

前 言

本标准是对 GB/T 14551—1993《生物质量 六六六和滴滴涕的测定 气相色谱法》进行下述内容的修订：

- 原标准中 2.3 制备色谱柱时使用的试剂、材料和 3.6 色谱柱及 5.2.3 校准数据表示的内容全部删去；
- 在第 5 章色谱测定操作步骤中增加了测定条件 B、毛细管色谱柱及图谱；
- 把 6.2.2 精密度、6.2.3 准确度和 6.2.4 检测限的数据表格全部放到附录 A 中，原精密度用标准偏差表示改为采用相对标准偏差表示。

本标准的附录 A 为资料性附录。

本标准由中华人民共和国农业部提出并归口。

本标准的起草单位：农业部环境保护科研监测所。

本标准的主要起草人：黄土忠、刘潇威、黄永春、王继军、买光照、徐应明、李志祥、张克强。

动、植物中六六六和滴滴涕测定的 气相色谱法

1 范围

本标准规定了动物(禽、畜、鱼、蚯蚓)、植物(粮食、水果、蔬菜、茶、藕)中六六六、滴滴涕残留量的测定方法。

本标准适用于动物性样品(禽、畜、鱼、蚯蚓)、植物性样品(粮食、水果、蔬菜、茶、藕)中有机氯农药残留量的分析。

2 规范性引用文件

下列文件中的条款通过本标准的引用而成为本标准的条款。凡是注日期的引用文件,其随后所有的修改单(不包括勘误的内容)或修订版均不适用于本标准。然而,鼓励根据本标准达成协议的各方研究是否可使用这些文件的最新版本。凡是不注日期的引用文件,其最新版本适用于本标准。

GB/T 17332—1998 食品中有机氯和拟除虫菊酯类农药多残留的测定

NY/T 397 农、畜、水产品污染监测技术规范

3 原理

动、植物样品中的六六六和滴滴涕农药残留量分析采用有机溶剂提取,经液-液分配及浓硫酸净化或柱层析净化除去干扰物质,用电子捕获检测器(ECD)检测,根据色谱峰的保留时间定性,外标法定量。

4 试剂与材料

4.1 载气:氮气(N_2),纯度 $\geq 99.99\%$ 。

4.2 标准样品及样品分析时使用的试剂和材料。所使用的试剂除另有规定外均系分析纯,水为蒸馏水。

4.2.1 农药标准品:

α -BHC、 β -BHC、 γ -BHC、 δ -BHC、P、P'-DDE、O、P'-DDT、P、P'-DDD、P、P'-DDT,纯度为98.0%~99.0%。

4.2.1.1 农药标准溶液的制备:准确称取农药标准样品每种100 mg(准确到 ± 0.0001 g),溶于异辛烷(β -BHC先用少量苯溶解),在100 mL容量瓶中定容到刻度,在冰箱中贮存。

4.2.1.2 农药标准中间溶液的配制:分别准确量取八种农药标准溶液,移至100 mL容量瓶中,用异辛烷稀释至刻度,八种农药标准溶液的体积比为: $V_{\alpha\text{-BHC}} : V_{\beta\text{-BHC}} : V_{\gamma\text{-BHC}} : V_{\delta\text{-BHC}} : V_{\text{P,P'-DDE}} : V_{\text{O,P'-DDT}} : V_{\text{P,P'-DDD}} : V_{\text{P,P'-DDT}} = 1 : 1 : 3.5 : 1 : 3.5 : 5 : 3 : 8$ 。(适用于填充柱)

4.2.1.3 农药标准工作液的配制:根据检测器的灵敏度及线性要求,用石油醚或正己烷稀释农药标准中间溶液,配制成几种浓度的标准工作液,在4℃下贮存。

4.2.2 正己烷(C_6H_{14}):沸程67℃~69℃,重蒸。

4.2.3 石油醚:沸程60℃~90℃,重蒸。

4.2.4 异辛烷(C_8H_{18})。

4.2.5 丙酮(CH_3COCH_3),重蒸。

4.2.6 苯(C_6H_6):优级纯。

- 4.2.7 浓硫酸(H_2SO_4):优级纯。
- 4.2.8 发烟硫酸($H_2SO_4 \cdot XSO_3$)。
- 4.2.9 高氯酸($HClO_4$):优级纯。
- 4.2.10 冰乙酸(CH_3COOH):优级纯。
- 4.2.11 无水硫酸钠(Na_2SO_4):在 $300^\circ C$ 烘箱中烘烤4 h,存放于干燥器中备用。
- 4.2.12 硫酸钠溶液:20 g/L。
- 4.2.13 硅藻土:试剂级。
- 4.2.14 助滤剂: Celite545。
- 4.2.15 消解液:将60%高氯酸及冰乙酸等体积混合。

