

中华人民共和国国家环境保护标准

HJ□□□-201□

土壤和沉积物 多溴二苯醚的测定 气相色谱-质谱法

Soil and sediment — Determination of polybrominated diphenyl ethers
— Gas chromatographymass spectrometry

(征求意见稿)

201□-□□-□□发布

201□-□□-□□实施

环 境 保 护 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.....	3
7 分析步骤.....	5
8 结果计算与表示.....	6
9 精密度和准确度.....	8
10 质量保证和质量控制.....	8
11 废物处理.....	9
12 注意事项.....	9
附录 A（规范性附录）方法检出限和测定下限.....	10
附录 B（资料性附录）质谱参考条件.....	11
附录 C（资料性附录）方法的精密度和准确度.....	12

前 言

为贯彻《中华人民共和国环境保护法》，保护环境，保障人体健康，规范土壤和沉积物中多溴二苯醚的测定方法，制定本标准。

本标准规定了测定土壤和沉积物中多溴二苯醚的气相色谱-质谱法。

本标准首次发布。

本标准的附录 A 为规范性附录，附录 B 和附录 C 为资料性附录。

本标准由环境保护部环境监测司、科技标准司组织制订。

本标准主要起草单位：国家环境分析测试中心、环境保护部环境保护对外合作中心。

本标准验证单位：湖北省环境监测中心站、广东省环境监测中心、浙江省环境监测中心、宁波国科监测技术有限公司、中国环境科学研究院环境基准与风险评估国家重点实验室和岛津企业管理（中国）有限公司北京分析中心。

本标准环境保护部 201□年□□月□□日批准。

本标准自 201□年□□月□□日起实施。

本标准由环境保护部解释。

土壤和沉积物 多溴二苯醚的测定 气相色谱-质谱法

警告：实验中所使用的内标及标准样品均为有毒有害化合物，其溶液配制应在通风柜中进行，操作时应按规定要求佩带防护器具，避免接触皮肤和衣物。

1 适用范围

本标准规定了测定土壤和沉积物中多溴二苯醚的气相色谱-质谱法。

本标准适用于土壤和沉积物中 8 种多溴二苯醚同类物的测定。其它多溴二苯醚若通过验证也可用本方法测定。

当取样量为 10.0g 时，多溴二苯醚的方法检出限为 0.11 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ~0.15 $\mu\text{g}/\text{kg}$ （十溴二苯醚的方法检出限为 2.7 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ），测定下限为 0.44 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ~0.60 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ，（十溴二苯醚的测定下限为 11 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ）。详见附录 A。

2 规范性引用文件

本标准内容引用了下列文件或其中的条款。凡是未注明日期的引用文件，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

HJ613 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

采用合适的萃取方法（加速溶剂萃取、索氏抽提等）提取土壤或沉积物中的多溴二苯醚，萃取液经过浓缩、净化后再经过浓缩、定容，经气相色谱分离，质谱检测。根据保留时间、碎片离子质荷比及丰度比定性，使用同位素稀释法定量。

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和不含目标物的实验用水。

4.1 二氯甲烷（ CH_2Cl_2 ）：农残级。

4.2 正己烷（ C_6H_{14} ）：农残级。

4.3 甲醇（ CH_3OH ）：农残级。

4.4 氢氧化钠（ NaOH ）：优级纯。

4.5 硫酸（ H_2SO_4 ）： $\rho(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1.84 \text{ g/ml}$ 。

4.6 硝酸： $\rho(\text{HNO}_3) = 1.42 \text{ g/ml}$ 。

4.7 硝酸溶液：1+9（V/V），用硝酸（4.6）配制。

4.8 氢氧化钠溶液： $\rho(\text{NaOH}) = 0.05 \text{ g/ml}$ 。

取 50g 氢氧化钠（4.4）溶于少量水中，稀释至 1L。

4.9 多溴二苯醚标准贮备液： $\rho = 20.0 \text{ mg/L}$ ，包括 BDE-28、BDE-47、BDE-99、BDE-100、BDE-153、BDE-154、BDE-183 和 BDE-209，其中 BDE-209 的浓度为 200 mg/L ，溶剂为壬烷，市售有证标准溶液。可用标准物质制备，溶剂为正己烷， 4°C 以下密封避光保存半年。

4.10 多溴二苯醚使用液： $\rho = 2.00 \text{ mg/L}$ 。

移取 $1000 \mu\text{l}$ 多溴二苯醚标准贮备液（4.9）至 10 ml 棕色容量瓶中，用正己烷（4.2）定容至标线，混匀。 4°C 以下密封保存 3 个月。

