



中华人民共和国国家标准

GB/T 14551—93

生物质量 六六六和滴滴涕的测定 气 相 色 谱 法

Organisms quality—Determination of BHC
and DDT—Gas chromatography

1993-08-06 发布

1994-01-15 实施

国 家 环 境 保 护 局
国 家 技 术 监 督 局 发 布

中华人民共和国国家标准

生物质量 六六六和滴滴涕的测定 气相色谱法

GB/T 14551-93

Organisms quality—Determination of BHC
and DDT—Gas chromatography

1 适用范围

- 1.1 本标准适用于生物(动物:如禽、畜、鱼、蚯蚓;植物:如粮食、水果、蔬菜、茶、藕)中六六六、滴滴涕的分析。
- 1.2 本法采用丙酮-石油醚提取,以浓硫酸净化,用带电子捕获检测器的气相色谱仪测定。
- 1.3 本方法的最低检测浓度为 0.000 04~0.004 87 mg/kg。

2 试剂和材料

2.1 载气

氮气,纯度 99.99%,经去氧管过滤,氧的含量小于 5 ppm,氢的含量小于 1.0 ppm。

2.2 配制标准样品和试样预处理时使用的试剂和材料

使用的试剂系分析纯,有机溶剂经重蒸,浓缩 20 倍用气谱测定无干扰峰。

- 2.2.1 色谱标准样品: α -六六六、 β -六六六、 γ -六六六、 δ -六六六、 p,p' -DDE、 o,p' -DDT、 p,p' -DDD、 p,p' -DDT,含量 98%~99%,色谱纯。
- 2.2.2 石油醚:沸程 60~90℃。
- 2.2.3 丙酮(CH_3COCH_3)。
- 2.2.4 异辛烷(C_8H_{18})。
- 2.2.5 苯(C_6H_6):优级纯。
- 2.2.6 浓硫酸(H_2SO_4):密度为 1.84。
- 2.2.7 发烟硫酸($\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot x\text{SO}_3$)。
- 2.2.8 高氯酸(HClO_4):优级纯。
- 2.2.9 冰乙酸(CH_3COOH)。
- 2.2.10 无水硫酸钠(Na_2SO_4):在 300℃烘箱中烘烤 4 h,备用。
- 2.2.11 硫酸钠溶液:20 g/L。
- 2.2.12 硅藻土:试剂级。
- 2.2.13 三氯甲烷(CHCl_3)。
- 2.2.14 助滤剂 Celite545。
- 2.2.15 脱脂棉(或玻璃棉):用丙酮回流 16 h,取出晾干后备用。
- 2.2.16 消化液:将 60%高氯酸及冰乙酸等体积混合。
- 2.3 制备色谱柱时使用的试剂和材料
- 2.3.1 色谱柱和填充物(3.6.5)。

2.3.2 涂渍固定液所用溶剂三氯甲烷(2.2.13)。

3 仪器

3.1 主要仪器:带电子捕获检测器的气相色谱仪。

3.2 控制载气的压力表及流量计。

3.3 进样器:全玻璃系统进样器。

3.4 记录器:与仪器相匹配的记录仪。

3.5 检测器。

3.5.1 类型:电子捕获检测器。

3.5.2 器件的特征:可采用 ^{63}Ni 放射源或高温 ^3H 放射源。

3.5.3 检测器极化电压可采用直流电源或脉冲电源。

3.6 色谱柱。

3.6.1 色谱柱数量:2~3支。

3.6.2 色谱柱特征:

3.6.2.1 材料:硬质玻璃。

3.6.2.2 尺寸:长1.8~2.0 m,内径2~3 mm。

3.6.3 色谱柱类型:螺旋状填充柱。

3.6.4 色谱柱预处理:经水冲洗后,在玻璃柱管内注满热洗液(60~70℃)。浸泡4 h,然后用水冲洗至中性,再用蒸馏水冲洗,烘干后进行硅烷化处理,将6%~10%的二氯二甲基硅烷甲醇溶液注满玻璃柱管,浸泡2 h,然后用甲醇清洗至中性烘干备用。

3.6.5 填充物。

3.6.5.1 载体:chromosorb W AW-DMCS或者chromosorb W AW-DMCS-HP,80~100目。

3.6.5.2 固定液:OV-17(甲基硅酮),最高使用温度350℃;QF-1或OV-210(三氯丙基甲基硅酮),最高使用温度250℃或275℃。

3.6.5.2.1 液相载荷:OV-17为1.5%;OV-210或QF-1为1.95%。

3.6.5.2.2 涂渍固定液的方法:根据担体的重量称取一定量的固定液,溶在三氯甲烷中,待完全溶解后,倒入盛有担体的烧杯中,再向其中加入三氯甲烷(2.2.10)至液面高出1~2 cm,摇匀后浸2 h。然后在红外灯下将溶剂挥发干或在旋转蒸发器上慢速蒸干。再置于120℃烘箱中,放置4 h后备用。

