

## 附件3

# 《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（征求意见稿）》 编制说明

《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》标准编制组

二〇二五年七月

项目名称：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

项目统一编号：2015-30

项目承担单位：国家环境分析测试中心、生态环境部对外合作与交流中心

编制组主要成员：郭婧、朱超飞、张利飞、刘金林、刘岩、刘承友、王钊婕、  
杜兵、董亮、黄业茹

环境标准研究所技术管理负责人：裴淑玮

生态环境部华南环境科学研究所技术管理负责人：丁紫荣、韩静磊

生态环境监测司项目负责人：仇鹏

# 目 录

|                                |    |
|--------------------------------|----|
| 1 项目背景 .....                   | 1  |
| 1.1 任务来源 .....                 | 1  |
| 1.2 工作过程 .....                 | 1  |
| 2 标准制订的必要性分析 .....             | 2  |
| 2.1 目标物的环境危害 .....             | 2  |
| 2.2 相关生态环境标准和生态环境管理工作的需要 ..... | 9  |
| 3 国内外相关分析方法研究 .....            | 11 |
| 3.1 主要国家、地区及国际组织相关分析方法研究 ..... | 11 |
| 3.2 国内相关分析方法研究 .....           | 12 |
| 3.3 文献资料研究 .....               | 17 |
| 4 标准制订的基本原则和技术路线 .....         | 26 |
| 4.1 标准制订的基本原则 .....            | 26 |
| 4.2 标准制订的技术路线 .....            | 27 |
| 5 方法研究报告 .....                 | 28 |
| 5.1 方法研究的目标 .....              | 28 |
| 5.2 方法原理 .....                 | 29 |
| 5.3 试剂和材料 .....                | 29 |
| 5.4 仪器和设备 .....                | 30 |
| 5.5 样品采集和保存 .....              | 30 |
| 5.6 分析步骤 .....                 | 35 |
| 5.7 结果计算 .....                 | 70 |
| 5.8 质量保证和质量控制 .....            | 72 |
| 6 方法验证 .....                   | 73 |
| 6.1 方法验证方案 .....               | 73 |
| 6.2 方法验证过程及结论 .....            | 74 |
| 7 方法比对 .....                   | 76 |
| 8 与开题报告的差异说明 .....             | 79 |
| 9 标准征求意见稿技术审查会情况 .....         | 79 |
| 10 标准实施建议 .....                | 80 |
| 11 标准征求意见情况 .....              | 80 |
| 12 标准行政审查情况 .....              | 80 |
| 13 参考文献 .....                  | 81 |
| 附件 方法验证报告 .....                | 88 |

# 《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（征求意见稿）》编制说明

## 1 项目背景

### 1.1 任务来源

2015 年 5 月，原环境保护部下达了编制《水质 六溴环十二烷和四溴双酚 A 的测定 高效液相色谱-串联质谱法》的标准制订任务，该任务承担单位为国家环境分析测试中心，项目统一编号为 2015-30。

### 1.2 工作过程

#### 1.2.1 成立标准编制组

国家环境分析测试中心接到此任务后，于 2015 年 5 月成立了标准编制组，召开了标准制订工作启动会。随后标准编制组根据《国家环境保护标准制订工作管理办法》的相关规定，查询了国内外相关文献资料，查阅的文献资料主要集中于六溴环十二烷和四溴双酚 A 的基本理化性质、环境危害、国内外分析方法和限值标准等方面。重点调研了液相色谱-三重四极杆质谱法测定六溴环十二烷和四溴双酚 A 的应用情况，同时对方法的适用范围和检出限等情况进行分析。根据调研内容确定此标准制订的基本原则和技术路线，编写了开题论证报告和标准草案。

#### 1.2.2 召开标准开题论证会

2015 年 9 月 28 日，组织专家进行标准开题论证，论证委员会听取了标准主编单位的标准开题论证报告和标准初稿的内容介绍，经质询、讨论，通过该标准的开题论证。提出的具体修改意见和建议如下：

（1）根据六溴环十二烷国内外环境介质的调查结果，环境基准及风险研究的最新成果，补充说明目标化合物的确定依据，方法特性参数依据；（2）根据实验结果确定萃取方式、液液萃取溶剂的种类及用量；确定水样的保存时间及颗粒物对目标化合物的影响，增加液液萃取、固相萃取及直接进样的方法比对研究；（3）低浓度选择典型的地表水，中浓度选择生活污水，高浓度选择工业废水进行方法验证；（4）仪器方法确定为液相色谱-三重四极杆质谱法；（5）按照《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ 168-2010）和《国家环境污染监测方法标准制修订工作暂行要求》（环科函〔2009〕10 号）的要求开展实验、验证和标准草案的编制工作。

#### 1.2.3 项目研究和方法验证工作

开题论证后，标准编制组根据开题论证会上专家委员会的意见和建议，开展样品保存、样品前处理及仪器分析等方法开发与优化工作。2021 年 10 月完成方法研究工作，形成标准草案，并于 2021 年 10 月～12 月组织开展 6 个实验室的方法验证工作。2021 年 12 月，标准

编制组开始汇总和统计验证数据，编写方法验证报告。

#### 1.2.4 编写标准方法征求意见稿和编制说明

2021 年 12 月，根据生态环境部颁布的《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ 168-2020）、《国家生态环境标准制修订工作规则》（国环法规〔2020〕4 号）和《国家生态环境监测标准制修订工作细则（试行）》（监测函〔2021〕25 号）的相关要求，标准编制组编写完成《水质 六溴环十二烷和四溴双酚 A 的测定 液相色谱-三重四极杆质谱法》标准征求意见稿和编制说明，并上报生态环境部环境标准研究所审核。生态环境部环境标准研究所和生态环境部生态环境监测司提出了具体修改意见。标准编制组根据修改意见，完善和修改征求意见稿。2024 年 9 月，通过生态环境监测标准管理平台提交征求意见稿。2024 年 10 月技术支持单位生态环境部华南环境科学研究所提出具体修改意见。标准编制组根据修改意见完善和修改征求意见稿，并于 2024 年 12 月再次通过生态环境监测标准管理平台提交征求意见稿。2025 年 2 月，完善的技术文本和编制说明通过生态环境监测标准管理平台审核，并开展征求意见稿的函审。2025 年 4 月，编制组收到 3 位函审专家意见，并按照专家意见补充实验，修改完善文本和编制说明，再次提交系统。2025 年 5 月，文本和编制说明通过系统审核，待组织征求意见稿技术审查。

#### 1.2.5 征求意见稿技术审查情况

2025 年 6 月 15 日，生态环境部生态环境监测司以腾讯会议方式召开《水质 六溴环十二烷和四溴双酚 A 的测定 液相色谱-三重四极杆质谱法》征求意见稿技术审查会，标准编制组向与会专家介绍了标准征求意见稿的主要技术内容、编制工作过程，经质询、讨论，形成相关专家意见。按照审查委员会审查意见，标准编制组进行了进一步的修改完善，正式提交《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（征求意见稿）》及其编制说明。

## 2 标准制订的必要性分析

### 2.1 目标物的环境危害

#### 2.1.1 基本理化性质

六溴环十二烷，英文名称为 Hexabromocyclododecane，简称为 HBCD，CAS 号为 3194-55-6，分子式是  $C_{12}H_{18}Br_6$ ，分子量为 641.7。易溶于甲醇、乙醇、乙腈、丙酮等有机溶剂，对热和紫外光的稳定性相对较好。HBCD 理论上存在 16 种立体异构体，包括 6 对对映异构体（enantiomer）和 4 种内消旋异构体（mesoform），目前已从环境中分离出了 8 种异构体，包括 3 组对映异构体（（±） $\alpha$ -、 $\beta$ -和 $\gamma$ -HBCD）和两种痕量异构体（ $\delta$ -和 $\varepsilon$ -HBCD）<sup>[1]</sup>。

产品中的 HBCDs 主要由 $\gamma$ -HBCD（CAS 号为 134237-52-8）、 $\alpha$ -HBCD（CAS 号为 134237-50-6）和 $\beta$ -HBCD（CAS 号为 134237-51-7）构成，含量分别为 75%~89%、10%~13%和 1%~12%，结构式见图 2-1。三种异构体空间结构上的差异性，使得理化性质有所区别，例如水中 $\alpha$ -HBCD、 $\beta$ -HBCD 和 $\gamma$ -HBCD 的溶解度分别为 48.8  $\mu\text{g/L}$ 、14.7  $\mu\text{g/L}$ 、2.08  $\mu\text{g/L}$ 。商品化 HBCDs 熔点在 172  $^{\circ}\text{C}$ ~184  $^{\circ}\text{C}$ 至 201  $^{\circ}\text{C}$ ~205  $^{\circ}\text{C}$ 之间，240  $^{\circ}\text{C}$ 开始分解，Log K<sub>ow</sub>

和  $\text{Log } K_{\text{OA}}$  分别为 5.625 和 10.71，21 °C 时的蒸汽压为  $6.27 \times 10^{-5} \text{ Pa}^{[2]}$ 。

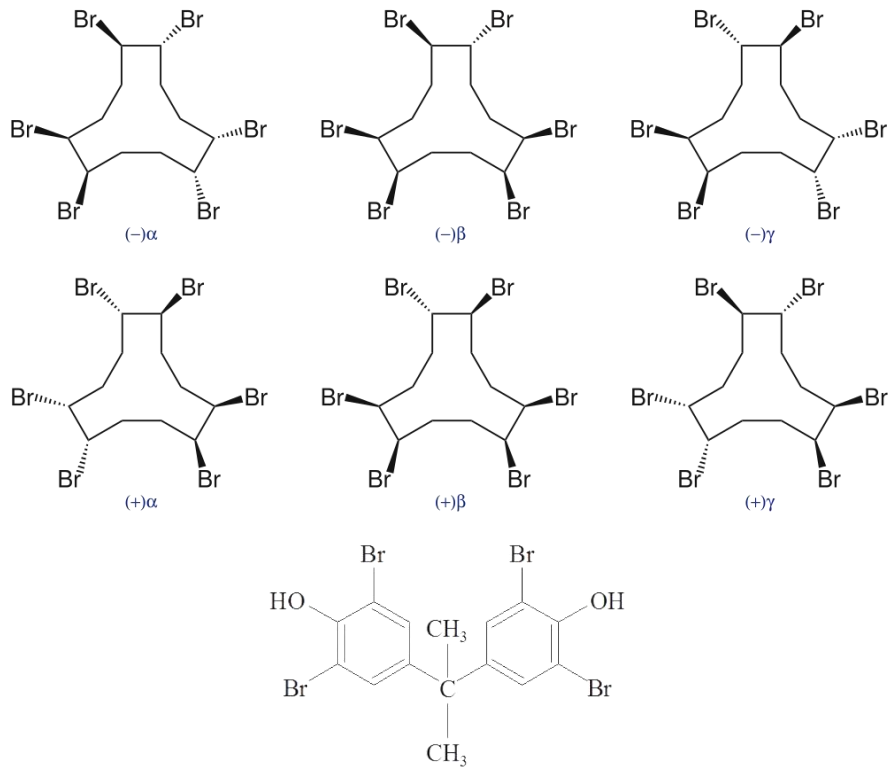


图 2-1 六溴环十二烷和四溴双酚 A 的结构式

四溴双酚 A，英文名称为 Tetrabromobisphenol A，简称为 TBBPA，CAS 号为 79-94-7，分子式是  $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{Br}_4\text{O}_2$ ，分子量为 543.87。TBBPA 是晶体或粉末状白色固体，熔点为 179 °C ~ 181 °C，沸点是 316 °C，在 200 °C ~ 300 °C 会降解；4 °C 下的密度为 2.2 kg/L，25 °C 下的蒸汽压为  $4.72 \times 10^{-9} \text{ Pa}^{[3]}$ ，TBBPA 是一种具有较强疏水性的离子型有机污染物，其  $\text{Log } K_{\text{ow}}$  为 4.5、水溶解度为 4.16 mg/L， $pK_{a1}$  和  $pK_{a2}$  分别为 7.5 和 8.5，因此在中性环境中，TBBPA 有一部分以阴离子的形式存在。

表 2-1 六溴环十二烷和四溴双酚 A 的理化性质

| 理化性质                                                                                  | 六溴环十二烷                                                               | 四溴双酚 A                                       |
|---------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------|
| 常温下状态                                                                                 | 白色粉末状固体                                                              | 晶体或粉末状白色固体                                   |
| 熔点 (°C)                                                                               | (172~184) °C 至 (201~205) °C                                          | 179 °C ~ 181 °C                              |
| 沸点 (°C)                                                                               | 505.2 °C                                                             | 316 °C                                       |
| 溶解度                                                                                   | 48.8 ( $\alpha$ )、14.7 ( $\beta$ )、2.08 ( $\gamma$ ) $\mu\text{g/L}$ | pH=5/9 时为 0.148/2.34 mg/L <sup>[4]</sup>     |
| 饱和蒸汽压 (Pa)                                                                            | $6.27 \times 10^{-5}$ (21 °C) <sup>[2]</sup>                         | $4.72 \times 10^{-9}$ (25 °C) <sup>[3]</sup> |
| 辛醇水分配系数 $K_{\text{ow}}$                                                               | 5.07 ( $\alpha$ )、5.12 ( $\beta$ )、5.5 ( $\gamma$ ) <sup>[5]</sup>   | 5.9 <sup>[4]</sup>                           |
| $pK_a$                                                                                | /                                                                    | $pK_{a1}$ 和 $pK_{a2}$ 分别为 7.5 和 8.5          |
| 注：表中 $\alpha$ 、 $\beta$ 和 $\gamma$ 分别指 $\alpha$ -HBCD、 $\beta$ -HBCD、 $\gamma$ -HBCD。 |                                                                      |                                              |

### 2.1.2 生产及使用情况

HBCDs 是由 1,5,9-环十二烷三烯通过加溴反应得到，因分子中含有大量溴，在燃烧过程

中可以起到阻燃作用，因此被作为阻燃剂，在 20 世纪 70 年代末开始使用。HBCDs 主要作为添加型溴代阻燃剂，以非共价键方式与材料相结合，应用于建筑材料、车辆和纺织品中膨胀聚苯乙烯（EPS）和挤压聚苯乙烯（XPS）的阻燃<sup>[6]</sup>，也包括室内装饰纺织品、家用电器、塑料和其他材料的阻燃<sup>[7, 8]</sup>。

四溴双酚 A（TBBPA）由双酚 A 直接通过加溴得到，是目前世界上产量和用量最大的溴系阻燃剂品种，被广泛用作反应型阻燃剂制造溴化环氧树脂、酚醛树脂和含溴聚碳酸酯，四溴双酚 A 充分反应并转化为印刷线路板基材中环氧树脂的一部分；除了作为中间体可合成高分子量和高性能的溴系阻燃剂，也可作为添加型阻燃剂用于丙烯腈-丁二烯-苯乙烯（ABS）和高抗冲聚苯乙烯（HIPS）树脂中，用来制备电子电气产品的外壳，后者占总用量的 20% 左右<sup>[9-11]</sup>。

在过去数十年里，溴系阻燃剂（BFRs）广泛应用于聚氨酯泡沫、发泡聚苯乙烯、聚碳酸酯树脂等材料的阻燃<sup>[12]</sup>。2010 年~2018 年阻燃剂在全球的需求量以每年 5% 的速率从 184 万吨上涨到 265 万吨，其中 BFRs 占阻燃剂总量的 15%~20%，并且以多溴联苯醚、六溴环十二烷和四溴双酚 A 三者为代表的 BFRs 占其总量的 70%<sup>[8]</sup>。

国内外均有 HBCDs 和 TBBPA 生产量的报道，但是数据不尽一致。据报道，从 2001 年至 2011 年，HBCDs 的全球产量从 1670 吨增加至 31000 吨<sup>[7]</sup>。中国是生产和使用 HBCDs 的大国，从 2001 年至 2011 年，产量从 500 吨增加至 18000 吨，其中约 5500 吨~6000 吨用于出口<sup>[7, 13]</sup>。根据 2011 年工业调查数据，国内有 14 家 HBCDs 的生产企业，大约 65 家 EPS 和 520 家 XPS 的生产厂<sup>[14, 15]</sup>。自 2021 年 12 月 26 日起，我国已全面禁止 HBCDs 的生产、使用和进出口。2019 年全球四溴双酚 A 市场及 2024 年预测数据显示<sup>[16]</sup>，中国、美国和中东是世界上四溴双酚 A 的三大生产地区，2016 年中国四溴双酚 A 产量为 59501 吨，占据了约 24.9% 的总生产市场份额；中东是 2016 年四溴双酚 A 最大的生产地区，产量为 99916 吨，占 40.46%；美国 2016 年生产了 81935 吨四溴双酚 A，是第二大生产地区，生产市场份额为 33.18%；并且预测未来五年内生产量的年增长率为 3.8%。《中国四溴双酚 A 行业研究与投资战略报告（2021 版）》报道每年我国四溴双酚 A 的年产量约 18 万吨<sup>[9]</sup>。

### 2.1.3 环境赋存

HBCDs 和 TBBPA 在其使用、处理和回收过程中均有可能进入环境<sup>[17]</sup>，它们都具有持久性、生物富集和毒性特征<sup>[18-20]</sup>，从而在环境中广泛被检出<sup>[21-23]</sup>。关于 HBCDs 的首次报道来自鱼样和底泥<sup>[21-22]</sup>，随着研究的发展，两种阻燃剂生产企业周边，以及远离产地或使用区域的南北极和青藏高原，各种环境介质以及生物体，例如水体、大气、土壤、沉积物、浮游植物、水生及陆生生物、人体血液和母乳等中均有 HBCDs 和 TBBPA 的广泛检出<sup>[2, 6, 11, 17, 23-39]</sup>。

大气、土壤和沉积物、生物体中的浓度水平，可参考 2021 年美国 EPA 发布的《Risk Evaluation for Cyclic Aliphatic Bromides Cluster (HBCD)》<sup>[40]</sup>以及 2021 年发表的综述性文章《多溴联苯醚、六溴环十二烷和四溴双酚 A 在环境中污染现状的研究进展》<sup>[12]</sup>。

#### 2.1.3.1 水体中的赋存情况

水体中 HBCDs 和 TBBPA 浓度均在 ng/L 的级别。Oh 等<sup>[41]</sup>分析了日本三条河流（Tsurumi、Yodo River 和 Kuzuryu）中 HBCDs 水平，其浓度分别为 5.7 ng/L~6.6 ng/L、2.5 ng/L~19 ng/L

和 180 ng/L~2100 ng/L，其中 Kuzuryu 河浓度水平较高，主要来源于使用 HBCDs 作为阻燃剂的纺织业废水。研究结果显示<sup>[42]</sup>，瑞典水体中 HBCDs 的浓度范围为 3 ng/L~31 ng/L，英国湖水 HBCDs 的浓度范围为 80 pg/L~270 pg/L，而德国西南部州巴登-弗腾堡某河流水体中检测出 TBBPA 的浓度范围为<0.2 ng/L~20.4 ng/L。2006 年在日本某污水处理厂废水中检测出 TBBPA，浓度范围为 7.7 ng/L~130 ng/L<sup>[43]</sup>。Jeon 等<sup>[44]</sup>分析了韩国全国范围内多个水体中 HBCDs，浓度范围为 0.2 ng/L~151 ng/L，其中浓度较高的点位与橡胶和塑料制造、纺织、化工、金属制造等工业污染源排放有关。Suzuki 等报道了日本五个工业废弃地的垃圾渗滤液中 TBBPA，浓度范围为 0.3 ng/L~540 ng/L，流入和流出的废水中浓度分别为 130 ng/L 和 7.7 ng/L。Osako 等报道了初始渗滤液和处理后渗滤液中 TBBPA 的最高浓度分别为 620 ng/L 和 11.0 ng/L。英国多个湖泊中 TBBPA 浓度范围为 0.14~3.2 ng/L，在法国巴黎附近河流中 TBBPA 浓度水平较低，为<35~68 pg/L<sup>[12]</sup>。

Zhang 等<sup>[45]</sup>调查了我国最大的 HBCDs 生产工业园区附近工业污水接纳水体 HBCDs 的浓度水平，该企业 HBCDs 年产能为 8000t，位于渤海湾南岸，周边接纳水体 HBCDs 浓度范围为 3.28 ng/L~5080 ng/L，排放口处浓度为目前文献中报道的水体最高浓度，而上游对照点位浓度仅为 4.29 ng/L，下游 2 km 和 4 km 处浓度分别降为 75.3 ng/L 和 27.9 ng/L，入海口处浓度为 31.5 ng/L，说明了向海洋的排放通量也较为可观。水体中 HBCDs 单体以 $\alpha$ -HBCD 和 $\gamma$ -HBCD 为主， $\alpha$ -HBCD、 $\beta$ -HBCD 和 $\gamma$ -HBCD 浓度范围分别为 1.23 ng/L~1800 ng/L，0.85 ng/L~1120 ng/L 和 1.10 ng/L~2150 ng/L，占总浓度的比例分别为 39% $\pm$ 5%，24% $\pm$ 4% 和 37% $\pm$ 5%。水体 HBCDs 异构体组成与土壤和沉积物存在差异，土壤和沉积物中以 $\gamma$ -HBCD 为主，光照可引起 HBCDs 异构体间相互转化，采样时夏季较强的光照可能将 $\gamma$ -HBCD 转化为 $\alpha$ -HBCD。我国太湖流域 12 个采样点水样 HBCDs 和 TBBPA 浓度水平分别为 N.D.~1.12 ng/L 和 N.D.~0.37 ng/L<sup>[12]</sup>。我国东江流域 $\alpha$ -HBCD、 $\beta$ -HBCD 和 $\gamma$ -HBCD 浓度范围分别为 7.5 pg/L~27.6 pg/L，1.8 pg/L~7.1 pg/L 和 4.1 pg/L~54.5 pg/L， $\alpha$ -HBCD 占比为 26%~63%，高于在沉积物中占比；TBBPA 浓度范围为 1100 pg/L~2800 pg/L，比 HBCDs 高约两个数量级；由于溶解度不同，溶解态 HBCDs 和 TBBPA 分别占水体总浓度的 27.0%和 99.0%<sup>[12]</sup>。Yang 等<sup>[12]</sup>发现 TBBPA 在巢湖广泛存在，浓度最高可达 4.87  $\mu$ g/L，主要来自于周边城市河流的输入。吴限等<sup>[46]</sup>检测了黄海北部近岸水体中 HBCDs，检出率为 75%，浓度范围为 0.12 ng/L~2.23 ng/L，黄海北部靠近工业区海域 HBCDs 的平均浓度为 0.76 ng/L，高于养殖区平均浓度 0.36 ng/L，水体中主要以 $\gamma$ -HBCD 形式存在，含有部分 $\beta$ -HBCD， $\alpha$ -HBCD 未检出。青岛附近海域水样中 TBBPA 水平可达 1.8  $\mu$ g/L，均值为 0.27  $\mu$ g/L，陆地河流入海口处海水中 TBBPA 浓度较其他点位更高<sup>[12]</sup>。

本方法建立的目的是服务于我国的履约监测和新污染物监测，我国水体 HBCDs 和 TBBPA 的浓度总体在 ng/L 级别，因此，本方法所建立的方法检出限，低于 1 ng/L 即能够满足我国新污染物监测和 POPs 履约监测的需求。

表 2-2 文献中报道国内外水中 HBCDs 和 TBBPA 的浓度水平

| 年份   | 地点 | 水样详情       | 浓度 (ng/L)      |         | 参考文献 |
|------|----|------------|----------------|---------|------|
|      |    |            | $\sum_3$ HBCDs | TBBPA   |      |
| 2004 | 日本 | 工业废弃物垃圾渗滤液 | /              | 0.3~540 | [12] |

| 年份        | 地点              | 水样详情        | 浓度 (ng/L)              |             | 参考文献 |
|-----------|-----------------|-------------|------------------------|-------------|------|
|           |                 |             | $\Sigma_3\text{HBCDs}$ | TBBPA       |      |
| -         | 日本              | 垃圾填埋场初始渗滤液  | /                      | N.D.~620    | [12] |
| -         | 日本              | 垃圾填埋场处理后渗滤液 | /                      | N.D.~11.0   | [12] |
| 2008      | 中国巢湖            | 湖泊地表水       | /                      | max. 4870   | [12] |
| 2008      | 法国 Predecelle 河 | 河流地表水       | /                      | 0.035~0.068 | [12] |
| 2008~2009 | 英国多个湖泊          | 湖泊地表水       | /                      | 0.14~3.2    | [12] |
| 2009      | 中国东江            | 饮用水源地地表水    | 0.013~0.089            | 1.1~2.8     | [12] |
| 2010      | 中国太湖            | 湖泊地表水       | N.D.~1.12              | N.D.~0.37   | [12] |
| 2012~2013 | 中国青岛            | 近岸海水        | /                      | N.D.~1800   | [12] |
| 2011      | 日本 Tsurumi 河    | 河流地表水       | 5.7~6.6                | /           | [41] |
| 2011      | 日本 Yodo 河       | 河流地表水       | 2.5~19                 | /           | [41] |
| 2011      | 日本 Kuzuryu 河    | 工业污水接纳地表水   | 180~2100               | /           | [41] |
| 2006      | 日本              | 生活污水        | /                      | 7.7~130     | [43] |
| 2015      | 韩国多个湖泊          | 湖泊地表水       | 0.2~151                | /           | [44] |
| 2015      | 中国渤海湾南岸         | 工业污水接纳地表水   | 3.28~5080              | /           | [45] |
| 2012      | 中国黄海            | 近岸海水        | 0.12~2.23              | /           | [46] |

### 2.1.3.2 其他介质赋存情况

HBCDs 和 TBBPA 均是持久性有机污染物, 容易附着在土壤有机质中, 由于分子量大, 蒸汽压低, 在生产企业周边有较高的浓度。中国浙江省宁波市表层土中 HBCDs 的浓度范围从低于方法检出限 (0.02  $\mu\text{g/kg dw}$ ) 至 103  $\mu\text{g/kg dw}$ , TBBPA 的浓度从低于 0.025  $\mu\text{g/kg dw}$  至 78.6  $\mu\text{g/kg dw}$ ; 其中以工业区的浓度最高, 分别为 6.27  $\mu\text{g/kg dw}$ ~103  $\mu\text{g/kg dw}$  和 1.11  $\mu\text{g/kg dw}$ ~78.6  $\mu\text{g/kg dw}$ , 其次是废石料堆积区, 浓度为 49.6  $\mu\text{g/kg dw}$ ~99.9  $\mu\text{g/kg dw}$  和 9.91  $\mu\text{g/kg dw}$ ~43.1  $\mu\text{g/kg dw}$ ; 而蔬菜地土壤中的浓度最低, 分别为未检出至 35.7  $\mu\text{g/kg dw}$  和未检出至 14.9  $\mu\text{g/kg dw}$ <sup>[47]</sup>。中国北方溴代阻燃剂生产企业周边土壤中发现了高浓度的 TBBPA, 在 1.64  $\mu\text{g/kg dw}$ ~7758  $\mu\text{g/kg dw}$  之间, 几何均值为 107 ng/g dw; HBCDs 的浓度偏低, 为 0.30  $\mu\text{g/kg dw}$ ~280  $\mu\text{g/kg dw}$ , 几何均值为 5.91  $\mu\text{g/kg dw}$ <sup>[48]</sup>。中国珠江沿岸 15 个城市的表层土壤中 HBCDs 和 TBBPA 的浓度分别为低于定量限至 300  $\mu\text{g/kg dw}$  和低于定量限至 53.1  $\mu\text{g/kg dw}$ <sup>[49]</sup>。2020 年韩国对全国 61 个 POPs 监测网点表层土壤进行分析, 报道的 HBCDs 和 TBBPA 的均值浓度分别为 17.2  $\mu\text{g/kg dw}$  和 4.4  $\mu\text{g/kg dw}$ <sup>[50]</sup>。珠江三角洲表层土中 HBCDs 浓度范围在 nd.dw~300  $\mu\text{g/kg dw}$  之间<sup>[45]</sup>, 杭州湾和台州湾的土壤中 HBCDs 含量在 nd.dw~2.3  $\mu\text{g/kg dw}$  之间<sup>[45]</sup>。

由于低的溶解度和高的辛醇水分配系数 ( $K_{ow}$ ), HBCDs 和 TBBPA 易于富集在水中的颗粒物和沉积物内<sup>[31]</sup>。2010 年 Guerra 等<sup>[31]</sup>报道了西班牙埃布罗的辛卡河沉积物中 HBCDs 的浓度很高, 为 1.6  $\mu\text{g/kg dw}$ ~1849  $\mu\text{g/kg dw}$ , 而 TBBPA 很低 (N.D.~15 ng/g dw), 这可能与采样区域附近有 HBCDs 生产企业而没有 TBBPA 生产企业造成的。中国太湖中两种化合物的浓度都很低, 分别为 0.046  $\mu\text{g/kg dw}$ ~2.56  $\mu\text{g/kg dw}$  和 0.056  $\mu\text{g/kg dw}$ ~2.15  $\mu\text{g/kg dw}$ <sup>[51]</sup>, 3 年后报道的浓度 (0.168  $\mu\text{g/kg dw}$ ~2.66  $\mu\text{g/kg dw}$  和 0.012  $\mu\text{g/kg dw}$ ~1.30  $\mu\text{g/kg dw}$ )

[52], 依然在同一个水平; 它们的水平低于捷克河流和湖泊表层沉积物的浓度 (N.D.~39.0  $\mu\text{g/kg dw}$  和 3.18  $\mu\text{g/kg dw}$ ~17.7  $\mu\text{g/kg dw}$ ) [53]。中国南部珠江沉积物中 HBCDs 浓度为 0.03  $\text{ng/kg}$ ~31.6  $\text{ng/g}$ , 而 TBBPA 的浓度为 0.06  $\mu\text{g/kg dw}$ ~304  $\mu\text{g/kg dw}$ [54]。韩国洛东江流域的沉积物中 TBBPA 和 HBCDs 浓度为 0.05  $\text{ng/kg dw}$ ~150  $\text{ng/g dw}$  和 0.11  $\mu\text{g/kg dw}$ ~19  $\mu\text{g/kg dw}$ [55]。在中国辽河河流沉积物中报道的目标物浓度很低, 分别为 N.D.~4.02  $\mu\text{g/kg dw}$  和 0.04  $\mu\text{g/kg dw}$ ~3.00  $\mu\text{g/kg dw}$ [56], 与中国南方珠江和九龙江口表层沉积物的浓度 (N.D.~1.11  $\mu\text{g/kg dw}$  和 0.003  $\mu\text{g/kg dw}$ ~0.31  $\mu\text{g/kg dw}$ ) [26]相当, 但是低于韩国四个海湾的表层沉积物的水平 (N.D.~168  $\mu\text{g/kg dw}$  和 N.D.~0.62  $\mu\text{g/kg dw}$ ) [57]。Feng 等[54]报道了中国珠江不同河段中表层沉积物中 HBCDs 和 TBBPA 的浓度水平, 其中东江东莞段的浓度为 0.07  $\mu\text{g/kg dw}$ ~31.6  $\mu\text{g/kg dw}$  和 N.D.~82.3  $\mu\text{g/kg dw}$ , 珠江广州段的为 N.D.~9.37  $\mu\text{g/kg dw}$  和 0.10  $\mu\text{g/kg dw}$ ~127  $\mu\text{g/kg dw}$ , 北江佛山段的为 0.09  $\mu\text{g/kg dw}$ ~1.89  $\mu\text{g/kg dw}$  和 0.54  $\mu\text{g/kg dw}$ ~6.20  $\mu\text{g/kg dw}$ , 西江顺德段的为 N.D.~1.02  $\mu\text{g/kg dw}$  和 N.D.~1.33  $\mu\text{g/kg dw}$ , 顺德支流的为 0.21  $\mu\text{g/kg dw}$ ~5.2  $\mu\text{g/kg dw}$  和 0.26  $\mu\text{g/kg dw}$ ~27.1  $\mu\text{g/kg dw}$ , 珠江入海口的为 N.D.~1.08  $\mu\text{g/kg dw}$  和 0.06  $\mu\text{g/kg dw}$ ~1.39  $\mu\text{g/kg dw}$ , 以及清远地区污水处理厂下游沉积物的浓度为 112  $\mu\text{g/kg dw}$ ~136  $\mu\text{g/kg dw}$  和 657  $\mu\text{g/kg dw}$ ~732  $\mu\text{g/kg dw}$ 。Hu 等[45]报道了珠江红树林区域的沉积物中 HBCDs 的含量分别为广州区域 0.94  $\mu\text{g/kg dw}$ ~2.22  $\mu\text{g/kg dw}$ , 珠海区域 0.44  $\mu\text{g/kg dw}$ ~3.22  $\mu\text{g/kg dw}$ , 深圳区域 4.68  $\mu\text{g/kg dw}$ ~127.5  $\mu\text{g/kg dw}$ 。

## 2.1.4 毒性效应

### 2.1.4.1 HBCDs

HBCDs 具有很高的疏水性, 易于在生物体内富集[58,59]。毒理学研究揭示, HBCDs 对于测试的生物具有细胞毒性、神经毒性和基因毒性[20, 60], 而且能影响哺乳动物体的中枢神经系统、引发生殖和发育效应, 并具有代际传承性。体内和体外动物模型 (包括哺乳动物、鱼和鸟类) 研究揭示 HBCDs 可干扰甲状腺轴 (Thyroid axis) [2,36], 有关 HBCDs 造成的繁殖障碍, 神经系统和氧化应激的破坏也有所报道[2]。

2021 年美国 EPA 发布了有关 HBCDs 风险评估的研究报告——《Risk Evaluation for Cyclic Aliphatic Bromides Cluster (HBCD)》[61], 该报告汇总了 2020 年及以前文献和研究报告中 HBCDs 的生物和毒性效应, 主要有以下几大类:

#### (1) 甲状腺效应

现有的研究数据和动物试验表明, HBCDs 可能会干扰正常的甲状腺激素功能, 并且通过间接诱导负责代谢甲状腺激素的肝脏异种生物酶来降低循环过程中甲状腺激素的水平, 或直接地通过作用于甲状腺受体, 调节甲状腺反应基因。但是有关人类的调研数据还不足以支持 HBCDs 的暴露与甲状腺效应之间关系的结论。

#### (2) 肝效应

目前尚无 HBCDs 暴露与人体肝脏之间关联的研究。几项啮齿动物的口服研究评估了 HBCDs 的肝效应, 包括对肝重、肝脏化学和组织病理学的变化。结果显示, HBCDs 能够造成老鼠体内肝脏重量的增加, 而在停止试验后的 2~8 周, 肝脏重量恢复到正常水平。持续

的暴露观察到老鼠体内组织病理的变化，因肝细胞空泡的增加，影响了雄性大鼠和雌性小鼠的正常生理过程和对有毒物质的反应。肝重增加通常与肝微粒酶的诱导有关，HBCDs 已被证明能诱导多种肝微粒体酶的表达。HBCDs 也可能损害脂质平衡，在鸟类和体外也观察到由 HBCDs 导致的脂质代谢调节变化。肝细胞损伤的坏死或凋亡和血清酶标记的缺失表明 HBCDs 不是高度细胞毒性。然而，有证据表明，接触 HBCDs 可以增加活性氧物质（ROS）的生产。在体外接触后，在人类肝细胞和癌细胞系中也观察到与 ROS 有关的剂量增加。

### （3）生殖效应

HBCDs 对生殖系统的影响重点是生殖激素失调。人类和啮齿动物细胞培养模型提供了一些证据，以支持 HBCDs 改变了多种生殖激素功能的潜力。除了激素受体水平效应外，一些研究表明，HBCDs 也可能参与生殖激素的合成和代谢过程。

### （4）发育效应

流行病学研究调查了 HBCDs 在发育暴露后的潜在甲状腺、男性生殖和神经系统效应。HBCDs 诱发的发育效应，包括后代生存、体重和发育标记等。HBCDs 潜在发育效应的直接暴露仅限于斑马鱼的一些研究。一般来说，HBCDs 暴露与增加 ROS 生成和诱导凋亡细胞通路有关，导致斑马鱼畸形和生存能力下降。在没有公开的研究数据中显示，HBCDs 可能存在致畸作用，会影响心脏功能和发展，导致心率升高、心律失常、心脏肥大和胶原蛋白沉积增加。根据更广泛的文献调研，HBCDs 暴露后观察到的发育效应可能是由 HBCDs 引起的甲状腺平衡变化的结果。

### （5）神经系统效应

对大型蚤和肋骨条藻的长期毒性测试和生长抑制测试结果表明，HBCDs 对水生生物具有很强的毒性，长期暴露对稀有鮰鲫肝脏中的 P450 酶有一定的诱导作用，具有一定的神经毒性。HBCDs 对鼠有显著的内分泌干扰作用和神经毒性作用，能削弱大脑的神经胶质细胞发育，影响学习和记忆功能，使其出现异常行为。目前还没有人类暴露 HBCDs 的毒性数据。

### （6）免疫系统效应

在雄性老鼠两项一代生殖毒性研究中发现，HBCDs 的暴露能够影响免疫球蛋白 G (IgG) 和免疫球蛋白 M (IgM) 抗体产生的变化。人类免疫细胞中进行的几项体外研究表明，HBCDs 可以通过激活 MAPK 信号通路来改变免疫功能，HBCDs 暴露增加了促炎细胞因子的表达，后者是免疫细胞表达的标记物，通过激活 MAPK 信号通路进行调节。

## 2.1.4.2 TBBPA

TBBPA 存在两个酚羟基，其结构与甲状腺荷尔蒙（thyroxine, T4）非常相似，能够与人类的转甲状腺素蛋白（transthyretin）紧密结合，干扰甲状腺激素分泌，被认为是一种潜在的内分泌干扰物，此外还具有免疫毒性和神经毒性<sup>[31]</sup>。

### （1）急性毒性效应

TBBPA 对哺乳动物的急性毒性相对较低，对水生生物，尤其是鱼类具有较高的急性毒

性。例如对蓝鳃太阳鱼的 96 h 半致死浓度为 0.51 mg/L，对鳊鱼为 0.40 mg/L，大头鱼为 0.54 mg/L，斑马鱼为 3 mg/L。

## （2）慢性毒性效应

TBBPA 可干扰甲状腺激素从而导致内分泌紊乱。Meerts 等的研究发现 5 mg/kg 的 TBBPA 经口暴露 16 d 能引起幼鼠血清促甲状腺激素水平轻微上升，但没有显著变化。

## （3）神经毒性效应

研究表明 9.6  $\mu\text{mol/L}$  的 TBBPA 暴露会抑制大鼠突触小泡对多巴胺的摄取，16  $\mu\text{mol/L}$  的暴露会抑制  $\gamma$ -氨基丁酸和谷氨酸的摄入。Lihenthal 等神经行为学的研究表明，TBBPA 暴露可能对子代 Wistar 大鼠的听觉反应、条件恐惧应激等神经行为产生影响。TBBPA 对啮齿类动物具有一定的肝脏和肾脏毒性。Tada 研究表明对于孕期的小鼠，食物内含 1% 的 TBBPA 会引起母体和幼体肝脏和肾脏的损伤。Harada 等对实验小鼠及其后代进行的组织病理学检验，显示 TBBPA 暴露会引起肝实质细胞的灶性坏死。在浓度为 3  $\mu\text{M}$  时能够抑制蛋白质 CD25 的表达，CD25 的表达可作为 T 细胞活化的标记物，TBBPA 的雌性干扰效应研究表明 TBBPA 具有弱的雌激素效应，羟基化的 TBBPA 代谢物则会抑制雌激素的甲基转移酶的活力，进而抑制雌激素的甲基化。TBBPA 对鹌鹑和鸡胚胎没有雌激素影响，但会在高剂量时导致胚胎死亡<sup>[62]</sup>。

## 2.2 相关生态环境标准和生态环境管理工作的需要

目前我国的生态环境质量标准、生态环境风险管控标准、污染物排放标准没有对 HBCDs 和 TBBPA 进行污染物浓度限值的要求，但是作为持久性有机污染物，HBCDs 已经被列入《关于持久性有机污染物的斯德哥尔摩公约》《中国严格限制进出口的有毒化学品目录》《优先控制化学品名录（第一批）》和《重点管控新污染物清单（2023 版）》，为了满足我国对国际履约工作的需要，有必要开展相应分析方法研究。

2008 年，欧洲化学品管理局（ECHA）决定将 HBCDs 加入高度关注的物质（SVHC）清单。同年挪威提名将 HBCDs 增列入《关于持久性有机污染物的斯德哥尔摩公约》。2009 年，HBCDs 经联合国欧洲经济委员会《远距离越境空气污染公约》执行机构审议，认为其满足持久性有机污染物标准。2010 年，HBCDs 被列入美国环保局受关注化学品清单。2011 年澳大利亚国家工业化学品通告评估署（Australia's National Industrial Chemicals Notification and Assessment Scheme, NICNAS）发布了关于 HBCDs 优先测试的既有化学品（PEC）评估草案，并征求公开评论意见。草案中称，HBCDs 在环境中是一种持久、生物累积性和毒性（PBT）物质，同时，对接触的工人也具有潜在的职业健康风险。因此，建议将该物质在环境中归类为急性毒性物质类别 1 和慢性毒性物质类别 1。对未出生儿童的危害则归类为生殖毒性类别 3。2011 年 2 月 18 日，HBCDs 被列入欧盟法规《化学品的注册、评估、授权和限制》（REACH）的附录 XIV。2012 年 7 月，有关 HBCDs 的统一分类和标签已正式生效，HBCDs 被列为具有 2 级生殖毒性的物质。2013 年 5 月，《关于持久性有机污染物的斯德哥尔摩公约》第 6 次缔约方大会决定将六溴环十二烷正式增列入公约附件 A 加以禁止，同时用于建筑物中的发泡聚苯乙烯和挤塑聚苯乙烯的 HBCDs 的生产或使用获得了 5 年豁免期，

豁免期于 2021 年 12 月 25 日终止。2016 年 3 月 1 日，欧盟发布新法规（EU）2016/293，对欧盟持久性有机污染物（POPs）法规（EC）No. 850/2004 进行修订，把 HBCDs 正式列入法规（EC）No. 850/2004 附录 I 中。这表示除个别豁免情况外，HBCDs 将被禁止使用。

2016 年 7 月 2 日，我国第十二届全国人大常委会第二十一次会议审议批准《〈关于持久性有机污染物的斯德哥尔摩公约〉新增列六溴环十二烷修正案》，并就我国限控六溴环十二烷具体事项发布如下内容的公告：一、自 2016 年 12 月 26 日起，禁止六溴环十二烷的生产、使用和进出口。根据《关于持久性有机污染物的斯德哥尔摩公约》，以下情形除外：1. 用于建筑物中发泡聚苯乙烯和挤塑聚苯乙烯的（主要作为阻燃剂），在特定豁免登记的有效期内，可生产、使用和进出口。特定豁免登记的有效期，原则上自《修正案》对我国生效后 5 年（2021 年 12 月 25 日）终止。2. 用于实验室规模的研究或用作参照标准的，可生产、使用和进出口。二、各级环境保护、发展改革、工业和信息化、住房城乡建设、商务、海关、质检、安全监管等部门，应按照国家有关法律法规的规定，加强对六溴环十二烷生产、使用和进出口的监督管理。一旦发现违反本公告的行为，将严肃查处。

2016 年 12 月，根据《化学品首次进口及有毒化学品进出口环境管理规定》（环管〔1994〕140 号）、《关于在国际贸易中对某些危险化学品和农药采用事先知情同意程序的鹿特丹公约》以及《〈关于持久性有机污染物的斯德哥尔摩公约〉新增列六溴环十二烷修正案》，我国将 HBCDs 增列至《中国严格限制进出口的有毒化学品目录》（2014 年）中。2017 年 12 月 27 日，由环境保护部、工业和信息化部和国家卫生和计划生育委员会联合发布公告，公布《优先控制化学品名录（第一批）》，包括编号 PC001 至 PC022 共计 22 种（类）物质，其中 PC012 为六溴环十二烷，给出 5 个 CAS 号，分别为 25637-99-4、3194-55-6、134237-50-6、134237-50-7、134237-50-8，前两个为商品化产品的 CAS 号，后三个为六溴环十二烷三个主要异构体的 CAS 号。

2021 年 10 月，生态环境部会同发展改革委等 13 个部门研究制定的《新污染物治理行动方案（征求意见稿）》中已将 HBCDs 列为新污染物加以治理。《关于持久性有机污染物的斯德哥尔摩公约》秘书处发布的《全球持久性有机物监测计划指南》（Guidance on the global monitoring plan for persistent organic pollutants）中要求“定期开展环境介质和人体中持久性有机物的监测”。

2022 年 5 月，国务院办公厅印发《新污染物治理行动方案》，针对国内外广泛关注的污染物主要包括国际公约管控的持久性有机污染物、内分泌干扰物、抗生素等列为重要新污染物，并要求加强新污染物治理，开展调查监测，评估新污染物环境风险状况。2022 年 12 月 29 日生态环境部、工业和信息化部、农业农村部、商务部、海关总署、国家市场监督管理总局公布根据《中华人民共和国环境保护法》《中共中央 国务院关于深入打好污染防治攻坚战的意见》以及国务院办公厅印发的《新污染物治理行动方案》等相关法律法规和规范性文件，制定了《重点管控新污染物清单（2023 版）》，涉及 14 种（类）污染物，其中第 14 类为已淘汰的新污染物，第一项即为六溴环十二烷，并禁止其生产、加工使用进出口。

2000 年，TBBPA 被列入奥斯陆巴黎保护东北大西洋海洋环境公约（OSPAR）<sup>[50]</sup>。2005 年欧盟针对四溴双酚 A 进行监控风险评估，2007 年对其进行环境风险评估，至 2010 年将其在欧盟化学品注册、评估、授权和限制法规（REACH）下。2017 年 10 月 27 日，世界卫生

组织国际癌症研究机构公布的致癌物清单初步整理参考,四溴双酚 A 在 2A 类致癌物清单中。2020 年 5 月,澳大利亚卫生部发布了一项评估报告,将化学物质 TBBPA 列入二类致癌物中,表明该物质疑似会诱发癌症。

《“十四五”生态环境保护规划》提出要认真履行持久性有机污染物 (POPs) 等领域国际环境公约,深度参与环境领域国际公约谈判,强化履约监测、评估、执法能力和专业化人才队伍建设,开展履约成效评估。《生态环境监测规划纲要(2020-2035 年)》提出要加强 POPs 监测,增设 POPs 监测点位,开展背景、区域或城市尺度监测。《“十四五”生态环境监测规划》提出按照国际公约履约成效评估要求,开展 POPs 等背景区域定位监测、城市区域排放监测和执法监测,完善履约成效评估监测技术体系,并将国际履约作为监测标准制定的优先领域。《新污染物治理行动方案》要求建立新污染物治理体系,建立完善的技术标准。由于我国 HBCDs 和 TBBPA 监测技术体系研究起步较晚,缺乏针对水质的 HBCDs 和 TBBPA 的监测技术,极大地制约了我国开展区域性和系统性环境中 HBCDs 和 TBBPA 的监测工作,不能满足国家对水质中 HBCDs 和 TBBPA 污染控制管理、履约监测和新污染物治理的需求。因此,制订水质中 HBCDs 和 TBBPA 监测分析方法标准对于国家履约、开展新污染物环境风险评估、保护环境和保障人民健康都具有重大意义。

### 3 国内外相关分析方法研究

#### 3.1 主要国家、地区及国际组织相关分析方法研究

检索结果显示,国际标准化组织 (ISO)、美国环境保护局 (EPA)、美国材料与试验协会 (ASTM) 及日本标准化组织 (JIS) 等国际组织、国家及地区,均未发布有关水体、土壤和沉积物中 HBCDs 和 TBBPA 的标准分析方法。

国外发布的其他介质中的分析方法有德国工程师协会的《Ambient air measurement - indoor air measurement of polybrominated diphenylether, hexabromocyclododecane and hexabromobenzene by GC/MS》(VDI 2464 Blatt-3 2012),韩国工业标准的《Determination of TBBPA (Tetrabromobisphenol-A) and HBCD (Hexabromocyclododecane) in polymer materials》(KSM 1072-2016),国际电工委员会 (IEC) 的《Draft document - determination of certain substances in electrotechnical products - Part 9: Hexabromocyclododecane in polymers by high pressure liquid chromatography-mass spectrometry (HPLC-MS)》(IEC 111/409/CD:2015) 和《Determination of certain substances in electrotechnical products Part 9: Hexabromocyclododecane in polymers by gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS)》(IEC 62321-9)。

美国材料与试验协会 (ASTM) 的《Standard guide for analytical testing of substances of very high concern In materials and products》(F2931-19a) 涉及了 HBCDs 和 TBBPA 的分析测试,但是没有明确给出测试参数,仅在方法的表 15 中列出了测试 HBCDs 的参考方法《Determination of hexabromocyclododecane diastereoisomers and tetrabromobisphenol A in water and sediment by liquid chromatography /mass spectrometry》<sup>[35]</sup>。该方法用于同时测定水体和沉积物中 HBCDs 和 TBBPA。方法中对于水样的处理方式如下:取 1 L 水样,过 0.47 mm 的石英滤膜,水相经 NEXUS 固相萃取柱 (500 mg) 富集,5 mL 丙酮洗脱,洗脱液浓缩转

换溶剂至 1 mL 乙腈, 进行 LC-MS 的测试; 颗粒物和残渣干燥后使用 5 mL 丙酮提取, 提取液转换溶剂至 1 mL 乙腈, 进行 LC-MS 的测试。对于沉积物的处理方式: 1 g 干样, 使用丙酮超声 10 min, 离心后取上清液, 转换溶剂至 1 mL 乙腈, 进行 LC-MS 的测试。

德国 VDI 2464 Blatt-3 2012 规定了气相色谱-质谱法测定环境空气和室内大气中多溴联苯醚、六溴环十二烷和六溴苯的分析方法。针对 HBCDs, 使用玻璃纤维滤膜和聚氨酯泡沫采集的大气样品, 在添加内标  $^{13}\text{C}_{12}$ - $\gamma$ -HBCD 后使用丙酮/正己烷 (V/V, 1/1) 进行索氏提取。提取液浓缩后过复合硅胶柱 (从上向下依次是: 20 g 无水硫酸钠、25 g 酸性硅胶 (44% 硫酸)、8.5 g 中性硅胶), 使用 140 mL 的正己烷/二氯甲烷 (V/V, 1/1) 进行洗脱。洗脱液再过弗罗里土填充柱 (从上向下依次是: 4 g 无水硫酸钠和 4 g 弗罗里土), 样品上样后, 依次使用 25 mL 正戊烷、15 mL 正己烷/甲苯 (V/V, 9/1) 和 10 mL 正己烷净化, 再使用 50 mL 正己烷/二氯甲烷 (V/V, 1/1) 洗脱并接收。洗脱液浓缩后采用 GC/MS 测试, 基于内标法定量。

### 3.2 国内相关分析方法研究

国内已发布的关于 HBCDs 或 TBBPA 的检测标准分析方法主要集中于食品及电子电气领域, 这些标准分为国家标准、行业标准和地方标准三类。

国家标准有《电子电气产品中六溴环十二烷的测定 气相色谱-质谱联用法》(GB/T 29785-2013)、《电子电气产品中四溴双酚 A 的测定 气相色谱-质谱法》(GB/T 32889-2016)、《电子电气产品中六溴环十二烷的测定 高效液相色谱-质谱法》(GB/T 32883-2016)《玩具中四溴双酚 A 和六溴环十二烷含量的测定 高效液相色谱-串联质谱法》(GB/T 38415-2019) 和《电子电气产品中某些物质的测定 第 9 部分: 气相色谱-质谱法(GC-MS) 测定聚合物中的六溴环十二烷》(GB/T 39560.9-2024/IEC 62321-9:2021)

行业标准主要来源于出入境检验检疫行业标准和海洋行业标准, 出入境检验检疫行业发布的相关分析方法有《塑料及其制品中六溴环十二烷的测定 液相色谱-质谱/质谱法》(SN/T 3018-2011)、《出口食品中六溴环十二烷的测定 液相色谱-质谱/质谱法》(SN/T 3543-2013)、《进出口纺织品中六溴环十二烷的测定 液相色谱-质谱/质谱法》(SN/T 3508-2013)、《食品接触材料 高分子材料 六溴环十二烷的测定 第 1 部分: 液相色谱-质谱/质谱法》(SN/T 3481.1-2013)、《小型家用电器中六溴环十二烷和四溴双酚 A 的测定 液相色谱-串联质谱法》(SN/T 3334.4-2013)、《食品接触材料 高分子材料 六溴环十二烷的测定 第 2 部分: 气相色谱-质谱法》(SN/T 3481.2-2014)、《涂料中六溴环十二烷的测定 气相色谱-质谱法》(SN/T 3998-2014)、《出口紫菜、海带、羊栖菜中六溴环十二烷含量的测定》(SN/T 3871-2014)、《电子电气产品中四溴双酚 A 的测定 气相色谱-电子捕获检测器法》(SN/T 4241-2015)、《涂料中四溴双酚 A 及磷酸三(1,3-二氯丙基)酯的测定 液相色谱-质谱/质谱法》(SN/T 5260-2020)、《电子电气产品聚合物材料中六溴环十二烷的测定 裂解-气相色谱-质谱定性筛选法》(SN/T 5297-2021); 海洋行业发布的相关分析方法有《海洋生物体中六溴环十二烷的测定 高效液相色谱-串联质谱法》(HY/T 259-2018)、《海洋沉积物中六溴环十二烷的测定 高效液相色谱-串联质谱法》(HY/T 260-2018) 和《海水中六溴环十二烷的测定 高效液相色谱-串联质谱法》(HY/T 261-2018)。

海洋行业标准《海水中六溴环十二烷的测定 高效液相色谱-串联质谱法》(HY/T 261-2018) 规定了高效液相色谱-串联质谱法测定大洋、近海、近岸及河口海水中 HBCDs 的

分析方法。方法对海水的处理方式如下：量取 0.5 L 海水样品，加入 20 mL 正己烷萃取 2 次，合并后萃取液经无水硫酸钠脱水、硅胶柱净化浓缩后通过高效液相色谱分离，以甲醇、乙腈和水为流动相，使用串联质谱法测定 $\alpha$ -HBCD、 $\beta$ -HBCD 和 $\gamma$ -HBCD 的含量，内标法定量。标准曲线范围是 1.00 ng/mL-50.0 ng/mL，方法回收率为 70%-120%， $\alpha$ -HBCD、 $\beta$ -HBCD 和 $\gamma$ -HBCD 的定量限为 2.0 ng/L。

地方标准有湖北省卫生和计划生育委员会发布的湖北省食品安全地方标准《食品安全地方标准 动物性食品中六溴环十二烷和四溴双酚 A 的测定》（DBS42/004-2014）；广东省环境监测协会发布的《水质 六溴环十二烷的测定 高效液相色谱-三重四极杆质谱法》（T/GDAEM 5-2025）

国内相关方法技术内容和特性指标详见表 3-1~表 3-3。

表 3-1 国内标准分析方法主要技术参数比较

| 标准名称              | 物质名称          | 适用范围                                              | 检出限                                  |
|-------------------|---------------|---------------------------------------------------|--------------------------------------|
| SN/T 3018-2011    | HBCDs         | 塑料及其制品                                            | 0.005~0.01 mg/kg                     |
| SN/T 3543-2013    | HBCDs         | 鱼、虾、蛋等食品                                          | 0.005~0.1 mg/kg（定量限）                 |
| SN/T 3508-2013    | HBCDs         | 进出口纺织品                                            | 12.5 $\mu$ g/kg                      |
| SN/T 3481.1-2013  | HBCDs         | 聚丙烯类、聚碳酸酯类食品接触材料                                  | 40 $\mu$ g/kg                        |
| SN/T 3334.4-2013  | HBCDs 和 TBBPA | 小型家用电器聚合物材料                                       | 0.05~0.20 $\mu$ g/kg                 |
| SN/T 3481.2-2014  | HBCDs         | 食品接触高分子材料                                         | 50 mg/kg                             |
| SN/T 3998-2014    | HBCDs         | 涂料                                                | 100 mg/kg                            |
| SN/T 3871-2014    | HBCDs         | 出口紫菜、海带、羊栖菜                                       | 10 $\mu$ g/kg                        |
| SN/T 4241-2015    | TBBPA         | 电子电气产品塑料元件                                        | 2 mg/kg                              |
| GB/T 32883-2016   | HBCDs         | 电子电气产品                                            | 20~30 mg/kg                          |
| HY/T 259-2018     | HBCDs         | 海洋生物体                                             | 0.2 $\mu$ g/kg（定量限）                  |
| HY/T 260-2018     | HBCDs         | 大洋、近海、近岸及河口海洋沉积物                                  | 0.2 $\mu$ g/kg（定量限）                  |
| HY/T 261-2018     | HBCDs         | 大洋、近海、近岸及河口海水                                     | 2.0 ng/L（定量限）                        |
| DBS42/004-2014    | HBCDs 和 TBBPA | 鱼、肉、蛋、奶等动物性食品                                     | 0.032~0.103 $\mu$ g/kg<br>（脂肪归一化浓度）  |
| GB/T 38415-2019   | HBCDs 和 TBBPA | 玩具中塑料和纺织品材料                                       | 5 mg/kg                              |
| SN/T 5260-2020    | TBBPA         | 水性涂料和溶剂型涂料                                        | 1 mg/kg                              |
| GB/T 39560.9-2024 | HBCDs         | 聚苯乙烯泡沫塑料（EPS）、挤塑聚苯乙烯泡沫塑料（XPS）、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物（ABS） | EPS/XPS:6080 mg/kg<br>ABS:1000 mg/kg |
| T/GDAEM 5-2025    | HBCDs         | 地表水、地下水、废水                                        | 1.6 ng/L~1.7 ng/L                    |

从表 3-1 可以看出，国内这些分析方法主要以 HBCDs 为主，部分同时包括了 HBCDs 和 TBBPA，涉及的介质或者适用范围包括塑料及其制品、鱼、虾、蛋等食品、电子电气产品塑料元件、玩具中聚碳酸酯和聚砜材料，大洋、近海、近岸及河口海水和海洋沉积物等。因为针对范围不同，以及检测方法的差异，方法检出限差异很大。涂料和食品接触高分子材料中 HBCDs 的方法检出限很高，分别为 100 mg/kg 和 50 mg/kg，大洋、近海、近岸及河口

海水的方法定量限为 2 ng/L，海洋生物体和大洋、近海、近岸及河口海洋沉积物中 HBCDs 的方法定量限均为 0.2 µg/kg，鱼、肉、蛋、奶等动物性食品中 HBCDs 和 TBBPA 的方法检出限在 0.032 µg/kg lw~0.103 µg/kg lw 范围内。

表 3-2 国内标准分析方法前处理条件的比较

| 标准名称              | 目标物           | 介质          | 萃取方法及萃取溶剂                                        | 净化方法                                                                                     |
|-------------------|---------------|-------------|--------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------|
| SN/T 3018-2011    | HBCDs         | 塑料及其制品      | 索氏提取, 异丙醇/正己烷 (V/V, 1:1)                         | /                                                                                        |
| SN/T 3334.4-2013  | HBCDs 和 TBBPA | 聚合物材料       | 加压流体提取, 正己烷和丙酮 (V/V, 1:1)                        | 500 mg 的 C18 固相萃取柱, 12 mL 正己烷淋洗, 5 mL 甲醇洗脱                                               |
| SN/T 3481.1-2013  | HBCDs         | 高分子材料       | 超声提取, 丙酮                                         | 500 mg/500 mg 石墨化碳黑/乙二胺基-N 丙基, 1 mL 二氯甲烷/正己烷 (V/V, 2:3) 淋洗, 5 mL 二氯甲烷/正己烷 (V/V, 2:3) 洗脱  |
| SN/T 3508-2013    | HBCDs         | 进出口纺织品      | 加压流体提取, 正己烷和丙酮 (V/V, 1:1)                        | 500 mg/500 mg 石墨化碳黑/乙二胺基-N 丙基, 1 mL 二氯甲烷/正己烷 (V/V, 2:3) 淋洗, 5 mL 二氯甲烷/正己烷 (V/V, 2:3) 洗脱  |
| SN/T 3543-2013    | HBCDs         | 出口食品        | 索氏提取, 二氯甲烷                                       | 凝胶渗透色谱柱净化, 二氯甲烷/正己烷 (V/V, 1:1) 洗脱                                                        |
| SN/T 3871-2014    | HBCDs         | 出口紫菜、海带、羊栖菜 | 索氏提取, 正己烷和丙酮 (V/V, 1:1)                          | 500 mg/500 mg GCB/PSA 复合型固相萃取柱, 1 mL 二氯甲烷/正己烷 (V/V, 2:3) 淋洗, 5 mL 二氯甲烷/正己烷 (V/V, 2:3) 洗脱 |
| DBS42/004-2014    | HBCDs 和 TBBPA | 动物性食品       | 索氏提取, 正己烷和丙酮 (V/V, 1:1)                          | 15 g 的 44%酸性硅胶柱, 100 mL 正己烷淋洗, 100 mL 二氯甲烷 (V/V, 1:1) 洗脱                                 |
| GB/T 32883-2016   | HBCDs         | 电子电气产品      | 索氏提取, 甲苯; 超声振荡, 甲苯;<br>快速溶剂提取, 正己烷和丙酮 (V/V, 1:1) | 500 mg 的 C18 固相萃取柱, 12 mL 正己烷淋洗, 5 mL 甲醇洗脱                                               |
| HY/T 259-2018     | HBCDs         | 海洋生物体       | 超声振荡, 正己烷                                        | 1 g 的硅胶 SPE 小柱, 2 mL 正己烷淋洗, 5 mL 二氯甲烷洗脱                                                  |
| HY/T 260-2018     | HBCDs         | 海洋沉积物       | 超声振荡, 正己烷                                        | 1 g 的硅胶 SPE 小柱, 2 mL 正己烷淋洗, 5 mL 二氯甲烷洗脱                                                  |
| HY/T 261-2018     | HBCDs         | 海水          | 液液萃取, 正己烷                                        | 1 g 的硅胶 SPE 小柱, 2 mL 正己烷淋洗, 5 mL 二氯甲烷洗脱                                                  |
| GB/T 38415-2019   | HBCDs 和 TBBPA | 玩具          | 索氏/超声提取, 正己烷和丙酮 (V/V, 1:1)                       | /                                                                                        |
| SN/T 5260-2020    | TBBPA         | 涂料          | 超声振荡, 乙酸乙酯                                       | /                                                                                        |
| GB/T 39560.9-2024 | HBCDs         | 电子电气        | 索氏提取, 甲苯                                         | /                                                                                        |
| T/GDAEM 5-2025    | HBCDs         | 水质          | 超声振荡/固相萃取, 正己烷和甲醇-二氯甲烷                           | /                                                                                        |

表 3-3 国内标准分析方法仪器分析的参数比较

| 标准名称             | 目标物           | 液相方法                                                     |              |                  |                        |                | 线性范围<br>(ng/mL)    |
|------------------|---------------|----------------------------------------------------------|--------------|------------------|------------------------|----------------|--------------------|
|                  |               | 色谱柱                                                      | 进样体积<br>(μL) | 流动相              |                        | 流速<br>(mL/min) |                    |
|                  |               |                                                          |              | 水相               | 有机相                    |                |                    |
| SN/T 3481.1-2013 | HBCDs         | C <sub>18</sub> (2.1 mm i.d. × 150 mm, 3.5 μm)           | 5            | 超纯水              | 甲醇/乙腈 (V/V, 1:1)       | 0.30           | 20~500             |
| SN/T 3334.4-2013 | HBCDs         | C <sub>18</sub> (2.1 mm i.d. × 150 mm, 1.8 μm)           | 10           | 超纯水              | 甲醇                     | 0.30           | 20~400<br>(80~600) |
| SN/T 3871-2014   | HBCDs         | C <sub>18</sub> (2.1 mm i.d. × 150 mm, 3.5 μm)           | 10           | 10 mM 乙酸铵<br>水溶液 | 0.1%乙酸乙腈/甲醇 (V/V, 7:1) | 0.30           | 5~50               |
| SN/T 3018-2011   | HBCDs         | C <sub>18</sub> (2.1 mm i.d. × 150 mm, 3.5 μm)           | 10           | 75%甲醇水           | 乙腈                     | 0.25           | 0.5~100            |
| SN/T 3508-2013   | HBCDs         | C <sub>18</sub> (2.1 mm i.d. × 150 mm, 3.5 μm)           | 5            | 超纯水              | 甲醇/乙腈 (V/V, 1:1)       | 0.30           | 10~500             |
| SN/T 3543-2013   | HBCDs         | C <sub>18</sub> (2.1 mm i.d. × 150 mm, 3.5 μm)           | 10           | 75%甲醇水           | 乙腈                     | 0.25           | 0.5~100            |
| GB/T 32883-2016  | HBCDs         | C <sub>18</sub> (2.1 mm i.d. × 100 mm, 3.0 μm)           | 5            | 超纯水              | 甲醇                     | 0.25           | 50~5000            |
| HY/T 259-2018    | HBCDs         | C <sub>18</sub> (2.1 mm i.d. × 100 mm, 1.7 μm)           | 10           | 超纯水              | 甲醇/乙腈 (V/V, 4:6)       | 0.3            | 1~50               |
| HY/T 260-2018    | HBCDs         | C <sub>18</sub> (2.1 mm i.d. × 100 mm, 1.7 μm)           | 10           | 超纯水              | 甲醇/乙腈 (V/V, 4:6)       | 0.3            | 1~50               |
| HY/T 261-2018    | HBCDs         | C <sub>18</sub> (2.1 mm i.d. × 100 mm, 1.7 μm)           | 10           | 超纯水              | 甲醇/乙腈 (V/V, 4:6)       | 0.3            | 1~50               |
| DBS42/004-2014   | HBCDs 和 TBBPA | Waters BEH C <sub>18</sub> (2.1 mm i.d. × 50 mm, 1.7 μm) | 5            | 超纯水              | 甲醇/乙腈 (V/V, 1:1)       | 0.3            | 5~500              |
| GB/T 38415-2019  | HBCDs 和 TBBPA | C <sub>18</sub> (2.1 mm i.d. × 100 mm, 3.0 μm)           | 10           | 超纯水              | 甲醇/乙腈 (V/V, 5:1)       | 0.3            | 2~100              |
| SN/T 5260-2020   | TBBPA         | C18 (2.1 mm i.d. × 50 mm, 1.8 μm)                        | 1            | 超纯水              | 乙腈                     | 0.3            | 10~1000            |
| T/GDAEM 5-2025   | HBCDs         | C <sub>18</sub> (2.1 mm i.d. × 100 mm, 2.7 μm)           | 5            | 乙酸铵水溶液           | 甲醇                     | 0.3            | 12~100             |

