

附件 6

HJ

中华人民共和国国家环境保护标准

HJ □□□-20□□

土壤和沉积物 多溴联苯的测定  
高分辨气相色谱—高分辨质谱法

Soil and sediment—Determination of polybrominated biphenyls (PBBs)

—High resolution gas chromatography-High resolution mass

spectrometry

(征求意见稿)

201□-□□-□□发布

201□-□□-□□实施

生态环境部 发布

# 目 次

前 言.....	ii
1 适用范围.....	1
2 规范性引用文件.....	1
3 方法原理.....	1
4 试剂和材料.....	1
5 仪器和设备.....	3
6 样品.....	4
7 分析步骤.....	6
8 结果计算与表示.....	8
9 精密度和准确度.....	10
10 质量保证和质量控制.....	10
11 废物处理.....	12
附录 A（规范性附录） 方法检出限和测定下限.....	13
附录 B（资料性附录） 凝胶渗透色谱校正标准溶液色谱峰.....	14
附录 C（资料性附录） 多溴联苯标准系列参考浓度.....	15
附录 D（资料性附录） 定量离子、定性离子及其离子丰度比.....	16
附录 E（资料性附录） 方法精密度.....	17
附录 F（资料性附录） 方法准确度.....	22

## 前 言

为贯彻《中华人民共和国环境保护法》，保护生态环境，保障人体健康，规范土壤和沉积物中多溴联苯的测定方法，制定本标准。

本标准规定了测定土壤和沉积物中20种多溴联苯的高分辨气相色谱-高分辨质谱法。

本标准的附录A为规范性附录，附录B～附录E为资料性附录。

本标准首次发布。

本标准由生态环境部生态环境监测司、法规与标准司组织制订。

本标准起草单位：浙江省环境监测中心。

本标准验证单位：湖北省环境监测中心站、重庆市生态环境监测中心、宁波市环境监测中心、台州市环境监测中心站、泰州市环境监测中心站和浙江大学热能工程研究所二噁英实验室。

本标准生态环境部20□□年□□月□□日批准。

本标准自20□□年□□月□□日起实施。

本标准由生态环境部解释。

# 土壤和沉积物 多溴联苯的测定

## 高分辨气相色谱-高分辨质谱法

警告：实验中所使用的有机溶剂和标准物质为有毒有害物质，溶液配制及样品前处理过程应在通风橱中进行；操作时应按要求佩戴防护器具，避免直接接触皮肤和衣物。

### 1 适用范围

本标准规定了测定土壤和沉积物中 20 种多溴联苯的高分辨气相色谱-高分辨质谱法。

本标准适用于土壤和沉积物中 20 种多溴联苯的测定。若通过验证，本标准也适用于其它多溴联苯同类物的测定。

当取样量为 10.0 g，定容体积为 50  $\mu\text{l}$  时，本标准测定的一至八溴代联苯的方法检出限为 0.01  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ~0.10  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ，测定下限为 0.04  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ~0.40  $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。详见附录 A。

### 2 规范性引用文件

本标准引用了下列文件或其中的条款。凡是不注日期的引用文件，其有效版本适用于本标准。

GB 17378.3 海洋监测规范 第 3 部分：样品采集、贮存与运输

GB 17378.5 海洋监测规范 第 5 部分：沉积物分析

HJ 494 水质 采样技术指导

HJ 613 土壤 干物质和水分的测定 重量法

HJ/T 166 土壤环境监测技术规范

### 3 方法原理

处理后的土壤或沉积物样品经有机溶剂提取、浓缩、净化、定容后，用高分辨气相色谱-高分辨质谱仪分离、检测，根据保留时间、特征离子丰度比定性，内标法定量。

### 4 试剂和材料

除非另有说明，分析时均使用符合国家标准和分析纯试剂，实验用水为新制备的不含目标物的纯水。

4.1 丙酮 ( $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ ): 农残级。

4.2 甲苯 ( $\text{C}_7\text{H}_8$ ): 农残级。

4.3 正己烷 ( $\text{C}_6\text{H}_{14}$ ): 农残级。

4.4 甲醇 ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ): 农残级。

4.5 二氯甲烷 ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ): 农残级。

4.6 壬烷 ( $\text{C}_9\text{H}_{20}$ ): 农残级。

- 4.7 盐酸：优级纯， $\rho$  (HCl) =1.19 g/ml。
- 4.8 硫酸：优级纯， $\rho$  (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) =1.84 g/ml。
- 4.9 氢氧化钠 (NaOH)：优级纯。
- 4.10 氢氧化钾 (KOH)：优级纯。
- 4.11 氯化钠 (NaCl)。
- 在 450℃ 下加热 4 h，稍冷后置于干燥器中冷却至室温，密封保存于干净的试剂瓶中。
- 4.12 无水硫酸钠 (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)：优级纯。
- 450℃ 灼烧 4 h，冷却至 150℃ 后转移至干燥器，待冷却后装入试剂瓶，保存于干燥器中。
- 4.13 正己烷-丙酮混合溶剂：9+1。
- 正己烷 (4.3) 和丙酮 (4.1) 以 9:1 的体积比配制。
- 4.14 盐酸溶液：1+5。
- 盐酸 (4.7) 和水以 1:5 的体积比混合。
- 4.15 氢氧化钠溶液： $\rho$  (NaOH) =40 mg/L。
- 称取 4 g 氢氧化钠 (4.9)，用水稀释至 100 ml。
- 4.16 氢氧化钾溶液： $\rho$  (KOH) =112 mg/L。
- 称取 11.2 g 氢氧化钾 (4.10)，用水稀释至 100 ml。
- 4.17 氯化钠溶液： $\rho$  (NaCl) =50 mg/L。
- 称取 5 g 氯化钠 (4.11)，用水稀释至 100 ml。
- 4.18 多溴联苯标准贮备液： $\rho$  =50  $\mu$ g/ml。
- 市售有证标准溶液 (多溴联苯混合标准溶液或单个组分多溴联苯标准溶液)，溶剂为壬烷，避光冷藏，或者参照标准溶液证书相关说明保存。
- 4.19 多溴联苯标准使用液： $\rho$  =1.0  $\mu$ g/ml (参考浓度)。
- 用甲苯 (4.2) 或壬烷 (4.6) 稀释多溴联苯标准贮备液 (4.18)，4℃ 以下冷藏保存。
- 4.20 净化内标贮备液： $\rho$  =50  $\mu$ g/ml。
- 市售有证标准溶液，包括 <sup>13</sup>C-BB-52、<sup>13</sup>C-BB-153、<sup>13</sup>C-BB-194、<sup>13</sup>C-BB-209。4℃ 以下冷藏保存，或者参照标准溶液证书相关说明保存。
- 4.21 净化内标溶液： $\rho$  =100 ng/ml (参考浓度)。
- 用甲苯 (4.2) 或壬烷 (4.6) 稀释净化内标贮备液 (4.20)。4℃ 以下冷藏保存。
- 4.22 进样内标贮备液： $\rho$  =2000  $\mu$ g/ml。
- 市售有证标准溶液，包含 <sup>13</sup>C-BDE-77、<sup>13</sup>C-BDE-138，溶剂为壬烷，4℃ 以下冷藏保存，或者参照标准溶液证书相关说明保存。
- 4.23 进样内标溶液： $\rho$  =100 ng/ml (参考浓度)。
- 用甲苯 (4.2) 或壬烷 (4.6) 稀释进样内标贮备液 (4.22)。4℃ 以下冷藏保存。
- 4.24 全氟煤油 (PFK) 校准调谐标准溶液：高沸点，纯度为 98%。
- 市售有证标准溶液，4℃ 以下避光保存，或者参照标准溶液证书相关说明保存。
- 4.25 凝胶渗透色谱校正标准贮备液：玉米油 ( $\rho$  =300 mg/mL)、邻苯二甲酸二乙基己酯 ( $\rho$  =15 mg/mL)、五氯酚 ( $\rho$  =1.4 mg/mL)、芘 ( $\rho$  =0.1 mg/mL)、单质硫 ( $\rho$  =0.5 mg/mL)，溶剂为二氯甲烷。

购买有证标准溶液，4℃以下避光保存，或参照标准溶液证书相关说明保存。

4.26 铜珠（粉）：1.5 mm 直径（250 μm，60 目）。

使用前用盐酸溶液（4.15）、甲醇（4.4）分别淋洗，放入干燥器中保存。

4.27 硅胶：75~230 μm（200~100 目）。

用二氯甲烷（4.5）洗净，待二氯甲烷全部挥发后，摊放在蒸发皿或烧杯中，厚度小于 10 mm，在 130℃的条件下活化 18 h，放在干燥器中冷却 30 min。装入密闭容器放入干燥器中保存。

