0.35 | 0.89 |
| 六氯苯 | 40.67 | 41.37 | 40.63 | 41.32 | 41.64 | 41.07 | 41.12 | 0.40 | 0.97 |
| β-六六六 | 40.01 | 40.73 | 39.98 | 40.96 | 40.44 | 40.24 | 40.39 | 0.39 | 0.96 |
| γ-六六六 | 39.10 | 39.80 | 39.13 | 40.19 | 39.48 | 39.30 | 39.50 | 0.42 | 1.06 |
| 七氯 | 40.07 | 40.47 | 40.24 | 40.84 | 40.41 | 39.98 | 40.34 | 0.31 | 0.77 |
| 艾氏剂 | 40.32 | 39.95 | 39.22 | 40.10 | 39.64 | 40.04 | 39.88 | 0.39 | 0.98 |
| 环氧七氯 | 41.06 | 41.08 | 40.14 | 41.72 | 41.23 | 40.84 | 41.01 | 0.52 | 1.27 |
| 硫丹-Ⅰ | 40.00 | 40.51 | 39.64 | 40.59 | 40.41 | 40.56 | 40.28 | 0.38 | 0.94 |
| p-p’-DDE | 40.35 | 40.95 | 39.88 | 40.79 | 40.58 | 40.45 | 40.50 | 0.37 | 0.91 |
| 狄试剂 | 40.45 | 40.94 | 39.56 | 40.81 | 39.99 | 40.40 | 40.36 | 0.51 | 1.26 |
| 异狄试剂 | 39.22 | 39.56 | 38.62 | 39.73 | 39.39 | 39.36 | 39.31 | 0.38 | 0.97 |
| 硫丹-Ⅱ | 40.33 | 40.66 | 39.70 | 40.76 | 40.46 | 40.56 | 40.41 | 0.38 | 0.94 |
| p-p’-DDD | 40.32 | 40.71 | 39.72 | 40.75 | 40.40 | 40.40 | 40.38 | 0.37 | 0.92 |
| o-p’-DDT | 39.74 | 40.02 | 39.28 | 40.33 | 39.93 | 39.92 | 39.87 | 0.35 | 0.88 |
| p-p’-DDT | 39.43 | 40.02 | 39.23 | 39.35 | 39.57 | 39.40 | 39.50 | 0.28 | 0.71 |
| 甲氧  滴滴涕 | 40.39 | 41.35 | 40.09 | 40.92 | 41.13 | 40.68 | 40.76 | 0.47 | 1.15 |

**表5-29 生活饮用水样加标高浓度精密度测定结果**

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| **化合物** | **测定值(μg/L)** | | | | | | **平均值**  **(μg/L)** | **标准偏差(μg/L)** | **变异系数(%)** |
| **1** | **2** | **3** | **4** | **5** | **6** |
| α-六六六 | 71.61 | 72.22 | 71.78 | 71.97 | 72.23 | 72.02 | 71.97 | 0.24 | 0.33 |
| 六氯苯 | 73.12 | 73.52 | 73.10 | 73.37 | 73.74 | 73.40 | 73.38 | 0.24 | 0.33 |
| β-六六六 | 71.51 | 72.24 | 71.92 | 72.24 | 72.28 | 70.92 | 71.85 | 0.54 | 0.75 |
| γ-六六六 | 71.62 | 72.27 | 72.02 | 72.36 | 72.25 | 72.06 | 72.10 | 0.27 | 0.37 |
| 七氯 | 72.04 | 72.71 | 72.48 | 71.97 | 72.29 | 72.22 | 72.28 | 0.28 | 0.39 |
| 艾氏剂 | 72.71 | 72.02 | 72.77 | 71.84 | 73.27 | 71.84 | 72.41 | 0.59 | 0.81 |
| 环氧七氯 | 73..13 | 73.62 | 73.16 | 73.43 | 73.24 | 73.38 | 73.37 | 0.18 | 0.24 |
| 硫丹-Ⅰ | 71.82 | 73.16 | 72.50 | 72.27 | 72.61 | 72.72 | 72.51 | 0.45 | 0.62 |
| p-p’-DDE | 72.53 | 72.83 | 72.10 | 72.73 | 73.03 | 72.56 | 72.63 | 0.32 | 0.40 |
| 狄试剂 | 72.55 | 72.68 | 72.04 | 72.37 | 72.88 | 72.16 | 72.45 | 0.32 | 0.44 |
| 异狄试剂 | 69.54 | 69.95 | 69.27 | 69.68 | 69.67 | 69.64 | 69.62 | 0.22 | 0.32 |
| 硫丹-Ⅱ | 72.55 | 72.58 | 72.20 | 72.43 | 72.67 | 72.66 | 72.52 | 0.18 | 0.25 |
| p-p’-DDD | 72.61 | 72.79 | 72.28 | 72.67 | 72.77 | 72.84 | 72.66 | 0.20 | 0.28 |
| o-p’-DDT | 72.11 | 72.20 | 71.76 | 71.97 | 72.12 | 72.22 | 72.06 | 0.17 | 0.24 |
| p-p’-DDT | 71.61 | 72.32 | 71.61 | 71.90 | 72.00 | 72.07 | 71.92 | 0.28 | 0.39 |
| 甲氧  滴滴涕 | 72.18 | 72.77 | 71.50 | 73.03 | 72.26 | 72.54 | 72.38 | 0.53 | 0.73 |

### 方法的准确度

按《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》（HJ 168-2010）中规定，本实验采集了地表水（黑河金盆水库）、地下水（临潼第一水厂汇流井）和生活饮用水（西安市某小区，排水口）三种实际环境水样，按照样品分析全过程进行前处理和测定，三个水样检测值均小于检出限。

对三种实际环境水样进行三个浓度水平（校准曲线范围内低浓度、中浓度、高浓度）加标，每个浓度制备和分析7个加标平行样品，对加标水样进行准确度测试。计算每个组分的测定浓度、平均浓度和加标回收率。对三个实际环境水样进行三个浓度水平（校准曲线范围内低浓度、中浓度、高浓度）加标，对加标水样进行方法的准确度测试，测试结果见表5-30～5-38。