3.6.5.3 色谱柱的填充方法:将色谱柱的一端(接检测器)用硅烷化玻璃塞住,接真空泵,另一端接一漏斗,开动真空泵后将固定相徐徐倾入色谱柱内,并轻轻拍打色谱柱,使固定相在色谱柱内填充紧密,至固定相不再抽入柱内为止,装填完毕后,用硅烷化玻璃棉塞住色谱柱另一端。

3.6.5.4 色谱柱的老化:将填充好的色谱柱进口按正常接在汽化室上,出口空着不接检测器,先用较低载气流速,在略高于实际使用温度而不超过固定液的使用温度下处理4~6 h,然后逐渐提高载气流速老化24~48 h,再降低至使用温度,接上检测器后,如基线稳定即可使用。

3.6.6 柱效能:在给定条件色谱柱总分离效能即分离度要求不小于90%。

3.7 试样预处理时使用的仪器:

3.7.1 样品瓶:适宜的玻璃磨口瓶。

3.7.2 蒸发浓缩器。

3.7.3 脂肪提取器。

3.7.4 水浴锅。

3.7.5 振荡器。

3.7.6 万能粉碎机。

3.7.7 组织捣碎机。

3.7.8 真空泵。

3.7.9 玻璃器皿:250 mL、500 mL 分液漏斗,100、250、300 mL 具塞锥型瓶,500 mL 抽滤瓶,直径7~9 cm布氏漏斗,直径0.6~1.0 cm,长20 cm 玻璃层析柱,50、100 mL 量筒,250 mL 平底烧瓶,10、20 mL 刻度试管(经标定),研钵。

3.7.10 微量注射器:5 μ L、10 μ L。

3.7.11 离心机。

4 样品

4.1 样品性质

4.1.1 样品名称:禽畜鸟兽肉、鱼肉、蚯蚓、粮食、果蔬、茶、藕。

4.1.2 样品状态:固体。

4.1.3 样品的稳定性,在4.1.1各种样品中六六六、滴滴涕化学性质稳定。

4.2 样品的采集

4.2.1 禽畜(包括鸟兽)样:家禽取1~3只杀好的,从脊背切开,取其整体一半,去骨骼,然后捣碎,混匀,备用。家畜,根据测试目的,取具有代表性的样品0.5~1.0 kg,捣碎,混匀,备用。

4.2.2 鱼样:去鳞、鳍、内脏,沿脊背纵剖后取其二分之一或数分之一(50 g以下者取整体),剔刺,用滤纸吸干表面水,取20条切碎,混匀,备用。

4.2.3 蚯蚓样:从田间采集蚯蚓20~50条,在玻璃器皿中自然排泥2天(皿底垫滤纸加水湿润),然后洗净,用滤纸吸干表面水,取20条切碎,混匀,备用。

4.2.4 粮食样:采取500 g具代表性的(小麦、稻米、玉米等)样品,粉碎,过40目筛混匀,装入样品瓶(3.7.1)备用。

4.2.5 果蔬、藕样:取其代表性的新鲜果蔬、藕的可食部位1.0 kg,切碎,取200 g测水分含量,其余供试验用。

4.2.6 茶叶样:鲜样同4.2.5,干样同4.2.4。

4.3 样品的保存

4.3.1 生物样品,采集后应尽快分析,如暂不分析可保存在-18℃冷冻箱中。

4.4 试样的预处理

4.4.1 提取

4.4.1.1 粮食样品的提取

4.4.1.1.1 A法:准确称取10 g样品(4.2.4),置于250 mL具塞三角瓶中,加入60 mL石油醚浸泡过夜,将上清液转入250 mL分液漏斗中,再用40 mL石油醚分两次洗涤三角瓶及样品,合并洗涤液于分液漏斗中,待净化。

4.4.1.1.2 B法:准确称取10 g样品(4.2.4)置于250 mL具塞三角瓶中,加100 mL石油醚,于电动振荡器上振荡1 h,提取液转移入250 mL离心杯中(每次用20 mL石油醚洗涤三角瓶后,倒入离心杯中离心10 min),上清液合并于分液漏斗中,待净化。

4.4.1.2 果蔬、水生植物样(藕)的提取

4.4.1.2.1 A法:准确称取200 g样品(4.2.5)置于组织捣碎机缸(3.7.7)内,快速捣碎1~2 min,称取匀浆50 g,置于250 mL三角瓶中,加丙酮100 mL,振摇1 min,浸泡1 h后过滤入500 mL分液漏斗中,残渣用30 mL丙酮分三次洗涤,洗涤液合并于分液漏斗中,然后加入10 mL石油醚,振摇1 min,静置分层后,将下层丙酮水溶液移入另一500 mL分液漏斗中,用50 mL石油醚再提取一次,用20 mL洗涤分液漏斗,并加入提取液中,而后加200 mL(2.2.11)硫酸钠溶液,振摇1 min,静置分层,弃去下层丙酮水溶液、石油醚提取液,待净化。

4.4.1.2.2 B法:准确称取鲜样50 g,加25 g无水硫酸钠,于组织捣碎机缸中,加入丙酮80 mL,石油

醚 20 mL,快速捣碎 2 min,浆液经装有助滤剂 545 的布氏漏斗抽滤,然后用丙酮 10×3 mL 冲洗残渣直至滤液近无色止。滤液移入 500 mL 分液漏斗中,加 100 mL(2.2.11)硫酸钠溶液振摇 1 min,静止分层后,弃去水层,待净化。