表 3-2 汇总了国内标准分析方法的样品提取和前处理方法,从中可以看出,针对海水的提取方式为液液萃取;涉及的溶剂有正己烷、二氯甲烷。提取液的净化方法以固相萃取柱为主,例如使用 500 mg 的 C<sub>18</sub> 固相萃取柱、500 mg/500 mg 石墨化碳黑/乙二胺基-N 丙基、1 g 的硅胶柱,以及使用酸性硅胶填充柱。个别标准方法,由于方法检出限偏高,以及仪器测试的原因,样品在提取后,直接进行分析测试,例如玩具中 HBCDs 和 TBBPA 以正己烷和丙酮 (V/V, 1:1) 为溶剂,经索氏或超声提取后直接进行高效液相色谱-串联质谱法的分析,玩具聚碳酸酯和聚砜材料的 TBBPA,用水进行振荡提取后离心去除杂质进行分析测试,涂料中的 TBBPA 经乙酸乙酯的超声振荡提取后也是直接进行分析测试。

表 3-3 概括了国内标准分析方法的仪器分析参数,从中可以看出,基本采用液相色谱-串联质谱法进行分析。色谱柱均为 C<sub>18</sub> 柱,尺寸各有差异,柱长绝大多数为 100 mm,内径是 2.1 mm,而粒径有所差异,1.8 μm、1.7 μm 或者 3.0 μm 的居多。进样体积以 5 μL 和 10 μL 为主,仅有一个分析 TBBPA 的方法的进样体积是 1 μL。流动相是水、乙腈和甲醇的相互混合,或者添加乙酸铵和乙酸调节离子强度。流动相均在 0.2 mL/min~0.3 mL/min 之间,线性范围最低点是 0.5 ng/mL,最高的达到 5000 ng/mL,但是对应方法的最低点为 50 ng/mL,普遍的线性范围介于 1 ng/mL~100 ng/mL 之间。

通过对比国内外分析方法的现状,以及大量文献资料技术细节的调研汇总,能够为本标准技术路线的制订提供指导意义。

目前,经过调研,除了国内海洋行业标准《海水中六溴环十二烷的测定 高效液相色谱-串联质谱法》(HY/T 261-2018)涉及海水中 HBCDs 的分析测试之外,国内外以及国际组织等暂时都没有发布同时测定水质中 HBCDs 和 TBBPA 的标准分析方法,但是其中有关目标物的提取方式、净化措施和仪器分析手段可以借鉴。在文献资料中,提供了大量相关分析方法的细节内容,也为本标准接下来技术路线图的构建和最终方法的成型,提供了大量可以借鉴的有效数据。本方法的基本技术路线与 HY/T 261-2018 一致,采用液液萃取-SPE 净化作为前处理方法,液相色谱-串联质谱作为检测方法。

### 3.3 文献资料研究

目前已经有大量文献报道水质中 HBCDs 和 TBBPA 的浓度水平,涉及各种类型的样品制备、提取、净化和检测方法。提取的方法以液液萃取和固相萃取为主,净化采用复合硅胶填充柱、硅胶填充柱或固相萃取柱,仪器检测早期采用气相色谱质谱法,后期以液相色谱-串联质谱法为主。

HBCDs 和 TBBPA 在环境样品中的浓度属于痕量水平,因此环境样品中该类化合物的检测属于复杂基体中痕量组分的分析检测。目前国际上有关环境样品中两种化合物的分析标准极其有限。文献报道中,其测定方法有气相色谱法、气相色谱-质谱法和液相-质谱联用法。但是由于 HBCDs 的热稳定性较差,用 GC-MS 方法只能得到 HBCDs 的总量,不能测定异构体的含量,因此 LC-MS 已经成为分析 HBCDs 普遍采用的检测方法。而 TBBPA 是一种弱酸性的极性有机污染物,利用 GC-MS 对其分析需要在预处理过程中进行衍生化,步骤繁琐。因此目前 TBBPA 的检测方法也以 LC-MS 为主。目前多用高(超高)效液相色谱-串联质谱法来同时分析两种污染物。同时,为了提高灵敏度和特异性分析,不同的质谱串联也得到广

泛地应用，例如液相色谱-四极杆-飞行时间质谱和液相色谱-四极杆-线性离子阱质谱法。

根据文献资料调研结果，本标准选择高效液相色谱-串联质谱法作为水质中 HBCDs 和 TBBPA 的分析方法，并在样品分析过程中综合参考文献报道。

### 3.3.1 前处理方法

广泛应用的水质萃取方式为液液萃取，例如李永东等<sup>[63]</sup>将 800 mL 水样加入 1 L 分液漏斗中，用 50 mL 二氯甲烷振荡萃取 2 次。对于一般洁净的水，采用 Oasis HLB 固相萃取柱（5mL 的甲醇水溶液（15%）净化，10mL 甲醇洗脱）直接富集水样进样分析<sup>[64]</sup>。杜伟<sup>[65]</sup>取 1 mL 污水，对其进行高速离心（10000 r/min）后直接取上清液进行分析。章勇等<sup>[43]</sup>利用 UPLC-MS/MS 测定了水中的六溴环十二烷和四溴双酚 A，其前处理方法为固相萃取法，过滤后的样品酸化后经 C<sub>18</sub> 柱富集净化。对于污染的水体，或来自污水处理厂或其他废水，在萃取后需要进一步净化，以提高仪器的灵敏度。净化的方法使用活化的硅胶柱。例如李永东等<sup>[63]</sup>对萃取后的水样使用活化的硅胶柱，用正己烷淋洗，用二氯甲烷洗脱。为避免水中颗粒物对色谱柱的影响以及结果的干扰，净化后的水样通常过 0.22 μm 有机微孔滤膜后进行仪器分析<sup>[63]</sup>。

样品提取后净化的目的是去除基质干扰，从而降低分析测试时的基质效应，提高样品定性定量的准确性。本标准涉及的目标物 HBCDs 是非极性化合物，TBBPA 存在两个酚羟基，具有一定极性，在中性和碱性 pH 下存在解离情况，这是确定和优化净化方法需要考虑的前提条件。

从文献调研结果来看，针对水质中 HBCDs 和 TBBPA 的样品净化，主要有三种方式，分别为酸性、中性和碱性的复合硅胶填充柱。单纯的中性硅胶填充柱或者中性硅胶与酸性硅胶结合的填充柱，以及多种类型的固相萃取柱，还有氧化铝，凝胶渗透色谱等少量其他的净化方式。

复合硅胶柱的净化方式能够尽可能地去除样品中各类基质的干扰。这种净化方式是在一根填充柱内，依次填充中性硅胶、酸性硅胶、碱性硅胶或其他类型的吸附剂（氧化铝等），以及最上层用于除水的无水硫酸钠。一个典型的从下往上的填充方式为：2 g 无水硫酸钠、1 g 中性硅胶、5 g 酸性硅胶（44%的浓硫酸）、1 g 中性硅胶和 2 g 无水硫酸钠<sup>[50]</sup>。Jeon 等<sup>[50]</sup>采用这种方式，净化提取液中的 HBCDs 和 TBBPA，以 100 mL 正己烷/二氯甲烷（V/V，1/1）为洗脱溶剂，全流程的回收率为 101%~105%。Lu 等<sup>[66]</sup>采用氧化铝和硅胶的复合填充柱净化，填充方式为：6 g 氧化铝（3%去活化）、6 g 中性硅胶（3%去活化）和 2 g 无水硫酸钠，以丙酮/乙酸乙酯（V/V，3:7）为洗脱溶剂，全流程回收率为 85.6%~95.6%。Jeon 等<sup>[44]</sup>讨论了 5 种净化柱对 HBCDs 的净化效果，分别为氧化铝柱、44%酸性硅胶柱、2% KOH 碱性硅胶柱、佛罗里硅土柱、多层硅胶柱（从下向上依次为 2 g 无水硫酸钠、2 g 的 2% KOH 碱性硅胶、1 g 中性硅胶、5 g 的 44%酸性硅胶、1 g 中性硅胶和 2 g 无水硫酸钠）、复合硅胶柱结合氧化铝柱。上样后使用 200 mL 的正己烷/二氯甲烷（V/V，1/1）洗脱浓缩转换溶剂至甲醇后上机分析，平均回收率为 74.3%~92.2%，均能够对 HBCDs 进行有效的净化和回收。采用这种复合硅胶填充柱同时净化 HBCDs 和 TBBPA 的文献有限，其原因是两种目标物的理化性质差异较大，且有文献报道显示，使用酸性硅胶会降低 TBBPA 的回收率<sup>[67]</sup>。而且这

种采用复合硅胶柱净化的方式,通常用于同步分析多种不同类型的非极性阻燃剂或多氯联苯、多溴联苯醚等物质, HBCDs 只是其中很小的一部分。Zhu 等<sup>[68]</sup>采用复合硅胶柱,同步分析了广泛的半挥发性有机污染物,包括 28 种持久性有机氯农药、18 种多氯联苯、13 种多溴联苯醚以及 3 种 HBCDs 异构体。

复合硅胶填充柱能够对基质特别复杂的样品起到良好的净化效果,但是填充繁琐,成本偏高,溶剂洗脱量大;而且有报道显示酸化硅胶会降低 TBBPA 的回收率,碱性硅胶可能导致 HBCDs 的降解<sup>[67]</sup>,因此一些文献采用简化硅胶填充柱对样品中的 HBCDs 和 TBBPA 进行净化。Wang 等<sup>[69]</sup>采用 8 g 硅胶和 1 g 无水硫酸钠进行中的 HBCDs,以 38 mL 正己烷洗脱弃去,60 mL 二氯甲烷洗脱接收,全流程回收率为 80%~103%。Feng 等<sup>[54]</sup>通过填充 16 cm 高的 44%的酸性硅胶和 8 cm 高的中性硅胶对沉积物中的 HBCDs 和 TBBPA 进行净化,先用 20 mL 正己烷淋洗,90 mL 正己烷/二氯甲烷 (V/V, 1/1) 洗脱,全流程的回收率为 54.8%~120%。TBBPA 在硅胶柱中有强烈保留,为了减小相互作用,选择部分去活化的硅胶进行样品的净化处理,例如选择 1.5%<sup>[55]</sup>、3%<sup>[67, 70]</sup>等纯水去活化的硅胶;也有文献通过调节洗脱溶剂的 pH 来减弱硅胶的不可逆吸附,例如 Teng 等<sup>[67]</sup>在洗脱液丙酮中添加 1%的乙酸来提高 TBBPA 的回收率。

文献调研发现净化 HBCDs 和 TBBPA 可采用固相萃取法 (Solid Phase Extraction, SPE),用于净化 HBCDs 和 TBBPA 的 SPE 柱,主要有弗洛里土柱<sup>[19, 71, 72]</sup>、C<sub>18</sub><sup>[51, 73]</sup>柱和 HLB 柱<sup>[52]</sup>等。尽管弗洛里土柱是常用的净化材料,但是在净化 TBBPA 时,回收率很低 (14.7%)<sup>[34]</sup>,因为 TBBPA 强烈吸附于弗洛里土的极性表面,因此这种吸附材料不适合。Xu 等<sup>[51]</sup>讨论了 C<sub>18</sub> (60 mg/3 mL, Thermo Scientific)、Supelclean ENVI-18 (Supelco) 和 HLB (Waters) 3 种 SPE 萃取小柱净化 HBCDs 和 TBBPA 的效果,结果显示 ENVI-18 和 HLB 的平均回收率范围分别为 42.6%~108%和 51.1%~113%,但是对于 HBCDs 的回收率偏低,而净化得到的所有化合物回收率为 58.6%~76.5%。因此弗洛里土柱、C<sub>18</sub> 柱和 HLB 柱不适用于同步净化 HBCDs 和 TBBPA,本标准拟采用硅胶柱或复合硅胶柱的净化方式。

### 3.3.2 仪器分析方法

测定 HBCDs 和 TBBPA 的方法有气相色谱-电子捕获检测器、气相色谱-质谱联用 (GC/MS)、液相色谱-电喷雾离子阱质谱法、微波辅助萃取-衍生气相色谱-电子捕获检测器法 (GC-ECD)、高效液相色谱 (HPLC)、液相色谱-质谱串联 (LC-MS/MS)、高效液相色谱-质谱串联 (HPLC-MS/MS) 等多种方法。

早期使用 GC-MS 分析 HBCDs,可以使用 GC 搭配 ECD 检测器,也可以使用 EI 和 ECNI 的质谱检测器,但是存在异构体之间相互转换的问题。当 HBCDs 暴露在温度超过 160 °C 时,异构体之间会发生相互转换,在热平衡状态,三者比例可能是 78%的 $\alpha$ -HBCD、13%的 $\beta$ -HBCD 和 9%的 $\gamma$ -HBCD<sup>[74]</sup>。而且 GC-ECD 检测器测定 HBCDs 的线性范围有限,对净化要求很高,需要去除其他卤素取代化合物的干扰,而且三个异构体无法用 GC 进行分离,只能测定总量。TBBPA 是一种弱酸性的极性有机污染物,需要经过繁琐的衍生化后才能进行气相色谱分析,且测试结果易存在假阳性,检出限偏高,线性范围窄,回收率低的缺陷<sup>[75]</sup>。近年来,液相色谱质谱分析方法由于稳定性好、速度快和灵敏度高的特点,已经成为分析 HBCDs 和

TBBPA 的主流检测方法。目前多用高（超高）效液相色谱-串联质谱法<sup>[19, 68, 76, 77]</sup>来同时分析两种污染物。同时，为了提高灵敏度和特异性分析，不同的质谱串联也得到广泛地应用，例如液相色谱-四极杆-飞行时间质谱和液相色谱-四极杆-线性离子阱质谱法<sup>[78, 79]</sup>等。对于 TBBPA 来说，除了主流的液相色谱-串联质谱法的分析方法，也有基于双金属纳米粒子修饰的纳米花状 MnO<sub>2</sub> 电化学免疫传感器法测定 TBBPA<sup>[80]</sup>，聚磺基水杨酸功能化金纳米粒子测定 TBBPA<sup>[81]</sup>、实时免疫聚合酶链反应方法<sup>[82]</sup>、荧光检测<sup>[83]</sup>、纸喷雾电离质谱联用技术<sup>[84]</sup>、薄层色谱结合高效液相色谱的紫外检测<sup>[85]</sup>、选择性磁性分子印迹固相萃取紫外检测法<sup>[86]</sup>等。

下文将以主流的液相色谱-串联质谱法为目标，按照液相配置和质谱参数，从流动相、色谱柱、离子源和电离模式、方法检出限等各环节，汇总整理近 10 年文献中的相关信息。

### 3.3.2.1 流动相

液相部分涉及的参数主要为流动相和色谱柱，其中流动相起到目标化合物分离的作用。表 3-4 显示，液相流动相主要为甲醇、乙腈和水。许多文献同时选择三种溶剂作为流动相<sup>[47, 52, 67, 68, 76, 87-92]</sup>，也有将甲醇和乙腈按照不同配比进行混合作为一路流动相，例如选择有机相为甲醇/乙腈（V/V，1/1）<sup>[93]</sup>或甲醇/乙腈（V/V，7/3）<sup>[94]</sup>，或者单纯选择水和甲醇<sup>[49, 95, 96]</sup>，乙腈和水<sup>[97]</sup>作为流动相。更有文献将有机溶剂甲醇与水混合后作为一路，例如甲醇/水（V/V，1:3）与甲醇<sup>[31]</sup>、甲醇/水（V/V，9:1）和乙腈<sup>[26, 54]</sup>作为两相流动相。还有更为复杂的配比方式，例如甲醇/水（V/V，5:95）和甲醇/乙腈（V/V，3/7）<sup>[98]</sup>、甲醇/水（V/V，3/1）和甲醇/乙腈（V/V，1/1）<sup>[29]</sup>作为混合的流动相。

为了提高响应和灵敏度，常常在流动相中添加乙酸铵或乙酸等添加剂，文献中通常选择浓度 5 mmol/L<sup>[53]</sup>、10 mmol/L<sup>[46, 50, 55, 70, 72, 99-104]</sup>和 20 mmol/L<sup>[51]</sup>的醋酸铵的水溶液，也有在水相中加入甲酸<sup>[66]</sup>和乙酸<sup>[105, 106]</sup>，提高 HBCDs 的线性范围和稳定 TBBPA 的保留时间。有文献报道，在当氨水质量浓度为 0.05%时，TBBPA 出峰时间适中、基线平稳、峰形对称、半峰宽窄。Tomy 等<sup>[107]</sup>发现 HBCDs 的 3 种异构体在不同溶剂中的稳定性不同，这也许和 $\gamma$ -HBCD 在甲醇和乙腈中的溶解性不同有关，因此 Tomy 建议最后一步用甲醇溶解样品。甲醇有利 $\alpha$ -HBCD 和 $\beta$ -HBCD 的分离，而乙腈能够提高 $\beta$ -HBCD 和 $\gamma$ -HBCD 的分离度，也有文献选择甲醇/乙腈（V/V，1/1）作为有机相来分析测试 HBCDs 和 TBBPA<sup>[106, 108]</sup>。

表 3-4 文献中报道的测定 HBCDs 和 TBBPA 的流动相

| 流动相          |                |       | 目标物           | 参考文献         |
|--------------|----------------|-------|---------------|--------------|
| 流动相 A        | 流动相 B          | 流动相 C |               |              |
| 水            | 甲醇             | 乙腈    | HBCDs         | [89]         |
| 水            | 甲醇             | 乙腈    | HBCDs 和 TBBPA | [47, 52, 67] |
| 水            | 甲醇             | 乙腈    | HBCDs         | [76, 90]     |
| 水            | 甲醇             | 乙腈    | HBCDs         | [91, 92]     |
| 水            | 甲醇/乙腈（V/V，1/1） | /     | HBCDs         | [93]         |
| 水            | 甲醇/乙腈（V/V，7/3） | /     | HBCDs 和 TBBPA | [94]         |
| 水            | 甲醇             | /     | HBCDs 和 TBBPA | [49]         |
| 5 mM 醋酸铵水溶液  | 甲醇             | /     | HBCDs 和 TBBPA | [53]         |
| 10 mM 醋酸铵水溶液 | 甲醇             | 乙腈    | HBCDs         | [103]        |

| 流动相                  |                  |       | 目标物           | 参考文献  |
|----------------------|------------------|-------|---------------|-------|
| 流动相 A                | 流动相 B            | 流动相 C |               |       |
| 10 mM 醋酸铵水溶液         | 甲醇               | /     | HBCDs 和 TBBPA | [72]  |
| 10 mM 醋酸铵水溶液         | 甲醇               | /     | HBCDs         | [70]  |
| 10 mM 醋酸铵水溶液         | 甲醇/乙腈 (V/V, 8/2) | /     | HBCDs         | [104] |
| 10 mM 醋酸铵水溶液         | 甲醇               | /     | HBCDs 和 TBBPA | [55]  |
| 20 mM 醋酸铵水溶液         | 甲醇/乙腈 (V/V, 1/2) | /     | HBCDs 和 TBBPA | [51]  |
| 10 mM 醋酸铵水溶液         | 乙腈/甲醇 (V/V, 3/7) | /     | HBCDs 和 TBBPA | [50]  |
| 10 mM 醋酸铵水溶液         | 甲醇/乙腈 (V/V, 1/9) | 甲醇    | HBCDs         | [46]  |
| 甲醇/水 (V/V, 1:3)      | 甲醇               | /     | HBCDs 和 TBBPA | [31]  |
| 甲醇/水 (V/V, 9:1)      | /                | 乙腈    | HBCDs 和 TBBPA | [54]  |
| 甲醇/水 (V/V, 5:95)     | 甲醇/乙腈 (V/V, 3/7) | /     | HBCDs 和 TBBPA | [98]  |
| 甲醇/水 (V/V, 3/1)      | 甲醇/乙腈 (V/V, 1/1) | /     | HBCDs         | [29]  |
| 甲醇/水 (V/V, 9:1)      | /                | 乙腈    | HBCDs 和 TBBPA | [26]  |
| 0.1%甲酸水溶液            | /                | 乙腈    | HBCDs 和 TBBPA | [66]  |
| 水/甲醇/乙腈 (V/V, 2:5:3) | 甲醇/乙腈 (V/V, 7/3) | /     | HBCDs         | [41]  |

选择什么样的流动相，与仪器的配置密切相关，且在选定流动相后，通常采用梯度洗脱的模式来增加目标物的分离效果和去除可能存在的干扰。有文献以流动相 A 为超纯水/甲醇/乙腈 (V/V/V, 2/5/3)，流动相 B 为甲醇/乙腈 (V/V, 7/3) 进行梯度洗脱，5 min 由 100% 的流动相 A，变成 100% 的流动相 B，并维持 30 min<sup>[109]</sup>。也有使用四元流动相的配比模式，分别为 5.0 mmol/L 醋酸铵水溶液 (A)、纯水 (B)、甲醇 (C)、乙腈 (D)，梯度洗脱为由初始的 A/B/C (V/V/V, 10/15/75)，在 3 min 增加至 A/C/D (V/V/V, 10/50/40)，并维持 17 min，0.2 min 恢复至初始流动相，维持 10 min<sup>[56]</sup>。也有采用等度的洗脱模式，例如以超纯水和甲醇为流动相，按照体积比 1/9 进行等度洗脱<sup>[19]</sup>。

### 3.3.2.2 色谱柱

色谱柱的主要目的是对多目标物和基质进行分离，从而达到准确定性和定量的目的。目前文献中有关 HBCDs 和 TBBPA 测试所使用的液相色谱柱，均为 C<sub>18</sub> 反相柱，长度、内径和粒径各有不同<sup>[47, 48, 55]</sup>。Ten 等<sup>[105]</sup>综合报道了 2021 年以前多种环境介质（大气、水体、沉积物）以及灰尘、鱼肉、血液、牛奶和脂肪中 HBCDs 和 TBBPA 的样品测试，使用的色谱柱也是不同规格的 C<sub>18</sub>，表 3-5 汇总了近 10 年分析水质中两种目标物的色谱柱规格以及流动相大小。

从表 3-5 中可以看出，色谱柱的长度通常选择适中的 100 mm<sup>[6, 49, 51, 53, 66, 93, 94]</sup>，其次以更长的 150 mm<sup>[19, 47, 56, 72, 76, 89]</sup>和短的 50 mm<sup>[26, 28, 54, 69, 70, 104, 108]</sup>为主。柱长结合内径的大小影响柱容量，以 2.1 mm<sup>[41, 49, 51, 53, 56, 66, 72, 89, 94, 104, 108]</sup>为主，也有配合长柱的大的粒径，例如文献里的 4.6 mm<sup>[52, 98, 103]</sup>。粒径的大小，增加了色谱柱内有效比表面积，从而扩展了各类目标物的吸附和解析平衡，起到增强分离的效果，文献中的粒径多介于 1.7 μm~5 μm<sup>[26, 54, 66, 89, 103, 104]</sup>之间，小粒径更有利于目标物的分离。也有文献在测试前添加保护柱，例如选择 C<sub>18</sub> (2.1

mm×10 mm)，然后使用 C<sub>18</sub> 的分析柱（2.1 mm×150 mm, 5 μm）进行目标物的分离<sup>[31]</sup>。不同类型的柱子，峰型可能有所差异。Zhang 等<sup>[94]</sup>选择两种色谱柱，均能实现 HBCDs 三种异构体的基线分离，色谱柱分别为 Zorbax Eclipse Plus C<sub>18</sub>（2.1 mm×100 mm, 3.5 μm）和 Zorbax RRHD 柱（2.1 mm×100 mm, 1.8 μm），RRHD 柱子的色谱峰更窄。但是在进样体积为 10 μL 时，TBBPA 的峰出现分叉<sup>[94]</sup>。

流动相的流速在 0.2 mL/min~1 mL/min 之间变化，主要为 0.2 mL/min~0.4 mL/min<sup>[26, 47, 49, 51, 53, 54, 89, 94]</sup>。此外，也有选择变化流速的方式，例如 Al-Odaini 等<sup>[98]</sup>选择 Zorbax Eclipse C<sub>18</sub>（4.6 mm×150 mm, 3 μm）色谱柱，以 5% 的甲醇水（A）和乙腈/甲醇（7/3，B）为流动相，在 90% 的 A 相平衡 0.5 min，在 0.1 min 内梯度升高到 100% 的 B，并在流速 0.4 mL/min 下维持 6 min，然后流速增加到 1 mL/min 继续维持 6 min，最后流速增加到 1.5 mL/min 维持 7 min 后恢复初始状态，等待 4 min 开始下一次分析。也有文献在冲洗和恢复初始流动相时选择不同的流速，例如 Hlouskova 等<sup>[53]</sup>以 5 mmol/L 的醋酸铵水溶液和甲醇为流动相，以 UPLC HSS T3（2.1 mm×100 mm, 1.8 μm）为色谱柱进行分析测试，梯度洗脱的流速为 0.3 mL/min，2 min 的冲洗阶段流速为 0.7 mL/min，恢复初始状态的流速为 0.45 mL/min。

表 3-5 文献中报道水质中 HBCDs 和 TBBPA 的色谱柱类型及流速

| 厂家      | 型号                                   | 长度<br>(mm) | 内径<br>(mm) | 粒径<br>(μm) | 流速<br>(mL/min) | 目标物              | 参考文献     |
|---------|--------------------------------------|------------|------------|------------|----------------|------------------|----------|
| Agilent | C <sub>18</sub>                      | 4.6        | 150        | 1.8        | /              | HBCDs 和<br>TBBPA | [57]     |
| Agilent | XDB C <sub>18</sub>                  | 50         | 4.6        | 1.8        | 0.5            | HBCDs            | [70]     |
| Agilent | XDB C <sub>18</sub>                  | 50         | 4.6        | 1.8        | 0.25           | HBCDs 和<br>TBBPA | [26, 54] |
| Agilent | Extend-C <sub>18</sub>               | 150        | 2.1        | 5          | 0.2            | HBCDs            | [89]     |
| Agilent | Zorbax SBC <sub>18</sub>             | 250        | 4.6        | 5          | 0.5            | HBCDs            | [103]    |
| Agilent | Zorbax C <sub>18</sub>               | 150        | 3          | 5          | 0.4            | HBCDs 和<br>TBBPA | [47]     |
| Agilent | Zorbax C <sub>18</sub>               | 150        | 3          | 5          | 0.4            | HBCDs            | [76]     |
| Agilent | Zorbax SB C <sub>18</sub>            | 250        | 4.6        | 5          | 0.5            | HBCDs 和<br>TBBPA | [52]     |
| Agilent | Zorbax Eclipse C <sub>18</sub>       | 150        | 4.6        | 3          | 1              | HBCDs 和<br>TBBPA | [98]     |
| Agilent | Poroshell 120 EC C <sub>18</sub>     | 100        | 3          | 2.7        | 0.4            | HBCDs            | [93]     |
| Agilent | Agilent Eclipse plus C <sub>18</sub> | 100        | 2.1        | 3.5        | 0.25           | HBCDs 和<br>TBBPA | [51]     |
| Agilent | Zorbax EclipsePlus C <sub>18</sub>   | 100        | 2.1        | 1.8        | 0.4            | HBCDs 和<br>TBBPA | [94]     |
| Agilent | Zorbax Eclipse XDB C <sub>18</sub>   | 150        | 2.1        | 3.5        | 0.2            | HBCDs            | [41]     |
| Waters  | Atlantis T3                          | 150        | 2.1        | 3          | 0.2            | HBCDs 和<br>TBBPA | [56]     |
| Waters  | Symmetry C <sub>18</sub>             | 150        | 2.1        | 5          | 0.25           | HBCDs 和          | [72]     |

| 厂家         | 型号                               | 长度<br>(mm) | 内径<br>(mm) | 粒径<br>( $\mu\text{m}$ ) | 流速<br>(mL/min) | 目标物              | 参考文献     |
|------------|----------------------------------|------------|------------|-------------------------|----------------|------------------|----------|
|            |                                  |            |            |                         |                | TBBPA            |          |
| Waters     | UPLC HSS T3                      | 100        | 2.1        | 1.8                     | 0.3            | HBCDs 和<br>TBBPA | [53]     |
| Waters     | Acquity UPLC BEH C <sub>18</sub> | 100        | 2.1        | 1.7                     | 0.4            | HBCDs 和<br>TBBPA | [66]     |
| Waters     | Acquity UPLC BEH C <sub>18</sub> | 50         | 2.1        | 1.7                     | /              | HBCDs            | [108]    |
| Waters     | Acquity UPLC BEH C <sub>18</sub> | 50         | 2.1        | 1.7                     | 0.25           | HBCDs            | [104]    |
| Thermo     | Betasil C <sub>18</sub>          | 100        | 2.1        | 3.5                     | 0.3            | HBCDs 和<br>TBBPA | [49]     |
| Thermo     | Hypersil ODS C <sub>18</sub>     | 200        | 4.8        | 5                       | 0.2            | HBCDs            | [109]    |
| Thermo     | Hypersil GOLD C <sub>18</sub>    | 100        | 2.1        | 1.9                     | 0.35           | HBCDs            | [6]      |
| CNW        | C <sub>18</sub>                  | 150        | 4.6        | 5                       | 0.5            | HBCDs            | [19]     |
| Phenomenex | C <sub>18</sub>                  | 50         | 2.1        | 1.7                     | /              | HBCDs            | [28, 69] |

### 3.3.2.3 离子源的选择和定量方法

样品经过液相色谱分离后，首先进入离子源进行离子化，对于 HBCDs 和 TBBPA 的质谱检测来说，离子源以电喷雾为主<sup>[19, 35, 48, 110]</sup>，也包括大气压光离子源 APPI<sup>[77, 98]</sup>和大气压化学源（APCI）<sup>[105]</sup>，选择离子模式均为负离子模式<sup>[19, 48]</sup>。Shi 等<sup>[106]</sup>对比了正负模式的 ESI 源和 APCI 源，经优化后，最佳的离子源是负的 ESI 模式。但是也有文献得出相反的结论，认为 APCI 源在分析 HBCDs 时比 ESI 更灵敏<sup>[90]</sup>。

在确定离子源下，采用串联质谱法，获取目标物的离子对后，进行分析测试。通过测试一系列不同的浓度的标准品，获得相应的线性范围。表 3-6 概括了文献中报道的基于 ESI 源的串联质谱法测试 HBCDs 和 TBBPA 的离子对。从中可以看出，对于 HBCDs 来说，通常选择溴作为子离子，而 TBBPA 有不同的选择。

表 3-6 文献中报道的基于 ESI 源的串联质谱法测试 HBCDs 和 TBBPA 的离子对

| HBCDs      |             | TBBPA       |                | 参考文献       |
|------------|-------------|-------------|----------------|------------|
| 定量离子对      | 定性离子对       | 定量离子对       | 定性离子对          |            |
| 641.0→79   | 641→81      | 543.0→79    | 543.0→81.0     | [34]       |
| 640.6→79   | 640.6→81    | 542.7→79    | 542.7→81.0     | [111, 112] |
| 640.7→79   | 652.7→79    | 542.7→79    | 554.7→79.0     | [54]       |
| 640.6→79   | 638.6→79    | 542.8→79    | 540.8→79.0     | [94]       |
| 639.0→79   | 641.0→79/81 | 543.0→79/81 | 543.0→418/420  | [53]       |
| 640.7→80.7 | 640.7→79.1  | 542.6→290.9 | 542.6→79.1/8.7 | [113]      |
| 640.7→81   | 640.7→79    | 542.8→419.6 | 542.8→81       | [51]       |
| 638.8→79   | 640.8→79    | 552.9→417.8 | 552.9→447.8    | [105]      |
| 640.2→81   | /           | 542.3→419.7 | 542.3→445.6    | [56]       |
| 640.0→78.9 | 640.0→80.9  | 542.6→419.7 | 542.6→447.6    | [114]      |

|            |            |             |                   |      |
|------------|------------|-------------|-------------------|------|
| 640.6→79.3 | 640.6→81.3 | 542.6→447.7 | 542.6→417.7/290.5 | [67] |
|------------|------------|-------------|-------------------|------|

表 3-7 概括了部分文献中报道的测试 HBCDs 和 TBBPA 的线性范围和定量方法。从中可以看出，标准曲线的最低点一般在 1 ng/mL~5 ng/mL<sup>[51, 103, 104, 109]</sup>之间；也有更低的浓度，例如采用安捷伦新款的液质 6490 LC-MS，可以获得更低的采集浓度（0.2 ng/mL）<sup>[94]</sup>。

线性范围的上限一般以 100 ng/mL~500 ng/mL<sup>[44, 94, 96, 103, 104, 109]</sup>为主，更高的上限达到 5000 ng/mL<sup>[41]</sup>。线性范围的上限与仪器型号和维护状态，以及测试目的有关。此外，针对不同目标物，也有不同的线性范围，例如 Al-Odaini 等<sup>[98]</sup>采用 HPLC-APCI-QQQ 测试 4 种目标物（ $\alpha$ -HBCD、 $\beta$ -HBCD、 $\gamma$ -HBCD 和 TBBPA），建立的曲线范围各不一致，范围分别为 0.5 ng/mL~500 ng/mL、1 ng/mL~500 ng/mL、2.5 ng/mL~500 ng/mL、0.25 ng/mL~500 ng/mL，线性相关系数  $r$  大于 0.9985。Wu 等<sup>[93]</sup>建立表层沉积物中 HBCDs 分析的 HPLC-ESI-QQQ 分析方法，标准曲线的范围分别为： $\alpha$ -HBCD 和  $\gamma$ -HBCD 的范围为 0.2 ng/mL~60 ng/mL， $\beta$ -HBCD 的范围为 0.05 ng/mL~20 ng/mL。

表 3-7 文献报道的分析 HBCDs 和 TBBPA 的标准曲线范围

| 编号 | 目标物           | 线性范围 (ng/mL) | 线性相关系数 (R)     | 定量方法   | 参考文献  |
|----|---------------|--------------|----------------|--------|-------|
| 1  | HBCDs         | 5~500        | /              | 同位素稀释法 | [103] |
| 2  | HBCDs         | 2.5~500      | >0.99          | 同位素稀释法 | [104] |
| 3  | HBCDs         | 0.5~100      | >0.99          | 内标法    | [109] |
| 4  | HBCDs         | 20~5000      | >0.99          | 内标法    | [41]  |
| 5  | HBCDs         | 5~500        | /              | 内标法    | [115] |
| 6  | HBCDs         | 1~200        | 0.99           | 内标法    | [44]  |
| 7  | TBBPA         | 80~2000      | 0.9993         | 内标法    | [116] |
| 8  | HBCDs 和 TBBPA | 5~2500       | 0.9956~0.9999  | 同位素稀释法 | [31]  |
| 9  | HBCDs 和 TBBPA | 2~100        | $R^2 > 0.995$  | 内标法    | [51]  |
| 10 | HBCDs 和 TBBPA | 10~150       | $R^2 > 0.9972$ | 内标法    | [96]  |
| 11 | HBCDs 和 TBBPA | 0.2~200      | /              | /      | [94]  |

HBCDs 和 TBBPA 在环境中处于痕量水平，定量方法常采用内标法或同位素稀释法。文献报道中多以碳代同位素或者氘代同位素进行回收率质控和定量分析，如表 3-8 所述。通常做法是在样品提取前加入一类同位素内标，上机测试时再加入另外一类同位素内标，同时进行回收率的质控和校准仪器波动。例如许多文献<sup>[50, 55, 117-119]</sup>选择目标物一一对应的碳代同位素内标（ $^{13}\text{C}_{12}$ - $\alpha$ -、 $\beta$ -、 $\gamma$ -HBCD 和  $^{13}\text{C}_{12}$ -TBBPA）衡量整个过程的回收率情况，并且进行回收率的校正定量计算；但是这些报道在上机时添加的进样内标使用液各有不同，有些添加了三种氘代的 HBCDs 内标<sup>[50]</sup>，有些只添加了一个<sup>[117, 118]</sup>，也有以其他物质（2,4,5-涕丙酸）<sup>[55, 119]</sup>作为进样内标使用液。也有文献<sup>[105]</sup>仅在上机时添加了同位素内标，进行内标法的定量计算。Li 等<sup>[56]</sup>采用同位素稀释法对 HBCDs 和 TBBPA 进行定量分析，在提取环节，添加了四种目标物对应的同位素替代内标，上机测试时，各添加了每类物质的一个进样内标使用液。采用同位素稀释法的优势在于，能够进行回收率的折算，从而更加准确地获取目标物化合物的浓度。例如在测试表层土壤样品的文献中，样品前处理前添加  $^{13}\text{C}_{12}$ -TBBPA，尽管绝对回

收率偏低（33%±10%），但是基质加标实验，经过  $^{13}\text{C}_{12}$ -TBBPA 校正的 TBBPA 相对回收率很高（106%±12%），定量结果更加准确可靠<sup>[49]</sup>。

表 3-8 文献中报道的 HBCDs 和 TBBPA 的同位素内标

| 提取内标                                                                                                                                          | 进样内标使用液                                                                                                           | 参考文献       |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| $\text{D}_{18}\text{-}\alpha\text{-}, \beta\text{-}, \gamma\text{-HBCD}$ 、 $^{13}\text{C}_{12}\text{-TBBPA}$                                  | $\text{D}_{10}\text{-TBBPA}$ 、 $^{13}\text{C}_{12}\text{-}\gamma\text{-HBCD}$                                     | [56]       |
| $^{13}\text{C}_{12}\text{-}\alpha\text{-}, \beta\text{-}, \gamma\text{-HBCD}$ 、 $^{13}\text{C}_{12}\text{-TBBPA}$                             | $\text{D}_{18}\text{-}\alpha\text{-}, \beta\text{-}, \gamma\text{-HBCD}$                                          | [50]       |
| $^{13}\text{C}_{12}\text{-}\alpha\text{-}, \beta\text{-}, \gamma\text{-HBCD}$ 、 $^{13}\text{C}_{12}\text{-TBBPA}$                             | $\text{D}_{18}\text{-}\gamma\text{-HBCD}$                                                                         | [117, 118] |
| $^{13}\text{C}_{12}\text{-}\alpha\text{-}, \beta\text{-}, \gamma\text{-HBCD}$ 、 $^{13}\text{C}_{12}\text{-TBBPA}$                             | 2,4,5-涕丙酸                                                                                                         | [55, 119]  |
| $^{13}\text{C}_{12}\text{-}\alpha\text{-}, \beta\text{-}, \gamma\text{-HBCD}$ 、 $^{13}\text{C}_{12}\text{-TBBPA}$                             | /                                                                                                                 | [51, 106]  |
| $\text{D}_{18}\text{-}\alpha\text{-}, \gamma\text{-HBCD}$ 、 $^{13}\text{C}_{12}\text{-}\beta\text{-HBCD}$ 、 $^{13}\text{C}_{12}\text{-TBBPA}$ | /                                                                                                                 | [49]       |
| $^{13}\text{C}_{12}\text{-TBBPA}$ 、 $^{13}\text{C}_{12}\text{-}\alpha\text{-}, \gamma\text{-HBCD}$                                            | /                                                                                                                 | [66]       |
| $^{13}\text{C}_{12}\text{-}\alpha\text{-}, \beta\text{-}, \gamma\text{-HBCD}$                                                                 | $\text{D}_{18}\text{-}\alpha\text{-}, \beta\text{-}, \gamma\text{-HBCD}$ 、 $^{13}\text{C}_{12}\text{-TBBPA}$      | [26]       |
| $^{13}\text{C}_{12}\text{-}\alpha\text{-}, \beta\text{-}, \gamma\text{-HBCD}$                                                                 | $^{13}\text{C}_{12}\text{-TBBPA}$ 、 $\text{D}_{18}\text{-}\alpha\text{-}, \beta\text{-}, \gamma\text{-HBCD}$      | [54]       |
| /                                                                                                                                             | $^{13}\text{C}_{12}\text{-}\alpha\text{-}, \beta\text{-}, \gamma\text{-HBCD}$ 、 $^{13}\text{C}_{12}\text{-TBBPA}$ | [105]      |

### 3.3.3 方法检出限

所采样的分析方法，仪器条件不同，得出的样品检出限也存在巨大差异；此外 HBCD 不同异构体的检出限也各不相同，表 3-9 概括了文献中报道的六溴环十二烷和四溴双酚 A 的检出限和回收率情况，其中检出限定义为仪器的三倍信噪比。杜伟<sup>[65]</sup>报道了污水中 HBCD 的 HPLC-MS/MS 方法，三个对映异构体的检出限在 0.012 ng/mL~0.19 ng/mL 之间，实验用水加标重复测定 7 次，相对标准偏差均在 6.0%以下。李永东等<sup>[63]</sup>建立了 HPLC-MS/MS 准确测定水体中六溴环十二烷的方法，800mL 实验用水中添加 5 ng/L 的 HBCD 异构体重复测定 7 次，计算 $\alpha$ -HBCD、 $\beta$ -HBCD、 $\gamma$ -HBCD 的检出限分别为 0.42 ng/L、0.52 ng/L、0.48 ng/L。50  $\mu\text{g/L}$  空白加标水样平均回收率分别为 88%、84%、86%，相对标准偏差均小于 6.5%。应红梅等<sup>[64]</sup>利用 UPLC-MS/MS 测定水样中 3 种 HBCD 异构体和 TBBPA 的检出限分别为 2.0 ng/L、0.8 ng/L、1.2 ng/L 和 1.0 ng/L，10.0 ng/L 和 100 ng/L 的空白加标水样回收率达到 85.3%~96.1%。

表 3-9 文献中报道的水体中 HBCDs 和 TBBPA 的方法检出限

| 序号 | 取样量     | $\alpha$ -HBCD             | $\beta$ -HBCD              | $\gamma$ -HBCD             | TBBPA                      | 参考文献 |
|----|---------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|------|
| 1  | 1000 mL | 0.12 ng/L<br>(80.2%~91.3%) | 0.09 ng/L<br>(84.1%~84.4%) | 0.12 ng/L<br>(83.7%~89.8%) | 0.15 ng/L<br>(77.2%~82.1%) | [43] |
| 2  | 800 mL  | 0.74 ng/L<br>(88%)         | 0.04 ng/L<br>(84%)         | 0.15 ng/L<br>(86%)         | /                          | [46] |
| 3  | 1 mL    | 0.14~0.16 ng/mL            | 0.012~0.021<br>ng/mL       | 0.17~0.19 ng/mL            | 0.012~0.19<br>ng/mL        | [65] |
| 4  | 800 mL  | 0.42 ng/L<br>88%           | 0.52 ng/L<br>84%           | 0.48 ng/L<br>86%           | /                          | [63] |
| 5  | 1000 mL | 2.0 ng/L                   | 0.8 ng/L                   | 1.2 ng/L                   | 1.0 ng/L                   | [64] |
| 6  | /       | 0.12 ng/L<br>80.2%~91.3%   | 0.09 ng/L<br>84.1%~84.4%   | 0.12 ng/L<br>83.7%~89.8%   | 0.15 ng/L<br>77.2%~82.1%   | [43] |

| 序号 | 取样量           | $\alpha$ -HBCD | $\beta$ -HBCD | $\gamma$ -HBCD | TBBPA                        | 参考文献  |
|----|---------------|----------------|---------------|----------------|------------------------------|-------|
| 7  | 100 mL        | /              | /             | /              | 10 ng/mL<br>(90.8%~99.5%)    | [120] |
| 8  | 800 mL        | /              | /             | /              | 1.2 ng/L<br>(88.9%~96%)      | [121] |
| 9  | 10 mL         | /              | /             | /              | 40 ng/L<br>(82%~99%)         | [122] |
| 10 | 100 mL        | /              | /             | /              | 2.0 ng/L<br>(65.9%~70.3%)    | [123] |
| 11 | 100~300<br>mL | /              | /             | /              | 0.1~0.35 ng/L<br>(57.1%~91%) | [124] |

本标准中计算方法检出限依照 HJ 168-2020 中的要求进行计算,对浓度值为估计方法检出限 3~5 倍的空白加标样品进行 $\geq 7$  次的重复测定,使用 HJ 168-2020 附录 A 中的计算公式得出实验室方法检出限,并选择 6 家方法验证实验室方法检出限的最大值作为本标准目标物方法检出限。综合考虑基本满足大多数文献的监测需求,以及目前实验室的主流仪器配置,计划达到的方法检出限为 1 ng/L 左右。

## 4 标准制订的基本原则和技术路线

### 4.1 标准制订的基本原则

(1) 方法的检出限和测定范围满足相关生态环境标准和生态环境管理工作的要求。

本标准制定的目的在于对我国环境及污染源水样中 HBCDs 和 TBBPA 进行测定,我国现行的生态环境质量标准、生态环境风险管控标准、污染物排放标准没有对 HBCDs 和 TBBPA 进行污染物浓度限值的要求。目前浓度较低的环境水体中 HBCDs 和 TBBPA 的检出浓度范围主要为 ng/L 级别,方法检出限和测定范围需满足水样实际浓度的检测需求。

文献资料调研显示,国外多个国家和组织制定一系列水体和沉积物中 HBCDs 的环境质量管控值,见表 4-1。

表 4-1 国外 HBCDs 环境质量管控值

| 国家及地区       | 年份   | 风险类型    | 介质    | 备注   | HBCD   | 单位                  | 参考文献  |
|-------------|------|---------|-------|------|--------|---------------------|-------|
| 欧盟          | 2013 | 生态风险    | 内陆地表水 | 年均值  | 0.0016 | $\mu\text{g/L}$     | [125] |
|             |      |         |       | 最大值  | 0.5    | $\mu\text{g/L}$     |       |
|             |      |         | 其他地表水 | 年均值  | 0.0008 | $\mu\text{g/L}$     |       |
|             |      |         |       | 最大值  | 0.05   | $\mu\text{g/L}$     |       |
| 美国 EPA      | 2016 | 水生生物基准值 | 淡水    | 急性基准 | 0.3    | $\mu\text{g/L}$     | [126] |
|             |      |         |       | 慢性基准 | 0.05   | $\mu\text{g/L}$     |       |
|             |      |         | 海水    | 急性基准 | 0.06   | $\mu\text{g/L}$     |       |
|             |      |         |       | 慢性基准 | 0.009  | $\mu\text{g/L}$     |       |
| 加拿大环境与气候变化部 | 2016 | 生态风险    | 淡水    | 短期暴露 | 1.6    | $\mu\text{g/L}$     | [127] |
|             |      |         |       | 长期暴露 | 0.4    | $\mu\text{g/L}$     |       |
|             |      |         | 海水    | 短期暴露 | 1.1    | $\mu\text{g/L}$     |       |
|             |      |         |       | 长期暴露 | 0.03   | $\mu\text{g/L}$     |       |
|             |      |         | 淡水    | 短期暴露 | 1600   | $\mu\text{g/kg}$ 干重 |       |

| 国家及地区                     | 年份   | 风险类型 | 介质  | 备注     | HBCD  | 单位       | 参考文献  |
|---------------------------|------|------|-----|--------|-------|----------|-------|
|                           |      |      | 沉积物 | 长期暴露   | 320   | µg/kg 干重 |       |
|                           |      |      | 海洋  | 短期暴露   | 440   | µg/kg 干重 |       |
|                           |      |      | 沉积物 | 长期暴露   | 86    | µg/kg 干重 |       |
| 中国                        | 2017 | 淡水生物 | 淡水  | 急性安全阈值 | 2.32  | mg/L     | [128] |
|                           |      |      | 淡水  | 慢性安全阈值 | 0.128 | mg/L     |       |
| 英属哥伦比亚<br>环境和气候变化<br>战略部门 | 2021 | 水生生物 | 淡水  | 长期均值   | 0.56  | µg/L     | [129] |
|                           |      |      | 海水  | 长期均值   | 0.56  | µg/L     |       |

(2) 方法准确可靠，满足各项方法特征指标的要求

使用实际样品加标实验对本标准方法进行验证，并进行不同实验室间的方法验证，以确保本标准方法采用的分析技术和规定的各项技术指标的可靠性。

(3) 方法具有普遍适用性，易于推广使用

目前液相色谱-三重四极杆质谱仪已在我国环境监测系统得到大量配置，而前处理使用的液液萃取和固相萃取法也是水样净化富集的常用方法，具有推广使用的基础。

## 4.2 标准制订的技术路线

本标准的技术路线为使用液液萃取的提取方法萃取水质中的六溴环十二烷（HBCDs）和四溴双酚 A（TBBPA），萃取溶剂为二氯甲烷，浓缩转溶至正己烷后，过固相萃取柱或中性和酸性硅胶复合填充柱，先使用正己烷去除杂质，再使用二氯甲烷/正己烷洗脱得到目标物。目标物经高效液相色谱-三重四极杆质谱检测，根据样品中目标化合物的保留时间、碎片离子对质荷比及其丰度比定性，同位素稀释法定量。本标准制订技术路线详见图 4-1。

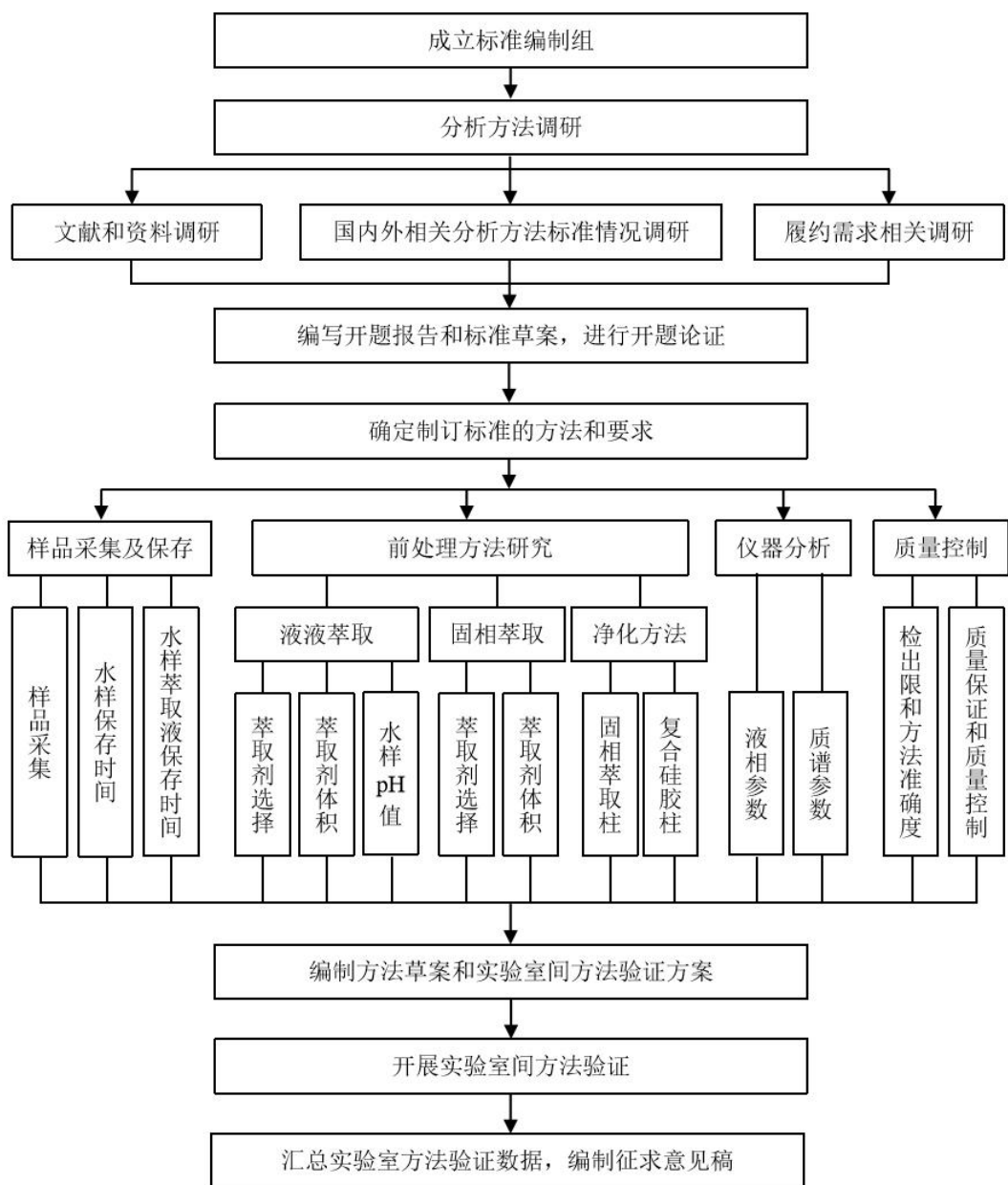


图 4-1 技术路线图

## 5 方法研究报告

### 5.1 方法研究的目标

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。

六溴环十二烷理论上存在 16 种同分异构体，然而商品中主要以 $\alpha$ -六溴环十二烷、 $\beta$ -六溴环十二烷和 $\gamma$ -六溴环十二烷为主，也是环境中广泛检出的异构体，因此本方法将此三种异构体作为研究目标。

本方法包括测试目标物的适用范围、方法原理、干扰和消除、实验材料和试剂、仪器和设备、样品采集和保存、样品制备、定性定量方法、结果的表示、质量控制和质量保证等几

方面的内容,研究的主要目的在于建立既适应当前环境保护工作的需要,又满足当前实验室仪器设备要求的标准分析方法。

本方法拟达到的性能指标为,方法检出限 $<1\text{ ng/L}$ ,平行样品测试结果相对偏差在 $\pm 3\%$ 以内,基质加标回收率范围拟控制在 $70\%\sim 140\%$ 。

## 5.2 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。

## 5.3 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。

5.3.1 正己烷( $\text{C}_6\text{H}_{14}$ ):色谱纯。

5.3.2 二氯甲烷( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):色谱纯。

5.3.3 甲醇( $\text{CH}_3\text{OH}$ ):色谱纯。

5.3.4 乙腈( $\text{CH}_3\text{CN}$ ):色谱纯。

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

浓硫酸( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ): $\rho=1.84\text{ g/mL}$ , $w\in[95\%\sim 98\%]$ ,优级纯。

5.3.6 无水硫酸钠( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ )。

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

5.3.7 氯化钠( $\text{NaCl}$ )。

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

5.3.8 盐酸溶液。

盐酸(5.3.5)和实验用水按 $1:3$ 的体积比混合。

5.3.9 二氯甲烷-正己烷混合溶剂 I。

二氯甲烷(5.3.2)和正己烷(5.3.1)按 $2:1$ 的体积比混合,临用现配。

5.3.10 二氯甲烷-正己烷混合溶剂 II。

二氯甲烷(5.3.2)和正己烷(5.3.1)按 $1:1$ 的体积比混合,临用现配。

5.3.12 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 $\alpha$ -六溴环十二烷( $\alpha$ -HBCD)、 $\beta$ -六溴环十二烷( $\beta$ -HBCD)、 $\gamma$ -六溴环十二烷( $\gamma$ -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(5.3.3),标准贮备液于 $4\text{ }^\circ\text{C}$ 以下冷藏、密封、避光保存。

5.3.13 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(5.3.3)稀释六溴环十二烷和四溴双酚 A 标准贮备液(5.3.12),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。

5.3.14 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 $\alpha$ -六溴环十二烷( $^{13}\text{C}_{12}$ - $\alpha$ -HBCD)、

碳同位素标记的 $\beta$ -六溴环十二烷 ( $^{13}\text{C}_{12}$ - $\beta$ -HBCD)、碳同位素标记的 $\gamma$ -六溴环十二烷 ( $^{13}\text{C}_{12}$ - $\gamma$ -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。

5.3.15 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(5.3.14)，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。

5.3.16 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 $\alpha$ -六溴环十二烷 ( $\text{D}_{18}$ - $\alpha$ -HBCD)，按照标准溶液证书要求保存。

5.3.17 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(5.3.16)，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。

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

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

5.3.20 酸性硅胶：44%硫酸硅胶。

取中性硅胶(5.3.19)  $56\text{ g}$ ，加入浓硫酸(5.3.6)  $44\text{ g}$ ，充分震荡后变成粉末状，密封保存在干燥器中。

5.3.21 复合硅胶柱。

依次填入  $1\text{ g}$  无水硫酸钠(5.3.7)， $1\text{ g}$  中性硅胶(5.3.19)和  $10\text{ g}$  酸性硅胶(5.3.20)和  $1\text{ g}$  无水硫酸钠(5.3.7)，也可使用经过验证满足要求的市售复合硅胶柱。

5.3.22 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。

5.3.23 氮气：纯度 $\geq 99.99\%$ 。

## 5.4 仪器和设备

5.4.1 采样瓶： $1\text{ L}$ ，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。

5.4.2 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。

5.4.3 色谱柱：填料粒径  $1.8\text{ }\mu\text{m}$ ，柱长  $100\text{ mm}$ ，内径  $2.1\text{ mm}$  的 C18 反相色谱柱或其他等效色谱柱。

5.4.4 浓缩装置：氮吹仪、旋转蒸发仪或其他性能相当的设备。

5.4.5 分液漏斗： $2000\text{ mL}$ ，具聚四氟乙烯活塞。

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

5.4.7 一般实验室常用仪器和设备。

## 5.5 样品采集和保存

样品从现场采集到实验室分析，包括采集、流转、运输等环节，所经历的时间周期较长，样品中 HBCDs 和 TBBPA 在这段时间里是否会发生变化，直接关系数据的准确性，所以研究水样中 HBCDs 和 TBBPA 的保存时间及样品萃取液中 HBCDs 和 TBBPA 的保存时间有着重要的意义。

按照 GB 17378.3、HJ 91.1、HJ 91.2、HJ 164 和 HJ 442.3 的相关规定进行采样布点和样品采集。

《海洋监测规范 第3部分：样品采集、贮存与运输》（GB 17378.3-2007）中规定了海洋监测过程中，进行样品采集、贮存和运输的基本方法和程序。适用于海洋环境中水质样品采集、贮存、运输，也适用于海洋废物倾倒和疏浚物倾倒中水质、沉积物、生物样品采集、贮存与运输。包括采样装置、采样操作、采样中质量控制、贮存和运输。

《污水监测技术规范》（HJ 91.1-2019）中规定了污水手工监测的监测方案的制定，采样点位，监测采样、样品保存、运输和交接等技术要求。规定采样前先用水样荡涤采样容器和样品容器 2~3 次。按照监测项目的要求选用容器材质、加入的保存剂及其用量、保存期限和采集水样体积等。

《地表水环境质量监测技术规范》（HJ 91.2-2022）中规定了地表水环境质量监测的布点与采样、监测项目和分析方法等内容。样品采样量应符合标准分析方法，采样器、静置容器和样品瓶在使用前应先用水样分别荡涤 2~3 次。采样不可搅动水底沉积物，按照监测项目的要求添加适量保存剂和样品运输。

《地下水环境监测技术规范》（HJ 164-2020）中规定了地下水环境监测点布设、环境监测井建设与管理、样品采集与保存、监测项目和分析方法、监测数据处理、质量保证和质量控制以及资料整编等方面的要求。适用于区域层面、饮用水源保护区和补给区、污染源及周边等区域的地下水环境的长期监测。常用地下水采样器具有气囊泵、小流量潜水泵、惯性泵、蠕动泵及贝勒管等，应当依据不同的监测目的、监测项目、实际井深和采样深度选取合适的采样器具。水样容器不能受到沾污；容器壁不应吸收或吸附某些待测组分；容器不应与待测组分发生反应；能严密封口，且易于开启。采样前需先洗井，使用便携式水质测定仪对出水进行测定，浊度小于或等于 10 NTU 时或者当浊度连续三次测定的变化在  $\pm 10\%$  以内、电导率连续三次测定的变化在  $\pm 10\%$  以内、pH 连续三次测定的变化在  $\pm 0.1$  以内；或洗井抽出水量在井内水体积的 3~5 倍时，出水水清砂净时，可结束洗井。采样时先用采集的水样荡洗采样器与水样容器 2、3 次。采集水样后，立即将水样容器瓶盖紧、密封。样品采集根据监测目的、监测项目和监测方法的要求加入保存剂，并应尽快运送实验室分析。样品运输过程中应避免日光照射，并置于 4℃ 冷藏箱中保存。

《近岸海域环境监测技术规范 第三部分 近岸海域水质监测》（HJ 442.3-2020）规定了近岸海域水质监测样品采集、保存、运输等程序，适用于近岸海域水质、河口及咸淡混合水域水质监测（不包括入海河流入海断面的入海污染物监测），包括容器准备和洗涤、样品采集、前处理、现场测试、实验室分析和质量控制等。采样容器材质应满足化学稳定性强，不与被测组分发生反应，且器壁不应吸收或吸附待测组分，便于清洗，并具有一定的抗震性，能适应较大的温差变化，封口严密等要求，一般选择由硬质玻璃或聚乙烯塑料等稳定性强材料制成的样品容器。有机成分经萃取后测定，可以使用萃取剂清洗玻璃瓶。样品采集后应按要求现场加保存剂，颠倒数次使保存剂在样品中均匀分散；水样取好后，仔细塞好瓶塞，不能有漏水现象；如将水样转送它处或不能立刻分析时，应采用必要的防漏封口措施。采样器和样品瓶在使用前应先用水样冲洗 2~3 次，并按照监测项目的要求添加适量保存剂。

水质采样器应具有良好的注充性和密闭性，材质要耐腐蚀、无沾污、无吸附，结构简单、

轻便、易于冲洗，能够抵抗恶劣气候的影响，适应在广泛的环境条件下操作。分装有机样品的样品容器洗涤后用 Teflon 或铝箔盖内衬，防止污染水样。水质样品过滤样加酸酸化，使 pH 值小于 2，然后低温冷藏。未过滤的样品不能酸化，冷冻贮存。样品运回实验室应非常小心，防止破碎保持样品完整性

《海水中六溴环十二烷的测定 高效液相色谱-串联质谱法》（HY/T 261-2018）中海水样品的采集、预处理、制备和保存，按《海洋监测规范 第 3 部分：样品采集、贮存与运输》（GB 17378.3-2007）中第四章的规定执行。GB 17378.3-2007 中的第四章中要求，有机成分经萃取后测定，可以使用萃取剂清洗玻璃瓶。水质样品的酸化后低温冷藏保存方法为水样过滤后加酸酸化，使 pH 值小于 2，然后低温冷藏。

选取北京市郊地表水样品，配制 HBCDs 和 TBBPA 浓度为 20.0 ng/L 的加标水样，调节至 pH 值≤4，密封避光冷藏保存，测试 15 天内样品的浓度变化。每次平行分析 5 个样品。选择制备好的水样，在同一时间进行提取，获得萃取液，考察 36 天内的萃取液浓度变化。