从表中可以看出，不同浓度的加标水样，测试的回收率在76.0%～99.6%，说明方法的准确度良好。

**表5-30地表水样加标低浓度准确度测定结果**

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| **化合物** | **取样体积(mL)** | **测定值(μg/L)** | | | | | | **平均值**  **(μg/L)** | **加标量(μg/L)** | **加标回收率(%)** |
| **1** | **2** | **3** | **4** | **5** | **6** |
| α-六六六 | 200 | 2.45 | 2.61 | 2.58 | 2.55 | 2.87 | 2.79 | 2.64 | 3.00 | 88.1 |
| 六氯苯 | 200 | 2.29 | 2.51 | 2.48 | 2.47 | 2.81 | 2.70 | 2.54 | 3.00 | 84.6 |
| β-六六六 | 200 | 2.37 | 2.46 | 2.40 | 2.45 | 2.89 | 2.63 | 2.53 | 3.00 | 84.4 |
| γ-六六六 | 200 | 2.40 | 2.54 | 2.51 | 2.53 | 2.85 | 2.74 | 2.60 | 3.00 | 86.5 |
| 七氯 | 200 | 2.89 | 2.35 | 2.45 | 3.23 | 2.56 | 2.69 | 2.70 | 3.00 | 89.8 |
| 艾氏剂 | 200 | 2.77 | 2.70 | 2.75 | 2.75 | 2.89 | 3.02 | 2.81 | 3.00 | 93.8 |
| 环氧七氯 | 200 | 2.29 | 2.49 | 2.37 | 2.45 | 2.75 | 2.64 | 2.49 | 3.00 | 83.3 |
| 硫丹-Ⅰ | 200 | 2.32 | 2.47 | 2.47 | 2.57 | 2.76 | 2.71 | 2.55 | 3.00 | 85.0 |
| p-p’-DDE | 200 | 2.46 | 2.64 | 2.50 | 2.54 | 2.81 | 2.75 | 2.59 | 3.00 | 86.2 |
| 狄试剂 | 200 | 2.50 | 2.63 | 2.56 | 2.60 | 2.78 | 2.74 | 2.64 | 3.00 | 87.8 |
| 异狄试剂 | 200 | 2.40 | 2.52 | 2.46 | 2.54 | 2.80 | 2.76 | 2.56 | 3.00 | 85.3 |
| 硫丹-Ⅱ | 200 | 2.32 | 2.49 | 2.37 | 2.43 | 2.73 | 2.72 | 2.51 | 3.00 | 83.6 |
| p-p’-DDD | 200 | 2.33 | 2.46 | 2.41 | 2.20 | 2.74 | 2.73 | 2.48 | 3.00 | 82.6 |
| o-p’-DDT | 200 | 2.41 | 2.53 | 2.46 | 2.56 | 2.78 | 2.69 | 2.57 | 3.00 | 85.7 |
| p-p’-DDT | 200 | 2.45 | 2.53 | 2.52 | 2.57 | 2.87 | 2.77 | 2.62 | 3.00 | 87.3 |
| 甲氧  滴滴涕 | 200 | 2.58 | 2.55 | 2.67 | 2.75 | 2.78 | 2.81 | 2.69 | 3.00 | 89.7 |

**表5-31 地表水样加标中浓度准确度测定结果**

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| **化合物** | **取样体积(mL)** | **测定值(μg/L)** | | | | | | **平均值**  **(μg/L)** | **加标量(μg/L)** | **加标回收率(%)** |
| **1** | **2** | **3** | **4** | **5** | **6** |
| α-六六六 | 200 | 43.99 | 50.65 | 43.84 | 52.04 | 42.62 | 43.69 | 46.14 | 55.00 | 83.9 |
| 六氯苯 | 200 | 46.11 | 52.86 | 46.07 | 54.15 | 44.82 | 45.95 | 48.33 | 55.00 | 87.9 |
| β-六六六 | 200 | 44.44 | 51.28 | 44.34 | 53.69 | 43.14 | 44.38 | 46.88 | 55.00 | 85.2 |
| γ-六六六 | 200 | 44.30 | 51.07 | 44.16 | 52.53 | 43.05 | 44.12 | 46.54 | 55.00 | 84.6 |
| 七氯 | 200 | 44.79 | 51.39 | 44.61 | 52.98 | 43.32 | 44.68 | 46.96 | 55.00 | 85.4 |
| 艾氏剂 | 200 | 44.98 | 54.12 | 50.37 | 52.68 | 41.97 | 45.44 | 48.26 | 55.00 | 87.7 |
| 环氧七氯 | 200 | 44.01 | 52.45 | 45.58 | 53.79 | 44.16 | 45.30 | 47.55 | 55.00 | 86.4 |
| 硫丹-Ⅰ | 200 | 45.75 | 51.94 | 45.20 | 53.28 | 43.93 | 45.07 | 47.53 | 55.00 | 86.4 |
| p-p’-DDE | 200 | 45.94 | 52.28 | 45.46 | 53.56 | 44.11 | 45.18 | 47.76 | 55.00 | 86.8 |
| 狄试剂 | 200 | 45.86 | 52.31 | 45.41 | 53.52 | 44.19 | 45.22 | 47.75 | 55.00 | 86.8 |
| 异狄试剂 | 200 | 45.13 | 51.88 | 44.84 | 53.72 | 43.40 | 44.32 | 47.22 | 55.00 | 85.8 |
| 硫丹-Ⅱ | 200 | 45.94 | 52.46 | 45.42 | 53.80 | 44.10 | 45.20 | 47.82 | 55.00 | 86.9 |
| p-p’-DDD | 200 | 45.69 | 52.34 | 45.42 | 53.74 | 44.10 | 45.18 | 47.74 | 55.00 | 86.8 |
| o-p’-DDT | 200 | 45.50 | 51.90 | 44.99 | 53.43 | 43.62 | 44.76 | 47.37 | 55.00 | 86.8 |
| p-p’-DDT | 200 | 45.99 | 51.35 | 44.38 | 52.86 | 42.97 | 44.28 | 46.97 | 55.00 | 85.1 |
| 甲氧  滴滴涕 | 200 | 44.38 | 50.43 | 43.50 | 52.20 | 41.98 | 44.38 | 46.15 | 55.00 | 83.9 |

**表5-32 地表水样加标高浓度准确度测定结果**

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| **化合物** | **取样体积(mL)** | **测定值(μg/L)** | | | | | | **平均值**  **(μg/L)** | **加标量(μg/L)** | **加标回收率(%)** |
| **1** | **2** | **3** | **4** | **5** | **6** |
| α-六六六 | 200 | 62.44 | 58.55 | 68.39 | 63.35 | 62.50 | 65.71 | 63.49 | 70.00 | 90.7 |
| 六氯苯 | 200 | 64.25 | 60.53 | 69.95 | 65.09 | 64.24 | 67.39 | 65.24 | 70.00 | 93.2 |
| β-六六六 | 200 | 62.49 | 58.90 | 68.59 | 63.60 | 62.62 | 66.75 | 63.82 | 70.00 | 91.2 |
| γ-六六六 | 200 | 62.34 | 58.70 | 68.43 | 63.45 | 62.52 | 65.65 | 63.51 | 70.00 | 90.7 |
| 七氯 | 200 | 62.29 | 58.77 | 68.41 | 63.46 | 62.55 | 65.48 | 63.49 | 70.00 | 90.7 |
| 艾氏剂 | 200 | 61.21 | 57.83 | 67.26 | 42.46 | 61.51 | 64.49 | 59.13 | 70.00 | 84.5 |
| 环氧七氯 | 200 | 63.21 | 59.97 | 69.19 | 64.51 | 63.57 | 66.50 | 64.49 | 70.00 | 92.1 |
| 硫丹-Ⅰ | 200 | 63.45 | 59.37 | 69.00 | 64.14 | 63.40 | 65.90 | 64.21 | 70.00 | 91.7 |
| p-p’-DDE | 200 | 63.04 | 59.49 | 69.26 | 64.25 | 63.15 | 66.17 | 64.23 | 70.00 | 91.8 |
| 狄试剂 | 200 | 62.91 | 59.52 | 69.07 | 64.15 | 63.14 | 66.20 | 64.17 | 70.00 | 91.7 |
| 异狄试剂 | 200 | 58.15 | 55.13 | 62.78 | 59.60 | 57.62 | 61.34 | 59.10 | 70.00 | 84.5 |
| 硫丹-Ⅱ | 200 | 62.94 | 59.33 | 68.86 | 64.11 | 62.78 | 66.01 | 64.01 | 70.00 | 87.2 |
| p-p’-DDD | 200 | 63.20 | 59.66 | 69.38 | 64.39 | 63.13 | 66.32 | 64.35 | 70.00 | 91.9 |
| o-p’-DDT | 200 | 62.12 | 58.62 | 68.30 | 63.33 | 62.06 | 65.23 | 63.28 | 70.00 | 90.4 |
| p-p’-DDT | 200 | 61.00 | 57.65 | 67.29 | 62.52 | 61.17 | 64.13 | 62.30 | 70.00 | 89.0 |
| 甲氧  滴滴涕 | 200 | 59.09 | 55.90 | 65.13 | 60.93 | 59.63 | 62.17 | 60.47 | 70.00 | 86.4 |