4.4.1.3 茶叶样品的提取

准确称取 5 g 茶叶样(4.2.6 干样),放入 100 mL 具塞三角瓶中,加入 22 mL 正己烷,3 mL 丙酮,振摇 0.5 h 后浸泡过夜,而后用装有玻璃纤维的漏斗过滤,下接 25 mL 容量瓶,用正己烷定容,然后取 5 mL(相当于 1 g 茶叶样),待净化。

4.4.1.4 禽、畜(包括鸟兽)、鱼、蚯蚓样的提取

4.4.1.4.1 A 法(消煮法):准确称取样品(4.2.1;4.2.2)2~5 g,置于 150 mL 具塞三角瓶中,加入消化液:60% HClO_4 -冰乙酸(1:1,V/V)40 mL,盖好玻璃塞,静置冷消化液(12 h 以上)。然后在 85~90℃ 水浴中热消解 3 h;待冷却后加石油醚 10 mL,振摇 2 min,静止分层后用细嘴滴管将石油醚层移入 250 mL 分液漏斗中。再以 20 mL 石油醚分两次重复提取(最后一次在三角瓶中缓缓加入蒸馏水至瓶颈)。吸尽石油醚浮层,合并三次提取液于分液漏斗中,待净化。

4.4.1.4.2 B 法(索氏提取法):适用于样品量不大又易碎的动物内脏,昆虫、蚯蚓等小动物(4.2.3)。准确称取均样 2~5 g 放入研钵中,加入 10~25 g 无水硫酸钠(2.2.10)研成粉状,装入滤纸筒内,放入索氏提取器中,用 80 mL 石油醚浸泡过夜后,抽提 4~5 h,冷却后将提取液转入 100 mL 容量瓶中,在室温下用石油醚定容至刻度。

4.4.2 净化

4.4.2.1 A 法(浓硫酸净化法):适用于土壤、粮食、果蔬、水生植物及动物肉类样品。在盛有石油醚提取液的分液漏斗中,按提取液体积的十分之一数量加入浓硫酸,振摇 1 min,静置分层后,弃去硫酸层(注意:用硫酸净化过程中,要防止发热爆炸,加硫酸后,开始要慢慢振摇,不断放气,然后剧烈振摇),按上述步骤重复数次,直至加入的石油醚提取液二相界面清晰均呈无色透明时止,然后向石油醚提取液中加入其体积量一半左右的硫酸钠液,振摇十余次,将其静置分层后弃去水层,如此重复至提取液呈中性时止(一般 2~4 次)。石油醚提取液再经过装有 2~3 g 无水硫酸钠的筒型漏斗脱水,滤入适当规格的容量瓶中,定容,供气相色谱测定。

4.4.2.2 B 法(酸性硅藻土柱层析法):适用于茶叶、蚯蚓等小动物及动物内脏样品。取内径 0.8~1.0 cm,长 18~20 cm 干燥的层析柱,柱底端塞上少量玻璃棉。加约 2 cm 厚的无水硫酸钠,再装入 3~4 g 新调制的酸性硅藻土(10 g 硅藻土加 3 mL 发烟硫酸,拌匀后,再加 3 mL 浓硫酸拌匀,即可),上面再装 2 cm 厚无水硫酸钠,用橡皮锤子轻轻敲打柱子,使其松紧适度。取待净化的提取液置于 K-D 浓缩器中浓缩到 1~2 mL,倾入装好的层析柱中,承接适当规格的容量瓶收集淋洗液。待层析柱中提取液刚进入无水硫酸钠层后,用与提取液相同的溶剂(石油醚或正己烷)反复淋洗层析柱,直到容量瓶收集到定容体积为止,供气相色谱测定。

5 色谱测定操作

5.1 仪器的调整

5.1.1 汽化室温度:220℃。

5.1.2 柱温度:195℃。

5.1.3 检测器温度:245℃。

5.1.4 载气流速:40~70 mL/min,根据仪器的情况选用。

5.1.5 记录仪纸速:5 mm/min。

5.1.6 衰减:根据样品中被测组分含量适当调节记录器衰减。

5.2 校准

5.2.1 定量方法

外标法。

5.2.2 标准样品

5.2.2.1 使用次数:使用标准样品周期性的重复校准。视仪器的稳定性决定周期长短,若仪器稳定,可测定4~5个试样校准一次。

5.2.2.2 标准样品的制备:准确称取一定量的色谱纯标准样品每种(2.2.1)100 mg,溶于异辛烷(2.2.4)(β -六六六先用少量苯溶解),在容量瓶中定容100 mL,在4℃下贮存。

5.2.2.3 中间溶液:用移液管量取八种储备液,移至100 mL容量瓶中,用异辛烷稀释至刻度,八种储备液取的体积比为: $V_{\alpha\text{-六六六}}:V_{\gamma\text{-六六六}}:V_{\beta\text{-六六六}}:V_{\delta\text{-六六六}}:V_{p,p'\text{-DDE}}:V_{o,p'\text{-DDT}}:V_{p,p'\text{-DDD}}:V_{p,p'\text{-DDT}}=1:1:3.5:1:3.5:5:3:8$ 。