5 仪器

- 5.1 样品瓶,适宜的玻璃磨口瓶。
- 5.2 旋转蒸发器。
- 5.3 索氏提取器。
- 5.4 水浴锅。
- 5.5 振荡器。
- 5.6 万能粉碎机。
- 5.7 组织捣碎机。
- 5.8 真空泵。
- 5.9 离心机。
- 5.10 玻璃器皿:250 mL、500 mL 分液漏斗,100、250、300 mL 具塞锥形瓶,500 mL 抽滤瓶,直径5 cm~9 cm 布氏漏斗,直径0.6 cm~1.0 cm,长20 cm 玻璃层析柱,50 mL、100 mL 量筒,250 mL 平底烧瓶,10 mL、20 mL 刻度试管(经标定),研钵。
- 5.11 微量注射器。
- 5.12 气相色谱仪:带电子捕获检测器(^{63}Ni 放射源)。

6 样品

6.1 样品性状

- 6.1.1 样品种类:动物性样品(禽、畜、鸟、兽、鱼、蚯蚓);植物性样品(粮食、水果、蔬菜、茶、藕)。
- 6.1.2 样品的状态:固体。
- 6.1.3 样品的稳定性,在各种样品中的六六六、滴滴涕化学性质稳定。

6.2 样品的采集与制备

按照 NY/T 397 规定采集。

- 6.2.1 禽畜(包括鸟兽):家禽取1只~3只杀好的,从脊背切开,取其整体一半,去骨骼,然后捣碎,混合,备用。家畜,根据测试目的,取其有代表性的样品0.5 kg~1.0 kg,捣碎,混匀,备用。
- 6.2.2 鱼:去鳞、鳃、内脏,沿背脊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,切碎,混匀,备用。
- 6.2.3 蚯蚓:从田间采集蚯蚓20条~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。
- 6.2.4 粮食: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,装入样品瓶备用。
- 6.2.5 果蔬、藕:取其代表性的果蔬、藕的可食部分1.0 kg,切碎,取200.0 g 测水分含量,其余供实验用。

6.2.6 茶叶,鲜样同6.2.5,干样同6.2.4。

6.3 样品的保存

生物样品,采集后应尽快分析,如暂不分析可保存在 -18°C 冷冻箱中。

7 分析步骤

7.1 提取

7.1.1 粮食

7.1.1.1 A法:准确称取10.0 g样品置于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。

7.1.1.2 B法:准确称取10.0 g样品置于250 mL具塞三角瓶中,加入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250 mL分液漏斗中,待净化。

7.1.2 果蔬、水生植物样(藕)

7.1.2.1 A法:准确称取200.0 g样品置于组织捣碎机缸内,快速捣碎1 min~2 min,称取匀浆50.0 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50 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石油醚洗涤分液漏斗,并加入提取液中,然后加200 mL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。

7.1.2.2 B法:准确称取鲜样50.0 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时止。滤液移入500 mL分液漏斗中,加100 mL硫酸钠溶液振摇1 min,静置分层后,弃去水层,待净化。

7.1.3 茶叶样品

准确称取5.0 g茶叶样,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。

7.1.4 动物性样品

7.1.4.1 A法(消解法):准确称取样品2.0 g~5.0 g,置于150 mL具塞三角瓶中,加入消解液[60% HClO_4 -冰乙酸(1:1, V/V)]40 mL,盖好玻璃塞,在室温下静置12 h以上。然后在 85°C ~ 90°C 水浴中热消解3 h;待冷却后加入石油醚10 mL,振摇2 min,静置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。

7.1.4.2 B法(索氏提取法):准确称取均样2.0 g~5.0 g,加入10 g~25 g无水硫酸钠研成粉状,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 h~5 h,每小时回流4次~6次,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。