4.11 碳标记多溴二苯醚标准溶液： $\rho = 2.00 \text{ mg/L}$ ，包括 ^{13}C -BDE-28、 ^{13}C -BDE-47、 ^{13}C -BDE-99、 ^{13}C -BDE-100、 ^{13}C -BDE-153、 ^{13}C -BDE-154、 ^{13}C -BDE-183 和 ^{13}C -BDE-209，其中 ^{13}C -BDE-209 浓度为 20.0 mg/L ，溶剂为壬烷，市售有证标准溶液。

4.12 碳标记 PCB-209 标准贮备液： $\rho = 50.0 \text{ mg/L}$ ，溶剂为壬烷，市售有证标准溶液。

4.13 碳标记 PCB-209 使用液： $\rho = 5.00 \text{ mg/L}$ 。

移取 $1000 \mu\text{l}$ ^{13}C -PCB-209 标准贮备液（4.12）至 10 ml 容量瓶中，用正己烷（4.2）定容至标线，混匀。 4°C 以下密封保存 3 个月。

4.14 4,4'-滴滴涕（p,p'-DDT）标准贮备液： $\rho = 100 \text{ mg/L}$ ，溶剂为甲醇，市售有证标准溶液。

4.15 4,4'-滴滴涕标准使用液： $\rho = 5.00 \text{ mg/L}$ 。

移取 $50 \mu\text{l}$ p,p'-DDT 标准贮备液（4.14）至 1.5 ml 进样瓶中，加入 $950 \mu\text{l}$ 正己烷（4.2），现配现用。

4.16 十氟三苯基磷（DFTPP）标准溶液： $\rho = 1000 \text{ mg/L}$ ，溶剂为甲醇，市售有证标准溶液。

4.17 十氟三苯基磷使用液： $\rho = 50.0 \text{ mg/L}$ 。

移取 $50 \mu\text{l}$ 十氟三苯基磷标准溶液（4.16）至 1.5 ml 进样瓶中，加入 $950 \mu\text{l}$ 正己烷（4.2），现配现用。

4.18 无水硫酸钠（ Na_2SO_4 ）：优级纯。

在马弗炉中 450°C 下灼烧 4h，冷却后装入磨口玻璃瓶中，置于干燥器中保存。

4.19 硅胶：80~200 目。

一定量的硅胶置于烧杯中，加入适量甲醇（4.3）使其液面高于硅胶层 1~2 cm，玻璃棒搅拌 1~2 min 后弃去甲醇。重复该清洗步骤 2 次，使用二氯甲烷（4.1）继续清洗 2 次，弃去二氯甲烷。硅胶在蒸发皿中摊开，厚度小于 10mm。待二氯甲烷挥发完全后，硅胶在 130°C 下干燥 16h，在干燥器中冷却 30min，装入试剂瓶中密封，保存在干燥器中。