**表5-33 地下水样加标低浓度准确度测定结果**

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| **化合物** | **取样体积(mL)** | **测定值(μg/L)** | | | | | | **平均值**  **(μg/L)** | **加标量(μg/L)** | **加标回收率(%)** |
| **1** | **2** | **3** | **4** | **5** | **6** |
| α-六六六 | 200 | 2.54 | 2.51 | 2.59 | 2.62 | 2.56 | 2.40 | 2.54 | 3.00 | 84.7 |
| 六氯苯 | 200 | 2.37 | 2.27 | 2.36 | 2.06 | 2.40 | 2.21 | 2.28 | 3.00 | 76.0 |
| β-六六六 | 200 | 2.38 | 2.33 | 2.54 | 2.11 | 2.55 | 2.29 | 2.37 | 3.00 | 79.0 |
| γ-六六六 | 200 | 2.51 | 2.43 | 2.56 | 2.22 | 2.63 | 2.38 | 2.46 | 3.00 | 82.0 |
| 七氯 | 200 | 2.42 | 2.42 | 2.36 | 2.94 | 2.29 | 2.27 | 2.45 | 3.00 | 81.7 |
| 艾氏剂 | 200 | 2.50 | 2.52 | 2.74 | 2.34 | 2.78 | 2.38 | 2.54 | 3.00 | 84.7 |
| 环氧七氯 | 200 | 2.47 | 2.33 | 2.46 | 2.13 | 2.54 | 2.27 | 2.37 | 3.00 | 79.0 |
| 硫丹-Ⅰ | 200 | 2.45 | 2.33 | 2.42 | 2.09 | 2.48 | 2.24 | 2.34 | 3.00 | 78.0 |
| p-p’-DDE | 200 | 2.42 | 2.43 | 2.47 | 2.12 | 2.61 | 2.23 | 2.38 | 3.00 | 79.3 |
| 狄试剂 | 200 | 2.42 | 2.46 | 2.49 | 2.13 | 2.69 | 2.29 | 2.41 | 3.00 | 80.3 |
| 异狄试剂 | 200 | 2.54 | 2.44 | 2.59 | 2.21 | 2.57 | 2.33 | 2.45 | 3.00 | 81.7 |
| 硫丹-Ⅱ | 200 | 2.44 | 2.34 | 2.39 | 2.13 | 2.57 | 2.28 | 2.36 | 3.00 | 78.7 |
| p-p’-DDD | 200 | 2.44 | 2.32 | 2.41 | 2.22 | 2.49 | 2.25 | 2.36 | 3.00 | 78.7 |
| o-p’-DDT | 200 | 2.44 | 2.32 | 2.45 | 2.19 | 2.49 | 2.27 | 2.36 | 3.00 | 78.7 |
| p-p’-DDT | 200 | 2.49 | 2.39 | 2.65 | 2.26 | 2.58 | 2.51 | 2.48 | 3.00 | 82.7 |
| 甲氧  滴滴涕 | 200 | 2.58 | 2.32 | 2.47 | 2.32 | 2.56 | 2.31 | 2.43 | 3.00 | 81.0 |

**表5-34 地下水样加标中浓度准确度测定结果**

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| **化合物** | **取样体积(mL)** | **测定值(μg/L)** | | | | | | **平均值**  **(μg/L)** | **加标量(μg/L)** | **加标回收率(%)** |
| **1** | **2** | **3** | **4** | **5** | **6** |
| α-六六六 | 200 | 44.38 | 44.10 | 43.82 | 43.84 | 45.46 | 44.50 | 44.35 | 50.00 | 88.7 |
| 六氯苯 | 200 | 46.62 | 46.32 | 46.00 | 46.10 | 47.77 | 46.70 | 46.59 | 50.00 | 93.2 |
| β-六六六 | 200 | 44.76 | 44.46 | 44.09 | 44.23 | 45.70 | 44.87 | 44.68 | 50.00 | 89.4 |
| γ-六六六 | 200 | 44.61 | 44.35 | 43.99 | 44.13 | 45.72 | 45.26 | 44.68 | 50.00 | 89.4 |
| 七氯 | 200 | 44.57 | 44.16 | 43.92 | 44.02 | 45.47 | 44.64 | 44.53 | 50.00 | 89.1 |
| 艾氏剂 | 200 | 45.56 | 45.23 | 45.06 | 45.00 | 46.39 | 45.59 | 45.45 | 50.00 | 90.9 |
| 环氧七氯 | 200 | 46.01 | 46.00 | 45.47 | 45.92 | 46.40 | 45.65 | 45.91 | 50.00 | 91.8 |
| 硫丹-Ⅰ | 200 | 45.14 | 44.89 | 44.90 | 44.97 | 46.71 | 45.55 | 45.36 | 50.00 | 91.1 |
| p-p’-DDE | 200 | 44.95 | 44.73 | 44.41 | 44.57 | 45.90 | 45.18 | 44.96 | 50.00 | 89.9 |
| 狄试剂 | 200 | 45.06 | 44.90 | 44.51 | 44.73 | 46.18 | 45.37 | 45.12 | 50.00 | 90.2 |
| 异狄试剂 | 200 | 43.75 | 43.44 | 43.32 | 43.35 | 44.91 | 44.27 | 43.84 | 50.00 | 87.7 |
| 硫丹-Ⅱ | 200 | 45.18 | 44.85 | 44.57 | 44.74 | 45.97 | 45.45 | 45.13 | 50.00 | 90.3 |
| p-p’-DDD | 200 | 45.01 | 44.67 | 44.46 | 44.42 | 45.98 | 45.25 | 44.97 | 50.00 | 89.9 |
| o-p’-DDT | 200 | 44.36 | 44.16 | 44.95 | 43.98 | 45.27 | 44.82 | 44.59 | 50.00 | 89.2 |
| p-p’-DDT | 200 | 43.63 | 43.46 | 43.11 | 43.29 | 44.62 | 44.04 | 43.69 | 50.00 | 87.4 |
| 甲氧  滴滴涕 | 200 | 42.54 | 42.52 | 42.26 | 42.29 | 43.71 | 42.95 | 42.71 | 50.00 | 85.4 |

