

中华人民共和国国家生态环境标准

HJ □□□□—202□

水质 六溴环十二烷和四溴双酚 A 的 测定 同位素稀释/液相色谱-三重四 极杆质谱法

Water quality—Determination of hexabromocyclododecane and
tetrabromobisphenol A—Isotope dilution liquid chromatography-triple
quadrupole 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	3
8 分析步骤	4
9 结果计算与表示	7
10 准确度	8
11 质量保证和质量控制	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） 方法的准确度	11
附 录 C（资料性附录） 复合硅胶柱填充示意图	15

前 言

为贯彻《中华人民共和国环境保护法》《中华人民共和国水污染防治法》和《中华人民共和国海洋环境保护法》，防治生态环境污染，改善生态环境质量，规范水中六溴环十二烷和四溴双酚A的测定方法，制定本标准。

本标准规定了测定地表水、地下水、生活污水、工业废水和海水中六溴环十二烷和四溴双酚A的同位素稀释/液相色谱-三重四极杆质谱法。

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。

本标准主要起草单位：国家环境分析测试中心、生态环境部对外合作与交流中心。

本标准验证单位：山东省环科院环境检测有限公司、山东省科学院分析测试中心、湖北省生态环境监测中心站、中国环境科学研究院、北京农林科学研究院和中持依迪亚（北京）环境检测分析股份有限公司。

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。

水质 六溴环十二烷和四溴双酚A的测定 同位素稀释/ 液相色谱-三重四极杆质谱法

警告：实验中使用的有机试剂和标准溶液为有毒有害物质，溶液配制和样品前处理过程应在通风橱内操作，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

本标准规定了测定水中六溴环十二烷和四溴双酚A的同位素稀释/液相色谱-三重四极杆质谱法。

本标准适用于地表水、地下水、生活污水、工业废水和海水中 α -六溴环十二烷、 β -六溴环十二烷、 γ -六溴环十二烷和四溴双酚A的测定。

取样体积为1 L，试样定容体积为1.0 mL，进样体积为5.0 μ L时， α -六溴环十二烷、 β -六溴环十二烷、 γ -六溴环十二烷和四溴双酚A的方法检出限为0.6 ng/L~0.7 ng/L，测定下限为2.4 ng/L~2.8 ng/L。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。凡是注明日期的引用标准，仅注日期的版本适用于本标准。凡是未注日期的引用标准，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本标准。其他文件被新文件废止、修改、修订的，新文件适用于本标准。

GB 17378.3 海洋监测规范 第3部分：样品采集、贮存与运输

HJ 91.1 污水监测技术规范

HJ 91.2 地表水环境监测技术规范

HJ 164 地下水环境监测技术规范

HJ 442.3 近岸海域环境监测技术规范 第三部分 近岸海域水质监测

3 方法原理

在酸性条件下，用二氯甲烷萃取样品中的六溴环十二烷和四溴双酚A，浓缩后的萃取液经硅胶柱或复合硅胶柱净化，再浓缩转换溶剂为甲醇后，用液相色谱-三重四极杆质谱仪测定，根据保留时间、特征离子丰度比定性，同位素稀释法定量。