4.20 弗罗里土：80~200 目。

在马弗炉中 450°C 下灼烧 4 h，冷却后装入磨口玻璃瓶中，置于干燥器中保存。

4.21 2%氢氧化钠硅胶

取硅胶（4.19）98 g 至玻璃分液漏斗中，加入氢氧化钠溶液（4.8）40 ml，充分震荡使硅胶变成粉末状。将所制成的硅胶装入试剂瓶密封，保存在干燥器中。

4.22 44%硫酸硅胶

取硅胶（4.19）56 g 至玻璃分液漏斗中，加入硫酸（4.5）44 g，充分震荡使硅胶变成粉末状。将所制成的硅胶装入试剂瓶密封，保存在干燥器中。

4.23 铜粉（Cu）：99.5%。

使用前浸泡于硝酸溶液（4.7）中 10min、去除表面氧化层后，用蒸馏水洗涤至中性后再

依次用甲醇（4.3）和正己烷（4.2）洗涤3次，加正己烷（4.2）密封保存在三角瓶中。

4.24 石英丝或石英棉：在马弗炉中450℃下烘烤4h，密封保存。

4.25 石英砂：在马弗炉中450℃下烘烤4h，密封保存。

4.26 二氯甲烷-正己烷溶液：1+4（V/V）：用二氯甲烷（4.1）和正己烷（4.2）按1：4的体积比混合。

4.27 二氯甲烷-正己烷溶液：1+1（V/V）：用二氯甲烷（4.1）和正己烷（4.2）按1：1的体积比混合。

4.28 载气：氦气，纯度≥99.999%。

4.29 载气：氮气，纯度≥99.99%。

5 仪器和设备

5.1 气相色谱质谱仪：具毛细管柱，具分流/不分流进样口，具脉冲/高压进样功能，可程序升温，质谱带EI源。

5.2 色谱柱：固定相为5%苯基-甲基聚硅氧烷，柱长15m。色谱柱为内径0.25mm的熔融石英毛细管柱，液膜厚度0.1μm。或选用其它同等效果的色谱柱。

5.3 提取装置：加速溶剂萃取仪（备34ml萃取池）、索氏提取器（备石英滤筒，使用前在马弗炉中450℃下烘烤4h）或性能相当的设备。

5.4 浓缩装置：旋转蒸发仪、平行蒸发仪、氮吹浓缩仪等浓缩装置。

5.5 玻璃层析柱管：内径8mm，长200mm的玻璃填充柱管。

5.6 采样瓶：广口棕色玻璃瓶或带聚四氟乙烯衬垫瓶盖的螺口棕色玻璃瓶。

5.7 一般实验室常用仪器和设备。

6 样品

6.1 样品的采集与保存

土壤样品按照HJ/T 166的相关要求采集和保存，沉积物样品按照GB 17378.3的相关要求采集和保存。样品保存在事先清洗洁净的采样瓶（5.6）中，运输过程中应密封避光，尽快运回实验室分析。如暂不能分析，应在-10℃下保存，保存时间为30d。

6.2 试样的制备

制备风干土壤及沉积物样品，可分别参照HJ 166和GB 17378.3相关部分进行操作。样品风干及筛分时应避免日光直接照射及样品间的交叉污染。

去除样品中的异物（石子、叶片等），称取约10g（精确到0.1g）样品双份，土壤样品一份按照HJ 613测定干物质含量，另一份加入适量无水硫酸钠（4.18），研磨均化成流砂状。沉积物样品一份按照GB 17378.5测定含水率，另一份参照土壤样品脱水。

6.3 水分的测定

土壤样品干物质含量的测定按照HJ 613执行，沉积物样品含水率的测定按照GB 17378.5执行。

6.4 试样的预处理

6.4.1 萃取

加速溶剂萃取：将已制备好的土壤或沉积物试样（6.2）装入加速溶剂萃取仪（ASE）的34ml萃取池（5.3）中。使用微量注射器加入碳标记多溴二苯醚标准溶液（4.11）10.0 μ l后上机萃取。按以下参考条件进行萃取：所用溶剂为二氯甲烷-正己烷混合溶液（4.27）；加热温度100 $^{\circ}$ C；静态萃取时间为10 min；萃取压力为1.034 $\times 10^7$ Pa（1500psi）；萃取循环次数3次。

索氏提取：将已制备好的土壤或沉积物试样（6.2）装入石英滤筒（5.3），添加碳标记多溴二苯醚标准溶液（4.11）10.0 μ l，以二氯甲烷（4.1）为溶剂进行索氏提取，萃取时间大于18h。

6.4.2 净化

6.4.2.1 硫酸净化

萃取液用浓缩装置（5.4）浓缩至约2ml左右，加入10ml正己烷（4.2）继续浓缩至约2ml，该步骤重复两次。将浓缩液完全转移至150ml分液漏斗中，加入正己烷（4.2）50ml，再加入适量（10~20ml）硫酸（4.5），振荡后静置分层，弃去硫酸层。根据硫酸层颜色的深浅重复操作2~4次，直到硫酸层的颜色变浅或无色为止。正己烷相加入50ml的蒸馏水震荡、静置，弃去水相。重复上述步骤2~4次至水相呈中性。正己烷相经装有石英丝或石英棉（4.24）和无水硫酸钠（4.18）的锥形漏斗脱水，收集至茄型瓶中，用浓缩装置（5.4）浓缩至约5ml。

注：在硫酸净化过程中，须防止发热爆炸，加硫酸后先慢慢振摇，不断放气，再稍剧烈振摇。

6.4.2.2 除硫

萃取液加入1~2g铜粉（4.23）轻轻震荡后静置，使用滴管吸取萃取液并转移至刻度试管。使用1~2ml正己烷清洗茄型瓶及铜粉2次，清洗液转移合并至刻度试管。使用平行蒸发仪或氮吹装置（5.4）继续浓缩萃取液至约1ml。

6.4.2.3 复合硅胶柱净化

在玻璃层析柱管（5.5）底部垫一小团石英棉或石英丝（4.24），加入40ml正己烷（4.2）。依次装填无水硫酸钠（4.18）1g，硅胶（4.19）1g，弗罗里土（4.20）2g，硅胶（4.19）1g，2%氢氧化钠硅胶（4.21）3g，硅胶（4.19）1g，44%硫酸硅胶（4.22）8g，硅胶（4.19）1g，无水硫酸钠（4.18）1g。流出正己烷溶液，使正己烷液面刚好与硅胶柱上层无水硫酸钠齐平。将萃取液完全转移到复合硅胶柱上，并将滴液漏斗与该柱连接，用120ml二氯甲烷-正己烷溶液（4.26）淋洗，调节淋洗速度约为2.5ml/min（大约1滴/s），使用茄型瓶收集淋洗液。

