《土壤 三氯杀螨醇的测定 气相色谱-质谱法》

（征求意见稿）

编制说明

《土壤 三氯杀螨醇的测定 气相色谱-质谱法》

标准编制组

二〇二五年五月

目 录

[1 工作概况 1](#_Toc29856)

[1.1 任务来源 1](#_Toc18871)

[1.2 工作过程 1](#_Toc29645)

[1.3 主要起草人及所做的工作 2](#_Toc234)

[1.4 目标物研究的背景和意义 2](#_Toc24872)

[1.5 目标物的理化性质和危害 3](#_Toc27809)

[2 与相关标准的关系分析 4](#_Toc15563)

[2.1 国外相关管控要求 4](#_Toc20224)

[2.2 国内相关管控要求 5](#_Toc16627)

[2.3 国内外相关标准方法 5](#_Toc8018)

[3 采用国际标准的程度及水平说明 6](#_Toc7616)

[4 标准制定的基本原则和技术路线 7](#_Toc29516)

[4.1 标准制定的基本原则 7](#_Toc26581)

[4.2 标准制定的技术路线 7](#_Toc13217)

[5 标准主要条文或技术内容的依据 8](#_Toc31031)

[5.1 主要技术内容 8](#_Toc32249)

[5.2 使用范围 8](#_Toc15830)

[5.3 方法原理 9](#_Toc26562)

[6 主要试验、验证及试行结果 9](#_Toc29092)

[6.1 目标物确定依据 9](#_Toc12412)

[6.2 标准适用范围研究 11](#_Toc17450)

[6.3 内标和替代物确定依据 12](#_Toc10091)

[6.4 试剂和材料 13](#_Toc13816)

[6.5 仪器和设备 14](#_Toc26212)

[6.6 样品 15](#_Toc26678)

[6.7 样品的前处理 16](#_Toc31859)

[6.8 分析步骤 22](#_Toc31761)

[6.9 标准曲线及谱图 22](#_Toc27622)

[6.10 结果计算与表示 23](#_Toc9543)

[6.11 实验室内检出限及测定下限 26](#_Toc8121)

[6.12 实验室内精密度和正确度 28](#_Toc14612)

[6.13 质量保证和质量控制 29](#_Toc7580)

[7 方法验证 30](#_Toc15918)

[7.1 方法验证方案 30](#_Toc4649)

[7.2 方法验证过程 33](#_Toc21653)

[7.3 方法验证结论 33](#_Toc29674)

[8 贯彻措施及预期结果 34](#_Toc15630)

[8.1 推广应用 34](#_Toc7018)

[8.2 预期效果 34](#_Toc1386)

[9 其他应说明事项 34](#_Toc24802)

[参考文献 35](#_Toc18431)

[附件一 36](#_Toc5190)

《土壤 三氯杀螨醇的测定 气相色谱-质谱法》（征求意见稿）编制说明

# 1 工作概况

## 1.1 任务来源

2022年12月，由重庆市生态环境监测中心承担的重庆市技术创新与应用发展专项重点项目《土壤中新污染物监测技术体系研究》（立项编号：CSTB2022TIAD-KPX0115）获批立项，该项目任务之一就是选取我国土壤环境中具有典型性的且危害较大的内分泌干扰物开展技术研究工作，建立土壤新污染物监测分析方法及标准。依托《土壤中新污染物监测技术体系研究》重点项目，调研了我国土壤中新污染物的存在情况，并结合相关管控需求，明确了土壤中三氯杀螨醇监测的目的和意义。在此基础上，编制组实践了土壤中三氯杀螨醇监测工作的全流程技术方案，依托2024年重庆市新污染物试点监测工作进行了实际样品分析，最终确定了构建土壤中三氯杀螨醇的监测标准，并于2025年3月向重庆市生态环境监测协会申报《土壤 三氯杀螨醇的测定 气相色谱-质谱法》团体标准。

## 1.2 工作过程

### 1.2.1 成立工作小组

2022年12月，《土壤中新污染物监测技术体系研究》立项成功后，在项目负责人的带领下，成立了以有机污染物研究人员和分析测试人员作为技术骨干的工作团队。根据项目研究内容和要求，拟构建《土壤 三氯杀螨醇的测定 气相色谱-质谱法》监测标准，并于2023年1月成立了三氯杀螨醇标准编制组。

### 1.2.2 查询国内外相关标准和文献资料

2023年1月~4月，编制组广泛检索和收集了世界卫生组织（WHO）、国际标准化组织（ISO）、美国环境保护局（EPA）、日本标准化组织（JIS）以及欧盟等其他国家或地区的相关标准；并对国内卫生、地质、水利、环境等相关行业的控制标准、检测标准和方法等进行了全面深入研读；此外还检索和收集了国内外大量相关的文献材料。

通过资料收集整理和文献调研工作，编制组对国内外土壤中三氯杀螨醇的各种检测方法、环境质量标准等多个方面有了较全面的了解，编制组结合检索和收集的文献资料确定了标准制订的方向和技术路线，进行试验方案设计。主要针对《土壤 三氯杀螨醇的测定 气相色谱-质谱法》的适用范围、方法原理、编制思路、各环节的技术需求等问题讨论，明确了技术路线、拟开展的主要工作和需要解决的重大问题，并开展研究。

### 1.2.3 研究建立标准方法

2023年5月~2024年9月，编制组结合课题意见及其他标准制定的要求，主要参照《土壤和沉积物 有机氯农药的测定 气相色谱-质谱法》（HJ 835-2017）和《进出口茶叶中三氯杀螨醇残留量检测》（SN/T 0348.1-2010）等标准方法确定了实验方法，并进行方法前处理条件的选择、仪器分析条件的优化，确定最佳实验条件，开展方法检出限、精密度及正确度等方法性能指标的研究。

### 1.2.4 编写标准方法验证方案

2024年10月~11月，根据已经建立的标准方法，编写了《土壤 三氯杀螨醇的测定 气相色谱-质谱法》方法验证方案，并开展方法验证样品的准备。

### 1.2.5 方法验证工作

2024年12月，根据《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ 168-2020）的要求，组织了6家有资质的实验室进行方法验证，于2025年1月初收回了全部验证报告，在此基础上进行了数据汇总和分析整理工作，并编写完成了《土壤 三氯杀螨醇的测定 气相色谱-质谱法》验证报告。

### 1.2.6 编写标准征求意见稿和编制说明

2025年1月~2月，编写《土壤 三氯杀螨醇的测定 气相色谱-质谱法》的标准文本草案和编制说明。

### 1.2.7 申报重庆市环境科学学会团体标准

根据已有方法研究成果及项目组的意见，编制组形成《土壤 三氯杀螨醇的测定 气相色谱-质谱法》方法文本（草案），并于2025年3月向重庆市环境科学学会申报了《土壤 三氯杀螨醇的测定 气相色谱-质谱法》团体标准。

## 1.3 主要起草人及所做的工作

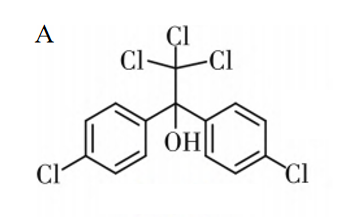
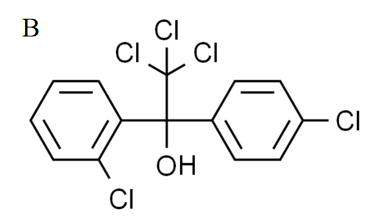
本标准编制定任务由重庆市生态环境监测中心承担，方法验证单位包括湖北省生态环境监测中心站、四川省生态环境监测总站、辽宁省生态环境监测中心、海南省生态环境监测中心、四川省宜宾生态环境监测中心站和江苏省徐州生态环境监测中心6家实验室。

## 1.4 目标物研究的背景和意义

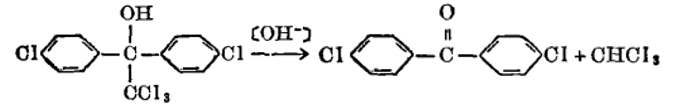
三氯杀螨醇因其持久性和内分泌干扰效应，国内外已出台一系列相关措施对三氯杀螨醇实施管控和治理。2002年，美国Our Stolen Future《具有内分泌干扰效应的普遍污染物清单》列出86种内分泌干扰物，三氯杀螨醇被列其中，是明确的具有内分泌效应的高关注度物质；2016年原农业部（现农业农村部）发布公告，自2018年10月1日起，全面禁止三氯杀螨醇销售和使用；2019年，三氯杀螨醇被列入《斯德哥尔摩公约》管控的的持久性有机污染物；2020年，三氯杀螨醇被列入重点管控新污染物清单。围绕《重点管控新污染物清单》，新污染物试点监测、川渝新污染物联合调查等专项工作均需要对三氯杀螨醇进行调查，摸底其环境赋存和污染状况。

# 1.5 目标物的理化性质和危害

三氯杀螨醇，化学名1,1-二（对氯苯基）-2,2,2-三氯乙醇，C14H9Cl5O是一种有机氯类杀虫剂杀螨剂，由4,4’-三氯杀螨醇（80%）与其异构体2,4’-三氯杀螨醇（20%）组成（化学结构式见图1），于20世纪70年代开始作为滴滴涕替代品被广泛用于防治果树、蔬菜等作物的螨害。

图1 （A）4,4’-三氯杀螨醇（B）2,4’-三氯杀螨醇

三氯杀螨醇纯品为白色固体（工业品为棕色粘稠油状物），熔点78.5℃~79.5℃，蒸汽压180℃（13.3 Pa），沸点225℃。水中溶解度（25℃）0.8 mg/L，溶于苯、丙酮、醚、醇等多数有机溶剂。三氯杀螨醇在酸性介质中稳定，遇碱则容易分解为三氯甲烷和二氯二苯甲酮（见图2）。其异构体2,4’-三氯杀螨醇更不稳定，光照下即降解为二氯二苯甲酮。

图2 三氯杀螨醇在碱性条件下分解为苯酮和三氯甲烷

在特定环境条件下，三氯杀螨醇可能经代谢或降解过程，转化为滴滴涕（其急性毒性显著，达到百菌清的30倍，且能在环境中持久存在）。三氯杀螨醇具有难以分解、高残留量以及对动物和人类产生雌激素效应等特性，且被认为是潜在的“内分泌干扰化合物”，可产生致癌、致畸、致突变等问题，不仅对鱼类、鸟类、大鼠和狗等动物的生殖功能有影响，还会增加儿童患霍奇金病、自闭症和白血病的风险。

三氯杀螨醇在土壤中的污染问题不容忽视，有研究表明，福建省武夷山福州、宁德等地6个茶园土壤中三氯杀螨醇含量为ND~0.277 mg/kg[1]。土壤是三氯杀螨醇污染的主要场所，这主要源于其很长一段时间在农业生产中的广泛应用以及农药残留的长期累积。土壤中的三氯杀螨醇残留可能破坏土壤结构，降低土壤肥力，影响农作物的生长和产量，更为严重的是可通过食物链进入人体，产生雌激素效应，影响人类生殖功能、中枢神经系统、肝功能等。因此，开展三氯杀螨醇在土壤中的环境残留风险监测很有必要，对控制、削减污染，保护人类健康具有重要意义。

# 2 与相关标准的关系分析

《中共中央国务院关于深入打好污染防治攻坚战的意见》（2021年11月2日）对新污染治理做出明确部署，高度重视新污染治理工作。2022年《新污染物治理行动方案》印发，提出“筛、评、控”全生命周期治理思路，在能力建设方面提出加快提升国家和地方新污染物监测能力，加强科学技术支撑等要求。为满足新污染监测能力提升要求，有必要对排放到环境中的具有生物毒性、环境持久性、生物累积性，对生态环境和人体健康存在较大风险，但尚未纳入管理或现有管理措施不足的有毒有害化学物质进行监测技术研究。

## 2.1 国外相关管控要求

鉴于三氯杀螨醇对动物和人体的潜在危害，且主要用途是农药杀虫剂，因此它的日容许摄入量（ADI）和在食品中的最大残留量（MRL）首先被关注。世界卫生组织（WHO）和联合国粮食与农业组织（FAO）在1992年的农药残留联席会议上建议，三氯杀螨醇的每日容许摄入量（ADI）是0.025 mg/kg体重。国际食品法典（CAC）、欧盟（EC）No396/2005、日本肯定列表等都对茶叶中三氯杀螨醇的限量有规定（见表1）。除了茶叶外，国外对水果等食品中三氯杀螨醇的限量也有相关的规定。如欧盟制订的宽皮柑橘中的农药最高残留限量标准中规定三氯杀螨醇的限量为2 mg/kg。埃及政府根据美国环境保护局（EPA）的资料，提出禁用可能致畸的农药三氯杀螨醇。

表1 茶叶中三氯杀螨醇的限量

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 国家（地区）/国际组织 | 标准/法规 | MRL（mg/kg） |
| 中国 | GB 2763-2021 | 0.01 |
| 国际食品法典委员会（CAC） | 国际食品法典 | 40 |
| 欧盟（1） | （EC）No396/2005 | 20（0.01） |
| 美国（2） | 美国联邦法规汇编（CFR）第40篇第180节 | 50（0.01） |
| 日本 | 日本肯定列表 | 3 |
| 摩洛哥 | 第156-14号令 | 40 |
| 注：（1）欧盟\*2023年11月22日欧洲食品安全局（EFSA）建议将欧盟所有现有的三氯杀螨醇最大限量降低到可定量的限度。（2）美国\*2023年10月17日美国环保署（EPA）发布2023-22906号公告，取消茶叶中三氯杀螨醇的最大残留限量，即不得检出。 | | |

2019年，三氯杀螨醇被提议作为斯德哥尔摩公约的持久性有机污染物。2020年8月18日，欧盟委员会发布了授权法规(EU) 2020/1203和(EU) 2020/1204，修订持久性有机污染物（POPs）法规(EU) 2019/1021附录I第A部分中有关全氟辛基磺酸及其衍生物（PFOS）的限制项，以及增加了有关三氯杀螨醇的限制项。

## 2.2 国内相关管控要求

早在1997年，我国农业部（现农业农村部）就已禁止在茶树上使用三氯杀螨醇，2016年农业部（现农业农村部）撤销三氯杀螨醇的农药登记，自2018年10月1日起全面禁止三氯杀螨醇销售和使用。2017年，世界卫生组织国际癌症研究机构公布的致癌物清单初步整理参考中，三氯杀螨醇位列3类致癌物清单中。2022年12月29日，生态环境部、工业和信息化部、农业农村部、商务部、海关总署、国家市场监督管理总局联合发布《重点管控新污染物清单（2023年版）》，自2023年3月1日起施行，三氯杀螨醇等多个农药产品被列入重点管控新污染物清单。2023年6月，商务部、海关总署、生态环境部联合发布了《禁止进口货物目录（第八批）》和《禁止出口货物目录（第七批）》，明确将三氯杀螨醇及其制剂列入禁止进出口货物清单，进一步强化对三氯杀螨醇等有毒有害化学品的管理。

## 2.3 国内外相关标准方法

目前国内外关于三氯杀螨醇的标准检测方法有两个共同点：一是多集中于食品或纺织品行业；二是多采用电子捕获检测器-气相色谱法检测和气相色谱质谱法（详见表2）。

目前我国关于三氯杀螨醇的标准检测方法多存在于食品行业，包括《茶叶、水果、食用植物油中三氯杀螨醇残留量的测定》（GB/T 5009.176-2003）、《进出口茶叶中三氯杀螨醇残留量检测》（SN/T 0348.1-2010）、《水产品中三氯杀螨醇残留量测定 气相色谱法》（SC/T 3040-2008）和《蜂产品中三氯杀螨醇残留量检验方法》（DB32/T 680-2004）等。环境行业中《水质 有机氯农药和氯苯类化合物的测定 气相色谱-质谱法》（HJ 699-2014）包含三氯杀螨醇。但这些方法存在以下局限性：一是检测介质局限，我国关于三氯杀螨醇的标准检测方法主要集中在食品和水质等介质中，缺乏土壤中三氯杀螨醇的标准检测方法；二是异构体检测缺失，现有的检测方法主要是针对4,4’-三氯杀螨醇，而忽略了其异构体2,4’-三氯杀螨醇的存在。两种化合物都被列入重点管控新污染物清单，具有相似的毒性和环境行为，需要单独进行检测，若忽略异构体的检测，可能导致对三氯杀螨醇浓度的低估，进而影响环境风险评估和污染治理措施的有效性；三是降解影响未考虑，采用气相色谱系统直接检测三氯杀螨醇，其在进样口容易降解产生新的化合物，导致检测结果的准确性受到影响。

由于没有土壤中三氯杀螨醇的标准分析方法。编制组参考了以上其他介质中三氯杀螨醇检测的仪器分析参数，而对于土壤中有机污染的前处理，参考了国内已发布的标准分析方法《土壤和沉积物 有机氯农药的测定 气相色谱-质谱法》（HJ 835-2017）中的前处理技术。

表2 国内外现行分析方法一览表

| 序号 | 标准编号及名称 | 目标化合物 | 适用范围 | 仪器方法 |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 1 | Environmental Chemistry Methods for Dicofol in Soil - MRID 41381801 | 三氯杀螨醇 | 土壤中三氯杀螨醇的测定 | 电子捕获检测器-气相色谱法 |
| 2 | USEPA 8081 | 滴滴涕、三氯杀螨醇、六六六等有机氯农药 | 纺织品中农药的检测 | 气相色谱法 |
| 3 | SN/T 0348.1-2010 | 三氯杀螨醇（检测三氯杀螨醇的碱解产物4,4’-二氯二苯甲酮DBP） | 进出口茶叶中三氯杀螨醇残留量检测方法 | 气相色谱测定、气相色谱-质谱确认 |
| 4 | GB/T 5009.176-2003 | 三氯杀螨醇 | 茶叶、水果、食用植物油中三氯杀螨醇残留量的测定 | 气相色谱法 |
| 5 | SC/T 3040-2008 | 三氯杀螨醇 | 水产品中三氯杀螨醇残留量的测定 | 电子捕获检测器-气相色谱法 |
| 6 | DB 32/T680-2004 | 三氯杀螨醇 | 蜂蜜、蜂王浆中三氯杀螨醇残留量的检验，其他蜂产品中三氯杀螨醇残留量的检验也可参照使用 | 电子捕获检测器-气相色谱法 |
| 7 | NY/T 761-2008 第2部分 | 有机氯类（三氯杀螨醇）、拟除虫菊酯农药 | 蔬菜和水果 | 电子捕获检测器-气相色谱法 |
| 8 | GB 23204-2008 | 三氯杀螨醇 | 茶叶中519种农药及相关化学品残留量的测定 | 气相色谱质谱法 |
| 9 | GB 23376-2009 | 三氯杀螨醇 | 茶叶中农药多残留测定 | 气相色谱质谱法 |
| 10 | HJ 699-2014 | 有机氯农药和氯苯类化合物 | 水质 | 气相色谱质谱法 |

# 3 采用国际标准的程度及水平说明

国际上暂无土壤中三氯杀螨醇的监测分析标准，但已有纺织品、油品中三氯杀螨醇的监测标准方法，具体情况如下。

Environmental Chemistry Methods for Dicofol in Soil - MRID 41381801采用电子捕获检测器-气相色谱法测定油中三氯杀螨醇的含量，外标法；USEPA 8081采用气相色谱法测定纺织品中农药的残留。以上方法与本标准均暂无相关性。

综上，三氯杀螨醇的检测方法，国际上多数为气相色谱法，国内的方法中有部分是气相色谱质谱法（GC-MS）。GC-MS法作为一种通用的色谱检测方法，相比于其他色谱法，不仅能通过保留时间定性，还能通过质谱图，根据分子离子峰的准确质量、碎片离子峰强度比等定性，可降低化学噪声和干扰影响，具有定性可靠、定量准确的优势。本研究采用优势明显的GC-MS法进行分析。

# 4 标准制定的基本原则和技术路线

## 4.1 标准制定的基本原则

按照《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ 168-2020）的要求，在参考国内外标准方法和技术研究的同时，结合我国监测工作实际情况和发展需求，在制订过程中，对优选技术开展研究与验证，以确保方法标准的科学性、先进性、普适性和可操作性，并满足以下条件：