5.2.2.4 标准工作液的配制:根据检测器的灵敏度及线性要求,用石油醚(2.2.2)稀释中间溶液,配制成几种浓度的标准工作液,在4℃下贮存。

5.2.2.5 气相色谱中使用标准溶液的条件:

5.2.2.5.1 标准样品的进样体积与试样进样体积相同,标准样品的响应值接近试样的响应值。

5.2.2.5.2 调节仪器重复性条件:一个样品连续注射进样两次,其峰高相对偏差不大于7%,即认为仪器处理于稳定状态。

5.2.2.5.3 标准样品与试样尽可能同时进样分析。

5.2.3 校准数据的表示

试样中组分按式(1)校准:

$$X_i = \frac{A_i}{A_E} E_i \quad \dots\dots\dots (1)$$

式中: X_i ——试样中组分*i*的含量,mg/kg;

E_i ——标准溶液中组分*i*的含量,mg/kg;

A_i ——试样中组分*i*的峰高,cm(或峰面积 cm²);

A_E ——标准溶液中组分*i*的峰高,cm(或峰面积 cm²)。

5.3 进样试验

5.3.1 进样

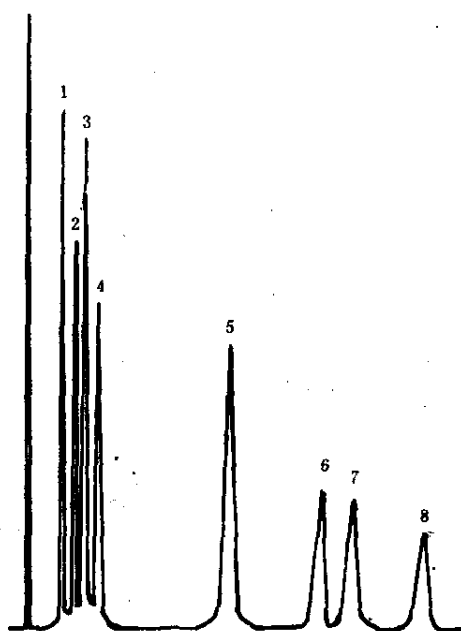
5.3.1.1 进样方式:注射进样。

5.3.1.2 进样量:一次进样量3~5 μ L。

5.3.1.3 操作:用清洁注射器(3.7.10)在待测样品中抽吸几次,排除所有气泡后,抽取所需进样体积,迅速注射入色谱仪中,并立即拔出注射器。

5.4 色谱图的考察

5.4.1 标准色谱图



六六六、滴滴涕气相色谱图

1— α -六六六; 2— γ -六六六; 3— β -六六六; 4— δ -六六六; 5— p, p' -DDE;6— o, p' -DDT; 7— p, p' -DDD; 8— p, p' -DDT

5.4.1.1 柱填充剂: 1.5%OV-17+1.95%QF-1/chromosorb W AW-DMCS, 80~100 目; 或 1.5%OV-17+1.95%OV-210/chromosorb W AW-DMCS-HP, 80~100 目。

5.4.1.2 载气: 氮气, 40~70 mL/min。柱温 185~195℃。

5.4.2 定性分析

5.4.2.1 组分的出峰次序: α -六六六、 γ -六六六、 β -六六六、 δ -六六六、 p, p' -DDE、 o, p' -DDT、 p, p' -DDD、 p, p' -DDT。

5.4.2.2 检验可能存在的干扰, 采用双柱定性。用 1.5%OV-17+1.95%QF-1/chromosorb W AW-DMCS, 80~100 目色谱柱测定后, 再用 1.5%OV-210/chromosorb W AW-DMCS-HP, 80~100 目色谱柱在相同条件下进行准确检验色谱分析, 可确定各组分及有无干扰。

5.4.3 定量分析

5.4.3.1 色谱峰的测量

以峰的起点和终点的连线作为峰底, 以峰高极大值对时间轴作垂线, 对应的时间即为保留时间, 此线从峰顶至峰底间的线段即为峰高。

5.4.3.2 计算

$$R_i = \frac{h_i \cdot W_{is} \cdot V}{h_{is} \cdot V_i \cdot G} \dots\dots\dots (2)$$

式中: R_i ——样品中 i 组分农药的含量, mg/kg;

h_i ——样品中 i 组分农药的峰高, cm(或峰面积 cm^2);

W_{is} ——标样中 i 组分农药的绝对量, ng(或峰面积 cm^2);

V ——G(g)样品定容体积, mL;

h_{is} ——标样中 i 组分农药的峰高, cm;

V_i ——样品的进样量, μL ;

