

中华人民共和国国家生态环境标准

HJ □□□□—202□

土壤和沉积物 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

Soil and sediment—Determination of hexabromocyclododecane and
tetrabromobisphenol A—Isotope dilution liquid chromatography-triple
quadrupole mass spectrometry

（征求意见稿）

202□-□□-□□发布

202□-□□-□□实施

生态环境部 发布

目 次

前 言	ii
1 适用范围	1
2 规范性引用文件	1
3 方法原理	1
4 干扰和消除	2
5 试剂和材料	2
6 仪器和设备	3
7 样品	3
8 分析步骤	5
9 结果计算与表示	8
10 准确度	10
11 质量保证和质量控制	11
附录 A（规范性附录） 方法检出限和测定下限	12
附录 B（资料性附录） 方法的准确度	133
附录 C（资料性附录） 复合硅胶柱填充示意图	177

前 言

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

本标准规定了测定土壤和沉积物中六溴环十二烷和四溴双酚A的液相色谱-三重四极杆质谱法。

本标准的附录A为规范性附录，附录B和附录C为资料性附录。

本标准为首次发布。

本标准由生态环境部生态环境监测司、法规与标准司组织制订。

本标准主要起草单位：中日友好环境保护中心（国家环境分析测试中心）。

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

本标准生态环境部202□年□□月□□日批准。

本标准自202□年□□月□□日起实施。

本标准由生态环境部解释。

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

警告：实验中使用的有机试剂和标准溶液为有毒有害物质，溶液配制和样品前处理过程应在通风橱内操作，按要求佩戴防护器具，避免吸入呼吸道或接触皮肤和衣物。

1 适用范围

本标准规定了测定土壤和沉积物中六溴环十二烷和四溴双酚 A 的液相色谱-三重四极杆质谱法。

本标准适用于土壤和沉积物中六溴环十二烷和四溴双酚 A 的测定。

取样量为 10.0 g，试样定容体积为 1.0 mL，进样体积为 5.0 μL 时， α -六溴环十二烷、 β -六溴环十二烷、 γ -六溴环十二烷和四溴双酚 A 的方法检出限为 0.06 $\mu\text{g/kg}$ ~0.07 $\mu\text{g/kg}$ ，测定下限为 0.24 $\mu\text{g/kg}$ ~0.28 $\mu\text{g/kg}$ 。详见附录 A。

2 规范性引用文件

本标准引用了下列文件或其中的条款。凡是注明日期的引用标准，仅注日期的版本适用于本标准。凡是未注日期的引用标准，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本标准。其他文件被新文件废止、修改、修订的，新文件适用于本标准。

GB 17378.3 海洋监测规范 第 3 部分 样品采集、储存与运输

GB 17378.5 海洋监测规范 第 5 部分 沉积物分析

HJ/T 166 土壤环境监测技术规范

HJ 442.4 近岸海域环境监测技术规范 第四部分 近岸海域沉积物监测

HJ 494 水质 采样技术指导

HJ 613 土壤 干物质和水分的测定 重量法

3 方法原理

土壤和沉积物中的六溴环十二烷和四溴双酚 A 经加压流体或索氏提取，硅胶柱或复合硅胶柱净化，用液相色谱-三重四极杆质谱仪测定，根据保留时间、特征离子丰度比定性，同位素稀释法定量。