7.2 净化

7.2.1 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:用浓硫酸净化过程中,要防止发热爆炸,加浓硫酸后,开始要慢慢振摇,不断放气,然后较快振摇),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溶液,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次~4次)。石油醚提取液再经过装有2g~3g无水硫酸钠的筒型漏斗脱水,滤入250 mL平底烧瓶中,用旋转蒸发器浓缩至5 mL,定容10 mL,供气相色谱测定。

7.2.2 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 cm~1.0 cm,长18 cm~20 cm干燥的层析柱,柱底端塞上玻璃棉。加约2 cm厚的无水硫酸钠,再装入3g~4g新调制的酸性硅藻土(10g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。取待净化的提取液于旋转蒸发器中浓缩到1 mL~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。待层析柱中提取液液面刚进入无水硫酸钠层后,用与提取液相同的溶剂10 mL(石油醚或正己烷)反复淋洗层析柱,直到容量瓶收集到定容10 mL,供气相色谱测定。

7.2.3 C法净化:遵照GB/T 17332—1998中6.2的步骤进行,适用于粮食、水果、蔬菜样品,最后提取液需浓缩至10 mL。

7.3 气相色谱测定

7.3.1 测定条件 A

7.3.1.1 柱

- 玻璃柱:2.0 m×2 mm(i. d),填充涂有1.5%OV-17+1.95%QF-1的Chromosorb W AW-DMCS,80目~100目的担体。
- 玻璃柱:2.0 m×2 mm(i. d),填充涂有1.5%OV-17+1.95%OV-210的Chromosorb W AW-DMCS-HP,80目~100目的担体。

7.3.1.2 温度:柱箱195℃,汽化室220℃,检测器260℃~300℃。

7.3.1.3 气体流速:氮气(N₂)50 mL/min~70 mL/min。

7.3.1.4 检测器:电子捕获检测器(ECD)。

7.3.2 测定条件 B

7.3.2.1 柱:石英弹性毛细管柱DB-17,30 m×0.25(i. d)。

7.3.2.2 温度:(柱温采用程序升温方式)

150℃ $\xrightarrow{\text{恒温 1 min; 8℃/min}}$ 280℃ $\xrightarrow{\text{恒温 20 min}}$ 280℃,进样口220℃,检测器(ECD)320℃。

7.3.2.3 气体流速:氮气1.0 mL/min;尾吹37.25 mL/min。

7.3.3 气相色谱中使用农药标准样品的条件

标准样品的进样体积与试样的进样体积相同,标准样品的响应值接近试样的响应值。当一个标样连续注射进样两次,其峰高(或峰面积)相对偏差不大于7%,即认为仪器处于稳定状态。在实际测定时标准样品与试样应尽可能同一时间内进行分析。

7.3.4 进样

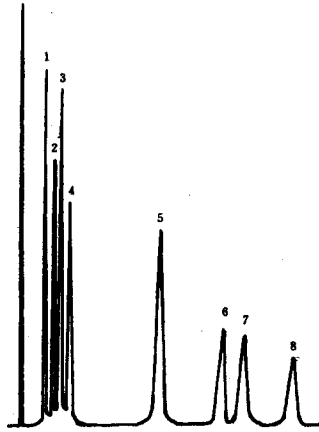
7.3.4.1 进样方式:注射器进样。

7.3.4.2 进样量:1 μL~4 μL。

7.3.5 色谱图

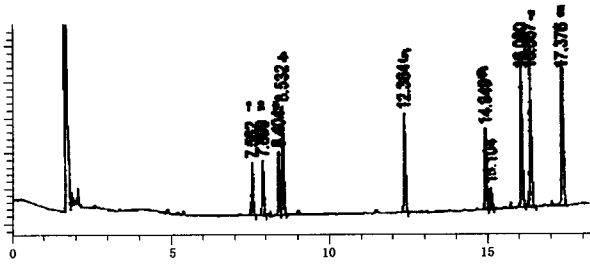
7.3.5.1 色谱图

图1采用填充柱;图2采用毛细管柱。



- 1— α -BHC;
- 2— γ -BHC;
- 3— β -BHC;
- 4— δ -BHC;
- 5—P, P'-DDE;
- 6—O, P'-DDT;
- 7—P, P'-DDD;
- 8—P, P'-DDT.