G ——样品的重量, g。

6 结果的表示

6.1 定性结果

根据标准色谱图各组分的保留时间来确定被测试样中出现的组分数目和组分名称。

6.2 定量结果

6.2.1 含量的表示方法:根据 5.4.3.2 计算出的各组分的含量,以 mg/kg 表示。

6.2.2 精密度见表 1、3、5、7、9、11。

6.2.3 准确度见表 2、4、6、8、10、12。

表 1 精密度(重复性和再现性)

mg/kg										(玉米样)	
试 样		α-六六六	β-六六六	γ-六六六	δ-六六六	p',p-DDE	o,p'-DDT	p,p'-DDD	p,p'-DDT		
浓 度	加 入 量	H=0.200	H=1.000	H=0.200	H=0.500	H=0.500	H=1.000	H=0.500	H=1.000	H=1.000	
		M=0.040	M=0.200	M=0.040	M=0.100	M=0.100	M=0.200	M=0.100	M=0.100	M=0.200	
		L=0.004	L=0.020	L=0.004	L=0.010	L=0.010	L=0.020	L=0.010	L=0.010	L=0.020	
	重 复 性	H	7.8×10 ⁻³	2.4×10 ⁻²	4.6×10 ⁻²	1.4×10 ⁻²	1.7×10 ⁻²	5.8×10 ⁻²	1.8×10 ⁻²	4.9×10 ⁻²	
		M	1.3×10 ⁻³	6.0×10 ⁻³	1.0×10 ⁻³	4.0×10 ⁻³	4.8×10 ⁻³	8.8×10 ⁻³	4.2×10 ⁻³	9.1×10 ⁻³	
		L	2.5×10 ⁻⁴	7.1×10 ⁻⁴	1.7×10 ⁻⁴	5.0×10 ⁻⁴	4.3×10 ⁻⁴	1.1×10 ⁻³	5.0×10 ⁻⁴	1.2×10 ⁻²	
	再 现 性	H	1.3×10 ⁻²	4.8×10 ⁻²	7.2×10 ⁻³	2.4×10 ⁻²	2.5×10 ⁻²	6.1×10 ⁻²	4.3×10 ⁻²	5.9×10 ⁻²	
		M	1.3×10 ⁻³	7.2×10 ⁻³	1.9×10 ⁻³	6.3×10 ⁻³	5.8×10 ⁻³	1.0×10 ⁻²	4.5×10 ⁻³	1.1×10 ⁻²	
		L	3.0×10 ⁻⁴	1.0×10 ⁻³	2.5×10 ⁻⁴	9.1×10 ⁻⁴	6.3×10 ⁻⁴	1.3×10 ⁻³	5.8×10 ⁻⁴	1.3×10 ⁻³	
协作实验室数量		5	5	5	5	5	5	5	5	5	

注: H—高浓度溶液; M—中浓度溶液; L—低浓度溶液。

表 2 准确度(玉米样加标回收率,%)

试 样		α-六六六	β-六六六	γ-六六六	δ-六六六	p,p'-DDE	o,p'-DDT	p,p'-DDD	p,p'-DDT
浓 度	加 入 量	H=0.200	H=1.000	H=0.200	H=0.500	H=0.500	H=1.000	H=0.500	H=1.000
		M=0.040	M=0.200	M=0.040	M=0.100	M=0.100	M=0.200	M=0.100	M=0.200
		L=0.004	L=0.020	L=0.004	L=0.010	L=0.010	L=0.020	L=0.010	L=0.020
	项 目								
H	回收率, %	94.6	90.4	95.7	92.9	97.5	95.5	98.8	91.9
M	回收率, %	96.3	93.8	94.5	94.2	94.8	95.5	93.1	95.5
L	回收率, %	94.0	92.5	92.5	93.2	96.8	97.3	94.8	98.2
协作实验室数量		5	5	5	5	5	5	5	5

表 3 精密度(重复性和再现性)

项 目		(苹果样)							
		α-六六六	β-六六六	γ-六六六	δ-六六六	p',p-DDE	o,p'-DDT	p,p'-DDD	ρ,ρ'-DDT
浓 度	加入量	H=0.200	H=1.000	H=0.200	H=0.500	H=0.500	H=1.000	H=0.500	H=1.000
		M=0.040	M=0.200	M=0.040	M=0.100	M=0.100	M=0.200	M=0.100	M=0.200
		L=0.004	L=0.020	L=0.004	L=0.010	L=0.010	L=0.020	L=0.010	L=0.020
		8.3×10 ⁻³	4.9×10 ⁻²	7.5×10 ⁻²	1.3×10 ⁻²	1.8×10 ⁻²	5.0×10 ⁻²	6.8×10 ⁻²	3.7×10 ⁻²
重 复 性	H	1.3×10 ⁻³	5.9×10 ⁻³	1.2×10 ⁻³	3.5×10 ⁻³	4.1×10 ⁻³	9.4×10 ⁻³	4.3×10 ⁻³	6.9×10 ⁻³
	M	1.8×10 ⁻⁴	6.9×10 ⁻⁴	1.5×10 ⁻⁴	5.1×10 ⁻⁴	5.0×10 ⁻⁴	1.2×10 ⁻⁴	4.2×10 ⁻⁴	7.4×10 ⁻⁴
	L	1.6×10 ⁻²	5.9×10 ⁻²	9.0×10 ⁻²	3.7×10 ⁻²	2.2×10 ⁻²	6.5×10 ⁻²	1.2×10 ⁻²	5.2×10 ⁻²
再 现 性	H	1.3×10 ⁻³	9.5×10 ⁻³	1.8×10 ⁻³	4.9×10 ⁻³	4.3×10 ⁻³	9.6×10 ⁻³	4.4×10 ⁻³	8.2×10 ⁻³
	M	2.1×10 ⁻⁴	1.1×10 ⁻⁴	1.7×10 ⁻⁴	5.6×10 ⁻⁴	6.2×10 ⁻⁴	1.2×10 ⁻⁴	5.8×10 ⁻⁴	8.3×10 ⁻⁴
	L								
协作实验室数量		5	5	5	5	5	5	5	5