4 干扰和消除

样品基质干扰较强时，可通过适当减少取样量，优化色谱条件等方式降低干扰。

5 试剂和材料

除非另有说明,分析时均使用符合国家标准和分析纯试剂,实验用水为新制备的不含目标化合物的蒸馏水或纯水。

5.1 丙酮 ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$): 色谱纯。

5.2 正己烷 (C_6H_{14}): 色谱纯。

5.3 二氯甲烷 (CH_2Cl_2): 色谱纯。

5.4 甲醇 (CH_3OH): 色谱纯。

5.5 乙腈 (CH_3CN): 色谱纯。

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

5.7 无水硫酸钠 (Na_2SO_4)。

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

5.8 丙酮-正己烷混合溶剂。

用丙酮 (5.1) 和正己烷 (5.2) 按 1:1 的体积比混合。

5.9 二氯甲烷-正己烷混合溶剂 I。

用二氯甲烷 (5.3) 和正己烷 (5.2) 按 1:1 的体积比混合。

5.10 二氯甲烷-正己烷混合溶剂 II。

用二氯甲烷 (5.3) 和正己烷 (5.2) 按 2:1 的体积比混合。

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

可购买市售有证标准溶液, 目标化合物包括 α -六溴环十二烷 (α -HBCD)、 β -六溴环十二烷 (β -HBCD)、 γ -六溴环十二烷 (γ -HBCD) 和四溴双酚 A (TBBPA), 按标准溶液证书要求保存。也可用市售有证标准物质制备, 制备的溶剂为甲醇 (5.4), 标准贮备液于 $4\text{ }^\circ\text{C}$ 以下冷藏、密封、避光保存。

5.12 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 (5.4) 稀释六溴环十二烷和四溴双酚 A 标准贮备液 (5.11), 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。

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

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

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

用甲醇 (5.4) 稀释提取内标标准贮备液 (5.13), 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。

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

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

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

用甲醇（5.4）稀释进样内标标准贮备液（5.15），配制成浓度为 1.00 µg/mL 的标准使用液。进样内标标准使用液于 4 °C 以下冷藏、密封、避光保存。

5.17 硅胶柱：1 g/6 mL，或其他等效净化柱。

5.18 中性硅胶：粒径 75 µm~180 µm（200 目~80 目）。

5.19 酸性硅胶：44%硫酸硅胶。

取中性硅胶（5.18）56 g，加入浓硫酸（5.6）44 g，充分震荡后变成粉末状，密封保存在干燥器中。

5.20 复合硅胶柱：

依次填入 1 g 无水硫酸钠（5.7）、1 g 中性硅胶（5.18）、10 g 酸性硅胶（5.19）和 1 g 无水硫酸钠（5.7），也可使用性能相当的商品化复合硅胶柱。

5.21 石英砂：粒径 150 µm~250 µm（100 目~60 目）。

经 450 °C 灼烧 4 h，置于干燥器中冷却至室温后密封保存。

5.22 分散剂：硅藻土，40 目~60 目。

5.23 针头式过滤器：孔径 0.22 µm，疏水性聚四氟乙烯或其他等效材质过滤器。

5.24 氮气：纯度≥99.99%。

5.25 砂纸：粒度 25 µm~75 µm（500 目~200 目）。

5.26 铜丝：纯度≥99.55%。

使用前用砂纸（5.25）打磨，去除表层氧化物。再依次使用水、甲醇（5.4）清洗，使用氮气（5.24）干燥，使铜丝具有光亮的表面，每次临用前处理。

6 仪器和设备

6.1 采样容器：250 mL，具塞棕色广口玻璃瓶。

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

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

6.4 冷冻干燥仪。

6.5 提取装置：索氏提取或加压流体萃取装置。

6.6 浓缩装置：氮吹仪、旋转蒸发仪或其他性能相当的设备。

6.7 固相萃取装置：手动或自动，流速可调节。

6.8 玻璃填充柱：内径 15~19 mm，柱长 20 cm 以上。

6.9 样品筛：不锈钢材质，孔径为 250 µm（60 目）。

6.10 一般实验室常用仪器和设备。

7 样品

7.1 样品采集和保存

按照 HJ/T 166 的相关规定进行土壤样品的采集，按照 HJ 442.4、HJ 494、GB 17378.3

的相关规定进行沉积物样品的采集，采集量不少于 250 g。样品采集后，置于采样容器（6.1）中，于 4℃以下冷藏、密封、避光运输和保存，30 d 内完成萃取。萃取液于 4℃以下冷藏、密封、避光保存，30 d 内完成分析。

7.2 样品的制备

除去样品中的异物（枝棒、叶片、石子等），自然阴干或冷冻干燥后，研磨、均质、过样品筛（6.9）。

7.3 水分的测定

按照 HJ 613 测定土壤样品干物质含量，按照 GB 17378.5 测定沉积物样品含水率。

7.4 试样的制备

7.4.1 提取

提取方法可选择加压流体萃取或索氏提取等效萃取方法。

a) 加压流体萃取：准确称取 10.0 g 样品（7.2），加入适量分散剂（5.22）混合后，装入加压流体提取仪（6.5）萃取池中，加入 20 μL 提取内标标准使用液（5.14）后上机提取。提取溶剂为丙酮-正己烷混合溶剂（5.8），参考提取条件：加热温度 100℃，静态提取时间 5 min，提取压力 1.03×10^7 Pa（1500 psi），提取循环次数 2 次。