图1 六六六、滴滴涕气相色谱图



- 1— α -BHC;
- 2— γ -BHC;
- 3— β -BHC;
- 4— δ -BHC;
- 5—P, P'-DDE;
- 6—O, P'-DDT;
- 7—P, P'-DDD;
- 8—P, P'-DDT.

图2 六六六、滴滴涕气相色谱图

7.3.5.2 定性分析

7.3.5.2.1 组分的出峰顺序： α -BHC、 γ -BHC、 β -BHC、 δ -BHC、P、P'-DDE、O、P'-DDT、P、P'-DDD、P、P'-DDT。

7.3.5.2.2 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目~100目色谱柱测定后，再用1.5%OV-17+1.95%OV-210/chromosorb W AW-DMCS-HP,80目~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。

7.3.5.3 定量分析

7.3.5.3.1 气相色谱分析

吸取1 μ L混合标准溶液注入气相色谱仪，记录色谱峰的保留时间和峰高(或峰面积)。再吸取1 μ L试样，注入气相色谱仪，记录色谱峰的保留时间和峰高(或峰面积)，根据色谱峰的保留时间和峰高(或峰面积)采用外标法定性和定量。

7.3.5.3.2 计算

$$X = \frac{C_u \times V_u \times H_i(S_i) \times V}{V_i \times H_u(S_u) \times m}$$

式中：

X ——样本中农药残留量，单位为毫克每千克(mg/kg)；

C_u ——标准溶液中*i*组分农药浓度，单位为微克每毫升(μ g/mL)；

V_u ——标准溶液进样体积，单位为微升(μ L)；

V ——样本溶液最终定容体积，单位为毫升(mL)；

V_i ——样本溶液进样体积，单位为微升(μ L)；

$H_u(S_u)$ ——标准溶液中*i*组分农药的峰高(mm或峰面积 mm^2)；

$H_i(S_i)$ ——样本溶液中*i*组分农药的峰高(mm或峰面积 mm^2)；

m ——称样质量，单位为克(g)。

8 结果的表示

8.1 定性结果

根据标准色谱图中各组分的保留时间来确定被测试样中六六六、滴滴涕各组分名称。

8.2 定量结果

8.2.1 含量的表示方法

根据7.3.3.3.2计算出的各组分含量，以mg/kg表示。

8.2.2 精密度

变异系数(%)：1.02%~12.73%。参见表A.1~表A.6。

8.2.3 准确度

加标回收率(%)：87.4%~99.2%。参见表A.2。

8.2.4 检测限

最小检测浓度： 0.35×10^{-4} mg/kg~ 3.30×10^{-3} mg/kg。参见表A.3。

附 录 A
(资料性附录)

方法的精密度、准确度和检测限

A.1 方法的精密度见表 A.1~表 A.6。

表 A.1 玉米样精密度

农药名称	添加浓度/(mg/kg)	变异系数 CV/(%)		允许差/(%)	
		室内	室间	室内	室间
α-BHC	0.2000	4.12	6.71	15.91	21.65
	0.0400	3.38	3.38	13.03	5.83
	0.0040	5.26	7.89	20.32	24.46
β-BHC	1.0000	2.68	5.34	10.33	18.44
	0.2000	3.20	3.84	12.34	9.88
	0.0200	3.78	5.40	14.60	16.27
γ-BHC	0.2000	2.40	3.76	9.28	11.92
	0.0400	2.64	4.76	10.21	15.95
	0.0040	5.40	5.40	20.86	9.33
δ-BHC	0.5000	3.01	5.16	11.63	17.01
	0.1000	4.25	6.69	16.39	21.25
	0.0100	5.38	9.68	20.75	32.42
p, p'-DDE	0.5000	3.40	5.02	13.12	15.43
	0.1000	5.06	6.12	19.54	15.88
	0.0100	4.12	6.18	15.92	19.17
o, p'-DDT	1.0000	6.12	6.42	23.61	12.97
	0.2000	4.60	5.34	17.77	13.10
	0.0200	5.67	6.70	21.89	16.91
p, p'-DDD	0.5000	3.68	8.62	14.22	30.76
	0.1000	4.51	4.83	17.41	10.27
	0.0100	5.26	6.32	20.32	16.25
p, p'-DDT	1.0000	5.37	6.38	20.71	16.22
	0.2000	4.76	5.91	18.38	15.83
	0.0200	6.12	6.63	23.63	14.44