（1）方法准确可靠，满足各项方法特性指标的要求

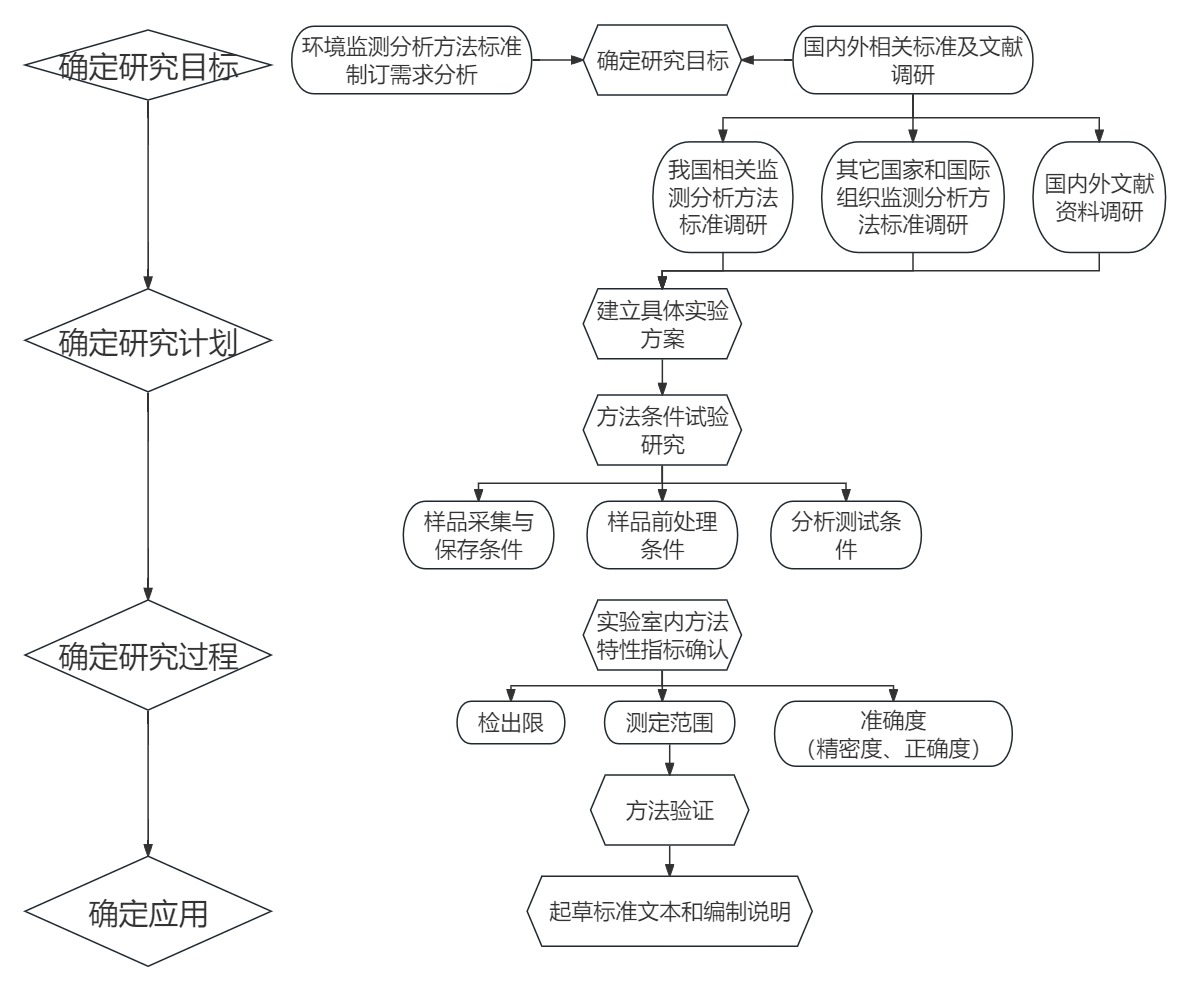
通过实验室内及6家实验室间实际样品及加标回收测定的分析比对，确保本方法准确可靠，精密度和正确度能够满足各项方法特性指标的要求。

（2）方法具有普遍适用性，易于推广使用

本标准结合了国内监测机构能力现状，所制定的土壤中三氯杀螨醇的测定方法操作简单易行，能适应我国环境监测机构及相关实验室的仪器设备条件及技术能力。

## 4.2 标准制定的技术路线

编制组参照国内外已发布的关于测定三氯杀螨醇的标准方法，结合目标化合物的特点以及气相色谱-质谱法的检测范围，从中优选出适合该标准方法，并适应我国现有监测设备状况的目标化合物；探讨了样品采集、运输保存、样品前处理条件、仪器分析方法、质量控制与质量保证技术研究等内容，通过6家实验室间的方法验证，给出该方法的精密度、正确度、检出限及测定范围等技术特性指标及质量控制内容。本标准制订技术路线见图3。

图3 标准制订的技术路线图

# 5 标准主要条文或技术内容的依据

## 5.1 主要技术内容

主要技术内容有以下几方面：

（1）明确方法的适用范围，确定目标化合物的种类；

（2）研究三氯杀螨醇采样方法，包括采样参考条件、样品保存条件等；

（3）选择合适的检测目标（是直接检测三氯杀螨醇还是间接测定其转化产物）；

（4）优化样品提取、碱解、净化、浓缩等前处理条件；

（5）选择合适的色谱柱、升温程序、进样口温度、扫描模式等气相色谱和质谱条件，优化出最佳的仪器参数；

（6）确定方法检出限、精密度、正确度等方法特性指标。

## 5.2 使用范围

本标准规定了测定土壤中2,4’-三氯杀螨醇和4,4’-三氯杀螨醇2种三氯杀螨醇的气相色谱-质谱法。当通过前期环境信息调查，生产或使用过2,4’-二氯二苯甲酮和4,4’-二氯二苯甲酮的污染土壤地块不适用于本标准。

本标准从满足相关环保工作的需要（2种三氯杀螨醇被列入《重点管控新污染物清单（2023年版）》），确定了检测土壤中2种三氯杀螨醇的检测分析方法。目标化合物名称见表3。

表3 目标化合物清单

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 序号 | 中文名 | 英文名 | CAS号 |
| 1 | 2,4’-三氯杀螨醇 | 2,4’-dicofol | 10606-46-9 |
| 2 | 4,4’-三氯杀螨醇 | 4,4’-dicofol | 115-32-2 |

## 5.3 方法原理

土壤中的三氯杀螨醇采用加压流体萃取方式提取，浓缩后提取液经氢氧化钾溶液碱解将三氯杀螨醇转化为二氯二苯甲酮，再净化、浓缩、定容后经气相色谱分离、质谱检测。根据标准物质质谱图、保留时间、碎片离子质荷比及其丰度定性。内标法定量。

# 6 主要试验、验证及试行结果

## 6.1 目标物确定依据

### 6.1.1 目标化合物确定的依据和理由

编制组主要从污染物排放限值和环境质量标准限值要求、国内外相关管控要求、国内外标准方法和相关文献研究现状、目标化合物的性质和环境危害等方面出发，确定本标准的目标化合物。具体情况如下：

1、相关污染物排放限值和环境质量标准限值要求。国内外污染物排放标准和环境质量标准中均无土壤中三氯杀螨醇的排放限值要求。

2、国内外相关管控要求。（1）三氯杀螨醇已明确被列入了《斯德哥尔摩公约》禁用的黑名单：2019年，三氯杀螨醇被提议作为斯德哥尔摩公约的持久性有机污染物。2020年8月18日，欧盟委员会发布了授权法规(EU) 2020/1203和(EU) 2020/1204，增加了有关三氯杀螨醇的限制项。（2）三氯杀螨醇是明确的内分泌干扰物：2002年，美国Our Stolen Future《具有内分泌干扰效应的普遍污染物清单》列出86种内分泌干扰物，三氯杀螨醇被列其中，是明确的具有内分泌效应的高关注度物质。（3）属于14类重点管控新污染物之一：2022年12月29日，发布的《重点管控新污染物清单（2023年版）》中三氯杀螨醇等多个农药产品被列入重点管控新污染物清单，实施禁止生产、加工使用、进出口等环境风险管控措施。

3、国内外标准方法和相关文献研究现状：国内外已有的标准方法多适用于食品和纺织品行业，无土壤中三氯杀螨醇的检测标准方法。相关文献研究多集中于气相色谱法和气相色谱质谱法，但检测方式有各种报道。有报道进样后直接测定三氯杀螨醇的[2]，有质疑进样后直接测定三氯杀螨醇的（如：研究进样口温度对三氯杀螨醇响应影响[3]、气相色谱中三氯杀螨醇降解研究[4]），也有通过碱解反应处理后再进样测定碱解产物的[5]。编制组在进行对比研究后，采用碱解反应后再进样测定碱解产物的方式间接检测三氯杀螨醇。

### 6.1.2 检测目标物确定的依据和理由

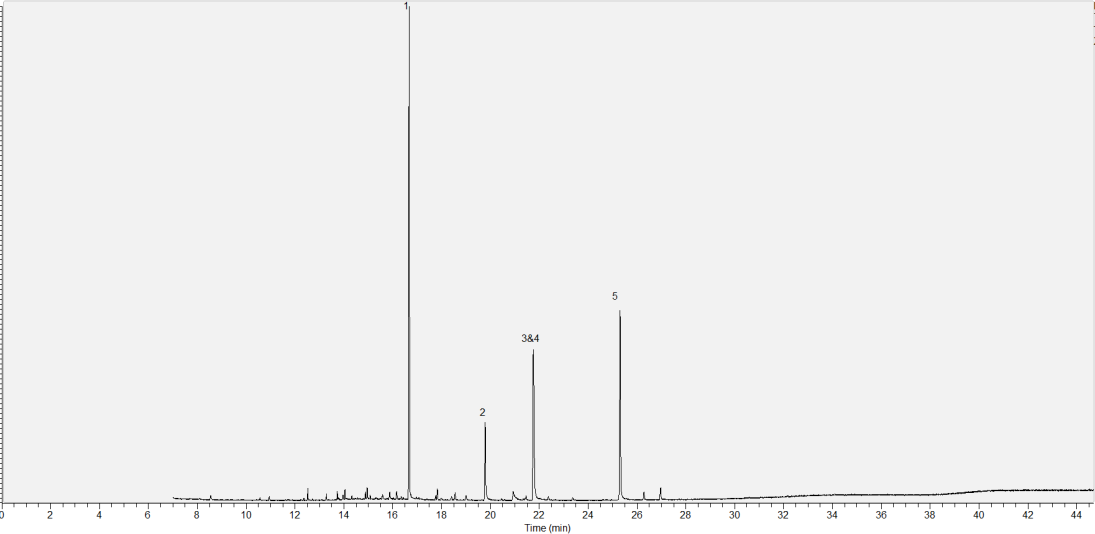
三氯杀螨醇因其分子结构拥挤，空间位阻较大，易受溶剂、光照、酸碱性和温度影响发生降解，回收率较低，直接进样检测三氯杀螨醇难度较大。

编制组配制了4,4’-三氯杀螨醇标液直接通过进样口进入气相色谱系统分离，质谱检测，发现三氯杀螨醇受进样口温度影响受热降解且降解的产率不确定。

### 6.1.2.1 三氯杀螨醇在进样口受高温降解

编制组经查阅资料和实验研究发现，三氯杀螨醇在高温下不稳定，易发生降解。

编制组采用三氯杀螨醇标准溶液直接经由进样口（温度设定为260℃）进入气相色谱分离质谱检测的方法进行研究发现，除检测到三氯杀螨醇本体峰（5号）和内标峰（1号）外，还检测到3种降解产物，分别是二氯二苯甲酮（2号）、1,2-双（4-氯苯基）乙酮（3号）和未知峰（4号）（见图4）。降低进样口温度，主要降解物的峰面积出现下降趋势，但进样口温度降至临界值225℃（三氯杀螨醇沸点）仍无法避免三氯杀螨醇降解。因此，编制组认为直接进样检测三氯杀螨醇本体峰的分析方式无法实现三氯杀螨醇的准确定量。

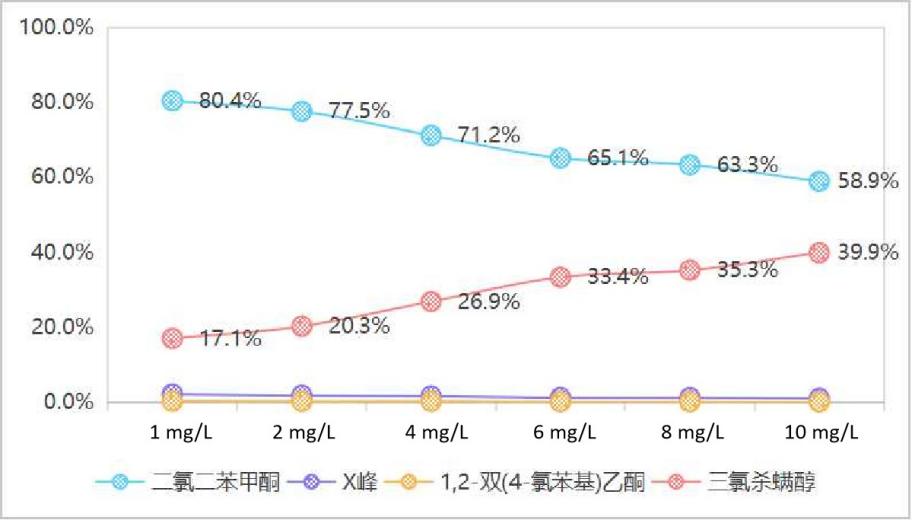
图4 三氯杀螨醇直接进样降解情况

（1. 五氯硝基苯（IS）；2. 4,4’-二氯二苯甲酮；3. 1,2-双(4-氯苯基)乙酮；4. 未知峰；5. 三氯杀螨醇本体峰）

### 6.1.2.2 三氯杀螨醇降解率不稳定

研究发现，不同浓度的三氯杀螨醇降解率不同。

编制组配置6个不同浓度系列三氯杀螨醇标液（1.0 mg/L、2.0 mg/L、4.0 mg/L、6.0 mg/L、8.0 mg/L、10.0 mg/L），直接经由进样口（温度设定为260℃）进入气相色谱分离质谱检测的方法进行研究发现，约60%~80%三氯杀螨醇降解为二氯二苯甲酮，且不同浓度的三氯杀螨醇降解率不同。三氯杀螨醇标液浓度越小，三氯杀螨醇降解率越大；三氯杀螨醇标液浓度越大，三氯杀螨醇降解率越小。三氯杀螨醇标液浓度不同，降解为三种降解产物的比例也不尽相同。三氯杀螨醇及其降解产物占峰面积总和的比例变化趋势详见图5。因此，编制组认为直接进样检测三氯杀螨醇降解产物的分析方式也无法实现三氯杀螨醇的准确定量。

图5 不同浓度三氯杀螨醇直接进样降解率情况

综上所述，三氯杀螨醇易在进样口受热降解且降解的产率不确定，这导致将三氯杀螨醇直接进样检测的方式不可行。于是，编制组转换分析思路，通过文献调研，应用碱解反应将三氯杀螨醇完全转化为二氯二苯甲酮后，检测二氯二苯甲酮的方式间接检测三氯杀螨醇。编制组后续研究证明了该方法的可操作性和可行性。

## 6.2 标准适用范围研究

通过碱解反应将三氯杀螨醇完全转化为二氯二苯甲酮后，检测二氯二苯甲酮的方式间接检测三氯杀螨醇，这种定量方式检测三氯杀螨醇的前提是需确定三氯杀螨醇碱解转化前土壤样品中是否含有二氯二苯甲酮。但土壤样品中是否含有二氯二苯甲酮无法简单地通过不碱解样品直接进样检测获得，因为此时检测到的二氯二苯甲酮峰可能来自于样品本身，也可能来自于样品中的三氯杀螨醇在进样口受热降解转化而来。土壤样品中二氯二苯甲酮的检测还需进一步研究。

综上所述，本标准致力于土壤中三氯杀螨醇检测方法的制定，这里所指土壤为经过环境信息调查确认，未有二氯二苯甲酮生产或使用历史的污染情况。

### 6.2.1 二氯二苯甲酮性质及应用领域介绍

二氯二苯甲酮是一种稳定的有机化合物，常温下为白色或浅黄色结晶固体，沸点约330°C，易溶于有机溶剂但难溶于水，化学性质稳定，羰基和苯环上的氯原子使其可参与多种有机反应。二氯二苯甲酮主要用于合成一些特种工程材料、医药中间体和苯酮类紫外光吸收剂的单体，广泛应用于材料、医药等领域。

材料领域：二氯二苯甲酮是一种重要的有机化工产品，是制备新型高分子材料聚苯硫醚酮（PTEK）和聚芳醚酮砜（PPBESK）的关键单体。这些高分子材料通常具有良好的力学性能、电绝缘性、热塑性等一系列优点。

医学领域：二氯二苯甲酮可用作医药中间体生产药物“氟苯桂嗪”和“都可喜”，用于老年痴呆症治疗。

其他领域：二氯二苯甲酮可以用于制备苯酮类紫外光吸收剂，用于皮肤保护用品等日用品中；也可作为UV类涂料的助剂，UV涂料用于涂布玻璃、塑料、木材、铝制饮料瓶等。

### 6.2.2 二氯二苯甲酮的主要来源

二氯二苯甲酮主要是人工合成的，自然生成的可能性极低。主要原因：一是大多数氯代芳香化合物在自然界中并不常见，而二氯二苯甲酮分子结构中包含两个氯原子取代的芳香酮基团，这种复杂的氯代反应在自然环境中难以自发完成，通常需要特定的催化条件或高温高压环境，这在自然生态系统中极为罕见。二是目前尚无任何科学证据表明植物、微生物或地质过程能够合成该物质，相关研究文献中也未记录其天然存在的实例。三是其高度稳定的芳香环和氯取代基的组合在生物体内缺乏对应的天然合成路径或酶促机制支持。因此，可以认为二氯二苯甲酮在自然界中没有天然来源。环境中若检测到二氯二苯甲酮，几乎完全归因于人类工业活动造成的环境污染残留。

### 6.2.3 我国二氯二苯甲酮的生产和使用情况

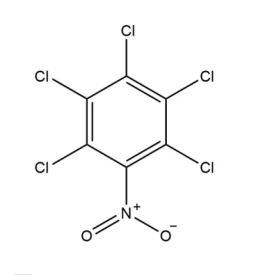
2023年，我国二氯二苯甲酮的总产量约为3.2万吨。主要生产企业包括江苏华昌化工股份有限公司、浙江龙盛集团股份有限公司、山东鲁西化工集团股份有限公司、湖北宜化集团有限责任公司、连云港德洋化工有限公司等。从区域分布来看，江苏省和浙江省是我国二氯二苯甲酮的主要生产基地，两地合计产量占全国总产量的60%以上。此外，我国二氯二苯甲酮的主要下游应用为医药中间体，其在医药领域的应用占据了约45%的市场份额。

## 6.3 内标和替代物确定依据

### 6.3.1 内标确定的依据和理由

目前三氯杀螨醇的测定基本上采用外标法定量，外标法无法消除实验间的偶然误差，且不同基质会对试验结果产生一定的误差，内标法可以减少基质所带来的影响。由于三氯杀螨醇是农药类有机物污染物，编制组参照《土壤和沉积物 有机氯农药的测定 气相色谱-质谱法》（HJ 835-2017）选用了常用的3种内标（五氯硝基苯、菲-d10、䓛-d12）进行测试，根据出峰时间和响应与目标化合物相近的原则，确定内标。