b) 索氏提取：准确称取 10.0 g 样品（7.2）转入索氏提取套筒中，加入 20 μL 提取内标标准使用液（5.14）后，小心置于索氏提取器回流管中，在圆底溶剂瓶中加入 200 ml 丙酮-正己烷混合溶剂（5.8），提取 16 h~18 h，回流速度控制在 4-6 次/h。然后停止加热回流，取出圆底溶剂瓶。用浓缩装置（6.6）将提取液浓缩并转换溶剂为正己烷，浓缩至 1 ml，待净化处理。

注 1：对于洁净样品，或只分析六溴环十二烷，可选择二氯甲烷-正己烷混合溶剂 I（5.9）为提取溶剂。

注 2：当测定结果超过标准曲线浓度范围时，可通过减少取样量重新提取样品。

7.4.2 净化

7.4.2.1 除硫

若提取液中含有硫单质，通过加入 1~2 g 铜丝（5.26）来轻轻振摇后静置，使用滴管吸取萃取液并转移至新的接收管中加以去除。用 1~2 mL 正己烷清洗收集瓶及铜丝 2 次，清洗液转移合并至接收管中。使用浓缩装置（6.6）继续浓缩萃取液至约 1 mL。

7.4.2.2 硅胶柱净化

采用硅胶柱净化时，依次使用 10 mL 二氯甲烷-正己烷混合溶剂 II（5.10）和 10 mL 正己烷（5.2）活化硅胶柱（5.19），将样品浓缩液 7.4.1 全部上柱，使用 2 mL 正己烷（5.2）清洗样品浓缩瓶 2 次，洗脱液一并转移至硅胶柱，使用 10 mL 二氯甲烷-正己烷混合溶剂 II（5.10）洗脱，接收洗脱液。

7.4.2.3 复合硅胶柱净化

当硅胶柱净化仍存在较大基质干扰时，可选用复合硅胶柱净化。依次用 50 mL 二氯甲烷（5.3）和 20 mL 正己烷（5.2）活化复合硅胶柱（5.20），保持液面稍高于柱床，将样品浓缩液 7.4.1 转移至复合硅胶柱，用 1 mL 正己烷（5.2）洗涤样品浓缩瓶 2 次，一并转移至复合硅胶柱。用 50 mL 正己烷（5.2）淋洗复合硅胶柱，弃去淋洗液。用 100 mL 二氯甲烷-正己烷混合溶剂 I（5.9）洗脱复合硅胶柱，接收洗脱液。

7.4.3 浓缩

用浓缩装置（6.6）将洗脱液 7.4.2 浓缩至 1 mL，加入 10 mL 甲醇（5.4）荡洗后继续浓缩至约 1 mL，重复该步骤 2 次，氮吹浓缩至近干后，使用甲醇（5.4）定容至 1 mL，加入 20 μ L 进样内标标准使用液（5.16），混匀后经针头式过滤器（5.23）过滤，待测。

7.5 空白试样的制备

以石英砂（5.21）代替样品，按照与试样的制备（7.4）相同的步骤，制备空白试样。

8 分析步骤

8.1 仪器参考条件

8.1.1 液相色谱参考条件

流动相 A：水；流动相 B：乙腈（5.5），梯度洗脱程序见表 1。流速：0.3 mL/min。柱温：35 $^{\circ}$ C。进样体积：5.0 μ L。

表 1 梯度洗脱程序

时间（min）	流速（mL/min）	流动相 A（%）	流动相 B（%）
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

注：乙腈有利于 β -六溴环十二烷和 γ -六溴环十二烷的分离，甲醇有利于 α -六溴环十二烷和 β -六溴环十二烷分离，实验室可根据实际情况，选择乙腈或甲醇/乙腈（V/V，1:1）作为流动相 B。

8.1.2 质谱参数参考条件

电喷雾源离子源（ESI）：负离子模式。监测方式：多反应监测（MRM），参考条件见表 2。干燥气温度：280 $^{\circ}$ C。干燥气流速：6 L/min。喷雾气压力：2.4 $\times 10^5$ Pa。鞘气温度：340 $^{\circ}$ C。鞘气流速：11 L/min。毛细管电压：1500 V。