4 干扰和消除

分析基质复杂样品，如样品颜色较深时，可通过适当减少取样量、增加稀释倍数、优化色谱条件等方式减少基质干扰。

5 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化合物的蒸馏水或纯水。

5.1 正己烷 (C_6H_{14}): 色谱纯。

5.2 二氯甲烷 (CH_2Cl_2): 色谱纯。

5.3 甲醇 (CH_3OH): 色谱纯。

5.4 乙腈 (CH_3CN): 色谱纯。

5.5 盐酸: $\rho=1.18\text{ g/mL}$, $w\in[36\%, 38\%]$, 优级纯。

5.6 浓硫酸 (H_2SO_4): $\rho=1.84\text{ g/mL}$, $w\in[95\%\sim 98\%]$, 优级纯。

5.7 无水硫酸钠 (Na_2SO_4)。

经 $450\text{ }^\circ\text{C}$ 灼烧 4 h, 置于干燥器中冷却至室温后, 放入试剂瓶中密封保存。

5.8 氯化钠 (NaCl)。

经 $450\text{ }^\circ\text{C}$ 灼烧 4 h, 置于干燥器中冷却至室温后, 放入试剂瓶中密封保存。

5.9 盐酸溶液。

盐酸 (5.5) 和实验用水按 1:3 的体积比混合。

5.10 二氯甲烷-正己烷混合溶剂 I。

二氯甲烷 (5.2) 和正己烷 (5.1) 按 2:1 的体积比混合。

5.11 二氯甲烷-正己烷混合溶剂 II。

二氯甲烷 (5.2) 和正己烷 (5.1) 按 1:1 的体积比混合。

5.12 六溴环十二烷和四溴双酚 A 标准贮备液: $\rho=50.0\text{ }\mu\text{g/mL}$ 。

可购买市售有证标准溶液, 目标化合物包括 α -六溴环十二烷 (α -HBCD)、 β -六溴环十二烷 (β -HBCD)、 γ -六溴环十二烷 (γ -HBCD) 和四溴双酚 A (TBBPA), 按标准溶液证书要求保存。也可用市售有证标准物质制备, 制备的溶剂为甲醇 (5.3), 标准贮备液于 $4\text{ }^\circ\text{C}$ 以下冷藏、密封、避光保存。

5.13 六溴环十二烷和四溴双酚 A 标准使用液: $\rho=1.00\text{ }\mu\text{g/mL}$ 。

用甲醇 (5.3) 稀释六溴环十二烷和四溴双酚 A 标准贮备液 (5.12), 配制成浓度为 $1.00\text{ }\mu\text{g/mL}$ 的标准使用液。标准使用液于 $4\text{ }^\circ\text{C}$ 以下冷藏、密封、避光保存。

5.14 提取内标标准贮备液: $\rho=50.0\text{ }\mu\text{g/mL}$ 。

可购买市售有证标准溶液, 组分包括碳同位素标记的 α -六溴环十二烷 ($^{13}\text{C}_{12}$ - α -HBCD)、碳同位素标记的 β -六溴环十二烷 ($^{13}\text{C}_{12}$ - β -HBCD)、碳同位素标记的 γ -六溴环十二烷 ($^{13}\text{C}_{12}$ - γ -HBCD) 和碳同位素标记的四溴双酚 A ($^{13}\text{C}_{12}$ -TBBPA), 按标准溶液证书要求保存。

5.15 提取内标标准使用液: $\rho=1.00\text{ }\mu\text{g/mL}$ 。

用甲醇 (5.3) 稀释提取内标标准贮备液 (5.14), 配制成浓度为 $1.00\text{ }\mu\text{g/mL}$ 的标准使用液。提取内标标准使用液于 $4\text{ }^\circ\text{C}$ 以下冷藏、密封、避光保存。

5.16 进样内标标准贮备液: $\rho=50.0\text{ }\mu\text{g/mL}$ 。

可购买市售有证标准溶液, 组分为氘同位素标记的 α -六溴环十二烷 (D_{18} - α -HBCD),

按照标准溶液证书要求保存。

5.17 进样内标标准使用液： $\rho=1.00\text{ }\mu\text{g/mL}$ 。

用甲醇（5.3）稀释进样内标标准贮备液（5.16），配制成浓度为 $1.00\text{ }\mu\text{g/mL}$ 的标准使用液。进样内标标准使用液于 $4\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以下冷藏、密封、避光保存。

5.18 硅胶柱： $1\text{ g}/6\text{ mL}$ ，或其他等效净化柱。

5.19 中性硅胶：粒径 $75\text{ }\mu\text{m}\sim 180\text{ }\mu\text{m}$ （200 目 $\sim$ 80 目）。

5.20 酸性硅胶：44%硫酸硅胶。

取中性硅胶（5.19）56 g，加入浓硫酸（5.6）44 g，充分震荡后变成粉末状，密封保存在干燥器中。

5.21 复合硅胶柱。

依次填入 1 g 无水硫酸钠（5.7），1 g 中性硅胶（5.19）和 10 g 酸性硅胶（5.20）和 1 g 无水硫酸钠（5.7），也可使用性能相当的商品化复合硅胶柱。

5.22 针头式过滤器：孔径 $0.22\text{ }\mu\text{m}$ ，疏水性聚四氟乙烯或其他等效材质过滤器。

5.23 氮气：纯度 $\geq 99.99\%$ 。

6 仪器和设备

6.1 采样瓶：1 L，棕色磨口具塞玻璃瓶或具有聚四氟乙烯衬垫瓶盖的棕色螺口玻璃瓶。

6.2 液相色谱-三重四极杆质谱仪：液相色谱具备梯度洗脱功能，质谱为配有电喷雾离子源的三重四极杆质谱仪，具备多反应监测功能。

6.3 色谱柱：填料为十八烷基硅氧烷键合硅胶，填料粒径 $1.8\text{ }\mu\text{m}$ ，柱长为 100 mm，内径为 2.1 mm。或其他性能相当的色谱柱。