4.28 氢氧化钠碱性硅胶。

取活化后硅胶（4.26）67 g，加入氢氧化钠溶液（4.15）33 g，充分搅拌，使之呈流体粉末状。制备完成后装入玻璃试剂瓶中密封，保存在干燥器内。

4.29 硫酸硅胶。

取活化后硅胶（4.26）100 g，加入 78.6 g 硫酸（4.8）充分搅拌并使之成流体粉末状。制备完成后装入试剂瓶中密封，保存在干燥器内。

4.30 石英砂：297~840 μm（50~20 目）。

在 450℃灼烧 4 h，置于干燥器中冷却至室温，转移至磨口玻璃瓶中，于干燥器中保存。

4.31 石英棉：使用前用二氯甲烷（4.5）回流提取 24 h，干燥后保存于密闭玻璃容器中。

4.32 高纯氮气：纯度≥99.999%。

4.33 高纯氦气：纯度≥99.999%。

4.34 棕色玻璃瓶。

## 5 仪器和设备

### 5.1 分析仪器

5.1.1 高分辨气相色谱-高分辨质谱联用仪（HRGC-HRMS）：配备不分流进样口，最高使用温度不低于 280℃，也可使用柱上进样或程序升温大体积进样方式；可在 50~350℃温度区间内进行调节的可程序升温柱温箱；具有电子轰击离子源，电子轰击电压可在 25~70 V 范围调节；具有选择离子检测功能，并使用锁定质量模式（Lock mass）进行质量校正；动态分辨率≥5000（10%峰谷定义，下同）并至少可稳定 24 h 以上。

5.1.2 毛细管色谱柱：低流失石英毛细管柱。30 m（柱长）×0.25 mm（内径）×0.10 μm（膜厚），固定相为 5%苯基-95%甲基聚硅氧烷，最高使用温度不低于 350℃，或选用其它同等效果的低流失色谱柱。

### 5.2 前处理装置

5.2.1 索氏提取器或具有相当功能的设备。

5.2.2 加压流体萃取仪：配 40 ml 左右的萃取池，萃取压力 1500 psi 以上，萃取温度大于 100℃。

5.2.3 层析柱：内径 8~15 mm，长 200~300 mm 的玻璃层析柱。

5.2.4 自动凝胶渗透色谱仪：要求配有紫外检测器（波长 254 nm）及长度 600 mm、直径 25 mm 的凝胶柱，装填约 70 g 多孔聚苯乙烯二乙烯基苯生物活性微球体填料，5 ml~10 ml 样品定量环。可根据不同厂家的设计对进样体积进行校正。

5.2.5 浓缩装置：旋转蒸发浓缩器、氮吹仪或功能相当的其它浓缩装置。

5.2.6 冷冻干燥仪。

5.2.7 一般实验室常用仪器和设备。

## 6 样品

### 6.1 样品采集和保存

土壤样品按照 HJ/T 166 的相关要求采集和保存，海洋沉积物样品按照 GB 17378.3 的相关要求采集。水体沉积物样品按照 HJ 494 的相关要求采集。

样品采集后，应于棕色瓶（4.34）中保存，运输过程中应于 4℃ 以下冷藏、密封、避光保存，尽快运回实验室分析。若不能及时分析，可于 -10℃ 以下避光保存一年。样品提取液于 -10℃ 以下避光保存一年。

### 6.2 样品的制备

除去样品中的异物（枝棒、叶片、石子等），将样品完全混匀。如样品水分含量较高，应先用冷冻干燥仪（5.2.6）干燥。称取两份约 10 g（精确至 0.01 g）的样品。

制备风干土壤及沉积物样品，可分别参照 HJ 166 和 GB 17378.3 的相关部分进行操作。

土壤样品一份用于测定干物质含量；另一份用于提取。使用加压流体萃取法提取时，加入适量石英砂（4.30），装入萃取池中。使用索氏提取时，加入适量无水硫酸钠（4.12），装入提取管中。

沉积物样品一份用于测定含水率；另一份用于提取。

### 6.3 水分的测定

土壤样品水分的测定参照 HJ 613 执行，沉积物样品含水率的测定参照 GB 17378.5 执行。

### 6.4 试样的制备

#### 6.4.1 提取

##### 6.4.1.1 索氏提取法

称取 10 g 样品（6.2）放入索氏提取器的提取杯中，加入 10.0 μl 的净化内标溶液（4.21），用 200~300 ml 的正己烷-丙酮混合溶剂（4.13）或甲苯、正己烷等溶剂提取 16~24 h。将提取液浓缩至 1~2 ml，待净化。

##### 6.4.1.2 加压流体萃取法

称取 10 g 样品（6.2）转移至加压流体萃取装置的萃取池中，加入 10.0 μl 的净化内标使用液（4.21）。设定萃取条件，压力 1500 psi，温度 100℃，提取溶剂为正己烷-丙酮混合溶剂（4.13），100% 充满萃取池模式，静态萃取时间 5 min，循环三次，收集提取液。将提取液浓缩至 1~2 ml，待净化。

## 6.4.2 净化

### 6.4.2.1 除硫

如果样品含硫，需要首先进行硫的去除。

在浓缩后的提取液(6.4.1)中添加 50 ml 的正己烷(4.3)，再加入 15 g 铜珠(粉)(4.25)，充分振荡，过滤，收集滤液浓缩至 1~2 ml。

### 6.4.2.2 多层硅胶柱净化

在玻璃层析柱(内径 8~15 mm)底部添加一些玻璃棉(4.30)，由下而上依次添加 3 g 硅胶(4.28)、5 g 氢氧化钠碱性硅胶(4.29)、2 g 硅胶(4.28)、10 g 硫酸硅胶(4.31)、2 g 硅胶(4.26)、5 g 无水硫酸钠(4.12)。填充后多层硅胶柱用 100 ml 正己烷(4.3)淋洗，保持液面在无水硫酸钠层。若通过验证，也可购买市售多层硅胶柱进行样品净化。

转移浓缩后的提取液(6.4.1)，或者 6.4.2.1 脱硫净化后的浓缩液至净化柱中，用 1~2 ml 的正己烷(4.3)冲净提取液的容器壁，反复进行 2~3 次。用 120 ml 正己烷(4.3)以 2.5 ml/min (每秒 1 滴)的流速洗脱，收集洗脱液，洗脱液浓缩至 1~2 ml。使用氮吹仪进一步对洗脱液浓缩至近干，添加 10.0  $\mu$ l 的进样内标使用液(4.23)，和 40  $\mu$ l 的甲苯(4.2)或壬烷(4.6)，充分混合，待测。

### 6.4.2.3 自动凝胶渗透色谱(GPC)净化

当样品存在大分子干扰时，可选择自动凝胶渗透色谱对浓缩后提取液或者萃取液(6.4.1)进行净化处理，再使用 6.4.2.1 或 6.4.2.2 方法进一步净化分离，也可以直接浓缩定容分析。

使用二氯甲烷(4.5)淋洗自动凝胶渗透色谱系统，弃去淋洗液。注入 5 ml 凝胶渗透色谱校正标准使用液(4.26)于样品定量环中，使用二氯甲烷(4.5)自动洗脱校正标准溶液，记录紫外检测器响应信号。正常色谱流出峰顺序依次为玉米油、邻苯二甲酸二乙基己酯、五氯酚、芘和硫，参见附录 B。

设置多溴联苯收集时间段，以 85%以上玉米油信号峰流出、且 85%以上邻苯二甲酸二乙基己酯能被收集的时间点为样品开始收集时间，芘和硫信号之间最低信号峰时间点为样品结束收集时间。

将浓缩后的提取液或萃取液(6.4.1)用二氯甲烷(4.5)定容至 10 ml，准确移取 5 ml 样品于定量环中，使用二氯甲烷(4.5)洗脱，收集多氯联苯时间段内的洗脱液。浓缩洗脱液至 10 ml 加入 3 ml 正己烷(4.3)，继续浓缩至 1~2 ml，再按 6.4.2.1 或 6.4.2.2 方法进一步分离净化，制备样品，待测。

注 1：样品自动凝胶渗透色谱净化过程中，每处理 20 个样品后需要进行凝胶渗透色谱校正标准混合溶液确认，如五氯酚的回收率高于 85%，则认为净化有效，如五氯酚回收率低于 85%，则需对前一处理批次样品重新提取净化。

注 2：在满足本方法质量控制要求的前提下，经验证后可使用其他自动或手动提取、净化方法。

## 6.5 空白试样的制备

用石英砂（4.30）代替实际样品，按与试样制备（6.4）相同的步骤制备空白试样。

## 7 分析步骤

### 7.1 仪器参考条件

#### 7.1.1 高分辨气相色谱仪

程序升温模式，100℃保持 5 min，以 10℃/min 升至 325℃保持 10 min。载气：高纯氮气（4.33），流量：1.2 ml/min。

进样方式：不分流进样。进样量：1.0 μl。进样口温度：280℃。传输线温度：280℃。

#### 7.1.2 高分辨质谱仪

离子源温度：280℃；离子源电子能量：35 eV；数据采集方式：选择离子扫描（SIM）；动态分辨率  $R \geq 5000$ 。各目标物定量离子和辅助定性离子的选择参见附录 C。