**表5-35 高浓度加标地下水样准确度测定结果**

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| **化合物** | **取样体积(mL)** | **测定值(μg/L)** | | | | | | **平均值**  **(μg/L)** | **加标量(μg/L)** | **加标回收率(%)** |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| α-六六六 | 200 | 73.04 | 74.03 | 75.82 | 74.04 | 72.37 | 75.73 | 74.17 | 80.00 | 92.7 |
| 六氯苯 | 200 | 73.90 | 74.86 | 76.44 | 75.20 | 73.57 | 76.56 | 75.01 | 80.00 | 93.8 |
| β-六六六 | 200 | 73.51 | 74.47 | 76.36 | 74.63 | 72.97 | 76.46 | 74.73 | 80.00 | 93.4 |
| γ-六六六 | 200 | 73.22 | 74.18 | 76.23 | 74.33 | 72.47 | 75.97 | 74.40 | 80.00 | 93.0 |
| 七氯 | 200 | 72.91 | 75.20 | 76.47 | 73.18 | 73.51 | 76.28 | 74.59 | 80.00 | 93.2 |
| 艾氏剂 | 200 | 73.89 | 76.10 | 77.16 | 74.85 | 73.00 | 76.86 | 75.31 | 80.00 | 94.1 |
| 环氧七氯 | 200 | 73.91 | 75.43 | 77.25 | 75.42 | 73.37 | 77.12 | 75.42 | 80.00 | 94.3 |
| 硫丹-Ⅰ | 200 | 73.62 | 74.54 | 76.63 | 75.40 | 72.71 | 77.31 | 75.04 | 80.00 | 93.8 |
| p-p’-DDE | 200 | 74.39 | 75.47 | 77.63 | 75.81 | 73.87 | 77.40 | 75.76 | 80.00 | 94.7 |
| 狄试剂 | 200 | 73.94 | 75.38 | 77.55 | 75.76 | 73.38 | 76.77 | 75.43 | 80.00 | 94.3 |
| 异狄试剂 | 200 | 71.11 | 71.62 | 74.19 | 71.04 | 69.88 | 73.17 | 71.83. | 80.00 | 95.8 |
| 硫丹-Ⅱ | 200 | 74.24 | 75.07 | 77.53 | 75.18 | 73.54 | 77.67 | 75.54 | 80.00 | 94.3 |
| p-p’-DDD | 200 | 74.62 | 75.57 | 77.64 | 75.57 | 73.91 | 77.43 | 75.79 | 80.00 | 94.7 |
| o-p’-DDT | 200 | 73.99 | 74.64 | 76.83 | 74.71 | 72.71 | 76.46 | 74.89 | 80.00 | 93.6 |
| p-p’-DDT | 200 | 73.54 | 74.53 | 76.08 | 74.71 | 72.22 | 75.92 | 74.50 | 80.00 | 93.1 |
| 甲氧  滴滴涕 | 200 | 73.45 | 74.08 | 75.62 | 73.85 | 72.13 | 75.60 | 74.12 | 80.00 | 92.6 |

**表5-36 生活饮用水样加标低浓度准确度测定结果**

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| **化合物** | **取样体积(mL)** | **测定值(μg/L)** | | | | | | **平均值**  **(μg/L)** | **加标量(μg/L)** | **加标回收率(%)** |
| **1** | **2** | **3** | **4** | **5** | **6** |
| α-六六六 | 200 | 2.41 | 2.76 | 2.91 | 2.77 | 2.68 | 2.85 | 2.73 | 3.00 | 91.0 |
| 六氯苯 | 200 | 2.28 | 2.72 | 2.83 | 2.72 | 2.55 | 2.79 | 2.65 | 3.00 | 88.3 |
| β-六六六 | 200 | 2.25 | 2.62 | 2.76 | 2.67 | 2.67 | 2.73 | 2.62 | 3.00 | 87.3 |
| γ-六六六 | 200 | 2.34 | 2.74 | 2.90 | 2.75 | 2.64 | 2.81 | 2.70 | 3.00 | 90.0 |
| 七氯 | 200 | 2.38 | 3.05 | 2.57 | 3.37 | 3.71 | 2.84 | 2.99 | 3.00 | 99.7 |
| 艾氏剂 | 200 | 2.59 | 2.97 | 3.02 | 2.88 | 2.93 | 2.93 | 2.89 | 3.00 | 96.3 |
| 环氧七氯 | 200 | 2.30 | 2.72 | 2.86 | 2.65 | 2.60 | 2.74 | 2.65 | 3.00 | 88.3 |
| 硫丹-Ⅰ | 200 | 2.24 | 2.63 | 2.87 | 2.75 | 2.52 | 2.79 | 2.63 | 3.00 | 87.7 |
| p-p’-DDE | 200 | 2.23 | 2.73 | 2.86 | 2.71 | 2.58 | 2.81 | 2.65 | 3.00 | 88.3 |
| 狄试剂 | 200 | 2.24 | 2.80 | 2.87 | 2.74 | 2.59 | 2.71 | 2.66 | 3.00 | 88.7 |
| 异狄试剂 | 200 | 2.39 | 2.75 | 3.07 | 2.73 | 2.75 | 2.83 | 2.75 | 3.00 | 91.7 |
| 硫丹-Ⅱ | 200 | 2.22 | 2.65 | 2.82 | 2.60 | 2.58 | 2.75 | 2.60 | 3.00 | 86.7 |
| p-p’-DDD | 200 | 2.23 | 2.62 | 2.85 | 2.66 | 2.63 | 2.76 | 2.63 | 3.00 | 87.6 |
| o-p’-DDT | 200 | 2.36 | 2.68 | 2.86 | 2.71 | 2.69 | 2.83 | 2.68 | 3.00 | 89.3 |
| p-p’-DDT | 200 | 2.30 | 2.74 | 2.84 | 2.77 | 2.79 | 2.83 | 2.71 | 3.00 | 90.3 |
| 甲氧  滴滴涕 | 200 | 2.32 | 2.79 | 2.89 | 2.72 | 2.93 | 3.13 | 2.80 | 3.00 | 93.3 |

**表5-37 生活饮用水样加标中浓度准确度测定结果**

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| **化合物** | **取样体积(mL)** | **测定值(μg/L)** | | | | | | **平均值**  **(μg/L)** | **加标量(μg/L)** | **加标回收率(%)** |
| **1** | **2** | **3** | **4** | **5** | **6** |
| α-六六六 | 200 | 47.39 | 56.00 | 53.96 | 42.91 | 47.03 | 43.29 | 48.43 | 55.00 | 88.0 |
| 六氯苯 | 200 | 49.57 | 58.10 | 55.97 | 45.11 | 49.23 | 47.49 | 50.91 | 55.00 | 92.6 |
| β-六六六 | 200 | 47.92 | 56.74 | 54.58 | 43.51 | 47.55 | 45.93 | 49.37 | 55.00 | 89.8 |
| γ-六六六 | 200 | 47.73 | 56.52 | 54.41 | 43.33 | 47.43 | 45.73 | 49.19 | 55.00 | 89.4 |
| 七氯 | 200 | 48.66 | 55.56 | 55.56 | 43.59 | 47.85 | 46.56 | 49.63 | 55.00 | 90.2 |
| 艾氏剂 | 200 | 53.53 | 54.43 | 58.96 | 42.17 | 48.35 | 50.92 | 51.39 | 55.00 | 93.4 |
| 环氧七氯 | 200 | 48.96 | 57.38 | 55.31 | 44.50 | 48.62 | 47.18 | 50.32 | 55.00 | 91.5 |
| 硫丹-Ⅰ | 200 | 48.55 | 57.50 | 55.07 | 44.19 | 48.30 | 46.74 | 50.06 | 55.00 | 91.0 |
| p-p’-DDE | 200 | 48.83 | 57.43 | 55.30 | 44.35 | 48.49 | 47.05 | 50.24 | 55.00 | 93.2 |
| 狄试剂 | 200 | 48.77 | 57.52 | 55.35 | 44.32 | 48.72 | 46.97 | 50.28 | 55.00 | 91.4 |
| 异狄试剂 | 200 | 48.08 | 56.38 | 55.13 | 43.82 | 47.74 | 46.79 | 49.66 | 55.00 | 90.3 |
| 硫丹-Ⅱ | 200 | 48.90 | 57.50 | 55.63 | 44.29 | 48.77 | 47.24 | 50.39 | 55.00 | 91.6 |
| p-p’-DDD | 200 | 48.95 | 57.74 | 55.68 | 44.46 | 48.67 | 47.21 | 50.45 | 55.00 | 91.7 |
| o-p’-DDT | 200 | 48.40 | 57.03 | 22.22 | 43.89 | 48.06 | 46.74 | 44.39 | 55.00 | 80.7 |
| p-p’-DDT | 200 | 47.95 | 56.32 | 54.91 | 43.18 | 48.52 | 46.19 | 49.51 | 55.00 | 90.0 |
| 甲氧  滴滴涕 | 200 | 47.27 | 55.60 | 54.60 | 42.36 | 46.62 | 45.50 | 48.66 | 55.00 | 88.4 |