注: H—高浓度溶液; M—中浓度溶液; L—低浓度溶液。

表 4 准确度(苹果样加标回收率,%)

试 样		α -六六六	β -六六六	γ -六六六	δ -六六六	p,p'-DDE	o,p'-DDT	p,p'-DDD	p,p'-DDT
浓 度	加入量	H=0.200	H=1.000	H=0.200	H=0.500	H=0.500	H=1.000	H=0.500	H=1.000
		M=0.040	M=0.200	M=0.040	M=0.100	M=0.100	M=0.200	M=0.100	M=0.200
		L=0.004	L=0.020	L=0.004	L=0.010	L=0.010	L=0.020	L=0.010	L=0.020
	项 目								
H	回收率, %	93.1	91.9	95.2	91.2	95.0	93.8	97.4	95.0
M	回收率, %	94.3	91.5	92.5	90.8	93.1	94.4	94.4	95.2
L	回收率, %	93.5	89.5	94.0	91.2	94.2	96.5	94.5	95.5
协作实验室数量		5	5	5	5	5	5	5	5

表 5 精密度(重复性和再现性)

项 目		浓度		加入量		试 样		(藕样) mg/kg						
								α-六六六	β-六六六	γ-六六六	δ-六六六	p',p-DDE	o,p'-DDT	p,p'-DDD
重 复 性	H	7.0×10 ⁻⁴	4.4×10 ⁻²	5.0×10 ⁻⁴	1.3×10 ⁻²	9.0×10 ⁻²	4.3×10 ⁻²	1.2×10 ⁻²	3.7×10 ⁻²					
	M	1.3×10 ⁻³	1.9×10 ⁻³	1.2×10 ⁻³	2.9×10 ⁻³	3.9×10 ⁻³	6.5×10 ⁻³	3.8×10 ⁻³	6.5×10 ⁻²					
	L	1.0×10 ⁻⁴	6.0×10 ⁻⁴	1.0×10 ⁻⁴	3.0×10 ⁻⁴	3.0×10 ⁻⁴	6.0×10 ⁻⁴	4.0×10 ⁻⁴	8.0×10 ⁻⁴					
再 现 性	H	9.0×10 ⁻⁴	5.0×10 ⁻²	9.0×10 ⁻⁴	2.6×10 ⁻²	2.7×10 ⁻²	7.2×10 ⁻²	2.8×10 ⁻²	5.4×10 ⁻²					
	M	1.5×10 ⁻²	1.2×10 ⁻²	2.5×10 ⁻²	7.3×10 ⁻³	4.5×10 ⁻³	1.2×10 ⁻²	5.5×10 ⁻³	1.0×10 ⁻²					
	L	2.0×10 ⁻⁴	2.0×10 ⁻²	2.0×10 ⁻⁴	5.0×10 ⁻⁴	5.0×10 ⁻⁴	7.0×10 ⁻⁴	4.0×10 ⁻⁴	8.0×10 ⁻⁴					
协作实验室数量		5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5		

注: H—高浓度溶液;M—中浓度溶液;L—低浓度溶液。

表 6 准确度(藕样加标回收率,%)

试 样		α -六六六	β -六六六	γ -六六六	δ -六六六	p,p'-DDE	o,p'-DDT	p,p'-DDD	p,p'-DDT
浓 度	加入量	H=0.200	H=1.000	H=0.200	H=0.500	H=0.500	H=1.000	H=0.500	H=1.000
		M=0.040	M=0.200	M=0.040	M=0.100	M=0.100	M=0.200	M=0.100	M=0.200
		L=0.004	L=0.020	L=0.004	L=0.010	L=0.010	L=0.020	L=0.010	L=0.020
H	回收率, %	92.0	91.5	90.5	92.5	94.1	94.8	95.1	92.2
M	回收率, %	92.5	92.9	92.5	92.5	92.8	93.7	93.1	90.5
L	回收率, %	92.5	91.2	92.5	92.0	92.0	95.0	95.0	93.5
协作实验室数量		5	5	5	5	5	5	5	5

表 7 精密度(重复性和再现性)