表2 多反应监测参考条件

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

8.1.3 质谱仪的调谐

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

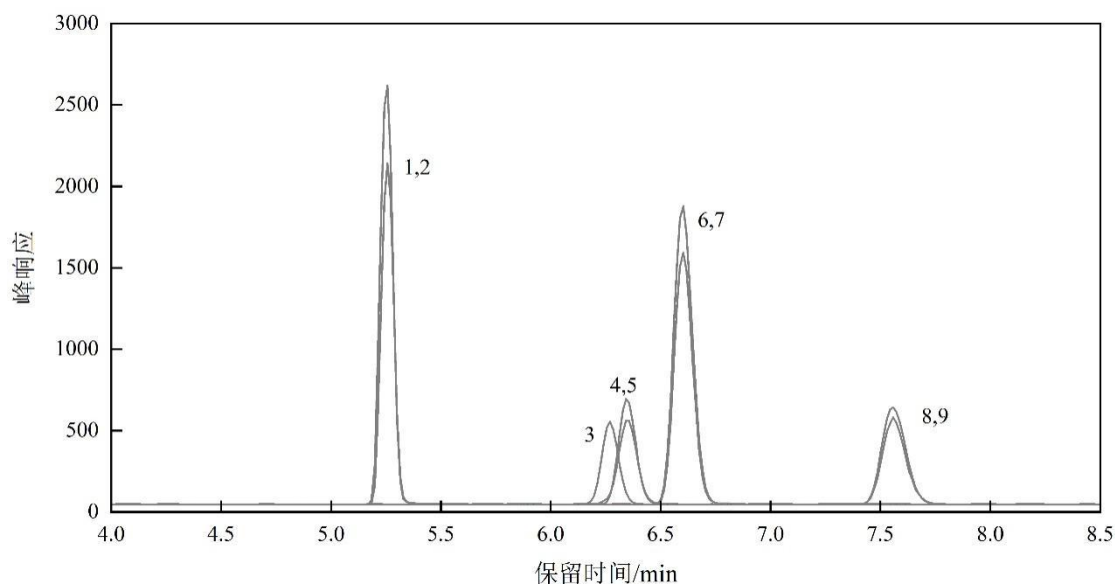
8.2 校准

8.2.1 标准系列的配制

分别移取适量六溴环十二烷和四溴双酚 A 标准使用液(5.12)、提取内标标准使用液(5.14)和进样内标标准使用液(5.16)，用甲醇(5.4)配制成目标化合物浓度为 2.0 $\mu\text{g/L}$ 、5.0 $\mu\text{g/L}$ 、20.0 $\mu\text{g/L}$ 、50.0 $\mu\text{g/L}$ 、100 $\mu\text{g/L}$ 和 150 $\mu\text{g/L}$ ，提取内标和进样内标的浓度均为 20 $\mu\text{g/L}$ 的标准系列（此为参考浓度，可根据实际样品情况调整曲线范围）。

8.2.2 标准系列的测定

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



1,2——TBBPA, $^{13}\text{C}_{12}$ -TBBPA; 3——D₁₈- α -HBCD; 4,5—— α -HBCD, $^{13}\text{C}_{12}$ - α -HBCD; 6, 7—— β -HBCD, $^{13}\text{C}_{12}$ - β -HBCD ; 8, 9—— γ -HBCD, $^{13}\text{C}_{12}$ - γ -HBCD。

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

8.2.3 平均相对响应因子计算

按照公式 (1) 计算各浓度点目标化合物 i 的相对响应因子。

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

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

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

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

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

$A_{\text{es},ji}$ ——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 (2) 计算目标化合物 i 的平均相对响应因子。

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

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

$\text{RRF}_{s,ij}$ ——标准系列中第 j 点目标化合物 i 对应提取内标的相对响应因子;

n ——标准系列点数。

按照公式 (3) 计算目标化合物 i 对应提取内标的相对响应因子。

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

式中： $\text{RRF}_{\text{es},ij}$ ——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；