**表5-38 生活饮用水样加标高浓度准确度测定结果**

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| **化合物** | **取样体积(mL)** | **测定值(μg/L)** | | | | | | **平均值**  **(μg/L)** | **加标量(μg/L)** | **加标回收率(%)** |
| **1** | **2** | **3** | **4** | **5** | **6** |
| α-六六六 | 200 | 73.51 | 65.72 | 73.32 | 73.85 | 80.92 | 78.72 | 73.34 | 80.00 | 91.7 |
| 六氯苯 | 200 | 74.51 | 67.01 | 74.31 | 74.92 | 81.31 | 79.38 | 75.24 | 80.00 | 94.0 |
| β-六六六 | 200 | 73.93 | 66.79 | 74.13 | 74.34 | 81.45 | 79.08 | 74.95 | 80.00 | 93.7 |
| γ-六六六 | 200 | 73.57 | 65.95 | 73.70 | 74.13 | 81.02 | 79.05 | 74.57 | 80.00 | 94.5 |
| 七氯 | 200 | 74.07 | 66.39 | 74.40 | 75.71 | 81.05 | 79.30 | 75.13 | 80.00 | 91.4 |
| 艾氏剂 | 200 | 73.50 | 66.87 | 74.39 | 74.37 | 80.90 | 78.94 | 74.83 | 80.00 | 93.5 |
| 环氧七氯 | 200 | 74.49 | 67.97 | 74.85 | 75.08 | 81.70 | 79.76 | 75.64 | 80.00 | 99.6 |
| 硫丹-Ⅰ | 200 | 73.71 | 66.85 | 74.83 | 74.71 | 82.51 | 80.00 | 75.44 | 80.00 | 94.3 |
| p-p’-DDE | 200 | 74.79 | 67.88 | 75.25 | 75.61 | 82.37 | 80.08 | 76.00 | 80.00 | 95.0 |
| 狄试剂 | 200 | 74.53 | 67.38 | 74.70 | 75.24 | 81.64 | 78.94 | 75.41 | 80.00 | 94.3 |
| 异狄试剂 | 200 | 72.24 | 64.52 | 72.55 | 72.85 | 79.39 | 77.5 | 73.18 | 80.00 | 91.5 |
| 硫丹-Ⅱ | 200 | 74.34 | 67.41 | 74.86 | 75.54 | 81.92 | 79.61 | 75.61 | 80.00 | 95.6 |
| p-p’-DDD | 200 | 74.70 | 67.60 | 75.24 | 75.82 | 82.25 | 80.02 | 75.94 | 80.00 | 94.9 |
| o-p’-DDT | 200 | 73.86 | 66.90 | 74.50 | 75.24 | 81.65 | 79.25 | 75.23 | 80.00 | 94.0 |
| p-p’-DDT | 200 | 74.21 | 44.33 | 74.61 | 75.50 | 81.86 | 79.13 | 71.61 | 80.00 | 89.5 |
| 甲氧  滴滴涕 | 200 | 74.52 | 65.89 | 74.98 | 76.52 | 81.72 | 79.81 | 75.57 | 80.00 | 94.5 |

## 质量保证与质量控制

### 空白试验

每批样品至少做一个空白试验，用实验用水代替样品，按样品测定相同的步骤分析。空白中目标化合物的浓度应低于方法检出限。

### 平行样测定

每批样品应至少测定10%的平行双样。样品数量少于10个，应至少测定一个平行双样，测定结果相对偏差在20%（依据《生活饮用水标准检验方法 水质分析质量控制》和地表水、地下水、生活饮用水标准限值）。

### 校准曲线

每个工作日应进行校准曲线测定，16个组分相关系数均应≥0.99，否则应重新绘制校准曲线。

### 工作曲线核查

每20个样品或每批次样品（少于20个样品）应测定一个校准曲线中间浓度点标准溶液，测定结果与曲线该点浓度的相对误差应≤15%，否则，应建立新的校准曲线。

### 基体加标

每20个样品或每批次样品（少于20个样品）应进行一个基体加标样的分析。每一种加标化合物的回收率按公式（2）计算：

（2）

式中：

A—样品检出浓度，单位为毫克每升（µg/L）；

B—样品背景浓度，单位为毫克每升（µg/L）；

C—加标浓度，单位为毫克每升（µg/L）；

控制加标回收率在70%～130%。

# 方法验证

## 方法验证方案

### 验证单位及验证人员情况

有三家单位参加了方法验证工作，分别是陕西省阔成检测服务有限公司、。具体参与方法验证的实验室、验证人员基本情况见表6-1。

**表6-1 参与方法验证的实验室、验证人员基本情况**

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| **验证单位** | **姓名** | **性别** | **年龄** | **职务或职称** | **所学专业** | **从事相关分析年限** |
| 陕西省  阔成检测服务有限公司 | 王恺 | 男 | 30 | 检验员 | 化学 | 6年 |
| 江苏  佳信检测技术有限公司 | 代朋 | 男 | 33 | 助理工程师 | 化学  工程与工艺 | 10年 |
| 西安国联质量  检测技术股份有限公司 | 何孟孟 | 女 | 26 | 检验员 | 应用化学 | 5年 |

### 方法验证方案

按照《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》（HJ 168-2010）的要求，组织了三家实验室进行验证，编制方法验证报告，确定样品类型、含量水平、分析人员、分析设备、分析时间等。验证单位按要求完成方法验证。

实际样品和实际加标样品测定：标准编制组提供16种有机氯标准液，取地表水（黑河金盆水库）、地下水（临潼第一水厂汇流井）和生活饮用水（西安市某小区，排水口）三种实际环境水样，本实验室和3家实验室配制成加标浓度为180μg/L的加标样品，按照方法操作步骤全过程测定：

1、标准曲线绘制，16个组分相关系数均应≥0.99。

2、加标样品分析测定。

## 方法验证过程

首先，通过筛选确定方法验证单位。按照验证方案准备实验用品，与验证单位商定验证时间。在方法验证前，要求参加验证的人员熟悉和掌握方法原理、操作步骤、分析流程和数据处理过程。方法验证过程中使用的试剂和材料、仪器和设备、分析步骤等符合方法相关要求。最后，标准编制组对所有验证数据进行汇总，形成《方法验证报告》。

## 方法验证结论

按照《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》（HJ 168-2010）的要求，三家实验室测定的结果表明该方法性能满足要求。

# 参考文献

[1] 中华人民共和国卫生部.生活饮用水标准检验方法 有机物指标GB/T 5750.8-2006[S]. 北京: 中国标准出版社，2006.

[2] 国家环境保护总局．地表水环境质量标准GB3838-2002[S].北京: 中国环境科学出版社，2002．

[3] 王若苹.饮用水源地的有机氯农药测定[J].中国环境监测，2007，23（5）：31-34.

[4] 国家环境保护总局.水和废水监测分析方法(第四版)[M].北京:中国环境科学出版社, 2002.

[5] 国家环境保护总局．水质六六六、滴滴涕的测定气相色谱法GB 7492-87［S］．北京: 中国标准出版社，1987．

[6] 中华人民共和国水利部．气相色谱法测定水中有机氯农药和多氯联苯类化合物 SL497-2010［S］.中国水利水电出版社，2010.

[7] 张瑞峰等.测定水中六六六、滴滴涕前处理方法研究[J].内蒙古水利，2018，7：16-17.

[8] 胡庆琼.水质六六六、滴滴涕的测定气相色谱法方法验证报告[J].化学工程与装备，2017，10：239-242.

[9] 张瑞峰等.测定水中六六六、滴滴涕前处理方法研究[J].内蒙古水利，2018，7：16-17.