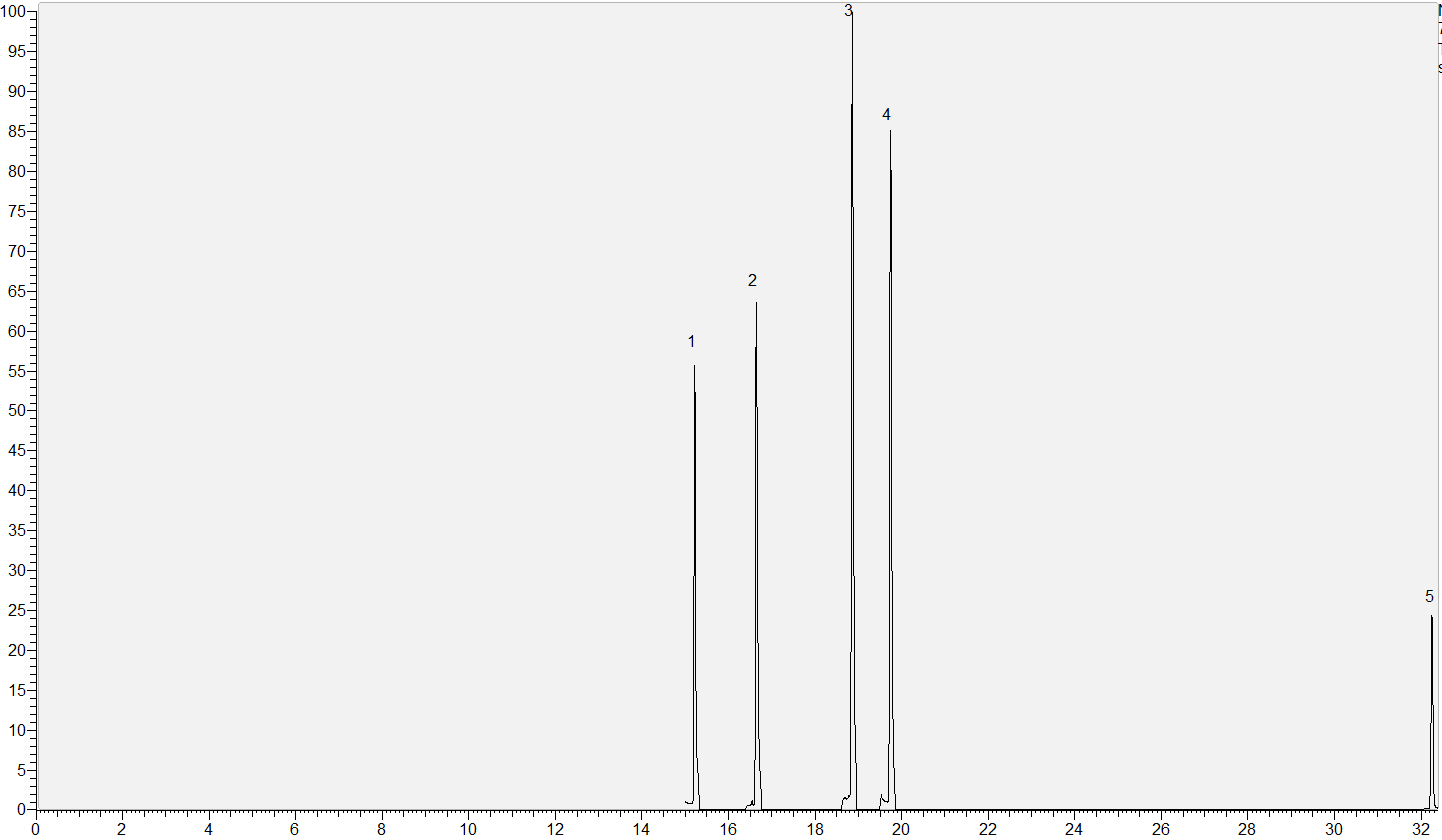
结果表明，与三氯杀螨醇更相似的五氯硝基苯的响应及出峰时间与三氯杀螨醇更相近，可有效补偿基质效应，故本标准确定五氯硝基苯为内标，五氯硝基苯结构见图6。

图6 五氯硝基苯结构示意图

### 6.3.2 替代物确定的依据和理由

编制组参照《水质 有机氯农药和氯苯类化合物的测定 气相色谱-质谱法》（HJ 699-2014）选用了常用的2种替代物（2,4,5,6-四氯间二甲苯、十氯联苯）进行测试，根据出峰时间和响应与目标化合物相近的原则，确定替代物。

结果表明，2,4,5,6-四氯间二甲苯与检测目标物的保留时间和响应值更接近，故本标准确定2,4,5,6-四氯间二甲苯为替代物，总检测目标物、内标及替代物的总离子流图见图7。

图7 三氯杀螨醇及其碱解产物的总离子流图

（1. 2,4,5,6-四氯间二甲苯；2. 五氯硝基苯（IS）；3. 2,4’-二氯二苯甲酮；4. 4,4’-二氯二苯甲酮；5. 十氯联苯）

## 6.4 试剂和材料

### 6.4.1 标准物质

（1）2,4’-三氯杀螨醇和4,4’-三氯杀螨醇标准贮备液：ρ=1000 mg/L~5000 mg/L。

可购买有证标准溶液，溶剂为正己烷。标准物质或有证标准溶液的保存条件和保存时间均参照标准证书。

（2）2,4’-三氯杀螨醇和4,4’-三氯杀螨醇标准使用液：ρ=50 mg/L。

移取适量三氯杀螨醇标准贮备液，用正己烷-丙酮混合溶剂（1:1）配制成目标物浓度为50 mg/L的标准溶液，该溶液于4℃冷藏，避光保存。

（3）内标贮备液：ρ=1000 mg/L。

推荐内标物为五氯硝基苯。可购买有证标准溶液，溶剂为正己烷。标准物质或有证标准溶液的保存条件和保存时间均参照标准证书。

（4）内标使用液：ρ=50 mg/L。

移取适量内标贮备液，用正己烷-丙酮混合溶剂（1:1）配制成内标浓度为50 mg/L的标准溶液，该溶液于4℃冷藏，避光保存。

（5）替代物贮备液：*ρ*=1000 mg/L。

推荐替代物为2,4,5,6-四氯间二甲苯。可购买有证标准溶液，溶剂为正己烷。标准物质或有证标准溶液的保存条件和保存时间均参照标准证书。

（6）替代物使用液：ρ=50 mg/L。

移取适量替代物贮备液，用正己烷-丙酮混合溶剂（1:1）配制成替代物浓度为50 mg/L的标准溶液，该溶液于4℃冷藏，避光保存。

### 6.4.2 试剂

标准研究过程中主要试剂有无水乙醇、氢氧化钾、无水硫酸钠（用于三氯杀螨醇的碱解反应）及正己烷、二氯甲烷和丙酮等，比较了不同溶剂及不同比例的混合溶剂对目标物的净化洗脱效率。

### 6.4.3 石英砂

石英砂用于空白试样的制备，粒径在150 μm~830 μm（20目~100目）之间，要求不含影响目标物测定的干扰物，同时目标物含量低于方法检出限，使用前应在马弗炉中400℃灼烧4 h，检验确认无干扰。

### 6.4.4 干燥剂

优级纯的无水硫酸钠（Na2SO4）和粒径在150 μm~250 μm（20目~100目）之间的粒状硅藻土，使用前应在马弗炉中400℃灼烧4 h，以除去水分和干扰物，冷却后置于具塞磨口玻璃瓶中密封，于干燥器内保存。

### 6.4.5 固相萃取小柱

土壤的基质复杂，干扰较多，结合被测目标物理化性质和标准文献资料调研，编制组选择了硅酸镁柱、硅胶柱2类固相萃取柱，比较同一浓度下，各固相萃取柱对目标物的净化效果。

## 6.5 仪器和设备

### 6.5.1 气相色谱质谱仪的选择

近年来，随着仪器的快速发展，气相色谱质谱仪广泛应用于有机样品分析中。气相色谱中的色谱柱对各组分的吸附力不同，吸附力弱的组分易被解吸下来，最先从色谱柱离开进入检测器，吸附力最强的组分最不易被解吸下来，最后从色谱柱中离开，以此分离各组分；而质谱仪可根据不同离子荷质比准确定性，质谱对化合物的鉴定能力强，并且具有非常高的灵敏度。气相色谱质谱仪分离能力强大，能够准确定性、定量，是分离和检测复杂化合物的有力工具之一，适合于基质复杂的土壤样品分析，且全国环境监测行业市级及以上监测单位绝大多数单位均配备气相色谱质谱仪。三氯杀螨醇虽然受热易分解，但其碱解产物二氯二苯甲酮容易气化且具有良好的热稳定性。综上，本标准选用气相色谱质谱仪进行样品分析。

## 6.6 样品

### 6.6.1 样品的采集

土壤样品按照HJ/T 166的相关要求采集和保存。样品应于洁净的具塞磨口棕色玻璃瓶中保存。运输过程中应密封、避光、4℃以下冷藏，避免干扰引入或样品的破坏，尽快运回实验室进行分析。

### 6.6.2 样品的保存

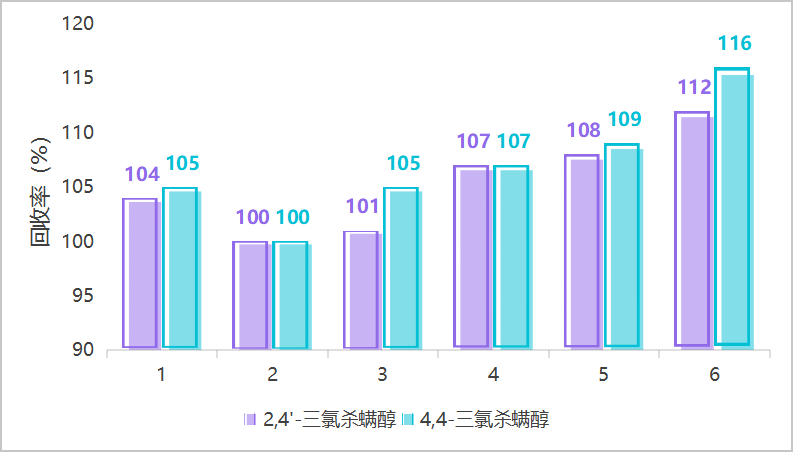
#### 6.6.2.1 采集样品的保存时间研究

样品运至实验室后，若不能及时分析，应于4℃以下冷藏、避光、密封保存，三氯杀螨醇归为半挥发性有机物，故参照HJ/T 166，样品保存时间定为10 d。10 d内完成提取，提取后立即碱解。碱解后提取液4℃以下密封、避光保存。

#### 6.6.2.2 碱解后提取液的保存时间研究

为确定碱解后提取液的保存时限，编制组将加标样品进行快速溶剂萃取，碱解处理后，分别于0 d、7 d、15d、30 d、40 d、60 d对碱解后提取液进行跟踪测试，以考查碱解后提取液中目标化合物的浓度随时间的变化情况。结果如图8所示：随着时间的推移，回收率整体呈上升趋势，这可能是三氯杀螨醇本身比较稳定，但溶剂挥发导致回收率提高。2种目标化合物的浓度在0 d~40 d内平均回收率均在110%以内，60 d时2种目标化合物的平均回收率均超过110%。考虑所有目标化合物的响应大小，碱解后提取液建议在40 d内完成分析。

综合上述样品及碱解后提取液保存试验结果，编制组最终确定按照如下方式保存样品及萃取液：4℃冷藏、避光运输及保存，10 d内完成提取，若碱解后提取液不能及时分析，可在4℃以下避光保存40 d。

图8 碱解后不同保存时间下三氯杀螨醇的回收率

### 6.6.3 样品的制备

### 6.6.3.1 样品制备

将样品放在搪瓷盘或不锈钢盘上，混匀，除去枝棒、叶片、石子等异物，按照HJ/T 166进行四分法粗分。一般情况下应对新鲜样品进行处理。新鲜土壤样品可采用冷冻干燥和干燥剂脱水干燥。如果土壤样品中水分含量较高（大于30%），应先进行离心分离出水相，再进行干燥处理。

方法一：冻干法。取适量混匀后样品，放入真空冷冻干燥仪（5.4）中干燥脱水。干燥后的样品需研磨、过250 µm（60目）孔径的筛子，均化处理成250 µm（60目）左右的颗粒。然后称取20 g（精确到0.01 g）样品进行提取。

方法二：干燥剂法。称取20 g（精确到0.01 g）的新鲜样品，加入一定量的干燥剂（4.23）混匀、脱水并研磨成细小颗粒，充分拌匀直到散粒状，全部转移至提取容器中待用。

#### 6.6.3.2 干物质含量的测定

按照HJ 613进行土壤样品干物质含量的测定。

## 6.7 样品的前处理

### 6.7.1 样品的提取

将制备好的样品使用索氏提取、自动索氏提取、加压流体萃取和超声等适合的方法进行提取。三氯杀螨醇提取选择正己烷-丙酮（1:1）做为提取溶剂。

制备的样品量视分析方法及样品的情况而定，土壤一般需要称量10 g左右的样品。

做为一个完整的有机物方法，不能没有提取步骤，提取方法已经做为独立方法研究并发布，本标准在此仅提出几种供选择的提取技术，并对样品量有一个建议，但不排斥根据具体情况选择适当的样品量。这里不再列出不同提取技术效果比较结论。

关于提取溶剂的选择，美国环保标准方法EPA 8081中提取溶剂为正己烷-丙酮（1:1）或二氯甲烷-丙酮（1:1），EPA 3545加压流体萃取法中有机氯取溶剂也为正己烷-丙酮（1:1）或二氯甲烷-丙酮（1:1），我国标准GB/T 14550-93中使用的萃取溶剂为石油醚-丙酮（1:1），综合文献，本标准方法推荐使用提取溶剂为正己烷-丙酮（1:1），其他提取溶剂经验证也可使用。

编制组推荐参照《土壤和沉积物 有机物的提取 加压流体萃取法》（HJ 783-2016）使用加压流体萃取法进行样品的提取。以正己烷-丙酮混合溶剂（1:1）为提取溶剂，提取温度为100℃。循环次数、提取压力、静态提取时间、池体积以及氮气吹扫时间均参照加压流体萃取提取一般方法，分别为2次、1500 psi、5 min、60%池体积以及60 s。

### 6.7.2 样品的碱解

#### 6.7.2.1 碱解反应

在上述试管中依次加入0.5 ml无水乙醇和1 ml的氢氧化钾溶液（10 mol/L），涡旋混匀5 min，在3000 r/min下离心5 min。移取正己烷相于试管中，用1 ml硫酸钠溶液（20 g/L）洗涤两次，弃去水相。在正己烷相中加入约0.5 g无水硫酸钠脱水，取上层清液，备用。

#### 6.7.2.2 样品的碱解转化率

配置1.0 µg/ml三氯杀螨醇标准溶液（A）和1.0 µg/ml二氯二苯甲酮标准溶液（B）。1.0 µg/ml三氯杀螨醇标准溶液按照碱解反应步骤处理得到碱解产物A’试剂。以五氯硝基苯为内标物在相同色谱条件下测定上述两种试剂（A’和B）对内标物的相对应答值SA’和SB（见下式（1）和（2））。由于三氯杀螨醇在碱解反正中定量转化为二氯二苯甲酮（4,4’-三氯杀螨醇转化为4,4’-二氯二苯甲酮；2,4’-三氯杀螨醇转化为2,4’-二氯二苯甲酮）。因此，可以用二氯二苯甲酮的峰面积来代表三氯杀螨醇，即SB（计算值）可以由SA’按下式（3）计算得出。三氯杀螨醇的碱解转化率（T）即为SB（计算值）和SB的比值，见下式（4）。具体碱解转化率数据见表4。

SA’= （1）

SB= （2）

SB（计算值）=SA’×（M表示分子量） （3）

T= （4）

表4 三氯杀螨醇碱解转化率

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 项目  目标物 | 2,4’-三氯杀螨醇碱解产物（A1） | 4,4’-三氯杀螨醇碱解产物（A2） | 2,4’-二氯二苯甲酮（B1） | 4,4’-二氯二苯甲酮（B2） |
| 内标峰面积（WIS） | 12401982 | | 12104589 | |
| 三氯杀螨醇碱解产物峰面积（WA’） | 24948042 | 19622939 | / | / |
| 二氯二苯甲酮峰面积（WB） | / | / | 28531169 | 21999863 |
| 三氯杀螨醇碱解产物对内标物的应答值(SA’) | 2.0116 | 1.5822 | / | / |
| 二氯二苯甲酮对内标物的应答值（SB） | / | / | 2.3571 | 1.8175 |
| 二氯二苯甲酮对内标物的应答计算值（SB（计算值）） | / | / | 2.9693 | 2.3355 |
| 三氯杀螨醇分子量（M三氯杀螨醇） | 370.5 | | | |
| 二氯二苯甲酮分子量（M二氯二苯甲酮） | 251 | | | |
| 2,4’-三氯杀螨醇碱解转化率（T） | 126% | | | |
| 4,4’-三氯杀螨醇碱解转化率（T） | 129% | | | |

结果表明，三氯杀螨醇在碱解反应中基本上达到定量转化。同时，理论上也证明：三氯杀螨醇在上述碱解反应中的生成物确实为二氯二苯甲酮。由此可见，碱解转化三氯杀螨醇，间接测定其碱解产物二氯二苯甲酮的方式来定量分析三氯杀螨醇切实可行。

#### 6.7.3 样品的净化

对于土壤等复杂环境样品中有机项目的分析，由于存在多种高浓度的干扰物，使得有机目标化合的测定难以准确定量。因此分析时除了使用高灵敏度和选择性的分析仪器外还需要使用复杂的前处理技术，而样品净化在此至关重要。

柱色谱法是分离净化有机目标化合物最常用的一种方法。它主要是根据目标组分与干扰组分的性质，选择固体吸附剂将液体样品中的化合物吸附，然后再用合适的洗脱溶剂洗脱，达到分离净化的目的。在使用柱色谱法时，不仅要选择合适的固定相和洗脱溶剂，还要确定洗脱溶剂体积，绘制洗脱曲线以达到最佳净化分离效果。

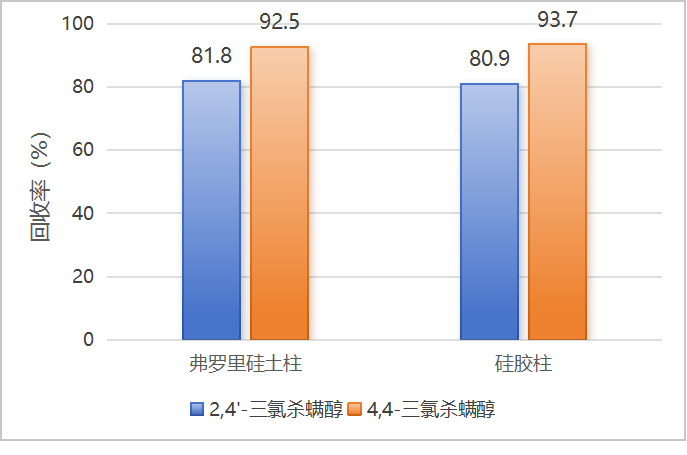
#### 6.7.3.1 净化柱的选择

常用的色谱填料主要有弗罗里硅土柱（Florisil）、硅胶（Si）、氧化铝、C18柱、凝胶等。三氯杀螨醇是有机氯类农药，具有一定的极性，溶于的正己烷溶剂是非极性，宜采用正相萃取柱净化。参考《土壤和沉积物 有机氯农药的测定 气相色谱-质谱法》（HJ 835-2017）和《水质 有机氯农药和氯苯类化合物的测定 气相色谱-质谱法》（HJ 699-2014），编制组选择常用的正相萃取柱（弗罗里硅土柱和硅胶柱）对土壤样品加标回收进行研究。所采用的2种净化柱填料均为1 g/6 ml，加标浓度为0.5 mg/kg，结果见表5和图9。结果表明，弗罗里硅土柱和硅胶柱对三氯杀螨醇净化后回收率相当，2种净化柱均可选用。

净化过程：将净化柱固定在固相萃取装置上，依次用5 ml二氯甲烷、10 ml正己烷活化净化柱，保持柱吸附剂表面浸润。用巴氏玻璃吸液管将浓缩后的提取液转移至净化柱，用约2 ml正己烷洗涤浓缩液收集瓶，转移至净化柱，停留1 min后，开始收集流出液。用10 ml正己烷-丙酮混合溶剂（1:1）洗脱净化柱，收集流出液并浓缩至1 ml，加入内标混匀待分析。

表5 不同净化柱对三氯杀螨醇净化效果的影响

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 目标化合物  平均回收率（%） | 不同净化柱 | |
| 弗罗里硅土柱 | 硅胶柱 |
| 2,4’-三氯杀螨醇 | 81.8 | 80.9 |
| 4,4’-三氯杀螨醇 | 92.5 | 93.7 |