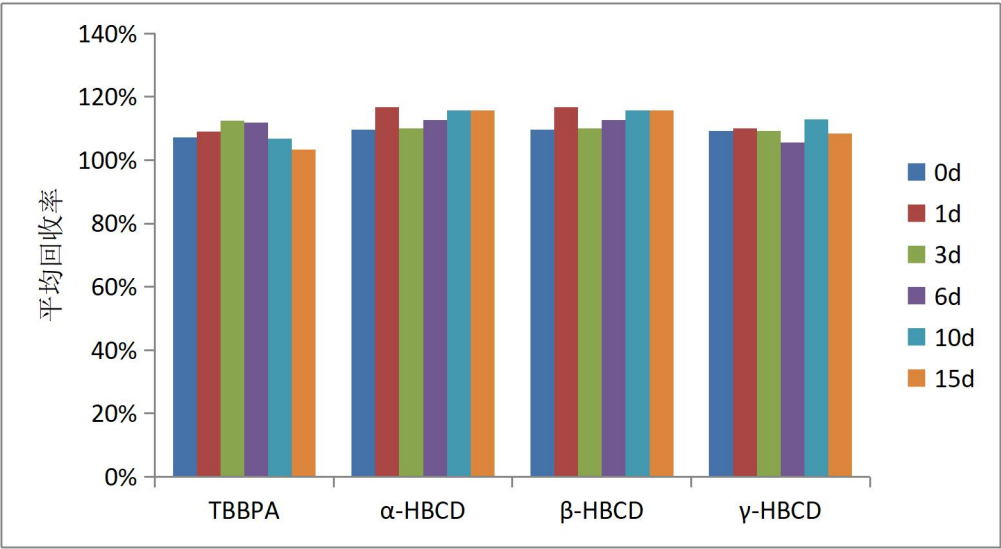


图 5-1 水样中 HBCDs 和 TBBPA 不同保存时间测试结果

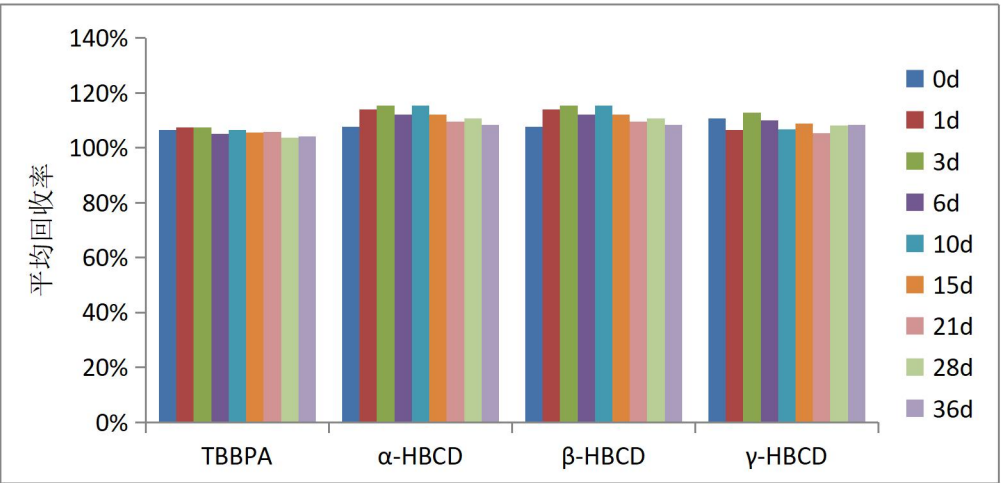


图 5-2 水样萃取液中 HBCDs 和 TBBPA 不同保存时间测试结果

从上述统计结果可以看出,0 d 至 15 d 内水样品中 HBCDs 和 TBBPA 的加标回收率范围

为 106%~117%。水质样品萃取液在冷藏密封避光保存 36 d 内, HBCDs 和 TBBPA 测试结果回收率为 105%~115%。水样中 HBCDs 和 TBBPA 回收率在 70%~140%, 说明 15 d 的保存时间, 样品中目标物的含量未发生显著变化; 36 d 的保存期内, 水样萃取液中目标物的含量未发生显著变化。

标准编制组补充了地下水、生活污水和海水的样品保存时间实验, 地下水中加标 5.0 ng/L, 海水中加标 20.0 ng/L, 生活污水中加标 100.0 ng/L, 调节至 pH 值 $\leq 4$ , 密封避光冷藏保存, 测试 14 天内样品的浓度变化。分别在 0 d、3 d、7 d、10 d 和 14 d 对加标水样平行测定两次。测试结果见表 5-1 至表 5-3。

表 5-1 地下水中 TBBPA 和 HBCD 保存时间测试结果

| 项目             | 保存时间<br>(d) | 样品值<br>(ng/L) | 加标值<br>(ng/L) | 测试 1<br>(ng/L) | 测试 2<br>(ng/L) | 平均值<br>(ng/L) | 相对偏差<br>(%) | 回收率<br>(%) |
|----------------|-------------|---------------|---------------|----------------|----------------|---------------|-------------|------------|
| TBBPA          | 0           | N.D.          | 5.0           | 4.9            | 5.9            | 5.4           | 9.58        | 108        |
|                | 3           |               |               | 5.1            | 5.1            | 5.1           | 0.10        | 102        |
|                | 7           |               |               | 5.2            | 3.8            | 4.5           | 16.3        | 90.1       |
|                | 10          |               |               | 4.7            | 4.6            | 4.7           | 1.44        | 93.5       |
|                | 14          |               |               | 4.6            | 4.0            | 4.3           | 7.33        | 86.0       |
| $\alpha$ -HBCD | 0           | N.D.          | 5.0           | 5.1            | 5.7            | 5.4           | 5.00        | 108        |
|                | 3           |               |               | 4.2            | 4.3            | 4.2           | 1.07        | 84.3       |
|                | 7           |               |               | 5.6            | 4.4            | 5.0           | 11.7        | 100        |
|                | 10          |               |               | 5.5            | 4.9            | 5.2           | 5.55        | 104        |
|                | 14          |               |               | 4.0            | 3.5            | 3.7           | 6.1         | 74.6       |
| $\beta$ -HBCD  | 0           | N.D.          | 5.0           | 5.1            | 4.8            | 4.9           | 2.84        | 98.6       |
|                | 3           |               |               | 5.2            | 5.1            | 5.2           | 0.68        | 103        |
|                | 7           |               |               | 4.7            | 5.1            | 4.9           | 4.16        | 98.5       |
|                | 10          |               |               | 4.5            | 4.3            | 4.4           | 1.33        | 88.1       |
|                | 14          |               |               | 4.8            | 3.8            | 4.3           | 12.0        | 86.0       |
| $\gamma$ -HBCD | 0           | N.D.          | 5.0           | 5.0            | 4.7            | 4.8           | 3.31        | 96.8       |
|                | 3           |               |               | 4.3            | 4.3            | 4.3           | 0.47        | 86.0       |
|                | 7           |               |               | 5.0            | 4.2            | 4.6           | 8.83        | 91.7       |
|                | 10          |               |               | 5.4            | 4.1            | 4.7           | 13.6        | 94.5       |
|                | 14          |               |               | 3.2            | 4.2            | 3.7           | -13.0       | 74.6       |

表 5-2 海水中 TBBPA 和 HBCD 保存时间测试结果

| 项目    | 保存时间<br>(d) | 样品值<br>(ng/L) | 加标值<br>(ng/L) | 测试 1<br>(ng/L) | 测试 2<br>(ng/L) | 平均值<br>(ng/L) | 相对偏差<br>(%) | 回收率<br>(%) |
|-------|-------------|---------------|---------------|----------------|----------------|---------------|-------------|------------|
| TBBPA | 0           | N.D.          | 20.0          | 18.1           | 20.3           | 19.2          | 5.94        | 96.0       |
|       | 3           |               |               | 19.5           | 20.7           | 20.1          | 2.91        | 100        |
|       | 7           |               |               | 14.4           | 14.4           | 14.4          | 0.1         | 71.9       |
|       | 10          |               |               | 17.3           | 18.7           | 18.0          | -3.81       | 89.9       |

| 项目             | 保存时间<br>(d) | 样品值<br>(ng/L) | 加标值<br>(ng/L) | 测试 1<br>(ng/L) | 测试 2<br>(ng/L) | 平均值<br>(ng/L) | 相对偏差<br>(%) | 回收率<br>(%) |
|----------------|-------------|---------------|---------------|----------------|----------------|---------------|-------------|------------|
|                | 14          |               |               | 23.5           | 21.1           | 22.3          | 5.32        | 111        |
| $\alpha$ -HBCD | 0           | N.D.          | 20.0          | 19.9           | 19.8           | 19.9          | 0.20        | 99.3       |
|                | 3           |               |               | 19.2           | 20.0           | 19.6          | 1.94        | 98.0       |
|                | 7           |               |               | 22.7           | 20.8           | 21.8          | 4.3         | 109        |
|                | 10          |               |               | 14.7           | 17.2           | 16.0          | -7.96       | 79.8       |
|                | 14          |               |               | 22.7           | 22.6           | 22.6          | 0.29        | 113        |
| $\beta$ -HBCD  | 0           | N.D.          | 20.0          | 19.4           | 19.9           | 19.7          | 1.35        | 98.3       |
|                | 3           |               |               | 21.6           | 20.8           | 21.2          | 1.93        | 106        |
|                | 7           |               |               | 22.2           | 22.2           | 22.2          | 0.02        | 111        |
|                | 10          |               |               | 18.7           | 15.0           | 16.9          | 11.0        | 84.3       |
|                | 14          |               |               | 13.9           | 17.5           | 15.7          | -11.2       | 78.5       |
| $\gamma$ -HBCD | 0           | N.D.          | 20.0          | 21.4           | 22.2           | 21.8          | 1.93        | 109        |
|                | 3           |               |               | 18.1           | 17.6           | 17.8          | 1.18        | 89.2       |
|                | 7           |               |               | 21.5           | 22.3           | 21.9          | 1.80        | 110        |
|                | 10          |               |               | 20.2           | 22.9           | 21.5          | -6.25       | 108        |
|                | 14          |               |               | 20.6           | 20.4           | 20.5          | 0.39        | 102        |

表 5-3 生活污水中 TBBPA 和 HBCD 保存时间测试结果

| 项目             | 保存时间<br>(d) | 样品值<br>(ng/L) | 加标值<br>(ng/L) | 测试 1<br>(ng/L) | 测试 2<br>(ng/L) | 平均值<br>(ng/L) | 相对偏差<br>(%) | 回收率<br>(%) |
|----------------|-------------|---------------|---------------|----------------|----------------|---------------|-------------|------------|
| TBBPA          | 0           | 2.2           | 100           | 113            | 114            | 113           | 0.63        | 113        |
|                | 3           |               |               | 93             | 92             | 92.4          | 0.2         | 92.4       |
|                | 7           |               |               | 80             | 78             | 78.7          | 1.1         | 78.7       |
|                | 10          |               |               | 91.6           | 92.3           | 92.4          | -0.38       | 92.4       |
|                | 14          |               |               | 79.5           | 77.8           | 78.7          | 1.08        | 78.7       |
| $\alpha$ -HBCD | 0           | N.D.          | 100           | 117            | 119            | 118           | 0.47        | 118        |
|                | 3           |               |               | 106            | 102            | 104           | 1.77        | 104        |
|                | 7           |               |               | 99.1           | 106            | 103           | -3.36       | 103        |
|                | 10          |               |               | 96.7           | 93.6           | 95.1          | 1.66        | 95.1       |
|                | 14          |               |               | 100            | 105            | 103           | -2.43       | 103        |
| $\beta$ -HBCD  | 0           | N.D.          | 100           | 105            | 109            | 107           | 1.71        | 107        |
|                | 3           |               |               | 109            | 108            | 109           | 0.11        | 109        |
|                | 7           |               |               | 96.4           | 110            | 103           | -6.59       | 103        |
|                | 10          |               |               | 89.2           | 82.4           | 85.8          | 3.99        | 85.8       |
|                | 14          |               |               | 91.9           | 94.7           | 93.3          | -1.49       | 93.3       |
| $\gamma$ -HBCD | 0           | N.D.          | 100           | 125            | 121            | 123           | 1.78        | 123        |
|                | 3           |               |               | 110            | 110            | 110           | 0.25        | 110        |
|                | 7           |               |               | 116            | 109            | 112           | 3.25        | 112        |
|                | 10          |               |               | 105            | 100            | 102.4         | 2.40        | 102        |

| 项目 | 保存时间<br>(d) | 样品值<br>(ng/L) | 加标值<br>(ng/L) | 测试 1<br>(ng/L) | 测试 2<br>(ng/L) | 平均值<br>(ng/L) | 相对偏差<br>(%) | 回收率<br>(%) |
|----|-------------|---------------|---------------|----------------|----------------|---------------|-------------|------------|
|    | 14          |               |               | 105            | 102            | 104           | 1.40        | 104        |

地下水中的 HBCDs 和 TBBPA 加标回收率为 74.6%~108%,海水中的 HBCDs 和 TBBPA 加标回收率为 72.0%~110%,生活污水中的 HBCDs 和 TBBPA 加标回收率为 78.7%~123%。

整个保存时间内,地下水、地表水、生活污水和海水水样中 HBCDs 和 TBBPA 回收率均在 70%~140%,说明样品经酸化使  $\text{pH} \leq 4$ ,在 4℃以下冷藏、密封、避光下条件下保存 14 d,样品中目标物的含量未发生显著变化。而第 14 d 的地下水、地表水、生活污水和海水水样中 HBCDs 和 TBBPA 的回收率为 74.6%~116%,与短期保存的回收率并未有异常和明显降低。但是为了避免更低浓度样品酸化保存可能带来的玻璃瓶吸附影响,编制组规定在 1 L 样品转移至分液漏斗后,用 5 mL 甲醇荡洗 2 次采样瓶,并合并至分液漏斗中。

因样品的保存时间可能受样品基质类型、样品中微生物含量、样品干湿度等因素影响,实验验证过程较难考虑齐全所有因素,综合从严考虑,本标准规定样品经酸化使  $\text{pH} \leq 4$ ,在 4℃以下冷藏、密封、避光下,样品保存时间为 14 d;样品萃取液在 4℃以下冷藏、密封、避光下,保存时间为 30 d。

## 5.6 分析步骤

经过条件优化和多家实验室比对后确认的本方法 HBCDs 方法检出限为 0.6 ng/L~0.7 ng/L。标准曲线线性范围是 2  $\mu\text{g/L}$ ~150  $\mu\text{g/L}$ 。而水中 HBCDs 的溶解度较低, $\alpha$ -HBCD、 $\beta$ -HBCD 和  $\gamma$ -HBCD 的溶解度分别为 48.8  $\mu\text{g/L}$ 、14.7  $\mu\text{g/L}$ 、2.08  $\mu\text{g/L}$ ,其中  $\gamma$ -HBCD 的水中溶解度小于方法测定下限。同时 HBCDs 在水中颗粒相的占比较高,不适合直接注入液相色谱,若仅检测过滤后水相部分,会造成检测结果低于实际环境赋存值,无法准确表征环境中 HBCDs 的浓度。因此,本方法不再采用直接进样法进行测定。

### 5.6.1 样品萃取

海洋行业标准 HY/T 261-2018 分析海水中的 HBCDs 的提取方式为液液萃取。文献资料汇总显示,液液萃取和固相萃取是水质中 HBCDs 和 TBBPA 提取的最主要方式,另有文献指出,水中颗粒相上 HBCDs 约占总量的 20%<sup>[35]</sup>,可能会造成测试结果偏低,因此标准编制组分别考察了液液萃取提取和固相萃取提取水中 HBCDs 和 TBBPA 的方法。

#### 5.6.1.1 液液萃取提取

##### 5.6.1.1.1 萃取溶剂筛选

配制 HBCDs 和 TBBPA 浓度为 50.0 ng/L 的加标水样,分别用 60 mL 二氯甲烷和正己烷萃取,萃取 3 次。合并 3 次共 180 mL 萃取溶液于茄形瓶旋蒸浓缩、加标定容、过膜转移,上机分析。

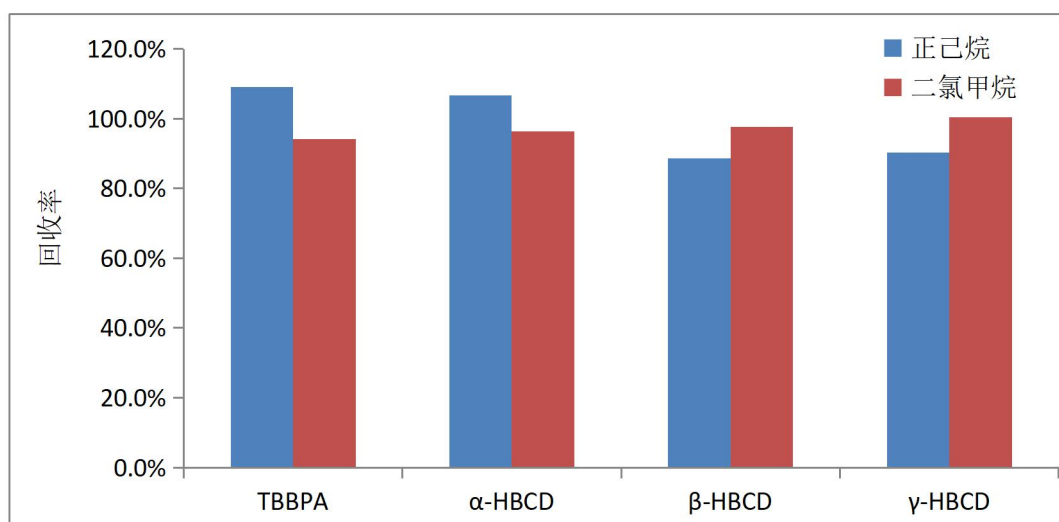


图 5-3 液液萃取的溶剂选择

由图 5-3 可知，二氯甲烷作为萃取溶剂对水体中的 HBCDs 和 TBBPA 的提取效率在 94.2%~100%之间，正己烷作为萃取溶剂时对于水体中的 HBCDs 和 TBBPA 的提取效率在 88.7%~109%之间，同时考虑到二氯甲烷常用于水中 POPs 等各类有机物的萃取，本标准确定萃取溶剂为二氯甲烷。

#### 5.6.1.1.2 萃取溶剂体积选择

配制 HBCDs 和 TBBPA 浓度为 50.0 ng/L 的加标水样，加入 3 次 30 mL 二氯甲烷，分别萃取，每次萃取溶剂分别旋蒸浓缩、加标定容、过膜转移，上机分析，进行萃取次数实验。分别加入 3 次 15 mL、30 mL、60 mL 二氯甲烷，进行萃取，每次萃取溶剂分别旋蒸浓缩、加标定容、过膜转移，上机分析，进行单次萃取体积实验。

由图 5-4 可知，15 mL 的单次萃取溶剂体积下，TBBPA 的回收率较差。30 mL 和 60 mL 的 HBCDs 和 TBBPA 萃取效率均较为接近。经过 2 次 30 mL 使用二氯甲烷的提取，基本能将 3 种 HBCDs 提取完全，剩余量小于 5%。因此选择 30 mL 的二氯甲烷进行 2 次萃取作为提取方法。

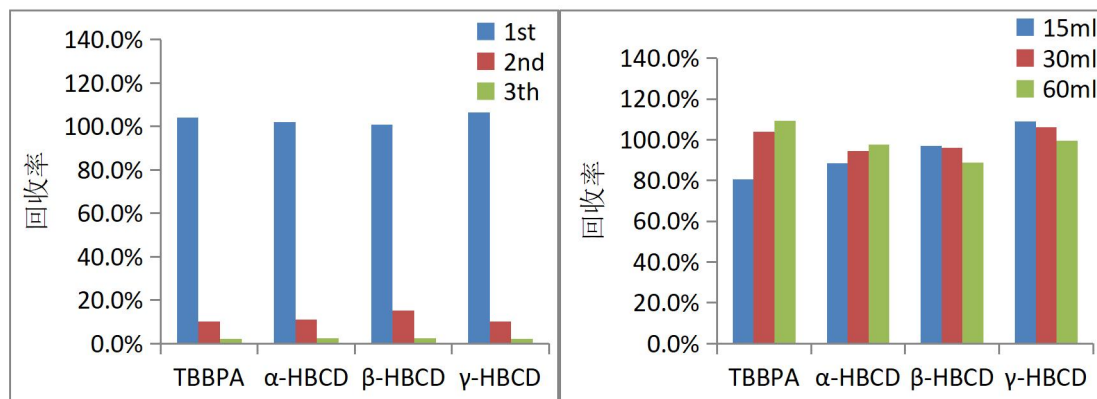


图 5-4 以二氯甲烷为萃取溶剂时液液萃取的溶剂体积选择

5.6.1.1.3 水样 pH 和氯化钠的影响

配制 HBCDs 和 TBBPA 浓度为 50.0 ng/L 的加标水样，调节不同 pH 值后，加入 3 次 30 mL 二氯甲烷，分别萃取，每次萃取溶剂分别旋蒸浓缩、加标定容、过膜转移，上机分析，进行水样 pH 值实验。

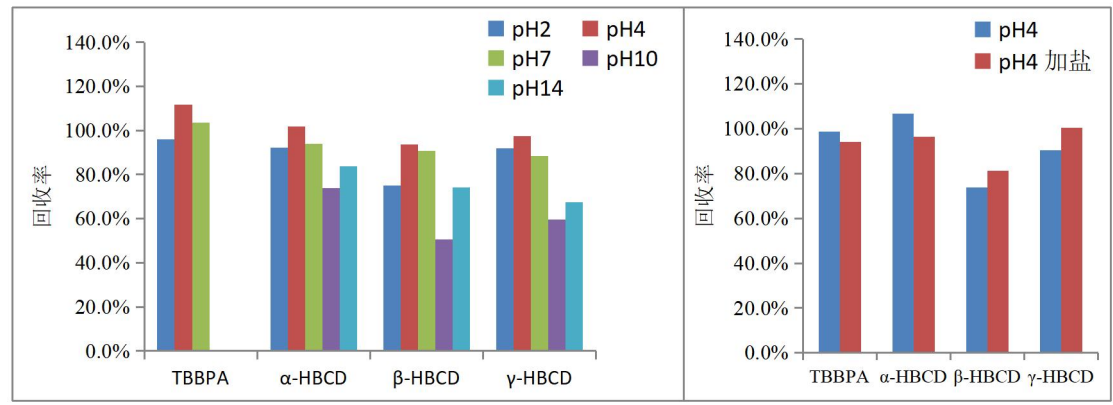


图 5-5 水样 pH 值和氯化钠加入对萃取效率的影响

由图 5-5 可知，水样 pH 值 2~7 的范围内，HBCDs 的萃取效率变化不大。TBBPA 属于弱酸性物质，在 pH 值调整到 4 以下，主要以分子状态存在，故将水样 pH 值调整为 4 左右后进行液液萃取，TBBPA 的回收率最高。选择 pH=4 的水样，比较不加和加入 30 g 氯化钠对萃取效果的影响，发现是否加入氯化钠对萃取效率影响不大，但出于平衡水样，防止乳化的考虑，推荐萃取前加入 30 g 氯化钠。综合考虑现场采样酸化水样无法精确控制 pH，最后确定按照 GB 17378.3、HJ 91.1、HJ 91.2、HJ 164 和 HJ 442.3 的相关规定用采样瓶采集样品，加入适量盐酸溶液将样品调节至 pH 值≤4，萃取过程中向样品中加入 30 g 氯化钠。

5.6.1.2 固相萃取提取

文献及报告资料中所提及六溴环十二烷和四溴双酚 A 可采用固相萃取的方式进行样品的萃取，编制组汇总了相关文献和团体标准，见表 5-4。

表 5-4 固相萃取-液相色谱质谱法测定水中 HBCD 和 TBBPA

| 化合物        | 介质         | 前处理方法     | 检出限 (ng/L)  | 回收率 (%)   | RSD (%) | 参考文献  |
|------------|------------|-----------|-------------|-----------|---------|-------|
| TBBPA      | 地表水、海水     | 过滤后固相萃取   | 40          | 82~89     | <5      | [122] |
| TBBPA      | 实验用水       | 过滤后固相萃取   | 2           | 64.3~70.3 | —       | [123] |
| HBCD、TBBPA | 地表水        | 超声提取、固相萃取 | 0.5~0.8     | 88.4~129  | 2.5~15  | [131] |
| HBCD、TBBPA | 地表水        | 固相萃取      | 0.006~0.013 | 53.0~104  | 3.2~18  | [132] |
| HBCD       | 地表水、地下水、废水 | 超声提取、固相萃取 | 1.6~1.7     | 64.3~142  | 3.8~20  | [133] |
| HBCD、TBBPA | 污水         | 超声提取、固相萃取 | —           | 54~103    | 8~16    | [134] |

根据表 5-4 发现，固相萃取法作为提取方式对实验用水、地表水、地下水、海水和污水

的检测限介于 0.006 ng/L~40 ng/L 之间，回收率介于 53.0%~142%之间，检出限和回收率的差异性较大，固相萃取的前处理方式、实验室操作水平和所分析样品性质对样品对固相萃取法的精密度和正确度有较大影响。

编制组考察了固相萃取最常用的 HLB 柱作为固相萃取柱，水样经过滤，采取超声提取滤液加固相萃取作为提取方式的实际样品与液液萃取测试结果的比较。

5.6.1.2.1 固相萃取样品预处理

编制组选取生活污水实际样品，加标 20.0 ng/L 进行 HLB 固相萃取和液液萃取的提取方法比较实验。根据文献报道，水样中悬浮颗粒物可吸附水中的 HBCDs 和 TBBPA，结合相关文献方法和团体标准，编制组先将水样过滤，分别采用超声提取滤膜和滤液经固相萃取的方法提取和分析了水中 HBCDs 和 TBBPA 的浓度，结果具体操作步骤如下：

取 1 L 加标的生活污水，全部通过孔径 0.45  $\mu\text{m}$  石英纤维滤膜，过滤后的滤液用盐酸调节  $\text{pH} \leq 4$ ，全部用于固相萃取。过滤后的滤膜放入 50 ml 离心管（聚丙烯）中，加提取内标，加入 15 ml 正己烷涡旋振荡 1min，超声振荡 10 min 后，6000 r/min 离心 5 min，上层清液转至平行浓缩接收瓶，残渣用 15 ml 正己烷再提取一次，上清液合并至平行浓缩接收瓶，40  $^{\circ}\text{C}$  水浴条件下平行蒸发浓缩至 1 mL，加入 5 ml 甲醇，氮吹置换至 1 mL 以下，加进样内标，定容至 1 mL，待测。

5.6.1.2.2 固相萃取步骤

编制组开展了 HLB 柱固相萃取法的条件实验，具体试验流程如下：使用 10 mL 甲醇活化 HLB 柱，加入适量目标化合物后，使用甲醇做为洗脱溶剂，结果见图 5-6。

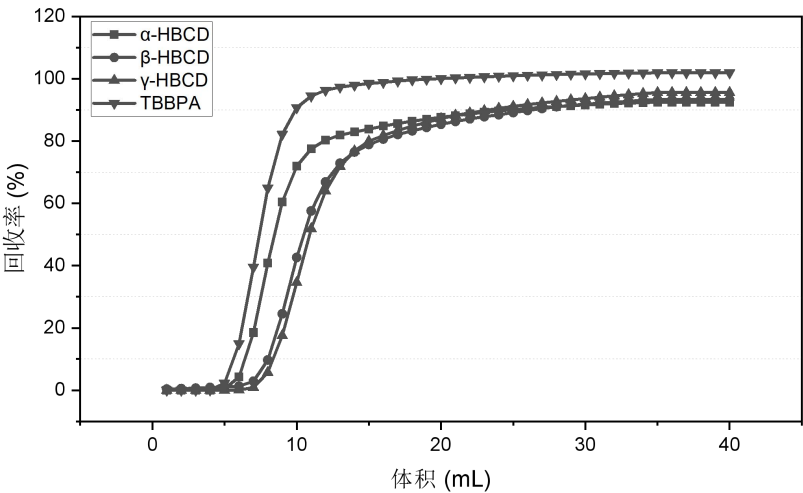


图 5-6 HBCDs 和 TBBPA 在 HLB 上的洗脱曲线（溶剂为甲醇）

从上述分析中可以看出，单独使用甲醇尽管可以将目标物洗脱下来，但是使用溶剂量较大，因此编制组尝试更换洗脱溶剂和选择混合溶剂。实验方法为：分别使用 10 mL 丙酮、10 mL 二氯甲烷和 10 mL 正己烷活化 HLB 柱，随后加入适量目标物，分别使用正己烷、正己烷/二氯甲烷（V/V，1/1）和二氯甲烷溶剂进行洗脱，考察洗脱效率。

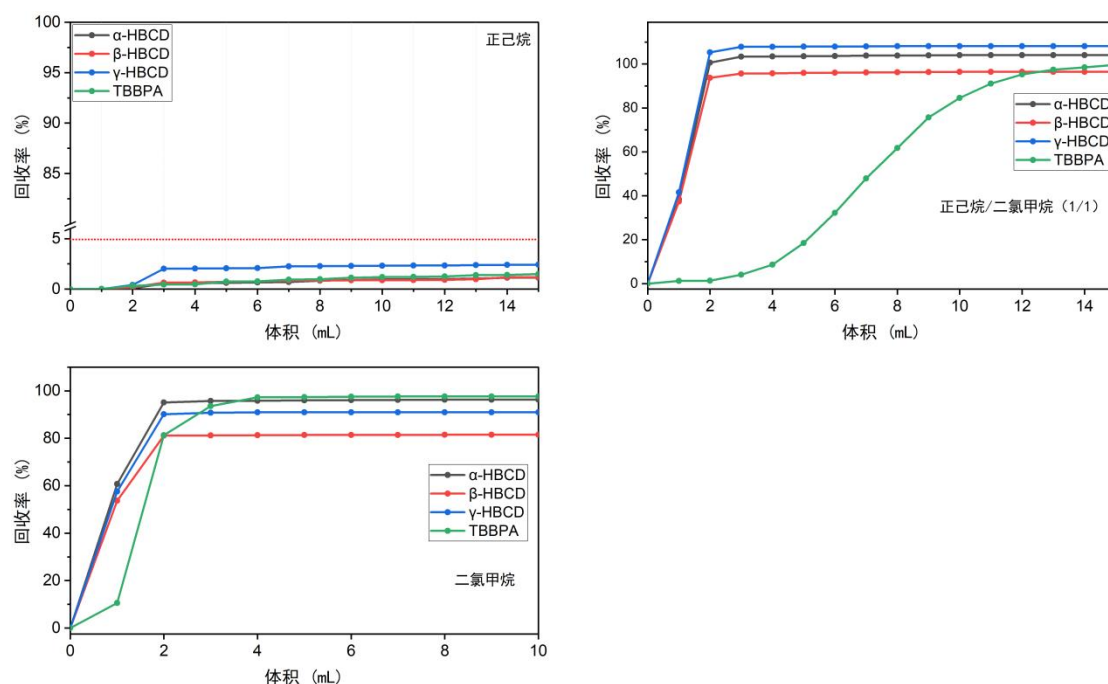


图 5-7 目标物在 HLB 柱上不同溶剂的洗脱曲线

结果见图 5-7, 15 mL 正己烷洗脱目标物的回收率低于 5%, 15 mL 正己烷/二氯甲烷(V/V, 1/1) 溶剂能将目标物全部洗脱下来。当使用纯二氯甲烷时,  $\beta$ -HBCD 的洗脱效率约为 80%。编制组参考《水质 六溴环十二烷的测定 高效液相色谱-三重四极杆质谱法》(T/GDAEM 5-2025) 团体标准, 10 mL 甲醇-二氯甲烷混合溶液(V/V, 1/4) 的洗脱回收率可达 97.8%~115%, 溶剂用量少于 15 mL 正己烷/二氯甲烷 (V/V, 1/1), 标准编制组采用 10 mL 甲醇-二氯甲烷混合溶液 (V/V, 1/4) 作为洗脱液开展实际样品测试。

固相萃取提取法的具体步骤为: 将 500 mg/6 mL HLB 固相萃取柱固定在萃取装置上, 依次用 5 mL 二氯甲烷、5 mL 甲醇和 5 mL 实验用水进行活化, 活化过程中应确保固相萃取柱中的填料不露出液面。在滤液中加入 50 mL 甲醇, 并以 10 mL/min (约 3~4 滴/秒) 的流速通过固相萃取柱, 上样完毕后, 用实验用水冲洗样品瓶 1~2 次, 洗涤液一并转移至柱上。用 10 mL 甲醇溶液淋洗固相萃取柱, 然后抽真空干燥固相萃取柱。再用 10 mL 甲醇-二氯甲烷混合溶液 (V/V, 1/4) 以 2 mL/min (约 1 滴/秒) 的流速洗脱固相萃取柱, 收集洗脱液。洗脱液经浓缩装置于 40 °C 浓缩至近干, 加进样内标, 甲醇定容至 1 mL, 待测。

#### 5.6.1.2.3 固相萃取与液液萃取测定结果

分别采用固相萃取法和液液萃取法对加标 20.0 ng/L 的生活污水进行测定, 固相萃取法结果为滤膜和滤液测定结果的加和, 具体测定结果见表 5-5。

表 5-5 实际样品固相萃取与液液萃取方法比对

| 化合物            | 测定值<br>(ng/L) | 加标值<br>(ng/L) | 加标测定值 (ng/L) |      |      |      | 回收率 (%)   | RSD(%) |
|----------------|---------------|---------------|--------------|------|------|------|-----------|--------|
|                |               |               | 1            | 2    | 3    | 平均值  |           |        |
| 液液萃取提取         |               |               |              |      |      |      |           |        |
| TBBPA          | 2.3           | 20.0          | 24.8         | 24.9 | 24.2 | 25.3 | 109~122   | 5.25   |
| $\alpha$ -HBCD | 4.8           | 20.0          | 23.8         | 18.9 | 19.6 | 20.8 | 70.3~95.0 | 12.9   |

| 化合物    | 测定值<br>(ng/L) | 加标值<br>(ng/L) | 加标测定值 (ng/L)        |                      |                     |                     | 回收率 (%)   | RSD(%) |
|--------|---------------|---------------|---------------------|----------------------|---------------------|---------------------|-----------|--------|
|        |               |               | 1                   | 2                    | 3                   | 平均值                 |           |        |
| β-HBCD | N.D.          | 20.0          | 17.6                | 18.6                 | 15.8                | 17.3                | 79.1~93.0 | 8.09   |
| γ-HBCD | N.D.          | 20.0          | 18.4                | 18.2                 | 17.4                | 18.0                | 86.7~92.0 | 3.17   |
| 固相萃取提取 |               |               |                     |                      |                     |                     |           |        |
| TBBPA  | 2.3           | 20.0          | SS: 10.2<br>滤液: 8.4 | SS: 8.8<br>滤液: 12.5  | SS: 7.5<br>滤液: 10.1 | SS: 8.8<br>滤液: 10.3 | 76.3~94.5 | 10.7   |
| α-HBCD | 4.8           | 20.0          | SS: 12.9<br>滤液: 7.8 | SS: 9.4<br>滤液: 9.1   | SS: 11.3<br>滤液: 6.6 | SS: 11.2<br>滤液: 7.8 | 65.4~79.1 | 8.03   |
| β-HBCD | N.D.          | 20.0          | SS: 10.6<br>滤液: 8.9 | SS: 11.9<br>滤液: 7.6  | SS: 11.9<br>滤液: 7.4 | SS: 11.5<br>滤液: 8.0 | 96.8~97.5 | 0.38   |
| γ-HBCD | N.D.          | 20.0          | SS: 9.4<br>滤液: 7.2  | SS: 10.2<br>滤液: 11.1 | SS: 11.8<br>滤液: 2.8 | SS: 10.4<br>滤液: 7.0 | 83.0~106  | 23.6   |

由表 5-5 可见，固相萃取法提取实际样品过程中，需先行过滤样品，以防止水样的悬浮颗粒物堵塞管路，而悬浮颗粒物中吸附的 HBCDs 和 TBBPA 超过样品中含量的 50%以上，必须同步超声提取和分析滤膜。同时，固相萃取法提取样品中 HBCD 和 TBBPA 的加标回收率介于 65.4%~106%之间，推测目标物可能会在固相萃取过程中吸附在管路中，对非极性的目标物的定量存在困难。因固相萃取法在萃取前必须增加滤膜过滤—超声提取的步骤，使得原本较液液萃取法简便的固相萃取法变得更加繁琐，结合文献调研和实际样品测试过程中固相萃取法偶尔出现回收率低于 70%的情况，综合考虑本标准仅选用液液萃取作为水中 HBCDs 和 TBBPA 的提取方法。

5.6.2 样品净化

国内外相关分析方法和文献调研资料显示，HBCDs 和 TBBPA 的净化方式主要有各种类型改性硅胶的复合硅胶柱、硅胶填充柱、固相萃取柱、凝胶渗透色谱、浓硫酸净化，以及多种净化方式的联合。

图 5-8 绘制了常见的几种净化方式的示意图，其一是复合硅胶柱典型的填充方式，从下向上依次为中性硅胶、碱性硅胶、中性硅胶、酸性硅胶、中性硅胶和无水硫酸钠；其二为简单的硅胶填充柱，多为单独的中性硅胶，或者中性硅胶与酸性硅胶复合的填充柱；其三是硅胶固相萃取柱、HLB 和 C<sub>18</sub> 等固相萃取柱；其四是多种净化措施的联合，以及采用铜粉除硫、凝胶渗透色谱（GPC）去除大分子干扰物，QuEChERS 方法等。

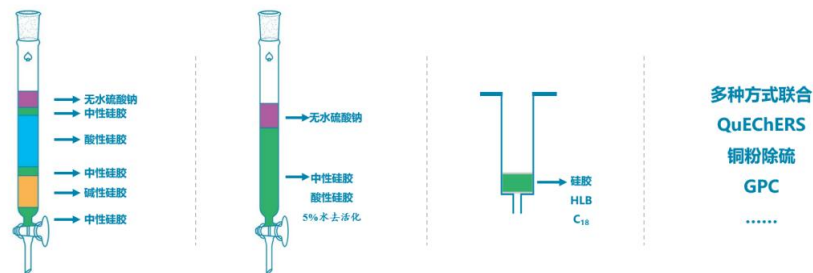


图 5-8 文献中报道的水质样品中 HBCDs 和 TBBPA 的净化方法

为了方便样品前处理，简化净化流程，降低溶剂使用量，本方法先从节约高效的固相萃取柱为研究对象，考察不同类型柱子的洗脱净化性能。

5.6.2.1 常用净化柱调研

常见的净化柱有硅酸镁（弗罗里硅土）、硅胶、氧化铝、HLB、WAX、PEP（苯乙烯二乙烯基苯共聚物）、C<sub>18</sub>等类型。其中硅酸镁（弗罗里硅土）、硅胶、氧化铝主要用于净化弱极性至非极性化合物，如多氯联苯、多环芳烃等，净化原理为通过吸附极性化合物、弱吸附和不吸附弱极性至非极性化合物而达到净化目的，特点是水分引入会极大降低填料活性，使填料吸附能力极大降低，致使净化能力下降。HLB、PEP 因填料键含有亲水亲脂基团而广泛适用于各种类型有机物的富集净化分析。WAX 柱为弱阴离子填料柱，主要适用于离子态有机物富集净化分析。C<sub>18</sub>和 C<sub>8</sub> 萃取柱因对大部分有机物有很好的吸附能力，且水分的引入不会影响其活性，更适用水体样品中大部分有机物的富集净化分析。

国内外标准分析方法及文献资料显示，水质中 HBCDs 和 TBBPA 的净化措施，主要有 C<sub>18</sub> 固相萃取柱、石墨化碳黑/乙二胺基-N 丙基柱、硅胶固相萃取柱、HLB 固相萃取柱等。

5.6.2.2 硅酸镁和硅胶柱

硅酸镁（弗罗里硅土）和硅胶是同类型的吸附材料，对目标物进行净化的原理也相同，在许多环境标准中，例如多环芳烃、有机氯农药等，均采用硅酸镁小柱进行净化。海洋行业标准 HY/T 261-2018 对于海水的净化，也选择了硅胶柱。本方法基于前期的调研情况，选择 3 个不同厂家的硅酸镁和硅胶柱柱（1 g/ 6 mL），开展如下 3 次平行试验：

选择 3 个不同厂家的固相萃取柱，依次使用 10 mL 二氯甲烷和 10 mL 正己烷淋洗活化，加入 20 ng 目标物（ $\alpha$ -HBCD、 $\beta$ -HBCD、 $\gamma$ -HBCD 和 TBBPA）和 20 ng 的碳代同位素净化内标（<sup>13</sup>C<sub>12</sub>- $\alpha$ -HBCD、<sup>13</sup>C<sub>12</sub>- $\beta$ -HBCD、<sup>13</sup>C<sub>12</sub>- $\gamma$ -HBCD 和 <sup>13</sup>C<sub>12</sub>-TBBPA）后，用 10 mL 二氯甲烷洗脱，洗脱液氮吹至近干，加入 1 mL 甲醇和 20 ng 进样内标使用液（D<sub>18</sub>- $\alpha$ -HBCD），过 0.22  $\mu$ m 滤膜后上机测试。

不同厂家的硅酸镁和硅胶柱对 HBCDs 和 TBBPA 的洗脱效率见表 5-6 和表 5-7。对于硅酸镁固相萃取柱来说，不同厂家综合得到的 HBCDs 三种异构体的洗脱效率分别为 100%~102%、99.8%~101%和 102%~103%，均能够满足质量控制的要求（70%~140%）。但是对于 TBBPA 来说，总体的回收率为 0.62%~38.1%，以 FI-1 的回收率最高，其他两个品牌的回收率偏低，说明了 FI-1 的硅酸镁小柱的吸附能力弱于其他两个厂家的小柱，但是三者得到的 TBBPA 回收率均不能满足质控要求。

表 5-6 不同厂家硅酸镁（弗罗里硅土）固相萃取柱的洗脱效率

| 化合物名称          | 测试结果（ng/mL）    |                |                | 均值<br>（ng/mL） | 加标量<br>（ng） | 回收率<br>（%） |
|----------------|----------------|----------------|----------------|---------------|-------------|------------|
|                | FI-1           | FI-2           | FI-3           |               |             |            |
| $\alpha$ -HBCD | 20.6/20.2/19.9 | 20.0/20.4/20.8 | 20.6/19.5/19.9 | 20.2          | 20.0        | 100~102    |
| $\beta$ -HBCD  | 19.6/20.0/20.7 | 20.1/19.7/20.5 | 20.2/19.5/20.2 | 20.0          | 20.0        | 99.8~101   |
| $\gamma$ -HBCD | 20.7/20.3/20.0 | 20.3/20.8/20.9 | 21.5/20.3/20.3 | 20.6          | 20.0        | 102~103    |

| 化合物名称           | 测试结果 (ng/mL)   |                |                | 均值<br>(ng/mL) | 加标量<br>(ng) | 回收率<br>(%) |
|-----------------|----------------|----------------|----------------|---------------|-------------|------------|
|                 | Fl-1           | Fl-2           | Fl-3           |               |             |            |
| TBBPA           | 7.87/6.70/8.28 | 0.13/0.22/0.03 | 0.16/0.31/0.29 | 2.67          | 20.0        | 0.62~38.1  |
| 注：每种产品平行试验 3 次。 |                |                |                |               |             |            |

为了考察洗脱溶剂体积对洗脱效率的影响，以安捷伦公司硅酸镁小柱（1 g/ 6 mL）为例，使用 30 mL 的二氯甲烷进行洗脱，经测试，TBBPA 的回收率低于 5%。从数据结果可以看出，硅酸镁固相萃取柱的吸附能力过强，导致 TBBPA 难以被洗脱，因此，这种填料的固相萃取柱不适合 HBCDs 和 TBBPA 两种目标化合物的同步净化。

表 5-7 展示了不同厂家硅胶柱的洗脱效率，不同厂家综合得到的 HBCDs 3 个异构体和 TBBPA 的回收率范围分别为 99.6%~106%、99.4%~104%、101%~107%和 91.1%~104%。使用硅胶萃取柱能够实现目标物的全部洗脱，对于基质简单的样品，本方法推荐采用硅胶萃取柱的净化方式。

表 5-7 不同厂家硅胶固相萃取柱的洗脱效率

| 化合物名称           | 测试结果 (ng/mL)   |                |                | 均值<br>(ng/mL) | 加标量<br>(ng) | 回收率<br>(%) |
|-----------------|----------------|----------------|----------------|---------------|-------------|------------|
|                 | Si-1           | Si-2           | Si-3           |               |             |            |
| $\alpha$ -HBCD  | 20.5/19.5/23.4 | 19.8/20.3/19.7 | 19.9/19.6/20.9 | 20.4          | 20.0        | 99.6~106   |
| $\beta$ -HBCD   | 19.7/19.5/22.9 | 20.0/20.0/19.6 | 21.2/19.8/20.2 | 20.3          | 20.0        | 99.4~104   |
| $\gamma$ -HBCD  | 20.6/20.7/23.2 | 21.0/20.4/19.2 | 20.1/20.3/20.6 | 20.7          | 20.0        | 101~107    |
| TBBPA           | 15.7/17.8/21.2 | 21.3/20.1/19.1 | 20.6/20.5/21.0 | 19.7          | 20.0        | 91.1~104   |
| 注：每种产品平行试验 3 次。 |                |                |                |               |             |            |

鉴于二氯甲烷极性较强，将许多中等极性以及极性杂质也同步洗脱下来，使得净化不充分，造成过度洗脱的问题，分别用不同配比的正己烷/二氯甲烷进行洗脱实验。洗脱曲线的实验步骤为，分别用 10 mL 二氯甲烷和 10 mL 正己烷活化色谱柱，加入 100 ng 内标，分别用不同配比的正己烷/二氯甲烷进行洗脱，每 1 mL 洗脱液，单独收集，测试分段洗脱效果，加和求得不同溶剂下的洗脱能力。

结果显示，选择 1 g/6 mL 的硅胶柱，10 mL 二氯甲烷/正己烷（V/V，2/1）和 10 mL 正己烷依次活化后，加入标准溶液，使用 8 mL 的二氯甲烷/正己烷（2/1），HBCDs 和 TBBPA 的回收率均在 95%以上。因不同样品基质以及不同品牌、不同批次净化柱间存在的差异可能会影响净化溶剂和洗脱溶剂使用量，如果使用胶固相萃取柱对 HBCDs 和 TBBPA 进行净化，为尽可能去除杂质干扰并避免目标物的损失，本标准建议使用 10 mL 二氯甲烷/正己烷（V/V，2/1）进行洗脱。

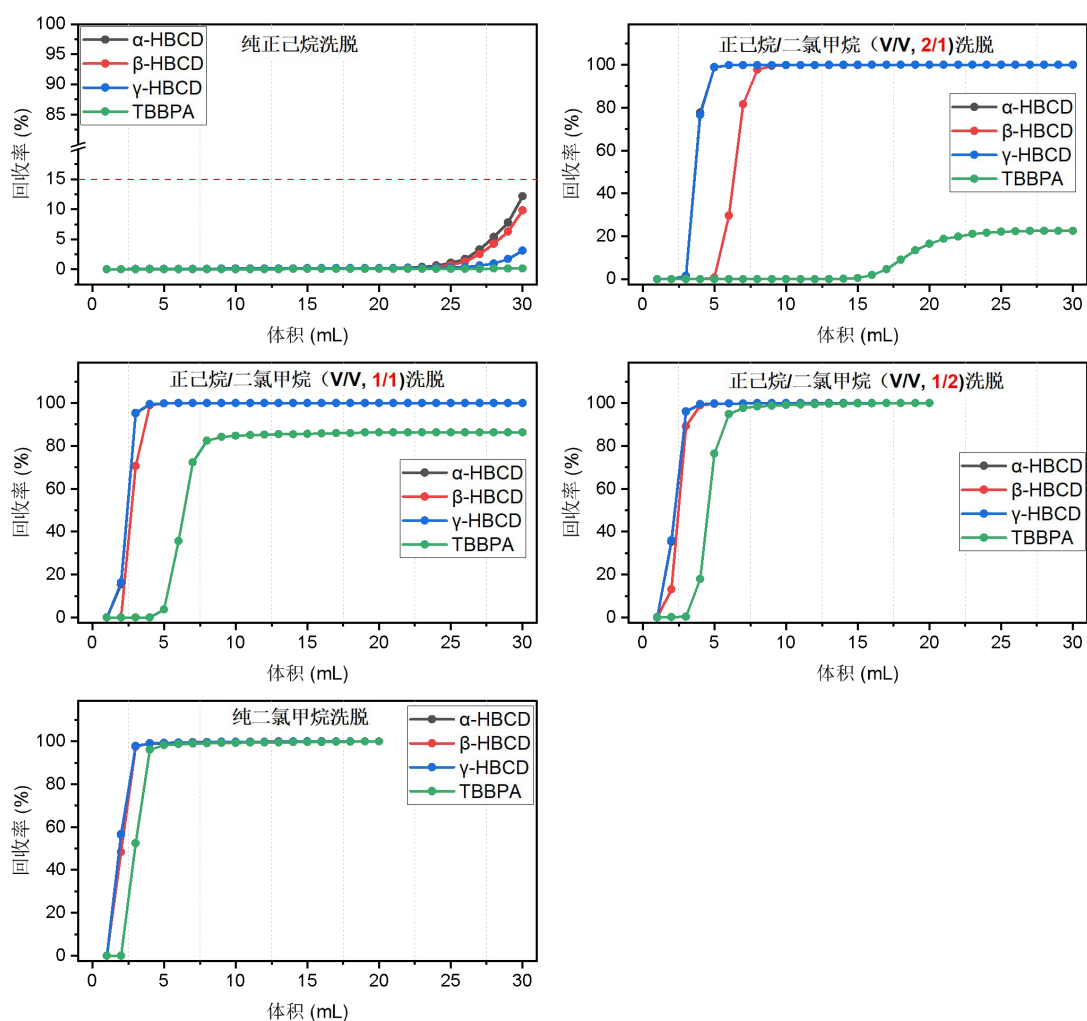


图 5-9 不同比例的正己烷/二氯甲烷下 HBCDs 和 TBBPA 的洗脱曲线

### 5.6.2.3 复合硅胶柱的净化

复合硅胶柱常通过填充不同比例的酸性硅胶、碱性硅胶或氧化铝等吸附剂来去除基质干扰。这种净化方式最初主要应用于环境中超痕量二噁英的分析，方法稳定成熟。对于相似理化性质的其他持久性有机污染物，例如多氯联苯、多溴联苯醚，以及本方法的 HBCDs，可以采用相同的方式，或简单增加淋洗溶剂的强度，即可将目标物从柱子中洗脱下来。但是对于存在两个酚羟基，表现出弱极性的 TBBPA 来说，单纯地增加淋洗液强度和体积，洗脱效果不理想。有文献报道，HBCDs 在碱性硅胶下可能存在降解的问题；TBBPA 的酚羟基与硅胶产生不可逆吸附，回收率偏低<sup>[106]</sup>；小颗粒的无水硫酸钠等分散剂可能会吸附 HBCDs 和 TBBPA。

为了验证不同改性吸附剂对两种目标物的吸附和洗脱情况，开展如下试验：分别在 4 根填充柱的底层添加一团石英棉，分别加入 10 g 无水硫酸钠、10 g 中性硅胶、10 g 的 44% 硫酸酸化硅胶、10 g 的 2% 的 KOH 碱性硅胶，依次用 100 mL 二氯甲烷和 100 mL 正己烷活化后，添加 50 ng 目标化合物（ $\alpha$ -HBCD、 $\beta$ -HBCD、 $\gamma$ -HBCD 和 TBBPA），并用 200 mL 二

氯甲烷进行洗脱，洗脱液中添加 20 ng 同位素内标，经浓缩氮吹近干后，加入 1 mL 甲醇，过滤膜后上机测试。

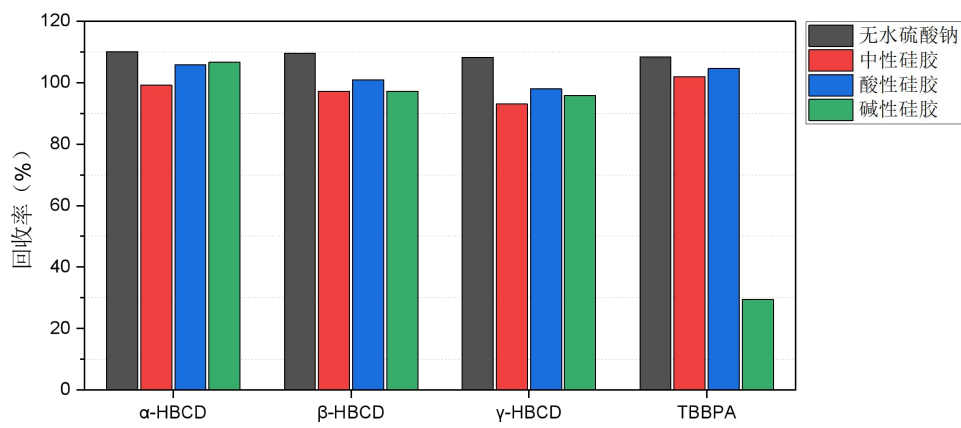


图 5-10 四种不同材料对 HBCDs 和 TBBPA 的吸附能力

图 5-10 展示了 HBCDs 和 TBBPA 经过无水硫酸钠和三种硅胶的洗脱结果，从中可以看出，无水硫酸钠、中性硅胶和酸性硅胶均未对目标物产生吸附，但是碱性硅胶实验结果显示 TBBPA 的回收率很低，可能是由于 TBBPA 在碱性添加下是离子状态存在，产生了不可逆的吸附。

当应用于实际样品分析时，200 mL 二氯甲烷存在过度洗脱的现象，会将样品中更多的杂质随着洗脱下来，为了寻求最佳的洗脱溶剂和配比，分别进行了三组不同溶剂配比的洗脱曲线，试验流程如下：填充 3 根复合硅胶填充柱（1 g 中性硅胶+10 g 酸性硅胶+2 g 无水硫酸钠），依次使用 50 mL 二氯甲烷和 50 mL 正己烷淋洗后，加入 100 ng 的目标物，分别使用正己烷、正己烷/二氯甲烷（V/V，1/1）、二氯甲烷进行洗脱，收集不同体积的淋洗液，加入同位素内标后，上机分析。

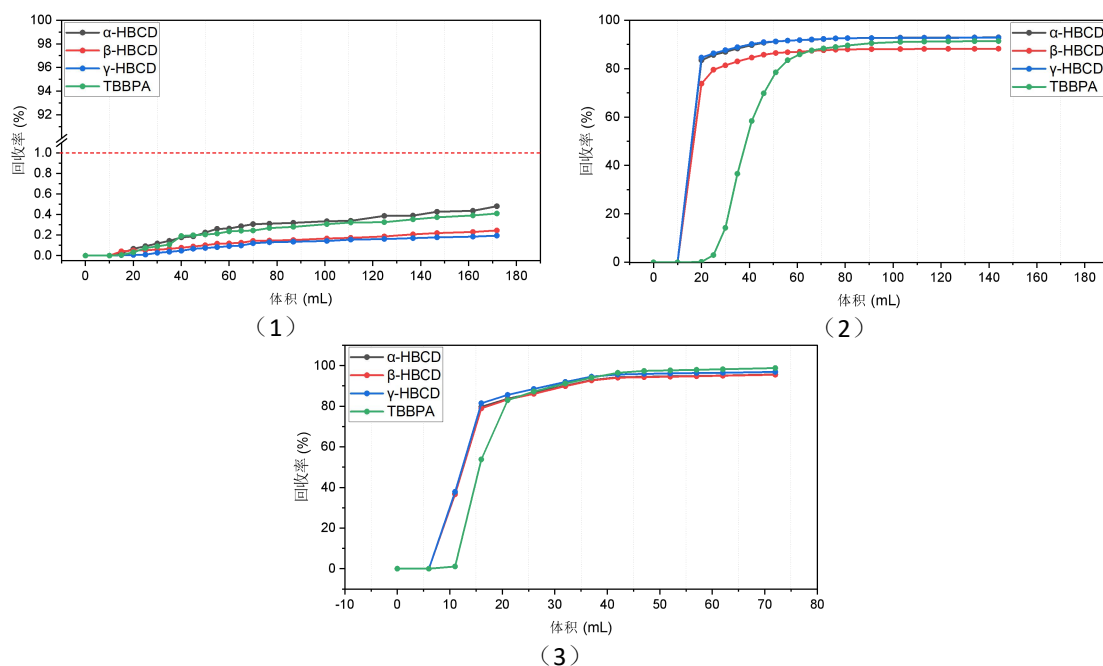


图 5-11 纯正己烷（1）、正己烷/二氯甲烷（1/1）（2）、二氯甲烷（3）淋洗曲线

图 5-11 展示了不同溶剂洗脱 HBCDs 和 TBBPA 的结果，从中可以看出，正己烷的洗脱能力较差，难以将目标物洗脱出来；而 40 mL 二氯甲烷即能将目标物全部洗脱出来，选择常用的混合溶剂正己烷/二氯甲烷（1/1），80 mL 也能够将目标物全部洗脱。在实际样品分析过程中，为了保证目标物的洗脱效率，建议适当增加洗脱量。

针对各类复杂基质的水质样品，本方法推荐采用中性和酸性复合硅胶柱作为净化手段，确定的复合硅胶柱的洗脱条件：先用 50 mL 二氯甲烷和 20 mL 正己烷活化填充柱，将样品浓缩液转移到柱上后，使用正己烷清洗浓缩样品 2 次，全部转移至填充柱，再使用 50 mL 正己烷淋洗，100 mL 正己烷/二氯甲烷（V/V，1/1）洗脱并收集。

### 5.6.3 样品浓缩

使用旋转蒸发仪或氮吹仪对样品进行浓缩。萃取液的溶剂为正己烷/二氯甲烷（V/V，1/1），为了后续样品净化，需要将溶剂转换为正己烷，操作方式为样品浓缩至 1 mL~2 mL 后加入 10 mL 正己烷再浓缩至 1 mL~2 mL，重复 2 次，即可。对于目标物净化环节的洗脱液，采用相同的浓缩手段，将溶剂浓缩后，氮吹至近干，加入 1 mL 甲醇，进行后续处理。

甲醇溶液加入 20.0  $\mu\text{L}$  氘代同位素标记的 $\alpha$ -六溴环十二烷（ $\text{D}_{18}\text{-}\alpha\text{-HBCD}$ ）标准使用液（进样内标使用液），过膜后漩涡混匀，上机分析。

### 5.6.4 空白

采用 1 L 实验用水代替样品，按照与试样相同的步骤，制备空白试样。

### 5.6.5 仪器分析

目前，有关 HBCDs 和 TBBPA 最常用的检测仪器是液相色谱-电喷雾离子源-串联质谱

(HPLC-ESI-MS/MS)。高效液相色谱避免了 TBBPA 衍生化的步骤,同时具有好的分离度,串联质谱 (MS/MS) 技术提高了信噪比,具有重复性好、检出限低和分析时间短等优点。本研究选择以 HPLC-ESI-MS/MS 法分析水质中的 HBCDs 和 TBBPA。

采用液相色谱串联质谱法对 HBCDs 和 TBBPA 进行分析,涉及的参数有液相部分的流动相种类及梯度洗脱、流速、柱温箱温度等,质谱部分包括监测各项质谱参数等。对于方法本身来说,目标化合物的离子对与化合物的结构相关,基本上是固定的,而质谱参数的变动,影响离子对的响应情况。

#### 5.6.5.1 质谱调谐

使用生产商提供的方法程序要求进行仪器调谐并达到相应指标要求。

#### 5.6.5.2 优化质谱时的液相参数

在调谐达到指定的要求后,基于文献调研和国内相关仪器分析方法汇总的基础上,采用如下的液相条件开展采集模式、离子对、离子源参数等数据的优化。

- ◆ 色谱柱: C<sub>18</sub> 色谱柱, 2.1 mm × 100 mm, 1.8 μm
- ◆ 流动相: A: 超纯水, B: 乙腈
- ◆ 流速: 0.3 mL/min
- ◆ 柱温: 35 °C
- ◆ 进样量: 5 μL
- ◆ 采用 75%的乙腈和 25%的超纯水等度洗脱

#### 5.6.5.3 离子源模式的确定

大量关于 HBCDs 和 TBBPA 的液相色谱串联质谱的分析方法,质谱的离子源均是采用电喷雾离子源负离子化模式,即在离子源中这两种目标物容易带负电荷,图 5-12 展示了 1.0 μg/mL 时, HBCDs 和 TBBPA 在正、负两种模式下的全扫描质谱图。从中可以看出,负模式的强度远大于正模式,因此后续的参数优化在负模式下进行。

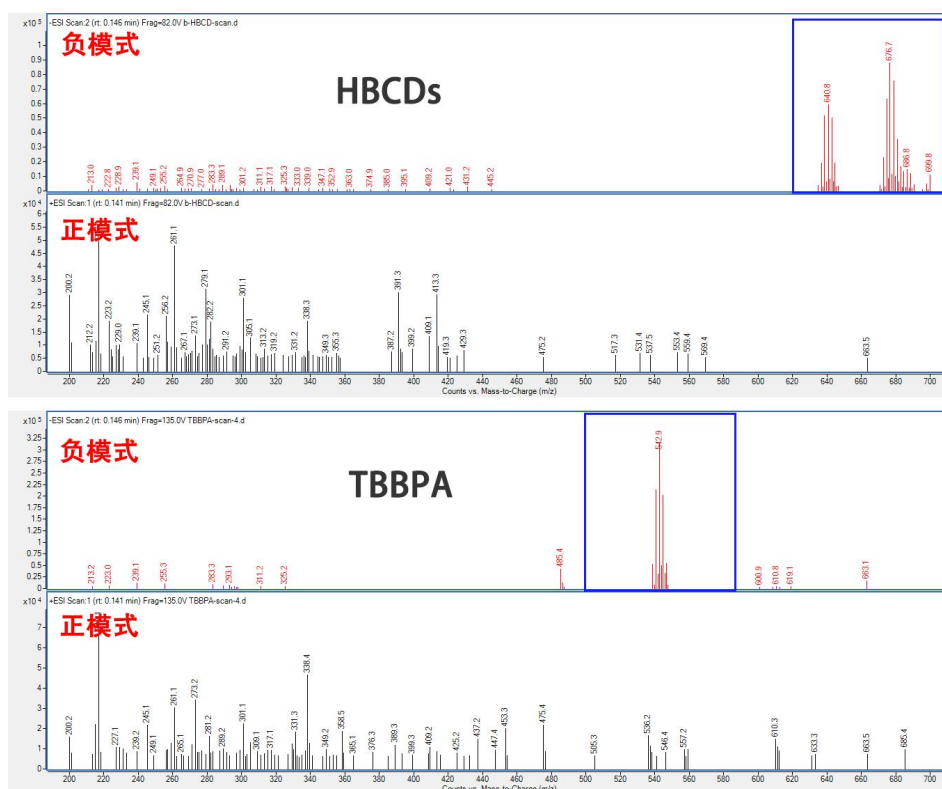


图 5-12 正负采集模式下 HBCDs 和 TBBPA 的质谱图

#### 5.6.5.4 母离子的确定

HBCDs 和 TBBPA 的精确质量数分别为 641.64473 和 543.75298。从图 5-13 中 HBCDs 的一级质谱图可以看出,除了有  $m/z$  为 640.8 对应的去氢的分子离子峰  $[M-H]^-$  之外,还存在强度很高的  $m/z$  676.7。经过推断可能是加氯的离子峰  $[M+Cl]^-$ ,这与文献<sup>[37, 56, 90, 130]</sup>的报道一致。在低浓度主要以  $[M-H]^-$  为主,当进样浓度大于 200 ng/mL 时,  $[M+Cl]^-$  与  $[M-H]^-$  离子的比值大于 1<sup>[90]</sup>,因此,标准曲线的上限线性范围受到影响。通过添加醋酸铵缓冲溶液,能够有效抑制  $[M+Cl]^-$ ,但是会出现加醋酸根的离子峰  $[M+Ac]^-$  (696.7) <sup>[56, 130]</sup>。由于 HBCDs 有 6 个溴原子,可以形成 7 种同位素特征离子峰,分别对应 M、M+2、M+4、M+6、M+8、M+10、M+12,由于 Br 同位素 <sup>79</sup>Br 和 <sup>81</sup>Br 的百分比分别为 50.7%和 49.3%,因此以 M+6 的特征离子峰强度最高(图 5-12),对应的计算质荷比为 640.6,这也是后续进行二级质谱分析时所采用的母离子。

对于 TBBPA 来说,在负模式下存在单一的同位素簇,其中强度最大的质荷比是 542.9,对应的是分子离子峰  $[M-H]^-$ ,且不存在其他加和峰。TBBPA 含有 4 个 Br,因此  $[M-H]^-$  的同位素峰有 5 个,分别对应 M、M+2、M+4、M+6、M+8,比接近 1:4:6:4:1,以 M+4 丰度最高(图 5-13),对应的计算质荷比为 542.7,即下一步寻求子离子的前级母离子质荷比。

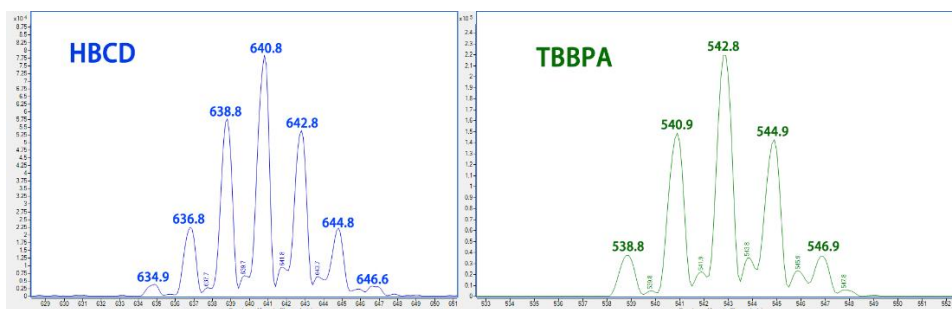


图 5-13 HBCDs 和 TBBPA 的分子离子峰簇

#### 5.6.5.5 离子对的筛选

以计算的 $[M-H]^-$ 质荷比 640.6 为 HBCDs 的母离子，进行子离子扫描，发现强度最高，且具有代表性的碎片离子只有 $[Br]^-$ ，这与文献中选择 HBCDs 测试的离子对相同，见图 5-14。 $[Br]^-$ 的一位精确质量数为 78.9 和 80.9，因此选择离子对分别为  $640.6 \rightarrow 78.9$  和  $640.6 \rightarrow 80.9$ ，后文仅需要对上述两个离子对的碰撞能等参数进行优化即可。

