

中华人民共和国国家环境保护标准

HJ □□□-202□

环境空气 多溴二苯醚的测定 高分辨气相色谱-高分辨质谱法

Ambient air—Determination of polybrominated diphenyl ethers
(PBDEs) —High resolution gas chromatography mass spectrometry

(征求意见稿)

202□-□□-□□发布

202□-□□-□□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 干扰和消除.....	1
5 试剂和材料.....	2
6 仪器和设备.....	3
7 样品.....	5
8 分析步骤.....	7
9 结果计算与表示.....	9
10 精密度和准确度.....	10
11 质量保证和质量控制.....	11
12 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） 多溴二苯醚一览表.....	14
附录 C（资料性附录） 多溴二苯醚溶液使用举例.....	15
附录 D（资料性附录） 高分辨质谱方法举例.....	18
附录 E（资料性附录） 方法的精密度和准确度.....	24

前 言

为贯彻《中华人民共和国环境保护法》和《中华人民共和国大气污染防治法》，保护生态环境，保障人体健康，规范环境空气中多溴二苯醚的测定方法，制定本标准。

本标准规定了测定环境空气中多溴二苯醚的高分辨气相色谱-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：中国环境监测总站。

本标准验证单位：重庆市生态环境监测中心、湖北省生态环境监测中心站、浙江省生态环境监测中心、苏州市华测检测技术有限公司、江苏微谱检测技术有限公司和通标标准技术服务（上海）有限公司。

本标准生态环境部202□年□□月□□日批准。

本标准自202□年□□月□□日起实施。

本标准由生态环境部解释。

环境空气 多溴二苯醚的测定 高分辨气相色谱-高分辨质谱法

警告：实验中使用的溶剂和标准样品等具有强烈的腐蚀性和刺激性，试剂配制和样品前处理过程应在通风橱内进行；操作时应按要求佩戴防护器具，避免吸入呼吸道或接触皮肤和衣物。

1 适用范围

本标准规定了测定环境空气中多溴二苯醚的高分辨气相色谱-高分辨质谱法。

本标准适用于环境空气气相和颗粒物中 BDE7、BDE15、BDE17、BDE28、BDE47、BDE49、BDE66、BDE71、BDE77、BDE85、BDE99、BDE100、BDE119、BDE126、BDE138、BDE153、BDE154、BDE156、BDE183、BDE184、BDE191、BDE196、BDE197、BDE206、BDE207 和 BDE209 的测定。详见附录 B。当采样体积为 1000 m³（标准状态），浓缩定容体积为 20 μl 时，本标准测定的二~九溴二苯醚的方法检出限为 0.01 pg/m³~0.4 pg/m³，测定下限为 0.04 pg/m³~1.6 pg/m³；十溴二苯醚的方法检出限为 9 pg/m³，测定下限为 36 pg/m³。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。

- HJ 194 环境空气质量手工监测技术规范
- HJ 664 环境空气质量监测点位布设技术规范
- HJ 691 环境空气 半挥发性有机物采样技术导则
- HJ 916 环境二噁英类监测技术规范

3 方法原理

本方法利用主动采样器将环境空气气相和颗粒物中的多溴二苯醚采集到滤膜和聚氨酯泡沫（PUF）上，向采样后的滤膜和 PUF 上加入同位素标记的提取内标后，用正己烷-二氯甲烷混合溶剂提取，提取液经浓缩、净化后得到上机样品，向上机样品中加入同位素标记的进样内标，利用高分辨气相色谱-高分辨质谱分离检测，根据保留时间和监测离子丰度比定性，采用同位素稀释法定量。

4 干扰和消除

样品中的其他有机物可能会干扰测定，选择复合硅胶柱等去除干扰，详见 7.3.4。

5 试剂和材料

除非另有说明，分析时均使用符合国家标准的优级纯试剂，实验用水为新制备的纯水。

- 5.1 丙酮 (C₃H₆O): 农残级。
- 5.2 正己烷 (C₆H₁₄): 农残级。
- 5.3 二氯甲烷 (CH₂Cl₂): 农残级。
- 5.4 壬烷 (C₉H₂₀): 农残级。
- 5.5 硫酸 (H₂SO₄): $\rho=1.84 \text{ g/cm}^3$ 。
- 5.6 氢氧化钠 (NaOH): 密封保存于干燥器中。
- 5.7 无水硫酸钠 (Na₂SO₄): 在马弗炉中 400℃ 烘烤 4 h, 冷却后装入具塞磨口玻璃瓶中密封, 于干燥器中保存。
- 5.8 正己烷-二氯甲烷混合溶剂: 1+1。
正己烷 (5.2) 和二氯甲烷 (5.3) 按体积比 1:1 混合, 临用现配。
- 5.9 氢氧化钠溶液: $c(\text{NaOH})=1 \text{ mol/L}$ 。
称取 1.2 g 氢氧化钠 (5.6) 于烧杯中, 加水溶解并定容至 30 ml, 混匀, 临用现配。
- 5.10 提取内标: 多溴二苯醚内标物质 (溶液), 一般选取 ¹³C 标记的多溴二苯醚作为提取内标, 参见附录 C.1。可直接购买市售有证标准物质 (溶液)。
- 5.11 进样内标: 多溴二苯醚内标物质 (溶液), 一般选择 ¹³C 标记的多溴二苯醚作为进样内标, 参见附录 C.1。可直接购买市售有证标准物质 (溶液)。
- 5.12 多溴二苯醚标准溶液: 指用壬烷或其它溶剂配制的多溴二苯醚标准物质与相应内标物质的混合溶液。标准溶液的质量浓度精确已知, 且质量浓度序列应涵盖高分辨气相色谱-高分辨质谱的定量线性范围, 至少包括 5 种质量浓度梯度, 参见附录 C.2。可直接购买市售有证标准物质 (溶液)。
- 5.13 硅胶: 层析柱用硅胶, 粒径 0.063 mm~0.100 mm (155 目~230 目), 550℃ 下活化 12 h, 冷却后装入具塞磨口玻璃瓶中密封, 于干燥器中保存。
- 5.14 44%酸性硅胶: 于烧瓶中称取 56 g 硅胶 (5.13), 用滴管逐滴加入 44 g 硫酸 (5.5) 并不断摇动硅胶, 将烧瓶加塞后振荡至硅胶呈均匀流动状态, 密封保存于干燥器中备用, 临用现配。
- 5.15 1.2%碱性硅胶: 于烧瓶中称取 100 g 活化硅胶 (5.13), 用滴管逐滴加入 30 g 氢氧化钠溶液 (5.9) 并不断摇动硅胶, 将烧瓶加塞后振荡至硅胶呈均匀流动状态, 密封保存于干燥器中备用, 临用现配。
- 5.16 复合硅胶柱: 在填充柱 (6.2.4) 底部填充玻璃棉 (5.21), 然后从下至上依次填充 1 g 硅胶 (5.13)、4 g 1.2%碱性硅胶 (5.15)、1 g 硅胶 (5.13)、8 g 44%酸性硅胶 (5.14)、2 g 活化硅胶 (5.13) 和 1 cm 高度的无水硫酸钠 (5.7)。也可直接购买商品柱。
注: 装填复合硅胶柱时, 每填完一层即轻拍柱体以确保填料内部密实、填料表层平整, 否则会影响净化效果。
- 5.17 石英/玻璃纤维滤膜: 根据采样头选择合适规格, 滤膜对 0.3 μm 标准粒子的截留效率不低于 99%。使用前用铝箔包好, 置于马弗炉中 400℃ 烘烤 5 h。冷却至室温后, 放入真空干燥箱中真空保存。

5.18 聚氨酯泡沫（PUF）：密度一般为 0.022 g/cm^3 。使用前先用煮沸的水烫洗，再将其放入温水中反复搓洗 2 次以上，沥干水分后，放入烘箱中鼓风除水，然后采用下述方法对 PUF 进行提取清洗（也可采用其他等效方法进行处理）。

索氏提取清洗：用正己烷-二氯甲烷混合溶剂（5.8）回流提取 16 h，每小时回流 3 次~4 次。清洗后的 PUF 置于真空干燥箱中 50°C 真空加热至溶剂完全挥发，而后置于真空干燥箱中真空保存。

加速溶剂萃取清洗：提取溶剂，正己烷-二氯甲烷混合溶剂（5.8）；提取温度， 100°C ；加热时间，5 min；静态提取时间，5 min；循环次数，3 次；吹扫时间，120 s；淋洗体积，60%。清洗后的 PUF 置于真空干燥箱中 50°C 真空加热至溶剂完全挥发，而后放在真空干燥箱中真空保存。

5.19 高纯氮气：纯度 $\geq 99.999\%$ 。

5.20 高纯氦气：纯度 $\geq 99.999\%$ 。

5.21 玻璃棉：使用前用二氯甲烷（5.3）回流提取 2 h~4 h，干燥后密封保存。或可直接购买硅烷化的商品玻璃棉，使用前用丙酮（5.1）和正己烷（5.2）淋洗。

6 仪器和设备

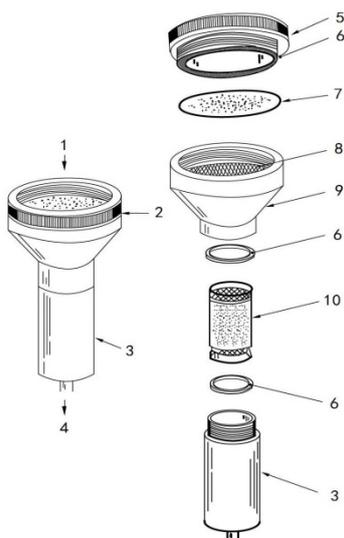
6.1 采样装置

6.1.1 采样器

满足 HJ 691 有关采样器的相关要求，具有自动累积采样体积、可根据气温和气压自动换算累计标况采样体积的功能，以及具有自动定时、断电再启和自动补偿由于电压波动、阻力变化引起的流量变化的功能。