注：市售成品复合硅胶柱可以用于样品净化，净化前需要通过实验室验证。

6.4.3 浓缩与定容

用浓缩装置（5.4）对淋洗液进行浓缩，浓缩至约2ml，加入10ml正己烷（4.2）继续浓缩至约2ml，该步骤重复两次。将浓缩液完全转移至刻度试管中，使用平行蒸发仪或氮吹装置（5.4）继续浓缩至低于1ml，加入碳标记PCB-209使用液（4.13）20.0 μ l，转移至进样瓶中定容至1ml待测。

注：萃取液如果不能及时进行分析，应在4 $^{\circ}$ C下避光保存，30d内完成分析。

6.5 空白试样的制备

在分析样品的同时，取10.0g石英砂（4.25）代替样品，按照试样制备（6.2）的相同步骤制备空白试样。

7 分析步骤

7.1 仪器参考分析条件

7.1.1 气相色谱参考条件

进样口温度：270℃，脉冲或高压（120 kPa，1 min）不分流进样；载气流速：2.0ml/min；进样体积：1.0 μl；柱箱温度：60℃（保持 1min），以 30℃/min 升至 200℃（保持 1 min），以 10℃/min 升至 260℃，再以 30℃/min 升至 320℃保持 3 min。

7.1.2 质谱参考条件

离子源温度：230℃；传输线温度：300℃；离子化能量：70eV。数据采集方式：选择离子监测。多溴二苯醚的定量和定性离子基于全扫描获取的质谱图确定，参见附录 B。

7.2 仪器性能检查

7.2.1 质谱系统调谐

仪器使用前用全氟三丁胺对质谱仪系统进行调谐。样品分析前及每运行 24 h，需注入 1.0μl DFTPP（4.17），对仪器整个系统进行检查。DFTPP 的关键离子丰度应符合表 1 要求。

表 1 DFTPP 关键离子及离子丰度标准

质量离子 (m/z)	丰度标准	质量离子 (m/z)	丰度标准
51	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 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%

7.2.2 气相色谱系统检查

样品分析前以及每运行 24 h，应对气相色谱系统进行检查，注入 1.0μlp,p'-DDT 标准使用液（4.15），使用全扫描方式测定，按公式（1）计算其降解率。

$$p,p'-DDT \text{ 降解率} \% = \frac{(p,p' \text{ DDD} + p,p' \text{ DDE}) \text{ 的峰面积}}{(p,p' \text{ DDT} + p,p' \text{ DDD} + p,p' \text{ DDE}) \text{ 的峰面积}} \times 100 \quad (1)$$

注：若 p,p'-DDT 的降解率 ≥15%，则应对进样口和色谱柱进行维护，系统检查合格后方可进行测定。需要时更换气相系统的衬管和进样隔垫，并截除色谱柱进样口端 10~30 cm 以保证系统清洁。

7.3 校准

7.3.1 标准系列的配制

取 6 个 1.5 ml 棕色进样小瓶，分别加入正己烷（4.2）969μl、967.5μl、960μl、945μl、920μl、870μl，各瓶依次加入多溴二苯醚使用液（4.10）1.0μl、2.5μl、10.0μl、25μl、50μl、100μl。各瓶再加入碳标记多溴二苯醚标准溶液（4.11）10.0μl 和碳标记 PCB-209 使用液（4.13）20.0μl，配制成 2.00 ng/ml、5.00 ng/ml、20.0 ng/ml、50.0 ng/ml、100 ng/ml 和 200 ng/ml 六个不同浓度的标准系列（BDE-209 浓度为其它 PBDEs 同类物浓度的 10 倍）。碳标记多溴二苯醚和碳标记 PCB-209 分别为净化内标和进样内标。

7.3.2 校准曲线的建立

按照仪器参考分析条件（7.1），标准系列由低浓度到高浓度依次进行 GC-MS 测定。记录各目标化合物的保留时间和定量离子色谱峰峰面积，计算平均响应因子，按内标法建立校准曲线。

7.4 试样测定

按照与绘制标准曲线相同的仪器分析条件（7.1）进行测定。若样品中待测物质浓度超出校准曲线范围，样品需要重新萃取，分取萃取液后再添加碳标记多溴二苯醚标准溶液，按步骤 6.4.2 和 6.4.3 重新测定。