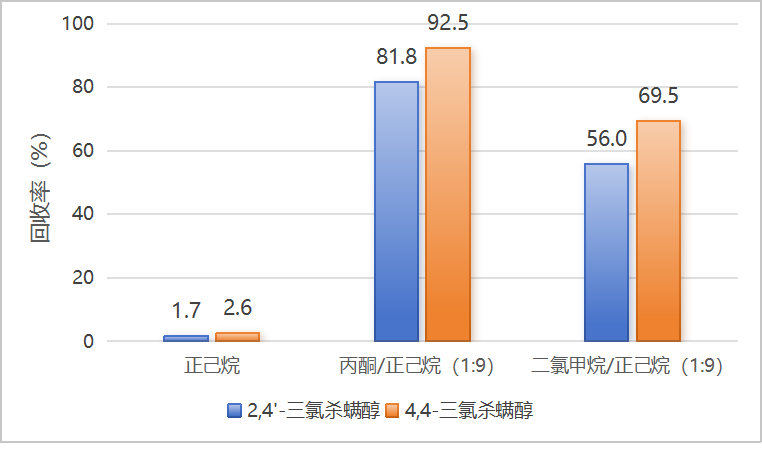
图9 不同净化柱对三氯杀螨醇净化效果的影响图

#### 6.7.3.2 洗脱溶剂种类的确定

洗脱溶剂的作用是为了尽可能将目标化合物从固相萃取柱中洗脱下来，为了达到较好的洗脱效果，通过加标回收率实验研究不同洗脱溶剂对目标物加标回收率的影响，加标浓度为0.5 mg/kg。编制组参照已有标准和文献调研主要对比了正己烷、正己烷-丙酮（1:9）、二氯甲烷-正己烷（1:1）这3种混合溶剂的洗脱效果，结果见表6和图10。当洗脱溶剂为正己烷时，三氯杀螨醇几乎未从净化上洗脱下来，回收率仅为1.7%~2.6%；当洗脱溶剂为丙酮-正己烷（1:9）和二氯甲烷-正己烷（1:9）时，对三氯杀螨醇均有一定的洗脱效果，但丙酮-正己烷（1:9）的回收率（81.8%~92.5%）明显优于二氯甲烷-正己烷（1:9）的回收率（56.0%~69.5%）。所以，编制组选择丙酮-正己烷（1:9）为洗脱溶剂。

表6 不同洗脱溶剂对三氯杀螨醇净化效果的影响

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 目标化合物  平均回收率（%） | 不同洗脱溶剂 | | |
| 正己烷 | 丙酮-正己烷（1:9） | 二氯甲烷-正己烷（1:9） |
| 2,4’-三氯杀螨醇 | 1.7 | 81.8 | 56.0 |
| 4,4’-三氯杀螨醇 | 2.6 | 92.5 | 69.5 |

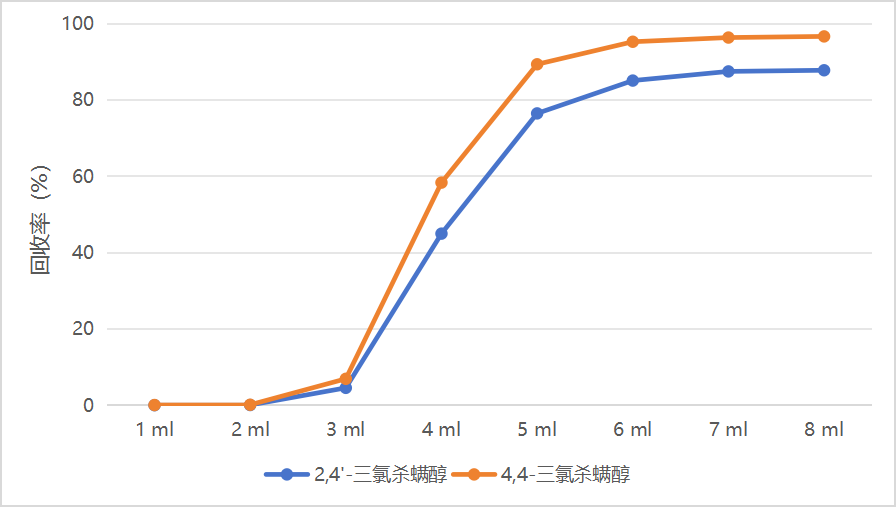
图10 不同洗脱溶剂溶剂对目标化合物的洗脱效果图

#### 6.7.3.3 洗脱溶剂体积的确定

为考查不同洗脱溶剂体积对目标化合物的洗脱效果，编制组用8 ml洗脱溶剂对0.5 mg/kg的空白加标样品进行洗脱，收集每1 ml流出液测试不同体积的洗脱溶剂对三氯杀螨醇净化效果的影响。结果如表7和图11所示：0 ml~3 ml流出液中三氯杀螨醇含量较低，回收率仅为4.6%~7.0%；3 ml~6 ml流出液是三氯杀螨醇集中被洗脱出的部分，回收率为80.5%~88.3%；6 ml~8 ml流出液中三氯杀螨醇含量较低。由此可知当洗脱溶剂达到6 ml时，继续增大洗脱液体积，回收率没有明显提高，这可能是因为6 ml已将目标物全部洗脱下来。为了确保所有目标化合物都被洗脱，本标准最终确定洗脱溶剂体积为6 ml。

表7 不同体积的洗脱溶剂对三氯杀螨醇净化效果的影响

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 洗脱体积  平均回收率（%） | 目标化合物 | |
| 2,4’-三氯杀螨醇 | 4,4’-三氯杀螨醇 |
| 0~1 ml | 0.05 | 0.1 |
| 1~2 ml | 0.05 | 0.07 |
| 2~3 ml | 4.5 | 6.8 |
| 3~4 ml | 40.4 | 51.4 |
| 4~5 ml | 31.5 | 31.0 |
| 5~6 ml | 8.6 | 5.9 |
| 6~7 ml | 2.4 | 1.1 |
| 7~8 ml | 0.3 | 0.3 |

图11 不同体积的洗脱溶剂对三氯杀螨醇净化效果的影响

### 6.7.4 样品的浓缩

参照HJ 834-2017使用氮吹仪浓缩时，浓缩至1.0 ml。亦可使用K-D浓缩、旋转蒸发浓缩等其他合适的浓缩方法，具体参数应根据实际情况进行调整。

### 6.7.5 前处理条件综述

取约10.0 g样品，加入一定量的替代物使用液，以加压流体萃取方式提取。提取液经浓缩后碱解，碱解具体方法为：依次加入0.5 ml无水乙醇和1 ml的氢氧化钾溶液（10 mol/L），涡旋混匀5 min，在3000 r/min下离心5 min。移取正己烷相于试管中，用1 ml硫酸钠溶液（20 g/L）洗涤两次，弃去水相。在正己烷相中加入约0.5 g无水硫酸钠脱水，取上层清液净化。净化具体方法为：在弗罗里硅土净化小柱上添加适量无水硫酸钠，用4 ml正己烷淋洗净化小柱，再加入5 ml正己烷，待柱充满后关闭流速控制阀浸润5 min，缓慢打开控制阀，弃去流出液。将浓缩液转移至小柱中，用2 ml正己烷-丙酮混合溶剂（9+1）分次洗涤浓缩器皿，洗液全部转入小柱中，收集淋洗液至接收试管中。将合并的淋洗液浓缩至约0.5 ml后，转入2 ml棕色样品瓶中，加入适量内标使用液混匀，并定容至1.0 ml，待分析。

## 6.8 分析步骤

### 6.8.1 气相色谱条件

进样口温度：280℃，不分流。

进样量：1.0 μl，柱流量：1.0 ml/min（恒流）。

柱温：初始温度40℃，保持2 min；以10℃/min速率升至90℃，保持2 min；以25℃/min速率升至180℃；以5℃/min速率升至280℃，保持5 min；以5℃/min速率升至290℃，保持5 min。

### 6.8.2 质谱条件

电子轰击源：EI。

离子源温度：300℃。离子化能量：70 eV。传输线温度：280℃。

四级杆温度：150℃。

扫描模式：选择离子模式（SIM）。

### 6.8.3 质谱仪性能检查

每次分析前，应进行质谱自动调谐，再将气相色谱和质谱仪设定至分析方法要求的仪器条件，并处于待机状态，通过气相色谱进样口直接注入1.0 μl十氟三苯基膦（DFTPP），得到十氟三苯基膦质谱图，其质量碎片的离子丰度应全部符合表8中的要求。否则须清洗质谱仪离子源。

表8 十氟三苯基膦（DFTPP）关键离子及离子丰度评价

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 质荷比（m/z） | 相对丰度规范 | 质荷比（m/z） | 相对丰度规范 |
| 51 | 198峰（基峰）的10%~80% | 199 | 198峰的5%~9% |
| 68 | 小于69峰的2% | 275 | 基峰的10%~60% |
| 70 | 小于69峰的2% | 365 | 大于198峰的1% |
| 127 | 基峰的10%~80% | 441 | 存在且小于442峰的24% |
| 197 | 小于198峰的2% | 442 | 基峰，或大于198峰的50% |
| 198 | 基峰，或大于442峰的50% | 443 | 442峰的15%~24% |

## 6.9 标准曲线及谱图

### 6.9.1 标准系列的配制

取6个10 ml试管，预先加入1.0 ml正己烷溶剂，分别量取适量的三氯杀螨醇标准中间液、替代物中间液，配制成至少6个浓度点的标准系列，三氯杀螨醇和替代物的质量浓度均分别为0.25 µg/ml、0.5 µg/ml、1.0 µg/ml、2.0 µg/ml、4.0 µg/ml、8.0 µg/ml，按照6.5.3.1的步骤进行碱解，添加的内标质量浓度均为2.0 µg/ml。

也可根据仪器灵敏度或样品中目标物浓度配制成其他气相色谱-质谱仪适合浓度水平的标准系列。

### 6.9.2 标准曲线的建立

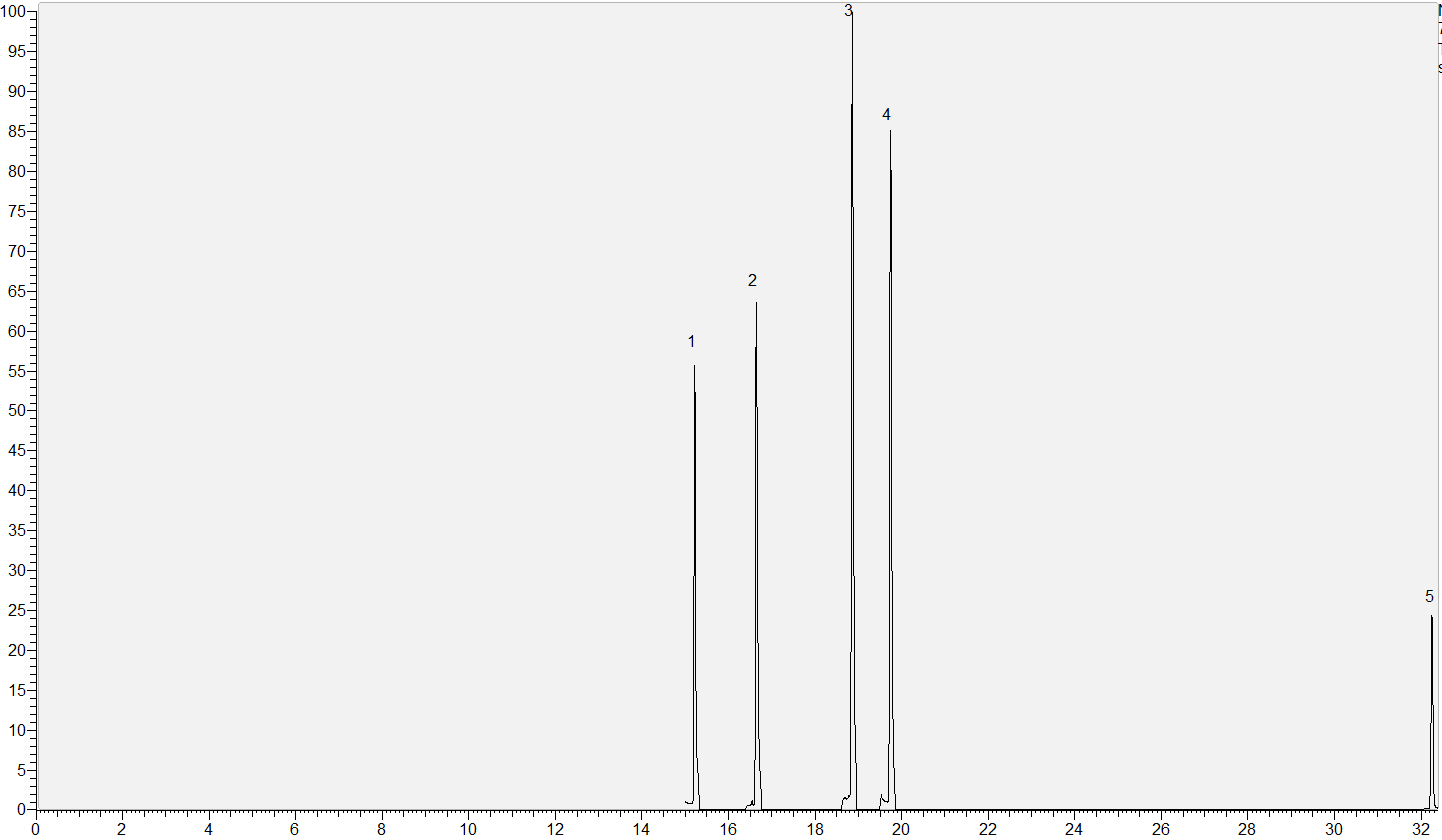
按照仪器参考条件，由低浓度到高浓度依次对标准系列溶液进样分析，以目标化合物浓度为横坐标；以目标化合物碱解产物与内标化合物定量离子响应值的比值和内标化合物质量浓度的乘积为纵坐标，绘制校准曲线。标准曲线的平均相对响应因子的相对标准偏差、相关系数及中间点偏差详见表9。

表9 三氯杀螨醇标准系列

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 序号 | 目标化合物 | 平均相对响应因子的相对标准偏差RSD（%） | 相关系数 | 中间浓度点偏差（%） |
| 1 | 2,4’-三氯杀螨醇 | 4.4 | 0.9994 | 2.1 |
| 2 | 4,4’-三氯杀螨醇 | 4.8 | 0.9997 | 1.4 |

### 6.9.3 标准样品谱图

在本标准推荐的仪器参考条件下，目标化合物的总离子流图见图12。

图12 三氯杀螨醇标准样品碱解物的总离子流图

1. 2,4,5,6-四氯间二甲苯（替代物）；2. 五氯硝基苯（内标）；3. 2,4’-二氯二苯甲酮；4. 4,4’-二氯二苯甲酮

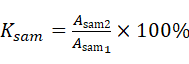
## 6.10 结果计算与表示

### 6.10.1 定性分析

以样品的保留时间和定性离子/定量离子的相对丰度定性。

选择1个定量离子和2个定性离子对目标化合物进行定性分析。在相同的实验条件下，试样中目标化合物的保留时间与标准样品中该目标化合物的保留时间比较，相对偏差的绝对值小于2.5%；对试样中目标化合物定性离子的相对丰度（）与浓度接近的标准溶液中对应的定性离子相对丰度（）进行比较，偏差不超过表x规定的范围，则可判定样品中存在对应的目标化合物。和分别按照式（1）和式（2）计算。

 （1）

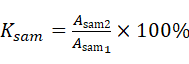


式中：——样品溶液中目标化合物定性离子的相对丰度，%；

——样品溶液中目标化合物定性离子的响应值；

——样品溶液中目标化合物定量离子的响应值。

 （2）



式中：——标准溶液中目标化合物定性离子的相对丰度，%；

——标准溶液中目标化合物定性离子的响应值；

——标准溶液中目标化合物定量离子的响应值。

表10 相对离子丰度的最大允许偏差

|  |  |
| --- | --- |
| （%） | 最大允许偏差（%） |
| ＞50 | ±20 |
| 20＜≤50 | ±25 |
| 10＜≤20 | ±30 |
| ≤10 | ±50 |

### 6.10.2 定量分析

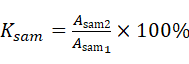
目标化合物经定性鉴别后，根据定量离子的峰面积，内标法定量。

### 6.10.3 结果计算

#### 6.10.3.1 平均相对响应因子法

标准系列中第*i*点目标化合物的相对响应因子（），按照式（3）进行计算。

 （3）



式中：——标准系列中第*i*点目标化合物的相对响应因子；

——标准系列中第*i*点目标化合物定量离子的峰面积；

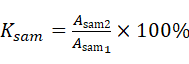
——标准系列中第*i*点与目标化合物相对应的内标化合物定量离子的峰面积；

——标准系列中内标化合物的质量浓度，µg/L；

——标准系列中第*i*点目标化合物的质量浓度，µg/L。

标准系列中目标化合物的平均相对响应因子（），按照式（4）进行计算。

 （4）



式中：——标准系列中目标化合物的平均相对响应因子；

——标准系列中第*i*点目标化合物的相对响应因子；

——标准系列点数。

标准系列中目标化合物的标准偏差（SD），按照式（5）进行计算。

 （5）

式中：——标准偏差；

——标准系列中第*i*点目标化合物的相对响应因子；

——标准系列中目标化合物的平均相对响应因子；

——标准系列点数。

标准系列中目标化合物的相对标准偏差（），按照式（6）进行计算。

 （6）

式中：——相对标准偏差；

——标准偏差；

——标准系列中目标化合物的平均相对响应因子。

土壤样品中的目标化合物含量，按照式（7）进行计算：

 （7）



式中：——样品中的目标化合物含量，mg/kg；

——试样中目标化合物定量离子峰面积；

——试样中内标化合物定量离子峰面积；

——测试液中内标化合物的质量浓度，mg/L；

——标准系列中目标化合物的平均相对响应因子；

——试样提取液的体积，ml；

——样品的称样量，g；

——样品的干物质含量，%；

——稀释倍数。

#### 6.10.3.2 标准曲线法

当采用标准曲线进行校准时，样品中目标化合物的质量浓度，按照式（8）进行计算：

 （8）



式中：——样品中的目标化合物含量，mg/kg；

——标准曲线中第种目标化合物浓度；

——定容体积，ml；

——样品的称样量，g；

——样品的干物质含量，%；

——稀释倍数。

### 6.10.4 结果表示

测定结果小数点后位数的保留与方法检出限一致，最多保留3位有效数字。

## 6.11 实验室内检出限及测定下限

按照样品分析的全过程对空白加标样品进行7次重复测定，得到浓度值，计算其标准偏差*，*按式（10）计算方法检出限。

 （10）

式中：——方法检出限；

——样品的平行测定次数；

**——自由度为*n*-1，置信度为99%时的*t*分布值（单侧）；

——*n*次平行测定的标准偏差。

测定结果的平均值与检出限的比值在3~5之间，表明检出限合理。测定下限以4倍检出限计。

以石英砂代替实际样品，按照样品的预处理制备空白加标样品：取10 g干燥后的石英砂，加入10.0 μl浓度为50.0 mg/L的三氯杀螨醇标准溶液，此时加标量为0.05 mg/kg，以加压流体萃取方式萃取，经浓缩、碱解、净化、氮吹后，最终定容至1.0 ml。平行制备7份同一浓度的空白加标样品，按照仪器方法条件进行样品的测定和数据处理，方法检出限和测定下限测试数据结果见表11。

结果表明：空白样品均未检出，测定结果的平均值与检出限的比值均在3~5之间，检出限合理。检出限为0.02 mg/kg，测定下限为0.08 mg/kg，具体结果详见表11。

表11 检出限、测定下限测试数据表

| 目标化合物 | 测定结果（mg/kg） | | | | | | | | 平均值  （mg/kg） | 标准偏差（mg/kg） | *t*值 | 计算的方法检出限（mg/kg） | 方法检出限（mg/kg） | 测定下限（mg/kg） |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 空白 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
| 2,4’-三氯杀螨醇 | ND | 0.026 | 0.034 | 0.034 | 0.031 | 0.030 | 0.030 | 0.026 | 0.303 | 0.033 | 3.143 | 0.011 | 0.02 | 0.08 |
| 4,4’-三氯杀螨醇 | ND | 0.024 | 0.034 | 0.030 | 0.028 | 0.027 | 0.028 | 0.023 | 0.277 | 0.035 | 3.143 | 0.011 | 0.02 | 0.08 |
| 注：ND为未检出。 | | | | | | | | | | | | | | |

## 6.12 实验室内精密度和正确度

编制组选取空白样品和土壤样品，对浓度为0.10 mg/kg、0.40 mg/kg和0.70 mg/kg的加标样品进行了分析，平行制备6份同一浓度的空白加标样品，考查实验室内的精密度和正确度。测定结果详见表12~表13。

浓度为0.10 mg/kg、0.40 mg/kg和0.70 mg/kg的空白加标样品，相对标准偏差范围分别为2.5%~2.7%、4.4%~4.5%和7.0%~7.5%，空白样品加标回收率范围分别为58.0%~61.0%、61.0%~62.0%和84.8%~86.8%。