TBBPA 的母离子也是去氢模式 $[M-H]^-$ ，对应的计算质荷比是 542.7，子离子扫描结果发现存在多个强度大的碎片，有  $m/z$  81.0 ( $[Br]^-$ )、 $m/z$  290.8 ( $[C_9H_8OBr_2]^-$ )、 $m/z$  417.7 ( $[C_{13}H_9OBr_3]^-$ )、 $m/z$  447.8 ( $[C_{15}H_{11}OBr_3]^-$ )，以及各自对应的同位素离子簇（图 5-14）。选择其中强度最大的进行后续碰撞能等其他参数的优化。其中最强信号碎片离子为  $m/z$  447.8，理论计算值也为 447.8，但是该离子为去掉一个 $[Br+OH]^-$ ，稳定性不好，不建议选择。其次强度的碎片为  $542.7 \rightarrow 419.6$ ，建议作为定量离子对， $m/z$  为 290.8 的离子产生最稳定的信号，建议作为定性离子。

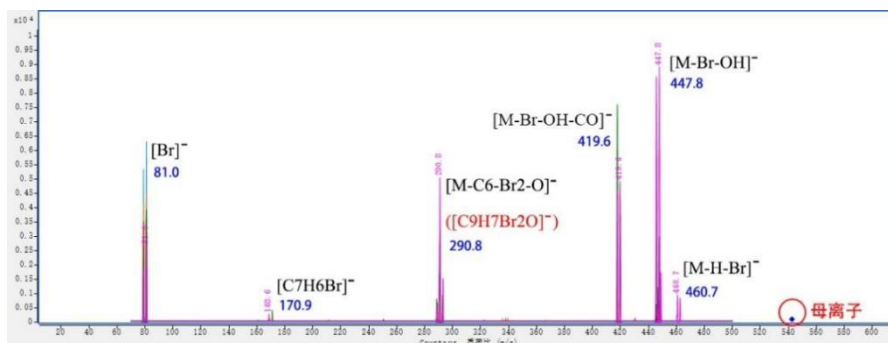


图 5-14 TBBPA 母离子的二级碎片离子

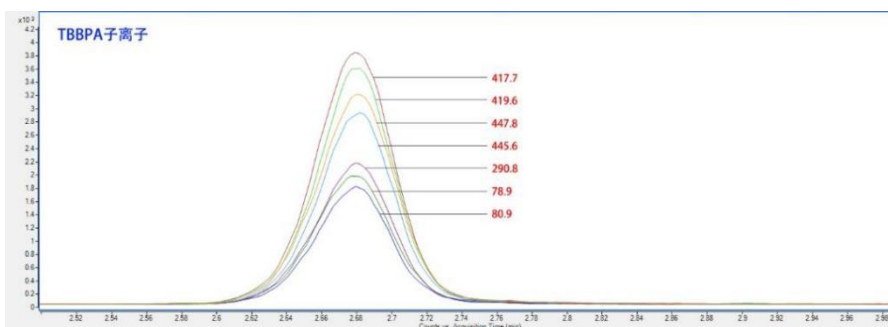


图 5-15 最大碰撞能下 TBBPA 主要二级子离子的提取离子色谱图

### 5.6.5.6 离子对参数的优化

在确定离子对以后，需要对其他参数进行优化。质谱的采集参数包括最重要的目标化合物的离子对和碰撞能、Fragmentor 值和加速电压，前两者是最重要的参数。总体思路为首先在负模式下进行母离子的选择离子监测，首先对 Fragmentor 值进行优化，使得分子离子峰的强度最大；在最佳的 Fragmentor 的情况下，进行二级质谱子离子的扫描，通过改变不同的碰撞能，获取最佳碰撞能下的子离子。随后以子离子扫描模式设置不同的碰撞能，找寻最佳的子离子对应的碰撞能。在确定监测离子对后，调整 Cell Accelerator Voltage 的值。本编制说明是基于 Agilent 的 Optimizer 软件进行全自动优化，得到的最佳离子对的采集参数如表 5-8 所示。

表 5-8 HBCDs 和 TBBPA 分析的采集参数

| 序号        | 化合物                   | 母离子<br>(m/z) | 子离子<br>(m/z) | 锥孔电压 (V) | 碰撞电压 (V) |
|-----------|-----------------------|--------------|--------------|----------|----------|
| 1         | $\alpha$ -HBCD        | 640.6        | 79.0*        | 80       | 17       |
|           |                       |              | 81.0         |          | 10       |
| 2         | 13C12- $\alpha$ -HBCD | 652.6        | 79.0*        | 80       | 21       |
|           |                       |              | 81.0         |          | 11       |
| 3         | D18- $\alpha$ -HBCD   | 657.7        | 79.0*        | 80       | 21       |
|           |                       |              | 81.0         |          | 11       |
| 4         | $\beta$ -HBCD         | 640.6        | 79.0*        | 80       | 17       |
|           |                       |              | 81.0         |          | 10       |
| 5         | 13C12- $\beta$ -HBCD  | 652.6        | 79.0*        | 80       | 21       |
|           |                       |              | 81.0         |          | 11       |
| 6         | $\gamma$ -HBCD        | 640.6        | 79.0*        | 80       | 17       |
|           |                       |              | 81.0         |          | 10       |
| 7         | 13C12- $\gamma$ -HBCD | 652.6        | 79.0*        | 80       | 21       |
|           |                       |              | 81.0         |          | 11       |
| 8         | TBBPA                 | 542.7        | 417.9*       | 200      | 40       |
|           |                       |              | 79.0         |          | 67       |
|           |                       |              | 291.0        |          | 46       |
| 9         | 13C12-TBBPA           | 554.7        | 430.7*       | 200      | 40       |
|           |                       |              | 296.7        |          | 40       |
| 注：*为定量离子。 |                       |              |              |          |          |

### 5.6.5.7 源参数的优化

安捷伦 LC-MSMS (6470 QQQ LC/MS) 涉及 7 个质谱源参数，其中鞘气温度、鞘气流速和喷嘴电压对化合物的响应影响较大，此外参数之间有一定的配合关系，例如鞘气温度偏高时有最低要求的鞘气流速，为此，仪器参数的优化遵循一定的顺序，表 5-9 列出的优化源参数的顺序，以及最大值和单位，优化范围和步长。具体的优化流程如下：根据安捷伦仪器参数的特性，选择居中的源参数作为初始值，按照优化顺序，从鞘气温度开始，设定步长，平行测试 6 次不同条件下的同浓度标准溶液，从而获得最佳的鞘气温度；在固定最佳鞘气温

度后，按照相同的分析步骤，对鞘气流速进行优化；依照同样的流程，遵循参数优化顺序，逐一对 7 个参数进行优化，从而确定分析目标物的最佳最终源参数。下文将逐项描述对每个参数的优化过程和选择的最优值。

表 5-9 安捷伦 LC-MSMS 源参数优化数值一览表

| 顺序 | 参数名称            | 中文名称  | 单位    | 最大值  | 优化范围      | 优化步长 | 初设参数 |
|----|-----------------|-------|-------|------|-----------|------|------|
| 1  | Sheath gas temp | 鞘气温度  | ℃     | 400  | 220-390   | 10   | 300  |
| 2  | Sheath gas flow | 鞘气流速  | L/min | 12   | 2-12      | 1    | 8    |
| 3  | Nozzle voltage  | 喷嘴电压  | V     | 2000 | 500-2000  | 500  | 1000 |
| 4  | Capillary       | 毛细管电压 | V     | 6000 | 2000-6000 | 500  | 3000 |
| 5  | Nebulizer       | 雾化气   | psi   | 60   | 10-60     | 5    | 30   |
| 6  | Dry gas temp    | 干燥气温度 | ℃     | 350  | 150-340   | 20   | 320  |
| 7  | Dry gas flow    | 干燥气流速 | L/min | 13   | 1-13      | 1    | 6    |

注：安捷伦 LC-MSMS 的离子源为带鞘气的电喷雾离子源，最低鞘气流速值为 2 L/min。

5.6.5.7.1 鞘气温度的优化

鞘气温度的优化温度从 200 ℃增加至 390 ℃，步长间隔为 10 ℃，变化趋势如图 5-16 所示。整体上，HBCDs 的三个异构体和 TBBPA 均是随着鞘气温度的增加，响应先增加再降低。TBBPA 和 $\alpha$ -HBCD 响应最高时对应的温度是 330 ℃，而 $\beta$ -HBCD 和 $\gamma$ -HBCD 的温度是 350 ℃。TBBPA 和 $\alpha$ -HBCD 在温度 350 ℃，强度分别下降了 4.2%和 5.6%，而 $\beta$ -HBCD 和 $\gamma$ -HBCD 在温度 330 ℃时，强度分别下降了 11.0%和 4.6%。为了追求平衡，选择温度 340 ℃，此时 TBBPA 和 $\alpha$ -HBCD 强度下降了 1.3%和 1.0%， $\beta$ -HBCD 和 $\gamma$ -HBCD 强度分别下降了 3.2%和 1.5%，因此选择最佳的鞘气温度为 340 ℃。

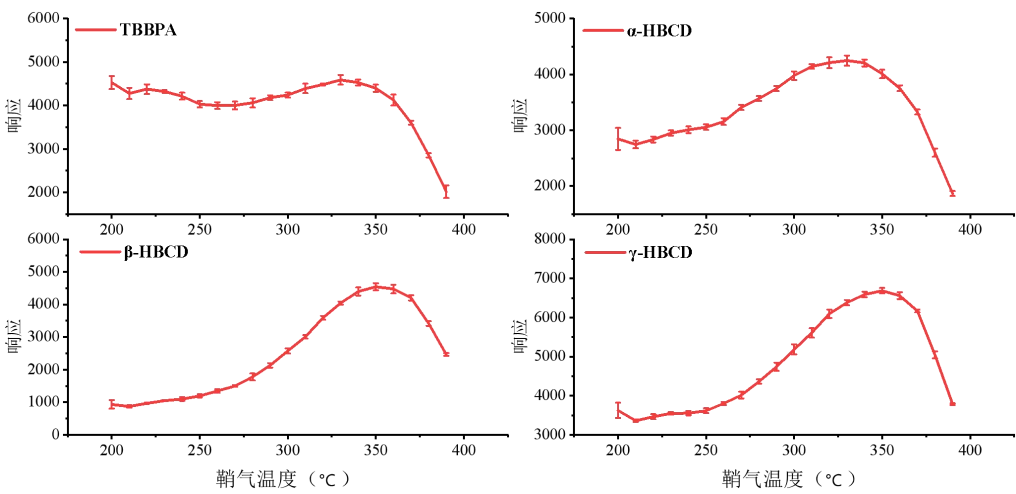


图 5-16 不同鞘气温度下目标物的响应变化趋势

5.6.5.7.2 鞘气流速的优化

在鞘气温度为 340 °C 时对应的最低鞘气流速为 7 L/min，设置优化范围 7 L/min~12 L/min，步长为 1 L/min。图 5-17 的结果显示随着鞘气流速的增加， $\alpha$ -HBCD 的响应先增加后减小，最佳值在 11 L/min；而其他目标物的响应一直上升，但是上升的强度有限。为了避免采用极端仪器参数值，选择最佳的鞘气流速为 11 L/min。

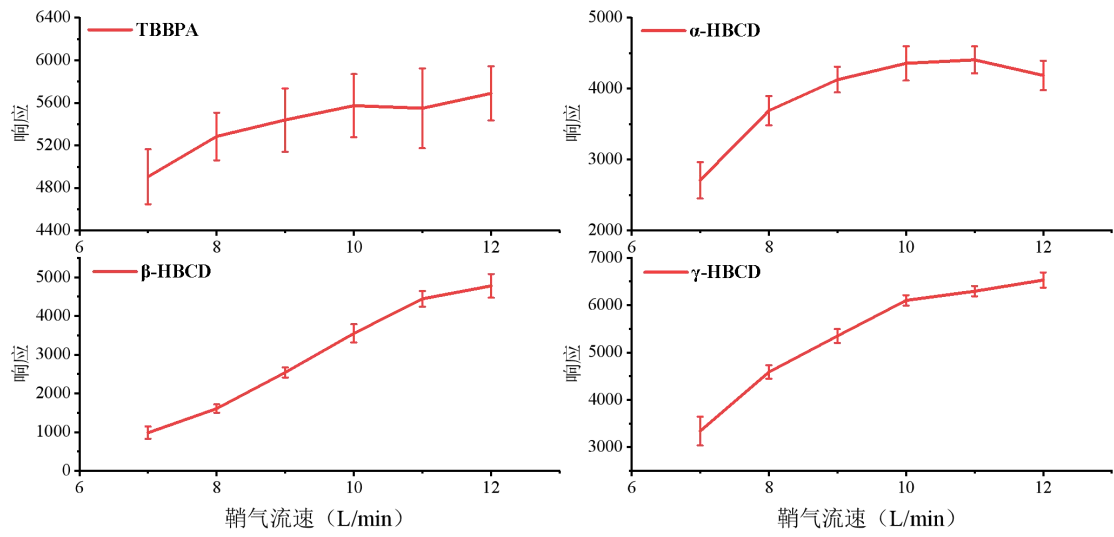


图 5-17 不同鞘气流速下目标物的响应变化趋势

5.6.5.7.3 喷嘴电压的优化

在鞘气温度 340 °C，鞘气流速 11 L/min 的条件下，对喷嘴电压进行优化，范围从 0 至最大值 2000 V，步长为 250 V（由于仪器设定的原因，步长在 200 V 和 300 V 之间摆动）。从图 5-18 可以看出，目标物与喷嘴电压呈正相关性，目标化合物的响应均随着喷嘴电压的增加而增强，因此选择最大的喷嘴电压值，2000 V。

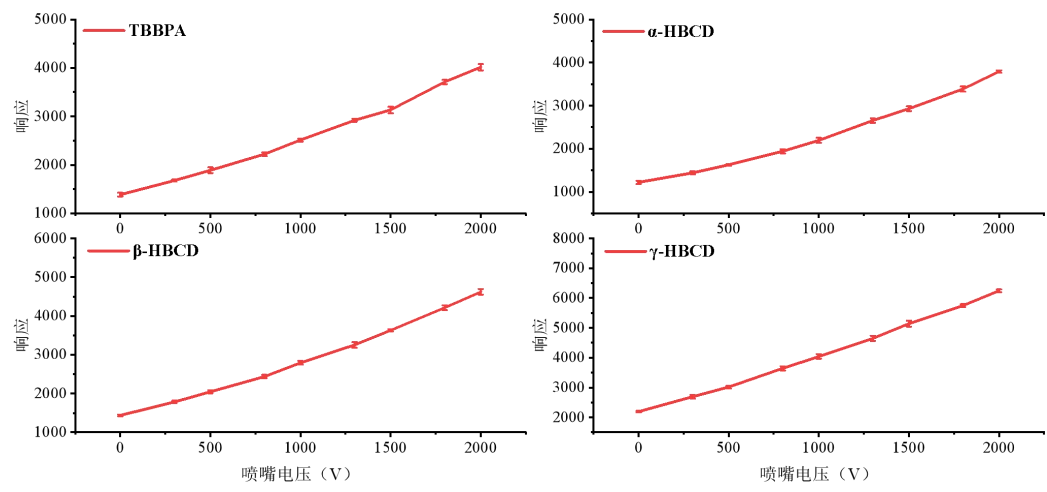


图 5-18 源参数毛细喷嘴电压对目标物的响应趋势

5.6.5.7.4 毛细管电压的优化

在鞘气温度 340 ℃，鞘气流速 11 L/min，喷嘴电压为 2000 V 的条件下，对毛细管电压进行优化，范围为 1000 V 至 6000 V。图 5-19 显示，在毛细管电压为 1000 V 时，所有目标化合物的响应都最低，随着电压增加，响应也随之增大，在 2000 V 左右时具有最大值，因此选择最佳的毛细管电压为 2000 V。

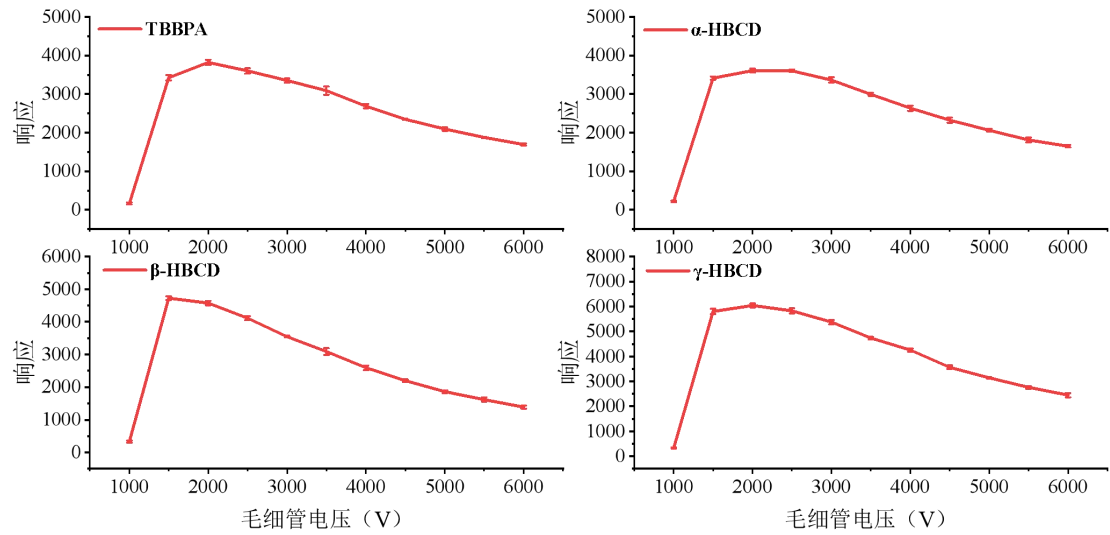


图 5-19 源参数毛细管电压对目标物的响应趋势

5.6.5.7.5 雾化气的优化

在鞘气温度 340 ℃，鞘气流速 11 L/min，喷嘴电压为 2000 V，毛细管电压 2000 V 的条件下，对雾化气压力进行优化，范围从 10 psi ( $6.8 \times 10^4$  Pa) 至 60 psi ( $4.1 \times 10^5$  Pa)。图 5-20 显示，目标化合物的响应，整体上随着雾化气压力的增加而增大，随后降低。 $\beta$ -HBCD 对雾化气影响比较敏感，在 35 psi 时有最大值，其他范围时，响应显著下降；而另外三种目标物在 35 psi 附近基本处于平衡稳定状态，因此，选择最佳 35 psi ( $2.4 \times 10^5$  Pa) 作为最佳的喷雾器压力。

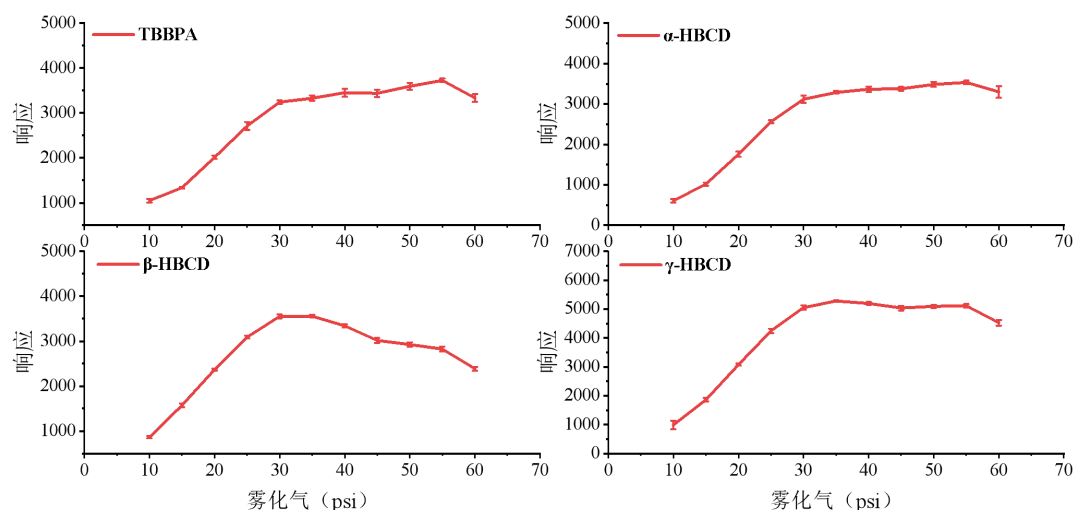


图 5-20 源参数雾化器对目标物的响应趋势

#### 5.6.5.7.6 干燥气温度的优化

在鞘气温度 340 °C，鞘气流速 11 L/min，喷嘴电压为 2000 V，毛细管电压 2000 V，雾化气为 35 psi ( $2.4 \times 10^5$  Pa) 的条件下，对干燥气温度进行优化，优化范围为 140 °C 至 340 °C，步长为 20 °C，四种目标物的强度变化趋势如图 5-21 所示。从中可以看到  $\alpha$ -HBCD 和  $\gamma$ -HBCD 在 300 °C 有最佳值， $\beta$ -HBCD 随着温度增加一直在上升，而 TBBPA 处于波动状态，在 300 °C 反而响应偏低。为了兼顾四种目标物，高温对目标物的测试更有利，因此选择 280 °C 作为最佳干燥气温度。

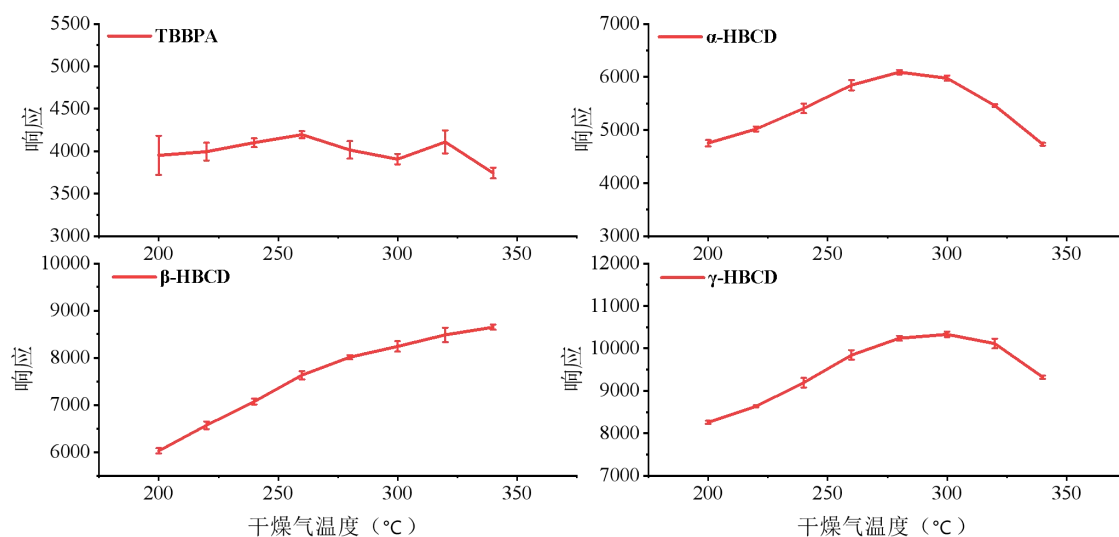


图 5-21 源参数干燥器温度对目标物的响应趋势

#### 5.6.5.7.7 干燥气流速优化

在鞘气温度 340 °C，鞘气流速 11 L/min，喷嘴电压为 2000 V，毛细管电压 2000 V，雾

化气为 35 psi ( $2.4 \times 10^5$  Pa)，干燥气温度为 280 °C 的条件下，对干燥气流速进行优化，范围为 2 L/min 至 13 L/min，步长为 1 L/min。从图 5-22 的结果可以看出，TBBPA 随着干燥气流速的增加，逐渐降低，而 HBCDs 的异构体均是先增加再降低，为了寻求平衡，采用中间值 6 L/min 作为最佳的干燥气流速。

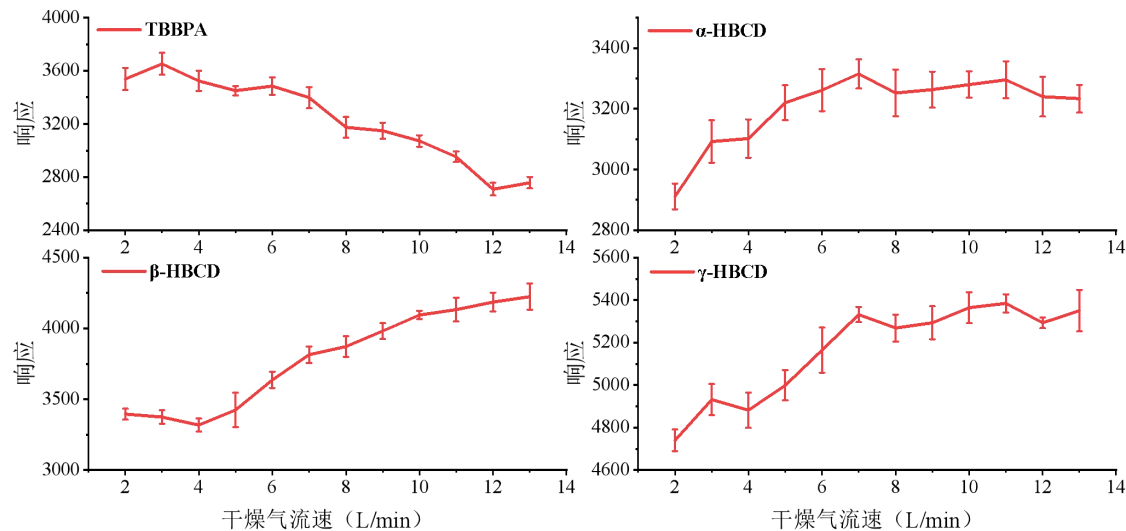


图 5-22 源参数干燥器流速对目标物的响应趋势

通过上面对 7 个离子源参数的优化，在兼顾 HBCDs 异构体和 TBBPA 的情况下，获得了同时分析两种目标物的最佳源参数如下。

- 鞘气温度：340 °C
- 鞘气流速：11 L/min
- 裂解电压：2000 V
- 毛细管电压：1500 V
- 喷雾器压力： $2.4 \times 10^5$  Pa
- 干燥气温度：280 °C
- 干燥气流速：6 L/min

### 5.6.5.8 流动相的选择

在最佳的质谱参数基础上对流动相的配比和梯度洗脱进行优化，同时考察目标化合物的线性范围、进样体积等其他参数。

国内外文献中有关 HBCDs 和 TBBPA 液质分析涉及的流动相有水、甲醇、乙腈，以及三者之间不同比例的混合。为了增加离子强度，也有在水相或有机相中添加醋酸铵缓冲溶液，或通过氨水和甲酸调整流动相的 pH 值。本方法结合文献资料汇总，分别考察了 4 种情形下目标物在 3 种最佳仪器参数下的归一化响应情况，表 5-10 列出了流动相的配比情况。

图 5-23 展示了在最佳 HBCDs 和 TBBPA 质谱参数下，各种流动相的目标物响应。

表 5-10 4 种不同类型的流动相配比

| 编号 | A 相（水相）         | B 相（有机相） |
|----|-----------------|----------|
| 1  | 超纯水             | 乙腈       |
| 2  | 0.01%乙酸水溶液      | 乙腈       |
| 3  | 2 mmol/L 醋酸铵水溶液 | 乙腈       |
| 4  | 0.05%氨水水溶液      | 乙腈       |

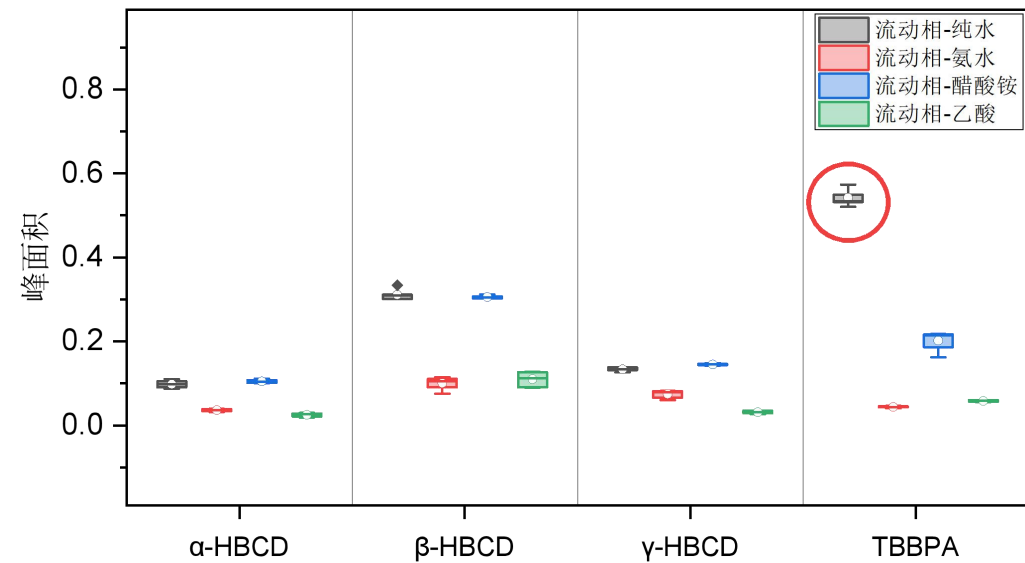


图 5-23 最佳 HBCDs 和 TBBPA 源参数下不同流动相的目标物响应

在最佳 HBCDs 和 TBBPA 质谱参数下，纯水条件下 4 种目标物整体上的响应最高，在醋酸铵缓冲溶液下，HBCDs 异构体的响应与纯水的相近，但是 TBBPA 下降明显。综合上述分析，本方法在流动相的选择中，针对水相，不添加任何缓冲溶液，也不调节 pH，以中性为最佳条件。

也有报道采用等梯度的洗脱方式，例如选择 20%水相和 80%有机相进行等梯度测试。本方法分别对比了不同百分比乙腈水溶液、甲醇水溶液下的等梯度洗脱情况，见图 5-24～图 5-26。从中可以看出，在乙腈存在的情况下，即使在 90%乙腈条件下， $\beta$ -HBCD 和  $\gamma$ -HBCD 也能得到明显的基线分离，而  $\alpha$ -HBCD 和  $\beta$ -HBCD 的分离度相对较差，但是在 80%以下的乙腈条件下也能够实现基线分离。而有机相为甲醇时，结果刚好相反，即  $\alpha$ -HBCD 和  $\beta$ -HBCD 的分离效果优于  $\beta$ -HBCD 和  $\gamma$ -HBCD 的分离度。为此，配制乙腈/甲醇 (V/V, 1/1) 的混合有机相，进行相同比例的等梯度洗脱实验，如图 5-26 所示。三种异构体均得到有效地分离，其结果与文献报道的一致<sup>[108]</sup>（见图 5-27）。

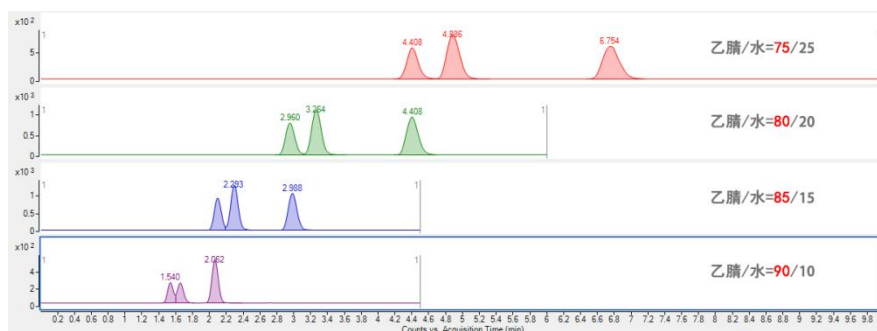


图 5-24 乙腈与水不同配比时下 HBCDs 异构体之间的分离情况

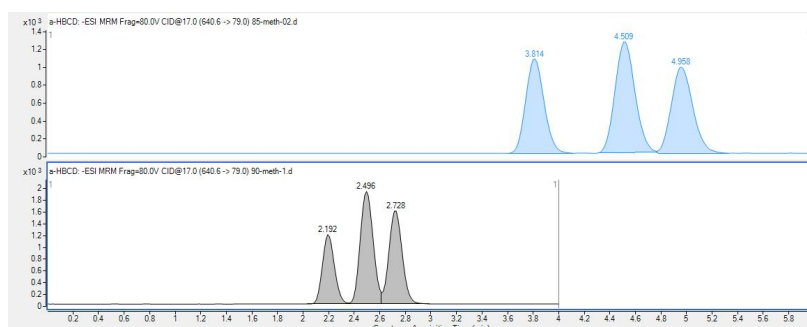


图 5-25 甲醇与水不同配比时下 HBCDs 异构体之间的分离情况

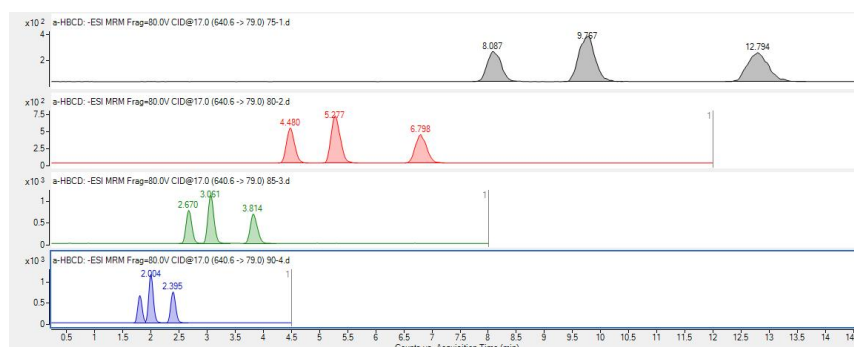
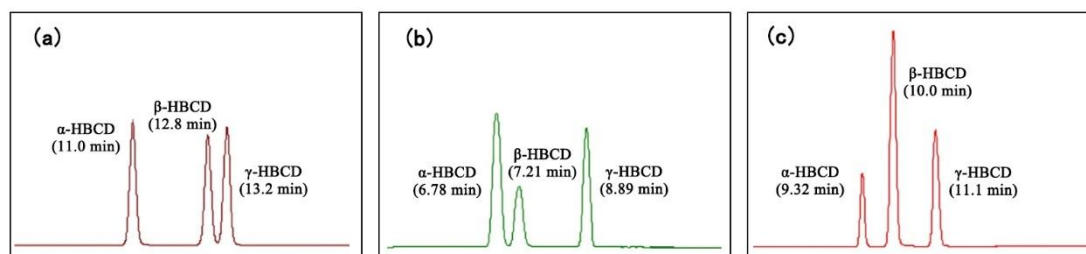


图 5-26 乙腈/甲醇（V/V, 1/1）与水不同配比下 HBCDs 异构体之间的分离情况



(a) 甲醇和水，(b) 乙腈和水，(c) 甲醇/乙腈（V/V, 1/1）和水。

图 5-27 文献<sup>[108]</sup>中报道的不同流动相下 HBCDs 异构体的分离情况

总体上说,采用乙腈和水的流动相模式,色谱柱的柱压相对较低,而甲醇和水的流动相模式,柱压相对较高,甲醇/乙腈(V/V, 1/1)与水的流动相模式,柱压居中,且HBCDs的三个异构体得到非常好的分离。但是从实验室操作和有机相使用方便的角度考虑,采用乙腈和水会更加合适,本方法推荐采用乙腈和水作为流动相组合。

### 5.6.5.9 柱温的优化

柱温影响目标物在色谱柱的分配和分离,文献中提到的柱温有 30℃、35℃和 40℃等。本编制说明从 25.5℃对柱温的影响进行优化,其结果见图 5-28 和图 5-29。随着柱温箱温度的增加,目标物 HBCDs 和 TBBPA 的保留时间均向前偏移,在温度为 32.5℃时,响应最高,这与文献报道的柱温箱 35℃<sup>[135]</sup>比较接近,本方法采用中间值 35℃作为最佳的柱温箱温度。

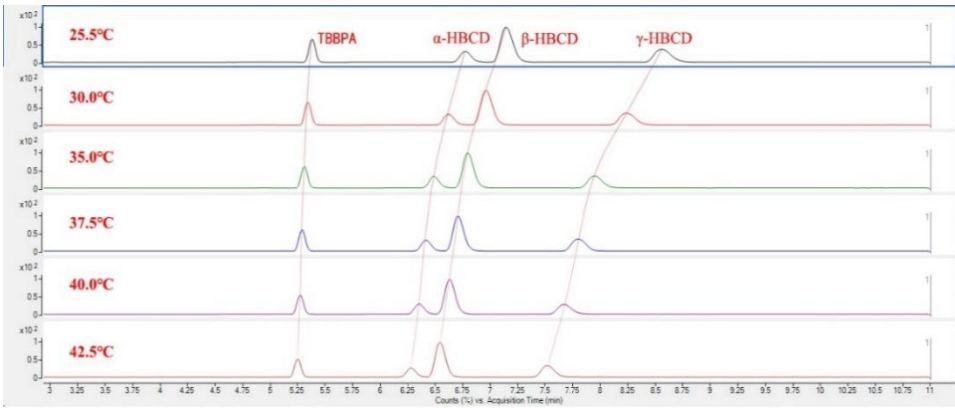


图 5-28 不同柱箱温度下目标化合物的色谱图

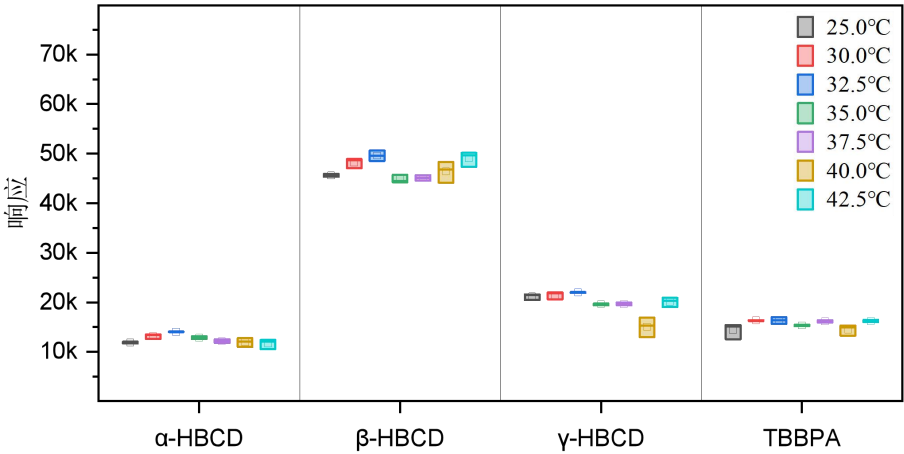


图 5-29 不同柱箱温度下目标化合物的响应

### 5.6.5.10 保留时间稳定性的分析

采用已建立的方法,考察 90 个样品叠加的提取内标 ( $^{13}\text{C}_{12}$ - $\alpha$ -HBCD、 $^{13}\text{C}_{12}$ - $\beta$ -HBCD、 $^{13}\text{C}_{12}$ - $\gamma$ -HBCD 和  $^{13}\text{C}_{12}$ -TBBPA) 和进样内标使用液 ( $\text{D}_{18}$ - $\alpha$ -HBCD) 的色谱图,见图 5-30。从汇总表 5-11 的数据可以看出,保留时间非常稳定,重现性稳定。所有内标物的保留时间变化范围的相对标准偏差均小于 0.50%。其中保留时间波动最大的化合物是  $^{13}\text{C}_{12}$ -TBBPA,

而变化范围仅为 0.13 min。实际样品中的保留时间，相对于标准溶液中的保留时间，都略微提前，可能是基质响应引起的，由此造成的保留时间之间的相对误差的绝对值小于 0.30%。但是在复杂实际样品分析过程中，保留时间会发生更大的变化，本方法将保留时间的变化范围放大至 0.13 min 的 2 倍，向上修约至 0.2 min。

表 5-11 提取内标和进样内标使用液保留时间的变化情况

| 内标                                    | 标准溶液<br>(min) | 实际样品     |           |         | 相对误差<br>(%) |
|---------------------------------------|---------------|----------|-----------|---------|-------------|
|                                       |               | 均值 (min) | 范围 (min)  | RSD (%) |             |
| <sup>13</sup> C <sub>12</sub> -α-HBCD | 5.78          | 5.77     | 5.68-5.78 | 0.24    | -0.24       |
| <sup>13</sup> C <sub>12</sub> -β-HBCD | 6.09          | 6.07     | 6.06-6.11 | 0.15    | -0.24       |
| <sup>13</sup> C <sub>12</sub> -γ-HBCD | 7.15          | 7.14     | 7.11-7.19 | 0.16    | -0.23       |
| <sup>13</sup> C <sub>12</sub> -TBBPA  | 4.11          | 4.09     | 4.08-4.21 | 0.38    | -0.27       |
| D <sub>18</sub> -α-HBCD               | 5.69          | 5.67     | 5.62-5.69 | 0.17    | -0.21       |

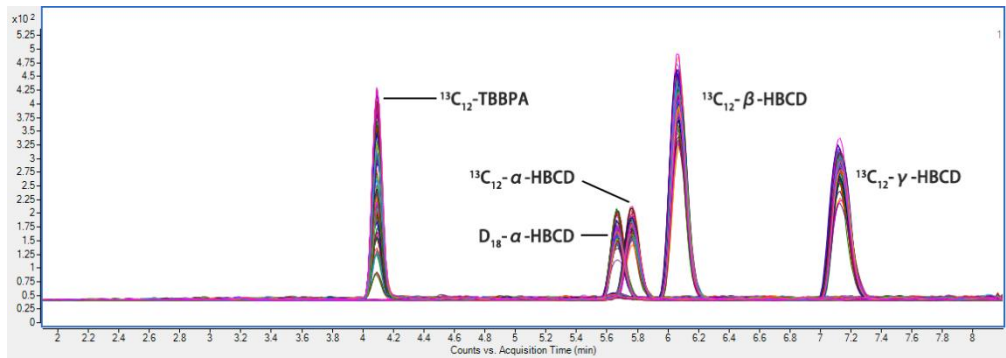


图 5-30 90 个实际样品中提取内标和进样内标使用液叠加的色谱图

5.6.5.11 质谱条件

选择中间浓度的标准溶液，按一定周期或频次（每 12 小时或每批样品测定至少 1 次）测定。

表 5-12 梯度洗脱程序

| 时间 (min) | 流速 (mL/min) | 比例 A (%) 水 | 比例 B (%) 乙腈 |
|----------|-------------|------------|-------------|
| 0        | 0.3         | 70         | 30          |
| 2        | 0.3         | 30         | 70          |
| 3        | 0.3         | 20         | 80          |
| 5        | 0.3         | 20         | 80          |
| 8        | 0.3         | 15         | 85          |
| 9        | 0.3         | 70         | 30          |
| 14       | 0.3         | 70         | 30          |

上述流动相洗脱条件和优化的仪器源参数组成完整的仪器方法，对目标物进行分析。图

5-31 展示了标准溶液的色谱图，以及 HBCDs 和 TBBPA 的色谱图。从中可以看到，HBCDs 和 TBBPA 的响应基本在同一个量级，具有可比性，即所优化的仪器参数可以同时测定 HBCDs 和 TBBPA。

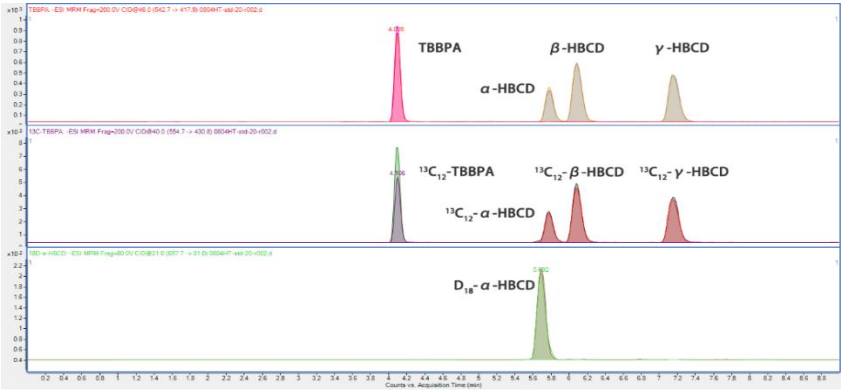


图 5-31 六溴环十二烷和四溴双酚 A 的色谱图

5.6.5.11.1 进样体积的影响

进样体积 1.0  $\mu\text{L}$ ~20.0  $\mu\text{L}$  范围内 HBCDs 和 TBBPA 峰面积数据见表 5-13，进样量变化对应 HBCDs 和 TBBPA 峰面积变化趋势图见图 5-32。结果显示，峰面积随着进样量增加基本呈线性递增，但是在进样量为 20.0  $\mu\text{L}$  时，不再呈线性增强。对于 $\beta$ -HBCD 来说，出现了符合二次响应的趋势（ $r=0.999$ ）。为了保证线性范围，从增大检出限角度应选择最大进样量，但进样量大于 10.0  $\mu\text{L}$  后，溶剂效应增强，导致 HBCDs 色谱峰形不规则（见图 5-33），综合考虑进样体积确定为 5.0  $\mu\text{L}$ 。

表 5-13 不同进样量对应 HBCDs 和 TBBPA 峰面积

| 进样量（ $\mu\text{L}$ ）         | 目标物峰面积          |                 |                |                 |
|------------------------------|-----------------|-----------------|----------------|-----------------|
|                              | TBBPA           | $\alpha$ -HBCD  | $\beta$ -HBCD  | $\gamma$ -HBCD  |
| 1.0                          | 562 $\pm$ 33    | 302 $\pm$ 22    | 429 $\pm$ 26   | 429 $\pm$ 33    |
| 2.0                          | 1241 $\pm$ 63   | 747 $\pm$ 96    | 975 $\pm$ 67   | 998 $\pm$ 77    |
| 5.0                          | 3149 $\pm$ 121  | 1885 $\pm$ 78   | 2448 $\pm$ 98  | 2553 $\pm$ 75   |
| 10.0                         | 6729 $\pm$ 124  | 3876 $\pm$ 32   | 4894 $\pm$ 94  | 5409 $\pm$ 105  |
| 20.0                         | 15435 $\pm$ 585 | 11578 $\pm$ 920 | 7290 $\pm$ 123 | 11190 $\pm$ 120 |
| 注：峰面积为三次重复测试的平均值 $\pm$ 标准偏差。 |                 |                 |                |                 |

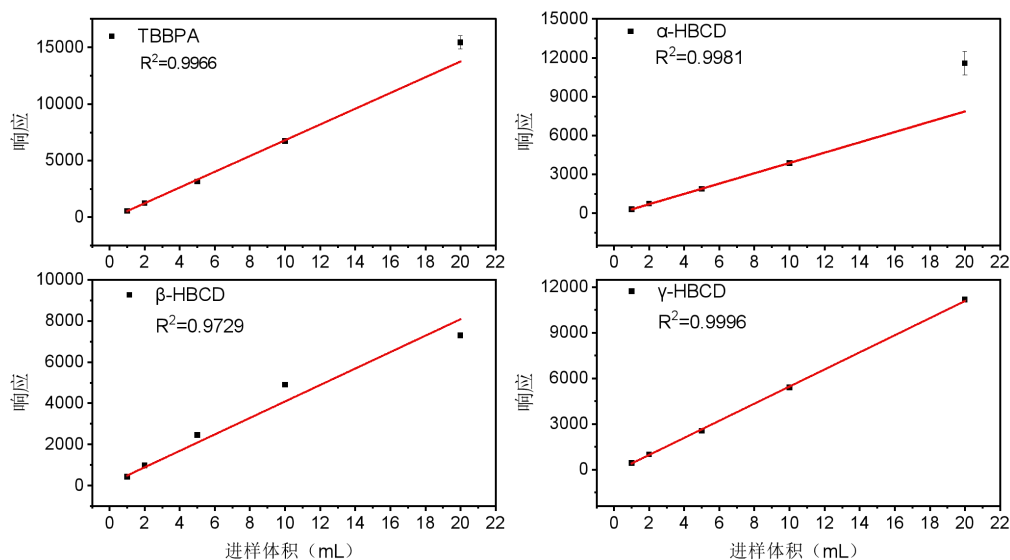


图 5-32 进样量变化对应 HBCDs 和 TBBPA 峰面积变化趋势图

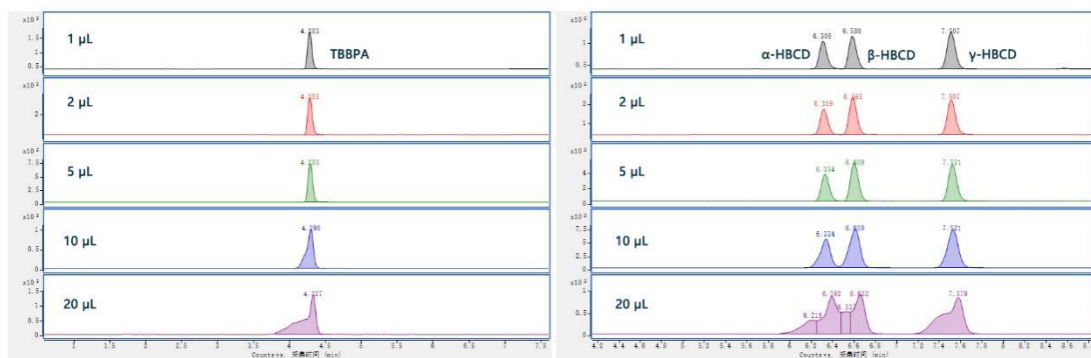


图 5-33 进样量为 1.0 μL 及 20.0 μL 对应 HBCDs 和 TBBPA 色谱图

#### 5.6.5.11.2 线性范围的变化

配制 HBCDs 和 TBBPA 浓度均为 0.1、0.5、1.0、2.0、5.0、10.0、20.0、50.0、100 ng/mL 的校准标准溶液系列，对每个浓度应重复 3 次进行测定进样测定。使用不同线性范围绘制标准曲线，得到对应的相关系数等参数，详见表 5-14。最终确定线性范围为 2.0 ng/mL~150 ng/mL。

表 5-14 不同范围的标准曲线和相对响应因子法参数

| 线性范围<br>(ng/mL) | 相对响应因子法       |            |
|-----------------|---------------|------------|
|                 | 判定系数          | 相对标准偏差 (%) |
| 0.1~10.0        | 0.9671~0.9904 | 10.9~26.0  |
| 0.1~50.0        | 0.9614~0.9952 | 9.92~24.4  |
| 0.1~100         | 0.9584~0.9945 | 9.69~24.1  |

| 线性范围<br>(ng/mL)                      | 相对响应因子法       |            |
|--------------------------------------|---------------|------------|
|                                      | 判定系数          | 相对标准偏差 (%) |
| 0.5~50.0                             | 0.9890~0.9958 | 6.38~8.80  |
| 0.5~100                              | 0.9885~0.9954 | 6.31~8.54  |
| 1.0~100                              | 0.9917~0.9972 | 5.73~7.94  |
| 2.0~150                              | 0.9993~0.9998 | 0.06~2.00  |
| 注：表中数据指 HBCDs 和 TBBPA 四种目标物的最大最小值范围。 |               |            |

校准标准溶液系列配制过程：分别取 2.0  $\mu\text{L}$ 、5.0  $\mu\text{L}$ 、20.0  $\mu\text{L}$ 、50.0  $\mu\text{L}$ 、100  $\mu\text{L}$  和 150  $\mu\text{L}$  标准使用液，加入 20.0  $\mu\text{L}$  提取内标使用液和 20.0  $\mu\text{L}$   $\text{D}_{18}\text{-}\alpha\text{-HBCD}$  进样内标使用液工作液，分别加入 958  $\mu\text{L}$ 、955  $\mu\text{L}$ 、940  $\mu\text{L}$ 、910  $\mu\text{L}$ 、860  $\mu\text{L}$  和 810  $\mu\text{L}$  甲醇，得到 HBCDs 和 TBBPA 浓度均为 2.0 ng/mL、5.0 ng/mL、20.0 ng/mL、50.0 ng/mL、100 ng/mL 和 150 ng/mL 的校准标准溶液系列。上机分析后绘制标准曲线（图 5-34）。

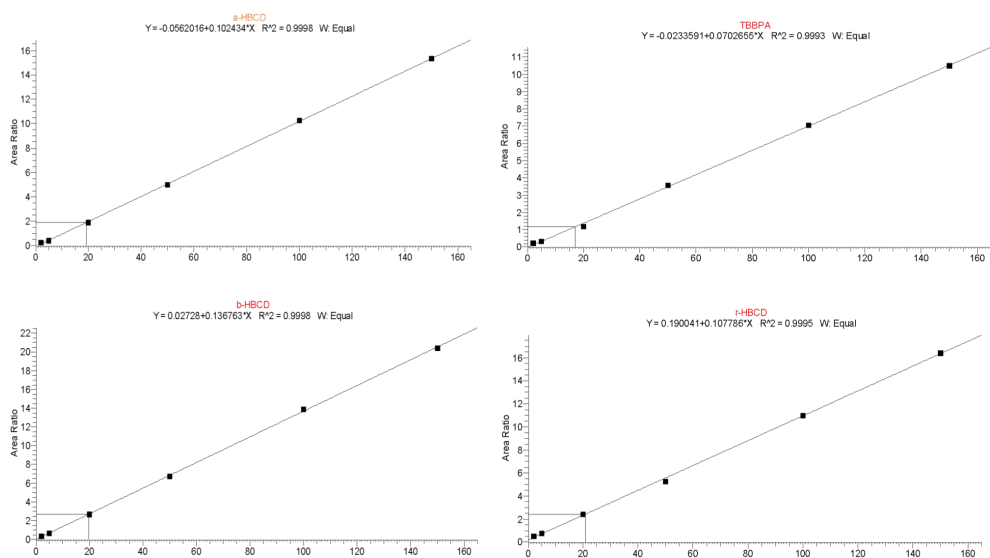


图 5-34 HBCDs 和 TBBPA 的标准曲线（2.0~150 ng/mL）

### 5.6.5.11.3 仪器背景干扰

仪器分析过程中，液相色谱仪的液相各模块的管路均不含有 HBCDs 和 TBBPA，因此从根源来说，在分析过程中不存在仪器的背景干扰。为了进一步确证，将甲醇溶剂浓缩 100 倍后上机分析，所有监测离子对的色谱图如图 5-35 所示。从中可以看出，HBCDs 和 TBBPA 的分析，没有仪器背景的干扰，且所使用的溶剂，也不存在目标化合物。

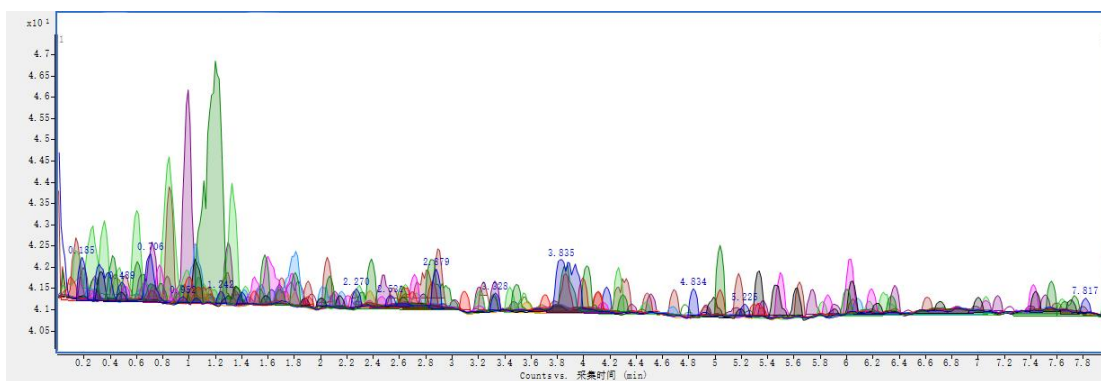


图 5-35 浓缩 100 倍的甲醇的色谱图

## 5.6.6 方法特性参数

### 5.6.6.1 方法检出限

依据标准《环境监测分析方法标准制订技术导则》(HJ 168-2020)要求,对水质中 HBCDs 和 TBBPA 的方法检出限进行研究。

对于目标物为多组分的分析方法,一般要求至少有 50%的目标物浓度在 3~5 倍计算出的方法检出限的范围内,同时,至少 90%的目标物浓度在 1~10 倍计算出的方法检出限的范围内,其余不多于 10%的目标物浓度不应超过 20 倍计算出的方法检出限。若满足上述条件,说明初次用于测定 MDL 的样品浓度比较合适。对于初次加标样品测定平均值与 MDL 比值不在 3~5 之间的目标物,应调整样品浓度,重新进行平行分析,直至比值在 3~5 之间。选择比值在 3~5 之间的 MDL 作为该化合物的 MDL。

本实验室按照样品分析的全部步骤,首先进行全程序空白试验,全程序空白中未检出 HBCDs 和 TBBPA,故采用添加含量为估计方法检出限值 3~5 倍的样品进行  $n$  ( $n \geq 7$ ) 次平行测定。HBCDs 和 TBBPA 测试结果见表 5-15。 $\alpha$ -HBCD、 $\beta$ -HBCD 和  $\gamma$ -HBCD 的方法检出限分别为 0.4 ng/L、0.5 ng/L 和 0.5 ng/L, TBBPA 检出限为 0.4 ng/L,样品浓度为 2.0 ng/L,满足 50%的被分析物样品浓度在 3~5 倍计算出的方法检出限的范围内,至少 90%的被分析物样品浓度在 1~10 倍计算出的方法检出限范围内的要求。 $\alpha$ -HBCD、 $\beta$ -HBCD 和  $\gamma$ -HBCD 和 TBBPA 的仪器检出限按照 3 倍信噪比的对应浓度分别为 0.2 ng/L、0.3 ng/L、0.2 ng/L 和 0.2 ng/L。

表 5-15 方法检出限、测定下限测试数据表

| 平行样品编号         |   | $\alpha$ -HBCD | $\beta$ -HBCD | $\gamma$ -HBCD | TBBPA |
|----------------|---|----------------|---------------|----------------|-------|
| 测定结果<br>(ng/L) | 1 | 2.0            | 2.0           | 2.1            | 2.2   |
|                | 2 | 1.9            | 2.0           | 2.1            | 2.1   |
|                | 3 | 2.0            | 2.0           | 2.0            | 2.0   |
|                | 4 | 1.9            | 2.3           | 2.2            | 2.1   |
|                | 5 | 2.0            | 2.3           | 2.4            | 2.3   |
|                | 6 | 2.1            | 2.2           | 2.1            | 2.1   |
|                | 7 | 2.2            | 2.2           | 2.0            | 2.1   |

| 平行样品编号                 | $\alpha$ -HBCD | $\beta$ -HBCD | $\gamma$ -HBCD | TBBPA |
|------------------------|----------------|---------------|----------------|-------|
| 平均值 $\bar{x}_i$ (ng/L) | 2.0            | 2.1           | 2.1            | 2.1   |
| 标准偏差 $S_i$ (ng/L)      | 0.11           | 0.13          | 0.15           | 0.11  |
| $t$ 值                  | 3.143          | 3.143         | 3.143          | 3.143 |
| 方法检出限 (ng/L)           | 0.4            | 0.5           | 0.5            | 0.4   |
| 测定下限 (ng/L)            | 1.6            | 2.0           | 2.0            | 1.6   |
| 仪器检出限 (ng/L)           | 0.2            | 0.3           | 0.2            | 0.2   |

当取样量为 1 L 时, 定容体积为 1.0 mL 时,  $\alpha$ -HBCD 的方法检出限为 0.4 ng/L,  $\beta$ -HBCD 的方法检出限为 0.5 ng/L,  $\gamma$ -HBCD 的方法检出限为 0.5 ng/L, TBBPA 的方法检出限为 0.4 ng/L;  $\alpha$ -HBCD 的测定下限为 1.6 ng/L,  $\beta$ -HBCD 的测定下限为 2.0 ng/L,  $\gamma$ -HBCD 的测定下限为 2.0 ng/L, TBBPA 的测定下限为 1.6 ng/L。本方法实验室内建立的方法检出限小于 1 ng/L, 符合文献报道的环境浓度中 ng/L 级的要求, 因此能够满足我国履约监测的需要。

#### 5.6.6.2 空白基质的精密度和正确度

选取实验用水作为基质, 通过低、中、高 3 个浓度的空白基质加标样品的浓度测定, 计算相对标准偏差来检验方法精密度, 计算加标回收率来检验方法正确度。每个浓度测试 6 个平行样品, 计算其平均值、标准偏差、相对标准偏差和加标回收率等。对 HBCDs 和 TBBPA 实验用水加标浓度分别为 5.0 ng/L、20.0 ng/L、100 ng/L 的统一样品进行了 6 次平行测定和统计。

表 5-16 实验用水加标测试结果 (低浓度)

| 平行样品编号                 |   | 浓度 (含量) 1: 5.0 ng/L |               |                |       |
|------------------------|---|---------------------|---------------|----------------|-------|
|                        |   | $\alpha$ -HBCD      | $\beta$ -HBCD | $\gamma$ -HBCD | TBBPA |
| 测定结果<br>(ng/L)         | 1 | 5.4                 | 5.6           | 5.7            | 5.4   |
|                        | 2 | 5.6                 | 5.7           | 5.6            | 5.9   |
|                        | 3 | 5.7                 | 6.2           | 5.5            | 6.1   |
|                        | 4 | 5.7                 | 6.0           | 6.1            | 6.0   |
|                        | 5 | 5.7                 | 5.5           | 5.9            | 6.2   |
|                        | 6 | 5.9                 | 5.6           | 5.7            | 5.5   |
| 平均值 $\bar{x}_i$ (ng/L) |   | 5.7                 | 5.8           | 5.7            | 5.8   |
| 标准偏差 $S_i$ (ng/L)      |   | 0.2                 | 0.3           | 0.2            | 0.3   |
| 相对标准偏差 $RSD_i$ (%)     |   | 3.3                 | 4.4           | 3.4            | 5.7   |
| 加标回收率 (%)              |   | 113                 | 115           | 115            | 117   |

表 5-17 实验用水加标测试结果（中浓度）

| 平行样品编号                 |   | 浓度（含量）2：20.0 ng/L |               |                |       |
|------------------------|---|-------------------|---------------|----------------|-------|
|                        |   | $\alpha$ -HBCD    | $\beta$ -HBCD | $\gamma$ -HBCD | TBBPA |
| 测定结果<br>(ng/L)         | 1 | 18.5              | 19.2          | 19.4           | 19.2  |
|                        | 2 | 18.8              | 20.0          | 19.0           | 19.0  |
|                        | 3 | 20.1              | 19.6          | 19.5           | 19.3  |
|                        | 4 | 19.1              | 18.9          | 19.3           | 19.3  |
|                        | 5 | 18.9              | 20.1          | 19.1           | 19.2  |
|                        | 6 | 18.1              | 19.4          | 19.6           | 18.7  |
| 平均值 $\bar{x}_i$ (ng/L) |   | 18.9              | 19.5          | 19.3           | 19.1  |
| 标准偏差 $S_i$ (ng/L)      |   | 0.7               | 0.4           | 0.2            | 0.2   |
| 相对标准偏差 $RSD_i$ (%)     |   | 3.5               | 2.3           | 1.2            | 1.2   |
| 加标回收率 (%)              |   | 94.5              | 97.6          | 96.6           | 95.6  |

表 5-18 实验用水加标测试结果（高浓度）

| 平行样品编号                 |   | 浓度（含量）3：100 ng/L |               |                |       |
|------------------------|---|------------------|---------------|----------------|-------|
|                        |   | $\alpha$ -HBCD   | $\beta$ -HBCD | $\gamma$ -HBCD | TBBPA |
| 测定结果<br>(ng/L)         | 1 | 105.5            | 96.7          | 101.0          | 103.1 |
|                        | 2 | 104.8            | 101.0         | 102.3          | 100.2 |
|                        | 3 | 106.0            | 104.1         | 102.5          | 105.7 |
|                        | 4 | 101.5            | 100.9         | 107.3          | 105.6 |
|                        | 5 | 104.1            | 102.6         | 107.1          | 104.8 |
|                        | 6 | 107.3            | 106.7         | 104.1          | 104.6 |
| 平均值 $\bar{x}_i$ (ng/L) |   | 104.9            | 102.0         | 104.0          | 104.0 |
| 标准偏差 $S_i$ (ng/L)      |   | 2.0              | 3.4           | 2.6            | 2.1   |
| 相对标准偏差 $RSD_i$ (%)     |   | 1.9              | 3.3           | 2.5            | 2.0   |
| 加标回收率 (%)              |   | 105              | 102           | 104            | 104   |

#### 5.6.6.3 实际样品的精密度和正确度

选取北京市郊地下水样品制备低浓度和中浓度地下水加标样品，选取北京市郊地表水样品制备低浓度和中浓度地表水加标样品、北京市郊某地的生活污水制备中浓度和高浓度生活污水加标样品，选取北京通州区某工业园区的工业废水制备中浓度和高浓度工业废水加标样品，选取山东省威海市银岸海滩的海水样品制备低浓度和中浓度加标样品。通过测定不同类型、不同浓度的加标水样，计算相对标准偏差来检验方法精密度，计算加标回收率来检验方法正确度。每个浓度测试 6 个平行样品，计算其平均值、标准偏差、相对标准偏差和加标回收率等。对 HBCDs 和 TBBPA 地下水样品加标浓度为 5.0 ng/L 和 20.0 ng/L、地表水样品加标浓度为 5.0 ng/L 和 20.0 ng/L、生活污水样品加标浓度为 20.0 ng/L 和 100 ng/L、工业废水样品加标浓度为 20.0 ng/L 和 100 ng/L、海水样品加标浓度为 5.0 ng/L 和 20.0 ng/L 的统一样品进行了 6 次平行测定和统计。