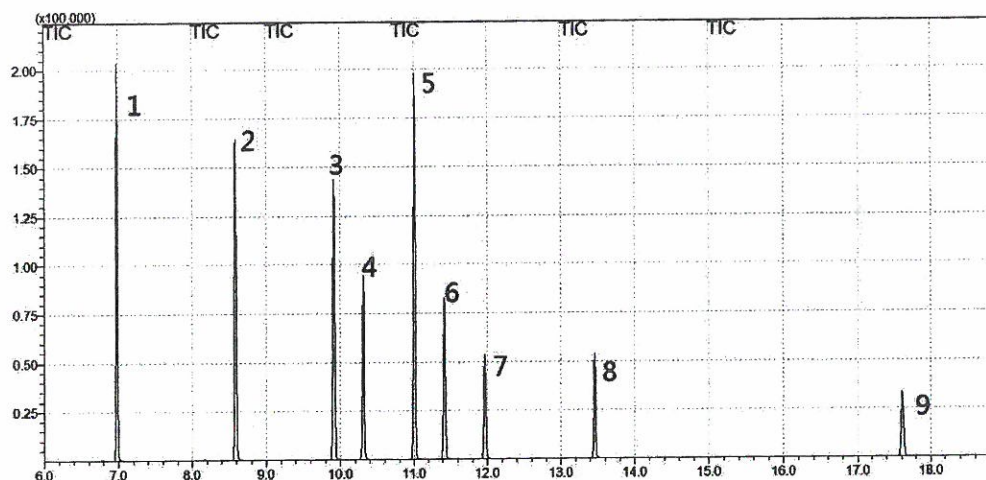
7.5 空白试验

空白试样（6.5）按照与绘制标准曲线相同的仪器分析条件（7.1）进行测定。

8 结果计算与表示

8.1 定性分析

根据多溴二苯醚和其碳标记同类物的保留时间、碎片离子质荷比及其丰度比定性。样品中目标物定性离子和定量离子的相对丰度比与理论值进行比较，相对偏差应小于 20%。多溴二苯醚的总离子流色谱图见图 1，其中碳标记多溴二苯醚和对应自然态多溴二苯醚色谱峰为共流出峰。



1—BDE-28/¹³C-BDE-28；2—BDE-47/¹³C-BDE-47；3—BDE-100/¹³C-BDE-100；4—BDE-99/¹³C-BDE-99；
5—¹³C-PCB-209；6—BDE-154/¹³C-BDE-154；7—BDE-153/¹³C-BDE-153；8—BDE-183/¹³C-BDE-183；
9—BDE-209/¹³C-BDE-209

图 1 多溴二苯醚的总离子流色谱图

8.2 定量分析

8.2.1 相对响应因子计算

按照公式（2）计算净化内标相对响应因子。

$$RRF_{cs} = \frac{A_s}{A_{cs}} \times \frac{Q_{cs}}{Q_s} \quad (2)$$

式中：RRF_{cs}—净化内标的相对响应因子；

Q_{cs} —校准标准溶液中净化内标质量, ng;
 Q_s —校准标准溶液中目标化合物质量, ng;
 A_{cs} —校准标准溶液中净化内标峰面积;
 A_s —校准标准溶液中目标化合物峰面积。

按照公式 (3) 计算进样内标相对响应因子。

$$RRF_{rs} = \frac{A_{cs}}{A_{rs}} \times \frac{Q_{rs}}{Q_{cs}} \quad (3)$$

式中: RRF_{rs} —进样内标的相对响应因子;

Q_{rs} —校准标准溶液中进样内标质量, ng;
 Q_{cs} —校准标准溶液中净化内标质量, ng;
 A_{cs} —校准标准溶液中净化内标峰面积;
 A_{rs} —校准标准溶液中进样内标峰面积。

8.2.2 净化内标回收率的计算

按照公式 (4) 计算净化内标回收率。

$$R_c\% = \frac{A_{csi}}{A_{rs}} \times \frac{Q_{rs}}{RRF_{rs}} \times \frac{100}{Q_{csi}} \quad (4)$$

式中: R_c —分析试料中净化内标单体 i 回收率;

A_{csi} —分析试料中净化内标单体 i 的峰面积;
 A_{rs} —分析试料中进样内标的峰面积;
 Q_{rs} —分析试料中进样内标的质量, ng;
 RRF_{rs} —进样内标的平均相对响应因子;
 Q_{csi} —分析试料中净化内标 i 单体的质量, ng。

8.2.3 目标化合物的计算

如果净化内标的回收率在 30%~135% (^{13}C -BDE-209 为 20%~200%), 分析试料中被检出的多溴二苯醚同类物的质量按公式 (5) 计算。

$$Q_i = \frac{A_i}{A_{csi}} \times \frac{Q_{csi}}{RRF_{cs}} \quad (5)$$

式中: Q_i —分析试料中多溴二苯醚同类物 i 的质量, ng;

Q_{csi} —相应净化内标 i 的质量, ng;
 A_i —多溴二苯醚同类物 i 的峰面积;
 A_{csi} —相应净化内标 i 的峰面积;
 RRF_{cs} —净化内标 i 的平均相对响应因子。

8.2.4 土壤样品的结果计算

土壤样品中多溴二苯醚同类物 i 的质量浓度按公式 (6) 计算。

$$\omega_i = \frac{Q_i}{m \times W_{dm}} \quad (6)$$

式中: Q_i —分析试料中多溴二苯醚同类物 i 的质量, ng;