### 7.2 校准

样品分析前对质谱仪系统进行调谐，导入 PFK 得到稳定的响应后，手动或自动优化质谱仪参数使表中各质量范围内 PFK 峰离子的分辨率  $R \geq 5000$  且峰型良好，调谐完成后保存调谐文件。样品分析每进行 12 h，需对质谱系统进行检查。

样品分析前需进行质量校正。监视表 1 中各质量范围内 PFK 峰离子的质荷比及分辨率，分辨率  $R \geq 5000$ ，通过质量锁定模式进行质量校正。样品分析每进行 12 h，需对质谱系统进行检查。

### 7.3 SIM 检测

7.3.1 按 7.1 节要求设置高分辨气相色谱—高分辨质谱联用仪条件。

7.3.2 按 7.2 节要求进行仪器调谐与质量校正后分析试样，每 12 h 对分辨率及质量校正进行验证。不符合 7.2 节要求时应重新进行调谐及质量校正。

7.3.3 完成测定后，取得各监测离子的色谱图，确认同位素峰离子丰度比差异 <20%，检查是否存在干扰，最后进行数据处理。按各化合物的离子荷质比记录谱图。

### 7.4 标准曲线的建立

#### 7.4.1 标准系列的配制和测定

用多溴联苯标准使用液（4.19）、净化内标使用液（4.21）和进样使用液（4.23）以甲苯（4.2）或壬烷（4.6）为溶剂配制标准系列溶液，可参考附录 B。

按照仪器参考条件（7.1）进行分析，得到不同浓度各目标化合物的质谱总离子流图，记录各目标化合物的保留时间和定量离子质谱峰的峰面积。确认各个标准物质对应的两个监

测离子的峰面积强度比与通过溴原子同位素丰度比推算的离子强度比几乎一致。见表 1 和附录 C.1。

表 1 多溴联苯类化合物的特征离子

化合物	分子式	定量离子 (m/z)	定性离子 (m/z)	内标	
BB-1	C <sub>12</sub> H <sub>9</sub> Br	231.9887	233.9867	<sup>13</sup> C-BB-52	
BB-2					
BB-9	C <sub>12</sub> H <sub>8</sub> Br <sub>2</sub>	311.8972	309.8992		
BB-10					
BB-15					
BB-30	C <sub>12</sub> H <sub>7</sub> Br <sub>3</sub>	389.8077	391.8057		
BB-49	C <sub>12</sub> H <sub>6</sub> Br <sub>4</sub>	469.7162	467.7182		
BB-52					
BB-77					
BB-101	C <sub>12</sub> H <sub>5</sub> Br <sub>5</sub>	547.6266	549.6246	<sup>13</sup> C-BB-153	
BB-103					
BB-153	C <sub>12</sub> H <sub>4</sub> Br <sub>6</sub>	627.5351	625.5371		
BB-154					
BB-156					
BB-169					
BB-180	C <sub>12</sub> H <sub>3</sub> Br <sub>7</sub>	705.4456	707.4436		
BB-194	C <sub>12</sub> H <sub>2</sub> Br <sub>8</sub>	785.3541	783.3561		<sup>13</sup> C-BB-194
BB-205					
BB-206	C <sub>12</sub> HBr <sub>9</sub>	863.2645	865.2625	<sup>13</sup> C-BB-209	
BB-209	C <sub>12</sub> Br <sub>10</sub>	943.1730	941.1750		
<sup>13</sup> C-BB-52	<sup>13</sup> C <sub>12</sub> H <sub>6</sub> Br <sub>4</sub>	481.7564	479.7584	<sup>13</sup> C-BDE-77	
<sup>13</sup> C-BB-153	<sup>13</sup> C <sub>12</sub> H <sub>4</sub> Br <sub>6</sub>	639.5754	637.5774		
<sup>13</sup> C-BB-194	<sup>13</sup> C <sub>12</sub> H <sub>2</sub> Br <sub>8</sub>	797.3943	795.3963	<sup>13</sup> C-BDE-138	
<sup>13</sup> C-BB-209	<sup>13</sup> C <sub>12</sub> Br <sub>10</sub>	955.2133	953.2153		
<sup>13</sup> C-BDE-77	<sup>13</sup> C <sub>12</sub> H <sub>6</sub> BrO	497.7513	495.7533	/	
<sup>13</sup> C-BDE-138	<sup>13</sup> C <sub>12</sub> H <sub>4</sub> BrO	655.5703	653.5723	/	
PFK (Lock mass)	C <sub>n</sub> F <sub>2n+2</sub>	292.9824 (一至三溴代联苯) 492.9696 (四至五溴代联苯) 616.9632 (六至八溴代联苯) 854.9473 (九至十溴代联苯)			

#### 7.4.2 平均相对响应因子的计算

相对响应因子 ( $RRF_i$ ) 按式 (1) 计算。

$$RRF_i = \frac{A_i \rho_{IS}}{A_{IS} \rho_i} \quad (1)$$

式中:

- $RRF_i$  ——相对响应因子；  
 $A_i$  ——标准溶液中目标化合物的定量离子峰面积；  
 $\rho_{IS}$  ——内标的浓度，ng/ml；  
 $A_{IS}$  ——内标定量离子的峰面积；  
 $\rho_l$  ——标准溶液中目标化合物的浓度，ng/ml。

平均相对响应因子 ( $\overline{RRF}_i$ ) 按式 (2) 计算。

$$\overline{RRF}_i = \frac{\sum_{i=1}^n RRF_i}{n} \quad (2)$$

式中：

- $RRF_i$  ——相对响应因子；  
 $\overline{RRF}_i$  ——平均相对响应因子；  
 $n$  ——校准系列浓度点数量。

#### 7.4.3 标准曲线的建立

以目标化合物浓度与内标物浓度的比值为横坐标，目标化合物和内标物定量离子峰面积的比值为纵坐标，建立标准曲线。

#### 7.5 试样测定

按照与标准曲线建立 (7.4) 相同的仪器条件 (7.1) 进行试样 (6.4) 的测定。

#### 7.6 空白试验

按照与试样测定 (7.5) 相同的仪器条件 (7.1) 进行空白试样 (6.5) 的测定。

### 8 结果计算与表示

#### 8.1 定性分析

以样品中目标物的保留时间、定量离子和定性离子丰度比与标准样品比较来定性。

样品中目标化合物的保留时间与标准系列溶液中该化合物的相对保留时间差值应在  $\pm 3s$  之内；样品中目标化合物的定性离子与定量离子的丰度比与标准溶液中定性离子与定量离子丰度比相对偏差应不能超过  $\pm 20\%$ 。多溴联苯的总离子流图见图 1。

若出现离子丰度比与理论离子丰度比一致且保留时间合理的其它峰，则可将其定性为其它多溴联苯单体。

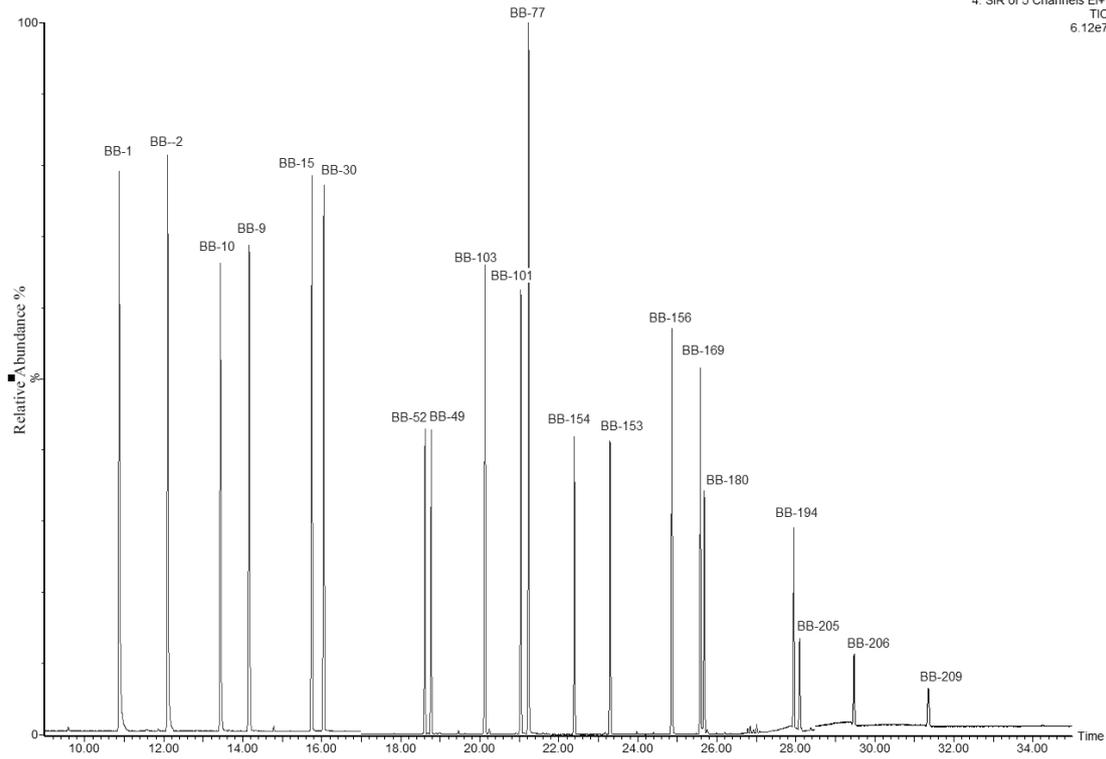


图1 多溴联苯总离子流图

## 8.2 定量分析

根据定量离子的峰面积，采用内标法定量。

### 8.2.1 同类物的量 (Q)

按公式 (3) 以对应的净化内标的添加量为基准，采用内标法求出。对于非本标准中选用的多溴联苯单体进行定量时，采用具有相同取代溴原子数的上述单体标准物质的响应因子  $RRF$  进行定量分析。