6.4 浓缩装置：氮吹仪、旋转蒸发仪或其他性能相当的设备。

6.5 分液漏斗：2000 mL，具聚四氟乙烯活塞。

6.6 玻璃填充柱：内径 $15\text{ mm}\sim 19\text{ mm}$ ，柱长 20 cm 以上。

6.7 一般实验室常用仪器和设备。

7 样品

7.1 样品采集和保存

按照 GB 17378.3、HJ 91.1、HJ 91.2、HJ 164 和 HJ 442.3 的相关规定用采样瓶（6.1）采集样品，加入适量盐酸溶液（5.9）将样品调节至 pH 值 ≤ 4 ，样品应充满样品瓶并加盖密封，于 $4\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以下冷藏、密封、避光保存，14 d 内完成样品前处理。萃取液于 $4\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以下冷藏、密封、避光保存，30 d 内完成分析。

7.2 试样的制备

7.2.1 萃取

摇匀样品，量取 1 L 样品至分液漏斗（6.5）中，用 5 mL 甲醇（5.3）荡洗采样瓶 2 次，合并至分液漏斗，加入 20 μL 的提取内标标准使用液（5.15），混匀。向样品中加入 30 g 氯

化钠（5.8），振荡至完全溶解后，加入 30 mL 二氯甲烷（5.2），振摇 5 min~10 min，注意放气。静置分层，将萃取液转移至锥形瓶中。重复萃取 1 次，合并萃取液。萃取液经无水硫酸钠（5.7）脱水后收集于浓缩瓶中。用浓缩装置（6.4）浓缩萃取液至 1 mL，加入 10 mL 正己烷（5.1）荡洗浓缩瓶，继续浓缩至 1 mL，重复该步骤 2 次后，待净化处理。

注：海水样品可不加氯化钠。

7.2.2 净化

7.2.2.1 硅胶柱净化

采用硅胶柱（5.18）净化时，依次使用 10 mL 二氯甲烷-正己烷混合溶剂 I（5.10）和 10 mL 正己烷（5.1）活化硅胶柱，将样品浓缩液 7.2.1 全部上柱，使用 2 mL 正己烷（5.1）清洗样品浓缩瓶 2 次，洗涤液一并转移至硅胶柱，使用 10 mL 二氯甲烷-正己烷混合溶剂 I（5.10）洗脱，接收洗脱液。

7.2.2.2 复合硅胶柱净化

当硅胶柱净化仍存在较大基质干扰时，可选用复合硅胶柱净化。依次用 50 mL 二氯甲烷（5.2）和 20 mL 正己烷（5.1）活化复合硅胶柱（5.21），保持液面稍高于柱床，将样品浓缩液 7.2.1 转移至复合硅胶柱，用 1 mL 正己烷（5.1）洗涤样品浓缩瓶 2 次，一并转移至复合硅胶柱。用 50 mL 正己烷（5.1）淋洗复合硅胶柱，弃去淋洗液。用 100 mL 二氯甲烷-正己烷混合溶剂 II（5.11）洗脱复合硅胶柱，接收洗脱液。

7.2.3 浓缩

用浓缩装置（6.4）将洗脱液 7.2.2 浓缩至 1 mL，加入 10 mL 甲醇（5.3）荡洗后继续浓缩至 1 mL，重复该步骤 2 次，氮吹浓缩至近干，使用甲醇（5.3）定容至 1 mL，加入 20 μL 进样内标标准使用液（5.17），混匀后经针头式过滤器（5.22）过滤，待测。

7.3 空白试样的制备

以实验用水代替样品，按照与试样的制备（7.2）相同的步骤，制备空白试样。

8 分析步骤

8.1 仪器参考条件

8.1.1 液相色谱参考条件

流动相 A：水；流动相 B：乙腈（5.4），梯度洗脱程序见表 1。流速：0.3 mL/min。柱温：35 °C。进样体积：5.0 μL。

表 1 梯度洗脱程序

时间 (min)	流动相 A (%)	流动相 B (%)

时间 (min)	流动相 A (%)	流动相 B (%)
0	70	30
2	30	70
3	20	80
5	20	80
8	15	85
9	70	30
14	70	30
注：乙腈有利于 β -HBCD 和 γ -HBCD 的分离，甲醇有利于 α -HBCD 和 β -HBCD 分离，实验室可根据实际情况，选择乙腈或甲醇-乙腈（V/V，1:1）作为流动相 B。		