ω_i —土壤样品中多溴二苯醚同类物 i 的质量浓度, $\mu\text{g}/\text{kg}$;

w_{dm} —土壤样品的干物质含量, %;

m —称取土壤样品的质量, g 。

8.2.5 沉积物样品的结果计算

沉积物样品中多溴二苯醚同类物 i 的质量浓度按公式 (7) 计算。

$$\omega_i = \frac{Q_i}{m \times (1 - w)} \quad (7)$$

式中: Q_i —分析试料中多溴二苯醚同类物 i 的质量, ng ;

ω_i —沉积物样品中多溴二苯醚同类物 i 的质量浓度, $\mu\text{g}/\text{kg}$;

w —沉积物样品的含水率, %;

m —称取沉积物样品的质量, g 。

8.3 结果表示

测定结果大于等于 $1.00\mu\text{g}/\text{kg}$ 时, 结果保留三位有效数字; 测定结果小于 $1.00\mu\text{g}/\text{kg}$ 时, 结果保留小数点后两位。

9 精密度和准确度

9.1 精密度

六家实验室对加标质量浓度分别为 $0.40\mu\text{g}/\text{kg}$ (BDE-209 为 $4.00\text{g}/\text{kg}$) 的西藏背景土壤和洞庭湖沉积物统一样品、 $5.00\mu\text{g}/\text{kg}$ (BDE-209 为 $50.0\text{g}/\text{kg}$) 的企业周边土壤统一样品和 $10.0\mu\text{g}/\text{kg}$ (BDE-209 为 $100\text{g}/\text{kg}$) 的企业排污口沉积物统一样品进行了测定和统计。实验室内相对标准偏差分别为 2.9%~34%、5.5%~36%、4.7%~32%; 实验室间相对标准偏差分别为 6.2%~26%、3.2%~32%、4.1%~32%; 重复性限 (r) 分别为 $0.09\text{g}/\text{kg}$ ~ $0.14\text{g}/\text{kg}$ (BDE-209 为 $2.1\text{g}/\text{kg}$)、 $1.1\text{g}/\text{kg}$ ~ $1.5\text{g}/\text{kg}$ (BDE-209 为 $44\text{g}/\text{kg}$)、 $1.8\text{g}/\text{kg}$ ~ $3.0\text{g}/\text{kg}$ (BDE-209 为 $65\text{g}/\text{kg}$); 再现性限 (R) 分别为 $0.11\text{g}/\text{kg}$ ~ $0.21\text{g}/\text{kg}$ (BDE-209 为 $3.6\text{g}/\text{kg}$)、 $1.1\text{g}/\text{kg}$ ~ $2.6\text{g}/\text{kg}$ (BDE-209 为 $60\text{g}/\text{kg}$)、 $2.1\text{g}/\text{kg}$ ~ $5.2\text{g}/\text{kg}$ (BDE-209 为 $105\text{g}/\text{kg}$)。

9.2 准确度

六家实验室对加标质量浓度分别为 $0.40\mu\text{g}/\text{kg}$ (BDE-209 为 $4.00\mu\text{g}/\text{kg}$) 的西藏背景土壤和洞庭湖沉积物统一样品、 $5.00\mu\text{g}/\text{kg}$ (BDE-209 为 $50.0\mu\text{g}/\text{kg}$) 的企业周边土壤统一样品和 $10.0\mu\text{g}/\text{kg}$ (BDE-209 为 $100\mu\text{g}/\text{kg}$) 的企业排污口沉积物统一样品进行了测定和统计。加标回收率范围为 69.0%~129% (BDE-209 为 64.2%~151%)、74.2%~129% (BDE-209 为 68.9%~146%)、70.0%~112% (BDE-209 为 50.4%~128%)。标准偏差范围为 5.6%~19% (BDE-209 为 27%)、3.3%~16% (BDE-209 为 33%)、4.3%~16% (BDE-209 为 31%)。

精密度和准确度结果参见附录 C。

10 质量保证和质量控制

10.1 空白试验

每批样品 (不超过 20 个样品) 应至少做一个实验室全程序空白, 所有空白测试结果中的目标化合物浓度应小于方法检出限, 如有目标化合物检出, 应查明原因。

10.2 校准曲线

每种多溴二苯醚同类物的响应因子一致时（相对标准偏差小于 30%），对该化合物采用平均相对响应因子校正，否则需使用校正曲线来进行校正，标准曲线的相关系数应 ≥ 0.997 。否则应查找原因，重新绘制校准曲线。

每测定 20 个样品或每批（少于 20 个样品/批）需测定一个校准曲线中间点浓度的标准溶液，测定值与初始校准曲线该点浓度的相对误差应 $\leq 30\%$ 。否则应查找原因，重新建立校准曲线。