$$Q = \frac{A}{A_{es}} \times \frac{Q_{es}}{RRF_{es}} \dots\dots\dots (3)$$

式中：

- $Q$  ——分析样品中待测化合物的量，ng；
- $A$  ——色谱图待测化合物的定量离子峰面积；
- $A_{es}$  ——对应净化内标物质的峰面积；
- $Q_{es}$  ——对应净化内标物质的添加量，ng；
- $RRF_{es}$  ——对应净化内标物质的相对平均响应因子。

### 8.2.2 结果计算

样品中目标物的质量浓度按照公式 (4) 进行计算：

$$W_{li} = \frac{Q_i}{m_1 \times W_{dm}} \dots\dots\dots (4)$$

式中：

- $W_{i}$ ——样品中第  $i$  种目标物浓度，ng/g；  
 $Q_{i}$ ——分析样品中待测化合物的量，ng；  
 $m_{1}$ ——样品湿重，g；  
 $W_{dm}$ ——样品干物质含量，%。

### 8.3 结果表示

测定结果小数点位数与方法检出限保持一致，最多保留 3 位有效数字。

## 9 精密度和准确度

### 9.1 精密度

六家实验室分别对土壤样品中多溴联苯含量为 0.05  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ~0.25  $\mu\text{g}/\text{kg}$ 、0.25  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ~1.25  $\mu\text{g}/\text{kg}$  和 1  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ~5  $\mu\text{g}/\text{kg}$  的统一样品进行了测定：实验室内相对标准偏差分别为 2.8%~20%，1.7%~20%，1.3%~18%；实验室间相对标准偏差分别为 7.6%~17%，7.9%~17%，2.7%~15%；重复性限分别为 0.0086  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ~0.12  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ，0.056  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ~0.47  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ，0.049  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ~0.85  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ；再现性限分别为 0.0086  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ~0.14  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ，0.056  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ~0.47  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ，0.052  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ~0.85  $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。

六家实验室分别对沉积物样品中多溴联苯含量为 0.05  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ~0.25  $\mu\text{g}/\text{kg}$ 、0.25  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ~1.25  $\mu\text{g}/\text{kg}$  和 1  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ~5  $\mu\text{g}/\text{kg}$  的统一样品进行了测定：实验室内相对标准偏差分别为 2.1%~19%，1.4%~18%，1.5%~14%；实验室间相对标准偏差分别为 6.5%~15%，4.9%~17%，3.1%~10%；重复性限分别为 0.0067  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ~0.075  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ，0.029  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ~0.42  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ，0.068  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ~0.80  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ；再现性限分别为 0.0064  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ~0.076  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ，0.031  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ~0.42  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ，0.068  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ~0.80  $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。

方法精密度数据参见附录 E。

### 9.2 准确度

六家实验室对土壤加标样品进行了测定，样品加标量分别为 0.05  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ~0.25  $\mu\text{g}/\text{kg}$ 、0.25  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ~1.25  $\mu\text{g}/\text{kg}$  和 1.0  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ~5  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ，加标回收率范围分别为 57.5%~186%，52.5%~170%，40.4%~155%；加标回收率最终值分别为 51.0% $\pm$ 2.7%~172% $\pm$ 24%。

六家实验室对沉积物加标样品进行了测定，样品加标量分别为 0.05  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ~0.25  $\mu\text{g}/\text{kg}$ 、0.25  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ~1.25  $\mu\text{g}/\text{kg}$  和 1.0  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ~5  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ，加标回收率范围分别为 50.5%~173%，51.3%~154%，51.3%~145%；加标回收率最终值分别为 51.2% $\pm$ 1.5%~173 $\pm$ 16%。

方法准确度数据参见附录 F。

## 10 质量保证和质量控制

### 10.1 空白试验

#### 10.1.1 试剂空白

任何样品的仪器分析都应该同时分析待测样品溶液所使用的溶剂作为试剂空白。所有试

剂空白测试结果应低于方法检出限。

### 10.1.2 操作空白

除不使用实际样品外，操作空白试验的样品制备、前处理、净化、仪器分析和数据处理步骤与实际样品分析步骤相同，结果应低于评价质量分数的 1/10。

若空白试验未满足以上要求，则应采取措施排除污染并重新分析同批样品。

每批样品应至少进行一次操作空白，样品数量多于 20 个时，每 20 个样品应分析一个试剂空白。

## 10.2 平行样

每批样品应进行一次平行样分析，样品数量多于 20 个时，每 20 个样品应进行一个平行样分析。平行样分析时目标化合物的相对偏差应小于 40%。

## 10.3 初始校准

采用 7.2.3 的平均相对响应因子进行校准时，标准系列各点相对响应因子的相对标准偏差 ≤ 20%。

## 10.4 连续校准

选择标准曲线的中间浓度点，每天至少进行一次 SIM 测定，计算各个异构体对应的净化内标相对响应因子  $RRF_{es}$  和进样内标相对响应因子  $RRF_{rs}$ ，将此结果与 7.4.2 的计算结果进行对比，确认变化值在 ±20% 以内。如果超过这个范围，应查找原因，重新测定。

## 10.5 确认净化内标回收率

按照公式 (5) 确认净化内标的回收率。 $^{13}C$ -BB-52、 $^{13}C$ -BB-153 的回收率应在 25%~150%， $^{13}C$ -BB-194、 $^{13}C$ -BB-209 应在 20%~200%，如果净化内标的回收率在要求的范围以外，要重新进行前处理。

$$R_e = \frac{A_{esi}}{A_{rsi}} \times \frac{Q_{rsi}}{RRF_{rs}} \times \frac{1}{Q_{esi}} \times 100\% \dots\dots\dots (5)$$

式中：

$R_e$ ——净化内标的回收率，%；

$A_{esi}$ ——净化内标的峰面积；

$A_{rsi}$ ——对应的进样内标的峰面积；

$Q_{rsi}$ ——对应的进样内标的添加量，ng；

$RRF_{rs}$ ——对应的进样内标的相对平均响应因子。

## 10.6 基体加标样品的测定

按不少于样品数的 5% 进行样品加标回收率测定。一至八溴代多溴联苯的回收率应 50%~150% 之间，九至十溴代多溴联苯的回收率要求为 40%~200%。

## 11 废物处理

实验室产生的废物应分类存放，集中保管，委托有资质单位进行处置。

附录 A  
(规范性附录)  
方法检出限和测定下限

当取样量为 10.0 g，采用索式提取萃取，提取液用多层硅胶柱净化处理，浓缩定容体积为 50  $\mu\text{l}$  时，土壤和沉积物中 20 种多溴联苯的方法检出限和测定下限见表 A.1。

表 A.1 方法检出限和测定下限

序号	化合物名称	化学登记号	IUPAC* 编号	检出限 ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	测定下限 ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )
1	2-一溴联苯	2052-07-7	BB-1	0.02	0.08
2	3-一溴联苯	2113-57-7	BB-2	0.02	0.08
3	2,5-二溴联苯	57422-77-2	BB-9	0.01	0.04
4	2,6-二溴联苯	59080-32-9	BB-10	0.01	0.04
5	4,4'-二溴联苯	92-86-4	BB-15	0.03	0.12
6	2,4,6-三溴联苯	59080-33-0	BB-30	0.02	0.08
7	2,2',4,5'-四溴联苯	60044-24-8	BB-49	0.03	0.12
8	2,2',5,5'-四溴联苯	59080-37-4	BB-52	0.04	0.16
9	3,3',4,4'-四溴联苯	77102-82-0	BB-77	0.03	0.12
10	2,2',4,5,5'-五溴联苯	67888-96-4	BB-101	0.03	0.12
11	2,2',4,5',6-五溴联苯	59080-39-6	BB-103	0.03	0.12
12	2,2',4,4',5,5'-六溴联苯	59080-40-9	BB-153	0.03	0.12
13	2,2',4,4',5,6'-六溴联苯	36402-15-0	BB-154	0.03	0.12
14	2,3,3',4,4',5-六溴联苯	77607-09-1	BB-156	0.02	0.08
15	3,3',4,4',5,5'-六溴联苯	60044-26-0	BB-169	0.02	0.08
16	2,2',3,4,4',5,5'-七溴联苯	67733-52-2	BB-180	0.03	0.12
17	2,2',3,3',4,4',5,5'-八溴联苯	67889-00-3	BB-194	0.03	0.12
18	2,3,3',4,4',5,5',6-八溴联苯	69887-11-2	BB-205	0.03	0.12
19	2,2',3,3',4,4',5,5',6-九溴联苯	69278-62-2	BB-206	0.10	0.40
20	2,2',3,3',4,4',5,5',6,6'-十溴联苯	13654-09-6	BB-209	0.08	0.32