$\rho_{\text{is},j}$ ——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；

$A_{\text{is},j}$ ——标准系列中第 j 点进样内标的定量离子对峰面积；

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

按照公式（4）计算目标化合物 i 对应提取内标的平均相对响应因子。

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

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。

8.3 试样测定

按照与标准系列的测定（8.2.2）相同的仪器条件测定试样（7.4）。

8.4 空白试验

按照与试样测定（8.3）相同的仪器条件测定实验室空白试样（7.5）。

9 结果计算与表示

9.1 定性分析

根据样品中目标化合物的保留时间、碎片离子对质荷比以及其丰度比定性。在相同的实验条件下，试样中目标化合物保留时间和标准溶液中目标化合物保留时间比较，保留时间偏差应 ≤ 0.2 min，或保留时间相对偏差 $\leq \pm 5\%$ 。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。

9.2 结果计算

9.2.1 提取内标回收率的计算

按照公式（5）计算提取内标回收率。

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

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；

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

9.2.2 试样中目标化合物的计算

试样中目标化合物的质量浓度按公式 (6) 计算。

$$\rho_{c,i} = \frac{A_{c,i}}{A_{es,i}} \times \frac{\rho_{es,i}}{\overline{RRF}_{s,i}} \quad (6)$$

式中: ρ_i ——试样中目标化合物 i 的质量浓度, ng/mL;

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;

$\rho_{es,i}$ ——试样中提取内标的质量浓度, ng/mL;

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

9.2.3 土壤中目标化合物浓度的计算

土壤样品中目标化合物的质量浓度按公式 (7) 计算。

$$w_{1,i} = \frac{\rho_i \times V_c}{m_1 \times w_{dm}} \quad (7)$$

式中: $w_{1,i}$ ——土壤样品中目标化合物 i 的质量浓度, $\mu\text{g/kg}$;

ρ_i ——试样中目标化合物 i 的质量, ng/mL;

m_1 ——土壤样品的质量, g;

w_{dm} ——土壤样品的干物质含量, %;

V_c ——试样定容体积, mL。

9.2.4 沉积物中目标化合物浓度的计算

沉积物样品中目标化合物的质量浓度按公式 (8) 计算。

$$w_{2,i} = \frac{\rho_i \times V_c}{m_2 \times (1-w)} \quad (8)$$

式中: $w_{2,i}$ ——沉积物样品中目标化合物的质量浓度, $\mu\text{g/kg}$;

ρ_i ——试样中目标化合物 i 的质量, ng/mL;

m_2 ——沉积物样品的质量, g;

w ——沉积物样品的含水率, %;

V_c ——试样定容体积, mL。

9.3 结果表示

测定结果小数点位数与方法检出限保持一致, 最多保留 3 位有效数字。

10 准确度

10.1 精密度

6 家实验室分别对 HBCDs 和 TBBPA 加标浓度为 0.5 µg/kg、2.0 µg/kg、10.0 µg/kg 的石英砂空白加标样品重复测定 6 次：实验室内相对标准偏差分别为 2.6%~16%、1.9%~10%、1.6%~12%；实验室间相对标准偏差分别为 4.8%~8.4%、2.5%~7.0%、5.9%~10%；重复性限范围分别为 0.09 µg/kg~0.15 µg/kg、0.23 µg/kg~0.36 µg/kg、1.22 µg/kg~1.84 µg/kg；再现性限范围分别为 0.10 µg/kg~0.18 µg/kg、0.28 µg/kg~0.47 µg/kg、2.25 µg/kg~3.19 µg/kg。

6 家实验室分别对 HBCDs 和 TBBPA 加标浓度为 0.5 µg/kg、2.0 µg/kg、10.0 µg/kg 的背景土壤、红土和生产企业周边土壤的实际样品重复测定 6 次：实验室内相对标准偏差分别为 3.2%~14%、1.7%~14%、2.0%~14%；实验室间相对标准偏差分别为 6.8%~8.7%、2.1%~14%、4.3%~8.6%；重复性限范围分别为 0.11 µg/kg~0.15 µg/kg、0.25 µg/kg~0.68 µg/kg、1.34 µg/kg~2.28 µg/kg；再现性限范围分别为 0.15 µg/kg~0.19 µg/kg、0.36 µg/kg~1.10 µg/kg、1.89 µg/kg~2.82 µg/kg。