表 5-19 地下水加标测试结果（低浓度）

| 平行样品编号                 |   | 加标浓度: 5.0 ng/L |               |                |       |
|------------------------|---|----------------|---------------|----------------|-------|
|                        |   | $\alpha$ -HBCD | $\beta$ -HBCD | $\gamma$ -HBCD | TBBPA |
| 地下水浓度 (ng/L)           |   | N.D.           | N.D.          | N.D.           | N.D.  |
| 加标测定结果 (ng/L)          | 1 | 6.4            | 6.4           | 6.1            | 6.0   |
|                        | 2 | 5.9            | 6.3           | 6.4            | 6.1   |
|                        | 3 | 6.1            | 5.8           | 6.1            | 6.5   |
|                        | 4 | 5.8            | 5.7           | 6.3            | 6.4   |
|                        | 5 | 6.1            | 6.5           | 6.1            | 6.7   |
|                        | 6 | 6.3            | 6.2           | 6.0            | 6.6   |
| 平均值 $\bar{X}_i$ (ng/L) |   | 6.1            | 6.1           | 6.2            | 6.4   |
| 标准偏差 $S_i$ (ng/L)      |   | 0.2            | 0.3           | 0.2            | 0.3   |
| 相对标准偏差 $RSD_i$ (%)     |   | 3.4            | 5.4           | 2.6            | 4.4   |
| 加标回收率 $\bar{p}_i$ (%)  |   | 122            | 123           | 123            | 128   |

表 5-20 地下水加标测试结果（中浓度）

| 平行样品编号                 |   | 加标浓度: 20.0 ng/L |               |                |       |
|------------------------|---|-----------------|---------------|----------------|-------|
|                        |   | $\alpha$ -HBCD  | $\beta$ -HBCD | $\gamma$ -HBCD | TBBPA |
| 地下水浓度 (ng/L)           |   | N.D.            | N.D.          | N.D.           | N.D.  |
| 加标测定结果 (ng/L)          | 1 | 21.0            | 20.9          | 19.9           | 21.3  |
|                        | 2 | 20.8            | 20.9          | 21.5           | 19.5  |
|                        | 3 | 19.5            | 20.2          | 19.4           | 20.2  |
|                        | 4 | 20.2            | 18.8          | 19.7           | 20.9  |
|                        | 5 | 19.8            | 17.3          | 19.7           | 18.4  |
|                        | 6 | 19.2            | 19.9          | 19.0           | 20.0  |
| 平均值 $\bar{X}_i$ (ng/L) |   | 20.1            | 19.7          | 19.9           | 20.0  |
| 标准偏差 $S_i$ (ng/L)      |   | 0.7             | 1.4           | 0.9            | 1.1   |
| 相对标准偏差 $RSD_i$ (%)     |   | 3.6             | 7.1           | 4.3            | 5.2   |
| 加标回收率 $\bar{p}_i$ (%)  |   | 100             | 98            | 99             | 100   |

表 5-21 地表水加标测试结果（低浓度）

| 平行样品编号                 |   | 加标浓度：2.0 ng/L  |               |                |       |
|------------------------|---|----------------|---------------|----------------|-------|
|                        |   | $\alpha$ -HBCD | $\beta$ -HBCD | $\gamma$ -HBCD | TBBPA |
| 地表水浓度（ng/L）            |   | N.D.           | N.D.          | N.D.           | N.D.  |
| 测定结果<br>（ng/L）         | 1 | 6.2            | 6.8           | 6.1            | 5.8   |
|                        | 2 | 5.7            | 6.0           | 5.9            | 5.5   |
|                        | 3 | 6.3            | 6.5           | 5.6            | 5.7   |
|                        | 4 | 5.6            | 6.7           | 6.2            | 6.0   |
|                        | 5 | 5.8            | 6.5           | 5.9            | 6.4   |
|                        | 6 | 6.1            | 6.3           | 5.8            | 5.9   |
| 平均值 $\bar{X}_i$ （ng/L） |   | 6.0            | 6.5           | 5.9            | 5.9   |
| 标准偏差 $S_i$ （ng/L）      |   | 0.3            | 0.3           | 0.2            | 0.3   |
| 相对标准偏差 $RSD_i$ （%）     |   | 5.1            | 4.3           | 3.6            | 4.9   |
| 加标回收率 $\bar{p}_i$ （%）  |   | 119            | 129           | 119            | 118   |

表 5-22 地表水加标测试结果（中浓度）

| 平行样品编号                 |   | 加标浓度：20.0 ng/L |               |                |       |
|------------------------|---|----------------|---------------|----------------|-------|
|                        |   | $\alpha$ -HBCD | $\beta$ -HBCD | $\gamma$ -HBCD | TBBPA |
| 地表水浓度（ng/L）            |   | N.D.           | N.D.          | N.D.           | N.D.  |
| 测定结果<br>（ng/L）         | 1 | 19.6           | 18.1          | 17.7           | 18.1  |
|                        | 2 | 17.1           | 18.7          | 19.9           | 17.9  |
|                        | 3 | 18.1           | 18.3          | 18.9           | 19.5  |
|                        | 4 | 20.0           | 19.5          | 19.2           | 19.0  |
|                        | 5 | 18.6           | 20.2          | 17.9           | 18.0  |
|                        | 6 | 18.6           | 18.0          | 17.9           | 18.7  |
| 平均值 $\bar{X}_i$ （ng/L） |   | 18.7           | 18.8          | 18.6           | 18.5  |
| 标准偏差 $S_i$ （ng/L）      |   | 1.0            | 0.9           | 0.9            | 0.6   |
| 相对标准偏差 $RSD_i$ （%）     |   | 5.5            | 4.7           | 4.9            | 3.5   |
| 加标回收率 $\bar{p}_i$ （%）  |   | 93.3           | 93.9          | 92.9           | 92.7  |

表 5-23 生活污水加标测试结果（中浓度）

| 平行样品编号                 |   | 加标浓度：20.00 ng/L |               |                |       |
|------------------------|---|-----------------|---------------|----------------|-------|
|                        |   | $\alpha$ -HBCD  | $\beta$ -HBCD | $\gamma$ -HBCD | TBBPA |
| 生活污水浓度（ng/L）           |   | 0.5             | N.D.          | 1.6            | N.D.  |
| 加标测定<br>结果<br>（ng/L）   | 1 | 17.5            | 20.5          | 18.7           | 19.2  |
|                        | 2 | 17.7            | 17.0          | 18.4           | 17.7  |
|                        | 3 | 22.5            | 25.8          | 20.3           | 20.3  |
|                        | 4 | 20.9            | 23.9          | 19.9           | 21.9  |
|                        | 5 | 18.3            | 19.4          | 18.0           | 17.8  |
|                        | 6 | 19.1            | 17.3          | 18.0           | 17.9  |
| 平均值 $\bar{X}_i$ （ng/L） |   | 19.3            | 20.6          | 18.9           | 19.1  |
| 标准偏差 $S_i$ （ng/L）      |   | 2.0             | 3.6           | 1.0            | 1.7   |
| 相对标准偏差 $RSD_i$ （%）     |   | 10.4            | 17.2          | 5.3            | 8.8   |
| 加标回收率 $\bar{p}_i$ （%）  |   | 96.6            | 103.2         | 94.5           | 95.6  |

表 5-24 生活污水加标测试结果（高浓度）

| 平行样品编号                 |   | 加标浓度：100 ng/L  |               |                |       |
|------------------------|---|----------------|---------------|----------------|-------|
|                        |   | $\alpha$ -HBCD | $\beta$ -HBCD | $\gamma$ -HBCD | TBBPA |
| 生活污水浓度（ng/L）           |   | 0.5            | N.D.          | 1.6            | N.D.  |
| 加标测定<br>结果<br>（ng/L）   | 1 | 107.8          | 112.3         | 112.8          | 115.2 |
|                        | 2 | 104.7          | 116.6         | 110.6          | 106.7 |
|                        | 3 | 100.9          | 95.9          | 99.6           | 97.6  |
|                        | 4 | 102.8          | 102.3         | 99.2           | 99.9  |
|                        | 5 | 110.0          | 106.1         | 99.3           | 99.4  |
|                        | 6 | 101.6          | 97.2          | 101.7          | 99.3  |
| 平均值 $\bar{X}_i$ （ng/L） |   | 104.6          | 105.1         | 103.9          | 103.0 |
| 标准偏差 $S_i$ （ng/L）      |   | 3.6            | 8.2           | 6.2            | 6.8   |
| 相对标准偏差 $RSD_i$ （%）     |   | 3.5            | 7.8           | 5.9            | 6.6   |
| 加标回收率 $\bar{p}_i$ （%）  |   | 105            | 105           | 104            | 103   |

表 5-25 工业废水加标测试结果（中浓度）

| 平行样品编号                 |   | 加标浓度：20.0 ng/L |               |                |       |
|------------------------|---|----------------|---------------|----------------|-------|
|                        |   | $\alpha$ -HBCD | $\beta$ -HBCD | $\gamma$ -HBCD | TBBPA |
| 工业废水浓度（ng/L）           |   | N.D.           | N.D.          | N.D.           | N.D.  |
| 加标测定<br>结果<br>（ng/L）   | 1 | 18.8           | 18.8          | 18.9           | 19.3  |
|                        | 2 | 18.9           | 19.3          | 18.6           | 18.8  |
|                        | 3 | 18.4           | 18.3          | 18.5           | 19.3  |
|                        | 4 | 18.2           | 18.9          | 17.9           | 17.7  |
|                        | 5 | 18.3           | 17.4          | 18.2           | 18.5  |
|                        | 6 | 18.5           | 19.7          | 18.9           | 18.0  |
| 平均值 $\bar{x}_i$ （ng/L） |   | 18.5           | 18.7          | 18.5           | 18.6  |
| 标准偏差 $S_i$ （ng/L）      |   | 0.3            | 0.8           | 0.4            | 0.7   |
| 相对标准偏差 $RSD_i$ （%）     |   | 1.5            | 4.3           | 2.0            | 3.6   |
| 加标回收率 $\bar{p}_i$ （%）  |   | 92.5           | 93.7          | 92.5           | 93.0  |

表 5-26 工业废水加标测试结果（高浓度）

| 平行样品编号                 |   | 加标浓度：100 ng/L  |               |                |       |
|------------------------|---|----------------|---------------|----------------|-------|
|                        |   | $\alpha$ -HBCD | $\beta$ -HBCD | $\gamma$ -HBCD | TBBPA |
| 工业废水浓度（ng/L）           |   | N.D.           | N.D.          | N.D.           | N.D.  |
| 加标测定<br>结果<br>（ng/L）   | 1 | 112.0          | 101.8         | 109.0          | 108.8 |
|                        | 2 | 103.8          | 104.8         | 105.0          | 109.0 |
|                        | 3 | 104.6          | 102.3         | 101.9          | 104.1 |
|                        | 4 | 101.4          | 103.7         | 107.8          | 102.6 |
|                        | 5 | 105.3          | 105.1         | 99.8           | 101.7 |
|                        | 6 | 102.6          | 100.3         | 98.7           | 104.5 |
| 平均值 $\bar{x}_i$ （ng/L） |   | 105.0          | 103.0         | 103.7          | 105.1 |
| 标准偏差 $S_i$ （ng/L）      |   | 3.7            | 1.9           | 4.3            | 3.1   |
| 相对标准偏差 $RSD_i$ （%）     |   | 3.6            | 1.8           | 4.1            | 2.9   |
| 加标回收率 $\bar{p}_i$ （%）  |   | 105            | 103           | 104            | 105   |

表 5-27 海水加标测试结果（低浓度）

| 平行样品编号                 |   | 加标浓度：5.0 ng/L  |               |                |       |
|------------------------|---|----------------|---------------|----------------|-------|
|                        |   | $\alpha$ -HBCD | $\beta$ -HBCD | $\gamma$ -HBCD | TBBPA |
| 地下水浓度（ng/L）            |   | N.D.           | N.D.          | N.D.           | N.D.  |
| 加标测定结果（ng/L）           | 1 | 4.9            | 5.6           | 5.0            | 5.6   |
|                        | 2 | 5.0            | 5.2           | 5.3            | 5.3   |
|                        | 3 | 5.3            | 5.2           | 5.3            | 5.2   |
|                        | 4 | 5.3            | 5.2           | 5.5            | 5.3   |
|                        | 5 | 5.4            | 6.2           | 5.8            | 5.7   |
|                        | 6 | 5.7            | 5.4           | 5.7            | 5.8   |
| 平均值 $\bar{x}_i$ （ng/L） |   | 5.3            | 5.5           | 5.4            | 5.5   |
| 标准偏差 $S_i$ （ng/L）      |   | 0.3            | 0.4           | 0.3            | 0.2   |
| 相对标准偏差 $RSD_i$ （%）     |   | 6.0            | 7.0           | 5.5            | 4.5   |
| 加标回收率 $\bar{p}_i$ （%）  |   | 105            | 110           | 108            | 109   |

表 5-28 海水加标测试结果（中浓度）

| 平行样品编号                 |   | 加标浓度：20.0 ng/L |               |                |       |
|------------------------|---|----------------|---------------|----------------|-------|
|                        |   | $\alpha$ -HBCD | $\beta$ -HBCD | $\gamma$ -HBCD | TBBPA |
| 地下水浓度（ng/L）            |   | N.D.           | N.D.          | N.D.           | N.D.  |
| 加标测定结果（ng/L）           | 1 | 26.2           | 21.4          | 21.4           | 21.1  |
|                        | 2 | 24.6           | 22.0          | 21.8           | 21.7  |
|                        | 3 | 25.9           | 21.9          | 23.2           | 22.2  |
|                        | 4 | 27.0           | 22.1          | 22.9           | 22.8  |
|                        | 5 | 22.9           | 21.8          | 21.8           | 21.5  |
|                        | 6 | 24.0           | 21.8          | 21.0           | 22.6  |
| 平均值 $\bar{x}_i$ （ng/L） |   | 25.1           | 21.8          | 22.0           | 22.0  |
| 标准偏差 $S_i$ （ng/L）      |   | 1.5            | 0.2           | 0.9            | 0.7   |
| 相对标准偏差 $RSD_i$ （%）     |   | 6.1            | 1.1           | 3.9            | 3.0   |
| 加标回收率 $\bar{p}_i$ （%）  |   | 126            | 109           | 110            | 110   |

实验室方法检出限：当取样量为 1 L 时，定容体积为 1.0 mL 时， $\alpha$ -HBCD 的方法检出限为 0.4 ng/L， $\beta$ -HBCD 的方法检出限为 0.5 ng/L， $\gamma$ -HBCD 的方法检出限为 0.5 ng/L，TBBPA

的方法检出限为 0.4 ng/L;  $\alpha$ -HBCD 的测定下限为 1.6 ng/L,  $\beta$ -HBCD 的测定下限为 2.0 ng/L,  $\gamma$ -HBCD 的测定下限为 2.0 ng/L, TBBPA 的测定下限为 1.6 ng/L。本方法实验室内建立的方法检出限小于 1 ng/L, 符合文献报道的环境浓度中 ng/L 级的要求, 因此能够满足我国履约监测的需要。

**实验室精密度:** 分别对 HBCDs 和 TBBPA 平均测定浓度为 5.0 ng/L、20.0 ng/L、100 ng/L 的空白加标样品进行了 6 次重复测定, 平均相对标准偏差分别为 3.3%~5.7%、1.2%~3.5%、1.9%~3.3%。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进行了 6 次重复测定, 平均相对标准偏差分别为 2.6%~7.0%、1.1%~17.2%、1.8%~7.8%。

**实验室正确度:** 分别对 HBCDs 和 TBBPA 平均测定浓度为 5.0 ng/L、20.0 ng/L、100 ng/L 的空白加标样品进行了 6 次重复测定, 平均加标回收率范围分别为 113%~117%、94.5%~97.6%、102%~105%; 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进行了 6 次重复测定, 平均加标回收率范围分别为 105%~129%、92.5%~126%、103%~105%。

实验室内部的实验用水、地下水、地表水、海水、生活污水和工业废水加样品加标实验结果统计显示, 实验室平均相对标准偏差均小于 20%, 平均加标回收率均在 70%~140% 范围内, 空白均低于方法检出限, 方法各项特性指标及质控指标均达到了预期要求。

## 5.7 结果计算

### 5.7.1 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 $\leq 0.2$  min, 或保留时间相对偏差 $\leq \pm 5\%$ 。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 $\pm 30\%$ 以内。

### 5.7.2 结果计算

#### 5.7.2.1 平均相对响应因子计算

按照公式 (1) 计算目标化合物  $i$  对应提取内标的相对响应因子。

$$RRF_{s,ij} = \frac{\rho_{es,ij}}{\rho_{s,ij}} \times \frac{A_{s,ij}}{A_{es,ij}} \quad (1)$$

式中:  $RRF_{es,ij}$ ——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;

$\rho_{s,ij}$ ——标准系列中第  $j$  点目标化合物  $i$  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 (2) 计算目标化合物  $i$  对应提取内标的平均相对响应因子。

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

式中： $\overline{\text{RRF}}_{\text{es},i}$ ——目标化合物  $i$  对应提取内标的平均相对响应因子；

$\text{RRF}_{\text{es},ij}$ ——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。

按照公式（3）计算各浓度点目标化合物  $i$  的相对响应因子。

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

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

$\rho_{\text{is},j}$ ——标准系列中第  $j$  点进样内标的质量浓度，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；

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

$A_{\text{es},ji}$ ——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  $i$  的平均相对响应因子。

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

式中： $\overline{\text{RRF}}_{\text{s},i}$ ——目标化合物  $i$  相对提取内标的平均相对响应因子；

$\text{RRF}_{\text{s},ij}$ ——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。

#### 5.7.2.2 提取内标回收率的计算

按照公式（5）计算提取内标回收率。

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

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

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

$A_{\text{is},i}$ ——试样中进样内标的定量离子对峰面积；

$\rho_{\text{is},i}$ ——试样中进样内标的质量浓度，ng/mL；

$\overline{\text{RRF}}_{\text{es},i}$ ——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；

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

#### 5.7.2.3 试样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。

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

式中： $\rho_i$ ——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；  
 $V_t$ ——样品取样体积，L。

### 5.7.3 结果表示

测定结果小数点后位数与方法检出限保持一致，最多保留 3 位有效数字。

## 5.8 质量保证和质量控制

### 5.8.1 空白试验

每 20 个样品或每批次（少于 20 个样品/批）至少分析 1 个实验室空白，空白中目标化合物的浓度应低于方法检出限。

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。

### 5.8.2 平行样

6 家实验室对 HBCDs 和 TBBPA 空白加标浓度分别为 5.0 ng/L、20.0 ng/L、100 ng/L 的统一样品进行了 6 次平行测定和统计。取各个实验室内 6 次平行测定中最大值与最小值间的相对偏差进行统计，即所有实验室所有样品的最大相对偏差。6 家实验室内相对标准偏差分别为 10%~24%、5.4%~28%、5.2%~26%、2.0%~21%。

6 家实验室对 HBCDs 和 TBBPA 地下水、地表水、海水、生活污水和工业废水加标浓度分别为 5.0 ng/L、20.0 ng/L、100 ng/L 的统一样品进行了 6 次平行测定和统计。取各个实验室内 6 次平行测定中最大值与最小值间的相对偏差进行统计，即所有实验室所有样品的最大相对偏差。6 家实验室内相对标准偏差分别为 2.3%~28%、6.2%~30%、3.7%~30%、4.2%~24%。

综上，本标准规定每 20 个样品或每批（少于 20 个样品/批），需测定一个平行样。平行样测定结果的相对偏差应 $\leq$ 30%。否则应查找原因，重新分析同批样品。

### 5.8.3 回收率

6 家实验室对 HBCDs 和 TBBPA 空白水样加标浓度分别为 5.0 ng/L、20.0 ng/L、100 ng/L 的统一样品进行了 6 次平行测定和统计。加标回收率范围分别为 96.7%~125%、77.1%~107%、79.2%~113%。

6 家实验室对 HBCDs 和 TBBPA 地下水、地表水、海水、生活污水和工业废水样品加标浓度分别为 5.0 ng/L、20.0 ng/L、100 ng/L 的统一样品进行了 6 次平行测定和统计。加标回收率范围分别为 91.9%~128%、80.2%~124%、94.5%~113%。提取内标回收率最大范围为 56.2%~146%。

综上，本标准规定每 20 个样品或每批（少于 20 个样品/批），需测定一个基质加标样品，基质加标样品测定结果的回收率应在 70%~140%。否则应查找原因，重新分析同批样品。

## 6 方法验证

### 6.1 方法验证方案

方法验证内容包括方法检出限、测定下限、吸附方法、干扰及其消除效果、方法精密度、正确度及加标回收率的测定。通过合作实验室间方法验证提供了方法检出限、定量下限、精密度、正确度等方法性能指标数据。

#### 6.1.1 验证实验室和验证人员

按照《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ 168-2020）要求，调研实验室在持久性有机污染物分析方面的能力，最终确定 6 家方法验证实验室。6 个实验室分别为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、北京农林科学研究所和中持依迪亚（北京）环境检测分析股份有限公司。6 家实验室均具备 CMA 资质。参与方法验证的实验室和人员的基本情况见附件 1《方法验证报告》附表 1-1。参加验证的实验室仪器及试剂使用情况详见附件一《方法验证报告》附表 1-2。

#### 6.1.2 方法验证方案

按照《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ 168-2020）的规定，组织 6 家有资质的实验室，按照《水质 六溴环十二烷和四溴双酚 A 的测定 高效液相色谱-三重四极质谱法》（标准草案）中样品分析的全部步骤进行分析和方法验证。开展验证前，编制组通过组织验证单位相关人员结合本标准的原理对样品的前处理和上机测试进行了系统的学习，使参与验证的实验人员熟练掌握本标准的操作要求，为开展方法的实验室间验证奠定基础。根据影响方法的精密度和正确度的主要因素和数理统计学的要求，编制方法验证报告，确定样品类型、含量水平、分析人员、分析设备、分析时间及重复测试次数等，验证单位需按照要求完成方法验证报告。

按照《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ 168-2020）的规定，选取实验用水作为空白基质，通过分析全程序空白样品及 2.0 ng/L 空白基质加标样品来计算方法检出限。

选取实验用水作为基质，通过低、中、高三个浓度的空白基质加标样品的浓度测定，计算实验室内标准偏差、实验室间标准偏差检验空白基质的方法精密度，计算加标回收率和加标回收率最终值检验空白基质的方法正确度。每个浓度测试 6 个平行样品，计算其平均值、标准偏差、相对标准偏差、加标回收率、重复性限、再现性限和加标回收率最终值等。对 HBCDs 和 TBBPA 实验用水加标浓度分别为 5.0 ng/L、20.0 ng/L、100 ng/L 的统一样品进行了 6 次平行测定和统计。

选取北京市郊地下水样品制备低浓度和中浓度地下水加标样品，选取北京市郊地表水样

品制备低浓度和中浓度地表水加标样品、北京市郊某地的生活污水制备中浓度和高浓度生活污水加标样品,选取北京通州区某工业园区的工业废水制备中浓度和高浓度工业废水加标样品,选取山东省威海市银岸海滩的海水样品制备低浓度和中浓度加标样品。通过测定不同类型、不同浓度的加标水样,计算实验室内标准偏差、实验室间标准偏差检验实际样品的方法精密度,计算加标回收率和加标回收率最终值检验实际样品的方法正确度。每个浓度测试 6 个平行样品,计算其平均值、标准偏差、相对标准偏差、加标回收率、重复性限、再现性限和加标回收率最终值等。对 HBCDs 和 TBBPA 地下水样品加标浓度为 5.0 ng/L 和 20.0 ng/L、地表水样品加标浓度为 5.0 ng/L 和 20.0 ng/L、生活污水样品加标浓度为 20.0 ng/L 和 100 ng/L、工业废水样品加标浓度为 20.0 ng/L 和 100 ng/L、海水样品加标浓度为 5.0 ng/L 和 20.0 ng/L 的统一样品进行 6 次平行测定和统计。

## 6.2 方法验证过程及结论

### 6.2.1 验证过程

#### 6.2.1.1 方法验证前的准备

方法验证方案是按照《水质 六溴环十二烷和四溴双酚 A 的测定 高效液相色谱-三重四级杆质谱法》(标准草案)准备实验用品。在方法验证前,参加验证的分析人员了解并掌握了方法原理、操作步骤及流程。方法验证过程中所用的试剂和材料、仪器和设备及分析步骤符合方法相关要求。

#### 6.2.1.2 方法检出限、测定下限验证

选取实验用水作为空白基质,通过分析全程序空白样品及空白基质加标样品来计算方法检出限。空白试验中未检测出目标物质,对浓度值或含量为估计方法检出限值 3~5 倍的空白加标样品进行  $n$  ( $n \geq 7$ ) 次平行测定。按 HJ 168-2020 附录 A 中检出限的计算公式得出方法检出限。

最终方法的检出限为各实验室所得检出限结果的最高值。测定下限为检出限值的 4 倍。

#### 6.2.1.3 精密度验证

选取实验用水作为基质,通过低、中、高三个浓度的空白基质加标样品的浓度测定,计算实验室内标准偏差、实验室间标准偏差、重复性限和再现性限来检验空白基质的方法精密度。每个浓度测试 6 个平行样品,计算其平均值、标准偏差、相对标准偏差、重复性限、再现性限等。对 HBCDs 和 TBBPA 实验用水加标浓度分别为 5.0 ng/L、20.0 ng/L、100 ng/L 的统一样品进行了 6 次平行测定和统计。

选取北京市郊地下水样品制备低浓度和中浓度地下水加标样品,选取北京市郊地表水样品制备低浓度和中浓度地表水加标样品、北京市郊某地的生活污水制备中浓度和高浓度生活污水加标样品,选取北京通州区某工业园区的工业废水制备中浓度和高浓度工业废水加标样品,选取山东省威海市银岸海滩的海水样品制备低浓度和中浓度加标样品。通过测定不同类型、不同浓度的加标水样,计算实验室内标准偏差、实验室间标准偏差检验实际样品的方法精密度。每个浓度测试 6 个平行样品,计算其平均值、标准偏差、相对标准偏差、重复性限、

再现性限等。对 HBCDs 和 TBBPA 地下水样品加标浓度为 5.0 ng/L 和 20.0 ng/L、地表水样品加标浓度为 5.0 ng/L 和 20.0 ng/L、生活污水样品加标浓度为 20.0 ng/L 和 100 ng/L、工业废水样品加标浓度为 20.0 ng/L 和 100 ng/L、海水样品加标浓度为 5.0 ng/L 和 20.0 ng/L 的统一样品进行 6 次平行测定和统计。

#### 6.2.1.4 正确度验证

选取实验用水作为基质,通过低、中、高三个浓度的空白基质加标样品的浓度测定,计算加标回收率和加标回收率最终值检验空白基质的方法正确度。每个浓度测试 6 个平行样品,计算其平均值、加标回收率和加标回收率最终值等。对 HBCDs 和 TBBPA 实验用水加标浓度分别为 5.0 ng/L、20.0 ng/L、100 ng/L 的统一样品进行了 6 次平行测定和统计。

选取北京市郊地下水样品制备低浓度和中浓度地下水加标样品,选取北京市郊地表水样品制备低浓度和中浓度地表水加标样品、北京市郊某地的生活污水制备中浓度和高浓度生活污水加标样品,选取北京通州区某工业园区的工业废水制备中浓度和高浓度工业废水加标样品,选取山东省威海市银岸海滩的海水样品制备低浓度和中浓度加标样品。通过测定不同类型、不同浓度的加标水样,计算加标回收率和加标回收率最终值来检验实际样品的方法正确度。每个浓度测试 6 个平行样品,计算其平均值、加标回收率和加标回收率最终值等。对 HBCDs 和 TBBPA 地下水样品加标浓度为 5.0 ng/L 和 20.0 ng/L、地表水样品加标浓度为 5.0 ng/L 和 20.0 ng/L、生活污水样品加标浓度为 20.0 ng/L 和 100 ng/L、工业废水样品加标浓度为 20.0 ng/L 和 100 ng/L、海水样品加标浓度为 5.0 ng/L 和 20.0 ng/L 的统一样品进行 6 次平行测定和统计。

#### 6.2.2 验证结论

##### 6.2.2.1 方法检出限和测定下限

当取样量为 1 L 水样时,萃取液定容体积 1.0 mL,进样体积 5  $\mu$ L 时, $\alpha$ -HBCD 的方法检出限为 0.7 ng/L、 $\beta$ -HBCD 的方法检出限为 0.6 ng/L、 $\gamma$ -HBCD 的方法检出限为 0.6 ng/L、TBBPA 的方法检出限为 0.7 ng/L, $\alpha$ -HBCD 的测定下限为 2.8 ng/L, $\beta$ -HBCD 的测定下限为 2.4 ng/L, $\gamma$ -HBCD 的测定下限为 2.4 ng/L、TBBPA 的测定下限为 2.8 ng/L。

##### 6.2.2.2 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 的空白加标样品进行了 6 次重复测定:

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进行了 6 次重复测定:

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。

#### 6.2.2.3 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 的空白加标样品进行了 6 次重复测定：

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进行了 6 次重复测定：

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  $102\% \pm 6.7\%$ ~ $117\% \pm 4.9\%$ 、 $91.8\% \pm 6.4\%$ ~ $115\% \pm 7.8\%$ 、 $102\% \pm 4.6\%$ ~ $107\% \pm 5.5\%$ 。

$\alpha$ -HBCD 的方法检出限为 0.7 ng/L、 $\beta$ -HBCD 的方法检出限为 0.6 ng/L、 $\gamma$ -HBCD 的方法检出限为 0.6 ng/L、TBBPA 的方法检出限为 0.7 ng/L，达到了方法检出限<1 ng/L 的预期要求，能够满足履约痕量分析的需求。

6 个实验室地下水、地表水、海水、生活污水和工业废水加样品加标实验结果统计显示，实验室内及实验室间相对标准偏差均小于 20%，加标回收率均在 70%~140%范围内，空白均低于方法检出限，方法各项特性指标及质控指标均达到了预期要求。

## 7 方法比对

目前国内外 HBCDs 和 TBBPA 相关标准分析方法的测定化合物主要以 HBCDs 为主，部分方法同时测定 HBCDs 和 TBBPA。涉及的介质或者适用范围主要包括塑料及其制品、鱼、虾、蛋等食品、电子电气产品塑料元件、玩具中聚碳酸酯和聚砜材料等。由于暂无相关生态环境监测分析方法标准，未开展方法比对试验。

国内其他行业针对水体的分析方法仅有海洋行业标准《海水中六溴环十二烷的测定 高效液相色谱-串联质谱法》（HY/T 261-2018）。本方法的技术路线与 HY/T 261-2018 基本一致，采用液液萃取-SPE 净化作为前处理方法，液相色谱-串联质谱作为检测方法。本方法与 HY/T 261-2018 实验方法主要性能指标对比情况见表 7-1。HY/T 261-2018 提取方法中的萃取试剂为正己烷，本方法的萃取试剂采用二氯甲烷。方法研究结果显示，正己烷和二氯甲烷作为萃取溶剂时对于水体中的 HBCDs 提取效率相当，详见 5.6.1.1.1。

标准编制组增加了本方法与《海水中六溴环十二烷的测定 高效液相色谱-串联质谱法》（HY/T 261-2018）实际样品的比对分析实验，按照 HJ 168-2020 要求，采用实际样品基体加标的方式获得 7 组配对测定数据，测定结果见表 7-2。按照 HJ 168-2020 附录 B 方法比对的相关内容，实验结果显示目标物的比对结果 P 值为 0.13~0.23，均大于 0.05，即两种方法

的测定结果没有显著性差异。

表 7-1 本方法与 HY/T 261-2018 方法对比

|                                      | 本方法                                                                                                                                                                                                  | HY/T 261-2018                                                                                                                                                 |
|--------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 适用范围                                 | 地表水、地下水、生活污水、工业废水和<br>海水中六溴环十二烷和四溴双酚 A                                                                                                                                                               | 大洋、近海、近岸及河口海水中<br>六溴环十二烷                                                                                                                                      |
| 检出限                                  | 2.4 ng/L~2.8 ng/L                                                                                                                                                                                    | 均为 2 ng/L                                                                                                                                                     |
| 取样体积                                 | 1 L                                                                                                                                                                                                  | 不少于 0.5 L                                                                                                                                                     |
| 提取方法                                 | 30 mL 二氯甲烷, 2 次                                                                                                                                                                                      | 20 mL 正己烷, 2 次                                                                                                                                                |
| 净化方法                                 | 硅胶固相萃取柱或复合硅胶柱                                                                                                                                                                                        | 硅胶固相萃取柱                                                                                                                                                       |
| 检测方法                                 | 液相色谱-串联质谱法                                                                                                                                                                                           | 液相色谱-串联质谱法                                                                                                                                                    |
| 定量方法                                 | 同位素稀释法<br>内标: $^{13}\text{C}_{12}\text{-}\alpha\text{-HBCD}$ 、 $^{13}\text{C}_{12}\text{-}\beta\text{-HBCD}$ 、<br>$^{13}\text{C}_{12}\text{-}\gamma\text{-HBCD}$ 和 $^{13}\text{C}_{12}\text{-TBBPA}$ | 内标法<br>内标: $^{13}\text{C}_{12}\text{-}\alpha\text{-HBCD}$ 、 $^{13}\text{C}_{12}\text{-}\beta\text{-HBCD}$ 、<br>$^{13}\text{C}_{12}\text{-}\gamma\text{-HBCD}$ |
| 注: 净化内标与目标化合物逐一对应的内标法的定量方法与同位素稀释法一致。 |                                                                                                                                                                                                      |                                                                                                                                                               |

表 7-2 本方法与 HY/T 261-2018 测定海水样品比对数据

| 样品序号 | $\alpha$ -HBCD (ng/L) |      |      |      | $\beta$ -HBCD (ng/L) |      |      |      | $\gamma$ -HBCD (ng/L) |       |      |      |
|------|-----------------------|------|------|------|----------------------|------|------|------|-----------------------|-------|------|------|
|      | 本方法                   | 海洋方法 | 平均   | RSD% | 本方法                  | 海洋方法 | 平均   | RSD% | 本方法                   | 海洋方法  | 平均   | RSD% |
| 1    | 15.4                  | 14.5 | 15.0 | 4.29 | 15.6                 | 17.2 | 14.3 | 13.2 | 15.59                 | 11.13 | 13.4 | 23.6 |
| 2    | 17.4                  | 19.1 | 18.2 | 6.34 | 17.9                 | 16.5 | 17.2 | 5.62 | 18.76                 | 15.60 | 17.2 | 13.0 |
| 3    | 19.1                  | 17.5 | 18.3 | 6.04 | 18.6                 | 18.0 | 18.3 | 2.28 | 19.26                 | 18.55 | 18.9 | 2.64 |
| 4    | 21.7                  | 22.7 | 22.2 | 3.34 | 20.9                 | 20.9 | 20.9 | 0.05 | 20.72                 | 21.50 | 21.1 | 2.61 |
| 5    | 21.6                  | 24.1 | 22.8 | 7.75 | 24.5                 | 22.6 | 23.5 | 5.63 | 22.83                 | 24.19 | 23.5 | 4.07 |
| 6    | 23.7                  | 26.5 | 25.1 | 7.90 | 25.2                 | 20.7 | 22.9 | 13.8 | 25.08                 | 20.66 | 22.9 | 13.6 |
| 7    | 24.7                  | 28.4 | 26.5 | 9.85 | 26.2                 | 25.8 | 26.0 | 1.08 | 25.10                 | 26.42 | 25.8 | 3.62 |
| p 值  | 0.13                  |      |      |      | 0.20                 |      |      |      | 0.23                  |       |      |      |

## 8 与开题报告的差异说明

经标准编制组对生活污水实际样品采用固相萃取法提取分析,固相萃取法提取实际样品过程中,需先行过滤样品,以防止水样的悬浮颗粒物堵塞管路,而悬浮颗粒物中吸附的 HBCD 和 TBBPA 超过样品中含量的 50%以上,必须同步超声提取和分析滤膜。同时,固相萃取法提取样品中 HBCD 和 TBBPA 的加标回收率介于 65.4%~106%之间,推测目标物可能会在固相萃取过程中吸附在管路中,对非极性的目标物的定量存在困难。因固相萃取法在萃取前必须增加滤膜过滤—超声提取的步骤,使得原本较液液萃取法简便的固相萃取法变得更加繁琐,结合文献调研和实际样品测试过程中固相萃取法偶尔出现回收率低于 70%的情况。同时,海洋行业标准《海水中六溴环十二烷的测定 高效液相色谱-串联质谱法》(HY/T 261-2018)中也未采用固相萃取方法,仅规定了正己烷液液萃取的方法。综合考虑本标准仅选用液液萃取作为水中 HBCD 和 TBBPA 的提取方法。

## 9 标准征求意见稿技术审查会情况

2025 年 6 月 15 日,生态环境部生态环境监测司在北京主持召开《水质 六溴环十二烷和四溴双酚 A 的测定 液相色谱-三重四极杆质谱法》征求意见稿技术审查会,专家组听取了标准主编单位所作的标准文本和编制说明的内容介绍,经质询讨论,形成以下审查意见:

- 一、标准主编单位提供的材料齐全、内容完整;
- 二、准主编单位对国内外标准及文献进行了充分调研;
- 三、标准定位准确,技术路线合理可行,方法验证内容较完善。

专家组通过该标准征求意见稿的技术审查。建议按照以下意见修改完善后,提请公开征求意见:

1. 标准名称修改为“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”;
2. 进一步梳理编制说明中文献资料与管理需求,考察固相萃取法的适用性和样品保存 pH 值的影响;。
3. 对标准文本“净化”和“标准系列的配制”等内容进行修改完善;
4. 根据 HJ 168-2020 和 HJ 565-2010 对标准文本和编制说明进行编辑性修改。

按照审查委员会审查意见,标准编制组对标准文本征求意见稿和编制说明进行了修改:将标准名称修改为《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》;重新整理并编辑了编制说明中文献资料和管理需求的内容,删除了与水质中六溴环十二烷和四溴双酚 A 测定无关的内容;调研了固相萃取法的适用性文献并开展了相关验证实验,证明固相萃取法存在操作不便、管路易吸附等问题;整理了保存时间和条件数据,说明了样品保存 pH 值的影响,补充了为防止吸附,样品转入分液漏斗后荡洗采样瓶的步骤;修改了标准文本中“净化”和“标准系列的配制”的表述,确定了“硅胶柱净化”和“复合硅胶柱净化”的操作步骤,“标准系列的配制”增加 150 µg/L 的标准曲线点,修改了文字表述;按照《环境监测分析方法标准制定技术导则》(HJ 168-2020)和《环境保护标准编制出版指南》(HJ 565-2010)的要求对标准文本和编制说明进行了规范性编辑,

修改了文本错误和格式。修改完成后正式提交《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（征求意见稿）》及其编制说明。

## 10 标准实施建议

本标准规定了液液萃取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。本标准规定了在酸性条件下，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、特征离子对定性，同位素稀释法定量。本标准相比较《海水中六溴环十二烷的测定 高效液相色谱-串联质谱法》（HY/T 261-2018）的测定范围更广，HY/T 261-2018 仅用于海水中的六溴环十二烷的测定。本标准与 HY/T 261-2018 在海水中六溴环十二烷的测定结果相当，两个标准可任意选用。分析地表水、地下水、生活污水和工业废水中六溴环十二烷和四溴双酚 A，以及海水中四溴双酚 A 时应选用本标准方法。

本标准适用于地表水、地下水、生活污水、工业废水和海水中六溴环十二烷和四溴双酚 A 的测定，建议尽快发布并实施，服务履行《关于持久性有机污染物的斯德哥尔摩公约》履约成效评估监测和新污染物调查监测。

## 11 标准征求意见情况

暂无

## 12 标准行政审查情况

暂无

## 13 参考文献

- [1] Q Han, Song H, Gao S, et, al. Determination of ten hexabromocyclododecane diastereoisomers using two coupled reversed-phase columns and liquid chromatography/tandem mass spectrometry [J]. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 2014, 28(13): 1473-8.
- [2] C H Marvin, Tomy G T, Armitage J M, et, al. Hexabromocyclododecane: Current Understanding of Chemistry, Environmental Fate and Toxicology and Implications for Global Management [J]. *Environmental Science & Technology*, 2011, 45(20): 8613-23.
- [3] Hidetoshi, Kuramochi, Katsuya, et, al. Determination of physicochemical properties of tetrabromobisphenol A [J]. *Environmental Toxicology & Chemistry*, 2008.
- [4] Eu. European Union Risk Assessment Report-2,20,6,60-tetrabromo-4,40-isopropylidenediphenol (Tetrabromobisphenol-A or TBBP-A) (CAS: 79-94-7) Part II-human Health, vol. 63. Office for Official Publications of the European Communities [R]: Office for Official Publications of the European Communities, 2006.
- [5] S J Hayward, Lei Y D, Wania F. Comparative evaluation of three high-performance liquid chromatography-based Kow estimation methods for highly hydrophobic organic compounds: polybrominated diphenyl ethers and hexabromocyclododecane [J]. *Environmental Toxicology & Chemistry*, 2010, 25(8).
- [6] X L Wang, Sun R R, Chen Y D, et, al. Temporal-spatial distribution and diastereoisomer pattern of hexabromocyclododecane in the vicinity of a chemical plant [J]. *Journal of Environmental Sciences-China*, 2019, 82: 203-12.
- [7] Poprc. Report of the Persistent Organic Pollutants Review Committee on the work of its eighth meeting: Addendum to the risk management evaluation on hexabromocyclododecane [R], 2012.
- [8] Unep. The new POPs under the Stockholm convention. <http://ehm.pops.int/TheConvention/ThePOPs/TheNewPOPs/tabid/2511/Default.aspx> [Z]. 2021
- [9] 立木信息咨询. 中国四溴双酚 A 行业研究与投资战略报告 (2021 版) [J]. 2021.
- [10] A Covaci, Voorspoels S, Abdallah M a-E, et, al. Analytical and environmental aspects of the flame retardant tetrabromobisphenol-A and its derivatives [J]. *Journal of Chromatography A*, 2009, 1216(3): 346-63.
- [11] H Zhou, Yin N, Faiola F. Tetrabromobisphenol A (TBBPA): A controversial environmental pollutant [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2020, 97: 54-66.
- [12] 吴玉丽, 肖羽堂, 王冠平, 等. 多溴联苯醚、六溴环十二烷和四溴双酚 A 在环境中污染现状的研究进展 [J]. *环境化学*, 2021, 40(02): 384-403.
- [13] L Li, Weber R, Liu J, et, al. Long-term emissions of hexabromocyclododecane as a chemical of concern in products in China [J]. *Environment International*, 2016, 91(may): 291-300.
- [14] 王 王 李莹. 挤塑聚苯乙烯泡沫塑料(XPS)的主要性能及应用领域分析 [J]. *中国塑料*, 2011, 25(08): 75-80.
- [15] X Cao, Lu Y, Zhang Y, et, al. An overview of hexabromocyclododecane (HBCDs) in environmental media with focus on their potential risk and management in China [J]. *Environmental pollution (Barking, Essex : 1987)*, 2018, 236: 283-95.
- [16] W Analytics. Global Tetrabromobisphenol-A (TBBA) (CAS 79-94-7) Market 2019 by Manufacturers, Regions, Type and Application, Forecast to 2024 [Z]. 2019
- [17] M Alae, Arias P, Sjodin A, et, al. An overview of commercially used brominated flame retardants, their applications, their use patterns in different countries/regions and possible modes of release [J]. *Environment International*, 2003, 29(6): 683-9.
- [18] H Li, Mo L, Yu Z, et, al. Levels, isomer profiles and chiral signatures of particle-bound hexabromocyclododecanes in ambient air around Shanghai, China [J]. *Environmental Pollution*, 2012, 165: 140-6.
- [19] Y Zhang, Ruan Y, Sun H, et, al. Hexabromocyclododecanes in surface sediments and a sediment core from Rivers and Harbor in the northern Chinese city of Tianjin [J]. *Chemosphere*, 2013, 90(5): 1610-6.
- [20] G T Tomy, Palace V, Marvin C, et, al. Biotransformation of HBCD in Biological Systems Can Confound Temporal-Trend Studies [J]. *Environmental Science & Technology*, 2011, 45(2): 364-5.
- [21] U Sellstrom, Kierkkegaard A, De Wit C, et, al. Polybrominated diphenyl ethers and hexabromocyclododecane in sediment and fish from a Swedish river [J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 1998, 17(6): 1065-72.
- [22] K Oberg, Warman K, Oberg T. Distribution and levels of brominated flame retardants in sewage

- sludge [J]. Chemosphere, 2002, 48(8): 805-9.
- [23] S Morris, Allchin C R, Zegers B N, et, al. Distributon and fate of HBCD and TBBPA brominated flame retardants in north sea estuaries and aquatic food webs [J]. Environmental Science & Technology, 2004, 38(21): 5497-504.
  - [24] A Covaci, Gerecke A C, Law R J, et, al. Hexabromocyclododecanes (HBCDs) in the environment and humans: A review [J]. Environmental Science & Technology, 2006, 40(12): 3679-88.
  - [25] R J Law, Covaci A, Harrad S, et, al. Levels and trends of PBDEs and HBCDs in the global environment: Status at the end of 2012 [J]. Environment International, 2014, 65: 147-58.
  - [26] H Li, Zhang Z, Sun Y, et, al. Tetrabromobisphenol A and hexabromocyclododecanes in sediments and biota from two typical mangrove wetlands of South China: Distribution, bioaccumulation and biomagnification [J]. Science of The Total Environment, 2021, 750: 141695.
  - [27] Y Q Zhang, Lu Y L, Wang P, et, al. Transport of Hexabromocyclododecane (HBCD) into the soil, water and sediment from a large producer in China [J]. Science of the Total Environment, 2018, 610: 94-100.
  - [28] Y Zhang, Zheng M, Wang L, et, al. High level of tris-(2,3-dibromopropyl) isocyanurate (TBC) and hexabromocyclododecanes (HBCDs) in sediments from the intertidal zone of New River Estuary-a polluted and degraded wetland [J]. Marine pollution bulletin, 2018, 130: 287-92.
  - [29] H Jo, Son M-H, Seo S-H, et, al. Matrix-specific distribution and diastereomeric profiles of hexabromocyclododecane (HBCD) in a multimedia environment: Air, soil, sludge, sediment, and fish [J]. Environmental Pollution, 2017, 226: 515-22.
  - [30] T B Chokwe, Okonkwo J O, Nwamadi M S. Occurrence and distribution of tetrabromobisphenol A and its derivative in river sediments from Vaal River Catchment, South Africa [J]. Emerging Contaminants, 2017, 3(3): 121-6.
  - [31] P Guerra, Eljarrat E, Barcelo D. Simultaneous determination of hexabromocyclododecane, tetrabromobisphenol A, and related compounds in sewage sludge and sediment samples from Ebro River basin (Spain) [J]. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2010, 397(7): 2817-24.
  - [32] 金军, 杨从巧, 王英, 等. 超高效液相色谱-电喷雾离子源-串联三重四级质谱分析土壤中六溴环十二烷 [J]. 分析化学, 2009, (04): 585-8.
  - [33] 潘荷芳, 惠阳, 王静, 等. 土壤中痕量六溴环十二烷的超高效液相色谱/质谱联用分析 [J]. 分析科学学报, 2008, (04): 414-6.
  - [34] M Frederiksen, Vorkamp K, Bossi R, et, al. Method development for simultaneous analysis of HBCD, TBBPA, and dimethyl-TBBPA in marine biota from Greenland and the Faroe Islands [J]. International Journal of Environmental Analytical Chemistry, 2007, 87(15): 1095-109.
  - [35] S Suzuki, Hasegawa A. Determination of hexabromocyclododecane diastereoisomers and tetrabromobisphenol a in water and sediment by liquid chromatography/mass spectrometry [J]. Analytical Sciences, 2006, 22(3): 469-74.
  - [36] G T Tomy, Budakowski W, Halldorson T, et, al. Biomagnification of alpha- and gamma-hexabromocyclododecane isomers in a Lake Ontario food web [J]. Environmental Science & Technology, 2004, 38(8): 2298-303.
  - [37] S Morris, Bersuder P, Allchin C R, et, al. Determination of the brominated flame retardant, hexabromocyclododecane, in sediments and biota by liquid chromatography-electrospray ionisation mass spectrometry [J]. Trac-Trends in Analytical Chemistry, 2006, 25(4): 343-9.
  - [38] P Guerra, Eliarrat E, Barcelo D. Enantiomeric specific determination of hexabromocyclododecane by liquid chromatography-quadrupole linear ion trap mass spectrometry in sediment samples [J]. Journal of Chromatography A, 2008, 1203(1): 81-7.
  - [39] Wang L, Zhang M, Lou Y, et al. Levels and distribution of tris-(2,3-dibromopropyl) isocyanurate and hexabromocyclododecanes in surface sediments from the Yellow River Delta wetland of China[J].Marine Pollution Bulletin, 2017, 114(1):577-582.
  - [40] U Epa. Draft Risk Evaluation for Cyclic Aliphatic Bromides Cluster (HBCD): Supplemental Information on General Population, Environmental and Consumer Exposures [J]. 2019.
  - [41] J K Oh, Kotani K, Managaki S, et, al. Levels and distribution of hexabromocyclododecane and its lower brominated derivative in Japanese riverine environment [J]. Chemosphere, 2014, 109: 157-63.
  - [42] A Covaci, Gerecke A C, Law R J, et, al. Hexabromocyclododecanes (HBCDs) in the environment and humans: a review [J]. Environ Sci Technol, 2006, 40(12): 3679-88.
  - [43] 章勇, 张蓓蓓, 穆肃, 等. 液质联用法测定水中六溴环十二烷和四溴双酚 A [J]. 环境科学与技术, 2014, 37(04): 107-12.
  - [44] J W Jeon, Kim C S, Kim L, et, al. Distribution and diastereoisomeric profiles of

- hexabromocyclododecanes in air, water, soil, and sediment samples in South Korea: Application of an optimized analytical method [J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2019, 181: 321-9.
- [45] Y Zhang, Lu Y, Wang P, et, al. Transport of Hexabromocyclododecane (HBCD) into the soil, water and sediment from a large producer in China [J]. *Sci Total Environ*, 2018, 610-611: 94-100.
- [46] 吴限, 祖国仁, 高会, 等. 黄海北部近岸多环境介质中六溴环十二烷的分布特征及生物富集 [J]. *环境化学*, 2014, 33(01): 142-7.
- [47] J F Tang, Feng J Y, Lia X H, et, al. Levels of flame retardants HBCD, TBBPA and TBC in surface soils from an industrialized region of East China [J]. *Environmental Science-Processes & Impacts*, 2014, 16(5): 1015-21.
- [48] Z-C Zhu, Chen S-J, Zheng J, et, al. Occurrence of brominated flame retardants (BFRs), organochlorine pesticides (OCPs), and polychlorinated biphenyls (PCBs) in agricultural soils in a BFR-manufacturing region of North China [J]. *Science of the Total Environment*, 2014, 481: 47-54.
- [49] C-J Gao, Xia L-L, Wu C-C, et, al. The effects of prosperity indices and land use indicators of an urban conurbation on the occurrence of hexabromocyclododecanes and tetrabromobisphenol A in surface soil in South China [J]. *Environmental pollution (Barking, Essex : 1987)*, 2019, 252(Pt B): 1810-8.
- [50] J-W Jeon, Kim C-S, Kim H-J, et, al. Spatial distribution, source identification, and anthropogenic effects of brominated flame retardants in nationwide soil collected from South Korea [J]. *Environmental Pollution*, 2020: 116026.
- [51] J Xu, Zhang Y, Guo C, et, al. Levels and distribution of tetrabromobisphenol A and hexabromocyclododecane in Taihu Lake, China [J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2013, 32(10): 2249-55.
- [52] J Wang, Jia X, Gao S, et, al. Levels and distributions of polybrominated diphenyl ethers, hexabromocyclododecane, and tetrabromobisphenol A in sediments from Taihu Lake, China [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2016, 23(11): 10361-70.
- [53] V Hloušková, Lanková D, Kalachová K, et, al. Brominated flame retardants and perfluoroalkyl substances in sediments from the Czech aquatic ecosystem [J]. *Science of The Total Environment*, 2014, 470-471: 407-16.
- [54] A-H Feng, Chen S-J, Chen M-Y, et, al. Hexabromocyclododecane (HBCD) and tetrabromobisphenol A (TBBPA) in riverine and estuarine sediments of the Pearl River Delta in southern China, with emphasis on spatial variability in diastereoisomer- and enantiomer-specific distribution of HBCD [J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2012, 64(5): 919-25.
- [55] I S Lee, Kang H H, Kim U J, et, al. Brominated flame retardants in Korean river sediments, including changes in polybrominated diphenyl ether concentrations between 2006 and 2009 [J]. *Chemosphere*, 2015, 126: 18-24.
- [56] F Li, Jin J, Tan D, et, al. Hexabromocyclododecane and tetrabromobisphenol A in sediments and paddy soils from Liaohe River Basin, China: Levels, distribution and mass inventory [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2016, 48: 209-17.
- [57] S Y Gu, Ekpeghere K I, Kim H Y, et, al. Brominated flame retardants in marine environment focused on aquaculture area: Occurrence, source and bioaccumulation [J]. *Science of the Total Environment*, 2017, 601: 1182-91.
- [58] J W Davis, Gonsior S J, Markham D A, et, al. Biodegradation and Product Identification of [ 14 C]Hexabromocyclododecane in Wastewater Sludge and Freshwater Aquatic Sediment [J]. *Environmental Science and Technology*, 2006, 40(17): 5395-401.
- [59] Y Y Zhao, Zhang X H, Sojinu O S S. Thermodynamics and photochemical properties of  $\alpha$ ,  $\beta$ , and  $\gamma$ -hexabromocyclododecanes: A theoretical study [J]. *Chemosphere*, 2010, 80(2): 150-6.
- [60] C Koch, Schmidt-Kotters T, Rupp R, et, al. Review of hexabromocyclododecane (HBCD) with a focus on legislation and recent publications concerning toxicokinetics and -dynamics [J]. *Environ Pollut*, 2015, 199: 26-34.
- [61] U Epa. Draft Risk Evaluation for Cyclic Aliphatic Bromides Cluster (HBCD): Supplemental Information on Human Health Hazard [J]. 2019.
- [62] 晋艺聪, 刘丽华, 罗贤丽, 等. 四溴双酚-A 的降解性和毒性研究进展 [J]. *中央民族大学学报(自然科学版)*, 2010, (02): 5-10.
- [63] 李永东, 云霞, 那广水, 等. 高效液相色谱-串联质谱法分析水体中六溴环十二烷异构体 [J]. *中国环境监测*, 2013, 29(01): 93-7.
- [64] 应红梅, 朱丽波, 徐能斌, 等. 超高效液相色谱-串联质谱法同时检测溴代阻燃剂 [J]. *中国*

- 环境监测, 2013, 29(04): 94-8.
- [65] 杜伟. 高效液相色谱-串联质谱法分析六溴环十二烷对映异构体 [J]. 环境化学, 2011, 30(10): 1833-4.
- [66] J-F Lu, He M-J, Yang Z-H, et, al. Occurrence of tetrabromobisphenol a (TBBPA) and hexabromocyclododecane (HBCD) in soil and road dust in Chongqing, western China, with emphasis on diastereoisomer profiles, particle size distribution, and human exposure [J]. *Environmental Pollution*, 2018, 242: 219-28.
- [67] M Teng, Jin J, Fu Q, et, al. Selective separation of polychlorinated naphthalene (PCNs), hexabromocyclododecanes (HBCDs) and tetrabromobisphenol A (TBBPA) in soil matrices [J]. *Chinese Science Bulletin*, 2013, 58(4-5): 500-6.
- [68] N L Zhu, Schramm K W, Wang T, et, al. Lichen, moss and soil in resolving the occurrence of semi-volatile organic compounds on the southeastern Tibetan Plateau, China [J]. *Science of the Total Environment*, 2015, 518: 328-36.
- [69] L Wang, Zhang M, Lou Y, et, al. Levels and distribution of tris-(2,3-dibromopropyl) isocyanurate and hexabromocyclododecanes in surface sediments from the Yellow River Delta wetland of China [J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2017, 114(1): 577-82.
- [70] X-Z Meng, Duan Y-P, Yang C, et, al. Occurrence, sources, and inventory of hexabromocyclododecanes (HBCDs) in soils from Chongming Island, the Yangtze River Delta (YRD) [J]. *Chemosphere*, 2011, 82(5): 725-31.
- [71] H Zhu, Zhang K, Sun H, et, al. Spatial and temporal distributions of hexabromocyclododecanes in the vicinity of an expanded polystyrene material manufacturing plant in Tianjin, China [J]. *Environmental Pollution*, 2017, 222: 338-47.
- [72] Y Li, Zhou Q, Wang Y, et, al. Fate of tetrabromobisphenol A and hexabromocyclododecane brominated flame retardants in soil and uptake by plants [J]. *Chemosphere*, 2011, 82(2): 204-9.
- [73] 赵明东, 杨苏文, 李和平, 等. 洱海表层沉积物与鱼体中四溴双酚 A 的环境暴露水平 [J]. 环境科学研究, 2013.
- [74] M Peled, Scharia R, Sondack D. Thermal rearrangement of hexabromo-cyclododecane (HBCD) [J]. *Industrial Chemistry Library*, 1995, 7: 92-9.
- [75] D Y Huang, Zhao H Q, Liu C P, et, al. Characteristics, sources, and transport of tetrabromobisphenol A and bisphenol A in soils from a typical e-waste recycling area in South China [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2014, 21(9): 5818-26.
- [76] T Wang, Han S L, Ruan T, et, al. Spatial distribution and inter-year variation of hexabromocyclododecane (HBCD) and tris-(2,3-dibromopropyl) isocyanurate (TBC) in farm soils at a peri-urban region [J]. *Chemosphere*, 2013, 90(2): 182-7.
- [77] A Eguchi, Isobe T, Ramu K, et, al. Soil contamination by brominated flame retardants in open waste dumping sites in Asian developing countries [J]. *Chemosphere*, 2013, 90(9): 2365-71.
- [78] P Guerra, De La Torre A, Martinez M A, et, al. Identification and trace level determination of brominated flame retardants by liquid chromatography/quadrupole linear ion trap mass spectrometry [J]. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 2008, 22(7): 916-24.
- [79] B Gomara, Lebron-Aguilar R, Quintanilla-Lopez J E, et, al. Development of a new method for the enantiomer specific determination of HBCD using an ion trap mass spectrometer [J]. *Analytica Chimica Acta*, 2007, 605(1): 53-60.
- [80] S Yakubu, Xiao J, Gu J, et, al. A competitive electrochemical immunosensor based on bimetallic nanoparticle decorated nanoflower-like MnO<sub>2</sub> for enhanced peroxidase-like activity and sensitive detection of Tetrabromobisphenol A [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2020, 325.
- [81] J Shen, Bian C, Xia S, et, al. Poly(sulfosalicylic acid)-functionalized gold nanoparticles for the detection of tetrabromobisphenol A at pM concentrations [J]. *J Hazard Mater*, 2020, 388: 121733.
- [82] Z Ma, Zhuang H-S, Yang G-X. An Ultrasensitive Real-time Immuno-polymerase Chain Reaction Assay for Detection of Tetrabromobisphenol A in PM<sub>2.5</sub> Particles Using Functionalized Nanoprobes [J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 2019, 47(4): e19045-e52.
- [83] J Feng, Tao Y, Shen X, et, al. Highly sensitive and selective fluorescent sensor for tetrabromobisphenol-A in electronic waste samples using molecularly imprinted polymer coated quantum dots [J]. *Microchemical Journal*, 2019, 144: 93-101.
- [84] H Liu, Gao W, Tian Y, et, al. Rapidly detecting tetrabromobisphenol A in soils and sediments by paper spray ionization mass spectrometry combined with isotopic internal standard [J]. *Talanta*, 2019, 191: 272-6.
- [85] A Liu, Shen Z, Tian Y, et, al. Thin-layer chromatography coupled with high performance liquid chromatography for determining tetrabromobisphenol A/S and their derivatives in soils [J].

- Journal of chromatography A, 2017, 1526: 151-6.
- [86] L Hu, Zhou T, Luo D, et, al. Bioaccumulation of tetrabromobisphenol A in a laboratory-based fish–water system based on selective magnetic molecularly imprinted solid-phase extraction [J]. Science of The Total Environment, 2019, 650: 1356-62.
  - [87] 李红华, 商红涛, 王璞, 等. 四川省部分地区土壤中六溴环十二烷的分布特征 [J]. 环境化学, 2014, (09): 1439-44.
  - [88] H H Li, Zhang Q H, Wang P, et, al. Levels and distribution of hexabromocyclododecane (HBCD) in environmental samples near manufacturing facilities in Laizhou Bay area, East China [J]. Journal of Environmental Monitoring, 2012, 14(10): 2591-7.
  - [89] K Ramu, Isobe T, Takahashi S, et, al. Spatial distribution of polybrominated diphenyl ethers and hexabromocyclododecanes in sediments from coastal waters of Korea [J]. Chemosphere, 2010, 79(7): 713-9.
  - [90] J Y Feng, Wang Y W, Ruan T, et, al. Simultaneous determination of hexabromocyclododecanes and tris (2,3-dibromopropyl) isocyanurate using LC-APCI-MS/MS [J]. Talanta, 2010, 82(5): 1929-34.
  - [91] H Li, Zhang Q, Wang P, et, al. Levels and distribution of hexabromocyclododecane (HBCD) in environmental samples near manufacturing facilities in Laizhou Bay area, East China [J]. Journal of Environmental Monitoring, 2012, 14(10): 2591-7.
  - [92] H Li, Shang H, Wang P, et, al. Occurrence and distribution of hexabromocyclododecane in sediments from seven major river drainage basins in China [J]. Journal of Environmental Sciences-China, 2013, 25(1): 69-76.
  - [93] M H Wu, Zhu J Y, Tang L, et, al. Hexabromocyclododecanes in surface sediments from Shanghai, China: spatial distribution, seasonal variation and diastereoisomer-specific profiles [J]. Chemosphere, 2014, 111: 304-11.
  - [94] H Zhang, Bayen S, Kelly B C. Co-extraction and simultaneous determination of multi-class hydrophobic organic contaminants in marine sediments and biota using GC-EI-MS/MS and LC-ESI-MS/MS [J]. Talanta, 2015, 143: 7-18.
  - [95] 李亚宁, 冯秀娟, 刘庆余, 等. 六溴环十二烷在土壤中的归趋及植物吸收研究 [J]. 环境污染与防治, 2013, (11): 5-9.
  - [96] 余彬彬, 牛禾, 牛群鸣. 液相色谱-质谱法测定土壤中四溴双酚 A 和六溴环十二烷 [J]. 中国环境监测, 2013, (06): 108-12.
  - [97] 张艳伟, 阮悦斐, 赵立杰, 等. 六溴环十二烷在不同用途土壤中的污染特征 [J]. 农业环境科学学报, 2013, (01): 63-8.
  - [98] N A Al-Odaini, Yim U H, Kim N S, et, al. Isotopic dilution determination of emerging flame retardants in marine sediments by HPLC-APCI-MS/MS [J]. Analytical Methods, 2013, 5(7): 1771-8.
  - [99] 李钟瑜, 林长青, 宋玉玲, 等. 加速溶剂萃取-超高效液相色谱/大气压化学电离/串联三重四极杆质谱法同时检测土壤中 7 种溴代阻燃剂 [J]. 环境化学, 2014, (03): 535-8.
  - [100] S T Gao, Wang J Z, Yu Z Q, et, al. Hexabromocyclododecanes in Surface Soils from E-Waste Recycling Areas and Industrial Areas in South China: Concentrations, Diastereoisomer- and Enantiomer-Specific Profiles, and Inventory [J]. Environmental Science & Technology, 2011, 45(6): 2093-9.
  - [101] X Z Meng, Duan Y P, Yang C, et, al. Occurrence, sources, and inventory of hexabromocyclododecanes (HBCDs) in soils from Chongming Island, the Yangtze River Delta (YRD) [J]. Chemosphere, 2011, 82(5): 725-31.
  - [102] Z Q Yu, Peng P A, Sheng G Y, et, al. Determination of hexabromocyclododecane diastereoisomers in air and soil by liquid chromatography-electrospray tandem mass spectrometry [J]. Journal of Chromatography A, 2008, 1190(1-2): 74-9.
  - [103] S Gao, Wang J, Yu Z, et, al. Hexabromocyclododecanes in Surface Soils from E-Waste Recycling Areas and Industrial Areas in South China: Concentrations, Diastereoisomer- and Enantiomer-Specific Profiles, and Inventory [J]. Environmental Science & Technology, 2011, 45(6): 2093-9.
  - [104] X Zhang, Zhang D D, Luo Z X, et, al. Diastereoisomer- and enantiomer-specific profiles of hexabromocyclododecane in the sediment of Dongjiang River, South China [J]. Environmental Chemistry, 2011, 8(6): 561-8.
  - [105] G Ten Dam, Pardo O, Traag W, et, al. Simultaneous extraction and determination of HBCD isomers and TBBPA by ASE and LC–MSMS in fish [J]. Journal of Chromatography B, 2012, 898: 101-10.