附录 B

(资料性附录)

凝胶渗透色谱校正标准溶液色谱峰

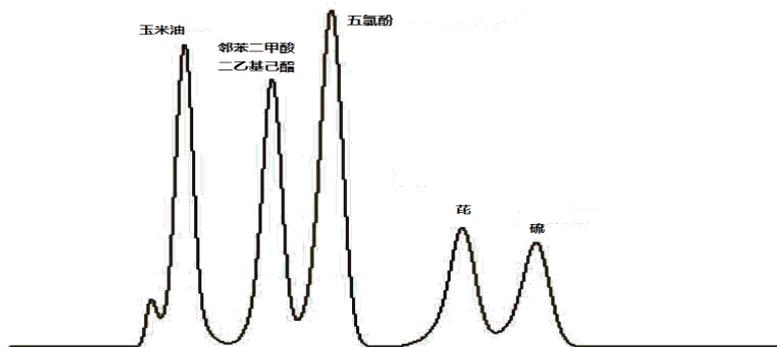


图 B.1 凝胶渗透色谱校正标准溶液色谱峰

## 附录 C

(资料性附录)

## 多溴联苯标准系列参考浓度

表 C.1 多溴联苯标准系列参考浓度

校准溶液编号		浓度 (ng/ml)				
		CS1	CS2	CS3	CS4	CS5
未标记物质	BB-1	10	25	50	100	200
	BB-2	10	25	50	100	200
	BB-9	10	25	50	100	200
	BB-10	10	25	50	100	200
	BB-15	10	25	50	100	200
	BB-30	10	25	50	100	200
	BB-49	20	50	100	200	400
	BB-52	20	50	100	200	400
	BB-77	20	50	100	200	400
	BB-101	20	50	100	200	400
	BB-103	20	50	100	200	400
	BB-153	20	50	100	200	400
	BB-154	20	50	100	200	400
	BB-156	20	50	100	200	400
	BB-169	20	50	100	200	400
	BB-180	20	50	100	200	400
	BB-194	20	50	100	200	400
	BB-205	20	50	100	200	400
	BB-206	50	125	250	500	1000
BB-209	50	125	250	500	1000	
净化内标	<sup>13</sup> C-BB-52	50	50	50	50	50
	<sup>13</sup> C-BB-153	100	100	100	100	100
	<sup>13</sup> C-BB-194	100	100	100	100	100
	<sup>13</sup> C-BB-209	250	250	250	250	250
进样内标	<sup>13</sup> C-BDE-77	50	50	50	50	50
	<sup>13</sup> C-BDE-138	50	50	50	50	50

附录 D

(资料性附录)

定量离子、定性离子及其离子丰度比

表 D.1 目标物、内标物的定量离子、定性离子及其离子丰度比 (单位: %)

	M	M+2	M+4	M+6	M+8	M+10	M+12	M+14	M+16
一溴联苯	100 <sup>a</sup>	98.7 <sup>b</sup>							
二溴联苯	50.9 <sup>b</sup>	100 <sup>a</sup>	49.6						
三溴联苯	34.0	100 <sup>a</sup>	98.4 <sup>b</sup>	32.7					
四溴联苯	17.3	67.9 <sup>b</sup>	100 <sup>a</sup>	65.7	16.4				
五溴联苯	10.4	51.0	100 <sup>a</sup>	98.3 <sup>b</sup>	48.5	9.7			
六溴联苯	5.3	31.2	76.4 <sup>b</sup>	100 <sup>a</sup>	73.8	29.2			
七溴联苯	3.0	30.8	61.2	100 <sup>a</sup>	98.2 <sup>b</sup>	58.0			
八溴联苯	1.5	12.1	41.6	81.5 <sup>b</sup>	100 <sup>a</sup>	78.6	38.7		
九溴联苯	0.9	7.6	29.7	68.0	100 <sup>a</sup>	98.1 <sup>b</sup>	64.3	27.2	
十溴联苯	0.4	4.3	19.0	49.5	85.0 <sup>b</sup>	100 <sup>a</sup>	81.8	46.0	17.0

注: (1) M表示质量数最低的同位素;  
 (2) 以最大离子丰度作为 100%;  
 (3) a 定量离子;  
 (4) b 定性离子。

附录 E  
(资料性附录)  
方法精密度

样品取样量为 10.0 g，采用索式提取萃取，提取液用多层硅胶柱净化处理，浓缩定容体积为 50 μl 时，方法精密度 (n=6) 见表 D.1。

表 E. 1 方法精密度汇总表

序号	化合物名称	介质	加标浓度	实验室内相对标准偏差 (%)	实验室间相对标准偏差 (%)	重复性限 (μg/kg)	再现性限 (μg/kg)
1	BB-1	空白基质	0.05	12~22	17	0.013	0.013
		实际土壤		10~20	14	0.013	0.013
		实际沉积物		12~19	15	0.012	0.012
		空白基质	0.25	12~20	17	0.065	0.066
		实际土壤		15~20	17	0.066	0.066
		实际沉积物		8.8~18	12	0.045	0.045
		空白基质	1.0	3.9~11	7.6	0.11	0.11
		实际土壤		5.6~15	14	0.13	0.21
		实际沉积物		8.3~12	10	0.18	0.18
2	BB-2	空白基质	0.05	8.8~18	15	0.012	0.012
		实际土壤		6.7~14	11	0.010	0.010
		实际沉积物		8.7~15	12	0.012	0.012
		空白基质	0.25	8.7~19	17	0.11	0.11
		实际土壤		12~20	15	0.070	0.070
		实际沉积物		5.7~13	9.8	0.055	0.055
		空白基质	1.0	8.7~14	11	0.17	0.26
		实际土壤		4.7~7.9	6.9	0.099	0.099
		实际沉积物		3.4~7.4	5.8	0.087	0.087
3	BB-9	空白基质	0.05	2.4~18	11	0.010	0.0100
		实际土壤		7.4~15	11	0.010	0.010
		实际沉积物		2.4~10	6.5	0.0067	0.0067
		空白基质	0.25	6.9~20	9.8	0.099	0.099
		实际土壤		5.4~15	11	0.056	0.056
		实际沉积物		4.2~9.8	6.6	0.033	0.033
		空白基质	1.0	4.2~11	6.6	0.11	0.13
		实际土壤		4.1~6.0	5.1	0.087	0.087
		实际沉积物		2.9~6.3	4.5	0.078	0.078
4	BB-10	空白基质	0.05	2.5~22	12	0.010	0.0102
		实际土壤		6.2~13	9.9	0.0086	0.0086
		实际沉积物		6.9~12	9.3	0.0079	0.0084
		空白基质	0.25	6.6~13	11	0.082	0.082
		实际土壤		9.8~13	11	0.057	0.057
		实际沉积物		6.6~14	9.8	0.043	0.043
		空白基质	1.0	5.1~12	7.0	0.11	0.12