6.1.2 采样头

满足 HJ 691 有关采样头的相关要求，主要由采样切割器、滤膜及滤膜支撑部分、装填吸附剂的采样筒、采样筒架及硅橡胶密封圈组成，详见图 1。采样头材料应选用不锈钢或聚四氟乙烯等不吸附有机物或不与被测污染物发生化学反应的材料。滤膜及滤膜支撑部分包括滤膜上压环、密封垫圈、滤膜、滤膜支撑网和滤膜支撑架。采样筒架内部装有玻璃采样筒，玻璃采样筒底部有吸附剂固定网，吸附材料为 PUF。采样筒与滤膜支撑架之间，以及玻璃采样筒底部均有硅橡胶密封垫圈起密封作用。



1——气流入口；2——滤膜及滤膜支撑体；3——采样组合部分；4——气流出口；5——滤膜上压环；6——硅橡胶密封圈；7——滤膜；8——滤膜支撑网；9——滤膜支撑架；10——玻璃采样筒。

图 1 环境空气多溴二苯醚采样头结构示意图

6.2 前处理装置

- 6.2.1 索氏提取器、加速溶剂萃取装置或其他性能相当的提取装置。
- 6.2.2 带有加热功能的真空干燥箱（加热温度 50℃ 以上）。
- 6.2.3 浓缩装置：旋转蒸发器、氮吹浓缩仪或 K-D 浓缩装置等。
- 6.2.4 填充柱：内径 8 mm~15 mm，长 200 mm~300 mm 的玻璃填充柱管，配置聚四氟乙烯活塞。
- 6.2.5 一般实验室常用仪器设备。

6.3 分析仪器

6.3.1 高分辨气相色谱

- 6.3.1.1 进样口：具有分流/不分流进样功能，最高使用温度不低于 290℃。
- 6.3.1.2 柱温箱：具有程序升温功能，可在 50℃~350℃ 范围调节。
- 6.3.1.3 色谱柱：石英毛细管柱，内径 0.10 mm~0.32 mm，膜厚 0.10 μm~0.25 μm，柱长 15 m~30 m。固定相为 5% 苯基 95% 二甲基聚硅氧烷或其他等效的低流失色谱柱。
- 6.3.1.4 载气：高纯氮气（5.20）。

6.3.2 高分辨质谱仪

- 6.3.2.1 具有气质联机接口。
- 6.3.2.2 具有电子轰击离子源，电子能量可在 25 eV~70 eV 范围调节。
- 6.3.2.3 具有选择离子监测功能，并使用锁定质量模式（lock mass）进行质量校正。
- 6.3.2.4 静态分辨率大于 8000（10% 峰谷定义，下同）并至少可稳定 24 h 以上。
- 6.3.2.5 数据处理系统：能够实时采集、记录及存储质谱数据。

7 样品

7.1 样品的采集

7.1.1 环境空气样品

按 HJ 194 和 HJ 691 要求采样，应对采样现场的气温、气压、风速、风向等气象参数进行测定，并对采样过程中的技术参数进行记录。采样前确认石英/玻璃纤维滤膜（5.17）无破损后用镊子轻轻夹住滤膜边缘安装在滤膜支撑网上，玻璃采样筒安装 2 块 PUF（5.18），并安装到采样组合部分，按图 1 依次安装采样头，然后将采样头安装在采样器上并确保仪器稳固。每次采样前应进行采样系统的气密性和仪器运行稳定性等检查，确保仪器符合要求后再进行采样。采样结束后，关闭电源，卸下采样头，将采样头带到干净、无污染和避光的地方，取下滤膜，采样尘面向里对折，取出玻璃采样筒。两者分别用铝箔包好，放入保存盒中密封保存。采样后的滤膜和 PUF 为环境空气样品。

注：采样前应确认采样滤膜无针孔和破损；PUF 装入玻璃筒时，两块 PUF 之间以及其与玻璃采样筒内壁之间紧密接触无缝隙，以保证不漏气。

7.1.2 全程序空白样品

将密封保存的石英/玻璃纤维滤膜（5.17）和装有空白 PUF（5.18）的玻璃采样筒带到采样现场，安装在采样头上不进行采样，之后卸下滤膜和采样筒，与样品相同的方法进行保存，随样品一起运回实验室。

7.2 样品的保存

样品采集后，应密封避光保存，尽快运回实验室分析。若不能及时分析，样品应于-18℃密封避光保存；样品提取液在 4℃以下密封避光保存。样品和提取液可在上述条件下保存 1 年。

7.3 试样的制备

7.3.1 样品的提取

7.3.1.1 提取内标的添加

一般情况下，应在样品提取前添加提取内标（5.10）。吸取一定体积的提取内标均匀加入到样品中，避光放置 1 h 后进行下一步处理。提取内标的添加量可根据样品溶液的分割比例适当增减，使上机样品中的提取内标与制作相对响应因子时提取内标的质量浓度相同。

7.3.1.2 提取和除水

7.3.1.2.1 将添加了提取内标的样品（7.3.1.1）转移至索氏提取器（6.2.1）中，加入 350 ml 正己烷-二氯甲烷混合溶剂（5.8），回流提取 16 h 以上，每小时回流 3 次~4 次。提取完毕后，取出接收瓶，加入无水硫酸钠（5.7）至硫酸钠颗粒可自由流动，放置 30 min 充分除水。

7.3.1.2.2 利用加速溶剂萃取装置（6.2.1）对添加了提取内标的样品（7.3.1.1）进行提取，

提取条件为：提取溶剂，正己烷-二氯甲烷混合溶剂（5.8）；提取温度，100℃；加热时间，5 min；静态提取时间，5 min；循环次数，3次；吹扫时间，120 s；淋洗体积，60%。提取完毕后，取出接收瓶，加入无水硫酸钠（5.7）至硫酸钠颗粒可自由流动，放置 30 min 充分除水。

注：若经过验证也可采用其他等效提取方法。

7.3.2 样品的浓缩

将样品提取液（7.3.1.2）转移至浓缩瓶中，选择旋转蒸发仪（6.2.3）或其他浓缩装置，将样品浓缩至 1 ml~2 ml。

注：旋转蒸发时，浓缩速度不宜过快，避免产生气泡，防止因蒸干导致的二溴二苯醚部分甚至全部损失。

7.3.3 样品溶液的定容和分割

根据样品中多溴二苯醚的估算质量浓度，将 7.3.2 节的浓缩样品用正己烷（5.2）准确定容至一定体积，分取定容且混匀后的 10%~100%（整数比例）的样品溶液作为净化样品溶液，剩余样品溶液在 4℃以下密封避光保存。

7.3.4 样品的净化

采用复合硅胶柱（5.16）净化样品。将 70 ml 正己烷（5.2）加入到复合硅胶柱中进行活化，打开阀门，使溶剂缓慢流下，待柱填料上方保留 1 mm~2 mm 液面时关闭阀门，保持柱填料为润湿状态。弃去正己烷流出液。如果淋洗过程中发现复合硅胶柱发生断层，则复合硅胶柱不可再用，需重新填装。

准确吸取一定体积的样品溶液（7.3.3），加入到活化后的复合硅胶柱上，打开阀门，控制流速在每秒 1 滴~2 滴，收集全部样品流出液。待柱填料上方保留 1 mm~2 mm 液面时，加入 100 ml 正己烷（5.2）进行淋洗，控制流速在每秒 1 滴~2 滴，收集全部洗脱液。合并洗脱液和样品流出液作为净化后的样品溶液，浓缩至 1 ml~2 ml。

7.3.5 上机样品的制备

向进样瓶中加入 20 μ l 壬烷（5.4），将 7.3.4 节的浓缩样品溶液转移至装有壬烷的进样瓶中，用高纯氮气（5.19）吹扫浓缩至约 20 μ l 后，向进样瓶中添加一定量的进样内标（5.11），涡旋混匀，作为上机样品。上机样品中进样内标的质量浓度应与制作相对响应因子时进样内标的质量浓度相同。

7.4 空白试样的制备

7.4.1 全程序空白

全程序空白样品（7.1.2）按照试样制备（7.3）相同的操作步骤制备全程序空白试样。

7.4.2 实验室空白

将同一批次处理的滤膜（5.17）和 PUF（5.18）不经过采样步骤，直接按照试样的制备

(7.3) 相同的操作步骤制备实验室空白试样。

注：在对试样和空白试样制备过程中，要注意避光，避免高溴二苯醚，尤其是 BDE209 的脱溴和降解。

8 分析步骤

8.1 仪器参考条件

8.1.1 高分辨气相色谱参考条件

a) 二~七溴二苯醚

进样口温度：270℃；

进样方式：不分流进样，1 min 后分流；

色谱柱：低流失，柱长 30 m，内径 0.25 mm，膜厚 0.25 μm，其余参数见 6.3.1.3；

程序升温条件：初始温度 110℃，保持 1 min，以 20℃/min 升温至 210℃，保持 1 min，以 10℃/min 升温至 275℃，保持 10 min，以 10℃/min 升温至 310℃，保持 5 min。

b) 八~十溴二苯醚

进样口温度：290℃；

进样方式：不分流进样，1 min 后分流；

色谱柱：耐高温，柱长 15 m，内径 0.25 mm，膜厚 0.10 μm；

程序升温条件：初始温度 140℃，保持 2 min，以 15℃/min 升温至 325℃，保持 7 min。

c) 二~七溴二苯醚和八~十溴二苯醚共用条件

进样量：1.0 μl；

传输线温度：280℃；

质量校准物质：全氟煤油（PFK）或其他质量校准物质；

质量校准物质样品池温度：130℃。

注：若经过验证，也可采用其他色谱条件。

8.1.2 高分辨质谱参考条件

离子源温度：280℃；

电子能量：35 eV；

捕获电流：650 μA；

检测器电压：350 V；

分辨率：大于 8000。

设置仪器参数，并使用标准溶液（5.12）确定保留时间窗口划分，使用选择离子监测模式（SIM）对目标化合物的两个监测离子峰（M1、M2）进行监测。时间窗口划分、溴代水平、监测离子质荷比（m/z）及其类型和元素组成信息举例见表 D.1 和表 D.2。

8.1.3 仪器调谐

按 8.1.1 节和 8.1.2 节要求设置高分辨气相色谱-高分辨质谱条件。导入质量校准物质得到稳定的响应后，优化质谱仪器参数，使得标准参考物质监测离子的静态分辨率大于 8000。