6 家实验室分别对 HBCDs 和 TBBPA 加标浓度为 0.5 µg/kg、2.0 µg/kg、10.0 µg/kg 的河流沉积物和海洋沉积物的实际样品重复测定 6 次：实验室内相对标准偏差分别为 3.6%~14%、3.0%~16%、2.2%~12%；实验室间相对标准偏差分别为 6.0%~8.9%、4.1%~9.1%、3.8%~6.8%；重复性限范围分别为 0.12 µg/kg~0.16 µg/kg、0.27 µg/kg~0.57 µg/kg、1.28 µg/kg~2.65 µg/kg；再现性限范围分别为 0.16 µg/kg~0.20 µg/kg、0.43 µg/kg~0.75 µg/kg、2.38 µg/kg~3.04 µg/kg。

精密度结果参见附录 B 中表 B.1。

10.2 正确度

6 家实验室分别对 HBCDs 和 TBBPA 加标浓度为 0.5 µg/kg、2.0 µg/kg、10.0 µg/kg 的石英砂空白加标样品重复测定 6 次：加标回收率范围分别为 96.7%~111%、84.5%~99.9%、82.7%~110%；加标回收率最终值分别为 96.7%±4.7%~111%±8.7%、88.9%±2.9%~93.8%±6.5%、90.9%±5.4%~96.0%±9.8%。

6 家实验室分别对 HBCDs 和 TBBPA 加标浓度为 0.5 µg/kg、2.0 µg/kg、10.0 µg/kg 的背景土壤、红土和生产企业周边土壤的实际样品重复测定 6 次：加标回收率范围分别为 92.1%~119%、86.5%~120%、82.6%~118%；加标回收率最终值分别为 106%±6.2%~113%±9.7%、93.6%±8.0%~109%±7.6%、95.5%±6.6%~107%±5.9%。

6 家实验室分别对 HBCDs 和 TBBPA 加标浓度为 0.5 µg/kg、2.0 µg/kg、10.0 µg/kg 的河流沉积物和海洋沉积物的实际样品重复测定 6 次：加标回收率范围分别为 92.2%~121%、88.4%~121%、93.6%~119%；加标回收率最终值分别为 109%±6.5%~114%±8.4%、96.1%±9.4%~109%±11.0%、105%±6.9%~113%±4.3%。

正确度结果参见附录 B 中表 B.2。

11 质量保证和质量控制

11.1 空白试验

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

11.2 校准

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

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

11.3 平行样

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

11.4 基体加标

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

11.5 提取内标回收率

样品中提取内标回收率应在 $50\% \sim 150\%$ ，否则应查找原因并重新测定该样品。

附 录 A
(规范性附录)
方法检出限和测定下限

取样量为 10.0 g，试样定容体积为 1.0 mL，进样体积为 5.0 μL 时，本方法中目标化合物的方法检出限和测定下限见表 A.1。

表 A. 1 方法检出限和测定下限

序号	化合物 中文名称	化合物 英文名称	CAS No.	检出限 ($\mu\text{g/kg}$)	测定下限 ($\mu\text{g/kg}$)
1	α -六溴环十二烷	α -hexabromocyclododecane	134237-50-6	0.07	0.28
2	β -六溴环十二烷	β -hexabromocyclododecane	134237-51-7	0.07	0.28
3	γ -六溴环十二烷	γ -hexabromocyclododecane	134237-52-8	0.07	0.28
4	四溴双酚A	tetrabromobisphenol A	79-94-7	0.06	0.24