续表

序号	化合物名称	介质	加标浓度	实验室内相对标准偏差 (%)	实验室间相对标准偏差 (%)	重复性限 ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	再现性限 ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )
		实际土壤		1.3~4.8	3.5	0.049	0.052
		实际沉积物		2.4~6.1	4.4	0.068	0.068
5	BB-15	空白基质	0.05	13~28	19	0.021	0.021
		实际土壤		4.5~14	11	0.012	0.013
		实际沉积物		6.4~14	9.6	0.011	0.011
		空白基质	0.25	4.1~12	6.1	0.10	0.11
		实际土壤		6.3~17	13	0.070	0.073
		实际沉积物		3.2~7.6	5.3	0.029	0.031
		空白基质	1.0	8.1~10	8.9	0.18	0.23
		实际土壤		3.5~6.4	4.7	0.085	0.085
		实际沉积物		4.9~7.2	5.8	0.12	0.12
6	BB-30	空白基质	0.05	2.4~22	11	0.017	0.017
		实际土壤		2.8~17	10	0.017	0.017
		实际沉积物		2.5~11	8.3	0.013	0.013
		空白基质	0.25	4.0~9.6	5.4	0.13	0.15
		实际土壤		4.1~19	11	0.080	0.084
		实际沉积物		1.4~8.3	6.1	0.044	0.047
		空白基质	1.0	1.8~6.7	5.3	0.15	0.42
		实际土壤		1.7~3.5	2.7	0.074	0.074
		实际沉积物		2.3~4.1	3.5	0.094	0.094
7	BB-49	空白基质	0.1	4.0~17	10	0.034	0.034
		实际土壤		6.9~14	10	0.033	0.034
		实际沉积物		2.1~12	8.0	0.024	0.025
		空白基质	0.5	2.1~11	5.6	0.15	0.34
		实际土壤		7.3~14	9.6	0.16	0.16
		实际沉积物		4.0~7.8	6.7	0.10	0.10
		空白基质	2.0	2.6~9.2	6.2	0.38	0.38
		实际土壤		3.3~5.3	4.4	0.26	0.26
		实际沉积物		2.5~4.9	4.1	0.21	0.24
8	BB-52	空白基质	0.1	4.9~14	8.7	0.026	0.027
		实际土壤		2.8~17	11	0.034	0.037
		实际沉积物		6.9~15	11	0.034	0.034
		空白基质	0.5	2.9~8.9	5.3	0.14	0.14
		实际土壤		6.2~15	10	0.16	0.16
		实际沉积物		3.2~8.4	6.2	0.085	0.091
		空白基质	2.0	5.2~13	7.9	0.46	0.46
		实际土壤		1.9~5.3	4.2	0.25	0.25
实际沉积物	1.5~6.7	4.0		0.23	0.23		
9	BB-77	空白基质	0.1	3.1~10	9.4	0.019	0.027
		实际土壤		3.9~19	11	0.034	0.034
		实际沉积物		3.4~12	8.1	0.027	0.027

续表

序号	化合物名称	介质	加标浓度	实验室内相对标准偏差 (%)	实验室间相对标准偏差 (%)	重复性限 (µg/kg)	再现性限 (µg/kg)
		空白基质	0.5	1.4~20	9.6	0.17	0.17
		实际土壤		5.6~15	10	0.15	0.15
		实际沉积物		3.3~11	6.2	0.088	0.088
		空白基质	2.0	16~21	18	1.0	1.01
		实际土壤		14~18	15	0.85	0.85
		实际沉积物		3.1~6.1	4.8	0.27	0.27
10	BB-101	空白基质	0.1	3.4~20	11	0.031	0.031
		实际土壤		6.8~17	13	0.040	0.040
		实际沉积物		4.0~12	7.9	0.025	0.025
		空白基质	0.5	4.2~12	5.9	0.15	0.15
		实际土壤		6.2~15	12	0.15	0.18
		实际沉积物		4.6~8.6	6.9	0.097	0.098
		空白基质	2.0	5.8~12	8.2	0.48	0.48
		实际土壤		2.8~5.1	3.6	0.21	0.21
		实际沉积物		2.4~4.1	3.1	0.18	0.18
11	BB-103	空白基质	0.1	3.7~9.8	9.3	0.021	0.027
		实际土壤		5.7~12.9	10	0.031	0.031
		实际沉积物		3.1~13	7.3	0.021	0.021
		空白基质	0.5	2.5~10	4.4	0.13	0.13
		实际土壤		6.0~18.2	11	0.15	0.16
		实际沉积物		4.2~5.9	4.8	0.067	0.067
		空白基质	2.0	9.2~13	9.8	0.53	0.53
		实际土壤		2.6~6.6	5.0	0.26	0.26
		实际沉积物		3.4~6.3	4.6	0.25	0.25
12	BB-153	空白基质	0.1	2.9~20	13	0.038	0.038
		实际土壤		4.1~10	7.6	0.035	0.035
		实际沉积物		3.2~14	9.0	0.026	0.029
		空白基质	0.5	2.4~13	5.9	0.15	0.15
		实际土壤		7.1~10	10	0.14	0.16
		实际沉积物		5.0~7.1	6.3	0.088	0.095
		空白基质	2.0	4.8~11	7.1	0.41	0.41
		实际土壤		3.5~5.6	4.6	0.26	0.26
		实际沉积物		2.8~7.1	4.6	0.26	0.26
13	BB-154	空白基质	0.1	3.3~20	12	0.033	0.034
		实际土壤		6.5~17	17	0.038	0.061
		实际沉积物		4.0~13	8.5	0.028	0.028
		空白基质	0.5	2.0~16	6.6	0.15	0.15
		实际土壤		5.5~16.1	12	0.15	0.19
		实际沉积物		2.7~8.0	6.3	0.093	0.093
		空白基质	2.0	4.0~7.2	5.6	0.30	0.30
		实际土壤		3.9~5.7	4.3	0.24	0.24

续表

序号	化合物名称	介质	加标浓度	实验室内相对标准偏差 (%)	实验室间相对标准偏差 (%)	重复性限 (µg/kg)	再现性限 (µg/kg)
		实际沉积物		3.3~4.5	3.5	0.20	0.20
14	BB-156	空白基质	0.1	4.3~17	9.9	0.022	0.023
		实际土壤		3.9~17	12	0.026	0.028
		实际沉积物		4.4~14	9.7	0.021	0.022
		空白基质	0.5	2.3~10	8.0	0.12	0.18
		实际土壤		7.1~13	11	0.12	0.13
		实际沉积物		4.4~6.9	6.2	0.075	0.089
		空白基质	2.0	9.9~13	11	0.44	0.71
		实际土壤		5.5~8.7	6.7	0.27	0.27
		实际沉积物		2.7~6.6	4.6	0.18	0.18
15	BB-169	空白基质	0.1	2.1~19	11	0.020	0.022
		实际土壤		3.2~16	10	0.024	0.024
		实际沉积物		3.3~10	8.0	0.018	0.018
		空白基质	0.5	4.7~17	8.6	0.12	0.12
		实际土壤		1.7~13	9.5	0.10	0.10
		实际沉积物		2.3~9.4	6.2	0.069	0.069
		空白基质	2.0	17~20	17	0.57	0.59
		实际土壤		3.0~5.2	4.0	0.15	0.15
		实际沉积物		5.4~7.0	6.1	0.23	0.23
16	BB-180	空白基质	0.1	4.9~25	12	0.025	0.025
		实际土壤		2.8~16	10	0.021	0.022
		实际沉积物		2.4~8.4	6.4	0.012	0.014
		空白基质	0.5	5.1~10	7.6	0.11	0.11
		实际土壤		6.0~18	12	0.12	0.12
		实际沉积物		3.9~8.4	6.4	0.062	0.062
		空白基质	2.0	7.9~11	9.0	0.33	0.33
		实际土壤		6.9~11	8.7	0.31	0.31
		实际沉积物		3.6~8.1	6.0	0.21	0.21
17	BB-194	空白基质	0.1	2.3~17	11	0.032	0.032
		实际土壤		4.6~16	11	0.028	0.032
		实际沉积物		3.8~10	7.7	0.022	0.023
		空白基质	0.5	2.9~7.5	4.9	0.13	0.20
		实际土壤		2.9~12	8.2	0.12	0.12
		实际沉积物		1.9~8.5	6.5	0.086	0.091
		空白基质	2.0	4.6~9.0	6.7	0.35	0.73
		实际土壤		4.0~6.0	4.7	0.24	0.24
		实际沉积物		3.2~4.2	3.9	0.19	0.20
18	BB-205	空白基质	0.1	4.3~11	10	0.018	0.021
		实际土壤		3.0~20	11	0.026	0.026
		实际沉积物		2.3~11	7.5	0.018	0.018
		空白基质	0.5	2.8~12	5.4	0.11	0.14

续表

序号	化合物名称	介质	加标浓度	实验室内相对标准偏差 (%)	实验室间相对标准偏差 (%)	重复性限 ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	再现性限 ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )
		实际土壤	2.0	6.7~15	11	0.13	0.13
		实际沉积物		3.6~6.5	5.4	0.057	0.062
		空白基质		7.3~12	9.3	0.39	0.51
		实际土壤		5.1~6.7	5.9	0.27	0.27
		实际沉积物		3.4~8.9	6.2	0.26	0.26
19	BB-206	空白基质	0.25	3.6~18	10	0.13	0.13
		实际土壤		4.1~18	12	0.12	0.14
		实际沉积物		2.4~7.0	6.1	0.058	0.076
		空白基质	1.25	2.9~10	6.2	0.40	0.40
		实际土壤		3.5~11	7.9	0.47	0.47
		实际沉积物		4.4~12	7.7	0.42	0.42
		空白基质	5.0	2.7~7.5	4.8	1.1	1.1
		实际土壤		2.9~4.7	3.9	0.85	0.85
		实际沉积物		2.6~5.4	3.8	0.80	0.80
20	BB-209	空白基质	0.25	5.5~19	10	0.079	0.15
		实际土壤		4.0~18	10	0.081	0.081
		实际沉积物		6.0~14	9.4	0.075	0.075
		空白基质	1.25	3.2~9.2	6.9	0.26	0.99
		实际土壤		5.1~16	11	0.41	0.42
		实际沉积物		4.4~8.9	6.8	0.24	0.24
		空白基质	5.0	3.2~9.4	5.6	0.78	0.78
		实际土壤		2.6~5.8	4.0	0.54	0.54
		实际沉积物		1.7~4.9	3.8	0.47	0.50