8.1.4 质量校正

仪器分析开始前需用锁定离子质量模式进行质量校正。质量校准物质的所有监测离子的分辨率应在 6000 以上，并且同一时间窗口内处于中间质量数附近的监测离子的分辨率应在 8000 以上。锁定离子以及各化合物的监测离子见表 D.1 和表 D.2。

8.2 校准曲线的建立

8.2.1 标准系列溶液的测定

吸取一定体积的多溴二苯醚标准溶液 (5.12)，按仪器参考条件 (8.1) 进行分析，得到 5 个不同浓度标准溶液的色谱图，记录目标化合物、提取内标、进样内标的保留时间和两个监测离子峰 (M1、M2) 的峰面积。

8.2.2 平均相对响应因子的计算

计算标准系列溶液中各目标化合物相对于提取内标的相对响应因子 (RRF_{es})、提取内标相对于进样内标的相对响应因子 (RRF_{rs})，计算得到平均相对响应因子 $\overline{RRF_{es}}$ 和 $\overline{RRF_{rs}}$ 。多溴二苯醚目标化合物相对应的提取内标定量参考物、提取内标相对应的进样内标定量参考物详见表 D.3

RRF_{es} 由式 (1) 计算。

$$RRF_{es} = \frac{Q_{es}}{Q_s} \times \frac{A_s}{A_{es}} \quad (1)$$

式中： RRF_{es} ——目标化合物相对于提取内标的相对响应因子；

Q_{es} ——标准溶液中提取内标物质的绝对量，pg；

Q_s ——标准溶液中目标化合物的绝对量，pg；

A_s ——标准溶液中目标化合物的监测离子峰面积之和；

A_{es} ——标准溶液中提取内标物质的监测离子峰面积之和；

RRF_{rs} 由式 (2) 计算。

$$RRF_{rs} = \frac{Q_{rs}}{Q_{es}} \times \frac{A_{es}}{A_{rs}} \quad (2)$$

式中： RRF_{rs} ——提取内标相对于进样内标的相对响应因子；

Q_{rs} ——标准溶液中进样内标的绝对量，pg；

Q_{es} ——标准溶液中提取内标的绝对量，pg；

A_{es} ——标准溶液中提取内标的监测离子峰面积之和；

A_{rs} ——标准溶液中进样内标的监测离子峰面积之和；

RRF_{es} 和 RRF_{rs} 的平均相对响应因子 $\overline{RRF_{es}}$ 和 $\overline{RRF_{rs}}$ 由式 (3) 和式 (4) 计算。此外需计算 RRF_{es} 的相对标准偏差，相对标准偏差应在 $\pm 20\%$ 以内，否则应重新进行相对响应因子的制作。

$$\overline{RRF_{es}} = \frac{\sum_{i=1}^n RRF_{es-i}}{n} \quad (3)$$

式中： $\overline{RRF_{es}}$ ——目标化合物相对于提取内标的平均相对响应因子；

RRF_{es-i} ——第 i 个浓度的标准溶液中目标化合物相对于提取内标的相对响应因子；
 n ——标准溶液系列的浓度数。

$$\overline{RRF}_{rs} = \frac{\sum_{i=1}^n RRF_{rs-i}}{n} \quad (4)$$

式中： \overline{RRF}_{rs} ——提取内标相对于进样内标的平均相对响应因子；

RRF_{rs-i} ——第 i 个浓度的标准溶液中提取内标相对于进样内标的相对响应因子；

n ——标准溶液系列的浓度数。

8.3 试样测定

取得平均相对响应因子之后，对处理好的上机样品（7.3.5）按照与制作相对响应因子（8.2）相同的条件进行测定。

8.4 空白试验

按照与试样测定（8.3）相同的步骤进行空白试样（7.4）的测定。

9 结果计算与表示

9.1 定性分析

各化合物监测离子实际丰度比（M1/M2）应与理论离子丰度比大体一致，变化范围应在±15%以内，详见表 D.4；色谱峰的信噪比 S/N 应≥3；试样中各化合物的相对保留时间与标准溶液系列中间点该化合物相对保留时间的差值在±0.03 以内，多溴二苯醚的相对保留时间参考物详见表 D.3。在本标准规定的色谱参考条件下，26 种多溴二苯醚的总离子流图见图 D.1 和图 D.2。

9.2 定量分析

上机样品中目标化合物的绝对量（ Q ），由式（5）计算。

$$Q = \frac{A'}{A_{es}'} \times \frac{Q_{es}'}{RRF_{es}} \quad (5)$$

式中： Q ——上机样品中目标化合物的绝对量，pg；

A' ——上机样品中目标化合物的监测离子峰面积之和；

A_{es}' ——上机样品中提取内标的监测离子峰面积之和；

Q_{es}' ——上机样品中提取内标的添加量，pg；

\overline{RRF}_{es} ——目标化合物相对于提取内标的平均相对响应因子。

环境空气样品中目标化合物的质量浓度，由式（6）计算。

$$\rho = \frac{Q}{V_{sd}} \times \frac{V_d}{V_f} \quad (6)$$

式中： ρ ——环境空气样品中目标化合物的质量浓度， pg/m^3 ；

Q ——上机样品中目标化合物的绝对量， pg ；

V_{sd} ——标准状态下（273.15 K，101.325 kPa）的样品体积， m^3

V_d ——样品溶液定容体积， ml ；

V_f ——净化样品溶液体积， ml 。

9.3 提取内标回收率

根据提取内标相对于进样内标的平均相对响应因子 \overline{RRF}_{rs} ，计算样品中提取内标的绝对量，然后根据提取内标的添加量，计算样品的提取内标回收率，见计算式（7）。

$$R = \frac{A'_{es}}{A'_{rs}} \times \frac{Q'_{rs}}{Q'_{es}} \times \frac{100\%}{\overline{RRF}_{rs}} \quad (7)$$

式中： R ——提取内标回收率；

A'_{es} ——上机样品中提取内标的监测离子峰面积之和；

A'_{rs} ——上机样品中进样内标的监测离子峰面积之和；

Q'_{rs} ——上机样品中进样内标的添加量， pg ；

Q'_{es} ——上机样品中提取内标的添加量， pg ；

\overline{RRF}_{rs} ——提取内标相对于进样内标的平均相对响应因子。

9.4 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，最多保留三位有效数字。

10 精密度和准确度

10.1 精密度

六家实验室对空白样品低浓度加标（0.72 ng~3.60 ng，相当空气样品 0.72 pg/m^3 ~3.60 pg/m^3 ）、中浓度加标（4 ng~20 ng，相当空气样品 4 pg/m^3 ~20 pg/m^3 ）和高浓度加标（7.2 ng~36 ng，相当空气样品 7.2 pg/m^3 ~36 pg/m^3 ）进行了 6 次重复测定，26 种多溴二苯醚的实验室内相对标准偏差分别为 0.91%~22%、1.0%~21%和 0.54%~18%；实验室间相对标准偏差分别为 2.8%~23%、3.6%~24%和 2.0%~34%；重复性限分别为 0.10 pg/m^3 ~1 pg/m^3 、0.61 pg/m^3 ~5 pg/m^3 和 1.2 pg/m^3 ~9 pg/m^3 ；再现性限分别为 0.12 pg/m^3 ~2 pg/m^3 、0.8 pg/m^3 ~13 pg/m^3 和 1.3 pg/m^3 ~19 pg/m^3 。详见表 E.1 和表 E.2。

六家实验室对环境空气实际样品加标（2 pg/m^3 ~10 pg/m^3 ）进行了 6 次重复测定。实验室内相对标准偏差分别为 1.9%~54%，实验室间相对标准偏差分别为 2.8%~27%，重复性限分别为 0.44 pg/m^3 ~5 pg/m^3 ，再现性限分别为 0.44 pg/m^3 ~6.0 pg/m^3 。详见表 E.3。

10.2 准确度

六家实验室对空白样品低浓度加标（0.72 ng~3.60 ng，相当空气样品 0.72 pg/m^3 ~3.60

pg/m³)、中浓度加标 (4 ng~20 ng, 相当空气样品 4 pg/m³~20 pg/m³) 和高浓度加标 (7.2 ng~36 ng, 相当空气样品 7.2 pg/m³~36 pg/m³) 进行了 6 次重复测定, 加标回收率分别为 43.2%~146%、47.0%~148%和 33.2%~160%; 加标回收率最终值为 69.7%±31.9%~122%±32.7%、68.0%±32.4%~119%±37.6%和 77.1%±52.1%~124%±31.7%。详见表 E.4。

六家实验室对实际样品加标 (2 pg/m³~10 pg/m³) 进行了 6 次重复测定, 加标回收率为 15.8%~152%, 加标回收率最终值为 17.8%±4.08%~130%±34.8%。详见表 E.5。

11 质量保证和质量控制

11.1 仪器的性能检查

选择中间质量浓度的标准溶液, 按一定周期 (每 24 h 或每批次样品至少一次) 直接上机测定。测定结果中各化合物的监测离子丰度比须满足表 D.4 要求; 各化合物 (天然化合物和 ¹³C 标记的化合物) 的回收率应在 70%~130%。否则应对仪器进行维护, 满足要求后进行样品测定。

注: 应定期对仪器进行维护: 适当切割毛细管色谱柱色谱端、更换隔垫或衬管、老化色谱柱等。特别是在制作平均相对响应因子时, 应对仪器进行维护后再进行制作。

11.2 内标回收率

提取内标回收率应满足表 1 规定的范围, 否则应查找原因, 重新进行提取和净化操作。

表 1 提取内标回收率范围

化合物名称	IUPAC 编号	空白样品 (%)	实际样品 (%)
¹³ C-4,4'-二溴二苯醚	15L	14.6~98.5	11.1~78.1
¹³ C-2,4,4'-三溴二苯醚	28L	23.8~115	15.1~107
¹³ C-2,2',4,4'-四溴二苯醚	47L	29.9~127	24.9~107
¹³ C-2,2',4,4',5-五溴二苯醚	99L	21.4~142	31.5~110
¹³ C-2,2',4,4',6-五溴二苯醚	100L	24.1~148	26.7~103
¹³ C-3,3',4,4',5-五溴二苯醚	126L	22.9~140	20.0~104
¹³ C-2,2',4,4',5,5'-六溴二苯醚	153L	33.3~134	31.7~94.2
¹³ C-2,2',4,4',5,6'-六溴二苯醚	154L	32.4~127	30.2~102
2,2',3,4,4',5',6-七溴二苯醚	183L	26.7~120	44.7~111
¹³ C-2,2',3,3',4,4',6,6'-八溴二苯醚	197L	28.8~204	32.3~125
¹³ C-2,2',3,3',4,4',5,6,6'-九溴二苯醚	207L	34.5~167	42.8~129
¹³ C-十溴二苯醚	209L	27.6~154	20.7~107