附 录 B
(资料性附录)
方法的准确度

采用加压流体提取、复合硅胶柱净化，测定 3 种不同浓度统一样品的精密度和正确度。
方法精密度结果见表 B.1，方法正确度结果见表 B.2。

表 B.1 精密度汇总表

化合物	样品类型	加标浓度 ($\mu\text{g/kg}$)	实验室内相对 标准偏差 (%)	实验室间相对 标准偏差 (%)	重复性限 ($\mu\text{g/kg}$)	再现性限 ($\mu\text{g/kg}$)
α -六溴环十二烷	石英砂	0.50	2.6~16	8.41	0.15	0.18
		2.00	4.6~10	2.46	0.36	0.38
		10.0	3.8~18	5.90	1.84	2.25
	环境背景土壤	0.50	6.4~14	7.73	0.15	0.18
		2.00	4.7~11	5.96	0.43	0.51
	红土土壤	2.00	4.8~13	2.14	0.39	0.39
		10.0	4.4~14	6.45	2.28	2.74
	生产企业 周边土壤	2.00	5.2~14	6.18	0.68	0.75
		10.0	3.2~8.4	5.44	2.14	2.57
	河流沉积物	2.00	5.9~14	9.13	0.57	0.75
		10.0	3.8~12	6.57	2.58	3.04
	海洋沉积物	0.50	5.4~13	8.93	0.15	0.20
		2.00	5.9~16	4.93	0.52	0.55
β -六溴环十二烷	石英砂	0.50	3.9~12	7.05	0.11	0.15
		2.00	3.6~10	7.04	0.33	0.47
		10.0	3.1~10	10.2	1.76	3.19
	环境背景土壤	0.50	3.2~14	6.77	0.12	0.15
		2.00	7.3~11	7.16	0.54	0.64
	红土土壤	2.00	4.7~10	5.85	0.38	0.46
		10.0	2.7~11	6.83	1.98	2.69
	生产企业 周边土壤	2.00	5.1~9.3	3.76	0.55	0.57
		10.0	4.5~8.7	5.29	2.15	2.56
	河流沉积物	2.00	6.5~12	6.67	0.51	0.62
		10.0	2.8~7.9	6.33	1.69	2.46
	海洋沉积物	0.50	5.9~11	5.96	0.14	0.16
		2.00	5.0~11	6.70	0.40	0.52
γ -六溴环十二烷	石英砂	0.50	2.9~12	7.76	0.11	0.16
		2.00	1.9~6.9	5.25	0.23	0.34
		10.0	2.4~6.8	9.87	1.22	2.78
	环境背景土壤	0.50	6.2~14	8.60	0.14	0.19
		2.00	6.4~12	4.05	0.54	0.55

化合物	样品类型	加标浓度 ($\mu\text{g/kg}$)	实验室内相对 标准偏差 (%)	实验室间相对 标准偏差 (%)	重复性限 ($\mu\text{g/kg}$)	再现性限 ($\mu\text{g/kg}$)
	红土土壤	2.00	2.8~6.7	5.35	0.25	0.36
		10.0	2.0~5.6	6.98	1.34	2.45
	生产企业 周边土壤	2.00	1.7~5.0	7.22	0.50	1.10
		10.0	2.7~6.5	6.40	1.59	2.67
	河流沉积物	2.00	4.1~10	5.07	0.46	0.52
		10.0	2.2~6.9	6.81	1.28	2.38
	海洋沉积物	0.50	4.0~11	7.36	0.12	0.16
		2.00	4.5~11	7.34	0.39	0.54
四溴双酚 A	石英砂	0.50	3.3~12	4.81	0.09	0.10
		2.00	3.2~7.6	3.21	0.25	0.28
		10.0	1.6~12	7.43	1.78	2.53
	环境背景土壤	0.50	4.1~14	8.72	0.11	0.16
		2.00	4.1~12	2.14	0.38	0.38
	红土土壤	2.00	3.1~12	13.7	0.35	0.73
		10.0	2.1~10	8.55	1.87	2.82
	生产企业 周边土壤	2.00	1.65~9.9	4.99	0.37	0.37
		10.0	2.8~9.3	4.32	1.57	1.89
	河流沉积物	2.00	4.1~8.2	4.09	0.39	0.43
		10.0	5.7~12	3.76	2.65	2.70
	海洋沉积物	0.50	3.6~14	6.30	0.16	0.18
		2.00	3.0~8.5	6.84	0.27	0.45