附录 F  
(资料性附录)  
方法准确度

样品取样量为 10.0 g，采用索式提取萃取，提取液用多层硅胶柱净化处理，浓缩定容体积为 50 μl 时，样品的加标回收率等准确度指标见表 E.1。

表 F. 1 方法准确度汇总表

序号	化合物名称	介质	加标浓度 (μg/kg)	加标回收率范围 P (%)	$\bar{P}$ /%	$S_{\bar{P}}$ /%	$\bar{P} \pm 2S_{\bar{P}}$ /%
1	BB-1	空白基质	0.05	50.8~57.6	53.3	3.1	53.3±6.2
		实际土壤		57.7~64.6	60.8	2.9	60.8±5.8
		实际沉积		50.5~55.9	53.0	1.8	53.0±3.6
		空白基质	0.25	51.4~62.6	56.9	4.1	56.8±8.2
		实际土壤		52.5~63.7	56.9	3.7	56.9±7.4
		实际沉积		50.6~52.6	51.3	0.75	51.2±1.5
		空白基质	1.0	50.9~55.1	53.5	1.6	53.5±3.2
		实际土壤		40.4~59.8	51.3	6.2	51.3±13.4
		实际沉积		59.1~60.5	60.0	0.50	60.0±1.0
2	BB-2	空白基质	0.05	62.4~76.1	68.7	4.4	68.6±8.8
		实际土壤		65.6~72.9	69.1	3.1	69.1±6.2
		实际沉积		67.4~74.8	70.8	2.9	70.8±5.8
		空白基质	0.25	67.5~69.6	68.3	0.83	68.3±1.66
		实际土壤		58.5~65.7	62.5	2.6	62.5±5.2
		实际沉积		73.2~77.5	75.7	1.8	75.6±3.6
		空白基质	1.0	52.1~53.3	52.6	0.48	52.6±1.0
		实际土壤		50.2~53.7	51.0	1.3	51.0±2.7
		实际沉积		50.1~52.9	51.3	0.90	51.3±1.8
3	BB-9	空白基质	0.05	68.9~73.5	71.1	1.6	71.1±3.2
		实际土壤		61.2~67.9	64.2	2.7	64.1±5.4
		实际沉积		68.8~72.3	70.7	1.3	70.6±2.6
		空白基质	0.25	67.2~70.1	68.7	1.2	68.6±2.4
		实际土壤		68.3~76.7	71.7	3.0	71.7±6.0
		实际沉积		67.8~71.5	69.8	1.3	69.8±2.6
		空白基质	1.0	56.2~59.5	58.3	1.2	58.3±2.4
		实际土壤		57.7~60.2	58.9	1.0	58.9±2.0
		实际沉积		57.3~58.8	57.9	0.56	57.9±1.12
4	BB-10	空白基质	0.05	60.9~65.7	62.8	1.7	62.8±3.4
		实际土壤		59.6~65.4	62.1	2.5	62.1±5.0
		实际沉积		58.3~66.6	63.6	3.1	63.6±6.2
		空白基质	0.25	59.5~66.4	61.7	2.4	61.7±4.8
		实际土壤		64.9~69.5	67.9	1.7	67.9±3.4
		实际沉积		58.5~63.7	60.2	1.8	60.2±3.6

续表

序号	化合物名称	介质	加标浓度 ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	加标回收率范围 $P$ (%)	$\bar{P}$ /%	$S_{\bar{P}}$ /%	$\bar{P} \pm 2S_{\bar{P}}$ /%
		空白基质	1.0	53.4~55.0	54.1	0.59	54.1 $\pm$ 1.18
		实际土壤		51.1~53.7	52.7	1.0	52.7 $\pm$ 2.0
		实际沉积		53.4~55.8	54.7	0.80	54.6 $\pm$ 1.6
5	BB-15	空白基质	0.05	79.9~89.6	84.5	3.7	84.5 $\pm$ 7.4
		实际土壤		79.4~91.6	83.8	4.2	83.8 $\pm$ 8.4
		实际沉积		77.9~85.1	82.1	2.4	82.1 $\pm$ 4.8
		空白基质	0.25	77.5~81.3	80.0	1.4	80.0 $\pm$ 2.8
		实际土壤		75.9~90.9	82.0	5.1	82.0 $\pm$ 10.2
		实际沉积		80.1~86.3	82.1	2.3	82.1 $\pm$ 4.6
		空白基质	1.0	66.1~68.9	67.2	1.0	67.2 $\pm$ 2.0
		实际土壤		60.4~62.1	61.3	0.74	61.2 $\pm$ 1.48
		实际沉积		66.0~67.6	66.8	0.57	66.8 $\pm$ 1.14
6	BB-30	空白基质	0.05	112~124	118	3.9	118 $\pm$ 7.8
		实际土壤		112~118	115	2.1	115 $\pm$ 4.2
		实际沉积		105~115	113	3.9	113 $\pm$ 7.8
		空白基质	0.25	107~113	110	2.2	110 $\pm$ 4.4
		实际土壤		98.3~114	107	5.9	107 $\pm$ 11.8
		实际沉积		105~113	109	3.7	109 $\pm$ 7.4
		空白基质	1.0	98.5~104	101	2.0	101 $\pm$ 4.0
		实际土壤		96.0~98.6	97.3	1.1	97.2 $\pm$ 2.2
		实际沉积		92.8~95.9	94.0	1.0	94.0 $\pm$ 2.10
7	BB-49	空白基质	0.1	114~120	116	2.3	116 $\pm$ 4.6
		实际土壤		113~128	119	5.4	119 $\pm$ 10.8
		实际沉积		104~114	111	3.8	111 $\pm$ 7.6
		空白基质	0.5	103~112	110	3.4	110 $\pm$ 6.8
		实际土壤		112~123	116	4.0	116 $\pm$ 8.0
		实际沉积		108~116	112	3.3	112 $\pm$ 6.6
		空白基质	2.0	100~103	102	1.0	102 $\pm$ 2.0
		实际土壤		101~104	102	1.4	102 $\pm$ 2.7
		实际沉积		97.6~104	101	2.6	101 $\pm$ 5.2
8	BB-52	空白基质	0.1	110~121	114	4.5	114 $\pm$ 9.0
		实际土壤		107~124	115	7.0	115 $\pm$ 14
		实际沉积		104~118	111	5.0	111 $\pm$ 10
		空白基质	0.5	103~111	106	3.4	106 $\pm$ 6.7
		实际土壤		107~121	112	5.0	112 $\pm$ 10
		实际沉积		99.2~108	104	3.3	104 $\pm$ 6.6
		空白基质	2.0	97.3~102	98.9	1.7	98.9 $\pm$ 3.4
		实际土壤		101~103	102	1.0	102 $\pm$ 2.0
		实际沉积		96.0~100	98.4	1.4	98.3 $\pm$ 2.7
9	BB-77	空白基质	0.1	107~125	114	7.5	114 $\pm$ 15
		实际土壤		104~117	110	4.8	110 $\pm$ 9.5