10.3 平行样测定

每批样品应至少测定 10% 的平行样品，样品数量少于 10 个时，应至少测定一个平行双样。平行双样测定结果的相对偏差应 $\leq 50\%$ 。

10.4 净化内标回收率测定

净化内标的回收率应在 30%~135%（ ^{13}C -BDE-209 为 20%~200%），否则应查找原因，直至回收率满足质控要求，才能进行样品分析测定。

10.5 样品加标回收率测定

每批样品应进行不少于 10% 的空白加标回收率测定。加标回收率应在 60%~130%（BDE-209 应在 40%~180%）。

11 废物处理

对实验过程中产生的废液及分析后的高浓度样品，应放置于适当的密闭容器中保存，并委托有资质的单位进行处理。

12 注意事项

a) 当测定七溴代及以下的多溴二苯醚时，可选用柱长为 15~30 m 膜厚为 0.1~0.25 μm 的毛细管色谱柱；当测定含 BDE-209 的多溴二苯醚时，必须选用柱长小于等于 15 m 膜厚为 0.1 μm 的毛细管色谱柱。

b) 浓硫酸中会沾染一定的 BDE-209。500 ml 浓硫酸使用 100 ml 正己烷萃取，正己烷相浓缩至 1 ml 后测定 BDE-209。如果 BDE-209 有检出，则该批次硫酸需要做净化处理。净化方式如下：1 L 分液漏斗中加入 500 ml 硫酸和 100 ml 正己烷，振摇 10 min 静置 5 min，将硫酸相放出，硫酸保存在棕色玻璃瓶中备用。

c) 污染场地（如垃圾拆解地）土壤中的多溴二苯醚含量通常较高，分析测定这类土壤需注意：使用索氏抽提方式萃取样品以避免样品间的交叉污染；通过按比例稀释或分取萃取液，使萃取液中多溴二苯醚的浓度满足校正曲线线性浓度范围，再根据稀释倍数换算样品中多溴二苯醚的含量。注意：稀释或分取萃取液后再添加碳标记多溴二苯醚标准溶液。

附录 A

(规范性附录)

方法检出限和测定下限

表 A.1 方法检出限和测定下限

序号	化合物名称	化合物简称	方法检出限/ $\mu\text{g}/\text{kg}$	测定下限/ $\mu\text{g}/\text{kg}$
1	2,4,4'-三溴二苯醚	BDE-28	0.11	0.44
2	2,2',4,4'-四溴二苯醚	BDE-47	0.12	0.48
3	2,2',4,4',6-五溴二苯醚	BDE-100	0.14	0.56
4	2,2',4,4',5-五溴二苯醚	BDE-99	0.14	0.56
5	2,2',4,4',5,6'-六溴二苯醚	BDE-154	0.13	0.52
6	2,2',4,4',5,5'-六溴二苯醚	BDE-153	0.15	0.60
7	2,2',3,4,4',5',6'-七溴二苯醚	BDE-183	0.13	0.52
8	2,2',3,3',4,4',5,5',6,6'-十溴二苯醚	BDE-209	2.7	11

附录 B

(资料性附录)

质谱参考条件

表 B.1 化合物的定量和辅助定性离子

序号	化合物	m/z		
		定量离子	定性离子 1	定性离子 2
1	BDE-28	407.8	405.8	403.8
2	¹³ C-BDE-28 (净化内标)	419.8	421.8	-
3	BDE-47	485.8	483.8	487.8
4	¹³ C-BDE-47 (净化内标)	497.8	495.8	-
5	BDE-100	565.7	563.7	561.7
6	¹³ C-BDE-100 (净化内标)	577.7	575.7	-
7	BDE-99	565.7	563.7	561.7
8	¹³ C-BDE-99 (净化内标)	577.7	575.7	-
9	BDE-154	643.6	641.6	645.6
10	¹³ C-BDE-154 (净化内标)	665.6	657.6	-
11	BDE-153	643.6	641.6	645.6
12	¹³ C-BDE-153 (净化内标)	665.6	657.6	-
13	BDE-183	721.6	719.6	563.6
14	¹³ C-BDE-183 (净化内标)	733.6	731.6	-
15	BDE-209	799.4	797.4	795.4
16	¹³ C-BDE-209 (净化内标)	813.4	815.4	-
17	¹³ C-PCB-209 (进样内标)	509.8	511.8	507.8

附录 C

(资料性附录)