表 B.2 正确度汇总表

化合物	样品类型	加标浓度 ($\mu\text{g/kg}$)	加标回收率范围 (%)	加标回收率最终值 (%)
α -六溴环十二烷	石英砂	0.50	92.1~116	107 $\pm$ 9.0
		2.0	91.7~97.9	93.8 $\pm$ 2.3
		10.0	84.1~95.9	90.9 $\pm$ 5.4
	环境背景土壤	0.50	92.4~115	107 $\pm$ 8.3
		2.0	90.0~106	100 $\pm$ 6.0
	红土土壤	2.0	85.6~91.6	88.5 $\pm$ 1.9
		10.0	91.2~106	98.9 $\pm$ 6.4
	生产企业周边土壤	2.0	86.6~110	97.2 $\pm$ 8.0
		10.0	91.8~109	102 $\pm$ 6.4
	河流沉积物	2.0	94.0~121	107 $\pm$ 9.8
		10.0	93.6~113	105 $\pm$ 6.9
	海洋沉积物	0.50	92.2~119	111 $\pm$ 9.9
		2.0	90.7~102	96.1 $\pm$ 4.7
β -六溴环十二烷	石英砂	0.50	102~122	107 $\pm$ 7.5
		2.0	84.5~99.9	92.5 $\pm$ 6.5
		10.0	85.7~110	96.0 $\pm$ 9.8
	环境背景土壤	0.50	98.0~118	111 $\pm$ 7.5
		2.0	94.8~112	103 $\pm$ 7.4
	红土土壤	2.0	83.9~98.2	91.5 $\pm$ 5.4
		10.0	93.4~115	104 $\pm$ 7.1
	生产企业周边土壤	2.0	96.9~114	106 $\pm$ 5.7
		10.0	97.2~115	107 $\pm$ 5.9
	河流沉积物	2.0	95.8~116	107 $\pm$ 7.2
		10.0	95.4~115	109 $\pm$ 6.9
	海洋沉积物	0.50	99.5~117	109 $\pm$ 6.5
		2.0	88.7~105	98.4 $\pm$ 6.6
γ -六溴环十二烷	石英砂	0.50	97.3~121	111 $\pm$ 8.7
		2.0	87.9~99.3	92.7 $\pm$ 4.9
		10.0	82.7~102	92.0 $\pm$ 9.1
	环境背景土壤	0.50	93.2~119	113 $\pm$ 9.7
		2.0	98.2~107	104 $\pm$ 4.2
	红土土壤	2.0	89.0~101	95.0 $\pm$ 5.1
		10.0	98.0~118	109 $\pm$ 7.6
	生产企业周边土壤	2.0	90.3~120	101 $\pm$ 12.0
		10.0	82.6~102	95.5 $\pm$ 6.6
	河流沉积物	2.0	103~118	109 $\pm$ 5.5
		10.0	96.3~115	109 $\pm$ 7.4
	海洋沉积物	0.50	98.0~121	114 $\pm$ 8.4
		2.0	88.4~106	98.9 $\pm$ 7.3

化合物	样品类型	加标浓度 ($\mu\text{g/kg}$)	加标回收率范围 (%)	加标回收率最终值 (%)
四溴双酚 A	石英砂	0.50	90.9~102	96.7 $\pm$ 4.7
		2.0	86.5~93.6	88.9 $\pm$ 2.9
		10.0	86.9~105	93.0 $\pm$ 6.9
	环境背景土壤	0.50	92.1~119	106 $\pm$ 9.2
		2.0	99.4~105	103 $\pm$ 2.2
	红土土壤	2.0	76.0~107	85.5 $\pm$ 11.7
		10.0	86.6~109	93.6 $\pm$ 8.0
	生产企业周边土壤	2.0	86.5~102	94.2 $\pm$ 5.8
		10.0	93.4~107	102 $\pm$ 4.7
	河流沉积物	2.0	98.6~109	104 $\pm$ 4.3
		10.0	109~119	113 $\pm$ 4.3
	海洋沉积物	0.50	98.0~117	111 $\pm$ 7.0
		2.0	89.9~107	96.7 $\pm$ 6.6

附录 C
(资料性附录)
复合硅胶柱填充示意图

复合硅胶柱可参考下图填充方式制备。

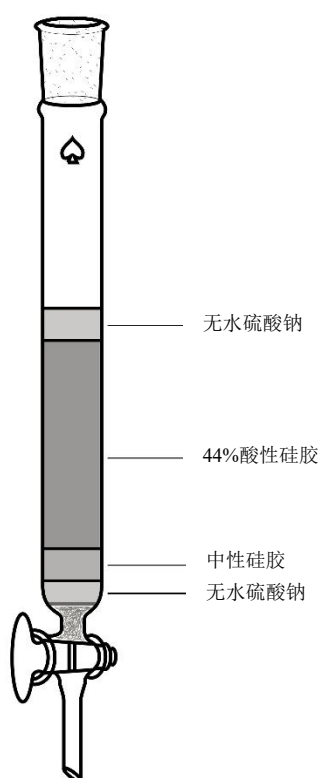


图 C.1 复合硅胶柱填充的示意图