- [106] Z Shi, Wang Y, Niu P, et, al. Concurrent extraction, clean-up, and analysis of polybrominated diphenyl ethers, hexabromocyclododecane isomers, and tetrabromobisphenol A in human milk and serum [J]. *Journal of Separation Science*, 2013, 36(20): 3402-10.
- [107] G T Tomy, Halldorson T, Danell R, et, al. Refinements to the diastereoisomer-specific method for the analysis of hexabromocyclododecane [J]. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 2010, 19(19): 2819-26.
- [108] Y Zhao, Li Q, Miao X, et, al. Determination of hexabromocyclododecanes in sediments from the Haihe River in China by an optimized HPLC-MS-MS method [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2017, 55: 174-83.
- [109] S Managaki, Enomoto I, Masunaga S. Sources and distribution of hexabromocyclododecanes (HBCDs) in Japanese river sediment [J]. *Journal of Environmental Monitoring*, 2012, 14(3): 901-7.
- [110] 刘艺凯, 王景芝, 唐建辉, 等. 莱州湾河流表层沉积物中六溴环十二烷的含量水平、分布及组成特征 [J]. *地球化学*, 2014, (01): 55-63.
- [111] M Barghi, Shin E-S, Choi S-D, et, al. HBCD and TBBPA in human scalp hair: Evidence of internal exposure [J]. *Chemosphere*, 2018, 207: 70-7.
- [112] M Barghi, Shin E S, Kim J C, et, al. Human exposure to HBCD and TBBPA via indoor dust in Korea: Estimation of external exposure and body burden [J]. *Science of the Total Environment*, 2017, 593: 779-86.
- [113] J-G Lee, Anh J, Kang G-J, et, al. Development of an analytical method for simultaneously determining TBBPA and HBCDs in various foods [J]. *Food Chemistry*, 2020, 313: 126027.
- [114] K Worrall, Hancock P, Ernandes A F, et, al. Enhanced separation and detection of tetrabromobisphenol-a and hexabromocyclododecane isomers using UPLC/MS/MS [J]. 2007.
- [115] H Huang, Wang D, Wan W, et, al. Hexabromocyclododecanes in soils and plants from a plastic waste treatment area in North China: occurrence, diastereomer- and enantiomer-specific profiles, and metabolism [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2017, 24(27): 21625-35.
- [116] S W Yang, Wang S R, Wu F C, et, al. Tetrabromobisphenol A: tissue distribution in fish, and seasonal variation in water and sediment of Lake Chaohu, China [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2012, 19(9): 4090-6.
- [117] S Harrad, Abdallah M A. Concentrations of Polybrominated Diphenyl Ethers, Hexabromocyclododecanes and Tetrabromobisphenol-A in Breast Milk from United Kingdom Women Do Not Decrease over Twelve Months of Lactation [J]. *Environ Sci Technol*, 2015, 49(23): 13899-903.
- [118] M a-E Abdallah, Harrad S. Tetrabromobisphenol-A, hexabromocyclododecane and its degradation products in UK human milk: Relationship to external exposure [J]. *Environment International*, 2011, 37(2): 443-8.
- [119] U-J Kim, Oh J-E. Tetrabromobisphenol A and hexabromocyclododecane flame retardants in infant-mother paired serum samples, and their relationships with thyroid hormones and environmental factors [J]. *Environmental Pollution*, 2014, 184: 193-200.
- [120] 任海霞. 高效液相色谱法测定四溴双酚-A [J]. *城镇供水*, 2012, (02): 42-4.
- [121] 张琳, 云霞, 那广水, 等. 环境水体中四溴双酚 A 的 HPLC-MS/MS 分析方法的建立与应用 [J]. *环境工程学报*, 2011, 5(05): 1077-80.
- [122] 寇立娟, 梁荣宁. 羧基化多壁碳纳米管固相萃取-液相色谱-串联质谱法测定环境水体中四溴双酚 A 和双酚 A [J]. *色谱*, 2014, 32(08): 817-21.
- [123] 丁洁, 张圣虎, 刘济宁, 等. 液相色谱-串联质谱法测定污水处理厂水样中双酚 A、四溴双酚 A 及烷基酚类化合物 [J]. *色谱*, 2014, 32(05): 529-34.
- [124] Y Yang, Lu L, Zhang J, et, al. Simultaneous determination of seven bisphenols in environmental water and solid samples by liquid chromatography-electrospray tandem mass spectrometry [J]. *J Chromatogr A*, 2014, 1328: 26-34.
- [125] A. European Parliament and Council of the European Union. (2013). Directive 2013/39/EU of the European Parliament and of the Council of 12 August 2013 amending Directives 2000/60/EC and 2008/105/EC as regards priority substances in the field of water policy. *Official Journal of the European Union*, L 226, 1-17. [J]. 2013.
- [126] Abcd. U.S. Environmental Protection Agency. (2016). Aquatic Life Ambient Water Quality Criteria for Hexabromocyclododecane (HBCD)[J]. U.S. EPA Official Website. <https://www.epa.gov/sites/production/files/2016-08/documents/hbcd-final-factsheet.pdf>.
- [127] Environment and Climate Change Canada (ECCC). 2016. Federal Environmental Quality Guidelines. Environment and Climate Change Canada: Hexabromocyclododecane (HBCD) [J].

Accessed on-line at

[http://www.ec.gc.ca/ese-ees/8BA57E1C-C4D7-4B37-A2CD-2EC50030C427/FEQG\\_HBCD\\_EN.pdf](http://www.ec.gc.ca/ese-ees/8BA57E1C-C4D7-4B37-A2CD-2EC50030C427/FEQG_HBCD_EN.pdf)

- [128] L Dong, Zheng L, Yang S, et, al. Deriving freshwater safety thresholds for hexabromocyclododecane and comparison of toxicity of brominated flame retardants [J]. *Ecotoxicol Environ Saf*, 2017, 139: 43-9.
- [129] A. British Columbia Ministry of Environment and Climate Change Strategy. 2021. Working Water Quality Guidelines: Aquatic Life, Wildlife & Agriculture. Water Quality Guideline Series, WQG-08. Prov. B.C., Victoria B.C. Available at: [bc\\_env\\_working\\_water\\_quality\\_guidelines.pdf](#) [J]. 2021.
- [130] P Galindo-Iranzo, Quintanilla-López J E, Lebrón-Aguilar R, et, al. Improving the sensitivity of liquid chromatography–tandem mass spectrometry analysis of hexabromocyclododecanes by chlorine adduct generation [J]. *Journal of Chromatography A*, 2009, 1216(18): 3919-26.
- [131] 李桦欣, 刘彬, 王璠, 等. 固相萃取-液相色谱-串联三重四极杆质谱法同时测定水中 3 种六溴环十二烷和四溴双酚 A 的含量[J]. *理化检验-化学分册*, 2025, 61(4): 373-380.
- [132] 谢永洪, 鲜文婷, 史箴, 等. 高效液相色谱串联三重四极杆质谱法测定地表水中六溴环十二烷和四溴双酚 A[J]. *中国环境监测*, 2025, 41(2): 177-187.
- [133] T/GDAEM 5-2025 水质 六溴环十二烷的测定 高效液相色谱-三重四极杆质谱法[S].
- [134] Shigeru S, Atsuko H. Determination of Hexabromocyclododecane Diastereoisomers and Tetrabromobisphenol A in Water and Sediment by Liquid Chromatography/Mass Spectrometry[J]. *Analytical Sciences*, 2006, 22(3): 469-474
- [135] F Vilaplana, Karlsson P, Ribes-Greus A, et, al. Analysis of brominated flame retardants in styrenic polymers: Comparison of the extraction efficiency of ultrasonication, microwave-assisted extraction and pressurised liquid extraction [J]. *Journal of Chromatography A*, 2008, 1196-1197: 139-46.

# 方法验证报告

方法名称：水质 六溴环十二烷和四溴双酚 A 的测定 高效液相色谱串联质谱法

项目承担单位：国家环境分析测试中心

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、中持依迪亚（北京）环境检测分析股份有限公司

项目负责人及职称：杜兵（正高级工程师）

通讯地址及电话：北京市朝阳区育慧南路 1 号 电话：010-84665748

报告编写人及职称：郭婧（高级工程师）

报告日期：2021 年 12 月 30 日

# 1 原始测试数据

## 1.1 实验室基本情况

参加验证的实验室及人员基本情况、仪器使用情况及试剂使用情况见附表 1-1 至附表 1-3。6 家实验室均具备 CMA 资质，其中实验室编号 1 为山东省环科院环境检测有限公司，编号 2 为山东省科学院分析测试中心，编号 3 为湖北省生态环境监测中心站，编号 4 为中国环境科学研究院，编号 5 为北京农林科学研究院，编号 6 为中持依迪亚（北京）环境检测分析股份有限公司。

附表 1-1 参加验证的人员情况登记表

| 编号 | 验证单位                              | 姓名  | 性别 | 年龄 | 职务或职称  | 所学专业        | 从事相关分析<br>工作年限 |
|----|-----------------------------------|-----|----|----|--------|-------------|----------------|
| 1  | 山东省环科院<br>环境检测有限<br>公司            | 姚钧凡 | 男  | 32 | 助工     | 环境工程        | 8              |
|    |                                   | 陈昭晶 | 女  | 30 | 工程师    | 环境工程        | 6              |
|    |                                   | 高冠军 | 男  | 33 | 工程师    | 应用化学        | 9              |
| 2  | 山东省科学院<br>分析中心                    | 赵汝松 | 男  | 45 | 研究员    | 环境科学        | 16             |
|    |                                   | 王晓利 | 女  | 39 | 副研究员   | 环境科学        | 10             |
| 3  | 湖北省生态环<br>境监测中心站                  | 郭丽  | 女  | 42 | 正高级工程师 | 分析化学        | 14             |
|    |                                   | 刘彬  | 女  | 35 | 工程师    | 分析化学        | 9              |
|    |                                   | 李桦欣 | 女  | 35 | 工程师    | 分析化学        | 9              |
| 4  | 中国环境科学<br>研究院                     | 郭昌胜 | 男  | 40 | 研究员    | 环境分析化学      | 12             |
|    |                                   | 侯嵩  | 女  | 34 | 副研究员   | 化学工程        | 11             |
|    |                                   | 张恒  | 男  | 29 | 助理工程师  | 应用化学        | 4              |
| 5  | 北京农林科学<br>研究院                     | 李海凤 | 女  | 34 | 助研     | 环境科学        | 2              |
|    |                                   | 平华  | 女  | 38 | 高级实验师  | 农业信息化技<br>术 | 13             |
|    |                                   | 李鑫玉 | 女  | 27 | 科研助理   | 食品科学与工<br>程 | 3              |
| 6  | 中持依迪亚（北<br>京）环境检测分<br>析股份有限公<br>司 | 惠亚梅 | 女  | 42 | 高级工程师  | 环境科学        | 11             |
|    |                                   | 李文超 | 女  | 35 | 中级工程师  | 环境科学        | 9.5            |

附表 1-2 使用仪器情况登记表

| 仪器名称        | 规格型号                       | 仪器出厂编号       | 性能状况（计量/校准状态、量程、灵敏度等） | 验证单位                  |
|-------------|----------------------------|--------------|-----------------------|-----------------------|
| 液相色谱串联质谱联用仪 | Shimadzu LCMS-8050         | L20235636337 | 良好                    | 山东省环科院环境检测有限公司        |
| 液相色谱串联质谱联用仪 | AB SCIEX QTRAP 5500        | AU215441408  | 良好                    | 山东省科学院分析中心            |
| 液相色谱串联质谱联用仪 | Agilent LC1290-6460        | SG12447202   | 良好                    | 湖北省生态环境监测中心站          |
| 液相色谱串联质谱联用仪 | Waters Xevo TQ-S micro IVD | QEA0792      | 良好                    | 中国环境科学研究院             |
| 液相色谱串联质谱联用仪 | Waters Xevo TQ-S           | 186006532    | 良好                    | 北京农林科学研究院             |
| 液相色谱串联质谱联用仪 | Agilent LC1260-6470        | SG1924G110   | 良好                    | 中持依迪亚（北京）环境检测分析股份有限公司 |

附表 1-3 使用试剂及溶剂登记表

| 名称   | 生产厂家、规格              | 纯化处理方法 | 使用单位    |
|------|----------------------|--------|---------|
| 甲醇   | Thermo Fisher、HPLC 级 | 无      | 实验室 1、5 |
| 甲醇   | Merck、HPLC 级         | 无      | 实验室 2、3 |
| 甲醇   | J&K、LCMS 级           | 无      | 实验室 4、6 |
| 乙腈   | J&K、LCMS 级           | 无      | 实验室 1、5 |
| 乙腈   | Thermo Fisher、HPLC 级 | 无      | 实验室 2、3 |
| 乙腈   | Merck、HPLC 级         | 无      | 实验室 4、6 |
| 二氯甲烷 | Thermo Fisher、HPLC 级 | 无      | 实验室 1、5 |
| 二氯甲烷 | Merck、HPLC 级         | 无      | 实验室 2、3 |
| 二氯甲烷 | J&K、LCMS 级           | 无      | 实验室 4、6 |
| 正己烷  | Thermo Fisher、HPLC 级 | 无      | 实验室 1、5 |
| 正己烷  | Merck、HPLC 级         | 无      | 实验室 2、3 |
| 正己烷  | J&K、LCMS 级           | 无      | 实验室 4、6 |

## 1.2 方法检出限、测定下限测试数据

使用本方法进行水中六溴环十二烷和四溴双酚 A 测定时,6 个实验室的空白样品中均未检出目标物,因此采用空白加标实验确定方法检出限。

选取实验用水制备空白加标样品,通过分析空白加标样品来计算方法检出限。按照《水质 六溴环十二烷和四溴双酚 A 的测定 液相色谱-串联质谱法》(标准草案)中样品分析的全部步骤,重复 7 次试验,将各测定结果换算为样品中的浓度或含量,计算 7 次平行测定的标准偏差(SD)。按照 HJ 168-2020 附录 A 中检出限的计算公式得出方法检出限。最终

方法的检出限为各实验室所得检出限结果的最高值。测定下限为检出限值的 4 倍。6 个实验室对 HBCDs 和 TBBPA 实验用水加标浓度分别为 2.0 ng/L 的统一样品进行了 7 次平行测定和统计, 结果详见附表 1.2-1~附表 1.2-6。

附表 1.2-1 山东省环科院环境检测有限公司方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位: 山东省环科院环境检测有限公司

测试日期: 2021 年 11 月 5 日

| 平行样品编号                                  |   | 试样             |               |                |       | 备注 |
|-----------------------------------------|---|----------------|---------------|----------------|-------|----|
|                                         |   | $\alpha$ -HBCD | $\beta$ -HBCD | $\gamma$ -HBCD | TBBPA |    |
| 测定结果<br>(ng/L)                          | 1 | 2.4            | 2.2           | 2.2            | 2.2   |    |
|                                         | 2 | 2.6            | 2.3           | 2.3            | 2.2   |    |
|                                         | 3 | 2.7            | 1.8           | 2.1            | 1.9   |    |
|                                         | 4 | 2.4            | 1.8           | 2.2            | 2.0   |    |
|                                         | 5 | 2.5            | 2.0           | 2.2            | 2.1   |    |
|                                         | 6 | 2.8            | 2.0           | 2.1            | 2.1   |    |
|                                         | 7 | 2.3            | 2.1           | 2.2            | 2.1   |    |
| 平均值 $\bar{x}_i$ (ng/L)                  |   | 2.5            | 2.0           | 2.2            | 2.1   |    |
| 标准偏差 $S_i$ (ng/L)                       |   | 0.18           | 0.17          | 0.07           | 0.10  |    |
| $t$ 值                                   |   | 3.143          | 3.143         | 3.143          | 3.143 |    |
| 方法检出限 (ng/L)                            |   | 0.6            | 0.6           | 0.3            | 0.4   |    |
| 测定下限 (ng/L)                             |   | 2.4            | 2.4           | 1.2            | 1.6   |    |
| 注: 空白加标浓度值 2.0 ng/L 基本在方法检出限的 3~5 倍范围内。 |   |                |               |                |       |    |

附表 1.2-2 山东省科学院分析测试中心方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位: 山东省科学院分析测试中心

测试日期: 2021 年 11 月 9 日

| 平行样品编号                 |   | 试样             |               |                |       | 备注 |
|------------------------|---|----------------|---------------|----------------|-------|----|
|                        |   | $\alpha$ -HBCD | $\beta$ -HBCD | $\gamma$ -HBCD | TBBPA |    |
| 测定结果<br>(ng/L)         | 1 | 2.4            | 2.2           | 2.3            | 2.5   |    |
|                        | 2 | 2.2            | 2.1           | 2.2            | 2.5   |    |
|                        | 3 | 2.1            | 2.2           | 2.1            | 2.2   |    |
|                        | 4 | 2.2            | 2.2           | 2.0            | 1.9   |    |
|                        | 5 | 2.5            | 2.2           | 2.4            | 2.1   |    |
|                        | 6 | 2.2            | 2.3           | 2.5            | 2.2   |    |
|                        | 7 | 2.2            | 2.5           | 2.1            | 2.3   |    |
| 平均值 $\bar{x}_i$ (ng/L) |   | 2.3            | 2.3           | 2.2            | 2.2   |    |
| 标准偏差 $S_i$ (ng/L)      |   | 0.13           | 0.11          | 0.18           | 0.22  |    |

| 平行样品编号                               | 试样             |               |                |       | 备注 |
|--------------------------------------|----------------|---------------|----------------|-------|----|
|                                      | $\alpha$ -HBCD | $\beta$ -HBCD | $\gamma$ -HBCD | TBBPA |    |
| $t$ 值                                | 3.143          | 3.143         | 3.143          | 3.143 |    |
| 方法检出限 (ng/L)                         | 0.5            | 0.4           | 0.6            | 0.7   |    |
| 测定下限 (ng/L)                          | 2.0            | 1.6           | 2.4            | 2.8   |    |
| 注：空白加标浓度值 2.0 ng/L 在方法检出限的 3~5 倍范围内。 |                |               |                |       |    |

附表 1.2-3 湖北省生态环境监测中心站方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位：湖北省生态环境监测中心站

测试日期：2021 年 11 月 13 日

| 平行样品编号                               |   | 试样             |               |                |       | 备注 |
|--------------------------------------|---|----------------|---------------|----------------|-------|----|
|                                      |   | $\alpha$ -HBCD | $\beta$ -HBCD | $\gamma$ -HBCD | TBBPA |    |
| 测定结果<br>(ng/L)                       | 1 | 2.3            | 2.3           | 2.2            | 2.4   |    |
|                                      | 2 | 2.0            | 2.0           | 2.2            | 1.9   |    |
|                                      | 3 | 2.5            | 1.8           | 2.1            | 2.1   |    |
|                                      | 4 | 2.3            | 2.0           | 1.9            | 2.1   |    |
|                                      | 5 | 2.1            | 2.4           | 2.3            | 2.2   |    |
|                                      | 6 | 2.0            | 2.0           | 2.4            | 2.2   |    |
|                                      | 7 | 1.9            | 1.9           | 2.0            | 1.9   |    |
| 平均值 $\bar{x}_i$ (ng/L)               |   | 2.1            | 2.1           | 2.2            | 2.1   |    |
| 标准偏差 $S_i$ (ng/L)                    |   | 0.21           | 0.19          | 0.18           | 0.19  |    |
| $t$ 值                                |   | 3.143          | 3.143         | 3.143          | 3.143 |    |
| 方法检出限 (ng/L)                         |   | 0.7            | 0.7           | 0.6            | 0.6   |    |
| 测定下限 (ng/L)                          |   | 2.8            | 2.8           | 2.4            | 2.4   |    |
| 注：空白加标浓度值 2.0 ng/L 在方法检出限的 3~5 倍范围内。 |   |                |               |                |       |    |

附表 1.2-4 中国环境科学研究院方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位：中国环境科学研究院

测试日期：2021 年 11 月 18 日

| 平行样品编号         |   | 试样             |               |                |       | 备注 |
|----------------|---|----------------|---------------|----------------|-------|----|
|                |   | $\alpha$ -HBCD | $\beta$ -HBCD | $\gamma$ -HBCD | TBBPA |    |
| 测定结果<br>(ng/L) | 1 | 2.1            | 2.1           | 2.2            | 1.9   |    |
|                | 2 | 2.3            | 2.2           | 2.4            | 2.1   |    |
|                | 3 | 2.2            | 1.9           | 1.8            | 2.1   |    |

| 平行样品编号                               |   | 试样             |               |                |       | 备注 |
|--------------------------------------|---|----------------|---------------|----------------|-------|----|
|                                      |   | $\alpha$ -HBCD | $\beta$ -HBCD | $\gamma$ -HBCD | TBBPA |    |
|                                      | 4 | 2.2            | 2.3           | 2.4            | 1.9   |    |
|                                      | 5 | 2.3            | 2.2           | 2.2            | 2.0   |    |
|                                      | 6 | 2.5            | 2.0           | 2.2            | 2.3   |    |
|                                      | 7 | 2.8            | 2.4           | 2.1            | 2.2   |    |
| 平均值 $\bar{x}_i$ (ng/L)               |   | 2.3            | 2.1           | 2.2            | 2.1   |    |
| 标准偏差 $S_i$ (ng/L)                    |   | 0.22           | 0.17          | 0.19           | 0.15  |    |
| $t$ 值                                |   | 3.143          | 3.143         | 3.143          | 3.143 |    |
| 方法检出限 (ng/L)                         |   | 0.7            | 0.6           | 0.6            | 0.5   |    |
| 测定下限 (ng/L)                          |   | 2.8            | 2.4           | 2.4            | 2.0   |    |
| 注：空白加标浓度值 2.0 ng/L 在方法检出限的 3~5 倍范围内。 |   |                |               |                |       |    |

附表 1.2-5 北京农林科学研究院方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位：北京农林科学研究院

测试日期：2021 年 11 月 26 日

| 平行样品编号                               |   | 试样             |               |                |       | 备注 |
|--------------------------------------|---|----------------|---------------|----------------|-------|----|
|                                      |   | $\alpha$ -HBCD | $\beta$ -HBCD | $\gamma$ -HBCD | TBBPA |    |
| 测定结果<br>(ng/L)                       | 1 | 1.86           | 1.80          | 2.05           | 2.03  |    |
|                                      | 2 | 2.19           | 2.07          | 1.82           | 2.14  |    |
|                                      | 3 | 1.85           | 1.84          | 1.83           | 1.92  |    |
|                                      | 4 | 1.82           | 1.85          | 1.88           | 2.02  |    |
|                                      | 5 | 1.86           | 1.80          | 1.73           | 2.10  |    |
|                                      | 6 | 1.94           | 1.80          | 1.80           | 1.71  |    |
|                                      | 7 | 2.14           | 2.13          | 2.05           | 1.94  |    |
| 平均值 $\bar{x}_i$ (ng/L)               |   | 1.95           | 1.90          | 1.88           | 1.98  |    |
| 标准偏差 $S_i$ (ng/L)                    |   | 0.15           | 0.14          | 0.12           | 0.14  |    |
| $t$ 值                                |   | 3.143          | 3.143         | 3.143          | 3.143 |    |
| 方法检出限 (ng/L)                         |   | 0.5            | 0.5           | 0.4            | 0.5   |    |
| 测定下限 (ng/L)                          |   | 2.0            | 2.0           | 1.6            | 2.0   |    |
| 注：空白加标浓度值 2.0 ng/L 在方法检出限的 3~5 倍范围内。 |   |                |               |                |       |    |

附表 1.2-6 中持依迪亚（北京）环境检测分析股份有限公司方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位：中持依迪亚（北京）环境检测分析股份有限公司

测试日期：2021 年 12 月 2 日

| 平行样品编号                               |   | 试样             |               |                |       | 备注 |
|--------------------------------------|---|----------------|---------------|----------------|-------|----|
|                                      |   | $\alpha$ -HBCD | $\beta$ -HBCD | $\gamma$ -HBCD | TBBPA |    |
| 测定结果<br>(ng/L)                       | 1 | 2.3            | 2.4           | 2.0            | 2.4   |    |
|                                      | 2 | 2.0            | 2.3           | 2.4            | 2.6   |    |
|                                      | 3 | 2.6            | 2.1           | 2.2            | 2.0   |    |
|                                      | 4 | 2.0            | 2.2           | 2.0            | 2.4   |    |
|                                      | 5 | 2.2            | 2.0           | 2.3            | 2.4   |    |
|                                      | 6 | 2.1            | 2.4           | 1.9            | 2.3   |    |
|                                      | 7 | 2.2            | 2.2           | 2.3            | 2.2   |    |
| 平均值 $\bar{x}_i$ (ng/L)               |   | 2.2            | 2.2           | 2.2            | 2.3   |    |
| 标准偏差 $S_i$ (ng/L)                    |   | 0.21           | 0.17          | 0.19           | 0.18  |    |
| $t$ 值                                |   | 3.143          | 3.143         | 3.143          | 3.143 |    |
| 方法检出限 (ng/L)                         |   | 0.7            | 0.6           | 0.6            | 0.6   |    |
| 测定下限 (ng/L)                          |   | 2.8            | 2.4           | 2.4            | 2.4   |    |
| 注：空白加标浓度值 2.0 ng/L 在方法检出限的 3~5 倍范围内。 |   |                |               |                |       |    |

### 1.3 空白基质的精密度和正确度测试数据

选取实验用水作为基质，通过低、中、高三个浓度的空白基质加标样品的浓度测定，计算实验室内标准偏差、实验室间标准偏差、重复性限和再现性限来检验空白基质的方法精密度，计算加标回收率和加标回收率最终值来检验空白基质的方法正确度。每个浓度测试 6 个平行样品，计算其平均值、标准偏差、相对标准偏差、加标回收率、重复性限、再现性限和加标回收率最终值等。对 HBCDs 和 TBBPA 实验用水加标浓度分别为 5.0 ng/L、20.0 ng/L、100 ng/L 的统一样品进行了 6 次平行测定和统计，6 个实验室结果见附表 1-3.1~附表 1-3.6。

附表 1.3-1 实验用水的空白加标测试数据（实验室 1）

验证单位：山东省环科院环境检测有限公司

测试日期：2021年11月5日

| 平行号                                          |   | 试 样                 |               |                |       |                      |               |                |       |                      |               |                |       | 备注 |
|----------------------------------------------|---|---------------------|---------------|----------------|-------|----------------------|---------------|----------------|-------|----------------------|---------------|----------------|-------|----|
|                                              |   | 实验用水加标浓度（5.0 ng/L）1 |               |                |       | 实验用水加标浓度（20.0 ng/L）2 |               |                |       | 实验用水加标浓度（100 ng/L ）3 |               |                |       |    |
|                                              |   | $\alpha$ -HBCD      | $\beta$ -HBCD | $\gamma$ -HBCD | TBBPA | $\alpha$ -HBCD       | $\beta$ -HBCD | $\gamma$ -HBCD | TBBPA | $\alpha$ -HBCD       | $\beta$ -HBCD | $\gamma$ -HBCD | TBBPA |    |
| 测定结果<br>(ng/L)                               | 1 | 5.4                 | 5.1           | 5.2            | 5.3   | 15.7                 | 16.3          | 16.3           | 17.4  | 81.0                 | 86.8          | 80.2           | 90.7  |    |
|                                              | 2 | 4.3                 | 5.2           | 5.1            | 5.2   | 14.2                 | 17.9          | 15.5           | 16.8  | 86.8                 | 91.4          | 84.1           | 90.9  |    |
|                                              | 3 | 5.6                 | 5.1           | 5.0            | 5.0   | 14.9                 | 16.8          | 15.6           | 16.7  | 76.7                 | 88.6          | 84.4           | 87.4  |    |
|                                              | 4 | 5.0                 | 4.7           | 4.8            | 5.4   | 15.8                 | 16.9          | 15.5           | 16.7  | 74.9                 | 91.3          | 79.8           | 84.9  |    |
|                                              | 5 | 5.5                 | 5.1           | 4.8            | 5.3   | 16.2                 | 17.0          | 16.0           | 17.1  | 77.0                 | 91.5          | 83.4           | 86.8  |    |
|                                              | 6 | 5.1                 | 4.9           | 4.7            | 5.4   | 15.7                 | 17.0          | 15.5           | 17.1  | 78.7                 | 89.4          | 79.2           | 85.7  |    |
| 平均值 $\bar{x}_i$ (ng/L)                       |   | 5.2                 | 5.0           | 4.9            | 5.3   | 15.4                 | 17.0          | 15.7           | 17.0  | 79.2                 | 89.8          | 81.9           | 87.7  |    |
| 标准偏差 $S_i$ (ng/L)                            |   | 0.5                 | 0.2           | 0.2            | 0.2   | 0.7                  | 0.5           | 0.3            | 0.3   | 4.3                  | 1.9           | 2.3            | 2.5   |    |
| 相对标准偏差 $RSD_i$ (%)                           |   | 8.86                | 3.53          | 3.89           | 3.03  | 4.72                 | 2.96          | 2.18           | 1.68  | 5.39                 | 2.14          | 2.85           | 2.90  |    |
| 加标回收率 (%)                                    |   | 103                 | 100           | 98.4           | 105   | 77.1                 | 84.9          | 78.7           | 84.9  | 79.2                 | 89.8          | 81.9           | 87.7  |    |
| 注：试样浓度（含量）在测定下限附近取值，浓度（含量）1<浓度（含量）2<浓度（含量）3。 |   |                     |               |                |       |                      |               |                |       |                      |               |                |       |    |

附表 1.3-2 实验用水的空白加标测试数据（实验室 2）

验证单位：山东省科学院分析测试中心

试日期：2021年11月9日

| 平行号                                          |   | 试 样                 |               |                |       |                      |               |                |       |                      |               |                |       | 备注 |
|----------------------------------------------|---|---------------------|---------------|----------------|-------|----------------------|---------------|----------------|-------|----------------------|---------------|----------------|-------|----|
|                                              |   | 实验用水加标浓度（5.0 ng/L）1 |               |                |       | 实验用水加标浓度（20.0 ng/L）2 |               |                |       | 实验用水加标浓度（100 ng/L ）3 |               |                |       |    |
|                                              |   | $\alpha$ -HBCD      | $\beta$ -HBCD | $\gamma$ -HBCD | TBBPA | $\alpha$ -HBCD       | $\beta$ -HBCD | $\gamma$ -HBCD | TBBPA | $\alpha$ -HBCD       | $\beta$ -HBCD | $\gamma$ -HBCD | TBBPA |    |
| 测定结果<br>（ng/L）                               | 1 | 6.1                 | 6.2           | 6.1            | 6.4   | 19.6                 | 20.1          | 19.2           | 20.0  | 110                  | 101           | 107            | 107   |    |
|                                              | 2 | 5.5                 | 5.3           | 5.9            | 5.7   | 19.3                 | 17.6          | 19.5           | 21.8  | 100                  | 91.3          | 115            | 104   |    |
|                                              | 3 | 6.2                 | 5.8           | 5.8            | 6.2   | 18.4                 | 21.2          | 19.4           | 20.3  | 108                  | 106           | 105            | 104   |    |
|                                              | 4 | 4.9                 | 5.7           | 6.0            | 6.1   | 19.1                 | 18.2          | 20.4           | 19.5  | 98.5                 | 94.5          | 98.5           | 104   |    |
|                                              | 5 | 5.6                 | 5.9           | 5.8            | 5.7   | 18.4                 | 18.8          | 19.6           | 20.2  | 104                  | 93.4          | 102            | 114   |    |
|                                              | 6 | 5.7                 | 6.0           | 5.8            | 5.9   | 20.9                 | 15.9          | 19.4           | 20.5  | 106                  | 104           | 102            | 97.8  |    |
| 平均值 $\bar{x}_i$ （ng/L）                       |   | 5.7                 | 5.8           | 5.9            | 6.0   | 19.3                 | 18.6          | 19.6           | 20.4  | 104                  | 98.3          | 105            | 105   |    |
| 标准偏差 $S_i$ （ng/L）                            |   | 0.5                 | 0.3           | 0.1            | 0.3   | 0.9                  | 1.9           | 0.4            | 0.8   | 4.3                  | 6.0           | 5.6            | 5.4   |    |
| 相对标准偏差 $RSD_i$ （%）                           |   | 8.20                | 4.80          | 2.07           | 4.84  | 4.77                 | 9.99          | 2.04           | 3.86  | 4.13                 | 6.13          | 5.30           | 5.15  |    |
| 加标回收率（%）                                     |   | 114                 | 117           | 118            | 120   | 96.3                 | 93.1          | 97.9           | 102   | 104                  | 98.3          | 105            | 105   |    |
| 注：试样浓度（含量）在测定下限附近取值，浓度（含量）1<浓度（含量）2<浓度（含量）3。 |   |                     |               |                |       |                      |               |                |       |                      |               |                |       |    |

附表 1.3-3 实验用水的空白加标测试数据（实验室 3）

验证单位：湖北省生态环境监测中心站

测试日期：2021年11月13日

| 平行号                    |   | 试 样                 |               |                |       |                      |               |                |       |                      |               |                |       | 备注 |
|------------------------|---|---------------------|---------------|----------------|-------|----------------------|---------------|----------------|-------|----------------------|---------------|----------------|-------|----|
|                        |   | 实验用水加标浓度（5.0 ng/L）1 |               |                |       | 实验用水加标浓度（20.0 ng/L）2 |               |                |       | 实验用水加标浓度（100 ng/L ）3 |               |                |       |    |
|                        |   | $\alpha$ -HBCD      | $\beta$ -HBCD | $\gamma$ -HBCD | TBBPA | $\alpha$ -HBCD       | $\beta$ -HBCD | $\gamma$ -HBCD | TBBPA | $\alpha$ -HBCD       | $\beta$ -HBCD | $\gamma$ -HBCD | TBBPA |    |
| 测定结果<br>(ng/L)         | 1 | 5.7                 | 6.3           | 5.0            | 6.0   | 15.9                 | 19.1          | 17.5           | 19.1  | 103                  | 110           | 101            | 106   |    |
|                        | 2 | 5.4                 | 5.9           | 5.9            | 5.6   | 19.3                 | 19.9          | 19.9           | 20.7  | 104                  | 105           | 104            | 111   |    |
|                        | 3 | 4.5                 | 6.5           | 6.3            | 6.2   | 17.3                 | 19.2          | 18.5           | 18.9  | 88.5                 | 109           | 118            | 105   |    |
|                        | 4 | 6.3                 | 6.4           | 5.8            | 5.7   | 15.8                 | 18.5          | 18.8           | 18.9  | 100                  | 104           | 95.2           | 98.1  |    |
|                        | 5 | 6.1                 | 6.0           | 5.7            | 5.8   | 17.8                 | 20.5          | 19.1           | 20.8  | 89.3                 | 112           | 106            | 105   |    |
|                        | 6 | 5.3                 | 6.3           | 6.2            | 5.5   | 20.3                 | 20.3          | 19.4           | 18.3  | 94.9                 | 105           | 109            | 101   |    |
| 平均值 $\bar{x}_i$ (ng/L) |   | 5.5                 | 6.2           | 5.8            | 5.8   | 17.7                 | 19.6          | 18.9           | 19.4  | 96.6                 | 108           | 106            | 104   |    |
| 标准偏差 $S_i$ (ng/L)      |   | 0.7                 | 0.2           | 0.5            | 0.2   | 1.8                  | 0.8           | 0.8            | 1.0   | 6.7                  | 3.2           | 7.9            | 4.5   |    |
| 相对标准偏差 $RSD_i$ (%)     |   | 11.8                | 3.45          | 7.90           | 4.22  | 10.2                 | 3.92          | 4.41           | 5.35  | 6.97                 | 2.94          | 7.48           | 4.27  |    |
| 加标回收率 (%)              |   | 111                 | 125           | 116            | 116   | 88.7                 | 97.9          | 94.4           | 97.2  | 96.6                 | 108           | 106            | 104   |    |

注：试样浓度（含量）在测定下限附近取值，浓度（含量）1<浓度（含量）2<浓度（含量）3。

附表 1.3-4 实验用水的空白加标测试数据（实验室 4）

验证单位：中国环境科学研究院

测试日期：2021年11月18日

| 平行号                                          |   | 试 样                 |               |                |       |                      |               |                |       |                      |               |                |       | 备注 |
|----------------------------------------------|---|---------------------|---------------|----------------|-------|----------------------|---------------|----------------|-------|----------------------|---------------|----------------|-------|----|
|                                              |   | 实验用水加标浓度（5.0 ng/L）1 |               |                |       | 实验用水加标浓度（20.0 ng/L）2 |               |                |       | 实验用水加标浓度（100 ng/L ）3 |               |                |       |    |
|                                              |   | $\alpha$ -HBCD      | $\beta$ -HBCD | $\gamma$ -HBCD | TBBPA | $\alpha$ -HBCD       | $\beta$ -HBCD | $\gamma$ -HBCD | TBBPA | $\alpha$ -HBCD       | $\beta$ -HBCD | $\gamma$ -HBCD | TBBPA |    |
| 测定结果<br>(ng/L)                               | 1 | 5.9                 | 5.3           | 6.0            | 4.8   | 21.8                 | 21.4          | 22.6           | 19.1  | 117                  | 121           | 109            | 104   |    |
|                                              | 2 | 5.7                 | 5.5           | 5.6            | 4.9   | 19.5                 | 20.7          | 20.8           | 18.4  | 106                  | 109           | 117            | 103   |    |
|                                              | 3 | 5.4                 | 5.7           | 5.8            | 4.8   | 19.5                 | 19.7          | 22.6           | 20.4  | 101                  | 114           | 99.4           | 104   |    |
|                                              | 4 | 5.2                 | 5.9           | 6.1            | 5.0   | 19.3                 | 19.3          | 20.3           | 21.0  | 103                  | 110           | 102            | 104   |    |
|                                              | 5 | 6.2                 | 5.2           | 6.3            | 4.7   | 21.4                 | 20.9          | 21.1           | 20.9  | 110                  | 111           | 109            | 103   |    |
|                                              | 6 | 5.0                 | 5.2           | 5.3            | 4.9   | 18.3                 | 20.5          | 21.3           | 18.9  | 110                  | 97.0          | 102            | 102   |    |
| 平均值 $\bar{x}_i$ (ng/L)                       |   | 5.6                 | 5.5           | 5.9            | 4.8   | 20.0                 | 20.4          | 21.5           | 19.8  | 108                  | 111           | 106            | 103   |    |
| 标准偏差 $S_i$ (ng/L)                            |   | 0.5                 | 0.3           | 0.4            | 0.1   | 1.3                  | 0.8           | 0.9            | 1.1   | 5.8                  | 7.9           | 6.6            | 0.8   |    |
| 相对标准偏差 $RSD_i$ (%)                           |   | 8.61                | 5.35          | 6.31           | 2.08  | 6.69                 | 3.73          | 4.39           | 5.66  | 5.36                 | 7.19          | 6.16           | 0.73  |    |
| 加标回收率 (%)                                    |   | 111                 | 110           | 117            | 96.7  | 99.9                 | 102           | 107            | 98.9  | 108                  | 111           | 106            | 103   |    |
| 注：试样浓度（含量）在测定下限附近取值，浓度（含量）1<浓度（含量）2<浓度（含量）3。 |   |                     |               |                |       |                      |               |                |       |                      |               |                |       |    |

附表 1.3-5 实验用水的空白加标测试数据（实验室 5）

验证单位：北京农林科学研究院

测试日期：2021年11月26日

| 平行号                                          |   | 试 样                 |               |                |       |                      |               |                |       |                      |               |                |       | 备注 |
|----------------------------------------------|---|---------------------|---------------|----------------|-------|----------------------|---------------|----------------|-------|----------------------|---------------|----------------|-------|----|
|                                              |   | 实验用水加标浓度（5.0 ng/L）1 |               |                |       | 实验用水加标浓度（20.0 ng/L）2 |               |                |       | 实验用水加标浓度（100 ng/L ）3 |               |                |       |    |
|                                              |   | $\alpha$ -HBCD      | $\beta$ -HBCD | $\gamma$ -HBCD | TBBPA | $\alpha$ -HBCD       | $\beta$ -HBCD | $\gamma$ -HBCD | TBBPA | $\alpha$ -HBCD       | $\beta$ -HBCD | $\gamma$ -HBCD | TBBPA |    |
| 测定结果<br>(ng/L)                               | 1 | 4.7                 | 5.6           | 4.6            | 4.5   | 23.2                 | 19.4          | 16.9           | 20.1  | 109                  | 118           | 99.6           | 96.9  |    |
|                                              | 2 | 5.1                 | 5.5           | 5.1            | 5.4   | 19.1                 | 21.3          | 21.9           | 19.0  | 106                  | 118           | 94.6           | 100   |    |
|                                              | 3 | 4.8                 | 5.9           | 5.7            | 5.2   | 18.9                 | 21.5          | 18.3           | 23.1  | 94.8                 | 104           | 90.8           | 80.1  |    |
|                                              | 4 | 4.9                 | 5.6           | 5.8            | 5.0   | 21.2                 | 22.9          | 19.2           | 16.8  | 104                  | 110           | 94.4           | 98.9  |    |
|                                              | 5 | 5.3                 | 5.5           | 4.7            | 4.6   | 19.3                 | 19.9          | 17.7           | 21.4  | 100                  | 111           | 91.8           | 94.7  |    |
|                                              | 6 | 5.0                 | 4.6           | 5.0            | 4.4   | 18.4                 | 22.7          | 18.3           | 20.0  | 97.9                 | 120           | 98.7           | 104   |    |
| 平均值 $\bar{x}_i$ (ng/L)                       |   | 5.0                 | 5.4           | 5.1            | 4.8   | 20.0                 | 21.3          | 18.7           | 20.1  | 102                  | 113           | 95.0           | 95.9  |    |
| 标准偏差 $S_i$ (ng/L)                            |   | 0.2                 | 0.4           | 0.5            | 0.4   | 1.8                  | 1.4           | 1.7            | 2.1   | 5.3                  | 6.1           | 3.6            | 8.4   |    |
| 相对标准偏差 $RSD_i$ (%)                           |   | 4.09                | 8.19          | 9.55           | 8.08  | 9.09                 | 6.63          | 9.29           | 10.62 | 5.23                 | 5.40          | 3.75           | 8.75  |    |
| 加标回收率 (%)                                    |   | 99.2                | 108           | 103            | 96.8  | 100                  | 106           | 93.5           | 100   | 102                  | 113           | 95.0           | 95.9  |    |
| 注：试样浓度（含量）在测定下限附近取值，浓度（含量）1<浓度（含量）2<浓度（含量）3。 |   |                     |               |                |       |                      |               |                |       |                      |               |                |       |    |

附表 1-3.6 实验用水的空白加标测试数据（实验室 6）

验证单位：中持依迪亚（北京）环境检测分析股份有限公司

测试日期：2021年12月2日

| 平行号                                          |   | 试 样                 |               |                |       |                      |               |                |       |                      |               |                |       | 备注 |
|----------------------------------------------|---|---------------------|---------------|----------------|-------|----------------------|---------------|----------------|-------|----------------------|---------------|----------------|-------|----|
|                                              |   | 实验用水加标浓度（5.0 ng/L）1 |               |                |       | 实验用水加标浓度（20.0 ng/L）2 |               |                |       | 实验用水加标浓度（100 ng/L ）3 |               |                |       |    |
|                                              |   | $\alpha$ -HBCD      | $\beta$ -HBCD | $\gamma$ -HBCD | TBBPA | $\alpha$ -HBCD       | $\beta$ -HBCD | $\gamma$ -HBCD | TBBPA | $\alpha$ -HBCD       | $\beta$ -HBCD | $\gamma$ -HBCD | TBBPA |    |
| 测定结果<br>(ng/L)                               | 1 | 6.0                 | 5.1           | 5.9            | 6.0   | 21.2                 | 18.3          | 21.3           | 17.6  | 120                  | 98.9          | 105            | 104   |    |
|                                              | 2 | 5.3                 | 5.8           | 6.2            | 5.6   | 19.8                 | 21.9          | 20.4           | 18.6  | 115                  | 100           | 102            | 107   |    |
|                                              | 3 | 5.3                 | 6.2           | 6.0            | 6.3   | 19.9                 | 20.2          | 21.2           | 18.1  | 107                  | 108           | 103            | 106   |    |
|                                              | 4 | 6.1                 | 5.9           | 5.2            | 6.0   | 21.7                 | 18.4          | 20.5           | 17.3  | 92.1                 | 96.4          | 97.4           | 92.2  |    |
|                                              | 5 | 5.0                 | 4.9           | 6.0            | 6.3   | 20.2                 | 20.7          | 20.7           | 21.5  | 95.6                 | 105           | 107            | 107   |    |
|                                              | 6 | 5.2                 | 5.7           | 5.8            | 6.8   | 19.7                 | 18.0          | 22.0           | 21.7  | 110                  | 110           | 98.4           | 100   |    |
| 平均值 $\bar{x}_i$ (ng/L)                       |   | 5.5                 | 5.6           | 5.9            | 6.2   | 20.4                 | 19.6          | 21.0           | 19.1  | 107                  | 103           | 102            | 103   |    |
| 标准偏差 $S_i$ (ng/L)                            |   | 0.5                 | 0.5           | 0.3            | 0.4   | 0.9                  | 1.6           | 0.6            | 2.0   | 10.9                 | 5.2           | 3.8            | 5.7   |    |
| 相对标准偏差 $RSD_i$ (%)                           |   | 8.83                | 9.02          | 5.59           | 6.63  | 4.18                 | 8.10          | 3.03           | 10.4  | 10.2                 | 5.09          | 3.70           | 5.56  |    |
| 加标回收率 (%)                                    |   | 110                 | 112           | 117            | 124   | 102                  | 97.9          | 105            | 95.7  | 107                  | 103           | 102            | 103   |    |
| 注：试样浓度（含量）在测定下限附近取值，浓度（含量）1<浓度（含量）2<浓度（含量）3。 |   |                     |               |                |       |                      |               |                |       |                      |               |                |       |    |

#### 1.4 实际样品的精密度和正确度测试数据

选取北京市郊地下水样品制备低浓度和中浓度地下水加标样品,选取北京市郊地表水样品制备低浓度和中浓度地表水加标样品、北京市郊某地的生活污水制备中浓度和高浓度生活污水加标样品,选取北京通州区某工业园区的工业废水制备中浓度和高浓度工业废水加标样品,选取山东省威海市银岸海滩的海水样品制备低浓度和中浓度加标样品。通过测定不同类型、不同浓度的加标水样,计算实验室内标准偏差、实验室间标准偏差、重复性限和再现性限来检验实际样品的方法精密度,计算加标回收率和加标回收率最终值来检验实际样品的方法正确度。每个浓度测试6个平行样品,计算其平均值、标准偏差、相对标准偏差、加标回收率、重复性限、再现性限和加标回收率最终值等。对 HBCDs 和 TBBPA 地下水样品加标浓度为 5.0 ng/L 和 20.0 ng/L、地表水样品加标浓度为 5.0 ng/L 和 20.0 ng/L、生活污水样品加标浓度为 20.0 ng/L 和 100 ng/L、工业废水样品加标浓度为 20.0 ng/L 和 100 ng/L、海水样品加标浓度为 5.0 ng/L 和 20.0 ng/L 的统一样品进行 6 次平行测定和统计。6 个实验室结果见附表 1.4-1~附表 1.4-6。

附表 1.4-1-1 实际样品的加标测试数据（实验室 1）

验证单位：山东省环科院环境检测有限公司

测试日期：2021年11月5日

| 平行号                                    |   | 实际样品           |               |                |       |                     |               |                |       |                      |               |                |       | 备注 |
|----------------------------------------|---|----------------|---------------|----------------|-------|---------------------|---------------|----------------|-------|----------------------|---------------|----------------|-------|----|
|                                        |   | 地下水样品          |               |                |       | 地下水样品-加标（5.0 ng/L）1 |               |                |       | 地下水样品-加标（20.0 ng/L）2 |               |                |       |    |
|                                        |   | $\alpha$ -HBCD | $\beta$ -HBCD | $\gamma$ -HBCD | TBBPA | $\alpha$ -HBCD      | $\beta$ -HBCD | $\gamma$ -HBCD | TBBPA | $\alpha$ -HBCD       | $\beta$ -HBCD | $\gamma$ -HBCD | TBBPA |    |
| 测定结果<br>(ng/L)                         | 1 | ND             | ND            | ND             | ND    | 5.4                 | 5.1           | 5.8            | 5.2   | 17.4                 | 18.2          | 16.3           | 16.9  |    |
|                                        | 2 | ND             | ND            | ND             | ND    | 5.1                 | 5.1           | 5.6            | 5.6   | 15.5                 | 18.2          | 17.2           | 17.4  |    |
|                                        | 3 | /              | /             | /              | /     | 5.4                 | 5.9           | 5.1            | 5.5   | 16.5                 | 17.7          | 16.1           | 17.0  |    |
|                                        | 4 | /              | /             | /              | /     | 5.2                 | 5.2           | 5.6            | 5.5   | 16.0                 | 17.7          | 17.3           | 17.7  |    |
|                                        | 5 | /              | /             | /              | /     | 5.2                 | 5.9           | 5.6            | 5.2   | 16.6                 | 17.1          | 15.9           | 17.7  |    |
|                                        | 6 | /              | /             | /              | /     | 5.4                 | 5.6           | 5.2            | 5.5   | 15.1                 | 18.2          | 16.4           | 17.8  |    |
| 平均值 $\bar{x}_i$ (ng/L)                 |   | ND             | ND            | ND             | ND    | 5.3                 | 5.5           | 5.5            | 5.4   | 16.2                 | 17.9          | 16.5           | 17.4  |    |
| 标准偏差 $S_i$ (ng/L)                      |   | /              | /             | /              | /     | 0.2                 | 0.4           | 0.3            | 0.2   | 0.8                  | 0.4           | 0.6            | 0.4   |    |
| 相对标准偏差 $RSD_i$ (%)                     |   | /              | /             | /              | /     | 3.05                | 6.80          | 5.23           | 3.06  | 5.14                 | 2.40          | 3.54           | 2.16  |    |
| 加标回收率 (%)                              |   | /              | /             | /              | /     | 106                 | 110           | 110            | 108   | 80.9                 | 89.3          | 82.7           | 87.1  |    |
| 注1：ND为目标物浓度小于该实验室的方法检出限。<br>注2：/ 为未测定。 |   |                |               |                |       |                     |               |                |       |                      |               |                |       |    |

附表 1.4-1-2 实际样品的加标测试数据（实验室 1）

验证单位：山东省环科院环境检测有限公司

测试日期：2021年11月5日

| 平行号                                    |   | 实际样品           |               |                |       |                     |               |                |       |                      |               |                |       | 备注 |
|----------------------------------------|---|----------------|---------------|----------------|-------|---------------------|---------------|----------------|-------|----------------------|---------------|----------------|-------|----|
|                                        |   | 地表水样品          |               |                |       | 地表水样品-加标（5.0 ng/L）1 |               |                |       | 地表水样品-加标（20.0 ng/L）2 |               |                |       |    |
|                                        |   | $\alpha$ -HBCD | $\beta$ -HBCD | $\gamma$ -HBCD | TBBPA | $\alpha$ -HBCD      | $\beta$ -HBCD | $\gamma$ -HBCD | TBBPA | $\alpha$ -HBCD       | $\beta$ -HBCD | $\gamma$ -HBCD | TBBPA |    |
| 测定结果<br>(ng/L)                         | 1 | ND             | ND            | ND             | ND    | 5.9                 | 6.2           | 5.4            | 5.6   | 14.4                 | 16.7          | 15.8           | 16.7  |    |
|                                        | 2 | ND             | ND            | ND             | ND    | 6.3                 | 5.4           | 5.1            | 5.4   | 17.0                 | 17.4          | 16.5           | 17.3  |    |
|                                        | 3 | /              | /             | /              | /     | 5.9                 | 4.9           | 5.2            | 5.1   | 17.4                 | 18.0          | 17.3           | 17.0  |    |
|                                        | 4 | /              | /             | /              | /     | 5.9                 | 4.5           | 4.8            | 5.6   | 19.0                 | 17.4          | 17.0           | 18.5  |    |
|                                        | 5 | /              | /             | /              | /     | 5.8                 | 5.2           | 5.1            | 5.2   | 19.1                 | 17.2          | 19.0           | 17.5  |    |
|                                        | 6 | /              | /             | /              | /     | 5.6                 | 5.4           | 5.1            | 5.4   | 17.3                 | 16.9          | 18.2           | 17.3  |    |
| 平均值 $\bar{x}_i$ (ng/L)                 |   | ND             | ND            | ND             | ND    | 5.9                 | 5.3           | 5.1            | 5.4   | 17.4                 | 17.3          | 17.3           | 17.4  |    |
| 标准偏差 $S_i$ (ng/L)                      |   | /              | /             | /              | /     | 0.2                 | 0.6           | 0.2            | 0.2   | 1.7                  | 0.5           | 1.2            | 0.6   |    |
| 相对标准偏差 $RSD_i$ (%)                     |   | /              | /             | /              | /     | 3.66                | 10.5          | 3.57           | 3.44  | 9.86                 | 2.70          | 6.67           | 3.55  |    |
| 加标回收率 (%)                              |   | /              | /             | /              | /     | 118                 | 105           | 102            | 108   | 86.9                 | 86.4          | 86.5           | 86.9  |    |
| 注1：ND为目标物浓度小于该实验室的方法检出限。<br>注2：/ 为未测定。 |   |                |               |                |       |                     |               |                |       |                      |               |                |       |    |

附表 1.4-1-3 实际样品的加标测试数据（实验室 1）

验证单位：山东省环科院环境检测有限公司

测试日期：2021年11月5日

| 平行号                                    |   | 实际样品           |               |                |       |                       |               |                |       |                      |               |                |       | 备注 |
|----------------------------------------|---|----------------|---------------|----------------|-------|-----------------------|---------------|----------------|-------|----------------------|---------------|----------------|-------|----|
|                                        |   | 生活污水样品         |               |                |       | 生活污水样品-加标（20.0 ng/L）1 |               |                |       | 生活污水样品-加标（100 ng/L）2 |               |                |       |    |
|                                        |   | $\alpha$ -HBCD | $\beta$ -HBCD | $\gamma$ -HBCD | TBBPA | $\alpha$ -HBCD        | $\beta$ -HBCD | $\gamma$ -HBCD | TBBPA | $\alpha$ -HBCD       | $\beta$ -HBCD | $\gamma$ -HBCD | TBBPA |    |
| 测定结果<br>(ng/L)                         | 1 | 0.6            | ND            | 1.7            | ND    | 19.8                  | 18.9          | 17.9           | 18.8  | 92.5                 | 98.3          | 96.3           | 95.2  |    |
|                                        | 2 | 0.6            | ND            | 1.7            | ND    | 20.9                  | 18.8          | 19.4           | 18.1  | 88.0                 | 96.8          | 98.4           | 97.2  |    |
|                                        | 3 | /              | /             | /              | /     | 18.1                  | 16.7          | 16.6           | 17.7  | 106                  | 103           | 99.6           | 98.5  |    |
|                                        | 4 | /              | /             | /              | /     | 17.3                  | 16.6          | 17.6           | 17.8  | 94                   | 107           | 98.5           | 100   |    |
|                                        | 5 | /              | /             | /              | /     | 23.9                  | 19.6          | 20.0           | 19.8  | 96.2                 | 91.1          | 85.8           | 90.3  |    |
|                                        | 6 | /              | /             | /              | /     | 19.9                  | 18.0          | 20.2           | 20.2  | 92.7                 | 91.5          | 88.3           | 87.1  |    |
| 平均值 $\bar{x}_i$ (ng/L)                 |   | 0.6            | ND            | 1.7            | ND    | 20.0                  | 18.1          | 18.6           | 18.7  | 94.8                 | 97.9          | 94.5           | 94.8  |    |
| 标准偏差 $S_i$ (ng/L)                      |   | /              | /             | /              | /     | 2.3                   | 1.2           | 1.5            | 1.0   | 6.0                  | 6.2           | 5.9            | 5.1   |    |
| 相对标准偏差 $RSD_i$ (%)                     |   | /              | /             | /              | /     | 11.7                  | 6.77          | 7.80           | 5.51  | 6.28                 | 6.36          | 6.3            | 5.40  |    |
| 加标回收率 (%)                              |   | /              | /             | /              | /     | 99.9                  | 90.4          | 93.0           | 93.6  | 94.8                 | 97.9          | 94.5           | 94.8  |    |
| 注1：ND为目标物浓度小于该实验室的方法检出限。<br>注2：/ 为未测定。 |   |                |               |                |       |                       |               |                |       |                      |               |                |       |    |

附表 1.4-1-4 实际样品的加标测试数据（实验室 1）

验证单位：山东省环科院环境检测有限公司

测试日期：2021年11月5日

| 平行号                                    |   | 实际样品           |               |                |       |                       |               |                |       |                      |               |                |       | 备注 |
|----------------------------------------|---|----------------|---------------|----------------|-------|-----------------------|---------------|----------------|-------|----------------------|---------------|----------------|-------|----|
|                                        |   | 工业废水样品         |               |                |       | 工业废水样品-加标（20.0 ng/L）1 |               |                |       | 工业废水样品-加标（100 ng/L）2 |               |                |       |    |
|                                        |   | $\alpha$ -HBCD | $\beta$ -HBCD | $\gamma$ -HBCD | TBBPA | $\alpha$ -HBCD        | $\beta$ -HBCD | $\gamma$ -HBCD | TBBPA | $\alpha$ -HBCD       | $\beta$ -HBCD | $\gamma$ -HBCD | TBBPA |    |
| 测定结果<br>(ng/L)                         | 1 | ND             | ND            | ND             | ND    | 17.4                  | 16.4          | 17.8           | 17.8  | 97.5                 | 98.6          | 96.1           | 96.4  |    |
|                                        | 2 | ND             | ND            | ND             | ND    | 18.3                  | 17.2          | 17.3           | 17.3  | 102                  | 94.5          | 95.1           | 98.9  |    |
|                                        | 3 | /              | /             | /              | /     | 18.7                  | 17.8          | 18.0           | 17.6  | 93.3                 | 92.4          | 94.1           | 99.3  |    |
|                                        | 4 | /              | /             | /              | /     | 17.4                  | 17.4          | 17.5           | 18.0  | 88.5                 | 99.9          | 92.0           | 99.8  |    |
|                                        | 5 | /              | /             | /              | /     | 17.8                  | 17.2          | 17.6           | 18.0  | 99.8                 | 101           | 98.1           | 101   |    |
|                                        | 6 | /              | /             | /              | /     | 19.4                  | 17.2          | 17.2           | 17.4  | 120                  | 103           | 91.4           | 96.5  |    |
| 平均值 $\bar{x}_i$ (ng/L)                 |   | ND             | ND            | ND             | ND    | 18.2                  | 17.2          | 17.6           | 17.7  | 100                  | 98.1          | 94.5           | 98.7  |    |
| 标准偏差 $S_i$ (ng/L)                      |   | /              | /             | /              | /     | 0.8                   | 0.4           | 0.3            | 0.3   | 10.8                 | 3.9           | 2.5            | 1.9   |    |
| 相对标准偏差 $RSD_i$ (%)                     |   | /              | /             | /              | /     | 4.41                  | 2.56          | 1.81           | 1.68  | 10.80                | 4.00          | 2.66           | 1.93  |    |
| 加标回收率 (%)                              |   | /              | /             | /              | /     | 90.8                  | 86.0          | 87.9           | 88.4  | 100                  | 98.1          | 94.5           | 98.7  |    |
| 注1：ND为目标物浓度小于该实验室的方法检出限。<br>注2：/ 为未测定。 |   |                |               |                |       |                       |               |                |       |                      |               |                |       |    |

附表 1.4-1-5 实际样品的加标测试数据（实验室 1）

验证单位：山东省环科院环境检测有限公司

测试日期：2021年11月5日

| 平行号                                    |   | 实际样品           |               |                |       |                    |               |                |       |                    |               |                |       | 备注 |
|----------------------------------------|---|----------------|---------------|----------------|-------|--------------------|---------------|----------------|-------|--------------------|---------------|----------------|-------|----|
|                                        |   | 海水样品           |               |                |       | 海水样品-加标（5.0 ng/L）1 |               |                |       | 海水样品-加标（2.0 ng/L）2 |               |                |       |    |
|                                        |   | $\alpha$ -HBCD | $\beta$ -HBCD | $\gamma$ -HBCD | TBBPA | $\alpha$ -HBCD     | $\beta$ -HBCD | $\gamma$ -HBCD | TBBPA | $\alpha$ -HBCD     | $\beta$ -HBCD | $\gamma$ -HBCD | TBBPA |    |
| 测定结果<br>(ng/L)                         | 1 | ND             | ND            | ND             | ND    | 6.1                | 5.0           | 5.8            | 5.2   | 18.3               | 18.7          | 18.3           | 21.9  |    |
|                                        | 2 | ND             | ND            | ND             | ND    | 5.4                | 5.4           | 5.5            | 5.4   | 20.5               | 18.7          | 18.9           | 20.8  |    |
|                                        | 3 | /              | /             | /              | /     | 6.4                | 5.3           | 6.4            | 5.7   | 20.7               | 19.7          | 20.2           | 24.9  |    |
|                                        | 4 | /              | /             | /              | /     | 5.6                | 5.5           | 6.4            | 5.5   | 18.9               | 19.8          | 19.3           | 23.2  |    |
|                                        | 5 | /              | /             | /              | /     | 5.7                | 5.2           | 6.4            | 5.6   | 20.2               | 20.8          | 20.9           | 25.9  |    |
|                                        | 6 | /              | /             | /              | /     | 5.1                | 5.0           | 5.4            | 5.6   | 20.0               | 21.1          | 20.6           | 24.5  |    |
| 平均值 $\bar{x}_i$ (ng/L)                 |   | ND             | ND            | ND             | ND    | 5.7                | 5.2           | 6.0            | 5.5   | 19.7               | 19.8          | 19.7           | 23.5  |    |
| 标准偏差 $S_i$ (ng/L)                      |   | /              | /             | /              | /     | 0.5                | 0.2           | 0.5            | 0.2   | 1.0                | 1.0           | 1.0            | 1.9   |    |
| 相对标准偏差 $RSD_i$ (%)                     |   | /              | /             | /              | /     | 8.36               | 4.0           | 7.81           | 3.5   | 4.88               | 5.17          | 5.21           | 8.17  |    |
| 加标回收率 (%)                              |   | /              | /             | /              | /     | 114                | 105           | 120            | 110   | 98.7               | 99.0          | 98.6           | 118   |    |
| 注1：ND为目标物浓度小于该实验室的方法检出限。<br>注2：/ 为未测定。 |   |                |               |                |       |                    |               |                |       |                    |               |                |       |    |

附表 1.4-2-1 实际样品的加标测试数据（实验室 2）

验证单位：山东省科学院分析测试中心

测试日期：2021年11月9日

| 平行号                                    |   | 实际样品           |               |                |       |                     |               |                |       |                      |               |                |       | 备注 |
|----------------------------------------|---|----------------|---------------|----------------|-------|---------------------|---------------|----------------|-------|----------------------|---------------|----------------|-------|----|
|                                        |   | 地下水样品          |               |                |       | 地下水样品-加标（5.0 ng/L）1 |               |                |       | 地下水样品-加标（20.0 ng/L）2 |               |                |       |    |
|                                        |   | $\alpha$ -HBCD | $\beta$ -HBCD | $\gamma$ -HBCD | TBBPA | $\alpha$ -HBCD      | $\beta$ -HBCD | $\gamma$ -HBCD | TBBPA | $\alpha$ -HBCD       | $\beta$ -HBCD | $\gamma$ -HBCD | TBBPA |    |
| 测定结果<br>(ng/L)                         | 1 | ND             | ND            | ND             | ND    | 5.7                 | 6.0           | 6.3            | 6.0   | 22.4                 | 20.2          | 21.0           | 20.9  |    |
|                                        | 2 | ND             | ND            | ND             | ND    | 6.1                 | 5.9           | 6.1            | 6.3   | 20.6                 | 20.7          | 20.9           | 20.8  |    |
|                                        | 3 | /              | /             | /              | /     | 6.2                 | 5.9           | 6.5            | 6.4   | 20.1                 | 23.3          | 22.0           | 20.2  |    |
|                                        | 4 | /              | /             | /              | /     | 6.2                 | 6.3           | 6.4            | 6.4   | 21.5                 | 21.6          | 21.6           | 22.6  |    |
|                                        | 5 | /              | /             | /              | /     | 5.7                 | 6.1           | 6.3            | 6.3   | 22.4                 | 22.2          | 20.6           | 20.8  |    |
|                                        | 6 | /              | /             | /              | /     | 6.3                 | 6.1           | 6.1            | 6.4   | 22.5                 | 21.1          | 21.1           | 21.6  |    |
| 平均值 $\bar{x}_i$ (ng/L)                 |   | ND             | ND            | ND             | ND    | 6.0                 | 6.1           | 6.3            | 6.3   | 21.6                 | 21.5          | 21.2           | 21.1  |    |
| 标准偏差 $S_i$ (ng/L)                      |   | /              | /             | /              | /     | 0.3                 | 0.2           | 0.2            | 0.1   | 1.1                  | 1.1           | 0.5            | 0.8   |    |
| 相对标准偏差 $RSD_i$ (%)                     |   | /              | /             | /              | /     | 4.38                | 2.68          | 2.49           | 2.25  | 4.88                 | 5.16          | 2.35           | 4.00  |    |
| 加标回收率 (%)                              |   | /              | /             | /              | /     | 121                 | 121           | 126            | 126   | 108                  | 108           | 106            | 106   |    |
| 注1：ND为目标物浓度小于该实验室的方法检出限。<br>注2：/ 为未测定。 |   |                |               |                |       |                     |               |                |       |                      |               |                |       |    |