11.3 空白试验

空白试验包括实验室空白和全程序空白。每批次处理好的石英/玻璃纤维滤膜和 PUF 应进行实验室空白测定; 每次采样应按照采样总数的 10%进行全程序空白测定, 且每次采样至少做 1 个全程序空白。实验室空白和全程序空白的测定结果应低于 10 倍方法检出限。

11.4 平行试验

用 2 台采样器同时采集相同的环境空气，得到平行样品。有条件时平行样的频次为样品总数的 5%。当测定结果不小于测定下限时，样品与平行样品间的相对标准偏差不超过 40%。

11.5 采样器校准

用于校准采样器的标准流量计应定期检定，采样器使用前应进行流量校准，流量的波动应在±10%以内。

11.6 采样体积

采样前应通过预采样确定采样体积，避免穿透。玻璃采样筒中安装上、下 2 层 PUF 采集一定体积的样品，下层 PUF 吸附目标化合物的量占比样品总量不大于 5%时，表明使用 1 块 PUF 采集该体积的样品未穿透。

12 废物处理

实验过程产生的废液和废弃物应分类存放，集中保管，并依法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

表 A.1 方法检出限和测定下限

序号	化合物名称	IUPAC 编号	方法检出限/ (pg/m ³)	测定下限/ (pg/m ³)
1	2,4-二溴二苯醚	7	0.05	0.20
2	4,4'-二溴二苯醚	15	0.2	0.8
3	2,2',4'-三溴二苯醚	17	0.01	0.04
4	2,4,4'-三溴二苯醚	28	0.04	0.16
5	2,2',4,4'-四溴二苯醚	47	0.09	0.36
6	2,2',4,5'-四溴二苯醚	49	0.04	0.16
7	2,3',4,4'-四溴二苯醚	66	0.05	0.20
8	2,3',4',6-四溴二苯醚	71	0.03	0.09
9	3,3',4,4'-四溴二苯醚	77	0.04	0.16
10	2,2',3,4,4'-五溴二苯醚	85	0.03	0.12
11	2,2',4,4',5-五溴二苯醚	99	0.2	0.8
12	2,2',4,4',6-五溴二苯醚	100	0.03	0.12
13	2,3',4,4',6-五溴二苯醚	119	0.03	0.12
14	3,3',4,4',5-五溴二苯醚	126	0.08	0.32
15	2,2',3,4,4',5'-六溴二苯醚	138	0.05	0.20
16	2,2',4,4',5,5'-六溴二苯醚	153	0.05	0.20
17	2,2',4,4',5,6'-六溴二苯醚	154	0.03	0.12
18	2,3,3',4,4',5-六溴二苯醚	156	0.05	0.20
19	2,2',3,4,4',5',6-七溴二苯醚	183	0.03	0.12
20	2,2',3,4,4',6,6'-七溴二苯醚	184	0.04	0.16
21	2,3,3'4,4',5',6-七溴二苯醚	191	0.03	0.12
22	2,2',3,3',4,4',5,6'-八溴二苯醚	196	0.05	0.20
23	2,2',3,3',4,4',6,6'-八溴二苯醚	197	0.03	0.12
24	2,2',3,3',4,4',5,5,6'-九溴二苯醚	206	0.4	1.6
25	2,2',3,3',4,4',5,6,6'-九溴二苯醚	207	0.2	0.8
26	十溴二苯醚	209	9	36

注：IUPAC 为国际理论和应用化学联合会。

附录 B
(资料性附录)
多溴二苯醚一览表

表 B.1 多溴二苯醚一览表

化合物名称	英文名称	化学登记号	分子式	分子量
2,4-二溴二苯醚	2,4-DiBDE	147217-71-8	C ₁₂ H ₈ OBr ₂	326.0199
4,4'-二溴二苯醚	4,4'-DiBDE	2050-47-7	C ₁₂ H ₈ OBr ₂	326.0199
2,2',4-三溴二苯醚	2,2',4-TriBDE	147217-75-2	C ₁₂ H ₇ OBr ₃	403.9934
2,4,4'-三溴二苯醚	2,4,4'-TriBDE	41318-75-6	C ₁₂ H ₆ OBr ₄	481.9669
2,2',4,4'-四溴二苯醚	2,2',4,4'-TetraBDE	5436-43-1	C ₁₂ H ₆ OBr ₄	481.9669
2,2',4,5'-四溴二苯醚	2,2',4,5'-TetraBDE	243982-82-3	C ₁₂ H ₆ OBr ₄	481.9669
2,3',4,4'-四溴二苯醚	2,3',4,4'-TetraBDE	189084-61-5	C ₁₂ H ₆ OBr ₄	481.9669
2,3',4',6-四溴二苯醚	2,3',4',6-TetraBDE	189084-62-6	C ₁₂ H ₆ OBr ₄	481.9669
3,3',4,4'-四溴二苯醚	3,3',4,4'-TetraBDE	93703-48-1	C ₁₂ H ₆ OBr ₄	481.9669
2,2',3,4,4'-五溴二苯醚	2,2',3,4,4'-PentaBDE	182346-21-0	C ₁₂ H ₅ OBr ₅	559.9404
2,2',4,4',5-五溴二苯醚	2,2',4,4',5-PentaBDE	60348-60-9	C ₁₂ H ₅ OBr ₅	559.9404
2,2',4,4',6-五溴二苯醚	2,2',4,4',6-PentaBDE	189084-64-8	C ₁₂ H ₅ OBr ₅	559.9404
2,3',4,4',6-五溴二苯醚	2,3',4,4',6-PentaBDE	189084-66-0	C ₁₂ H ₅ OBr ₅	559.9404
3,3',4,4',5-五溴二苯醚	3,3',4,4',5-PentaBDE	366791-32-4	C ₁₂ H ₅ OBr ₅	559.9404
2,2',3,4,4',5'-六溴二苯醚	2,2',3,4,4',5'-HexaBDE	182677-30-1	C ₁₂ H ₄ OBr ₆	637.9139
2,2',4,4',5,5'-六溴二苯醚	2,2',4,4',5,5'-HexaBDE	68631-49-2	C ₁₂ H ₄ OBr ₆	637.9139
2,2',4,4',5,6'-六溴二苯醚	2,2',4,4',5,6'-HexaBDE	207122-15-4	C ₁₂ H ₄ OBr ₆	637.9139
2,3,3',4,4',5-六溴二苯醚	2,3,3',4,4',5-HexaBDE	405237-85-6	C ₁₂ H ₄ OBr ₆	637.9139
2,2',3,4,4',5',6-七溴二苯醚	2,2',3,4,4',5',6-HeptaBDE	207122-16-5	C ₁₂ H ₃ OBr ₇	715.8874
2,2',3,4,4',6,6'-七溴二苯醚	2,2',3,4,4',6,6'-HeptaBDE	117948-63-7	C ₁₂ H ₃ OBr ₇	715.8874
2,3,3',4,4',5',6-七溴二苯醚	2,3,3',4,4',5',6-HeptaBDE	446255-30-7	C ₁₂ H ₃ OBr ₇	715.8874
2,2',3,3',4,4',5,6'-八溴二苯醚	2,2',3,3',4,4',5,6'-OctaBDE	446255-39-6	C ₁₂ H ₂ OBr ₈	793.8609
2,2',3,3',4,4',6,6'-八溴二苯醚	2,2',3,3',4,4',6,6'-OctaBDE	117964-21-3	C ₁₂ H ₂ OBr ₈	793.8609
2,2',3,3',4,4',5,5,6'-九溴二苯醚	2,2',3,3',4,4',5,5,6'-NonaBDE	63387-28-0	C ₁₂ HOBr ₉	871.8344
2,2',3,3',4,4',5,6,6'-九溴二苯醚	2,2',3,3',4,4',5,6,6'-NonaBDE	437701-79-6	C ₁₂ HOBr ₉	871.8344
十溴二苯醚	DecaBDE	1163-19-5	C ₁₂ OBr ₁₀	949.8079

附录 C

(资料性附录)

多溴二苯醚溶液使用举例

附录 C.1 内标物质使用举例

IUPAC 编号	化合物名称	质量浓度/(ng/ml)	例 1	例 2
提取内标				
15L	¹³ C-4,4'-二溴二苯醚	100	√	√
28L	¹³ C-2,4,4'-三溴二苯醚	100	√	√
47L	¹³ C-2,2',4,4'-四溴二苯醚	100	√	√
99L	¹³ C-2,2',4,4',5-五溴二苯醚	100	√	√
100L	¹³ C-2,2',4,4',6-五溴二苯醚	100	-	√
126L	¹³ C-3,3',4,4',5-五溴二苯醚	100	-	√
153L	¹³ C-2,2',4,4',5,5'-六溴二苯醚	200	√	√
154L	¹³ C-2,2',4,4',5,6'-六溴二苯醚	200	√	√
183L	2,2',3,4,4',5',6-七溴二苯醚	200	√	√
197L	¹³ C-2,2',3,3',4,4',6,6'-八溴二苯醚	200	√	√
207L	¹³ C-2,2',3,3',4,4',5,6,6'-九溴二苯醚	500	√	√
209L	¹³ C-十溴二苯醚	500	√	√
进样内标				
79L	¹³ C-3,3',4,5'-四溴二苯醚	100	-	√
138L	¹³ C-2,2',3,4,4',5'-六溴二苯醚	200	√	√
206L	¹³ C-2,2',3,3',4,4',5,5,6'-九溴二苯醚	500	-	√