项 目		试 样	(猪肉样)								mg/kg
			α -六六六	β -六六六	γ -六六六	δ -六六六	p', p-DDE	o, p'-DDT	p, p'-DDD	p, p'-DDT	
重 复 性	H	浓 度	加入量	H=0.200	H=1.000	H=0.200	H=0.500	H=0.500	H=1.000	H=0.500	H=1.000
	M			M=0.040	M=0.200	M=0.040	M=0.100	M=0.100	M=0.200	M=0.100	M=0.200
	L			L=0.004	L=0.020	L=0.004	L=0.010	L=0.010	L=0.020	L=0.010	L=0.020
再 现 性	H	浓 度	加入量	4.7×10^{-3}	2.4×10^{-2}	5.7×10^{-3}	1.8×10^{-2}	1.1×10^{-2}	2.8×10^{-2}	1.8×10^{-2}	2.4×10^{-2}
	M			1.6×10^{-3}	7.5×10^{-3}	1.4×10^{-3}	4.7×10^{-3}	3.6×10^{-3}	7.3×10^{-3}	4.1×10^{-3}	6.3×10^{-3}
	L			2.0×10^{-4}	6.0×10^{-4}	2.0×10^{-4}	4.0×10^{-4}	4.0×10^{-4}	6.0×10^{-4}	4.0×10^{-2}	6.0×10^{-4}
再 现 性	H	浓 度	加入量	5.9×10^{-3}	5.0×10^{-2}	7.2×10^{-3}	2.8×10^{-2}	1.6×10^{-2}	4.9×10^{-2}	2.9×10^{-2}	4.1×10^{-2}
	M			1.6×10^{-3}	1.4×10^{-3}	2.5×10^{-3}	5.3×10^{-3}	5.1×10^{-3}	9.3×10^{-3}	4.9×10^{-3}	4.7×10^{-3}
	L			3.0×10^{-4}	1.0×10^{-4}	2.0×10^{-4}	6.0×10^{-4}	5.0×10^{-4}	8.0×10^{-4}	6.0×10^{-4}	1.0×10^{-4}
协作实验室数量				5	5	5	5	5	5	5	5

注: H—高浓度溶液, M—中浓度溶液, L—低浓度溶液。

表 8 准确度(猪肉样加标回收率,%)

试 样		α -六六六	β -六六六	γ -六六六	δ -六六六	p,p'-DDE	o,p'-DDT	p,p'-DDD	p,p'-DDT
加入量	浓 度	H=0.200	H=1.000	H=0.200	H=0.500	H=0.500	H=1.000	H=0.500	H=1.000
		M=0.040	M=0.200	M=0.040	M=0.100	M=0.100	M=0.200	M=0.100	M=0.200
		L=0.004	L=0.020	L=0.004	L=0.010	L=0.010	L=0.020	L=0.010	L=0.020
	项 目								
H	回收率, %	91.2	89.9	94.1	93.1	94.5	93.8	93.1	94.8
M	回收率, %	93.5	91.8	92.7	87.4	91.9	97.1	95.3	93.2
L	回收率, %	97.5	92.0	95.1	95.0	90.0	97.0	94.0	99.2
协作实验室数量		5	5	5	5	5	5	5	5

表 9 精密度(重复性和再现性)

试 样		(鱼样)								mg/kg
		加入量								
项 目	浓 度	α-六六六	β-六六六	γ-六六六	δ-六六六	p',p-DDE	o,p'-DDT	p,p'-DDD	p,p'-DDT	
		H=0.200	H=1.000	H=0.200	H=0.500	H=0.500	H=1.000	H=0.500	H=1.000	
		M=0.040	M=0.200	M=0.040	M=0.100	M=0.100	M=0.200	M=0.100	M=0.200	
		L=0.004	L=0.020	L=0.004	L=0.010	L=0.010	L=0.020	L=0.010	M=0.020	
重 复 性	H	6.9×10 ⁻³	3.5×10 ⁻²	6.1×10 ⁻³	1.8×10 ⁻²	1.3×10 ⁻²	4.4×10 ⁻²	1.9×10 ⁻²	2.0×10 ⁻²	
	M	1.7×10 ⁻³	8.4×10 ⁻³	1.2×10 ⁻³	3.8×10 ⁻³	3.5×10 ⁻³	5.0×10 ⁻³	3.1×10 ⁻³	6.8×10 ⁻³	
	L	1.4×10 ⁻⁴	8.3×10 ⁻⁴	1.6×10 ⁻⁴	5.0×10 ⁻⁴	4.0×10 ⁻⁴	6.4×10 ⁻⁴	3.3×10 ⁻⁴	5.3×10 ⁻⁴	
再 现 性	H	1.0×10 ⁻²	4.9×10 ⁻²	6.7×10 ⁻³	2.1×10 ⁻²	1.8×10 ⁻²	5.4×10 ⁻²	2.9×10 ⁻²	5.3×10 ⁻⁴	
	M	1.8×10 ⁻³	1.2×10 ⁻²	2.4×10 ⁻³	5.7×10 ⁻³	4.8×10 ⁻³	9.2×10 ⁻³	4.9×10 ⁻³	8.3×10 ⁻³	
	L	1.4×10 ⁻⁴	1.2×10 ⁻³	1.6×10 ⁻⁴	6.2×10 ⁻⁴	7.8×10 ⁻⁴	11.6×10 ⁻³	5.2×10 ⁻⁴	3.2×10 ⁻⁴	
协作实验室数量		5	5	5	5	5	5	5	5	