续表

序号	化合物名称	介质	加标浓度 ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	加标回收率范围 $P$ (%)	$\bar{P}$ /%	$S_{\bar{P}}$ /%	$\bar{P} \pm 2S_{\bar{P}}$ /%
		实际沉积	0.5	111~116	113	1.9	113 $\pm$ 3.8
		空白基质		95.7~99.6	98.0	1.3	98.0 $\pm$ 2.6
		实际土壤		96.8~107	104	3.7	104 $\pm$ 7.4
		实际沉积	2.0	99.7~107	102	2.6	102 $\pm$ 5.2
		空白基质		90.4~95.5	93.4	1.7	93.4 $\pm$ 3.4
		实际土壤		92.1~95.1	93.3	1.1	93.3 $\pm$ 2.2
		实际沉积		96.1~100	98.6	1.4	98.6 $\pm$ 2.8
10	BB-101	空白基质	0.1	105~111	108	2.2	108 $\pm$ 4.4
		实际土壤		104~117	109	4.6	109 $\pm$ 9.2
		实际沉积		103~107	106	1.6	106 $\pm$ 3.2
		空白基质	0.5	98.0~103	101	1.7	101 $\pm$ 3.4
		实际土壤		96.0~120	106	8.1	106 $\pm$ 16.2
		实际沉积		98.0~106	102	3.1	102 $\pm$ 6.2
		空白基质	2.0	95.6~99.0	97.7	1.3	97.7 $\pm$ 2.6
		实际土壤		98.4~101	100	1.0	100 $\pm$ 2.0
		实际沉积		99.0~101	100	0.81	100 $\pm$ 1.62
11	BB-103	空白基质	0.1	101~119	105	6.9	105 $\pm$ 13.8
		实际土壤		104~115	108	4.0	108 $\pm$ 8.0
		实际沉积		99.0~106	103	2.8	103 $\pm$ 5.6
		空白基质	0.5	96.5~99.7	98.2	1.2	98.2 $\pm$ 2.4
		实际土壤		90.0~109	100	6.3	100 $\pm$ 12.6
		实际沉积		93.9~97.8	96.0	1.7	95.9 $\pm$ 3.4
		空白基质	2.0	89.5~91.4	90.5	0.74	90.4 $\pm$ 1.48
		实际土壤		86.1~89.5	87.6	1.3	87.6 $\pm$ 2.6
		实际沉积		93.3~96.5	94.7	1.3	94.7 $\pm$ 2.6
12	BB-153	空白基质	0.1	110~125	117	5.9	117 $\pm$ 11.8
		实际土壤		109~119	115	3.7	115 $\pm$ 7.4
		实际沉积		106~123	113	5.9	113 $\pm$ 11.8
		空白基质	0.5	106~112	109	2.3	109 $\pm$ 4.6
		实际土壤		105~119	108	5.4	108 $\pm$ 10.8
		实际沉积		100~111	106	3.7	106 $\pm$ 7.4
		空白基质	2.0	95.1~98.6	96.8	1.4	96.7 $\pm$ 2.8
		实际土壤		95.4~100	97.4	1.7	97.4 $\pm$ 3.4
		实际沉积		95.6~98.1	97.4	0.94	97.4 $\pm$ 1.88
13	BB-154	空白基质	0.1	107~122	111	5.5	111 $\pm$ 11
		实际土壤		113~122	116	3.4	116 $\pm$ 6.8
		实际沉积		109~118	113	3.3	113 $\pm$ 6.6
		空白基质	0.5	102~105	104	1.0	104 $\pm$ 2.0
		实际土壤		95.4~121	107	8.5	107 $\pm$ 17
		实际沉积		99.5~104	101	1.7	101 $\pm$ 3.4
		空白基质	2.0	91.4~96.2	93.4	1.7	93.4 $\pm$ 3.4

续表

序号	化合物名称	介质	加标浓度 ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	加标回收率范围 $P$ (%)	$\bar{P}$ /%	$S_{\bar{P}}$ /%	$\bar{P} \pm 2S_{\bar{P}}$ /%
		实际土壤		93.5~95.2	94.2	0.72	94.2 $\pm$ 1.44
		实际沉积		94.1~95.3	94.8	0.44	94.7 $\pm$ 0.88
14	BB-156	空白基质	0.1	78.7~87.4	82.9	3.7	82.9 $\pm$ 7.4
		实际土壤		82.6~94.6	85.9	4.8	85.8 $\pm$ 9.6
		实际沉积		76.0~84.5	80.0	3.4	80.0 $\pm$ 6.8
		空白基质	0.5	75.0~77.2	76.5	0.9	76.4 $\pm$ 1.8
		实际土壤		81.5~95.4	85.1	5.4	85.1 $\pm$ 10.8
		实际沉积		96.4~106	102	4.0	102 $\pm$ 8.0
		空白基质	2.0	67.3~69.1	68.4	0.80	68.4 $\pm$ 1.6
		实际土壤		67.8~69.9	68.8	0.74	68.8 $\pm$ 1.48
		实际沉积		68.9~72.1	71.2	1.2	71.1 $\pm$ 2.4
15	BB-169	空白基质	0.1	74.8~86.5	78.3	4.4	78.3 $\pm$ 8.8
		实际土壤		75.4~81.1	77.6	2.1	77.6 $\pm$ 4.2
		实际沉积		72.6~76.7	75.5	1.6	75.5 $\pm$ 3.2
		空白基质	0.5	74.3~79.9	76.2	2.1	76.1 $\pm$ 4.1
		实际土壤		73.1~82.7	77.3	3.3	77.3 $\pm$ 6.6
		实际沉积		76.3~80.8	78.5	1.9	78.4 $\pm$ 3.8
		空白基质	2.0	55.7~58.4	56.7	1.0	56.7 $\pm$ 2.0
		实际土壤		60.8~61.8	61.5	0.35	61.5 $\pm$ 0.7
		实际沉积		61.2~62.5	62.0	0.49	62.0 $\pm$ 0.98
16	BB-180	空白基质	0.1	75.0~83.9	77.7	3.3	77.7 $\pm$ 6.6
		实际土壤		74.2~83.3	76.5	3.5	76.5 $\pm$ 7.0
		实际沉积		73.1~80.3	75.3	2.8	75.3 $\pm$ 5.6
		空白基质	0.5	68.4~71.3	69.7	0.93	69.7 $\pm$ 1.86
		实际土壤		69.4~76.2	71.8	2.4	71.7 $\pm$ 4.8
		实际沉积		66.3~69.7	67.9	1.5	67.9 $\pm$ 3.0
		空白基质	2.0	58.8~60.6	59.9	0.64	59.8 $\pm$ 1.28
		实际土壤		58.1~59.8	58.8	0.69	58.8 $\pm$ 1.38
		实际沉积		59.0~61.6	60.3	0.87	60.3 $\pm$ 1.74
17	BB-194	空白基质	0.1	103~113	106	3.8	106 $\pm$ 7.6
		实际土壤		99.3~120	106	7.3	106 $\pm$ 14.6
		实际沉积		98.5~111	105	4.4	105 $\pm$ 8.8
		空白基质	0.5	92.1~100	97.5	2.8	97.4 $\pm$ 5.6
		实际土壤		98.1~105	101	2.8	101 $\pm$ 5.6
		实际沉积		94.3~103	99.1	3.2	99.1 $\pm$ 6.4
		空白基质	2.0	87.4~91.8	88.7	1.7	88.7 $\pm$ 3.4
		实际土壤		85.4~88.9	87.5	1.3	87.5 $\pm$ 2.6
		实际沉积		88.4~92.6	90.6	1.7	90.5 $\pm$ 3.4
18	BB-205	空白基质	0.1	75.7~89.8	81.8	4.6	81.7 $\pm$ 9.2
		实际土壤		77.5~85.1	80.4	2.8	80.3 $\pm$ 5.6
		实际沉积		78.5~81.9	80.1	1.2	80.1 $\pm$ 2.4

续表

序号	化合物名称	介质	加标浓度 ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	加标回收率范围 $P$ (%)	$\bar{P}$ /%	$S_{\bar{P}}$ /%	$\bar{P} \pm 2S_{\bar{P}}$ /%
		空白基质	0.5	79.1~81.5	80.3	0.93	80.3 $\pm$ 1.86
		实际土壤		82.6~92.5	85.8	3.7	85.7 $\pm$ 7.4
		实际沉积		77.8~83.4	79.9	2.3	79.8 $\pm$ 4.6
		空白基质	2.0	69.4~74.5	71.8	1.7	71.7 $\pm$ 3.4
		实际土壤		76.8~79.4	78.2	1.2	78.2 $\pm$ 2.4
		实际沉积		69.7~72.7	70.8	1.0	70.8 $\pm$ 2.0
19	BB-206	空白基质	0.25	171~185	181	5.1	181 $\pm$ 10.2
		实际土壤		150~186	172	12	172 $\pm$ 24.0
		实际沉积		160~181	173	7.9	173 $\pm$ 15.8
		空白基质	1.25	168~173	171	2.0	171 $\pm$ 4.0
		实际土壤		159~170	165	3.9	165 $\pm$ 7.8
		实际沉积		147~157	154	3.9	154 $\pm$ 7.8
		空白基质	5.0	153~156	155	1.0	155 $\pm$ 2.0
		实际土壤		150~155	153	2.1	153 $\pm$ 4.2
		实际沉积		142~145	143	1.0	143 $\pm$ 2.0
20	BB-209	空白基质	0.25	108~113	110	1.6	110 $\pm$ 3.2
		实际土壤		105~118	112	4.2	112 $\pm$ 8.4
		实际沉积		105~111	109	2.3	109 $\pm$ 4.6
		空白基质	1.25	100~111	103	4.0	103 $\pm$ 8.0
		实际土壤		102~115	108	5.3	108 $\pm$ 10.6
		实际沉积		98.1~105	101	2.5	101 $\pm$ 5.0
		空白基质	5.0	91.1~93.8	92.7	1.0	92.7 $\pm$ 2.0
		实际土壤		92.7~96.4	94.5	1.4	94.5 $\pm$ 2.8
		实际沉积		91.5~96.5	93.7	1.9	93.7 $\pm$ 3.8