[10]马兴华等.气相色谱法测定水中六六六和滴滴涕[J].河南科学，2014，32（3）：352-354.

[11]魏连通等.气相色谱法测定水中八种有机氯农药[J].化学科学，2018，20（6）：46-48.

[12]黎海珊等.气相色谱法测定水中八种有机氯农药[J].化学科学，2018，20（6）：46-48.

[13]高雪等.生活用水中六六六和滴滴涕的残留[J].食品安全质量检测科学，2015，6（3）：987-989.

附件：

方法验证报告

方法名称：水质 16种有机氯农药的测定 气相色谱法

项目主编单位： 西安市水环境监测中心

验证单位：陕西阔成检测服务有限公司、江苏佳信检测技术有限公司、西安国联质量检测技术股份有限公司

项目负责人及职称： 习 羽 高级工程师

通讯地址： 西安市航天中路129号兴水苑小区

电话： 029-81566450

报告编写人及职称： 习 羽 高级工程师

报告日期：2019年9月27日

本方法的3家验证实验室依次为：1、陕西阔成检测服务有限公司；2、江苏佳信检测技术有限公司；3、西安国联质量检测技术股份有限公司。编制组对《水质 16种有机氯农药的测定 气相色谱法》进行方法验证的结果进行汇总及分析，得出验证结论，形成《方法验证报告》。

# 1 原始测试数据

1.1实验室基本情况

**附表1-1参与方法验证的实验室、验证人员基本情况**

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| **验证单位** | **姓名** | **性别** | **年龄** | **职务或职称** | **所学专业** | **从事相关分析年限** |
| 陕西省  阔成检测服务有限公司 | 王恺 | 男 | 30 | 检验员 | 化学 | 6年 |
| 江苏  佳信检测技术有限公司 | 代朋 | 男 | 33 | 助理工程师 | 化学  工程与工艺 | 10年 |
| 西安国联质量  检测技术股份有限公司 | 何孟孟 | 女 | 26 | 检验员 | 应用化学 | 5年 |

**附表1-2 使用仪器情况登记表**

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| **验证单位** | **仪器名称** | **规格型号** | **性能状况** |
| 陕西省  阔成检测服务有限公司 | 气相色谱仪 | Agilent 8860 | 良好 |
| 江苏  佳信检测技术有限公司 | 气相色谱仪 | 岛津 2014 | 检定 |
| 西安国联质量  检测技术股份有限公司 | 气相色谱仪 | Agilent 7890B | 检定 |

**附表1-3 使用试剂及溶剂登记表**

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| **验证单位** | **名称** | **厂家、规格** | **纯化处理方法** | **备注** |
| 陕西省阔成检测服务有限公司 | 环己烷 | 天津赛孚瑞科技有限公司，4L | 无 |  |
| 陕西省阔成检测服务有限公司 | 无水硫酸钠 | 杭州萧山化学试剂厂 分析纯 | 400℃烘烤4h |  |
| 江苏佳信检测技术有限公司 | 环己烷 | TEDIA,农残级 | 无 |  |
| 江苏佳信检测技术有限公司 | 无水硫酸钠 | 国药 500g | 400℃烘烤4h |  |
| 西安国联质量  检测技术股份有限公司 | 环己烷 | TEDIA,农残级 | 无 |  |
| 西安国联质量  检测技术股份有限公司 | 无水硫酸钠 | 杭州萧山化学试剂厂 分析纯 | 400℃烘烤4h |  |

1.2 方法验证数据

编制组采集了地表水（黑河金盆水库）、地下水（临潼第一水厂汇流井）和生活饮用水（西安市某小区，排水口）三种实际环境水样，3家实验室按照样品分析全过程进行前处理和测定，三个水样检测值均小于检出限。

对三种实际环境水样进行校准曲线范围内中间浓度值加标，3家实验室和本实验室绘制标准曲线，对三种水体基质加标水样进行测试，编制组对数据汇总，见附表1-5～1-20。其中，相对偏差为3家验证实验室和本实验室数据的相对标准偏差。

**附表1-5 α-六六六测试数据表**

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| **实验室** | **基体** | **加标量（μg/L）** | **测定值（μg/L）** | **回收率（%）** | **相对偏差（%）** |
| 1号 | 地表水 | 170.00 | 151.84 | 89.3 | 5.77 |
| 2号 | 170.00 | 134.22 | 79.0 | 6.69 |
| 3号 | 170.00 | 157.00 | 92.4 | 9.42 |
| 本实验室 | 170.00 | 143.68 | 84.5 | / |
| 1号 | 地下水 | 170.00 | 152.91 | 89.9 | 5.66 |
| 2号 | 170.00 | 139.15 | 81.8 | 4.07 |
| 3号 | 170.00 | 125.00 | 73.5 | 14.1 |
| 本实验室 | 170.00 | 144.91 | 85.2 | / |
| 1号 | 生活  饮用水 | 170.00 | 165.70 | 97.5 | 4.74 |
| 2号 | 170.00 | 135.96 | 80.0 | 12.8 |
| 3号 | 170.00 | 154.00 | 90.6 | 3.53 |
| 本实验室 | 170.00 | 159.00 | 93.5 | / |

**附表1-6 六氯苯测试数据表**

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| **实验室** | **基体** | **加标量（μg/L）** | **测定值（μg/L）** | **回收率（%）** | **相对偏差（%）** |
| 1号 | 地表水 | 170.00 | 144.45 | 85.0 | 0.21 |
| 2号 | 170.00 | 142.17 | 83.6 | 1.82 |
| 3号 | 170.00 | 173.00 | 101.8 | 20.0 |
| 本实验室 | 170.00 | 144.75 | 85.1 | / |
| 1号 | 地下水 | 170.00 | 144.36 | 84.9 | 1.15 |
| 2号 | 170.00 | 137.91 | 81.1 | 5.71 |
| 3号 | 170.00 | 175.00 | 102.9 | 20.5 |
| 本实验室 | 170.00 | 145.99 | 85.9 | / |
| 1号 | 生活  饮用水 | 170.00 | 154.65 | 91.0 | 7.19 |
| 2号 | 170.00 | 140.82 | 82.8 | 17.0 |
| 3号 | 170.00 | 162.00 | 95.3 | 1.99 |
| 本实验室 | 170.00 | 164.82 | 97.0 | / |

**附表1-7 β-六六六测试数据表**

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| **实验室** | **基体** | **加标量（μg/L）** | **测定值（μg/L）** | **回收率（%）** | **相对偏差（%）** |
| 1号 | 地表水 | 170.00 | 153.79 | 90.5 | 3.10 |
| 2号 | 170.00 | 143.10 | 84.2 | 4.46 |
| 3号 | 170.00 | 151.00 | 88.8 | 1.21 |
| 本实验室 | 170.00 | 149.41 | 87.9 | / |
| 1号 | 地下水 | 170.00 | 154.40 | 90.8 | 3.14 |
| 2号 | 170.00 | 144.88 | 85.2 | 3.59 |
| 3号 | 170.00 | 149.00 | 87.6 | 0.68 |
| 本实验室 | 170.00 | 149.96 | 88.2 | / |
| 1号 | 生活  饮用水 | 170.00 | 166.26 | 97.8 | 0.72 |
| 2号 | 170.00 | 141.93 | 83.5 | 16.5 |
| 3号 | 170.00 | 153.00 | 90.0 | 8.65 |
| 本实验室 | 170.00 | 165.23 | 97.2 | / |