表 C.2 标准溶液质量浓度序列举例

IUPAC 编号	化合物名称	质量浓度/ (ng/ml)				
		CS1	CS2	CS3	CS4	CS5
目标物						
7	2,4-二溴二苯醚	1.0	5.0	20	100	400
15	4,4'-二溴二苯醚	1.0	5.0	20	100	400
17	2,2',4-三溴二苯醚	0.96	4.8	19.2	96	384
28	2,4,4'-三溴二苯醚	1.0	5.0	20	100	400
47	2,2',4,4'-四溴二苯醚	1.0	5.0	20	100	400
49	2,2',4,5'-四溴二苯醚	1.0	5.0	20	100	400
66	2,3',4,4'-四溴二苯醚	1.0	5.0	20	100	400
71	2,3',4',6-四溴二苯醚	1.0	5.0	20	100	400
77	3,3',4,4'-四溴二苯醚	1.0	5.0	20	100	400
85	2,2',3,4,4'-五溴二苯醚	1.0	5.0	20	100	400
99	2,2',4,4',5-五溴二苯醚	1.0	5.0	20	100	400
100	2,2',4,4',6-五溴二苯醚	1.0	5.0	20	100	400
119	2,3',4,4',6-五溴二苯醚	1.0	5.0	20	100	400
126	3,3',4,4',5-五溴二苯醚	1.0	5.0	20	100	400
138	2,2',3,4,4',5'-六溴二苯醚	2.0	10	40	200	800
153	2,2',4,4',5,5'-六溴二苯醚	2.0	10	40	200	800
154	2,2',4,4',5,6'-六溴二苯醚	2.0	10	40	200	800
156	2,3,3',4,4',5-六溴二苯醚	2.0	10	40	200	800
183	2,2',3,4,4',5',6-七溴二苯醚	2.0	10	40	200	800
184	2,2',3,4,4',6,6'-七溴二苯醚	2.0	10	40	200	800
191	2,3,3',4,4',5',6-七溴二苯醚	2.0	10	40	200	800
196	2,2',3,3',4,4',5,6'-八溴二苯醚	2.0	10	40	200	800
197	2,2',3,3',4,4',6,6'-八溴二苯醚	2.0	10	40	200	800
206	2,2',3,3',4,4',5,5,6'-九溴二苯醚	5.0	25	100	500	2000
207	2,2',3,3',4,4',5,6,6'-九溴二苯醚	5.0	25	100	500	2000
209	十溴二苯醚	5.0	25	100	500	2000
提取内标						
15L	¹³ C-4,4'-二溴二苯醚	100	100	100	100	100
28L	¹³ C-2,4,4'-三溴二苯醚	100	100	100	100	100
47L	¹³ C-2,2',4,4'-四溴二苯醚	100	100	100	100	100
99L	¹³ C-2,2',4,4',5-五溴二苯醚	100	100	100	100	100
100L	¹³ C-2,2',4,4',6-五溴二苯醚	100	100	100	100	100
126L	¹³ C-3,3',4,4',5-五溴二苯醚	100	100	100	100	100
153L	¹³ C-2,2',4,4',5,5'-六溴二苯醚	200	200	200	200	200
154L	¹³ C-2,2',4,4',5,6'-六溴二苯醚	200	200	200	200	200
183L	2,2',3,4,4',5',6-七溴二苯醚	200	200	200	200	200

续表

IUPAC 编号	化合物名称	质量浓度/ng/ml				
		CS1	CS2	CS3	CS4	CS5
197L	¹³ C-2,2',3,3',4,4',6,6'-八溴二苯醚	200	200	200	200	200
207L	¹³ C-2,2',3,3',4,4',5,6,6'-九溴二苯醚	500	500	500	500	500
209L	¹³ C-十溴二苯醚	500	500	500	500	500
进样内标						
79L	¹³ C-3,3'4,5'-四溴二苯醚	100	100	100	100	100
138L	¹³ C-2,2',3,4,4',5'-六溴二苯醚	200	200	200	200	200
206L	¹³ C-2,2',3,3',4,4',5,5,6'-九溴二苯醚	500	500	500	500	500
注：CS，校准标准溶液，calibration standard。						

附录 D

(资料性附录)

高分辨气相色谱-高分辨质谱方法举例

26 种多溴二苯醚对应的时间窗口划分、溴代水平、监测离子质荷比 (m/z) 及其类型和元素组成信息举例见表 D.1 和表 D.2; 多溴二苯醚的保留时间参考物及定量参考物举例见表 D.3; 二至十溴二苯醚各溴代水平监测离子理论丰度比及质量控制限见表 D.4; 二至七溴二苯醚 SIM 扫描总离子流图见图 D.1; 八至十溴二苯醚 SIM 扫描总离子流图见图 D.1。

表 D.1 二至七溴二苯醚和六溴联苯在高分辨气相色谱-高分辨质谱时间窗口划分、溴代水平、m/z 及其类型和元素组成信息举例

窗口	溴代水平	化合物名称	m/z 类型	元素组成	m/z
1	Br-2	PFK	锁定离子	$^{12}\text{C}_6\text{F}_{11}$	280.9824
		二溴二苯醚	M	$^{12}\text{C}_{12}\text{H}_8^{16}\text{O}^{79}\text{Br}_2$	325.8939
		二溴二苯醚	M+2	$^{12}\text{C}_{12}\text{H}_8^{16}\text{O}^{79}\text{Br}^{81}\text{Br}$	327.8919
		$^{13}\text{C}_{12}$ -二溴二苯醚	M	$^{13}\text{C}_{12}\text{H}_8^{16}\text{O}^{79}\text{Br}_2$	337.9347
		$^{13}\text{C}_{12}$ -二溴二苯醚	M+2	$^{13}\text{C}_{12}\text{H}_8^{16}\text{O}^{79}\text{Br}^{81}\text{Br}$	339.9327
2	Br-3,4	三溴二苯醚	M+2	$^{12}\text{C}_{12}\text{H}_7^{16}\text{O}^{79}\text{Br}_2^{81}\text{Br}$	405.8024
		三溴二苯醚	M+4	$^{12}\text{C}_{12}\text{H}_7^{16}\text{O}^{79}\text{Br}^{81}\text{Br}_2$	407.8004
		$^{13}\text{C}_{12}$ -三溴二苯醚	M+2	$^{13}\text{C}_{12}\text{H}_7^{16}\text{O}^{79}\text{Br}_2^{81}\text{Br}$	417.8432
		$^{13}\text{C}_{12}$ -三溴二苯醚	M+4	$^{13}\text{C}_{12}\text{H}_7^{16}\text{O}^{79}\text{Br}^{81}\text{Br}_2$	419.8412
		PFK	锁定离子	$^{12}\text{C}_{10}\text{F}_{17}$	442.9728
		四溴二苯醚	M+2	$^{12}\text{C}_{12}\text{H}_6^{16}\text{O}^{79}\text{Br}_3^{81}\text{Br}$	483.7129
		四溴二苯醚	M+4	$^{12}\text{C}_{12}\text{H}_6^{16}\text{O}^{79}\text{Br}_2^{81}\text{Br}_2$	485.7109
		$^{13}\text{C}_{12}$ -四溴二苯醚	M+2	$^{13}\text{C}_{12}\text{H}_6^{16}\text{O}^{79}\text{Br}_3^{81}\text{Br}$	495.7537
		$^{13}\text{C}_{12}$ -四溴二苯醚	M+4	$^{13}\text{C}_{12}\text{H}_6^{16}\text{O}^{79}\text{Br}_2^{81}\text{Br}_2$	497.7517
3	Br-5,6	五溴二苯醚	M-2Br+2	$^{12}\text{C}_{12}\text{H}_5^{16}\text{O}^{79}\text{Br}_2^{81}\text{Br}$	403.7868
		五溴二苯醚	M-2Br+4	$^{12}\text{C}_{12}\text{H}_5^{16}\text{O}^{79}\text{Br}^{81}\text{Br}_2$	405.7848
		$^{13}\text{C}_{12}$ -五溴二苯醚	M-2Br+2	$^{13}\text{C}_{12}\text{H}_5^{16}\text{O}^{79}\text{Br}_2^{81}\text{Br}$	415.8276
		$^{13}\text{C}_{12}$ -五溴二苯醚	M-2Br+4	$^{13}\text{C}_{12}\text{H}_5^{16}\text{O}^{79}\text{Br}^{81}\text{Br}_2$	417.8256
		PFK	锁定离子	$^{12}\text{C}_9\text{F}_{17}$	430.9728
		六溴二苯醚	M-2Br+2	$^{12}\text{C}_{12}\text{H}_4^{16}\text{O}^{79}\text{Br}_3^{81}\text{Br}$	481.6973
		六溴二苯醚	M-2Br+4	$^{12}\text{C}_{12}\text{H}_4^{16}\text{O}^{79}\text{Br}_2^{81}\text{Br}_2$	483.6953
		$^{13}\text{C}_{12}$ -六溴二苯醚	M-2Br+2	$^{13}\text{C}_{12}\text{H}_4^{16}\text{O}^{79}\text{Br}_3^{81}\text{Br}$	493.7381
		$^{13}\text{C}_{12}$ -六溴二苯醚	M-2Br+4	$^{13}\text{C}_{12}\text{H}_4^{16}\text{O}^{79}\text{Br}_2^{81}\text{Br}_2$	495.7361
4	Br-7	PFK	锁定离子	$^{12}\text{C}_{13}\text{F}_{21}$	554.9664
		七溴二苯醚	M-2Br+4	$^{12}\text{C}_{12}\text{H}_3^{16}\text{O}^{79}\text{Br}_3^{81}\text{Br}_2$	561.6058

续表

窗口	溴代水平	化合物名称	碎片类型	元素组成	m/z
4	Br-7	七溴二苯醚	M-2Br+6	$^{12}\text{C}_{12}\text{H}_3^{16}\text{O}^{79}\text{Br}_2^{81}\text{Br}_3$	563.6038
		$^{13}\text{C}_{12}$ -七溴二苯醚	M-2Br+4	$^{13}\text{C}_{12}\text{H}_3^{16}\text{O}^{79}\text{Br}_3^{81}\text{Br}_2$	573.6466
		$^{13}\text{C}_{12}$ -七溴二苯醚	M-2Br+6	$^{13}\text{C}_{12}\text{H}_3^{16}\text{O}^{79}\text{Br}_2^{81}\text{Br}_3$	575.6446
注: 用于计算的同位素质量, ^1H 1.0078, ^{12}C 12.0000, ^{13}C 13.0034, ^{16}O 15.9949, ^{79}Br 78.9183, ^{81}Br 80.9163, ^{19}F 18.9984。					