注：协作实验室为5个；每个实验室对每个添加浓度做重复5次试验。

表 A.2 苹果样精密度

农药名称	添加浓度/(mg/kg)	变异系数 CV/(%)		允许差/(%)	
		室内	室间	室内	室间
α -BHC	0.2000	4.46	8.48	17.21	28.91
	0.0400	3.45	3.45	13.31	5.95
	0.0040	5.40	5.40	20.86	9.33
β -BHC	1.0000	5.32	6.39	20.54	16.51
	0.2000	3.22	5.19	12.44	16.66
	0.0200	3.91	6.14	15.09	19.50
γ -BHC	0.2000	3.94	4.73	15.21	12.17
	0.0400	3.24	4.86	12.52	15.07
	0.0040	2.63	5.26	10.16	18.17
δ -BHC	0.5000	2.80	6.95	10.83	25.01
	0.1000	3.85	5.39	14.88	16.02
	0.0100	5.49	6.59	21.21	16.97
p, p'-DDE	0.5000	3.70	4.72	14.30	12.95
	0.1000	4.40	4.62	16.99	9.31
	0.0100	5.32	6.38	20.53	16.42
α , p'-DDT	1.0000	5.32	6.93	20.54	19.45
	0.2000	4.98	5.09	19.23	9.48
	0.0200	6.35	6.35	24.51	10.96
p, p'-DDD	0.5000	1.39	2.53	5.39	8.48
	0.1000	4.51	4.73	17.41	9.49
	0.0100	4.21	6.32	16.25	19.57
p, p'-DDT	1.0000	3.88	5.50	14.96	16.47
	0.2000	3.62	4.31	13.99	10.95
	0.0200	3.66	4.19	14.15	10.06

注：协作实验室为5个；每个实验室对每个添加浓度做重复5次试验。

表 A.3 蕈样精密度

农药名称	添加浓度/(mg/kg)	变异系数 CV/(%)		允许差/(%)	
		室内	室间	室内	室间
α -BHC	0.2000	3.80	4.89	14.68	13.56
	0.0400	3.51	5.40	13.56	20.86
	0.0040	2.70	5.40	10.43	18.66
β -BHC	1.0000	4.84	5.49	18.68	13.06
	0.2000	1.02	6.19	3.94	23.62
	0.0200	3.30	7.70	12.72	27.44
γ -BHC	0.2000	2.66	4.92	10.02	18.98
	0.0400	3.24	6.76	12.52	23.56
	0.0040	2.70	5.40	10.43	18.66
δ -BHC	0.5000	2.83	5.71	10.94	19.75
	0.1000	3.14	7.89	12.10	28.47
	0.0100	3.26	5.43	12.59	17.70
p, p'-DDE	0.5000	1.91	5.78	7.38	21.30
	0.1000	4.20	4.85	16.22	11.82
	0.0100	3.16	5.26	12.19	17.14
o, p'-DDT	1.0000	4.48	7.54	17.30	24.65
	0.2000	3.47	6.35	13.39	21.39
	0.0200	3.12	3.65	12.06	9.06
p, p'-DDD	0.5000	2.54	5.91	9.82	21.05
	0.1000	4.06	5.87	15.65	17.81
	0.0100	4.21	4.21	16.25	7.27
p, p'-DDT	1.0000	4.06	5.85	15.66	17.70
	0.2000	8.03	12.73	31.01	40.57
	0.0200	4.28	4.28	16.51	7.38