浓度为0.10 mg/kg、0.40 mg/kg和0.70 mg/kg的土壤加标样品，相对标准偏差范围分别为4.4%~4.7%、11.4%~13.1%和2.6%~2.7%，土壤样品加标回收率范围分别为69.0%~71.0%、90.0%~91.2%和92.7%~96.1%。

表12-1 空白样品低浓度加标精密度和正确度数据表（加标浓度为0.10 mg/kg）

| 目标化合物 | 空白样品测定值（mg/kg） | 测定结果（mg/kg） | | | | | | 平均值  （mg/kg） | 标准偏（mg/kg） | 相对标准偏差（%） | 回收率（%） |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| 2,4’-三氯杀螨醇 | ND | 0.063 | 0.062 | 0.062 | 0.060 | 0.058 | 0.062 | 0.061 | 0.0017 | 2.7 | 61.0 |
| 4,4’-三氯杀螨醇 | ND | 0.059 | 0.060 | 0.059 | 0.058 | 0.056 | 0.057 | 0.058 | 0.0014 | 2.5 | 58.0 |
| 注：ND为未检出。 | | | | | | | | | | | |

表12-2 空白样品中浓度加标精密度和正确度数据表（加标浓度为0.40 mg/kg）

| 目标化合物 | 空白样品测定值（mg/kg） | 测定结果（mg/kg） | | | | | | 平均值  （mg/kg） | 标准偏（mg/kg） | 相对标准偏差（%） | 回收率（%） |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| 2,4’-三氯杀螨醇 | ND | 0.233 | 0.233 | 0.234 | 0.253 | 0.255 | 0.253 | 0.244 | 0.0109 | 4.5 | 61.0 |
| 4,4’-三氯杀螨醇 | ND | 0.238 | 0.237 | 0.238 | 0.259 | 0.258 | 0.256 | 0.248 | 0.0109 | 4.4 | 62.0 |
| 注：ND为未检出。 | | | | | | | | | | | |

表12-3 空白样品高浓度加标精密度和正确度数据表（加标浓度为0.70 mg/kg）

| 目标化合物 | 空白样品测定值（mg/kg） | 测定结果（mg/kg） | | | | | | 平均值  （mg/kg） | 标准偏（mg/kg） | 相对标准偏差（%） | 回收率（%） |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| 2,4’-三氯杀螨醇 | ND | 0.554 | 0.555 | 0.559 | 0.631 | 0.633 | 0.632 | 0.594 | 0.0418 | 7.0 | 84.8 |
| 4,4’-三氯杀螨醇 | ND | 0.563 | 0.567 | 0.570 | 0.649 | 0.647 | 0.653 | 0.608 | 0.0456 | 7.5 | 86.8 |
| 注：ND为未检出。 | | | | | | | | | | | |

表13-1 土壤样品低浓度加标精密度和正确度数据表（加标浓度为0.10 mg/kg）

| 目标化合物 | 空白样品测定值（mg/kg） | 测定结果（mg/kg） | | | | | | 平均值  （mg/kg） | 标准偏（mg/kg） | 相对标准偏差（%） | 回收率（%） |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| 2,4’-三氯杀螨醇 | ND | 0.077 | 0.070 | 0.071 | 0.069 | 0.069 | 0.069 | 0.071 | 0.0031 | 4.4 | 71.0 |
| 4,4’-三氯杀螨醇 | ND | 0.076 | 0.069 | 0.069 | 0.067 | 0.068 | 0.067 | 0.069 | 0.0033 | 4.7 | 69.0 |
| 注：ND为未检出。 | | | | | | | | | | | |

表13-2 土壤样品中浓度加标精密度和正确度数据表（加标浓度为0.40 mg/kg）

| 目标化合物 | 空白样品测定值（mg/kg） | 测定结果（mg/kg） | | | | | | 平均值  （mg/kg） | 标准偏（mg/kg） | 相对标准偏差（%） | 回收率（%） |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| 2,4’-三氯杀螨醇 | ND | 0.392 | 0.394 | 0.402 | 0.303 | 0.305 | 0.397 | 0.365 | 0.0477 | 13.1 | 91.2 |
| 4,4’-三氯杀螨醇 | ND | 0.377 | 0.384 | 0.392 | 0.307 | 0.308 | 0.392 | 0.360 | 0.0411 | 11.4 | 90.0 |
| 注：ND为未检出。 | | | | | | | | | | | |

表13-3 土壤样品高浓度加标精密度和正确度数据表（加标浓度为0.70 mg/kg）

| 目标化合物 | 空白样品测定值（mg/kg） | 测定结果（mg/kg） | | | | | | 平均值  （mg/kg） | 标准偏（mg/kg） | 相对标准偏差（%） | 回收率（%） |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| 2,4’-三氯杀螨醇 | ND | 0.666 | 0.664 | 0.662 | 0.637 | 0.637 | 0.626 | 0.649 | 0.0173 | 2.7 | 92.7 |
| 4,4’-三氯杀螨醇 | ND | 0.688 | 0.690 | 0.689 | 0.658 | 0.657 | 0.657 | 0.673 | 0.0176 | 2.6 | 96.1 |
| 注：ND为未检出。 | | | | | | | | | | | |

## 6.13 质量保证和质量控制

### 6.13.1 空白试验

每20个样品或每批次（≤20个样品/批）至少做一个空白样品，测定结果中目标物浓度应低于方法检出限。

### 6.13.2 校准

参考HJ 168-2020的要求，标准系列至少配制5个校准点，由于6家实验室的目标物相对响应因子（RRF）的RSD最大为16.2%，相关系数只能达到*r*≥0.995，因此规定：目标化合物相对响应因子（RRF）的RSD≤20%，或者标准曲线相关系数*r*≥0.995。

由于6家实验室标准曲线中间浓度点，其测定结果相对误差最大为10.0%，故规定每20个样品或每批次（≤20个样品/批）应测定1个标准曲线中间浓度点，其测定结果与理论浓度值相对误差应≤20%。

### 6.13.3 内标

连续校准时，内标与校准曲线中间点内标的保留时间变化不超过10 s，定量离子峰面积在50%~200%之间。

### 6.13.4 平行样

6家实验室内各目标物相对标准偏差范围为0.9%~9.5%，参照《化学分析方法验证确认和内部质量控制要求》（GB/T 32465-2015）的要求，因此规定：每20个样品或每批次（≤20个样品/批）应至少测定1个平行样，平行样的相对偏差应≤20%。

### 6.13.5 基体加标

6家实验室内各目标物加标回收率范围为58.0%~113%，参照《化学分析方法验证确认和内部质量控制要求》（GB/T 32465-2015）的要求，因此规定：每20个样品或每批次（≤20个样品/批）应至少测定1个基体加标样，基体加标回收率范围应在50%~130%。

### 6.13.6 替代物加标

实验室应建立替代物加标回收率控制图，按同一批样品（20~30个样品）进行统计，删除离群值，计算替代物的平均回收率及标准偏差，替代物回收率应控制在。

# 7 方法验证

## 7.1 方法验证方案

### 7.1.1 验证单位及验证人员情况

本标准按照《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ 168-2020）的规定，选择6家有资质的实验室进行方法验证，参与方法验证的实验室分别是：1、湖北省生态环境监测中心站，2、四川省生态环境监测总站，3、辽宁省生态环境监测中心，4、海南省生态环境监测中心，5、四川省宜宾生态环境监测中心站，6、江苏省徐州生态环境监测中心（以下编号同）。具体验证实验室及验证人员的基本情况，见表14。

表14 参与方法验证的实验室、验证人员的基本情况

| 单位 | 姓名 | 性别 | 年龄 | 职称或职务 | 所学专业 | 从事分析工作年限（年） |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 湖北省生态环境监测中心站 | 黄文秀 | 女 | 28 | 助理工程师 | 分析化学 | 3 |
| 唐彦 | 男 | 29 | 工程师 | 化学工程与工艺 | 8 |
| 吴昊 | 女 | 35 | 工程师 | 分析化学 | 10 |
| 郭丽 | 女 | 44 | 正高级工程师 | 环境科学 | 16 |
| 四川省生态环境监测总站 | 张渝 | 男 | 45 | 高级工程师 | 环境科学 | 20 |
| 辽宁省生态环境监测中心 | 杨冬雷 | 男 | 34 | 工程师 | 应用化学 | 12 |
| 孙佳妮 | 女 | 31 | 工程师 | 高分子材料与工程 | 8 |
| 海南省生态环境监测中心 | 吴艳 | 女 | 34 | 工程师 | 环境科学 | 11 |
| 黄丹瑜 | 女 | 32 | 助理工程师 | 化学专业 | 3 |
| 四川省宜宾生态环境监测中心站 | 苏思瑾 | 女 | 33 | 高级工程师 | 环境工程 | 9 |
| 李圣 | 男 | 35 | 工程师 | 环境工程 | 9 |
| 梁政儒 | 女 | 22 | 无 | 环境科学与工程 | 1 |
| 江苏省徐州生态环境监测中心 | 周玉娇 | 女 | 35 | 工程师 | 化学（分析技术） | 12 |
| 郑新颖 | 女 | 41 | 技术员 | 化学工程与工艺 | 6 |

### 7.1.2 方法验证方案

按照《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ 168-2020）的规定，组织6家有资质的实验室进行方法验证。根据影响方法的精密度和正确度的主要因素和数理统计学的要求，编制方法验证方案，确定样品类型、含量水平、分析人员、分析设备、分析时间及重复测试次数等，其中样品类型主要为空白（石英砂）和土壤（重庆某土壤）的统一样品。验证单位按HJ 168-2020要求完成方法验证报告，方法验证报告主要包括检出限、精密度、正确度等验证数据。

方法验证前，由编制组编写方法验证的作业指导书，使参加验证的操作人员熟悉和掌握方法原理、操作步骤及流程（必要时提供培训）。由标准制订承担单位统一准备及发放高中低浓度的标准样品和实际样品。参加验证的操作人员及编制组应按照要求如实填写《方法验证报告》中的“原始测试数据表”。编制组根据方法验证数据及统计、分析、评估结果，最终形成《方法验证报告》。

（1）分析条件

气相色谱参考条件：

进样口温度：280℃，不分流进样；

载气流速：1.0 ml/min（恒流）；

进样量：1.0 μl；

色谱柱升温程序：初始温度40℃，保持2 min；以10℃/min速率升至90℃，保持2 min；以25℃/min速率升至180℃；以5℃/min速率升至280℃，保持5 min；以5℃/min速率升至290℃，保持5 min。

质谱仪参考条件：

传输线温度：280℃；离子源温度：300℃；电离电压：70 eV；数据采集模式：选择离子扫描（SIM）模式。

目标物定量参数见表15。

表15 目标化合物的定量参数

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 序号 | 目标化合物中文名称 | CAS No. | 定量离子（m/z） | 定性离子（m/z） | 类型 |
| 1 | 2,4,5,6-四氯间二甲苯 | 877-09-8 | 207 | 244 | 替代物 |
| 2 | 五氯硝基苯 | 82-68-8 | 237 | 142、209 | 内标 |
| 3 | 2,4’-二氯二苯甲酮  （2,4’-三氯杀螨醇碱解产物） | 19811-05-3 | 139 | 141、250 | 目标化合物 |
| 4 | 4,4’-二氯二苯甲酮  （4,4’-三氯杀螨醇碱解产物） | 90-98-2 | 139 | 141、250 | 目标化合物 |

（2）标准系列溶液配制

取5个10 ml试管，预先加入1.0 ml正己烷溶剂，分别量取适量的三氯杀螨醇标准中间液和替代物中间液，配制成至少5个浓度点的标准系列，三氯杀螨醇和替代物的质量浓度均分别为0.5 µg/ml、1.0 µg/ml、2.0 µg/ml、4.0 µg/ml、8.0 µg/ml（此为参考浓度），按照6.5.6的步骤进行碱解，最后添加适量的内标中间液，内标质量浓度均为2.0 µg/ml。

（3）方法检出限、测定下限

计算平均值、标准偏差、相对标准偏差等，得到检出限和下定下限等各项参数。检出限按式（11）计算。

 （11）

式中：——方法检出限；

——样品的平行测定次数；

**——自由度为*n*-1，置信度为99%时的*t*分布值（单侧）；

——*n*次平行测定的标准偏差。

方法检出限为6家实验室中各目标化合物检出限的最大值。测定下限为方法检出限的4倍。

（4）精密度

选取空白和土壤样品，对浓度为0.10 mg/kg、0.40 mg/kg和0.70 mg/kg的加标样品进行了分析，每个浓度分别做6次平行测定，测定结果剔除离群值后，计算平均值、标准偏差、相对标准偏差、重复性限和再现性限等。

（5）正确度

选取空白和土壤样品，对浓度为0.10 mg/kg、0.40 mg/kg和0.70 mg/kg的加标样品进行了分析，每个浓度分别做6次平行测定，对测定结果剔除离群值后，计算平均值、加标回收率。

编制组对6家实验室的数据进行汇总统计分析，得到方法检出限、测定下限、精密度和正确度。

## 7.2 方法验证过程

### 7.2.1 方法验证的主要工作过程

（1）方法验证单位的确定

不同品牌、不同型号的液相色谱-质谱仪的灵敏度可能会有差异。编制组综合考虑资质、仪器配备情况，筛选了不同品牌仪器、南北不同区域、不同地域级别的6家有资质的实验室进行方法验证。在方法验证前，对参加验证的实验人员进行了必要的培训，培训内容主要为方法原理、操作步骤及流程。方法验证过程中所用的试剂和材料、仪器和设备及分析步骤均符合标准的相关要求。6家验证实验室依据《土壤 三氯杀螨醇的测定 气相色谱-质谱法》验证方案进行了检出限、测定下限、精密度和正确度的验证试验，并按照约定的时间提交了验证报告。

（2）《方法验证报告》见附件。

### 7.2.2 方法验证数据的取舍

（1）方法检出限：方法检出限为6家实验室中各目标化合物检出限的最大值。

（2）测定下限：方法检出限的4倍。

（3）编制组在统计6家实验室的方法验证数据时，依照《测量方法与结果的准确度》（GB/T 6379.2-2004）进行格拉布斯检验，所有数据均无离群值，所有数据均被保留。

（4）精密度和正确度的统计结果能满足方法特性指标要求。

## 7.3 方法验证结论

编制组统计了6家实验室的方法验证数据，结果如下：

（1）检出限及测定下限

汇总了6家实验室方法验证的检出限测试数据，检出限为0.02 mg/kg，测定下限为0.08 mg/kg。

（2）精密度

6家实验室分别对加标浓度为0.10 mg/kg、0.40 mg/kg和0.70 mg/kg的空白样品进行了6次重复测定：实验室内相对标准偏差分别为2.5%~2.7%、4.4%~4.5%和7.0%~7.5%；实验室间相对标准偏差分别为9.0%~10.2%、10.9%~13.8%和8.3%~9.8%；重复性限分别为0.013 mg/kg~0.014 mg/kg、0.052 mg/kg~0.060 mg/kg和0.042 mg/kg~0.057 mg/kg；再现性限分别为0.026 mg/kg~0.027 mg/kg、0.12 mg/kg~0.14 mg/kg和0.16 mg/kg~0.18 mg/kg。

6家实验室分别对加标浓度为0.10 mg/kg、0.40 mg/kg和0.70 mg/kg的土壤样品进行了6次重复测定：实验室内相对标准偏差分别为4.4%~4.7%、11.4%~13.1%和2.6%~2.7%；实验室间相对标准偏差分别为9.8%~12.3%、8.4%~13.1%和6.5%~6.8%；重复性限分别为0.0091 mg/kg~0.010 mg/kg、0.022 mg/kg~0.025 mg/kg和0.048 mg/kg~0.050 mg/kg；再现性限分别为0.024 mg/kg~0.031 mg/kg、0.093 mg/kg~0.14 mg/kg和0.14 mg/kg。

（3）正确度

6家实验室分别对加标浓度为0.10 mg/kg、0.40 mg/kg和0.70 mg/kg的空白样品进行了6次重复测定：实验室内加标回收率分别为58.0%~61.0%、61.0%~62.0%和84.8%~86.8%；实验室间加标回收率范围分别为74.1%~100%、71.8%~102%和81.3%~103%，加标回收率最终值分别为86.3%±17.4%~88.2%±16.0%、85.4%±18.4%~88.2%±24.2%和93.6%±18.4%~95.2%±16.0%。

6家实验室分别对加标浓度为0.10 mg/kg、0.40 mg/kg和0.70 mg/kg的土壤样品进行了6次重复测定：实验室内加标回收率分别为69.0%~71.0%、90.0%~91.2%和92.7%~96.1%；实验室间加标回收率范围分别为71.0%~97.8%、79.8%~113%和94.9%~113%，加标回收率最终值分别为83.8%±16.4%~84.0%±20.8%、92.5%±24.1%~96.7%±16.5%和102%±13.9%~102%±13.3%。

本方法各项特性指标均达到预期要求，《方法验证报告》见附件。

# 8 贯彻措施及预期结果

## 8.1 推广应用

本标准为现阶段指导性技术规范，首次制定。建议标准发布实施后，根据标准实施情况适时对本标准进行修订，同步加强相关科学研究。

## 8.2 预期效果

（1）丰富土壤中新污染物监测技术体系

《新污染物治理行动方案》的印发对完善新污染物环境监测技术体系提出了更高的要求，三氯杀螨醇被列入我国《重点管控新污染物清单》（2023年版），是《斯德哥尔摩公约》管控的的持久性有机污染物，是美国《具有内分泌干扰效应的普遍污染物清单》中86种内分泌干扰物之一，其受关注程度和管控重要性可见一斑。本标准的建立将进一步拓宽新污染物环境监测技术体系广度，提升土壤中新污染物监测技术能力。

（2）填补土壤中三氯杀螨醇检测技术空白

目前我国关于三氯杀螨醇的标准检测方法多存在于食品行业，环境行业中《水质 有机氯农药和氯苯类化合物的测定 气相色谱-质谱法》（HJ 699-2014）虽包含三氯杀螨醇，但方法存在局限性：一是检测介质局限，我国关于三氯杀螨醇的标准检测方法主要集中在食品和水质等介质中，缺乏土壤中三氯杀螨醇的标准检测方法；二是异构体检测缺失，现有的检测方法往往只针对三氯杀螨醇本身，而忽略了其异构体2,4’-三氯杀螨醇的存在；三是降解影响未考虑，采用气相色谱系统直接检测三氯杀螨醇，其在进样口容易降解产生新的化合物，导致检测结果的准确性受到影响。本标准的建立弥补了现有方法的不足，填补了土壤中三氯杀螨醇检测技术空白，有助于土壤中三氯杀螨醇环境污染水平调查和风险评估工作。

# 9 其他应说明事项

无。

# 参考文献

1. 王俊, 陈锋, 胡进锋, 等. 茶园土壤中三氯杀螨醇残留及胜红蓟杂草对其富集作用[J]. 福建农业学报, 2008, 23 (3): 277-280.
2. 李丽萍, 李海侠. 气相色谱质谱法同时测定土壤中4种常见除螨剂残留[J]. 化学工程师, 2023, 335 (8): 45-47.
3. 何继东. 气相色谱分析中进样口温度对三氯杀螨醇响应的影响[J]. 热带农业工程, 2020, 44 (5): 51-52.
4. 钱振杰, 王宇, 赵金利, 等. 三氯杀螨醇在气相色谱系统中的降解研究[J]. 分析测试学报, 2022, 41 (12): 1765-1772.
5. 朱昌寿, 陈燕. 碱解反应——气相色谱法测定三氯杀螨醇含量的研究[J]. 农药, 1984, (3): 4-6.