8.1.2 质谱参考条件

离子源：电喷雾离子源（ESI），负离子模式。监测方式：多反应监测（MRM），多反应监测参考条件见表 2。干燥气温度：280 °C。干燥气流速：6 L/min。喷雾气压力：2.4×10⁵ Pa。鞘气温度：340 °C。鞘气流速：11 L/min。毛细管电压：1500 V。

表 2 多反应监测参考条件

序号	化合物	母离子 (m/z)	子离子 (m/z)	锥孔电压 (V)	碰撞电压 (V)
1	α -HBCD	640.6	79.0*	80	17
			81		10
2	β -HBCD	640.6	79.0*	80	17
			81		10
3	γ -HBCD	640.6	79.0*	80	17
			81		10
4	TBBPA	542.7	417.9*	200	40
			79		67
			291		46
5	$^{13}\text{C}_{12}$ - α -HBCD	652.6	79.0*	80	21
			81		11
6	$^{13}\text{C}_{12}$ - β -HBCD	652.6	79.0*	80	21
			81		11
7	$^{13}\text{C}_{12}$ - γ -HBCD	652.6	79.0*	80	21
			81		11
8	$^{13}\text{C}_{12}$ -TBBPA	554.7	430.7*	200	40
			296.7		40
9	D_{18} - α -HBCD	657.7	79.0*	80	21
			81		11
注：*为定量离子。					

8.1.3 质谱仪的调谐

使用生产商提供的方法程序调谐仪器并确认仪器性能，达到相应指标要求后测试样品。

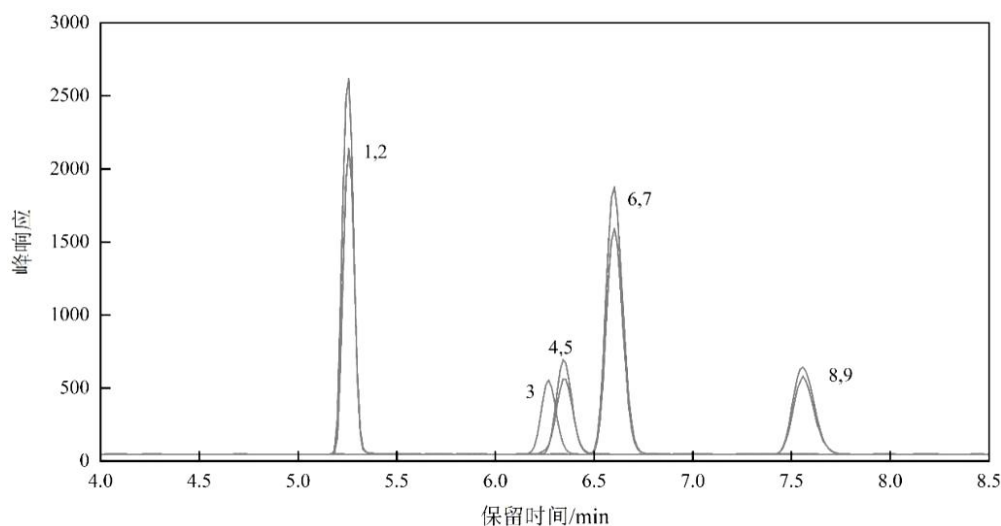
8.2 校准

8.2.1 标准系列的配制

分别移取适量六溴环十二烷和四溴双酚 A 标准使用液(5.13)、提取内标标准使用液(5.15)和进样内标标准使用液(5.17),用甲醇(5.3)配制成目标化合物的浓度为 2.0 µg/L、5.0 µg/L、20.0 µg/L、50.0 µg/L、100 µg/L 和 150 µg/L,提取内标和进样内标的浓度均为 20.0 µg/L 的标准系列(此为参考浓度,可根据实际样品的情况调整曲线范围)。

8.2.2 标准系列的测定

按照测量参考条件(8.1),由低浓度到高浓度依次对标准系列溶液进样分析。记录各目标化合物、提取内标、进样内标的保留时间和定量离子峰面积。六溴环十二烷和四溴双酚 A 总离子色谱图见图 1。



1,2——TBBPA, $^{13}\text{C}_{12}$ -TBBPA; 3—— D_{18} - α -HBCD; 4,5—— α -HBCD, $^{13}\text{C}_{12}$ - α -HBCD; 6,7—— β -HBCD, $^{13}\text{C}_{12}$ - β -HBCD; 8,9—— γ -HBCD, $^{13}\text{C}_{12}$ - γ -HBCD。