注：协作实验室为5个，每个实验室对每个添加浓度做重复5次试验。

表 A.4 猪肉样精密度

农药名称	添加浓度/(mg/kg)	变异系数 CV/(%)		允许差/(%)	
		室内	室间	室内	室间
α -BHC	0.2000	2.52	3.16	9.73	8.57
	0.0400	4.28	4.28	16.51	7.38
	0.0040	5.13	7.69	19.79	23.84
β -BHC	1.0000	2.66	5.56	10.26	19.40
	0.2000	4.08	7.35	15.76	24.62
	0.0200	3.26	5.43	12.59	17.70
γ -BHC	0.2000	3.02	3.82	11.67	10.41
	0.0400	3.86	6.84	14.38	23.00
	0.0040	5.26	5.26	20.32	9.08
δ -BHC	0.5000	3.80	6.04	14.68	19.26
	0.1000	5.38	6.06	20.76	14.26
	0.0100	4.21	5.26	16.25	19.57
p, p'-DDE	0.5000	2.38	3.31	9.19	9.77
	0.1000	3.92	5.55	15.12	16.61
	0.0100	4.44	5.55	17.16	14.98
o, p'-DDT	1.0000	2.94	5.26	11.36	17.56
	0.2000	3.76	4.79	14.52	13.17
	0.0200	3.09	4.12	11.94	11.80
p, p'-DDD	0.5000	3.93	6.23	15.18	19.86
	0.1000	3.38	4.36	13.04	12.40
	0.0100	4.26	6.38	16.42	19.78
p, p'-DDT	1.0000	2.54	4.31	9.81	14.15
	0.2000	3.38	3.59	13.04	7.50
	0.0200	3.02	5.02	11.64	16.37

注：协作实验室为 5 个；每个实验室对每个添加浓度做重复 5 次试验。

表 A.5 鱼样精密度

农药名称	添加浓度/(mg/kg)	变异系数 CV/(%)		允许差/(%)	
		室内	室间	室内	室间
α -BHC	0.2000	3.58	5.18	13.81	15.74
	0.0400	4.46	4.72	17.22	9.76
	0.0040	2.70	2.70	10.43	4.66
β -BHC	1.0000	3.86	5.44	14.92	16.23
	0.2000	4.51	6.28	17.40	18.58
	0.0200	4.40	6.59	16.97	20.43
γ -BHC	0.2000	3.24	3.56	12.50	7.97
	0.0400	3.13	6.26	12.09	21.63
	0.0040	2.63	5.26	10.16	18.17
δ -BHC	0.5000	3.88	4.62	14.98	11.76
	0.1000	4.02	6.04	15.54	18.71
	0.0100	5.49	6.59	21.21	16.97
p, p'-DDE	0.5000	2.70	3.83	10.43	11.45
	0.1000	3.65	5.01	14.10	14.66
	0.0100	4.35	8.69	16.78	30.02
o, p'-DDT	1.0000	4.55	5.59	17.56	14.81
	0.2000	2.56	4.70	9.87	15.87
	0.0200	3.00	8.00	11.58	29.09
p, p'-DDD	0.5000	4.12	6.14	15.92	18.97
	0.1000	3.76	3.44	14.50	8.30
	0.0100	3.22	5.38	12.45	17.51
p, p'-DDT	1.0000	2.11	5.36	8.16	19.38
	0.2000	3.50	4.26	13.50	11.21
	0.0200	2.52	3.03	9.75	7.80

注：协作实验室为5个；每个实验室对每个添加浓度做重复5次试验。

表 A.6 鹤鹑样精密度

农药名称	添加浓度/(mg/kg)	变异系数 CV/(%)		允许差/(%)	
		室内	室间	室内	室间
α-BHC	0.2000	3.12	5.50	11.19	18.32
	0.0400	3.07	7.54	11.85	26.95
	0.0040	5.40	5.40	20.86	21.19
β-BHC	1.0000	4.67	4.64	18.04	7.32
	0.2000	2.68	6.17	10.33	22.09
	0.0200	3.74	3.74	14.45	7.74
γ-BHC	0.2000	3.68	6.03	14.20	19.54
	0.0400	3.57	7.14	13.78	24.41
	0.0040	5.56	8.33	21.44	22.04
δ-BHC	0.5000	4.11	5.56	15.86	16.05
	0.1000	4.40	4.73	17.00	10.36
	0.0100	3.26	6.52	12.59	21.17
p, p'-DDE	0.5000	2.54	3.53	9.80	10.37
	0.1000	4.15	5.53	16.01	16.01
	0.0100	5.32	6.38	20.53	21.78
o, p'-DDT	1.0000	5.66	5.73	21.85	10.45
	0.2000	4.22	6.11	16.28	18.51
	0.0200	8.21	7.22	31.67	32.85
p, p'-DDD	0.5000	3.44	4.27	13.28	11.42
	0.1000	4.96	5.61	19.15	13.38
	0.0100	4.30	8.60	16.60	29.24
p, p'-DDT	1.0000	5.12	6.91	19.76	19.93
	0.2000	5.70	5.97	22.00	11.92
	0.0200	2.64	6.87	10.22	24.66