# 附件一

**方法验证报告**

方法名称： 《土壤 三氯杀螨醇的测定 气相色谱-质谱法》

项目主编单位： 重庆市生态环境监测中心

验证单位： 湖北省生态环境监测中心站、四川省生态环境监测总站、辽宁省生态环境监测中心、海南省生态环境监测中心、四川省宜宾生态环境监测中心站、江苏省徐州生态环境监测中心

项目负责人及职称： 皮宁宁（高级工程师）

通讯地址： 重庆市渝北区冉家坝旗山路252号 电话： 023-67876029

报告编写人及职称： 吴晓妍（工程师）

报告日期： 2025 年 2 月 10 日

# 1 实验室基本情况

本标准按照《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ 168-2020）的规定，选择6家有资质的实验室进行方法验证，参与方法验证的实验室分别是：1、湖北省生态环境监测中心站，2、四川省生态环境监测总站，3、辽宁省生态环境监测中心，4、海南省生态环境监测中心，5、四川省宜宾生态环境监测中心站，6、江苏省徐州生态环境监测中心（以下编号同）。具体验证实验室及验证人员的基本情况，见附表1~附表3。

附表1 参与方法验证的实验室、验证人员的基本情况

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 单位 | 姓名 | 性别 | 年龄 | 职称或职务 | 所学专业 | 从事分析工作年限（年） |
| 湖北省生态环境监测中心站 | 黄文秀 | 女 | 28 | 助理工程师 | 分析化学 | 3 |
| 唐彦 | 男 | 29 | 工程师 | 化学工程与工艺 | 8 |
| 吴昊 | 女 | 35 | 工程师 | 分析化学 | 10 |
| 郭丽 | 女 | 44 | 正高级工程师 | 环境科学 | 16 |
| 四川省生态环境监测总站 | 张渝 | 男 | 45 | 高级工程师 | 环境科学 | 20 |
| 辽宁省生态环境监测中心 | 杨冬雷 | 男 | 34 | 工程师 | 应用化学 | 12 |
| 孙佳妮 | 女 | 31 | 工程师 | 高分子材料与工程 | 8 |
| 海南省生态环境监测中心 | 吴艳 | 女 | 34 | 工程师 | 环境科学 | 11 |
| 黄丹瑜 | 女 | 32 | 助理工程师 | 化学专业 | 3 |
| 四川省宜宾生态环境监测中心站 | 苏思瑾 | 女 | 33 | 高级工程师 | 环境工程 | 9 |
| 李圣 | 男 | 35 | 工程师 | 环境工程 | 9 |
| 梁政儒 | 女 | 22 | 无 | 环境科学与工程 | 1 |
| 江苏省徐州生态环境监测中心 | 周玉娇 | 女 | 35 | 工程师 | 化学（分析技术） | 12 |
| 郑新颖 | 女 | 41 | 技术员 | 化学工程与工艺 | 6 |

附表2 本方法验证所用气相色谱质谱仪一览表

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 序号 | 验证单位 | 生产厂家 | 规格型号 | 仪器出厂编号 | 性能状况 |
| 1 | 湖北省生态环境监测中心站 | 安捷伦 | 7890A-5975C | CN10805151/  US80648420 | 良好 |
| 2 | 四川省生态环境监测总站 | 安捷伦 | 7890A-5975C | CN11031138/  US11038512 | 良好 |
| 3 | 辽宁省生态环境监测中心 | 赛默飞世尔 | TRACE1300 ISQLT | 716100650 | 良好 |
| 4 | 海南省生态环境监测中心 | 岛津 | GCMS-2020 | 021425400454SA | 良好 |
| 5 | 四川省宜宾生态环境监测中心站 | 安捷伦 | 7890B-5977B | CN17423187/  US1741M047 | 良好 |
| 6 | 江苏省徐州生态环境监测中心 | 安捷伦 | 5977A-7890B | CN14393062 | 良好 |

附表3 使用试剂及溶剂登记表

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 序号 | 验证单位 | 名称 | 生产厂家、规格 | 纯化处理方法 |
| 1 | 湖北省生态环境监测中心站 | 氢氧化钾 | 沪试、GR 500 g | / |
| 无水硫酸钠 | 沪试、GR 500 g | 400℃灼烧4h |
| 无水乙醇 | 沪试、GR 500 ml | / |
| 丙酮 | DUKSAN、农残级4 L | / |
| 正己烷 | TEDIA、农残级4 L | / |
| 二氯甲烷 | FISHER、农残级4 L | / |
| 2 | 四川省生态环境监测总站 | 氢氧化钾 | 科密欧，优级纯，500 g | / |
| 无水硫酸钠 | 科密欧，优级纯，500 g | 400℃灼烧4 h |
| 无水乙醇 | CNW，色谱纯，4 L | / |
| 丙酮 | Fisher，色谱纯，4 L | 重蒸处理 |
| 正己烷 | Fisher，色谱纯，4 L | 重蒸处理 |
| 二氯甲烷 | Fisher，色谱纯，4 L | 重蒸处理 |
| 3 | 辽宁省生态环境监测中心 | 氢氧化钾 | 阿拉丁，分析纯 | / |
| 无水硫酸钠 | 麦克林，分析纯 | 400℃灼烧4 h |
| 无水乙醇 | 国药，分析纯 | / |
| 丙酮 | 安谱、农残级4 L | / |
| 正己烷 | Fisher、农残级4 L | / |
| 二氯甲烷 | Fisher、农残级4 L | / |
| 4 | 海南省生态环境监测中心 | 氢氧化钾 | 国药、优级纯 | / |
| 无水硫酸钠 | 国药、优级纯 | 400℃灼烧4 h |
| 无水乙醇 | 国药、优级纯 | / |
| 丙酮 | 霍尼韦尔、色谱纯 | / |
| 正己烷 | 霍尼韦尔、色谱纯 | / |
| 二氯甲烷 | 霍尼韦尔、色谱纯 | / |
| 5 | 四川省宜宾生态环境监测中心站 | 氢氧化钾 | 天津科密欧，500 g，优级纯 | / |
| 无水硫酸钠 | 成都科隆，500 g，优级纯 | 400℃灼烧4 h， |
| 无水乙醇 | 天正，500 ml，优级纯 | / |
| 丙酮 | Fisher，4 L，农残级 | / |
| 正己烷 | 欧普森，4 L，农残级 | / |
| 二氯甲烷 | Oceanpak，4 L，农残级 | / |
| 6 | 江苏省徐州生态环境监测中心 | 氢氧化钾 | 国药 | / |
| 无水硫酸钠 | 国药 | 400℃灼烧4 h |
| 无水乙醇 | 国药 | / |
| 丙酮 | ACS | / |
| 正己烷 | ACS | / |
| 二氯甲烷 | SUPELCO | / |

# 2 原始测试数据

## 2.1 方法检出限和测定下限数据

附表4~附表9为6家验证实验室对《土壤 三氯杀螨醇的测定 气相色谱-质谱法》中目标化合物检出限与测定下限的测试数据。

附表4 检出限、测定下限测试数据表

验证单位： 湖北省生态环境监测中心站

验证时间： 2024年12月10日

| 目标化合物 | 测定结果（mg/kg） | | | | | | | | 平均值  （mg/kg） | 标准偏差（mg/kg） | *t*值 | 计算的方法检出限（mg/kg） | 方法检出限（mg/kg） | 测定下限（mg/kg） |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 空白 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
| 4,4’-三氯杀螨醇 | ND | 0.046 | 0.038 | 0.039 | 0.040 | 0.040 | 0.039 | 0.038 | 0.040 | 0.0028 | 3.143 | 0.0087 | 0.01 | 0.04 |
| 2,4’-三氯杀螨醇 | ND | 0.044 | 0.040 | 0.040 | 0.038 | 0.041 | 0.040 | 0.036 | 0.040 | 0.0027 | 3.143 | 0.0085 | 0.01 | 0.04 |
| 注：（1）ND为未检出。  （2）方法检出限和测定下限保留1位有效数字，其余数据保留2位有效数字。 | | | | | | | | | | | | | | |

附表5 检出限、测定下限测试数据表

验证单位： 四川省宜宾生态环境监测中心站

验证时间： 2024.12.09-12.11

| 目标化合物 | 测定结果（mg/kg） | | | | | | | | 平均值  （mg/kg） | 标准偏差（mg/kg） | *t*值 | 计算的方法检出限（mg/kg） | 方法检出限（mg/kg） | 测定下限（mg/kg） |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 空白 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
| 4,4’-三氯杀螨醇 | ND | 0.052 | 0.050 | 0.041 | 0.046 | 0.052 | 0.055 | 0.051 | 0.050 | 0.0049 | 3.143 | 0.015 | 0.02 | 0.08 |
| 2,4’-三氯杀螨醇 | ND | 0.051 | 0.052 | 0.040 | 0.045 | 0.054 | 0.053 | 0.053 | 0.050 | 0.0052 | 3.143 | 0.016 | 0.02 | 0.08 |
| 注：（1）ND为未检出。  （2）方法检出限和测定下限保留1位有效数字，其余数据保留2位有效数字。 | | | | | | | | | | | | | | |

附表6 检出限、测定下限测试数据表

验证单位： 四川省生态环境监测总站

验证时间： 2024.12.08-12.13

| 目标化合物 | 测定结果（mg/kg） | | | | | | | | 平均值  （mg/kg） | 标准偏差（mg/kg） | *t*值 | 计算的方法检出限（mg/kg） | 方法检出限（mg/kg） | 测定下限（mg/kg） |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 空白 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
| 4,4’-三氯杀螨醇 | ND | 0.041 | 0.036 | 0.033 | 0.033 | 0.038 | 0.046 | 0.038 | 0.038 | 0.0046 | 3.143 | 0.014 | 0.02 | 0.056 |
| 2,4’-三氯杀螨醇 | ND | 0.043 | 0.034 | 0.035 | 0.035 | 0.038 | 0.046 | 0.038 | 0.038 | 0.0045 | 3.143 | 0.014 | 0.02 | 0.056 |
| 注：（1）ND为未检出。  （2）方法检出限和测定下限保留1位有效数字，其余数据保留2位有效数字。 | | | | | | | | | | | | | | |

附表7 检出限、测定下限测试数据表

验证单位： 辽宁省生态环境监测中心

验证时间： 2024年12月16日

| 目标化合物 | 测定结果（mg/kg） | | | | | | | | 平均值  （mg/kg） | 标准偏差（mg/kg） | *t*值 | 计算的方法检出限（mg/kg） | 方法检出限（mg/kg） | 测定下限（mg/kg） |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 空白 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
| 4,4’-三氯杀螨醇 | ND | 0.043 | 0.043 | 0.040 | 0.049 | 0.045 | 0.049 | 0.048 | 0.045 | 0.0034 | 3.143 | 0.011 | 0.02 | 0.08 |
| 2,4’-三氯杀螨醇 | ND | 0.040 | 0.047 | 0.046 | 0.047 | 0.050 | 0.056 | 0.049 | 0.048 | 0.0046 | 3.143 | 0.014 | 0.02 | 0.08 |
| 注：（1）ND为未检出。  （2）方法检出限和测定下限保留1位有效数字，其余数据保留2位有效数字。 | | | | | | | | | | | | | | |

附表8 检出限、测定下限测试数据表

验证单位： 江苏省徐州生态环境监测中心

验证时间： 2024年12月20日

| 目标化合物 | 测定结果（mg/kg） | | | | | | | | 平均值  （mg/kg） | 标准偏差（mg/kg） | *t*值 | 计算的方法检出限（mg/kg） | 方法检出限（mg/kg） | 测定下限（mg/kg） |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 空白 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
| 4,4’-三氯杀螨醇 | ND | 0.050 | 0.041 | 0.040 | 0.041 | 0.047 | 0.037 | 0.042 | 0.043 | 0.0049 | 3.143 | 0.015 | 0.02 | 0.08 |
| 2,4’-三氯杀螨醇 | ND | 0.049 | 0.044 | 0.043 | 0.041 | 0.050 | 0.037 | 0.043 | 0.044 | 0.0048 | 3.143 | 0.015 | 0.02 | 0.08 |
| 注：（1）ND为未检出。  （2）方法检出限和测定下限保留1位有效数字，其余数据保留2位有效数字。 | | | | | | | | | | | | | | |

附表9 检出限、测定下限测试数据表

验证单位： 海南省生态环境监测中心

验证时间： 2024年12月10号

| 目标化合物 | 测定结果（mg/kg） | | | | | | | | 平均值  （mg/kg） | 标准偏差（mg/kg） | *t*值 | 计算的方法检出限（mg/kg） | 方法检出限（mg/kg） | 测定下限（mg/kg） |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 空白 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
| 4,4’-三氯杀螨醇 | ND | 0.041 | 0.049 | 0.041 | 0.040 | 0.043 | 0.042 | 0.040 | 0.042 | 0.003 | 3.143 | 0.0097 | 0.01 | 0.04 |
| 2,4’-三氯杀螨醇 | ND | 0.041 | 0.053 | 0.041 | 0.042 | 0.044 | 0.042 | 0.043 | 0.044 | 0.004 | 3.143 | 0.013 | 0.02 | 0.08 |
| 注：（1）ND为未检出。  （2）方法检出限和测定下限保留1位有效数字，其余数据保留2位有效数字。 | | | | | | | | | | | | | | |

## 2.2 方法精密度数据

6家验证实验室采用统一实际样品，样品类型包括空白样品和土壤样品。由于实际样品均未检出，因此采取实际样品基体加标进行验证，空白样品和土壤样品加标浓度均0.10 mg/kg、0.40 mg/kg和0.70 mg/kg。按全程序每个样品平行测定6次，分别计算各浓度样品测定的平均值、标准偏差、相对标准偏差、加标回收率等参数，测定结果见附表10-附表21。

附表10-1 空白低浓度加标样品（0.10 mg/kg）精密度和正确度验证数据

验证单位： 湖北省生态环境监测中心站

验证时间： 2024年12月10日

| 目标化合物 | 空白样品测定值（mg/kg） | 测定结果（mg/kg） | | | | | | 平均值  （mg/kg） | 标准偏差（mg/kg） | 相对标准偏差（%） | 回收率（%） |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| 4,4’-三氯杀螨醇 | ND | 0.085 | 0.080 | 0.081 | 0.078 | 0.085 | 0.084 | 0.082 | 0.0031 | 3.8 | 82.1 |
| 2,4’-三氯杀螨醇 | ND | 0.086 | 0.082 | 0.082 | 0.077 | 0.085 | 0.085 | 0.083 | 0.0034 | 4.1 | 82.7 |
| 注：测定结果和平均值保留至小数点后3位，标准偏差保留至小数点后4位。 | | | | | | | | | | | |

附表10-2 空白中浓度加标样品（0.40 mg/kg）精密度和正确度验证数据

验证单位： 湖北省生态环境监测中心站

验证时间： 2024年12月10日

| 目标化合物 | 空白样品测定值（mg/kg） | 测定结果（mg/kg） | | | | | | 平均值  （mg/kg） | 标准偏差（mg/kg） | 相对标准偏差（%） | 回收率（%） |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| 4,4’-三氯杀螨醇 | ND | 0.335 | 0.334 | 0.336 | 0.287 | 0.286 | 0.291 | 0.311 | 0.0258 | 8.3 | 77.9 |
| 2,4’-三氯杀螨醇 | ND | 0.330 | 0.329 | 0.330 | 0.293 | 0.292 | 0.295 | 0.311 | 0.0197 | 6.3 | 77.8 |
| 注：测定结果和平均值保留至小数点后3位，标准偏差保留至小数点后4位。 | | | | | | | | | | | |

附表10-3 空白高浓度加标样品（0.70 mg/kg）精密度和正确度验证数据

验证单位： 湖北省生态环境监测中心站

验证时间： 2024年12月10日

| 目标化合物 | 空白样品测定值（mg/kg） | 测定结果（mg/kg） | | | | | | 平均值  （mg/kg） | 标准偏差（mg/kg） | 相对标准偏差（%） | 回收率（%） |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| 4,4’-三氯杀螨醇 | ND | 0.633 | 0.602 | 0.597 | 0.637 | 0.640 | 0.643 | 0.625 | 0.0205 | 3.3 | 89.3 |
| 2,4’-三氯杀螨醇 | ND | 0.588 | 0.586 | 0.580 | 0.614 | 0.611 | 0.596 | 0.596 | 0.0141 | 2.4 | 85.1 |
| 注：测定结果和平均值保留至小数点后3位，标准偏差保留至小数点后4位。 | | | | | | | | | | | |

附表11-1 土壤低浓度加标样品（0.10 mg/kg）精密度和正确度验证数据

验证单位： 湖北省生态环境监测中心站

验证时间： 2024年12月10日

| 目标化合物 | 空白样品测定值（mg/kg） | 测定结果（mg/kg） | | | | | | 平均值  （mg/kg） | 标准偏差（mg/kg） | 相对标准偏差（%） | 回收率（%） |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| 4,4’-三氯杀螨醇 | ND | 0.079 | 0.077 | 0.083 | 0.083 | 0.085 | 0.085 | 0.082 | 0.0033 | 4.0 | 81.9 |
| 2,4’-三氯杀螨醇 | ND | 0.075 | 0.074 | 0.078 | 0.078 | 0.081 | 0.081 | 0.078 | 0.0030 | 3.8 | 77.8 |
| 注：测定结果和平均值保留至小数点后3位，标准偏差保留至小数点后4位。 | | | | | | | | | | | |

附表11-2 土壤中浓度加标样品（0.40 mg/kg）精密度和正确度验证数据

验证单位： 湖北省生态环境监测中心站

验证时间： 2024年12月10日

| 目标化合物 | 空白样品测定值（mg/kg） | 测定结果（mg/kg） | | | | | | 平均值  （mg/kg） | 标准偏差（mg/kg） | 相对标准偏差（%） | 回收率（%） |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| 4,4’-三氯杀螨醇 | ND | 0.362 | 0.365 | 0.357 | 0.358 | 0.377 | 0.377 | 0.366 | 0.0090 | 2.4 | 91.5 |
| 2,4’-三氯杀螨醇 | ND | 0.362 | 0.371 | 0.361 | 0.364 | 0.369 | 0.369 | 0.366 | 0.0041 | 1.1 | 91.5 |
| 注：测定结果和平均值保留至小数点后3位，标准偏差保留至小数点后4位。 | | | | | | | | | | | |

附表11-3 土壤高浓度加标样品（0.70 mg/kg）精密度和正确度验证数据

验证单位： 湖北省生态环境监测中心站

验证时间： 2024年12月10日

| 目标化合物 | 空白样品测定值（mg/kg） | 测定结果（mg/kg） | | | | | | 平均值  （mg/kg） | 标准偏差（mg/kg） | 相对标准偏差（%） | 回收率（%） |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| 4,4’-三氯杀螨醇 | ND | 0.708 | 0.701 | 0.720 | 0.722 | 0.705 | 0.702 | 0.710 | 0.0092 | 1.3 | 101 |
| 2,4’-三氯杀螨醇 | ND | 0.658 | 0.651 | 0.681 | 0.692 | 0.676 | 0.676 | 0.672 | 0.0154 | 2.3 | 96.0 |
| 注：测定结果和平均值保留至小数点后3位，标准偏差保留至小数点后4位。 | | | | | | | | | | | |

附表12-1 空白低浓度加标样品（0.10 mg/kg）精密度和正确度验证数据

验证单位： 四川省宜宾生态环境监测中心站

验证时间： 2024.12.09-12.11

| 目标化合物 | 空白样品测定值（mg/kg） | 测定结果（mg/kg） | | | | | | 平均值  （mg/kg） | 标准偏差（mg/kg） | 相对标准偏差（%） | 回收率（%） |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| 4,4’-三氯杀螨醇 | ND | 0.091 | 0.087 | 0.083 | 0.083 | 0.09 | 0.082 | 0.086 | 0.0039 | 4.5 | 86.0 |
| 2,4’-三氯杀螨醇 | ND | 0.098 | 0.092 | 0.087 | 0.086 | 0.095 | 0.085 | 0.091 | 0.0053 | 5.9 | 90.5 |
| 注：测定结果和平均值保留至小数点后3位，标准偏差保留至小数点后4位。 | | | | | | | | | | | |

附表12-2 空白中浓度加标样品（0.40 mg/kg）精密度和正确度验证数据

验证单位： 四川省宜宾生态环境监测中心站

验证时间： 2024.12.09-12.11

| 目标化合物 | 空白样品测定值（mg/kg） | 测定结果（mg/kg） | | | | | | 平均值  （mg/kg） | 标准偏差（mg/kg） | 相对标准偏差（%） | 回收率（%） |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| 4,4’-三氯杀螨醇 | ND | 0.353 | 0.350 | 0.352 | 0.330 | 0.341 | 0.332 | 0.343 | 0.0102 | 3.0 | 85.8 |
| 2,4’-三氯杀螨醇 | ND | 0.371 | 0.368 | 0.369 | 0.360 | 0.373 | 0.363 | 0.367 | 0.0049 | 1.3 | 91.8 |
| 注：测定结果和平均值保留至小数点后3位，标准偏差保留至小数点后4位。 | | | | | | | | | | | |