注：H—高浓度溶液；M—中浓度溶液；L—低浓度溶液。

表 10 准确度(鱼样加标回收率,%)

试 样		α -六六六	β -六六六	γ -六六六	δ -六六六	p,p'-DDE	o,p'-DDT	p,p'-DDD	p,p'-DDT
浓 度	加入量	H=0.200	H=1.000	H=0.200	H=0.500	H=0.500	H=1.000	H=0.500	H=1.000
		M=0.040	M=0.200	M=0.040	M=0.100	M=0.100	M=0.200	M=0.100	M=0.200
		L=0.004	L=0.020	L=0.004	L=0.010	L=0.010	L=0.020	L=0.010	L=0.020
	项 目								
H	回收率, %	96.5	90.6	94.2	92.3	96.2	95.8	94.1	96.0
M	回收率, %	95.3	93.2	95.8	94.4	95.8	97.8	95.8	97.3
L	回收率, %	91.0	91.0	94.6	91.0	91.8	100.0	93.2	99.0
协作实验室数量		5	5	5	5	5	5	5	5

表 11 精密度(重复性和再现性)

试 样		(鹌鹑样)							mg/kg
加入量		α-六六六	β-六六六	γ-六六六	δ-六六六	p,p'-DDE	o,p'-DDT	p,p'-DDD	p,p'-DDT
项 目	浓 度								
重 复 性	H	5.8×10 ⁻³	4.3×10 ⁻²	6.9×10 ⁻³	1.9×10 ⁻²	1.2×10 ⁻²	5.4×10 ⁻²	1.6×10 ⁻²	4.8×10 ⁻²
	M	1.1×10 ⁻³	4.9×10 ⁻³	1.3×10 ⁻³	4.1×10 ⁻³	3.9×10 ⁻³	8.1×10 ⁻³	4.6×10 ⁻³	1.1×10 ⁻²
	L	2.0×10 ⁻⁴	7.0×10 ⁻⁴	2.0×10 ⁻⁴	3.0×10 ⁻⁴	5.0×10 ⁻⁴	6.0×10 ⁻⁴	4.0×10 ⁻⁴	5.0×10 ⁻⁴
再 现 性	H	1.0×10 ⁻²	4.2×10 ⁻²	1.1×10 ⁻²	2.6×10 ⁻²	1.7×10 ⁻²	5.4×10 ⁻²	2.0×10 ⁻²	6.4×10 ⁻²
	M	8.7×10 ⁻³	1.1×10 ⁻²	2.6×10 ⁻³	4.4×10 ⁻³	5.2×10 ⁻³	1.1×10 ⁻²	5.2×10 ⁻³	1.1×10 ⁻²
	L	2.0×10 ⁻⁴	7.0×10 ⁻⁴	3.0×10 ⁻⁴	6.0×10 ⁻⁴	6.0×10 ⁻⁴	1.4×10 ⁻³	8.0×10 ⁻⁴	1.3×10 ⁻³
协作实验室数量		5	5	5	5	5	5	5	5

注: H—高浓度溶液, M—中浓度溶液, L—低浓度溶液。

表 12 准确度(鸬鹚样加标回收率,%)

试 样		α -六六六	β -六六六	γ -六六六	δ -六六六	p,p'-DDE	o,p'-DDT	p,p'-DDD	p,p'-DDT
浓 度	加 入 量	H=0.200	H=1.000	H=0.200	H=0.500	H=0.500	H=1.000	H=0.500	H=1.000
		M=0.040	M=0.200	M=0.040	M=0.100	M=0.100	M=0.200	M=0.100	M=0.200
		L=0.004	L=0.020	L=0.004	L=0.010	L=0.010	L=0.020	L=0.010	L=0.020
	项 目								
H	回收率, %	92.2	91.4	93.7	93.3	96.9	90.5	95.7	93.2
M	回收率, %	89.5	91.5	91.0	93.1	94.0	92.8	92.7	93.8
L	回收率, %	92.5	92.5	90.0	92.0	94.0	97.0	93.0	94.2
协作实验室数量		5	5	5	5	5	5	5	5

6.2.4 检测限:当气相色谱仪仪器的灵敏度最大时,以噪音的 2.0 倍作为仪器的检测限,本方法要求仪器的最小检测量低于 10^{-12} g(见表 13)。

表 13 检测限

农药种类	最小检测量, g
α -六六六	3.577×10^{-13}
β -六六六	2.523×10^{-12}
γ -六六六	1.190×10^{-12}
δ -六六六	9.770×10^{-13}
p,p'-DDE	1.756×10^{-12}
o,p'-DDT	6.960×10^{-12}
p,p'-DDD	5.572×10^{-12}
p,p'-DDT	1.460×10^{-12}

附加说明:

本标准由国家环境保护局科技标准司和农业部环能司提出。

本标准由农业部环境保护科研监测所负责起草。

本标准主要起草人黄士忠、冯秀琼、姚建仁、袁秀文、万兆良、陈国光、王继军、李治祥、张俊亭。