方法的精密度和准确度

表 C.1 精密度汇总表

序号	物质名称	加标浓度 /μg/kg	样品类型	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	BDE-28	0.40	背景土壤	6.5~12	7.2	0.088	0.11
			湖泊沉积物	3.6~11	6.2	0.087	0.10
		5.00	企业周边土壤	6.9~8.5	3.2	1.1	1.1
		10.0	排污口沉积物	5.3~7.3	4.1	1.8	2.0
2	BDE-47	0.40	背景土壤	6.4~13	7.6	0.099	0.11
			湖泊沉积物	7.4~14	6.8	0.094	0.11
		5.00	企业周边土壤	7.1~10	4.8	1.2	1.3
		10.0	排污口沉积物	5.7~9.1	4.7	2.0	2.3
3	BDE-100	0.40	背景土壤	4.7~11	16	0.086	0.17
			湖泊沉积物	4.7~10	11	0.085	0.13
		5.00	企业周边土壤	5.5~13	6.8	1.1	1.4
		10.0	排污口沉积物	5.7~11	14	2.0	4.3
4	BDE-99	0.40	背景土壤	4.6~25	15	0.13	0.19
			湖泊沉积物	6.8~19	9.5	0.13	0.14
		5.00	企业周边土壤	6.1~9.8	8.4	1.2	1.7
		10.0	排污口沉积物	4.7~8.7	14	1.9	4.2
5	BDE-154	0.40	背景土壤	7.5~19	17	0.10	0.19
			湖泊沉积物	6.1~17	12	0.11	0.15
		5.00	企业周边土壤	6.8~14	15	1.2	2.3
		10.0	排污口沉积物	6.6~18	17	3.0	5.2
6	BDE-153	0.40	背景土壤	5.1~22	7.9	0.14	0.15
			湖泊沉积物	7.2~20	10	0.14	0.17
		5.00	企业周边土壤	7.5~15	7.6	1.4	1.6
		10.0	排污口沉积物	5.8~19	14	2.4	4.5
7	BDE-183	0.40	背景土壤	2.9~17	15	0.10	0.19
			湖泊沉积物	7.4~17	19	0.12	0.24
		5.00	企业周边土壤	7.1~13	15	1.5	2.6

		10.0	排污口沉积物	7.5~11	9.8	2.3	3.4
8	BDE-209	4.00	背景土壤	8.6~20	24	1.9	3.5
			湖泊沉积物	14~34	26	2.1	3.3
		50.0	企业周边土壤	19~37	32	44	60
		100	排污口沉积物	15~32	32	65	105

表 C.2 准确度汇总表

序号	物质名称	加标浓度/ $\mu\text{g}/\text{kg}$	样品类型	加标回收率范围/%	加标回收率最终值/%
1	BDE-28	0.40	背景土壤	79.4~96.0	86.1 \pm 12
			湖泊沉积物	83.6~99.0	90.2 \pm 11
		5.00	企业周边土壤	96.2~104	101 \pm 6.6
		10.0	排污口沉积物	98.0~111	106 \pm 8.6
2	BDE-47	0.40	背景土壤	78.4~95.1	86.6 \pm 13
			湖泊沉积物	81.8~100	90.8 \pm 12
		5.00	企业周边土壤	94.4~107	101 \pm 9.8
		10.0	排污口沉积物	95.3~110	104 \pm 9.8
3	BDE-100	0.40	背景土壤	73.0~112	88.7 \pm 28
			湖泊沉积物	75.7~100	89.2 \pm 19
		5.00	企业周边土壤	88.8~107	99.8 \pm 14
		10.0	排污口沉积物	70.0~110	96.5 \pm 28
4	BDE-99	0.40	背景土壤	76.7~114	90.5 \pm 28
			湖泊沉积物	80.0~99.6	88.9 \pm 17
		5.00	企业周边土壤	91.2~116	105 \pm 18
		10.0	排污口沉积物	73.3~112	98.8 \pm 28
5	BDE-154	0.40	背景土壤	69.0~112	86.4 \pm 30
			湖泊沉积物	71.6~97.4	85.7 \pm 20
		5.00	企业周边土壤	74.2~114	95.0 \pm 28
		10.0	排污口沉积物	72.2~109	96.3 \pm 32
6	BDE-153	0.40	背景土壤	83.9~106	95.2 \pm 15
			湖泊沉积物	85.1~112	99.8 \pm 20
		5.00	企业周边土壤	85.9~106	97.6 \pm 15
		10.0	排污口沉积物	70.4~109	98.0 \pm 28
7	BDE-183	0.40	背景土壤	85.3~122	103 \pm 30
			湖泊沉积物	76.6~129	101 \pm 38
		5.00	企业周边土壤	89.6~129	105 \pm 32
		10.0	排污口沉积物	78.4~106	95.0 \pm 19
8	BDE-209	4.00	背景土壤	73.5~151	113 \pm 54
			湖泊沉积物	64.2~128	88.5 \pm 46
		50.0	企业周边土壤	68.9~146	103 \pm 66
		100	排污口沉积物	50.4~128	97.3 \pm 62