**附表1-8 γ-六六六测试数据表**

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| **实验室** | **基体** | **加标量（μg/L）** | **测定值（μg/L）** | **回收率（%）** | **相对偏差（%）** |
| 1号 | 地表水 | 170.00 | 154.95 | 91.1 | 6.94 |
| 2号 | 170.00 | 139.74 | 82.2 | 3.82 |
| 3号 | 170.00 | 155.00 | 91.2 | 6.97 |
| 本实验室 | 170.00 | 145.14 | 85.4 | / |
| 1号 | 地下水 | 170.00 | 156.60 | 92.1 | 7.47 |
| 2号 | 170.00 | 142.73 | 84.0 | 2.34 |
| 3号 | 170.00 | 153.00 | 90.0 | 4.92 |
| 本实验室 | 170.00 | 146.04 | 85.9 | / |
| 1号 | 生活  饮用水 | 170.00 | 169.90 | 99.9 | 6.72 |
| 2号 | 170.00 | 137.67 | 81.0 | 16.1 |
| 3号 | 170.00 | 153.00 | 90.0 | 5.23 |
| 本实验室 | 170.00 | 160.39 | 94.3 | / |

**附表1-9 七氯测试数据表**

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| **实验室** | **基体** | **加标量（μg/L）** | **测定值（μg/L）** | **回收率（%）** | **相对偏差（%）** |
| 1号 | 地表水 | 170.00 | 155.34 | 91.4 | 4.27 |
| 2号 | 170.00 | 146.47 | 86.2 | 2.00 |
| 3号 | 170.00 | 164.00 | 96.5 | 10.4 |
| 本实验室 | 170.00 | 149.30 | 87.8 | / |
| 1号 | 地下水 | 170.00 | 155.41 | 91.4 | 4.32 |
| 2号 | 170.00 | 138.03 | 81.2 | 7.97 |
| 3号 | 170.00 | 163.00 | 95.9 | 6.69 |
| 本实验室 | 170.00 | 149.30 | 87.8 | / |
| 1号 | 生活  饮用水 | 170.00 | 167.30 | 98.4 | 0.95 |
| 2号 | 170.00 | 142.04 | 83.6 | 16.9 |
| 3号 | 170.00 | 157.00 | 92.4 | 6.33 |
| 本实验室 | 170.00 | 165.95 | 97.6 | / |

**附表1-10 艾氏剂测试数据表**

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| **实验室** | **基体** | **加标量（μg/L）** | **测定值（μg/L）** | **回收率（%）** | **相对偏差（%）** |
| 1号 | 地表水 | 170.00 | 156.18 | 91.9 | 8.72 |
| 2号 | 170.00 | 139.67 | 82.2 | 2.96 |
| 3号 | 170.00 | 167.00 | 98.2 | 16.4 |
| 本实验室 | 170.00 | 143.85 | 84.6 | / |
| 1号 | 地下水 | 170.00 | 157.66 | 92.7 | 9.13 |
| 2号 | 170.00 | 139.42 | 82.0 | 3.77 |
| 3号 | 170.00 | 169.00 | 99.4 | 17.2 |
| 本实验室 | 170.00 | 144.75 | 85.1 | / |
| 1号 | 生活  饮用水 | 170.00 | 171.27 | 100.7 | 6.26 |
| 2号 | 170.00 | 142.85 | 84.0 | 13.8 |
| 3号 | 170.00 | 159.00 | 93.5 | 2.41 |
| 本实验室 | 170.00 | 162.41 | 95.5 | / |

**附表1-11 环氧七氯测试数据表**

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| **实验室** | **基体** | **加标量（μg/L）** | **测定值（μg/L）** | **回收率（%）** | **相对偏差（%）** |
| 1号 | 地表水 | 170.00 | 154.37 | 90.8 | 5.40 |
| 2号 | 170.00 | 144.91 | 85.2 | 1.29 |
| 3号 | 170.00 | 156.00 | 91.8 | 6.65 |
| 本实验室 | 170.00 | 146.74 | 86.3 | / |
| 1号 | 地下水 | 170.00 | 168.75 | 99.3 | 15.1 |
| 2号 | 170.00 | 144.61 | 85.1 | 2.09 |
| 3号 | 170.00 | 163.00 | 95.9 | 10.9 |
| 本实验室 | 170.00 | 147.57 | 86.8 | / |
| 1号 | 生活  饮用水 | 170.00 | 165.70 | 97.5 | 0.91 |
| 2号 | 170.00 | 142.58 | 83.9 | 15.4 |
| 3号 | 170.00 | 153.00 | 90.0 | 8.09 |
| 本实验室 | 170.00 | 164.41 | 96.7 | / |

**附表1-12 硫丹-Ⅰ测试数据表**

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| **实验室** | **基体** | **加标量（μg/L）** | **测定值（μg/L）** | **回收率（%）** | **相对偏差（%）** |
| 1号 | 地表水 | 170.00 | 152.05 | 89.4 | 2.21 |
| 2号 | 170.00 | 135.19 | 79.5 | 9.71 |
| 3号 | 170.00 | 152.00 | 89.4 | 2.18 |
| 本实验室 | 170.00 | 148.92 | 87.6 | / |
| 1号 | 地下水 | 170.00 | 165.94 | 97.6 | 13.1 |
| 2号 | 170.00 | 142.88 | 84.0 | 3.17 |
| 3号 | 170.00 | 150.00 | 88.2 | 1.92 |
| 本实验室 | 170.00 | 147.37 | 86.7 | / |
| 1号 | 生活  饮用水 | 170.00 | 165.70 | 97.5 | 2.51 |
| 2号 | 170.00 | 138.44 | 81.4 | 16.8 |
| 3号 | 170.00 | 152.00 | 89.4 | 7.18 |
| 本实验室 | 170.00 | 162.15 | 95.4 | / |

**附表1-13 p-p’-DDE测试数据表**

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| **实验室** | **基体** | **加标量（μg/L）** | **测定值（μg/L）** | **回收率（%）** | **相对偏差（%）** |
| 1号 | 地表水 | 170.00 | 157.08 | 92.4 | 7.51 |
| 2号 | 170.00 | 142.18 | 83.6 | 3.03 |
| 3号 | 170.00 | 165.00 | 97.1 | 13.1 |
| 本实验室 | 170.00 | 146.46 | 86.2 | / |
| 1号 | 地下水 | 170.00 | 158.36 | 93.2 | 7.71 |
| 2号 | 170.00 | 138.07 | 81.2 | 6.64 |
| 3号 | 170.00 | 166.00 | 97.6 | 13.1 |
| 本实验室 | 170.00 | 147.46 | 86.7 | / |
| 1号 | 生活  饮用水 | 170.00 | 171.10 | 100.6 | 5.53 |
| 2号 | 170.00 | 135.42 | 79.7 | 19.7 |
| 3号 | 170.00 | 156.00 | 91.8 | 5.15 |
| 本实验室 | 170.00 | 163.28 | 96.0 | / |

**附表1-14 狄试剂测试数据表**

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| **实验室** | **基体** | **加标量（μg/L）** | **测定值（μg/L）** | **回收率（%）** | **相对偏差（%）** |
| 1号 | 地表水 | 170.00 | 153.61 | 90.4 | 4.14 |
| 2号 | 170.00 | 137.89 | 81.1 | 6.97 |
| 3号 | 170.00 | 165.00 | 97.1 | 12.2 |
| 本实验室 | 170.00 | 147.75 | 86.9 | / |
| 1号 | 地下水 | 170.00 | 152.86 | 89.9 | 3.07 |
| 2号 | 170.00 | 139.91 | 82.3 | 6.09 |
| 3号 | 170.00 | 160.00 | 94.1 | 8.12 |
| 本实验室 | 170.00 | 148.52 | 87.4 | / |
| 1号 | 生活  饮用水 | 170.00 | 164.46 | 96.7 | 0.77 |
| 2号 | 170.00 | 137.53 | 80.9 | 19.8 |
| 3号 | 170.00 | 156.00 | 91.8 | 6.75 |
| 本实验室 | 170.00 | 165.55 | 97.4 | / |