图 1 六溴环十二烷和四溴双酚 A 的总离子色谱图 ($\rho = 20 \text{ ng/mL}$)

8.2.3 平均相对响应因子计算

按照公式(1)计算各浓度点目标化合物*i*的相对响应因子。

$$\text{RRF}_{s,ij} = \frac{\rho_{\text{es},ij}}{\rho_{s,ij}} \times \frac{A_{s,ij}}{A_{\text{es},ij}} \dots\dots\dots (1)$$

式中: $\text{RRF}_{s,ij}$ ——标准系列中第*j*点目标化合物*i*的相对响应因子;

$\rho_{s,ij}$ ——标准系列中第*j*点目标化合物*i*的质量浓度, ng/mL;

$\rho_{\text{es},ij}$ ——标准系列中第*j*点目标化合物*i*对应提取内标的质量浓度, ng/mL;

$A_{s,ij}$ ——标准系列中第*j*点目标化合物*i*的定量离子对峰面积;

$A_{\text{es},ij}$ ——标准系列中第*j*点目标化合物*i*对应提取内标的定量离子对峰面积。

按照公式(2)计算目标化合物*i*的平均相对响应因子。

$$\overline{\text{RRF}}_{s,i} = \frac{\sum_{j=1}^n \text{RRF}_{s,ij}}{n} \dots\dots\dots (2)$$

式中： $\overline{\text{RRF}}_{s,i}$ ——目标化合物*i*相对提取内标的平均相对响应因子；
 $\text{RRF}_{s,ij}$ ——标准系列中第*j*点目标化合物*i*对应提取内标的相对响应因子；
n——标准系列点数。

按照公式（3）计算目标化合物*i*对应提取内标的相对响应因子。

$$\text{RRF}_{es,ij} = \frac{\rho_{is,j} \times A_{es,ij}}{\rho_{es,ij} \times A_{is,j}} \dots\dots\dots (3)$$

式中： $\text{RRF}_{es,ij}$ ——标准系列中第*j*点提取内标相对进样内标的相对响应因子；
 $\rho_{is,j}$ ——标准系列中第*j*点进样内标的质量浓度，ng/mL；
 $\rho_{es,ij}$ ——标准系列中第*j*点目标化合物*i*对应提取内标的质量浓度，ng/mL；
 $A_{is,j}$ ——标准系列中第*j*点进样内标的定量离子对峰面积；
 $A_{es,ij}$ ——标准系列中第*j*点目标化合物*i*对应提取内标的定量离子对峰面积。

按照公式（4）计算目标化合物*i*对应提取内标的平均相对响应因子。

$$\overline{\text{RRF}}_{es,i} = \frac{\sum_{j=1}^n \text{RRF}_{es,ij}}{n} \dots\dots\dots (4)$$

式中： $\overline{\text{RRF}}_{es,i}$ ——目标化合物*i*对应提取内标的平均相对响应因子；
 $\text{RRF}_{es,ij}$ ——标准系列中第*j*点目标化合物*i*对应提取内标的相对响应因子；
n——标准系列点数。

8.3 试样测定

按照与标准系列的测定（8.2.2）相同的仪器条件测定试样（7.2）。

8.4 空白试验

按照与试样测定（8.3）相同的仪器条件测定实验室空白试样（7.3）。

9 结果计算与表示

9.1 定性分析

根据样品中目标化合物的保留时间、碎片离子对质荷比以及其丰度比定性。在相同的实验条件下，试样中目标化合物保留时间和标准溶液中目标化合物保留时间比较，保留时间偏差应≤0.2 min，或保留时间相对偏差≤±5%。样品质谱图和标准质谱图中上述特征离子的相对丰度偏差应在±30%以内。

9.2 结果计算

9.2.1 提取内标回收率的计算

按照公式（5）计算提取内标回收率。

$$R_{es,i} = \frac{A_{es,i}}{A_{is,i}} \times \frac{\rho_{is,i}}{\overline{RRF}_{es,i}} \times \frac{1}{\rho_{es,i}} \times 100\% \dots\dots\dots (5)$$