附表 1.4-2-2 实际样品的加标测试数据（实验室 2）

验证单位：山东省科学院分析测试中心

测试日期：2021年11月9日

| 平行号                                    |   | 实际样品           |               |                |       |                     |               |                |       |                      |               |                |       | 备注 |
|----------------------------------------|---|----------------|---------------|----------------|-------|---------------------|---------------|----------------|-------|----------------------|---------------|----------------|-------|----|
|                                        |   | 地表水样品          |               |                |       | 地表水样品-加标（5.0 ng/L）1 |               |                |       | 地表水样品-加标（20.0 ng/L）2 |               |                |       |    |
|                                        |   | $\alpha$ -HBCD | $\beta$ -HBCD | $\gamma$ -HBCD | TBBPA | $\alpha$ -HBCD      | $\beta$ -HBCD | $\gamma$ -HBCD | TBBPA | $\alpha$ -HBCD       | $\beta$ -HBCD | $\gamma$ -HBCD | TBBPA |    |
| 测定结果<br>(ng/L)                         | 1 | ND             | ND            | ND             | ND    | 6.4                 | 5.5           | 6.0            | 6.3   | 20.7                 | 19.3          | 18.0           | 21.1  |    |
|                                        | 2 | ND             | ND            | ND             | ND    | 6.4                 | 5.8           | 6.4            | 6.5   | 18.8                 | 20.7          | 18.6           | 18.3  |    |
|                                        | 3 | /              | /             | /              | /     | 6.4                 | 6.4           | 6.1            | 5.8   | 19.3                 | 20.3          | 18.8           | 19.0  |    |
|                                        | 4 | /              | /             | /              | /     | 6.4                 | 6.2           | 6.0            | 5.7   | 19.0                 | 18.0          | 19.8           | 21.0  |    |
|                                        | 5 | /              | /             | /              | /     | 6.5                 | 6.5           | 5.9            | 6.3   | 20.4                 | 17.6          | 19.4           | 18.0  |    |
|                                        | 6 | /              | /             | /              | /     | 6.3                 | 6.5           | 5.9            | 6.5   | 17.6                 | 18.2          | 19.0           | 18.6  |    |
| 平均值 $\bar{x}_i$ (ng/L)                 |   | ND             | ND            | ND             | ND    | 6.4                 | 6.2           | 6.1            | 6.2   | 19.3                 | 19.0          | 18.9           | 19.3  |    |
| 标准偏差 $S_i$ (ng/L)                      |   | /              | /             | /              | /     | 0.1                 | 0.4           | 0.2            | 0.3   | 1.1                  | 1.3           | 0.6            | 1.4   |    |
| 相对标准偏差 $RSD_i$ (%)                     |   | /              | /             | /              | /     | 0.79                | 6.45          | 3.14           | 5.42  | 5.89                 | 6.75          | 3.34           | 7.13  |    |
| 加标回收率 (%)                              |   | /              | /             | /              | /     | 128                 | 123           | 121            | 123   | 96.6                 | 95.1          | 94.6           | 96.6  |    |
| 注1：ND为目标物浓度小于该实验室的方法检出限。<br>注2：/ 为未测定。 |   |                |               |                |       |                     |               |                |       |                      |               |                |       |    |

附表 1.4-2-3 实际样品的加标测试数据（实验室 2）

验证单位：山东省科学院分析测试中心

测试日期：2021年11月9日

| 平行号                                    |   | 实际样品           |               |                |       |                       |               |                |       |                      |               |                |       | 备注 |
|----------------------------------------|---|----------------|---------------|----------------|-------|-----------------------|---------------|----------------|-------|----------------------|---------------|----------------|-------|----|
|                                        |   | 生活污水样品         |               |                |       | 生活污水样品-加标（20.0 ng/L）1 |               |                |       | 生活污水样品-加标（100 ng/L）2 |               |                |       |    |
|                                        |   | $\alpha$ -HBCD | $\beta$ -HBCD | $\gamma$ -HBCD | TBBPA | $\alpha$ -HBCD        | $\beta$ -HBCD | $\gamma$ -HBCD | TBBPA | $\alpha$ -HBCD       | $\beta$ -HBCD | $\gamma$ -HBCD | TBBPA |    |
| 测定结果<br>(ng/L)                         | 1 | 0.6            | 0.4           | 1.9            | ND    | 20.2                  | 22.2          | 20.2           | 21.1  | 106                  | 115           | 109            | 106   |    |
|                                        | 2 | 0.7            | 0.3           | 1.9            | ND    | 22.0                  | 20.1          | 19.7           | 19.9  | 109                  | 86.5          | 109            | 104   |    |
|                                        | 3 | /              | /             | /              | /     | 20.6                  | 18.4          | 18.8           | 18.0  | 126                  | 109           | 120            | 123   |    |
|                                        | 4 | /              | /             | /              | /     | 18.7                  | 19.4          | 18.0           | 18.1  | 129                  | 85.0          | 108            | 112   |    |
|                                        | 5 | /              | /             | /              | /     | 22.4                  | 22.0          | 20.6           | 19.2  | 97.7                 | 102           | 99.2           | 101   |    |
|                                        | 6 | /              | /             | /              | /     | 25.9                  | 18.5          | 21.1           | 21.3  | 101                  | 88.2          | 103            | 111   |    |
| 平均值 $\bar{x}_i$ (ng/L)                 |   | 0.6            | 0.4           | 1.9            | ND    | 21.6                  | 20.1          | 19.7           | 19.6  | 111                  | 97.5          | 108            | 110   |    |
| 标准偏差 $S_i$ (ng/L)                      |   | /              | /             | /              | /     | 2.5                   | 1.6           | 1.1            | 1.4   | 13.0                 | 12.7          | 7.0            | 7.9   |    |
| 相对标准偏差 $RSD_i$ (%)                     |   | /              | /             | /              | /     | 11.5                  | 8.16          | 5.81           | 7.39  | 11.6                 | 13.1          | 6.45           | 7.24  |    |
| 加标回收率 (%)                              |   | /              | /             | /              | /     | 108                   | 101           | 98.7           | 98.0  | 111                  | 97.5          | 108            | 110   |    |
| 注1：ND为目标物浓度小于该实验室的方法检出限。<br>注2：/ 为未测定。 |   |                |               |                |       |                       |               |                |       |                      |               |                |       |    |

附表 1.4-2-4 实际样品的加标测试数据（实验室 2）

验证单位：山东省科学院分析测试中心

测试日期：2021年11月9日

| 平行号                                    |   | 实际样品           |               |                |       |                       |               |                |       |                      |               |                |       | 备注 |
|----------------------------------------|---|----------------|---------------|----------------|-------|-----------------------|---------------|----------------|-------|----------------------|---------------|----------------|-------|----|
|                                        |   | 工业废水样品         |               |                |       | 工业废水样品-加标（20.0 ng/L）1 |               |                |       | 工业废水样品-加标（100 ng/L）2 |               |                |       |    |
|                                        |   | $\alpha$ -HBCD | $\beta$ -HBCD | $\gamma$ -HBCD | TBBPA | $\alpha$ -HBCD        | $\beta$ -HBCD | $\gamma$ -HBCD | TBBPA | $\alpha$ -HBCD       | $\beta$ -HBCD | $\gamma$ -HBCD | TBBPA |    |
| 测定结果<br>(ng/L)                         | 1 | ND             | ND            | ND             | ND    | 19.2                  | 18.0          | 19.2           | 20.1  | 107                  | 110           | 108            | 103   |    |
|                                        | 2 | ND             | ND            | ND             | ND    | 19.5                  | 18.6          | 19.2           | 20.2  | 108                  | 114           | 106            | 98.8  |    |
|                                        | 3 | /              | /             | /              | /     | 19.0                  | 20.2          | 18.3           | 20.1  | 105                  | 102           | 108            | 106   |    |
|                                        | 4 | /              | /             | /              | /     | 20.3                  | 19.6          | 18.6           | 18.7  | 112                  | 106           | 109            | 104   |    |
|                                        | 5 | /              | /             | /              | /     | 18.4                  | 18.3          | 19.0           | 19.0  | 108                  | 97.0          | 107            | 103   |    |
|                                        | 6 | /              | /             | /              | /     | 17.9                  | 21.5          | 18.2           | 19.9  | 104                  | 100           | 110            | 102   |    |
| 平均值 $\bar{x}_i$ (ng/L)                 |   | ND             | ND            | ND             | ND    | 19.1                  | 19.4          | 18.7           | 19.7  | 107                  | 105           | 108            | 103   |    |
| 标准偏差 $S_i$ (ng/L)                      |   | /              | /             | /              | /     | 0.8                   | 1.3           | 0.4            | 0.6   | 2.7                  | 6.3           | 1.5            | 2.5   |    |
| 相对标准偏差 $RSD_i$ (%)                     |   | /              | /             | /              | /     | 4.42                  | 6.83          | 2.30           | 3.19  | 2.48                 | 6.01          | 1.38           | 2.40  |    |
| 加标回收率 (%)                              |   | /              | /             | /              | /     | 95.3                  | 96.8          | 93.7           | 98.4  | 107                  | 105           | 108            | 103   |    |
| 注1：ND为目标物浓度小于该实验室的方法检出限。<br>注2：/ 为未测定。 |   |                |               |                |       |                       |               |                |       |                      |               |                |       |    |

附表 1.4-2-5 实际样品的加标测试数据（实验室 2）

验证单位：山东省科学院分析测试中心

测试日期：2021年11月9日

| 平行号                                    |   | 实际样品           |               |                |       |                    |               |                |       |                       |               |                |       | 备注 |
|----------------------------------------|---|----------------|---------------|----------------|-------|--------------------|---------------|----------------|-------|-----------------------|---------------|----------------|-------|----|
|                                        |   | 海水样品           |               |                |       | 海水样品-加标（5.0 ng/L）1 |               |                |       | 工业废水样品-加标（20.0 ng/L）2 |               |                |       |    |
|                                        |   | $\alpha$ -HBCD | $\beta$ -HBCD | $\gamma$ -HBCD | TBBPA | $\alpha$ -HBCD     | $\beta$ -HBCD | $\gamma$ -HBCD | TBBPA | $\alpha$ -HBCD        | $\beta$ -HBCD | $\gamma$ -HBCD | TBBPA |    |
| 测定结果<br>(ng/L)                         | 1 | ND             | ND            | ND             | ND    | 5.3                | 5.0           | 5.6            | 5.3   | 24.4                  | 22.6          | 24.1           | 25.7  |    |
|                                        | 2 | ND             | ND            | ND             | ND    | 5.9                | 6.2           | 5.6            | 4.8   | 22.3                  | 25.3          | 22.9           | 25.6  |    |
|                                        | 3 | /              | /             | /              | /     | 5.3                | 5.9           | 5.2            | 5.2   | 22.3                  | 20.0          | 22.2           | 24.6  |    |
|                                        | 4 | /              | /             | /              | /     | 5.3                | 6.2           | 5.5            | 5.5   | 21.0                  | 23.6          | 22.5           | 24.9  |    |
|                                        | 5 | /              | /             | /              | /     | 5.5                | 4.4           | 5.8            | 5.4   | 21.7                  | 20.7          | 24.3           | 25.3  |    |
|                                        | 6 | /              | /             | /              | /     | 5.3                | 5.5           | 5.4            | 5.4   | 24.0                  | 22.1          | 23.0           | 23.2  |    |
| 平均值 $\bar{x}_i$ (ng/L)                 |   | ND             | ND            | ND             | ND    | 5.4                | 5.5           | 5.5            | 5.2   | 22.6                  | 22.4          | 23.2           | 24.9  |    |
| 标准偏差 $S_i$ (ng/L)                      |   | /              | /             | /              | /     | 0.2                | 0.7           | 0.2            | 0.3   | 1.3                   | 1.9           | 0.9            | 0.9   |    |
| 相对标准偏差 $RSD_i$ (%)                     |   | /              | /             | /              | /     | 4.41               | 13.4          | 4.03           | 4.92  | 5.81                  | 8.56          | 3.73           | 3.75  |    |
| 加标回收率 (%)                              |   | /              | /             | /              | /     | 109                | 110           | 110            | 105   | 113                   | 112           | 116            | 124   |    |
| 注1：ND为目标物浓度小于该实验室的方法检出限。<br>注2：/ 为未测定。 |   |                |               |                |       |                    |               |                |       |                       |               |                |       |    |

附表 1.4-3-1 实际样品的加标测试数据（实验室 3）

验证单位：湖北省生态环境监测中心站

测试日期：2021年11月13日

| 平行号                                    |   | 实际样品           |               |                |       |                     |               |                |       |                      |               |                |       | 备注 |
|----------------------------------------|---|----------------|---------------|----------------|-------|---------------------|---------------|----------------|-------|----------------------|---------------|----------------|-------|----|
|                                        |   | 地下水样品          |               |                |       | 地下水样品-加标（5.0 ng/L）1 |               |                |       | 地下水样品-加标（20.0 ng/L）2 |               |                |       |    |
|                                        |   | $\alpha$ -HBCD | $\beta$ -HBCD | $\gamma$ -HBCD | TBBPA | $\alpha$ -HBCD      | $\beta$ -HBCD | $\gamma$ -HBCD | TBBPA | $\alpha$ -HBCD       | $\beta$ -HBCD | $\gamma$ -HBCD | TBBPA |    |
| 测定结果<br>(ng/L)                         | 1 | ND             | ND            | ND             | ND    | 6.2                 | 6.3           | 5.6            | 6.4   | 16.9                 | 20.0          | 20.3           | 19.1  |    |
|                                        | 2 | ND             | ND            | ND             | ND    | 5.4                 | 5.8           | 5.8            | 5.6   | 21.8                 | 20.2          | 21.6           | 20.7  |    |
|                                        | 3 | /              | /             | /              | /     | 4.8                 | 6.2           | 6.0            | 6.5   | 21.3                 | 22.3          | 20.8           | 21.4  |    |
|                                        | 4 | /              | /             | /              | /     | 5.4                 | 5.9           | 5.9            | 6.4   | 16.2                 | 22.4          | 21.6           | 21.9  |    |
|                                        | 5 | /              | /             | /              | /     | 4.1                 | 6.3           | 6.3            | 6.1   | 20.3                 | 21.0          | 22.8           | 21.3  |    |
|                                        | 6 | /              | /             | /              | /     | 5.9                 | 6.4           | 4.9            | 6.4   | 21.4                 | 22.4          | 18.7           | 19.7  |    |
| 平均值 $\bar{x}_i$ (ng/L)                 |   | ND             | ND            | ND             | ND    | 5.3                 | 6.2           | 5.8            | 6.2   | 19.6                 | 21.4          | 21.0           | 20.7  |    |
| 标准偏差 $S_i$ (ng/L)                      |   | /              | /             | /              | /     | 0.7                 | 0.2           | 0.5            | 0.3   | 2.5                  | 1.1           | 1.4            | 1.0   |    |
| 相对标准偏差 $RSD_i$ (%)                     |   | /              | /             | /              | /     | 14.1                | 4.01          | 8.30           | 5.49  | 12.6                 | 5.18          | 6.74           | 5.06  |    |
| 加标回收率 (%)                              |   | /              | /             | /              | /     | 106                 | 123           | 115            | 124   | 98.2                 | 107           | 105            | 103   |    |
| 注1：ND为目标物浓度小于该实验室的方法检出限。<br>注2：/ 为未测定。 |   |                |               |                |       |                     |               |                |       |                      |               |                |       |    |

附表 1.4-3-2 实际样品的加标测试数据（实验室 3）

验证单位：湖北省生态环境监测中心站

测试日期：2021年11月13日

| 平行号                                    |   | 实际样品           |               |                |       |                     |               |                |       |                      |               |                |       | 备注 |
|----------------------------------------|---|----------------|---------------|----------------|-------|---------------------|---------------|----------------|-------|----------------------|---------------|----------------|-------|----|
|                                        |   | 地表水样品          |               |                |       | 地表水样品-加标（5.0 ng/L）1 |               |                |       | 地表水样品-加标（20.0 ng/L）2 |               |                |       |    |
|                                        |   | $\alpha$ -HBCD | $\beta$ -HBCD | $\gamma$ -HBCD | TBBPA | $\alpha$ -HBCD      | $\beta$ -HBCD | $\gamma$ -HBCD | TBBPA | $\alpha$ -HBCD       | $\beta$ -HBCD | $\gamma$ -HBCD | TBBPA |    |
| 测定结果<br>(ng/L)                         | 1 | ND             | ND            | ND             | ND    | 5.7                 | 5.7           | 4.9            | 6.0   | 16.3                 | 18.9          | 22.6           | 20.1  |    |
|                                        | 2 | ND             | ND            | ND             | ND    | 5.9                 | 6.3           | 6.4            | 5.7   | 16.5                 | 20.1          | 21.9           | 20.8  |    |
|                                        | 3 | /              | /             | /              | /     | 5.5                 | 6.3           | 6.4            | 6.4   | 14.7                 | 17.4          | 22.6           | 17.9  |    |
|                                        | 4 | /              | /             | /              | /     | 6.1                 | 6.2           | 6.2            | 5.7   | 14.7                 | 19.0          | 15.8           | 17.5  |    |
|                                        | 5 | /              | /             | /              | /     | 5.8                 | 5.1           | 5.7            | 6.5   | 17.0                 | 16.9          | 20.1           | 20.0  |    |
|                                        | 6 | /              | /             | /              | /     | 6.4                 | 5.9           | 4.0            | 6.0   | 18.7                 | 19.8          | 18.7           | 18.3  |    |
| 平均值 $\bar{x}_i$ (ng/L)                 |   | ND             | ND            | ND             | ND    | 5.9                 | 5.9           | 5.6            | 6.0   | 16.3                 | 18.7          | 20.3           | 19.1  |    |
| 标准偏差 $S_i$ (ng/L)                      |   | /              | /             | /              | /     | 0.3                 | 0.5           | 0.9            | 0.3   | 1.5                  | 1.3           | 2.7            | 1.4   |    |
| 相对标准偏差 $RSD_i$ (%)                     |   | /              | /             | /              | /     | 5.09                | 7.60          | 16.74          | 5.54  | 9.32                 | 6.88          | 13.2           | 7.19  |    |
| 加标回收率 (%)                              |   | /              | /             | /              | /     | 118                 | 119           | 112            | 121   | 81.5                 | 93.4          | 101            | 95.5  |    |
| 注1：ND为目标物浓度小于该实验室的方法检出限。<br>注2：/ 为未测定。 |   |                |               |                |       |                     |               |                |       |                      |               |                |       |    |

附表 1.4-3-3 实际样品的加标测试数据（实验室 3）

验证单位：湖北省生态环境监测中心站

测试日期：2021年11月13日

| 平行号                                    |   | 实际样品           |               |                |       |                       |               |                |       |                      |               |                |       | 备注 |
|----------------------------------------|---|----------------|---------------|----------------|-------|-----------------------|---------------|----------------|-------|----------------------|---------------|----------------|-------|----|
|                                        |   | 生活污水样品         |               |                |       | 生活污水样品-加标（20.0 ng/L）1 |               |                |       | 生活污水样品-加标（100 ng/L）2 |               |                |       |    |
|                                        |   | $\alpha$ -HBCD | $\beta$ -HBCD | $\gamma$ -HBCD | TBBPA | $\alpha$ -HBCD        | $\beta$ -HBCD | $\gamma$ -HBCD | TBBPA | $\alpha$ -HBCD       | $\beta$ -HBCD | $\gamma$ -HBCD | TBBPA |    |
| 测定结果<br>(ng/L)                         | 1 | ND             | ND            | 1.8            | ND    | 21.5                  | 19.2          | 16.7           | 21.1  | 104                  | 107           | 105            | 103   |    |
|                                        | 2 | ND             | ND            | 1.9            | ND    | 18.0                  | 20.6          | 20.9           | 18.9  | 94.5                 | 108           | 111            | 113   |    |
|                                        | 3 | /              | /             | /              | /     | 19.4                  | 19.6          | 16.8           | 19.1  | 113                  | 116           | 100            | 103   |    |
|                                        | 4 | /              | /             | /              | /     | 18.4                  | 20.3          | 18.6           | 17.4  | 113                  | 112           | 105            | 115   |    |
|                                        | 5 | /              | /             | /              | /     | 23.7                  | 23.2          | 22.3           | 22.2  | 89.4                 | 105           | 94.7           | 101   |    |
|                                        | 6 | /              | /             | /              | /     | 20.8                  | 22.3          | 21.7           | 21.6  | 77.0                 | 100           | 99.7           | 98.5  |    |
| 平均值 $\bar{x}_i$ (ng/L)                 |   | ND             | ND            | 1.9            | ND    | 20.3                  | 20.9          | 19.5           | 20.1  | 98.3                 | 108           | 103            | 105   |    |
| 标准偏差 $S_i$ (ng/L)                      |   | /              | /             | /              | /     | 2.2                   | 1.6           | 2.5            | 1.9   | 14.1                 | 5.7           | 5.6            | 6.7   |    |
| 相对标准偏差 $RSD_i$ (%)                     |   | /              | /             | /              | /     | 10.6                  | 7.56          | 12.74          | 9.31  | 14.3                 | 5.30          | 5.5            | 6.36  |    |
| 加标回收率 (%)                              |   | /              | /             | /              | /     | 101                   | 104           | 97.4           | 100   | 98.3                 | 108           | 103            | 105   |    |
| 注1：ND为目标物浓度小于该实验室的方法检出限。<br>注2：/ 为未测定。 |   |                |               |                |       |                       |               |                |       |                      |               |                |       |    |

附表 1.4-3-4 实际样品的加标测试数据（实验室 3）

验证单位：湖北省生态环境监测中心站

测试日期：2021年11月13日

| 平行号                                    |   | 实际样品           |               |                |       |                       |               |                |       |                      |               |                |       | 备注 |
|----------------------------------------|---|----------------|---------------|----------------|-------|-----------------------|---------------|----------------|-------|----------------------|---------------|----------------|-------|----|
|                                        |   | 工业废水样品         |               |                |       | 工业废水样品-加标（20.0 ng/L）1 |               |                |       | 工业废水样品-加标（100 ng/L）2 |               |                |       |    |
|                                        |   | $\alpha$ -HBCD | $\beta$ -HBCD | $\gamma$ -HBCD | TBBPA | $\alpha$ -HBCD        | $\beta$ -HBCD | $\gamma$ -HBCD | TBBPA | $\alpha$ -HBCD       | $\beta$ -HBCD | $\gamma$ -HBCD | TBBPA |    |
| 测定结果<br>（ng/L）                         | 1 | ND             | ND            | ND             | ND    | 18.3                  | 19.9          | 18.7           | 18.6  | 101                  | 109           | 107            | 98.5  |    |
|                                        | 2 | ND             | ND            | ND             | ND    | 21.0                  | 20.1          | 17.4           | 19.4  | 99.0                 | 93.9          | 109            | 96.3  |    |
|                                        | 3 | /              | /             | /              | /     | 21.7                  | 19.6          | 20.9           | 18.4  | 87.2                 | 103           | 108            | 109   |    |
|                                        | 4 | /              | /             | /              | /     | 17.7                  | 21.3          | 19.7           | 18.6  | 106                  | 107           | 117            | 101   |    |
|                                        | 5 | /              | /             | /              | /     | 16.5                  | 17.5          | 18.2           | 17.9  | 98.7                 | 104           | 103            | 102   |    |
|                                        | 6 | /              | /             | /              | /     | 19.2                  | 21.0          | 19.0           | 19.4  | 97.1                 | 105           | 98.7           | 108   |    |
| 平均值 $\bar{x}_i$ （ng/L）                 |   | ND             | ND            | ND             | ND    | 19.1                  | 19.9          | 19.0           | 18.7  | 98.3                 | 103           | 107            | 102   |    |
| 标准偏差 $S_i$ （ng/L）                      |   | /              | /             | /              | /     | 2.0                   | 1.3           | 1.2            | 0.6   | 6.3                  | 5.2           | 6.0            | 5.0   |    |
| 相对标准偏差 $RSD_i$ （%）                     |   | /              | /             | /              | /     | 10.5                  | 6.77          | 6.52           | 3.15  | 6.42                 | 5.05          | 5.58           | 4.85  |    |
| 加标回收率（%）                               |   | /              | /             | /              | /     | 95.4                  | 99.4          | 95.0           | 93.5  | 98.3                 | 103           | 107            | 102   |    |
| 注1：ND为目标物浓度小于该实验室的方法检出限。<br>注2：/ 为未测定。 |   |                |               |                |       |                       |               |                |       |                      |               |                |       |    |

附表 1.4-3-5 实际样品的加标测试数据（实验室 3）

验证单位：湖北省生态环境监测中心站

测试日期：2021年11月13日

| 平行号                                    |   | 实际样品           |               |                |       |                    |               |                |       |                       |               |                |       | 备注 |
|----------------------------------------|---|----------------|---------------|----------------|-------|--------------------|---------------|----------------|-------|-----------------------|---------------|----------------|-------|----|
|                                        |   | 海水样品           |               |                |       | 海水样品-加标（5.0 ng/L）1 |               |                |       | 工业废水样品-加标（20.0 ng/L）2 |               |                |       |    |
|                                        |   | $\alpha$ -HBCD | $\beta$ -HBCD | $\gamma$ -HBCD | TBBPA | $\alpha$ -HBCD     | $\beta$ -HBCD | $\gamma$ -HBCD | TBBPA | $\alpha$ -HBCD        | $\beta$ -HBCD | $\gamma$ -HBCD | TBBPA |    |
| 测定结果<br>(ng/L)                         | 1 | ND             | ND            | ND             | ND    | 4.6                | 6.2           | 4.9            | 5.0   | 22.1                  | 24.4          | 21.0           | 25.1  |    |
|                                        | 2 | ND             | ND            | ND             | ND    | 5.5                | 5.6           | 5.6            | 5.3   | 21.8                  | 24.2          | 24.0           | 24.6  |    |
|                                        | 3 | /              | /             | /              | /     | 5.7                | 4.3           | 4.6            | 5.7   | 18.7                  | 22.8          | 19.5           | 22.8  |    |
|                                        | 4 | /              | /             | /              | /     | 5.3                | 4.7           | 4.7            | 5.6   | 19.7                  | 23.9          | 22.5           | 24.1  |    |
|                                        | 5 | /              | /             | /              | /     | 6.5                | 5.8           | 5.9            | 5.1   | 16.7                  | 22.8          | 24.0           | 25.5  |    |
|                                        | 6 | /              | /             | /              | /     | 4.5                | 5.9           | 5.8            | 6.0   | 21.3                  | 21.9          | 21.3           | 23.5  |    |
| 平均值 $\bar{x}_i$ (ng/L)                 |   | ND             | ND            | ND             | ND    | 5.3                | 5.4           | 5.3            | 5.4   | 20.0                  | 23.3          | 22.1           | 24.3  |    |
| 标准偏差 $S_i$ (ng/L)                      |   | /              | /             | /              | /     | 0.7                | 0.8           | 0.6            | 0.4   | 2.1                   | 1.0           | 1.8            | 1.0   |    |
| 相对标准偏差 $RSD_i$ (%)                     |   | /              | /             | /              | /     | 13.8               | 14.2          | 11.2           | 7.2   | 10.4                  | 4.23          | 8.04           | 4.15  |    |
| 加标回收率 (%)                              |   | /              | /             | /              | /     | 107                | 108           | 105            | 109   | 100                   | 117           | 110            | 121   |    |
| 注1：ND为目标物浓度小于该实验室的方法检出限。<br>注2：/ 为未测定。 |   |                |               |                |       |                    |               |                |       |                       |               |                |       |    |

附表 1.4-4-1 实际样品的加标测试数据（实验室 4）

验证单位：中国环境科学研究院

测试日期：2021年11月18日

| 平行号                                    |   | 实际样品           |               |                |       |                     |               |                |       |                      |               |                |       | 备注 |
|----------------------------------------|---|----------------|---------------|----------------|-------|---------------------|---------------|----------------|-------|----------------------|---------------|----------------|-------|----|
|                                        |   | 地下水样品          |               |                |       | 地下水样品-加标（5.0 ng/L）1 |               |                |       | 地下水样品-加标（20.0 ng/L）2 |               |                |       |    |
|                                        |   | $\alpha$ -HBCD | $\beta$ -HBCD | $\gamma$ -HBCD | TBBPA | $\alpha$ -HBCD      | $\beta$ -HBCD | $\gamma$ -HBCD | TBBPA | $\alpha$ -HBCD       | $\beta$ -HBCD | $\gamma$ -HBCD | TBBPA |    |
| 测定结果<br>(ng/L)                         | 1 | ND             | ND            | ND             | ND    | 5.3                 | 6.1           | 5.9            | 5.5   | 22.4                 | 20.8          | 20.4           | 20.1  |    |
|                                        | 2 | ND             | ND            | ND             | ND    | 6.2                 | 5.4           | 5.5            | 5.2   | 19.8                 | 21.3          | 20.0           | 18.3  |    |
|                                        | 3 | /              | /             | /              | /     | 6.5                 | 6.0           | 5.5            | 5.1   | 21.4                 | 22.6          | 23.2           | 18.5  |    |
|                                        | 4 | /              | /             | /              | /     | 6.4                 | 5.7           | 5.6            | 5.1   | 20.8                 | 20.9          | 23.0           | 21.6  |    |
|                                        | 5 | /              | /             | /              | /     | 6.2                 | 6.2           | 5.9            | 5.0   | 20.0                 | 19.8          | 23.8           | 18.8  |    |
|                                        | 6 | /              | /             | /              | /     | 6.3                 | 5.2           | 6.2            | 4.1   | 19.9                 | 22.8          | 19.4           | 19.6  |    |
| 平均值 $\bar{x}_i$ (ng/L)                 |   | ND             | ND            | ND             | ND    | 6.2                 | 5.8           | 5.8            | 5.0   | 20.7                 | 21.4          | 21.6           | 19.5  |    |
| 标准偏差 $S_i$ (ng/L)                      |   | /              | /             | /              | /     | 0.4                 | 0.4           | 0.3            | 0.5   | 1.0                  | 1.1           | 1.9            | 1.2   |    |
| 相对标准偏差 $RSD_i$ (%)                     |   | /              | /             | /              | /     | 7.26                | 6.81          | 4.73           | 9.45  | 4.89                 | 5.36          | 8.84           | 6.37  |    |
| 加标回收率 (%)                              |   | /              | /             | /              | /     | 123                 | 115           | 115            | 100.0 | 104                  | 107           | 108            | 97.4  |    |
| 注1：ND为目标物浓度小于该实验室的方法检出限。<br>注2：/ 为未测定。 |   |                |               |                |       |                     |               |                |       |                      |               |                |       |    |

附表 1.4-4-2 实际样品的加标测试数据（实验室 4）

验证单位：中国环境科学研究院

测试日期：2021年11月18日

| 平行号                                    |   | 实际样品           |               |                |       |                     |               |                |       |                      |               |                |       | 备注 |
|----------------------------------------|---|----------------|---------------|----------------|-------|---------------------|---------------|----------------|-------|----------------------|---------------|----------------|-------|----|
|                                        |   | 地表水样品          |               |                |       | 地表水样品-加标（5.0 ng/L）1 |               |                |       | 地表水样品-加标（20.0 ng/L）2 |               |                |       |    |
|                                        |   | $\alpha$ -HBCD | $\beta$ -HBCD | $\gamma$ -HBCD | TBBPA | $\alpha$ -HBCD      | $\beta$ -HBCD | $\gamma$ -HBCD | TBBPA | $\alpha$ -HBCD       | $\beta$ -HBCD | $\gamma$ -HBCD | TBBPA |    |
| 测定结果<br>(ng/L)                         | 1 | ND             | ND            | ND             | ND    | 5.0                 | 5.6           | 5.6            | 4.4   | 16.2                 | 21.4          | 20.4           | 16.8  |    |
|                                        | 2 | ND             | ND            | ND             | ND    | 5.3                 | 5.9           | 5.6            | 4.8   | 19.7                 | 19.8          | 20.4           | 20.5  |    |
|                                        | 3 | /              | /             | /              | /     | 5.8                 | 6.2           | 5.5            | 4.7   | 20.3                 | 22.1          | 21.6           | 20.1  |    |
|                                        | 4 | /              | /             | /              | /     | 6.1                 | 6.0           | 5.1            | 3.9   | 18.4                 | 20.7          | 17.8           | 18.8  |    |
|                                        | 5 | /              | /             | /              | /     | 5.9                 | 6.2           | 5.6            | 4.8   | 20.5                 | 21.1          | 20.0           | 18.4  |    |
|                                        | 6 | /              | /             | /              | /     | 6.4                 | 6.0           | 5.7            | 4.9   | 22.7                 | 19.7          | 21.4           | 19.3  |    |
| 平均值 $\bar{x}_i$ (ng/L)                 |   | ND             | ND            | ND             | ND    | 5.8                 | 6.0           | 5.5            | 4.6   | 19.6                 | 20.8          | 20.3           | 19.0  |    |
| 标准偏差 $S_i$ (ng/L)                      |   | /              | /             | /              | /     | 0.5                 | 0.2           | 0.2            | 0.4   | 2.2                  | 1.0           | 1.4            | 1.3   |    |
| 相对标准偏差 $RSD_i$ (%)                     |   | /              | /             | /              | /     | 9.00                | 3.48          | 3.53           | 8.38  | 11.2                 | 4.60          | 6.79           | 6.98  |    |
| 加标回收率 (%)                              |   | /              | /             | /              | /     | 115                 | 119           | 110            | 91.9  | 98.1                 | 104           | 101            | 95.0  |    |
| 注1：ND为目标物浓度小于该实验室的方法检出限。<br>注2：/ 为未测定。 |   |                |               |                |       |                     |               |                |       |                      |               |                |       |    |

附表 1.4-4-3 实际样品的加标测试数据（实验室 4）

验证单位：中国环境科学研究院

测试日期：2021年11月18日

| 平行号                                    |   | 实际样品           |               |                |       |                       |               |                |       |                      |               |                |       | 备注 |
|----------------------------------------|---|----------------|---------------|----------------|-------|-----------------------|---------------|----------------|-------|----------------------|---------------|----------------|-------|----|
|                                        |   | 生活污水样品         |               |                |       | 生活污水样品-加标（20.0 ng/L）1 |               |                |       | 生活污水样品-加标（100 ng/L）2 |               |                |       |    |
|                                        |   | $\alpha$ -HBCD | $\beta$ -HBCD | $\gamma$ -HBCD | TBBPA | $\alpha$ -HBCD        | $\beta$ -HBCD | $\gamma$ -HBCD | TBBPA | $\alpha$ -HBCD       | $\beta$ -HBCD | $\gamma$ -HBCD | TBBPA |    |
| 测定结果<br>(ng/L)                         | 1 | ND             | ND            | 1.6            | ND    | 20.9                  | 20.5          | 19.9           | 19.0  | 115                  | 115           | 106            | 104   |    |
|                                        | 2 | ND             | ND            | 1.4            | ND    | 22.5                  | 21.9          | 20.4           | 19.5  | 112                  | 105           | 110            | 99.9  |    |
|                                        | 3 | /              | /             | /              | /     | 19.6                  | 19.5          | 20.0           | 20.3  | 106                  | 108           | 108            | 101   |    |
|                                        | 4 | /              | /             | /              | /     | 17.4                  | 19.2          | 20.3           | 18.6  | 113                  | 116           | 109            | 106   |    |
|                                        | 5 | /              | /             | /              | /     | 24.0                  | 19.4          | 21.8           | 21.3  | 112                  | 100           | 102            | 96.9  |    |
|                                        | 6 | /              | /             | /              | /     | 22.9                  | 21.5          | 22.3           | 22.0  | 98.0                 | 101           | 111            | 93.7  |    |
| 平均值 $\bar{x}_i$ (ng/L)                 |   | ND             | ND            | 1.5            | ND    | 21.2                  | 20.3          | 20.8           | 20.1  | 109                  | 108           | 108            | 100   |    |
| 标准偏差 $S_i$ (ng/L)                      |   | /              | /             | /              | /     | 2.4                   | 1.2           | 1.0            | 1.3   | 6.3                  | 6.7           | 3.1            | 4.5   |    |
| 相对标准偏差 $RSD_i$ (%)                     |   | /              | /             | /              | /     | 11.4                  | 5.80          | 4.83           | 6.58  | 5.72                 | 6.26          | 2.9            | 4.51  |    |
| 加标回收率 (%)                              |   | /              | /             | /              | /     | 106                   | 102           | 104            | 101   | 109                  | 108           | 108            | 100   |    |
| 注1：ND为目标物浓度小于该实验室的方法检出限。<br>注2：/ 为未测定。 |   |                |               |                |       |                       |               |                |       |                      |               |                |       |    |

附表 1.4-4-4 实际样品的加标测试数据（实验室 4）

验证单位：中国环境科学研究院

测试日期：2021年11月18日

| 平行号                                    |   | 实际样品           |               |                |       |                       |               |                |       |                      |               |                |       | 备注 |
|----------------------------------------|---|----------------|---------------|----------------|-------|-----------------------|---------------|----------------|-------|----------------------|---------------|----------------|-------|----|
|                                        |   | 工业废水样品         |               |                |       | 工业废水样品-加标（20.0 ng/L）1 |               |                |       | 工业废水样品-加标（100 ng/L）2 |               |                |       |    |
|                                        |   | $\alpha$ -HBCD | $\beta$ -HBCD | $\gamma$ -HBCD | TBBPA | $\alpha$ -HBCD        | $\beta$ -HBCD | $\gamma$ -HBCD | TBBPA | $\alpha$ -HBCD       | $\beta$ -HBCD | $\gamma$ -HBCD | TBBPA |    |
| 测定结果<br>(ng/L)                         | 1 | ND             | ND            | ND             | ND    | 21.1                  | 20.3          | 21.3           | 18.1  | 103                  | 116           | 107            | 103   |    |
|                                        | 2 | ND             | ND            | ND             | ND    | 19.2                  | 20.6          | 18.3           | 19.4  | 107                  | 102           | 111            | 105   |    |
|                                        | 3 | /              | /             | /              | /     | 20.2                  | 18.9          | 20.4           | 18.4  | 110                  | 114           | 108            | 110   |    |
|                                        | 4 | /              | /             | /              | /     | 18.9                  | 18.0          | 23.9           | 19.0  | 115                  | 108           | 113            | 105   |    |
|                                        | 5 | /              | /             | /              | /     | 20.3                  | 19.8          | 20.0           | 19.6  | 102                  | 111           | 115            | 103   |    |
|                                        | 6 | /              | /             | /              | /     | 20.5                  | 20.5          | 21.1           | 18.0  | 104                  | 116           | 102            | 103   |    |
| 平均值 $\bar{x}_i$ (ng/L)                 |   | ND             | ND            | ND             | ND    | 20.0                  | 19.7          | 20.8           | 18.8  | 107                  | 111           | 109            | 105   |    |
| 标准偏差 $S_i$ (ng/L)                      |   | /              | /             | /              | /     | 0.8                   | 1.0           | 1.9            | 0.7   | 4.8                  | 5.3           | 4.5            | 2.7   |    |
| 相对标准偏差 $RSD_i$ (%)                     |   | /              | /             | /              | /     | 4.13                  | 5.29          | 8.96           | 3.57  | 4.50                 | 4.79          | 4.13           | 2.56  |    |
| 加标回收率 (%)                              |   | /              | /             | /              | /     | 100                   | 98.3          | 104            | 93.8  | 107                  | 111           | 109            | 105   |    |
| 注1：ND为目标物浓度小于该实验室的方法检出限。<br>注2：/ 为未测定。 |   |                |               |                |       |                       |               |                |       |                      |               |                |       |    |

附表 1. 4-4-5 实际样品的加标测试数据（实验室 4）

验证单位：中国环境科学研究院

测试日期：2021年11月18日

| 平行号                                    |   | 实际样品           |               |                |       |                    |               |                |       |                       |               |                |       | 备注 |
|----------------------------------------|---|----------------|---------------|----------------|-------|--------------------|---------------|----------------|-------|-----------------------|---------------|----------------|-------|----|
|                                        |   | 海水样品           |               |                |       | 海水样品-加标（5.0 ng/L）1 |               |                |       | 工业废水样品-加标（20.0 ng/L）2 |               |                |       |    |
|                                        |   | $\alpha$ -HBCD | $\beta$ -HBCD | $\gamma$ -HBCD | TBBPA | $\alpha$ -HBCD     | $\beta$ -HBCD | $\gamma$ -HBCD | TBBPA | $\alpha$ -HBCD        | $\beta$ -HBCD | $\gamma$ -HBCD | TBBPA |    |
| 测定结果<br>(ng/L)                         | 1 | ND             | ND            | ND             | ND    | 5.5                | 5.9           | 5.6            | 4.8   | 21.4                  | 29.0          | 22.5           | 23.4  |    |
|                                        | 2 | ND             | ND            | ND             | ND    | 5.6                | 5.4           | 5.7            | 4.2   | 21.9                  | 19.0          | 22.2           | 23.4  |    |
|                                        | 3 | /              | /             | /              | /     | 5.2                | 5.4           | 5.1            | 5.2   | 21.4                  | 23.7          | 21.4           | 22.1  |    |
|                                        | 4 | /              | /             | /              | /     | 5.4                | 4.9           | 5.2            | 5.4   | 19.6                  | 22.6          | 22.7           | 23.6  |    |
|                                        | 5 | /              | /             | /              | /     | 5.5                | 5.6           | 5.6            | 4.3   | 23.7                  | 22.5          | 21.4           | 20.2  |    |
|                                        | 6 | /              | /             | /              | /     | 4.8                | 4.7           | 5.4            | 5.0   | 22.6                  | 21.8          | 22.2           | 22.3  |    |
| 平均值 $\bar{x}_i$ (ng/L)                 |   | ND             | ND            | ND             | ND    | 5.3                | 5.3           | 5.4            | 4.8   | 21.7                  | 23.1          | 22.1           | 22.5  |    |
| 标准偏差 $S_i$ (ng/L)                      |   | /              | /             | /              | /     | 0.3                | 0.5           | 0.3            | 0.5   | 1.4                   | 3.3           | 0.6            | 1.3   |    |
| 相对标准偏差 $RSD_i$ (%)                     |   | /              | /             | /              | /     | 5.51               | 8.6           | 4.68           | 10.4  | 6.22                  | 14.2          | 2.55           | 5.67  |    |
| 加标回收率 (%)                              |   | /              | /             | /              | /     | 107                | 107           | 109            | 96.4  | 109                   | 116           | 110            | 112   |    |
| 注1：ND为目标物浓度小于该实验室的方法检出限。<br>注2：/ 为未测定。 |   |                |               |                |       |                    |               |                |       |                       |               |                |       |    |

附表 1.4-5-1 实际样品的加标测试数据（实验室 5）

验证单位：北京农林科学研究院

测试日期：2021年11月26日

| 平行号                                   |   | 实际样品           |               |                |       |                     |               |                |       |                      |               |                |       | 备注 |
|---------------------------------------|---|----------------|---------------|----------------|-------|---------------------|---------------|----------------|-------|----------------------|---------------|----------------|-------|----|
|                                       |   | 地下水样品          |               |                |       | 地下水样品-加标（5.0 ng/L）1 |               |                |       | 地下水样品-加标（20.0 ng/L）2 |               |                |       |    |
|                                       |   | $\alpha$ -HBCD | $\beta$ -HBCD | $\gamma$ -HBCD | TBBPA | $\alpha$ -HBCD      | $\beta$ -HBCD | $\gamma$ -HBCD | TBBPA | $\alpha$ -HBCD       | $\beta$ -HBCD | $\gamma$ -HBCD | TBBPA |    |
| 测定结果<br>(ng/L)                        | 1 | ND             | ND            | ND             | ND    | 5.1                 | 5.3           | 5.3            | 5.2   | 21.9                 | 23.2          | 20.2           | 19.4  |    |
|                                       | 2 | ND             | ND            | ND             | ND    | 5.2                 | 5.1           | 5.3            | 5.2   | 19.5                 | 21.4          | 18.0           | 18.6  |    |
|                                       | 3 | /              | /             | /              | /     | 5.1                 | 6.1           | 5.8            | 6.2   | 19.7                 | 24.7          | 17.9           | 17.1  |    |
|                                       | 4 | /              | /             | /              | /     | 5.1                 | 5.9           | 4.8            | 4.8   | 19.6                 | 24.4          | 17.2           | 22.0  |    |
|                                       | 5 | /              | /             | /              | /     | 5.3                 | 5.7           | 5.8            | 5.4   | 22.4                 | 19.5          | 21.4           | 18.2  |    |
|                                       | 6 | /              | /             | /              | /     | 4.8                 | 6.2           | 5.3            | 5.4   | 20.4                 | 21.4          | 19.5           | 17.7  |    |
| 平均值 $\bar{x}_i$ (ng/L)                |   | ND             | ND            | ND             | ND    | 5.1                 | 5.7           | 5.4            | 5.4   | 20.6                 | 22.4          | 19.0           | 18.8  |    |
| 标准偏差 $S_i$ (ng/L)                     |   | /              | /             | /              | /     | 0.2                 | 0.4           | 0.4            | 0.4   | 1.3                  | 2.0           | 1.6            | 1.7   |    |
| 相对标准偏差 $RSD_i$ (%)                    |   | /              | /             | /              | /     | 3.26                | 7.59          | 6.82           | 8.34  | 6.15                 | 9.05          | 8.46           | 9.24  |    |
| 加标回收率 (%)                             |   | /              | /             | /              | /     | 102                 | 114           | 108            | 107   | 103                  | 112           | 95.2           | 94.1  |    |
| 注1：ND为目标物浓度小于该实验室的方法检出限。<br>注2：/ 为未测定 |   |                |               |                |       |                     |               |                |       |                      |               |                |       |    |

附表 1.4-5-2 实际样品的加标测试数据（实验室 5）

验证单位：北京农林科学研究院

测试日期：2021年11月26日

| 平行号                                   |   | 实际样品           |               |                |       |                     |               |                |       |                      |               |                |       | 备注 |
|---------------------------------------|---|----------------|---------------|----------------|-------|---------------------|---------------|----------------|-------|----------------------|---------------|----------------|-------|----|
|                                       |   | 地表水样品          |               |                |       | 地表水样品-加标（5.0 ng/L）1 |               |                |       | 地表水样品-加标（20.0 ng/L）2 |               |                |       |    |
|                                       |   | $\alpha$ -HBCD | $\beta$ -HBCD | $\gamma$ -HBCD | TBBPA | $\alpha$ -HBCD      | $\beta$ -HBCD | $\gamma$ -HBCD | TBBPA | $\alpha$ -HBCD       | $\beta$ -HBCD | $\gamma$ -HBCD | TBBPA |    |
| 测定结果<br>(ng/L)                        | 1 | ND             | ND            | ND             | ND    | 5.3                 | 5.3           | 4.7            | 5.9   | 19.1                 | 17.3          | 16.3           | 16.2  |    |
|                                       | 2 | ND             | ND            | ND             | ND    | 6.2                 | 6.0           | 5.7            | 4.9   | 18.9                 | 22.4          | 15.3           | 18.4  |    |
|                                       | 3 | /              | /             | /              | /     | 5.3                 | 5.6           | 4.6            | 5.0   | 19.3                 | 22.1          | 18.9           | 19.7  |    |
|                                       | 4 | /              | /             | /              | /     | 5.4                 | 6.5           | 5.7            | 4.7   | 19.8                 | 20.3          | 14.5           | 21.7  |    |
|                                       | 5 | /              | /             | /              | /     | 5.6                 | 5.7           | 5.8            | 5.7   | 20.3                 | 19.8          | 16.0           | 18.9  |    |
|                                       | 6 | /              | /             | /              | /     | 5.5                 | 5.3           | 4.5            | 4.7   | 16.4                 | 18.6          | 15.3           | 16.6  |    |
| 平均值 $\bar{x}_i$ (ng/L)                |   | ND             | ND            | ND             | ND    | 5.5                 | 5.7           | 5.2            | 5.1   | 18.9                 | 20.1          | 16.0           | 18.6  |    |
| 标准偏差 $S_i$ (ng/L)                     |   | /              | /             | /              | /     | 0.3                 | 0.5           | 0.6            | 0.5   | 1.3                  | 2.0           | 1.5            | 2.0   |    |
| 相对标准偏差 $RSD_i$ (%)                    |   | /              | /             | /              | /     | 6.02                | 7.92          | 12.3           | 10.2  | 7.10                 | 9.84          | 9.45           | 11.0  |    |
| 加标回收率 (%)                             |   | /              | /             | /              | /     | 111                 | 115           | 103            | 103   | 94.7                 | 100           | 80.2           | 92.9  |    |
| 注1：ND为目标物浓度小于该实验室的方法检出限。<br>注2：/ 为未测定 |   |                |               |                |       |                     |               |                |       |                      |               |                |       |    |

附表 1.4-5-3 实际样品的加标测试数据（实验室 5）

验证单位：北京农林科学研究院

测试日期：2021年11月26日

| 平行号                                   |   | 实际样品           |               |                |       |                       |               |                |       |                      |               |                |       | 备注 |
|---------------------------------------|---|----------------|---------------|----------------|-------|-----------------------|---------------|----------------|-------|----------------------|---------------|----------------|-------|----|
|                                       |   | 生活污水样品         |               |                |       | 生活污水样品-加标（20.0 ng/L）1 |               |                |       | 生活污水样品-加标（100 ng/L）2 |               |                |       |    |
|                                       |   | $\alpha$ -HBCD | $\beta$ -HBCD | $\gamma$ -HBCD | TBBPA | $\alpha$ -HBCD        | $\beta$ -HBCD | $\gamma$ -HBCD | TBBPA | $\alpha$ -HBCD       | $\beta$ -HBCD | $\gamma$ -HBCD | TBBPA |    |
| 测定结果<br>(ng/L)                        | 1 | ND             | ND            | 1.7            | ND    | 19.1                  | 21.1          | 20.2           | 19.6  | 99.3                 | 115           | 97.5           | 103   |    |
|                                       | 2 | ND             | ND            | 1.7            | ND    | 18.2                  | 19.7          | 16.7           | 21.0  | 95.6                 | 108           | 93.6           | 111   |    |
|                                       | 3 | /              | /             | /              | /     | 18.4                  | 20.0          | 16.9           | 18.3  | 98.1                 | 117           | 111            | 92.6  |    |
|                                       | 4 | /              | /             | /              | /     | 19.5                  | 21.0          | 17.4           | 18.4  | 106                  | 96.5          | 112            | 105   |    |
|                                       | 5 | /              | /             | /              | /     | 20.4                  | 17.5          | 16.8           | 22.4  | 94.3                 | 98.2          | 88.3           | 103   |    |
|                                       | 6 | /              | /             | /              | /     | 19.3                  | 21.0          | 18.9           | 22.3  | 89.7                 | 114           | 90.7           | 115   |    |
| 平均值 $\bar{x}_i$ (ng/L)                |   | ND             | ND            | 1.7            | ND    | 19.2                  | 20.0          | 17.8           | 20.3  | 97.2                 | 108           | 98.9           | 105   |    |
| 标准偏差 $S_i$ (ng/L)                     |   | /              | /             | /              | /     | 0.8                   | 1.4           | 1.4            | 1.9   | 5.5                  | 8.8           | 10.3           | 7.7   |    |
| 相对标准偏差 $RSD_i$ (%)                    |   | /              | /             | /              | /     | 4.09                  | 6.78          | 7.92           | 9.14  | 5.66                 | 8.18          | 10.5           | 7.38  |    |
| 加标回收率 (%)                             |   | /              | /             | /              | /     | 95.8                  | 100           | 89.1           | 102   | 97.2                 | 108           | 98.9           | 105   |    |
| 注1：ND为目标物浓度小于该实验室的方法检出限。<br>注2：/ 为未测定 |   |                |               |                |       |                       |               |                |       |                      |               |                |       |    |

附表 1.4-5-4 实际样品的加标测试数据（实验室 5）

验证单位：北京农林科学研究院

测试日期：2021年11月26日

| 平行号                                   |   | 实际样品           |               |                |       |                       |               |                |       |                      |               |                |       | 备注 |
|---------------------------------------|---|----------------|---------------|----------------|-------|-----------------------|---------------|----------------|-------|----------------------|---------------|----------------|-------|----|
|                                       |   | 工业废水样品         |               |                |       | 工业废水样品-加标（20.0 ng/L）1 |               |                |       | 工业废水样品-加标（100 ng/L）2 |               |                |       |    |
|                                       |   | $\alpha$ -HBCD | $\beta$ -HBCD | $\gamma$ -HBCD | TBBPA | $\alpha$ -HBCD        | $\beta$ -HBCD | $\gamma$ -HBCD | TBBPA | $\alpha$ -HBCD       | $\beta$ -HBCD | $\gamma$ -HBCD | TBBPA |    |
| 测定结果<br>(ng/L)                        | 1 | ND             | ND            | ND             | ND    | 19.3                  | 18.9          | 17.3           | 17.3  | 106                  | 108           | 114            | 99.1  |    |
|                                       | 2 | ND             | ND            | ND             | ND    | 15.6                  | 18.8          | 18.4           | 20.0  | 91.1                 | 107           | 97.6           | 118   |    |
|                                       | 3 | /              | /             | /              | /     | 18.8                  | 22.5          | 19.1           | 17.6  | 89.8                 | 115           | 91.2           | 119   |    |
|                                       | 4 | /              | /             | /              | /     | 19.5                  | 21.0          | 16.0           | 16.9  | 97.5                 | 110           | 98.5           | 116   |    |
|                                       | 5 | /              | /             | /              | /     | 18.4                  | 18.0          | 16.1           | 17.6  | 102                  | 116           | 100            | 109   |    |
|                                       | 6 | /              | /             | /              | /     | 15.6                  | 18.5          | 16.0           | 21.5  | 89.7                 | 121           | 96.5           | 93.7  |    |
| 平均值 $\bar{x}_i$ (ng/L)                |   | ND             | ND            | ND             | ND    | 17.9                  | 19.6          | 17.1           | 18.5  | 96.0                 | 113           | 99.6           | 109   |    |
| 标准偏差 $S_i$ (ng/L)                     |   | /              | /             | /              | /     | 1.8                   | 1.8           | 1.3            | 1.8   | 7.0                  | 5.5           | 7.6            | 10.5  |    |
| 相对标准偏差 $RSD_i$ (%)                    |   | /              | /             | /              | /     | 10.2                  | 9.06          | 7.85           | 9.86  | 7.24                 | 4.92          | 7.66           | 9.68  |    |
| 加标回收率 (%)                             |   | /              | /             | /              | /     | 89.3                  | 98.0          | 85.7           | 92.4  | 96.0                 | 113           | 99.6           | 109   |    |
| 注1：ND为目标物浓度小于该实验室的方法检出限。<br>注2：/ 为未测定 |   |                |               |                |       |                       |               |                |       |                      |               |                |       |    |

附表 1.4-5-5 实际样品的加标测试数据（实验室 5）

验证单位：北京农林科学研究院

测试日期：2021年11月26日

| 平行号                                    |   | 实际样品           |               |                |       |                    |               |                |       |                       |               |                |       | 备注 |
|----------------------------------------|---|----------------|---------------|----------------|-------|--------------------|---------------|----------------|-------|-----------------------|---------------|----------------|-------|----|
|                                        |   | 海水样品           |               |                |       | 海水样品-加标（5.0 ng/L）1 |               |                |       | 工业废水样品-加标（20.0 ng/L）2 |               |                |       |    |
|                                        |   | $\alpha$ -HBCD | $\beta$ -HBCD | $\gamma$ -HBCD | TBBPA | $\alpha$ -HBCD     | $\beta$ -HBCD | $\gamma$ -HBCD | TBBPA | $\alpha$ -HBCD        | $\beta$ -HBCD | $\gamma$ -HBCD | TBBPA |    |
| 测定结果<br>(ng/L)                         | 1 | ND             | ND            | ND             | ND    | 5.1                | 4.2           | 5.1            | 5.2   | 21.4                  | 23.0          | 22.9           | 21.2  |    |
|                                        | 2 | ND             | ND            | ND             | ND    | 4.5                | 5.2           | 5.4            | 5.1   | 19.7                  | 22.3          | 22.0           | 20.9  |    |
|                                        | 3 | /              | /             | /              | /     | 4.6                | 5.9           | 4.8            | 4.6   | 18.8                  | 23.7          | 20.9           | 24.3  |    |
|                                        | 4 | /              | /             | /              | /     | 4.5                | 5.2           | 5.1            | 6.0   | 19.8                  | 23.0          | 19.4           | 23.6  |    |
|                                        | 5 | /              | /             | /              | /     | 4.3                | 5.2           | 4.3            | 4.7   | 24.0                  | 19.3          | 21.3           | 20.6  |    |
|                                        | 6 | /              | /             | /              | /     | 4.5                | 4.3           | 5.4            | 4.2   | 20.1                  | 24.9          | 19.6           | 23.3  |    |
| 平均值 $\bar{x}_i$ (ng/L)                 |   | ND             | ND            | ND             | ND    | 4.6                | 5.0           | 5.0            | 5.0   | 20.6                  | 22.7          | 21.0           | 22.3  |    |
| 标准偏差 $S_i$ (ng/L)                      |   | /              | /             | /              | /     | 0.3                | 0.7           | 0.4            | 0.6   | 1.9                   | 1.9           | 1.3            | 1.6   |    |
| 相对标准偏差 $RSD_i$ (%)                     |   | /              | /             | /              | /     | 5.64               | 13.1          | 8.15           | 12.6  | 9.07                  | 8.31          | 6.40           | 7.13  |    |
| 加标回收率 (%)                              |   | /              | /             | /              | /     | 91.9               | 100           | 100            | 99.3  | 103                   | 113           | 105            | 112   |    |
| 注1：ND为目标物浓度小于该实验室的方法检出限。<br>注2：/ 为未测定。 |   |                |               |                |       |                    |               |                |       |                       |               |                |       |    |

附表 1.4-6-1 实际样品的加标测试数据（实验室 6）

验证单位：中持依迪亚（北京）环境检测分析股份有限公司

测试日期：2021年12月2日

| 平行号                                    |   | 实际样品           |               |                |       |                     |               |                |       |                      |               |                |       | 备注 |
|----------------------------------------|---|----------------|---------------|----------------|-------|---------------------|---------------|----------------|-------|----------------------|---------------|----------------|-------|----|
|                                        |   | 地下水样品          |               |                |       | 地下水样品-加标（5.0 ng/L）1 |               |                |       | 地下水样品-加标（20.0 ng/L）2 |               |                |       |    |
|                                        |   | $\alpha$ -HBCD | $\beta$ -HBCD | $\gamma$ -HBCD | TBBPA | $\alpha$ -HBCD      | $\beta$ -HBCD | $\gamma$ -HBCD | TBBPA | $\alpha$ -HBCD       | $\beta$ -HBCD | $\gamma$ -HBCD | TBBPA |    |
| 测定结果<br>(ng/L)                         | 1 | ND             | ND            | ND             | ND    | 5.7                 | 6.3           | 5.8            | 5.9   | 23.5                 | 22.2          | 19.8           | 17.6  |    |
|                                        | 2 | ND             | ND            | ND             | ND    | 6.3                 | 5.9           | 5.9            | 6.0   | 21.4                 | 20.5          | 21.5           | 19.6  |    |
|                                        | 3 | /              | /             | /              | /     | 4.5                 | 6.4           | 6.1            | 5.8   | 22.3                 | 17.3          | 19.2           | 19.2  |    |
|                                        | 4 | /              | /             | /              | /     | 6.4                 | 6.2           | 6.2            | 5.8   | 19.8                 | 18.9          | 22.6           | 20.3  |    |
|                                        | 5 | /              | /             | /              | /     | 5.6                 | 6.1           | 6.2            | 6.3   | 20.8                 | 19.6          | 20.3           | 19.1  |    |
|                                        | 6 | /              | /             | /              | /     | 5.5                 | 4.5           | 5.4            | 5.7   | 21.3                 | 18.7          | 21.1           | 20.8  |    |
| 平均值 $\bar{x}_i$ (ng/L)                 |   | ND             | ND            | ND             | ND    | 5.7                 | 5.9           | 6.0            | 5.9   | 21.5                 | 19.5          | 20.8           | 19.4  |    |
| 标准偏差 $S_i$ (ng/L)                      |   | /              | /             | /              | /     | 0.7                 | 0.7           | 0.3            | 0.2   | 1.2                  | 1.7           | 1.2            | 1.1   |    |
| 相对标准偏差 $RSD_i$ (%)                     |   | /              | /             | /              | /     | 11.9                | 11.9          | 5.23           | 3.33  | 5.78                 | 8.66          | 5.97           | 5.77  |    |
| 加标回收率 (%)                              |   | /              | /             | /              | /     | 113                 | 118           | 119            | 118   | 108                  | 97.6          | 104            | 97.1  |    |
| 注1：ND为目标物浓度小于该实验室的方法检出限。<br>注2：/ 为未测定。 |   |                |               |                |       |                     |               |                |       |                      |               |                |       |    |

附表 1.4-6-2 实际样品的加标测试数据（实验室 6）

验证单位：中持依迪亚（北京）环境检测分析股份有限公司

测试日期：2021年12月2日

| 平行号                                    |   | 实际样品           |               |                |       |                     |               |                |       |                      |               |                |       | 备注 |
|----------------------------------------|---|----------------|---------------|----------------|-------|---------------------|---------------|----------------|-------|----------------------|---------------|----------------|-------|----|
|                                        |   | 地表水样品          |               |                |       | 地表水样品-加标（5.0 ng/L）1 |               |                |       | 地表水样品-加标（20.0 ng/L）2 |               |                |       |    |
|                                        |   | $\alpha$ -HBCD | $\beta$ -HBCD | $\gamma$ -HBCD | TBBPA | $\alpha$ -HBCD      | $\beta$ -HBCD | $\gamma$ -HBCD | TBBPA | $\alpha$ -HBCD       | $\beta$ -HBCD | $\gamma$ -HBCD | TBBPA |    |
| 测定结果<br>(ng/L)                         | 1 | ND             | ND            | ND             | ND    | 4.7                 | 5.3           | 6.1            | 6.3   | 19.2                 | 19.5          | 18.7           | 18.2  |    |
|                                        | 2 | ND             | ND            | ND             | ND    | 5.8                 | 5.5           | 6.6            | 5.9   | 15.4                 | 20.9          | 19.1           | 18.0  |    |
|                                        | 3 | /              | /             | /              | /     | 6.4                 | 5.6           | 5.9            | 6.2   | 19.4                 | 19.7          | 20.2           | 18.5  |    |
|                                        | 4 | /              | /             | /              | /     | 5.7                 | 5.0           | 5.8            | 6.3   | 18.8                 | 20.6          | 21.8           | 20.1  |    |
|                                        | 5 | /              | /             | /              | /     | 6.0                 | 6.0           | 6.0            | 4.4   | 18.4                 | 19.7          | 19.9           | 17.4  |    |
|                                        | 6 | /              | /             | /              | /     | 5.3                 | 6.2           | 5.1            | 5.5   | 20.5                 | 19.6          | 19.5           | 19.5  |    |
| 平均值 $\bar{x}_i$ (ng/L)                 |   | ND             | ND            | ND             | ND    | 5.7                 | 5.6           | 5.9            | 5.8   | 18.6                 | 20.0          | 19.9           | 18.6  |    |
| 标准偏差 $S_i$ (ng/L)                      |   | /              | /             | /              | /     | 0.6                 | 0.5           | 0.5            | 0.7   | 1.7                  | 0.6           | 1.1            | 1.0   |    |
| 相对标准偏差 $RSD_i$ (%)                     |   | /              | /             | /              | /     | 10.2                | 8.52          | 8.30           | 12.6  | 9.38                 | 3.01          | 5.44           | 5.36  |    |
| 加标回收率 (%)                              |   | /              | /             | /              | /     | 113                 | 112           | 118            | 115   | 93.1                 | 100           | 99.4           | 93.1  |    |
| 注1：ND为目标物浓度小于该实验室的方法检出限。<br>注2：/ 为未测定。 |   |                |               |                |       |                     |               |                |       |                      |               |                |       |    |