注：协作实验室为5个；每个实验室对每个添加浓度做重复5次试验。

A.2 方法准确度见表 A.7。

表 A.7 方法准确度

农药名称	添加浓度/(mg/kg)	准确度(加标回收率)(%)					
		玉米样	苹果样	藕样	猪肉样	鱼样	鹌鹑样
α-BHC	0.2000	94.6	93.1	92.0	91.2	96.5	92.2
	0.0400	96.3	94.3	92.5	93.5	95.3	89.5
	0.0040	94.0	93.5	92.5	97.5	91.0	92.5
β-BHC	1.0000	90.4	91.9	91.5	89.9	90.6	91.4
	0.2000	93.8	91.5	92.9	91.8	93.2	91.5
	0.0200	92.5	89.5	91.2	92.0	91.0	92.5
γ-BHC	0.2000	95.7	95.2	90.5	94.1	94.2	93.7
	0.0400	94.5	92.5	92.5	92.7	95.8	91.0
	0.0040	92.5	94.0	92.5	95.1	94.6	90.0
δ-BHC	0.5000	92.9	91.2	92.5	93.1	92.3	93.3
	0.1000	94.2	90.8	92.5	87.4	94.4	93.1
	0.0100	93.2	91.2	92.0	95.0	91.0	92.0
p, p'-DDE	0.5000	97.5	95.0	94.1	94.5	96.2	96.9
	0.1000	94.8	93.1	92.8	91.9	95.8	94.0
	0.0100	96.8	94.2	92.0	90.0	91.8	94.0
o, p'-DDT	1.0000	95.5	93.8	94.8	93.8	95.8	90.5
	0.2000	95.5	94.4	93.7	97.1	97.8	92.8
	0.0200	97.3	96.5	95.0	97.0	100.00	97.0
p, p'-DDD	0.5000	98.8	97.4	95.1	93.1	94.1	95.7
	0.1000	93.1	94.4	93.1	95.3	95.8	92.7
	0.0100	94.8	94.5	95.0	94.0	93.2	93.0
p, p'-DDT	1.0000	91.9	95.0	92.2	94.8	96.0	93.2
	0.2000	95.5	95.2	90.5	93.2	97.3	98.8
	0.0200	98.2	95.5	93.5	99.2	99.0	94.2

注：协作实验室为5个；每个实验室对每个添加浓度做重复5次试验。

A.3 方法检测限见表 A.8, 最小检出浓度计算见式(A.1)。

表 A.8 方法检测限

农药名称	最小检测量/(g)	最小检测浓度/(mg/kg)		
		粮食	水果、蔬菜	禽、畜、鱼
α -BHC	3.57×10^{-13}	0.49×10^{-4}	0.35×10^{-4}	0.11×10^{-2}
β -BHC	3.73×10^{-12}	0.80×10^{-4}	0.23×10^{-3}	1.20×10^{-3}
γ -BHC	1.18×10^{-12}	0.74×10^{-4}	0.35×10^{-4}	0.14×10^{-3}
δ -BHC	9.79×10^{-13}	0.18×10^{-3}	0.45×10^{-4}	0.20×10^{-3}
p, p'-DDE	1.76×10^{-12}	0.17×10^{-3}	0.41×10^{-4}	0.16×10^{-3}
o, p'-DDT	7.56×10^{-12}	1.90×10^{-3}	0.59×10^{-3}	1.26×10^{-3}
p, p'-DDD	5.57×10^{-12}	0.48×10^{-3}	0.14×10^{-3}	0.71×10^{-3}
p, p'-DDT	1.47×10^{-12}	4.87×10^{-3}	1.36×10^{-3}	3.30×10^{-3}

$$\text{方法最小检出浓度 (mg/kg)} = \frac{\text{最小检出量 (g)} \times \text{样本溶液定容体积 (mL)}}{\text{样本溶液进样体积 } (\mu\text{L}) \times \text{样品质量 (g)}} \quad \dots\dots (\text{A.1})$$