式中： $R_{es,i}$ ——试样中目标化合物 i 对应提取内标的回收率，%；

$A_{es,i}$ ——试样中目标化合物 i 对应提取内标的定量离子对峰面积；

$A_{is,i}$ ——试样中进样内标的定量离子对峰面积；

$\rho_{is,i}$ ——试样中进样内标的质量浓度，ng/mL；

$\overline{RRF}_{es,i}$ ——目标化合物 i 提取内标相对进样内标的平均相对响应因子；

$\rho_{es,i}$ ——试样中目标化合物 i 对应的提取内标 i 的质量浓度，ng/mL。

9.2.2 水中目标化合物的计算

试样中目标化合物的量按公式（6）计算。

$$\rho_i = \frac{A_i}{A_{es,i}} \times \frac{\rho_{es,i}}{\overline{RRF}_{s,i}} \times \frac{V_c}{V_i} \dots\dots\dots (6)$$

式中： ρ_i ——样品中目标化合物 i 的质量浓度，ng/L；

A_i ——试样中目标化合物 i 的定量离子对峰面积；

$A_{es,i}$ ——试样中对应提取内标的定量离子对峰面积；

$\rho_{es,i}$ ——试样中目标化合物 i 对应的提取内标 i 的质量浓度，ng/mL；

$\overline{RRF}_{s,i}$ ——目标化合物 i 的平均相对响应因子；

V_c ——试样定容体积，mL；

V_i ——样品取样体积，L。

9.3 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。

10 准确度

10.1 精密度

6 个实验室分别对 HBCDs 和 TBBPA 平均测定浓度为 5.0 ng/L、20.0 ng/L、100 ng/L 的空白加标样品重复测定 6 次：实验室内相对标准偏差分别为 2.1%~12%、1.7%~11%、0.73%~10%；实验室间相对标准偏差分别为 5.1%~11%、6.3%~11%、6.8%~11%；重复性限范围分别为 0.8 ng/L~1.3 ng/L、2.6 ng/L~3.9 ng/L、14 ng/L~19 ng/L；再现性限范围分别为 1.4 ng/L~1.8 ng/L、4.9 ng/L~6.3 ng/L、23 ng/L~34 ng/L。

6 个实验室分别对 HBCDs 和 TBBPA 加标浓度为 5.0 ng/L、20.0 ng/L、100 ng/L 的地下水、地表水、海水、生活污水和工业废水的统一实际样品重复测定 6 次：实验室内相对标准

偏差分别为 0.8%~17%、1.7%~14%、1.4%~14%；实验室间相对标准偏差分别为 3.3%~10%、2.7%~10%、3.7%~9.4%；重复性限范围分别为 0.9 ng/L~1.6 ng/L、2.6 ng/L~6.1 ng/L、13 ng/L~26 ng/L；再现性限范围分别为 1.2 ng/L~2.0 ng/L、3.2 ng/L~6.7 ng/L、17 ng/L~30 ng/L。

精密度结果统计参见附录 B 中表 B.1。

10.2 正确度

6 个实验室分别对 HBCDs 和 TBBPA 平均测定浓度为 5.0 ng/L、20.0 ng/L、100 ng/L 的空白加标样品重复测定 6 次：加标回收率范围分别为 96.7%~125%、77.1%~107%、79.2%~113%；加标回收率最终值分别为 $108\% \pm 5.5\%$ ~ $112\% \pm 8.3\%$ 、 $94.0\% \pm 9.6\%$ ~ $97.0\% \pm 7.4\%$ 、 $99.3\% \pm 9.5\%$ ~ $104\% \pm 8.7\%$ 。

6 个实验室分别对 HBCDs 和 TBBPA 加标浓度为 5.0 ng/L、20.0 ng/L、100 ng/L 的地下水、地表水、海水、生活污水和工业废水的统一实际样品重复测定 6 次：加标回收率范围分别为 91.9%~128%、80.2%~124%、94.5%~113%；加标回收率最终值分别为 $102\% \pm 6.7\%$ ~ $117\% \pm 4.9\%$ 、 $91.8\% \pm 6.4\%$ ~ $115\% \pm 7.8\%$ 、 $102\% \pm 4.6\%$ ~ $107\% \pm 5.5\%$ 。