附表12-3 空白高浓度加标样品（0.70 mg/kg）精密度和正确度验证数据

验证单位： 四川省宜宾生态环境监测中心站

验证时间： 2024.12.09-12.11

| 目标化合物 | 空白样品测定值（mg/kg） | 测定结果（mg/kg） | | | | | | 平均值  （mg/kg） | 标准偏差（mg/kg） | 相对标准偏差（%） | 回收率（%） |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| 4,4’-三氯杀螨醇 | ND | 0.654 | 0.610 | 0.604 | 0.627 | 0.623 | 0.631 | 0.625 | 0.0176 | 2.8 | 89.3 |
| 2,4’-三氯杀螨醇 | ND | 0.657 | 0.629 | 0.623 | 0.640 | 0.636 | 0.633 | 0.636 | 0.0117 | 1.8 | 90.9 |
| 注：测定结果和平均值保留至小数点后3位，标准偏差保留至小数点后4位。 | | | | | | | | | | | |

附表13-1 土壤低浓度加标样品（0.10 mg/kg）精密度和正确度验证数据

验证单位： 四川省宜宾生态环境监测中心站

验证时间： 2024.12.09-12.11

| 目标化合物 | 空白样品测定值（mg/kg） | 测定结果（mg/kg） | | | | | | 平均值  （mg/kg） | 标准偏差（mg/kg） | 相对标准偏差（%） | 回收率（%） |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| 4,4’-三氯杀螨醇 | ND | 0.081 | 0.081 | 0.084 | 0.084 | 0.085 | 0.084 | 0.083 | 0.0017 | 2.1 | 83.2 |
| 2,4’-三氯杀螨醇 | ND | 0.080 | 0.082 | 0.084 | 0.083 | 0.085 | 0.084 | 0.083 | 0.0018 | 2.2 | 83.0 |
| 注：测定结果和平均值保留至小数点后3位，标准偏差保留至小数点后4位。 | | | | | | | | | | | |

附表13-2 土壤中浓度加标样品（0.40 mg/kg）精密度和正确度验证数据

验证单位： 四川省宜宾生态环境监测中心站

验证时间： 2024.12.09-12.11

| 目标化合物 | 空白样品测定值（mg/kg） | 测定结果（mg/kg） | | | | | | 平均值  （mg/kg） | 标准偏差（mg/kg） | 相对标准偏差（%） | 回收率（%） |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| 4,4’-三氯杀螨醇 | ND | 0.350 | 0.350 | 0.342 | 0.341 | 0.358 | 0.357 | 0.350 | 0.0072 | 2.1 | 87.5 |
| 2,4’-三氯杀螨醇 | ND | 0.374 | 0.374 | 0.369 | 0.368 | 0.376 | 0.374 | 0.373 | 0.0032 | 0.9 | 93.2 |
| 注：测定结果和平均值保留至小数点后3位，标准偏差保留至小数点后4位。 | | | | | | | | | | | |

附表13-3 土壤高浓度加标样品（0.70 mg/kg）精密度和正确度验证数据

验证单位： 四川省宜宾生态环境监测中心站

验证时间： 2024.12.09-12.11

| 目标化合物 | 空白样品测定值（mg/kg） | 测定结果（mg/kg） | | | | | | 平均值  （mg/kg） | 标准偏差（mg/kg） | 相对标准偏差（%） | 回收率（%） |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| 4,4’-三氯杀螨醇 | ND | 0.665 | 0.661 | 0.670 | 0.672 | 0.661 | 0.656 | 0.664 | 0.0060 | 0.9 | 94.9 |
| 2,4’-三氯杀螨醇 | ND | 0.666 | 0.661 | 0.685 | 0.688 | 0.685 | 0.681 | 0.678 | 0.0113 | 1.7 | 96.9 |
| 注：测定结果和平均值保留至小数点后3位，标准偏差保留至小数点后4位。 | | | | | | | | | | | |

附表14-1 空白低浓度加标样品（0.10 mg/kg）精密度和正确度验证数据

验证单位： 四川省生态环境监测总站

验证时间： 2024.12.08-12.13

| 目标化合物 | 空白样品测定值（mg/kg） | 测定结果（mg/kg） | | | | | | 平均值  （mg/kg） | 标准偏差（mg/kg） | 相对标准偏差（%） | 回收率（%） |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| 4,4’-三氯杀螨醇 | ND | 0.076 | 0.075 | 0.073 | 0.070 | 0.075 | 0.075 | 0.074 | 0.0021 | 2.9 | 74.1 |
| 2,4’-三氯杀螨醇 | ND | 0.077 | 0.079 | 0.078 | 0.069 | 0.076 | 0.077 | 0.076 | 0.0035 | 4.6 | 76.0 |
| 注：测定结果和平均值保留至小数点后3位，标准偏差保留至小数点后4位。 | | | | | | | | | | | |

附表14-2 空白中浓度加标样品（0.40 mg/kg）精密度和正确度验证数据

验证单位： 四川省生态环境监测总站

验证时间： 2024.12.08-12.13

| 目标化合物 | 空白样品测定值（mg/kg） | 测定结果（mg/kg） | | | | | | 平均值  （mg/kg） | 标准偏差（mg/kg） | 相对标准偏差（%） | 回收率（%） |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| 4,4’-三氯杀螨醇 | ND | 0.311 | 0.308 | 0.310 | 0.273 | 0.259 | 0.262 | 0.287 | 0.0250 | 8.7 | 71.8 |
| 2,4’-三氯杀螨醇 | ND | 0.313 | 0.306 | 0.305 | 0.283 | 0.270 | 0.273 | 0.292 | 0.0185 | 6.3 | 73.0 |
| 注：测定结果和平均值保留至小数点后3位，标准偏差保留至小数点后4位。 | | | | | | | | | | | |

附表14-3 空白高浓度加标样品（0.70 mg/kg）精密度和正确度验证数据

验证单位： 四川省生态环境监测总站

验证时间： 2024.12.08-12.13

| 目标化合物 | 空白样品测定值（mg/kg） | 测定结果（mg/kg） | | | | | | 平均值  （mg/kg） | 标准偏差（mg/kg） | 相对标准偏差（%） | 回收率（%） |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| 4,4’-三氯杀螨醇 | ND | 0.611 | 0.584 | 0.579 | 0.608 | 0.610 | 0.597 | 0.598 | 0.0139 | 2.3 | 85.4 |
| 2,4’-三氯杀螨醇 | ND | 0.564 | 0.570 | 0.560 | 0.583 | 0.584 | 0.555 | 0.569 | 0.0121 | 2.1 | 81.3 |
| 注：测定结果和平均值保留至小数点后3位，标准偏差保留至小数点后4位。 | | | | | | | | | | | |

附表15-1 土壤低浓度加标样品（0.10 mg/kg）精密度和正确度验证数据

验证单位： 四川省生态环境监测总站

验证时间： 2024.12.08-12.13

| 目标化合物 | 空白样品测定值（mg/kg） | 测定结果（mg/kg） | | | | | | 平均值  （mg/kg） | 标准偏差（mg/kg） | 相对标准偏差（%） | 回收率（%） |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| 4,4’-三氯杀螨醇 | ND | 0.071 | 0.070 | 0.075 | 0.074 | 0.076 | 0.075 | 0.074 | 0.0025 | 3.4 | 74.0 |
| 2,4’-三氯杀螨醇 | ND | 0.069 | 0.068 | 0.071 | 0.072 | 0.075 | 0.074 | 0.071 | 0.0028 | 3.9 | 71.0 |
| 注：测定结果和平均值保留至小数点后3位，标准偏差保留至小数点后4位。 | | | | | | | | | | | |

附表15-2 土壤中浓度加标样品（0.40 mg/kg）精密度和正确度验证数据

验证单位： 四川省生态环境监测总站

验证时间： 2024.12.08-12.13

| 目标化合物 | 空白样品测定值（mg/kg） | 测定结果（mg/kg） | | | | | | 平均值  （mg/kg） | 标准偏差（mg/kg） | 相对标准偏差（%） | 回收率（%） |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| 4,4’-三氯杀螨醇 | ND | 0.330 | 0.333 | 0.320 | 0.341 | 0.343 | 0.351 | 0.336 | 0.0111 | 3.3 | 84.0 |
| 2,4’-三氯杀螨醇 | ND | 0.335 | 0.340 | 0.331 | 0.362 | 0.349 | 0.356 | 0.346 | 0.0122 | 3.5 | 86.5 |
| 注：测定结果和平均值保留至小数点后3位，标准偏差保留至小数点后4位。 | | | | | | | | | | | |

附表15-3 土壤高浓度加标样品（0.70 mg/kg）精密度和正确度验证数据

验证单位： 四川省生态环境监测总站

验证时间： 2024.12.08-12.13

| 目标化合物 | 空白样品测定值（mg/kg） | 测定结果（mg/kg） | | | | | | 平均值  （mg/kg） | 标准偏差（mg/kg） | 相对标准偏差（%） | 回收率（%） |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| 4,4’-三氯杀螨醇 | ND | 0.697 | 0.688 | 0.726 | 0.730 | 0.688 | 0.694 | 0.704 | 0.0191 | 2.7 | 106 |
| 2,4’-三氯杀螨醇 | ND | 0.660 | 0.646 | 0.715 | 0.722 | 0.666 | 0.686 | 0.683 | 0.0307 | 4.5 | 97.6 |
| 注：测定结果和平均值保留至小数点后3位，标准偏差保留至小数点后4位。 | | | | | | | | | | | |

附表16-1 空白低浓度加标样品（0.10 mg/kg）精密度和正确度验证数据

验证单位： 辽宁省生态环境监测中心

验证时间： 2024年12月16日

| 目标化合物 | 空白样品测定值（mg/kg） | 测定结果（mg/kg） | | | | | | 平均值  （mg/kg） | 标准偏差（mg/kg） | 相对标准偏差（%） | 回收率（%） |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| 4,4’-三氯杀螨醇 | ND | 0.093 | 0.094 | 0.097 | 0.100 | 0.106 | 0.108 | 0.100 | 0.0061 | 6.1 | 100 |
| 2,4’-三氯杀螨醇 | ND | 0.102 | 0.096 | 0.093 | 0.098 | 0.101 | 0.106 | 0.099 | 0.0046 | 4.6 | 99.3 |
| 注：测定结果和平均值保留至小数点后3位，标准偏差保留至小数点后4位。 | | | | | | | | | | | |

附表16-2 空白中浓度加标样品（0.40 mg/kg）精密度和正确度验证数据

验证单位： 辽宁省生态环境监测中心

验证时间： 2024年12月16日

| 目标化合物 | 空白样品测定值（mg/kg） | 测定结果（mg/kg） | | | | | | 平均值  （mg/kg） | 标准偏差（mg/kg） | 相对标准偏差（%） | 回收率（%） |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| 4,4’-三氯杀螨醇 | ND | 0.404 | 0.392 | 0.387 | 0.383 | 0.362 | 0.358 | 0.381 | 0.0176 | 4.6 | 95.2 |
| 2,4’-三氯杀螨醇 | ND | 0.413 | 0.416 | 0.395 | 0.417 | 0.398 | 0.413 | 0.409 | 0.0094 | 2.3 | 102 |
| 注：测定结果和平均值保留至小数点后3位，标准偏差保留至小数点后4位。 | | | | | | | | | | | |

附表16-3 空白高浓度加标样品（0.70 mg/kg）精密度和正确度验证数据

验证单位： 辽宁省生态环境监测中心

验证时间： 2024年12月16日

| 目标化合物 | 空白样品测定值（mg/kg） | 测定结果（mg/kg） | | | | | | 平均值  （mg/kg） | 标准偏差（mg/kg） | 相对标准偏差（%） | 回收率（%） |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| 4,4’-三氯杀螨醇 | ND | 0.736 | 0.733 | 0.723 | 0.690 | 0.680 | 0.714 | 0.713 | 0.0229 | 3.2 | 102 |
| 2,4’-三氯杀螨醇 | ND | 0.695 | 0.685 | 0.675 | 0.699 | 0.702 | 0.709 | 0.694 | 0.0123 | 1.8 | 99.2 |
| 注：测定结果和平均值保留至小数点后3位，标准偏差保留至小数点后4位。 | | | | | | | | | | | |

附表17-1 土壤低浓度加标样品（0.10 mg/kg）精密度和正确度验证数据

验证单位： 辽宁省生态环境监测中心

验证时间： 2024年12月16日

| 目标化合物 | 空白样品测定值（mg/kg） | 测定结果（mg/kg） | | | | | | 平均值  （mg/kg） | 标准偏差（mg/kg） | 相对标准偏差（%） | 回收率（%） |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| 4,4’-三氯杀螨醇 | ND | 0.076 | 0.075 | 0.078 | 0.073 | 0.082 | 0.076 | 0.077 | 0.0030 | 3.9 | 76.7 |
| 2,4’-三氯杀螨醇 | ND | 0.074 | 0.080 | 0.086 | 0.076 | 0.080 | 0.080 | 0.080 | 0.0041 | 5.2 | 79.5 |
| 注：测定结果和平均值保留至小数点后3位，标准偏差保留至小数点后4位。 | | | | | | | | | | | |

附表17-2 土壤中浓度加标样品（0.40 mg/kg）精密度和正确度验证数据

验证单位： 辽宁省生态环境监测中心

验证时间： 2024年12月16日

| 目标化合物 | 空白样品测定值（mg/kg） | 测定结果（mg/kg） | | | | | | 平均值  （mg/kg） | 标准偏差（mg/kg） | 相对标准偏差（%） | 回收率（%） |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| 4,4’-三氯杀螨醇 | ND | 0.314 | 0.317 | 0.307 | 0.327 | 0.323 | 0.329 | 0.319 | 0.0081 | 2.5 | 79.8 |
| 2,4’-三氯杀螨醇 | ND | 0.389 | 0.399 | 0.390 | 0.379 | 0.364 | 0.383 | 0.384 | 0.0117 | 3.1 | 96.0 |
| 注：测定结果和平均值保留至小数点后3位，标准偏差保留至小数点后4位。 | | | | | | | | | | | |

附表17-3 土壤高浓度加标样品（0.70 mg/kg）精密度和正确度验证数据

验证单位： 辽宁省生态环境监测中心

验证时间： 2024年12月16日

| 目标化合物 | 空白样品测定值（mg/kg） | 测定结果（mg/kg） | | | | | | 平均值  （mg/kg） | 标准偏差（mg/kg） | 相对标准偏差（%） | 回收率（%） |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| 4,4’-三氯杀螨醇 | ND | 0.671 | 0.671 | 0.685 | 0.669 | 0.645 | 0.655 | 0.666 | 0.0140 | 2.1 | 95.2 |
| 2,4’-三氯杀螨醇 | ND | 0.738 | 0.738 | 0.714 | 0.747 | 0.734 | 0.752 | 0.737 | 0.0130 | 1.8 | 105 |
| 注：测定结果和平均值保留至小数点后3位，标准偏差保留至小数点后4位。 | | | | | | | | | | | |

附表18-1 空白低浓度加标样品（0.10 mg/kg）精密度和正确度验证数据

验证单位： 江苏省徐州生态环境监测中心

验证时间： 2024年12月20日

| 目标化合物 | 空白样品测定值（mg/kg） | 测定结果（mg/kg） | | | | | | 平均值  （mg/kg） | 标准偏差（mg/kg） | 相对标准偏差（%） | 回收率（%） |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| 4,4’-三氯杀螨醇 | ND | 0.085 | 0.081 | 0.080 | 0.077 | 0.095 | 0.088 | 0.084 | 0.0066 | 7.8 | 84.5 |
| 2,4’-三氯杀螨醇 | ND | 0.092 | 0.087 | 0.087 | 0.082 | 0.107 | 0.096 | 0.092 | 0.0087 | 9.5 | 91.7 |
| 注：测定结果和平均值保留至小数点后3位，标准偏差保留至小数点后4位。 | | | | | | | | | | | |

附表18-2 空白中浓度加标样品（0.40 mg/kg）精密度和正确度验证数据

验证单位： 江苏省徐州生态环境监测中心

验证时间： 2024年12月20日

| 目标化合物 | 空白样品测定值（mg/kg） | 测定结果（mg/kg） | | | | | | 平均值  （mg/kg） | 标准偏差（mg/kg） | 相对标准偏差（%） | 回收率（%） |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| 4,4’-三氯杀螨醇 | ND | 0.399 | 0.395 | 0.390 | 0.338 | 0.380 | 0.368 | 0.379 | 0.0227 | 6.0 | 94.6 |
| 2,4’-三氯杀螨醇 | ND | 0.420 | 0.416 | 0.411 | 0.367 | 0.412 | 0.400 | 0.404 | 0.0194 | 4.8 | 101 |
| 注：测定结果和平均值保留至小数点后3位，标准偏差保留至小数点后4位。 | | | | | | | | | | | |

附表18-3 空白高浓度加标样品（0.70 mg/kg）精密度和正确度验证数据

验证单位： 江苏省徐州生态环境监测中心

验证时间： 2024年12月20日

| 目标化合物 | 空白样品测定值（mg/kg） | 测定结果（mg/kg） | | | | | | 平均值  （mg/kg） | 标准偏差（mg/kg） | 相对标准偏差（%） | 回收率（%） |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| 4,4’-三氯杀螨醇 | ND | 0.748 | 0.739 | 0.694 | 0.696 | 0.726 | 0.728 | 0.722 | 0.0224 | 3.1 | 103 |
| 2,4’-三氯杀螨醇 | ND | 0.738 | 0.731 | 0.702 | 0.704 | 0.728 | 0.730 | 0.722 | 0.0154 | 2.1 | 103 |
| 注：测定结果和平均值保留至小数点后3位，标准偏差保留至小数点后4位。 | | | | | | | | | | | |

附表19-1 土壤低浓度加标样品（0.10 mg/kg）精密度和正确度验证数据

验证单位： 江苏省徐州生态环境监测中心

验证时间： 2024年12月20日

| 目标化合物 | 空白样品测定值（mg/kg） | 测定结果（mg/kg） | | | | | | 平均值  （mg/kg） | 标准偏差（mg/kg） | 相对标准偏差（%） | 回收率（%） |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| 4,4’-三氯杀螨醇 | ND | 0.090 | 0.096 | 0.096 | 0.093 | 0.095 | 0.094 | 0.094 | 0.0019 | 2.0 | 93.9 |
| 2,4’-三氯杀螨醇 | ND | 0.093 | 0.106 | 0.098 | 0.096 | 0.098 | 0.097 | 0.098 | 0.0044 | 4.5 | 97.8 |
| 注：测定结果和平均值保留至小数点后3位，标准偏差保留至小数点后4位。 | | | | | | | | | | | |

附表19-2 土壤中浓度加标样品（0.40 mg/kg）精密度和正确度验证数据

验证单位： 江苏省徐州生态环境监测中心

验证时间： 2024年12月20日

| 目标化合物 | 空白样品测定值（mg/kg） | 测定结果（mg/kg） | | | | | | 平均值  （mg/kg） | 标准偏差（mg/kg） | 相对标准偏差（%） | 回收率（%） |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| 4,4’-三氯杀螨醇 | ND | 0.399 | 0.401 | 0.390 | 0.389 | 0.400 | 0.399 | 0.396 | 0.0054 | 1.4 | 99.1 |
| 2,4’-三氯杀螨醇 | ND | 0.415 | 0.429 | 0.420 | 0.418 | 0.417 | 0.416 | 0.419 | 0.0051 | 1.2 | 105 |
| 注：测定结果和平均值保留至小数点后3位，标准偏差保留至小数点后4位。 | | | | | | | | | | | |

附表19-3 土壤高浓度加标样品（0.70 mg/kg）精密度和正确度验证数据

验证单位： 江苏省徐州生态环境监测中心

验证时间： 2024年12月20日

| 目标化合物 | 空白样品测定值（mg/kg） | 测定结果（mg/kg） | | | | | | 平均值  （mg/kg） | 标准偏差（mg/kg） | 相对标准偏差（%） | 回收率（%） |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| 4,4’-三氯杀螨醇 | ND | 0.762 | 0.751 | 0.743 | 0.740 | 0.713 | 0.700 | 0.735 | 0.0235 | 3.2 | 105 |
| 2,4’-三氯杀螨醇 | ND | 0.748 | 0.735 | 0.740 | 0.744 | 0.722 | 0.716 | 0.734 | 0.0128 | 1.7 | 105 |
| 注：测定结果和平均值保留至小数点后3位，标准偏差保留至小数点后4位。 | | | | | | | | | | | |