**附表1-15 异狄试剂测试数据表**

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| **实验室** | **基体** | **加标量（μg/L）** | **测定值（μg/L）** | **回收率（%）** | **相对偏差（%）** |
| 1号 | 地表水 | 170.00 | 154.31 | 90.8 | 4.33 |
| 2号 | 170.00 | 135.94 | 80.0 | 8.66 |
| 3号 | 170.00 | 156.00 | 91.8 | 5.52 |
| 本实验室 | 170.00 | 148.19 | 87.2 | / |
| 1号 | 地下水 | 170.00 | 154.86 | 91.1 | 4.57 |
| 2号 | 170.00 | 145.71 | 85.7 | 1.90 |
| 3号 | 170.00 | 155.00 | 91.2 | 4.67 |
| 本实验室 | 170.00 | 148.40 | 87.3 | / |
| 1号 | 生活  饮用水 | 170.00 | 167.42 | 98.5 | 1.09 |
| 2号 | 170.00 | 135.07 | 79.5 | 21.8 |
| 3号 | 170.00 | 152.00 | 89.4 | 9.81 |
| 本实验室 | 170.00 | 165.88 | 95.6 | / |

**附表1-16 硫丹-Ⅱ测试数据表**

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| **实验室** | **基体** | **加标量（μg/L）** | **测定值（μg/L）** | **回收率（%）** | **相对偏差（%）** |
| 1号 | 地表水 | 170.00 | 155.33 | 91.4 | 2.88 |
| 2号 | 170.00 | 141.36 | 83.2 | 6.99 |
| 3号 | 170.00 | 153.00 | 90.0 | 1.24 |
| 本实验室 | 170.00 | 151.25 | 89.0 | / |
| 1号 | 地下水 | 170.00 | 155.50 | 91.5 | 6.77 |
| 2号 | 170.00 | 142.70 | 83.9 | 2.28 |
| 3号 | 170.00 | 151.00 | 88.8 | 3.58 |
| 本实验室 | 170.00 | 145.93 | 85.8 | / |
| 1号 | 生活  饮用水 | 170.00 | 166.26 | 97.8 | 6.71 |
| 2号 | 170.00 | 138.04 | 81.2 | 13.2 |
| 3号 | 170.00 | 152.00 | 89.4 | 3.37 |
| 本实验室 | 170.00 | 156.77 | 92.2 | / |

**附表1-17 p-p’-DDD测试数据表**

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| **实验室** | **基体** | **加标量（μg/L）** | **测定值（μg/L）** | **回收率（%）** | **相对偏差（%）** |
| 1号 | 地表水 | 170.00 | 162.06 | 95.3 | 8.78 |
| 2号 | 170.00 | 140.13 | 82.4 | 6.72 |
| 3号 | 170.00 | 154.00 | 90.6 | 3.08 |
| 本实验室 | 170.00 | 149.64 | 88.0 | / |
| 1号 | 地下水 | 170.00 | 162.52 | 95.6 | 9.03 |
| 2号 | 170.00 | 136.61 | 80.4 | 9.29 |
| 3号 | 170.00 | 152.00 | 89.4 | 1.59 |
| 本实验室 | 170.00 | 149.75 | 88.1 | / |
| 1号 | 生活  饮用水 | 170.00 | 170.49 | 100.3 | 3.39 |
| 2号 | 170.00 | 135.31 | 79.6 | 21.5 |
| 3号 | 170.00 | 152.00 | 89.4 | 9.68 |
| 本实验室 | 170.00 | 165.69 | 97.5 | / |

**附表1-18 o-p’-DDT测试数据表**

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| **实验室** | **基体** | **加标量（μg/L）** | **测定值（μg/L）** | **回收率（%）** | **相对偏差（%）** |
| 1号 | 地表水 | 170.00 | 151.72 | 89.2 | 0.74 |
| 2号 | 170.00 | 140.73 | 82.8 | 8.51 |
| 3号 | 170.00 | 156.00 | 91.8 | 2.29 |
| 本实验室 | 170.00 | 152.76 | 89.8 | / |
| 1号 | 地下水 | 170.00 | 161.87 | 95.2 | 6.77 |
| 2号 | 170.00 | 135.59 | 79.8 | 11.8 |
| 3号 | 170.00 | 153.00 | 90.0 | 0.49 |
| 本实验室 | 170.00 | 152.30 | 89.6 | / |
| 1号 | 生活  饮用水 | 170.00 | 165.70 | 97.0 | 1.64 |
| 2号 | 170.00 | 138.92 | 81.7 | 20.6 |
| 3号 | 170.00 | 154.00 | 90.6 | 9.91 |
| 本实验室 | 170.00 | 168.02 | 98.8 | / |

**附表1-19 p-p’-DDT测试数据表**

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| **实验室** | **基体** | **加标量（μg/L）** | **测定值（μg/L）** | **回收率（%）** | **相对偏差（%）** |
| 1号 | 地表水 | 170.00 | 147.13 | 86.5 | 3.10 |
| 2号 | 170.00 | 137.82 | 81.1 | 9.69 |
| 3号 | 170.00 | 155.00 | 91.2 | 2.46 |
| 本实验室 | 170.00 | 151.52 | 89.1 | / |
| 1号 | 地下水 | 170.00 | 146.15 | 86.0 | 6.28 |
| 2号 | 170.00 | 136.14 | 80.1 | 13.4 |
| 3号 | 170.00 | 155.00 | 91.2 | 0.21 |
| 本实验室 | 170.00 | 155.03 | 91.2 | / |
| 1号 | 生活  饮用水 | 170.00 | 156.11 | 91.8 | 11.7 |
| 2号 | 170.00 | 141.31 | 83.1 | 22.1 |
| 3号 | 170.00 | 152.00 | 89.4 | 14.6 |
| 本实验室 | 170.00 | 172.60 | 101.5 | / |

**附表1-20 甲氧滴滴涕测试数据表**

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| **实验室** | **基体** | **加标量（μg/L）** | **测定值（μg/L）** | **回收率（%）** | **相对偏差（%）** |
| 1号 | 地表水 | 170.00 | 149.61 | 88.0 | 9.77 |
| 2号 | 170.00 | 136.93 | 80.5 | 18.7 |
| 3号 | 170.00 | 167.00 | 98.2 | 2.53 |
| 本实验室 | 170.00 | 163.42 | 96.1 | / |
| 1号 | 地下水 | 170.00 | 140.40 | 82.6 | 15.4 |
| 2号 | 170.00 | 140.07 | 82.4 | 15.7 |
| 3号 | 170.00 | 166.00 | 97.6 | 2.65 |
| 本实验室 | 170.00 | 162.25 | 95.4 | / |
| 1号 | 生活  饮用水 | 170.00 | 155.43 | 91.4 | 13.8 |
| 2号 | 170.00 | 142.68 | 83.9 | 22.9 |
| 3号 | 170.00 | 158.00 | 92.9 | 12.0 |
| 本实验室 | 170.00 | 175.01 | 102.9 | / |

2 方法验证结论

1、3家实验室参加了方法验证工作，本编制组在进行数据统计时，所有原始数据均能满足方法要求，没有异常情况，全部采用未进行取舍。

2、3家实验室对地表水（黑河金盆水库）、地下水（临潼第一水厂汇流井）和生活饮用水（西安市某小区，排水口）三种实际环境水样进行水样加标测试，回收率在79.0%～102.9%，达到预期拟定要求。