正确度结果统计参见附录 B 中表 B.2。

11 质量保证和质量控制

11.1 空白试验

每 20 个样品或每批次（少于 20 个）至少测定 1 个实验室空白，测定结果应低于方法检出限。

11.2 校准

相对响应因子的相对标准偏差应 $\leq 20\%$ ，否则应查找原因，重新测定标准系列并计算相对响应因子。

每 20 个样品或每批次（少于 20 个）测定 1 个标准系列中间浓度点，测定结果的相对误差应在 $\pm 20\%$ 以内。

11.3 平行样

每 20 个样品或每批次（少于 20 个）至少测定 1 个平行样，平行样相对偏差应在 $\pm 30\%$ 以内。

11.4 基体加标

每 20 个样品或每批次（少于 20 个）至少测定 1 个基体加标样，基体加标回收率应在 70%~140%之间。

11.5 提取内标回收率

样品中提取内标回收率应在 50%~150%，否则应查找原因并重新分析该样品。

附 录 A
(规范性附录)
方法检出限和测定下限

采用液液萃取、复合硅胶柱净化，取样体积为 1 L，定容体积为 1.0 mL，进样体积为 5.0 μL 时，本方法中目标化合物的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 中文名称	化合物 英文名称	CAS No.	检出限 (ng/L)	测定下限 (ng/L)
1	α -六溴环十二烷	α -hexabromocyclododecane	134237-50-6	0.7	2.8
2	β -六溴环十二烷	β -hexabromocyclododecane	134237-51-7	0.6	2.4
3	γ -六溴环十二烷	γ -hexabromocyclododecane	134237-52-8	0.6	2.4
4	四溴双酚 A	tetrabromobisphenol A	79-94-7	0.7	2.8

附 录 B
(资料性附录)
方法的准确度

采用液液萃取、复合硅胶柱净化，测定 3 种不同浓度统一样品的精密度和正确度。方法精密度结果见表 B.1，方法正确度结果见表 B.2。

表 B.1 精密度汇总表

化合物	样品类型	加标浓度 (ng/L)	实验室内相对标 准偏差 (%)	实验室间相对标 准偏差 (%)	重复性限 (ng/L)	再现性限 (ng/L)
α -六溴环 十二烷	实验用水	5.0	4.1~12	5.1	1.3	1.4
		20.0	4.2~10	10	3.7	6.3
		100	4.1~10	11	19	34
	地下水	5.0	3.1~14	7.7	1.3	1.7
		20.0	4.9~13	10	4	6.7
	地表水	5.0	0.8~10	5.1	1.1	1.3
		20.0	5.9~11	6.9	4.6	5.5
	生活污水	20.0	4.1~12	4.4	6.1	6.1
		100	5.7~12	6.7	26	30
	工业废水	20.0	4.1~11	4.3	3.8	4.1
		100	2.5~11	4.5	20	23
	海水	5.0	4.4~14	7.2	1.4	1.6
		20.0	4.9~10	2.7	4.2	4.9
β -六溴环 十二烷	实验用水	5.0	3.5~9.0	7.4	1	1.5
		20.0	3.0~10	7.7	3.5	5.2
		100	2.1~7.2	8.3	15	28
	地下水	5.0	2.7~12	4.2	1.2	1.3
		20.0	2.4~9.1	8.1	3.8	5.8
	地表水	5.0	3.5~11	5.5	1.2	1.4
		20.0	2.7~9.8	6.5	3.4	4.7
	生活污水	20.0	5.8~8.2	5.0	4	4.6
		100	5.3~13	4.8	24	26
	工业废水	20.0	2.6~9.1	5.2	3.3	4.1
		100	4.0~6.0	5.2	15	20
	海水	5.0	4.1~13	3.3	1.6	1.6
		20.0	4.2~14	5.7	5.3	6
γ -六溴环 十二烷	实验用水	5.0	2.1~9.6	7.7	1.0	1.5
		20.0	2.0~9.3	11	2.6	6.2
		100	2.9~7.5	9.6	15	30
	地下水	5.0	2.5~8.3	5.6	0.9	1.2
		20.0	2.4~8.8	9.6	3.7	6.3

化合物	样品类型	加标浓度 (ng/L)	实验室内相对标 准偏差 (%)	实验室间相对标 准偏差 (%)	重复性限 (ng/L)	再现性限 (ng/L)
	地表水	5.0	3.1~17	7.0	1.5	1.7
		20.0	3.3~13	9.3	4.3	6.3
	生活污水	20.0	4.8~13	5.8	4.3	5
		100	2.9~11	5.5	20	24
	工业废水	20.0	2.3~9.0	7.0	3.2	4.7
		100	1.4~7.7	5.5	13	20
	海水	5.0	4.0~11	6.0	1.1	1.4
		20.0	2.6~8.0	5.5	3.3	4.5
四溴双酚 A	实验用水	5.0	2.1~8.1	11	0.8	1.8
		20.0	1.7~11	6.3	3.9	4.9
		100	0.7~8.8	6.8	14.4	23.1
	地下水	5.0	2.3~9.5	9.2	0.9	1.7
		20.0	2.2~9.2	6.8	3.2	4.7
	地表水	5.0	3.4~13	11	1.3	2
		20.0	3.6~11	3.7	3.8	4
	生活污水	20.0	5.5~9.3	3.1	4.2	4.2
		100	4.5~7.4	5.0	18	22
	工业废水	20.0	1.7~9.9	4.2	2.6	3.2
		100	1.9~9.7	3.5	15	17
	海水	5.0	3.5~13	6.5	1.1	1.4
		20.0	3.8~8.2	6.8	4	5.7