附表20-1 空白低浓度加标样品（0.10 mg/kg）精密度和正确度验证数据

验证单位： 海南省生态环境监测中心

验证时间： 2024年12月10号

| 目标化合物 | 空白样品测定值（mg/kg） | 测定结果（mg/kg） | | | | | | 平均值  （mg/kg） | 标准偏差（mg/kg） | 相对标准偏差（%） | 回收率（%） |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| 4,4’-三氯杀螨醇 | ND | 0.096 | 0.093 | 0.093 | 0.086 | 0.086 | 0.092 | 0.091 | 0.0040 | 4.4 | 91.0 |
| 2,4’-三氯杀螨醇 | ND | 0.093 | 0.091 | 0.090 | 0.086 | 0.085 | 0.089 | 0.089 | 0.0030 | 3.4 | 89.0 |
| 注：测定结果和平均值保留至小数点后3位，标准偏差保留至小数点后4位。 | | | | | | | | | | | |

附表20-2 空白中浓度加标样品（0.40 mg/kg）精密度和正确度验证数据

验证单位： 海南省生态环境监测中心

验证时间： 2024年12月10号

| 目标化合物 | 空白样品测定值（mg/kg） | 测定结果（mg/kg） | | | | | | 平均值  （mg/kg） | 标准偏差（mg/kg） | 相对标准偏差（%） | 回收率（%） |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| 4,4’-三氯杀螨醇 | ND | 0.369 | 0.367 | 0.372 | 0.325 | 0.329 | 0.329 | 0.348 | 0.0227 | 6.5 | 87.0 |
| 2,4’-三氯杀螨醇 | ND | 0.359 | 0.357 | 0.361 | 0.303 | 0.308 | 0.309 | 0.333 | 0.0288 | 8.6 | 83.3 |
| 注：测定结果和平均值保留至小数点后3位，标准偏差保留至小数点后4位。 | | | | | | | | | | | |

附表20-3 空白高浓度加标样品（0.70 mg/kg）精密度和正确度验证数据

验证单位： 海南省生态环境监测中心

验证时间： 2024年12月10号

| 目标化合物 | 空白样品测定值（mg/kg） | 测定结果（mg/kg） | | | | | | 平均值  （mg/kg） | 标准偏差（mg/kg） | 相对标准偏差（%） | 回收率（%） |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| 4,4’-三氯杀螨醇 | ND | 0.685 | 0.707 | 0.708 | 0.695 | 0.733 | 0.745 | 0.712 | 0.0226 | 3.2 | 102 |
| 2,4’-三氯杀螨醇 | ND | 0.697 | 0.716 | 0.699 | 0.686 | 0.733 | 0.741 | 0.712 | 0.0218 | 3.1 | 102 |
| 注：测定结果和平均值保留至小数点后3位，标准偏差保留至小数点后4位。 | | | | | | | | | | | |

附表21-1 土壤低浓度加标样品（0.10 mg/kg）精密度和正确度验证数据

验证单位： 海南省生态环境监测中心

验证时间： 2024年12月10号

| 目标化合物 | 空白样品测定值（mg/kg） | 测定结果（mg/kg） | | | | | | 平均值  （mg/kg） | 标准偏差（mg/kg） | 相对标准偏差（%） | 回收率（%） |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| 4,4’-三氯杀螨醇 | ND | 0.090 | 0.088 | 0.091 | 0.091 | 0.096 | 0.103 | 0.093 | 0.0055 | 6.0 | 93.0 |
| 2,4’-三氯杀螨醇 | ND | 0.092 | 0.090 | 0.093 | 0.092 | 0.097 | 0.104 | 0.095 | 0.0051 | 5.3 | 95.0 |
| 注：测定结果和平均值保留至小数点后3位，标准偏差保留至小数点后4位。 | | | | | | | | | | | |

附表21-2 土壤中浓度加标样品（0.40 mg/kg）精密度和正确度验证数据

验证单位： 海南省生态环境监测中心

验证时间： 2024年12月10号

| 目标化合物 | 空白样品测定值（mg/kg） | 测定结果（mg/kg） | | | | | | 平均值  （mg/kg） | 标准偏差（mg/kg） | 相对标准偏差（%） | 回收率（%） |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| 4,4’-三氯杀螨醇 | ND | 0.462 | 0.458 | 0.455 | 0.460 | 0.445 | 0.435 | 0.453 | 0.0105 | 2.3 | 113 |
| 2,4’-三氯杀螨醇 | ND | 0.438 | 0.433 | 0.429 | 0.433 | 0.431 | 0.422 | 0.431 | 0.0052 | 1.2 | 108 |
| 注：测定结果和平均值保留至小数点后3位，标准偏差保留至小数点后4位。 | | | | | | | | | | | |

附表21-3 土壤高浓度加标样品（0.70 mg/kg）精密度和正确度验证数据

验证单位： 海南省生态环境监测中心

验证时间： 2024年12月10号

| 目标化合物 | 空白样品测定值（mg/kg） | 测定结果（mg/kg） | | | | | | 平均值  （mg/kg） | 标准偏差（mg/kg） | 相对标准偏差（%） | 回收率（%） |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| 4,4’-三氯杀螨醇 | ND | 0.782 | 0.760 | 0.813 | 0.811 | 0.783 | 0.818 | 0.794 | 0.0232 | 2.9 | 113 |
| 2,4’-三氯杀螨醇 | ND | 0.794 | 0.772 | 0.804 | 0.803 | 0.765 | 0.799 | 0.790 | 0.0168 | 2.1 | 113 |
| 注：测定结果和平均值保留至小数点后3位，标准偏差保留至小数点后4位。 | | | | | | | | | | | |

## 2.3 其他需要说明的问题

无。

# 3 方法验证数据汇总

## 3.1 方法检出限、测定下限汇总

方法检出限为6家实验室检出限的最大值，测定下限为方法检出限的4倍，结果见附表22。

附表22 方法检出限、测定下限汇总表

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 序号 | 目标化合物 | 检出限（mg/kg） | 测定下限（mg/kg） |
| 1 | 4,4’-三氯杀螨醇 | 0.02 | 0.08 |
| 2 | 2,4’-三氯杀螨醇 | 0.02 | 0.08 |

结论：通过对6家实验室检出限数据进行汇总，使用Grubbs检验后，发现没有离群值，因此保留所有值。该方法检出限为0.02 mg/kg，测定下限为0.08 mg/kg。

## 3.2 方法精密度数据汇总

附表23~附表24为6家实验室方法验证结果的精密度测试数据汇总表，具体如下：

附表23 方法精密度测试数据汇总表（空白样品加标）

单位：mg/kg

| 目标化合物 | 实验  室号 | 低浓度（加标0.10） | | | 中浓度（加标0.40） | | | 高浓度（加标0.70） | | |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
|  | *Si* | RSDi（%） |  | *Si* | RSDi（%） |  | *Si* | RSDi（%） |
| 4,4’-三氯杀螨醇 | 1 | 0.082 | 0.0031 | 3.8 | 0.311 | 0.0258 | 8.3 | 0.625 | 0.0205 | 3.3 |
| 2 | 0.086 | 0.0039 | 4.5 | 0.343 | 0.0102 | 3.0 | 0.625 | 0.0176 | 2.8 |
| 3 | 0.074 | 0.0021 | 2.9 | 0.287 | 0.0250 | 8.7 | 0.598 | 0.0139 | 2.3 |
| 4 | 0.100 | 0.0061 | 6.1 | 0.381 | 0.0176 | 4.6 | 0.713 | 0.0229 | 3.2 |
| 5 | 0.084 | 0.0066 | 7.8 | 0.379 | 0.0227 | 6.0 | 0.722 | 0.0224 | 3.1 |
| 6 | 0.091 | 0.0040 | 4.4 | 0.348 | 0.0227 | 6.5 | 0.712 | 0.0226 | 3.2 |
|  | | 0.086 | | | 0.342 | | | 0.666 | | |
| *S´* | | 0.0088 | | | 0.037 | | | 0.056 | | |
| RSD*´*（%） | | 10.2 | | | 10.9 | | | 8.3 | | |
| 重复性限*r* | | 0.013 | | | 0.060 | | | 0.057 | | |
| 再现性限*R* | | 0.027 | | | 0.12 | | | 0.16 | | |
| 2,4’-三氯杀螨醇 | 1 | 0.083 | 0.0034 | 4.1 | 0.311 | 0.0197 | 6.3 | 0.596 | 0.0141 | 2.4 |
| 2 | 0.091 | 0.0053 | 5.9 | 0.367 | 0.0049 | 1.3 | 0.636 | 0.0117 | 1.8 |
| 3 | 0.076 | 0.0035 | 4.6 | 0.292 | 0.0185 | 6.3 | 0.569 | 0.0121 | 2.1 |
| 4 | 0.099 | 0.0046 | 4.6 | 0.409 | 0.0094 | 2.3 | 0.694 | 0.0123 | 1.8 |
| 5 | 0.092 | 0.0087 | 9.5 | 0.404 | 0.0194 | 4.8 | 0.722 | 0.0154 | 2.1 |
| 6 | 0.089 | 0.0030 | 3.4 | 0.333 | 0.0288 | 8.6 | 0.712 | 0.0218 | 3.1 |
|  | | 0.088 | | | 0.353 | | | 0.655 | | |
| *S´* | | 0.0079 | | | 0.049 | | | 0.064 | | |
| RSD*´*（%） | | 9.0 | | | 13.8 | | | 9.8 | | |
| 重复性限*r* | | 0.014 | | | 0.052 | | | 0.042 | | |
| 再现性限*R* | | 0.026 | | | 0.14 | | | 0.18 | | |

附表24 方法精密度测试数据汇总表（土壤样品加标）

单位：mg/kg

| 目标化合物 | 实验  室号 | 低浓度（加标0.10） | | | 中浓度（加标0.40） | | | 高浓度（加标0.70） | | |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
|  | *Si* | RSDi（%） |  | *Si* | RSDi（%） |  | *Si* | RSDi（%） |
| 4,4’-三氯杀螨醇 | 1 | 0.082 | 0.0033 | 4.0 | 0.366 | 0.0090 | 2.4 | 0.710 | 0.0092 | 1.3 |
| 2 | 0.083 | 0.0017 | 2.1 | 0.350 | 0.0072 | 2.1 | 0.664 | 0.0060 | 0.9 |
| 3 | 0.074 | 0.0025 | 3.4 | 0.336 | 0.0111 | 3.3 | 0.704 | 0.0191 | 2.7 |
| 4 | 0.077 | 0.0030 | 3.9 | 0.319 | 0.0081 | 2.5 | 0.666 | 0.0140 | 2.1 |
| 5 | 0.094 | 0.0019 | 2.0 | 0.396 | 0.0054 | 1.4 | 0.735 | 0.0235 | 3.2 |
| 6 | 0.093 | 0.0055 | 6.0 | 0.453 | 0.0105 | 2.3 | 0.794 | 0.0232 | 2.9 |
|  | | 0.084 | | | 0.370 | | | 0.712 | | |
| *S´* | | 0.0082 | | | 0.048 | | | 0.048 | | |
| RSD*´*（%） | | 9.8 | | | 13.1 | | | 6.8 | | |
| 重复性限*r* | | 0.0091 | | | 0.025 | | | 0.048 | | |
| 再现性限*R* | | 0.024 | | | 0.14 | | | 0.14 | | |
| 2,4’-三氯杀螨醇 | 1 | 0.078 | 0.0030 | 3.8 | 0.366 | 0.0041 | 1.1 | 0.672 | 0.0154 | 2.3 |
| 2 | 0.083 | 0.0018 | 2.2 | 0.373 | 0.0032 | 0.9 | 0.678 | 0.0113 | 1.7 |
| 3 | 0.071 | 0.0028 | 3.9 | 0.346 | 0.0122 | 3.5 | 0.683 | 0.0307 | 4.5 |
| 4 | 0.080 | 0.0041 | 5.2 | 0.384 | 0.0117 | 3.1 | 0.737 | 0.0130 | 1.8 |
| 5 | 0.098 | 0.0044 | 4.5 | 0.419 | 0.0051 | 1.2 | 0.734 | 0.0128 | 1.7 |
| 6 | 0.095 | 0.0051 | 5.3 | 0.431 | 0.0052 | 1.2 | 0.790 | 0.0168 | 2.1 |
|  | | 0.084 | | | 0.387 | | | 0.716 | | |
| *S´* | | 0.010 | | | 0.032 | | | 0.046 | | |
| RSD*´*（%） | | 12.3 | | | 8.4 | | | 6.5 | | |
| 重复性限*r* | | 0.010 | | | 0.022 | | | 0.050 | | |
| 再现性限*R* | | 0.031 | | | 0.093 | | | 0.14 | | |

结论：

6家实验室分别对加标浓度为0.10 mg/kg、0.40 mg/kg和0.70 mg/kg的空白样品进行了6次重复测定：实验室间相对标准偏差分别为9.0%~10.2%、10.9%~13.8%和8.3%~9.8%；重复性限分别为0.013 mg/kg~0.014 mg/kg、0.052 mg/kg~0.060 mg/kg和0.042 mg/kg~0.057 mg/kg；再现性限分别为0.026 mg/kg~0.027 mg/kg、0.12 mg/kg~0.14 mg/kg和0.16 mg/kg~0.18 mg/kg。

6家实验室分别对加标浓度为0.10 mg/kg、0.40 mg/kg和0.70 mg/kg的土壤样品进行了6次重复测定：实验室间相对标准偏差分别为9.8%~12.3%、8.4%~13.1%和6.5%~6.8%；重复性限分别为0.0091 mg/kg~0.010 mg/kg、0.022 mg/kg~0.025 mg/kg和0.048 mg/kg~0.050 mg/kg；再现性限分别为0.024 mg/kg~0.031 mg/kg、0.093 mg/kg~0.14 mg/kg和0.14 mg/kg。

## 3.3 方法正确度数据汇总

附表25为6家实验室方法验证结果的正确度测试数据汇总表，具体如下：

附表25 方法正确度测试数据汇总表

单位：mg/kg

| 目标  化合物 | 实验室编号 | 加标回收率*Pi*（%） | | | | | |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 空白 | | | 土壤 | | |
| 低浓度  （加标0.10） | 中浓度  （加标0.40） | 高浓度  （加标0.70） | 低浓度  （加标0.10） | 中浓度  （加标0.40） | 高浓度  （加标0.70） |
| 4,4’-三氯杀螨醇 | 1 | 82.1 | 77.9 | 89.3 | 81.9 | 91.5 | 101 |
| 2 | 86.0 | 85.8 | 89.3 | 83.2 | 87.5 | 94.9 |
| 3 | 74.1 | 71.8 | 85.4 | 74.0 | 84.0 | 106 |
| 4 | 100 | 95.2 | 102 | 76.7 | 79.8 | 95.2 |
| 5 | 84.5 | 94.6 | 103 | 93.9 | 99.1 | 105 |
| 6 | 91.0 | 87.0 | 102 | 93.0 | 113 | 113 |
| （%） | | 86.3 | 85.4 | 95.2 | 83.8 | 92.5 | 102 |
| （%） | | 8.7 | 9.2 | 8.0 | 8.2 | 12.0 | 7.0 |
| 2（%） | | 17.4 | 18.4 | 16.0 | 16.4 | 24.1 | 13.9 |
| 2,4’-三氯杀螨醇 | 1 | 82.7 | 77.8 | 85.1 | 77.8 | 91.5 | 96.0 |
| 2 | 90.5 | 91.8 | 90.9 | 83.0 | 93.2 | 96.9 |
| 3 | 76.0 | 73.0 | 81.3 | 71.0 | 86.5 | 97.6 |
| 4 | 99.3 | 102 | 99.2 | 79.5 | 96.0 | 105 |
| 5 | 91.7 | 101 | 103 | 97.8 | 105 | 105 |
| 6 | 89.0 | 83.3 | 102 | 95.0 | 108 | 113 |
| （%） | | 88.2 | 88.2 | 93.6 | 84.0 | 96.7 | 102 |
| （%） | | 8.0 | 12.1 | 9.2 | 10.4 | 8.3 | 6.6 |
| 2（%） | | 16.0 | 24.2 | 18.4 | 20.8 | 16.5 | 13.3 |

结论：

6家实验室分别对加标浓度为0.10 mg/kg、0.40 mg/kg和0.70 mg/kg的空白样品进行了6次重复测定：加标回收率范围分别为74.1%~100%、71.8%~102%和81.3%~103%，加标回收率最终值分别为86.3%±17.4%~88.2%±16.0%、85.4%±18.4%~88.2%±24.2%和93.6%±18.4%~95.2%±16.0%。

6家实验室分别对加标浓度为0.10 mg/kg、0.40 mg/kg和0.70 mg/kg的土壤样品进行了6次重复测定：加标回收率范围分别为71.0%~97.8%、79.8%~113%和94.9%~113%，加标回收率最终值分别为83.8%±16.4%~84.0%±20.8%、92.5%±24.1%~96.7%±16.5%和102%±13.9%~102%±13.3%。

附表26 校准控制指标数据汇总表

| 目标化合物 | 实验室编号 | 校准曲线相关系数 | 平均相对响应因  子相对标准偏差*RSD*（%） | 中间点浓度测定偏差（%） |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 4,4’-三氯杀螨醇 | 1 | 0.9996 | 9.7 | 1.6 |
| 2 | 0.9994 | 12.1 | 1.0 |
| 3 | 0.9988 | 17.1 | 2.6 |
| 4 | 0.9995 | 10.7 | 10.0 |
| 5 | 0.9990 | 5.2 | 4.5 |
| 6 | 0.9997 | 0.4 | 1.2 |
| 2,4’-三氯杀螨醇 | 1 | 0.9998 | 5.9 | 0.3 |
| 2 | 0.9998 | 7.7 | 5.5 |
| 3 | 0.9987 | 16.2 | 1.2 |
| 4 | 0.9997 | 5.0 | 6.7 |
| 5 | 0.9996 | 6.7 | 6.8 |
| 6 | 0.9995 | 0.5 | 2.1 |

结论：

6家实验室校准曲线的相关系数均≥0.995，平均相对响应因子相对标准偏差均≤20%，中间浓度点测定偏差均≤20%。

# 4 方法验证结论

编制组在统计6家方法验证数据时，所有数据全部采用，未取舍。

6家实验室验证结果如下：

（1）检出限及测定下限

汇总了6家实验室方法验证的检出限测试数据，可得各目标化合物检出限为0.02 mg/kg，测定下限为0.08 mg/kg。

（2）精密度

6家实验室分别对加标浓度为0.10 mg/kg、0.40 mg/kg和0.70 mg/kg的空白样品进行了6次重复测定：实验室间相对标准偏差分别为9.0%~10.2%、10.9%~13.8%和8.3%~9.8%；重复性限分别为0.013 mg/kg~0.014 mg/kg、0.052 mg/kg~0.060 mg/kg和0.042 mg/kg~0.057 mg/kg；再现性限分别为0.026 mg/kg~0.027 mg/kg、0.12 mg/kg~0.14 mg/kg和0.16 mg/kg~0.18 mg/kg。

6家实验室分别对加标浓度为0.10 mg/kg、0.40 mg/kg和0.70 mg/kg的土壤样品进行了6次重复测定：实验室间相对标准偏差分别为9.8%~12.3%、8.4%~13.1%和6.5%~6.8%；重复性限分别为0.0091 mg/kg~0.010 mg/kg、0.022 mg/kg~0.025 mg/kg和0.048 mg/kg~0.050 mg/kg；再现性限分别为0.024 mg/kg~0.031 mg/kg、0.093 mg/kg~0.14 mg/kg和0.14 mg/kg。

（3）正确度

6家实验室分别对加标浓度为0.10 mg/kg、0.40 mg/kg和0.70 mg/kg的空白样品进行了6次重复测定：加标回收率范围分别为74.1%~100%、71.8%~102%和81.3%~103%，加标回收率最终值分别为86.3%±17.4%~88.2%±16.0%、85.4%±18.4%~88.2%±24.2%和93.6%±18.4%~95.2%±16.0%。

6家实验室分别对加标浓度为0.10 mg/kg、0.40 mg/kg和0.70 mg/kg的土壤样品进行了6次重复测定：加标回收率范围分别为71.0%~97.8%、79.8%~113%和94.9%~113%，加标回收率最终值分别为83.8%±16.4%~84.0%±20.8%、92.5%±24.1%~96.7%±16.5%和102%±13.9%~102%±13.3%。