附表 1.4-6-3 实际样品的加标测试数据（实验室 6）

验证单位：中持依迪亚（北京）环境检测分析股份有限公司

测试日期：2021年12月2日

| 平行号                                    |   | 实际样品           |               |                |       |                       |               |                |       |                      |               |                |       | 备注 |
|----------------------------------------|---|----------------|---------------|----------------|-------|-----------------------|---------------|----------------|-------|----------------------|---------------|----------------|-------|----|
|                                        |   | 生活污水样品         |               |                |       | 生活污水样品-加标（20.0 ng/L）1 |               |                |       | 生活污水样品-加标（100 ng/L）2 |               |                |       |    |
|                                        |   | $\alpha$ -HBCD | $\beta$ -HBCD | $\gamma$ -HBCD | TBBPA | $\alpha$ -HBCD        | $\beta$ -HBCD | $\gamma$ -HBCD | TBBPA | $\alpha$ -HBCD       | $\beta$ -HBCD | $\gamma$ -HBCD | TBBPA |    |
| 测定结果<br>(ng/L)                         | 1 | ND             | ND            | 2.0            | ND    | 19.5                  | 20.7          | 20.4           | 21.4  | 108                  | 90.9          | 113            | 96.8  |    |
|                                        | 2 | ND             | ND            | 1.9            | ND    | 21.0                  | 20.1          | 19.7           | 19.8  | 97.1                 | 94.8          | 103            | 112   |    |
|                                        | 3 | /              | /             | /              | /     | 17.8                  | 18.3          | 19.9           | 17.6  | 109                  | 110           | 118            | 105   |    |
|                                        | 4 | /              | /             | /              | /     | 19.7                  | 20.4          | 19.2           | 18.0  | 111                  | 112           | 115            | 110   |    |
|                                        | 5 | /              | /             | /              | /     | 24.7                  | 23.1          | 21.7           | 19.3  | 106                  | 102           | 101            | 102   |    |
|                                        | 6 | /              | /             | /              | /     | 22.1                  | 21.4          | 22.2           | 19.2  | 96.9                 | 107           | 98.0           | 107   |    |
| 平均值 $\bar{x}_i$ (ng/L)                 |   | ND             | ND            | 1.9            | ND    | 20.8                  | 20.7          | 20.5           | 19.2  | 105                  | 103           | 108            | 105   |    |
| 标准偏差 $S_i$ (ng/L)                      |   | /              | /             | /              | /     | 2.4                   | 1.6           | 1.2            | 1.4   | 6.1                  | 8.6           | 8.3            | 5.5   |    |
| 相对标准偏差 $RSD_i$ (%)                     |   | /              | /             | /              | /     | 11.5                  | 7.62          | 5.86           | 7.10  | 5.84                 | 8.40          | 7.7            | 5.23  |    |
| 加标回收率 (%)                              |   | /              | /             | /              | /     | 104                   | 103           | 103            | 96.1  | 105                  | 103           | 108            | 105   |    |
| 注1：ND为目标物浓度小于该实验室的方法检出限。<br>注2：/ 为未测定。 |   |                |               |                |       |                       |               |                |       |                      |               |                |       |    |

附表 1.4-6-4 实际样品的加标测试数据（实验室 6）

验证单位：中持依迪亚（北京）环境检测分析股份有限公司

测试日期：2021年12月2日

| 平行号                                    |   | 实际样品           |               |                |       |                       |               |                |       |                      |               |                |       | 备注 |
|----------------------------------------|---|----------------|---------------|----------------|-------|-----------------------|---------------|----------------|-------|----------------------|---------------|----------------|-------|----|
|                                        |   | 工业废水样品         |               |                |       | 工业废水样品-加标（20.0 ng/L）1 |               |                |       | 工业废水样品-加标（100 ng/L）2 |               |                |       |    |
|                                        |   | $\alpha$ -HBCD | $\beta$ -HBCD | $\gamma$ -HBCD | TBBPA | $\alpha$ -HBCD        | $\beta$ -HBCD | $\gamma$ -HBCD | TBBPA | $\alpha$ -HBCD       | $\beta$ -HBCD | $\gamma$ -HBCD | TBBPA |    |
| 测定结果<br>(ng/L)                         | 1 | ND             | ND            | ND             | ND    | 20.0                  | 18.8          | 20.4           | 18.3  | 104                  | 102           | 108            | 106   |    |
|                                        | 2 | ND             | ND            | ND             | ND    | 17.3                  | 19.0          | 18.9           | 16.9  | 92.5                 | 111           | 103            | 111   |    |
|                                        | 3 | /              | /             | /              | /     | 19.8                  | 20.0          | 19.3           | 18.2  | 105                  | 110           | 104            | 114   |    |
|                                        | 4 | /              | /             | /              | /     | 20.6                  | 19.2          | 19.5           | 17.9  | 110                  | 111           | 103            | 103   |    |
|                                        | 5 | /              | /             | /              | /     | 18.8                  | 19.8          | 17.8           | 18.1  | 91.3                 | 107           | 106            | 101   |    |
|                                        | 6 | /              | /             | /              | /     | 19.9                  | 19.2          | 19.9           | 16.1  | 113                  | 117           | 101            | 105   |    |
| 平均值 $\bar{x}_i$ (ng/L)                 |   | ND             | ND            | ND             | ND    | 19.4                  | 19.3          | 19.3           | 17.6  | 103                  | 110           | 104            | 107   |    |
| 标准偏差 $S_i$ (ng/L)                      |   | /              | /             | /              | /     | 1.2                   | 0.5           | 0.9            | 0.9   | 9.1                  | 4.9           | 2.5            | 4.9   |    |
| 相对标准偏差 $RSD_i$ (%)                     |   | /              | /             | /              | /     | 6.18                  | 2.57          | 4.67           | 4.98  | 8.85                 | 4.45          | 2.38           | 4.61  |    |
| 加标回收率 (%)                              |   | /              | /             | /              | /     | 97.0                  | 96.6          | 96.5           | 88.0  | 103                  | 110           | 104            | 107   |    |
| 注1：ND为目标物浓度小于该实验室的方法检出限。<br>注2：/ 为未测定。 |   |                |               |                |       |                       |               |                |       |                      |               |                |       |    |

附表 1.4-6-5 实际样品的加标测试数据（实验室 6）

验证单位：中持依迪亚（北京）环境检测分析股份有限公司

测试日期：2021年12月2日

| 平行号                                    |   | 实际样品           |               |                |       |                    |               |                |       |                       |               |                |       | 备注 |
|----------------------------------------|---|----------------|---------------|----------------|-------|--------------------|---------------|----------------|-------|-----------------------|---------------|----------------|-------|----|
|                                        |   | 海水样品           |               |                |       | 海水样品-加标（5.0 ng/L）1 |               |                |       | 工业废水样品-加标（20.0 ng/L）2 |               |                |       |    |
|                                        |   | $\alpha$ -HBCD | $\beta$ -HBCD | $\gamma$ -HBCD | TBBPA | $\alpha$ -HBCD     | $\beta$ -HBCD | $\gamma$ -HBCD | TBBPA | $\alpha$ -HBCD        | $\beta$ -HBCD | $\gamma$ -HBCD | TBBPA |    |
| 测定结果<br>(ng/L)                         | 1 | ND             | ND            | ND             | ND    | 5.7                | 5.3           | 5.5            | 4.5   | 21.8                  | 20.5          | 22.0           | 22.0  |    |
|                                        | 2 | ND             | ND            | ND             | ND    | 5.5                | 5.0           | 5.1            | 4.6   | 21.2                  | 23.8          | 20.8           | 19.6  |    |
|                                        | 3 | /              | /             | /              | /     | 6.0                | 5.3           | 5.4            | 4.7   | 21.2                  | 20.9          | 21.8           | 19.1  |    |
|                                        | 4 | /              | /             | /              | /     | 6.0                | 5.5           | 4.9            | 4.5   | 19.7                  | 21.7          | 23.2           | 20.1  |    |
|                                        | 5 | /              | /             | /              | /     | 4.3                | 5.1           | 5.7            | 5.3   | 22.6                  | 22.7          | 24.0           | 19.4  |    |
|                                        | 6 | /              | /             | /              | /     | 5.6                | 5.6           | 5.5            | 4.7   | 22.0                  | 23.3          | 22.4           | 22.9  |    |
| 平均值 $\bar{x}_i$ (ng/L)                 |   | ND             | ND            | ND             | ND    | 5.5                | 5.3           | 5.3            | 4.7   | 21.4                  | 22.1          | 22.4           | 20.5  |    |
| 标准偏差 $S_i$ (ng/L)                      |   | /              | /             | /              | /     | 0.6                | 0.2           | 0.3            | 0.3   | 1.0                   | 1.3           | 1.2            | 1.5   |    |
| 相对标准偏差 $RSD_i$ (%)                     |   | /              | /             | /              | /     | 11.6               | 4.47          | 5.32           | 6.84  | 4.61                  | 5.98          | 5.15           | 7.53  |    |
| 加标回收率 (%)                              |   | /              | /             | /              | /     | 111                | 106           | 107            | 94.0  | 107                   | 111           | 112            | 103   |    |
| 注1：ND为目标物浓度小于该实验室的方法检出限。<br>注2：/ 为未测定。 |   |                |               |                |       |                    |               |                |       |                       |               |                |       |    |

## 2 方法验证数据汇总

### 2.1 方法检出限、测定下限汇总

6 个实验室对加标浓度为 2.0 ng/L 的空白加标样品按照《水质 六溴环十二烷和四溴双酚 A 的测定 高效液相色谱串联质谱法》（标准草案）中样品分析的全部步骤进行处理和测定，计算  $n=7$  次平行测定的标准偏差，当自由度为 6，置信度为 99% 时， $t$  值为 3.143，按 HJ 168-2020 中检出限的验证要求，6 个实验室对方法检出限和测定下限进行了验证，方法检出限和测定下限的汇总情况见附表 2.1-1。其中，实验室编号 1 为山东省环科院环境检测有限公司，编号 2 为山东省科学院分析测试中心，编号 3 为湖北省生态环境监测中心站，编号 4 为中国环境科学研究院，编号 5 为北京农林科学研究院，编号 6 为中持依迪亚（北京）环境检测分析股份有限公司。

附表 2.1-1 方法检出限、测定下限汇总表

| 实验室号 | 试样             |               |                |       |                |               |                |       |
|------|----------------|---------------|----------------|-------|----------------|---------------|----------------|-------|
|      | 检出限 (ng/L)     |               |                |       | 测定下限 (ng/L)    |               |                |       |
|      | $\alpha$ -HBCD | $\beta$ -HBCD | $\gamma$ -HBCD | TBBPA | $\alpha$ -HBCD | $\beta$ -HBCD | $\gamma$ -HBCD | TBBPA |
| 1    | 0.6            | 0.6           | 0.3            | 0.4   | 2.4            | 2.4           | 1.2            | 1.6   |
| 2    | 0.5            | 0.4           | 0.6            | 0.7   | 2.0            | 1.6           | 2.4            | 2.8   |
| 3    | 0.7            | 0.7           | 0.6            | 0.6   | 2.8            | 2.8           | 2.4            | 2.4   |
| 4    | 0.7            | 0.6           | 0.6            | 0.5   | 2.8            | 2.4           | 2.4            | 2.0   |
| 5    | 0.5            | 0.5           | 0.4            | 0.5   | 2.0            | 2.0           | 1.6            | 2.0   |
| 6    | 0.7            | 0.6           | 0.6            | 0.6   | 2.8            | 2.4           | 2.4            | 2.4   |
| 最大值  | 0.7            | 0.6           | 0.6            | 0.7   | 2.8            | 2.4           | 2.4            | 2.8   |

结论：6 个实验室按照《水质 六溴环十二烷和四溴双酚 A 的测定 高效液相色谱串联质谱法》（标准草案）中样品分析的全部步骤进行处理和测定，按 HJ 168-2020 中检出限的计算公式得出方法检出限和测定下限。

该标准的检出限为各实验室所得检出限数据的最高值。当取样量为 1L 水样时，萃取液定容体积 1.0 mL，进样体积 5  $\mu$ L 时， $\alpha$ -HBCD 的方法检出限为 0.7 ng/L、 $\beta$ -HBCD 的方法检出限为 0.6 ng/L、 $\gamma$ -HBCD 的方法检出限为 0.6 ng/L、TBBPA 的方法检出限为 0.7 ng/L， $\alpha$ -HBCD 的测定下限为 2.8 ng/L， $\beta$ -HBCD 的测定下限为 2.4 ng/L， $\gamma$ -HBCD 的测定下限为 2.4 ng/L、TBBPA 的测定下限为 2.8 ng/L。3 种 HBCDs 的测定下限与《海水中六溴环十二烷的测定 高效液相色谱-串联质谱法》（HY/T 261-2018）中 2.0 ng/L 的定量限基本一致，满足我国履约监测的需求。

## 2.2 方法精密度数据汇总

附表 2.2-1-1 HBCDs 和 TBBPA 方法精密度测试数据汇总表（空白加标，5.0 ng/L）

| 实验<br>室号               | $\alpha$ -HBCD        |                 |                | $\beta$ -HBCD         |                 |                | $\gamma$ -HBCD        |                 |                | TBBPA                 |                 |                |
|------------------------|-----------------------|-----------------|----------------|-----------------------|-----------------|----------------|-----------------------|-----------------|----------------|-----------------------|-----------------|----------------|
|                        | $\bar{x}_i$<br>(ng/L) | $S_i$<br>(ng/L) | $RSD_i$<br>(%) | $\bar{x}_i$<br>(ng/L) | $S_i$<br>(ng/L) | $RSD_i$<br>(%) | $\bar{x}_i$<br>(ng/L) | $S_i$<br>(ng/L) | $RSD_i$<br>(%) | $\bar{x}_i$<br>(ng/L) | $S_i$<br>(ng/L) | $RSD_i$<br>(%) |
| 1                      | 5.2                   | 0.5             | 8.86           | 5.0                   | 0.2             | 3.53           | 4.9                   | 0.2             | 3.89           | 5.3                   | 0.2             | 3.03           |
| 2                      | 5.7                   | 0.5             | 8.20           | 5.8                   | 0.3             | 4.80           | 5.9                   | 0.1             | 2.07           | 6.0                   | 0.3             | 4.84           |
| 3                      | 5.5                   | 0.7             | 11.8           | 6.2                   | 0.2             | 3.45           | 5.8                   | 0.5             | 7.90           | 5.8                   | 0.2             | 4.22           |
| 4                      | 5.6                   | 0.5             | 8.61           | 5.5                   | 0.3             | 5.35           | 5.9                   | 0.4             | 6.31           | 4.8                   | 0.1             | 2.08           |
| 5                      | 5.0                   | 0.2             | 4.09           | 5.4                   | 0.4             | 8.19           | 5.1                   | 0.5             | 9.55           | 4.8                   | 0.4             | 8.08           |
| 6                      | 5.5                   | 0.5             | 8.83           | 5.6                   | 0.5             | 9.02           | 5.9                   | 0.3             | 5.59           | 6.2                   | 0.4             | 6.63           |
| $\bar{\bar{x}}$ (ng/L) | 5.4                   |                 |                | 5.6                   |                 |                | 5.6                   |                 |                | 5.5                   |                 |                |
| $S'$ (ng/L)            | 0.3                   |                 |                | 0.4                   |                 |                | 0.4                   |                 |                | 0.6                   |                 |                |
| $RSD'$ (%)             | 5.13                  |                 |                | 7.42                  |                 |                | 7.72                  |                 |                | 10.8                  |                 |                |
| 重复性限 $r$<br>(ng/L)     | 1.3                   |                 |                | 1.0                   |                 |                | 1.0                   |                 |                | 0.8                   |                 |                |
| 再现性限 $R$<br>(ng/L)     | 1.4                   |                 |                | 1.5                   |                 |                | 1.5                   |                 |                | 1.8                   |                 |                |

附表 2.2-1-2 HBCDs 和 TBBPA 方法精密度测试数据汇总表（空白加标，20.0 ng/L）

| 实验<br>室号               | $\alpha$ -HBCD        |                 |                | $\beta$ -HBCD         |                 |                | $\gamma$ -HBCD        |                 |                | TBBPA                 |                 |                |
|------------------------|-----------------------|-----------------|----------------|-----------------------|-----------------|----------------|-----------------------|-----------------|----------------|-----------------------|-----------------|----------------|
|                        | $\bar{x}_i$<br>(ng/L) | $S_i$<br>(ng/L) | $RSD_i$<br>(%) | $\bar{x}_i$<br>(ng/L) | $S_i$<br>(ng/L) | $RSD_i$<br>(%) | $\bar{x}_i$<br>(ng/L) | $S_i$<br>(ng/L) | $RSD_i$<br>(%) | $\bar{x}_i$<br>(ng/L) | $S_i$<br>(ng/L) | $RSD_i$<br>(%) |
| 1                      | 15.4                  | 0.73            | 4.72           | 17.0                  | 0.5             | 2.96           | 15.7                  | 0.3             | 2.18           | 17.0                  | 0.3             | 1.68           |
| 2                      | 19.3                  | 0.92            | 4.77           | 18.6                  | 1.9             | 10.0           | 19.6                  | 0.4             | 2.04           | 20.4                  | 0.8             | 3.86           |
| 3                      | 17.7                  | 1.82            | 10.2           | 19.6                  | 0.8             | 3.92           | 18.9                  | 0.8             | 4.41           | 19.4                  | 1.0             | 5.35           |
| 4                      | 20.0                  | 1.34            | 6.69           | 20.4                  | 0.8             | 3.73           | 21.5                  | 0.9             | 4.39           | 19.8                  | 1.1             | 5.66           |
| 5                      | 20.0                  | 1.82            | 9.09           | 21.3                  | 1.4             | 6.63           | 18.7                  | 1.7             | 9.29           | 20.1                  | 2.1             | 10.6           |
| 6                      | 20.4                  | 0.85            | 4.18           | 19.6                  | 1.6             | 8.10           | 21.0                  | 0.6             | 3.03           | 19.1                  | 2.0             | 10.4           |
| $\bar{\bar{x}}$ (ng/L) | 18.8                  |                 |                | 19.4                  |                 |                | 19.2                  |                 |                | 19.3                  |                 |                |
| $S'$ (ng/L)            | 1.9                   |                 |                | 1.5                   |                 |                | 2.0                   |                 |                | 1.2                   |                 |                |
| $RSD'$ (%)             | 10.2                  |                 |                | 7.66                  |                 |                | 10.6                  |                 |                | 6.29                  |                 |                |
| 重复性限 $r$<br>(ng/L)     | 3.7                   |                 |                | 3.5                   |                 |                | 2.6                   |                 |                | 3.9                   |                 |                |
| 再现性限 $R$<br>(ng/L)     | 6.3                   |                 |                | 5.2                   |                 |                | 6.2                   |                 |                | 4.9                   |                 |                |

附表 2.2-1-3 HBCDs 和 TBBPA 方法精密度测试数据汇总表（空白加标，100 ng/L）

| 实验<br>室号               | $\alpha$ -HBCD        |                 |                | $\beta$ -HBCD         |                 |                | $\gamma$ -HBCD        |                 |                | TBBPA                 |                 |                |
|------------------------|-----------------------|-----------------|----------------|-----------------------|-----------------|----------------|-----------------------|-----------------|----------------|-----------------------|-----------------|----------------|
|                        | $\bar{x}_i$<br>(ng/L) | $S_i$<br>(ng/L) | $RSD_i$<br>(%) | $\bar{x}_i$<br>(ng/L) | $S_i$<br>(ng/L) | $RSD_i$<br>(%) | $\bar{x}_i$<br>(ng/L) | $S_i$<br>(ng/L) | $RSD_i$<br>(%) | $\bar{x}_i$<br>(ng/L) | $S_i$<br>(ng/L) | $RSD_i$<br>(%) |
| 1                      | 79.2                  | 4.27            | 5.39           | 89.8                  | 1.93            | 2.14           | 81.9                  | 2.3             | 2.85           | 87.7                  | 2.5             | 2.90           |
| 2                      | 104.5                 | 4.31            | 4.13           | 98.3                  | 6.0             | 6.13           | 105                   | 5.6             | 5.30           | 105                   | 5.4             | 5.15           |
| 3                      | 96.6                  | 6.73            | 6.97           | 108                   | 3.2             | 2.94           | 106                   | 7.9             | 7.48           | 104                   | 4.5             | 4.27           |
| 4                      | 107.8                 | 5.77            | 5.36           | 111                   | 7.9             | 7.19           | 106                   | 6.6             | 6.16           | 103                   | 0.8             | 0.73           |
| 5                      | 102.0                 | 5.34            | 5.23           | 113                   | 6.1             | 5.40           | 95.0                  | 3.6             | 3.75           | 95.9                  | 8.4             | 8.75           |
| 6                      | 106.7                 | 10.9            | 10.2           | 103                   | 5.2             | 5.09           | 102                   | 3.8             | 3.70           | 103                   | 5.7             | 5.56           |
| $\bar{\bar{x}}$ (ng/L) | 99.5                  |                 |                | 104                   |                 |                | 99.3                  |                 |                | 99.8                  |                 |                |
| $S'$ (ng/L)            | 10.7                  |                 |                | 9                     |                 |                | 9.5                   |                 |                | 6.8                   |                 |                |
| $RSD'$ (%)             | 10.8                  |                 |                | 8.34                  |                 |                | 9.58                  |                 |                | 6.81                  |                 |                |
| 重复性限 $r$<br>(ng/L)     | 18.6                  |                 |                | 15.3                  |                 |                | 14.9                  |                 |                | 14.4                  |                 |                |
| 再现性限 $R$<br>(ng/L)     | 34.4                  |                 |                | 28.0                  |                 |                | 29.9                  |                 |                | 23.1                  |                 |                |

附表 2.2-2-1 HBCDs 和 TBBPA 方法精密度测试数据汇总表（地下水，5.0 ng/L）

| 实验<br>室号               | $\alpha$ -HBCD        |                 |                | $\beta$ -HBCD         |                 |                | $\gamma$ -HBCD        |                 |                | TBBPA                 |                 |                |
|------------------------|-----------------------|-----------------|----------------|-----------------------|-----------------|----------------|-----------------------|-----------------|----------------|-----------------------|-----------------|----------------|
|                        | $\bar{x}_i$<br>(ng/L) | $S_i$<br>(ng/L) | $RSD_i$<br>(%) | $\bar{x}_i$<br>(ng/L) | $S_i$<br>(ng/L) | $RSD_i$<br>(%) | $\bar{x}_i$<br>(ng/L) | $S_i$<br>(ng/L) | $RSD_i$<br>(%) | $\bar{x}_i$<br>(ng/L) | $S_i$<br>(ng/L) | $RSD_i$<br>(%) |
| 1                      | 5.3                   | 0.2             | 3.05           | 5.5                   | 0.4             | 6.80           | 5.5                   | 0.3             | 5.23           | 5.4                   | 0.2             | 3.06           |
| 2                      | 6.0                   | 0.3             | 4.38           | 6.1                   | 0.2             | 2.68           | 6.3                   | 0.2             | 2.49           | 6.3                   | 0.1             | 2.25           |
| 3                      | 5.3                   | 0.7             | 14.1           | 6.2                   | 0.2             | 4.01           | 5.8                   | 0.5             | 8.30           | 6.2                   | 0.3             | 5.49           |
| 4                      | 6.2                   | 0.4             | 7.26           | 5.8                   | 0.4             | 6.81           | 5.8                   | 0.3             | 4.73           | 5.0                   | 0.5             | 9.45           |
| 5                      | 5.1                   | 0.2             | 3.26           | 5.7                   | 0.4             | 7.59           | 5.4                   | 0.4             | 6.82           | 5.4                   | 0.4             | 8.34           |
| 6                      | 5.7                   | 0.7             | 11.9           | 5.9                   | 0.7             | 11.9           | 6.0                   | 0.3             | 5.23           | 5.9                   | 0.2             | 3.33           |
| $\bar{\bar{x}}$ (ng/L) | 5.6                   |                 |                | 5.8                   |                 |                | 5.8                   |                 |                | 5.7                   |                 |                |
| $S'$ (ng/L)            | 0.4                   |                 |                | 0.2                   |                 |                | 0.3                   |                 |                | 0.5                   |                 |                |
| $RSD'$ (%)             | 7.72                  |                 |                | 4.21                  |                 |                | 5.63                  |                 |                | 9.16                  |                 |                |
| 重复性限 $r$<br>(ng/L)     | 1.3                   |                 |                | 1.2                   |                 |                | 0.9                   |                 |                | 0.9                   |                 |                |
| 再现性限 $R$<br>(ng/L)     | 1.7                   |                 |                | 1.3                   |                 |                | 1.2                   |                 |                | 1.7                   |                 |                |

附表 2.2-2-2 HBCDs 和 TBBPA 方法精密度测试数据汇总表（地下水，20.0 ng/L）

| 实验<br>室号               | $\alpha$ -HBCD        |                 |                | $\beta$ -HBCD         |                 |                | $\gamma$ -HBCD        |                 |                | TBBPA                 |                 |                |
|------------------------|-----------------------|-----------------|----------------|-----------------------|-----------------|----------------|-----------------------|-----------------|----------------|-----------------------|-----------------|----------------|
|                        | $\bar{x}_i$<br>(ng/L) | $S_i$<br>(ng/L) | $RSD_i$<br>(%) | $\bar{x}_i$<br>(ng/L) | $S_i$<br>(ng/L) | $RSD_i$<br>(%) | $\bar{x}_i$<br>(ng/L) | $S_i$<br>(ng/L) | $RSD_i$<br>(%) | $\bar{x}_i$<br>(ng/L) | $S_i$<br>(ng/L) | $RSD_i$<br>(%) |
| 1                      | 16.2                  | 0.8             | 5.14           | 17.9                  | 0.4             | 2.40           | 16.5                  | 0.6             | 3.54           | 17.4                  | 0.4             | 2.16           |
| 2                      | 21.6                  | 1.1             | 4.88           | 21.5                  | 1.1             | 5.16           | 21.2                  | 0.5             | 2.35           | 21.1                  | 0.8             | 4.00           |
| 3                      | 19.6                  | 2.5             | 12.6           | 21.4                  | 1.1             | 5.18           | 21.0                  | 1.4             | 6.74           | 20.7                  | 1.0             | 5.06           |
| 4                      | 20.7                  | 1.0             | 4.89           | 21.4                  | 1.1             | 5.36           | 21.6                  | 1.9             | 8.84           | 19.5                  | 1.2             | 6.37           |
| 5                      | 20.6                  | 1.3             | 6.15           | 22.4                  | 2.0             | 9.05           | 19.0                  | 1.6             | 8.46           | 18.8                  | 1.7             | 9.24           |
| 6                      | 21.5                  | 1.2             | 5.78           | 19.5                  | 1.7             | 8.66           | 20.8                  | 1.2             | 5.97           | 19.4                  | 1.1             | 5.77           |
| $\bar{\bar{x}}$ (ng/L) | 20.0                  |                 |                | 20.7                  |                 |                | 20.0                  |                 |                | 19.5                  |                 |                |
| $S'$ (ng/L)            | 2.0                   |                 |                | 1.7                   |                 |                | 1.9                   |                 |                | 1.3                   |                 |                |
| $RSD'$ (%)             | 10.1                  |                 |                | 8.08                  |                 |                | 9.58                  |                 |                | 6.83                  |                 |                |
| 重复性限 $r$<br>(ng/L)     | 4.0                   |                 |                | 3.8                   |                 |                | 3.7                   |                 |                | 3.2                   |                 |                |
| 再现性限 $R$<br>(ng/L)     | 6.7                   |                 |                | 5.8                   |                 |                | 6.3                   |                 |                | 4.7                   |                 |                |

附表 2.2-3-1 HBCDs 和 TBBPA 方法精密度测试数据汇总表（地表水，5.0 ng/L）

| 实验<br>室号               | $\alpha$ -HBCD        |                 |                | $\beta$ -HBCD         |                 |                | $\gamma$ -HBCD        |                 |                | TBBPA                 |                 |                |
|------------------------|-----------------------|-----------------|----------------|-----------------------|-----------------|----------------|-----------------------|-----------------|----------------|-----------------------|-----------------|----------------|
|                        | $\bar{x}_i$<br>(ng/L) | $S_i$<br>(ng/L) | $RSD_i$<br>(%) | $\bar{x}_i$<br>(ng/L) | $S_i$<br>(ng/L) | $RSD_i$<br>(%) | $\bar{x}_i$<br>(ng/L) | $S_i$<br>(ng/L) | $RSD_i$<br>(%) | $\bar{x}_i$<br>(ng/L) | $S_i$<br>(ng/L) | $RSD_i$<br>(%) |
| 1                      | 5.9                   | 0.2             | 3.66           | 5.3                   | 0.6             | 10.5           | 5.1                   | 0.2             | 3.57           | 5.4                   | 0.2             | 3.44           |
| 2                      | 6.4                   | 0.1             | 0.79           | 6.2                   | 0.4             | 6.45           | 6.1                   | 0.2             | 3.14           | 6.2                   | 0.3             | 5.42           |
| 3                      | 5.9                   | 0.3             | 5.09           | 5.9                   | 0.5             | 7.60           | 5.6                   | 0.9             | 16.7           | 6.0                   | 0.3             | 5.54           |
| 4                      | 5.8                   | 0.5             | 9.00           | 6.0                   | 0.2             | 3.48           | 5.5                   | 0.2             | 3.53           | 4.6                   | 0.4             | 8.38           |
| 5                      | 5.5                   | 0.3             | 6.02           | 5.7                   | 0.5             | 7.92           | 5.2                   | 0.6             | 12.3           | 5.1                   | 0.5             | 10.2           |
| 6                      | 5.7                   | 0.6             | 10.2           | 5.6                   | 0.5             | 8.52           | 5.9                   | 0.5             | 8.30           | 5.8                   | 0.7             | 12.6           |
| $\bar{\bar{x}}$ (ng/L) | 5.9                   |                 |                | 5.8                   |                 |                | 5.6                   |                 |                | 5.5                   |                 |                |
| $S'$ (ng/L)            | 0.3                   |                 |                | 0.3                   |                 |                | 0.4                   |                 |                | 0.6                   |                 |                |
| $RSD'$ (%)             | 5.12                  |                 |                | 5.54                  |                 |                | 6.97                  |                 |                | 10.8                  |                 |                |
| 重复性限 $r$<br>(ng/L)     | 1.1                   |                 |                | 1.2                   |                 |                | 1.5                   |                 |                | 1.3                   |                 |                |
| 再现性限 $R$<br>(ng/L)     | 1.3                   |                 |                | 1.4                   |                 |                | 1.7                   |                 |                | 2.0                   |                 |                |

附表 2.2-3-2 HBCDs 和 TBBPA 方法精密度测试数据汇总表（地表水，20.0 ng/L）

| 实验<br>室号               | $\alpha$ -HBCD        |                 |                | $\beta$ -HBCD         |                 |                | $\gamma$ -HBCD        |                 |                | TBBPA                 |                 |                |
|------------------------|-----------------------|-----------------|----------------|-----------------------|-----------------|----------------|-----------------------|-----------------|----------------|-----------------------|-----------------|----------------|
|                        | $\bar{x}_i$<br>(ng/L) | $S_i$<br>(ng/L) | $RSD_i$<br>(%) | $\bar{x}_i$<br>(ng/L) | $S_i$<br>(ng/L) | $RSD_i$<br>(%) | $\bar{x}_i$<br>(ng/L) | $S_i$<br>(ng/L) | $RSD_i$<br>(%) | $\bar{x}_i$<br>(ng/L) | $S_i$<br>(ng/L) | $RSD_i$<br>(%) |
| 1                      | 17.4                  | 1.7             | 9.86           | 17.3                  | 0.5             | 2.70           | 17.3                  | 1.2             | 6.67           | 17.4                  | 0.6             | 3.55           |
| 2                      | 19.3                  | 1.1             | 5.89           | 19.0                  | 1.3             | 6.75           | 18.9                  | 0.6             | 3.34           | 19.3                  | 1.4             | 7.13           |
| 3                      | 16.3                  | 1.5             | 9.32           | 18.7                  | 1.3             | 6.88           | 20.3                  | 2.7             | 13.2           | 19.1                  | 1.4             | 7.19           |
| 4                      | 19.6                  | 2.2             | 11.2           | 20.8                  | 1.0             | 4.60           | 20.3                  | 1.4             | 6.79           | 19.0                  | 1.3             | 6.98           |
| 5                      | 18.9                  | 1.3             | 7.10           | 20.1                  | 2.0             | 9.84           | 16.0                  | 1.5             | 9.45           | 18.6                  | 2.0             | 11.0           |
| 6                      | 18.6                  | 1.7             | 9.38           | 20.0                  | 0.6             | 3.01           | 19.9                  | 1.1             | 5.44           | 18.6                  | 1.0             | 5.36           |
| $\bar{\bar{x}}$ (ng/L) | 18.4                  |                 |                | 19.3                  |                 |                | 18.8                  |                 |                | 18.7                  |                 |                |
| $S'$ (ng/L)            | 1.3                   |                 |                | 1.3                   |                 |                | 1.8                   |                 |                | 0.7                   |                 |                |
| $RSD'$ (%)             | 6.93                  |                 |                | 6.49                  |                 |                | 9.34                  |                 |                | 3.70                  |                 |                |
| 重复性限 $r$<br>(ng/L)     | 4.6                   |                 |                | 3.4                   |                 |                | 4.3                   |                 |                | 3.8                   |                 |                |
| 再现性限 $R$<br>(ng/L)     | 5.5                   |                 |                | 4.7                   |                 |                | 6.3                   |                 |                | 4.0                   |                 |                |

附表 2.2-4-1 HBCDs 和 TBBPA 方法精密度测试数据汇总表（生活污水，20.0 ng/L）

| 实验<br>室号               | $\alpha$ -HBCD        |                 |                | $\beta$ -HBCD         |                 |                | $\gamma$ -HBCD        |                 |                | TBBPA                 |                 |                |
|------------------------|-----------------------|-----------------|----------------|-----------------------|-----------------|----------------|-----------------------|-----------------|----------------|-----------------------|-----------------|----------------|
|                        | $\bar{x}_i$<br>(ng/L) | $S_i$<br>(ng/L) | $RSD_i$<br>(%) | $\bar{x}_i$<br>(ng/L) | $S_i$<br>(ng/L) | $RSD_i$<br>(%) | $\bar{x}_i$<br>(ng/L) | $S_i$<br>(ng/L) | $RSD_i$<br>(%) | $\bar{x}_i$<br>(ng/L) | $S_i$<br>(ng/L) | $RSD_i$<br>(%) |
| 1                      | 20.0                  | 2.3             | 11.7           | 18.1                  | 1.2             | 6.77           | 18.6                  | 1.5             | 7.80           | 18.7                  | 1.0             | 5.51           |
| 2                      | 21.6                  | 2.5             | 11.5           | 20.1                  | 1.6             | 8.16           | 19.7                  | 1.1             | 5.81           | 19.6                  | 1.4             | 7.39           |
| 3                      | 20.3                  | 2.2             | 10.6           | 20.9                  | 1.6             | 7.56           | 19.5                  | 2.5             | 12.7           | 20.1                  | 1.9             | 9.31           |
| 4                      | 21.2                  | 2.4             | 11.4           | 20.3                  | 1.2             | 5.80           | 20.8                  | 1.0             | 4.83           | 20.1                  | 1.3             | 6.58           |
| 5                      | 19.2                  | 0.8             | 4.09           | 20.0                  | 1.4             | 6.78           | 17.8                  | 1.4             | 7.92           | 20.3                  | 1.9             | 9.14           |
| 6                      | 20.8                  | 2.4             | 11.5           | 20.7                  | 1.6             | 7.62           | 20.5                  | 1.2             | 5.86           | 19.2                  | 1.4             | 7.10           |
| $\bar{\bar{x}}$ (ng/L) | 20.5                  |                 |                | 20.0                  |                 |                | 19.5                  |                 |                | 19.7                  |                 |                |
| $S'$ (ng/L)            | 0.9                   |                 |                | 1.0                   |                 |                | 1.1                   |                 |                | 0.6                   |                 |                |
| $RSD'$ (%)             | 4.37                  |                 |                | 4.97                  |                 |                | 5.77                  |                 |                | 3.10                  |                 |                |
| 重复性限 $r$<br>(ng/L)     | 6.1                   |                 |                | 4.0                   |                 |                | 4.3                   |                 |                | 4.2                   |                 |                |
| 再现性限 $R$<br>(ng/L)     | 6.1                   |                 |                | 4.6                   |                 |                | 5.0                   |                 |                | 4.2                   |                 |                |

附表 2.2-4-2 HBCDs 和 TBBPA 方法精密度测试数据汇总表（生活污水，100 ng/L）

| 实验<br>室号               | $\alpha$ -HBCD        |                 |                | $\beta$ -HBCD         |                 |                | $\gamma$ -HBCD        |                 |                | TBBPA                 |                 |                |
|------------------------|-----------------------|-----------------|----------------|-----------------------|-----------------|----------------|-----------------------|-----------------|----------------|-----------------------|-----------------|----------------|
|                        | $\bar{x}_i$<br>(ng/L) | $S_i$<br>(ng/L) | $RSD_i$<br>(%) | $\bar{x}_i$<br>(ng/L) | $S_i$<br>(ng/L) | $RSD_i$<br>(%) | $\bar{x}_i$<br>(ng/L) | $S_i$<br>(ng/L) | $RSD_i$<br>(%) | $\bar{x}_i$<br>(ng/L) | $S_i$<br>(ng/L) | $RSD_i$<br>(%) |
| 1                      | 94.8                  | 6.0             | 6.28           | 97.9                  | 6.2             | 6.36           | 94.5                  | 5.9             | 6.27           | 94.8                  | 5.1             | 5.40           |
| 2                      | 111                   | 13              | 11.6           | 97.5                  | 12.7            | 13.1           | 108                   | 7               | 6.45           | 110                   | 8               | 7.24           |
| 3                      | 98.3                  | 14.1            | 14.3           | 108                   | 6               | 5.30           | 103                   | 6               | 5.48           | 105                   | 7               | 6.36           |
| 4                      | 109                   | 6               | 5.72           | 108                   | 7               | 6.26           | 108                   | 3               | 2.90           | 100                   | 5               | 4.51           |
| 5                      | 97.2                  | 5.5             | 5.66           | 108                   | 9               | 8.18           | 98.9                  | 10.3            | 10.5           | 105                   | 8               | 7.38           |
| 6                      | 105                   | 6               | 5.84           | 103                   | 9               | 8.40           | 108                   | 8               | 7.69           | 105                   | 6               | 5.23           |
| $\bar{\bar{x}}$ (ng/L) | 103                   |                 |                | 104                   |                 |                | 103                   |                 |                | 103                   |                 |                |
| $S'$ (ng/L)            | 7                     |                 |                | 5                     |                 |                | 6                     |                 |                | 5                     |                 |                |
| $RSD'$ (%)             | 6.68                  |                 |                | 4.84                  |                 |                | 5.48                  |                 |                | 5.00                  |                 |                |
| 重复性限 $r$<br>(ng/L)     | 25.8                  |                 |                | 23.8                  |                 |                | 19.8                  |                 |                | 17.9                  |                 |                |
| 再现性限 $R$<br>(ng/L)     | 30.4                  |                 |                | 25.8                  |                 |                | 24.0                  |                 |                | 21.8                  |                 |                |

附表 2.2-5-1 HBCDs 和 TBBPA 方法精密度测试数据汇总表（工业废水，20.0 ng/L）

| 实验<br>室号               | $\alpha$ -HBCD        |                 |                | $\beta$ -HBCD         |                 |                | $\gamma$ -HBCD        |                 |                | TBBPA                 |                 |                |
|------------------------|-----------------------|-----------------|----------------|-----------------------|-----------------|----------------|-----------------------|-----------------|----------------|-----------------------|-----------------|----------------|
|                        | $\bar{x}_i$<br>(ng/L) | $S_i$<br>(ng/L) | $RSD_i$<br>(%) | $\bar{x}_i$<br>(ng/L) | $S_i$<br>(ng/L) | $RSD_i$<br>(%) | $\bar{x}_i$<br>(ng/L) | $S_i$<br>(ng/L) | $RSD_i$<br>(%) | $\bar{x}_i$<br>(ng/L) | $S_i$<br>(ng/L) | $RSD_i$<br>(%) |
| 1                      | 18.2                  | 0.8             | 4.41           | 17.2                  | 0.4             | 2.56           | 17.6                  | 0.3             | 1.81           | 17.7                  | 0.3             | 1.68           |
| 2                      | 19.1                  | 0.8             | 4.42           | 19.4                  | 1.3             | 6.83           | 18.7                  | 0.4             | 2.30           | 19.7                  | 0.6             | 3.19           |
| 3                      | 19.1                  | 2.0             | 10.5           | 19.9                  | 1.3             | 6.77           | 19.0                  | 1.2             | 6.52           | 18.7                  | 0.6             | 3.15           |
| 4                      | 20.0                  | 0.8             | 4.13           | 19.7                  | 1.0             | 5.29           | 20.8                  | 1.9             | 8.96           | 18.8                  | 0.7             | 3.57           |
| 5                      | 17.9                  | 1.8             | 10.2           | 19.6                  | 1.8             | 9.06           | 17.1                  | 1.3             | 7.85           | 18.5                  | 1.8             | 9.86           |
| 6                      | 19.4                  | 1.2             | 6.18           | 19.3                  | 0.5             | 2.57           | 19.3                  | 0.9             | 4.67           | 17.6                  | 0.9             | 4.98           |
| $\bar{\bar{x}}$ (ng/L) | 18.9                  |                 |                | 19.2                  |                 |                | 18.8                  |                 |                | 18.5                  |                 |                |
| $S'$ (ng/L)            | 0.8                   |                 |                | 1.0                   |                 |                | 1.3                   |                 |                | 0.8                   |                 |                |
| $RSD'$ (%)             | 4.25                  |                 |                | 5.16                  |                 |                | 7.01                  |                 |                | 4.19                  |                 |                |
| 重复性限 $r$<br>(ng/L)     | 3.8                   |                 |                | 3.3                   |                 |                | 3.2                   |                 |                | 2.6                   |                 |                |
| 再现性限 $R$<br>(ng/L)     | 4.1                   |                 |                | 4.1                   |                 |                | 4.7                   |                 |                | 3.2                   |                 |                |

附表 2. 2-5-2 HBCDs 和 TBBPA 方法精密度测试数据汇总表（工业废水，100 ng/L）

| 实验<br>室号               | $\alpha$ -HBCD        |                 |                | $\beta$ -HBCD         |                 |                | $\gamma$ -HBCD        |                 |                | TBBPA                 |                 |                |
|------------------------|-----------------------|-----------------|----------------|-----------------------|-----------------|----------------|-----------------------|-----------------|----------------|-----------------------|-----------------|----------------|
|                        | $\bar{x}_i$<br>(ng/L) | $S_i$<br>(ng/L) | $RSD_i$<br>(%) | $\bar{x}_i$<br>(ng/L) | $S_i$<br>(ng/L) | $RSD_i$<br>(%) | $\bar{x}_i$<br>(ng/L) | $S_i$<br>(ng/L) | $RSD_i$<br>(%) | $\bar{x}_i$<br>(ng/L) | $S_i$<br>(ng/L) | $RSD_i$<br>(%) |
| 1                      | 100                   | 11              | 10.8           | 98.1                  | 3.9             | 4.00           | 94.5                  | 2.5             | 2.66           | 98.7                  | 1.9             | 1.93           |
| 2                      | 107                   | 3               | 2.48           | 105                   | 6               | 6.01           | 108                   | 1               | 1.38           | 103                   | 2               | 2.40           |
| 3                      | 98.3                  | 6.3             | 6.42           | 103                   | 5               | 5.05           | 107                   | 6               | 5.58           | 102                   | 5               | 4.85           |
| 4                      | 107                   | 5               | 4.50           | 111                   | 5               | 4.79           | 109                   | 5               | 4.13           | 105                   | 3               | 2.56           |
| 5                      | 96.0                  | 7.0             | 7.24           | 113                   | 6               | 4.92           | 100                   | 8               | 7.66           | 109                   | 11              | 9.68           |
| 6                      | 103                   | 9               | 8.85           | 110                   | 5               | 4.45           | 104                   | 2               | 2.38           | 107                   | 5               | 4.61           |
| $\bar{\bar{x}}$ (ng/L) | 102                   |                 |                | 107                   |                 |                | 104                   |                 |                | 104                   |                 |                |
| $S'$ (ng/L)            | 5                     |                 |                | 6                     |                 |                | 6                     |                 |                | 4                     |                 |                |
| $RSD'$ (%)             | 4.49                  |                 |                | 5.18                  |                 |                | 5.48                  |                 |                | 3.47                  |                 |                |
| 重复性限 $r$<br>(ng/L)     | 20.4                  |                 |                | 14.7                  |                 |                | 13.0                  |                 |                | 15.2                  |                 |                |
| 再现性限 $R$<br>(ng/L)     | 22.6                  |                 |                | 20.5                  |                 |                | 19.9                  |                 |                | 17.2                  |                 |                |

附表 2. 2-6-1 HBCDs 和 TBBPA 方法精密度测试数据汇总表（海水，5.0 ng/L）

| 实验<br>室号               | $\alpha$ -HBCD        |                 |                | $\beta$ -HBCD         |                 |                | $\gamma$ -HBCD        |                 |                | TBBPA                 |                 |                |
|------------------------|-----------------------|-----------------|----------------|-----------------------|-----------------|----------------|-----------------------|-----------------|----------------|-----------------------|-----------------|----------------|
|                        | $\bar{x}_i$<br>(ng/L) | $S_i$<br>(ng/L) | $RSD_i$<br>(%) | $\bar{x}_i$<br>(ng/L) | $S_i$<br>(ng/L) | $RSD_i$<br>(%) | $\bar{x}_i$<br>(ng/L) | $S_i$<br>(ng/L) | $RSD_i$<br>(%) | $\bar{x}_i$<br>(ng/L) | $S_i$<br>(ng/L) | $RSD_i$<br>(%) |
| 1                      | 5.7                   | 0.5             | 8.36           | 5.2                   | 0.2             | 4.05           | 6.0                   | 0.5             | 7.81           | 5.5                   | 0.2             | 3.52           |
| 2                      | 5.4                   | 0.2             | 4.41           | 5.5                   | 0.7             | 13.4           | 5.5                   | 0.2             | 4.03           | 5.2                   | 0.3             | 4.92           |
| 3                      | 5.3                   | 0.7             | 13.8           | 5.4                   | 0.8             | 14.2           | 5.3                   | 0.6             | 11.2           | 5.4                   | 0.4             | 7.21           |
| 4                      | 5.3                   | 0.3             | 5.51           | 5.3                   | 0.5             | 8.58           | 5.4                   | 0.3             | 4.68           | 4.8                   | 0.5             | 10.4           |
| 5                      | 4.6                   | 0.3             | 5.64           | 5.0                   | 0.7             | 13.1           | 5.0                   | 0.4             | 8.15           | 5.0                   | 0.6             | 12.6           |
| 6                      | 5.5                   | 0.6             | 11.6           | 5.3                   | 0.2             | 4.47           | 5.3                   | 0.3             | 5.32           | 4.7                   | 0.3             | 6.84           |
| $\bar{\bar{x}}$ (ng/L) | 5.3                   |                 |                | 5.3                   |                 |                | 5.4                   |                 |                | 5.1                   |                 |                |
| $S'$ (ng/L)            | 0.4                   |                 |                | 0.2                   |                 |                | 0.3                   |                 |                | 0.3                   |                 |                |
| $RSD'$ (%)             | 7.22                  |                 |                | 3.33                  |                 |                | 6.03                  |                 |                | 6.53                  |                 |                |
| 重复性限 $r$<br>(ng/L)     | 1.4                   |                 |                | 1.6                   |                 |                | 1.1                   |                 |                | 1.1                   |                 |                |
| 再现性限 $R$<br>(ng/L)     | 1.6                   |                 |                | 1.6                   |                 |                | 1.4                   |                 |                | 1.4                   |                 |                |

附表 2. 2-6-2 HBCDs 和 TBBPA 方法精密度测试数据汇总表（海水，20.0 ng/L）

| 实验<br>室号               | $\alpha$ -HBCD        |                 |                | $\beta$ -HBCD         |                 |                | $\gamma$ -HBCD        |                 |                | TBBPA                 |                 |                |
|------------------------|-----------------------|-----------------|----------------|-----------------------|-----------------|----------------|-----------------------|-----------------|----------------|-----------------------|-----------------|----------------|
|                        | $\bar{x}_i$<br>(ng/L) | $S_i$<br>(ng/L) | $RSD_i$<br>(%) | $\bar{x}_i$<br>(ng/L) | $S_i$<br>(ng/L) | $RSD_i$<br>(%) | $\bar{x}_i$<br>(ng/L) | $S_i$<br>(ng/L) | $RSD_i$<br>(%) | $\bar{x}_i$<br>(ng/L) | $S_i$<br>(ng/L) | $RSD_i$<br>(%) |
| 1                      | 19.7                  | 1.0             | 4.88           | 19.8                  | 1.0             | 5.17           | 19.7                  | 1.0             | 5.21           | 23.5                  | 1.9             | 8.17           |
| 2                      | 22.6                  | 1.3             | 5.81           | 22.4                  | 1.9             | 8.56           | 23.2                  | 0.9             | 3.73           | 24.9                  | 0.9             | 3.75           |
| 3                      | 20.0                  | 2.1             | 10.4           | 23.3                  | 1.0             | 4.23           | 22.1                  | 1.8             | 8.04           | 24.3                  | 1.0             | 4.15           |
| 4                      | 21.7                  | 1.4             | 6.22           | 23.1                  | 3.3             | 14.2           | 22.1                  | 0.6             | 2.55           | 22.5                  | 1.3             | 5.67           |
| 5                      | 20.6                  | 1.9             | 9.07           | 22.7                  | 1.9             | 8.31           | 21.0                  | 1.3             | 6.40           | 22.3                  | 1.6             | 7.13           |
| 6                      | 21.4                  | 1.0             | 4.61           | 22.1                  | 1.3             | 5.98           | 22.4                  | 1.2             | 5.15           | 20.5                  | 1.5             | 7.53           |
| $\bar{\bar{x}}$ (ng/L) | 21.0                  |                 |                | 22.2                  |                 |                | 21.7                  |                 |                | 23.0                  |                 |                |
| $S'$ (ng/L)            | 1.1                   |                 |                | 1.3                   |                 |                | 1.2                   |                 |                | 1.6                   |                 |                |
| $RSD'$ (%)             | 5.20                  |                 |                | 5.73                  |                 |                | 5.54                  |                 |                | 6.81                  |                 |                |
| 重复性限 $r$<br>(ng/L)     | 4.2                   |                 |                | 5.3                   |                 |                | 3.3                   |                 |                | 4.0                   |                 |                |
| 再现性限 $R$<br>(ng/L)     | 4.9                   |                 |                | 6.0                   |                 |                | 4.5                   |                 |                | 5.7                   |                 |                |

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 的空白加标样品进行了 6 次重复测定：

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进行了 6 次重复测定：

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。

2.3 方法正确度数据汇总

附件2.3-1 实验用水加标测试数据汇总表

| 实验室号              | 实验用水加标<br>(加标浓度5.0 ng/L) |               |                |       | 实验用水加标<br>(加标浓度20.0 ng/L) |               |                |       | 实验用水加标<br>(加标浓度100 ng/L) |               |                |       |
|-------------------|--------------------------|---------------|----------------|-------|---------------------------|---------------|----------------|-------|--------------------------|---------------|----------------|-------|
|                   | $P_i$ (%)                |               |                |       | $P_i$ (%)                 |               |                |       | $P_i$ (%)                |               |                |       |
|                   | $\alpha$ -HBCD           | $\beta$ -HBCD | $\gamma$ -HBCD | TBBPA | $\alpha$ -HBCD            | $\beta$ -HBCD | $\gamma$ -HBCD | TBBPA | $\alpha$ -HBCD           | $\beta$ -HBCD | $\gamma$ -HBCD | TBBPA |
| 1                 | 103                      | 100           | 98.4           | 105   | 77.1                      | 84.9          | 78.7           | 84.9  | 79.2                     | 89.8          | 81.9           | 87.7  |
| 2                 | 114                      | 117           | 118            | 120   | 96.3                      | 93.1          | 97.9           | 102   | 104                      | 98.3          | 105            | 105   |
| 3                 | 111                      | 125           | 116            | 116   | 88.7                      | 97.9          | 94.4           | 97.2  | 96.6                     | 108           | 106            | 104   |
| 4                 | 111                      | 110           | 117            | 96.7  | 100                       | 102           | 107            | 98.9  | 108                      | 111           | 106            | 103   |
| 5                 | 99.2                     | 108           | 103            | 96.8  | 100                       | 106           | 93.5           | 100   | 102                      | 113           | 95.0           | 95.9  |
| 6                 | 110                      | 112           | 117            | 124   | 102                       | 97.9          | 105            | 95.7  | 107                      | 103           | 102            | 103   |
| $\bar{P}$ (%)     | 108                      | 112           | 111            | 110   | 94.0                      | 97.0          | 96.1           | 96.5  | 99.5                     | 104           | 99.3           | 100   |
| $S_{\bar{P}}$ (%) | 5.5                      | 8.3           | 8.6            | 11.9  | 9.6                       | 7.4           | 10.2           | 6.1   | 10.7                     | 8.7           | 9.5            | 6.8   |

附件2.3-2 地下水加标测试数据汇总表

| 实验室号          | 地下水加标<br>(加标浓度5.0 ng/L) |               |                |       | 地下水加标<br>(加标浓度20.0 ng/L) |               |                |       |
|---------------|-------------------------|---------------|----------------|-------|--------------------------|---------------|----------------|-------|
|               | $P_i$ (%)               |               |                |       | $P_i$ (%)                |               |                |       |
|               | $\alpha$ -HBCD          | $\beta$ -HBCD | $\gamma$ -HBCD | TBBPA | $\alpha$ -HBCD           | $\beta$ -HBCD | $\gamma$ -HBCD | TBBPA |
| 1             | 106                     | 110           | 110            | 108   | 80.9                     | 89.3          | 82.7           | 87.1  |
| 2             | 121                     | 121           | 126            | 126   | 108                      | 108           | 106            | 106   |
| 3             | 106                     | 123           | 115            | 124   | 98.2                     | 107           | 105            | 103   |
| 4             | 123                     | 115           | 115            | 100   | 104                      | 107           | 108            | 97.4  |
| 5             | 102                     | 114           | 108            | 107   | 103                      | 112           | 95.2           | 94.1  |
| 6             | 113                     | 118           | 119            | 118   | 108                      | 97.6          | 104            | 97.1  |
| $\bar{P}$ (%) | 112                     | 117           | 115            | 114   | 100                      | 103           | 100            | 97.5  |
| $S_P$ (%)     | 8.6                     | 4.9           | 6.5            | 10.4  | 10.1                     | 8.3           | 9.6            | 6.7   |

附件2.3-3 地表水加标测试数据汇总表

| 实验室号              | 地表水加标<br>(加标浓度5.0 ng/L) |               |                |       | 地表水加标<br>(加标浓度20.0 ng/L) |               |                |       |
|-------------------|-------------------------|---------------|----------------|-------|--------------------------|---------------|----------------|-------|
|                   | $P_i$ (%)               |               |                |       | $P_i$ (%)                |               |                |       |
|                   | $\alpha$ -HBCD          | $\beta$ -HBCD | $\gamma$ -HBCD | TBBPA | $\alpha$ -HBCD           | $\beta$ -HBCD | $\gamma$ -HBCD | TBBPA |
| 1                 | 118                     | 105           | 102            | 108   | 86.9                     | 86.4          | 86.5           | 86.9  |
| 2                 | 128                     | 123           | 121            | 123   | 96.6                     | 95.1          | 94.6           | 96.6  |
| 3                 | 118                     | 119           | 112            | 121   | 81.5                     | 93.4          | 101            | 95.5  |
| 4                 | 115                     | 119           | 110            | 91.9  | 98.1                     | 104           | 101            | 95.0  |
| 5                 | 111                     | 115           | 103            | 103   | 94.7                     | 100           | 80.2           | 92.9  |
| 6                 | 113                     | 112           | 118            | 115   | 93.1                     | 100.0         | 99.4           | 93.1  |
| $\bar{P}$ (%)     | 117                     | 115           | 111            | 110   | 91.8                     | 96.5          | 93.9           | 93.3  |
| $S_{\bar{P}}$ (%) | 6.0                     | 6.4           | 7.8            | 11.9  | 6.4                      | 6.3           | 8.8            | 3.5   |

附件2. 3-4 生活污水加标测试数据汇总表

| 实验室号          | 生活污水加标<br>(加标浓度20.0 ng/L) |               |                |       | 生活污水加标<br>(加标浓度100 ng/L) |               |                |       |
|---------------|---------------------------|---------------|----------------|-------|--------------------------|---------------|----------------|-------|
|               | $P_i$ (%)                 |               |                |       | $P_i$ (%)                |               |                |       |
|               | $\alpha$ -HBCD            | $\beta$ -HBCD | $\gamma$ -HBCD | TBBPA | $\alpha$ -HBCD           | $\beta$ -HBCD | $\gamma$ -HBCD | TBBPA |
| 1             | 100                       | 90.4          | 93.0           | 93.6  | 94.8                     | 97.9          | 94.5           | 94.8  |
| 2             | 108                       | 101           | 98.7           | 98.0  | 111                      | 97.5          | 108            | 110   |
| 3             | 101                       | 104           | 97.4           | 100   | 98.3                     | 108           | 103            | 105   |
| 4             | 106                       | 102           | 104            | 101   | 109                      | 108           | 108            | 100   |
| 5             | 95.8                      | 100           | 89.1           | 102   | 97.2                     | 108           | 98.9           | 105   |
| 6             | 104                       | 103           | 103            | 96.1  | 105                      | 103           | 107.9          | 105   |
| $\bar{P}$ (%) | 103                       | 100           | 97.4           | 98.4  | 103                      | 104           | 103            | 103   |
| $S_p$ (%)     | 4.5                       | 5.0           | 5.6            | 3.0   | 6.9                      | 5.0           | 5.7            | 5.2   |

附件2. 3-5 工业废水加标测试数据汇总表

| 实验室号          | 工业废水加标<br>(加标浓度20.0 ng/L) |               |                |       | 工业废水加标<br>(加标浓度100ng/L) |               |                |       |
|---------------|---------------------------|---------------|----------------|-------|-------------------------|---------------|----------------|-------|
|               | $P_i$ (%)                 |               |                |       | $P_i$ (%)               |               |                |       |
|               | $\alpha$ -HBCD            | $\beta$ -HBCD | $\gamma$ -HBCD | TBBPA | $\alpha$ -HBCD          | $\beta$ -HBCD | $\gamma$ -HBCD | TBBPA |
| 1             | 90.8                      | 86.0          | 87.9           | 88.4  | 100                     | 98.1          | 94.5           | 98.7  |
| 2             | 95.3                      | 96.8          | 93.7           | 98.4  | 107                     | 105           | 108            | 103   |
| 3             | 95.4                      | 99.4          | 95.0           | 93.5  | 98.3                    | 103           | 107            | 102   |
| 4             | 100.2                     | 98.3          | 104            | 93.8  | 107                     | 111           | 109            | 105   |
| 5             | 89.3                      | 98.0          | 85.7           | 92.4  | 96.0                    | 113           | 99.6           | 109   |
| 6             | 97.0                      | 96.6          | 96.5           | 88.0  | 103                     | 110           | 104            | 107   |
| $\bar{P}$ (%) | 94.7                      | 95.8          | 93.8           | 92.4  | 102                     | 107           | 104            | 104   |
| $S_p$ (%)     | 4.0                       | 4.9           | 6.6            | 3.9   | 4.6                     | 5.5           | 5.7            | 3.6   |

附件2.3-6 海水加标测试数据汇总表

| 实验室号          | 海水加标<br>(加标浓度5.0 ng/L) |               |                |       | 海水加标<br>(加标浓度20.0 ng/L) |               |                |       |
|---------------|------------------------|---------------|----------------|-------|-------------------------|---------------|----------------|-------|
|               | $P_i$ (%)              |               |                |       | $P_i$ (%)               |               |                |       |
|               | $\alpha$ -HBCD         | $\beta$ -HBCD | $\gamma$ -HBCD | TBBPA | $\alpha$ -HBCD          | $\beta$ -HBCD | $\gamma$ -HBCD | TBBPA |
| 1             | 114                    | 105           | 120            | 110   | 98.7                    | 99.0          | 98.6           | 118   |
| 2             | 109                    | 110           | 110            | 105   | 113                     | 112           | 116            | 124   |
| 3             | 107                    | 108           | 105            | 109   | 100                     | 117           | 110            | 121   |
| 4             | 107                    | 107           | 109            | 96.4  | 109                     | 116           | 110            | 112   |
| 5             | 91.9                   | 100           | 100            | 99.3  | 103                     | 113           | 105            | 112   |
| 6             | 111                    | 106           | 107            | 94.0  | 107                     | 111           | 112            | 103   |
| $\bar{P}$ (%) | 107                    | 106           | 109            | 102   | 105                     | 111           | 109            | 115   |
| $S_p$ (%)     | 7.7                    | 3.5           | 6.5            | 6.7   | 5.5                     | 6.4           | 6.0            | 7.8   |

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 的空白加标样品进行了 6 次重复测定：

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进行了 6 次重复测定：

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  $102\% \pm 6.7\%$ ~ $117\% \pm 4.9\%$ 、 $91.8\% \pm 6.4\%$ ~ $115\% \pm 7.8\%$ 、 $102\% \pm 4.6\%$ ~ $107\% \pm 5.5\%$ 。

## 2.4 校准控制数据汇总

表2.4-1 校准控制数据汇总表

| 实验室号 | 标准曲线相关系数范围    | 中间点浓度测定偏差范围 (%) |
|------|---------------|-----------------|
| 1    | 0.997~0.9993  | -1.2~12         |
| 2    | 0.999~0.9995  | -9.8~5.6        |
| 3    | 0.997~0.9991  | -7.3~11         |
| 4    | 0.9990~0.9999 | -2.9~10         |
| 5    | 0.997~0.9996  | -5.2~6.8        |
| 6    | 0.996~0.999   | -10~12          |

6个实验室测定的空白样品值均低于方法检出限。实验室的标准曲线相关系数范围为0.996~0.9999,均 $\geq 0.995$ 。标准系列中间点测定的测定结果与标准曲线该点浓度的测定偏差范围为-10%~12%,均在 $\pm 20\%$ 以内。平行样相对偏差均在 $\pm 30\%$ 以内。6个实验室测定实际样品的加标回收率为77.1%~128%,均在70%~140%的范围内。提取内标回收率最大范围为56.2%~146%,均在50%~150%的范围内。

## 3 方法验证结论

### 3.1 验证过程中异常值的解释、更正或删除的情况及理由

异常值的检验和处理按照 GB/T 6379.6-2009 标准进行。在统计分析时未发现异常值。

### 3.2 各测试水平的方法特性指标的最终结果

#### 3.2.1 方法检出限和测定下限

当取样量为1 L水样时,萃取液定容体积1.0 mL,进样体积5  $\mu\text{L}$ 时, $\alpha$ -HBCD的方法检出限为0.7 ng/L、 $\beta$ -HBCD的方法检出限为0.6 ng/L、 $\gamma$ -HBCD的方法检出限为0.6 ng/L、TBBPA的方法检出限为0.7 ng/L, $\alpha$ -HBCD的测定下限为2.8 ng/L, $\beta$ -HBCD的测定下限为2.4 ng/L, $\gamma$ -HBCD的测定下限为2.4 ng/L、TBBPA的测定下限为2.8 ng/L。

#### 3.2.2 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的空白加标样品进行了6次重复测定:

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进行了 6 次重复测定：

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。

### 3.2.3 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 的空白加标样品进行了 6 次重复测定：

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%±5.5%~112%±8.3%、94.0%±9.6%~97.0%±7.4%、99.3%±9.5%~104%±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进行了 6 次重复测定：

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%±6.7%~117%±4.9%、91.8%±6.4%~115%±7.8%、102%±4.6%~107%±5.5%。

### 3.3 方法各项特性指标是否达到预期要求。

$\alpha$ -HBCD 的方法检出限为 0.7 ng/L、 $\beta$ -HBCD 的方法检出限为 0.6 ng/L、 $\gamma$ -HBCD 的方法检出限为 0.7 ng/L、TBBPA 的方法检出限为 0.7 ng/L，达到了预期要求，能够满足履约痕量分析的需求。

6 个实验室实验用水、地下水、地表水、生活污水、工业废水和海水样品加标实验结果显示，实验室内及实验室间相对标准偏差均小于 20%，加标回收率均在 70%~140%范围内，空白均低于方法检出限，方法各项特性指标及质控指标均达到了预期要求。

### 3.4 各验证实验室达到的方法质控指标范围

6 个实验室测定的空白样品值均低于方法检出限，标准曲线的相关系数均 $\geq 0.995$ ，标准系列中间点测定的测定结果与标准曲线该点浓度的相对误差均在 $\pm 20\%$ 以内，平行样相对偏差均在 $\pm 30\%$ 以内。6 个实验室测定实际样品的加标回收率范围在 77.1%~128%，最终确定本标准的加标回收率范围是 70%~140%。

### 3.5 根据各验证实验室提出的对方法的各种意见，考虑是否对方法进行改进及理由

各验证实验室均按照验证方案要求顺利完成方法验证工作，未提出改进建议。