表 B.2 正确度汇总表

化合物	样品类型	加标浓度 (ng/L)	加标回收率范围 (%)	加标回收率最终值 (%)
α -六溴环十二烷	实验用水	5.0	99.2~114	108±5.5
		20.0	77.1~102	94.0±9.6
		100	79.2~108	99.5±10.7
	地下水	5.0	102~123	112±8.6
		20.0	80.9~108	100±10.1
	地表水	5.0	111~128	117±6.0
		20.0	81.5~98.1	91.8±6.4
	生活污水	20.0	95.8~108	103±4.5
		100	94.8~111	103±6.9
	工业废水	20.0	89.3~100	94.7±4.0
		100	96.0~107	102±4.6
	海水	5.0	91.9~114	107±7.7
		20.0	98.7~113	105±5.5
β -六溴环十二烷	实验用水	5.0	100~125	112±8.3
		20.0	84.9~106	97.0±7.4
		100	89.8~113	104±8.7
	地下水	5.0	110~123	117±4.9
		20.0	89.3~112	103±8.3
	地表水	5.0	105~123	115±6.4
		20.0	86.4~104	96.5±6.3
	生活污水	20.0	90.4~104	100±5.0
		100	97.5~108	104±5.0
	工业废水	20.0	86.0~99.4	95.8±4.9
		100	98.1~113	107±5.5
	海水	5.0	100~110	106±3.5
		20.0	99.0~117	111±6.4
γ -六溴环十二烷	实验用水	5.0	98.4~118	111±8.6
		20.0	78.7~107	96.1±10.2
		100	81.9~106	99.3±9.5
	地下水	5.0	108~126	115±6.5
		20.0	82.7~108	100±9.6
	地表水	5.0	102~121	111±7.8
		20.0	80.2~101	93.9±8.8
	生活污水	20.0	89.1~104	97.4±5.6
		100	94.5~108	103±5.7
	工业废水	20.0	85.7~104	93.8±6.6
		100	94.5~109	104±5.7
	海水	5.0	100~120	109±6.5
		20.0	98.6~116	109±6.0

化合物	样品类型	加标浓度 (ng/L)	加标回收率范围 (%)	加标回收率最终值 (%)
四溴双酚 A	实验用水	5.0	96.7~124	110±11.9
		20.0	84.9~102	96.5±6.1
		100	87.7~105	99.8±6.8
	地下水	5.0	100~126	114±10.4
		20.0	87.1~106	97.5±6.7
	地表水	5.0	91.9~123	110±11.9
		20.0	86.9~96.6	93.3±3.5
	生活污水	20.0	93.6~102	98.4±3.0
		100	94.8~110	103±5.2
	工业废水	20.0	88.0~98.4	92.4±3.9
		100	98.7~109	104±3.6
	海水	5.0	94.0~110	102±6.7
		20.0	103~124	115±7.8

附录 C
(资料性附录)
复合硅胶柱填充示意图

复合硅胶柱可参考下图填充方式制备。

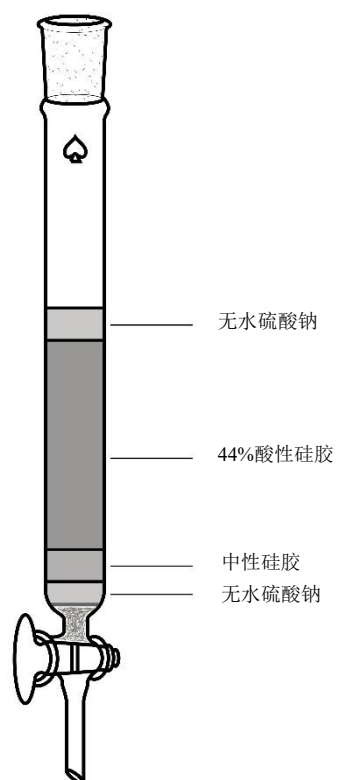


图 C.1 复合硅胶柱填充的示意图