表 D.2 高溴二苯醚在高分辨气相色谱-高分辨质谱时间窗口划分、溴代水平、m/z 及其类型和元素组成信息举例

窗口	溴代水平	碎片名	碎片类型	元素组成	m/z
1	Br-6	PFK	锁定离子	$^{12}\text{C}_{10}\text{F}_{19}$	480.9696
		$^{13}\text{C}_{12}$ -六溴二苯醚	M-2Br+2	$^{13}\text{C}_{12}\text{H}_4^{16}\text{O}^{79}\text{Br}_3^{81}\text{Br}$	493.7381
		$^{13}\text{C}_{12}$ -六溴二苯醚	M-2Br+4	$^{13}\text{C}_{12}\text{H}_4^{16}\text{O}^{79}\text{Br}_2^{81}\text{Br}_2$	495.7361
2	Br-8	PFK	锁定离子	$^{12}\text{C}_{14}\text{F}_{23}$	604.9632
		八溴二苯醚	M-2Br+4	$^{12}\text{C}_{12}\text{H}_2^{16}\text{O}^{79}\text{Br}_4^{81}\text{Br}_2$	639.5163
		八溴二苯醚	M-2Br+6	$^{12}\text{C}_{12}\text{H}_2^{16}\text{O}^{79}\text{Br}_3^{81}\text{Br}_3$	641.5143
		$^{13}\text{C}_{12}$ -八溴二苯醚	M-2Br+4	$^{13}\text{C}_{12}\text{H}_2^{16}\text{O}^{79}\text{Br}_4^{81}\text{Br}_2$	651.5571
		$^{13}\text{C}_{12}$ -八溴二苯醚	M-2Br+6	$^{13}\text{C}_{12}\text{H}_2^{16}\text{O}^{79}\text{Br}_3^{81}\text{Br}_3$	653.5551
3	Br-9,10	PFK	锁定离子	$^{12}\text{C}_{17}\text{F}_{27}$	716.9568
		九溴二苯醚	M-2Br+6	$^{12}\text{C}_{12}\text{H}^{16}\text{O}^{79}\text{Br}_4^{81}\text{Br}_3$	719.4248
		九溴二苯醚	M-2Br+8	$^{12}\text{C}_{12}\text{H}^{16}\text{O}^{79}\text{Br}_3^{81}\text{Br}_4$	721.4228
		$^{13}\text{C}_{12}$ -九溴二苯醚	M-2Br+6	$^{13}\text{C}_{12}\text{H}^{16}\text{O}^{79}\text{Br}_4^{81}\text{Br}_3$	731.4656
		$^{13}\text{C}_{12}$ -九溴二苯醚	M-2Br+8	$^{13}\text{C}_{12}\text{H}^{16}\text{O}^{79}\text{Br}_3^{81}\text{Br}_4$	733.4636
		十溴二苯醚	M-2Br+6	$^{12}\text{C}_{12}^{16}\text{O}^{79}\text{Br}_5^{81}\text{Br}_3$	797.3353
		十溴二苯醚	M-2Br+8	$^{12}\text{C}_{12}^{16}\text{O}^{79}\text{Br}_4^{81}\text{Br}_4$	799.3333
		$^{13}\text{C}_{12}$ -十溴二苯醚	M-2Br+6	$^{13}\text{C}_{12}^{16}\text{O}^{79}\text{Br}_5^{81}\text{Br}_3$	809.3761
		$^{13}\text{C}_{12}$ -十溴二苯醚	M-2Br+8	$^{13}\text{C}_{12}^{16}\text{O}^{79}\text{Br}_4^{81}\text{Br}_4$	811.3741

注: 用于计算的同位素质量, ^1H 1.0078, ^{12}C 12.0000, ^{13}C 13.0034, ^{16}O 15.9949, ^{79}Br 78.9183, ^{81}Br 80.9163, ^{19}F 18.9984。

表 D.3 多溴二苯醚的保留时间参考物及定量参考物举例

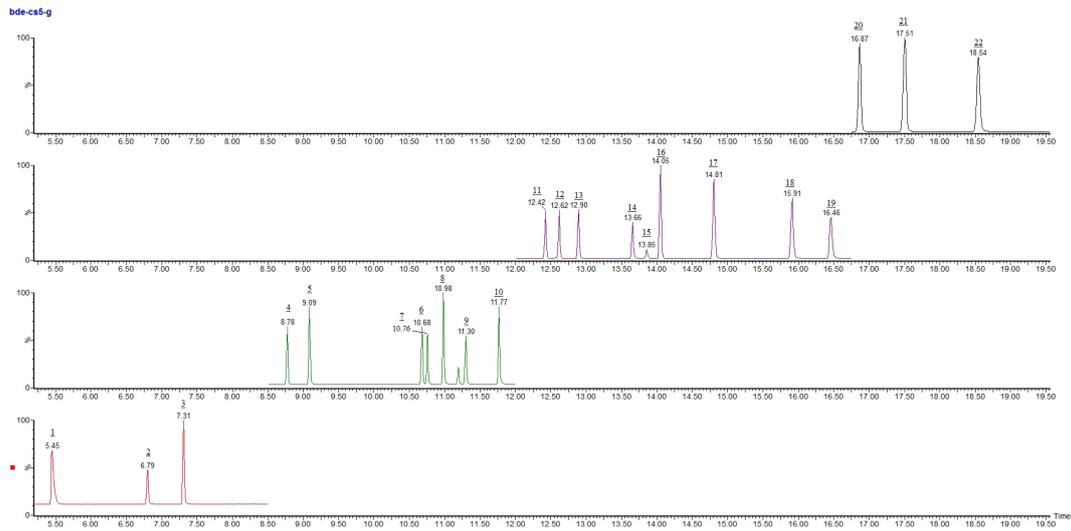
IUPAC 编号	化合物名称	保留时间及定量参考物
目标物		
7	2,4-二溴二苯醚	$^{13}\text{C}_{12}$ -BDE15
15	4,4'-二溴二苯醚	$^{13}\text{C}_{12}$ -BDE15
17	2,2',4-三溴二苯醚	$^{13}\text{C}_{12}$ -BDE28
28	2,4,4'-三溴二苯醚	$^{13}\text{C}_{12}$ -BDE28
47	2,2',4,4'-四溴二苯醚	$^{13}\text{C}_{12}$ -BDE47
49	2,2',4,5'-四溴二苯醚	$^{13}\text{C}_{12}$ -BDE47
66	2,3',4,4'-四溴二苯醚	$^{13}\text{C}_{12}$ -BDE47
71	2,3',4',6-四溴二苯醚	$^{13}\text{C}_{12}$ -BDE47
77	3,3',4,4'-四溴二苯醚	$^{13}\text{C}_{12}$ -BDE47
85	2,2',3,4,4'-五溴二苯醚	$^{13}\text{C}_{12}$ -BDE99
99	2,2',4,4',5-五溴二苯醚	$^{13}\text{C}_{12}$ -BDE99
100	2,2',4,4',6-五溴二苯醚	$^{13}\text{C}_{12}$ -BDE100
119	2,3',4,4',6-五溴二苯醚	$^{13}\text{C}_{12}$ -BDE99
126	3,3',4,4',5-五溴二苯醚	$^{13}\text{C}_{12}$ -BDE126
138	2,2',3,4,4',5'-六溴二苯醚	$^{13}\text{C}_{12}$ -BDE138/ $^{13}\text{C}_{12}$ -BDE153
153	2,2',4,4',5,5'-六溴二苯醚	$^{13}\text{C}_{12}$ -BDE153
154	2,2',4,4',5,6'-六溴二苯醚	$^{13}\text{C}_{12}$ -BDE153
156	2,3,3',4,4',5-六溴二苯醚	$^{13}\text{C}_{12}$ -BDE153
183	2,2',3,4,4',5',6-七溴二苯醚	$^{13}\text{C}_{12}$ -BDE183
184	2,2',3,4,4',6,6'-七溴二苯醚	$^{13}\text{C}_{12}$ -BDE183
191	2,3,3',4,4',5',6-七溴二苯醚	$^{13}\text{C}_{12}$ -BDE183
196	2,2',3,3',4,4',5,6'-八溴二苯醚	$^{13}\text{C}_{12}$ -BDE197
197	2,2',3,3',4,4',6,6'-八溴二苯醚	$^{13}\text{C}_{12}$ -BDE197
206	2,2',3,3',4,4',5,5,6'-九溴二苯醚	$^{13}\text{C}_{12}$ -BDE206/ $^{13}\text{C}_{12}$ -BDE207
207	2,2',3,3',4,4',5,6,6'-九溴二苯醚	$^{13}\text{C}_{12}$ -BDE207
209	十溴二苯醚	$^{13}\text{C}_{12}$ -BDE209
提取内标		
15L	^{13}C -4,4'-二溴二苯醚	$^{13}\text{C}_{12}$ -BDE79
28L	^{13}C -2,4,4'-三溴二苯醚	$^{13}\text{C}_{12}$ -BDE79
47L	^{13}C -2,2',4,4'-四溴二苯醚	$^{13}\text{C}_{12}$ -BDE79
99L	^{13}C -2,2',4,4',5-五溴二苯醚	$^{13}\text{C}_{12}$ -BDE138
100L	^{13}C -2,2',4,4',6-五溴二苯醚	$^{13}\text{C}_{12}$ -BDE138
126L	^{13}C -3,3',4,4',5-五溴二苯醚	$^{13}\text{C}_{12}$ -BDE138

续表

IUPAC 编号	化合物名称	保留时间及定量参考物
153L	¹³ C-2,2',4,4',5,5'-六溴二苯醚	¹³ C ₁₂ -BDE138
154L	¹³ C-2,2',4,4',5,6'-六溴二苯醚	¹³ C ₁₂ -BDE138
183L	2,2',3,4,4',5',6-七溴二苯醚	¹³ C ₁₂ -BDE138
197L	¹³ C-2,2',3,3',4,4',6,6'-八溴二苯醚	¹³ C ₁₂ -BDE138
207L	¹³ C-2,2',3,3',4,4',5,6,6'-九溴二苯醚	¹³ C ₁₂ -BDE206
209L	¹³ C-十溴二苯醚	¹³ C ₁₂ -BDE206
进样内标		
79L	¹³ C-3,3',4,5'-四溴二苯醚	——
138L	¹³ C-2,2',3,4,4',5'-六溴二苯醚	——
206L	¹³ C-2,2',3,3',4,4',5,5,6'-九溴二苯醚	——
注：——表示无此项内容。		

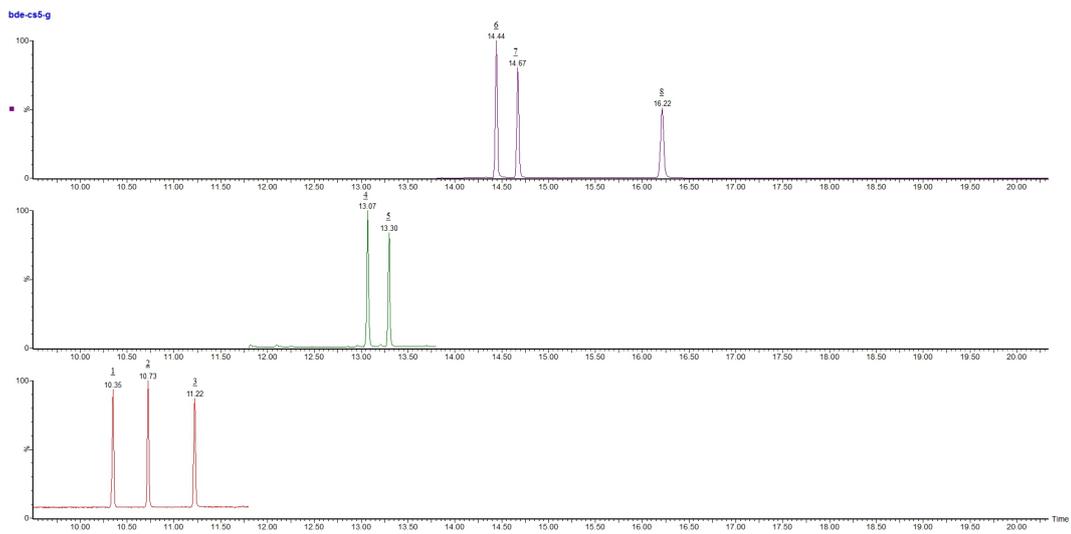
表 D.4 二至十溴二苯醚各溴代水平监测离子理论丰度比及质量控制限举例

溴代水平	碎片类型比	理论比	质量控制下限	质量控制上限
Br-2	M/(M+2)	0.52	0.44	0.60
Br-3	(M+2)/(M+4)	1.03	0.88	1.18
Br-4	(M+2)/(M+4)	0.70	0.60	0.81
Br-5	(M-2Br+2)/(M-2Br+4)	1.03	0.88	1.18
Br-6	(M-2Br+2)/(M-2Br+4)	0.70	0.60	0.81
Br-7	(M-2Br+4)/(M-2Br+6)	1.03	0.88	1.18
Br-8	(M-2Br+4)/(M-2Br+6)	0.77	0.65	0.89
Br-9	(M-2Br+6)/(M-2Br+8)	1.03	0.88	1.18
Br-10	(M-2Br+6)/(M-2Br+8)	0.82	0.70	0.94



1—BDE3 (非目标物); 2—BDE7; 3—BDE15; 4—BDE17; 5—BDE28; 6—BDE49; 7—BDE71; 8—BDE47; 9—BDE66; 10—BDE77; 11—BDE100; 12—BDE119; 13—BDE99; 14—BDE85; 15—BDE126; 16—BDE154; 17—BDE153; 18—BDE138; 19—BDE156; 20—BDE184; 21—BDE183; 22—BDE191

图 D.1 二至七溴二苯醚 SIM 扫描总离子流图



1—¹³C-BDE154; 2—¹³C-BDE153; 3—¹³C-BDE138; 4—BDE197; 5—BDE196; 6—BDE207; 7—BDE206; 8—BDE209

图 D.2 八至十溴二苯醚 SIM 扫描总离子流图

附录 E
(资料性附录)
方法的精密度和准确度

表 E.1 空白样品加标分析物加入量

化合物名称 (IUPAC 编号)	低浓度 (0.09C)			中浓度 (0.5C)			高浓度 (0.9C)		
	1	2	3	1	2	3	1	2	3
	ng	ng/ml	pg/m ³	ng	ng/ml	pg/m ³	ng	ng/ml	pg/m ³
7	0.72	36	0.72	4	200	4	7.2	360	7.2
15	0.72	36	0.72	4	200	4	7.2	360	7.2
17	0.72	36	0.72	4	200	4	7.2	360	7.2
28	0.72	36	0.72	4	200	4	7.2	360	7.2
47	0.72	36	0.72	4	200	4	7.2	360	7.2
49	0.72	36	0.72	4	200	4	7.2	360	7.2
66	0.72	36	0.72	4	200	4	7.2	360	7.2
71	0.72	36	0.72	4	200	4	7.2	360	7.2
77	0.72	36	0.72	4	200	4	7.2	360	7.2
85	0.72	36	0.72	4	200	4	7.2	360	7.2
99	0.72	36	0.72	4	200	4	7.2	360	7.2
100	0.72	36	0.72	4	200	4	7.2	360	7.2
119	0.72	36	0.72	4	200	4	7.2	360	7.2
126	0.72	36	0.72	4	200	4	7.2	360	7.2
138	1.44	72	1.44	8	400	8	14.4	720	14.4
153	1.44	72	1.44	8	400	8	14.4	720	14.4
154	1.44	72	1.44	8	400	8	14.4	720	14.4
156	1.44	72	1.44	8	400	8	14.4	720	14.4
183	1.44	72	1.44	8	400	8	14.4	720	14.4
184	1.44	72	1.44	8	400	8	14.4	720	14.4
191	1.44	72	1.44	8	400	8	14.4	720	14.4
196	1.44	72	1.44	8	400	8	14.4	720	14.4
197	1.44	72	1.44	8	400	8	14.4	720	14.4
206	3.60	180	3.60	20	1000	20	36	1800	36
207	3.60	180	3.60	20	1000	20	36	1800	36
209	3.60	180	3.60	20	1000	20	36	1800	36

注：0.09C、0.5C 和 0.9C 分别代表标准溶液最高浓度的 0.09 倍、0.5 倍和 0.9 倍，溶液浓度以样品最终定容至 20 μl 计算。1 代表往空白 PUF 中实际加入的量，2 代表分析物折算成在最终 20 μl 溶液中的浓度，3 是折算成假设在采集 1000 m³ 情况下分析物的浓度。

表 E. 2 空白样品加标方法精密度

化合物名称 (IUPAC 编号)	加标量 (pg/m ³)	实验室内相对标 准偏差 (%)	实验室间相对标 准偏差 (%)	重复性限 <i>r</i> (pg/m ³)	再现性限 <i>R</i> (pg/m ³)
7	0.72	7.0~15	23	0.16	0.35
	4	10~19	24	0.95	2.0
	7.2	4.7~13	34	1.4	5.4
15	0.72	2.1~17	8.7	0.2	0.3
	4	1.1~10	11	0.8	1.5
	7.2	1.5~9.1	13	1.2	3.0
17	0.72	1.1~16	16	0.14	0.31
	4	2.1~20	6.5	1.1	1.2
	7.2	1.6~9.3	5.9	1.3	1.6
28	0.72	0.91~8.0	3.4	0.10	0.12
	4	1.4~17	6.4	1.0	1.2
	7.2	1.1~14	2.0	1.6	1.5
47	0.72	0.93~16	7.9	0.16	0.22
	4	2.3~11	7.3	0.61	0.99
	7.2	1.9~12	3.5	1.3	1.4
49	0.72	1.0~11	6.4	0.14	0.18
	4	1.7~14	5.5	1.1	1.2
	7.2	2.0~11	5.1	1.5	1.7
66	0.72	1.7~13	11	0.15	0.27
	4	3.3~14	11	1.0	1.7
	7.2	1.8~10	10	1.2	2.6
71	0.72	1.9~13	4.4	0.12	0.14
	4	1.7~21	3.6	1.2	1.1
	7.2	1.9~13	4.4	1.7	1.8
77	0.72	2.3~16	14	0.20	0.38
	4	1.1~17	14	1.3	2.2
	7.2	2.1~8.7	16	1.4	4.1
85	0.72	3.2~22	5.6	0.20	0.22
	4	2.4~20	4.3	1.3	1.3
	7.2	2.5~12	3.9	1.8	1.8
99	0.72	2.1~12	4.5	0.2	0.2
	4	2.1~10	3.7	0.7	0.8
	7.2	0.54~11	5.1	1.4	1.6

续表

化合物名称 (IUPAC 编号)	加标量 (pg/m ³)	实验室内相对标 准偏差 (%)	实验室间相对标 准偏差 (%)	重复性限 <i>r</i> (pg/m ³)	再现性限 <i>R</i> (pg/m ³)
100	0.72	1.6~13	2.8	0.15	0.15
	4	1.5~14	4.6	0.81	0.91
	7.2	0.84~10	3.6	1.2	1.3
119	0.72	1.8~16	15	0.22	0.39
	4	2.0~18	15	1.4	2.4
	7.2	3.0~18	18	2.7	4.9
126	0.72	2.6~14	5.4	0.15	0.17
	4	1.8~17	9.2	0.92	1.3
	7.2	1.3~12	5.9	1.7	2.0
138	1.44	2.9~9.3	8.5	0.26	0.44
	8	2.4~12	11.5	1.9	3.4
	14.4	2.2~11	13	3.5	6.7
153	1.44	1.6~12	4.1	0.22	0.26
	8	1.7~14	9.9	1.7	2.8
	14.4	2.2~8.0	13	2.6	6.4
154	1.44	1.3~17	4.8	0.33	0.36
	8	1.0~11	7.7	1.4	2.1
	14.4	1.1~11	7.9	2.2	3.9
156	1.44	3.9~20	11	0.48	0.65
	8	4.0~11	17	2.2	4.8
	14.4	3.4~12	13	3.7	7.3
183	1.44	3.7~13	6.2	0.29	0.36
	8	1.3~9.3	8.1	1.3	2.3
	14.4	2.3~8.4	4.1	2.7	3.1
184	1.44	1.8~7.6	3.8	0.19	0.23
	8	3.3~8.7	6.7	1.4	2.1
	14.4	3.2~11	2.2	3.0	2.9
191	1.44	3.1~8.6	9.2	0.25	0.46
	8	1.8~15	10.9	2.2	3.5
	14.4	0.70~14	5.5	3.5	4.1
196	1.44	5.3~10	11	0.38	0.63
	8	2.4~10	12	1.6	3.4
	14.4	2.0~18	13	5.1	7.9

续表

IUPAC	加标量 (pg/m ³)	实验室内相对标 准偏差 (%)	实验室间相对标 准偏差 (%)	重复性限 <i>r</i> (pg/m ³)	再现性限 <i>R</i> (pg/m ³)
197	1.44	3.0~15	5.0	0.31	0.35
	8	2.9~16	13.5	1.7	3.6
	14.4	2.5~13	6.3	2.9	3.7
206	3.6	4.0~15	8.5	0.9	1.1
	20	6.8~13	14.2	4.9	8.6
	36	4.5~14	11	7.7	13
207	3.6	3.0~17	12	0.7	1.3
	20	2.8~13	18	3.4	10
	36	1.9~11	19	6.8	19
209	3.6	4.5~14	13	1	2
	20	2.4~14	18	5	13
	36	3.0~13	11	9	15

表 E.3 实际样品加标方法精密度

IUPAC 编号	加标量 (pg/m ³)	实验室内相对标准 偏差 (%)	实验室间相对标 准偏差 (%)	重复性限 <i>r</i> (pg/m ³)	再现性限 <i>R</i> (pg/m ³)
7	2	34~54	11	0.47	0.44
15	2	4.9~13	4.3	0.5	0.5
17	2	2.7~19	4.9	0.62	0.63
28	2	4.0~11	3.8	0.44	0.46
47	2	3.2~35	7.7	1.0	1.0
49	2	4.9~37	11	1.5	1.6
66	2	3.0~30	7.3	1.0	1.1
71	2	4.9~23	27	0.89	1.6
77	2	13~31	14	1.5	1.7
85	2	12~20	19	0.82	1.2
99	2	4.2~15	6.2	0.5	0.5
100	2	4.1~16	2.8	0.58	0.55
119	2	4.2~18	16	1.1	1.5
126	2	6.7~16	16	0.68	1.1
138	4	5.1~19	10	1.7	2.0
153	4	3.8~6.4	3.8	0.63	0.74
156	4	3.3~21	17	1.6	2.5
154	4	2.3~19	14	1.5	2.2
183	4	3.8~11	3.9	0.79	0.84
184	4	7.9~14	3.9	1.2	1.2
191	4	1.9~15	7.7	1.3	1.5
196	4	5.9~15	11	1.3	1.7
197	4	3.7~16	6.5	1.0	1.2
206	10	6.4~24	16	4.2	6.0
207	10	5.9~24	7.4	3.8	4.1
209	10	8.0~22	6.8	5	5

表 E. 4 空白样品加标方法准确度

化合物名称 (IUPAC 编号)	加标量 (pg/m ³)	加标测定平均 值(pg/m ³)	加标回收率 \bar{P} (%)	加标回收率最终值 $\bar{P} \pm 2S_P$ (%)
7	0.72	0.50	43.2~93.1	69.7±31.9
	4	2.72	47.0~88.6	68±32.4
	7.2	5.56	33.2~101	77.1±52.1
15	0.72	0.8	100~125	110±19.3
	4	4.4	98.8~127	110±24.2
	7.2	7.9	97.2~132	110±28.4
17	0.72	0.64	69.5~108	88.9±28.5
	4	3.64	84.0~99.1	91.0±11.8
	7.2	6.92	86.1~102	96.1±11.3
28	0.72	0.74	96.0~106	103±6.98
	4	4.16	92.7~113	104±13.3
	7.2	7.54	101~107	105±4.03
47	0.72	0.72	88.7~110	100±16.0
	4	3.96	88.6~106	99.2±14.0
	7.2	7.27	94.0~104	101±7.49
49	0.72	0.75	98.2~115	104±13.2
	4	4.15	96.0~111	104±11.4
	7.2	7.55	98.4~111	105±10.7
66	0.72	0.80	98.3~127	111±23.0
	4	4.63	104~133	116±25.1
	7.2	8.39	106~130	116±23.3
71	0.72	0.71	93.3~103	98.1±8.64
	4	3.97	95.9~105	99.1±7.09
	7.2	7.36	96.1~109	102±9.05
77	0.72	0.85	97.2~139	119±32.8
	4	4.66	98.9~147	116±32.3
	7.2	8.73	94.9~148	121±38.0
85	0.72	0.74	94.7~109	102±11.4
	4	4.32	104~117	108±9.36
	7.2	7.62	101~112	106±8.16
99	0.72	0.7	92.1~104	101±9.05
	4	4.1	98.4~107	102±7.15
	7.2	7.2	90.7~104	100±9.72

续表

化合物名称 (IUPAC 编号)	加标量 (pg/m ³)	加标测定平均 值(pg/m ³)	加标回收率 \bar{P} (%)	加标回收率最终值 $\bar{P} \pm 2S_p$ (%)
100	0.72	0.73	97.4~106	102±6.00
	4	4.08	96.9~110	102±9.51
	7.2	7.46	99.2~110	103±7.51
119	0.72	0.82	101~141	113±34.0
	4	4.68	104~148	117±35.5
	7.2	8.56	103~160	119±42.2
126	0.72	0.71	90.4~103	98.1±10.4
	4	4.01	87.4~110	100±18.9
	7.2	7.34	94.0~110	102±11.7
138	1.44	1.57	96.1~121	109±18.1
	8	9.29	98.8~132	116±26.9
	14.4	16.6	101~133	115±29.1
153	1.44	1.43	94.0~106	99.8±9.00
	8	8.50	93.5~121	106±21.4
	14.4	15.8	96.3~135	110±29.9
156	1.44	1.63	96.0~125	114±24.6
	8	9.40	96.0~143	118±39.5
	14.4	17.1	102~134	119±31.7
154	1.44	1.42	92.4~105	98.9±9.94
	8	7.95	89.8~108	102±13.2
	14.4	15.2	93.8~119	105±16.7
183	1.44	1.45	93.2~112	101±12.5
	8	8.50	99.2~113	104±11.1
	14.4	15.3	102~113	106±8.54
184	1.44	1.43	94.8~104	99.7±7.61
	8	8.62	101~113	106±9.71
	14.4	15.5	105~112	108±4.86
191	1.44	1.54	98.4~125	107±19.6
	8	9.22	98.4~137	115±25.1
	14.4	16.5	103~121	115±12.6
196	1.44	1.65	105~141	115±26.0
	8	9.32	110~141	118±22.7
	14.4	17.9	104~141	124±31.7

续表

化合物名称 (IUPAC 编号)	加标量 (pg/m ³)	加标测定平均 值(pg/m ³)	加标回收率 \bar{P} (%)	加标回收率最终值 $\bar{P} \pm 2S_P$ (%)
197	1.44	1.47	93.2~108	102 ± 10.7
	8	8.63	90.5~110	103 ± 14.4
	14.4	15.0	93.5~111	105 ± 13.4
206	3.6	3.33	79.8~101	92.4 ± 15.6
	20	18.5	83.3~107	94.5 ± 21.8
	36	35.4	85.9~115	98.3 ± 22.7
207	3.6	3.42	83.1~112	95.2 ± 22.1
	20	19.2	80.7~120	97.7 ± 29.2
	36	34.9	71.9~119	96.7 ± 36.6
209	3.6	4	106~146	122 ± 32.7
	20	24	94.5~139	119 ± 37.6
	36	43	104~131	118 ± 25.0

表 E. 5 实际样品加标方法准确度

化合物名称 (IUPAC 编号)	原始浓度(pg/m^3)	加标量 (pg/m^3)	加标测定平均 值(pg/m^3)	加标回收率 \bar{P} (%)	加标回收率 最终值 $\bar{P} \pm 2S_P$ (%)
7	0.005~0.067	2	0.37	15.8~20.8	17.8±4.08
15	0.04~0.28	2	2.1	99.8~113	104±10.3
17	0.01~0.192	2	1.91	86.1~103	93.8±11.4
28	0.036~0.3	2	2.08	98.1~109	103±6.94
47	0.05~0.709	2	1.97	76.7~105	95.9±20.2
49	0.087~1.29	2	2.21	94.3~123	107±19.7
66	0.05~0.746	2	2.28	100~122	113±14.8
71	0.002~0.174	2	1.78	57.5~107	88.0±46.0
77	0.012~0.274	2	2.58	102~152	130±34.8
85	0.01~0.255	2	1.82	64.8~102	89.5±30.9
99	0.1~0.693	2	2.0	91.1~106	100±11.5
100	0.02~0.202	2	1.90	90.2~95.9	93.6±4.79
119	0.0265~0.524	2	2.50	103~149	125±42.3
126	nd~0.33	2	2.05	81.7~126	101±31.8
138	0.02~0.729	4	4.52	91.9~127	113±25.0
153	0.04~0.69	4	4.25	101~109	106±7.77
156	0.007~0.784	4	4.44	82.8~142	111±39.2
154	nd~0.69	4	4.64	97.5~135	117±34.7
183	0.17~1.272	4	3.99	93.7~104	98.5±8.52
184	0.01~0.422	4	4.11	97.0~109	101±9.03
191	0.027~0.593	4	4.02	87.4~108	98.9±15.6
196	0.21~1.26	4	4.18	82.4~115	105±23.7
197	0.16~1.13	4	4.11	91.2~109	103±12.5
206	0.9~3.8	10	10.2	76.4~123	103±34.2
207	0.9~3.3	10	10.6	92.2~113	106±15.4
209	6~26	10	12	103~123	117±15.7